

ホルムアルデヒドの発生を繰り返し検知できる小型センサーを開発

～シックハウス症候群予防に向けたホルムアルデヒド常時監視システムの実現に期待～

配布日時：平成 29 年 10 月 23 日 14 時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構（NIMS）

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（AIST）

概要

1. NIMS は AIST と共同で、シックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドを継続的にモニタリングできる小型センサーを開発しました。従来は、測定ごとに検知タグの交換が必要でしたが、ホルムアルデヒドに曝されると導電性が変化し、清浄な空気では導電性が元に戻るセンサー材料を開発することで継続的なモニタリングが実現しました。スマートフォンなどと組み合わせることで、ホルムアルデヒドガスの発生を常時検知するシステムの実現が期待されます。
2. 建材の防腐剤などに用いられるホルムアルデヒドは、健康被害（シックハウス症候群）を引き起こすことが問題となっており、また発がん性も疑われています。そのため、世界保健機関では、室内のホルムアルデヒド濃度を 0.08 ppm 以下に維持管理するよう推奨しています（注：1 ppm は百万分の 1 の濃度を表す）。しかし、ホルムアルデヒドを検知するには、高価で大型な装置が必要であったり、小型の装置では測定毎に検出タグの交換が必要であったり、継続的にモニタリングするには課題がありました。
3. 本研究グループは、ナノ材料の一つであるカーボンナノチューブを使って、ホルムアルデヒドを繰り返し検知できるセンサー材料を開発しました。半導体の性質をもったカーボンナノチューブは酸性ガスに反応して導電性が上昇します。ホルムアルデヒド自体は中性ですが、ホルムアルデヒドと反応するとごく微量の酸性ガスを発生する物質を組み合わせることで、カーボンナノチューブの導電性が変化してホルムアルデヒドを検出することができます。導電性の変化を抵抗計で測定した場合、ホルムアルデヒドの検出限界は、0.016 ppm と極めて高感度で、しかも清浄な空気によって酸性ガスを除くことでセンサーは繰り返し使用することができました。
4. このセンサー材料と、2つの LED を組み合わせて、ホルムアルデヒドの発生を常時監視する小型装置を試作しました。片方の LED のみセンサー材料につながっており、センサーがホルムアルデヒドに曝されると導電性が上がるため、片方の LED のみ輝度が増加します。2つの LED の輝度を比べることで、0.9 ppm のホルムアルデヒド濃度を検知することができました。



5. 今回開発したセンサー材料は、スマートフォンなどの汎用電子機器へ容易に組み込むことができるため、センサーと情報通信技術を融合することで、ホルムアルデヒドガスの発生を遠隔からリアルタイムで検知するなど安全・安心な社会の構築に貢献できるものと期待されます。
6. 本研究は、NIMS 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 フロンティア分子グループの石原伸輔主任研究員らと、AIST ナノ材料研究部門との共同で行われました。本研究成果は、現地時間 2017 年 10 月 16 日に米国化学会の学術誌「ACS Sensors」のオンライン版で公開されます。

研究の背景

ホルムアルデヒドは建材の防腐剤などに用いられていますが、建材などから放出される蒸気が、健康被害（シックハウス症候群）を引き起こすことが問題となっています。また、ホルムアルデヒドには発がん性も疑われています。そのため、世界保健機関では、室内でのホルムアルデヒド濃度を 0.08 ppm⁽¹⁾ 以下に維持管理するように推奨しています。

ホルムアルデヒドを検知するセンサーは色が変わる化学反応を利用したものなどが市販されていますが、多くのものが高価で大型な装置が必要であったり、測定毎に検出タグを交換する必要があったりなど、ホルムアルデヒドを継続的にモニタリングするには課題がありました。このようなタイプのセンサーを用いた場合、有害物質の有無を確認するためには、毎回手動で測定を行う必要があります。予期せぬ状況下で有害物質が発生していた場合には、長期間に亘って有害物質に曝されてしまう危険があります。従って、常時、自動で有害物質をモニタリングし、有害物質が検出された場合には危険を知らせるようなセンサーが求められています。

ナノ材料のひとつとして知られる単層カーボンナノチューブ⁽²⁾は、半導体的な性質を持つものと金属的な性質を持つものの混合物として合成されますが、半導体型と金属型を分離することが可能です。半導体型単層カーボンナノチューブの導電性は、酸性または塩基性物質に応答して大きく変化するため、小型化学センサーとしての応用が期待されています。しかしながら、ホルムアルデヒドは中性の分子であり、半導体型の単層カーボンナノチューブの導電性をほとんど変化させないため、単層カーボンナノチューブを用いたホルムアルデヒドセンサーで実用的な性能を有するものは報告されていませんでした。

研究内容と成果

本研究グループは、ホルムアルデヒド蒸気 (HCHO) とヒドロキシルアミン塩酸塩 (NH₂OH·HCl) が反応すると塩酸ガス (HCl) が発生する化学反応に着目しました (図 1a)。発生した微量の塩酸ガスは、半導体型単層カーボンナノチューブから電子を奪い取り、導電性を上昇させます。清浄な空気によって塩酸ガスを除くと、半導体型単層カーボンナノチューブの導電性は元に戻ります (図 2a)。したがって、半導体型単層カーボンナノチューブが橋渡しする電極間の抵抗値を測定することでホルムアルデヒドを定量することができます (図 1b)。詳細な検討の結果、ヒドロキシルアミン塩酸塩と半導体型単層カーボンナノチューブを直接混合せず、間を空けて配置することで、ホルムアルデヒドに対する良好な応答が得られることがわかりました (図 1c)。ホルムアルデヒド蒸気とヒドロキシルアミン塩酸塩の反応は不可逆的ですが、数 mg のヒドロキシルアミン塩酸塩を用いれば、ppm 濃度のホルムアルデヒドに比べて過剰となるので、ホルムアルデヒド蒸気に応答してごく微量の塩酸ガスが継続的に発生し、センサーは長期間繰り返し利用することが可能となります (図 2 b)。

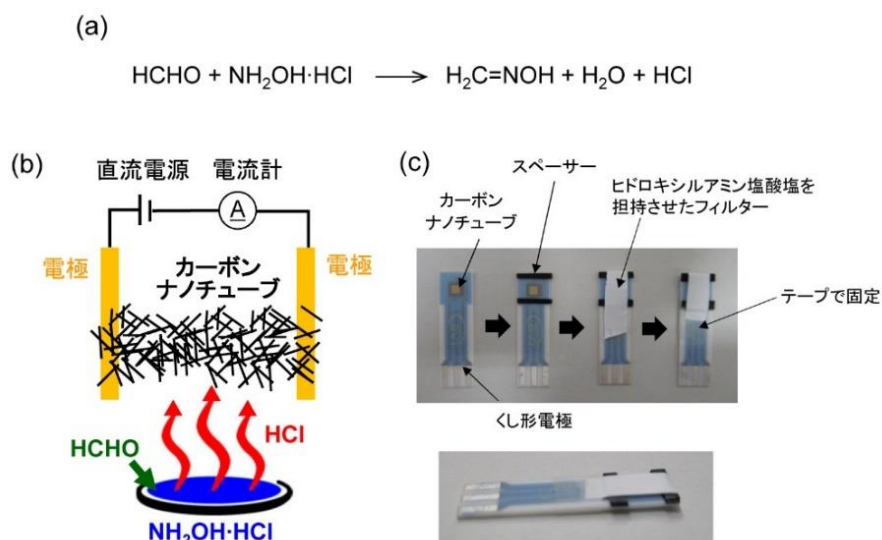


図1 (a) ホルムアルデヒドとヒドロキシルアミン塩酸塩の化学反応
(b) センサーの構成 (c) センサーの作成方法

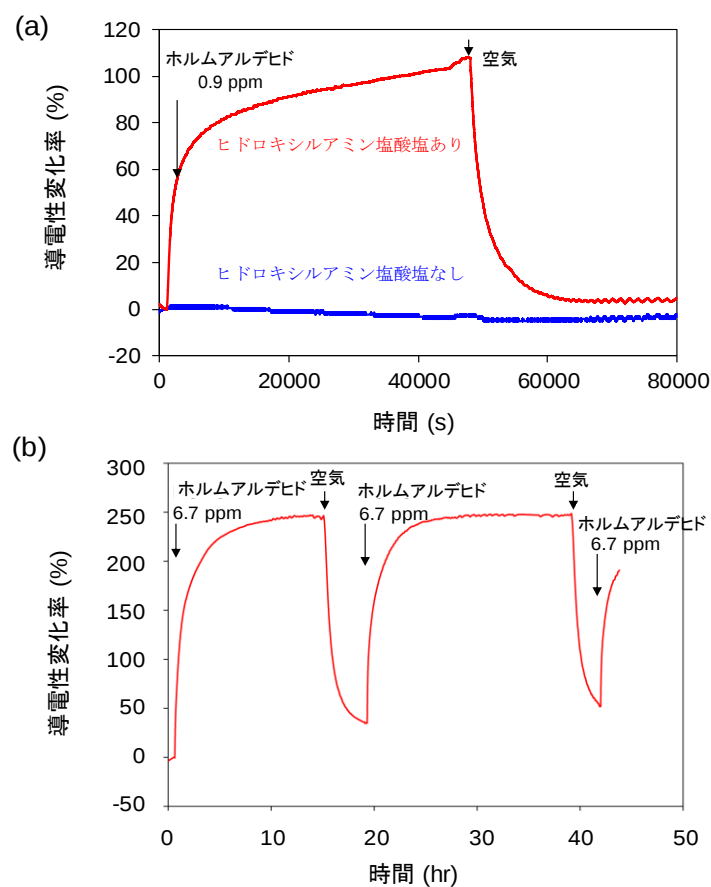


図2 センサーの可逆性 (a) と長寿命性 (b)。

導電性の変化を抵抗計で精密に測定した場合、今回得られたセンサーは、世界保健機関が定める基準値である 0.08 ppm を下回る 0.05 ppm のホルムアルデヒドを実際の使用に近い雰囲気下（空気中、22 °C、湿度 36%）で検出することができました（図3）。検出限界は、0.016 ppm と極めて高感度です。

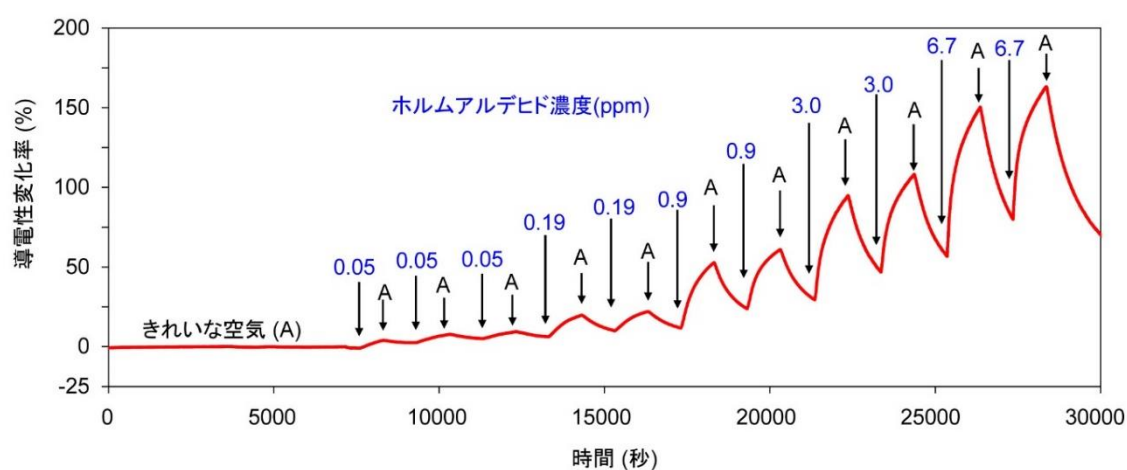


図3 ホルムアルデヒド（0.05-6.7 ppm）に対する導電性の変化率。

さらに、本センサーは、ホルムアルデヒドに対して高い選択性を示し、0.19 ppm のホルムアルデヒドでは、導電性が約 12%上昇するのに対して、数百～数千 ppm の水蒸気・メタノール蒸気・トルエン蒸気などでは、導電性が1～7%減少するのみでした（図4）。すなわち、本センサーは、ホルムアルデヒドに対して極めて高い選択性と識別能を持っていると言えます。

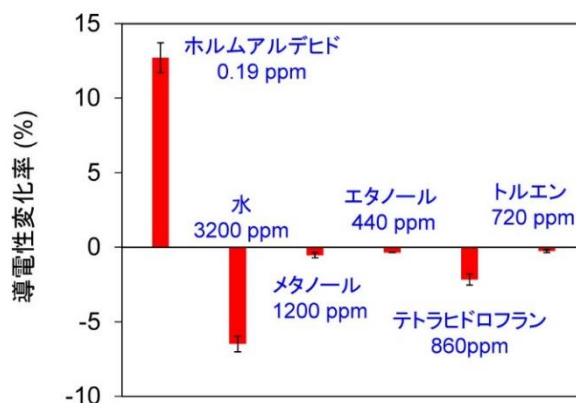


図4 ホルムアルデヒドと他の蒸気への応答の比較

このセンサー材料を、電池と発光ダイオード、固定抵抗だけからなる簡便な電子回路中に組みこむことで、ホルムアルデヒドを常時監視できる小型装置も試作しました（図5）。ヒドロキシルアミン塩酸塩で修飾したセンサーと固定抵抗を並列に配置し、それぞれに発光ダイオードを繋げました。センサーの初期抵抗値は約20 k Ω と固定抵抗と同じになるように設定しています。センサーがホルムアルデヒドに曝される前には、2つの発光ダイオードの輝度は同じに見えます。センサーがホルムアルデヒドに曝されるとセンサーの導電性が上がるため、センサーに接続された側の発光ダイオードの輝度が増します。すなわち、2つの発光ダイオードの輝度に差があれば、ホルムアルデヒドが存在することを示唆します。回路を工夫すれば、ブザーを鳴らしたり、無線で情報を転送したりすることも可能であると考えています。この簡便な装置では0.9 ppm 以上のホルムアルデヒドを検知することができました。医療現場や工場など、ホルムアルデヒド（またはホルマリン溶液）を常時扱っている職場において、従業員の健康管理に役立つものと期待しています。また、センサー材料のさらなる高感度化を進めることにより、世界保健機関が定める基準値（0.08 ppm）にも将来対応できるものと考えています。

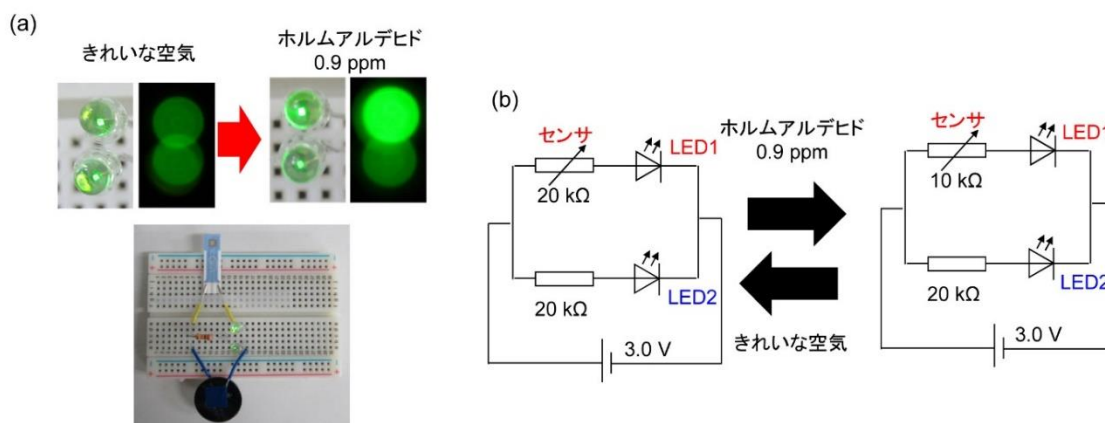


図5 (a) 簡易センサーによるホルムアルデヒド検知 (b) 回路図

今後の展開

化学反応を適切に選択することで、ホルムアルデヒド以外の有害物質も常時モニターできるセンサー材料を開発できると期待しています。今回開発したような導電性が変わる小型化学センサーは、スマートフォンなどの汎用電子機器へ容易に組み込める長所があります。今後、化学センサーと情報通信技術の融合を進めることにより、安心・安心な社会の構築に貢献できるものと期待しています。

掲載論文

題目：Amperometric Detection of Sub-ppm Formaldehyde using SWCNTs and Hydroxylamines: A Referenced Chemiresistive System

著者：Shinsuke Ishihara, Jan Labuta, Takashi Nakanishi, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura

雑誌：ACS Sensors

掲載日時：平成 29 年 10 月 16 日（現地時間）

用語解説

(1) ppm: parts-per-million の略で、1 ppm は百万分の 1 の濃度を表す。例えば、満水となったお風呂（300 L）に一滴（0.03 mL）の物質を加えた場合の濃度は、0.1 ppm である。

(2) 単層カーボンナノチューブ：炭素の同位体の一つであり、単層のグラフェンシートが円筒状になった一次元物質で、導電性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。

本研究開発は、独立行政法人 日本学術振興会 基盤研究 (S)「完全制御カーボンナノチューブの物性と応用 (平成 25～29 年度)」による支援を受けて行った。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

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ゥクス研究拠点 フロンティア分子グループ 主任研究員 石原伸輔

Email: ISHIHARA.Shinsuke@nims.go.jp

TEL: 029-860-4602

（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

Email: pressrelease@ml.nims.go.jp