



Title	水素電極反応及び觸媒に関するソヴィエットの研究の紹介 I .
Author(s)	松田, 秋八; MATSUDA, A.
Description	綜報 Reviews
Citation	觸媒, 13, 178-192
Issue Date	1956-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22512
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_P178-192.pdf



水素電極反應及び觸媒に關する ソヴェットの研究の紹介 I.

松田 秋八
(北大觸媒研究所)
(昭和31年3月受理)

I. 水素電極反應の研究に關して

フルムキン学派のルコフツェフが、アントロポフの二元説に対する反論の形で *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)* 27, 1245, 1953 へ「水素をよく吸着する金属の水素過電圧機構について」を寄稿している。ソヴェットの此の方面の研究を知る手掛りとなると思われるのでルコフツェフの討論の要約を紹介する。綜的に取り上げているので個々の詳しい事実は明らかでないが、今後関連論文が入り次第紙上に紹介したいと思う。

1) アントロポフの観點

アントロポフ¹⁾は水素電極反應に關し金属を二群にわけて

- (i) 水素をよく吸着する Pt, Ni 等の電極では水素原子の再結合反應が律速的であり
- (ii) 水素を吸着しない金属 Hg, Pb, Zn 等では H_3O^+ の放電過程が律速的である

と結論した。以上の結論に到達した彼の根拠は次の通りである。

- a) ルコフツェフ及びフルムキン²⁾による Ni の水素過電圧が溶液の pH によつて変るといふ実験事實は誤りである。
- b) Pt 電極においても H_3O^+ 放電を律速とする pH 依存性を示す実験事實はない。
- c) 有機物の電極還元反應において過電圧の低い金属では不飽和の炭化水素の還元が撰択的に行われ、過電圧の高い金属では有極性グループを持つものが還元されるという撰択的な電解還元事實に対し、前者では吸着水素原子の再結合がおそい為に電極面に蓄積する水素原子によつて還元が行われ、後者では電荷を持った水素の中間体と金属電子とによつて還元が行われると結論した。
- d) ドミトリエフ³⁾が元素硫黄を含む酸に各種の金属をとかした場合 Co, Ni, では多量の H_2S を発生し, Mg, Zn ではごく少量しか発生しない事を実験的に見出した。此に対してアントロポフは Mg, Zn では不導体の S が還元されないのは中間体の水素が電荷を持つからであり, Co, Ni では再結合がおそいために吸着水素原子が蓄積し不安定な励起水素分子が生じその作用により還元は進行するとした。
- e) コボズエフ, モンブラノヴァ, キリロヴァ⁴⁾が過電圧機構を決める手段として, WO_3 の電極還元反應を調べ, 水素の不安定励起分子の作用によるものと結論している。ア

ントロポフは自分の立場を支持するものとして此の結論を利用している。

(c), (d), (e)の事実から, アントロポフは電極還元のプロセスは水素過電圧機構を決める実験として利用できると考えた。

2) ルコフエフの反論

A. 水素電極反応について

Pt 電極

酸性溶液中で得られた白金電極による実験結果は, 表面の不均一性を考慮すれば, イオン放電論により説明できる事はドリッ, エルシュレル, フルムキン⁹⁾が示している。最近のアルカリ溶液中における実験¹⁰⁾によれば, 溶液中の水素分子の拡散を考慮すれば, 電流密度と過電圧関係は次式により表わされる。

$$i = A \left[\exp \frac{a\eta_1 F}{RT} - \exp \left(- \frac{(1-a)\eta_1 F}{RT} \right) \right]$$

此の式から電流密度が0に近づいた場合の過電圧対電流密度の比

$\omega = \left(\frac{\eta_1}{i} \right) i \rightarrow 0$ と交換電流 $i_0 = A$ の関係は $\omega_0 = \frac{RT}{F}$ となり, イオン放電が律速的である事を保証する。

Ni 電極

1/1000 N 以下の酸及びアルカリ稀薄溶液中には過電圧の pH 依存性は小さいが, 濃い溶液ではイオン放電過程を律速的とする依存性を示す事はフルムキン及び共同研究者が実験的に確めている^{9), 11)}。又 6N 酸から 1N アルカリにわたる広範囲の濃度で各国の研究者が η の pH の依存性を確めている⁷⁾⁻¹³⁾。堀内, 岡本¹⁶⁾の「Ni, Ag, Au, Cu, Pt の過電圧は再結合機構により決定されるが, Pb, Sn 等ではヘイロフスキー¹⁷⁾と同一の電気化学機構による」とする日本学派の結論はフルムキン等により詳細に論ぜられている^{10), 9), 8), 11)}。

然し色々な研究者により提出されている過電圧理論を吟味して我々は

水素の陰極離脱過程のどれか一つを律速的とする仮定の上に組まれた理論は一つも, 過電圧に影響を与えるパラメーターを広い範囲に変えた場合の実験事実を説明し得ない事を示した^{8), 18)}。

特に再結合理論の欠陥として次の事実を挙げる。

- (1) 過電圧の酸, アルカリの濃度依存関係
- (2) 液体アムモニヤ中の過電圧の増大¹⁹⁾
- (3) アルコール溶液中におけるその減少⁷⁾
- (4) アルカリの濃度増加による電極表面の水素濃度の増加等の事実を説明することができない。

又ニッケルに対する放電論は 0.001N 以上の酸及びアルカリ液中の η -pH 関係を説明できるが, 稀薄溶液中のそれを説明できない。

此の問題を理論的に考察すれば¹⁸⁾ 各個々の素反応速度の相互関係は金属の性質、電流密度、電解液の組成等によつて変り、電流密度及び酸アルカリの濃度を増せばイオン放電過程の役割が増大する。稀薄溶液を除けばニッケルの場合はイオン放電が律速的である。

水素を吸着する他の金属 Pd, Co, Fe 等に対してイオン放電過程がおそいということは、多くの研究で¹⁹⁾⁻²²⁾、指摘されている。

白金の場合は各研究者毎に実験データが相違しているのが現状である²³⁾。

B. 撰択的電解還元について

i) 有機物の撰択還元について

有機物の特定グループの電極還元においてアントロポフが Pt, Ni では吸着水素原子により還元がおこると結論を下す程実験データが充分ではないから此に関する討論は行わないが、Ni については H_3O^+ 放電が律速的ではあるが再結合反応もおそく、電極表面の吸着原子濃度は殆んど平衡に近いという我々の結論と矛盾するものではない。

ii) 無機物の撰択還元について

S 存在の下に金属を酸に溶解したときに発生する硫化水素については、S の酸化物か或は金属の硫化物の分解によるものと考えざるを得ない。ドミトリエフの実験データによれば発生する硫化水素の量は、次の様になる：

Mg(1), Zn(6), Mn(20), Fe(21), Al(30), Cd(40), Co(50), Ni(60), Sn(350), Cr(500)

Cd は水素過電圧は大きく、Fe は小さいにかかわらず硫化水素の発生量は Fe の 2 倍に達する、又 Sn は Ni の 6 倍も多い。従つて過電圧と直接関係づけることはできない。Sn, Cr の大きな価は、 Cr^{+3} 等のカチオンが存在して硫黄の酸素化合物のアニオンの還元を促進するものと思われる。

又 WO_3 の還元において不安定励起分子が関与すると、コボズエフ等は結論^{26), 27)} しているが、バゴツツキー、ヨッフア、フルムキン²⁵⁾ によれば励起分子は溶媒との最初の衝突でそのエネルギーを失うために WO_3 までの距視的距離を通過することはできない。 WO_3 は電極電子との直接の相互作用により還元される^{25), 28), 29), 30)}。

最後に電解還元反応において吸着水素原子が関与する場合反応速度は pH に依存する筈がないというアントロポフの考えは容易に否定できる。

電解還元速度は被還元物質の表面濃度 $[A]_s$ と吸着水素原子濃度 $[H]_s$ に比例する。

$$i = K[A]_s[H]_s$$

$$[H]_s = K'[H^+]e^{-\frac{\varphi F}{RT}}$$

であるから

$$i = K''[A]_s[H^+]e^{-\frac{\varphi F}{RT}}$$

或は

$$\varphi = a + \frac{RT}{F} \ln [A]_s + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln i$$

従つて φ が一定なるとき速度は水素イオン濃度に比例する。

電解還元速度はアントロポフの云う様に簡単ではなく個々の場合に特別な解析を要し、直接に過電圧機構を決めるための実験として用いる事はできない。

文 献

- 1) L. I. Antropov: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 26, 1688 1952.
- 2) A. N. Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 24, 244, 1950.
- 3) A. N. Frumkin, Z. A. Jofa and V. S. Bagotzkii: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 25, 1117, 1951.
- 4) P. D. Lukovszev, S. D. Levina and A. N. Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 13, 916, 1939.
- 5) V. L. Heifetz and N. E. Poliakova: J. appl. Chem. (U.S.S.R.) 23, 801, 1949.
- 6) P. J. Dolin and B. V. Erschler: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 14, 886, 1940.
P. J. Dolin, B. V. Erschler and A. N. Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 14, 907, 1940.
- 7) A. E. Legran and S. D. Levina: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 14, 211, 1940.
- 8) P. D. Lukovtzev: 学位論文, モスクワ カルボフ物理化学研究所, 1940.
- 9) Ja. M. Korotyrkin and A. N. Frumkin: ソ同盟科学アカデミー.
- 10) V. G. Sindukov: 学位論文, モスクワ国立大学, 1946.
- 11) P. D. Lukovtzev and S. D. Levina: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 599, 1947.
- 12) J. O'M. Bockris and E. C. Potter: J. Phys. Chem. 20, 614, 1952.
- 13) B. Forresti: Bull. Soc. Enstachiara 39, 115-34, 1942.
- 14) A. N. Frumkin, V. S. Bagotzkii, Z. A. Jofa and B. N. Kabanov: Kinetics of Electrode Process (in Russian), モスクワ大学出版, 1952, p. 185.
- 15) A. N. Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 10, 568, 1937.
- 16) J. Horiuti and G. Okamoto: Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 28, 231, 1936.
- 17) Ya. Heirovskii: Rec. Trav. chim. Pay Bas, 46, 582, 1927.
- 18) P. D. Lukovtzev: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 21, 589, 1947.
- 19) V. A. Pleskov: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 13, 1449, 1939.
- 20) A. N. Frumkin and N. A. Alajalova: J. Phys. Chem. 18, 493, 1944.
- 21) A. Murtazaev and Z. A. Jofa: J. Phys. Chem. 21, 201, 1947.
- 22) V. A. Kuznezov and Z. A. Jofa: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 21, 201, 1947.
- 23) A. M. Azzama and J. O'M. Bockris: Nature, 165, 403, 1950.
S. Schuldiner: J. Electrochem. Soc. 99, 488, 1952.
- 24) A. K. Dmitriev: J. Gener. Chem. 18, 1267, 1948.
- 25) V. S. Bagotzkii, Z. A. Jofa and A. N. Frumkin: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 21, 241, 1947.
- 26) N. J. Kobozev, V. V. Monblanova and S. V. Kirillova: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 20, 653, 1946.
- 27) N. J. Kobozev and N.J. Nekrasov: Z. Elektrochem. 37, 529, 1930.
N. J. Kobozev and V. V. Monblanova: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 22, 1511, 1948.
N. J. Kobozev: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 25, 1111, 1951.
- 28) V. S. Bagotzkii and Z. A. Jofa: ソ同盟科学院報告集, 53, 443, 1946.
- 29) A. N. Frumkin, Z. A. Jofa and V. S. Bagotzkii: J. Phys. Chem. 25, 1117, 1951.
- 30) P. D. Lukovtzev: ソ同盟科学アカデミー報告集, 88, 875, 1953.
- 31) G. M. Florianovich and A. N. Frumkin: ソ同盟科学アカデミー報告集, 79, 997, 1951.

II. Pd-Ag 合金による水素の溶解並びに吸着

J. L. ベルト & I. P. ツベルドフスキー*

(以下に論文の全訳を掲げる)

金属触媒実体内に溶解した水素及び金属表面に吸着した水素の不均一触媒過程における役割は多くの研究対象となつたが、その多くは、溶解水素を除去した結果生じた接触活性の変化を研究したものである。

此の論文は Pd-Ag 二元合金を用い、組成と水素溶解との関係を研究したものである。電解により微粒分散状態の Pd-Ag 合金を作り、それによる水素吸収の研究を室温で行つた。主成分 Pd は多量の水素を溶解し、水添触媒として広く利用されている。Ag は一般に水素を溶解しない。

Sieverts, Jurish and Metz¹⁾によれば Pd-Ag 合金の組成対水素溶解度の等温線は高温(140~820°C)の場合、Ag の原子分率約 40% で極大を持つ。銀の含量を増せば水素の溶解度は急激に減少し 70% Ag で 0 になる。

Nowac²⁾, Krüger and Gem³⁾は Pd-Ag の混合結晶により電解水素の溶解度について室温において全く同様の結果を得た。此等の測定と反対に Krüger and Sakrovskii⁴⁾, Schneidermann⁵⁾は合金中の Ag の含量を増せば水素の溶解度が単調に減少する事を観測した。その後 Rosenholl⁶⁾は純粋 Pd から 70% Ag 合金まで水素の溶解度が室温の場合単調に低下する(4)及び(5)の結果を確認した。以上の測定は悉く固体合金について行われた。Pd-Ag の分散合金についてはまだ研究されていない。

Siverts and Hagen により得られた 5~10% Ag 合金の水素溶解度の 155~200°C における等温線は純粋 Pd のものと同じである。 α - β 相転位の水平部分は温度の上昇と共に短くなる。

Pd-Ag-H 系の X 線研究と関連して行われたものとして、Krüger and Sakrovskii⁷⁾は Pd-Ag の格子常数は水素の吸収と共に合金組成に無関係に増大し、一定値 $\sim 4.00 \text{ \AA}$ に達する。此は水素を溶解しない 70% Ag のパラメーターに相当する。Pd-Ag 系は単一相であり、Pd-Ag-H 系は水素濃度の一定域では二相となる。二相の範囲は Ag の増加につれて減少し、Rosenholl⁶⁾のデータによれば 25% Ag より多くの銀を含む合金は全部単一相である。Krüger and Gem³⁾は二相は純粋 Pd から 40~50% Ag の範囲で保たれると考えている。

実験方法

Pd-Ag 分散合金による水素吸収の研究にはシュルイギン & フルムキン¹⁰⁾の研究になる充電曲線法を用いた。測定装置及び実験法は前に述べた¹¹⁾。Pd と Ag の規準電位が接近しているために Pd-Ag の分散合金は夫々の硝酸塩の稀薄硝酸液 (1:4) から共通の電解析出により得

* レニングラード国立応用化学研究所。J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 28, 317 (1954).

られる。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の加水分解を抑えるために硝酸溶液にする必要がある。使用する試薬は悉く注意して精製した。電解は 70 mA/cm^2 で行った。純粋な銀を取り除いた後見られる析出物は固く陰極(平らな白金片)に附着し、特有な分散黑色粒子を示した。銀の薄膜は最初は黒く電流を切った後は黄色い多孔質の物質に変った。此の析出物はスペクトルの分析によれば殆んど完全に混合物は存在しないことを示している。

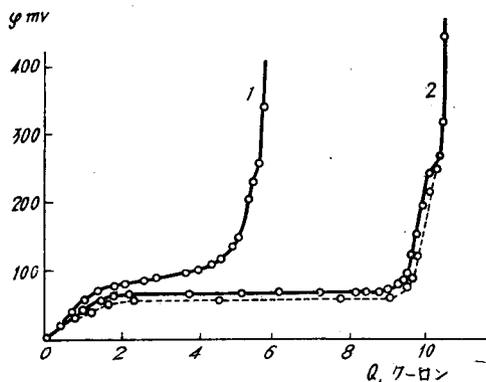
分析のため電極の黑色析出物を沸騰硝酸(1:4)に溶かし、Pdをジメチルグリオキシムで沈澱し、銀を 0.002N KBr 液で銀電極を用いポテンシオメトリック、タイトレジョンで決めた。分析結果を黑色析出物の秤量により検討した。(通常 $0.008\sim 0.013 \text{ g}$)、10% Agより少ない合金は稀薄王水(1:1)に溶かし、 AgCl 沈澱を濾過し、熱硝酸で洗滌した。濾液中のPdは普通の方法で決定した。合金の組成決定の精度は $\sim 0.3\%$ であつた。

我々の研究室で行ったX線研究によれば此の方法で得られた分散析出黒体はPd-Agの固溶体で、そのcellの大きさは熱合金のもと余り変らなかつた。実験過程の電極電位は、 0.5 mV の精度で測定した。分極電流 $I=0.6 \text{ mA}$ は 0.002 mA で一定に保たれた。試験電極の全表面積は 4 cm^2 、分極電流は大部分の実験で見かけの表面積当り $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であつた。測定は全部 20°C で行った。

測定結果と其の検討

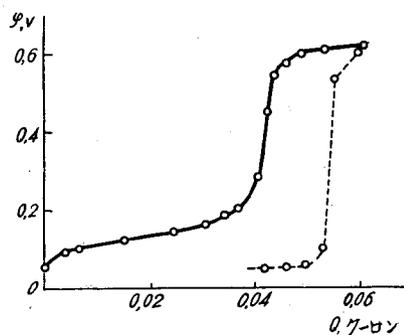
先に、機械的混合或は層状沈澱の場合、純粋成分と同様な特徴が連続的に現われることを示した¹⁾。Pd電極、Ag電極、及びPdとAgの合金電極の $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中の充電曲線の比較を第1, 2図に示す。X線データの解析結果、電解析出合金は固溶体である事が確認された。

m は電極合金の重量、横軸は電氣量をクーロンで表わし、縦軸は電位を mV で表わす。



第1圖 Pdの充電曲線

1— $m=0.0149 \text{ g}$
2—23% Ag合金, $m=0.0127 \text{ g}$
 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$, $I_n=0.6 \text{ mA}$



第2圖 Ag電極の充電曲線

$m=0.007 \text{ g}$
 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$, $I_n=0.05 \text{ mA}$

合金電極の充電曲線において、純粋 Pd の場合と同様に、水素による停留帯は明瞭に酸素によるものと区別される。曲線は全部 $\varphi=0.25\sim 0.3$ V で急激な上昇を始める。Pd-Ag 系の陽極充電曲線の初期部で水素の離脱過程と酸素の吸着過程との重ね合せはおこらないということは明かである。同じ様に明瞭な領域の区別がアルカリ液でも保たれる。

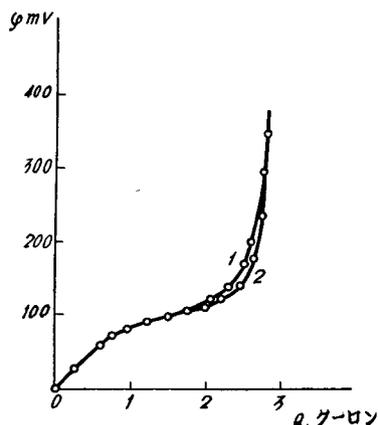
電解銀電極の充電曲線は非可的で再現性は悪い。第 2 図の点線は Ag の陰極充電曲線を示す。電位 $\varphi=0.6$ V の停留値は銀の H_2SO_4 への溶解に相当する。

種々の電解液中で測定された充電曲線により吸着と溶解の境界をきめることができる。第 3 図に 39% Ag の合金電極の $1N H_2SO_4$ 及び $0.3N HCl$ 中の陽極充電曲線を示す。硫酸液の曲線は $0.3N HCl$ 中の曲線よりも或電位後上部に位置する。充電曲線が分離し始める点は溶解水素離脱の終点を示し、吸着原子のイオン化の始りを示す。

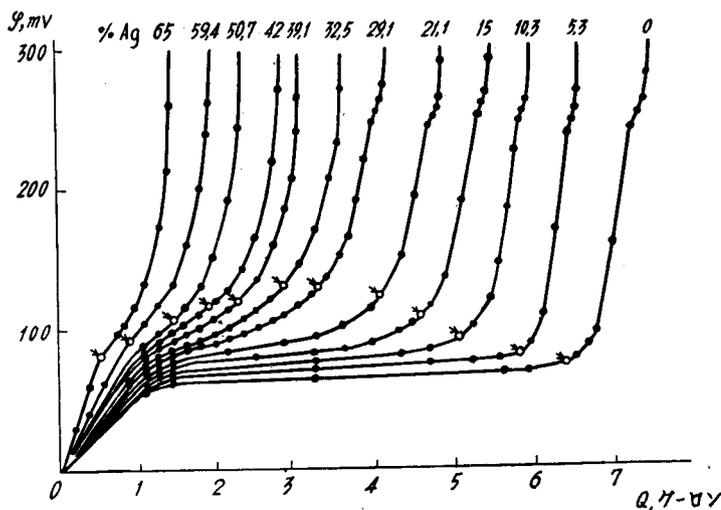
いくつかの組成に対し、 $1N NaOH$ と $1N H_2SO_4$ 中で充電曲線をとつてみると、アルカリ中でとつた曲線の吸着部は酸よりも大きい陽極電位側にあつた。分極電流に依存しない平衡充電曲線を測定するために、過電圧量だけ補正を導入した。曲線の測定過程で分極電流を中断し、中断後 15~20 分後の電位を測定した。得られた平衡電位 φ は定常で時間的に変らなかつた。水素の溶解及び離脱過程の過電圧は純粋 Pd 及び Pd-Ag 合金で電流 0.6 mA、酸液で 1 mV をこえなかつた。アルカリ液では η は $6\sim 7$ mV に増加した。過電圧は溶解水素の離脱のおこる全域で一定であり、吸着層からの離脱過程で増大した。

Pd-Ag 合金による水素の溶解に対する Ag の影響を調べるために銀の組成を増して一連の充電曲線をとつた。0.0001 瓦原子当りの Pd-Ag 合金の充電曲線の一群を比較すれば、(第 4 図) 銀の導入は Pt⁽¹¹⁾, Rh⁽¹²⁾, Ni⁽¹³⁾ と同様に水素の溶解度を低下させる。即ち合金電極の充電曲線の横軸に沿う長さは銀の含量が増加するにつれて減少する。然し一価原子の銀の作用は Ni, Pt, Rh, より遙かに弱い。

先に研究した系と違つて Pd-Ag 合金の充電曲線は純粋 Pd のものより上にあることは溶解水素と金属の結合が強くなつて示す。従つて β 相に溶解した水素の離脱の直線部は電位軸側に傾く。純粋 Pd の β - α 相転位に相当する水平部分は若干歪んではいるが充分大きな Ag の組成まで維持される。此の場合徐々に長さを減じ益々傾斜して 52~55% Ag で水平部は消失する。 β 相からの水素の離脱部は銀組成が大きいときも維持される。



第 3 圖 種々の溶液中の 39% Ag 合金の充電曲線
1— $1N H_2SO_4$ 2— $0.3N HCl$



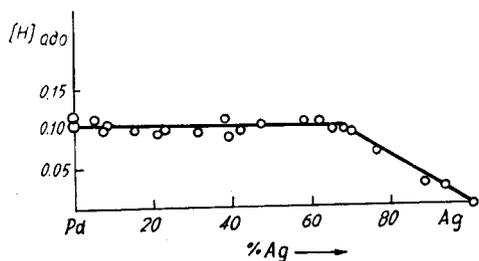
第4図 0.0001 g 当りの Pd-Ag 合金の充電曲線
1N H₂SO₄

第5図からわかるように 68% Ag では余り大きくはないが直線部が存在し、その位置は電解液によらない。

70% Ag でもこの事は認められる。更に銀の含量を増せば充電曲線は電解液を変えた場合最初から分岐し始める。この事は 72~100% Ag では只吸着だけがおこるということを示している。それら合金の曲線は第5図の 76% Ag のものと同様の様相を示す。

第4図の曲線群の矢印は吸着水素の分離し始める電位を示す。純粋 Pd に特有な $\varphi = 240 \sim 250$ mV の停留は合金中の銀の含有量と共に長さを減じ、30~32% Ag で消失する。充電曲線の吸着部の量から算出した吸着水素量を1瓦原子当りの合金について瓦原子水素で表わし、第6図に示す。

実験合金の大部分に対して此の量は組成によつて変わらず、0~76% Ag の [H]_{ads} の平均値

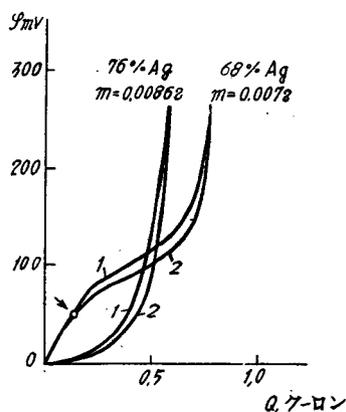


第6図 吸着と合金組成との関係

は $0.103 \pm 0.007 \frac{\text{瓦原子水素}}{\text{瓦原子合金}}$ である。72~100% Ag では吸着量は直線的に減少し、純銀では0になる。

第1表に $P_{H_2} = 1$ atm における溶解水素量を1瓦原子の合金について $[H]/[Pd+Ag]$; 1瓦原子の Pd に対して $[H]/[Pd]$ で表わす。

Pd-Ag 合金の水素溶解度は Ag の増加と共に



第5図 68及び76% Ag 合金の充電曲線
1—1N H₂SO₄ 2—0.3N HCl

第 1 表 Pd-Ag 合金の水素溶解度

% Ag	[H]/[Pd+Ag]	[H]/[Pd]	% Ag	[H]/[Pd+Ag]	[H]/[Pd]
0.0	0.652	0.652	32.6	0.291	0.431
5.3	0.594	0.627	37.8	0.237	0.380
7.3	0.551	0.594	39.1	0.236	0.400
8.6	0.542	0.592	42.0	0.205	0.352
10.3	0.530	0.591	47.5	0.154	0.294
14.3	0.487	0.568	50.7	0.133	0.271
15.0	0.470	0.553	54.4	0.119	0.261
20.2	0.432	0.540	59.4	0.087	0.207
21.1	0.407	0.516	61.9	0.079	0.207
22.8	0.400	0.517	64.9	0.054	0.153
24.0	0.379	0.498	68.0	0.028	0.085
29.1	0.343	0.483	76.0	0.000	0.000
30.9	0.311	0.450	79.0	0.000	0.000

に単調に減少する。Nowac²⁾, Krüger and Gem³⁾ の $t=20^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1\text{ atm}$ で 30~40% Ag で極大値を持つという結果は誤りである。水素溶解の限界は 72~75% Ag 域である。水素の吸着と溶解のデータを比較すれば溶解する限り吸着量は一定値を保つ。合金結晶表面の金属原子数に対する吸着水素原子数の平均値は 1.1 である。(表面積は X 線データ, 及び二重層の電気容量から決定), 此の値は電解析出白金の 4 倍¹⁴⁾ である。充電曲線の電解液により分岐する第 3 番目の部分は金属表面に吸着した水素原子と結晶格子 (α 相) の表面層に浸透している水素原子の分離過程が重つていると思われる。

後者は溶解水素とはその物理的性質において異なっている事は明かである。

ネルンストの関係を用いて充電曲線から溶解のアイソサームを作ることができる。試験電極と水素電極との電位差は

a_{H^+} = 一定のとき

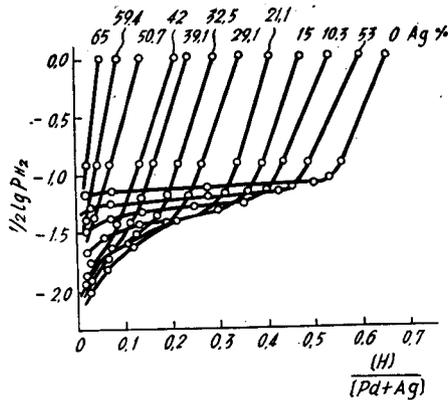
$$\varphi = -\frac{RT}{2F} \log P_{\text{H}_2} \quad (1)$$

20°C では

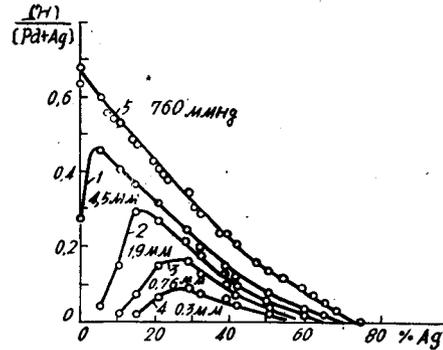
$$-\log P_{\text{H}_2} = \frac{\varphi_r}{0.029} \quad (2)$$

上式より算出した溶解等温線を第 7 図に示す。29% Ag の等温線の初期部が他のどれよりも低いのは低濃度域で Me-H の結合が最も強いことを示す。

溶解等圧線は第 8 図に示す如く, 充分低圧では合金組成一溶解度曲線に極大値が存在することを示す。此の極値は圧の減少するにつれて純粋 Pd から 30% Ag に移動する。圧の低下は丁度温度上昇と同様の結果をもたらす。従つて 30% Ag は一連の物理的性質において他のもの



第7圖 Pd-Ag合金による水素溶解等温線
20°C



第8圖 Pd-Ag合金による水素溶解の等圧線
1—4.5; 2—1.9; 3—0.76; 4—0.8;
5—760 mmHg

と異なつてゐることに注目しなければならない。此の合金は最高の硬度、最少の線膨脹係数、最大の電気抵抗を持つ。

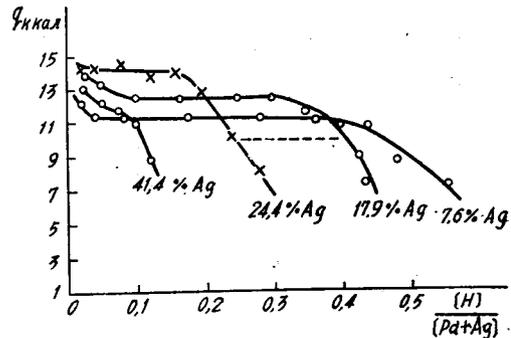
種々の温度で測定した充電曲線から

Clapeyron-Clausius 式

$$q = - \frac{4.574 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_2}{P_1} \quad (3)$$

を用いて合金に対する水素溶解の微分溶解熱を水素飽和の各段階について算出することができ、このために組成 7.5, 17.9, 24.4, 41.4% Ag 電極の曲線を 20°C, 40°C, でとつた。(3) 式の P は同一溶解量に関する値である。温度を上げた場合、その一般的様相は殆んど変わらないが、電位軸に沿つて著しく低下する。これは水素と金属の結合が弱まることを示す。同一電極から水素を完全に追い出すに要する電気量は温度を高めるにつれて減少する。溶解熱の計算値を第9図に示す。Pdの相転移に対する点線はスチエッコ&ツヴヨルドフスキーの研究からとつた。 q の値は飽和につれて急激に減少し、その後 α - β 転位に相当する領域で殆んど一定となり、 β 相溶解で又降下する。

水素濃度の一定域で q が銀含量と共に増加するのは純粋 Pd に比べて合金で Me-H 結合が大きくなる事を示している。 α - β 転位に相当する領域で q が 30% Ag で最大になる。何となれば 41.1% Ag の q -濃度曲線が 17.9, 24.4% Ag の夫よりも低いからである。純粋 Pd 及び Pd と水素、銀、金との合金の帯磁率の測定結果から¹⁷⁾⁻¹⁸⁾ 純粋 Pd 中には 55~60



第9圖 Pd-Ag合金に対する水素の
微分溶解熱と溶解度の関係
1—41.4; 2—24.4; 3—17.9; 4—7.6%

%の Pd⁺, 40~45% の Pd⁰, 及びそれに相当した自由電子があることが想像される。

附加金属の価電子は反応 Pd⁺+e⇌Pd⁰ により常磁性 Pd⁺ を反磁性 Pd⁰ に変える。水素飽和の場合には Pd⁺+H⇌Pd⁰+H⁺ の反応が行われる。ワグナー¹⁹⁾ は Pd に対する水素の溶解度は完全に Pd⁺ により制禦されることから、加えた金属の濃度に、夫以上は水素溶解を困難にするような限界があることを明らかにした。全 Pd⁺ が中性化された後は水素溶解は $\frac{1}{2}H_2=H^++e$ により行われる。これはエネルギー的に不利で水素圧を著しく増大しなければならない。

別の理論によれば²⁰⁾ Pd の d-Band には 0.55~0.60 の空孔を有する。此の空孔は Pd の常磁性に重要な寄与をする。水素、銀、他の金属を加えれば価電子は d-Band を充たし常磁性を減ずる。d-Band の全空孔を充たした後更に β 相に加えられる水素は s-Band を充たす。Pd の帯磁率は 1 瓦原子の Pd が 0.53 瓦原子の水素を充たしたとき 0 になる。此の値を第 7 図の Pd の水素溶解度の等温線と比較して、d-Band の充満は、余計な溶解水素を含まない純粹 β 相形成に相等するという結論を引き出すことができる。

加えた金属は Pd の d-Band の空孔の数を変える故に附加金属の量と溶解水素量との関係を見出すために合金に溶解した全水素量だけでなく、α-β 相転位の部分に含まれる量を見なければならない。

今後、余分に β 相に溶解した水素量を $\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$ (合金 1 瓦原子に溶解した水素量を瓦原子で表わす) 残りを $\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]}$ で示す。

$\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$ 及び $\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]} = \frac{[H]}{[Pd+Ag]} - \frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$ の値は充電曲線から算出される。既示したように $\frac{[H]}{[Pd+Ag]}$ は電位を φ=0 から φ_P (φ_P は吸着相水素が分離し始める電位) まで変えるのに要する電気量から決定される。 $\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$ は図形の原点から直線が外れる点までに相当する。夫々のデータを第 2 表に示す。

Ag と H は共に一価とは云え、d-Band を充満するに要する量は $\frac{[H]_2}{[Pd]} = 0.53$, $\frac{[Ag]}{[Pd]} = 1.13$ である。([Ag]/[Pd] の値は溶解等温線で α-β 転移が消失する合金中の組成比である)。

水素は Pd と浸透固溶体を作り、銀は Pd と置換固溶体を作る事が知られている。後者では結晶格子の Pd 隣接原子間距離は著しく増大する。α-β 転位部における附加物 (H, Ag, Au, Ni 等) の作用は、金属中に導入された価電子の濃度が同じ場合、同じであると考えられる。

単位容積中の原子数 (1 Å³)

$$\frac{N_a}{v} = \frac{n}{a^3} \quad (4)$$

n: elementary cell 中の原子数面心立方格子では n=4

a: 格子常数

第 2 表 $\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$ 及び $\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]}$ と合金組成との関係

$\frac{[Ag]}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[Ag]+[H]}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[Ag]}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[H]_1}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]}$	$\frac{[Ag]+[H]}{[Pd+Ag]}$
0.000	0.125	0.527	0.527	0.240	0.106	0.273	0.513
0.053	0.115	0.479	0.532	0.291	0.108	0.235	0.526
0.073	0.113	0.438	0.511	0.309	0.102	0.209	0.518
0.086	0.113	0.429	0.515	0.326	0.099	0.192	0.518
0.103	0.112	0.418	0.521	0.378	0.095	0.142	0.520
0.143	0.095	0.392	0.535	0.391	0.089	0.147	0.538
0.150	0.104	0.366	0.516	0.420	0.089	0.116	0.536
0.202	0.107	0.325	0.527	0.475	0.093	0.061	0.536
0.211	0.104	0.303	0.514	0.507	0.110	0.023	0.530
0.228	0.103	0.297	0.527	0.544	0.119	0.000	—

平均 0.524 ± 0.008

Pd 中に水素が溶解した場合, Pd 格子は面心立方のままであるが格子常数は a_{Pd} (正確には $a_{Pd\alpha}$) から $a_{Pd\beta}$ になる。

記述を簡単にするために次の記号を導入する。

$$\frac{[H]}{[Pd]} = x_H; \frac{[H]_2}{[Pd]} = x_H''; \frac{[Ag]}{[Pd]} = x_{Ag}; \frac{[H]}{[Pd+Ag]} = y_H$$

$$\frac{[H]_2}{[Pd+Ag]} = y_H''; \frac{[Ag]}{[Pd+Ag]} = y_{Ag}$$

水素の場合金属中に導入される電子の濃度は

$$C_e = \frac{nx_H}{(a_{PdH})^3} \quad (5)$$

純粋 β 相では

$$C_e^{(\beta)} = \frac{nx_{H\beta}}{(a_{Pd\beta})^3} \quad (6)$$

銀の場合, 格子常数の変化及び Pd の代りに Ag が格子点を占めるために, Pd 1 瓦原子当りの容積は増加する。後者は容積を $(1+x_{Ag})$ 倍にかえる。導入された電子の濃度は

$$C_e = \frac{nx_{Ag}}{(1+x_{Ag}) a_{xAg}^3} \quad (7)$$

a_{xAg} は合金の格子常数である。

一般的には

$$C_e = \frac{nx_{Me}}{(1+x_{Me}) a_{xMe}^3} \quad (8)$$

α - β 転移部を消滅させるに要する電子濃度 (或は d-Band を充滿するに要する電子濃度) を比較して

$$\frac{nz_{Me\beta}}{(1+x_{Me\beta})a_{z_{Me\beta}}^3} = \frac{nz_{H_2}}{a_{Pd\beta}^3} \quad (9)$$

$$\frac{x_{Me}}{1+x_{Me}} = y_{Me} \quad (10)$$

—二元合金中の附加金属の原子分率—なる故方程式 (9) は次のようになる。

$$y_{Me\beta} = \frac{x_{H_2}}{z} \left(\frac{a_{z_{Me\beta}}}{a_{Pd\beta}} \right)^3 \quad (11)$$

Pd-Ag-H の三元合金では銀と水素とは加算的に働くと考えられるから

$$\frac{x_{Ag} + x'_H}{(1+x_{Ag})a_{z_{AgH_2}}^3} = \frac{x_{H_2}}{a_{Pd\beta}^3} \quad (12)$$

Krüger, Sakrovskii¹⁹ 及び Rosenholl の研究によれば

$$a_{z_{AgH_2}} \approx a_{Pd\beta} \quad (13)$$

$$\frac{x_{Ag} + x'_H}{1+x_{Ag}} = y_{Ag} + y'_H = x_{H_2} = \text{const} \quad (14)$$

第2表の最後の欄のデータにより (14) 式は実験的に確かめられる。 $\frac{[H_2]}{[Pd+Ag]}$ と $\frac{[Ag]}{[Pd+Ag]}$ との直線関係は第10図に示す。

我々のデータによれば平均値として $x_{H_2} = 0.524 \pm 0.008$ を得た。 x_{H_2} と格子常数を知れば、水素溶解等温線の相転移による停留を持たなくなる Pd-Me 合金中の Me の原子分率を決めることができる。

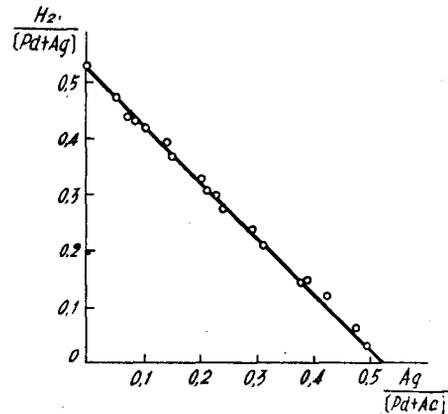
(11) 式より算出された

$$\frac{[Ag]}{[Pd+Ag]} = 0.52 \quad \frac{[Ni]}{[Pd+Ni]} = 0.23 (z_{Ni}=2)$$

の値は実験値と一致する¹⁹⁾。

以上の結果はすべて Pd 合金において、純粋 Pd と同様に、自由な d-Band の空場所が金属原子の全数に対して一定値 (Pd \sim 0.53) という仮定の下においてのみ正しい。此の原因はまだ明らかにされていないが、此の一定性は Pd 合金のみならず他の VIII 属元素の合金について観測されている²¹⁾。

先に示したように充電曲線で 53% Ag より銀の多い合金では β - α 相転位に相等する部分が消失する。25% Ag \sim 50% Ag 合金のヒステレシス loop の幅の測定は実験誤差内であるので



第10図 $\frac{[H_2]}{[Pd+Ag]}$ と合金組成との関係

充分正確に二相共存の批判をすることはできない。此の問題に対する有望な結論はX線研究により与えられるであろう。

Pd-H系においては結晶格子の α 相 β 相に対応する二相が存在することが特徴である。合金にAgを導入すれば相のパラメーターはお互に近接する。 $a_\beta - a_\alpha$ と金組成との関係曲線を延し横軸との交点をとれば^{3),6)}此の差は $\sim 50\%$ Agで0になる。第7図の水素溶解の等温線の間中部は水平ではない限り、我々は此处で通常の相転位を問題にしているのではないということを見捨ててはならない。形成される三元系の性質の解明には更に今後の研究を要する。

Pd-Ag合金の β 相における水素溶液解度は純Pdの β 相と同様よく semi-logarithmic 曲線で描かれる。

$$x_H = a \log P_{H_2} + b \quad (15)$$

x_H を1瓦原子当りの瓦原子水素で表わせば54% AgよりAg含量の少ない合金について常数 a は恒定となる。終りに当つて著者等は学士院会員A. N フルムキンが此の仕事に興味を寄せた事に感謝を表わす。

結 論

1. 分散状のPd-Ag合金による水素の溶解を充電曲線測定方法を用い20°Cで研究した。
2. 分散合金Pd-Agによる水素の溶解度は室温において銀の含有量の増加につれて、単調に低下し、72~75% Agで0に達する。
3. 水素の吸着量は1瓦原子の合金に対し水素を瓦原子で表わせば、水素を溶解する全合金に対し一定である。
72~75% Ag以上の合金の吸着能は悪く、銀含有量の増加につれて低下する。
4. 水素溶解の等温線のPdの α - β 相転移に相当する部分は、銀の増加につれて傾きを増し、長さを減じ、53% Agで消滅する。等温線の此等の部分の長さ組成、加えた金属の原子価、合金の格子常数との間の関係式を導いた。
5. 合金の水素溶解の等圧線の計算により、溶解の極大値は圧の低下につれて純粋Pdから30% Agへ移動し、その場合Me-Hの結合の強さはHの濃度の小さい場合最も大きい事が示された。

文 献

- 1) A. Sieverts, E. Jurish and A. Metz: Zs. anorg Chem. 92, 329, 1915.
- 2) L. Nowac: Zs. anorg Chem. 113, 14, 1920.
- 3) F. Krüger and G. Gem: Ann. d. Phys. (5), 16, 190, 1933.
- 4) F. Krüger and A. Sakrovskii: Ann. d. Phys. (4), 78, 72, 1925.
- 5) J. Schneidermann: Ann. d. Phys. (5), 13, 761, 1932.
- 6) G. Rosenhall: Ann. d. Phys. (5), 24, 297, 1935.
- 7) A. Sieverts and H. Hagen: Zs. Phys. Chem.

- 8) E. Ya. Rode: A, 174, 247, 1935; A, 13, 167, 1936.
- 9) V. A. Nemerov et al.: A, 20, 225, 1946.
- 10) A. I. Schwigin and A. N. Frumkin: DAN. 2, 179, 1934.
- 11) A. I. Cteszenko and I. P. Tverdovsky: J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 26, 647, 1952.
- 12) I. P. Cteszenko and I. P. Tverdovsky: DAN. 84, 997, 1952.
- 13) I. P. Tverdovsky et al.: DAN. 88, 305, 1953.
- 14) A. I. Schwigin and A. N. Frumkin: ソヴェット科学院報告集 化学部 No. 5, 773, 1936.
- 15) B. Svensson: Ann. d. Phys. (5), 18, 299, 1933.
- 16) J. Aarohni and F. Simon: Zs. Phys. Chem. B 4, 175, 1929.
- 17) B. Svensson: Ann. d. Phys. (5), 14, 699, 1932.
- 18) E. Vogt: Ann. d. Phys. (5), 14, 1, 1932.
- 19) C. Wagner: Zs. Phys. Chem. 193, 386, 407. 1944.
- 20) N. Mott and H. Jones: Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
F. Seitz: Modern Theory of Solid.
- 21) Ya. G. Darfman and J. K. Kikoin: Metal Physics. 1934.