



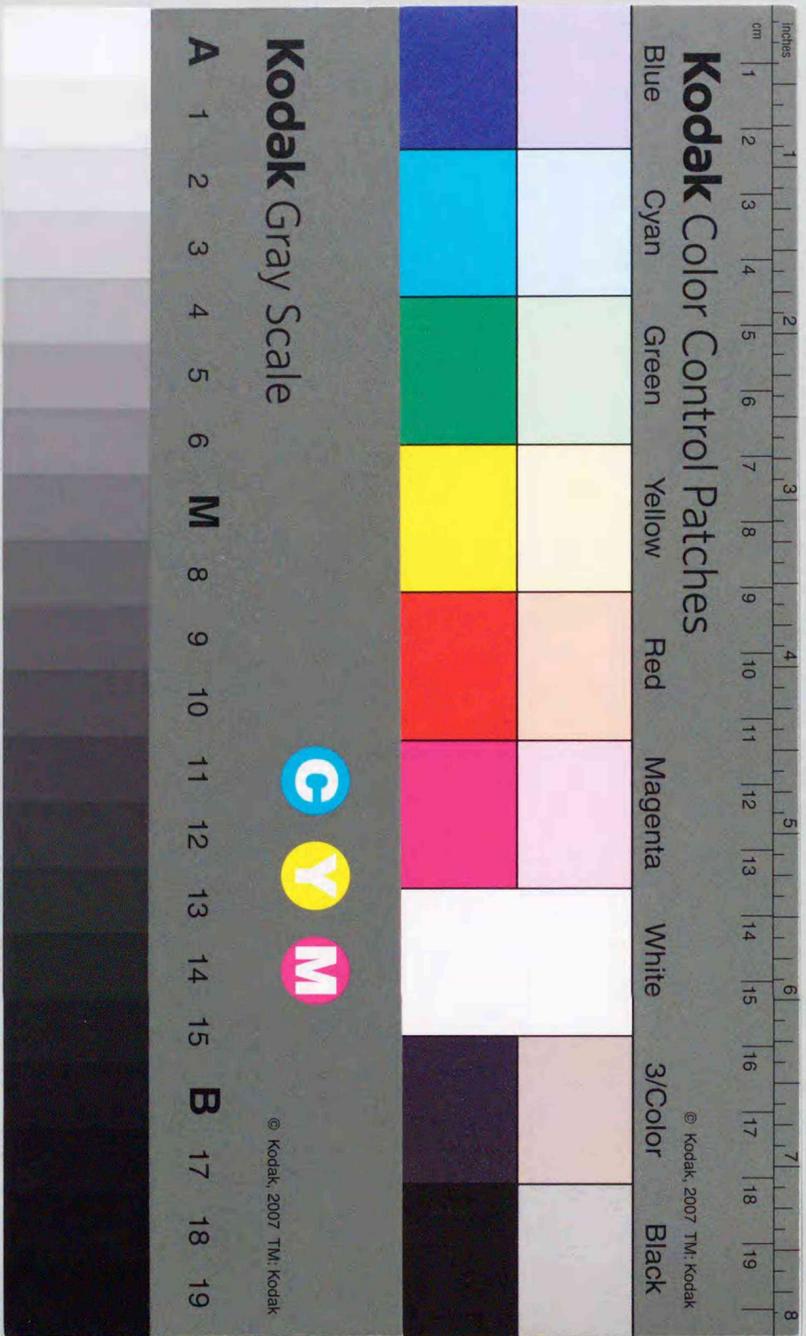
Title	マイクロ電気化学法による単一微小油滴/溶液系におけるイオン移動過程の研究
Author(s)	照井, 教文
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第5266号
Issue Date	2000-09-29
DOI	https://doi.org/10.11501/3175317
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51673
Type	doctoral thesis
File Information	000000390815.pdf



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

照井 敬文

2000



②

学位論文

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

北海道大学大学院
理学研究科化学専攻

照井 教文

2000

目次

第一章 序論

1-1 研究の背景と目的..... 4

1-2 論文の構成..... 8

参考文献

第二章 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

2-1 緒言..... 12

2-2 マイクロ電極の特徴..... 12

2-2-1 マイクロ電極の形状

2-2-2 三次元拡散による物質移動

2-2-3 測定精度の向上

2-2-4 レドックスサイクルの発生

2-3 マイクロ電極で測定したサイクリックボルタンメトリー..... 17

2-3-1 マイクロディスク電極で測定したサイクリックボルタモグラムの特徴

2-3-2 マイクロアレイ電極で測定したサイクリックボルタモグラムの特徴

2-4 単一微小油滴を対象とした電気化学測定システム..... 22

2-4-1 レーザー捕捉・マイクロ電気化学システム

2-4-2 マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学システム

2-4-3 単一微小油滴の電気化学測定

2-5 まとめ..... 27

参考文献

第三章 マイクロアレイ電極を用いた均一溶液系におけるキノンジイミン誘導体の物質移動過程の検討

3-1 緒言..... 29

3-2 実験方法..... 31

3-2-1 試料調製

3-2-2 電気化学測定

3-3 結果と考察..... 33

3-3-1 サイクリックボルタンメトリーによるマイクロアレイ電極の特性の評価	
3-3-2 G-Cモード測定によるキノンジイミン誘導体の物質移動過程の検討	
3-3-3 キノンジイミン誘導体のスルホン化反応の速度論的解析	
3-3-4 シミュレーションによるキノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度の解析	
3-4 まとめ	52
参考文献	
第四章 マイクロアレイ電極を用いた単一微小油滴/溶液界面を經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の検討	
4-1 緒言	54
4-2 実験方法	57
4-2-1 試料調製	
4-2-2 単一微小油滴の電気化学測定	
4-3 結果と考察	60
4-3-1 G-Cモード測定による単一微小油滴/溶液系のサイクリックボルタンメトリー	
4-3-2 ヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの界面イオン移動の速度論的検討	
4-4 まとめ	68
参考文献	
第五章 単一微小油滴/溶液界面を經由するフェロセニウムカチオンの物質移動過程の検討	
5-1 緒言	70
5-2 実験方法	72
5-2-1 試料調製	
5-2-2 単一微小油滴の電気化学測定	
5-3 結果と考察	75
5-3-1 単一微小油滴中のサイクリックボルタンメトリー	
5-3-2 界面イオン移動によるピーク電位シフトの解析	
5-3-3 フェロセニウムカチオンの界面イオン移動の速度論的検討	

5-4 まとめ	91
参考文献	
第六章 総括	
	93
付章 マイクロ電極による電気化学測定のデジタルシミュレーション	
A-1 シミュレーションの概要	95
A-2 マイクロアレイ電極によるG-Cモード測定のデジタルシミュレーション	95
A-2-1 反応系のモデル化	
A-2-2 物質移動空間の分割	
A-2-3 拡散による物質移動	
A-2-4 電極反応	
A-2-5 溶液中の均一化学反応	
A-2-6 プログラムの説明	
A-3 界面イオン移動を伴う単一微小油滴のサイクリックボルタンメトリーのデジタルシミュレーション	102
A-3-1 反応系のモデル化	
A-3-2 物質移動空間の分割	
A-3-3 拡散による物質移動	
A-3-4 電極反応	
A-3-5 油滴中の均一化学反応	
A-3-6 油滴から溶液への界面イオン移動	
A-3-7 プログラムの説明	
参考文献	

第一章 序論

1-1 研究の背景と目的

油/水エマルションは、サイズが異なる多数の液滴が溶液中に分散した不均一系であり、互いに性質の異なる溶質の油/水界面を経由した物質移動および化学反応を誘起できることから、基礎化学の分野だけではなく、実際の産業の分野でも広く用いられている。しかし、油/水エマルション系では多数の微小液滴/溶液界面で様々な反応や現象が同時に起こるため、物質移動過程における反応機構や速度論的な解析は極めて複雑なものとなる。

エマルション中に存在するマイクロメートルサイズの液滴一粒に注目したとき、溶質の油滴/溶液界面を経た物質移動過程は、溶液中の物質移動、微小液滴/溶液界面における物質移動、微小液滴中の物質移動の3つの過程から成る。それぞれの物質移動過程はマイクロメートルオーダーの空間であられる特性のため^{1),2)}、非常に興味深い挙動を示す。静止溶液中における単一微小液滴/溶液系では、バルク溶液から微小液滴表面への溶質の物質移動は球状拡散で起こる。このため、時間が経過するにつれてバルク溶液から液滴表面への溶質の物質移動は速やかに定常状態に達し、単位界面積あたりの物質移動速度は増加する。また、微小液滴/溶液界面における物質移動過程では、溶質の物質移動速度は比表面積(=表面積/体積)に依存する。このため液滴の大きさが減少するにしたがって、溶質の物質移動速度は増加する。さらに半径 r の液滴/溶液界面には、キャピラリーウェーブにより $2\pi r$ 以下の波長を持つ波が発生する³⁾と考えられる。これにヤング-ラプラスの式⁴⁾を適用したとき、界面に発生する化学ポテンシャルのゆらぎが、液滴/溶液界面で起こる吸脱着過程に影響を与えたと考えられる。また、微小液滴内の物質移動過程では、溶質の拡散距離は～数マイクロメートルと短いため、液滴/溶液界面の物質移動が油滴内の溶質の濃度分布に与える影響が大きくなる。これらの単一微小液滴/溶液系が示す物質移動過程における興味深い特性は、全てマイクロメートルオーダーの液滴の大きさに依存する。したがって、油/水エマルション系の物質移動過程を本質的に検討するには、液滴一粒について測定し、個々の物質移動過程について系統的に解析することが必要不可欠である。

液滴一粒を対象とした測定を行うためには、エマルション中の任意の液滴一粒を任意の空間位置に移動し、液滴内部および近傍で局所的に化学反応を誘起し、溶質

の濃度変化を観測する手法が必要となる。エマルション中の液滴は、ブラウン運動により移動するため、液滴一粒を対象とした測定は非常に困難である。従来、液滴一粒を測定する手法としては、マイクロピペット先端に液滴を吊り下げる手法⁵⁾などがあるが、重力などの影響により液滴の形状が歪むため、定量的な解析は困難である。近年、このようなエマルション中の微小液滴一粒を非接触、非破壊的に制御する方法として、光の放射圧を利用したレーザー捕捉法が広く用いられている⁶⁾⁻²⁰⁾。レーザー捕捉法はレーザー光を集光することにより焦点位置に単一微小液滴を捕捉する方法であり、これによりエマルション中の微小液滴一粒のブラウン運動を制御し、三次元的に操作することが可能となった。

一方、微小空間において局所的に反応を誘起し、濃度変化を測定する手法としては、マイクロ電極を用いた電気化学法がある。マイクロ電極はその電極サイズが～数マイクロメートルであり、電極近傍では三次元的な拡散に基づく酸化還元物質の速やかな物質移動が起こるため、静止溶液中で定常、準定常状態の電流が観測される²¹⁾⁻²⁴⁾。また、近年の微細加工技術に基づいて作製されたマイクロアレイ電極²⁴⁾⁻³²⁾は、電極サイズや電極間距離などを精密に制御して複数のマイクロ電極を配列した電極であり、従来回転リングディスク電極などで行われてきた酸化還元物質の生成と捕捉を利用した測定を、静止溶液中のマイクロメートル空間で行うことが可能である。このため、化学反応が共存する局所的な酸化還元物質の物質移動を、生成と捕捉に対応する電流値の比、すなわち捕捉率の変化から速度論的に解析することが可能となった。

以上のようなレーザー捕捉法とマイクロ電気化学法を組み合わせることにより、単一微小液滴/溶液系において液滴内部および近傍の電気化学反応を誘起、観測することが可能となる。実際に、レーザー捕捉法やマイクロ電気化学法、さらに顕微分光法を組み合わせた測定手法を用いて、エマルション中に存在する単一微小油滴/溶液界面を経由する物質移動過程や化学反応の直接的測定および詳細な解析が行われている。以下に例を示す。

1) 単一微小油滴/溶液界面を経由するフェロセン誘導体の物質移動^{10), 16), 18)}

レーザー捕捉・マイクロ電気化学法を用いた、単一ニトロベンゼン微小油滴/溶液界面を経由するフェロセン誘導体の物質移動過程の検討が報告されている。油滴内のフェロセン誘導体を電解することにより、液滴と溶液間の溶質の分配を非平衡状態にすることができる。この状態の油滴へ周囲の水相中に存在するフェロセン誘導

体が再分配される過程を、油滴の回復電気量として測定することにより、油滴/水界面を経由する物質移動過程の反応機構の解明やその速度論的解析が行われた。フェロセンやエチルフェロセンの水相から油滴への分配過程は水相中の拡散が律速となるが、1-ヒドロキシエチルフェロセンなどの界面吸着性が高いフェロセン誘導体では、速い分配過程と遅い分配過程が共存することが報告されている。この速い分配過程は、界面吸着と界面透過が競争的に起こるという吸着-拡散モデルで説明することができる。また、2-フェロセニル-2-プロパノールの油滴/溶液界面物質移動を吸着-拡散モデルから速度論的に解析したところ、水相から界面への吸着速度定数などの速度パラメータは、油滴サイズに依存して変化することが明らかにされている。このような吸着過程の油滴サイズ効果は、油滴/溶液界面に生じたキャピラリーウェーブによる化学ポテンシャルの変化から説明されている。

2) 単一微小油滴/溶液界面における電子移動反応^{11), 13), 17), 20)}

レーザー捕捉・顕微分光・電気化学法を用いて、単一リン酸トリブチル微小液滴/溶液界面で起こるフェロセン誘導体とヘキサシアノ鉄(III)イオンの界面電子移動反応が報告されている。油滴中のフェロセン誘導体による9,10-ジフェニルアントラセンやペリレンなどの蛍光プローブの消光反応を利用して、油滴中のフェロセン誘導体と水相中のヘキサシアノ鉄(III)イオンの間で起こる界面電子移動速度を決定することができる。この油滴/溶液界面における電子移動速度の液間電位差依存性が研究されており、その結果はマーカス理論に基づいて解析されている。単一微小油滴/溶液界面における電子移動反応の測定で最も興味深いことは、反応速度定数が油滴サイズに依存することが初めて示されたことである。 $r > 5 \mu\text{m}$ では、界面電子移動速度は r^{-1} に対して直線的に増加する。これは周囲の溶液から油滴へ物質移動が球状拡散により速やかに起こり、界面電子移動速度は油滴の比表面積(=表面積/体積)に支配されるためである。また、 $r < 5 \mu\text{m}$ では、界面電子移動速度は r^{-1} に対してほぼ一定の値となる。 $r < 5 \mu\text{m}$ における電子移動速度の油滴サイズ依存性(油滴サイズ効果)は、油滴の比表面積変化からは説明することができず、マイクロメートルサイズの球状液/液界面に特有の性質であると報告されている。この電子移動速度に対する油滴サイズ効果は、リン酸トリブチルと水との間に比較的厚い界面層が形成されることによるものと説明されている。また、フェロセン誘導体の界面物質移動と同様に、油滴/溶液界面に発生するキャピラリーウェーブがこのサイズ効果の要因になっていることも考えられている。

3) 単一微小油滴/溶液界面における色素生成反応^{7), 12), 19)}

レーザー捕捉・顕微分光・電気化学法を用いて、単一微小油滴/溶液界面で起こるフェノール誘導体とキノンジイミン誘導体(QDI)のシアン色素生成反応の研究が報告されている。油滴近傍のマイクロ電極で電解されることにより生成したQDIと、油滴内に存在するフェノール誘導体が油滴/溶液界面においてカップリング反応を起こし、油滴内にシアン色素が生成する。この単一油滴の吸収スペクトルの経時変化を測定することにより、色素生成反応の速度や反応収量を支配する要因についての解析が行われた。吸収スペクトルからはシアン色素やフェノール誘導体の会合は観測されなかった。この色素生成過程の律速段階は油滴/溶液界面におけるカップリング反応であると考えられ、QDI濃度が定常であるとして擬一次的に解析することにより反応速度定数を決定することができた。また、反応収量は油滴とマイクロ電極間の距離に依存することが示された。これはマイクロ電極と油滴の間に形成されるQDIの濃度勾配は、溶液中で起こるQDIのスルホン化や脱アミノ化などの副反応とQDIの自己拡散が競争的に起こるためである。

同様の実験をアゾメチンイエロー色素生成反応に対して行ったところ、吸収スペクトル波形の解析から、アゾメチンイエロー色素は油滴内でダイマーを形成することが示された。これはエマルションの安定剤として添加しているゼラチンや界面活性剤の媒質効果であると考えられる。アゾメチンイエロー色素のダイマー形成を考慮して吸光度の経時変化をシミュレーション解析することにより、単位界面積あたりの反応速度定数が決定された。

以上のように、レーザー捕捉・電気化学・顕微分光法を用いて単一微小油滴/溶液界面で起こる様々な物質移動過程や化学反応の研究が行われている。しかし、より本質的な検討を行うためには、単一微小油滴/溶液系において基礎的な過程であるイオン移動、特に副反応を伴うような不安定なイオン種の物質移動過程について解析することが重要である。例えば、油滴/溶液界面における色素生成反応において、全体の反応収量は電極-油滴の間の距離、つまり反応に関与するキノンジイミン誘導体が拡散する距離に依存する。したがって、油滴近傍の溶液中においてスルホン化や脱アミノ化などの副反応を伴うキノンジイミン誘導体の物質移動過程を速度論的に検討することが油滴/溶液界面における反応の制御の点からも重要となる。また、単一微小油滴/溶液界面で起こる電子移動反応や物質移動過程の測定には、油滴内で生成したフェロセン誘導体カチオンの油滴から水相へのイオン移動

が伴い、全体の反応系に大きく影響すると考えられる。しかし、微小油滴から周囲の溶液へのイオン移動は非常に速やかに起こり、さらにこれらのフェロセン誘導体カチオンは油滴内で疎水的なアニオンと反応するため、その速度論的な解析は非常に困難なものとなっている。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測定などのマイクロ電気化学法、さらにレーザー捕捉法やマイクロファイバー操作法などと組み合わせた新規な測定手法を開発し、後続化学反応を伴う不安定なイオン種について均一溶液中の微小空間における物質移動過程、および単一微小油滴/溶液系における油滴から水相へのイオン移動過程について詳細な検討を行うことを目的とした。

1-2 論文の構成

本論文は以下の七章から成る。

第一章では、油/水エマルション系に存在する単一微小油滴/溶液界面における物質移動過程の油滴サイズに依存する特異性を説明し、油滴一粒について測定する事の重要性を述べた。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、それに伴うイオン移動の重要性について述べた上で、本研究の目的を述べた。

第二章では、本研究の主要な実験方法のひとつとなるマイクロ電極の一般的な特徴を解説するとともに、均一溶液系におけるマイクロ電極のサイクリックボルタンメトリーについて述べた。また、レーザー捕捉・マイクロ電気化学を用いた、単一微小油滴の電気化学測定法について説明した。

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た。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。特にマイクロアレイ電極を用いたイオン種の生成と捕捉を利用した測定は、後続化学反応を伴うイオン種の局所的な物質移動過程を解析するには非常に有力である。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。そこで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使用した電気化学測定から、均一溶液系におけるp-フェニレンジアミン誘導体/キノンジイミン誘導体の物質移動過程を検討した結果について述べた。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サイクリックボルタモグラムを測定し、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の決定を行った。

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、油/水エマルション中における単一ニトロベンゼン油滴/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の直接測定およびその解析を行った結果を述べた。油滴側、溶液側に配置したマイクロ電極で測定したサイクリックボルタモグラムの波形解析から、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について速度論的に検討した。

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た。単一ニトロベンゼン油滴中のフェロセンのサイクリックボルタンメトリーを測定し、フェロセニウムカチオンの標準イオン移動電位付近で液間電位差を変化させたときのピーク電位の電位掃引速度依存性から、後続反応を伴うフェロセニウムカチオンの界面イオン移動過程の液間電位差依存性について検討した。また、単一微小油滴のサイクリックボルタモグラムのシミュレーションを行い、実測値との比較から、速度論的な解析を行った。

第六章では本研究で得られた成果の総括と、今後の展開について述べた。

さらに付章において第三章においてキノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度定数、および第五章においてフェロセニウムカチオンの界面イオン移動速度定数の解析に使用したデジタルシミュレーションについて説明した。

参考文献

- 1) 増原極微変換プロジェクト編, 「マイクロ化学」, 化学同人 (1983).
- 2) H. Masuhara et al (ed.), *Microchemistry*, North-Holland, Amsterdam (1994).
- 3) L. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, translated by Scripta Technica, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. p.519 (1962).

- 4) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York (1990).
- 5) C. J. Slevin and P. R. Unwin, *Langmuir*, **13**, 4779 (1997).
- 6) K. Nakatani, H. Misawa, K. Sasaki, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1701 (1993).
- 7) K. Nakatani, T. Uchida, S. Funakura, A. Sekiguchi, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, 717 (1993).
- 8) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5917 (1993).
- 9) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 109 (1994).
- 10) K. Nakatani, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 383 (1994).
- 11) K. Nakatani, K. Chikama, H. -B. Kim and N. Kitamura, *Chem. Lett.*, 793 (1994).
- 12) K. Nakatani, T. Suto, M. Wakabayashi, H. -B. Kim and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4745 (1995).
- 13) K. Nakatani, K. Chikama, H. -B. Kim and N. Kitamura, *Chem. Lett.*, 133 (1995).
- 14) S. Funakura, K. Nakatani, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15192 (1995).
- 15) N. Nakatani, N. Terui, K. Hasebe and N. Kitamura, *Chem. Lett.*, 475 (1996).
- 16) K. Nakatani, M. Wakabayashi, K. Chikama and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6749 (1996).
- 17) K. Chikama, K. Nakatani and N. Kitamura, *Chem. Lett.*, 665 (1996).
- 18) K. Nakatani, M. Sudo and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2908 (1998).
- 19) K. Nakatani, T. Suzuki, S. Shitara and N. Kitamura, *Langmuir*, **14**, 2286 (1998).
- 20) K. Chikama, K. Nakatani and N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1065 (1998).
- 21) K. Aoki, *DENKI KAGAKU*, **56**, 608 (1988).
- 22) K. Aoki, *DENKI KAGAKU*, **61**, 618 (1993).
- 23) R. J. Forster, *Chem. Soc. Rev.*, 289 (1994).
- 24) 青木幸一, 森田雅夫, 堀内勉, 丹羽修, 「微小電極を用いる電気化学測定法」, 電子情報通信学会 (1998).

- 25) A. J. Bard, J. A. Crayston, G. P. Kittlesen, T. V. Shea and M. S. Wrighton, *Anal. Chem.*, **58**, 2321 (1986).
- 26) T. V. Shea and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **59**, 2101 (1987).
- 27) K. Aoki, M. Morita, O. Niwa and H. Tabei, *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 269 (1986).
- 28) O. Niwa, M. Morita and H. Tabei, *Anal. Chem.*, **62**, 447 (1990).
- 29) A. Aoki, T. Matsue and I. Uchida, *Anal. Chem.*, **62**, 2206 (1990).
- 30) D. G. Sanderson and L. B. Anderson, *Anal. Chem.*, **57**, 2388 (1985).
- 31) C. E. Chidsey, B. J. Feldman, C. Lundgren and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **58**, 601 (1986).
- 32) S. Licht, V. Cammarata and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6133 (1990).

第二章 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

2-1 緒言

油/水エマルション系における単一微小油滴/溶液界面を經由したイオン移動過程の測定には、エマルション中の単一油滴を捕捉して、任意の空間位置に操作する方法、さらに油滴およびその近傍の局所的な空間において酸化還元反応を誘起し、イオン種の濃度変化を観測できる手法が必要である。本研究では単一微小油滴を操作する手法として光の放射圧を利用したレーザー捕捉法、および先端径が数マイクロメートルのガラスファイバーで油滴を操作するマイクロファイバー操作法を使用した。また、局所的な酸化還元反応の誘起およびイオン種の濃度変化を観測には、マイクロアレイ電極を含むマイクロ電気化学法を使用した。そこで本章では、実際の実験結果を述べる前にマイクロ電極が持つ、従来の電気化学測定では見られない特徴を説明し、均一溶液中におけるマイクロ電極を使用したサイクリックボルタンメトリーについて解説する。さらにレーザー捕捉法およびマイクロファイバー操作法とマイクロ電気化学測定法を組み合わせることにより新規に作製した測定システムの構成について述べる。

2-2 マイクロ電極の特徴

2-2-1 マイクロ電極の形状

マイクロ電極の特徴はその形状やサイズに大きく依存するため、これまでに様々な形状のマイクロ電極が作製されている。マイクロディスク電極は最も一般的に用いられているマイクロ電極であり、直径が数～数十マイクロメートルの金や白金などの金属ワイヤー、カーボンファイバーなどをガラス管など絶縁性の高い材質に封入することにより作製される^{1),2)}。また、電極表面をアルミナなどで直接研磨することができるなど取り扱いが容易であり、高速電位掃引ボルタンメトリー^{3),4)}や、単一細胞の電気化学測定^{5),6)}など、広い範囲の電気化学測定に使用されている。マイクロバンド電極は、数マイクロメートルの電極幅を持つ帯状の電極であり、線方向の長さを大きくすることにより、マイクロ電極の特徴を持ちながら大きな電流値を観測することが可能である。また、近年のフォトリソグラフィーなどの微細加工

技術の発達により、複数のマイクロ電極を配列したマイクロアレイ電極も用いられている。マイクロバンド電極を並列に配置したマイクロバンドアレイ電極⁷⁾⁻¹⁰⁾や、2個の微小くし形電極をかみ合わせるように配置したくし形電極¹¹⁾⁻¹⁴⁾は、一方を反応用の電極、もう一方を検出用の電極として使用することができるため、後述するようなレドックスサイクルといわれる物質移動過程が成立し、選択性の高い電気化学測定が可能となる。このため液体クロマトグラフィー¹²⁾⁻¹⁴⁾や μ -TAS⁷⁾などの電気化学分析測定用の電極として使用されている。

2-2-2 三次元拡散による物質移動

電極表面で酸化還元反応が起きたとき、電極近傍に酸化還元物質の濃度勾配が形成される。イオン伝導性の高い静止溶液では、この濃度勾配に起因する酸化還元物質の物質移動は拡散により支配される。時間が経過するにしたがって、この酸化還元物質の濃度勾配、つまり拡散層は電極表面からバルク溶液へと広がり、拡散層の厚さはマイクロ電極と同程度か大きくなる。このときマイクロ電極表面への溶質の物質移動は三次元的な拡散で起こる。半径 r_s の球状マイクロ電極を用いて、可逆な電極反応系の定電位電解を行ったとき、バルク溶液から電極表面への物質移動は球状拡散で起こるため、次のようなFickの拡散方程式が成立する¹⁵⁾。

$$\partial C(r, t) / \partial t = D [\partial^2 C(r, t) / \partial r^2 + 2/r (\partial C(r, t) / \partial r)] \quad (2.1)$$

このときの初期条件および境界条件は次式となる。

$$C(r, 0) = C^* \quad (r > r_s) \quad (2.2)$$

$$C(r, t) \rightarrow C^* \quad (t > 0, r \rightarrow \infty) \quad (2.3)$$

$$C(r_s, t) = 0 \quad (t > 0) \quad (2.4)$$

r は球の中心からの距離、 D は酸化還元物質の拡散係数、 $C(r, t)$ は時間 t 、距離 r における酸化還元物質の濃度、 C^* は酸化還元物質のバルク濃度である。このとき電流値は酸化還元物質の電極表面への物質移動速度として以下の式より決定される。

$$i(t)/nFA = [\partial C(r, t)/\partial t]_{r=r_s} \quad (2.5)$$

n 移動電子数, F はファラデー定数, A は電極面積である. したがって, (2.1)-(2.5) から, 球状拡散が成立するときの電流値は次式となる.

$$i(t) = nFADc^*/r_s + nFAD^{1/2}C^*/\pi^{1/2}t^{1/2} \quad (2.6)$$

(2.6) 式の右辺第二項は電極表面への線形拡散による電流であり, t に依存する. 右辺第一項は電極表面への球状拡散による電流であり, t に依存しない. したがって, t が増加するにつれて, 溶液から電極表面への球状拡散による酸化還元物質の物質移動が成立し, 速やかに定常電流が観測される. D が $\sim 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, r_s が \sim 数 μm の条件では, 数十 \sim 数百 μs で定常状態に達する. マイクロディスク電極やマイクロバンド電極では実際に形成される拡散層は半球状, 半円筒状であるが, 十分な電解時間の後では形成される酸化還元物質の濃度勾配は定常, 準定常状態となる. 通常の大きさ ($\sim \text{mm}$) の電極による電気化学法でこのような定常状態を達成するには, 回転ディスク電極法やフロー法などの様に, 強制的な定常対流を必要とする^{15), 16)}. しかし, 単一微小油滴/溶液系での測定を考えたとき, この様な手法は使用不可能である. 静止溶液中の拡散で定常状態が成り立つ点においてもマイクロ電気化学法は有力な測定手法である.

2-2-3 測定精度の向上

電気化学測定で観測される電流は通常, 電極表面における酸化還元反応に由来するファラデー電流と, 電極/溶液界面の電気二重層の充電に由来する充電電流からなる. 充電電流は電極に印加する電位を変化させることにより発生するため, サイクリックボルタンメトリーなどの電位を掃引する測定法では重用な問題となる. マイクロ電極を用いた測定では, 前述したように, 球状拡散や円筒状拡散が成立するため, 電極面積が小さくてもファラデー電流密度は増大する. しかし, 充電電流は電極面積に比例して減少する. したがって, 充電電流に対するファラデー電流の割合で表される S/N 比は向上する.

また, 電流 (i) が流れたとき, 作用電極にかかる電位は, 電気化学セルにかかる電位よりも, 溶液の内部電抵抗 (R) に由来する電位 (iR) の分だけ減少する (iR ドロ

ップ). このため, 観測される電流-電位曲線に歪みが生じる. 例えば, 溶液の内部抵抗が $10^{-5} \Omega$ としたとき, 通常の電極で観測される電流値 ($\sim 10^{-6} \text{A}$) では, iR ドロップの寄与は, $iR = \sim 10^{-6} \text{A} \times 10^{-5} \Omega = \sim 0.1 \text{V} = \sim 100 \text{mV}$ にもなる. しかし, マイクロ電極では電極サイズが小さいため, 観測される電流は必然的に減少する ($\sim 10^{-9} \text{A}$). したがって, $iR = \sim 10^{-9} \text{A} \times 10^{-5} \Omega = \sim 10^{-4} \text{V} = \sim 0.1 \text{mV}$ と iR ドロップの寄与はほとんど無視することができる. このため, 極性の低い溶媒やイオン性固体高分子など, 溶液抵抗の高い媒体中における電気化学測定¹⁷⁾⁻¹⁹⁾ や, 高速電位掃引による反応中間体の検出^{3), 4)} が可能となる. また, ニトロベンゼンのような有機溶媒の液滴中においても, 実験精度の高いサイクリックボルタンメトリー測定を行うことが可能となる.

2-2-4 レドックスサイクルの発生

マイクロアレイ電極は複数のマイクロ電極が近接して配置されているため, 時間が経過するにつれて電極反応により形成される半円筒状の拡散層は隣接した電極間の距離と同程度まで広がり, 互いの拡散層は重なる. また, 個々のマイクロ電極に異なる電位を設定することにより, 任意の電極で任意の反応を誘起することができる. 例えば, あるマイクロ電極 (ジェネレータ電極: G 極) を溶質の酸化可能な電位に, 隣接したマイクロ電極 (コレクタ電極: C 極) を還元可能な電位に設定する. G 極で酸化 (生成) された酸化還元物質は, 電極間を拡散し, C 極で還元 (捕捉) される. 還元された物質の一部は再び電極間を拡散して戻り, G 極において再び酸化される (Fig. 2-1). このような酸化還元種物質生成と捕捉が起こる物質移動過程はレドックスサイクル⁸⁾⁻¹¹⁾ と呼ばれる. G 極と C 極の間に線形な濃度勾配が速やかに形成されるため, 定常電流が流れるまでの時間が短縮される. また, C 極で還元された物質の一部が G 極に戻るため電流値が見かけ上増大する. このとき G 極に流れた電流値 (I_G) と C 極に流れた電流値 (I_C) で表される捕捉率

$$\text{捕捉率: } \phi = \text{C 極に流れた電流値} / \text{G 極に流れた電流値} = I_C / I_G \quad (2.7)$$

は, G 極で生成された酸化還元物質がどのくらい C 極に到達するかという割合を示す, レドックスサイクルの特性を表すパラメータであり, G 極と C 極の電極幅や電極間距離などマイクロアレイ電極の形状, および溶液中の酸化還元物質の副反応に

大きく影響される。したがって、様々な条件で捕捉率の電極間距離依存性を測定することにより、G極で生成した反応中間体のG-C電極間における物質移動過程や副反応を速度論的に解析することが可能となる。先にも述べたように、このような酸化還元物質の生成と捕捉を行う測定は、回転リングディスク電極を用いた測定でも可能であるが^{15),16)}、強制的な定常対流の条件が成立しなければならない。しかし、マイクロアレイ電極を使用した測定では静止溶液中の拡散のみで局所的なレドックスサイクルが発生するため、単一微小液滴/溶液系においても酸化還元物質の生成と捕捉を観測することが可能となる。

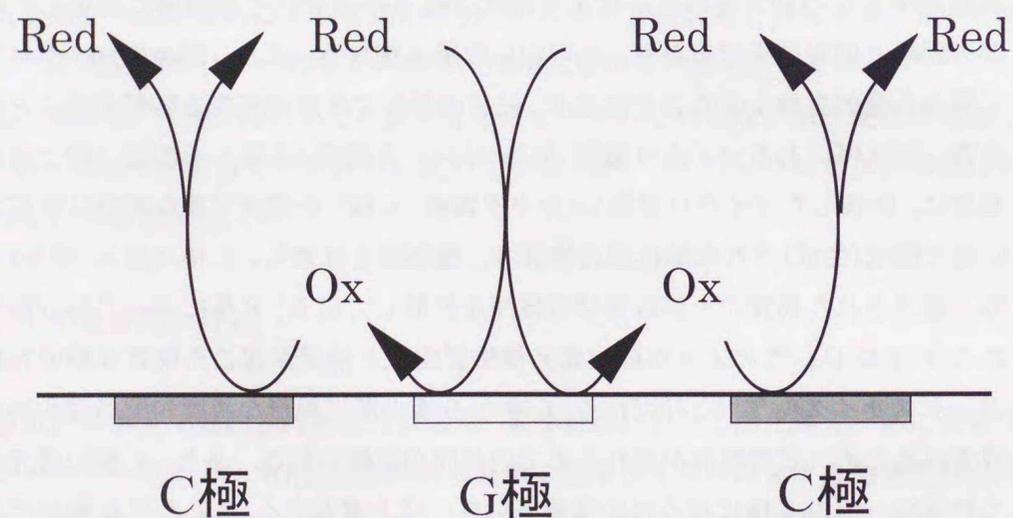


Fig. 2-1 レドックスサイクルの概念図

2-3 マイクロ電極で測定したサイクリックボルタンメトリー

2-3-1 マイクロディスク電極で測定したサイクリックボルタモグラムの特徴

Fig. 2-2 にサイズの異なる金ディスク電極を用いて測定した $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1 \text{ M KCl}$ 水溶液のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す(電位掃引速度(v)= 10 mVs^{-1})。通常の大きさ($\sim \text{mm}$)のディスク電極で測定した CV(Fig. 2-2(a), 電極半径(r_e)= 0.8 mm)は、電位を順方向、逆方向のどちらに掃引したときにも電流ピークが発生し、ピーク電流値は v に依存して増加する^{15),16)}。しかし、マイクロディスク電極で測定した CV(Fig. 2-2(b), $r_e=5 \mu\text{m}$)ではピークのない S 字型の CV となり、限界電流値は v に依存しない。電極電位が酸化還元電位より十分正電位側では、観測される電流値は電極表面への反応物質の拡散による物質移動速度に依存する。通常の大きさの電極では電極表面への物質移動は線形拡散で起こるため、電極反応が進むにつれて電極表面の反応物質の欠乏が起こり、CV の波形にピークが現れる。しかし、マイクロ電極では 3 次元的な拡散のために電極表面への速やかな物質移動が起こり、定常電流が観測される。通常の電気化学法でマイクロ電極で観測されるような定常状態の CV を得るには、回転ディスク電極法やフロー法などの様に、強制的な定常対流を必要とする^{15),16)}。しかし、単一微小油滴/溶液系での測定を考えたとき、このような手法は使用不可能である。先にも述べたように、静止溶液中の拡散で定常状態が成り立つ点において、マイクロ電気化学法は有力な測定手法である。

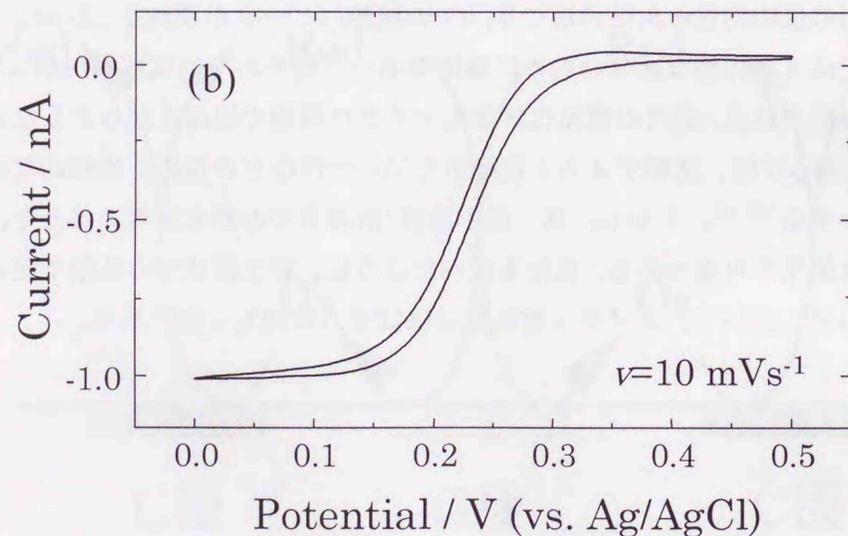
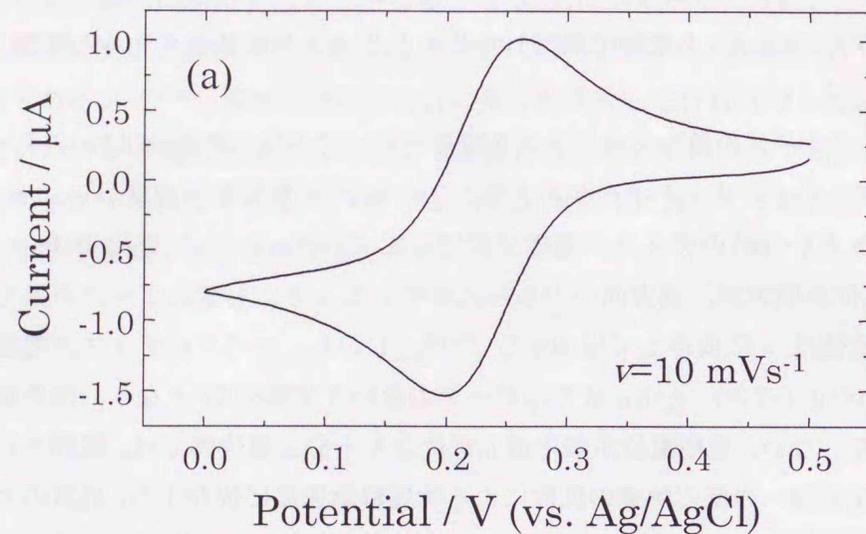


Fig. 2-2 ディスク電極を用いて測定した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のサイクリックボルタモグラム。
 • 1mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1\text{M}$ KCl 水溶液
 • (a): $r_e=0.8$ mm, (b): $r_e=5$ μm

2-3-2 マイクロアレイ電極で測定したサイクリックボルタモグラムの特徴

マイクロアレイ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーには、二つの測定法がある。一つはマイクロアレイ電極中の単一のマイクロ電極を使用する測定(シングルモード測定)であり、もう一つは隣接したマイクロ電極に異なる電位を印加してレドックスサイクルを発生させる測定法(G-Cモード測定)である。ここでは、二つの方法で測定したCVを示し、それぞれの特徴を示す。

シングルモード測定の例として、Fig. 2-3 に金マイクロバンド電極(電極幅 10.0 μm × 電極長さ 60.0 μm)を用いて測定した 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1$ M KCl 水溶液の CV を示す($v=20$ mVs⁻¹)。観測された CV はマイクロディスク電極で測定した CV と同様のピークのない S 字型の波形となった。これはマイクロバンド電極においても 3 次元的な拡散のために電極表面への速やかな物質移動が起こり、準定常が成り立つことを示している。次に G-C モード測定の例として、Fig. 2-4 に 2 本のマイクロバンド電極(電極幅 10.0 μm × 電極長さ 60.0 μm , 電極間距離 2.0 μm)からなるマイクロアレイ電極を用いて測定した 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1$ M KCl 水溶液の CV を示す($v=20$ mVs⁻¹)。C 極の電位は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ が酸化可能な電位(0.45 V)に固定した。G 極で観測された CV は通常マイクロ電極で観測されるような S 字型の波形となった。このときの限界電流値(I_c)は、シングルモード測定した CV (Fig. 2-3) の限界電流値よりも増加した。C 極で観測された CV は、G 極の還元電流が増加すると共に酸化電流(I_a)が増加し、G 極と逆向きの S 字型の波形となった。これは G 極で還元された $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が C 極で酸化されていることを示すものであり、実際にレドックスサイクルが発生していることが確認された。また、電極間距離が増加するにしたがって、捕捉率($=I_c/I_c^0$)は減少した。したがって、様々な条件で捕捉率の電極間距離依存性を測定することにより、溶液中で電気化学的に誘起された反応中間体の物質移動過程を速度論的に解析することが可能となる。

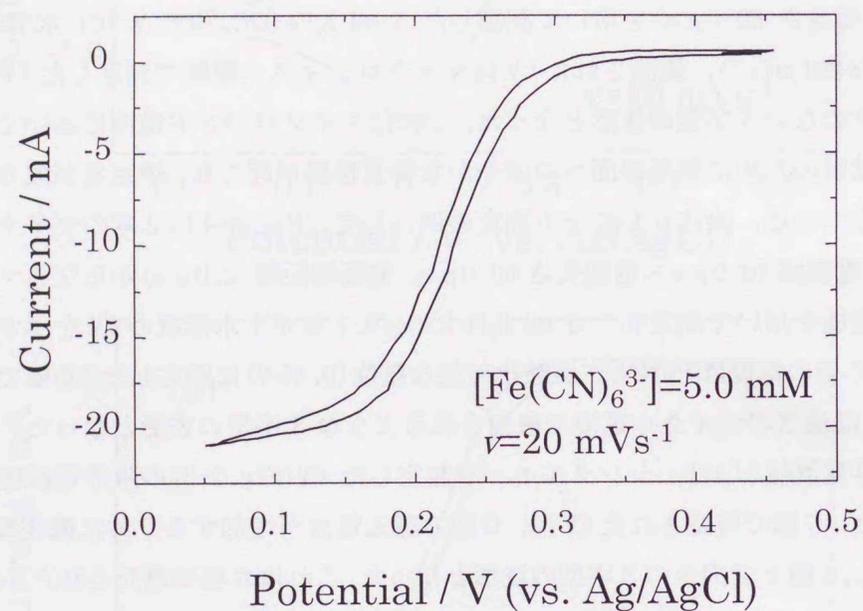


Fig. 2-3 マイクロバンド電極を用いてシングルモード測定した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のサイクリックボルタモグラム.
 ・電極幅 $10.0\ \mu\text{m}$ ×電極長さ $60.0\ \mu\text{m}$

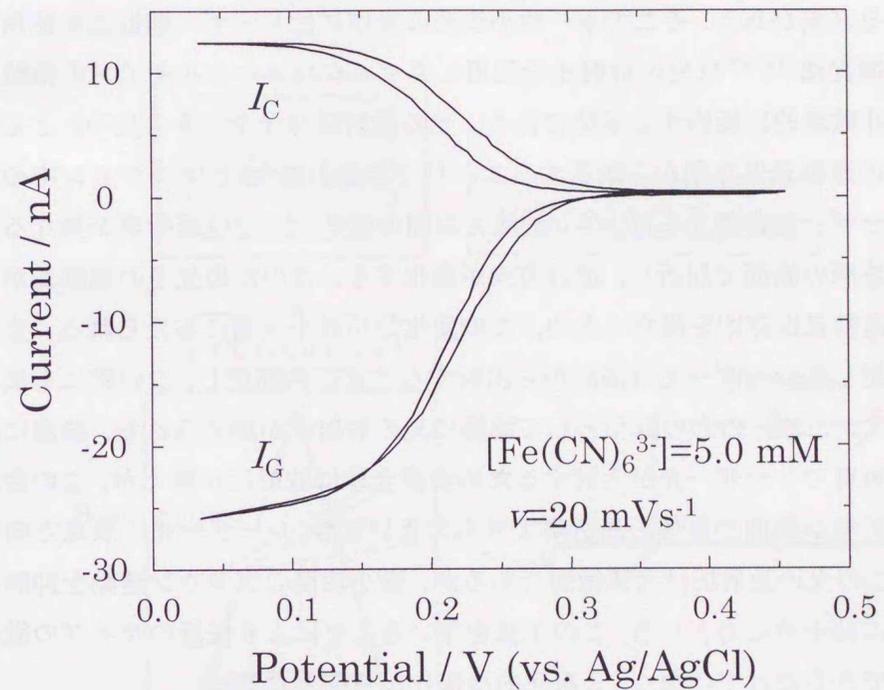


Fig. 2-4 マイクロアレイ電極を用いてG-Cモードで測定した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のサイクリックボルタモグラム.
 ・電極幅 $10.0\ \mu\text{m}$ ×電極長さ $60.0\ \mu\text{m}$,
 電極間距離 $2.0\ \mu\text{m}$
 ・ $E_G=0.05\sim 0.45\ \text{V}$, $v=20\ \text{mVs}^{-1}$, $E_C=0.45\ \text{V}$

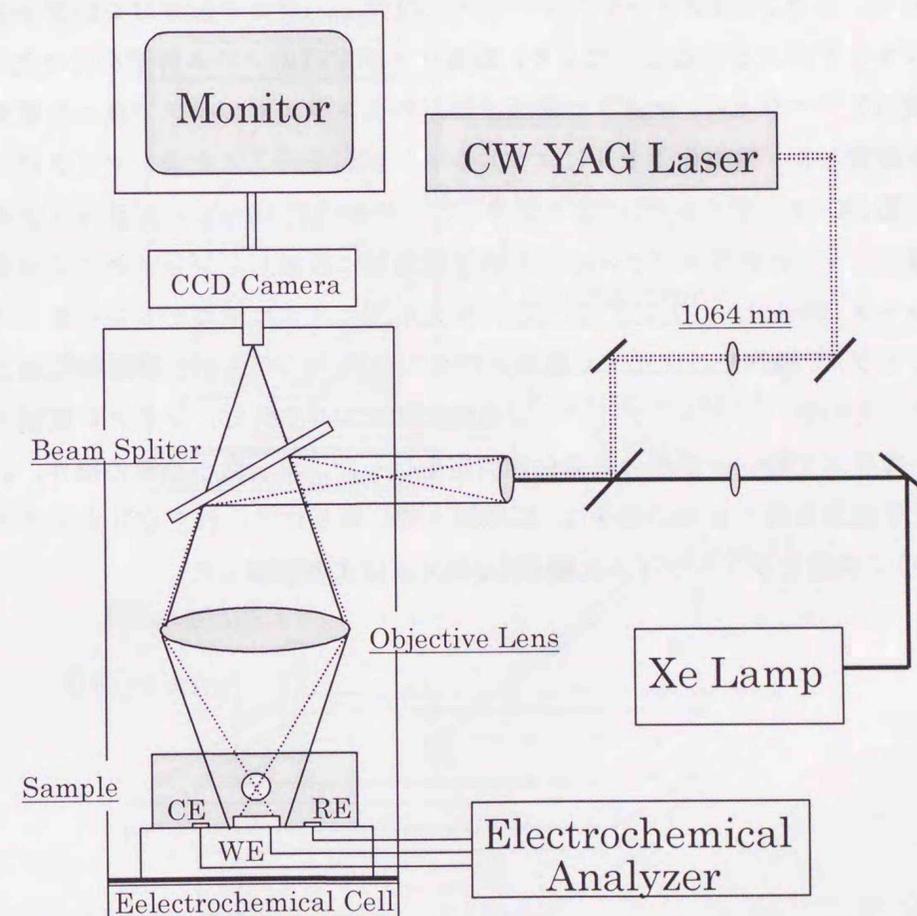
2-4 単一微小油滴を対象とした電気化学測定システム

2-4-1 レーザー捕捉・マイクロ電気化学システム

マイクロアレイ電極を使用した単一微小油滴/溶液系での電気化学測定では、顕微鏡下で半径～数マイクロメートルの油滴一粒を精密に操作し、マイクロ電極上に配置させる必要がある。そこで単一微小油滴の操作にはレーザー捕捉法を使用した。レーザー捕捉法²⁰⁾⁻²²⁾は光の放射圧を利用してマイクロメートルサイズの微粒子を非接触、非破壊的に操作する手法である。光の放射圧は光を粒子(光子)として考えた場合の運動量保存則から説明することができる。油/水エマルション中の微小油滴にレーザー光を集光したとき、油滴と周囲の媒体(水)では屈折率が異なるため、入射光は油滴の表面で屈折し、進行方向が変化する。このため光子の運動量が変化するが、運動量保存則を満たすため、この変化分が微小油滴に与えられる。また、油滴に入射したレーザー光は油滴から出射するときにも屈折し、この際にも油滴に力を及ぼす。これらの力の総和として油滴に光の放射圧が加えられる。油滴にはさまざまな角度でレーザー光が入射するため油滴全体に放射圧が働くが、この合力は油滴の屈折率が周囲の媒体の屈折率よりも大きい場合、レーザー光の焦点方向に作用する。この光の放射圧は大変微弱であるが、微小油滴のブラウン運動を抑制し、捕捉するには十分な力となる。この手法を用いることにより任意のサイズの微小油滴を選択できるだけでなく、3次元的操作が可能となる。

本研究で用いたレーザー捕捉法・マイクロ電気化学装置のシステムダイアグラムを Fig. 2-5 に示す。光学顕微鏡(OPTIPHOTO II, ニコン)は銅製のファラデーケージ内に設置し、全ての装置およびファラデーケージからアースをとることにより、電気化学測定時のノイズ対策を行った。本実験で用いたニトロベンゼンが吸収を持たない CW Nd³⁺:YAG レーザー(SL902T, Spectron Laser System)の基本波(1064 nm)を捕捉用レーザーとして用いた。光学顕微鏡に導入したレーザー光を、100 倍の超長作動対物レンズ(開口数 0.75, ニコン)を用いて約 1 μm のスポットに集光した。また、Xe ランプ(C4246, 浜松ホトニクス)の定常白色光を光学顕微鏡に同軸で導入し、適切な光量、集光位置に調節して観測用の照明光とした。光学顕微鏡のステージ上にマイクロ電極を配置した電気化学セルを設置した。電気化学セル内のエマルション試料中に存在する半径数マイクロメートルの単一油滴をレーザー捕捉し、顕微鏡のステージ、および焦点位置を操作することにより、マイクロ電極の任意の

位置に配置することができる。油滴の電気化学測定は捕捉用レーザー、照明光を遮断して行った。単一微小油滴の操作、および電気化学測定前後の油滴の様子は、顕微鏡上部に取り付けられた CCD カメラ(CCD-IRIS, ソニー)で映像をリアルタイムに観測し、ビデオにより記録した。



Faraday Cage

Fig. 2-5 レーザー捕捉・マイクロ電気化学測定システム

2-4-2 マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学システム

比較的大きな微小油滴(直径約 50~200 μm)を対象とした測定ではレーザー捕捉法により油滴を操作するのが困難であるため,先端の細いガラスファイバーを用いて,マイクロ電極上で油滴を操作した. 作製したマイクロファイバー操作・マイクロ電気化学装置のシステムダイアグラムを Fig. 2-6 に示す. 使用した実体顕微鏡(SMZ-U, ニコン)はファラデーケージ内に設置し,全ての装置およびファラデーケージからアースをとることにより,電気化学測定時のノイズ対策を行った. 実体顕微鏡のステージ上に,マイクロ電極上部以外をスライドガラスで覆った電気化学セルを設置した. 電気化学セルにエマルジョン試料を注入した後,マイクロピペット製作器(PC-10, ナリシゲ)により製作した,先端径約 10 μm のガラスファイバーを配置した. このガラスファイバーを実体顕微鏡に設置したジョイスティックマニピュレータ(MN-151, ナリシゲ)および一次元水圧マイクロマニピュレータ(MMW-220, ナリシゲ)で操作し,マイクロ電極近傍のガラス上に存在する油滴を電極上に配置した. その後,ガラスファイバーを電気化学セルから外し,マイクロ電極上部をカバーガラスで覆い,油滴の電気化学測定を行った. 単一微小油滴の操作,および電気化学測定前後の油滴の様子は,顕微鏡上部に取り付けられた CCD カメラ(KP-C550, 日立)で映像をリアルタイムに観測し,ビデオにより記録した.

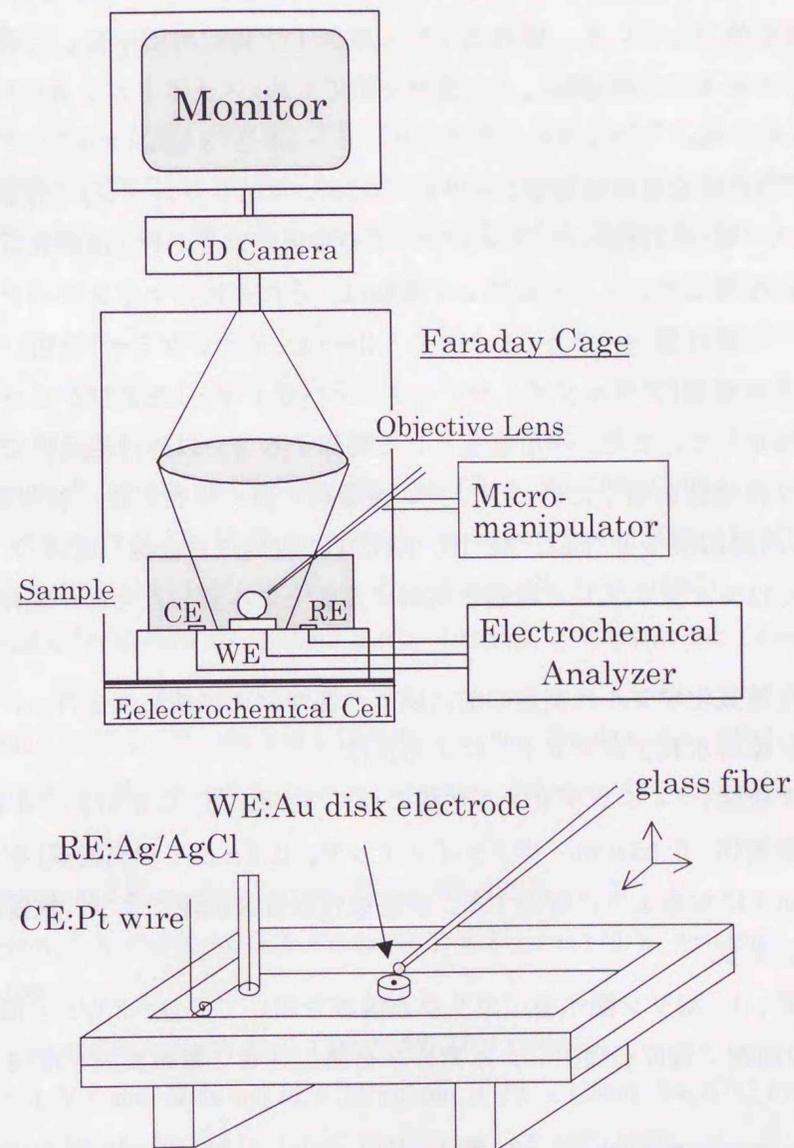


Fig. 2-6 マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学測定システムと電解セル

2-4-3 単一微小油滴の電気化学測定

本研究では作用電極としてマイクロディスク電極とマイクロバンドアレイ電極の2種類を使用している。顕微鏡下での電気化学測定用に作製した電気化学セル(Fig. 2-6)の本体は有機溶媒による侵食を防ぐため、スライドガラス(厚さ 0.8~1.0 mm, 76 mm×26 mm, マツナミ), テフロンシート(厚さ 3 mm, ニチアス)およびシリコン接着剤(非腐食速乾性接着シール剤 TSE397, 東芝シリコン)で作製した。マイクロディスク電極は底面のテフロンシートの中央に穴をあけ、電極表面が上向きになるように配置した。マイクロアレイ電極は、それぞれのマイクロバンド電極の配線部とリード線は銀ペースト(イオタイト B-30t, イオンケミー)を用いて接続し、エポキシ系接着剤(アラルダイトラピッド、チバガイギー)およびシリコン接着剤で被覆して固定した。また、作用電極として動作する部分以外は絶縁膜で覆われているが、より絶縁性を増すためにシリコン接着剤を薄く塗布した。参照電極は銀/塩化銀電極(内部溶液 3 M NaCl, RE-1B, BAS)を、対極は白金線(直径 0.1 mm, ニラコ)もしくはマイクロアレイ電極と同時に基板上に作製したものを使用した。

作成した電気化学セルは測定の前に以下の洗浄および前処理を行った。

- 1) 脱イオン蒸留水およびアセトンによる洗浄
- 2) アルミナ研磨(マイクロディスク電極のみ)：粒径が 5、0.5 および 0.05 μm のアルミナ研磨剤(5, 0.05 μm : リファインテック, 0.5 μm : 和光純薬)を用いて電極表面が鏡面上になるように研磨する。研磨後は超音波洗浄により、電極表面のアルミナを除去する。
- 3) 電解研磨：0.1Mリン酸水素二カリウム溶液を用いて、1~2 V/s の掃引速度 0~-1.6 V の範囲で電位を掃引し、水素ガスを発生させて電極表面を活性化する。

マイクロ電極の電流値は~nA と低いため、pA~nA レベルの電流値を精度よく測定する必要がある。そこでシングルモードの電気化学測定には、pA レベルまで測定可能なローカレントモジュールを接続したポテンシostat (BAS100B/W, BAS) を使用した。また、マイクロアレイ電極を用いた G-C モード測定は、それぞれの電極に異なる電位を設定する必要があるため、デュアルポテンシostat (BS-1, BAS) を使用した。これらの装置で測定したデータは、コンピュータにより記録、解析

した。また、レーザーやモニターなどの周辺機器からのノイズを防ぐため、電気化学測定用に別系統の専用電源を使用した。

2-5 まとめ

本章においては、次章以下で述べる実験の基本となるマイクロ電気化学法の特徴ならびに実際の実験で用いた測定システムについて述べた。これらの事柄を踏まえ第三章以下において単一微小油滴/溶液界面を経由する物質移動過程について考察する。

参考文献

- 1) S. Nomura, K. Nozaki and S. Okazaki, *Anal. Chem.*, **63**, 2665 (1991).
- 2) K. R. Wehmeyer and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **196**, 417 (1985).
- 3) J. O. Howell and R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3915 (1984).
- 4) K. Nozaki, M. Oyama, H. Hatano and S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **270**, 327 (1990).
- 5) T. Matsue, S. Koike, T. Abe and I. Uchida, *Biochim. Biophys. Acta*, **69**, 1101 (1992).
- 6) T. Matsue, S. Koike and I. Uchida, *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, **197**, 1283 (1993).
- 7) J. M. Slater and E. J. Watt, *Analyst*, **119**, 2303 (1994).
- 8) A. J. Bard, J. A. Crayston, G. P. Kittlesen, T. V. Shea and M. S. Wrighton, *Anal. Chem.*, **58**, 2321 (1986).
- 9) T. V. Shea and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **59**, 2101 (1987).
- 10) S. Licht, V. Cammarata and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6133 (1990).
- 11) O. Niwa, M. Morita and H. Tabei, *Anal. Chem.*, **62**, 447 (1990).
- 12) M. Takahashi, M. Morita, O. Niwa and H. Tabei, *J. Electroanal. Chem.*, **335**, 253 (1992).
- 13) T. Matsue, A. Aoki, E. Ando and I. Uchida, *Anal. Chem.*, **62**, 407 (1990).
- 14) A. Aoki, T. Abe and I. Uchida, *Anal. Chem.*, **62**, 2206 (1990).
- 15) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980).
- 16) 電気化学協会編, 「新編 電気化学測定法」, 電気化学協会 (1988).

- 17) L. Geng, A. G. Ewing, J. C. Jernigan and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **54**, 852 (1986).
- 18) A. M. Bond, M. Fleischmann and J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 299 (1984).
- 19) M. Ciszowska, Z. Stojek and J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **62**, 349 (1990).
- 20) A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 156 (1970).
- 21) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm and S. Chu, *Opt. Lett.*, **11**, 288 (1986).
- 22) H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7859 (1991).

第三章 マイクロアレイ電極を用いた均一溶液系におけるキノンジイミン誘導体の物質移動過程の検討

3-1 緒言

単一微小油滴/溶液系では、油滴中、水相中および油滴/溶液界面における物質移動や化学反応が互いに相関して起こるため、反応系全体を支配する要因を解明するには、個々の物質移動過程や化学反応を詳細に検討する必要がある。このような単一微小油滴/溶液系のモデルとして、写真工業において実際に使用されているカラー写真の発色現像過程における油滴中の色素生成反応が、レーザー捕捉・顕微分光・マイクロ電気化学法を用いて研究されている¹⁾⁻³⁾。その反応スキームをFig. 3-1に示す。pH=10 緩衝溶液中の p-フェニレンジアミン系の現像薬 (PPD) をマイクロ電極上で 2 電子酸化することにより、キノンジイミン誘導体 (QDI) が生成する。マイクロ電極近傍には色素カプラーを含んだ微小油滴をレーザー捕捉により配置しておき、溶液中を拡散した QDI が油滴界面においてカプラーとカップリング反応すると色素が生成するようにする。このような色素生成反応は、マイクロ電極-油滴間距離が油滴中の色素生成効率を支配する。なぜなら、生成した QDI は電極から油滴表面まで拡散する間に、水溶液中に共存する SO_3^{2-} とスルホン化反応、あるいは OH⁻ により脱アミノ化反応を起こし^{4), 5)}、近傍の単一微小油滴表面に到達する QDI 濃度が減少するためである。したがって、単一微小油滴/溶液系における色素生成反応を支配する要因の検討には、溶液中においてスルホン化や脱アミノ化などの競争的な化学反応を伴う QDI の物質移動過程を速度論的に、詳細に解析することが必要である。

このような溶液中における化学反応を伴う物質移動過程の速度論的な解析は、様々な電気化学的手法を用いて行われてきた^{6), 7)}。その中でも回転リングディスク電極法⁸⁾は、酸化還元種の生成と捕捉を有効に利用したものである。しかし、この手法は定常的な対流を必要とし、またマイクロメートルオーダーの距離依存性を測定することは不可能である。一方、第二章で説明したように、マイクロアレイ電極を使用した電気化学測定⁹⁾⁻¹⁵⁾は酸化還元種の生成と捕捉を利用した測定を静止溶液中のマイクロメートルオーダーの微小空間で行うことが可能である。また、マイクロアレイ電極は、電極幅や電極間距離などが精密に制御されて配列されているので、

捕捉率の測定から酸化還元種の物質移動過程について距離依存性を検討することが可能である。

そこで本章では、マイクロアレイ電極を用いてスルホン化や脱アミノ化などの競争的な化学反応を伴う QDI の物質移動過程を直接測定し、それを速度論的かつ定量的に解析することを試みた。二本のマイクロバンド電極が並立したマイクロアレイ電極を用いて、 $[\text{SO}_3^{2-}]$ の異なる溶液で PPD/QDI の G-C モードによるサイクリックボルタモグラムを測定し、波形の形状および捕捉率の電極間距離依存性から QDI のスルホン化反応について速度論的な解析を行った。スルホン化反応速度定数は測定した捕捉率の電極間距離および $[\text{SO}_3^{2-}]$ 依存性、および PPD/QDI の物質移動過程をモデル化したデジタルシミュレーションから決定した。

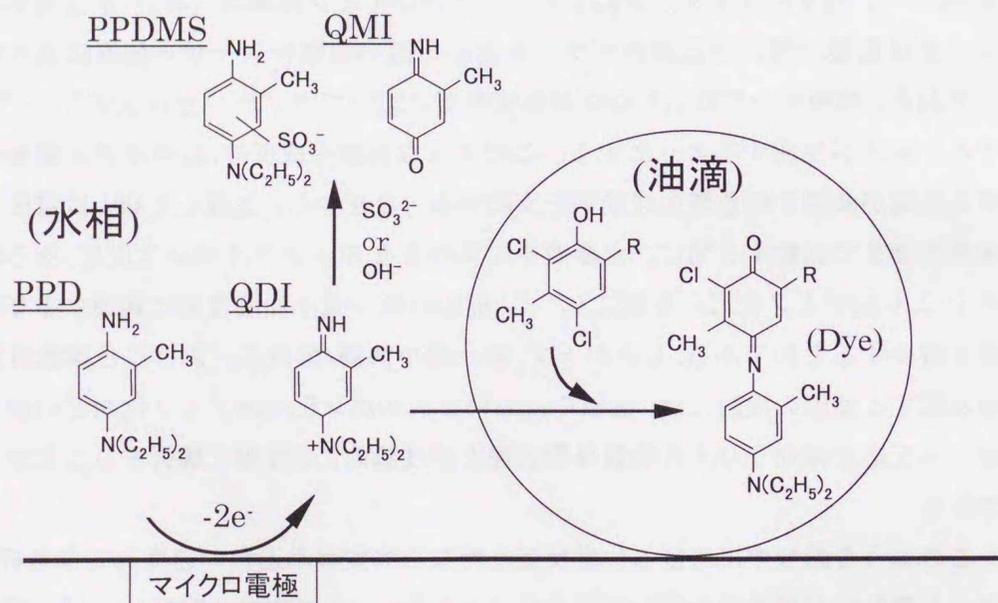


Fig. 3-1 単一微小油滴／溶液系における色素生成反応

PPD: *N,N*-Diethyl-4-amino-3-methylaniline
 QDI: diethyl(4-imino-3-methyl-2,5-cyclohexylidene)ammonium salt

3-2 実験方法

3-2-1 試料調製

本章の実験では以下の試薬を用いた。

- ヘキサアンミンルテニウム(III)塩化物(Aldrich, 95%)
- *N,N*-ジエチル-4-アミノ-3-メチルアニリン(PPD, コダック)
- 無水亜硫酸ナトリウム (和光純薬, 特級)
- 塩化カリウム (和光純薬, 特級)
- 炭酸カリウム(和光純薬, 特級)
- 炭酸水素カリウム(和光純薬, 特級)
- *p*-トルエンスルホン酸一水和物(PTS, 和光純薬, アミノ酸自動分析用)

使用した水は精製装置 (GSR-200, アドバンテックトーヨー) により蒸留および脱イオン処理したものを使用した。ヘキサアンミンルテニウム(III)塩化物は、水に溶解して、塩酸を滴下し、再沈殿により精製した。PPD は酢酸エチルおよび炭酸水素ナトリウム水溶液と共に攪拌し、油相を分離して乾燥した。これを PTS のエタノール溶液に滴下し、PPD の PTS 塩として精製した。無水亜硫酸ナトリウムは脱イオン蒸留水から 7 水和物として再結晶した。それ以外の試薬はそのまま使用した。

PPD 測定用試料は K_2CO_3 (0.4 M) / KHCO_3 (0.32 M) で調製した pH 10 の緩衝液に、 KCl (0.1 M) および Na_2SO_3 (0~20.0 mM) を溶解させた後、PPD (1 mM) を加えて調製した。PPD は酸化されやすいため、用いた精製水は使用前に N_2 ガスを通気した。調製はすべて N_2 ガスで置換した簡易グローブボックスの中で行った。

3-2-2 電気化学測定

マイクロアレイ電極は、金マイクロバンド電極(電極幅 $10.0 \mu\text{m}$ × 電極長さ $60.0 \mu\text{m}$ × 厚さ $0.3 \mu\text{m}$) が 2.0, 5.0 および $10.0 \mu\text{m}$ の電極間距離で 3 本並列しているものを使用した (Fig. 3-2: 電極間距離 $10.0 \mu\text{m}$)。このマイクロアレイ電極のうち、隣接している 2 本を G 極, C 極として使用した。マイクロアレイ電極と対極 (金, 長さ 3.5 mm × 幅 0.2 mm × 厚さ $0.3 \mu\text{m}$) はフォトリソグラフィ法によりシリコン基板上に作製した。参照電極は銀/塩化銀電極 (NaCl 飽和, BAS) を使用した。

Ru(NH₃)₆³⁺/Ru(NH₃)₆²⁺のサイクリックボルタンメトリーはデュアルポテンシオスタット (BS-1, BAS) を用いて行った. シングルモード測定においては, Ru(NH₃)₆³⁺/Ru(NH₃)₆²⁺の酸化還元電位を含む電位範囲 (開始電位: 0.0V, 折返電位: -0.4 V) を速度, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ で掃引しておこなった. G-Cモード測定では, G極の電位はシングルモードと同様に掃引し, C極の電位 (E_c) は 0.0 V に固定した. このときの G 極, C 極の電流値変化を同時に測定した.

PPD のサイクリックボルタンメトリーはデュアルポテンシオスタット (BS-1, BAS) を用いて G-C モード測定で行った. G 極の電位 (E_G) は, PPD の酸化還元電位を含む範囲 (開始電位: -0.1 V, 折返電位: +0.15 ~ +0.3 V) を $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ で掃引した. C 極の電位 (E_c) は -0.1 V に固定した. このときの G 極, C 極の電流値変化を同時に測定した. 全ての測定は室温 (~23°C) で行った.

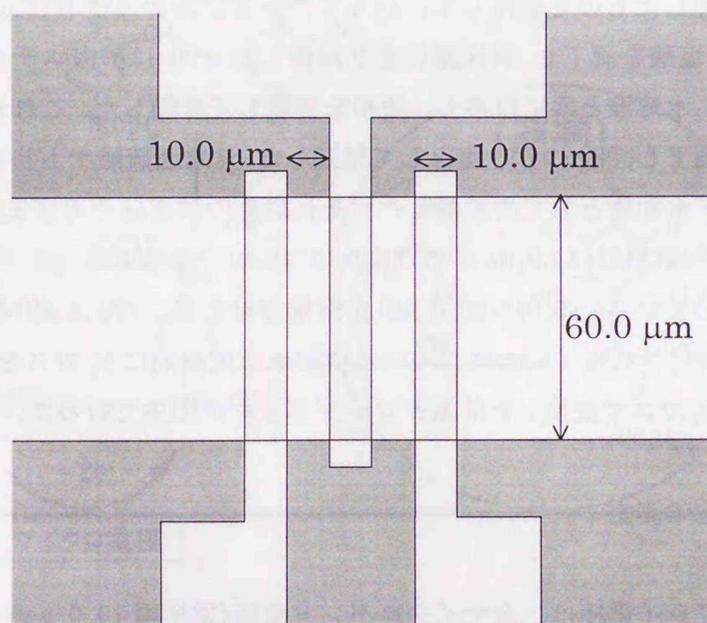


Fig. 3-2 3本形マイクロアレイ電極

3-3 結果と考察

3-3-1 サイクリックボルタンメトリーによるマイクロアレイ電極の特性の評価

均一溶液中の Ru(NH₃)₆³⁺/Ru(NH₃)₆²⁺のサイクリックボルタモグラム (CV) をシングルモードおよび G-C モードで測定し, 本研究で使用するマイクロアレイ電極の性能の評価を行った. Fig. 3-3 にシングルモードで測定した 5.0 mM Ru(NH₃)₆Cl₃/0.1 M KCl 水溶液の CV を示す. 観測された CV の形状は第二章で述べたようなマイクロ電極に特徴的な S 字型の波形となった. このときの Ru(NH₃)₆³⁺の還元に対する限界電流値は 23 nA であった. マイクロバンド電極に形成される拡散層は半円筒状であるため, 準定常状態の限界電流値が観測される. Coen らはマイクロバンド電極における準定常状態の限界電流値 (I_{lim}) は以下の式で表されることを報告している¹⁶⁾.

$$I_{lim} = nFDCL[5.553/\ln \theta - 6.791/(\ln \theta)^2] \quad (3.1)$$

$$\theta = 4Dt/W^2 \quad (3.2)$$

n, F, D, C, L, W は, 反応に関与する電子数, ファラデー定数, 拡散定数, 酸化還元種の濃度, マイクロバンド電極長さ, 電極幅である. t は実験の特徴時間であり, サイクリックボルタンメトリーでは, $t = RT/F\nu$ (R, T は気体定数, 溶液温度) となる¹⁰⁾. (3.1) を用いて, 限界電流から求めた拡散定数は $7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ となり, 報告されている値 ($7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)⁹⁾ と良く一致することが確認された. 他のマイクロバンド電極においても同様の結果が得られた.

Fig. 3-4 に, 電極間距離 (l_{c-c}) = 5.0 μm のマイクロアレイ電極を用いて G-C モードで測定した 5.0 mM Ru(NH₃)₆Cl₃/0.1 M KCl 水溶液の CV を示す. G 極ではシングルモードの測定で観測された CV と同形の, Ru(NH₃)₆³⁺の還元に対応する S 字型の波形が観測された. C 極では, Ru(NH₃)₆²⁺の酸化に対応する, G 極と逆向きの S 字型の波形が観測された. これは G 極と C 極の間で, Ru(NH₃)₆²⁺/Ru(NH₃)₆³⁺のレドックスサイクルが発生していることを示している. G 極で観測された限界電流値は 26 nA であり, シングルモードで観測した限界電流値よりも若干増加した. これはレドックスサイクルの発現により, C 極で酸化された Ru(NH₃)₆³⁺の一部が G 極に拡散して戻る効果のためである. また, 電極間距離が異なるマイクロアレイ電極で同様の測定したとき, 捕捉率 ($\phi = I_c/I_G$) は, 電極間距離が増加するにしたがって減少した (Fig. 3-5). この結果

は、電極間距離が広がるにつれて、拡散により C 極に到達する $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ が減少することを示している. このような ϕ の電極間距離依存性は、酸化還元種によらず、電極形状のみで変化することが報告されている¹²⁾. G 極で生成した $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ は溶液中を C 極まで拡散する間に化学反応を起こさない. したがって、溶液の条件を変化させて測定した PPD/QDI 系の ϕ の電極間距離依存性と、本実験による ϕ の電極間距離依存性を比較することにより、G 極で生成した QDI の競争反応を伴う物質移動過程について速度論的に解析することが可能となる.

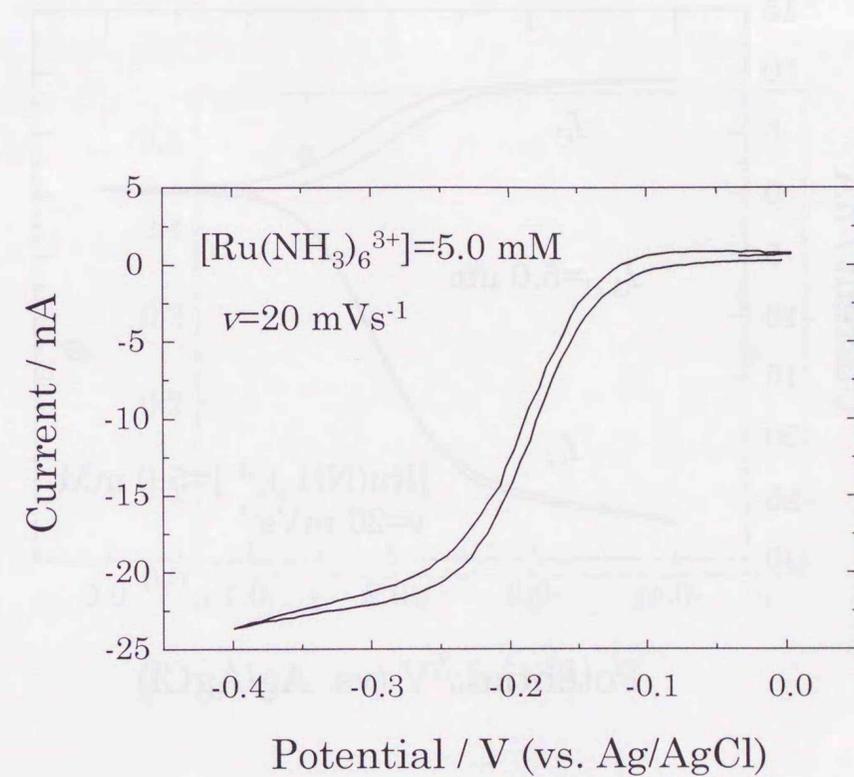


Fig. 3-3 マイクロバンド電極を用いてシングルモード測定した $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ のサイクリックボルタモグラム.
・電極幅 $10.0 \mu\text{m}$ × 電極長さ $60.0 \mu\text{m}$

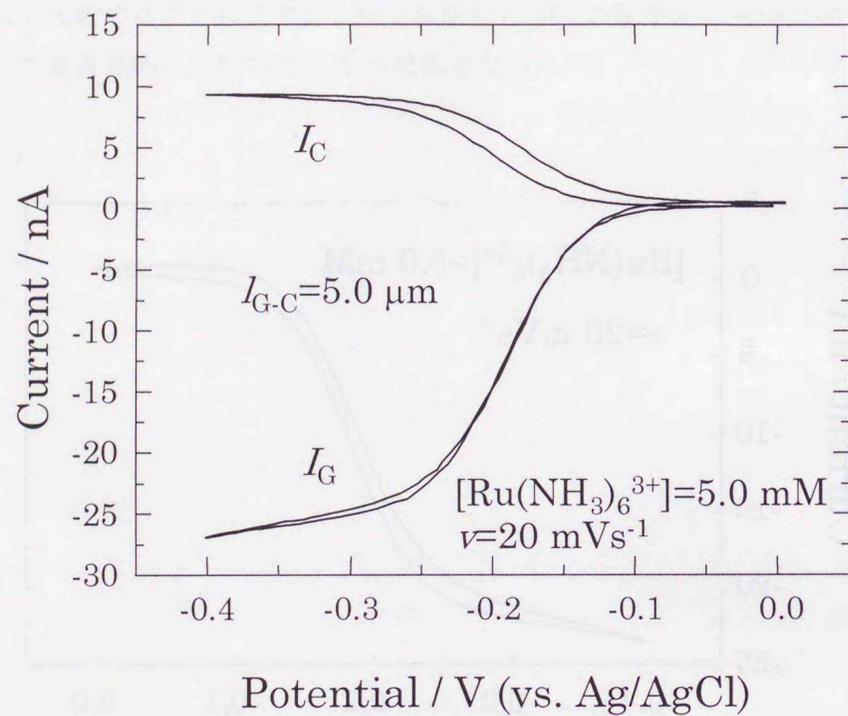


Fig. 3-4 マイクロアレイ電極を用いてG-Cモードで測定した $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ のサイクリックボルタモグラム.
 ・電極幅 $10.0 \mu\text{m}$ × 電極長さ $60.0 \mu\text{m}$,
 電極間距離 $5.0 \mu\text{m}$
 ・ $E_G = -0.4 \sim 0.0 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $E_C = 0.0 \text{ V}$

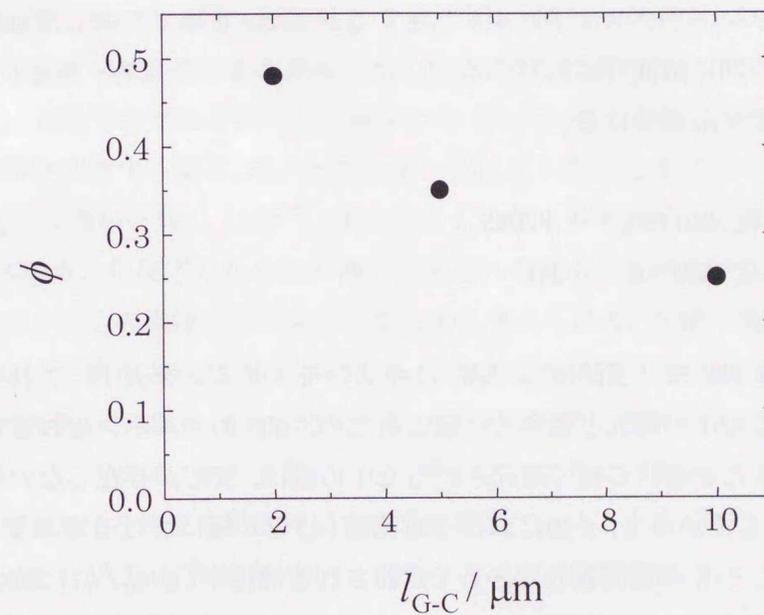
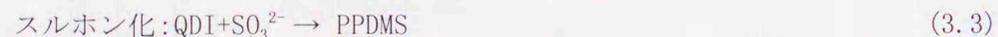


Fig. 3-5 捕捉率の電極間距離依存性

3-3-2 G-C モード測定によるキノンジイミン誘導体の物質移動過程の検討

前節で使用したマイクロアレイ電極を用いて、均一溶液中における PPD/QDI の物質移動過程の直接測定を試みた。マイクロアレイ電極で G-C モード測定した場合の PPD/QDI 系の反応スキームを Fig. 3-6 に示す。溶液中の PPD は G 極上で 2 電子酸化される (QDI の生成)。生成した QDI は G 極-C 極間を拡散により移動し、C 極に到達した QDI は PPD に還元される (QDI の捕捉)。この PPD が再び拡散し、G 極で酸化されることによりレドックスサイクルが発生する。また、G 極で生成した QDI は、溶液中と拡散する間に溶液中に共存する SO_3^{2-} によりスルホン化反応、あるいは OH^- により脱アミノ化反応を受ける。



図中、PPDMS は PPD モノ亜硫酸塩、QMI はキノンモノイミンを表す。これらの反応は C 極における QDI の還元と競争的に起こるため、QDI のスルホン化および脱アミノ化反応が起きたときに C 極で還元される QDI の量は、反応が存在しない場合に比べて減少する。したがって、G 極における電流値 (I_G) と C 極における電流値 (I_C) を測定したとき、 I_G と I_C の電流値の比として定義される捕捉率 ($\phi = I_C/I_G$) は減少する。

Fig. 3-7 に $[\text{SO}_3^{2-}] = 0 \text{ mM}$ の溶液で、G-C モードで測定した PPD/QDI の CV を示す ($E_G = -0.1 \sim -0.15 \text{ V}$, $E_C = -0.10 \text{ V}$, $I_{G-C} = 2.0 \mu\text{m}$, $v = 10 \text{ mV/s}$)。G 極と C 極で観測された CV は、両方ともマイクロ電極に特徴的な s 字型の波形となった。同様の CV は $I_{G-C} = 5.0, 10.0 \mu\text{m}$ のマイクロアレイ電極でも観測された。pH=10 溶液において、PPD から QDI への 2 電子酸化が起こる電位は $\sim 30 \text{ mV}$ と報告されている²⁾。このことから G 極で観測された酸化電流および C 極で観測された還元電流は、それぞれ PPD の酸化および QDI の還元に対応しており、PPD/QDI のレドックスサイクルが発生していることが示された。 $I_{G-C} = 2.0, 5.0, 10.0 \mu\text{m}$ と変化させたとき、 ϕ は I_{G-C} の増加にしたがって 0.51 から 0.24 へと減少した (Fig. 3-8)。この ϕ の I_{G-C} 依存性は、前節で述べた $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ の結果と良く一致した ($\phi = 0.48$ から 0.25)。 SO_3^{2-} が存在しない pH=10 溶液中では、G 極で生成した QDI は共存する OH^- により脱アミノ化反応を受ける。この脱アミノ化反応速度定数は $\sim 0.2 \text{ s}^{-1}$ と報告されている^{17), 18)}。また、G 極で QDI が生成してから C 極で捕捉されるまでの拡散距離は ~ 10 数 μm と短いこ

とから、QDI の競争反応としての脱アミノ化反応が全体の物質移動過程に与えるの影響は無視できると考えられる。このことは、競争反応が存在しない系で測定した ϕ の I_{G-C} 依存性と、脱アミノ化反応しか存在しない溶液 ($[\text{SO}_3^{2-}] = 0 \text{ mM}$) で測定した ϕ の I_{G-C} 依存性がほぼ一致したことから示唆される。

Fig. 3-9 に $[\text{SO}_3^{2-}] = 2.5 \text{ mM}$ の溶液において、G-C モードで測定した PPD/QDI の CV を示す ($E_G = -0.10 \sim -0.15 \text{ V}$, $E_C = -0.1 \text{ V}$, $I_{G-C} = 2.0 \mu\text{m}$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$)。 SO_3^{2-} が存在する溶液中においても、G 極と C 極で観測された CV は、両方ともマイクロ電極に特徴的な s 字型の曲線となった。これは G 極と C 極の間に QDI のレドックスサイクルが成立し、QDI の濃度勾配が速やかに形成され、準定常状態に達していることを示している。しかし、 $[\text{SO}_3^{2-}]$ の増加と共に ϕ は減少した (Fig. 3-8)。これは G 極で生成した QDI が電極間を拡散する間に、 SO_3^{2-} とスルホン化反応したことを示している。さらに I_G は $[\text{SO}_3^{2-}]$ の増加と共に $[\text{SO}_3^{2-}] = 0 \text{ mM}$ の I_G の値よりもわずかに減少した。これは QDI のスルホン化反応のために C 極で還元される QDI の量が減少し、レドックスサイクルによる I_G の増幅効果が減少したためと考えられる。同様の結果は測定した全ての $[\text{SO}_3^{2-}]$ で観測された。また、 ϕ は I_{G-C} にも大きく依存した (Fig. 3-8)。 $[\text{SO}_3^{2-}] = 2.5 \text{ mM}$, $I_{G-C} = 10.0 \mu\text{m}$ の場合、 $I_C = \sim 50 \text{ pA}$, $\phi = \sim 0.01$ となり、他の ϕ と比べて S/N 比が著しく低い。このため、 ϕ をエラーバーで表した。これらの結果は、 SO_3^{2-} とのスルホン化反応が QDI の物質移動過程に大きく影響していることを示唆している。そこで、 ϕ の I_{G-C} および $[\text{SO}_3^{2-}]$ 依存性から、QDI のスルホン化反応について速度論的な解析を行った。

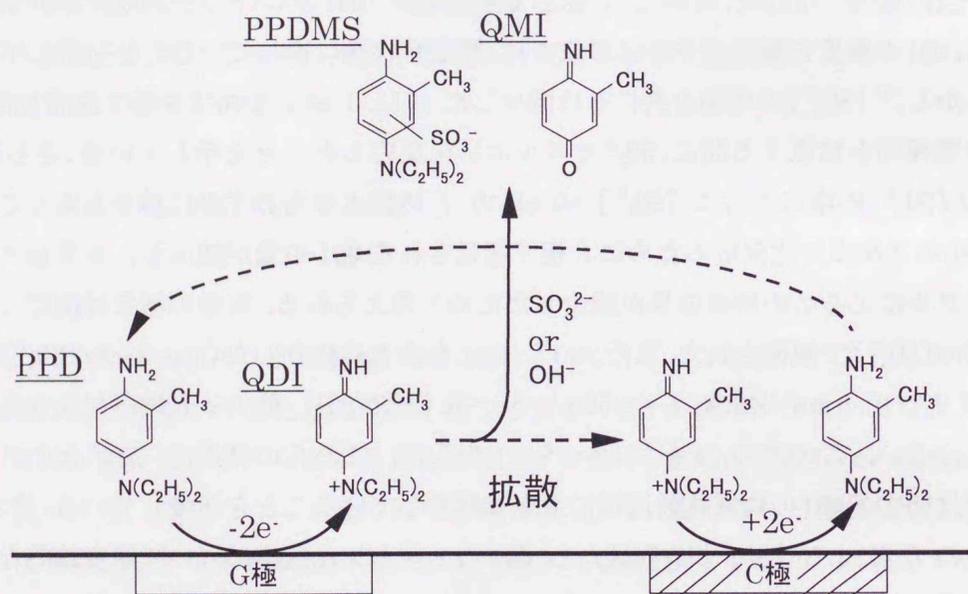


Fig. 3-6 マイクロアレイ電極におけるPPD/QDIのレドックスサイクル

PPD: *N,N*-Diethyl-4-amino-3-methylaniline
 QDI: diethyl(4-imino-3-methyl-2,5-cyclohexylidene)ammonium salt

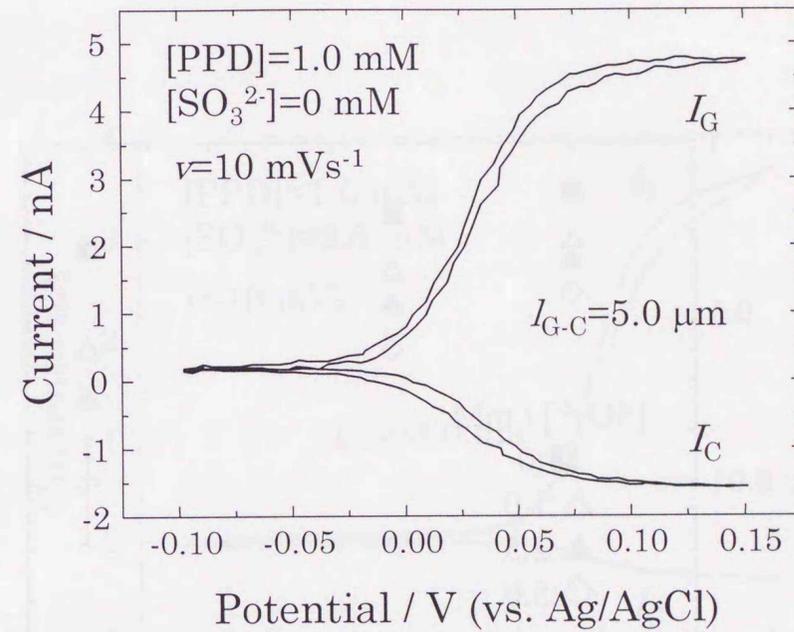


Fig. 3-7 マイクロアレイ電極を用いてG-Cモードで測定したPPD/QDIのサイクリックボルタモグラム.

- 電極幅 $10.0 \mu\text{m}$ × 電極長さ $60.0 \mu\text{m}$,
電極間距離 $5.0 \mu\text{m}$
- $E_G = -0.1 \sim 0.15 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, $E_C = -0.1 \text{ V}$

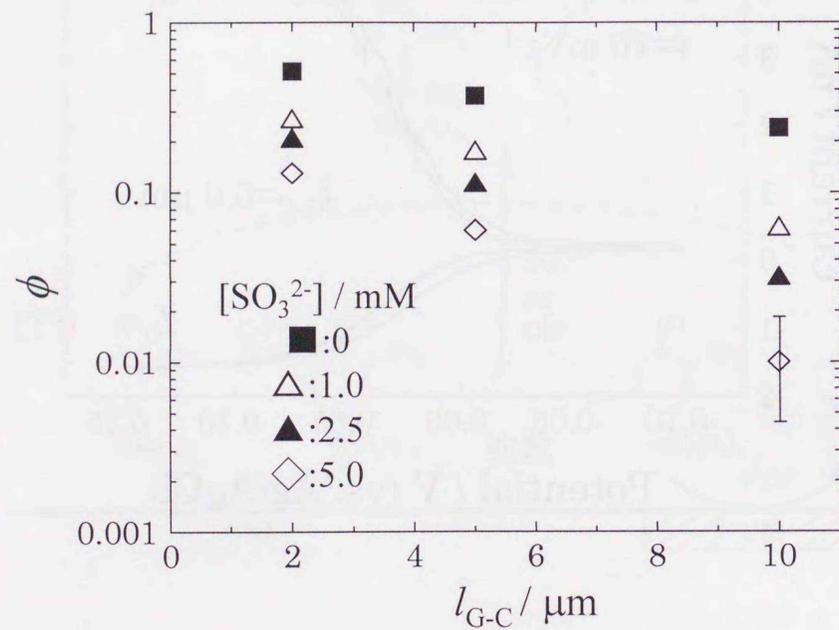


Fig. 3-8 捕捉率の電極間距離依存性

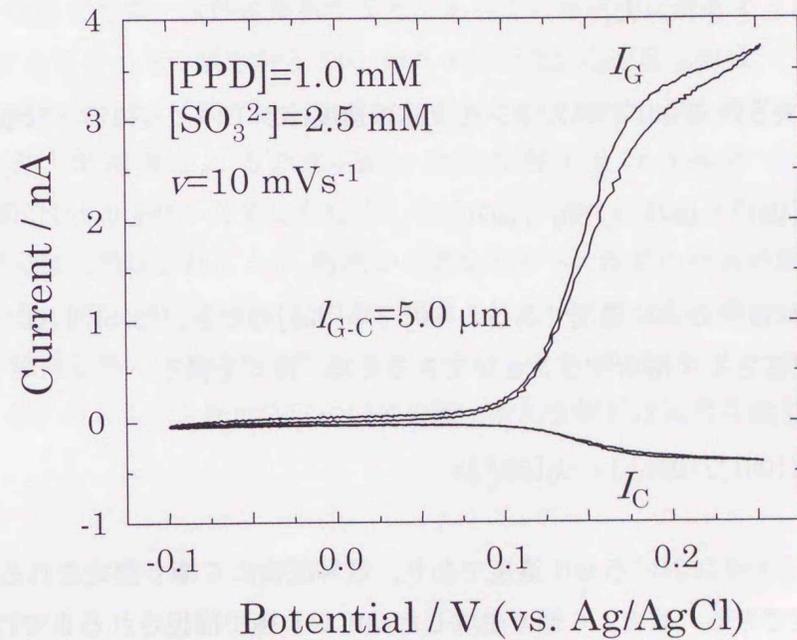


Fig. 3-9 マイクロアレイ電極を用いてG-Cモードで測定したPPD/QDIのサイクリックボルタモグラム.

- 電極幅 $10.0 \mu\text{m}$ ×電極長さ $60.0 \mu\text{m}$,
電極間距離 $5.0 \mu\text{m}$
- $E_G = -0.1 \sim 0.25 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, $E_C = -0.1 \text{ V}$

3-3-3 キノンジイミン誘導体のスルホン化反応の速度論的解析

SO_3^{2-} 存在下の試料溶液で G-C モード測定した PPD/QDI の CV が S 字型の波形となったことから、G 極と C 極の間の物質移動過程は準定常状態となり、QDI の濃度勾配は、時間に依存しないと考えられる。このとき、G 極と C 極の限界電流値で表される ϕ は、QDI の拡散時間に依存する。この拡散時間は QDI が生成してから捕捉されるまでの拡散距離、つまり電極間距離、 l_{G-C} に大きく依存する。そこで $[\text{SO}_3^{2-}]$ を変化させて測定した ϕ の I_{G-C} 依存性から QDI のスルホン化反応速度定数 (k_s) を直接的に決定することを試みた。

(3.3) で表される QDI のスルホン化反応の速度は以下のように示される。

$$-d[\text{QDI}]/dt = k_s[\text{SO}_3^{2-}][\text{QDI}] \quad (3.5)$$

$[\text{QDI}]$ は溶液中の QDI 濃度である。 $[\text{SO}_3^{2-}] \gg [\text{QDI}]$ のとき、(3.5) は $[\text{QDI}]$ に依存した擬一次反応として解析することができるため、次式を得る。

$$\ln([\text{QDI}]/[\text{QDI}]_0) = -k_s[\text{SO}_3^{2-}]t \quad (3.6)$$

$[\text{QDI}]_0$ は $t=0$ における QDI 濃度であり、電解直後に G 極で測定される I_G に比例すると仮定できる。また、G 極で生成した QDI が C 極で捕捉されるまでに要する時間 (t_{cal}) が、拡散時間に等しいと仮定すると、 t_{cal} は次式から見積もることができる。

$$t_{\text{cal}} = d^2/2D_0 \quad (3.7)$$

D_0 は溶液中の QDI の拡散係数であり、溶液中の PPD の拡散係数 ($=5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) に等しいと仮定する。 d は G 極で生成した QDI が C 極で捕捉されるまでの平均拡散距離であり、G 極の中心から C 極の端までの距離とする。測定に使用したマイクロアレイ電極は G, C 極ともに同じ電極幅であるため、 t_{cal} は I_{G-C} に依存する。また、 ϕ ($=I_C/I_G$) は G 極における $[\text{QDI}]$ と C 極における $[\text{QDI}]$ の割合を表すことから、G 極の中心から d の距離における $[\text{QDI}]/[\text{QDI}]_0$ は ϕ/ϕ_0 に比例すると考えられる。ここで ϕ_0

は QDI のスルホン化反応が起こらない ($[\text{SO}_3^{2-}] = 0 \text{ mM}$) ときの ϕ であり、 d が一定のときは定数となる。したがって、(3.6) は次式のように表すことができる。

$$\ln \phi / \phi_0 = -k_s[\text{SO}_3^{2-}]t_{\text{cal}} \quad (3.8)$$

(3.8) は $\ln(\phi/\phi_0)$ と $[\text{SO}_3^{2-}]$ および t_{cal} との間に直線関係が成り立つことを示している。実際に Fig. 3-10, 3-11 に示すように、 $\ln(\phi/\phi_0)$ は $[\text{SO}_3^{2-}]$ または t_{cal} が増加するにしたがって直線的に減少した。この結果は本実験の系において、QDI のスルホン化反応を擬一次的に解析が妥当であることを示す。そこで Fig. 3-10, 3-11 におけるプロットの傾きから QDI のスルホン化反応速度定数は、 $k_s = (3 \sim 6) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求められた。 $[\text{SO}_3^{2-}] = 1.0 \text{ mM}$ および 2.5 mM の場合、QDI のスルホン化反応により SO_3^{2-} が消費されるため、擬一次的な解析を行う条件である $[\text{SO}_3^{2-}] \gg [\text{QDI}]$ ($=1.0 \text{ mM}$) が必ずしも成立しないことが考えられる。しかし、マイクロ電極近傍では円筒状拡散により、溶液から電極近傍への溶質の物質移動は速やかに起こるため、QDI とのスルホン化により消費された SO_3^{2-} は直ちに供給される。したがって、電極近傍の $[\text{SO}_3^{2-}]$ は変化せず、 $[\text{SO}_3^{2-}] = 1.0 \text{ mM}$ および 2.5 mM の場合においても、QDI のスルホン化反応についての擬一次的な解析は適用可能であると考えられる。

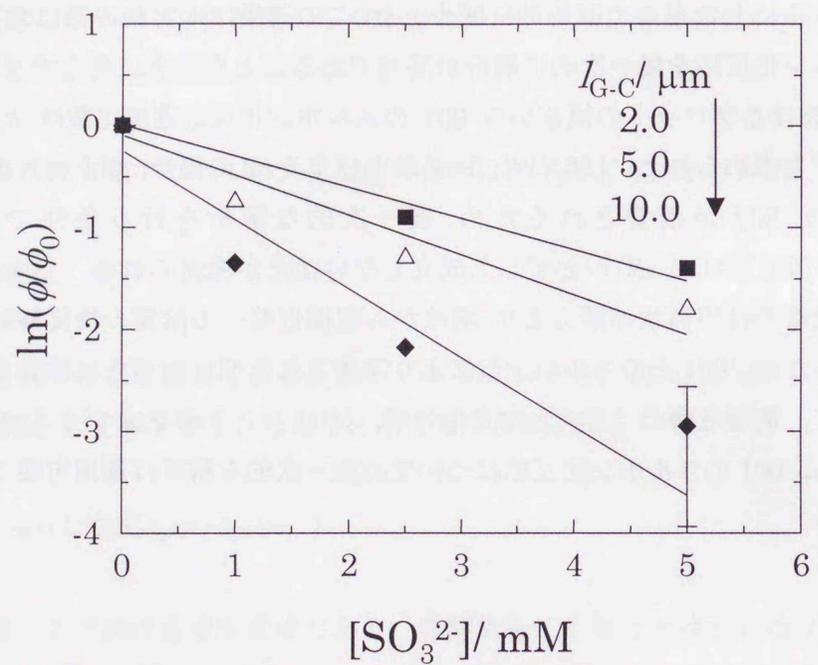


Fig. 3-10 $\ln(\phi/\phi_0)$ の $[\text{SO}_3^{2-}]$ 依存性
 • $I_{G-C}=2.0$ (■), 5.0 (Δ), 10.0 μm (\blacklozenge)

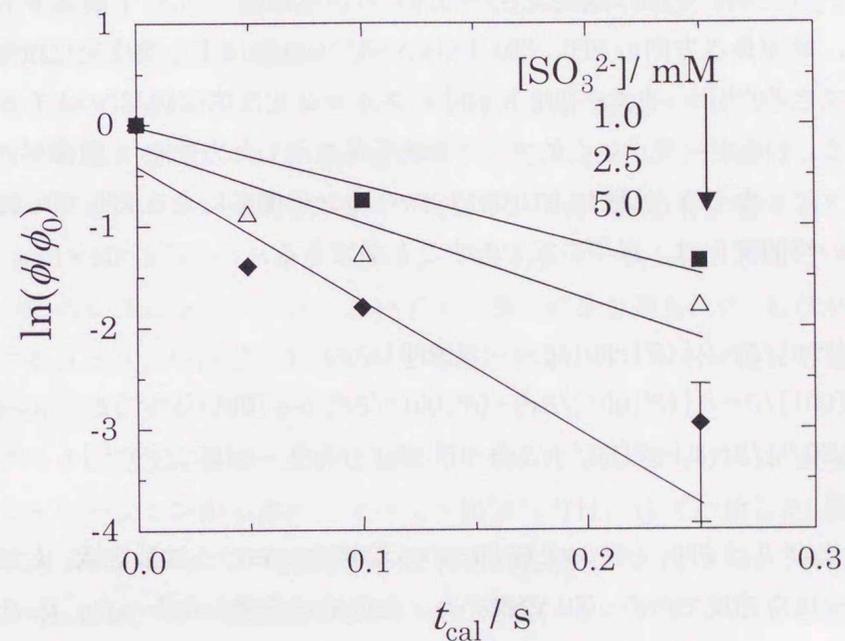


Fig. 3-11 $\ln(\phi/\phi_0)$ の t_{cal} 依存性
 • $[\text{SO}_3^{2-}] = 1.0$ (■), 2.5 (Δ), 5.0 mM (\blacklozenge)

3-3-4 シミュレーションによるキノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度の解析

マイクロアレイ電極による電気化学測定から、溶液中の化学反応を伴う物質移動過程を解析する有効な方法として、Bardらはデジタルシミュレーションを用いた解析を報告している^{10),11)}。そこで溶液中におけるPPDとQDIの物質移動過程のデジタルシミュレーションを行い、実測した ϕ の I_{G-C} および $[SO_3^{2-}]$ 依存性とを比較することにより、QDIのスルホン化反応速度定数を決定することを試みた。

マイクロバンド電極は電極長さ(=60.0 μm)が電極幅(=10.0 μm)よりも大きいことから、電極長さ方向のPPD、QDIおよび SO_3^{2-} の拡散による濃度変化は無視できると近似できる^{10),11)}。また、QDIと SO_3^{2-} のスルホン化反応は(3.3)のような2次反応でおこる。したがって、マイクロバンド電極が並列した方向を x 、電極平面に垂直な方向を y としたとき、拡散およびQDIのスルホン化反応によるPPD、QDIおよび SO_3^{2-} の濃度の時間変化は、以下の式で表すことができる。

$$\frac{\partial[\text{PPD}]}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2[\text{PPD}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[\text{PPD}]}{\partial y^2} \right] \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial[\text{QDI}]}{\partial t} = D_q \left[\frac{\partial^2[\text{QDI}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[\text{QDI}]}{\partial y^2} \right] - k_s [\text{QDI}] [\text{SO}_3^{2-}] t \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial[\text{SO}_3^{2-}]}{\partial t} = D_s \left[\frac{\partial^2[\text{SO}_3^{2-}]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[\text{SO}_3^{2-}]}{\partial y^2} \right] - k_s [\text{QDI}] [\text{SO}_3^{2-}] t \quad (3.11)$$

D_p , D_q および D_s はPPD、QDIおよび SO_3^{2-} の水溶液中における拡散定数、 k_s はQDIのスルホン化反応速度である。QDIの脱アミノ化反応は考慮しなかった。 D_p , D_q および D_s はCVから求めた溶液中のPPDの拡散係数(=5×10⁻⁶ cm²s⁻¹)に等しいと仮定した。また、G極およびC極におけるPPDおよびQDIの電極反応は十分に速く、G極に到達したPPDはすべてQDIに、また、C極に到達したQDIはすべてPPDに変化すると仮定した。そこで、(3-7)から(3-9)および電極反応によるPPDとQDIの濃度変化を差分化した式から、Fig3-12に示すようなマイクロアレイ電極近傍を二次元的に分割した空間(分割幅： $\Delta X = \Delta Y = 1 \mu\text{m}$)におけるPPDとQDIの濃度変化およびG極とC極における電流値を、微小時間($\Delta t = 4.8 \times 10^{-4}$ s、即ち $D\Delta t / \Delta x^2 = D\Delta t / \Delta Y^2 = 0.24$)ごとに計算した。また、実際の測定条件と同様の I_{G-C} および $[SO_3^{2-}]$ における電流値変化から捕捉率(ϕ_{sim})を計算し、 k_s をパラメータとしたときの ϕ_{sim} の I_{G-C} 依存性を、実測値と比較した。シミュレーションの詳細は付章で説明する。

スルホン化反応が存在しない条件、即ち $k_s = 0$ のシミュレーションでは、 ϕ_{sim} は I_{G-C} の増加とともに減少した(Fig. 3-13)。これはシミュレーションにおいても I_{G-C} が

QDIの物質移動過程に大きく影響することを示唆している。しかし、 $[SO_3^{2-}] = 0$ mMにおける ϕ と比べると、 ϕ_{sim} は ϕ よりも15~20%ほど大きな値となった。 ϕ_{sim} が ϕ よりも増加する結果はBardらによっても報告されている⁹⁾。現在のシミュレーションモデルでは、電極長さは電極幅や I_{G-C} と比較して十分に大きく、電極長さ方向への拡散は起こらないと仮定している。しかし、使用したマイクロバンド電極の長さ(=60.0 μm)は I_{G-C} (=2.0~10.0 μm)に対してシミュレーションの仮定を満たすほど十分に大きく無いため、PPDおよびQDIはG極からC極への拡散する間に電極長さ方向へも拡散する。このため、 I_{G-C} が増加するにしたがってC極に到達するQDIの量は減少し、 ϕ は ϕ_{sim} よりも減少したと考えられる。

$[SO_3^{2-}] = 2.5$ mMの条件でシミュレーションを行った場合、 $k_s = 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ から $k_s = 8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と増加するにしたがって ϕ_{sim} は減少した(Fig. 3-13)。これはシミュレーションにおいてもスルホン化反応がQDIの物質移動過程に大きく影響することを示している。 $k_s = 6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ のとき、 ϕ と ϕ_{sim} が最も良く一致した。 $[SO_3^{2-}] = 1.0$ および 5.0 mMのシミュレーションにおいても同様の結果が得られた。したがって、 $k_s = 0$ における ϕ と ϕ_{sim} の誤差(15~20%)を考慮したQDIのスルホン化反応速度定数は、 $k_s = (5 \sim 6) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。

QDIのスルホン化反応を擬一次的に解析して求めた k_s (= (3~6) × 10³ M⁻¹s⁻¹)とデジタルシミュレーションから求めた k_s (= 6 × 10³ M⁻¹s⁻¹)は、ほぼ一致した。また、この k_s は回転リングディスク電極を用いて得られた値(= 1 × 10⁴ M⁻¹s⁻¹ : [PPD] = 1.0 mM, $[SO_3^{2-}] = 1.0$ mM)や色素生成反応から求めた値(~5 × 10³ M⁻¹s⁻¹)²⁾とも良く一致した。このことから、マイクロアレイ電極による酸化還元種のG-CモードによるCVの形状および ϕ の I_{G-C} 依存性の測定は、均一溶液中の微小空間で起こるイオン種の物質移動や後続化学反応を速度論的に解析する上で大変有効な手法であると結論することができる。

Fig. 3-12 シミュレーションに用いた空間格子

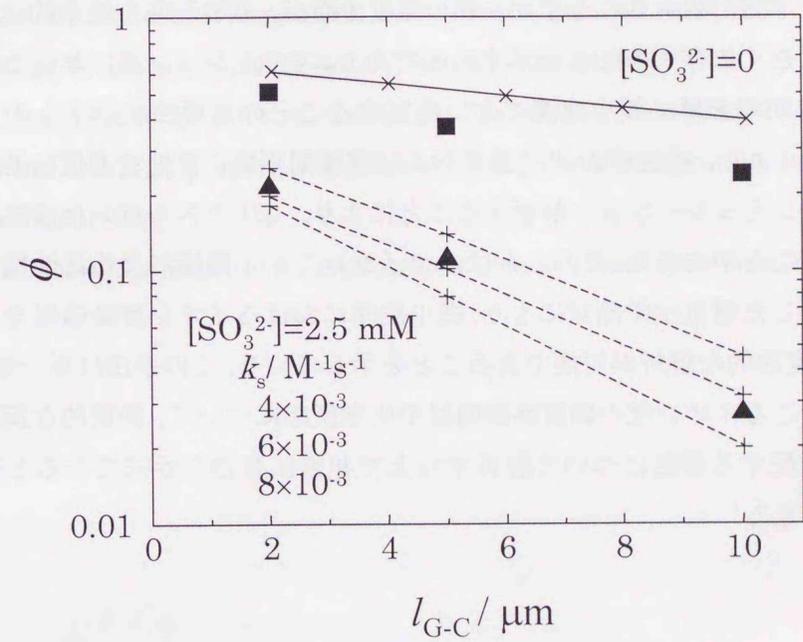
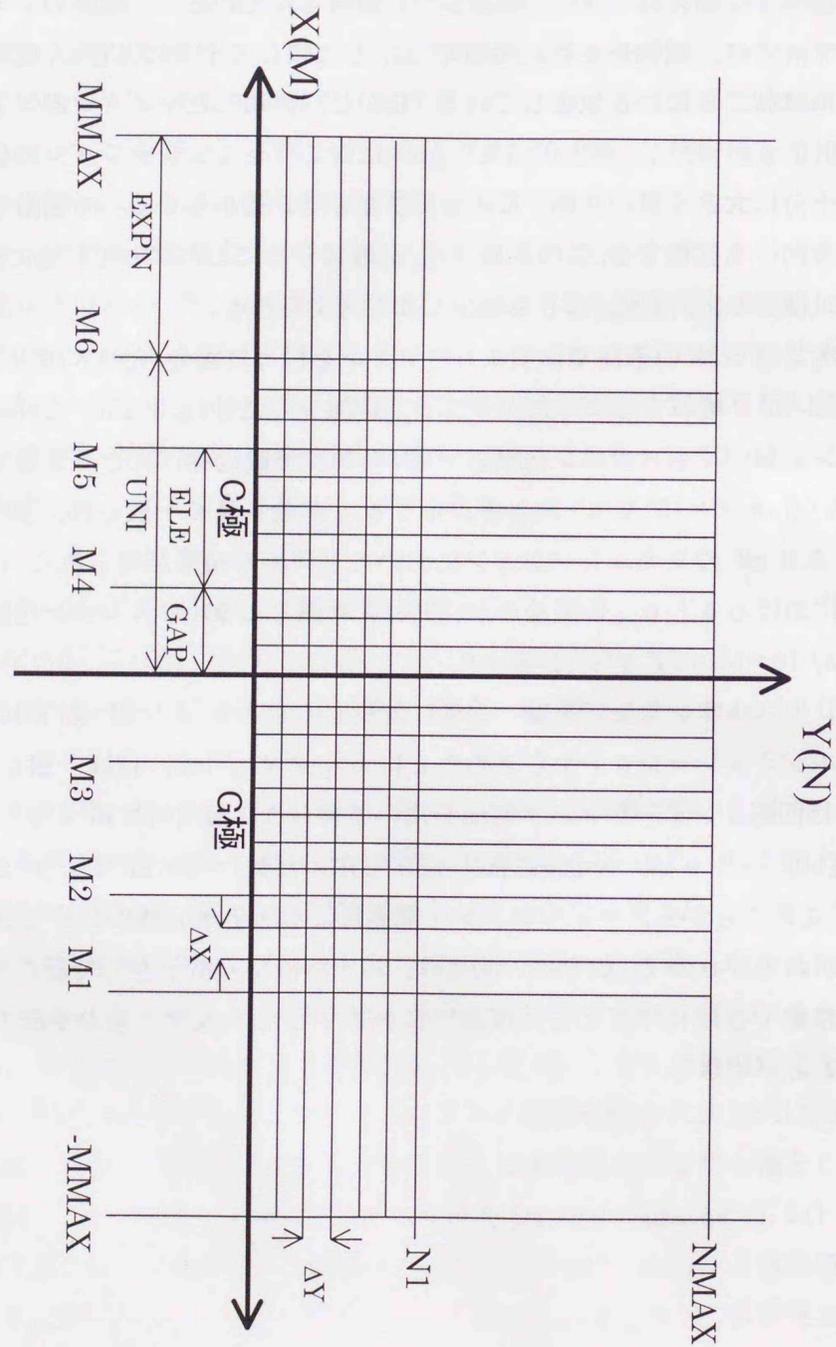


Fig. 3-13 捕捉率の電極間距離依存性

- $[\text{SO}_3^{2-}] = 0$ (■), 2.5 mM (▲)
- 実線: シミュレーションの捕捉率 ($[\text{SO}_3^{2-}] = 0$) (x)
- 点線: シミュレーションの捕捉率 ($[\text{SO}_3^{2-}] = 2.5 \text{ mM}$) (+)

3-4 まとめ

バンド電極で構成されるマイクロアレイ電極を用いた G-C モードによる p-フェニレンジアミン誘導体/キノンジイミン誘導体のサイクリックボルタンメトリーから、水溶液中におけるキノンジイミン誘導体と SO_3^{2-} のスルホン化反応を伴う物質移動過程を直接的に観測することができることを示した。 SO_3^{2-} 濃度および電極間距離が増加するにしたがって、観測された捕捉率は減少した。この結果は、微小空間中で電気化学的に誘起されるイオン種の濃度分布が、拡散距離や競争的に起こる化学反応に大きく依存することを示すものであり、エマルション系における色素生成反応の反応効率を単一微小油滴ごとに測定することの重要性を示すものであると結論できる。また、捕捉率の SO_3^{2-} 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解析することにより、QDI のスルホン化反応速度定数を決定することができた。このことは、マイクロアレイ電極による活性種の生成と捕捉を利用した電気化学測定により、微小空間におけるイオン移動過程を直接的に測定し、速度論的な解析が可能であることを示している。この手法は単一微小油滴/溶液系で起こるイオン種の物質移動過程や化学反応について、微視的な反応機構やそれらを支配する要因について解析する上で非常に有力な手法であると結論づけることができる。

参考文献

- 1) K. Nakatani, T. Uchida, S. Funakura, A. Sekiguchi, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, 717 (1993).
- 2) K. Nakatani, T. Suto, M. Wakabayashi, H. -B. Kim and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4745 (1995).
- 3) K. Nakatani, T. Suzuki, S. Shitara and N. Kitamura, *Lunamuir*, **14**, 2286 (1998).
- 4) 菊池眞一, 「写真化学」, 共立全書 (1976).
- 5) T. H. James, *The theory of the Photographic Process*, Macmillan, New York (1997).
- 6) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980).
- 7) 電気化学協会編, 「新編 電気化学測定法」, 電気化学協会 (1988).
- 8) H. Kobayashi, K. Yoshida, H. Takano, T. Ohna and S. Mizusawa, *J. Imaging Sci.*, **32**, 90 (1988).
- 9) A. J. Bard, J. A. Crayston, G. P. Kittlesen, T. V. Shea and M. S. Wrighton, *Anal. Chem.*, **58**, 2321 (1986).
- 10) T. V. Shea and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **59**, 2101 (1987).
- 11) S. Licht, V. Cammarata and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6133 (1990).
- 12) O. Niwa, M. Morita and H. Tabei, *Anal. Chem.*, **62**, 447 (1990).
- 13) M. Takahashi, M. Morita, O. Niwa and H. Tabei, *J. Electroanal. Chem.*, **335**, 253 (1992).
- 14) T. Matsue, A. Aoki, E. Ando and I. Uchda, *Anal. Chem.*, **62**, 407 (1990).
- 15) A. Aoki, T. Abe and I. Uchda, *Anal. Chem.*, **62**, 2206 (1990).
- 16) S. Coen, D. K. Cope and D. E. Tallman, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 29 (1986).
- 17) S. Patai and Z. Rappoport, *The Chemistry of Quinoid Compounds*, Jhon Wiley & Sons, New York (1998).
- 18) T. H. James, *The theory of the Photographic Process*, Macmillan, New York (1997).

第四章 マイクロアレイ電極を用いた単一微小油滴/溶液界面を經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の検討

4-1 緒言

油/水界面を經由する物質移動は、油相、水相中の拡散、油/水界面における界面物質移動が組み合わさった、非常に複雑な過程である。そのなかでも界面イオン移動を支配する要因を理解することは、界面現象に関係する化学の基礎的な理解のためにも重要である。油/水界面におけるイオン移動は、溶媒抽出¹⁾やイオン選択性電極^{2),3)}などの分析化学的な分野から、生体膜のイオン透過性⁴⁾などの生化学的な分野まで、様々な方面において基礎的な化学反応系として利用されている。油/水界面のイオン移動過程は、界面の構造やイオンの溶媒和構造の変化、溶媒分子の配向、界面張力、液間電位差など界面の特性に大きく依存する。そこで電気化学的、分光学的な測定および分子動力学のコンピュータシミュレーションなどから油/水界面の構造や移動イオン種の物理化学的な特性の検討および界面イオン移動の速度論的な解析が行われてきた⁵⁾⁻¹⁰⁾。

特に、油/水界面イオン移動の電気化学測定は最も詳細に行われている。ニトロベンゼンやジクロロエタンと水の間形成される界面で起こるイオン移動の電気化学的な測定は、4電極(参照電極×2, 対電極×2)の電解セルなどを使用して、 $\sim \text{cm}^2$ オーダーの大きく平坦な油/水界面または、キャピラリーチップ先端やガラス膜などに作成された微小界面¹¹⁾⁻¹³⁾などで行われている。これらの測定法は、対象とする油/水界面を外部から強制的に分極することにより誘起したイオン移動を電流値変化として解析するものである。このときイオン移動が起こる油/水界面は通常の電気化学測定における作用電極に相当し、クロノポテンシオメトリーやサイクリックボルタンメトリー、インピーダンス測定などの従来の電気化学測定法を応用した測定が可能となる。対象イオン種は四級アンモニウムイオン¹⁴⁾⁻¹⁶⁾や金属カチオン¹⁷⁾、無機アニオン^{18),19)}などであり、標準イオン移動電位や標準イオン移動速度定数、電荷移動係数などの速度論的なパラメータについてイオン半径、油/水界面における溶媒和構造の変化や液間電位差依存性などの点から詳細に検討されている。しかし、フェロセン誘導体のカチオンのような、油相中で化学反応を起こすような、寿命の短い不安定な反応中間体イオンは、溶液中において濃度が非定常的に

変化するため、油/水界面イオン移動について定量的な解析を行うことはできなかった。

一方、単一微小油滴/溶液系では、油相はマイクロメートルサイズの油滴であるため、マイクロ電極を利用することにより、油滴内で電気化学的に対象イオンを生成させることが可能である。また、生成したイオン種の油滴/溶液界面までの拡散距離が \sim 数マイクロメートルと短いことから、油滴内の拡散と競争的に起こる化学反応の影響は減少する。したがって、不安定な反応中間体イオンについても、単一微小油滴/溶液界面を經由するイオン種の物質移動過程を検討することが可能となる。このことは、単一微小油滴/溶液界面を經由するイオン種の物質移動過程の基礎的な知見を得るだけでなく、油/水界面イオン移動の新規な測定手法の確立という点からも非常に有意義である。

このような単一微小油滴溶液系における物質移動過程を対象として、レーザー捕捉法とマイクロ電気化学法を組み合わせた手法により、単一ニトロベンゼン油滴/水界面間におけるフェロセン誘導体の物質移動過程の測定が報告されている²⁰⁾⁻²³⁾。単一微小油滴中に生成したフェロセン誘導体カチオンは、油滴内を拡散し、油滴/水界面を經由して溶液中に移動する。しかし、このフェロセン誘導体カチオンの油滴から溶液へのイオン移動過程は速く、定量的、速度論的な解析は非常に困難であった。一方、マイクロアレイ電極を用いたG-Cモード測定は、第三章で述べたように、微小空間におけるイオン種の物質移動過程についての速度論的な解析に有効な手法である。そこで本研究では、レーザー捕捉法とマイクロアレイ電極によるG-Cモード測定を組み合わせた新規な測定法を作製し、比較的水相でも安定である、1-ヒドロキシエチルフェロセンカチオン(FeCp-EtOH^+)の油滴/溶液界面を經由する物質移動の直接測定を行った。

Fig. 4-1に FeCp-EtOH^+ の物質移動過程の概念図を示す。G極上に配置された微小油滴内で電気化学的に生成させる。 FeCp-EtOH^+ は油滴内を拡散し、油滴/水界面のイオン移動を経て、溶液中に放出される。この FeCp-EtOH^+ を溶液中に配置したC極で捕捉する。このとき同時測定したG極とC極のサイクリックボルタモグラム(CV)の波形を解析し、観測された酸化電流ピークの電位掃引速度依存性から、 FeCp-EtOH^+ の界面イオン移動を伴う物質移動過程について速度論的な解析を試みた。

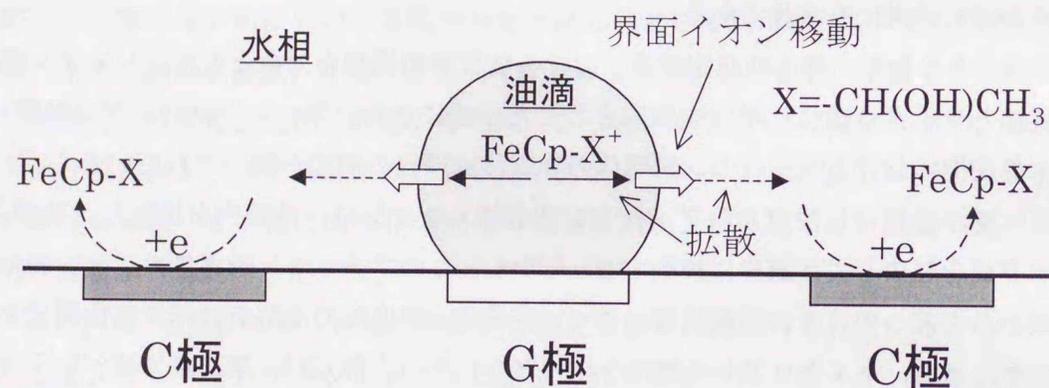


Fig. 4-1 FeCp-EtOH⁺の物質移動過程の概念図

4-2 実験方法

4-2-1 試料調製

本章の実験では以下の試薬を用いた。

- ・1-ヒドロキシエチルフェロセン(FeCp-EtOH, 東京化成, 特級)
- ・ニトロベンゼン(NB, 和光純薬, 特級)
- ・テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBA⁺Cl⁻, 東京化成, 特級)
- ・テトラブチルアンモニウムクロライド(TBA⁺Br⁻, 東京化成, 特級)
- ・テトラフェニルほう酸ナトリウム(Na⁺TPB⁻, Aldrich, 99.5%⁺)
- ・硫酸マグネシウム五水和物(関東化学, 特級)

水は精製装置(GSR-200, アドバンテックトーヨー)により蒸留および脱イオン処理したものをを使用した。NBは活性アルミナでカラム処理した後, 減圧蒸留した。テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート(TBA⁺TPB⁻)はTBA⁺Br⁻とNa⁺TPB⁻を塩交換して調製し, アセトン-ヘキサン混合溶媒から, 再結晶を二回行った。それ以外の試薬は, そのまま使用した。油/水エマルジョンに用いるNBは水により, 水はNBにより飽和したものをを使用した。

試料溶液の油/水エマルジョンは次のように調製した。水で飽和したNBにFeCp-EtOH(0.1M)とTBA⁺TPB⁻(0.1M)を溶解させ油相とした。また, NBで飽和した水にTBA⁺Cl⁻(1.0mM)および硫酸マグネシウム(0.1M)を溶解させた。この油相と水相を重量比1/99で分散した。NB/水系におけるFeCp-EtOHの分配平衡定数は400²²⁾であり, 調製時に油滴中に存在するFeCp-EtOHは溶液中に分配される。そこで分配後のNB油滴中のFeCp-EtOH濃度([FeCp-EtOH(NB)]₀)が0.1Mとなるように調製した。このエマルジョン試料は測定直前に調製した。

油/水界面の液間電位差($\Delta_w^{NB}\phi$)は両相に共存するTBA⁺の活量比により, $\Delta_w^{NB}\phi = \Delta_w^{NB}\phi_{TBA}^0 + (RT/F) \ln(a_{NB}/a_w)$ で決定される。 $\Delta_w^{NB}\phi_{TBA}^0$ はTBA⁺の標準イオン移動電位であり, $\Delta_w^{NB}\phi_{TBA}^0 = -0.248\text{ V}$ と報告されている¹⁶⁾。 a_w および a_{NB} は水相およびニトロベンゼン中のTBA⁺の活量, R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー定数である。 a_w が水相のTBA⁺Cl⁻濃度, a_{NB} が油相中のTBA⁺TPB⁻濃度に等しいとしたとき, $\Delta_w^{NB}\phi = -0.132\text{ V}$ となる。TBA⁺の油/水界面を経由した物質移動速度は非常に速いと報告されており¹⁴⁾⁻¹⁶⁾, $\Delta_w^{NB}\phi$ はほとんど変化しないと考えられる。

4-2-2 単一微小油滴の電気化学測定

マイクロアレイ電極は、金マイクロバンド電極(電極幅 $8.7\ \mu\text{m}$ × 電極長さ $60.0\ \mu\text{m}$ × 厚さ $0.3\ \mu\text{m}$)が $12.6\ \mu\text{m}$ の電極間距離で3本並列しているものを使用した (Fig. 4-2). このマイクロアレイ電極はフォトリソグラフィによりサファイア基板上に作製されている. これらのマイクロバンド電極のうち, 中央の電極を G 極, 外側の二本の電極を C 極とした. 参照電極は, 銀/塩化銀電極 (内部溶液 $3\ \text{M NaCl}$, RE-1B, BAS) を, 対極は白金線 (直径 $0.1\ \text{mm}$, ニラコ) を使用した.

単一微小油滴の操作はレーザー捕捉法, G-C モードによる油滴内の FeCp-EtOH のサイクリックボルタンメトリーは, デュアルポテンシostat (BS-1, BAS) を用いて行った. 電気化学セルにエマルジョン試料を注入し, 油滴半径 (r_d) が $\sim 5\ \mu\text{m}$ の NB 油滴一粒をレーザー捕捉法により G 極上に接触させた. G 極の電位 (E_G) は, FeCp-EtOH の酸化還元電位を含む範囲 (開始電位: $0.00\ \text{V}$, 折返電位: $+0.68\ \text{V}$) を掃引速度 (v) を変化させて測定した ($v=50\sim 500\ \text{mVs}^{-1}$). C 極の電位 (E_C) は FeCp-EtOH^+ が酸化可能な電位 ($0.0\ \text{V}$) に固定した. このときの G 極, C 極の電流値変化を同時に測定した. 電気化学測定中はレーザー光および Xe ランプ光は遮断した. また, 一度油滴を電解すると内部の FeCp-EtOH の物質量は減少するが, 水相に存在する FeCp-EtOH が分配再平衡のため油滴内に回復する²²⁾. そこで約一分の間隔を置いて電気化学測定を行った. 全ての測定は室温 ($\sim 23^\circ\text{C}$) で行った.

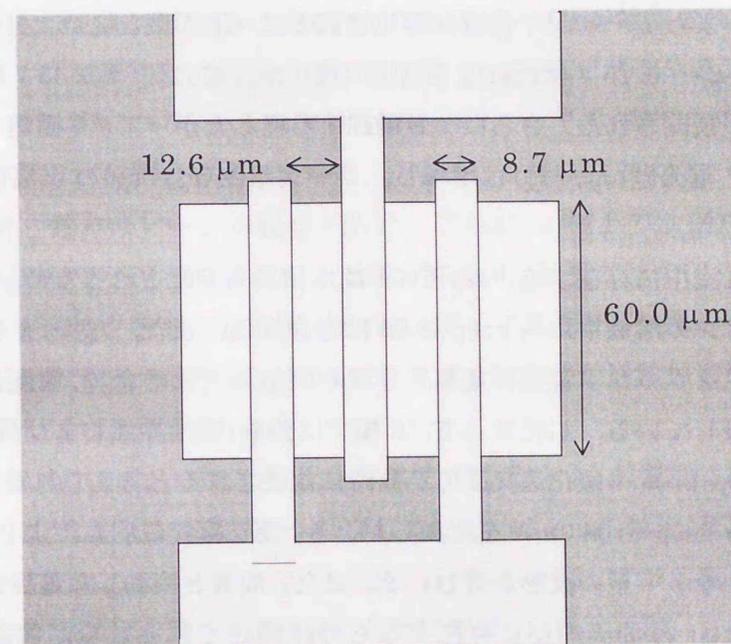


Fig. 4-2 3本形マイクロアレイ電極

4-3 結果と考察

4-3-1 G-C モード測定による単一微小油滴/溶液系のサイクリックボルタンメトリー

Fig. 4-3 に G-C モードで測定した単一 NB 油滴中の FeCp-EtOH/FeCp-EtOH⁺ の CV を示す ($r_d=5\mu\text{m}$, $\Delta_{\text{NB}}\phi=-0.132\text{V}$). G 極で観測した CV には $E_c\approx 0.2\text{V}$ 付近に酸化電流の上昇が, また $E_c\approx 0.4\text{V}$ 付近に酸化電流のピークが観測された. C 極で観測された CV には $E_c\approx 0.25\text{V}$ 付近に還元電流の増加が, また $E_c\approx 0.45\text{V}$ 付近に還元電流のピークが観測された. さらに ν が増加するにしたがって, G 極および C 極で観測したピーク電流値 (I_{pg} , I_{pc}) は増加し, ピーク電位 (E_{pg} , E_{pc}) は正電位方向にシフトした.

調製時に油滴中に存在する FeCp-EtOH は水相にも分配されるため, 測定した油/水エマルションの溶液中にも FeCp-EtOH は存在する. また, $r_d=5\mu\text{m}$ の油滴が接触しているマイクロバンド電極は電極長さが $60.0\mu\text{m}$ であるため, 電極表面の大部分が溶液中に接している. したがって, G 極では油滴/電極界面および溶液/電極界面の両方で FeCp-EtOH の酸化還元反応が同時に観測されることが考えられる. G 極で溶液中に存在する FeCp-EtOH の CV を観測したとき, 第二章で説明したような, マイクロ電極に特徴的な S 字型の波形が得られる. また, 油滴と接触した電極表面に供給される FeCp-EtOH は油滴内部に存在するものに限定されるため, 油滴中における FeCp-EtOH の CV は FeCp-EtOH の酸化に対応するピークを持つ波形となる²²⁾. G 極で観測された CV はこの均一溶液中で測定したマイクロ電極の CV の特徴と, 界面イオン移動を伴う微小油滴で測定した CV の特徴が観測された. 以上のことから, G 極で観測された CV における $E_c\approx 0.2\text{V}$ 付近のシグナルは溶液中の, $E_c\approx 0.4\text{V}$ 付近のピークは油滴内の FeCp-EtOH の酸化に対応すると考えられる.

G 極で観測した CV には, FeCp⁺ の還元に対応する電流ピークは観測されなかった. この原因として, FeCp-EtOH⁺ の油滴から溶液への界面イオン移動が考えられる²⁰⁾. FeCp-EtOH⁺ の油滴から周囲の水相へのイオン移動が速やかに起こるとき, 帰りの電位掃引では FeCp-EtOH⁺ の還元に対応するピークは発生しない. また, 別の原因として, 油滴内で起こる FeCp-EtOH⁺ と TPB⁻ との化学反応が考えられる. NB 溶液中においてフェロセニウムカチオン (FeCp⁺) は, 共存する TPB⁻ により還元され, この反応の一次速度定数として $[\text{TBA}^+\text{TPB}^-]=0.05\text{M}$ のとき $\sim 0.0255\text{s}^{-1}$ と報告されている²⁴⁾.

FeCp-EtOH⁺ においても同じ速度定数で TPB⁻ との反応が起こるならば, 本研究の実験条件 ($[\text{TBA}^+\text{TPB}^-]=0.1\text{M}$) では, FeCp-EtOH⁺ の寿命は $\sim 20\text{s}$ となる. しかし, 測定した油滴の半径は $\sim 5\mu\text{m}$ であり, 油滴内で生成した FeCp-EtOH⁺ が油滴/溶液界面に到達するまでに要する時間は非常に短い (\sim 数十 ms). したがって, 本実験においては, FeCp-EtOH⁺ と TPB⁻ の化学反応の寄与は小さいと考えられる. このような油滴内で競争的に起こるイオンの化学反応と界面イオン移動については第五章で詳細に解析する.

C 極では G 極で観測された CV と逆向きの形状を持つ CV が観測された. C 極は G 極近傍の溶液中に配置されており, その電位は FeCp-EtOH⁺ が十分還元可能な電位 ($E_c=0.0\text{V}$) に固定されている. 水相中の電解で生成した FeCp-EtOH⁺ のみを C 極で還元したとき, CV の波形は S 字形になる. しかし, C 極の波形には, FeCp-EtOH⁺ の還元に対応する電流のピークが観測された. これは G 極上の油滴内で生成した FeCp-EtOH⁺ が油滴/溶液界面を移動し, 近傍の溶液中に配置された C 極で捕捉, 還元されたことを示唆するものであり, マイクロアレイ電極を用いた G-C モード測定により, 単一微小油滴/溶液界面を経由するイオン種の移動過程が初めて直接測定された.

G 極では油滴内の FeCp-EtOH の酸化に対応する電流ピークが観測され, I_{pg} は ν に依存して増加した. ピーク電流値の ν 依存性は, $r_d\approx 5\mu\text{m}$ の単一 NB 油滴で測定したフェロセン (FeCp) の CV ($[\text{FeCp}(\text{NB})]=5\text{mM}$, $\Delta_{\text{NB}}\phi=-0.131\text{V}$) でも観測され, 原点を通過する直線関係を示すことが報告されている²⁰⁾. しかし, Fig. 4-4 に示すように G 極で測定した I_{pg} の ν 依存性は原点を通過する直線関係とはならなかった. 一方, 油滴内の FeCp-EtOH 濃度を低くして ($[\text{FeCp-EtOH}(\text{NB})]_0=20\text{mM}$) シングルモードで測定したの単一 NB 油滴の CV ($r_d=8.4\mu\text{m}$, $\Delta_{\text{NB}}\phi=-0.132\text{V}$) では, FeCp と同様の原点を通過する直線関係を示した. これまでに単一微小油滴/溶液系で G-C モードによる CV 測定を行った報告はなく, シングルモードにおけるピーク電流値の ν 依存性が G-C モード測定においても同様に成り立つかは不明である. また, 本研究では, 水相中に放出されたイオンを確実に捕捉するため, 油滴内の FeCp-EtOH 濃度が高い条件で測定を行っている. このため, 測定を繰り返すにしたがって電極表面は溶質の吸着などで不活性化し, ν が増加するにつれて G 極における電極反応が非可逆的になることが考えられる. しかし, C 極の電位は固定されているため G 極で観測したピーク電位と C 極で観測したピーク電位の差は, FeCp-EtOH⁺ の物質移動過程に依存し, G 極における電極反応速度には依存しないと考えられる. G 極で観測され

た溶液中の FeCp-EtOH の酸化に対応する電流値 (I_G) および C 極で観測された溶液中の FeCp-EtOH⁺ の還元に対応する電流値 (I_C) から求めた捕捉率 ($\phi = I_C/I_G$) は ~ 0.4 であった. また G 極で観測したピーク部分の面積から求めた, 油滴中の FeCp-EtOH の酸化に対応する電気量 (Q_G) と C 極で観測したピーク部分の面積から求めた, 溶液中の FeCp-EtOH⁺ の還元に対応する電気量 (Q_C) から求めた $\phi (=Q_C/Q_G)$ は ~ 0.4 となった. これらの ϕ は水溶液中で求めた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の電流値による ϕ とよく一致する. 一般に, マイクロアレイ電極における ϕ は電極の形状 (電極幅, 電極間距離など) に支配される²⁵⁾. 観測した CV のピーク部分から求めた電気量による ϕ が, 水相中の電流値による ϕ と一致することからも, 油滴中で生成した FeCp-EtOH⁺ が直接的に C 極で捕捉されていることが確認された.

ν が増加するにしたがって, E_{pG} および E_{pC} は正電位方向にシフトした. E_{pG} および E_{pC} の ν 依存性を Fig. 4-5 に示す. E_{pC} の ν 依存性は $r_d \sim 5 \mu\text{m}$ の単一 NB 油滴で測定した FeCp の CV ($[\text{FeCp}(\text{NB})] = 5 \text{ mM}$, $\Delta_{\text{NB}}^w \phi = -0.131 \text{ V}$) でも同様の結果が報告されており²⁰⁾, FeCp⁺ の油滴から溶液への界面イオン移動から説明が試みられている. このピーク電位の ν 依存性については第五章で詳細に検討する. また, E_{pC} は E_{pG} よりも正電位側に発生し, ν の増加にしたがって E_{pG} との差は増加した. G 極で生成した FeCp-EtOH⁺ は, 油滴内の拡散, 油滴/水界面の透過, 溶液中の拡散という物質移動過程を経て C 極に到達する. したがって, E_{pC} の ν 依存性は, G 極で生成してから C 極で捕捉されるまでの FeCp-EtOH⁺ の物質移動に要する時間に支配されると考えられる. そこで E_{pG} および E_{pC} の ν 依存性から油滴/水界面を経由する FeCp-EtOH⁺ の物質移動過程について速度論的な検討を試みた.

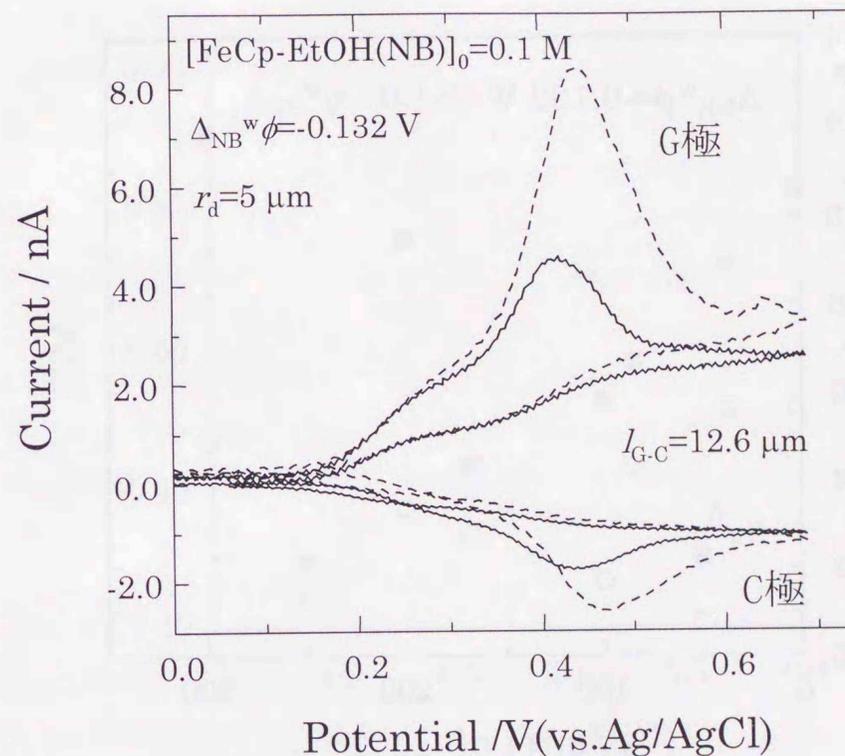


Fig. 4-3 マイクロアレイ電極を用いて G-C モードで測定した単一 NB 油滴/溶液系の FeCp-EtOH/FeCp-EtOH⁺ のサイクリックボルタモグラム.

- $E_G = 0.0 \sim 0.68 \text{ V}$, $E_C = 0.0 \text{ V}$
- 実線: $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, 点線: $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$

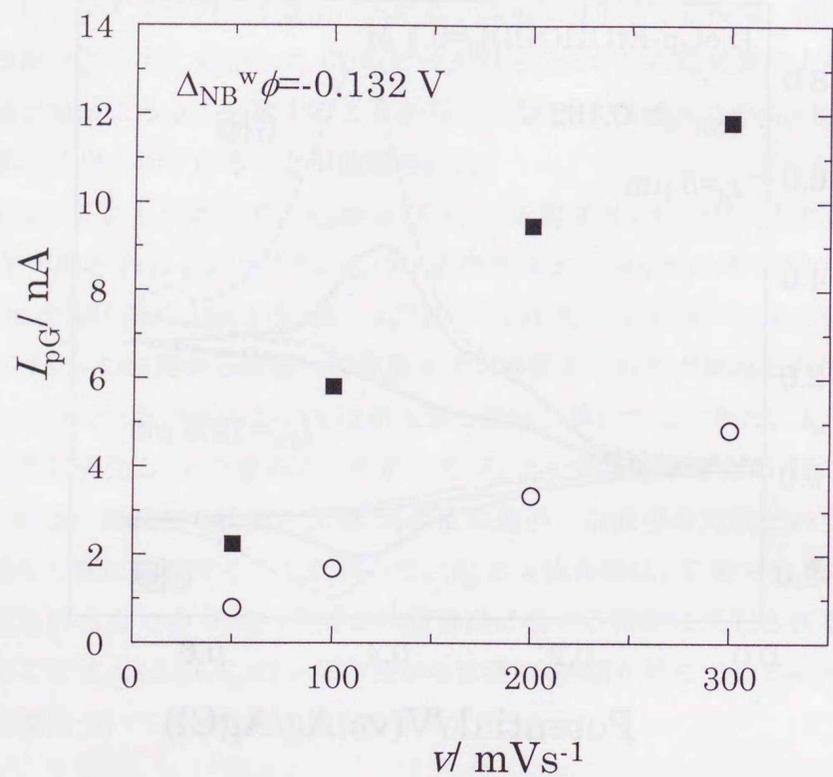


Fig. 4-4 ピーク電流値の ν 依存性

- (■): $[\text{FeCp-EtOH(NB)}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $r_d = 5 \mu\text{m}$
- (○): $[\text{FeCp-EtOH(NB)}]_0 = 20 \text{ mM}$, $r_d = 8.4 \mu\text{m}$

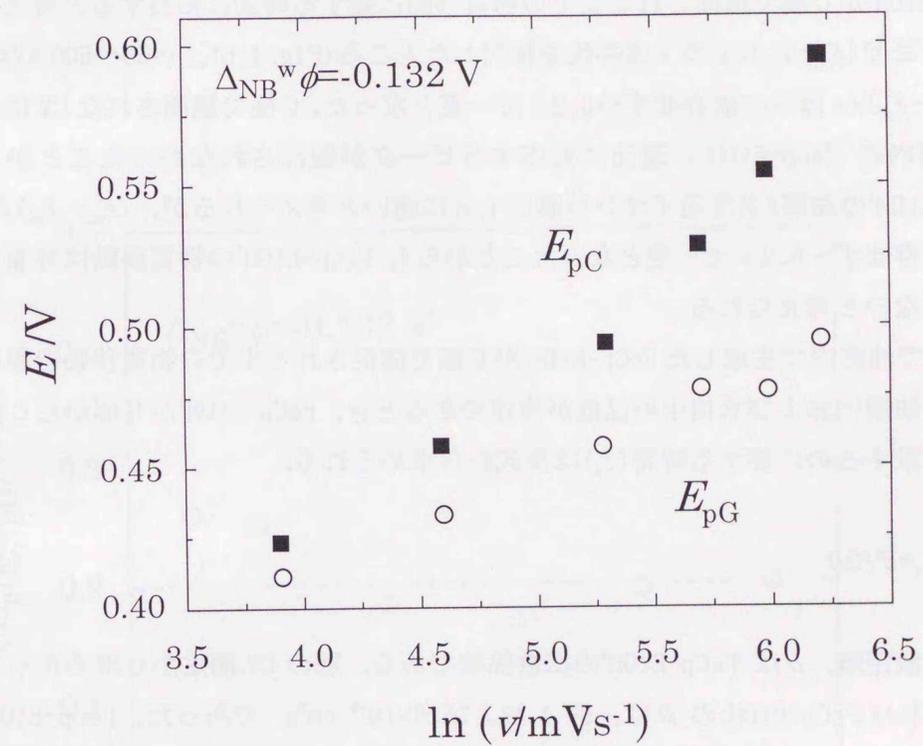


Fig. 4-5 ピーク電位の ν 依存性

4-3-2 ヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンの界面イオン移動の速度論的検討

観測された単一微小油滴の CV において, E_{pg} および E_{pc} は v に依存して変化した. E_{pg} では FeCp-EtOH の酸化電流が最大, つまり単位時間あたりに油滴内の G 極で生成する FeCp-EtOH⁺ の物質量が最大となる. 同様に, E_{pc} では C 極で還元される FeCp-EtOH⁺ の物質量が最大となる, したがって, $(E_{pc} - E_{pg})/v$ は, G 極で生成した FeCp-EtOH⁺ が C 極で捕捉されるまでの物質移動に要する時間に相当すると考えられる. そこで $(E_{pc} - E_{pg})/v$ の v 依存性を検討したところ (Fig. 4-6), $v=50 \sim 500 \text{ mVs}^{-1}$ では $(E_{pc} - E_{pg})/v$ は v に依存せず $\sim 0.2 \text{ s}$ で一定となった. G 極で観測された CV において油滴内の FeCp-EtOH⁺ の還元に対応するピークが観測されなかったことから, FeCp-EtOH⁺ の油滴/水界面イオン移動は十分に速いと考えられるが, $(E_{pc} - E_{pg})/v$ が v に依存せず $\sim 0.2 \text{ s}$ で一定となったことから FeCp-EtOH⁺ の物質移動は界面で制限されないと考えられる.

そこで油滴内で生成した FeCp-EtOH⁺ が C 極で捕捉されるまでの物質移動過程において, 油滴内および水相中の拡散が律速であるとき, FeCp-EtOH⁺ が G 極から C 極の間を拡散するのに要する時間 (t_d) は次式から求められる.

$$t_d = d^2 / 2D \quad (4.1)$$

d は拡散距離, D は FeCp-EtOH⁺ の拡散係数である. 別の CV 測定から求めた水または NB 中の FeCp-EtOH の D は, 約 4 および $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった. FeCp-EtOH と FeCp-EtOH⁺ の D は等しいと仮定し, FeCp-EtOH⁺ は NB および水の両相を拡散することから, 計算に用いる FeCp-EtOH⁺ の D を, その平均値 ($=5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) とした. また, G 極の両側に C 極が配置していることから, 拡散距離を (G 極の電極幅) / 4 + 電極間距離で近似したとき²⁵⁾, $d=14.8 \mu\text{m}$ となる. 以上の D および d から, $t_d=0.22 \text{ s}$ と求められた. この値は $(E_{pc} - E_{pg})/v$ とよく一致した.

NB/水界面における油相に対する水相の液間電位差 ($\Delta_{NB}^w \phi$) は油滴, 溶液中に共存する TBA⁺ 濃度により決定され, 本実験の系では $\Delta_{NB}^w \phi = -0.132 \text{ V}$ である. このとき水相側の内部電位は油相側に比べて十分低い. このため, 正に帯電している FeCp-EtOH⁺ の油滴/水界面の移動速度は十分に速く, FeCp-EtOH⁺ の物質移動過程は油滴/水界面のイオン移動に制限されないと考えられる. このことは, 半径 $12.5 \mu\text{m}$ の金マイクロディスク電極上で測定した単一 NB 油滴中の FeCp-EtOH の CV において,

$v=10.0 \text{ V/s}$ でも FeCp-EtOH⁺ の還元に対応するピークが観測されなかったことから支持される. したがって, FeCp-EtOH⁺ が G 極で生成してから C 極で捕捉されるまでの油滴/水界面を経由する物質移動過程において, FeCp-EtOH⁺ の界面イオン移動は十分に速く, NB および水中の拡散が律速であると結論できる.

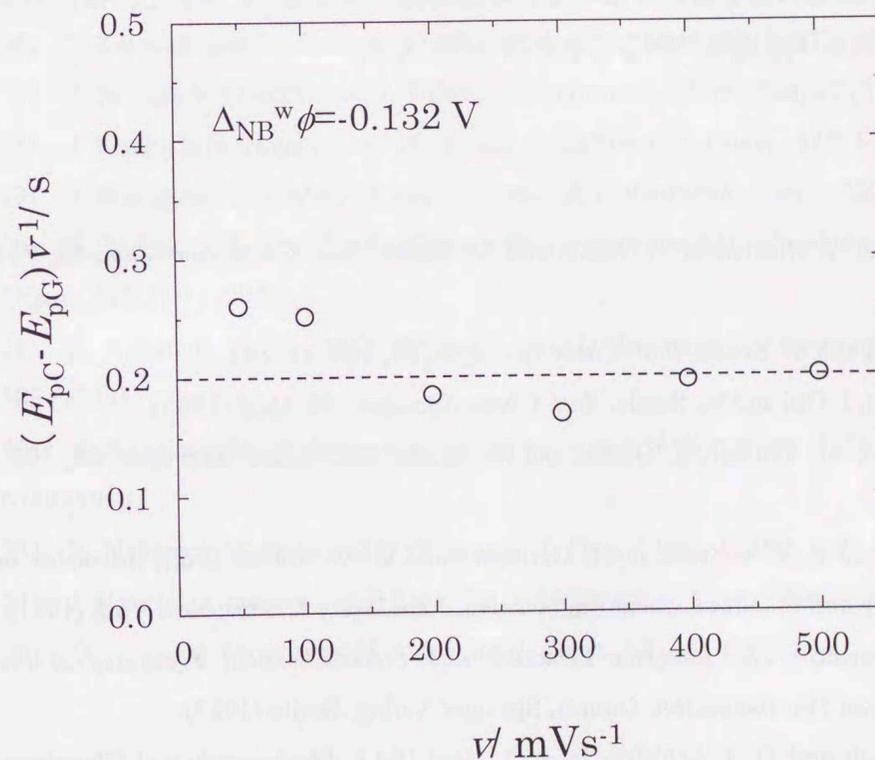


Fig. 4-6 $(E_{pc} - E_{pg})/v$ の v 依存性

4-4 まとめ

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/溶液界面を経由するイオン種の物質移動過程を検討した。マイクロアレイ電極の生成と捕捉を利用した測定から、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を水相中で捕捉することにより、単一微小油滴/溶液界面を経由するイオンの物質移動過程を初めて直接測定することが可能となった。G極とC極で観測されたサイクリックボルタモグラムに発生するピーク電位の電位掃引速度依存性はヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンがG極で生成してからC極で捕捉されるまで物質移動に要する時間が影響しているとして、油滴/溶液界面を経由するイオン移動過程を速度論的に解析し、油滴および水相中の拡散が律速過程であることを明らかにした。

参考文献

- 1) T. Kakutani, Y. Nishiwaki, T. Osakai and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 781 (1986).
- 2) T. Kakiuchi and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1801 (1984).
- 3) T. Kakiuchi, I. Obi and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1636 (1985).
- 4) T. Kakiuchi, M. Yamane, T. Osakai and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4223 (1937).
- 5) J. Koryta and P. V. Vanysek in H. Gerischer and C. W. Tobias (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- 6) V. E. Kazarinov, *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- 7) H. H. Girault and D. J. Schiffrin in A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Vol. 15 (1981).
- 8) H. H. Girault in R. E. White, B. E. Conway and J. O. Bockris (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, Vol. 25 (1993).
- 9) Z. Samec and T. Kakiuchi in H. Gerischer and C. W. Tobias (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Science*, VCH, Weinheim, Vol. 4 (1995).
- 10) Z. Samec in A. G. Volkov and D. W. Deamer (Ed.), *Liquid-Liquid Interfaces*, CRC Press, Boca Raton (1981).
- 11) A. A. Stewart, G. Taylor, H. H. Girault and J. McAleer, *J. electroanal. Chem.*, **296**, 491 (1990).
- 12) P.D. Beattle, A. Delay and H. H. Girault, *Electrochim. Acta*, **40**, 2961 (1995).
- 13) M. C. Osborne, Y. Shao, C. M. Pereira and H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 155 (1994).
- 14) T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotanind M. Senda, *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 255 (1990).
- 15) T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec and R. Fuoco, *J. Electroanal. Chem.*, **331**, 765 (1992).
- 16) T. Kakiuchi and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3099 (1987).
- 17) Z. Samec, V. Marecek and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 17 (1986).
- 18) T. Kakiuchi, J. Noguchi and M. Senda, *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 63 (1992).
- 19) T. Wandlowski, V. Marecek and Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, **242**, 291 (1992).
- 20) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 109 (1994).
- 21) K. Nakatani, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 383 (1994).
- 22) K. Nakatani, M. Wakabayashi, K. Chikama and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6749 (1996).
- 23) K. Nakatani, M. Sudo and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2908 (1998).
- 24) J. Hanzlic, Z. Samec and J. Hovorka, *J. Electroanal. Chem.*, **216**, 303 (1987).
- 25) O. Niwa, M. Morita and H. Tabei, *Anal. Chem.*, **62**, 447 (1990).

5-1 緒言

前章において、マイクロアレイ電極を使用した測定に基づいて、油滴から溶液へのヒドロキシエチルフェロセニウムカチオン(FeCp-EtOH^+)の界面イオン移動過程を検討した。油滴から溶液への FeCp-EtOH^+ の界面イオン移動速度は速く、油滴中および水相中の拡散が律速となることを明らかにした。しかし、 FeCp-EtOH^+ のニトロベンゼン/水界面における標準イオン移動電位は明らかにされておらず、油滴/溶液界面の液間電位差がイオン移動速度に与える影響を詳細に検討することはできなかった。そこで、ニトロベンゼン/水界面における標準イオン移動電位が既知であるフェロセニウムカチオン(FeCp^+)について、油滴から溶液への界面イオン移動の速度論的な検討を行った。

FeCp^+ は液/液界面における電子移動反応の研究に多用されている典型的な酸化還元物質の一つ⁷⁾⁻¹¹⁾である。しかしながら、油相においてテトラフェニルボレートアニオンのような疎水的な支持電解質と反応するため、 $\sim\text{cm}^2$ オーダーの大きく平坦な油/水界面を外部から分極する電気化学的手法では、油/水界面における標準イオン移動電位を決定する^{8), 12)}ことは行われているが、 FeCp^+ の界面イオン移動速度について詳細な検討は行われていない。

前章でも述べたように、単一微小油滴/溶液系では、油滴内の拡散と競争的に起こる化学反応の影響は減少するため、 FeCp^+ のような不安定なイオンについても、単一微小油滴/溶液界面を経由するイオン種の物質移動過程を検討することが可能となる。しかし、 FeCp^+ は FeCp-EtOH^+ に比べて疎水性が高いと考えられるため、水相中における FeCp^+ の還元反応をマイクロアレイ電極により定量的に解析するのは困難である。

一方、単一微小油滴/水界面における FeCp^+ を対象とした測定として、レーザー捕捉・マイクロ電気化学法を使用した単一ニトロベンゼン微小油滴中のフェロセン(FeCp)/ FeCp^+ 系の電気化学測定が報告されている¹³⁾⁻¹⁷⁾。単一油滴中の FeCp のサイクリックボルタモグラム(CV)は酸化ピークを持つ波形となり、そのピーク電位は電位掃引速度(ν)に大きく依存する。マイクロメートルサイズの油滴では、電極表面と油滴/溶液界面の距離が近接しており、油滴/溶液界面のイオン移動の影響は、電

極近傍のフェロセニウムカチオンの濃度変化、つまりCVの波形変化として観測される。

本研究では、単一微小油滴における $\text{FeCp}/\text{FeCp}^+$ のCV、特にピーク電位の ν 依存性をより定量的に測定するため、マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学法を使用して、電極表面が完全に覆われるように油滴を配置した。このため、水相の電流応答が無く、 iR 補償を行ったCVを測定することが可能である。そこで、 FeCp^+ の標準イオン移動電位付近でニトロベンゼン油滴/溶液界面の液間電位差を変化させてたときのCVの波形変化、特にピーク電位の ν 依存性から、油滴/水界面を経由する FeCp^+ のイオン移動過程について速度論的な検討を行った。また、ピーク電位の電位掃引速度依存性をデジタルシミュレーションの結果と比較することにより、標準イオン移動電位における FeCp^+ の界面イオン移動速度定数の決定を行った。

5-2 実験方法

5-2-1 試料調製

本章の実験では以下の試薬を用いた。

- ・フェロセン(FeCp, 東京化成, 特級)
- ・ニトロベンゼン(NB, 和光純薬, 特級)
- ・テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBA⁺Cl⁻, 東京化成, 特級)
- ・テトラブチルアンモニウムクロライド(TBA⁺Br⁻, 東京化成, 特級)
- ・テトラプロピルアンモニウムブロマイド(TPrA⁺Cl⁻, 和光純薬, 98%⁺)
- ・テトラプロピルアンモニウムクロライド(TPrA⁺Br⁻, 東京化成, 特級)
- ・テトラフェニルほう酸ナトリウム(Na⁺TPB⁻, Aldrich, 99.5%⁺)
- ・塩化カリウム(関東化学, 特級)

水は精製装置 (Autostill WG221, YAMATO SCIENTIFIC Co. Ltd.) により蒸留および脱イオン処理したものを使用した。ニトロベンゼン(NB)は活性アルミナでカラム処理した後, 減圧蒸留した。テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート(TBA⁺TPB⁻)とテトラプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート(TPrA⁺TPB⁻)は, TBA⁺Br⁻およびTPrA⁺Br⁻とNa⁺TPB⁻を塩交換して調製し, アセトン-ヘキサン混合溶媒から, 再結晶を二回行った。それ以外の試薬は, そのまま使用した。油/水エマルジョンに用いるNBは水と, また水はNBと飽和させて使用した。

試料溶液の油/水エマルジョンは次のように調製した。水で飽和したNBにFeCp(1.2 mM)とTBA⁺TPB⁻(0.1 M)もしくはTPrA⁺TPB⁻(0.1 M)を溶解させ油相とした。また, NBで飽和した水にTBA⁺Cl⁻(1, 10 mM)もしくはTPrA⁺Cl⁻(1~10 mM)および塩化カリウムを溶解させた。塩化カリウムの濃度は水相のイオン強度が0.1となるように調製した。この油相と水相を重量比が1/99となるように分散した。このエマルジョン試料は測定直前に調製した。

本実験系における油/水界面の液間電位差($\Delta_w^{NB}\phi$)は両相に共存するテトラアルキルアンモニウムカチオン(TAA⁺=TBA⁺またはTPrA⁺)の活量比により, 次式にしたがって決定される。

$$\Delta_w^{NB}\phi = \Delta_w^{NB}\phi_{TAA}^0 + (RT/F) \ln(a_{NB}/a_w) \quad (5.1)$$

$\Delta_w^{NB}\phi_{TAA}^0$ はTAA⁺の標準イオン移動電位であり, TBA⁺では $\Delta_w^{NB}\phi_{TBA}^0 = -0.248$ V, TPrA⁺では $\Delta_w^{NB}\phi_{TPrA}^0 = -0.154$ Vと報告されている¹⁸⁾。 a_w および a_{NB} は水相およびニトロベンゼン中のTAA⁺の活量, R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー定数である。 a_w が水相のTAA⁺Cl⁻濃度([TAA⁺Cl⁻(w)]), a_{NB} が油相中のTAA⁺TPB⁻濃度([TAA⁺TPB⁻(NB)])に等しいとしたとき, $\Delta_w^{NB}\phi = -0.190 \sim -0.038$ Vとなる。特に $\Delta_w^{NB}\phi = -0.075$ VはNB/水界面におけるFeCp⁺の標準イオン移動電位に等しい。油滴中のFeCpが電解された後の電気的中性のバランスは, このTAA⁺の界面イオン移動により保たれる。TAA⁺のNB/水界面を経由するイオン移動速度は非常に速いこと^{5), 6)}, また油滴内のTAA⁺の濃度はFeCpの約100倍であることから, FeCpのCV測定の間 $\Delta_w^{NB}\phi$ は変化しない。したがって, 水相中に配置している参照電極に対して油滴/電極界面における電気化学測定を安定して行うことができる条件になっている。

5-2-2 単一微小油滴の電気化学測定

作用電極として, 電極半径(r_e)が12.5 μ mのAuディスク電極(BAS)を使用した。参照電極は, 銀/塩化銀電極(内部溶液3 M NaCl, RE-1B, BAS)を, 対極は白金線(直径0.1 mm, ニラコ)を使用した。単一微小油滴の操作はマイクロファイバー操作法, 油滴内のFeCpのサイクリックボルタンメトリーは, ローカレントモジュールをつけたポテンシオスタット(BAS100B/W, BAS)により*iR*補償を行って測定した。電気化学セルにエマルジョン試料を注入し, 電極近傍のガラス上に存在するNB油滴を先端径が~数 μ mのガラスファイバーで操作し, 油滴半径(r_d)が~25および~100 μ mの油滴をマイクロ電極上に配置した。NB油滴中のFeCpのCVは, 電位をFeCpの酸化還元電位を含む範囲(開始電位: +0.25 V, 折返電位: +0.60 V)で v を変化(5~20 mVs⁻¹)させて測定した。Fig. 5-1に示すように, 油滴は金マイクロディスク電極の周囲のガラス面を含めて接触角(θ)で電極平面と接する。本研究ではマイクロディスク電極表面はすべて油滴に覆われるため, 油滴内部の電極反応のみが測定される。さらに*iR*補償を行うことにより精度の良い油滴内部の電気化学測定が可能となっている。測定後の油滴はFeCpの濃度が減少するため, 油滴は一回の測定毎に交換した。全ての実験は室温(~23°C)で行った。

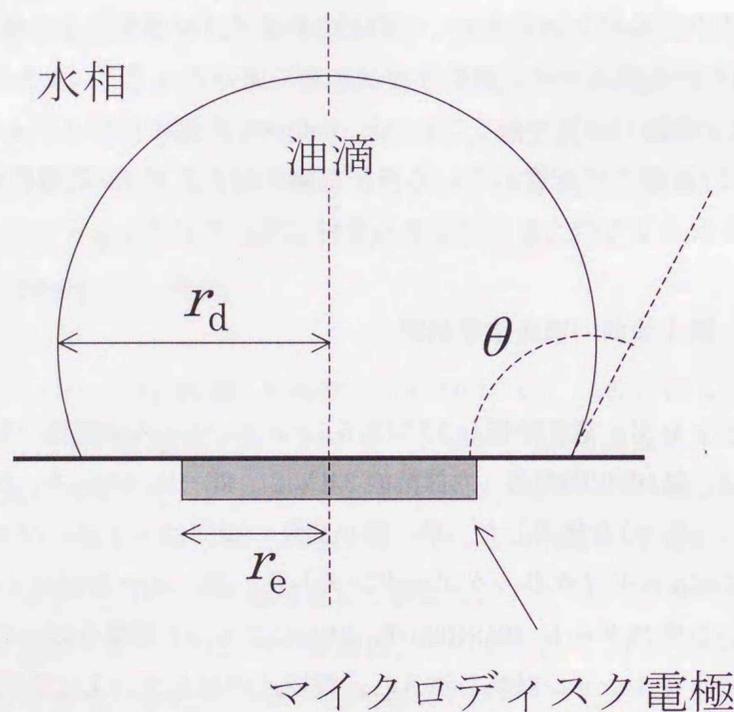


Fig.5-1 マイクロディスク電極上の単一微小油滴の配置

5-3 結果と考察

5-3-1 単一微小油滴中の FeCp/FeCp⁺のサイクリックボルタンメトリー

Fig.5-2 に単一 NB 油滴中の FeCp/FeCp⁺の CV を示す ($r_d \sim 26 \mu\text{m}$, $v = 5 \sim 20 \text{ mVs}^{-1}$, $\Delta_w^{\text{NB}} \phi = -0.132 \text{ V}$). 酸化方向の電位掃引では, $E = 0.45 \sim 0.50 \text{ V}$ 付近に FeCp の酸化電流のピークが観測された. また, v が増加するにしたがってピーク電流値 (I_p) は増加し, 観測されたピーク電位 (E_p^{obs}) は正電位方向にシフトした. このような単一微小油滴における FeCp/FeCp⁺の CV の形状および v 依存性は全ての $\Delta_w^{\text{NB}} \phi$ で同様に観測された.

酸化側に発生する電流ピークは油滴内の FeCp の酸化に対応する. 電極に固定した物質や薄層セルを用いて測定した可逆な電極反応の CV においても類似したピークを持つ波形が観測され, I_p の v 依存性は原点を通過する直線関係を示す¹⁹⁾. しかし, Fig.5-3 に示すように, 得られた I_p の v 依存性は原点を通過する直線関係を示さなかった. $r_d \sim 5 \mu\text{m}$ の単一 NB 油滴について測定した FeCp/FeCp⁺の CV ($[\text{FeCp}(\text{NB})] = 5 \text{ mM}$, $\Delta_w^{\text{NB}} \phi = -0.131 \text{ V}$) では, I_p の v 依存性は原点を通過する直線関係を示すことが報告されている¹³⁾. 本研究で測定した油滴は $r_d \sim 26 \mu\text{m}$ であり, v が増加するにつれて FeCp/FeCp⁺の電極反応は完全な表面反応ではなく, 油滴内の FeCp および FeCp⁺の拡散が CV の波形に影響を与えるものと推測される. Fig.5-2 に示す $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ の単一微小油滴 ($r_d = 26 \mu\text{m}$) の CV において, ピーク部分の面積から求めた電気量 (Q_p) は 5.4 nC であった. この Q_p は, 油滴内の FeCp の物質量 ($[\text{FeCp}(\text{NB})] = 1.2 \text{ mM}$, $r_d = 26 \mu\text{m}$, $\theta = 105^\circ$)²⁰⁾ から計算) に相当する電気量 (5.9 nC) とほぼ一致する. したがって, 油滴内の FeCp⁺は酸化方向の電位掃引でほぼ完全に電解されていると考えられる.

Fig.5-2 の CV から分かるように, 測定した全ての v において, FeCp⁺の還元に対応する電流ピークは観測されなかった. この原因として, FeCp⁺の油滴から溶液への界面イオン移動および油滴内における FeCp⁺の TPB⁻による還元反応が考えられる. $\Delta_w^{\text{NB}} \phi$ が FeCp⁺の標準イオン移動電位 ($= -0.075 \text{ V}$) よりも十分に低いとき, NB 油滴中に生成した FeCp⁺は速やかに周囲の溶液中へと移動することが報告されている¹³⁾. また, NB 中における FeCp⁺と TPB⁻の還元反応の一次速度定数は, $[\text{TBA}^+\text{TPB}^-] = 0.05 \text{ M}$ のとき 0.0255 s^{-1} と報告されている²¹⁾. 油滴内の $[\text{TBA}^+\text{TPB}^-] = 0.1 \text{ M}$ であり, このときの FeCp⁺の寿命は $\sim 20 \text{ s}$ となる. したがって, この FeCp⁺と TPB⁻の反応と, FeCp⁺

の油滴から溶液への界面イオン移動が競争的に起こり、これが CV に影響を与えていると考えられる。油滴内で生成した FeCp^+ が油滴/溶液界面まで拡散する距離を r_d に等しいと仮定したとき、拡散に要する時間 (t_d) は、 $t_d = r_d^2 / 2D$ で見積もることができる。 D は NB 中の FeCp^+ の拡散係数である。 D は NB 中の FeCp の $D (= 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})^{14)}$ に等しいと仮定すると、 $t_d = 0.85 \text{ s}$ となる。この t_d は予想される油滴内の FeCp^+ の寿命に比べてかなり速い値である。したがって、油滴/溶液界面における FeCp^+ のイオン移動速度が油滴内の FeCp^+ の拡散速度に比べて同程度か十分に速ければ、油滴内における FeCp^+ の TPB による還元反応が CV の形状に与える影響はほとんど無視できると考えられる。

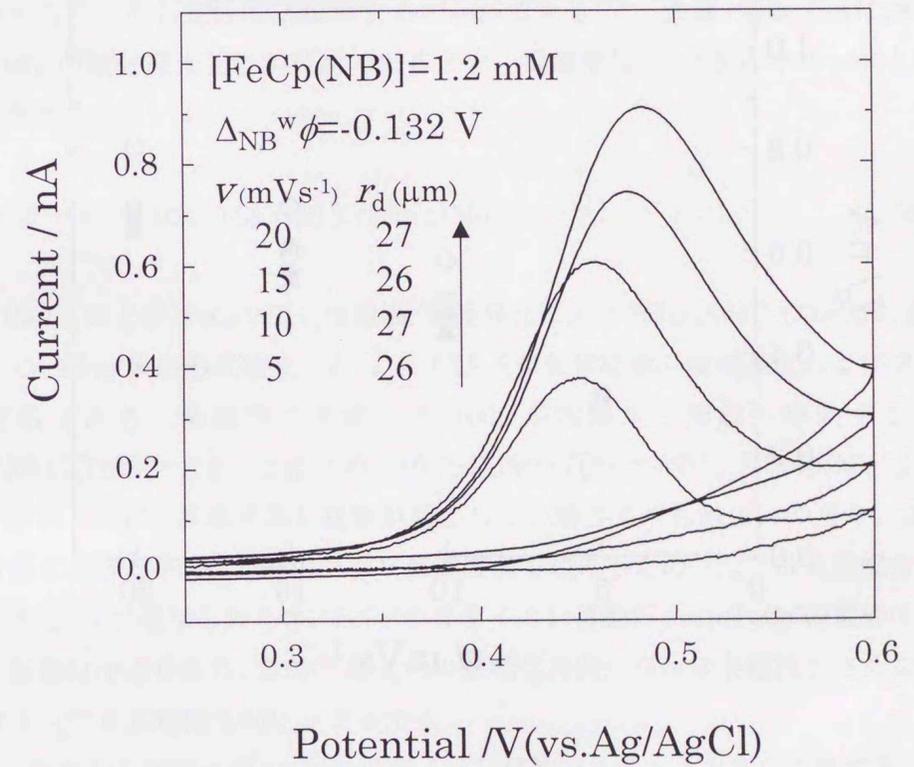


Fig. 5-2 単一NB油滴/溶液系における $\text{FeCp}/\text{FeCp}^+$ のサイクリックボルタモグラム ($r_d \sim 26 \mu\text{m}$).

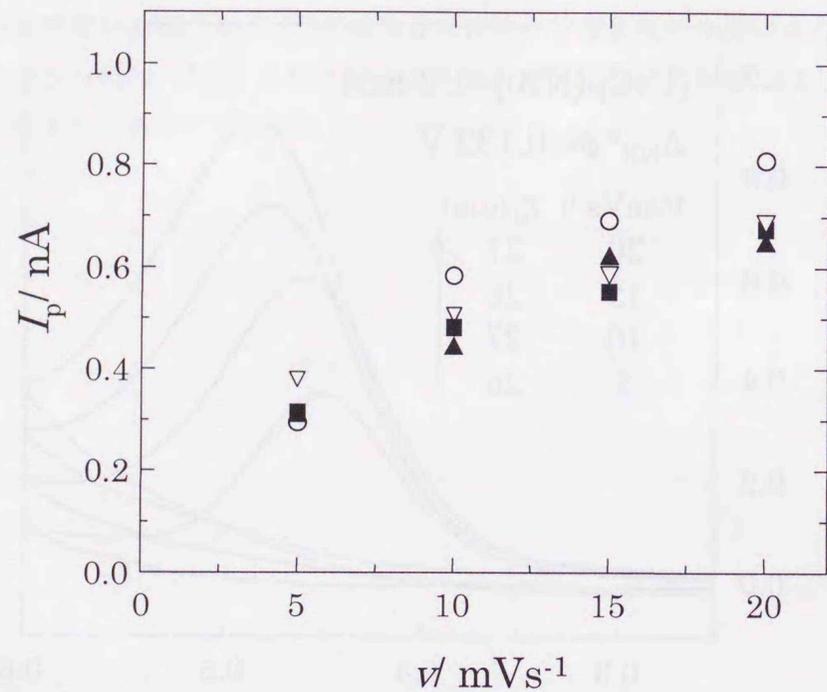


Fig. 5-3 I_p の v 依存性 ($r_d \sim 26 \mu m$)
 • $\Delta_w^{NB} \phi = -0.190$ (■), -0.132 (○), -0.075 (▲),
 -0.038 V (▽)

5-3-2 界面イオン移動によるピーク電位シフトの解析

$\Delta_w^{NB} \phi$ を変化させて測定した, E_p^{obs} の v 依存性を Fig. 5-4 に示す ($r_d \sim 26 \mu m$). Fig. 5-4 から明らかなように, E_p^{obs} は $\Delta_w^{NB} \phi$ および v に依存する. E_p^{obs} の v 依存性は, 電極反応の後に生成物が溶液中で化学反応する場合と同様に, 油滴から溶液への $FeCp^+$ の界面イオン移動が油滴/電極界面における $FeCp/FeCp^+$ の酸化還元反応に影響することから定性的に説明することができる¹³⁾. 油滴/電極界面における $FeCp/FeCp^+$ の酸化還元反応が可逆であるとき, 電極電位(E)は次のネルンスト式より決定される.

$$E = E^0 + (RT/F) \ln \left(\frac{[FeCp^+(NB)]_s}{[FeCp(NB)]_s} \right) \quad (5.2)$$

$[FeCp^+(NB)]_s$ および $[FeCp(NB)]_s$ は油滴/電極界面における $FeCp^+$ および $FeCp$ の濃度, E^0 は $FeCp/FeCp^+$ 系の形式電位, R , T および F は気体定数, 溶液温度およびファラデー定数である. 油滴内で生成した $FeCp^+$ が油滴から溶液へ移動すると, $[FeCp^+(NB)]_s$ は減少する. このため, (5.2)式の $\ln \left(\frac{[FeCp^+(NB)]_s}{[FeCp(NB)]_s} \right)$ は減少し, E は $FeCp^+$ の界面イオン移動が起こらない場合よりも減少, つまり, 油滴/電極界面における $FeCp$ の酸化がより負電位側で起こるため, E_p^{obs} は負電位方向にシフトする. v が増加したとき, $FeCp^+$ の界面イオン移動が $FeCp/FeCp^+$ の電極反応に与える影響は小さくなる. このため E_p^{obs} の負電位方向へのシフト幅は小さくなり, 見かけ上 E_p^{obs} が正電位方向にシフトする.

また, 油滴から溶液への $FeCp^+$ の界面イオン移動は $\Delta_w^{NB} \phi$ に大きく依存する. $\Delta_w^{NB} \phi$ はNB相に対する水相の内部電位であり, $\Delta_w^{NB} \phi$ がNB/水界面における $FeCp^+$ の標準イオン移動電位より減少するにしたがって $FeCp^+$ の界面イオン移動速度は増加すると予想される. そこで $\Delta_w^{NB} \phi$ を変化して測定した E_p^{obs} の v 依存性から, 油滴から溶液への $FeCp^+$ の界面イオン移動について速度論的に検討することを試みた. しかし, 本研究の実験条件では参照電極が溶液中に存在するため, E_p^{obs} は $\Delta_w^{NB} \phi$ を含んだ値であり, E_p^{obs} から $FeCp^+$ の界面イオン移動速度の $\Delta_w^{NB} \phi$ 依存性を検討するには, E_p^{obs} から $\Delta_w^{NB} \phi$ を補正する必要がある. そこで, 以下のように補正を行った.

大きなサイズの油滴 ($r_d \sim 100 \mu m$)で測定した単一微小油滴における $FeCp/FeCp^+$ のCV (Fig. 5-5)は, 均一溶液中でマイクロ電極で測定したCVと類似したS字型の波形となった. $r_d \sim 100 \mu m$ の油滴では, $r_e = 12.5 \mu m$ のマイクロディスク電極の周囲に

形成される $\text{FeCp}/\text{FeCp}^+$ の電極反応による拡散層の厚さが r_d 以下になり、電極表面と油滴/溶液界面が十分に離れるため、 FeCp^+ の界面イオン移動が $\text{FeCp}/\text{FeCp}^+$ の電極反応に与える影響はほとんど無視することができると考えられる。このとき NB 中に銀/塩化銀参照電極が存在したときの $\text{FeCp}/\text{FeCp}^+$ 系の半波電位 ($E_{1/2}$) は、 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ に依存せず一定とみなすことができることから $E_{1/2}$ について次式が成り立つ。

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{obs}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi \quad (5.3)$$

(5.3) は、Fig. 5-5 に示した CV の半波電位 ($E_{1/2}^{\text{obs}}$) の差 (0.061 V) が、油滴/溶液界面に共存する TAA⁺ の濃度から (5.1) 式より求められる $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ の差 (0.057 V) と良く一致したことから支持される。同様に、NB 油滴中に銀/塩化銀参照電極が存在したときのピーク電位 (E_p) は次式で表される。

$$E_p = E_p^{\text{obs}} + \Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi \quad (5.4)$$

したがって、 $E_{1/2}$ に対する E_p は (5.3)、(5.4) 式から、次式で与えられる。

$$\Delta E_p = E_p - E_{1/2} = E_p^{\text{obs}} - E_{1/2}^{\text{obs}} \quad (5.5)$$

ΔE_p は $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ を含まないため、 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ を変化させて測定した ΔE_p の ν 依存性から FeCp^+ の界面イオン移動速度の $\Delta\phi$ 依存性を解析することが可能である。

Fig. 5-4 の結果から計算した ΔE_p の $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ 依存性 ($r_d \sim 26 \mu\text{m}$) を Fig. 5-6 に示す。図から明らかなように、 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ が減少するにしたがって ΔE_p も減少する。これは油滴から溶液への FeCp^+ の界面イオン移動速度が増加したことを示している。また、 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi = -0.190, -0.132 \text{ V}$ における ΔE_p の ν 依存性は、実験誤差の範囲内で良く一致した。油滴から溶液への FeCp^+ の界面イオン移動速度が油滴内の FeCp^+ の拡散速度よりも十分に速いとき、油滴から水相への FeCp^+ の物質移動の律速過程は油滴内の拡散となる。 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi = -0.190, -0.132 \text{ V}$ で ΔE_p の ν 依存性が一致することから、 FeCp^+ の界面イオン移動速度は油滴内の FeCp^+ の拡散速度よりも明らかに速く、 FeCp^+ の油滴内拡散が律速であると考えられる。

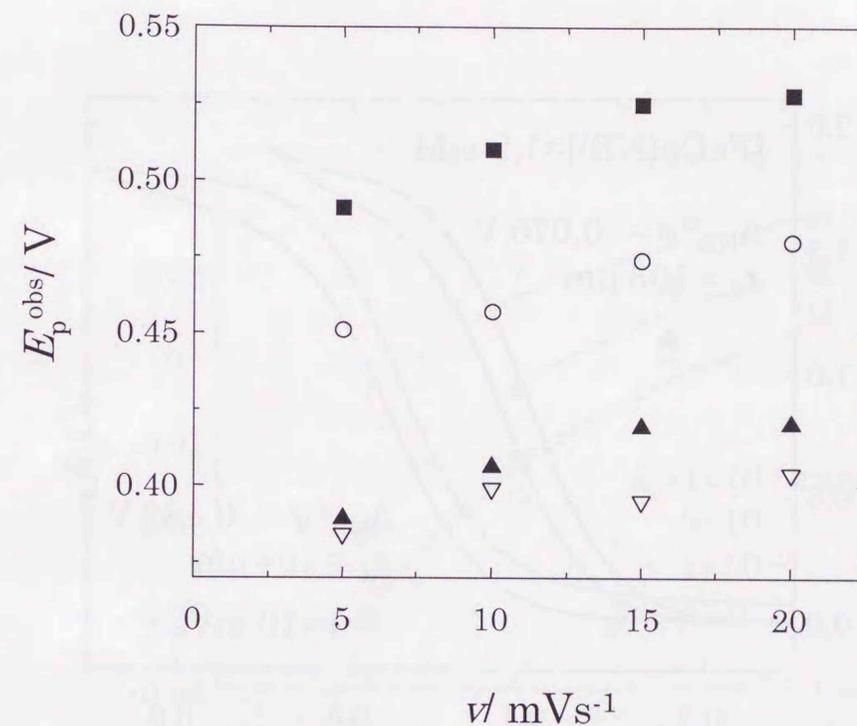


Fig. 5-4 E_p^{obs} の ν 依存性 ($r_d \sim 26 \mu\text{m}$)
 $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi = -0.190$ (■), -0.132 (○), -0.075 (▲), -0.038 V (▽)

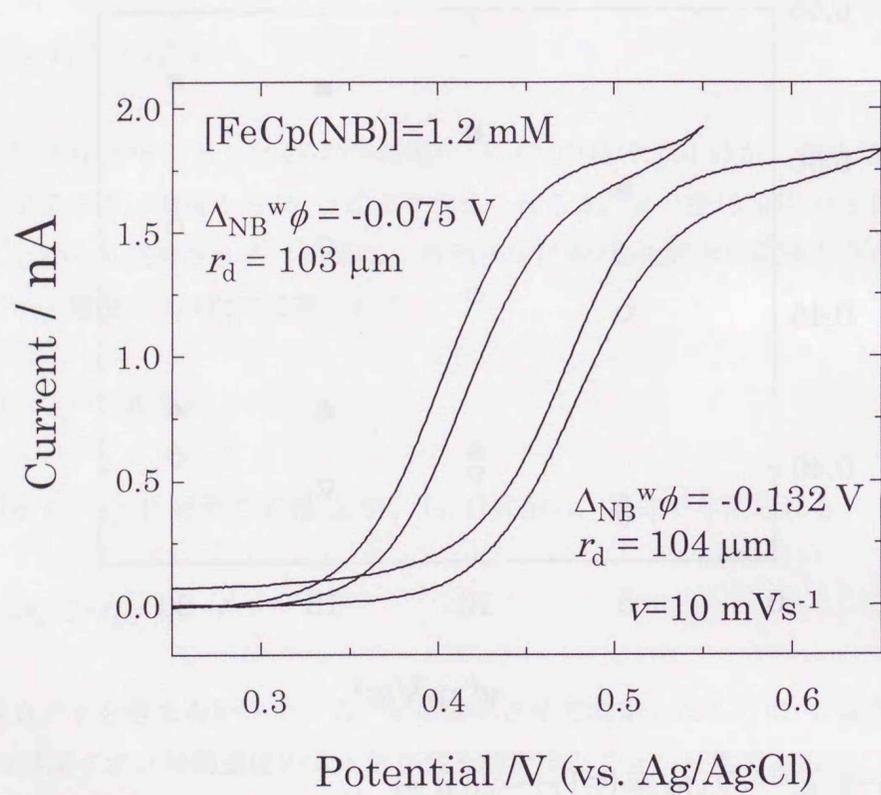


Fig. 5-5 単一NB油滴/溶液系におけるFeCp/FeCp⁺のサイクリックボルタモグラム ($r_d \sim 100 \mu\text{m}$).

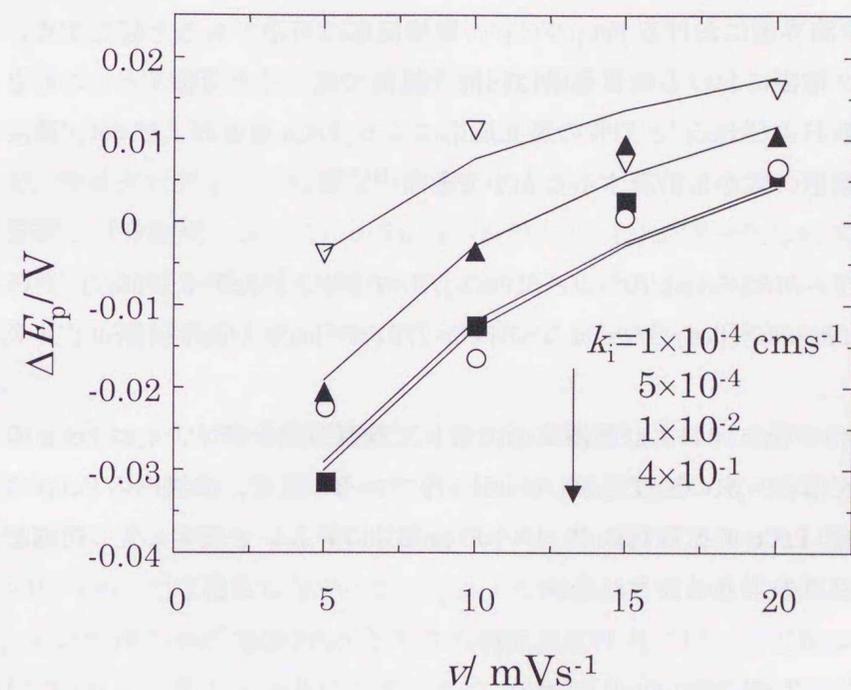


Fig. 5-6 ΔE_p の v 依存性 ($r_d \sim 26 \mu\text{m}$)
 • $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi = -0.190$ (■), -0.132 (○), -0.075 (▲), -0.038 V (▽)
 • 実線はシミュレーション ($r_d = 25.5 \mu\text{m}$)

5-3-3 フェロセニウムカチオンの界面イオン移動の速度論的検討

FeCp⁺の物質移動過程は油滴/電極界面における電子移動反応, 油滴内の拡散, 油滴/溶液間の微小球状界面イオン移動が連続的に起こる複雑な過程であり, CVの波形を数学的に解析することは非常に困難である. そこで微小油滴における界面イオン移動を考慮した物質移動過程のモデルをたて, 単一微小油滴でのFeCp/FeCp⁺のCVのデジタルシミュレーションを行い, 測定値との比較からFeCp⁺の界面イオン移動について速度論的な解析を行った.

電極/NB油滴界面におけるFeCp/FeCp⁺の電極反応は可逆であると仮定する. マイクロディスク電極における物質移動は円筒状拡散で起こると近似する. このとき, 油滴内の拡散およびFeCp⁺とTPB⁻の還元反応による, FeCp濃度およびFeCp⁺濃度の時間変化は, 以下の式から計算することができる^{19), 22)}.

$$\frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial t} = D(\frac{\partial^2[\text{FeCp}]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial r} + \frac{\partial^2[\text{FeCp}]}{\partial z^2}) + k_s[\text{FeCp}^+] \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial t} = D(\frac{\partial^2[\text{FeCp}^+]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial r} + \frac{\partial^2[\text{FeCp}^+]}{\partial z^2}) - k_s[\text{FeCp}^+] \quad (5.7)$$

r, z は油滴の半径方向および電極表面に対して垂直方向を表す. k_s はFeCp⁺のTPB⁻による還元反応の一次の速度定数(=0.051 s⁻¹)である. また, 油滴内のFeCp⁺の拡散定数はNB中のFeCpの拡散定数 D (=4×10⁻⁶ cm²s⁻¹)に等しいと仮定した. 初期および境界条件は以下のように表される.

$$[\text{FeCp}] = 1.2 \text{ mM}, [\text{FeCp}^+] = 0 \quad (t=0) \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial r} = \frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial r} = 0 \quad (r=0) \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial z} = \frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial z} = 0 \quad (z=0, r < r_c) \quad (5.10)$$

$$\frac{[\text{FeCp}^+]}{[\text{FeCp}]} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E(t) - E^0)\right], \quad \frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial z} = -\frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial z} \quad (z=0, r \leq r_c) \quad (5.11)$$

$E(t)$ は電極電位であり, $E(t) = E_{ini} + vt$ (E_{ini} は掃引開始電位)で表される. 油滴/溶液界面ではFeCp⁺の界面イオン移動が起こる. 油滴の周囲の溶液にはFeCp⁺は予め存在せず, 油滴から溶液に移動したFeCp⁺は球状拡散のため速やかにバルク溶液へと移動することから, 水相から油滴へのFeCp⁺の界面イオン移動は無視することができる

ると仮定した. したがって, 油滴/溶液界面に相当する体積要素における[FeCp⁺]の時間変化は次式で与えられる.

$$\frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial t} = D(\frac{\partial^2[\text{FeCp}^+]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial r} + \frac{\partial^2[\text{FeCp}^+]}{\partial z^2}) - k_s[\text{FeCp}^+] - Ak_i[\text{FeCp}^+]/V \quad (5.12)$$

k_i は油滴から溶液へのFeCp⁺の界面イオン移動速度定数であり, A および V は油滴/溶液界面に相当する面積および体積である. また, 境界条件は次式で与えられる.

$$\frac{\partial[\text{FeCp}]}{\partial X} = \frac{\partial[\text{FeCp}^+]}{\partial X} = 0 \quad (X=r \text{ または } z) \quad (5.13)$$

そこで, マイクロディスク電極上の油滴をFig. 5-7に示すように, 円環状の微小空間で分割し(分割幅: $\Delta R = \Delta Z = 0.5 \mu\text{m}$), (5.6)~(5.13)を差分化した式から, 界面イオン移動に伴う単一微小油滴のCVのデジタルシミュレーションを, k_i をパラメータとして陽解法により行った. デジタルシミュレーションの詳細は付章で説明する.

シミュレーションにより計算されたCVをFig. 5-8, Fig. 5-9に示す. $r_c = 12.5 \mu\text{m}$ および $\Delta t = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}$ (即ち $D\Delta t / \Delta r = D\Delta t / \Delta z = 0.23$)である. $r_c = 25.5 \mu\text{m}$ の単一油滴についてシミュレートしたCVは酸化ピークを持つ波形となった. 還元ピークは $k_i > \sim 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ では発生しなかった. E_p は v の減少と共に負電位方向にシフトした. また, $k_i > \sim 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ではFeCp⁺とTPB⁻の還元反応は E_p にほとんど影響を与えなかった(<3 mV). 一方, Fig. 5-9に示すように, $r_c = 100 \mu\text{m}$ の油滴でシミュレートしたCV($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$)は, 実験結果と同じS字形の波形となり, $E_{1/2}$ は k_i にほとんど依存しなかった(<3 mV). このように, シミュレーションで得られる単一微小油滴のCVは, 実際に測定したCVの特徴を良く再現した.

次に $\Delta_w^{\text{NB}}\phi$ を変化させて測定した ΔE_p とシミュレーションから計算した ΔE_p の v 依存性を比較した. Fig. 5-4に示すように, k_i が増加するにしたがってシミュレーションで得られる ΔE_p も減少した. これは実際の測定において $\Delta_w^{\text{NB}}\phi$ を減少させときの結果に対応する. また, $k_i > \sim 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ではシミュレーションから計算した ΔE_p は互いに重なり, $\Delta_w^{\text{NB}}\phi = -0.190$ および -0.132 V で測定した ΔE_p の v 依存性の結果ともほぼ一致した. このことから, $\Delta_w^{\text{NB}}\phi \leq -0.132 \text{ V}$ ではFeCp⁺の界面イオン移動は十分に速く, 油滴から水相へのFeCp⁺の物質移動は, 油滴内のFeCp⁺の拡散が律速で

あることがシミュレーションとの比較からも示された. 以上のように $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi$ を変化させて測定した ΔE_p の ν 依存性が, k_i を変化させたときのシミュレーションにより良く再現できたことから, シミュレーションモデルは適切であることが示された.

単一微小油滴における CV の E_p の ν 依存性は以前にも報告されているが¹³⁾, その原因が油滴/溶液界面イオン移動であるか, 油滴/電極界面における不可逆的な電極反応であるかは特定されてはいなかった. 電極吸着物質や薄層セルで測定した電流ピークを持つ CV では, 電極における酸化反応が非可逆になれば, E_p は E^0 よりも正電位方向にシフトする¹⁹⁾. しかし, FeCp^+ の界面イオン移動速度が油滴内拡散速度よりも十分に速い条件 ($\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi \leq -0.132 \text{ V}$) では, 測定した $\Delta E_p (=E_p - E_{1/2})$ は負の値となる. $E_{1/2}$ は E^0 とほぼ等しいと近似できることから, E_p は E^0 よりも負電位方向にシフトしている. この結果は, 油滴/電極界面における非可逆的な電極反応と相反するものである. 電極反応が可逆とした油滴/溶液界面を経由する物質移動モデルから ΔE_p シフトを十分に説明できることから, 単一微小油滴系で測定した CV に見られる ΔE_p シフトの主要な原因は, 油滴から溶液への FeCp^+ の界面イオン移動であると結論することができた.

そこで, FeCp^+ の標準イオン移動電位である $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi = -0.075 \text{ V}$ における ΔE_p の ν 依存性とシミュレーションの結果を比較したところ, $k_i = 5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ で最も良く実験結果を再現できた. この値は TAA^+ など他の一価のカチオンで報告されている値 ($\sim 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) よりもかなり低い^{5), 6)}. しかし, 油相中において後続反応を伴う FeCp^+ についての報告例はない. 単一油滴の微小油滴における CV 測定とデジタルシミュレーションを利用した本測定法により, 初めて標準イオン移動電位における FeCp^+ のイオン移動速度定数を決定することができた.

本実験の単一微小油滴系における油滴から溶液への界面イオン移動過程では, 評価可能な k_i の上限は, 油滴内の FeCp^+ の拡散が律速になったときである. このときの k_i は次式により見積もることができる¹⁹⁾.

$$k_i \leq D/r_d \quad (5.14)$$

$D = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_d = 25 \mu \text{ m}$ のとき, $k_i \leq 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ となる. 測定結果において, $\Delta_{\text{w}}^{\text{NB}}\phi \leq -0.132 \text{ V}$ のとき, シミュレーションとの比較から見積もった k_i ($\sim 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$) は, この値よりも十分大きく, 油滴内の FeCp^+ 拡散が律速になっていることが示唆される. また, 評価可能な k_i の下限は, 界面イオン移動と競争的に起こる油滴内の

後続化学反応により決定される. このときの k_i は油滴が球であると近似すると, 次式により見積もることができる.

$$k_i \geq (V/A) k_s = (r_d/3) k_s \quad (5.15)$$

V , A は微小油滴の体積 ($(4/3)\pi r_d^3$) および表面積 ($4\pi r_d^2$), k_s は一次の後続化学反応速度定数である. $r_d = 25 \mu \text{ m}$, $k_i = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ のとき, k_i を評価することが可能な均一化学反応速度の範囲は, $k_s < 1.2 \text{ s}^{-1}$ であり, 油滴内における TPB による FeCp^+ から FeCp^+ への均一還元反応の速度定数 ($= 0.051 \text{ s}^{-1}$) は十分この範囲内である. 以上のことから, マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学法による, 単一微小油滴/溶液系の CV 測定は, 後続化学反応を伴う不安定な反応中間体イオンの界面イオン移動イオン移動を速度論的に検討するための有力な方法である.

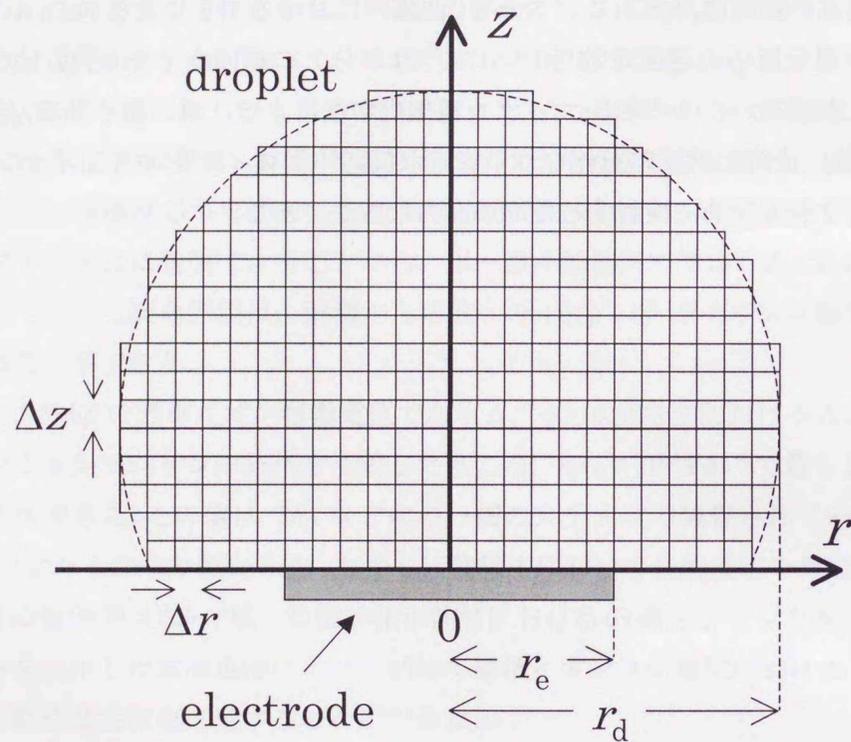


Fig. 5-7 単一油滴／電極系のシミュレーションにおける空間格子

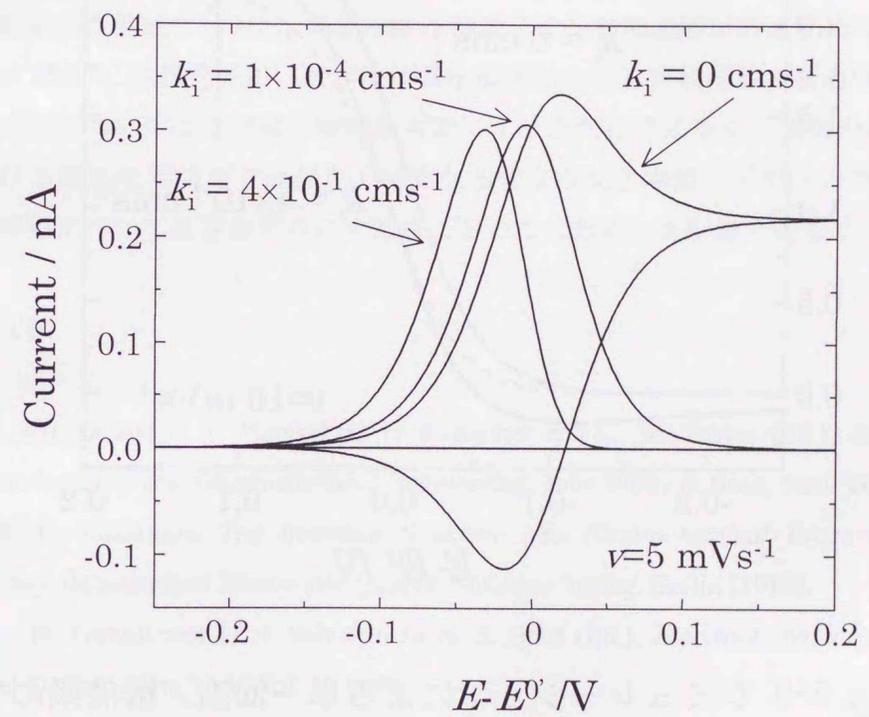


Fig. 5-8 シミュレーションによる単一油滴／溶液系のサイクリックボルタモグラム ($r_d = 25.5 \mu\text{m}$).

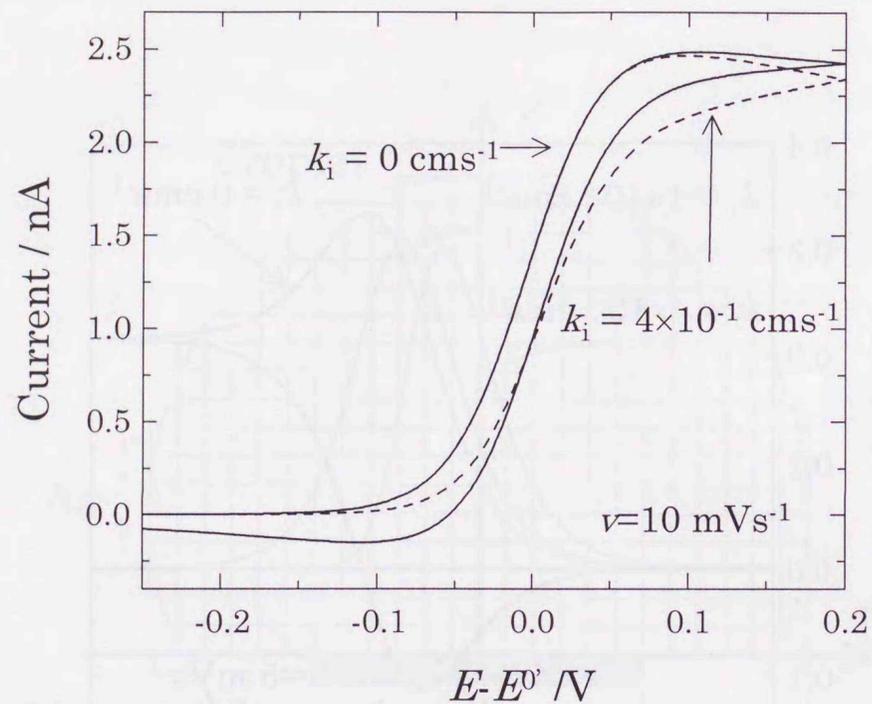


Fig. 5-9 シミュレーションによる単一油滴/溶液系の
サイクリックボルタモグラム ($r_d = 100.0 \mu\text{m}$).
・実線: $k_i = 0 \text{ cms}^{-1}$ 点線: $k_i = 4 \times 10^{-1} \text{ cms}^{-1}$

5-4 まとめ

マイクロファイバー操作・マイクロ電気化学法により、油滴内で電気化学的に生成したフェロセニウムカチオンの界面イオン移動を含む物質移動過程を測定した。単一微小油滴中のフェロセン/フェロセニウムカチオンのCVにおけるピーク電位のシフトは、油滴から溶液へのフェロセニウムカチオンの界面イオン移動が原因であることを明らかにした。また、ピーク電位シフトの液間電位差依存性をデジタルシミュレーションの結果と比較することにより、フェロセニウムカチオンの界面イオン移動を速度論的に検討し、界面イオン移動イオン移動速度定数を初めて決定することができた。本研究で用いた手法は微小領域における球状界面を経由するイオン移動過程についてより詳細な検討を可能にする点だけではなく、従来の油/水界面における電気化学測定では測定不可能な不安定な反応中間体イオンの界面イオン移動過程について測定を可能にする点においても非常に有意義である。

参考文献

- 1) J. Koryta and P. V. Vanysek in H. Gerischer and C. W. Tobias (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- 2) V. E. Kazarinov, *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- 3) H. H. Girault and D. J. Schiffrin in A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, Vol. 15 (1981).
- 4) H. H. Girault in R. E. White, B. E. Conway and J. O. Bockris (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, Vol. 25 (1993).
- 5) Z. Samec and T. Kakiuchi in H. Gerischer and C. W. Tobias (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Science*, VCH, Weinheim, Vol. 4 (1995).
- 6) Z. Samec in A. G. Volkov and D. W. Deamer (Ed.), *Liquid-Liquid Interfaces*, CRC Press, Boca Raton (1981).
- 7) Z. Samec, V. Marecek and J. Waber, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 246 (1975).
- 8) Z. Samec, V. Marecek and J. Waber, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 11 (1975).
- 9) Z. Samec, V. Marecek, J. Waber and D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 105 (1988).

- 10) G. Geblewicz and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 27 (1988).
- 11) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 153 (1991).
- 12) Z. Samec, V. Marecek and J. Waber, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 11 (1979).
- 13) V. J. Cunnane, G. Geblewicz and D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta*, **40**, 3005 (1995).
- 14) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 109 (1994).
- 15) K. Nakatani, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 383 (1994).
- 16) K. Nakatani, M. Wakabayashi, K. Chikama and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6749 (1996).
- 17) K. Nakatani, M. Sudo and N. Kitamura, *J. Phys. Chem.*, **102**, 2908 (1998).
- 18) T. Kakiuchi and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3099 (1987).
- 19) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods.*, Wiley, New York (1980).
- 20) K. Nakatani, M. Sudo and N. Kitamura, *Anal. Chem.*, **72**, 339 (2000).
- 21) J. Hanzlic, Z. Samec and J. Hovorka, *J. Electroanal. Chem.*, **216**, 303 (1987).
- 22) D. Briz, *Digital Simulation in Electrochemistry 2nd ed.*, Springer-Verlag, Heidelberg (1988).

第六章 総括

本研究では、マイクロディスク電極およびマイクロアレイ電極を使用した電気化学測定法と、レーザー捕捉法、マイクロファイバー操作法を組み合わせた方法を開発すると共に、これを用いて単一微小油滴/溶液系における界面に参与した物質移動や化学反応に大きく影響するイオン種の物質移動過程を直接測定し、速度論的かつ定量的な検討を行った。

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ことの重要性を述べた。また、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し、単一微小油滴/溶液系における物質移動過程や反応機構をより深く検討するには、界面および近傍のイオン移動過程の詳細な解析が重要であることを述べた。

第二章では、マイクロ電極を使用した電気化学測定法の特徴を説明し、均一溶液中におけるサイクリックボルタンメトリーについて説明した。また、レーザー捕捉法およびマイクロファイバー操作法とマイクロ電気化学測定法を組み合わせた単一微小油滴の電気化学測定システムの構成について述べた。

第三章では、マイクロアレイ電極を使用した電気活性種の生成と捕捉の電気化学測定から、溶液中において化学反応を伴うイオン種の物質移動過程について解析を行った結果を述べた。溶液中において共存する亜硫酸イオンとスルホン化反応するキノンジイミン誘導体について、マイクロ電極上での酸化体の生成と捕捉を利用したサイクリックボルタモグラムを測定したとき、キノンジイミンが再還元される割合を表す捕捉率は亜硫酸イオン濃度および電極間距離が増加するにしたがって減少した。これは油滴/溶液界面近傍の溶液中におけるイオン種の濃度分布は拡散距離や競争的に起こる化学反応に大きく依存することを示唆するものであり、油滴中の色素生成反応が溶液中のイオン種の物質移動距離に影響を受けることを支持するものである。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作製し、単一微小油滴/溶液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た。マイクロ電極上の油滴の近傍に電極を配置することにより、油滴内で電気化学的に生成し

たヒドロキシエチルフェロセニウムカチオンを周囲の溶液中で捕捉されることが実験的に確認された。これはマイクロアレイ電極による生成と捕捉を利用した測定から、油滴から溶液への界面イオン移動を伴うイオン種の物質移動過程を直接的に測定することが可能であることを示すものである。このとき、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は、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仮定して解析した。この結果、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は油滴および水相中の拡散が律速過程であることを明らかにした。

第五章では、フェロセニウムカチオンの単一ニトロベンゼン微小油滴から周囲の溶液中への界面イオン移動について述べた。油滴内のフェロセン/フェロセニウムカチオンのサイクリックボルタンメトリーに観測される波形およびピーク電位の電位掃引速度依存性は、油滴から溶液へのフェロセニウムカチオンの界面イオン移動が原因であることを明らかにした。これにより、ピーク電位シフトの掃引速度依存性から界面イオン移動について速度論的に解析が可能であることを示唆された。そこでサイズの異なる油滴でサイクリックボルタモグラムの測定することにより、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は、ニトロベンゼン/溶液界面の液間電位差に依存することを確認した。以上のこと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することにより、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ができた。

本研究ではマイクロディスク電極およびマイクロアレイ電極を使用した電気化学測定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手法は、単一微小油滴/溶液系において溶液中および界面イオン移動を伴う物質移動過程を、後続反応を伴う不安定なイオン種について直接的かつ速度論的に解析するために非常に有効な手法であることを示した。これより得られた知見から、単一油滴/溶液系における微小球状油/水界面を経由するイオン種の物質移動過程について、さらに油滴/溶液界面が関与する物質移動や化学反応全体について、微視的な反応機構やそれらを支配する要因についてより詳細な理解が進むものと期待する。

付章 マイクロ電極による電気化学測定のデジタルシミュレーション

A-1 シミュレーションの概要

第三章で述べた電極反応には溶液内化学反応が、また第五章で述べた電極反応には油滴内化学反応や界面イオン移動が伴う。これらの溶液内化学反応や界面イオン移動は電流-電位曲線の形状に影響を与える。したがって、濃度や電位掃引速度など様々な条件を変化して測定した電流-電位曲線を解析することにより、電極反応に溶液内化学反応や界面イオン移動が伴うイオン種の物質移動過程を解析することができる。しかし、反応機構が単純な場合以外は電流-電位曲線の詳細な解析は困難である。このような場合にはコンピュータによるデジタルシミュレーションが有効な解析手段となる^{1),2)}。予想される物質移動過程のモデルを立て、そのモデルに従ったプログラムを製作し、電流-電位曲線を計算する。シミュレーションの結果と実際の測定結果を比較することによって、イオン種の物質移動過程に存在する複雑な反応機構について熱力学的、速度論的な情報を得ることができる。

本研究では、第三章においてキノンジイミン誘導体のスルホン化反応速度定数、および第五章においてフェロセニウムカチオンの界面イオン移動速度定数の解析にデジタルシミュレーションを使用した。そこで本章では、これらのデジタルシミュレーションに使用した物質移動過程のモデルおよび数式について説明し、FORTRANにより作成したプログラムを示す。

A-2 マイクロアレイ電極による G-C モード測定のためのデジタルシミュレーション

A-2-1 反応系のモデル化

作用電極は二本のバンド電極が並列しているマイクロアレイ電極とした。G極はAが十分酸化可能な電位で、 $A \rightarrow B + ne^-$ の反応が起こり、C極はBが十分還元可能な電位で、 $B - ne^- \rightarrow A$ の電極反応が起こるとした。測定溶液はAのみが存在するとした。物質移動は拡散のみで起こり、泳動、対流は考慮しなかった。G極で生成したBは拡散中に反応し、電気化学的に不活性な物質に変化するとした。

A-2-2 物質移動空間の分割

マイクロバンド電極は電極長さが電極幅よりも十分大きいことから、電極長さ方向の濃度変化は無視できると近似した^{3),4)}。そこで溶液中の物質移動空間を Fig. 3-11 に示すように、電極に平行な方向を $X(M)$ ($M=-M_{MAX}, -M_{MAX}+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, M_{MAX}-1, M_{MAX}$)、垂直な方向を $Y(N)$ ($N=1, \dots, M_{MAX}-1, M_{MAX}$) とする $X(M)-Y(N)$ 平面で近似した。G 極と C 極の間を $M=0$ 、電極表面を $N=1$ とした。シミュレーション時間の短縮のため、 $X-Y$ 平面は分割幅 ($\Delta X, \Delta Y$) が一定の区間 (UG: uniform grid) と分割幅が指数関数的に広がっている区間 (EG: exponential grid) を設定した³⁾。UG では $\Delta X = \Delta Y$ とした。 $X(M)$ および $Y(N)$ 方向における UG, EG, G 極, C 極の位置は以下のとおりである。

$$EG: -M_{MAX} \leq M \leq M_1, M_6 \leq M \leq M_{MAX}, N_1 \leq N \leq M_{MAX}$$

$$UG: M_1+1 \leq M \leq M_6-1, 1 \leq N \leq N_1-1$$

$$G \text{ 極}: M_2 \leq M \leq M_3, N=1$$

$$C \text{ 極}: M_4 \leq M \leq M_5, N=1$$

A-2-3 拡散による物質移動

$X-Y$ 平面は $M=0$ に対して対称である。ここでは $M>0$ の空間について説明する。A および B の拡散による濃度の時間変化は、Fick の拡散方程式より次式で表される^{3),4)}。

$$\partial C / \partial t = D(\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2) \quad (A. 1)$$

D は拡散係数であり、A および B の D は等しいとした。 $X-Y$ 平面の UG における A および B の拡散による Δt 後の濃度変化は、(A. 1) を差分近似した次式で計算した^{2),3)}。

$$\begin{aligned} CA(M, N, t + \Delta t) = & CA(M, N, t) + DSIM \{ CA(M+1, N, t) - 2CA(M, N, t) + CA(M-1, N, t) \} \\ & + DSIM \{ CA(M, N+1, t) - 2CA(M, N, t) + CA(M, N-1, t) \} \end{aligned} \quad (A. 2)$$

$$DSIM = D\Delta t / \Delta X^2 = D\Delta t / \Delta Y^2 \leq 0.25 \quad (A. 3)$$

同様の式は B についても成り立つ。DSIM は拡散係数に相当する無次元パラメータであり、(A. 2)において $CA(M, N, t + \Delta t) \geq 0$ のために $DSIM \leq 0.25$ とした。EG では、 ΔX および ΔY が指数関数的に大きくなるため、DSIM の値も変化する³⁾。このときの $X(M)$ 方向における DSIM を次式から求めた。

$$DSIM'(M) = DSIM \quad (M=M_6) \quad (A. 4)$$

$$DSIM'(M) = DSIM / \exp[2\beta(M - (M_6+1) - 5/4)] \quad (M_6+1 \leq M \leq M_{MAX}) \quad (A. 5)$$

$$DSIM''(M) = DSIM / \exp[2\beta(M - (M_6+1) - 3/4)] \quad (M_6 \leq M \leq M_{MAX}) \quad (A. 6)$$

$DSIM'(M)$ および $DSIM''(M)$ は、内側 (M と $M-1$) および外側 (M と $M+1$) の境界における DSIM である。 β は指数関数的な空間のパラメータであり、 $\beta=0.5$ という値が報告されている³⁾。(A. 4)-(A. 6) は $Y(N)$ 方向 ($N_1 \leq N \leq M_{MAX}$) に対しても成り立つ。初期および境界条件は以下のように表される。

$$C_A = C^*, C_B = 0 \quad (t=0, x>0, y>0) \quad (A. 7)$$

$$C_A = C^*, C_B = 0 \quad (t>0, X \rightarrow \infty, Y \rightarrow \infty) \quad (A. 8)$$

$$\partial C_A / \partial y = \partial C_B / \partial y = 0 \quad (t>0, y=0, x \text{ は電極以外}) \quad (A. 9)$$

C^* は A の初期濃度である。(A. 7)-(A. 9) 式を次のように差分近似した。

$$CA(M, N, 0) = C^*, CB(M, N, 0) = 0 \quad (-M_{MAX} \leq M \leq M_{MAX}, -N_{MAX} \leq N \leq N_{MAX}) \quad (A. 10)$$

$$CA(M_{MAX}+1, N, t) = C^*, CB(M_{MAX}+1, N, t) = 0 \quad (1 \leq N \leq N_{MAX}) \quad (A. 11)$$

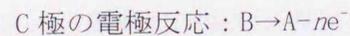
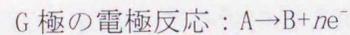
$$CA(M, N_{MAX}+1, t) = C^*, CB(M, N_{MAX}+1, t) = 0 \quad (1 \leq M \leq M_{MAX}) \quad (A. 12)$$

$$CA(M, 1, t) = CA(M, 2, t), CB(M, 1, t) = CB(M, 2, t) \quad (1 \leq M \leq M_4-1, M_5+1 \leq M \leq M_{MAX}) \quad (A. 13)$$

(A. 1)-(A. 13) は $N \leq 0$ についても成立する。

A-2-4 電極反応

G 極および C 極の電極反応は次の通りである.



したがって, 電極反応による A および B の濃度変化は次式から計算した.

$$CA(M, 1, t + \Delta t) = 0 \quad (M2 \leq M \leq M3) \quad (A. 14)$$

$$CB(M, 1, t + \Delta t) = CA(M, 1, t) + CB(M, 1, t) \quad (M2 \leq M \leq M3) \quad (A. 15)$$

$$CA(M, 1, t + \Delta t) = CA(M, 1, t) + CB(M, 1, t) \quad (M4 \leq M \leq M5) \quad (A. 16)$$

$$CB(M, 1, t + \Delta t) = 0 \quad (M4 \leq M \leq M5) \quad (A. 17)$$

G 極および C 極の電流値 (IG, IC) は次式で計算した.

$$IG = (nFID) \sum_{M=M2}^{M3-M2+1} CA(M, 2, t) \quad (A. 18)$$

$$IC = -(nFID) \sum_{M=M4}^{M5-M4+1} CB(M, 2, t) \quad (A. 19)$$

n, F, I は, 反応に関与する電子数, ファラデー定数, 電極長さである.

A-2-5 溶液中の均一化学反応

B は溶液中の後続化学反応によって, 電気化学的に不活性な物質に変わる. このとき B の濃度変化は次式で表される^{2), 4)}.

$$\partial C_B / \partial t = -k_s C_B \quad (t > 0, x > 0, y > 0) \quad (A. 20)$$

k_s は一次反応速度定数 (s^{-1}). (A. 20) を差分して次式を得た.

$$CB(M, 0, t + \Delta t) = (1 - KSIM) CB(M, 0, t) \quad (-M_{MAX} \leq M \leq M_{MAX}, 1 \leq N \leq N_{MAX}) \quad (A. 21)$$

$$KSIM = k_s / \Delta t \quad (A. 22)$$

KSIM は k_s に相当する無次元パラメータであり, (A. 21) において $CB(M, N, t + \Delta t) \geq 0$ となるように $k_s \leq \Delta t$ とした.

A-2-6 プログラムの説明

実際に FORTRAN により作成したプログラムを示す. シミュレーションは陽解法により行った^{2), 5)}. プログラムにおけるパラメータは以下のように設定した.

電極幅の分割数 : ELE=10 (電極幅 : 10×10^{-4} cm に相当)

電極間距離の分割数/2 : GAP=5 (電極間距離 : 10×10^{-4} cm に相当)

拡散定数 : $D=5 \times 10^{-6}$ $cm^2 s^{-1}$

分割幅 : $\Delta X = \Delta Y = 1.0 \times 10^{-4}$ cm

時間幅 : $\Delta t = 10 \times 10^{-4}$ s

UG の分割数 : UNI=25

EG の分割数 : EXPN=10

DSIM=0.24

KSIM=15 ($k_s=0.015$ s^{-1})

電流値は $ZG=IG/nFDCI$, $ZC=IC/nFDCI$ として計算した.

プログラム 1. マイクロアレイ電極による G-C モード測定のパテンシオメトリー

```

C ---SET UP ARRAYS---
DIMENSION CAO(-45:46, -1:31),
+ CBO(-45:46, -1:31),
+ CAN(-45:46, -1:31),
+ CBN(-45:46, -1:31),
+ G(-8:-3), CL(4:9),
+ DSIMY(0:1, -1:31),
+ DSIMX(0:1, -45:46)

REAL LS
OPEN
(unit=2, file='DATA1.TXT', status='NEW')
C ---PARAMETERS---
LIMIT=100010
ELE=10
GAP=10/2
UNI=10+ELE+GAP
EXP=10
DSIM=0.24
MMAX=UNI+EXP
NMAX=UNI+EXP-ELE-GAP
KSIM=15
C ---INITIALIZATION---
DO 10 N=-MMAX, MMAX+1
DO 20 J=0, NMAX+1
CAO(M, N)=1
CBO(M, N)=0
CAN(M, N)=1
CBN(M, N)=0
20 CONTINUE
10 CONTINUE
C ---DIFFUSION COEFFICIENT ---
C --- X DIRECTION ---
DO 30 M=(UNI-1), UNI
DSIMX(0, M)=DSIM
DSIMX(1, M)=DSIM
30 CONTINUE
M=UNI+1
DSIMX(0, M)=DSIM/(EXP(1-0.75))
DSIMX(1, M)=DSIM
DO 40 M=UNI+2, MMAX
RM=M-UNI
DSIMX(0, M)=DSIM/(EXP(RN-0.75))
DSIMX(1, M)=DSIM/(EXP(RN-1.25))

```

```

40 CONTINUE
M=-UNI
DSIMX(0, M)=DSIMX(1, UNI+1)
DSIMX(1, M)=DSIMX(0, UNI+1)
DO 50 M=(UNI+1), -(MMAX-1), -1
RM=1-M
DSIMX(0, M)=DSIMX(1, RM)
DSIMX(1, M)=DSIMX(0, RM)
50 CONTINUE
C --- Y DIRECTION ---
DO 60 N=1, UNI-ELE-GAP
DSIMY(0, N)=DSIM
DSIMY(1, N)=DSIM
60 CONTINUE
N=UNI-ELE-GAP+1
RN=UNI+1
DSIMY(0, N)=DSIMX(0, RN)
DSIMY(1, N)=DSIMX(1, RN)
DO 70 N=UNI-ELE-GAP+2, NMAX
RN=N+ELE+GAP
DSIMY(0, N)=DSIMX(0, RN)
DSIMY(1, N)=DSIMX(1, RN)
70 CONTINUE
K=1
WRITE (2, 520)
520 FORMAT (' ', 'K, log s, ZG, ZC')
C ---DIFFUSION BEYOND N=1 BOX---
1000 DO 80 N=2, NMAX
DO 90 M=(MMAX-1), MMAX
CAN(M, N)=CAO(M, N)
+ +DSIMY(0, N)*(CAO(M, N+1)-CAO(M, N))
+ -DSIMY(1, N)*(CAO(M, N)-CAO(M, N-1))
+ +DSIMX(0, N)*(CAO(M+1, N)-CAO(M, N))
+ -DSIMX(1, N)*(CAO(M, N)-CAO(M-1, N))
CBN(M, N)=CBO(M, N)
+ +DSIMY(0, N)*(CBO(M, N+1)-CBO(M, N))
+ -DSIMY(1, N)*(CBO(M, N)-CBO(M, N-1))
+ +DSIMX(0, N)*(CBO(M+1, N)-CBO(M, N))
+ -DSIMX(1, N)*(CBO(M, N)-CBO(M-1, N))
90 CONTINUE
80 CONTINUE
C ---DIFFUSION INTO N=1 BOX---
N=1

```

```

DO 110 M=(MMAX-1), MMAX
CAN(M, N)=CAO(M, N)
+ +DSIMY(0, J)*(CAO(M, N+1)-CAO(M, N))
+ +DSIMX(0, N)*(CAO(M+1, N)-CAO(M, N))
+ -DSIMX(1, N)*(CAO(M, N)-CAO(M-1, N))
CBN(M, N)=CBO(M, N)
+ +DSIMY(0, J)*(CBO(M, N+1)-CBO(M, N))
+ +DSIMX(0, N)*(CBO(M+1, N)-CBO(M, N))
+ -DSIMX(1, N)*(CBO(M, N)-CBO(M-1, N))
110 CONTINUE
C --- FOLLOWING EC REACTION ---
DO 210 M=-MMAX, MMAX+1
DO 220 N=0, NMAX+1
CBN(M, N)=CBN(M, N)-KSIM*CBN(M, N)
220 CONTINUE
210 CONTINUE
C --- CURRENT FLOW ---
C --- GENERATOR ---
F=0
DO 130 M=-GAP, -(GAP+ELE-1), -1
G(M)=CAN(M, 1)
F=F+G(M)
130 CONTINUE
ZG=F/DSIM
C --- COLLECTOR ---
F=0
DO 140 M=GAP+1, GAP+ELE
CL(M)=CBO(M, 1)
F=F+CL(M)
140 CONTINUE
ZC=F/DSIM
C --- FARADAIC CONVERSION---
C --- GENERATOR ---
DO 150 N=-GAP, -(GAP+ELE-1), -1
CBN(M, 1)=CBN(M, 1)+CAN(M, 1)
CAN(M, 1)=0
150 CONTINUE
C --- COLLECTOR ---

```

```

DO 160 M=GAP+1, GAP+ELE
CAN(M, 1)=CAN(M, 1)+CBN(M, 1)
CBN(M, 1)=0
160 CONTINUE
C ---SET UP OLD ARRAYS FOR NEXT ITERATION---
C
DO 170 N=1, NMAX
DO 180 M=(MMAX-1), MMAX
CAO(M, N)=CAN(M, N)
CBN(M, N)=CBN(M, N)
180 CONTINUE
170 CONTINUE
C ---DATA SAVE---
RK=K
S=4.*DSIM*RK/(ELE**2)
LS=ALOG10(S)
IF (K.EQ.1) THEN
WRITE (2, 510) K, LS, ZG, ZC
510 FORMAT (' ', 'I8, ', ' ', 'E12.4, ', ' ',
+ E12.4, ', ', ' ', 'E12.4)
write(*, *) k
ENDIF
C
IF (K.EQ.2) THEN
WRITE (2, 510) K, LSITA, ZG, ZC
write(*, *) k
ENDIF
C
...
...
C
K=K+1
IF (K.NE.LIMIT) GO TO 1000
CLOSE (unit=2)
STOP
END

```

A-3 界面イオン移動を伴う単一微小油滴のサイクリックボルタンメトリーのデジタルシミュレーション

A-3-1 反応系のモデル化

使用電極はマイクロディスク電極とした。電極上の油滴には A のみが存在するとした。油滴内の物質移動は拡散のみで起こり、泳動、対流は起こらないとした。電極電位は掃引速度, v で変化し, $A \leftrightarrow B + ne^-$ の可逆な電極反応が起こるとした。B は拡散中の後続反応により A に還元されるとした。油滴/溶液界面に到達した B は溶液側に界面イオン移動するとした。

A-3-2 物質移動空間の分割

マイクロディスク電極における拡散は、電極表面に平行な方向は、電極中心から半径方向への放射状拡散、垂直な方向は線形拡散で近似できる⁶⁾。そこで電極近傍の電極上の油滴に相当する物質移動空間を油滴と電極平面との接触角 (θ) を考慮して Fig. 5-7 に示すような円環状の微小空間に分割した。電極に平行な方向を $R(M)$ ($M=0, 1, 2, \dots, MMAX(N)$), 垂直な方向を $Z(N)$ ($N=0, 1, 2, \dots, NMAX(M)$) とした。マイクロディスク電極の中心を $M=0$, 電極表面を $N=0$ とした。 $R(M)$ - $Z(N)$ 空間の分割幅は等しい ($\Delta R = \Delta Z$) とした。 r_d を油滴半径, r_e を電極半径としたとき, $NMAX(0) (=RNMAX)$, $MMAX(N)$ および電極半径に相当する $M(=MELE)$ は次式から求めた。

$$RNMAX = r_d(1 - \cos \theta) / \Delta R \quad (A. 23)$$

$$MMAX(N) = (r_d^2 - (N \Delta R + r_d \cos \theta)^2)^{1/2} / \Delta R \quad (A. 24)$$

$$MELE = r_e / \Delta R \quad (A. 25)$$

A-3-3 拡散による物質移動

円筒状拡散による A および B の濃度の時間変化は、円筒状の拡散方程式より次式で表される。

$$\partial C / \partial t = D(\partial^2 C / \partial r^2 + 1/r \cdot \partial C / \partial r + \partial^2 C / \partial z^2) \quad (A. 26)$$

D は拡散係数であり, A および B の D は等しいとした。 $R(M)$ - $Z(N)$ 空間における A の濃度 ($CA(M, N, t)$) の時間変化は, (A. 26) を差分近似した次式から計算した^{2), 6)}。

$$\begin{aligned} CA(M, N, t + \Delta t) = & CA(M, N, t) + DSIM \{CA(M+1, N, t) - 2CA(M, N, t) + CA(M-1, N, t)\} \\ & + DSIM(1/M) \{CA(M+1, N, t) - CA(M, N, t)\} \\ & + DSIM \{CA(M, N+1, t) - 2CA(M, N, t) + CA(M, N-1, t)\} \end{aligned} \quad (A. 27)$$

$$DSIM = D \Delta t / \Delta R^2 = D \Delta t / \Delta Z^2 \quad (A. 28)$$

同様の式は B の濃度 ($CB(M, N, t)$) についても成り立つ。 $DSIM$ はシミュレーションにおける無次元の拡散係数に相当するパラメータであり, $DSIM$ の値によって $\Delta R (= \Delta Z)$ および Δt の値が一意に決定される。 (A. 27) において $CA(M, N, t + \Delta t) \geq 0$ のため, $DSIM \leq 0.25$ とした。初期および境界条件は以下のように表される。

$$C_A = C^*, C_B = 0 \quad (t=0, r \geq 0, z \geq 0) \quad (A. 29)$$

$$\partial C_A / \partial r = \partial C_B / \partial r = 0 \quad (t > 0, r = 0, z \geq 0) \quad (A. 30)$$

$$\partial C_A / \partial z = \partial C_B / \partial z = 0 \quad (t > 0, r > r_e, z = 0) \quad (A. 31)$$

C^* は A の初期濃度。 (A. 29)-(A. 31) 式を次のように差分近似した^{2), 6)}。

$$CA(M, N, 0) = C^*, CA(M, N, 0) = 0 \quad (0 < M \leq MMAX(N), 0 < N \leq NMAX(M)) \quad (A. 32)$$

$$CA(0, N, t) = CA(1, N, t), CB(0, N, t) = CB(1, N, t) \quad (0 < N \leq NMAX(M)) \quad (A. 33)$$

$$CA(M, 0, t) = \{4CA(M, 1, t) - CA(M, 2, t)\} / 3 \quad (MELE < R \leq MMAX(N)) \quad (A. 34)$$

$$CB(M, 0, t) = \{4CB(M, 1, t) - CB(M, 2, t)\} / 3 \quad (MELE < R \leq MMAX(N)) \quad (A. 35)$$

A-3-4 電極反応

サイクリックボルタンメトリーにおいて電極反応が可逆な場合, 電位 $E(t)$ における電極表面 ($Z=0$) の A の濃度 ($C_{A,z=0}$) および B の濃度 ($C_{B,z=0}$) および電流 (i) は次式となる.

$$C_{B,y=0}/C_{A,y=0} = \exp[(nF/RT)(E(t)-E^0)] \quad (t>0, 0 < r \leq r_0, z=0) \quad (\text{A. 36})$$

$$E(t) = E_{ini} + \nu t \quad (\text{A. 37})$$

$$i/nFA_{cle} = D(\partial C_A/\partial y)_{z=0} = -D(\partial C_B/\partial y)_{z=0} \quad (t>0, 0 < r \leq r_0, z=0) \quad (\text{A. 38})$$

E_{ini} は掃引開始電位, $E(t)$ は電極電位, E^0 は A/B 系の酸化還元電位, ν は電位掃引速度, A_{cle} は電極面積. そこで, (A. 36)-(A. 38) を次のように差分近似した^{2), 6)}.

$$CB(M, 0, t)/CA(M, 0, t) = \exp\{(nF/RT)(E(t)-E^0)\} = P(t) \quad (0 < M \leq MELE) \quad (\text{A. 39})$$

$$\begin{aligned} & \{-CA(M, 2, t) + 4CA(M, 1, t) - 3CA(M, 0, t)\} \\ & = -\{CB(M, 2, t) + 4CB(M, 1, t) - 3CB(M, 0, t)\} \quad (0 < M \leq MELE) \end{aligned} \quad (\text{A. 40})$$

(A. 39), (A. 40) より, 電極反応による A および B の濃度変化を次式から計算した.

$$CA(M, 0, t+\Delta t) = \{4CA(M, 1, t) + 4CB(M, 1, t) - CA(M, 2, t) - CB(M, 2, t)\} / \{3 + 3\exp(P(t))\} \quad (0 < M \leq MELE) \quad (\text{A. 41})$$

$$CB(M, 0, t+\Delta t) = CB(M, 0, t+\Delta t) \exp(P(t)) \quad (0 < M \leq MELE) \quad (\text{A. 42})$$

(A. 41), (A. 42) より, 電流 (I) を次式から計算した.

$$I = (nF\pi \Delta RD) \sum_{M=1}^{MELE} \{4M(CA(M, 1, t) - 3CA(M, 0, t) - CA(M, 0, t))\} \quad (\text{A. 43})$$

A-3-5 油滴中の均一化学反応

B が油滴中の後続反応によって, A に還元される場合, A および B の濃度変化は次式で表される.

$$\partial C_A/\partial t = k_s C_B \quad (t>0, r \geq 0, z \geq 0) \quad (\text{A. 44})$$

$$\partial C_B/\partial t = -k_s C_B \quad (t>0, r \geq 0, z \geq 0) \quad (\text{A. 45})$$

k_s は一次反応速度定数 (s^{-1}) である. (A. 44), (A. 45) を差分式で表すと次式を得る.

$$CA(M, N, t+\Delta t) = CA(M, N, t) + KSIM \times CB(M, N, t) \quad (0 < M \leq MMAX(N), 0 < N \leq NMAX(M)) \quad (\text{A. 46})$$

$$CB(M, N, t+\Delta t) = CB(M, N, t) - KSIM \times CB(M, N, t) \quad (0 < M \leq MMAX(N), 0 < N \leq NMAX(M)) \quad (\text{A. 47})$$

$$KSSIM = k_s / \Delta t \quad (\text{A. 48})$$

KSSIM は k_s に相当する無次元パラメータであり, (A. 47) において $CB(M, N, t+\Delta t) \geq 0$ のため $k_s \leq \Delta t$ とした.

A-3-6 油滴から溶液への界面イオン移動

油滴/溶液界面に到達した B は溶液側に移動する. このとき, 界面イオン移動による界面近傍の B の濃度変化は次式で表される.

$$\partial C_B/\partial t = -A_{int} k_i C_B / V_{int} \quad (r, z \text{ は界面の位置}) \quad (\text{A. 49})$$

k_i は油滴から溶液への $FeCp^+$ の界面イオン移動速度定数 (cms^{-1}) であり, A_{int} および V_{int} は油滴/溶液界面に相当する体積要素の面積 ($= \pi r^2 \Delta R$) および体積 ($= \pi r^2 \Delta R \Delta \delta$) である. (A. 49) を差分し, 界面に相当する $M(MMAX(N))$ および $N(NINT(M))$ における $CB(M, N, t+\Delta t)$ は次式から計算した.

$$CB(MMAX(N), N, t+\Delta t) = CB(MMAX(N), N, t) - KISIM \times CB(MMAX(N), N, t) \quad (0 < N \leq NMAX(M)) \quad (\text{A. 50})$$

$$CB(M, NINT(M), t+\Delta t) = CB(M, NINT(M), t) - KISIM \times CB(M, NINT(M), t) \quad (0 < M \leq MMAX(N)) \quad (\text{A. 51})$$

$$KISIM = k_i \Delta t / \Delta r \quad (\text{A. 52})$$

KISIM は k_i に相当する無次元パラメータであり, (A. 50)において $CB(MMAX(N), N, t + \Delta t) \geq 0$ およびの (A. 51)において $CB(M, NINT(M), t + \Delta t)$ のため $k_i \leq \Delta R / \Delta t$ とした.

A-3-7 プログラムの説明

実際に FORTRAN により作成したプログラムを示す. シミュレーションは陽解法により行った. プログラムにおけるパラメータを以下に示す.

A の初期濃度: $CINI = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

油滴半径 (r_d): $RDROP = 25.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$

接触角: $\theta = 105^\circ$

電極半径 (r_e): $RELE = 12.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$

電極幅の分割数: $NELE = 25$

拡散定数: $D = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

分割幅 ($\Delta R = \Delta Z$): $DR = 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$

時間幅: $\Delta t = 10 \times 10^{-4} \text{ s}$

$DSIM = 0.23$

一次反応速度定数 (k_s): $KS = 0.051 \text{ s}^{-1}$

イオン移動速度定数 (k_i): $KION = 0.3 \text{ cm s}^{-1}$

掃引開始電位: $EI = -0.25 \text{ V}$

A の酸化還元電位: $E0 = 0.0 \text{ V}$

掃引折返電位: $ER = 0.2 \text{ V}$

電位掃引速度 (v): $V = 0.005 \text{ Vs}^{-1}$

プログラム 2 界面イオン移動を伴う単一微小油滴の CV

```

C ***** MICRO-DROPLET CV *****
C *****DEFINITION *****
REAL*8 CAO(0:200, -1:200),
+ CBO(0:200, -1:200),
+ CAN(0:200, -1:200),
+ CBN(0:200, -1:200)
REAL*8 KION, V, RDROP, PAI, CONAN,
+ RELE, DR, CINI, D, DSIM, EI, ER,
+ EREDOX, F, RC, TC, RTF, RNMAX,
+ RM1(0:200), DT, TK, KSIM, AREA, VOL
+ EK, SCD, POT, CUR, KS, KSSIM,
INTEGER ELE, MMAX(0:200)
C ***** DIFFUSION EQUATION *****
DIFFA(I, J)=CAO(I, J)
++DSIM*(CAO(I+1, J)-CAO(I, J)-
+ CAO(I, J)+CAO(I-1, J))
++DSIM*0.5*(CAO(I+1, J)-CAO(I-1, J))/I
++DSIM*(CAO(I, J+1)-CAO(I, J)-
+ CAO(I, J)+CAO(I, J-1))
DIFFB(I, J)=CBO(I, J)
++DSIM*(CBO(I+1, J)-CBO(I, J)-
+ CBO(I, J)+CBO(I-1, J))
++DSIM*0.5*(CBO(I+1, J)-CBO(I-1, J))/I
++DSIM*(CBO(I, J+1)-CBO(I, J)-
+ CBO(I, J)+CBO(I, J-1))
C ***** DEMENSION CONSTANT *****
KION=0.3
KS=0.051
V=0.005
DR=0.5E-4
DSIM=0.23
RDROP=25.5D-4
PAI=3.1416
CONAN=105.*PAI/180.
RELE=12.5D-4
CINI=1.2D-6
D=4.0D-6
EI=-0.25
ER=0.2
EREDOX=0.0
F=96485
RC=8.3144
TC=293.15
RTF=RC*TC/F
RNMAX= NINT(RDROP*(1-COS(CONAN))/DR)
NELE=NINT(RNELE/DR)
DO 10 J=0, RNMAX
RM1(J)=SQRT(RDROP**2-
+ (J*DR+RDROP*COS(CONAN))**2)
MMAX(J)=NINT(RM1(J)/DR)
10 CONTINUE
IF (MMAX(RNMAX).EQ.0) RNMAX=RNMAX-1
DT=(DR**2)*DSIM/D
TK=RTF/V
LTK=NINT(TK/DT)
LER=ABS(NINT(LTK*(ER-EI)/RTF))
LALL=LER*2
LIMV=NINT(0.001*LTK/RTF)
KSIM=KION*DT/DR
KSSIM=KS*DT
OPEN (20, FILE='data.TXT', STATUS='NEW')
C *****INITIAL CONDITION *****
DO 160 J=-1, RNMAX+1
DO 170 I=0, MMAX(J)+1
CAO(I, J)=1.0
CAN(I, J)=1.0
CBO(I, J)=0.0
CBN(I, J)=0.0
170 CONTINUE
160 CONTINUE
C ***** ITERATION LOOP *****
DO 1000 K=1, LALL
C ***** FARADAIC CONVERSION *****
IF (K.LE.LER) EK=(EI-EREDOX)/RTF
++(DBLE(K)/DBLE(LTK))
IF (K.GT.LER) EK=(ER-EREDOX)/RTF
--(DBLE(K-LER)/DBLE(LTK))
SCD=0.0

```

```

DO 180 I=1, NELE
  CAO(I, 0)=(4*CAO(I, 1)+4*CBO(I, 1)
+CAO(I, 2)-CBO(I, 2))/(3.0+3*EXP(EK))
  CBO(I, 0)=CAO(I, 0)*EXP(EK)
  SCD=SCD+(4*CAO(I, 1)-3*CAO(I, 0)
+ -CAO(I, 2))*I
180 CONTINUE
C *** DIFFUSION ***
C --- WALL CONDITION ---
DO 190 J=0, RNMAX
  CAO(0, J)=CAO(1, J)
  CBO(0, J)=CBO(1, J)
  CAO(MMAX(J)+1, J)=(4*CAO(MMAX(J), J)
+CAO(MMAX(J)-1, J))/3.0
  CBO(MMAX(J)+1, J)=(4*CBO(MMAX(J), J)
+CBO(MMAX(J)-1, J))/3.0
190 CONTINUE
DO 200 I=NELE+1, MMAX(0)
  CAO(I, 0)=(4*CAO(I, 1)-CAO(I, 2))/3.0
  CBO(I, 0)=(4*CBO(I, 1)-CBO(I, 2))/3.0
200 CONTINUE
C --- J=1- RNMAX -1 ---
DO 210 J=1, RNMAX-1
  IF (MMAX(J)-MMAX(J-1)) 220, 220, 230
220 IF (MMAX(J)-MMAX(J+1)) 240, 240, 250
230 IF (MMAX(J)-MMAX(J+1)) 260, 260, 270
C --- WTYPE1 ---
240 CONTINUE
  DO 280 I=1, MMAX(J)-1
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
280 CONTINUE
  I= MMAX(J)
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0

```

```

GOTO 290
C --- WTYPE2 ---
250 CONTINUE
  DO 330 I=1, MMAX(J)+1
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
330 CONTINUE
  DO 370 I= MMAX(J)+1, MMAX(J)-1
  CAO(I, J+1)=(4*CAO(I, J)-
+ CAO(I, J-1))/3.0
  CBO(I, J+1)=(4*CBO(I, J)-
+ CBO(I, J-1))/3.0
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
370 CONTINUE
  I= MMAX(J)
  CAO(I, J+1)=(4*CAO(I, J)-
+ CAO(I, J-1))/3.0
  CBO(I, J+1)=(4*CBO(I, J)-
+ CBO(I, J-1))/3.0
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
GOTO 290
C --- WTYPE3 ---
260 CONTINUE
  DO 380 I=1, MMAX(J)-1
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
380 CONTINUE

```

```

DO 390 I= MMAX(J-1)+1, MMAX(J)-1
  CAO(I, J-1)=(4*CAO(I, J)-
+ CAO(I, J+1))/3.0
  CBO(I, J-1)=(4*CBO(I, J)-
+ CBO(I, J+1))/3.0
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
390 CONTINUE
  I= MMAX(J)
  CAO(I, J-1)=(4*CAO(I, J)-
+ CAO(I, J+1))/3.0
  CBO(I, J-1)=(4*CBO(I, J)-
+ CBO(I, J+1))/3.0
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
GOTO 290
270 CONTINUE
290 CONTINUE
210 CONTINUE
C --- J=RNMAX ---
J=RNMAX
DO 510 I=1, MMAX(J)-1
  CAO(I, J+1)=(4*CAO(I, J)-
+ CAO(I, J-1))/3.0
  CBO(I, J+1)=(4*CBO(I, J)-
+ CBO(I, J-1))/3.0
  CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
  CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
  CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
  CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
  IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
510 CONTINUE

```

```

I=MMAX(J)
CAO(I, J+1)=(4*CAO(I, J)-CAO(I, J-1))/3.0
CBO(I, J+1)=(4*CBO(I, J)-CBO(I, J-1))/3.0
CAN(I, J)=DIFFA(I, J)
CBN(I, J)=DIFFB(I, J)
CAN(I, J)=CAN(I, J)+KSSIM*CBN(I, J)
CBN(I, J)=CBN(I, J)-KSSIM*CBN(I, J)
CBN(I, J)=CBN(I, J)-2.0*KSSIM*CBN(I, J)
IF (CBN(I, J).LT.0.0) CBN(I, J)=0.0
C --- I=1-NELE, J=0 ---
DO 520 I=1, MMAX(0)
  CAO(I, 0)=CAO(1, 0)
  CBN(I, 0)=CBO(1, 0)
520 CONTINUE
C --- I=0, J=0-RNMAX ---
DO 530 J=0, RNMAX
  CAO(0, J)=CAN(1, J)
  CBN(0, J)=CBN(1, J)
530 CONTINUE
C *** SAVE ***
IF (MOD(K, LIMV).NE.0) GOTO 520
POT=EK*RTF+EREDOX
CUR=F*D*CINI*PAI*SCD*DR
WRITE (20, 710) POT, CUR
710 FORMAT (' ', F10.5, ', ', E11.5)
C **** SET UP OLD ARRAYS FOR NEXT ITERATION ****
550 DO 580 J=0, RNMAX
  DO 590 I=0, MMAX(J)
  CAO(I, J)=CAN(I, J)
  CBO(I, J)=CBN(I, J)
590 CONTINUE
580 CONTINUE
1000 CONTINUE
STOP
CLOSE(20)
END

```

参考文献

- 1) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods.*, Wiley, New York (1980).
- 2) D. Briz, *Digital Simulation in Electrochemistry 2nd edn.*, Springer-Verlag, Heidelberg (1988).
- 3) A. J. Bard, J. A. Crayston, G. P. Kittlesen, T. V. Shea and M. S. Wrighton, *Anal. Chem.*, **58**, 2321 (1986).
- 4) T. V. Shea and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **59**, 2101 (1987).
- 5) 山崎郭滋, 偏微分方程式の数値解法入門, 森北出版 (1993).
- 6) D. J. Gavaghan, *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 147 (1997).

研究業績目録

- (1) K. Nakatani, N. Terui and N. Kitamura :
Kinetic Analyses of an Electrochemically-Induced Reaction through a Generation-Collection Mode of Twin-Microband Electrodes.
Bull. Chem. Soc. Jpn., **69**, 997 (1996).
- (2) K. Nakatani, N. Terui, K. Hasebe and N. Kitamura :
Interfacial Mass Transfer across a Single Microdroplet/Water Boundary. Laser Trapping and Generation-Collection Experiments at a Microelectrode Array.
Chem. Lett., **6**, 457 (1996).
- (3) N. Terui, K. Nakatani and N. Kitamura :
Kinetic Analysis of Electrochemically-Induced Ion Transfer across a Single Microdroplet/Water Interface.
J. Electroanal. Chem., in press.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学大学院理学研究科 喜多村昇教授に厚く御礼申し上げます。

北海道大学大学院地球環境科学研究科に在学時、また副査として格別のご配慮と多くの御協力を頂きました同研究科 長谷部清教授に深く御礼申し上げます。

本研究全体を通して、常日頃から多大なる御指導、御助言を頂きました筑波大学化学系 中谷清治助教授に心から感謝いたします。

多くの有益な御助言、御協力を頂きました北海道大学大学院理学研究科 金幸夫助教授に心から感謝いたします。

本論文の副査として御審査頂きました北海道大学大学院理学研究科 魚崎浩平教授に心から感謝いたします。

終始あたたかいご支援を頂きました北海道大学大学院理学研究科 喜多村研究室の皆様、同大学大学院地球環境科学研究科 長谷部研究室の皆様、筑波大学化学系 中谷研究室の皆様心から感謝いたします。

最後に終始変わらず激励し、支援し続けてくれた父と母に心から深く感謝いたします。

