



酸素陽極反応の研究(第1報) :  
酸素過電圧に対する圧力の影響(その1)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木村, 一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3043">http://hdl.handle.net/10258/3043</a>

# 酸素陽極反応の研究 (第1報)

酸素過電圧に対する圧力の影響 (その 1)

木 村 一

## Researches on Anodic Oxygen-Producing Reaction I

### Part I, The influence of oxygen pressure on the oxygen overpotential

Hajime Kimura

#### Abstract

In the present paper the influence of oxygen pressure on the oxygen overpotential was measured by Hickling-Hill's method under various conditions wherein current density, concentration of electrolytes, or temperature was altered. It was desirable to establish a mechanism for inhibition of anodic oxygen evolution on oxygen overpotential.

The results obtained from the experiments are the following:

- (1) Overpotentials did not seem to be essentially effected by the pressure.
- (2) The Tafel equation was applicable in all cases.
- (3) Temperature effects depended on qualitatively.
- (4) The activation energy on Pt calculated by Agar's method was found 21 - 23 kcal.

#### 1 緒 言

一般に電極反応に及ぼす因子として、電極電位に対して、電流密度、電解液濃度、温度、圧力等があり、水素電極反応に対しては、これらの測定値が種々なる実験者によつて明らかにされ、且つその機構も解明されつゝあるが、陽極酸化、金属の溶解、腐蝕作用等に関係の多い酸素陽極反応については、綜説的には Hickling-Hill<sup>1</sup>、米田<sup>2</sup>の紹介があり、また Hoar<sup>3</sup>、Knobel<sup>4</sup>、Bowden<sup>5</sup>、米田<sup>6</sup>等の信頼し得る測定値もあるが、最近迄余り研究は行われていなかったのである。この原因としては、此の反応の重要な要素である“酸素過電圧”の測定値が、再現性に乏しい事や、表面変化等が伴う為の実験の複雑性、困難性の為と思われるのである。

而も両電極反応共、上記 4 因子の中、過電圧に対する圧力の影響の研究は殆ど行われて居ず

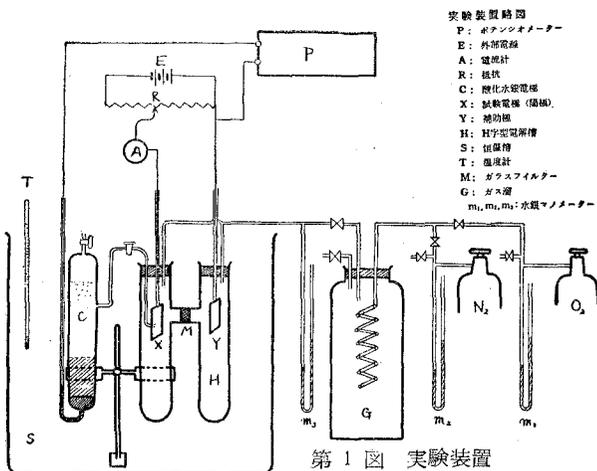
- 1 Hickling-Hill : Discuss. Faraday. Soc. No.1, 246 (1947)
- 2 米田 幸 夫 : 日化 71, 216 (1950)
- 3 Hoar : Proc. Roy. Soc. (London). A142, 628 (1933)
- 4 Knobel : Tran. Am. Electrochem. Soc. 43, 73 (1923)
- 5 Bowden : Proc. Roy. Soc. (London) A126, 107 (1930)
- 6 米田 幸 夫 : Bull. Chem. Soc. Jap. 22, 266 (1949)

水素電極反応にては Goodwin<sup>7</sup>, Harkins<sup>8</sup>, Knobel<sup>9</sup>等が, 酸素陽極反応にては Newberg<sup>10</sup>, Carsell<sup>11</sup>等が行つているのみである。筆者は, 以上の研究を参考の上, 進藤<sup>12</sup>の電極反応速度論の実験的証明をするべく, 不溶性電極として平滑白金極を選び, その酸素過電圧に対する圧力の影響を実験したのでその結果を報告する。

## II 実験方法

使用した装置は第1図に示す。試験電極は平滑白金極で, 見掛けの表面積は $0.8\text{cm}^2$ で, 接触部は硝子熔封したもので, 裏面及び周囲には絶縁を行わず, 且つ計算に当つては,  $D_A$ (陽極電流密度)の変化による電流分布の変化を無視すれば, 面積の取り方は相対的なもの故, 片面のみを有効面積とした。

試験電極は, 再現性を考慮に入れ, エメリーペーパーで仕上げ, 更にアルミナ粉末でバフ研磨し, 後精製トルエンで洗滌し, 有機物を除去した。なお, その後更に重クロム酸カリ溶液で洗滌したが, これだけでは一定の過電圧は得られないので, 測定電解電流と同じ大きさの電流で約5分間陰極電解し, 改めて陽極として供試した。



第1図 実験装置

また, 電解液は, 濃厚溶液で炭酸ソーダ, 食塩等を除去, 精製した苛性ソーダ溶液の $N/10$ ,  $1N$ ,  $5N$ の各濃度溶液を使用し, 測定槽は約 $50\text{cc}$ 容量のガラス隔膜付, または抵抗を減少させるため中央連絡部にガラス綿を充填したH字型電解槽を用いた。圧力は, 酸素ポンベよりの酸素を洗滌し, 水銀マンオメーターで, 酸素を加えない場合,  $200\text{mmHg}$ ,  $500\text{mmHg}$ ,  $760\text{mmHg}$ の4種の圧力をH字型電解槽の両極に加えた。

電解補助極としては, 試験電極と全く同じ状態の白金極を使用した。

補助電極には, 各電解液濃度の苛性ソーダ溶液を電極液とした酸化水銀電極を直接接続して用い, 測定槽と同温度にし, 液間電位差を消去し, 特定の酸素不可逆電極に照合したものでない値を, 数値として採用した。(念の為,  $\text{Hg} \mid \text{HgO} \cdot \frac{N}{10} \text{NaOH}$ の単極電位を差引いたものでない)

- 7 Goodwin : Trans. Am. Electrochem. Soc. 40, 180 (1921)  
 8 Harkins : J. A. C. S. 45, 2890 (1923)  
 9 Knobel : ibid 46, 2851 (1924)  
 10 Newberg : J. Chem. Soc. 105, 2428 (1914)  
 11 Cassel : Z. Phy. Chem. A171, 80 (1934)  
 12 進藤益男 : 窒工大研報 1, 101 (1950)

測定回路は、電導度の比較的良好な電解液のため、通常電位差計法を用い、電解電流には電流計と大きな抵抗を直列に入れ、過電圧の変動による電流変化を抑制した。

猶、平滑白金極の過電圧の時間的変化は、Hickling-Hill<sup>1</sup>の分類法により、30分間電解した値、即ち、電極電位が略々一定値に達した値を採用した。また、以下の値は、3~4回繰返した結果の値の中で、殆ど一致した値を採用したが、20mv位の揺動を示したが、原則的に傾向は明瞭に観測された。

### III 実験結果の整理と考察

電解反応は、単位表面積に於ける反応速度である電流密度と電圧曲線によつて決定される故、今基準電位として溶液本体とした時、反応が起つている場合の電極電位を $\eta$ とすれば、観測電圧は $\eta - \eta_r$ である。ここで $\eta_r$ は平衡を呈して居る時の電位で、原系と生成系を指定すると、或る時間后には $\eta_r$ だけ高くなつて居る。此の $\eta - \eta_r$ が過電圧である。而して過電圧には、その原因により化学過電圧、拡散過電圧、抵抗過電圧の3種に分けられるが、米田<sup>13</sup>によれば、 $D_A = 10^{-2} \text{A/cm}^2$ では拡散過電圧は60mVで全過電圧の $1/10$ 位で、 $D_A$ が余り大きくない限り、主として化学過電圧のみでよいとされているが、本実験では、3種の過電圧を一括したものを単に過電圧とした。

電極反応の変化は、圧力、濃度許りでなく、金属電子の Activity の大小に影響される故、実験に当りては、生成系（ガス相）の分圧、組成と原系（液相）の分圧、組成、イオン等を知り、 $\eta - \eta_r$ を変化して電流  $i$  を測定する事で、これらの中には勿論、温度の因子も当然含まれる故に  $D_A = f(\text{OH}^-, p_{\text{O}_2}, T, \eta - \eta_r)$  として、次の種々の研究方法を行つた。

- 1)  $\text{OH}^-$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $T$  を何れも一定とし、 $\eta - \eta_r$  の  $D_A$  による変化の考察。
- 2)  $p_{\text{O}_2}$ ,  $\eta - \eta_r$ ,  $T$  を何れも一定とし、 $\text{OH}^-$  の  $D_A$  による変化の考察。
- 3)  $\text{OH}^-$ ,  $\eta - \eta_r$ ,  $T$  を何れも一定とし、 $p_{\text{O}_2}$  の  $D_A$  による変化の考察。
- 4)  $\text{OH}^-$ ,  $\eta - \eta_r$ ,  $p_{\text{O}_2}$  を何れも一定とし、 $\tau$  の  $D_A$  による変化の考察。

#### 考察 I. 酸素過電圧と陽極電流密度。

$D_A$  と過電圧の関係式としては、次式の如き Tafel<sup>14</sup> の式が与えられている。

$$(\eta - \eta_r) = a + b \log D_A$$

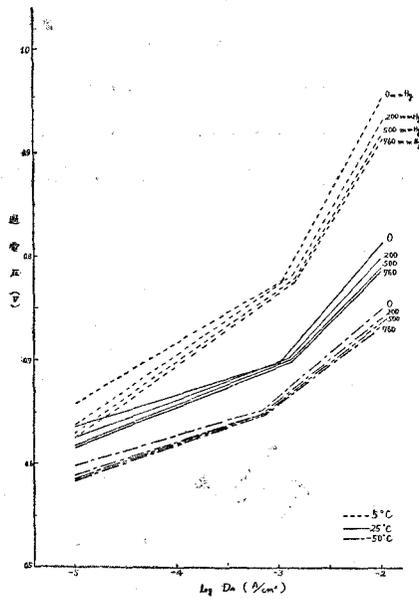
$$b = \frac{kT}{\tau e} \cdot 2.303$$

即ち、この式中最も重要な項は $\tau$ で、電極反応速度を規定し得るものである。本実験に於ては第2図、第3図、第4図の如く、Tafelの式を満足する直線が得られたが、米田等の実験結果と同様、圧力を変化せしめても、或る $D_A$ の点で過電圧の屈曲点のある事が観測された。即ち、

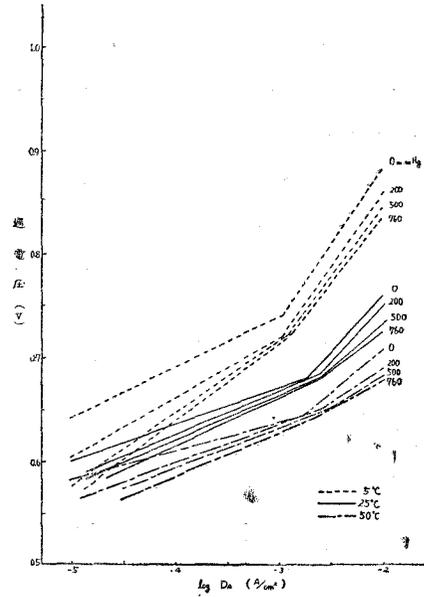
1 Hickling-Hill : 前出

13 米田幸夫 : 日化 71, 216 (1950)

14 Tafel : Z. Phys. Chem 50, 641 (1905)



第2図 過電圧対電流密度 (N/10NaOH)



第3図 過電圧対電流密度 (1N NaOH)

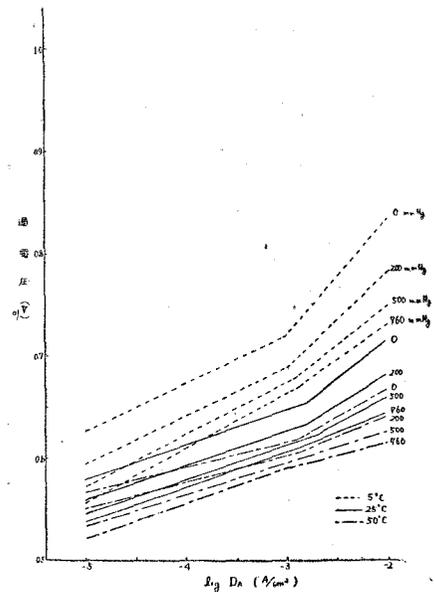
反応機構の変化する点と考えられ、現在此の点を追  
究中である。

結果的に、酸素圧力が加はるにつれて過電圧は低  
下する事が見出され、濃度が大きになるとその低下率  
も大となっている。即ち、N/10で40~20mV、1Nで  
50~35mV、5Nで100~70mVと広範囲に低下する。  
なお、瓦斯圧力の変化による平衡電位の変化は

$$E_{O_2/OH^-} = -0.0001984T \sqrt{\frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}}}$$

故、瓦斯圧力を増せば、此の電極電位は1気圧上昇  
する時に、16.5mV (5°C)、17.7mV (25°C)、  
18.1mV (50°C) 卑となる故、実験誤差を考慮に入  
れても、微小ながら反応速度の減少する如く影響を  
与えて居る。即ち、 $\tau$ と圧力との関係は、 $D_A$ が

$10^{-2.0} \text{A/cm}^2 \sim 10^{-1.0} \text{A/cm}^2$ の時は圧力が大となれば $\tau$ は大となり、 $D_A$ が $\sim 10^{-2} \text{A/cm}^2$ では逆  
となる。此の原因としては、反応機構と重要な関係がある故、次報で詳述するが、定性的には  
電極表面にて酸素の発生が阻害される事実と、それがアルカリ濃度の対数に比例して低下する



第4図 過電圧対電流密度 (5N NaOH)

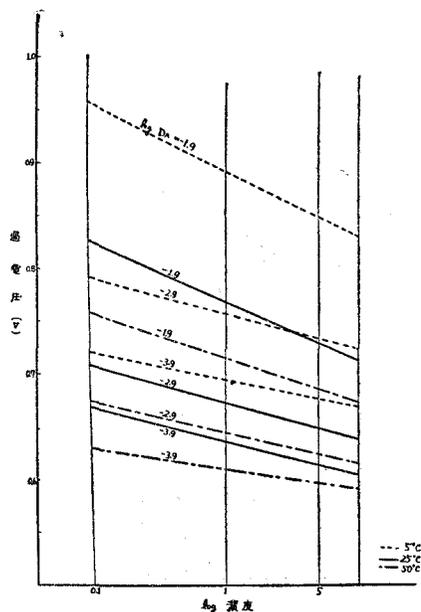
事実と組合はされて大きな値となつたと考えられる。

更に、 $\tau$ の濃度による影響は、米田によれば $(\eta-\eta_r)$ は50mVの範囲内で $\tau$ は一定として居るが本実験では、実験の濃度範囲では一定と見做し得なかつた。また、 $\tau$ の温度による影響は、Bowden<sup>5</sup>、米田<sup>6</sup>の報告と異り、Agar<sup>15</sup>、Roiter<sup>16</sup>、Yampolskaya<sup>17</sup>の実験の如く、 $\tau$ は温度に影響され温度が大となると $\tau$ は大となつている。而し $\tau \propto T$ の如き函数関係は得られなかつたが、 $\tau$ に対する影響は、圧力より温度の方が大きい事が認められた。

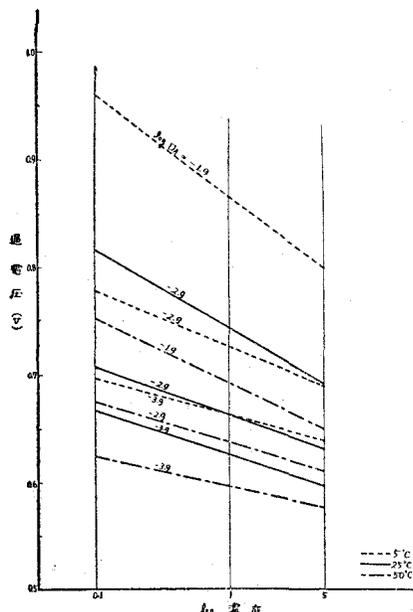
考察 2. 電解液濃度と陽極電流密度

実験結果を第5図、第6図、第7図に示した如く  $\log$  [濃度] 対陽極電流密度の関係は、一定過電圧では圧力が大となると、 $D_A=10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> になるに従い、若干の偏倚があるが、一般的に低い圧力の場合は直線関係を有している。此の偏倚の原因は、高  $D_A$  により極面が温度上昇し、之が電解液温に影響を及ぼして、斯くの如き結果となつたと考えられる。

また、酸素過電圧は  $\log$  [濃度] に比例して低下する事を考えれば、本実験の如く圧力の影響を考慮に入れても、酸素陽極反応は  $\text{OH}^-$  に関して零次反応である事を示唆すると共に  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  又は  $a_{\text{OH}^-}$  と此の過電圧との関係を或程度解明し得るし、又 proton acceptor に未解離の NaOH がなつて居るかどうかの機構も示唆し得る。

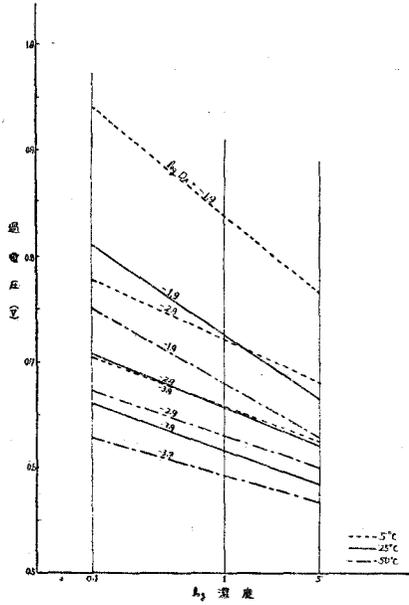


第5図 過電圧対濃度 (0mmHg)

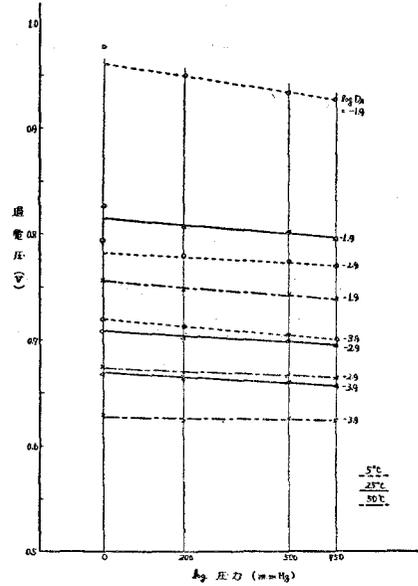


第6図 過電圧対濃度 (200mmHg)

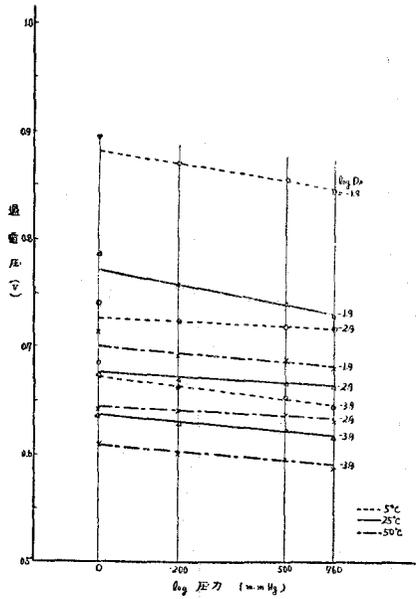
5 Bowden : 前出 6 米田幸夫 前出  
 15 Agar : Discuss. Faraday. Soc. No. 1, 81 (1947)  
 16 Roiter : Z. Phy. Chem. (URSS), 9, 763 (1937)  
 17 Yampolskaya : ibid



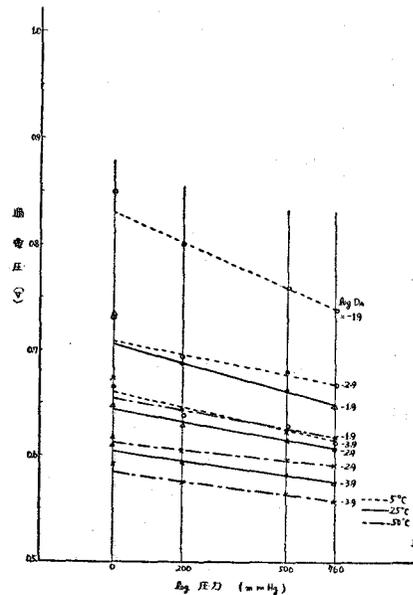
第7図 過電圧対濃度 (500mmHg)



第8図 過電圧対圧力 (N/10NaOH)



第9図 過電圧対圧力 (1N NaOH)

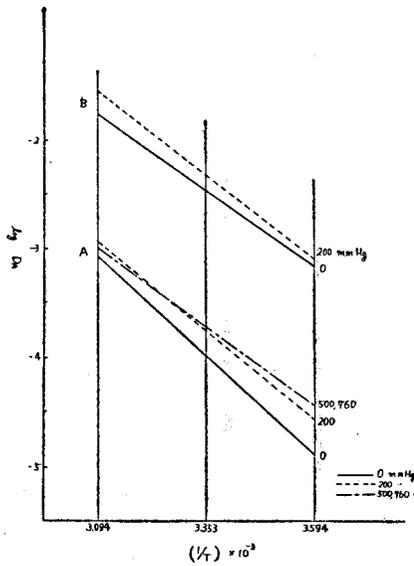


第10図 過電圧対圧力 (5N NaOH)

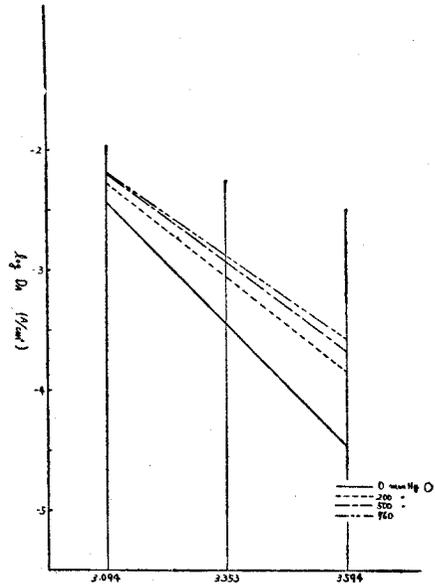
考 察 3. 酸素圧力と陽極電流密度

log〔圧力〕対過電圧の関係を図示すれば第8図、第9図、第10図の如く示され、一定濃度では  $\Delta(\eta-\eta_r)$  は  $D_A \sim 10^{-3} \text{A/cm}^2$  になるに従い増加している。即ち、200, 500, 760mmHg の場合は、直線関係を有しているが、0mmHgの数値はその直線上に位置せず、凡そ、N/10, 1N

の場合で14mV, 5Nで22mVの偏倚がある。此の点に関しては OmmHgの場合は外部から酸素を送らなくても必ず電極からの酸素で幾何かの分圧がある筈である故此の様な数値となつたと考えられる。且つその  $\Delta(\eta-\eta_r)$  の数値は、5Nを除いては図の如く、極小さいが一定の傾向を示したのは、機構に対して何らかの影響を及ぼすものと考えられる。



第11図活性化エネルギー対濃度  $\left\{ \begin{array}{l} \text{N/10 NaOH} \\ \text{A } 0.665\text{V} \\ \text{B } 0.760\text{V} \end{array} \right.$



第12図 活性化エネルギー対濃度 (1N NaOH 0.665V)

考察 4. 温度と陽極電流密度

酸素陽極反応も、当然、温度上昇により反応速度を増大する。即ち、同一の  $D_A$  に対して  $\eta-\eta_r$  は低下する。圧力の影響を受けた条件下の活性化エネルギーは第11図、第12図、第13図、第14図より計算された如く第1表で示される。計算による活性化エネルギーは、Agar<sup>15</sup>の平衡電位の温度係数を考慮に入れた  $E_1 = \Delta H - T(\eta-\eta_r)F$  を用いた。即ち、Eyring<sup>18</sup>の式

$$\Delta H = -2.303R \left( \frac{\partial \log D_A}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right) \eta - \eta_r + T (\eta - \eta_r) F$$

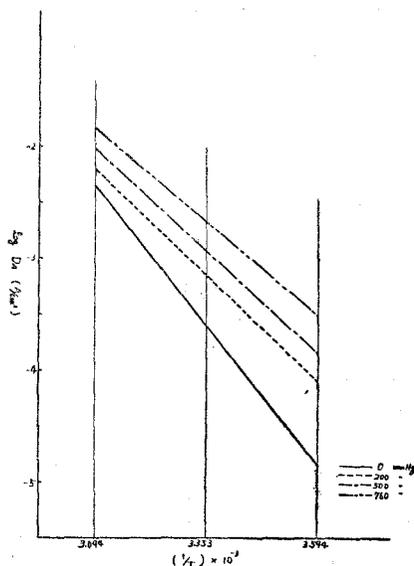
を用いたものである。此の結果、 $D_A = 10^{-5} \sim 10^{-2.5} \text{A/cm}^2$  で N/10, 1N 溶液で、 $21.38 \pm 3.5, 23.3 \pm 4.5 \text{kcal}$ , 5N 溶液で  $34.15 \pm 8.5 \text{kcal}$ , 又  $D_A = 10^{-2.5} \sim 10^{-1.0} \text{A/cm}^2$  で N/10 溶液で  $37.53 \pm 4.4 \text{kcal}$  である。低下率は圧力の影響のない場合を除き圧力に比例して減少している。また一定圧下の濃度の影響を見ると、5Nのみが特別な値を示している事が注目される。但し、液間

15 Agar : 前出

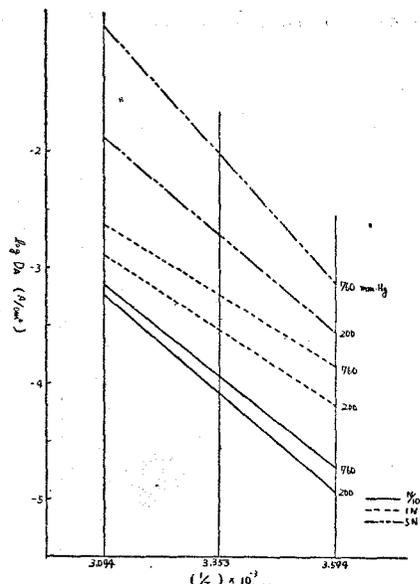
18 Eyring : The Theory of Rate Process, 587 (1941)

電位差 平衡電位差の温度係数を除去するために, Agar<sup>15</sup> の(a)法, 即ち, 測定温度  $T^{\circ}\text{C}$  と同温度にある補助電極に対する電位差より  $T^{\circ}\text{C}$  に於ける過電圧を求めて計算した結果である。

而して, 此の数値はBowden<sup>5</sup>, 米田<sup>6</sup>の数値よりはStout<sup>19</sup>の数値に一致して居るが, Stoutの



第13図 活性化エネルギー対濃度(1N NaOH 5.665V)



第14図 活性化エネルギー対圧力 (0.665V)

第 1 表

$c$	$p$	$-\Delta \log D_A$	$\tau$	$\Delta H^*$	$\Delta H^*_{m}$
0.1	0	+1.82	0.4941	23.47	
	200	157	0.5534	21.91	
	500	142	0.5783	20.99	21.38 ± 3.5
	760	142	0.5964	21.23	
1	0	204	0.5683	26.51	
	200	158	0.5639	22.25	
	500	147	0.7120	23.27	23.3 ± 4.5
5	760	138	0.8524	24.38	
	0	250	0.6994	32.53	
	200	190	0.9689	30.76	
0.1	500	183	1.298	35.64	34.15 ± 8.3
	760	166	1.634	37.68	
	0	142	1.916	39.49	37.68 ± 4.4
	200	155	1.574	35.88	

値に対してはBockris<sup>20</sup>, 米田<sup>6</sup>の指摘した如く, 彼の行つた実験の温度範囲が近過ぎた事と, 電位の決定に対して時間の影響を考慮しなかつた事と,  $\tau$ が大き過ぎた事に原因していると述

5 : 前出 6 : 前出 15 : 前出

19 Stout : Discuss. Faraday. Soc. No.1, 261 (1947)

20 Bockris : ibid No.1. 252 (1947)

べられて居るが、筆者の実験に於ては、以上の点に留意して行つた結果である故、この原因としては、圧力の影響と $\tau$ の温度変化による影響との両者に、更に以上の原因が組合つたものと考えられる。なお、OmmHgを除いては、 $D_A=10^{-5}\sim 10^{-2.5}\text{A/cm}^2$ に於ては、圧力が大になるに従い活性化エネルギーも増加しているが、 $D_A=10^{-2.5}\sim 10^{-1.0}\text{A/cm}^2$ では本実験の数値だけでは推定不能であつた。

## VI 結 論

進藤<sup>12</sup>の電極反応速度式

$$i = ke \frac{\tau e(\eta - \eta_0)}{kT} \frac{\beta_1}{c} \frac{\beta_2}{p}$$

$$\log i = \log k + \frac{\tau e}{kT} (\eta - \eta_0) + \beta_1 \log C + \beta_2 \log p$$

に実験的裏付けをなすべく

$$i = f(a_{OH^-}, p_{O_2}, (\eta - \eta_0), T)$$

として酸素過電圧に対する圧力の影響を、電解液濃度、温度を変化して実験をし、その結果より次の考察をした。

a) 圧力の影響を受けても Tafelの式は満足され、或る $D_A$ で反応機構は変化する。また、圧力が大になれば、過電圧は低下し、濃度が大となると更に低下する。N/10で40~20mV, 1Nで50~35mV, 5Nで100~70mV低下する。

b)  $\tau$ は $D_A=10^{-2.5}\sim 10^{-1.0}\text{A/cm}^2$ で圧力に比例して増大し、 $D_A=10^{-5}\sim 10^{-2.5}\text{A/cm}^2$ では逆となる。また、 $\tau$ は濃度、温度の影響も受ける。

c)  $OH^-$ に関しては、低濃度では零次反応と考えられる。

d)  $D_A$ は圧力の影響を僅かであるが受け、直線関係が成立する。

e) 活性化エネルギーは、N/10で $21.38 \pm 3.5\text{kcal}$ , 1Nで $23.3 \pm 4.5\text{kcal}$ , 5Nで $34.15 \pm 8.5\text{kcal}$  ( $D_A=10^{-5}\sim 10^{-2.5}\text{A/cm}^2$ ), また、 $D_A=10^{-2.5}\sim 10^{-1.0}\text{A/cm}^2$ でN/10は $37.68 \pm 4.4\text{kcal}$ であり、この原因として、圧力の影響と $\tau$ の温度による影響にあると推論した。

終りに本研究に関して懇切なる御指導を賜つた東工大進藤博士ならびに東大工学部米田講師に厚く感謝する次第である。

(昭和29年6月19日受付)