HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	最近の水素過電壓の研究
Author(s)	延与, 三知夫
Description	綜報 Reviews
Citation	觸媒, 13, 155-177
Issue Date	1956-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22511
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P155-177.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

最近の水素過電壓の研究

延与三知夫
(北大触媒研究所)

(昭和31年3月受理)

I. 緒　言 …… 155
II. 実験技術 …… 156
1) 電解容器 …… 156
2) 電　極 …… 157
3) 溶　液 …… 157
4) 測定方法 …… 158
III. 実験結果 …… 159
1) 過電圧と電流密度との関係 (Tafel 線) …… 159
2) 過電圧の温度変化，活性化熱 …… 162
3) 過電圧の時間的変化 …… 163
4) 過電圧と電極の表面状態及び電極物質との関係 …… 165
5) 水素イオン濃度の影響 …… 167
6) 塩の影響 …… 169
7) 溶媒の影響 …… 169
8) 同位元素の応用，電解分離率 …… 170
9) その他 …… 172

I. 緒　言

水素電極反応は数多くの電極反応の内，反応系が最も簡単であり，又不均一触媒反応の研究のためにも非常に重要なので，特にその“過電圧現象”については早くから研究が始められた。

研究の初期，即ち19世紀末に Caspari[1], Thiel[2], Cohen and Dannenberg[3] 等が研究をしていた頃，“水素過電圧”は水素気泡を発生するに必要な陰分極の最小値として取扱われ，その物理的意味は曖昧であつた[4]。Tafel[5] はこの“水素過電圧”に“水素を発生している陰極及びそれと同じ系にある可逆水素電極の電位差”として，始めて明確な意味を与え，更に多くの金属についてこの量を測定して水素過電圧の系統的研究への道を開いた。その後相次いで水素過電圧の研究が行われたが，更に1932年重水素が発見されるや，その応用によつて反応速度論的立場からも，益々この研究は活潑になり，1940年頃までに大きな進歩を遂げた。現在の過電圧理論も，その基礎的概念の殆んどは，既にその当時形成されたのである。更にその後もこの分野の研究は多くの研究者によつて続けられ，実験技術の改良と相俟つて多くの実験 data

が蓄積されて来た。

これらの実験結果の内，1940 年以前の研究については，例えば Bowden and Agar[5]，堀内[6]，Butler[7]，又 1947 年以前のものについては Agar[8]，Bockris[9] 等の詳細な総報があるので，これではそれ以後のものを主体として研究の概要をまとめた。

初めに 1950 年前後から最近までの主な研究を見渡してみると，先ずイギリスの(後アメリカに移つた) Bockris 及びその共同研究者による仕事が挙げられる。彼等は電極系を清浄に保つことに留意して実験を行い，電流密度，温度，溶液の濃度，溶媒の種類等の水素過電圧に及ぼす影響をかなり多数の金属について調べた。Hickling は 1940 年前後の水素過電圧の研究から離れて，主に酸素過電圧及び陽極金属の酸化等の問題を研究している。アメリカでは de Béthune, Hiskey, Schuldiner 等が Hg, Pt 等の水素過電圧や，溶液の濃度，塩の添加等のそれに及ぼす影響についてかなり詳細な測定を行つて居り，又反応の熱力学的取扱いについては Rysselberghe の研究がある。ソ連では Frumkin 及びその共同研究者が 1930 年代からの研究を更に押し進めているが，その他にも水素過電圧と電極金属の諸性質との関連性等についていくつかの研究がなされている。我が国では堀内等が反応機作等について理論的に詳細な研究を行つて居り，実験的には三矢，田島等の水素過電圧の測定や，合金電極の電子論的性質と水素過電圧との関係を調べた及川等の研究がある。この他，イタリアでは Piontelli 等，ドイツでは Vetter, Gerischer, Fischer 等が主として金属の物理的性質と水素過電圧，酸化還元電極反応，不働態現象等との関係，電極面の被毒等に注目し，夫々活潑な研究を行つている。

しかし，これらの非常に多数の研究がなされているにも拘らず，未だ多くの未解決の問題が残されて居り，又，得られた実験値については非再現性，個人差等があつて，明確な data の与えられないものがある為に，水素過電圧の問題を完全に解明するまでには未だ可成りの距離がある様に思われる。これらの問題の解明に何よりも必要なことは，上記の難点を打開して，より確実な data を集積することである。

この総報を書くにあたり，前記の 5 つの総報の外に，向坊，及川の電気化学全般についての総報[10] 及び Bockris[11),12)]，Kortüm and Bockris[13] の文献等を参照した。

II. 實 驗 技 術

1) 電解容器

電極に用いる金属の性質やその他の条件によつて電解容器の設計もかなり異なるが，重要なことの一つは不純物の除去の問題である。空気，グリース等の不純物が入らない様注意しなければならないのは勿論であるが，電解容器自身の問題としては，陽極生成物が陰極部分に混入しない様に設計する必要がある。この為通常は，陽極部分と陰極部分とをつなぐ管の途中に硝子濾板を入れたり，或はコックをつけてそれを閉じた状態で測定を行う方法が用いられるが[14] 完全とはいえない。後述の電解精製の際に用いる陽極についても同様な問題がある。実験

が小電流密度で行われる場合には大面積の可逆水素電極を陽極として用い，この欠点を除去する方法がある[15),16),17)]。一般に小電流密度の実験では酸素その他の不純物の影響を受けやすいので特に注意しなければならない。一方，大電流密度の実験では溶液の電気抵抗によつて大きな電圧降下を生じ，或は激しく電解をする為に溶液中の濃度が不均一になつて濃度分極を生じ，これらが測り込まれる可能性があるので，前者では Luggin capillary[18)] を備えること，後者及び溶液の加熱による局部的な温度変化に対しては溶液の攪拌をすること等に注意して設計しなければならない。

電解容器の構成については Bockris の総報[9)] に二つの例があげられている。これらの装置で各所にあるコックは水銀シール，又は用いる溶液で湿す方法が採られ，この中に水素を通し或は減圧にして空気を除く等の操作がなされる。高真空にして容器中の空気の除去や溶液のガス抜きを完全にするため，これらのコックを含まず，完全に密閉された比較的単純な形の容器を用いる方法は三矢[16)] 等によつて採られている。

通常は全容器を硝子で作り，ゴム管等は不純物を避けるため用いられない。最近 Haissinsky[19)] は材料に plastics を用いているが，この場合にもやはり不純物が出る恨れがある[20)] しかし，Schuldiner[15),21)] は Teflon を用いて満足すべき結果を得たと報告している。この場合容器の口を封ずるのには poly ethylene が用いられた。Bockris は Pyrex と大体同じ組成で，只 As_2O_3 を含まない点から Hysil 硝子を用いている。

2) 電　　極

水銀は蒸溜を繰返すことによつて比較的容易に精製することが出来るが，他の金属では表面を清浄にすることが非常に難しく，通常は適当な方法で表面を処理，洗滌するのみである。Bockris 等[22),17b)] は電極を水素気流中で赤熱，又は真空中で高周波炉によつて白熱し，そのまま硝子球に封じてそれを電解容器中で割る方法を採つている[14)]。電極を電鍍によつて作る方法もある。通常は銅，白金等の上に適当な電鍍液から鍍金して用いられる。この様にして得られた電極は一般に過電圧の時間的な安定性が良いといわれる[23),24),25)]。しかし鍍金によつて得た電極の示す過電圧の値は，通常の方法で得られる値とはかなり違つている[23)]。水銀で大電流密度での測定をする時には電極が振動したりすることがあり，又実際上表面積を小さくすることが難しいので銅等の表面を amalgam にして之を用いることもある[26)]。

種々の方法によつて電極面についている有機物や酸素等の不純物を除いても，次節に述べる溶液の純度が問題であつてこれから再び不純物をつけられることが考えられるので，数個の陰極を用いて取替えながら使える様にしたり，又陽極に白金を用いた場合微量の白金が陰極に来ることを憂慮して，特に過電圧の大きな金属を陰極に用いる場合には陽極に炭素棒を用いること等も試みられている[14)]。

3) 溶　　液

溶媒，溶質の両者とも蒸溜その他の方法で精製をした後更に電解的に精製することが行わ

れる。Azzam 等[27]は銀，水銀を用いて水素過電圧を測つたが，その際溶液を酸素で飽和させたものでは 10^{-2} A/cm² 以下の電流密度で過電圧は Tafel 線から期待される値に比して著しく小さくなり，溶液を電導度水から調製したもの，水素で洗つたもの，10^{-4} A/cm² で 32 時間電解精製したものとするに従つて直線的な Tafel 線が得られること，及びこれに 10^{-4} mol/lit の酸素を加えると Tafel 線は 10^{-4} A/cm² 以下の電流密度で直線性から外れること等を確かめた。Hickling and Salt によれば，10^{-3} A/cm² 以上の電流密度では酸素の影響は殆んど認められない[28]。しかしそれ以外の不純物，例えばグリース[29]，As_2O_3, CO, KCN 等[30]は著しく過電圧に影響する。これによると[30]，10^{-2} A/cm² の電流密度で白金に対しては 10^{-4} mol/lit の As_2O_3, 10^{-6} mol/lit の $PtCl_4$, 10^{-10} mol/lit の CS_2, KCN が，又 10^{-1} A/cm² では Ni に対して 10^{-10} mol/lit の CO が夫々過電圧に影響を与える。

水素も充分精製しなければならない。通常は電解水素を用いるが，混入の可能な酸素その他を除く為に適当な吸収剤や加熱した白金又はパラジゥムアスベストの上を通し，最後に液体窒素で冷したトラップを通す方法が用いられる。パラジゥム盲管で濾す方法は，多量の水素を得るには適しないが最も完全な方法と思われる。

上記の精製について，それが充分であるかどうかは Tafel 線の直線性及び結果の再現性によつて判断しているが[27]，Schuldiner[31]は陰極電流を 3 m/sec で切つてその時の電位降下の状況を陰極線オッシロで観察し，不純物があるとその降下が溶液の抵抗による電位差の降下よりも大きく，又その降下曲線の始めの所が鋭くなくなることを以て純度の指示としている。

4) 測 定 方 法

一般に過電圧の測定によつて得られるものは，i) 溶液の電気抵抗による電位降下，即ち ohmic な過電圧，ii) 溶液の濃度差による濃度分極，即ち濃度過電圧，及び iii) 活性化過電圧の三つより成つている[6]。この内必要なのは iii) であつて，i), ii) を除き，又は無視し得る程の大きさにする為に次の様な方法が用いられる。

A) 直接法 単に電位差計で直接測る方法であるが，ohmic な電位降下は Luggin capillary[18]を用いることによつて避ける。この方法では陰極面の一部が覆われること，及びその尖端と陰極との間の電位差は電流密度が大きい場合には無視出来ないこと等の欠点があるので，比較的小さい電流密度で用いられる。しかし Bockris and Azzam[26),172]は陰極附近の溶液を流しながら尖端と陰極面との距離と，ある一定の電流密度で測られる過電圧との関係を調べ，ある距離（約 0.5 mm）以内ではこれが直線的になることを見出し，これを利用してこの線の延長から陰極面に相当する点の過電圧を求める方法によつて 10^2 A/cm² までの測定をしている。

B) 電流断続法 (Commutator method) 電流を短時間遮断してその時の電位の降下曲線を測り，その曲線を遮断した瞬間まで逆に延長して，遮断前の過電圧から抵抗による電位降下の部分を差引いた値を得ようとする方法である。この方法には断続する電流を通す為，通常の連続的に通す方法と同一条件にないこと，及び電位降下が急激なので特に電流密度が大きい場

合には曲線を延長するのにかなり大きな誤差が入る等の欠点がある。この誤差を小さくするのには遮断時間を非常に短かくすることが必要であつて，その点機械的な電流断続器は満足なものではない。Hickling[32] はサイラトロンを用いて短時間電流を切り，この遮断中の電位降下の状況を同じくサイラトロンを用いた回路で測定する方法を考案した。Hickling and Salt[33] は，この装置を用い，電流の遮断時間を 5×10^{-5}～2×10^{-4} 秒として水素過電圧の測定を行つた。これと略々同様な方法はその後，Busing and Kauzmann[38] によつて白金の陽分極の測定に，又 Staicopaulos 等[34]，Schuldiner 等[31] によつて白金の水素過電圧の測定に用いられている。しかしこれらの電流断続法に対し，Frumkin[35] はその電位降下が急激であることから誤差が大きいと批判している。Bockris[11),39] によれば 10^{-1} A/cm² 程度以下の電流密度では直接法によつても同条件で同じ過電圧の値を与えるが，更に大きな電流密度ではかなり大きな誤差を生ずると思われる。

上記の二つの方法の何れを採るか，又電流を通し始めてから過電圧を測定するまでの時間をどう選ぶか，ある条件で測定してから次の条件で測定をするまでの間，電極に電流を通しておくか否か等は測定者によつて様々である為，これらの測定方法による差異が得られた data を比較するのに最も大きな障害となつている。

III. 實 驗 結 果

1) 水素過電壓と電流密度との關係 (Tafel 線)

1924 年 Tafel[5] によつて水素過電圧 η と電流密度 i との間に次の関係があることが見出された。

$$\eta = a + b\log i \qquad b = 2.303\frac{RT}{aF}$$

ここに T は温度，a, a は常数，F は Faraday，R は気体恒数を示す。

一般にこの a の値は 1/2 附近にあるが，この値を種々の電極系について正確に得ることが電流密度による過電圧の変化を調べる主な目的であり，反応の解析に際してもこの a の値は非常に重要な材料となる。今まで最も詳細に測定されたものは水銀で，それに次いで白金，ニッケル等多数の金属について測定されている。

A) 水 銀 古く Bowden and Rideal[37]，Lewina and Sarinsky[20),38]，Jofa 等[39),47]，三矢[16] 等の研究によつて b の値が得られたが，これに続いて Jofa and Mikulin[41]，de Béthune and Kimball[42] 等の研究がある。又 Bowden and Grew[43] は水銀を硝子容器に蒸溜し込み，硝子壁を通して電流を流す方法によつて小電流密度 (10^{-10} A/cm²) の測定を行つたが実験方法の詳細は明かでない。この結果によれば過電圧 η は 10^{-6}～10^{-9} A/cm² では $\log i$ に対して直線的であるが，10^{-9}～10^{-10} A/cm² では b の値が小さくなる。この外 methanol，pyridine，蟻酸，液体アンモニア等の溶液中での測定や，比較的最近では水—メタノール混合溶液中で測つた Bockris

第 1 表 水銀の水素過電圧

測定者	b (volt)	i_0 (A/cm²)	電流密度範囲 (A/cm²)	溶液	温度 (°C)	その他
Bowden and Rideal[37] (1928)	(0.112)	3×10^{-12}	$10^{-5}\sim10^{-2}$	0.2 N. H_2SO_4	15	$\Delta H_0^{II}=15$ Kcal/mol
Lewina and Sarinsky[58] (1937)	0.119～0.120	5×10^{-13}	$10^{-8}\sim10^{-3}$	$10^{-3},10^{-2},10^{-1}$ N. HCl	22	過電圧は溶液濃度に無関係
Jofa 等[39] (1939)	0.120			0.1 N. HCl	20	
	0.117	(1.8×10^{-12})	$10^{-7}\sim10^{-2}$	1.0 N. H_2SO_4		
三矢[6] (1940)	0.186	(1.2×10^{-10})	$4\times10^{-11}\sim1.8\times10^{-2}$	0.1 N. HCl	0	2×10^{-10} A/cm² で折れて二つの直線を与える
	0.034	(1×10^{-11})				
Jofa and Mikulin[41] (1944)	0.116	1.5×10^{-12}	$10^{-6}\sim10^{-2}$	0.25 N. H_2SO_4	20	
de Béthune and Kimball[42] (1945)	0.116	4×10^{-11}	$4\times10^{-7}\sim10^{-5}$	0.25 N. H_2S_4O	25	
	0.130	4.8×10^{-11}	$4\times10^{-7}\sim10^{-3}$	2.29 N. H_3PO_4	25	
Bowden and Grew[43] (1947)	0.138	4×10^{-11}	$10^{-7}\sim10^{-6}$	0.2 N. H_2S_4O	27	測定は 10^{-10} A/cm² まで行っている
Bockris and Parsons[44] (1949)	0.113	3×10^{-12}	$10^{-6}\sim10^{-2}$	0.1 N. HCl	20	$\Delta H_0^{I}=21.3$ Kcal/mol
	0.095	3×10^{-12}	$10^{-4}\sim10^{-2}$	0.1 N. HCl. in MeOH	20	
Post and Hiskey[45] (1950)	0.108	(7.8×10^{-14})	$10^{-6}\sim10^{-3}$	0.1 N. HCl	0	$\Delta H_0^{I}=21.7$ Kcal/mol (0～26°C)
	0.116	(6×10^{-13})			21	$\Delta H_0^{I}=21.4$ Kcal/mol (35～91°C)
Bockris and Azzam[26] (1952)	0.113	1×10^{-11}	$10^{-2}\sim10^{2}$	5 N. HCl		
Bowden and Kenyon[49],[50] (1935～37)	0.113	6×10^{-12}		0.2 N. H_2SO_4	25	$\Delta H_0^{II}=18.0$ Kcal/mol
	0.113	3×10^{-13}		0.2 N. D_2SO_4	25	$\Delta H_0^{II}=20.9$ Kcal/mol, 98% D_2O 溶液
Post and Hiskey[46] (1951)	0.119	3.3×10^{-13}	$10^{-6}\sim4\times10^{-3}$	0.1 N. DCl	20	99.0% D_2O 溶液

第 2 表 白金の水素過電圧

測定者	b (volt)	i_0 (A/cm²)	電流密度範囲 (A/cm²)	溶液	温度 (°C)	その他
Volmer and Wick[51] (1935)	0.08～0.2	$1.4\sim6\times10^{-6}$		0.2 N. H_2SO_4		bright Pt, $\Delta H_0^{I}=9.5\sim11.5$ Kcal/mol
Hickling and Salt[23] (1940)	0.3		$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	smooth Pt
	0.02	(4×10^{-4})	$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	Pt-Pt
Bockris and Parsons[24] (1948)	(0.22)	(10^{-4})	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl		smooth Pt
	(0.02)	(3×10^{-4})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		Pt-Pt
Schuldiner[31] (1952)	η と i とが直線的		$10^{-6}\sim10^{-4}$	0.1 N. H_2SO_4	25	i_0 は実面積についての値 実面積/見掛けの面積 = 2.16
	0.027		$10^{-3}\sim2\times10^{-2}$			
	0.12		$2\times10^{-2}\sim5\times10^{-2}$			
Yeager 等[17] (1953)	0.028	5×10^{-5}	$2\times10^{-4}\sim3\times10^{-2}$	0.107 N. H_2SO_4	25	この外、超音波の照射の効果
	0.026	6×10^{-5}	$2\times10^{-4}\sim3\times10^{-2}$	0.1 N. HCl		

第 3 表 ニッケルの水素過電圧

測定者	b (volt)	i_0 (A/cm²)	電流密度範囲 (A/cm²)	溶液	温度 (°C)	その他
Bowden and Rideal[37] (1928)	0.113	6×10^{-7}	$10^{-7}\sim10^{-3}$	0.2 N. H_2SO_4	25	i_0 は表面状態によって著しく変わる
Legran and Lewina[54] (1940)	0.103	7.5×10^{-6}	$10^{-4}\sim10^{-2}$	0.9 N. HCl		この電流密度以下では $b\fallingdotseq0$, H_2SO_4, HBr についても殆んど同じ b を与える
	0.093	3×10^{-7}	$10^{-6}\sim10^{-5}$	0.0015 N. HCl		
Bockris and Potter[14] (1952)	0.091	2×10^{-7}	$10^{-6}\sim5.6\times10^{-4}$	0.01 N. HCl	20	化学量数 = 2 と決定
	0.104	10^{-6}	$10^{-5}\sim10^{-2}$	0.1 N. HCl		
	0.101	4×10^{-7}	$10^{-6}\sim10^{-3}$	0.1 N. NaOH		
Bockris and Azzam[26] (1952)	0.12～0.14		$10^{-3}\sim10^{0}$	5 N. HCl		10 A/cm² 附近で限界電流に近づく

第 4 表　その他の金属の水素過電圧

金属	測定者	b (volt)	i_0 (A/cm²)	電流密度範囲 (A/cm²)	溶液	温度 (℃)	その他
Pb	55)	0.198			2 N. H_2SO_4		
	56)	0.12	(1.5×10^{-13})	$10^{-7}\sim10^{-3}$	0.1, 1, 8 N. H_2SO_4		pH に無関係
	57)	0.10		$2.6\times10^{-6}\sim5.8\times10^{-10}$	H_2SO_4		海綿状鉛，Tafel 線の直線性は良い
	58)	0.12	(2×10^{-12})	$<4\times10^{-6}$	dil. H_2S_4O		$2\sim4\times10^{-6}$ A/cm² の所に hysteresis がある
		0.12	(1×10^{-13})	$>4\times10^{-6}$			
C	23)	0.08 (arc)	(3×10^{-8})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl	16	filament では殆んど直線性がない
		0.2 (filament)					
		0.29 (graphite)	(2.5×10^{-6})	$10^{-3}\sim5\times10^{-2}$			
	24)	0.07 (filament)	$(\sim10^{-6})$	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl		
		0.05 (rod)	(6×10^{-6})	$10^{-3}\sim10^{-1}$			
Ti	59)	0.12～0.23		$10^{-3}\sim2\times10^{-2}$	1 N. H_2S_4O	25	酸とアルカリとで Tafel a の値は著しく異なる
		0.20～0.26		$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. NaOH		
Ag	37)	0.118	6×10^{-7} (etched)		0.2 N. H_2SO_4	25	
			3×10^{-8} (polished)				
	24)	(~0.12)	$(\sim10^{-8})$	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl		
	26)	0.12	1.5×10^{-6}	$10^{-3}\sim10^{2}$	5 N. HCl		
Pd	60)	0.075	(2.3×10^{-5})	$10^{-5}\sim10^{-3}$	0.2 N. H_2SO_4		長く使用した陰極では b は 0.2 位になる
	26)	0.03～0.05		$10^{-2}\sim10^{1}$	5 N. HCl		
	61)	0.05～0.12	$0.1\sim5\times10^{-4}$		1 N. H_2SO_4		
W	23)	0.09	(1×10^{-6})	$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	
	26)	(0.10)	(3×10^{-5})	$10^{-2}\sim10^{2}$	5 N. HCl		
Cu	12), 62)	0.116	2×10^{-7}	$10^{-6}\sim10^{-2}$	0.1 N. HCl	25	化学量数 = 2. $\Delta H_0^{\mathrm{I}} = 9.9$ Kcal/mol
		0.116	1×10^{-6}	$10^{-6}\sim10^{-2}$	0.15 N. NaOH		
	25)	0.045～0.117		$10^{-6}\sim10^{-3}$	1 N. HCl	22	η, b は時間的に変わるが，$\eta/b\simeq0.43$
	63)	0.07～0.12		$10^{-5}\sim10^{-6}$			$\Delta H_0^{\mathrm{I}} = 20$ Kcal/mol
Au	23)	0.08	(7.5×10^{-6})	$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	
	51)	~0.09	$\sim7\times10^{-7}$	$2\times10^{-5}\sim10^{-3}$	0.1 N. H_2SO_4	20	
	24)	(0.045)	(2×10^{-6})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		
Fe	23)	0.12	(4.7×10^{-7})	$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	
	64)	0.116	10^{-6}	$10^{-3}\sim2\times10^{-1}$	2 N. H_2SO_4	25	
Ta	55)	0.21	(2.5×10^{-7})	$10^{-6}\sim10^{-3}$	2 N. H_2SO_4		
	24)	~0.09	$(\sim8\times10^{-6})$	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl		
	65)	0.34	(4×10^{-5})	$10^{-3}\sim3\times10^{-2}$	1 N. HCl		
Tl	24)	(~0.12)	$(\sim10^{-6})$	$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl		
Mo	65)	0.13	(2×10^{-7})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		
	24)	(~0.05)	(2×10^{-6})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		
Nb	65)	0.11	$(\sim10^{-9})$	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		
In	65)	0.25	(7×10^{-7})	$10^{-3}\sim4\times10^{-2}$	1 N. HCl		
Rh	23)	0.14	(3×10^{-3})	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl	16	
Al	23)	0.12	$(\sim10^{-7})$		1 N. HCl	16	
	12)	(0.107)	$\sim10^{-10}$		2 N. H_2SO_4	25	
Sn	23)	0.2			1 N. HCl	16	
Bi	23)	0.10	(1×10^{-10})	$10^{-3}\sim10^{0}$	1 N. HCl	16	
	24)	0.10	4×10^{-7}	$10^{-3}\sim10^{-1}$	1 N. HCl		
	66)	0.12～0.15	$8\sim50\times10^{-11}$		2 N. H_2SO_4		η は不安定
Be	65)	0.11	(4×10^{-9})	$10^{-3}\sim4\times10^{-2}$	0.1 N. HCl		
Ga	67)	0.12	(1.6×10^{-7})		0.2 N. H_2SO_4	87	
Ir	51)	(~0.09)	$(\sim10^{-5})$	$2\times10^{-5}\sim10^{-4}$	0.1 N. H_2SO_4	20	
Cd	23)	~0.25		$10^{-3}\sim10^{-2}$	1 N. HCl	16	Tafel 線の直線性は良くない
Co	66)	~0.12	10^{-8}		2 N. H_2SO_4		η は不安定
Sb	66)	~0 29	2×10^{-6}		2 N. H_2SO_4		η は不安定
Wood's alloy	67)	0.16	1×10^{-8}		0.2 N. H_2SO_4	87	$\Delta H_0^{\mathrm{II}} = 16.4$ Kcal/mol

and Parsons[44] の実験，又過電圧の温度変化を測つた Post and Hiskey[45] の実験がある。Bockris and Azzam[26] は特に大電流密度で直接法によつて測定し，10^{-2}～10^{2} A/cm² で η～log i の直線性が満足されるという結果を得た。Post and Hiskey[46] は 99.8% 重水によつて重水素過電圧を測り，その値は軽水素のよりも 20°C で 50～70 mV 大きいと報告した。これより以前 Novak 等[47),(48] は 99.6% 重水中で測定して 20°C で 87 mV 高いと報告し居り，同様な測定は Bowden and Kenyon[49] も行つている。この他アルカリ性溶液中でもいくつかの測定がある[49),(175]。これらの測定値の中から主なものを第1表に示す。表中の括弧内の値は著者によつて与えられていないので，論文中の図から求めたものであることを示す。

B) 白 金 Bowden[40] は白金* の水素及び酸素過電圧を測り，特に水素過電圧については，電極面の汚れの程度と Tafel a の値との関係を調べた。これによると表面の清浄な白金電極では a は 0.75 であるが，暫らく使用したものでは 0.5，長期間使用したものでは 0.3 位まで減少する。これ以後の主な実験には白金，白金黒付け白金，電鍍した白金についての Hickling and Salt[23]，白金及び白金黒付け白金について水溶液及び methanol 溶液中で測定した Bockris and Parsons[24]，最近では白金についての Schuldiner[31] の測定がある。この実験[31] では η と i との関係は三つの異なつた部分からなる。即ち i の小さい所では η は i に比例し，i の大きい所では $b=0.027$，0.12 の二つの部分が夫々 Tafel 式を満足している。測定値を第2表に示す。

C) ニッケル 最近大電流密度で測定した Bockris and Azzam[26] の実験があり，更に Bockris and Potter[14] は塩酸，苛性ソーダ水溶液の広い濃度範囲で測定を行い，又過電圧の温度変化，化学量数[52] 等を求めたが再現性は良くなかつた。これらの結果については最近，堀内[38] によつて検討，批判がなされた。測定値を第3表に示す。

D) その他 上記以外に数多くの陰極物質について測定がなされている。それらの結果を第4表に示す。

これらの表から見られる様に，一般に別の測定者による結果の一致性は良くない。特に b の値と同じく重要な数値である i_0 ($\eta=b(\log i-\log i_0)$) については，その凡その大きさを知り得るに過ぎない。

2) 過電壓の溫度變化，活性化熱

過電圧の温度変化を測定するのに実験的には二つの異なつた方法がある[68]。即ち (1) 各温度での過電圧をそれと同じ温度にした可逆電極に照合して測る。(2) 各温度での過電圧を或る一定温度に保つた可逆電極に照合して測る。通常用いられる方法は (1) である。(2) の場合には温度差がある為に異なつた温度の溶液の接触点に熱電位差を生じ，その値は正確に知り難いので結果に不正確さは免がれない。

Bowden[40] は N/5 H_2SO_4 中の水銀，白金について過電圧の温度変化を一定温度に保つた飽和甘汞電極に照合して 0～100°C で測定し，Tafel b は温度に比例すること，即ち Tafel a は温

* 単に白金とあるのは平滑な白金を指す。

度に無関係な恒数であることを認めた。又 Jofa and Mikulin[41], Jofa and Stepanova[69] も酸性水溶液中の水銀の過電圧の温度変化を調べているが，原文に接することが出来ないのでその詳細は明かでない。その後 Bockris and Parsons[44] は水-methanol の混合溶液中で水銀陰極と同じ温度の可逆水素電極に照合して，水銀の過電圧の温度変化を調べたが，水溶液，36 mol % methanol 及び methanol の三者について a は温度によつて変化し，平均として $\frac{da}{dT}=2.3\pm0.2\times10^{-3}$/deg という結果を得た。又 Post and Hiskey[45] は 0.1 N HCl 中の Hg について，それと同じ温度の可逆水素電極に照合して過電圧の温度変化を測つた結果，a は温度と共に増加し，その値は 0～91°C で 0.51～0.55 と得られた。

反応の活性化熱 ΔH_0^{I}, ΔH_0^{II} は前記の二つの測定方法に対応して次式で定義される[68]。

$$\Delta H_0^{\mathrm{I}}+aF\eta=\Delta H^{\mathrm{I}}=RT^2\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta=-aFT\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i$$

$$\Delta H_0^{\mathrm{II}}+aF\eta=\Delta H^{\mathrm{II}}=RT^2\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_V=-aFT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_i$$

ここに V は一定温度の可逆電極に照合した陰極電位を示す。この ΔH_0^{I} と ΔH_0^{II} との差は可逆水素電極電位の温度変化及び異なつた濃度の溶液間の熱電位差によるもので，最大 2 Kcal/mol 程度である[68]。活性化熱 ΔH_0^{I} (又は ΔH_0^{II}) は電極物質，溶液等の条件によつて異なるが，その値は通常 6～20 Kcal/mol 程度の量である。得られた実験値は前項の表の中に示した。

3) 過電壓の時間的變化

a) **短時間内の變化**, Erdey-Grúz and Volmer[70] は 1 N H_2SO_4 中の Ag, Cu, amalgamated Pt について 10^{-2}～10^{-3} 秒で，電流を cathodic 及び anodic に通した時の電極電位の変化を oscillogram を用いて記録し，過電圧は時間に比例して変化することを見出し，接触機作を否定した。即ち接触機作では電極面の水素原子による被覆率を θ とすると $i\propto\theta^2$ と書かれるべきであり，又電流と過電圧の間には $\eta=\log i+$const. の関係があるから，この両式から $\eta\propto\log\theta+$const. となり，又同じ電流密度では θ は時間 t に比例するから上の関係は $\eta\propto\log t+$const. と書かれる。これに反して実測された関係は $\eta\propto t$ であるから，接触機作でないと結論したのである。Hickling and Salt[23] は 5～20×10^{-5} 秒電流を切つた時の過電圧の時間的変化を調べ，時間に対し大体直線的に降下することを認めた[32]。この直線性は 10^{-3}～10^{-2} A/cm² 程度の電流密度ではかなり良いが，1 A/cm² 程度になると exponential decay に近くなる。彼等はこれを前述の commutator method に応用した。Bryant and Coates[71] は 25°C, 0.02N HCl 中で白金黒付け白金電極の電流を切つてから 3×10^{-4}～10^{-1} 秒での電位変化を調べた。これによると長時間使用した電極では 0.07～0.3 A/cm² の電流密度で電位は電流を切つてから 10^{-1} 秒以内は殆んど一定に保たれ，10^{-2}～10^{-1} 秒の間に急激に低下するが，0.001～0.05 A/cm² ではこの様な傾向はなく電位は時間と共に単調に低下する。この原因について彼等は次の様に考えている。即ち電解をしている間電極面及び電極附近の溶液中に，ある定常的な濃度で水素原子が存在す

る。そしてそれら水素原子の electromotive activity の為に電極電位が負になつているが，電流を切るとこれらの水素原子が次第に失われ，又溶液側からのイオンの拡散によつて水素原子を定常的な濃度で含んだ層が縮んで行くが，その間電極電位は一定に保たれる。そしてその層の厚さが分子の大きさの程度になると H_3O^+ の放電等によつて電位が降下すると考えている。

電極の実面積の決定法として charge, discharge の曲線が用いられる。電極を等価的に電気容量と考えると，電流を通し始めてからの電位の上昇 dV は，電流を i，時間を dt，電気容量を C とすると，電解によつて流れる電流を無視すれば $C=i\frac{dt}{dV}$ と与えられる[7]。従つて時間的に電位の上昇を測ればその勾配から電気容量が計算される。Bowden and Rideal[37] はこの方法によつて Hg 極の電気容量を測定し，$6\mu F/cm^2$ と得た。

しかしこの値はその後例えば Fedotov[73] によつて同じ方法で得られた実験値 18.1～19.5 $\mu F/cm^2$ に比べると小さ過ぎる。尙電極の電気容量はこの方法[72] の外に交流を用いた capacity bridge, 滴下電極, 電気毛管曲線等からも得られる。通常水素過電圧の実験を行う様な電位附近の Hg に対しては Proskurnin and Frumkin[76] が交流法によつて 18～20 $\mu F/cm^2$, Philpat[77], 本多[78] 及び延与[79] は滴下電極によつて夫々 21.7, 23 及び 18 $\mu F/cm^2$, Grahame[80],[81] は交流法によつて 16～18 $\mu F/cm^2$ と与えている。これらの実験値は何れも大体一致しており水銀電極面の電気容量は 16～20 $\mu F/cm^2$ 程度である。

Bowden 等[37] は更に他の金属についても同様な方法で電気容量を測り水銀の実面積は見掛けの面積に等しく，又単位実面積当りの電気容量は金属によつて違わないとして各種金属の実面積を求めた。Hillson and Rideal[74] もこの方法を用い，amalgamated Cu の実面積と見掛けの面積との比を 1 とし，これを規準として amalgamated Ag でこの比は 0.95, Au:1.7, Pt:5.2, Ni:6.9, Cu:7.8, Ag:13.8 と得た。又最近，Pt の水素過電圧を測つた Schuldiner[15] は同様な値として Pt で 2.06 と報告している。Tafel 式の a 又は $\log i_0$ を求めるのには，電極の面積の取り方が直接問題になるが，通常は見掛けの面積について求めているので，表面が違つた状態にある場合，この i_0 はかなり比較が困難になり，その概略値を与えているに過ぎない。

b) **長時間にわたる變化** Jofa 等[39] は KI の 1 N 溶液中で水銀の水素過電圧を測り quick run[9] をすると Tafel 線に hysteresis が現われるが slow run にするとその現象が小さくなることを見た。Bockris[82] は，methanol, ethanol 等と水との混合溶液中で 10^{-2}～10^{-3} A/cm² 程度の電流密度の実験を行い，電流を切つた時の Ni 陰極の電位降下を調べ，2～3 分にわたつて不規則な変化をすることを認めた。又 Mo, Ta, Nb 等では電流を切ると 30 秒位で過電圧は零になるが，それ以後も更に低下し，又ある周期的な変化 "breathing" をすること等を見た。電流を通し始めた時の過電圧にも不規則な変化が見られる[65]。これを詳細に観察すると電極物質や電解の条件によつて大体二つの型に分れる[65]。(1) 一般的傾向としてある極大値まで電位が増加し，それ以後は大体一定であるか又は時間的に低下する。(2) 始め電位が減少し，それから大体一定になつて 30 分程度は保たれるが次に再び低下する。

電鍍によつて作つた電極(この場合水素も金属と共に析出すると考えられる)や，水素中で

何度も焼鈍したWなどでは，電流を通し始めてから過電圧が定常的な値に達するに要する時間が短かいという実験事実から Hickling and Salt[83] はこの時間的変化は，電極面に生成した水素原子が金属中に溶け込んで行くために，表面の水素原子の濃度が一定値に達するのに時間を要する為であると考えた。さうすると水素をよく溶かす様なPd, Pt, Fe等は長時間にわたつて変化をするが，余り溶かさないHg等ではすぐに一定値に達することになる。これに反して Bockris and Parsons[24] は水素中で加熱して封じたWやMoがかなり長い時間にわたつて過電圧の変化を示すこと，アルゴン中で封じたTaや空気中で封じたCについても大体同じ傾向の見られることから，これは前処理の違いによるものではなく金属自身の性質によるものであると考えている。

Senett and Hiskey[27] は電鍍したCuについて観察した結果，過電圧は時間的に非常に大きく変化し，又 Tafel 線の勾配も次第に小さくなると報告している。

4) 過電壓と電極の表面狀態及び電極物質との關係

電極の roughening[37], polishing[37),50], scraping[56], anodic activation[84], 焼鈍[37], 電鍍[25),70),25] rolling[50] 等が水素過電圧に影響を与えることはかなり古くから調べられて来た。Bockris 等[85] は塩酸の methanol 溶液中で温度 −70～20°C で Hg の水素過電圧を測り 10^{-4} A/cm² の電流密度で Hg の凝固点に於いて過電圧が約 15 mV 下ること，又活性化熱 ΔH_0^1 は液体より固体の方が約 1 Kcal/mol 少く，Tafel の恒数 a は融点で不連続的に増加すること等を認めた。Arbrecht[86] は Cd の単結晶を用いて実験を行い，水素過電圧はその結晶面によつて異なることを報告している。

異種の金属の性質とその水素過電圧については，古く Bonhoeffer[87] の研究がある。彼は水素原子の結合反応 $2H \rightarrow H_2$ に対する各種金属の触媒活性を調べて，その活性の大きい方から並べると Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb の順になつていることを認め，それがこれらの金属の水素過電圧の逆数の値と大体同じ順序になることを見出した。Bockris[9], Hickling and Salt[23] によつて 1N HCl 中の 10^{-3} A/cm² の電流密度に於ける水素過電圧を小さい方から順々に並べると，実験値に多少の違いはあるが大体次の様になる。両者に水素過電圧の与えられていない金属については他の測定者による値を用いた。

Pt–Pt, Rh, Pt, Pd[60),61] (*b*), Au, Ir[51] (*a*), W, Arc C, Mo, Ni, Fe, Ta, Ga[67] (*b*), Cr, Ti[59] (*c*), Ag, graphite C, Cu, Al, Co[66] (*d*), Be, Nb, Bi, Tl, Pb, Sn, filament C, Cd, Hg, Sb[66] (*d*).

(*a*), (*b*), (*c*), (*d*) は夫々 0.1, 0.2, 1, 2N の H_2SO_4 中で得られた結果であることを示す。

金属の仕事函数と水素過電圧との関係については多数の研究がなされている[12),13),44),65),88)–91)]。Adam[90] は仕事函数は測定回路中の他の接点で打消されるから過電圧には影響しないと述べているが，吉沢[89] は水素過電圧 η を仕事函数 φ に対して plot すると，$\varphi = 3.5 \sim 4.0$ で η は極大となることを認め，又 Bockris は η と φ とを夫々金属の原子番号に対して plot すると逆の週期性のあること[65),92]，η と φ，又は $\log i_0$ と φ との間に直線的な関係のあることを報告した[13),91]。

Gurney[88] の水素過電圧の理論では電極から電子を取出すに必要なエネルギーとして，この仕事函数が重要な役割を果しているが，その理論では仕事函数が大きくなつて電極金属から電子を取出すのにより多くのエネルギーを要するようになると水素過電圧は大きくなることになり，実験的に得られた結果とは定性的に逆になつている。しかし水素発生の律速段階が水素原子の再結合であるとすると，電子親和力が増すと水素原子の吸着力が増して(恐らく電極面上で変形して)結合より容易にし，過電圧が小さくなるのであろうと彼等は述べている[92]。

Leidheiser[93] は各種金属の原子間距離と，10^{-3} A/cm^2 の電流密度で測られた水素過電圧との関係を調べ，面心立方，体心立方の何れの結晶系の場合にも原子間距離が約 2.7 Å で水素過電圧が最小になることを見出した。又，Kohmutov[94] も横軸に格子常数 r を，縦軸に酸素過電圧及び水素過電圧をとると，$r=2.76$ Å で酸素過電圧は最大に，水素過電圧は最小になることを認め，更にこの 2.76 Å は固態の水の分子間距離に等しく，又 Tafel の常数 a の実測値の平均 0.62 に対し，水の H–O–H の角度 105° から $\cos\frac{105}{2}$ をとると 0.61 になると述べているが，詳細は明らかでない[10]。

Sutra[95),96] は水素の発生反応は先ずプロトンが電極面に吸着し，これが金属中に溶け込んで行つてある濃度に達して表面がプロトンで飽和すると始めて水素ガスが発生するとし，金属中の proton の濃度 S と水素過電圧 η との間に $\eta=C\log 1/S$ (C=const.) の関係があつて，実験と定量的に一致すると述べている。

Hillson and Rideal[74], Hillson[97),98] は水素及び酸素の過電圧は夫々の電極面への吸着熱に関係するとした。即ち彼等は水素電極に 2000～4000 Å の光(これのエネルギーは電極金属の仕事函面の大きさの程度である) を照射した時過電圧に著しい影響は見られなかつたことから，この反応の律速段階は H^+ の放電より後の段階であり，陰極は水素原子の化学吸着層で覆われていて，水素過電圧は電解を始める前から吸着している酸素を水素原子でおき替えるに必要なエネルギー，従つて水素原子と酸素原子との吸着熱の差に依存するとした。

最近 Rüetschi and Delahay[99] は水素電極反応の律速段階は H^+ の放電の所であると仮定して理論的解析を行つた結果，水素過電圧は水素原子の吸着熱で決り，それらの間によく直線関係が満足されること，及び電極金属の仕事函数には無関係であることを結論した。しかしこの仕事函数に関する結論は前述の実験結果と相反する。

Cremer and Kerber[100] は各種金属を触媒としてパラ水素変換反応を行い，その速度と同一過電圧下に於ける水素電極反応の電流との間に関連性のあること，及び Tafel b が 0.029 から或る電流密度でそれ以上になつて屈折を生ずる金属では屈折を生じない金属よりも触媒能が大きいと報告している。

合金についての研究もかなり見られる。古く Fisher and Barabanov[101] は Cd, Pb, Bi, Zn の種々な組成の amalgam を作つてその水素過電圧を測定し，水素過電圧は組成によつて変ること及び Bi の場合以外は液体かから固体に移行する組成でも変ることを見た。その後，Cruatto

and DaVia[102] は Pb–Sb, Pb–Cd の合金を用いてそれらの組成と水素過電圧との関係を調べ，又 Himmler[103] は Cu と Ni, Zn, Al, In, Sb, Sn 等との合金について研究し，水素過電圧は金属中の電子濃度が増加するに従つて大きくなることを見出した。更に最近及川[104] は Cu–Ni の合金を用いて水素過電圧及びパラ水素変換反応の速度を測り，Ni の d-電子帯が Cu を加えることによつて満たされるに従つて，その表面で起るこれらの反応の速度が低下するという結果を得た。これに似た現象は合金の不動態現象にも見られ，Fe, Ni の如き遷移金属の d-電子帯が丁度満たされる様な或る critical な組成の合金（例えば Cu–Ni では Cu 60%, Ni 40%）で不動態が現われる。この他これと同様な Pd–Au 合金による パラ水素変換反応についての研究が Couper and Eley[106] によつてなされている。最近では Ag–Cd や Pd–Au について Ferric-Ferrons の酸化還元電極反応の速度を測つた Burgers and Brabers[107] の研究がある。

5) 水素イオン濃度の影響

陰極や可逆水素電極の金属—溶液間の電位差は溶液中の H^+ の濃度 $[H^+]_0$ によつて変るが，ある一定の電流密度に於ける水素過電圧 η は，若し反応の律速段階が吸着水素原子のみに関係しているならば実際上 $[H^+]_0$ に無関係である。又若し H^+ の放電の段階が律速的であるならば以下述べる様に $[H^+]_0$ を変えたり，或は塩を加えることによつてかなり変ることが予期される[171]。

Frumkin[108] は Stern[109] の電気二重層理論によつてこの問題を考察し，次の様な仮定をして H^+ の放電の段階が律速的だとする立場から過電圧 η と $[H^+]_0$ との関係を導いた[68]。

i) 金属—溶液間の電位差 ϕ は Helmholtz 二重層にかかる部分 ϕ_h と拡散二重層にかかる部分 ϕ_g の二つに分けられる。（ϕ は金属中で零とする）。

ii) H^+ の放電の速度 i は Helmholtz 二重層の溶液側の H^+ の濃度を $[H^+]_s$ とすると次式で表わされる。

$$i = k[H^+]_s e^{-\frac{\alpha F \phi_h}{RT}} \qquad (k \cdot \alpha \text{ は const.})$$

iii) $[H^+]_s$ と $[H^+]_0$ との間には次の関係がある。

$$[H^+]_s = [H^+]_0 e^{\frac{F\phi_g}{RT}}$$

この三つの仮定から次の表式が得られる。

$$\phi = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+]_0 - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \phi_g + \text{const.}$$

可逆水素電極電位 ϕ_0 は水素圧を一定とすると

$$\phi_0 = \text{const.} - \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0$$

と書けるから水素過電圧ηは

$$\eta = \phi - \phi_0 = \frac{RT}{aF}\ln i - \left(\frac{1-a}{a}\right)\frac{RT}{F}\ln [H^+]_0 - \left(\frac{1-a}{a}\right)\phi_g + \text{const.}$$

更に Frumkin は通常 Hg の水素過電圧の測定をする範囲内の電位でϕ_gは近似的に次の様に書けるとした。

$$\phi_g = \text{const.} - \frac{RT}{F}\ln [H^+]_0$$

この関係を入れると上式は

$$\eta = \frac{RT}{aF}\ln i + \text{const.}$$

となりηは$[H^+]_0$には無関係になる。若し溶液中に多量の中性塩を含む場合にはϕ_gは$[H^+]_0$が変つても実際上一定であると考えられるから，電流iを一定にして$[H^+]_0$を増すとηは減少し，又一定の$[H^+]_0$で中性塩を加えるとϕ_gが減少してηは増加し，次章に述べる塩効果を生ずることが期待される。

Eyring 等[116]の水分子が律速段階の原系であるという理論によつて，同様な関係式を導くと[68]

$$i = k[H_2O]e^{\frac{a F\phi_h}{RT}} = k' e^{\frac{a F\phi_h}{RT}}$$

$$\eta = \phi_h + \phi_g - \phi_0 = \frac{RT}{aF}\ln i + \frac{RT}{F}\ln [H^+]_0 + \phi_g + \text{const.}$$

と得られ，前述の放電説によつて得られた式と比べるとϕ_gの符号が逆になる。

しかし，これらの関係式は Stern[109]の二重層理論を出発点とし更にいくつかの仮定をおいているので，実験値と比較する為にはこれらの仮定が妥当であるか否かが最も大きな問題となる。

Hg について Bowden[50]は pH 0.9～6.6 で水素過電圧を測り，ηは pH に無関係であることを認め，又 Lewina and Sarinsky[29),38)]は 0.001～0.1 N HCl 中で測り，10^{-8}～10^{-3} A/cm^{2}の電流密度で同様に pH によらないことを認めた。その後の Lukovtsev 等[110]，Jofa 等[39]，de Béthune 等[42),111)]，滴下電極を用いた Bockris and Parsons[44]，Post and Hiskey[46]等の測定は大体一致しており，HCl，H_2SO_4の何れの場合にもηは 0.1～1 N 以下の濃度では pH に無関係である。しかし Jofa[40]，de Béthune 等[42]によれば，1 N 程度以上の濃度ではηは酸の濃度によつてかなり変る。

Ni について Lukovtsev 等[110]，Legran and Lewina[54]の測定によれば HCl，HBr，H_2SO_4の何れの場合にも10^{-3} N 以下ではηは濃度に無関係であるが，それ以上の濃度では影響を受ける。Lukovtsev 等[112]は 0.2 N KCl の共存する条件でアルカリ濃度の変化による過電圧の変化を調べ，アルカリ濃度を小さくすると過電圧は増加するという結果を得たが，一般にηの pH

による変化は複雑である[14]。

Pbについては Kabanov and Jofa[72] の実験がある。これによると 0.01～8N H_2SO_4 中で η は酸の濃度に無関係であり，これは Glasstone[113] の結果とも一致している。

Agについては最近 Bockris and Conway[114] の実験がある。これによると 10^{-3}～10^{-2}N HCl では η は pH に依らないが，pH＝0 で減少して最小になり 1～7N では再び大きくなる。

Pt について Schuldiner[15] は塩の共存する条件で H_2SO_4 溶液中で測り，η は pH にかなり依存し，pH と共に大きくなることを認めた。

6) 塩の影響

前節で述べた様に，例えば H^+ の放電を律速段階とする Frumkin 等の理論によれば，溶液の水素イオン濃度 $[H^+]_0$ を一定にしておいて塩を加えると Stern の拡散二重層の電位差 ϕ_δ を変化させることが出来，従つて水素過電圧は塩の添加によつて変化することが期待される。

Herasymenko and Slendyk[115] は水銀滴下電極を用いて実験し，塩を加えると水素過電圧が変化すること，及びこの変化は添加する塩の陽イオンの種類によつて違うことを報告した。Lewina and Sarinsky[38] によれば Hg で 10^{-3}～10^{-1}N HCl 溶液中に 10^{-6}～10^{-3} mol の濃度の $LaCl_3$ を加えると η は増加する。更に Jofa 等[39] によれば，0.1N の HCl 又は H_2SO_4 に 1N の KCl, KBr, KI を加えると 2.5×10^{-5} A/cm^2 以上の電流密度では η は変化しないが，それ以下では変化を生ずる。後，de Béthune[111] は Hg 極，HCl 溶液に KCl, $CaCl_2$ を加えると η は大きくなることを認め，この結果と Eyring 等[116),117] の理論との関係を論じている。

Ni で行つた Lukovtsev 等[110] の実験では 0.0012, 0.013, 0.15N HCl に $LaCl_3$ を加えると，10^{-6}～10^{-5} A/cm^2 の電流密度では η は小さくなり，10^{-5}～10^{-4} A/cm^2 では大きくなるが，Tafel 線の直線性は満足される。0.001, 0.0075N の NaOH に NaCl を加えた時には η は減少した。

Bockris and Conway[114] は Ag について，HCl 溶液に 0.5 M KCl，又は 0.2M $BaCl_2$ を加えると η は小さくなることを見た。

これらのいくつかの塩効果に関する実験結果は，前述の Frumkin の関係式と定性的に一致する場合もしない場合もあり，一般に不規則であつて，現在の所彼等の H^+ の放電を律速段階だとする理論を支持するか否かは明かでない。

7) 溶媒の影響

Methanol, ethanol, ethyl ether, glycol, dioxan, cyclohexanol, pyridine, 液体アンモニア，酢酸，蟻酸等，水以外の溶媒を用いた溶液中での水素過電圧の測定がかなり多くなされている。

Swann and Edelmann[118] は種々の金属を陰極に用いて，氷酢酸に 20% の H_2SO_4 を溶かした溶液中で水素過電圧の測定を行つた結果，同じ H_2SO_4 濃度の水溶液中に於けるよりも大きな過電圧を示すことを認めた。Lewina and Silberfarb[119] は Hg 極，0.01～0.54N HCl の ethanol 溶液で測定し，過電圧は酸の濃度に依らず，10^{-3}～10^{-6} A/cm の電流密度では $b=0.11$～0.12 で

Tafel 式を満足し，過電圧の値は水溶液中に於けるよりも小さいという結果を得た。Novoselski[120] によれば水，methanol，ethanol，ethyl ether の溶液中で Hg の Tafel 常数は次の値になる。

溶 媒	b (volt)	a (volt)
水	0.116～0.12	1.37
methanol	0.125	1.30
ethanol	0.117～0.120	1.31
ethyl ether	0.125	1.40

Pleskov[121] は 1N NH_4Cl の液体アンモニア溶液中，−50°C で Hg, Ni, Pb の水素過電圧を測り何れの場合にも水溶液中より大きな値を与えるが，かなり不安定であることを認めた。又，Hickling and Salt[122] は ethylene glycol, ethanol, cyclohexanol 中で Hg, Pt-Pt, W, Pb, Sn 等の水素過電圧を測り，何れも水溶液中より大きな値を示すことを認めた。その後 Bowden and Grew[43] は Hg 極で HCl の methanol, pyridine, 蟻酸溶液で実験し，i_0 の値として methanol で 4×10^{-11} A/cm², 水では 3×10^{-11} A/cm² pyridine では 5×10^{-11} A/cm² と得た。Bockris[82],[174] は陰極に低過電圧の金属として Ni，高過電圧の金属として Pb，又その中間程度のものとして Cu を選び，methanol, ethanol, dioxan，酢酸を用いてこれらの溶媒と水との混合比を変えた溶液中で，組成に対する過電圧の変化を測つた。これによれば，Pb と Ni とではかなりの差が見られ，一般に Pb の方が，又電流密度の大きい方が組成による過電圧の差が大きく，Ni の場合には余り大きな変化は見られない。Cu は定性的には Pb と似た変化をする。これらのことから溶媒の効果はその溶媒の種類のみでなく陰極物質によつてもかなりの差がある様である。更に Bockris 等[123],[175] は Pt, Sn, Cu を用い，ethanol, methanol, dioxan と水との混合溶液中 1N HCl で過電圧の溶媒組成による変化を調べ，ethanol-水や dioxan-水の混合溶液中の Sn, Pt, methanol-水混合溶液中の Cu 等では組成による過電圧の変化は単調ではなく，極大や極小が現われ，又 Tafel 線もその傾斜や過電圧の大きさがかなり変化するという結果を得た。又，Bockris and Parsons[24] は多数の金属について，1N HCl の水溶液中で Tafel 線を求めて比較を行つたが，その混合溶液中で Hg[44] について行つた実験では，methanol が多くなると過電圧，及び Tafel b が減少し，i_0 は途中の組成で極小値を持つことを認めた。一般に Hg, Cu, Ni では，i_0 は水溶液中よりアルコール溶液中の方が 10～100 倍位大きいが，a の変化は不規則である。W, Ta ではこの比は 10^5 位で，a は非水溶液中の方が大きい。Bi, Sn, Au でも i_0 は非水溶液中の方が少し大きく，Sn, Bi の場合には a の値も少し大きいといわれる[124]。

8) 同位元素の應用，電解分離率

1932 年 Urey[125] 等の重水素の発見に続いて，水素電極反応の研究に重水素を用いることが直ちに始められた。Horiuti and Polanyi[126],[127]~[132] 等は，白金黒付け白金板又は白金黒等を用いて重水素と水との交換反応を観測し，その速度恒数やそれに及ぼす溶液の pH の影響，同一条件下に於けるパラ水素変換反応の速度恒数との関係，白金板に陰分極を与えた時の影響等に

ついて調べた。Horiuti and Polanyi[126], 広田及び堀内[133], 堀内及び生島[134], 堀内及び岡本[135] 等によれば[136], Pt では交換反応の速度は溶液の pH の増加と共に減少し, 又水素分圧の増加と共に減少するが, Ni の場合には溶液の pH には殆んど無関係に一定であり, Ni の水素電極反応が接触機作に従うということに一つの論拠を与えている。しかし Lewina[131] はこれに反して, Ni に於ける交換反応速度は pH によつて数倍位の変化をするという結果を得ている。

電解分離率は, 重水の電解濃縮の為に実用上も重要なので, 多くの測定がなされた。古く Bowden and Kenyon[49),50)] は 0.2N H_2SO_4 中で, Hg 極の軽水素及び重水素過電圧を測り, その結果から同一電極電位 (この実験条件では近似的に同一過電圧) に於ける軽水素及び重水素電極反応速度の比として 13.8:1 と得たが, 後 Walton and Wolfenden[137] は, この値はそのまま電解分離率を与えるものではなく, 一定過電圧に於いて H_2 と D_2 とを夫々発生する速度の比であつて, 通常の電解分離は大部分 HD を発生する様な条件下で行われるから, 電解分離率としては $\sqrt{13.8} \fallingdotseq 3.7$ と採るべきだと述べている。しかし何れにしても電解分離率を求める場合には, 溶液中の H^+ 及び D^+ が同一環境下にあることが必要であつて, これの保証されている軽重水混合溶液から直接電解分離率を測定することが望ましい[4]。Bell and Wolfenden[138], Topley and Eyring[139] は 0.7～30 A/cm² 程度の電流密度で測定し, 重水素電解分離率 S_D は 5～10 附近にあり, その値は温度, 重水濃度, 溶液の種類等には余り関係しないが, 電極の種類によつて著しく異なることを見出した。しかしこれらの実験では分析の都合上多量の電解を必要とした為に大電流密度で実験が行われた結果, 温度等の実験条件が不明確であり, 又過電圧が与えられていないので得られた数値は単に S_D の概略の値を示すに過ぎない[4]。Topley and Eyring[139] によつて得られた値は, Fe, Ni, Cu, Ag, Pb, Pt に対して S_D=5～7, Hg で 2.9, active Pt で 3.4 である。Eucken and Bratzler[140] は分析試料を少なくする為に熱伝導度法[177] によつて重水素を分析する方法をとり, 1N NaOH 又は 1.5N H_2SO_4 の 14～25% 重水溶液を用いて Pt, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, C (graphite) の電解分離率を 1～0.013 A/cm² の電流密度で測定した。この結果によれば, S_D は個々の実験によつて著しく異なり, Pt では 3.4～14.7, Au; 3.1～7.6, Ag; 4.1～9.4, Pb; 4.0～9.8, Hg; 4.8～2.6 と得られている。しかしこの実験もかなり大きな電流密度で行われたもので, 過電圧等の実験条件は不明確であり, 再現性も非常に悪い。堀内及び岡本[141] はこれらの方法を改善し, 且つ水素電極反応の研究に結びつけるのに直接必要な data である過電圧を明確にし, 微量浮秤[178] を用いて分析を行つた。その結果によれば過電圧 −0.35 V で得られた値は次の様に明瞭に二群に別れる。

1) Ni: 6.7, Au: 6.4, Ag: 6.0, Cu: 7.4, Pt: 6.9, Pb (アルカリ性): 6.8

2) Sn: 3.1, Hg: 3.1, Pb: 3.0

Pb (アルカリ性 0.1N KOH) 以外, 溶液はすべて 0.1N H_2SO_4 である。これらの結果は次いで Walton and Wolfenden[137] によつて追試確認され, 更に第一の群は S_D の温度係数が大きく負であるのに対して, 第二の群では大体零乃至正であることも見出された。その後, Chang and

Wang[142] は NaOH 水溶液中の Pt の S_D を 1～13 A/cm² の大電流密度で測定し，6.5 と得ている。

Okamoto and Horiuti[143] は理論的計算によつて接触機作に対して $S_D=7.1$ と得たが，更に慶伊[144] は同様の計算を接触機作の Ni, Cu, Ag について行い，又，Horiuti, Keii and Hirota[145] は電気化学機作の Hg について計算し次の結果を得た。

金 属	Ni	Cu	Ag			Hg	
温 度	25 (°C)	25	19	25	100	19	100
計 算 値	7.0	7.0	6.1	5.9	4.2	2.3	2.5
実 測 値	6.7[141]	7.4[141]	6.8[137]	6.0[141]	4.6[146],[137]	3.1[137],[146]	3.1[137],[146]

又堀内及び中村[147]，中村[148],[149] は再び接触機作の Ni, Pt 及び電気化学機作の Hg に対して S_D 及び，Tritium 電解分離率 S_T を計算して次の値を得た。

	Ni	Pt	Hg
S_D	7.7 (6.7[141])	8.3 (6.9[141])	3.8 (3.1[141], 3.8[150])
S_T	18.7	18.9 (13.4[151], 14.7)	5.8

括弧内に示したのは堀内及び岡本[141]，Eidinoff[151] 及び Rome and Hiskey[150] による実測値である。これらの計算値は何れの場合にも実測値とかなり良好な一致を示し，計算の基礎とした反応機作を強く支持している。

9) その他

Bircher and Harkins[152] は硫酸水銀電極を照合電極として Hg の陰極電位を測りながら気相の水素圧を変化させたが，電位に変化を認めなかつた。このことは水素過電圧 η は水素圧の増加によつて減少することを示す。しかしその後 Harkins and Adams[153] は水素過電圧 η は水素圧によつて変らないと報告している。Bockris and Parsons[44] は照合電極として用いている可逆水素電極の水素圧は一定に保ちながら陰極部分に通じている H_2 を N_2 と H_2 との混合気体に変えたが，2時間程度続けても過電圧に変化を認めなかつた。このことから彼は陰極電位は水素圧には無関係であつて，通常，過電圧の水素圧による変化が見られるのは可逆水素電極の電位の変化によるものであると結論した。

電極に光を照射した時の効果については Bowden[154]，Audubert[155]，Duclaux[156] 等の研究があり，何れも紫外線の照射によつて水素過電圧が減少することを認めた。又最近 Hillson and Rideal[74] は 0.1N H_2SO_4 又は KOH 中で Hg, Cu, Ni, Ag, Pt 等の陰極に 2000～4000 Å の光を照射した時の水素及び酸素過電圧の変化を観察し，これから Tafel 式によつて同一過電圧に保つた必要な電流の変化量を算出した。照射した光の強度と，この電流の変化量とから算出した量子収率を γ，見掛けの電流密度を i，照射した光の振動数を ν とすると，大体次の関係があると報告している。

$$\ln \gamma = a \ln i + \frac{h\nu}{\beta k T} + \text{const.}$$

ここに a, b は常数, h は Plank の恒数, k は Baltzman 常数, T は温度である。得られた a の値は Ag, Cu, Hg, Ni の陰極では 1.0～1.1, Ag, Pt, Ni, Au の陽極では約 0.6 で KOH 中の Pt 陽極の場合のみは i が大きくなると a は殆んど零になる。β の値は Cu, Ag, Ni の陰極では約 30 であつたが Hg 陰極, Ag, Au, Ni, Pt で陽極では一定値を示さなかつた。これら金属の仕事函数 4～5 eV に対し, 照射した光のエネルギーは 3～6 eV であるが, この範囲で γ は $h\nu$ に対して撰択的な極大を示さなかつたことから, 彼等はこれら電極反応の律速素反応はイオンの放電より後の段階にあると結論した。

電極に音波をあてた時の効果については, 森口[157], Yeager[98] 等[158)~163)] によつて研究された。Yeager and Hovorka[159] は一対の可逆水素電極の一方の電極に可聴波をあてた時の電極電位の変化等を考察し, 又 Yeager, Oey and Hovorka[17] は酸性水溶液中の白金水素電極に 300 Kc/s の超音波をあてる実験を行い, 1 watt/cm^2 の強度の時, 反応電極は約 10 倍に増加するが, Tafel a は変らないこと, 照射を止めるとこの電流は約 1/2 に減少するが, 照射前の値まで戻るのには数分間を要すること, 又, 電流を短時間切ると容易に元の値に戻ること等を認めた。これについて彼等は次の様な説明を与えている。即ち, 超音波をあてた時過電圧が減少するのは次の理由による。その第一は電極附近の水素分子の濃度勾配を小さくするので, この反応の律速段階を考えられる水素原子の再結合反応を容易にする。第二は超音波をあてることによつて, 電極面の不純物その他の吸着物が取り除かれ, これは Tafel 線の勾配を変えることなしに過電圧を小さくする。又超音波をあてるのを止めた時過電圧が元の値に戻らず, 短時間電流を切ると戻ることについては, 過電圧を測定する以前から吸着していた不純物が超音波によつて一旦取り去られると, 負に分極した電極には容易に吸着せず, 分極を零にすれば吸着する為であると結論した。

金属箔の片面を陰極として電解しながら, 他の面の電位を測ると, 電解をしている側の過電圧が"拡散"して来る現象についてはいくつかの研究がある[164)~167)]。これらの多くは Bockris の総報[9] に述べられているのでここでは略すが, その後 Fisher and Heiling[168] は α-Fe の容器の外側を陰分極して内側の電位を観察し, 内側も外側も電流対過電圧の関係は Tafel 式に従うが, 内側の方が Tafel の恒数 a, b が小さいこと等を認め, これらを外壁の水素原子の圧変化及びそれの内側への拡散によつて説明している。

電極系に不純物や触媒毒を加えた時の影響については Volmer and Wick[51], Hickling and Salt[28], Bockris and Conway[169] 等が研究したが, これらの結果は他に述べられて居り[9], それ以後特に新しい研究はない。水素電極反応及び他の電極反応に対する毒物や不純物の影響については又, Fischer[170] の詳しい報文がある。

文 献

1) W. A. Caspari, Z. physik. Chem. **30**, 89 (1899).
2) A. Thiel and E. Brewning, Z. anorg. Chem. **83**, 329 (1913).
3) A. Cohon and K. Dannenberg, Z. physik. Chem. **38**, 609 (1901).
4) 堀内, "化学実験学" (1941).
5) J. Tafel, Z. physik. Chem. **50**, 641 (1905).
6) F. P. Bowden and J. N. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc. **35**, 90 (1938).
7) J. A. V. Butler, "Electrocapillarity" p. 153 (1940).
8) J. N. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc. **45**, 5 (1947).
9) J. O'M. Bockris, Chem. Rev. **43**, 525 (1948); 触媒 **13**, 103 (1956).
10) 向坊・及川, "電気化学の進歩" p. 24 (1955).
11) J. O'M. Bockris, Ann. Rev. Phys. Chem. p. 477 (1954).
12) J. O'M. Bockris, "Modern aspects of electrochemistry" p. 180 (1954).
13) G. Kortüm and J. O'M. Bockris, "Electrochemistry" p. 418 (1951).
14) J. O'M. Bockris and E. C. Potter, J. Chem. Phys. **20**, 614 (1952).
15) S. Schuldiner, J. Electrochem. Soc. **101**, 426 (1954).
16) 三矢, 理研彙報, **19**, 142 (1940); J. Res. Inst. Catalysis. **2**, 79 (1951).
17) E. Yeager, T. S. Oey and F. Hovorka, J. Phys. Chem. **57**, 268 (1953).
18) H. Luggin, Z. physik. Chem. A **32**, 208 (1900).
19) M. Haissinsky, Compt. rend. C. I. T. C. E. **3**, 16 (1951).
20) R. Piontelli, Compt. rend. C. I. T. C. E. **3**, 16 (1951).
21) S. Schuldiner and R. E. White, J. Electrochem. Soc. **97**, 433 (1950).
22) J. O'M. Bockris and B. E. Conway, J. Sci. Instr. **25**, 283 (1948).
23) A. Hickling and F. W. Salt, Trans. Faraday Soc. **36**, 1226 (1940).
24) J. O'M. Bockris and R. Parsons, ibid. **44**, 860 (1948).
25) W. P. Senett and C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3754 (1952).
26) J. O'M. Bockris and A. M. Azzam, Trans. Faraday Soc. **48**, 145 (1952).
27) A. M. Azzam, J. O'M. Bockris, B. E. Conway and H. Rosenberg, ibid. **46**, 918 (1950).
28) A. Hickling and F. W. Salt, ibid. **37**, 419 (1941).
29) S. Lewina and W. Sarinsky, Acta Physicochim. **6**, 491 (1937).
30) J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Trans. Faraday Soc. **45**, 989 (1949).
31) S. Schuldiner, J. Electrochem. Soc. **99**, 488 (1952).
32) A. Hickling, Trans. Faraday Soc. **33**. 1540 (1937).
33) W. R. Busing and W. Kauzmann, J. Chem. Phys. **20**, 1129 (1952).
34) D. Staicopaulos, E. Yeager and F. Hovorka, J. Electrochem. Soc. **98**, 68 (1951).
35) A. Frumkin, Acta Physicochim. **18**, 23 (1943).
36) J. O'M. Bockris and B. E. Conway, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 527 (1949).
37) F. P. Bowden and F. R. S. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **120**, 59, 80 (1928).
38) S. Lewina and W. Sarinsky, Acta Physicochim. **7**, 485 (1937).
39) S. A. Jofa, B. Kabanov, E. Kuchinski and F. Chischiakov, ibid. **10**, 317 (1939).
40) S. A. Jofa, ibid. **10**, 903 (1939).
41) S. A. Jofa and K. P. Mikulin, J. Phys. Chem. (Russ.) **18**, 137 (1944).
42) A. J. de Béthune and G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **13**, 53 (1945).
43) F. P. Bowden and K. E. W. Grew, Disc. Faraday Soc. **1**, 86 (1947).
44) J. O'M. Bockris and R. Parsons, Trans. Faraday Soc. **45**, 916 (1949).
45) B. Post and C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4203 (1950).
46) idem, ibid. **73**, 161 (1951).

47) J. Novák, Collection Czechoslov. Chem. Comm. **9**, 207 (1937).
48) J. Heyrovsky, ibid. **9**, 273 (1937).
49) F. P. Bowden and H. F. Kenyon, Nature, **135**, 105 (1935).
50) idem, Proc. Roy. Soc. A **126**, 107 (1932).
51) M. Volmer and H. Wick, Z. physik. Chem. **172**, 429 (1935).
52) J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, **1**, 8 (1948).
53) idem, ibid. **4**, 1 (1956).
54) A. Legran and S. Lewina, Acta Physicochim. **12**, 243 (1940).
55) T. Erdey-Grúz and H. Wick, Z. physik. Chem. **162 A**, 53 (1932).
56) S. A. Jofa and B. Kabanov, Acta Physicochim. **10**, 616 (1939).
57) A. Frumkin and Y. M. Kolotyrkin, ibid. **14**, 469 (1941).
58) Y. M. Kolotyrkin and N. Bune, ibid. **20**, 667 (1946); **21**, 581 (1947).
59) 田島・中村・森, 電気化学, **22**, 513 (1954).
60) H. P. Stout, Disc. Faraday Soc. **1**, 107 (1947).
61) C. A. Knorr and E. Schwartz, Z. Elektrochem. **40**, 38 (1934); Z. physik. Chem. A **176**, 161 (1936).
62) J. O'M. Bockris and N. Pentland, Trans. Faraday Soc. **48**, 833 (1952).
63) K. Wirtz, Z. physik. Chem. B **36**, 435 (1937).
64) A. G. Pecherskaya and V. V. Stender, J. appl. Chem. (Russ.) **19**, 1303 (1946).
65) J. O'M. Bockris, Trans. Faraday Soc. **43**, 417 (1947).
66) F. P. Bowden and L. E. Price, quoted in (6).
67) F. P. Bowden and O'Connor, Proc. Roy. Soc. **128 A**, 317 (1930).
68) J. N. Agar, Disc. Faraday Soc. **1**, 81 (1947).
69) S. A. Jofa, and V. Stepanova, J. Phys. Chem. (Russ.) **19**, 125 (1945).
70) T. Erdey-Grúz and M. Volmer, Z. physik. Chem. **150**, 203 (1930).
71) P. M. Bryant and G. E. Coates, Disc. Faraday Soc. **1**, 115 (1947).
72) B. Kabanov and S. A. Jofa, Acta Physicochim. **10**, 617 (1939).
73) N. A. Fedotov, J. Phys. Chem. (Russ.) **25**, 3 (1951).
74) P. J. Hillson and F. R. S. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **199**, 295 (1949).
75) T. Borisowa and M. Proskurnin, Acta Physicochim. 12, 371 (1940).
76) M. Proskurnin and A. Frumkin, Trans. Faraday. Soc. **31**, 110 (1935).
77) J. S. L. Philpot, Phil. Mag. **13**, 775 (1932).
78) 本多, 触媒, **3**, 39 (1948).
79) 延与, 触媒, **11**, 16 (1955).
80) D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1207 (1941).
81) idem, ibid. **71**, 2975 (1949).
82) J. O'M. Bockris, Disc. Faraday Soc. **1**, 95 (1947).
83) A. Hickling and F. W. Salt, Trans. Faraday Soc. **38**, 474 (1942).
84) A. Frumkin and N. Aladjalova, Acta Physicochim. **19**, 1 (1944).
85) J. O'M. Bockris, R. Parsons and H. Rosenberg, Trans. Faraday Soc. **47**, 766 (1951).
86) E. Albrecht, Z. Elektrochem. **55**, 173 (1951).
87) K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **113**, 213 (1924).
88) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A **134**, 137 (1932).
89) 吉沢, 科学, **19**, 91 (1949).
90) N. K. Adam, "Physics and Chemistry of Surfaces" 2nd edition, p 321 (1938).
91) J. O'M. Bockris and E. C. Potter, J. Electrochem. Soc. **99**, 169 (1952).
92) J. O'M. Bockris, Nature, **159**, 539 (1946).
93) H. Leidheiser Jr, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3674 (1949).
94) N. E. Khomutov, T. S. Electrokhim. AK. Nauk. 1950, 97 (1953).

95) G. Sutra, J. Phys. Radium **12**, 673 (1951).
96) idem, Compt. rend. **230**, 644, 749, 842 (1950); J. chim. Phys. **49**, C 66 (1952).
97) P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc. **48**, 462 (1952).
98) idem, J. chim. Phys. **49**, C 88 (1952).
99) P. Rüetschi and P. Delahay, J. Chem. Phys. **23**, 195 (1955).
100) E. Cremer and R. Kerber, Z. Elektrochem. **57**, 757 (1953).
101) P. Z. Fisher and V. F. Barabanov, Bull. Sci. Univ. Kiev. **2**, 97 (1936).
102) U. Cruatto and M. DaVia, Gazz. chim. Ital. **73**, 117 (1943).
103) W. Himmler, Z. physik. Chem. **196**, 205 (1950).
104) M. Oikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 626 (1955).
105) H. H. Uhlig, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 307 (1944).
106) A. Couper and D. D. Eley, Disc. Faraday Soc. 8, 172 (1950).
107) W. G. Burgers and M. J. Brabers, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. **56 B**, 1, 12 (1953).
108) A. Frumkin, Z. physik. Chem. **A 164**, 121 (1933).
109) O. Stern, Z. Elecktrochem. **30**, 508 (1924).
110) P. D. Lukovtsev, S. Lewina and A. Frumkin, Acta Physicochim. **11**, 21 (1939).
111) A. J. de Béthune, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1556 (1949).
112) P. D. Lukovtsev and S. Lewina, J. Phys. Chem. (Russ.) **21**, 589, 599 (1947).
113) S. Glasstone, J. Chem. Soc. (London) **125**, 2414 (1924).
114) J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Trans. Faraday Soc. **48**, 724 (1952).
115) P. Herasymenko and I. Slendyk, Z. physik. Chem. **149**, 123 (1930).
116) H. Eyring, S. Glasstone and K. J. Laidler, J. Chem. Phys. **7**, 1053 (1939).
117) E. Kimball, S. Glasstone and A. Glassner, ibid. **9**, 91 (1941).
118) S. Swann Jr. and E. O. Edelmann, Trans. Am. Electrochem. Soc. **158**, 179 (1930).
119) S. Lewina and M. Silberfarb, Acta Physicochim. **4**, 275 (1936).
120) J. S. Novoselski, J. Phys. Chem. (Russ.) **11**, 369 (1938).
121) V. A. Pleskov, Acta Physicochim. **11**, 305 (1939).
122) A. Hickling and F. W. Salt, Trans. Faraday Soc. **37**, 224 (1941).
123) J. O'M. Bockris and S. Ignotowicz, ibid. **44**, 519 (1948).
124) J. O'M. Bockris, J. chim. Phys. **49**, C 41 (1952).
125) H. C. Urey, Brickued de Murphy, Bull. Am. Phys. Soc. **6**, **17** (1931); Phys. Rev. **39**, 194 (1932); **40**, 1 (1932).
126) J. Horiuti and M. Polanyi, Nature, **132**, 931 (1933); **133**, 142 (1934).
127) D. D. Eley and M. Polanyi, Trans. Faraday. Soc. **32**, 1385 (1936).
128) M. Calvin, ibid. **32**, 1428 (1936).
129) M. Calvin and H. E. Dyas, ibid. **33**, 1942 (1937).
130) A. R. Bennett and M. Polanyi, ibid. **36**, 377 (1940).
131) S. Lewina, Acta Physicochim. **14**, 294 (1941).
132) A. Farkas and L. Farkas, Trans. Faraday Soc. **33**, 678 (1937).
133) K. Hirota and J. Horiuti, Sci. Pap. I. C. P. R. **30**, 151 (1936).
134) J. Horiuti and Ikushima, Proc. Imp. Acad. **15**, 39 (1939).
135) J. Horiuti and G. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 216 (1938).
136) J. Horiuti, Sci. Pap. I. P. C. R. **37**, 274 (1940).
137) H. F. Walton and J. H. Wolfenden, Trans. Faraday Soc. **34**, 436 (1938).
138) R. P. Bell and J. H. Wolfenden, Nature, **133**, 25 (1934).
139) B. Topley and H. Eyring, J. Chem. Phys. **2**, 217 (1934).
140) A. Eucken and K. Bratzler, Z. physik. Chem. **A 174**, 273 (1935).
141) J. Horiuti and G. Okamoto, Sci. Pap. I. P. C. R. **28**, 231 (1936).

142) T. Chang and T. H. Wang, J. Chinese Chem. Soc. **16**, 59 (1949).
143) J. Horiuti and G. Okamoto, Sci. Pap. I. P. C. R. **29**, 221 (1936).
144) 慶伊, 触媒, **3**, 30 (1948).
145) J. Horiuti, T. Keii and K. Hirota, J. Res. Inst. Catalysis, **2**, 1 (1951).
146) J. H. Wolfenden and H. F. Walton, Nature, **138**, 468 (1936).
147) J. Horiuti and T. Nakamura, J. Chem. Phys. **18**, 395 (1950).
148) 中村, 触媒, **6**, 1 (1950).
149) J. Horiuti and T. Nakamura, J. Res. Inst. Catalysis, **2**, 73 (1951).
150) M. Rome and C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5207 (1954).
151) M. L. Eidinoff, ibid. **69**, 2507 (1947).
152) S. J. Bircher and W. D. Harkins, ibid. **45**, 2890 (1923).
153) W. D. Harkins and H. S. Adams, J. Phys. Chem. **29**, 205 (1925).
154) F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. **31**, 105 (1933).
155) R. Audubert, C. R. Acad. Sci. Paris. **189**, 800 (1929).
156) J. P. E. Duclaux, ibid. **200**, 1838 (1935).
157) 森田, 日化, **55**, 749, 751 (1934).
158) E. Yeager, J. Bugosh, F. Hovorka and J. Mc Carthy, J. Chem. Phys. **17**, 411 (1949).
159) E. Yeager and F. Hovorka, ibid. **17**, 416 (1949).
160) idem, J. Electrochem. Soc. **98**, 14 (1951).
161) J. Bugosh, E. Yeager and F. Hovorka, J. Chem. Phys. **15**, 592 (1947).
162) G. Schmid and L. Ehret, Z. Electrochem. **43**, 597 (1937).
163) R. Piontelli, Atti. Acad. Lincei. Classe sci. fiz. mat. nat. **27**, 357 (1938).
164) H. H. Uhrig, Carr and Schneider, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 11 (1941).
165) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **36**, 1235 (1940).
166) A. Frumkin, Acta Physicochim. **7**, 475 (1937).
167) A. L. Ferguson and G. Duphernell, Trans. Electrochem. Soc. **64**, 221 (1933).
168) H. Fischer and H. Heiling, Z. Elektrochem. **54**, 184 (1950).
169) J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Nature, **159**, 711 (1947).
170) H. Fischer, Z. Elektrochem. **52**, 111 (1948).
171) S. A. Jofa and A. Frumkin, Acta Physicochim. **18**, 183 (1943).
172) A. M. Azzam and J. O'M. Bockris, Nature, **165**, 403 (1950).
173) J. O'M. Bockris and Watson, J. chim. Phys. **49**, C 70 (1952).
174) J. O'M. Bockris, Nature, **158**, 584 (1946).
175) idem, ibid. **159**, 401 (1947).
176) N. Pentland, J. O'M. Bockris and E. Sheldon, J. Sci. Instr. **32**, 364 (1955).
177) A. Farkas and H. W. Melville, "Experimental methods in gas reactions" (1939) p. 190.
178) 岡本・進藤, 日化, **57**, 609 (1936).