

## 酸溶液中のニッケル上での電解水素の発生，透過

坂本 芳一\* ・三浦 晃\*

The Hydrogen Evolution and Entry Reaction on Nickel  
in Acid Solutions by Determination of Permeation Rate

by

Yoshiichi SAKAMOTO and Akira MIURA

(Department of Materials Science and Engineering)

The investigation of the electrolytic hydrogen evolution reaction on nickel has been carried out in both  $H_2SO_4$  and  $HCl$  solutions, using permeation-potential and current-potential relationships as a diagnostic criterion for mechanism determination.

The mechanism for hydrogen evolution reaction on nickel in both solutions, regardless of the addition of  $H_2SeO_3$  is a "Slow discharge-fast recombination", not depending upon pH values. However, the experimental results could not distinguish that the mode of adsorption of hydrogen is either the Langmuir or Temkin type. The effect of addition of  $H_2SeO_3$  may be attributed not to so much the lowering the binding energy of  $M-H_{ads}$  bond as the increase of the entropy change of adsorbed hydrogen atoms.

## 1. 緒言

ニッケル上での水素の電極反応機構を明らかにすることは、その触媒作用および水素脆性などの問題において重要である。

従来、ニッケル上での水素電極反応機構の研究の多くは主として酸溶液中で水素過電圧の測定によっている。初期のそれらの結果によれば<sup>1)~3)</sup>水素原子の再結合と電気化学的脱着段階との両者を含む二重律速機構であると報告している。Bockris と Potter<sup>4)</sup>は各種濃度の  $HCl$  および  $NaOH$  溶液中のニッケル上での水素過電圧の測定および電極界面の電気二重層容量の測定を行った結果、いずれの溶液も電気二重層容量は過電圧によらずほぼ一定であることから律速段階の速度が変化しても吸着水素の被覆度が変化しないことを見

出し、最も可能な水素発生機構は放電段階が律速しており、引続き再結合が生じると述べている。Conway ら<sup>5),6)</sup>は Horiuti ら<sup>7)</sup>の考えを進めて水素電極反応速度と金属の電子構造および水素吸着特性との関係を議論している。それによればニッケルも含めて各種金属の触媒活性 ( $\log i_0$ ) と仕事関数 (水素吸着熱) との間に著しい相関性がある二つのグループを見出した。Ta, Mo, W, Cu, Ni, Fe, Rh, Pd, Pt などの  $\log i_0$  は水素吸着熱が減少するとともに増大する。つまり d 特性とともに直線的に増大する。一方、Hg, Pb, Tl などは吸着熱の減少とともに  $\log i_0$  は減少することを見出した。すなわち金属の d 特性が水素の吸着熱を決定することを強張した。この考えによれば通常、観測されている Tafel 勾配 0.12V の値は律速段階が次のいず

れかであることを示している。  $\text{H}_3\text{O}^+ + e + \text{M} \rightarrow \text{M} \cdot \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$  (i),  $\text{H}_3\text{O}^+ + e + \text{M} \cdot \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$  (ii). ここで(i)が律速ならば  $i_0$  は水素吸着熱の増大とともに増加しなければならない。また(ii)が律速ならば逆の関係になる。それゆえニッケルも含めて d 金属群では(ii)が律速となり, sp 金属群では(i)が律速となると結論した。Bockris と Srinivasan<sup>9)</sup> は  $0.5\text{NH}_4\text{SO}_4$  および  $0.5\text{NNaOH}$  溶液中のニッケル上で Tafel 勾配  $b_c$  および軽水素と三重水素の電解分離係数  $S_T$  を測定した。その結果, 酸溶液では  $b_c = 2RT/F = 0.124 \pm 0.01\text{V}$  が成立し, しかも  $S_T$  は  $18.0 \pm 0.9$  となり, その理論値  $S_T = 19.8$  とよく一致していることから水素の発生機構は“速い放電—遅い電気化学的脱着”反応であるとしている。一方, アルカリ溶液では“遅い放電—速い再結合”機構であると報告している。

喜多<sup>9),10)</sup> は Conway ら<sup>5),6)</sup> の考えをさらに展開し, 水素電極反応に対する触媒活性と反応機構において最も重要な因子は金属の仕事関数ないしはこれと関係づけられる水素吸着熱であるとした。すなわち触媒活性と仕事関数(水素吸着熱)との関係は各種金属によって二群に別けられ, d 金属 (Pd, Ni, Pt, Au, Fe, Ti, Mo, Nb など) と sp 金属 (Hg, Te, Bi, Pb, Zn など) とは水素電極反応に関する多くの電気化学的現象において明らかに異なった挙動を示す。d 金属では  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$ ,  $2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$  (iii) なる反応で吸着水素原子の再結合反応を律速段階とする“接触”機構が成立し, sp 金属では  $2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\frac{1}{2}\text{ad}}$ ,  $\text{H}_{\frac{1}{2}\text{ad}} + e \rightarrow \text{H}_2$  (iv) で与えられる反応で, 吸着水素分子イオン  $\text{H}_{\frac{1}{2}\text{ad}}$  の放電を律速とする“電気化学”機構が成立つものとして飽和電流, ひん度因子, 同位元素交換反応などの実験を行い, これらの機構を支持している。この議論によればニッケルは“接触”機構の立場に入る。

以上, 従来のニッケル上での水素発生電極反応機構の研究を概観したが, 同一研究者によっても時代とともに移り変わっており, 現在でも確たる機構が存在しないと云って過言でない。

本研究では Devanathan ら<sup>11)</sup> によって開発された電気化学的透過法を水素電極反応機構の研究に応用することを試みた。この考え方は金属中の水素の透過速度が吸着水素の被覆度に関係しているため, その透過速度を測定することによって被覆度に関する知見が得られる。この被覆度が水素電極反応の律速段階の相違に応じて, ある電位依存性を示すので水素発生反応と水素の侵入, 透過現象とを組合わせて反応速度論の立場から表面上での水素の吸着様式を考慮し, 種々可能

な水素電極反応機構について議論することができる<sup>12)</sup>。これらの試みは鉄鋼材料の水素脆性に関連して鉄および軟鋼上での電解水素の発生, 透過の研究に多くなされている<sup>13)~17)</sup>。

従って本研究では電気化学的透過法を用いてニッケル上での水素発生電極反応機構を検討することを目的とした。先ず各種 pH 値の硫酸溶液, 塩酸溶液およびそれらに亜セレン酸を添加した溶液中のニッケル箔上での電解水素の発生, 透過挙動を調べ, 次いで陰極分極挙動の測定結果と併わせてニッケル上での水素電極反応機構を検討することとした<sup>18)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2-1 試片の調製

供試材は厚さ  $30\mu\text{m}$  のニッケル箔 (日本電球工業(株)製) で, その化学組成は Ni : 99.45, Cu : 0.10, Fe : 0.15, Mn : 0.20, Si : 0.05, S : 0.005, Co < 0.045wt% である。試験片は  $25\text{mm}^2$  平方に切出し, 脱脂・洗浄後, 温度  $850^\circ\text{C}$ , 2h 真空中で焼鈍した。それらの試片は実験直前に空気酸化皮膜を除去するために  $2 : 2 : 1 = \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  混合液中で食刻した。さらに水素透過実験用試片はその陽極側となる面には陽極的溶解および不働態化防止のために  $0.2\mu\text{m}$  Pd めっきを施した。なお最終的試片の厚さは  $27 \sim 28\mu\text{m}$  であった。

### 2-2 溶液の調製

水素透過速度および陰極分極曲線の測定に用いた溶液は市販特級試薬を用いて調製した pH = 0.0, 0.3, 0.5, 1.0 の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および HCl 溶液ならびにそれらに  $5\text{mg H}_2\text{SeO}_3/\text{l}$  を添加した溶液である。

### 2-3 陰極分極曲線の測定

陰極電流密度—電位曲線の測定はガルバノスタットを用いて定電流電解法で行った。照合電極には飽和カロメル電極を用い, 陽極には白金板を用いた。浴温度は  $36 \pm 1^\circ\text{C}$  に設定して行った。なお一部の溶液については温度依存性も調べた。

### 2-4 水素透過速度の測定

水素透過曲線の測定は Devanathan<sup>11)</sup> らが用いたものと類似の双極電解槽 (bi-electrode cell) を使用した。陽極液には  $0.1\text{NNaOH}$  を用い, 陽極設定電位はポテンシオスタットを用いて  $-480\text{mV vs. S. C. E.}$  とした。測定温度は 2-3 と同一である。所定の陰極電流密度で水素発生させ, その水素透過電流を高感度記録

計で記録した。

### 3. 定常状態の水素透過速度の解析

水素の透過速度は定常状態の水素透過電流密度  $J_{\infty}$  をもって評価した。この  $J_{\infty}$  は透過曲線の定常値より図式的に得られるが、実際には誤差を生じ易く、測定が困難な場合がある。何故ならば  $J_{\infty}$  を得るには長時間を費すし、また腐食性溶液に陰極は曝されているため、その表面状態は刻々と変化する恐れもある。特にニッケルの場合、長時間チャージを続けると水素化物 ( $\beta$  相) の形成あるいはトラップ作用に起因する水素損傷など副次的影響が透過曲線に現われる可能性がある。このために次の初期および境界条件、 $t \leq 0: 0 \leq x \leq L; C=0, t > 0: x=0; C=C_0, x=L; C=0$  のもとに Fick の第2法則を Laplace 演算子法で解き、第1項近似によって透過電流密度  $J_t$  として次式を得た<sup>19)</sup>。

$$J_t = -D \cdot F \left( \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)_{x=L} \left. \vphantom{J_t} \right\} \quad (1)$$

$$= \frac{2\sqrt{D} \cdot F \cdot C_0}{\sqrt{\pi \cdot t}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$$

ここで  $L$  = 試片の厚さ,  $D$  = 水素の拡散係数,  $F$  = ファラデー定数,  $C_0$  = 陰極表面直下の水素濃度。それゆえに透過曲線の「立ち上がり」部分において(1)式が成立つ  $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$  vs.  $1/t$  の直線関係から拡散係数と溶解量 ( $C_0$ ) を求めた後、Fick の第1法則  $J_{\infty} = F \cdot D \cdot C_0 / L$  によって  $J_{\infty}$  を算出した<sup>17)</sup>。

Table 1 Tafel lines for nickel in acid solutions at 36°C in the straight section of  $5 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>.

Acid solutions	pH	$b_c$ (mV)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0	121 ± 3	$5.3 \times 10^{-6}$	0.51
	0.3	121 ± 3	$2.5 \times 10^{-6}$	0.51
	0.5	124 ± 2	$1.4 \times 10^{-6}$	0.50
	1.0	128 ± 8	$7.2 \times 10^{-7}$	0.48
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 mg/l H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.0	131 ± 4	$1.6 \times 10^{-6}$	0.47
	0.3	128 ± 2	$9.3 \times 10^{-7}$	0.48
	0.5	131 ± 1	$5.3 \times 10^{-7}$	0.47
	1.0	134 ± 3	$3.3 \times 10^{-7}$	0.46
HCl	0.0	130 ± 1	$1.3 \times 10^{-5}$	0.47
	0.3	131 ± 3	$8.4 \times 10^{-6}$	0.47
	0.5	132 ± 2	$5.3 \times 10^{-6}$	0.47
	1.0	130 ± 3	$2.7 \times 10^{-6}$	0.47
HCl + 5 mg/l H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.0	132 ± 4	$7.7 \times 10^{-6}$	0.47
	0.3	127 ± 2	$3.4 \times 10^{-6}$	0.48
	0.5	129 ± 2	$2.2 \times 10^{-6}$	0.48
	1.0	136 ± 8	$1.4 \times 10^{-6}$	0.45

## 4. 結果

### 4-1 陰極電流密度と電位との関係

各種 pH 値の硫酸溶液、塩酸溶液およびそれらに 5 mg H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>/l を添加した溶液中で陰極分極曲線 ( $i_c$  vs.  $E_{NHE}$ ) を温度  $36 \pm 1^\circ\text{C}$  で測定した。陰極電流密度  $i_c = 5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> の範囲での Tafel 勾配  $b_c$  およびそれに相当する交換電流密度  $i_0$  ならびに転移係数  $\beta$  を Table 1 に示す。ここで Tafel 関係式は  $E = (RT/\beta F) \ln i_0 - (RT/\beta F) \ln i_c = a_c - b_c \ln i_c$  で表わされる。

いずれの溶液も pH 値の相異、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 添加の有無によらず  $b_c = 121 \sim 136$  mV であり、Bockrisら<sup>4)</sup> の値  $b_c = 106 \sim 120$  mV よりも少し大きい。放電段階が律速している時の理論式  $-\partial E / \partial \ln i_c = (2RT/F)_{\text{cat}} = 124$  mV とほぼ一致している。同一溶液では水素イオン濃度の増加とともにほぼ一対一の関係で  $i_0$  は増大する。また H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> を添加すると  $i_0$  は減少し、反応活性が減少することがわかる。さらに同一水

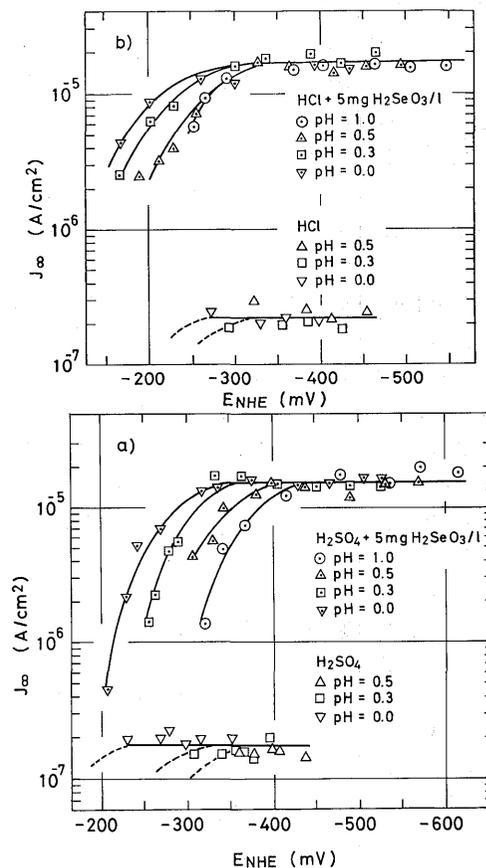


Fig. 1 Steady state permeation current density ( $\log J_{\infty}$ ) vs. potential ( $E_{NHE}$ ) for nickel in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) and HCl (b) solutions.

素イオン濃度では塩酸溶液の方が硫酸溶液よりも  $i_0$  は大きく、反応活性が大きいことがわかる。

交換電流密度と温度との関係を pH=0.5 の硫酸溶液および塩酸溶液にそれぞれ 5 mg  $H_2SeO_3/l$  を添加した溶液について調べた結果、いずれの溶液も放電段階の見かけの活性化エネルギーは約 16Kcal/mol であり、対イオンの影響は認められなかった。しかしエントロピー項は塩酸溶液の方が大きい。

#### 4-2 定常状態の透過電流密度と電位との関係

各種 pH 値の硫酸溶液、塩酸溶液およびそれらに 5mg  $H_2SeO_3/l$  を添加した溶液中で定常状態の透過電流密度と電位との関係 ( $\log J_\infty$  vs.  $E_{NHE}$ ) を温度 36  $\pm 1^\circ C$  で測定した。その結果を Fig. 1-a), b) に示す。

$H_2SeO_3$  を添加した硫酸溶液の場合、約  $-400mV$  以上の高過電圧側では pH 値によらず、 $J_\infty$  は約  $1.5 \times 10^{-5} A/cm^2$  の一定値を示し、 $\partial \ln J_\infty / \partial E_{NHE} = 0$  の関係が成立つことがわかる。しかし低過電圧側では  $J_\infty$  は過電圧の減少とともに上に凸で滑らかな曲線を描いて減少する。なお pH 値が高いほど  $J_\infty$  が減少し始める電位は高い。 $H_2SeO_3$  無添加の場合は約  $-250mV$  以上の高過電圧側では同様に pH 値によらず  $J_\infty$  は一定となるが、添加溶液に比して約二桁小さい。また低過電圧側では  $J_\infty$  が小さいため測定できなかったが、 $H_2SeO_3$  添加の場合と同様に過電圧の減少とともに  $J_\infty$  は減少することが推察できる。

塩酸溶液の場合も全体的な  $J_\infty$  vs.  $E_{NHE}$  の挙動は硫酸溶液の場合と同様である。 $H_2SeO_3$  添加溶液では高過電圧側で  $J_\infty$  は約  $1.5 \times 10^{-5} A/cm^2$  で一定となり、 $\partial \ln J_\infty / \partial E_{SHE} = 0$  が成立つ。低過電圧側では  $J_\infty$  は過電圧の低下とともに滑らかな減少曲線を示す。また  $H_2SeO_3$  無添加の場合も高過電圧側では  $J_\infty$  は pH 値によらず一定となるが、 $H_2SeO_3$  添加溶液の場合より約二桁小さい。

#### 4-3 定常状態の透過電流密度と陰極電流密度との関係

Fig. 1 に示した定常状態の透過電流密度に及ぼす電位の影響を陰極電流密度に対して再プロットした結果をそれぞれの溶液について Fig. 2-a), b) に示す。

$H_2SeO_3$  を添加した硫酸溶液の場合、 $J_\infty$  は約  $i_c = 3 \times 10^{-4} A/cm^2$  以上で大約一定となり、低電流密度側では上に凸で滑らかな減少曲線を示す。特にこの減少曲線の部分は pH 値による相違は見られず、 $J_\infty$  は  $i_c$  のみに依存していることがわかる。また  $H_2SeO_3$  無添加

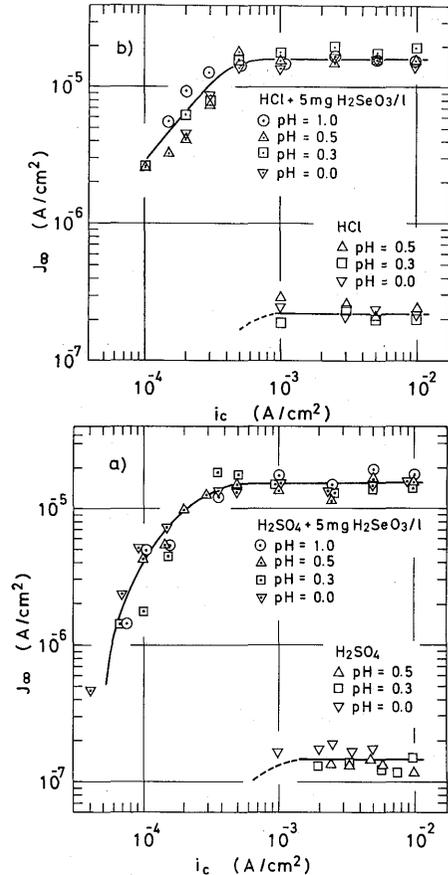


Fig. 2 Steady state permeation current density ( $J_\infty$ ) vs. cathodic current density ( $i_c$ ) for nickel in various  $H_2SO_4$  (a) and  $HCl$  (b) solutions.

の溶液の場合も同様な傾向がある。塩酸溶液の場合の  $J_\infty$  vs.  $i_c$  の関係も硫酸溶液のそれと類似であり、 $J_\infty$  の変化は  $i_c$  のみに依存していることがわかる。

以上より定常状態の透過電流密度は対イオンには大約無関係であり、また陰極電位と水素イオン濃度に依存するというよりも、むしろ陰極電流密度に依存していることがわかる。

#### 4-4 透過電流効率と陰極電流密度との関係

水素の透過電流効率と陰極電流密度との関係 ( $J_\infty/i_c$  vs.  $i_c$ ) を硫酸溶液について調べた結果を Fig. 3 に示す。 $H_2SeO_3$  添加の場合は約  $i_c = 5 \times 10^{-4} A/cm^2 \sim 1 \times 10^{-2} A/cm^2$  の範囲では  $J_\infty/i_c$  は  $i_c$  の増加とともに一対一の関係で直線的に減少し、低電流密度での最大透過電流効率は約  $J_\infty/i_c = 0.03 \sim 0.04$  である。 $H_2SeO_3$  無添加の溶液の場合も測定範囲内では透過電流効率は  $i_c$

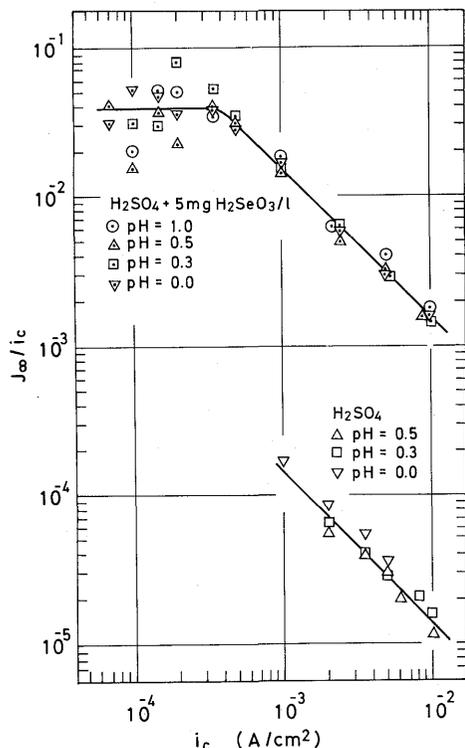


Fig. 3 Hydrogen permeation current efficiency ( $J_{\infty}/i_c$ ) vs.  $i_c$  for nickel in various  $H_2SO_4$  solutions.

とともに一対一の関係で直線的に減少する。しかし添加溶液に比して、いずれの溶液の場合も  $J_{\infty}/i_c$  は約 1/100 であることがわかる。なお、塩酸溶液の場合も同様であった。

## 5. 考察

### 5-1 水素電極反応機構について

水素透過速度の測定から水素発生反応機構を検討するためには水素透過が拡散律速下で行われていることが必要である。

ここでは水素の拡散係数が温度以外の因子に依存していないか否かを検討するために 3 で述べた定常状態の透過電流密度を計算する際に得られた拡散係数と陰極電流密度との関係 ( $D$  vs.  $i_c$ ) を調べた。

Fig. 4-a), b) に各種 pH 値の硫酸溶液、塩酸溶液およびそれらに 5 mg  $H_2SeO_3/l$  を添加した溶液について温度  $36 \pm 1^\circ C$  で測定した水素の拡散係数と陰極電流密度との関係を示す。

いずれの溶液も低電流密度付近を除けば電流密度によらず、また  $H_2SeO_3$  添加の有無に拘わらず大略一定

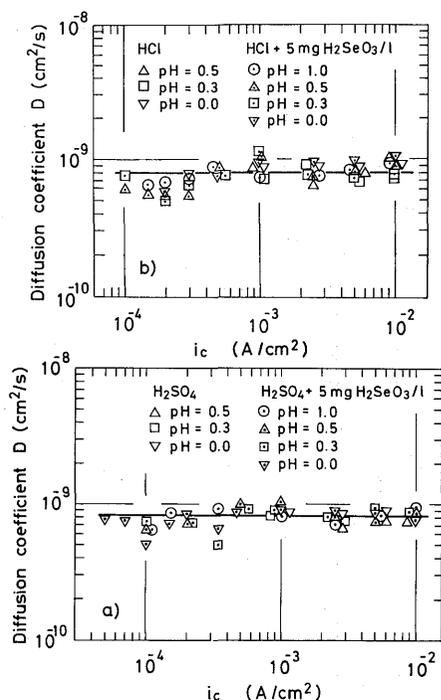


Fig. 4 Diffusion coefficient ( $D$ ) vs.  $i_c$  for nickel in various  $H_2SO_4$  (a) and  $HCl$  (b) solutions.

であり、その値は  $D_{36^\circ C} = (8.7 \pm 2.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  である。これらの値は Robertson ら<sup>20)~24)</sup> の値とよく一致している。低電流密度側で若干、拡散係数が小さいことは部分的にニッケル表面の腐食生成物に起因していると考えられるが  $J_{\infty}$  の評価においては  $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$  vs.  $1/t$  法を用いているためにその影響は小さいものとする。したがってニッケル中の水素透過は拡散律速であると見なすことができ、ニッケル表面直下への水素の吸蔵反応は平衡状態にあると考えられる。つまり  $k_3 \cdot \theta = k_{-3} \cdot C_0$  の関係が成立している。ここで  $k_3$ ,  $k_{-3}$  はニッケル表面から内部方向、ニッケル内部から表面方向の速度定数、 $\theta$  はニッケル表面上での水素の被覆度である。

Table 1 に示した Tafel 勾配の測定結果より、硫酸溶液と塩酸溶液との相異、また  $H_2SeO_3$  添加の有無および pH 値の相異に関係なく、それは理論値  $b_c = -\partial E / \partial \ln i_c = (2RT/F)_{36^\circ C} = 124 \text{ mV}$  をほぼ満足しており、水素の電極反応の律速段階は放電反応であることを示している。一方、定常状態の透過電流密度と電位との関係は高過電圧側では  $\partial \ln J_{\infty} / \partial E_{NHE} = 0$  の関係

が成立つことがわかった。

従ってこれらの結果より、ニッケル上での水素発生反応機構に対して水素透過速度の被覆度依存性<sup>12)</sup>を調べると次の二つの機構が考えられる。一つは“遅い放電—速い再結合”機構 (Slow discharge-fast recombination) であり、低被覆度で吸着水素原子間に相互作用が存在しない Langmuir 型吸着の場合の透過速度の被覆度依存性は

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{\sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}}{k' \sqrt{k_2} + \sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}} \quad (2)$$

で表わされる。(附録参照)、ここで  $k_2$ ,  $k_{-2}$  は再結合段階の正方向および逆方向の速度定数、 $p$  は水素分圧、 $k'$  は有効被覆度パラメーターである。また被覆度が高く、吸着原子間に相互作用が存在する場合の Temkin 型吸着<sup>25),26)</sup>においてはそれが活性化吸着状態あるいは非活性化吸着状態に拘わらず、透過速度の被覆度依存性は

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{\sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}}{k' \sqrt{k_2}} \quad (3)$$

で表わされる。

もう一つの機構は“放電律速—電気化学的脱着対” (Coupled discharge-electrochemical desorption) であり、その透過速度表示式は次のようになる。

Langmuir 型吸着の場合：

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{k_1}{k_1 + k' \cdot k_4} \quad (4)$$

Temkin 型吸着の場合は活性化吸着状態あるいは非活性化吸着状態によらず、それは次式で与えられる。

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{k_1}{k' \cdot k_4} \quad (5)$$

ここで  $k_4$  は電気化学的脱着段階の正方向の速度定数。

上述の両者の機構はいずれも透過速度に対して被覆度は電位依存性を含まないことがわかる。つまり  $\partial \ln J_{\infty} / \partial E_{\text{NHE}} = 0$  なる関係が得られ、高過電圧側の実験結果をよく説明することができる。一方、“遅い放電—速い再結合”機構においては過電圧の減少とともに透過速度が単調に減少する挙動をも説明することができる。何故ならば  $J_{\infty}$  はいずれの吸着様式においても水素分圧の項を含んでおり、この水素分圧は陰極電流密度に依存しているので Fig. 2 からわかるように  $J_{\infty}$  は  $i_c$  とともに単調増加関数的に増大すると考えられるからである。しかし“放電律速—再結合対”機構では高過電圧領域での透過速度の挙動は説明できるが、低過電圧領域でのそれは説明できない。また両者の機構とも水素の吸着様式に関係なく、Tafel 勾配は被覆度

の変化が小さいと理論的に導ける  $\partial E_{\text{NHE}} / \partial \ln i_c = 2RT/F$  となる。

したがって酸溶液中のニッケル上での水素発生反応の可能な機構としては  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の添加有無に拘わらず、“遅い放電—速い再結合”機構 (Slow discharge-fast recombination) であると推論される。しかもこれらの機構は pH 値によって変わらないこともわかる。なおこの機構は Bockris と Potter<sup>4)</sup> の過電圧、電気二重層容量の測定によるそれと一致している。しかし吸着様式が Langmuir 型であるか Temkin 型であるか否かの判定はこれらの実験結果からは出来ない。

### 5-2 水素透過速度に及ぼす $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 添加の影響

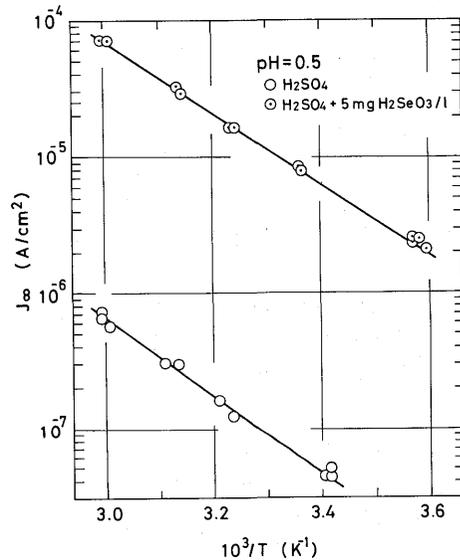


Fig. 5  $\log J_{\infty}$  vs.  $1/T$  for nickel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions of pH=0.5 with and without 5 mg  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ /l at  $i_c = 5.0 \text{ mA/cm}^2$ .

水素透過速度に及ぼす  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  添加の影響における温度依存性を調べ、水素透過の活性化エネルギーの値を検討することとした。pH=0.5の硫酸溶液に5mg  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ /lを添加した溶液について温度16~60°Cの範囲で陰極電流密度  $i_c = 5.0 \text{ mA/cm}^2$ で測定した  $\log J_{\infty}$  vs.  $1/T$  の関係を Fig. 5 に示す。

$\text{H}_2\text{SeO}_3$  を添加すると同一温度では約100倍、透過速度は増大するが、それらの直線は実質的には平行関係にあると見なせる。つまり透過の活性化エネルギーは  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の添加の有無によらず大約一定と見なせる。しかしエントロピー項は  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  の添加によって増

大することがわかる。

これらの水素透過速度の温度依存式は次式で表わされる。

pH=0.5 の硫酸溶液：

$$J_{\infty} = 2.60 \times 10^2 \cdot \exp[-13.1 \pm 0.4(\text{Kcal/mol})/RT] \quad (\text{A/cm}^2)$$

5 mg H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>/l を添加した pH=0.5 の硫酸溶液：

$$J_{\infty} = 5.60 \times 10^3 \cdot \exp[-12.1 \pm 0.4(\text{Kcal/mol})/RT] \quad (\text{A/cm}^2)$$

pH=0.5 の塩酸溶液：

$$J_{\infty} = 5.05 \times 10^2 \cdot \exp[-13.2 \pm 0.4(\text{Kcal/mol})/RT] \quad (\text{A/cm}^2)$$

5 mg H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>/l を添加した塩酸溶液：

$$J_{\infty} = 5.52 \times 10^3 \cdot \exp[-12.0 \pm 0.2(\text{Kcal/mol})/RT] \quad (\text{A/cm}^2)$$

これらの水素透過の活性化エネルギーの値は Robertson<sup>20)</sup>が温度範囲24~1060°Cでまとめた最適値 13.0Kcal/mol, また Ebisuzaki ら<sup>22)</sup>の温度範囲 200~420°Cで測定した値 13.2Kcal/mol および Louthan ら<sup>27)</sup>の温度範囲27~227°Cで求めた値 13.2Kcal/mol とよく一致している。

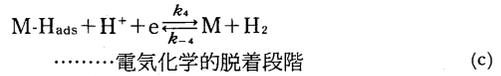
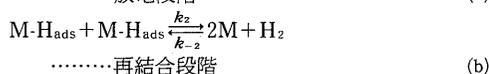
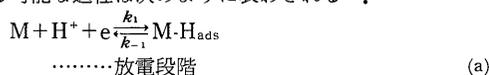
従って水素透過に及ぼす H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 添加の効果は M·H<sub>ads</sub> の結合エネルギーを低下させると考えるより吸着水素原子のエントロピー変化を増加せしめると考えた方がよい。

## 6. 結 言

各種 pH 値の硫酸溶液, 塩酸溶液およびそれらに亜セレン酸を添加した溶液中のニッケル箔上での電解水素の発生反応機構を水素透過速度-電位および陰極分極挙動から検討した。その結果, いずれの溶液もニッケル上での電解水素の発生反応機構は“遅い放電-速い再結合”(Slow discharge-fast recombination)であると推論された。さらにこの機構は H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 添加の有無および pH 値の変化に依存しないことがわかった。しかし吸着様式が Langmuir 型であるか Temkin 型であるか否かは判定できなかった。

### 附 録

一般に酸水溶液中の金属上での水素発生反応における可能な過程は次のように表わされる<sup>12)</sup>。



ここで M = 金属, M·H<sub>ads</sub> = 吸着水素, M·H<sub>abs</sub> = 吸蔵水素

(1) “遅い放電-速い再結合”機構 (Slow discharge-fast recombination)

低水素被覆度 M·H<sub>ads</sub> の条件である Langmuir 型吸着の場合は吸着原子間に相互作用がないので, 通常, 平衡等温吸着状態とみなせる。それゆえ反応速度, つまり陰極電流密度は次式で表わされる。

$$i_c = 2F \cdot k_1 \cdot a_{H^+} \cdot (1 - \theta) \cdot \exp(-\beta EF/RT) \quad [1]$$

ここで k<sub>1</sub> = 放電段階の正方向の速度定数, F = ファラデー定数, a<sub>H<sup>+</sup></sub> = 水素イオンの活量, θ = 水素被覆度, exp(-βEF/RT) = 電荷移動に伴う活性化エネルギー項, β = 転移係数で, 通常 1/2 の値をもつ。E = 水素過電圧。再結合段階は平衡状態にあるとすると;

$$k_2(k'\theta)^2 = k_{-2}(1 - \theta)^2 \cdot p \quad [2]$$

ここで k<sub>2</sub>, k<sub>-2</sub> は再結合段階の正方向, 逆方向の速度定数, k' = 有効被覆度パラメーター, p = 水素分圧。

それゆえに定常状態の水素透過速度は次式となる。

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{\sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}}{k' \sqrt{k_2} + \sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}} \quad [3]$$

ここで k<sub>3</sub>, k<sub>-3</sub> は水素吸蔵段階の正方向, 逆方向の速度定数。

一方, 活性化吸着熱を伴う Temkin 型の等温吸着の場合<sup>25), 26)</sup>は吸着水素原子間で相互作用が著しくなり, その作用が外部ヘルムホルツ面まで及ぶとすると反応速度式は次式で表わされる。

$$i_c = 2F \cdot k_1 \cdot a_{H^+} \cdot (1 - \theta) \exp(-\delta r \theta / RT) \cdot \exp(-\beta EF/RT) \quad [4]$$

ここで Temkin 型等温吸着における吸着熱は被覆度に対して線形依存性があると仮定している。つまり ΔG<sub>θ</sub><sup>\*</sup> = ΔG<sub>0</sub><sup>\*</sup> - δrθRT で表わされる。r = Temkin パラメーター, δ = 活性化吸着状態における対称因子で, 通常 1/2。それゆえ再結合段階は次式で表わされる。

$$k_2(k'\theta)^2 \cdot \exp(2\delta r \theta / RT) = k_{-2}(1 - \theta)^2 \cdot \exp[-2(1 - \delta)r\theta / RT] \cdot p \quad [5]$$

ここで, 指数前項の θ および (1 - θ) の変化は指数項に比して非常に小さいので, J<sub>∞</sub> に対する θ の寄与は一定とみなす。したがって水素透過速度は次式となる。

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{\sqrt{k_{-2}} \cdot \sqrt{p}}{k' \sqrt{k_2}} \quad [6]$$

さらに吸着水素原子間の相互作用が吸着表面上での

み働く場合の非活性化吸着状態では  $\delta=1$  とおける。

したがって水素透過速度  $J_{\infty}$  は結果的には〔6〕式と同様になる。

(II) “放電律速—電気化学的脱着対” 機構 (Coupled discharge-electrochemical desorption)

Langmuir 型吸着の場合：放電段階と電気化学的脱着段階の反応速度が等しいので次式が成立つ。

$$\begin{aligned} F \cdot k_1 \cdot a_{H^+} (1-\theta) \cdot \exp(-\beta EF/RT) \\ = F \cdot k_4 \cdot a_{H^+} \cdot k' \theta \cdot \exp(-\beta EF/RT) \end{aligned} \quad [7]$$

ここで  $k_4$  = 電気化学的脱着段階の正方向の速度定数。それゆえ水素透過速度の被覆度依存性は次式となる。

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{k_1}{k_1 + k' k_4} \quad [8]$$

Temkin 型吸着の場合：吸着水素原子間の相互作用が外部ヘルムホルツ面まで及ぶ活性化吸着状態では反応速度は次のようになる。

$$\begin{aligned} k_1 \cdot a_{H^+} (1-\theta) \cdot \exp(-\delta r \theta / RT) \cdot \\ \exp(-\beta EF/RT) = k_4 \cdot a_{H^+} (k' \theta) \cdot \exp[(1-\delta) r \theta / RT] \cdot \\ \exp(-\beta EF/RT) \end{aligned} \quad [9]$$

したがって水素透過速度は次式で表わされる。

$$J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot F \cdot \frac{k_3}{k_{-3}} \cdot \frac{k_1}{k' k_4} \quad [10]$$

また非活性化吸着状態の場合も結果的には水素透過速度の被覆度依存性は〔10〕式と同様になる。

#### 参考文献

- 1) J. Kolotyrkin and A. Frumkin : Compt. rend. acad. Sci. U. S. S. R., **33** 445 (1941).
- 2) A. Frumkin : Disc. Faraday Soc., No.1, 63 (1947).
- 3) J. O'M. Bockris and B. E. Conway : Trans. Faraday Soc., **45** 989 (1949).
- 4) J. O'M. Bockris and E. C. Potter : J. Chem. Phys., **20** 614 (1952).
- 5) 例えば B. E. Conway and J. O'M. Bockris : J. Chem. Phys., **26** 532 (1957).
- 6) P. Parson and J. O'M. Bockris : Trans. Faraday Soc., **47** 914 (1951).
- 7) 例えば J. Horiuti and R. Polanyi : Acta Physicochim. U. S. S. R., **2** 505 (1935).
- 8) J. O'M. Bockris and S. Srinivasan : Electrochimica Acta, **9** 31 (1964).
- 9) 喜多英明 : 日本化学雑誌, **92** 99 (1971).
- 10) H. Kita : J. Electrochem. Soc., **113** 1095 (1966).
- 11) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski : Proc. Roy. Soc., (London) **A270** 90 (1962).
- 12) 例えば J. McBreen and M. A. Genshaw : "Proc. of Conf. Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking", p. 51 (1967). NACE.
- 13) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski : J. Electrochem. Soc., **111** 619 (1964).
- 14) J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis : J. Electrochem. Soc., **112** 1025 (1965).
- 15) W. Beck and P. Fischer : Corros. Sci., **15** 757 (1975).
- 16) J. Chene, J. Galland and P. Azou : "Proc. 2nd Intern. Congr. on Hydrogen in Metals" 4A4 (1977), Paris.
- 17) 坂本芳一, 東 克則, 福田洋幸, 三浦 晃 : 長崎大学工学部研究報告, 第12号, p. 65 (1979).
- 18) Y. Sakamoto and A. Miura : "Proc. 2nd JIMIS on Hydrogen in Metals" p. 309 (1979). Minakami.
- 19) 例えば J. McBreen, L. Nanis and W. Beck : J. Electrochem. Soc., **113** 1218 (1966).
- 20) W. M. Robertson : Z. Metallk., **64** 436 (1973).
- 21) W. Eichenauer, W. Löser and H. Witte : Z. Metallk., **56** 287 (1965).
- 22) Y. Ebisuzaki, W. J. Kass and M. O'Keeffe : J. Chem. Phys., **46** 1373 (1967).
- 23) L. Katz, M. Guinam and R. J. Borg : Phys. Rev., **B4** 330 (1971).
- 24) 坂本芳一, 三浦 晃 : 日本金属学会誌, **42** 331 (1978).
- 25) J. G. N. Thomas : Trans. Faraday Soc., **57** 1603 (1961).
- 26) E. Gileadia and B. E. Conway : "Modern Aspects of Electrochemistry" vol. III, p. 347 (1964), Butterworths.
- 27) M. R. Louthan, Jr., J. A. Donovan and G. R. Caskey, Jr. : Acta Met., **23** 745 (1975).