

Accounts of Materials & Surface Research

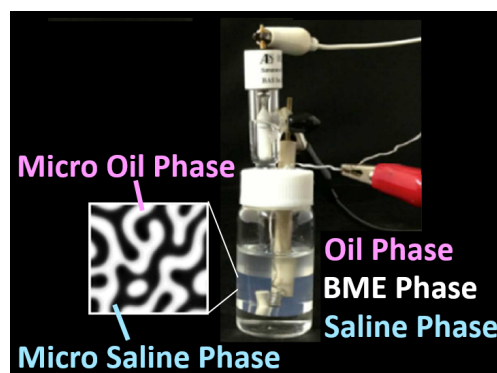
Recent Advances of Electrochemistry in Bicontinuous Microemulsions

Taisei Nishimi¹, Masashi Kunitake^{2*},

¹Japan Technological Research Association of Artificial Photosynthetic Chemical Process (ARPCChem), Tokyo 101-0032, Japan

²Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan
Email: kunitake@kumamoto-u.ac.jp

Bicontinuous microemulsions (BMEs) are low-viscosity, isotropic, thermodynamically stable, and spontaneously formed mixtures of water, oil, and surfactants. Here, we introduce the recent progress in the electrochemistry of BMEs from their fundamental aspects to their practical application. Electrochemistry using BMEs has two irreplaceable properties: the coexistence of hydrophilic and lipophilic species with high self-diffusion coefficients; and the dynamic deformation of structures at an oil/water/electrode ternary interface that is easily changed according to the property of the electrode surface. Electrochemical contact with the micro-saline and oil phases in a BME is alternately or simultaneously achieved by controlling the hydrophilicity and lipophilicity of the electrode surfaces. The selective electrochemical analysis of hydrophilic and lipophilic antioxidants in liquid foods without extraction was demonstrated by using the unique ternary solution structures of BME on solid surfaces. We also introduce stand-alone semi-solid-state electrochemical systems based on BME gel films, direct electrochemical hydrogenation of toluene in BMEs, and monolithic Au nanoscale films prepared via BMEs.



Keyword: Bicontinuous Microemulsion (BME), Electrochemistry, Gelation

Taisei Nishimi (born in 1963, Japan) has been a technical manager of ARPCChem since 2014. He received his Ph.D. from Kyushu University in 1992 under the direction of Prof. Toyoki Kunitake. From 1991 to 1993, he received a research fellowship for young scientists from JSPS. From 1993 to 2014, he worked at FUJIFILM as a research engineer. In 2006, he was awarded the Young Engineer Award of the Division of Colloid and Surface Chemistry from The Chemical Society of Japan. His research interests include colloid chemistry, polymer chemistry, and energy and environmental science.



Masashi Kunitake (born in 1961, Japan) received his Ph.D. from Kyushu University in 1989 under the supervision of Prof. Toyoki Kunitake. He began as an assistant professor at Nagasaki University. From 1993 to 1998, he joined Itaya Electrochemistry Project (ERATO/JST) as a group leader. From 1997, he received a position at Kumamoto Univ. and became a full professor in 2006. In 2020, he was transferred from the Faculty of Engineering to the Institute of Industrial Nanomaterials at Kumamoto Univ. His research interests comprise the elucidation and control of general control factors on “soft matter” systems, including microemulsions, supramolecular systems, and inorganic polymer materials.



両連続マイクロエマルジョン電気化学に関する最近の展開

西見大成¹, 國武雅司^{2*}

1. 人工光合成化学プロセス技術研究組合(ARPCHEM)

2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所

1. はじめに

両連続マイクロエマルジョン (Bicontinuous Microemulsion: 以下 BME と省略) は、水と油が両連続構造 (スポンジ状構造) を示す興味深い溶液相である。平衡系 (熱力学的安定状態) において、界面活性剤の親水性と親油性 (HLB) が釣り合い油水界面の界面張力がほぼゼロとなる時に生じる。1970 年前後より、S. Friberg, B. P. Binks, C. A. Miller, B. Lindman, M. Kahlweit, R. Strey, R. J. L. Salager, L. E. Scriven, E. W. Kaler といった錚々たる顔触れのコロイド化学者達によって精力的に研究が展開され、我が国においても、横浜国大の篠田耕三・国枝博信ら、東京理科大の荻野圭三・阿部正彦らにより、世界を先導する研究が行われてきた¹⁻⁶⁾。これら先人達の努力により、BME は多様なマイクロエマルジョンの構造多形の一つとして体系化されるのみならず、石油高次回収⁷⁾や化粧品への応用^{8), 9)} 等、実用化技術へと昇華されている。

我々は 2000 年前後より、この BME の特徴的な構造に着目し、その機能化 (自然乳化への応用¹⁰⁻¹²⁾、両連続構造の固定化 (高分子化) による新規ハイブリッド材料の開発¹³⁻¹⁶⁾、電解質溶液としての電気化学 (電気化学反応場) への応用¹⁷⁻²³⁾、さらに天然物分析技術等²⁴⁻²⁶⁾ に関する一連の研究を続けてきた^{27, 28)}。

本論では、BME を不均一電解質溶液とした用いた電気化学への応用に関する解説と最近の展開を紹介する。

2. BME の構造と基本的性質

水/界面活性剤/油 (水に混和しない有機溶媒) からなる溶液系を密封し、十分に振とう・

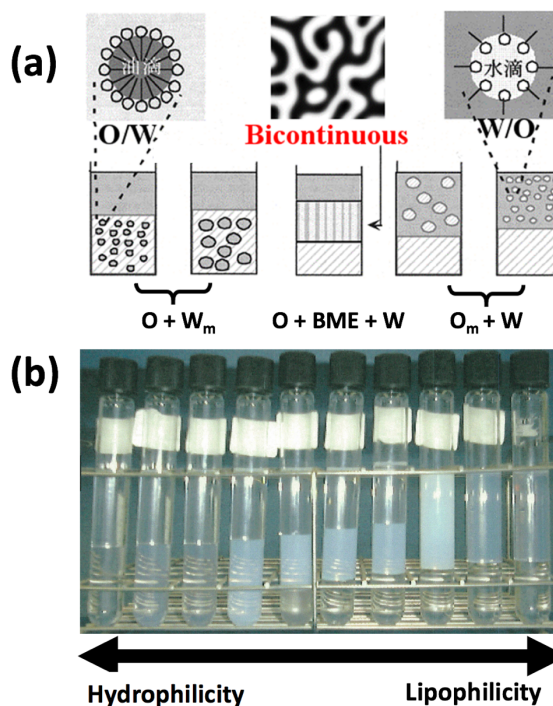


Figure 1. Schematic representation (a) and photos (b) of the variations of microemulsions.

攪拌した後に一定温度に保つことで平衡状態に誘導すると、過剰相 (水相や油相) を伴ったマイクロエマルジョン (ME) が出現する。その構造は、界面活性剤の親水性親油性バランス (HLB) に支配され、大きく 3 つのパターン、 $O_m + W$ (2 相), $O + BME + W$ (3 相), $O + W_m$ (2 相) に分類されることが知られている (Figure 1)。

ME の構造を決定する HLB は温度だけでなく、塩強度や補助界面活性剤濃度などの溶液組成によって連続的に調整することが可能であり、ME 相構造を制御することができる (Figure 1)。水溶性の塩を加えると、塩析効果で界面活性剤の親水性は低下する。また親油性の高いア

ルコールなどを補助界面活性剤として加えることで親油性を高めることもできる。

親水性の強い界面活性剤の ME 系では、O/W 型 ME 相 (O_m) と過剰の油相 (油の比重が軽ければ上相) の 2 相構造となる (Winsor I)。そこから塩強度を変化させることで HLB を親水性優位から親油性優位へと徐々に変化させると、ME 相は下相 (O/W 型; Winsor I) → 中間相 (BME; Winsor III) → 上相 (W/O 型; Winsor II) へと、いわゆるウインザー型の相挙動として変化する。HLB が釣り合った状態で発現する BME 相は、油と水がほぼ当量ずつ混ざり合っている。分離した油相と水相の中間に生じることから、「中間 (ミドル) 相マイクロエマルジョン」とも呼ばれる。また HLB が釣り合っている場合や界面活性剤分子間の相互作用が強い場合や界面活性剤濃度がさらに高くなる場合は、ラメラ相が発現することが知られている⁶⁾。これらの ME 相は、いずれも平衡状態 (熱力学的安定状態) であり、非平衡系であるエマルジョン (乳化系) とは本質的に異なる。

HLB によって熱力学的に制御された様々な ME の液液構造は、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造のバリエーションと類似している。一方で高分子混合系・ブロック共重合体・コロイド系等の相分離現象を系統的に解明した橋本らは、散乱実験およびコンピューターシミュレーションの結果に基づき、「非平衡系において速度論的に制御される高分子混合系のスピノーダル分解構造」と BME 構造は、サイズは後者が 2 桁ほど小さいが、相似なスポンジ状の連続多孔構造であることを明らかにしている^{29, 30)}。

3. BME を不均一反応場とした電気化学 (BME-EC) と分析化学への応用

BME 中の電気化学は、1990 年頃に、Mackay³¹⁾ および Rusling³²⁾、それぞれのグループによる様々な ME 構造と電気化学特性の相関性に関する先駆的な研究の中で初めて紹介された。その

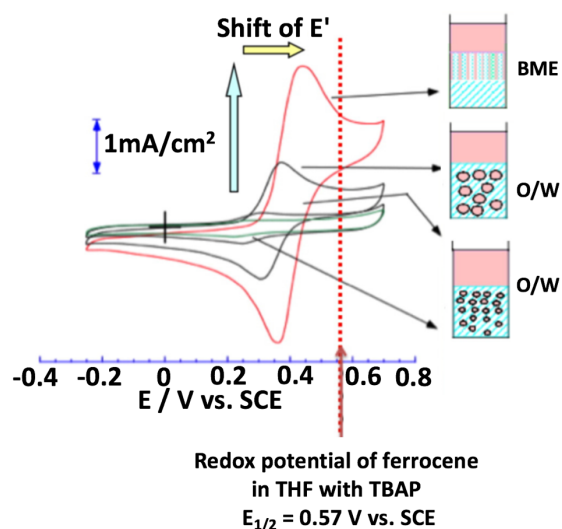


Figure 2. CVs of ferrocene using an Au disk electrode in various microemulsions (MEs) comprising toluene and saline stabilized by SDS and 1-butanol from a O/W phase to a BME phase controlled by electrolyte concentration.²¹⁾

少し前 1985 年に Guering と Lindman が、塩水 / SDS (Sodium dodecyl sulfate) + *n*-ブタノール / トルエン系 ME において、両連続相中の水とトルエンの自己拡散係数が、O/W 相中の水、W/O 相中のトルエンとほぼ変わらず両方とも高いことを報告している³³⁾。この論文に強い刺激を受けて、我々は 2000 年頃より、塩水 / SDS + *n*-ブタノール / トルエン系マイクロエマルジョン系の BME を反応場とした電気化学の研究に着手した。

Figure 2 に、NaCl 濃度を変えて ME 相を O/W 相から、BME 相へと変化させた時のトルエン相に溶かしたフェロセンの CV (cyclic voltammetry) を示した²¹⁾。作用電極として Au ディスク電極を用い、対極と標準参照電極 (飽和カロメル電極) も ME 相に設置している。

NaCl 濃度が低い場合に形成される O/W 型 ME では、レドックスピークはほとんど観察されない。NaCl 濃度を上げ、より多くのトルエンが O/W 型 ME 相に可溶化されると、フェロセンの可逆的なレドックスピークが観察されはじめ、その電流値は NaCl 濃度が高くなるほど

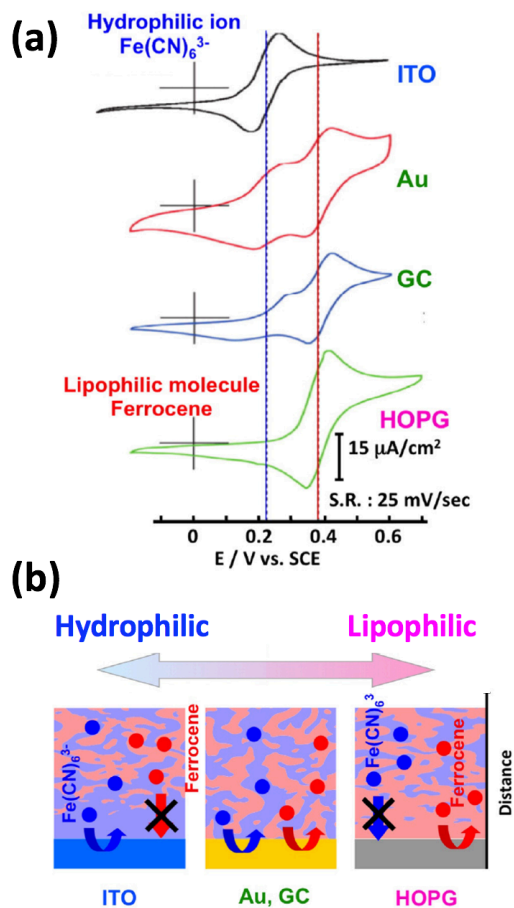


Figure 3. Typical CVs (a)²¹⁾ measured using various electrodes in a BME solution in the presence of ferrocene and $K_3Fe(CN)_6$ and the schematic representations of the solid/liquid/liquid interfaces (b).

大きくなる。さらに NaCl 濃度を上げ BME 相が形成されると、最大のピーク電流が観測される。それより更に NaCl 濃度を増加し W/O マイクロエマルション相への転移が起こるとイオン伝導性を失い電気化学測定は不可能となる。

フェロセンのみかけの酸化還元電位は O/W 相から BME 相へ変化するにつれて、アセトニトリルなどの有機溶媒電解質溶液中で測定された標準電位に近づいていく。このことは、電解で生じたフェロセニウムカチオンの安定化への水相の寄与の影響が両連続相で最小になっていることを示している。

実はトルエンなどの極性が弱い溶媒は電解質解離が起こりにくいため、電気化学反応のた

めの溶媒として顧みられることは殆どない。BME では、油相に全く電解質が含まれないにもかかわらず、連続したマイクロ水相を介してイオン伝導が維持される。BME 相を形成させることで、本来電気化学を行うことのできない非電解質溶媒系においても電気化学が可能となる点が BME-EC の特徴のひとつである。

さらに BME を用いた電気化学では、電極表面の親水性親油性（疎水性）がその応答に劇的に影響することを見いだした。油相と水相、それぞれの溶液相にしか溶けないフェロセンと $K_3Fe(CN)_6$ を溶解させた BME 溶液中で、作用電極として、Au 電極、GC (グラッシカーボン) 電極、ITO (Indium Tin Oxide) 電極、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) 電極の合計 4 種類の電極を用いて測定した CV を Figure 3 (a) に示す 21)。

Au 電極あるいは GC 電極を用いた場合、フェロセンおよび $K_3Fe(CN)_6$ の両者の酸化還元ピークが観測され、電極表面がマイクロ油相およびマイクロ水相の両方に接触していることがわかる。これに対し、表面が極めて親水的な ITO 電極を用いた場合、水中に含まれる $K_3Fe(CN)_6$ の酸化還元挙動のみが観測され、マイクロ水相のみへの選択的接触であることがわかる。逆に表面が疎水的(親油的)な HOPG 電極を用いた場合、トルエン中のフェロセンの酸化還元のみが観測される。このことは電極表面の HLB に応じて、界面近傍の液液構造がダイナミックに変化することを証明している。このように明確な二者択一的選択性も BME を反応場とした電気化学 (BME-EC) の特徴のひとつである。BME 溶液は界面活性剤の親水性と親油性が釣り合った状態である。おもりを釣り合わせた天秤が小さな力で簡単に動かされるように固体電極表面の液液構造は固体表面の HLB によって大きく変化させる (Figure 3 (b))。

実はカチオン性レドックス物質の場合、水溶性であっても HOPG 表面のカルボキシル基に吸着し、電気化学的に BME から検出される。

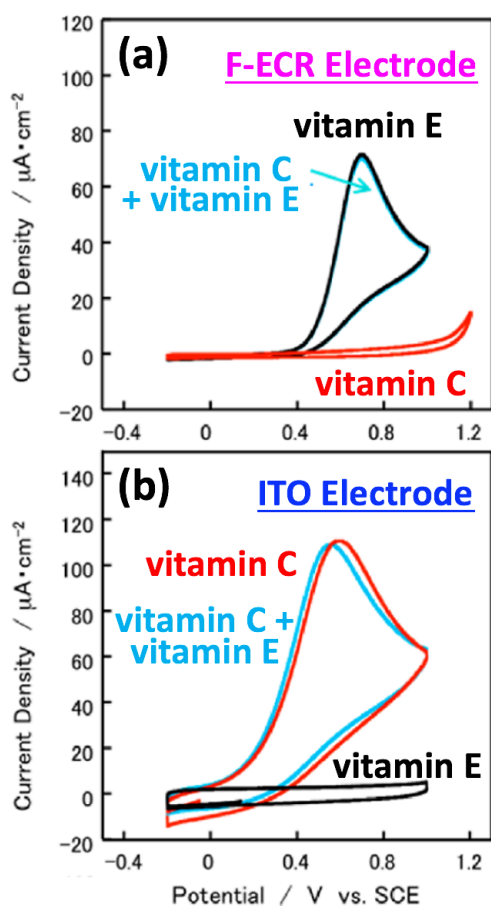


Figure 4. Typical CVs of a BME solution in the presence of ascorbic acid and α -tocopherol using an F-nanocarbon (F-ECR) film electrode (a) an ITO (b).³⁷⁾

この問題を解決した優秀な親油性電極として、フッ素化ナノカーボン電極がある³⁴⁾。産総研の加藤らは、独自のスパッタ法を用いてグラファイト並の高い導電性(電極活性)・ダイヤモンド並の硬度(安定性)・原子オーダーの平坦性を併せ持つ様々なナノカーボン薄膜電極を開発している。さらに表面平坦性を損なうことなくフッ素を導入したフッ素化ナノカーボン(F-ECR)電極も開発している。油相に溶解した化合物のみをBMEから高選択的に検出する電極として、F-ECR電極は理想的な性質を有している。

この電極を用いて、親水性ビタミンC(Ascorbic acid)と親油性ビタミンE(α -Tocopherol)を共存させたBME溶液の電気化学測定を行った結果、ビタミンEからの電気化学応答のみが検出され、水相中のビタミンCから

の応答は全く検出されないことを確認した。逆にITO電極を用いると、水溶性のビタミンCの応答のみが観察される(Figure 4)³⁷⁾。

BME溶液にオリーブオイルを混ぜてF-ECR電極を用いて電気化学測定することで、オイル中に含まれる抗酸化物質の抗酸化能を酸化電流量から定量分析可能であることを実証した(Figure 4)²⁵⁾。その数値は、一般的に用いられているFolin-Ciocalteu法やORAC法³⁵⁾などの比色定量法で求めた値と比較され、高い相関性が確認された。本来脂溶性抗酸化物質の比色定量法による抗酸化能評価は手間がかかるだけでなく、溶液の色や濁りが分析を困難としていた。これに対して、BME-EC法は、前処理(抽出操作)が不要で簡便、色や濁度の影響も受けず、分単位の高速度測定が可能な抗酸化能測定法として、分析化学、食品化学、天然物化学の分野で大きく注目されている。

4. BME ゲル化による両連続構造の固定化とスタンドアロン電気化学システムの開発

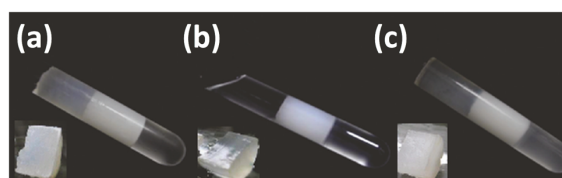


Figure 5. Photos of BME organogel (a), BME hydrogel (b) and BME organo/hydro hybridgel (c) in three-phase solutions. Each inset photo shows a cross-sectional image of the BME gel taken out from the test tube and cut.¹⁵⁾

BMEの電気化学的応用とは別に、そのユニークな構造を高分子化して、新たな材料とする研究も行っている。特にBMEのゲル化とその構造評価に関する研究を報告している。油相は11-ヒドロキシステアリン酸をゲル化剤として物理ゲル化を、水相のゲル化はアクリルアミドと架橋剤の重合による化学ゲル化を用いた各種BMEゲルを報告している。BME中のマイクロ水相とマイクロ油相の、両方もしくはどちらか片

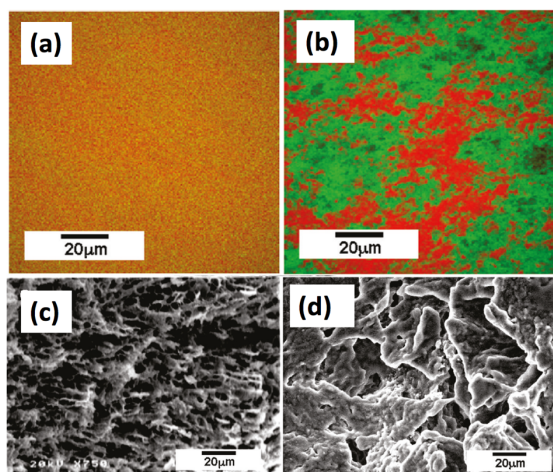


Figure 6. Confocal laser scanning microscope (CLSM; a,b) and SEM (c,d) images of BME organogels prepared by “ rapid” cooling (a) and “ slow “ cooling (b).¹⁵⁾

方の相のみゲル化することで、BME 相全体を固定化することができる。これを利用してBMEの両連続構造を保持した水ゲル、オルガノゲル、ハイブリッドゲルの作製に成功している (Figure 5)¹⁵⁾。

BME のゲル化や重合による構造の固定化と相構造の変化は競争的に起こる。熱力学平衡状態である BME 溶液のゲル化は速度論的 (非平衡) プロセスであり、マイクロ水相・マイクロ油相のサイズはゲル化速度に大きく依存する。ゲル化時間が遅くなるほど、スピノーダル分解が進行し、より大きなサイズの両連続構造が形成される。Figure 6 にレーザー共焦点顕微鏡での BME ゲルの観察例を示した。緑が水相を赤が油相を示している。比較的高速なゲル化では、両者が混じって全体的に均質な黄色が観察されているのに対して、遅いゲル化ではスピノーダル分解が進んだ結果、赤い部分と緑の部分が明確に区別されて観察されている。

最近、作用極・対極・参照極がスクリーン印刷された電極シートと数十ミクロンの厚みの BME 水相ゲルを張り合わせることで、外部電解質溶液を必要としないスタンドアローンの半固体電気化学デバイスの構築に成功

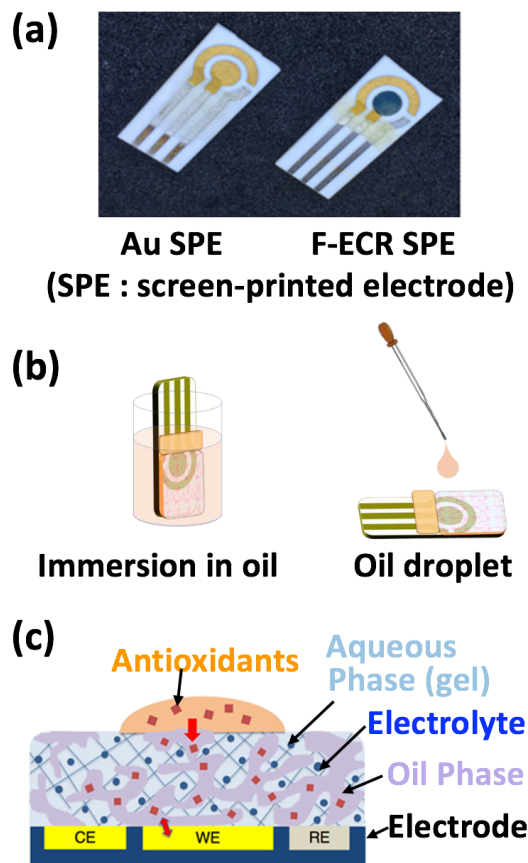


Figure 7. Photos of BME gel SPE electrodes (a) and schematic representations of the unique usage of the BME gel EC devices (b) and the cross-section of a BME hydrogel on electrodes.²⁶⁾

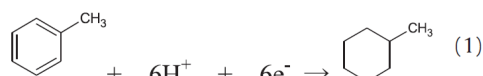
した (Figure 7)²⁶⁾。測定対象の物質を含む油を 1 滴垂らして空気中で測定したり、油の中に漬け込んだ形での測定することが可能である。

BME 薄膜ゲルのマイクロ水相のみに存在しているゲルネットワーク (架橋ポリアクリルアミド) により、BME ゲル薄膜全体の構造が保持され、また電解質溶液の役割も果たしている。一方で、マイクロ油相にはゲルネットワークは存在せず、マイクロ油相への効率的な抽出を妨げない。実際にオリーブオイルの抗酸化能の直接評価が可能であることを実証した。電気化学が不可能な非電解質溶媒中での測定を可能とすることから、天然抗酸化物質の分析に留まらず、様々な応用展開の可能性が期待される。

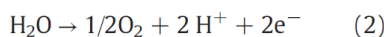
5. BME を利用したトルエンの直接電解水素化

トルエンを水素化しメチルシクロヘキサン (MCH) へと変換する反応は、エネルギーキャリア/水素キャリアの観点から、近年、大きな注目を集めている³⁶⁾。富山県立大の脇坂らは、下記のようなトルエンから MCH への直接電解水素化を、トルエン系 BME を含む 3 相系マイクロエマルジョン中で検討した^{22, 37)}。

油相中での反応



水相中での反応



作用極として Pt 黒電極を用いたトルエン BME から MCH への直接水素化反応において 80% という極めて高い Faraday 効率を達成した。BME 相の半分の体積を占めるトルエンを基質溶媒とする革新的なアイデアと、還元のための水素源である水を電極表面に容易に供給できる両連続相構造 (Figure 8) が高効率なケミカルハイドライドの電解合成を可能としている。

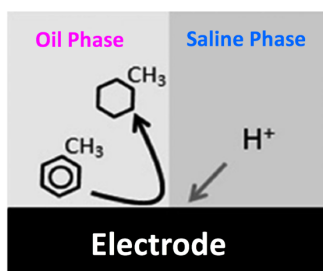


Figure 8. Electrolytic reduction of toluene to methylcyclohexane in BME

6. BME を動的ソフトテンプレートとして用いたナノポーラス金属ナノ膜の形成とその応用

最近、愛媛大の芝らは、シクロヘキサン系 BME 溶液からの電解メッキによって、特徴的なナノポーラス構造を有するモノリス状 Au 膜を構築し、高比表面積な電極触媒として働くことを証明した²³⁾。得られたナノポーラス Au 膜

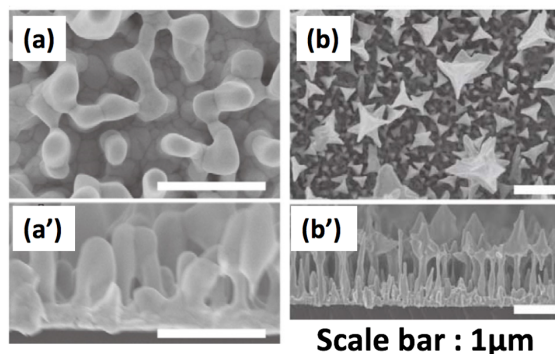


Figure 9. Unique structures of Au films prepared by electro-deposition in BME solutions.²³⁾

の SEM 像を Figure 9 に示す。BME 組成・電析電位・電析時間 (定電位電解) を調整することで、ユニークな形状や空隙サイズ (40nm ~ 200nm) を幅広く制御可能であった。両連続相構造をそのまま転写するのではなく、電極表面への物質供給に影響する BME の溶液構造を電析へのソフトテンプレートとして用いるという新しい概念を提唱している。HLB を少し動かし、水と油の体積比に偏りを持たせた BME 中で電解することで、電析構造に大きな変化が生み出せることを見出している。

BME 中での電解によって生み出した構造を電極触媒として用いた結果、電極のナノ構造に大きく依存するメタノール酸化反応 (MOR) と酸素還元反応 (ORR) の過電圧を減少させることに成功している。これは BME 中からの電解によってステップ/キンクサイトが豊富な表面構造を生み出したことに起因すると考えられる。

7. 結言

BME を電解質溶液として用いた BME 電気化学では固液界面だけでなく、液液界面という動的な不均一構造を導入することで電気化学分野に新しい世界を切り開いた。BME 電気化学の特徴として、以下がある。

- 1) 親水性と親油性化合物、全く混じり合わない物質系を巨視的な均一溶液中に溶かして、同時に電気化学を行うことがで

きる。

- 2) トルエンやパラフィンなど、イオン解離できず単独では電解質溶液として用いることのできない非極性溶媒であっても、連続したマイクロ水相をイオンパスとすることで電気化学が可能となる。逆に溶媒を基質とすることで、体積の半分が基質である基質溶媒系も可能となる。
- 3) 電極表面の親水性親油性を調整することで、バルクの BME 溶液の構造から傾斜した固液液構造も制御できる。

BME は、比較的狭いピンポイントな条件設定を必要とするが、平衡系であるため相図に基づき適切に条件設定すれば、再現性良く同一の BME 相が得られる。ゲル化、重合、メッキなどの構造形成反応では、スピーダル分解などの速度論的影響を受けるが、反応開始時の構造が再現性の高い平衡系であることは重要である。水と油、相反する要素のバランスした平衡条件から反応をスタートすることで、多彩な構造を生み出すことができる。

第1節で紹介したように、BME の基礎研究は、我が国の研究者が世界をリードしてきた歴史を有している。ここで紹介したように、分析、有機電解合成、電析という異なる電気化学応用分野それぞれに対して、BME のユニークさを生かすことを明らかにしてきた。それぞれの分野でさらに深く高度な応用研究が進んでいくことが期待される。またそれ以外の分野、たとえば電池などへの応用も始まりつつある。BME とそれを用いた電気化学や高分子化学に対する理解が深まることで、BME に興味を持ち利用してみようとする研究者が増え、この分野がさらに発展することを強く望んでいる。

8. 謝辞

BME や両連続構造に関し、ご指導・ご議論いただいた、C. A. Miller 先生 (Rice 大)、故国枝博信先生 (横浜国立大)、阿部正彦先生 (東京理科

大)、橋本竹治先生 (京都大)、J. Texter 先生 (Eastern Michigan 大) に感謝します。また、共著者の先生方、学生の皆さんに感謝します。

参考文献

- 1) *Emulsions and Solubilization*, by K. Shinoda, S. Friberg, Wiley-Interscience; **1986**.
- 2) *Industrial Applications of Microemulsions*, ed. by C. Solans, H. Kunieda, CRC Press, **1996**.
- 4) K. Shinoda, B. Lindman, *Langmuir*, **1987**, *3*, 135-149.
- 5) M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H.-F. Eicke, G. Busse, F. Eggers, Th. Funck, H. Richmann, L. Magid, O. Söderman, P. Stilbs, J. Winkler, A. Dittrich, W. Jahn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *118*, 436-453.
- 6) 阿部正彦, *油化学*, **1992**, *41*, 117-124.
- 7) R. L. Reed, R. N. Healy, in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, ed. by D. O. Shah, R. S. Schechter, Academic Press Inc., New York, **1977**, 383-437.
- 8) 渡辺啓, *色材協会誌*, **2010**, *83*, 21-25.
- 9) 鎌田美穂, 辻さやか, 韓立坤, 藤原信太郎, 中川泰治, 高橋宏輝, 高瀬嘉彦, 岩永哲朗, *日本化粧品技術者会誌*, **2014**, *46*, 93-100.
- 10) T. Nishimi, C. A. Miller, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9233-9241.
- 11) T. Nishimi, C. A. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *237*, 259-266.
- 12) T. Nishimi, *Macromol Symp.* **2008**, *270*, 48-57.
- 13) I. Moriguchi, Y. Katsuki, H. Yamada, T. Kudo, T. Nishimi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1102-1103.
- 14) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Tachikawa, H. Yamada, T. Kudo, Y. Teraoka, T. Nishimi, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 610-611.
- 15) S. Kawano, D. Kobayashi, S. Taguchi, M. Kunitake, T. Nishimi, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 473-479.
- 16) K. Sakata, S. Taguchi, S. Uemura, M. Kunitake, S. Kawano, T. Nishimi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 240-242.
- 17) S. Yoshitake, A. Ohira, M. Tominaga, T.

- Nishimi, M. Sakata, C. Hirayama, M. Kunitake, *Chem. Lett.*, **2002**, 360-361.
- 18) M. Kunitake, S. Murasaki, S. Yoshitake, A. Ohira, I. Taniguchi, M. Sakata, T. Nishimi, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1338-1339.
- 19) Y. Makita, S. Uemura, N. Miyanari, T. Kotegawa, S. Kawano, T. Nishimi, M. Tominaga, K. Nishiyama, M. Kunitake, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 1152-1154.
- 20) K. Sakata, Y. Makita, S. Uemura, T. Nishimi, M. Kunitake, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11124-11126.
- 21) M. Kunitake, E. Kuraya, D. Kato, O. Niwa, T. Nishimi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2016**, *25*, 13-26.
- 22) M. Wakisaka, M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, **2016**, *64*, 5-8.
- 23) S. Shiba, S. Hirabayashi, O. Niwa, D. Kato, M. Kunitake, M. Matsuguchi, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 7750-7760.
- 24) E. Kuraya, S. Nagatomo, K. Sakata, D. Kato, O. Niwa, T. Nishimi, M. Kunitake, 2015. *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, 1489-1493.
- 25) E. Kuraya, S. Nagatomo, K. Sakata, D. Kato, O. Niwa, T. Nishimi, M. Kunitake, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 1202-1209.
- 26) H. Hashimoto, K. Goto, K. Sakata, S. Watanabe, T. Kamata, D. Kato, O. Niwa, E. Kuraya, T. Nishimi, M. Takemoto, M. Kunitake, *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 14031-14037.
- 27) 第 55 回コロイドおよび界面化学討論会 (2002 年 9 月 : 東北大学) シンポジウム「中間相マイクロエマルションの新展開」、提案者 : (富士写真フイルム) 西見大成、(ライオン) 田村隆光、発表者 : (横浜国大) 国枝博信、(富士写真フイルム) 西見大成、(熊本大) 國武雅司、(長崎大) 森口勇
- 28) 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会 (2017 年 9 月 : 神戸大学) シンポジウム「マイクロエマルションを反応場とする新たなサイエンスの創成」提案者 : (ARPCChem) 西見大成、(北大) 村越敬、発表者 : (熊本大) 國武雅司、(産総研) 加藤大、(沖縄高専) 蔵屋英介、(富山県立大) 脇坂暢、(ARPCChem) 西見大成
- 29) H. Jinnai, T. Hashimoto, D. I. Lee, S.-H. Chen, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 130-136.
- 30) T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 1-39.
- 31) R. A. Mackay, S. A. Myers; L. Bodalbai, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1084-1090.
- 32) M. O. Iwunze, A. Sucheta, J. Rusling, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 644-649.
- 33) P. Guering, B. Lindman, *Langmuir*, **1985**, *1*, 464-468.
- 34) 加藤大, 鎌田智之, 栗田僚二, 吉岡恭子, 芝駿介, 蔵屋英介, 國武雅司, 丹羽修, *分析化学*, **2018**, *67*, 635-645.
- 35) 渡辺純, 沖智之, 竹林純, 山崎光司, 津志田藤二郎, *化学と生物*, **2009**, *47*, 237-243
- 36) 岡田佳巳, 細野恭生, *安全工学*, **2014**, *53*, 386-392
- 37) 特許第 6400986 号