

# 研究終了報告書

## 「外部電場により駆動するワイヤレス電解反応システムの構築」

研究期間： 2018 年 10 月～2022 年 3 月

研究者： 稲木 信介

### 1. 研究のねらい

本研究課題は、分割バイポーラ電気化学に基づく新規電解反応システムの開発を目的とする。バイポーラ電極を用いた電解反応系は電極面積拡大を目的として旧来から用いられているものの、ワイヤレス電極を用いるため、電極反応に用いられるファラデー電流(電気量)を定量することは不可能である。本研究では、分割バイポーラ電極の概念を用いることで、低電解質条件下外部電場により駆動するバイポーラ電極の特徴はそのままに、分割されたバイポーラ電極間に電流計を導入することで、ファラデー電流を測定できる電解反応系を開発する。

このように、分割バイポーラ電解反応系の設計により、電解質の使用量を大幅に削減した、新規電解反応システムとしての確立を目指す。バッチ式セルに加え、フロー式セルの開発も行う。その際に、溶液中の電場シミュレーションや実際の電極反応の可視化技術を援用して、汎用電解合成法として理論的にもサポートする。また、外部電場として、駆動電極利用の代わりに、送液により流動電位を発生させる方法を採用入れ、本質的に給電が必要のないバイポーラ電解反応システムの原理検証を行う。

本研究提案により、以下の技術シーズの創出が期待される。

- ①従来の電解合成法よりも電解質使用量を抑制できる低環境負荷型電解反応システム
- ②ワイヤレス電極上の電位分布可視化法
- ③フローリアクターと融合した実用的電解システム
- ④流動電位に基づく、無給電式電解反応システム

このように、従来の電解合成法とは対極にある駆動条件であるバイポーラ電解法を利用することにより、低環境負荷かつ実用的な電解反応システムを提案することができ、その先にある無給電電解システムは、省エネ、極地環境利用といった観点からも持続可能な社会実現に向けたイノベーション技術となり得る。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究課題は、分割バイポーラ電気化学に基づく低環境負荷型電解反応システムの開発を目的とする。研究のねらいで提示した技術シーズの関連した研究テーマを設定し、段階的な課題を設定して取り組んだ。

研究テーマ A 「バッチ式分割バイポーラ電解反応系の開発」においては、電解反応系の設計と、電解セル内の電位分布測定により、バイポーラ電極発現条件の最適化を行った後、トリフェニルメタンの電解フッ素化をモデル反応として検討し、従来法よりも電解質濃度を減らした環境調和型の電解反応系として機能することを実証した。

研究テーマ B 「バイポーラ電極表面の電位分布の可視化」においては、実験的アプローチに加え、物理シミュレーションを導入し、各電解セル中の電場分布予測を援用することにより理論面での根拠を得た。また、従来困難であったバイポーラ電極電位の計測に挑戦し、ルミノールを用いる電気化学発光法を用いることによりバイポーラ電極表面電位分布の可視化に成功した。

研究テーマ C 「フロー式分割バイポーラ電解合成系の開発」においては、研究テーマ A で確立したバッチ式の電解合成システムの高効率化を目的とし、分割バイポーラ電極を用いたフロー式バイポーラ電解合成について検討した。モデル反応を用いて各種パラメーターの最適化を行い、種々の電解反応へと応用することに成功した。フロー式にすることによって生成物の過酸化などの副反応を抑制することに成功するなど、低電解質条件かつフロー合成の優位性を示すことができた。

研究テーマ D 「無給電電解反応システムの原理検証」においては、フロー式バイポーラ電解セルの技術を応用し、電場の発生源を外部駆動電極から流動電位へと変更して、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの開発を行った。実際に希薄電解液を送液することにより、2V以上の流動電位を観測し、分割バイポーラ電極を駆動することに成功した。芳香族モノマーの送液により、バイポーラ電極陽極において電解重合反応が進行し、ポリピロール膜を得た。このように、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証に成功した。

さきがけ研究を通じて、研究領域内外の研究者や産業界との連携についても多くの機会を得ることができ、研究の加速や新しい展開に効果的につながった。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A 「バッチ式分割バイポーラ電解反応系の開発」

まず、ファラデー電流を測定できるバッチ式分割バイポーラ電解合成系の設計を行った。図1aに示すU字型のプラスチックセルを作製し、バイポーラ電極設置位置にシグモイド型の電場を印加できる電解セルとして用いた。次に、電解セル中に駆動電極から電圧を印加した時の、溶液電位分布を測定し、実際にバイポーラ電極部位に大きな電位差が発生することを実証した(図1b)。さらに、本電解セル中、駆動電極間に印加する電圧と分割バイポーラ電極に生じる電位差や、基質存在下でのバイポーラ電極間の電流値を測定し、反応に必要な電気化学パラメーターの最適化を行った。

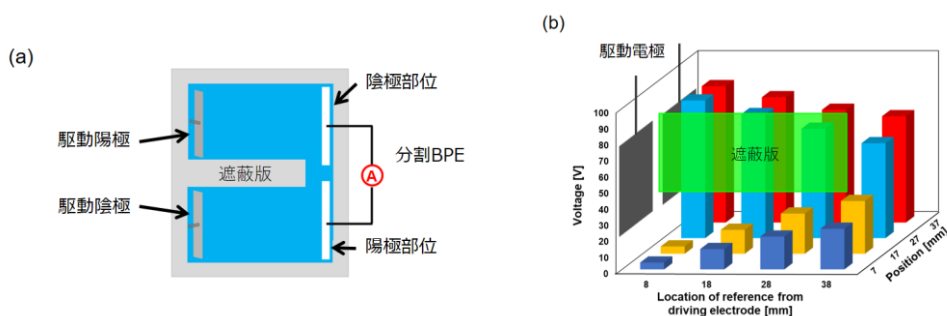


図1. (a) U字型電解セルと (b) 溶液電位分布

次に、種々の有機化合物の電解フッ素化を検討した。トリフェニルメタン誘導体や、各種ジフェニルメタン誘導体の電解フッ素化に成功し、従来法よりも電解質濃度が20分の1から100分の1以下でありながら遜色ない収率を得ることに成功した(図2)(代表論文1)。

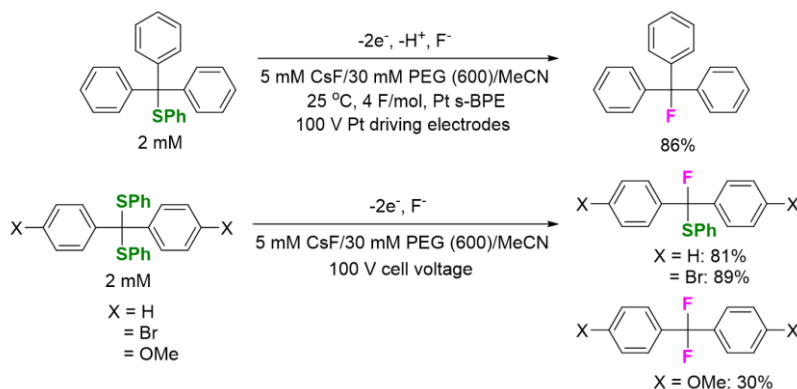


図2. 分割バイポーラ電極を用いた電解フッ素化反応

### 研究テーマB「バイポーラ電極表面の電位分布の可視化」

バイポーラ電極はワイヤレスかつ等電位であるため、バイポーラ電極の表面電位を直接測定することは不可能である。しかしながら、研究テーマAで示したように、溶液電位分布を実測することによりバイポーラ電極表面電位を間接的に予測することは可能であり、電解パラメータ設定の際の指標となる。一方で、電解セルの形状やサイズによっては溶液の電位分布計測も困難である。そこで、物理シミュレーションソフトウェア COMSOL を用いることにより、電解セル中の電場シミュレーションを行い、実測値とよく一致することを確認した。本手法は複雑なセル形状における電場分布予測に有効であると考えられる。

また、有機化合物の電気化学発光(ECL)法を用いて、バイポーラ電極電位分布の可視化を検討した。ルミノールと過酸化水素の共酸化による青色ECLを利用して、各種バイポーラ電気化学セルにおけるバイポーラ電極上の発光挙動を調べた。すなわち、図3に示すように、外部駆動電極の電圧とバイポーラ電極上のルミノール発光強度の関係を調査した。特に、U字型バイポーラ電解セルにおける分割バイポーラ電極の電位分布は期待通りに均一な陽極面を発現していることが明らかとなった(代表論文2)。

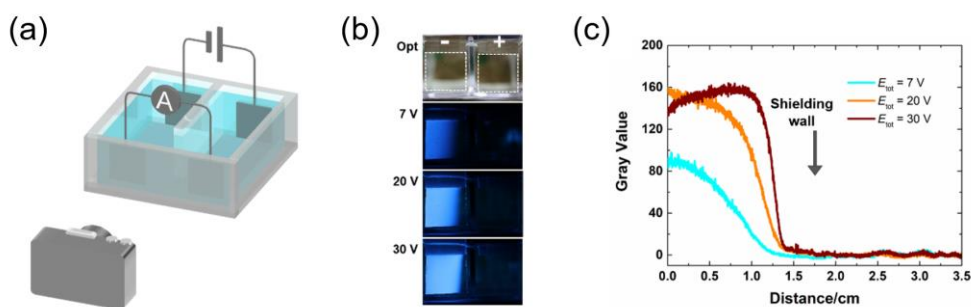


図3. U字型分割バイポーラ電解セルにおけるルミノール ECL 挙動。(a) セルの外観図。(b) ITO 透明電極上でのルミノール発光の様子。(c) 発光強度解析結果。

#### 研究テーマ C 「フロー式分割バイポーラ電解合成系の開発」

電解合成における生産性向上のためには、フロー式の電解合成装置が有用である。U字型電解セルで確立した分割バイポーラ電解系をフロー式に応用するための電解セル設計を試みた。プラスチック筒に白金線を挿入し、駆動電極、分割バイポーラ電極として用いた。駆動電極に電圧を印加した際の分割バイポーラ電極間に生じる電位差を測定し、有機反応を駆動するのに十分な電位差を印加できることを確認した。

次に、このフロー式バイポーラ電解セルを用いて、トリフェニルメタンの電解フッ素化反応の条件最適化を検討した。図4に示すように、フッ化セシウム (CsF) をフッ素源兼電解質、ポリエチレングリコール (PEG) を添加材としてニトロメタン中でフロー電解反応を行った。その一例を図4中に示す。バイポーラ電極材料としてカーボンフェルト (CF) を用いた場合に、バイポーラ電極間に流れた電流と駆動電極間に流れた電流がほぼ等しいことが分かった。これは、駆動電極上での電極反応がほとんど起こっていないことを示唆しており、副反応の抑制や今後のタンデム型の反応(酸化・還元を順番に行う反応)に向けて有望な電極材料を見つけることができた。

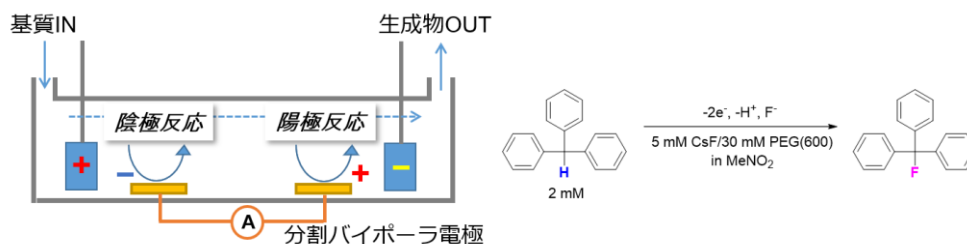


図4. フロー式分割バイポーラ電解セルを用いたトリフェニルメタンの電解フッ素化反応

次に、添加剤を PEG からより耐酸化性のある 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP)に変更したところ、収率・電流効率ともに向上することが分かった。最適化条件において、種々の基質のベンジル位電解フッ素化に成功した。また、電解質が反応に関与しない系として、1,2,4-トリメキシベンゼンのホモカップリング反応を検討したところ、バッチ式セルと比較して収率、電流効率ともに優れていることがわかり、フロー式にすることによって生成物の過酸化を抑制できていることが分かった。このように、低電解質条件かつフロー合成の優位性を示すことができた。

#### 研究テーマD「無給電電解反応システムの原理検証」

フロー式バイポーラ電解セルの技術を応用し、電場の発生源を外部駆動電極から流動電位へと変更して、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの開発を目的とした。図5に示す電解セルを作製し、流路に接している2つの電極を電流計で接続し、分割バイポーラ電極とした。電極間に位置する流路に脱脂綿等を充填することにより電極間に圧力損失を生じ、このとき生じる流動電位がバイポーラ電極を駆動する。すなわち、無給電でありながらバイポーラ電解反応が可能となる。原理検証実験として、低濃度電解質を含むアセトニトリル溶液を電解液に用いて、ピロール(Py)の電解酸化重合による導電性高分子膜作製を検討した。

まず、電極間に電圧計を接続することにより、流動電位を観測した。電解液組成や流速を変化させて流動電位発生の最適化を図ったところ、2V以上の流動電位を観測することができた。

次に、電流系を接続し、分割バイポーラ電極として駆動させたところ、上流側の電極表面にポリピロール膜が析出した。これは、上流側の電極が陽極として駆動し、その表面でピロールの電解酸化重合が進行したことを示唆している。その他、3,4-エチレンジオキシチオフェンの電解酸化重合にも成功しており、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証に成功した。

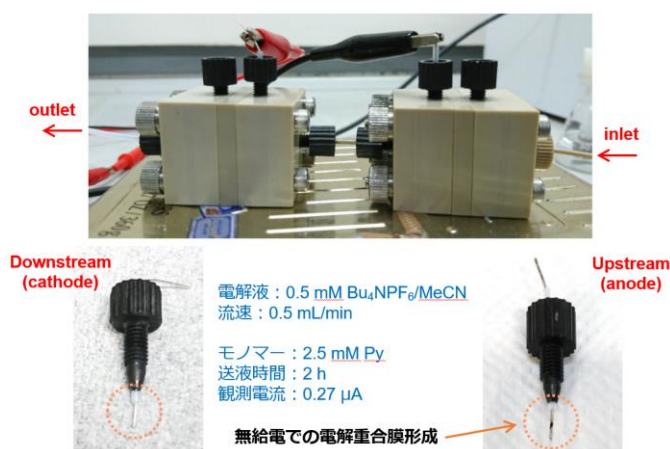


図5. 無給電式電解セルによるピロールの電解酸化重合

#### さきがけ研究領域内外の研究者や産業界との連携

- ① CREST「革新的反応」領域、生越グループ(生越先生、西原先生)と共同で、電解酸化法によるピラー-[6]キノンの合成に関する研究を実施し、成果発表を行った(Chem. Commun. 2021, 57, 6360-6363)
- ② JST の SciFoS 活動に参加し、企業インタビューを通じて本研究の社会ニーズを探索する機会を得た。

### 3. 今後の展開

本研究成果は、工業的にも実績のあるバイポーラ電解合成系において、分割バイポーラ電極の概念を導入することにより、電気量の直接モニタリングを可能とし、多様な電解パラメーター最適化が容易となる道筋をつけた。また、フロー式セルへの展開により、副反応の抑制やタンデム反応の実現可能性も示すことができた。基本コンセプトの実証はできた一方で、適用可能な反応の拡張、エネルギー収支の改善などの課題もあるため、引き続き我が国発の優れた技術としての発展を目指す。



#### 4. 自己評価

##### 【研究目的の達成状況】

研究目標である「外部電場により駆動するワイヤレス電解反応システムの構築」の達成に向けて、研究テーマ(A~D)を段階的に設定した。研究期間を通じて、概ねスケジュール通りに各研究テーマ目標および研究の所期目標を達成することができた。特に、研究テーマD(無給電式電解反応システム)は、研究開始時には難易度の高い極めて挑戦的な課題であったが、最終的に原理実証までを実現することができた。総括、領域ADからのアドバイスをはじめ研究者同士のディスカッションの機会がなければ実現できなかったものであり、さきがけ研究による成果と言える。また、設定した研究テーマ以外にも、派生的なバイポーラ電気化学研究を推進することができ、さらに領域内外、国内外の研究者との連携を進めることができたことも大きな成果である。

##### 【研究の進め方】

当初より研究補助員や学生を入れた研究体制を計画しており、研究費の執行を含め、概ね予定通りに進めることができた。特に、さきがけ研究に携わった学生の数々の受賞や、博士課程進学実績など、学生の教育的な観点からも意義深い研究を実施することができた。第4年次には SciFoS 活動により企業等を訪問して議論する機会を得て、社会実装の観点を意識して研究を進めることができた。

##### 【研究成果の科学技術および社会・経済への波及効果】

SDGs の達成、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、化学合成を電解合成に置き換える取り組みとして“Electrifying Synthesis”という合言葉が世界中で謳われている。本研究成果は、従来の電解合成と一線を画する新しい電解反応システムの提案であり、世界に先駆けて新技術シーズを創出することができた。引き続き技術の成熟に尽力し、我が国発の優れた技術としての発展を目指す。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. K. Miyamoto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi\*, Development of a Split Bipolar Electrode System for Electrochemical Fluorination of Triphenylmethane, *ChemElectroChem*, **2019**, *6*, 97-100

概要: 本論文は、分割バイポーラ電気化学を用いる環境調和型有機電解合成に関する研究成果の第1報であり、電解フッ素化反応において電解質兼フッ素源であるフッ化物イオンの使用量を100分の1程度に削減することに成功した。分割バイポーラ電極の概念を導入することにより、バイポーラ電極に流れる反応に関与した電気量をモニターすることに成功し、電流効率等を定量的に議論することができた。本論文は Wiley 社より 2018 年~2019 年のダウンロード top10%論文として認定された。

2. E. Villani, S. Inagi\*, Mapping the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems through Luminol Electrochemiluminescence Imaging, *Anal. Chem.*, **2021**, *93*, 8152-8160

概要: 本論文は、電気化学発光(ECL)法により、バイポーラ電極電位分布の可視化に成功した初の論文である。ワイヤレス電極の電位計測や電位分布調査という基礎基盤的な課題に対し、ルミノール／過酸化水素系の酸化的ECL法を用いて、外部駆動電圧とバイポーラ電極の発光位置の関係を可視化することに成功した。これまで報告してきた種々のバイポーラ電気化学セルにおいて適用可能であることを示し、全てのバイポーラ電気化学研究への波及効果が期待される。

3. Y. Zhou, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi\*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 14620–14629

概要: 本論文は、レドックス活性な界面活性剤からなるミセルを電気化学的刺激により崩壊させるミセル電解法をバイポーラ電気化学と融合したものである。傾斜電位分布や局所電位分布をもつバイポーラ電極を用いてミセル電解法を行うことにより、種々の有機化合物の薄膜を導電性基板上に作製することに成功し、その形状やサイズも自在に制御できることがわかった。本成果は東工大よりプレスリリースされ、日経産業新聞に記事が掲載されるなど社会的にも波及効果があった。

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(受賞) 平成 30 年度「東工大の星」支援【STAR】 2019 年 3 月

(受賞) Tajima Prize of International Society of Electrochemistry 2019 年 6 月

(基調講演) 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
2020 年 8 月

(著作物) Sustainable & Functional Redox Chemistry, RSC (S. Inagi, Ed.) in press.

(プレスリリース) 「基盤へ色素分子を自在に塗布する新技術」東工大よりプレスリリース  
2021 年 5 月 31 日