

ナノ空間を制御した感応膜の形成により特定のニオイを検知する高感度ニオイ検知技術

Highly Sensitive Odor Sensing Technology to Detect Specific Odors Using Quartz Crystal Resonator Coated with Nanospace-Controlled Metal-Organic Framework (MOF) Thin Films

独自の感応膜を採用した小型センサーでカビ臭の自動検査の可能性を確認

水道水源で発生する“ニオイ”の中で、カビ臭の原因は、主に、湖沼やダムに繁殖した藻類の代謝物で、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) という物質です。2-MIBは、水道法に基づく水質基準^(注1)が10 ng/L以下と対象物質の中で最も低く、定量的な分析には大型の専用分析装置が必要です。

東芝は、金属有機構造体 (MOF) と呼ばれる多孔性材料が、2-MIBをよく吸着することを見だし、水晶振動子上にMOF薄膜を形成して2-MIBを検出する原理の小型高感度ニオイセンサーを開発し、そのプロトタイプを作製しました。感度評価の結果、基準値10 ng/Lの2-MIB水溶液から発生した、大気中濃度0.2 ppbv^(注2)の希薄な2-MIB臭気の検知を確認でき、有効性を実証しました。

カビ臭に着目した背景

社会インフラ設備・機器の保守点検には、検査員の嗅覚で異常の有無を判断しているため、自動化ができていない分野があります。例えば、多くの浄水場では、検査員の経験と嗅覚による官能評価で水質の一次判定が行われています。自動判定には、化学分析センターに設置されているような、高価で大型の専用分析装置が必要となり、臭気検査の自動化が進んでいません。

東芝は、浄水場の保守点検まで含めた自動運転を実現する差別化技術として、水道水のカビ臭の検査員による臭気判定 (官能評価) をセンサーで代替できないか、可能性検証を開始しました。その一環として、カビ臭の主な原因物質である2-MIBをターゲットとした、小型で高感度なニオイセンサーの開発に着手しました。

水晶振動子を用いた小型センサー

当社は、小型で安価なセンサーである水晶振動子を用いたニオイ検知技術に着目しました。水晶振動子は、通常、一定の共振周波数で振動しますが、水晶振動子上の感応膜に対象物が付着・吸着して質量が増加すると、増加した質量に比例して共振周波数が減少します。この現象を利用

(注1) 環境省ホームページ「水質基準項目と基準値 (51項目)」。

(注2) 大気中での体積比10億分の1を意味する濃度単位。0.2 ppbvは一般的な半導体型センサーの検出下限に対して数百分の1の濃度に相当。

して、高感度な質量センサー、ガスセンサー、あるいはニオイセンサーとして用いられます⁽¹⁾。

ニオイセンサーとして用いる場合、水中に溶け込んだ微量の2-MIBを検知するには、水を気化させる前処理が必要です。検討した結果、2-MIBを10 ng/L含有する水を気化させた場合、大気中濃度では0.2 ppbvの臭気が発生することが分かりました。そこで、ニオイセンサーとしての目標は、大気中濃度で0.2 ppbvの2-MIBが検知できることに設定しました。

MOFナノインクによる薄膜の形成

MOFは、金属イオンとそれらをつなぐ有機分子から成り、ナノメートル (nm) オーダーの細孔を持つ多孔性材料で、近年盛んに研究されている新材料です。対象とする物質に合わせて構造を変更することで、高い吸着性能を発揮する優れた材料として知られています。したがって、水晶振動子上にMOFの薄膜を形成し、センサーとして応用する試みは従来もありました⁽²⁾。しかし、溶液を用いてその場で化学反応させて薄膜形成するため、原料の配合や溶媒種の選定、反応温度、反応時間などの条件設定が難しく、量産には向いていませんでした。また、膜の中に未反応の原料が残留する可能性があるなどの問題がありました。

当社は、ナノ空間 (多数の細孔) を制御した特定構造のMOFが2-MIB分子をよく吸着する特性を見だし、水晶振動子の感応膜に適用しました。前述の問題解決のため、

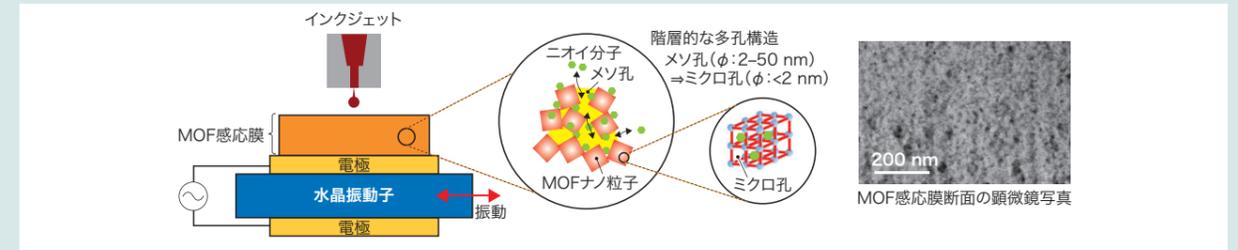


図1. MOFナノ粒子を塗布形成した水晶振動子の構成模式図とMOF感応膜の断面写真
MOFナノ粒子のインクを塗布した薄膜は、粒子内部のマイクロ孔と粒子間のメソ孔が階層化された多孔構造を形成する点が特長です。

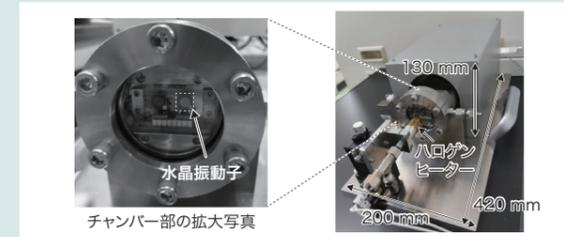


図2. 開発した高感度な小型ニオイセンサーのプロトタイプ
水晶振動子上のMOF感応膜を加熱し、ニオイ分子を脱離させるためのハロゲンヒーターを搭載しています。

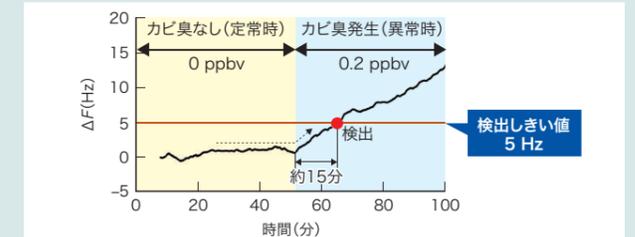


図3. ニオイ検知の典型的な評価結果
この結果はノイズ除去や変化点検知などの信号処理を行っていないため、将来的には更に短時間でニオイを検知することが可能です。

直径φが10～20 nm程度のMOFナノ粒子をあらかじめ合成し、精製後に粒子を溶媒に分散させてインク化することで、水晶振動子上に容易に成膜できる技術を確認しました。インクジェットなど汎用的な塗布装置で、狙った場所に、狙った膜厚の薄膜を均一に塗布・形成可能です (図1)。

更に、MOFナノ粒子間に複数のメソ孔 (φが2～50 nmの細孔) が形成される塗布条件を見だし、メソ孔の存在が、2-MIB分子の膜中への拡散を促し、MOFナノ粒子が効果的に吸着します。吸着した2-MIB分子は加熱などにより脱離し、再びメソ孔を通じて膜の外に排出されるため、繰り返しの使用が可能です。また、MOFの構造設計の自由度を生かして、2-MIB以外の物質への適用も可能です。

小型ニオイセンサーのプロトタイプ

MOF感応膜と水晶振動子を組み合わせて開発した、小型ニオイセンサーのプロトタイプを図2に示します。従来の専用分析装置に比べ、体積比で数十分の一以下にできました。図3は、ニオイを検知する性能の典型的な評価結果です。MOF感応膜に2-MIBが徐々に吸着して質量が増えていき、それに伴って周波数変化量ΔFも増えます。例えばΔF 5 Hzを検出しきい値に設定すると、0.2 ppbvの2-MIB臭気が発生後、約15分間で5 Hzに到達し、検知可能であることが確認できます。

(注3) 2024年6月時点、当社調べ。

実用化に向け、検知濃度の定量性・繰り返し耐久性の確保など、解決すべき課題はありますが、小型で低コストな量産ベースの検出原理を用いたニオイセンサーで、大気中濃度0.2 ppbvの希薄な2-MIBを検知できたのは、世界で初めて^(注3)のことです。

今後の展望

小型ニオイセンサーのプロトタイプを用いて浄水場などでの実地試験を行い、実用化に向けて要求される仕様を明確にし、課題を解決していきます。同時に、2-MIBの更なる高感度検知に適したMOF感応膜の探求を進めます。

将来的には、検知対象に合わせて異なる種類のMOF感応膜を形成することで、浄水場以外の社会インフラ設備の保守点検や、食品・飲料メーカーの品質・生産管理分野などへの応用も視野に入れ、開発を進めていきます。

文献

- 日本音響学会編、近藤 淳、工藤すばる、弾性表面波・圧電振動型センサ、コロナ社、2019、230p。
- Yamagiwa, H. et al. Detection of Volatile Organic Compounds by Weight-Detectable Sensors coated with Metal-Organic Frameworks. Sci Rep. 2014, 4, 06247. <https://www.nature.com/articles/srep06247>, (accessed 2024-08-19).

真常 泰

研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所 トランスデュース技術ラボラトリー 日本化学会会員