



## ガス暴露時における酸化物半導体ガスセンサの価数変化

藤本 憲次郎, 矢野 仁実, 平沼 胡桃, 中野 裕貴  
東京理科大学理工学部

キーワード :  $\text{MnO}_2$  超薄膜,  $\text{WO}_3$  超薄膜, in-situ XAFS 測定, ガスセンサ, 酸化還元反応

### 1. 背景と研究目的

遷移金属酸化物の半導体には、レドックス性を有するものが多く存在し、電極や触媒などの電子材料として広く利用されている<sup>[1,2]</sup>。我々のグループでは、金属酸化物ナノシートをガスセンサとして利用するため、様々な雰囲気でのガス応答性を電気化学的に評価している。その結果と遷移金属イオンの価数変化の相関を明らかにするため、対象ガス暴露時の酸化還元挙動を調査することを目的とした。なお、XAFS の in-situ 測定は 2021 年 7 月 26 日に続く 2 回目の挑戦となる。

### 2. 実験内容

石英ガラス基板 (厚み 1 mm) の両面に  $\text{MnO}_2$  または  $\text{WO}_3$  薄膜 (厚み約 10 nm、30 nm) を作製し、8-9 mm 角に切り出した試験片を石英ガラス製のフローセルに固定した。この測定セルに「 $\text{N}_2$ -97%、 $\text{H}_2$ -3%」および「 $\text{N}_2$ -80%、 $\text{O}_2$ -20%」(合計流量 500 mL/min) を約 12 分間暴露し、様々な温度 (室温・100 °C・200 °C) において、蛍光収量法 (7 素子 SDD 検出器・ライト検出器使用) により XANES スペクトルを測定した。なお安全性の観点から、ガス切り替え時には「 $\text{N}_2$ -100%」のガス置換を行った。

### 3. 結果および考察

Figure 1a は、水素混合ガス「 $\text{N}_2$ -97%、 $\text{H}_2$ -3% (in. vol.)」中で温度を RT-200 °C の範囲で変化させたときの  $\text{MnO}_2$  ナノ薄膜の XANES スペクトルである。温度の上昇に伴い、吸収端が低エネルギー側へシフトしたことから、高温条件では Mn の還元が促進されることが分かった。次に温度を 200 °C に固定し、疑似空気「 $\text{N}_2$ -80%、 $\text{O}_2$ -20%」および水素混合ガス暴露を 3 サイクル反復した。Figure 1b より、暴露ガスの切り替えに伴う波形変化は小さいものの水素混合ガス暴露時にわずかに Mn の還元が見られた。また  $\text{WO}_3$  ナノ薄膜に対し、200 °C において疑似空気—水素混合ガス暴露を反復した結果 (Figure 2)、1 サイクル目の水素混合ガス暴露時に吸収端がわずかに高エネルギー側へシフトした後、ガス切り替えに伴う波形の変化、すなわち酸化状態の回復は見られなかった。これは、水素ガスとの反応により  $\text{WO}_3$  の不可逆的な構造変化が生じたことや、薄膜表面への  $\text{H}_2\text{O}$  分子等の吸着により酸化還元反応開始までに長時間を要したことが関係していると考えられる。以上の結果より、Mn や W といった遷移金属イオンの酸化還元挙動の評価は、温度や測定時間、結晶構造の変化が大きく影響することが示唆された。今後、他の分析手法と組み合わせて酸化状態の評価を行う必要がある。

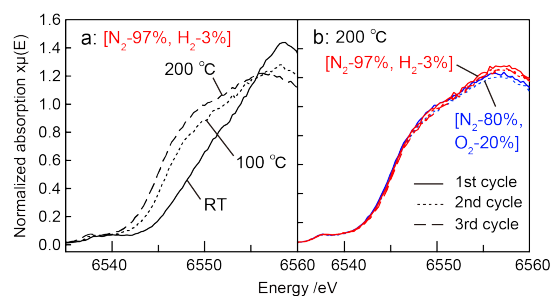


Figure 1. XANES spectra of a  $\text{MnO}_2$  nanofilm when (a) temperature and (b) exposed gas was switched.

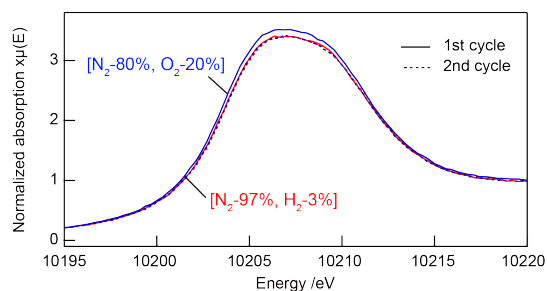


Figure 2. XANES spectra of a  $\text{WO}_3$  nanofilm recorded at 200 °C when exposed gas was switched.

### 4. 参考文献

- [1] R.-J. Yang, Z.-Y. Zeng *et al.*, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2004862.  
[2] Y. Yao, C.-L. Liu *et al.*, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2136.