

スマートフォンで有毒ガスを検知するセンサー材料を開発

配布日時：平成28年7月7日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 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クス研究拠点 フロンティア分子グループの石原伸輔主任研究員は、マサチューセッツ工科大学 (MIT) の Timothy M. Swager 教授らの研究グループと共同で、有毒ガスに曝されると導電性が大きく上昇するセンサー材料を開発しました。また、鉄道改札などタッチ式カード中に導入されている近距離無線通信 (NFC) タグ^{注1} の電子回路内にこのセンサー材料を組み込み、スマートフォンで低濃度 (10ppm) の有毒ガスを短時間 (5 秒) で検知できることも実証しました。

2. 我々が有毒ガスに曝されるリスクは自然現象 (例：火山ガス) ・漏洩事故の他に、テロによる可能性も増してきています。手軽にいち早く有毒ガスを検知することができれば、被害を最小限にすることができます。現在実用化されている有毒ガスセンサーは価格・大きさ・重量・操作性などに欠点があり、公共機関 (例：地下鉄) に多数設置することや、個人で持ち運ぶことは困難です。

3. 本研究チームは、分子が弱い相互作用で連結した超分子ポリマー^{注2} と呼ばれる高分子を用いてカーボンナノチューブ (CNT) ^{注3} 表面を被覆し、求電子性^{注4} の有毒ガスに曝されると導電性が最大 3000% も上昇するセンサー材料を開発しました。CNT は本来電気の流れやすい材料ですが、超分子ポリマーは絶縁被膜の役割を果たして CNT を電気が流れにくい状態にします。超分子ポリマーの弱い連結部位は、有毒ガスに曝されると選択的に切断されるように設計しており、有毒ガスによって被覆が破壊されます。その結果、CNT の導電性が元の高い状態に戻ります。導電性の変化量は有毒ガスの濃度と被曝時間に比例し、市販の抵抗計で簡単に検知できます。

4. このセンサー材料を市販の近距離無線通信 (NFC) タグの電子回路中に組みこむことで、スマートフォンで読み取り可能な有毒ガスセンサーを実現しました。NFC 通信可能なスマートフォンをかざし、スマートフォンと NFC タグが通信できるか否かを調べることで、有毒ガスの有無を簡単に判定できます。センサーは使い捨てですが、今回開発した材料が 1 グラムあれば、400 万個のセンサーが作成でき、安価に大量供給できることが利点です。

5. 今後、超分子ポリマーの分子構造を改変して、更なる高感度・高速化や、様々なタイプの有害化学物質を簡単に検知できる化学センサーを開発していく予定です。また、応用先に適した無線通信技術 (通信距離・消費電力など) を選択し、インターネットクラウド技術との融合を図りながら、安心・安全な社会の実現に貢献できるシステムを開発していきます。

6. 本研究は、日本学術振興会・海外特別研究員制度の支援を受けて MIT にて行われました。

7. 本研究成果は、2016 年 6 月 23 日 (米国東部時間) にアメリカ化学会が発行する学術誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報版で公開され、MIT News (<http://news.mit.edu/2016/wireless-wearable-toxic-gas-detector-0630>) でも内容が紹介されています (英語のみ)。

研究の背景

我々が有毒ガスに曝されるリスクは自然現象（例：火山ガス）・漏洩事故の他に、テロによる可能性も増してきています。手軽にいち早く有毒ガスを検知することができれば、避難や解毒剤の投与など早期の対策が可能となり、被害を最小限に食い止めることができます。しかし、現在実用化されている化学センサーの多くは高価であり、大型で持ち運びも困難なものも多く、有毒ガスの早期発見に重要な汎用化には適していません。安価で小型かつ簡単に操作できる有毒ガスセンサーを開発することで、有毒ガスを一般市民の個人個人がリアルタイムに観測することが可能となり、被曝回避や解毒剤投与など初動の迅速化に役立ちます。

安価で小型かつシンプルな構造の有毒ガスセンサーを実現するため、導電性の変化で有毒ガスを検知するセンサー材料が注目を集めています。カーボンナノチューブを用いた有毒ガスセンサー材料はこれまでに数多く報告されてきましたが、導電性の変化量が1-10%程度と小さく、有毒物質以外の誤検知、誤作動が多いことが問題となっていました。

研究内容と成果

本研究チームは、分子が弱い相互作用で連結した超分子ポリマーと呼ばれる高分子を用いて、カーボンナノチューブ（CNT）表面を被覆し、化学兵器^{註5}に類似した物質を含む求電子性の有毒ガスに曝されると導電性が最大3000%も上昇するセンサー材料を開発しました。CNTは本来電気の流れやすい材料ですが、超分子ポリマーは絶縁被膜の役割を果たしてCNTを電気が流れにくい状態にします。超分子ポリマーの弱い連結部位は、サリンやホスゲンなどの化学兵器に類似した有毒ガスに曝されると選択的に切断されるように設計しており、有毒ガスによって被覆が破壊されます（図1）。その結果、CNTの導電性が元の高い状態に戻ります。導電性の変化量は有毒ガスの濃度と被曝時間に比例し、市販の抵抗計で簡単に検知できます。

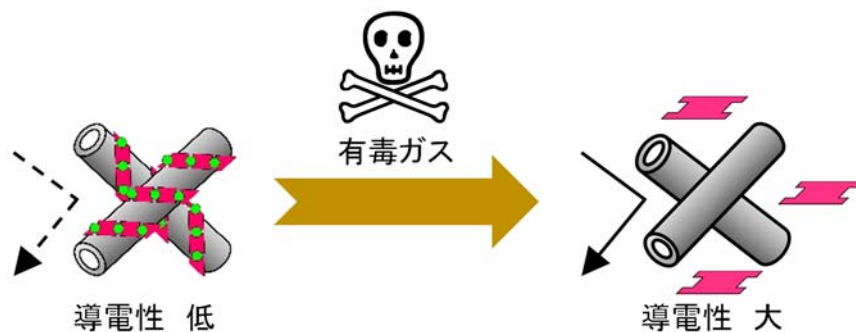


図2. 巨大な導電率応答を示す超分子ポリマー／カーボンナノチューブ複合材料の原理

今回開発した超分子ポリマーの分子構造を図2に示します。モノマー分子に含まれるベンゼン環（アントラセン）部位がカーボンナノチューブに接着し、カーボンナノチューブを被覆できるようになります。超分子ポリマーは、サリンやホスゲンなどの化学兵器に類似したガスに曝されると、弱い連結部位（点線部分）が即座に切断されます。特に、超分子ポリマー中に含まれるオキシム基（C=N-OH）は、サリンなど神経ガスの解毒剤として知られる2-PAM（図3）に似せた化学構造となっており、サリンやホスゲンを含む幅広い種類の求電子性有毒ガスと高い反応性を示します。

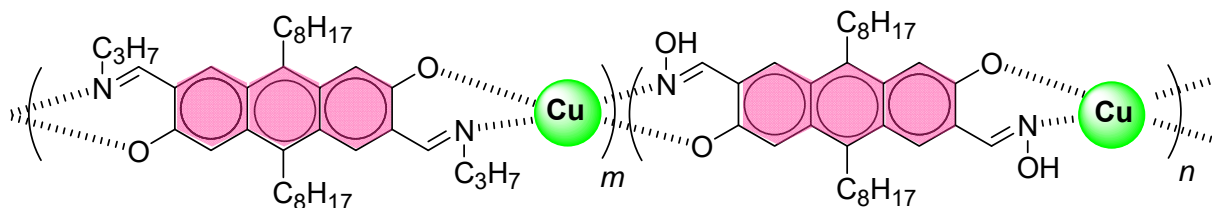


図2. 超分子ポリマーの分子構造

超分子ポリマーとの 構造類似部位

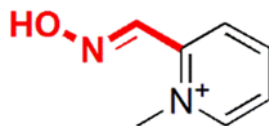


図3. 神経ガス解毒剤 2-PAM の分子構造

実際に、超分子ポリマーで被覆されたカーボンナノチューブをサリンやホスゲンなどの化学兵器に類似した有毒ガスに曝したところ、最大 3000%もの高い導電性の上昇を示しました（図4）。比較実験として、水、エタノール、ヘキサンなど環境中に存在し得る蒸気にセンサーを曝してみましたが、導電性は数%減少するのみであり、今回開発したセンサーは有毒ガスに特異的に反応することが確認されました。導電性の変化量は時間積算的であり、有毒ガスへの被ばく量に応じて上昇することから、得られたデータは健康被害を算出することにも役立ちます。導電性の変化は、家庭用のテスターで簡単に検知でき、わずかな消費電力で測定ができます。また、本センサーは使い捨てですが、わずか1グラムの材料があれば400万個のセンサーを作成できる試算であり、安価・小型で高性能なセンサーの実現が期待できます。

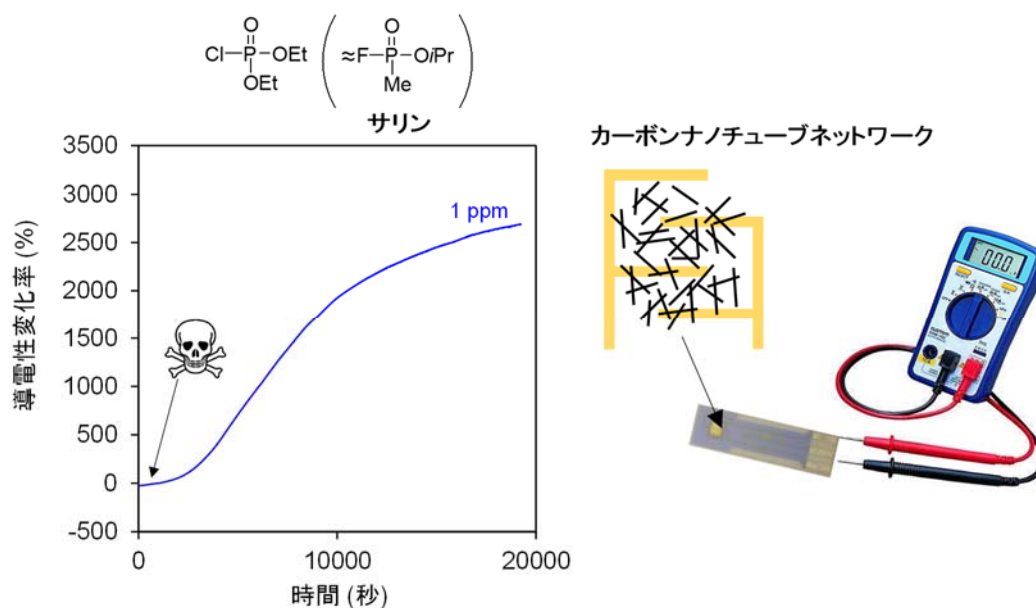


図4. サリン類似物質（濃度 1ppm）に対する導電性の変化と家庭用テスターを用いた測定イメージ

更に、このセンサーを NFC タグ（Suica、ICOCA などに代表されるタッチ式近距離無線通信カード）の回路中に組み込み、誰でも簡単に扱えるセンサーを具現化しました。NFC 通信可能な市販スマートフォンをかざし、NFC タグを読み取るだけの操作で、有毒ガスの有無を判定できます。図 5A に示す回路設計では、安全な環境下ではスマートフォンにて NFC タグの情報を読み取ることができませんが、NFC タグが有毒ガスに曝されて、センサー部位の導電性が約 100%上昇すると、NFC タグの共振特性に変化が起こり、スマートフォンにて NFC タグを読み取ることが出来るようになります。即ち、スマートフォンで NFC タグが読み取れれば、危険を警告することとなります。化学兵器の一種である窒息剤のモデルとして用いた塩化チオニルに対しては、10 ppm の低濃度ガスを 5 秒間センサーに当てるのみで、NFC タグが読み取れる状態に変化することを実証しました。

一方で、図 5B に示す回路では、安全な状態ではスマートフォンにて NFC タグの情報を読み取ることができ、NFC タグが有毒ガスに曝されると、スマートフォンにて NFC タグを読み取ることができなくなります。2つの応答の異なる NFC タグセンサーを組み合わせることで、スマートフォンの故障やセンサーの断線などによる誤判定を防止することができ、信頼性の高い有毒ガスセンサーを構築することができます。また、本センサーを化学工場や作業服などに設置することにより、有毒ガス漏洩の自動検知・警報システムや従業員の健康管理に活用することも可能となります。

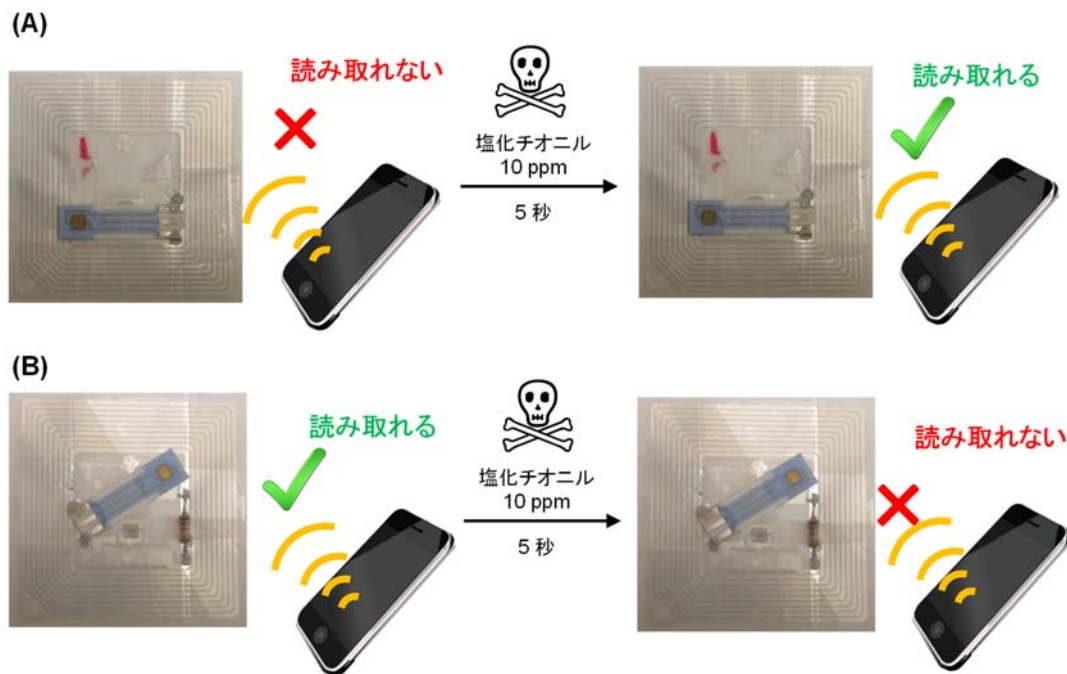


図 5. スマートフォンと NFC タグを用いた有毒ガスセンサー

今後の展開

今回開発したセンサーは求電子性の化学物質に対して選択的に応答するように設計されており、化学兵器に類似した物質を含む幅広い種類の有毒ガスを検知することができますが、人体に対して有毒な全ての種類のガス（例えば、一酸化炭素、シアン化水素、硫化水素など）を検知できるわけではありません。今後、超分子ポリマーの分子構造を改変して、一層幅広い有毒ガスを検知できるセンサーを開発していく予定です。更なる高感度・高速応答化も進めます。

また、応用先に適した無線通信技術（通信距離・消費電力など）を選択し、インターネットクラウド技術との融合を図りながら、安心・安全な社会の実現に貢献できるシステムを開発する予定です。例えば、インターネットを通じて、複数のセンサーのデータと位置情報を集約・解析すれば、携帯型情報端末（スマートフォンなど）を通じて避難を促したり、安全な避難経路を提示したりすることが可能になると期待できます。

掲載論文

題目：Ultratrace Detection of Toxic Chemicals: Triggered Disassembly of Supramolecular Nanotube Wrappers

著者：Shinsuke Ishihara, Joseph M. Azzarelli, Markrete Krikorian, Timothy M. Swager

雑誌：Journal of the American Chemical Society

掲載日時：2016年6月23日（米国東部時間）

DOI: 10.1021/jacs.6b03869

用語解説

(1) NFC タグ : Suica、ICOCA などに代表されるタッチ式近距離無線通信カード。NFC 対応のスマートフォンであれば、アプリをインストールするだけで通信を行うことができる。また、NFC タグ内の IC チップに書き込まれた情報によってスマートフォンの動作を制御することも可能である。

(2) 超分子ポリマー : 水素結合や配位結合などの弱い相互作用 (非共有結合) で連結された高分子。外部刺激によって分解する特徴がある。

(3) カーボンナノチューブ : 炭素原子が連結して、チューブ状となった一次元物質で、導電または半導体特性を示す。ナノ材料として注目されている。

(4) 求電子性化学物質 : 化学反応において、電子を受け取る側、奪う側の化学種を指す。化学的な反応性が高く、急性毒性を示すものが多い。化学兵器の多くが求電子性化学物質に分類される。

(5) 化学兵器 : 毒性が極めて高い化学物質で、主に人に対して被害を与えるために用いられる兵器のこと。主なものに、神経伝達阻害を起こす神経剤 (サリンなど)、呼吸器系障害を起こす窒息剤 (ホスゲンなど)、呼吸障害を起こす血液剤 (シアン化水素など)、皮膚のただれを起こすびらん剤 (マスタードガスなど) がある。広範囲に散布し被害を最大化するため、ガスまたはエアロゾルとして用いられるものが多い。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

<日本語>

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

フロンティア分子グループ

主任研究員 石原伸輔 (いしはらしんすけ)

E-mail: ISHIHARA.Shinsuke@nims.go.jp

TEL: 029-860-4602

URL: <http://www.nims.go.jp/research/group/frontier-molecule/>

<英語対応のみ>

マサチューセッツ工科大学 化学科

Professor Timothy M. Swager

E-mail: tswager@mit.edu

URL: <https://swagergroup.mit.edu/>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp