

水電解用電極に関する研究

——種々の表面処理を施した金属面の水素過電圧——

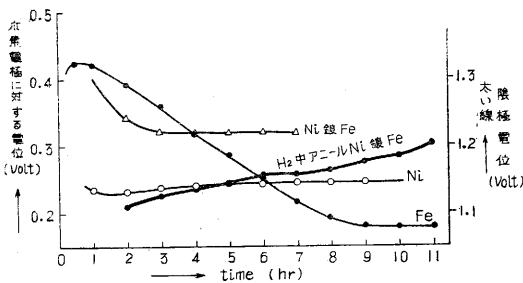
野 崎 弘 · 浜 野 裕 司

水素過電圧は種々の要因によって変動するが、電極表面の性質によっても大きく変動する。これ等の要因を工業的水電解における過電圧を小さくする目的をもって考慮する際、この電極表面の性質による過電圧の変動の中に、最も有効な解決が見出されるように思われる。この点に着目し電極表面に種々の表面処理を施しその水素過電圧を測定した。なお既に野口研究所の歓崎氏等¹⁾は、ロダニッケル浴をもって鉄板にニッケル電鍍し水電解における過電圧を著しく減少せしめることに成功している。筆者等の研究も今のところ歓崎氏等の研究を出ていないがニッケル電鍍浴にロダニ塩を添加した時に電鍍板の過電圧を減少せしめる原因について若干の知見を得ることができた。これを報告する。

1) 陰極電位測定方法について

陰極電位は分極を起させてから一定の電位に達するまでかなりの時間を必要とする。従来諸研究者の間にはこの過電圧の時間的変動を電解液中の不純物の電極面への電着あるいはその他の二次的現象と考えるものと、過電圧の特質と考えるものとあり、従って測定方法に関して与えられた電流密度に対し分極後直ちに電位を測定するやり方と、数時間経過後電位が定常状態になるのを待って測定する方法の二つがとられて来た。

筆者等の実験によれば、陰極電位の時間的変動は第1図に示す如くであり、①陰極電位は一定時間経過後定常状態に達し、②それに要する時間は陰極金属の種類及びその表面状態によってそれぞれ固有のものであることが認められた。また③電流密度が変れば定常状態に達する時間もそれに対応して変化し、その際電流密度が小になるに従ってその時間は短くなる。



第 1 図 陰極電位の時間的変動

以上の実験により陰極電位の測定は、定常状態に達した後、測定を行うのでなければ測定値の意味がないこと

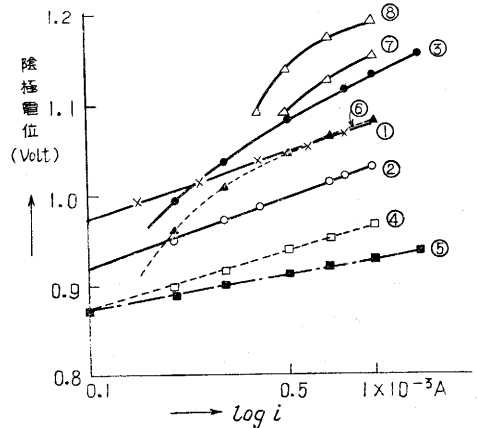
が結論される。従って各与えられた電流密度に対して陰極電位が定常状態に達して後の電位を各電流密度に対応する陰極電位として測定を行った。

2) 測定結果

Ni, Fe 及び Fe 板上種々の Ni 鍍金を施したものを陰極とし、Pt 板を陽極とし工業的水電解に使用する320%NaOH を電解液として電流密度 1mA~0.1mA の範囲にわたって電解を行った。

陰極板の種類及び処理法は次表に示す如くである。

①	Ni 表面サンドペーパーにて研磨		
②	Fe " "		
③	Ni 鍍 Fe	電鍍条件	
	NiSO ₄	200 g/l	Temp. 20°C
	NH ₄ Cl	20 "	C.D. 1 A/dm ²
	H ₃ BO ₃	15 "	1 hr
④	Ni 鍍 Fe (KCN 添加浴)		
	NiSO ₄	200 g/l	Temp. 20°C
	NiCl ₂	50 "	C.D. 1 A/dm ²
	K CN	10 "	1 hr
⑤	Ni 鍍 Fe (NH ₄ CNS 添加浴)		
	NiSO ₄	200 g/l	Temp. 20°C
	NiCl ₂	50 "	PH 6.2
	NH ₄ CNS	20 "	C.D. 1 A/dm ²
	NH ₄ OH	若干	1 hr
⑥	Ni 鍍 Fe (H ₂ S 処理)		
	③に H ₂ S 少量加え電鍍後 H ₂ S 中に数時間放置		
⑦	⑤を Temp 700°C にて約 1 時間水素気流中でアニール		
⑧	③を⑦と同様水素気流中でアニール		



第 2 図 電流電圧曲線 (温度 20°C)

測定した陰極電位は第2図に示す如くである。但し図において⑦, ⑧は長時間電解を続けても容易に定常状態に達しないため測定値は定常状態に達するはるか前の値であり, これよりなお電位ははるかに大きくなるものと思われる。

上図より①②④⑤はターフェル式

$$\eta = a - b \log i$$

a, b ; 定数 η ; 水素過電圧 i ; 電流密度

に 1~0.1mA の電流密度の範囲では従うが, ③及び⑥は従わない。

3) 考察

◇陰極面におけるSについて

陰極の触媒能の大なるもの程水素過電圧は小になるが H_2S は触媒毒として認められ従来かかる H_2S が電解液中に存在することは, 水素過電圧を大ならしめるとされていた。しかるに H_2S で処理し表面が黒色の NiS でおおわれている Ni 電鍍 Fe は, 無処理のものより水素過電圧が小さくなる結果を得た。またロダニアンモン添加浴をもって Ni 電鍍した Fe は水素過電圧が非常に小さいが, この場合も電極表面に S が存在することを電子回折によって観測した結果が報告されている³⁾。

従って H_2S の存在は水素過電圧を大きくするという従来の見解は濃厚なアルカリ溶液中では認められない。

◇水素気源中でアニールした場合について

⑦はロダニアンモン添加浴にて Ni 電鍍した Fe の表面

の S を取り去った結果どうなるかを知るために行ったものであるが, ⑦⑧いずれも容易に定常状態に達せず, また極めて大きい過電圧を持っている。この場合表面は極めて粗であり特に⑦ではうすい綿状になっているにもかかわらず, 水素過電圧が極めて大きいことは Ni 面に H による還元被膜ができるためと思われる。

◇ロダニアンモン添加浴にて Ni 電鍍した鉄陰極が水素過電圧の小さいことについて

KCN 添加浴にて Ni 電鍍したものは, 非常に低い水素過電圧を持っていること, また H_2S 処理したものは, これに比しはるかに大きいことから, 陰極面に S が存在すること自身が過電圧低下の原因に関係するものとは考えられない。一方ロダニアン塩存在下に電鍍した Ni は表面に有機物をともなった結晶が生成しているということが報告されている。これ等よりロダニアン塩添加浴 Ni 電鍍陰極の過電圧低下の原因は,

1. ロダニアン塩, シアン塩あるいは遊離した S の存在によって与えられる条件下に電着する Ni の結晶構造
2. あるいは C, N, S 等が加わって作られる有機物を加えた Ni の結晶構造

に求められると考えられる。(1954・5・19)

文 献

- 1) 特許公告 昭和25年—2305
- 2) Bockris; Chem. Rev. 533, 1948
- 3) 向坊, 和田; 電気化学協会 1948年会講演

生産技術研究所報告第 4 巻第 1 号予告

平尾 収著「4 サイクル・ガソリン機関の放熱に関する研究」

内燃機関の放熱量に関係ある諸因子を検討すると, 圧縮比やシリンズ頭の形状, 寸法のように発動機を与えることによって定まる因子と, 吸気管圧力及び温度, 混合比, 回転数, 点火進角等のように発動機を定めただけでは決らないで, 更にその運転状態を決定しなければ定まらないものがある。

本論文は, 以上の点から点火進角がガソリン機関の放熱量に及ぼす影響について論じ, 最良点火時期との関係が重要なことを明らかにしたもので, この立場から他の因子が放熱量に及ぼす影響を論じて, 初めて一般的な結論を得ることができ。

(昭和 29 年 7 月中発行予定)

次号予告 (7月号)

“ Avionics, Super-sonic Aeronautics ” 特集	
最近の航空機の構造	池田 健
最近の高速度学	玉木 章夫
ヘリコプターの安定	糸川 英夫
ロケット航空機	”
題未定	野村民也
その他	
接触角と金属の防蝕研究	後藤 健一
題未定	高木 昇

正 誤 表		4 月号		
頁	段 行	種 別	誤 正	
5	左 下 1	本文(式)	$M_\phi = -\frac{D}{a} \left\{ \dots \right\}$	$M_\phi = \frac{D}{a} \left\{ \dots \right\}$
”	右 上 1	”	$\dots + v \frac{dV}{d\phi}$	$\dots + v \frac{dV}{d\phi}$
”	” 2	”	$\dots (1+v) Q_\phi$	$\dots (1+v) Q_\phi$
”	” 4	”	$v=0$	$v=0$
”	” 下 5	”	$(1-v) a^2$ (分子)	$(1-v)^2$ (分子)
6	右 9	”	$N_\phi = -\frac{r t_0 a}{\sin^2 \phi} \left[\dots \right]$	$N_\phi = -\frac{r t_0 a}{\sin \phi} \left[\dots \right]$
”	” 13	”	$\dots \{ N_\phi + r \cdot t_0 a e^2 k_\phi$	$\dots \{ N_\phi + r \cdot t_0 e^2 k_\phi$
”	” 下 4	”	$\dots + \frac{2}{\sin^2 \phi} \dots$	$\dots + \frac{2}{\tan^2 \phi} \dots$
7	左 下 2	”	$\dots L(V) + V = 0$	$\dots L(V) = 0$
21	右 下 2	本 文	検光	極光
22	左 下 21	”	高感度高コントラスト	高感度コントラスト