The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電気二重層の構造および誘電的性質に関する研究
Author(s)	池田, 修
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33834
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

【56】

氏名・（本籍）	池田　修（いけだ　おさむ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　6217　号
学位授与の日付	昭和58年11月26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	電気二重層の構造および誘電的性質に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授　田村　英雄 教授　塩川　二朗　教授　岡原　光男　教授　田中　敏夫 教授　永井　利一　教授　庄野　利之

論文内容の要旨

本論文は，分子レベルでの電気二重層の構造および誘電的性質を明らかにした上で，電極／水溶液界面における溶液中のイオンや有機化合物の吸着挙動，ならびにこれら吸着種が電極反応過程や反応速度に与える影響を解析して，工業電解における電解質イオンの選定および有機腐食防止剤の開発などのための基礎的資料を得ることを目的としたものである。

本論文は緒論と本文6章および結論とからなっている。

緒論では本研究の目的と研究の概要を述べている。

第1章では，種々のアルキルアンモニウムカチオンの特異吸着電荷量が，イオンの水和エントロピーに比例することを見出し，これらカチオンの特異吸着性を支配する因子として，アルキル基と電極との間での疎水結合現象を示唆している。

第2章では，前記カチオンの特異吸着によって形成された電気二重層構造中におけるニッケル(Ⅱ)イオンとフマル酸ジメチルエステルの陰極還元反応過程は，それぞれ外部ヘルムホルツ面および内部ヘルムホルツ面で進行することを明らかにしている。

第3章では，共役π電子系を有する有機化合物の吸着挙動に及ぼすπ電子の影響を種々の複素環式化合物について調べ，その結果，電極の正電荷とπ電子との間での強い引力的相互作用はπ過剰型の複素環式化合物に共通することを見出し，この相互作用の本質がπ電子の分極効果に基づくものであることを示唆している。

第4章では，共役π電子系を有する有機化合物が電極／水溶液界面に吸着した時のユーロピウム(Ⅲ)イオンへの電子移動の機構として，吸着種のπ電子を経由する電子移動ではなくて，電極から反応種へ

の直接的電子移動であることを明らかにしている。

第5章では，有機イオウおよび酸素化合物の吸着状態が，界面における吸着分子の双極子モーメントを評価することにより定量的に把握できることを示し，また吸着有機単分子層の誘電率は，電子分極に起因することを指摘している。さらに吸着分子の分極率を評価することにより，有機イオウ化合物の電極との強い相互作用も電子分極に基づくものであることを明らかにしている。

第6章では，亜鉛(Ⅱ)イオンの陰極還元反応の速度に対するチオ尿素類の加速効果は，前述した吸着有機単分子層の高い誘電率に関係づけられることを明らかにしている。

結論では，本研究で得られた結果および知見をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は各種有機物の電極／水溶液界面における吸着現象を，従来の知見と異なる新しい観点に立って解析し，それらの電極界面における吸着挙動を支配する因子を明らかにし，さらにこうした吸着種の存在が各種電極反応に与える影響を解明して，実用的電解に際しての反応系の選定ならびに有機防食剤の開発などに関する基礎的資料を確立しようとしたもので，以下のような価値ある新しい知見を得ている。

(1) 界面電気二重層構造に関係あるイオンの特異吸着挙動に関して，従来殆んど研究されていない有機カチオンに注目し，イオン半径が種々異なる各種アルキルアンモニウムイオンの水銀電極に対する吸着性を，滴下水銀電極法による電気毛管曲線の解析により考察して，その特異吸着性はイオンの大きさよりもアルキル基のまわりの疎水性水和特性による影響が強く，要するにアルキルアンモニウムカチオンの特異吸着挙動は，水銀電極とこれらカチオンとの間での疎水結合と，組み合わされたアニオンとのイオン対形成特性によって支配されるとする新しい結論を導いている。さらにこの種の有機カチオンを吸着した水銀電極での陰極還元反応は，被還元種の電荷の有無により反応の場が外部ヘルムホルツ面から内部ヘルムホルツ面へと変化することを明らかにしている。

(2) 共役π電子系を有する有機化合物の水溶液での電気二重層構造に関して，各種複素環式化合物の吸着挙動を検討して，π過剰型とπ欠如型によってその挙動が異なることを明らかにし，π過剰型では電極上の正電荷とπ電子との間に引力的相互作用が働き，それによる異常な吸着現象はπ電子の分子内分極によって説明されることを発見している。なお吸着種の水銀電極上での配向は表面電荷密度が，正の場合は水平配向，負の場合は垂直配向となることも新しく認め，この種電極界面での電子の移行は電極から反応種への直接トンネル効果によって行われることも明らかにしている。

(3) 有機イオウ化合物溶液の二重層構造について詳細に考察して，その種の吸着挙動は分子内の電子分極が支配的因子であることを解明し，各種チオ尿素類を吸着した水銀電極上で，亜鉛(Ⅱ)イオンの還元反応が加速される現象を認め，その効果は吸着層の高い誘電率に関係づけられることを明らかにしている。

以上の結果は電極／水溶液界面における電気化学反応の基礎的現象を解明したものであって，電気化学に関する理論と応用の両面にわたって貢献するところ大なるものがある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。