

緒言

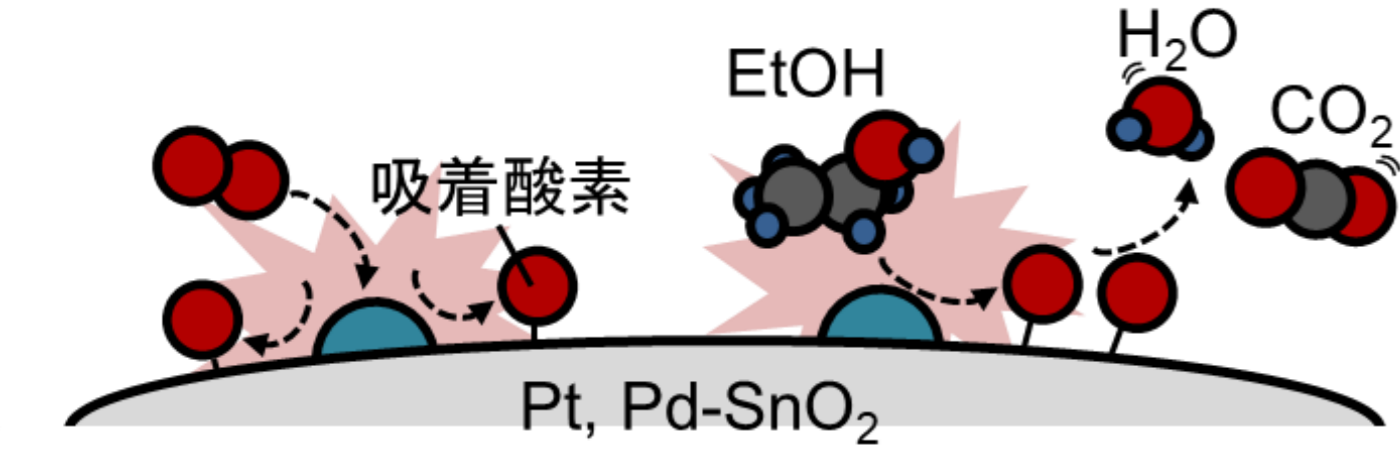
半導体ガスセンサ

- 利点
- 低濃度 (ppmレベル)ガスの検知が可能
 - 小型化が容易
 - 長寿命かつ低コスト
 - 呼吸検知器、電子デバイス

酸化スズ(IV): SnO₂

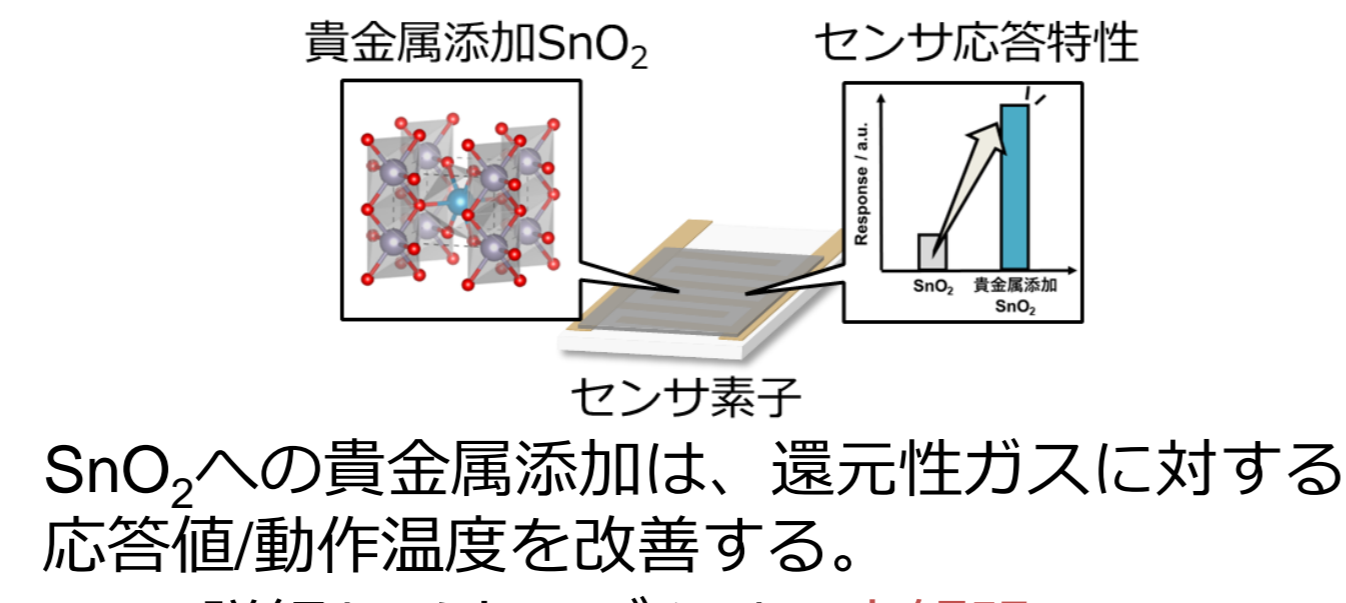
- 還元性ガス (EtOH, H₂ etc) 雰囲気で大なる電気抵抗値変化を示す。
- × ガス検知の際に高温加熱 (>250°C) を必要とする。

貴金属 (Pt, Pd, etc) 添加効果

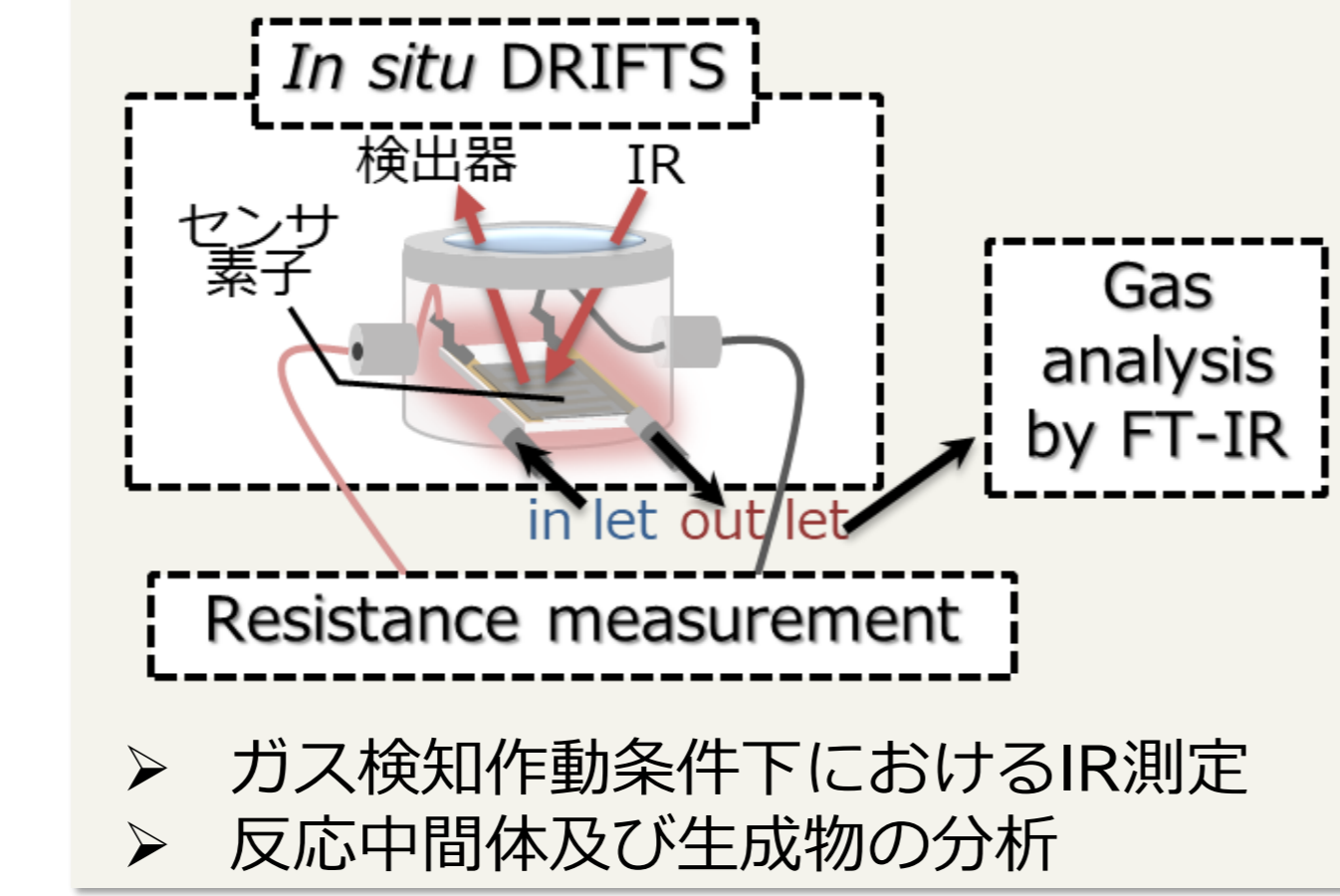


- スピルオーバー効果により、SnO₂表面上の吸着酸素量を増大させる。
- SnO₂表面上での還元性ガスの酸化反応を促進する。

貴金属添加SnO₂センサの課題



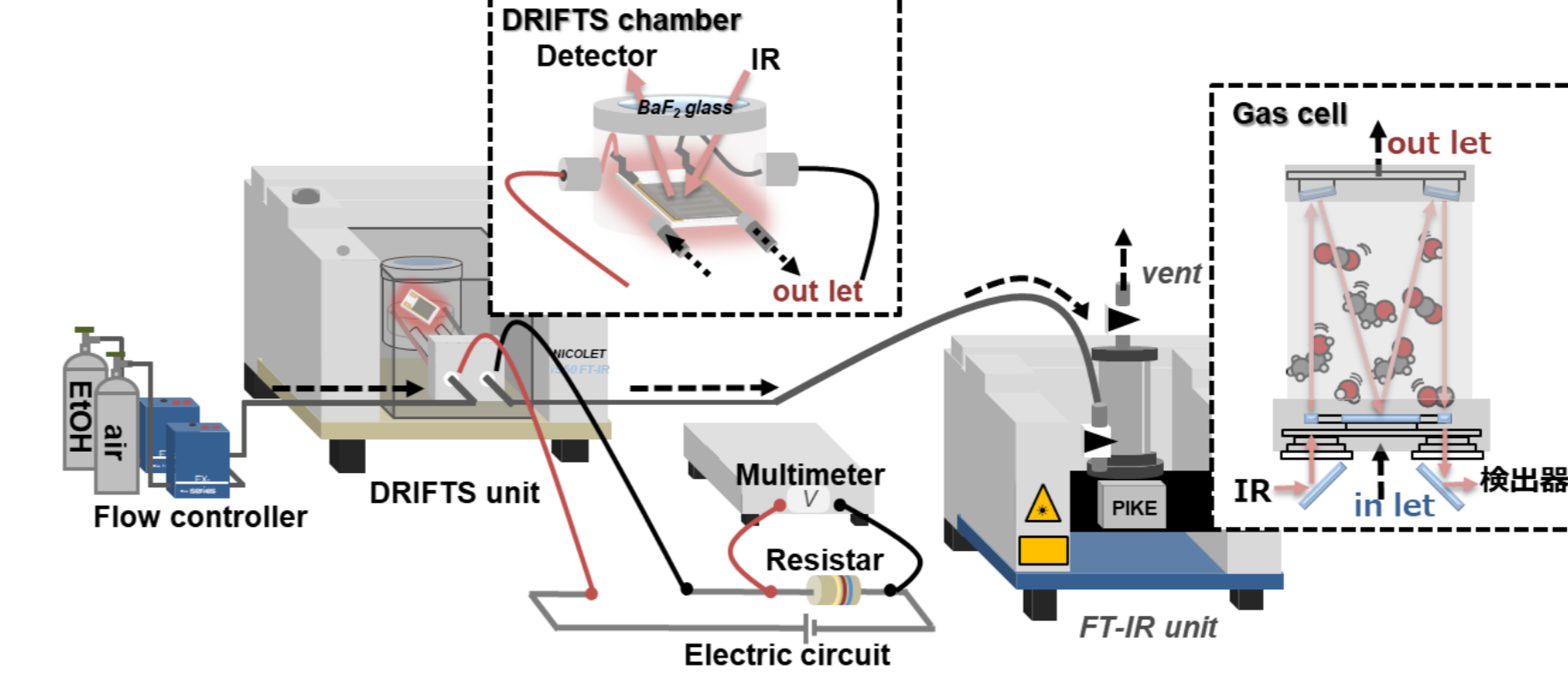
Operando分光測定



研究目的
In situ/operando分光測定により、Pt添加SnO₂のEtOHガス検知特性と表面中間体生成との相関関係の解明を目指す。

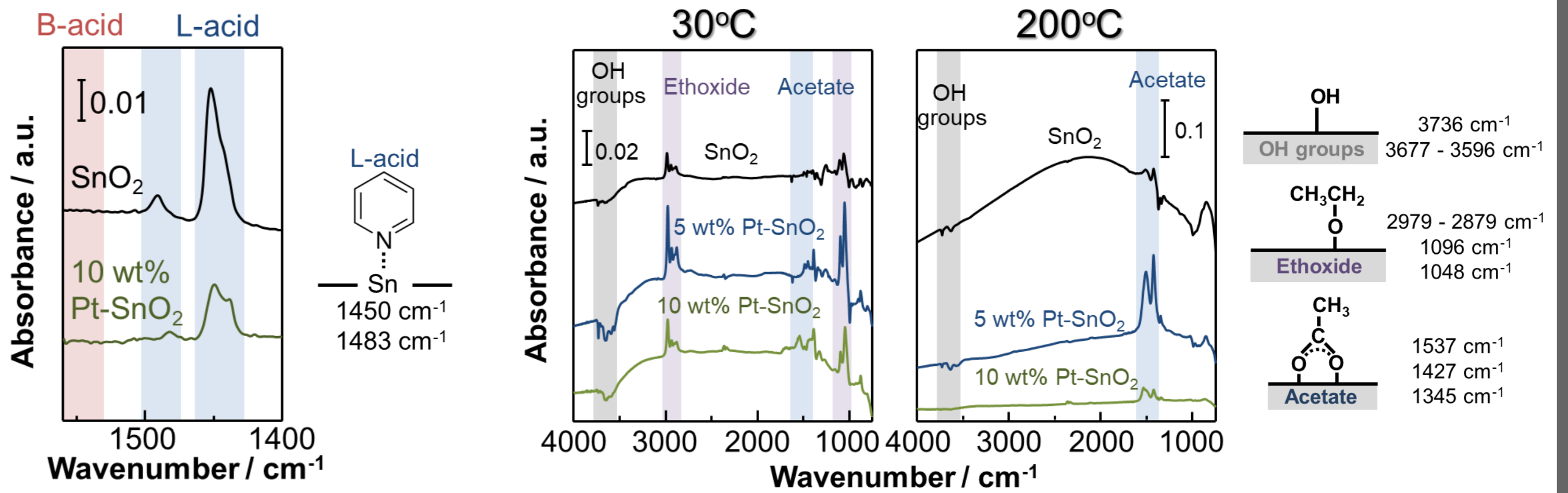
Pt-SnO₂表面反応解析

Operando分光測定模式図



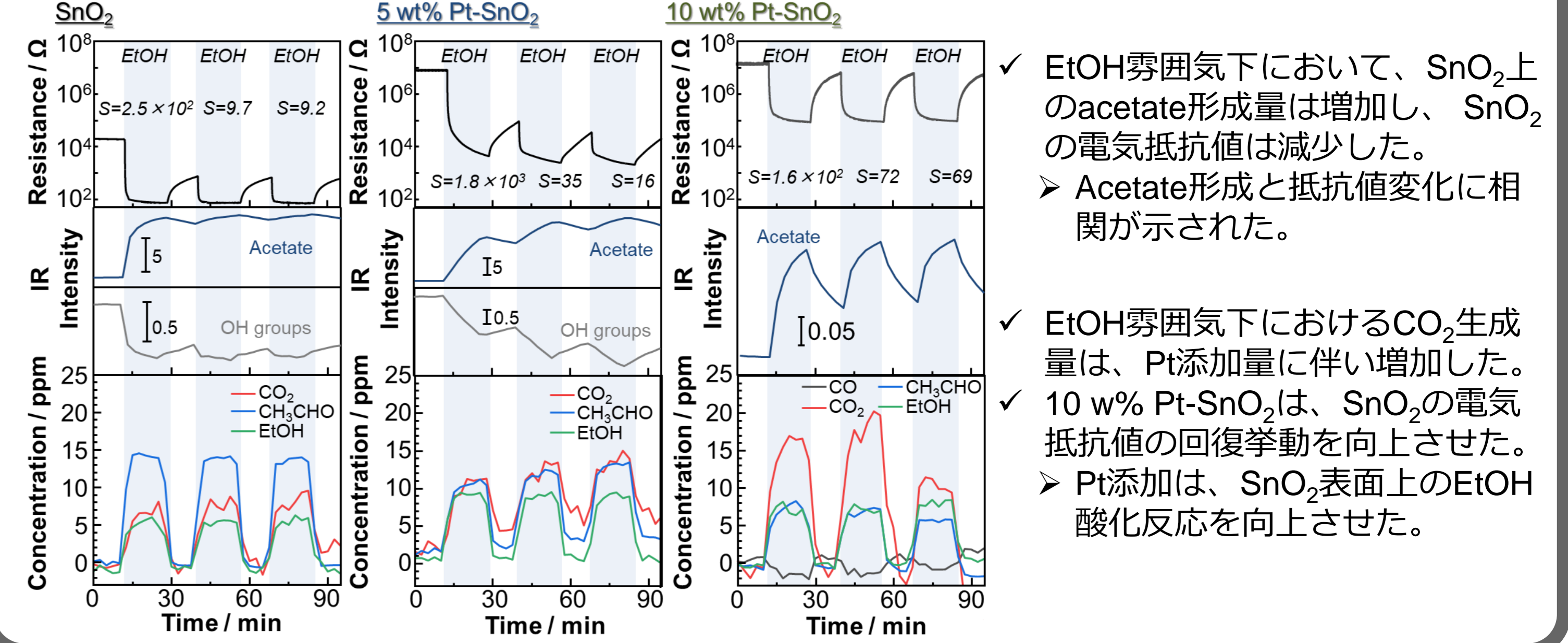
- 【①測定条件】
- センサ材料: 10 wt% Pt-SnO₂, SnO₂
 - プローブ分子: ピリジン
 - 流通ガス: N₂
 - ガス流量: 50 mL min⁻¹
- 【②測定条件】
- センサ材料: Pt-SnO₂, SnO₂
 - 標的ガス: 25 ppm EtOH/air
 - ガス流量: 100 mL min⁻¹
 - 印加電圧: 4 V
 - 測定温度: 30, 200°C

①Pt-SnO₂表面上の酸点 ②30, 200°CでのEtOH通気15min後におけるDRIFTSスペクトル



- ✓ SnO₂及びPt-SnO₂表面上にルイス酸点 (L-acid) が確認された。
- ✓ 30°C, EtOH雰囲気下においてPt-SnO₂表面上にEtOH吸着によるethoxide及びEtOH部分酸化反応によるacetateの形成が確認された。
- ✓ 200°C, EtOH雰囲気下においてすべての材料表面上にacetateが形成し、EtOH部分酸化反応の促進が確認された。

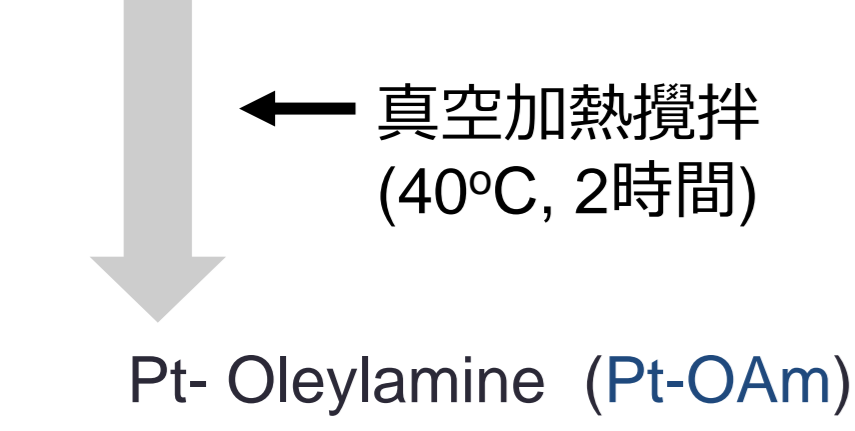
②200°Cにおける電気抵抗値変化と中間体形成及び生成ガス濃度の相関



材料合成

Pt前駆体溶液調整

- H₂PtCl₆ · 6H₂O (0.65 g)
- Oleylamine (15 mL)



Pt-SnO₂ ナノ粒子合成

合成手法: ホットソープ法

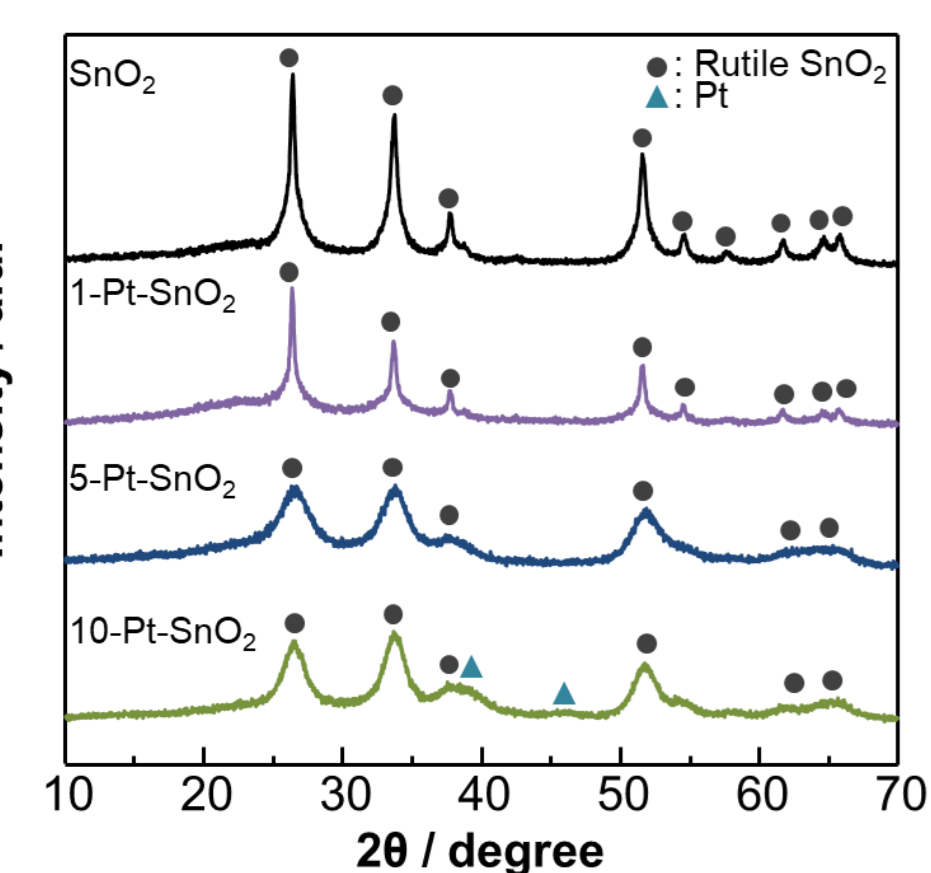
- Tin(IV) Acetylacetonate Dichloride (2 mmol)
- 1,2-Hexadecanediol (2 mmol)
- Oleylamine (1.5 mL)
- Dibenzylether (15 mL)
- Pt-OAm 0.15~1.5 mL

- 真空加熱攪拌 (110°C, 30分)
- Ar下での加熱攪拌 (220°C, 90分)
- エタノール及びヘキサンによる洗浄 (5回)

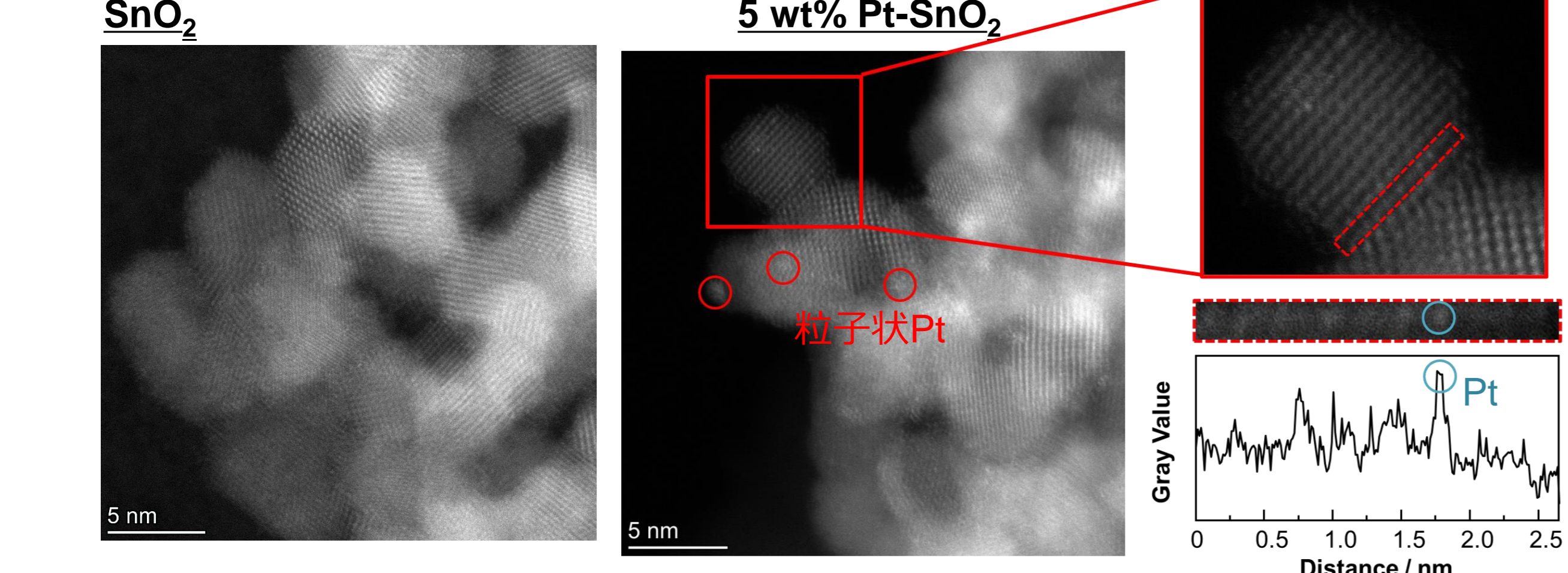
- オゾン処理 (3時間)
 - 焼成 (450°C, 3時間)
- SnO₂, 1~10 wt% Pt-SnO₂

特性評価

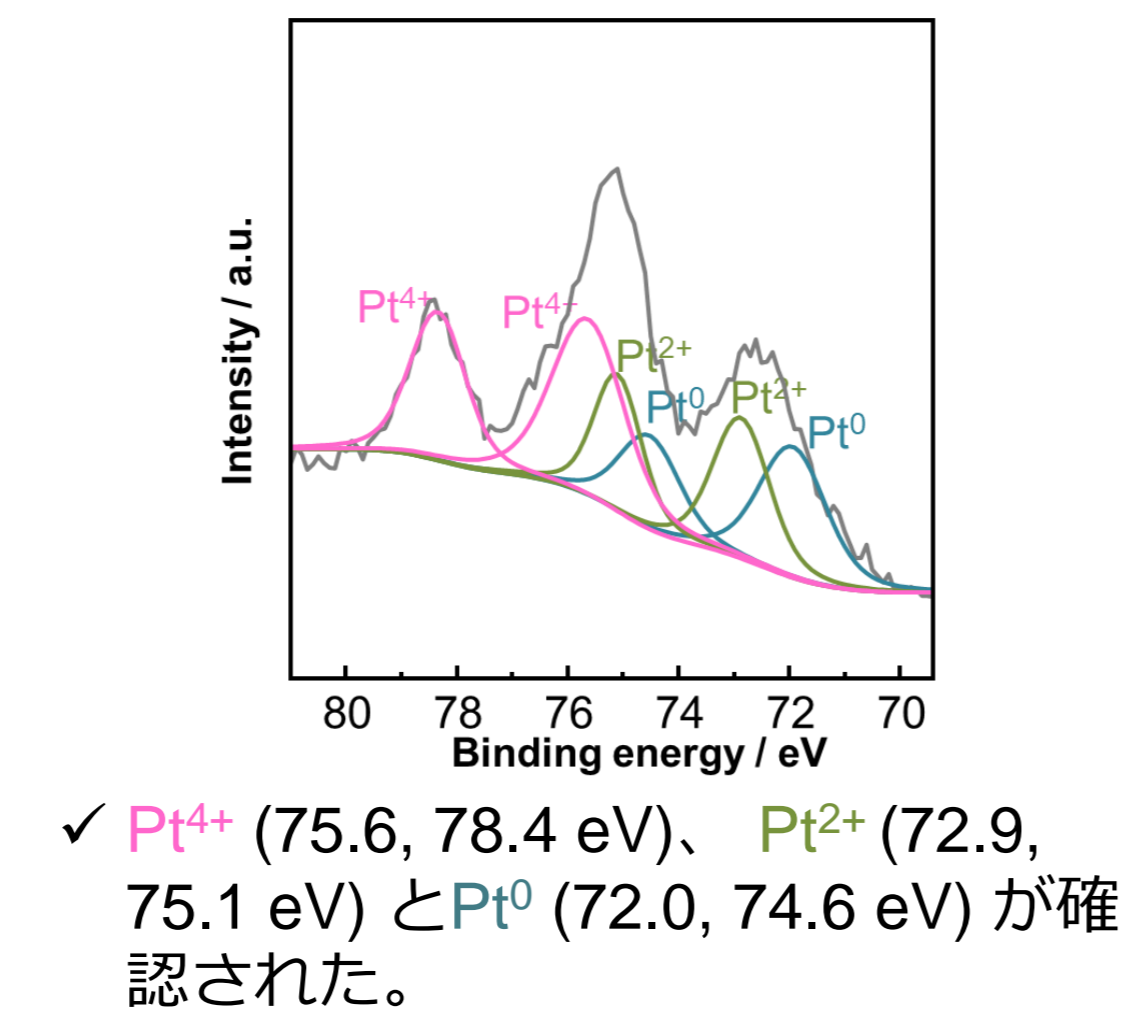
XRDパターン



HADDF-STEM像

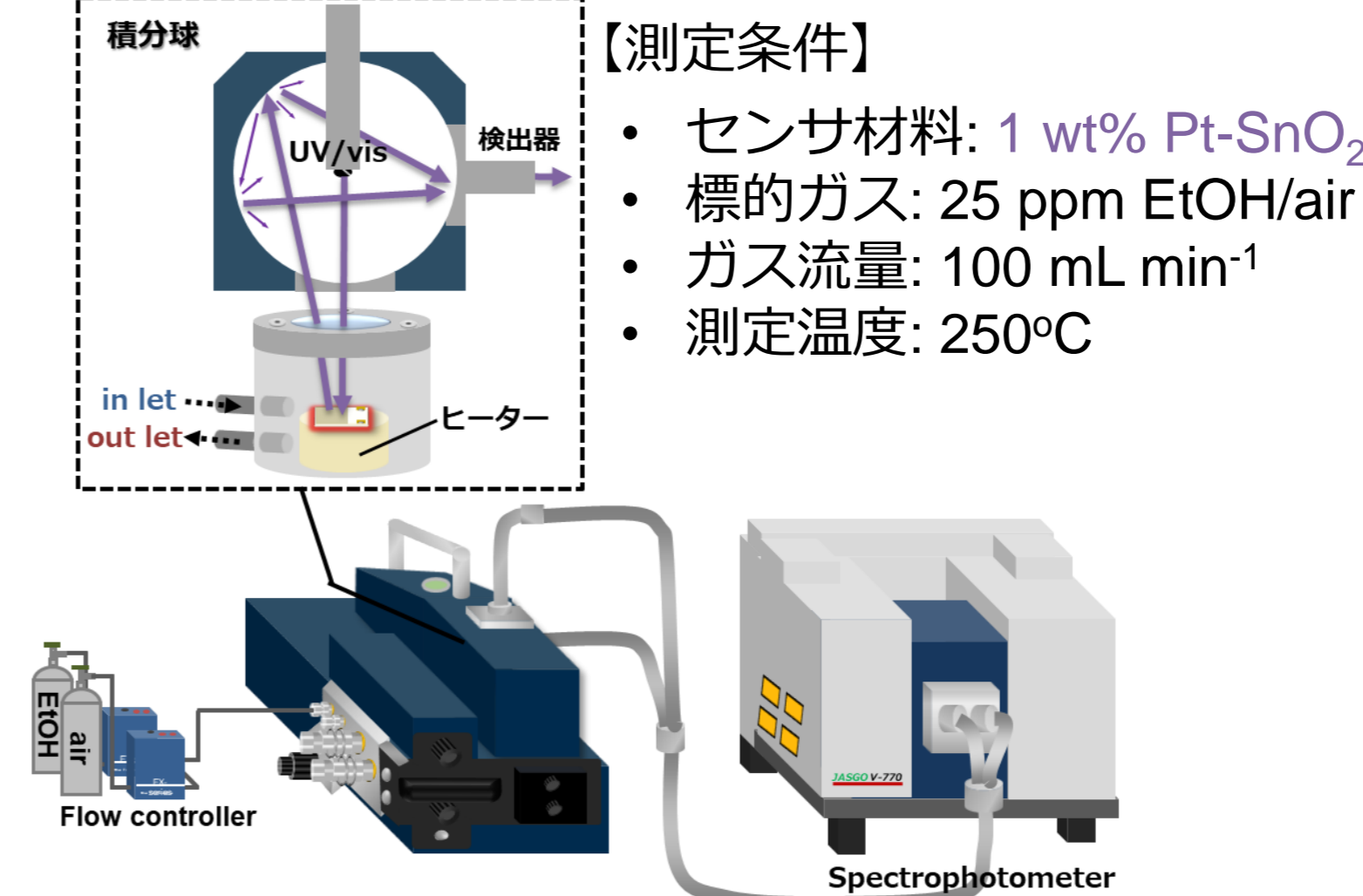


5 wt% Pt-SnO₂におけるXPSスペクトル: Pt 4f

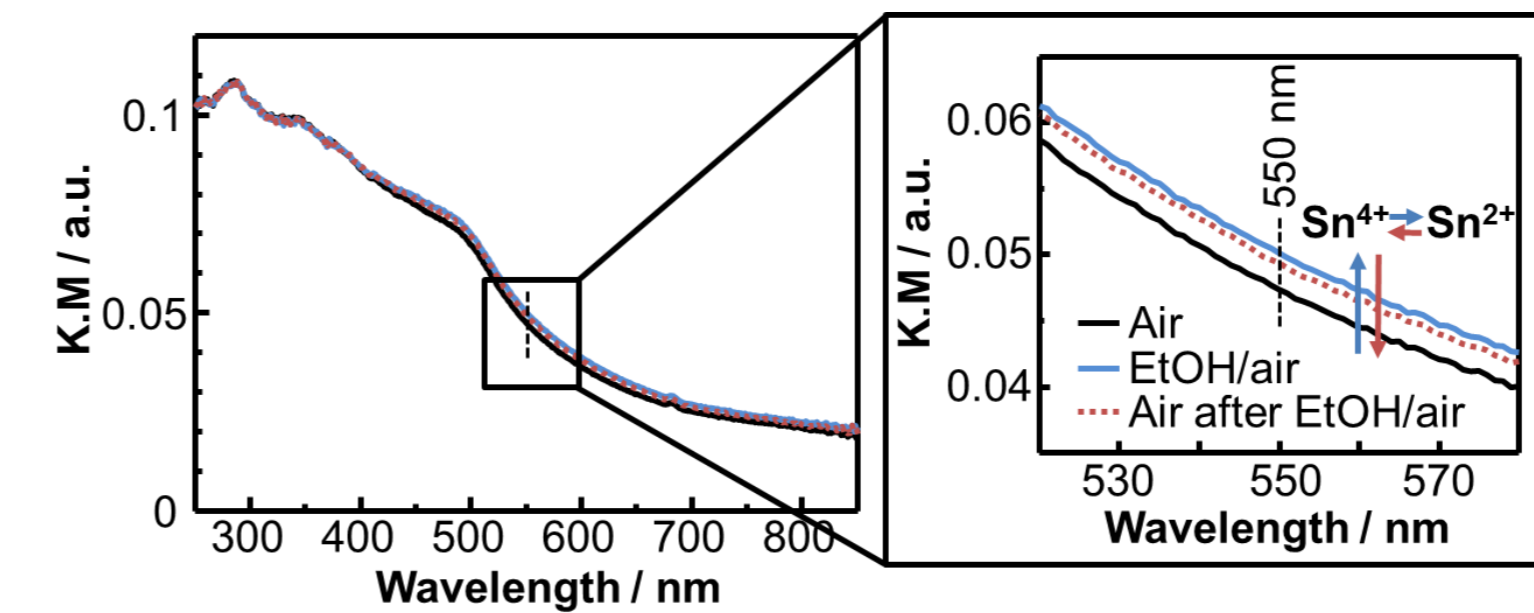


Pt-SnO₂酸化還元特性分析

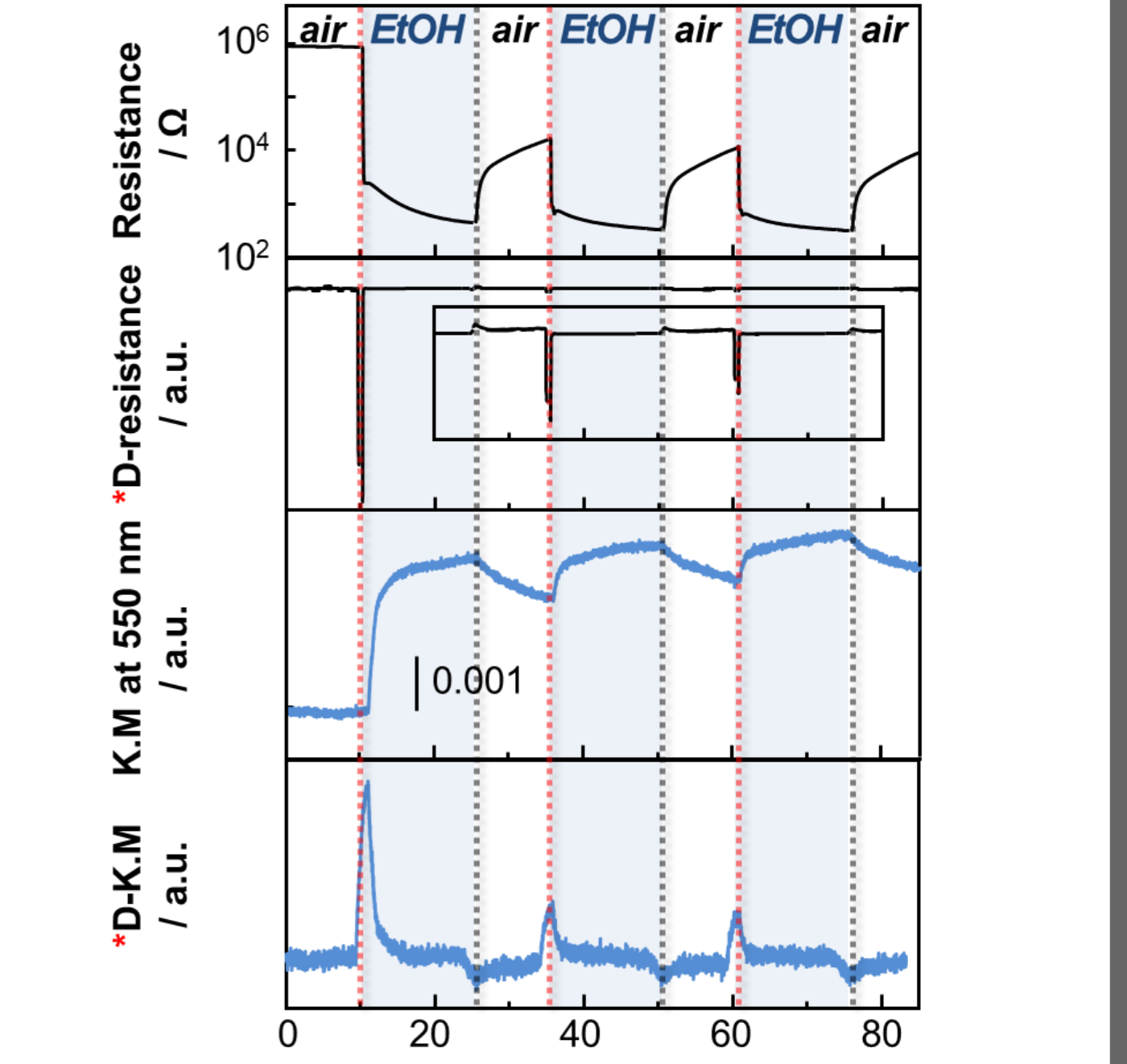
In situ UV-vis測定模式図



UV-visスペクトル (250°C)

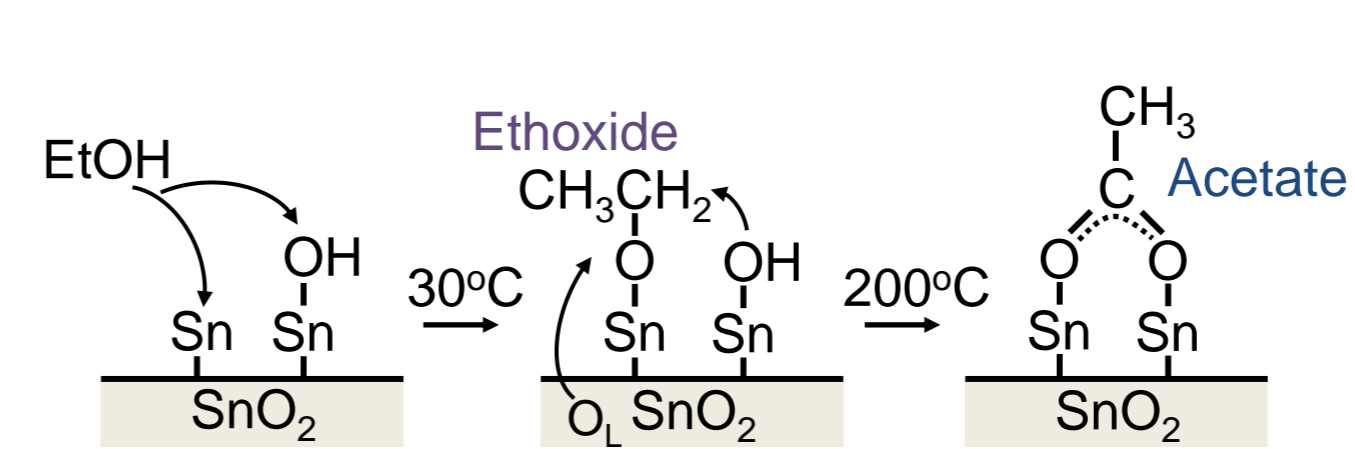


電気抵抗値及びスペクトル強度変化 (550 nm)



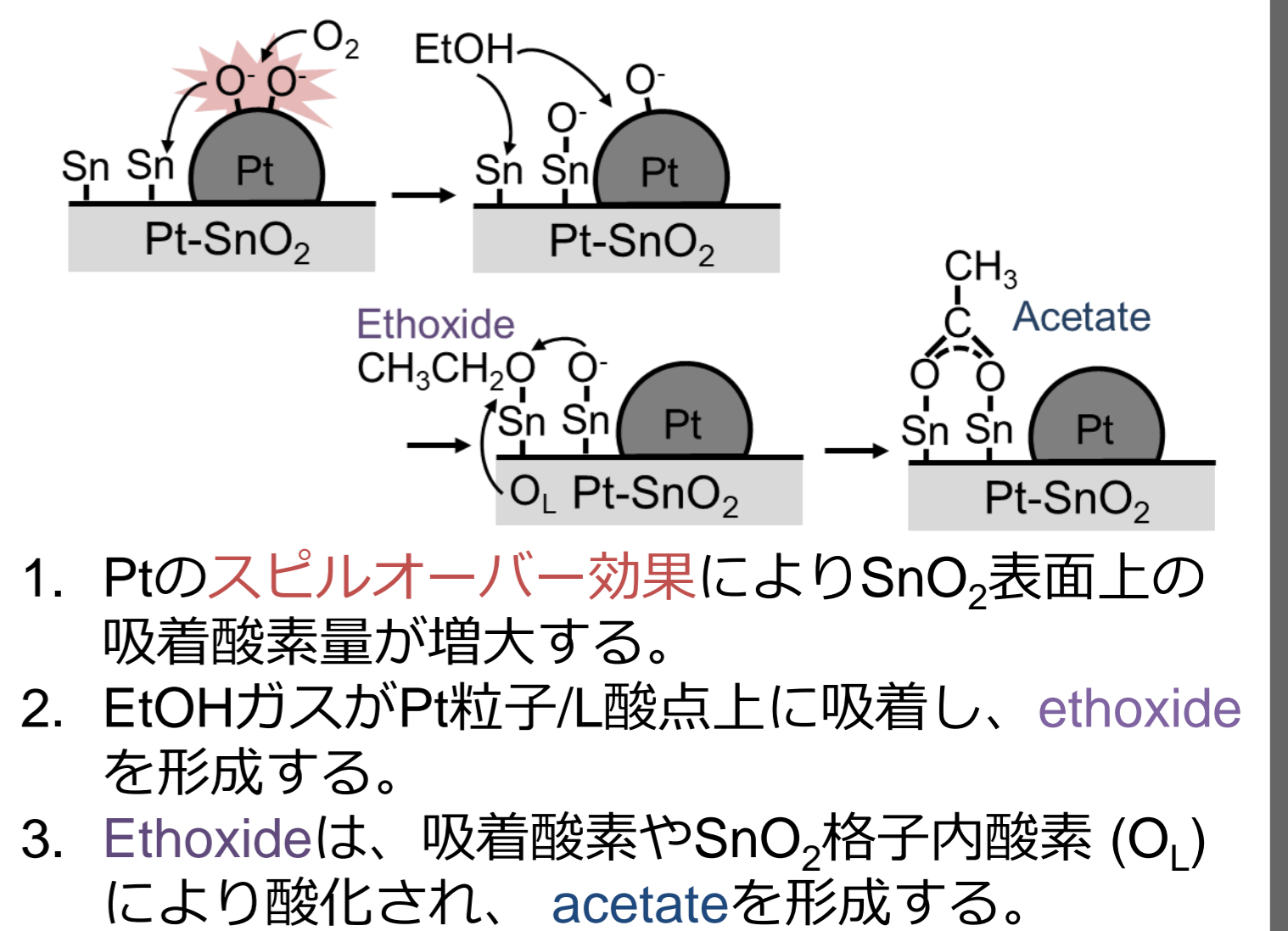
EtOH吸着・酸化反応機構

SnO₂ 表面反応



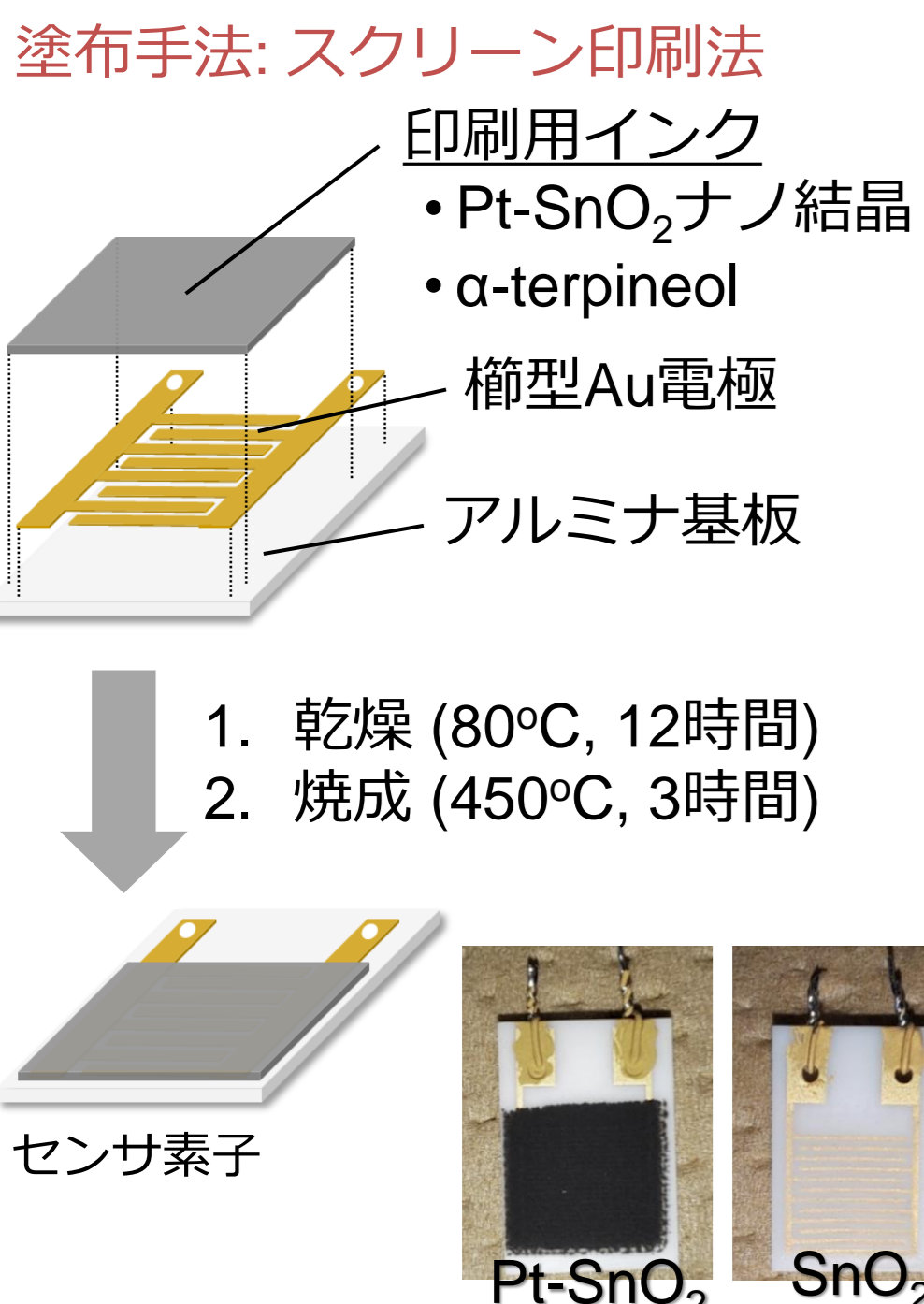
- EtOHガスは、SnO₂のL酸点/OH基表面上に吸着する。
- EtOH吸着によりSnO₂表面上にethoxideが形成される。
- 200°Cにおいて吸着酸素やSnO₂格子内酸素(O_L)、OH基によりethoxideが酸化され、acetateを形成する。

5 wt% Pt-SnO₂ 表面反応

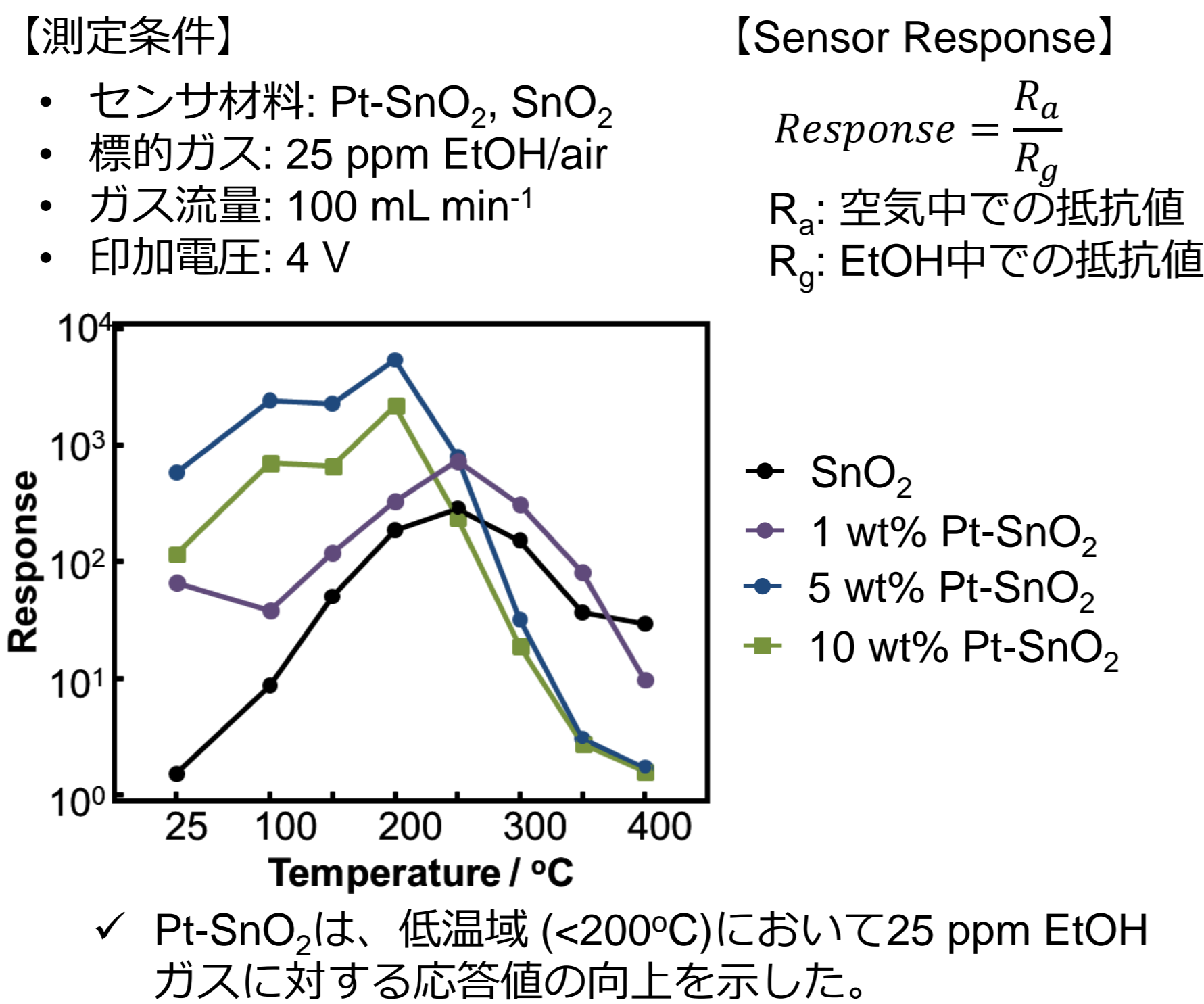


電気抵抗値測定

センサ素子作製



EtOHガス検知特性評価



結論

- Ptは、ドープ状態及び粒子としてSnO₂に添加されたことが確認された。
- 1~10 wt%のPt添加は、SnO₂のEtOHガスに対する応答値及び動作温度を改善した。
- EtOH流通時におけるoperando測定は、Pt-SnO₂の電気抵抗値変化とacetate生成量との間に相関関係を明らかにした。
- EtOH流通時におけるin situ UV-visスペクトルから、Pt-SnO₂はSnO₂の酸化還元反応に応じて、電気抵抗値を変化させることが明らかとなった。