

令和元年6月4日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17941

研究課題名(和文) 特異な結晶面を有する酸化ナノ粒子を用いた微量有機ガスの高精度検出

研究課題名(英文) Gas detection toward low concentration organic gases using anisotropic metal oxide nanoparticles

研究代表者

末松 昂一 (Suematsu, Koichi)

九州大学・総合理工学研究院・助教

研究者番号：90637555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：異方性酸化スズナノロッドを利用して、半導体ガスセンサのセンサ応答特性とナノ粒子の露出結晶面との関係について検証した。異方性SnO<sub>2</sub>ナノ粒子を用いることで、従来のSnO<sub>2</sub>に比べて(110)露出率の高いSnO<sub>2</sub>ナノロッドが得られた。さらに、これによりエタノールやアセトン等のセンサ感度が露出結晶面に寄与することを明らかにした。また、第一原理計算を基に、ガス分子の吸着エネルギーが結晶面により異なり、これがセンサ感度への寄与をもたらしていることを明らかとした。このように露出結晶面制御は半導体ガスセンサの材料設計において重要な因子であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体ガスセンサによる微量有機ガス検出は、ガスセンサを利用した医療診断に向け、期待されている。本研究では、新たな高精度ガスセンサ材料設計指針の確立に向け、露出結晶面を制御した異方性SnO<sub>2</sub>ナノロッドを合成した。得られたナノロッドを利用して、ガスセンサ特性を評価した結果、(110)面を露出したSnO<sub>2</sub>ナノロッドが従来のSnO<sub>2</sub>ナノ粒子に比べて高いセンサ感度を有することが明らかとなった。さらに、第一原理計算より、SnO<sub>2</sub>の(110)面が高いガス分子吸着特性を有することが明らかとなった。微量有機ガス検出に向け、金属酸化物粒子の露出結晶面は、重要な材料設計因子であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Anisotropic tin dioxide nanoparticles were prepared to investigate the effect of exposed face of nanoparticles on the sensing properties. The sensor response to ethanol and acetone using SnO<sub>2</sub> nanorod exposing (110) face was higher than that using normal SnO<sub>2</sub> nanoparticles. Additionally, DFT calculation indicated that (110) face is suitable to adsorb the gas molecules. Thus, we conclude that exposed face of metal oxide for semiconductor gas sensors is very important to tune the sensing properties.

研究分野：機能性無機材料

キーワード：ナノロッド ガスセンサ ガス吸着

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

癌等の早期発見を必要とする疾患を、小型な呼気成分分析デバイスを用いて迅速に発見する手法の開発が期待されている。疾患に由来する有機成分(アセトン、アルデヒド等、疾患の種類により異なる)の呼気中含有濃度は ppt レベルとされており、極微量成分の検出が必要である。一般的にガスの高精度分析にはガスクロマトグラフィが用いられるが、装置が大型かつ高価であり、分析に時間を要する等の問題から簡易手法としては適していない。そこで申請者は、小型、安価かつ迅速応答といった特徴を有し、低濃度のガス検出を得意とする、酸化物系半導体ガスセンサに注目してきた。さらに近年の研究結果から申請者は、半導体ガスセンサは簡易型癌検出デバイスのような医療用ガスセンサとしての可能性を有すると考えている。

### 2. 研究の目的

半導体ガスセンサの有機ガス分析精度向上には、粒子表面の触媒活性、細孔内のガス拡散性、粒子径の3つの材料設計因子に加えて、酸化物粒子の露出結晶面制御が必要である。そこで、最適結晶面を露出した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成、結晶面の効果とセンサ材料設計因子の相乗効果による高感度有機ガスセンサ用材料を開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 特異結晶面を有する酸化物ナノ粒子の合成

SnO<sub>2</sub>はそのガス応答特性や化学的安定性から、半導体ガスセンサに最も利用される。そこで本研究では、異方性を制御した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を水熱合成法を利用して合成した。SnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oを出発原料とし、加水分解法により、スズ酸ゲルを調製した、得られたゲルを洗浄後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)を用いて pH を調製、さらに添加剤としてエチレンジアミン(EDA)、1,3-ジアミノプロパン、1,6-ジアミノヘキサンのいずれかを微量添加して、前駆体溶液を得た。得られたゲルを 260°C で水熱処理することで異方性 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を得た。

得られた SnO<sub>2</sub> 分散液を乾燥後、酸素流通下で 400°C 焼成することで異方性 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子粉末を得た。得られた粒子の結晶構造等を粉末 X 線回折法により、露出結晶面及び形状を TEM 観察により得た。

#### (2) センサ応答特性における露出結晶面の効果検証

上記手法により得た異方性 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いてセンサ応答特性を評価、有機ガス応答に及ぼす結晶面の効果について検証した。さらに、センサ応答特性と結晶面の効果について検証するため、露出面によるガス吸着エネルギーへの影響をエタノール分子を用いて検証した。なお、検証では、第一原理計算(DFT 計算)を用いて効果を検証した。

### 4. 研究成果

#### (1) 特異結晶面を有する酸化物ナノ粒子の合成

上記手法により、異方性の異なる SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を調製した。その粒子形状の代表的なものを Fig. 1 に示す。これより、添加剤を塗布していない SnO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>-TMAH)では、異方性の高い SnO<sub>2</sub> ナノロッドが得られた。また、ロッド長及び太さの関係を添加剤の C 鎖数に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。これより、炭素数が増大するに従い SnO<sub>2</sub> ナノロッドの平均長さと太さは同程度となり、異方性を失う傾向にあることが明らかとなった。なお、X 線回折結果からも同様の傾向が得られており、異方性制御に添加剤のエチレンジアミン量が重要であることが明らかとなった。また、TEM 観察結果から、SnO<sub>2</sub>-TMAH は(110)面を側面とするロッド状粒子であり、c 軸方向に成長することが明らかとなった。このような結晶成長方向による異方性制御は、一般的に有機添加剤による表面キャッピング効果であることが知られている。本研究においても、アミン系添加剤のキャッピング効果により異方性及び形状制御が可能となったと考えられる。

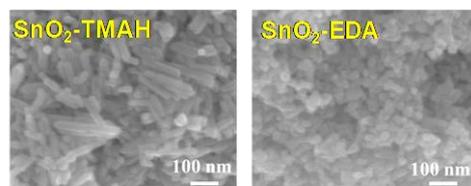


Fig. 1 SnO<sub>2</sub>-TMAH 及び SnO<sub>2</sub>-EDA の SEM 像

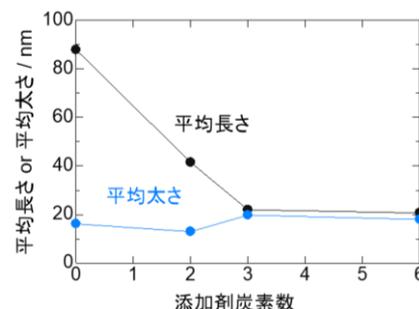


Fig. 2 炭素鎖数と SnO<sub>2</sub> 粒子径の関係

#### (2) センサ応答特性における露出結晶面の効果検証

次に、SnO<sub>2</sub>-TMAH 及び SnO<sub>2</sub>-EDA を用いてセンサ応答特性評価を行った結果を Fig. 3a, b に示す。なお、センサ応答は 200 ppm H<sub>2</sub> 及び 20 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH に対して評価した結果を示す。これより、水素に対しては異方性の低い SnO<sub>2</sub>-EDA が高いセンサ感度を示す結果となった。一方、エタノールに対しては SnO<sub>2</sub>-TMAH が高いセンサ感度を示す傾向となった。同様に作動温度によるセンサ感度のへの影響の違いは水素に対するセンサ応答でも観測された。ここで、

SnO<sub>2</sub>-TMAH は SnO<sub>2</sub>-EDA より(110)面の露出の多い面である。DFT 計算を基に、表面エネルギーを結晶面(110)、(101)、(100)、(001)に対して算出した結果、表面エネルギーは(100)<(110)<(101)<(001)という関係にあった。TEM 観察結果から SnO<sub>2</sub>-TMAH は(110)面の露出が多く、SnO<sub>2</sub>-EDA は SnO<sub>2</sub>-TMAH に比べて(101)面の露出が多いことが想定された。従って、SnO<sub>2</sub>-TMAH は比較的 surface energy が低いことが示唆された。2つのセンサ応答特性を比較すると、高温側(>250°C)では SnO<sub>2</sub>-EDA の水素に対するセンサ感度が高く、エタノールに対するセンサ感度が同程度である一方、低温側(<150°C)では SnO<sub>2</sub> のエタノールに対するセンサ感度が高い結果となった。このことは、高温側と低温側で異なる応答メカニズムにあることを示唆している。高温側では、従来のセンサ応答メカニズムであるガスの燃焼反応に由来するセンサ応答。低温側では、ガス吸着に由来するセンサ応答であると考えられる。そこで、結晶面によるエタノールガスの吸着エネルギーを第一原理計算を基に以下の式を用いて評価した。

$$E_{\text{ad,Et}} = E_{\text{Et/surf}} - E_{\text{Et(gas)}} - E_{\text{surf}}$$

上記式を基に、結晶面毎に吸着エネルギーを算出した結果を Fig. 4 に示す。これより、各結晶面におけるエタノール分子の吸着エネルギーは大きく異なり、(110)面に対して最も吸着しやすいことが明らかである。これらの結果から、センサ応答における低温側での高感度化はガス分子の吸着によるものであることが示唆された。

以上のように、酸化ナノ粒子の露出結晶面制御は、半導体ガスセンサの高感度化において重要な因子であることが示唆された。また、得られた粒子を利用すると、有機ガスの高精度検出も容易であることが示唆された。

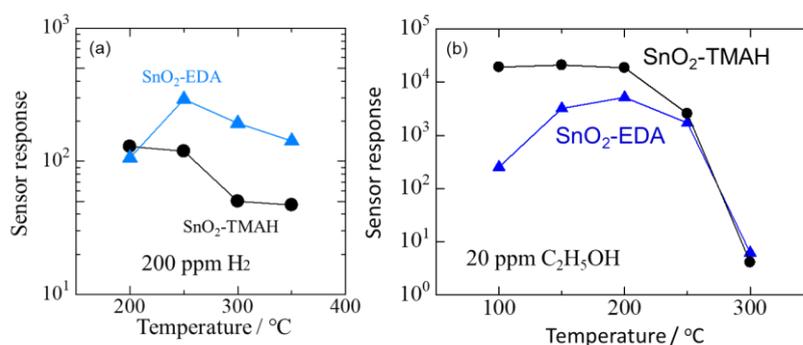


Fig. 3 (a) 20 ppm H<sub>2</sub>及び(b) 200 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHに対するセンサ感度の作動温度依存性

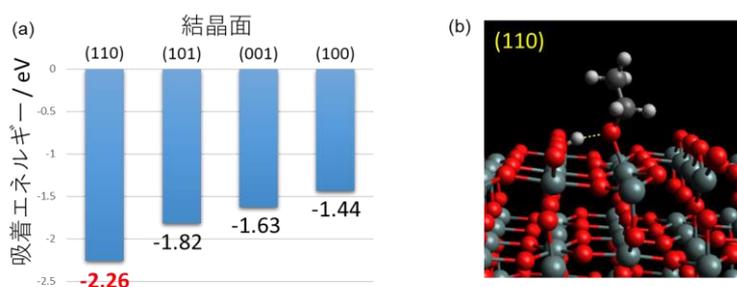


Fig. 4 (a)結晶面によるエタノール吸着エネルギー及び、(b) (110)面の吸着状態

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Koichi Suematsu, Kosuke Watanabe, Akihiro Tou, Yonjiao Sun, Kengo Shimanoe, Ultraselective Toluene Gas Sensor: Nanosized Gold Loaded on Zinc Oxide Nanoparticles., *Analytical Chemistry*, 90, 2018, 1959-1966. doi: 10.1021/acs.analchem.7b04048.
2. Koichi Suematsu, Nan Ma, Ken Watanabe, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Kengo Shimanoe, Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO<sub>2</sub> Gas Sensors., *Sensors*, 18, 2018, 254. doi:10.3390/s18010254
3. Y. Sun, K. Suematsu, K. Watanabe, M. Nishibori, J. Hu, W. Zhang, K. Shimanoe, Determination of effective oxygen adsorption species for CO sensing based on electric properties of indium oxide, *Journal of The Electrochemical Society*, 165, 2018, B275-B280. doi: 10.1149/2.0591807jes
4. K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, Y. Shin, K. Watanabe, K. Shimanoe, Pulse-Driven Semiconductor Gas Sensors Toward ppt Level Toluene Detection., *Analytical Chemistry*, 90, 2018,

11219-11223, doi: 10.1021/acs.analchem.8b03076

5. K. Suematsu, H. Uchino, T. Mizukami, K. Watanabe, K. Shimanoe, Oxygen adsorption on ZrO<sub>2</sub>-loaded SnO<sub>2</sub> gas sensors in humid atmosphere., *Journal of Materials Science*, 54, 2019, 3135-3143, doi: 10.1007/s10853-018-3020-y.

6. 末松 昂一、梅 ウンテイ、渡邊 賢、島ノ江 憲剛, SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の異方性制御とセンサ応答特性, *Chemical Sensors*, 35-A, 2019, 76-78.

〔学会発表〕 (計 9 件)

1. Koichi Suematsu, Sun Yongjiao, Ken Watanabe, Maiko Nishibori, Kengo Shimanoe, Analysis of Oxygen Adsorption on Surface of Metal Oxide to Understand Sensing Mechanism of Semiconductor Gas Sensors, *12th Asian Conference on Chemical Sensors*, 2017.

2. Kengo Shimanoe, Ken Watanabe, Koichi Suematsu, Gas sensing properties of MEMS-type metal oxide gas sensor: Design of receptor function for pulse-heating mode, *12th Asian Conference on Chemical Sensors*, 2017.

3. Sun Yongjiao・末松 昂一・渡邊 賢・西堀 麻衣子・島ノ江 憲剛, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体粒子の電気抵抗測定による酸素分圧依存性と酸素吸着種の研究, *日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム*, 2017 年

4. 水上 貴晴・末松 昂一・渡邊 賢・西堀 麻衣子・島ノ江 憲剛, 酸化スズ半導体ガスセンサの酸素吸着種に関する基礎的検討: 熱処理雰囲気の影響, *第56回セラミックス基礎科学討論会*, 2018 年

5. 末松 昂一、孫 永嬌、渡邊 賢、西堀 麻衣子、島ノ江 憲剛, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体ガスセンサのセンサ応答における酸素吸着種と感度の相関関係, *電気化学会第85回大会*, 2018 年.

6. 末松 昂一、渡邊 厚介、島ノ江 憲剛, ZnO 上への Au ナノ粒子担持による選択的トルエン検知, *電気化学会第85回大会*, 2018 年.

7. 島ノ江 憲剛・末松 昂一・渡邊 賢, 高性能ガスセンサのための材料設計, *日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム*, 2018 年.

8. 原野 航・末松 昂一・渡邊 賢・島ノ江 憲剛, Pd-SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサのパルス駆動による高感度 C7H8 検出, *日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム*, 2018 年

9. 末松 昂一、梅 ウンテイ、渡邊 賢、島ノ江 憲剛, SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の異方性制御とセンサ応答特性, *電気化学会第86回大会*, 2019 年

〔図書〕 (計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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。