

一段階電析法による高機能性酸化スズナノワイヤーガスセンサーの作製とその特性

Fabrication and characterization of nanowired tin oxide gas sensor with a high sensitivity through single-step electrodeposition

研究代表者 名古屋大学エコトピア科学研究所

産学官連携研究員 石崎貴裕

EcoTopia Science Institute, Nagoya University, Postdoctoral Fellow Takahiro Ishizaki

和文アブストラクト

日常生活において、各種ガスセンサーが利用されている。例えば、自動車から排出される二酸化窒素を検知するセンサーがある。大気汚染の元凶物質の一つである窒素酸化物は移動発生源からの排出量が多く、個々の排出源からの排出量を極力抑えることが急務である。排ガス中の窒素酸化物は大半が一酸化窒素(NO)であるが大気中では二酸化窒素(NO₂)となる。排出源からの監視にはNOを、また、大気中でのモニタリングにはNO₂を正確に検知し、発生源からの排出量を監視し、雰囲気中の濃度を計測して直ちにフィードバックすることが最も有効な手段である。そのため、小型で安価、かつ高性能、高選択的な窒素酸化物センサーの開発が強く望まれている。センサーの高性能化には、ガスをより多く検知する必要がある。また、安価にセンサー源を作製するためには、溶液プロセスが有望である。そこで本研究では、電析法により小型で高性能な二酸化窒素センサーの安価な開発を目的とする。

Abstract

In daily life, various gas sensors have been used. For example, there is a gas sensor to detect nitrogen dioxide which is mainly exhausted by automobiles. It is vital to depress the exhaust amounts of the gases from each exhaust sources as few as possible since large quantities of nitrogen oxide emission, which are one of the sources of environmental pollutions, are created. Nitrogen oxide in exhausts gases is almost nitrogen monoxide, and it becomes nitrogen dioxide in air. Accurate and quick detection of the nitrogen oxide under ambient environmental conditions would lead to an effective mean to monitor the environmentally harmful gaseous emission amounts. It is strongly desired to develop various portable gas sensors with high sensitivity, performance and selectivity. Moreover, it is necessary to detect more gas by extending the specific surface exposed gas adsorption to improve their performances. In order to achieve this goal, preparations of nanostructures including nanowire and nanopore are important. There are

various techniques reported on the preparations of tin oxide nanostructures. Among these, electrodeposition offers several advantages. It is a simple and low-cost technique, and possible to control the size and the shape by changing various electrochemical parameters. Therefore, it has been reported that tin oxide nanostructured was prepared through two-step electrochemical deposition. However, there has been no report on the preparation of tin oxide nanostructured by using single step electrochemical deposition. In this study, we demonstrate the fabrication and the characterization of tin oxide nanowire through single-step electrodeposition.

【研究目的】 酸化物半導体材料の一つである酸化スズは、300Kで3.6eVという広いバンドギャップを有するn型半導体であることから、太陽電池やガスセンサーへ応用できる材料として期待されている。また、酸化スズは、ナノ電界効果トランジスタ(FET)等への応用も検討されている。ナノ集積デバイスを作製するためには、酸化スズのナノ構造制御法の確立が重要となる。

ナノ構造を有する材料作製には、多くの場合、気相法が用いられているが、その装置は複雑かつ高価である。これに対し、電析法は、装置がシンプルで安価に行うことができる。また、電気化学的パラメータの制御により、析出物の形状を制御することが可能である。溶液中では、様々なイオンが存在するため、そのイオン間相互作用を利用することにより、新奇な構造を作製できる可能性がある。界面活性剤は、溶解濃度が増加するにつれて、単分散、球状ミセル、棒状あるいはひも状ミセル、棒状ミセルがヘキサゴナル（六方）に配列した液晶、ラメラ相、水和固体の結晶といったように形状が変化することが知られている（図1）。そのため、界面活性剤により形

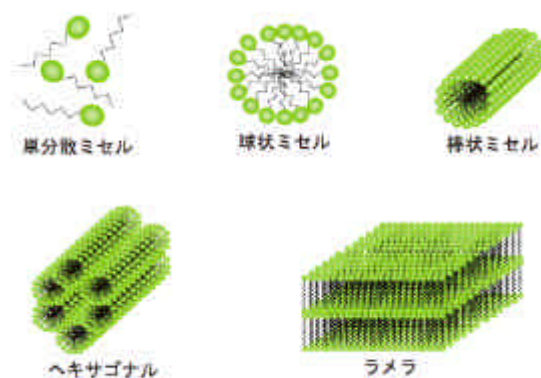


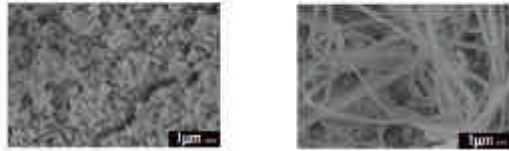
図1．界面活性剤の濃度変化に伴うミセル形状

成されるミセルは、電析膜の形状に大きな影響を及ぼすと考えられる。

そこで本研究では、電解浴中に界面活性剤を添加して、特異的な構造を有する酸化スズ電析膜の作製を試みた。また、その電析膜を利用し、グルコースセンサー作製のためのセンサー特性評価も行った。

【研究経過：ナノ構造体の作製と評価】酸化スズの析出電位を決定するために、カソード分極曲線の測定を行った。その結果、-0.6V vs. Ag/AgCl 付近の電位で硝酸イオンの還元による電流密度の増加が確認された。この電流密度は、-0.7Vまで増加し、その後、約-0.9Vまで一定であった。この硝酸イオンの還元に伴うOH⁻イオンの生成が酸化スズ析出の支配因子となるため、析出電位を-0.6? -0.9Vとし

て、電析をおこなった。また、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の添加効果も調べた。図 2 に、析出電位-0.8V で、SDS 添加前後の電析膜の SEM 像を示す。図 2 の



SDS 添加なしの電析膜の SEM 像 SDS 添加ありの電析膜の SEM 像

図 2 . SDS 添加前後に電析された SnO₂膜の SEM 像

結果から明らかなように、SDS 添加により、その表面形状は劇的に変化した。SDS 添加有りの電析膜では、直径数百 nm のナノワイヤー構造が形成された。XRD および TEM の解析結果から、これらのナノワイヤーは、多結晶性の酸化スズであることが確認された。FT-IR の結果から、Sn-O 結合、アンモニアの N-H 結合および水の O-H 結合に起因するピークが確認された。この結果は、電析膜中に

不純物のアンモニアや水が含まれていることを示唆する。

次に、SDS の添加量を変化させ、析出構造変化を調査した。SDS 添加量および析出電位を変化させたときの電析膜の SEM 像の結果を図 3 に示す。SDS 濃度が 0.5 および 5mM のときには、ワイヤー形状の析出物が確認された。一方、50mM ときには、ワイヤー形状の析出ではなく、プレート状の析出物が形成された。このような析出物の形状の違いは、SDS の cmc (臨界ミセル濃度) および電極表面に作用する電場の電界の強さに起因すると考えられる。また、析出電位の違いにより、ナノワイヤーの直径が変化することが明らかとなった。

【研究経過 : 酸化スズナノワイヤーのグルコースセンサー特性】センサー特性に関しては、スピンコーティングで作製したメソポ

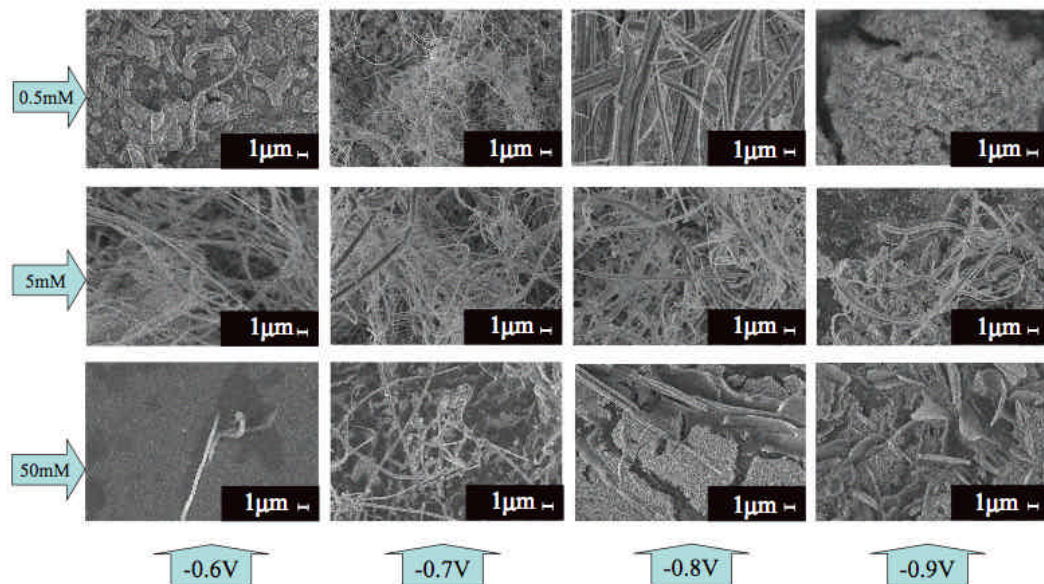


図 3 . SDS 添加量および析出電位を変化させたときの電析膜の SEM 像

ーラス SnO₂と比較した。サイクリックボル

タンメトリー測定および定電位におけるグルコース添加時の電流密度変化調査において、本研究で作製したナノワイヤ SnO₂ を測定に用いることでスピコーティングによって作製したメソポーラス SnO₂ を使った測定より大きい電流密度が確認された。定電位測定に

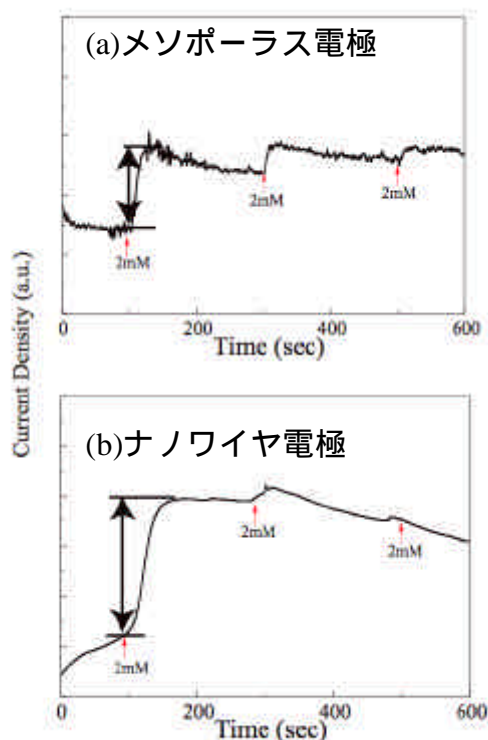


図4．グルコースセンサー特性評価

よるセンサー特性評価の結果を図4に示す。なお、グルコース 2mM を 100 秒、300 秒、500 秒に添加して 600 秒で実験を終了している。この二つの電極を比較すると、メソポーラス電極よりもナノワイヤ電極の方が、電流密度の増加量がおおよそ 2 倍大きいことがわかる。また、ナノワイヤ SnO₂ 電極上の電流密度変化の結果から、応答速度が速いことが示唆された。これらの原因として考えられる要因は、ナノワイヤ構造の形成により、反応に利用される SnO₂ 有効表面積の増加である。このことから、SnO₂ ナノワイヤ構造がグルコースセン

サーに有効であるといえる。

【研究成果】 本研究では、センサーの感度向上のための比表面積の拡大として SnO₂ ナノ構造の作製およびセンサー特性の検討をおこなった。

ナノ構造の作製では、電析法により ITO 基板上に SnO₂ ナノワイヤを作製することができた。また、界面活性剤を添加することにより析出形状を制御することができた。その SnO₂ ナノワイヤは多結晶構造であった。

センサー特性評価に関しては、サイクリックボルタンメトリー測定および定電位におけるグルコース添加時の電流密度変化調査からワイヤ形状が感度向上に有効であることが明らかになった。

【今後の課題と発展】 本研究を通し、ナノワイヤ構造の作製条件が明らかとなった。しかしながら、作製された SnO₂ の結晶性は低いので、加熱処理等を行い、結晶性を改善する必要がある。また、SnO₂ ナノワイヤの抵抗率を測定することも重要である。さらに、排ガスに含まれる NO_x などを検出するための電極を作製し、実際に測定することが肝要となる。

【発表論文リスト】

1. T. Ishizaki, N. Saito, T. Uehara, O. Takai, Surfactant-Assisted Fabrication of Tin Oxide Nanowires through One-Step Electrodeposition, submitted to J. Mater. Chem