

電極金属内部の電子構造と水素電極反応機構との関連性について*

On the Relation Between the Mechanism of Hydrogen Electrode Reaction and Electronic Structure of Electrode Materials

及 川 充**
Mitsuru Oikawa

内 容 梗 概

水素電極反応について、その反応機構を電極金属の物性の面より解析した。
電極金属の電子構造が、金属と水素との親和性に関連し、水素電極反応速度に影響することを示し、金属材質による水素過電圧の相違などの現象を説明した。
水素と金属との親和性、重水素の電解分離係数の値などから解析し、金属・水素間の電子授受の反応段階が水素電極反応において重要な過程であることを導いた。

1. 緒 言

水素電極反応における水素過電圧の現象は、電解反応の電流効率、重水素の電解分離率、金属の耐湿蝕性などに関連し、これらの値の大小を定める重要な因子の一つである。

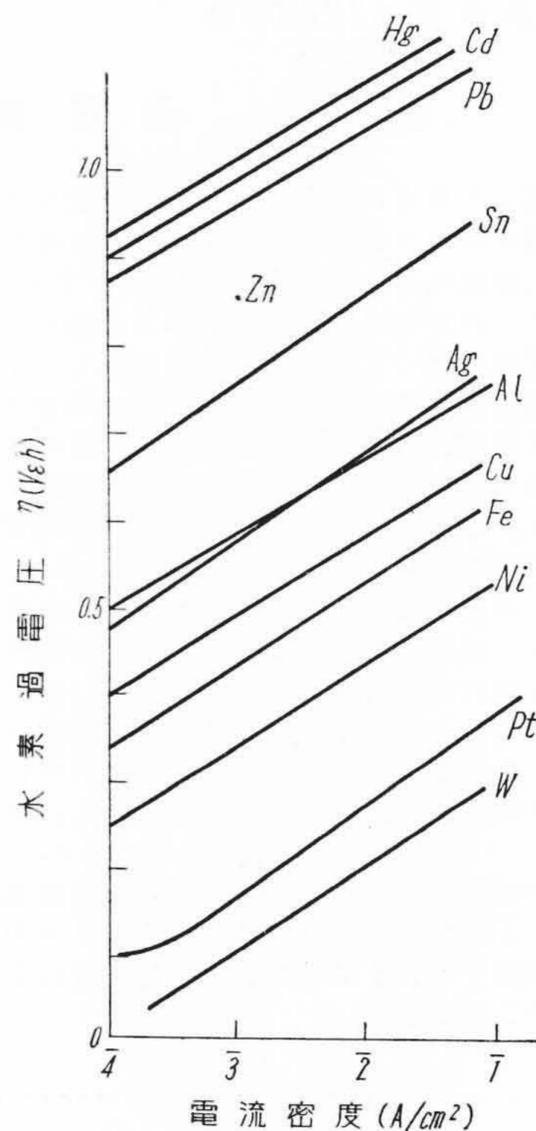
従来水素過電圧発生の機構は陰極表面上における水素原子の再結合反応、あるいは、水素分子イオンの放電反応過程に対する反応速度論的解析を行うことより検討されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。この解析方法は電極面上における反応種の反応様式の決定に重要であるが、電極反応速度に対する電極材質の効果については十分な解析をなし得ない。

筆者は電極反応における金属原子と水素原子との相互反応を重視し、金属の電子構造と水素過電圧との関係を検討し、従来十分には説明できなかつた水素電極反応上の諸現象につき金属物質の物性の立場から説明を加えた。まず、水素過電圧の値が電極金属の種類により異なるのは、電極金属の原子自体が電極反応の反応素子系の一員となり、金属・水素相互間に電子授受の反応が行われることに基くとる見解をとり、金属電子構造の反応速度に対する効果を検討する。

次に金属と水素との親和性を検討し、金属・水素間の電子授受反応の遅速を決定する金属物性量をえらび、これにより水素電極反応速度を整理する。最後に金属によるパラ・オルト水素の接触転換反応速度、重水素の電解分離率を求め、反応素子としての金属原子の役割を重視した観点より水素電極反応機構を検討する。

2. 水素・金属間の電子授受

電極として各種の金属を用い、1規定硫酸溶液中で、その水素過電圧を測定すると、第1図のような結果となる⁽³⁾。このように、水素過電圧の値は電極金属の種類により著しく異なる。これは、電極金属と水素間に電子授



(1 N, H₂SO₄, 25°C)

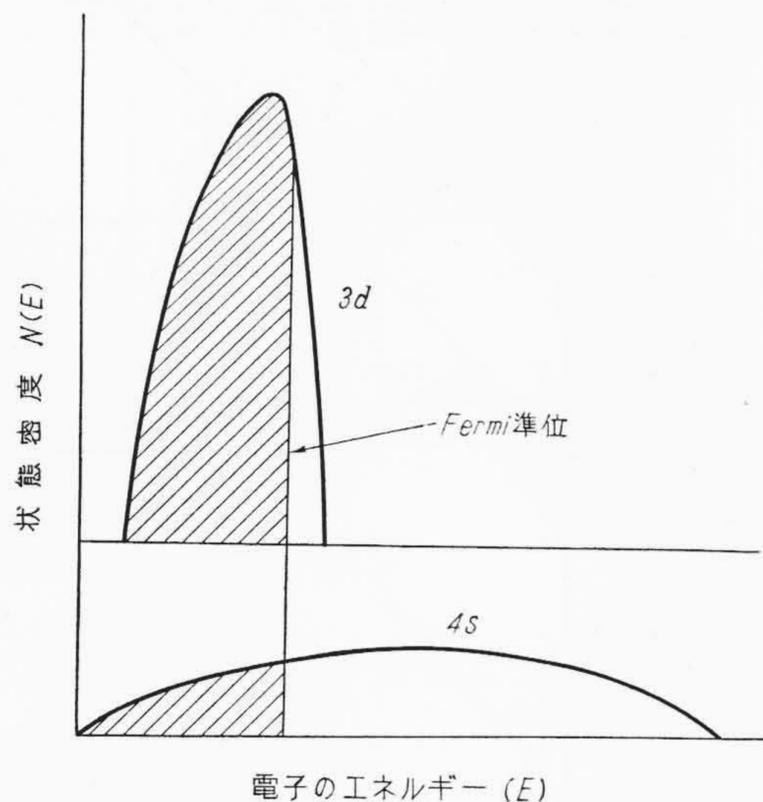
第1図 金属の種類と水素過電圧

受の反応が行われ、電極金属原子自体が反応素子系の一員となると考え、金属の電子構造と水素過電圧との間に関係の存することを実証すれば説明づけられる。

金属の電子構造が触媒反応性に及ぼす効果を検討するのに、その電子構造において一部満たされていないd-帯を有する遷移金属をとりあげ、その電子構造と反応性との関係を調べる。金属電子エネルギー帯内における電子のエネルギーの遠達性を考慮し、金属表面での触媒作用を考える場合、金属表面の状態は内部の電子構造状態に等置する。遷移金属としてニッケルをとりあげ、このd-

* 学位論文抄録

** 日立製作所中央研究所 工博



(斜線をほどこした部分の単位は電子で満たされている)
第2図 ニッケルの電子状態密度

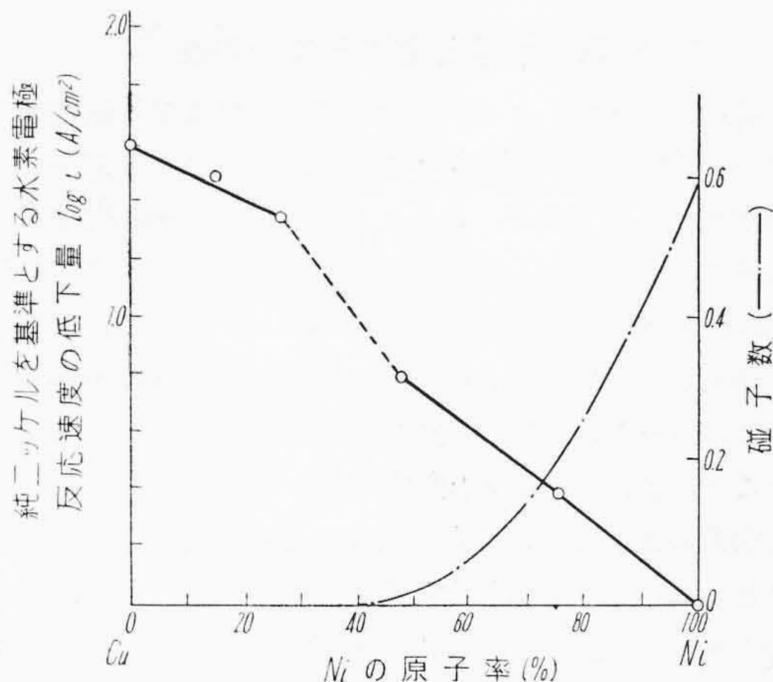
帯内の電子状態を変化させるために加えるべき合金成分として銅をとりあげる⁽⁴⁾。

銅・ニッケル合金は全率固溶体をなし、超格子構造のない面心立方格子をつくる。Mott, Jones 氏ら⁽⁵⁾による Bloch の近似で金属の電子構造を扱えば d 電子と s 電子は異なる帯を形成し、銅はニッケル原子よりも 1 個電子を多くもっているから銅・ニッケルの置換型固溶体で 1 個のニッケル原子を、1 個の銅原子で置きかえた場合格子は変わらずに余分の電子が合金全体に付加されたと考えられる。ニッケルでは 9.4 の電子が d 帯に、0.6 の電子が s 帯にあり、0.6 の d-空孔が d-帯に残る。

銅を合金としてニッケルに加え余分の電子をニッケル格子に付加すれば Fermi 分布のエネルギーが増加する。第2図に示すように、d-帯の状態密度は s-帯のよりきわめて大きいから、余分の電子は d-空孔の存在するかぎり、すべて d-帯に入り、Fermi 面が第2図で右にずれると同時に d-帯の Fermi 面に相当するエネルギーでの状態密度は減少する。ニッケルの d-帯における空孔の数は Bohr 磁子の飽和磁気能率に等しく、原子当り 0.6 である。したがって銅 x モル率、ニッケル (1-x) モル率の合金では d-空孔の数は (0.6-x) であらわされモル%で銅 60% の合金の場合 d-空孔が銅の s 電子で完全に埋められる。

Bohr 磁子の飽和磁気能率と d-空孔数とは対応するから合金における d-空孔数は自己誘導法による磁性測定による Bohr 磁子数をもつて表わした。

電解銅とニッケルを混合溶解し、900°C で真空焼鈍した電極を用いる。当合金陰極は 2 枚の白金陽極と硝子隔



第3図 合金組成の d 空孔数と水素電極反応速度との関係 (1N, H₂SO₄, 25°C)

膜をへだてて対置する。x-線試験より同合金はよく Vegard の法則に適合することを確認した。

第3図に合金組成による水素電極反応速度 (一定電位 0.42V に対する) の変化、ならびに合金電子帯内の d-空孔数に相当する Bohr 磁子数の変化を示す。

予期のとおり合金電極の電子帯内における電子密度変化と水素過電圧変化とはよく比例する。すなわち、合金において d-空孔の存在する間は水素電極反応速度は d-空孔の減少とともに減少し、d-空孔の消滅する銅 60% の組成を境とし、これより銅組成の多いものでは急激に電極反応速度が減少し、純銅の値に収斂する。これは準位密度高く、しかも深いエネルギー値に位する d-空孔が消滅し、合金は水素原子の 1 s 電子に対する親和性を失い、そのため水素電極反応速度が小さくなったことを示す。

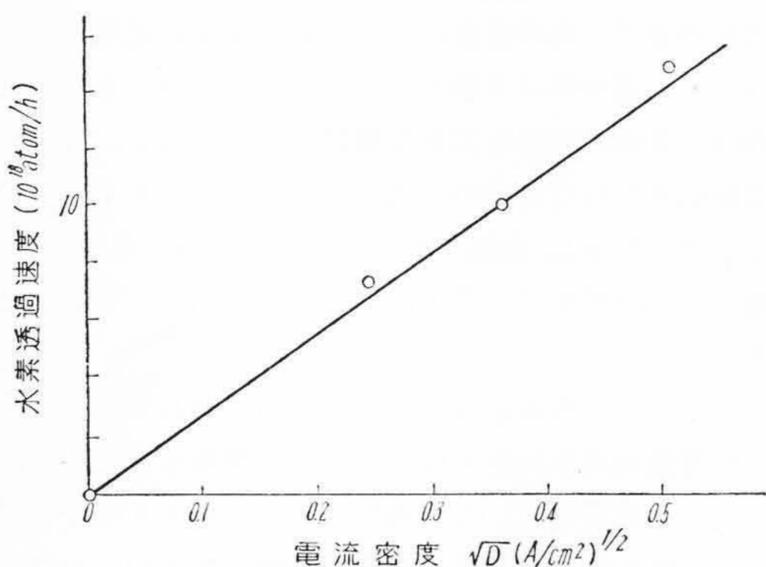
Himmler 氏⁽⁶⁾によれば銅に銅よりも高原子価の金属を合金として加え、合金の α -相における電子対原子の比を増せば、その合金による水素電極反応速度は減少する。この減少率は 3 価のアルミ、インジウムを加えた場合は、2 価の亜鉛を加えた場合の 2 倍となる。この結果は他原子からの電子の注入により銅のブリアン帯中の電子密度が増加し、金属と結合状態をつくるべき水素の 1 s 電子が銅のブリアン帯中に入りにくくなったことを示す。

以上より、水素電極反応は従来考えられていたように単に電極表面を反応の場として進行するものでなく、電極表面に放電生成した水素原子が、その 1 s 電子を電極金属の電子帯に授与し、金属側に強く電子を引かれた状態で水素と金属との間に化学結合状態を生ずる過程が重要な段階であることが結論される。

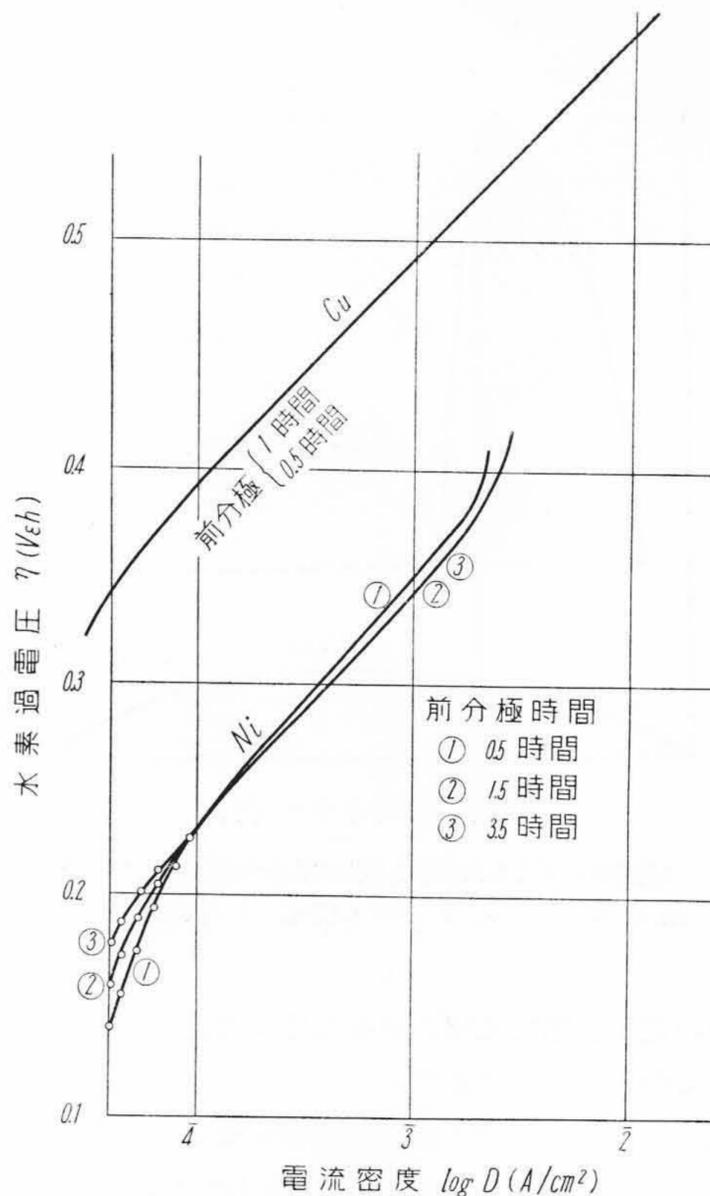
3. 水素と金属との親和性

前章において、ニッケルの電子帯中に電子準位密度の高い d- 空孔の多く存在するほど、水素の 1 s 電子はこの空孔に入りやすく、ニッケルと水素との親和性は高くなることを述べた。事実ニッケルに水素が化学吸着した場合、水素側からその 1 s 電子が、ニッケルの電子帯中に注入されていることの実証は多い。すなわち Selwood 氏⁽⁷⁾はニッケル触媒の磁性は水素の化学吸着により減ずること、また Schulz 氏⁽⁸⁾らはニッケル薄膜の電気抵抗が水素の化学吸着とともに減ずることを認めた。これらはともにニッケルに対する水素の化学吸着の場合、水素の 1 s 電子が、ニッケルの d- 空孔に入ることを実証するものである。

第 1 図において水素過電圧の大小、すなわち水素電極反応速度の遅速は電極材質の種類により大いに異なるがこの大小の傾向と、金属の水素溶解能の大きさの傾向とはよく一致する。すなわち水素過電圧の高い、水銀・カドミウム・亜鉛などは水素をほとんど溶解せず、逆に水素過電圧の低い銀・銅・鉄・ニッケル・タングステンなどは水素を溶解する。パラジウムに水素を溶解させるとパラジウムの磁性は低下するが、これは水素の 1 s 電子がパラジウムの d- 空孔を埋めるからである。すなわち金属中に水素が溶解する場合、水素はその 1 s 電子を金属の電子帯中に与え、自らはプロトンとなつて特定の金属原子に局在されることなく金属格子間を拡散侵入してゆくのである⁽⁹⁾。したがつて金属の水素溶解能の大小と水素電極反応速度の大小の傾向とが一致する事実は、水素電極反応が金属と水素間の電子授受過程を重要な段階として進行するものであるという筆者の見解の正しいことを示している。第 4 図に水素過電圧の低い金属の一例として鉄薄膜内の水素透過の実験結果を示す。鉄は水素過電圧の低い金属であり、したがつて上述の理論より水



(鉄薄膜の厚み 0.05mm, 電解液 1 N, H₂SO₄, 液温 20°C)
第 4 図 電流密度 (水素電極反応速度) と水素の透過速度



(1 N, H₂SO₄, 25°C)

第 5 図 前分極時間と水素過電圧

素をよく溶解するはずである。鉄の薄膜を電極とし、その一面を電解液に、他面を真空に接せしめ、水素電極反応を行わせれば、鉄陰極の液面側で発生した水素原子の一部は鉄中に溶解浸透し、真空面側に到達し、2 原子結合して水素気体となり真空部の真空度をさげる。この真空度の低下を測定すれば鉄中への水素の溶解透過速度を測定できる。第 4 図によれば水素の透過反応速度と、電極反応速度との間に密接な関連の存在していることがわかり、両反応の機構の同一性がうかがわれる。

第 5 図に銅電極、ニッケル電極の水素過電圧の Tafel 線を示す。銅電極の場合は Tafel 線は前分極時間の長短に左右されないが、ニッケルの場合は前分極時間の効果は大きい。すなわち銅に比べ、ニッケルの場合は分極後水素過電圧の値が一定値に達するまでに長時間を要する。銅の電子帯には d- 空孔がなく、ニッケルの電子帯には d- 空孔が存する。ゆえにニッケルは銅より水素に対する親和性が高く、分極後ニッケル面に生じた水素原子との間に化学結合を生じ、次第にその d- 空孔が水素の 1 s 電子で満たされてゆくの、ニッケル電極の表面層が水素で飽和するまで水素過電圧の値は時間とともに上昇するのである。

以上種々例をあげて説明したように、水素電極反応速度と金属・水素間の親和性との間には密接な関係がある。

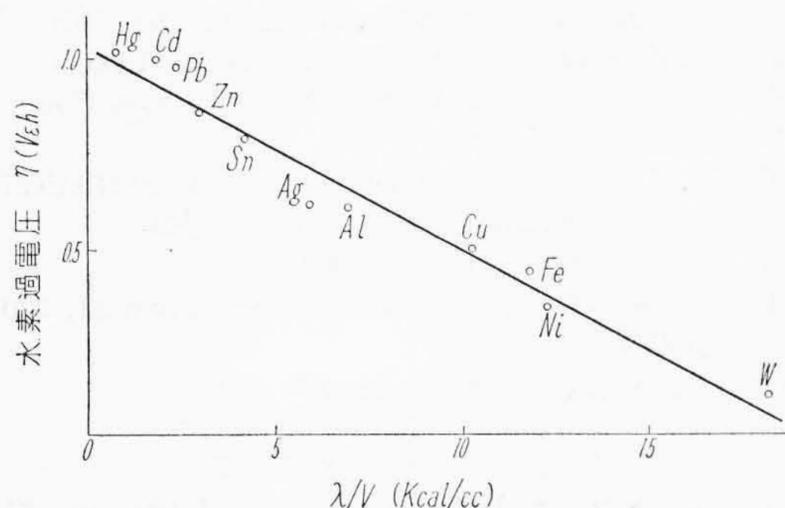
したがって、いま、金属・水素間の親和性、すなわち金属・水素相互間の電子授受反応の難易性をあらゆる適当な金属物性量を選べば、この物性量により水素電極反応速度の電極材質による遅速の差を説明づけられることが期待される。水素の1s電子を金属のFermi面におさめる場合、金属電子の仕事函数の大小はもちろん、Fermi面における電子準位密度の大小もその難易性に大きく影響する。これは仕事函数に相当するエネルギーにより金属中に移入された水素の1s電子を、金属電子帯中に安定に収容するためにはFermi面の電子準位密度の大きいことが要求されるからである。金属の仕事函数の値はその表面状態により大きく左右されるのでよい物性量とはいえない。

それで筆者は金属中に水素の1s電子を移入する場合の金属電子の仕事函数に相当する量としては、金属のよい物性量である金属1原子量当りの蒸発熱 λ をとることにした。 λ は金属結合を構成する電子の結合エネルギーに比例し、仕事函数とよい比例関係にある。

金属のFermi面における電子準位密度は物性量 $1/V$ によりよく表現される。ここに V は金属1原子当りの体積である。この考えは、遷移金属の電子的比熱が他の金属に比べ異常に大きいことから正当づけられる。すなわち金属電子のようにFermi統計に従う体系の比熱に対する一般式は

$$C_V = \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)_0 \frac{\pi^2}{3} k^2 T$$

であたえられ、遷移金属においては d 殻において、この $dN(E)/dE$ の値、すなわち単位エネルギー範囲当りのエネルギー準位の数自由電子のときよりはるかに大きいため電子的比熱が異常に大きくなる。一方遷移金属の原子容は他金属原子に比べ著しく小さく、これは上述のように密な d 殻の構造が結合を密にしているからで、 $1/V$ なる物性量がFermi面における電子準位密度の大



第6図 水素過電圧と λ/V の関係

小をよく表現することを示している。

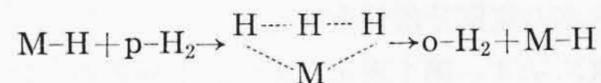
上述の考えをもとにし、金属・水素間の親和性を表現する金属の物性量として $\lambda \cdot (1/V)$ を選び、この物性量により第1図の水素過電圧の結果を整理し第6図を得た。

すなわち電流密度 10^{-3}A/cm^2 に対する(一定水素電極反応速度に対する)各金属の水素過電圧の値を第1図から求め縦軸にとり、横軸にその金属についての λ/V の値をとると、両者の間にはよい直線性の成立することがわかる。

この結果から、水素電極反応速度の遅速が金属と水素との親和性の大きさにより定まること、ならびに金属材質により水素電極反応速度の異なる理由を金属物性の立場から説明づけることができる。

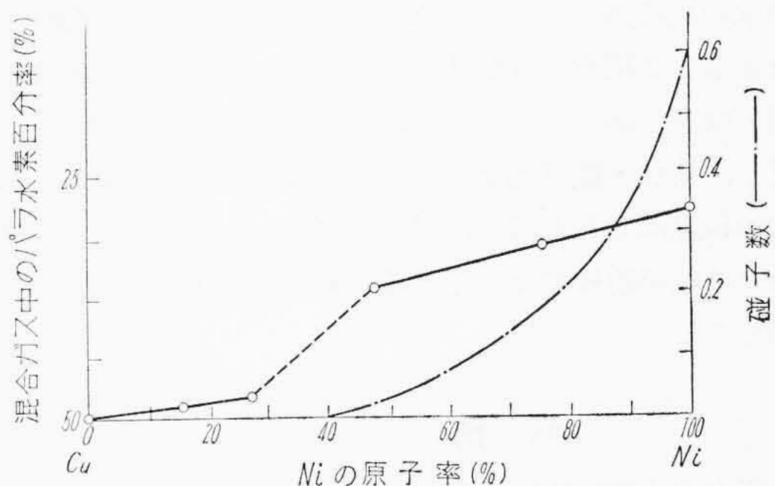
4. パラ・オルト水素の転換反応

金属面上のパラ・オルト水素の転換反応は、金属面上における水素分子の解離と再結合により進行する。金属をMとすれば、金属に解離吸着した水素とパラ水素($p\text{-H}_2$)が反応し、活性錯合体 $\begin{matrix} \text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \\ \vdots \\ \text{M} \end{matrix}$ をつくり、これが生成系のオルト水素($o\text{-H}_2$)を生ずる。



したがって水素と金属との結合のできやすい金属ほど転換反応が起りやすいはずである。ふたたび銅・ニッケル合金を用いてこの点を検討する。水素過電圧の測定に用いた合金と同組成のものを用い、合金表面を47mm水銀圧の水素気流中で 250°C 、1時間還元後排気処理して転換反応の触媒とする。

パラ・オルト比1:1の水素を製造し、 563°K のもとに転換反応を行う⁽¹⁰⁾。パラ・オルト水素の分析は2原子分子の回転エネルギー準位に基づく回転比熱差を利用して行うことができる。第7図に実験結果を示す。これより、パラ・オルト水素転換反応に対する触媒活性度が



(パラ水素の百分率は反応開始後160分たつた時の測定値を示す)
第7図 パラ・オルト水素転換反応速度と合金組成との関係

第1表 各種の金属の重水素電解分離率
(重水濃度 0.2% の 0.2N, H₂SO₄, D_K=12mA/cm²)

金属	実 測 値				平均
Cu	7.0	6.9	7.0		7.0
Fe	6.7	6.9	6.6		6.7
Ni	5.7	5.5	6.7	5.4	5.6
Ag	4.6	4.2	4.6		4.5
Au	4.3	4.1	5.2	4.1	4.4
Pt	4.4	4.8	4.4	4.3	4.4
Hg	3.7	3.7	3.8	3.8	3.75
Pb	3.7	3.3	3.6		3.5
Sn	2.6	2.2			2.4

d-空孔の存在する金属群と、存在せぬ群とにおいて明瞭に区別されることが認められる。かつ水素電極反応速度の場合とまったく同様 d-空孔の存在する範囲では活性度はほぼ d-空孔数に比例し、d-空孔数の消滅と同時に活性度は純銅の場合の値に急に収斂する。

この関係から金属と水素との親和性において、金属の電子帯内における電子配置の様相が重要な役割をなすことが再度実証された。

5. 重水素の電解分離係数

重水濃度 0.2% の 0.2 規定硫酸溶液を電解液とし、銅・鉄・ニッケル・銀・金・白金・水銀・鉛・錫を陰極として重水素の電解分離係数 α を測定した⁽¹¹⁾。その結果を第1表に示す。第1表より電解分離係数の値は金属の種類により大体において 7.0 から 2.4 の値の間に連続的に分布していることがわかる。

堀内・岡本両氏⁽¹²⁾ は重水素の電解分離係数を比重法により測定し、 α の値が金属の種類により 7 と 3 の値をとる二群に分かれるとの結果を得、前者の値をとる金属は接触機構、後者は電気化学機構により水素電極反応が進行すると結論した。筆者らの測定は、水素の同位元素分析には質量分析器を用い、分離係数値は十分正確な値をとった。

この精度をあげた測定では α は 7 と 3 の 2 群に分かれず大体この間に連続分布する。

したがって水素電極反応の機構を論ずるには、堀内・岡本両氏の述べておられるように、金属により接触・電気化学の 2 機構に分類するよりはむしろ、反応過程中金属と水素とが電子を交換し、化学結合をつくる段階を重視し、接触・電気化学の 2 過程はこの段階に引続き、極面の状態に応じた割合に混合併発し、したがって分離係数 α の値が連続的な値をとると考えて解析することが大切である。

6. 結 言

従来水素電極反応の研究においては電極を単に水素の放電、結合の場として扱い、反応に対する金属の役割を重視しなかつたので、電極材質の種類による電極反応速

度の相違については十分な説明を加え得なかつた。

筆者はこの相違を電極金属の物性の立場から説明する目的で研究を行い、電極金属原子を反応構成素子の一つとして考えることより解析を行つた。

この考えを実証するため、銅・ニッケル合金の組成変化による合金の電子構造変化と水素電極反応速度変化との関連性を求め、金属と水素との親和性から電極反応速度が解析されることを導いた。この水素と金属との親和性の解析から従来十分には説明できなかつた金属材質による水素過電圧の相違、水素過電圧の時間的变化などの重要現象を金属物性の立場より説明することを得た。

以上の考察と、重水素の電解分離係数の電極材質による連続分布性の結果とから、水素電極反応においては、金属と水素との電子授受の過程を重視し、極面の状態によつては、接触・電気化学 2 過程の併発をも考慮して反応機構を論ずるべきものと結論する。

電極反応は複雑であり、以上の解析はその複雑性をいくぶんでも簡略化するため、金属物性の立場から電極反応を解析したもので、まだ完全にはその実態を解析しきつておらぬことはもちろんである。しかし、電極反応の解析に電極材質の性質を考慮し、物性論的扱い方を導入し、新しい研究の立場を開いた点に本研究の意味が存すると考えられる。なお、金属の湿蝕反応、有機物の電解反応などにおけるように、水素過電圧現象の関与する反応は、反応雰囲気からの影響も大きく、決して単純な反応ではない⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。したがってこのような場合に、過電圧理論を十分適用することは必要であるが、すべてを無条件に過電圧理論のみから解釈しようとすることは早計である⁽¹⁵⁾。

参 考 文 献

- (1) 岡本・堀内・広田: Sci. Inst. phys. Chem. Res. 29, 223 (1936)
- (2) J. O'M. Bockris: Chem. Rev. 43, 525 (1948)
- (3) 及川: 電化 31 年春季大講演会
向坊, 及川: 電気化学の進歩 (昭 30 年)
- (4) 及川: Bull. Chem. Soc. Japan 28, 626 (1955)
- (5) N. F. Mott & H. Jones: Theory of the prop. of metals and alloys. Oxford (1936)
- (6) W. Himmler: Z. phys. Chem. 196 205 (1950)
- (7) P. W. Selwood: J. A. C. S. 78, 3893 (1956)
- (8) R. Suhrmann u. K. Schulz: Z. Phys. Chem. 1, 69 (1954)
- (9) R. H. Fowler & E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics, Cambridge (1939)
- (10) 及川: 触媒 第 12 輯 1 (1950)
- (11) 高橋・岡・及川: Bull. Chem. Soc. Japan 31, 220 (1958)
- (12) 堀内・岡本: Sci. p. 28, 231 (1936)
- (13) 向坊・及川: 電化 20, 108 (昭 27)
- (14) 向坊・及川: 電化 20, 160 (昭 27)
- (15) 向坊・及川: Bull. Chem. Soc. Japan 26, 524 (1953)