

1. 研究の背景 我々の研究グループでは、材料の様々な機能性を向上させるために、ナノからサブミリオーダーまでの幅広い大きさの細孔構造をコントロールする技術を構築してきました。その手法の1つに、ポリマー（ポリメタクリル酸メチル (PMMA)) 球状微粒子をテンプレートとして利用する方法があります。例えば、メカノフュージョン処理により PMMA 球状微粒子表面にセラミック粉末を均一コーティングして得られた複合粒子を熱処理すると、PMMA が熱分解され、極めて高品質なセラミック中空粒子が得られます<sup>1)</sup>。また、PMMA 球状微粒子からなるテンプレート膜を利用してゾルーゲル法により作製した多孔質 SnO<sub>2</sub> 膜は、H<sub>2</sub> や NO<sub>x</sub> を高感度検知できるガスセンサ材料となることも報告しました<sup>2)</sup>。本発表では、これら多孔質材料の設計手法を利用して得られた機能性材料の様々な応用展開を紹介します。

## 2. 研究の概要

①固体電解質式 CO<sub>2</sub> センサ：ナトリウムイオン導電体表面の Au 作用極上に、上述した多孔質 SnO<sub>2</sub> 膜とほぼ同様の手法（以下、ゾルーゲル法）により多孔質炭酸塩膜（Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : BaCO<sub>3</sub> = 1 : 2（モル比））を取り付けた固体電解質式 CO<sub>2</sub> センサは、従来の緻密炭酸塩膜を用いたセンサに比べて高速応答・回復が可能であることを明らかにしました。

②蛍光式ガスセンサ：本センサのガス感応膜（Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO を添加した多孔質 SnO<sub>2</sub> 膜）も、ゾルーゲル法によりアルミナ基板上に作製しました。その膜に紫外線を照射した状態でアセトンや水蒸気をガス雰囲気中に導入すると、その蛍光強度が変化することを見出しました。現在、この新しいガス検知方式のガスセンサの作動メカニズムの解明や性能の改良を行っています。

③グルコースセンサ：緻密 Pt 電極上に PMMA テンプレート膜を製膜し、その粒子間空隙に電解析出法（塩化白金酸水溶液中）により Pt を析出することにより、多孔質 Pt 膜が作製できます。その膜に、グルコースオキシダーゼ（酵素）を固定化することにより、比較的良好にグルコースセンサとして作動することを明らかにしました。

④リチウムイオン2次電池用負極：③とほぼ同様の手法により金属基板表面に多孔質 Co 膜を作製し、その表面にリチウムイオン2次電池の負極活物質である Sn を電解析出しました。得られた Sn/多孔質 Co 電極は、Sn のみの電極に比べて安定した充放電サイクル特性を示すことがわかりました。

⑤骨代替セラミックス材料：ヒドロキシアパタイト粉末と PMMA 球状微粒子からなるスラリーを用いてスリップキャストによりグリーン成型体を作製したのを熱処理すると、比較的高強度な多孔質骨代替材料が得られます。このような多孔質材料を骨欠損部に移植すると、時間とともに細孔内に正常な骨や血管の細胞が入り込み、骨と一体化すると考えられています。

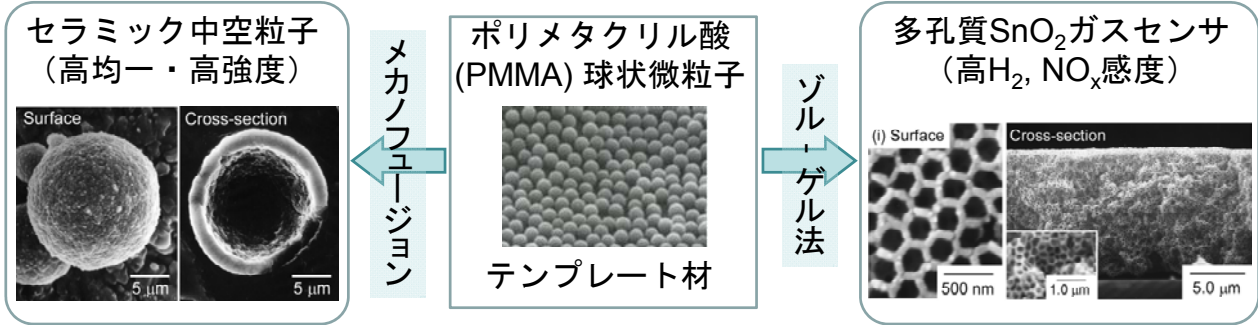
## 3. 研究の応用展開

以上のように、本法により細孔をコントロールすることにより種々な機能性材料を高性能化することができます。今後は、この細孔構造に規則性メソ細孔を組み合わせ高機能反応場を構築したり、反応安定性や耐久性、機械的特性を改良することにより、実用性を高めていく予定です。

文献

1) T. Kato et al., *J. Mater. Sci.*, **37**, 2317 (2002)., 2) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **106**, 580 (2005).

# 1. 研究の背景 (サブミクロン~ミクロンサイズの精密細孔制御)



# 2. 研究の概要 (多孔質構造の導入による機能性材料の特性改善)

### ① 固体電解質式CO<sub>2</sub>センサ

Li<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub> 膜 (検知極補助層, Li:Ba = 1:1)

作製: ゾルゲル法 (PMMA直径: 1.5 μm)

CO<sub>2</sub>に対する高速応答・高速回復の実現

応答回復特性 (400°C)

高速応答 高速回復 (a) 多孔質膜

(b) 緻密膜 (比較)

### ④ リチウムイオン二次電池用負極

mp-Co電極 Sn(L)被覆mp-Co電極

スズの電解析出

作製: 電解析出法 (PMMA直径: 800 nm)

Sn(L): 10 mA cm<sup>-2</sup>, 2 min

Sn(S): 2 mA cm<sup>-2</sup>, 10 min

比較的良好な充放電サイクル特性を実現

### ② 蛍光式ガスセンサ

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 添加 SnO<sub>2</sub> 蛍光膜の代表的な構造 (蛍光中心: Eu)

作製: ゾルゲル法 (PMMA直径: 400 nm)

アセトンや湿度に応答する新しい光学式ガスセンサの創製

応答回復特性

励起波長: 260 nm 測定波長: 588 nm

(a) 20 mol% MgO添加SnO<sub>2</sub> (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.5 mol%)

(b) 50 mol% MgO添加SnO<sub>2</sub> (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.5 mol%)

### ⑤ 骨代替セラミックス材料

ヒドロキシアパタイト (HA) 多孔質体

気孔率 (理論値)	70.0%
気孔率 (実験値)	51.7%
開気孔率	28.2%
閉気孔率	23.5%

作製: スリップキャスト法

水性スラリーの成分

HA, PMMA球状微粒子 (平均直径: 90 μm)

少量添加物 (ポリエチレングリコール (消泡剤), ポリビニルアルコール (バインダー), ポリカルボン酸アンモニウム (解膠剤))

比較的高い圧縮強度 (10.3~20.4 MPa) を達成

### ③ グルコースセンサ

多孔質Pt電極 (電解析出法)

作製: 電解析出法 (PMMA直径: 800 nm)

4 g dm<sup>-3</sup>酵素グルコースオキシダーゼ含有液を電極表面に直接滴下後, 乾燥 (滴下量: (a) 5 μL, (b) 3 μL, (c) 1 μL)

酵素電極

グルコース応答特性

高グルコース応答を達成

# 3. 研究の展開

