

In situ XAFS による有機/MoO₃ センサの VOC 吸着応答機構の解明 In situ XAFS study of sensing mechanism of organic/MoO₃ hybrid sensor

西堀 麻衣子^{a,b}, 松原 一郎^a, 伊藤 敏雄^a, 申 ウソク^a
Maiko Nishibori^{a,b}, Ichiro Matsubara^a, Toshio Itoh^a, Woosuck Shin^a

^a(独)産業技術総合研究所, ^b九州大学

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

^bKyushu University

揮発性有機化合物を検知するための新規な有機/MoO₃ ハイブリッドセンサについて、ガス雰囲気下での Mo の状態変化からガス応答機構を解明し、高感度センサの材料設計指針を得ることを目的とした実験を行った。ガス雰囲気下での蛍光 XAFS を行うための反応セル用い、ガスセンサ上の有機/MoO₃ 材料からの in situ XAFS スペクトルとガスセンサの応答信号を同時にモニタリングすることで、エタノール吸着により有機層から MoO₃ 層へ電荷移動量が変化したことを確認した。

キーワード： ガスセンサ、in situ XAFS、応答機構

背景と研究目的：

揮発性有機化合物(VOC)は光化学スモッグやシックハウス症候群の原因物質としてその対策が求められており、VOC を適切に管理するためには、簡便でその場計測が可能な VOC センサが大きな役割を果たす。多くの種類の VOC から特定の物質のみを検知するために、センサ素子には高度な選択性が要求される。酸化スズに代表される半導体式センサは、原理的にあらゆる可燃性ガスに反応するため、選択性の向上が課題である。酸化ランタン等の金属酸化物や貴金属ナノ粒子を添加することで選択性の改善が図られているが、VOC の識別といった選択性の付与は困難である。ガスセンサには、一般に検知対象ガスを認識する分子認識機能と、その情報を電気信号に変換する信号変換機能が必要である。我々は VOC に対する選択性を実現するために、金属酸化物と有機化合物のハイブリッド材料に注目し、これら 2つの機能をそれぞれ有機物と無機物(MoO₃)に分担させるセンサ開発を進めてきた[1,2]。

有機/MoO₃ ハイブリッドセンサの応答機構は、有機層に吸着した VOC 分子からの電荷供給に起因すると考えられている。図 1 に応答機構のイメージを示す。有機/MoO₃ は、マイナス電荷を持つ MoO₃ 層とプラスの電荷を持つ有機層が交互積層した構造を持つ。形式的には、有機層から MoO₃ 層へ電子が供給されていると見ることができる。有機層はプラスの電荷を持つ層であるから、

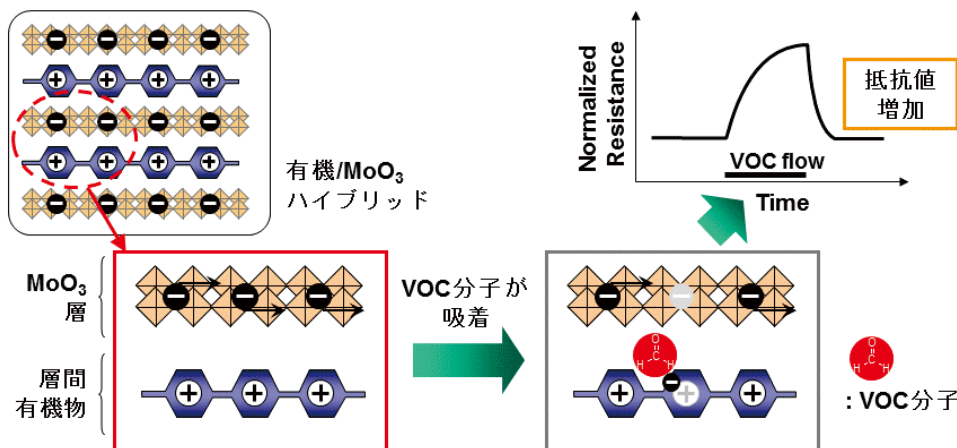


図 1 有機/MoO₃ ハイブリッドセンサの応答機構のイメージ

VOC 分子の吸着によりプラスの電荷は減少する。このことは、有機層から MoO_3 層への電荷移動量が減少することを意味しており、その結果 MoO_3 層のキャリア濃度は減少し、抵抗値が増加する応答を示すと考えられる。

上記応答機構を解明するためには、VOC 環境下で起こる有機/ MoO_3 ハイブリッド材料変化とセンサ応答の相関を検討する必要がある。本課題は、有機/ MoO_3 ハイブリッドセンサについて、VOC 雰囲気下での Mo の状態変化から応答機構を解明し、高感度センサの材料設計指針を得ることを目的とする。ガス雰囲気下での蛍光 XAFS を行うための反応セル[3]を用い、ガスセンサ上の有機/ MoO_3 材料からの *in situ* XAFS スペクトルとガスセンサの応答信号の同時モニタリングを試みた。

実験：

有機/ MoO_3 ハイブリッドセンサは、Pt 電極を作製した $10 \times 5 \text{ mm}$ 角のシリコン基板上にあらかじめ $20 \mu\text{m}$ 厚の MoO_3 薄膜を成膜した後、有機化合物をインターカレートして作製した[4]。図 2 にハイブリッド材料作製プロセスを示す。 MoO_3 薄膜は固体ソース CVD 法で作製し、有機物のインターカレーションはイオン交換法で行った。まず、シリコン基板上に形成した MoO_3 薄膜を次亜硫酸ナトリウム水溶液に浸漬させて Mo^{6+} の一部を Mo^{5+} に還元させる。このとき、電気的中和のために、アニオン性を帯びた MoO_3 層の層間に Na^+ が挿入する。次に、得た膜をカチオン性有機物の水溶液に浸漬させることで Na^+ と有機物がイオン交換され、有機物がインターカレートされる。本

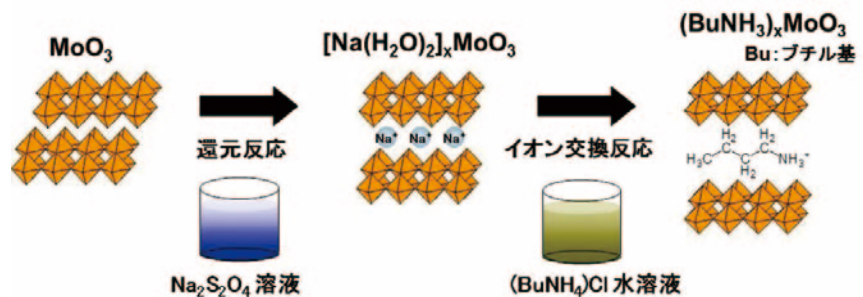


図 2 $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ ハイブリッド材料作製プロセス

研究では有機層にブチルアンモニウム塩を用いた $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ とした。

作製した $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ ハイブリッドセンサに対し、 N_2 およびエタノール雰囲気下での Mo-K 端蛍光 XAFS 測定を行った。 N_2 フロー時のセンサ抵抗と XANES スペクトルを収集した後、エタノールフロー下でのセンサ抵抗の変化をモニタリングするとともに XANES スペクトルを収集した。

結果および考察：

図 3 に作製した $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ ハイブリッド材料と MoO_3 からの Mo-K 端 XANES スペクトルを示す。 Mo^{6+} が還元されており、 MoO_3 の層間に BuNH_3 がインターカレートされていることが確認できた。

図 4 に大気下およびエタノール雰囲気下における MoO_3 からの Mo-K 端 XANES スペクトルを示す。両者間で変化はなく、 MoO_3 へのエタノールの吸着はセンサ応答へ関与していないことが確認できた。

図 5 に作製した $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ ハイブリッドセンサに対し N_2 およびエタノールを交互にフローさせて得られた抵抗変化(図 5a)、およびそれぞれの雰囲気下における Mo-K 端 XANES スペクトル(図 5b)を示す。 N_2 からエタノールへ雰囲気が変化するに伴い、センサ抵抗が増加する変化を示した。また、 Mo-K 端 XANES スペクトルからは、エタノール雰囲気下において Mo の価数変化に伴うピークシフトがわずかに観察できた。これは有機層から MoO_3 層へ電荷移動量が変化した

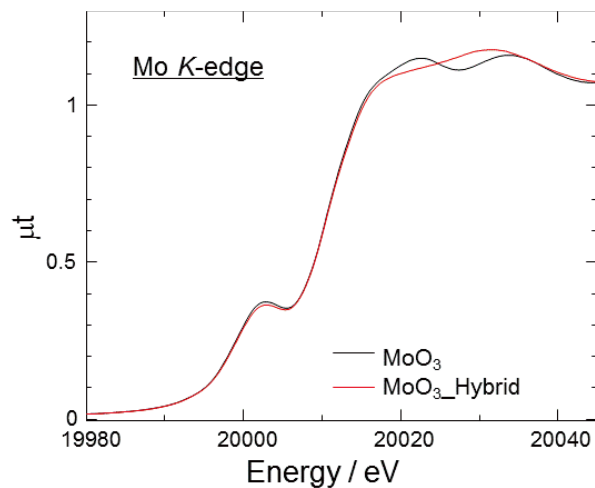


図 3 作製した $(\text{BuNH}_3)_x\text{MoO}_3$ ハイブリッド材料と MoO_3 からの Mo-K 端 XANES スペクトル

証拠であり、我々の考えていた有機/MoO₃ ハイブリッドセンサの応答機構を支持する結果であった。

一方で、雰囲気をエタノールから N₂ に戻すことによるセンサ応答の回復は、センサ抵抗および Mo-K 端 XANES スペクトルともにエタノール雰囲気のものとは変化がなかった。これは、試験エタノール濃度に依存するものであり、今回の測定時間では有機/MoO₃ ハイブリッド材料に吸着したエタノールをすべて脱離させることができなかつたためであると考えられる。

今後の課題：

本課題により有機/MoO₃ ハイブリッドセンサの応答機構に関する情報を得ることができた。しかしながら、現状では対象ガス、試験濃度および測定時間ともに実際の動作条件とはかけ離れているため、実用条件に即した条件下での実験を行う必要がある。

ガスセンサのような動的環境下で機能するデバイスでは、実環境下においてセンサデバイスそのもので起こる現象とセンサ応答の相関を理解することが、応答機構の解明や被毒現象を検討するうえで重要である。今後は、本課題で行った実験手法を半導体式センサや接触燃焼式センサへ適用し、結果を材料設計にフィードバックすることで高感度センサの開発につなげていきたい。

参考文献：

- [1] 松原一郎、村山宣光、セラミックス、**39**, 398 (2004)
- [2] 伊藤敏雄、松原一郎、村山宣光、マテリアルインテグレーション、**21**, 26 (2008)
- [3] 西堀麻衣子、松原一郎、平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2010B1858)
- [4] K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, Chem. Mater., **17**, 349 (2005)

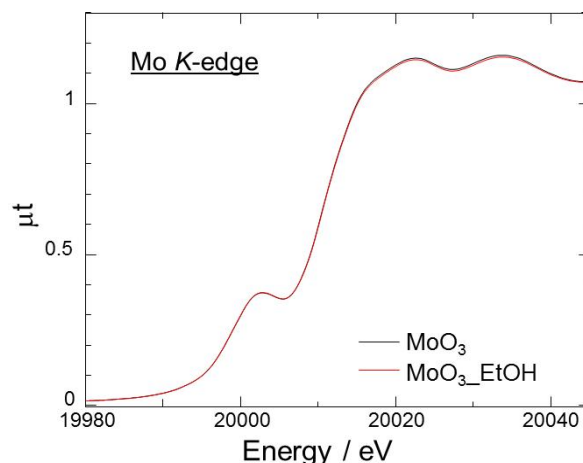


図 4 大気下およびエタノール雰囲気下における MoO₃ からの Mo-K 端 XANES スペクトル

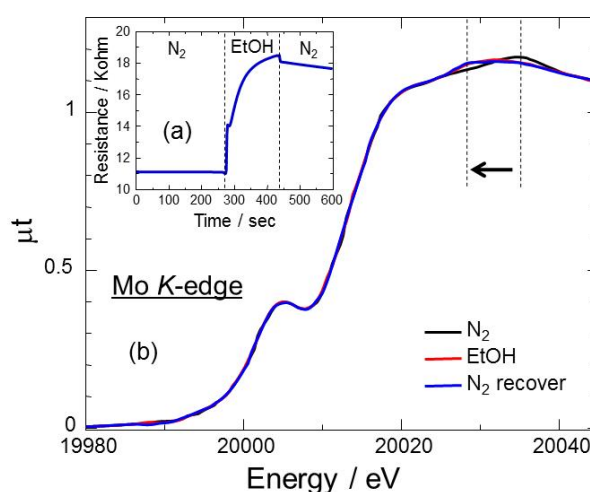


図 5 (BuNH₃)_xMoO₃ ハイブリッドセンサの N₂ およびエタノールフローにおける抵抗変化(a)、N₂ およびエタノール雰囲気下における Mo-K 端 XANES スペクトル(b)