

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15659

研究課題名（和文）微量バイオマーカーガスの選択的検出に向けた異方性酸化物ナノ粒子の創製

研究課題名（英文）Synthesis of anisotropic metal oxide nanoparticles for selective gas detection toward trace bio-marker gases

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：パルス加熱駆動型半導体ガスセンサ用材料としてSnO<sub>2</sub>ナノロッドを利用し、微量有機ガスの選択的検出を試みた。まずSnO<sub>2</sub>ナノロッドのロッド長を水熱合成時の溶媒及び合成時間により制御可能であることを明らかにした。さらにPd担持により有機ガスの燃焼活性を促進、パルス加熱時の吸着ガスの燃焼反応を活性化することで電気抵抗値変化量を増大、ppbレベルのトルエンに対する選択的検出に成功した。

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ガスの選択的検出は、将来的な医療診断への展開やヘルスケア、農業や食品管理等の多様な分野への応用展開に向けて期待されている。そこでガスセンサ用材料として、酸化スズナノロッドのロッド長制御及び表面反応活性向上を試みた。さらにパルス加熱駆動により、微量有機ガスの選択的検出を実現、材料設計とセンサ駆動の融合により、半導体ガスセンサの高性能化を達成した。

研究成果の概要（英文）：SnO<sub>2</sub> nanorods were used for pulse-driven semiconductor gas sensors to accomplish a selective detection of trace organic gases in a low gas concentration range. Firstly, I successfully controlled the rod length of SnO<sub>2</sub> nanorod by the solvent concentration and synthesis time of hydrothermal treatment. Moreover, Pd loading on SnO<sub>2</sub> nanorods activates the combustion reaction of organic gases and increases the amount of the change in the electrical resistance under the sensor heating period. Thus, I achieved selective toluene detection at the ppb level by using Pd-loaded SnO<sub>2</sub> nanorods under pulse-driven mode.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ガスセンサ ナノロッド 吸着 燃焼反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

呼気中に含まれる微量バイオマーカーガスを検出することにより癌等の重大疾患を早期に発見する、『疾患スクリーニングデバイス』の開発が期待されている。例えば癌に対するバイオマーカーガスとして、アセトンやアセトアルデヒドが報告されており、疾患スクリーニングには微量バイオマーカーガスを選択的に検出する必要がある。そこで申請者は、ガス検出感度が高く、小型化が容易な、『酸化物半導体ガスセンサ』が疾患スクリーニングデバイスとして有用であると考えている。

酸化物半導体ガスセンサは、300°C 程度において酸化物粒子表面で有機ガスが燃焼反応した際に生じる電気抵抗値変化を信号としてガスを検出できる。このようなシンプルなガス検出原理であるが故に、可燃性ガス全般を検出可能であり、選択的なガス検出が困難であるということが半導体ガスセンサの課題である。従って、疾患スクリーニングに向けて、半導体ガスセンサのガス選択性向上がカギとなる。

### 2. 研究の目的

本研究では、代表的半導体ガスセンサ材料である SnO<sub>2</sub> を対象とし、異方性 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子(SnO<sub>2</sub> ナノロッド)を用いたパルス加熱駆動型半導体ガスセンサを開発する。パルス加熱駆動とは、マイクロヒーターにより、ガスセンサ加熱の ON/OFF(ex: 数十秒に 1 回、数秒加熱)を繰り返す駆動方法である。この駆動方法を用いると、ヒーターOFF 時にセンサ膜内の粒子にガスを吸着させ、ヒーターON 時に吸着ガスを燃焼することができる。これにより、ヒーターOFF 時にバイオマーカーガスを選択的に粒子表面に吸着させる。ヒーターON 時に吸着ガスのみを燃焼し、検出信号を出すため、ガスの選択的検出が可能となる。さらに SnO<sub>2</sub> 粒子の異方性制御により、ガスの選択的吸着・反応を実現、数 ppb のバイオマーカーガスに対する選択的検出を実現する。

### 3. 研究の方法

#### (i) SnO<sub>2</sub> ナノロッドの合成とロッド長制御、触媒 Pd の担持

パルス加熱駆動型ガスセンサへの適用に向けて、SnO<sub>2</sub> ナノロッドの合成及びそのロッド長制御を試みた。SnO<sub>2</sub> ナノロッドは水熱合成法により合成した。四塩化スズを出発原料として、スズ酸ゲルを合成後、スズ酸ゲルをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液中に溶解し、260°C で水熱処理することで SnO<sub>2</sub> ナノ粒子及びナノロッドを得た。この際に、溶媒中の TMAH 濃度と水熱処理時間によりロッド長を制御した。得られたナノロッドは O<sub>2</sub> 流通下で 600°C 焼成することでセンサ材料粉末とした。

得られた SnO<sub>2</sub> ナノロッドに対し、Pd ナノ粒子を表面担持することで、ガスの燃焼活性を向上した Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッドを調製した。なお、Pd はジニトロジアミンパラジウムを出発原料とし、エタノール中に分散した SnO<sub>2</sub> ナノロッド中に添加し乾燥することで担持した。得られた粒子を 580°C 焼成することで Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッド粉末とした。

#### (ii) パルス加熱駆動型ガスセンサ及び燃焼活性評価

SnO<sub>2</sub> 及び Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッドを小型ガスセンサ基板上にインジェクションにより塗布、センサ素子のマイクロヒーターを利用して焼成した。得られた小型センサを用いてパルス加熱駆動によりセンサ応答特性を評価した。対象ガスとしては、VOC ガスであるエタノール、アセトン、トルエンに対して評価し、センサ感度とガス種の間接関係の評価した。

SnO<sub>2</sub> ナノロッド及び Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッドを用いて、H<sub>2</sub> に対する燃焼 H<sub>2</sub>O 生成温度を評価し、燃焼活性を確認した。なお測定温度範囲は 50-550°C とし、昇温は 5°C/min で行った。対象とするガスを 100 ppm H<sub>2</sub> とし、50°C にて 100 ppm H<sub>2</sub> 共存雰囲気下に切り替え、昇温した際の TPR スペクトルを得た。

### 4. 研究成果

#### (i) SnO<sub>2</sub> ナノロッドの合成とロッド長制御、触媒 Pd の担持

水熱合成により得られた SnO<sub>2</sub> 粒子を乾燥後、XRD 解析(FP 法: Fundamental Parameter 法)により結晶子を楕円近似した際の結晶子径を評価した。なお水熱合成により得た SnO<sub>2</sub> ナノロッドは c 軸方向に異方成長していることを確認済みであり、FP 法で得られたナノロッドは長軸方向が SnO<sub>2</sub> 格子の c 軸方向、短軸方向が a 軸もしくは b 軸方向に相当する。Figure 1a に 10 時間もしくは 40h 水熱合成した際の SnO<sub>2</sub> ナノロッドの TMAH 濃度依存性を示す。これより水熱時間 10 時間では TMAH 濃度の増大に伴い c 軸方向への結晶成長が促進された。また水熱合成時間を 10 時間から 40 時間に延ばすことで a 軸、c 軸共に結晶子径が増大し、それらは TMAH 濃度への依存が小さくなった。そこで異方性の確認のために、c 軸方向と a 軸方向の結晶子径比を TMAH 濃度に対してプロットした結果、c/a は TMAH 濃度により増大した。また FP 法により粒子形状をシミュレーションした結果、TMAH 濃度の増大によりロッド長及び c/a 比が増大する結果となった。なおこれらの傾向は SEM 像からも確認された。これより水熱処理時間及び溶媒中 TMAH 濃度の増大により、SnO<sub>2</sub> ナノロッドのロッド成長を制御可能であることが確認された。

#### (ii)

次に、SnO<sub>2</sub> ナノロッド、0.5% Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッドを用いてパルス加熱駆動におけるセンサ感度を評価し

た。なおセンサは事前に予備加熱を施すダブル加熱駆動<sup>1)</sup>により実施、予備加熱温度と時間を 400°C、10 秒、ガス吸着時間時間を室温で 50 秒、ガス検出用温度と時間を 250°C、10 秒として実施した。また対象ガスは 5 ppb のエタノール、アセトン、トルエンとした。Fig. 2a に各ガスに対するセンサ感度を材料毎に示した。これより SnO<sub>2</sub> ナノロッドでは 5 ppb の各ガスに対してセンサ感度は低く、ガス種に対する依存性は得られなかった。一方で Pd0.5% 担持するとアセトン及びトルエンに対するセンサ感度が著しく増大する結果となった。ここで SnO<sub>2</sub> 及び Pd0.5%/SnO<sub>2</sub> の各ガス中におけるセンサ駆動加熱 10 秒間の電気抵抗値変化を Fig. 2b と c に示す。なおこの抵抗値変化は粒子表面の吸着ガスの燃焼に由来すると考えられる。ここで SnO<sub>2</sub> ナノロッドでは、電気抵抗値変化のガス種の由来が小さく、エタノールとアセトンでは同様の波形を示した。またトルエンに対してはエタノールとアセトンより電気抵抗値変化が小さくなった。一方 Pd-0.5%/SnO<sub>2</sub> ナノロッドでは、エタノール共存時の電気抵抗値変化が小さくアセトンとトルエン共存時の電気抵抗値変化が大きくなった。これは Pd0.5%/SnO<sub>2</sub> では、SnO<sub>2</sub> に比べてアセトン及びエタノールを強く吸着すると共に、燃焼反応を促進することを示唆している。これらの結果より、Pd 担持 SnO<sub>2</sub> ナノロッドをパルス加熱駆動に適用することで、燃焼活性の低い VOC ガス種に対するセンサ感度を向上すると共に、今回の結果ではトルエンに対する選択的検出を実現した。

次に、SnO<sub>2</sub> ナノロッドと Pd/SnO<sub>2</sub> ナノロッドの燃焼活性を H<sub>2</sub>-TPR により評価した。H<sub>2</sub> 導入濃度は 100 ppm とし、100ppmH<sub>2</sub>/21%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気下における H<sub>2</sub> 燃焼活性を評価した。Figure 3a に SnO<sub>2</sub> ナノロッド、Figure 3b に Pd1%/SnO<sub>2</sub> ナノロッドのマスナンバー-2(H<sub>2</sub>)と 18(H<sub>2</sub>O)に対する TPR スペクトルを示す。これより SnO<sub>2</sub> では 200°C 程度から雰囲気中の H<sub>2</sub> が減少し H<sub>2</sub>O が増大する傾向にある。このことから H<sub>2</sub> の燃焼反応が 200°C 程度から生じていることがわかる。一方で Pd/SnO<sub>2</sub> では 50°C からの昇温開始直後から H<sub>2</sub> の減少と H<sub>2</sub>O の増大が生じており、50°C 以上ですでに H<sub>2</sub> の燃焼反応を促進していることがわかる。このことから Pd を微量添加することで、可燃性ガスに対する燃焼活性が向上していることが

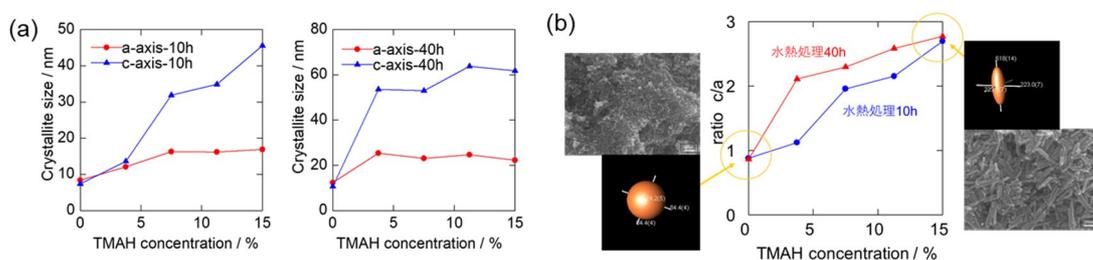


Fig. 1 (a)SnO<sub>2</sub> ナノロッドの結晶子径と水熱時間及び TMAH 濃度の関係と(b)結晶子径の長軸短軸長比と粒子のシミュレーション結果、SEM 像

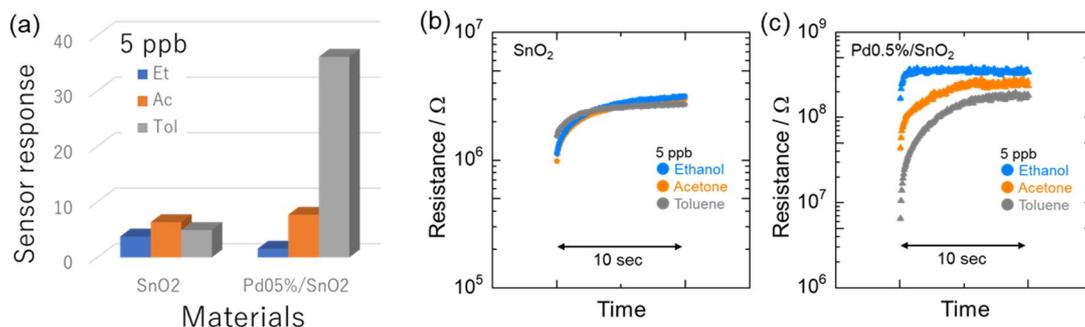


Fig. 2 (a)5 ppb エタノール、アセトン、トルエンに対するセンサ感度と(b)SnO<sub>2</sub>、(c)Pd0.5%/SnO<sub>2</sub> を利用した際の対象ガス中におけるセンサ応答波形

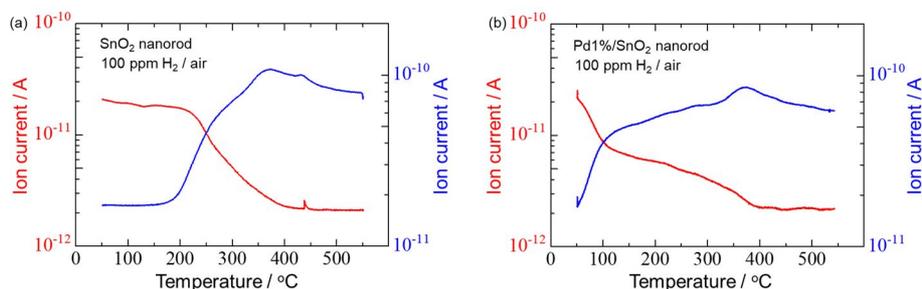


Fig. 3 (a)SnO<sub>2</sub> ナノロッドと(b)Pd /SnO<sub>2</sub> ナノロッドの 100 ppm H<sub>2</sub> に対する昇温反応特性評価試験結果

明らかであり、吸着ガスの燃焼に対しても Pd 担持が効果的に働いていることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koichi Suematsu, Wataru Harano, Shigeto Yamasaki, Ken Watanabe, Kengo Shimano	4. 巻 2
2. 論文標題 One-Trillionth Level Toluene Detection Using Dual-Designed Semiconductor Gas Sensor: Materials and Sensor Driven Designs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 4122-4126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00902	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 Koichi Suematsu, Yuki Hiroyama, Wataru Harano, Wataru Mizukami, Ken Watanabe, Kengo Shimano	4. 巻 5
2. 論文標題 Double-Step Modulation of Pulse-Driven Mode for High Performance SnO <sub>2</sub> Micro Gas Sensor: Designing the Particles Surface via Rapid Preheating Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 3449-3456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssensors.0c01365	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 Koichi Suematsu, Tokiharu Oyama, Wataru Mizukami, Yuki Hiroyama, Ken Watanabe, Kengo Shimano	4. 巻 2
2. 論文標題 Selective Detection of Toluene Using Pulse-Driven SnO <sub>2</sub> Micro Gas Sensors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2913-2920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00547	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 Koichi Suematsu, Yuki Hiroyama, Ken Watanabe, Kengo Shimano	4. 巻 354
2. 論文標題 Amplified A49on Ba <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> Composite Particle Surface for High Sensitivity Toward Ethanol Gas Sensing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sensors and Actuator B Chemical	6. 最初と最後の頁 131256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.snb.2021.131256	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 Koichi Suematsu, Akihito Uchiyama, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe	4. 巻 22
2. 論文標題 Highly Sensitive Carbon Monoxide with Wide-range Humidity Resistance by Loading Pd Nanoparticles on SnO <sub>2</sub> Surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 2934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s22082934	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 -

[学会発表] 計11件(うち招待講演 1件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 末松 昂一、劉 承誠、内山 瑛人、渡邊 賢、島ノ江 憲剛
2. 発表標題 加湿下における低濃度メタン検出に向けたSnO <sub>2</sub> 表面へのPd担持法の検討
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三田村 康平、末松 昂一、増本 勝司、渡邊 賢、島ノ江 憲剛
2. 発表標題 MoO <sub>3</sub> をレセプターとするSnO <sub>2</sub> -MEMSガスセンサの検知特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kengo Shimanoe, Koichi Suematsu, Ken Watanabe
2. 発表標題 Ultra-High-Sensitive Detection Using Pulse-Heating of MEMS-Type Oxide Semiconductor Gas Sensor:(1) Detection of Ethanol in Ppb Level By Introducing Oxygen Supplier
3. 学会等名 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kengo Shimano, Yuki Hiroshima, Koichi Suematsu, Ken Watanabe
2. 発表標題 Ultra-High-Sensitive Detection Using Pulse-Heating of MEMS-Type Oxide Semiconductor Gas Sensor:(2) Detection of Ethanol in Ppb Level By Introducing Oxygen Supplier
3. 学会等名 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kengo Shimano, Koichi Suematsu, Ken Watanabe
2. 発表標題 Design of Ultra-High-Sensitive Gas Sensors By Combination of Metal Oxides Semiconductor and MEMS
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅 ウンテイ、末松 昂一、渡邊 賢、島ノ江 憲剛
2. 発表標題 異方性SnO <sub>2</sub> の焼成温度がガス応答に及ぼす影響
3. 学会等名 電気化学会 第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koichi Suematsu, Wataru Harano, Tokiharu Oyama, Nan Ma, Ken Watanabe, Kengo Shimano
2. 発表標題 ULTRA-HIGH SENSITIVE GAS DETECTION USING PULSE-DRIVEN MEMS SENSOR BASED ON TIN DIOXIDE
3. 学会等名 18th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wenting Mei, Koichi Suematsu, Akihito Uchiyama, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe
2. 発表標題 Effect of Anisotropic Tin Dioxide Nanorods on the Sensor Response of Semiconductor Gas Sensors
3. 学会等名 22th Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koichi Suematsu
2. 発表標題 Ultra-high sensitive (ppt) gas sensor based on the pulse heating using MEMS technique
3. 学会等名 8th GOSPEL Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣山 祐紀、末松 昂一、渡邊 賢、島ノ江 憲剛
2. 発表標題 SnO <sub>2</sub> 系半導体MEMSガスセンサのパルス駆動による高感度化
3. 学会等名 2019年 電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末松 昂一、梅 雲梯、内山 瑛人、渡邊 賢、島ノ江 憲剛
2. 発表標題 異方性SnO <sub>2</sub> ナノロッドを利用した高感度VOCガス検出
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------