

論文内容の要旨

論文題目：ウェアラブル健康管理用皮膚ガス計測デバイスに関する研究

氏名：山田 祐樹

概要：皮膚表面からは病気・健康状態と関連がある60種類以上のガス（皮膚ガス）が放出されており，ウェアラブルデバイスで皮膚ガス成分を計測することができれば，常時計測，無意識計測による健康管理が実現され，健康寿命の延伸に繋がる．しかし，皮膚ガスは極低濃度（ppb オーダー以下）であり，ウェアラブルデバイスに実装できるレベルに小型な計測機構での計測が困難であった．そこで，本研究の目的は，皮膚ガスの計測が可能，ウェアラブルデバイスに実装できるレベルに小型化可能，繰り返し計測可能，24時間連続計測可能なレベルに低消費電力，を満たすウェアラブル健康管理用皮膚ガス計測デバイスの実現に向けて，皮膚ガス計測機構を提案，原理実証を行うことである．

1. 皮膚ガス計測に最適部位の探索

皮膚からは60種類以上のガス成分が放出されているが，その中でも脂肪代謝の指標となり，糖尿病の状態管理やダイエット，運動への応用が可能な皮膚アセトン計測対象ガス成分として選定した．背中などの装用に適さない特定部位や，腕全体といった広範囲な部位からの皮膚アセトン放出例はこれまで報告されているものの，手首や耳付近といった装用に適する特定部位からの皮膚アセトン放出例はこれまで報告されていなかった．そこで，装用に適する部位である，掌（手袋），手首（腕時計），耳裏（眼鏡），首の後ろ（ネックレス），足首（アンクレット）からの皮膚アセトン放出を確認したところ，すべての部位から皮膚アセトンが放出されていることを確認できた（図1）．そのため，原理的にはどの部位でも皮膚アセトンのモニタリングが可能であることがわかった．そして，掌のような毛細血管が多く存在し，かつ血管が皮膚表面から近い位置に存在している部位は皮膚アセトン放出濃度が高いことが示唆された．装用部位として皮膚アセトン放出濃度が高い部位を選ぶことで，皮膚アセトンの計測が容易になる．しかし，実利用を考えた場合には装用している人が最も多い腕時計の装用を想定し，手首からの計測が最も良いと考えられる．

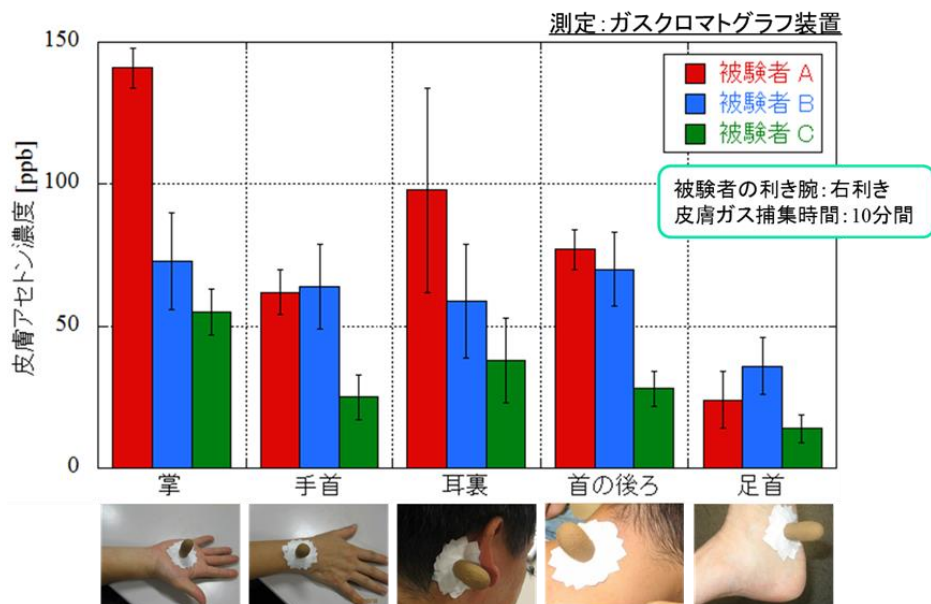


図1. 装用想定部位からの皮膚アセトン放出

2. 多孔質材料を用いた皮膚ガス濃縮による高感度化

多孔質材料によって皮膚アセトンを濃縮し，濃縮した皮膚アセトンを外部刺激によって脱離させてアセトンに選択性の高い半導体式ガスセンサで計測できれば，単体では皮膚アセトンの計測が難しいが，小型化可能，繰り返し利用可能な半導体式ガスセンサでも皮膚アセトンの計測が可能となると考えた．この多孔質材料としてゼオライトを選定した（図2）．ゼオライトは直径数Åサイズの細孔を有しており，細孔にガス成分を吸着することができ，加熱することで吸着したガス成分を脱離するこ

とができる。繰り返し吸脱着することも可能である。しかし、結晶構造だけでも 190 種類以上存在するゼオライトの中で極低濃度のアセトン濃縮に適したゼオライトがわかっていなかった。そこで結晶構造が異なる代表的な 3 種類のゼオライトのアセトン純ガスに対する吸脱着性能を評価した。評価したゼオライトは、FER 型の FER-156 (細孔径 3.5~5.4 Å), MFI 型の HISIV3000 (細孔径 5.1~5.6 Å), FAU 型の 390HUA (細孔径 7.4 Å) である。評価した結果、吸着性能は同程度であったが、脱離性能についてはアセトンの分子径 4.6 Å よりも細孔径が 3 Å 程度大きい 390HUA が最も高かった (図 3)。細孔径が大きいことから、アセトンを吸着する力が弱いため、脱離に要する活性化エネルギーが少なく、脱離させやすかったと考えられる。消費電力や安全性の観点から 390HUA は濃縮材料として適していることがわかった。ゼオライトは同じ結晶構造でもシリカアルミナ比を変えることができ、シリカアルミナ比が高い程、疎水性が高い。そこで新疎水性が異なるゼオライトのアセトン純ガスに対する吸脱着特性を評価した。評価したゼオライトは、FAU 型でシリカアルミナ比が 500 (390HUA), 100 (385HUA), 10 (350HUA) のゼオライトである。評価した結果、吸着性能は同程度であったが、脱離性能は疎水性が高い 390HUA が最も高いことがわかった (図 4)。親水性が強いゼオライトはアセトンのような極性分子を強く吸着するため、脱離させづらかったと考えられる。これらの結果から、濃縮対象ガス分子に対して細孔径が 3 Å 程度大きく、疎水性が高いゼオライトが濃縮材料として適していることを見出した。

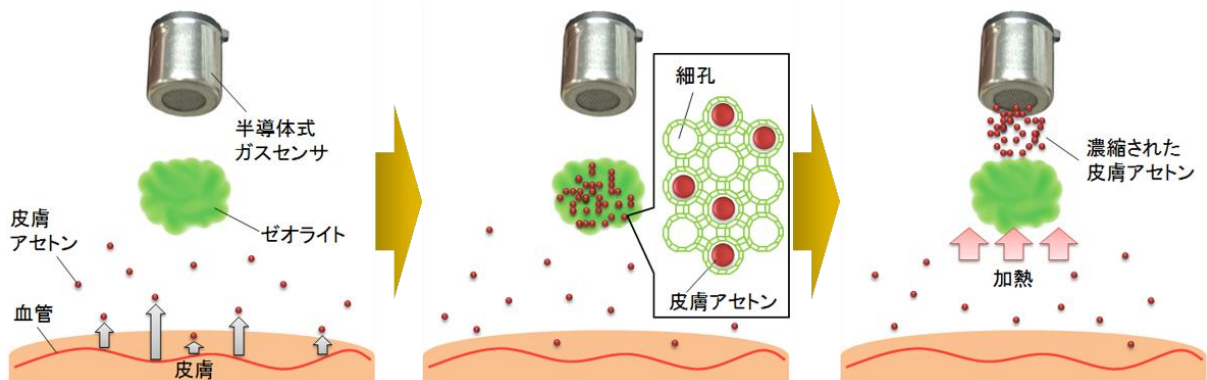


図 2. 多孔質材料を用いた皮膚ガス計測機構

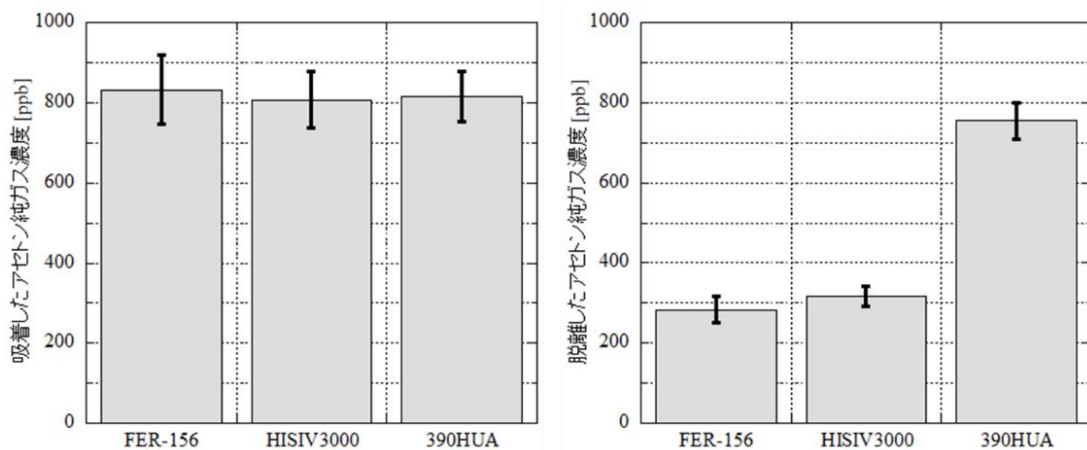


図 3. 結晶構造が違うゼオライトのアセトン純ガスに対する吸脱着特性

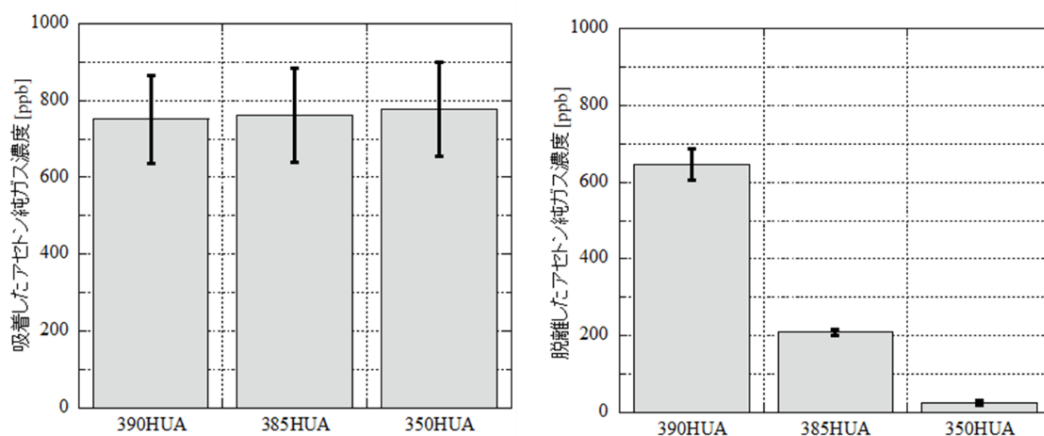


図 4. 新疎水性が違うゼオライトのアセトン純ガスに対する吸脱着特性

390HUA とコイルヒーターを用いた濃縮素子を作製し，作製した濃縮素子とアセトンに選択性が高い半導体式ガスセンサを用いた考案計測機構の評価を行った．濃縮素子と半導体式ガスセンサが内側に存在する底面が空いた瓶を左前腕の皮膚に軽く押し当てることで閉空間を作り，皮膚アセトンを 20 分間捕集・濃縮した．その後，濃縮素子を 330℃で 30 秒間加熱することで皮膚アセトンを脱離させて半導体式ガスセンサで計測した．比較のために濃縮素子がなく半導体式ガスセンサしか存在しない状況で同様の実験を行った．その結果，濃縮素子がある場合には半導体式ガスセンサの計測下限を上回り，考案計測機構によって皮膚アセトンの計測が可能であることを示した（図 5）．考案計測機構を用いたウェアラブルデバイスが開発され，開発デバイスを用いて皮膚アセトンを計測した結果とガスクロマトグラフ装置を用いて皮膚アセトンを計測した結果は，強い相関（相関係数 0.96）があることが確認された．

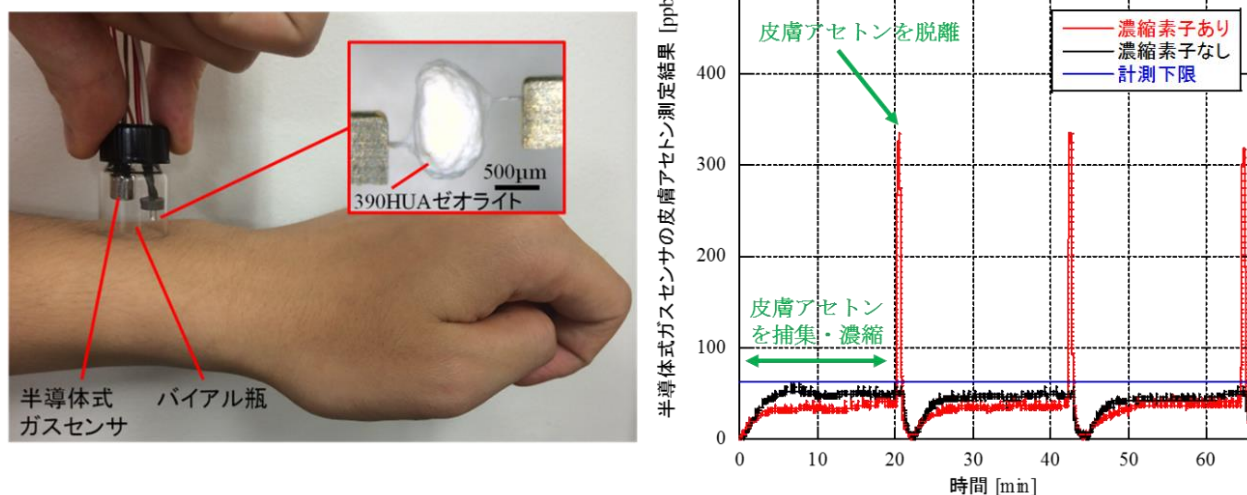


図 5. 考案計測機構の評価

3. ナノ粒子を用いた半導体式ガスセンサによる高感度化

皮膚ガス計測機構の連続計測時間の向上（低消費電力化），小型化に向けて，半導体式ガスセンサ単体での皮膚アセトン計測を目指した．平均粒径を 7.3nm, 13.4nm, 18.8nm に制御した WO₃ ナノ粒子を用いた半導体式ガスセンサを作製し，アセトン純ガスに対するインピーダンスの変化を調べることで，アセトン計測下限に対する粒径の影響やインピーダンス変化のメカニズムを評価した．3 種類のガスセンサともにアセトン濃度が増えるにつれて，インピーダンスが小さくなることが確認できた．ナノ粒子を用いた半導体式ガスセンサのモデル回路をもとにフィッティングを行った結果，インピーダンスの変化はナノ粒子中心のバルクの抵抗成分やナノ粒子表面に酸素が吸着することによって形成された空乏層のキャパシタ成分の影響は非常に小さく，ナノ粒子界面の抵抗成分の影響が支配的であることがわかった．ナノ粒子界面の抵抗成分をもとに感度を算出し，アセトン純ガス濃度に対する感度変

化を評価した結果、粒径 10nm 前後ではアセトン計測下限に対する粒径の影響は小さいことがわかった (図 6) . なお、作製した粒径 7.3 nm の WO_3 ナノ粒子を用いたガスセンサは計測下限 13ppb を達成した (図 7) . 半導体式ガスセンサであることから繰り返し計測、小型化が可能である. さらに消費電力を計算した結果、32 時間の連続計測が可能となることが示唆された.

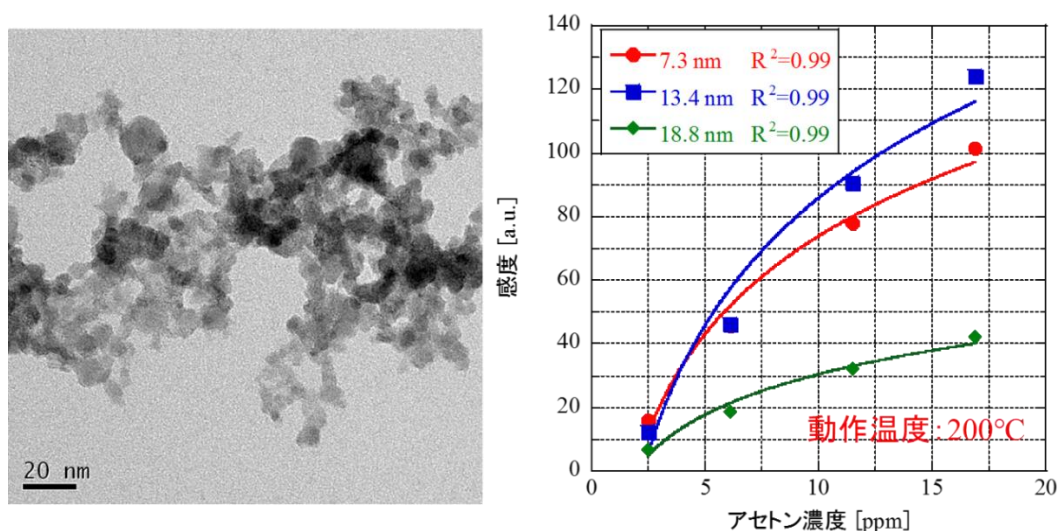


図 6. 作製した WO_3 ナノ粒子 (平均粒径 7.3nm) , 作製した 3 種類の WO_3 ナノ粒子半導体式ガスセンサのアセトン濃度に対する感度変化

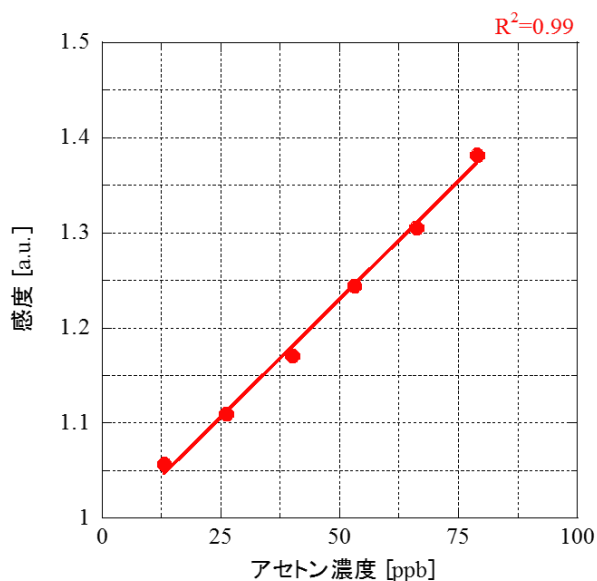


図 7. 作製した WO_3 ナノ粒子半導体式ガスセンサ (平均粒径 7.3nm, 動作温度 200°C) のアセトン計測下限

4. 結論

皮膚アセトンを計測するウェアラブルデバイスの装用に最適な部位を検証し、手首が最適であることを見出した。そして多孔質材料を用いて皮膚ガスを濃縮し、濃縮した皮膚ガスを半導体式ガスセンサで計測する機構を考案して原理実証を行い、皮膚アセトンの連続計測が可能なウェアラブルデバイスを実現した。さらに 24 時間以上の連続計測が可能なレベルに低消費電力、より小型なウェアラブルデバイスの実現を目指して、粒径を制御した酸化物ナノ粒子を用いた半導体式ガスセンサを作製し、半導体式ガスセンサ単体での皮膚ガス計測の可能性を検証した結果、皮膚アセトンの簡易計測に必要な計測下限を達成し、32 時間の連続計測が可能となることが示唆された。本論文で示したゼオライトを用いた皮膚ガス濃縮及び、酸化物ナノ粒子のサイズを制御した半導体式ガスセンサは 60 種類以上存在する他の皮膚ガス成分への応用も可能である。