

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流動電位駆動電解系の開発
Title(English)	Development of Streaming Potential-Driven Electrolysis Systems Based on Bipolar Electrochemistry
著者(和文)	岩井優
Author(English)	Suguru Iwai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第351号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,荒井 創,富田 育義,平山 雅章,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第351号, Conferred date:2025/3/26, 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

Development of Streaming Potential-Driven Electrolysis Systems Based on Bipolar Electrochemistry
(バイポーラ電気化学に基づく流動電位駆動電解系の開発)

著者名：岩井 優

低支持電解質濃度の電解液において外部電場の存在下で駆動するバイポーラ電極(**Figure 1a**)は、傾斜的な電位分布などの特徴から多くの注目を集めている。バイポーラ電極を用いた電解合成は、反応後に廃棄物となる支持電解質の使用量を従来の 1/100 程度まで削減できるため、環境調和型電解合成法である。しかし、外部電場を発生させるための駆動電極が必要不可欠であり、駆動電極上での副反応やセットアップが煩雑になるという問題点がある。

これらの問題の解決策として、流動電位(E_{str})によって発生する電場を用いたバイポーラ電極の駆動が挙げられる(**Figure 1b**)。流動電位は、管径の小さな流路あるいは充填物が設置された流路に低支持電解質濃度の溶液を送液した際に、流路の出入口間で電位差が発生するという界面動電現象を指す。流動電位は流路表面の電荷によって生じる、アニオンとカチオンの速度差に起因し、その大きさは送液を行う際に発生する圧力損失に比例することが知られている。実際に Crooks らは、ポリジメチルシロキサンの流路を用いた流動電位の発生、およびバイポーラ電極の駆動を報告している。しかし、達成された電解反応は銀電極の酸化溶出に限られており、有機電解反応には応用されていない。そこで本博士論文では、流動電位駆動のバイポーラ電極系を有機電解反応まで拡張することを目的とした。

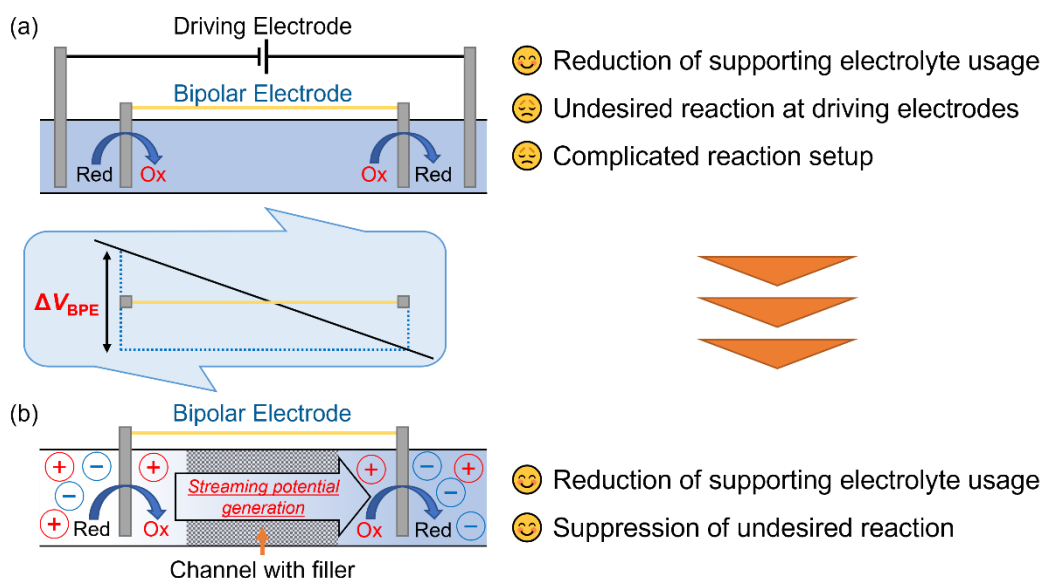


Figure 1. (a) Conventional bipolar electrode (BPE) system driven by an external electric field. (b) Streaming potential-driven BPE system.

第1章「General Introduction」では、バイポーラ電気化学と流動電位現象の概要に加え、それらの実社会への応用について説明した。また、有機電気化学分野の代表的な反応例として電解重合反応と電気化学発光を紹介した。その後、現在のバイポーラ電気化学に関する問題点を挙げ、本研究の意義と目的について論述した。

第2章「Power Supply-Free Electropolymerization with Cotton-Filled Channel」では、流動電位の発生条件の検討および流動電位駆動バイポーラ電解系を用いた芳香族モノマーの電解酸化重合を試みた。流動電位発生条件の検討では、圧力損失の発生ならびに流路表面積の拡張を狙い、内径 0.5 mm の流路に脱脂綿を充填させ 0.5 mM Bu₄NPF₆/MeCN を送液したところ、2.2 V の流動電位の観測に成功した。

流動電位発生の検討結果を基に、流動電位駆動のバイポーラ電解系を用いた電解酸化重合を試みた。ピロール(Py)あるいは3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を含む電解液を流動電位セルに送液したところ、陽極となる上流の電極に黒色の膜の析出が確認された(Figure 2)。この黒色膜が析出した電極を作用極としたサイクリックボルタンメトリー測定では、導電性高分子に特徴的なドーピング・脱ドーピングの酸化還元挙動が観測された。また、走査型電子顕微鏡観察より、送液によって得られた導電性高分子薄膜は従来の電解重合と類似した形態を有することが明らかになった。よって、流動電位によってバイポーラ電極が駆動され、上流側がアノード、下流側がカソードとして電解重合が進行したと考えられる。以上より、充填物を用いた電解反応に実用可能な大きさの流動電位の発生、ならびに無給電バイポーラ電極システムの提案、およびそれを用いた電解酸化重合を実証することに成功した。

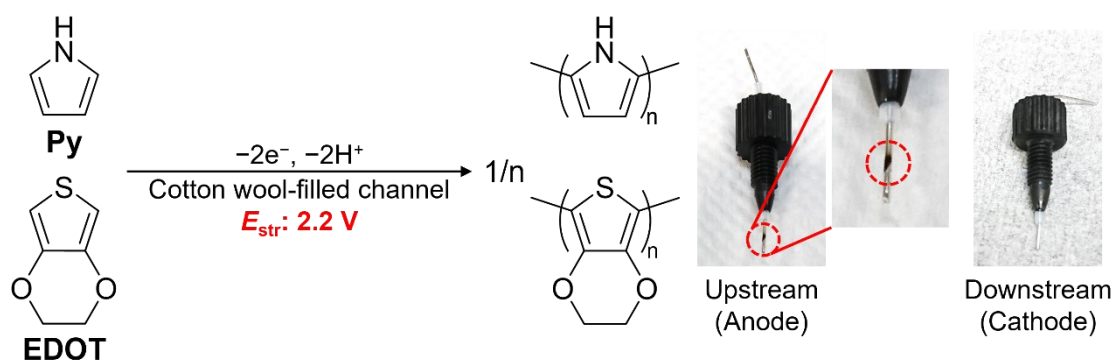


Figure 2. Electricity supply-free electropolymerization of Py and EDOT by streaming potential generated in a cotton wool-filled channel.

第3章「Improvement of Streaming Potential Generation System」では、流動電位発生効率の更なる向上を目指し充填物の検討を行った。まず、共連続構造を有する多孔質材料であるフェノール樹脂モノリスを充填物として使用したところ、脱脂綿の場合と比較して大きな流動

電位が発生することを見出した。これは、流路方向でない流れも存在する脱脂綿充填流路と比較して、樹脂モノリスは一様な多孔体構造であることから、効率的に界面動電現象を発生可能であることに起因すると考えられる。また、樹脂モノリスの材料をエポキシ樹脂に変更した際には流動電位の極性が逆転することが判明した。

次に増大した流動電位を用いて電解重合を検討したところ、第 2 章で達成された Py と EDOT に加えて、チオフェン(Th)や Ru 錯体モノマーの電解重合にも本系が適用可能であることが明らかになった(**Figure 3a,b**)。また、向上した流動電位によって標的のポリマーの析出量が増大したことで、生成物の更なる分析が可能になった。X 線光電子分光法分析および赤外分光分析の結果、得られた膜が所望の構造であることが支持された。

本系の汎用性の向上を目指し、陽極室と陰極室が分離している Divided 型フローセルの開発を試みた。その結果、二つの異なる電解液が下流で合流するセル構成において、従来の Undivided 型フローセルと同等の流動電位が発生することを見出した(**Figure 3c**)。さらに、コンピュータを用いたシミュレーションと実験の両面より、本セル構成では流路の分離を伴って電解反応が進行することが示された。よって、本系の汎用性の向上が達成された。

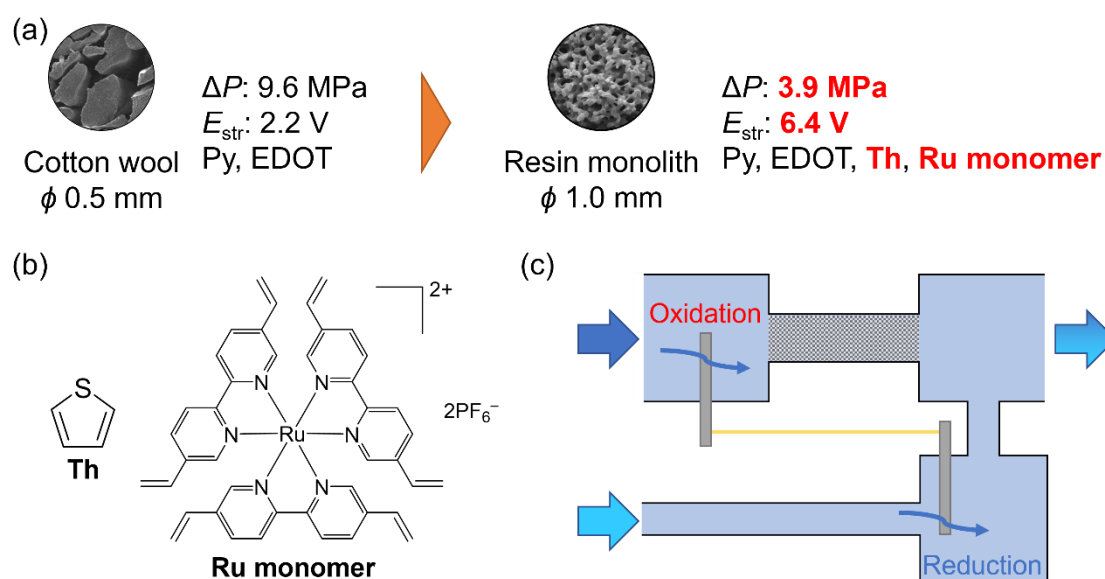


Figure 3. (a) The comparison of the channel fillers used in Chapters 2 and 3. (b) Monomers applicable only to resin monolith filler. (c) The schematic illustration of the divided flow cell for streaming potential-driven BPE system.

第 4 章「Electrochemiluminescence Using Streaming Potential for Amine Detection」では、環境に有害である水中に溶存したアミンの検知を目的として、流動電位による共反応物型電気化学発光(ECL)の進行を検討した。電極上に固定化した有機発光体(BTD-TPA)の ECL におい

て、共反応物であるアミン(TPrA)の濃度や溶液組成などの条件の最適化の結果、デジタルカメラで撮影できる程度の強い発光の観測に成功した(**Figure 4**)。また、最適条件において 3 種類の構造の異なるアミンの検知ができることが判明した。実用に向けた検討では、支持電解質を含まない水道水や低アミン濃度(0.025 mM)でも発光の検知が可能であり、シリンジを用いた手動での送液でも検出に足る発光を観測することができた。以上より、流動電位による外部電源不要の電気化学発光法の開発に成功し、環境水中のアミンを無電源環境で検出するシステムとしての実用可能性が示された。

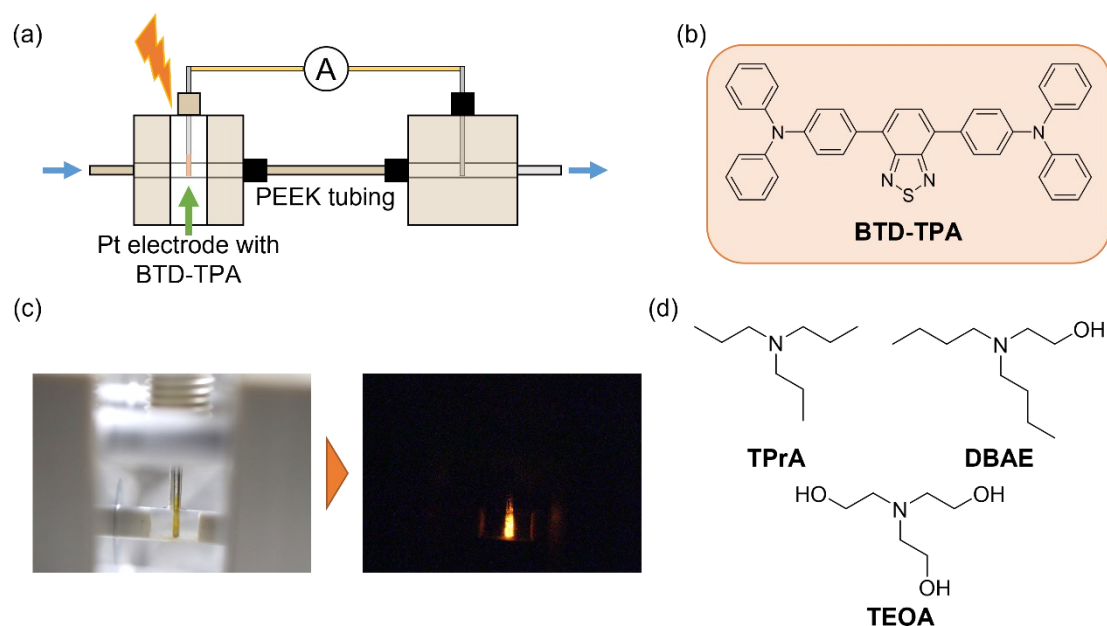


Figure 4. (a) The schematic illustration of the streaming potential-driven ECL system for amine detection. (b) The luminophore used in this investigation. (c) The photographs of the emission of BTD-TPA. (d) Amines detectable to this system.

第 5 章「General Conclusion」では、本論文の総括として各章を通した考察を行うとともに、今後の展望について述べた。