



Title	New Aspects in Appearance Mechanism and Improved Classification of Electrocatalytic Oscillations
Author(s)	向山, 義治
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42428
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	むこう やま よし はる 向 山 義 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 6 3 1 6 号
学位授与年月日	平成13年3月23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	New Aspects in Appearance Mechanism and Improved Classification of Electrocatalytic Oscillations (電気化学振動の新しい出現機構の開拓と新規分類法の提案)
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 助教授 村越 敬

論文内容の要旨

化学振動および電気化学振動は分子系の動的な自己組織化能を探る上で興味深い。これらの振動の機構解明によって、生体のような高度な分子秩序形成の原理に迫ることができる。最近の10年間で電気化学振動の研究は急速に発展しており、機構の解明およびこの機構をもとにした振動の分類が進められている。本研究では、新しい振動を開拓し、これらの機構を解明して、振動現象の多様性と奥深さを明らかにすることを目的に、白金電極上における過酸化水素の還元に伴う電気化学振動について研究を行った。

本研究の結果、この反応系には、驚くべきことに、5種類という多くの振動（振動A、B、C、D、Eと呼ぶ）が現れることが明らかになった。このうち振動A、B、C、Dについて詳しい研究を行った。振動Aの存在はすでに報告されていたが、詳細な機構の解明はなされていなかった。そこで、振動Aの機構を含めて振動B、C、Dの機構の解明を実験および計算機シミュレーションを用いて行った。その結果、振動Aは典型的なNDR型の振動であり、振動Cは典型的なHNDR型の振動であること、また振動BとDは新しいタイプの振動であることを明らかにした。振動Bは電極上に活性点が存在しているときのみ発生し、電極表面の不均一性と電気的なカップリングおよび水素発生による気泡発生による攪拌効果によって生じることを明らかにした。また振動DはHNDR型の振動に分類されるが、NDRを隠す因子として1つではなく2つの因子（ハロゲン化物イオンの脱着および吸着水素生成の還元電流）が必要であることを明らかにした。これによって最近提案された機構による分類を大幅に改訂し振動現象に新しい局面を切り開いた。

さらに、振動の機構解明に関連して、定常状態から振動状態へ遷移する過程の機構についても研究を行った。その結果、電極表面の電位、電流密度、濃度などの“ゆらぎ”が遷移過程において重要な役割を果たしていることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

化学振動は非線形化学現象の典型的な例であり、この研究は分子系の動的な自己組織化能を明らかにし、生体のような高度な分子機能系の原理を解明する上で極めて重要である。近年この方面には世界的に関心が高まり、急速な発

展が見られているが、全容を明らかにするにはまだ程遠い段階にある。本論文は、こういう状況の中で、新しい振動系を開拓し、これらの機構を解明して、振動現象の多様性と奥深さを明らかにすることを目的に行った研究の結果をまとめたものである。

本論文は白金電極上における過酸化水素の還元反応を主に研究しているが、驚くべきことに、このような簡単な反応系に5種類もの多くの振動（振動A、B、C、D、Eと名づけられている）が現れることを明らかにしている。さらに、このように新しく発見された多くの振動系について計算機シミュレーションも併用して機構の解明を行い、振動Aは典型的なNDR（負性微分抵抗）型の振動であり、振動Cは典型的なHNDR（隠された負性微分抵抗）型の振動であること、また振動BとDは従来にない全く新しいタイプの振動であることを明らかにしている。特に振動BはHNDRでない正の微分抵抗領域に振動が現れることを示したもので、これまでの概念を覆すものとなっている。本論文では、これらの結果をもとに新しい振動の分類法を提案し、この方面の研究の新しい体系化をはかっている。これらの結果は第1章から第4章に述べられている。

さらに第5章では振動の機構解明に関連して、定常状態から振動状態へ遷移する過程の機構について研究した結果が述べられている。これによって電極表面近傍の真の電極電位、電流密度、濃度などの統計的な“ゆらぎ”が遷移過程に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、多くの新しい振動系を発見し、これらの機構を解明し、新しい振動の分類法を提案し、さらに、定常状態から振動状態へ遷移過程における「ゆらぎ」の重要性を明らかにしている。これらの結果は極めて独創的なもので、振動現象の研究の発展に大きな学術的寄与をなすとともに、この方面の研究に新しい領域を切り開くものとなっている。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められた。