

## 〈論文〉

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 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西尾友志<sup>1)</sup>, 室賀樹興<sup>1)</sup>, 橋本忠範<sup>2)</sup>, 石原篤<sup>2)</sup><sup>1)</sup> ㈱堀場アドバンスドテクノ 開発本部 要素開発部  
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の西町31番地 E-mail: yuji.nishio@horiba.com)<sup>2)</sup> 三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻  
(〒514-8507 津市栗真町屋町1577 E-mail: hasimoto@chem.mie-u.ac.jp)

## 概要

pH 応答ガラス膜と液絡部に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) をコーティングし, ガラス支持管の内部に小型 UV-LED を装備した画期的な pH 電極を開発した。ゾルーゲル法により TiO<sub>2</sub> を pH 応答ガラス及び支持管の一部にコーティングした。作製した電極は, pH4.01 と pH9.18 間で理論感度とほぼ同じ値を示した。この電極の TiO<sub>2</sub> コーティング部の触媒評価は, メチレンブルーの分解によって効果を確認した。さらに, 実装試験を化学工場の放流槽にて行った。その結果, 手作業による洗浄を行うことなく3ヶ月間清浄に保たれた。同条件で3か月間運転した従来の電極と比較して, その応答時間は, より短かった。

キーワード: ノーメンテナンス, pH, ガラス電極, セルフクリーニング, TiO<sub>2</sub>

原稿受付 2018.5.25 原稿受理 2018.7.25

EICA: 23(2・3) 69-74

## 1. 緒言

1906年にpH応答ガラスの応答原理が報告されてから, 100年以上が経過した<sup>1)</sup>。これまで, pH応答ガラスは, 感度, 寿命などの性能向上や用途に応じて組成改良がなされてきた<sup>2-9)</sup>。現在, pH測定は, 必要不可欠な水質指標となっている。pHは, 研究, 工場水質制御, 排水監視など広く測定されている。工場排水の測定では, さまざまな有機化合物や微生物によって, pH応答ガラスの汚れや, 液絡部の目詰まりが問題となっている。したがって, 安定した正確な測定を行うためには, 定期的な洗浄と校正が必要である。

自己洗浄機能を有するチタノリン酸塩 pH 応答ガラスは, 我々によって既に提案されている<sup>10)</sup>。しかしながら, この pH 応答ガラスには, 2つの問題があった。1つは低感度 (理論感度に対して約80%であること) であることと, もう一つは, 深紫色の着色ガラスであるためである。そのガラスを応答膜にして電極内部から UV を照射し, 表面の強度を測定してもほとんど検出できなかった。ガラス電極材料そのものを検討していたが, 実用には時間がかかることが予想されたため, 本研究では, ディップコーティング法によるゾルーゲル法で作製したコーティング液を用いた小型 UV-LED や TiO<sub>2</sub> コーティングを用いたより実用的な設計を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 セルフクリーニング pH 電極の作製

従来の pH 電極として堀場アドバンスドテクノ製 pH 電極 #6101 を用いた。セルフクリーニング pH 電極は, #6101 電極を基に組み立てた。

セルフクリーニング pH 電極の酸化チタンのコーティングは, ゾルーゲル法を用いた。試薬は, チタノテトライソプロポキシド (TIP, 和光純薬工業製, 1級), 2-メトキシエタノール (CH<sub>3</sub>O (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, ナカライテスク製, 特級), 硝酸 (60%, ナカライテスク製, 特級), TiO<sub>2</sub> (P-25, 日本アエロジル製) を用いた。Table 1 にゾルーゲル反応のための溶液の組成を示す。コーティングは, ディップコート用ディップコーター (あすみ技研製, F225) で0~3回繰り返した。ディップコーターのディッピング速度は, 0.5~1.0 mm/s で行った。浸漬したガラスを500℃で10分間加熱した (アズワン製, 小型プログラム電気炉)。繰り返しの際は, 約20分冷却後コーティングと焼成を繰り返した。これらは, TiO<sub>2</sub> コーティング表面を X 線回折計 (リガク製, Smart Lab) および光学顕微鏡 (キーエンス製, デジタルマイクロスコープ

Table 1 Composition of solution for the sol-gel reaction.

	TIP	TiO <sub>2</sub> (P-25)	CH <sub>3</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>
Molar Ratio	0.90	0.10	18.00	0.90	0.09

VHX) で分析した。

紫外線照射には、支持管に挿入できる大きさであり、太陽光以上の UV 強度を有する理由で、UV-LED NCSU276A (日亜化学製、ピーク波長 365±5 nm) を用いた。この UV-LED は、内部液と接触しないよう支持管の内部に組み立てた。Fig. 1 は、作製したセルフクリーニング電極の写真を示す。電極の内部に挿入された LED より UV 光を照射することができる電極である。

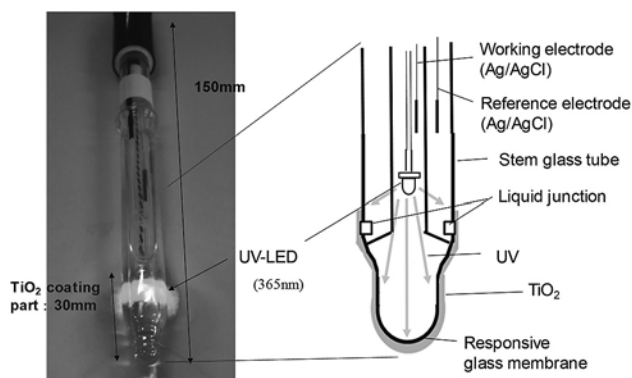


Fig. 1 Picture of assembled self-cleaning electrode.

## 2.2 セルフクリーニング pH 電極の性能評価

### (1) pH 電極としての基本特性評価

電極の基本性能評価は、pH4.01, pH6.86, pH9.18 の標準液および水道水によって調べた。pH 標準溶液 (pH=4, 7, 9) は、粉末 #150-4, #150-7, #150-9 (堀場アドバンスドテクノ製) をイオン交換水に溶解して調製した。これらの標準溶液は、恒温水槽により 25 °C に保った。これらの電極を、pH 計 F-74 (堀場アドバンスドテクノ製) に接続して電位を測定した。これらを用いて不斉電位、感度、応答時間を調べた。

### (2) 光触媒活性評価方法

光触媒活性は、ISO10678 (2010) を参考にして、メチレンブルーの分解法にて評価した<sup>11)</sup>。メチレンブルー (ナカライテスク製 特級) と純水を用いて 10 μmol/L の溶液を調製した。この溶液を 10 mL サンプル管に量りとり、電極を浸漬させ UV を連続照射させた。所定の時間にて 664 nm における吸光度 (島津製作所製 UV-3600Plus) を測定した。

### (3) 実試料におけるセルフクリーニング機能の評価法

親水効果は、B 重油に浸漬させて引き上げた後の残留量を調べた。測定は、溶媒による油分抽出法 (OCMA-505, 堀場アドバンスドテクノ製) に行なった。現場の試験は、pH 変換機 (HP-480: 堀場アドバンスドテクノ製) を用いて化学工場の放流槽 (鯉などの生物が生息、電気伝導度、600~1000 μS/cm) で行った。電極の基本性能確認は、毎月行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub>コーティングした pH 応答ガラス膜の観察と基本性能の評価

Fig. 1 に示すように、TiO<sub>2</sub>でコーティングした応答性ガラス膜は透明である。UV 光は、pH 応答ガラス膜を通り、外側の TiO<sub>2</sub>コーティング膜を照射する。照度計 (UM-10: コニカミノルタ) を用いて UV 光強度を測定した。UV 照度は、ガラス応答膜部で約 2.0 mW/cm<sup>2</sup>を示した。測定溶液中には、微粒子や UV を吸収する化合物を含むことや、汚れが一度応答膜に付着すると UV 光が TiO<sub>2</sub>へ照射されなくなるため、支持管内部からの UV 照射は、外部からの照射よりも効果的である。

Fig. 2 は、TiO<sub>2</sub>コーティングした応答性ガラスの顕微鏡写真を示す。白い (最も明るい) ドット、乳白色の領域および暗い領域は、それぞれ、P-25 (TiO<sub>2</sub>)、厚い被覆領域および薄い被覆領域を示す。また、TiO<sub>2</sub>コーティング膜の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。ルチル型とアナターゼ型の回折パターンが観察された。アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>は、388 nm よりも短い波長で光触媒として活性化することが報告されている<sup>12)</sup>。



Fig. 2 Microscope picture of TiO<sub>2</sub>-coated responsive glass fundamental properties of the self-cleaning pH electrodes.

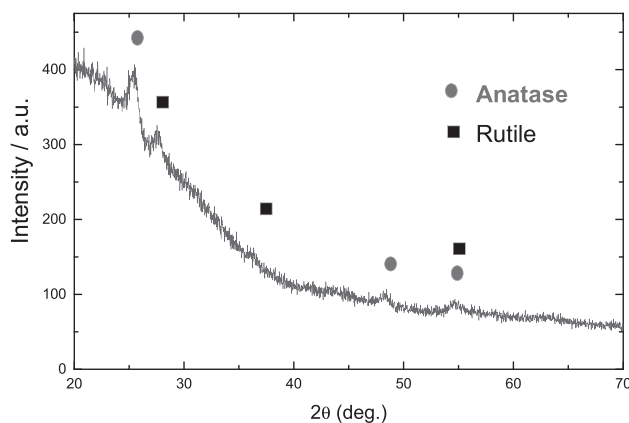


Fig. 3 XRD Pattern of TiO<sub>2</sub> Coated Glass

**Table 2** Standard property of the self-cleaning pH electrodes.

Coating number	Potential (mV)			Response time*** (T90)	Sensitivity (%)****		
	pH 6.86**	pH 4.01	pH 9.18		pH6.86-4.01	pH6.86-9.18	pH4.01-9.18
0*	-10.1	157.2	-148.7	6	98.7	101.2	100.0
1	-19.9	148.0	-157.0	15	99.1	100.1	99.6
3	-41.2	126.5	-176.7	28	99.0	98.9	99.1

\* Uncoated

\*\* Asymmetry potential

\*\*\* Measured by BS EN 60746 <sup>13)</sup>

\*\*\*\* Sensitivity (%)

2種類の標準溶液をそれぞれ a, b とすると、感度は以下の式のように示される。

$$\text{Sensitivity (a-b) (\%)} = \frac{-100F(E_b - E_a)}{2.3026RT(pH_b - pH_a)}$$

ここで、E<sub>a</sub>とE<sub>b</sub>は、比較電極を基準として生じたそれぞれの測定液 a, b の起電力であり、Rは気体定数 8.3145 J/K・mol、Tは絶対温度 (K)、Fはファラデー定数 96485 C/molである。

今回は、25℃にて測定を行ったため、理論起電力は1pHあたり59.16mVとなる。

**Table 2** にセルフクリーニング pH 電極の基本性能を示す。pH6.86 における不斉電位は、コーティング数の増加とともに減少し、応答時間も遅延がみられた。しかし、pH4.01 と 9.18 間の感度は、約 98% 以上を維持した。

ガラス応答膜表面の pH 応答部位が TiO<sub>2</sub> でコーティングされるにつれて、不斉電位と応答時間が増加した。このことから TiO<sub>2</sub> コーティング膜が、多孔質層であることが推測され、pH 応答に関係しないことが分かる。この TiO<sub>2</sub> の存在によりプロトンの層内拡散が律速になっていることを示している。これらの原因が TiO<sub>2</sub> コーティングによるものであることが確認できた。3 回コーティングで -41.2 mV の不斉電位を生じたが、±50.0 mV 以内であれば、校正によって問題なく補償することができる。水道水応答時間は、コーティング回数が増すにつれて 6 秒から 28 秒へ遅延した。しかし、この遅延もプロセス制御のように高速な応答を必要とする場合を除いて、通常の工業用途では問題ではない遅延である。また、コーティング後の感度が 98% 以上を維持したことから、セルフクリーニング pH 電極が実用に適用可能であることを示

唆している。基本性能が確認されたので、次に光触媒の効果を確認した。

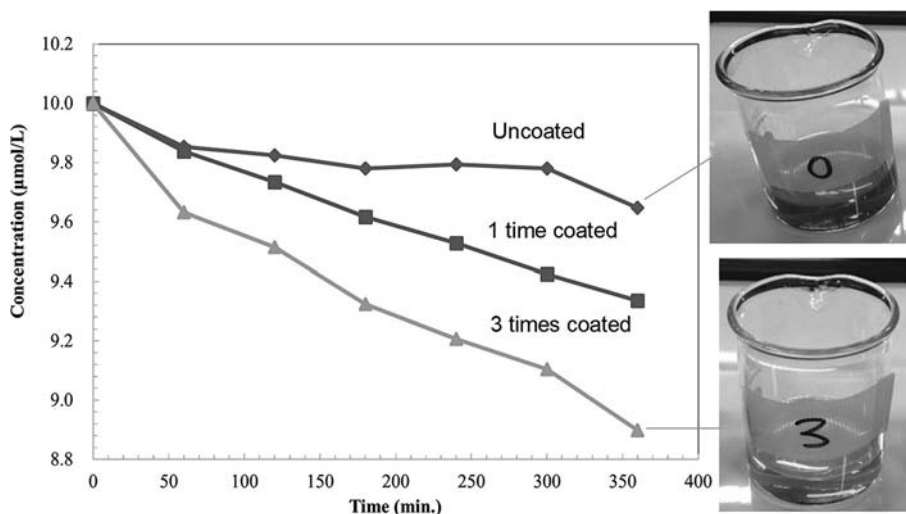
### 3.2 セルフクリーニング電極の光触媒効果の評価

**Table 3** に工業用 pH 電極の汚れの例を示す。大別すると有機汚れと無機汚れに分けられる。有機物汚れの主な例としては、オイル、多糖類、微生物などがある。無機物汚れの主な例としては、スケール、鉄分、フッ化カルシウムなどがある。初めに In-Vitro にて色素とオイル (B 重油) を用いて光触媒効果を確認した。

**Fig. 4** にセルフクリーニング電極による UV 照射下でのメチレンブルー分解効果を示す。メチレンブルー

**Table 3** Various Kind of Fouling.

Compound	Example	In-Vitro model experiment
Organic	Oil Polysaccharide Microorganism Etc.	Oil penetration Blue dye decomposition
Inorganic	Scale Iron CaF <sub>2</sub> Etc.	(Under testing)



**Fig. 4** Methylene Blue decomposition by the Self-Cleaning pH electrodes. The picture of decomposed Methylene Blue solution after UV light irradiation for 360 minutes. The upper and under beakers correspond to the result of the uncoated and the three times coated electrodes.



の初期濃度は 10  $\mu\text{g/L}$  であったが、UV 光を 360 分間照射後のメチレンブルー濃度は、TiO<sub>2</sub>のコーティングなし、1 回コーティングおよび 3 回コーティングの電極でそれぞれ 9.65  $\mu\text{g/L}$ 、9.34  $\mu\text{g/L}$ 、8.90  $\mu\text{g/L}$  となった。コーティングなし、1 回コーティングおよび 3 回コーティングの分解速度は、それぞれ 0.7 nmol/L/min、1.8 nmol/L/min、2.8 nmol/L/min であり、コーティング時間の増加とともに分解速度は増加した。TiO<sub>2</sub>をコーティングしていない電極でもメチレンブルーが分解しているのは、照射された UV 光のみで色素が分解されているためである。右の写真は、メチレンブルー溶液へ 360 分間 UV 光照射した後の写真である。コーティングなしの電極に比べ、3 回 TiO<sub>2</sub>をコーティングした電極は、メチレンブルーの退色が確認できた。

次に B 重油の撥水性を尺度として、TiO<sub>2</sub>の光誘起親水性を評価した結果を Fig. 5 に示す。本来は、親水性を直接的に観察すべきであるが、現場の油分を含むサンプルを想定して B 重油を用いた。B 重油に 10 分間浸漬させた後に引き上げた時の UV 照射なしと UV 照射の 3 回コーティングした電極の比較である。UV 照射の電極は、表面の色がやや明るい茶色になった。これらの電極を溶媒にて油分抽出を行い、IR 法にて測定した結果、UV 照射なしと UV 照射では、それぞれ 1.04 mg と 0.87 mg であり、16.8% 少ない結果が得られた。この結果は、UV 照射によって光触媒の親水効果を発現したものと考えられる。

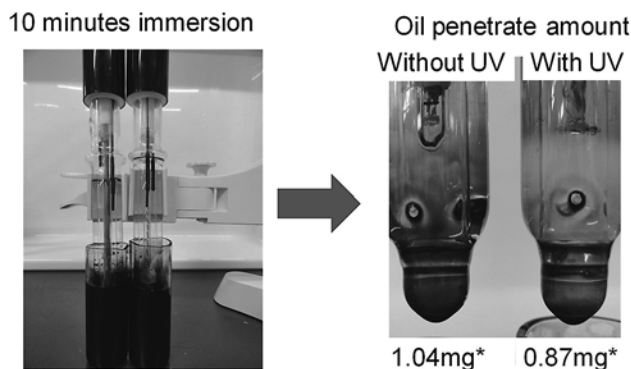


Fig. 5 Penetration Test using B heavy oil.

### 3.3 化学工場放流槽における実装試験

化学工場の放流槽で In-situ 試験を行った。Fig. 6 に設置 3 ヶ月後の従来の pH 電極とセルフクリーニング pH 電極との比較写真を示す。セルフクリーニング pH 電極は、TiO<sub>2</sub>膜を 3 回コーティングしたものを用いた。その理由は、1 回や 2 回のコーティングみの場合、微粒子などで TiO<sub>2</sub>の膜が研磨される可能性があることが推測されたためである。また、4 回や 5 回コーティングでは、不斉電位による校正エラー問題や、応答遅延などの問題が生じるためである。この現場に

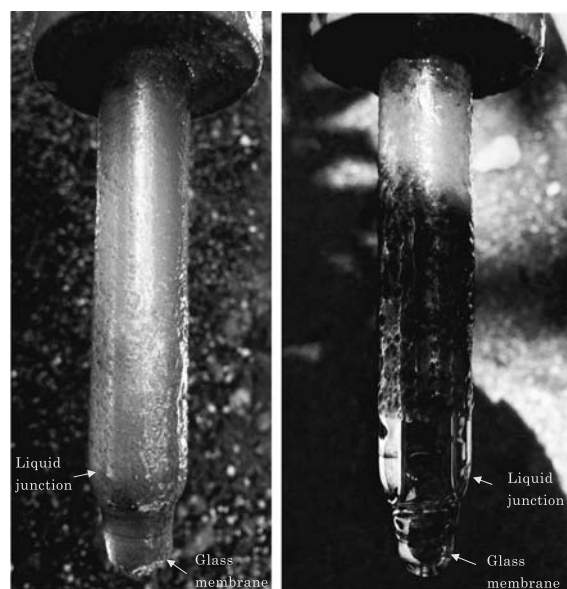


Fig. 6 Comparative pictures between conventional and the Self-Cleaning pH electrode after 3 months.

において、従来の pH 電極は、有機化合物やバイオフィームで覆われた。一方、UV 連続照射下でのセルフクリーニング pH 電極は、応答性膜及び液絡部周辺に汚れの付着が見られず、清浄を維持した。

Fig. 7 は、3ヶ月の in-situ 試験後の従来 pH 電極とセルフクリーニング pH 電極との応答性の比較を示す。Fig. 7 の a) は、標準液 7 から標準液 4 へ浸漬時の応答性であり、セルフクリーニング pH 電極が約 2 分で応答したのに対し、従来電極は 5 分経過しても応答しなかった。b) は、標準液 7 から標準液 9 へ浸漬時の応答性であり、セルフクリーニング pH 電極が約 1 分で応答したのに対し、a) と同様に従来電極は 5 分経過しても応答しなかった。c) は標準液 4 から低電気伝導率水である水道水へ浸漬時の応答である。セルフクリーニング電極は pH4.01 から約 1 分にて水道水に応答したが、従来の電極は応答しなかった。従来の電極は、水道水が電気伝導率の低いサンプルであるため、通常でも水素イオンの応答に時間がかかるのであるが、表面がさらに汚れで覆われているため、ほとんど応答していないことが推測される。また、現在のところ、本開発電極において実際の pH 値と差異が生じるようなサンプルは見つかっていない。これらの結果は、セルフクリーニング pH 電極がより正確な pH 値を提供する可能性を示唆している。さらに、メンテナンスフリー期間を延長することができることを示している。

Table 4 は、この化学工場の放流槽におけるコスト削減試算結果である。この現場 1 か所では、電極 1 本に対して洗浄と校正で 30 分の作業時間を要する。標準液の費用は、pH 標準液 3 種類を用いた場合を想定した。その場合、年間で約 33,000 円削減できる。さらに、セルフクリーニング電極を用いた場合のメリッ

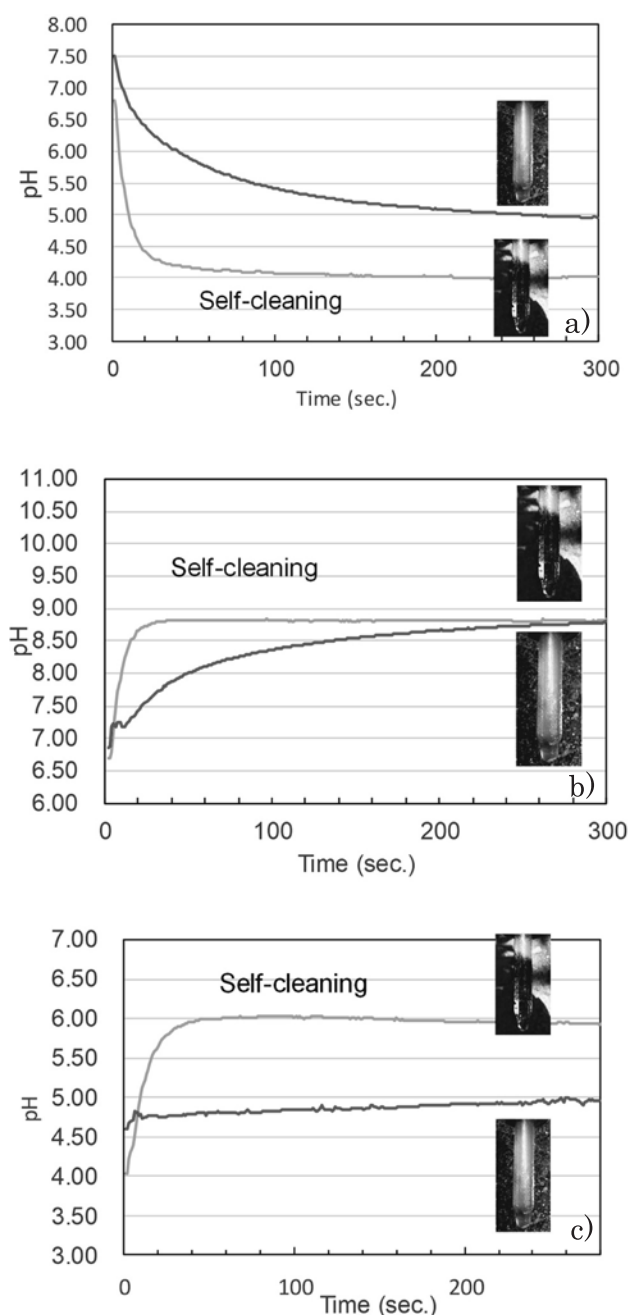


Fig. 7 Difference of response time between the conventional and the Self-Cleaning pH electrode after 3 months in-situ test : a) From pH6.86 to pH4.01 : b) From pH6.86 to pH9.18 : c) From pH4.01 to tap water.

Table 4 Summary of Cost & Value.

	Conventional Electrode (Standard type)	Self-Cleaning Electrode
Maintenance Labor (¥/Year/Place)	43,200	14,400
Reagent (¥/Year/Place)	7,560	2,520
Electrode price (¥)	12,000~72,000	Not Decided
Value Accuracy Security Safety		

※ : Simulation case : Monthly cleaning and calibration for 30 minutes. One minute labor cost corresponds to ¥120

トとして、それら以上に正確さ、安全性、安心感などの付加価値があると考えられる。加えて、汚れが激しくメンテナンス回数が多い場合や、複数個所設置している場合、危険な作業現場、遠隔地に現場がある場合に有用と思われる。

### 3.4 セルフクリーニング電極のメカニズム

Fig. 8に電極のセルフクリーニング機能の概略図を示す。pH 応答ガラス膜の表面は、多孔質 TiO<sub>2</sub> でコーティングされている。UV 光は、pH 応答性ガラスを通過し、TiO<sub>2</sub> を照射する。B 重油の浸漬試験結果から、UV 光によって TiO<sub>2</sub> 表面は、親水化されると考えられる。また、活性化された TiO<sub>2</sub> は、それぞれ酸素 (O<sub>2</sub>) および水 (H<sub>2</sub>O) からスーパーオキシドラジカルアニオン (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>) およびヒドロキシルラジカル (OH<sup>·</sup>) を形成する。これらの活性種は、有機物を分解する。pH 応答速度は、TiO<sub>2</sub> 膜の厚さの増加に伴って遅延したので、水素イオンが TiO<sub>2</sub> の多孔質膜を通過し、pH 応答ガラスに反応すると推測される。また、K イオンや Na イオンを含む pH7 標準液や pH4 標準液の測定にて、ほぼ理論感度を維持したことから、TiO<sub>2</sub> の多孔質膜がほとんどイオンの反応に寄与しておらず、これらの妨害イオンの影響がないものと考えられる。

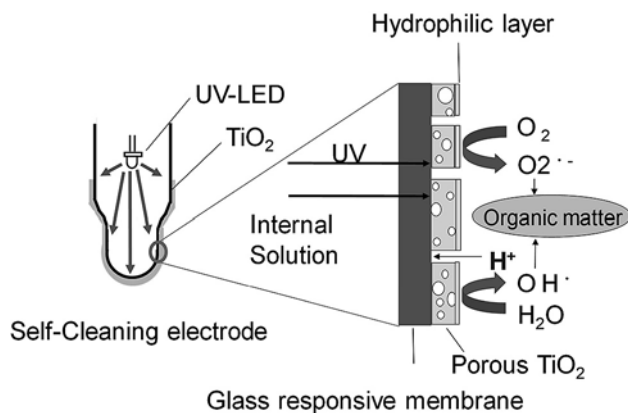


Fig. 8 Schematic diagram of Self-Cleaning function.

## 4. ま と め

近年、光触媒は、ビルの壁、トイレ、サイドミラーなどの用途に広く利用されている。この研究では、TiO<sub>2</sub> 光触媒が pH センサに適用可能であることを提案した。この電極は、染料や工場放流水などの有機物に有用であることがわかった。しかしながら、その他の無機マトリックスに対してまだ検証試験ができておらず、今後の研究課題である。セルフクリーニング電極の商業レベルを実現するために、大量生産に適した、よりシンプルな設計が必要であろう。セルフクリーニング pH 電極の開発は、より低いメンテナンスとより

正確な pH 測定を提供するために引き続き行う予定である。

#### 参考文献

- 1) M. Cremer: Ueber die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Electrolytketten, *Z. f. Biology*, Vol. 47, pp. 562-608 (1906)
- 2) Anatolii A. Belyustin: The centenary of glass electrode: from Max Cremerto F. G. K. Baucke, *J Solid State Electrochem*, Vol. 15, pp. 47-65 (2011)
- 3) T. Hashimoto, M. Hamajima, H. Ohta, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio: 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, *Materials Reserch Bulletin*, Vol. 50, pp. 385-391 (2014)
- 4) T. Hashimoto, F. Murayama, M. Nakao, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio: Drastic Dependence of the pH Sensitivity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrophobic Glasses with Composition, *Materials*, Vol. 8, pp. 8624-8629 (2015)
- 5) Y. Nishio, Y. Iwamoto, M. Furukawa, H. katsumata, T. Suzuki and S. Kaneco: Application of lithium-silicate based oxynitrideglass into pH-responsive glass for improvement of responsibility and stability, *Studies in Science and Technology*, Vol. 4-2, pp. 185-187 (2015)
- 6) 西尾友志, 岩本恵和, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加による pH 応答ガラスの開発, *分析化学誌*, Vol. 64, pp. 519-526 (2015)
- 7) 西尾友志, 岩本恵和, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: ランタノイド希土類元素添加によるアルカリ用 pH ガラス電極の作製及びその耐久性の評価, *科学・技術研究誌*, Vol. 4, pp. 47-52 (2015)
- 8) 西尾友志, 岩本恵和, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: ランタノイド希土類元素添加によるアルカリ用 pH ガラス電極の作製及びその耐久性の評価, *分析化学誌*, Vol. 65, pp. 267-273 (2016)
- 9) 西尾友志, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: 4, 5, 6 族金属酸化物添加ガラス電極の pH 応答性及び耐久性評価, *科学・技術研究誌*, Vol. 7-1, pp. 1-4 (2018)
- 10) T. Hashimoto, M. Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Y. Iwamoto: Titanophosphate glasses as lithium-free nonsilicate pH-responsive glasses, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 1942-1949 (2012)
- 11) ISO10678: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)—Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue, (2010)
- 12) Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* Vol. 95, pp. 69-96 (1995)
- 13) BS EN 60746: Expression of performance of electrochemical analyzers, (2003)

## Development of Self-Cleaning pH Electrode Coated with Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Photocatalytic Activity

Yuji Nishio<sup>1)†</sup>, Tatsuoki Muroga<sup>1)</sup>, Tadanori Hashimoto<sup>2)</sup>, Ishihara Atsushi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

<sup>2)</sup> Division of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University

† Correspondence should be addressed to Yuji Nishio:

(31, Miyanonishi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8306, Japan

E-mail: yuji.nishio@horiba.com)

### Abstract

A unique pH electrode equipped with a small UV-LED lamp inside stem glass tube and titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) coated glass membrane was developed. TiO<sub>2</sub> was coated on the pH-responsive glass and liquid junction by sol-gel dip-coating method. The electrode thus obtained showed about 98% sensitivity between pH 4.01 and pH 9.18, whereas the response time and asymmetry potential increased. The TiO<sub>2</sub>-coated area of this electrode decomposed methylene blue, which is often used as a model compound to evaluate photocatalytic activity, under UV irradiation. The in-situ test has also been performed in a chemical factory. As a result, the pH-responsive glass under the UV irradiation kept clean for 3 months without any manual cleaning. The response and drift value of the newly developed pH electrode was shorter and smaller compared with conventional TiO<sub>2</sub>-uncoated pH electrode.

**Key words:** no maintenance, pH, glass electrode, self-cleaning, TiO<sub>2</sub>