



Title	Highly Sensitive Gas Detection Using Voids in Organic Salt Crystals and Development of a Sheet Sensor for Practical Application
Author(s)	細川, 鉄平
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96027
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (細 川 鉄 平)

論文題名

Highly Sensitive Gas Detection Using Voids in Organic Salt Crystals and Development of a Sheet Sensor for Practical Application
(有機塩結晶中の空孔を利用した高感度ガス検知と実用化に向けたシートセンサの開発)

論文内容の要旨

金属イオンと有機リンカーの組み合わせにより孔のサイズや形状を柔軟に設計可能なMetal Organic Framework (MOF) は選択性の優れたガスセンシング材料として数多くの研究が報告されているものの、成形加工性が悪いため、実用化に不可欠な大面積膜の形成が依然として困難だった。

本博士論文では、成形加工性に優れた有機塩結晶をベースとした実用的なガスセンシング材料について述べた。標的ガスと相互作用して蛍光を変化させる有機酸分子と、結晶中の分子配列を制御するアミン分子の組み合わせを適切に設計することにより、標的ガスを選択的に捕捉可能な空隙構造を内包する有機塩結晶を構築することに成功した。さらに特定溶媒への高い溶解性を利用することで、多孔質支持体（メンブレンフィルタやろ紙など）のマクロ孔に有機塩の微結晶を析出・固定化した大面積ガス検知シートを作製するコンセプトを実証した。

第一章では、新たに開発したガス状のOHラジカル ($\cdot\text{OH}$) の固体検知材料について述べた。テレフタル酸とアルキル鎖長が8以上の*n*-アルキルアミンからなる有機塩は、アルキル鎖が互いに平行に配列し、ゼロ次元の空隙がテレフタレート (TA) に隣接して存在する結晶構造であることを単結晶X線構造解析により明らかにした。アルキル鎖の平行配列は疎水性ブロックとして機能し、これらの有機塩は高い水蒸気耐久性を示した。アルキル鎖長が8のビス (*n*-オクチルアンモニウム) テレフタレート (nOA-TA) の結晶粉末に低圧水銀ランプ法で生成したガス状・OHを暴露すると、ヒドロキシテレフタレート (HTA) に起因する蛍光発光が見られた。ゼロ次元の空隙の存在により・OHがnOA-TA結晶の内部に侵入し、TAの一部が・OHと反応して蛍光性のHTAを形成したものと考察した。また、浸漬・乾燥するだけの簡便な溶液プロセスによって、nOA-TAのナノ結晶をメンブレンフィルタの孔内に析出・固定化したシートの作製に成功した。このnOA-TA固定化シートを・OH検知シートとして用いることで、ガス状・OHの空間分布を可視化することを可能にした。

第二章では、第一章で述べた*n*-アルキルアンモニウムテレフタレート固定化シートを用いたガス状・OH測定法の実用化に向けて、・OHの検出原理と蛍光応答性能についてより詳細な検証を行った結果を述べた。nOA-TA固定化シートに低圧水銀ランプ法で生成したガス状・OHを暴露すると、TAの一部が・OHと反応して微量のHTAが生成することを高感度のESI-MS分析により実証した。・OHに対する蛍光応答は、*n*-アルキルアミンのアルキル鎖長が短いほど大きくなる傾向となり、アルキル鎖長が8の有機塩であるnOA-TAが最も良好な応答性能を示した。さらに、nOA-TAを固定化するメンブレンフィルタの孔径が小さいほど、・OHに対する蛍光応答性能が向上した。最後に、ガス状・OHに曝露したnOA-TA固定化シートの蛍光画像をHTA/TA比マップに変換する方法を確立し、これにより、ガス状・OHの空間分布を定量的に可視化することを可能にした。

第三章では、アンモニアを検出可能な多孔性有機塩 (POS) について述べた。まず2-シアノ-3(4-((4-メトキシフェニル)(フェニル)アミノ)フェニル)アクリル酸とトリフェニルメチルアミンからなる有機塩が、ケージ状の空隙を有するPOSであることを単結晶X線構造解析により明らかにした。このPOS結晶粉末はサブppm濃度のアンモニアを選択的に物理吸着し、蛍光強度の変化を伴う応答を示した。アンモニアに対する高い選択性は、ケージ状の空隙構造による分子ふるい効果によって発現したものと推察された。さらに第一章および第二章で述べた*n*-アルキルアンモニウムテレフタレートと同様に、浸漬・乾燥するだけの簡便な溶液プロセスによって、多孔性支持体のろ紙にPOSの微結晶を析出・固定化したシートの作製に成功した。このPOS固定化シートは結晶粉末と同様にサブppm濃度のアンモニアに対して高感度の蛍光応答を示した。

結論において、以上の成果を総括し、今後の展望について記した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (細 川 鉄 平)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	大政 健史
	副 査	教授	坂本 一之
	副 査	教授	渡部 平司

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、有機塩結晶を用いた実用的なガスセンシング材料について述べている。ガス選択性の優れたセンシング材料として Metal Organic Framework (MOF) が知られているが、MOF 粉末は成形加工が悪く大面積の MOF 膜を形成するのは未だ困難である。この問題点を解決するため、本論文では、標的ガスを選択的に捕捉可能な空隙を内包する結晶構造を柔軟に設計可能で、かつ特定の溶媒に可溶性を有するため大面積シート形成が可能な有機塩の有用性を実証している。本論文は第一章から第三章、及び結論から構成されており、以下に要約する。

第一章では、ガス状 OH ラジカル($\cdot\text{OH}$)の固体検知剤として、テレフタル酸と n -アルキルアミンからなる有機塩を構築している。 n -アルキルアミンのアルキル鎖長が 8 以上の有機塩結晶中において、テレフタレート(TA)に近接する位置にゼロ次元の空隙構造の存在が示されている。この空隙の存在によってガス状 $\cdot\text{OH}$ の結晶内への侵入が促進され、侵入した $\cdot\text{OH}$ と TA の一部が反応して蛍光性のヒドロキシテレフタレート(HTA)を生成し、HTA の蛍光発光から $\cdot\text{OH}$ の計測が可能になることが示されている。また、有機塩をメタノールに再溶解した溶液にメンブレンフィルタを浸漬し乾燥するだけの簡便な溶液プロセスによって、メンブレンフィルタのマクロ孔内に有機塩のナノ結晶を析出・固定化したシートの作製に成功し、このシートを用いてガス状 $\cdot\text{OH}$ の空間分布を可視化できることが示されている。

第二章では、第一章で示されたガス状 $\cdot\text{OH}$ の計測方法の性能向上に向けて、 n -アルキルアンモニウムテレフタレート固定化シートの作製条件を最適化するための指針を検討している。 n -アルキルアミンのアルキル鎖長の依存性については、アルキル鎖長が短いほど $\cdot\text{OH}$ に対する蛍光応答性能が大きくなり、アルキル鎖長が 8 のビス (n -オクチルアンモニウム) テレフタレート (nOA-TA) で最も優れた応答性能を呈することが示されている。またメンブレンフィルタの孔径依存性については、孔径が小さいほど応答性能が向上することが示されている。さらに、ガス状 $\cdot\text{OH}$ を暴露した nOA-TA 固定化シートの蛍光画像を HTA/TA 比マップに変換する方法が確立され、ガス状 $\cdot\text{OH}$ の空間分布を定量的に可視化できることが示されている。

第三章では、アンモニアを検出可能な 2-シアノ-3-(4-((4-メトキシフェニル)(フェニル)アミノ)フェニル)アクリル酸とトリフェニルメチルアミンからなる多孔性有機塩(POS)を構築している。この POS の結晶はケージ状の空隙構造を内包しており、この空隙が分子ふるいとして機能することでアンモニアを選択的に検出できることが示されている。さらに、第一章及び第二章と同様の簡便な溶液プロセスによってろ紙上に POS の微結晶を析出・固定化したアンモニア検知シートを作製できることが示されている。

以上のように、本論文は有機酸とアミンの組み合わせを適切に設計することで標的ガスを選択的に捕捉・検出する有機塩の構築と、その高い成形加工性を利用した大面積ガス検知シートの作製コンセプトを実証している。本成果により、ロールツーロールプロセス等によるガス検知シートの量産化と実用的なガスセンサへの展開が期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。