

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02016

研究課題名(和文)カスケード反応を用いた化学レジスタセンサの超高感度化

研究課題名(英文)Highly sensitive chemiresistive sensor based on cascade reactions

研究代表者

石原 伸輔 (ISHIHARA, Shinsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30644067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温和で効率的な多段階化学反応を用いて、ドーパ力の弱い有機ガスをドーパ力の強い化学物質へと変換し、S-SWCNTセンサによる高感度検出を実現することを目的とする。植物ホルモンであるエチレンを選択的にアセトアルデヒドに変換する高活性触媒と、アセトアルデヒドと反応して酸性ガスを発生する試薬、そして酸性ガスを高感度に検出する単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を担持した電極の三要素を組み合わせることで、エチレンを選択的かつ繰り返し高感度に検出できる小型センサの開発に成功した。青果物から発生するエチレンの常時モニタリングにより、食べごろ最適化やフードロス削減などへの応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Society5.0の実現のため、室温半導体材料を用いた小型ガスセンサが注目されているが、高感度かつ高選択的に検出できるガスの種類は限られている。本研究では、温和な化学反応や、固相触媒、フロー反応を適切に組み合わせることで室温半導体材料(S-SWCNT)を用いて、低活性なガスであるエチレンを高感度かつ高選択的に検出できることを示した。この基礎原理を応用することにより、様々なガスを高度に検出できる小型センサが開発できると期待される。また、植物熟成ホルモンであるエチレンの常時モニタリングを可能にすることでSDGs目標のひとつであるフードロス削減にもつながると期待される。

研究成果の概要(英文)：This work aims to develop S-SWCNT-based novel sensing technology to detect a weak doping organic gases. The core idea is to utilize cascade (multi-step) chemical reactions to convert a weak doping organic gases to a strong doping chemical species. In particular, we focused on the detection of ethylene, a plant hormone, using highly active catalyst to convert ethylene to acetaldehyde, a chemical reagent to convert the acetaldehyde to acidic gas, and SWCNT-electrode that sensitively detect the acidic gases. Based on the cascade sensor, we are successfully detect ethylen sensitively and selectively. The sensor will be useful for reducing food loss, etc.

研究分野：センサ

キーワード：センサ ガスセンサ カスケード反応 カーボンナノチューブ エチレン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境変化にตอบสนองして導電性を变化させる半導体単層カーボンナノチューブ (S-SWCNT) は、安価・小型で情報通信が可能な自立分散型ガスセンサの素子として有望であるが、高感度に検出できるガスは、窒素酸化物やアンモニアなどドーパ力の強い化学物質に限定されている。本提案では、温和で効率的な多段階化学反応を用いてドーパ力の弱い有機ガスをドーパ力の強い化学物質へと変換することで、S-SWCNT センサを用いた高感度・高選択的な検出が可能になるのではないかとこの着想のもとで研究に着手した。

2. 研究の目的

本提案では、温和で効率的な多段階化学反応を用いて、ドーパ力の弱い有機ガスをドーパ力の強い化学物質へと変換し、S-SWCNT センサによる高感度検出を実現することを目的とする。まずは植物ホルモンであるエチレンの高感度検出をマイルストーンに設定し、その後、多様な有機ガスの検出へと発展させることを目指した。各々のセンサから送られる情報を同時に解析することで、環境中に存在する化学種と濃度をリアルタイムにモニタリングし、Society5.0 に掲げられているサイバー空間と実空間の高度な融合を実現するための基盤技術を構築する。

3. 研究の方法

ガスセンシングへと利用可能な化学反応を選定し、電気抵抗検出型の S-SWCNT センサとの連動を試みた。具体的には、センサ応用に適した独自のフロー系多段階 (カスケード) 反応や、揮発性反応生成物によるドーピング、物質変換固相触媒などを開発して、ドーパ力の弱い有機ガスを高感度かつ高選択的に検出することを試みた。特に植物熟成ホルモンであるエチレンについては詳細な検討を行うとともに、プロトタイプデバイスの作製も行い、リンゴから発生するエチレンを検出できることも示した。

4. 研究成果

エチレンを選択的にアセトアルデヒドに変換する高活性触媒 ($\text{Pd-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$) と、アセトアルデヒドと反応して酸性ガスを発生する試薬 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、そして酸性ガスを高感度に検出する単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 担持した電極の三要素を組み合わせることで、エチレンを選択的かつ繰り返し高感度に検出できる小型センサを開発した (図 1)。アセトアルデヒドと試薬の反応 ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$) で発生した酸性ガス (HCl) は半導体 SWCNT に対して強い電子引き抜き剤として働くため、SWCNT の電気抵抗値を变化させる。この仕組みにより、僅か 1 ppm のエチレンを僅か 5 分の短い時間で高感度かつ高選択的にモニタリングすることに成功した。例えば、バナナとキウイフルーツの熟成 (追熟) に用いられるエチレンの濃度は、それぞれ約 500 ppm と約 10 ppm であるので、本センサで十分に対応できる。

本センサの感度 (1 ppm のエチレンに対して、約 10% の電流変化量) は世界最高レベルであり、5 分間の測定における検出限界は 0.2 ppm、15 分間の測定では 0.1 ppm であった。なお、ひとつのセンサに用いられる SWCNT はごく僅かであり、1 グラムの SWCNT から数百万個のセンサが作製可能である。

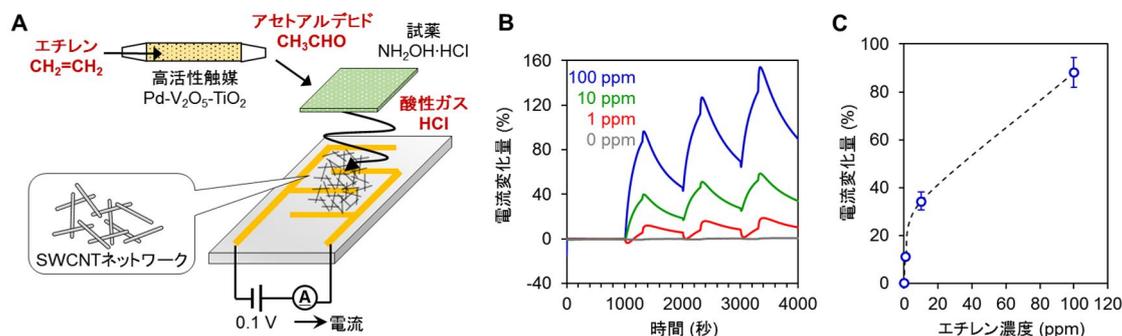


図 1. (A) エチレンセンサの原理 (B) エチレンに対する繰り返し応答 (C) エチレン濃度と応答の関係

本研究の達成には、産総研と共同開発し、センサ用途に最適化された高活性触媒が重要な役割を果たす(図2)。高活性触媒は、ガラス管に詰められた粉末状の固体材料($\text{Pd-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$)で、エチレンを含む空気を通わせるだけで、空気中に含まれる酸素と水を基質とした環境に優しい触媒反応(Wacker反応)によって、エチレンをアセトアルデヒドに変換できる。ppmレベルのエチレンを通わせるると、ほぼ全てのエチレンがアセトアルデヒドに変換されることを確認した。高活性触媒は繰り返し利用可能であるとともに、室温付近(40℃)で駆動するため、高温に維持する必要がなく低消費電力で動作可能という点でも小型センサに適している。高活性触媒に含まれるパラジウム(Pd)は貴金属であるが、ひとつのセンサに用いられる量は僅か0.8ミリグラム程度で、現在の価格に換算すると10円以下である。

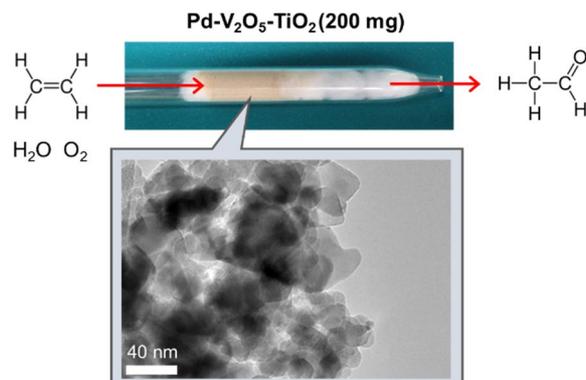


図2. エチレンをアセトアルデヒドに変換する高活性触媒 ($\text{Pd-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$)

本センサは、エチレンを選択的に識別することができる。図3Aに示すように、1 ppmおよび10 ppmのエチレンに対しては電流値が増加するが、一般的な有機分子からなるガス(メタン・トルエン・クロロホルム・テトラヒドロフラン・アセトニトリル)に対しては電流値が僅かに減少するだけであり、エチレンと容易に識別することができた。

10 ppmのエチレンと10 ppmのアセトアルデヒドは同等の応答を示すが(図3A)、これはアセトアルデヒドと酸性ガスを発生する試薬($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)が直接反応するためである。ここで、高活性触媒を省いたセンサを追加で用意して応答を比較すると、アセトアルデヒドには両方のセンサが応答するのに対して、エチレンには高活性触媒を用いた側のセンサしか応答しない(図3B)。これにより、エチレンとアセトアルデヒドを明確に識別することができた。

また、1 ppmのエチレンと500 ppmのエタノールも同様の応答を示しますが、これはエタノールの一部が高活性触媒上で酸化されて、アセトアルデヒドが生成しているためである(図3A)。ここで、パラジウムを含まない触媒($\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$)を用いたセンサを追加で用意して応答を比較すると、エタノールには両方のセンサが応答するのに対して、エチレンには高活性触媒を用いた側のセンサしか応答しない(図3C)。これにより、エチレンとエタノールを明確に識別することができた。

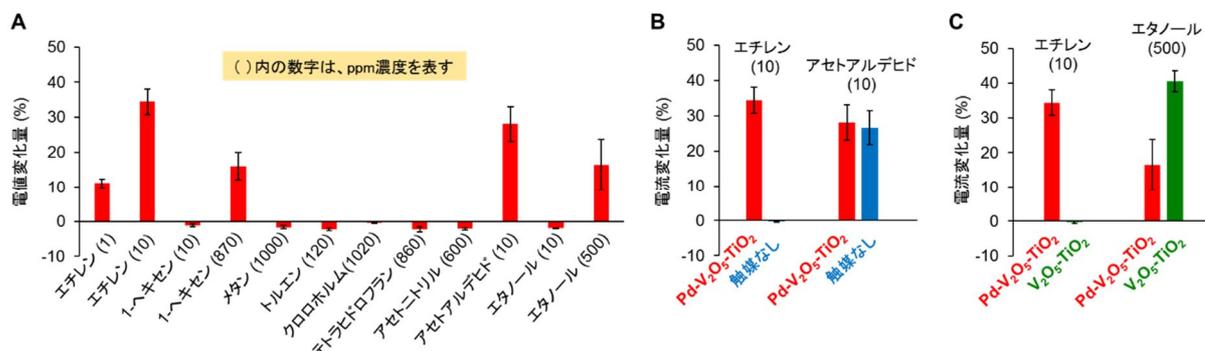


図3. エチレンへの選択性 (A) エチレンと他のガス分子への応答 (B) エチレンとアセトアルデヒドの識別 (C) エチレンとエタノールの識別

本小型センサを用いてエチレンの常時モニタリングを行えば、野菜や果物の最適な輸送・保存管理によって、食べ頃の調整や、フードロスの削減などが可能になると期待される。また、多くの小型エチレンセンサから集まる情報（ビッグデータ）を集積・ネットワーク化することにより、農業・食品業界において Society 5.0 の実現に向けた取り組みを推進できると考えている。さらに、別の高活性触媒を設計し、エチレン以外のガス分子に対応する小型センサの開発も進めている。

続いて、産総研と共同で、上述のエチレン検出の基礎原理を組み込んだポータブルなエチレンセンサ試作機を開発した（図4）。



図4 ポータブルなエチレンセンサ試作機

本試作機は、図5に示すとおり、2つのカーボンナノチューブ(CNT)センサー（参照センサーと検出センサー）をホイートストブリッジ回路に組み入れることで、参照センサーに対して、検出センサーに電位差が生じたときにエチレン検出を行うものである。おのこのセンサーへ通じる流路には触媒層が設置されており、検出センサーへ通じる流路の触媒層を、エチレンに不活性な触媒層から、エチレンに活性がある触媒層へ切り替えを行うことによって、空気中にエチレンが存在した場合に電位差計が応答する仕組みとなっている。ユーザーによる正面パネルの簡単な操作で、エチレン濃度を測定することができる。

本試作機は、前述のエチレンの検出原理に基づくものであり、エチレンは触媒層によってアセトアルデヒドに変換され、アセトアルデヒドはアミン塩試薬と反応し塩酸ガスを発生させ、CNTセンサーの抵抗値を減少させるものである。なお、既存のセンサーでは、共存ガスの影響により誤検知が起こる場合があるが、図5の本試作機の検出方式では、流路切り替え前に共存ガスを含めた外乱による影響をキャンセルし、流路切り替え操作による電位差の変化を確認することで、確実なエチレン成分の検出が可能である。

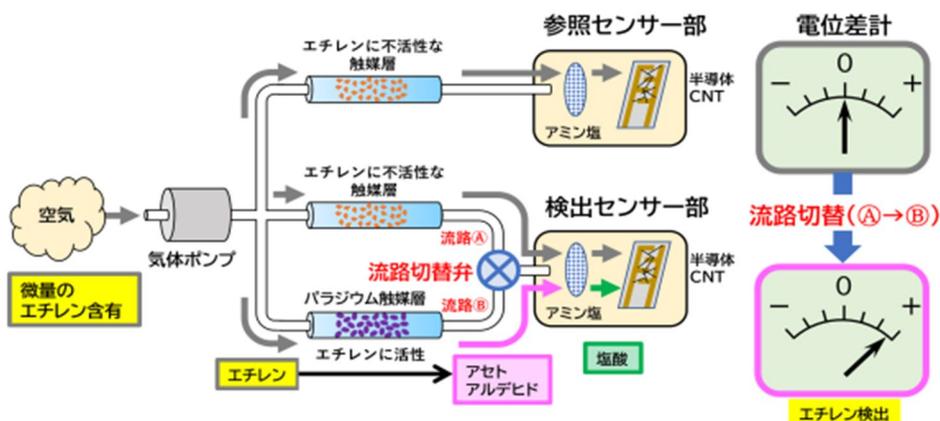


図5 エチレン検出方式の概略図

図6に、空気（相対湿度50%）中に含ませた2.0 ppmのエチレンのテストガスを検出中の信号表示部を示す。流路切り替えによって電位差は時間とともに直線的に増加する。図7は、さまざまなエチレン濃度のテストガスを使用して得られた、エチレン濃度と流路切り替え5分後の電位差上昇値との関係である。この校正線を用い、例えば青果物倉庫内など、対象とする環境での電位差上昇値を測定することにより、エチレン濃度を推定することができる。本試作機のエチレン検出下限は0.2 ppm程度、上限は100 ppm程度である。

今後、本試作機を企業へとレンタルすることで実地検証を進め、将来的な社会実装を目指す。また、現状では定期的な校正が必要であるため、長期安定性の向上を目指してセンサー材料の改良を継続する。

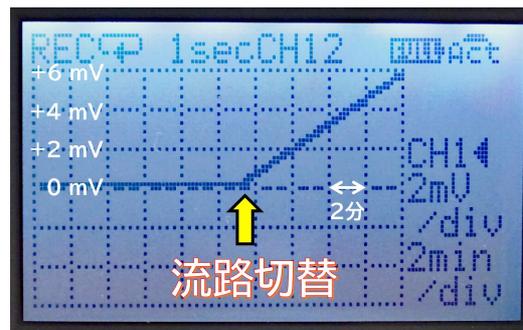


図6 エチレン2.0 ppmを検出中の信号表示部（横軸は時間、縦軸は電位差）

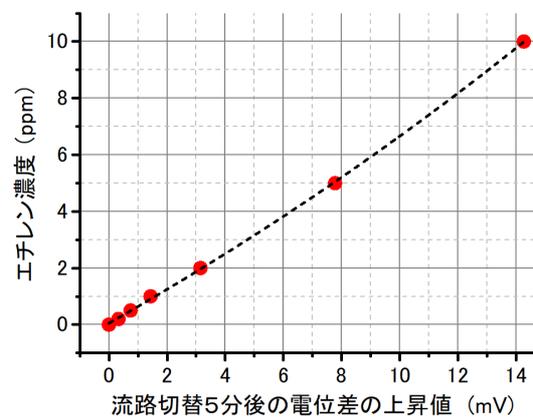


図7 エチレン濃度と流路切り替え5分後の電位差上昇値との関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishihara Shinsuke, Bahuguna Ashish, Kumar Suneel, Krishnan Venkata, Labuta Jan, Nakanishi Takashi, Tanaka Takeshi, Kataura Hiromichi, Kon Yoshihiro, Hong Dachao	4. 巻 5
2. 論文標題 Cascade Reaction-Based Chemiresistive Array for Ethylene Sensing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 1405 ~ 1410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acssensors.0c00194	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishihara Shinsuke, Iyi Nobuo	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlled release of H ₂ S and NO gases through CO ₂ -stimulated anion exchange	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 453 ~ 453
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-019-14270-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shinsuke Ishihara
2. 発表標題 Supramolecular polymer - carbon nanotube composite for detection of toxic gases using smartphone
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Polymer Chemistry (PC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shinsuke Ishihara
2. 発表標題 Carbnpn nanotube based chemical sensor for prompt detection of toxic gases
3. 学会等名 France-Japan Joint Workshop on Molecular Tech. for Adv. Sensors (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shinsuke Ishihara
2. 発表標題 Wearable toxic gas sensor based on carbon nanotubes
3. 学会等名 CMST 2018: Collaborative Conference on Materials Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Shinsuke Ishihara	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 9
3. 書名 Portable Toxic Gas Sensors Based on Functionalized Carbon Nanotubes	

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 ガス検出装置	発明者 古賀健司, 洪達超, 石原伸輔	権利者 産業技術総合研 究所/物質・材料 研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-080920	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ガス検出装置	発明者 古賀健司, 洪達超, 石原伸輔	権利者 産業技術総合研 究所/物質・材料 研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/015642	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 アルケン検知ガスセンサ、及び、それをを用いたシステム	発明者 石原伸輔/中西尚志/ 洪達超	権利者 物質・材料研究 機構/産業技術 総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/039138	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 アルケン検知ガスセンサ、及び、それをを用いたシステム	発明者 石原伸輔/中西尚志/ 洪達超	権利者 物質・材料研究 機構/産総研
産業財産権の種類、番号 特許、2019-206038	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アルデヒド検知センサ、および、それをを用いたシステム	発明者 石原伸輔/名倉和彦	権利者 物質・材料研究 機構
産業財産権の種類、番号 特許、2019-167968	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	Labuta Jan (LABUTA Jan) (00720690)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・主任研究員 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------