

氏 名	稲木 信介
所属機関	東京工業大学大学院総合理工学研究科・物質電子化学専攻・講師
研究題目	バイポーラ電気化学に基づいた微小構造体の精密修飾

1. 研究の目的

我々が推進しているバイポーラ電気化学、すなわち、外部電場により誘導されるワイヤレス電極系を用いた機能材料創製に関する研究をさらに発展させるために、微小構造体をバイポーラ電極化し、電気化学的反応を用いてその表面を精密に修飾するという課題を設定した。微粒子などの等方的物体を局所的に表面修飾することができれば、修飾部位をプラットフォームとしたさらなる機能化、高次組織化が可能となるため、その基盤技術の開発は挑戦的かつ切望されている課題である。

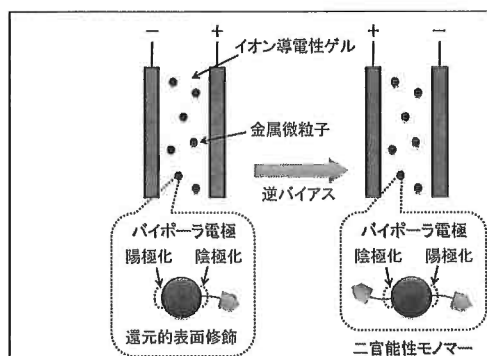


図1. バイポーラ電極を用いた微粒子の修飾

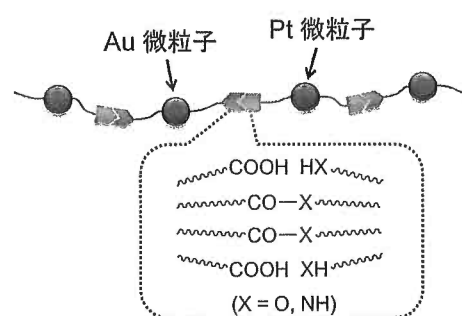


図2. 各種機能化微粒子の組織化

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

①導電性微粒子の局所的修飾と二官能化

グラッシーカーボン (GC) 微粒子 (630–1000 μm) を 1 mM HAuCl_4 を含むアガロースゲル中に固定化し、外部直流電圧によりバイポーラ電極とした (図 3 (a))。外部電場の強さに応じて GC 微粒子の両端に生じる電位差が異なり、十分に大きい場合に各極において電気化学反応が起こる。例えば、図 3 (a) の場合、陰極部位においては AuCl_4^- の還元による金の析出、陽極部位においては水の酸化による酸素発生が予想され、その閾値電位差は 0.24 V となる。この原理に従い、バイポーラ電極にかかる電位差を変化させ、その時の微粒子の様子を SEM 観察した。電位差が大きい場合 (図 3 (b))、中心付近にまで金が析出しており、Janus 型の修飾が行われたのに対し、電位差が 1.0 V の場合、より局所的な表面修飾に成功した (図 3 (c))。

表面修飾後、外部電場の符号を逆にすれば、二官能的に微粒子を修飾することができると考えられ、駆動電極の極性を反転させ、同様の操作を行った (図 3 (d))。しかしながら、1 回目のバイポーラ電解の操作中に、駆

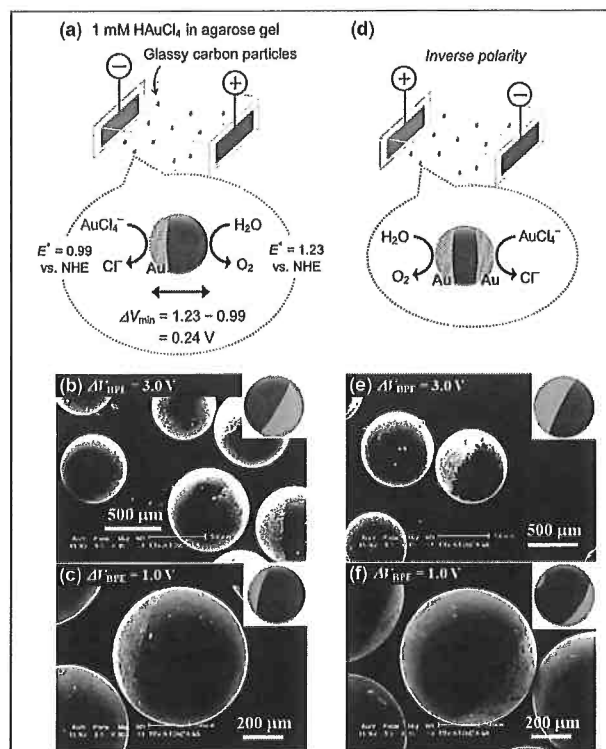


図3. 直流バイポーラ電解による修飾

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

動電極からの酸素発生、熱によるゲルの溶解が認められ、2回目の電解においてバイポーラ電極を駆動するための電場を安定化させることが困難であった。図3(e),(f)のSEM像からも対称な二官能化が進行していないことが分かった。

②交流バイポーラ電解を用いた導電性微粒子の二官能化

直流電場によるバイポーラ電解が系を不可逆化させる結果を受け、次に、交流電場を用いた二官能化について同様に検討した。電場を高速で切替えることで、酸素バブル発生を抑制し、安定した電場印加が期待できる。図4(a)のように外部交流電場を印加したところ、図4(b)-(d)に示すような二官能化されたGC微粒子を得た。また、印加電圧と電解時間により、修飾面積、密度を簡便に制御することができた。交流電解中、バイポーラ電極両端の電位差をモニターしたところ、直流電解時と異なり、ほぼ一定の電位差を印加し続けることができた。従って、印加電圧制御により修飾面積が精密に調節できることが示唆された。エネルギー分散型X線(EDX)分析によりGC微粒子に金が修飾されていることを確認している(図4(e),(f))。さらに、 H_2PtCl_6 を用いた白金修飾についても同様に検討し、二官能性GC微粒子を得ることに成功した(図4(g),(h))。

以上のように、交流バイポーラ電解では安定した電場を駆動することができ、これにより導電性微粒子上に様々な金属元素を二官能的に修飾する手法を確立した。

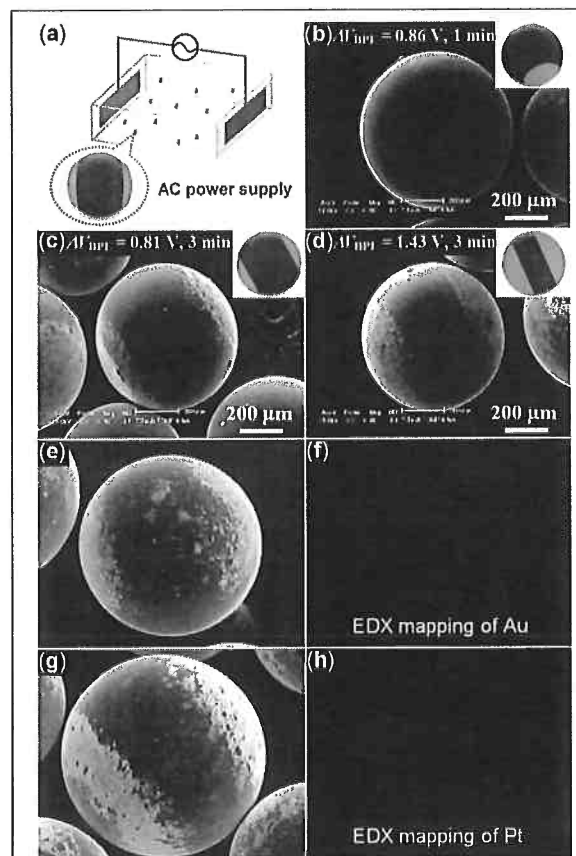


図4. 交流バイポーラ電解による修飾

③導電性微粒子の四官能的表面修飾

交流バイポーラ電解による導電性微粒子の二官能化に成功し、さらに安定した電場を印加し続けることが可能であった。そこで、図5(a)のような十字型の電解セルを構築し、交差する位置にGC微粒子を固定化し、二段階の交流バイポーラ電解を試みた。SEM観察から、GC微粒子は期待通り四官能的に金修飾されたことが分かった(図5(b))。

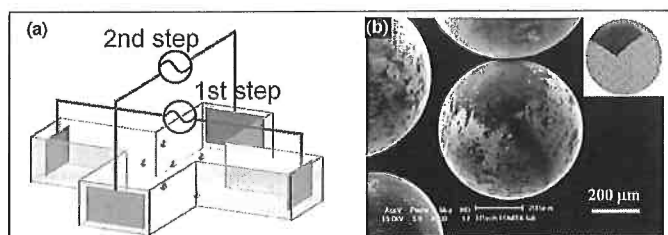


図5. 交流バイポーラ電解による四官能的修飾

3. 研究の結論、今後の課題

本研究ではバイポーラ電解法を用いた導電性微粒子の位置選択的二官能化および四官能化に成功した。今回は概念の確立を主眼としたため、金や白金の還元的析出にターゲットを絞ったが、その他さまざまな電析反応、自電解重合、表面修飾反応が利用できると考えられ、本技術が当該分野の基盤技術として発展すると期待される。

研究目的として掲げた組織化、あるいは高次機能化については今後の課題として残った。金属を意のままに修飾できたため、金属表面に結合を形成するアルカンチオールなどをリンカーとして用いれば微粒子間の連結に寄与できると考えられ、様々な応用の可能性を秘めている。さらに、ごく最近では本電解系を用いてチオフェン類の電解重合を行った場合に、導電性高分子が微粒子末端からファイバー状に成長するという現象を見出しており、導電性微粒子を有機高分子でネットワーク化する新しい複合材料が得られている。電子材料への応用も期待される。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究により得られるヤヌス型あるいは局所的機能化微粒子は従来法では作成不可能なものであり、まさに夢の材料であった。目には見えない電位勾配を転写した選択的修飾により得られる構造体は視覚的に理解しやすく、おもしろく、インパクトがあるのと同時に、実際は非常に高度な科学により達成されているという点で、最先端の研究成果をわかりやすく社会に還元する題材としても最適である。今後の課題として挙げたように、応用面でのアピール、実用化が必要である。

4. 2. 学術的価値

バイポーラ電気化学と機能材料分野の融合を推進し、新しい分野を確立したことは学術的に意義深く、多くの研究者が参入できるような基盤技術としてさらに発展させたい。また、非接触法によるナノ構造体の自在修飾技術は幅広い分野の研究へと展開できる可能性を有しており、相互に利益のある活性化につながると考えている。本研究に関連した課題が文部科学省新学術領域研究(元素ブロック高分子)において採択されており、当該分野においても斬新な材料創製法として評価されている。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

原著論文(査読有)

1. Shinsuke Inagi, Toshio Fuchigami, Electrochemical Post-functionalization of Conducting Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, 35, 854-867.
2. Yuki Koizumi, Naoki Shida, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi, Modification of Conductive Particles by Iterative Bipolar Electrodeposition of Metals, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 1245-1247.