

有機無機ナノハイブリッドを用いたVOCセンサー

新しいコンセプト

揮発性有機化合物(VOC)はシックハウス症候群の原因物質です。これらの化学物質を適切に管理するために、その場で空気中のVOCの種類と濃度が計測できる小型軽量のセンサーが求められています。私たちは有機無機ナノハイブリッド化によるアプローチでこの課題に取り組んでいます。

有機物と無機物がナノレベルでハイブリッド化した材料は、単に両者の足し合わせの性質ではなく、全く新しい性質を示すことが期待されます。私たちは有機無機ナノハイブリッドをVOCセンサーへ応用するための新しいコンセプトを提案しました(図左)。

ガスセンサー材料に必須な分子認識機能と信号変換機能を有機化合物と無機化合物に分担させることで材料自身のポテンシャルを高めようというものです。従来の代表的な材料である金属酸化物半導体に比べて、VOCに対して高い選択性が期待できます。

VOC ガス選択性

前述のコンセプトを実現するために、層状構造を持つ酸化モリブデン(MoO_3)の層間に有機物が挿入した、インターカレーション型のナノハイブリッドに着目しました。結晶格子レベルで無機層と有機層が交互積層し、それぞれが明確な役割を持つ材料です。酸化モリブデン層間にポリアニリン(PANI)が挿入した $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 薄膜素子は、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対しては抵抗値が可逆的に変化することで応答しますが、トルエン、キシレン等には応答しないという優れた選択性を示すことがわかりました。

さらに興味ある点は、有機物と酸化モリブデンの組合せの多様性であり、この組み合わせを変えることで、ガス選択性を制御できる可能性があります。そこで、ポリアニリン誘導体であるポリオルトアニシジン(PoANIS)を挿入した $(\text{PoANIS})_x\text{MoO}_3$ 薄膜素子を作製

し、センサー特性を $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ と比較しました(図右)。 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ ではアセトアルデヒドよりもホルムアルデヒドの応答感度(抵抗変化率)が高いのに対して、 $(\text{PoANIS})_x\text{MoO}_3$ では逆にアセトアルデヒドに対する感度が高くなります。PANIに比べPoANISの方がアセトアルデヒドに対する溶解度が高く、このことが $(\text{PoANIS})_x\text{MoO}_3$ のアセトアルデヒドに対する高い感度の原因と考えられます。確かに有機物が分子認識の役割を果たしています。この結果は実用的にも重要です。2種類の素子からのシグナルを演算処理することで、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの個別計測が可能であることを示しており、現在デバイス化研究を進めています。

先進製造プロセス研究部門
松原 一郎

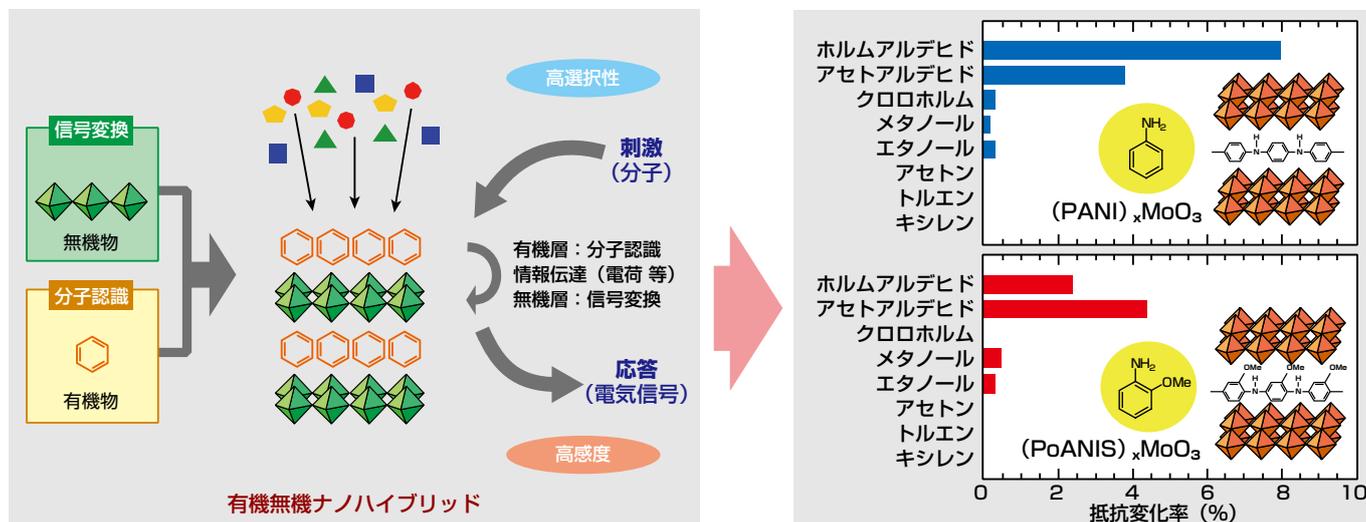


図 有機無機ナノハイブリッドセンサーのコンセプトおよび作製した有機/酸化モリブデン薄膜素子のVOCに対する応答感度

ナノ技術を活用した光触媒開発

無意識のナノ技術

空気・水の浄化、汚れ防止(セルフクリーニング)、抗菌といった光触媒機能を持つ酸化チタン(TiO_2)は、以前から顔料として白いものすべてに使われています。酸化チタンは紫外線を強く吸収するので、化粧品などにも使われています。

1990年代に光触媒としての実用化が始まって、20nm以下の酸化チタン粒子が高活性であることがわかりました。微粒子化による表面積の拡大や、光吸収で生じた電子や正孔の表面への移動距離が短縮することなどがその原因と考えられます。光触媒は、身近で使われる最初のナノ粒子かもしれません。

ナノ技術を活用した高性能化

吸着性向上：光触媒の効果は、光照射下で表面にできるOHラジカルなどの活性酸素種による作用と考えられて

います。環境負荷物質を除去するには、まず光触媒表面に接触しなければなりません。そこで吸着能力がポイントになります。夜間、光の当たらない光触媒は機能しませんが、吸着力で汚染物質を引き留めれば、夜明けを待って処理できます。

高分子を鋳型として作るマイクロメソ孔シリカ多孔体は揮発性有機化合物(VOC)を大量に吸着します。吸着も速いので、これに光触媒を担持する(乗せる)研究を進めています(図A)。

選択性向上：OHラジカルなどは酸化力が大きいために、近くの有機物を無差別に攻撃します。目的のものだけ壊せると処理効率は上がるので、微細構造、酸・塩基性、親水・疎水性などを制御することで、特定の物質への選択性を得ようとしています。炭素層の付加やアルキルシラン修飾によって疎水性とした表面(図B)は、VOCの分

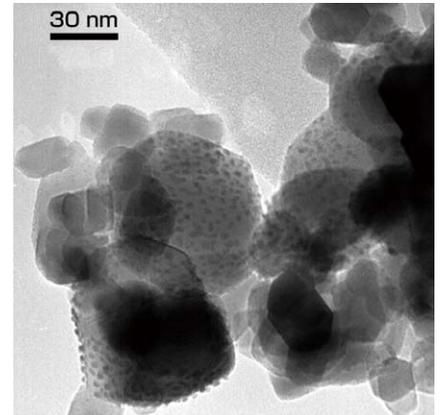


写真 光電着法で調製したパラジウム担持酸化チタン

解効率を高めることを確認しました。更にナノポッドと呼ぶ特定の構造を作ることを検討しています(図C)。

光触媒であることを利用した光電着法を用いると、ナノサイズの金属粒子を高分散で担持することができます。パラジウム担持酸化チタン(写真)で塩化ビニルの完全酸化が可能になり、銀(Ag)担持では安定な亜酸化窒素を分解できるようになりました。この配置を逆にすることで、新たな機能も期待されます(図D)。

光利用効率向上：金属担持でも電子-正孔の電荷分離が向上し、光利用効率も向上しますが、室内でも酸化チタンを有効に機能させるには可視光応答化が必須です。現在、最も有効な窒素ドープは、酸化チタンのアンモニア気流中処理で得ていました。産総研では窒素を含むチタン錯体を焼成することで、光触媒中の窒素濃度を均一に高め、より高活性とすることに成功しました。

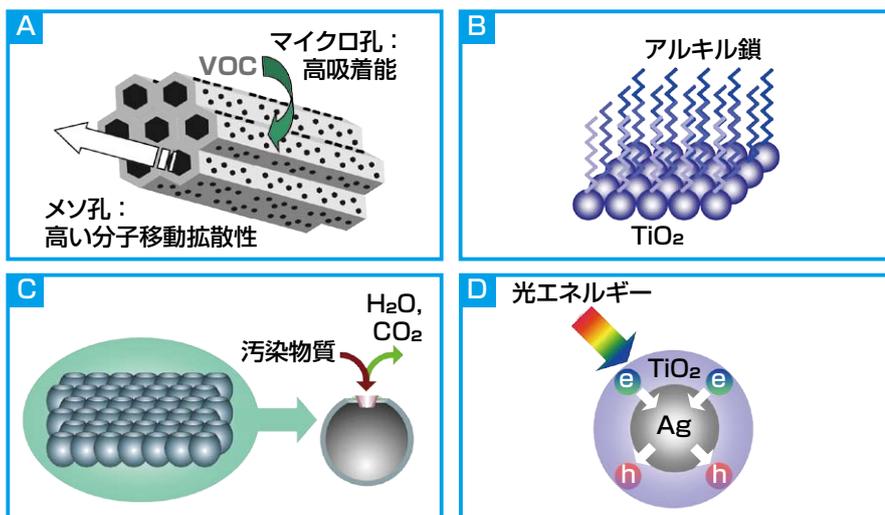


図 三次元構造制御による光触媒の高性能化
A：マイクロ-メソ孔シリカ多孔体吸着剤の利用
B：表面改質による選択性向上(ここでは疎水化によるVOC分解活性改善)
C：分子認識機能を持つナノポッド(TiO_2 中空粒子の集合体)
D：コアシェル構造光触媒(金属担持の逆で、活性酸素生成効率向上や電子貯蔵を狙う)

環境管理技術研究部門

竹内 浩士