

補助事業番号 2022M-230

補助事業名 2022年度 粒子間細孔の階層的設計による微量ガス分子の迅速な識別検出
補助事業

補助事業者名 九州大学 大学院総合理工学研究院 島ノ江・渡邊研究室 末松昂一

1 研究の概要

半導体ガスセンサは酸化物粒子を堆積したセンサ素子を利用し、粒子表面における燃焼反応に伴う電気抵抗変化を基に可燃性ガスを検出するデバイスである。本研究では半導体ガスセンサとして一般的に利用する酸化スズ(SnO_2)を主材料とし、酸化物ナノ粒子の形態及びその凝集状態による粒子表面における燃焼反応への影響とセンサ素子の電気的特性への影響について評価した。その結果、微細なナノ粒子を用いることで高い燃焼反応を示すと共に、ナノ粒子を微細高分散化することで、高いセンサ感度を示すセンサ材料が得られた。

2 研究の目的と背景

本研究では半導体ガスセンサにおける酸化物ナノ粒子の細孔構造制御の影響を調査するために酸化物ナノ粒子及びナノロッドを合成、ガス分子との相互作用について評価した。半導体ガスセンサは、酸化物粒子を堆積したセンサ膜を用い、酸化物粒子表面における負電荷吸着酸素と可燃性ガスの燃焼反応によりもたらされる電気抵抗変化を基にガスを検出するデバイスである。これまでにセンサ膜内部へのガス拡散性の観点から、粒子間細孔を有する多孔性材料であることが高感度化や迅速応答性に有効であるとされている。しかしながら、ガスの吸着・反応の観点からセンサ膜を形成する酸化物粒子のナノ構造の効果は検証されていない状況にある。また細孔構造について、よりマクロな観点からのガス拡散への検証は十分に実施されていない。そこで本研究では、酸化物粒子の細孔構造に着目し、ナノレベルの細孔及びマイクロレベルの細孔が酸化物粒子表面における化学反応にもたらす効果について検証した。

3 研究内容

(1) 酸化物粒子のナノレベル構造制御に関する研究

(https://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_03/research.html)

微細な SnO₂ ナノ粒子は SnCl₄ を出発原料とした水熱合成法により調製した。また水熱合成条件によりナノ粒子からナノロッドの合成、ナノロッドのロッド長制御を試みた。ここで溶媒中のテトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)の濃度(vol%)と SnO₂ の結晶子径の関係を Fig. 1 に示す。なお SnO₂ の結晶子径は XRD パターンを基に算出しており、楕円モデルから ab 軸方向と c 軸方向を得た。これより水熱合成時の溶媒 TMAH 濃度により SnO₂ の結晶子径を制御可能であることがわかる。さらに TMAH 7.5%以上では c 軸方向の結晶子径が ab 軸方向に比べて顕著に大きな値を示した。これは SnO₂ 結晶が異方成長し、ロッド形状の結晶子が得られたことを示唆している。ここで水熱合成時の TMAH 濃度が 0, 7.5, 15 % の際の SnO₂ を SEM 観察した結果、TMAH 濃度に伴いナノ粒子、短いナノロッド、長いナノロッドとなることが確認された(Fig. 1 下)。以上のように、水熱合成時の溶媒 TMAH 濃度により、粒子径及び形状制御に成功した。

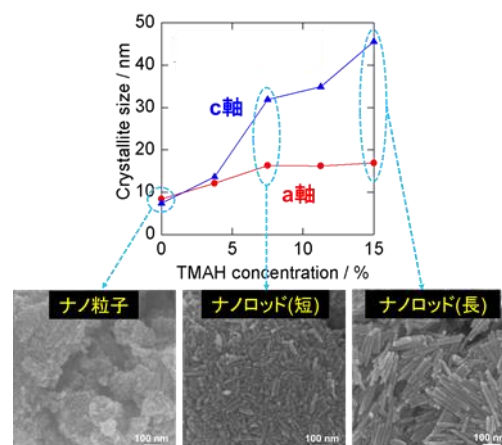


Fig. 1 SnO₂ ナノ粒子とナノロッドの粒子径及び形状制御

ナノ粒子及びナノロッドがガス吸着・反応特性へ及ぼす効果は昇温反応測定(TPR)により実施した。本項目ではガス吸着温度を 50°C とし、1 時間 100ppm エタノール/Air に曝すことでエタノールを粒子表面に吸着した。その後、雰囲気乾燥 Air とし、約 4 時間流通することで十分に置換するとともに、SnO₂ 表面の物理吸着エタノールを除去し、500°C まで 5 °C/min で昇温した。その際の脱離ガス及び反応生成ガスを、質量分析計を用いてモニタリングすることで昇温反応測定を行った。

まず SnO₂ のナノ構造の差異がエタノール脱離・反応特性に及ぼす影響を調査した。に SnO₂ ナノ粒子と、分級前後のナノロッドのエタノール TPR スペクトル(m/z = 29, 44)を示す。Figure 2 よりナノ粒子、ナノロッドともに約 150°C と約 270°C に 2 つのピークが確認された。これまでに我々は、SnO₂ 表面におけるエタノール燃焼反応では約 150°C でアセトアルデヒドを、約 270°C で CO₂ を生成・脱離することを明らかにしている。したがって得られた 2 つの脱離ピークはこれらの生成・脱離に対応すると考えられる。ここで約 150°C に見られる低温側ピークでは、分級の有無に関わらずナノロッドの m/z = 29 のピーク強度がナノ粒子のものより大きく、SnO₂ ナノロッド上ではナノ粒子に比べてアセトアルデヒドの生成が多いことが示唆された。したがって SnO₂ ナノロッド上ではエタノール酸化反応によるアセトアルデヒドの生成・脱離がナノ粒子に比べて多く起きたと考えられる。

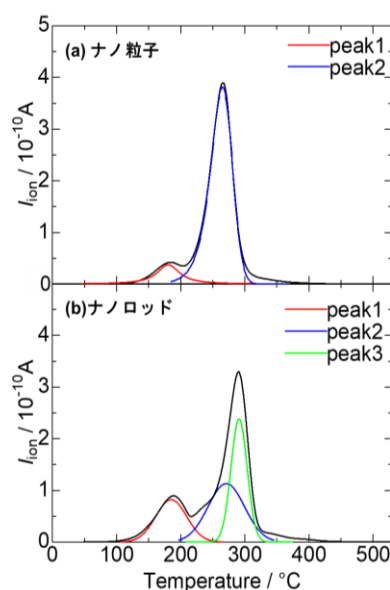


Fig. 2 SnO₂ ナノ粒子・ナノロッドの TPR スペクトル

(2) 酸化物粒子のマイクロレベル細孔構造制御

(https://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_03/research.html)

SnO₂ナノ粒子に対してマイクロレベルの細孔の有無によるセンサの電気的特性への効果を検証した。まず、合成したSnO₂ナノ粒子を生成中に添加し、水相に分散した粒子と沈殿粒子に分離した、それを回収後、乾燥することで高分散粒子と凝集粒子に分離した、得られた粒子のSEM像より、高分散粒子では1 μm以下の微細粒子が高分散状態にあり、凝集粒子では数μmから20 μmほどの粒子が存在していることがわかる(Fig. 3)。ここでこれらの粒子に対してXRD解析を行った結果、高分散粒子と凝集粒子の平均結晶子径は同程度であり、ピーク強度比においても有意な差は見られなかった。従って今回のマイクロレベル細孔制御では、同一のSnO₂結晶の凝集状態のみを制御することに成功した。なおSEM像より高分散粒子では微細なSnO₂粒子が分布し、微細な細孔が形成されている一方、凝集粒子ではμmレベルの細孔が形成されていることが明らかである。そこでこれらの粒子を用いてセンサ膜を作成、電気的特性

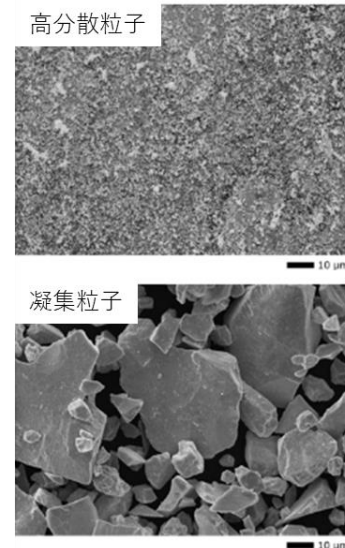


Fig. 3 凝集状態を制御したSnO₂ナノ粒子のSEM像

及びセンサ感度について評価した。まずAir中の電気抵抗値は作動温度減少に伴い増大傾向にあり、半導体的挙動を示した。またその電気抵抗値は凝集粒子が高分散粒子より大きく、200° C以下では1桁以上の電気抵抗値の差を示した(Fig. 4a)。凝集粒子を利用したセンサ膜では、凝集粒内のSnO₂結晶の分布は高分散と同様である一方、凝集粒子間の電子伝導界面が少なくなると考えられる。このため電子伝導界面の減少により電気抵抗値が増大したと考えられる。次に、20ppm水素及びアセトンに対するセンサ感度の作動温度依存性を評価した(Fig. 4b, c)。なおセンサ感度はAir中の電気抵抗値 R_a と対象ガス共存Air中の電気抵抗値 R_g の比(R_a/R_g)として評価した。これより、水素、アセトン共に高分散粒子を利用することで高いセンサ感度を得られる結果となった。ここでSEM像より、凝集粒子表面は高分散粒子に比べて凹凸が少ないことがわかる。これは凝集粒子内部へのガス拡散が高分散粒子に比べて困難であることを示唆している。従って、凝集粒子内部へのガス拡散が困難であるがゆえに水素、アセトン共に高分散粒子で高いセンサ感度を示したと考えられる。なお作動温度が高い場合には、可燃性ガスが粒子表面で燃焼しガス拡散を抑制するために、低作動温度では燃焼生成物の吸着がセンサ感度に強く影響するために、高分散粒子と凝集粒子のセンサ感度の差が小さくなると考えられる。

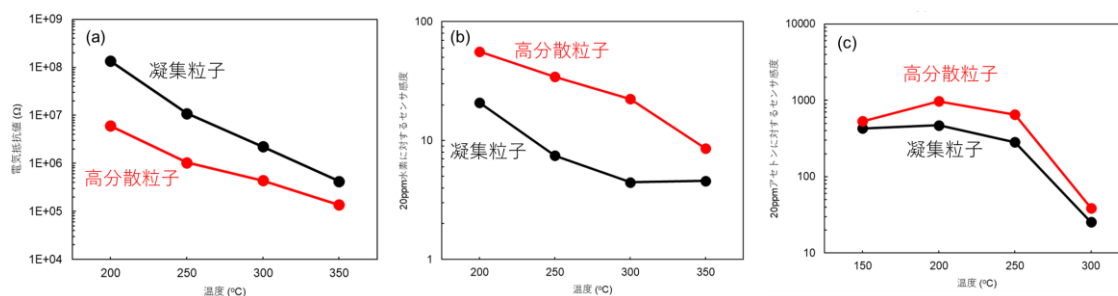


Fig.4 凝集及び高分散状態にある SnO₂ ナノ粒子を用いたセンサ膜の(a)Air 中の電気抵抗、(b)20ppm H₂に対するセンサ感度、(c)20ppm アセトンに対するセンサ感度の作動温度依存性 (センサ感度: Air 中と対象ガス共存 Air 中の電気抵抗値比)

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

酸化物粒子のナノ構造と細孔構造を設計することで、その反応特性や電気的特性を制御可能であることが明らかとなった。今後はそれらを対象ガス種に応じて最適化するとともに、センサのその駆動方法・温度をナノ構造、細孔構造に適合することで、より高感度かつ迅速な応答が可能であると期待できる。さらに材料表面の反応活性と温度の関係を利用することで、ガス種の識別等、現状の半導体ガスセンサでは困難なセンサ性能の実現も期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学会発表：

第60回化学関連支部合同九州大会

2023電気化学秋季大会（第73回化学センサ研究発表会）

7 補助事業に係る成果物

該当無し

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：九州大学 大学院総合理工学研究院

(キューシュウダイガク ダイガクインソウゴウリコウガクケンキュウイン)

住 所： 〒816-8580

福岡県春日市春日公園6-1

担 当 者 助教 末松 昂一(スエマツ コウイチ)

担 当 部 署 島ノ江・渡邊研究室 (シマノエ・ワタナベケンキュウシツ)

E - m a i l : suematsu.koichi.682@m.kyushu-u.ac.jp

U R L : https://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_03/index.html