ナノ多孔質材料を用いたマイクロセンサ

上野 祐子*

*NTT マイクロシステムインテグレーション研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1)

Microfluidic Device for Detection of Environmental Gases Using Nano-porous Silica

Yuko UENO*

*NTT Microsystem Integration Laboratories (3-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0198)

Key Words: μ -TAS, Porous Materials, Gas Sensors

1. はじめに

固体表面および界面は、気相、液相、固相に続く物質の第四の相とも呼ばれる。片側に反発力を及ぼす原子が存在しないという表面特有の構造は、特異な電気的、機械的、化学的性質を示すため、他の相の研究とは異なる表面分析法や加工技術を必要とし、新しい科学の発展を促してきた。ところで近年、表面に囲まれた空間(細孔)を有する多孔質材料の研究が盛んである。体積に対する表面積が桁違いに大きくなるだけでなく、分子サイズに近いナノメートルサイズの細孔においては、細孔空間内の分子・原子は、2次元平面上のそれとも異なる特異な挙動を示すようになる。ナノ多孔質材料は、この特異な挙動を利用して、気相・液相の物質の吸着や触媒担体などの反応の場、また次世代エレクトロニクス、フォトリソ材料の設計指針となるようなナノ構造構築の場として広い応用が期待されている¹⁾。

一方、分析科学の分野においては、 μ -TAS(micro-Total Analysis Systems)というマイクロデバイスを用いた微量分析システムの研究が盛んである。これは、小さなチップ上で分離・前処理・測定・検出という分析工程をすべて行うための機能を集積化するものであり、試料が微量ですむだけでなく、分析時間の短縮、分析コストの低減がはかれ、また1つのチップで多成分分析も可能である。さらに感度や分解能についても、デバイスの微小化効果により体積比以上の特性向上が期待できるといった利点がある²⁾。

マイクロ分析システムとナノ多孔質材料を組み合わせれば、ナノ多孔質材料の細孔構造や化学的性質における高い制御性を利用して、デバイスの構造を複雑にすることなく検出対象に特化した機能を分子レベルで制御することが可能となる。我々は、ナノ多孔質材料を用いて、環境中の有害ガスを検出するマイクロセンサの開発を行っている。本稿では、これらの例について紹介する。

2. メソポーラスシリカを用いた微小フローデバイスによる BTX ガス検出

メソポーラスシリカは、界面活性剤やブロック共重合高分

子などの超分子を鋳型として合成され、サイズが均一なメソ孔(2-50nm)が周期的に並んだ細孔構造を有する。合成方法によって周期構造や細孔サイズが制御できることや、分子サイズの細孔を有することから、近年活発に研究がなされている。またシリカのような無機多孔質材料は、加熱によって妨害物質や分解物を発生しにくいことから、メソポーラスシリカは加熱脱着によりガスを回収するためのガス吸着剤としても優れている。

一方、大気汚染問題では、BTX と呼ばれるベンゼン、トルエン、およびキシレンが特に注目されている。これらは ppb レベルの低濃度においても発ガン性や脳神経系への深刻な影響を及ぼす恐れがある上、その毒性は物質によって大きく異なっている。その発生源は大部分が自動車の排気ガスに由来するため、時間や場所によって濃度変化が大きく、従来の手法では毒性の異なるガスの暴露量を正しく評価・予測することが難しい。そこで我々は、フィールド計測用装置を目指した、小型・高感度・高選択性を有する BTX 検出システムの実現を目的とし、ppb レベルの検出限界を有する微小フローデバイスの開発を行ってきた³⁾。

微小フローデバイスは、それぞれパイレックスおよび石英基板を用いて作製した、1 cm×3 cm 角の濃縮セルと検出セルより構成される(図1)。各セルにはガスを流すための微小な流路を形成し、セルの間はテフロンチューブで接続した。試料ガスはまず濃縮セルに導入され、流路内に充填した吸着剤にガスを吸着濃縮した後、流路の外側に蒸着した薄膜ヒーターに通電して(到達温度約 200°C)ガスを加熱脱着し検出セルに導入する。検出セルは両端に光ファイバが固定されており紫外光源および紫外分光器に接続されている。加熱脱着した濃縮ガスは検出セルに導入され、流路内雰囲気中の紫外吸収スペクトルを測定する。得られたスペクトルの特性ピークおよびピーク強度から、ガスの同定および定量を行う。加熱脱着により吸着剤は再生され、繰り返し測定することができる。ここで、濃縮セルに充填する吸着剤には、メソポーラスシリカ(SBA-15)(文献2に従って合成)または市販のアモルファスシリカ(SDP 関東化学㈱)を用いた。

まず、この微小フローデバイスを用いて、BTX の例とし

図1 微小フローデバイスと周辺装置の見取り図
左囲みは濃縮セルに導入した吸着剤
SBA-15およびSDPのTEM写真

てトルエンの検出を行った。その結果、10 ppb の検出限界を達成した。ガスを濃縮しない場合の本デバイスを用いたトルエンの検出限界は約 100 ppm であり、ナノ多孔質材料の濃縮効果によって約 5 桁低濃度の検出限界を達成した。同様にベンゼン、キシレンについても同様な原理で検出可能なことを示した。各物質の測定スペクトルには特徴的な数本のピークが観測され、ガス種の同定が可能であることが示された⁵⁾。

次に、BTX 混合ガスの分離検出を行った。吸着剤には SBA-15 を使い、市販のポーラスガラス (CPG 00075 C, CPG Inc.) および SDP を用いた場合と比較した。まず、各吸着剤の形状および表面の化学状態を調べた。窒素吸着等温線の測定から、SBA-15 は平均直径 7 nm のメソ孔および 1 nm 以下のマイクロ孔を持ち、CPG は 10 nm のメソ孔のみを、SDP はマイクロ孔のみを有することが分かった。また顕微赤外反射スペクトルの測定から、SBA-15 と SDP は表面の孤立シラノール基が比較的多く存在し、CPG は表面の孤立シラノール基がほとんど無いことが分かった。

試料ガス (ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン各 30 ppm 混合ガス) を吸着させた後、流路の外側に蒸着した薄膜ヒータに通電してガスを加熱脱着し、検出セルで、脱着開始時 ($t = 0$) から 2.5 s ごとの流路内ガスの吸収スペクトルを測定した。ベンゼン、トルエン、*o*-キシレンの単成分のスペクトルを B、T、X とすると、混合ガスのスペクトル M は $M = \alpha B + \beta T + \gamma X$ で表せる。B、T および X にはそれぞれ 30 ppm の検出スペクトルを用い、実測された M における係数 α 、 β および γ を計算により求め、吸着剤による検出特性の差異を比較した。

図 2 は、脱着開始時 ($t = 0$) から 2.5 s ごとの検出スペクトルにおける α 、 β および γ をプロットしたものである。脱着温度の違いから、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレンの順に時間で分離検出されることが分かった。ここで、SBA-15 と SDP ではシグナルが得られたが、CPG ではシグナルがほとんど得られなかった。芳香族分子とシリカ表面との吸着は、表面のシラノールとベンゼン環の π 電子との相互作用による物理吸着であることが示唆されているが⁶⁾、孤立シラノールをほとんど持たない CPG は、BTX の吸着剤として不適

図2 SBA-15(上)とSDP(下)を吸着剤に用いた場合の、加熱脱着開始時($t = 0$)から2.5秒ごとの検出スペクトルにおける α (ベンゼン)、 β (トルエン)および γ (*o*-キシレン)成分の時間変化の比較

切であることが示された。さらに、検出特性の形状は、SBA-15 と SDP で異なることが示され、SBA-15 のほうが BTX の差が大きく分離特性が良いことが分かった。この両者の表面の化学状態はあまり差が無いことから、分離特性の向上は、均一な細孔構造に由来すると考えられる⁷⁾。以上から、検出シグナル強度の向上には、BTX ガスが吸着しやすい表面状態が必要で、BTX ガスの加熱脱着による分離特性を向上するには、細孔の形状が重要であることが分かった。

将来はこれらの材料特性の制御により、デバイスとしての特性向上を目指す。

3. 多孔質ガラス基板を用いた NO₂ ガスセンサ

多孔質ガラスは可視光領域で透明であるため、光検出への応用に適しているが、粉末では散乱が大きく、薄膜では絶対量が少ないという課題がある。粉末や薄膜状の多孔質材料が多いなかで、バイコールガラスは1 mm 厚の基板状に加工でき、透過分光法にも十分応用できる。

田中らは、1 mm 厚、8 mm 角、平均細孔径 4 nm のバイコールガラスの多孔質ガラス基板中で起こる NO₂ 選択着色反応を利用して ppb レベルの NO₂ 検出が可能なガスセンサ素子を開発した⁸⁾。NO₂ ガスは、BTX と同様に、重要な大気汚染物質として規制されている。この NO₂ 選択着色反応は、溶液中で用いられているザルツマン反応⁹⁾ に類似の反応であり、NO₂ とのみ選択的に反応してアゾ色素を生成する 2 種類の試薬を用いる。この試薬(スルファニル酸と *N*, *N*-ジメチルナフチルアミン)を予め多孔質ガラス基板中のナノ細孔表面に固定しておき、NO₂ ガスが存在する雰囲気暴露すると、細孔表面に吸着した NO₂ ガスと選択的に反応して多孔質ガラス基板が着色することが分かった(図 3)。この着色の度合いを吸光度の変化として測定することで、暴露した NO₂ 濃度に換算することができる。しかし、ナノ細孔中で起こる反応機構については、溶液中との差異などの含めて未解明の部分が多かった。そこで我々は、近赤外ラマン分光法を用いて、ナノ細孔中の NO₂ 選択反応により生成したアゾ色素の構造解析を行った¹⁰⁾。近赤外ラマン分光法は、多孔質ガラス基質の妨害を受けにくく、また蛍光の影響を大幅に減少できる利点がある。この多孔質ガラス基板の半面にマスクをし、マスクのない半面のみを大気中の NO₂ に暴露し

た。暴露後の試料のマスク境界近傍において、近赤外励起ラマンスペクトルを数箇所にもわたって測定した。着色反応生成物のアゾ色素は、1600 cm⁻¹ 付近に強度の強いピークを示すので、このピーク強度から多孔質ガラス基板中におけるアゾ色素の濃度マップを作製した。アゾ色素濃度から、着色反応の進行の度合いを見積もることができる。暴露時間の増加に応じて、マスク下においても着色反応が進行していく様子が見られた。これは、反応対象の NO₂ ガスが、基板表面からナノ細孔を通じて基板中に拡散していくことを示している。暴露 10 日後においても、マスク境界から約 500 μm より遠い距離では、反応はほとんど進行しなかった。これから、NO₂ ガスはナノ細孔中において、表面から約 500 μm (基板の厚みの半分)より遠い距離には拡散しないことが分かった¹¹⁾。

次に、多孔質ガラス基板中と重メタノール溶液中において生成したアゾ色素の近赤外ラマンスペクトルを測定し、ナノ細孔中とバルク中における反応生成物の構造の差異について解析した。最も強度が強い 1600 cm⁻¹ 付近のピーク(フェニル基の CC 伸縮振動)はナノ細孔中のほうが溶液中と比較して半値幅が 3 cm⁻¹ 程度広いことが分かった。これから、フェニル基の π 電子はナノ細孔壁上の表面シラノール等と相互作用するが、その強さは重メタノール溶液中における溶媒との相互作用よりも強いことが分かった。よって、ナノ細孔中では、アゾ色素は表面に対して平面的に吸着し、細孔内で凝集しているものは少ないと考えられる。この吸着構造は、骨格構造が類似したいくつかのアゾ色素においても同様であることが確認された。

以上から、比表面積の大きな多孔質ガラス基板を用いれば、生成するアゾ色素の濃度を高くでき、高感度化が図れるものと考えられる。このような材料の濃縮機能やデバイス構造の工夫(ATR(全反射吸収測定法)など)により検出信号強度を

図3 NO₂ ガス暴露前後の多孔質ガラス基板の写真と NO₂ 選択反応試薬および生成物の構造式。

2桁向上できれば、数100 μm の厚みを必要とする基板状の材料に制約されず、数 μm 程度の薄膜多孔質材料で同様の測定が可能となり、光検出系とあわせて微小デバイス上に集積化できる可能性が期待できる。

4. ま と め

以上、ナノ多孔質材料を用いた環境ガスマイクロセンサの例について具体的に紹介した。また、センサに用いるナノ多孔質材料の解析から、細孔構造や表面の化学的性質をうまく制御することにより、物質選択性や感度の制御が可能であることが示された。ナノ多孔質材料の制御や解析技術は、2次元表面で培われた分析法や加工技術に基づいて発展していくと考えられ、今後ナノ多孔質材料の応用分野が飛躍的に広がるものと期待できる。

(2002-8-28 受理)

文 献

1) たとえば中浜精一；高分子, 50 (5), 296 (2001)
下村政嗣；高分子, 50 (5), 296 (2001)

2) マイクロ化学分析システム調査専門委員会(編)；“マイクロ化学分析システム(μ -TAS)技術動向”，電気学会技術報告書，東京，第812号，(1999)
3) Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto and O. Niwa；*Anal. Chem.*, 73 (19), 4688 (2001)
4) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky；*J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024 (1998)
5) Y. Ueno, T. Horiuchi and O. Niwa；*Anal. Chem.*, 74 (7), 1712 (2002)
6) たとえば V. Ya. Davydov, in *Adsorption On Silica Surfaces*, ed. E. Papirer, p. 35, (Marcel Dekker, Inc. 2000).
7) Y. Ueno, T. Horiuchi, M. Tomita, O. Niwa, H-S. Zhou, T. Yamada and I. Honma,；*Anal. Chem.*, in press.
8) T. Tanaka, T. Ohyama, Y. Y. Maruo and T. Hayashi；*Sensors and Actuators B*, 47, 65, (1998)
9) B. E. Saltzman；*Anal. Chem.*, 26, 1949 (1954)
10) Y. Ueno, K. Ajito, Y. Y. Maruo, O. Niwa, K. Torimitsu and T. Ichino；*Appl. Spectrosc.*, 55 (9), 1151 (2001)
11) Y. Ueno, K. Ajito and Y. Y. Maruo；*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (11), 2341 (2002)