

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04702

研究課題名(和文) 液漏れしない比較電極および珪瑯電極の開発

研究課題名(英文) Development of Reference Electrodes without Internal Liquid Leakage and Enamel 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液漏れしない比較電極に関しては、 $x\text{Ag}(100-x)\text{Te}$ ガラスがこれまでのガラスと比較して、比較電極に適していることがわかった。さらに加熱した $25\text{Ag}75\text{Te}$ ガラスはより適していることがわかった。この原因は、正方晶のAgの析出と関係づけられた。珪瑯電極に関しては、 $25\text{Ag}75\text{Te}$ /ステンレス構造とすることで本研究の中で最も比較電極に適した電極を得ることに成功した。この原因は、比較的珍しい六方晶のAg(もしくは Ag_2Te)の析出と関係づけられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FeBiGe ガラスを作用電極、 AgTe ガラス/ステンレスを比較電極とする複合電極は、被検液を内部液で汚染しないので先端材料分野やバイオ・創薬関係での新しい強力なツールになり得る。

研究成果の概要(英文)：An Ag/AgCl reference electrode that is built into commercially available pH electrodes leaks its internal KCl solution via a liquid junction. This leakage is disadvantageous because the test solution is contaminated by a trace amount of the KCl solution. The applicability of $\text{Ag}_{20}\text{-Te}_{02}$ glasses to reference electrodes for pH sensors was investigated in this study. The effects of the Ag₂₀ content and heat treatment on the pH sensitivity of these glasses and the pH sensitivity of the $\text{Ag}_{20}\text{-Te}_{02}$ glass/stainless steel electrodes were examined. The pH sensitivity of $\text{Ag}_{20}\text{-Te}_{02}$ glasses increased as the Ag₂₀ content increased, but it was less than 40% and was the lowest among the glasses that have been investigated to date. The $25\text{Ag}_{20}\cdot 75\text{Te}_{02}$ glass/stainless steel electrodes precipitated cubic Ag and hexagonal Ag and showed relatively low pH sensitivities of 26% and 5%, respectively. Thus, the hexagonal Ag-precipitated samples were considered candidate reference electrodes for pH sensors.

研究分野：無機材料化学

キーワード：pH応答電極 ガラス電極 金属電極 珪瑯電極 比較電極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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。このガラス電極のセンサ部位のpH応答ガラスには $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ を主成分とするガラスが用いられている。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改良がなされてきたが、大きな組成の変更や伝導機構の変更といった革新的な改良は国内外ともに全くされていない状況にあった。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電極でのセルフクリーニングへのニーズは高かった。

一方、申請者は、これまでに科学研究費の支援の下、既存の概念にとらわれない新規のpH電極を開発してきた。主に、(1)光触媒機能に基づく自己洗浄型のpH応答 $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス電極、(2)撥水性に基づく防汚型のpH応答 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス電極、(3)遷移金属酸化物をコートしたステンレス電極を用いたディスパーザブルpH応答金属電極の開発を行ってきた。

現在、流通しているpH複合電極は、pH応答する作用電極とpH応答しない比較電極から構成されている。上述の研究は、pH感度100%が理想である作用電極を対象としていた。この研究を進める中で、pH感度0%が理想である比較電極に利用可能な低pH感度の $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{Bi}_2\text{O}_3$ ガラスを見いだした。作用電極になり得るガラスは、申請者も含め多数の実施例があるが、比較電極に用いられるガラスは世界的にも例がない。

また、既存のpH電極は、イオン伝導ガラスが主流であり、ガラスが脆性材料であることから、衝撃などで破損しやすい。しかし、ガラス/金属の珪瑯構造のpH電極を開発すれば、従来のガラス電極より、耐衝撃性の高いpH電極になると期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)液漏れしない比較電極および(2)珪瑯電極の開発である。

(1)比較電極は内部液をわずかながら流出させることで被検液との電氣的接触を実現している。これまでに前例のない液漏れしない比較電極の実現は、被検液の汚染を嫌うバイオ系や創薬開発の分野での潜在的ニーズが多いと考えられる重要課題である。

(2)ガラスと金属の長所を兼ね揃えた珪瑯電極を作製するため、作用電極として実績のある $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ ガラスおよび関連ガラスをステンレス(SUS)上に成膜・融着し、珪瑯電極の試作とpH応答の評価を行う。同様に比較電極も珪瑯化して、液漏れしない珪瑯タイプのpH複合電極の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、H30～R2年度の3年計画で(1)液漏れしない比較電極および(2)珪瑯電極の2テーマを並行して行った。

(1) これまでに申請者が見いだした比較電極になり得る $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ガラスおよび関連ガラスに関しては比抵抗の高さから pH 感度の信憑性が低くなった。そこで、オプションで用意した計画に変更した。一般に Ag/AgCl が比較電極に用いられていることに着目し $\text{Ag}_2\text{O-TeO}_2$ ガラスの調査を中心に行うこととした。研究期間内の目標は、10%以下の pH 感度と不感応機構の解明である。

(2) 例えば、 $20\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2$ ガラスおよび $20\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 80\text{Bi}_2\text{O}_3$ ガラスは、それぞれ作用電極用ガラスおよび比較電極用に適している。しかし、これらのガラスが必ずしも珪瑯用ガラスとして適しているとは限らない。低融性の $\text{Ag}_2\text{O-TeO}_2$ ガラスについての調査を中心に行った。上記ガラスをドクターブレード法でステンレス上に成膜・融着を行い、珪瑯電極を試作する。研究期間内の目標は、融着可能かつ 10%以下(比較電極)の pH 感度である。

4. 研究成果

(1) $x\text{Ag}(100-x)\text{Te}$ ガラスの pH 応答

2成分ガラスの $25\text{Ag}_2\text{O}\cdot 75\text{TeO}_2$ (以下、 $25\text{Ag}75\text{Te}$ と略する。他の酸化物ガラスも同用の略称を用いる)ガラス pH 応答を調べた(図1)。作用電極用の $20\text{Fe}60\text{Bi}20\text{Ge}$ ガラスは被検液の pH(7-9)の変化に伴い大きな電位変化を示す。一方、 $25\text{Ag}75\text{Te}$ の電位変化は半分以下であり、むしろ比較電極に適していた。特に pH7-9 間での pH 感度が低く、高アルカリでの使用に適している(表1)。以降 pH 感度は pH4-9 間感度を意味する。

$x\text{Ag}(100-x)\text{Te}$ ガラスの pH 感度と比抵抗の関係を示す(図2)。 Ag_2O 含有量の増加に伴い、pH 感度の増加と比抵抗の低下が見られた。pH 感度は高くても 40%程度で、これまで調べてきたガラス電極の中ではもっとも低い値であった。

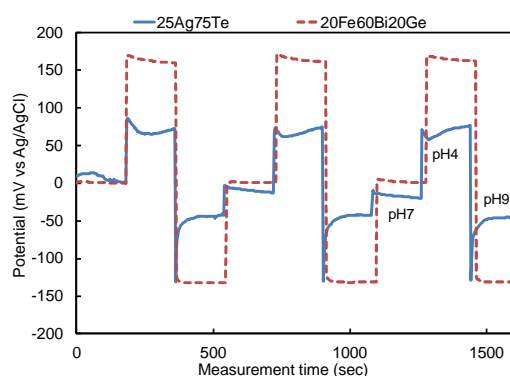


図1 25Ag75Te ガラスの pH 応答曲線

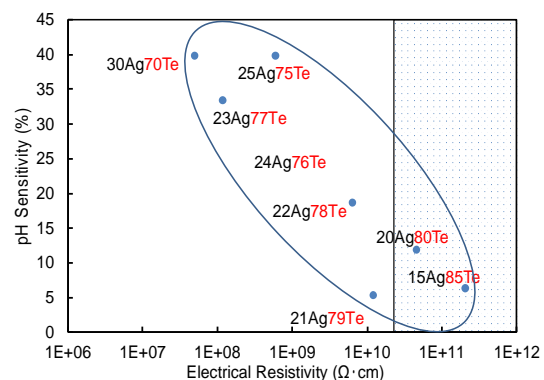


図2 $x\text{Ag}(100-x)\text{Te}$ ガラスの pH 感度と比抵抗の関係

表 1 25Ag75Te ガラスベースの電極の pH 感度

Sample Name	pH Sensitivity (%)			
	pH4-7	pH7-9	pH4-9	
25Ag75Te	57.2	18.4	39.8	
25Ag75Te(250 -24 h)	37.0	12.7	26.1	
25Ag75Te(275 -24 h)	36.3	16.9	27.6	
25Ag75Te/SUS(640 -2.0 h)		47.0	0.9	26.3
25Ag75Te/SUS(680 -2.0 h)		4.7	5.0	4.8
Ag		18.0	21.8	19.8
SUS(600 -24 h)		105.6	96.7	101.6

(2) 加熱した 25Ag75Te ガラスの pH 応答

Ag₂O 含有テルライトガラスからの Ag の析出はよく知られている。加熱の 25Ag75Te ガラスの pH 感度に及ぼす影響を調べた。250 での熱処理で pH 感度が 40%から 26%に低下した(表 1 および図 3)。また、この値は Ag の値に近く、ガラスからの Ag の析出によるものと考えられる。より高温ではガラスが融解しサンプルを得がたいのでガラス/ステンレスの珪瑯構造を持つ電極を作製した。

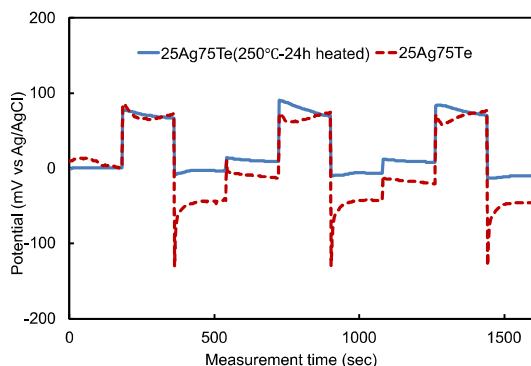


図 3 加熱した 25Ag75Te ガラスの pH 応答曲線

(3) 25Ag75Te ガラス/ステンレスの pH 応答

25Ag75Te ガラス/ステンレスの pH 応答曲線を示す(図 4)。25Ag75Te/SUS(680 -2.0 h) は 5%という極めて低い pH 感度を示した(表 1 および図 4)。

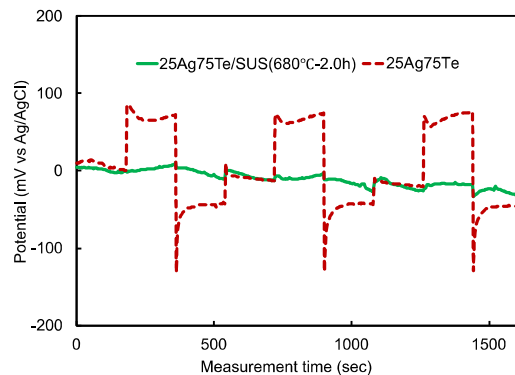


図 4 25Ag75Te ガラス/ステンレスの pH 応答曲線

(4) 結晶相と pH 感度の関係

興味深いことに 25Ag75Te/SUS(680 °C-2.0 h) は Ag の pH 感度より低い (表 1) 40% の pH 感度を示した 25Ag75Te ガラスはアモルファスであった。(図 5) 加熱した 25Ag75Te(250 °C-24 h) と Ag は立方晶の Ag が析出していた (Ag は通常立方晶として存在する)。一方、5% の pH 感度を示した 25Ag75Te/SUS(680 °C-2.0 h) は六方晶の Ag と Ag₂Te が析出していた。少し焼成温度の低い 25Ag75Te/SUS(640 °C-2.0 h) では六方晶の Ag と Ag₂Te の析出量が少なく pH 感度は 26% と比較的高かった。従って、低 pH 感度を得るためには六方晶の Ag と Ag₂Te が比較的多く析出する必要があると考えられた。六方晶の Ag と Ag₂Te のどちらが重要な結晶かは継続的な調査が必要である。

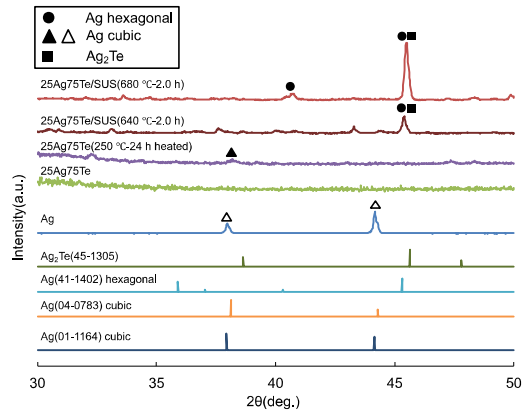


図5 25Ag75Te ガラスベースの電極の XRD パターン

(5) まとめ

液漏れしない比較電極 (テーマ 1) に関しては、xAg(100-x)Te ガラスがこれまでのガラスと比較して、比較電極に適していることがわかった。さらに加熱した 25Ag75Te ガラスはより適していることがわかった。この原因は、正方晶の Ag の析出と関係づけられた。珪瑯電極 (テーマ 2) に関しては、25Ag75Te/ステンレス構造とすることで本研究の中で最も比較電極に適した電極を得ることに成功した。この原因は、比較的珍しい六方晶の Ag (もしくは Ag₂Te) の析出と関係づけられた。FeBiGe ガラスを作用電極、AgTe ガラス/ステンレスを比較電極とする複合電極は、被検液を内部液で汚染しないので先端材料分野やバイオ・創薬関係での新しい強力なツールになり得る。

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 西尾友志, 室賀樹興, 橋本忠範, 石原篤	4. 巻 23
2. 論文標題 酸化チタン(TiO ₂)をコーティングしたセルフクリーニングpH電極の開発とその光触媒活性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 EICA	6. 最初と最後の頁 69-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Hashimoto Tadanori, Kitabayashi Hiroki, Ito Kenta, Nasu Hiroyuki, Ishihara Atsushi, Nishio Yuji	4. 巻 5
2. 論文標題 Effect of heat-treatment on the pH sensitivity of stainless-steel electrodes as pH sensors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heliyon	6. 最初と最後の頁 e01239-e01239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.heliyon.2019.e01239	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3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tadanori Hashimoto, Hiroki Kitabayashi, Kenta Ito, Hiroyuki Nasu, Atsushi Ishihara and Yuji Nishio
2. 発表標題 Effect of heat-treatment on the pH sensitivity of stainless-steel electrodes as pH sensors
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中出啓介・内藤和基・橋本忠範・那須弘行・石原篤・西尾友志
2. 発表標題 比較電極用Ag ₂ O-TeO ₂ ガラスの開発
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hashimoto, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio
2. 発表標題 Fe203-Bi203-Ge02 Glasses with Compatibility between pH Responsivity and Hydrophobicity
3. 学会等名 ICG Annual Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	石原 篤 (Ishihara Atsushi) (60212908)	三重大学・工学研究科・教授 (14101)	
研究分担者	那須 弘行 (Nasu Hiroyuki) (20189179)	三重大学・工学研究科・准教授 (14101)	

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
---------	---------