



Title	Novel Autocatalytic Mechanism and a Variety of Electrochemical Oscillations, Strongly Depending on the Atomic-Level Structure of the Electrode Surface
Author(s)	中西, 周次
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1863
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	なかにししゅうじ 中 西 周 次
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 2 3 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 6 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Novel Autocatalytic Mechanism and a Variety of Electrochemical Oscillations, Strongly Depending on the Atomic-Level Structure of the Electrode Surface (電極表面の原子レベルの構造に強く依存する新規な自己触媒機構とこれによる種々の電気化学振動)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 戸 義 禮 (副査) 教 授 岡 田 正 教 授 松 村 道 雄

論 文 内 容 の 要 旨

非平衡条件下において自己触媒過程を含む化学反応が拡散と共役すると、動的な時空間パターンが現れる。これは散逸構造とも呼ばれ、生体などにおける高度に組織化された構造と機能の発現はこの原理にもとづいていると言われている。化学振動現象はこの散逸構造の一つの例であり、その機構を解明することは分子系の動的な自己組織化能を探る上で大変興味深い。なかでも電気化学振動現象は、研究面から見て、(1)反応の自由エネルギーを自由に連続的に制御できる、(2)振動現象を電流振動ないしは電位振動として直接的に観測できる、(3)電極表面構造(反応場)を容易に制御できる、(4)振動のカップリング(近接した二つの振動系の振動パターンや周期が揃う現象)を容易に検出でき、その強さを制御できる、などといった多くの優れた点を持ち、振動現象の研究に適している。

本論文では、原子・分子レベルでの電気化学振動現象の機構解明を目的に、Pt 電極上での過酸化水素の還元反応、および Pt、Au 電極上での過硫酸アニオンの還元反応に伴う電気化学振動現象について研究を行った。その結果、これらの系では驚くべきことに、あわせて 11 種類もの電気化学振動(振動 A~F、 $\alpha \sim \zeta$)が現れることが明らかになった。これらの振動のうち数種類は新しい電極触媒機構にもとづき現れることが分かり、また、この機構は原子レベルの電極表面構造に非常に敏感に影響されることが明らかとなった。この電極反応における自己触媒機構の発見は電気化学振動現象の研究を通して初めて明らかとなったものである。

さらに、振動の機構解明を通して、系中の微量の金属イオンが振動に及ぼす影響についても調べ、その研究を通して電極表面構造の違いによる振動周期の制御にも世界で初めて成功した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

非平衡・非線形な化学反応系は種々の時空間パターンを示し、分子の自己組織化、生体機能の機構解明などの観点から最近大きな注目を集めている。しかし一般に研究はまだ現象論的な段階にとどまり詳しい機構は明らかになっていない。本論文は非平衡・非線形な化学反応系の一つである電気化学振動系について、原子・分子レベルでの機構解明

という意欲的な目的を掲げ、電極表面の原子レベルでの構造の制御を駆使して詳しい研究を行い、大きな成果を挙げている。

本論文は6章からなっている。まず1章では白金電極上での過酸化水素の還元反応に伴う振動について、単結晶白金電極を作製して結晶面差が反応に及ぼす影響を調べ、白金(111)面でのみ特異的に現れる振動を発見し、これが吸着OHの自己触媒機構によることを明らかにしている。さらに振動の結晶面依存性がこの自己触媒機構の結晶面依存によることを明らかにしている。2章では1章と同じ反応系で過酸化水素の濃度依存性に閾値が現れることを見出し、過酸化水素濃度が高くなると全く新しい反応状態が現れることを明らかにして、1章で提出した吸着OHの自己触媒機構に決定的な証明を与えている。3章では電極表面に吸着したヨウ素が吸着OHと同様の触媒効果をもつことを巧みな実験で示し、1章の機構の一般化をはかっている。4章では過硫酸イオンの還元について研究し、多くの新しい振動を発見して、この振動反応にも吸着OHの触媒機構が働いていることを明らかにしている。さらに5章では吸着臭素が同様の触媒効果をもつことを明らかにして、1章の機構の一層の一般化をはかっている。6章では、新しい観点から、電極表面に吸着した金属原子やハロゲン原子が過酸化水素の振動の周期の伸長・短縮をもたらすことを見出し、電極表面の構造制御による振動挙動の制御の可能性を示している。

以上のように、本論文は非線形な電気化学振動現象について、電極表面の原子レベルでの構造制御をもとに系統的な研究を行い、多くの振動を新しく発見するとともに、新しい自己触媒機構を発見し、振動挙動の制御の可能性の開拓にも成功している。これらの知見はこの分野に新機軸を切り開くものであり、学問的に極めて価値が高い。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められた。