

第五章

総 括

第五章

総 括

本論文は、亜鉛とカドミウムの結晶電析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、および有機カチオンの電気化学的特性(吸着とカドミウムイオンの還元に対する抑制効果)を検討した結果をまとめたものであり、五章から構成されている。

第一章では、電気化学的な振動現象の研究に関する歴史的な背景と、本研究の目的とについて述べた。

第二章では、アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程、およびアルカリ性シアン水溶液からの亜鉛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。

すでに報告されている安定度定数から、亜鉛のヒドロキソ錯イオンのモル分率を求めたところ、本研究で用いたアルカリ性水溶液中において、亜鉛イオンは全て4配位のヒドロキソ錯イオンとして存在することが明らかになった。亜鉛のヒドロキソ錯イオンを含むアルカリ性水溶液について電流-電位曲線を測定したところ、 -1.5 から -1.8V の電位範囲に限界電流が出現した。この限界電流が母液中の亜鉛錯イオン濃度の1.23乗に比例したことより、亜鉛錯イオンは自然対流をともなう拡散によって母液から陰極表面へ輸送されることが明らかになった。電流規制法により電位-時間曲線を測定したところ、電流-電位曲線上の限界電流より高い電流密度において、一定の時間持続したのちに減衰する電位振動が観測された。電流密度を高くするにしたがって、電位振動は短時間で減衰するようになり、ついには振動が消失し、電位は負側の水素発生電位で一定となった。電位振動が観測される際の陰極表面を実体顕微鏡で観察したところ、陰極電位が正側を保ったのちに負側へ移行すると水素気泡が発生し、電位が負側から再び正側へ移行すると水素気泡の発生が停止することが明らかになった。電位振動において陰極電位が正側を保つ時間(遷移時間)、亜鉛錯イオンの母液濃度および電流密度の間にはSand式が成立した。この事より、電解によって陰極近傍の亜鉛錯イオンが消費され、その表面濃度がゼロまで減少すると、陰極電位は亜鉛の析出電位(正側)から亜鉛陰極上での水素発生電位(負側)まで移行することが明らかになった。

また、振動が定常的に持続する場合、負側の電位で陰極から発生する水素気泡の数、大きさなどに変化は見られなかった。この事より、水素気泡が引き起こす対流効果によって亜鉛錯イオンの物質輸送が促進され、正側の電位でゼロまで減少した亜鉛錯イオン濃度が再現性良く復元されると、電位が水素発生電位(負側)から亜鉛の析出電位(正側)へ移行することが明らかになった。電位振動が持続し、ついで減衰するまでの間に、陰極上に析出する電析亜鉛の表面形態を観察したところ、定常的な電位振動が持続する場合には、板状結晶が析出した比較的平滑な表面が維持され、振動が減衰したのちには、多数の樹枝状結晶が析出した凹凸の大きい表面となることが明らかになった。この事より、水素気泡が発生して亜鉛錯イオンの物質輸送を促進しても、多数の樹枝状結晶の析出にともなって生じる遮蔽効果により亜鉛錯イオンの表面濃度の復元が妨げられると、電位振動が減衰することが判明した。

安定度定数からアルカリ性シアン水溶液中に存在するカドミウムのシアノ錯イオンの配位数について検討したところ、本研究で使用した溶液中において、カドミウムイオンは全て4配位のシアノ錯イオンとして存在することが明らかになった。カドミウムのシアノ錯イオンを含むアルカリ性シアン水溶液について電流-電位曲線を測定したところ、 -1.28 から -1.9V の電位範囲において、限界電流が認められた。この限界電流はカドミウム錯イオンの母液濃度の 1.18 乗に比例したことより、カドミウムのシアノ錯イオンの還元反応は、自然対流をとまなう拡散過程によって律速されることが明らかになった。電流規制法により限界電流より高い電流密度で電解したところ、水素気泡の周期的な発生をとまなう電位振動が観測された。この電位振動は、減衰することなく一時間以上持続した。電位振動の遷移時間、電流密度およびカドミウム錯イオン濃度の間には、Sand式が成立した。この事より、電解によってカドミウム錯イオンの陰極表面濃度がゼロまで減少すると、電位はカドミウムの析出電位(正側)からカドミウム陰極上での水素発生電位(負側)まで移行することが明らかになった。また、振動の負側の電位において陰極から発生する水素気泡を観察したところ、水素気泡の数、大きさなどは一定であった。この事より、水素気泡が引き起こす物質輸送の促進効果によってカドミウム錯イオンの表面濃度が復元されると、電位が負側から正側へ移行することが判明した。電位振動が持続する際に析出するカドミウムの表面形態を観察したところ、板状結晶が時間の経過とともに大きく成長することが明らかになった。板状結晶が成長しても、陰極表面の凹凸は $5\mu\text{m}$ 以上になることはなく、比較的平滑な表面が維持された。このように、比較的平滑な陰極表面が維持されること

が、アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程で観測される減衰する電位振動とは異なり、振動が長時間持続する要因であることが明らかになった。

亜鉛イオンを含むアルカリ性シアン水溶液について電流－電位曲線を測定したところ、シアン化物イオンの濃度が低い場合には、 -1.55 から -1.8V の電位範囲に限界電流が認められた。添加するシアン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、亜鉛の析出電位は徐々に負側へ移行し、限界電流は次第に低くなり、ついには消失した。この事より、シアン化物イオンの濃度を高くすると、アルカリ性シアン水溶液中に存在する電気化学的に活性な亜鉛のヒドロキソ錯イオンの濃度は減少し、電気化学的に不活性な亜鉛のシアノ錯イオンの濃度が増加することが明らかになった。シアン化物イオンの濃度を変化($0.2\sim 1.2\text{M}$)させて電位－時間曲線を測定したところ、シアン化物イオンの濃度を高くするにしたがって電位振動の振幅は小さくなり、また、振動の最も正側の電位は負側へ移行した。高濃度(1.2M)のシアン化物イオンを添加すると、電位振動は消失し、陰極電位は水素発生電位で一定となった。この事より、アルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程で電位振動が観測される場合、溶液中には亜鉛のヒドロキソ錯イオンとシアノ錯イオンが共存すると推定された。さらに、電位－時間曲線の測定結果と陰極から発生する水素気泡の観察結果とを併せ検討したところ、亜鉛のヒドロキソ錯イオンの表面濃度が電解によってゼロまで減少することに起因して、電位が正側から負側へ移行することが明らかになった。また、電位の負側から正側への移行には、負電位で発生する水素気泡による亜鉛のヒドロキソ錯イオンの物質輸送促進効果に加えて、水素発生にともなって陰極上で多量に生成する水酸化物イオンが亜鉛錯イオンの配位子をシアン化物イオンから水酸化物イオンへ置換する効果も関与すると考えられた。陰極の表面形態を観察したところ、電位振動が持続する間に陰極上には繊維状の亜鉛結晶が析出し、陰極表面の凹凸は比較的平滑に保たれることが明らかになった。比較的平滑な表面が保たれる結果、電位振動は30分以上持続した。

水素気泡の周期的な発生をともなう電位振動の発現機構について検討したところ、電位振動は金属錯イオンの表面濃度が電解によってゼロまで減少することによる金属の析出電位(正側)から水素発生電位(負側)への電位の移行と、水素発生にともなう物質輸送の促進効果と配位子置換反応の促進効果に起因する金属錯イオンの表面濃度の復元による水素発生電位から金属の析出電位への電位の移行が繰り返されることにより発現することが明らかになった。また、電位振動が長時間持続するためには、比較的平滑な表面が維持される必要があることが明らかに

なった。

硫酸酸性水溶液からの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(POOA)は、硫酸酸性水溶液中において水素イオンを取り込み、第四級アンモニウムイオンとなる。そこで、第三章では、POOA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を解明するのに先立って、カドミウムイオンの還元に対する四種の第四級アンモニウムイオン(TAAI)、エチルトリフェニルホスホニウムイオン(ETPP⁺)およびPOOA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。なお、これらの有機カチオンを添加した硫酸酸性水溶液から、カドミウムを結晶電析させる際にも電流振動が観測され、この電流振動については、現在検討中である。

テトラメチル-(TAAI-1)、テトラエチル-(TAAI-2)、テトラプロピル-(TAAI-3)、およびテトラブチルアンモニウムイオン(TAAI-4)について、硫酸酸性水溶液中において電気毛管曲線と直流ポーラログラムを測定したところ、TAAI-3と-4は、0から-1.6Vの広い電位範囲にわたって滴下水銀電極上に吸着することが明らかになった。また、これらのTAAIは、水素イオンの還元によるポーラログラムの最終上昇を負側へ移行させた。さらに、TAAIとハロゲン化物イオンを共存させて電気毛管曲線を測定したところ、ハロゲン化物イオンは、カドミウムイオンまたは亜鉛イオンが還元する電位範囲においてTAAIの吸着に影響を及ぼさないことが判明した。カドミウムイオンまたは亜鉛イオンを含む溶液にTAAIを添加して直流ポーラログラムを測定したところ、TAAI-3と-4は金属イオンの還元を強く抑制した。0.5mM以上のTAAI-4を添加すると、金属イオンの還元は、-0.5から-1.4V(Cd²⁺)と-1.1から-1.4V(Zn²⁺)の電位範囲で、ほぼ完全に抑制された。ハロゲン化物イオンを共存させると、カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順(Cl⁻<Br⁻<I⁻)に弱められた。一方、亜鉛イオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果は、ハロゲン化物イオンを添加しても弱められることはなかった。安定度定数から金属イオンとハロゲン化物イオンとの錯イオン形成について検討したところ、カドミウムイオンはハロゲン化物イオンと錯イオンを形成し、一方、亜鉛イオンは錯イオンを形成しないことが判明した。カドミウムイオンがハロゲン化物イオンと錯イオンを形成し、カドミウムのアコ錯イオンの持つ電荷が減少または反転すると、TAAIの吸着層が持つ正電荷とカドミウム錯イオンの電荷との静電的な反発力が、減少するかまたは引力に変わり、この結果、カドミウムイオンの還元に対するTAAIの

抑制効果が弱められることが明らかになった。

ETPP⁺について、硫酸酸性水溶液中において電気毛管曲線と直流ポーラログラムを測定したところ、ETPP⁺は、0から-1.8Vの広い電位範囲にわたって滴下水銀電極上に吸着することが明らかになった。また、ETPP⁺は、水素イオンの還元によるポーラログラムの最終上昇を負側へ移行させた。さらに、テンサメトリー波を測定したところ、ETPP⁺は、-1.1 Vより負側の電位においてより密な吸着層を形成することが明らかになった。ETPP⁺と臭化物イオンを共存させると、-0.5から-1.1Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流は増加し、-1.1Vより負側の電位では臭化物イオンを添加しても還元電流が増加することはなかった。これらの結果より、カドミウムイオンの還元に対するETPP⁺の抑制効果は、正側の電位において、TAAIの場合と同様にカドミウムイオンと臭化物イオンとの錯イオン形成に起因して弱められるが、ETPP⁺が密な吸着層を形成する負側の電位では、“場所ふさぎ”効果(blocking effect)が支配的になり、臭化物イオンを添加してもETPP⁺の抑制効果は臭化物イオンの影響を受けないことが明らかになった。

エチレンオキシド鎖の長さが異なる三種類のPOOAについて硫酸酸性水溶液中において電気毛管曲線と直流ポーラログラムを測定したところ、POOAは、0から-1.4Vの広い電位範囲にわたって、滴下水銀電極上に吸着することが明らかになった。POOAの吸着力は、エチレンオキシド鎖が長くなるにしたがって強くなった。また、POOAは、ゼロ電荷電位(pzc)を正側へ移行させ、さらにpzcより負側の電位において滴下時間を大きく減少させることより、POOAは硫酸酸性水溶液中において第四級アンモニウムイオンとして存在することが判明した。カドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液にPOOAを添加して直流ポーラログラムを測定したところ、POOAは、エチレンオキシド鎖が長くなるにしたがって、カドミウムイオンの還元を強く抑制することが明らかになった。さらに、瞬間電流-時間曲線を測定したところ、POOAの拡散速度は、カドミウムイオンの拡散速度に比べて遅く、水銀滴の成長開始から一定の時間経過したのちに、飽和吸着に達することが明らかになった。

以上の事より、有機カチオンは、カドミウムイオンの還元を強く抑制することが明らかになった。また、陰極上に特異吸着するハロゲン化物イオンは、カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果を弱める作用を示すことが明らかになった。

第四章では、POOA共存下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観測される電流振動の発現機構および電流振動の振幅・周期に及ぼすハロゲ

ン化物イオンの影響について、第三章で得られた基礎的な知見を活かして検討した。

カドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液にPOOAを添加して電流－電位曲線を測定したところ、 -1.0V より負側の電位において、カドミウムイオンの還元が強く抑制されるN字型の曲線が得られた。このような曲線は、水素イオンを付加して第四級アンモニウムイオンとなったPOOAが、負側の電位ほど陰極上に強く引きつけられ、密な吸着層を形成するために出現することが明らかになった。また、固体陰極上におけるカドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果は、POOA-1に比べてエチレンオキシド鎖の長いPOOA-10の方が強かった。

電位規制法により電流－時間曲線を測定したところ、実験条件に依存して、振幅が小さくて周期の短い小振動と、振幅が大きくて周期の長いパルス的な振動とが観測された。溶液の組成を一定にして電解電位を変化させたところ、小振動は正側の電位で、パルス的な振動は負側の電位で観測されることが判明した。電位を一定にして溶液の組成を変化させたところ、カドミウムイオンの濃度に対して、POOAの濃度を低くすると小振動が観測され、POOAの濃度を高くするとパルス的な振動が観測されることが明らかになった。また、溶液をかく拌しながら電流－時間曲線を測定したところ、パルス的な振動は小振動へと変化した。この事は、パルス的な振動の発現にはカドミウムイオンの厚い拡散層の形成が必要であるのに対して、小振動の発現には拡散層の内側の陰極に近い領域でのPOOAとカドミウムイオンの濃度変化が関与していることを示唆した。

小振動が観測される場合、陰極上には薄い花卉状結晶の集合体(POOA-1)または板状結晶の集合体(POOA-10)が析出した。これらの結晶は、花卉状結晶と板状結晶の広い底面の成長をPOOAが抑制し、それぞれの結晶の縁の部分が優先的に成長するために出現するものと考えられる。一方、パルス的な電流振動が観測される場合、いずれも多数の小さな粒状結晶が陰極上に析出した。これらの粒状結晶は、カドミウム結晶の成長がPOOAによって等方的に強く抑制されるために出現すると考えられる。

以上の結果より、小振動は、花卉状と板状のカドミウム結晶の縁の部分においてカドミウムの結晶成長とPOOAの吸着層の形成が競争的に生じ、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの抑制効果が周期的に変化するために発現することが明らかになった。一方、パルス的な電流振動は、カドミウムイオンの拡散層の厚さの変化に対応して、カドミウムイオンの還元に対するPOOAの強い抑制効果が周期的に現れるために、発現することが判明した。

カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果を弱める作用を持つハロゲン化物イオンをPOOAと共存させて、パルス的な電流振動が観測される条件で、電流－時間曲線を測定したところ、高濃度のハロゲン化物イオンはPOOAの抑制効果を弱め、パルス的な電流振動を消失させることが明らかになった。このハロゲン化物イオンの作用は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順に顕著になった。また、POOAとハロゲン化物イオンを共存させて得た電析カドミウムの表面形態を観察したところ、ハロゲン化物イオンは、その特異吸着力が強くなる順に、カドミウムの結晶成長に対するPOOAの抑制効果を弱めることが判明した。この結果、電析カドミウムの結晶形態は、ハロゲン化物イオンの添加により粒状から板状へと変化した。

これまで総括してきたように、本研究では、工業的な亜鉛またはカドミウムのアルカリ性めっき浴の基礎液(添加剤を除いた溶液)からそれぞれの金属を結晶電析させる際に観測される電位振動、およびカドミウムの酸性めっき浴の基礎液に一種類の有機カチオンを添加した溶液からカドミウムを結晶電析させる際に観測される電流振動の発現機構を明らかにした。これらの電位振動と電流振動の発現には、金属イオンの輸送過程、水素発生過程、金属イオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果など、金属の結晶電析に関する研究を行う上で重要かつ基礎的な事象が関係しており、本論文で得られた知見は、工業的なめっき浴を開発する際の有用な基礎的知見となるものと考えられる。

本論文に關係する發表論文等

本論文に關係する發表論文

第二章

- 1)根津弘幸，篠原直行，金子紀男；“亜鉛の結晶電析過程における電位振動－振幅ならびに周期に及ぼす陰極表面の結晶形態の影響－”，電気化学，58巻，3号，pp.259–263(1990).
- 2)篠原直行，金子紀男，根津弘幸；“亜鉛の結晶電析過程における電位振動．振動の減衰に及ぼす陰極表面の結晶形態の影響”，電気化学，60巻，10号，pp.893–899(1992).
- 3)根津弘幸，金子紀男，篠原直行；“電流規制によるカドミウムの結晶電析過程における電位振動”，電気化学，55巻，11号，pp.849–852(1987).
- 4)N.KANEKO, H.NEZU and N.SHINOHARA; “Potential Oscillations during the Electrocrystallization of Cadmium from Alkaline Cyanide Solutions under Galvanostatic Conditions” , J.Electroanal.Chem., Vol.252, No.2, pp.371–381(1988).
- 5)篠原直行，金子紀男，根津弘幸；“アルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動”，電気化学，61巻，10号，pp.1211–1213(1993).

第三章

- 1)篠原直行，金子紀男，根津弘幸；“カドミウムイオンのポーラログラフ的還元 に及ぼす臭化エチルトリフェニルホスホニウムの影響”，電気化学，63巻，1号，pp.36–40(1995).
- 2)金子紀男，篠原直行，飯沢章敏，根津弘幸；“カドミウムイオンのポーラログラフ的還元 に及ぼす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”，電気化学，60巻，5号，pp.434–437(1992).

第四章

- 1)篠原直行, 金子紀男, 根津弘幸; “N,N-ビス(モノオキシエチレン)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ける電流振動”, 分析化学, 40巻, 11号, pp.647-653(1991).
- 2)篠原直行, 金子紀男, 根津弘幸; “N,N-ビス(デカオキシエチレン)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ける電流振動ならびに電析カドミウムの表面形態”, 電気化学, 62巻, 1号, pp.39-47(1994).
- 3)N.SHINOHARA, N.KANEKO and H.NEZU; “Effects of Halide Ions on Current Oscillation during Electrocrystallization of Cadmium”, *Denki Kagaku*, in press.

参考論文

- 1)根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; “亜鉛の結晶電析に及ぼす 3-置換ピリジニウム化合物の影響”, 金属表面技術, 31巻, 5号, pp.244-248(1980).
- 2)金子紀男, 根津弘幸, 篠原直行; “スズ(II)イオンのポーラログラフ的還元にあぼすポリオキシエチレンアルキルアミンの影響”, 電気化学, 50巻, 12号, pp.959-963(1982).
- 3)根津弘幸, 篠原直行, 金子紀男; “電流規制による亜鉛の結晶電析過程における電位振動”, 金属表面技術, 36巻, 7号, pp.286-288(1985).
- 4)金子紀男, 根津弘幸, 篠原直行, 青山隆至; “スズ(II)イオンのポーラログラフ的還元にあぼすジフェニルアミン-クロトンアルデヒド反応物の影響”, 電気化学, 53巻, 10号, pp.834-836(1985).
- 5)根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; “電流規制によるスズの結晶電析過程における電位振動 I. ポリオキシエチレンアルキルアミンおよびジフェニルアミン-クロトンアルデヒド反応物共存下での電位振動”, 電気化学, 54巻, 2号, pp.173-176(1986).
- 6)根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; “電流規制によるクラウンエーテル共存下でのスズの結晶電析過程における電位振動”, 電気化学, 54巻, 12号, pp.1027-1029(1986).
- 7)金子紀男, 篠原直行, 若林信一, 根津弘幸; “芳香族ケトン類の滴下水銀電極上における吸着”, 電気化学, 58巻, 3号, pp.237-242(1990).
- 8)N.KANEKO, N.SHINOHARA and H.NEZU; “Effects of N,N-Bis(polyoxyethylene)-octadecylamines on the Electrocrystallization of Tin from Acid Stannous Sulfate Solutions”, Electrochim.Acta, Vol.36, No.5/6, pp.985-990(1991).

- 9)金子紀男, 篠原直行, 伊藤康彦, 根津弘幸; “電析ニッケルの表面形態並びに結晶配向に及ぼす数種吸着性有機物の影響”, 分析化学, 40巻, 11号, pp.655–660(1991).
- 10)N.KANEKO, N.SHINOHARA and H.NEZU; “Effects of Aromatic Carbonyl Compounds on the Surface Morphology and Crystal Orientation of Electrodeposited Tin from Acid Stannous Sulfate Solutions”, *Electrochim.Acta*, Vol.37, No.13, pp.2403–2409(1992).
- 11)金子紀男, 篠原直行, 根津弘幸; “電析スズ中に共析したクラウンエーテルのテトラブロモフェノールフタレインエチルエステルによる抽出吸光光度定量”, 分析化学, 42巻, 5号, pp.299–304(1993).
- 12)N.KANEKO, N.SHINOHARA and H.NEZU; “Effects of Aromatic Carbonyl Compounds on the Electrocrystallization of Zinc from Acid Sulfate Solutions”, *Electrochim.Acta*, Vol. 38, No.10, pp.1351–1357(1993).
- 13)金子紀男, 篠原直行, 根津弘幸; “電流規制によるスズの結晶電析過程における電位振動. N,N-ビス(テトラオキシエチレン)オクタデシルアミンおよびトリベンジルアミン共存下での電位振動”, 電気化学, 61巻, 11号, pp.1277–1282(1993)
- 14)金子紀男, 中村由美夫, 篠原直行, 根津弘幸; “トリベンジルアミン共存下でのカドミウムの結晶電析過程における電流振動”, 電気化学, 61巻, 11号, pp.1313–1316(1993).
- 15)N.KANEKO, N.SHINOHARA Y.NAKAMURA and H.NEZU; “Potential Oscillations during the Galvanostatic Electrocrystallization of Tin the Presence of N,N-Bis(tetraoxyethylene)-octadecylamine and Benzalacetone”, *Denki Kagaku*, Vol.62, No.1, pp.64–70 (1994).

引用文献

- 1) M.G.Th.Fechner; "Über Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette", *Schweigg.J.*, **53**, 129–151(1828).
- 2) G.Grube und V.Reuß; "Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch Abgeschiedenen Glanzkupfers", *Z.Elektrochem.*, **27**, 45–52(1921).
- 3) P.K.Frolich; "The amphoteric character of gelatine and its bearing on certain electrochemical phenomena", *Trans.Am.Electrochem.Soc.*, **1924**, 67–86.
- 4) E.S.Hedges and J.E.Myers, "The Problem of Physico–Chemical Periodicity", Arnold, London(1926).
- 5) B.P.Belousov; "Oscillations and traveling waves in chemical systems", ed. by R.J.Field and M.Burger, J.Wiley & Sons, Inc., New York(1985).
- 6) E.S.Hedges; "Periodic phenomena at anodes of copper and silver", *J.Chem.Soc.*, **1926**, 1533–1546.
- 7) E.S.Hedges; "Periodic electrodeposition of metals through secondary reaction", *J.Chem.Soc.*, **1927**, 1077–1087.
- 8) E.S.Hedges; "Periodic phenomena at anodes of magnesium, zinc, cadmium, mercury, tin, and lead, and at an unattackable anode", *J.Chem.Soc.*, **1926**, 2580–2594.
- 9) E.S.Hedges; "The periodic electrochemical passivity of iron, cobalt, nickel, and aluminium", *J.Chem.Soc.*, **1926**, 2878–2887.
- 10) R.A.Claussen and H.L.Orin; "Some new organic addition agents for cadmium electroplating", *Trans. Am.Electrochem.Soc.*, **1933**, 87–97.
- 11) U.F.Franck; "Kinetic feedback processes in physico–chemical oscillatory systems", *Faraday Symp. Chem.Soc.*, **62**, 137–149(1974).
- 12) J.Wojtowicz; "Oscillatory behavior in electrochemical systems", in *Modern Aspects of Electro–chemistry*, No.8, pp.47–120, ed.by J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Plenum Press, New York(1972).
- 13) G.Nicolis and J.Portnow; "Chemical oscillations", *Chem.Rev.*, **73**, 365–384(1978).
- 14) U.F.Franck; "Chemical oscillations", *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **17**, 1–15(1978).
- 15) U.F.Franck; "Feedback kinetics in physicochemical oscillations", *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*,

- 84,334-341(1980).
- 16)J.Keizer; "A theoretical investigation of electrode oscillations", *J.Phys.Chem.*, **84**, 2025-2032 (1980).
- 17)I.Epelboin, C.Gabrielli and M.Keddam; " Non-steady state techniques", in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol.9,pp.148-175, ed.by J.O'M.Bockris, B.E.Conway and S.Saragani, Plenum Press, New York(1984).
- 18)青谷薫; "電着合金に関する研究(第8報) 電着合金の顕微鏡組織について", *電気化学*,**21**,180-183(1953).
- 19)F.W.Schlitter, G.Eichkorn und H.Fischer; "Rhythmisch lamellares Kristallwachstum bei der elektrolytischen Kupferabscheidung", *Electrochim.Acta.*,**13**,2063-2075(1968).
- 20)土肥信康,"硫酸第一スズ浴における光沢剤に対する分散剤について", *金属表面技術*,**14**,406- 411(1963).
- 21)M.Clarke and J.A.Bernie;"Abnormal high throwing power and cathode passivity in acid tin plating baths", *Electrochim.Acta.*,**12**,205-212(1967).
- 22)根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; "電流規制によるスズの結晶電析過程における電位振動 I. ポリオキシエチレンアルキルアミンおよびジフェニルアミン-クロトンアルデヒド反応物共存下での電位振動", *電気化学*, **54**, 173-175 (1986).
- 23)根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行; "電流規制によるクラウンエーテル共存下でのスズの結晶電析過程における電位振動", *電気化学*, **54**, 1027-1029(1986).
- 24)N.Kaneko, N.Shinohara and H.Nezu; "Potential oscillations during the galvanostatic electro-crystallization of tin in the presence of N,N-bis(tetraoxyethylene)octadecylamine and benzal-acetone", *Denki Kagaku*,**62**,64-70(1994).
- 25)土肥信康, 高嶋四郎; "硫酸第一スズ浴における有機添加剤の影響", *金属表面技術*,**13**, 515-521(1962).
- 26)J.Ostwald and H.G.Feller; "Periodic phenomena at a nickel electrode in sulfuric acid", *J.Electro-chem.Soc.*, **107**,473-474(1960).
- 27)P.K.Frölich; "Electrodeposition of zinc from electrolytes containing gelatine and alminum sulfate", *Trans.Electrochem.Soc.*,**49**,395-416(1926).
- 28)J.R.O.Hull and C.J.Wernlund; "Cyanide zinc plating bath", *Trans.Electrochem.Soc.*,**80**,407-428(1941).
- 29) W.Blum; "Fifty years of electrodeposition", *J.Electrochem.Soc.*,**99**,31C-33C(1952).

- 30) B.L. McKinnney and C.L. Faust: "Progress in electrodeposition and related process-1952-1977" *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 379C-386C (1977).
- 31) 林忠夫, 石田武男; "シアン化亜鉛浴における陰極分極現象に及ぼす添加剤の影響について", 金属表面技術, **11**, 638-643 (1960).
- 32) 樋口俊一, 三宅善造; "高濃度アルカリ溶液からの亜鉛の電析", 電気化学, **38**, 594-600 (1970).
- 33) 山下嗣人; "亜鉛酸アルカリ溶液からの電析亜鉛樹枝状晶の形態", 金属表面技術, **28**, 411-415 (1977).
- 34) 藤森明, 灰田豆太郎; "カドミウム鍍金について", 金属表面技術, **6**, 13-19 (1955).
- 35) 林忠夫, 石田武男; "光沢カドミウムメッキにおける光沢生成に及ぼす添加剤の影響について", 金属表面技術, **10**, 26-35 (1959).
- 36) C. Botre, A. Memoli, C. Lucarini and M. Mascini; "268-Some new aspects of oscillating chemical reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **104**, 27-35 (1979).
- 37) J.J. Podestá, R.C.V. Piattl and A.J. Arviá; "Effect of heat treatment on the periodic current oscillations of polycrystalline zinc in alkaline solution", *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 269-272 (1983).
- 38) Ľ. Treindl and A. Olexová; "Electrochemical oscillations of the system Hg, HSO_4^- , BrO_3^- and phenol", *Electrochim. Acta.*, **28**, 1495-1499 (1983).
- 39) H.D. Dewald, P. Parmananda and R.W. Rollins; "Periodic current oscillations in anodic dissolution of copper in acetate buffer", *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 297-300 (1991).
- 40) D. Sazou and M. Pagitsas; "Periodic and aperiodic current oscillations induced by the presence of chloride ion during electrodisolution of a cobalt electrode in sulphuric acid solutions", *J. Electroanal. Chem.*, **312**, 185-203 (1991).
- 41) R. Tamamushi; "An electrochemical oscillator"-an electrochemical system which generate undamped electric oscillation", *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 65-68 (1966).
- 42) R. Tamamushi and K. Matsuda; "Experimental studies of negative resistance of galvanic cells and the undamped electric oscillation generated by electrochemical oscillators", *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 436-442 (1966).
- 43) H.-D. Dörfler and E. Müller; "The analysis of current oscillations on the basis of the retardation of electrode processes by different surfactants", *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 37-53 (1982).

- 44)H.Jehring und U.Kuerschner; "Elektrochemische Oszillationen bei der Inhibierten Kupferabscheidung an der Quecksilberelektrode", *J.Electroanal.Chem.*, **75**,799–808(1977).
- 45)R.De Levie and A.A.Husovsky; "On the negative faradic admittance in the region of the polarographic minimum of In(III) in aqueous NaSCN solution", *J.Electroanal.Chem.*, **22**,29–48(1969).
- 46)R.De Levie and L.Pospíšil; "On the coupling of interfacial and diffusional impedance, and on the equivalent circuit of electrochemical cell", *J.Electroanal.Chem.*, **22**,277–290(1969).
- 47)H.Degn; "Theory of electrochemical oscillations", *Trans.Farady Soc.*, **64**,1348–1358(1968).
- 48)R.De Levie; "On the electrochemical oscillator", *J.Electroanal.Chem.*, **25**,257–273(1970).
- 49)M.T.M.Koper and J.H.Sluyters; "Electrochemical oscillators: an experimental sutudy of the indium/thiocyanate oscillator", *J.Electroanal.Chem.*, **303**,65–72(1991).
- 50)M.T.M.Koper and J.H.Sluyters; "Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model", *J.Electroanal.Chem.*, **303**,73–94(1991).
- 51)M.T.M.Koper; "The theory of electrochemical instability", *Electrochim.Acta*, **37**,1771–1778(1992).
- 52)金子紀男, 根津弘幸, 篠原直行; "スズ(II)イオンのポーラログラフ的還元にあぼすポリオキシエチレンアルキルアミンの影響", *電気化学*, **50**,959–963(1982).
- 53)M.A.V.Devanathan and M.J.Fernando; "Specific adsorption of tetra-alkyl-ammonium ion at the mercury-water interface and the structure of the electrical double layer", *Trans.Faraday Soc.*, **58**,368–381(1962).
- 54)J.B.Hayter and R.J.Hunter; "Adsorption of quaternary ammonium ions at the mercury-solution interface Part I. The integral capacity and the structure of the adsorbed film", *J.Electroanal.Chem.*, **37**,71–80(1972).
- 55)J.B.Hayter and R.J.Hunter; "Adsorption of quaternary ammonium ions at the mercury-solution interface Part II. Rearrangement of the adsorbed film", *J.Electroanal.Chem.*, **37**,81–98(1972).
- 56)H.-D.Dörfler and E.Müller; "Adsorption and inhibition effect of halogenous phosphonium bromides", *J.Electroanal.Chem.*, **121**,153–167(1981).
- 57)田岡忠美, 小笠和夫, 古林英一, 竹内伸; "傾角顕微鏡の金属結晶への二, 三の応用", *日本金属学会誌*, **30**, 820–826(1966).

- 58)早川浩, 今村淳; "フェライト鋼, オーステナイト鋼の結晶方位決定のためのマイクロファセット", 日本金属学会会報, **18**, 282-284(1979).
- 59)E.Höglfeldt; "Stability constants of metal-ion complexes, part A inorganic ligands", Pergamon Press, New York(1982).
- 60)J.P.G.Farr and N.A.Hampson; "Evaluation of the characteristics of exchange reactions", *J.Electroanal.Chem.*, **13**, 433-441(1967)
- 61)C.W.Tobias, M.Eisenberg and C.R.Wilke; "Diffusion and convection in electrolysis -a theoretical review-", *J.Electrochem.Soc.*, **99**, 359C-365C(1952).
- 62)O.Kardos and D.G.Foulke; "Applications of mass transfer theory: Electrodeposition on small-scale profiles", in *Advances in Electrochemistry and electrochemical engineering*, Vol.2, pp.145-233, ed. by C.W.Tobias, Interscience Publishers, New York(1962).
- 63)R.W.Murray and C.N.Reilley; "Electrochemical principles", pp.2132-2148, Interscience Publishers, New York(1963).
- 64)A.J.Bard and L.R.Faulkner; "Electrochemical methods. Fundamentals and applications", pp.249-315, John Wiley and Sons, Inc., New York(1980).
- 65) H.Vogt; "Gas evolving electrodes", in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol.6, pp.445-489, ed. by E.Yeager, J.O'M.Bockris, B.E.Conway and S.Sarangapani, Plenum Press, New York(1983).
- 66) P.J.Sides; "Phenomena and effects of electrolytic gas evolution", in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No.18, pp.303-354, ed.by R.E.White, J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Plenum Press, New York(1986).
- 67)L.J.J.Janssen; "Mass transfer at gas evolving electrode", *Electrochim.Acta*, **23**, 81-86(1978).
- 68)H.Vogt; "Mass transfer at gas evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow", *Electrochim.Acta*, **23**, 203-205(1978).
- 69)J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy; "Modern Electrochemistry" Vol.2, p.1055, Plenum Press, New York(1970).
- 70)S.A.Bradford; "Epitaxy of tin Electrodeposited on iron", *Trans.ASM.*, **59**, 644-651(1966).
- 71)J.O'M.Bockris and A.Damjanovic; "The mechanism of the electrodeposition of metals", in *Modern*

- Aspects of Electrochemistry, No.3, pp.224–346, ed.by J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Plenum Press, New York(1986).
- 72)A.R.Despić; "Deposition and dissolution of metals and alloys. Part B: Mechanisms, kinetics, texture, and morphology", in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol.7, pp.451–528, ed. by B.E.Conway, J.O'M.Bockris, E.Yeager, S.U.M.Khan and R.E.White, Plenum Press, New York(1983).
- 73)H.Gerischer; "Mechanism of electrolytic deposition and dissolution of metals", *Anal.Chem.*, **31**,33–39(1959).
- 74)S.L.Marchiano and A.J.Arvia; "Diffusion in the absence of convection: Steady state and nonsteady state", in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol.6,pp.65–132, ed. by E.Yeager, J.O'M.Bockris, B.E.Conway and S.Sarangapani, Plenum Press, New York(1983).
- 75)H.Gerischer; "Zum Entladungsmechanismus von Komplex-Ionen", *Z.Elektrochem.*,**57**,604–609(1953).
- 76)C.N.Reilley and W.Stumm; "Adsorption in polarography", in Progress in Polarography, Vol.1, pp.81–120, ed. by P.Zuman and I.M.Kolthoff, John Wiley and Sons, New York(1962).
- 77)H.H.Bauer; "Electrodics", pp.95–96, Georg Thieme Publishers, Stuttgart(1972).
- 78)F.C.Anson and D.J.Barclay; "Anion induced adsorption of cadmium(II) on mercury from iodide and bromide media", *Anal.Chem.*, **40**, 1791–1798(1968).
- 79)D.J.Barclay and F.C.Anson; "The combined adsorption of cadmium(II) and thiosulfate on mercury", *J.Electrochem.Soc.*, **119**, 438–442(1969).
- 80)A.N.Frumkin and B.B.Damaskin; "Adsorption of organic compounds at electrodes", in Modern Aspects of Electrochemistry, No.3, pp.149–223, Ed. by J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Butterworths, London(1964).
- 81)H.–D.Dörfler and E.Müller; "Some peculiarities in the film formation of triphenyl–phosphine oxide and triphenyl–phosphoniumpropyl bromide", *J.Electroanal.Chem.*,**105**,383–388(1979).
- 82)N.Ibl and O.Dossenbach; "Convective mass transport", in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol.6, pp.133–237, ed. by E.Yeager, J.O'M.Bockris, B.E.Conway and S.Sarangapani, Plenum Press, New York(1983).
- 83)大川章哉; "結晶成長", 固体物理,**10**,279–286(1975).

84)黒田登志雄; "結晶の成長機構と形", 固体物理,**20**,710-719(1985).

85)金子紀男, 飯沢章敏, 中村由美夫, 根津弘幸; "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イオンのポーラログラフ的還元に及ぼすハロゲン化物イオンの影響", 電気化学,**62**,78-81 (1994).

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、ご高見を賜るとともにご懇切なご指導と激励を賜りました信州大学大学院工学系研究科 金子紀男教授，松崎五三男教授，小山菊彦教授，ならびに，田坂雅保教授に衷心より感謝いたします。

また，研究を進めるに当たり，当初より多大なるご指導とご鞭撻を賜りました信州大学名誉教授 故 根津弘幸先生に心よりお礼申し上げます。

さらに，本研究に対しまして，ご支援とご討論を頂きました信州大学工学部物質工学科 化学情報解析講座（機器分析化学研究室）の皆様に厚くお礼申し上げます。