

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810076

研究課題名(和文)多孔性金属錯体をセンシングマテリアルとするガス分析デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of the gas sensing device with metal-organic frameworks

研究代表者

大平 慎一(Ohira, Shin-Ichi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授

研究者番号：60547826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高いガス吸蔵性が知られている多孔性金属錯体(metal-organic frameworks, MOF)を感応剤とするガスセンサーの開発を進めてきました。特に、金属イオンと配位子の組み合わせにより、大きく異なるガスへの選択性や吸蔵量の特性をMOFの中でも、ガス種に対するケモクロミズムを示すものに注目し、従来のMOFを利用したガスセンシングよりも高い選択性と感度を持つ手法を開発してきました。銅イオンとベンゼントリカルボン酸からなるMOFが水分子の吸着により特異的な色の変化を示し、加熱なしで脱着可能な性質によるセンサーは、工業用ガス中微量水分の検出に有用であることを実証しました。

研究成果の概要(英文)：The gas sensor with metal-organic frameworks (MOF) has been developed. It is well known that MOFs strongly absorbed gas molecules. There are many kinds of gas sensor based on MOF. In the present study, the selectivity and sensitivity has been improved by focusing on the properties of MOF's chemochromism. In the reported MOF sensor, the detection methods are based on weight change. However, the detection with photo absorptivity of solid MOF by gas molecules are strongly effective to improvement of selectivity and sensitivity. The developed sensor was effective especially for monitoring of trace water in industrial gases.

研究分野：分析化学

キーワード：ガスセンサー 多孔性金属錯体

## 1. 研究開始当初の背景

ガス分析は、大気環境や排出量監視のみならず、大気における物質の動態解析、化学兵器テロ対策、非侵襲的な医療診断のための呼気分析など幅広い目的で行われている。大気環境モニタリングにおいては、現在、測定対象の物性に基いた異なる原理の専用分析計が広く用いられている。最近では、ソフトイオン化質量分析計により一斉モニタリングすることも可能となってきた。しかし、同じ質量電荷比を持つ成分の識別は困難である上、専門知識の必要性、コストの問題からあらゆる場所で同時に連続計測するには、ハードルが高い。ガス分析では、ある地点における時間変化のみならず、空間的なガス濃度分布の把握が重要である。また、呼気分析を医療診断技術として確立するには、統計的な有用性の提唱、閾値の設定が必要であり、多方面に配布して容易に測定可能な分析デバイスが望まれる。このように、特定のガス成分を高感度に検出するセンシングデバイスには、科学的にも実用的な面からもニーズが高い。

これまでに、固相表面を捕集・反応・吸光度検出の場とするガスセンシングデバイスを開発した。反応剤として、 $\text{NO}_2$ イオンのセルフカップリング反応試薬 (8-aminonaphthylsulfonate, 8-ANS),  $\text{NO}_2$ を取り込むことでリバーシブルに呈色する calix[4]arene 誘導体、 $\text{CN}^-$ と  $\text{OH}^-$ が置換することでビタミン  $\text{B}_{12}$  を生成して呈色する cobinamide を用い、固相表面への高効率な捕集濃縮と固相の透過光による吸光度検出により高感度なセンシングデバイスを実現した。特に、8-ANS については、大気化学において関連の深い  $\text{NO}_2$  と  $\text{O}_3$  のいずれとも反応して異なる発色を示すことから同時分析を実現し、5分の測定時間で都市大気のモニタリングに十分な検出感度を得た。しかしながら、対象ガスや必要な感度に対応した反応系を探索する必要があるため、適応可能な測定対象や試料が限定されていた。

最近、金属イオンと配位子が3次元ネットワークを形成し、内部にナノスケールの細孔を持つガス吸蔵材料、多孔性金属錯体 (Metal Organic Framework, MOF) が注目されている。また、高いガス吸着特性を持つ MOF の重量変化によりガス成分を検出するセンサーも報告されている。しかし、MOF のガス選択性は、細孔のサイズや極性によってのみ制御されるため、単に重量変化をとらえるだけでは、十分な選択性や感度は得られていない。また、実試料の測定へ応用した報告例はない。MOF 材料は、金属イオンと配位子の組み合わせや有機配位子の構造など分子設計の自由度が高い。この利点を活かし、物質捕集に伴って呈色や蛍光を生じるケモクロミズム材料が報告されるようになってきた。MOF のケモクロミズムについては、ベンゼン誘導体の官能基の違いを認識して異

なる波長の蛍光を生じるなど、物質への高い選択性が分子設計により実現されている。MOF による選択的ガス捕集やケモクロミズム官能基導入に関するノウハウの蓄積も進んでおり、目的物質に対する選択的な捕集やケモクロミズムを自在に制御することも実現しつつある。つまり、MOF によりターゲット検出のための反応系を主体的に構築することが可能となり、測定対象物質を大きく広げることができる。本研究では、目的物質を取り込み選択的ケモクロミズムを示す多孔性金属錯体 (MOF) の固体薄膜をセンシングマテリアルとすることで多様なガス成分に対応可能なガス分析デバイスの基盤技術を開発する。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、測定対象に応じた多孔性金属錯体 (MOF) をセンシングマテリアルとすることで、あらゆるガス成分を測定可能な MOF ガスセンサーのプラットフォーム技術の開発を目的とする。そのために、MOF 薄膜の形成法、固体薄膜の吸光度や蛍光の高感度検出法、定量的なガス捕集のための試料ガスチャネルの構造を確立する。本研究では、最もよく知られている MOF である銅とトリメシン酸からなる Cu-BTC が水分子を吸着して特異的なクロミズムを示すことを利用したセンサーの開発により、センシングセルの構築・改良、薄膜形成方法の確立、実試料への展開を図っていく。

## 3. 研究の方法

センシング材料である多孔性金属錯体 (MOF) を変えることで多様なガス成分を測定可能なデバイスの基板技術を開発し、実試料測定による評価・改良を進めていく。MOF 薄膜の形成、検出機構の開発、測定対象を定量的に捕集可能なデバイス設計により高感度化をはかり、実試料へと応用する。

## (1) 検出セルの改良

これまでの固相表面を反応場とする光ファイバセンサでは、薄層クロマトグラフィー用のシリカゲルプレートに発色試薬を含浸したり、フィルター上に沈着したりして固定化し、その表面に試料ガスを吹き付けることで固体表面にガス成分を捕集・発色させると同時に、その場で光ファイバーにより導入した検出光の減衰を固相の反対側で検出する手法をとってきた。感応膜表面の反射光ではなく、透過光を検出することで、シグナル/ノイズ比を得ることができ、感度を向上できた。本研究では、さらに、試料ガスをも透過させることで、ガス成分の捕集特性の向上と、吸光度検出における光路長の増加を同時に図った。

## (2) MOF 固定化膜の形成法

ガス成分を捕集して発色反応を示す感応剤の固定は、センサーの長期安定性の鍵を握る。多孔質膜材料、イオン交換体など種々の基剤、

結晶サイズを制御した沈着法、金属イオンの錯形成による固定化法や、膜の中でMOFを合成する in-situ 合成法といった固定化方法を検討した。

### (3) 応答特性の評価

産業用ガス中の微量水分の検出により、本システムの有用性を評価した。また、測定結果をキャビティーリングダウン分光法による検出結果と比較した。

## 4. 研究成果

### (1) 検出セルの改良

10種類もの検出セルを試作して評価し、改良を重ねた結果、図1のセルを考案した。このセルでは、試料ガスおよび検出光のいずれもMOF固定化膜を透過することでガス成分の捕集と生じた発色を同時に検出することが可能である。また、従来法よりも光路長が長くなり、感度特性も向上した。

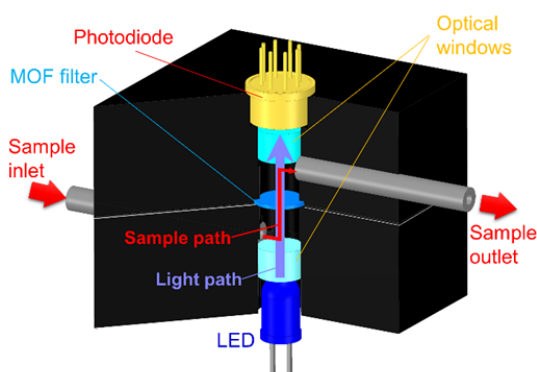


図1 MOFを感応剤とするガスセンサー

### (2) MOF固定化膜の形成法

感応剤であるMOFの固定化のため、基材と固定化方法を検討した。20種類もの材料からガラスペーパーが最適であることを見だし、さらに、MOFの材料である金属イオンと配位子を材料の中で反応させることで、材料のポア内に微結晶を高密度で形成することができた。図2に形成した膜のSEM画像を示す。微結晶の形成には、繰り返し合成が適していたが、図2では、繰り返し回数を増やすことでより高い密度でMOFが固定化されていることが示されている。

このように、in-situで繰り返し合成することで得た膜と先述のセルにより微量水分を検出したところ、図3に示すように、高い感度と早い応答時間を得ることができた。

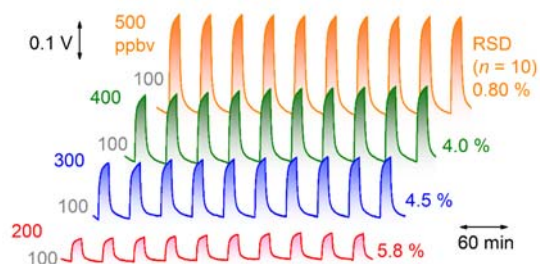


図3 産業用ガス中微量水分の高感度検出

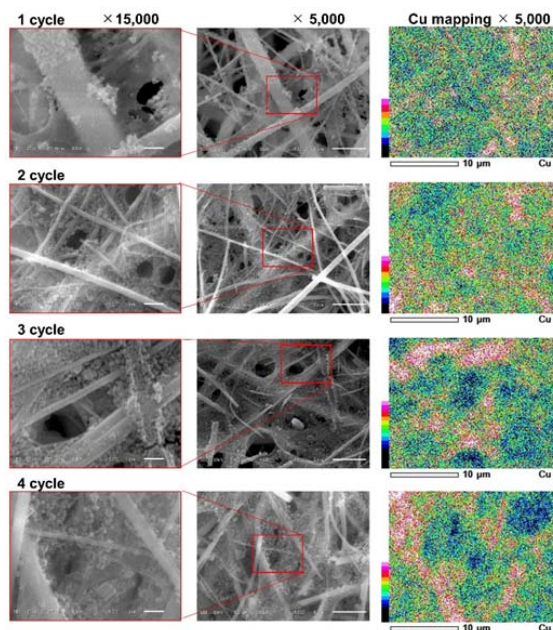


図2 微量水分の分析におけるキャビティーリングダウン分光法 (CRDS) と本法の比較

### (3) 応答特性の評価

開発したセンサーにより産業用ガス中微量水分の検出を目指し、従来からもちいられている方法であるキャビティーリングダウン分光法による検出結果との比較を行った。図4に示すように、両者はよい一致を示しており、今後、半導体産業をはじめとする、高純度ガスに高いニーズがある分野において本センサーが活躍すると期待できる。また、本センサーの基盤技術は、感応剤であるMOFを変えることで他のガス成分の検出にも応用可能であり、今後ますますの展開が期待される。

## 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16件)

- Matrix isolation with an ion transfer device for interference-free simultaneous spectrophotometric determinations of hexavalent and trivalent chromium in a flow-based system.  
Ohira, S.-I., Nakamura, K., Chiba, M., Dasgupta, P.K., Toda, K.  
*Talanta*, 査読有, 164, 445-150 (2017).  
DOI: 10.1016/j.talanta.2016.08.07
- Arsine gas sensor based on gold-modified reduced graphene oxide.  
Ryo Furue, Edwin P. Koveke, Shotaro Sugimoto, Yuta Shudo, Shinya Hayami, Shin-ichi Ohira, Kei Toda  
*Sensors and Actuators, B: Chemical*, 査読有, 240, 657-663 (2017).  
doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.131

3. Monitoring variations of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in seawater and the atmosphere based on sequential vapor generation and ion molecule reaction mass spectrometry.  
Iyadomi, S., Ezoe, K., Ohira, S.-I., Toda, K. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 査読有, 18, 464-472 (2016).  
**DOI:** 10.1039/c6em00065g
4. Automated determinations of selenium in thermal power plant wastewater by sequential hydride generation and chemiluminescence detection.  
Ezoe, K., Ohyama, S., Hashem, Md.A., Ohira, S.-I., Toda, K. *Talanta*, 査読有, 148, 609-616 (2016).  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2015.06.085
5. Formaldehyde vapor produced from hexamethylenetetramine and pesticide: Simultaneous monitoring of formaldehyde and ozone in chamber experiments by flow-based hybrid micro-gas analyzer.  
Yanaga, A., Hozumi, N., Ohira, S.-I., Hasegawa, A., Toda, K. *Talanta*, 査読有, 148, 649-654 (2016).  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2015.05.060
6. Simultaneous analysis of silicon and boron dissolved in water by combination of electro-dialytic salt removal and ion-exclusion chromatography with corona charged aerosol detection.  
Mori, M., Sagara, K., Arai, K., Nakatani, N., Ohira, S.-I., Toda, K., Itabashi, H., Kozaki, D., Sugo, Y., Watanabe, S., Ishioka, N.S., Tanaka, *Journal of Chromatography A*, 査読有, 1431, 131-137 (2016).  
**DOI:** 10.1016/j.chroma.2015.12.064
7. Simultaneous Electro-dialytic Preconcentration and Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI).  
Ohira, S.-I., Nakamura, K., Shelor, C.P., Dasgupta, P.K., Toda, K. *Analytical Chemistry*, 査読有, 87, 11575-11580 (2015).  
**DOI:** 10.1021/acs.analchem.5b03464
8. Leaching behavior of arsenite and arsenate from the contaminated sediment by the effect of phosphate ion under anaerobic conditions.  
Hashem, M.A., Toda, K., Ohira, S.-I. *Environmental Earth Sciences*, 査読有, 74, 737-743 (2015).  
**DOI:** 10.1007/s12665-015-4078-3
9. Micro Ion Extractor for Single Drop Whole Blood Analysis.  
Nakamura, Y., Maeda, S., Nishiyama, H., Ohira, S., Dasgupta, P.K., Toda, K. *Analytical Chemistry*, 査読有, 87, 6483-6486 (2015).  
**DOI:** 10.1021/acs.analchem.5b01681
10. Electro-dialytic matrix isolation for metal cations.  
Ohira, S.-I., Hiroshima, Y., Nakamura, K., Koda, T., Dasgupta, P.K., Toda, K. *Talanta*, 査読有, 132, 228-233 (2015).  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2014.09.013
11. Direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 by thermal desorption-GC/MS and analysis of their diurnal/seasonal variations and field burning in Kumamoto.  
Yamasaki, D., Kajiwara, H., Kirii, M., Ohira, S., Toda, K. *Bunseki Kagaku*, 査読有, 64, 571-579 (2015).  
**DOI:** 10.2116/bunsekikagaku.64.571
12. A fiber optic sensor with a metal organic framework as a sensing material for trace levels of water in industrial gases.  
Ohira, S.-I., Miki, Y., Matsuzaki, Nakamura, N., Sato, Y.-K., Hirose, Y., Toda, K. *Analytica Chimica Acta*, 査読有, 886, 188-193 (2015).  
**DOI:** 10.1016/j.aca.2015.05.045
13. Gas analyzer for continuous monitoring of trace level methanethiol by microchannel collection and fluorescence detection.  
Toda, K., Kuwahara, H., Kajiwara, H., Hirota, K., Ohira, S.-I. *Analytica Chimica Acta*, 査読有, 841, 1-9 (2014).  
**DOI:** 10.1016/j.aca.2014.06.019
14. Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction.  
Toda, K., Tanaka, T., Tsuda, Y., Ban, M., Koveke, E.P., Koinuma, M., Ohira, S.-I. *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, 278, 426-432 (2014).  
**DOI:** 10.1016/j.jhazmat.2014.06.033
15. Formaldehyde content of atmospheric aerosol.  
Toda, K., Yunoki, S., Yanaga, A., Takeuchi, M., Ohira, S.-I., Dasgupta, P.K. *Environmental Science and Technology*, 査読有, 48, 6636-6643 (2014).  
**DOI:** 10.1021/es500590e

16. On-line electrodiolytic matrix isolation for chromatographic determination of organic acids in wine.  
Ohira, S.-I., Kuhara, K., Shigetomi, A., Yamasaki, T., Kodama, Y., Dasgupta, P.K., Toda, K.  
Journal of Chromatography A, 査読有, 1372, 18-24 (2014).  
DOI: 10.1016/j.chroma.2014.10.077

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 中村奈央, 三木雄輔, 遠藤仁晃, 松崎 徹, 大平慎一, 廣瀬泰夫, 戸田 敬  
多孔性金属錯体 Cu-BTC による微量水分オプティカルセンサーの特性向上  
第 76 回分析化学討論会, Y1074, 岐阜大学, 2016 年 5 月 28 日.
2. Shin-Ichi Ohira  
Ultra sensitive fiber optic water sensor by means of metal organic frameworks sensing layer  
EMN MOF meeting, 14, Grand Regency Hotel, China, June 13, 2016.
3. 中村 奈央, 三木雄輔, 遠藤仁晃, 松崎 徹, 大平慎一, 廣瀬泰夫, 戸田 敬  
多孔性金属錯体を用いた高感度微量水分オプティカルセンサー  
日本分析化学会第 64 年会, 九州大学, Y1043, 2015 年 9 月 9 日.
4. 大平慎一  
物質の相間移動を利用した分析化学  
第 9 回日本化学会東海支部若手研究者フォーラム, 愛知工業大学, 2015 年 12 月 3 日.
5. Shin-Ichi Ohira, Yusuke Miki, Masaaki Endo, Nao Nakamura, Yasuo Hirose, Kei Toda  
Trace water determination by means of fiber optic gas sensor with metal organic framework as a sensing material  
Pacifichem 2015, Hawaii, ANYL 273, Dec. 16, 2015.

〔図書〕(計 3 件)

戸田敬, 大平慎一ほか共訳, 丸善出版, クリスチャン分析化学 I 基礎編, 2016. 12.

戸田敬, 大平慎一ほか共訳, 丸善出版, クリスチャン分析化学 II 機器分析編, 2017. 1.

大平慎一ほか共訳, 丸善出版, クリスチャン Excel で解く分析化学, 2017. 3.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 水分濃度検出ユニット、及び水分濃度検出方法  
発明者: 三木雄輔、広瀬泰夫、遠藤 仁晃、戸田敬、大平慎一  
権利者: 大陽日酸 (株)、熊本大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2016-153732  
出願年月日: 2015 年 2 月 20 日  
国内外の別: 国内

名称: ガス濃度検出ユニット、及び濃度検出方法  
発明者: 三木雄輔、広瀬泰夫、遠藤 仁晃、戸田敬、大平慎一  
権利者: 大陽日酸 (株)、熊本大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-149304  
出願年月日: 2016 年 7 月 29 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 件)

特になし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~ohira/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大平慎一 (Ohira, Shin-Ichi)

熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授

研究者番号: 60547826