

Title	アセトニトリル溶媒中におけるニッケル（II）の電極反応に関する研究
Author(s)	板橋, 英喜
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29913
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	いた 板	ばし 橋	えい 英	き 喜
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1814	号	
学位授与の日付	昭和44年9月30日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	アセトニトリル溶媒中におけるニッケル(Ⅱ)の電極反応 に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	池田 重良		
	(副査) 教授	音在 清輝	教授 加藤 俊二	

論 文 内 容 の 要 旨

非水溶媒中における無機イオンあるいは金属錯イオンの電極反応に関する研究は、溶液内における錯形成反応および電子移動反応を理解する上に極めて有効である。

本研究の目的は非水溶媒中における電気化学的測定法の問題を解決し、非水溶媒中における金属錯イオンの電極反応に対する支持電解質の陽イオンおよび錯形成剤との相互作用を検討することである。

非水溶媒中における電気化学的測定法の問題は (1)参照電極の選択, (2)液抵抗による iR 降下の処理である。本研究においては参照電極として飽和甘汞電極を用い、この電極の尖端にグラスフィルター付きの Luggin Capillary を附属させることによって測定セル中への水の流入を極微量に押えることができた。また iR 降下については、電極電位を精密に規制する Potentiostat を試作し、三電極方式を採用した。また、この Potentiostat は直流ポーラログラムの他に種々の電気化学的測定を行うことができるように設計した (第1章)。

これらの装置および測定セルを用いてアセトニトリル溶媒中におけるニッケル(Ⅱ)の電極反応について、(1) $Ni(Ⅱ)$ の還元に対する支持電解質の陽イオンによる二重層効果 (第2章), 各(2) 各種ハロゲンイオン (Cl^- , Br^- , I^-) の $Ni(Ⅱ)$ の還元に対する接触作用 (第3章), チオシアン酸イオンの $Ni(Ⅱ)$ の還元に対する接触作用 (第4章) などについて検討した。

アセトニトリル溶媒中における $Ni(Ⅱ)$ の電極反応は支持電解質の種類および濃度によって著しい変化をうける。この点について各種測定法を併用して検討した結果、 $Ni(Ⅱ)$ の電極反応は電気二重層効果によって解決される。電極における electron transfer を容易にすると考えられる Cl^- , Br^- , I^- および SCN^- などが共存する場合、 $Ni(Ⅱ)$ は電気化学的に接触還元をうける。この接触反応機構について検討した結果、 Cl^- , Br^- , I^- による接触波はこれらハロゲンイオ

ンの電極面における cyclic regeneration に基づく反応であり、 SCN^- による接触波は還元ニッケルと SCN^- の化学反応による電極活性な Ni(II) の再生による反応であることを確認した。

更に、 Ni(II)-SCN^- 系の接触反応については、アセトニトリル溶媒の他に、プロピオニトリル、ベンズニトリルおよび水溶液中においても各種測定法を用いて検討した。この結果この Ni(II)-SCN^- 系の接触反応は溶媒の種類には無関係に、水素イオンの接触還元によるものではなく、電極界面における還元ニッケルの化学反応による再酸化反応によるものであることを確認することができた。

論文の審査結果の要旨

ニッケルイオンは水溶液中で強く水和しており、このため水銀電極における電子移動反応は著しく非可逆となる。非水溶媒であるアセトニトリル中ではその弱い溶媒和のために電子移動反応をより可逆的に行うことができる。板橋君はアセトニトリル溶媒中において分極した水銀滴下電極面でのニッケルイオンの電子移動についてポーラログラフ法によって詳細な研究を行った。

アセトニトリル中で2価のニッケルイオンは弱く溶媒を配位し、過塩素酸ナトリウムあるいはリチウムの電解液中ではイオンが直接電極表面とで電子移動を行い、一段のポーラログラフ波を与える。しかしイオン半径の大きいオニウム塩の電解質溶液中では二段に還元波がわかれた。板橋君はこれを電極面上のイオンの吸着による電気二重層の変化および電極面上の反応有効面積の減少によるものであることを明らかにした。

更に同君の研究によると溶液中に 10^{-5} M の Cl^- , Br^- , I^- が存在するとニッケルイオンと電極との間の電子移動はハロゲンイオンを橋渡しとして行われるため還元速度も著しく速くなり、pre-wave 型の接触波を与え、波高はハロゲンイオンおよび陽イオンのイオン半径並びに夫々の電極へのイオンの吸着能によって支配される。

板橋君は同じ橋渡し反応でもチオシアン酸イオンについては電極面と吸着したオニウムイオンの層の上でチオシアン酸イオンを通して電子の移動が起ることを明らかにした。このため還元された活性なニッケルはアマルガム化せず安定に存在する時間があり、この間に SCN^- と反応して2価のイオンにかえり Cyclic な反応をくりかえす。これによって著しい電流の増加を来す。

以上板橋君の研究は非水溶液中のニッケルイオンのいろいろの経路の電極反応の機構を詳細に解明したもので、電気化学および分析化学の分野に新しい重要な知見を加えたものとして理学博士の学位論文として十分に価値があるものと認められる。