The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the electrode reactions of molybdenum(VI) in aqueous acidic solutions
Author(s)	Yokoi, Kunihiko
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/34856
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【25】

氏名・（本籍）	横井邦彦（よこい くにひこ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6671 号
学位授与の日付	昭和59年12月10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	**酸性水溶液中におけるモリブデン(VI)の電極反応の研究**
論文審査委員	（主査）教授 池田 重良 （副査）教授 新村 陽一　教授 馬場 宏

論文内容の要旨

モリブデンには価電子が6個存在し，そのため化合物中で酸化数が＋6価から0価に至る種々の酸化状態をとることができる。こういったモリブデンの酸化状態の研究として，水溶液からのMo(VI)の還元反応は最も基本的なものであり，ポーラログラフィーを用いたMo(VI)の研究例は数多く知られている。しかしながら，その電極反応機構については種々の異なった説明がなされており，誤った理解がなされてきている。

本研究ではMo(VI)のオキソ錯体の電極反応を観測するのに適した硫酸水溶液中で直流ポーラログラフィーを基礎としたMo(VI)の電極反応機構を解析した。Mo(VI)の直流ポーラログラムは溶液組成に応じて種々の異なった還元波を示すが，その中で還元波が4波同時に出現する系を見い出し，この現象を中心にして解析を進めた。定電位電解（CPE）によって還元電子数を求めると，正電位側からの第1，第2，第3波は6価から5価，第4波は5価から3価への還元であることがわかった。硝酸，あるいは過塩素酸イオンの存在下で第3波は触媒波となって電流値が増大するが，これは電極近傍で生じたMo(VI)がこれらのイオンによって酸化されるためであるとわかった。CPEと触媒波を用いて0.1～5M硫酸中の電極反応を解析することができた。

従来の報告の大部分は還元に伴う価数変化を推定し電極反応を論じるにとどまっていたが本研究では以下に述べるように検討を進めた。上記の第1～3波に対応するMo(VI)種を微分パルスポーラログラフィーを用いて検討し，第1，第2波ではアニオン性，第3波ではカチオン性のMo(VI)種が還元されると考えられた。他の情報と合わせて，第1波では$Mo_6O_{19}^{2-}$，第3波では$MoO_2(OH)(H_2O)_3^+$が還元されると考えられた。

サイクリックボルタンメトリーによる結果から，第3波で還元された$Mo^{VI}O_2(OH)(H_2O)_3^+$は，$Mo^{V}O(OH)(H_2O)_4^{2+}$となり二量化反応によって$Mo^{V}_2O_4(H_2O)_6^{2+}$と変化した後第4波でMo(Ⅲ)にまで還元されることがわかった。

CPEとその他の結果から硝酸あるいは過塩素酸イオンの存在下で触媒活性を示すものは電極近傍で生成された単量体のMo(Ⅴ)であることがわかったが，吸収スペクトルの解析から溶液中にも単量体のMo(Ⅴ)種が存在することが明らかになり，これら二つの単量体と過塩素酸イオンとの反応速度を求めたところ，電極で生成されたMo(Ⅴ)の方がはるかに大きな速度となり，これら二種の単量体は全く異なった性格を持つことがわかった。

論文の審査結果の要旨

モリブデンには価電子が6個存在し，そのため化合物中で酸化数が＋6価から0価に至る段階の種々の酸化状態をとることが出来る。これによっていろいろの化学種が溶液中で生成する。こういったモリブデンの化学種の性質を知る上で6価のモリブデンの酸素酸イオンの水溶液中における酸化環元反応の挙動を明確にすることは分析化学において極めて基本的な重要な事柄の一つということが出来る。そのためポーラログラフィーを用いたモリブデン化学種の電極反応の研究については既に数多くの報告を見ることが出来る。

しかしながらその電極における電子授受の反応機構については種々異なった意見があり依然として明確な解答が得られていない。横井邦彦君は酸性溶液中におけるモリブデン(Ⅵ)イオンの電極反応を変調電位負荷の諸方法と分光化学的方法を組合せて微視的に観測することを試みた。これによって稀薄溶液において電極反応にあづかるモリブデン(Ⅵ)の化学種の溶存状態に3種の異なる状態が見出され，その一つはNO_3^-やClO_4^-のイオンを還元する触媒活性を有し，他の一つは還元の中間体として混合原子価状態を有する多核錯体であることを明らかにした。そして残る一つは陰イオンであることを見出している。又触媒反応の過程で電極表面においてのみ存在し得る極めて短寿命の新しい化学種の存在を明らかにしている。

更にこれらの化学種がつづいて電子移動反応を起すときの電子授受に伴なう化学反応の機構についても速度論的解析を行い明確な解釈を与えた。

以上のように横井邦彦君の論文は従来単に電極反応を電流と電位との関係からのみ解釈をほどこしていたいろいろの説の誤りを正し，更にモリブテンイオンの電極反応の機構を微視的に着実に解釈し，いくつかの新しい化学種を発見するに至っており，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。