

《様式B》

研究テーマ「水中のナノプラスチックを超高感度で検知可能な複合材料と化学センサへの開発」

研究責任者 所属機関名 国立大学法人 東海国立大学機構 名古屋 大学大学院 工学研究科 物質プロセス工学専攻

官職又は役職 特任助教

氏名 王 涛 メールアドレス wang.tao.n4@f.mail.nagoya-u.ac.jp

研究分担者—1 所属機関名 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院 工学研究科 物質プロセス工学専攻

官職又は役職 助教

氏名 神田 英輝

研究分担者—2 所属機関名 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院 工学研究科 物質プロセス工学専攻

官職又は役職 特任助教

氏名 朱 力

(令和4年度募集) 第35回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

[1] 研究背景および目的

近年、マイクロプラスチック(MP)・ナノプラスチック(NP)による水質汚染が深刻化しており、生態系や人間の健康への影響が懸念されている。最新の研究では、健康な人の血液からもプラスチックが検出され、特に飲料ボトルや食品容器に使われるポリエチレンテレフタレートやポリスチレン(PS)が確認されている[1]。

これまでに開発された NP 検出技術には、FT-IR や電子顕微鏡、GCMS が存在するが、これらの方法は低感度であったり高価であったりするという課題がある[1]。NP は非常に小さいため、既存のセンサでは十分に検出できないのが現状である。

本研究では、チタンと炭素からなる  $Ti_3C_2$  MXene ナノシート( $Ti_3C_2$  MXene)とポリマーの複合材料を用いた U 字型光ファイバーセンサ(UOFE)を開発し、環境水中に存在する NP を高感度に検出することを目指した。

[2] 研究内容

本研究では、エレクトロスピンニング法を用いて  $Ti_3C_2$  MXene とポリマーの複合材料を作製し、それを UOFE に応用した。UOFE は屈折率を基に化学物質を検出できるため、その場分析が可能である。以下の3つの研究項目を中心に進めた：

① エレクトロスピンニング法による複合材料の作製

$Ti_3C_2$  MXene とポリマーをエレクトロスピンニング法によって複合材料化した。この方法により、複合材料は3次元構造を形成し、NP の捕捉効率が向上した。

## ② $\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene/ポリマー膜による吸着サイトの増加

$\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene の層間にカチオン性ポリマーを組み合わせることで、NP を効率的に捕捉するための吸着サイトが大幅に増加した。この層間距離の制御により、NP の高感度検出が可能となった。

## ③ UOFE センサへの応用

作製した  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/ポリマー複合材料を UOFE の表面にコーティングした。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene は、プラズモン共鳴を励起する特性を持ち、屈折率の変化を高感度で検出できた。これにより、NP をリアルタイムで検出することが可能となった。

## [3] 研究成果

本研究において、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene とポリマーの複合材料を UOFE に適用した結果、水溶液中の 10 ppm の PS ナノ粒子を検出し、従来の手法では検出が困難であった NP を高感度で検出することに成功した。そのため、環境水中の NP のリアルタイムモニタリングへの応用可能性が確認された。

## [4] 結論および今後の展望

本研究を通じて、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene とポリマーを用いた光ファイバーセンサによる NP の高感度検出が可能であることが示された。今後は、さらなる感度向上や他のポリマー材料との組み合わせによる検出範囲の拡大を目指し、環境モニタリングや医療応用に向けた実用化研究を進める予定である。

本研究成果は、MP・NP 汚染の監視および公衆衛生保護に貢献することが期待される。また、以上の研究成果は、下記の英語学術雑誌にて公開している。

論文実績 3 件

1. Wang et al., N,N-dimethylformamide detection and refractive index sensing using an electrospun polymer/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene- $\text{TiO}_2$  modified optical fiber sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 417, 15, 2024, 136143.
2. Wang et al., Fiber-Optic Sensor Modified by Electrospun Polymer/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene- $\text{TiO}_2$  for Dimethyl Sulfoxide Sensing, *Talanta*, under review.
3. Wang et al., Modified U-bent optical fiber probe as refractive index-based moisture sensor for biodiesel stability monitoring, *Fuel*, under review.

## 2. 実施内容および成果の説明

### 2.1 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 合成の研究概要

本研究では、LiF および HCl をエッチング剤として用いて、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> の剥離を行った。エッチングと剥離のプロセスにおいて、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> の中間層から Al を選択的に除去することで、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene の形成を達成した。

#### 2.1.1 実験手順

まず、テフロン製の容器と攪拌子を準備し、容器内に 6.0 M の塩酸(HCl)10 mL を添加した。次に、0.6 g の LiF を加え、冷水浴中で 500 rpm で 10 分間攪拌した。LiF が完全に溶解した後、1.0 g の Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> を徐々に加え、反応容器をテフロン製のフタで覆った。換気口を開放した状態で、60 °Cの水浴中で 24 時間反応を行った。反応後、遠心分離機で 3500 rpm で 5 分間遠心分離し、沈殿物を回収した。上層のエッチング溶液を廃棄し、沈殿物を 1.0 M の HCl で 3 回洗浄し、未反応の LiF を除去した。次に、蒸留水で洗浄を続け、上層の溶液の pH が 6 になるまで洗浄を行った。洗浄後、3500 rpm で遠心分離し、沈殿物をさらに蒸留水で洗浄した。その後、得られた Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 溶液を窒素ガス雰囲気中で 1 時間超音波処理を行い、最終的に 3500 rpm で 1 時間遠心分離を行い、上層の黒色溶液を回収した。

#### 2.1.2 結果および考察

図 1 に、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> および Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene の FE-SEM 画像を示す。図 1 (a, b)は、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> の層状構造を示しており、HCl および LiF を用いた反応により Al がエッチングされ、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 層間にナノメートルサイズの間隙が形成されたことが確認された。このエッチングプロセスでは、HCl が Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> から Al を除去し、さらに LiF の添加により生成されたフッ化水素(HF)が Al のエッチングを促進した。Al は、Ti に比べて電気陰性度が高いため、容易に電子を失い、酸化物として形成しやすいことが知られている[2]。

また、図 1(e, f)に XRD スペクトルでは、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene において Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> の(002)ピークが 9.6°から 6.5°にシフトし、39°に位置していた(104)ピークが消失していることが観察された。これにより、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 中の Al がエッチングにより除去されたことが示唆され、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene の剥離が成功したことが裏付けられた。

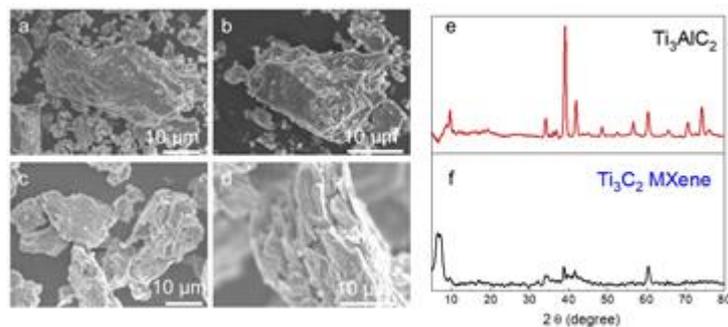


図 1. (a, b)Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> および(c, d)Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene の SEM 画像、(e, f)XRD スペクトル

表 1 に合成された Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene の EDX (エネルギー分散型 X 線分光法) による元素分析の結果を示す。エッチング処理後の Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene では、前駆体である Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> と比

較して、Al 元素の比率が顕著に減少し、その質量比および原子数比がそれぞれ、11.3%と 12.3%であったのに対して、 $Ti_3C_2$  MXene では 1.0%にまで低下した。この結果は、Al 元素がほぼ完全に除去されたことを示している。

一方で、Ti 元素の質量比および原子数比には、エッチング処理後も顕著な変化は見られず、これは  $Ti_3C_2$  MXene の層状構造に Ti が安定して残存していることを示唆している。さらに、 $Ti_3C_2$  MXene では、F 元素の重量比および原子数比が 6.70%と 9.40%に増加した。この現象は、LiF および HCl との反応により、 $Ti_3C_2$  MXene 表面にフッ素を含む表面官能基が形成されたことに起因すると考えられる。具体的には、 $Ti_3C_2$  MXene の表面に存在する O や OH などの官能基が部分的に F に置換され、一部 F 末端となっていると推察される[2]。Al 元素の減少と F 元素の増加は、エッチング処理により Al の除去と  $Ti_3C_2$  MXene の剥離が成功したことを示唆している[2]。

表 1.  $Ti_3C_2$  MXene および  $Ti_3AlC_2$  の EDX 元素(Ti, Al, F, O)分析結果

Element	$Ti_3AlC_2$		$Ti_3C_2$ MXene	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	26.8	49.3	14.7	24.5
F	0.30	0.40	6.70	9.40
Al	11.3	12.3	1.00	1.00
Ti	61.7	38.0	64.4	36.0

## 2.2 $Ti_3C_2$ MXene/PAN-UOFE センサ作製および PS 検知の研究概要

$Ti_3C_2$  MXene/PAN 複合材料は、エレクトロスピンニング法を用いて UOFE にコーティングされた。このセンサは、水溶液中における 10 ppm の PS ナノ粒子の検出に成功し、従来の分析手法では検出が困難であった NP の高感度検出を実現した。

### 2.2.1 実験手順

UPFE はトーチ炎で加熱し、曲げ直径 5.0 mm の U 字型プローブを作製した。 $Ti_3C_2$  MXene/PAN 膜を作製するために、 $Ti_3C_2$  MXene と PAN を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) に加え、25 °C で 12 時間攪拌した。図 2 に示すように、調製された  $Ti_3C_2$  MXene/PAN の DMF 溶液は、黒色を呈し、 $Ti_3C_2$  MXene が均一に分散していることが確認された。さらに、 $Ti_3C_2$  MXene 濃度が 1–15 wt% の範囲では、1 ヶ月経過しても沈殿が見られなかった。

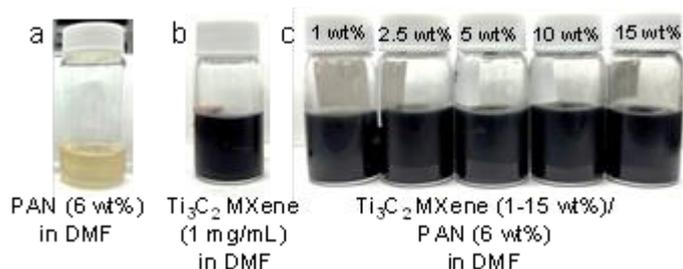


図 2. PAN、 $Ti_3C_2$  MXene および  $Ti_3C_2$  MXene /PAN の DMF 溶液の写真

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN エレクトロスピンニング膜の作製は、以前の研究で報告した方法を使用した[3]。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene (15 wt%)および PAN (6 wt%)の DMF 溶液を用い、UOFE 各面に 20 秒間エレクトロスピンコーティングを施した。

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE の RI 感度は、RI 標準試料に浸漬して測定を行った。既知のエタノール濃度が (0–100 wt%) を用いて 10 種類の RI サンプルを調製し、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE を使用して測定を行った。RI 測定は 25°C で実施した。

ナノプラスチックのモデル物質として PS ナノ粒子を選定し、図 3 に PS の SME 画像を示した。観察された PS は、直径が約 120 nm であり、粒径が揃った均一な構造を持つことが確認された。PS 検出には、1 mg mL<sup>-1</sup> に調製した PS 水溶液を 10, 20, 30, 40, 50, 60 ppm に希釈した試料を用いた。PS 検出の際、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE は、1 mL の水溶液を含むガラスバイアルに浸漬され、その後、UOFE の光透過スペクトルが記録された。また、透過スペクトルにおける最大光吸収波長である 650 nm における光強度も同時に記録された。この方法により、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE による PS の検出が実施された。さらに、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE は、PS 水溶液から取り出され、空气中で光用カスペクトルが回復するのを確認してから、次の PS 試料に再度浸漬し、同様の測定を繰り返した。

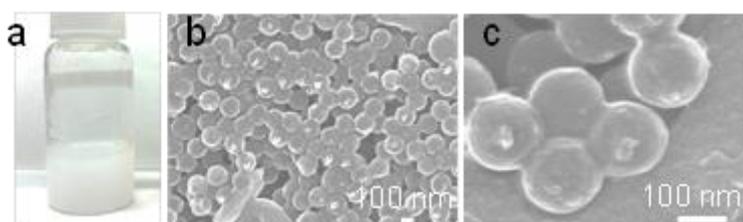


図 3. ナノプラスチックのモデル物質として用いた PS ナノ粒子の SEM 画像

### 2.2.2 結果および考察

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN 複合体はエレクトロスピンニングを用いて UOFE へのコーティングに成功した。また、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE は、水溶液の屈折率に対する感度が向上することが明らかになった。エタノールと水の混合物を RI 標準試料として使用し、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/PAN-UOFE の RI 感度を評価した。図 4 にその結果を示している。図 4a では、650 nm における動的光透過スペクトルにおいて、エタノール濃度が 0–100 wt% の範囲で増加するにつれて、光透過率が減少したことが確認された (RI 最小値は 0 wt% で 1.33、最大値は 80 wt% で 1.36)[3]。さらに、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene (15 wt%)/PAN、PAN および膜修飾を施していない UOFE のエタノール RI 標準液への応答を図 4b に示した。

UOFE の RI 検出原理は以下の通りである。光が光ファイバーのコアに沿って進行する際、少量のエネルギーがエバネッセント波としてクラッドを透過する。その強度は、クラッドと環境の界面からの距離に応じて指数関数的に減衰する。この関係において、 $\lambda$  は光の波長、 $n_c$  はクラッドの RI、 $n_{eff}$  はファイバーの実効 RI を示す[3]。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_{eff}^2 - n_c^2)^{1/2}}$$

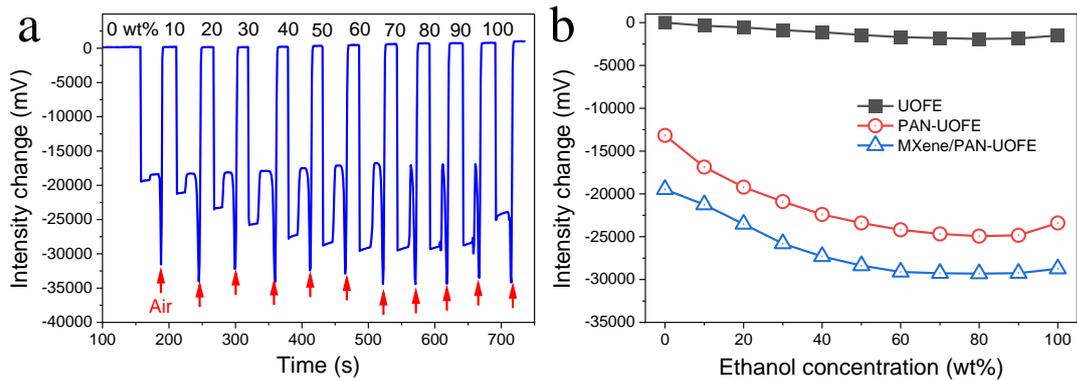


図 4.  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE を用いる屈折率標準試料の測定。(a)動的光透過スペクトル、(b)光透過率とエタノール水溶液濃度の相関

$\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE の RI 感度が向上した理由としては、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN 膜の高い屈折率により、入射光がセンサ表面への露出量が増加し、エバネッセントの侵入深さが増加したことが挙げられる。これにより、周囲の RI に対する感度が向上したと考えられる。

図 5 に  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE を用いた PS 検出結果を示す。PS 濃度の増加に伴い、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE の光透過率は減少した。 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE を PS 水溶液に浸した直後、光透過率が急激に低下する反応が観察された。これは MXene/PAN-UOFE は、各水溶液試料の屈折率を順次に検出した結果である。その後、PS 試料に浸した状態では、光透過率が徐々に増加した。この現象は PAN の水による膨潤に起因すると考えられる。

しかし、PS 濃度が増加するにつれ、光透過率の上昇幅が減少したことから、PS ナノ粒子が膜に吸着する一方で、PAN の膨潤が同時進行していることが示唆された。さらに、PS 水溶液への暴露後、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE の応答は 10 秒以内に元の状態に回復した。この結果から、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE は、迅速かつ繰り返し使用可能な特性を持つことが確認された。

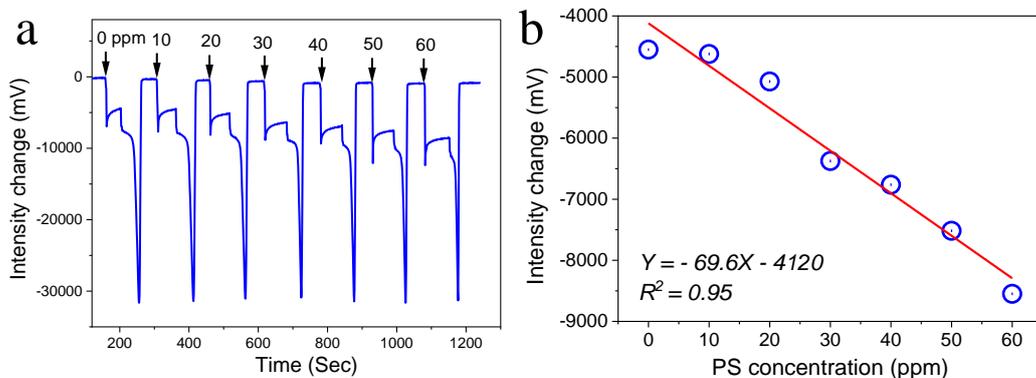


図 5. MXene/PAN-UOFE を用いる PS 検出(a)動的光透過スペクトルおよび(b)検量線

図 6 に  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE および PS を吸着させた状態の  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE 表面の SEM と EDX マッピングを示す。図 6(a, b)の SEM 画像から、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE

は、UOFE 表面に PAN のナノファイバーが互い緻密に織り込まれた膜構造を形成していることが確認された。図 6(c, d)では、EDX 元素マッピングにより、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene に由来する Ti 元素の分布が示されており、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene は数十  $\mu\text{m}$  から数百 nm にわたる広範なサイズの粒子が存在していることが確認された。

図 6(e, f)の SEM 画像では、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE が PS 水溶液に 5 分間浸漬された後、センサ表面に PS のナノ粒子およびその  $\mu\text{m}$  オーダーの凝集体が観察された。さらに、Ti 元素マッピング結果から、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene 付近に PS の凝集体が形成されていることが確認され、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene のナノ空間に PS ナノ粒子が入り込んでいる可能性が示唆された。

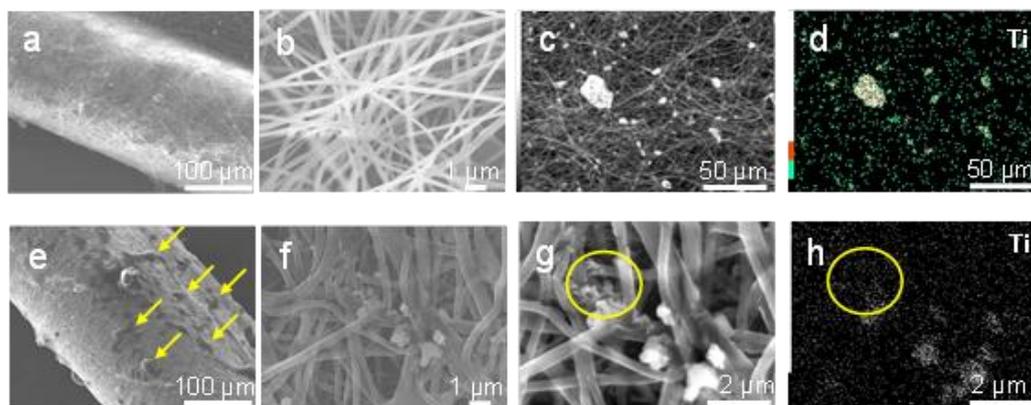


図 6. (a-c) $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE の SEM 画像および(d)膜に存在する Ti の EDX 元素マッピングの画像、(e-g) $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/PAN-UOFE に PS が吸着した SEM 画像および(h)膜の EDX 元素マッピング画像

### 2.3 結論

本研究では、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene とポリマー複合材料を用いた光ファイバーセンサにより、水溶液中の PS ナノ粒子を高感度で検出することに成功し、従来の手法では困難であったナノ粒子のリアルタイムモニタリングの可能性を示した。この技術は、環境水中のナノ粒子汚染監視において有効であり、さらに、将来的にはヒトの血液などの体液中に含まれるナノ粒子の定量にも応用できることが期待される。今後は、センサの感度向上や、他のポリマー材料との組み合わせによる検出範囲の拡大を目指した研究を進め、環境モニタリングや医療分野での実用化を目指す。本研究成果は、マイクロプラスチックやナノ粒子の汚染監視および公衆衛生の保護に貢献することが期待される。

### 2.4 参考文献

- [1] Caldwell, J., Taladriz-Blanco, P., Lehner, R., Lubskyy, A., Ortuso, R.D., Rothen-Rutishauser, B., Petri-Fink, A., 2022. The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles. *Chemosphere* 293, 133514.
- [2] Wang, T., Zhu, L., Zhu, W., Kanda, H., 2023. Direct synthesis of hydrogen fluoride-free multilayered  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$  composite and its applications in photocatalysis. *Heliyon* 9, e18718.
- [3] Wang, T., Zhu, L., Yue, Y., Asghari, M.R., Samani, B.H., Yamamoto, T., Mukai, Y., Kanda, H., 2024. N,N-dimethylformamide detection and refractive index sensing using an electrospun polymer/ $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene- $\text{TiO}_2$  modified optical fiber sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 417, 136143.