

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00606

研究課題名(和文) メディエータ型電極還元反応を利用したカルコゲンレアメタル回収プロセスの構築

研究課題名(英文) Construction of recovery process for chalcogen rare metals based on mediator electroreduction reactions

研究代表者

今林 慎一郎 (Imabayashi, Shin-ichiro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50251757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ビオロゲン化合物をメディエータとする電極還元反応に基づくセレン(Se)回収方法の実用性を高める検討から、(1)ビオロゲン誘導体を電気化学酸化して密度 $1 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>で固定化した炭素電極は亜セレン酸からSe回収に有効であること、(2)N+位の官能基にアミノ基を有するビオロゲン誘導体はメチルビオロゲンよりも高い亜セレン酸還元促進能を示すこと、(3)排液中に含まれるイオン成分を電解の電解質として利用できることなどの成果が得られた。化学反応と組み合わせたセレン酸からSe回収、およびテルルオキシアニオンからテルル回収においてメディエータ型還元の優位性は確認できなかった。

研究成果の概要(英文)：The following results that are useful in improving utility of the recovery method based on the electroreduction using a viologen mediator are obtained. (1) The effective reduction of selenite to selenium is observed at carbon electrodes on which viologen derivatives are oxidatively immobilized. (2) The viologen derivatives having amino group at one or both functional groups at N+ position exhibit the higher reduction ability of selenite than methyl viologen. (3) Ionic species contained in industrial wastewater can be used as supporting electrolytes instead of buffer solutions. The viologen-mediated electroreduction is not effective in the recovery of selenium from selenate and the recovery of Tellurium from oxyanions.

研究分野：電気化学

キーワード：廃棄物再資源化 カルコゲンレアメタル回収 メディエータ型電極還元 カルコゲンオキシアニオン除去

### 1. 研究開始当初の背景

資源に乏しく、先端産業の国際競争力の高さが重要な日本にとって、レアメタルの安定供給は至上命題である。カルコゲンに属するレアメタルであるセレンおよびテルルは従来からのガラスの着色剤のみならず、太陽電池、半導体、記録材料や各種電子部品の材料として先端産業に不可欠な元素である。工業的には銅、鉛などの重金属の電解精錬工場から出るアノードスライムを主要な供給源としているため、供給量はそれら重金属の生産高によって規定され、需要に応じて供給量を増やすことは難しい。

一方、水溶性が高いセレンやテルルのオキサニオンは石炭火力発電所、金属精錬工場、ガラス製造工場、鉱山からの排水に比較的高濃度で含まれている。これらオキサニオンを水に不溶性元素態セレンやテルルに還元して回収することは希少資源の有効利用および持続的社会的の実現ために十分な価値がある。この還元的回収は同時に毒性の高いオキサニオンを排水中から除去できる点でも意義がある。

セレンやテルルの除去・回収方法として、これまで物理化学的処理法および生物学的処理法が提案、使用されている。物理化学的処理法は還元、吸着・凝集、濃縮、固定化の各処理法に分類できるが、いずれも還元剤、凝集剤、キレート剤として無機塩などを大量に加えるため高コストであるばかりか、必ずしも再利用に適した形態で元素が回収されない。一方、微生物が本来持つ還元能を用いる生物学的処理法は、毒性が高いセレンやテルルのオキサニオンを高濃度で含む系や嫌気性微生物を用いる場合には大気下で安定した処理が可能ではない。このような状況から、既存技術に替わる、あるいは既存技術を補完するセレンやテルルの除去・回収方法が強く望まれている。

申請者は強酸条件以外では十分な速度で進行しなかったセレンオキサニオン(亜セレン酸、セレン酸)から元素態セレンへの還元が、メチルピオロゲン(MV)を添加することで中性 pH 域でも効率よく進行することを見出した。平成 24~26 年度の基盤研究において、反応機構と元素態セレンの回収方法としての可能性を基礎的に検討し、(1) MV が電極からセレンオキサニオンへ電子移動を仲介すること(メディエータ)、緩衝液の共役酸が還元反応に必要な  $H^+$  を供給していること、(2) 亜セレン酸濃度  $0.1 \sim 10 \text{ mmol dm}^{-3}$  において、90%以上の電流効率で亜セレン酸を元素態セレンに還元し、亜セレン酸に含まれるセレンの 90%以上を粒子状の元素態セレンとして回収できることを明らかにした。

MV によるメディエータ型電極還元反応を、実用性の高い元素態セレンを回収する反応系に発展させるためには、セレンオキシアニオン、なかでもセレン酸の還元効率の向上、緩衝剤やメディエータなどの添加物の不要化など解決すべき課題が残っている。一方、テルルおよびそのオキサニオンがセレンおよびそのオキサニオンと類似の電気化学反応特性を有することから、本反応系がテルルの回収に対しても有用であるこ

とが考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、カルコゲンのレアメタルであるセレンおよびテルルの供給方法として、工業排液に含まれる水溶性のオキサニオン(セレン酸、亜セレン酸、テルル酸、亜テルル酸)を水に不溶性元素態セレンあるいはテルルへ電気化学的に還元して回収あるいは除去する新規な電解プロセスの構築である。具体的には、申請者らが見出した MV を利用するメディエータ型電極還元反応を実用的なセレン回収・除去方法に発展させると同時に、テルル回収・除去方法としての可能性を検討するために、以下の課題について研究する。

【課題1】メディエータ型電極還元反応を実用的に優れた反応系に発展させる

【課題2】メディエータ型電極還元反応をベースにしたセレン酸からの元素態セレン回収の高効率化を検討する

【課題3】本電極還元反応系がテルルオキサニオンの回収に対しても有用性かを検討する

### 3. 研究の方法

#### 3-1. 実用性の高いセレンオキサニオンのメディエータ型電極還元反応系の構築

##### (1) MV の炭素系電極表面への固定化

排液毎のMV添加を不要にするために、ピオロゲン誘導体を電極表面に固定化する。還元反応量を増やすために、表面積や空孔率などが異なる多孔炭素電極(カーボンフェルトなど)表面にピオロゲン誘導体を電気化学的に固定化し、亜セレン酸の還元能を検討する。

##### (2) 緩衝剤に替わる電解質の検討

緩衝剤を電解回収の度に加えることを解消するために、排液中に含まれるイオン成分が電解質として使用できるかを検討する。排液中には緩衝作用を持つ物質やセレンオキサニオンの還元に必要な  $H^+$  の供給源が含まれない可能性があり、アルコールや固体酸などにこれらの代替になるかを検討する。

##### (3) MV よりも反応性が高いピオロゲン誘導体の探索

メディエータとして機能する物質のなかで、MV を含むピオロゲン類が突出してセレンオキサニオンの還元促進能が高い。ピオロゲンの  $N^+$ 位の官能基を変えることで酸化還元電位を系統的に変えたピオロゲン誘導体を合成し、MV よりも還元促進能が高い物質を探索する。

##### (4) フロー電解による亜セレン酸除去、セレン回収の可能性

これまで亜セレン酸の全電解はバッチ式で行っていたが、実際の処理はフロー式でなされている場合も多い。同じ濃度領域の亜セレン酸に対して、フロー電解による亜セレン酸の除去率、元素態セレンの回収率、電流効率を測定し、バッチ方式と比較する。

### 3-2. セレン酸還元の高効率化

メディエータ型電極還元反応によるセレン酸還元速度が、亜セレン酸と比べて遅い理由を、電気化学的に解析する。

一般的に電極を多孔化すると、電流密度の減少による過電圧の低減が観測される。色々な炭素素材の多孔電極を使用して、セレン酸還元反応の促進の度合を測定し、高効率化が達成される電極系を探索する。

### 3-3. メディエータ型電極還元反応系によるテルル回収の可能性とそのための課題

MV 共存下でテルルオキシアニオン(テルル酸、亜テルル酸)の電極還元反応を観測し、促進作用の有無を確認する。促進作用が確認できた場合は、各種電気化学測定によって反応機構を解析し、さらに反応率および元素態テルルの回収率を電解質、電解条件、電極材質や電解セル形状を変えて測定し、新規なテルル回収方法としての可能性を検討する。

## 4. 研究成果

### 4-1. 実用性の高いセレンオキシアニオンのメディエータ型電極還元反応系の構築

#### (1) 炭素系電極の多孔化および MV の電極表面への修飾

N-(3-aminopropyl)-N'-ethyl-4,4'-bipyridinium dibromide (APEV) のアミノ基を電気化学酸化してグラッシーカーボン電極(GCE)表面へ固定化した後、水中で超音波洗浄して物理吸着した APEV を除去して APEV/GCE 作製した(図1)。

リン酸緩衝液(PBS, pH 7)溶液中で測定したサイクリックボルタモグラム(CV, 図2左)には、APEV に由来する  $E_{1/2} = -0.55$  V,  $\Delta E_p = 31$  mV の酸化還元ピークが見られた。ピーク電流値が掃引速度に比例して増加したことから、電極表面上への APEV の固定化が確認できた。電気量から算出した APEV の固定化密度は  $1.64 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  であった。

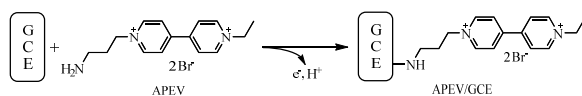


図1 GCE への APEV の固定化

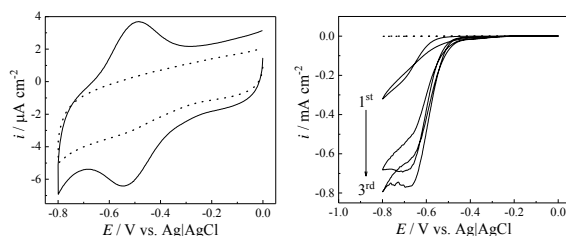


図2 APEV / GCE を用いて、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS (pH 7) 中で測定した CV(左)と  $11 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸を加えて測定した CV(右)

亜セレン酸を添加すると、図2右のように無添加と比べて還元電流が大幅に増加し、固定化した APEV がメディエータとして機能することを確認

した。掃引回数とともに還元電流が増え、3 回掃引後の電流はピオロゲンを溶解させた場合の 1/10 程度であった。このとき電極表面は元素態セレン( $\text{Se}^0$ )で覆われていたため、(3)で述べる析出した Se による電流増幅も起きていることが考えられる。APEV 未修飾の  $\text{Se}^0$  の還元はより碑な電位で起こるため、図2の掃引回数に依存した電流の増幅には固定化した APEV が関与していることが考えられた。

APEV の固定化はカーボンフェルトのような多孔炭素電極に対しても可能であり、固定化密度は GCE 上よりも低いが、固定化量は増加した。同時に亜セレン酸の還元電流も増加することを確認した。

#### (2) 緩衝剤に替わるプロトン供給源の検討

工業排水中に共存するセレンオキシアニオン以外のイオン成分が電解質として働くならば、電解質を電解毎に添加する必要がなくなる。実際の Se を含む排水に多く含まれる元素は Na と S であることが分かったので、S がすべて  $\text{SO}_4^{2-}$  で存在すると仮定し、緩衝作用を持たない  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液が電解質として働くかを検討した。

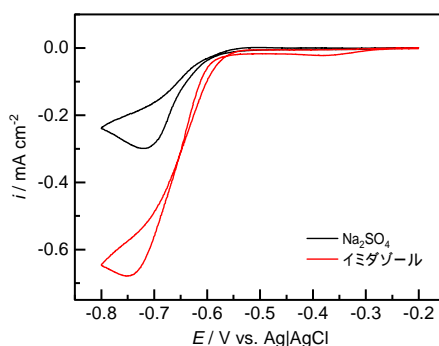


図3  $24 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  或いは  $24 \text{ mmol dm}^{-3}$  イミダゾール/HCl buffer に  $4 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸と  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  MV を加えた溶液中で測定した CV

$24 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  で測定した  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  MV の CV は  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS とほぼ同じであった。 $4 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸を添加すると、還元波が増加し、MV による亜セレン酸還元がメディエーション反応で生じていることが示された。亜セレン酸還元は4電子5プロトン反応であるため、亜セレン酸還元によりプロトンが消費され pH が増加すると、還元活性のある  $\text{HSeO}_3^-$  の割合が減少し、サイクル数に応じて還元電流が減少することが予想される。しかし、2~10 サイクルでは還元電流はほとんど変化せず、影響は見られなかった。

図3は同濃度の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  とイミダゾール/HCl 緩衝液を電解質とした際に  $4 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸 +  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  MV 共存下で測定したボルタモグラムを比較したものである。プロトン源となる共役酸が存在するイミダゾール緩衝液の方がより大きな還元電流が流れ、プロトン供給源の添加が必要であることを示唆する。

(3) MV よりも反応性が高いピオロゲン誘導体の探索

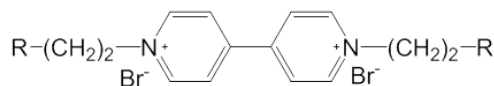


図4 ピオロゲンの構造

表1 各種ピオロゲンの中点電位と拡散係数

物質名	R	$E_{1/2}$ [V]	$D$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
PV	$\text{CH}_3$	-0.628	$4.79 \times 10^{-6}$
CEV	$\text{COO}^-$	-0.597	$4.03 \times 10^{-6}$
AEV	$\text{NH}_3^+$	-0.519	$5.57 \times 10^{-6}$

表1に使用したピオロゲン(図4)の中点電位と拡散係数を示した。各ピオロゲン化合物の拡散係数は  $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  前後で大差ないが、中点電位は官能基 R によって変化し、PV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) は  $-0.628 \text{ V}$ 、CEV ( $\text{COO}^-$ ) は  $-0.597 \text{ V}$ 、AEV ( $\text{NH}_3^+$ ) は  $-0.519 \text{ V}$  であった。電子の誘起効果を表す Hammett 値は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_3^+$  で  $-0.17$ 、 $0.0$ 、 $0.60$  であり、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_3^+$  は  $-\text{CH}_3$  に比べ電子吸引性が大きく、ピリジニウム基の  $\text{N}^+$  が不安定化するため、中点電位が貴にシフトしたと推測される。

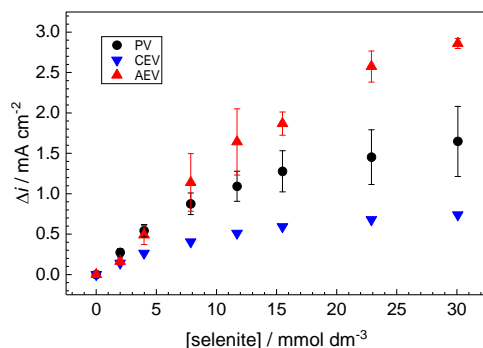


図5  $\Delta i$  の亜セレン酸濃度依存性に対する官能基 R の影響

図5のように、ピオロゲン添加時の亜セレン酸還元ピーク電流値の増分  $\Delta i$  は、PV と比べて CEV は低かったが、AEV は大きな値を示した。また、AEV の場合、測定終了時、電極表面に銀色の析出物が観察された。

$23 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸共存下、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法で電位掃引に伴う電流と電極重量の変化を測定した結果、AEV の最大還元電流値は PV の 1.5 倍程度なのに重量増加は約 10 倍であり、亜セレン酸還元で生成した元素態セレン ( $\text{Se}^0$ ) がより多く電極上に析出していることがわかった(図6)

この析出セレンが亜セレン酸還元及ぼす影響を議論するために、あらかじめセレンを約  $3 \mu\text{g cm}^{-2}$  電析させた水晶振動子を作用極として  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS 中で電位掃引に伴う電流と重量変化を測定した。還元掃引において  $-0.65 \text{ V}$  から還元電流が立ち上がると同時に重量が減少し、

酸化掃引時  $-0.2 \text{ V}$  からの酸化に伴い重量が増加する。これらは電析されたセレンの還元と還元生成物  $\text{HSe}^-$  の酸化に由来する(式[1])。ここに AEV を  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  添加すると、セレンの還元開始電位が AEV 還元開始電位まで貴にシフトすると同時に、電析セレンの還元電流と脱離量、 $\text{HSe}^-$  の酸化電流およびセレンの析出量が増幅した。AEV が電極上に析出したセレンの還元も促進することを示唆する。

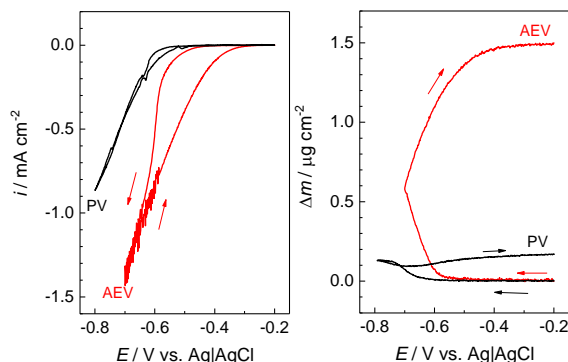
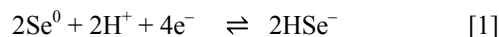


図6  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS に  $23 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  ピオロゲン(AEV or PV)を添加した溶液で測定した電位掃引時の電流(左)と重量変化(右)

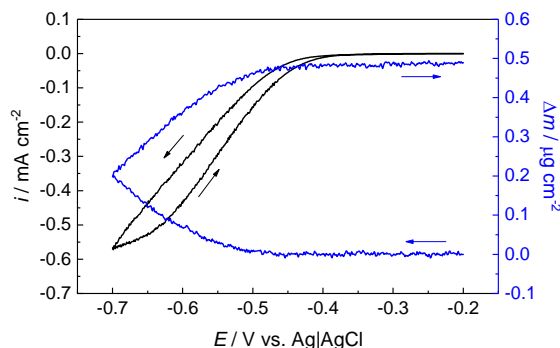


図7 予めセレンを電析させた作用極について  $23 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  AEV を含む  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS 中で測定した電位掃引時の電流と重量変化

電解液に亜セレン酸を  $23 \text{ mmol dm}^{-3}$  を共存させると、図7に示すように  $\text{HSe}^-$  の酸化が観られなくなり、電極表面重量も継続的に増加した。これはバルク溶液に亜セレン酸が存在すると式[2]で示される均化反応が起こり、 $\text{HSe}^-$  が消費され、元素態セレンが生成することを反映している。式[2]に示すように、溶液中の亜セレン酸から  $\text{Se}^0$  が生成するため、電極表面の  $\text{Se}^0$  量が 1.5 倍になり、継続的な重量増加が起きたと推測される。

以上より、AEV を用いると、亜セレン酸のメディエーション還元反応により  $\text{Se}^0$  が生成する(図8黒の経路)ときに、その全量あるいは一部が電極表面に析出すると、反応[1]、[2]が同時に起こり(図8青の経路)、 $\text{Se}^0$  の生成、析出量が増加



する。青の経路は電極への  $\text{Se}^0$  析出量が少ない PV (図6) では顕著ではなく、これが AEV と PV 間の  $\Delta i$  の差異になったと考えている。

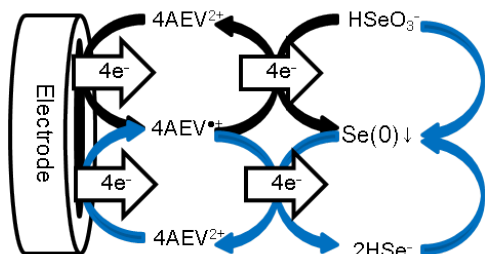


図8 推定される AEV による亜セレン酸還元電流増加のメカニズム

#### (4) フロー電解による亜セレン酸除去、セレン回収の可能性

表2に  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  MV と  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  亜セレン酸を含む  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS で全電解したときの亜セレン酸の除去率、元素態セレンの回収率と回収形態、電流効率について通液の流速が異なるフロー式とバッチ式を比較した。亜セレン酸の除去率はどれも 99.9% 以上であり、大差ない。フロー時の電流効率低下は、電解液フロー中に MV カチオンラジカルが酸素によって

表2 バッチ式とフロー式の比較

	フロー式 ( $\text{mL min}^{-1}$ )		バッチ式
	7.5	2.0	
除去率	99.5	> 99.9	99.9
回収率	82.6	97.6	97.6
溶液懸濁 Se	78.6	17.4	94.1
電極吸着 Se	3.96	80.4	3.5
電流効率	59.0	73.6	92.0

酸化されることに起因すると思われる。回収率は流速  $7.5 \text{ mL min}^{-1}$  ではやや低いが、送液チューブに吸着したセレンの回収が不十分であったためと推測している。流速  $2.0 \text{ mL min}^{-1}$  では回収率はバッチと大差ないが、溶液中に懸濁したセレンが大半であった  $7.5 \text{ mL min}^{-1}$  とは異なり、 $2.0 \text{ mL min}^{-1}$  では電極に吸着したセレンの割合が大きく、チューブ吸着による損失が少なかったためと考えられる。上記のバッチ式との差は、酸素の影響の低減、溶液懸濁セレンの除去が可能になるようにセル形状を改良することで解消できると考える。

#### 4-2. セレン酸還元の高効率化

亜セレン酸とは異なり、セレン酸は HCl (pH 1) 中でもレドックス活性を示さず、低 pH 域でも電気化学的に不活性であった。これに MV を添加しても還元電流は大きく増加せず、低 pH でも MV のセレン酸還元能は低かった。

$4 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl 50 mL に  $11.72 \text{ mmol dm}^{-3}$  相当の  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  を加えたあと、91 のオイルバスで 1 時間加熱しながら攪拌した。この溶液から 20 mL とり  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH で中和した後、50 mL に希釈した。これに MV を添加して測定した CV (図9 緑) には  $-0.55 \text{ V}$ ,  $-0.70 \text{ V}$  の 2 つの還元ピークが観察された。上記のようにセレン酸は HCl 中でもレドックス活性を示さないため、亜セレン酸に還元されたことを示す。このときの還元電流は同濃度の亜セレン酸を還元した場合より小さいが、これは加熱時間が短くすべてのセレン酸が亜セレン酸に還元されていないためと思われる。 $-0.70 \text{ V}$  は MV 還元の立ち上がり電位である  $-0.60 \text{ V}$  よりネガティブであり、メディエーション反応に由来すると考えられる。一方、 $-0.55 \text{ V}$  の還元ピークは亜セレン酸が直接電極で還元されている可能性もあるが、MV を添加しない場合 (図9 赤) は見られないので、メディエーション以外の反応によって MV が亜セレン酸還元を促進していることも示唆される。

この結果から、濃塩酸中で加熱する操作を加えることでセレン酸が亜セレン酸に還元され、生成した亜セレン酸はメディエータ型電極還元で元素態セレンに還元できるのが分かる。しかし、希釈や中和などの操作が必要なことなど、実用性の観点で課題も多い。

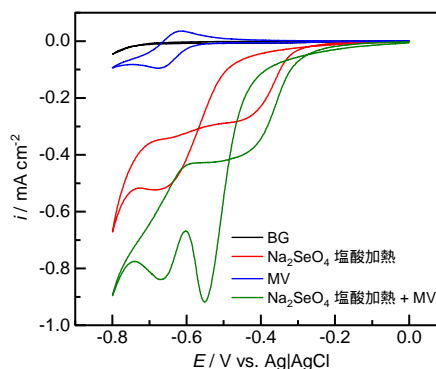


図9 濃塩酸中での加熱操作の後、中和し pH=1 とした溶液に  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  MV を添加した際の  $4.69 \text{ mmol dm}^{-3}$  セレンオキサニオンの CV ( $10 \text{ mV/s}$ )

#### 4-3. メディエータ型電極還元反応系によるテルル回収の可能性とそのための課題

$0.14 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  を含む  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  PBS (pH 7) 中で測定した CV には、 $-0.6 \text{ V}$  付近に元素態テルルへの、 $-0.9 \text{ V}$  付近に  $\text{H}_2\text{Te}$  への還元ピークが観られ、前者は 2 サイクル目は  $-0.4 \text{ V}$  ヘシフトした。このとき、電極表面に白色固体が析出した (図10 赤→青、緑)。

電位掃引範囲を  $0.6 \text{ V}$  まで広げると、析出した元素態テルルの  $\text{HTeO}_3^-$  への酸化に由来するピークが  $0.3 \text{ V}$  付近に現れると共に、2 サイクル目以降の上記還元ピークシフトがなくなった。 $0.3 \text{ V}$  の酸化ピークの電気量は  $-0.6 \text{ V}$  付近の還元ピ

ークの電気量とほぼ等しく、析出 Te(0)はすべて酸化されていると考えられる。

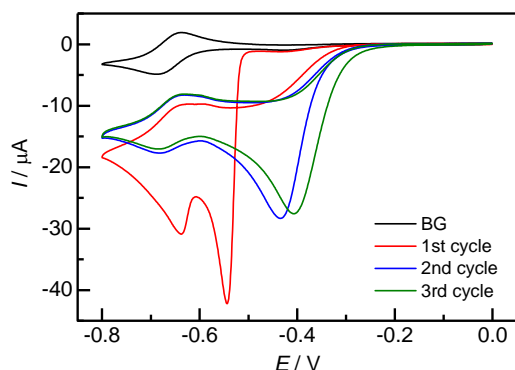


図 10  $2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ HTeO}_3^-$ ,  $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MV}$  を含む  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ PBS}$  中で測定した CV. BG は  $\text{HTeO}_3^-$  を含まない PBS 中で測定した CV.

PBS 濃度を  $0.1 \text{ M}$  に減らすと、 $0.6 \text{ V}$  まで掃引しても 2 サイクル目以降の還元ピークシフトと電極表面への固体析出が残った。これは、電極に析出した元素態テルルが還元ピークのシフトに関係し、PBS 濃度が低いと  $\text{HTeO}_3^-$  へ完全に酸化されないことを示す。亜セレン酸と比べて、亜テルル酸はレドックス活性が高く、MV の共存による大きな電流値の増幅は見られなかった。

テルル酸は、亜テルル酸と異なり電気化学還元に対する活性が低く、MV を加えてもテルル酸還元電流の増幅は観測されなかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) 村上 大昌、今林 慎一郎、「ピオロゲンによる亜セレン酸電極還元反応の促進機構」、電気化学会第 85 回大会、2018/3/9、東京理科大学大葛飾キャンパス
- (2) 小倉 康寛、人見 龍太郎、今林 慎一郎、「ピオロゲン誘導体の炭素電極表面上への固定化とメディエーター型亜セレン酸還元への応用」、電気化学会第 85 回大会、2018/3/9、東京理科大学大葛飾キャンパス
- (3) 村上 大昌、小倉 康寛、今林 慎一郎、「セレンオキサニオン電極還元反応に対するピオロゲンメディエーター構造の影響」、第 20 回日本水環境学会シンポジウム、2017/9/26、和歌山大学
- (4) 村上 大昌、今林 慎一郎、「R-N<sup>+</sup>基に電荷を導入したピオロゲンの酸化還元挙動とこれらをメディエーターとする亜セレン酸の還元反応」、電気化学会第 84 回大会、2017/3/25、首都大学東京
- (5) 小倉 康寛、村上 大昌、今林 慎一郎、「炭素電極上へ固定化したピオロゲン誘導体の酸化還元挙動とセレンの電気化学的回収への応用」、電気化学会第 84 回大会、2017/3/25、首都大学東京

- (6) 村上 大昌、五十川 恭平、今林 慎一郎、「ピオロゲンメディエーター構造による亜セレン酸電極還元反応の変化」、第 62 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2016/11/19、宮古島公民館
- (7) 村上 大昌、今林 慎一郎、「亜セレン酸電極還元の促進効果に対するピオロゲン化合物の官能基の影響」、電気化学会第 83 回大会、2016/3/29、大阪大学 吹田キャンパス
- (8) 越雲 文也、赤塚 秀太、村上 大昌、今林 慎一郎、「メディエーターを介するセレンオキサニオン電極還元反応に基づくセレンの除去・回収方法」、第 50 回日本水環境学会年会、2016/3/18、アスティとくしま
- (9) 村上 大昌、今林 慎一郎、「亜セレン酸の電極還元促進に対するピオロゲンメディエーター構造の影響」、第 61 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2015/11/24、イーグレひめじ
- (10) 今林 慎一郎、村上 大昌、越雲 文也、「メディエーター型亜セレン酸還元反応に対するメディエーター構造の影響」、2015 年電気化学秋季大会、2015/9/11、埼玉工業大学

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

今林 慎一郎 (IMABAYASHI, Shin-ichiro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号: 50251757