



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 酸素電極反応(Ⅰ)：酸素発生過程  |
| Author(s)        | 小寺, 琢朗  |
| Description      | 最近の研究より<br>Miscellany   |
| Citation         | 觸媒, 15, 119-123   |
| Issue Date       | 1958-03   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/22526">https://hdl.handle.net/2115/22526</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 15_P119-123.pdf   |



## 最近の研究より

### 酸素電極反応 (I)

#### — 酸素発生過程 —

小寺 琢 朗\*

酸素電極反応は、酸素のずあかる触媒反応の最も単純なものであつて、その研究が、酸素のずあかる触媒反応の機作を解明する有力な端緒となることは、水素電極反応の例によつても明らかであろう。しかし乍ら水素電極反応に比し酸素電極反応の知識は、非常に貧弱であつて、未だその機作を詳細に論ずる程進展していない。その原因は、以下に述べる様な幾多の実験上の困難を伴つたからである<sup>1,2)</sup>。即ち

1. 酸素発生過程の研究に用いる試験電極は、陽極溶解を起さぬ金属、例えば白金、パラジウム等の貴金属に制限されること。

2. たとえ、貴金属を用いても、電極の表面状態を一定に保つことが困難であること。

3. 酸素分圧による電極電位の変化が、熱力学の関係式に従わないこと。

4. 過電圧と電流密度の関係は、再現性に乏しく、しかも電流密度が低い程甚しいこと

等の難点は、酸素電極反応の特性と看做されていたし、特に

5. 可逆酸素電極を作ることが出来なかつたこと。は、最大の障害となつていた。従つて、酸素電極反応機作の解明は、至難な研究の一つとされ、遅々として進捗しなかつた。しかし、最近になつて水素電極反応研究の目覚ましい発展に誘起されて、酸素電極反応の研究も漸く活潑な動きをみせる様になると共に“前電解”の如き新しい実験技術の導入によつて、上述の困難性を克服する可能性が大となり、今後の飛躍的発展が期待されるので、ここに現在までの研究成果をまとめて極く簡単に御紹介する。但し、紙数の都合上、白金電極に限ることとし、且つ電解質溶液は、特にことわらぬ限り酸性では硫酸、アルカリ性では苛性ソーダ水溶液とする。

§1. 以下に、電極、電解質溶液及び電位測定条件について略述する。

電極は、通常、加熱後、酸で洗滌して調製されるが、Bockris and Huq<sup>3)</sup>は、上述の処理を施した後、更に酸素中 500°C で 1 時間加熱した電極を用いている。又電位測定に先立つて、試験電極を予め一定電流密度で一定時間分極するという方法(前分極)を採る研究者もある。Efimov and Izgaryshev<sup>4)</sup>は、前分極によつて電極電位の再現性が 25 mV から 5 mV に好転すると報告している(第 2 表参照)。

溶媒及び溶質については、殆んど大部分の研究者が再蒸溜等の方法によつて精製しているが Bockris and Huq<sup>3)</sup>は、電解質溶液を更に電解的方法によつて精製している。即ち、電解槽中に試験電極と同種の二個の補助電極を備えておき、測定に先立ち、その一つを、被精製電解質溶液外にある第三の電極に対し、陰極又は陽極として、或時間電解を行うのであつて(陰極及び陽極前電解)、既に Bockris and coworkers<sup>5)</sup>により詳細に研究されている。彼等<sup>3)</sup>は、電流密度  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> で先づ陰極前電解を 24 時間行つた後、更に池の補助電極を用い陽極前電解を約 50 時間行うことによつて、溶液中の不純物の濃度が  $10^{-13}$  mol/l になると計算している。

電極電位の測定は、電位が時間的に変化しない場合には問題はないが、時間変化が著しい時には、分極直後、一定時間後、或いは一定時間内の電位変化が或る一定値以内になつてから測定したり、又電位の時間的な変化の曲率が最大なる点における電位を採る等の規約的な測定が行われている。電位の測定には、通常電位差計が用いられるが、電位の時間変化が著しい場合には、オシログラフを使う等の工夫もなされている。

細部にわたる実験技術については、水素電極反応の場合と同様であつて、既に、水素電極反応に関するいくつかの総報<sup>6)</sup>の中に、かなり詳細に述べられているので、それ等を参照されたい。

\* 北海道大学理学部物理化学教室

## §2. 実験結果

## 1) 静止電位

試験電極に電流を通じていない時に得られる電位、即ち、静止電位は、電解質溶液を再蒸溜のみによつて精製した場合には、研究者<sup>3,7)</sup>により多少の差異があるけれども、何れも常温で1V前後となり、熱力学的に算出された理論値<sup>6)</sup>1.23Vよりかなり低くなる。Winkelmann<sup>8)</sup>はpH1乃至14の全領域に亘つて、0.18V低いと報告している。理論値と実測値の相違、即ち、酸素電極の非可逆性の原因に対して、これまで種々の説が提出されたが、就中、電極表面上に酸化物が生成することによるというBornemann<sup>10)</sup>の酸化物説が、多くの研究者に<sup>11)</sup>よつて支持された。Hoar<sup>2)</sup>は、所謂酸素電極は、金属と金属表面上の酸化物との自己分極状態にあるとし、この状態から可逆酸素電極の状態に到達するのに甚だ長時間を要し、従つて實際的に到達不可能なることを推論した。しかるにBockris and Huq<sup>9)</sup>は、加熱と酸による洗滌を施してから更に酸素、水素或いは空気中で1分乃至9時間加熱した種々の電極を用い、電解質溶液を前電解法で精製することによつて、何れの場合にも理論値に極く近い $1.24 \pm 0.03$  Vの実測値を得ることに成功した。但しこの値は、陽極前電解継続中に観測され、前電解をやめると約30分後に試験電極の電位が低下し始め、前電解を又始めると再び元の値になる。このことから彼等は、静止電位の理論値と実測値との相違の原因が、電極の表面状態によるものではなく、電解質溶液中の不純物にあると結論した。

## 2) 交換電流密度と Tafel 恒数

1905年 Tafel<sup>12)</sup>は、或る電流密度範囲内で、水素過電圧と電流密度の対数との間に直線関係があることを見出したが、酸素電極反応に於いても同様な関係式(Tafel式)が成立する<sup>13)</sup>。即ち、酸素過電圧を $\eta$ 、電流密度を $i$ とすると

$$\eta = a + b \log i, \quad b = 2.303 RT/\alpha F.$$

ここに $R$ は気体恒数、 $T$ は絶対温度、 $F$ はFaraday恒数、 $a$ 及び $\alpha$ (Tafel恒数)は恒数である。 $\eta=0$ に外挿せられた $i$ の値を、交換電流密度 $i_0$ と呼ぶ。前電解によつて、電解質溶液を精製した場合には、電流密度 $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>までTafel式が成立<sup>9)</sup>するが、前電解を行わない場合には、 $10^{-5}$ 乃至 $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>以下になると成立しなくなる。

現在までに得られている主なる実験結果を第1表に

示す。

$b$ の値は研究者により異り、そのpH依存性、温度依存性等については一致した結果が得られていない。

Hickling and Hill<sup>14)</sup>は、アルカリ性溶液における $b$ の値が、酸性溶液におけるよりも大きくなることを観測したが、pH1乃至3で行つたBockris and Huq<sup>9)</sup>の実験によれば、pHが大きい程、 $b$ が僅か乍ら小さくなる。又Rius, Llopis and Gandia<sup>15)</sup>は、硝酸及び苛性ソーダ水溶液で実験を行い、pH0.6乃至14では、 $b$ の値はpHに殆んど無関係に0.114となるが、2N以上の酸では、この値よりも大きくなり、6N以上のアルカリ溶液では小さくなることを認めた。

Bowden<sup>13)</sup>及びYoneda<sup>16)</sup>によれば高温になる程 $b$ も大きくなるが $b$ は一定で、0.49という値を保つ。しかし $b$ が温度に殆んど無関係という報告もある<sup>14) 17)</sup>。

Efimov and Izgaryshev<sup>4)</sup>は、電解質溶液及び温度等の実験条件がほぼ等しいにも拘わらず、研究者により $b$ の値にかなりの相違がみられるのは、電極の前分極の時間差によるのではないかとの観点から、前分極の時間による $b$ の変化を調べた。それによれば、 $2.18 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>の電流密度で1分間、陽に前分極することによつて、 $b$ の値が0.156から0.115に減少し、15分以上の前分極で、 $b$ は0.108なる一定値となる(第2表参照)。しかし、前分極の時間が長い程、 $a$ が大きくなる。

Bockris<sup>18)</sup>は、電解質溶液中にdioxanや醋酸を加えると $b$ が増加することを見出している。

## 3) 酸素過電圧と賦活熱

Rius, Llopis and Gandia<sup>15)</sup>は、 $\eta$ のpH依存性について研究を行い、pH0.6乃至4.3の硝酸及びpH11.2乃至14の苛性ソーダ水溶液で、 $\eta$ はそれぞれpHに無関係に一定であるが、後の一定値が、前のよりも大きいことを認めた。硫酸及び苛性ソーダ水溶液を用いたYoneda<sup>16)</sup>の研究結果も、定性的に、これと同様である。しかし、pHを0.5以下或いは14以上とすると、 $\eta$ はそれぞれの一定値よりも増加或いは減少する<sup>15)</sup>。一方Bockris and Huq<sup>9)</sup>の実験では、pH1乃至3なる領域で、 $\eta$ はpHが大となるにつれ増加している。

$\eta$ の時間的变化は、分極直後に大きく、次第に緩満となる<sup>20)</sup>。Hickling etc.<sup>21)</sup>は、種々の金属が陽分極された時の挙動を調べ、白金電極では、先づ吸着水素のイオン化が起り、次いで二重層の形成、最後に、酸素原子の電着によつて白金酸化物ができるとした。一方、Bockris and Huq<sup>9)</sup>は、 $\eta$ を時間 $t$ の対数に対し

第1表 酸素変生過程の実験的パラメーター (白金電極)

| 電解質溶液                               | 実験条件                                |         |  | 実験結果                       |         |          |                       | 参考文献 |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|--|----------------------------|---------|----------|-----------------------|------|
|                                     | 測定電流密度範囲 (A/cm <sup>2</sup> )       | 温度 (°C) | 備考   | $i_0$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $b$ (V) | $\alpha$ | 賦活熱 (Kcal/mol)        |      |
| 2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-3</sup>  | 20      | 電位の時間変化<br>10 mV/30 分以下  |                            | 0.160   | 0.36     | —                     | 18)  |
| 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 10 <sup>0</sup> ~10 <sup>-5</sup>   | 20      | 〃  | 5·10 <sup>-8</sup>         | 0.13    | 0.45     | 12~23<br>(20°, 70°C)  | 14)  |
| 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-6</sup>  | 25      | 2.13·10 <sup>-3</sup> A/cm <sup>2</sup><br>で 30 分前分極                 |                            | 0.108   | 0.55     | —                     | 4)   |
| 0.2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 14      | オッシログラフ使用  | 2·10 <sup>-10</sup>        | 0.115   | 0.49     | 18.7<br>(0~81°C)      | 13)  |
| 0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 20      | 電極は灼熱後、アルコールに浸す  | 9·10 <sup>-12</sup>        | 0.087   | 0.67     | —                     | 2)   |
| 0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-10</sup> | 20      | 電極は熱酸で洗い<br>500°CでO <sub>2</sub> と処理。<br>溶液は前電解で精製す。<br>電位の時間変化殆んどなし | 2·10 <sup>-10</sup>        | 0.097   | 0.60     | —                     | 3)   |
| pH 0.6~4.3 HNO <sub>3</sub>         | 10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 20±2    | 電位の時間変化<br>1 mV/15 分   | 1·10 <sup>-10</sup>        | 0.113   | 0.51     | —                     | 15)  |
| 0.1N HNO <sub>3</sub>               | 10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 20±2    | 〃  | 2·10 <sup>-11</sup>        | 0.113   | 0.51     | 17.5<br>(0~70°C)      | 25)  |
| 0.02N HNO <sub>3</sub>              | 10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 10±3    | 〃  | 2·10 <sup>-10</sup>        | 0.114   | 0.49     | —                     | 30)  |
| pH 11.2~14 NaOH                     | 10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 20±2    | 〃  | 6·10 <sup>-11</sup>        | 0.114   | 0.51     | —                     | 15)  |
| 0.1N NaOH                           | 10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-7</sup>  | 20      | 電極は灼熱後、アルコールに浸す  | 4·10 <sup>-13</sup>        | 0.072   | 0.81     | —                     | 2)   |
| 0.1N NaOH                           |                                     | 25      |  | 4·10 <sup>-13</sup>        |         | 1.0      | 25.3<br>(18~31°C)     | 24)  |
| 0.1N NaOH                           | 10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-5</sup>  | 18      | 磨いた電極使用。<br>分極後30分後に電位測定   | 9·10 <sup>-9</sup>         | 0.163   | 0.36     | 15.9±2.0<br>(18~65°C) | 16)  |
| 0.1N NaOH                           | 10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-5</sup>  | 25      | 磨いた電極、オッシログラフ使用  | 2·10 <sup>-8</sup>         | 0.12    | 0.49     | 13.8±0.6<br>(25~65°C) | 16)  |
| 1N KOH                              | 10 <sup>0</sup> ~10 <sup>-5</sup>   | 20      | 電位変化<br>10 mV/30 分以下   |                            | 0.30    | 0.20     | 8~15<br>(20°, 70°C)   | 14)  |

第2表 前陽分極処理の時間と  $b$  との関係  
(実験条件; 25°C, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.13·10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>)

| 時間 (分) | $b$ (V) | 電位の再現性 (V) |
|--------|---------|------------|
| 0      | 0.156   | 0.025      |
| 1      | 0.115   | —          |
| 5      | 0.110   | —          |
| >15    | 0.108   | 0.005      |

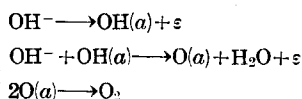
て図に取り、勾配  $\partial \eta / \partial \log t$  がそれぞれ 0.05 及び 0.1 なる折線を得ている。

次に  $\eta$  の塩効果については、硫酸や窒素を含む多くの還元性物質及び弗化物は、 $\eta$  を増大させるが<sup>22), 14)</sup>、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は逆に  $\eta$  を減少せしめる<sup>23)</sup> 等の研究がある。その他、Kheifets and Rivlin<sup>24)</sup> の、 $\eta$  の pH 効果、表面活性剤による効果に関する報文があるが、原報に接していないので、その詳細は不明である。

賦活熱は、試験電極と同じ温度の可逆水素電極に照合された電位一定における  $\partial \log i / \partial T$  から得られたもの<sup>10), 20), 14)</sup>、一定温度の可逆水素電極に対する電位一定における  $\partial \log i / \partial T$  から算出されたもの<sup>13)</sup> 及び何れか不明なもの<sup>24)</sup> がある。種々なる実験状況及び上記測定条件におけるそれらの値は 10 乃至 25 K cal/mol である。

### §3. 反応機作

Bockris and Huq<sup>25)</sup> は、反応機作を、電極電位が時間的に著しく変化する場合と、しない場合とに分け、前者の場合は、電極の表面が裸の金属原子或いは低級酸化物からなるとして、電位-時間曲線の解折から次の機作を提出している。



ここに  $e$  は金属電子、 $\text{OH}(a)$  或いは  $\text{O}(a)$  は、電極表面に吸着した水酸基或いは酸素原子であつて、第二の素反応を律速的とした。後の場合には、電極が高級酸化物で蔽われているとし、化学量数が 4 なること、Tafel 式の係数  $b$  がほぼ 0.12 に近いことから、律速段階は、水酸イオンの放電にあるとしたが、それ以上は何も云っていない。尚、Bockris<sup>11), 26)</sup> は、上記の研究に先立つて、数種類の可能な反応機作を提出し、其等を組立てている各素反応を律速とする時に期待される化学量数及び  $b$  の値を、古典的反應動力学より算出している。

Kaganovich, Gerovich and Enikeev<sup>27)</sup> は、酸素の発生速度が電極表面上の酸化物の分解速度に依存するとし、又 Izgaryshev and Efimov<sup>28)</sup> は、水分子を運ぶ陰イオンの脱水過程が律速であると報告している。一方、Rosental and Veselovskii<sup>29)</sup> は、亜硫酸を用いて電極表面上に生成される酸化物の挙動を調べ、 $\text{PtO}$  なる酸化物は、反応に関与しないと推論している。

§4. Smale<sup>7)</sup> が初めて酸素電池の起電力を測定し

て、酸素電極反応の研究が始められて以来、既に 60 数年を経過したが、以上の概観によつて明らかな如く、現在までに得られた実験データも少く、且つ非再現性、個人差等があり、現象の複雑さと相俟つて、今後解決すべき問題が山積している。各研究者によつて得られた実験結果の比較を最も困難にしているのは、電解質溶液の精製、電極の処理等の実験条件の相違であろう。この意味で、前電解、前分極等、最適実験条件を求める為の、いわば基礎的実験は貴重であつたが、最も信頼性の高いとみられる Bockris and Huq<sup>25)</sup> の実験技術についても、仔細に検討すると、尚改良工夫すべき二、三の問題を残している。しかし、何れにせよ、上述の難点を打開する道は既に開かれたといえよう。かくして今後、研究者に課せられた責務は、より確実な信頼すべき実験データを蓄積して、酸素電極反応機作を明らかにし、触媒化学発展に寄与することにならぬ。

終りに本稿執筆に当り、種々の御教示と御忠告を戴いた堀内教授、並びに松田、戸田両氏に深く感謝します。

### 文 献

- 1) Bockris and Conway, *Modern Aspect of Electrochemistry*, London (1954).
- 2) Hoar, Proc. Roy. Soc. (London) A 142, 628 (1933).
- 3) Bockris and Huq, *ibid.* A 237, 227 (1956).
- 4) Efimov and Izgaryshev, Zhur. Fig. Khim. S.S.S.R. 30, 1606 (1956).
- 5) Bockris and Conway, Trans. Faraday Soc. 45, 989 (1949); Azzam, Bockris, Conway and Rosenberg, *ibid.* 46, 918 (1950).
- 6) Bockris, Chem. Rev. 43, 525 (1948); 触媒 No. 13, 103 (1956). 延与, 触媒 No. 13, 155 (1956) *etc.*
- 7) Smale, Z. phy. Chem. 14, 557 (1894); Wilsmore, *ibid.* 35, 291 (1900); Crotofino, Z. anorg. Chem. 24, 258 (1900); Furman, J. Am. Chem. Soc. 44, 2685 (1922); Richards, J. Phys. Chem. 32, 990 (1928) *etc.*
- 8) Lewis and Randall, J. Am. Chem. Soc. 36, 1969 (1914); *Thermodynamics* (1923). Latimer, *Oxidation States of Elements*, New York (1952).
- 9) Winkelmann, Z. Elektrochem. 60, 731 (1956).
- 10) Bornemann, Z. anorg. Chem. 34, 1 (1903).
- 11) Grube, Z. Elektrochem. 16, 621 (1910); Rich-

- ards, J. Phys. Chem. **32**, 990 (1928); Bowden, Proc. Roy. Soc. (London) A **125**, 446 (1929) *etc.*
- 12) Tafel, Z. phy. Chem. **50**, 641 (1905).
  - 13) Bowden, Proc Roy. Soc. (London) A **126**, 107 (1929).
  - 14) Hickling and Hill, Trans. Faraday Soc. **46**, 550 (1950).
  - 15) Rius, Llopis and Gandia, An. real. Soc. esp. Fis. Quim. B **46**, 279 (1950).
  - 16) Yoneda, Bull. Chem. Soc. Japan. **22**, 266 (1949).
  - 17) Roiter and Yampolisky, Zhur. Fig. Khim. S.S.S.R. **9**, 763 (1937).
  - 18) Bockris, Nature **159**, 401 (1947); Discuss. Faraday Soc. **1**, 229 (1947).
  - 19) Yoneda, 日化, **71**, 216 (昭 25).
  - 20) Hickling and Hill, Discuss Faraday Soc. **1**, 236 (1947).
  - 21) Hickling, Trans. Faraday Soc. **41**, 333 (1945); **42**, 518 (1946); Hickling and Spice, *ibid.* **43**, 762 (1947); Hickling and Taylor, Discuss. Faraday Soc. **1**, 277 (1947).
  - 22) Hickling and Wilson, Nature **164**, 673 (1949).
  - 23) Kheifets and Rivlin, Zhur. Priklad. Khim. S.S.S.R. **28**, 1291 (1955).
  - 24) Stout, Discuss. Faraday Soc. **1**, 247 (1947).
  - 25) Rius, Llopis and Gandia, An. real. Soc. esp. Fis Quim. B **49**, 329 (1953); B **50**, 921 (1954).
  - 26) Bockris, J. Chem. Phys. **24**, 817 (1956).
  - 27) Kaganovich, Gerovich and Enikeev, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **108**, 107 (1956).
  - 28) Izgaryshev and Efimov, Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R. **30**, 1807 (1956).
  - 29) Rosental and Veselovskii, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. **111**, 637 (1956).
  - 30) Rius, Llopis and Gandia, An. real. Soc. esp. Fis Quim. B **46**, 225 (1950).