



Title	水素の接触電解に関するボルタンメトリ的研究
Author(s)	室松, 昭彦
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30395">https://hdl.handle.net/11094/30395</a>
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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	むろ 室	まつ 松	あき 昭	ひこ 彦
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2198	号	
学位授与の日付	昭和46年2月24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	水素の接触電解に関するボルタンメトリー的研究			
論文審査委員	(主査) 教授	品川	睦明	
	(副査) 教授	井本	正介	教授 田村 英雄

### 論文内容の要旨

本論文は、ポーラログラフ法において、Brdicka 効果とよばれる接触水素電解の機構を解明するため、ボルタンメトリー法を併用してしるべ、その接触作用が半導体物質の触媒能によるものであることを認めるに至った研究成果をまとめたもので、緒言、本文、結言を合せて7章からなっている。

第I章は、緒言で、Brdicka 効果のおこり、および諸家のこれに対する研究の変遷を概説し、本論文の立場を述べている。

第II章は、本効果の代表的現象を示すシスチン波を生ずる液についてポテンシャル・ステップ法により、電流・電位・時間関係の三次元モデルをつくって考察したところを述べている。これによると数十ミリ秒程度までの初期過程では、時間と共に、半波電位やピーク電位は陽電位方向にずれ通常の電流電位曲線に近づく。また電解後の短い時間では平衡電位において吸着した酸化体の還元に基づく異常電流が認められ、10ミリ秒以内の早期に吸着が起きることが知られた。なおシスチン波の電流の性格は反応速度律速性であることも実験的に認められた。

第III章は、定電位電解法により陰極より発生する電解ガスが、水素を主体としたもので、わずかの硫化水素を伴うことを分析によって知り、電解中のpH変化が $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CoS}$ 系では6から8へ移行することなどにより、電解の副産物から機構を知る試みについて述べている。

第IV章では、チオアセトアミドの加水分解により、共存するコバルト・イオンからCoSを沈でんさせ、これがシスチン類似の挙動をすることを認め、半導体物質が一般的にこの接触作用の有効物質であることを確認するに至った経過を述べている。またCoSを別に作っておいてその粉体を懸濁させても有効であることを認め、その後の半導体物質の試験も同様に行っている。水素電解の機構は、 $\text{NH}_4^+$ がプロトン・ドナーとなり水銀陰極に吸着されたCoSがプロトン・アクセプターの役割をなし、陰極からの電子が移行して水素ガスを発生するものであると結論づけている。

第V章では、無機性化合物半導体及び単体など15種に及ぶものの物理的性質と水素の分解電圧との関係をしらべ、禁止帯巾と分解電圧との間にかなり良い規則性のあることを認めるに至った研究結果を述べている。

第VIでは、CoSを触媒とし、 $\text{NH}_4^+$ を含む溶液に重水を加え、重水素と軽水素の分離係数を求めた実験を述べている。その分離係数は、電極電位、電流密度、アンモニウム・イオン濃度、及び重水濃度に依存し、pHには依存しないことを認めている。

第VII章は、結論で、以上の総括を行っている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、水銀陰極の水素過電圧を下げる役割をする触媒のBrdicka効果について、電極反応としての機構解明を試みたものである。

すなわち、各種の電気化学的測定を試み触媒の典型としてのシスチンの代りに、硫化コバルトを用いて類似現象をおこさせ、ついで半導体一般の効果として認めることができるまでに考え方及び実験方法を発展させた。

またその方法を実用化の域にまでひろげ、電解による重水素濃縮の効率を高める新しい方法を得ている。

これらの研究結果は、水素の電解技術に特徴ある改良を施し、同位体濃縮法に新しい知見を加えたものであり、原子力工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。