

研究報告 2018 (KISTEC Annual Research Report, 2018)

【研究開発部】

実用化実証事業

「光触媒」グループ（材料グループ）

◆総括.....	117
	グループリーダー 藤嶋 昭
◆材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその光触媒による分解性能試験法の確立.....	122
	落合 剛
◆TiO ₂ 担持多孔質シリカガラス管の環境浄化への応用可能性.....	125
	林 美緒
◆植物モニタリングに向けたフレキシブルホウ素ドーパダイヤモンド（BDD）電極の研究.....	129
	田子 祥子
◆業績.....	133

「光触媒」グループ

グループリーダー 藤嶋 昭

【基本構想】

本グループは、光触媒およびホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) 電極に関する基礎研究を行うとともに、企業との共同研究で実用化をめざした応用研究を実施している。また、光触媒ミュージアムの運営や出前教室などを通じて、光触媒をはじめとした科学技術の普及および地域社会への貢献なども行っている。さらに、藤嶋グループリーダーの本務地である東京理科大学の光触媒国際研究センターおよび LiSE Lab. とも連携し、産学公の各分野の特色を活かした材料および製品の研究開発を幅広く展開している。

平成 29 年度は、KAST から KISTEC への大幅な変革があったが、大きな混乱もなく、前年度に引き続き、光触媒および BDD 電極を用いた環境浄化および医療器具等への応用研究を実施した。また、光触媒ミュージアムでは、見学や技術相談などに随時対応するとともに、夏休みの恒例行事となっている「光触媒実験教室」や出前授業などに積極的に取り組み、光触媒技術の普及に努めてきた。さらに、前年度に引き続き落合サブリーダーが川崎技術支援部と光触媒グループとを兼務し、光触媒グループ・川崎技術支援部・LiSE Lab. を中心とした光触媒横断ミーティングの中核的存在のひとりとなることで、材料から応用製品にいたる総合的な光触媒製品の評価および技術相談を推進することができた。

1. 平成 29 年度の研究目的

開始から 13 年目となる平成 29 年度は、主として光触媒および BDD 電極に関する基礎・応用研究を、企業との共同研究などによる研究課題として研究開発を進めてきた。重点研究項目は下記の 3 つである。

(1) 光触媒およびその担持体の基礎・応用研究

酸化チタン光触媒は、外装材や浄化機器、色素増感太陽電池など、多岐にわたる応用先があるが、当グループでは、主に環境・医療分野への応用展開を出口として研究している。図 1 に光触媒製品の分野別の事業規模推移を示す。ここ十年ほどで、急激に浄化機器分野の規模が増加していることがわかる。この理由として、図中に示した通り、新型インフルエンザの流行など環境リスクの多様化・深刻化が考えられる。こうした近年の市場動向や社会ニーズの変化をふまえ、環境・医療分野への応用展開を基本戦略として設定している。平成 29 年度は、酸化チタン担持多孔質シリカガラス管などの環境浄化等への応用を企業との共同研究として実施したほか、東京理科大学や鶴見大学と共同で、硫化水素分解や歯科材料への抗菌性能の付与などを検討した。とくに、東京理科大学の永田研究室からは、多数の学生が研究協力員として研究に従事し、国際学会での発表や論文投稿など多数の実績につながった。

(2) BDD 電極等を用いた電気化学的手法の基礎・応用研究

本来絶縁体であるダイヤモンドにホウ素をドーパした BDD は、電気化学センサや電解用電極等としての応用が期待されている機能材料である。広い電位窓を有し、電解によって、オゾン、過酸化水素、OH ラジカルなどの強力な酸化剤が生成し、光触媒反応同様に有機物分解や殺菌などに有効であることが知られている。こうした背景をふまえ、

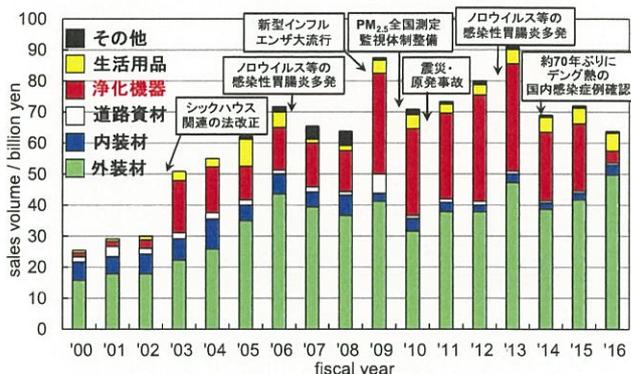


図 1. 光触媒製品の事業規模推移 (光触媒工業会資料より)

BDD の環境・医療応用に関する研究を進めている。平成 29 年度はとくに、BDD 電極を用いた生体電位測定に関する基礎研究と応用展開について研究した。また、BDD 電極よりも安価で効率の良い電解オゾン生成用電極の作製法についても研究を実施した。

(3) 光触媒ミュージアムをはじめとした普及活動

団体見学者などへのミュージアム館内の案内をはじめ、恒例となっている「夏休み光触媒おもしろ実験教室」も、かわさきサイエンスチャレンジの一環として実施した。また、出前授業などで光触媒技術の普及に積極的に取り組んだ。来館者の見学対応や技術相談も、随時行っている。

2. 平成 29 年度の研究成果

以下に、平成 29 年度の具体的な研究成果を挙げる。

(1) 光触媒およびその担持体を用いた基礎・応用研究

1-1. 光触媒担持多孔質シリカガラス管の創製とその応用

本研究は、住友電工(株)との共同研究である。一端を封じたチューブ状の多孔質シリカガラス管に、酸化チタン微粒子を担持させ、紫外線ランプと組み合わせることで、小型環境浄化ユニットとしての応用をめざす。これまでの検証で、光触媒担持多孔質シリカガラス管は、水・空気浄化に関し有用であることが示唆された。しかしながら、水浄化に関して実環境下での使用を考慮した場合、「水中のイオンが光触媒活性を低下させる」という報告があり、溶存イオンの影響が無視出来ない。そこで硬水 (Contrex) を使って光触媒含浸多孔質シリカガラス管の水浄化性能を検証し、さらにイオン交換樹脂を用いて Contrex から溶存イオンを除去した溶媒で同様に検証した。

図 1 左に川崎技術支援部の協力で得られた反射電子像と 3D-SEM 像を示す。これより、シリカガラス管の内部まで酸化チタン粒子が担持され、さらに細孔が 3 次元的に連続であることが確認された。さらに図 1 右に様々な溶媒を用いて行ったメチレンブルー除去試験の結果を示す。この図から、溶存イオンの存在が光触媒活性を低下させることが確認されたが、溶媒により様々な傾向が示されたことから、溶存イオンだけでなく溶液の pH など複合的な要因が起因していることが示唆された。詳細は後述の林研究員の報告を参照されたい。

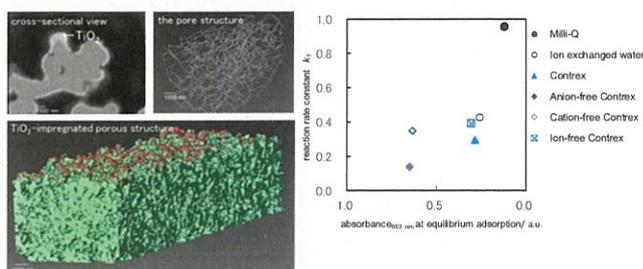


図 1. シリカガラス管の反射電子像と 3D-SEM 像 (左) と吸着平衡に達した際の吸光度と分解反応速度定数 (k) の比較 (右)

1-2. 材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその光触媒による分解性能試験法の確立

光触媒を用いた空気清浄器によって、空気中の臭気成分等が光触媒で分解できることはよく知られている。しかし、壁紙や衣服などに吸着した臭気成分等が光触媒でどれだけ分解できるかについては、光触媒 JIS 試験でも評価法が定められておらず、あまり報告もない。そこで、材料への臭気成分等 (とくに、たばこ煙中の臭気成分やタール分) の吸着挙動と、その材料に光触媒を担持した場合の臭気成分等の分解性能の評価法を新たに確立した。酸化チタン光触媒微粒子を担持した材料と担持していない材料に、それぞれたばこ煙を接触させ、臭気成分等の吸着挙動と、その後の紫外線照射による分解挙動を、色差測定および GCMS 分析によって評価した (図 2)。その結果、光触媒担持不織布表面に吸着したタール成分も臭気成分も、光触媒反応によって分解可能であることが示唆された。平成 29 年度は、さらに可視光応答型光触媒を用いた検討を行った。詳細は、後述の落合研究員の報告を参照されたい。



図 2. 材料に吸着した臭気成分等の分析試験法およびその光触媒による分解性能試験の概念図

1-3. 光触媒による硫化水素 (H₂S) の分解

本研究は、東京理科大学 永田研究室との共同研究のひとつである。日本に大量存在し有毒である H₂S は、脱硫後は 10 ppm 以下の濃度で地熱発電所や工場から排出されている (八丈島の地熱発電所で排出されている H₂S 濃度は 7 ppm ほど)。しかし、人体が H₂S を悪臭と感知しない濃度は 0.01 ppm 以下とされている。そこで本研究では、光触媒反応を用いた H₂S 分解をめざした。今年度は主に、貴金属担持光触媒の調製と、その H₂S 分解特性の評価を進めた。図 3 上に示すように、光電析法で酸化チタン光触媒に銀ナノ粒子を担持させ、銀担持酸化チタンを得た。この光触媒を用い、H₂S 分解試験を実施したところ、吸着による初期濃度の大幅な低下と光触媒反応による分解で、銀担持の有無によるトータルの濃度減少の差が顕著にみられた (図 3)。これは、銀担持による吸着の促進と電荷分離状態の安定化が原因と考えられた。平成 29 年度は、前年度までの成果について学会・論文発表を行いつつ、Cu ドープ ZnS を用い、同様に Cu の存在による効率化を確認した (図 3 右下)。

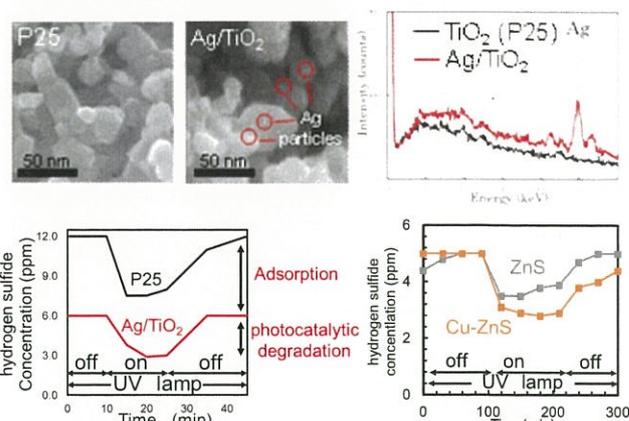


図 3. 銀担持酸化チタン (上) およびその H₂S 分解挙動 (左下)、Cu ドープ ZnS (右下) の H₂S 分解挙動

1-4. 歯科材料への光触媒コーティング

本研究は、鶴見大学中村研究室との共同研究のひとつである。矯正器具や義歯床などの歯科材料は、細菌の繁殖による疾患の誘発が問題になっている。そこで本研究では、光触媒による歯科材料への抗菌性能の付与を検討している。今年度は主に、義歯床などに用いられる歯科用レジンへの光触媒コートと、その抗菌性能の評価を進めている。

試験片上に菌液を滴下し、 2.0 mW/cm^2 で UV 照射を行い、90 分後に菌液を回収して培養法で抗菌性能を評価したところ、早期定着菌及び歯周関連細菌に対してコート+UV 群は UV 単独群に比較して有意に抗菌活性を示した(図4)。

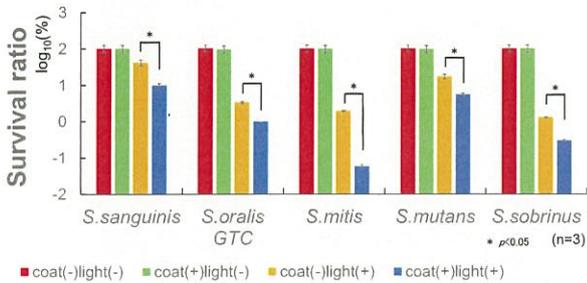


図4. 触媒コートした歯科用レジンの90分UV照射後の各菌種に対する抗菌活性

1-5. 複合光触媒による可視光下での水素生成

本研究は、東京理科大学永田研究室との共同研究のひとつである。近年、新エネルギー源として水素が注目されている。光触媒を用いることで太陽光のエネルギーから水素を得ることができるが、実用化には至っていない。太陽光スペクトルは可視光が大部分を占めるため、可視光応答の光触媒が実用化には必須である。これまでに可視光応答性光触媒としてCdSが研究されてきたが、電荷の再結合や励起によって生じたホールが原因となる自己分解など、いくつかの問題点を持つことが分かっている。本研究では電子とホールの効率的な移動による光触媒能の向上を目的とし、SiCとTiO₂をCdSに複合した。得られたCdS/SiC/TiO₂複合光触媒はCdS単体に比べ水素生成能が向上しており、光触媒の設計が適切であったことを示唆していた(図5)。

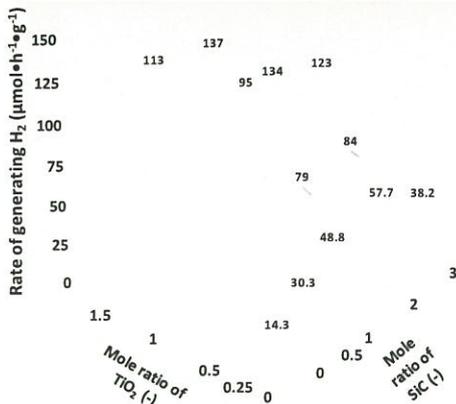
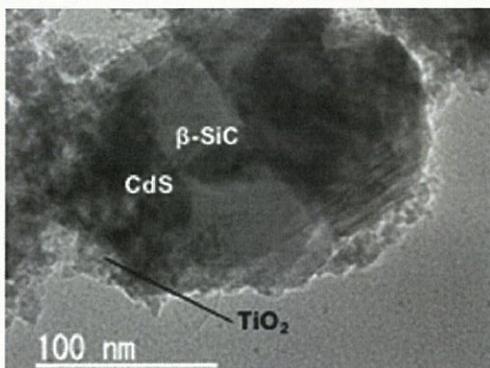


図5. 複合光触媒のTEM像(上)および水素生成能(下)

(2) BDD電極等を用いた電気化学的手法の基礎・応用研究
2-1. BDD電極と光触媒を組み合わせた生物学的浄化

本研究は、東京理科大学鈴木研究室との共同研究である。一般の汚水処理では、生物学的処理だけでは分解しきれない有機物が多々存在する。現状は塩素処理を実施しているが、トリハロメタンなどの有毒・発がん物質が産生するおそれがある。そこで本研究では、生物学的処理に、BDD電極と光触媒による化学的処理を組み合わせることで、より低コストで環境への負荷が少ない汚水浄化をめざす。今年度は、昨年度までに作製したBDD電極と光触媒を組み合わせた処理ユニットの改良(図6上)と、その浄化性能の評価を進めている。汚水中の有機物は併用システムによって24時間で70%以上分解された(図6左下)。また、併用処理前後の網羅的な細菌叢解析を生細胞特異的PCR-DGGEにより行ったところ、併用処理後に細菌の生存は確認されなかった(図6右下)。

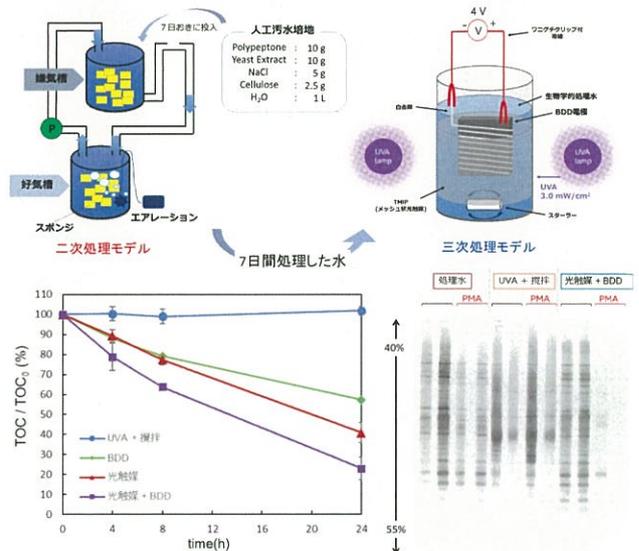


図8. 生物学的処理とBDD-TMiPハイブリッド処理ユニットを併用した汚水処理試験の概念図(上)、諸種の条件における有機物分解効果(左下)、生細胞特異的PCR-DGGE法の結果(右下)

2-2. BDDを用いた植物生体電位測定の研究

本研究は、BDD電極を用いて生体電位変化を鋭敏に測定するものである。これまでに、植物に諸種の電極を接続した基礎実験において、BDD電極が高感度で安定に植物生体電位をモニタリングできることを見出し、特許を出願した。28年度は鉢植えアロエにBDD電極を設置し、刺激応答の再現性と測定系の信頼性を確認した(図9)。29年度は「フレキシブルBDDセンサ素子の開発と植物生体電位測定への応用」という研究課題で科研費(基盤C)の対象となり、BDD粉と樹脂材料を用いて作製したフレキシブルBDD電極の研究を進め、前年度に引き続き鉢植えのアロエに設置されたBDD/Vylon系とBDD/Nafion系の電極の長期的評価を行い(図10)、3カ月以上にわたり人の指が接触したときに起こる植物の生体電位の変化を安定的に検出できることを確認した。詳細は田子研究員の報告を参照されたい。

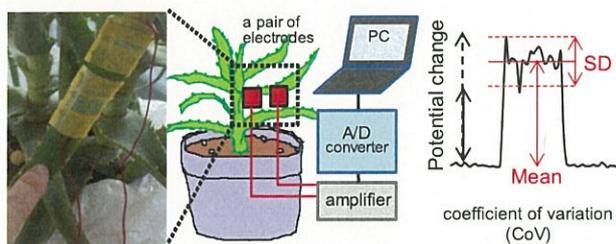


図 9. 電極が設置されたアロエの葉に触れる様子 (左) と測定系全体図 (中央) ならびに接触刺激による電極間電位差変動モデル図 (右)

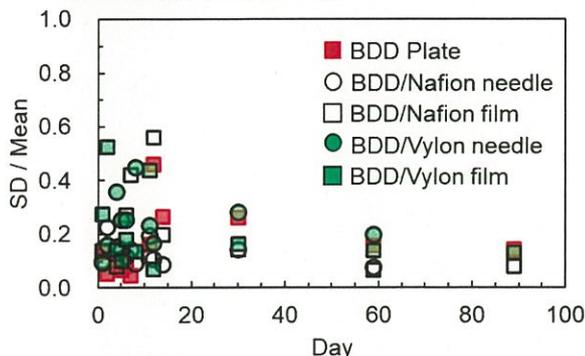


図 10. 平板 BDD、BDD/Nafion 針状ならびに Film 型電極、BDD/Vylon 針状ならびに Film 型電極の刺激応答検出ばらつきを経時変化評価

2-3. BDD 電極と同等あるいはそれ以上の特性をもつ電解用電極の創出と、その歯科治療器具への応用

平成 27 年度まで、科研費若手 B 補助金で展開されていた BDD 電極の歯科治療器具への応用を検討中、偶然、チタン電極表面に白金を微量担持することで、BDD 電極と同等あるいはそれ以上のオゾン生成能をもつ電解用電極が作製できることを発見した。この電極作製法を電撃連打 (multiple electrostrike, ME) 法と命名した。図 11 に概要を示した。今年度は、ME 法で作製した平板状電極の表面観察および組成分析から、最適な Pt 担持量が 1 wt%前後であること、担持されている Pt 微粒子の大きさがサブミクロン～数 nm オーダーであること、電解後に Pt 微粒子が崩壊している様子を確認した (図 12 左)。依然として詳細なメカニズムは不明だが、前述の歯科治療ユニットへの応用を検討するため、図 12 右に示す小型電解ユニットを試作し、歯科治療への応用可能性を試験予定である。

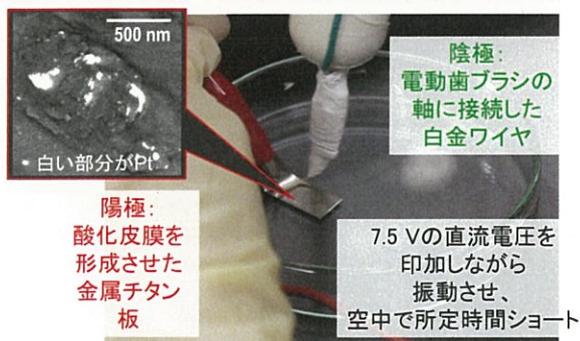


図 11. 電撃連打 (multiple electrostrike, ME) 法による電解用電極作製

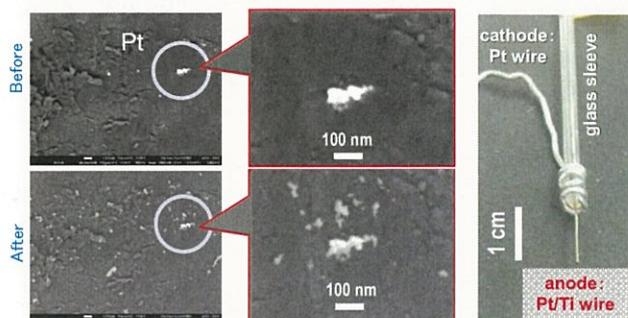


図 12. ME 法による電解用電極表面の電解前後の様子 (左) と、小型電解ユニットの写真 (右)

2-4. 色可変な金色光沢ポリマーの作製

本研究は、東京理科大学永田研究室との共同研究のひとつである。導電性高分子として有機太陽電池などに用いられている PEDOT と PANI を積層し、電圧の印加で可逆的に金色光沢を発生させる機能性薄膜を作製した (図 13)。これは、電圧の印加による PANI のエレクトロクロミズムと、吸収光と散乱光とが複雑に干渉しあって起きている現象と考えられた。今後、スマートウィンドウやディスプレイなどへの応用が期待できる。

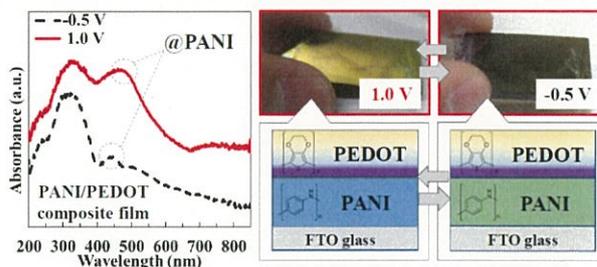


図 13. 電圧の印加による金色光沢ポリマーの吸収波長の変化 (左) および外観の変化とそのメカニズム (右)

(3) 光触媒ミュージアムをはじめとした普及活動

平成 25 年度から、展示企業との連絡調整などの運営は事務局にて、技術相談や出前授業などの光触媒技術の普及活動は材料グループおよび人材育成部にて、それぞれ協力して随時取り組んでいる。今年度は、昨年同様、夏休みに「第 14 回かわさきサイエンスチャレンジ」の一環として、光触媒を中心とした実験教室を開催したほか (図 14)、近隣の学校や海外の来訪者の見学対応、人材育成部と共同で実験教室の企画運営 (図 15) などに取り組んだ。



図 14. 「かわさきサイエンスチャレンジ」での実験教室



図 15. 「かながわ発 中高生のためのサイエンスフェア」(新都市ホール)での実験教室の様子

平成 27 年度までは、旧 KAST 高度計測センター、光触媒グループ材料グループ、そして抗菌抗ウイルスグループと、それぞれが別々に依頼試験や共同研究に対応していた。平成 28 年度より、これを一本化し、「光触媒グループ横断プロジェクト」を立ち上げ、材料の基礎評価から製品の性能評価までを総合的にサポートできるよう調整を進めている。平成 29 年度は、この取り組みをさらに発展させ、ダイジェスト版パンフレットの作成や、医療機器設備展 HOSPEX への出展などを行った(図 16)。今後、理科大光触媒センターなどとも連携し、光触媒技術の発展にいつそう貢献できる体制づくりを進めていく。



9月 ダイジェスト版パンフレットを作成

11.21-23 HOSPEX 出展

図 16. 「光触媒グループ横断プロジェクト」の活動の様子

材料に吸着した臭気成分等の分析試験法および その光触媒による分解性能試験法の確立

落合 剛

1. はじめに

光触媒を用いた空気清浄器の普及によって、空気中の臭気成分等が光触媒で分解できることはよく知られている。しかし、壁紙や衣服などに吸着した臭気成分等が光触媒でどれだけ分解できるかについては、光触媒 JIS 試験でも評価法が定められておらず、あまり報告もない。そこで、材料への臭気成分等（とくに、たばこ煙中の臭気成分やタール分）の吸着挙動と、その材料に光触媒を担持した場合の臭気成分等の分解性能の評価法を新たに確立した。光触媒微粒子を担持した材料と担持していない材料に、それぞれたばこ煙を接触させ、臭気成分等の吸着挙動と、その後の紫外線照射による分解挙動を、色差測定および GCMS 分析によって評価した。

2. 実験と結果

2.1 実験

衣服のモデルとして不織布を選定した。不織布に酸化チタン光触媒または銅化合物担持酸化タングステン可視光応答光触媒を担持させ、光触媒担持不織布を得た(図1)[1]。それぞれの不織布および壁紙を所定のサイズに切り、図2のように JEM1467 試験用 1 m³ ボックス[2] の内側に貼り付け、たばこ 5 本を燃烧させて、その煙に一晚 (16 h) 接触させた。それぞれの不織布および壁紙を取り出し、吸着した臭気成分を固相抽出-GCMS 分析[3] で、タール成分等による着色の度合いを色差計で、それぞれ評価した。

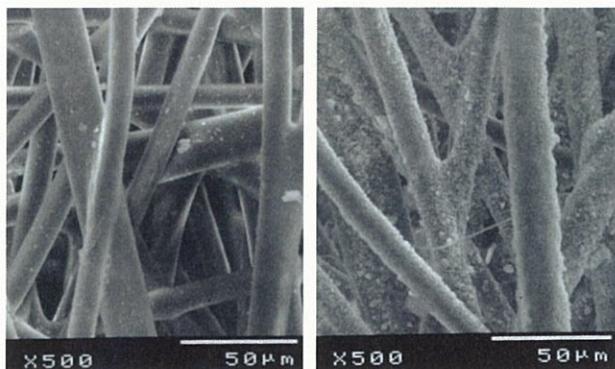


図1. 光触媒を担持していない不織布 (左) および光触媒担持不織布 (右) の SEM 像

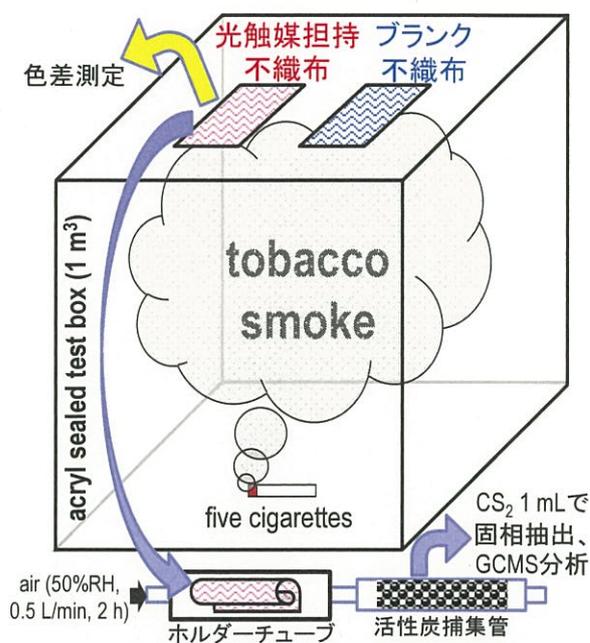


図2. 材料への臭気成分等の吸着試験の概念図

それぞれの不織布および壁紙を、図3のように 5 L テドラーバッグに封入し、空気 3 L (相対湿度 50%) を導入したのち、紫外線 (1.0 mWcm⁻²@310-380 nm) または可視光線 (10,000 lx) を照射した。所定時間ごとに取り出し、固相抽出-GCMS 分析および色差計で、吸着した臭気成分等の分解挙動をそれぞれ評価した。

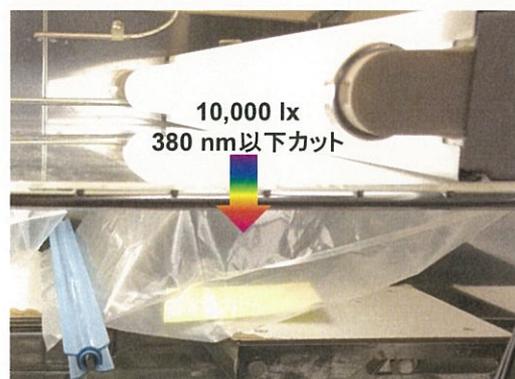


図3. 材料に吸着した臭気成分等の光触媒反応による分解試験 (可視光応答光触媒を用いた場合)

2. 2 結果

たばこ煙に一晩接触させた酸化チタン光触媒担持不織布は、目視でも明らかに黄色く着色していたが、ブランク不織布は、ほとんど着色していなかった。色差測定結果から算出した吸着直後の ΔE^*ab 値も、それぞれ 5.4、0.7 と、大きな差があった(図 4、紫外線照射時間 0 h 時点の値)。ブランク不織布は 24 h の紫外線照射でもほとんど ΔE^*ab 値が低下しなかったが、光触媒担持不織布は 2 h の紫外線照射で ΔE^*ab 値が半減し、24 h 経過後にはブランクと同等の数値まで減少した。目視でも黄色から白色に脱色した様子が確認できた(図 4)。一方、可視光応答光触媒担持不織布については、もともと黄色に着色しているためか、色差測定での着色成分の分解性能評価は困難であった(図 5)。現在、反射スペクトル測定による評価を検討中である。

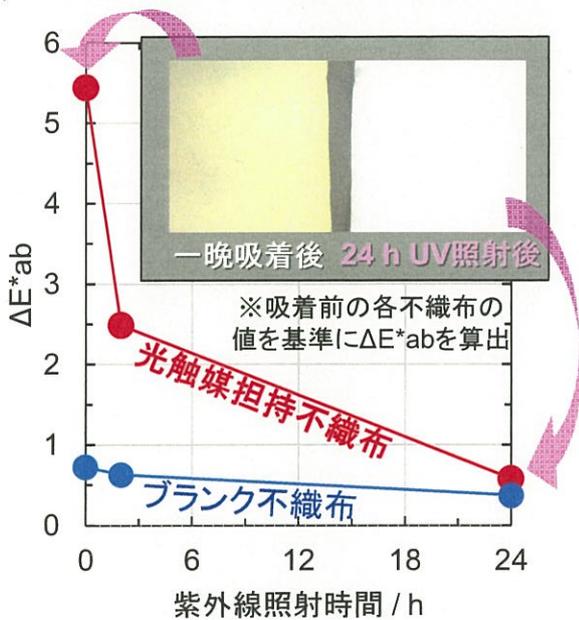


図 4. 臭気成分等を吸着させた各不織布の紫外線照射による変化を色差測定と目視より評価した結果

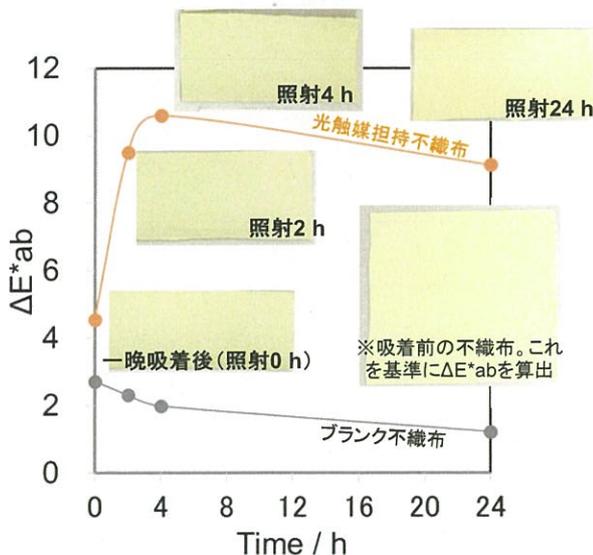


図 5. 臭気成分等を吸着させた各不織布の可視光照射による変化を色差測定と目視より評価した結果

GCMS 分析では、吸着直後のそれぞれの不織布から抽出された臭気成分のクロマトグラムに若干の差は見られたものの、ピークの総面積にはあまり差がなく(図 6)、吸着臭の強さもほぼ同じであった。ブランク不織布は 24 h の紫外線照射でもピークの総面積にはあまり差が見られなかったが、光触媒担持不織布は 24 h 経過後にはピークの総面積が大幅に減少した。このクロマトグラムから、JIS A 1965 に基づき、ヘキサン~ヘキサンデカンの範囲の各成分のピークの総面積を合計し、トルエン相当量に換算して TVOC 濃度を算出した値を図 6 に記した。一方、可視光応答光触媒担持不織布については、可視光照射によって比較的高分子量の VOC 成分が分解されたと考えられる挙動が観察された(図 7 中の赤い部分)。

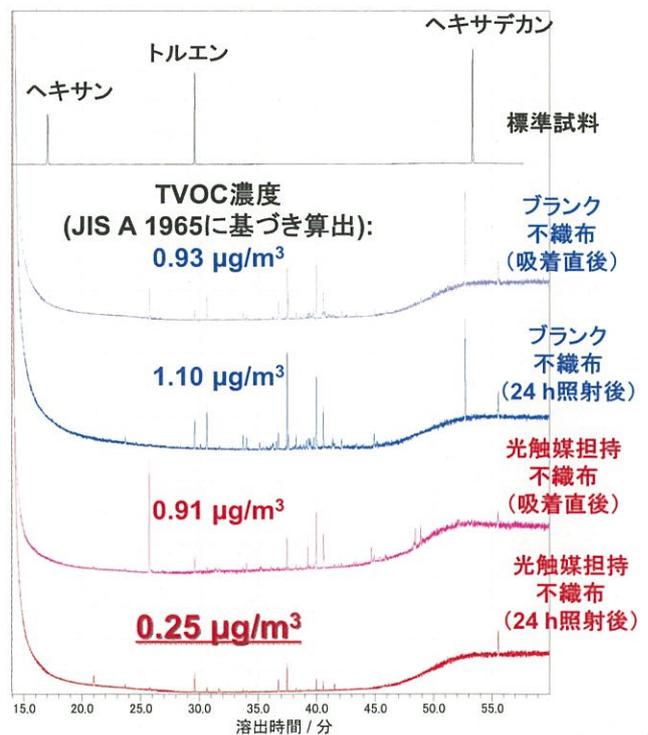


図 6. 臭気成分等を吸着させた各材料の紫外線照射による変化を GCMS 分析により評価した結果

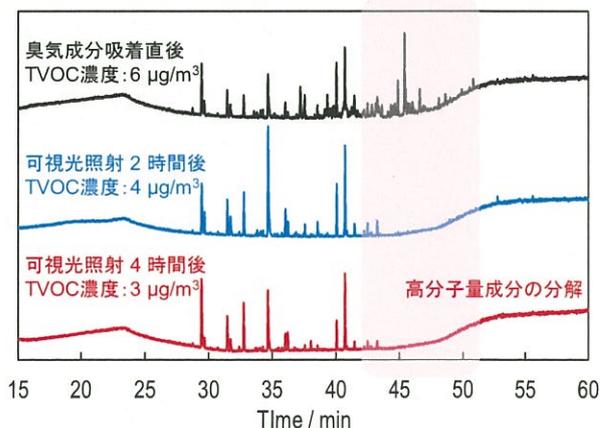


図 7. 臭気成分等を吸着させた各材料の可視光照射による変化を GCMS 分析により評価した結果

3. 考察及び今後の展望

図4および図5において、光触媒担持不織布の方が色差が大きかったのは、酸化チタン微粒子を担持させたことによって、比表面積が大幅に増大したこと、吸着特性が変化することが原因と考えられた。結果として光触媒担持材料の方がタール成分等を吸着させやすくなっていたが、それらの成分は、酸化チタン担持不織布の場合は、光触媒反応によって分解できたと考えられた。これは、以前当グループにて光触媒担持チタンメッシュフィルタを用いて得られた知見と同様である[4]。一方、可視光応答光触媒担持不織布については、もともと黄色に着色しているため、色差測定での着色成分の分解性能評価は困難であったが、可視光照射による何らかの変化は起きていることが示唆された。現在、反射スペクトル測定による評価を検討中である。

図7の吸着臭気成分の分析結果は、光触媒担持不織布でもブランク不織布でも、ほとんど差がなかった。タール成分と臭気成分とでは、吸着特性が異なることが示唆された。この理由として、温湿度等の実験条件の吸着特性への影響が考えられた[5]。光触媒担持不織布表面に吸着した臭気成分については、紫外線応答型でも可視光応答型でも、光触媒反応によって分解可能であることが示唆された。

以上のことから、色差測定と GCMS 分析を用い、光触媒担持不織布へのたばこ煙成分の吸着とその分解挙動を評価した。本法は、多種多様な光触媒材料や吸着成分の評価に適用でき、新しい評価法として有効であるといえる。

非喫煙者は、喫煙時の副流煙のみならず、喫煙者の衣服や建材などに吸着した臭気成分等も不快に思っている。そうした状況に対して、光触媒が有効であることを示した。今後は、こうして生まれたシーズをしっかりと形にし、社会に普及させていくことが重要である。そのために、産学公医の各分野が連携して、スムーズな実用化をめざしていく。あわせて、今後も社会のニーズをふまえ、とくに環境浄化・医療分野への応用研究を重点的に継続していく必要があると考えている。

4. 謝辞

実験の遂行にあたり、東京理科大学工学部工業化学科の眞田太郎氏のご協力をいただきました。また、研究全般を通じ、KISTEC 川崎技術支援部の阿久津康久部長ならびに東京理科大学工学部工業化学科の永田衛男准教授のご指導とご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

1. Ochiai, T.; Fukuda, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Tryk, D.; Koide, Y.; Fujishima, A., Photocatalytic inactivation and removal of algae with TiO₂-coated materials. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 1737-1742.
2. Ochiai, T.; Hayashi, Y.; Ito, M.; Nakata, K.; Murakami, T.; Morito, Y.; Fujishima, A., An effective method for a separation of smoking area by using novel photocatalysis-plasma synergistic air-cleaner. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 313-317.
3. Ochiai, T.; Ichihashi, E.; Nishida, N.; Machida, T.; Uchida, Y.; Hayashi, Y.; Morito, Y.; Fujishima, A., Field Performance Test of an Air-Cleaner with Photocatalysis-Plasma Synergistic Reactors for Practical and Long-Term Use. *Molecules* **2014**, *19*, 17424-17434.
4. Slimen, H.; Ochiai, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Houas, A.; Morito, Y.; Fujishima, A., Photocatalytic Decomposition of Cigarette Smoke Using a TiO₂-Impregnated Titanium Mesh Filter. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 587-590.
5. Geng, Q.; Guo, Q.; Yue, X., Adsorption and Photocatalytic Degradation Kinetics of Gaseous Cyclohexane in an Annular Fluidized Bed Photocatalytic Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 4644-4652.

TiO₂担持多孔質シリカガラス管の環境浄化への応用可能性

林 美緒

1. はじめに

光触媒関連技術は我が国のオリジナルであり、酸化チタンに紫外光を照射すると水が酸素と水素に分解する本多・藤嶋効果の発見以来、実に40年以上にわたって研究開発が続けられている。建材や浄化機器、生活用品に至るまで幅広く応用されているが、光誘起超親水化メカニズムの解明や高効率な可視光応答光触媒の創出など、学術的な追究の余地も多く、現在最も魅力的な研究テーマのひとつといえる。

一方、光触媒による環境浄化はその低いコストと耐久性があることから近年注目を浴びているが、一般的に用いられる光触媒や光触媒フィルタは浄化効率が比較的低く、また粉末の取り扱い難さから、その応用が限られている。そのため、光触媒による環境浄化の研究は広範囲に行われているが、実用的な環境浄化装置の開発は難しくまだ発展段階にある。この問題を解決するために、我々はTiO₂光触媒の効果を最大限に引き出す手法と設計について以前から研究報告してきた[1,2]。その一つに、光触媒担持多孔質シリカガラス管と小型紫外線ランプを組み合わせた小型環境浄化ユニットが挙げられる。ここでは一端を封じた多孔質シリカガラス管を作製しそこへ酸化チタンを担持させTiO₂担持多孔質シリカガラス管を創製し[3]、その環境浄化性能を検証した。

2. 実験方法

2.1 光触媒担持多孔質シリカガラス管の作製

円形の断面を持つロッドに、気相堆積法(outside vapor deposition, OVD法)によってシリカ微粒子を生成・堆積させ、多孔質シリカガラスを作製した(Fig. 1)。多孔質シリカガラス管の平均嵩密度と平均気孔率は、それぞれ0.84 g/cm³と0.62で、平均細孔径は0.40 μmである[4]。さらに、このガラス管に次の方法で光触媒を担持させた。酸化チタン前駆体含浸法(TTIP含浸法)：酸化チタン前駆体(チタンテトライソプロポキシド, TTIP)を多孔質シリカガラス管に含浸させ、焼成することでTiO₂担持多孔質シリカガ

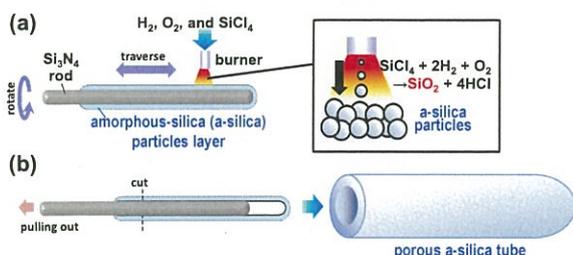


Figure 1. Schematic diagram of the fabrication method for porous silica glass tube by OVD method.

ラス管を作製した[4]。TTIP含浸多孔質シリカガラス管のラマンスペクトルよりTTIP含浸多孔質シリカガラス管の酸化チタンはアナターゼ型結晶から構成されていることが示された[5]。アナターゼ型の結晶構造はその高い光触媒活性のため非常に注目されている[6,7]。

TTIP含浸多孔質シリカガラス管断面図の反射電子像と3D-SEM像をFig. 2に示した。TTIP含浸多孔質シリカガラス管の酸化チタンの粒径は数十nmであることが確認されている[3]。Fig. 2よりTTIP含浸多孔質シリカガラス管ではTiO₂粒子がシリカガラス管表面だけでなく内部まで担持され、分解試験後も剥離しないことが確認された。加えて、3D-SEM像よりシリカガラス管の細孔が三次元的に連続であることが確認された。

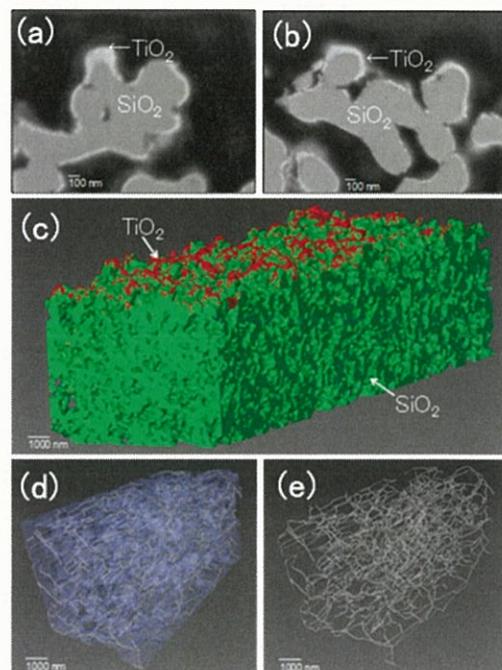


Figure 2. Back-scattered electron images of a cross-section of a porous TiO₂-impregnated silica tube (a) before decomposition tests and (b) afterwards. (c) Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscopy (FIB/SEM) Serial Sectioning Nanotomography images calculated and reconstructed from SEM images of cross-sections of porous TiO₂-impregnated silica tubes. (d, e) are 3D-models of a small part of the structure shown in (c) that show (d) the porous structure of silica and (e) the pore structure.

2.2 環境浄化試験方法

TiO₂担持多孔質シリカガラス管を用いて行った環境浄

化試験の概要を Fig. 3 に示す。メチレンブルー溶液の分解能試験は、20 μM メチレンブルー水溶液 50mL を流速 20 mL/min で TTIP 含浸多孔質シリカガラス管に UV-C 照射下で通過させ行った (Fig. 3(b))。通過後の水溶液はピーカーで保存し、663 nm における吸光度を紫外可視分光光度計で測定し、その吸光度の減少から残っているメチレンブルーの比率を計算した。その後、保存したメチレンブルー水溶液を再びガラス管に通過させた。反応速度係数(k_1)は通過数に対する残量比率から計算した。

TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管を用いて行った抗菌抗ウイルス試験は、レジオネラ属菌 (10⁸ CFU/mL) 50 mL を TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管に 20 mL/min で送液し、管を通過した液を培養して、コロニー数をカウントした。ここでは酸化チタンの有無、UV-C 照射の有無について検証した。さらに、大腸菌 (10⁶ CFU/mL)、ファージ懸濁液 (10⁹ PFU/mL) 4 mL を 1 分間送液した液を培養して、コロニーまたはプラーク数をカウントした結果と比較し、光触媒による抗菌抗ウイルス効果を評価した[3]。

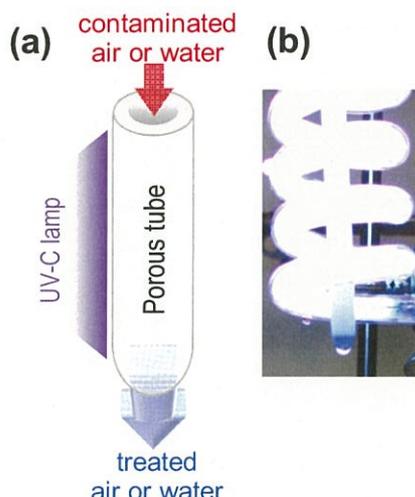


Figure 3. Schematic (a) and image photograph (b) of environmental purification test for the TiO₂-impregnated silica tube.

3. 結果及び考察

3.1 抗菌抗ウイルス試験の結果

TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管にレジオネラ属菌懸濁液を送液した結果、レジオネラ属菌はこのガラス管を通過できず、UV-C 照射なしでもシリカガラス管のフィルタ効果により菌がすべて除去できていることが確認された。大腸菌を用いた試験でも同様の効果が得られたことから、多孔質シリカガラスの有用性が示唆された。このようにフィルタ機能により大腸菌などを抗菌している例は他にもあるが、このシリカガラス管は焼成することにより再利用が可能であるというメリットがある。さらにファージ懸濁液を送液させた結果を Fig. 4 に示す。酸化チタン担持なし UV-C 照射なしの条件(TiO₂(-), UV(-))や酸化チタン担持あり UV-C 照射なしの条件(TiO₂(+), UV(-))と比較して、UV-C を照射することにより著しくファージが減少した。一般的

な抗菌抗ウイルスの基準では、菌で 6Log、ウイルスで 4Log 以上の除去/不活化が必要とされる。Fig. 4 では酸化チタン担持あり UV-C 照射ありの条件(TiO₂(+), UV(+))で、およそ 6Log のファージが減少しており、その効果は十分と言える。これより UV-C の照射が光触媒作用を誘発することにより、光触媒担持多孔質シリカガラス管のファージ除去/不活化能力が大幅に上がったことが確認された。[3]

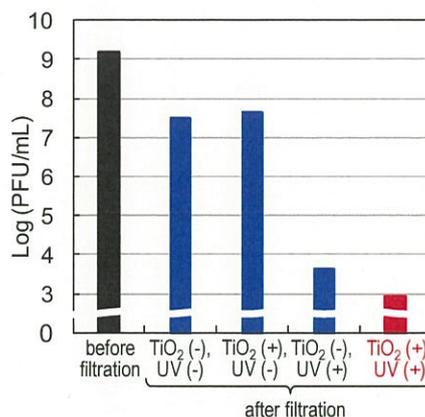


Figure 4. The Qβ reduction test result with the porous silica glass tube without TiO₂ layer under no UV-C irradiation (TiO₂(-), UV(-)), the porous TiO₂-coated silica glass tube under no UV-C irradiation (TiO₂(+), UV(-)), the porous silica glass tube without TiO₂ layer under UV-C irradiation (TiO₂(-), UV(+)), and the porous TiO₂-coated silica glass tube under UV-C irradiation (TiO₂(+), UV(+)).

3.2 水浄化試験の結果

メチレンブルー水溶液をシリカガラス管に繰り返し通過させた結果、TTIP 含浸多孔質シリカガラス管のメチレンブルー分解能は、酸化チタン担持なしの条件と比較して大きいことが確認された[4]。しかしながら、このシリカガラス管を実環境に適用させるためには考慮すべきいくつかの重要な点がある。例えば、地下水には様々な無機イオンが含まれており、それらが光触媒の効果に影響を及ぼしているという報告がいくつかある[8-12]。そこで、硬水の中でもたくさんのイオンを含む Contrex を用いて TTIP 含浸多孔質シリカガラス管の水浄化性能を評価することで溶存イオンの影響を検証した。

Table 1 に分解試験で用いたメチレンブルー各溶媒の特徴を示す。硬水に分類される Contrex は多くのイオンを含み、これをイオン交換樹脂に通すことで、イオンを除去し、イオン除去 Contrex とした。Milli-Q と Contrex を溶媒に用いた 20 μM メチレンブルー分解試験の結果、メチレンブルーの吸着量は Milli-Q 溶媒よりも Contrex 溶媒の方が低く、さらに、分解効率も同じ pH7 下において Contrex が Milli-Q 溶媒と比べ大幅に低いことが確認された[13]。したがって、Contrex 中の溶存イオンがメチレンブルー分解除去効率に影響を及ぼすことが示唆された。中性及び塩基性下では無機イオンの添加による TiO₂ 光分解効率の減

少は主に TiO₂ 表面に無機イオン層が形成されメチレンブルーの吸着を妨げるためであるという報告があり[8]、さらに、有機化合物の光分解に対する陰イオンの抑制効果は、触媒表面での反応物と陰イオンの競争吸着に起因することも報告されている[9]。従ってここでも似たようなメカニズムが起きていることが考えられる。

光触媒による分解除去能力はメチレンブルーの吸着除去と光触媒分解除去を合わせたものと考えられる。そこで、吸着平衡に達した際の吸光度と分解反応速度定数(k_1)の比較を Fig. 5 に示した。これより、Milli-Q 溶媒は他の溶媒と比べ、吸着、分解共に高い値となることが確認された。加えて、Contrex からイオンを除去することで分解能が上がり、イオン交換水溶媒の値に近づくことが確認された。さらに、同じ蒸留水でも Milli-Q とイオン交換水で違いが確認された。これは電気伝導率の差が影響していると考えられ、このことはイオン交換水溶媒と Contrex 溶媒の傾向が似ていることから裏付けられる。

溶液の pH は有機化合物の吸着及び光触媒分解において重要なファクターであることが報告されているが[11,14-16]、今回の結果から、各種溶媒におけるメチレンブルーの光触媒分解は溶液の pH だけでなく、溶存する陰イオンや陽イオン等、複合的な要因が起因していることが示唆された。一方、Contrex からイオンを除去することで光触媒分解能がわずかに上昇した。以上の結果から、光分解の前に水中のイオンは取り除かれるべきであり、これにより光触媒反応に適用される多くのサイトを残すことが示唆された[13]。

上記で述べた溶存イオンの影響を軽減するために、我々は溶存イオンを除去しながら光触媒効果を発揮出来るシリカガラス管ユニットを考案した (Fig. 6)。一端を封じた筒状のメッシュフィルターの中にイオン交換樹脂を充填し、それをシリカガラス管に内蔵した。イオン除去カートリッジ充填シリカガラス管を使用した水浄化試験の結果、イオン交換樹脂を充填したカートリッジを用いることでメチレンブルー分解能が上がることを確認された。理由と

Table 1. Properties of the solvents used to prepare the methylene blue solutions. The numbers in parentheses in the Contrex column represent the values quoted by the manufacturer. "n. d." indicates "not detected".

	Milli-Q	Contrex	Ion exchanged water	Ion-free Contrex
Dissolved ion [mg/L]				
Ca ²⁺	0.0960	486	0.232	0.0143
Mg ²⁺	n. d.	82.2	0.005	0.0255
Na ⁺	0.0328	8.0	0.037	0.021
K ⁺	n. d.	2.95	0.021	0.010
SO ₄ ²⁻	n. d.	1356	n. d.	0.115
NO ₃ ²⁻	n. d.	2.76	n. d.	n. d.
Cl ⁻	n. d.	9.17	n. d.	n. d.
Electrical conductivity [μ S/cm]	0.91	1987	3.54	3.41
pH	7	7	7	7

して溶存イオンがゆっくりと取り除かれることで、分解能が徐々に上がったことが考えられる。しかしながらこのユニットは未だ試作段階であり、イオン除去の効果を最大限に引き出すイオン交換樹脂の最適用量や最適流量など検討する余地がある。

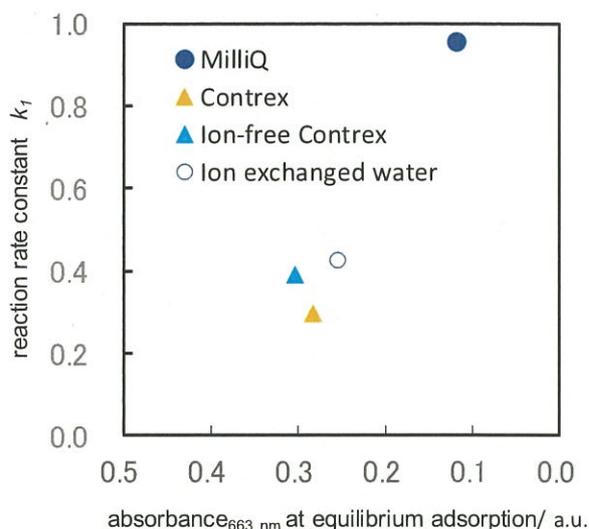


Figure 5. Comparison between the absorbances at adsorption equilibria and reaction rate constants (k_1).

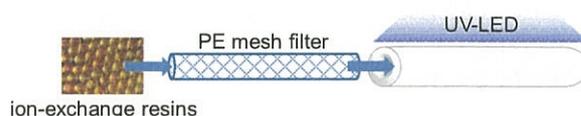


Figure 6. Image of silica glass tube unit which reduces the influence of the dissolved ions.

4. まとめ及び今後の展望

TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管は構造が三次元的に連続しているという特徴を有し、そのフィルタ効果と光触媒効果により、空気浄化、水浄化ともに有用であることが示唆された。さらに、このシリカガラス管は 550℃の加熱や水洗浄が可能であり繰り返し使用できることから環境浄化ユニットとしてその機能に期待が持てる。しかしながら、ここで述べたように水浄化においては溶存イオンの影響が無視できないなど、実環境に適用させるには解決すべき課題が残っており、今後これらの課題を適切な前処理や他技術との組み合わせによりクリアにすることで、インライン型排気ガス浄化装置やストロー型水浄化ユニットとしての実用化を進めていく。

【参考文献】

1. Liu, B.; Nakata, K.; Sakai, M.; Saito, H.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Takagi, K.; Fujishima, A. Hierarchical TiO₂ spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: Facile preparation and high-photocatalytic performance. *Catalysis Science &*

- Technology*, 2, 1933-1939, **2012**
2. Reddy, K.R.; Nakata, K.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Tryk, D.A.; Fujishima, A. Facile fabrication and photocatalytic application of ag nanoparticles- TiO₂ nanofiber composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 3692-3695, **2011**
 3. Ochiai, T.; Tago, S.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Ishiguro, H.; Fujishima, A. Fabrication of a porous TiO₂-coated silica glass tube and its application for a handy water purification unit. *International Journal of Photoenergy*, 6, **2014**
 4. Ochiai, T.; Tago, S.; Hayashi, M.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Fujishima, A. TiO₂-impregnated porous silica tube and its application for compact air- and water-purification units. *Catalysts*, 5, 1498-1506, **2015**
 5. Balachandran, U.; Eror, N.G. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42, 276-282, **1982**
 6. Liu, M.; Piao, L.; Zhao, L.; Ju, S.; Yan, Z.; He, T.; Zhou, C.; Wang, W. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chemical Communications*, 46, 1664-1666, **2010**
 7. Zhu, J.; Wang, S.; Bian, Z.; Xie, S.; Cai, C.; Wang, J.; Yang, H.; Li, H. Solvothermally controllable synthesis of anatase TiO₂T nanocrystals with dominant {001} facets and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 12, 2219-2224, **2010**
 8. Guillard, C.; Puzenat, E.; Lachheb, H.; Houas, A.; Herrmann, J.-M. Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY*, 7, 1-9, **2005**
 9. Chen, H.Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 37-44, **1997**
 10. Jiang, Y.; Luo, Y.; Lu, Z.; Huo, P.; Xing, W.; He, M.; Li, J.; Yan, Y. Influence of inorganic ions and ph on the photodegradation of 1-methylimidazole-2-thiol with TiO₂ photocatalyst based on magnetic multi-walled carbon nanotubes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, 76-82, **2014**
 11. Wiszniowski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J.-V. Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO₂. *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY*, 5, 69-74, **2003**
 12. Gjjpalaj, J.; Alessandri, I. Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO₂ macrobead photocatalysts for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1763-1770, **2017**
 13. Hayashi, M.; Ochiai, T.; Tago, S.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Yahagi, T.; Fujishima, A. Influence of dissolved ions on the water purification performance of TiO₂-impregnated porous silica tubes. *Catalysts*, 7, 158, **2017**
 14. Zhang, J.; Cai, D.; Zhang, G.; Cai, C.; Zhang, C.; Qiu, G.; Zheng, K.; Wu, Z. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiporous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, ph and ionic strength. *Applied Clay Science*, 83-84, 137-143, **2013**
 15. Shaban, Y.A. Enhanced photocatalytic removal of methylene blue from seawater under natural sunlight using carbon-modified n- TiO₂ nanoparticles. *Environment and Pollution*, 3, **2013**
 16. Nolan C. Tolosa; Lu, M.-C.; Mendoza, H.D.; Rollon, A.P. Factors affecting the photocatalytic oxidation of 2,4dichlorophenol using modified titanium dioxide TiO₂/KAl(SO₄)₂ catalyst under visible light. *Sustainable Environment Research*, 21, 381-387, **2011**

植物モニタリングに向けたフレキシブル ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) 電極の研究

田子 祥子

1. はじめに

近年、植物は周辺温度や湿度、光の強さなどの環境要因の変動にともない、その生体電位が変動することが知られてきており、植物生体電位の変化を検出することで環境の変化を間接的にモニタリングできることが明らかになってきている^[1-5]。本研究室はこれまでに植物モニタリングのためにホウ素ドーパダイヤモンド (Boron-doped Diamond, 以下 BDD) を電極に用いた高感度測定の研究について報告している^[6,7]。多結晶 BDD 電極は植物生体電位変動の検出を利用した植物モニタリングにおいても有望でありながら^[8-10]、価格が高いこともあり、低価格でかつ安定な測定系の開発が期待されており、これに応えるために本研究を進めている。植物の生体電位の変化を、感度よく長期的、安定的に検出できれば、農作物の管理にかかる労力を低減することができ、フレキシブル BDD の開発により低価格でこれを提供できるようになれば高齢化や農業人口減少による農業への影響を緩和できると期待される。

1. 1 これまでの研究—BDD マイクロ電極

これまで、Fierro 等により体内での pH の変化のモニタリング^[11]やガン腫瘍の評価^[12]を目的とした BDD マイクロ電極の研究が報告されている。また、Yoshimi 等によりサルの脳におけるドーパミンニューロンの報酬により引き起こされる興奮の発現についても BDD マイクロ電極で検出されることが報告されている^[13]。このように BDD マイクロ電極は安定的に微小電流の変化を検出することに優れており、その特性をいかした化学種との反応による微小電流検出による化学センサへの応用には将来性があるが、測定対象物が硬い場合に設置時に破断しがちである点が植物を測定対象としたときに問題となった。

1. 2 フレキシブル BDD

この問題を解決するために、低価格でフレキシブルな BDD 電極を開発することを試みた。これまでの研究で我々は多結晶ホウ素ドーパダイヤモンド (Boron-doped Diamond, BDD) 電極が植物生体電位センサとして比較的高感度で安定的に作動し、有用であることを見出し^[6,7]、本研究では植物の長期測定に使用することを目標とし、フレキシブル BDD 電極を作製するために BDD 粉末と樹脂材料を用いた。

これまでに本研究室では、BDD 粉末と Nafion®を用いて作製したフレキシブル BDD 針状電極を歯の根管の殺菌を試み、これを報告している^[14]。この研究に使用した BDD/Nafion®インクは本研究においても有用であると考えられたため、この BDD と Nafion®を用いてフレキシブル BDD 膜を作製することとした。

また、BDD 粉末と Vylon®の組み合わせによるフレキシブル BDD 電極を圧膜印刷により作製したのも Kondo 等により報告されており^[15]、同様に有望と目されたため、本研究では BDD/Nafion®系と BDD/Vylon®系の BDD フィルムを作製し、電極として評価した。

2. 実験と結果

2. 1 電極の作製

BDD 粉末は 500 nm 以下の天然ダイヤモンド粉末の表面に BDD を MPCVD (microwave plasma-assisted chemical vapor deposition) で堆積させて作製したのを用いた。作製条件などの詳細は^[15]に報告されている。

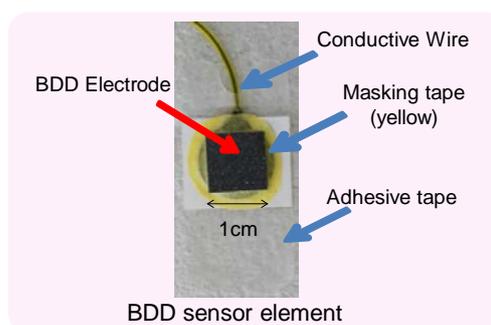


図1 多結晶 BDD センサ素子外観。

BDD/Nafion®のインクを作製するにあたり、2-プロパノールを Nafion®分散液 (20 wt% 分散液、Aldrich) に加え、粘度と BDD 分散状況を調整した。Nafion®はイオン交換樹脂であり、BDD 表面とイオンとの電子の授受が発生する状況ではイオンを BDD 表面に輸送するのに適していると考え採用した。混合比は重量比で BDD : Nafion® : 2-プロパノール = 1 : 1 : 5 とした。

一方、BDD/Vylon®インクを調整する際には、トルエンを Vylon® (非晶質ポリエステルタイプ、東洋紡) と KE-1830® (シリコン樹脂、信越化学) に加えて溶かし、混ぜ合わせてから BDD 粉末を添加した。混合比は BDD :

Vylon®: KE-1830®: トルエン=5:4:1:100 とした。

BDD インクはそれぞれ 1 cm² の Pt 箔上に塗布し、乾燥後、60°C で 1 時間の後、120°C で 10 分間オープン中において熱処理してフレキシブル BDD 膜をとし、これらをフレキシブル BDD 電極として用いた。図 1 に作製したフレキシブル BDD 電極の画像および構成図を示す。

また、フレキシブル BDD 電極との比較のため、市販の多結晶 BDD 電極 (1 cm x 1 cm、Element six) を使用してセンサ素子を作製した。平板電極のセンサ素子構成図は図 1g に示す。1 cm² の BDD 電極は 3M™ Red Dot™ 心電図用 Ag/AgCl 電極に取り付け、センサ素子とした。

測定系全体図は図 2 に示した。本研究では心電図電極の Ag/AgCl 部分と測定対象が直接接触しないようにマスキングテープで被覆し、BDD 電極のみを測定対象と密着させた。

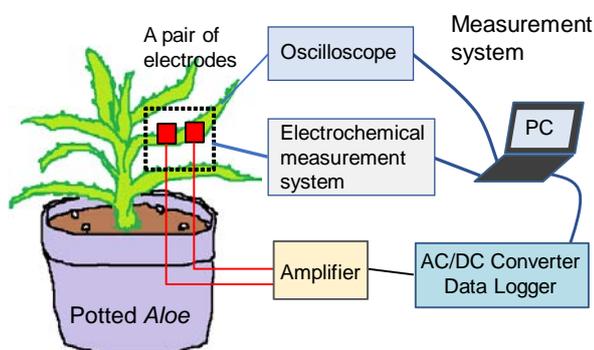


図 2 測定系全体装置構成図。

2. 2 植物への刺激と生体電位の変動

人の指で直接的に鉢植えのアロエ (Aloe) と鉢植えの雑種のウチワサボテン (Opuntia hybrid, Cactus) に直接触れて急激な電位の変化を引き起こした (図 3)。これは以前

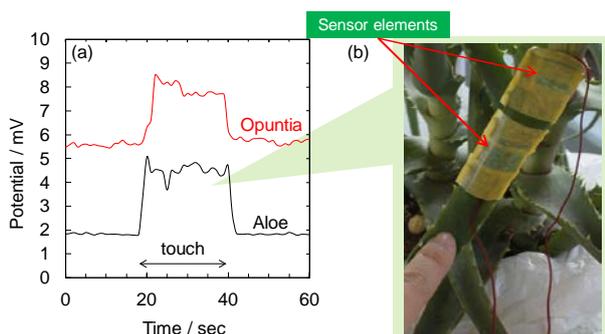


図 3 素手でアロエ (Aloe) 或いはウチワサボテン (Opuntia) に接触した時の電極間電位差の変動とその再現性評価。

報告した結果^[6,7]と一致しており、測定系の信頼性が確認された。人間の体は細胞からなっており、細胞は細胞膜を有しており、その細胞膜は細胞内外の様々なイオン種のそれぞれの分布状況に依存した細胞膜電位を有している。このため直接的な指での接触は植物に対する電氣的刺激として振る舞っていると推察された。

そこで、導電性材料であるアルミホイルをアロエの葉に

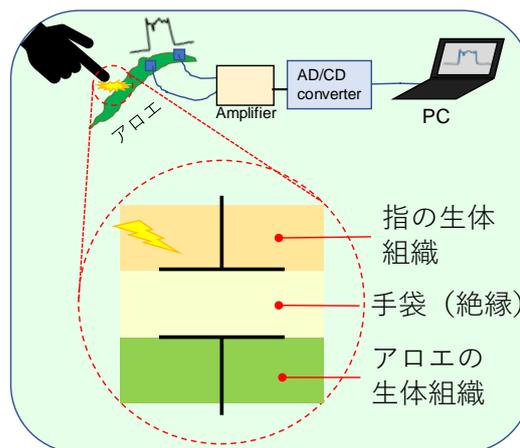
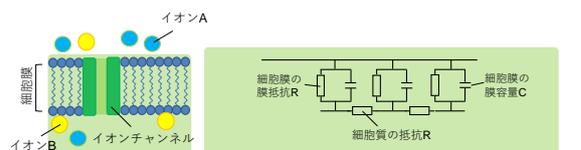


図 4 実験用のラテックス手袋を装着した手とアロエが密着したとき接点の断面構造模式図。

巻き付けて、そのアルミの一端に素手で触れると電極間電位差は急激に変化した。一方で、Latex の実験手袋を装着した手でアロエの葉の一端にわずかに触れると電位変化を引き起こさないことがわかった。しかしながら、手袋を装着したまま、手のひらが密着するようにアロエの葉を握ると、電極間電位差は素手でアロエの葉に触れた時のように素早く明確に変化した。アルミホイルは抵抗が低くよく電気を通し、Latex 手袋は抵抗が高く電気を通さない性質がある。これは、手をアロエに密着させることにより、手と手袋とアロエとの間で平行版コンデンサーと同様の構造となり (図 4)、平行版コンデンサーは直流の電気は一瞬のうちに導体板が電荷を蓄えてしまうので、すぐに電流は流れなくなるものの、交流の電気は通ることから、生体を流れる電気の波がアロエの生体組織に伝わり、これが電気刺激として働いたと考えると人の指でアロエに触れた時に電極間電位差が変動する現象を説明できる。

植物電気生理学に関するこれまでの研究によると^[4,5]、電気インパルスは自然に生じたり、刺激の結果として生じたりするが、ひとたびそれが起これば、隣接する細胞に伝播し、隣り合う定常状態である静止電位の膜に影響を与え、活動電位と呼ばれる電位変化の波を引き起こすとされている。細胞の内外ではそれぞれのイオン種の濃度分布の差に起因する電位の違いがあり、電荷を持ったものが場所を移動することで生体電位の変化が引き起こされる^[2,16,17] (図 5)。



細胞膜の内外に分布するイオン種の違いと偏在が細胞膜電位を形成刺激と電極間電位差変化

刺激によりイオンチャンネルが開き、イオンが通過
細胞膜近傍に偏在していたイオンが動く⇒膜電位が変動

図 5 細胞膜の構造図と膜電位発生の概念図

このような生体電位変動メカニズムに関する理論と本研究で起きる事象は一致している。このため、アロエの生体の電気をオシロスコープで測定し、指の接触によりどのような電気信号の変化が起こるか観察した(図6)ところ、アロエに素手で触れると、アロエにオシロスコープのプローブを接触して得られる電気の波の振幅が触れていないときのアロエから得られる電気の振幅よりも大きくなるのがわかった。また、その生体の電気が様々な周波数の電気で構成されていることが確認された。

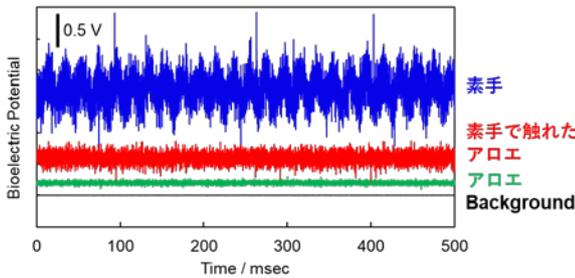


図6 素手でアロエに接触したときの電気的变化。それぞれ、オシロスコープのプローブを直接測定対象に接触させて得られた電気の波形を示す。Backgroundはプローブが何にも触れていない状態。

2. 3 長期信頼性評価

接触刺激前後での電位差の変化量の平均値(絶対値) Mean で刺激応答中の電位差のばらつき(標準偏差 SD)を除いた値を変動係数 CoV (coefficient of variation) とした(図7a)。図7bにそれぞれの電極対により検出された指の接触刺激に対する電極間電位変化の平均値を130日以上にわたり測定した結果を示す。またそのばらつき(CoV)を図7cに示す。

刺激応答の再現性を確認するため、それぞれの電極で測定日ごとに少なくとも繰り返して三回同じ方法で刺激を与え電極間電位差の変化を測定した。また、植物の状態は周辺環境に影響を受けるため、測定の前30分以上に19~23°Cの室温に維持された室内にアロエ鉢を移動させ、水を与えたのち静置し、環境の影響を極力抑える操作を行った。図7bに示す通り、アロエへの電極設置後、測定開始からの数日は電位差変化の平均値はばらついていたが、図7cのCoVの値を見ると小さく、変動がしっかり検出できていることがわかる。これは、電極間電位差の変化量平均値の大小にかかわらず、ノイズレベル(SD)に比べて大きくはっきりとした電位差の変化が起きていることを示している。最初の数日を過ぎたあとは電位差の変化量平均は小さくなっていった。測定開始から二週間が過ぎた後は変化量のばらつきも小さくなり、30日目以降は(図7c)安定してノイズがすくなく変動を検出できている様子があった。この傾向は電極種(多結晶 BDD、BDDP/Nafion、BDD/Vylon)に関係なく表れた。

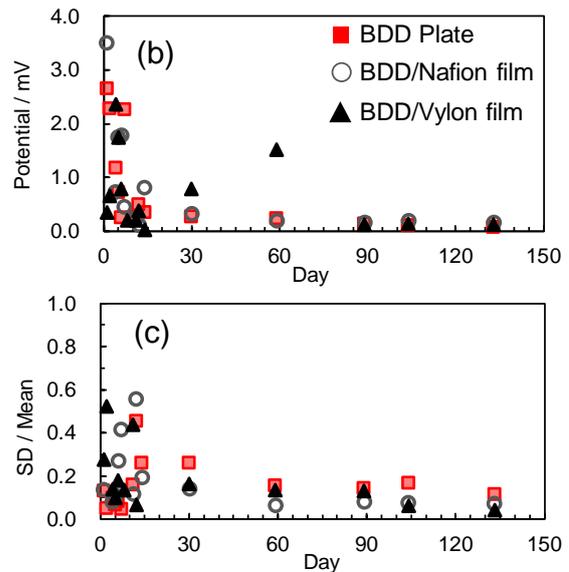
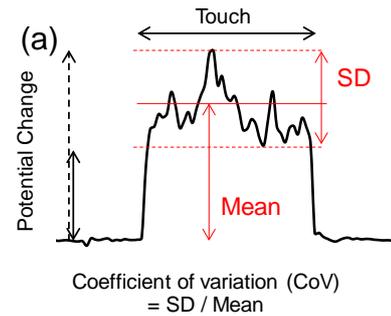


図7 (a) 刺激による生体電位変化の統計処理。それぞれの電極対間で測定された(b)アロエへの指の接触により引き起こされた電位変化の平均値(絶対値)の経時変化、ならびに(c)電位変動ばらつき(SD/mean, 変動係数 CoV)の経時変化。

3. 考察及び今後の展望

これまでの研究から BDD 粉末と樹脂材料(Nafion または Vylon) からなるフレキシブルな BDD 電極をアロエに設置して電極間電位差の変化として植物の生体電位変化をモニタリングするシステムは電極の形状や樹脂材料の違いにかかわらず機能していることが分かった。また、本研究で用いた BDD 粉末と樹脂材料からなる安価でフレキシブルな BDD 電極は多結晶 BDD 電極と同程度の信頼性を持ち、少なくとも繰り返して130日間以上にわたり植物の電位の変化を検出することに成功し、その再現性を示した。これらのことから、植物の生体電位をモニタリングするための安価でフレキシブルな BDD 電極は有望であると結論できる。また、本研究を通じて、人が植物に直接触れる時に人の生体組織と植物の生体組織との距離が十分に小さければ人の生体の電気が刺激として植物に影響を与えることが示唆される結果が複数得られており、センサ応答の大きさ(mean)には生体電気の周波数帯と電極の周波数特性とのマッチングなどが複雑に絡み合っているものと考えられる。今後はこの安価でフレキシブルな BDD 電極の

更なる改善や特性評価に加え、電気信号の検出メカニズムなどの研究を進めていく予定である。

【参考文献】

- 1 Backster, C. Evidence of a Primary Perception in Plant Life. *International Journal of Parapsychology* **10**, 329-348 (1968).
- 2 Fromm, J. & Lautner, S. Electrical signals and their physiological significance in plants. *Plant, Cell & Environment* **30**, 249-257, (2007).
- 3 Toriyama, H. Individuality in the anomalous bioelectric potential of silk trees prior to earthquakes. *Science reports of Tokyo Woman's Christian University* **41**, 1067-1077 (1991).
- 4 in *Theory and Methods Vol. first Plant Electrophysiology* (ed Alexander G. Volkov) (Springer, 2006).
- 5 in *Plant Electrophysiology Vol. second* (ed Alexander G. Volkov) (Springer, 2012).
- 6 Ochiai, T., Tago, S., Hayashi, M. & Fujishima, A. Highly Sensitive Measurement of Bio-Electric Potentials by Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes for Plant Monitoring. *Sensors* **15**, 26921-26928 (2015).
- 7 Ochiai, T., Tago, S., Hayashi, M. & Fujishima, A. Highly Sensitive Measurement of Bioelectric Potentials by Boron-Doped Diamond Electrodes for Plant Monitoring. *ECS Transactions* **75**, 233-242, (2016).
- 8 Pecková, K., Musilová, J. & Barek, J. Boron-Doped Diamond Film Electrodes—New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **39**, 148-172, (2009).
- 9 Yasuaki Einaga, S.-G. P., Claude Levy-Clement, Christos Comninellis, Yuri V. Pleskov, John C. Angus and Akira Fujishima. *Electrochemical Applications of Conductive Diamond Electrodes*. (2001).
- 10 Wei, M., Terashima, C., Lv, M., Fujishima, A. & Gu, Z. Z. Boron-doped diamond nanoglass array for electrochemical sensors. *Chemical Communications*, 3624-3626, (2009).
- 11 Fierro, S., Seishima, R., Nagano, O., Saya, H. & Einaga, Y. In vivo pH monitoring using boron doped diamond microelectrode and silver needles: application to stomach disorder diagnosis. *Sci Rep* **3**, 3257, (2013).
- 12 Fierro, S. *et al.* In vivo assessment of cancerous tumors using boron doped diamond microelectrode. *Sci. Rep.* **2**, (2012).
- 13 Yoshimi, K. *et al.* Phasic reward responses in the monkey striatum as detected by voltammetry with diamond microelectrodes. *Neurosci Res* **71**, 49-62, (2011).
- 14 Ochiai, T. *et al.* Boron-doped diamond powder (BDDP)-based polymer composites for dental treatment using flexible pinpoint electrolysis unit. *Electrochemistry Communications* **68**, 49-53, (2016).
- 15 Kondo, T. *et al.* Screen-printed diamond electrode: A disposable sensitive electrochemical electrode. *Electrochemistry Communications* **13**, 1546-1549 (2011).
- 16 Krol, E. Ways of Ion Channel Gating in Plant Cells. *Annals of Botany* **86**, 449-469, (2000).
- 17 Blau, A. in *Applied Biomedical Engineering* (eds Gaetano D. Gargiulo & Alistair McEwan) 83-122 (InTech, 2011).

業 績

【原著論文】

1. Tago, S.; Ochiai, T.; Suzuki, S.; Hayashi, M.; Kondo, T.; Fujishima, A., Flexible Boron-Doped Diamond (BDD) for Monitoring Plants. *Sensors* **2017**, *17*, 1638.
2. Hayashi, M.; Ochiai, T., Tago, S., Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Yahagi, T.; Fujishima, A., Influence of dissolved ions on the water purification performance of TiO₂-impregnated porous silica tubes. *Catalysts*, **2017**, *7*, 158.
3. Ryosuke Tamura; Tsuyoshi Ochiai; Morio Nagata, Comparison of Photocatalytic Activities of Cu/TiO₂ and Ag/TiO₂ in Gaseous- and Liquid-Phases Degradation of H₂S. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **2017**, *9*, 1696.
4. Yuya Takekuma, Tsuyoshi Ochiai, and Morio Nagata, Immobilization of Rhodamine B Isothiocyanate on TiO₂ as Light Harvesting for Zinc Phthalocyanine Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry Letters*, **2018**, *47*, 225-227.
5. Haruki Nagakawa, Tsuyoshi Ochiai, and Morio Nagata, Fabrication of CdS/β-SiC/TiO₂ Tri-composites that Exploit Hole- and Electron-transfer Processes for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 2207-2211.
6. Shanhu Liu, Rui Li, Shengnan Li, Yong Liu, Nakata Kazuya, Tsuyoshi Ochiai, Liqun Mao, Ruimin Xing, Akira Fujishima, Platinum-Copper Bimetallic Alloy Nanocrystal Clusters: Fabrication and Enhanced Electrocatalytic Activity for the Methanol Oxidation Reaction. *ChemComm*, *submitted*.
7. Miyako Ishida, Tsuyoshi Ochiai, Tsukaho Yahagi, Hidenori Saito and Morio Nagata, Z-scheme-type Photocatalyst System for Water-splitting using TiO₂ and Sn₃O₄. *Catalysts*, *submitted*.
8. Reo Eguchi, Morio Nagata, Tsuyoshi Ochiai, Improvement for Interfacial charge transfer (ICT) transitions based on Nb doped TiO₂ electrode with TCNQ. *The Journal of Physical Chemistry C*, *submitted*.
9. Hayato Takada, Morio Nagata, Tsuyoshi Ochiai, Colour-changeable gold lustre polymers applied toward energy storage smart windows. *Electrochemistry Communications*, *submitted*.
10. Ruimin Xing, Xiaojing Liu, Yinxia Xu, Baoshun

Liu, Tsuyoshi Ochiai, Caixia Feng, Ruifeng Chong, Liqun Mao, Shanhu Liu, CdS/ZnS Heterostructured Porous Composite with Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *submitted*.

【総説】

1. 林 美緒; 落合 剛; 田子祥子; 藤嶋昭, TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管の創製と環境への応用可能性. *材料表面* 2017, Vol.2 No.3, 81-88.
2. 落合 剛、田子祥子、林 美緒、藤嶋 昭、光触媒と諸種の技術を組み合わせた複合的水処理技術、セラミックス、2018, 53, 86-89.

【書籍】

1. 落合 剛, “光触媒性能評価と光触媒ミュージアム”(巻末資料). 藤嶋 昭 著『第一人者が明かす光触媒のすべて』ダイヤモンド社, 2017年11月

【口頭発表】

【招待講演】

1. “Effective Design for Environmental and Medical Application of TiO₂ Photocatalysts and Boron-doped Diamond Electrodes” Tsuyoshi Ochiai, International Workshop on Semiconductor Photocatalysis, 2017.7.30, Jinling Hotel, Changchun, P.R.China
2. “Development of a TiO₂-coated Plastic Optical Fiber and Its Photocatalytic Activity” Tsuyoshi Ochiai, Takuya Sato, Rei Furukawa and Morio Nagata, 17th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-17), 2017.10.11, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, P.R.China
3. “Fabrication of a TiO₂-coated Plastic Optical Fiber for Environmental Purification” Takuya Sato, Tsuyoshi Ochiai, Rei Furukawa and Morio Nagata, 17th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-17), 2017.10.11, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, P.R.China
4. “Boron-doped Diamond Powder-based Polymer Composites for Flexible Electrolysis Unit” Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Mio Hayashi, Takeshi Kondo, Akira Fujishima, The 23rd International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of

- Water, Air and Soil(AOTs-23), 2017.11.13, Holiday Inn Hotel & Suite–Clearwater Beach, Florida, USA
5. “国際学会参加および論文発表のすすめ” 落合剛、東京理科大・永田研究室ゼミ合宿特別講演、2017.09.04、ホテルセントビレッヂ、山梨
 6. “Photocatalysis: fundamentals and medical applications” 落合剛、藤嶋昭, 2nd NRW-Fukushima Joint Symposium on Advances in Medicine, 2017.12.02, (一財)脳神経疾患研究所総合南東北病院、福島
- (一般講演)
7. “Analysis of adsorption and decomposition of odor components and tar contents in tobacco smoke on non-woven fabric-supported TiO₂” Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Mio Hayashi, Yasuhisa Akutsu, Morio Nagata, Akira Fujishima, The 2nd International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability (NPM-2), 2017.7.3, National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia
 8. “Comparison of Degradation Behavior in H₂S Degradation using TiO₂-based Photocatalyst and ZnS-based Photocatalyst” Ryosuke Tamura, Toru Kondo, Hidenori Saito, Daisuke Aoki, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, International Workshop on Semiconductor Photocatalysis, 2017.7.30, Jinling Hotel, Changchun, P.R.China
 9. “Z-scheme-type photocatalyst system for water splitting using TiO₂ and Sn₃O₄” Miyako Ishida, Tsuyoshi Ochiai, Tsukaho Yahagi, Hidenori Saito, Morio Nagata, International Workshop on Semiconductor Photocatalysis, 2017.7.30, Jinling Hotel, Changchun, P.R.China
 10. “Surface modification of photovoltaic conversion devices due to interfacial charge-transfer (ICT) transition based on Nb doped TiO₂ electrode with TCNQ” Reo Eguchi, Morio Nagata and Tsuyoshi Ochiai, 7th International Symposium on Energy, 2017.8.16, Mercure Manchester Piccadilly Hotel, Portland St, Manchester, UK
 11. “Effective Design for Environmental Application of TiO₂ Photocatalysts” Tsuyoshi Ochiai, Mio Hayashi, Shoko Tago and Akira Fujishima, 7th International Symposium on Energy, 2017.8.16, Mercure Manchester Piccadilly Hotel, Portland St, Manchester, UK
 12. “Platinum-modified Titanium Electrode for Electrochemical Ozone Generation Prepared by the Multiple Electrostrike Method” Tsuyoshi Ochiai, Mio Hayashi, Shoko Tago and Akira Fujishima, The 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2017.8.29, The Rhode Island Convention Center (RICC), Providence, RI, USA
 13. “Influence of Dissolved Ions on The water purification performance of TiO₂-impregnated porous silica tubes” Mio Hayashi, Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Hiromasa Tawarayama, Toshifumi Hosoya, Akira Fujishima, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2017. 8. 31, Providence, RI, USA
 14. “Color changeable gold luster polymer apply for energy storage smart window” Hayato Takada, Morio Nagata and Tsuyoshi Ochiai, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2017. 8. 31, Providence, RI, USA
 15. “Immobilization of Artificial Light Harvesting System Imitated Plants on TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells” Yuya Takekuma, Tsuyoshi Ochiai, Morio Nagata, The 23rd International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil(AOTs-23), 2017.11.13, Holiday Inn Hotel & Suite–Clearwater Beach, Florida, USA
 16. “光触媒の脱臭・抗菌性能評価法の紹介および医療応用への展望” 落合剛, HOSPEX Japan2017 ソリューションプレゼンテーションセミナー, 2017.11.22, 東京国際展示場
 17. “ホウ素ドーブダイヤモンド電極の特性と植物生体電位センサへの応用” 田子祥子、林 美緒、落合剛、近藤剛史、藤嶋 昭、第 85 回電気化学会、2018. 3. 10, 東京理科大学葛飾キャンパス
 18. “TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管の創製と環境浄化への応用可能性” 林美緒、落合剛、田子祥子、矢矧束穂、俵山博匡、細谷俊史、藤嶋昭、日本化学会第 98 春季年会、2018.3.21, 日本大学理工学部船橋キャンパス
 19. “生物学的処理および光触媒・boron-doped diamond (BDD)電極併用汚水浄化システムの構築と評価” 井手口 真理、佐藤 俊貴、落合 剛、藤嶋 昭、鈴木智順、日本農芸化学会 2018 年度大会、2018.3.16-17, 名城大学天白キャンパス

【ポスター発表】

1. “Flexible Boron-Doped Diamond (BDD) for Monitoring Plants” Shoko Tago, Tsuyoshi Ochiai, Seitaro Suzuki, Mio Hayashi, Akira Fujishima, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2017. 8. 28, Providence, RI, USA
2. “Flexible Pinpoint Electrolysis Unit for Electrochemical Disinfection of Root-canal” T. Ochiai, M. Hayashi, S. Tago, T. Yahagi, K. Hirota, K. Satomura, A. Fujishima, the Continental European and Scandinavian divisions of the International Association for Dental Research Oral Health Research Congress, 2017.09.21, Messe Wien Exhibition & Congress Center, Wien
3. “Evaluation of the Water Purification Performance of TiO₂-impregnated Porous Silica Tubes” Mio Hayashi, Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Hiromasa Tawarayama, Toshifumi Hosoya, Tsukaho Yahagi, Akira Fujishima, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12. 2, Tokyo University of Science, Katsushika, Japan
4. “Evaluation of Flexible Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes for Plant Monitoring” Shoko Tago, Tsuyoshi Ochiai, Seitaro Suzuki, Mio Hayashi, Takeshi Kondo, Akira Fujishima, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12. 2, Tokyo University of Science, Katsushika, Japan
5. “可視光下での水素発生に用いるホール、電子移動の過程を利用した CdS/ β -SiC/TiO₂ 三種複合光触媒の作製”長川暹輝、落合剛、永田衛男、電気化学夏の学校、2017.09.26、八王子セミナーハウス
6. “銅担持酸化チタン及び銀担持酸化チタンによる気相中と液相中における硫化水素の分解挙動の比較”田村亮介、永田衛男、落合剛、電気化学夏の学校、2017.09.26、八王子セミナーハウス
7. “生物学的処理および光触媒・boron-doped diamond 電極併用污水浄化システムの構築とその評価”井手口 真理、佐藤 俊貴、落合剛、森戸祐幸、藤嶋昭、鈴木智順、日本防菌防黴学会 第 44 回年次大会、2017.9.27、千里ライフサイエンスセンター
8. “光触媒酸化チタンの抗菌・親水性効果の検討”黒岩哲良、野村義明、落合剛、中村芳樹、第 76 回 日本矯正歯科学会学術大会、2017.10.19、さっぽろ芸文館
9. “可視光応答型光触媒酸化チタンコーティングの歯科矯正用アンカースクリューへの応用”須藤 智省、菅崎 弘幸、落合 剛、中村 芳樹、第 76 回 日本矯正歯科学会学術大会、2017.10.19、さっぽろ芸文館
10. “Fabrication of CdS/ β -SiC/TiO₂ Tri-Composite Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light Irradiation”長川暹輝、落合剛、永田衛男、Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12.02, 東京理科大学葛飾キャンパス
11. “Analyses of hybrid wastewater purification system using biological treatment, photocatalyst and boron-doped diamond electrode”井手口 真理、佐藤俊貴、落合 剛、藤嶋 昭、鈴木 智順、Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12.02, 東京理科大学葛飾キャンパス
12. “Flexible Pinpoint Electrolysis Unit for Electrochemical Disinfection of Root-canal”落合剛、千葉大有機相互作用研究会、2017.12.19、千葉大西千葉キャンパス
13. “光捕集系を用いた色素増感太陽電池”武隈 侑也、落合 剛、永田 衛男、千葉大有機相互作用研究会、2017.12.19、千葉大西千葉キャンパス
14. “ゼオライトと酸化チタンを複合した光触媒を用いた水中におけるアンモニアの酸化”芳賀 祥子、永田 衛男、落合 剛、千葉大有機相互作用研究会、2017.12.19、千葉大西千葉キャンパス
15. “光合成生物を模倣した光収穫系-色素増感太陽電池”武隈侑也、永田衛男、第 85 回電気化学会、2018. 3. 9、東京理科大学葛飾キャンパス
16. “Photocatalytic hydrogen production and decomposition of hydrogen sulfide under visible light with anti-photocorrosive tri-composite photocatalysts”Haruki Nagakawa, Morio Nagata, 日本化学会第 98 春季年会、2018.3.22、日大理工学部船橋キャンパス
17. “Energy Transfer from Rhodamine B Derivative to Phthalocyanine dye for Light Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells”Yuya Takekuma, Morio Nagata, 日本化学会第 98 春季年会、2018.3.22、日大理工学部船橋キャンパス

【特許】

- (1) 国内特許出願 2 件
- (2) 国内特許登録 2 件

