HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水酸化カリウムを含む硝酸塩系溶融塩における白金上の水素発生反応
Author(s)	能登谷, 武紀; 緑川, 林造
Citation	北海道大學工學部研究報告, 49, 23-33
Issue Date	1968-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40887
Type	departmental bulletin paper
File Information	49_23-34.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

水酸化カリウムを含む硝酸塩系溶融塩における白金上の水素発生反応

能登谷武紀*
緑川林造*
(昭和43年4月22日受理)

Hydrogen Evolution Reaction on Platinum Electrodes in Molten Alkali Nitrate Containing Potassium Hydroxide

Takenori NOTOYA
Rinzo MIDORIKAWA
Department of Metallurgical Engineering,
Hokkaido University, Sapporo, Japan
(Received April 22, 1968)

Abstract

The hydrogen evolution reaction on platinum in an equimolar mixture of potassium nitrate and sodium nitrate containing a small amount of potassium hydroxide was investigated by means of a potential-sweep method. A current peak was observed on the polarization curves. The peak current increased linearly with the concentration of potassium hydroxide in a range of 10^{-4} to 10^{-2} mol fraction. The effect of the potential sweep rate on the peak current i_p and the peak potential E_p was examined. A small activation energy of 2.02~2.54 Kcal/mol was obtained for i_p. The plot of $(dE/dt)^{1/2}$ against i_p gave a straight line from which the diffusion coefficient of OH^- ion was calculated to be 1.70×10^{-6} cm^2/sec. The polarographic waves obtained for the reaction were in agreement with the equation

$$E = E_{1/2}-(RT/nF)\ln(i/i_p-i)$$

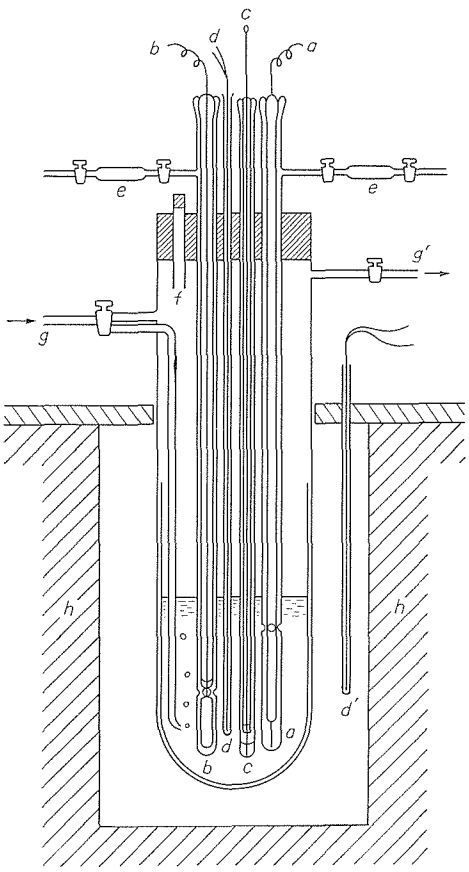
A break was observed on a straight line of $E\sim\log(i/i_p-i)$ plot. The slopes of these straight lines, however, were both different from the value (57.0 mV) calculated assuming a two-electron transfer reaction ($2H^+\rightarrow H_2-2e$). Reversibility and reproducibility of polarization curves were checked by alternation of anodic and cathodic potential sweeps. The cathodic processes on platinum in the melt, free of potassium hydroxide were also investigated.

1. はじめに

ハロゲン化物系溶融塩に含まれる水分が，金属の腐食反応に大きな影響を及ぼすことが知られている[1)~4)]。特に，塩化物系溶融塩中における金属の腐食反応は，溶融塩に含まれる水素

* 冶金工学科第5講座

イオンあるいは水酸イオンからの水素発生反応を伴って進行し，これらのイオンが存在しない純粋な溶融塩中では，腐食は殆んど進行しないという事実が Kochergin ら[2),5),6)] によって確められた。一方，硝酸塩系溶融塩における金属の腐食反応は，硝酸イオンからの酸素と金属との反応によって，金属表面上に酸化物皮膜が形成される反応が主なものであるけれども，溶融塩中に水分が含まれている場合には，より厚い皮膜が生成したり，さらに，生成した酸化皮膜が破壊し，金属が溶解するという事実がみとめられた[7)]。前者は，少量の水酸化カリウムを含む硝酸塩中 (400°C) に，約2日間浸漬されたニッケル試片の場合にみとめられ，後者は，同じ条件の銅試片の場合にみとめられた。従って，この溶融塩中に含まれる水分の挙動を明らかにすることによって，金属の腐食反応に対する基礎的な知見が得られるものと考えられる。本研究は先ず，硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム混合溶融塩に水酸化カリウムを溶解させ，その中における白金上の水素電極反応を動電位法を用いて検討したものである。



a. アノード白金線
b. 白金板対極
c. Ag/Ag^{+} 照合電極
d, d′. 測定および炉温制御用熱電対
e. ガス捕集管
f. KOH 添加管
g, g′. Ar ガス送入口および出口
h. 電 気 炉

Fig. 1. 電 解 セ ル

2. 実　　験

2·1 電解セル

本実験に使用した電解セル (Fig. 1) は，通常低温溶融塩系の電気化学的測定に使用されているハリオガラス製の円筒型 (径 55 mm) のものであり，生成ガス捕集管付アノード管およびカソード管 (径はいずれも 8 mm)，照合電極，ガス吹込管，アルメル・クロメル熱電対および水酸化カリウム添加管から成っている。セルの内部には，溶融塩を入れるガラス製ルツボが入れてある。アノード極および対極は，それぞれガラス管に封じ込んだ白金線 (0.50 mmϕ，長さ 5.50～1.10 mm) および白金線に点熔接した白金板 (表面積約 2 cm^2) を用いた。これらは，いずれも小さな穴のあるアノード管およびカソード管の中にあって，各電極における電解生成物が互に混合しないようになっている。カソード極における生成物は，しばしば溶融塩を不透明にしたり，水に溶解した際にアルカリ性を呈す

るため，後述の水酸イオン濃度の分析に影響を及ぼす。照合電極は，硝酸銀 0.1 モル分率を含む硝酸ナトリウム—硝酸カリウム等モル混合溶融塩中に銀線 (1 mmϕ, 長さ 2 mm) を浸漬したもので，照合電極内部の硝酸塩は，アスベスト隔膜によって，沖合いの溶融塩から隔離されている。この型の照合電極は，硝酸塩系溶融塩の照合電極として適当なものと考えられ，多くの研究者達によって使用されてきた[8)~13)]。セルの温度は，電子管式温度制御器 (大倉電気〔株〕製，EC-51 型) により，±2°C に保持された。

2·2 溶融塩

本実験に使用した硝酸塩および水酸化カリウムはいずれも市販特級試薬である。溶融塩の前処理は次の様に行なった。先ず等モルに混合した硝酸ナトリウムと硝酸カリウムを数日間，120°C オーブン中で乾燥した後，この混合塩を上記ルツボに秤量採取した。1 回の使用量は 200 g にした。更に，200°C 真空中で約 3 時間乾燥後，温度を上昇しつつ溶融した。次に，300°C に保持した状態で，過塩素酸マグネシウム塔を通して乾燥した精製アルゴンガス (純度 99.994% 以上) を約 1 時間溶融塩に通気することによって，その中に含まれている水分およびその他の気体を除去した。このときの残余電流は，−0.40 から +0.50 V の電位域において，0.20 mA/cm^2 以下であった。

2·3 測定回路

測定回路は，前報[14)] で述べたものとほぼ同一のものである。記録計は，主に X-Y レコーダー (理研電子〔株〕製，D-5N 型) および必要な場合には，ビジグラフ (三栄測器 (株) 製，FR-301 型) を併用した。

2·4 実験方法

上記等モル混合硝酸塩中に，漸次粒状水酸化カリウムを加えて混合した後，白金電極を自然電極電位よりカソード方向に分極し，その際に得られた電流～電位曲線を記録した。分極には定電位装置による動電位法を適用し，電位移動速度は，10^{-3}～10^{-1} V/sec の範囲で測定した。また溶融塩中の水酸化カリウムの濃度は，分極後，カソード室溶融塩を再蒸留水に溶解して標準 0.01 規定硝酸で滴定することによって求めた。その際に，カソード分極は約 −1.50 V まで行なった。後述するように，この電位より卑の電位まで分極すると，硝酸塩のカソード還元生成物であるナトリウム酸化物の生成[12)] により，水酸化カリウムを添加しない溶融塩でも，カソライトの水溶液はアルカリ性を呈する。添加した水酸化カリウムの粒数と濃度 (モル分率) とは，10^{-4}～10^{-2} モル分率の濃度範囲において直線関係を示した。測定温度は，ピーク電流およびこれに相当する電位の温度依存性に関する実験以外は，全て 300°C である。また，電極電位は全て上記銀電極 (Ag/Ag^+) に照合して測定した。電解セル内部は，常にアルゴンガスで満した。

3. 実験結果ならびに考察

少量の水酸化カリウムを含む本溶融塩中における白金のカソード分極曲線を Fig. 2 に示す。白金電極の自然電極電位は，約 −0.60 V 付近にあり，この電位 E_S からカソード方向に分極すると水酸イオンあるいは水分を含む硝酸塩系溶融塩では，−1.30 V 付近にカソード電流ピークがみとめられ，−1.30 V で定電位電解した結果，電極表面から気泡が発生した。次に，本溶融塩中のカソード電位域では，Fig. 2 に示すように −1.70 V と −1.90 V に比較的大きなカソード電流ピークがみとめられた。後者は，電位移動速度が小さい場合はみとめられないことから前者のピークとほぼ同一の反応によるものであり，反応の遅れによって生じたものと推定出来る。−1.70 V のピークは，硝酸ナトリウムを含む溶融塩に特徴的なものであり，硝酸イオンのニトロニウムイオン (NO_2^+) 或は亜硝酸イオンへの還元反応ならびにこの反応と同時に電極表面上に折出した酸化ナトリウム (Na_2O) によって生ずるものと考えられている[12]。しかしながら水分を含まない溶融塩中においてもこのピークに相当する電位で電解を行なうと，電極表面上から気泡がわずか発生する事実から，硝酸イオンの還元反応過程には，上記の反応の他に，副反応が起り，例えば一酸化窒素ガスや窒素ガスの発生が起るものと考えられる。これらのピークの電位より更にカソード方向に分極すると約−3.20 V から電流は再び急上昇した。これは，ナトリウムおよびカリウム等アルカリ金属の析出によるものと考えられる[15)~17)]。−3.20 V

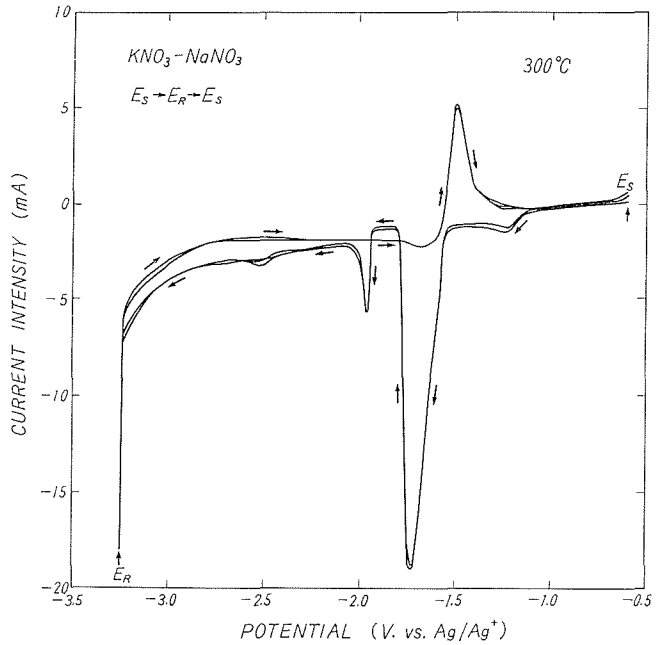


Fig. 2. 硝酸ナトリウム−硝酸カリウム混合溶融塩中の白金のカソード分極曲線，KOH＝7.0×10^{-3} モル分率，$dE/dt=1.6\times10^{-2}$ V/sec, Pt (0.50 mmϕ, 1.0 cm).

から (E_R) 白金極をアノード方向に分極させると，−1.50 V にアノード電流ピークが生じた。これはカソード分極した際に，−1.70 V 付近において，電極表面上に析出した酸化ナトリウムのアノード溶解によるものと考えられている。しかしこのアノード側の電流ピークについては，現在のところ明らかではない。最近硝酸塩系溶融塩において，これらのピークよりカソード側の電位において，白金のみならず，銀，コバルト，ロジウムおよび不銹鋼などが腐食するという事実が Bartlett および Johnson[18] によって報告された。また著者ら[7] はニッケルや鉄もカソードにおいて腐食し，その腐食量はカソード電気量に対応することを見出した。次に，白金極をカソード方向およびアノード方向への分極を繰り返した結果，電流値はほぼ同一の経路をたどった。またこれらの電流ピークは，ニッケル電極を用いた場合にも観測された。

本実験では，水酸イオンからの水素発生反応によるものと考えられる −1.30 V 付近の電

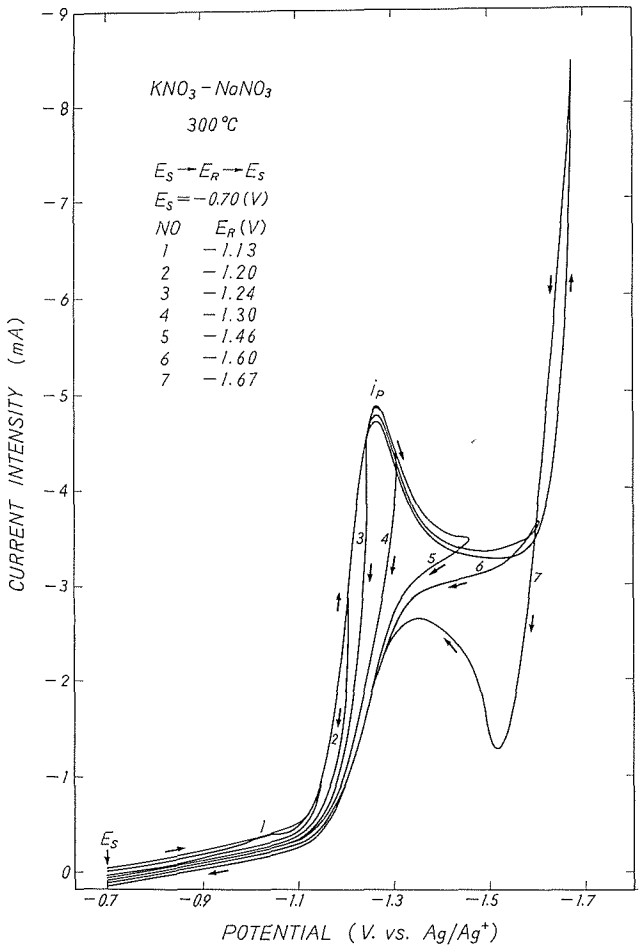


Fig. 3.　水素発生反応の可逆性，KOH = 9.0×10^{-3} モル分率．
$dE/dt = 5.0\times10^{-2}$ V/sec. Pt (0.5 mmϕ, 10.3 mm)

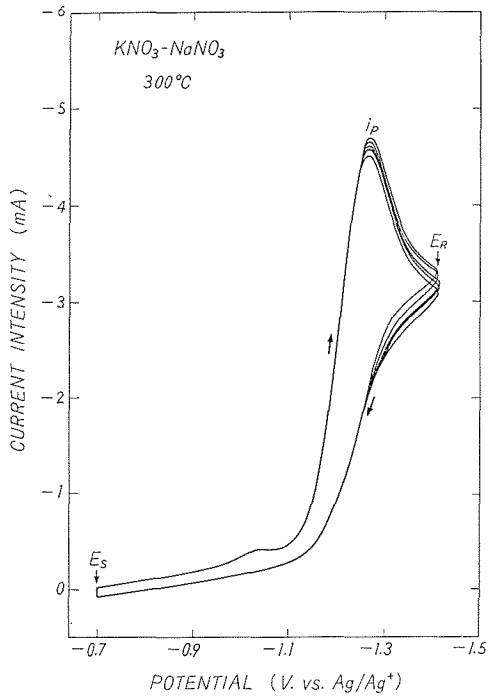


Fig. 4. 硝酸塩系溶融塩における白金上の水素発生反応の再現性．KOH＝9.0×10^{-3} モル分率．$dE/dt=5.0\times10^{-2}$ V/sec

流ピークのみについて検討した。いま，出発電位 $E_S=-0.70$ V から白金極電位を -1.30 V 付近の一つの電位 E_R までカソード分極した後，もとの電位 E_S に戻した際に得られた分極曲線を E_R の値を種々変えて測定した。その結果を Fig. 3 に示す。-1.10 V から -1.30 V までの電位域において，E_R から E_S までアノード方向に分極した際の電流値は，カソード方向に分極した際の電流値とほぼ平行になった。一方，$E_S=-0.70$ V，$E_R=-1.42$ V として，Fig. 3 に示したものと同様の測定を5回連続して行なった結果を Fig. 4 に示す。これと同種の測定を他の水酸化カリウムの濃度および電位移動速度で行なって，いずれも繰り返し分極しても分極曲線はほぼ一致した結果が得られた。従って，この反応の再現性の良いことが判明した。硫酸水素カリウム系溶融中塩の白金水素電極は，本実験と同様良い再現性を示すという事実が報告されている[19]。

次に，この反応のピーク電流 i_p の水酸化カリウム濃度依存性を調べた。その結果 i_p に相

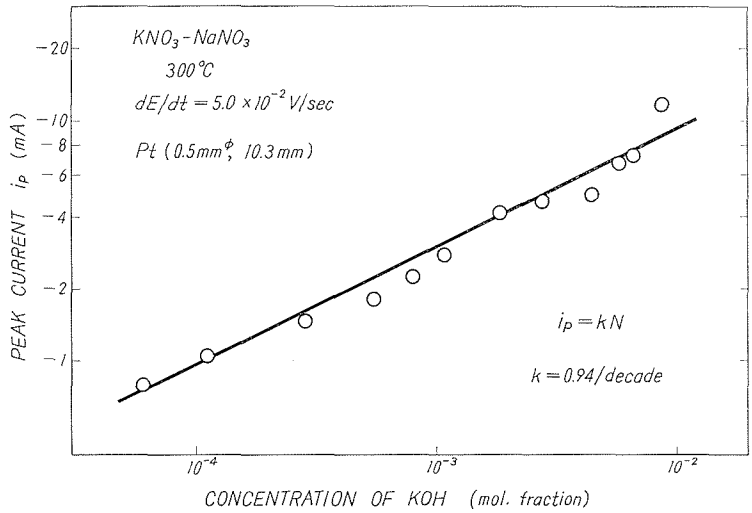


Fig. 5. カソードピーク電流 i_p の水酸化カリウム濃度依存性

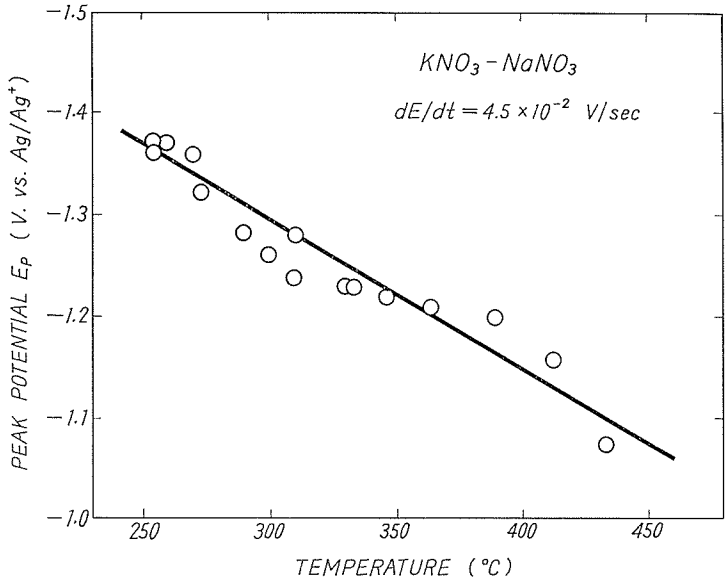


Fig. 6.　ピーク電位 E_p の温度依存性，$dE/dt = 1.48$ mV/deg. KOH $= 9.0 \times 10^{-3}$ モル分率

当する電位 E_p より貴の電位 −1.05 V において，カソード電流 *hump* がみとめられた。この電流 *hump* は，水酸化カリウムの濃度に依存しないことがわかった。従って，これは NO_3^- イオンの解離反応によって生成した NO_2^+ イオンの還元反応によるものと推定される[20)~22)]。一方，i_p は，水酸化カリウムの濃度と共に，ほぼ直線的に増大した。その結果を Fig. 5 に示す。

$$i_p = kN \qquad (1)$$

ここで N は水酸化カリウムの濃度（モル分率）を表す。k は，濃度 1 オーダー当り 0.94 であった。i_p に相当する電位 E_p は，温度の上昇と共に貴方向に移行した (Fig. 6)。E_p の温度勾配 dE/dT は 1.48 mV/deg であった。また，この電流ピークは，電位移動速度 dE/dt にも依存し，dE/dt の値が比較的大きな場合 (10^{-2} V/

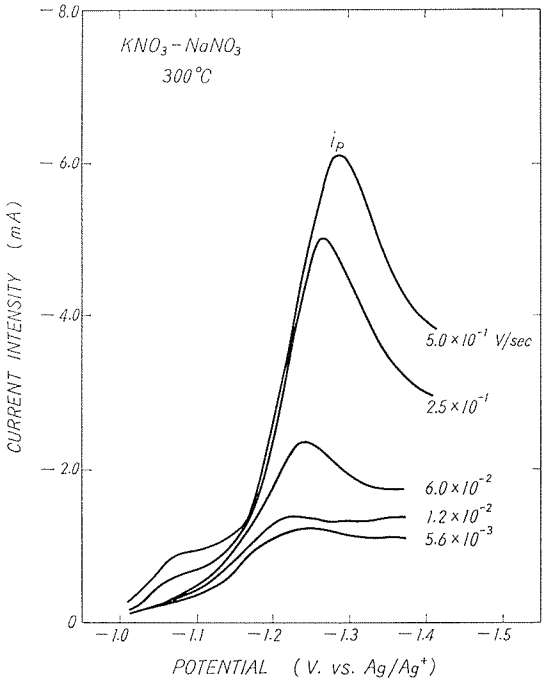


Fig. 7.　カソードピーク電流 i_p の電位移動速度 dE/dt 依存性，KOH $= 2.5 \times 10^{-3}$ モル分率

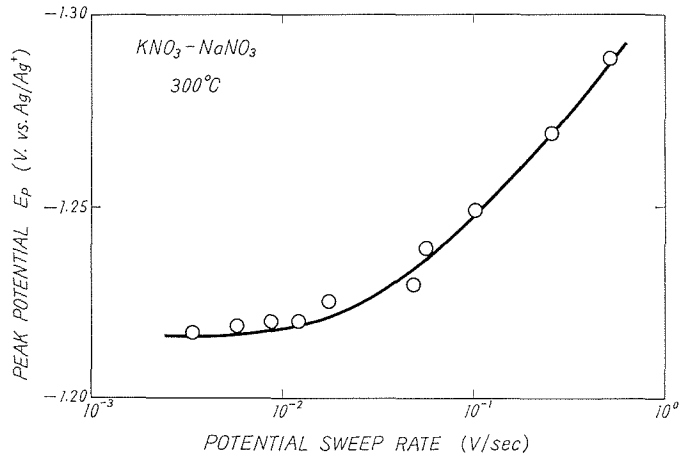


Fig. 8. ピーク電位 E_p の dE/dt 依存性

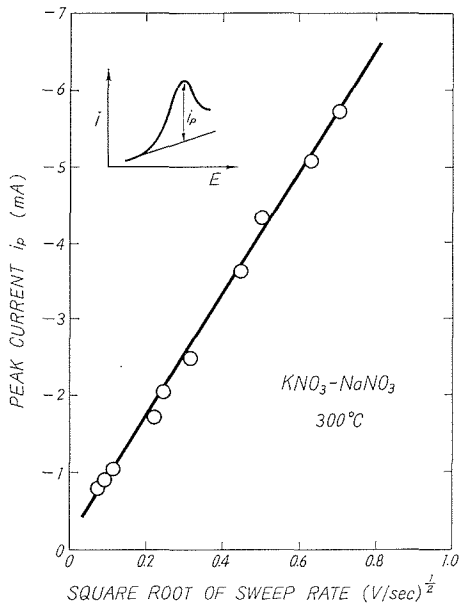


Fig. 9. $i_p \sim (dE/dt)^{1/2}$ プロット

sec 以上) には，i_p は dE/dt と共に増大したけれども，dE/dt の小さな場合は，i_p は dE/dt に依存しないという傾向を示した。この結果は，本溶融塩系における酸素発生反応についても同じことがいえる[23]。以上の結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。前述の −1.05 V における電流 *hump* は，dE/dt が 10^{-1} V/sec 以上で顕著に現われた。

電極電位を一定の電位移動速度で変化させた際に得られる電流ピーク～電位曲線から，電位移動速度と i_p の関係を求めることにより拡散係数等の輸送過程のパラメターを決定する手法は，オツシログラフイックポーラログラフィーとして，最近，溶融塩系の電気化学反応にも適用されつつある[24)~28)]。その理論的解析から拡散律速の場合に，i_p は dE/dt の平方根に比例することが知られている。

300°C において i_p (mA) は*,

$$i_p = 266\, n^{3/2}\, A\, C^{\circ}\, D^{1/2}\, (dE/dt)^{1/2} \qquad (2)$$

ここで n, A, C°, D はそれぞれ反応電子数，電極表面積 (cm^2)，バルクの水酸化カリウムの濃度 (mol/ℓ)，拡散係数 (cm^2/sec) を表わす。本実験の 300°C における $i_p \sim (dE/dt)^{1/2}$ プロッ

* 一般に，このピーク電流 i_p は，Fick の第 2 法則を解くことによって，次のように与えられる[27]。
$i_p = 6346\, n^{3/2} \cdot C^{\circ} \cdot A \cdot T^{-1/2} \cdot D^{1/2} \cdot (dE/dt)^{1/2}$

トを Fig. 9 に示す。

$n=2$, $A=0.162\ \mathrm{cm^2}$, $C^\circ=5.1\times10^{-2}\ \mathrm{mol}/\ell$ として，Fig. 9 の直線の勾配から拡散係数を求め，$D=1.70\times10^{-6}\ \mathrm{cm^2/sec}$ の値を得た。水溶液中の OH^- イオン及び H^+ イオンの拡散係数は，それぞれ 5.23×10^{-5}, $9.34\times10^{-5}\ \mathrm{cm^2/sec}$ (25°C) である[29]。硝酸塩中の OH^- イオンの拡散係数は，水溶液中のそれに比べ約1オーダー小さな値を示した。この値は，硝酸塩中の2価イオン (Ni^{++}, Pb^{++}, Zn^{++}, Cd^{++} など) の拡散係数の値 ($10^{-6}\ \mathrm{cm^2/sec}$ のオーダー) に近いものである[30),31)]。

水素発生の反応の電流ピーク i_p を通常のポーラログラフの拡散限界電流 i_d と仮定して Heyrovsky-Ilcovic の式 (3) ならびに Kolthoff-Lingane の式 (4) の適用を試みた。

$$E = E_{1/2}-(RT/nF)\ln(i/i_p-i) \qquad (3)$$

$$E = E_{1/2}-(RT/nF)\ln(i_p-i) \qquad (4)$$

その結果，$E\sim\log(i/i_p-i)$ プロットは，2つの直線部分に分けることが出来た。又，$E\sim\log(i_p-i)$ プロットは曲線になり，(4) 式は適用出来ないことが解った。本実験で得られた一連の E_p, i_p および $E_{1/2}$ を Table 1 示す。$E_{1/2}(=\frac{1}{2}i_p)$ は，ほぼ $-1.10\sim-1.30$ V の範囲にあった。

Table 1.　水酸イオンを含む硝酸塩混合溶融塩における白金上の水素発生反応に関する E_p および i_p の値

水酸化カリウムの濃度 (モル分率)	カソードピーク電流値 $-i_p$ (mA)	ピーク電位 $-E_p$ (V)	半波電位 $-E_{1/2}(=\frac{1}{2}i_p)$	水酸化カリウムの濃度 (モル分率)	カソードピーク電流値 $-i_p$ (mA)	ピーク電位 $-E_p$ (V)	半波電位 $-E_{1/2}(=\frac{1}{2}i_p)$
6.0×10^{-5}	0.40	1.30	1.13	1.9×10^{-3}	2.05	1.26	1.30
1.2×10^{-4}	0.53	1.40	1.27	2.9×10^{-3}	2.24	1.27	1.19
2.9×10^{-4}	0.75	1.45	1.30	4.5×10^{-3}	2.38	1.29	1.21
5.8×10^{-4}	0.90	1.35	1.15	6.0×10^{-3}	3.11	1.29	1.21
8.0×10^{-4}	1.12	1.26	1.11	6.7×10^{-3}	3.54	1.30	1.11
1.1×10^{-3}	1.37	1.29	1.10	9.0×10^{-3}	4.90	1.28	1.20

(3) 式の $i_p\sim\log(i/i_p-i)$ プロットの直線部分のうち電位の貴の側の勾配は，反応電子数 $n=2$ と仮定した理論値 (300°C で 57 mV) よりかなり大きく，ほぼ 150 mV であり，電位の卑の側の勾配はほぼ理論値に近かった。このように理論値からのずれは，電極表面上で発生した水素が拡散層を乱すことおよび濃度分極などによるものと考えられる。250°C から 450°C の温度範囲にわたり i_p の温度依存性を求めた。その結果，i_p と絶対温度の逆数 $1/T$ は直線関係を示し，その勾配から i_p の活性化エネルギーは，各濃度および各電位移動速度において，2.02～2.54 Kcal/mol の範囲にあった。この値は，160～230°C において三元共晶 (Li, K, Na 塩) 硝酸塩系溶融塩中の白金上におけるハロゲンイオンの還元波にみとめられた拡散限界電流の活性エネルギーの値とほぼ一致している[32]。

4. まとめ

水酸化カリウムを含む硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム混合溶融塩中における白金上の水素発生反応が動電位法を用いて検討された。その結果，この反応は，硝酸イオンのカソード還元反応の起る電位（−1.50 V）よりやや貴の電位（−1.10 V 付近）から起ることが明らかになった。また，水素発生反応のピーク電流が濃度と直接関係になることから，このピーク電流を測定することによって硝酸塩系溶融塩中に含まれる水分の量を推定することが可能である。さらに，本溶融塩中の水素発生反応の分極特性は可逆的であり，かつ拡散支配であることが明らかになった。また水酸イオンの拡散係数および拡散限界電流の活性化エネルギーが決定された。しかし添加された水酸イオンの存在形態やその腐食に及ぼす影響の詳細な点については今後，明らかにされねばならない。

参考文献

1) E. I. Gurovich: Zh. prikl. Khim. **27** (1954), p. 395.
2) V. P. Kochergin, M. S. Garpinenko, O. N. Skornyakova, M. Sh. Minullina: Zh. prikl. Khim. **29** (1956), p. 621.
3) N. D. Tomashov, N. I. Tugarinov: Zh. prikl. Khim. **30** (1957), p. 1619.
4) R. Littlewood, E. J. Argent: Electrochim. Acta, **4** (1961), p. 155, p. 114.
5) V. P. Kochergin, G. I. Stolyanova: Zh. prikl. Khim. **29** (1956), p. 789.
6) V. P. Kochergin, A. V. Kabirov, O. N. Skornyakova: Zh. prikl. Khim. **27** (1954) p. 883.
7) 緑川林造・能登谷武紀・大森惇二: 日本化学会北海道支部大会予稿集. p. 66 (1968)
8) S. N. Flengas, E. Rideal: Proc. Roy. Soc. **A233** (1956), p. 435.
9) D. Inman, J. O'M. Bockris: Trans. Faraday. Soc. **57** (1961), p. 2308.
10) F. R. Duke, H. M. Garfinkel: J. phys. Chem. **65** (1961), p. 461.
11) J. Braunstein, M. Blander, R. Lidgren: J. Am. Chem. Soc. **84** (1962), p. 1529.
12) H. S. Swofford, H. A. Laitinen: J. Electrochem. Soc. **110** (1963), No. 7, p. 814.
13) A. J. Calandra, A. J. Arvia: Electrochim. Acta, **10** (1965), p. 474.
14) 能登谷武紀・緑川林造: 電気化学, **36** (1968), No. 2, p. 114.
15) A. J. Calandra, A. J. Arvia: Electrochim. Acta, **12** (1967), p. 95.
16) A. J. Arvia, A. J. Calandra, M. E. Martins: ibid. **12** (1967), p. 347.
17) A. J. Arvia, A. J. Calandra, W. E. Triaca: ibid. **9** (1964), p. 1417.
18) H. E. Bartlett, K. E. Johnson: J. Electrochem. Soc. **114** (1967), No. 1, p. 64.
19) A. J. Arvia, H. A. Videla: Electrochim. Acta, **9** (1964), p. 1149.
20) F. R. Duke, S. Yamamoto: J. Am. Chem. Soc. **81** (1959), p. 6378.
21) F. R. Duke: J. Chem. Educ. **39** (1962), p. 57.
22) R. N. Kunst, F. R. Duke: J. Am. Chem. Soc. **85** (1963), p. 3338.
23) 能登谷武紀・緑川林造: 電気化学, 投稿中.
24) T. Berzins, P. Delahay: J. Am. Chem. Soc. **75** (1953), p. 555.
25) D. L. Manning, G. Mamantov: J. Electronal. Chem. **7** (1964), p. 102.
26) D. L. Manning: ibid. **7** (1964), p. 302.
27) K. Kawamura: Electrochim. Acta, **12** (1967), p. 1233.
28) J. M. Savéant, E. Vianello: ibid. **12** (1967), p. 1545.
29) "電気化学便覧", p. 95, 丸善株式会社出版.

30) N. Nachtrieb, M. Steinberg: J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), p. 3558.
31) E. R. Van Artsdalen, D. Brown, A. S. Dworkin, F. J. Miller: J. Am. Chem. Soc. **78** (1956), p. 1772.
32) Yu. K. Delimarsky, G. V. Shilina: Electrochim. Acta, **10** (1965), p. 973.