T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech 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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名		曲　慧	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	岡田哲男	教授	審査員	伊原　学	教授
	審査員	石谷　治	教授			
		小松隆之	教授			
		火原彰秀	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「凍結溶液のボルタンメトリー」と題し、5 章からなる。

第 1 章「序論」では、本論文研究の背景を述べている。氷およびその関連物質に関してこれまで科学的に解明あるいは未解明な現象を俯瞰し、氷が科学的に興味深い物質であると述べている。また、塩を含む氷は計測材料として有用であることが近年示されているが、計測プラットフォームとして利用するためには、塩の水溶液の凍結時に氷および液相どのように成長するのかを明らかにする必要があり、そのためには凍結溶液をそのままの状態で計測することが重要であるとしている。この観点から本研究で用いたボルタンメトリーは有力な手段であると述べている。

第 2 章「電極付近での凍結溶液の状態と動的変化の計測」では、フェロシアン/フェリシアン化物イオンのボルタンメトリーを利用して電極付近の氷および液相の発達に関して得た知見について述べている。直径 10 μm の白金を作用電極として用いて-2℃付近で凍結溶液をアニールした後、温度を下げると酸化/還元に伴う電流が増大するが、さらに温度を下げると一転電流が減少することを見出している。凍結溶液の温度を下げると、凍結濃縮により液相中の溶質の濃度が増加する。一方、凍結溶液では氷結晶の発達により、拡散パスが制限され、その結果有効電極面積が減少し、電流が減少する。この相反する二つの効果のために、中間の温度帯で極大電流が生じると考察している。また、この作用電極を用いると溶液中では球状拡散によるシグモイド型のサイクリックボルタモグラム(CV)が得られる。それに対し、凍結溶液では、温度や濃縮条件により球状拡散、平面拡散、それらの中間型に相当する CV が見られ、これらが電極表面付近での氷結晶成長によるものであることを述べている。一方、アニールせずに凍結溶液の温度を低温から直接測定温度に昇温すると、状況が異なることを示している。たとえば、10 倍程度の濃縮率ではアニールを経た場合と同様、濃縮率を反映した球状拡散型の CV が安定して計測されるのに対し、100 倍以上の濃縮率では CV の形状や電流値が時間変化することを見出している。これらの現象は電極近傍の氷の成長によるものであると考え、クロノアンペロメトリーを併用することにより、電極の平面または垂直方向への液相成長に関連付けて議論できることを示している。

第 3 章「共存液相における特異的な現象の検出」では、ボルタンメトリーの測定から見出した凍結水溶液におけるビオロゲンの挙動について議論している。ビオロゲンは、二価カチオンからカチオンラジカル、無電荷化学種に還元される。メチルビオロゲンでは無電荷化学種が、ベンジルビオロゲンではカチオンラジカルと無電荷化学種の両方が電着し、ほとんど水溶液には溶解しない。溶液を凍結するとこれらの溶解性が増し、その結果 CV 上における吸着ピークの鈍化とピーク電位シフトが起きることを見出している。また、ビオロゲンはシクロデキストリンと包接錯体を形成する。シクロデキストリンの包接錯体も難溶性化合物の水への溶解性を促す点で凍結溶液と同様の傾向が現れることが知られている。未凍結および凍結溶液における、シクロデキストリンとの包接錯生成をボルタンメトリーにより定量的に評価することで、凍結による効果を議論している。その結果、メチルビオロゲンの無電荷化学種は凍結溶液中で安定化されること、未凍結溶液では二量体を形成するベンジルビオロゲンのカチオンラジカルの単量体が凍結溶液では安定になること、凍結濃縮率が高いほどこれらの安定化が促進されることを明らかにしている。

第 4 章「共存液相でのイオンの溶媒和」では、凍結電解質を用いるイオン移動ボルタンメトリーを開発し､その手法により凍結 NaCl 水溶液と 1,2-ジクロロエタン間でのテトラメチルアンモニウイオンとカリウムイオンのクラウンエーテルによる促進イオン移動の測定に成功している。カリウムイオンの促進移動は凍結濃縮で解釈できるのに対しテトラメチルアンモニウイオンの凍結溶液への移動は凍結溶液における約 5 $kJmol^{-1}$ の水和エネルギーの増加を伴っており、凍結濃縮の進行と共にその程度が著しくなることを見出している。

第 5 章　「結論」では、本論文を総括すると共に、得られた成果に基づく展開の可能性、見出した新現象の解釈に関して議論している。

以上要するに、本論文は、凍結電解質水溶液中での氷および液相の成長を電気化学的に評価すると共に、その結果に基づいて凍結濃縮の計測への利用の可能性を明らかにしたものであり、さらに凍結水溶液中の液相におけるイオンの水和変化や物質溶解の促進などの新現象を見出し、議論している。これらの点で理学上貢献するところが大きい。これにより、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。