

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560823

研究課題名(和文) Li を使用しない高速 pH 応答型のセルフクリーニングガラスの開発

研究課題名(英文) Development of Li-free self-cleaning glasses with quick pH response

## 研究代表者

橋本 忠範 (Hashimoto, Tadanori)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10271016

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000 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致命的な問題がある。この問題を解決するために、本研究では 2 つのタイプのメンテナンスフリーの電子伝導型 pH 応答ガラスを開発した。一つは、セルフクリーニング特性(光触媒活性と光誘起親水性)を有する Ti<sup>3+</sup> を含有する TiO<sub>2</sub>-P205 (TP) ガラスである。もう一つは、防汚特性(撥水性)を有する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeBiB) ガラスである。これらのガラスは、レアメタルである Li を使用せずに従来通りの高い pH 感度を実現しつつ、従来とは異なる電子伝導を利用することで高速 pH 応答を実現した。

研究成果の概要(英文)：Commercially available pH electrodes (Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-based glasses) 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 glasses. The first one is Ti<sup>3+</sup>-containing TiO<sub>2</sub>-P205 (TP) glasses with self-cleaning property (photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity). The second one is Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeBiB) glasses with anti-fouling property (hydrophobicity). In addition, we found that TP and FeBiB glasses show the quick pH response based on the electronic conduction as well as the high pH sensitivity.

研究分野：工学

キーワード：pH 応答ガラス Li フリー 電子伝導ガラス メンテナンスフリー 光触媒活性 光誘起親水性 撥水性

## 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70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外ともに全くされていない状況である。

これは以下の考え方に基づいているからである。pH応答ガラスを水溶液に浸すと、ガラスの最表面に10-100nmの分子層が水との相互作用によって水和遷移層を形成する。その時Liイオンと水素イオンがイオン交換し、生じたシラノール基と水素イオンとの間で平衡反応が生じ、pHに応じた起電力が生じる。この水和遷移層が水素イオンに対して極めて選択的に平衡反応を生じる結果、ガラス電極は極めて広い濃度範囲の水素イオンに応答する。要するに $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスの応答サイトはSi-OH基であり、その応答により生じた起電力を検知するために利用される伝導機構はLiイオン伝導であるため、SiおよびLiは必須元素であると考えられてきた。

しかし、申請者は、応答サイトならびに伝導機構に関してブレイクスルーの可能性を感じていた。まず応答サイトに関しては化学的耐久性が劣るような成分は排除されることになるが、ノンシリケートガラスのM-OH基が応答サイトになり得ると考えた。一方、伝導機構に関してはLiイオン伝導の欠点は三つある。第一にイオン伝導に由来するpH応答速度の遅さである。第二にガラスからのLiイオンの溶出による測定精度低下である。

第三にLiがレアメタルの一つであり、今後価格が高騰する可能性も危惧されている。そこで、イオンの溶出の心配がなく、より高速な応答が期待でき、かつプロトン伝導ガラスより化学的耐久性に優れた電子伝導を利用することを考えた。申請者らは酸化チタン高含有ガラスである $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスが、鉛やヒ素を含まない環境にやさしい軽量・高屈折率の光学ガラスかつセルフクリーニングガラスであることを世界で初めて明らかにしている(J. Am. Ceram. Soc. 2006、J. Am. Ceram. Soc. 2009)。このガラスのTi-OHあるいはP-OHがpH応答サイトになり $\text{Ti}^{3+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ 間のホッピング伝導による電子伝導を利用できれば新規のpH電極が開発できると考えたのが着想に至った経緯である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、現在pH電極に用いられているLi伝導ガラス電極の代替材料となり得る新規な電子伝導ガラス電極を開発することである。電子伝導ガラスが主な研究対象となるが、セルフクリーニングという観点で $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスならびに $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスを選択した。これらのガラスに対してpH応答を示すかどうかを調べ、pH応答を示した場合には、pH感度やpH応答時間を評価し、Liイオン伝導に基づく市販のpH応答ガラスとの性能比較を行う。以上の知見を融合し、レアメタルの一つであるLiを使用しない高速pH応答型のセルフクリーニングガラスの開発の組成設計技術を確立する。

## 3. 研究の方法

平成24 - 26年度の三年間で、全く新規のpH応答ガラスとしてLiを含まないノンシリケートガラスを開発する。既存のpH応答ガラスの伝導機構はLiイオン伝導なので、電子伝導性遷移金属酸化物含有ガラスを選択した。また、既存のpH応答ガラスの応答サ

イトは Si-OH なので、ノンシリケートガラス（フォスフェートおよびボレート）を選択した。これらの条件を満たすものの内、セルフクリーニング機能を付与できると期待できる下記のガラスを研究対象にした。

- (1) 自己洗浄型セルフクリーニングガラスである  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラス
- (2) 自己防汚型セルフクリーニングガラスである  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ガラス

#### 4. 研究成果

市販の pH 電極は、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  ベースガラスが用いられている。このガラスは、pH 応答測定を繰り返している間に、汚れが蓄積することで pH 感度の低下や pH 応答速度が落ちるなどの問題がある。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 応答ガラスの開発を行った。

(1)  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスを用いた自己洗浄型セルフクリーニングガラスの開発

$\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスの酸化処理により得られる  $\text{Ti}^{3+}$  を含まない  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスは光触媒活性と光誘起親水性に基づく自己洗浄型セルフクリーニング特性を有することを明らかにしている (J. Am. Ceram. Soc., 2006)。この結果を元に  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスの酸化還元というポストアニールを行い、自己洗浄型の pH 応答ガラスを開発した。

図 1 に  $\text{Ti}^{3+}$  を含む  $70\text{TiO}_2\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの pH 感度の  $\alpha_{532}$  依存性 ( $\text{Ti}^{3+}$  の量の尺度) を示す。 $\alpha_{532}$  の増大 ( $\text{Ti}^{3+}$  の量の増大) に伴い、pH 感度が増加した。 $\text{Ti}^{3+}$  の量は溶融温度を上げることで増やすことができた。

図 2 にこれらのガラスの pH 応答時間の  $\alpha_{532}$  依存性を示す。 $\alpha_{532}$  の増大に伴い、pH 応答時間が短くなった。このように pH 応答性能 (pH 感度・pH 応答時間) は  $\text{Ti}^{3+}$  の量が増大すると良くなることがわかった。

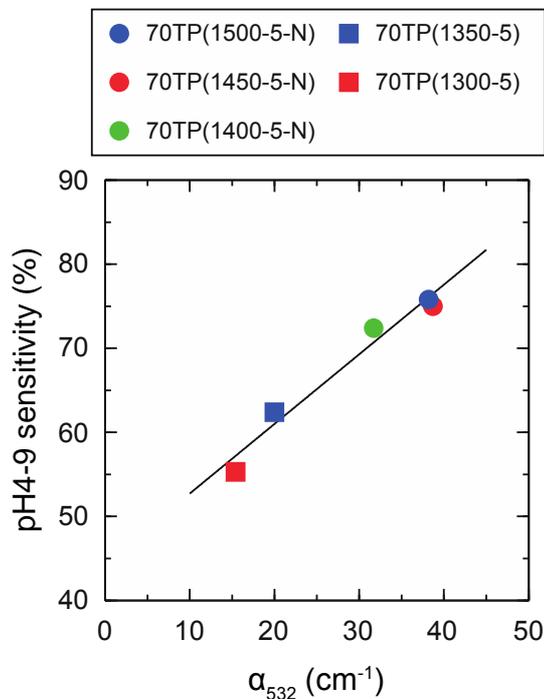


図 1  $70\text{TiO}_2\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの pH 感度の  $\alpha_{532}$  依存性

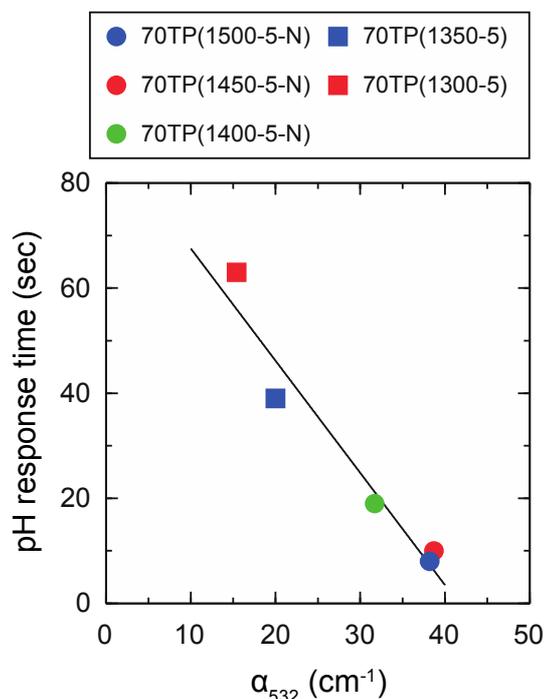


図 2  $70\text{TiO}_2\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの pH 応答時間の  $\alpha_{532}$  依存性

このガラスを酸化処理することで、表面層に  $\text{TiO}_2$  リッチ相が形成され (図 3)、光誘起親水性 (光触媒活性の尺度) が発現した。しかし、この時ガラス全体の高抵抗化が起こり、

pH 応答性能は消失した。

as-prep	酸化	酸化-還元	還元
pH応答性能 (ガラス全体の機能性)	x	Ti <sup>3+</sup> ⇌ Ti <sup>4+</sup> 可逆反応 (ガラス全体)	x
セルフクリーニング機能 (ガラス表面の機能性)	x	70TP 80TP 不可 反応 (ガラス表面)	x

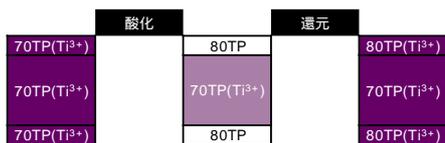


図 3 70TiO<sub>2</sub>·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの酸化 還元処理時の物性の変化と断面組成の変化のイメージ図

このガラスを更に還元することで、光誘起親水性を維持したまま、pH 応答性能が復元された。この酸化処理によってガラス表面に形成される TiO<sub>2</sub> リッチな光誘起活性層は、還元処理を行っても TiO<sub>2</sub> 量は減少しないために、セルフクリーニング機能と pH 応答性能の両立が可能になったと考えられる。

このガラスのメチレンブルー分解による光触媒活性評価の結果、市販のセルフクリーニングガラスに匹敵する性能が得られた。

以上のように、TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの酸化 還元というポストアニールを行い、自己洗浄型の pH 応答ガラスの開発に成功した (Mater. Res. Bull., 2012)。

## (2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスを用いた自己防汚型セルフクリーニングガラスの開発

我々が開発した撥水性 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス (J. Am. Ceram. Soc., 2011) を元に電子伝導性を付与した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスで自己防汚型の pH 応答ガラスの開発を行った。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスは市販の pH 応答ガラスと同等の pH 感度とより短い応答時間を示した。しかし、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量がガラス化範囲上限の 79.5mol% 以上に近くなると急激に pH 感度が低下した (図 4)。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 80mol% ではほぼ pH 感度を示さなくなった。

pH 感度が低下した時に酸性側に対する pH 応答が選択的に低下した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が増大するにつれて、Fe イオン間距離が増大し、ホッピング伝導が起こりにくくなり、比抵抗が増大した。したがって比抵抗の増大が pH 感度の低下と密接な関係があることがわかった。しかし、同程度の比抵抗であっても B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が少ない場合には pH 感度の低下 (特に酸性側での選択性の低下) が起こった。これは B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が pH 応答サイトとして (特に酸性側で) 重要な役割を果たすことを示唆している。

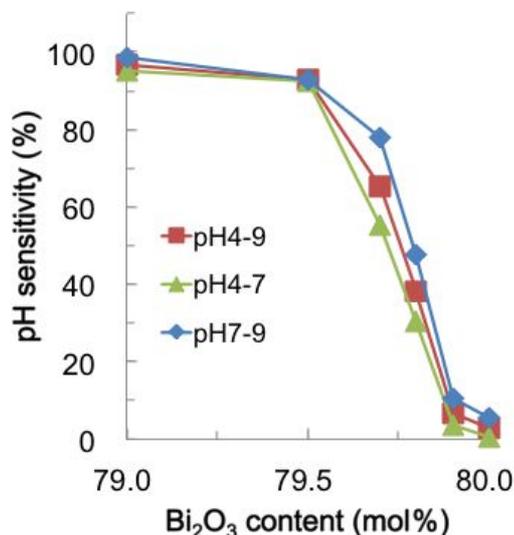


図 4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの pH 感度の Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量依存性

また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスは Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスと同程度の接触角 (約 90°) を示した。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。

以上のように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスで自己防汚型の pH 応答ガラスの開発に成功した (Mater. Res. Bull., 2014)。

## 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2件)

1. “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses as Lithium-Free Nonsilicate pH Responsive Glasses – Compatibility between pH Responsivity and Hydrophobicity”, T. Hashimoto, M. Hamajima, H. Ohta, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio, *Mater. Res. Bull.*, 50, pp. 385-391 (2014). 査読有り
2. “Titanophosphate Glasses as Lithium-Free Nonsilicate pH-Responsive Glasses – Compatibility between pH Responsivity and Self-Cleaning Properties”, T. Hashimoto, M. Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio and Y. Iwamoto, *Mater. Res. Bull.*, 47, pp. 1942-1949 (2012). 査読有り

[学会発表](計3件)

1. 橋本忠範・村山文哉・那須弘行・石原 篤、西尾友志、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの pH 応答性能の組成依存性、第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県鹿児島市)、2014 年 9 月 9 日～11 日、2P006
2. 橋本忠範、太田帆奈美、那須弘行、石原 篤、西尾友志、pH 応答性能と撥水性を有する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの開発、第 26 回秋季シンポジウム、信州大学長野キャンパス(長野県長野市)、2013 年 9 月 4 日～6 日、2P017
3. 橋本忠範、那須弘行、石原 篤、西尾友志、岩本恵和、pH 応答性能とセルフクリーニング機能を有するチタノリン酸塩ガラスの開発、第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、北海道大学学術交流会館(北海道札幌市)、2012 年 10 月 25 日～26 日、P1-3

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計3件)

1.

名称：比較電極

発明者：橋本忠範，石原 篤，西尾友志，岩本恵和

権利者：国立大学法人三重大学，株式会社堀場製作所

種類：特許公開

番号：CN 103299180

出願年月日：2013 年 9 月 11 日

国内外の別：国外

2.

名称：比較電極

発明者：橋本忠範，石原 篤，西尾友志，岩本恵和

権利者：国立大学法人三重大学，株式会社堀場製作所

種類：特許出願

番号：2012-551890

出願年月日：2013 年 5 月 29 日

国内外の別：国内

3.

名称：イオン選択性電極

発明者：橋本忠範，石原 篤，西尾友志，岩本恵和

権利者：国立大学法人三重大学，株式会社堀場製作所

種類：特許出願

番号：2012-551891

出願年月日：2013 年 5 月 29 日

国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

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：