

大気下レーザーアブレーションによる分子センサー材料の開発

横浜国立大学 大学院工学研究院

准教授 西島 喜明

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020210-B2)

キーワード：大気圧レーザーアブレーション，ナノ微粒子，化学センサ

1. 研究の目的と背景

近年、さまざまな科学技術の発展に相まって、工場や自動車などの内燃機関から排出される排気ガスである硫黄酸化物SO_xや窒素酸化物NO_xをはじめとした大気汚染物質が大きな問題となっている。先進国である日本は、これらの除外装置類の開発が進められており、公害は発生していないが、世界に目を向けるとまだまだ、これらに物質由来する光化学スモッグ等の影響が大きい。さらに、地球温暖化等の環境問題の原因となっている温室効果ガスにはCO₂、メタン、N₂Oの排出量削減を目指す、国際的な取り組みも加速している。一方で、我々の生活を見てみると、生活水準が向上し豊かな生活ができ、寿命が延びていく一方で、生活習慣病をはじめとしたさまざまな疾病が問題となり、健康寿命と生活の質 (Quality of life) を如何に向上させるかが極めて重要な課題となっている。

これらの社会的要請にこたえるために高感度のガスセンサが必要である。ガスセンサの用途として、工場からの危険ガスの漏洩のみならず、例えば呼気中に含まれる微量な水素やアルデヒド類の分析を行うことで、肺がんや糖尿病などの疾病の早期発見につなげることができる。すなわち、ガスセンシングは警報器のみならず、私たちの生活の安心安全を担保する極めて重要な設備である。一方で、呼気中に含まれる疾病マーカーはp p mから ppb レベルでの濃度で存在しており、これを高感度で検出する方法が極めて重要である。また、1種類のみをガスを検知するのではなく、複数のガスが混合したマルチガスにおいて各ガスをそれぞれ同時検知するマルチガスセンサデバイスの需要が高まっている。例えば呼気ガスの場合、含まれる物質の大部分は窒素、酸素、二酸化炭素、水蒸気であり、このような夾雑分子に紛れて ppm レベルでの高感度分析を必要とする。しかしながら、既存のマルチガスセンサのほとんどはサイズ、応答時間、再現性に課題が残り、実際のガスを正確に測定することはできていない。近年では様々な金属酸化物と触媒との複合物で構成したナノ微粒子が、高い比表面積と反応性を示すことで、ppm から ppb レベルでの高感度検出に利用できることが報告されている[1]。ナノ微粒子の作製方法としては金属アルコキシドを酸と反応させるゾルゲル法が、簡便かつ大量に作製できる点で広く用いられているが、焼結時に有機物由来の炭素が残留する問題点などがある。また、近年ではゾルゲル法に使われるプレカーサー溶液を水素還元炎中でスプレーする、フレ

ーム焼結法が考案されており、優れた研究成果を得ている。

我々はこれらの方法とは別に、レーザーアブレーション法に依るナノ微粒子作製技術を考案した。レーザーアブレーションは古くから知られている技術であり、ターゲットに対してナノ加工を行う有用な技術である。一方でターゲットから飛散した物質を利用する手法が考案されている。例えば液中で金や銀などの貴金属に対してレーザーアブレーションを行うと、プラズモン共鳴を示すナノコロイド溶液が形成できる。我々は液中ではなく、大気中で行うことにより、容易に金属酸化物が得られるのではないかと考え、大気圧下におけるパルスレーザーアブレーション法とセンサ応用に向けたナノ微粒子の構築に取り組んだ。

本提案に先立ち、我々は大気圧下におけるナノ秒レーザーのパルスレーザーアブレーション (PLA) を利用することにより、金属酸化物と触媒の組み合わせで有用な水素応答を示すナノ微粒子を構築することに成功した。特に酸化タングステンに白金を加えた材料を基にしたナノ微粒子は、白金ナノ微粒子の周囲をタングステンがコートしており、酸化タングステンの周囲にナノ微粒子がコートしている触媒系とは逆に、触媒活性を高いレベルで維持しつつ、安定性も向上していることを示すことに成功している[2]。

本研究ではマルチガスセンサに向けて、PLA を駆使して様々な材料で、自在に PLA によるナノ微粒子作製技術を駆使して、このようなマルチガスセンサに適応できるナノ微粒子の開発を目指すことを目的とした。特に本報告では酸化スズ SnO₂ の PLA によって得られる微粒子について詳細にその物性を検討したので報告する。酸化スズは白金を触媒とすることで、接触燃焼式や抵抗法など様々な測定方法で、広範なガス分子に対してセンサとして機能することが知られている。

2. 実験方法

2.1 PLA 用サンプルの作製方法

PLA によるナノ粒子の作製にはアブレーションするためのターゲットが必要となるので、SnO₂ タブレットを作製する。作製手順は、純度 99.9% の SnO₂ 粉末を 5 g 量り、純水を数滴加えてメノウ乳鉢でよくこねる。その後油圧ポンプによって圧力を加えてタブレット状に成形して、500°C で 2 時間焼結させることによって作製した。作製したタブレットは白色であった。完成したタブレットを図 1 に示す。

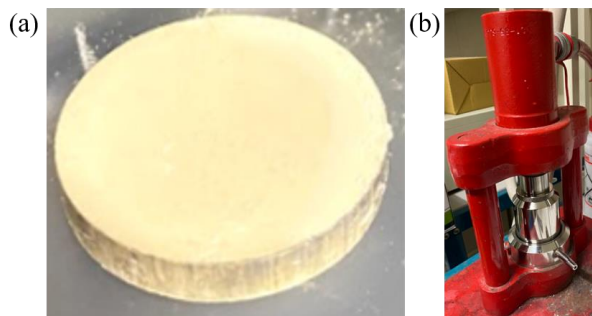


図 1: (a) 作製した SnO₂ タブレット (b) 油圧ポンプの写真

2・2 PLA を行うための光学システムの構築

図 2 に PLA によるナノ粒子作製のための実験光学系を示す。本研究では先述した SnO₂ タブレットにガラス瓶を被せ、アブレーションしたナノ粒子がガラス瓶内部に飛散し付着した微粒子を回収する実験を行った。PLA のためのレーザーとして、Nd : YAG レーザの第二高調波を使用した。波長 532 nm、パルス幅 2 ns、繰り返し周波数 10 Hz のレーザーを、パルスエネルギー 15 mJ の条件で、スポット径 2 mm になるように焦点距離 1000 mm の凸レンズで緩やかな集光照射を行った。あるいは、集光をせずに同じエネルギー密度を与えるために、1 J のレーザーパワーを投入した。なおレーザーからサンプルまでは全て 532nm のハイパワーレーザーに対応した誘電多膜ミラーで光学系を構築しており、レーザーのパワー損失とミラーへのダメージを抑えるように設定している。

作製したナノ粒子は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観測した。TEM 観察は本学に設置されている機器分析評価センターに測定依頼した。また、アブレーション前後のサンプルで X 線光電子分光 XPS による状態の解析及び比較を行った。

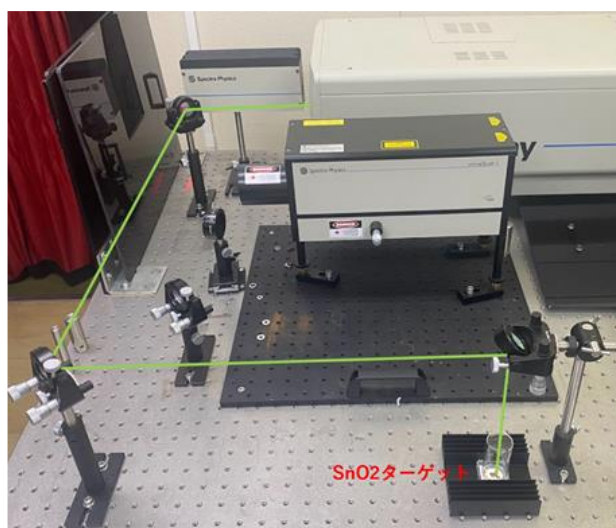


図 2: 本研究で使用した PLA の実験光学系の写真。奥にあるのが YAG レーザであり、誘電多膜ミラーで反射して資料に集光照射している。

3. 実験結果・考察

図 3 に本研究で作製した SnO₂ ナノ微粒子の懸濁液の写真を示す。なお、通常のナノ微粒子の場合には、透明な液体が得られるはずであるが、今回の懸濁液は濁っている。この理由として、レーザーアブレーションの際に入れるレーザーパワーが強いため、ナノ微粒子化せずにタブレットから飛散した粉体も存在するものと考えられる。



図 3: PLA 後に回収した SnO₂ ナノ微粒子の懸濁液

そのため、この微粒子の分析を行うにあたり、数日静置して、大きな粉体を沈殿させてから、ナノ微粒子を回収した。この時の比較的透明な液体の色もやはり黄色であり、沈殿した粉体の色は図 1 に示すタブレットの色に近い発色をしていた。そのため、この黄色い液体は、元のタブレットの SnO₂ と異なる物性を示すことが想定される。まず、黄色い液体部分にナノ微粒子が存在することを確認するため、透過電子顕微鏡 (TEM) による解析を行った。図 4 に透過電子顕微鏡写真を示す。

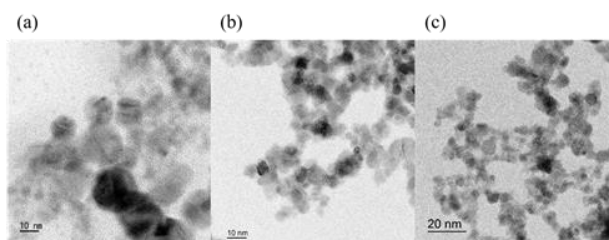


図 4: 透過電子顕微鏡写真

いずれも 10nm 以下のサイズでナノ微粒子ができていることが確認できた。複数の撮影した画像を基に、フリーの画像解析ソフトである ImageJ を用いて、解析を行い、図 5 に示すヒストグラムを作成したところ、3-8nm の範囲が最も微粒子の存在確率が大きいことが分かった。また、ナノ微粒子が形成していることが確認できたため、この黄色い物質の招待は酸化スズのナノ微粒子由来であると結論付けることができる。

ではこの SnO₂ の状態がどのようになっているのだろうか。このことを調べるために、原子結合状態を知ること

ができる X 線光電子分光法による分析を行った。結果を図 6 に示す。

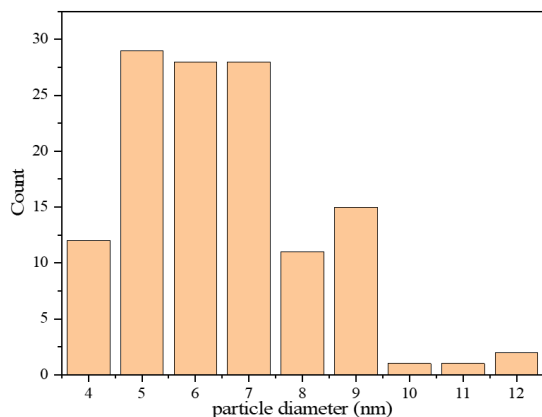


図 5：粒子径分布を示すヒストグラム

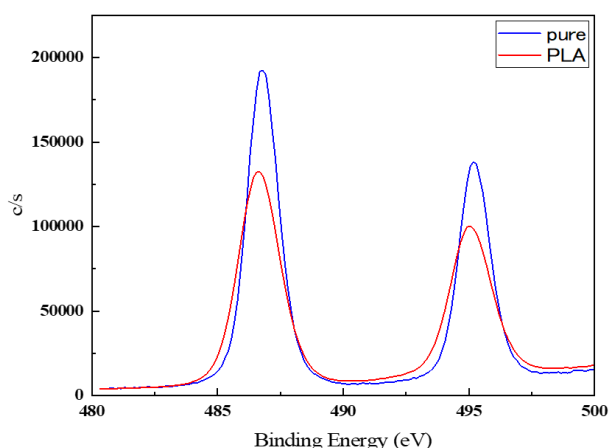


図 6:X 線光電子分光法で測定した Sn 由来のピーク

Sn は 480 から 500eV の範囲に 2 つのピークを有することが文献などでも明らかになっている。青で示した”Pure”はレーザーアブレーションを行う前のサンプルの XPS スペクトルであり、赤で示した”PLA”がレーザーアブレーション後に回収したナノ微粒子からの XPS スペクトルである。一見すると両者ともに Sn 由来のピークが得られていることがわかる。その一方で、PLA 由来のスペクトルはピークがブロード化しており、若干低エネルギーシフトしていることが分かった。そこで、得られた波形をそれぞれローレンツ関数によってフィッティングした。ローレンツ関数では、487 eV 付近のピークも 495eV 付近のピークも両者ともに、2 成分でフィッティングをしたときに良好な解析ができた。文献によるとこの成分は Sn^{2+} と Sn^{4+} にそれぞれ由来するピークであることが示唆されている。”Pure”の時にはほぼ全てが Sn^{4+} すなわち SnO_2 であるのに対して、PLA 後には Sn^{2+} すなわち SnO が含ま

れており、それが黄色い色を呈色している原因であると結論付けることができた。また、この黄色い粉体を再度電気炉中で加熱すると白色に変化することからも PLA によって部分的に還元されていることが分かった。酸化タングステンや酸化インジウムで同様の実験を行っていた際にはこのような現象は見られなかったことから、酸化スズはこれらの物質と比較して還元されやすい性質があることが考えられる。この両者のセンサとしての感度特性などは比較ができていないが、PLA 時に酸素を封入することにより、酸化雰囲気化で微粒子作製ができるものと考えられる。

4. まとめと今後の展開

以上本研究で得られた知見についてまとめる。本研究を通して、酸化スズをはじめとして酸化タングステン、酸化インジウム等の金属酸化物に対して、安価に入手できる金属酸化物粉末を圧縮したタブレットをレーザーアブレーションすることにより、ナノ微粒子を大量に作製することができることを実験的に示すことに成功した。特に酸化スズの場合には他の酸化物の場合には見られなかった、部分的な還元が起こることが実験的に明らかにすることができた。このことから、現在は大気中で行っている実験を酸素雰囲気等、周囲環境を整えることにより、安定したナノ微粒子作製ができるものと考えられる。今回、作製したナノ微粒子でのガス計測までは到達していないため、今後そのセンシング機能を評価していくことを目指して研究を続けていく予定である。

謝 辞

本研究を通して、天田財団の助成により研究を飛躍的に進めることができた。この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) R. Mueller, L. Madler, S. E. Pratsinis, “Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis,” *Chemical Engineering Science*, 58, 10, 1969-1976, (2003)
- 2) Y Nishijima, K Enomonoto, S Okazaki, T Arakawa, A Balčytis, S Juodkazis Pulsed laser deposition of Pt-WO₃ of hydrogen sensors under atmospheric conditions,” *Applied Surface Science* 534, 147568, 2019.
- 3) S. Arunkumar, P. Basak, L. Satyanarayana, S. Manorama, “One-pot Hydrothermal Synthesis of SnO and SnO₂ Nanostructures: Enhanced H₂ Sensing Attributed to in-situ p-n Junctions,” *The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, DOI 10.5162/IMCS2012/4.3.5, 2012.