

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06439

研究課題名(和文) セルフクリーニングpH電極ならびにディスポーザブルpH電極の開発

研究課題名(英文) Development of self-cleaning pH electrodes and disposable pH electrodes

研究代表者

橋本 忠範 (Hashimoto, Tadanori)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10271016

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)：現在pH電極に用いられているLi伝導型のガラス電極には、汚れの蓄積により容易にpH応答が低下するという問題がある。この問題を解決するために二種類のメンテナンスフリーのpH電極を開発した。防汚特性に基づくセルフクリーニング機能を有する電子伝導ガラス電極の開発に関しては、既存のFe₂₀₃-Bi₂₀₃-B₂₀₃ガラスより撥水性に優れたFe₂₀₃-Bi₂₀₃-Ge₀₂ガラスの開発に成功した。一方、遷移金属酸化物をゾル-ゲルコーティングしたステンレス電極は、高いpH感度と高速pH応答を示した。加工性に優れた電極なのでディスポーザブルのpH電極として利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Commercially available pH electrodes have fatal problem that pH response is deteriorated by the accumulation of stain easily. In order to solve this problem, we developed two types of maintenance-free pH responsive electrodes which guarantees pH response performance by maintaining a clean state. Such pH electrodes cannot be realized with commercially available pH-responsive glass electrode. As for the development of a Li-free electronically conductive glass electrode having a self-cleaning function based on anti-fouling property (hydrophobicity), we developed Fe₂₀₃-Bi₂₀₃-Ge₀₂ glasses with higher contact angle with water compared with the previously reported Fe₂₀₃-Bi₂₀₃-B₂₀₃ glasses. In addition, the stainless electrode sol-gel coated with transition metal oxide showed high pH sensitivity and fast pH response. This stainless electrodes with excellent processability are candidate for a disposable pH electrode.

研究分野：工学

キーワード：pH応答ガラス セルフクリーニング機能 メンテナンスフリー 撥水性 電子伝導ガラス ゾル-ゲルコーティング ステンレス電極 ディスポーザブル電極

1. 研究開始当初の背景

1906年にガラス電極法の動作原理が発見され、その後1940年にその原理を用いたpHメータが実用化されてから約80年が経過している。その間、広汎な分野に適応する分析法として、未だにガラス電極法に勝るものは現れていない。このガラス電極の先端のセンサ部位のpH応答ガラスは $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ を主成分とするガラスである。化学的耐久性やガラスを割れにくくするなどの性能向上を目指して組成設計がなされてきたが、大きな組成の変更(シリケートからノンシリケート)や伝導機構の変更(Liイオン伝導から非Liイオン伝導)といった革新的な改良は国内・国外ともに全くされていない状況である。また、既存のpH電極の不具合が発生する最も大きな原因は電極の汚れであることがわかっているが、これは定期的な洗浄でしか対応策がなく、工業用pH電極では特に強いニーズがある。

一方、研究代表者は、これまでに、既存の概念にとらわれない新規のセルフクリーニング機能を有するpHガラス電極を開発してきた(H24-H26年度・基盤C(一般)・24560823)。一つは、光触媒機能(J. Am. Ceram. Soc., 2006)を有する $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの酸化→還元→酸化というアニールプロセスによる自己洗浄型のpH応答ガラスの開発である(Mater. Res. Bull., 2012)。もう一つは、撥水性ガラス(J. Am. Ceram. Soc., 2011)に電子伝導性を付与した $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスによる自己防汚型のpH応答ガラスの開発である(Mater. Res. Bull., 2014)。

両ガラスはレアメタルの一つであるLiを使用しない高速応答のpH応答ガラスという特徴を有していた。特に、後者は前者のように光源(電気エネルギー)を必要としない究極のセルフクリーニングガラスと言える。このガラス系でpH応答ガラスを作製するには20 mol%程度の Fe_2O_3 と1 mol%程度の B_2O_3

が不可欠であることがわかったので、残り約80 mol%の成分を所望の機能性を付与するために自由に選択できると予想されたのが $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_a\text{O}_b-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに着目した経緯である。

また、pH電極の汚れ対策として自己防汚型のpH応答ガラス以外のアプローチとしてディスパーザブル化することで蓄積する汚れによる問題を回避することを考えた。また、従来のイオン伝導ガラスから電子伝導ガラスに変えることで、pH応答が速くなった。ディスパーザブル用のチップ化を考えると酸化ガラスより金属がより良いと考えられる。金属にした場合、ガラスより格段に抵抗が下げられることにより、pHメータのアンプ回路を簡素化できるので小型化・低コスト化が図れるだけでなく、細管形状を容易に作製できることから深さ方向や微小領域のpH測定を可能にする。これまで、微量試料のpHを測ることは可能であったが、微小領域のpHを測る技術はなかったので、ウェットなサンプルを扱う先端材料分野やバイオ・創薬関係では潜在的にニーズはあると考えたのがディスパーザブルのSUS電極の着想に至った経緯である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、既存のpH応答ガラス(リチウムシリケート)電極では実現不可能な、清浄な状態を保つことでpH応答性能を保証する二種類のpH電極を開発することである。

具体的には、(1)セルフクリーニング機能を有するLiフリーの電子伝導ガラス電極の開発、ならびに(2)ディスパーザブルのSUS電極の開発である。(1)についてはこれまでに $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて良好な結果を得ているので、組成の一部を置換したガラスで、このガラスの特性を超えるものの探索を行う。

(2)についてはブルーゲルコーティングを施

した SUS 基板の pH 応答性能を評価する。将来的には SUS 細管電極を用いて、深さ方向や微小領域の pH 測定を可能にし、先端材料分野やバイオ・創薬関係での新しいツールの開発を目指す。

3. 研究の方法

平成 27~29 年度の三年間で、以下の通りの計画で、(1) セルフクリーニング pH 電極ならびに (2) ディスポーザブル pH 電極の開発を行った。

(1) については、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ の結果に基づき一部の組成を置換した次のガラス ($\text{M}_a\text{O}_b\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b$) についてのガラス化の調査とガラスが得られたものに関しては pH 応答性能・撥水性能の評価を行う予定であった。しかし、 $\text{M}_a\text{O}_b\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b\text{-B}_2\text{O}_3$ に関しては原料が融解しない、ガラス化しない、ガラス化しても抵抗が高すぎて pH 電極として機能しないものばかりであったので $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) についての調査を中心に行った。

(2) については遷移金属酸化物コート SUS 電極の pH 応答性能の評価を中心に行った。

4. 研究成果

現在 pH 電極に用いられている Li 伝導型のガラス電極には、汚れの蓄積により容易に pH 応答が低下するという致命的な問題がある。この問題を解決するために、既存の pH 応答ガラス (リチウムシリケート) 電極では実現不可能な、清浄な状態を保つことで pH 応答性能を保証する二種類のメンテナンスフリーの pH 電極を開発した。

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b$ ガラスを用いた防汚型

セルフクリーニングガラスの開発

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスは、市販の pH 応答ガラスと同程度の pH 感度を示すだけでなく、より短い pH 応答時間を示した。さらにガラスとしては高い接触角を有するため防汚性に優れると期待された。(Materials Research Bulletin, 2014 & Materials, 2015)

今回、いわゆるガラス形成酸化物である B_2O_3 を SiO_2 , GeO_2 および P_2O_5 に置換したガラスの pH 感度を評価した(図 1)。 FeBi ガラスへの少量の B_2O_3 および SiO_2 の添加により、pH 感度が劇的に増加した。また、いずれのガラス形成酸化物を用いても、20 mol%の添加で高い pH 感度が得られた。すなわち、B-OH 基や Si-OH 基は良好な pH 応答サイトであることと Ge-OH や P-OH も十分な量があれば pH 応答サイトになり得ることがわかった。

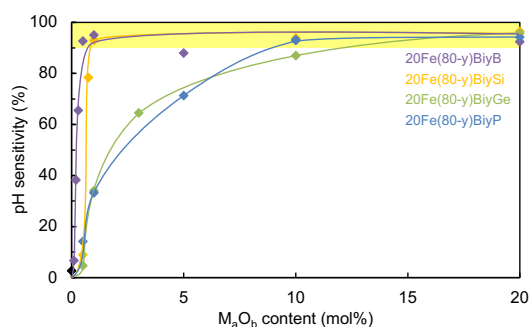


図 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_a\text{O}_b$ ガラスの pH 感度の M_aO_b 含有量依存性

20Fe80Bi 組成付近のガラスは、低い pH 感度を示したので、比較電極としての応用が期待できる(図 2)。

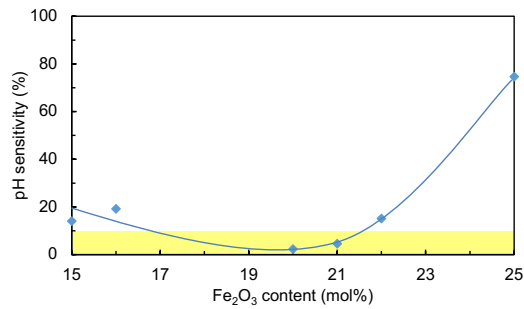


図 2 Fe₂O₃-Bi₂O₃ ガラスの pH 感度の Fe₂O₃ 含有量依存性

いずれのガラス形成酸化物を用いても、接触角が増したが、GeO₂ 添加が最も効果的であった(図 3)。20-30 mol% の GeO₂ を含む FeBiGe ガラスは、高い接触角(100°)と作用極に要求される高い pH 感度(90%)を両立した。通常、ガラスの接触角は数十度なのでガラスとしては極めて高い接触角(撥水性)を持ち、被検液に対する防汚性が期待できる。

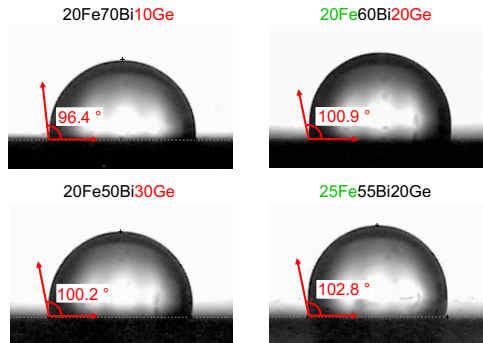


図 3 Fe₂O₃-Bi₂O₃-GeO₂ ガラスの接触角

(2) 遷移金属酸化物コート SUS 電極の開発

遷移金属酸化物コート SUS 電極の pH 応答性能の評価とプロトタイプでの pH の深さ方向測定を行った。

遷移金属酸化物をコートした SUS 電極の pH 感度は、88-100%，pH 再現性は pH 換算で 0.1-0.6，初期 pH 応答時間は 1 sec 程度であった。SUS 電極の初期 pH 応答時間は、ガラス電極に対する値(14 sec)と比べ短かった(図 4)。

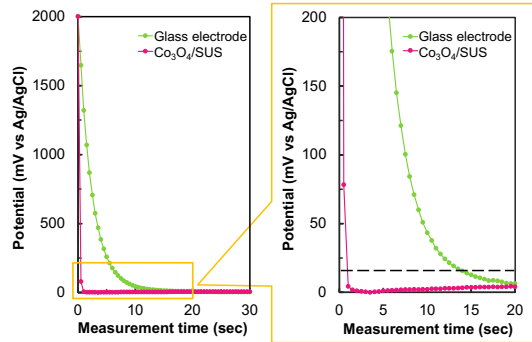


図 4 Co₃O₄ コート SUS 電極の初期 pH 応答曲線

これは、SUS がガラスより低い比抵抗を持つためと考えられる。Co₃O₄/SUS と CuO/SUS 電極は、pH 感度(98%以上)、pH 再現性(0.1以下)ならびに初期 pH 応答時間(1 sec 以下)の全てに関して良好な結果を示したため、ディスプレイ用 pH 電極として期待できる。

一方、Al 電極の pH 応答曲線は、SUS 電極の場合と比較して形と振幅が大きく異なり、pH 電極としては適さない(図 5)。CuO/SUS 電極が良好な pH 応答を示したのに対して、CuO/Al 電極は、Al 電極と同じく pH 電極としては適さないことがわかった。

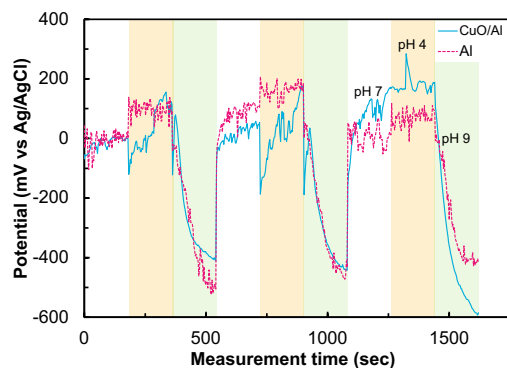


図 5 CuO/コート Al 電極の pH 応答曲線

この結果は、酸化物コート金属電極の pH 応答が、下地である金属で殆ど決まっていることを示唆している。下地の影響を小さくするために、ゾル-ゲル法で得られることの

できる限界膜厚の数ミクロン程度の膜厚にしたが、変化が小さかったので、基板の影響を無視できるようにするには数十ミクロン以上の膜厚が必要と予想された。一方、そこまで膜厚を上げると膜の抵抗が高すぎるので、低抵抗の膜で厚膜化する必要がある。

pH 深さ方向測定をするために、SUS 細管を用いたプロトタイプの pH 電極を作製した(図 6)。市販のガラス電極より、電極の径を細くできるのと pH 応答が速いので SUS 細管は深さ方向測定時に、pH 分布に対応した電位を示した(図 7)。

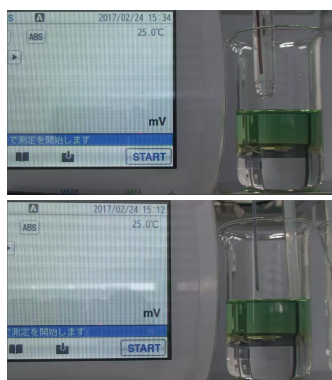


図 6 市販のガラス電極(上)と SUS 細管(下)を用いた pH 深さ方向測定(緑 pH5, 無色 pH9)

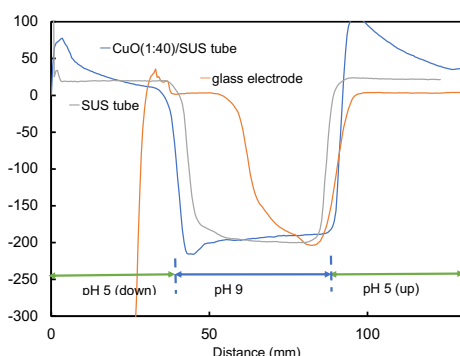


図 7 市販のガラス電極と SUS 細管を用いた pH 深さ方向測定時の pH 応答曲線

以上のように防汚特性(撥水性)に基づく自己防汚型のガラス電極の開発に関しては、既存の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスより撥水性に

優れた $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ガラスの開発に成功した (Sens. Actuators B: Chem., 2018)。FeBiGe を作用極, FeBi を比較電極とする複合ガラス電極は、被験液を内部液(KCl)で汚染しない。また、遷移金属酸化物をゾル-ゲルコーティングしたステンレス電極は、高い pH 感度と高速 pH 応答を示した。加工性に優れるので、ディスポーザブルの pH 電極へ応用が期待できる。いずれも先端材料分野やバイオ・創薬関係での新しいツールになり得る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. “Effect of glass former (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 and P_2O_5) addition to $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glass on pH responsivity”, T. Hashimoto, H. Inukai, K. Matsumura, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio, Sens. Actuators B: Chem., **257**, pp. 807-814 (2018). 査読有り
2. “pH Sensors Using 3d-Block Metal Oxide-Coated Stainless Steel Electrodes”, T. Hashimoto, M. Miwa, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio, Electrochim. Acta, **220**, pp. 699-704 (2016). 査読有り
3. “Drastic Dependence of the pH Sensitivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Hydrophobic Glasses with Composition”, T. Hashimoto, F. Murayama, M. Nakao, H. Nasu, A. Ishihara, Materials, **8**, pp. 8624-8629 (2015). 査読有り

[学会発表] (計 7 件)

1. 北林宏樹・橋本忠範・那須弘行・石原 篤・西尾友志, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ をコートした SUS 電極の pH 応答性能, 日本セラミックス協会第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2017 年 11 月 2~3 日, PA-18
2. Hiroki Kitabayashi, Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, Atsushi Ishihara, and Yuji Nishio, pH Responsivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Coated}$ Stainless Steel Electrodes, IS2EMU 2017 The 7th International Symposium for Sustainability

by Engineering at MIU, 三重大学 (三重県津市), 2017年9月27~28日, FP-25

3. 橋本 忠範・犬飼 拓夢・松村 虎太郎・那須 弘行・石原 篤, pH 応答性と撥水性を両立した $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ガラス, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 神戸大学六甲台地区(兵庫県神戸市), 2017年9月19日~21日, 2PQ05
4. 北林宏樹・伊藤健太・橋本忠範・那須弘行・石原 篤・西尾友志, SUS 電極の pH 感度に及ぼす熱処理条件の影響平成28年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名城大学天白キャンパス(愛知県名古屋市) 2016年12月10日, B24
5. 橋本忠範・三輪麻理子・北林宏樹・那須弘行・石原 篤・西尾友志, 3d-ブロック元素の酸化物をコートした SUS 電極の pH 応答性能, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市), 2016年9月7日~9日, 1P004
6. 中尾雅志・橋本忠範・那須弘行・石原 篤・西尾友志, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスの pH 感度の組成依存性, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学(三重県津市), 2015年11月7日~8日, 2G02
7. 橋本忠範・三輪麻理子・那須弘行・石原 篤・西尾友志, d-ブロック元素の酸化物をコートした SUS 電極の pH 応答性能, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学(三重県津市), 2015年11月7日~8日, 2G01

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:

出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

三重大学工学研究科分子素材工学専攻無機
素材化学講座のホームページ

<http://www.inorg.chem.mie-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 忠範 (HASHIMOTO, Tadanori)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10271016

(2) 研究分担者

石原 篤 (ISHIHARA, Atsushi)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60212908

那須 弘行 (NASU, Hiroyuki)

三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20189179

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()