

長崎大学工学部 化学物質工学コース 機能材料化学研究室



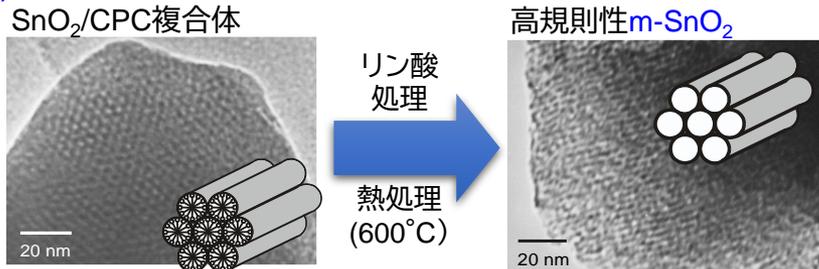
化学センサ(ガスセンサなど)に関する研究

1. メソポーラス酸化物半導体の創製と熱安定化によるガスセンサへの応用・高性能化
2. 高分子球状微粒子を利用したメソ～ミクロンオーダーの酸化物構造制御と化学センシング反応場としての最適化
3. 陽極酸化膜と貴金属電極とで形成されたガス感応ショットキー接合の設計
4. MEMS(マイクロ電気機械システム)デバイスに搭載する触媒反応場の組成・構造制御とダイナミック吸着燃焼を活かした高感度ガスセンシングの実現
5. セラミックス材料の表面修飾からセンサデバイスとしての組成・構造制御, そして最適化

1. メソポーラス (m-) 酸化物半導体の創製と熱安定化によるガスセンサへの応用・高性能化 ①m-SnO₂への熱安定性の付与と構造最適化

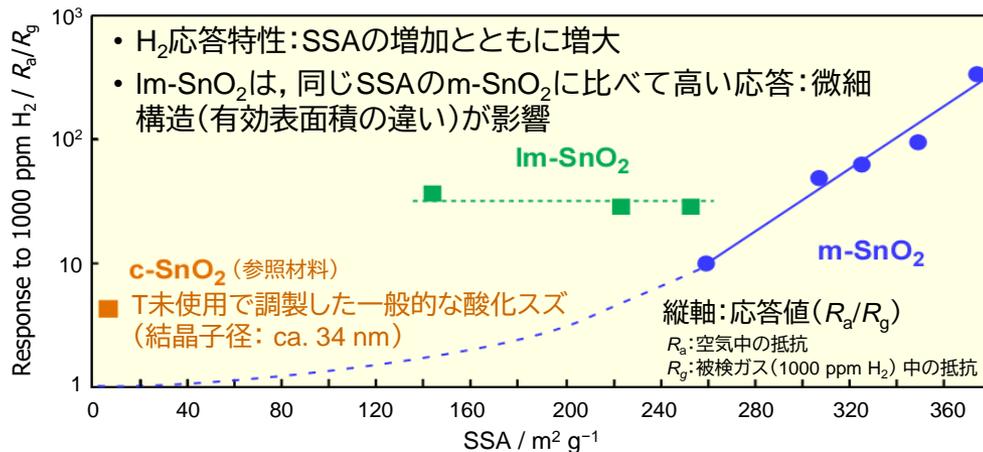
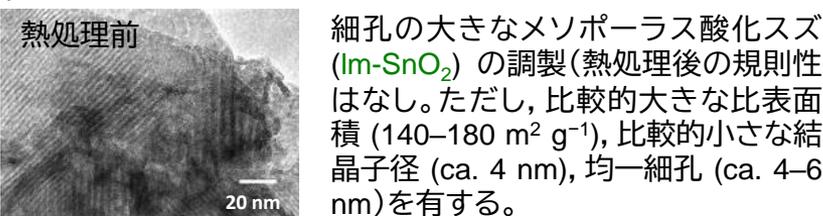
(a) 界面活性剤の液中での自己集合体をテンプレート (T) に用いた酸化物半導体のメソポーラス化・熱安定性付与

(i) テンプレート1: セリルピリジニウムクロリド (CPC)



「大きな比表面積 (SSA): 250–400 m² g⁻¹, 小さな結晶子径 (CS): ca. 2.0–2.5 nm, 均一な細孔径: ca. 2.0 nm」を達成しつつ, 高い熱安定性 (~600°C) を達成! ⇒ センシング材料に応用

(ii) テンプレート2: トリブロックコポリマー (例: P123)

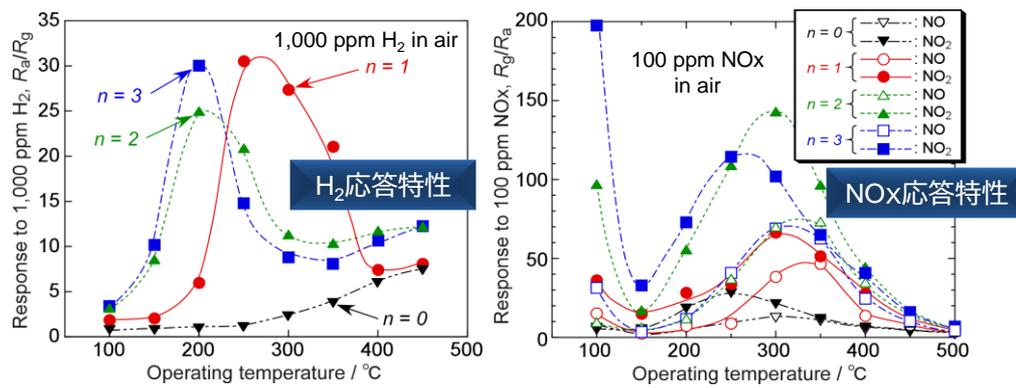
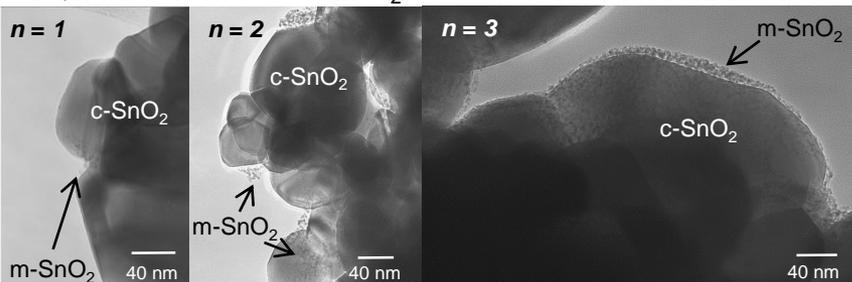


SnO₂の比表面積 (SSA) と水素応答値との関係

- メソポーラス酸化物半導体の規則構造を維持したまま, 中高温域で安定に機能性材料として利用できる【リン酸処理の効果大】。
- SnO₂のナノ構造を制御することで, 様々なガス (H₂やNO_xなど) に対する応答特性を改善できる【大表面積, 小結晶子の効果大】。

(b) m-SnO₂を一般的な (c-) SnO₂の表面に修飾

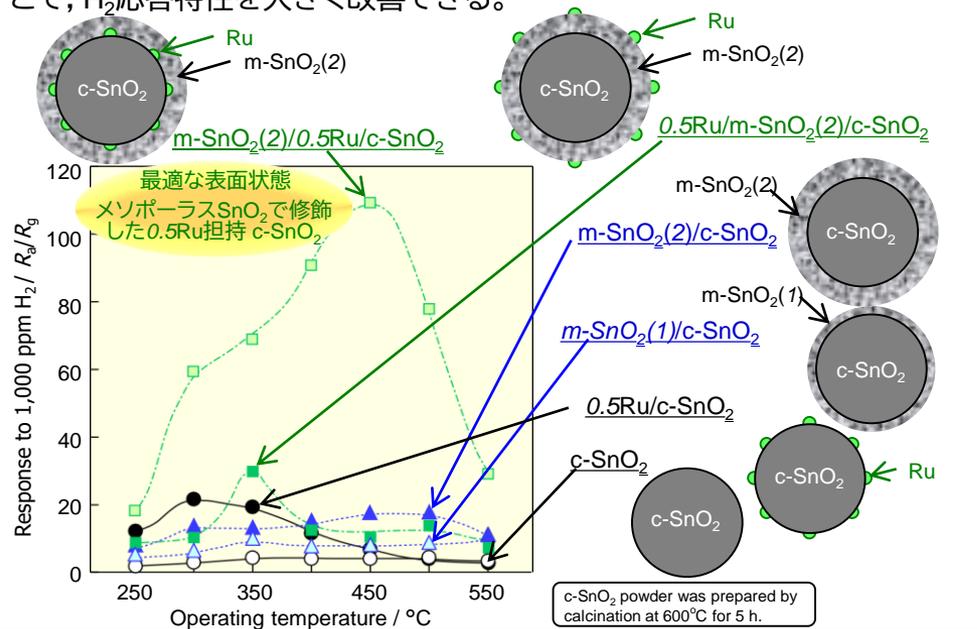
c-SnO₂粉末を前駆体溶液中で浸潤処理 (n回) することで, m-SnO₂が修飾されたc-SnO₂ (m-SnO₂(n)/c-SnO₂) を調製した。修飾することで, 右図のように効果的にH₂やNO_xに対して高感度化する。



1. メソポーラス (m-) 酸化物半導体の創製と熱安定化によるガスセンサへの応用・高性能化 ②m-SnO₂の構造最適化と他材料への応用

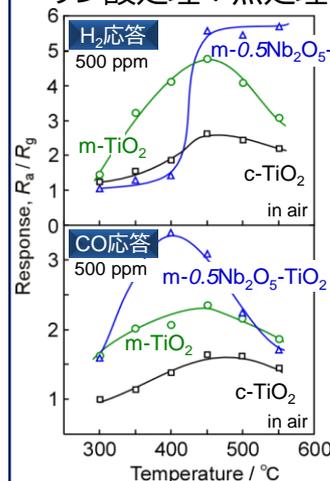
(c) m-SnO₂をRuとc-SnO₂の表面に共修飾

Ru (and/or RuO₂) とm-SiO₂のc-SnO₂表面での修飾状態を最適化することで、H₂応答特性を大きく改善できる。



(e) ポリエチレングリコール (PEG) をテンプレートとして用いたm-TiO₂調製の試みとガスセンサへの応用

- 分子量の大きなPEGを利用 ⇒ 比表面積 (SSA) が増大
(熱処理前の数値) PEG600: ca. 167 m² g⁻¹
PEG6000: ca. 299 m² g⁻¹
- リン酸処理 + 熱処理 ⇒ 大比表面積 ca. 250 m² g⁻¹ を維持、低規則性 (PEG6000使用, 熱処理温度: 500°C)

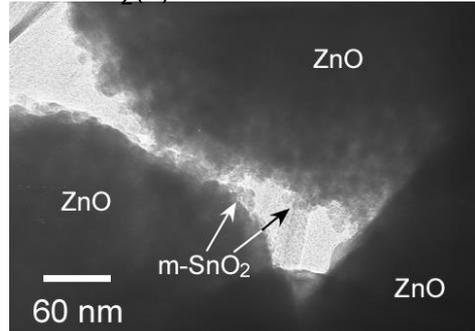


ガスセンサへの応用
[TiO₂の場合, リン成分の添加はガス応答特性に悪影響を及ぼす。]

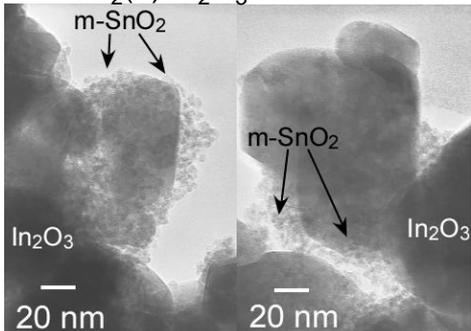
Nb₂O₅ドーピング (0.5 wt%)
《リン成分未添加》
[m-0.5Nb₂O₅-TiO₂] SSA: ca. 131 m² g⁻¹
「ガス応答特性の改善」と「抵抗低減」に効果的

(d) m-SnO₂を他の酸化物に表面修飾

m-SnO₂(3)/ZnO



m-SnO₂(3)/In₂O₃



m-SnO₂をZnOやIn₂O₃の表面に最適修飾することで、NO_x応答特性を効果的に改善できる。

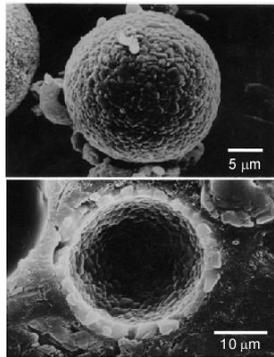
(f) その他のメソポーラス酸化物に関する研究

- メソ細孔とマクロ細孔との3次元融合: 2種類のテンプレート(界面活性剤, PMMA微粒子[次節参照])を利用して, サイズの異なる細孔を3次的に発達させた。アンチモン (Sb) ドーピングで低抵抗化もすることで, H₂やNO₂に対する応答を大きく改善した。
- m-SnO₂のメソ細孔の大口径化: CPCの自己集合体で形成される規則的なテンプレートにトリメチルベンゼンを添加することで, その大口径化を試みながら, そのガス応答特性を改善した。
- m-SnO₂の原料や物性がセンサ特性に与える影響: 界面活性剤を変えることでSSAやCSなどが大きく変化するが, その違いとガス応答特性との関連性を明らかにした。
- m-SnO₂への貴金属担持効果: AuやPdを担持すると低温 (150°C) での酸化活性が活性化されてH₂応答特性が改善すること, Au担持は350°C以上でも効果的であることを明らかにした。

2. 高分子球状微粒子を利用したメソ~ミクロンオーダーの酸化物構造制御と化学センシング反応場としての最適化 ①中空粒子から多孔質酸化物膜へ

(a) PMMA微粒子をテンプレートとした多孔体作製技術の確立

メカノフュージョンやハイブリダイゼーションを利用して、酸化物粉末をポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子 [Pn, n: 粒径 (nm)] に均一被覆し、熱処理することで調製



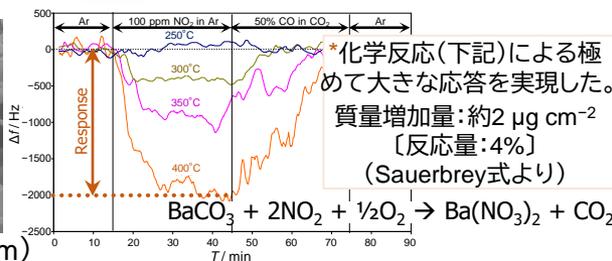
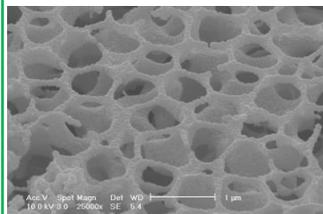
展開

- 電磁波吸収体
- 多孔質生体材料

メカノフュージョンを用いて作製したアルミナ中空粒子

展開

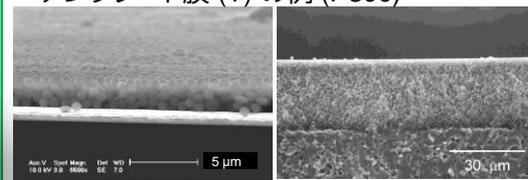
(c) 多孔質BaCO₃膜⇒圧電式NO_xセンサ



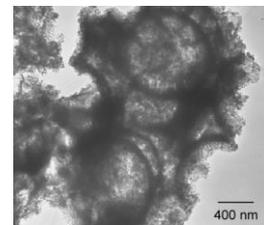
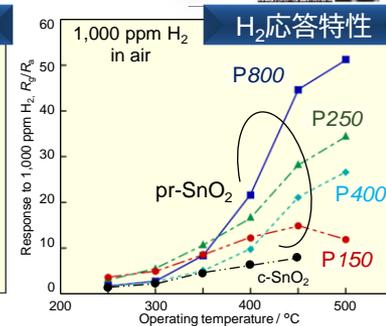
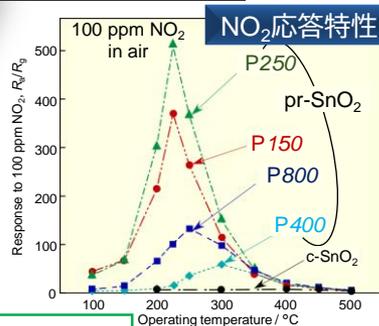
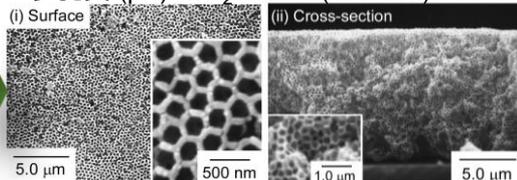
(T: P800, 膜厚: ca. 1.5 μm)

(b) PMMA微粒子膜(テンプレート)を利用したマクロ多孔質膜の作製と半導体式ガスセンサへの応用

論②62(cc: 165), 68, 76
(i) 多孔質 (pr-)SnO₂ センサ
テンプレート膜 (T) の例 (P800)

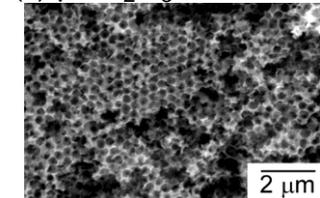


多孔質 (pr-)SnO₂ センサ (T: P400)

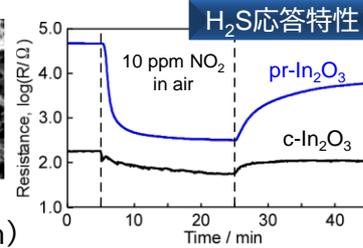


多孔質SnO₂ (T: P800) のナノ構造

(ii) pr-In₂O₃ センサ



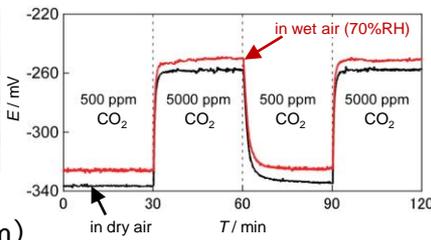
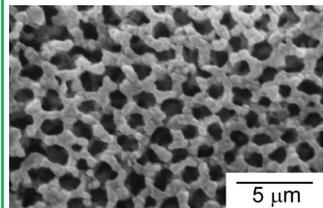
(T: P400, 膜厚: ca. 7 μm)



この手法で多孔質化する事で、

- ① 応答値の改善
 - ② 応答回復速度の改善
 - ③ 高抵抗化
- が期待できる。

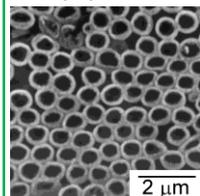
(d) 多孔質Li₂CO₃/BaCO₃複合膜⇒固体電解質式CO₂センサ



多孔質化により、「①大幅な応答・回復特性の改善」と「②湿度依存性の低減」を達成した。

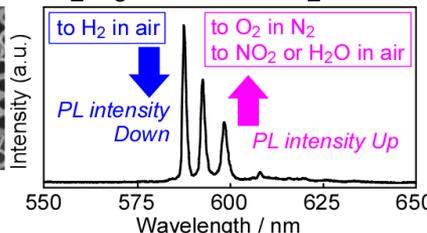
(T: P1500, 膜厚: ca. 7 μm)

(e) 多孔質Eu₂O₃ドープSnO₂膜⇒蛍光式ガスセンサ



(T: P800)

(膜厚: ca. 13 μm)



セラミック蛍光体をガス応答可能な組成に調整すること (SnO₂格子内にはMgOもドーピング), 多孔質化することなど, 光学式ガスセンサへ応用する際の重要な知見が得られた。

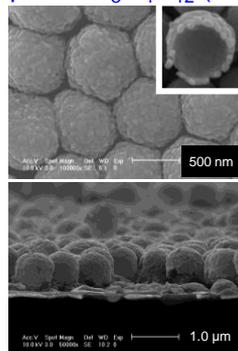
蛍光スペクトル (励起UV光の波長: 260 nm)

2. 高分子球状微粒子を利用したメソ～マイクロオーダーの酸化物構造制御と化学センシング反応場としての最適化 ②乾式法による作製, 酸化物から金属へ

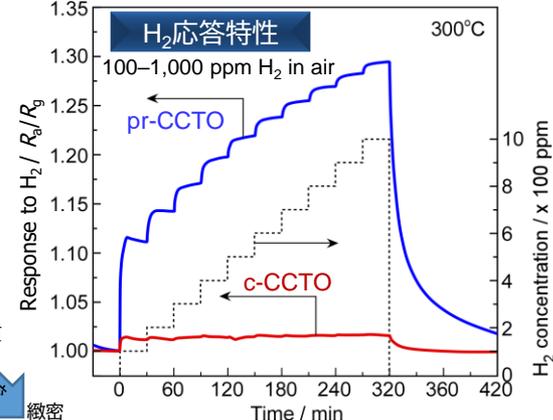
(f) 乾式法を利用した多孔質膜の形成

(i) パルスレーザー析出 (PLD) 法 (T: P800)

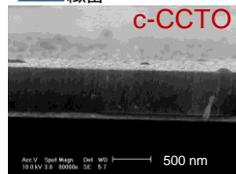
pr-CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)



多孔質



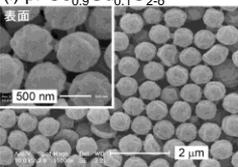
PMMA微粒子膜(テンプレート)を用いて作製すると(上図), その上部にのみCCTO成分が析出するため, 中空半球粒子の集合膜を形成する。



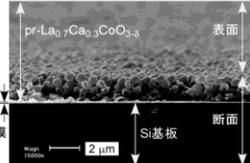
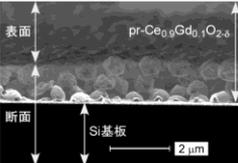
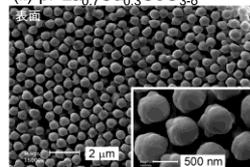
乾式法で製膜しても, 多孔質化することで大きな応答が得られることを明らかにした。

(ii) 高周波マグネトロンスパッタリング法

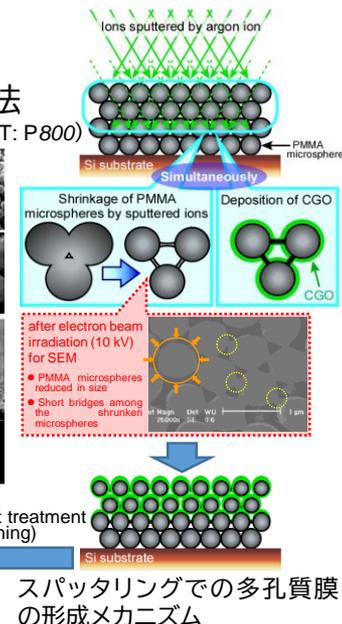
(i) pr-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.5}



(ii) pr-La_{0.7}Ca_{0.3}CoO_{3.5} (T: P800)



スパッタリング時の製膜条件を最適化することで, PMMA微粒子を縮めながら(接触部は接着したまま)酸化物をPMMA膜内部に析出できるため, 数層の中空粒子からなる積層膜が得られる。

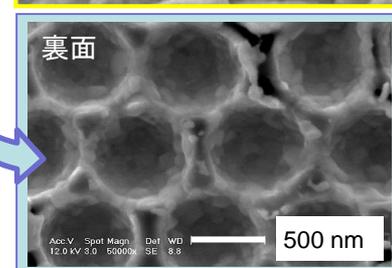
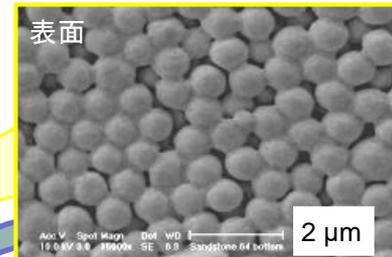
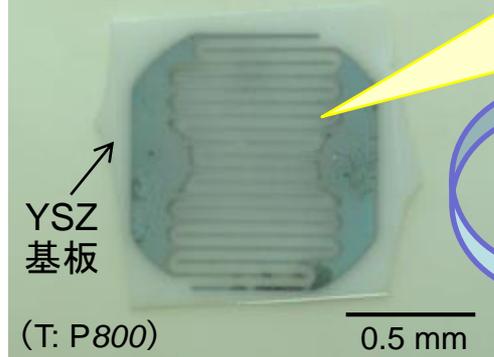


スパッタリングでの多孔質膜の形成メカニズム

(g) 化学センサに利用できる多孔質貴金属膜の作製

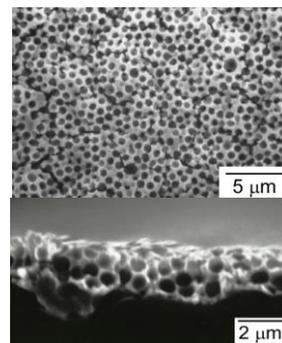
(i) 高周波マグネトロンスパッタリング法

くし型pr-Pt電極 (電極間距離: ca. 216 nm)

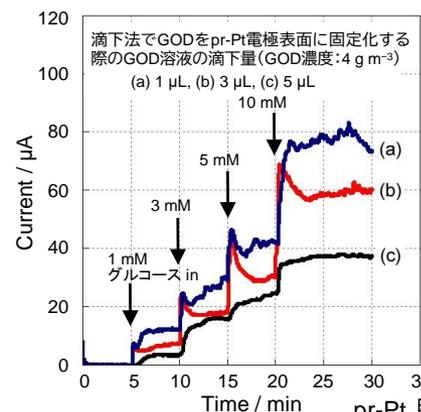


PMMA微粒子膜を利用すると, 貴金属の中空半球粒子の集合膜が得られること, この交流インピーダンス特性より, 通常の緻密Pt電極に比べて酸素の酸化還元活性が飛躍的に向上することを明らかにした。

(ii) 電解析出法



PMMA微粒子膜を利用し, 塩化白金酸水溶液中で電解析出 (6 mA cm⁻², 20 min), 熱処理することで, 多孔質化した (pr-)Pt膜が得られる。



GOD: glucose oxidase
BSA: bovine serum albumin
GA: glutaraldehyde
PBS: phosphate buffer solution
FDC: ferrocenedicarboxylic acid

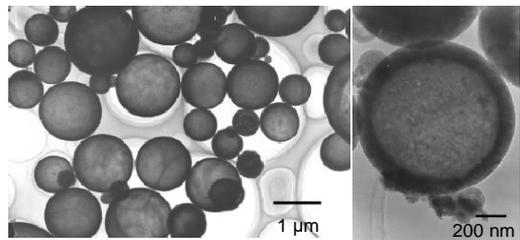
pr-Pt膜に酸化酵素(GOD)などを適切に固定化することで, 良質なグルコースセンサを構築できる。

【メディエータ溶液】
・0.5 mM FDC
・エタノール: 3 mL

【GOD溶液】
・GOD: 1.0 mg (濃度: 4 g m⁻³相当)
・BSA: 5 μg
・GA: 16 μL
・0.1 M PBS: 250 μL

2. 高分子球状微粒子を利用したメソ～マイクロオーダーの酸化物構造制御と化学センシング反応場としての最適化 ③超音波噴霧の応用と構造最適化

(h) 超音波噴霧熱分解によるセラミック中空粒子の調製技術の確立

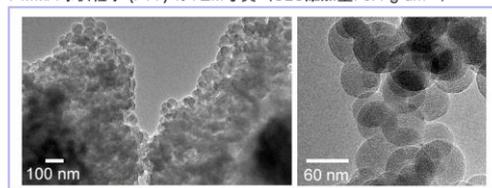


超音波噴霧 (2.4 MHz) された前駆体溶液を急速昇温処理 (1,000°C以上) や非平衡大気圧プラズマ処理することで、比較的均一なサブマイクロ～マイクロオーダーのアルミナ中空粒子の合成に成功した。

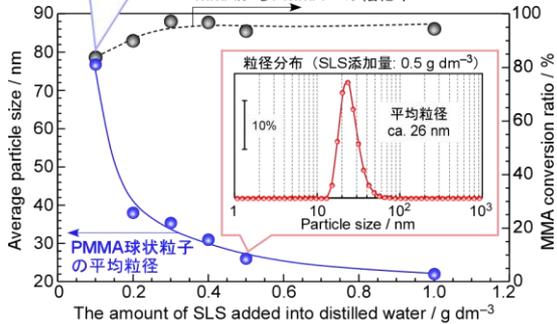
展開

(j) 様々な粒径のPMMA微粒子の調製～多孔質酸化物粒子の構造制御

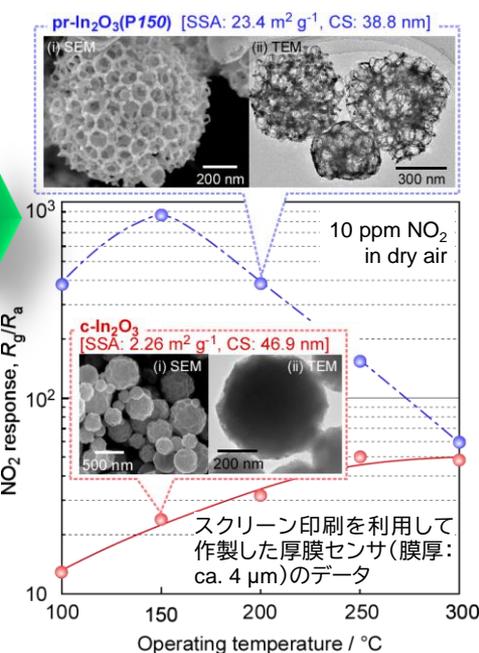
PMMA球状粒子 (P77) のTEM写真 (SLS添加量: 0.1 g dm⁻³)



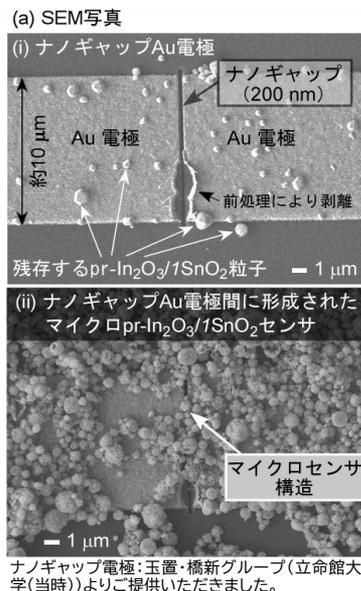
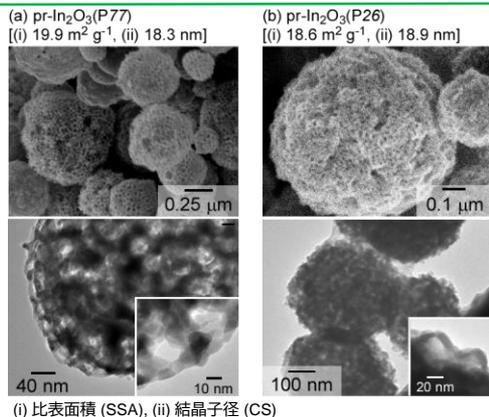
MMAからPMMAへの転化率



(i) PMMA微粒子を用いた多孔質粒子の調製とガス応答特性

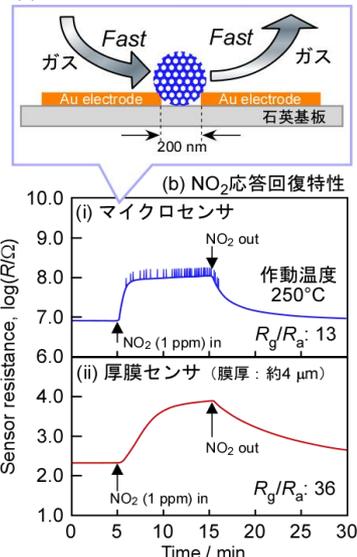


超音波噴霧を利用して調製したpr-In₂O₃ (T: P150) は、c-In₂O₃ (PMMA利用なし) に比べて大SSA&小CSであり、良好なNO₂応答特性(特に低温)を示した。



ナノギャップAu電極: 玉置・橋新グループ(立命館大学(当時))よりご提供いただきました。

(c) マイクロセンサ構造の模式図



ナノギャップ (200 nm) のAu電極間にpr-In₂O₃を挟み込むことで、事実上、1個の多孔質球状構造からなるマイクロセンサの特性を評価した。抵抗は高く応答値は低いものの、応答回復速度は速く、高性能センサの構築を構えるうえで高質な知見が得られた。

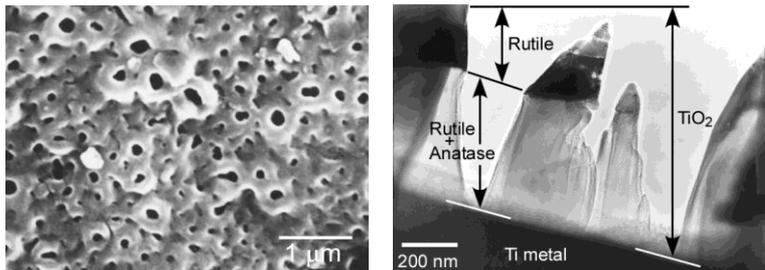
(k) 細孔径 & 表面活性制御によるガス応答特性の改善に関する最近の研究

- メチルメルカプタン検知用ガスセンサ材料への適用
- pr-In₂O₃粒子へのAu担持によるNO₂応答特性の高性能化
- UV光照射により室温作動する半導体式ガスセンサへの応用(スライドNo. 10を参照)

MMAモノマーからPMMA球状粒子を合成する際に添加するラウリル硫酸ナトリウム (SLS) の量を調整することで、直径を20–80 nmに制御でき、それらを用いることでpr-In₂O₃粒子の細孔を自在に制御できた。

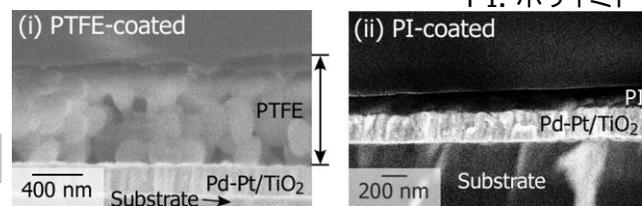
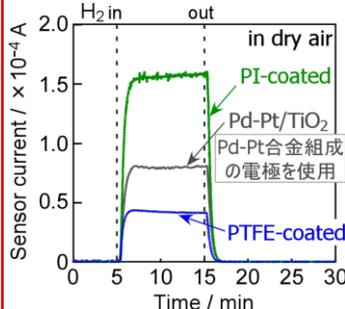
3. 陽極酸化膜と貴金属電極とで形成されたガス感応ショットキー接合の設計

(a) 陽極酸化(主に硫酸中)で得られたTiO₂膜

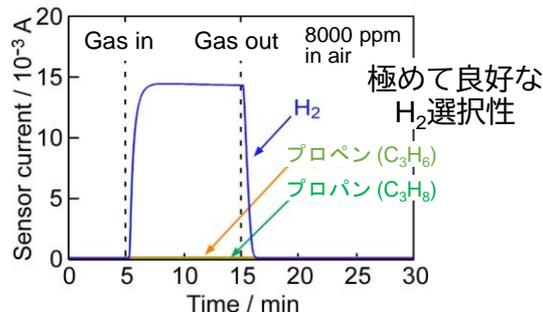


陽極酸化Nb₂O₅膜, スパッタリング膜なども報告

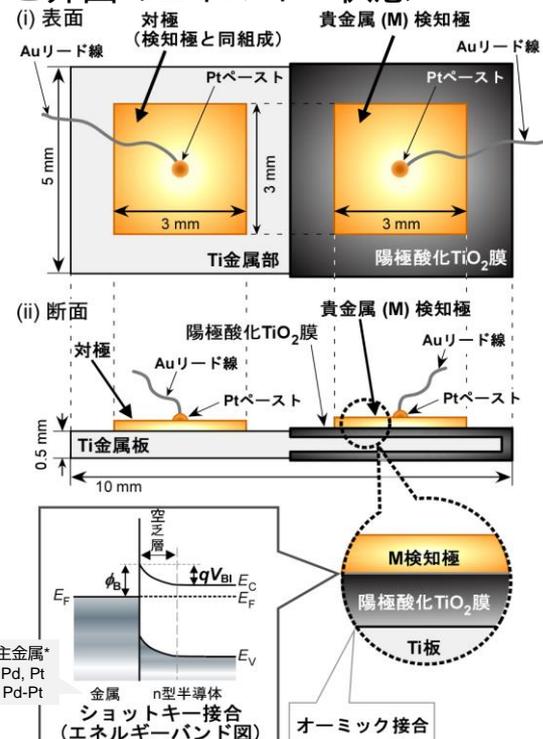
(c) Pt-Pd電極表面にポリマー膜をコーティングすることでH₂応答特性をコントロール



(e) 代表的なダイオード式センサのH₂選択性 (vs. 他の可燃性ガス)

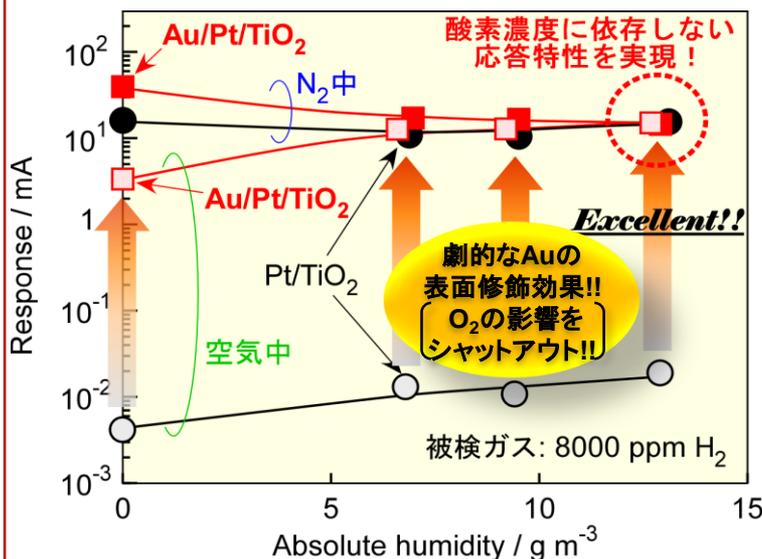


(b) ダイオード式センサの構造と界面のエネルギー状態



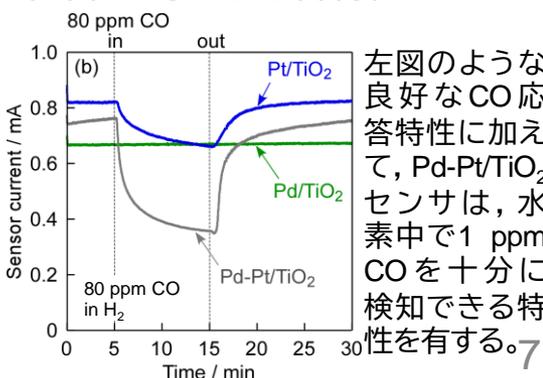
*電極組成は, 検知対象や作動条件により最適化する。

(d) Pt電極表面へのAu修飾がH₂応答特性に及ぼす効果(例: 応答値の湿度依存性)



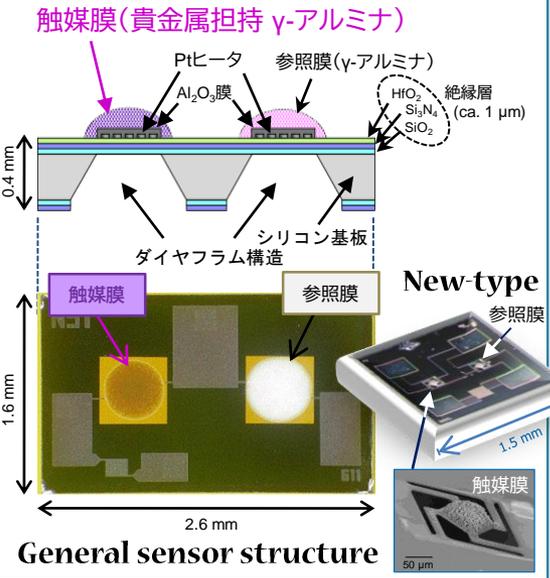
- 酸素が存在せずともH₂に高感度に応答する(現在の性能: 数ppbのH₂(in N₂)を検知可能)。
- 最適量のAuを検知極表面に修飾することで, 劇的に酸素の影響を低減できる(上図)。
- 湿度変化には, あまり顕著に依存しない。

(f) 3種類の電極 (Pt, Pd, Pd-Pt) を用いたときの80 ppm CO(水素中)に対する応答特性

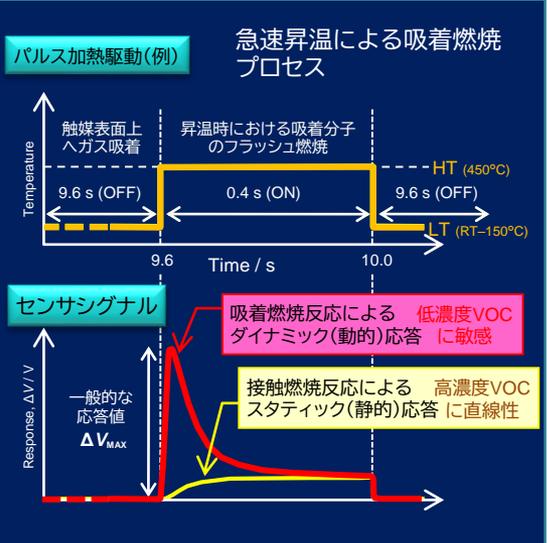


4. MEMS(マイクロ電気機械システム)デバイスに搭載する触媒反応場の組成・構造制御とダイナミック吸着燃焼を活かした高感度ガスセンシングの実現

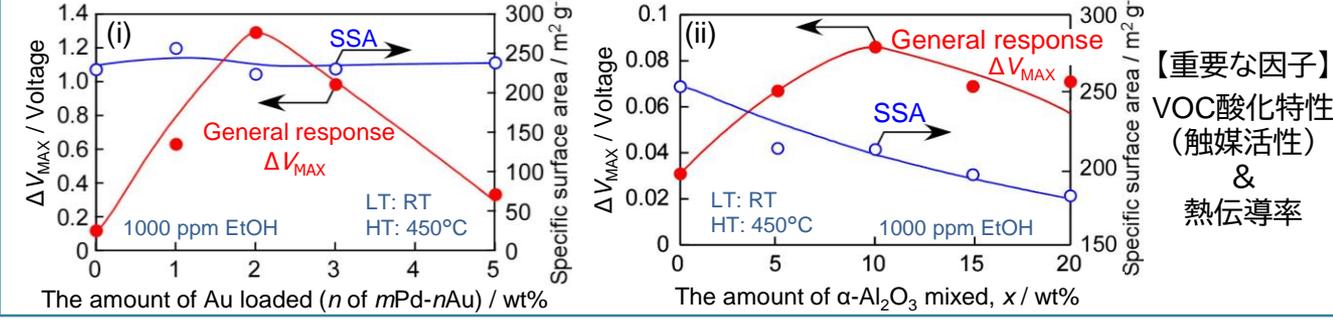
(a) 吸着燃焼式ガスセンサの構造



(b) ダイナミック作動の原理

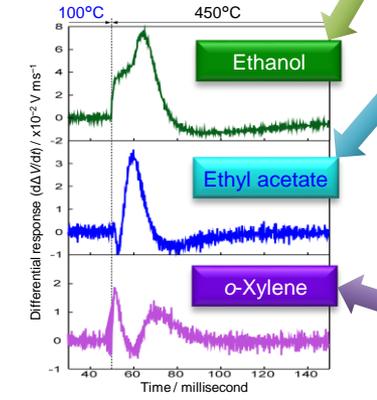


(c) Pd-Au触媒の組成 (i) や α -アルミナ添加量 (ii) がダイナミック応答に与える影響



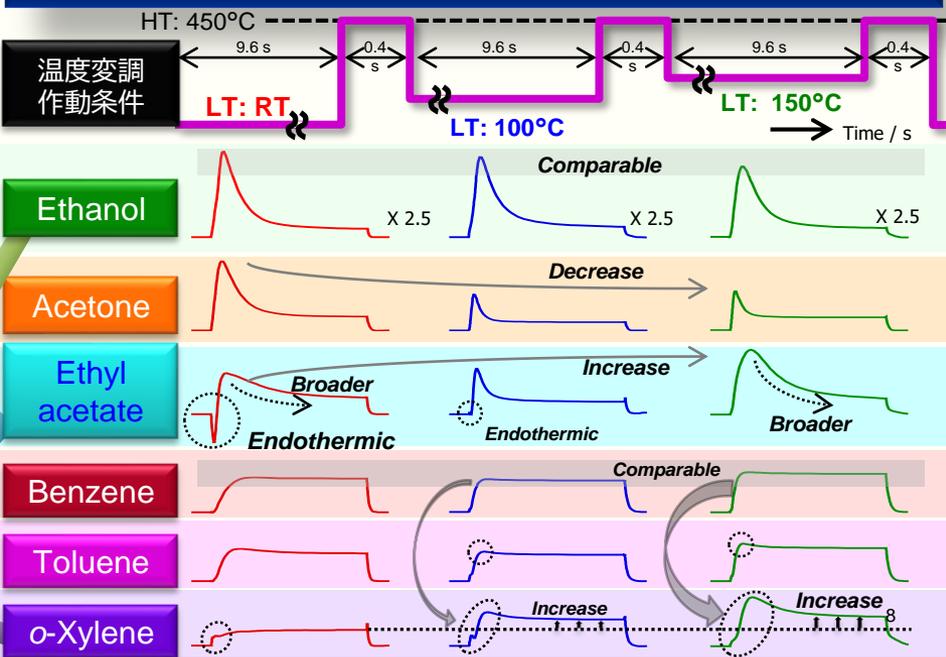
(d) コア(Au)/シェル(Pd) 粒子の高分散担持

熱処理でコアシェル構造は崩壊するが、高分散状態が維持され、触媒活性が大幅に改善される。
Average size ca. 6.0 nm
10 nm



微分処理により、ダイナミック応答挙動を詳細に把握

(e) 吸着温度を変えたプロファイル & 微分処理で選択検知



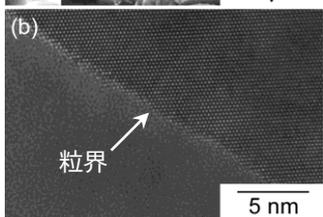
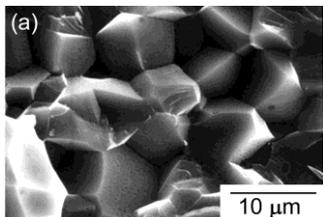
- ダイナミック応答やスタティック応答を積分することで、より低濃度のVOCsに対して高感度化できる。
- 貴金属と酸化物の共担持により、より特異的な活性が期待できる。
- VOCsに対する触媒活性や吸着脱離特性を明らかにすることで、吸着燃焼挙動のメカニズムを明らかにした。

5. セラミックス材料の表面修飾からセンサデバイスとしての組成・構造制御, そして最適化 ①表面修飾から界面制御 → 反応&拡散制御

(a) 表面修飾・高分散担持の基礎確立

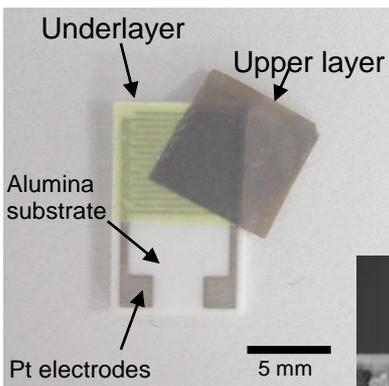
ジカルボン酸(セバシン酸など)による窒化物粉末の表面修飾(親水性&耐水性の付与)+焼結助剤(イットリウムイオンなど)の高分散修飾(イオン交換)

水系スリップキャストで成形したのち焼結することで, 特性が良好な窒化物焼結体(例: AlN(右図), 熱伝導率: $\sim 250 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)を作製



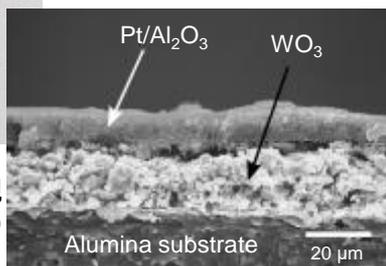
本法で作製したAlN焼結体(焼結温度: 1900°C)

(c) 転写印刷技術(陶磁器加飾技法)のセンサ作製への応用: ヘテロ積層構造の導入によるガス拡散・反応性制御



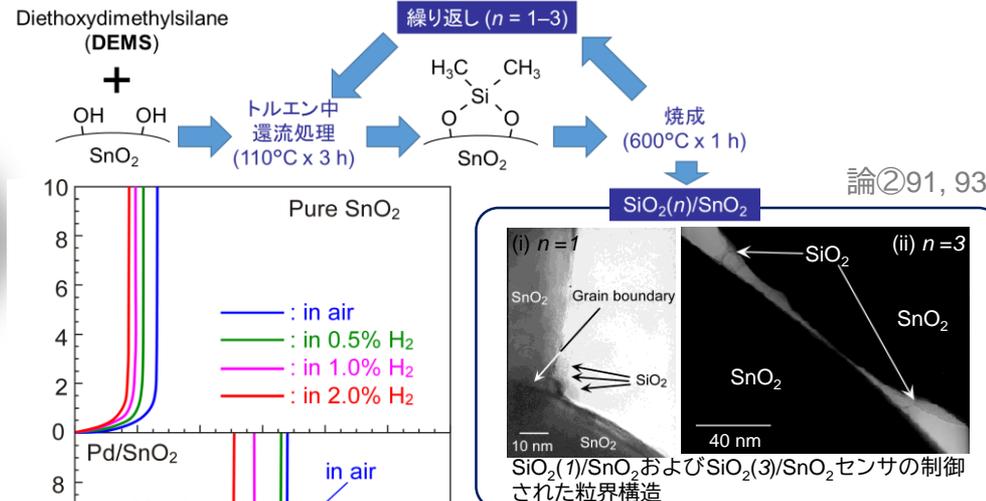
- 可燃性ガスに対する高感度化(中間分解生成物の生成など)
- トータルNO_x (NO + NO₂) 検知(上層 (Pt/Al₂O₃) でNO_x平衡を達成し, 下層 (WO₃) で検出)

NO_x検知用ガスセンサの外観(上図)と酸化物積層構造の断面(右図)



展開

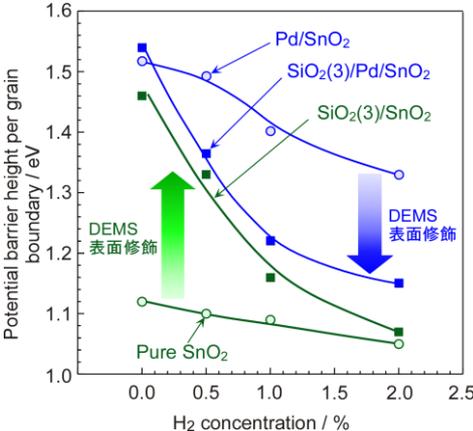
(b) アルコキシシランの表面修飾によるバリスタ式ガスセンサの粒界制御 → 粒界のガス感応化



異なるコンセプトの

拡散制御への展開

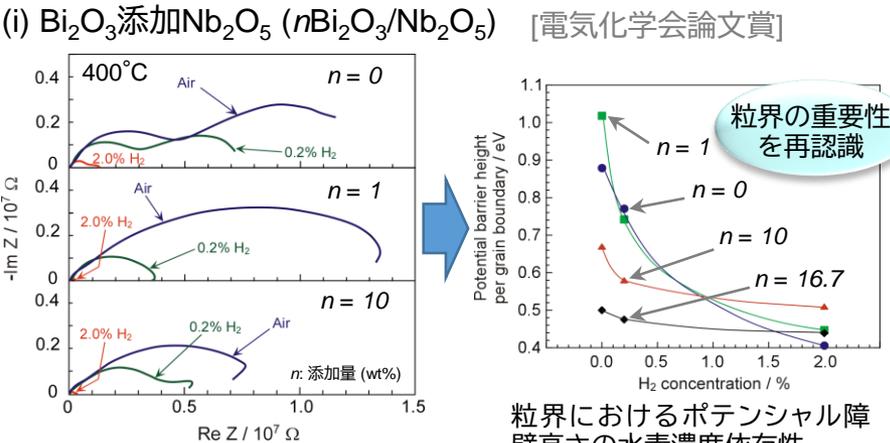
粒界に生じたダブルショットキー障壁の高さの変化(交流インピーダンス特性(次スライドを参照)により評価)およびガス拡散性が, H₂応答特性を決定することを解明(Pd担持効果も同時に解明)



(上図) SnO₂, Pdを担持したSnO₂(Pd/SnO₂) およびDEMSで表面修飾処理したSiO₂(3)/Pd/SnO₂のバリスタ特性の水素濃度依存性
(右図) 代表的なセンサ素子の粒界におけるダブルショットキー障壁高さの水素濃度依存性

5. セラミックス材料の表面修飾からセンサデバイスとしての組成・構造制御, そして最適化 ②表面・バルク組成の制御, 複合化

(d) バリスタ式ガスセンサの粒界組成制御

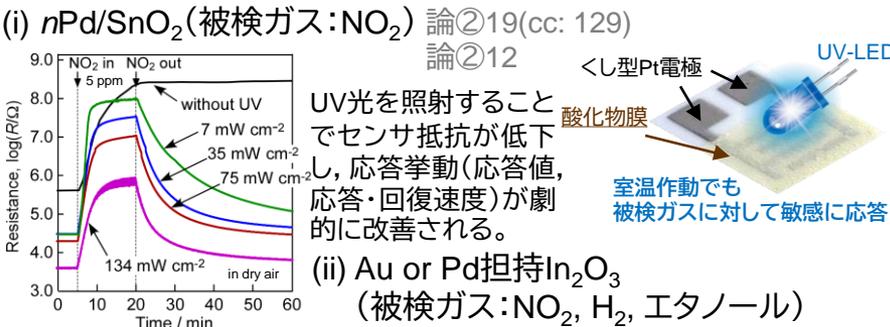


代表的なNyquistプロット(温度依存性もすべて評価し, 解析)

(ii) $n\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$: pn接合で「NO感度>NO₂感度」を実現

(iii) ZnO系素子への添加材料の最適制御⇒NO_x高感度化

(e) UV照射により室温作動する半導体式ガスセンサ



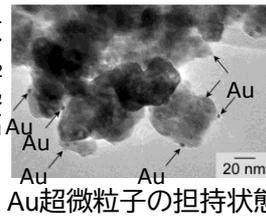
(i) 半導体酸化物の表面制御(代表例のリストアップのみ)

メチルメルカプタン (CH ₃ SH)	Pt/SnO ₂ Ru/WO ₃	二酸化硫黄 (SO ₂)	Ag/WO ₃
アセトアルデヒド (CH ₃ CHO)	Rh&La ₂ O ₃ /SnO ₂ Pt or Ru/SnO ₂	アセトン ((CH ₃) ₂ CO)	Pd&NiO/WO ₃

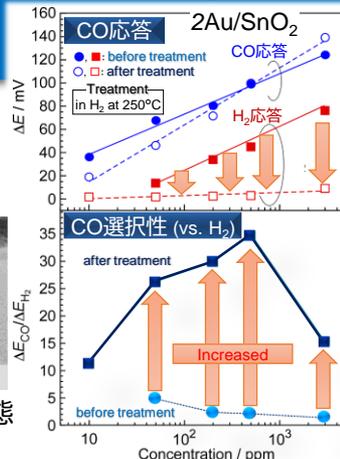
(f) セラミック系電極とアニオン交換膜からなる電気化学式ガスセンサ

(i) COセンサ

「SnO₂やIn₂O₃にAuを高分散担持&水素還元」および「SnO₂にPtを高分散担持&酸化熱処理」することで, 高CO応答&高CO選択性を実現した。



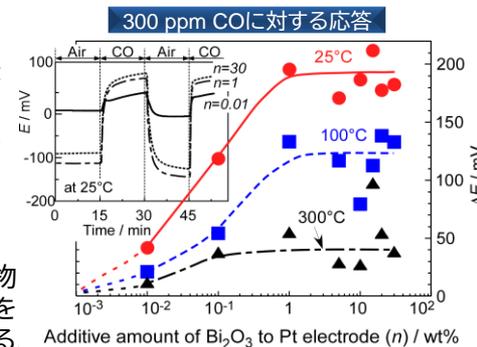
(ii) CO₂センサ
Pt担持カーボン電極で実現



(g) 室温&氷点下で作動する固体電解質式ガスセンサ

(i) COセンサ(右図)

NASICON基板に Bi_2O_3 添加Pt検知極とPt対極を取り付けたシンプルな構造で, 室温(最近では氷点下)でのCO応答が実現できる。一方, CeO_2 をPt検知極に添加すると, 負に応答する。



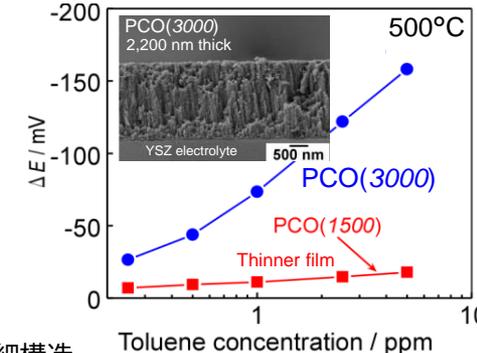
(ii) CO₂センサ

Li₂CO₃/BaCO₃検知極に高導電性酸化物(SnドープIn₂O₃やSbドープSnO₂など)を添加すると, 湿度依存性が劇的に低減する。

(h) 混成電位型ガスセンサ(電解質:YSZ)

(i) VOCセンサ

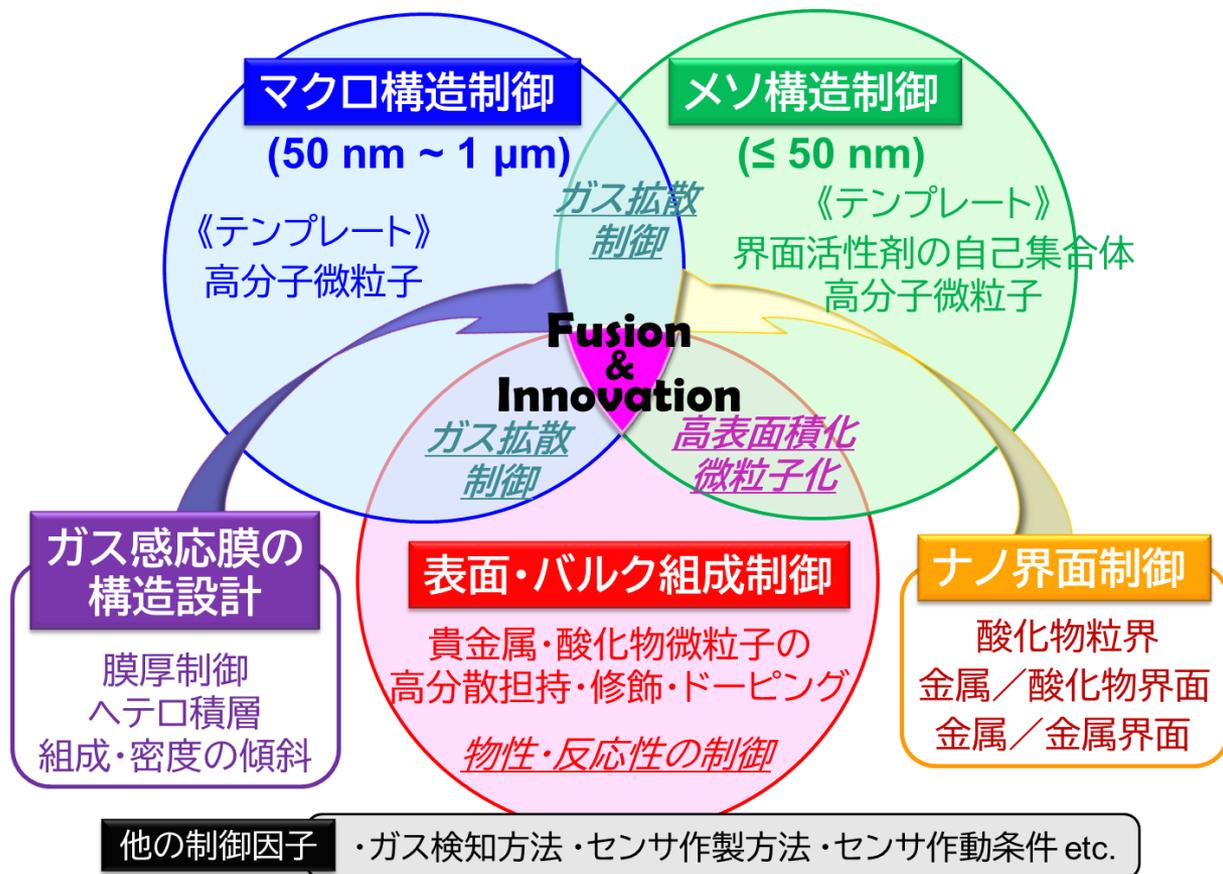
Pr_{0.1}Ce_{0.9}O₂ 検知極 (PCO(x), x: PLDショット数)をPLD法でYSZ基板に製膜して得られたセンサ(裏面:Pt対極)は, トルエンに対して非常に高い応答を示す(右図)。湿式法で作製したCeO₂添加Au電極も, 同等の高いトルエン応答特性を示すが, これらは検知極の微細構造, 膜厚, (電極)触媒活性に依存する。



(ii) NO₂センサ

NiOとPtとの積層検知極の積層状態や微細構造が, NO₂応答特性(混成電位)に大きく影響することを明らかにした。

セラミックガスセンサの超高性能化・実用化を軸に、様々な機能性セラミックスの発展に貢献します。



被検ガス毎に最適なタイプのガスセンサを見出し、そのガス感応膜の組成や構造を最適化することで高感度化・高選択性の付与を実践中です。今後、医療・ヘルスケア用、環境測定用、産業用、そして、現在から近未来の一般用と、幅広いニーズがあるガスセンサの実用化を果たしていきます。また、これらの技術をベースにして、ガスセンサ以外のセンサデバイス(バイオ・イオン・オイルセンサを含む化学センサ～物理センサ)はもちろんのこと、電池などのエネルギーデバイス、センサ以外の電気・電子デバイスなどに応用し、機能性セラミックスの発展に貢献していきます。