

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06807

研究課題名（和文）ピラミッド型酸化亜鉛粒子のガスセンサ特性

研究課題名（英文）Gas sensing property of pyramid shaped ZnO particles

研究代表者

齋藤 紀子（SAITO, Noriko）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20354417

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）： ソルボサーマル法により、六角錐ピラミッド型の酸化亜鉛粒子を合成し、粒子の結晶面がセンサ特性に及ぼす影響を調べた。これまでの酸化亜鉛粒子に比べて、イソプレンなどの呼気中還元性ガスへの極めて高いセンサ感度が得られ、ピラミッド型酸化亜鉛粒子の、ガスセンサ特性への結晶面の効果が確かめられた。この酸化亜鉛粒子への貴金属ナノ粒子の付着の、センサ特性向上への効果について調べ、感度向上とガス選択性に効果があることを確かめた。水蒸気の影響についても検討し、高湿度でも呼気相当濃度のガスの検知が可能であることを示した。また、金粒子担持のイソプレンガスへのガス選択性への効果を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のガスセンサには、従来の安全・安心に貢献する警報器だけでなく、健康・環境の分野や、より快適な暮らしや持続可能な社会の構築に期待が高まっており、小型化、省エネ化、モバイル・ウェアラブル機器への実装化が求められている。本研究は、材料の基礎的な理解と、その機能を最大限に引き出した高性能化への技術に関するもので、デバイス応用への課題の解決に貢献できると考えている。

研究成果の概要（英文）： We synthesized hexagonal pyramid-shaped zinc oxide particles with a (0001) surface on the bottom and {1-10-1} on the side by a solvothermal method, measured particle characterization and gas sensor characteristics, and investigated the effects of the crystal plane of the particles on sensor. High sensor response to reducing gases in exhaled breath such as ethanol, acetone, and isoprene was obtained, confirming the effect of the crystal face of the pyramidal zinc oxide particles on gas sensor performance. The loading effect of noble metal nanoparticles to the zinc oxide particles on the sensor properties was also investigated, and the effect on sensitivity improvement and gas selectivity was confirmed. The effect of water vapor was also investigated, and it was shown that the sensor can detect gases with concentrations equivalent to exhaled breath even at high humidity. The effect of gold particles on gas selectivity for isoprene gas was also demonstrated.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：ガスセンサ 酸化亜鉛

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガスセンサには、従来の安全・安心に貢献する警報器だけでなく、健康・環境の分野や、より快適な暮らしや持続可能な社会の構築に期待が高まっており、小型化、省エネ化、モバイル・ウェアラブル機器への実装化が求められている。その実現には、材料の基礎的な理解と、その機能を最大限に引き出した高性能化、デバイス応用への課題の解決が必要である。半導体ガスセンサには、酸化スズ、酸化亜鉛などの半導体セラミックスが広く使われており、センサ感度向上のためには、表面制御が重要であり、様々な形状の粒子の開発が盛んである。

2. 研究の目的

高いガス検知能が期待される酸化亜鉛粒子のガスセンサ応用について検討する。(0001)面を底面にした六角錐ピラミッド型の酸化亜鉛ナノ粒子を合成し、ガスセンサ特性を測定する。粒子作製条件の最適化、種々のガスの検知能を検討する。結晶面のセンサ特性への影響、ガス脱着特性を明らかにする。半導体ガスセンサの特性改善に効果的な、貴金属、酸化物ナノ粒子を付与し、感度向上や、ガス選択性の向上への最適な条件を探り、高感度が必要とされる呼気センサ実用化の可能性を探る。

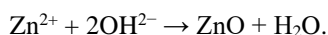
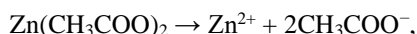
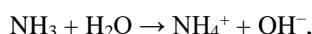
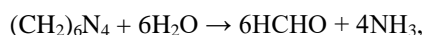
3. 研究の方法

エチレングリコールを用いるソルボサーマル法により、(0001)面を底面にした六角錐ピラミッド型の酸化亜鉛粒子を合成する。この粒子を用いてガスセンサデバイスを作製し、粒子作製条件の最適化、各種ガスの検知能を検討する。他の結晶面を持つ酸化亜鉛粒子を合成し、結晶面のセンサ特性およびガス脱着特性への影響について調べる。また、貴金属・酸化物ナノ粒子付与を検討し、特性向上の条件を探る。センサ特性への水蒸気の影響を調べ、高湿度の呼気のセンシングへの適用について検討する。

4. 研究成果

金ナノ粒子を担持したピラミッド型の酸化亜鉛粒子を使用し、高感度イソプレンガスセンサを開発した。相対湿度が80%で、10ppbの微量ガスを検出できた。呼気中のイソプレンガス濃度から肝臓疾患と睡眠状態の診断が可能であることが分かった。

酸化亜鉛ナノ粒子はソルボサーマル法で合成した。酢酸亜鉛無水物とヘキサメチレンテトラミン(HMT、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)を、87.5vol%エチレングリコールと12.5vol%水を含む20mL溶媒に別々に溶解した。2つの溶液を混合し、容量50mLの加圧容器に入れ、スターラー付きの加熱オーブンを使用して90℃で3時間加熱した。得られた沈殿物を遠心分離により分離し、超音波処理によりエタノールで3回洗浄し、室温で乾燥させた。加熱すると、HMTは分解してホルムアルデヒドとアンモニアになる。これが塩基として作用し、ZnOの沈殿を引き起こす。下記に反応式を示す。



得られたZnO粒子は約20nmのピラミッド型であり、400℃でアニールしたZnO粒子の比表面積は23.1 m²/gであった。ピラミッド型の粒子は(0001)面の底面と、{10-1-1}面の6つの側面を持っていた。0.5%Au添加ZnO粒子をTEM観察すると、約3nmのAuナノ粒子は分散し、ZnO表面に付着していた。

ZnO粉末のスラリーを楕形電極基板に滴下堆積させて乾燥させ、センサーデバイスを作製した。Au電極をAuペーストを使用してデバイスに取り付けた後、空気中で、425℃で加熱した。Au担持試料は、直径3nmのAuナノ粉末を酸化亜鉛スラリーに添加して作製した。デバイスの電気抵抗を、合成空気またはイソプレンガスフロー(100sccm)中、外部炉で加熱下で測定した。センサー感度は、空気中と被検ガス中での抵抗の比: Ra/Rgとして求めた。吸着したガスを除去するため、各実験の後、サンプルを空気中425℃で2時間アニールした。

空気中のイソプレンガスの濃度は、ZnO表面に酸素を吸着させたイソプレンガスの酸化に伴って増加するデバイスの電気抵抗の変化によって検出される。酸素イオンの吸着とイソプレンの反応(完全酸化の場合)は、次の式で表すことができる。

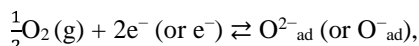


図 1(a) は、無添加および 0.5%Au 添加の ZnO センサーデバイスの 350 °C での 50~1000ppb イソプレングスに対するセンサ応答プロファイルである。デバイスの抵抗は、空気からイソプレングスへの変えると減少した。1000ppb イソプレングスに対する、無添加および 0.5%Au 添加の ZnO のセンサー応答 ($S = R_{air}/R_g$) は、それぞれ 30 および 1371 であった。

図 1(b) は、センサー応答のイソプレングス濃度依存性をプロットしたものである。人間の呼吸中のイソプレングス濃度は約 10~500 ppb であり、無添加および Au 添加の両方の ZnO デバイスで十分に検出できることが示された。両対数プロットの傾き値は、Au 含有量が高いほど大きかった。このことは Au が多いほど、精度よく測定が可能であることを意味する。

図 1(c) には、350 °C での 1000ppb イソプレングスに対するセンサー応答の Au 量依存性をプロットした。0.5%の Au 添加は、センサーの応答を改善するのに十分効果的であることが分かった。

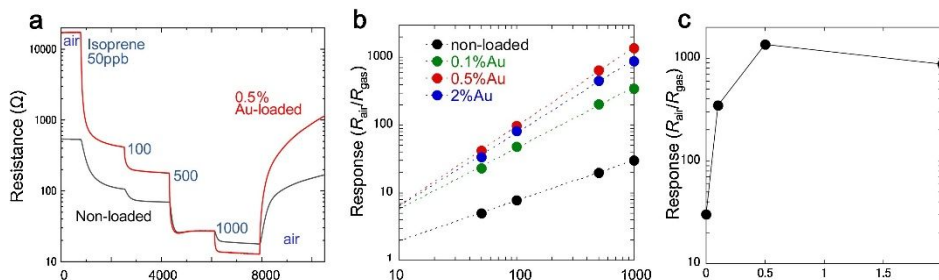


図 1 (a) 350 °C での 50-1000ppb イソプレングスに対するセンサー応答。(b) センサーレスポンス (R_{air} / R_{gas}) のイソプレングス濃度依存性。(c) 1000ppb イソプレングスに対するセンサー応答の Au 量効果。

図 2(a) に、350 °C で測定した、1000ppb イソプレングスに対するセンサー応答の湿度依存性を示した。湿度が高くなると、センサーの応答が低下した。

図 2(b) は、80%RH でのセンサー応答の温度依存性である。センサーの応答は、無添加 ZnO の温度ではほぼ同じであったが、Au 添加の試料では低温で低下した。これは、Au 効果には高温が必要であることを示している。

図 2(c) は、350 °C、80%RH での 50~1000ppb イソプレングスに対するセンサ応答プロファイルを示す。

図 2(d) は、イソプレングス濃度に対してプロットされたセンサー応答を示す。50ppb イソプレングスに対する 0.5%Au 添加 ZnO の応答値は 4.8 であった。外挿すると、10ppb のイソプレングスが 1.4 の応答で検出できることが示されている。センサーの応答を 1.0 (空気中のベースライン) の値に外挿することにより、検出限界はおよそ 6ppb と見積もることができる。両対数プロット

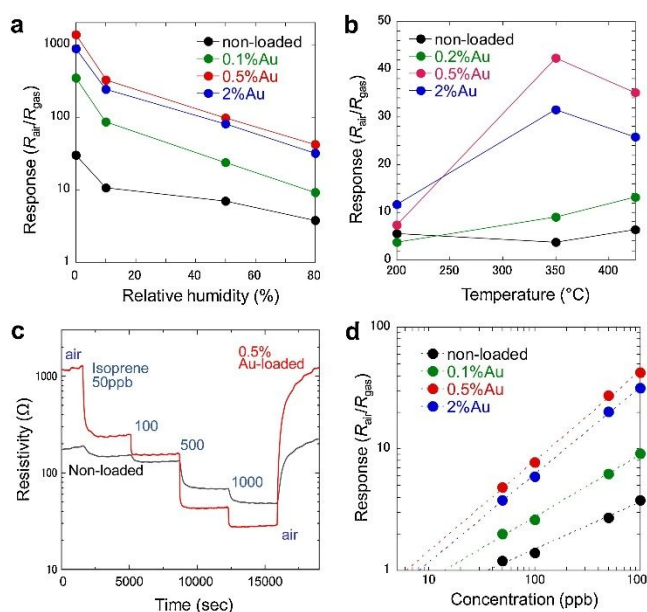


図 2 (a) 350 °C での 1000ppb イソプレングスに対するセンサー感度 (R_{air} / R_{gas}) の相対湿度依存性。(b) 湿度 80%でのセンサー応答の温度依存性。(c) 350 °C、湿度 80%での、50~1000ppb のイソプレングスに対するセンサ応答プロファイル。(d) 350 °C、湿度 80%での、センサー感度 (R_{air} / R_{gas}) のイソプレングス濃度依存性。

の傾き値は、湿度とともに減少した。Au含有量が高く湿度が低い場合の値が高いということは、センサー反応のメカニズムが変化していることを意味する。水蒸気はZnサイトでヒドロキシルとして吸着されるため、酸素吸着および酸素とイソプレンガスの反応が妨害される。ガス検知に対する水蒸気の悪影響は、半導体ガスセンサーの一般的な問題ではある。

他のガスの影響を調べるために、呼気中の典型的なガスであるアセトンとエタノールの1000ppbと10,000ppbの水素のセンサー応答を、350℃、80%RHで測定した。イソプレンに対するセンサーの応答は4つのガスの中で最高であり、水素に対するセンサーの応答は小さかった。アセトンとエタノールに対する反応はほぼ同じであった。Au添加により、4つのガスすべてに対するセンサーの応答だけでなく、イソプレンの選択性も向上することがわかった。Au添加したZnOでのイソプレンの選択性は、ターゲットガスの吸着と解離を促進する化学増感効果によるものであると理解した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kim Jae-Hun, Sakaguchi Isao, Hishita Shunich, Suzuki Taku T., Saito Noriko	4. 巻 10
2. 論文標題 Au-Decorated 1D SnO ₂ Nanowire/2D WS ₂ Nanosheet Composite for CO Gas Sensing at Room Temperature in Self-Heating Mode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosensors	6. 最初と最後の頁 132 ~ 132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemosensors10040132	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 Saito Noriko, Haneda Hajime, Watanabe Ken, Shimanoe Kengo, Sakaguchi Isao	4. 巻 326
2. 論文標題 Highly sensitive isoprene gas sensor using Au-loaded pyramid-shaped ZnO particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators B: Chemical	6. 最初と最後の頁 128999 ~ 128999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.snb.2020.128999	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 Saito Noriko, Haneda Hajime, Sakaguchi Isao	4. 巻 5
2. 論文標題 Selective Homoepitaxial Growth of ZnO Layers on c(+)-Surface by Solvothermal Reaction in Water-Ethylene Glycol Solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23497 ~ 23501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c03738	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 SAKAGUCHI Isao, SAITO Noriko, SUZUKI Taku T., OHNISHI Tsuyoshi	4. 巻 129
2. 論文標題 Study of oxygen diffusion in dense lanthanum oxide ceramics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 79 ~ 82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20127	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 Adachi Yutaka, Saito Noriko, Sakaguchi Isao, Suzuki Taku T.	4. 巻 685
2. 論文標題 Polarity dependent gas sensing properties of ZnO thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 238 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.06.023	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 Suematsu Koichi, Watanabe Ken, Yuasa Masayoshi, Kida Tetsuya, Shimanoe Kengo	4. 巻 166
2. 論文標題 Effect of Ambient Oxygen Partial Pressure on the Hydrogen Response of SnO ₂ Semiconductor Gas Sensors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 B618 ~ B622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.1391906jes	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 Noriko Saito, Ken Watanabe, Hajime Haneda, Isao Sakaguchi, Kengo Shimanoe	4. 巻 122
2. 論文標題 Highly Sensitive Ethanol Gas Sensor Using Pyramid-Shaped ZnO Particles with (0001) Basal Plane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 7353 - 7360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b01936	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16件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 坂口 勲, 齋藤 紀子, 鈴木 拓
2. 発表標題 酸化インジウム焼結体の緻密化とそれを利用した酸素欠陥と薄膜ガスセンサの検討
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noriko Saito
2. 発表標題 Highly sensitive VOC gas sensor using ZnO particles
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. H. Kim, S. S. Kim, N. Saito
2. 発表標題 Synergistic Effects of Au and SnO ₂ Nanoparticles Decorated on WS ₂ Nanosheets for Flexible, Room-Temperature CO Gas Sensing
3. 学会等名 18th International Meeting on Chemical Sensors (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤紀子、坂口勲
2. 発表標題 ピラミッド型酸化亜鉛粒子のイソブレンガスセンサ特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂口勲・齋藤紀子・鈴木拓・安達裕
2. 発表標題 難焼結性酸化物ターゲットの緻密化及びそれらを利用した薄膜ガスセンサの評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 SAITO, Noriko, ADACHI, Yutaka, SAKAGUCHI, Isao.
2. 発表標題 Solvothermal Synthesis of ZnO Particles and Gas Sensor Application
3. 学会等名 11th international conference on high-performance ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤 紀子
2. 発表標題 酸化亜鉛球状粒子のソルボサーマル合成と階層構造
3. 学会等名 高密度励起ナノ・マイクロ光材料研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ADACHI, Yutaka, SAKAGUCHI, Isao, SAITO, Noriko, SUZUKI, Taku
2. 発表標題 Effects of doping on gas sensing properties of ZnO films
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ADACHI, Yutaka, SAITO, Noriko, SAKAGUCHI, Isao, SUZUKI, Taku.
2. 発表標題 Gas sensing properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films
3. 学会等名 The 13rd Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 N. Saito, K. Watanabe, K. Suematsu, H. Haneda, I. Sakaguchi, K. Shimanoe
2 . 発表標題 Pyramid-Shaped ZnO Particles with High Sensitivity to Ethanol Gas
3 . 学会等名 17th International Meeting on Chemical Sensors (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 N. Saito, K. Suematsu, K. Watanabe, A. Yutaka, H. Haneda, I. Sakaguchi, and K. Shimanoe
2 . 発表標題 Solvothermal Synthesis of ZnO Particles and Ethanol Gas Sensor Application
3 . 学会等名 11th Asian Meeting on Electroceramics (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 N. Saito, H. Haneda, I. Sakaguchi; K. Watanabe and K. Shimanoe
2 . 発表標題 ZnO Particles with Hierarchical Structures and Gas Sensing Application
3 . 学会等名 CIMTEC 2018, 14th Ceramics Congress (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Noriko Saito, Koichi Suematsu, Ken Watanabe, Hajime Haneda, Isao Sakaguchi, Kengo Shimanoe
2 . 発表標題 Solvothermal Synthesis of ZnO Particles and Gas Sensor Application
3 . 学会等名 7th GOSPEL Workshop (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 Ken Watanabe
2. 発表標題 Material design for gas sensor based on defect in metal oxide semiconductor
3. 学会等名 7th GOSPEL Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤 紀子・末松 昂一・渡邊 賢・羽田 肇・坂口 勲・島ノ江 憲剛
2. 発表標題 ピラミッド型酸化亜鉛粒子のガスセンサ特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ken Watanabe
2. 発表標題 Hydrogen in Metal oxides semiconductors
3. 学会等名 International Workshop on Multidisciplinary Research (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 齋藤紀子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 においのセンシング、分析とその可視化、数値化	

〔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	渡邊 賢 (WATANABE Ken) (90552480)	九州大学・総合理工学研究院・准教授 (17102)	

	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
研究協力者	島ノ江 憲剛 (SHIMANOE Kengo)	九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102)	
研究協力者	羽田 肇 (HANEDA Hajime)	物質・材料研究機構 (82108)	
研究協力者	坂口 勲 (SAKAGUCHI Isao)	物質・材料研究機構 (82108)	

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0件

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