

令和元年9月2日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19142

研究課題名(和文)両連続相マイクロエマルジョンゲルを利用した全固体型電気化学分析システムの創成

研究課題名(英文)Solid state electrochemical analysis system using bicontinuous microemulsion gels

研究代表者

國武 雅司(Kunitake, Masashi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：40205109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：両連続相マイクロエマルジョンゲルを用いたソリッドステート・スタンドアローン(固体・一体)型電気化学分析システムの構築に成功した。

水と油がマイクロに共存した両連続相(BME)溶液の水相のみをゲル化したBMEハイドロゲルを作成し、これを3電極がシート上に印刷されたプリント電極に貼り付けるだけで電気化学測定が可能であることを証明した。シート電極上にBMEモノマー溶液を塗布してから光重合させることで、50ミクロン程度のゲル薄膜と一体化した電気化学システムを構築した。ほぼ固体のシート電極単独で、電解溶液やセルを必要としないスタンドアローン電気化学システムを構築し、特許申請をおこなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1枚のシート単独で、電気化学分析が可能な技術を開発した。電解溶液やセルを必要としないスタンドアローンな分析技術であり、3種類の電極と電解質となるハイドロゲルと脂溶性抗酸化剤を溶かす油相がマイクロに混在している両連続相マイクロエマルジョンゲルから構成されている。

研究成果の概要(英文)：Construction of a solid-state stand-alone electrochemical analysis system using a bicontinuous microemulsion hydrogel (thickness, about 50 microns.) was achieved.

We demonstrated that this system is suitable for electrochemical analysis, in particular for antioxidant capacity assessment.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：マイクロエマルジョン ゲル 電気化学 両連続相 抗酸化能 デバイス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

両連続エマルジョン (Bicontinuous Microemulsion : BME) は、油水界面の界面張力がほぼゼロであり、水と油が共連続構造 (スポンジ状構造) を示すという、極めて興味深い特徴を有する平衡系 (熱力学的安定状態) であり (図1)、1970年代以降、錚々たる顔触れのコロイド界面化学者によって研究が進められてきた。我が国においても、横浜国大の(故)篠田先生・(故)国枝先生、東京理科大の阿部先生らにより世界を先導する研究が行われてきた。これら先人の努力により、BMEは基礎研究の対象のみならず、石油高次回収や界面化学的乳化等の実用化技術へと応用されてきた。

國武らは、BMEを新たな電気化学反応場と捉え、高分子化学と電気化学からのアプローチを展開してきた。BMEを重合反応場と捉えることで、ハイド

ロ・オルガノハイブリッドゲルなど、新たな高分子複合材料の創生が可能となることを明らかにした (Chem. Commun., **48**, 11124 (2012).)。また、平衡に基づき液液構造が簡単に変化することを利用した水相・油相への選択的電気化学反応や、両連続相の電気化学的評価等、BMEの特徴を利用した新たな電気化学研究を展開してきた。

産総研の加藤らが開発したグラファイト並みの高い導電性とダイヤモンド並の硬度を併せ持つスパッタナノカーボン薄膜電極にフッ素導入した電極を用いた BME 電気化学を共同研究として検討した。この電極が BME 溶液中で極めて優れた脂溶性電極特性を示すことを明らかにした (Anal. Chem. **83**, 7595(2011)., **84**, 10607(2012).)。さらに、沖縄高専の蔵屋博との共同研究により、上記電極と BME を組み合わせることで、親油性抗酸物質を豊富に含むオリーブ油等を、簡便かつ再現性良く定量分析する技術 (BME-EC 法) を開発した (図2、Anal. Chem., **87**, 1489 (2015)., **88**, 1202 (2016).)。本手法で得られた分析値は、煩雑で制限の多い従来法から得られる分析値と良好な一致を示すことから、実用

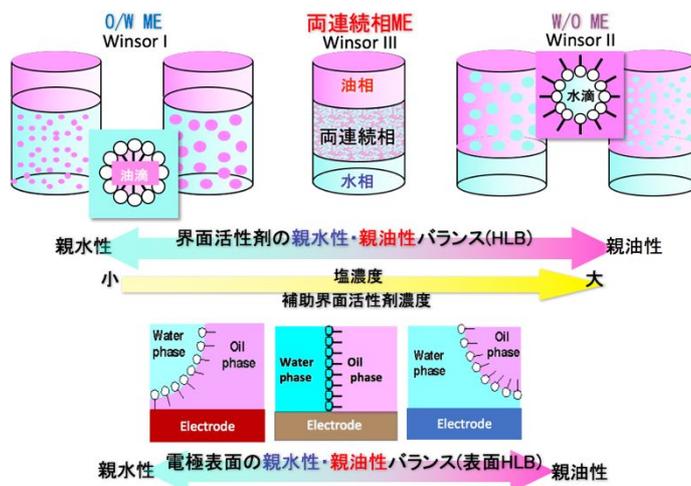


図1 マイクロエマルジョン (ME) という不均一反応場の熱力学的構造制御

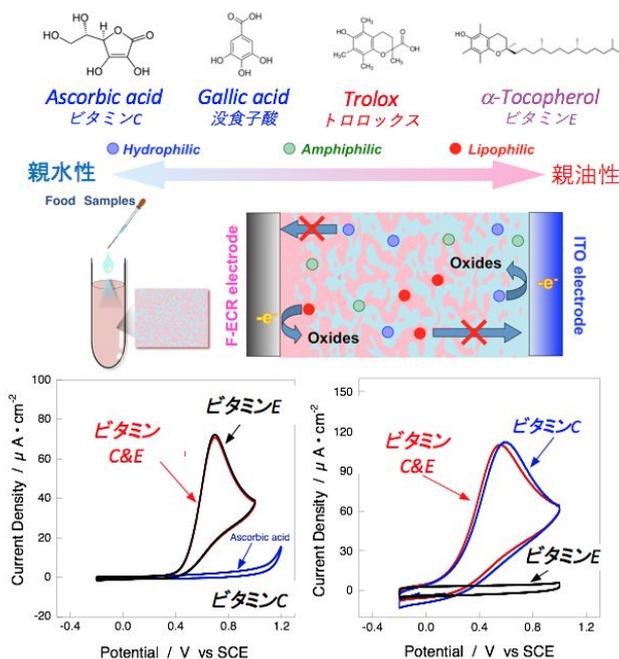


図2 BME 中での電気化学反応 液液固三相界面の制御による特異的選択性の発現

性・信頼性の高い新たな分析手法として天然物化学、食品化学の分野で注目を集めている。

さらに富山県大の脇坂との共同研究として、エマルション相の構造を巧みに利用し、過剰水相で水の電気分解により酸素とプロトンを生成、界面活性剤相でトルエンとプロトンを電気化学的に反応させることで 80%のファラデー効率でメチルシクロヘキサンを生成させることに成功した (*Electrochem. Commun.*, **64**, 5 (2016).)。水素貯蔵法として注目を浴びている有機ハイドライドを直接電解合成する手法であり、電気化学反応場として BME の有効性を明らかにした。

電気化学に留まらず、申請者は、BME を重合反応場と捉えた研究を展開してきた。ハイドロ・オルガノハイブリッドゲルや、ナノ芝構造 (*Chem. Commun.*, **48**, 11124 (2012).) など、ユニークな構造を持つ新たな高分子複合材料の創生が可能となることを明らかにしている。本申請研究では、BME を用いた高分子化学 (BME ハイブリッドゲル) と電気化学 (BME-EC 法) の研究を組み合わせることで新たな分析技術の開発にチャレンジした。

## 2. 研究の目的

上記の先行研究を踏まえ、本申請研究では、BME ハイドロゲルを用いた脂溶性物質の検出・定量を行うための電気化学測定システムの構築に関する研究を行った。BME-EC 法と BME ハイブリッドゲルを組み合わせることで、電解質溶液を必要としない全固体型電気化学分析システムを開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

作用極、対極、参照極がプリントされたシート状のスクリーンプリント電極 (SPE) を用いた。その上に、アクリルアミド、架橋剤、光開始剤を含む BME 溶液を塗布し、ガラスカバーをかけた後、光照射してゲル化することで、BME ゲル一体型 SPE 電気化学分析システムを作成した。

## 4. 研究成果

BME-EC 法と BME ハイブリッドゲルを組み合わせることで、電解質溶液を必要としない全固体型電気化学分析システムを開発に成功した。非常に薄い BME ゲルシート電極は、電解質溶液を外部に用意しなくても、それ自身単独で、電気化学が可能であった。期待していたように、BME ゲル中のマイクロハイドロゲル相が、BME 溶液中の電気化学反応と同じように、効率的なイオンパスとして働くことが確認された。

BME ハイドロゲルと一体化した電極をオリーブオイルに直接浸漬させると、ゲルの油相にオリーブオイル中のビタミン E などの抗酸化物質が抽出され、そのまま電気化学的に検出し分析することに成功した。秒単位で、素早く、正確に、簡便にオリーブオイルなど、本来電気化学できない油に直接浸すだけで、親油性抗酸化能評価が可能となるシステムを開発した。

BME ハイドロゲルを用いることで、以下のメリットが生じることが確認された。

- 1) ゲルそのものに電解質が含まれるため、電解質を含まない脂溶性成分を直接的に電気化学測定できうる。
- 2) BME ハイドロゲルに連続的に存在する油相を測定相とするため、単純にゲル中で電

気化学測定を行うときよりも格段に大きな拡散速度が期待でき、さらに従来の電気化学測定のような完全な液相中で測定を行うのではない全く新しい固体電気化学システムが構築できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. Quasi-phase Diagrams at Air/Oil Interfaces and Bulk Oil Phases for Crystallization of Small-Molecular Semiconductors by Adjusting Gibbs Adsorption  
Satoshi Watanabe,\* Takahisa Ohta, Ryota Urata, Tetsuya Sato, Kazuto Takaishi, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Aoyama, Masashi Kunitake\*  
**Langmuir** 33, 8906–8913 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01603
2. Two-wavelength infrared responsive hydrogel actuators containing rare-earth photothermal conversion particle  
Satoshi Watanabe\*, Hiroshi Era, and Masashi Kunitake\*  
**Scientific Reports**, 8(1), 13528 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-31932-2
3. Single crystallization of an organic semiconductor in hydrogel capillaries for transferring onto substrates  
Satoshi Watanabe,\* Ryota Urata, Tetsuya Sato, Shintaro Ida, Masashi Kunitake\*  
**Crystal Growth and Design** 19, 3410–3416 (2019). DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00297
4. 電気化学分析の可能性を拓げるナノカーボン薄膜電極の開発  
加藤大, 鎌田智之, 栗田僚二, 吉岡恭子, 芝駿介, 藏屋英介, 國武雅司, 丹羽修, 分析化学 (BUNSEKIKAGAKU), 65, 1-8 (2018).

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 2 件)

1. Two-dimensional macromolecular architectures constructed at interfaces by soft solution processes  
M. Kunitake, S. Uemura  
Encyclopedia interface and electrochemistry, **ELSEVIER**, (2018). Pages 478–485  
ISBN 978-0-12-809894-3
2. Necklace-Shaped Dimethylsiloxane Polymers Bearing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages as a New Type of Organic–Inorganic Hybrid  
M. Kunitake  
New Polymeric Materials Based on Element-Blocks, Chapter 8, **Springer Nature**, (2018).  
DOI: 10.1007/978-981-13-2889-3\_8, ISBN:978-981-13-2888-6

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：両連続エマルションゲル電極

発明者：國武雅司ら

権利者：国立大学法人 熊本大学 日東電工株式会社

種類：特願

番号：2019-23535

出願年：2019

国内外の別：国内

名称：三層系電解液を含む電気化学デバイス

発明者：國武雅司ら

権利者：国立大学法人 熊本大学 産総研

種類：特願

番号：2019-100337

出願年：2019

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~polymers/>

## 6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。