# 粒子間細孔の階層的設計による微量ガス分子の迅速な識別検出　補助事業

末松 昂一、九州大学

半導体ガスセンサの特徴

・微量可燃性ガスに対して高感度
・化学的安定性が高い

現在

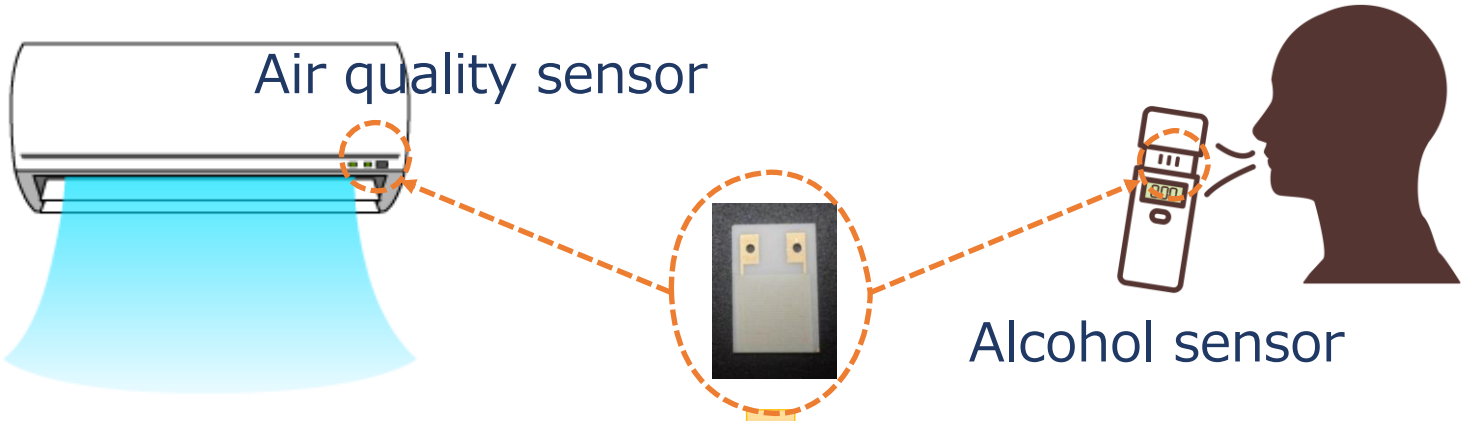
COセンサや空気室センサ、アルコールセンサとして実用

**将来**

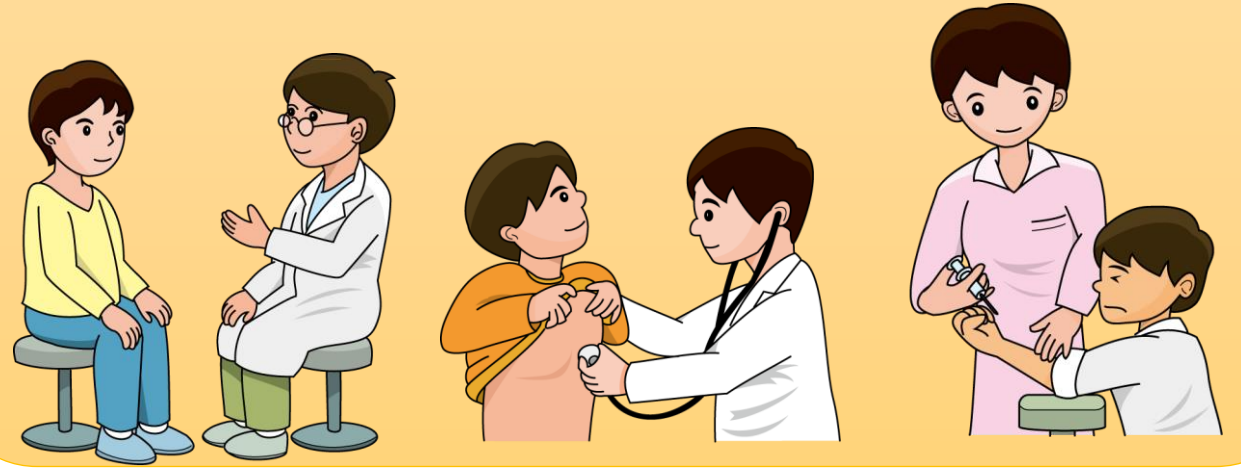
医療・ヘルスケア用途への応用
→生体ガス（呼気・皮膚ガス）中のバイオマーカー検出による非侵襲分析

半導体ガスセンサの課題

・ppt~ppbレベルのVOC検出
・ガスの選択的検出（識別）
・センサの迅速応答回復

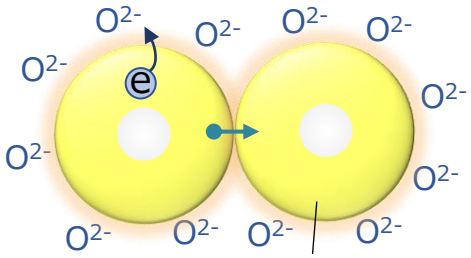



センサによる医療診断・ヘルスケア

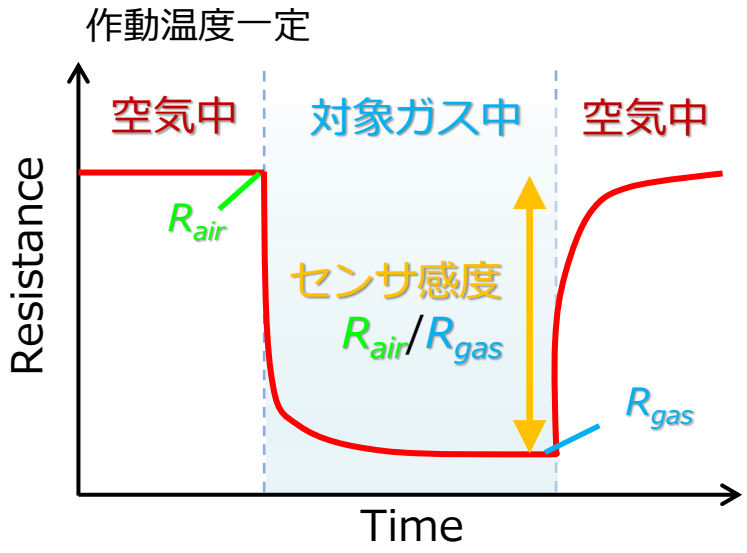


# 半導体ガスセンサのガス検出メカニズム

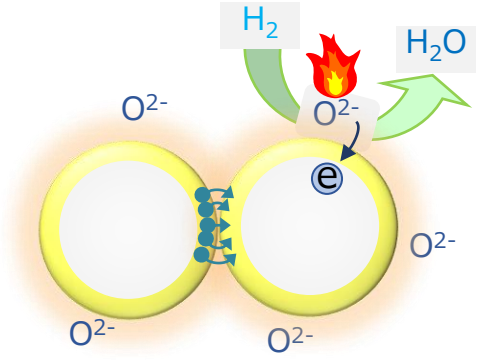
空気中
(酸素の負電荷吸着)




$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}_{ad}$
$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-_{ad}$



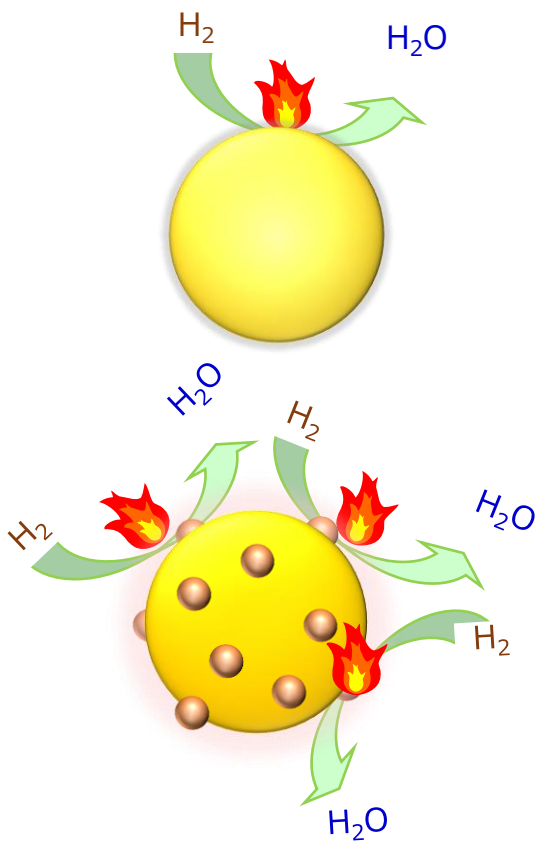

可燃性ガス共存下
(吸着酸素と反応)



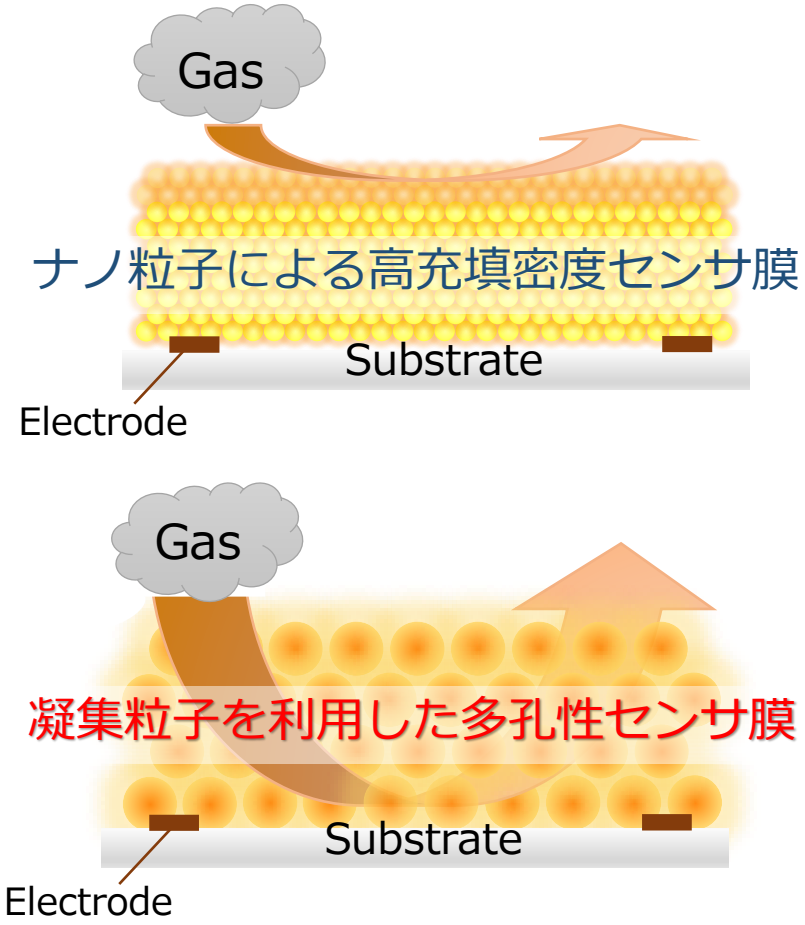

$H_2 + O^{2-}_{ad} \rightarrow H_2O + 2e^-$
$H_2 + O^-_{ad} \rightarrow H_2O + e^-$

# センサ感度の向上因子

## 貴金属担持による燃焼反応活性向上



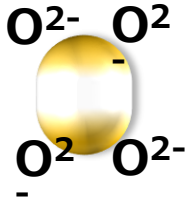

## 粒子形態・形状制御のよる センサ膜内へのガス拡散性向上




*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 35485-35495.

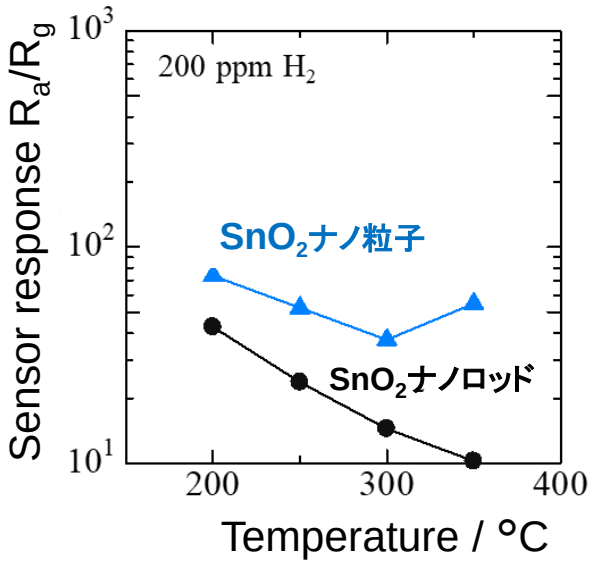
# 近年の研究報告

$SnO_2$ナノ粒子(NPs)

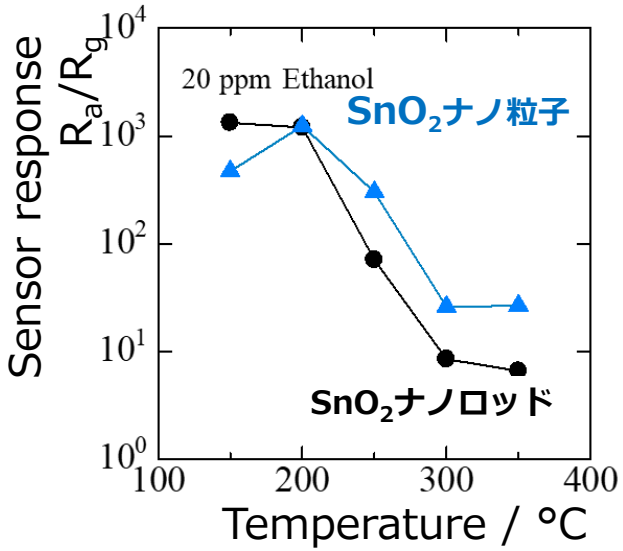



$SnO_2$ナノロッド(NRs)

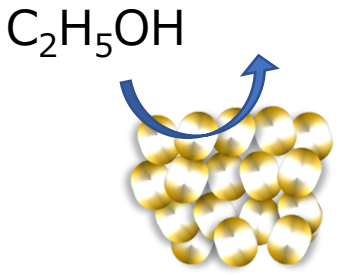
水素に対するセンサ感度の温度依存性(1)



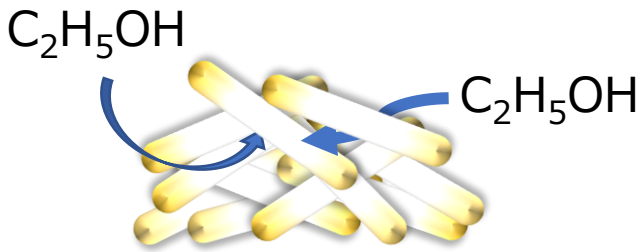

エタノールに対するセンサ感度の温度依存性(1)




$SnO_2$NPs




$SnO_2$NRs




(1)梅ウンテイ、九州大学院総合理工学府修士論文、2021

# 本研究の研究対象と課題

$SnO_2$ナノ粒子、ナノロッドによるナノレベル細孔構造の違いが、貴金属担持に及ぼす影響を調査

↓

エタノールの燃焼反応に及ぼす効果の検討

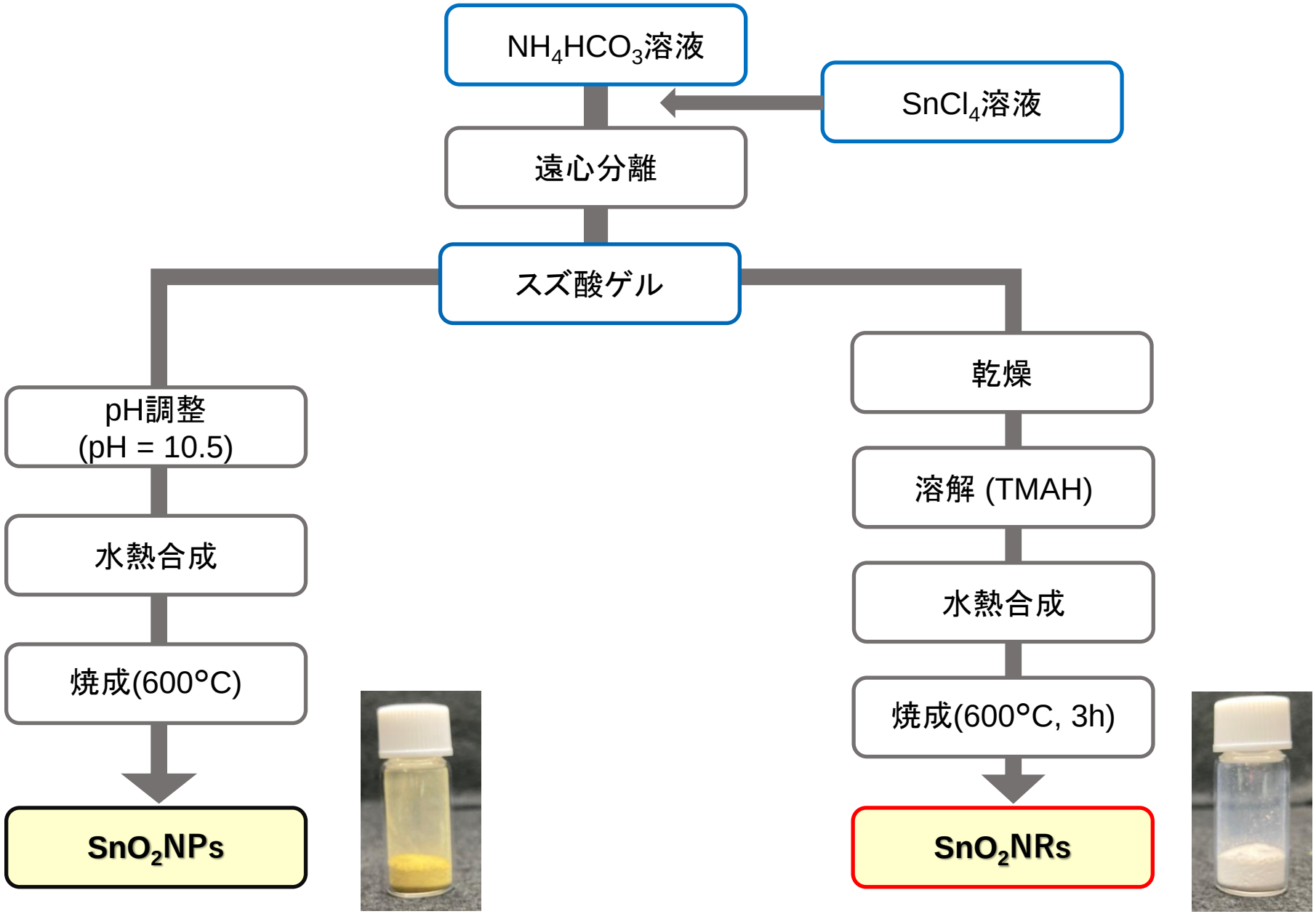
↓

マイクロレベルの細孔構造が及ぼすガス拡散、吸脱着速度への効果検証

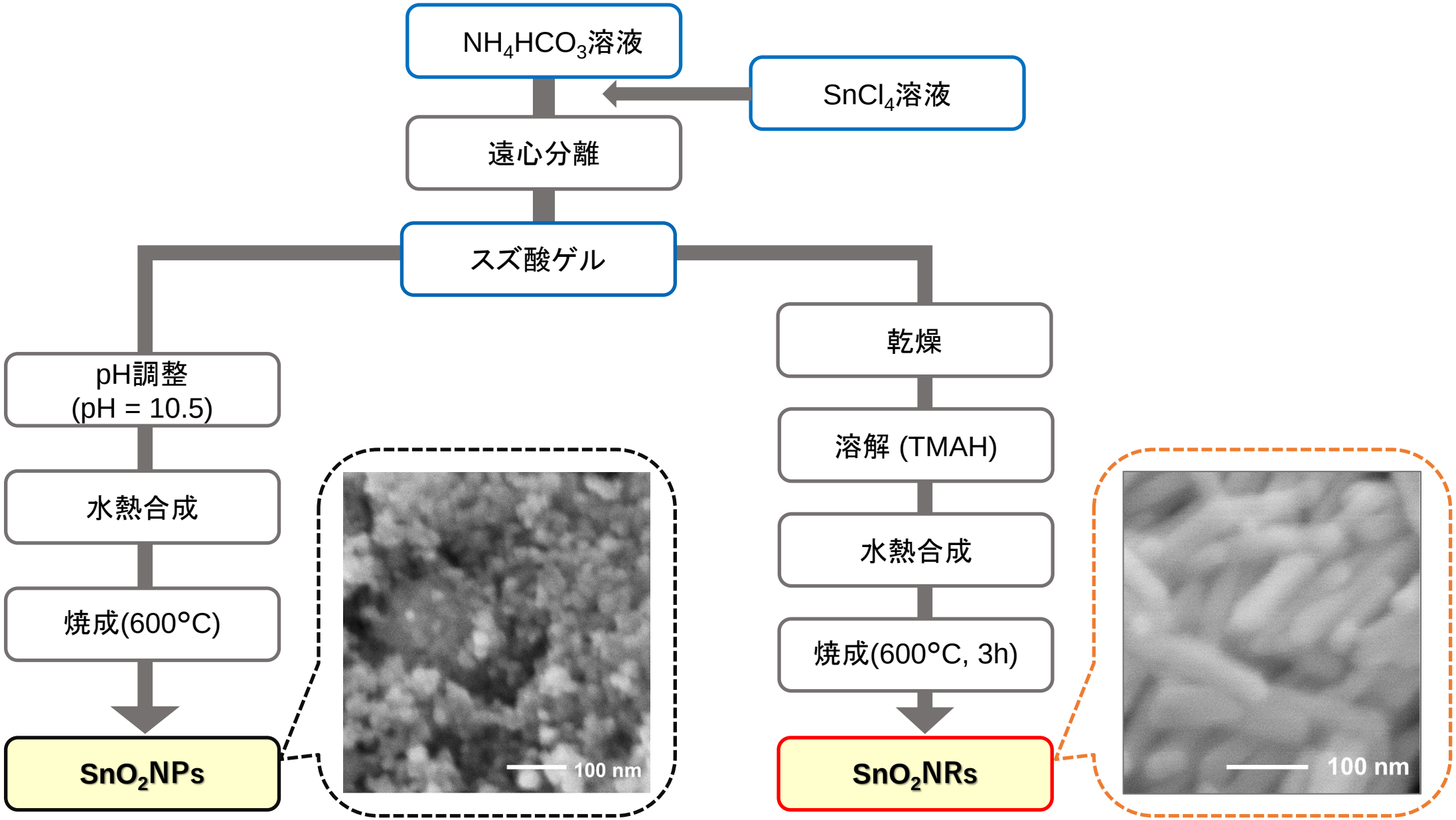
↓

微量有機ガス（ppbレベル）を高感度検出かつ迅速応答・回復の実現

# $SnO_2$ナノ粒子、ナノロッドの合成

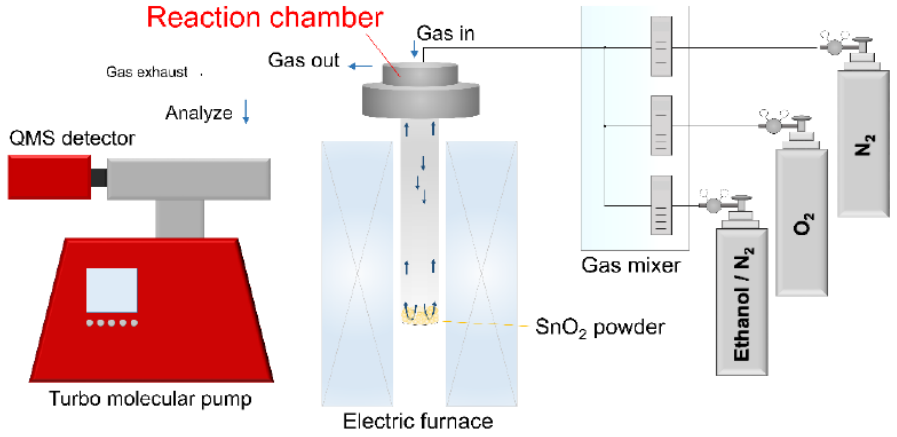


# $SnO_2$ナノ粒子、ナノロッドの合成



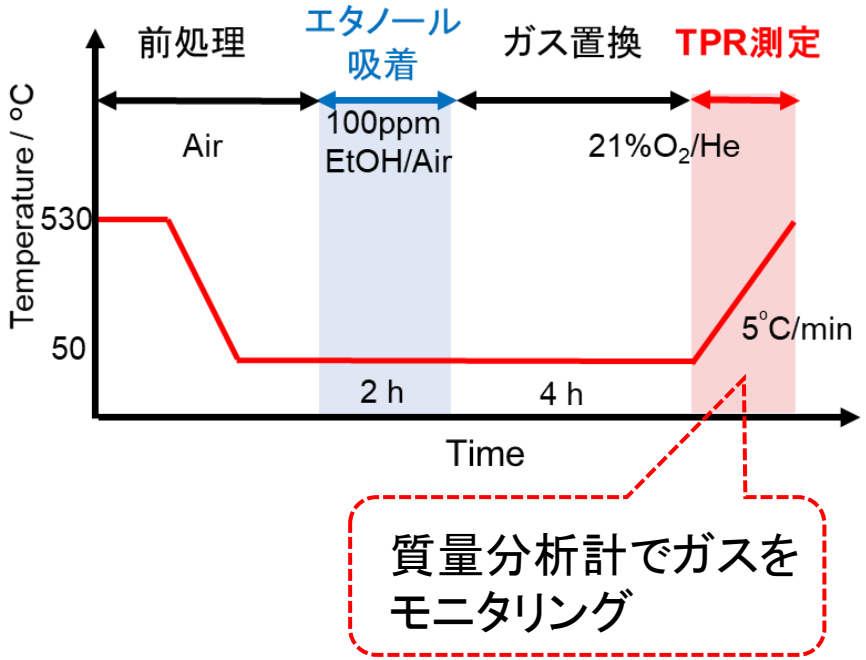
# エタノール脱離・反応特性評価

## エタノール昇温反応測定装置




吸着エタノールの反応・脱離を空気中昇温下でモニタリング

## エタノール昇温反応法(TPR)



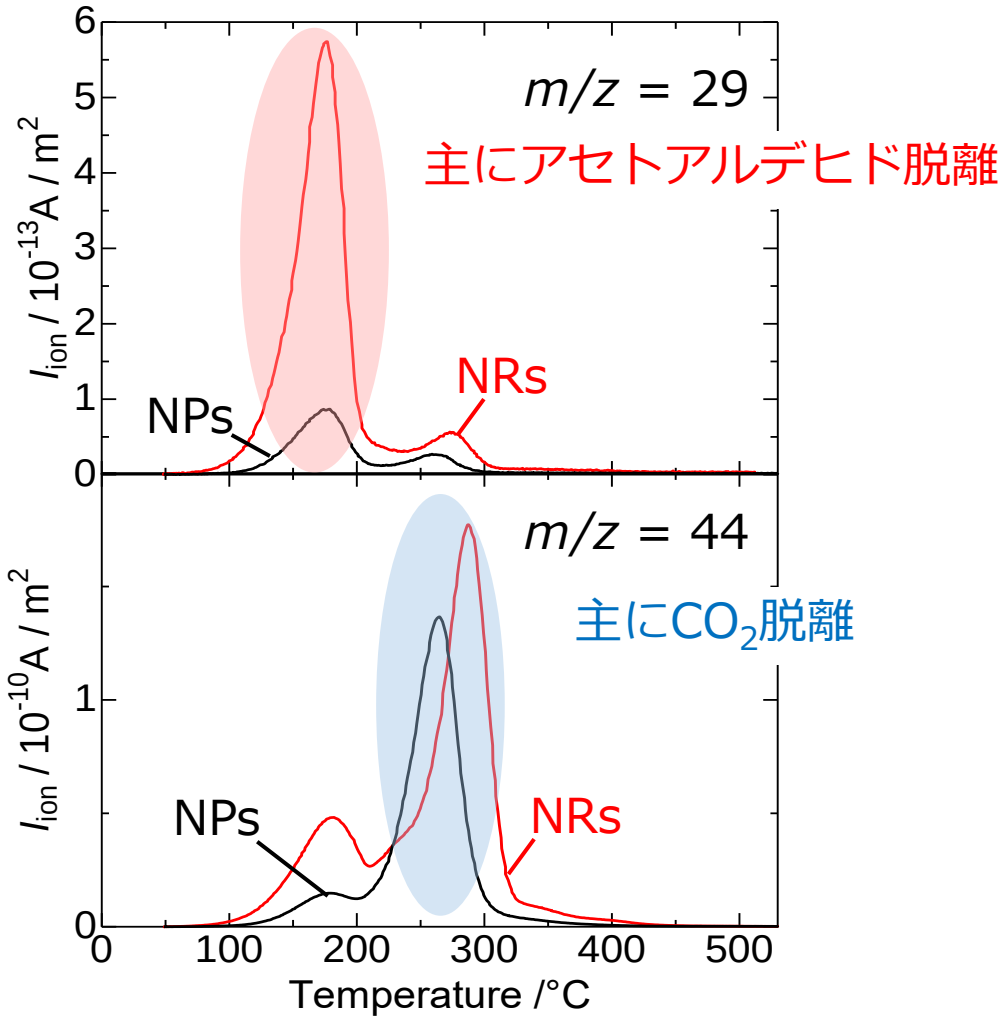

**モニタリングマスナンバー**

- $m/z$ = 29（主にアセトアルデヒド）、44（主に$CO_2$）

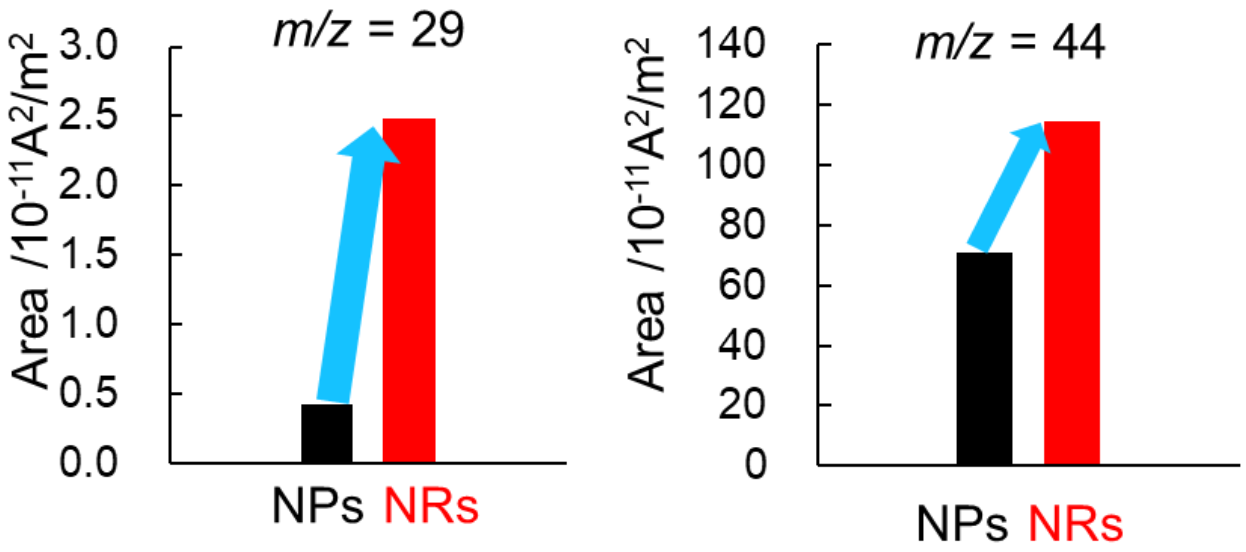
*ACS Sensors*, **2020**, 5, 3449-3456.

# $SnO_2$形状によるエタノール吸着・反応への効果

エタノールTPRスペクトル




単位表面積当たりのスペクトル面積




NRsはNPsに比べてエタノールを吸着しやすく、アセトアルデヒド生成サイトの比率が高い。

# $SnO_2$へのPd担持

エタノール 20 mL

$SnO_2$ 1 g

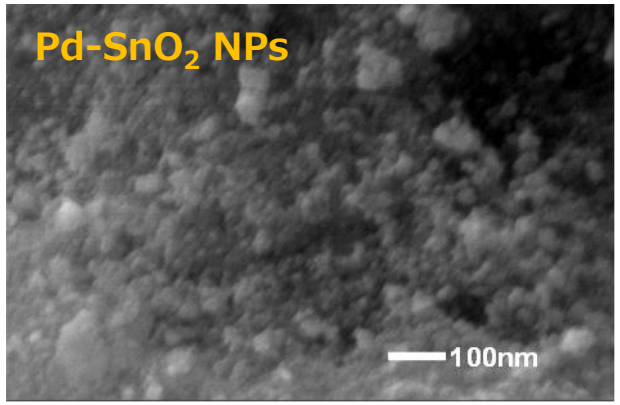
攪拌

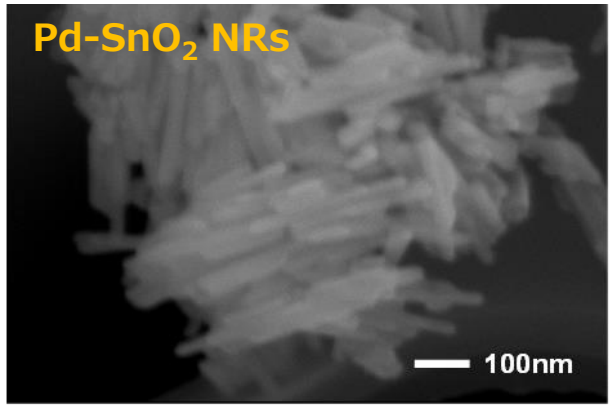
ジニトロジアミンPd溶液
$SnO_2$に対して2 mol%

加熱攪拌、乾燥
(120°C)

焼成
(550°C, 3 h)

Pd-$SnO_2$

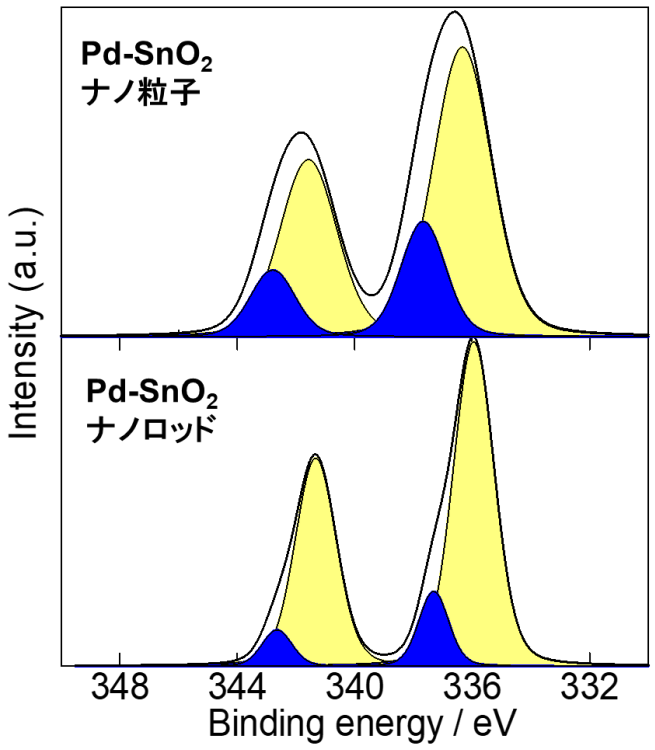


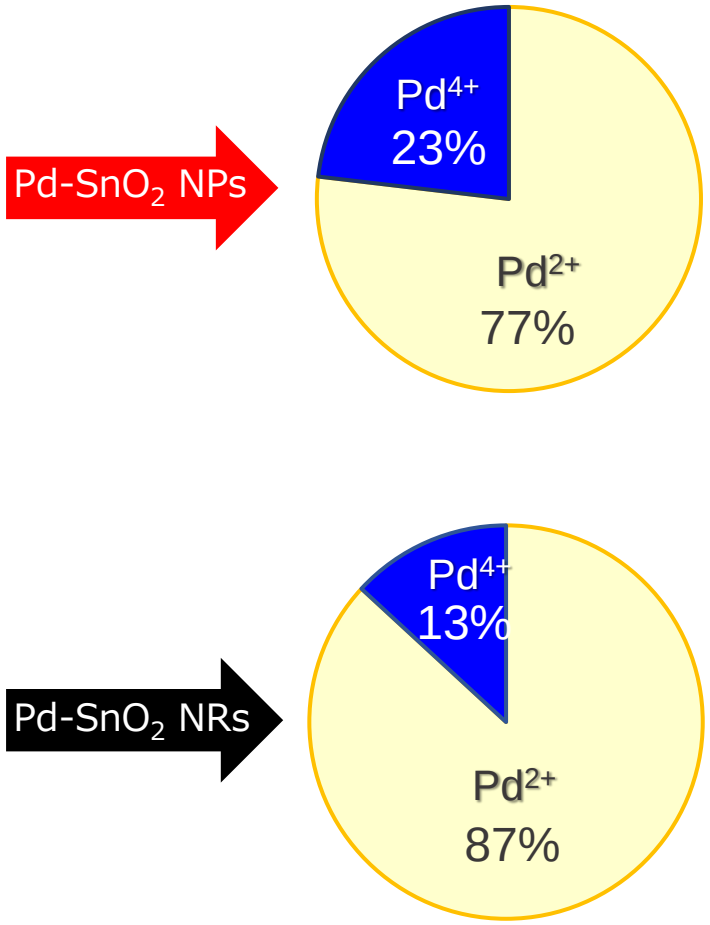

Pd担持による粒子形状への影響無し

# Pdの存在状態確認

XPSスペクトル (Pd*3d*)

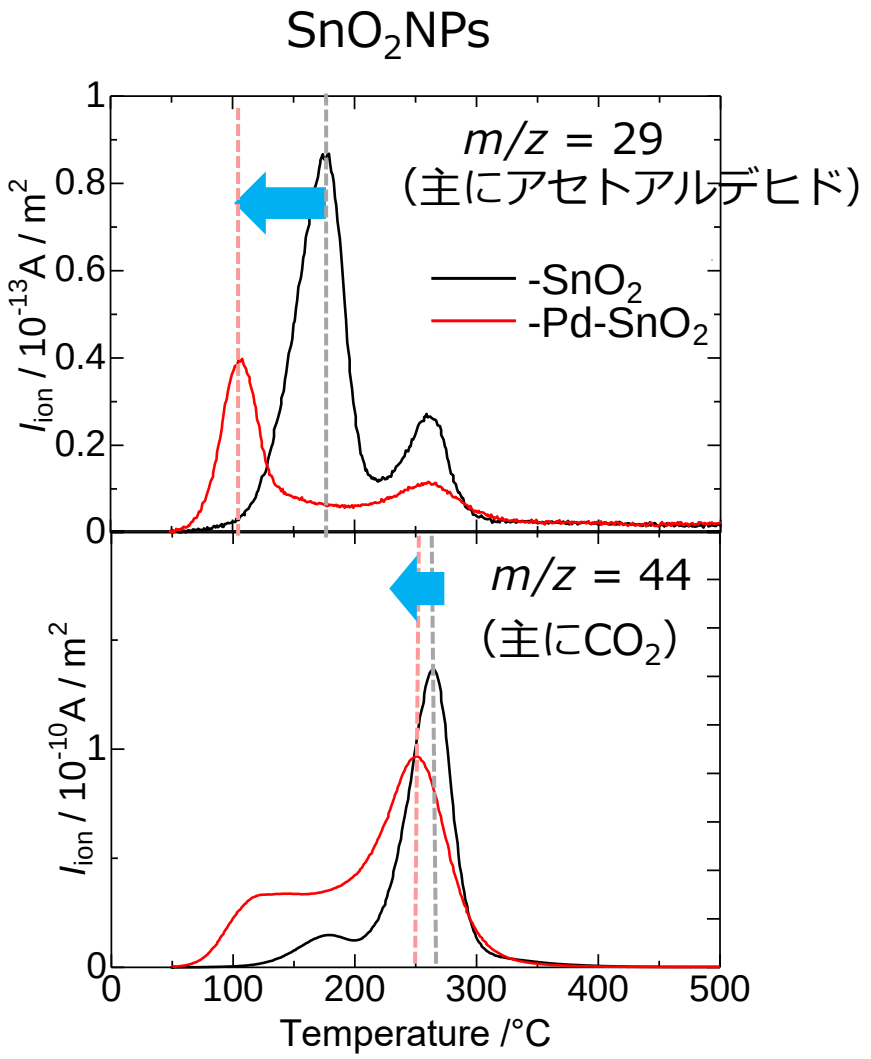


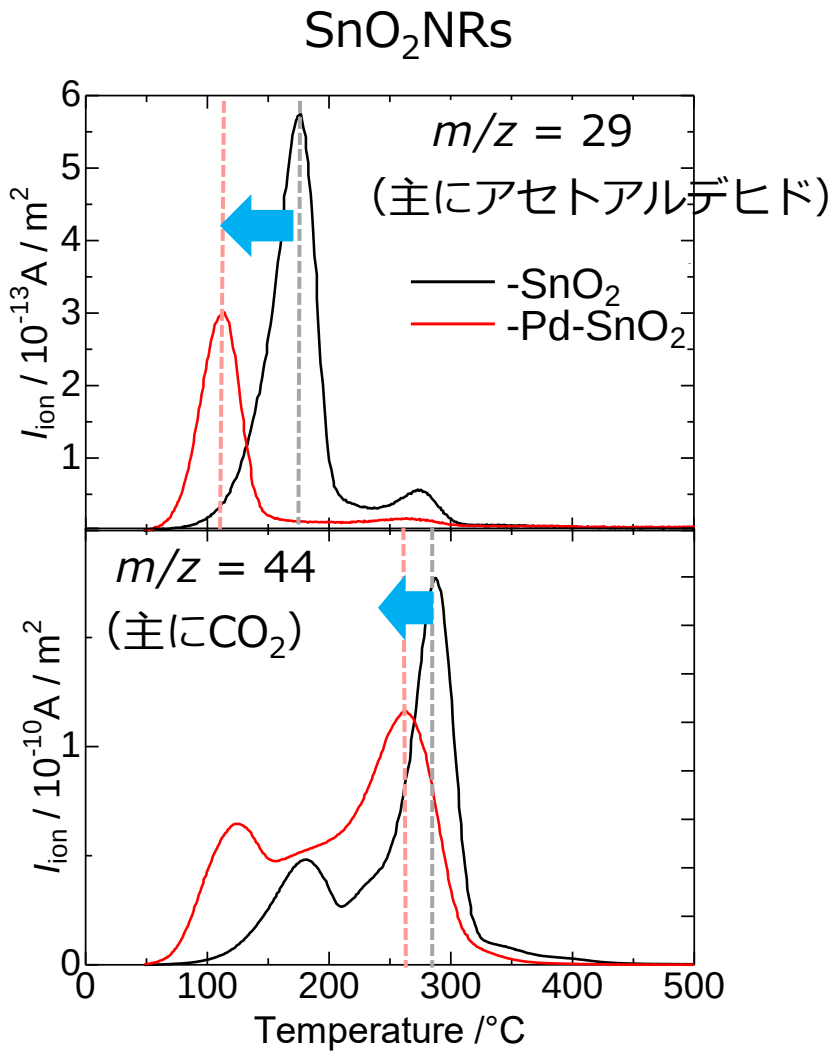

Pd 3dスペクトル




NPs上に$SnO_2$を担持することで、NRsに比べて$Pd^{4+}$の割合が大きくなる

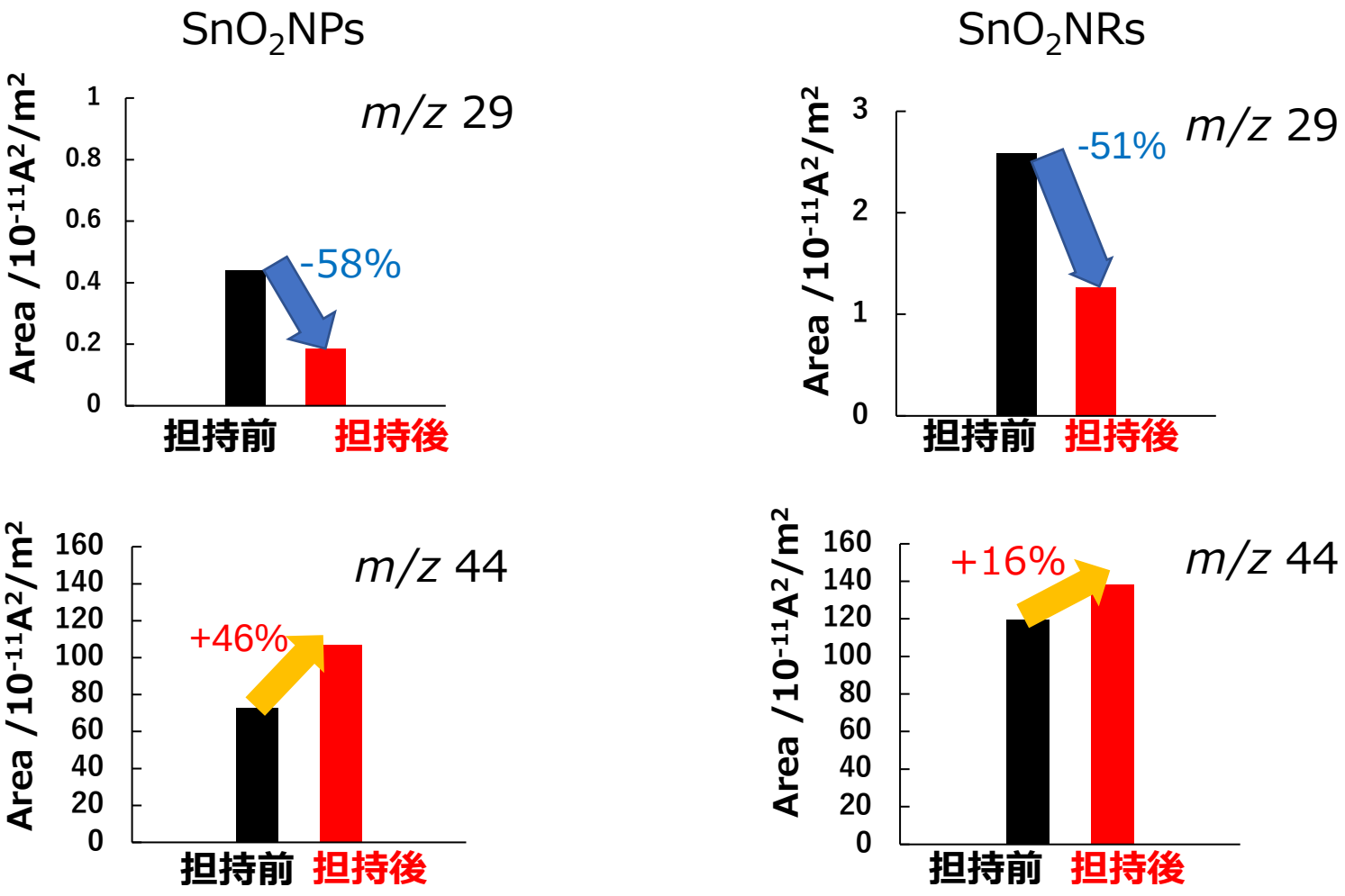
# Pdによるエタノール吸脱着・反応への影響




NPsとNRs共にPdの効果により、脱離ピークが低温化

# Pd担持によるエタノール酸化反応への効果

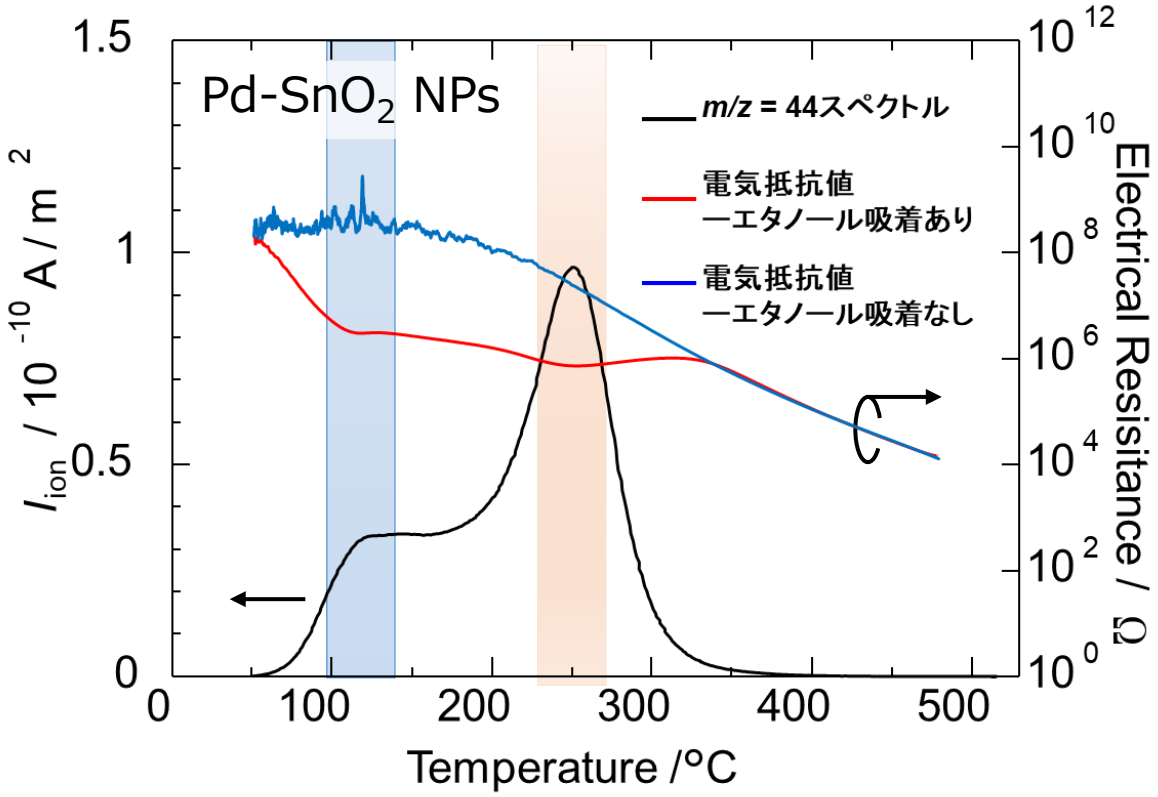


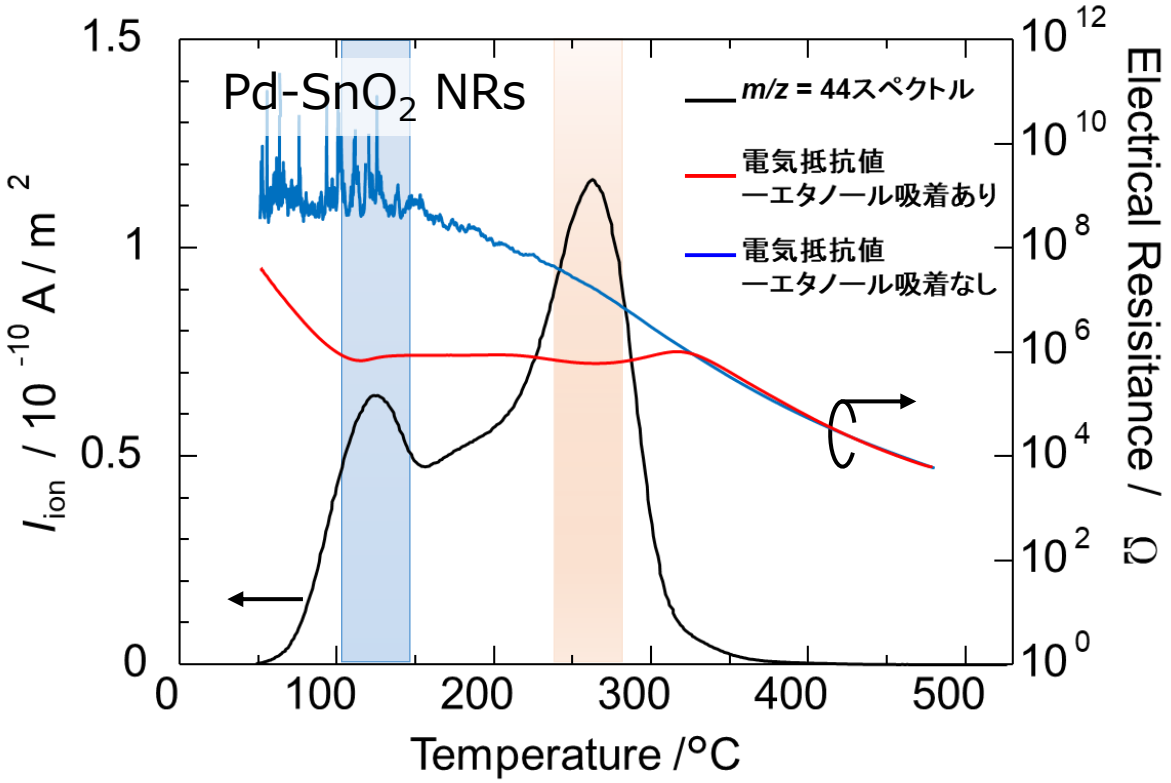

NPsとNRs共に、m/z 29（主にアセトアルデヒド）の脱離量が減少、m/z 44（主に$CO_2$）の脱離量は増加

→ Pd担持によりエタノール酸化による$CO_2$生成反応が進行しやすくなったことが示唆される。
→ m/z 44の増加比率はNPsの方が大きいく、$Pd^{4+}$比率に由来すると考えられる。

# Pd-$SnO_2$の反応温度と電気抵抗変化の関係

TPRと同じエタノール吸着によるセンサ素子の電気抵抗変化を確認




・電気抵抗値の変曲点はマススペクトルの脱離ピークに対応

・粒子形状、$Pd^{4+}$比率に伴うマススペクトルのピークシフトにより、高温側の電気抵抗変化温度がわずかに変化

✓ ナノレベルの細孔構造がガスセンサ材料及びその反応に及ぼす影響

・$SnO_2$ナノロッドにPdを担持することで、 $SnO_2$ナノ粒子にPdを担持した場合に比べて$Pd^{4+}$の比率が低くなった。
・Pd-$SnO_2$ナノロッドによりエタノールの酸化反応に由来する脱離ピークがPd-$SnO_2$ナノ粒子に比べ降温であった。

**ナノ細孔構造制御及び粒子形状制御により、センサ材料の表面状態が異なる。**

✓ マイクロレベルの細孔構造がガスセンサ材料及びその反応に及ぼす影響

・現在$SnO_2$ナノ粒子の凝集状態制御に成功しており、電気特性を検証中

将来展望

・ナノレベル・マイクロレベルの細孔構造をガス種に応じて最適化することで、より高感度かつ迅速応答性を有するガスセンサ材料を設計