The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Behavior and Mechanism of New Electrochemical Oscillation and Coupling Phenomena at Platinum and Silicon Electrodes
Author(s)	松田, 敏彦
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40264
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	松　田　敏　彦（まつだ　としひこ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　13229　号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学　位　論　文　名	Behavior and Mechanism of New Electrochemical Oscillation and Coupling Phenomena at Platinum and Silicon Electrodes **（白金およびシリコン電極上での新しい電気化学的振動現象とカップリング現象の振る舞いと機構）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　中戸　義禮 （副査） 教　授　岡田　　正　　教　授　松村　道雄

論文内容の要旨

化学振動現象は，非線形現象，動的な自己組織化現象として最近多くの注目を集めている。本研究では次に示す目的のもとに電気化学振動現象の研究を行った。(1)電気化学振動現象の機構の解明を容易にする単純な振動反応の開拓。(2)電気化学的結晶成長のような実用的に重要な反応に関連した振動反応の探求。

(1)の目的に関して，過酸化水素を含む酸性水溶液中での白金電極上での還元反応において，従来報告されている振動に加えて，新しい振動が現れることを見いだし，両者の機構の詳しい解明を行った。従来報告されている振動は水素発生の開始電位よりもわずかに正の電位で生じ，高電流状態は過酸化水素の還元に対応し，低電流状態は吸着水素の生成による過酸化水素の還元の抑制に対応すると結論した。一方，新しく見いだした振動は水素発生の起こる電位領域で生じ，この振動の高電流状態，低電流状態はそれぞれ過酸化水素の還元と水素発生反応に対応していると結論した。これらの振動の高電流・低電流状態間の変化は電気化学的不安定性の出現によるとして考察した。

さらに，上記の電気化学振動系のカップリングに関する研究を行った。独自に電位を制御した二組の電気化学振動系を一つのセルに挿入すると電流振動の波形，位相が揃う同期現象が起こることを見いだした。この同期現象の機構を提案し，これが従来からいわれている反応生成物などの物質輸送によるものではなく，電気的な相互作用によることを明らかにした。二組の電気化学振動系のうち一方の電流振動が，溶液電位の振動を引き起こす。この溶液電位の振動がもう一方の振動系の電極電位の振動を引き起こす。このような相互作用が二組の振動系における同期現象を引き起こすと結論した。

(2)の目的に関しては，塩化リチウム－塩化カリウム溶融塩中での四塩化珪素の還元による多結晶シリコン薄膜の電気化学析出を研究し，この反応に新しい振動現象が現れることを見いだした。シリコンの析出は主として電極上に形成される溶融塩のメニスカスの上端部で起こる。シリコンの析出反応の進行に伴い電極表面の表面張力が変化し，これによってメニスカスの高さが振動し，電流振動が引き起こされると結論した。

論文審査の結果の要旨

化学振動現象は近年「複雑系の化学」や非線形ダイナミックスの観点から注目されている。この現象は化学的には

分子系の動的な自己組織化のモデルとして興味深い。しかし，この現象は生体機能の発現と密度に関係していることからも分かるように奥が深く，その本質的な解明はまだなされていない。本論文は，電気化学的な振動現象の機構の解明を目指して行った研究の結果をまとめたものである。

本論文では二つの観点から研究が行われている。一つは，電気化学的振動現象の機構の解明を容易にするために，できるだけ単純な系からなる振動反応の探索と機構解明，もう一つは，電気化学的結晶成長のような実用的に重要な反応に関連した振動反応の探索と機構解明である。前者の結果が1，2章で述べられ，後者の結果が3章で述べられている。

まず，第1章では，過酸化水素を含む酸性水溶液中における白金電極上での還元反応に伴う電気化学振動について述べられている。過酸化水素の濃度を高くすることにより，すでに報告のあった振動（振動A）のほかに，新しい顕著な振動（振動B）が現れることが見いだされ，詳しい実験によるこれらの振動の機構の解明が行われている。この結果，振動Aは過酸化水素の還元（高電流状態）と吸着水素の生成による電極の不活性化（低電流状態）とが交互に起こることにより生じ，また，振動Bは過酸化水素の還元（高電流状態）と水素発生（低電流状態）とが交互に起こることにより生じることが明らかにされている。

第2章では，上記の振動にカップリングが起こることが見いだされ，この機構の解明がはかられている。各種電極の相互配置を変化するとか，電子電導性のみをもつカーボン箱により電極を隔離するなど，巧みな実験が行われ，これによって，このカップリングが，従来からいわれているような物質移動説によるものでなく，電解質溶液を通じた電気的な相互作用によることが明らかにされている。さらに，溶液の電位分布の測定，真の電極電位の微小変化による振動の変調等の実験が行われ，この考え方が確証されている。

第3章では，塩化リチウム－塩化カリウム溶融塩中での四塩化ケイ素の還元による多結晶シリコン薄膜の電気化学的析出反応が研究され，これに全く新しい型の振動が現れることが見いだされている。詳しい研究の結果，電極表面に電解質溶液（溶融塩）の上向きのメニスカスが形成され，このメニスカスの上端部でシリコンの析出反応を進行し，この反応の進行とともに電極表面の化学構造すなわち表面張力が周期的に変化し，これに伴って電流の振動が現れることが明らかにされている。

以上のように，本論文は，電気化学振動反応の機構解明に向けて明確な目標をたて，これに沿って巧みに研究を進め，多くの新しい現象を発見し，また，多くの新しい機構を提案してこれを実証している。これらの結果は，電気化学振動現象の分野のみならず，非線形ダイナミックスや分子系の動的自己組織化など，関係領域の学問的発展にも大きく寄与するものである。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められた。