

吸着燃焼式マイクロVOCセンサの 高機能化とヘルスケア・疾病診断への応用

Improvement of Adsorption/Combustion-Type Micro VOC Sensors and
Their Application to Healthcare and Disease Diagnosis

H31助自76

代表研究者 兵 頭 健 生 長崎大学 大学院工学研究科 准教授
Takeo Hyodo Associate Professor, Graduate School of Engineering, Nagasaki University
共同研究者 上 田 太 郎 長崎大学 大学院工学研究科 助教
Taro Ueda Assistant Professor, Graduate School of Engineering, Nagasaki University

Effects of the mixing of α - Al_2O_3 to γ - Al_2O_3 as a catalytic support on the sensing properties of adsorption/combustion type micro VOC sensors utilizing 5 wt% Pt-loaded alumina ($5\text{Pt}/\gamma(r)\alpha(t)\text{-Al}_2\text{O}_3$ sensors, r and t : the mixing ratio of γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 (wt%)) to ethanol have been investigated in this study. The magnitudes of both general response and integrated dynamic response of the $5\text{Pt}/\gamma(50)\alpha(50)\text{-Al}_2\text{O}_3$ sensor to ethanol were the largest among the series of sensors, probably owing to the combined effects of the following reasons. The specific surface area of γ - Al_2O_3 was quite large (ca. $219.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) with the low crystallinity, while that of α - Al_2O_3 was considerably small (ca. $11.7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) with the high crystallinity. Therefore, the mixing of α - Al_2O_3 to γ - Al_2O_3 monotonically reduced the SSA of $5\text{Pt}/\gamma(r)\alpha(t)\text{-Al}_2\text{O}_3$, which is expected to increase the thermal conductance. In addition, the amount of Pt components (especially, metallic Pt) on the surface largely increased and the ratio of Cl components to Pt components gradually decreased, with an increase in the amount of α - Al_2O_3 mixed with γ - Al_2O_3 .

On the other hand, the integrated static response of the $5\text{Pt}/\gamma(r)\alpha(t)\text{-Al}_2\text{O}_3$ sensors gradually increased with an increase in the amount of α - Al_2O_3 , probably because of their improved thermal conductance and oxidation activities per unit surface area.

研究目的

我々は、超微量の揮発性有機化合物 (VOC) を検出するため、接触燃焼式ガスセンサをダイナミック (動的) 作動させることで「VOC吸着」機能と「ガスセンシング」機能をあわせ持つ「吸着燃焼式ガスセンサ」を長年研究してきた。低温でVOCを触媒材料の表面に吸着させたのち、急速加熱によりそれらを燃焼させることで、発生した大きな燃焼熱をセンサシグナルとして出

力できるため、数十ppbのホルムアルデヒドやトルエンなどを検知することが可能である。最近では、ガス検知膜の触媒担体である γ -アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) にPdやAuを最適割合で含浸担持したり超音波還元法によりコア (Au) /シェル (Pd) ナノ粒子として高分散担持したりすることで、劇的にVOC応答が改善することを報告した。また、Ptと金属酸化物 (特に、 CeO_2 や Bi_2O_3) を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に共担持するによっても、VOC応答特性が改善することを確認した。その応答

メカニズムを研究する過程において、触媒材料の熱伝導特性もVOC応答特性に大きく影響する可能性が示唆された。実際、以前の我々の研究においても、比表面積が小さいものの結晶性が高い α -アルミナ (α - Al_2O_3) を γ - Al_2O_3 と混合して触媒担体として利用すると(担持貴金属: PdおよびAu)、そのVOC応答特性が改善することが明らかとなっている。そこで本研究では、担持貴金属としてPtを取り上げ、通常の触媒担体である γ - Al_2O_3 に α - Al_2O_3 を混合することで、VOC応答特性を改善することを目的とした。

概 要

我々の研究グループでは、接触燃焼式ガスセンサをダイナミック(動的)作動させることで「VOC吸着」機能と「ガスセンシング」機能をあわせ持つ「吸着燃焼式ガスセンサ」を提案し、様々な観点からVOC特性改善を試みてきた。本研究では、MEMS (micro electro mechanical systems) 技術により作製した、従来より小型のマイクロセンサプラットフォームをベースとし、5 wt%のPtを含浸法で担持したアルミナ粉末 (5Pt/ γ - Al_2O_3 、5Pt/ α - Al_2O_3 、5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 (rおよびt: γ - Al_2O_3 および α - Al_2O_3 の混合割合 (wt%))) からなるガス検知膜(膜厚: 20-30 μm 程度)をPtヒータ上に製膜(熱処理条件: 500 $^\circ\text{C}$, 1 h)した。このセンサを用いて、通常の触媒担体である γ - Al_2O_3 への α - Al_2O_3 の混合が吸着燃焼式マイクロVOC吸着センサの応答特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。なお、本研究では、Ptヒータ上のガス検知膜と参照膜をブリッジ回路に組み込み、10 s間にベース温度 (150 $^\circ\text{C}$) から0.4 sだけパルス加熱 (450 $^\circ\text{C}$) することで、被検ガスに対する応答特性を評価した。

まず、5Pt/ γ - Al_2O_3 、5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 および5Pt/ α - Al_2O_3 の各種物性を評価した。その

結果、 α - Al_2O_3 の混合量を増やすと、① α - Al_2O_3 と γ - Al_2O_3 との割合は仕込比にほぼ等しいことを確認できたうえに、②メソ細孔の細孔容積や比表面積が単調に減少し、③担持したPtが金属として還元される量が増加し、④試料表面において「Al成分に対してPt成分が増加」し「Pt成分に対してCl成分が減少」することを確認できた。さらに、今回の熱処理温度 (500 $^\circ\text{C}$) では、もともとのアルミナ担体粉末 (α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3) の組成やナノ構造が変化するような焼結は進行せず、粉末としての特徴がそのまま反映されたガス検知膜が得られることが確認できた。

実際のセンサ特性は、おもにエタノールに対して評価した。本センサでは、3つの応答値を定義して議論した。本センサが作動する場合、パルス加熱直後に吸着したVOCの酸化が一気に進むため、時間に依存した大きなダイナミック応答プロファイルが得られる。さらに、その後に、定常的な接触燃焼に起因するスタティックな応答プロファイルが続く。通常は、最初のダイナミック応答時の ΔV の最大値 (ΔV_{MAX}) を、応答値として使用する。ただし、本センサに特徴的なダイナミック応答とスタティック応答をうまく活かすためには、ダイナミック応答の部分とスタティック応答の部分とをわけて評価することが望ましい。昇温時のスタティック応答によるシグナル強度を基準として、パルス昇温時間との積をスタティック積分応答値 (ISR) とし、シグナルプロファイル全体を積分した値からISRを差し引くことでダイナミック積分応答値 (IDR) を定義している。

エタノールに対する ΔV_{MAX} およびIDRの値は、5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 で最も大きな値を示した。 γ - Al_2O_3 の比表面積 (252.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) は、 α - Al_2O_3 の比表面積 (12.1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) に比べてかなり大きい。そのため、 γ - Al_2O_3 表面へのエタノール

ルおよび部分酸化生成物の吸着量は、 α - Al_2O_3 表面に比べてかなり多いと考えられる。また、比表面積が大きいほど、担持されるPtナノ粒子の粒径は小さく分散性も高い。そのため、これらの物性変化は、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに ΔV_{MAX} および IDR の値を減らすファクターとなる。一方、Pt担持量はすべて5 wt%に統一していることから、 γ - Al_2O_3 に比べて α - Al_2O_3 のほうが単位表面当たりのPt担持量は多いと推測される。また、 α - Al_2O_3 混合量が増えとともにPt金属の割合が増加し、Pt成分に配位したCl成分量が減少する(図7)。さらに、 γ - Al_2O_3 に比べて α - Al_2O_3 のほうが結晶性が高く粒子も大きいことから、高い熱伝導特性が期待できる。Pt金属の増加も、熱伝導特性の向上に寄与する可能性が高い。これらの物性変化は、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに ΔV_{MAX} および IDR の値を増加させるファクターとなる。これらのファクターが複雑に影響し、そのバランスが取れた5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 が最も良好なエタノール応答特性を示したと考えられる。一方、 ISR は、 α - Al_2O_3 混合量が多くなるほど高くなる傾向を示した。 ISR は、吸着特性には影響しないと考えられる。そのため現時点では、単位表面当たりのPt担持量やPt金属の割合が増加したりPt成分に配位したCl成分量が減少したりする(すなわち、単位表面積当たりのエタノール酸化活性が高くなる)のに加えて、熱伝導特性も向上したことが原因で、 α - Al_2O_3 混合量が大きくなるほど ISR が増加したと考えている。

以上の結果から、5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 センサがエタノールに対して最も大きなダイナミック応答を示すこと、それにはガス検知膜用触媒の担体として γ - Al_2O_3 に α - Al_2O_3 を最適に添加することが効果的であることが明らかとなった。

本文

1. はじめに

様々な建材(塗料、接着剤、樹脂など)から室内に拡散される揮発性有機化合物(VOC)が、人間の健康に様々な悪影響を及ぼすことが問題になって久しい。これらの所謂「シックハウス症候群」や「化学物質過敏症」を低減するためには、室内環境のVOCを高感度で検知するデバイスの開発が必要不可欠である。一方、人間の呼気や皮膚ガスなどの生体ガスにも様々な種類のVOCが含まれており、それらの濃度変化をモニタリングすることで健康状態や疾病の有無を判断することができる。例えば、アセトンは糖尿病や代謝活動の、イソプレンやペンタンは心疾患の、トルエンや1-ノナールは肺がんの、それぞれバイオマーカーであることが報告されており^[1]、それらを選択的に検知できるウェアラブルデバイスの開発は、ヘルスケア・医療分野において極めて魅力的である。このような超微量のVOCを検出するため、我々のグループでは、接触燃焼式ガスセンサをダイナミック(動的)作動させることで「VOC吸着」機能と「ガスセンシング」機能をあわせ持つ「吸着燃焼式ガスセンサ」を長年研究している^[2-5]。このセンサでは、低温でVOCを触媒材料の表面に吸着させたのち、急速加熱によりそれらを燃焼させることで、発生した大きな燃焼熱をセンシング信号として出力する。これまで、ガス検知膜の触媒担体である γ -アルミナ(γ - Al_2O_3)にPdやAuを最適割合で含浸担持^[6]したり超音波還元法によりコア(Au)/シェル(Pd)ナノ粒子として高分散担持^[7]したりすることで、劇的にVOC応答が改善することを報告した。また、Ptと金属酸化物を γ - Al_2O_3 に共担持するによってもVOC応答が改善し、その特性は金属酸化物の種類に大きく依存することも確

認した^[8,9]。これらのVOC酸化活性や吸着・脱離特性を詳細に調べながら吸着燃焼式ガスセンサのVOC応答メカニズムを明らかにする過程において、触媒材料の熱伝導特性もVOC応答特性に大きく影響することが示唆された。実際、以前の我々の研究においても、比表面積が小さいものの結晶性が高い α -アルミナ(α - Al_2O_3)を γ - Al_2O_3 と混合して触媒担体として利用すると(担持貴金属: PdおよびAu)、そのセンサのVOC応答特性が改善することを明らかにしている^[6]。その場合も、 γ - Al_2O_3 に比べて α - Al_2O_3 の高い熱伝導特性が特性向上に寄与していると推察された。本研究では、担持貴金属としてPtを取り上げ、通常の触媒担体である γ - Al_2O_3 に α - Al_2O_3 を混合することがVOC応答特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

5wt% Ptを担持したガス検知膜用触媒粉末は、 H_2PtCl_6 水溶液を担体(γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 、それらの混合粉末)に含浸処理したのち熱処理(500℃、1 h)することで調製した。得られた試料を、5Pt/ γ - Al_2O_3 、5Pt/ α - Al_2O_3 、5Pt/ $\gamma(r)$ $\alpha(t)$ - Al_2O_3 (r および t : γ - Al_2O_3 および α - Al_2O_3 の混合割合(wt%))と表記する。得られた試料への窒素の吸着脱離特性の温度依存性を利用して(評価装置: マイクロメリテックス製 TriStar 3000)、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法により比表面積を、BJH (Barrett-Joyner-Hallenda) 法により細孔分布を評価した。結晶構造は、粉末X線回折(評価装置: リガク製 RINT2200、X線源: Cu K α)により評価した。さらに、試料表面の化学状態は、X線光電子分光法(評価装置: 島津製作所 (Kratos) 製 AXIS-TLATRADLD、X線源: Mg K α 、表面汚染炭化水素のC 1s (285 eV) をエネルギー基準として補正)により評価した。

今回は、従来より小さなセンサプラットフォームを半導体微細加工技術 (micro electro mechanical systems; MEMS) により作製し、その一対のPtヒータ上に触媒あるいは触媒担体からなるペーストをデイスペンサにより塗布・製膜したのち熱処理 (500℃、1 h) することで、吸着燃焼式ガスセンサを得た。センサおよびガス検知膜の形状は、それぞれ実体顕微鏡 (ニコン製 SMZ800) および走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JCM-5700) で観察した。

センサ素子のガス検知膜と参照膜を、Ptヒータを介して図1 (a) に示す回路に組み込み、ブリッジ電圧を調節することでセンサ温度を制御

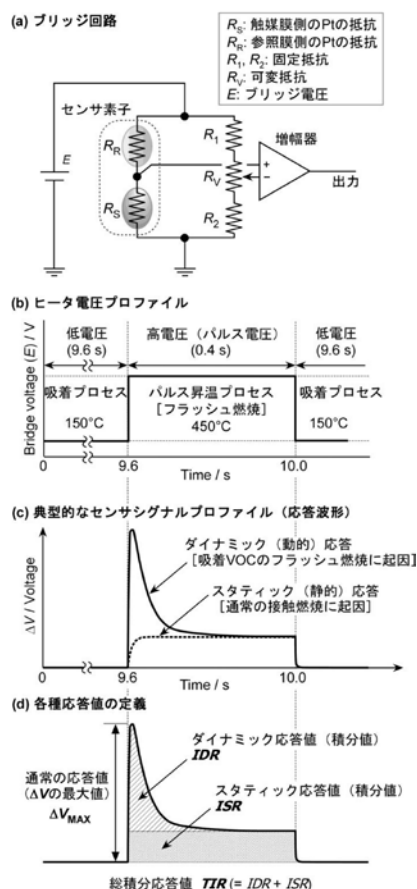


図1 (a) 吸着燃焼式マイクロVOCセンサの作動に使用するブリッジ回路、(b) ヒータ電圧、センサ温度、センサシグナルのプロファイルと応答値の定義

しつつ、センサ素子の出力(白金ヒータの抵抗変化)を増幅して出力信号を取り出すことで、模擬ガス(エタノール)に対する応答特性を評価した。

ヒータ電圧の作動プロファイルを、図1(b)に示す。10秒間のうち最初の9.6秒間は、ヒータ電圧を低電圧に制御することで、触媒膜および参照膜を150℃のベース温度に保持する。この間に、被検VOCやその部分酸化生成物が、触媒膜や参照膜の酸化物表面に吸着する。その後、電圧を0.4秒間パルス印加することで両膜を高温(450℃)に昇温する。なお、この昇温にかかる時間は、膜材料の組成や構造にも依存するものの、およそ20-30ミリ秒である。このパルス昇温により、触媒膜に吸着していた被検VOCや部分酸化生成物は効率的にフラッシュ燃焼し、CO₂となって完全酸化する。一方、参照膜では、吸着種がそのまま脱離したり、CO₂まで完全酸化しないまま部分酸化しながら脱離したりする。そうして得られる典型的なシグナルプロファイルを、図1(c)に示す。パルス昇温直後に、上述のように吸着したVOCの酸化が一気に進むため、時間に依存した大きなシグナル(ダイナミック(動的)応答)が得られる。さらに、その後に、定常的な接触燃焼に起因するシグナル(スタティック(静的)応答)が続く。なお、本センサのシグナルプロファイルから得られる各種応答値を、図1(d)にまとめた。通常、我々は、 ΔV の最大値(ΔV_{MAX})を応答値として使用する。ただし、本センサに特徴的なダイナミック応答とスタティック応答をうまく活かすためには、ダイナミック応答の部分とスタティック応答の部分をわけて評価することが望ましい。それを正確に切り分けることが難しいため、昇温時のスタティック応答によるシグナル強度を基準として、パルス昇温時間との積をスタティック積分応答

値(*ISR*, Integrated Static Response)とし、シグナルプロファイル全体を積分した値から*ISR*を差し引くことでダイナミック積分応答値(*IDR*, Integrated Dynamic Response)を定義した。

3. 結果および考察

本研究で得られた代表的なガス検知膜用触媒粉末(5Pt/ γ -Al₂O₃、5Pt/ γ (50) α (50)-Al₂O₃、5Pt/ α -Al₂O₃)の細孔分布を図2に示す。また、図3に、全てのガス検知膜用触媒粉末の担体中における α -Al₂O₃の混合量が比表面積に及ぼす影響をまとめた。5Pt/ γ -Al₂O₃の場合、窒素吸着挙動および窒素脱離挙動から得られた細孔分布曲線が大きく異なっていることから、発達したメソ細孔(主に、直径5-20 nm程度)が存在することがわかった。また、比表面積が大きい(約219.4 m² g⁻¹)ことも確認できた。一方、5Pt/ α -Al₂O₃の場合は、2つの細孔分布曲線がほぼ等しく細孔容積もかなり小さかったことから、メソ細孔はほとんど存在しないこと、比表

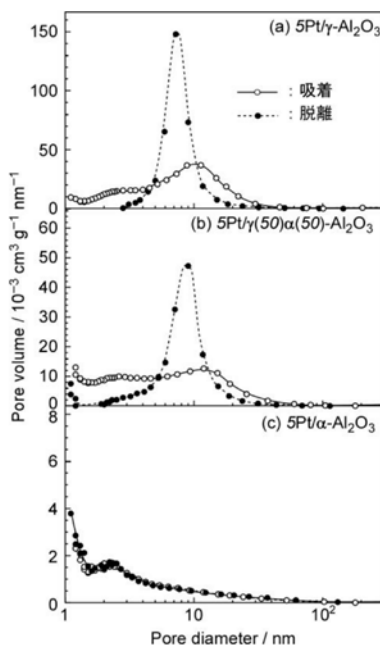


図2 代表的なガス検知膜用触媒粉末の細孔分布

面積も約 $117.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ とかなり小さな値を示すことを確認した。それらのアルミナ粉末が担体として同量混合されている $5\text{Pt}/\gamma(50)\alpha(50)-\text{Al}_2\text{O}_3$ は、それぞれの特徴が単純に合わさった細孔分布を示しており、その比表面積も約 $117.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と、単純に幾何平均した値(約 $115.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)にほぼ等しかった。また、他の2つの $5\text{Pt}/\gamma(r)\alpha(t)-\text{Al}_2\text{O}_3$ についても、幾何平均値にほぼ等しい比表面積を示したことから、これらの比表面積は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合量が増加するとともにほぼ直線的に減少した(図3)。以上の結果から、今回のガス検知膜用触媒粉末の熱処理温度(500°C)では、それぞれのアルミナ担体の特徴が十分に反映された微細構造を維持することが確認できた。

図4に、 $5\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{Pt}/\gamma(50)\alpha(50)-\text{Al}_2\text{O}_3$ および $5\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のXRD図を示す。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ともに、それぞれの結晶構造に由来するピークが存在し、 $5\text{Pt}/\gamma(50)\alpha(50)-\text{Al}_2\text{O}_3$ では両方のピークが確認できた。「 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(004)回折ピーク」および「 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(116)回折ピーク」の積分値を規格化し(それぞれ $I_{004,\gamma}$ 、 $I_{116,\alpha}$ と表記)、その比($I_{004,\gamma}/I_{116,\alpha}$)を算出したところ、約0.53であった。また、他の2つの $5\text{Pt}/\gamma(r)\alpha(t)-\text{Al}_2\text{O}_3$ についても同様に評価し、すべてのガス検知膜用触媒粉末の $I_{004,\gamma}/I_{116,\alpha}$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

の混合割合との関係を図5に示す。ほぼ仕込比と同じ程度の $I_{004,\gamma}/I_{116,\alpha}$ を示すことが確認できた。この $I_{004,\gamma}/I_{116,\alpha}$ は組成比としての概算値ではあるものの、ガス検知膜用触媒粉末を調製する際の仕込比とほぼ等しいと考えあわせると、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 500°C で熱処理して

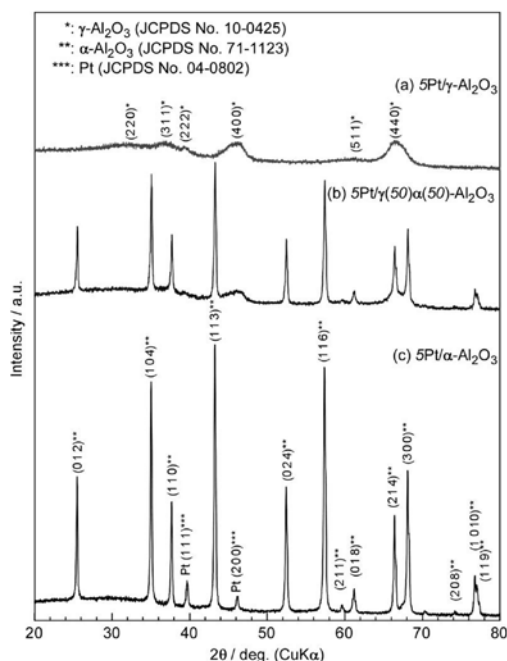


図4 代表的なガス検知膜用触媒粉末のX線回折図

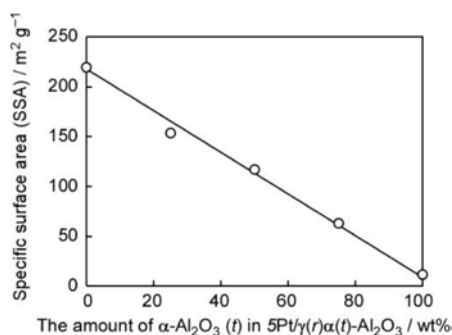


図3 すべてのガス検知膜用触媒粉末の比表面積と担体中の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 割合(t)との関係(直線: $t=0, 100$ の試料の比表面積を幾何平均した組成)

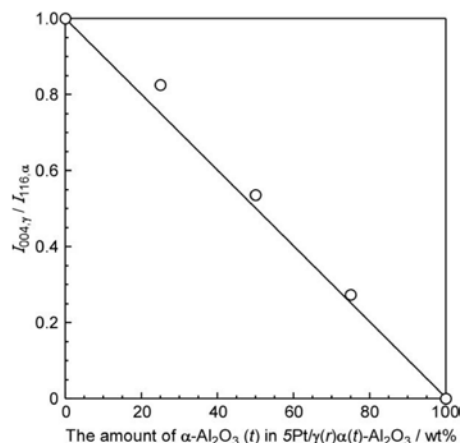


図6 すべてのガス検知膜用触媒粉末の $I_{004,\gamma}/I_{116,\alpha}$ と担体中の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 割合(t)との関係(直線: 仕込比の組成)

も組成変化やナノ構造変化を伴った焼結はほぼ起こらないと考えられる。また、これらの結果と考察は、それぞれの試料の比表面積が5Pt/ α -Al₂O₃と5Pt/ γ -Al₂O₃から算出した幾何平均とほぼ一致した図2や図3の結果をもサポートしている。

なお、Pt金属のピークが5Pt/ α -Al₂O₃および5Pt/ γ (25) α (75)-Al₂O₃で確認できた(5Pt/ γ (25) α (75)-Al₂O₃のXRDスペクトルは未掲載)。 α -Al₂O₃混合量が多いときのみPtが確認できたことから、5Pt/ α -Al₂O₃の表面ではPt金属が生成しやすいと考えられる。そこで、XPSによる化学分析を実施した。図6に、5Pt/ γ -Al₂O₃、5Pt/ γ (50) α (50)-Al₂O₃および5Pt/ α -Al₂O₃のPt 4dのXPSスペクトルを示す。基本的には、どの試料もPtの多くは酸化されている状態で存在しているが、 α -Al₂O₃混合量が多くなるとともにPt(II)の量が減少しPt金属の量が増加することが確

認できた。この傾向は、XRD測定で得られた結果と同様の傾向を示す。これらの結果より、 α -Al₂O₃の表面ではPtが還元されて金属微粒子として生成しやすい条件となっていると推測できる。

また、図7に、すべてのガス検知膜用触媒粉末に含まれる他の化学組成(AlとCl)についてもXPSで分析し、得られた結果(各種表面組成比((a) PtとAl、(b) PtとCl)に α -Al₂O₃の混合割合が及ぼす影響)をまとめた。これらの試料の表面では、 α -Al₂O₃混合量が多くなるとともにAlに対するPtの割合が増加し、5Pt/ α -Al₂O₃で最大となった。これは、図4に示したとおり、 α -Al₂O₃混合量が増加することで担体全体の比表面積が低下したためと考えられる。また、今回の試料は低温熱処理(500℃)であったため、多量のCl成分が存在し、Ptに対するClの割合は α -Al₂O₃混合量が増加するとともに低下した(図7(b))。ただし、その量は、最も少ない5Pt/ α -Al₂O₃においても、Pt原子4個に対して1個のCl原子が存在するほどであった。このCl成分は、基本的にPtに配位してガス検知膜用

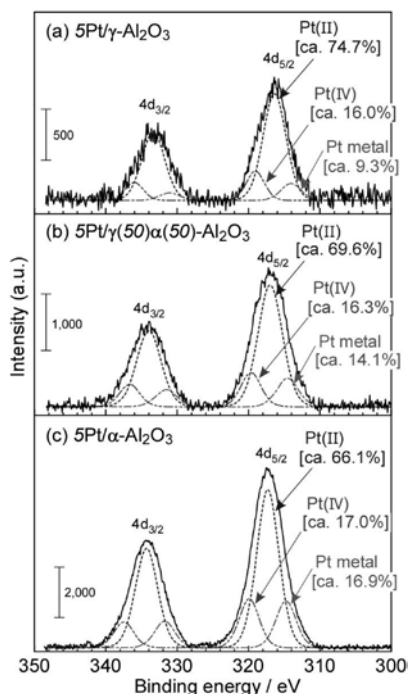


図6 代表的なガス検知膜用触媒粉末のPt 4dのXPSスペクトル

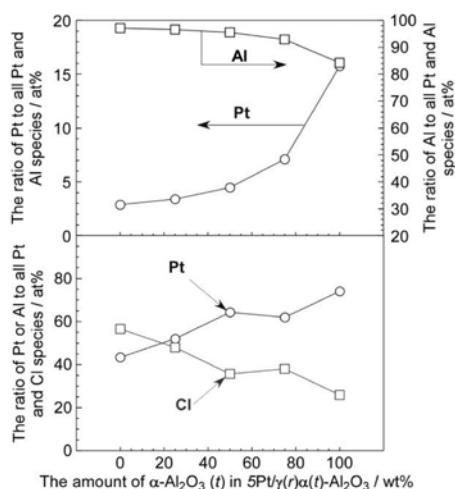


図7 すべてのガス検知膜用触媒粉末の表面における (a) Pt成分とAl成分との存在比と (b) Pt成分とCl成分の存在比 (XPSスペクトルより算出)

触媒粉末の表面に存在していると考えられる。実際、Ptの各XPSスペクトル(Pt金属、Pt(II)、Pt(IV))のすべてが、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに高エネルギー側にシフトした。これは、PtがClとの配位する数あるいは強さが、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに低下したためと考えられる。よって、VOCセンサの燃焼触媒としての特性を高めるためには、より高温で熱処理して残存するCl量を減らすことも重要(もちろん、できる限りPt成分の凝集を抑えたうえで)と考えられる。

以上のような物理的・化学的物性を有する一連のガス検知膜用触媒粉末を用いて、吸着燃焼式マイクロVOCセンサを作製した。得られたセンサの写真を、ガス検知膜のSEM写真とともに図8に示す。ガス検知膜はPtヒータ上に比較的均一に塗布されており、その膜厚は20-30 μm 程度に調整できた。

図9に、5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 センサの1000 ppmエタノールに応答値に α - Al_2O_3 混合量を与える影響を示す。また、図10には、すべてのセンサのエタノール応答値の濃度依存性を示す。 ΔV_{MAX} および IDR の値は、5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 で最大値を示した。 γ - Al_2O_3 の比表面積(252.5 m^2g^{-1})は、 α - Al_2O_3 の比表面積(12.1 m^2g^{-1})に比べてかなり大きい(図3)。そのため、 γ - Al_2O_3 表面へのエタノールおよび部分酸化生成物の吸着量は、 α - Al_2O_3 表面に比べてかなり多いと考えられる。また、比表面積が大きいほど、担持されるPtナノ粒子の粒径は小さく分

散性も高い。そのため、これらの物性変化は、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに ΔV_{MAX} および IDR の値を減らすファクターとなる。一方、Pt担持量はすべて5 wt%に統一していることから

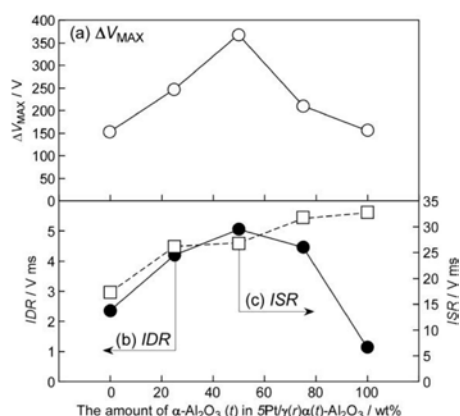


図9 5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 センサの1000 ppmエタノールに対する応答特性(ΔV_{MAX} , IDR , ISR)に α - Al_2O_3 混合量を与える影響

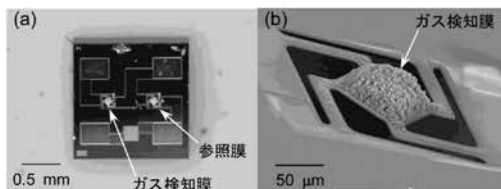


図8 (a) 5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 センサの外観と(b)ガス検知膜のSEM写真

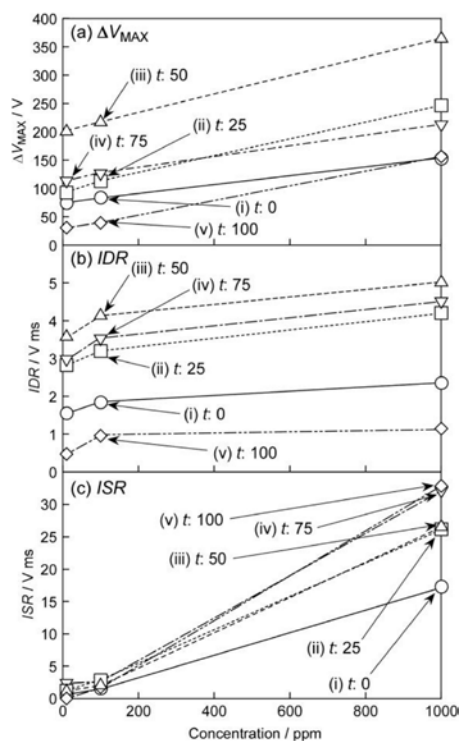


図10 5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 センサのエタノールに対する応答特性(ΔV_{MAX} , IDR , ISR)の濃度依存性

ら、 γ - Al_2O_3 に比べて α - Al_2O_3 のほうが単位表面当たりのPt担持量は多いと推測される。また、 α - Al_2O_3 混合量が増えるとともにPt金属の割合が増加し、Pt成分に配位したCl成分量が減少する(図7)。さらに、 γ - Al_2O_3 に比べて α - Al_2O_3 のほうが結晶性が高く粒子も大きいことから、高い熱伝導特性が期待できる。Pt金属の増加も、熱伝導特性の向上に寄与する可能性が高い。これらの物性変化は、 α - Al_2O_3 混合量が増加するとともに ΔV_{MAX} および IDR の値を増加させるファクターとなる。これらのファクターが複雑に影響し、そのバランスが取れた5Pt/ γ (50) α (50)- Al_2O_3 が最も良好なエタノール応答特性を示したと考えられる。

実際、図10(b)より、エタノール濃度が高くなるほど全センサの IDR は飽和する傾向を示すことから、エタノールの表面吸着量が IDR に大きく影響していることは明らかである。それに対して、吸着燃焼特性に加えてパルス昇温直後の接触燃焼特性にも影響される ΔV_{MAX} は、 IDR に比べてエタノール濃度に対する直線性が高い。一方、 ISR は、 α - Al_2O_3 混合量が多くなるほど高くなる傾向を示した。 ISR は、吸着特性には影響しないと考えられる。そのため現時点では、単位表面当たりのPt担持量やPt金属の割合が増加したりPt成分に配位したCl成分量が減少したりする(すなわち、単位表面積当たりのエタノール酸化活性が高くなる)のに加えて、熱伝導特性も向上したことが原因で、 α - Al_2O_3 混合量が大きくなるほど ISR が増加したと考えている。

4. まとめ

5Pt/ γ (r) α (t)- Al_2O_3 センサの α - Al_2O_3 混合量を最適化(t : 50 wt%)することで、エタノールに対するダイナミック応答特性を改善することができた。この主な原因は、 γ - Al_2O_3 表面へのエ

タノール(あるいは部分酸化生成物)の吸着量をできる限り維持しつつ、 α - Al_2O_3 の混合による熱伝導特性が向上したためと考えられる。加えて、担体表面に担持されたPt成分の金属の割合(および、Pt成分の全担持量)が増加したり、Pt成分に配位して存在するCl成分の量が減少したりする効果も、応答特性の改善に關与した可能性がある。一方、スタティック応答値は α - Al_2O_3 混合量が多くなるほど高くなる傾向を示すことが明らかとなった。

参考文献

- [1] 申ウソクほか, シンセシオロジー, **8**, 214 (2015).
- [2] T. Sasahara et al., *Electrochemistry*, **71**, 457 (2003).
- [3] T. Ozawa et al., *Sens. Actuators B*, **108**, 478 (2005).
- [4] T. Sasahara et al., *Sens. Actuators B*, **126**, 536 (2007).
- [5] T. Sasahara et al., *IEEE Trans. Sens. Micromachines*, 128, 149 (2008).
- [6] Y. Yuzuriha et al., *Sensor Lett.*, **9**, 409 (2011).
- [7] T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **202**, 748 (2014).
- [8] T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **220**, 1091 (2015).
- [9] K. Nagae et al., *ECS Trans.*, **75** (16), 23 (2016).

今後の研究の見通し

本研究では、 γ - Al_2O_3 に α - Al_2O_3 を混合することで吸着燃焼式マイクロVOCセンサの特性が改善することを明らかにできた。今後は、ガス検知膜の熱伝導特性やVOC吸着特性、酸化活性を直接測定することで、本研究で確認できたVOC検知挙動の完全なメカニズムを解明しつつ、ガス検知膜への他の熱伝導特性材料の導入や吸着・酸化活性改善のための組成・微細構造の精密制御、センサ作動条件の最適化などにより、環境モニタリングやヘルスケア・医療分野で実用できるほどに高感度・高選択的なマイクロVOCセンサを開発していく予定である。

本助成金による主な発表論文、著書名

[発表論文]

- 1) 兵頭健生, 松浦侑馬, 笹原隆彦, 鎌田 海, 上田太郎, 清水康博, “吸着燃焼式マイクロガスセンサ: 触媒担体の組成がVOC検知特性に及ぼす効果”, Chemical Sensors, Vol. 36, No. A, pp. 28-30 (2020. 3).
- 2) Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu, “Adsorption/combustion-type micro gas sensors: Typical VOC-sensing properties and material-design approach for highly sensitive and selective VOC detection”, Analytical Sciences, Vol. 36, pp. 401-411 (2020. 4).
- 3) 兵頭健生, 清水康博, “吸着燃焼式ガスセンサのダイナミックVOC応答: 材料設計による高感度化”, 月刊ファインケミカル「高感度ガスセンサの新展開」, シーエムシー, Vol. 49, No. 9, pp. 11-19 (2020. 9).

[著書(分担)]

- 1) 兵頭健生, 清水康博, “接触燃焼式ガスセンサへのガスの動的な吸着脱離挙動を利用した高感度センシングとその作動メカニズム”, においのセ

ンシング・分析技術と可視化・数値化, 第4章第11節, 技術情報協会, 印刷中 (2020. 10).

[招待講演]

- 1) Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu, “Adsorption/combustion-type micro VOC sensors —Material design for detection of VOCs sensitively and selectively—”, 2019 IEEE International Conference on Sensors and Nanotechnology (Sensors and Nano 2019), Jul. 24-25, Penang, Malaysia (2019. 7).
- 2) Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu, “Dynamic responses of adsorption/combustion-type micro gas sensors to various VOCs”, The 5th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2019), Nov. 5-8, Jeju, Korea (2019. 11).
- 3) Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu, “Microstructural and compositional designs of adsorption/combustion-type micro VOC sensors”, International Conference on Smart Sensors (ICSS2020), Oct. 19-20, Kaohsiung, Taiwan (2020. 10).