

# 長崎大学「組織的な若手研究者等海外派遣プログラム」により参加 した国際会議に関する報告

工学部物質工学講座 准教授 兵頭健生  
(派遣期間：平成 2010 年 7 月 10 日～平成 2010 年 7 月 17 日)

長崎大学が実施した「組織的な若手研究者等海外派遣プログラム」により、第 13 回化学センサ国際会議で、『Diode-type H<sub>2</sub> Sensors Using Anodized TiO<sub>2</sub> Films -Structural and Compositional Controls of Pd and Pt Electrodes-』と題したガスセンサに関する口頭発表(使用言語：英語)を行った。

## 1. 国際会議の概要

第 13 回化学センサ国際会議 (13rd International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 13)) は、2 年に 1 回開催される化学センサ分野で最も権威の高い国際会議であり、世界中から多くの参加者が参加してオーストラリアのパースで開催された。なお、我々の専門であるガスセンサに関連した分野の講演は 143 件 (ポスター 37 件を含む) であった。国別には、日本の研究者による講演 (32 件) が最も多く、韓国や中国を含めた全アジアの講演が全体のおよそ半分を占めた。一方、ガスセンサの研究が盛んな欧米諸国の講演が、今回は若干少なかった (ドイツ (13 件), イタリア (12 件), アメリカ (11 件) など)。これは、パース (オーストラリア) という開催場所であったことが大きく影響していると思われる。

ガスの検知方式としては、抵抗変化 (83 件：通常半導体 (70 件) に加えて、インピーダンスや容量、誘電率、ダイオード、電界効果トランジスタを含む) に基づく方法が最も多く、電気化学セル (18 件) や光特性 (15 件)、弾性波 (バルク (例えば QCM) および表面 (SAW), 13 件) がそれに続いた。新しいガス検知手法は発表されなかったと思われるが、化学センサ専門の会議の中でも、マイクロ波特性やガス中のイオン移動度の変化に基づくガス検知方式など物理的なガス検知法も報告され、それらの高い有用性が議論された。

被検ガス種としては、水素 (H<sub>2</sub>) をはじめ一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (メタンやプロパン、プロピレンなど)、各種アルコール、揮発性有機化合物などの単純な可燃性ガスが全体の半分以上を占めたが、窒素酸化物やアンモニア (NH<sub>3</sub>)、硫化水素 (H<sub>2</sub>S) の講演も比較的多かった。さらに、トリニトロトルエン (TNT) などの爆発性化合物や毒ガス、排ガス中のパーティキュレート物質の検知や、触媒の直接モニタリング、呼気などを利用した人体のヘルスマニタリングなど幅広い領域の研究が報告された。なお、「化学」センサの学会だ

けに、単独センサの化学的特性に関する講演が多数を占め、センサアレイの特性やニューラルネットワークなどを用いたセンサ出力信号の処理を含む講演は2割弱であった。単独センサのなかでは、材料の調製法（湿式法：50件以上，乾式法：20件程度）や特徴的なナノ構造体（ナノワイヤ（ロッド，チューブ），ナノベルト（シート）など：20件程度，ナノ結晶・ナノ多孔質体・ナノ複合体：30件程度）に特に注目しながら，ガス検知特性（感度や選択性）や安定性の改善を試みた講演が多く見受けられた。

非常に活発な発表・討論が行われ，さすがに世界最高峰の化学センサ会議であった。なお，今回は，2年後にドイツのニュルンベルグで開催されるとのアナウンスとともに会議が閉会した。

## 2. 発表内容と成果

我々は，これまでの研究で，サブミクロン孔を有する陽極酸化チタニア膜と Pd-Pt 合金電極を組み合わせたダイオード型ガスセンサが，幅広い H<sub>2</sub> 濃度範囲（空気中および窒素中）において良好な H<sub>2</sub> 応答を示すことを明らかにしてきた。そこで本研究では，Pd-Pt 合金電極の組成や化学状態が H<sub>2</sub> 検知特性に及ぼす影響を明らかにすることで，本センサの H<sub>2</sub> 応答特性を改善する知見を得ることを目的とした。

X 線光電子分光法により電極表面の Pd と Pt の化学状態や組成比を評価した結果，空気中の H<sub>2</sub> 応答特性はそれらに大きく依存することがわかった。すなわち，H<sub>2</sub> 応答値（空気中）は電極表面の Pd 分量の増加（Pt 分量の低下）とともに大きくなること，H<sub>2</sub> 応答速度（空気中）は酸化パラジウム (PdO) の減少（金属 Pd の増加）とともに速くなることを明らかにした。一方，窒素中における H<sub>2</sub> 応答値はそれらに依存しなかったが，その H<sub>2</sub> 応答値は，空気中の H<sub>2</sub> 応答値に比べて明らかに増加した。これらの結果より，Pd-Pt 合金電極表面に存在する酸素吸着種あるいは酸化物薄膜が，本ダイオード型ガスセンサの H<sub>2</sub> 応答特性に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

Diode-type gas sensors with an anodized TiO<sub>2</sub> film on a Ti plate and surface electrodes constructed with both Pd and Pt have been fabricated, and the effects of the chemical state and composition of Pd and Pt at the electrode surface on the H<sub>2</sub>-sensing properties have been investigated at 250°C in this study. The H<sub>2</sub>-sensing properties in air are largely dependent on the surface state of the noble metal electrode, and the magnitude of H<sub>2</sub> response and the response speed in air were improved by a decrease in the amount of Pt and the ratio of PdO to Pd on the electrode surface, respectively. On the other hand, the H<sub>2</sub>-sensing properties in N<sub>2</sub> were almost independent of the chemical state and composition of the electrode surface, while the H<sub>2</sub> response in N<sub>2</sub> was much larger than that in air. These results reveal that the oxygen adsorbates and/or thin oxide layers on the electrode have a great influence on the H<sub>2</sub> sensing behavior.

### 3. 今後の展望と感想

#### 3.1 今後の研究展望

今回、明らかにした結果に基づき、現在、陽極酸化チタニア膜と Pd-Pt 合金電極からなるダイオード型ガスセンサの高性能化と高機能化を目指した研究を行っている。すなわち、

- ① 陽極酸化チタニア膜／電極界面あるいは電極界面／気相というインターフェースの組成・構造の再構築によるダイオード型 H<sub>2</sub> センサの H<sub>2</sub> 感度の大幅改善（現在申請中の日本学術振興会 科学研究費補助金「基盤研究 B」の内容）
- ② ダイオード型 H<sub>2</sub> センサの低温作動化と表面のポリマーコーティングによる H<sub>2</sub> 選択性改善（現在進行中の共同研究の内容）
- ③ 純 H<sub>2</sub> 中で作動可能な（すなわち、多くの水素エネルギーデバイス用制御センサへの応用を目指した）ダイオード型 CO センサの開発（現在進行中の科学技術振興機構「A-Step」の内容）

への研究が展開している。今回参加した国際会議で海外研究者らと行った討論や他研究の最新情報をもとに、上述した研究展開の充実と新たな研究応用への展開を図っているところである。

#### 3.2 国際会議に参加した感想

今回は、自身にとって初めての南半球で開催された国際学会への参加であった。日本など北半球では見ることができない星空のもと、通常の学会では頻繁に会うことができないオーストラリアやアルゼンチンの研究者らとともに討論できたことは、極めて感慨深かった。さらに、今回の学会参加で、ガスセンサの新たな可能性を見出せたことも成果となった。上述の概要には記していないが、ガスセンサをヘルスマonitoringに利用する試み（これまでの口腔診断のようなものではなく、ガンなど様々な疾病の予期診断）、ディーゼルパーティキュレートなど気相中に飛散する有機物由来微粒子の検知、低温で紫外線照射により活性化する酸化物半導体表面の応用など、いくつか新鮮でアクティブな講演があり、自身の研究を大きく展開するうえで、非常に重要な会議であったことは嬉しい限りである。

今回の経験をもとに、さらに活発に化学センサの研究を遂行し、2年後にドイツのニュルンベルグで開催される第14回化学センサ国際会議では、さらに高性能化したガスセンサや新しいガス検知方式を発表・提案していく所存である。