

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月24日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310054

研究課題名（和文）規則性2次元ナノポーラス材料を用いた揮発性芳香族化合物ガスセンサ用  
検知膜の創製研究課題名（英文）Preparation of receptor films for volatile aromatic vapors using  
nanoporous layered materials.

研究代表者

石井 亮（ISHII RYO）

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：40356431

研究成果の概要（和文）：規則性2次元ナノポーラス材料を用いた揮発性芳香族化合物ガスセンサ用検知膜を創製するため、当該蒸気に親和性を有する細孔の構築と材料の集積化の課題を実施した。その結果、材料粒子をセンサ基板上に集積させることにより感度を向上させることができた。また、当該蒸気に親和性を持つ官能基を細孔に導入した材料を調製した。材料の評価により感度向上の効果を実証し、さらなる感度向上のための細孔設計指針を明確にできた。

研究成果の概要（英文）：We have studied syntheses of novel microporous layered materials having affinity with volatile aromatic vapors and preparation of the corresponding film on electrodes in order to prepare the receptor of gas-sensing devices for the aromatic vapors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	6,300,000	1,890,000	8,190,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：環境保全技術、環境材料、有害化学物質、ガスセンサ

## 1. 研究開始当初の背景

揮発性有機化合物（以下、VOC）ガスの室内濃度の規制強化により、VOCに属する揮発性芳香族化合物（以下、AVOC）ガス濃度を測定する技術が求められている。例えば、厚生労働省が定めた室内空気汚染に掛るガイドライン（厚生労働省、2002年）によれば、室内VOC規制濃度は、キシレン0.2 ppm、トルエン0.07 ppm等となっている。これらの濃度レベルは、市販のAVOCガスセンサよりも1桁以上低い。高感度な室内AVOCガスセ

ンサの研究開発が進められている。しかしながら、現時点において、適当な検出原理がなく、実用的なセンサが開発されていない。

水晶振動子マイクロバランス法（以下、QCM）を用いたガスセンサは、検出膜に吸着したガス分子の重量変化によって濃度を測定する機構を持つ。当該ガスセンサは、構成が簡素、かつ低消費電力等の利点があるが、AVOCガスを高濃度に吸着する検出膜がなく、検出膜の創製が実用化の課題となっていた。

我々は、AVOCガス用の検知膜として有効な、

規則性 2 次元ナノポーラス材料を開発した(R. Ishii *et al.*, J. Mater. Chem., 16 (2006) 4035)。本材料は、有機無機ハイブリット材料であり、有機と無機材料の両方の長を有している。本材料は、有機と無機のプロックを組み合わせて細孔骨格を作る(分子ビルディング手法)という従来の多孔性材料とは異なるアプローチをとっている。この手法は、特定の分子を捕集するための細孔を設計しやすいという大きな長を有している。また、得られる材料は板状の微粒子であるため、膜部材として利用可能である。

本材料を検知膜とした QCM ガスセンサを作成して予備的に評価したところ、当該検知膜は、従来の高分子材料には見られない敏速な応答性を有し、さらに、無機多孔性材料では得られない高い AVOC ガス吸着性(トルエンガスに換算して 8 ppm/Hz)を有することが分かった。このような両方の長を兼ね備えた検知膜は存在せず、QCM ガスセンサ用検知膜としての適用が期待された。

しかしながら、本材料を AVOC ガスセンサ検知膜として実用に供するには未だ感度が十分ではなく、必要な感度を得るためには、検知膜の AVOC ガス吸着性を 100 倍以上(感度にして 0.08 ppm/Hz 以上)に高める必要があった。そこで当該規則性 2 次元ナノポーラス材料の設計手法をさらに発展させれば、AVOC ガス吸着性を 100 倍以上高めることが出来ると考え、本研究を提案するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、当該材料を基にした、親 AVOC 細孔の構築と集積化(膜化)の課題を研究期間内に実施し、それらの感度向上に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。また、得られた効果を組み合わせることにより、実用に資する 100 倍以上の感度向上を目指した。

## 3. 研究の方法

規則性 2 次元ナノポーラス材料からなる検知膜の AVOC ガス感度向上のため、以下の 2 課題について実施した。

### (1) 二次元ナノポーラス材料の均一多層膜の形成の検討

AVOC ガス感度を向上させるには、材料粒子を高密度に集積させる必要がある。そのためには、当該粒子からなる均一多層膜を水晶振動子上に形成することが不可欠である。そこで、当該材料からなる均一膜形成条件の抽出とその最適化を行った。さらに、検知膜の吸着容量を増加させるため、当該材料からなる均一膜の多積層化を行った。

### (2) 親 AVOC ガス官能基を導入した新規規

則性 2 次元ナノポーラス材料の合成及び当該材料膜の AVOC ガス感度評価

AVOC ガスに親和性を有するアミノフェニル部位に着目し、当該官能基部位を骨格に有する規則 2 次元ナノポーラス材料の合成を行った。この際、AVOC ガスの吸着性を向上に寄与する高比表面積化を達成させるため、アミノフェニル部位の間にスペーサー部位を挿入する新たな方法を検討した。得られた材料について(1)の検討に基づいた均一検知膜の作成を行い、その AVOC ガス検知性能が目的とする感度向上にどの程度寄与するかを評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 二次元ナノポーラス材料の均一多層膜の形成の検討

#### ① 二次元ナノポーラス材料の電極表面への担持方法の検討

二次元ナノポーラス材料を水晶振動子の検知膜とするためには、材料粒子が電極表面に良好に結合させることが応答感度の観点から必要である。そこで、電極表面を化学修飾することによって材料粒子との結合性を高め、その際の応答感度を比較した。

電極表面処理は、チオール化合物を電極表面に吸着させることにより行った。チオール化合物としては、3-mercaptopropyltrimethoxysilane と 2-aminoethanethiol の 2 種類の化合物を用いた。また、二次元ナノポーラス材料として、ビフェニル部位を架橋した ilerite (以下、BESB-ilerite) を用いた。吸着方法は以下のように行った。水晶振動子をアセトン中で 30 分間超音波処理し、アセトンで洗浄した。加えて蒸留水中で 5 分間超音波処理し、メタノールで洗浄した。その後、3-mercaptopropyltrimethoxysilane あるいは 2-aminoethanethiol のメタノール溶液(濃度  $1 \times 10^{-2}$  mol/L、5 g) に 3 時間浸漬した(以下、3-mercaptopropyltrimethoxysilane と 2-aminoethanethiol を吸着した水晶振動子をそれぞれ MELT および AELT とする)。BESB-ilerite の懸濁液 (0.08 mg/dm<sup>3</sup>, 5 g) を調整し、その懸濁液中に MELT もしくは AELT を浸漬した。一晚経過後、水晶振動子を引き上げ、40 °C で乾燥した。

Fig. 1 に BESB-ilerite を未処理電極、MELT、AELT に BESB-ilerite に担持した際のトルエンガス (200 ppm) に対する応答挙動を比較した図を示す。

未処理電極に担持した BESB-ilerite は、トルエンガスの導入とほぼ同時に共振周波数応答し、その値が減少した。トルエン分子

が BESB-ilerite に吸着し、膜の重量が増加したためと考えられる。その後、キャリアガスである窒素ガスに切り替えたところ、共振周波数は徐々に増加した。トルエン分子が膜から脱離し、膜の重量が減少したためである。しかしながら、その周波数は、2 時間以上経過してもトルエンガス導入の前の値に戻らなかった。これに対して、MELT および AELT に担持した BESB-ilerite は、トルエン分子の脱離挙動が改善した。両者とも、トルエンガスの導入後のキャリアガスの切り替えにより速やかに共振周波数が減少した。両者を比較して AELT は、よりベースラインへの回帰性がよく、トルエン分子の吸脱着が可逆的に行われていることが分かった。

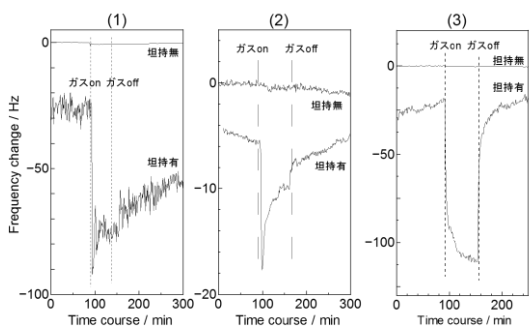
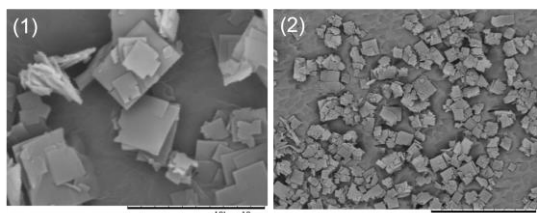


Fig. 1 未処理電極およびチオール化合物を吸着処理した電極に担持した BESB-ilerite のトルエンガス (200 ppm) に対する周波数応答の比較; (1) 未処理、(2) MELT、(3) AELT。

加えて、トルエンガス導入前後の周波数変化が AELT に担持した BESB-ilerite が 3 つの電極の中で一番大きく、感度が一番高いことが分かった。AELT の応答が良好でかつ感度が高かった理由は、2-aminoethanethiol で修飾した電極表面に BESB-ilerite 粒子が最も強く結合したためと考えられる。2-aminoethanethiol は、そのチオール部位と電極表面の金原子とが反応し吸着固定化される。そのため、吸着後の表面には塩基性のアミノ基が存在する。これに対して、BESB-ilerite 粒子の表面には酸性のシラノール基が存在するため、両者は強く結合したと推測される。この強い結合により BESB-ilerite 粒子は、電圧の印加によって振動する水晶と共振し、結果的に可逆的な応答と高い感度を保持することとなったと考え



られた。

Fig. 2 BESB-ilerite 粒子と AELT 上の同粒子の SEM 画像; (1) BESB-ilerite 粒子、(2) AELT 上の同粒子。

Fig.2 に BESB-ilerite 粒子と AELT 上の BESB-ilerite 粒子の SEM 画像を示す。BESB-ilerite 粒子は板状であった。AELT 上においても板状粒子が観察されることから、BESB-ilerite 粒子が破壊されることなく担持されていることが確認できた。また、粒子は積層しておらず、均一に担持されていることが分かった。

さらに、担持量を上げて多層構造を形成する検討を行った。しかしながら、トルエンの吸脱着に伴う周波数の再現性及び感度の低下が見られた。その理由は、担持量が増加することにより、表面と直接結合していない BESB-ilerite 粒子が増加したためと考えられる。直接結合していない粒子が増加することにより、担持されたすべての粒子が水晶の共振に追従できなくなり、応答再現性や感度が低下したものと推察される。そのため、多層化は必ずしも感度の向上に寄与しないと結論し、多層化を伴わない単一膜での感度向上に方針を変更して以下の検討を実施した。

## ② 二次元ナノポーラス材料の感度及びセンサ基本性能の評価

AELT 上の BESB-ilerite の感度及びセンサ基本性能について評価を行った。この際、AELT 上に担持した BESB-ilerite 粒子の担持量は、 $7.4 \mu\text{g}$  であった。以下、BESB-ilerite を担持した AELT を B-AELT と呼ぶ。B-AELT に 193 から 483 ppm の濃度範囲のトルエン蒸気を暴露した際に生じた周波数差のプロットを Fig. 3(a) に示す。

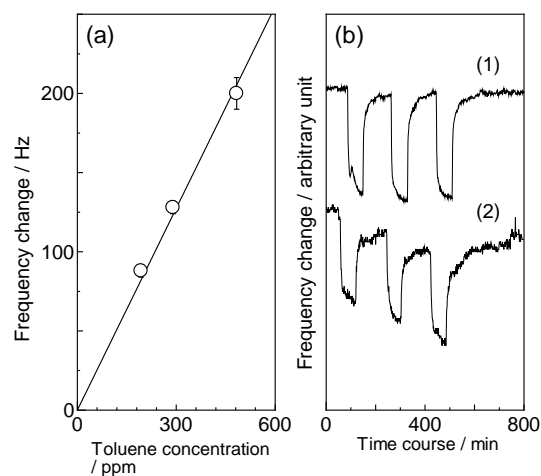


Fig. 3 B-AELT の周波数応答に関するトルエン蒸気の濃度依存性及び繰り返し安定性: (a) 濃度依存性、(b) 繰り返し安定性 ((1) は

B-AELT、(2)はポリスチレン)。

B-AELT は、測定範囲において線形的な応答を示した。その感度は、2.4 ppm/Hz であった。この値は、提案当初の感度値である 8 ppm/Hz よりも 3 倍以上高く、均一膜形成が感度に効果的であることを示した。キャリアガス暴露下での B-AELT のドリフト値が 2Hz であることから、その測定下限値は  $3\sigma = 6$  Hz 程度と計算される。上記の感度値から濃度下限値を計算すると、現状の濃度下限値は 14 ppm と計算された。この値は、作業環境におけるトルエン蒸気の許容濃度 (50 ppm) を下回っており、B-AELT は作業環境測定用のセンサとしての能力を有することが分かった。

トルエン蒸気 (298 ppm) に 3 回暴露した際の B-AELT の周波数応答挙動を Fig. 3(b) に示す。また、比較として有機高分子であるポリスチレンを担持した電極の応答挙動を示した。ポリスチレンの場合、トルエン蒸気に繰り返し暴露されることにより、そのベースラインが徐々に減少した。その原因のひとつは、ポリスチレンに吸着したトルエンが、トルエン蒸気の暴露後に完全に脱離せず、ポリスチレン内部に留まることにより生じたものと考えられる。それに対して A-ELT は繰り返し暴露によってもベースラインは安定しており、暴露前後の周波数差もほぼ一定であった。これは、トルエン分子の BESB-ilerite の表面への吸着脱着が可逆的に起こっているためと考えられる。応答の繰り返し安定性は、ガスセンサの実用化の観点から重要であり、規則性 2 次元ナノポーラス材料は、繰り返し安定性の観点から従来検知膜として用いられる有機高分子よりも優れていることが今回の研究から明らかになった。

本節の結論として、2 次元ナノポーラス材料の均一多層膜の構築方法について検討を行ったところ、電極の表面処理とその表面への材料粒子の均一担持により、トルエン蒸気の感度を 3 倍程度引き上げるができた。加えて、センサの基本的性能である繰り返し安定性について 2 次元ナノポーラス材料は従来の有機高分子材料よりも優れていることを示すことができた。

(2) 親 AVOC ガス官能基を導入した新規規則性 2 次元ナノポーラス材料の合成及び当該材料膜の AVOC ガス感度評価

① 親 AVOC ガス官能基を導入した規則性 2 次元ナノポーラス材料の合成

親 AVOC ガス官能基であるアミノフェニル部位を細孔骨格への導入について検討した。導入方法は、アミノフェニル部位を持つシラン化合物とスペーサー分子を同時に ilerite

の層間に導入することによって行った。本方法を用いることにより、アミノフェニル部位が層間のシラノールと反応して固定化されると同時に、スペーサー分子が層間を保持し、アミノフェニル部位を表面に有する細孔が形成すると考えられる (Fig. 4)。

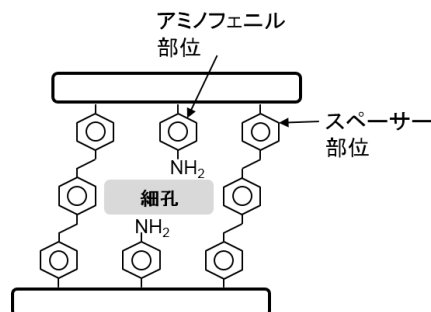
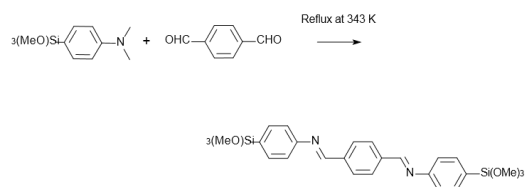


Fig. 4 親 AVOC 細孔のモデル図

スペーサー分子を合成する反応として Scheme 1 の反応を用いた。

スペーサー分子の合成は Scheme 1 の反応を用いた。1,4-Phthalaldehyde (0.13 g) と *p*-aminophenyltrimethoxysilane (0.44 g、以下 APhS) を tetrahydrofuran 16 mL 中に溶解し、さらに硫酸マグネシウム (0.5 g) を加えて、343 K で 12 時間還流した。還流後、溶媒をエバポレーターにて除去した。得られた固体に dichloromethane 20 mL を加えてろ過し、反応溶液とした。

Scheme 1 スペーサー分子の合成反応



得られたスペーサー分子を用いて規則性 2 次元ナノポーラス材料の合成を行った。層状化合物として ilerite を用いた。プロトン化した ilerite (0.2 g) を *n*-hexane (1.2 mL) と混合した。この試料を 4 本用意した。さらに、上記反応溶液に APhS を加えた溶液を 4 種類調製した。スペーサー分子と APhS の量とモル比は Table 1 のとおりである。スペーサー分子と APhS を含む反応溶液 (10 mL) を上記の ilerite に加え、室温で 1 週間攪拌した。攪拌後遠心分離を行い、固形分を乾燥した。その後さらに ethanol (15.8 g) を加えて 343 K 一日にて攪拌し、ろ過して室温乾燥した。

Table 1 スペーサー分子と APhS の混合比

	スペーサー分子 / mol	APhS / mol	モル比
Product 1	$3.5 \times 10^{-4}$	0	1:0
Product 2	$1.8 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-4}$	1:3
Product 3	$1.1 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	1:9
Product 4	0	$12 \times 10^{-4}$	0:1

得られた2次元規則性ナノポーラス材料のX線回折パターンをFig. 5(a)に示す。2 $\theta$  = 5°付近にあるピークは、層状構造を持つナノポーラス材料の層間距離に相当するピークである。そのd値は、product 1からproduct 4に対して、d = 1.89、1.89、1.86、1.67 nmであった。その値は、APhSの増加に伴って減少し、当該分子のみである場合にもっとも小さいd値を示した。スペーサー分子はAPhSよりも分子長が長いため(Fig. 4参照)、スペーサー分子の量が減少すると、層間距離は、APhSの分子長を反映して短くなったと考えられる。

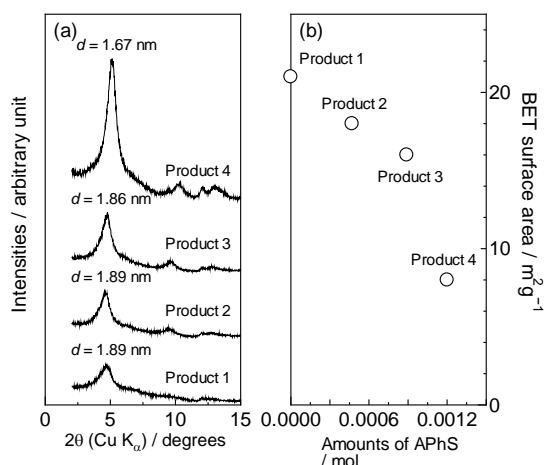
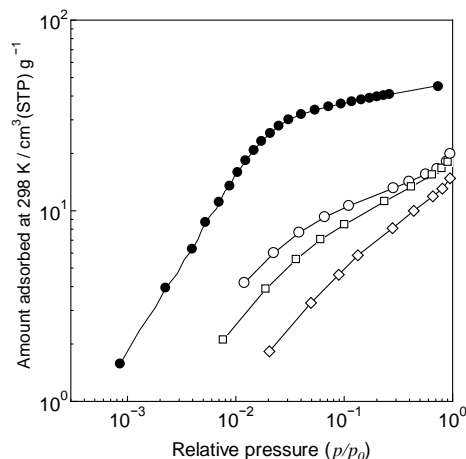


Fig. 5 Product 1-4のXRDパターンとBET比表面積のAPhS添加量依存性：(a)XRDパターン、(b)BET比表面積

Fig. 5(b)にproduct 1からproduct 4のBET比表面積の値を、APhSの添加量を横軸にしてプロットした結果を示す。BET比表面積は、APhSの増加とともに減少した。特にproduct 1からproduct 3の減少に比べて、product 3からproduct 4の減少が大きく、スペーサー分子の不在が比表面積の低下に影響することが示唆された。以上のことから、今回合成したスペーサー分子が層間の空隙を保持することに効果があることを確認した。他方で、その比表面積は低かった。その原因は、スペーサー分子がフェニル部位の配向により、予想したような直線状の分子構造を持たず、より短い分子長になっているためと推測され

た。Product 1から3のトルエン吸着能を評価するため、トルエン蒸気吸着測定を行った。その結果をFig. 6に示す。また、比較のため、BESB-ileriteの結果も併せて示した。Product 1から3までのトルエン吸着量は、全相対圧の範囲で1.8 cm<sup>3</sup>/gから20 cm<sup>3</sup>/gであり、BESB-ileriteの吸着量に比べて低かった。その原因は、主に比表面積の違いによる



ものと考えられる。Fig. 6 トルエン蒸気吸着等温線：product 1 (○)、product 2 (□)、product 3 (◇)、BESB-ilerite (●)

すなわち、BESB-ileriteの比表面積は508 m<sup>2</sup>/gであり、product 1、2、3の比表面積(21-16 m<sup>2</sup>/g)と比較すると、30倍以上の表面積を持っている。その比表面積の差が、吸着量の差としてあらわれたと推察される。他方、単位面積あたりのトルエン吸着量は、product 1-3の方がBESB-ileriteよりも高く、親AVOC官能基であるAPhS基の存在がトルエン吸着に寄与していることを示唆した。

## ② 親AVOCガス官能基を導入した規則性2次元ナノポーラス材料膜のAVOCガス感度評価

アミノフェニル基を最も多く含むと考えられるproduct 3を水晶振動子の検知膜として用い、トルエン蒸気に対する応答を評価した。検知膜は前節と同様の方法で調製した。トルエン蒸気483 ppmでの応答挙動をFig. 7(a)に示す。BESB-ileriteの場合と同様に応答の繰り返し安定性は高かった。一方、その応答は-32 Hzであり、BESB-ileriteの6分の1程度であった。その濃度依存性をFig. 7(b)に示す。応答は濃度に対して直線的に増加し、センサとして利用可能であることを示したが、その感度は13 ppm/Hzであり、BESB-ileriteと同等であった。

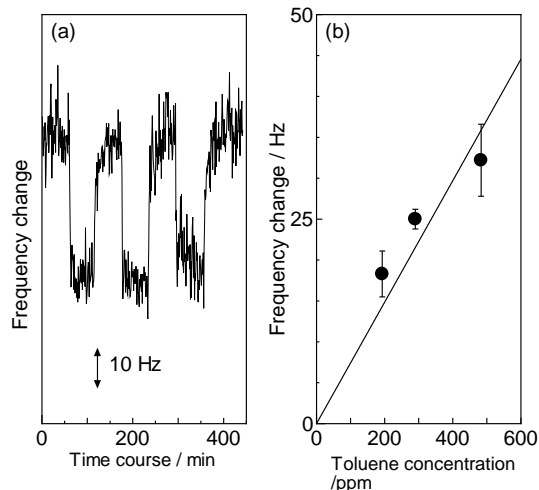


Fig. 7 product 3 を検知膜とした水晶振動子のトルエン蒸気に対する応答と応答の濃度依存性：(a) 応答挙動、(b) 濃度依存性

以上まとめると、APhS を導入した新規 2 次元ナノポーラス材料新たに合成し、BESB-ilerite との比較を行った。この新規材料による検知膜は BESB-ilerite に比べて分子形状識別に有利なタイトな空孔を有するが、同時に比表面積が低いという特性を有する。その結果、感度は BESB-ilerite の方が高いことが確かめられた。しかし、その検知膜は低比表面積のため高い感度を示さないことが分かった。比表面積の向上は、今回実施したスペーサー分子を用いた方法により十分可能であり、今後分子長の長いスペーサー分子の設計と合成により改善を図りたい。

本研究により、規則性 2 次元ナノポーラス材料がガスセンサ用検知膜に有用であることをさらに示すことできた。目標であった感度の 100 倍向上は達成できなかったが、検知膜材料の重要な分子設計指針が明確になった。今後、本研究によって得られた貴重な知見を基に感度の向上について検討を進めていく予定である。

#### 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 石井 亮、長縄 竜一、西岡将輝、花岡隆昌、Microporous Organic-inorganic Nanocomposites as the Receptor in the QCM Sensing of Toluene Vapors、Analytical Sciences、査読有、29 巻、2013、283 - 289、DOI: 10.2116/analsci.29.279.

- ② 石井 亮、層間架橋体の新規合成手法の

開発、Adsorption news、査読無、26 巻、2012、14-20、

[http://www.j-ad.org/ads\\_news.html](http://www.j-ad.org/ads_news.html)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 石井 亮、長縄 竜一、西岡 将輝、花岡 隆昌、ビフェニレン架橋型層状化合物を用いたトルエンガス検出の試み、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2013 年 1 月 9 日
- ② 石井 亮、Porous Biphenylene-bridged Layered Silicates for VOC Gas-sensing、2012 Sendai Symposium on Analytical Sciences (日本分析学会東北支部主催)、仙台、2012 年 11 月 10 日
- ③ 石井 亮、長縄 竜一、花岡 隆昌、水晶振動子マイクロバランス法を用いた多孔性オルガノピラードクレイのトルエンガス吸着挙動、粘土科学討論会、名古屋、2010 年 9 月 4 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：多孔性有機無機ハイブリット膜を用いたガスセンサとその製造方法

発明者：長縄 竜一、石井 亮、西岡将輝、花岡隆昌

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2010-198055

出願年月日：2010 年 9 月 3 日

国内外の別：国内

[その他]

- ① 石井 亮、長縄 竜一、芳香族系 VOC ガス検知用センサ、産総研オープンラボ 2012、つくば、2012 年 10 月 25-26 日

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 亮 (ISHII RYO)

独立行政法人産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：40356431

(2) 研究分担者

長縄 竜一 (NAGANAWA RYUICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：40357637