

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009 年度～2011 年度

課題番号：21550077

研究課題名（和文）

温度変調ボルタンメトリーによる液液界面イオン移動エントロピーの研究

研究課題名（英文）

Study on Entropy of Ion Transfer at a Liquid/Liquid Interface by Thermal Modulation Voltammetry

研究代表者：樋上 照男 (HINOUE TERUO)

信州大学・理学部・教授

研究者番号：50143821

研究成果の概要（和文）：

液液界面の温度変調ボルタンメトリーにおいて、120 個の微小油水界面と波長が 532 nm の小型の半導体レーザーを用いて、ボルタンメトリーを装置的に改良し、誰でもが簡単に使用できる装置として完成した。これを用いて、各種の陽イオンや陰イオンの標準イオン移動エントロピー、標準イオン移動自由エネルギー、標準イオン移動エンタルピーを決定した。これらの熱力学的物理量をもとに、イオン移動におけるエントロピーを溶媒和の観点から考察した。

研究成果の概要（英文）：

We have completed an experimental apparatus for thermal modulation voltammetry at a liquid/liquid interface, using micro-liquid/liquid interfaces and a semiconductor laser with a wavelength of 532 nm. The completed apparatus was compact and very easy to use. Using this apparatus, we determined standard entropies, standard free energies, and standard enthalpies for ion-transfer of various kinds of anions and cations. Based on the standard entropies obtained, we discussed entropy for ion-transfer from a viewpoint of ion solvation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,100,000 円	630,000 円	2,730,000 円
2010 年度	900,000 円	270,000 円	1,170,000 円
2011 年度	700,000 円	210,000 円	910,000 円
年度			
年度			
総計	3,700,000 円	1,110,000 円	4,810,000 円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析

1. 研究開始当初の背景

液液界面温度変調イオン移動ボルタンメトリー (TMV) は、2007 年に申請者によって提案された新しいボルタンメトリーであった。TMV は標準イオン移動エントロピーを迅速に測定する測定法であるが、標準イオン移動エントロピーの測定値はまだ少なく、この物理量の溶液化学的な意味付けも明らか

ではなかった。

2. 研究の目的

TMV を装置的に完成し、多くのイオンに対する標準イオン移動エントロピーを測定することによって、この物理量の溶液化学的な意味付けを明らかにすることが研究の目的である。

3. 研究の方法

TMVの装置の改善、完成は、光吸収剤としてクリスタルバイオレット塩の使用、電極として微小界面の使用、並びに熱源として小型で安価、しかも電子制御可能な半導体レーザーの使用によって行った。一方、第4級アンモニウムイオン、1-アルキルピリジニウムイオン、各種のビピリジニウムイオンや陰イオンの標準イオン移動エン트로ピーを測定し、この物理量の溶液化学的意味を理論的に考察した。

4. 研究成果

実験装置の改良

1) 温度変調： 固体電極の場合、電極/溶液界面に温度変調場を形成することはそれほど難しくはない。実際に、電極の内部に周期的に温度が変化するヒーターを取り付けるまたは、電極の裏側から断続光を照射することにより電極/溶液界面の温度変調が試みられた。反対に、溶液側から電極に断続光を照射して温度変調を行うことも可能である。しかし、油水界面の場合、界面に温度変調場を形成するためには工夫が必要である。ヒーターを取り付けることはできないため、断続光照射以外には手段はない。油水界面として、ニトロベンゼン (NB) /水界面がしばしば用いられる。NBは約450 nmより短波長の光を吸収するので、水相側からNB相に向けて450 nmより短波長の光を照射すれば、光が界面に達し、NB相に入射するや否や吸収されて熱を発生する。著者らは、最初、325 nm (~10 mW) と442 nm (~50 mW) に発振波長をもつHe-Cdレーザーの連続レーザー光を、光学断続器を用いて断続光とし、これをNB/水界面に照射して温度を変調した。この手段は有効であったが、1,2-ジクロロエタン (DCE) /水界面では、DCEが光吸収を示す290 nmより短波長の発振波長をもつレーザーが必要となった。しかし、290 nmより短波長の発振波長をもつレーザーが高価であることや、このような紫外線がセルや研究対象イオンに光化学的な影響を与える可能性が大きいことを考慮して、可視光を吸収する物質を水相またはDCE相に溶解し、この吸収を用いて界面の温度変調を試みた。最初に水相に墨汁を加え、DCE相から水相に向けて442 nmのHe-Cdレーザーの断続レーザー光を照射したところ、確かに界面に温度変調場が形成されることが確かめられた。しかし、水相に加えた墨汁のため、イオン移動ボルタモグラムが可逆とはならず、当初のTMVの目的を達するには至らなかった。墨汁の影響として、墨汁に含まれる凝集炭素粒子による研究対象イオンの吸着や水相の粘度の増加が挙げられる。そこで、油相の支持電解質としてしばしば使用されるクリスタルバイオレット

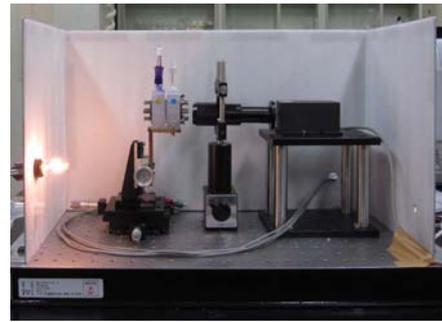


図1 油水界面イオン移動温度変調ボルタメトリー (TMV) の実験装置
左端は電解セル,中央はビームエキスパンダー (10倍),右端はDPSSレーザー.

テトラキス (4-クロロフェニル) ボレート (CVTCIPB) の光吸収を利用することにした。陽イオンのCVは592 nmに吸収極大を示す。最初、He-Neレーザーの633 nm (~30 mW) のレーザー光を水相からDCE相に照射し、CVTCIPBの使用がTMVにおいて適切であることを確認した。現在では、発振波長が532 nm (~30 mW) のダイオード励起固体レーザー (Diode-pumped solid-state laser, DPSSレーザー) を使用している。高価で、大型、しかも光学断続器を用いなければならないHe-Neレーザーに比べ、DPSSレーザーは安価で(約8万円)あること、掌に乗る程小型であること、機械的な光断続器ではなく関数発生器を用いて断続周波数を制御できることなど、TMVに対して多くの利点がある。

2) 微小界面の使用：油水界面イオン移動ボルタメトリーの電解セルでは、通常、水相が上で油相が下になる垂直の配置を取る。ボルタモグラムの測定であれば、この配置で何の問題もないが、光を照射するには、この配置は不便である。水相と油相が水平の配置になれば、レーザー光をセルに導くための光学系が簡単になる。この水平配置を実現するために、微小界面を使用した。使用した微小界面は、厚さ16 μmのポリエステルフィルムに直径30 μmの孔をレーザーアブレーションによって穿ったものである。当初は1つの孔、すなわち、一つの微小油水界面を用いたが、現在は、より高感度にするために、同様の孔を互いに0.5 mmずつ離して六角形に配置したフィルムを作製し、120個の微小油水界面を用いている。周知のように、微小界面のボルタメトリーでは直流ボルタモグラムはS字型となる。後述するように、TMボルタモグラムを理論的に解析する際、対応する直流ボルタモグラムはS字型のボルタモグラムであると好都合となる。このことを考えると微小界面の使用は、光照射の実験的な利便性だ

けでなく、TM ボルタモグラムを解析して標準エントロピーを求めるためにも非常に有効である。図 1 は完成した TMV の装置の写真である。電気化学的な操作を行う装置やコンピュータは別にして、電解セル、レーザー、光学系を含めても蜜柑箱程の箱に納まり、電気的雑音からの遮蔽や電球による測定系全体の恒温の保持も容易に行える。

TMボルタモグラムの解析

研究対象のイオンが陽イオンであるか陰イオンであるか、イオンが水相から油相に移動するか、油相から水相に移動するかによって温度変調ボルタモグラム (TM ボルタモグラム) の形が変わる。ここでは、陽イオンが水相から油相に移動する場合について述べる。まずは、標準エントロピーが、正、0、負の場合を考える。 $\Delta S_{tr}^{\circ,0 \rightarrow W} > 0$ のとき、温度が T から $T + \Delta T$ に上がると、標準電位は正に移動する。一方、微小界面での限界電流 I_1 は、

$$I_1 = 4zFD_w r C^* \quad (1)$$

と表される。ここで、 z はイオンの価数、 F はファラデー定数、 D_w はイオンの水相中での拡散係数、 r は微小界面の半径、 C^* は水相中でのイオンの濃度である。(1) 式の右辺の物理量のうち、温度に依存する物理量は D_w だけで、この温度係数は 1°C 当たり数%である。TM ボルタモグラムを温度 $T + \Delta T$ と温度 T の直流ボルタモグラムの差であると考え、 $\Delta S_{tr}^{\circ,0 \rightarrow W} > 0$ のとき、TM ボルタモグラムは、図 2 の(a)-1 のように、極小をもつボルタモグラムとなる。 $\Delta S_{tr}^{\circ,0 \rightarrow W} = 0$ のときは、標準電位は移動しないため、 D_w の温度依存性だけが現れ、TM ボルタモグラムは、(a)-2 のように、あまり特徴のないものとなる。 $\Delta S_{tr}^{\circ,0 \rightarrow W} < 0$ のときは、 D_w の温度依存性は前者と同様変わらないが、標準電位は負に移動する。このため、(a)-3 のように、極大をもつボルタモグラムとなる。図 2 を参考にすれば、TM ボルタモグラムの形を見るだけでの標準イオン移動エントロピー符号が分かる。

一方、標準エントロピーの値を決めるには、TM ボルタモグラムを数式として表す必要がある。TM ボルタモグラムは、基本的には次の式で表わされる直流ボルタモグラムを温度で微分したものとなる。

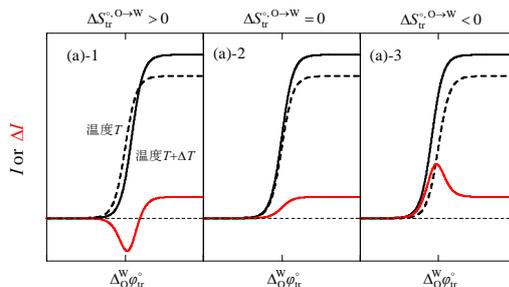


図 2 陽イオンが水相から油相に移動するときの温度 T と $T + \Delta T$ の直流ボルタモグラムとそれらの差としての温度変調ボルタモグラム

$$\Delta \phi_{1/2}^W = \Delta \phi_{1/2}^W + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_1 - I} \quad (2)$$

$$\Delta \phi_{1/2}^W = \Delta \phi_{tr}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma^O \sqrt{D_w}}{\gamma^W \sqrt{D_O}} \quad (3)$$

$$+ \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{4d}{\pi r} + 1 \right)$$

ここで、 $\Delta \phi_{tr}^W$ は油相と水相間の電位差、

$\Delta \phi_{1/2}^W$ は半波電位である。(3) 式の右辺の第 2 項は無視できる。第 3 項は微小界面に関する補正項で、 r と d はそれぞれポリエステルフィルム孔の半径 ($15 \mu\text{m}$) とポリエステルフィルムの厚さ ($16 \mu\text{m}$) である。ここで考えなければならない問題が二つある。一つ目は、光が照射されてから温度の上昇が始まるまでに時間的なズレが生じることである。我々はレーザー光の断続周波数として、 10 Hz を用いている。ちなみに、この周波数を変えることは可能であるが、油水界面の時間定数の問題から、 50 Hz 以上の断続周波数の TMV ではあまりより結果が得られない。 10 Hz の断続周波数の時間領域に比べて、光が照射されてから温度の上昇が始まるまでの時間のズレは小さため、このズレは無視できる。たとえズレがあってもロック・イン増幅器において位相調整を行えば、このズレがないような測定が可能である。従って、この問題は解決できる。現在は、2 位相ロック・イン増幅器を用いて、適当に位相調整を行ったのち、ボルタモグラムを測定している。実数成分を用いるのは、TM ボルタモグラムを、単純に温度 T と温度 $T + \Delta T$ の直流ボルタモグラムの差と考えたからである。一方、定常状態になった温度の変調幅は空間的分布をもつ。図 3 に 1 次元の熱拡散モデルを用いて求めた NB/水界面の温度の変調幅の分布を示す。断続レ

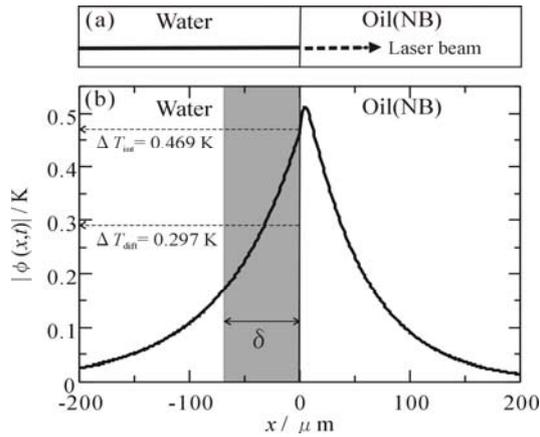


図3 NB/水界面での温度の変調幅の空間分布

レーザー光は水相からNB相に入射され、レーザー光がNB相で吸収される。界面からわずかに離れたNB相に温度の極大が存在することが分かる。変調幅は、熱拡散によりこの極大を境にして水相とNB相に減衰する様子が見て取れる。この減衰の形は水相とNB相の熱的性質である熱伝導率、密度、熱容量、光吸収係数、断続周波数によって変わる。このような分布が生じるため、二つの過程、すなわち、イオン移動過程そのものと物質輸送過程（拡散）がどの場所の温度（変調幅）に影響されるかが問題となる。イオン移動は境界面での温度に影響されると考えるのが妥当であるが、拡散は、NB/水界面での水相側の界面の薄い層の平均温度に影響されると考えられる。この薄い層が物質の拡散層であるのか熱拡散層であるのか判断に迷うが、薄い層を熱拡散層と考え、この層の平均温度を用いた方がよい結果を与えた。しかし、境界面の温度や薄い層の平均温度を実測することが困難なことから、現在では、標準エントロピーが既に分かっているイオンのTMボルタモグラムの参照にして、境界面の温度と熱拡散層の平均温度の比を実験的に求め、他の対象イオンの標準エントロピーの測定に用いている。(2)式の温度微分を用いると、標準イオン移動エントロピー $\Delta S_{tr}^{o \rightarrow w}$ は、

$$\Delta S_{tr}^{o \rightarrow w} = \frac{2RT}{D_w} \left(\frac{dD_w}{dT} \right) \left(\frac{\Delta T_{dif}}{\Delta T_{int}} \right) \times \left[1 - 2 \left(\frac{\Delta I(\Delta_O^W \phi_{tr}^o)}{\Delta I(I_1)} \right) \right] \quad (4)$$

となる。ここで、 ΔT_{dif} と ΔT_{int} は、それぞれ、

熱拡散層の平均温度と境界面の温度である。上述したように、これらの温度比は実測できない。そのため、標準エントロピーが比較的よく分かっているイオン（例えば、テトラエチルアンモニウムや過塩素酸イオン）を用いて、その都度この比を実験的に求める。この値は実験ごとに異なるが、0.5程度である。 dD_w/dT は拡散定数の温度係数で、これは直流ボルタモグラムの限界電流の温度依存性を実測して求める。

最後に、 $\Delta I(\Delta_O^W \phi_{tr}^o)$ と $\Delta I(I_1)$ は、それぞれ、TMボルタモグラムにおける標準電位と限界電流電位領域での信号強度（図2では ΔI ）である。 $\Delta I(\Delta_O^W \phi_{tr}^o)$ と $\Delta I(I_1)$ は共に一つのTMボルタモグラムから得られるため、実験の時間的な誤差がない。この点で、(4)式は標準エントロピーを求める解析式として有用である。また、同時に直流ボルタモグラムも測定できるように実験的に工夫したため、標準イオン移動電位や限界電流電位領域を容易にしかも正確に決定できる。

測定結果と考察

今までに、各種の陽イオンや陰イオンの標準エントロピーを求めたが、ここでは、陽イオンの1-アルキルピリジニウムイオンの水相からDCE相へのイオン移動の標準エントロピーについて述べる。図4にメチルピリジニウムイオン ($MePy^+$)、エチルピリジニウムイオン ($EtPy^+$)、プロピルピリジニウムイオン ($PrPy^+$)、ブチルピリジニウムイオン ($BuPy^+$)（いずれも塩化物として水相に添加）の直流ボルタモグラム (a) とTMボルタモグラム (b) を示す。直流ボルタモグラムはアルキル基の鎖長が長くなるに従い、標準電位は負側に移動した。これは、アルキル基の鎖長が長くなるに従い、イオンの疎水性が増加することによる。一方、アルキル基の鎖長が短くなるに従い、限界電流は増大した。これは、アルキル基の鎖長が短くなるに従い、イオンの大きさが小さくなるため拡散係数が大きくなることに由来する。TMボルタモグラムは全て下に極小をもつ形となり、図2を参考にすれば、標準エントロピーは、検討した全てのピリジニウムイオンに対して正であると予想される。表1に、求めた標準エントロピー、標準自由エネルギー、および標準エンタルピーを示す。この表から、アルキル基の鎖長が短くなるに従い、すなわち、親水性が大きくなるに従い、正の大きな標準イオン移動エントロピーをもつことが分かる。これは、 $\Delta S_{tr}^{o \rightarrow w} = S_w^o - S_o^o$ であること、および S_o^o がどの1-アルキルピリジニウムイオンにおいてもあまり変わらないと

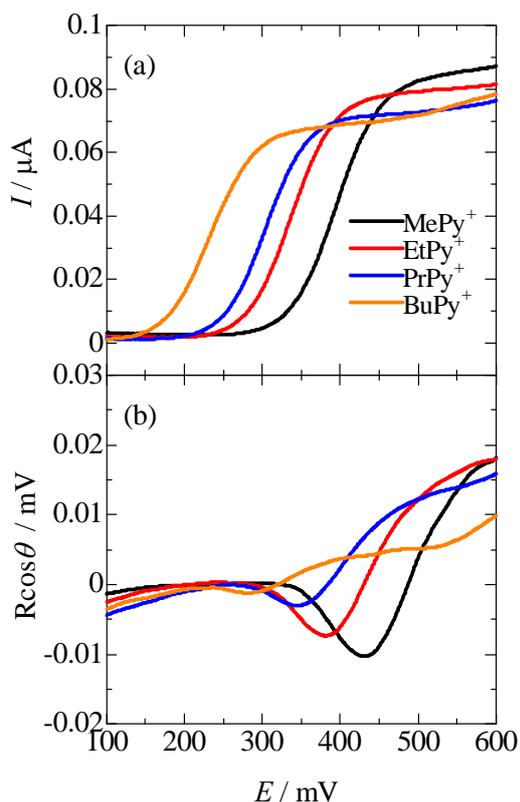


図4 DCE/水界面の1-アルキルピリジニウムイオンのイオン移動に対する直流ボルタモグラム (a) と温度変調ボルタモグラム (b)

1 MePy⁺, 2 EtPy⁺, 3 PrPy⁺, 4 BuPy⁺, レーザー光断続周波数 10 Hz, 微小界面数 120, 電位走査速度 5 mVs⁻¹, 試料濃度 0.3 mM, 水相の支持電解質は 10 mM LiCl, 有機相の支持電解質は 10 mM CVTCIPB, ブランクを補正.

仮定すると、親水性のピリジニウムイオンが水和することによって、水の構造が破壊されることを示しているように考えられる。Frank-Wen のモデルによれば、極めて親水的なイオン (Li⁺, Na⁺ など) や極めて疎水的なイオン (TBA⁺ など) は水の構造を形成するが、その中間のイオンは水の構造を破壊する。この考え方に従えば、MePy⁺, EtPy⁺, PrPy⁺ は水の構造を破壊し、BuPy⁺ はその程度が小さいと思われる。このように親水性や疎水性が水の構造形成や構造破壊と関連すると考え、今までに標準エントロピーが求められた第4級アンモニウムイオンと今回エントロピーを求めた1-アルキルピリジニウムイオンについて、標準イオン移動自由エネルギーと標準イオン移動エントロピーとの相関性を調べた。その結果を図5に示す。一連のどの測定値においてもよい直線性が得られた。また、傾きは、我々が測定した第4級アンモニウムイオンと1-アルキルピリジニウムイオンで

表1 1-アルキルピリジニウムイオンの標準イオン移動エントロピー, 標準イオン移動自由エネルギー, および標準イオン移動エンタルピー^{a)}

Ion	$\Delta S_{tr}^{\circ, O \rightarrow W}$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta G_{tr}^{\circ, O \rightarrow W}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{tr}^{\circ, O \rightarrow W}$ / kJ mol ⁻¹
Me	92.0	-2.4	25.0
Et	67.3	3.3	23.3
Pr	51.0	6.2	21.4
Bu	41.3	9.2	21.5

a) 0.1~0.5 mM のピリジニウムイオン溶液に対して得られた熱力学量を 0 mM へ外挿することによって求めた。

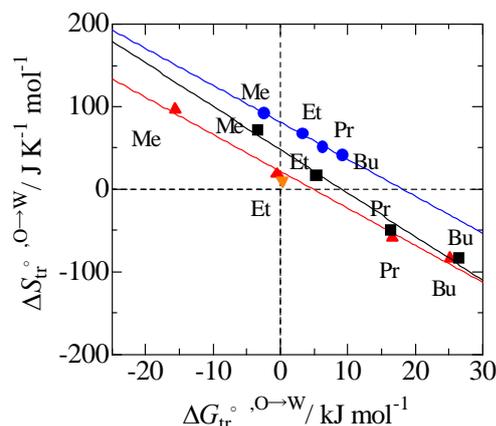


図5 標準イオン移動自由エネルギーと標準イオン移動エントロピーの相関性

● 1-アルキルピリジニウムイオン (今回), ■ 第4級アンモニウムイオン (*J. Phys. Chem. B*, **107**, 9829 (2003).), ▲ 第4級アンモニウムイオン, (寺内 唯, 信州大学大学院工学研究科修士論文 (2009).) ▼ テトラエチルアンモニウムイオン (今回).

はよく一致した。このことから、適度に親水性のイオンは水の構造を破壊する傾向があると結論付けられる。

今後の課題

油水界面のイオン移動の標準イオン移動エントロピーの測定のために、温度変調ボルタメトリーを開発した。当初は装置的な困難

のために試行錯誤の連続であったが、可視光照射による温度変調、微小界面や微小界面アレイの使用、安価な半導体レーザーの発展、レーザーの小型化などに助けられて、装置として完成した。このことは基礎分析化学として有意義なことと自己評価している。しかし、少なからず課題もある。現在は2位相ロック・イン増幅器の実数部分の出力を温度変調ボルタモグラムとして解析しているが、虚数部分の出力にはどのような情報が含まれているのか、より詳細な理論的検討が必要である。一方、溶媒和のエントロピーに対してどのような意味があるのか、その明確な意味付けはなされていない。本文の議論は、油相中のイオンの溶媒和を無視したものであり、これが真実であるかどうか、疑問が残るところである。溶媒和のエネルギーは、周知のように、次のボルン式(5)で表わされる。

$$\Delta G_S^0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Nz^2e^2}{2r} \times \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (5)$$

エントロピーは自由エネルギーの温度係数であることを考えれば、ボルン式の中で温度に依存する物理量は比誘電率 ϵ_r だけである。ボルン式を基に溶媒和のエントロピーを検討していくためには、比誘電率の温度依存性を調べることが必要である。このような検討と温度変調ボルタンメトリーから求めた溶媒和エントロピーの比較を行うことにより、溶媒和エントロピーのより明確な意味付けが可能になると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- 1) “Ion transfer voltammetry of tryptamine, serotonin, and tryptophan at the nitrobenzene/water interface”, H. Tatsumi, T. Ueda, *J. Electroanal. Chem.*, 655, 180-183 (2011). 審査有
- 2) “Current generation by Fullerene in the Presence of Tetraphenylborate at a Nitrobenzen/Wter Interface under Illuminatio with a Fluorescent Light”, S. Furuhashi, H. Tatsumi, T. Kimoto, T. Hinoue, *Chem. Lett.*, 2010, 39, 1104-1105 (2010). 審査有
- 3) “Thermal Modulation Voltammetry at a 1,2-Dichloroethane/Water Microinterface Using Visible Laser Heating with Optically Absorbing Supporting Electrolyte”, S.

Furuhashi, Y. Terauchi, N. Makita, H. Tatsumi, T. Hinoue, *Anal. Chem.*, 82, 6717-6720 (2010). 審査有

- 4) “Laser-Heating Thermal Modulation Voltammetric Determination of Phosphate Ion Using a Graphite-Reinforced Carbon Electrode”, S. M. Shariar, M. Suga, Y. Nishikawa, T. Hinoue, *Anal. Sci.*, 25, 1-5 (2009). 審査有

[学会発表] (計4件)

- 1) “油水界面温度変調ボルタンメトリーによる標準イオン移動エントロピー変化に関する研究”, 坂上 諒, 寺内 唯, 樋上照男, 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2011年11月5日信州大学工学部(長野).
- 2) “Measurement of Standard Entropy Change of Ion Transfer for Various Ions by Thermal Modulation Voltammetry at a Liquid/Liquid Interface” T. Hinoue, Y. Terauchi, M. Sakaue, International Symposium on Electroanalytical Chemistry, Shikata Discussion 2011, May 27-29, 2011, Awaji Japan
- 3) “Measurement of Standard Entropy Changes of Ion Transfer for Various Ions by Thermal Modulation Voltammetry at a Liquid/Liquid Interface”, M. Sakaue, Y. Terauchi, T. Hinoue, ICAS2011(IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011), 2011年5月22日~26日, 京都国際展示場, PROGRAM ICAS 2011, p.137, 25P057.
- 4) クリスタルバイオレットを光吸収剤として用いるレーザー温度変調ボルタンメトリーと標準イオン移動エントロピーの決定], 寺内 唯, 巽 広輔, 樋上照男, 第55回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2009年11月21日~11月22日, 徳島大学工学部, *Review of Polarography*, Vol. 55, No. 3, November, 2009, p.157, 1A05.

6. 研究組織

- (1)研究代表者
樋上 照男 (HINOUE TERUO)
信州大学・理学部・教授
研究者番号：50143821
- (2)研究分担者
巽 広輔 (TATSUMI HIROSUKE)
信州大学・ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点・助教
研究者番号：60336609