

第一章

緒 言

第一章

緒言

化学的な振動現象に関する最初の研究は、1828年にFechner[1]によって報告されている。この研究は、 $\text{Fe}|\text{HNO}_3, \text{AgNO}_3|\text{Ag}$ 系において電極間の電圧が周期的に変化することに関する電気化学的なものであった。1920年代には、いくつかの電気化学的な振動現象が報告されており[2,3]、また、1828年以来およそ100年の間に報告された化学的な振動現象についての研究をまとめた成書が、1926年にHedgesとMyers[4]によって出版されている。しかし、1960年代になって周期的に幾何学的なパターンを作り出す反応がBelousov[5]によって見出されて一般に認知されるまで、化学振動は反応系に含まれる不純物が引き起こす不可解な現象として取り扱われ、その研究は停滞していた。この新しい反応の発見は、時間的および空間的な秩序形成の事例として多くの化学者、物理学者、生物学者などの強い関心を集め、均一系での化学振動に関する研究は大きく前進した。

一方、不均一系における化学振動の事例として電位または電流の電気化学的な振動現象が挙げられる。電気化学的な振動現象の歴史は、先に述べたように1828年のFechner[1]の研究までさかのぼることができ、1920年代から1930年代にかけてはカドミウム、銅、ニッケル、鉛、スズなどの析出過程に関するいくつかの電気化学的な振動についての研究が報告されている[6-10]。しかし、当時の実験技術で電極間の電圧を一定に保つには、多数の蓄電池を用いて手動で電圧を制御するしか方法がなく、電圧または電流を一定に保って電気化学的な振動現象に関する厳密な実験を行うことは困難であった。ポテンシオスタットとガルバノスタットが開発、実用化されると、多くの電気化学的な振動に関する研究が行われ、今日までに電気化学的な振動に関する総説も数多く発表されている[11-17]。

電気化学的な電位振動に関する研究の多くは陽極の不動態化に関するものであり[11,16,17]、陰極過程、特に金属の結晶電析過程における電位振動の事例は少ない。金属の結晶電析過程における電位振動の最初の事例は、Grubeら[2]によるゼラチン共存下で銅を結晶電析させる際に観測されたものであり、この電位振動は、結晶電析する際にゼラチンが周期的に電析銅内に含まれることにより発現すると説明されている。その後、合金(スズ-コバルトと銅-亜鉛)[18]、銅[19]、スズ[20-25]、ニッケル[26]などの結晶電析過程における電位振動が報告されている。

亜鉛の結晶電析に関する研究は、工業的に有用な光沢亜鉛めっきを得るために必要な添加剤の開発を目的として古くから行われてきており[27-33]、それらの研究の過程で、亜鉛を電析させる際に陰極電位が周期的に変化することを報告している事例を見出すことができる[31-33]。しかし、添加剤の開発という本来の研究目的とは異なるために、亜鉛の結晶電析過程における電位振動の発現機構は未だに明らかにされておらず、現象的な報告にとどまっている。一方、カドミウムの結晶電析過程における陰極電位の振動は、1920年代に見出され[7,8,10]、その後カドミウムの光沢めっきに関する研究の中で現象的に報告されている[34,35]。しかし、カドミウムの結晶電析過程における電位振動は、陰極上においてカリウムとカドミウムイオンまたは水の二次反応に起因して発現すると説明されており、電位振動の発現機構は十分に解明されていない。

電気化学的な電流振動の多くは電位振動と同様に陽極の不動態化に関するものであり[36-40]、Franckら[14,15]によって一般的な発現機構が提案されている。一方、陰極過程が関与する電流振動の多くは、電流が流れる回路中に抵抗を直列に挿入した系について回路電圧(抵抗を含む酸化還元系にかける電圧)が一定に保たれる条件のもとで研究されている[41-44]。このような抵抗を挿入した系について電流-電位曲線を測定すると、負性抵抗(negative resistance)[45,46]を示す曲線、すなわち、電位を負側に設定するほど還元電流が減少する曲線が得られ、この負性抵抗が電流振動の発現に大きな役割を果たしていると考えられている。また、電流振動の発現に対する理論的な研究も行われてきており[47,48]、近年、電流振動の発現機構を説明する数学的モデルも提案されている[49-51]。このように、水銀電極上で発現する電流振動についての研究は次第に進展してきているが、金属の結晶電析過程における電流振動に関する事例はこれまでのところ見あたらない。筆者らは、吸着性有機物共存下で発現する電位振動について研究を進める過程で、硫酸酸性水溶液からカドミウムを結晶電析させる際にN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンを共存させると電流振動が観測されることを見出した[22,23]。この電流振動は回路に抵抗を挿入することなく、参照電極に対して陰極電位を一定に保った条件のもとで観測されるものである。

カドミウムの結晶電析過程において電流振動を発現させるN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンは、硫酸酸性水溶液中において水素イオンを付加して第四級アンモニウムイオンとなる[52]。第四級アンモニウムイオンの吸着については滴下水銀電極を用いて研究されており、第四級アンモニウムイオンはゼロ電荷電位より負側の電位範囲において陰極上に強く吸着すること、第四級ア

アンモニウムイオンはゼロ電荷電位よりやや負側の電位において特異吸着した陰イオンとの間に“架橋”(bridges)を形成することなどが報告されている[53-55]。また、第四級アンモニウムイオンとともに代表的な有機カチオンであるホスホニウムイオンの吸着についても同様に水銀電極を用いて研究されており、負電位において吸着配向が変化すること[56]、カドミウムイオンの滴下水銀電極上での還元過程においてホスホニウムイオンが電流振動を発現させること[43]などが報告されている。しかし、これらの有機カチオンがカドミウムイオンの還元にあつて抑制効果について基礎的に検討した事例は見あたらない。したがって、N,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン共存下でのカドミウムの結晶電析過程において発現する電流振動の発現機構を解明するためには、カドミウムイオンの還元にあつて有機カチオンの影響を基礎的に研究することは不可欠であると考えられる。

本研究においては、金属イオンの還元・析出過程において観測される電位振動と電流振動の発現機構を解明することを目的として、金属イオンの還元・析出に関する電気化学的な実験結果と電析金属の結晶学的な実験結果とを併せ考察した。第二章では、アルカリ性水溶液およびアルカリ性シアン水溶液からの亜鉛またはカドミウムの結晶電析過程において観測される水素気泡の発生をともなう電位振動の発現機構について検討した。第三章では、N,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン共存下でのカドミウムの結晶電析過程において観測される電流振動の発現機構の解明に先立って、カドミウムイオンの還元にあつて数種の第四級アンモニウムイオン、エチルトリフェニルホスホニウムイオンおよびN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンの抑制効果について滴下水銀電極を用いて基礎的に検討した。第四章では、N,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン共存下でのカドミウムの結晶電析過程において観測される電流振動の発現機構について電気化学的な実験結果と電析金属の結晶学的な実験結果とを併せ検討した。第五章では、本研究を総括した。