

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06808

研究課題名(和文) 気相中で形態制御された酸化物半導体ナノ粒子のガスセンサ応答の研究

研究課題名(英文) Gas sensors by semiconducting metal oxide nanoparticles morphologically-controlled in gas phase

研究代表者

古賀 健司 (Koga, Kenji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30356969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物半導体ガスセンサの貴金属添加効果のメカニズムを解明するために、パラジウムを単原子から数ナノメートルのクラスターまでサイズ制御して添加した酸化コバルトナノ粒子で構成された一連のセンサ膜を作成し、総合的な実験から、水素センシングに対するパラジウム添加効果のメカニズムを解明した。最も水素センシング性能を向上させたのは、単原子パラジウムであり、それらは酸化状態にあり、電子的作用および触媒作用の両方の機構を有していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

工業および家庭で取り扱われる各種ガスに対する保安・防災のために使用されている酸化物半導体ガスセンサの性能向上には、貴金属を添加する方法が古くから知られてきた。そのメカニズムの解明は、より性能の高いガスセンサの開発のために重要であり、本研究では、酸化コバルトのナノ粒子膜をモデル物質とし、それによる微量水素の検出について、単原子パラジウムの添加効果のメカニズムを解明した。本成果は、単原子添加による新たな酸化物半導体ガスセンサの開発に役立つことが期待され、貴金属使用量の削減の観点からも重要である。

研究成果の概要(英文)：In order to mechanistically investigate the effects of the noble metal loadings to the semiconducting metal oxide-based gas sensors, we examined sensitization effects of Pd additives on the hydrogen sensing of the Co oxide nanoparticle films. We succeeded in clarifying the sensitization mechanism through a series of comprehensive experiments using well-defined samples controlling the Pd form from single atoms to a few nanometer clusters. The single Pd atoms in the oxidation states enhanced the hydrogen sensing ability via an interplay of the electronic and catalytic mechanisms.

研究分野：ナノ構造化学

キーワード：ガスセンサ 酸化物半導体 貴金属 パラジウム 酸化コバルト 水素 レーザーアブレーション メカニズム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

空気に含まれる微量 (ppb~ppm レベル) の燃焼性ガス、毒性ガス、揮発性有機化合物を、簡便な電気抵抗変化によって検出する酸化物半導体によるガスセンサが古くから開発されてきた。酸化スズ等のガスセンサ特性 (応答の大きさ、応答速度、選択性など) は、貴金属粒子 (Pd, Pt, Au など) を担持させることで飛躍的に向上することが知られている。これまでに主なメカニズムとしては、以下の2種類が提唱されてきた (S. R. Morrison, Sens. Actuators, Vol.12, 1987, pp 425-440)。1つ目は化学的機構である。貴金属粒子表面がガス分子の吸着・解離、周辺への spillover を引き起こし、酸素吸着種との反応を促進させる触媒効果によって、センシング能力を増進させる。もう1つは電子的機構である。貴金属粒子は吸着酸素によって酸化しており、その表面へ還元性のガス分子が吸着することで還元されて金属状態に戻るときに、貴金属粒子と担体酸化物との間の電子的カップリングが強いと、この変化が担体へ及び、電気抵抗を大きく変化させる。しかしながら、以上の2種類の機構では説明できないとして、単原子状の貴金属種による効果が最近報告されている (D. Koziej et al., Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.11, 2009, 8620-8625)。最近の総説では、貴金属添加効果の本質的な解明のためには、貴金属の化学的 (触媒) 作用と電子的作用のシナジー効果を研究することが重要であるとの指摘がなされている (S. A. Muller et al., ChemCatChem, Vol.10, 2018, 864-880)。

以上のとおり、貴金属添加効果について、これまでに多くの研究が行われてきているが、そのメカニズムは完全に解明されているとは言えない。その原因の1つとして、研究試料の問題がある。例えば、研究試料の調整の際に、貴金属粒子のサイズを変化させようとする際、異なる生成法や異なる加温プロセス等を用いると、試料中の不純物の割合や粒子の分散性、凝集度が変化してしまう可能性がある。そのために、純粋に貴金属のサイズや様態の変化のみによる効果を抽出することが困難となる。問題の本質的な解明のためには、精緻に整備された一連のモデル試料が必要不可欠となる。

近年、研究代表者らは、貴金属ナノ粒子と酸化物ナノ粒子が接合した複合ナノ粒子が、気相法によって生成可能であることを見出してきた (K. Koga and D. Zubia, J. Phys. Chem. C, Vol.112, 2008, pp.2079-2085; K. Koga and M. Hirasawa, Mater. Res. Exp., Vol.1, 2014, pp.45021-1-45021-23)。この方法は、気相中に生成、浮遊させた合金ナノ粒子を高温で酸化させることによって誘起される相分離現象を利用した生成法であり、貴金属の組成を変化させることで、貴金属のサイズを簡単に変化させることが可能である。気相法 (物理法) を使うことによって、塩素イオンや界面活性剤等の一切の化学物質の混入を排除できるので、洗浄・焼成工程等が不要であるため、生成粒子の凝集の懸念も無い利点がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、気相プロセスによる試料作製技術を用い、well-defined な粒子を作成し、それらによりガスセンサ膜を作成し、貴金属添加効果を解明することを目的とした。本研究では、ガスセンサ材料の酸化物半導体として、p型の酸化コバルトを選び、被検ガスは水素とした。酸化コバルトを選択した理由は、酸化スズ等と比べ低温動作することが知られており、粒子凝集の問題を避ける点で都合が良いからである。添加貴金属種は Au, Pt, Pd を選んだ。メカニズム解明において最も重要なのは、貴金属のサイズと化学状態である。サイズの制御に加え、化学状態が微量な検出ガスの有無でどのように変化するのかについて解明することも中心的課題とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料作製とキャラクタリゼーション

当初、研究代表者が従来行ってきたプロセス通り、貴金属 (Au, Pt, Pd) と Co の合金ペレットへのレーザーアブレーションによって、合金ナノ粒子を気相中に生成し、それらを熱酸化させることで、貴金属担持の酸化コバルトナノ粒子の生成を試していたが、He/O<sub>2</sub> 混合気流中で反応性アブレーションを試したところ、貴金属が担持された非常に微細な酸化コバルトナノ粒子のフラクタル状凝集体がワンステップで得られることがわかった。これらを電極付きガラス板へデポジションすることで、厚さ 100 μm 程度の比表面積 300 m<sup>2</sup>/g の非常にポーラスなセンサ膜を作ることができた。これは、従来の2段階プロセスで得られる粒子の粒径よりはるかに小さく、より大きな空孔率を有するため、ガスセンシングには有利である。X線回折 (XRD) 測定により、酸化コバルトは Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相であった。走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察により担持貴金属を観察した結果、Pd の場合、Pd 組成 (金属元素のみの原子組成) が 5% までは単原子状、15-20% では 1-2 nm のクラスター、その中間組成では両者の共存であった。

#### (2) 水素センサ特性の測定

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子への貴金属添加組成が 5% について、Au, Pt, Pd の3種類で水素 1000 ppm に対するセンサ応答を膜の電気抵抗変化によって測定した結果、Pd が最も添加効果が高かったので、Pd 添加について、Pd 組成によるセンサ応答 (温度と水素濃度) の変化を調べた。選択した Pd 組成は、1-20% の間の7種類である。

#### (3) 拡散反射型赤外線フーリエ変換分光法 (DRIFTS) によるその場計測

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子膜および Pd を 5% 導入した Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子膜について、その場 DRIFTS 測定を行

い、表面吸着種の変化を観測した。

#### (4) X線光電分光法(XPS)測定

XPSにより、Pdの化学状態が希薄水素暴露前後で変化するかどうかを調べた。また、価電子帯端( $E_V$ )からフェルミレベル( $E_F$ )までの領域を測定し、 $E_F$  値の相対位置がPd組成により変化するかどうかを調べた。

#### (5) X線吸収分光法(XAS)測定

広域X線吸収微細構造(EXAFS)測定から、Pdの局所構造のPd組成依存性、および、その場X線吸収端近傍構造(XANES)計測から、水素センシング条件においてPdの化学状態が変化するかについて調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 水素センサ特性

図1に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ粒子膜、および、Pdを1-20%添加させた $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ粒子膜について、最適動作温度(125℃であることを確認)における、乾燥空気中の1000 ppm水素による応答感度を示す。図中には、STEM観察より明らかとなった添加Pdの形態を記した。Pdの導入が5%までは単原子状であり、その数密度が増加するが、それに相関し、応答感度は4倍程度まで増加した。5%を超すと、単原子の中に1 nm程度のクラスターが混在し始め、20%では、1-2 nmのクラスターが支配的になった。応答感度は、クラスターの増加に呼応して減少した。5%では、応答速度も極大となり、導入前の7倍程度となった。したがって、単原子状のPdの導入は水素センシング性能を増大させることが明らかとなった。また、125℃において、1~1000 ppmの間で水素濃度を変化させ測定した応答感度について冪乗則を適用し、吸着酸素種と反応速度を見積もった結果、吸着酸素種は $\text{O}_2^-$ であり、反応速度は、Pdを5%導入した試料で極大を示し、純 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の10倍を示した。

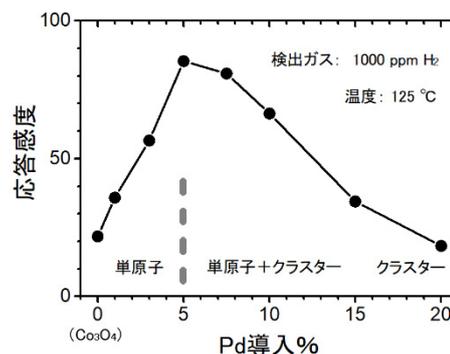


図1. Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ粒子膜の水素応答感度のPd導入組成依存性

#### (2) DRIFTSによる表面吸着種のその場測定

$\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ粒子膜、および、Pdを5%導入した $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ粒子膜について、最適動作温度で1000 ppmの水素を含んだ乾燥空気に曝した際に出現する吸着種のその場DRIFTS測定を行った。その結果、両試料ともに水酸基および吸着水に起因する信号が得られた。これらは、予め吸着していた酸素種と水素との反応によって生成したものであるが、Pdを導入した試料の方が、それらの量が多かった。この結果は、上述の反応速度の増加と相関している。

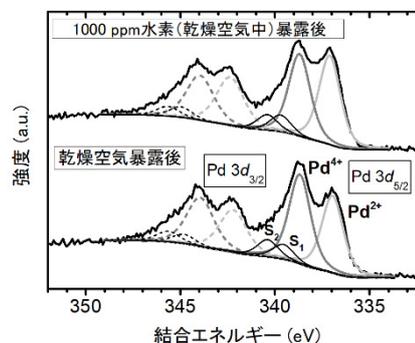


図2. 5%試料のPd 3d XPSスペクトルと、乾燥空気暴露と1000 ppm水素暴露の間のスペクトル変化。

#### (3) Pdの化学状態の計測

図2は、Pdを5%導入した試料からのPd 3d XPSスペクトルとそのピーク分離の結果である。ここで、125℃にて乾燥空気暴露後と1000 ppm水素暴露後の2種類のスペクトルを示した。乾燥空気暴露後に測定された結果から、Pdの化学状態は $\text{Pd}^{2+}$ と $\text{Pd}^{4+}$ の混合であり、 $\text{Pd}^0$ は存在しなかった。すなわち、STEM観察で見られた単原子状のPdは、「酸化された単原子」であり、クラスターはPd酸化物( $\text{PdO}_x$ )であると考えられる。図2の1000 ppm水素暴露後の結果を見ると、なおも $\text{Pd}^0$ は存在しなかったが、およそ10%程度の $\text{Pd}^{4+}$ が $\text{Pd}^{2+}$ へ変化した。一方、Co 2pについては、スペクトル変化は起きなかった。

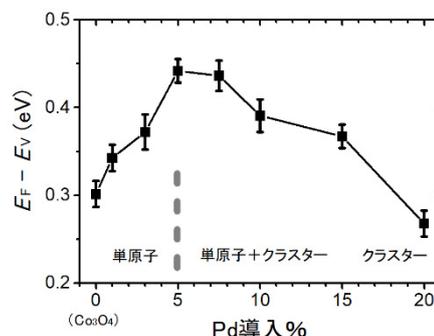


図3. Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ粒子膜のフェルミ準位相対位置のPd導入組成依存性

#### (4) 電子状態の計測

図3は、XPSにより計測された $E_V$ に対する $E_F$ の相対位置をPd導入率に対してプロットしたものである。図1と同様に、図中にPdの形態のPd組成依存性についての情報を記した。 $E_F - E_V$ 値は、純 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ粒子膜のときに0.3 eVであったが、これは、過去のその場計測結果に一致した(M. T. Greiner et al., Nat. Mater.,

Vol. 11, 2012, pp. 76–81)。 $E_F-E_V$  値は、Pd 導入率の増加とともに増加し、5%で極大となったが、その後減少に転じ、20%では、純  $\text{Co}_3\text{O}_4$  よりもやや低くなった。 $E_F-E_V$  値の増加は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の表面近傍の価電子帯バンドの下方への曲がりによるものである。（なお、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ粒子は 3 nm 程度と非常に小さいため、表面と内部でエネルギー差は生じないことを確認した。）すなわち、導入された Pd から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  へ電子が供与されたことに起因する。20%の Pd 導入率では、 $\text{PdO}_x$  クラスタが顕著になっており、そのときには  $E_F-E_V$  値が Pd 導入前よりも小さくなっている。この事実から、 $\text{PdO}_x$  クラスタが担持される場合には、逆に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  から  $\text{PdO}_x$  クラスタへ電子移動が起こると考えると、5%を超えた時に起こる  $E_F-E_V$  値の下降が良く説明できる。以上より、導入 Pd 単原子から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  への電子が供与された状態と水素センサ応答感度の向上とは非常に強く相関していることが明らかとなった。

#### (5) Pd 単原子の局所構造と化学状態のその場観察

Pd 単原子を最も高濃度に担持している 5%の試料について、あいちシンクロトロン光センターにて、その場 XAS 測定を行った。試料温度 125 °Cにて、乾燥空気暴露の状態での測定を行い、次に 1000 ppm 水素を含んだ乾燥空気を暴露した状態で測定した。さらに、再現性確認のため、これを繰り返した。図 4 は、その場 XANES 測定によって測定された Pd 単原子の平均価数の結果である。乾燥空気中では 3.42 であったが、1000 ppm の水素を含んだ乾燥空気中では 3.27 へ減少した。上述の XPS 測定結果では、Pd は  $\text{Pd}^{2+}$  と  $\text{Pd}^{4+}$  の混合であったので、微量水素暴露によって一部の  $\text{Pd}^{4+}$  が  $\text{Pd}^{2+}$  へ変化したことを示している。上記の値より計算すると、乾燥空気中では  $\text{Pd}^{4+}$  の割合が 0.71 であったが、1000 ppm 水素を含んだ乾燥空気中では 0.64 へと、11%の  $\text{Pd}^{4+}$  が  $\text{Pd}^{2+}$  へ変化した。この減少率は、XPS での結果 (10%) と非常に良く一致した。また、図のとおり、1 回目と 2 回目の結果は非常に良く再現しており、この結果は、水素センサ応答とよく対応している。すなわち、 $\text{Pd}^{4+}$  のわずかな還元状態は水素センシングと密接に関係していることを示唆する。

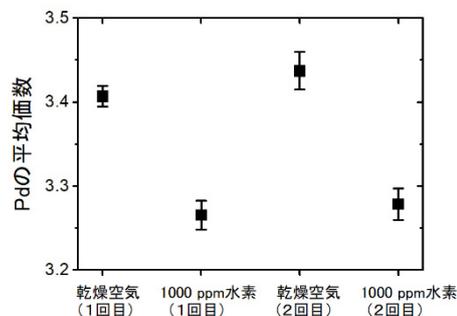


図 4. その場 XANES 測定から求めた Pd 単原子の Pd 平均価数の暴露ガスによる変化

一方、EXAFS 測定データの解析によって、Pd 単原子は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面の  $\text{Co}^{3+}$  サイトに位置していることがわかった。Pd 単原子に配位している酸素の数は 6 程度であることも明らかとなったが、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  結晶表面の配位酸素の平均数は 4 であるため、2 程度多い。ゆえに、Pd 単原子には、余計に 2 個程度の酸素イオンが配位していることがわかった。

#### (6) 単原子 Pd の水素センシングでの役割

##### ① 電子的機構

XPS の結果より、Pd 単原子は  $\text{Pd}^{4+}$  または  $\text{Pd}^{2+}$  の酸化状態となっており、その電子は担体の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  へ供与されていた。その増加した分の電子は吸着酸素量の増加に使われると考えられる。その増加分の吸着酸素の存在は、水素センシングにおいては、より多くの酸素が水素と反応できることを意味し、応答の増大に寄与すると予想できる。この仮定の下、従来のガスセンシング理論へ、増加分の吸着酸素の消費係数（水素圧と温度の関数）を導入し、実験データを整理した結果、応答の増加比率と、 $E_F-E_V$  値の増分との間との関係を定量的に説明することができた。

##### ② 触媒機構

水素センシングの測定では、Pd 単原子の導入によって応答速度の著しい向上が得られた。上述のとおり、Pd 単原子の導入は吸着酸素量を増加させていると考えられるが、吸着酸素量が増加しているにもかかわらず、水素との反応はより速く起こっているということとなる。これは上述の電子的作用単独では説明できず、触媒機構の存在を示唆している。XPS および XANES 測定より、1000 ppm 水素を暴露した場合に、10%ほどの  $\text{Pd}^{4+}$  単原子が  $\text{Pd}^{2+}$  へ還元されることが明らかとなったが、これは、Pd 単原子の触媒作用の酸化還元サイクルにおける時間空間平均的な化学状態変化を観測していることを示唆する。

#### (7) まとめ

本研究では、合金ターゲットの反応性レーザーアブレーションによって、ワンステップで貴金属が添加された酸化コバルトナノ粒子の生成に成功し、大きな貴金属添加効果が見られた Pd について、詳細な研究をおこなった。Pd の形態を単原子から 1–2 nm のクラスターまで制御した一連の試料を作成し、水素センサ応答の Pd 導入率依存性を定量的に調べた。添加された Pd は、金属状態ではなく酸化状態であり、単原子の場合と酸化物クラスターの場合では、酸化コバルトの水素センサ応答へ及ぼす効果は真逆の様相を示した。前者では、単原子から供給されて増加した電子密度は、吸着酸素量を増加させ、水素センサ応答の増大に寄与する一方、後者では逆の効果を示した。Pd 単原子の添加は、応答速度も著しく促進させた。その様相は、XPS とその場 XANES 測定において、 $\text{Pd}^{4+}$  の  $\text{Pd}^{2+}$  への変化となって表れ、 $\text{Pd}^{4+}$  状態の触媒効果を示唆している。以上のと

おり、Pd 単原子は、電子的機構と触媒機構の協奏によって水素センサのパフォーマンスを向上させていることが明らかとなった。

#### (8) 本研究の位置付けとインパクト

本研究では、研究代表者のオリジナルな複合ナノ粒子の気相生成技術を拡張し、合金ターゲットの反応性レーザーアブレーションによって、貴金属が添加された酸化物ナノ粒子の凝集体の生成に成功した。凝集体中の貴金属添加濃度を系統的に変化させ、well-defined な粒子によってガスセンサ膜を作成することで、貴金属添加のガスセンサ特性への効果のメカニズム解明に至る、定量的なデータを得ることができた。ガスセンサの貴金属添加効果のメカニズム解明は、これまでに多くの研究者が取り組んできたが、1つの研究の中で、貴金属を単原子状から粒子状まで変化させて調べた例はほとんど存在しない。一連の試料はすべて、一切のケミカルを排し、同じ装置と生成プロセスで得ており、原料や生成工程で不純物濃度の変化はほとんど無い点で、データの信頼性は高い。本研究は、古くからガスセンサ分野で知られてきた貴金属添加効果について、従来よりも精密なモデル試料の作製を行い、一連の実験結果を総合的にまとめ上げた点で、当該分野でのインパクトは大きいと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>古賀健司   | 4. 巻<br>12                |
| 2. 論文標題<br>Electronic and Catalytic Effects of Single-Atom Pd Additives on the Hydrogen Sensing Properties of Co304 Nanoparticle Films | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials and Interfaces   | 6. 最初と最後の頁<br>20806-20823 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsami.9b23290  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>古賀健司                   |
| 2. 発表標題<br>酸化半導体ガスセンサへの単原子Pdの添加効果 |
| 3. 学会等名<br>ナノ学会 第18回大会            |
| 4. 発表年<br>2020年                   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>古賀健司                         |
| 2. 発表標題<br>Co304ナノ粒子膜の水素センシング特性の貴金属添加効果 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム      |
| 4. 発表年<br>2018年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>古賀健司、平澤誠一                       |
| 2. 発表標題<br>形態制御されたNiOナノ粒子で構成された膜の水素センシング応答 |
| 3. 学会等名<br>ナノ学会 第15回大会                     |
| 4. 発表年<br>2017年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>古賀健司、平澤誠一                          |
| 2. 発表標題<br>NiOナノ粒子堆積膜の水素センシング特性：形態依存性と貴金属接合効果 |
| 3. 学会等名<br>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<br>2017年                               |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|