T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	凍結溶液のボルタンメトリー
Title(English)	
著者(和文)	曲慧
Author(English)	Hui Qu
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9924号, 授与年月日:2015年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡田　哲男,石谷　治,小松　隆之,火原　彰秀,伊原　学
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9924号, Conferred date:2015/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	曲 慧	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	岡田哲男
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

氷は特異的な性質を有し、生体や環境などに関わる様々な現象において重要な役割を果たしている。このような氷は自然界とも、また人間社会とも深く関わっている。氷に関与する現象を理解し、また効果的に利用するには、凍結過程の解明と共存液相のキャラクタリゼーションが必要である。

電解質水溶液を共晶点以上の温度で凍結させると、氷と液相が共存する。この液相は数十 nm～数十μm の液溜りを形成することが報告されている。また、氷結晶に囲まれた高濃縮状態の極小空間をマイクロリアクターとして反応場に利用することが検討されている。微小電極を用いる電気化学的方法は、電極表面周辺の微小空間の情報を選択的に取得するのに有効と考える。この論文では、凍結溶液中のボルタンメトリー測定を用いて、凍結溶液の状態と動的変化の計測、共存液相における特異的な現象の検出、共存液相でのイオン溶媒和に関する検討を行い、凍結溶液研究における電気化学測定の有効性を示した。

$Fe(CN)_6^{4-}$ /$Fe(CN)_6^{3-}$を電気化学プローブとして、サイクリックボルタンメトリー（CV）に基づいて、凍結後の温度変化履歴が電極表面のマイクロ空間における共存液相の状態に極めて重要であることを明らかにした。溶液を共晶点以下で凍結させた後、一度融点に近い高い温度まで昇温すると電極付近に共存液相が生じ、球状拡散のシグモイド型 CV が得られる。この状態から温度を降下すると電極表面付近の液相で凍結濃縮による濃度増加が起き、共存液相体積が小さくなる。濃縮による電流増加と有効電極面積の減少の競合が起きるため、中間温度で極大電流が生じる。また、温度低下により電極への横方向の拡散が制限されたため CV の形状が平面拡散の特徴をものに変化した。これに対して、凍結後直接低い測定温度に設定すると、特に高濃縮の場合、共存液相の体積が小さく、電極表面と共存液相が接触していない確率が高く、CV がしばしば測定できない。長時間にわたって計測できないこともあったが、時間が経つと電流が検出できることもあった。また、時間経過とともに、ボルタモグラムの形状やピーク電流値の変化を観察した。これは、電極表面付近の共存液相が再配置や成長したためと考えられる。凍結後の経過時間による CV の変化をより明確に捉えるため、CV 測定と同時にクロノアンペロメトリー（CA）を測定した。得られた有効電極面積と共存液相における拡散係数を用いて凍結溶液中の電極表面付近にある共存液相の状態変化を詳細に議論した。電極表面の共存液相が電極垂直方向に成長する場合、電極への拡散制限が緩和され、CV 測定のピーク電流値が増加する。一方、共存液相が電極表面に沿って成長する場合、電極有効面積が増大し、拡散パスが広がり、最終的に完全な球状拡散型または半シグモイド型のボルタモグラムが得られる。このように、CV の形状や電流値変化、及びそれに伴う有効電極面積と拡散係数の時間変化から、電極表面と接している共存液相のサイズの時間変化だけではなく、液相の成長方向と時間変化、さらには氷による拡散妨害に関する情報が得られることを示した。

凍結溶液中におけるビオロゲンの CV を測定し、共存液相でのβ-シクロデキストリン（β-CD）とビオロゲンの錯形成反応を評価し、バルク溶液と異なる特異的な現象を明らかにした。ビオロゲンは 2 電子還元を受け、順次カチオンラジカル、中性分子を生じる。ベンジルビオロゲン（BBV^{2+}）とβ-CD の CV では、β-CD と $BBV^{+\cdot}$の錯形成により、二つ目の還元ピークが負方向にシフトし、その電位のシフトは未凍結溶液と比べ凍結溶液中の方が大きかった。これは、共存液相において、$BBV^{+\cdot}$とβ-CD の反応が促進されたことを示している。一方、メチルビオロゲン（MeV^{2+}）の場合、β-CD との錯形成が凍結で少し小さくなり、ゲスト分子によって凍結による効果が異なることが分かった。また、水溶液に難溶か不可溶の $BBV^{+\cdot}$、BBV^0、MeV^0 の電極への吸着に由来する鋭いピークが見られなくなる傾向にあり、凍結溶液の共存液相では、これらの化学種が溶解しやすくなることを示唆した。

凍結溶液中の共存液相と有機溶媒との間に界面を形成させ、その界面を用いてイオン移動ボルタンメトリー（ITV）の測定を実現した。凍結状態に応じて、イオン移動挙動の電位や電流変化が見られた。凍結溶液を用いる ITV の場合、ピーク電流値は拡散係数だけではなく、共存液相のサイズにも影響されることが明らかになった。共存液相におけるテトラメチルアンモニウムイオン（TMA^+）のイオン移動電位が温度低下とともに低電位側へシフトすることから、TMA^+の水和が高濃縮率極小共存液相で小さくなることを見出した。また、クラウンエーテル共存下の K^+の ITV の場合、-3℃以下でピーク電流値の決定ができなくなるが、電位変化から共存液相中のクラウンエーテルと K^+の錯形成反応による促進イオン移動が起きることを明らかにした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	曲 慧	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	岡田哲男
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

At the temperature higher than the eutectic point of a system, a liquid phase (LP) coexists with ice in a frozen electrolyte. Cyclic voltammetry of a reversible redox couple, $Fe(CN)_6^{3-}$/ $Fe(CN)_6^{4-}$, with a microdisk electrode (ϕ= 10 μm) is employed to probe the dynamic process of the growth of the LP near the electrode surface in frozen aqueous solutions.

An upward temperature jump from the lower freezing temperature has allowed us to find various features of the LP growth on the electrode surface. The LP and ice crystals are rearranged even in a frozen state over a long period of time (up to a few hours). The formed LP is not stationary and it grows on the electrode surface. The growth of the LP leads to an increase in a CV current with time and sometimes to a change in its shape. The growth along the electrode surface finally results in sigmoidal or semi-sigmoidal CV. In contrast, when the LP grows orthogonal to the electrode surface, CV current increases by the reduced restriction of the linear diffusion paths.

The complexation of viorogen species, i.e. dication, cation radical, and neutral form, with β-cyclodextrin is voltammetrically studied in the frozen solution. The complexion in LP is different from that in bulk water. In addition, the dissolution of the cation radical and neutral species of benzylviologen and the neutral form of methylviologen, all of which are highly insoluble in bulk water, is enhanced in frozen solutions. This phenomenon explains that β-cyclodextrin complexation in frozen solutions is different from the corresponding one in bulk solution.

Ion transfer voltammetry at the liquid-liquid interface between the LP in frozen solution and organic solvent is also successfully measured. The ion-transfer potential of tetrametylammonium ion is, for example, shifted in the negative direction when the LP volume decreases, suggesting that the hydration of this ion becomes weaker upon freezing.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).