

マイクロ電気化学法による単一微小油滴／溶液系 におけるイオン移動過程の研究

学位論文内容の要旨

油／水エマルション中の油滴／水界面を経由する物質移動過程は、球状界面への溶質の拡散挙動やサイズによる油滴の比表面積の変化などの影響を受けるため、平坦なバルク油／水界面とは異なる挙動を示すと考えられる。特にマイクロメートルオーダーのサイズの油滴では比表面積の効果が顕著となり、様々な界面現象には油滴サイズ依存性があらわれる。そのため、エマルション系の化学反応や現象の解析に単一油滴を対象とした測定が必要不可欠である。しかしながら、単一微小油滴を対象とした研究は測定手法的に困難が多く、これまでほとんど研究されていないのが現状である。一方、微細加工技術に基づいた様々な形状を持つマイクロ電極の作製や、単一微小油滴のレーザー捕捉法などの発展にともない、ここ数年の内にエマルション中の単一微小油滴／水界面を経たイオン移動や電子移動の研究が可能になった。しかしながら、油滴／水界面を経由する現象や反応は種々の過程を含むため、その速度論的解析は一般的には難しく、更なる詳細な研究が望まれる。特に、溶液中で副反応を伴う不安定なイオンについての油滴／溶液界面のイオン移動の精密な測定は全くなされていない。そこで本研究では、マイクロアレイ電極による酸化還元物質の生成と捕捉を利用した電気化学法と単一油滴のレーザー捕捉法などを組み合わせた新規な測定法を開発し、副反応をともなう不安定なイオンを対象とした単一微小油滴／水界面を経たイオン移動過程の詳細な検討を行うことを目的とした。

第一章では、単一微小油滴／溶液系において油滴サイズに依存する界面物質移動過程の特異性を説明し、油滴一粒について測定する事の重要性を述べている。また、本研究の背景となる油滴／溶液界面における物質移動、電子移動反応および色素生成反応について説明するとともに、本研究の目的を述べた。

第二章では、単一微小油滴を対象としたマイクロ電気化学測定システムの作製について述べている。マイクロ電極は三次元拡散により酸化還元種の物質移動が速やかに起こるなど、従来の電気化学測定とは異なる特性を示す。特に、複数の電極から構成されるマイクロアレイ電極を用いることにより、局所的に酸化還元種の生成と捕捉(generation-collection : GC)を行うことができるため、後続化学反応を伴う溶質の物質移動過程を解析するには非常に有力な測定法である。また、レーザー捕捉法やマイクロファイバー操作法を利用することにより、単一油滴の測定が可能となる。このような手法の特性を詳述した後に、本研究で用いたマイクロ電気化学法とレーザー捕捉法およびマイクロファイバー操作法を組み合わせた測定システムについて説明した。

第三章では、マイクロアレイ電極を用いたキノンジイミン誘導体の物質移動過程について述べている。マイクロアレイ電極を用い、1つの電極上で生成させたキノンジイミン誘導体を隣接した電極

で再還元する GC 測定を行った。キノンジイミンが再還元される割合を表す捕捉率は、溶液中に存在する亜硫酸イオン濃度および電極間距離に大きく依存することを示すとともに、キノンジイミン誘導体が隣接電極に拡散する途中で亜硫酸イオンによりスルホン化を受けることを明らかにした。これにより、電極近傍の溶液中におけるキノンジイミン誘導体の濃度分布は、拡散距離と競争的に起こるスルホン化反応に大きく依存することを明らかにした。また、捕捉率の亜硫酸イオン濃度および電極間距離依存性を速度論的方法およびデジタルシミュレーション法により解析することにより、キノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度定数を決定した。

第四章では、レーザー捕捉法とマイクロアレイ電極を用いた電気化学測定を組み合わせた新規な測定手法を開発し、単一微小油滴／水界面を経由するヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの物質移動過程を検討した結果を述べている。3本の隣接するマイクロバンド電極の中央の電極に単一油滴を配置し、油滴中のヒドロキシエチルフェロセニウムを酸化した。油滴内で生成したヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンが周囲の水中へ移動する過程を、隣接電極による捕捉率として直接測定することが可能であることを示した。また、油滴内および溶液中で観測したサイクリックボルタモグラムのピーク電位の差をイオン種が生成してから捕捉されるまでの物質移動に要する時間に等しいと仮定して解析した。その結果、ヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの単一油滴／水界面を経た物質移動過程は、油滴および水相中のイオン拡散が律速であることを明らかにした。

第五章では、単一ニトロベンゼン(NB)微小油滴から周囲の溶液中へのフェロセニウムカチオンの界面イオン移動について検討した結果を述べている。油滴／水界面を経るフェロセニウムカチオンのイオン移動に基づくボルタモグラムのピーク電位は、掃引速度とNB／水系における液間電位差に大きく依存した。そこで、大きさの異なる油滴のサイクリックボルタモグラムからピーク電位シフトを定量的に解析し、フェロセニウムカチオンの油滴から溶液への界面イオン移動速度が、NB／溶液界面の液間電位差に依存することを明らかにした。また、この結果は単一微小油滴におけるサイクリックボルタモグラムのデジタルシミュレーションからも支持された。さらに、実測したピーク電位シフトの掃引速度依存性とシミュレーションの結果を比較し、フェロセニウムカチオンのNB／水系での標準イオン移動電位における界面イオン移動速度定数を初めて決定した。

第六章では、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の研究の展望についても言及している。本研究においては、マイクロアレイ電極による generation-collection 法を単一微小油滴／水界面を経たイオン移動の速度論的解析に応用して大きな成果を上げた。また、レーザー捕捉法やマイクロファイバー法により、単一微小油滴を任意に操ることにより、これまで行われていなかった単一微小油滴／水界面を経た現象を明らかにすることができた。

本研究で開発した電気化学的手法はイオン移動の問題だけではなく、比較的短寿命な酸化還元種の速度論的解析にも応用できると考えている。本研究の結果に基づいて関連する研究分野の更なる発展を期待するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 長谷部 清

(北海道大学大学院地球環境科学研究科)

副 査 助教授 金 幸 夫

学 位 論 文 題 名

マイクロ電気化学法による単一微小油滴／溶液系 におけるイオン移動過程の研究

油／水エマルション中の油滴／水界面を経由する物質移動過程は、溶媒抽出、相間移動触媒などの様々な分野における重要な基礎過程であるにも関わらず、その詳細は解明されていない。その大きな理由の一つとして、界面物質移動過程は油滴サイズに大きく依存すると考えられるにも関わらず、これまで個々の単一油滴を対象とした実験的な手法が無かったためである。したがって、これまでの研究結果は、様々な大きさの油滴で起こる化学過程の平均値であり、油滴／水界面を経た物質移動過程の特徴や分子論的機構が明らかにされたとは言い難い。このような研究の背景に立ち、著者はエマルション中における単一油滴をマニピュレートする方法を研究に導入するとともに、油滴／水界面を経た物質移動過程の新しい測定手法を考案し、これに基づいてエマルション系における化学に関する新たな知見を得ることに成功している。

第一章では、単一微小油滴／溶液系において予想される油滴サイズに依存する界面物質移動過程の特異性を説明し、油滴一粒について測定する事の重要性を述べている。また、本研究の背景となる油滴／溶液界面における物質移動、電子移動反応および色素生成反応について説明するとともに、本研究の目的を述べている。

第二章では、単一微小油滴を対象としたマイクロ電気化学測定システムの作製について述べている。マイクロ電極は従来の電気化学測定とは異なる特性を示す。特に、マイクロアレイ電極を用いることにより、局所的に酸化還元種の生成と捕捉(generation-collection : GC)実験を行うことができるため、後続化学反応を伴う溶質の物質移動過程を解析するには非常に有力な測定法である。また、レーザー捕捉法やマイクロファイバー操作法を利用することにより、単一油滴の測定が可能となることを示している。

第三章では、マイクロアレイ電極を用い、キノンジイミン誘導体の GC 測定に基づいた物質移動過程について論じている。キノンジイミンが再還元される割合を表す捕捉率は、

溶液中に存在する亜硫酸イオン濃度および電極間距離に大きく依存することを示すとともに、キノンジイミン誘導体が隣接電極に拡散する途中で亜硫酸イオンによりスルホン化を受けることを明らかにした。また、捕捉率の亜硫酸イオン濃度および電極間距離依存性を速度論的方法およびデジタルシミュレーション法により解析することにより、キノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度定数を決定することに成功している。

第四章では、レーザー捕捉法とマイクロアレイ電極を用いた電気化学測定を組み合わせた新規な測定手法を開発し、単一微小油滴／水界面を経由するヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの物質移動過程を検討した結果を述べている。油滴内で生成したヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンが周囲の水相へ移動する過程を、GC モード実験による捕捉率として直接測定することが可能であることを初めて示した。また、油滴内および溶液中で観測したサイクリックボルタモグラムのピーク電位の差をイオン種が生成してから捕捉されるまでの物質移動に要する時間に等しいと仮定して解析し、ヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの単一油滴／水界面を経た物質移動過程は、油滴および水相中のイオン拡散が律速であることを明らかにした。

第五章では、単一ニトロベンゼン微小油滴から周囲の溶液中へのフェロセニウムカチオンの界面イオン移動について検討した結果を述べている。フェロセニウムカチオンのイオン移動に基づくボルタモグラムのピーク電位は、掃引速度と液間電位差に大きく依存することを示した。また、実測のピーク電位シフトの掃引速度依存性とシミュレーションの結果を比較し、フェロセニウムカチオンの標準イオン移動電位における界面イオン移動速度定数を初めて決定することに成功した。

第六章では、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の研究の展望について論じている。

これを要するに、著者はエマルション中における単一油滴／水界面を経た物質移動過程の直接測定を可能にする実験的手法を考案するとともに、これに基づいて、目的とする界面透過物質移動過程の詳細について明らかにしたものであり、油水エマルションに関わる基礎、応用研究の今後の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。