京都工芸繊維大学

氏　　名	こじま　じゅんこ **小島　順子**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 1043 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　物質・材料化学専攻
学位論文題目	Development of a calibration-free all-solid-state ion sensor chip with inorganic insertion material paste containing β''-alumina （β''-alumina 含有無機インサーション材料を用いたキャリブレーションフリー全固体型イオンセンサチップの開発）
審査委員	(主査)准教授　吉田裕美 教授　前田耕治 教授　田嶋邦彦 教授　中西英行

論文内容の要旨

イオン測定は，環境分析，プロセス制御，臨床医学などの分野で重要な役割を果たしている．その中でもイオン選択性電極(ISE)法は，イオンクロマトグラフィー，原子吸光分光度法，および炎分光測定などの従来の方法と比較して，現場で簡便に測定できることから，1980 年代から臨床医学分野で広く使用されてきた．近年では，内部溶液を含まない全固体型イオンセンサの開発が進められている．内部溶液の代わりに導電性高分子やカーボン素材を内部固体層に使用したイオンセンサが広く研究されたが，電極間の作製再現性はかならずしも良好とはいえず，このことが，ポテンショメトリー方式のイオンセンサにおけるキャリブレーションフリー測定を実現する上で障壁となっていた．

本論文は，β''-alumina と無機インサーション材料からなる新たな内部固体層の組成およびイオンセンサ構造の実験的検証，キャリブレーションフリーイオン測定を可能とするポテンショメトリー方式イオンセンサチップの創製について述べたものである．本論文は，５章で構成されている．

第１章では，社会におけるイオンセンサのニーズおよびイオンセンサの歴史，全固体型イオンセンサにおける近年の研究動向と，キャリブレーションフリー全固体型イオンセンサを開発することの必要性と未解決の課題について紹介し，本論文の目的と概要について述べている．

第２章では，イオンセンサの電位発生の機序について，複数イオンの界面移動速度に基づいた混成電位の概念から説明している．とくに，キャリブレーションフリーには必須である高いセンサ間作製再現性と，安定な電位を示すイオンセンサを開発するための設計指針について議論し，無機インサーション材料 Na0.33MnO2 に対してβ"-alumina を添加する意義について述べている．

第３章では，無機インサーション材料 Na0.33MnO2 からなる内部固体膜の電位安定性に対して，β"-alumina が与える影響を実験的に評価した結果についてまとめられている．添加したβ"-alumina は，Na0.33MnO2 周囲の Na イオン濃度を高める Na イオン供給体としての役割を果た

し，イオン選択膜内の組成に影響されることなく安定な内部電極電位を維持することを見出した．
第４章では，無機インサーション材料 Na0.33MnO2 を内部固体層とした Na イオンセンサが高い作製再現性を示すことを確認した上で，イオン選択膜内に Na イオンが存在しない K イオンセンサへの応用を検討した．Na0.33MnO2 に対して β"-alumina を添加すると K イオンセンサにおいても電位安定性が得られ，標準偏差が± 1.0 mV という高いセンサ間電位再現性も得られることを確認した．
第５章では，無機インサーション材料 Na0.33MnO2 と β"-alumina からなる内部固体層上にイオン液体を含有した膜を被膜することで新たな全固体型参照電極が開発できることを示し，第４章で検討したイオン選択性電極と組み合わせることによって全固体型イオンセンサチップの開発に成功したことについて述べる．医療現場で使用可能な使い捨てイオンセンサを実現するためには，イオンセンサと参照電極が一体化した形のイオンセンサチップにする必要がある．本章で開発したイオン液体膜を被覆した全固体型参照電極は，8 つの電極の測定電位の標準偏差（SD）が± 0.6 mV という高い作製再現性を示した．続いて，同参照電極と第４章で開発したイオンセンサを同一基板上に作製したイオンセンサチップを作製し，ディスポーザブル電極としての性能を評価した．その結果，事前にキャリブレーションを行わない乾燥状態のイオンセンサチップを用いて血清を測定したにもかかわらず，アメリカのクリニカルラボでの測定基準 CFR § 493.931 を満たす測定精度を示した．開発したイオンセンサチップは，参照極と作用極に同一の内部固体層を印刷することにより作製可能で，様々なイオン選択膜にも対応できることから，大量生産に適した全固体型イオンセンサとして有望である．

論文審査の結果の要旨

申請者は，無機インサーション物質 Na0.33MnO2 と固体電解質 β"-alumina からなる内部固体層を利用して，全固体型 K イオンセンサと全固体型参照電極を提案し，これらが一体化した全固体型イオンセンサチップの開発に成功した．従来のものと比較し，格段に高い電位安定性とセンサ間電位再現性を示すため，開発された全固体型イオンセンサチップでは，前処理やキャリブレーション（校正）を必要とせず，乾燥状態のイオンセンサチップを用いてもアメリカのクリニカルラボでの測定基準を満たす測定精度を示している．

学位論文では，キャリブレーションフリー全固体型イオンセンサを開発することの必要性と未解決の課題を提示し（第１章），電位発生の機序を念頭においた高いセンサ間電位再現性と電位安定性を示すイオンセンサを開発するための設計および指針と無機インサーション材料 Na0.33MnO2 に対して β"-alumina を添加する意義について理論的・実験的検証を行い（第 2，3 章），Na0.33MnO2 と β"-alumina からなる内部固体層を適用した K イオンセンサと参照電極，またこれらを一体化したキャリブレーションフリー全固体型イオンセンサチップが開発・評価されている（第 4，5 章）．実用性の高い技術の創成であることはもちろんであるが，高度な学術的考察に裏付けられた研究であると認められる．特に，次の点において，新規性・波及性が高いと判断した． 第１に，無機インサーション物質に固体電解質を添加する方法は，申請者によってはじめて提案された技術であるが，これによって K イオンのみならず種々のイオンセンサを同一の無機インサーション物質で作製することが可能となったことである．特に注目すべきところは，

同技術を参照電極へ応用することによって全固体型参照電極の開発を可能にした点であり，全固体型参照電極としては，申請者によって提案された電極が世界初となる． 第 2 に，開発されたイオンセンサおよび参照電極の電極再現性・電位安定性が，従来の電極として飛躍的に改善された点である．それより両電極を一体化したイオンセンサチップは，キャリブレーションフリーでアメリカのクリニカルラボでの測定基準を満たす精度を示しており，従来から困難とされていたキャリブレーションフリーイオンセンサを実現できるものとして大変意義深い．
なお，本論文は，査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下の論文 2 編を基礎としており，すべて申請者が筆頭著者である．

【学位論文の基礎となった論文】

(1)　Junko Kojima, Kenichi Uchiyama, Yumi Yoshida
Electrochimica Acta, 373, (2021) 137896　[https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137896]
Influence of solid electrolyte upon the repeatability and　reproducibility of all-solid-state ion-selective electrodes with inorganic insertion material paste

(2)　Junko Kojima, Kenichi Uchiyama, Yumi Yoshida
Sensors and Actuators: B. Chemical, 347, (2021) 130625 [https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130625]
Application of a novel ionic-liquid-based membrane reference electrode with inorganic insertion material paste to a calibration-free all-solid-state ion sensor chip