

高精度分子認識に向けた新規ガス検出機構の確立

Development of new gas detection mechanism for high accuracy gas molecular recognition.

研究代表者 九州大学 大学院総合理工学研究院 助教 末松昂一

Koichi Suematsu

In this study, we proposed the new mechanism and technique for the gas detection of semiconductor gas sensors. Generally, the semiconductor gas sensor detects combustible gases by the change in the electrical resistance based on the combustion reaction at elevated temperature. On the contrary, we previously proposed pulse-driven heating for gas detection, which is instantaneous heater switching. The pulse-driven heating allows to absorption the gas species on the surface of the particles in the heater off phase, and combust the absorbed gases in the heater on phase. Then, the electrical resistance shows unique behavior during heater-on phase because of the combustion of absorbed gases, and this unique change in the electrical resistance helps the selective detection of gas species. Therefore, we examined the possibility of selective gas detection of ethanol toward methanol using SnO_2 based gas sensing materials under pulse-driven mode.

要旨

半導体ガスセンサは粒子表面における燃焼反応を利用して微量可燃性ガスを検出可能である。一方で、特定のガスに対する選択的検出能が低いことが用途拡大に向けた最大の課題である。そこで我々は、小型半導体ガスセンサによる瞬間的昇降温駆動（パルス加熱駆動）を利用することによる粒子表面の吸着ガス種特定可否を検討した。つまり酸化物粒子表面におけるガスの吸着・燃焼特性を利用した選択的ガス検出を提案した。さらに本手法により得られる特徴的な電気抵抗変化（応答波形）を利用することで、ガス分子認識に向けたガス種の高精度選択的検出が実現できる。そこで本研究では、酸化スズを主材料として、ガス吸着・燃焼特性とセンサ応答の相関関係を検証、従来に無い新規ガス検出機構による選択的ガス検出を実現した。

1. まえがき

皮膚ガスや呼気などの生体ガス中に含まれる ppb ~ ppm (ppb: 10^{-7} vol%, ppm: 10^{-4} vol%) レベルのバイオマーカーを検出することにより疾患を特定する疾患スクリーニングデバイスが求められている。そこで微量ガス検出を得意とする、半導体ガスセンサの疾患スクリーニングへの応用が期待されている。半導体ガスセンサは、酸化物粒子表面における可燃性ガスの燃焼反応に伴うセンサ素子の電気抵抗変化を検出することによりガスを検出できる。しかしながら、可燃性ガス全般を検出可能であるが故に、特定ガス種の識別検出が困難という課題がある。

近年申請者は、小型半導体ガスセンサによる『パルス加熱駆動』に着目し、研究を進めている⁽¹⁾。パルス加熱駆動とは、マイクロヒーターの on/off を瞬間的に切り替えることにより、ガスセンサの加熱・放冷を繰り返す駆動方法である (Fig. 1)。この駆動方法では、ヒーター-off 時に粒子表面にガス分子を吸着、ヒ

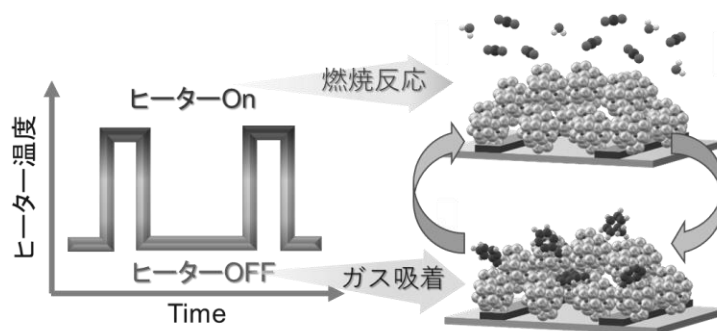


図1 パルス加熱駆動のヒーター温度プロファイルとガス燃焼/吸着のイメージ

ーターon時に吸着ガスの燃焼を利用してガスを検出する。このため粒子表面のガス吸着特性と燃焼反応を制御することでガス種の識別検出が期待できる²⁾。

そこで本研究では半導体ガスセンサで一般的に利用されるSnO₂を用い、パルス加熱駆動による新規なガス検出手法を用いたガス分子の識別検出を実現する。さらにガス吸着特性およびガス燃焼活性制御に向け、VOC燃焼活性の高いMoをSnO₂表面に添加したMoドーピングSnO₂ (Mo-SnO₂)を用い、ガス識別検出を実現する。なお対象ガス分子をエタノールとし、類似物性が故に従来の定温加熱型半導体ガスセンサでは選択的検出が困難なメタノールに対する識別を実現する。

2. 実験方法

2.1 SnO₂, Mo-SnO₂の合成

SnO₂ナノ粒子及びMo添加SnO₂ナノ粒子の合成プロセスを本項目に示す。SnCl₄・5H₂Oを出発原料として、逆均一沈殿法によりスズ酸ゲルを合成後、洗浄によりClを取り除いた後に水熱合成(200℃×10h)によりSnO₂ナノ粒子分散液を得た。これを乾燥後、600℃で3h、酸素流通下で焼成することでSnO₂粉末を得た。

次にMo-SnO₂粉末を合成した。精製水20mLが入った蓋付きフラスコにSnO₂粉末1gを加え15min攪拌した後、仕込み量が5mol%になるように調整したヘプタモリブデン酸アンモニウム水溶液10mLを滴下、十分に攪拌した。その後、精製水ですすぎながら吸引濾過で試料を回収、乾燥した。得られた乾燥粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、酸素流通下で580℃、3h焼成することでMo-SnO₂粉末を得た。

2.2 材料特性評価

得られたSnO₂及びMo-SnO₂ナノ粒子の結晶構造はX線回折により、粒子間の細孔構造は窒素吸脱着法(BJH法による解析)により評価した。またMo-SnO₂におけるMoの存在状態はXPSにより分析した。SnO₂及びMo-SnO₂粒子表面におけるエタノールの反応温度と転化率の関係を固定床流通式反応触媒活性試験により評価した。さらにガス吸着特性評価として、100ppmエタノール、メタノールを50℃で粒子表面に吸着後、Air流通下で550℃まで5℃/minで昇温

した際に生じる反応生成物をモニタリングする昇温反応法(TPR)により評価することで、その吸着・反応特性を評価した。なお本研究ではTPRの検出器を質量分析計とし、マスナンバー44(分子状のエタノール、生成アセトアルデヒド、生成CO₂の脱離に相当)について評価した。

2.3 センサ素子の作製とセンサ応答特性評価

得られた粉末をグリセリンと混合し、マイクロマニピュレーターを用いて素子上に塗布した。その後、真空乾燥器にて乾燥後、素子上のマイクロヒーターによりAir流通下で焼成することでMEMS素子を得た。

MEMS素子は図2aのダブルパルス加熱の条件下にてセンサ応答特性を評価した。なおプレヒート温度は400℃で固定しており、センサ作動温度を350℃とした。対象ガスは10-80ppmエタノール及びメタノールとし、ヒーターon時間を5sec、ヒーターoff時間を60sec、測定時の読み取り間隔を0.05secとした。また測定毎に500℃×10min、Air流通下に曝すことで素子をリフレッシュした。

次に、パルス加熱におけるセンサ感度の定義について説明する。図2bにヒーターon時の電気抵抗変化のモデルを示す。可燃性ガス共存下におけるパルス加熱初期の電気抵抗値を $R_{g,i}$ 、パルス加熱終期の電気抵抗値を $R_{g,e}$ 、Air中のパルス加熱終期の電気抵抗

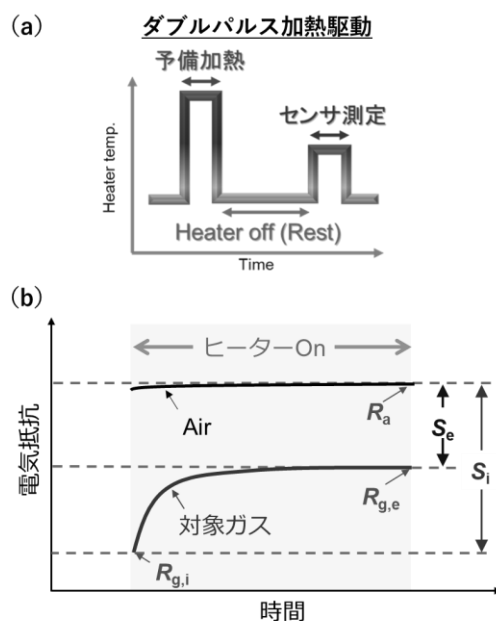


図2 (a)ダブルパルス駆動のヒーター温度プロファイルと(b)本研究で取り扱うセンサ感度の定義

値を R_0 として $S_e = R_0/R_{g,e}$, $S_i = R_0/R_{g,i}$ のセンサ感度を定義した。

3. 結果と考察

まず得られた Mo-SnO₂ について、その Mo 存在量を WDX を用いた検量線法により見積もったところ、1.5 wt%であった。SnO₂ 及び Mo-SnO₂ の X 線回折パターン及び細孔分布(BJH 法)を図 3a, b に示す。これより X 線回折パターンから MoO₃ に由来するピークは見られなかった。また XPS 分析結果から、Mo-SnO₂ では Mo が 4+, 5+, 6+ として共存していることが確認された。これらの結果より、Mo は SnO₂ 格子中の Sn⁴⁺ と置換されていることが示唆された。またその一部は粒子表面に露出しているために Mo6+ として存在する Mo があると考えられるが、微量かつ高分散であるが故に、XRD では検出されなかったと考えられる。また細孔分布では Mo-SnO₂ と SnO₂ では顕著な違いは見られなかった。このことから粒子間細孔の違いによるガス拡散性の差異がセンサ応答へ及ぼす効果は本材料では無視できる。

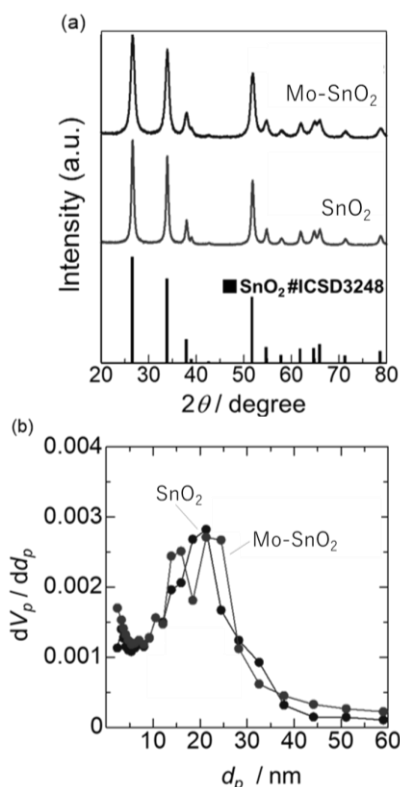


図 3 SnO₂ と Mo-SnO₂ の(a)XRD パターン、(b)細孔分布

次に SnO₂ と Mo-SnO₂ のエタノール酸化特性を評価

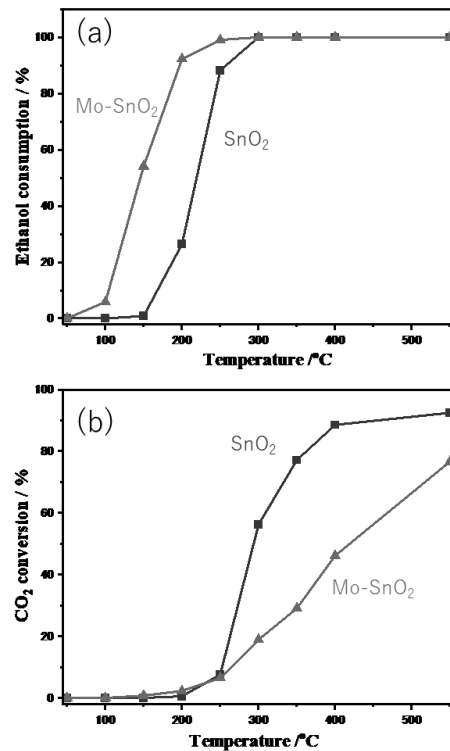


図 4 エタノール添加率の作動温度依存性(a)エタノール転化率、(b)CO₂転化率

した結果を図 4a, b に示す。図 4a にはエタノール転化率を示しており、この値が 100% となることは導入したエタノールが完全に他の分子に変換されたことを意味する。図 4b には CO₂ 生成率を示しており、この値が大きくなることはエタノールの完全酸化割合が高くなることを示す。これより、Mo-SnO₂ では SnO₂ に比べて 50°C 以上低い 100°C からエタノールの酸化反応が開始し、200°C で完全にエタノールが他の分子に変換される結果となった。一方で CO₂ 生成率を見ると、SnO₂ では 400°C で 90% 以上が CO₂ に変換され、Mo-SnO₂ では 250°C から温度上昇による CO₂ 生成率の向上が見られた。しかしながらその値は 400°C で約 50% と SnO₂ に比べて非常に低いことが明らかである。このように SnO₂ ではエタノール転化温度は高い一方で、完全酸化による CO₂ 生成が進行しやすく、Mo-SnO₂ ではエタノール酸化により他の分子が安定的に生成され、CO₂ 生成への反応が進行し難いことが明らかである。これは Mo ドープにより、エタノールからの反応生成物であるアセトアルデヒド生成の選択性が向上したためと考えられる。

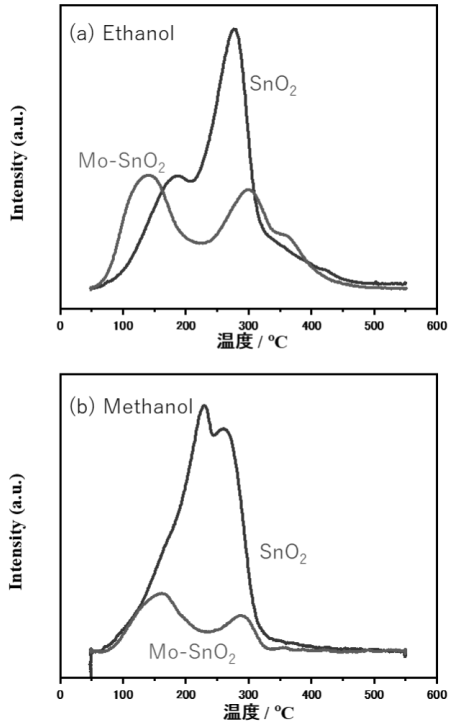


図5 m/z 44 (CO₂) 脱離の温度依存性 (a)エタノール-TPR、(b)メタノール-TPR

SnO₂ と Mo-SnO₂ のエタノール及びメタノール TPR スペクトルを図 5a, b に示す。なお TPR 測定は Air (21%O₂/N₂) 流通下で実施しており、50°C で 100ppm エタノールもしくはメタノールを吸着後、Air 雰囲気下において昇温した際の脱離ガスをモニタリングした。得られた脱離ガスのうち、エタノールの場合には分子状吸着状態から脱離したエタノール分子のフラグメント、生成アセトアルデヒドのフラグメントもしくは生成 CO₂ に相当する m/z 44 に対して評価した。図 5a, b より昇温雰囲気が Air にも関わらず、m/z 44 の脱離が観測されることは、エタノールもしくはメタノールが粒子表面に吸着しており、昇温時に吸着分子が脱離もしくは反応生成物が脱離するためと考えられる。従っていずれの粒子表面においても 50°C でエタノール・メタノール分子は粒子表面に吸着し昇温により脱離することが明らかである。ここで触媒活性試験結果および報告例⁽⁴⁾と比較すると、エタノールからの脱離スペクトルのうち低温側の脱離はアセトアルデヒド生成、高温側のピークは CO₂ 生成に由来すると考えられる。このことから、TPR 測定結果からも Mo ドープによりエタノールの酸化反応の低温化と CO₂ 生成反応の高温化が生じたと考

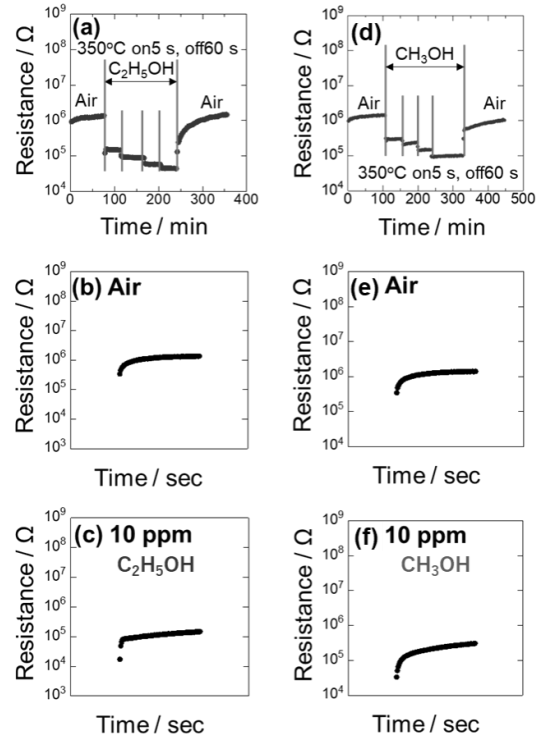


図6 SnO₂ のエタノール、メタノールに対するパルス駆動時の応答波形 (a,d) パルス終期の抵抗変化、(b,e) Air 中の 1 パルス間電気抵抗変化、(c, f)10ppm エタノール、メタノール中の 1 パルス間電気抵抗変化

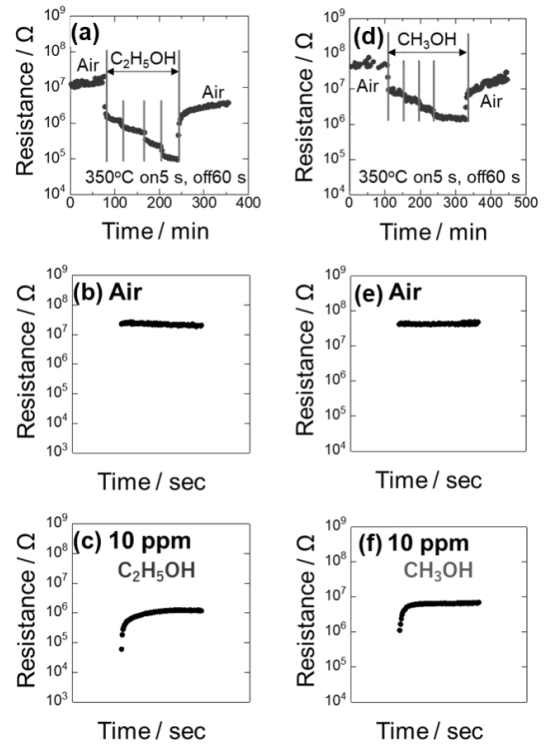


図7 Mo-SnO₂ のエタノール、メタノールに対するパルス駆動時の応答波形 (a,d) パルス終期の抵抗変化、(b,e) Air 中の 1 パルス間電気抵抗変化、(c, f)10ppm エタノール、メタノール中の 1 パルス間電気抵抗変化

えられる。またメタノール TPR においては Mo-SnO_2 では低温側の脱離ピークに対して高温側のピークが小さく、 SnO_2 では高温側のピークが非常に大きくかつ Mo-SnO_2 に比べて低温側にシフトしていることが明らかである。以上よりいずれの粒子、ガスに対しても 50°C 以下でガス分子は粒子表面に吸着し、 350°C 以上で燃焼反応を示した。このことから本研究のセンサ測定で設定した、 400°C 予備加熱は粒子表面のリフレッシュに、ヒーター-off はガス分子の吸着に、 350°C はガス検出反応に十分な設定温度であることが確認された。

次に SnO_2 と Mo-SnO_2 とのメタノール及びエタノールに対する電気抵抗変化(応答曲線, Air 中, 10 ppm 中の 1 パルス間応答波形)を図 6, 7 に示す。ここで、図 6, 7 共に a, d にはヒーター-on の最終値の電気抵抗値をプロットしており、Air 中から 10, 20, 40, 80ppm ガス導入時の抵抗値を、b, e に Air 中におけるヒーター-on 時の抵抗値変化を、c, f に 10ppm ガス導入時のヒーター-on 時抵抗値変化を示す。ここで、ガス導入時の 1 パルス間電気抵抗値変化(図 c, f)からヒーター加熱直後のガス燃焼に伴う著しい抵抗値増大と、5sec 後の抵抗値の安定が確認できる。また SnO_2 では Air 中においてもヒーター-on 時に僅かに抵抗値の増大傾向がある一方で、 Mo-SnO_2 では Air 中の 1 パルス間電気抵抗値変化が抑制されていることがわかる。これらの応答曲線を基に S_e , S_i を見積もった。

図 8 に SnO_2 におけるエタノール、メタノールに対する S_e と S_i , Mo-SnO_2 におけるエタノール、メタノールに対する S_e と S_i のガス濃度依存性をそれぞれ示す。 SnO_2 ではエタノールの方がメタノールに比べて感度は高く S_e は約 2 倍、 S_i は約 3 倍の値を示した。一方、 Mo-SnO_2 のエタノールに対するセンサ感度 S_e はメタノールの感度と比較して約 7 倍、 S_i においては約 37 倍の感度を示した。ここでセンサのガス検出温度は 350°C としており、反応時にエタノールとメタノールの多くは CO_2 生成反応まで進行すると考えられる。そこでこれらの分子式から燃焼反応における必要酸素原子数を比較したところ、エタノールの場合は酸素原子が 6 原子、メタノールの場合は酸素原子が 3 原子必要である。また CO_2 生成まで酸化が進行しない場合にも反応の進行に応じて必要酸素量の差が生

じることが考えられる。このため反応時の酸素消費量の観点からエタノールとメタノールに対するセンサ感度には、2 倍程度の差が生じたと考えられ、 SnO_2 で生じたガス種に対するセンサ感度の差は、反応に要する酸素原子量で説明できる。一方で Mo-SnO_2 では、エタノールとメタノールに対するセンサ感度の差は、酸素消費量の差から予想される感度差よりも、極めて大きな値を示した。特に吸着ガス種の反応が反映される S_i で極めて大きな差が生じたことから、エタノールとメタノールによるセンサ感度の違いは Mo 添加による反応生成物の違いによりもたらされたと考えられる。なお Mo-SnO_2 表面における SnO_2 の反応の違いについては現在検討中である。以上の結果より、 Mo-SnO_2 がエタノールに対する選択性を持ち、さらにパルス加熱駆動とすることで選択性が増強されたことが明らかとなった。

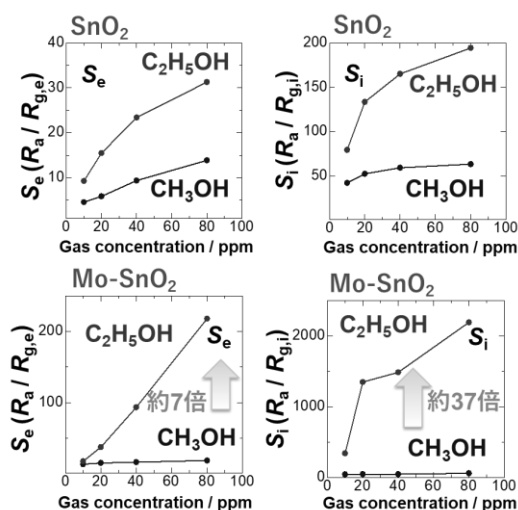


図8 メタノールに対するエタノール選択的検出

4. まとめ

本研究では、小型半導体ガスセンサのパルス加熱駆動を利用して、マイクロヒーター加熱時に生じる特徴的な電気抵抗変化からガス種を識別する手法を考案、実験的に検証した。類似アルコールであるエタノールとメタノールのうち、エタノールを識別検出することを目的とし、材料としては SnO_2 及び Mo-SnO_2 を利用した。これらの材料のエタノール吸着・燃焼特性を評価した結果、いずれの粒子においても 50°C でエタノール、メタノールが吸着すること

が確認でき、Mo-SnO₂ではエタノール酸化の低温化し、CO₂生成の高温化した。さらにこれらの材料に対してパルス駆動によるセンサ応答特性を評価した結果、Mo-SnO₂で特に顕著なエタノール応答特性を示した。特に、新規なガス検出手法を導入したセンサ感度 *S* では、80ppm エタノールに対する感度が同濃度メタノールに対して約 37 倍という、非常に優れた応答特性を示した。このようにパルス加熱駆動を利用した新規なガス検出機構とそれに最適化したセンサ材料を利用することで、従来の半導体ガスセンサでは困難なガス種識別が可能である。今後、これらの材料設計及びセンサ駆動設計をガス種に対して最適化することで、より高精度なガス種識別さらには、分子認識デバイスへと展開する計画である。

- (4) X. Li, E. Iglesia, Selective Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetic Acid on Dispersed Mo-V-Nb Mixed Oxides. *Chemistry A European Journal*, 13, 2007, 9324-9330.

発表論文

- [1] 楊 浩月, 末松 昂一, 三田村 康平, 齊藤 光, 渡邊 賢, 島ノ江 憲剛, Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO₂ Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping. 電気化学会第90回大会, 2023年3月, 宮城.
- [2] 楊 浩月, 末松 昂一, 三田村 康平, 齊藤 光, 渡邊 賢, 島ノ江 憲剛, Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO₂ Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping. *Chemical Sensors*, 2023, 39-A, 10-12.
- [3] Haoyue Yang, Koichi Suematsu, Kohei Mitamura, Ken Watanabe, Kengo Shimano, Controlling the Surface Reaction by Mo doping in SnO₂ Nanoparticles for MEMS gas sensor with Highly Sensitive Ethanol detection. 18th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, May 2023, Korea (発表予定).

参考文献

- (1) K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, Y. Shin, K. Watanabe, K. Shimano, Pulse-driven semiconductor gas sensors toward ppt level toluene detection. *Analytical Chemistry*, 80, 2018, 11219-11223.
- (2) K. Suematsu, T. Oyama, W. Mizukami, Y. Hiroyama, K. Watanabe, K. Shimano, Selective Detection of Toluene Using Pulse-Driven SnO₂ Micro Gas Sensors. *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 2020, 2913-2920.
- (3) K. Suematsu, Y. Hiroyama, W. Harano, W. Mizukami, K. Watanabe, K. Shimano, Double-Step Modulation of the Pulse-Driven Mode for a High-Performance SnO₂ Micro Gas Sensor: Designing the Particle Surface via a Rapid Preheating Process. *ACS Sensors*, 5, 2020, 3449-3456.