

補助事業番号 2023M-414

補助事業名 2023年度 大気質監視装置と安全なガス機器のための蛍光ガスセンサの研究 補助事業

補助事業者名 和歌山県立医科大学 茂里 康

## 1 研究の概要

大気質監視装置や、安全にガスを発生・利用する機器は、SDGsに資する重要な機械装置である。本研究では、ガスによって蛍光特性が可逆変化する、量子ドット(QD)を主成分とする新規ナノ材料の探索に基づき、大気質監視装置と安全なガス機器に応用できる、小型・軽量・高性能なガスセンサの研究開発を行った。光学式ガスセンサは、耐ノイズ性、防爆性、遠隔・非接触操作性等に優れ、中でも、蛍光型センサは高感度化に有利である。本研究では、QDを、大比表面積の多孔質担体上に分散固定化してセンサ素子を作製し、小型のガスセル・励起光源・光検出器と組み合わせ、いずれも有用性があるが人体に有害な、オゾン(O<sub>3</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)、揮発性有機化合物(VOC)等を高感度・高速で検知できる、小型・軽量ガスセンサ技術を研究開発した。

## 2 研究の目的と背景

毒性、爆発性、可燃性、腐食性、悪臭等を有する各種有害ガスは、ガスや化成品の製造、ガス利用機器の故障・事故や災害時に発生する危険がある。特に、省エネや防音のために気密性が増した建物内や、自然換気が難しい地下街等では有害ガスが短時間で高濃度化する危険性があるため、大気中の有害ガス監視が重要である。また近年の社会情勢として、安全・安心、QOL向上に必要な、より良い空気質への要望が増し、環境規制が強化され、SDGsへの意識が高まっている。これらの要因により、高性能大気質監視装置や安全なガス機器に不可欠な新規有害ガスセンサへのニーズが増大している。各種ガスセンサの中で、光学式ガスセンサは、電磁氣的ノイズに強く、電気火花発生の危険がなく安全であり、非接触・遠隔で信号読み出しが可能等の利点を有するため、次世代型センサとして期待されている。特に、ガスセンサ素子の蛍光強度変化でガスを検知する方法は、吸光度変化でガスを検知する方法よりも出力信号のダイナミックレンジを拡大し易いので、高感度化に有利である。これらの背景から、本研究では、ナノメートルサイズであるため表面状態変化で電子状態・蛍光特性が鋭敏に変化する半導体量子ドットを主な構成要素とし、ガス吸着能の高い微細な連続細孔をもつ大表面積の多孔質ガラスや、ガス反応に対する触媒活性等をもつ貴金属ナノ粒子等を複合化し、可逆的な蛍光特性変化により、オゾン(O<sub>3</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)、揮発性有機化合物(VOC)等の有害ガスを、高感度・高速で検知できる小型・軽量の新規高性能光学式ガスセンサの研究開発を行うことを目的とした。

## 3 研究内容

(1) 量子ドットと機能性ナノ材料等を用いた高度化ナノ複合材料の作製と蛍光特性

赤色発光CdSe/ZnSコアシェル型QD(直径5 nm程度)のデカン分散液をトルエンで希釈し、毛細管現象により、多孔質ガラスの細孔(平均細孔径:50 nm)内部に吸収させ、その後、真空脱気してデカンとトルエンを除去する方法により、QDが多孔質ガラスの細孔内壁に均一に分散固定化された高度化ナノ複合材料の作製に成功した。一方、同じQDのデカン分散液をキャスト法で基板上に薄膜化する方法、および、貴金属ナノ粒子(Au, Pt, Pt-Pd合金)を直流スパッタリング法で基板上に堆積させる方法を組み合わせて、QD単独薄膜、Au-QD複合薄膜、Pt-QD複合薄膜、Pt-Pd-QD複合薄膜を、平板状ガラス基板の上に作製した。SEMIによる微細構造観察の結果、多孔質ガラス中の連続細孔構造(図1)は、QD複合化後も保持されガスの良い流通が可能な構造であり、QDが試料中のどの部位でも、直径または厚さが約10 nmを超える凝集体や層を形成することなく、高分散状態で多孔質ガラスの細孔内壁に固定化されていることが示された(図2)。

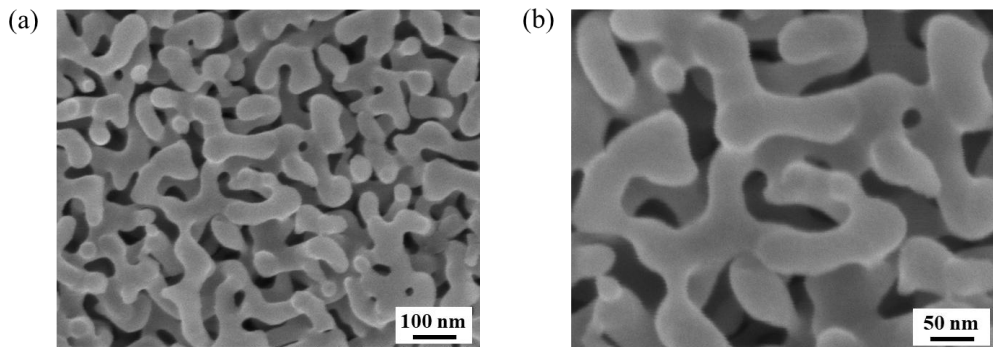


図1. CdSe/ZnS QDを含有しない多孔質ガラスのSEM像 ((a)低倍率、(b)高倍率)。

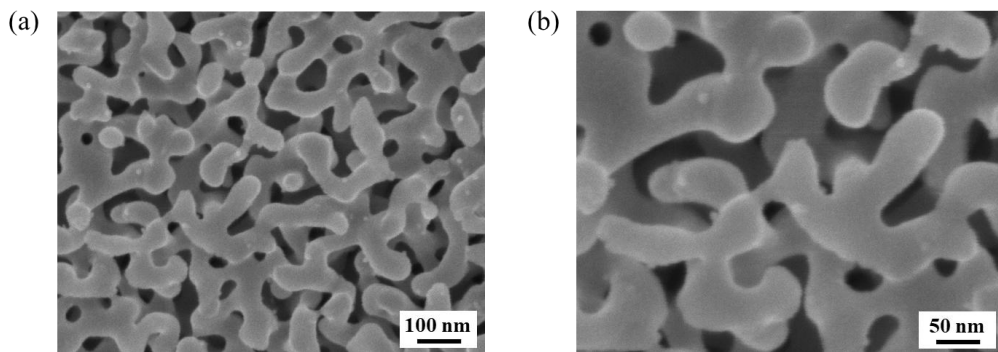


図2. CdSe/ZnS QDを分散した多孔質ガラスのSEM像 ((a)低倍率、(b)高倍率)。

この多孔質ガラス中のQD層の厚さは、キャスト法で平板状ガラス基板の上に作製したQD膜の推定膜厚よりも1-2桁程度薄いことから、多孔質ガラス中のQDは、平板状ガラス基板上のQDよりも格段に高分散状態で固定化され、高度化ナノ複合材料の作製に成功したことが証明された。作製し

たQD分散多孔質ガラスは強い赤色蛍光を発生し、蛍光強度は試料の部位によらず均一であったことから、QDが多孔質ガラス全体に均一に分散担持されたことが示された(図3)。

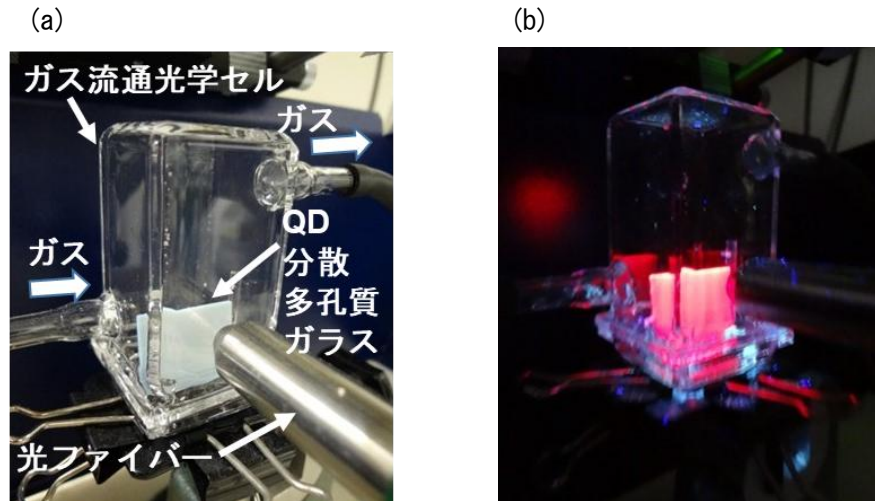


図3. (a)室内光下におけるCdSe/ZnS QD分散多孔質ガラス（ガス流通光学セル中）の写真、(b)波長365 nmの紫外線照射下において赤色蛍光を発生するCdSe/ZnS QD分散多孔質ガラス（ガス流通光学セル中）の写真（25°C、1気圧）

蛍光ピーク波長が、平板状ガラス基板上QD薄膜よりも6 nm短波長シフトしたことは、量子サイズ効果を反映して、多孔質ガラスの細孔内壁に固定されたQDが凝集せずに高分散状態を保持していることを示した。以上のように、SEM観察と空気中での蛍光特性の両方の結果が、多孔質ガラス中でQDが凝集せずに高分散状態で固定化され、平板状ガラス基板上のQDよりも格段に薄い層を形成しており、ガスセンサへの応用に有利な高度化ナノ複合材料の作製に成功したことを支持した。

他の高度化ナノ材料である金属クラスターについては、キャスト法で平板状ガラス基板上に薄膜化でき、金ナノクラスター薄膜は、原料の粉末と同様に室温・空気中で橙色蛍光を発生した。

## (2) 高度化ナノ複合材料を用いた蛍光利用型有害ガスセンサの小型軽量化

本研究開始当初に改造したガスセンサ実験装置をベースとして、被検ガス導入位置から、ガスセンサ材料を格納したガス流通光学セルまでのガス流路の短縮、ガス流路中のバルブ配置の改良、ガス流通光学セルのガス排気口から流出する被検ガスを簡便に無害化するための、ガス排気管の末端への、電源不要でメンテナンスフリーのインライン用小型オゾン分解器の接続、SO<sub>2</sub>用ガスパージシステム等の導入と構成の最適化等を行った。これらの変更は、ガスセンサの小型軽量化に繋がるだけでなく、装置全体のガス流通状態改善とガス切替速度向上をもたらした。

さらに、本研究で作製したQD分散多孔質ガラスを用いたガスセンサ装置の小型軽量化の可能性を示した。平板状ガラス基板上QD薄膜と比較して、QD分散多孔質ガラスは、QDが多数の細孔の内壁に固定化されているため、1個の試料に含まれるQDの量が多いので、試料が発する蛍光強度(ガスセンサの出力信号)とS/N比を高めることができた。そのため、励起紫外線ビームの直径を縮小して、試料の微小領域のみを励起しても、光学式ガスセンサとして機能し、ガスセンサの小型軽量化に繋がった。試料励起用紫外線ビームの直径を半減させ、試料と蛍光受光用光ファイバーの間の距離を半減させてガス検知部の全体サイズを小さくしてオゾン、NO<sub>2</sub>に対するガスセンサ特性を測定した結果、微小領域のみが紫外線励起された試料が十分強い蛍光を発し、ガスセンサ信号を良好なS/N比で得られた。これらの結果より、QD分散多孔質ガラスの使用は、QDの蛍光を利用した有害ガスセンサの小型軽量化に有効な方法となり得ることが示された。

### (3)ガスセンサ試作品のオゾン、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、VOCに対する感度・応答特性とガス識別特性

QD分散多孔質ガラスの赤色蛍光強度は、室温・大気圧で空気中のオゾン(O<sub>3</sub>) (0.5-200 ppm)に鋭敏に感応して高速で減少し(蛍光強度変化で2分以内にオゾン検知可能)、その後、雰囲気を空気に戻すと速やかに蛍光強度が元のレベルに回復することが確認された。空気中のオゾン濃度を0-200 ppmまで変化させた時のQD分散多孔質ガラスの蛍光スペクトル形状と蛍光ピーク波長は、空気中のオゾンの有無によらず一定であり、オゾンによる蛍光強度変化は常に可逆であった(図4)。

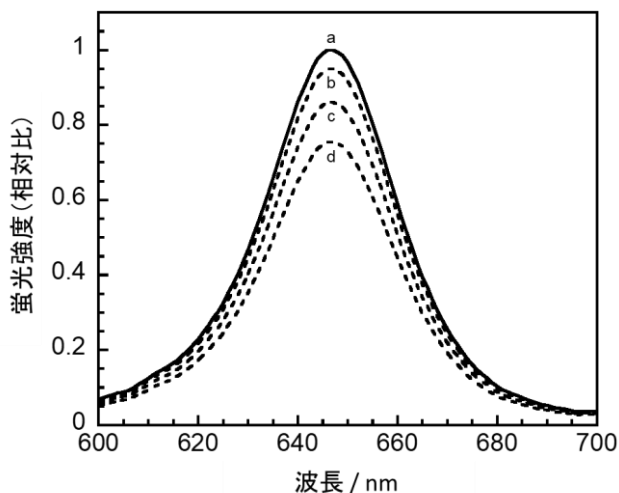


図4. CdSe/ZnS QD分散多孔質ガラスの、(a)空気中、(b)0.5 ppmのオゾンを含む空気中、(c)20 ppmのオゾンを含む空気中、(d)200 ppmのオゾンを含む空気中における蛍光スペクトル (25°C、1気圧)

これより、多孔質ガラス中のQDは濃度200 ppmまでのオゾンによって不可逆的な酸化劣化を受けないことが示され、QD分散多孔質ガラスが、長期安定性に優れ繰り返し使用可能な高性能オゾンガスセンサの有力候補になり得ることが示された。オゾンによる蛍光強度減少率は、オゾン濃度を高めるにつれて増大した。QD分散多孔質ガラスは、オゾン曝露時の蛍光強度減少速度が大きいことに加えて、オゾン曝露後の空気中での蛍光強度回復速度が大きいという優れたセンサ特性を示した(図5)。

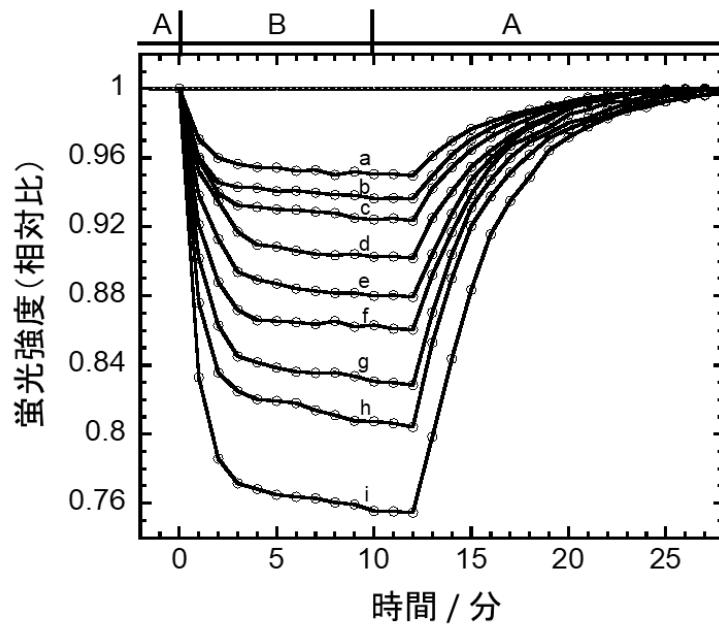


図5. ガス雰囲気、(A) 空気、(B) オゾン含有空気、(A) 空気、に順次変えた時の、CdSe/ZnS QD分散多孔質ガラスの蛍光強度の時間応答 (オゾン濃度 : (a) 0.5 ppm、(b) 1 ppm、(c) 2 ppm、(d) 5 ppm、(e) 10 ppm、(f) 20 ppm、(g) 50 ppm、(h) 100 ppm、(i) 200 ppm) (25°C、1気圧)

特に、空気中での蛍光強度回復速度は、平板状ガラス基板上QD薄膜と比較して著しく高速化した。QD分散多孔質ガラスは、50%応答時間、90%応答時間、50%回復時間、90%回復時間、100%回復時間が、0.5 ppmオゾンに対して、それぞれ、1, 2, 4, 10, 14分であり、200 ppmオゾンに対して、それぞれ、1, 2, 4, 10, 18分であった。これに対して、平板状ガラス基板上QD薄膜は、50%応答時間、90%応答時間、50%回復時間、90%回復時間、100%回復時間が、0.5 ppmオゾンに対して、それぞれ、3, 9, 7, 17, 21分であり、200 ppmオゾンに対して、それぞれ、4, 10, 20, 110, 180分であった(表1)。このように、QD分散多孔質ガラスは、オゾン濃度が高低いずれの場合でも、平板状ガラス基板上QD薄膜よりも速い応答・回復を示した。特に、高濃度オゾンに曝露後の蛍光回復が速いことは、

ガスセンサ特性として大変有利であり、200 ppmオゾンに曝露した後の回復時間は、平板状ガラス基板上QD薄膜の10%程度まで短縮した。また、QD分散多孔質ガラスでは応答速度と回復速度が、いずれもオゾン濃度にほとんど依存せずほぼ一定であり、この特性は、オゾン濃度が高まると空気中での回復が著しく遅くなる平板状ガラス基板上QD薄膜と対照的であった。平板状ガラス基板上QD薄膜よりも1-2桁薄いQD層(厚さ: 10 nm以下)が、大比表面積の多孔質ガラスの細孔内壁に固定化されたことにより、オゾンの吸脱着とそれによるQDの電子状態変化が速やかに起こり、オゾンによる速い蛍光応答と空気中での速い蛍光回復をもたらしたと推測される。

表1. QD分散多孔質ガラスと平板状ガラス基板上QD薄膜のオゾンへの蛍光応答時間と空気中での蛍光回復時間

	オゾン濃度 / ppm	QD分散 多孔質ガラス 時間 / 分	平板状ガラス 基板上QD薄膜 時間 / 分
オゾンへの50%応答時間*	0.5	1	3
オゾンへの90%応答時間*	0.5	2	9
空気中での50%回復時間**	0.5	4	7
空気中での90%回復時間**	0.5	10	17
空気中での100%回復時間**	0.5	14	21
オゾンへの50%応答時間*	200	1	4
オゾンへの90%応答時間*	200	2	10
空気中での50%回復時間**	200	4	20
空気中での90%回復時間**	200	10	110
空気中での100%回復時間**	200	18	180

\* オゾン含有空気に12分曝露後の蛍光強度減少率を100%として、オゾン曝露開始後、蛍光強度減少率が50%あるいは90%に達した時間

\*\* オゾン含有空気に12分曝露後の蛍光強度減少率を100%として、オゾン曝露後、空気中での蛍光強度回復率が50%、90%あるいは100%に達した時間

QD分散多孔質ガラスの赤色蛍光強度は、室温・大気圧で空気中の二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )あるいは二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ ) (1-100 ppm)に鋭敏に感応して高速で減少し(蛍光強度変化で2分以内に $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ を検知可能)、その後、雰囲気を空気に戻すと速やかに蛍光強度が元のレベルに回復することが確認された。この過程で、QD分散多孔質ガラスの蛍光スペクトル形状と蛍光ピーク波長は一定であり、 $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ による蛍光強度変化は常に可逆であった。これより、多孔質ガラス中のQDは濃度100 ppmまでの $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ によって不可逆的な化学変化や劣化を受けないことが示され、QD分散多孔質ガラスが、長期安定性に優れ繰り返し使用可能な $\text{NO}_2$ ・ $\text{SO}_2$ ガスセンサになり得る可能性が示唆された。 $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ による蛍光強度減少率は、 $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ の濃度を高めるにつれて増大した。QD分散多孔質ガラスは、QDが高分散状態にありQD層が薄いことを反映して、 $\text{NO}_2$ あるいは $\text{SO}_2$ に対して、平板状ガラス基板上QD薄膜よりも大きな応答感度と高速の応答・回復を示すという優れた特性を示した。これらの結果より、QD分散多孔質ガラスは、オゾンに加えて $\text{NO}_2$ ・ $\text{SO}_2$ をも検知可能な、蛍光利用型高性能ガスセンサとして期待される。

揮発性有機化合物(VOC)の代表例である、トリエチルアミン( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ )、アセトアルデヒド( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )、トルエン( $\text{C}_7\text{H}_8$ )、オルト-キシレン(o- $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )、メタ-キシレン(m- $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )、パラ-キシレン(p- $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )、エチルベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ )、スチレン( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$ )の空気中における濃度を変化させて(0, 100 ppm)、QD分散多孔質ガラスの蛍光強度とスペクトルを室温・大気圧で測定した結果、QD分散多孔質ガラスの赤色蛍光強度は、空気中のトリエチルアミンあるいはアセトアルデヒド(100 ppm)に鋭敏に感応して高速で減少し(蛍光強度変化で2分以内にトリエチルアミンあるいはアセトアルデヒドを検知可能)、その後、雰囲気を空気に戻すと速やかに蛍光強度が元のレベルに回復した。この過程で、QD分散多孔質ガラスの蛍光スペクトル形状と蛍光ピーク波長は一定であり、トリエチルアミンあるいはアセトアルデヒドによる蛍光強度変化は常に可逆であった。これより、多孔質ガラス中のQDは濃度100 ppmまでのトリエチルアミンあるいはアセトアルデヒドによって不可逆的な化学変化や劣化を受けないことが示された。一方、トルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、エチルベンゼン、スチレンに曝露した際には、QD分散多孔質ガラスの蛍光強度変化は確認できず、これら6種類のVOCへの感度は非常に低いと考えられる。トリエチルアミンによる蛍光強度減少率は同濃度のオゾンによる蛍光強度減少率の3割前後、アセトアルデヒドによる蛍光強度減少率は同濃度のオゾンによる蛍光強度減少率の2割前後であった。このように、QD分散多孔質ガラスは、VOCの中ではトリエチルアミン・アセトアルデヒドに選択的な感度を示した。

金ナノクラスター薄膜の橙色蛍光強度は、室温・大気圧で空気中の100 ppmオゾンにより約17%減少し、その後、空気中で元の蛍光強度まで可逆的に回復した。金ナノクラスター薄膜の蛍光ピーク波長は、空気中のオゾンの有無によらず一定であった。このことから、金ナノクラスターが、可逆応答する蛍光利用型光学式オゾンセンサになり得る可能性が示された。オゾンによる橙色発光

金ナノクラスターの蛍光強度変化率の波長依存性は、赤色発光CdSe/ZnS QDと異なっていた。今後、金ナノクラスターとQDの応答波長特性の違いを用いたガス識別検知等が期待される。

オゾン、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、VOCの識別検知の可能性を検討した結果、QD薄膜に貴金属ナノ粒子(Au, Pt, Pt-Pd合金)を複合化すると、貴金属ナノ粒子の種類に応じて、ガス感度が大きく変化し、ガス種毎の感度の大小関係が逆転する特性を用いたガス識別検知の可能性が示された。また、QD薄膜に複合化する貴金属ナノ粒子の種類とガス種の組み合わせに応じて、応答・回復速度がいくらか変化する効果が認められ、これを識別検知の補強に応用できる可能性も考えられる。具体的には、QD薄膜へのAuナノ粒子の複合化により、オゾン感度増大(約3割増)と回復速度増大、NO<sub>2</sub>感度増大(約6割増)、Ptナノ粒子の複合化により、オゾン感度増大(約4割増)(回復速度は増大せず)、NO<sub>2</sub>感度増大(約8割増)、Pt-Pd合金ナノ粒子の複合化により、オゾン感度減少(約3割減)と回復速度増大、NO<sub>2</sub>感度増大(約2倍)が生じた。同濃度のオゾン感度とNO<sub>2</sub>感度の比は、QD単独薄膜ではオゾン感度>NO<sub>2</sub>感度(相対比1.52:1前後)、Au-QD複合薄膜ではオゾン感度>NO<sub>2</sub>感度(相対比1.12:1前後)、Pt-QD複合薄膜ではオゾン感度>NO<sub>2</sub>感度(相対比1.27:1前後)、Pt-Pd-QD複合薄膜ではオゾン感度<NO<sub>2</sub>感度(相対比0.63:1前後)となった。したがって、例えば、QD単独薄膜とPt-Pd-QD複合薄膜の両方を用いて、両薄膜の蛍光強度比から、オゾンとNO<sub>2</sub>を識別検知できる可能性がある。AuやPtはオゾンの化学反応に影響しないのに対し、Pdはオゾン分解触媒活性をもつので、QDに吸着したオゾンは速やかに分解されてQD表面での実効的なオゾン濃度が下がり、その結果、オゾン感度が低下し、空気中での蛍光強度回復が加速されたと考えられる。SO<sub>2</sub>やVOCについても、上記の知見を活かしたガス識別検知への展開が期待される。

また、オゾン、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、VOCのいずれに対しても、QDの蛍光応答速度は回復速度より大きかったが、平板状ガラス基板上QD薄膜ではオゾン、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>の濃度を高めると回復速度が大幅に遅くなる傾向が見られたのに対して、QD分散多孔質ガラスではガス濃度を高めた際の回復速度の遅延傾向は比較的軽微であり、高速回復速度が維持された。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究では、蛍光量子ドットと、他のナノ材料である多孔質ガラスや貴金属ナノ粒子を組み合わせ、新規高度化ナノ複合材料を作製し、その高性能ガスセンサとしての高い性能と小型化等の可能性を示した。したがって、本研究の成果は、大気質監視装置や安全なガス機器に不可欠な新規有害ガスセンサへの高い社会的ニーズに対応し、利点の多い蛍光利用型光学式ガスセンサの実用化の広がりを促進すると期待される。同時に、本研究成果は先端的な機能性ナノ材料化学分野における重要性を含むことから、学術的にも大きな波及効果が予想される。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでの研究・教育活動の中で重点の1つと位置付けてきた、新規な機能性ナノ材料の作製と、その特性の分析化学分野への応用において、今回の研究は、過去十数年進めてきた量子ドットの応用に関する研究の流れに重要な新展開を加えたと位置付けられ、非常に有意義であった。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

### <発表論文>

Masanori Ando, Hideya Kawasaki, Satoru Tamura, Yasushi Shigeri, Achieving Optical Ozone Sensing with Increased Response and Recovery Speed by Using Highly Dispersed CdSe/ZnS Quantum Dots in Porous Glass, Chemosensors, Vol. 12, No. 12, pp. 254-1 – 254-11 (2024)

doi: 10.3390/chemosensors12120254

発行年月日: 2024年12月5日

## 7 補助事業に係る成果物

### (1) 補助事業により作成したもの

該当ありません

### (2) (1)以外で当事業において作成したもの

該当ありません

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 和歌山県立医科大学 (ワカヤマケンリツイカダイガク)

住 所: 〒641-0011

和歌山県和歌山市三葛580

担 当 者: 教授 茂里 康(シゲリ ヤスシ)

担 当 部 署: 医学部 教養 医学教育大講座

(イガクブ キョウヨウ イガクキョウイクダイコウザ)

E - m a i l : yshigeri@wakayama-med.ac.jp

U R L : <https://www.wakayama-med.ac.jp/med/laschem1/kagaku/shigeri/index.html>