

一般セッション(ポスター講演) | 9 応用物性：9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート

■ 2023年9月20日(水) 13:30 ~ 15:30 | 金 P03 (熊本城ホール)

■ [20p-P03-1~11] 9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート

[20p-P03-1] サブミクロンカプセルに閉じ込めた異方性金ナノ粒子の三次元構造構築

○山田 龍一¹、桑原 真人²、栗原 彰太¹ (1.東邦大理、2.名大工)

[20p-P03-2] 酢酸ナトリウムを使用した液中通電法によるAuナノ粒子の作成

○(B)生田 雛子¹、小澤 真一郎¹、北原 功一¹、宮崎 尚¹、岡本 庸一¹ (1.防大材料)

[20p-P03-3] 混晶半導体Ag_{1-x}Cu_xInS₂のバンドギャップの組成依存性の検討

○(M1)加藤 昌輝¹、瀬戸 貴大¹、鈴木 孝一朗¹、尾崎 晴香¹、濱中 泰¹ (1.名工大院)

[20p-P03-4] スプレー型Layer-by-Layer法によるZn系半導体ナノ粒子多積層膜の作製

○(M2)中谷 開智¹、金 大貴¹、沈 用球¹ (1.大阪公大院工)

[20p-P03-5] 有機タングステン化合物への高温高压処理によるWCナノ粒子の合成

○(M1)田所 泰志郎¹、山根 伊知郎¹、横倉 聖也^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院・総化、2.北大院・工)

[20p-P03-6] グルタチオン検出のためのFe₃O₄ナノ微粒子へのAu修飾

○森脇 智将¹、坂本 壮²、新居 和音²、藤田 陽平²、天野 広希²、中村 達夫¹、一柳 優子^{2,3} (1.横国大院環情、2.横国大院理工、3.阪大基礎工)

[20p-P03-7] アルミナ粒体のPFA管輸送における減圧による静電気低減

○三浦 崇¹ (1.労働安全衛生総合研究所)

[20p-P03-8] ガス分子の不斉判別を目指したキラル無機結晶と酸化スズガスセンサの複合化

○岩井 大¹、増本 圭吾¹、慎改 豪¹、猪股 雄介²、木田 徹也² (1.熊本大院自然、2.熊本大院先端)

[20p-P03-9] *In situ/operando*分光測定を用いたPt添加SnO₂のEtOHガス検知特性と表面中間体との相関性の解明

○増本 圭吾¹、アグタヤ ジョナス²、慎改 豪¹、猪股 雄介³、木田 徹也³ (1.熊本大院自然、2.熊本大院国際先端、3.熊本大院先端)

[20p-P03-10] SnO₂粒子の形状がもたらす表面反応とガスセンサ特性への影響

○末松 昂一¹、Königer Tobias²、島ノ江 憲剛¹、Weimar Udo²、Barsan Nicolae² (1.九大総理工、2.チュービンゲン大)

[20p-P03-11] *In situ* 分光法を用いたPd担持SnO₂ガスセンサのCO応答機構の解明

○島田 優輝¹、アグタヤ ジョナス²、増本 圭吾¹、慎改 豪¹、猪股 雄介³、木田 徹也³ (1.熊本大院自然、2.熊本大院国際先端、3.熊本大院先端)

サブミクロンカプセルに閉じ込めた 異方性金ナノ粒子の三次元構造構築

Light-Assisted Three-Dimensional Building of Anisotropic Gold Nanoparicles under Confinement in Submicron Capsules

東邦大院理¹, 名大工² ◯山田 龍一¹, 桑原 真人², 栗原 彰太¹

Toho Univ.¹, Nagoya Univ.², ◯Ryuichi Yamada¹, Makoto Kuwahara², Shota Kuwahara¹

E-mail: 6122034y@st.toho-u.jp

金ナノ粒子(AuNPs)に光が照射されると、電磁場である光と自由電子の相互作用により局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が誘起され、AuNPs は特異的な光学特性を示す。LSPR はナノ粒子の形と大きさに依存するため、AuNPs の光学特性はその粒径や形状に依存することが知られている。これまで様々な構造の AuNPs が合成されてきたが、様々な構造の AuNPs を組み合わせて新奇の構造を構築すれば、新たな光学特性が発現することが期待される。本研究では、異方性ナノ粒子である三角形金ナノプレート(AuNTs)を合成し、サブマイクロメートルスケールのカプセル内部に閉じ込めることにより AuNTs の近接状態を創出し、AuNTs の三次元構造を構築するための技術を開発した。また、カプセル内部の AuNTs 三次元構造は、AuNTs の LSPR に対応する光を照射することにより、発生するホットエレクトロンを利用した AuNTs の融合により^[1]固定化を目指した。

有機酸還元法により AuNTs を合成し^[2]、Polyvinylpyrrolidone により修飾した。修飾後の AuNTs をブロック共重合体高分子でポリマーカプセル内に内包した。得られたポリマーカプセルは Tetraethyl orthosilicate によりシリカ殻でコーティングし、Metoxy PEG silane によりシリカ殻表面を修飾後、THF 溶媒に置換することでカプセルに内包された高分子を除去した^[3]。最後に、得られた AuNTs 内包シリカカプセルに LSPR に対応した定常光($\lambda > 600$ nm)を照射し、カプセル内の AuNTs の光融合を試みた。

AuNTs を内包したシリカカプセルに光照射を行い、TEM 観察を行った。Figure 1a の TEM 観察結果より、カプセル内に内包された AuNTs を用いて三次元構造が構築されたと考えられる。また、電子エネルギー損失分光に関するシミュレーション結果 (Figure 1b) により、得られた 3 次元構造では、異なる入射光エネルギーに対して空間的に分離した複数の LSPR モードが得られる結果を得た。

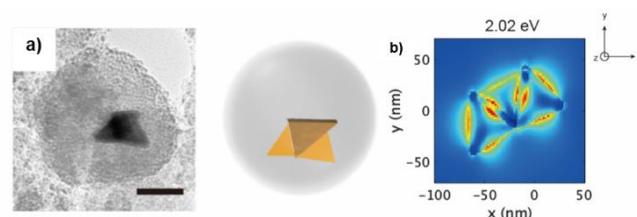


Figure 1. (a) TEM image of AuNTs encapsulated in silica nanocapsules under light illumination and proposed model structures of the welded three AuNTs obtained from the TEM image. Scale bar is 50 nm.

(b) Simulated electron energy loss maps of the welded gold nanostructure in (a).

- [1] S. Kuwahara, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 5172 (2020).
- [2] L. Chen, *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 7201 (2014).
- [3] A. Sanchez-Iglesias, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 3183 (2018).

酢酸ナトリウムを使用した液中通電法による Au ナノ粒子の作成

Preparation of Au nanoparticles by Electric Current Application in sodium acetate

防大材料 ○(B) 生田 雛子, 小澤 真一郎, 北原 功一, 宮崎 尚, 岡本 庸一

NDA MSE, ○Hinako Ikuta, Shinichiro Ozawa, Koichi Kitahara, Hisashi Miyazaki, Yoichi Okamoto²

E-mail: rshow@nda.ac.jp

緒言 我々は、ナノ結晶の作成方法として「液中通電法」を発見し発表している。^{1,2)}この方法は、電解質液中で、比較的低い電圧の直流通電で、電極材料がナノ結晶として析出するもので、非常に単純、安全、容易な方法である。そのメカニズムには、不明な点も残っているが、概略は、通電で電極材料が強制的にイオン化され、電解質液中に溶出し、反対極側で電荷を失い析出するというものである。これまで Au 電極を用いた場合、 Na_2SiO_3 、 Na_2SO_4 、 NaOH 等の組み合わせでのみ、Au ナノ結晶が生成可能であった。一方、アスコルビン酸を用いた場合は、Au が電極から溶け出し、アスコルビン酸が分解する事を報告している。今回は、酢酸ナトリウム (CH_3COONa) を用いると、Au ナノ粒子の生成した事を報告する。

実験方法 実験装置は、パイレックスビーカーに濃度を変えた CH_3COONa 水溶液を 0.3 L 入れて、その中に電極として直径 1 mm の Au 線を長さ 20 mm、中心間隔 10 mm で配置してある。2 本の電極間に直流 0.5 A の定電流で、通電方向を 1 分ごとに反転した。通電時間は 1 時間に設定し、溶液は攪拌している。

実験結果 1.0 mol/L 及び 2.0 mol/L 濃度の酢酸 Na を使用した場合は、通電中に電極表面が黒色に変化することが確認できた。また、通電前後で pH は 7 から変化せず、電圧電流特性にも変化が見られなかったため、溶液中のイオン量は変化していないと推定できる。さらに、通電前後の電極質量に 0.01 g ~ 0.03 g の増加が確認できたが、7 日間の静置後も沈殿物は確認できなかった。すなわち、これらの濃度では、Au 電極からのナノ粒子の生成はないと言える。次に飽和溶液 (3.0 mol/L) に通電すると、通電方向の反転に伴

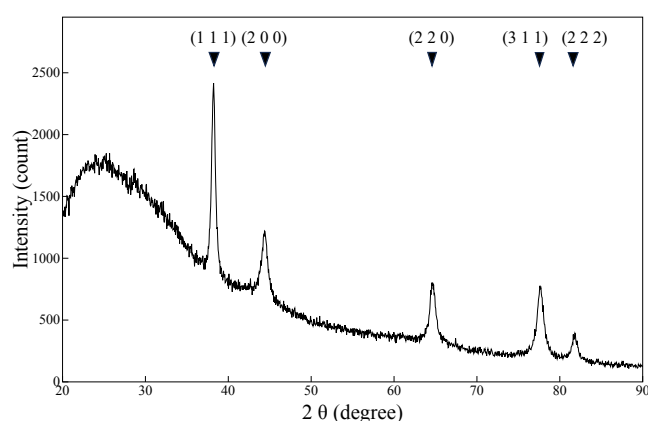


Fig. 1 CH_3COONa 2.99 mol/L 沈殿物の XRD

い Au 電極に付着していた黒色物が剥がれ落ちていたことが確認できた。また、通電の経過とともに溶液の色が黒く変化していたが、通電直後には沈殿物は見られなかった。しかしながら、7 日間の静置後には、黒色の沈殿物が確認できた。この沈殿物は XRD 回折の結果、Au 微粒子であると判明した。その回折パターンを Fig. 1 に示す。また、通電後には電極質量は 0.13 g 減少していた。

結論 適切な濃度の酢酸ナトリウム溶液では、Au ナノ粒子を析出させることができる。

1) Y. Okamoto, K. Nimura, H. Nakatsugawa, “Proposal of new fabrication method for metal nano-dots electric current application in electrolyte solution”, 粉体および粉末冶金, Vol. 65, pp. 548-553 (2018. 9).

2) 2021 年 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 [10p-S401-2]

混晶半導体 $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ のバンドギャップの組成依存性の検討

Investigation of unusual composition dependence of bandgap in $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$

名工大 〇(M1) 加藤 昌輝、瀬戸 貴大、鈴木 孝一朗、尾崎 晴香、濱中 泰

Nagoya Inst. Tech. 〇M. Kato, T. Seto, K. Suzuki, H. Ozaki, Y. Hamanaka

E-mail: m.kato.593@stn.nitech.ac.jp

【背景】 AgInS_2 (AIS)や CuInS_2 (CIS)ナノ粒子は、低毒性元素で構成される環境調和型のナノ材料である。量子サイズ効果によってバンドギャップ(E_g)を制御して、可視光域で蛍光波長を変化させることができる。両者の混晶である $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ (ACIS)ナノ粒子では、混晶比 x により E_g 制御できる。先行研究では、Cu のモル分率 x を増加させたときに、 x が 0 に近い領域で E_g が急激に減少する非線形な混晶比依存性が報告された[1]。一方、バルク ACIS では、ナノ粒子と同様の非線形な依存性の報告例があるが、 x に対する線形な依存性の報告もあり、未確定である[2][3]。そこで、本研究では、混晶比 x を変化させたバルク ACIS 薄膜を作製し、 E_g の変化を調査した。

【実験方法】 AIS と CIS のナノ粒子を合成した。溶媒に分散させたナノ粒子を混合し、AIS/CIS ナノ粒子混合溶液を作製した。混合比は AIS:CIS=1:0 から 0:1 まで 8 段階に変化させた。混合溶液をガラス基板にスピコートし、 N_2 ガス流中、 300°C で 30 分間焼結してバルク薄膜を得た。作製した薄膜の吸収スペクトルを測定して E_g を見積もった。薄膜の Cu モル分率 x は EDX により見積もった。

【結果と考察】 Fig.1 に、薄膜の吸収スペクトルを Tauc プロットで表示した。 x が増加すると吸収端が低エネルギー側にシフトした。特に $0 \leq x \leq 0.18$ でスペクトルは大きくシフトしている。スペクトルの直線部分を、横軸と交差するまで延長して E_g を見積もった。Fig.2 に、Cu モル分率 x に対する E_g の変化を示す。 $x=0$ (AIS)と $x=1$ (CIS)の E_g の値は 1.860eV と 1.521eV であり、それぞれバルク AIS、CIS の報告値とよく一致した。 $0 < x < 1$ では、 $x=0$ (AIS)から $x=0.26$ までに E_g は急激に減少し、ほぼ $x=1$ (CIS)の E_g に近くなった。この結果は、ACIS ナノ粒子において報告された結果[1]と同様の、非線形な Cu モル分率依存性を示している。今後は、ACIS ナノ粒子を合成し、Ag の Cu による置換に伴う発光メカニズムの変化を調べる予定である。

[1] K. E. Hughes *et al.*, *Nano Lett.* 19, 1318 (2019).

[2] G. H. Chapman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 34, 735 (1979).

[3] I. V. Bodnar *et al.*, *J. Mater. Sci.* 33, 183 (1998).

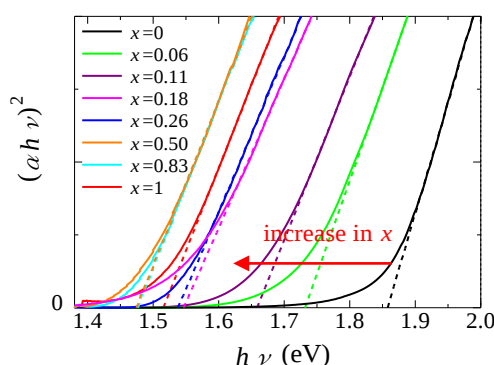


Fig. 1 Tauc plots of $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ thin films.

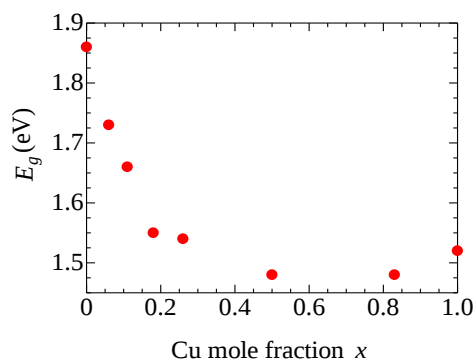


Fig. 2 Relation between E_g and x of $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ thin films.

スプレー型 Layer-by-Layer 法による Zn 系半導体ナノ粒子多積層膜の作製

Fabrication of Multilayered Zinc-based Semiconductor Nanoparticle Films

by Spray-Assisted LBL Assembly

大阪公大院工¹, [○](M2)中谷 開智¹, 金 大貴¹, 沈 用球¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, [○]Kaichi Nakatani¹, DaeGwi Kim¹, YongGu Shim¹,

E-mail: sb22007n@st.omu.ac.jp

はじめに 半導体ナノ粒子(NP)は、粒子の大きさでエネルギーギャップや光学定数が変化する。この特性を光学薄膜等へ適用することを考え、これまで浸漬型 Layer-by-Layer (LbL)法[1]により NP の多積層膜を作製し、その光学定数の評価を行ってきた[2]。一方、近年提案されたスプレー型 LbL 法 [3]では、より効率的な多積層膜作製や面内異方性を持つ積層膜[4]の作製が可能となることから、より多様な機能性を有する NP 積層膜が期待できる。本研究ではスプレー型 LbL 法による Zn 系 NP 多積層膜の作製を行い、その膜厚や光学定数の評価を行った。

実験 Fig.1 に ZnS-NP 多積層膜の作製法を示す。水熱合成法により作製した ZnS-NP(ϕ 2.4 nm)をアニオン、ポリマー分子(PDDA)をカチオンとし、スプレー法によりこれらをガラス基板上に交互積層することで ZnS-NP の多積層膜を作製した (ZnS-NP の積層回数を x とし、積層膜を (ZnS-NP) $_x$ と表記)。作製した試料について、分光エリプソメータにより膜厚および光学定数を算出した。

結果 スプレー法による (ZnS-NP) $_x$ の積層数と膜厚の関係を Fig.2 に示す。ナノ粒子の積層回数増加に伴い、(ZnS-NP) $_x$ の膜厚が線形に増加していることが確認できた。また、屈折率の平均値は 1.63 ± 0.02 (@550 nm)となった。この結果について浸漬法の結果と比較した。膜厚については、浸漬法と同程度となる数十 nm の積層膜となった。屈折率は、浸漬法の値 1.64 ± 0.01 (@550 nm) とほぼ一致した。これらのことから、膜厚増加率はスプレー法では若干低下(約 13%)がみられたが、屈折率が同程度であったことから、浸漬法と同様の膜質の積層膜が作製されたと考えられる。スプレー法を用いた場合でも均質な膜質の NP 積層膜の作製が可能であり、積層回数による膜厚制御が可能であることを示した。

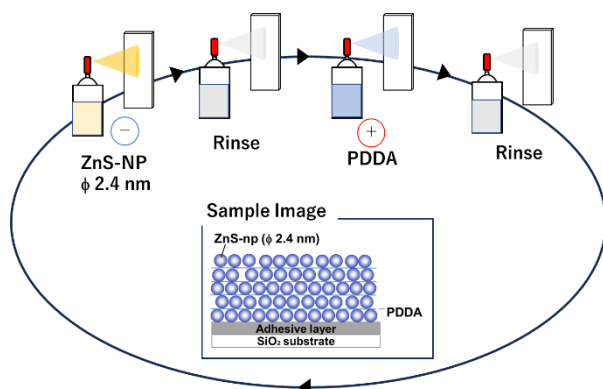


Fig. 1 スプレー型 LbL 法の概要

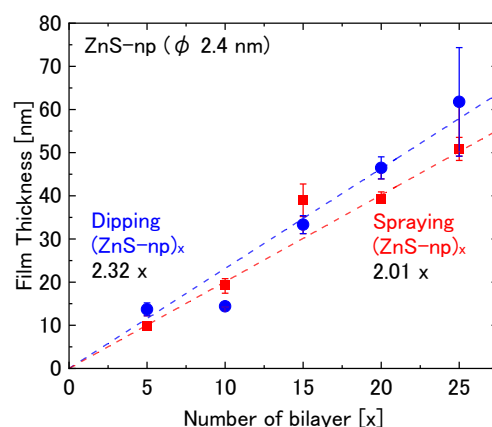


Fig. 2 (ZnS-NP) $_x$ の膜厚と積層数の関係

- [1] G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).
- [2] Y. Shim, D. Kino, D. Kim, *Thin Solid Films* **768**, 139688 (2023).
- [3] A. Izquierdo, *et al*, *Langmuir* **21**, 7558 (2005).
- [4] H. Hu, *et al*, *Nanoscale* **9**, 1307 (2017).

有機タングステン化合物への高温高压処理による WC ナノ粒子の合成

Synthesis of WC nanoparticles by high-pressure and high-temperature treatment of organo-tungsten compounds

北大・総合化学¹、北大・工² (M1)田所 泰志郎¹, 山根 伊知郎¹, 横倉 聖也^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}Hokkaido Univ.^{1,2} (M1) T. Tadokoro¹, I. Yamane¹, S. Yokokura^{1,2}, T. Shimada^{1,2}

E-mail: taijiro0209-2001@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】白金系触媒は電気化学での酸化還元反応やバイオマス変換などにおいて非常に高い触媒活性を示している。しかし、原料である白金は希少であるため代替材料が求められている。本研究では、白金に似た触媒作用が報告されている炭化タングステンに注目し、タングステン錯体への高温高压処理による WC 超微粒子合成を試みた。高温での有機金属化合物の分解・炭化反応を高压下で行うことにより、原子の拡散が抑制されて分散性が高まり、表面積が大きくなることが期待される[1]。

【実験】有機タングステン化合物である市販の $C_{10}H_{10}Cl_2W$ 粉末を原料とした。グローブボックス内で原料をハンドプレス機でペレット化したものを金のチューブに入れてインジウムを用いて圧着封入した。これをキュービックアンビル型高压発生装置による 5 GPa の高压下約 500°C で 20 分間加熱した。大気圧下で回収し、X 線回折、X 線光電子分光法による評価を行った。

【結果・考察】試料の粉末 X 線回折の結果を図 1 に示す。アモルファス炭素のピークのほか、WC、封止に使った In に加えて欠陥のある W に対応するピークが現れていた。図 2 に示す $W4f_{7/2}$ の XPS 測定の結果では、WC に対応する 32 eV の信号が現れていたため、WC が合成されたと考えられた。酸化物に対応する 34 eV 付近の信号も現れていたが、大気圧下で回収した際に酸化してしまったためだと考えられた。封止を適切に行わない場合は、 WO_2 や WO_3 のみが得られ、WC は得られないことが分かった。発表では、WC 粒子径と高温高压処理条件の関係や、触媒活性について測定した結果を報告する。

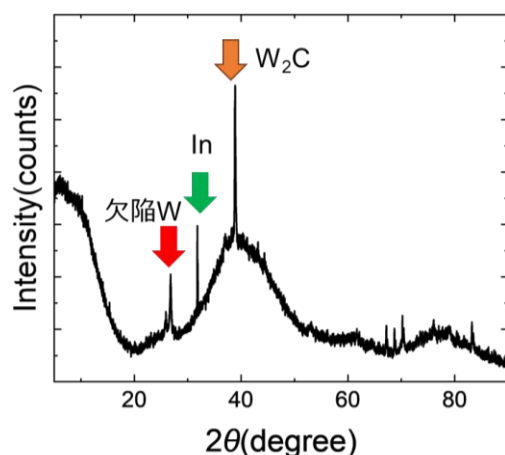
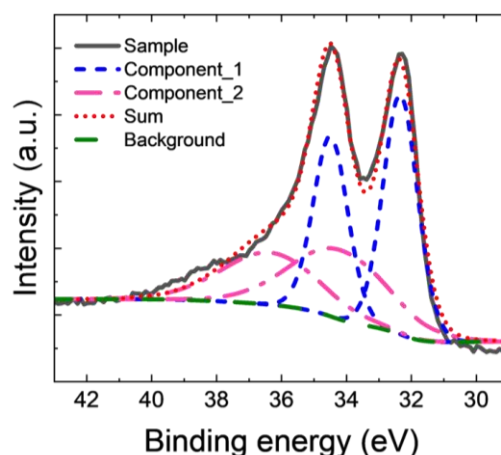


図 1. 試料の XRD

図 2. $W4f_{7/2}$ の XPS[1] I. Yamane et al. *Nanoscale Adv.* 5, 493 (2023).

グルタチオン検出のための Fe_3O_4 ナノ微粒子への Au 修飾

Au modification of Fe_3O_4 nanoparticles for glutathione detection

横国大院環情¹, 横国大院理工², 阪大基礎工³

○森脇智将¹, 坂本壮², 新居和音², 藤田陽平², 天野広希², 中村達夫¹, 一柳優子^{2,3}

Grad. Sch. of Env. and Info, YNU.¹, Grad. Sch. of Eng. Sci., YNU.²,

Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.³

○T. Moriwaki¹, T. Sakamoto², K. Nii², Y. Fujita², H. Amano², T. Nakamura¹ and Y. Ichiyanagi^{2,3}

E-mail: moriwaki-tomomasa-fr@ynu.jp

これまでに我々は生体チオールであり、細胞内での酸化ストレスの除去、異物を排出するなど多くの役割を持つグルタチオン(GSH, MW = 307.3)に着目してきた。また、生体内の GSH 濃度はパーキンソン病や HIV など多くの疾患との関連も報告されている[1]。本研究では、MALDI-MS に金属酸化物ナノ微粒子をマトリクスとして用い、GSH の検出を目指す。代表的な質量分析法である MALDI-MS は迅速、簡便、高感度という特徴を持つが低分子化合物 (MW<500) の検出に不向きである。そこで Fe_3O_4 ナノ微粒子をマトリクスとして使用することで、低分子であるグルタチオンの検出に成功し、Au を微粒子に修飾することで($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$)高感度化、GSH の分離にも成功した。

作製した微粒子を粉末 X 線回折測定(XRD)と XAFS 解析により同定した。修飾した Au の量は蛍光 X 線分析(XRF)によって確認した。作製した微粒子をマトリクスとして GSH 水溶液 (15 mM) と混合し、質量分析測定を行った。従来マトリクスとして使用される CHCA を比較対象とした。CHCA を用いた場合、GSH 由来のピーク ($[\text{GSH} + \text{Na}]^+ = 330 \text{ m/z}$) を検出することはできず、 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ ナノ微粒子を用いると GSH 由来のピークが明瞭に検出できた(Fig.1)。また、Au の修飾有無で感度が向上することが確認できた。さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ ナノ微粒子と GSH 水溶液を混合し、磁気分離で洗浄したサンプルで質量分析測定を行い、GSH 分離を評価した。混合時間はわずか 30 分で GSH のピークを検出することができ、GSH の分離に成功した(Fig.2)。

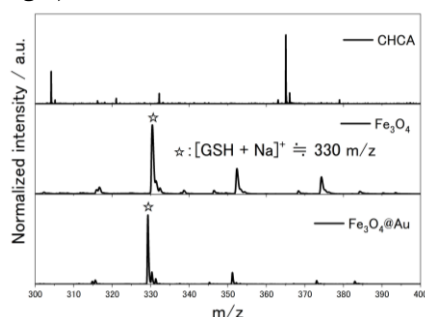


Fig.1 GSH に対して CHCA、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ を用いた際の MS スペクトル

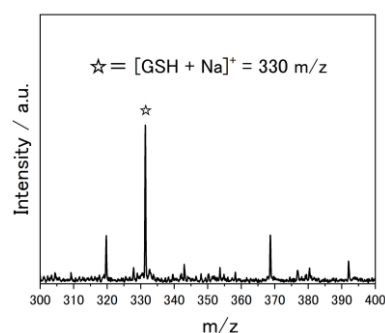


Fig.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Au}$ を用いた GSH 分離後サンプルの MS スペクトル

- [1] Danyelle M. Townsend, Kenneth D. Tew, and Haim Tapiero, Biomed Pharmacother. 2003; 57(3-4): 145–155.

アルミナ粒体の PFA 管輸送における減圧による静電気低減

Reduction of static electricity during granular transport of alumina by vacuuming

労働安全衛生総合研究所 ○三浦 崇

National Institute of Occupational Safety and Health, °Takashi Miura

E-mail: miurat@s.jniosh.johas.go.jp

粒体の製造や取扱において、金属容器・配管に代えて、容器そのものやライニングとしてガラスやフッ素樹脂等が使われている。しかし、一般にガラスや樹脂は絶縁性が高く、静電気が発生しやすいという欠点がある。特に粒体は取り扱う量に対して表面積が大きくなるため、相対的に大きな静電気を蓄積し、その影響は大きい。静電気は電気力を発生し、粒体が付着するなどのハンドリングの不具合を引き起こすため、粒体の取り扱いでは静電気は発生しない方が望ましい。

これまでの基礎的な研究により、減圧した窒素や乾燥空気中で金属と絶縁体間の摩擦を行うと、発生した静電気が直後に放電緩和し、大気中での静電気発生量に比べ、著しく低減されることが分かっている[1]。実際に、ガラス管でのアルミナ粒体（直径 1 mm，白色）の重力落下での輸送において、内部を減圧（真空引き）すると、摩擦静電気が低減することが確認されている[2]。

本研究では、静電気が発生しやすく、また加湿によって摩擦帯電を低減することが困難なフッ素樹脂素材である PFA の配管におけるアルミナ粒体の輸送での減圧による方法で静電気が緩和するかを確認する実験を行った。

実験装置を図 1 に写真で示す。PFA 管にアルミナ粒体を入れ、真空ポンプで減圧して封じ、配管を傾けて粒体を移動させ、摩擦により静電気を発生させた。配管を水平から下方 40 度ぐ

らいとし、左側の金属配管部分に粒体を集めておく。この金属部分を接地電位とし、配管投入前の粒体の帯電を取り除いた。配管を上方 40 度ぐらいまで 1 秒程度で持ち上げてアルミナ粒体をすべらせて落とし、右側の金属部分に全て入れた。この金属部分はエレクトロメータの入力に接続されており、アルミナの電荷で金属部分に移動したものは直接測定され、アルミナに残留した電荷は誘導を引き起こすため、エレクトロメータは発生した電荷量の全てを計測する。

講演では、輸送後のアルミナ粒体の帯電量の気体圧力依存性を報告する。

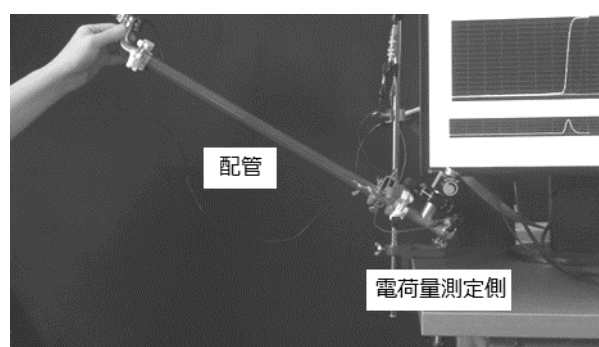


図 1. 実験装置

[1] T. Miura, Observation of charge separation and gas discharge during sliding friction between metals and insulators, Journal of Physics: Conference Series 646 (2015) 012057

[2] 三浦崇, 静電気学会講演論文集 2022, p81

ガス分子の不斉判別を目指したキラル無機結晶と 酸化スズガスセンサの複合化

Combination of chiral inorganic crystal and SnO₂ gas sensor for asymmetric
discrimination of gas molecules

熊本大院自然¹, 熊本大院先端² ○岩井 大¹, 増本 圭吾¹, 慎改 豪¹, 猪股 雄介², 木田 徹也²

Kumamoto Univ. GSST¹, Kumamoto Univ. FAST.², ○Masaru Iwai¹, Keigo Masumoto¹,

Takeshi Shinkai¹, Yusuke Inomata², Tetsuya Kida²

E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

人間の嗅覚はキラルな芳香成分を区別することができる。また、分子のキラリティーによって生体への影響が異なることから、ガス分子のキラリティーを識別することは重要である。そこで、嗅覚と同等の微量ガス成分を検知できる半導体ガスセンサに注目した。センサ材料とキラル材料を組み合わせることでキラルガスの識別が可能になると考える。本研究ではキラルな無機結晶を不斉場に用いることで、不斉認識能をもつガスセンサデバイスの作製し、キラルガスに対する応答特性評価を行った。

(L 及び D)-酒石酸存在下で塩化銅二水和物、塩化セシウムの水溶液から溶媒を蒸発させていくことで (R 及び S)-CsCuCl₃ 結晶化させた。その後、吸引ろ過、エタノールで洗浄、乾燥させ針状結晶を合成した。センサ材料として白金を 10 wt%添加した SnO₂ ナノ結晶を合成し、金櫛型電極を有するアルミナ基板上にスクリーン印刷した。その後、(R 及び S)-CsCuCl₃ を吸着層としてセンサ材料上にスピコーティングし、センサデバイスを作製した。CsCuCl₃の相安定性を調べるために TG/DTA 測定を行ったところ、150℃で相転移することがわかり、150℃以上でアキラルな構造 (P6₃/mmc) に変化していることが示唆された^[1]。センサ測定は 100℃で行い、キラルガスを高純度 Air (流量: 100 mL min⁻¹) で流通させた。(L)-酒石酸の存在下で結晶化させた場合は右手系の(R)-CsCuCl₃ (P6₁22)、(D)-酒石酸の存在下で結晶化させた場合は左手系の (S)-CsCuCl₃ (P6₅22) が得られることが分かった。(R 及び S)-CsCuCl₃ を用いたガスセンサで (1R,1S)- α -pinene に対して測定した。(S)-CsCuCl₃ を用いたセンサは (R)-pinene に選択的な応答を示した。一方で、(R)-CsCuCl₃ を用いたセンサは (S)-pinene に選択的な応答を示した (Fig.1)。以上の結果から (R 及び S)-CsCuCl₃ がガス分子のキラリティー認識の不斉場となってキラルガスを識別するセンシング特性を示すことが示唆された。

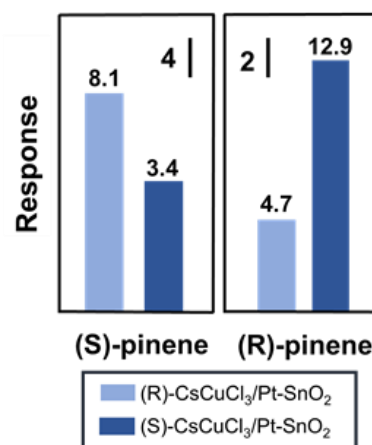


Fig.1. The responses of chiral gas sensors to (S)- α -pinene and (R)- α -pinene.

[1]. Nakagawa, N et al., Phy.Rev.B, 96, 121102 (2017).

In situ/operando 分光測定を用いた Pt 添加 SnO₂ の EtOH ガス検知特性と表面中間体との相関性の解明

Elucidating correlation between EtOH gas detection and intermediate on Pt-SnO₂
by *in situ/operando* measurements

熊本大院自然¹, 熊本大院国際先端², 熊本大院先端³

○増本 圭吾¹, アグタヤ ジョナス², 慎改 豪¹, 猪股 雄介³, 木田 徹也³

Kumamoto Univ. GSST¹, Kumamoto Univ. IROAST², Kumamoto Univ. FAST³

○Keigo Masumoto¹, Agutaya Jonas², Takeshi Shinkai¹, Yusuke Inomata³, Tetsuya Kida³

E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

貴金属 (Pt, Pd, etc.) 添加 SnO₂ は、EtOH や H₂、CO といった還元性ガス雰囲気で大きな電気抵抗値変化を示すことから半導体ガスセンサの材料として利用される。SnO₂ への貴金属添加効果は表面に吸着したガスの活性化やスピルオーバー効果によって説明されている。しかし、SnO₂ 表面上におけるガス吸着/酸化反応がどのようにセンサ応答に寄与するかは、完全には理解されていない。そこで本研究では、EtOH ガス流通時の Pt をドープおよび担持した SnO₂ の電気抵抗値測定と、その表面での EtOH の吸着および酸化過程を拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定によって同時に観測することで、ガス検知機構の解明を目指した。

ホットソープ法により Pt-SnO₂ (0-10 wt%) ナノ結晶を合成した。センサ素子は楕型 Au 電極付きアルミナ基板上にセンサ材料をペースト塗布し、作製した。作製したセンサ素子の EtOH ガス検知特性は、4 V の直流電圧を印加し、25 ppm EtOH/air (流量: 100 mL/min⁻¹) 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した。*In situ* DRIFTS 測定は、センサ素子を air 流通下で前処理 (350°C, 45 min) 後、25 ppm EtOH/air 流通下で MCT 検出器により測定した。5, 10 wt% Pt-SnO₂ は、200°C 以下でも EtOH に対して高いセンサ応答性を示し、25°C における 5 wt% Pt-SnO₂ の 25 ppm EtOH に対するセンサ応答値 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$) は $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 580$ であった (Fig.1.(a))。Pt 添加は、SnO₂ の低温域 (<200°C) での EtOH ガス応答値を大きく向上させることが分かった。30°C で測定した Pt-SnO₂ の DRIFT スペクトル結果には、EtOH の部分酸化反応によって生成した acetate 種や carbonate 種のピークが出現したことから、これら中間体種の表面吸着及び反応が低温でのセンサ応答に寄与している可能性がある (Fig.1.(b))。

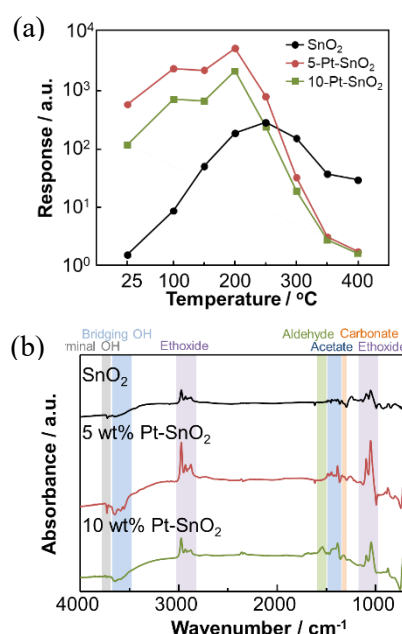


Fig.1. (a) Sensor responses of Pt-SnO₂ (0-10wt%) to 25 ppm EtOH. (b) DRIFT spectra of Pt-SnO₂ (0-10wt%) under 25 ppm EtOH exposure at 30°C.

SnO₂ 粒子の形状がもたらす表面反応とガスセンサ特性への影響

Morphology Effect of SnO₂ Particles on Gas Sensing Properties and Surface Reactivity

九州大学¹, Tübingen 大学² ○末松 昂一¹, Tobias Köninger², 島ノ江 憲剛¹, Udo Weimar²,
Nicolae Barsan²

Kyushu Univ.¹, University of Tübingen², ○Koichi Suematsu¹, Tobias Köninger², Kengo Shimanoe¹,
Udo Weimar², Nicolae Barsan²

E-mail: suematsu.koichi.682@m.kyushu-u.ac.jp

酸化スズ (SnO₂) 等の酸化物粒子を用いた半導体ガスセンサは、粒子表面における可燃性ガスの反応に伴う電気抵抗変化によりガスを検出するとされている。近年では酸化物ナノ粒子の形状制御によるセンサの高性能化が報告されているが、粒子形状が表面反応に及ぼす影響は明らかとなっていない。そこで本研究では、SnO₂ ナノ粒子とナノロッドを用い、VOC ガス応答特性に及ぼす粒子形状の効果を検証すると共に、その表面反応について調査した。

SnO₂ ナノ粒子及び単結晶の SnO₂ ナノロッドは、水熱合成法により調製した。出発原料である SnCl₄・5H₂O の加水分解によりスズ酸ゲルを合成、低濃度テトラメチルアンモニウム水溶液 (TMAH) と混合し水熱合成することで、SnO₂ ナノ粒子分散液を得た。またスズ酸ゲルの乾燥粉末を高濃度 TMAH 中に溶解し水熱合成することで、SnO₂ ナノロッド分散液を得た。得られたナノ粒子とナノロッドを乾燥後、600°C で焼成することで、SnO₂ ナノ粒子及びナノロッド粉末とした。

得られたナノ粒子とナノロッドの SEM 像を Fig. 1 に示す。これより微細なナノ粒子及びナノロッドが確認された。これらの粒子を用いてエタノールに対するセンサ感度を評価した結果、乾燥雰囲気下においてはナノ粒子がナノロッドより高いセンサ感度を示す結果となった (Fig. 2a)。一方で加湿下における 30ppm エタノールに対するセンサ感度を比較した結果、ナノ粒子では湿度上昇によりセンサ感度が減衰する一方で、ナノロッドでは湿度上昇によりセンサ感

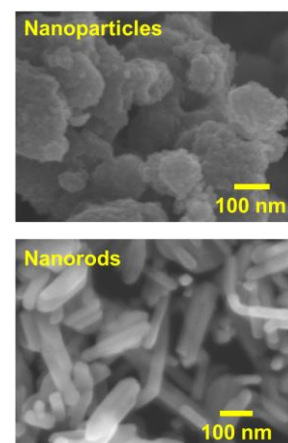


Fig. 1 SEM images of SnO₂ nanoparticles and nanorods.

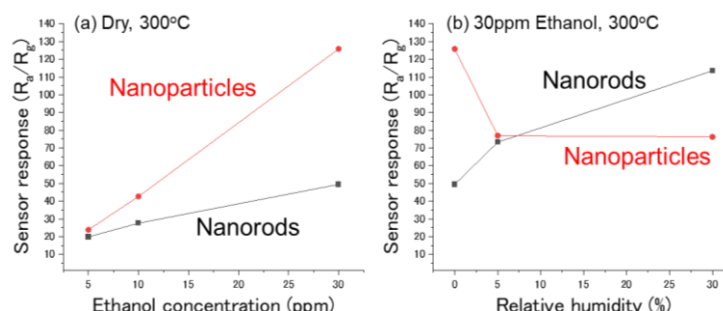


Fig. 2 The sensor response to ethanol at 300°C as a function of (a) ethanol concentration (b) relative humidity.

度が増大する結果となった (Fig. 2b)。このようなセンサ感度と水蒸気濃度の関係はエタノールの表面反応に由来すると考えられる。以上のようなセンサ感度や耐湿性に対する粒子形状の影響は、その露出結晶面の違いによりもたらされる局所的なエントロピーの違いに由良すると考えられる。本講演では表面反応とセンサ感度の相関について、*in-situ* FT-IR 測定を基に検証、発表する。

In situ 分光法を用いた Pd 担持 SnO₂ ガスセンサの CO 応答機構の解明*In situ* Mechanistic Study on CO Sensing Properties of Pd-loaded SnO₂ Gas Sensor熊大院自然¹, 熊大国際先端², 熊大院先端³ [○](M1)島田 優輝¹, (P)Agutaya Jonas²,(M2)増本 圭吾¹, (D3)慎改 豪³, 猪股 雄介³, 木田 徹也³Kumamoto Univ. GSST.¹, Kumamoto Univ. IROAST.², Kumamoto Univ. FAST.³,[○]Yuki Shimada¹, Agutaya Jonas², Keigo Masumoto¹, Takeshi Shinkai¹,Yusuke Inomata³, Tetsuya Kida³E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

半導体金属酸化物 (SMOXs) は表面上に吸着したガスの分子の酸化反応に伴い電気抵抗が変化する特性を利用して、有害なガスを検知するガスセンサの材料に用いられている。中でも SnO₂ は安定性に優れ、低コストであるため広く研究されている。SnO₂ のみでは、その作動のに高温 (> 300°C) が必要であるが、貴金属元素の添加により作動温度を減少できるとともにガス応答感度を向上可能であることが知られている^[1]。しかしながら、その増感機構は十分に解明されていない。また、CO ガスは低濃度でも人体への毒性が高いため、低温でも作動して高い応答性、選択性および安定性を持つガスセンサの開発が進められている。CO 検知機構を解明することが CO ガスセンサの開発の指針になり得る。そこで本研究は、Pd 原子を SnO₂ へ担持させることで CO センシング温度の低温化を検討した。また、ガス流通下での *in situ* 拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定により解析することで Pd による CO 検知の増感作用のメカニズムを調べた。

Pd 担持 SnO₂ はホットソープ法で合成した。合成したナノ結晶粉末を α -テルピネオールと混合してペースト状にし、楕形金電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷法で塗布して焼成し、センサ素子を作製した。作製したセンサデバイスのガス検知特性は、空気中で前処理 (450°C, 1h) 後、4 V の直流電圧を印加し 100–300°C における 50 ppm CO/air (流量: 100 mL min⁻¹) 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した。センサ感度は大気中での基準電気抵抗値 / 被験ガス中での電気抵抗値により算出した。担持 Pd 量を変化させ、Pd の担持量とセンサ感度の関係を調査した。また、1 wt% Pd-SnO₂ 及び、SnO₂ センサ素子をヒーター付き試料室に固定し、空気中で前処理 (450°C, 1h) 後、100–300°C、50 ppm CO/air ガス流通下で MCT 検出器によって DRIFTS スペクトルを測定した。Pd-SnO₂ センサは CO ガスに対して 100°C–150°C で応答が大きくなり、Pd-SnO₂ (1 wt%) は 100°C で最大の応答値を示した。SnO₂ センサ (0 wt%) は全温度での応答値が Pd 担持 SnO₂ センサより低かった。Fig.1 に 1 wt% Pd-SnO₂ センサの 50ppm CO/Air ガス流通下、100°C–300°C での DRIFTS スペクトルを示す。CO 流通下において 1850–2200 cm⁻¹ に CO の吸着に由来する IR ピークが得られた。この IR ピークは CO が Pd サイトに monodentate に吸着したもの (2156, 2109, 2093, 2057 cm⁻¹) と Pd サイトに bidentate で CO が吸着したピーク (1937cm⁻¹) に帰属できる^[2]。Monodentate に吸着した複数のピークは電子状態が異なる Pd に CO が吸着したもので、CO が吸着することで酸化還元反応により価数が増加したことが示唆された。また、表面に吸着した OH 基の減少が見られた。SnO₂ センサの DRIFTS スペクトルでは CO 吸着に由来するピークが確認されなかったことから CO は Pd サイトに優先的に吸着しやすいものと示唆される。以上の結果より Pd 担持による CO の吸着促進とその表面反応がセンサ応答の向上に大きく寄与したものと考えられる。

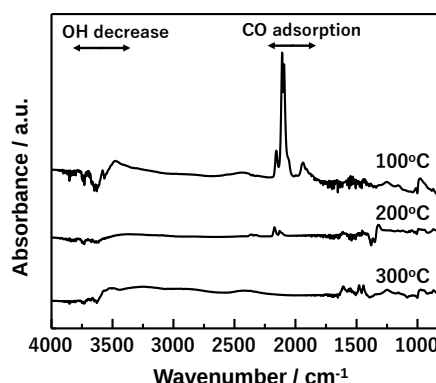


Fig.1 DRIFT spectra of 1 wt% Pd-SnO₂ under 50 ppm CO exposure.

[1] N. Yamazoe et al., *Sens. Actuators*, **4**, 283–289 (1983).

[2] D. Amalric-Popescu et al., *Catalysis Today* **70** 139–154 (2001).