

セラミックス構造膜コーティングと ガスセンサ・ニオイセンサへの応用

産業技術総合研究所 材料・化学領域
極限機能材料研究部門 電子セラミックスグループ
研究グループ長 増田 佳文

2021年9月9日

従来技術とその問題点

ガス漏れ警報器等の有用なガスセンサが実用化されている。一方、近年、居住空間やモビリティ空間・公共空間等の二オイへの関心が高まっている。体調や疾患と生体ガスとの関係が明らかになるに伴い、体調管理・ストレス管理のニーズから、呼気や皮膚ガス検知への関心が高まっている。これらのガス・二オイは、ガス漏れ警報器等とは検知対象とするガス成分が異なるため、従来の警報器は適用できない。また、生体ガスや二オイは低濃度であるため、高い感度のセンサが必要となる。さらに、各種使用状況に応じて、持ち運びによる振動、室温の変化、乾燥、紫外線等への耐性が求められている。加えて、長期間の安定性、信頼性が求められている。IoT技術との組み合わせによるセンサの多数使用も想定されており、低コスト製造も求められている。

新技術の特徴・従来技術との比較

- ガス・ニオイの検出に向けて、半導体式ガスセンサを開発している。
- 複数の独自セラミックス材料を開発している。
- センサの評価技術・ノウハウの蓄積がある。
- 複数のセンサからなる「マルチセンサ」を用い、データ解析からニオイを識別する技術を開発している。
- 水溶液中でのセラミックスコーティング技術を有しており、複数のセンサ材料を開発している。

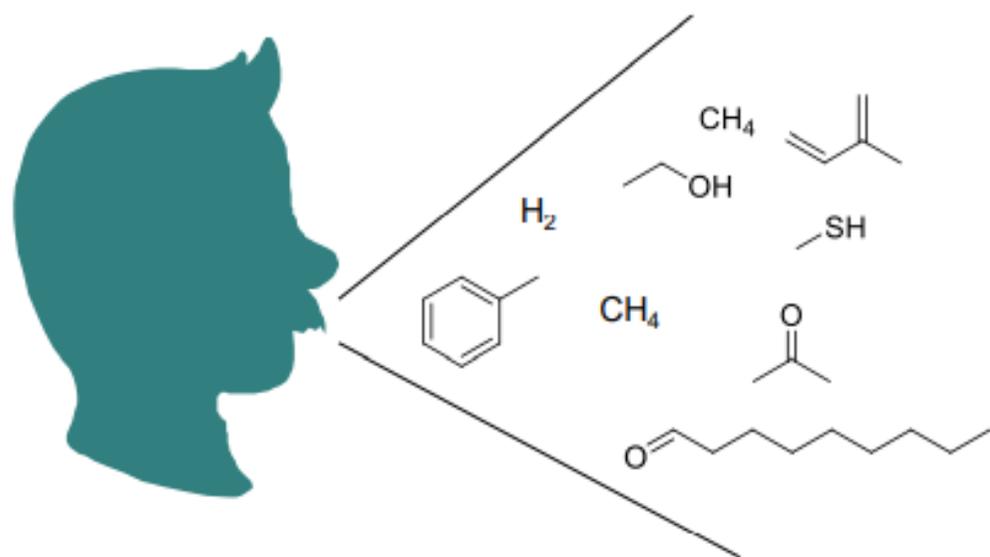
想定される用途

- ガス・ニオイセンサを開発中の企業との共同研究や技術コンサルティング、有償試料提供が想定される。
- 産総研が保有する、「ガス・ニオイセンサの開発において必要な、センサ評価技術やセンサ素子材料の開発・評価技術」を活用頂くことも想定される。
- セラミックスコーティング技術においては、プラスチックフィルムや複雑形状部品、反応容器内部、センサ素子表面、不織布、紙、繊維、金属部品、プラスチック部品、CNT等のカーボン材料、バイオ材料等の表面改質、セラミックスコーティング、親水性・疎水性制御、反射防止膜形成が想定される。

主な呼気中微量ガスの成分

	ガス	因果関係	濃度
H ₂	水素	腸内嫌気性菌の異常増殖(消化不良症候群)	数~数百ppm
CH ₄	メタン	α-グリコシダーゼ阻害による腸内フローラの還元的発酵	
CO	一酸化炭素	喫煙モニター、慢性気道炎症	
C ₂ H ₅ OH	エタノール	飲酒	~数百ppb
CH ₃ CHO	アセトアルデヒド	飲酒による代謝産物、肺がん	
H ₂ O ₂	過酸化水素	喫煙	
CH ₃ COCH ₃	アセトン	糖尿病、ダイエット、飢餓、代謝異常	
C ₂ H ₆	短鎖アルカン	コレステロール合成中間体より生成	
C ₅ H ₈	イソプレン	コレステロール合成中間体より生成	
NO	一酸化窒素	気管支喘息のモニター、喫煙、気道感染、肺高血圧、酸化ストレス	~数ppm
N(CH ₃) ₃	トリメチルアミン	腎不全	
NH ₃	アンモニア	肝性脳症、尿素回路の先天酵素異常、ピロリ菌、感染症	~数百ppb
H ₂ S	硫化水素	口臭(口腔内細菌)、アルツハイマー	
C ₂ H ₆ S	ジメチルサルファイド	口臭(口腔内細菌)	
CH ₃ SH	メチルメルカプタン	口臭(口腔内細菌)、肝性脳症	
CH ₃ SSCH ₃	ジメチルジスルフィド	乳がん、頭頸部癌、患部のにおい	~数十ppb
C ₈ H ₁₇ CHO	ノナナール	肺がん	
C ₆ X (C ₇ H ₈)	ベンゼン系(トルエン)	肺がん	

呼気測定の意味



呼気には、
窒素、酸素、二酸化炭素、水蒸気その他、
極微量の可燃性ガス種が含まれる。

これらの成分の一部は、

- **疾患**
- **代謝**
- **口臭**

との因果関係が報告されている



<主なスクリーニング方法>



- 高度な知識と技術が必要
- 侵襲検査

呼気をガスセンサでモニタ

- 簡便な検査
- 非侵襲検査
 - 疾患等の早期発見

酸化スズナノシートを用いたノナールガスセンシング

ノナール分子



肺がん患者の呼気中に含まれる

P. Fuchs, *et al.*, *Int. J. Cancer*, **126**, 2663 (2010)

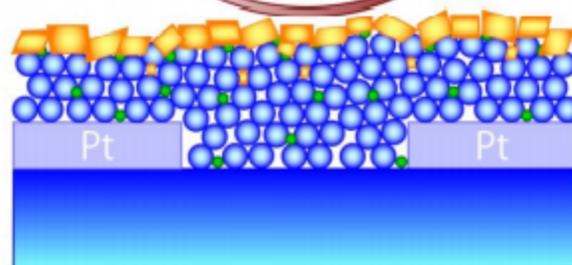
細胞膜が破壊された際の副生成物
呼気中のノナール濃度と喫煙率に相関

J. J. Jareno-Esteban, *et al.*,
Archivos De Bronconeumologia, **49**, 457 (2013)

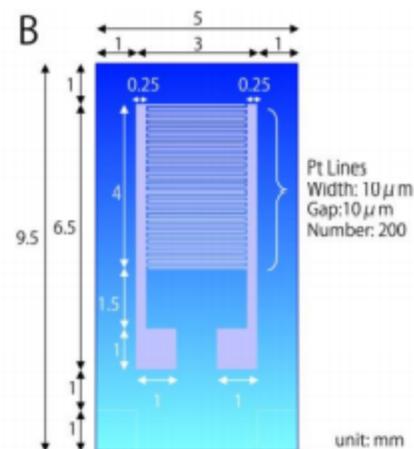
呼気中ノナールの検知による、肺がんの早期発見が期待される

→簡便なノナールガスセンサが求められている

A ノナール分子

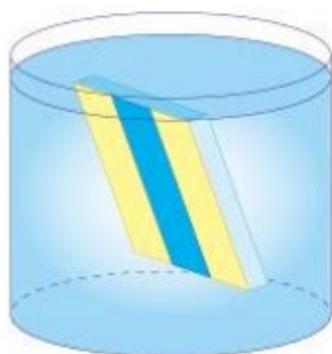


SnO₂ナノシート
● SnO₂ナノ粒子
● Pt, Au, Pd

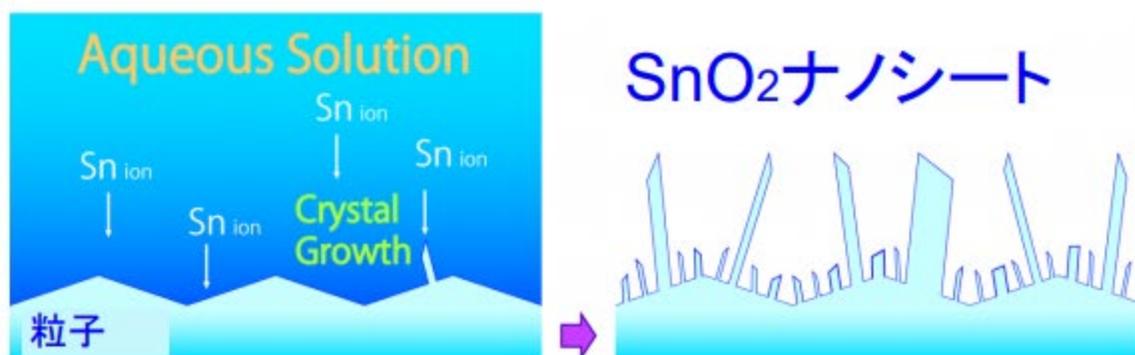


酸化スズナノシートを用いたノナナルガスセンシング

SnF₂水溶液 (25mM)
90 °C, 20分または6時間浸漬



SnO₂ナノ粒子膜/
Pt電極付きシリコン基板



Y. Masuda, T. Itoh, W.S. Shin, K. Kato,
Scientific Reports, **5**, 10122 (2015)
特願2014-138669

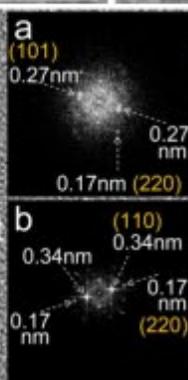
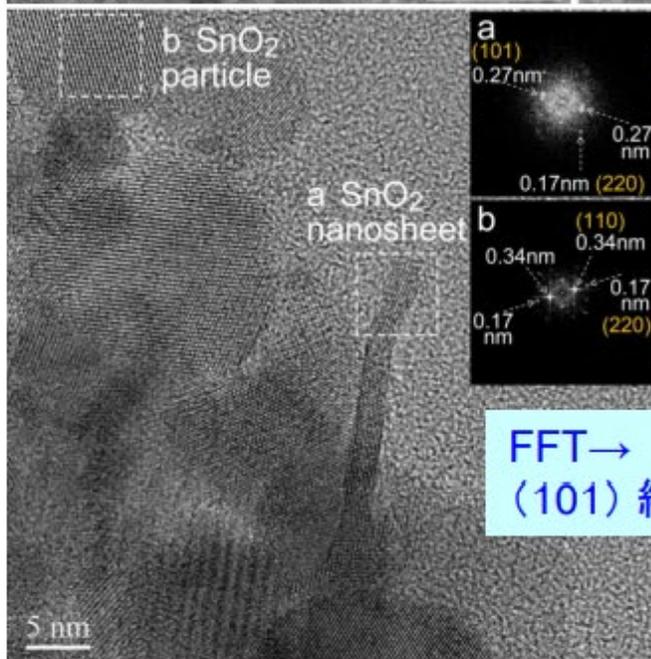
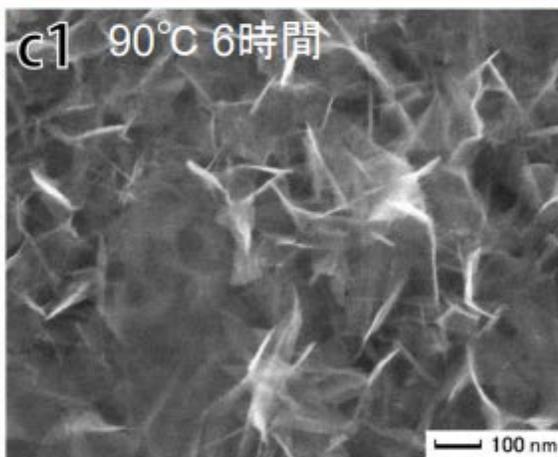
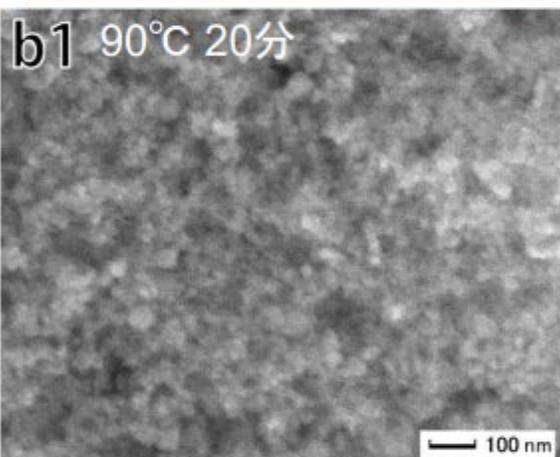
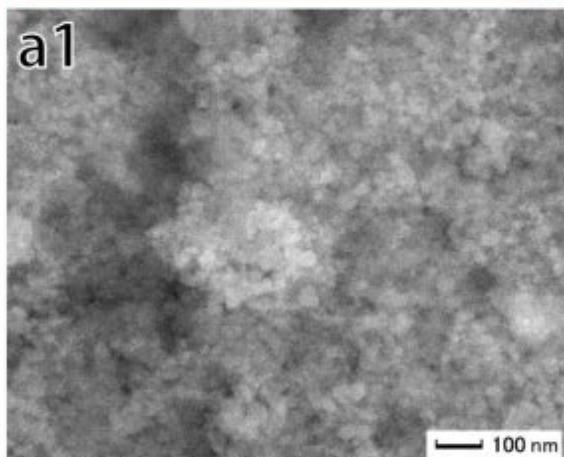
Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato,
ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**, 1666 (2012)
Eur. J. Inorg. Chem., **18**, 2819 (2011)
特許第5154346号、特許第5559640号

酸化スズナノシートを用いたノナールガスセンシング

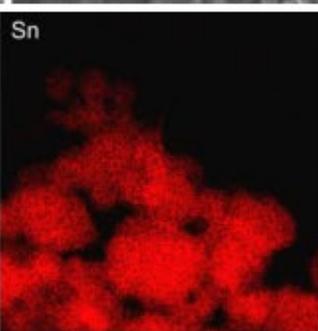
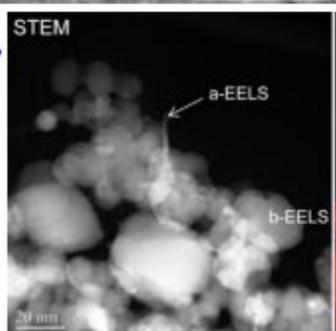
SnO₂ナノ粒子

SnO₂小型ナノシート
(<20nm)
SnO₂ナノ粒子

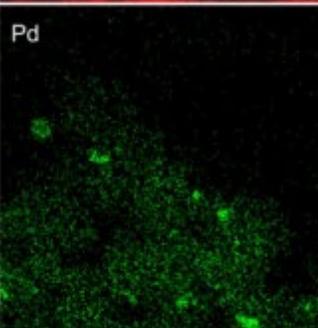
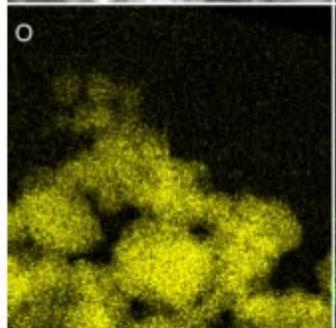
SnO₂大型ナノシート
(~100nm)
SnO₂ナノ粒子



FFT→
(101) 結晶面



EDS
Sn:O=1:2.36
Pd 0.5 at%
Pt, Au



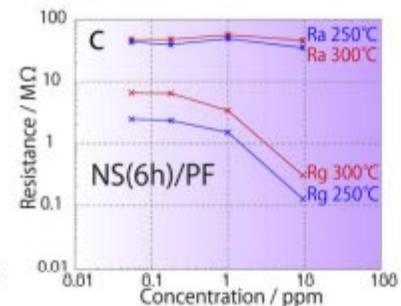
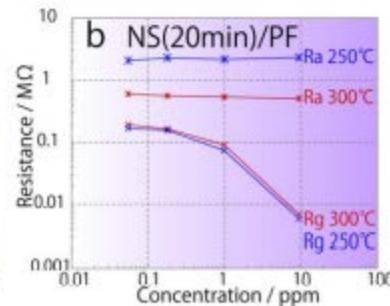
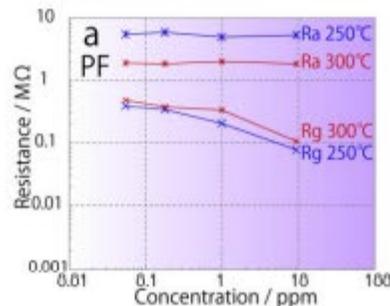
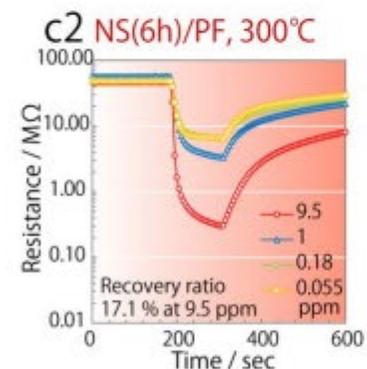
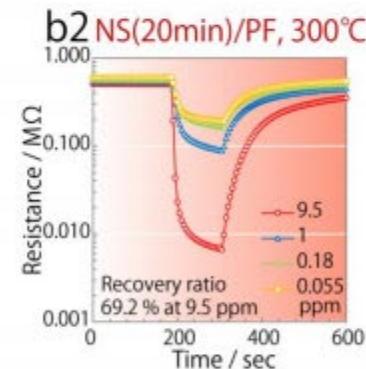
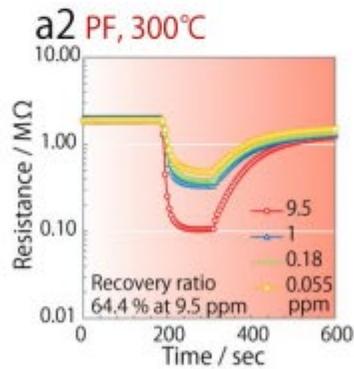
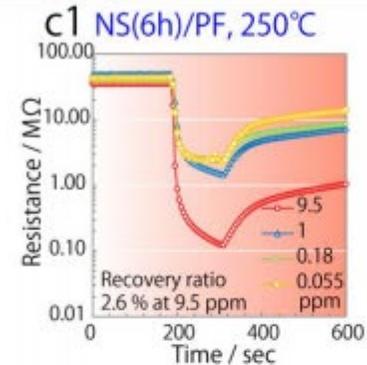
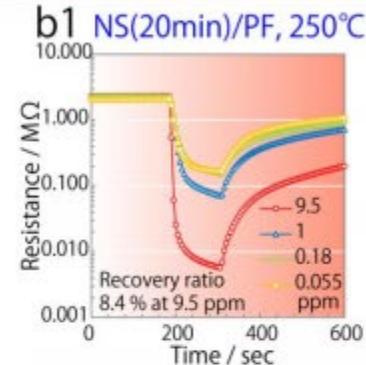
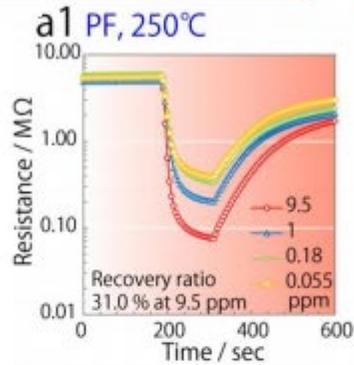
EELS
シート、粒子
ともに4価
(SnO₂)

酸化スズナノシートを用いたノナールガスセンシング

SnO₂ナノ粒子

SnO₂小型ナノシート
(<20nm)
SnO₂ナノ粒子

SnO₂大型ナノシート
(~100nm)
SnO₂ナノ粒子

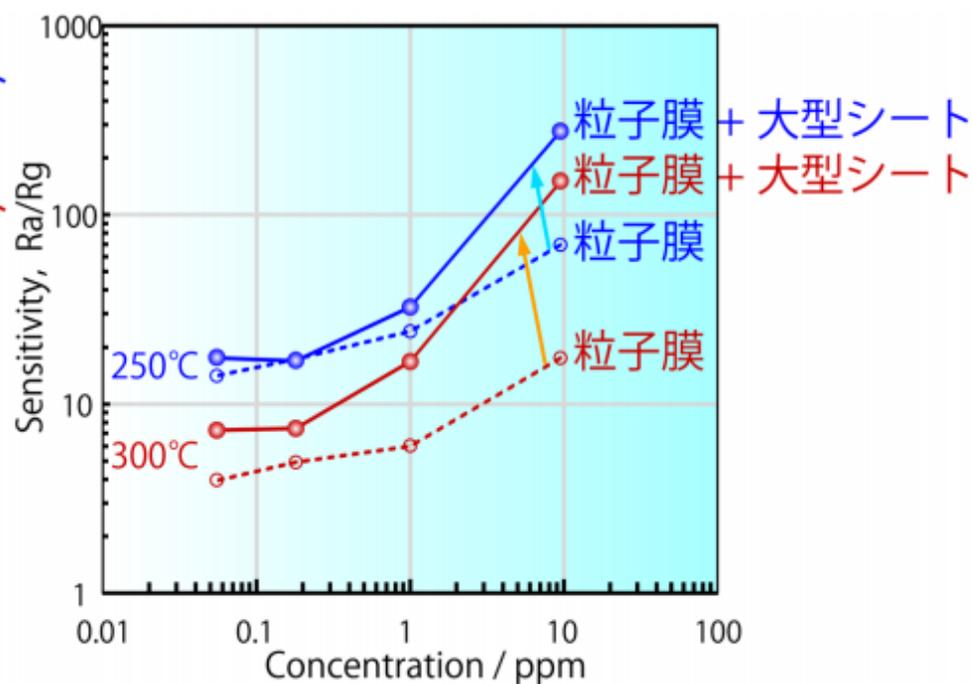
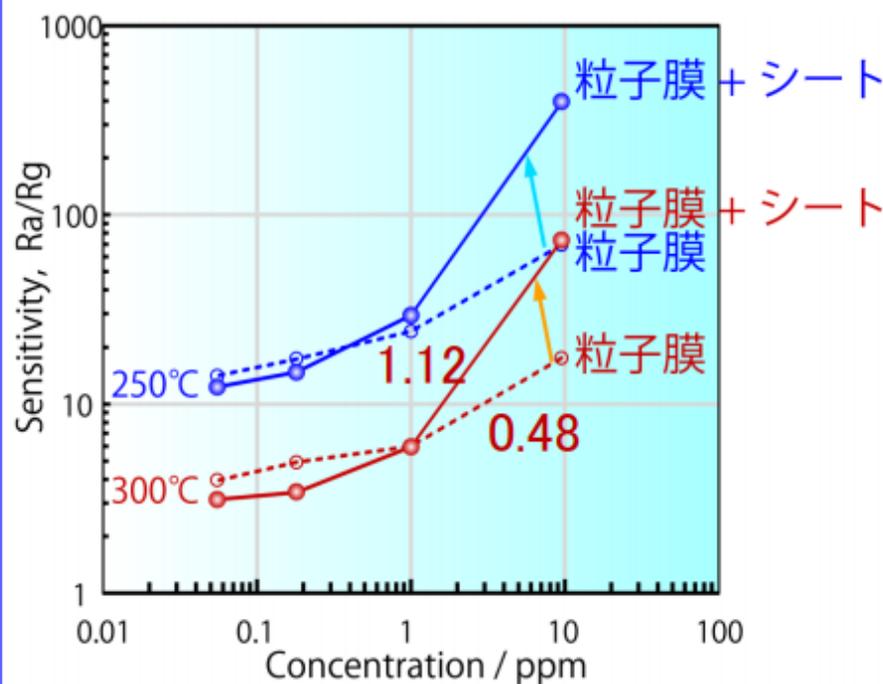


酸化スズナノシートを用いたノナールガスセンシング

SnO₂小型ナノシート
(<20nm)
SnO₂ナノ粒子

SnO₂大型ナノシート
(~100nm)
SnO₂ナノ粒子

R_a: 大気中での抵抗
R_g: ノナールガス中での抵抗



ナノシート (<20nm) の形成により、300 °C、10 ppmにおいて、感度(R_a/R_g の傾き) は、0.48から1.12へ向上した。

Y. Masuda, T. Itoh, W.S. Shin, K. Kato, *Scientific Reports*, **5**, 10122 (2015), 特願2014-138669

① 開発ガスセンサ(VSC、水素、VOC)、セラミックスナノ材料

口臭向けVSCセンサ、水素センサ、肺がん向けVOCセンサ、白金代替導電性材料



② 2019年プレス発表「生活空間のニオイモニタリング」 センサアレイ+PCA解析によるニオイの識別

湿度の影響を受けにくいバルク応答型センサによる、PCA解析/ニオイ識別特性の向上



生活空間のニオイモニタリング — 妨害ガスがあってもニオイを識別できるセンサーアレイを開発 —

・産総研プレス発表

産総研公式WEB 2019年1月29日

生活空間のニオイモニタリング— 妨害ガスがあっても
ニオイを識別できるセンサーアレイを開発 —

・産総研プレス発表（産総研公式WEB） 2019年1月29日

生活空間のニオイモニタリング— 妨害ガスがあってもニオイを識別できるセンサーアレイを開発—

伊藤 敏雄、増田 佳文

https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190129/pr20190129.html

・日刊工業新聞 2019年2月4日 朝刊 17面

他の臭気中でも検出、呼気・体臭 産総研がシステム

・日刊工業新聞 電子版 2019年2月4日

他の臭気中、呼気・体臭におい検出 産総研がシステム開発

<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00504846>

・EE Times Japan(ITMedia) 2019年2月4日

高湿度の生活空間でも、ニオイガスなどを識別

<http://eetimes.jp/ee/articles/1902/04/news034.html>

・JPubb 2019年1月29日

生活空間のニオイモニタリング

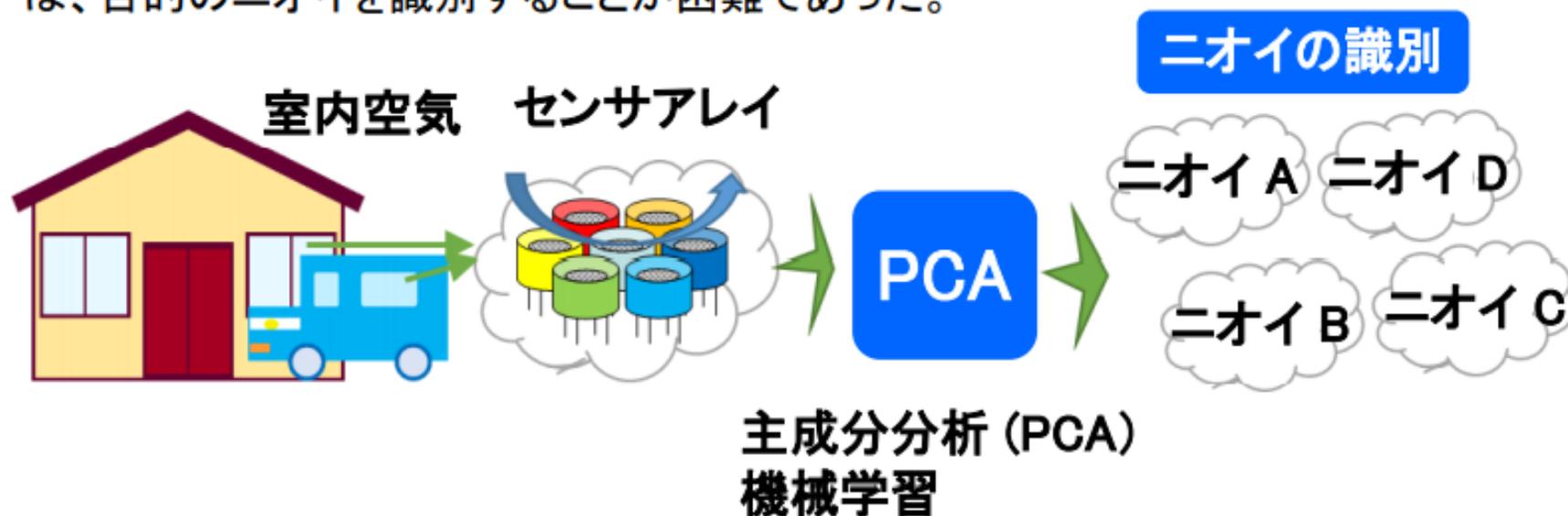
— 妨害ガスがあってもニオイを識別できるセンサーアレイを開発 —

<http://www.jpubb.com/press/1968307/>

生活空間の二オイモニタリング

－妨害ガスがあっても二オイを識別できるセンサアレイを開発－

住宅や自動車などの交通機関に関する業界などでは、生活に由来する不快な二オイを選択的に識別して換気と連動させる技術のニーズがあり、高度な二オイの識別技術が求められている。一般に、住宅や車内など、多くの人と共有する閉鎖空間では、測定したい二オイ以外のガス種(妨害ガス)が共存している。また、一般的な半導体式センサは多湿環境では識別能力が低下するため、このような妨害ガスが複数種存在する閉鎖空間では、目的の二オイを識別することが困難であった。



産総研プレス発表（産総研公式WEB）2019年1月29日

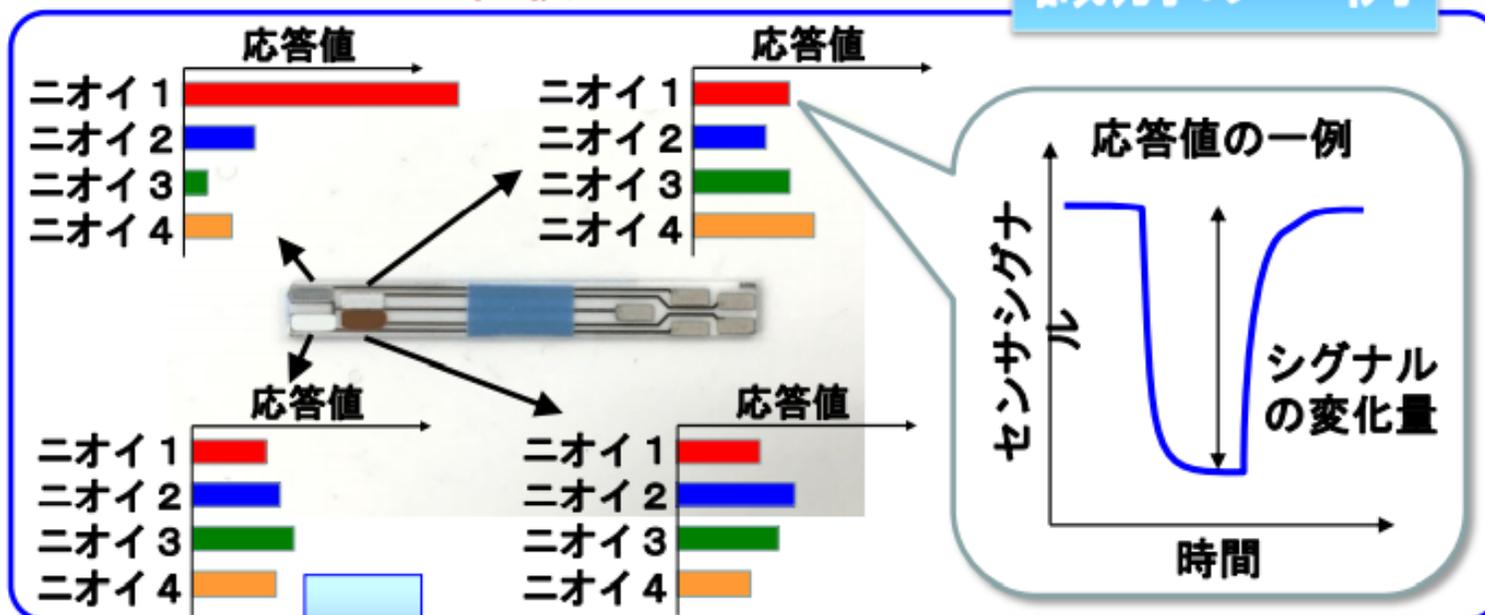
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190129/pr20190129.html

生活空間のニオイモニタリング

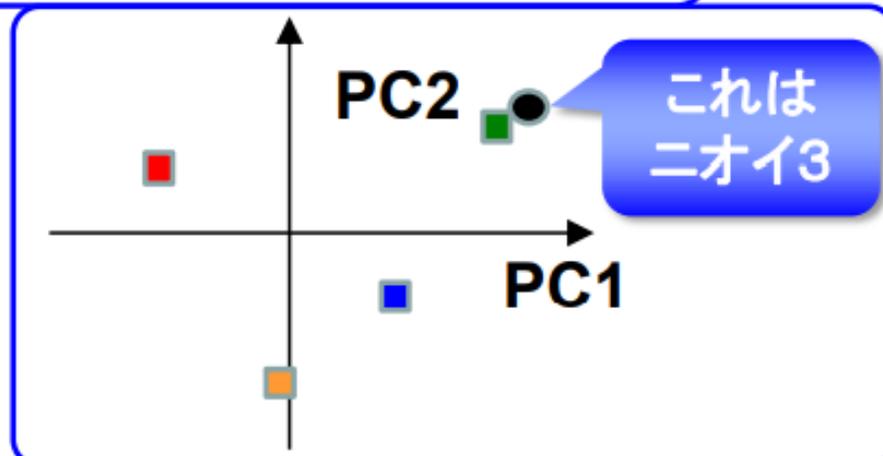
— 妨害ガスがあってもニオイを識別できるセンサアレイを開発 —

- 事前に発生が考えられるニオイ成分を計測

➤ データベースとして蓄積



- 得られたデータベースをAI・機械学習にて視覚化
- データベースからの結果に基づき、未知の計測結果のニオイ成分を判定
- 連動システムにて換気・除染の必要性を自動で判定して制御



生活空間のニオイモニタリング

— 妨害ガスがあってもニオイを識別できるセンサアレイを開発 —

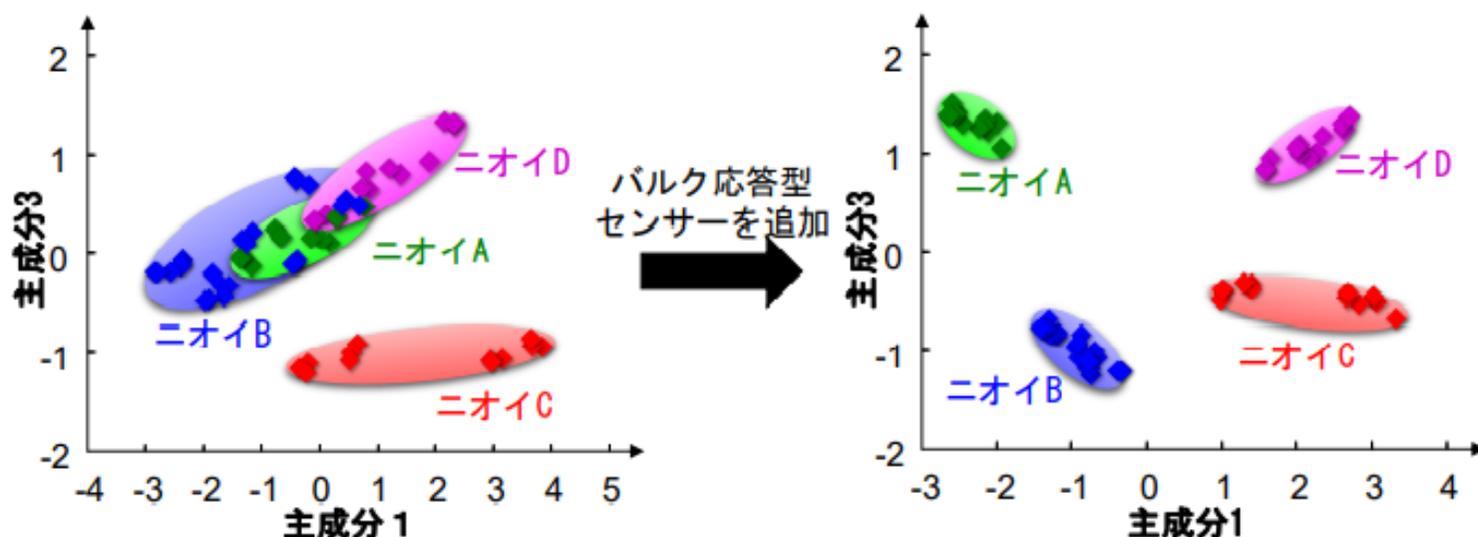
開発したセンサアレイでは、6つの半導体式センサに、2つのバルク応答型センサを組み合わせた。バルク応答型センサは湿度の影響を受けにくい特長を持つ。各センサからの信号を主成分分析(PCA)により解析し、多湿環境でのニオイの自動識別を実現した。

バルク応答型センサ



一般的な半導体式センサ

5 mm

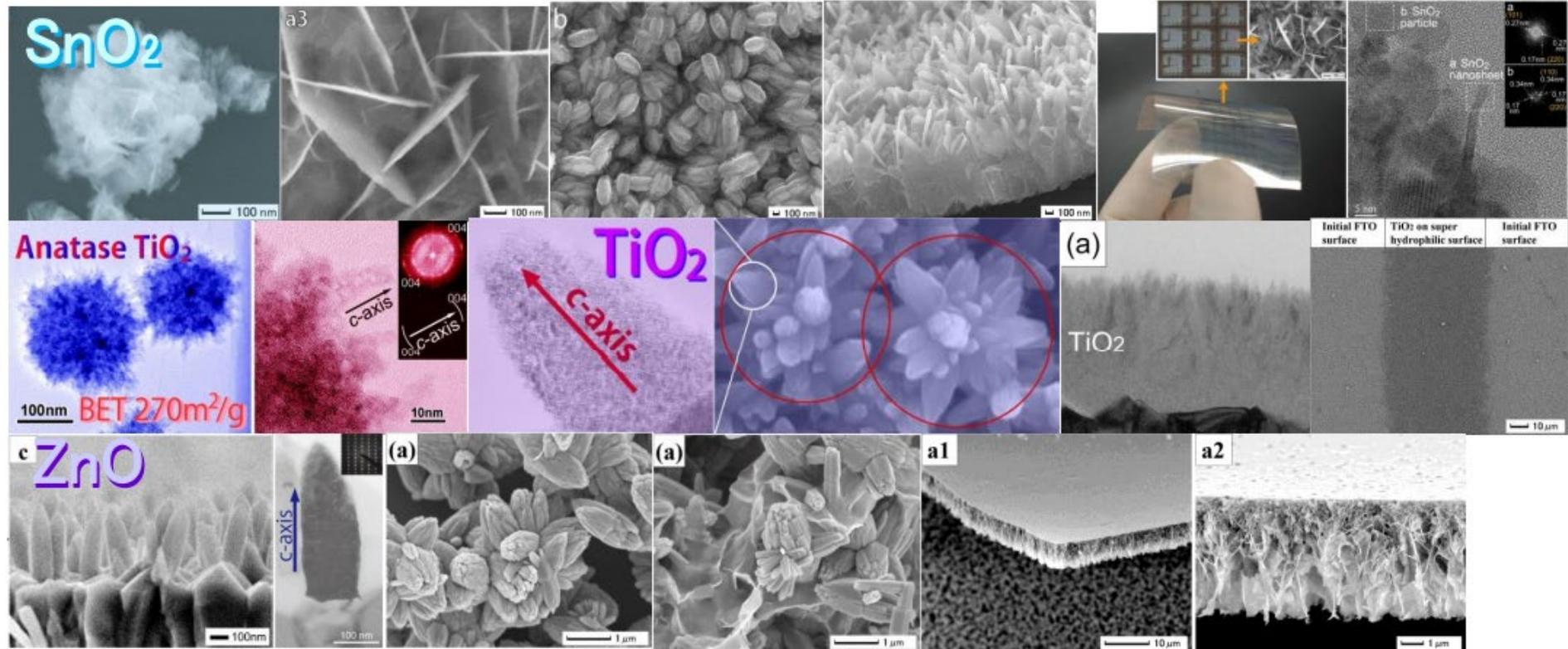


産総研プレス発表 (産総研公式WEB) 2019年1月29日

https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190129/pr20190129.html

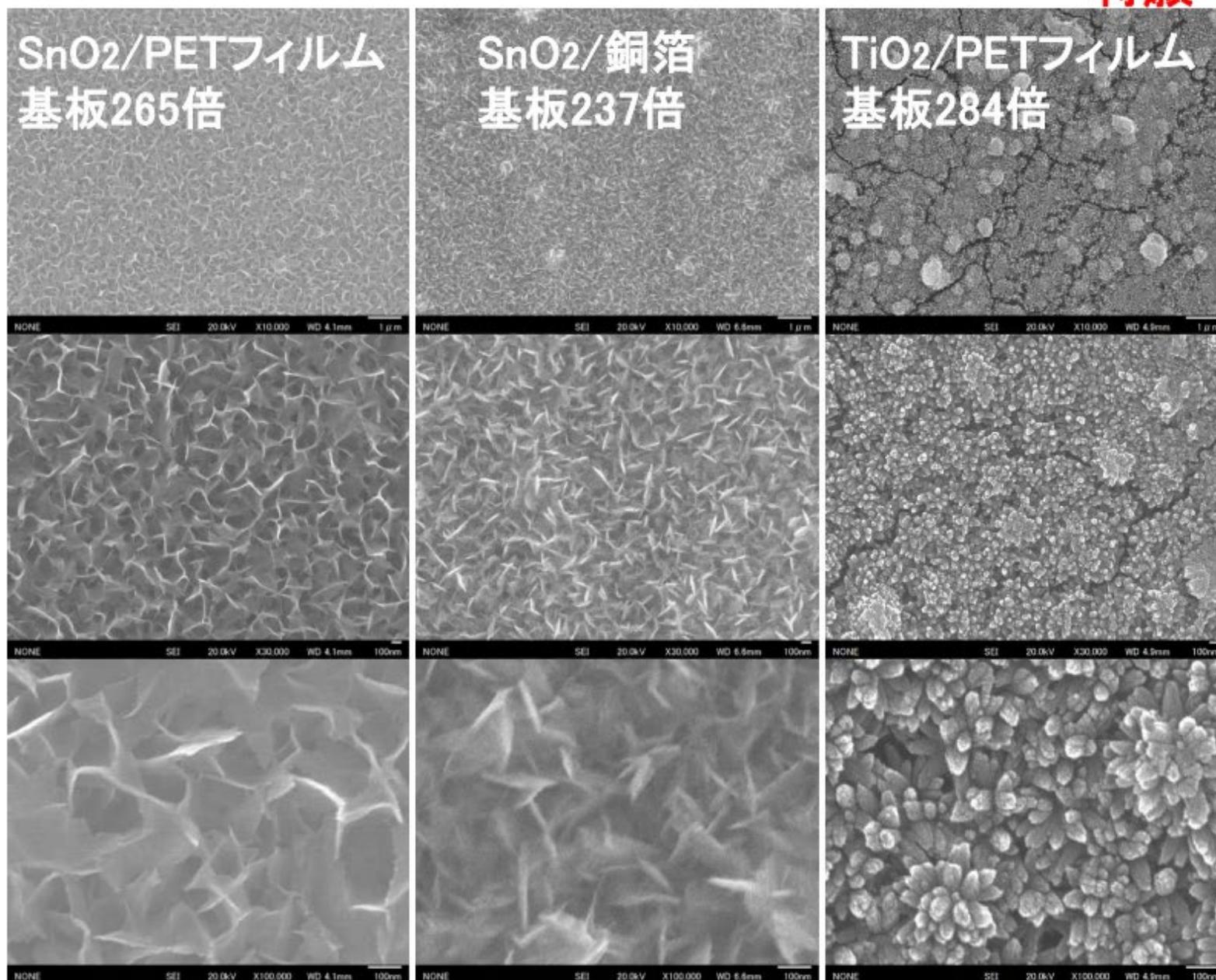
3. 酸化物ナノ構造体の開発

水溶液中での結晶成長制御によるナノ構造体の開発



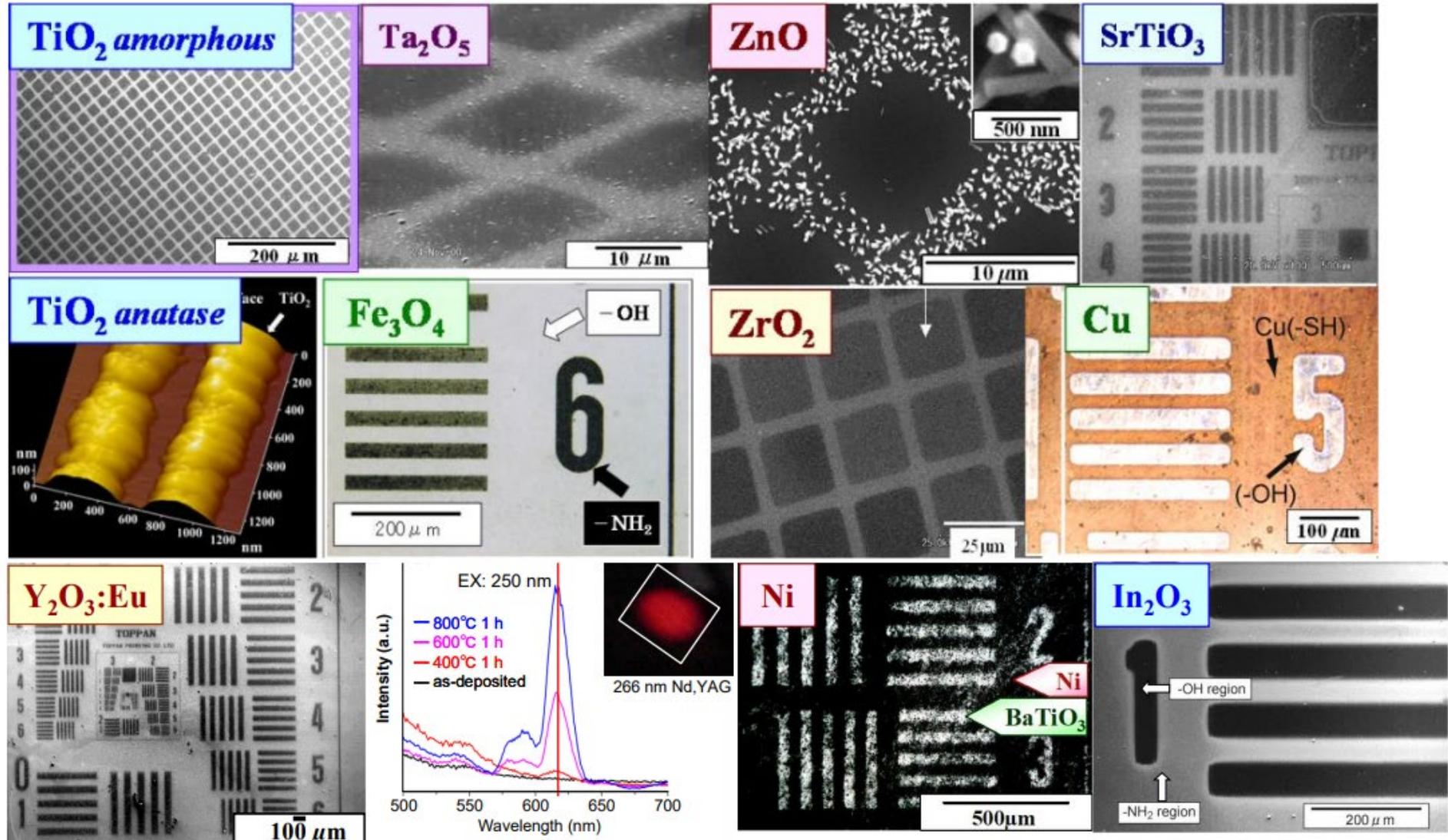
高い表面積を有するナノ構造体の開発

特願 2018



1. 自己組織化単分子膜による界面制御を用いたセラミックスのマイクロパターニング

有機分子による、無機結晶の核形成・成長の制御



実用化に向けた課題

- ガス・ニオイセンサについては、検知対象とするガス・ニオイの種類や濃度に合わせた開発が必要である。個別の使用状況に応じて、共存するガスの影響も解決課題の1つである。
- セラミックスコーティングについては、個別の要求仕様に合わせた開発が必要である。コーティング膜の密着強度や透明性、膜厚、親水性/疎水性等が挙げられる。

企業への期待

- ガス・ニオイセンサを開発中の企業、ガス・ニオイ分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- また、プラスチックフィルムや複雑形状部品、反応容器内部、センサ素子表面等の表面改質、セラミックスコーティング、親水性・疎水性制御、反射防止膜形成等を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : センサ及び構造体
- 出願番号 : 特願2014-138669
- 出願人 : 国立研究開発法人産業技術総合研究所
- 発明者 : 増田 佳丈、伊藤 敏雄、申 ウソク、加藤 一実

産学連携の経歴

- 2016年-2020年 JST A-Step事業に採択
【セラミックスの高機能化と製造プロセス革新】
「ナノブロック高次秩序化による配向性ナノ構造体の開発と表面ドーピングによる高機能化」
- これまでに、複数社と共同研究・技術コンサルティング・有償試料提供等を実施

お問い合わせ先

産業技術総合研究所
知的財産部 技術移転室

TEL 029-862-6158

FAX 029-862-6159

e-mail aist-tlo-ml@aist.go.jp