

水素電極反應機構

水 渡 英 二

緒 言

- 〔I〕 水素原子結合説 (Tafel, Bonhoeffer 等)
 〔II〕 双極子分離説 (Heyrow-sky, Bowden & Rideal 等)
 〔III〕 水素イオン放電説 (Erdley-Grúz & Volmer 等)
 〔IV〕 二重層の構造 (ζ-ポテンシャル) との関係 (Frumkin 一派)
 〔V〕 量子力学による電子移行論 (Gur-

ney, Fowler)

- 〔VI〕 吸着との関係 (Bulter 等)
 〔VII〕 陽子移行論 (Horiuchi & Polanyi)
 〔VIII〕 接觸機構と電気化学機構 (堀内, 岡本, 廣田諸氏)
 〔絶対反應速度論の應用 A〕
 〔IX〕 吸着水分子説 (Eyring, Glasstone & Laidler)
 〔絶対反應速度論の應用 B〕
 〔X〕 水素分子擴散説 (Knorr 一派)

緒 言

電気化学に於て水素過電壓の現象は實用上極めて重要な意義を有つてゐる。かかる過電壓の存在の爲めに卑金属の陰極析離が可能となり、例へば電解アルカリの水銀法に應用される。この他電解還元、金属の腐蝕等と著しい関係を有する。又これは理論的にも極めて重要な問題であり、その原因を研究する水素電極反應は反應動力學の立場よりも甚だ興味がある。何となればそれは水素原子の結合或ひは水素イオンの放電等簡単な過程にて、最近では電子又は陽子(プロトン)に關する基本的反應として量子力學的にも取扱ひ易いからである。又電極金属の問題はその表面の接觸作用と關聯して興味がある。

今、水素イオンを有する溶液に水素で洗はれてゐる金属電極例へば白金を浸すと所謂 Nernst の平衡電壓 V_r が成立する。(R は瓦斯恒數, F は Faraday 恒數, T は絶対温度; P_{H_2} は水素瓦斯の壓力, C_{H^+} は水素イオンの濃度)

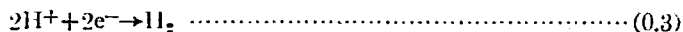
$$V_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{C_{H^+}} \quad \dots\dots\dots (0.1)$$

従つて電解により陰極に水素瓦斯を發生せしめるには之より卑なる電壓であればよい筈であるが、實際は尙

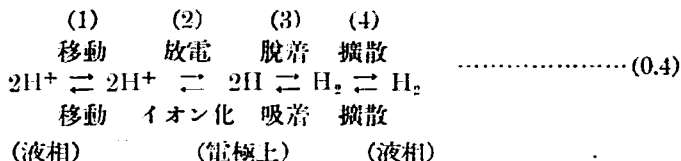
$$\eta = V - V_r \quad \dots\dots\dots (0.2)$$

だけ卑なる電壓にせねばならぬ。この η が水素過電壓である。即ち(0.1)による可逆水素電壓は熱力學的に定まるもので、充分な時間的餘裕がある際に成立する。しかるに電気分解に於ては或る限られた時間内の變化であるから平衡状態のみを辿る譯に行かず、或程度の不可逆反應を伴ふ結果となるのである。

電解による水素發生の反應は結局



によるのであるが、途中の過程を考へると次の四段が考へられる。



この内一番遅い過程が電極反応の速度を決定するもので、従つてその段階が過電圧の原因となる。過電圧が金属により異なる事より(1)、(4)の過程は餘り考へられなく、主として(2)或は(3)が速度決定段階とされてゐる。この何れかにより大いに機構も異なり、各研究家により論争される處である。一般に過電圧の諸性質(温度、電極金属の性質、水素イオンの濃度、水素瓦斯の壓力及び他の鹽類の添加等の影響)に就ても非常に多くの研究がされてゐるが、主として電流と電圧との關係即ち電流電圧曲線が議論の中心となる。即ち後に屢々述べる如く、各理論より導き出される結果が Tafel 關係式を説明し得るか否かを先づ檢する必要がある。Tafel 關係式とは

$$\eta = a + b \log i \quad \cdots \cdots \cdots (0.5)$$

にて表はされ(i は電流密度、 a , b は恒數)、Tafel⁴⁾ が最初に實驗的に見出した式である。 b -項の値として多くの金属 (Ag, Au, Cu, Hg, Ni 等) に就いては0.11~0.12, Pb, Tl では0.2, Pt, Pd では低く0.05が得られてゐる。(尚 Glasstone⁵⁾ は i の代りに $(i + \text{const})$ を、小野田氏⁶⁾ は $\log \eta = a + b \log i$ なる式を得てゐる)。

以下、主なる機構に就いて大體發表年代順に述べて行く。

【I】 水素原子結合説 (Tafel, Bonhoeffer 等)

Tafel⁴⁾ (1905)は水素原子の水素分子への結合反應



が一番遅く速度決定反應であると假定した。しかるとき陰極に溜つた水素原子の濃度 CH_s と過電圧 η の關係は(0.1)式に従つて次の如くなる。

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{CH}_s}{\text{CH}^+} \quad \cdots \cdots \cdots (1.2)$$

電流の強さ i は水素原子の結合速度により決定されるから、

$$i = - \frac{d \text{CH}_s}{dt} = k \cdot \text{CH}_s^n \quad \cdots \cdots \cdots (1.3)$$

二次反應なれば $n=2$ である。 CH^+ は一定として(1.2)(1.3)より直ちに

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i \quad \cdots \cdots \cdots (1.4)$$

が得られ、Tafel 關係式(0.5)と比較して

$$b = \frac{d\eta}{d \log i} = 2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029 \quad (25^\circ\text{C}) \quad \cdots \cdots \cdots (1.5)$$

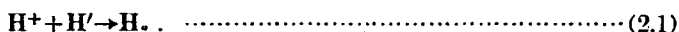
となり、觀測値0.11~0.12と一致しない。若し反應を二次とせず、不均一として $n=0.5$ とする、又 Freundlich 等溫式 $\text{CH}_s = \text{const } \text{CH}^{1/m}$ に従つて吸着されるとすれば b の値は0.029より大となる。

この説によれば種々の金属により過電圧の異なるのは $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 反應に對する電極金属の接觸作用の差によると考へられる。即ち、過電圧の低い白金やパラジウムはよき觸媒であり、高い鉛や水銀は悪い觸媒と考へられる。Bonhoeffer⁷⁾ (1924) は氣相系に於ける水素原子に關して

実験を行ひ、その水素分子への再結合に對する種々の金属の接觸作用を検した結果によれば、よく過電壓に對する順位と一致するを見た(第三表参照)。觸媒の一般性として $2H \rightarrow H_2$ 反應によき金属はその逆反應 $H_2 \rightarrow 2H$ にもよい筈である。實際中間に水素原子の生成が考へられる水素添加によい觸媒である白金、パラジウムは低い過電壓を有する。又水素從つて水素原子を強く吸着する金属の方が過電壓は低い。彼はこれらの事實よりして電極金属の水素原子の結合反應に對する接觸作用が過電壓を決定すると云ふ考へを支持した。

【II】 双極子分離説 (Heyrowsky, Bowden & Rideal 等)

前節の Tafel 説に於て若し水素原子が電極に飽和する時には(1.4)式は成立せず、電流 i は過電壓 η に無關係になる筈である。しかるにかゝる電流の飽和現象は認められない¹¹⁾。又電極に於ける水素原子の量の少ないことが實證された⁹⁾。かくして次第に Tafel 説に疑問がかけられる様になつた。更に Tafel 關係式の b -項の數値が實驗値と一致しない事も大きな缺點である。そこで Heyrowsky⁹⁾ (1927)は滴水水銀電極の實驗結果よりして、水素陰イオンと水素イオン(陽)との結合が速度決定反應であるとした。



蓋し當時は水素陰イオンの存在が問題となつてゐた時代である。

Bowden & Rideal¹⁰⁻¹²⁾ (1928) も同様な負電氣體を考へた。即ち電極面にて中和せられた水素イオンが負電氣を帯びて金属に吸着せられてをり、これに他の水素イオンが接近して正負吸引して双極子を作る。しかしてこの双極子が金属を離れて水素分子となる所に決定段階があると考へる。今電極電壓が零なる時の双極子の活性化エネルギーを W とすれば、電位差 V なる時にはそのエネルギーは $W - \alpha VF$ でよい。(α は約0.5の恒數) V の過剰が η なるを以て電流の強さは次式により表はされる。

$$i = k \cdot e^{-\frac{W - \alpha \eta F}{RT}} \quad (2.2)$$

$$\text{從つて} \quad \eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (2.3)$$

にて Tafel 關係式となる。 b -項は $2.3 \frac{RT}{\alpha F}$ にて $\alpha = 0.5$ と考へられるから $0.116(25^\circ C)$ となり事實と合する。

其の後 Bowden 一派はこの方面の研究を續けてゐるが¹³⁾、最近 (1938) „電極反應の動力學”¹⁴⁾ と題して電極附近の濃度變化と過電壓との關係を論じてゐる。一般に電極反應の不可逆の原因を次の三つに分けられる。

(i) 濃度過電壓 „concentration overpotential”

(ii) 活性化過電壓 „activation overpotential”

(iii) 抵抗過電壓 „resistance overpotential”

茲に (i) は電極附近の濃度減少による場合に、(ii) は表面反應自身が大きな活性化エネルギーを有する場合である。(iii) は電極附近で電解質の不良傳導層を作る場合に、Ohm 法則に順ふポテンシャル差により電流が流れる。水素(及び酸素)過電壓の場合は (ii) に屬するが詳細は略してをく。

【III】 水素イオン放電説 (Erdey-Grúz & Volmer 等)

この説¹⁵⁻¹⁹⁾ (1930)は水素イオンが放電して水素原子となる過程



が決定段階であるとする説の最初のものである。電極上に来る水素イオンが直ちに放電されるのではなく、先づこゝに液を正、金属面を負とする電氣的二重層が形成される。しかしてこの二重層のポテンシャルが充分に高くなると放電が起り著しい電流が発生し始めるとする。今二重層を c なる容量の蓄電器と考へれば、ポテンシャル変化は荷電の変化即ち二重層内のイオン濃度の變化に關係する故次の如くなる。

$$\Delta\eta = \frac{1}{c} \cdot F \cdot \Delta(C_{\text{H}^+} - C_-) \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

茲に C_- は二重層中に生ずる陰イオンの濃度、 C_{H^+} は水素イオンの濃度である。 $\frac{1}{c}$ はオシログラフ測定にて得た電壓・時間曲線の傾斜に相當する。例へば Volmer は Bowden の實驗結果より計算して容量として 6 microfarad の値を得た。しかしこの値は毛管電氣現象よりの測定値²⁰⁾より低い。

扱、電流の強さとポテンシャルとの關係を次の如くにして導いた。中和には電子が二重層を通つて金属より液相のイオンに移行する事を要する。即ち電子が二重層のポテンシャル障壁を超える確率を求めればよい。今二重層のポテンシャルが零なる時の中和の活性化エネルギーを U とすれば單位時間の中の中和の數は

$$Z_0 = k_1 \cdot C_{\text{H}^+} \cdot e^{-\frac{U}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

(C_{H^+} は二重層の水素イオンの濃度) で表はされる。溶液を正に金属を負に荷電し、その間に V なるポテンシャル差があり、しかもそれは金属と溶液の第一層に存在するとすればイオン放電の活性化エネルギー U は $\alpha V \cdot F$ だけ減少する。 α はある比例恒數である。従つて中和の數は

$$Z_{\text{H}^+} = k_2 \cdot C_{\text{H}^+} \cdot e^{-\frac{U - \alpha VF}{RT}} = k_2' \cdot C_{\text{H}^+} \cdot e^{-\frac{\alpha VF}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

逆に金属上の水素原子より水素イオンの出来る過程の活性化エネルギーを W とすれば、單位時間のイオン生成の數は

$$Z_{\text{H}} = k_3 \cdot C_{\text{H}_a} \cdot e^{-\frac{W + \beta VF}{RT}} = k_3' \cdot C_{\text{H}_a} \cdot e^{-\frac{\beta VF}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

茲に、 C_{H_a} は金属上の水素原子の濃度、 β は比例恒數である。平衡電位 V_r ではこの両者が等しいから

$$k_2' \cdot C_{\text{H}^+} \cdot e^{-\frac{\alpha V_r F}{RT}} = k_3' \cdot C_{\text{H}_a} \cdot e^{-\frac{\beta V_r F}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

これより

$$(\alpha + \beta)V_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}_a}}{C_{\text{H}^+}} + \text{const} \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

となり、二重層内のイオンの濃度と溶液相のそれとが等しい ($C_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}$) とすれば Nernst 式(0.1)と一致する。Volmer 等はかゝる假定の下に $\alpha + \beta = 1$ とした。

次に平衡電壓よりずれる時、(3.4)式と(3.5)式との差が流れる電流に等しい。且つ $V = V_r + \eta$ [(0.2)式]なれば

$$i = k_2' \cdot C_{\text{H}^+} \cdot e^{-\frac{\alpha(V_r + \eta)F}{RT}} - k_3' \cdot C_{\text{H}_a} \cdot e^{-\frac{\beta(V_r + \eta)F}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

$$\text{従つて} \quad i = A \cdot e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} - B \cdot e^{-\frac{\beta \eta F}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

A, B は恒数にて, $\eta=0$ なる時 $i=0$ ならば $A=B$ である. 若し η の大なる時第二項は第一項に對して略し得るから

$$i = A \cdot e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

$$\text{故に} \quad \eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

即ち Tafel 式である. b に實驗値 0.116 を入れると $\alpha=\beta=0.5$ となり, これはポテンシャルがイオン化と中和との兩方向に對し同様な影響を與へることを意味する.

η の小なる時 (3.11) 式即ち Tafel 關係よりずれるが, 實驗もかかる結果を示すからよい. 指數項が小なる場合 (3.9) 式を展開して次式が得られる.

$$i \sim A \left(1 + \frac{\alpha \eta F}{RT} \right) - B \left(1 - \frac{\beta \eta F}{RT} \right) = A (\alpha + \beta) \frac{\eta F}{RT} \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

これはやはり平衡電壓附近では i と η とは直線關係にある事を示す. この $A(\alpha + \beta) = i_0$ は小なる過電壓に際してどれ程の電流にて電解が起るかを示す値である. 即ち電極の活性度を示す. それは A が活性化エネルギー U 及 W を含む事より明らかである.

又 (3.9) 式は過電壓の値が平衡電壓に對して全く對稱をなす事を示すが, この事は實際に種々の金屬に就いて實驗的に確められた¹⁹⁾. 特にある條件では電流・電壓曲線は (3.12) 式で示される如く平衡電壓を通る直線となる. 又, この說によると電流切断後の過電壓の減衰は二重層に集つた水素イオンの放電によるから (3.4) 式と (3.10) 式とより

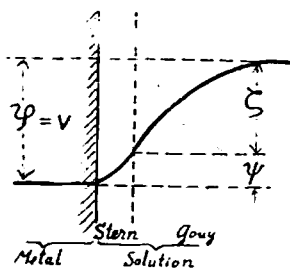
$$-\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dC_{H_2^+}}{dt} = k_1' \cdot C_{H_2^+} \cdot e^{\frac{\alpha \eta F}{RT}} = A e^{\frac{\text{const} \cdot \Delta(C_{H_2^+} - C_-)}{RT}} \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

を得るが, この關係式は Baars²⁾ や Bowden & Rideal¹⁰⁾ の實驗結果と一致する.

尚, 附言してをくが Erdey-Grúz & Volmer¹⁵⁾ が最初に提出した際は上述の如く電子の二重層の通過としたが, 後 Erdey-Grúz & Wick¹⁷⁾ はそれを陽子の溶液より金屬への移行として取扱つた. しかし理論の型式には何ら變りなく, 單に最初自明の事とした $\alpha=\beta$ の考へを放棄してゐる.

【IV】二重層の構造 (ζ -ポテンシャル) との關係 (Frumkin 一派)

Frumkin²¹⁾ (1933) は電氣二重層の構造を斟酌して Volmer 說を訂正した. 即ち ζ -ポテンシャルの概念を導入した. Volmer 等は二重層を單に Helmholtz の平面二重層として理論を導びいたが, Stern²²⁾ によれば二重層は第一圖の如く固定層 (Stern 層) と擴散層 (Gouy 層) との二部分よりなる事が解つてゐる. (電氣二重層の構造に關しては本誌 13, 45 頁参照) しかして放電するのは金屬に直接に接觸した即ち固定層にある水素イオンのみとするのは Volmer 說と同一であるが, 固定層の水素イオンの濃度は液相のそれと同一とせず ζ -ポテンシャルを考へ次の如くにした.



第一圖

$$C_{H_2^+} = C_{H_2^+} \cdot e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

かくの如く二重層(金属表面)は水素イオンの飽和よりはるかに低い事は金属表面の負電荷に際してしばしば認められたものである。實際この場合も毛管電気現象の測定結果によれば単位面積に就いて 19×10^{-6} farad の電気容量となり、従つて 1 volt のポテンシャル差の時のイオン数は $\frac{19 \times 10^{-6} \times 6.06 \times 10^{23}}{96540} = 1.2 \times 10^{14}$ となる。一方イオン半径を 1.5×10^{-8} cm として単位面積に占め得る最大イオン数を計算すれば 1.28×10^{15} となり、明らかに飽和されてゐない。

扱、固定層のポテンシャル差を ψ ($\psi = \varphi - \zeta$) とすれば、単位時間に放電する水素イオンの数は Volmer 説の(3.4)式の $V (= \varphi)$ の代りに ψ を置き次式となる。

$$Z_{H+} = k_2 \cdot C_{H+} \cdot e^{-\frac{\alpha \psi F}{RT}} = k_2 \cdot C_{H+} \cdot e^{-\frac{\alpha \psi F}{RT}} \cdot e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \quad (4.2)$$

逆にイオン化の数は

$$Z_H = k_3 \cdot C_{H_2} \cdot e^{\frac{\psi F}{RT}} \quad (4.3)$$

にて、兩式より平衡の條件は

$$(a + \beta) \psi + \zeta = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H+}}{C_{H_2}} + \text{const} \quad (4.4)$$

となる。今 Erdey-Grúz 説の如く $a + \beta = 1$, $a = \beta$ と假定すれば、

$$k_2 \cdot C_{H+} \cdot e^{-\frac{\psi F}{2RT}} \cdot e^{\frac{\zeta F}{RT}} = k_3 \cdot C_{H_2} \cdot e^{-\frac{\psi F}{2RT}} \cdot e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} \quad (4.5)$$

となるから、電流の強さ i との関係式は次の如くなる。

$$\psi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln C_{H+} - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const} \quad (4.6)$$

水素イオンの濃度が一定であれば、 $\varphi (=V)$ と i との関係式

$$\varphi + \zeta = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const} \quad (4.7)$$

を得るが、これは Erdey-Grúz 説の(3.11)式と異なる。その差は ζ にて、この値はコロイド化学に於ける動電圧 (electrokinetic potential) より得られる。第一表は二種の異なる鹽酸濃度に於ける滴下水銀に関する φ と ζ の値を示す。

この表より解る如く ζ は φ に比べ小さいが、水素イオンの小なる場合には接近する。従つて ζ と φ の等しい様な非常に薄い溶液では $\varphi - \ln i$ 曲線の傾きは約半分になるであらうと思はれる。之は實驗的には未だ證明されてゐない。

次に電流の強さ i の一定なる場合には φ と溶液濃度との関係が得られる。即ち

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln C_{H+} + \text{const} \quad (4.8)$$

(i) 他の電解質の過剰の存在にて C_{H+} が變化しても ζ が變らない場合がある。かゝる時 C_{H+} が $\frac{1}{10}$ になると φ は 0.116 だけづれる筈にて、實際 Herasymenko & Slendyk^{24,25)} 及び Bowden¹⁾ の實驗結果と一致する。

(ii) C_{H+} と共に ζ が變化する場合でも、Stern 説によれば C_{H+} の極端に低い場合又は高い場合を除き

第 一 表

0.1 norm. HCl		0.001 norm. HCl	
φ	ζ	φ	ζ
-1.20	-0.070		
-1.30	-0.075	-1.30	-0.184
-1.40	-0.079	-1.40	-0.189

$$\zeta \sim \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} + \text{const} \quad (4.9)$$

であるから

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} + \text{const} \quad (4.10)$$

となる。Herasymenko & Slendyk は一定電流にて種々の C_{H^+} に就いて φ を測定してゐるがその値を用ひて (4.8) 式に従つ

第 二 表

て得た ζ の値と Stern 説より計算して求めた ζ の値と比較するに (第二表、3 及 4 行) 0.01 n ではよく一致する。

更に過電圧と二重層の構造との関係が明らかに現はれる簡單

C_{H^+}	φ 測定値	ζ (48) 式より	Stern 説より	ζ 中性鹽作用より (極小値)
0.1 norm.	-1.224	[-0.071]	-0.071	-0.063
0.01 "	-1.286	-0.125	-0.128	-0.109
0.001 "	-1.378	-0.149	-0.188	-0.131
0.0001 "	-1.475	-0.167	-0.247	

な場合は、 C_{H^+} 及び i が共に一定なる時、即ち

$$\varphi + \zeta = \text{const} \quad (4.11)$$

の時である。かゝる場合、中性鹽添加による電解電圧の變化からして間接に ζ が解る。第二表最後列の如くである。

かくの如く従来は動電圧測定よりのみしか知られなかつた ζ -ポテンシャルの値が分極測定によつても得られる事となつた。即ちこれまで全く分離してゐた電氣化学の二個の分野を結合するものである。又種々の實驗結果は、水素過電圧に対する中性鹽作用が現はす關係はコロイド化学に於て電解質による陰性コロイドの凝析に際して現はれる關係と類似する事を示す。Herasymenko & Slendyk は中性鹽の影響の理由を水素イオンの吸着作用 (Langmuir の云ふ) を他の陽イオンが妨害する爲に過電圧が高くなると考へた。しかし Frumkin は表面層に於ける水素イオン濃度の減少は附着した陽イオンの電荷の爲に金屬表面の電荷の減少による爲と考へた。尚、Frumkin は次に述べる Gurney 説に二重層の擴散構造を導入して、イオン放電 (電子轉移) の起る際の金屬表面とイオンとの距離を (4.7) 式とくに關する測定値を基礎として計算して $1 \sim 2 \times 10^{-8} \text{cm}$ と出した。この値は計算上の省略や實驗値の不正確を考へると信用出来ないが、放電の際の距離が二重層説より推定出来る事は興味がある。

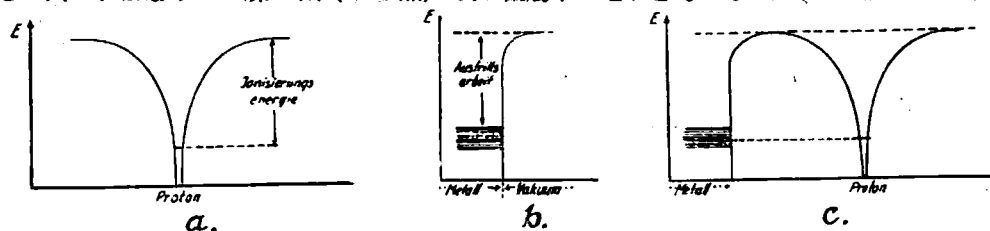
其の後 Frumkin 一派 (Essin^{26,27}, Lewina²⁸, Slygin²⁹, Ershler³⁰) 及 Jofa³¹ 等は種々の濃度の酸、鹽基及び他の鹽類等の影響を詳細に研究し、水素イオン濃度 (ζ -ポテンシャル) と過電圧との關係に就いて論じてゐる。

【V】量子力学による電子移行論 (Gurney, Fowler)

Gurney³² (1933) は量子力学の見地より電極反應の理論を導いた。彼は Volmer 等と同様に水素イオンの放電に決定段階を置き、水素原子と電極金屬との間の電子轉移を量子力學的に取扱つてゐる。又 Fowler^{33,36} も同様に量子力学より解いてゐるが、後者は主として數式によつてゐるに對し前者はポテンシャル曲線を用ひてゐる。理解が容易と思はれる Gurney 説を水素電極反應に限つて説明しよう³⁷。

或る金屬附近の真空中にある一個の陽イオンを中和するには、金屬内より一個の電子を取り出しそれを結合せねばならぬ。先づかゝる過程のエネルギー状態を明確にする。空間内の陽子 (水素イオン) と電子のポテンシャルを考へるにその差は 13.5eV である。(遊離した電子のポテ

ンシヤルエネルギーを零, 陽子の K-位殻にある電子のそれを -13.5eV とする). 即ち水素原子をイオン化するにはこれだけのエネルギーをイオン化エネルギー (Ionisationsenergie, I) として與へねばならぬ. (第二圖 (a) 参照). 次に金属中の電子を考へるに, 原子に於ける如く一



a. Schematische Darstellung der Energie eines Elektrons in der Nähe eines Protons. Abszisse: Abstand Proton-Elektron. Das Grundniveau des Elektrons ist angedeutet. Die höheren Elektronenniveaus sind nicht eingezeichnet.

b. Energie der Elektronen im Metall. Der gestrichelte Bereich deutet die mit Elektronen besetzten Energiezustände an.

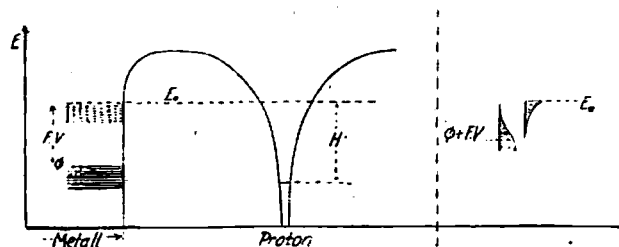
c. Schematische Darstellung der Energieverhältnisse für Entladung eines Protons nahe am Metall. Abszisse: Ort des Elektrons.

第二圖

定のエネルギー水準を持たず種々のエネルギー状態即ちエネルギー帯をなしてゐる. しかして金属中の電子を真空中に取り出すには所謂仕事函数 (Austrittsarbeit, ϕ) だけのエネルギーを要する. ((b) 圖参照) この兩者を同時に考へると第一圖 (c) の如くなる. こゝに陽子に於ける電子のエネルギー水準は金属内の最高水準より低くとも, 古典力學にては中間のポテンシャル障壁(仕事函数)に相當する活性化エネルギーを與へない限り金属中の電子の陽子への移行を許さない. しかるに量子力學にては電子は或る確率にてこの山をくぐる事が出来るとする. 勿論かゝる“トンネル効果”はエネルギー水準が同一か或ひは低い場合に限り, より高い水準へは登れない. 即ちこの場合金属より陽子へ電子を與へる條件は $\phi > I$ である.

以上は瓦斯イオンに就いて述べたが, 水溶液中では陽子は水和して水分子と OH^+ イオンを形成してゐる爲, この OH^+ イオンを放電するにはその水和エネルギー (Dehydrationsenergie, H) を餘分に與へねばならぬ. 即ち自由イオンに比べ水和エネルギーだけ失つた状態にあり, 且つ水和エネルギーは實驗的に數ボルトである. 従つてかゝるイオンへ移行すべき電子の持つべき最小のエネルギーは水素原子の電子基準状態より水和エネルギーだけ高いものである. Gurney はかゝるエネルギーをイオンの中和ポテンシャル (Neutralisationspotential, E_0) と呼んだ. 普通第三圖の如き状態では ($\phi > E_0 = I - H$ でないから) 金属電子は轉移せぬから, 放電を起さしめるにはそのポテンシャルエネルギーを E_0 まで上げねばならぬ. それには動電力 V を附加すればよい. 即ち $FV + \phi > E_0 = I - H$ の如くすれば電子轉移が可能となり電解が起る.

實際は溶液中の OH^+ イオンは最低の振動及び廻轉量子状態ではなく温度分配を有してゐる. 高い



Schematische Darstellung der Energieverhältnisse bei der Entladung eines hydratisierten Protons am Metall. Das Elektron muss bei der Entladung auf die Höhe des Neutralisationspotentials E_0 gehoben werden, da bei der Entladung die Dehydrationsenergie H mitgeleitet werden muss. Entladungsbedingung also: Austrittsarbeit $\phi + F \cdot V > E_0$. Rechts: Schematische Darstellung der Temperaturanregung der Ionen und Elektronen; die Anregungsbereiche greifen übereinander.

第三圖

量子状態にあるイオンは小なる水和エネルギーを有し、その水和ポテンシャルは下にづれる。しかしてイオン分配は Boltzmann 法則に従ひ、液體との相互作用を考へると連続的と考へてよい。故に E なる中和ポテンシャルを有するイオンの数は次の如くである。

$$N(E) = N_0 \cdot e^{\frac{E-E_0}{RT}} \quad \text{..... (5.1)}$$

同様に金属内の電子も温度分配に従ひエネルギー準位に配分されてをり、温度上昇は高きエネルギー状態にする。しかして Sommerfeld の理論により Fermi-Dirac 分配律に従ふのであるが、Gurney は略して Boltzmann 律に従ふ部分を考慮した。従つて E なるエネルギーを有する電子の数は

$$n(E) = n_0 \cdot e^{\frac{E-(E_1+VF)}{RT}} \quad \text{..... (5.2)}$$

で表はされる。かゝるエネルギー分配は第三圖の右方に示す如くにて、各線の高さがエネルギー準位、その長さがその数 (n 又は N) を示す。これより解る如くイオンの放電の行はれるのは、そのエネルギーが中和エネルギー E_0 と等しくなつて始めて起るのでなく、その前に互の分配準位が重なれば起る。

若し金属内の電子の有するエネルギー E と外部のイオンの有する中和ポテンシャルが同一であれば、中和はトンネル効果の確率 $P(E)$ にのみ關係する。しかしてそれは

$$P(E) = e^{-\frac{4\pi\chi}{h}\sqrt{2mE}} \quad \text{..... (5.3)}$$

にて、茲に χ はエネルギー障壁の平均の厚さ(總てのイオンに對して同一である)、 h は作用量子、 m は通過する粒子の重量である。扨て、放電の数即ち電流の強さはこれら三つの確率の積の積分に比例するから

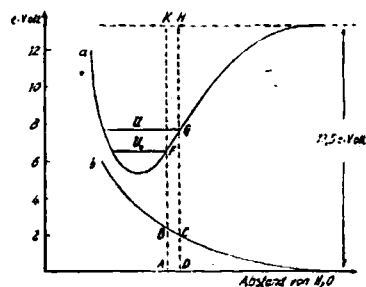
$$i = \text{const} \times \int_{E_1+VF}^{E_0} P(E) \cdot N(E) \cdot n(E) \cdot dE \quad \text{..... (5.4)}$$

$$\text{即ち} \quad \text{const} \times \int_{E_1+VF}^{E_0} e^{\frac{E-(E_1+VF)}{RT}} \cdot e^{\frac{E-E_0}{RT}} \cdot e^{-\frac{4\pi\chi}{h}\sqrt{2mE}} \cdot dE \quad \text{..... (5.5)}$$

となる。この式より電流と電壓の關係式が得られるが、それは Tafel 關係式に類似してゐる。(省略)

更に實際は放電に際して水素原子とその周囲の水包との間の相互のポテンシャルエネルギーを考慮する必要がある。水素原子と水分子との間の距離は非常に接近してゐるので、その間に反撥力が作用する。かゝる反撥ポテンシャル R を考へると、中和ポテンシャルとして $E_0 = I - H - R$ とすべきである。即ち $(H_2O)^+ + e^- \rightarrow H + H_2O + R$ 。第四圖の曲線 (a) は陽子と水分子、曲線 (b) は水素原子と水分子とのポテンシャル曲線にて、最低準位 F 點 (U_0) にある陽子が放電により B 點に來り BA なるエネルギーで反撥する事を示す。高い振動又は廻轉状態にあ

れば反撥力は減力する (CD)。かゝる反撥力は粒子の飛行エネルギーとなり、又一部金属より電子にも供給される。第四圖の如く水和エネルギーもイオンの勵起状態に應じて KF から HG に變る。要するに眞の中和ポテンシャルとして水素原子内電子の基準状態では KF+AB



Potentialkurven von Proton (a) und H-Atom (b) als Funktion des Abstandes von H_2O in Elektronenvolt.

第四圖

但し

$$U' = \frac{E_1 + FV}{\tau} = U_1 + \frac{FV}{\tau}$$

これより

$$i = e \frac{U_0 - U_1}{RT} \cdot e^{\frac{FV}{RT}} = \text{const} \cdot e^{\frac{FV}{RT}} \quad \dots\dots\dots (6.3)$$

又は

$$\ln i = \frac{U_0 - U_1 + \frac{FV}{\tau}}{RT} \quad \dots\dots\dots (6.4)$$

茲に E_1 は前と同様に電子の仕事函数にて、 U_1 はこれ以上のエネルギーではイオンは活性化されぬ即ち電流に寄與しないエネルギーである。

かくの如く吸着の強さが過電圧即ち水素瓦斯と溶液中の水素イオンの平衡を速かに成立せしめる金属の能力 (elektrochemische Aktivität) に關係する。若し原子の吸着エネルギーが水素分子に於ける原子の結合エネルギーよりも小さい場合には、比較的に小なる分子吸着エネルギーの影響なくしてはその金属は決して原子を作り得ず、即ち可逆電極として働けない。(第五圖参照)即ち金属の電気化學的活性度と水素の下與する反應に對する觸媒の活性度とが一致すると考へられる。従つて前述の Bönhoëffer の結果(第1節)が説明出来る。又金属の仕事函数と吸着ポテンシャルとが平行關係になる事は明瞭である。過電圧との關係は第三表の如くである。注意すべきは小なる過電圧の金属が大なる仕事函数を有す事である。尚、Bulter は水銀に就いて Bowden の實驗的に得た過電圧の値より吸着エネルギー及び水和エネルギーを考慮して仕事函数を計算したるに 3.7 eV を得た。光電現象よりの測定値は 4.47 eV である。

第 三 表

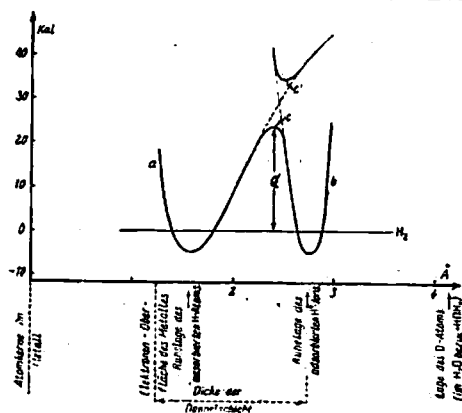
η (volt) $i = 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$ に於ける過電圧	水素原子の再結合速度 (上より下へ行く程減少する)	ϕ (eV) 仕事函数の測定値
Pt = 0.000	Pt	Pt = 6.30
Pd = 0.000	Pd	Pd = 4.99
Ni = 0.2 ~ 0.5	Fe	Ni = 4.86
	Cr	
Ag = 0.1 ~ 0.2	Ag	Ag = 4.75
Cu = 0.3 ~ 0.4	Cu	Fe = 4.68
Pb = 0.4 ~ 0.7	Pb	
Hg = 0.8 ~ 1.4	Hg	Hg = 4.47

最近 Naray-Szabó^(43,44) も吸着と過電圧の關係を論じてゐる。

【VII】陽子移行論 (Horiuchi & Polanyi)

Horiuchi & Polanyi⁽⁴⁵⁾ (1935) は陽子移行の理論を提出し、酸の電離、陽子回歸變化、水素イオン觸媒作用及び電極に於ける水素發生に就いて説明した。前三者に關しては既に松山氏が本誌(11, 321(1937))に紹介された。この説は Gurney が電子の運動に注目したに反して陽子の運動に注目して水素イオンの放電を説明するものである。

例へばニツケル電極に就いてポテンシャル曲線を見るに第六圖の如くである。曲線 (a) は水素原子の(化學吸着された状態の)即ち Ni-H 結合のポテンシャル曲線、曲線 (b) は陽子のポテンシャル曲線にて、 $\text{H}^+ \cdot \text{OH}_2^+$ イオンを形成してゐる。 H_2 線は水素瓦斯のエネルギー水準で、活性化エネルギー Q は略 24 kcal. である。今



Energieschema der Ionisierung (und Entionisierung) von Wasserstoff an einer Metalloberfläche.

第 六 圖

$H^+ \cdot OH_2$ イオンが金属に近づき OH_2 がそれより中に入れない域があるとする。即ち Me (金属) と OH_2 が止つて H^+ (陽子) のみが動き水素イオンから吸着水素原子に移行する。この際量子力学的共振が起る事は勿論にて、その際の活性化エネルギーを Q とすれば電流は

$$i = \text{const} \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (7.1)$$

で表はされる。

今、金属の電子表面と吸着水素イオン層との間即ち電気二重層間に分極電圧 η が與へられるとする。これは吸着水素原子のエネルギーに対しては何ら影響せず、(Me-H 結合には双極子がないから) 水素イオンに影響する。即ち第七圖の如く曲線 (b) が (b₁) までづれる。イオン化過程及び放電過程に於ける活性化エネルギーの變化は夫々

$$\Delta_1 Q' = \alpha \eta \quad (7.2)$$

$$\Delta_2 Q' = -(\eta - \alpha \eta) = -(1 - \alpha) \eta \quad (7.3)$$

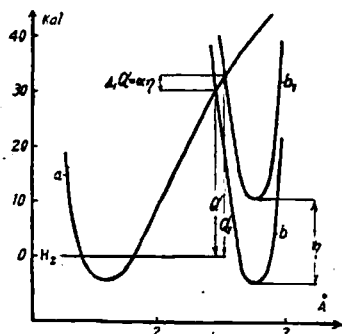
にて、そこに流れる電流を夫々 $\overleftarrow{i}$, $\overrightarrow{i}$ とすれば、實際 η なる電圧にて流れる電流は

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = \text{const} \times \left(e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \eta F}{RT}} \right) \quad (7.4)$$

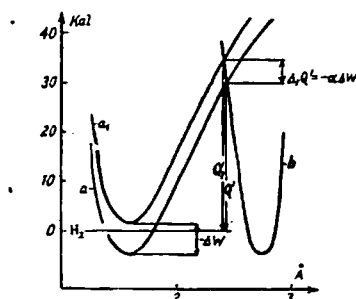
高い電圧にては略して、例へば放電電流に就いて

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i \quad (7.5)$$

となる。即ち Tafel 式と同一である。 α は 0.5 となるべきであるが、これは曲線 (a) と (b) とがその交點にて同一の傾斜をなしてゐればよい。



第七圖



第八圖

次にかゝるイオン化過程が金属の種類により如何に影響されるかを見る。電極への水素イオンの吸着エネルギーは總て略同一であらう。即ち連結した異種の金属を同一溶液に浸した場合、水素イオンに対して特別な吸着はしない。又假へば一方の金属より溶液に電子を放出せしめてもエネルギー差は極く僅かである。(Peltier 熱に相當する)。従つて水素イオンより水素原子への放電は何れの金属電極にても同一のエネルギー變化である。しかし水素原子の吸着ポテンシャルは金属により大いに異なる。吸着ポテンシャルの變化 (ΔW) を考へるに、そのポテンシャル曲線の形は變らないとして第八圖の如く (a) より (a₁) になつたとすれば、イオン化過程の活性化エネルギーは次の如く變ずる。

$$\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W \quad (7.6)$$

イオン放電に對して同様に

$$J_1 Q' = J_1 Q' = -\alpha J W \quad \dots\dots\dots (7.7)$$

従つて(7.5)式と同じく

$$\ln i = \frac{\alpha W}{RT} + \text{const} \quad \dots\dots\dots (7.8)$$

を得る。即ち速かなる水素のイオン化は水素原子の吸着ポテンシャルの高い金属のみに起り、又水素原子の吸着ポテンシャルが低い金属程その有する過電圧は大きい事が説明される。

【VIII】 接触機構と電気化学機構 (堀内、岡本、廣田諸氏)

【絶対反応速度論の應用 A】

重水素の発見以來、電解による水の濃縮の問題が過電圧現象と結び付けられる様になつた。北海道の堀内研究室に於てもこの方面の研究に多大の功績を挙げられてゐる。その實驗結果より次の事が解つた。^{48,49)} 一般に重水素電解分離係数として

$$s = \frac{dH}{H} / \frac{dD}{D} \quad \dots\dots\dots (8.1)$$

を以て表はされる。茲に H 及 D は夫々軽水素及び重水素の溶液中の原子数、dH 及 dD は同時に電解し去るものである。諸種の金属に就いて s を檢したるに明らかに二群に分れる事が解つた。

第一群 $s=6\sim7$ Pt, Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb (アルカリ性)

第二群 $s=3$ Pb (酸性), Hg, Sn

即ち第一群の金属は重水素の交換反應の觸媒となるが、第二群のものはなり得ない。

堀内、廣田及び岡本氏は種々の實驗結果を綜合して、水素電極反應には其の電極金属の種類並びに其の他の状況により次の二つの機構の何れかが働くと云ふ結論に達した⁴⁸⁻⁵¹⁾。

(a) 接觸機構

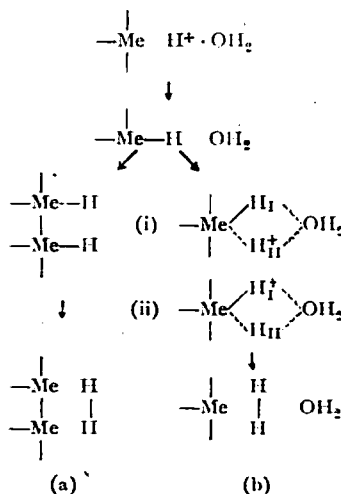
先づ水素イオンが中和せられて化學吸着した水素原子となる。更にその水素原子二個が結合して水素分子となる。この逐次反應にて第二段の段階が速度決定反應である。上記第一群の金属がこれに属する。

(b) 電気化学機構

一個の水素イオンが先づ中和されて吸着水素原子 (H_1) となる。(a) と同様これが他の水素イオン (H_{II}) と量子力學的共振状態に入り、更に (i) (ii) の二つの状態の間に

共振する。 H_1^+ 又は H_{II}^+ が金属電子によつて中和される時水素分子を生成し、この段階が決定反應である。第二群の金属がこれに属する。

依つて機構 (a) は古く Tafel の主張した水素原子結合機構と全く同一にて、機構 (b) は負水素イオンは考へないが、金属に着いた水素と他の水素イオンとの反應と云ふ點に於ては第 II 節の Heyrowsky や Bowden 等の説に類似してをり、吸着水素イオンの中和と云ふ點にては Volmer, Gurney 等の説に一致すると思ふ。堀内及岡本氏は最近に發展した絶対反應速度論^{52,53)} (本誌 10, 99-104(1936); 11, 493-95(1937)参照) をこれらの機構に巧みに應川してそれを



解き、よく過電圧の実験結果と合致する事より、この機構の量子力學的に正しい事を證明した^{18,19)}。その概略を茲に紹介させて戴く。

今、金属塊と一個の水素分子とが存在する時、単位時間に金属結晶上の特定な一對の金属原子と反応して此に吸着せられる確率は次の如くにして表はされる。

$$\Xi = \frac{kT}{h} \cdot \frac{q^*}{Q_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (8.2)$$

k : Boltzmann 恒数, h : Planck 恒数, T : 絶対温度

しかし [原系の状態和]

$$Q_{H_2} = e^{-\frac{\epsilon_{H_2}}{kT}} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2\pi I kT}{h^2} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad \dots\dots\dots (8.3)$$

ϵ_{H_2} : 水素分子の平衡位置に於けるポテンシャルエネルギー

m : 水素分子の質量

I : 水素分子の慣性能率

ν : 振動数

[遷移面の状態和]

$$q^* = \prod_{i=1}^5 \frac{e^{-\frac{h\nu_i^*}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_p^*}{kT}} \quad \dots\dots\dots (8.4)$$

ϵ_p^* : 水素分子が遷移状態にある時のポテンシャルエネルギー

ν^* : 主曲率面に於ける振動数(5個となる)

次に稍々一般化して、一個の水素分子が結晶面上の何れかの金属原子對(かゝる原子對の数を G) に吸着される確率は、 $G \times \Xi$ となる。この際 q^* は金属原子間の距離により異なる。次に金属原子の總数を s 、既に水素原子を吸着してゐる金属原子の總数を a とすれば、空いてゐる一對の金属原子の平均數は

$$G \frac{\binom{s-2}{a}}{\binom{s}{a}} = G \frac{(s-a)(s-a-1)}{s(s-1)} = G \left(\frac{s-a}{s} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (8.5)$$

(s, a が大なる故)

となり、又遷移状態にある分子は周囲の吸着水素分子との間にポテンシャルエネルギーを有するが、周囲が満員の際のポテンシャルエネルギーを u^* とすれば、一般に $u^* \cdot \frac{a}{s}$ となる。従つて a 個だけ既に吸着されてゐる時に於ては G の代りに $G \cdot \left(\frac{s-a}{s} \right)^2$ 、 ϵ_p^* の代りに $\epsilon_p^* + u^* \cdot \frac{a}{s}$ とすべきである。かくして更に水素分子の總數、 m_{H_2} を乗すれば、かゝる確率が吸着速度を表す。

然るに接觸機構に於ては水素分子の接觸解離が其の決定段階である。故に上の確率より直ちに正電流(前節にてイオン化の方向、(0.4)参照)の式を得る。(e は素子荷電)

$$i = 2e \frac{kT}{h} \cdot m_{H_2} \cdot G \frac{(s-a)^2}{s^2} q^* \quad \dots\dots\dots (8.6)$$

茲に

$$\bar{q}^* = \prod_{i=1}^5 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} e^{-\frac{\epsilon_{H_2} + \frac{a}{s} u^*}{kT}} \quad \dots\dots\dots (8.7)$$

又同様の推論よりして負電流として

$$\vec{i} = 2\epsilon \frac{kT}{h} G \cdot \frac{a^* q^*}{s^2 q^2} \dots\dots\dots (8.8)$$

[吸着状態に於ける水素原子の状態和]

$$\bar{q} = e^{\frac{\epsilon_H + \frac{1}{2}\epsilon_H^*}{kT}} \frac{1}{H(1 - e^{-\frac{\lambda \nu}{kT}})^{-1}} \cdot e^{-\frac{u_H}{s} \frac{u_H}{kT}} \dots\dots\dots (8.9)$$

$$\text{茲に} \quad \left(\frac{s}{a} - 1\right) \bar{q} = \frac{a_0}{a} e^{-\frac{F(\eta - \eta_0)}{RT}} \sqrt{\frac{Q_{H_2}}{m_{H_2}}} \dots\dots\dots (8.10)$$

となる。要するに電流は電極電位、水素イオンの活量及び水素分圧の函数として表はされる。

電気化学機構に於ても同様にして電流の理論式が得られるが、この場合には遷移状態のエネルギーが其の前後に於て荷電の變化がある爲に電極電位の影響を受ける。

扱て、上の理論式より電流と電圧の関係式を出す。今(8.8)式に(8.7)(8.9)(8.10)式を代入して

$$\log \vec{i} = -\left(2 - \frac{u_{H_2}^*}{u_H}\right) \frac{\eta}{RT} + i_0 \dots\dots\dots (8.11)$$

$$\text{茲に} \quad i_0 = \frac{2u_H}{u_{H_2}^*} \log(s-a) \frac{u_{H_2}^*}{u_H} \cdot a + \log \frac{2\epsilon G}{s} \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q^2} \left(\frac{\lambda}{q_0}\right)^2 \left(\frac{u_H}{u_{H_2}^*}\right) \dots\dots (8.12)$$

$$\lambda = \frac{a_0}{a} e^{-\frac{F\eta_0}{RT}} \sqrt{\frac{Q_{H_2}}{m_{H_2}}} \dots\dots\dots (8.13)$$

＝ツケルに就いて實際の数値を入れて計算すれば i_0 は η の小なる時は殆んど恒數にて、 η が十分の数ボルトを越えると其の増加は第一項と消し合ひ $\log \vec{i}$ は一定となる。即ち η を増加すると $\log \vec{i}$ は直線的に増加し次第にこれよりはづれ一定値に近づく。この直線部の傾斜が $2 - \frac{u_{H_2}^*}{u_H}$ を表はし、＝ツケルにては0.7となる。依つて(8.11)式は Tafel 式と一致し、しかも b 項は 0~1 の間にある。かくの如く Volmer が單純な質量作用の考へから Tafel の接觸機構を攻撃したが、こゝでもつと精密な量子論的な形で再現された譯である。

電気化学機構にても Tafel 式と同様な

$$\log \vec{i} = \bar{\lambda}_0 \frac{A\eta}{RT} + \text{const} \dots\dots\dots (8.14)$$

が得られる。 $\bar{\lambda}_0$ はポテンシャル曲面の状態により定まる恒數にて、水銀に就いては-0.5となる。依つて Tafel 恒數(b項)が兩機構により全く異なる理由により説明された。しかし接觸機構にては電極面の吸着水素原子の濃度が低い時 2、満員の時 0 となり、電気化学機構では η の變域に於てポテンシャル曲面の形が餘り變らなければ常に $\frac{1}{2}$ 近くである。

この機構は上述の如く Tafel 関係のみならず他の多くの實驗事實、例へば陽極電流、重水素交換反應及び重水素電離係數等をもよく説明し得る。

【IX】 吸着水分子説 (Eyring, Glasstone & Laidler)

【絶對反應速度論の應用 B】

極く最近 Eyring, Glasstone 及 Laidler⁶⁴⁾ (1939)は“絶對反應速度論の過電壓への應用”と題して注目すべき論文を J. Chem. Phys. 誌上に發表してゐる。彼等も Volmer, Erdey-Grúz, Gurney 等と同様に水素イオンの放電の過程が速度決定であると考へ、しかも絶對反應速度の理論よりして金屬の吸着水分子への陽子移行を推論して、過電壓の種々の現象を説明してゐる。

ては、指数項を展開し且つ直線項以外を省略すれば次式を得る。

$$i = [C_1 A_1 (1 + \alpha \eta F/RT) - C_2 A_2 \{1 - (1 - \alpha) \eta F/RT\}] F/N \dots\dots (9.9)$$

可逆電位即ち $\eta=0$ では(9.6)式より $C_1 A_1 = C_2 A_2$ となれば、この関係が小なる η にも成立するとすれば

$$i = (C_1 A_1 \cdot \eta F/RT) F/N \dots\dots (9.10)$$

即ち低い過電圧では電流と過電圧とは直線関係となる事を示すが、これは屢々述べた如く實驗結果と一致する。高い過電圧に際してはイオン化過程の速度は放電過程に比べ省略し得る程小となるから次の如く書ける。

$$i = (C_1 A_1 e^{\alpha \eta F/RT}) F/N = i_0 e^{\alpha \eta F/RT} \dots\dots (9.11)$$

即ち Tafel 関係式である。この i_0 に就いては後に述べる。普通 $\alpha=0.5$ にて、こゝに α は前述の如く放電過程の始原状態と活性化状態との間に働く過電圧効果であるから、この兩者間のポテンシャル差は全エネルギー障壁の略 $\frac{1}{2}$ である事を示す。他の言葉で云へば、エネルギー障壁は電極表面にて略対称をなす。この事は電極反応の性質を決定する上に重要である。

次に考察すべきは電極反応に含まれる物質にて、これはその濃度 C_1 を計算する事により得られる。(9.8)式によれば放電過程に相當する電流の大きさは

$$i = (C_1 A_1 e^{\alpha \eta F/RT}) F/N \dots\dots (9.12)$$

にて、可逆電位即ち $\eta=0$ では

$$i_0 = C_1 A_1 \cdot F/N = C_1 \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta F_1^*/RT} \cdot F/N \dots\dots (9.13)$$

となる。 ΔF^* は $\Delta H^* - T\Delta S^*$ (ΔH^* は活性化熱、 ΔS^* は活性化エントロピー) にて表はされるから

$$i_0 = C_1 \frac{kT}{h} \cdot \frac{F}{N} \cdot e^{\Delta S_1^*/R} \cdot e^{-\Delta H_1^*/RT} = B \cdot e^{-\Delta H_1^*/RT} \dots\dots (9.14)$$

となる。茲に $B = C_1 (kT/h) F/N \cdot e^{\Delta S_1^*/R}$ である。 i_0 の値は η に對する $\ln i$ 又は $\log i$ の實驗値を圖示しそれを $\eta=0$ まで延ばすと得られる。活性化熱 ΔH_1^* は電流密度が一定なる際の過電圧の温度係数又は過電圧が一定なる際の電流密度の温度係数より得られる。但し C_1 も ΔS_1^* も温度に無関係と思へる。 i_0 と ΔH_1^* が解れば (9.14) 式より B が得られる。實際の結果は第四表に示す。表面状態に關する苛性ソーダ溶液中の白金及び水銀の場合を除いて最後列は略等しい。即ち C_1 及び ΔS_1^* を含む B の値は電極及び電解質の種類に無関係である。この事は C_1 なる濃度で表はされる物質がすべての水溶液及び電極にて同一である事を示す。明らかにこの物質は水である。従つてかゝる推論より水素イオンの放電の速度決定段階は、水の分子を含むと云へる。水分子の占める面積は略 10^{-15} cm^2 と考へられるから、 C_1 は 1 cm^2 に就き 10^{15} 分子、 kT/h は 25°C

第 四 表

電 極	電 解 質	$12 + \log i_0$	$\Delta H_1^* (\text{kcal.})$	$\log B$
Hg	0.2N-H ₂ SO ₄	0.8	18.0	2.0(25°C)
Hg	0.2N-NaOH	3.8	8.7	2.2 "
Ga	0.2N-H ₂ SO ₄	5.2	15.2	2.5(87°C)
Wood's alloy	0.2N-H ₂ SO ₄	4.0	16.4	2.0 "
Pt	0.2N-H ₂ SO ₄	6.2	11.5	2.6(25°C)
Pt	0.2N-H ₂ SO ₄	6.8	9.5	1.7 "
Pt	0.2N-NaOH	5.0	7.0	2.1 "
Pt	0.2N-NaOH	6.3	6.0	2.7 "
Pd	0.2N-H ₂ SO ₄	7.3	9.0	1.9 "
Pd	0.2N-NaOH	7.0	10.0	2.3 "

占める面積は略 10^{-15} cm^2 と考へられるから、 C_1 は 1 cm^2 に就き 10^{15} 分子、 kT/h は 25°C

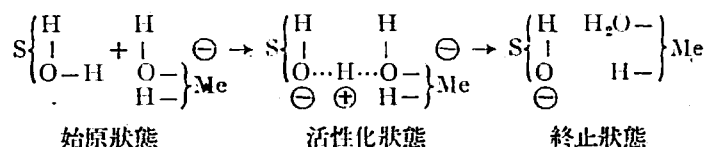
にて 6×10^{12} , F は 96500, N は 6×10^{23} であるから

$$B = 9.6 \times 10^8 \cdot e^{\Delta S^*/R} \dots \dots \dots (9.15)$$

となる。

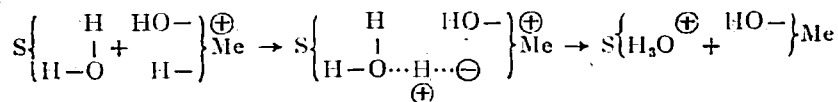
上述の水分子が速度決定段階に含まれるとする假定より B の値の實驗値が一致するか否かを決定するには、先づ ΔS^* を大體でもよいから知る必要がある。それには陰極に於ける反應のより詳細な機構を知らねばならぬ。水溶液中の電極表面は水分子の一分子層で覆はれると考へられる。多分 H 及び OH の形で金属原子に結びついてをり、それは電極自身と同一の熱力學的ポテンシャル即ち平衡にあると思はれる。この層に接近して溶液内部と同一熱力學的ポテンシャルの水分子の他の層が存在し、電極に於ける過剰のポテンシャル η はこの水分子の兩層間に作用するとする。しかる時、放電過程は溶液側の水分子より電極に着いた水分子への陽子移行としてよい。速度決定段階がかかる陽子回歸變化であれば、その活性化熱は 10~20 kcal となるべきに事實同一程度を示す。かくの如く過電壓は水分子の兩層に作用するから活性化状態はそれらの中間にあり、しかし過剰ポテンシャル η の半分 ($\alpha=0.5$) が始原状態と活性化状態間に働くと思ふ要求は満足される。

従つて過電壓の主原因となる陽子移行過程は次の如く表はされる。



茲に符號 S は溶液を、 Me は電極表面を、 Me の上の $\ominus$ は陰極にて有効な電子を意味する。明らかに活性化状態は H_3O^+ と OH^- とより成る。依つて活性化エントロピー ΔS^* は水分子より他の水分子への陽子移行即ち水溶液内の水のイオン化 (電離) $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ に伴ふ活性化エントロピーに近い。 $a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$ ($25^\circ C$)、 $a_{H_2O} = 55$ moles/litre とすれば、水の電離の ΔH は 13.6 kcal なれば平衡恒数は 3.3×10^{-18} 即ち $e^{\Delta S^*/R} = 3.3 \times 10^{-18}$ となる。(9.15) 式により計算すれば $B=1.5$ となり、過電壓の測定結果 (第四表) と一致する。従つてかかる水分子間の陽子移行機構が實驗的に正しい事が解る。

更に Eyring 等は上述の機構により可逆電位より過電壓への陰極ポテンシャルの増加が通過した電氣量と直線関係にある事實及び η -ポテンシャルに対する影響を十分に説明してゐる。又 $Me-H$ 結合の強い金属が低い過電壓を有する事を示し、軽水素・重水素の電解分離をこの機構より説いてゐる。更に酸素過電壓を逆方向へ陽子移行、即ち



と考へれば陰極と陽極の兩現象の類似性が理解される。又 H_3O^+ 及び OH^- イオンの放電を伴ふ過電壓は高く、他のイオン例へば Cl^- イオンに於ては非常に低い事は前者のイオンが溶媒たる水の構造の一部をなす事に歸せられると述べてゐる。

【X】 水素分子擴散説 (Knorr 一派)

Knorr⁵⁵⁻⁵⁷⁾ 一派(1936)は白金、パラジウム等の活性な電極にて酸性溶液でも鹽基性溶液でも十分に水素で飽和してをけば、金属に無關係に電流電壓曲線は總て同一であると云ふ實驗結

果よりして、水素分子の擴散過程を過電壓の原因であると考へた。しかして過電壓を次式にて表はした。

$$\eta = b \log \frac{AF + J}{AF} \quad \dots\dots\dots (10.1)$$

茲に J は電流, $b = 2.3 \frac{RT}{2F} = 0.029 \text{ V}$ にて, $A \cdot F$ は單位時間に電極に擴散して來る水素の量 (F は Faraday 恒數) である。

彼は水素分子の溶液中への擴散の遅い爲に電極上にその濃度増加を來たすとして、陰極上の H_2 の濃度を $[\text{H}_2]_k$ とし、氣相と平衡にある溶液中の水素濃度を $[\text{H}_2]_0$ とすれば Nernst 平衡式に依つて

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2]_k}{[\text{H}_2]_0} \quad \dots\dots\dots (10.2)$$

となる。定常電流 J には Fick 擴散法則を適用し

$$\frac{J}{2F} = \frac{D \cdot q}{\delta} ([\text{H}_2]_k - [\text{H}_2]_0) \quad \dots\dots\dots (10.3)$$

にて、茲に δ は擴散の支配する層の厚さ、即ち陰極よりこれ以上の距離になると水素分子の移動の決定現象が擴散ではなく攪拌による。 D は擴散係數、 q は擴散斷面積である。(10.2) (10.3) 式より $[\text{H}_2]_k$ を消去して

$$\eta = 0.029 \log \frac{[\text{H}_2]_0 + \frac{J\delta}{2FDq}}{[\text{H}_2]_0} \quad \dots\dots\dots (10.4)$$

定常状態に對して

$$\frac{2Dq[\text{H}_2]_0}{\delta} = A \quad \dots\dots\dots (10.5)$$

とすれば

$$\eta = 0.029 \log \frac{J + AF}{AF} \quad \dots\dots\dots (10.6)$$

書き換へて

$$\frac{J}{q} = i = \frac{2DF}{\delta} \cdot [\text{H}_2]_0 \cdot \left(e^{\frac{2\eta F}{RT}} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (10.7)$$

となる。

水素の擴散速度により定まる A の値は電解と無關係に觀測されるが、Knorr はそれが電流電壓曲線より得た値と一致する事を確めた。電流電壓曲線特に η の小なる際のそれは(10.1)式により定量的に表はされる。この結果即ち電流電壓曲線の傾斜が Tafel 關係式と同様に $b = 0.029$ を示す事により Knorr は過電壓の原因を吾々の本來の問題でない擴散にをいたのである。しかし Pt, Pd の如き活性な金屬でも屢々 0.029 でない事のあるのは、擴散が主なる原因でなくやはり電極現象を考へねばならぬと思はれる。唯、例外の電流電壓曲線の説明には好都合である。

× × × × ×

以上、水素過電壓の原因即ち水素電極反應の機構に關して、その理論の發展徑路並びに最近の諸大家の説を紹介した。即ち、

Tafel は簡単に水素原子の結合を以て速度決定反應と考へ、Bonhoeffer はその氣相系での實

驗結果よりこれを支持した。その後この説は種々の實驗事實に反する事により否定される様になり、一時吸着水素イオン(負)と水素イオンとの反應が考へられてゐたが、次第に水素イオンの金屬電子による放電過程が速度決定であるとする説が有力となつた。Erdey-Grúz & Volmer が最初に古典的にこれを取扱い、Frumkin 一派は更に二重層の構造即ち ζ -ポテンシャルとの關係に就いて論じ多くの實驗をなしその證明に努めてゐる。1932年 Gurney が量子力學的に金屬より水素イオンへの電子轉移を取扱い、Balter 等がそれに吸着の影響等の補正をなした。又 Horiuchi & Polanyi は逆に陽子移行による説明を提出した。その後重水素の發見により重水素の電解分離はこの問題に新しい實驗方法を提供し、堀内氏一派の考へを生むに至つた。一方絶対反應速度の理論が發展し、この問題にも應用される様になつた(第Ⅱ, Ⅲ節)。

Knorr 一派の如く擴散過程を原因とする者もあるが、これは特別の場合にて現今は主として水素イオンの放電に原因を置く者が多い。堀内氏等は金屬の種類により水素原子結合とイオン放電との兩機構に分ち、兩方とも絶対反應速度(量子力學的)に可能であると主張されてゐる。

今後の發展を希望する。(Feb. 1940).

文 獻

- 1) Glasstone, S., *The Electrochemistry of Solutions*, 2nd edition, Chap. XVII (p. 420—50) Methuen, London (1937).
- 2) 龜山直人, 電氣化學の理論及應用, 上巻 (改版) 391—420, 丸善 (1937).
- 3) Wirtz, K., *Z. Elektrochem.*, **44**, 303—26 (1938).
- 4) Tafel, J., *Z. physik. Chem.*, **50**, 641—712 (1905).
- 5) Glasstone, S., *J. Chem. Soc.*, **125**, 2414 (1924).
- 6) 小野田忠, 日本化學會誌, 大正11, 12年.
- 7) Bonhoeffer, K. F., *Z. physik. Chem.*, **113**, 199—219 (1924).
- 8) Baars, E., *Z. Elektrochem.*, **36**, 429—39 (1930).
- 9) Heyrovsky, J., *Rec. Trav. Chim.*, **44**, 499—502 (1925).
- 10) Bowden, F. P. & Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A 120**, 59—79, 80—89 (1928).
- 11) Bowden, F. P., *Trans. Farad. Soc.*, **24**, 473—86 (1928).
- 12) Bowden, F. P., *Proc. Roy. Soc.*, **A 125**, 440—62 (1929); *ibid.*, **A 126**, 107 (1929).
- 13) Bowden, F. P. & O'Conner, E. A., *ibid.*, **A 128**, 317—29 (1930).
- 14) Agar, J. N. & Bowden, F. P., *ibid.*, **A 169**, 206—20, 220—33 (1938).
- 15) Erdey-Grúz, T. u. Volmer, M., *Z. physik. Chem.*, **A 150**, 203—14 (1930).
- 16) Erdey-Grúz, T. u. Volmer, M., *ibid.*, **A 157**, 165—81 (1931).
- 17) Erdey-Grúz, T. u. Wick, H., *ibid.*, **A 162**, 53—62 (1932).
- 18) Volmer, M., *Phys. Z. Sowjet-Union*, **4**, 346—59 (1933).
- 19) Volmer, M. u. Wick, H., *Z. physik. Chem.*, **A 172**, 429—47 (1935).
- 20) Proskurin, M. & Frumkin, A., *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 110 (1935).
- 21) Frumkin, A., *Z. physik. Chem.*, **A 164**, 121—33 (1933).
- 22) Frumkin, A., *Phys. Z. Sowjet-Union*, **4**, 364 (1933).
- 23) Stern, O., *Z. Elektrochem.*, **30**, 508—16 (1924).
- 24) Herasymenko, J., *ibid.*, **34**, 129—36 (1928).
- 25) Herasymenko, P. u. Slendyk, I., *Z. physik. Chem.*, **A 149**, 123 (1930).
- 26) Essin, O., *ibid.*, **A 166**, 270—2 (1933).
- 27) Loschkarev, M. u. Essin, O., *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **8**, 189—204 (1938).
- 28) Frumkin, A., *ibid.*, **7**, 475—84 (1937).
- 29) Lewina, S. u. Sarinsky, W., *ibid.*, **6**, 491—512 (1937); **7**, 485—94 (1937).
- 30) Slygin, A. u. Frumkin, A., *ibid.*, **3**, 791—818 (1935); **4**, 911—28 (1936); **5**, 819—40 (1936).
- 31) Ershler, B. u. Frumkin, A. u. s. w., *ibid.*, **6**, 195 (1937); **7**, 327—38 (1937); **8**, 565—76 (1938);

- 11, 45—58 (1939).
- 32) Kabanov, B. u. Jofa, S. u.s.w., *ibid.*, 10, 317—31, 617—29, 903 (1939).
- 33) Gurney, R. W., *Proc. Roy. Soc.*, A 134, 137—54 (1931); A 136, 378—91 (1932).
- 34) Gurney, R. W., *Phys. Z. Sowjet-Union*, 4, 360—4 (1933).
- 35) Fowler, R. H., *Proc. Roy. Soc.*, A 136, 391—6 (1932).
- 36) Fowler, R. H., *Trans. Farad. Soc.*, 28, 368—78 (1932).
- 37) 堀義路, 電氣化學, 1, 233—9 (1933).
- 38) Bulter, J. A. V., *Proc. Roy. Soc.*, A 157, 433—33 (1936).
- 39) Bulter, J. A. V., *Trans. Farad. Soc.*, 28, 377—82 (1932).
- 40) Bulter, J. A. V., *ibid.*, 19, 659—65, 729—33—39 (1924).
- 41) Bulter, J. A. V., *Z. Elektrochem.*, 44, 55—60 (1938).
- 42) De Boer, J. H., *Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen*, S. 46, Leipzig (1937).
- 43) Náray-Szabó, St. v., *Z. physik. Chem.*, A 178, 355—60 (1937).
- 44) Náray-Szabó, St. v., *ibid.*, A 181, 367—74 (1938).
- 45) Horiuti, J. u. Polanyi, M., *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 2, 505—32 (1935).
- 46) Horiuti, J. & Okamoto, G., *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, 28, 231—42 (1936).
- 47) Hirota, K. & Horiuti, J., *ibid.*, 30, 151—68 (1936).
- 48) Okamoto, G., Horiuti, J. & Hirota, K., *ibid.*, 29, 223—51 (1936).
- 49) 堀内壽郎及岡本剛, 電氣化學, 5, 368—79 (1937).
- 50) Horiuti, J. & Okamoto, G., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 13, 216—27 (1938).
- 51) Hirota, K. & Horiuti, K., *ibid.*, 13, 228—33 (1938).
- 52) Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, 3, 107—15 (1935).
- 53) Evans, M. G. & Polanyi, M., *Trans. Farad. Soc.*, 31, 875—94 (1935).
- 54) Eyring, H., Glasstone, S. & Laidler K. J., *J. Chem. Phys.*, 7, 1053—65 (1939).
- 55) Knorr, C. A. u. Schwartz, E., *Z. Elektrochem.*, 40, 38—43 (1934); *Z. physik. Chem.*, A 176, 161—168 (1936).
- 56) Kandler, I. u. Knorr, C. A., *Z. Elektrochem.*, 42, 669 (1936).
- 57) Kandler, I., Knorr, C. A. u. Schwitzer, C., *Z. physik. Chem.*, A 180, 281—304 (1937).