

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15369

研究課題名(和文) 両連続相マイクロエマルジョンを利用したナノ多孔質金属膜の合成とその応用

研究課題名(英文) Nanoporous metal films electrodeposited in bicontinuous microemulsion for electrochemical applications

研究代表者

芝 駿介 (Shiba, Shunsuke)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・助教

研究者番号：70823251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：両連続相マイクロエマルジョン(BME)は、水相と有機相のナノチャンネルが二種界面活性剤により仕切られた状態で三次元網目状に絡み合ったナノ構造溶液である。本研究では、BMEを電解メッキ反応場としたナノポーラス金属膜の新規形成法を開発した。BME中でメッキすると、金属イオンが分配された水相ナノチャンネルの中でのみメッキが進行する。さらに、あえて金属イオン濃度を低くし、不完全に溶液構造を転写した。それにより、極めて多彩な形態・サイズのナノポーラス金膜を、バルク金薄膜のみならず、微小金電極上にも形成できた。形成したナノポーラス金電極の一つは、メタノール酸化やヒ素還元反応に対し優れた電極触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金、白金、銀等は、メタノール酸化反応だけでなく、酸素還元反応や二酸化炭素還元反応に対しても高い電極触媒活性を示すことがわかっており、その活性は構造のみならず合成プロセスに強く依存する。本研究では、金を中心として様々なサイズ・形状のナノポーラス金属膜を、同一手法にて作り分けることに成功した点で学術的意義が高い。さらに、燃料電池や化合物変換を目的としたエネルギー変換デバイスに応用可能であり、カーボンニュートラルの実現に寄与する点で社会的意義が高い。さらに、金は金チオール結合による表面修飾が用意であり、センサ基板したがって、

研究成果の概要(英文)：Bicontinuous microemulsion (BME) has intertwined three-dimensional networks composed of aqueous and oil nanochannels compartmentalized by surfactant and cosurfactant. In this research, new approach for the bottom-up synthesis of nanoporous metal thin films based on metal electrodeposition from a BME was developed. Metal ions dissolved in the aqueous phase of the BME. Therefore, electrodeposition reaction proceeds only in the aqueous nanochannel. Moreover, imperfect templating was achieved by decreasing metal ion concentration. Therefore, we successfully form the various morphologies of nanoporous metal thin films not only on the gold bulk electrode but also on the gold microelectrode, that reflect the reticulated structure of the aqueous channel in the BME. One of the nanoporous gold (Au) thin film exhibited high electrocatalytic activity toward methanol oxidation reaction and arsenic reduction reaction.

研究分野：電気化学

キーワード：両連続相マイクロエマルジョン メッキ 動的ソフトテンプレート ナノポーラス金属膜 メタノール酸化 溶存酸素還元

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

両連続相マイクロエマルジョン(BME)は、水と有機相のほか二種の界面活性剤を混ぜるだけで作れるナノ構造溶液である。これは、100 nm 程度あるいはそれ以下の径を有する水相と有機相の管が二種の界面活性剤に仕切られた状態で三次元に絡み合った構造をしており、両相とも閉じていない連続状態で存在する。極めて安価かつ簡単な操作で作れるナノ構造という BME の特徴を多孔質材料の創製に展開しようという試みは、既に 1990 年代に取り組み始め、連続多孔性のポリマーやゲルなどが多数報告されている。

それに比べ、BME 由来の無機多孔質体の形成に関する報告は少ない。無機化学の分野において、溶液構造を乱さずに溶液全体で瞬時に固体化する低温プロセスが乏しいためと考えられる。Mann らは有機相のみを凍らせた BME 中でのゾルゲルプロセスを進行させることで多孔質シリカ粉末を得ることに成功している(Mann et al., Adv. Mater. 1998, 10, 151.)。また Lodge らは、BME 由来の多孔質ポリエチレンを先に合成し、そこにシリカ前駆体で湿潤し、1,000 で焼成する 2 段階転写法により、連続ナノ多孔性シリカを得ることに成功している。しかし、たかだか 200-300 でナノ構造に変化をきたす金などの貴金属に対して 500 を超える高温プロセスは適用できないため、BME 由来の貴金属多孔質体は当時まで報告がなかった。

電解メッキ法は、100 以下で進行する金属析出反応であり、そのメッキ速度を電位により制御できる。しかし、電解メッキ法により BME 溶液構造の転写を試みた例は驚くほど少ない。Valles らは、BME を電解メッキ溶媒としてニッケルとコバルトを電着したメッキ膜をナノ多孔質体として報告したが(図 2) BME 由来の三次元網目形状がみられず、メッキ膜の三次元多孔性のエビデンスが不十分である上に、貴金属への応用は行っていない(Serra et al., Electrochem. Commun. 2013, 27, 14; Serra et al., J. Electroanal. Chem. 2014, 720, 101.)。恐らく、「BME “全体”での貴金属の急速な固体化」が困難であるという事実が、BME 溶液構造を金属に転写できないという固定概念を生み出し、その取り組み自体が行われてこなかったためと考えられる。

Valles らの取り組みが成功しなかった理由は、高速での金属析出という固体化プロセスのみ着目しており、BME 溶液構造の変化という動的平衡プロセスを緩慢にする観点を持ち合わせていなかったためと考えられる。本研究では、金属析出によるイオン濃度の低下が及ぼす BME 溶液構造への影響を抑えるために、金属イオン濃度を 50 mM 程度以下に小さくすると同時に、高濃度の支持塩を加えた。さらに、大きなメッキ過電圧(メッキ開始電位よりも数百 mV 余分に負な電位)を印加することで拡散律速状態で電析することで、基板垂直方向に成長した金属先端付近でのみメッキ反応が生じるように工夫することで、BME 溶液ナノ構造を反映したナノポーラス金属膜を得た。

2. 研究の目的

本研究では、BME を利用したナノ多孔質金属の電解メッキ形成において、金を代表として制御パラメータと形成メカニズムを明らかにし、そのナノ構造を数十 nm から数百 nm で広範囲制御可能なナノ多孔質金属のボトムアップ構築法を確立することを目的とした。さらに、銀、白金、ルテニウムなど金以外のナノ多孔質貴金属を形成し、当該手法が汎用的な多孔質形成手法であることを立証することを目的とした。さらにその応用として、メタノール酸化反応(MOR)の電極触媒として応用し、金属のナノ構造と電極触媒特性の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

金の場合について研究方法を述べる。酸性条件の BME は、100 mM 以下のテトラクロロ金(III)酸(HAuCl_4)が溶解した 1 M 塩酸を水相、シクロヘキサンあるいはトルエンを有機相、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)および 2-メチル-2-ブタノール(2m2b)を界面活性剤として混合することで形成した。この際、BME に添加する 2m2b の量を変えることで、SDS の親水性親油性バランス(HLB)を制御し、BME 中の有機相含有率を制御した。特に、過剰水相・有機相を伴って中間層として BME が生じる三相系 BME では、過剰水相と有機相の体積が等しくなったときを equally mixed BME、BME に水相が多く含まれる場合を water-rich BME、有機相が多く含まれる場合を oil-rich BME と呼ぶ。また、中性条件の BME は 20 mM テトラクロロ金(III)酸ナトリウム(NaAuCl_4)が溶解した 1.4 M 過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)水溶液を水相、有機相をシクロヘキサン、他酸性 BME と同様とした。調製した BME を金メッキ液として三電極系を構築し、作用電極をシリコン基板上にスパッタ成膜した金薄膜電極、参照電極を銀塩化銀($\text{Ag}/\text{AgCl} | 3 \text{ M NaCl aq}$)電極、カウンターを白金巻き線として、金薄膜上にナノポーラス金をメッキ形成した。BME 溶液構造を乱さないために、メッキ中に溶液攪拌はしなかった。その後、電極表面を水、エタノール、アセトン等を洗瓶でふきかけることで洗浄した。作製した電極の表面および断面構造は電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により調べた。

銀の場合は、硝酸銀を溶解した 1 M あるいは 3 M の硝酸(HNO_3)水溶液を水相とした。白金の場合は、テトラクロロ白金(II)酸カリウムを 1 M 塩化カリウム(KCl)水溶液に溶かした溶液を水

相とした。ルテニウムの場合は、塩化ルテニウムを 1 M 塩化ナトリウム(NaCl)水溶液に溶かした溶液を水相とした。これら金属イオン濃度はすべて 100 mM 以下とした。他はすべて金の場合と同様とした。

MOR に対する電極触媒活性は CV 測定により評価した。具体的には、1 M メタノールが溶解した 0.5 M 水酸化カリウム(KOH)水溶液中で CV し、スキャン範囲を -1.2 V (vs. Hg/Hg₂SO₄ | sat. K₂SO₄)から +0.4 V、スキャン速度を 20 mV s⁻¹ とした。

また、亜ヒ酸(As(III))検出に向け、直径 25 μm の微小金ディスク電極を用いて、酸性の equally mixed BME 中で -0.20 V でメッキシナノポーラス化した。その電極を用いて、0-1000 ppb の As(III) を含む 1 M HCl 水溶液中で square wave anodic stripping voltammetry (SWASV)測定を行った。析出時間は 120 s、周波数は 15 Hz、振幅は 25 mV、電位増加分は 4 mV とした。

4. 研究成果

4-1. BME 中で電析した金属メッキ膜のキャラクタリゼーション

図 1 (a)に 50 mM H₂AuCl₄ を含む酸性 BME (equally mixed) 中での LSV 測定結果を示す。+0.70 V から還元電流が増加し、+0.5 V でピークを迎え、その後 -0.4 V までそこまで大きくは還元電流が変化しないことがわかる。このことは、メッキ反応が拡散律速反応であることを示している。-0.40 V 以下では、還元電流が指数関数的に増加し、電極表面に気泡が発生したことから、プロトン還元による水素発生反応と思われる。そこで、図 1(a)に示す E₁ (+0.30 V), E₂ (0 V), E₃ (-0.30 V) の三点でメッキした膜をそれぞれ図 1(c, d, e)に示す。図 1(b, b')は支持電極として用いた金コートシリコン基板の表面および断面 SEM 像であり、極めて平坦な電極表面であることがわかる。+0.30 V でメッキした膜は、表面粗さが増加しているものの平坦な表面形状であることがわかった (図 1 c, c')。0 V でメッキした膜では、高さが 100 - 500 nm、直径が 50-200 nm 程度のロッド状の金が基板から垂直に成長した構造が得られた。一方、-0.30 V ではリガメント直径および空孔サイズが 100 nm 程度の金ナノピラーアレイ構造が得られた。このことから、BME の三次元網目構造を反映した金ナノ構造を得るには、メッキ可能な電位から 1 V 程度負の過電圧を印加する必要がわかった。おそらく、過電圧条件下で垂直に成長した金ナノ構造の先端で、拡散により供給された金イオンがすべて消費され、空孔内部に金イオンが供給されないためと思われる。つまり、BME は金イオンの拡散層の形状を制御しており、必ずしも BME の三次元網目構造を転写するわけではないことが示唆された。

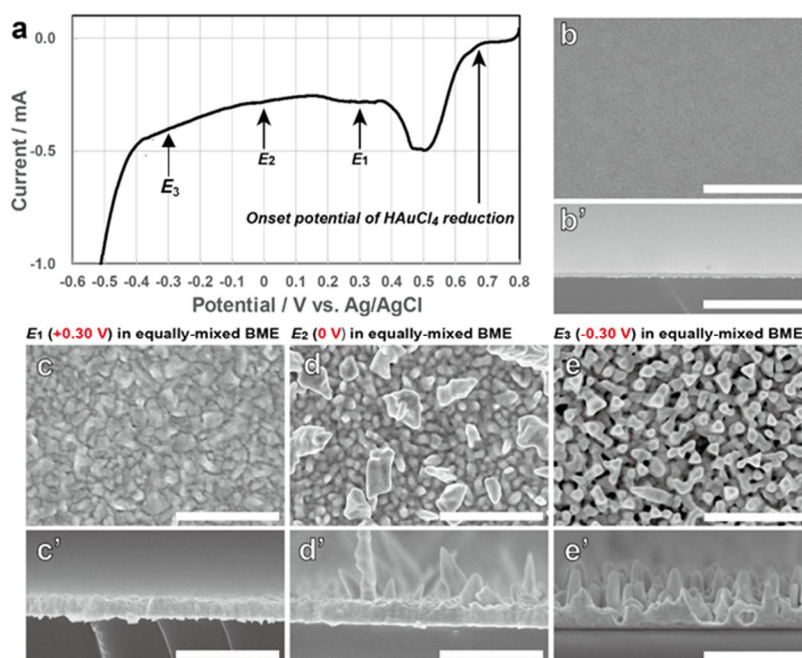


図 1 (a) 50 mM H₂AuCl₄ + 1 M HCl を水相、シクロヘキサンを有機相とした equally mixed BME 中での LSV 測定結果。Scan rate: 5 mV s⁻¹. (b, b') 金コートシリコン基板の表面および断面 SEM 像。(c, c') +0.30 V, (d, d') 0 V, (e, e') -0.30 V で 300 s 定電位メッキした金膜の表面および断面 SEM 像。

異なる有機相含有率の酸性 BME を金メッキ液とすることで形成したナノ多孔質金薄膜の表面構造を図 2 に示す。油を多く含む oil-rich BME では、約 50 -100 nm の金ナノ多孔が形成された。一方、水相と有機相を均等に含む equally mixed BME では約 100-200 nm、水相を多く含む water-rich BME では 200-300 nm のナノ構造となり、BME の有機相含有率が減るほど粗大なナノ構造ができることが明らかとなった。この結果より、BME の水相含有率、つまり SDS の HLB

を制御することで、金ナノ構造を制御可能であることがわかった(Shiba et al., *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3(8), 7750-7760)。

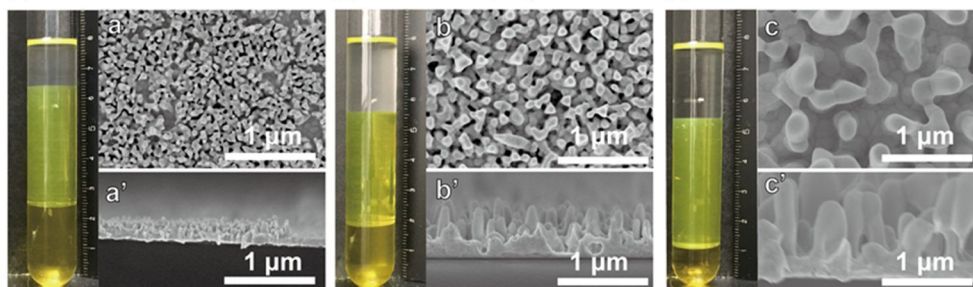


図2 (a, a') Oil-rich BME, (b, b') Equally mixed BME, (c, c') water-rich BME 中で電析することで得られた金膜の表面および断面 SEM 像。BME 中の水相/有機相含有率 (W/O 比)はそれぞれ(a, a') 33/67, (b, b')53/47, (c, c') 69/31。

以上で用いた酸性 BME は、溶液中に存在するプロトンが由来となる水素発生反応(HER)より、 -0.40 V 以下でメッキすることが不可能であった。そこで、中性 BME 中を使用することで、より大きな過電圧でメッキした(図4)。 -0.5 V でメッキした場合、酸性 BME で -0.30 V でメッキした膜同様、垂直方向に伸びた金ナノピラーアレイが得られた。一方、 -1.1 V でメッキした場合、リガメントサイズが 20 nm 程度の金ナノスポンジ膜が得られた。このように、メッキ過電圧の増加に応じて、金ナノピラーアレイから金ナノスポンジへと形態が変化することが明らかとなった。

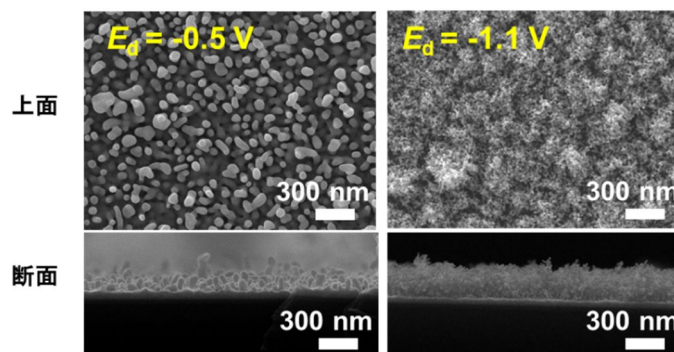


図4 中性の equally-mixed BME 中で(a, a') -0.5 V , (b, b') -1.1 V にて定電位メッキしたときに得られた金膜の表面および断面 SEM 像。

また、酸性 BME の有機相をトルエンに変え、さらに金イオン濃度を 20 mM に減らした場合場合に形成されたメッキ膜を図5に示す。 -0.25 V でメッキした際、これまでの結果と異なり、二次元方向に成長した厚み 37 nm 程度のナノメッシュ金膜(Porous gold nano mesh: PGNM)が得られた(図5 a, b, a', b')。同電位でシクロヘキサン系 BME 中でメッキしても、この二次元構造は得られなかった。また、トルエン系 BME で -0.35 V でメッキすると、二次元成長はせず、シクロヘキサン系 BME 中で得られるような垂直方向に成長した金ナノピラーアレイ(GNPA)構造が観察された。以上の結果は、トルエンの特定結晶面への電位依存的な吸着が影響したと考えられる。

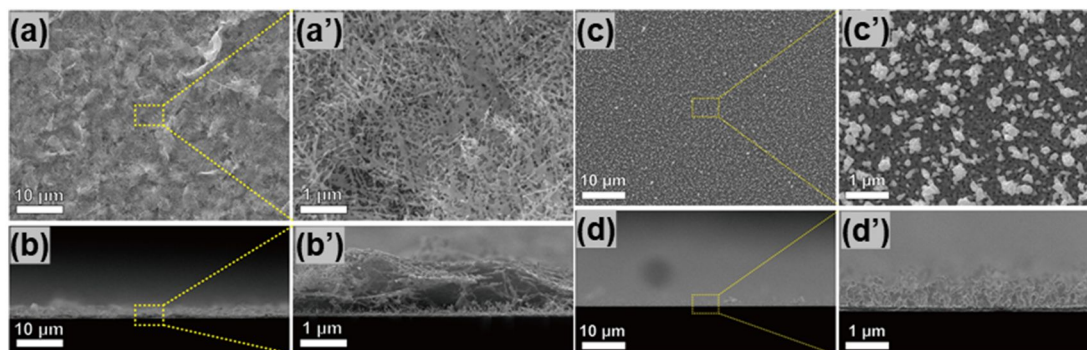


図5 トルエン系 BME で(a, a', b, b') -0.25 V , および(c, c', d, d') -0.35 V で得られた金膜の表面および断面 SEM 像。倍率: (a-d,)2000 倍、(a'-b') 20000 倍。

以上の通り、金ではBME溶液構造の制御によるサイズ制御が可能であるだけでなく、電位制御や金表面への吸着種の存在により、金ナノピラーアレイ、金ナノメッシュ、金ナノスポンジと変化させることが可能であった。同一の作製手法でここまで構造や形態を制御できる例はこれまで報告がない。なお、金以外にも、銀、白金、ルテニウム、パラジウム等のナノポーラス金属膜も形成可能であることが確認された。

4-2. BME 中で電析した金メッキ膜の電極触媒活性の評価

図1(b) 非メッキ電極(金コートシリコン基板)、(c) 0 V メッキ膜(Nonporous Au film), (e) -0.30 V メッキ膜(金ナノピラーアレイ)に相当する金膜を用いて MOR および ORR に対する電極触媒活性を CV 測定により評価した(図8)。点線がバックグラウンド測定結果、実線が1 M メタノール存在下での CV 測定結果である。金コートシリコン基板では-370 mV から電流値が立ち上がった(図8a)。一方、0 V でメッキした膜では、-370 mV よりも低い-580 mV からわずかな酸化電流の増加が見られたが、-400 mV までほとんど一定の電流値で、-400 mV 以上でようやく酸化電流が非線形的に増加した(図8b)。一方、-0.30 V メッキ膜では-580 mV から非線形的な電流値増加が確認された。このことから、金ナノピラーアレイはメタノール酸化反応の過電圧を低減できることが明らかとなった。金ナノピラーアレイでは、高曲率表面に位置するキンク・ステップといった触媒活性点が豊富にあるため、低い過電圧でメタノールを酸化可能になったと思われる。一方、0 V メッキ膜では、メッキ膜上にわずかに存在するキンク・ステップでメタノール酸化反応が生じるものの、その活性サイト濃度が少ないために限界電流となり、-370 mV から-400 mV まで電流値が一定となったと考えられる。

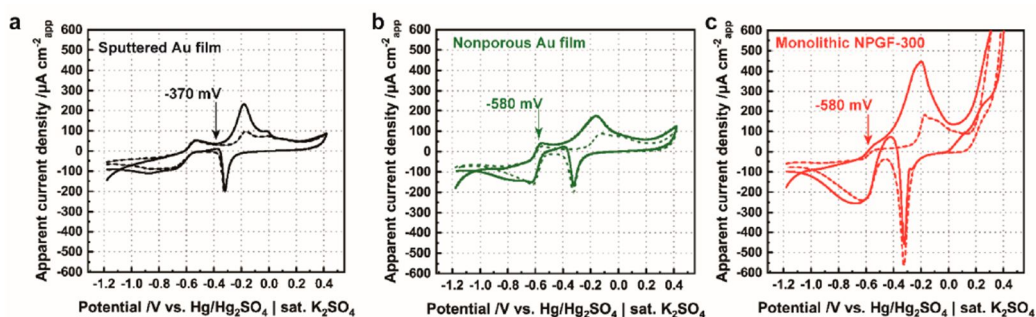


図8 MOR 測定結果。(a)メッキ前の金コートシリコン基板、(b) 酸性の equally mixed BME 中で (b) 0 V で得られた平坦なメッキ膜、(c) -0.30 V で得られた金ナノピラーアレイ膜。

また、シグナルノイズ比に優れた微小金ディスク電極表面を、酸性の equally mixed BME 中で-0.20 V でメッキすることでナノポーラス化微小電極の特性を完全に失うことなくナノポーラス化することで、優れた S/N 比を維持したまま高感度した。ナノポーラス化前後で、直径 25 μm 微小金ディスク電極の電気化学表面積は $0.21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ から $8.99 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ へと 41.5 倍増加した。この劇的な表面積の増加にもかかわらず、S/N 比に優れた微小電極特性が維持されていることが、フェリシアニドを用いた電気化学測定により明らかになった。また、硫酸水溶液中での金表面の酸化還元波の観測により、ナノポーラス化により優れた触媒活性点となるキンク・ステップサイトが豊富に導入されたことを示唆する結果が得られた。実際に、亜ヒ酸還元反応の過電圧がナノポーラス化により 0.1 V 低下することを明らかにした。当該電極を用いて検出電流の As(III)の濃度依存性を調べたところ、ナノポーラス化により亜ヒ酸イオンの検出感度が $3.06 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ geo ppb}^{-1}$ から $44.0 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ geo ppb}^{-1}$ に 14.4 倍増加し、さらにその広い表面積により、高濃度側の測定濃度範囲(ダイナミックレンジ)の線形領域が 100 ppb から少なくとも 1000 ppb に広範囲化したことを確認した(図5)。さらに、ナノポーラス化する前の微小金ディスク電極では大きなノイズ電流が見られたのに対し、ナノポーラス化した電極ではノイズ電流がほとんど見られなくなり、環境基準値を下回る 5 ppb 以下の検出限界を実現することに成功した(Shiba et al., *Sens. Mater.* 2021, 33(1), 181-190)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shunsuke Shiba, Shoei Hirabayashi, Osamu Niwa, Dai Kato, Masashi Kunitake, Masanobu Matsuguchi	4. 巻 3
2. 論文標題 Monolithic Au Nanoscale Films with Tunable Nanoporosity Prepared via Dynamic Soft Templating for Electrocatalytic Oxidation of Methanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 7750-7760
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.0c01316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunsuke Shiba, Masanobu Matsuguchi	4. 巻 33
2. 論文標題 Arsenic Detection with Porous Gold Microelectrode Prepared via Dynamic Soft Templating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 181-190
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18494/sam.2021.3068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 芝駿介, 相原琴美, 平林捷永, 後藤昂, 國武雅司, 吉本惣一郎, 橋口春太, 加藤大, 丹羽修, 松口正信
2. 発表標題 両連続相マイクロエマルションのナノ流路を活用したナノポーラス金膜の形成
3. 学会等名 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第45回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝駿介, 後藤昂, 國武雅司, 三重安弘, 加藤大, 丹羽修, 松口正信
2. 発表標題 多彩な形態のナノ多孔質金を用いた薬剤代謝センサの開発
3. 学会等名 第82回分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝駿介, 國武雅司, 加藤大, 丹羽修, 松口正信
2. 発表標題 両連続相マイクロエマルションにおけるイオン拡散挙動
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝駿介
2. 発表標題 両連続相マイクロエマルションを 電析反応場とした多孔質金属膜形成法の開発
3. 学会等名 第9回IROASTシンポジウム - NANO-ORGANICS AND NANO-HYBRIDS - (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 芝駿介, 松口正信, 國武雅司, 丹羽修, 加藤大
2. 発表標題 動的ソフトテンプレート法によるポーラス金ナノシート膜の合成と電極触媒への応用
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平林捷永, 芝駿介, 松口正信, 國武雅司, 丹羽修, 加藤大
2. 発表標題 両連続相マイクロエマルションを用いた動的ソフトテンプレート法によるモノリシックナノ多孔質金の形成および電極触媒への応用
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井雅生, 芝駿介, 松口正信, 國武雅司, 丹羽修, 加藤大
2. 発表標題 両連続相マイクロエマルションを用いた多孔質銀ナノ材料の開発、およびその形態制御
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Shiba, Shoei Hirabayashi, Osamu Niwa, Dai Kato, Masashi Kunitake, Masanobu Matsuguchi
2. 発表標題 Dynamic soft templating of monolithic Au thin film electrodeposited from bicontinuous microemulsion
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRIME) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芝駿介, 平林捷永, 丹羽修, 加藤大, 國武雅史, 松口正信
2. 発表標題 動的ソフトテンプレート法によるナノ多孔質金薄膜のメッキ形成および電気化学分析への応用
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芝 駿介
2. 発表標題 ナノ多孔質金属薄膜電極を利用した直接電子移動型薬剤代謝センサの開発
3. 学会等名 第24回徳島地区分析技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学応用物理化学研究室HP
<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/phys/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------