

低濃度ガスやニオイの常時モニタリング ～糖尿病の早期発見に向けて～

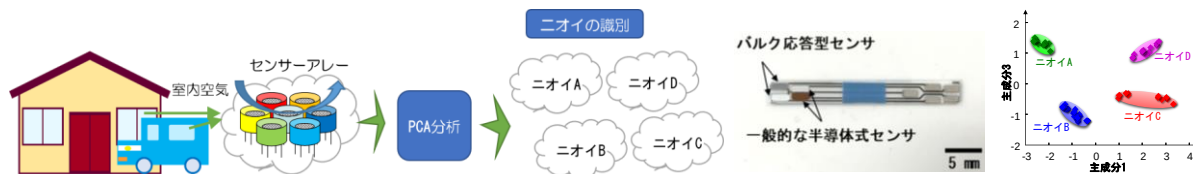
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
極限機能材料研究部門 電子セラミックスグループ
研究グループ長 増田佳丈

2024年9月10日

グループでは、素子開発、センサアレイ、データ解析による ニオイ識別技術開発まで一貫通貫の研究開発を実施

産総研プレス発表 2019年「生活空間のニオイモニタリング」

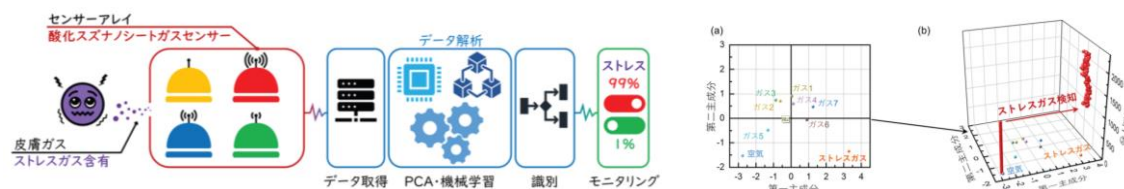
湿度の影響を受けにくいバルク応答型センサによる、PCA解析/ニオイ識別特性の向上



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

産総研プレス発表 2022年「ストレスのモニタリングが可能なセンサーアレイを開発」

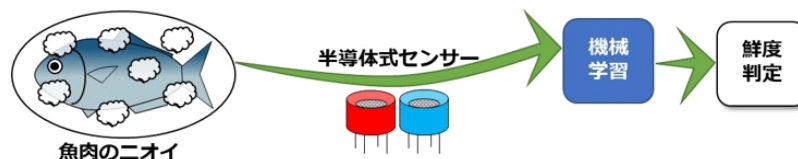
緊張により発生するストレスガスを機械学習により識別



https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20220825/pr20220825.html

産総研プレス発表 2023年「ニオイから魚肉の鮮度を判定するセンシング技術を開発」

8種類の半導体式センサを搭載したセンサアレイを開発し、正答率 0.954 を実現

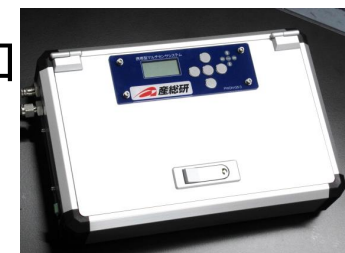


https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20230821/pr20230821.html

- ・セラミックスナノ材料を用いた半導体式ガスセンサによる低濃度ガス検知
- ・複数のセンサからのデータ解析によるガス・ニオイの識別

低濃度ガス検知に強み

「糖尿病マーカーのアセトン40 ppt検知実現（世界最高値）」

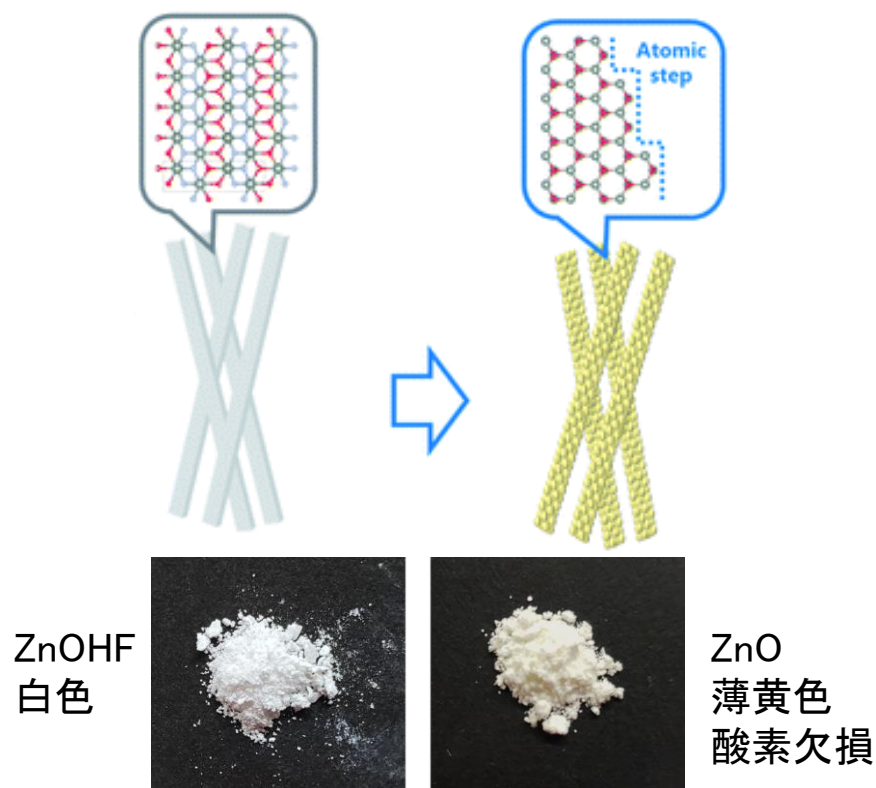


<https://unit.aist.go.jp/ifm-ri/ja/groups/eceram.html>

➡ 今回は素子開発について紹介

糖尿病のマーカーとして、呼気、皮膚ガス中のアセトンガスの検知が求められている
糖尿病患者の呼気中のアセトン、健康者より高く、約1.8 ppmを上回る程度である[1]、[2]。
また、糖尿病患者の皮膚ガス中のアセトン、健康者より高く、約 188 ± 17 ppbである[3]。

ZnOHFを合成 多孔質ZnOへ変性



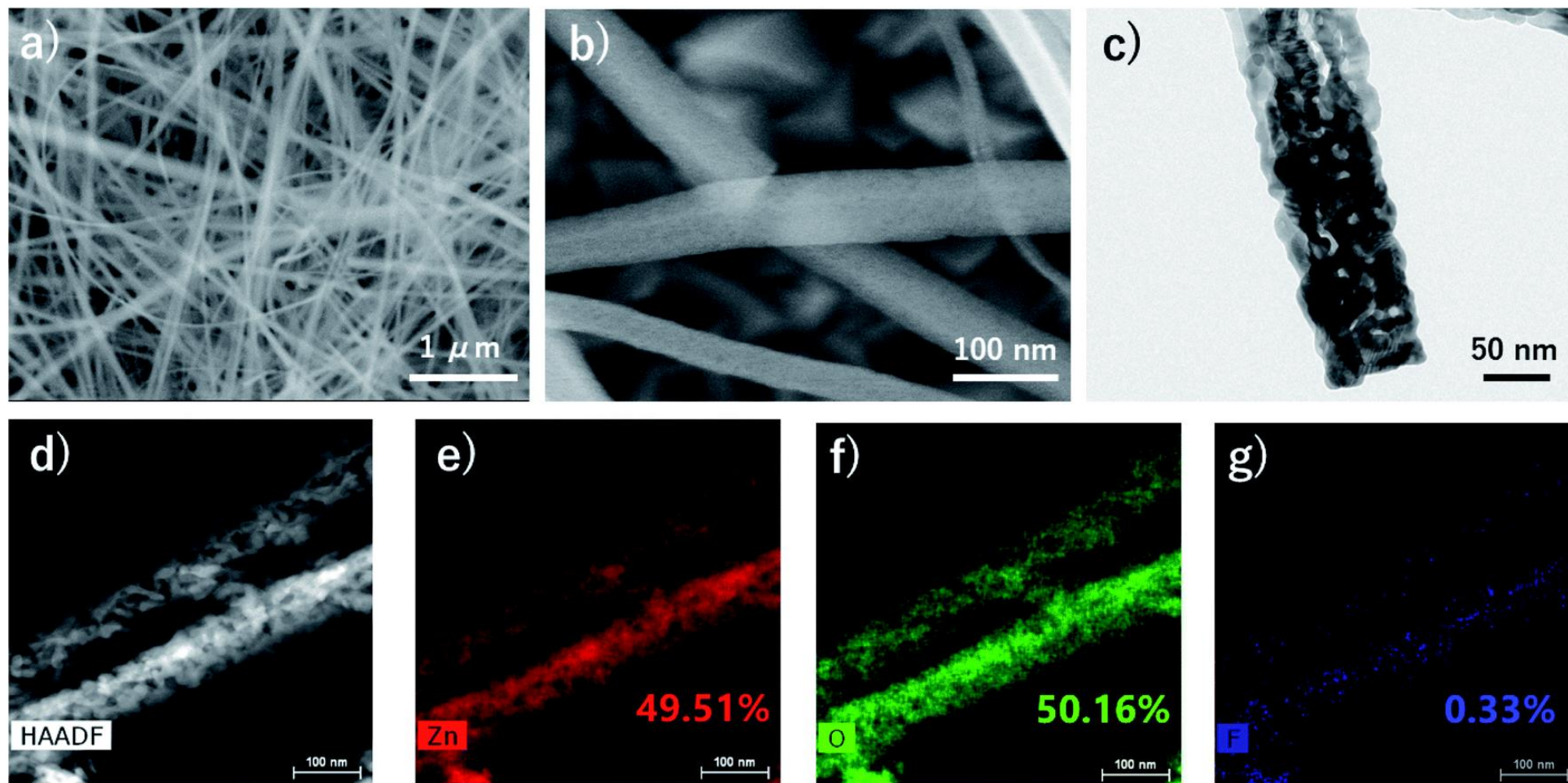
【特許】 特願 2022-79490、増田 佳丈、Kim Kyusung、崔 弼圭、伊藤 敏雄

[1] Sens. Actuators B Chem, 304, 127274–127285 (2020), [2] ACS Appl. Mater. Interfaces., 12, 35688–35697 (2020)

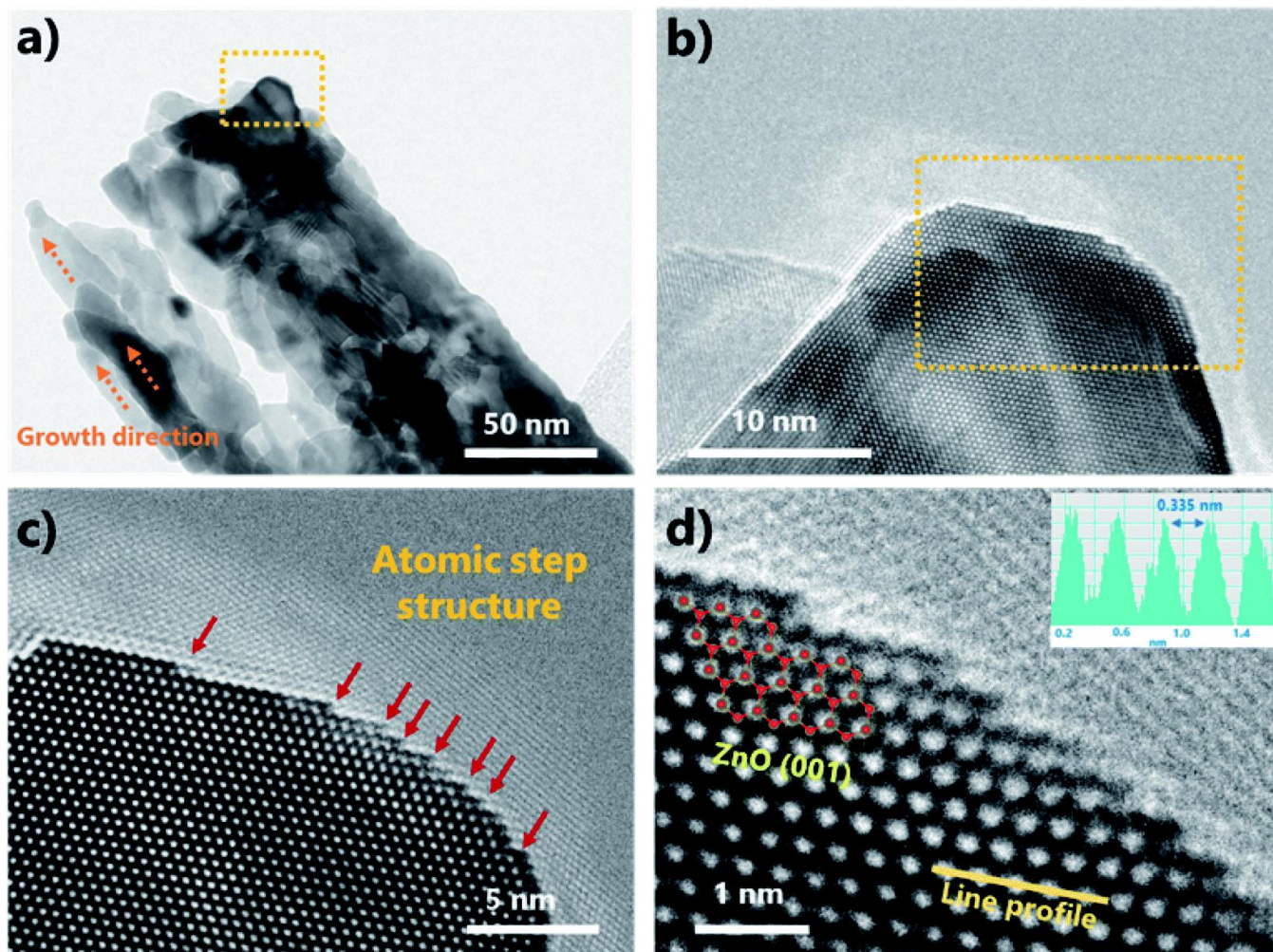
[3] N. Yamane, et al., Clin. Chim. Acta, 365, 325–329 (2006)

K.S. Kim, P.G. Choi, T. Itoh, Y. Masuda, *J. Mater. Chem. A*, 10, 13839–13847 (2022)

多孔質ZnOナノベルト



多孔質ZnOナノベルト



表面凹凸
ステップ、テラス、キンク

→【表面反応のサイト】
アセトン分子の吸着サイト
酸素の供給、
アセトンの酸化反応

ZnOの(001)結晶面
面間隔 0.335 nm

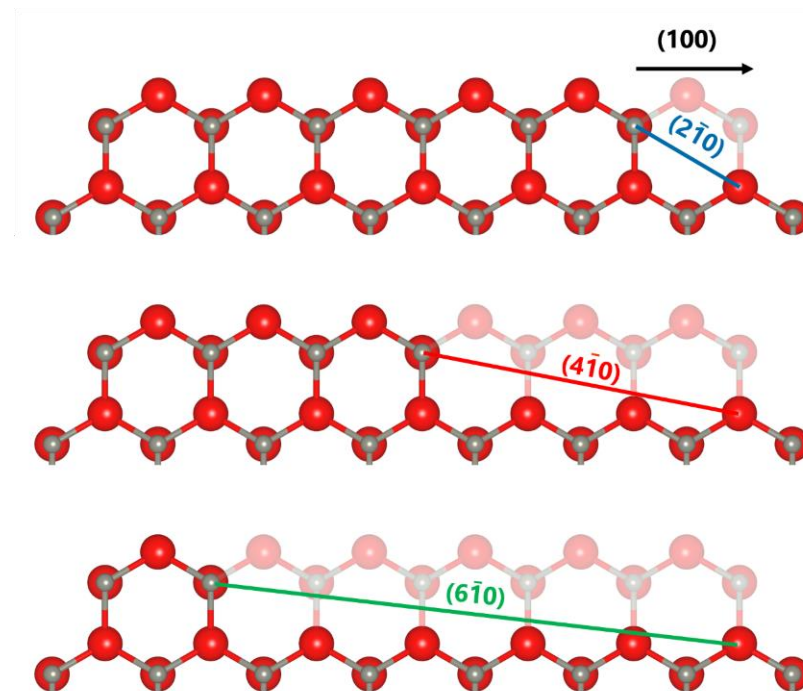
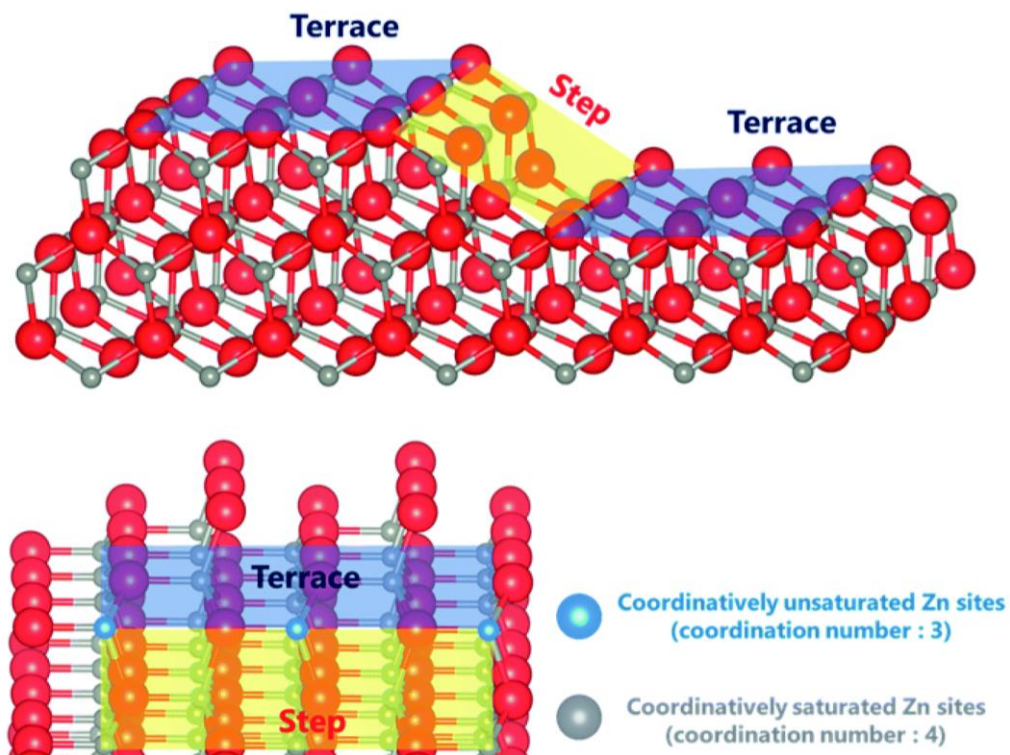
多孔質ZnOナノベルト

通常、Znは4つのOと結合するが、**ステップのエッジのZn**は3つのOのみと結合し、ダングリングボンドができる。
→アセトンの吸着・酸化反応において**活性なサイト**となり得る

表面凹凸
ステップ、テラス、キンク

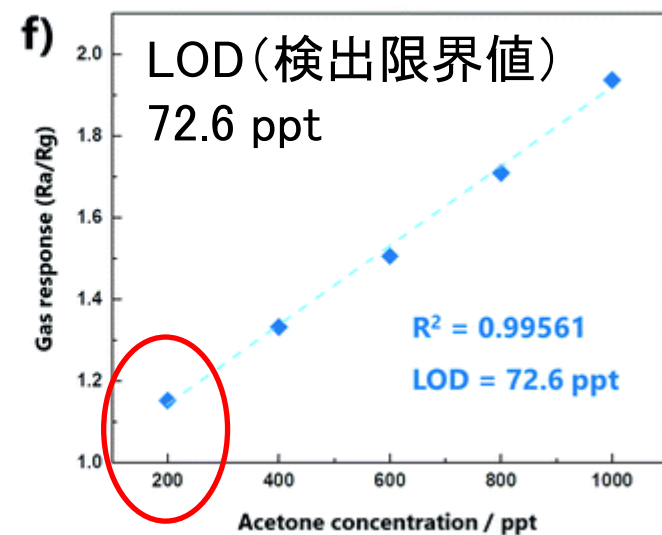
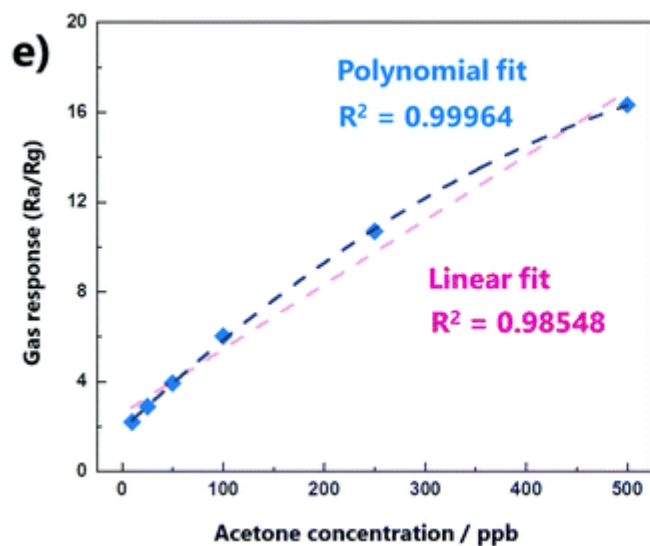
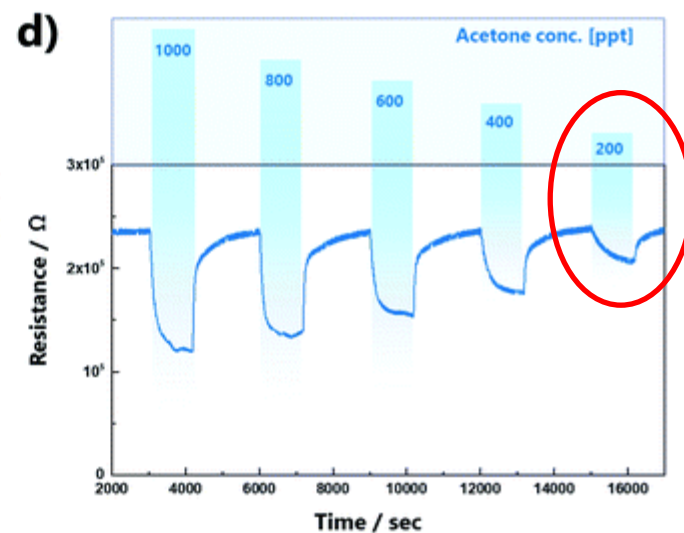
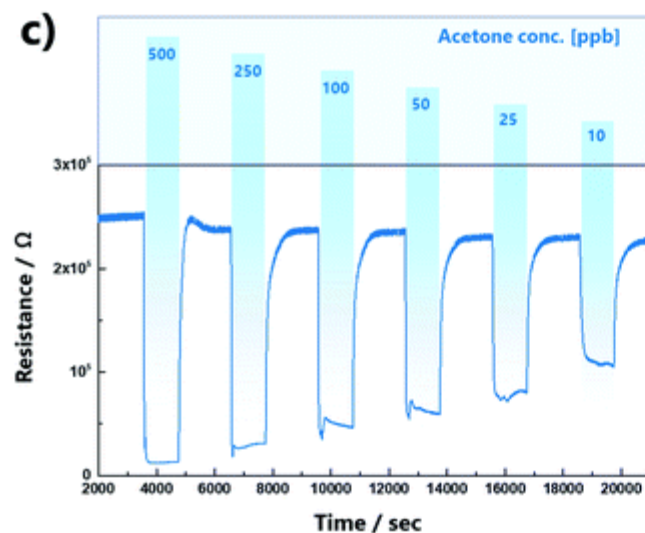
→【表面反応のサイト】
アセトン分子の吸着サイト
酸素の供給、
アセトンの酸化反応

e)

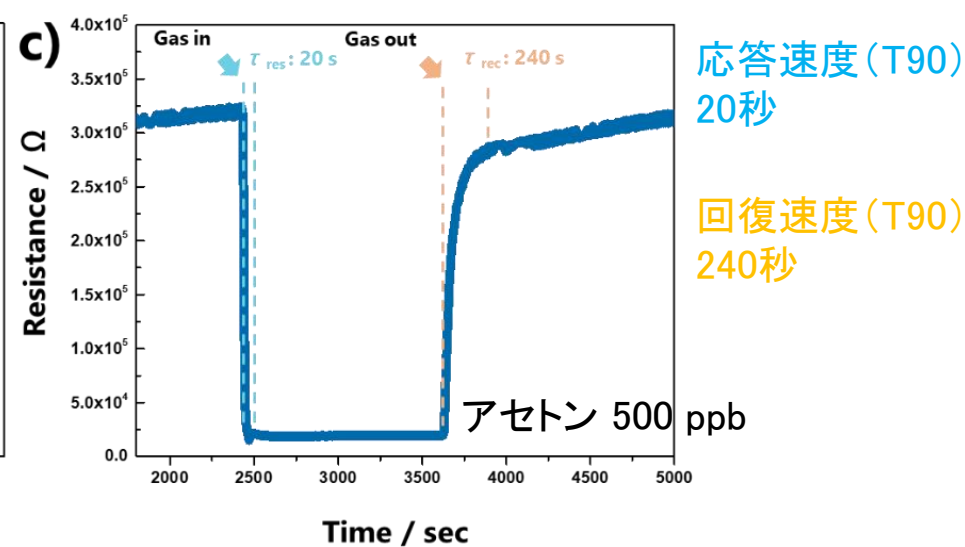
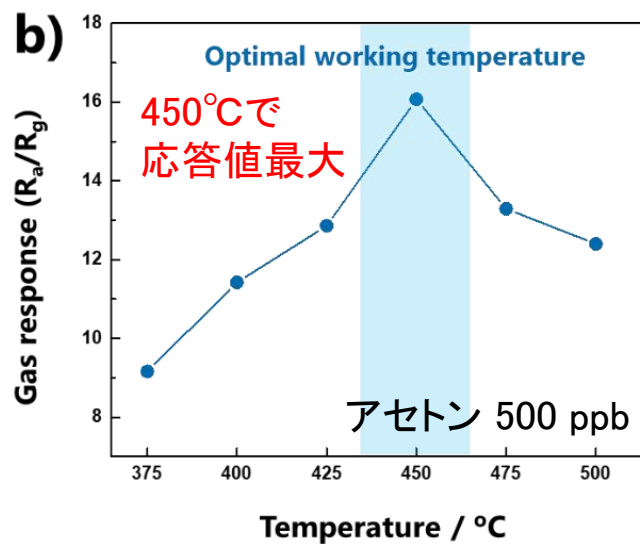
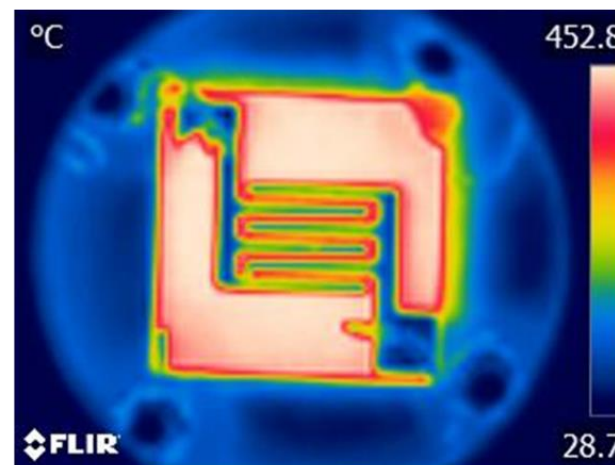
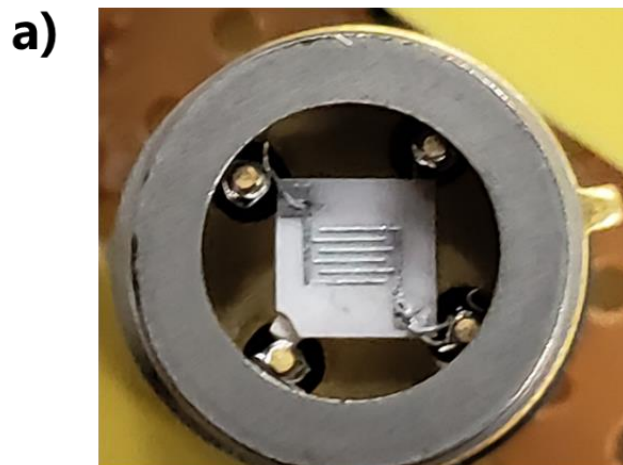


多孔質ZnOナノベルト

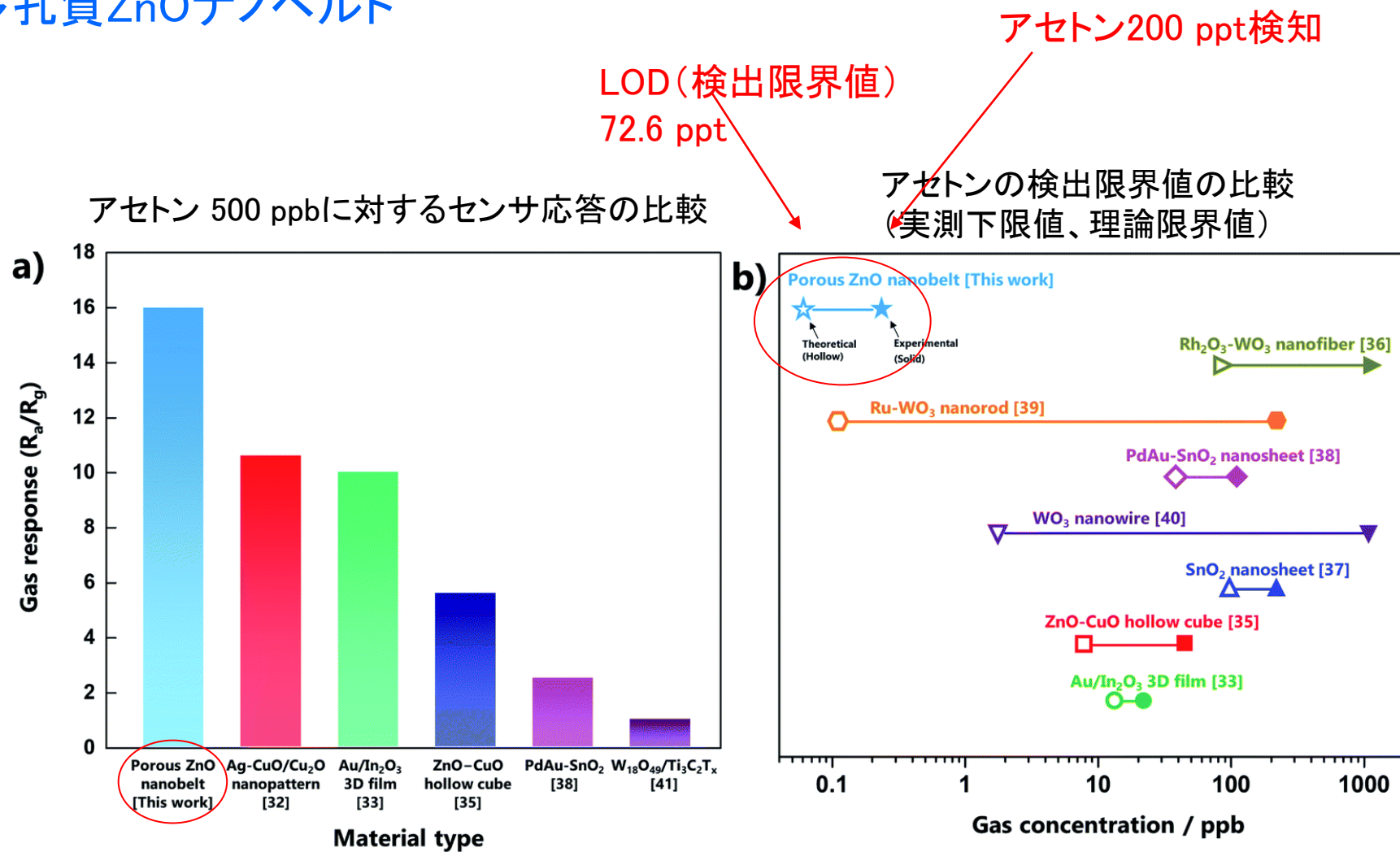
アセトン200 pptの検知を実現



多孔質ZnOナノベルト



多孔質ZnOナノベルト

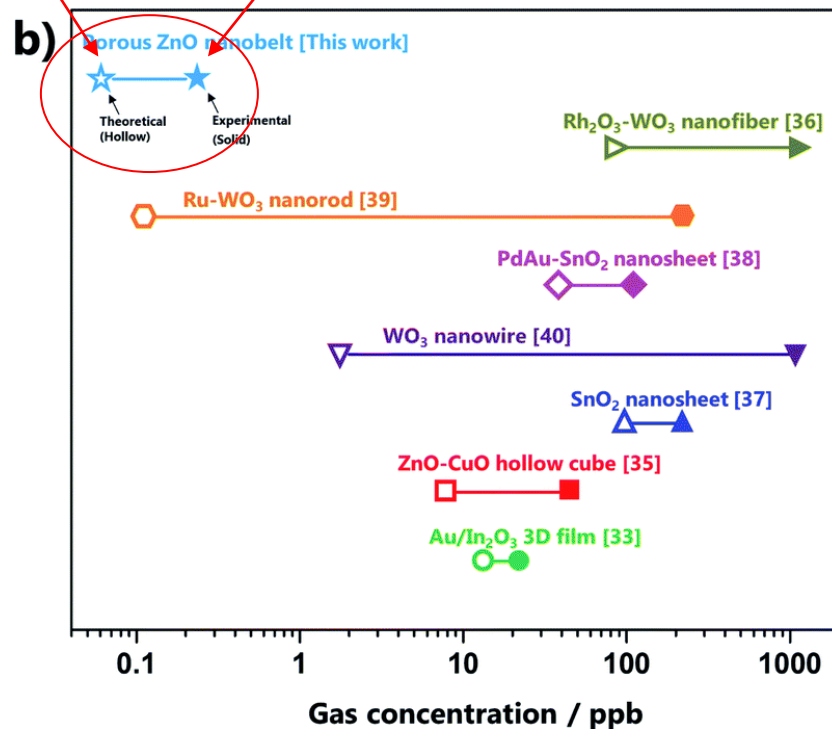


【ターゲットとしている糖尿病患者のアセトン濃度】
皮膚ガス中のアセトンは、健常者より高く、約 188 ± 17 ppb

多孔質ZnOナノベルト

LOD (検出限界値) アセトン200 ppt検知
72.6 ppt

アセトンの検出限界値の比較
(実測下限値、理論限界値)



アセトン500 ppbで
応答15.98

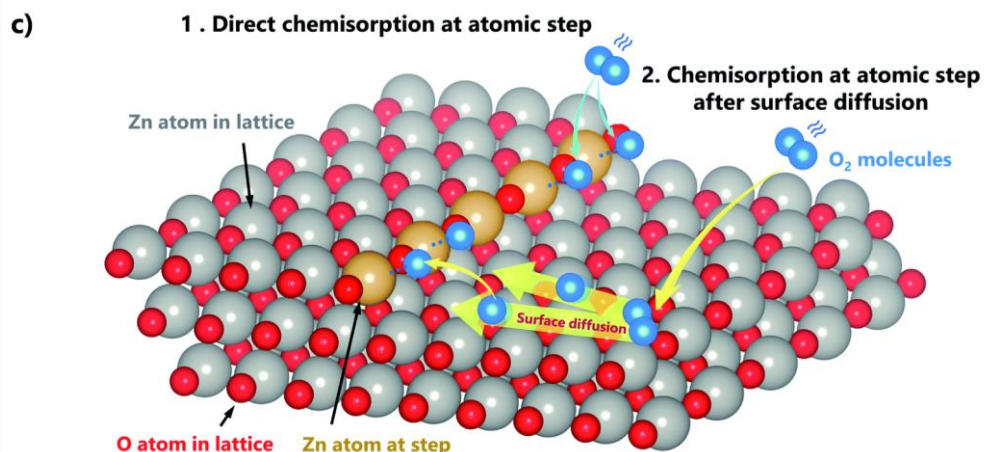
アセトン200 ppt検知
LOD (検出限界値)
72.6 ppt

アセトンの検出限界値の比較
(実測下限値、理論限界値)

Material	Conc. [ppb]	Gas response	Experimental / Theoretical LOD [ppb]	Ref.
Porous ZnO nanobelt	500	15.98	0.2 / 0.072	This work
Ag-CuO/Cu ₂ O nanopattern	500	10.6	125 / -	[32]
Au/In ₂ O ₃ 3D film	500	10	20 / 15	[33]
Pt-In ₂ O ₃ nanofiber	300	10.2	10 / -	[34]
ZnO-CuO hollow cube	500	5.59	40 / 9	[35]
Rh ₂ O ₃ -WO ₃ nanofibers	1000	11.9	1000 / 100	[36]
SnO ₂ nanosheet	400	5.6	200 / 110	[37]
PdAu-SnO ₂	500	2.5	100 / 45	[38]
Ru-WO ₃ nanorod	400	6.8	200 / 0.131	[39]
WO ₃ nanowire	1000	6.1	1000 / 2	[40]
W ₁₈ O ₄₉ /Ti ₃ C ₂ Tx	500	1.8	170 / -	[41]

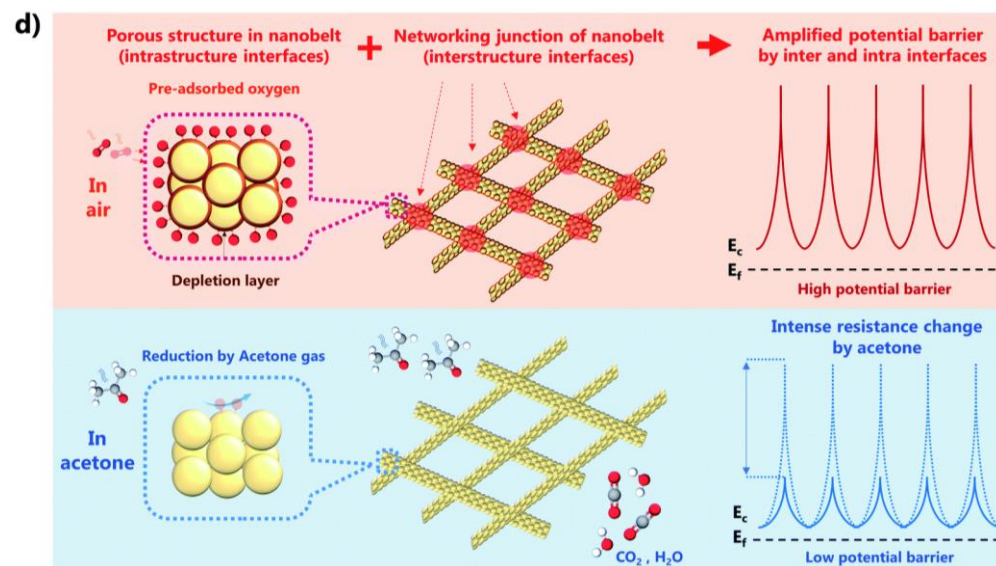
多孔質ZnOナノベルトの特徴

原子レベルでの凹凸により、ステップやキンクへの酸素やアセトンの吸着が増加する可能性



1. ステップ(段差部分)への酸素の吸着
2. テラス(平坦部分)への酸素の吸着と拡散

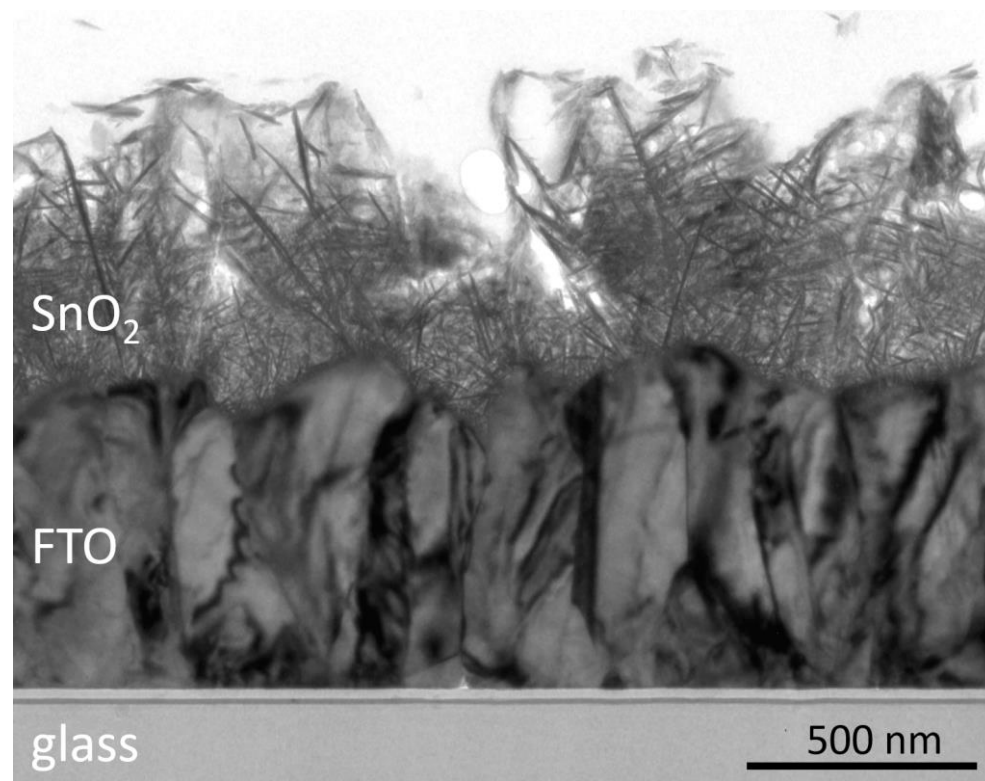
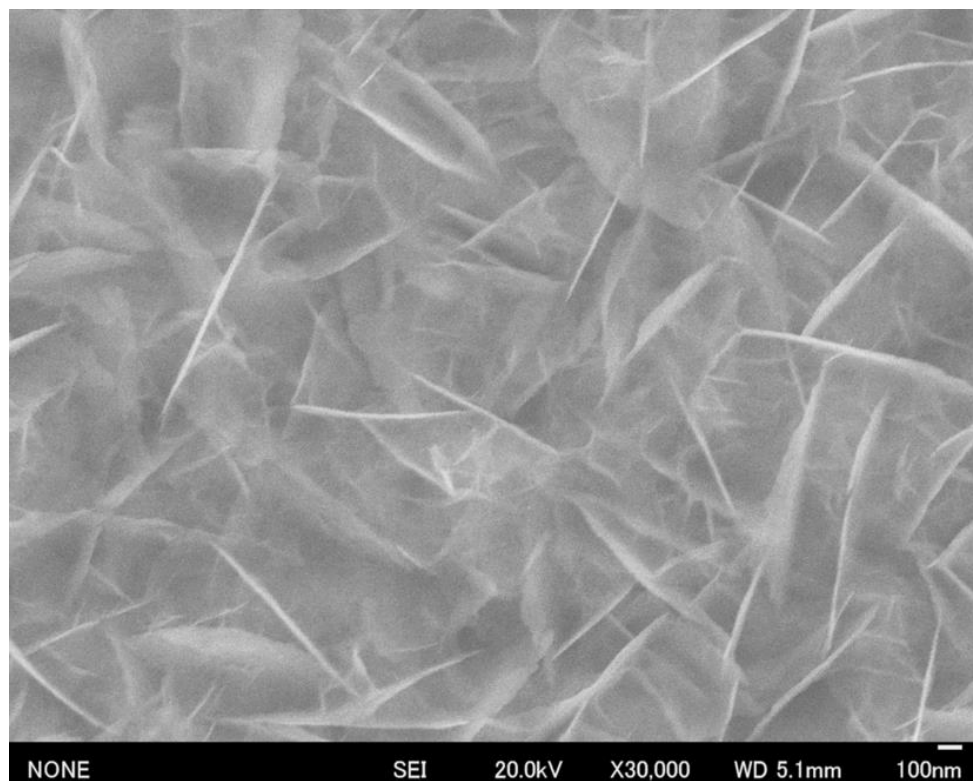
多孔質ZnOナノベルト内の粒界に加えて、ナノベルトが重なった箇所(粒界)での抵抗変化(ポテンシャルバリアの変化)もセンサ応答に寄与



酸化スズナノシート樹枝状構造膜

糖尿病のマーカーとして、呼気、皮膚ガス中のアセトンガスの検知が求められている
糖尿病患者の呼気中のアセトン、健常者より高く、約1.8 ppmを上回る程度である[1]、[2]。
また、糖尿病患者の皮膚ガス中のアセトン、健常者より高く、約 188 ± 17 ppbである[3]。

水溶液中での結晶成長



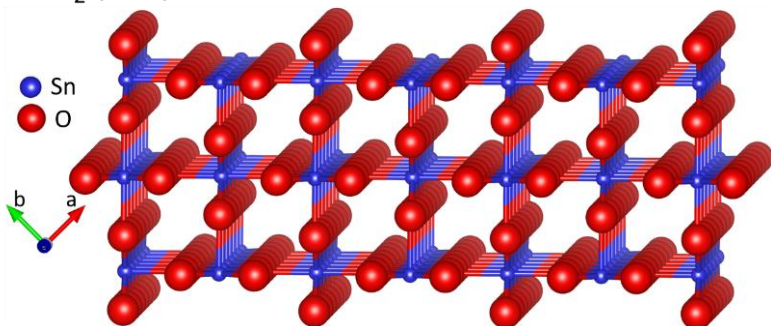
- [1] Sens. Actuators B Chem, 304, 127274–127285 (2020), [2] ACS Appl. Mater. Interfaces., 12, 35688–35697 (2020)
[3] N. Yamane, et al., Clin. Chim. Acta, 365, 325–329 (2006)

Y. Masuda, *Scientific Reports*, 11, 11304 (2021)

酸化スズナノシート樹枝状構造膜

最安定結晶面 {110}

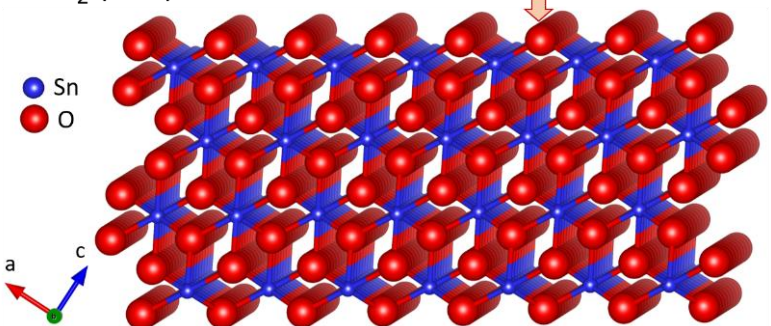
SnO₂ (110)



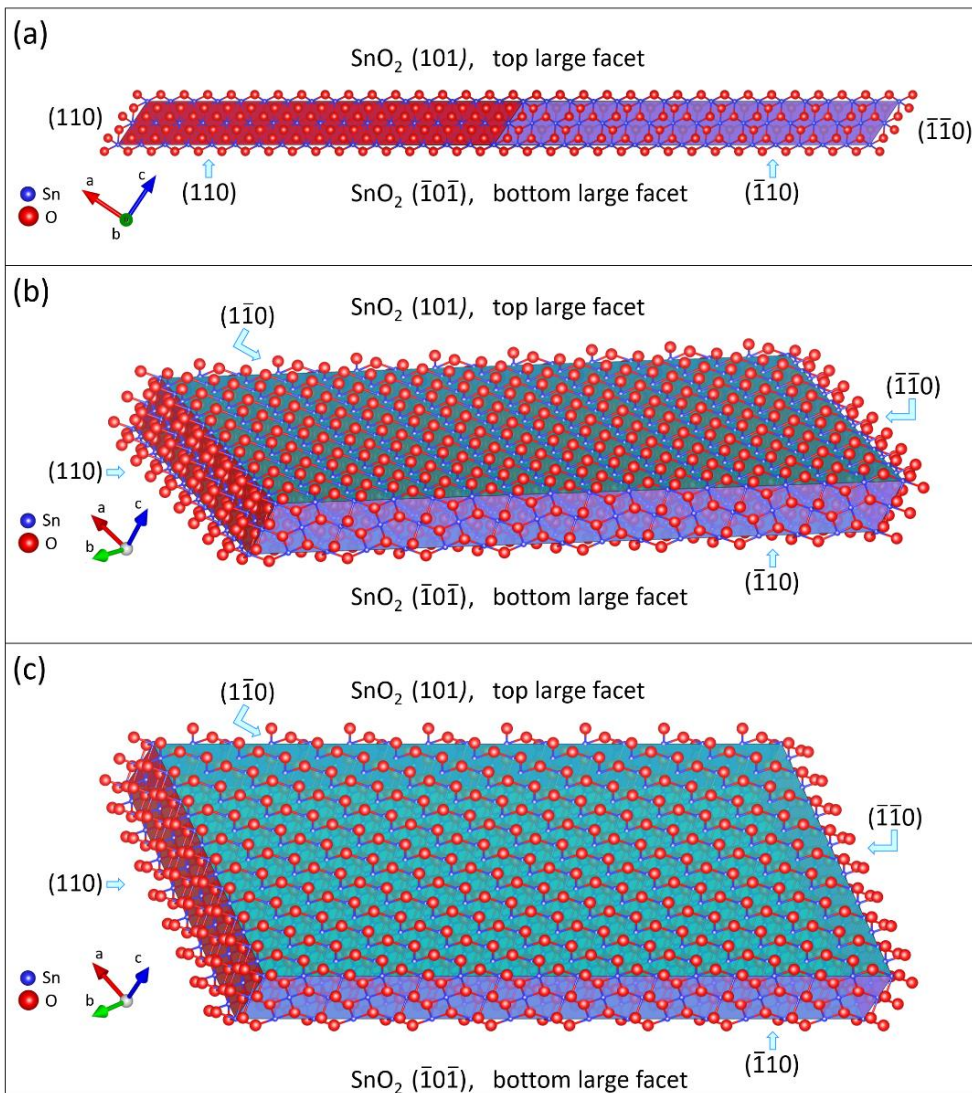
準安定結晶面 {101}

SnO₂ (101)

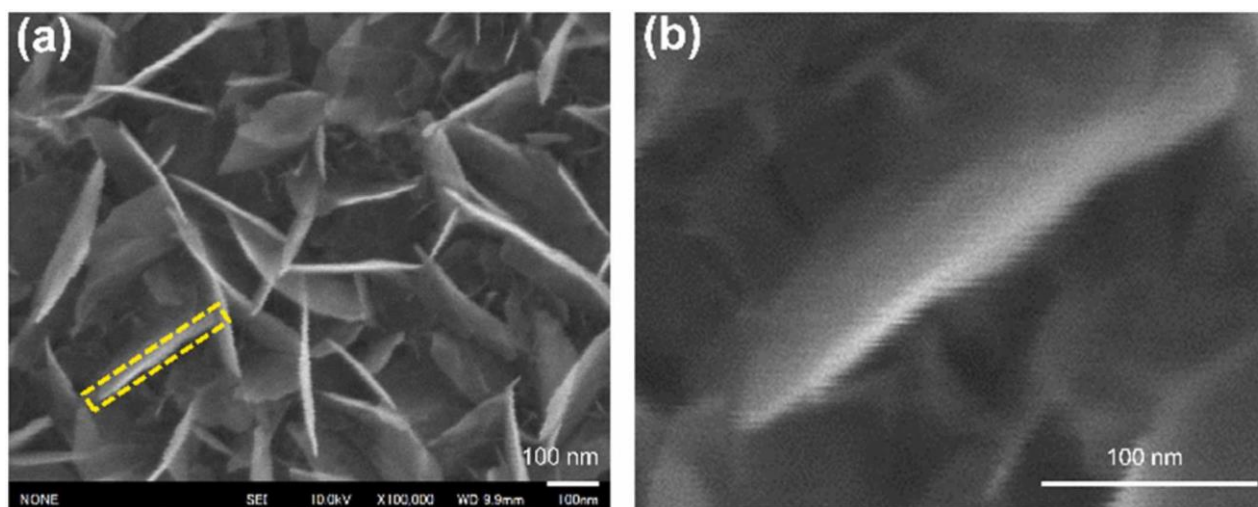
Bridging oxygens: easy to remove



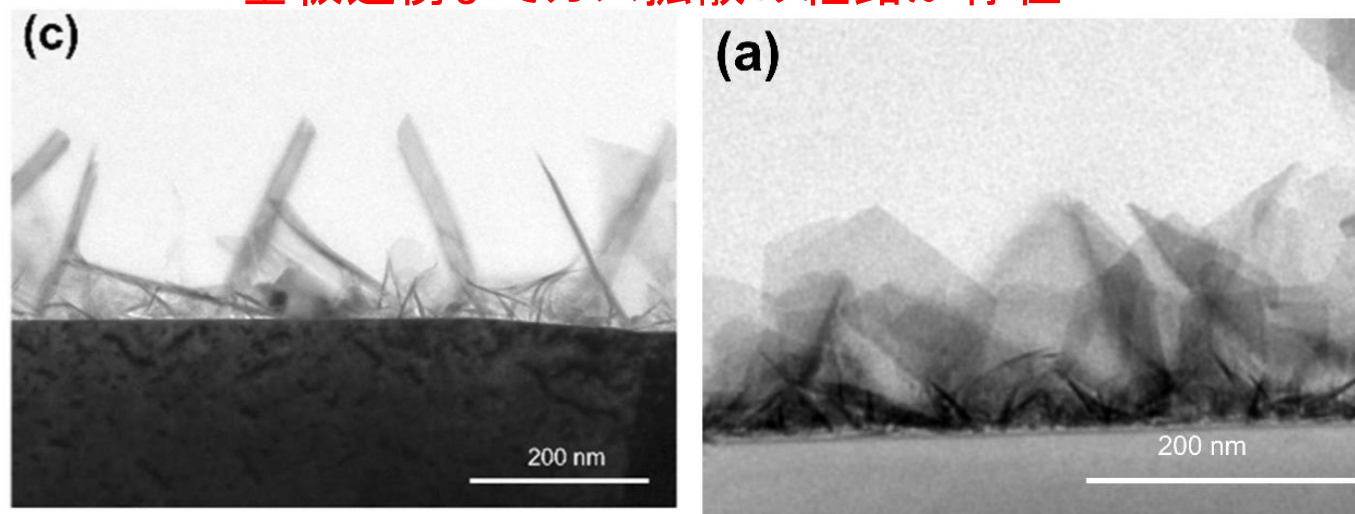
大きな準安定結晶面 {101} と 小さな最安定結晶面 {110} を持つ 酸化スズナノシートのモデル



Y. Masuda, *Scientific Reports*, 11, 11304 (2021)



基板近傍までガス拡散の経路が存在



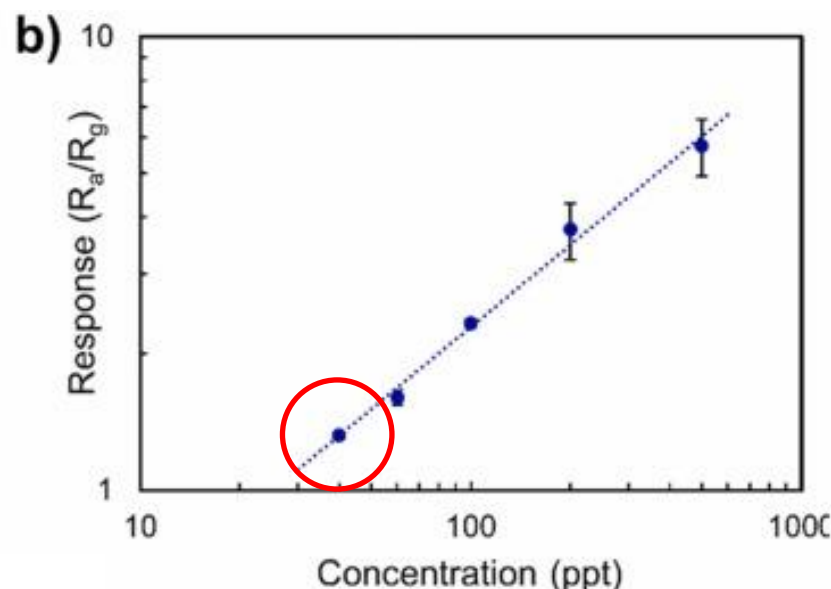
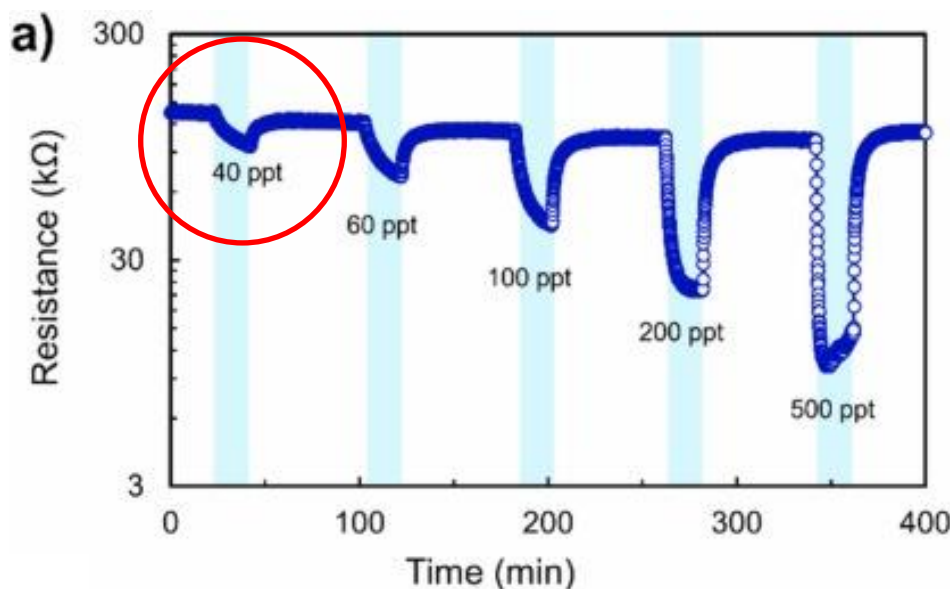
“Large-lateral-area SnO_2 nanosheets with a loose structure for high-performance acetone sensor at the ppt level”
C.Y. Li, P.G. Choi, Y. Masuda, J. Hazardous Materials, 455 131592/12 pages (2023)

【アセトン 40 pptの検出を実現 応答 (R_a/R_g) 1.33】

【アセトン選択性】

アセトン > イソプレン > トルエン > パラキシレン > 水素 > 酢酸 > アンモニア > NO_2 (5 ppm)

263.37 76.72 41.18 22.71 16.39 11.36 3.01 63.32 (応答値)



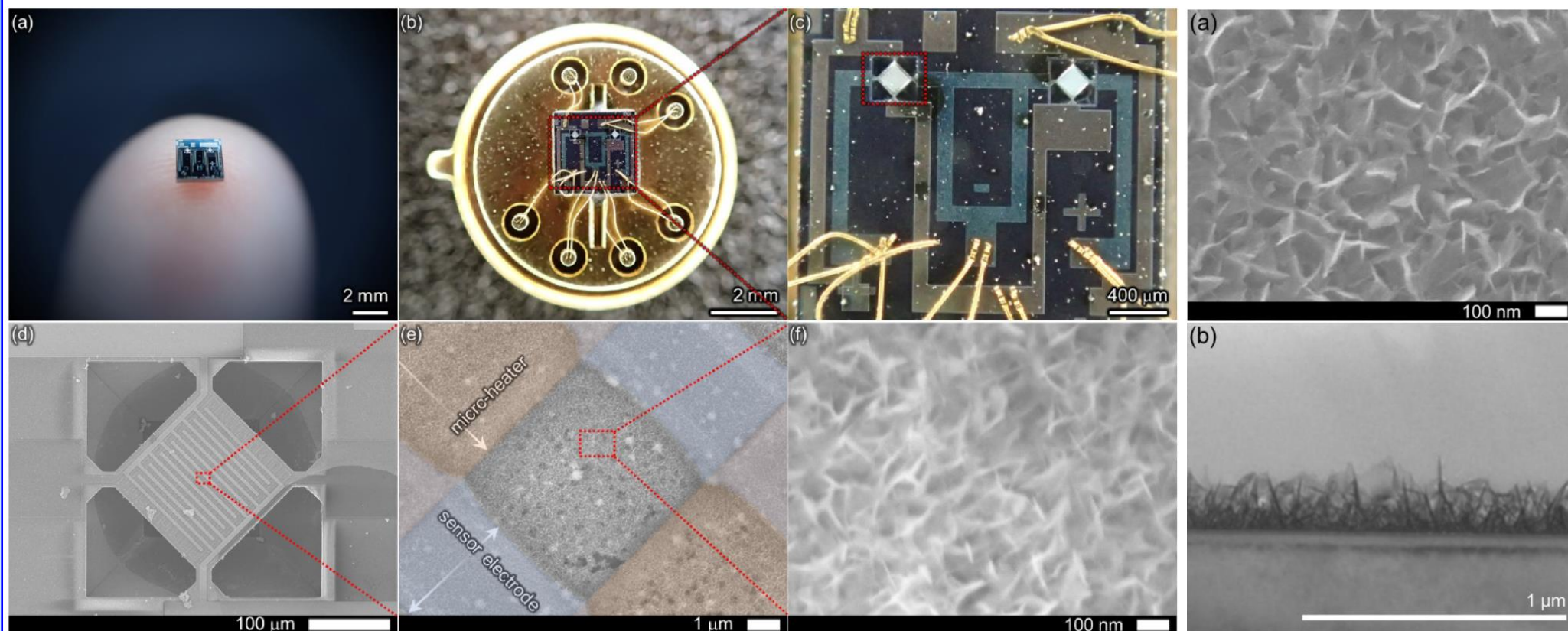
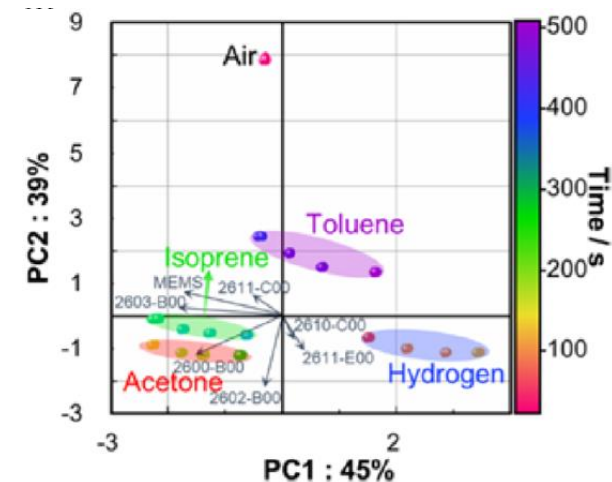
検出限界値 (LOD): 1.37 ppt

MEMS素子への酸化スズの製膜



【センサアレイ】

アセトン、水素、イソプレン、トルエンの識別



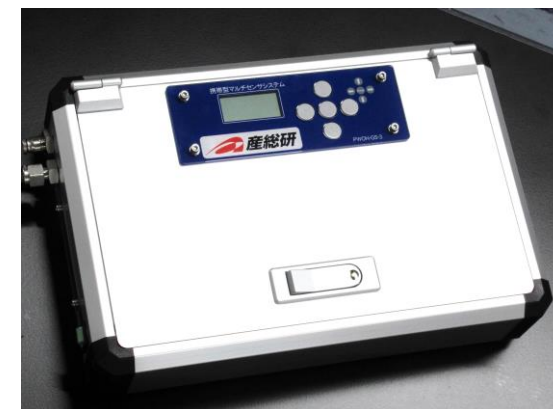
センサアレイによるガス・ニオイの識別

- セラミックスナノ材料を用いた半導体式ガスセンサによる低濃度ガス検知

低濃度ガス検知に強み

「糖尿病マーカーのアセトン40 ppt検知実現（世界最高値）」

- 複数のセンサからのデータ解析によるガス・ニオイの識別



従来技術とその問題点

近年、生体ガス（呼気や皮膚ガス）と、疾患やストレス状態との関係が明らかになってきている。また、居住空間、食品、モビリティ、製造管理、介護等の様々な分野でのガスや二オイのモニタリングが注目されている。

これらの分野における極低濃度のガスや二オイの検知が求められている。しかし、従来のガスセンサでは、極低濃度ガス（アセトン 40 ppt等）の検知が困難であった。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術では困難であった極低濃度アセトン（40 ppt）の検知等を実現。
- ガスセンサ素子の開発に加えて、複数のセンサを搭載したセンサアレイおよびデータ解析技術を開発。
- 特に、低濃度アセトンの検知においては、ZnOナノワイヤー、SnO₂ナノシート樹枝状構造膜等の新規セラミックスナノ材料を開発し、低濃度ガス検知を実現。
- ZnOナノワイヤーとSnO₂ナノシート樹枝状構造膜等は、異なるガス選択を持つため、検知対象ガスや共存ガス等の条件によって選択可能。また、センサアレイには両方とも搭載可能。
- 複数のセラミックスナノ材料を開発し特許保有。

- 他のセンサとの比較

セラミックス型半導体式ガスセンサは、セラミックス材料を用いた抵抗値検知方式。セラミックスは高分子等に比べて、耐熱・耐紫外線・耐薬品・耐乾燥等の強みを有する。また、抵抗値検知方式のため、周囲環境の光・熱・振動等の影響を受けにくい。

→セラミックス型半導体式ガスセンサは、他の方式に対して、低濃度ガス検知、長期安定性、耐環境性、可搬性、コスト等で強み。一方、選択性に課題。

本開発センサは、半導体式ガスセンサの中でも、特に、極低濃度ガス検知に強み。

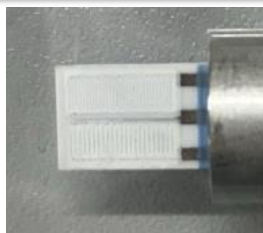
また、複数のセンサを搭載したマルチセンサを開発しており、これを用いたデータ解析により選択性を確保・向上。

想定される用途

- 保有するガスセンサおよびセンサアレイを用いて、各種ガスや二オイの検知が可能。
- 糖尿病のスクリーニング（呼気・皮膚ガス中の低濃度アセトンガスモニタリング）
- 企業のガス検知ニーズに合わせて、センサアレイの改良も可能
- 屋内外の二オイ、食品、モビリティ、ヘルスケア、製造管理、介護、危険ガス検知等の各種ガス・二オイへ展開可能。
- 製品化したガスセンサ例（実績のある検知ガス）

揮発性硫黄化合物
(VSC)

バルク応答型センサ



・呼気計測

口臭・歯周病

実用化



製造：新コスモス電機株式会社

実用化に向けた課題

- 極低濃度のアセトンガス（40 ppt）などの検知を実現している。複数のガスセンサを搭載したセンサアレイを開発しており、データ解析技術も保有。
企業の検知ニーズに合わせて、センサアレイの改良を行う予定。

センサアレイ



独自のセラミックスナノ材料による
極低濃度ガス検知

複数のガスセンサのデータ解析による
ガス・二オイの識別

<https://unit.aist.go.jp/ifm-ri/ja/groups/eceram.html>

企業への期待

【連携先例】

センササプライヤー

二オイの検知・識別を行いたい企業

電子機器企業、セラミックス企業

「ニオイ」を用いた新たな価値提供を検討されている企業など

【展開例】

極低濃度アセトンガスセンサ装置の実用化（アセトン→糖尿病モニタリング等）

ガスセンサアレイチップの実用化

ニオイモニタリングシステムの実用化等

MEMS型ガスセンサの実用化（MEMSへの製膜技術開発済）

⇒産総研グループの連携・技術移転スキーム

特許ライセンス、共同研究、技術コンサルティング、
ガスセンサ素子やセンサアレイの研究試料提供が可能

ともに挑む。つぎを創る。

未来をデザインし、社会と共に未来を創る。
互いを認め、共に挑戦する研究所を築く。

私たちの使命

世界水準の研究のみならず、
社会課題の掘り起こし・施策提言・社会実装・
知基盤整備などあらゆる活動を
これまでの産総研の枠を超えて進めます

私たちの文化

志ある多様な人材が集い、
互いを尊重しながら、
共に挑戦し、成長する文化を育みます

私たちの価値観



企業の事業において

「ニオイ」という新しい切り口で
新展開へ・・・

ご依頼をお待ちしております。

企業への貢献、PRポイント

- 各種ガス・二オイのモニタリング技術を求めている企業へ貢献できると考えている。
- ガスセンサ・二オイセンサの開発を行っている企業へのガスセンサ素子の提供が可能と考えている。
- ガスセンサ開発のための、ガス調整技術、湿度調整技術、ガスセンサ評価技術、センサ素子作製技術、センサアレイ作製技術、データ解析技術、新規ナノ材料の合成・評価技術を提供できると考えている。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：多孔質ZnOベルト、ZnOHFナノベルト、多孔質ZnOナノベルトの製造方法およびガスセンサ
- 出願番号：特願2022-079490、特開2023-167934
- 出願人：産業技術総合研究所
- 発明者：増田 佳丈、Kim Kyusung、崔 弼圭、伊藤 敏雄

- 発明の名称：ブリッジ型の酸化スズ含有シートとその製造方法
- 出願番号：特許第7113511号
- 出願人：産業技術総合研究所
- 発明者：増田 佳丈、チェ ピルギュ、伊豆 典哉

- 発明の名称：ガスセンサおよびガスセンサの製造方法
- 出願番号：特願 2024-109271 (出願日：2024年7月5日)
- 出願人：国立研究開発法人産業技術総合研究所
- 発明者：レアングス ヌルディウィジャヤント、崔 弼圭、増田 佳丈

- 発明の名称：複合構造体およびその製造方法ならびに該複合構造体を利用したセンサ
- 出願番号：特許第7311892
- 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、チェ ピルギュ

- 発明の名称：複合構造体およびその製造方法ならびに該複合構造体を用いたセンサ
- 出願番号：特開 2021-15069
- 出願人：国立研究開発法人産業技術総合研究所
- 発明者：チェ ピルギュ、原 伸生、増田 佳丈

- 発明の名称：ガスセンサーデバイス及びガス濃度測定方法
- 出願番号：特開 2023-103022
- 出願人：国立研究開発法人産業技術総合研究所
- 発明者：崔 弼圭、増田 佳丈

産学連携の経歴

- 2006年-2024年

複数の企業に対して、共同研究、技術コンサルティング、有償試料提供を実施

- 2016年-2020年

JST 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）産業ニーズ対応タイプに採択

「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」

お問い合わせ先

株式会社AIST Solutions 知的財産本部 知財戦略渉外部
e-mail : aisol-syougai-all-ml@aist-solutions.co.jp