

Title	Studies on Inorganic Electrochemical Reactions by the Derivative Voltammetry
Author(s)	小川, 信明
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/104">https://hdl.handle.net/11094/104</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【2】

氏名・(本籍)	お	がわ	のぶ	あき
	小	川	信	明
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7369	号	
学位授与の日付	昭和61年6月21日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	微分ボルタンメトリーによる無機電気化学反応の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良			
	(副査) 教授 新村 陽一 教授 馬場 宏			

論文内容の要旨

電極反応の解析と微量分析を目的として、種々のボルタンメトリーが、研究、開発されてきた。その中で、直流ポーラログラフ法は、複雑な反応や微量分析に適さず、複雑な反応の解析に用いるサイクリックボルタンメトリーは、微量分析には適さない。又、微量分析の為に開発された微分パルス法は、速い反応や複雑な反応には適さない。非線型微分法の1種である交流ポーラログラフ法は、その位相弁別型モードの利用により、複雑な反応の解析ばかりでなく、微量分析にも有利であるように思われる。又、このモードの利用により、他のボルタンメトリーでは不可能な、電極近傍の情報としての微分容量の測定も可能である。

本研究の目的は、位相弁別型交流ポーラログラフ法で、これまで利用されなかった種々の位相成分を利用して、複雑な反応を解析し、新しい分離分析法を確立することである。

複雑な反応として知られるクロム(VI)の酸化作用については、還元剤の種類によって反応機構が異なり、Cr(V)又はCr(IV)が中間体としてとらえられている。しかし、電極反応におけるクロム(IV)の酸化還元反応についての定量的・速度論的研究は未だ行われていなかった。本研究では、アルカリ水溶液中のクロム(VI)の電極還元機構を、交流法の基本周波数45°位相成分を用いて解析した。その結果、Cr(VI)/Cr(III)の全反応のうち、Cr(VI)/Cr(IV)が律速段階であり、最終電極生成物のCr(III)は、Cr(OH)<sub>3</sub>であると推定された。

次に、硝酸の金属や有機物に対する酸化力は、よく知られているが、その反応機構は複雑で、還元剤の種類によっても変化することも知られている。一方、硝酸イオンは、電気化学的には、1価の支持電解質中では還元されにくい、多価カチオン、例えば、ジルコニウム(IV)が共存すると約1.3Vも正側で

還元されるようになる。本研究では、ジルコニウム(IV)の存在下の硝酸イオンの還元機構を、基本周波数の $0^\circ$ 位相成分と $90^\circ$ 位相成分を用いた微分容量の測定と、他のデータから検討した。その結果、ジルコニウム(IV)の役割としては、バルク内の錯イオン生成や $Zr^{4+}$ の電極近傍での生成による触媒作用又は、ジルコニウム(IV)の吸着による2重層構造の変化などの推論は否定された。ジルコニウム(IV)の復極剤としての能力が硝酸イオンの還元に寄与し、ジルコニウム(IV)が電極近傍で電子伝導体として作用しているものと推定した。

最後に、化学分析においては、常に妨害物質の除去が問題となる。電気分析においては、還元電位の近い化学種同志の分離は、錯化剤の添加などによっているのが現状である。本研究では、交流の第2高調波の $45^\circ$ 位相成分及び $0^\circ$ 位相成分を用いて、Cd(II)が、50倍共存する中のIn(III)（還元電位差45mV）が $10^{-8}$ Mレベルまで分析でき、Ni(II)100倍共存中のZn(II)（電位差60mV）が $10^{-8}$ Mレベルまで分析できる方法を確立した。この方法は、化学種の速度論の差に基づくものであり、原理的には、全く電位の等しい2種の化学種の分析にも適用できる。新しい分析法であることを明らかにすることが出来た。

### 論文の審査結果の要旨

電極表面における電気化学反応の前後においては、化学種の構造や配位状態に変化が起こり、このため、電極反応の速度も化学種によって異なってくる。この反応速度の変化は負荷電位に対して流れるファラデー電流の位相変化によって観測することが出来る。

小川信明君は印加する直流電圧によって得られる電解電流の一次微分あるいは二次微分電流電位曲線を得る装置を自作し、得られたファラデー電流の位相変化や電極表面の電気二重層の微分容量を測定する方法によって高原子価陰イオンである $CrO_4^{2-}$ および $NO_3^-$ イオンの非可逆電極反応の機構を速度論的に解明した。

すなわち、 $CrO_4^{2-}$ はアルカリ性溶液中でCr(III)に還元する電極反応を与えるが、直流電圧に500Hzの交流電圧を重畳して得られる一次微分電流—電位曲線の $45^\circ$ 位相成分を解析することによって中間電子移動状態を発見し、その反応速度定数を正確に決定することに成功した。 $NO_3^-$ は酸性で強い酸化作用を呈するが電気化学的には非常に反応し難い。小川君はこれが $NO_3^-$ の対称性が高くまた電極表面での負電荷の反発にもとづくものと考えて多価の陽イオンであるZr(IV)、Th(IV)、Hf(IV)等を加えることによって還元を著しく容易にすることに成功し、微分容量電流電位曲線の解析によって電極表面への $NO_3^-$ の接近に対する陽イオンの役割を明らかにしている。

さらにCd(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)およびIn(III)の水和イオンについて電極還元反応の可逆性と二次微分電流—電位曲線の位相角の関係を解析し、これらのイオンの信号を分離する方法を確立した。

このように小川信明君は位相弁別二次微分ボルタンメトリーによって未解決の無機イオンの電極反応機構を明らかにし、また新しい電気分析化学の方法論を提案しており、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。