



Title	水溶液中の金属イオンの電気化学ペルチエ熱の研究
Author(s)	尾関, 徹
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33346
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 ・ (本籍)	尾 関 徹
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 7 9 1 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 9 月 30 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	水溶液中の金属イオンの電気化学ペルチエ熱の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 池田 重良 (副査) 教 授 千原 秀昭 教 授 加藤 俊二 教 授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

電気化学において電極反応機構の解析や電極反応に関与する化学種の研究を行なうために従来、電極電位と電流という 2 つの量を測定してきたが、近年、化学種の溶存状態や電極反応中間生成物等を研究するために 2 次的な情報源として ESR、内部反射法等の測定を組み合わせる事が多くなった。本研究では電極反応熱測定を電気化学測定に導入した。

可逆な電極反応熱はペルチエ熱として知られ、電流の流れる方向によって吸熱もしくは発熱を行なう。その値は電極系に固有である。研究はまずこの機構について解析を行ないその結果、電極界面での酸化還元過程と溶液及び金属内部での荷電粒子の流動過程、両過程による半電池系のエントロピー変化が熱として現われる事がわかった。ついで定電流電解法と熱測定を組み合わせペルチエ熱の溶液組成依存性を調べた。金属/溶液界面におけるペルチエ熱測定はそれほど多く報告されていない。酸化還元過程の寄与は酸化体と還元体のイオンエントロピーの差で表わされ、泳動過程の寄与は泳動化学種の輸送エントロピーの和で表わされた。水溶液中の金属カチオンについてはイオンエントロピーと輸送エントロピーはほぼ比例したが、プロトンジャンプを行なう H^+ イオンと水溶液中で水構造中の水分子と完全に置きかわる NH_4^+ イオンでは特異な値を示した。イオン対形成をする硫酸銅系では異常に大きな輸送エントロピーを示しイオン対形成が銅イオンの輸送過程に大きく影響している事がわかった。また一般的に支持電解質が同一で十分な量、存在すればペルチエ熱の変化は酸化体還元体のイオンエントロピーの差の変化に対応する事がわかったので、サイクリックボルタモサーモメトリ (CVT) なる測定法を新しく考案開発しその装置を試作して電極反応機構の解析を行なった。

CVT では電位を周期的に掃引し各電位での電流と温度変化が同時に測定される。演算的に温度応

答から熱発生が再現され、得られた電流—電位曲線及び熱—電位曲線によって幾つかの電極反応が極めて簡単に識別された。CVT法では2つ以上の電極反応に近い電位範囲でおこる系にも適用でき、各々の電極反応に対するペルチエ熱が得られ、従って反応機構の解析にも有効であった。

応用として、塩素イオンの増加に伴ない種々の錯イオンを生成すると期待される銅(I)イオンの塩素イオン溶液にCVTを適用し、 Cu(O)/Cu(I)-Cl 錯イオン系のペルチエ熱から、電極活性な錯イオンのイオンエントロピーとその溶存する溶液組成を調べた。

論文の審査結果の要旨

電極反応機構の解析や電極反応に関与する化学種の溶存状態を研究するためには、電位や電流の測定にESRをはじめ各種のスペクトロスコピーを組み合わせた研究法が使われている。しかし、電極—電液界面におけるペルチエ熱発生の研究は極めて少い。

尾関君は本研究において電極反応熱の測定を電気化学測定と組み合わせて反応機構の解析ならびに極溶存化学種の分析を行っている。そしてこの方法によって、電極反応におけるエントロピー変化を熱として直接測定する方法を明らかにした。

まづ同君はサーミスタを内蔵した特殊電極を作製し、これを用いた精密な電極発生熱量測定装置を組み立てることから研究を始めた。そして得られた電極反応熱の有する情報に関して理論的解析を行い、その結果、電極反応のペルチエ熱には不均一界面での電子移動に関与する化学種にもとづくイオンエントロピーとその輸送エントロピーの他に溶液の電解質の輸送のエントロピーが加わっていることを明らかにした。そして、その値を理論的に算出して実験値とよく一致した結果を与えている。これは従来、非常に定性的にしか議論されていなかった電極反応のペルチエ熱の性格を定量的に解析したものとして高く評価されるべきものである。これによって電極反応に関与する化学種の周辺の溶液の構造的知見を得ることが出来る。尾関君はこの解析を用いてCyclic Voltammetryなる新しい電気化学分析法を確立し、これによって Cu-Cu^{2+} 、 Fe(CN)_6^{4-} — Fe(CN)_6^{3-} および $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ — $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ 系の電極反応機構をエントロピー変化の面から解析し、新しい過程を見出している。

以上に述べたように尾関君の研究は電気化学の分野ばかりでなく液体化学の立場からも興味ある結果、新しい知見を得ており、又分析化学の立場からも新しい方法論的知見が得られている。従って理学博士の学位論文として十分価値あると認めるものである