長崎大学で行われている研究の一端を、研究者が自らの言葉で語るコーナー。今後につながる研究の"芽"をご紹介します。

ガスセンサの高性能化と高機能化でガスの事故を未然に防ぐ

ガスセンサの作動原理は吸着したときの化学反応

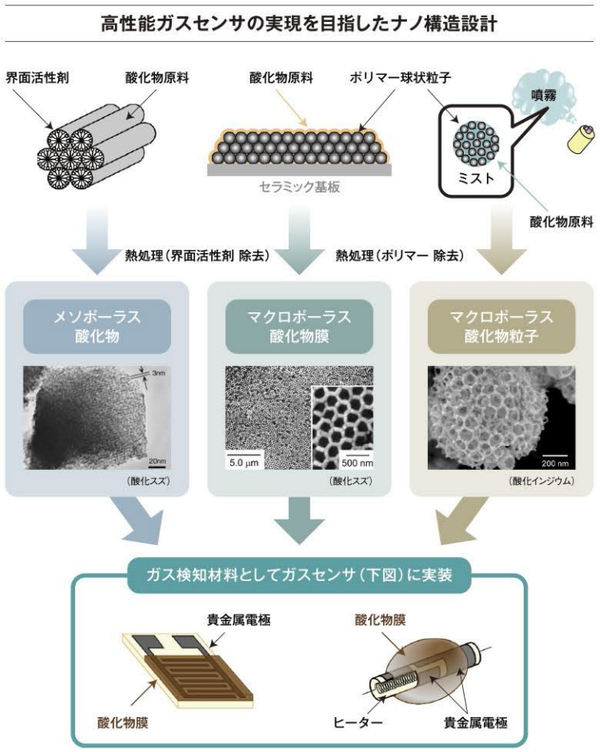
読者のみなさんは、「ガスセンサ」と聞いてどのようなデバイスを思い浮かべるでしょうか。生物の五感でいえば「嗅覚（鼻）」に当たり、「エレクトロニックノーズ：ガス（臭い）を検知し、その質や量を電気シグナルとして変換・出力する電子デバイス」のことをガスセンサといいます。ガスセンサは、一九六〇年代に日本で発明され、ガス警報器のガス検知デバイスとして実用化されました。現在、多くのガス警報器には、摂氏数百度で作動する「半導体式ガスセンサ」が搭載されています。私たちはガスの種類を臭いで区別しますが、家庭で使用している都市ガス（主成分：メタン）やLPガス（主成分：プロパン・ブタン）には、もともと臭いはありません。そのため、ガス漏れを臭いで気付くように、腐卵臭の有機ガス（ジメチルサルファイドなど）が添加されています。一方、ガスセンサは、臭いのないメタンやプロパンを低濃度でも簡単に検知できるため、ガス漏れやガス爆発などの事故を未然に防ぐことができるのです。

半導体式ガスセンサの簡単な作動原理を説明します。酸化スズなどの酸化物半導体の表面には、酸化物半導体から電子を奪って酸素種（O_2^-やO^-）がたくさん吸着しています。つまり、空気中では酸化物半導体の中の電子密度が低下し、センサ抵抗が高い状態になっています。そこにメタンなどの可燃性ガスが近づくと、活性な酸素吸着種と反応して酸化（燃焼）します。その際、酸素吸着種が持っていた電子が酸化物半導体に戻りセンサ抵抗が減少することを利用して、可燃性ガスを検知できるのです。

このように、ガスセンサは臭いを嗅ぎ分けてガスを検知しているのではなく、材料表面での化学反応を利用してガスを検知しています。さらに最新の半導体式ガスセンサは、ほぼ同様の原理で無臭の二酸化炭素も検出できます。不完全燃焼で発生する一酸化炭素の検知センサを内蔵したガス警報器は、悲惨な中毒事故を未然に防いでいます。

私が所属する研究室では、このようなガスセンサの高性能化と高機能化に取り組んでいます。ガスセンサでは、対象ガスが「センサ材料の中まで良好に拡散」して入り込み、「センサ材料の表面で最適に反応」する必要があります。そのため、ガス検知部の構造をナノ～マイクロオーダーで最適化することが、センサ特性の高性能化において極めて重要なのです。その材料の一つが、ガスが拡散できる規則性メソ細孔（直径：数ナノメートル）を有し、その表面積が300m²g⁻¹以上にも達する熱安定性の高い「※メソポーラス酸化スズ」です。このようなメソ細孔構造を有する材料は一般的に、水中で形成される界面活性剤の自己集合体をテンプレート（鋳型）として利用することで調製できます。

この種の多孔質酸化物は熱的安定性が低いことが多いのですが、メソ細孔構造を形成する小さな酸化スズ粒子（直径2ナノメートル程度）の表面にリン成分を修飾することで、粒子がくっつき合って固まってしまうのを効果的に防ぐことが可能になったため、ガスセンサの作動温度（最高450℃程度）でも安定して利用できるようになりました。このメソポーラス酸化スズは、さまざまなガス（水素や二酸化窒素など）に対して極めて大きな感度を示しますが、細孔径が小さ過ぎ、応答と回復に時間がかかっていました。そこで、さらに良好なガス拡散性を有する材料として、数十～数百ナノメートル径のマクロ細孔が発達した「※マクロポーラス酸化物」を開発しました。高分子（ポリメタクリル酸メチル）の球状微粒子をテンプレートとして利用することで、その大きさに応じた細孔を有する膜や粒子を得ることができました。これによって、さまざまな対象ガスに素早く応答し回復させることに成功しました。これらの微細構造を設計する技術に加えて、対象ガスごとに酸化物表面での反応性を精密に制御することで、各々の対象ガスに感度よく応答するガスセンサを開発しています。ただ、これらをすべて最適に設計するのは非常に大変で、世界中のガスセンサ研究者が頭を悩ませています。

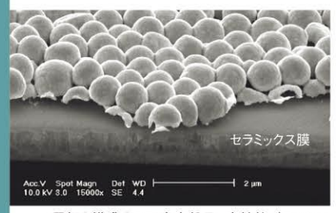


体内から出るガスを定量して疾病の早期発見に生かす

最近私たちは、アセトンやトルエンなどの揮発性有機化合物（VOC）を検出するために、マイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）という半導体微細加工技術を応用してガスセンサを小型化し、その特性改善と省電力化を目指しています。マイクロセンサ独特の特徴（低熱容量など）を生かして、VOCの特徴的な吸着や千分の1秒よりも速く昇温した際の瞬間的な燃焼挙動を利用することで、高感度かつ高選択的なVOC検出法を確立しつつあります。ここでも、前述した酸化物の微細構造制御や反応性制御が必要不可欠であることを実感しています。

この数年、一回の深呼吸で吐出される呼気や皮膚から断続的に放出される気体の成分をガスセンサで定性・定量する技術を利用して、ウェアラブルなヘルスモニタリング（各種代謝、脂肪燃焼など）や各種疾病（内臓疾患やがんなど）の早期発見が試みられるようになりました。私たちも、研究室で独自に発展させたアイデアと技術を生かして新しいガスセンサを開発し、体内から自然に出てくるガスを自分自身で簡単に測定するだけで詳しく健康診断できることを、一日でも早く実現したいと考えています。

※国際純正・応用化学連合（IUPAC）の定義に基づくと、「メソポーラス酸化物」とは2nmから50nmの細孔を有する酸化物、「マクロポーラス酸化物」とは50nm以上の細孔を有する酸化物のことを意味します。なお、1nmは10^{-9}mです。



電極を構成するPt中空粒子。高性能ガスセンサの実現に向けて、電極構造の多孔質化など、さまざまな研究に取り組んでいます。

小型化しつつ より速く、正確に検出

Text by Takeo Hyodo

兵頭健生 准教授

長崎大学大学院工学研究科准教授。九州大学工学部応用化学科卒業。九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程材料開発工学専攻修了。博士（工学）取得。長崎大学工学部材料工学科助手、助教を経て二〇一一年より現職。専門は電気化学（特に化学センサや電池など）、機能性セラミックス材料。二〇〇二年に電気化学会 進歩賞、佐野賞を、二〇一〇年に電気化学会化学センサ研究会 清山賞を受賞。