

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06394

研究課題名（和文）Development of a high sensitive hydrogen gas detector based on the photoluminescence property of ZnO-based nanostructures

研究課題名（英文）Development of a high sensitive hydrogen gas detector based on the photoluminescence property of ZnO-based nanostructures

研究代表者

李 朝陽（LI, CHAOYANG）

高知工科大学・システム工学群・教授

研究者番号：50461380

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化亜鉛ナノ構造を用いたフォトルミネッセンス型水素ガスセンサを開発した。ナノ構造中の欠陥を制御できる酸化亜鉛ナノ構造を開発するために、新しい還元アニール技術を導入した。また、大面積化のために、ミストCVDコーティング技術を開発した。さらに、ガスセンサーの化学安定性を向上させるために、コアシェル型のTiO<sub>2</sub>/ZnOハイブリッド構造体を作製した。メカニズム解析の結果、ガスセンサーの選択性は欠陥種に、感度はナノ構造中の欠陥の量に関係することが明らかになった。実証されたガスセンサーは、水素ガスに対して良好な反応を示し、大気中での回復性も確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ZnO関連のナノ構造を用いたフォトルミネッセンスガスセンサーは、H<sub>2</sub>、CO、NH<sub>3</sub>などの有毒ガス、危険ガス、可燃性ガスの検出に大きな可能性を示している。今回開発したフォトルミネッセンス型ZnOナノ構造ガスセンサーは、可視領域の色の変化と強度が可視化されている。その検出方法が可視化、非接触式であることから、次世代のガスセンサーのために、低コスト、容易な製造、可視性を備えた検出技術の向上が期待されるだろう。

研究成果の概要（英文）：In this research, the photoluminescence type hydrogen gas sensor based on the zinc oxide based nanostructures was developed. The novel reducing annealing technique was introduced to develop ZnO nanostructures with controllable defects in the nanostructures. The mist CVD coating technique was developed for achieving the large surface area. The hybrid core-shell TiO<sub>2</sub>/ZnO structures were fabricated for improving the stability of gas sensor. The mechanism analysis revealed that the selectivity of gas sensor related to the variety of defects as well as the sensitivity related to quantity of defects in the nanostructures. The demonstrated gas sensor showed the good response to hydrogen gas and recovery property in the air ambient.

研究分野：光学センサー

キーワード：フォトルミネッセンス 酸化物半導体 ナノ構造 欠陥 水素ガス

### 1. 研究開始当初の背景

The environmental safety has become a major threat to the lives of human being. The hydrogen gas is tasteless, colorless and odorless so it cannot be detected by human beings. In the past years, Gas sensors based on nanostructured metal oxides have shown great potential for the detection of different gases, in particular, toxic, hazardous, or inflammable gases. The hydrogen gas sensor using metal oxide materials are mostly dependent on the mechanism of electrical resistance variation on gas exposure. There were still remaining issues on detecting for low concentration of gas, low selectivity of different gases and low sensitivity in room temperature. There was little report on the visible gas sensor for hydrogen.

### 2. 研究の目的

In this research, the purpose was to develop the visible type hydrogen gas detector using photoluminescence property of ZnO related materials. There were three mainly development targets as following:

- (1) To develop the novel reducing annealing method to fabricate ZnO related nanostructures. Focusing on processes for defects introducing and control for surface and inside of ZnO nanostructures, investigating the mechanism of the defects influencing on photoluminescence property.
- (2) Improving the sensitivity for low gas concentration and long-term stability for application in different environment conditions.
- (3) Demonstration of photoluminescence gas sensor system for industrial and life application.

.

### 3. 研究の方法

- 1) A novel annealing method was developed for fabricating ZnO nanostructures. The single process reducing annealing was performed to fabricate ZnO nanostructures from as-deposited ZnO films. The multiple-annealing process was designed for introducing much oxygen vacancies and control the defects ratio inside of nanostructures.
- 2) The mist CVD method was carried out to coat and enlarge the surface area of nanostructures, the core shell TiO<sub>2</sub>/ZnO nanostructures with larger surface area was fabricated for enhance chemical stability and improve the sensitivity.
- 3) Photoluminescence measurement system was modified to examine the different hydrogen sensing property in different temperature, concentration, ambient, etc.

### 4. 研究成果

- (1) ZnO nanostructures with controllable defects were fabricated.

The reducing annealing method was used for fabricating ZnO nanostructures from as deposited ZnO films which deposited by radio frequency magnetron sputtering. In order to increase the density of ZnO nanostructures, the low temperature oxygen annealing process was introduced before reducing annealing processes. The high density of nanostructures was obtained.

Multi-annealing process was optimized using a circle-annealing process. Vertical aligned ZnO nanostructures were obtained from re-crystallization process during annealing. Diameter and length of ZnO nanostructures were greatly increased with annealing process increased. The crystallinity was also improved. It was found that the photoluminescence property was significantly influenced by combining reducing annealing and oxygen annealing method. It was observed that the quantity of oxygen vacancies and the defects ratio in the nanostructures could be controlled with adding oxygen annealing process which was verified by photoluminescence spectra change in the visible range, as shown in Fig.1. The relationship between photoluminescence property and defects in the ZnO nanostructures

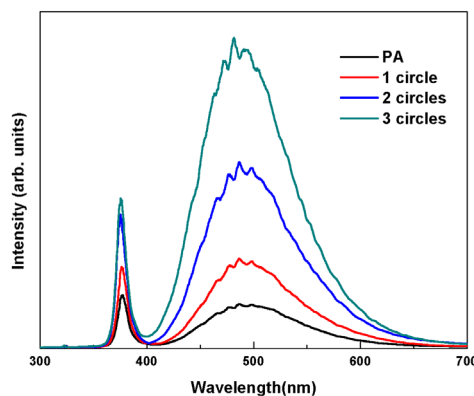


Fig.1 PL spectra with different annealing circles

were revealed.

(2) The pure anatase phase titanium dioxide thin films were successfully fabricated using the mist chemical vapor deposition method.

In order to solve the issues of fabrication pure anatase phase TiO<sub>2</sub> films with good uniformity, thermal stability, and high crystallinity, a mist chemical vapor deposition system with novel designed reaction chamber was applied to deposit pure anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films. The effects of deposition temperature, concentration of titanium tetraisopropoxide precursor, film thickness and substrate on the properties of TiO<sub>2</sub> films were investigated. Pure-phase anatase TiO<sub>2</sub> films were synthesized on quartz glass, glass, GZO film and p-type silicon substrates. The TiO<sub>2</sub> films deposited on all substrates showed the same dominated (101) growth orientation.

The TiO<sub>2</sub> films grown on quartz glass and p-type silicon showed better uniformity than those grown on glass and GZO film. The TiO<sub>2</sub> film deposited on p-type silicon was expected to have higher gas sensitivity and be applied to thin film gas sensors.

The high thermal stability of pure anatase phase titanium dioxide films was confirmed. The post annealing method was carried out for the obtained films in oxygen ambient with temperatures from 600 °C to 1100 °C. It was found that no anatase to rutile transformation occurred when the annealing temperature reached to 1000 °C. With the increase of annealing temperature, the (101) orientation crystallite size of titanium dioxide films increased gradually, as shown in Fig.2. The structural properties analysis revealed that the high thermal stability of the anatase titanium dioxide film was attributed to the small crystallite size and sheet-like grain structure.

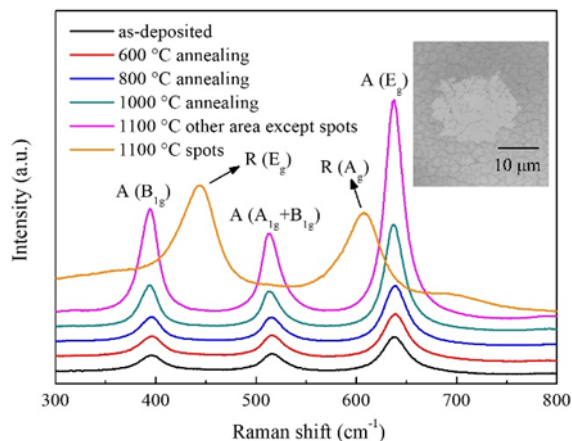


Fig.2 Raman results of as-deposited and annealed TiO<sub>2</sub> films.

(3) The ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell structures were achieved for large surface area and high chemical stability

The mist chemical vapor deposition method was firstly applied for coating titanium dioxide particles in order to fabricate ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures. The titanium dioxide thin layers on zinc oxide nanorods were uniform and confirmed as pure anatase phase. The morphological, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell structures were influenced by coating time. The crystallinity of titanium dioxide increased congruent with the duration of coating time. The thickness of titanium dioxide layer gradually increased with the coating time, which resulted in an increased surface area. The transmittance of arrayed ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell structures was 65% after 15-minutes coating. The obtained ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures demonstrate high chemical stability for different environment application of photoluminescence type gas sensor.

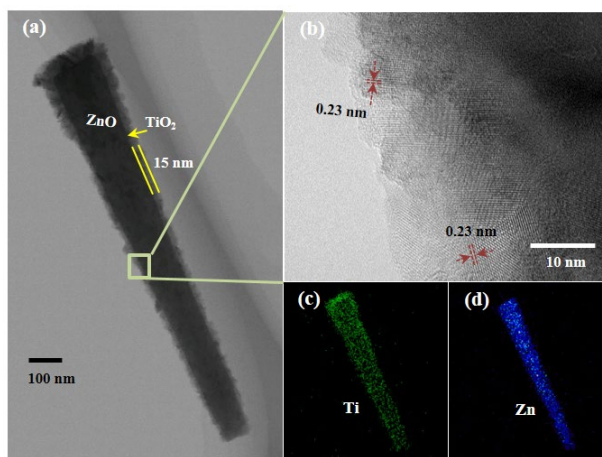


Fig.3 TEM images of the TiO<sub>2</sub> coated ZnO nanostructures.

(4) The photoluminescence type gas sensor system was demonstrated. There was significantly PL sensitivity and high response in hydrogen gas ambient. The gas sensor could be recovered in air and oxygen ambient.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Qiang Zhang , Shengwen Hou and Chaoyang Li	4. 巻 10
2. 論文標題 Titanium Dioxide-Coated Zinc Oxide Nanorods as an Efficient Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1598
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano10081598	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Qiang Zhang, Chaoyang Li	4. 巻 10
2. 論文標題 High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 911-1 to 911-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano10050911	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Qiang Zhang, Chaoyang Li	4. 巻 358
2. 論文標題 Effects of Water-to-Methanol Ratio on the Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 172-176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2019.11.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Qiang Zhang, Chaoyang Li	4. 巻 9
2. 論文標題 TiO <sub>2</sub> coated ZnO nanorods by Mist chemical vapor deposition for application as photoanodes for dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 399-1 to 399-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano9091339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Qiang Zhang, Chaoyang Li	4. 巻 8
2. 論文標題 Pure Anatase Phase Titanium Dioxide Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano8100827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Qiang Zhang, Chaoyang Li	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Substrates on Structural Properties of Pure Anatase Phase Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 654-659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0191811jss.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 chaoyang Li	4. 巻 369
2. 論文標題 酸化亜鉛薄膜よりナノ構造の作成と応用	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The 369th Meeting Technical Digest	6. 最初と最後の頁 23-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 UDORN Junthorn ; HOU Shengwen ; LI Chaoyang ; HATTA Akimitsu ; FURUTA Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 CdSe/ZnS Quantum Dot (QD) Sensitized Solar Cell Utilizing a Multi-Walled Carbon Nanotube Photoanode on a Stainless Steel Substrate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Electrochemical Science	6. 最初と最後の頁 3814-3825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20964/2017.05.64	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shengwen Hou ; Xie Lilin ; LI Chaoyang	4. 巻 35
2. 論文標題 Dependence of ZnO nanostructures fabrication on the different substrates by a novel annealing method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Institute of Electronics Information and Communication Engineers	6. 最初と最後の頁 35-41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 Chaoyang LI
2. 発表標題 ZnO Nanorods fabricated on different substrates by novel reducing annealing processes
3. 学会等名 2020 International conference on display Technology (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Structural property of ZnO film effects on the growth of vertical-aligned ZnO nanorods
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019 Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Nanotechnology application in the materials research
3. 学会等名 ISFT2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 well-aligned ZnO nanorods as photoelectrodes synthesized by reducing annealing method applying for dye sensitized solar cells
3. 学会等名 EMRS ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 low temperature fabrication of ZnO nanorod films using chemical bath deposition for sensing application in display
3. 学会等名 SID 2019 ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qiang Zhang
2. 発表標題 Pure anatase phase titanium dioxide thin films prepared by mist chemical vapor deposition for photocatalysis
3. 学会等名 3rd International conference on catalysis and chemical engineering ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 qiang Zhang, chaoyang li
2. 発表標題 Effect of Substrates on Structural Properties of Pure Anatase Phase Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 233rd ECS meeting ( 国際学会 )
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 ZnO based nanostructures fabricating by chemical bath deposition for dye-sensitized solar cell application
3. 学会等名 35th EUPVSEC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Fabrication of novel ZnO/TiO <sub>2</sub> core-shell nanostructures applied to dye sensitized solar cells
3. 学会等名 EMRS2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chaoyang li
2. 発表標題 Titanium Dioxide Thin Film-coated ZnO Nanorods for Sensitivity Improvement Applying for Display
3. 学会等名 SID week 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chaoyang li
2. 発表標題 Synthesis of metal oxide nanostructures for energy applications
3. 学会等名 18th International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Fabrication of High Thermal Stability Anatase TiO <sub>2</sub> Film by Mist Chemical Vapor Deposition Method
3. 学会等名 IUMRS-ICAM2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 酸化亜鉛薄膜よりナノ構造の作製と応用へ
3. 学会等名 蛍光体同学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Titanium Dioxide Films with Pure Anatase Phase Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 Nano-Micro Conference 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 Titanium dioxide thin film-coated ZnO nanorods for sensitivity improvement applying for display
3. 学会等名 EUPVSEC (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 The Different Transparent and Conductive Substrates Effect on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods
3. 学会等名 IDW2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chaoyang Li
2. 発表標題 ZnO Nanorods Array Fabricating on Conductive and Transparent Gallium-doped ZnO Substrates for Sensing Application in Display
3. 学会等名 SID week2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Baojiang Jiang, Chaoyang Li	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 457
3. 書名 Carbon-related Materials-in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	川原村 敏幸  (Kawaharamura Toshiyuki)  (00512021)	高知工科大学・システム工学群・教授   (26402)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計7件

国際研究集会 SID2018	開催年 2018年～2018年
国際研究集会 EMRS2018	開催年 2018年～2018年
国際研究集会 233rdECS meeting	開催年 2018年～2018年
国際研究集会 Nano-Micro Conference 2017	開催年 2017年～2017年
国際研究集会 IDW2017	開催年 2017年～2017年
国際研究集会 SID week	開催年 2017年～2017年
国際研究集会 AM-FPD2017	開催年 2017年～2017年

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------