室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

水素電極反應の理論および機構について

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大學
	公開日: 2014-05-19
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 進藤, 益男
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2994

水素電極反應の理論および機構について

進 藤 益 男

On the Theory and Mechanism of the Hydrogen Electrode

Masuo Shindo

Abstract

(a) On the theory:

1. At the discharge of H^+, $H+H^+$ the nucleus movement as well as the electronic transition probability P must be considered. P is decreased as ϕ is increased.

2. A general expression to

$$\tau' \equiv -\frac{kT}{e}\frac{\partial \ln i_c}{\partial \eta}$$

introduced from the theory of the catalytic reaction has been used positively.

3. Using the expression of the activity of metal electron that is treated as function of $\eta-\eta_r$, and the general theory of catalytic reaction velocity, the several theories till now have been criticized.

(b) On the mechanism:

A systematic and consistent interpretation has introduced taking into consideration ϕ of every metal, catalytic activity to $H+H\rightarrow H_2$, disparity of the mechanisms of several metals, the changes of the mechanism due to the variation of η and λ_{H^+}.

In the electrode of Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Au $2H \rightleftharpoons H_2$.

In Pt, if the catalytic activity is increased by the making-method, or η is lowered, $H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H$ appears.

In Hg, Sn $H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2$.

In Pb, if λ_{H^+} is large $H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2$, and if small, $H + H \rightleftharpoons H_2$.

序　　言

著者は遷移狀態法による接觸反應速度論[1]を基礎として電極反應速度の一般論を展開した[2]。その方法を水素電極反應に適用し，從來提出されている諸家の理論，種々なる電極金屬に對して成立している反應機構等を再吟味する。檢討の必要上從來の理論の要點も記してある。

1) 進藤：北大工彙報 第1號 (1948), 14；同第3號 (1949), 113；室蘭工大研報 第1號 (1950), 63.
2) 進藤：本號に同時掲載.

§1. 可逆水素電極の電位，過電壓

化學種 i の絶對活動量を λ_i，化學位 $kT\ln\lambda_i$ を μ_i と記す。 ε_m を金屬電子とすれば水素電極反應に對する化學量論的方程式は

$$2H^+ + 2\varepsilon_m = H_2 \quad \cdots\cdots (1)$$

この放電過程に對しては H^+，ε_m，及び H_2 の絶對活動量，λ_{H^+}，λ_{ε_m}，λ_{H_2} が關係してくる。電位は (1) の始原系の H^+ の存在している領域の電位を基準とする。したがつて溶液內，溶液本體と電極間の境膜をイオンが通過する過程に對する抵抗が充分小さく，溶液中にほとんど電位の傾きがない時はその溶液の電位が基準となる。電流密度が大きくなる等のために溶液の電位分布を考慮しなければならない場合は，電極表面の吸着層に接近している溶液の電位を基準とする。以下基準の電位を溶液の電位と書く。金屬電子の仕事函數を ϕ 眞空中に靜止している電子のエネルギーを 0 とすれば電極電位が 0 なる場合の金屬電子の化學ポテンシヤルは $-\phi$ である。電極電位を溶液に對して η だけ上げれば，電子の荷電を $-e$ とすれば金屬電子のエネルギーは $-e\eta$ だけ變る。故に

$$\lambda_{\varepsilon_m} = \exp\left\{\frac{-\phi - e\eta}{kT}\right\} \quad \cdots\cdots (2)$$

ただし T は絶對溫度，k は BOLTZMANN 常數である。また單位體積中の H_2 の個數を N_{H_2}，同じく狀態和を f_{H_2} とすれば

$$\lambda_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{f_{H_2}} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$f_{H_2} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \cdot \frac{\exp - \dfrac{E_{H_2}}{kT}}{\left(1 - \exp\dfrac{h\nu}{kT}\right)} \quad \cdots\cdots (4)$$

$$E_{H_2} = V_{H_2} + \frac{1}{2}h\nu$$

m : H_2 の質量

U_{H_2} : H_2 のポテンシヤルエネルギーの極小値-4.45 e.V

I : H_2 のポテンシヤルエネルギー極小の構造に對する慣性能率

ν : 力學系 H_2 の固體振動數，非調和常數 x を導入し ν の代りに $\nu\left(1 - \frac{x}{2}\right)$ とすればより正確である。

V は體積であるが N_{H_2} も f_{H_2} も單位體積に對するものと定義したからこの場合 1.0 である。(4) は H_2 の運動を全體として並進，廻轉及び振動と分離し得るものとして得られたもので第一，第二，第三の因子は各々並進，廻轉，振動に對應する狀態和である。

さて (1) なる過程が平衡になつていれば

$$(\lambda_{H^+})^2\ (\lambda_{\varepsilon m})^2 = \lambda_{H_2} \quad \cdots\cdots (5)$$

λ_{H^+}, T, N_{H_2} 等が指定された場合任意の η では (5) は成立せず，或る電極電位 η_r の場合のみ (5) は滿され平衡となる。η_r を λ_{H^+}, T, N_{H_2} を指定した場合の水素電極の可逆電位と稱している。η_r は

$$\left(\lambda_{H^+}\right)^2 \left(\exp\frac{-\phi - e\eta_r}{kT}\right)^2 = \lambda_{H_2} \quad \cdots\cdots (6)$$

で表わされる。λ_{H^+}, T, N_{H_2}, η が任意に與えられていれば，その時の $\lambda_{\varepsilon m}$ は

$$\lambda_{\varepsilon m} = \exp\frac{-\phi - e\eta_r}{kT}\exp\frac{-e(\eta-\eta_r)}{kT} = \frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\exp\frac{-e(\eta-\eta_r)}{kT} \quad \cdots\cdots (7)$$

となり λ_{H_2}, λ_{H^+}, 及び $(\eta-\eta_r)$ のみによつて表わされ ϕ は含まれてない。$\eta-\eta_r$ を過電壓と稱えている。

$$e^{\frac{-e\eta_r}{kT}} = e^{\frac{\phi}{kT}}\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{(\lambda_{H^+})} \quad \cdots\cdots (8)$$

$$\eta_r = \frac{-\phi}{e} + \frac{kT}{e}\ln\frac{\lambda_{H^+}}{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (9)$$

$$e(\eta-\eta_r) = (\mu_{\varepsilon m})_r - \mu_{\varepsilon m} \quad \cdots\cdots (10)$$

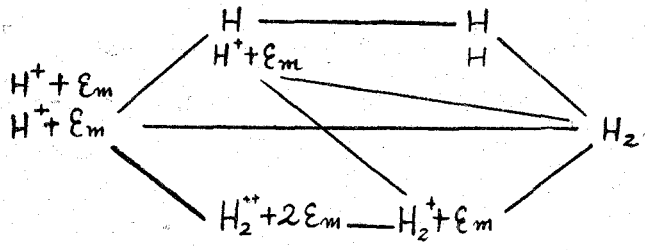
である。ただし $(\mu_{\varepsilon m})_r$ は $\eta=\eta_r$ の時の $\mu_{\varepsilon m}$ である。電極電位 η を下げて $-(\eta-\eta_r)$ を增せば (5) の左邊は右邊より大となり (1) は左より右に進み，放電の方向に電流が流れる。η を上げれば逆方向に電流が流れる。電流對過電壓の關係を追求することは水素過電壓の理論の一つの目標である。なお $V\equiv-\eta$, $V_r\equiv-\eta_r$ とおき $(V-V_r)$ を過電壓と稱えることもある。以下陰極反應 (1) の左から右へ進む方向を正方向と規約し，電極單位面積上の反應を起し得る場所，卽ち活性點の數を Z，一つの活性點當りの正反應の速度を $\vec{v}$，逆反應の速度を $\overleftarrow{v}$，律速反應が 1 回起きた場合全體として移行する電子の數を ν，陰極電流密度を i_c とする。

$$v\equiv\vec{v}-\overleftarrow{v}, \qquad \vec{i}\equiv Ze\vec{v}, \qquad \overleftarrow{i}\equiv Ze\overleftarrow{v}, \qquad i_c=\vec{i}-\overleftarrow{i}$$

である。

§2. 水素電極反應の經路

水素電極反應は H^+ の電極面へ向つての擴散，H^+ の活性點への吸着，ついで第 1 圖に示す樣な電極面上での變化を經て，H_2 の脫着，H_2 の靜止層內の攪拌層へ向つての擴散等の經路



第 1 圖

を通つて起こるものと見做される。ところで水素電極反應の理論は反應機構のみならず H の吸着ポテンシヤル，ζポテンシヤル，反應系等と電極附近の H_2O との相互作用，電極面上の吸着化學種およびそれらの相互作用等を種々なる方式で取り入れて論ずることによつて多數提出されている。

§3. 水素イオン放電説

i) H^+ の放電が律速的であるという説は LE BLANCE (1918) に端を發しているが，ERDEY-GRUZ & VOLMER[3] がこれを積極的に取り上げ，次の様に論じた。すなわち電極面上には H^+ によつて溶液側を正，金屬面を負とする電氣的二重層が形成されていて，二重層電位が充分高くなると放電が起きる。その際放電に對する活性化エルネギーは電極電位 $\eta=-V$ に對し αeV (α は 1 より小さい或る正數) だけ小さくなり，イオン化に對して $(1-\alpha)\,eV$ だけ大となるとした。すなわち電極表面の H^+ の濃度を $[H^+]_s$，同じく H の濃度を $[H]_s$ とせば

$$i_c = k_1[H^+]_s e^{\frac{\alpha eV}{kT}} - k_2[H]_s e^{\frac{-(1-\alpha)eV}{kT}} \qquad \cdots\cdots (11)$$

さらに $[H^+]_s$，$[H]_s$ は液相中の $[H^+]_l$，$[H]_l$ と等しいとしてしまう。この様な取扱いでは α の説明は不可能であるが，それは最初に GURNEY によつて與えられた。

ii) 次に GURNEY[4] 及び FOWLER[5] による H^+ の放電過程を金屬電子がそれに對する界面のポテンシヤル障壁をトンネル効果によつて通過することであるとする理論を述べよう。

界面に垂直な方向に座標をとり，これに對して一電子の靜電的ポテンシヤルエネルギー及びエネルギー準位を論文 (2) の第 5 圖に定性的に描いておいた。金屬の位置に引いてある多數の水平線は既に金屬電子によつて滿されているものとする。I は H のイオン化エネルギーで 13.5 eV である。ε_m がトンネル効果によつて陽子準位に遷移するためには，陽子における最低の K-準位が金屬における最高準位と等しいか，或いはこれより低いことが必要であるから，圖 (a) より

$$\phi \leqq I$$

3) ERDEY-GRUZ, VOLMER: Z. Phys. Chem., A **150** (1930), 203.
4) GURNEY: Proc. Roy. Soc. A **134** (1931), 137.
5) FOWLER: ibid., **136** (1932), 391.

$\eta \equiv -V \neq 0$ でない時は同圖 (b) より

$$\phi - eV \leqq I \quad \cdots\cdots (12)$$

故に V を大にすれば上式が成立する様になり放電が起る。ところが實際は水溶液中の H^+ は H_2O と結合しているので H^+ の放電は

$$H_3O^+ + \varepsilon_m \longrightarrow H + H_2O \quad \cdots\cdots (13)$$

と考えられ，上の議論を次の如くする。

H 或いは H^+ と H_2O との距離 r (引用論文 (2) の第 2 圖參照，r は r_1 と異る) を横座標にとり，r を一定とした場合の 3 個の H と O より成る力學系の最小ポテンシャルエネルギーを r の函數として画けば第 2 圖の如くなる。

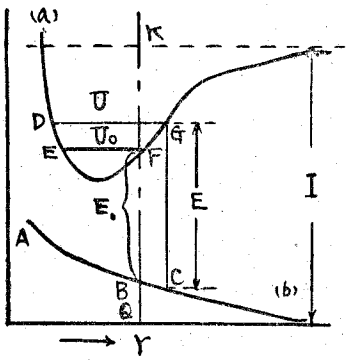
(a) は $(H^+ + H_2O)$ に對するもの，(b) は $(H + H_2O)$ に對するものである。放電を起すためには (13) に對し，

左邊の系のエネルギー準位

≧ 右邊の系のエネルギー準位

今 H_3O^+，ε_m，$H + H_2O$ なる系のエネルギー準位を各々 $[H_3O^+]$，w，$[H + H_2O]$ と書けば

$$w \geqq [H + H_2O] - [H_3O^+]$$



第 2 圖

放電過程が第 2 圖の F → B という如く起るとせば

$$w \geqq \overline{QB} - \overline{QF} = -\overline{BF} = -\left\{I - (\overline{FK} + \overline{QB})\right\} \quad \cdots\cdots (14)$$

$\overline{FK}$ は水和エネルギー W，$\overline{QB}$ は H と H_2O の反撥ポテンシャル R，を意味する。また $w = -(\phi - eV)$ であるから

$$\phi - eV \leqq I - (W + R) \quad \cdots\cdots (15)$$

GURNEY は $E_0 = I - (W + R)$ を中和ポテンシャルと稱えた。BUTLER[6] は H と金屬原子との距離 r_1 に依存する H の吸着ポテンシャル A を導入し，R の代りに $(R - A)$ とした。

$$\phi - eV \leqq E_0 \quad \cdots\cdots (16)$$

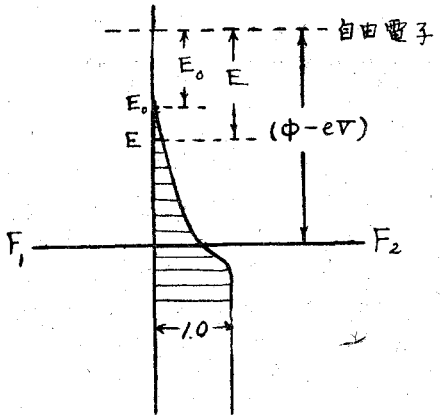
ただし

$$E_0 \equiv I - (W + R - A) \quad \cdots\cdots (17)$$

すなわち (9) の I の代りに E_0 を取つて論ずればよいわけである。E_0 は第 2 圖の $\overline{BF}$ の長さを表わしている。

6) BUTLER: Proc. Roy. Soc., A 157 (1936), 423.

さて以上の議論は金属電子は論文(2)の第5圖(b)の様に $w=-(\phi-eV)$ なる準位まで全部つまつていて，それ以上の準位は全部空いているとしてのものであるが，實際は第3圖の示す様に金属電子は FERMI-DIRAC の分布則にしたがつて FERMI energy を持つ F_1F_2 なる準位の上下に分布している。横線の長さは其の準位に電子が存在する確率を示す。F_1F_2 準位は論文(2)の第5圖の金属電子によつて占められる最高準位に對應し，エネルギーの値は $-(\phi-eV)$ である。



第 3 圖

放電は F_1F_2 準位ばかりでなく，各準位からも起る。第3圖の EF 準位（エネルギーは U_0）は H_3O^+ の最低準位とする。これと中和すべき金属電子は(33)を出したと同様にして $\overline{BF}=E_0$ だけ自由電子準位よりも低い E_0 準位にある。同様に H_3O^+ の $\overline{DG}$ 準位（エネルギーは U）と中和すべき電子は $\overline{CG}=E$ だけ低い E 準位（エネルギーは $-E$）にある。F_1F_2 の上の準位に對し近似的に BOLTZMANN の分布則を適用し，

(F_1F_2 より上の E 準位に電子が存在する確率)

$$\propto \exp\left\{-\frac{(-E)-\{(\phi-eV)\}}{kT}\right\}=\exp\left\{\frac{E-(\phi-eV)}{kT}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (18)$$

また

$$U-U_0<\overline{CG}-\overline{BF}=E-E_0$$

適當に α を取ることにより

$$U-U_0=\alpha\,(E-E_0) \qquad \alpha<1.0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (19)$$

より

(H_3O^+ が U 準位に存在する確率)

$$\propto \exp\left\{-\frac{U-U_0}{kT}\right\}=\exp\left\{\frac{-\alpha\,(E-E_0)}{kT}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (20)$$

E 準位にある電子がポテンシャル障壁を通過する確率は山の高さ（論文(2)の第5圖(b)の ϕ に相當する）厚さ x，η/x 等が指定されれば量子力學的に決定される。これを $(E)\,p_e$ で表わせば單位時間に E 準位より放電する回數は(18)，(20)及び $p_e(E)$ の連乘積に比例する。F_1F_2 以下の準位に對してはそれに對する電子の存在確率がほとんど1.0となつて增加せず，一方(17)は益々小さくなりその連乘積は無視できるものとする。また $p_e(E)$ はほとんど一定とすれば，各準位からの放電によつて現われる v は

$$\vec{v} \propto p_e \int_{E_0}^{\phi - eV} \exp\left\{\frac{E-\phi+eV}{kT}\right\} \exp\left\{\frac{\alpha(E_0-E)}{kT}\right\} dE$$

$$= p_e\, e^{(\alpha E_0 + eV - \phi)/kT} \left\{ e^{(\phi - eV)(1-\alpha)/kT} - e^{E_0(1-\alpha)/kT} \right\} \frac{kT}{(1-\alpha)}$$

ただし E 準位，V 準位の分布密度（狀態密度）等の E に對する變化は小さいとし，積分外に出してしまつたことになる。前式の括弧內の第 2 項を無視し

$$\ln \vec{v} = \frac{\alpha(E_0 - \phi + eV)}{kT} + \ln p_e T + \text{const} \quad \cdots\cdots (21)$$

$$= \frac{(U_0 - U_n) + \alpha eV}{kT} + \ln p_e T + \text{const} \quad \cdots\cdots (22)$$

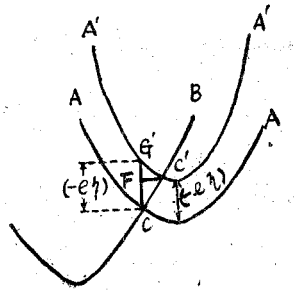
U_n は $U - U_0 = \alpha(\phi - E_0)$ より定まる H_3O^+ の或る準位のエネルギーであるが，これ以上の準位は事實上電流に寄與しないと見做し，また形式上 $(U_n - U_0)$ を活性エネルギーの如く解釋してもよい。α は 1.0 よりも小さい數であるから (21), (22) は $\ln \vec{v}$ 對 V に關する TAFEL の關係式を證明したことになる。また E_0 は (17) で與えられるから金屬による H の吸着ポテンシャル A の差異は $\vec{v}$ に對し V と同樣な効果をあたえることになる。GURNEY の理論は多數の原子準位から放電が起るとし種々なる簡單化を爲した上ではあるが，V, A と $\vec{v}$ の關係を說明し得たことは理論的に價値がある。なお GURNEY は E 準位の電子の遷移に對してはポテンシャル障壁の高さを E とし

$$p_e(E) = \exp \frac{-4\pi x \sqrt{2mE}}{h} \quad \cdots\cdots (23)$$

としている。上式中の m は電子の質量である。しかし，論文 (2) 第 5 圖 (b) の如く電位を下げた場合，山は全體として上り，越えるべき高さは矢張り ϕ 程度であり，E ではないことを注意する。

iii) 以上の樣な H^+ の放電を電子の移行であるとする理論に對し堀內，及び POLANYI[7] は陽子移行であるとし次の樣に論じた。第 4 圖の如く電極電位を η とし始原系のエネルギーを $(-e\eta)$ だけ上げると C は $(-e\eta)\dfrac{|FC|}{|GC|}$ だけ高まり C' え移る。一方底は $(-e\eta)$ 上つているから活性化 energy は

$$(-e\eta)\left(1 - \frac{|FC|}{|GC|}\right) = (-e\eta)\frac{|FG|}{|FC|} = \alpha(-e\eta)$$



第 4 圖

だけ小さくなる。ただし

7) 堀內, POLANYI: Acta Physicochim. (U.R.S.S.), 2 (1935), 505.

$$\alpha \equiv \frac{|GF|}{|FC|} < 1.0 \quad \cdots\cdots (24)$$

(24), (19) の α は同じものでより正確には引用論文 (2) の (26) で表わされる。しかも吸着化學種の吸着率を考慮に入れれば $\ln \bar{v}$ の η に依る變化は α ではなく，同所で導入した τ' に依存する。

iv) 次に論文 (2) の一般論より出發して論ずる。まず H^+ の放電が律速的であるといつても第1圖より明らかなる如く，反應徑路は 2H を經過するか (I_c 徑路)，H_2^+ を經過するか (I_E 徑路)，$H + H^+$ を經過するか ($I_{E'}$ の徑路) の三通りあることを注意する。各徑路によつて η 對 θ_i の關係が異つてくるが，論文 (2) の (30) は或る程度共通に論ずることができるから，それを前に爲しておく。電極電位を η だけ上げれば始原系 $(H^+ + \varepsilon_m)$ のエネルギーは $(-e\eta)$ だけ上るから

$$\frac{d\mu_\partial}{d\eta} = -e \quad \cdots\cdots (25)$$

また u_{Ai} を，着目している活性點の周りに全部 i なる化學種が吸着している場合，中央の活性點に於ける A なる電子狀態の活性系とそれらの間の總反撥ポテンシャル，同樣に B なる電子狀態のものとの總反撥ポテンシャルを u_{Bi}, ζ を活性系の位置に於ける電位とすれば，E_A は活性狀態に於て近似的に

$$-e\eta + e\zeta + \sum u_{Ai}\theta_i \quad \cdots\cdots (26)$$

だけ上り，同樣 E_B は次の量だけ上る。

$$\sum u_{Bi}\theta_i \quad \cdots\cdots (27)$$

論文 (2) の (25) より

$$\frac{dE^*}{d\eta} = (1-\alpha)\left(-e + e\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}\right) + \sum_i \left\{(1-\alpha)u_{Ai} + \alpha u_{Bi}\right\}\frac{\partial\theta_i}{\partial\eta}, \quad \cdots\cdots (28)$$

論文 (2) の (31) 等の中の $\frac{\partial\mu_s^*}{\partial\eta}$ を $\frac{dE^*}{d\eta}$ で代用すれば

$$\tau' = \left\{\alpha + (1-\alpha)\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}\right\} + \frac{1}{e}\sum_i\left\{(1-\alpha)u_{Ai} + \alpha u_{Bi}\right\}\frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} + \frac{1}{e}\sum_i \theta_i\frac{\partial}{\partial\eta}(\mu_i - \mu_{si}) \quad (29)$$

η が η_0 より η まで變化した場合 $\ln\bar{v}$ がどれだけ變化するかを見る。それには

$$\tau' \equiv -\frac{kT}{e}\frac{\partial(\ln\bar{v})}{\partial\eta}$$

であるから

$$\int_{\eta_0}^{\eta}\left(-\frac{kT}{e}\right)^{-1}\tau' d\eta \quad \cdots\cdots (30)$$

α, $\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}$, をその區間でほとんど不變とし $\eta=\eta_0$ の場合 $\zeta=\zeta_0$ とすれば (30) に對し (29) の第1項から次の項が出てくる。

$$-\frac{1}{kT}\left\{\alpha e\,(\eta-\eta_0)+(1-\alpha)\,e\,(\zeta-\zeta_0)\right\} \quad \cdots\cdots (31)$$

これは η が η_0 より η になつた場合反撥ポテンシヤル及び θ_i 等を無視すれば活性化エネルギーは $\alpha e\,(\eta-\eta_0)+(1-\alpha)\,e\,(\zeta-\zeta_0)$ だけ大きくなると解釋し得る。ζ は (26) で表わされる E_A にだけ入つているので

$$\tau''\equiv\frac{1}{e}\,\frac{\partial\mu_s{}^*}{\partial\zeta}\fallingdotseq\frac{1}{e}\,\frac{\partial E^*}{\partial\zeta}=(1-\alpha) \quad \cdots\cdots (32)$$

これは τ' に對する (31) の解釋と同樣 ζ が ζ_0 より ζ になつた時は活性エルネギーは $(1-\alpha)\,e\,(\zeta-\zeta_0)$ だけ增すと見ることができる。(31) を出すときは ζ は η にも依存するとし (31) の第2項を導入したがそれは今の解釋からも了解し得る。結局電極電位 η, 活性系の位置における電位が ζ である時は (28) の成立する η のある範圍に於て, 活性化エネルギーの相對的な値が

$$\alpha e\eta+(1-\alpha)\,e\zeta \quad \cdots\cdots (33)$$

なる式より定め得るわけである。

(I_c 徑路) $\quad H^+ + \varepsilon_m \not\rightarrow H\,,\qquad H+H \rightleftarrows H_2$

部分平衡の條件より

$$\lambda_H=(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (34)$$

活性點1箇當りの H^+ の放電速度 v に對しては (7) 及び (34) を用いて

$$v=\kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\left\{(\lambda_{H^+})\,(\lambda_{\varepsilon_m})-\lambda_H\right\} \quad \cdots\cdots (35)$$

$$=\kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\,(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}\left\{e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}}-1\right\},\ \nu=1.0 \quad \cdots\cdots (36)$$

この場合は η を變化しても (34) より θ_H はあまり變らない。i なる化學種の吸着している位置の電位を ζ_i とすれば θ_{H^+} は ζ_{H^+} によつて變るが (39) の $(1-\alpha)\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}$ 及び

$$\frac{1}{e}\,\theta_{H^+}\,\frac{\partial}{\partial\eta}\,(-\mu_{H^+})=-\,\theta_{H^+}\,\frac{\partial\zeta_{H^+}}{\partial\eta}$$

なる項を α に對して無視できれば $\tau'\fallingdotseq\alpha$ である。

(I_E 徑路) $\quad H^+ + \varepsilon_m \not\rightarrow H\,,\qquad H+H^+ \rightleftarrows H_2^+\,,\qquad H_2^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2$

上の第3式より

$$\lambda_{H_2^+} = \lambda_{H_2} / \lambda_{\varepsilon m} \quad \cdots\cdots (37)$$

同じく第2式より

$$\lambda_H = \lambda_{H_2^+} / \lambda_{H^+} = \frac{\lambda_{H_2}}{(\lambda_{H^+})\ (\lambda_{\varepsilon m})} \quad \cdots\cdots (38)$$

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H^+})\ (\lambda_{\varepsilon m}) - \lambda_H \right\} \quad \cdots\cdots (39)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \left\{ e^{\frac{-e(\eta-\eta_0)}{kT}} - e^{\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} \right\} \quad \cdots\cdots (40)$$

$$\nu = 2$$

この場合は (37), (38) より $\lambda_{\varepsilon m}$ に對する (7) を參照し

$$\frac{\partial \mu_{H_2^+}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mu_H}{\partial \eta} = e$$

よつて $\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$, $\frac{\partial \zeta_{H_2^+}}{\partial \eta}$, $\frac{\partial \zeta_{H^+}}{\partial \eta}$ 等を無視できても (29) より $(\theta_{H_2^+} + \theta_H)$ が 1.0 に近づけば, (29) の第3項はほとんど 1.0 となる。ところが (37), (38) より η が高くなれば $\theta_{H_2^+}$, θ_H は大となるから, 結局 η を高い所から漸次下げてゆくと τ' は $(1+\alpha)$ から α に變化する可能性があることになる。

($I_{E'}$ 徑路) $\quad H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H$, $\quad H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2$

この第2式より

$$\lambda_H = (38) \text{ 式と同じ} \quad \cdots\cdots (41)$$

$$v = (39),\ (40) \text{ と同形} \quad \cdots\cdots (42)$$

この場合は η を上げれば θ_H が 1.0 に近づく, 故に τ' は (I_E) 徑路と同樣に $(1+\alpha)$ から α え變化する可能性がある。 さて (29) の第1項のみが効いてきて (31) の解釋が許され, τ' の中 $(1-\alpha)\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$ をのぞいた部分を τ_0' 及び $\zeta_{H^+} \fallingdotseq \zeta$ とし $\theta_0 \propto \frac{1}{\left(\lambda_{H^+} \exp - \frac{e\zeta}{kT}\right)^{\tau}}$ とすれば

$$\vec{v} = k_1 \frac{(\lambda_{H^+})}{\left(\lambda_{H^+} \exp \frac{-e\zeta}{kT}\right)^{\tau}} \exp \frac{-(1-\alpha)\, e\zeta}{kT} \exp \frac{-\tau_0' e\eta}{kT} \exp \frac{-\phi}{kT}$$

$$= k_1 \frac{(\lambda_{H^+})^{1-\tau}}{\exp \frac{(1-\alpha-\gamma)\, e\zeta}{kT}} \exp \frac{-\tau_0' e(\eta-\eta_r)}{kT} \exp \frac{-\phi}{kT} \exp - \frac{\tau_0' e\eta_r}{kT}$$

$$= k_1 \frac{(\lambda_{H^+})^{1-\tau_0'-\gamma}}{\exp\frac{(1-\alpha-\gamma)e\zeta}{kT}} \exp\frac{-(1-\tau_0')\phi}{kT} \exp(\lambda_{H_2})^{\frac{\tau_0'}{2}} \exp\frac{-\tau_0' e(\eta-\eta_r)}{kT} \quad (43)$$

$1-\tau_0'-\gamma \fallingdotseq 0$, $1-\alpha-\gamma \fallingdotseq 0$ ならば $\vec{v}$ は λ_{H^+} 無關係となる。實際には τ' より τ_0' を分離することは困難であるから $\vec{v}$ を次の形に表わしておく。

$$\vec{v} = k_1' (\lambda_{H^+})^{1-\tau'-\gamma} \exp\frac{-(1-\tau')\phi}{kT} \exp(\lambda_{H_2})^{\frac{\tau'}{2}} \exp\frac{-\tau' e(\eta-\eta_r)}{kT} \quad \cdots\cdots (43)'$$

VOLMER 等, GURNEY, 堀内および POLANYI 等の理論は θ_0, ζ, ζ_i 等が考慮せられていない。また H^+ の放電といつても徑路が異なれば, ν が異なること, τ' が $(1+\alpha)$ から α に變化する可能性のあること等はこの一般的取扱いによつて明らかとなつた。なお v の表式中には P を 1.0 と異なる因數として入れてあるから, この取扱いは陽子移行だけでは H^+ の放電が起らず, 電子狀態の遷移の確率にも着目せねばならぬことを主張しているのである。

v) 水素電極反應の理論に ζ ポテンシャルをはじめて導入したのは FRUMKIN[8] であつた。その出發點を述べて見よう。電氣二重層間の電位差は ζ ポテンシャルを考慮すれば $V=-\eta$ ではなくて, $-(\eta-\zeta)$ である。それで (11) と同樣の式の中の V の代りに $-(\eta-\zeta)$ とおく。ただし水素イオン濃度 $[H^+]_l$ と表面における濃度 $[H^+]_s$ とは ζ の存在によつて次の關係にあるものとする,

$$[H^+]_s = [H^+]_l\, e^{-\frac{e\zeta}{kT}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (44)$$

したがつて

$$i_c = k_1 [H^+]_s \exp -\frac{\alpha e(\eta-\zeta)}{kT} - k_2 [H]_l \exp\frac{(1-\alpha)e(\eta-\zeta)}{kT} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (45)$$

$$= k_1 [H^+]_l \exp -\frac{e\{(1-\alpha)\zeta+\alpha\eta\}}{kT} - k_2 [H]_l \exp\frac{e(1-\alpha)(\eta-\zeta)}{kT} \quad \cdots\cdots\cdots (46)$$

(46) を 0 と置き同時に $\eta=\eta_r$ とすれば η_r に對する通常の式を得る。

$$\eta_r = \frac{kT}{e} \ln\frac{[H^+]_l}{[H]_l} + \text{const.} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (47)$$

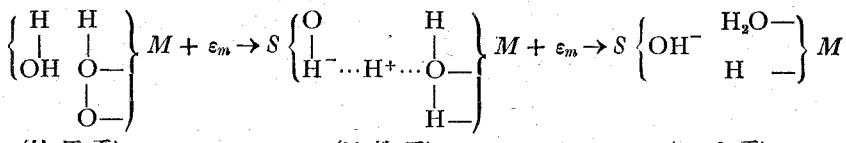
(47) の第1項は $\vec{i}$ であるから, この對數をとり (47) に $-\frac{\alpha e}{kT}$ を乘じ邊々相加え

$$\ln\vec{i} = -\frac{e}{kT}\left\{\alpha(\eta-\eta_r)+(1-\alpha)\zeta\right\} + (1+\alpha)\ln[H^+]_l + \alpha\ln[H]_l + \text{const.} \quad (48)$$

8) FRUMKIN: Z. Phys. Chem., **164** (1933), 121.

さて (45) の前項は $[H^+]_l$ ではなく $[H^+]_s$ を入れている。これは一般論より見れば論文 (2) の (18) の如き表現を用い，θ_n として θ_{H^+} を取つたことになる。しかしそうなれば a_{H^+} を分母に入れておかなくてはならない。すなわち (45) の k_1 は a_{H^+} に逆比例する。a_{H^+} は $\exp^{-\frac{e\zeta}{kT}}$ に比例するから k_1 は常数と見做す上の所論はおかしい。また (44) の ζ はむしろ ζ_{H^+} とすべきであるから $\zeta_{H^+} \fallingdotseq \zeta$ としたことになる。ところが k_1 を常数とすれば (48) は (29) の第 2，第 3 項が無視され得る狀況では (31) より偶然正しい式となつている。すなわち彼等の推論には ζ を考慮しない場合の $(\alpha e\eta)$ を $\alpha e(\eta-\zeta)$ で置換する等の假定，上述の k_1 は常數ではない筈であるのに常數にする等の矛盾がある。しかしその提出した (48) 式はある制限内で正しいということがかえつて一般論より基礎づけられた。FRUMKIN 一派はその後，特定の機構，ある制限の下に正しい (48) を基礎式として，種々の濃度の酸，鹽基，鹽類等の影響を研究し，ζ と $(\eta-\eta_r)$ の關係を論じている。その研究方向は重要であるが，彼等の實驗結果は種々なる機構を假定し，またより一般的な理論より再吟味を要するであろう。

vi) EYRING, GLASSTONE, LAIDER[9] は陽子移行を第 5 圖の如く溶液中の H_2O と電極面に吸着している H_2O との間に行われるものと考えた。S は溶液側を，M は金屬側を示す。



第 5 圖

初めに一般論より出發して論じてみる。反應方程式は

$$H_2O + (H_2O)_{ad} + \varepsilon_m \rightleftarrows OH^- + (H_2O)_{ad} + H \quad \cdots\cdots (49)$$

$$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O \qquad \text{より} \qquad \lambda_{OH^-} = \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{H^+}} \quad \cdots\cdots (50)$$

この場合も iv) で述べたと同様に徑路が 3 通りに考えられ，各々の徑路によつて η 對 θ_i の關係が異なつてくる。η を 0 から η までにすると始原系のエネルギーは，したがつて μ_δ は $(-e\eta)$ だけ上る。活性狀態において，E_A および E_B は各々

$$-e\eta + \sum u_{Ai}\theta_i\,, \quad \cdots\cdots (51)$$

$$+\sum u_{Bi}\theta_i - e\zeta\,, \quad \cdots\cdots (52)$$

だけ變る。u_{Ai} 等は (26) の場合と同様に定義される。(52) の第 2 項は生成系の OH^- より入つてくるのである。

9) EYRING, GLASSTONE, LAIDER: J. Chem. Phys., 7 (1939), 1053.

$$\frac{dE^*}{d\eta} = -(1-\alpha)\,e - \alpha e\,\frac{\partial\zeta}{\partial\eta} + \sum_i \left\{(1-\alpha)\,u_{Ai} + \alpha\,u_{Bi}\right\}\frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (53)$$

$$\tau' = \alpha - \alpha\,\frac{\partial\zeta}{\partial\eta} + \frac{1}{e}\sum_i \left\{(1-\alpha)\,u_{Ai} + \alpha\,u_{Bi}\right\}\frac{\partial\theta_i}{\partial\eta}$$

$$+ \frac{1}{e}\sum_i \theta_i\,\frac{\partial}{\partial\eta}(\mu_i - \mu_{si}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (54)$$

(29) と (54) を比較してみればこの場合は ζ の影響が逆符號になつている。

(I_c の徑路)　　(49) および　$H + H \rightleftarrows H_2$

$$v = \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum_i a_i\lambda_i}\left\{\lambda_{H_2O}\,\lambda_{H_2O}\,\lambda_{\varepsilon m} - (\lambda_{OH^-})\,\lambda_{H_2O}\,(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (55)$$

$$= \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum_i a_i\lambda_i}\,(\lambda_{H_2O})^2\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\left\{e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (56)$$

$$\nu = 1.0$$

あるいは

$$= \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\theta_{H_2O}\,\frac{a^*}{a_{H_2O}}\,\lambda_{H_2O}\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\left\{e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (57)$$

$$\nu = 1.0$$

(I_E 徑路)　　(49) および　$H + H^+ \rightleftarrows H_2^+$,　　$H_2^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2$

$$v = \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum_i a_i\lambda_i}\left\{\lambda_{H_2O}\,\lambda_{H_2O}\,\lambda_{\varepsilon m} - (\lambda_{OH^-})\,\lambda_{H_2O}\,\frac{\lambda_{H_2}}{(\lambda_{H^+})\,\lambda_{\varepsilon m}}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots (58)$$

$$= \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\frac{a^*}{1+\sum_i a_i\lambda_i}\,(\lambda_{H_2O})^2\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\left\{e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - e^{\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}}\right\} \quad \cdots (59)$$

$$\nu = 2.0$$

$$= \kappa P\,\frac{kT}{h}\,\theta_{H_2O}\,\frac{a^*}{a_{H_2O}}\,(\lambda_{H_2O})\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\left\{e^{-\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}} - e^{\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots (60)$$

例とし此の I_E 徑路を取れば,

$$\vec{v} = \left[\kappa P\,\frac{kT}{h}\,\theta_{H_2O}\,\frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}}\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\right]e^{-\frac{(\eta-\eta_r)}{kT}}$$

$$= \left[\kappa P\,\frac{kT}{h}\,\theta_{H_2O}\,\frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}}\,\frac{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{H^+}}\right]\exp\frac{-\tau' e\,(\eta-\eta_r)}{kT}\,\exp\frac{\eta_r\,e\,(1-\tau')}{kT}$$

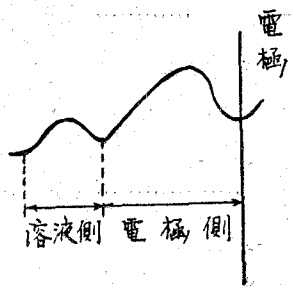
$$\propto \theta_{H_2O}\frac{\lambda_{H_2O}}{a_{H_2O}}\frac{(\lambda_{H_2})^{\tau'}}{(\lambda_{H^+})^{\tau'}}\exp\frac{-(1-\alpha)\phi}{kT}\exp\frac{-\tau' e(\eta-\eta_r)}{kT} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (61)$$

$\theta_{H_2O} \fallingdotseq 1.0$ とすれば $(\lambda_{H^+})^{\tau'}$ に逆比例することに注意しておく。

($I_{E'}$ 徑路) (49) および $H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2$

$v =$ (58), (59), (60) に同形

EYRING 等は以上の様な一般的考察はなさず，種々なる假定の下に論じているのであるがそれを追求して見る。彼等は，溶液中の H^+ の濃度が低きに過ぎないか，電流密度が高きに過ぎないか，または他のイオンがあまり存在しない時は $\vec{i}$ は過電壓のみによつて定まり，λ_{H^+} に依らないという FRUMKIN の實驗を參照し，H^+ の通過すべき電氣2重層は第7圖の如く，溶液側のものと，電極側のものと二つあるものとし，η なる電壓をかけた場合，そのうち η_r は前者に，過電壓 $(\eta-\eta_r)$ は後者にかかるものと考え，後者を H^+ が通過するのが律速的であるとした。そうして (11) と同様な式に於て $\eta = -V$ の代りに $(\eta-\eta_r)$ を入れ



第 6 圖

$$\vec{i} = \vec{i}_0 \exp^{-\frac{ae(\eta-\eta_r)}{kT}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (62)$$

$\vec{i}_0$ は $\eta = \eta_0$ 即ち平衡の時の陰極電流である。η が充分低い時の $(\ln i)$ 對 η の曲線より $\vec{i}_0$ を推定し得る。また放電に關係する化學種の濃度を C_1 とし，次の表式を假定する。

$$\vec{i}_0 = \nu e C_1 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} = \nu e C_1 \frac{kT}{h} \exp^{\frac{\Delta S^*}{R}} \exp - \frac{\Delta H^*}{RT} = B \exp - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (63)$$

ただし

$$B \equiv \nu e C_1 \frac{kT}{h} \exp^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (64)$$

ΔF^*, ΔS^*, ΔH^* は $\eta-\eta_r=0$ の時，電氣二重層を H^+ が通過する段階に對する原系が標準狀態 $(C_1 = 1.0)$ にある時の活性化自由エネルギー（標準，活性化自由エネルギー），活性化エントロピー，活性化エンタルピーである。ΔH^* は T を變化せしめて行つた實驗より $(\ln \vec{i}_0)$ 對 $1/T$ の圖より求められる。それ故に結局 B も定まる。電極および電解質の異つた數種の實測より B を求めて見ると，Hg 電極におけるアマルガム生成等の場合を除き，大略 $\log B = 2.0$ となり，B は電極および電解質によらないことを示している。この事より C_1 なる濃度をあたえる化學種は全ての電極に共通な H_2O と考えた。

さて C_1 を電極面 1 cm² に吸着している H_2O の數とする。H_2O の占める面積の推定から C_1 は 10^{15} 程度となる。$\nu = 1.0$ とすれば 25°C で

$$B = 9.6 \times 10^8 \exp \frac{\Delta S^*}{R} \quad \cdots\cdots (65)$$

活性狀態は H_3O^+ と OH^- よりなるから，ΔS^* は

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

のエントロピー變化に等しいとすると，(65) より $\log_{10} B \fallingdotseq 1.5$ となり $\vec{i}_0$ の解析より求めた値と大略一致している。また

$$D_2O + D_2O = D_3O^+ + OD^-$$

の自由エネルギーの變化は輕水よりも 1 kcal. 大きく，ΔS^* は同じであるから ΔH^* は重水の方が 1 kcal. だけ大きいと考えられることより重水素電解分離係數 7.0 を説明している。以上の EYRING の所論を一般論より檢討してみよう。

C_1 として電極面單位面積當りの H_2O の數としたから論文 (2) の (18) の表現を用いて θ_n として θ_{H_2O} を採つたことになる。そうすれば例えば I_E 徑路では (61) より $\vec{i}_0$ は $Z\theta_{H_2O}$ のみならず $(\lambda_{H^+})^{-\iota'}$ に比例する筈で，$\vec{i}_0$ が C_1 だけに比例するという出發點がくずれる。BUTLER[10] は

$$\vec{i} = [H^+] B' \exp - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad \cdots\cdots (66)$$

とした方が B' の値がより一定に出てくると言つている。また BOCKRIS[11] によれば濃い酸の場合は，明らかに B は一定にならない。最初に (11) と同樣の表式において η の代りに $\eta - \eta_r$ とおくという假定もそういう假定の下に B が一定に出てくると言うならば事實として承認せねばならぬが，そうでないのであるから固執する必要はなくなつた。ただ ΔS^* 等を追求し既知の反應と比較，檢討するという研究方法は有意義であろう。しかしこれも活性系は始原系 δ 等に比べて一つの自由度が制限されているので，ΔS^* を始原系，生成系，同じ自由度の化學平衡から推定することは正確とは言えぬ。

§4. 水素原子結合説

i) $H + H \rightleftharpoons H_2$ が律速的であるという説は TAFEL[12] によつて提出された。電極表面の水素原子を H_s，その濃度を $[H]_s$ とせば

$$H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_s$$

10) BUTLER: J. Chem. Phys., 9 (1941), 279.

11) BOCKRIS: Chemical Rev., 43 (1948), 525.

であるから $[H]_s$ ($[H]_l$ ではない) はその時の電位 $\eta \equiv -V$ で平衡の場合と同様な關係にある。すなわち

$$V = \text{const} + \frac{kT}{e} \ln \frac{[H]_s}{[H^+]_l} \quad \cdots\cdots (67)$$

$$\vec{i} \propto [H]_s^2 \propto \exp \frac{2eV}{kT} \quad \cdots\cdots (68)$$

しかしこれでは $\tau'=2.0$ となり $\tau' \sim 0.5$ の實驗事實と一致しないので電極表面えの吸着量 $[H]_s'$ を考え $[H]_s'$ と $[H]_s$ とは Freundlich 型の關係式

$$[H]_s' \propto [H]_s^{\frac{1}{m}} \quad \cdots\cdots (69)$$

で結ばれていると考え (68) の $[H]_s$ の代りに $[H]_s'$ を代入し，m は 4.0 の程度の數であるとして，$\tau' \sim 0.5$ を説明した。こういう立論では m の説明が不可能であるが，堀内等は吸着 H 原子による反撥ポテンシヤルを導入し，τ' を説明した。

ii) 堀内，岡本，廣田は重水素を用いて水素電極反應を研究したが，岡本は電極金属は重水素電解分離係數が 7 程度のものと，3 程度のものの 2 群に分れることを見出した。彼等はこの事實に對應し，反應機構も金属によつて二通りになると考え，$S \sim 7.0$ の側の金属は水素原子結合が，$S \sim 3.0$ のものに對しては H_2^+ の放電が律速的であるとした。ここでは水素原子結合を律速的とする場合を一般論より出發して述べよう。

電極面には H のみ吸着しているとする。部分平衡に對する考察は既に論文 (2) の (15) に例として述べたが，η を下げると θ_H は大となる。活性點は 2 個の金属原子より成るとする。例えば Ni においては電極面に現われた (110) 面の 3.52A はなれた二つの Ni 原子上で二つの H が結合して H_2 になるものとする。そうすれば活性點上に吸着している化學種は H か 2H であるが，一般論における θ_H, θ_{2H} の代りに 1 個の金属原子に對する 1 個の H 原子の吸着している確率 θ' をまた a_H の代りに 1 個の金属原子に H の吸着している狀態和 a' を用いる。そうすれば

$$\frac{\theta'}{1-\theta'} = a' \lambda_H \qquad 1-\theta' = \frac{1}{1+a'\lambda_H} \quad \cdots\cdots (70)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1+a_H\lambda_H+a_{2H}\lambda_{2H}} = \frac{1}{1+2a'\lambda_H+(a'\lambda_H)^2} = \frac{1}{(1+a'\lambda_H)^2} = (1-\theta')^2 \quad \cdots (71)$$

近似的に

$$a' = a_0' \exp^{\frac{-u_H\theta'}{kT}} \quad \cdots\cdots (72)$$

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

$$a^* = a_0^* \exp^{\frac{-u_{H_2}^*\theta'}{kT}} \quad \cdots\cdots (73)$$

とおく，ただし

u_H： 1個の金屬原子に吸着しているHに對するその周りの點全部にHが吸着している場合の總反撥ポテンシヤル。

$u^*_{H_2}$： 1つの活性點における(H+H)の活性系に對するその活性點の周りの金屬原子に全部Hが吸着している場合の總反撥ポテンシヤル。

(70)の a' に(72)を代入し，$\exp^{\frac{-\theta'}{kT}}$ を求めて，これを(73)に代入し(7)を考慮すれば

$$\lambda_H = \lambda_{H^+}\lambda_{\varepsilon m} = (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}$$

$$a^* = a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1-\theta'} \frac{1}{\lambda_H a_0'} \right\}^{\frac{u_{H_2}^*}{u_H}} \quad \cdots\cdots (74)$$

$$= a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1-\theta'} \frac{1}{(\lambda_{H_2})^{1/2} a_0'} \exp \frac{e(\eta-\eta_r)}{kT} \right\}^{\frac{u_{H_2}^*}{u_H}} \quad \cdots\cdots (75)$$

$$v = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_H)^2 - \lambda_{H_2} \right\} \quad \cdots\cdots (76)$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H^+}\lambda_{\varepsilon m})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \quad \cdots\cdots (77)$$

$$= \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ e^{-\frac{2e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \cdots\cdots (78)$$

(78)の $\bar{v}$ だけを取り(71)，(75)を代入すれば

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} (1-\theta')^2 (\lambda_{H_2}) a_0^* \left\{ \frac{\theta'}{1-\theta'} \frac{1}{(\lambda_{H_2})^{1/2} a_0'} \right\}^{\frac{u_{H_2}^*}{u_H}} \exp \frac{-e\left(2-\frac{u_{H_2}^*}{u_H}\right)(\eta-\eta_r)}{kT} \quad \cdots\cdots (79)$$

η を變化した場合(79)の最後の因數のみが大きく變化すれば τ' は

$$\tau' \fallingdotseq \left(2 - \frac{u_{H_2}^*}{u_H}\right) \quad \cdots\cdots (80)$$

となり，$\tau' \sim 0.5$ を説明し得たことになる。$\lambda_{(H+H)}$ は(76)括弧内第1項に示す如くなるから

$$\frac{\partial \mu_\delta}{\partial \eta} = -2e \quad \cdots\cdots (81)$$

E_A, E_B はこの場合は一つの電子狀態で中性であるから ζ は入つて來ない。すなわち λ_{H^+} によらない。活性系に對する i なる化學種よりの反撥ポテンシャルを u_i とすれば

$$\tau' = 2 + \frac{1}{e}\sum_i u_i \frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} + \frac{1}{e}\sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial\eta}(\mu_i - \mu_{is}) \quad \cdots\cdots (82)$$

(82) の第3項に現われてくる $\frac{\partial\mu_{2H}}{\partial\eta}$ は (81) と同じく $(-2e)$ であるから，η を下げて θ_{2H} が 0 から 1.0 まで變化すれば τ' は 2 から 0 まで變化することになる。また吸着化學種が H のみであれば，$(\eta-\eta_r)$ を引變數とすれば v は λ_{H^+} によらず，$(\eta-\eta_r)$ の函數 (η および η_r は $\eta-\eta_r$ と組合わさつて影響する) である。次に電解分離係數 S の一つの現わし方について述べる。(H+H) の代りに (H+D) を，H_2 の代りに HD を取つた場合の諸量には HD なる添字を附し，(H+H)，H_2 のものには H_2 なる添字を附し區別することにする。液相を l で示し

$$S \equiv \frac{\vec{i}_{H_2}}{(H_2O)_l} \Big/ \frac{\vec{i}_{HD}}{(HDO)_l} \quad \cdots\cdots (83)$$

$$= \frac{a_{H_2}{}^*}{a_{HD}{}^*}\,\frac{\lambda_H}{\lambda_D}\,\frac{(HDO)_l}{(H_2O)_l}$$

$\lambda_H = (\lambda_{H^+})\lambda_{\varepsilon m}$ および $\lambda_D = (\lambda_{D^+})\lambda_{\varepsilon m}$ を代入し

$$S = \frac{a_{H_2}{}^*}{a_{HD}{}^*}\,\frac{\lambda_{H^+}}{\lambda_{D^+}}\,\frac{\lambda_{OH^-}}{\lambda_{OH^-}}\,\frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l} = \frac{a_{H_2}{}^*}{a_{HD}{}^*}\,\frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda_{HDO}}\,\frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l}$$

$$= \frac{a_{H_2}{}^*}{a_{HD}{}^*}\,\frac{N_{H_2O}}{f_{H_2O}}\,\frac{f_{HDO}}{N_{HDO}}\,\frac{[HDO]_l}{[H_2O]_l} = \frac{a_{H_2}{}^*}{a_{HD}{}^*}\,\frac{f_{HDO}}{f_{H_2O}}\,\frac{1}{K} \quad \cdots\cdots (84)$$

ただし K は g を以て氣相を示すとすれば

$$(H_2O)\,g + (HDO)_l \rightleftarrows (HDO)\,g + (H_2O)_l \quad \cdots\cdots (85)$$

に對する平衡恆數で實測し得るものである。f_{H_2O}, f_{HDO} は氣相における H_2O および HDO の分子スペクトルの實測値より計算し得るから S は (85) の知識からも推定される。

堀内等[13] は二つの H と二つの金屬原子に一つづつ價電子を考え，4電子系の等極結合に對する LONDON の近似式，SHERMAN および EYRING[14] の方法を使い實測の狀況に對する a^*, a' 等を計算し，$\vec{i}_{H_2}$, $\vec{i}_{HD}$ および S を (84) より實算し，S においては實測と一致した値を得た。S の計算においては H と D の質量差に基づく基準振動數の差が大きく効いて來て，その他の因子における不正確さは相殺され，一致し易いのである。Ni に對しては $\vec{i}_{H_2}$ も同じ

13) 堀内・岡本: Sc. P., 28 (1936), 231.
岡本: 北大理, (iii), 2 (1937), 115.
堀内・岡本・廣田: Sc. P., 29 (1936), 223.
14) SHERMAN, EYRING: J. Chem. Phys., 1 (1933), 68.

程度の値を得たと報告されているが，後に堀内一派の慶伊[15]は Van der waals 引力ポテンシャルを加算して計算を行い，はじめて Ni において $\bar{i}_{H_2}$，S 等で一致したと報告している。岡本によれば，Ni において無電流の狀況下の重水素交換の實測より解析した $\bar{i}_{HD}$ を氣相中の HD のモル分率で除したものは λ_{H^+} にほとんどならない。また η を上げて $\theta_H \fallingdotseq 0$ と認められるところでは $\bar{i}$ は H_2 の分壓に比例するに至ることが大體確かである。これは Ni に對してこの機構が成立することを示す。堀内等の理論は遷移狀態法による接觸反應論を用い，實驗と理論との定量的對應まで試みたこと，吸着 H 原子による反撥ポテンシャルを導入して τ' を說明したこと等，その取扱いにおいて最も徹底した點を持つ。これは $H + H \rightleftharpoons H_2$ の場合は ε_m を含まず，電子狀態の變化を含んでないために一應反應系に對するポテンシャルエネルギー曲面が評價されたことによるが，η を下げた場合，電極附近には電子が過剩に分布している筈であるのに H と金屬原子との間に等極結合を假定すること，η をいくら下げても中性の H のみが吸着しているとすること等は相當疑わしい。なおこの機構が成立すれば前記 $\bar{i}_{HD}$ を HD のモル分率で除したものが λ_{H^+} によらないという點が强調されるが，もし吸着化學種が H だけでなく H^+ も存在し，しかも $H + H \rightleftharpoons H_2$ であればそれは λ_{H^+} に依存することを注意する。また η を充分下げて $\theta_{2H} \fallingdotseq 1.0$ となれば $\bar{i}$ は η を下げても增さなくなる筈であるが，そのような事實は觀測されていない。

iii) BONHOEFFER[16] は氣相における $H + H \rightarrow H_2$ なる反應に對して，またその逆反應である水素添加反應に對して良い觸媒である Pt, Pd 等は電極としてみると，過電壓は低くなる等，金屬の觸媒態と過電壓の順位が竝行していることよりこの機構を支持した。すべての金屬にこの機構が成立するという推定はともかくとして，彼の示した實驗事實は明瞭で重要視すべきと思われる。

§5. H_2^+ あるいは $(H+H^+)$ の放電說

TAFEL の說に對して HEYROUSKY[17] は水銀滴下電極による研究より H^- が電極面に生成し得るものとして，

$$H^- + H^+ \rightleftharpoons H_2$$

と考えた。BOWDEN および RIDEAL[18] は $(H^+ - H^-)$ なる双極子が電極面にできるものとし，これが電極面を離れて H_2 になる段階を律速的と考えた。彼等が提出した式は (11) と同樣であり以上の假定から α を說明したわけではない。SAND[19] はこれらの主張の批判に關聯して

15) 慶伊：觸媒 第3集 (1948), 47.
16) BONHOEFFER: Ergebnisse der exact. Naturwiss., VI (1927), 201.
17) HEYROWSKY: Rec. Trav. Chim., 46 (1927), 582.
18) BOWDEN, RIDEAL: Proc. Roy. Soc., A. 120 (1928), 86.

H_2^+ イオンの存在を考えた。ただし，彼は H_2^+ の生成が律速的であるとした。§5の ii) で述べたように堀内・岡本・廣田[13] は金属によつて機構が二通りになるものとして $S=3.0$ のものに對し，活性點は一つの金属原子とし論文 (2) の第3圖の如く考え，

$$H_2^+ + \varepsilon_m \not\rightleftharpoons H_2$$

と考えた。次にこれを一般論より出發して述べて見る。$H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H$ より

$$\left.\begin{aligned} \lambda_H &= (\lambda_{H^+})(\lambda_{\varepsilon m}) \\ \lambda_{H_2^+} &= (\lambda_H)(\lambda_{H^+}) = (\lambda_{H^+})^2 \lambda_{\varepsilon m} \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots (86)$$

$$\begin{aligned} v &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H_2^+}) \lambda_{\varepsilon m} - \lambda_{H_2} \right\} \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} \left\{ (\lambda_{H^+})^2 (\lambda_{\varepsilon m})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \quad \cdots\cdots (87) \\ &= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ e^{\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \cdots\cdots (88) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \mu_\delta}{\partial \eta} = -2e \quad \cdots\cdots (89)$$

であるから u_{Ai}, u_{Bi} を §3の iv) と同じように導入すれば

$$\begin{aligned} \tau' = &\left\{ (1+\alpha) + \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}(1-\alpha) \right\} + \frac{1}{e} \sum_i \left\{ (1-\alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \\ &+ \frac{1}{e} \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial \eta} (\mu_i - \mu_{is}) \quad \cdots\cdots (90) \end{aligned}$$

また η および λ_{H^+} のある範圍で $\theta_0 \propto \frac{1}{(\lambda_{H^+})^\gamma}$ と見做せば

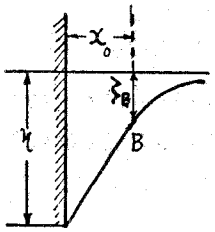
$$\begin{aligned} \vec{v} &= k_1 (\lambda_{H^+})^2 \exp\frac{-2\phi}{kT} \exp\frac{-\tau' e\eta}{kT} \Big/ (\lambda_{H^+})^\gamma \\ &= k_1 (\lambda_{H^+})^{2-\tau'-\gamma} \exp\frac{-\tau' e(\eta-\eta_r)}{kT} \exp\frac{-(2-\tau')\phi}{kT} (\lambda_{H_2})^{\frac{\tau'}{2}} \quad \cdots\cdots (91) \end{aligned}$$

よつて，$2-\tau' > \gamma$ ならば，λ_{H^+} を大きくするとともに（$(\eta-\eta_r)$ は一定に保ちつつ）$\vec{v}$ は大となる。ζ ポテンシャルを考慮すれば H^+ の放電の場合における (43) の導入と同様な推論をなせる。この場合は反應徑路は §3, iv) の I_E であるが，(86) より H^+ の放電の場合と異なり η を下げると θ_H, $\theta_{H_2^+}$ は増加する。一方

19) SAND: J. Chem. Soc., (1927), 328

$$\frac{\partial \mu_{H_2^+}}{\partial \eta} = \frac{\partial \mu_H}{\partial \eta} = -e \quad \cdots\cdots (92)$$

であるから，$\frac{\partial \zeta}{\partial \eta}$ 等を無視すれば η を漸次低くすると τ' は $(1+\alpha)$ から α に變化する可能性を生ずる。したがつて τ' の變化に關する限り H^+ の放電の場合と區別できない。次に Hg 電極はこの機構にしたがうとする。滴下電極を用いた場合，電極面積は時間的に増して行く。その界面の電位が第7圖の如くなつているとする。電極表面から x_0 離れた B なる場所は H^+, H_2^+, H 等が存在し得る位置である。觀測する陰極全電流 i は時刻 t における電極表面積を A，通常の電解に對する陰極電流密度 i_c，單位の電極面に誘知される電氣量を i'，二重層における有効電媒常數を D_e とすれば



第 7 圖

$$i = i_c A + i' \frac{dA}{dt} \quad \cdots\cdots (93)$$

i' は η が高くて，H^+ が吸着している狀態では

$$i' = \frac{D_e}{4\pi x_0}(\zeta_B - \eta) \quad \cdots\cdots (94)$$

η が充分下つて H^+ に代つて H_2^+ が存在するようになれば

$$i' = \frac{D_e}{4\pi x_0}(\zeta_B - \eta) + eZ\theta_{H_2^+} \quad \cdots\cdots (95)$$

この第2項は H_2^+ を $(H^+ + H^+)$ から中和によつて作るに要する電氣量を意味する。もし ζ_B が0ならば第1項と第2項は等しい。(86) より判るように $\theta_{H_2^+}$ は η によつて大きく變化するから，η を下げて行くと η の極めて小さい變化で，吸着化學種は H^+ から H_2^+ に變る筈である。もし變る前の $\theta_{H_2^+}$ と變つた後の $\theta_{H_2^+}$ に大差がなければ，i' は (94), (95) に對應し不連續的に增加する筈である。堀內・廣田は初め η を下げて行つた場合は，i' は不連續的に減少し，實測もそうなつたと主張したが，堀內一派の本多[20] は前記の推論の如く i' が不連續的に增加する事實を觀測したと報告し H_2^+ 存在の根據としている。しかし，實測より i' を分離する手續等再吟味を要すると思う。

堀內等は $H + H \nrightarrow H_2$ でない場合はすべてこの機構が成立すると考え，その特長として τ' が $(1+\alpha)$ から α に變化すること $\nu = 2.0$ なること，重水素を用いて測られた無電流の狀況下における反應速度の値が λ_{H^+} に依存すること等を擧げているが，これらの點はこの機

20) 本多：觸媒 第3集 (1948), 39.

構に特有なものではないことは既述の所論で明らかである。また H_2^+ 存在の根據とする上述の不連續現象も次に述べる KOBOZEV 等の機構でも期待され得る。

KOBOZEV および NEKRASOV[21] は

$$(H)_{ad} + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2$$

という機構を提出している。この場合は反應經路は I_E' で吸着化學種の中に H_2^+ なるものを特別に認めないわけであつて，(86) の第2式は不要であり，(95) の第2項は $eZ\theta_H$ で置き換える等の點を除けば，前とほとんど同樣である。ただし η を下げると θ_H が大となる。

§6. $2H^+$ の放電説

POLANYI[22] は堀内等の水素原子結合説に對して η が低い場合吸着している H は當然分極している筈であると批判している。すなわち

$$H + H \rightleftarrows H_2$$

よりはむしろ

$$2H^+ + 2\varepsilon_m \rightleftarrows H_2$$

と主張したことになる。

$$v = \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ (\lambda_{H^+})^2 (\lambda_{\varepsilon_m})^2 - \lambda_{H_2} \right\} \quad \cdots\cdots (96)$$

$$= \kappa P \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1+\sum a_i \lambda_i} (\lambda_{H_2}) \left\{ e^{\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT}} - 1 \right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \cdots\cdots (97)$$

$$\tau' = \left\{ 2\alpha + 2\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}(1-\alpha) \right\} + \sum_i \left\{ (1-\alpha) u_{Ai} + \alpha u_{Bi} \right\} \frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} + \sum_i \theta_i \frac{\partial}{\partial\eta}(\mu_i - \mu_{is}), \quad (98)$$

$\frac{\partial\zeta}{\partial\eta}$ 等が無視できれば τ' はほとんど變化せず 2α 程度である。

§7. 水素分子擴散説

KNORR[23] 一派は Pt, Pd 等活性の強い電極では酸性溶液でも，鹽基性溶液でも充分水素で飽和しておけば，金屬に無關係に i 對 $(\eta-\eta_r)$ 曲線が得られることより放電によつて生成された H_2 が電極面附近の靜止層を擴散して，攪拌層まで到着する過程が律速的と考えた。電極附近の濃度を $[H_2]_s$，活動量を λ_{aH_2}，攪拌層における氣相と平衡にある H_2 の濃度を $[H_2]_l$ とすれば，k を適當な常數とし

21) KOBOZEV, NEKRASOV: Z. Electrochem., 36 (1930), 529.
22) POLANYI, ELEY: Trans Far. Soc. 32 (1936), 1388.
23) KNORR, SCHWARTZ: Z. Phys. Chem., 176 (1936), 16.

$$[H_2]_s - [H_2]_l = k(\lambda_{aH_2} - \lambda_{H_2}) = k\left\{(\lambda_{H^+})^2(\lambda_{\varepsilon m})^2 - \lambda_{H_2}\right\}$$

$$= k(\lambda_{H_2})\left\{\exp\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT} - 1\right\}, \quad \nu = 2.0 \quad \cdots\cdots (99)$$

靜止層の厚さを δ, その層における H_2 の擴散係數を D とすれば

$$i_c = 2e\frac{D}{\delta}\left\{[H_2]_s - [H_2]_l\right\} = 2e\frac{D}{\delta}k(\lambda_{H_2})\left\{\exp\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT} - 1\right\}$$

$$= A\left\{\quad 〃 \quad\right\} \quad \cdots\cdots (100)$$

とすれば A は金屬に無關係にある。

この說によれば $\tau' = 2.0$ であり, Pt, Pd のような活性の强い金屬でもそうでない場合が多く, 一般的に通用するわけにはゆかぬ。ついでに H^+ が靜止層を擴散して電極面に到達する段階を律速的として見よう。

電極面附近の H^+ を特に H_s^+ と記す。

$$H^+ \not\rightarrow H_s^+ \qquad H_s^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H, \qquad H + H \rightleftarrows H_2$$

$$\lambda_{H_s^+} = \lambda_H \Big/ \lambda_{\varepsilon m} = (\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}} \Big/ \lambda_{\varepsilon m} \quad \cdots\cdots (101)$$

k' を適當な常數とし, H^+ の擴散係數を D' とすれば

$$i_c = e\frac{D'}{\delta}k'(\lambda_{H^+})\left\{1 - \exp\frac{e(\eta-\eta_r)}{kT}\right\}, \quad \nu = 1.0 \quad \cdots\cdots (102)$$

この場合 $\tau' = 0$ である。

§8. 諸理論の組合せ, 電極面上の化學種

一般に一つの段階が全反應を律するとは限らない。最大の速度を與える經路は一つ定まつていても, その經路の各段階の中, 抵抗の同じ程度に大きいものが二つ以上ある場合もあろう。そういう場合の速度式を例示して見る。まず ν が兩方とも 2.0 である $2H \rightarrow H_2$ と H_2 の擴散が同程度に抵抗が大きいものとしてみる。

$$i_c = 2eZ\kappa\frac{kT}{h}\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\left\{(\lambda_H)^2 - \lambda_{aH_2}\right\} \quad \cdots\cdots (103)$$

あるいは

$$i_c = 2e\frac{D}{\delta}k(\lambda_{aH_2} - \lambda_{H_2}) \quad \cdots\cdots (104)$$

したがつて

$$i_c = \frac{1}{\left[1\Big/\left\{2eZ\kappa\frac{kT}{h}\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\right\}+1\Big/\left\{2e\frac{D}{\delta}k\right\}\right]}(\lambda_{H_2})\left\{\exp\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT}-1\right\} \quad \cdots\cdots (105)$$

(105) に現われる $\sum a_i\lambda_i$ の中には (λ_{aH_2}) が入つているから (105) から (λ_{aH_2}) を i_c で表わして (104) に代入し，これを i_c について解けば，i_c が λ_{H_2}，$(\eta-\eta_r)$ の函數として得られる。(105) においてもし H_2 の擴散に對する抵抗が大ならばすなわち D が大ならば，(105) の分母の第 2 項は 0 となり (105) の表現は (103) において λ_{aH_2} を λ_{H_2} としたものと一致する。反對に $2H \rightarrow H_2$ に對する抵抗が大きいと (105) の分母は第 2 項のみとなり，(104) において λ_{aH_2} を $(\lambda_H)^2$ としたものと一致する。次に電極面附近の H^+ を特に H_s^+ とし，ν の異なる三つの段階，H^+ の擴散および $2H \rightarrow H_2$ が同程度に抵抗が大きいとして見よう。この場合，

$$H_s^+ \rightleftharpoons H_a^+ , \qquad H_a^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_a$$

$$i_c = e\frac{D}{\delta}k'(\lambda_{H^+}-\lambda_{H_s^+}) \quad \cdots\cdots (106)$$

$$= e\frac{D'}{\delta}\frac{k'}{(\lambda_{aH})(\lambda_{\varepsilon m})}\left\{(\lambda_{H^+})(\lambda_{\varepsilon m})\lambda_{aH}-(\lambda_{aH})^2\right\} \quad \cdots\cdots (107)$$

あるいは

$$i_c = 2eZ\kappa\frac{kT}{h}\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\left\{(\lambda_{aH})^2-\lambda_{H_2}\right\} \quad \cdots\cdots (108)$$

したがつて

$$i_c = \frac{1}{1\Big/\left\{e\frac{D}{\delta}\frac{k'}{(\lambda_{aH})(\lambda_{\varepsilon m})}\right\}+1\Big/\left\{2eZ\kappa\frac{kT}{h}\frac{a^*}{1+\sum a_i\lambda_i}\right\}}$$

$$\left\{(\lambda_{H_2})^{\frac{1}{2}}\exp\frac{-2e(\eta-\eta_r)}{kT}(\lambda_{aH})-\lambda_{H_2}\right\} \quad \cdots\cdots (109)$$

(109) を (λ_{aH}) に關して解き，これを (108) に代入して i_c に關して解けば i_c の λ_{H_2}，$(\eta-\eta_r)$ 等に關する表式が得られる。

さて FRUMKIN[24] は H^+ および $(H+H^+)$ の放電が同じ程度の抵抗を持つと考えている。EYRING[25] 等はその著書の中で τ' が 1.0 程度の場合は，$\tau'=2.0$ を與える TAFEL の $2H \rightarrow H_2$ と $\tau' \doteqdot 0.5$ をあたえる彼等の提出した (49) の場合と同程度の抵抗を持つと考えている。

また同じ程度に速い經路が二つ以上あるかも知れない。觀測される速度は各經路の速度の和である。KOBOZEV および NEKRASOV[21] は $2H \rightarrow H_2$ と $(H^+ + H)$ の放電が同じ程度

24) FRUMKIN: Acta Physicochim., (U.R.S.S.), 12 (1940), 481.
25) GLASSTONE, LAIDER, EYRING: "The Theory of Rate Processes (1941)", 592.

に速いという考えを出している。しかしこれらは定量的な考察がほとんど含まれてない。堀内・岡本等[13]は電極金属によつて機構が二通りになるということを，より系統的に主張した。すなわち重水素電解分離係數 S が 7.0 程度のものは電極面に H を安定せしめ，H^+ の放電の後，律速段階 $2H \rightleftharpoons H_2$ を含む經路 I_c を通る。S が 3.0 程度のものは H_2^+ を電極面に安定せしめ H^+ の放電の後，律速段階 $H_2^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2$ を含む經路 I_E を通るとするのである。この立論に對しては §4, ii) および §5, ii) で紹介批判しておいたが，さらに次の様な意見を述べる。

堀内，生島[26]は Pt 電極に對して i_{HD} が λ_{H^+} によること，τ' が $(1+\alpha)$ から α に變化すること，$\nu = 2.0$ なることを實測し得たりとし，Pt では H_2^+ の放電が律速的であると言つているが，Pt に對しては，S は 7.0 程度の値が少なくとも η がある範圍内では得られている。

また Pt, Ni, Hg と竝べて見ると三者に對する仕事函數 ϕ，$H + H \rightarrow H_2$ に對する觸媒能，同じ電流密度を與える過電壓等，何れも Pt, Ni, Hg という順序になつている。したがつて兩端の Pt, Hg に對する機構が共に I_E 經路で H_2^+ の放電が律速的であると堀内等の如く考えるならば，Ni に對してもそうであると考えられるのが自然である。ところが Ni に對しては少なくともある電位の範圍では I_c 經路で，$2H \rightleftharpoons H_2$ がほとんど確かである。次に電極面上の化學種，電極表面との結合狀態について考察する。

Ni 面上では H, 2H 等が存在していると推定されているが，H に對しては Ni と同程度の吸着熱を持つ Pt に對しては θ_H より θ_{H^+} の方が大きいかも知れない。その推定を次の如く述べておく。λ_{H_2}，λ_{H^+} を指定し，Ni に對しても Pt に對しても $\eta - \eta_r = 0$ の狀況を考え，兩者の η を比較して見ると，Pt の ϕ は 6.30 e.V.，Ni のは 4.86 e.V. で，η_r は (9) より Pt の方が 1.44 e.V. も低い。電流の流れている狀態でもこの傾向は變りなく，Pt は η が非常に低いから a_{H^+} したがつてまた θ_{H^+} は大きくなるかも知れない。堀内は Pt の ϕ が大きいため，Pt では λ_{ε_m} は小となり，H は電子を金屬に與えて H^+ として存在し易いと說明しているが，$\eta - \eta_r = 0$ の近傍を考える限り λ_{ε_m} の小なることに歸する說明はすぐ前で述べた如く改めなくてはなるまい。Hg は $2H \rightarrow H_2$ に對する觸媒能が Ni に比してほとんど無いことにより，$\theta_H \doteqdot 0$ と想像される。Hg の ϕ は 4.47 e.V. で Ni と大差ないが，通常測定している場合の $-(\eta - \eta_r)$ は 1.0 e.V. 程度で，Ni より 0.7 e.V. 程度大きいので，θ_{H^+} が大きくなるかも知れない。

堀内は Hg とか Pt 面では H_2^+ が存在していると想像している。これは H_2^+ が氣相において 2.78 e.V. の結合エネルギーを持つていることよりの想像である。これに對してはイオン結合の狀態に關する原子間ポテンシャルに對する現在の無知識より見て決定的なことは勿論言えない。しかし H_2^+ が論文 (2) の第 3 圖の如く 1 つの金屬原子と結合して安定に存在し得る

26) 堀内，生島：Proc. Imp. Acad., 15 (1939), 39.

ためには H_2^+ と H_2O の引力ポテンシャルを約 8 e.V. 程度と大きく評價しなければならないので疑わしい。また $(H^+ + H^+)$ が吸着する場合は H^+ は一つづつの金屬原子を要し，結局二つの金屬原子の上に吸着するであろう。$(H + H)$ は原子狀で，すなわち二つの金屬原子の上に吸着している。したがつて $(H^+ + H)$ も同樣と考えるのが自然であり H_2^+ の如く分子狀となり一つの金屬原子の上に吸着しているのは不自然とも言える。

§9. 電極金屬，電極電位，水素イオン濃度と機構の變化

著者は既述の各節での部分的批判より出發して一つの統一的見解を提出している。H^+ とか $(H + H^+)$ の放電過程は核の移動と同時に電子狀態の遷移確率 P を考慮する必要がある。電子の仕事函數 ϕ が際立つて大きい Pt では P が比較的小さくなるであろう。如何なる經路でも最後に H_2 の擴散がくるが，この過程に對する τ' は 2.0 で他の段階の τ' に比して大であるから，η を下げた狀態では，H^+ の擴散あるいは H^+ の溶液內での移動が律速的となるわけであるが，ここではそれらに對する抵抗が充分小さいものとし，電極面における化學反應が律速的とする。η を漸次下げてゆくと，τ' の大きい段階を含む徑路が表われてくるかも知れない。τ' が α 程度である例えば $(H^+ + \varepsilon_m \rightarrow H)$ $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightarrow H_2)$，更に τ' が 2α 程度である $(2H^+ + 2\varepsilon_m \rightarrow H_2)$ が現われる可能性もある。したがつて機構は電極金屬を一定にしておいても η によつて變化し，η のある範圍では二つの機構が重なり合つて起る可能性がある。よつて問題は金屬を與えた場合 η によつてそれに對する機構が如何に變化するか，實用的にはわれわれが通常使用している η の範圍では如何なる機構にしたがい，その i_c の表式如何という問題になる。S が 7 程度であるところの Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Au 等は $2H \rightarrow H_2$ に對する良い觸媒であり，$(H^+ + H + \varepsilon_m \rightarrow H_2)$ を含む $I_{E'}$ 徑路より $(2H \rightarrow H_2)$ を含む I_c 徑路に對する速度が大きく，I_c 徑路を通るものと考えられる。Ni に對する實測はこれを裏書きする。ただし $\theta'_H \fallingdotseq 1.0$ になれば他の徑路に移るであろう。ところで Pt は Ni 以上 $(H + H \rightarrow H_2)$ に對する良い觸媒であるから，この段階に對する抵抗は小さく，H^+ の放電の方がかえつて律速的となる場合が生ずる。本節最初に述べたように Pt に對する P が小さいこともこの原因となるだろう。すなわち η を充分下げて $2H \rightarrow H_2$ が益々容易になれば H^+ の放電が律速的となるであろう。しかし Pt の場合は前節終りで述べたように θ_{H^+} が相當大きくなり得るから $2H \rightleftharpoons H_2$ でもその速度は λ_{H^+} に依存するのである。τ' が η を漸次下げた場合，$\tau' > 1.0$ から $\sim\alpha$ になるとする生島の實測はこの機構の變化に對應していると見做すことができる。また通常の Pt に對しては S は 7.0 程度であるのに活性に作られた Pt に對しては S が 3.0 程度になる觀測事實は[27] $2H \rightarrow H_2$ が益々容易となり，律速段階が H^+ の放電の方へ移つたことを

27) Topley, Eyring: J・Chen. Phys. 2 (1934), 217.

示す。Sはポテンシヤルエネルギー曲面の底と活性系に對應する鞍點(峠)附近の曲率に依存し電子狀態の變化を含むところの $(H + H^+)$ の放電と H^+ の放電ではSが似た値となり，Sは $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2)$ の場合と似た3.0程度となると解釋される。H^+ の放電ではSが $2H \rightleftarrows H_2$ の場合よりさらに大となるという議論があるが $2H \rightarrow H_2$ に對するポテンシヤルエネルギー曲面の知識に比し靜電結合の部分を含む H^+, $H^+ + H$, H_2^+ の放電に對するポテンシヤルエネルギー曲面の知識はほとんど評價出來ないのが現狀であり，それ等の議論は想像を出ない。次にSが3.0程度の Hg, Sn 等は $(2H \rightarrow H_2)$ に對する觸媒能が比較的小さく，別な徑路 $I_{E'}$ の方が通り易くなる。$I_{E'}$ は H^+ の放電，$(H + H^+)$ の放電等の段階を含むが，後者の方が抵抗が大きいであろうから，$H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2$ となる。Hg, Sn 等が陰性が大きいことは，金屬原子と H^+ との引力ポテンシヤルを增加し，これを助長する。さて Pb ではアルカリ性溶液に對してはSは7.0であり，酸性溶液に對してはSは3.0である。Pb は I_c, $I_{E'}$ 兩徑路に對する速度が比較的接近しているため，λ_{H^+} で機構が左右される。すなわち λ_{H^+} が大きくなれば $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2)$ の速度が大きくなり，$I_{E'}$ 徑路を通ることとなり $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftarrows H_2)$ となる。Al アマルガムに對する過電壓の實測より Al に對する過電壓は Hg のより小さくなると豫想される。これは Al においては機構が Hg の場合と同じであるが，ϕ が Hg よりも小さく P が大となり速度が速くなるからであろう。

要　　約

a) 水素電極反應の理論に對しては，

1. H^+, $(H + H^+)$ の放電に對しては核の移動のみならず電子の移動を，すなわち電子狀態の遷移確率Pを考慮に入れなければならぬ。さらにPは仕事函數ϕが大きくなれば小となること等を指摘した。

2. $\tau' \equiv -\dfrac{kT}{e}\dfrac{\partial(\ln i_c)}{\partial\eta}$ に對する，接觸反應の一般的論より出發して吸着率 θ_i 等の變化によつて如何に變るか明瞭に表われている一般式を積極的に用いた。

3. 金屬電子の絶體活動量 $\lambda_{\varepsilon m}$ を過電壓 $(\eta - \eta_r)$ の函數として表わした式，先に提出した著者による電極反應速度の一般論を用い，今迄に提出されている種々なる理論を批判した。特に重要な點は H^+ の放電といつても三通りの徑路があり，τ' は $(H + H^+)$ の放電の場合と同じになり得る場合があること，$2H \rightleftarrows H_2$ の場合では吸着化學種によつては速度が λ_{H^+} に依存すること，FRUMKIN 等の基礎式は導入方法は首肯できないが，ある制限內で成立すること，EYRING 等の表式が提出機構と相應していないこと等を注意した。

b) 水素電極反應の機構に對しては

各金屬に對する ϕ, $(H + H \rightarrow H_2)$ に對する觸媒能と金屬による機構の差異，η, λ_{H^+} 等

の變化による機構の變化に對し，相互に矛盾のない一つの統一的見解をあたえた。Pt, Pb, Ni, Fe, Cu, Ag, Au は $(2H \rightleftharpoons H_2)$ であり，Pt は η を低くするか，作り方により活性が増せば $(H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H)$ となる。Hg, Sn は $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2)$ である。Pb は λ_{H^+} が大きければ $(H + H^+ + \varepsilon_m \rightleftharpoons H_2)$ であり，小さければ $2H \rightleftharpoons H_2$ である。

この研究は文部省科學研究費によつた。また北大工學部岡本教授より種々教示を受けた。附記して感謝する。

(昭和 24 年 11 月 10 日受付)

(昭和 25 年 4 月　日本化學會年會發表)