

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	バイポーラ電気化学に基づく種々の機能性材料の開発
Title(English)	Straightforward Fabrication of Functional Materials by Means of Bipolar Electrochemistry
著者(和文)	小泉裕貴
Author(English)	Yuki Koizumi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10830号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,福島 孝典,北村 房男,松下 伸広
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10830号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

【博士論文要約】

論文題目:

Straightforward Fabrication of Functional Materials by Means of Bipolar Electrochemistry

(バイポーラ電気化学に基づく種々の機能性材料の開発)

著者名: 小泉 裕貴

バイポーラ電極は、低電解質濃度条件下、外部駆動電極間に設置された導体が外部電場の影響により分極することで、電気回路に非接触でありながら駆動するワイヤレス電極である。また、複数個の導体を一挙にバイポーラ電極として扱うことが可能であり、Figure 1 に示すように、駆動電極との位置関係に応じて、(a) 面で分極、または(b) 同一平面上に電位勾配を有するようになる。前者は積層化による電極面積拡大が可能であることから、工業電解に応用されてきたが、近年では後者の有する傾斜的電位勾配を利用した有機・無機傾斜材料や、電気化学センサーなどへ応用している。また、傾斜的電位勾配を重合触媒の濃度分布に転写することで、表面開始原子移動ラジカル重合(*e*ATRP)の重合度を制御し、傾斜ポリマーブラシの合成に成功した例もある。このように、特異な電位勾配を有し、かつワイヤレスに駆動するバイポーラ電極を有機、無機、高分子化学と組み合わせることで、従来にない高機能複合材料の開発が期待できるが、バイポーラ電気化学を駆動する外部電場そのものの効果も興味深い研究対象である。本博士論文では当該領域のさらなる発展・拡張に供するために、新たな電解法の提案を行った。

第 1 章ではバイポーラ電気化学の駆動原理を示し、機能性材料の創出に向けたこれまでの報告例を体系的に紹介したうえで、本研究の意義と目的について論述した。

第 2 章では、駆動電極間における電位勾配の測定およびバイポーラ電解法に基づいた導体微粒子表面の多官能的修飾について検討した(Figure 2)。短い周期で極の反転する交流電源を用いた交流バイポーラ電解法を発案し、従来法では困難であったバルク中における二官能性微粒子の作製に成功した。駆動電極間に生じる電位勾配の測定や SEM による表面観察、EDX を用いた元素分析の結果から、金属の電析する面積や電析量が外部印加電圧や電解時間により制御可能であることが示された。また、十字型電解セルを用い、直流・交流バイポーラ電解法を適宜組み合わせることで、多官能性微粒子の作製にも成功した。

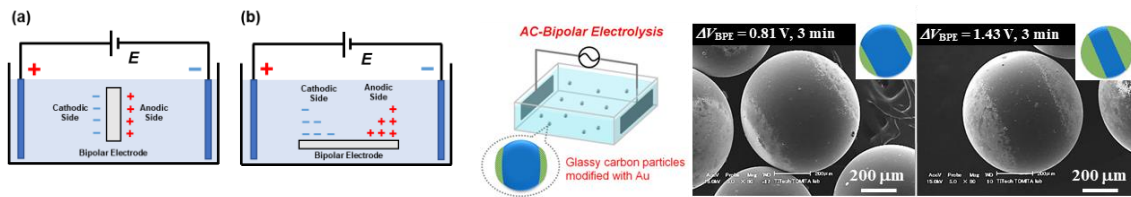


Figure 1. Polarization models of bipolar electrodes in (a) parallel mode and (b) vertical mode. **Figure 2.** Schematic illustration of AC-bipolar electrochemical setup for bifunctionalization of GC particles modified with Au.

第 3 章では、交流バイポーラ電解重合法に基づく導電性高分子ファイバーネットワークの形成について検討した(Figure 3)。電解重合法は、モノマーの電極電子移動により生じる活性種が重合することにより、高分子を与える有機電解反応の一種である。とくに芳香族モノマーを電解酸化することにより得られる高分子は、主鎖に沿って共役が拡張した構造を有し、いわゆる導電性高分子となるが、反応場は電源に接続された導体上に限られるため、膜以外の形状を得ることは困難である。これに対し、アセトニトリル中、外部駆動電極間に交流電圧を印加することで金線をバイポーラ電極として駆動させ、生じた陽極末端において 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)の電解酸化重合を進行させたところ、外部電場方向にファイバー状のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)が成長し、複数の金線間を連結するネットワーク構造を形成することを見出した。各種電解条件(印加電圧、周波数、溶媒など)の検討、および光学・電子顕微鏡観察の結果から、交流電場の印加と低電解質濃度条件が鍵であることを実証し、重合初期段階のイオン種が外部電場の影響を受けて電気泳動しながらファイバー状の重合体が析出するメカニズムを明らかにした。また、提唱したファイバー成長機構に基づき、複数の導体間を PEDOT ファイバーで連結する Chain-Growth Model の検討も行った。

第 4 章では物理的に制限された微小空間内での EDOT の交流バイポーラ電解重合により、分岐の少ない直線状 PEDOT ファイバーの合成に成功した(Figure 4)。反応点および PEDOT ファイバー周辺の局所的な EDOT 濃度に注目し検討を行うことで、直線状 PEDOT ファイバーの成長機構において、反応点である金線先端および PEDOT ファイバー周辺のモノマー濃度が重要な要因であることを明らかにした。また直線状 PEDOT ファイバーを用いることで、従来の樹枝状 PEDOT ファイバーを使用した系よりも選択的かつ精密な金線/PEDOT ファイバーネットワークの形成に成功した。

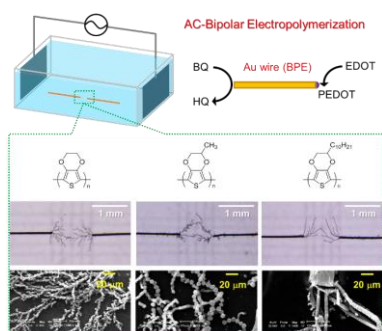


Figure 3. AC-bipolar electropolymerization of EDOT on both sides of Au wires used as BPEs set in between two feeder electrodes.

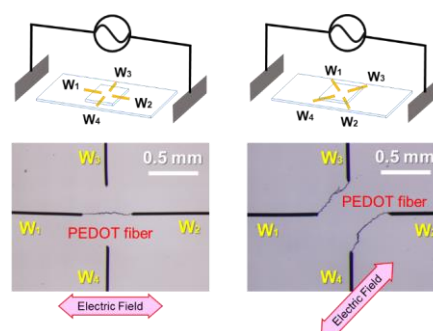


Figure 4. Schematic illustration of the two setups for wiring BPEs by linear PEDOT fibers.

第 5 章では、塩化白金酸イオン($[\text{PtCl}_6]^{2-}$)またはポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa)存在下、EDOT の交流バイポーラ電解重合を行うことで、PEDOT-Pt ハイブリッドファイバーおよび PEDOT-PSS ハイブリッドファイバーの合成に成功した(Figure 5)。カチオン性の銀イオン(Ag^+)を用いた比較検討や光学・電子顕微鏡、赤外分光法、熱重量分析の結果から、電解発生した PEDOT に対し、これらアニオン種がドーパントとしてポリマー骨格中に組み込まれる機構を明らかにした。また、白金ナノ粒子または PSS とのハイブリッド化に伴い、従来の PEDOT ファイバーに比べ導電性および機械強度が向上することを見出した。

第 6 章では、陽極酸化アルミナ(AAO)メンブレンをテンプレートに用いたバイポーラテンプレート電解法を考案し、外部電場存在下、金属カチオン(Co^{2+} , Pt^{2+})の電解還元に基づく金属ナノロッドの作製に取り組んだ(Figure 6)。片面金スパッタされた AAO メンブレンを ITO 表面に固定し、さらにステンレス線により外部 ITO と接続することでバイポーラ電極系を設計した。この複合体に外部電場を印加することで、金メッキ部位がバイポーラ電極の陰極面として駆動し、金属の電析が進行した。興味深いことに、電析物の形状は電場強度および基質濃度により異なり、高電場・高基質濃度条件下において強固なナノロッドが得られた。また、比較検討としてアニオン性の金属イオンである $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を用いて電解を行ったところ、高電場を印加した際も Pt ナノ粒子の電析にとどまった。以上の結果は、バイポーラ電気化学を駆動する外部電場によりイオン種が泳動することに起因しており、高電場印加のもと、細孔内部への効率的な基質輸送が達成されることで高強度なナノロッドが得られたと考えられる。

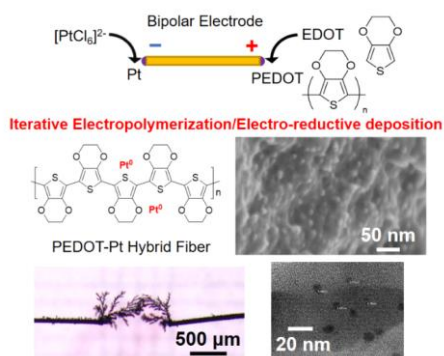


Figure 5. AC-bipolar electropolymerization of EDOT in the presence of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ to form PEDOT-Pt hybrid fibers.

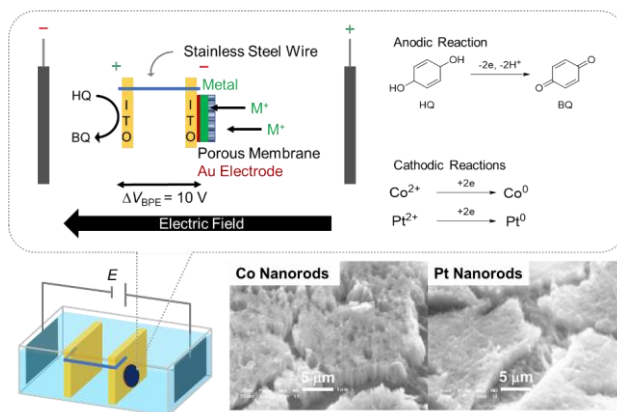


Figure 6. Templated synthesis of metal nanorods by utilizing both electrophoresis and electro-reduction of metal ions at the cathodic side of a BPE.