九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Pdナノ粒子を微分散担持したSn02のガスセンサ応答特性

内山, 瑛人
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

https://hdl.handle.net/2324/4067140

出版情報：九州大学, 2019, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

Pdナノ粒子を微分散担持したSnO_2のガスセンサ応答特性

学生番号　2ES18102N

氏名　内山 瑛人 印

指導教員氏名　島江 憲剛 印

提出日　2020年 2月 10日

目次

第 1 章　序論 1
1.1　緒言 2
1.2　SnO_2 半導体ガスセンサ 4
1.2.1　半導体ガスセンサの特徴 4
1.2.2　SnO_2 半導体ガスセンサの検知原理 5
1.2.3　SnO_2 表面への吸着 8

1.3　SnO_2 ガスセンサの高性能化 12
1.3.1　トランスデューサー機能 12
1.3.2　センサ膜によるガス拡散性の向上 17
1.3.3　レセプター担持による増感効果 19
1.4　貴金属触媒の担持法 21
1.4.1　担持法の種類と特徴 21
1.4.2　保護コロイド法の概要 21
1.4.3　保護コロイド法の応用例 22
1.5　本研究の目的と概要 23

第 2 章　実験方法 24
2.1　緒言 25
2.2　試料調製 26
2.2.1　SnO_2 の調製 26
2.2.2　Pd 担持 SnO_2 の調製 26
2.2.3　保護剤を用いた Pd 担持 27
2.3　センサ材料の物性評価 28
2.3.1　X 線回折法による化合物の同定 28
2.3.2　波長分散型 X 線分析法による Pd の定量分析 28
2.3.3　X 線光電子分光分析法による組成分析 28
2.3.4　窒素吸脱着法による比表面積測定 28
2.3.5　透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子 28
2.3.6　観察レーザー顕微鏡によるセンサ素子の膜厚観察 28
2.4　センサ素子作製 29
2.5　センサ特性評価 30
2.5.1　電気抵抗値測定装置 30
2.5.2　センサ素子の前処理 32
2.5.3　ガスに対する応答特性評価 33
2.6　本章のまとめ 33

第 3 章　Pd の分散状態が加湿下におけるセンサ特性に与える影響 34
3.1　緒言 35
3.2　Pd 担持 SnO_2 の分散状態の評価 36
3.2.1　WDX 測定による Pd 担持量の評価 36
3.2.2　XRD 測定による化合物の同定 39
3.2.3　XPS 測定による組成の化学状態の分析 40
3.2.4　窒素吸脱着測定による比表面積の評価 42
3.2.5　TEM による粒子観察と EDX 測定 43
3.3　Pd 担持 SnO_2 における焼成温度の検討 49
3.4　担持された Pd の分散性が加湿下で応答特性に与える影響 50
3.4.1　Pd 分散性が Air 中の電気抵抗へ与える影響 50
3.4.2　被検ガス中のセンサ感度 51
3.5　Pd 担持量がセンサ応答特性に与える影響 52
3.5.1　Pd 担持量が Air 中の電気抵抗へ与える影響 52
3.5.2　CO に対するセンサ感度 53
3.6 本章のまとめ 54

第 4 章　ガス拡散性がセンサ感度に与える影響 55
4.1　緒言 56
4.2　センサ素子の構造の評価 56
4.2.1　櫛型金電極の構造観察 56
4.2.2　センサ素子の膜厚観察 57
4.3　SnO_2 の CO に対するセンサ応答特性の膜厚依存 59
4.4　CO 対するセンサ感度の作動温度及び膜厚の依存性 60
4.5　各作動温度における CO に対するセンサ応答特性 61
4.5.1　Air 中の電気抵抗値 61
4.5.2　CO に対するセンサ感度 61
4.4　本章のまとめ 64

第 5 章　総括 65

参考文献 68

謝辞 71

第 1 章
序論

1.1　緒言
1.2　SnO_2 半導体ガスセンサ
　1.2.1　半導体ガスセンサの特徴
　1.2.2　SnO_2 半導体ガスセンサの検知原理
　1.2.3　SnO_2 表面への吸着
1.3　SnO_2 ガスセンサの高性能化
　1.3.1　トランスデューサー機能
　1.3.2　センサ膜によるガス拡散性の向上
　1.3.3　レセプター担持による増感効果
1.4　　貴金属触媒の担持法
　1.4.1　担持法の種類と特徴
　1.4.2　保護コロイド法の概要
　1.4.3　保護コロイド法の応用例
1.5　本研究の目的と概要

1.1 緒言

1960 年代、急速な経済成長を遂げた日本は、工業や日常生活が大幅に発展した。一方で、工場・自動車からの排出ガスである硫化酸化物や窒化酸化物、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds : VOC)[1]による深刻な大気汚染が続いた。また、家庭では LP ガスが普及し始めたが、ガス漏れによる事故が社会問題となった。近年では、オゾン層の破壊や地球温暖化が社会問題となっている。オゾン層の破壊の原因としてはフロン、地球温暖化の原因としては二酸化炭素やメタンが主要である。また、地球温暖化の原因となっている二酸化炭素の削減に向けて、新しいエネルギー源として水素が注目されている。しかし、水素は可燃性ガスであるため、安全に使用するためには水素濃度のモニタリングが重要である。そこで、これらのガス濃度を検知し伝達することができる検知デバイスとして、ガスセンサの重要性が高まっている。

ガス検知は、炭鉱などでメタンガスの検出において古くから用いられていた。メタンガスは、可燃性を有しているため酸素が存在する状態で、着火するとガス爆発が起きる危険性がある。また、メタンガスが充満すると、酸素濃度が低下するため酸欠を引き起こす。このように、炭鉱内の安全を確保するため、メタンガスを検知する工業用接触燃焼式ガスセンサが開発された。[2]しかし、触媒が被毒して劣化しやすいため感度が低下しやすく、電気信号を増幅させる回路が必要で高価であるため、家庭用として使用することが困難であった。一般家庭では、LP ガスの漏れを検知するためにガスセンサが用いられた。そこで、低濃度ガスを検知することができ、低価格、長寿命な半導体式ガスセンサが注目された。そのため、半導体式ガスセンサが家庭用のガス警報器として普及した。現在では、多種多様なガスを検知するために様々なガスセンサが用いられ、その用途も多岐にわたっている。ここで、ガスセンサが用いられている分野と用途について表 1.1 にまとめた[3]。空気清浄機やエアコンにガスセンサを搭載することで、室内空質のモニタリングを行っている。自動車の場合は、排気ガスだけでなく、酸素濃度を検知することで燃料を効率よく燃焼することができる。

表 1.1 ガスセンサの応用例[3]

環境用	機器制御用	工業用	医療用
・環境計測 ・環境制御 ・防災	・調理 ・エアコン ・空調機器等の制御 ・自動車機器の制御 ・室内環境制御	・プロセスの運転 ・管理	・診断用分析 ・治療用分析 ・生体活動のモニター ・人口機器の運転制御

このように幅広い分野で被検ガスを検知するために、様々な方式のガスセンサが開発されている。被検ガスや用途に合わせて検出方式を利用することで、化学的もしくは物理的性質を識別してガスを検知している。表 2 に主なガスセンサの分類を示す[3]。

半導体式ガスセンサは、センサ材料の表面上にガスが吸着し、固体表面状態の変化からガスを検知する。主に、低い作動温度でセンサ材料の表面電気伝導度の変化を測定するものが多い。接触燃焼式ガスセンサは、センサ材料である高活性触媒が被検ガスを燃焼させ、燃焼熱によるセンサ材料の温度上昇を測定することでガスを検知する。これは、ガスの燃焼反応を利用するため、検知できるのは可燃性ガスのみである。固体電解質ガスセンサは、センサ材料としてイオン電導が可能な固体電解質を用いている。これは、固体電解質のイオン電導によって生じる起電力あるいは電流を測定することでガスを検知する。

本研究では、ガス吸着を利用する半導体式ガスセンサについて取り扱う。また、本章では SnO_2 半導体式ガスセンサの特徴や課題、研究状況について述べる。最後に、本研究の目的について言及する。

表 1.2 化学センサの種類[3]

ガスセンサの方式	センサ材料	被検ガス
半導体式	SnO_2, ZnO, V_2O_5, γ−Fe_2O_3	可燃性ガス, CO, NH_3, H_2S, NO_2, Cl_2O_2, WO_3, In_2O_3
表面電位型	Pd−TiO_2, Ag_2O	H_2, CO, メルかプタン
接触燃焼式	Pt, Pd−Al_2O_3	可燃性ガス
定電位電解式	ガス電極	CO, NO, NO_2, SO_2
ガルバニ電池式	貴金属カソード，卑金属アノード	O_2
固定電解質	ZrO_2−CaO, ThO_2−Y_2O_3, $PbCl_2$, $PbBr_2$, K_2SO_4, K_2CO_3, $Ba(NO_3)_2$	O_2，ハロゲンガス, SO_2, SO_3, CO, CO_2, NO, NO_2, NH_3, CO_2, H_2S

1.2　SnO_2 半導体ガスセンサ

1.2.1　半導体式ガスセンサの特徴

半導体式ガスセンサは、材料表面上へのガス吸着に伴う電気抵抗値の変化を利用することでガスを検知する。また、構造が比較的簡易的であるため安価で、応答速度が速く、感度が高い。1953 年、Morrison らは n 型および p 型半導体を用いて雰囲気変化に伴い、半導体の空間電化層が変化することを報告した[4]。この方式のガスセンサでは、1962 年に清山らが ZnO 半導体ガスセンサ[5]、田口らが SnO_2 半導体ガスセンサ[6]を用いて可燃性ガスの検知できることを報告した。これらのセンサ材料は n 型半導体である。1968 年には、世界初でフィガロ技研株式会社から商用製品として発売された[7]。これ以降、様々なセンサ材料によるガスセンサが開発されている。その中でも、SnO_2 は長期安定性を持ち、活性が高く、比較的低い作動温度でガスを検知することができる。そのため、現在でも実用的な半導体式ガスセンサのセンサ材料として SnO_2 が最も多く用いられている。検知可能な被検ガスは、H_2 や CO のような還元性ガス（可燃性ガス）および O_2 や NO のような酸化性ガスである。還元性ガスの場合、ガスを導入することで電気抵抗値が低下し、酸化性ガスの場合では、ガスを導入することで電気抵抗値が増加する。しかし、半導体ガスセンサは被検ガスを選択的に検知することが難しい。そこで、触媒作用を持つ貴金属や金属酸化物を担持させることで反応性を向上させて、特定のガスに対してセンサ感度を増大させる研究が行われてきた[8,37]。

SnO_2 を用いた半導体式ガスセンサは、昔から数多くの研究が行われてきた。これまでに、半導体材料の微細構造制御[9,10,11]や添加剤効果[12,13,14]、結晶面制御[15,16,17,18,19,20]などの研究が報告されている。しかし、これらの効果がセンサ特性に与える影響を、学術的に十分解明されていない部分も多い。そのため、半導体材料の微細構造や結晶構造、ガス吸着や反応について様々な条件下で検討を行う必要である。

本研究では、半導体式ガスセンサの材料として SnO_2 を用いた。SnO_2 の結晶構造は、正方晶系のルチル型結晶構造である。また、SnO_2 の密度は 6.995 g/cm^3 であり、バンドギャップが約 3.6 eV である。SnO_2 は n 型半導体であり、Sn^{4+} の配位数は 6 で、酸素の空格子がドナーである。特に、SnO_2 は酸化・還元雰囲気で安定であり、表面の活性が高く、安価であるためセンサ材料として優れている。そこで、本節では SnO_2 半導体ガスセンサの検知原理および高性能化について述べていく。

1.2.2　SnO_2 半導体ガスセンサの検知原理

SnO_2 半導体ガスセンサは、空気中および被検ガス中の電気抵抗値変化を測定することでガスを検知する。この時、空気は N_2 および O_2 の 2 種のガスを 4:1 の割合で混合させたガスを用いる。空気中の N_2 は不活性ガスであり、O_2 のみが電気抵抗値に影響を及ぼす。

一般的に、SnO_2 表面上で O_2 は O^-の形で吸着される。電子親和力が大きい O_2 のようなガス分子が SnO_2 粒子表面上に接近すると物理吸着して、運動エネルギーを失う。物理吸着したガス分子は、熱解離して粒子表面上の吸着サイトに化学吸着する。このとき、半導体のフェルミ準位と価電子帯の間に、電子が存在する新たなエネルギー準位が形成されることになる。ここで、再び半導体中の電荷の移動が起こり、吸着分子の低いエネルギー準位に半導体の伝導帯にある電子が移動する。フェルミ準位と吸着分子の電子準位が平衡に達して、電子が移動しなくなる。したがって、電子が吸着酸素にトラップされ、粒子表面上の電荷密度が減少する。その結果、吸着酸素は負電荷を帯び、SnO_2 の電気抵抗値が非常に高くなる。ここで、粒子表面から内部に向けて形成される電子空乏層について図 1.1 に示す。この図の湾曲した線がバンドの曲がりを表しており、電荷密度が低い領域である電子空乏層である。

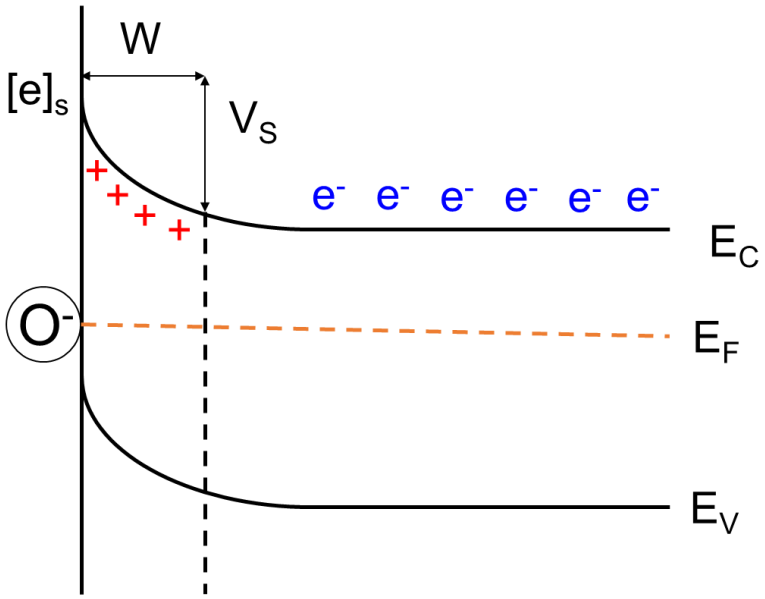


図 1.1. n 型半導体におけるガス吸着時のバンドモデル

次に、可燃性ガスが導入された際、吸着反応に伴うガス検知メカニズムについて図に示す。乾燥雰囲気下では、空気中の酸素が粒子表面上に負電荷吸着し、電子空乏層が粒子内部にかけて広がり、電気抵抗値が高くなる。この際、吸着酸素は以下の式のように O^- もしくは O^{2-} の形を形成する。

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-_{ad} \quad \text{(R1.1)}$$

$$O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{ad} \quad \text{(R1.2)}$$

ここで、可燃性ガスである H_2 のような被検ガスが、粒子表面上に接近すると吸着酸素と燃焼反応が起きる。このとき、以下の式のような反応が引き起こされる。

$$H_2 + O^-_{ad} \rightarrow H_2O + e^- \quad \text{(R1.3)}$$

$$H_2 + O^{2-}_{ad} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad \text{(R1.4)}$$

この時、吸着酸素が表面反応により消費され、トラップされていた電子が SnO_2 粒子中に戻る。したがって、粒子表面上の電荷密度が高くなり、電気抵抗値が減少する。このように、空気中および被検ガス中での電気抵抗値の差からガスを検知することができる。ここで、空気中の電気抵抗値を R_a、被検ガス中での電気抵抗値を R_g とし、これらの比 R_a/R_g をセンサ感度として表せられる。(図 1.2)

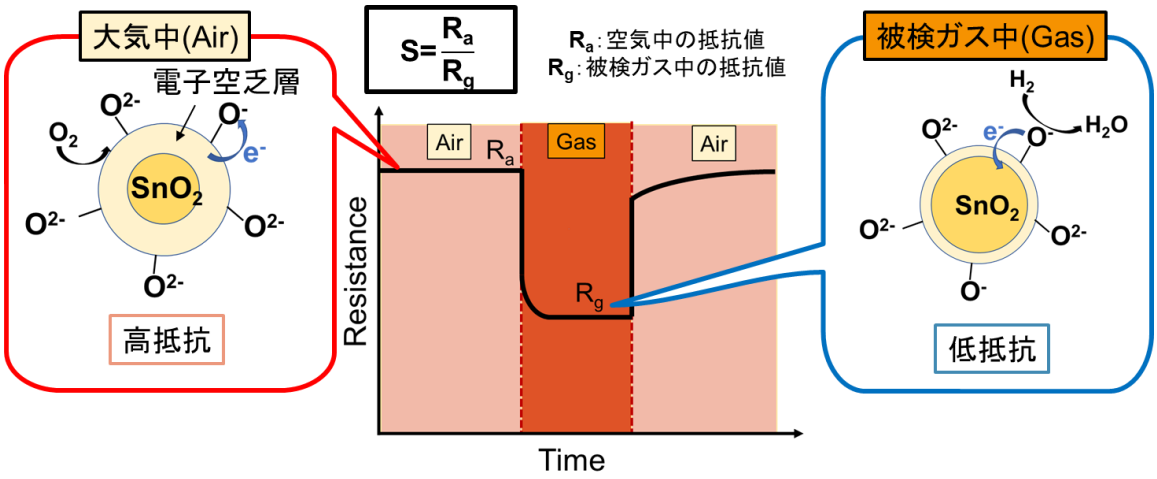


図 1.2. SnO_2 半導体ガスセンサのガス検知モデル

次に、水蒸気共存下における吸着メカニズムについて述べる。Tamaki らは、水蒸気が SnO_2 表面上で以下のような吸着が起きると報告している[21]。

$$H_2O + \text{-}M_s + \text{-}O_s \rightarrow \text{-}MOH + \text{-}OH \quad \text{(R1.5)}$$

ここで、M_s は格子表面の金属イオンについて表している。水蒸気は、Sn 表面上と吸着酸素に吸着して OH 基をそれぞれに形成する。ここで、O_2 の負電荷吸

着サイトは Sn 表面上であり、OH 基の形成によって O^-吸着を阻害するとされている。つまり、水蒸気吸着によって空気中で酸素吸着が阻害され、表面電荷密度が減少せず、電気抵抗値が低い状態になる。(図 1.3)

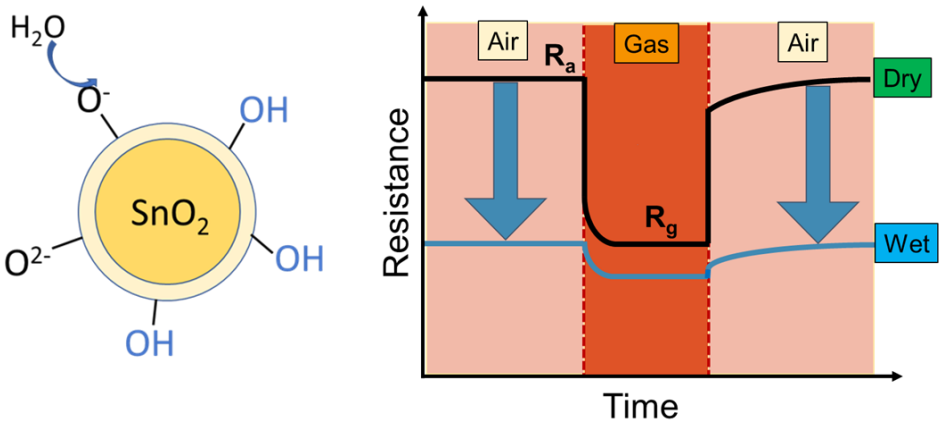


図 1.3. 水蒸気共存下の SnO_2 半導体ガスセンサのガス検知モデル

1.2.3　SnO_2 表面への吸着

(a)　酸素の吸着

SnO_2 半導体ガスセンサは、酸素の吸脱着に伴う電気抵抗値変化を読み取ることでガスを検知する。したがって、酸素の吸着はセンサ特性を決定する重要な因子であると考えられ、酸素吸着について数多くの研究が報告されている。

図 1.4 に SnO_2 を用いた O_2 の昇温脱着測定の結果について示す[22]。酸素は、SnO_2 のような酸化物の表面上に O_2、O_2^-、O^-、O^{2-}として吸着するとされている。この事は、電気伝導度測定[23]や ESR 測定[24]を用いることで確認されている。図より、α_1、α_2、β の 3 つのピークが確認された。これらのピークは吸着酸素の脱離によるものであり、それぞれ O_2、O_2^-、O^-(もしくは O^{2-})であると報告されている。ここで、O_2 は物理吸着であり SnO_2 との間で電子の移動が起きないため、電気抵抗値の変化には寄与しない。O_2^-の電子配置は、O_2 の反結合性軌道に電子が 1 つ入るため、エネルギー的に O_2 よりも安定である。O_2^-は、電子供与体が存在すると、低温で吸着している対称から電子をトラップすることで容易に生成される。しかし、250°C 以下で O_2^-の脱離が起きていると確認でき、センサの作動温度域では安定に存在しないと考えられる。また、SnO_2 粒子表面上の O_2 は解離する温度まで上昇したとしても、電子供与が起きることで O^-や O^{2-}を形成して安定に存在できると考えられる。また、γ ピークは SnO_2 の格子酸素を表している。つまり、600°C 以上の温度域では格子酸素が放出されるため、SnO_2 粒子表面が還元状態になると考えられる。これらから、酸素吸着種の中でも O^-もしくは O^{2-}が、SnO_2 ガスセンサの電気的特性に影響を与えていると考えらえる。

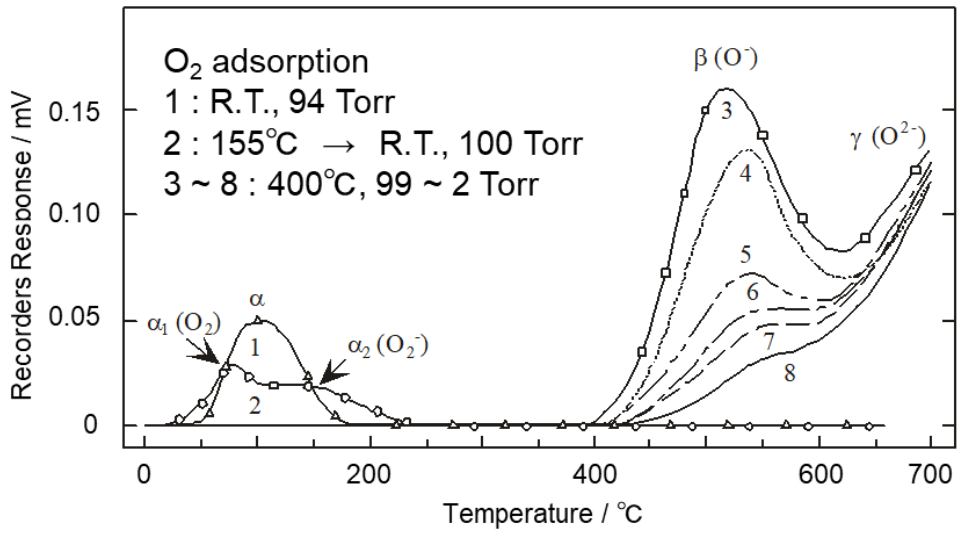


図 1.4. SnO_2 における酸素の昇温脱着測定[22]

(b)　水の吸着

実際にセンサを使用する際は、大気中に水蒸気が存在している。水蒸気共存下では SnO_2 表面上で水の吸着が起きるため、センサ特性に大きな影響を与える。図 1.5 に SnO_2 を用いた水蒸気の昇温脱離測定と伝導度の測定結果について示す。[22]昇温脱離測定より、100°C と 400°C 付近に水蒸気の脱離に起因する 2 種類のピークが見られた。この時、伝導度測定より 400°C 付近のピークが SnO_2 の伝導度に影響を及ぼすことがわかる。また、Thornton らは水蒸気吸着種について IR 分光法を用いて分析を行った[25]。測定結果より、150°C で分子状吸着が脱離し、250°C から 500°C の温度域で表面水酸基の脱離が起きると確認された。したがって、SnO_2 表面上に水酸基が吸着し、O_2 の負電荷吸着を阻害するため、SnO_2 の電気抵抗値が減少すると考えられる。

また、砂原は水蒸気が SnO_2 半導体ガスセンサに与える影響を調査するために、水蒸気共存下で長期的安定性試験を行った[26]。図 1.6 に水蒸気共存下における長期的な電気抵抗値変化を示す。ここで、水蒸気の影響は二つに分けることができると提案している。一つ目は、水蒸気の導入に伴い、数秒から数十秒の間で著しい電気抵抗値の減少をもたらし、数時間でピークに達する短期的な効果である。二つ目は、10 日から 15 日ほどで平衡に達する長期的な効果である。

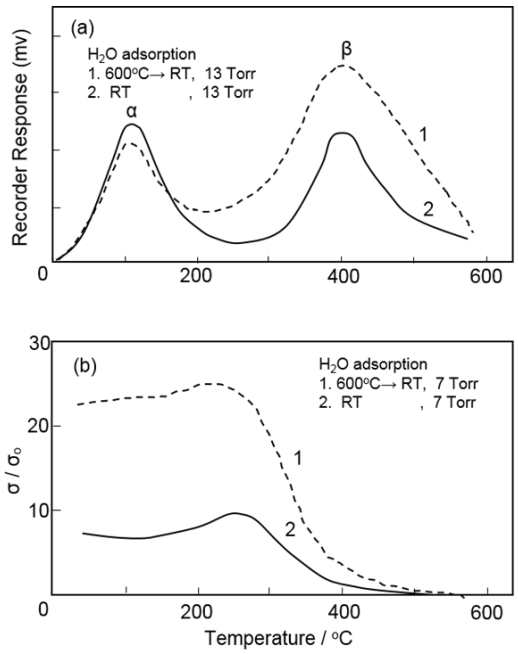


図 1.5. SnO_2 の水蒸気共存下における昇温脱着測定及び伝導度の結果[22]

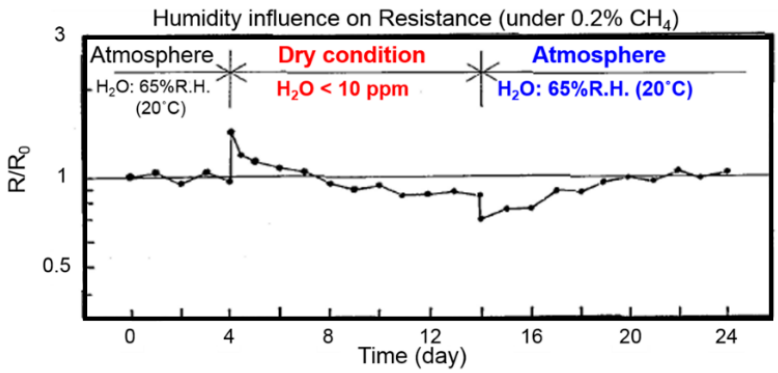


図 1.6. 水蒸気下の長期的センサ測定[26]

(c)　H_2 の吸着

SnO_2 ガスセンサは可燃性ガスに対して感度が高いため、最も利用されている材料である。可燃性ガスには様々な種類があり、対称となるガスを決める必要がある。本研究では、目的の一つとして基礎的な反応メカニズムを理解することであるため、酸化反応機構が単純である H_2 と CO の吸着について述べる。

図 1.7 に H_2 を SnO_2 表面上に吸着させ、昇温脱離測定を行った結果を示す[22]。結果より、曲線 1 では水蒸気の脱離ピークが 100°C 付近にあり、曲線 2 では 100°C、220°C 付近に 2 点に脱離ピークが見られる。また、曲線 3 では 100°C と 400°C 付近に水蒸気の脱離ピークが見られえる。したがって、センサ作動温度域では H_2 の吸着が確認できた。つまり、センサ応答メカニズムにおいて H_2 の吸着を考慮する必要がないと考えられる。しかし、昇温脱離測定によって水蒸気の脱離を確認できたため、H_2 を検知した際に水蒸気が SnO_2 表面上に吸着する可能性が示された。

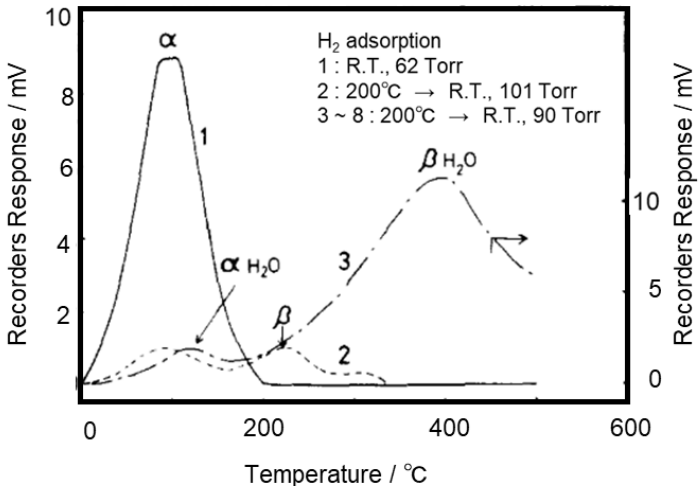


図 1.7. SnO_2 における H_2 の昇温脱離測定[22]

(d)　CO 及び CO_2 の吸着

次に、CO の吸着について述べる。図 1.8 に CO を SnO_2 表面上に吸着させ、昇温脱離測定を行った結果を示す[21]。図より、曲線 a, b は CO の導入前、曲線 c, d は CO の導入後、曲線 e は CO_2 の導入後を表している。さらに、曲線 a, c, e 及び曲線 b, d は、それぞれ酸化及び還元された SnO_2 表面上への吸着について示している。曲線 c について、220°C 及び 550°C で 2 つのピークが確認され、それぞれ CO_2 と O_2 の脱離ピークである。したがって、CO 吸着は不可逆吸着であり、昇温することで CO_2 として脱離する。一方、CO_2 を吸着させた場合、90°C 及び 180°C でそれぞれ脱離ピークが確認された。したがって、CO は SnO_2 表面上で吸着し酸化種となることが考えられる。

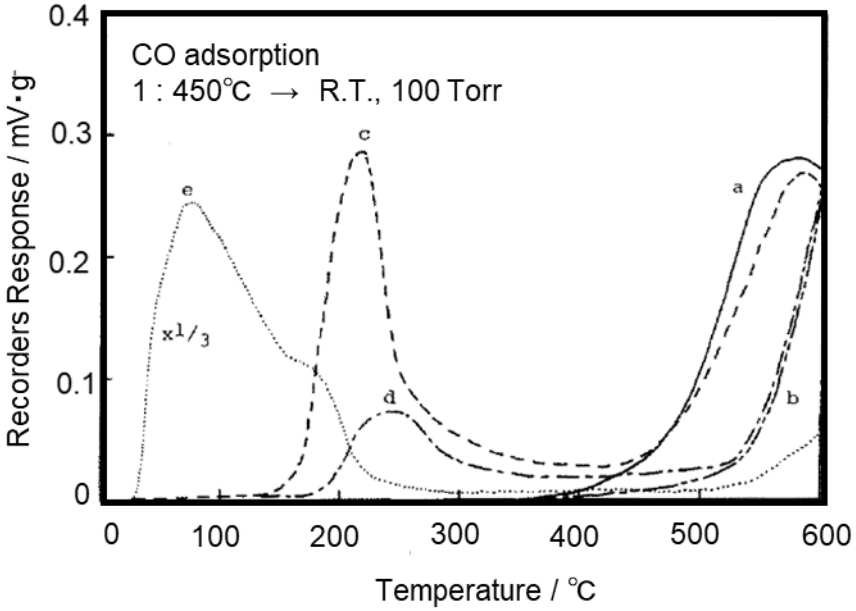


図 1.8. SnO_2 における CO の昇温脱離測定[21]

1.3　SnO_2 半導体ガスセンサの高性能化

1.3.1　トランスデューサ機能

酸化物粒子同士は物理的な接触もしくは、焼結の過程で粒子間にネックが形成される。そのため、半導体ガスセンサの電気抵抗値はこのような粒界やネック部の抵抗によって支配されている。Xu らは、結晶子径がセンサ感度に与える影響を調査するために、このような結合状態が混在した半導体センサを用いてセンサ測定を行った[27]。図 1.9 に SnO_2 素子の抵抗値及びセンサ感度と結晶子径の関係について示す。この時、D は結晶子径、L はデバイ長さを表す。空気中の電気抵抗値は、結晶子径がデバイ長さ(L)の 2 倍より大きいと一定であるが、2L より小さくなると急激に大きくなる。この傾向は、800 ppm H_2 中の電気抵抗値の場合でも同様であり、結晶子径が 2L 以下でセンサ感度の向上が見られた。また、Ogawa らによると、SnO_2 のデバイ長さが 300°C で約 3 nm とも積もられた[28]。このことから、2L は約 6 nm と推測でき、図の結果と一致する。Komen らは、領域 D>>2L では粒界の接触部とネック部の電気抵抗が高くなり、それぞれの電気抵抗値は空乏層厚さとネックの大きさによって決定すると報告している[29]。一方、領域 D<2L では電子空乏層が粒子全体に広がり、粒界よりも結晶子の電気抵抗が支配的になる。そのため、空気中及び被検ガス中の電気抵抗値が急激に増加し、センサ感度が増加する。このことは、センサ材料を設計するうえで結晶子径の制御がセンサ感度の向上において重要であることを示唆している。これらの解釈は、粒界において電子がショットキー障壁を超えることで電気伝導が起こると考えられる。しかし、Yamazoe らによると粒界の電気伝導はトンネル伝導によって解釈ができ、表面電荷密度が電気伝導に影響を与えると報告した[30]。

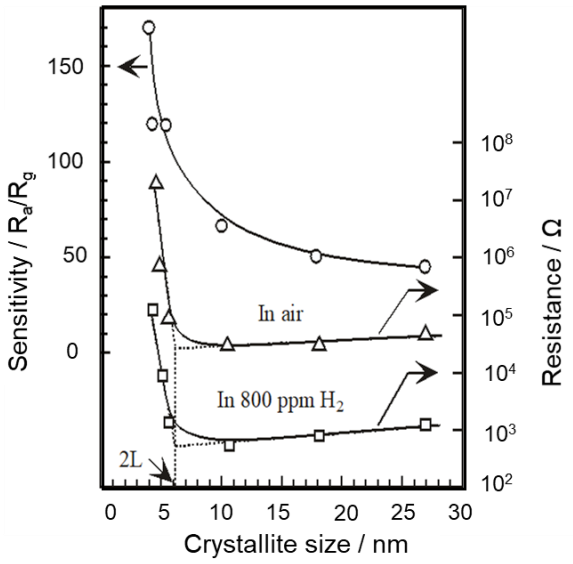


図 1.9. センサの電気抵抗値及びセンサ感度と粒子径の関係[27]

・SnO_2 の伝導解釈

これまで、SnO_2 ガスセンサでは電子伝導がショットキーモデルによるものだと考えられていた。しかし、Yamazoe らはトンネル伝導が SnO_2 粒子間が近いときに起こる可能性があると報告している。そのため、トンネル伝導が起きる場合、これまでのトランスデューサ機能をトンネル伝導モデルに訂正する必要がある[55]。そこで、表面に存在する電荷とガス吸脱着の関係を粒子径、ドナー濃度の関係に展開することで理論的な解釈が行われた[56]。

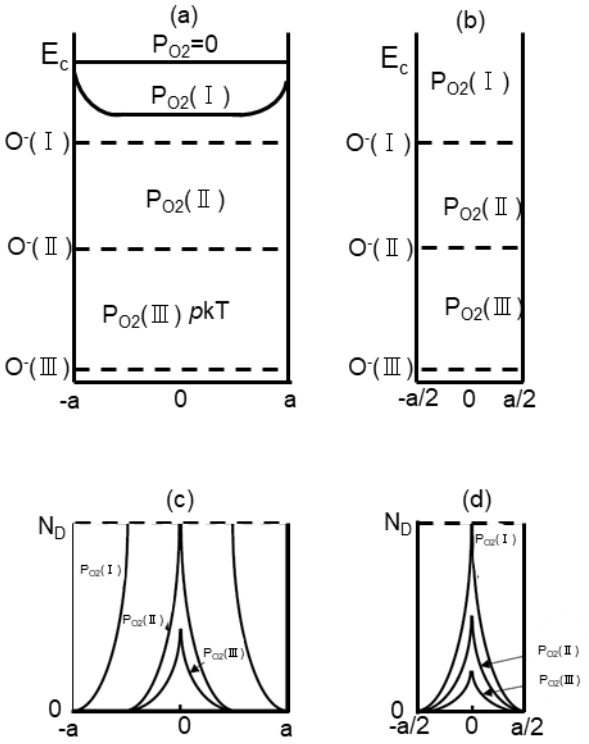


図 1.10. 酸素分圧と表面ポテンシャル効果の関係[56]

結晶粒子径および酸素分圧変化させた場合のポテンシャル変化を図 1.に示す。ここでは、結晶子径が 2a の場合について考察する。酸素分圧が 0 のとき、半導体内のバンドはフラットな状態である。酸素分圧が高くなると、酸素の吸着に伴い、表面電荷密度が減少するため、粒子表面から内部にかけて電子空乏層が形成される。さらに酸素分圧を高くしていくと、電子空乏層が深くなり、結晶全体に空乏層が広がった状態になる。これまでのショットキーモデルでは、この空乏状態について議論されておらず、酸素分圧の上昇により急激に電気抵抗値が上昇すると考えられていた。以下には、O^-が吸着した場合の式を用いて表面電荷密度および吸着酸素濃度を考察した。

$$O_2 + 2e^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2O^- \quad \text{(R1.5)}$$

$$\frac{d[O^-]}{\mathrm{dt}} = k_1 P_{O_2} [e]_s{}^2 - k_{-1}[O^-]^2 \quad (1.1)$$

$$K_1 P_{O_2} [e]_s{}^2 = [O^-]^2 \quad (1.2)$$

ここで、$K_1=k_1/k_{-1}$ は結晶内部への電子の供給源として O_2 が吸着し、O^-が生成することを意味している。P_{O2}(Ⅲ)の場合、フェルミ準位が pkT 減少することで、結晶内部から電子が供給され、より大きな$[O^-]/[e]_s$になると解釈される。つまり、結晶のドナー濃度とフェルミ準位には相関関係があり、ドナー濃度が減少することでフェルミ準位が低下する。ここで、空乏状態の球状粒子モデルを用いて図 1.に示す。酸素分圧 P_{O2}(Ⅰ)のとき化粧表面から内部にかけて空乏層が広がっている状態を Regional depletion と定義する。また、酸素分圧 P_{O2}(Ⅱ)の状態を Boundary depletion、酸素分圧 P_{O2}(Ⅲ)の状態を Volume depletion と定義した。この空乏状態の変化は半導体の結晶子径、ドナー濃度の変化によって引き起こされる。粒子表面への吸着が O^-の場合、O^-吸着濃度と表面の伝導電子濃度はそれぞれ以下のように表せる。

$$[O^-] = -\frac{Q_{sc}}{q} = N_D \cdot w \quad (1.3)$$

$$[e]_s = N_D \cdot exp\left\{-\left(\frac{w}{L_D}\right)^2 /2\right\} \quad (1.4)$$

ここで、Q_{sc} は表面電荷密度、w は空乏層厚さ、LD はデバイ長さを表している。これらの関係性と式(1.)から、Volume depletion 時の電気抵抗値と酸素分圧の関係は以下の式で表される。

$$\frac{N_D}{[e]_s} = \frac{R}{R_0} = \left(\frac{S}{a}\right) \cdot \left(K_1 \cdot P_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}} + Const. \quad (1.5)$$

ここで、R_0はフラットバンド状態の電気抵抗値、aは結晶子半径、Sは体積-表面積比から求めた結晶状態に起因する因子である。結晶がVolume depletionの状態になると、電気抵抗値は酸素分圧の1/2乗に比例することがわかる。以上からSnO_2がVolume depletion状態であるときの電気抵抗値は以下のように表される。

$$\frac{R}{R_0} = (3/a) \cdot \left(K_1 \cdot P_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}} + c(n) \quad (1.6)$$

$$c(n) = (3/n) \cdot \exp\left(\frac{n^2}{6}\right) \cdot \mathrm{A(n,m)} \quad (1.7)$$

$$A(n,m) = (1/n^2) \cdot \int_{n-m}^{n} R^2 \cdot exp\left(-\frac{qV(R)}{kT}\right) dR \quad (1.8)$$

実際のSnO_2表面ではO^-吸着およびO^{2-}吸着が起こっていると考えられる。そこで、O^{2-}のみが吸着しているときの電気抵抗値と酸素分圧の関係式を以下に示す[]。式の導出はO^-の時と同様である。

$$\frac{R}{R_0} = \left\{\frac{1}{4}c(n)^2 + \frac{6N_D}{a}\left(K_2 \cdot P_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} + \frac{1}{2}c(n) \tag{1.9}$$

センサ測定ではO^-またはO^{2-}が単一で吸着しているわけではなく、O^-とO^{2-}が競争吸着している場合が考えられる。この場合、酸素の負電荷吸着酸素濃度と表面電荷密度は以下のように表すことができる。

$$[O^-] + 2[O^-] = -Q_{sc}/q \tag{1.10}$$

この式からO^-およびO^{2-}の吸着式と同様にO^-とO^{2-}が競争吸着している場合の電気抵抗値と酸素分圧の関係式を求めた。

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{2}\left(c(n) \cdot AP_{O_2}{}^{1/2}\right) + \left\{\frac{1}{4}\left(c(n) + AP_{O_2}{}^{1/2}\right)^2 + BP_{O_2}{}^{1/2}\right\}^{1/2} \tag{1.11}$$

$$A = \frac{3}{a}K_1{}^{1/2}\,, B = \frac{6N_D}{a}K_2{}^{1/2} \tag{1.12}$$

次に酸素吸着の濃度と吸着種の濃度比について求める。O^-の吸着濃度を$[O^-]$、O^{2-}の吸着濃度を$[O^{2-}]$とすると、$[O^-]$および$[O^{2-}]$は以下のように表される。

$$[O^-] = \frac{\left(\frac{N_D \cdot a}{3}\right)\cdot\left(1-c(n)\cdot\frac{R_0}{R}\right)}{2\left(\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1/2}\cdot\left(N_D\cdot\frac{R_0}{R}\right)\right)+1} \tag{1.13}$$

$$[O^{2-}] = \frac{\left(\frac{N_D \cdot a}{3}\right)\cdot\left(1-c(n)\cdot\frac{R_0}{R}\right)\cdot\left\{\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1/2}\cdot N_D\cdot\frac{R_0}{R}\right\}}{2\left(\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1/2}\cdot\left(N_D\cdot\frac{R_0}{R}\right)\right)+1} \tag{1.14}$$

$$\frac{[O^{2-}]}{[O^-]} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_D \cdot \frac{R_0}{R} \tag{1.15}$$

また、$[O^-]$と$[O^{2-}]$の濃度比を上式で得られた$[O^-]$、$[O^{2-}]$を用いて求めると以下の式で表すことができる。

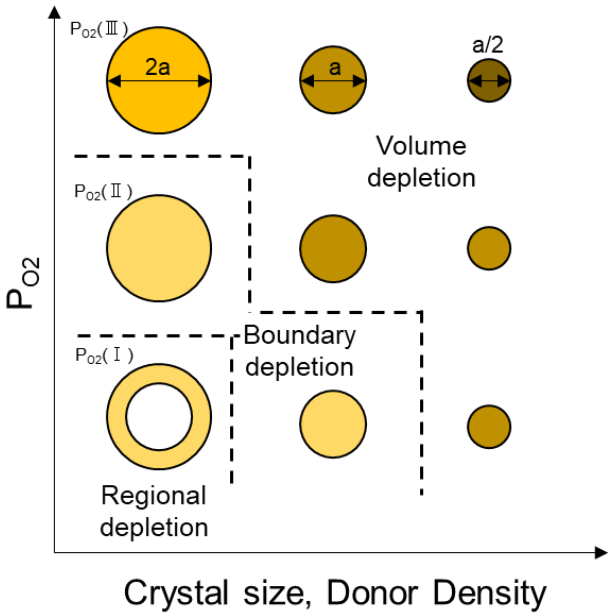


図 1.11. 球状粒子の空乏状態[56]

1.3.2　ガス拡散性の効果

Yamazoe らは、センサ感膜中のガス拡散性を反応-拡散方程式を用いて解析を行った[31,32,33]。SnO_2 は、600°C の焼成で 10 nm から 20 nm 程に成長が抑えられる。したがって、センサ感膜中のガス拡散はクヌーセン拡散が起きると考えられる。ここで、図 1.12 に示すようにアルミナ基板上に多孔質薄膜があるとして、ガス拡散の膜厚依存性について解析する。ガス拡散の境界条件を x=0 のとき C=Cs とし、x=L のとき dC/Dx=0 とする。薄膜におけるガス拡散の膜厚依存性は、多孔質内のガスの拡散方程式から反応速度定数 k とクヌーセン拡散係数 D_k を用いることで次のような式が求められる。

$$C = Cs\frac{\cosh\{(L-x)\cdot(\frac{k}{D_k})^{\frac{1}{2}}\}}{cosh\{L\cdot(\frac{k}{D_k})^{\frac{1}{2}}\}} \tag{1.16}$$

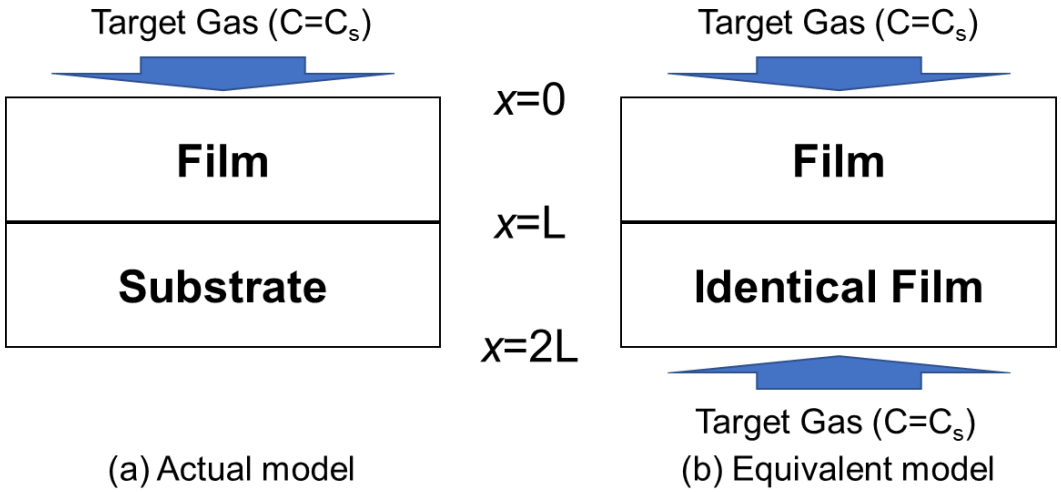


図 1.12. 薄膜型ガスセンサのガス拡散モデル

上記の式より、ガス濃度は k/D_k 値によって大きく変化し、k/D_k 値が増加することで侵入深さが小さくなることがわかる。図 1.13.にガス濃度と膜厚の関係を示す[34]。この図より、表面反応速度が大きく、拡散速度が小さい場合では、センサ膜の極表面のみがセンサとして機能していることがわかる。以上のことから、ガス感度は膜厚及びガス拡散係数、反応速度係数に依存していることが明らかになった。

次に、センサ膜を効率よく利用するには膜厚を制御する必要がある。図 1.11 に膜厚を制御して、センサ感度と作動温度の関係について示す[35]。感度特性は任意の温度でピークをとる。それぞれの膜厚でセンサ感がピークとなる温度

に対して、低温側では反応速度が支配的となり、高温側ではガス拡散性が支配的になる。そのため、センサ膜内のポアサイズ分布が同じであれば、膜厚を薄くし高温にすることでセンサ感度が高くなる。

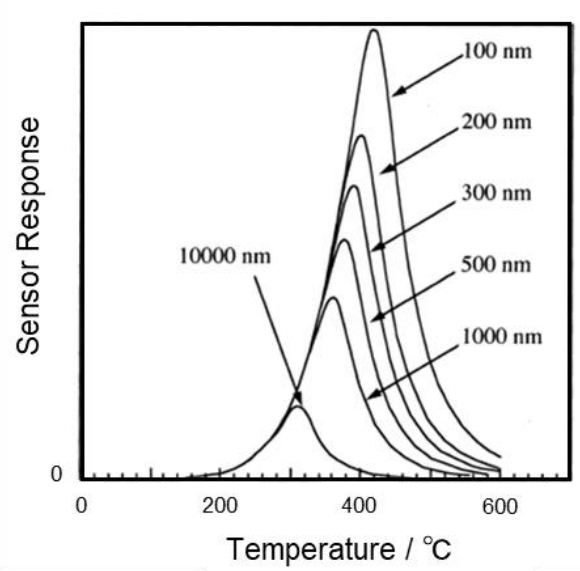


図 1.13. センサの膜厚とセンサ感度の関係[34]

1.3.3　レセプター効果

貴金属や金属酸化物のようなレセプターを担持することで低温作動化の増感効果が得られる。図 1.14 に、それぞれ Pt、Pd、Ag を担持した SnO_2 センサの各被検ガスに対する感度と作動温度の関係について示す[35,36]。図より、レセプター担持した SnO_2 センサの感度が純粋な SnO_2 センサと比べて大幅に増加している。また、最大感度を示す作動温度が低温側にシフトしているとがわかる。

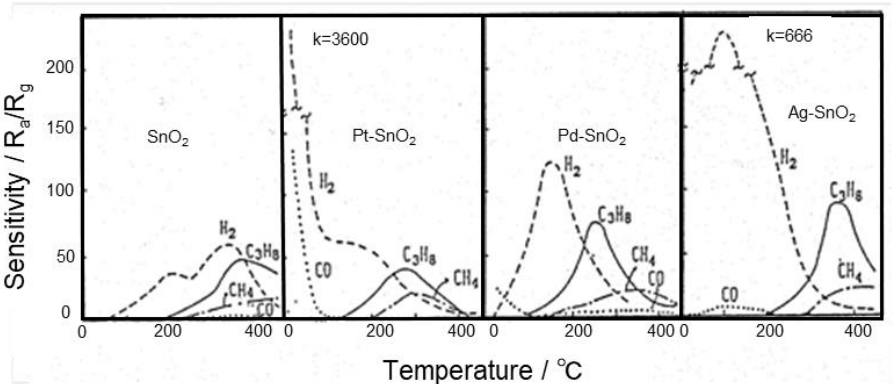


図 1.14. SnO_2 系ガスセンサの各種ガスに対するセンサ感度と温度の関係[35,36]

この増感効果は、可燃性ガス対する活性の高さに関連している。図 1.15 にレセプターを担持した SnO_2 における H_2 及び C_3H_8 の転化率が 50 %となる温度(T_{50})と最大感度を示す温度(T_M)との関係を示す[37]。いずれの被検ガスにおいても、レセプターの担持によって T_M の低温化が起きている。これは、センサ感度が最大となる温度と酸化活性が関連していることを示している。つまり、ガス検知機構が単純なガス吸着ではなく、被検ガスとの接触酸化が寄与していること示唆している。そのため、ガス感度の極大値については被検ガスによって異なっている。例えば、H_2 ではいずれのレセプターを担持した場合でも感度が大幅に向上しているが、C_3H_8 ではあまり向上しなかった。

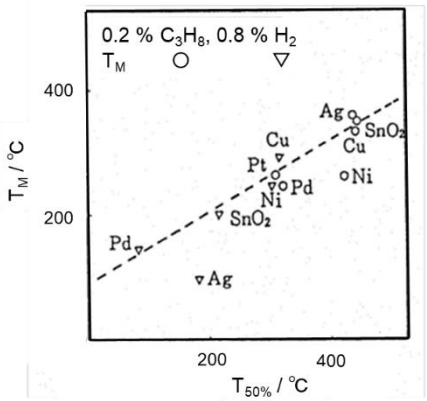
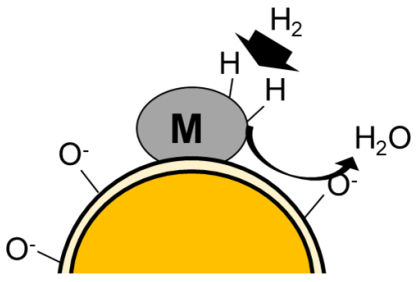
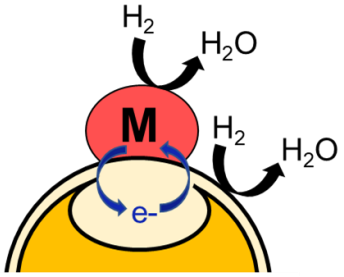


図 1.15. SnO_2 系ガスセンサの各種ガスの転化率 50 %となる温度(T_{50})と最大ガス感度を示す温度(T_M)との関係[36]

これまで、酸化物半導体の表面上に高い触媒活性を持つ貴金属や金属酸化物を担持することによる増感効果が研究されてきた。この増感効果の要因として、化学的増感効果と電子的増感効果の二つに分けることができる。まず、化学的増感効果のメカニズムは被検ガスがレセプター上で解離し、酸化物半導体表面にスピルオーバーすることで吸着酸素と反応する。もう一方の電子的増感効果は、レセプターと酸化物半導体の間で電子的な結合の変化が起きることで働く。例えば Pd の場合、空気中で酸化され p 型である PdO として存在するとされている。一方、H_2 や CO のような還元雰囲気中では還元され貴金属である Pd として存在するとされている。したがって、空気中では PdO(p 型)と SnO_2(n 型)の間で p-n 接合が形成され、PdO が強い電子受容体として働き、SnO_2 表面上の電荷密度を大幅に減少させ、電子空乏層が深くなる。一方で、還元性ガス中では PdO が貴金属 Pd の状態で存在するため p-n 接合がなくなり、電子受容体として働かなくなるため、電気抵抗値が大幅に減少する。つまり、Pd 担持では電子的増感効果の因子として、p-n 接合と PdO-Pd 間のレドックス特性に伴う 2 つの効果が考えられる。また、Goodman らは、Pd が酸化された PdO にメタンの酸化活性を促進する効果があると推測している[52]。このような、化学的、電子的増感効果についてまとめた表を以下に示す。

表 1.3. レセプターによる増感効果のモデル

増感効果	化学的	電子的
モデル		
貴金属の役割	スピルオーバー効果によるガスに対する触媒活性の向上	電子ドナーもしくはアクセプター
応答メカニズム	吸着酸素濃度の変化	貴金属のレドックス状態変化

1.4　貴金属触媒の担持法

1.4.1　担持法

1.3.3 で述べたように SnO_2 ガスセンサは貴金属などのレセプターを担持させることでセンサ特性を改善することができる。これは、レセプターの触媒活性や電気的性質により化学的もしくは電子的増感効果が働くからである。そのため、これらの効果を効率よく働かせるためには、担持状態の制御が重要になると考えられる。このような担持触媒を調製する方法として、含浸法や共沈法、沈着法、イオン交換法、吸着法などがある[38]。この中で、比較的簡易で一般的な担持法としては含浸法である。この方法は、金属塩を含む溶液に担体を含浸させて、ろ過や蒸発乾固で回収することにより担体表面上に担持する。しかし、含浸法では担体との結合力が弱いため、高担持量では凝集が起きやすく、レセプター粒子の分散性が低くなる。そのため、均一な高分散担持するには担持量を減らす必要がある。

ここで、均一な高分散担持が可能な担持法として、表面固定化法やコロイド吸着法などがあげられる。表面固定化法は、担体表面上の水酸基の反応性を利用して、金属イオン錯体を化学的に固定化する方法である[39,40,41]。加地らは、表面固定化法で調製した Pd 担持 SnO_2 は、含浸法で調製した触媒よりもはるかに高いプロピレン接触酸化活性を示すという報告をしている[42]。もう一つは、金属コロイド溶液を用いたコロイド吸着法である。この方法は、還元剤により貴金属塩溶液からコロイド粒子を形成し、担持と混合することで表面上に吸着させて担持する。中尾らは、コロイドの保護作用を持つ界面活性剤の存在下で貴金属塩を水素化ホウ素塩で還元し、安定な貴金属コロイド溶液を得られたと報告している[43]。

1.4.2　保護コロイド法の概要

前節で述べたコロイド法は、還元剤を用いることで貴金属塩を還元し、コロイド粒子が形成させる。この時、還元過程で核が発生し、成長することによって粒子が形成されていると考えられる。そのため、均一で微細な粒子を調製するには、核を同時に生成し、均一に成長させることが重要である。ここで、保護剤を用いることにより粒子の凝集を抑制するため、均一で微細な粒子を合成できると考えられる。このような保護剤を用いたコロイド粒子の調製法を保護コロイド法という。Baeza らは、添加させる還元剤及び保護剤の量を変えることで、粒径を制御できることを報告している[44]。また、Fukumi らは還元力が強い還元剤を用いることで粒径を小さくできることを報告している[45]。

これまでに、様々な還元剤や保護剤を用いることで貴金属ナノ粒子の調製法が数多く報告されている。一般的な方法としては、還元剤であるアルコール類

を分散媒としても用いるアルコール還元法である。保護剤としては、水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)やポリビニルアルコール(PVA)がよく使われる。この調製法では、再現性がよく保護剤を用いることで均一なナノ粒子を合成することが知られている。近年では、還元剤として水素化ホウ素塩がよく用いられている。水素化ホウ素塩である水素化ホウ素リチウムや水素化ホウ素ナトリウムは強力な還元剤であり、錯体を形成した金属イオンを容易に還元することができるため、様々な貴金属や保護剤に用いられている[46]。

1.4.3　保護コロイド法の応用例

保護コロイド法は、溶液中で生成する粒子がナノコロイドとして安定性が高く、担体表面上に吸着させることで担持させることが可能である。そこで、表に保護コロイド法を用いた担持触媒の調製例について示す[47,48,49,52,54]。

表 1.4. 保護コロイド法を用いた担持例

担持体-担体	還元剤	保護剤/界面活性剤	粒径	参照
Pd-MnO_2	ホルムアルデヒド	ポリビニルアルコール	2.2 nm	[47]
Pd-C	メタノール	メタノール	1.4 nm	[48]
Pt-Co_3O_4	ジエチレングリコール	ポリビニルピロリドン	3.3 nm	[49]
Au-SnO_2	$NaBH_4$	ポリビニルピロリドン	6 nm	[54]
Au-C	$NaBH_4$	ポリビニルアルコール	3.4 nm	[52]

1.5　本研究の目的

本研究では、加湿下におけるセンサ機能の向上とメカニズムの更なる理解を目的とし、Pd 担持による p-n 接合に着目した。Pd 担持した SnO_2 による耐湿性の向上に関する報告はいくつもある。しかし、Pd 担持によって耐湿性が改善されるメカニズムは明らかになっていない。そこで、SnO_2 と PdO の間で形成される p-n 接合に着目した。水蒸気に関わらず、Pd は空気中で酸化され p 型である PdO として存在しているため、n 型である SnO_2 と p-n 接合を形成する。被検ガス中では PdO が還元され、Pd として存在するので p-n 接合がなくなり、電気抵抗値が減少する。したがって、Pd を微分散担持し、p-n 接合のみでセンサ素子の電気抵抗を制御できれば、加湿下においても電気抵抗値を高く保つことができると考えられる。本研究では、Pd 粒子の担持法を検討し、Pd 粒子の担持量と分散状態を制御して、Pd 多量担持による耐湿性への効果を検証した。第 2 章では、センサ材料の調製とセンサ素子作製、物性評価の方法、センサ測定について説明する。第 3 章では、物性評価の結果と Pd の分散状態及び担持量がセンサ特性に与える影響について評価する。第 4 章は、センサ膜の膜厚と作動温度を制御してセンサ応答特性について評価する。第 5 章では本論文の総括を行い、最後に謝辞を述べる。

第 2 章
実験方法

2.1　緒言
2.2　試料調製
　2.2.1　SnO_2 の調製
　2.2.2　Pd 担持 SnO_2 の調製
　2.2.3　保護剤を用いた Pd 担持
2.3　センサ材料の物性評価
　2.3.1　 X 線回折法による化合物の同定
　2.3.2　波長分散型 X 線分析法による Pd の定量分析
　2.3.3　 X 線光電子分光分析法による組成分析
　2.3.4　窒素吸脱着法による比表面積測定
　2.3.5　レーザー顕微鏡によるセンサ素子の膜厚観察
　2.3.6　透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子観察
2.4　センサ素子作製
2.5　センサ特性評価
　2.5.1　電気抵抗値測定装置
　2.5.2　センサ素子の前処理
　2.5.3　ガスに対する応答特性評価
2.6　本章のまとめ

2.1 緒言

SnO_2 半導体ガスセンサの耐湿性を改善するために、レセプター担持や元素ドープが有効である。本研究室では、SnO_2 に貴金属である Pd を 0.5 mol%担持することで、湿度変化に対してほぼ一定のセンサ感度を示した。さらに、耐湿性を改善するためには、微細な状態で担持量を増やすことが考えられる。しかし、この担持法では 0.5 mol%以上の Pd を担持させることが困難な状態であった。そこで、本章ではセンサ特性の評価に用いる SnO_2 および Pd 担持 SnO_2 の調製法について述べる。また、調製した試料を用いた物性評価法およびセンサ測定方法について述べる。以下に、本研究で使用した試薬およびボンベ等について示す。

〇試料調製

・塩化スズ(Ⅳ)五水和物 (98 %) $SnCl_4・5H_2O$, FW=350.60, 富士フィルム和光純薬株式会社

・硝酸アンモニウム NH_4NO_3, FW=80.04, 富士フィルム和光純薬株式会社

・炭酸水素アンモニウム NH_4HCO, FW=79.06, 富士フィルム和光純薬株式会社

・酢酸パラジウム (98 %) $Pd(CH_3COOH)_2$, FW=224.51, 東京化成株式会社

・無水エタノール C_2H_5OH

〇センサ素子の作製

・アルミナ基板, 桜木理化学機械株式会社

・金ペースト, 田中貴金属工業株式会社

・α-テルピネオール 特級, 和光純薬工業株式会社

・過酸化水素水 (30 %) 特級, キシダ化学株式会社

〇センサ測定

・Air ボンベ G3

・O_2 ボンベ G1

・H_2 ボンベ（Air 希釈） 1000 ppm

・CO ボンベ（Air 希釈） 1000 ppm

2.2　試料調製

2.2.1　SnO_2 の調製

まず、半導体ガスセンサ材料として SnO_2 ナノ粒子を液相法により調製した。液相法は、核生成および成長を制御できるため、粒子の形態および分散性を容易に制御することができる。

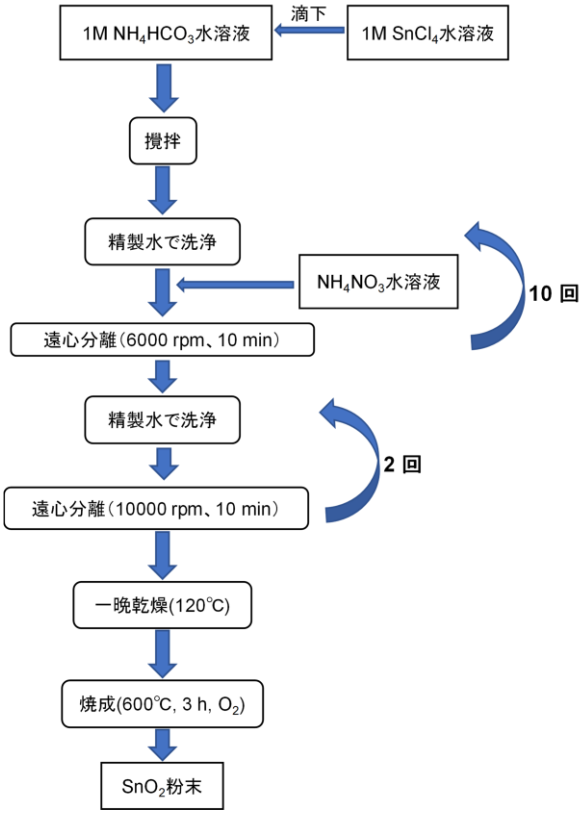


図 2.1. SnO_2 の調製方法

SnO_2 ナノ粒子の調製法のフローチャートを図 2.1 に示す。SnO_2 は、逆均一沈殿法を用いて調製した。まず、1.0 M 四塩化スズ五水和物($SnCl_4$・$5H_2O$)溶液中に 1.0 M 炭酸水素アンモニウム(NH_4NO_3)水溶液を攪拌しながら滴下し、α-スズ酸を沈殿させた。その後、1 時間攪拌を続け、十分反応させたのちに一晩放置し、上澄み液を取り除くことで沈殿物を得た。この沈殿物を遠心分離することで回収した。ここで、SnO_2 の調製で出発原料として塩化物を用いており、塩素を除去するために精製水で沈殿物を洗浄した。洗浄は、精製水で洗浄し、硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)を添加し、遠心分離(25°C, 6000 rpm, 10 min)を行った。遠心分離によって得られた上澄み液を回収し、硝酸銀を添加することで塩素イオンの除去を確認した。この操作を繰り返し行い、塩素イオンが十分に除去された沈殿物が得られた。この沈殿物を精製水のみで洗浄し、遠心分離(25°C, 10000 rpm, 10 min)することで硝酸アンモニウムの除去を行った。最後に、得られたゲルを 120°C で一晩乾燥させ、メノウ乳鉢で粉砕後、酸素流通下で 600°C、3 時間焼成させることで SnO_2 ナノ粒子が得られた。

2.2.2　Pd 担持 SnO_2 の調製

上記で調製した SnO_2 粉末と Pd コロイド溶液を混合させて、SnO_2 表面上に Pd を担持させた。Pd コロイド溶液は、弱い還元剤として働くエタノールを用いることで、Pd のコロイド状粒子を形成させた。ここで、Pd-SnO_2 の調製方法についてフローチャートを図 2.2 に示す。まず、無水エタノール中に任意量の酢酸パラ

ジウム($Pd(CH_3COO)_2$)を加えて 15 分間攪拌させた。このとき、溶液が透明な黄色から徐々に黒色になっていくのを確認できた。そして、Pd コロイド溶液中に調製した SnO_2 粉末を加え、1 時間攪拌させた。その後、溶液と混合させた粉末を吸引ろ過することで回収し、120°C で一晩乾燥させた。乾燥させた粉末をメノウ乳鉢で粉砕後、酸素流通下で 580°C、3 時間焼成させることで Pd-SnO_2 が得られた。

2.2.3　保護剤を用いた Pd 担持

次に、担持させる Pd の分散状態を向上させるために、Pd コロイド粒子の保護剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を用いた。ここで、PVP-Pd-SnO_2 の調製方法についてフローチャートを図 2.3 に示す。まず、60°C に加熱した無水エタノールと精製水の混合液中に PVP を溶解させ、酢酸パラジウムを添加し大気中で 3 時間、120°C で還流させることで、PVP-Pd コロイド溶液を調製した。得られたコロイド溶液中に SnO_2 粉末を混合させ、遠心分離(25°C, 10000 rpm, 10 min)し、120°C で一晩乾燥させた。乾燥後、メノウ乳鉢で粉砕し、酸素流通下で 580°C、3 時間焼成させることで PVP-Pd-SnO_2 が得られた。

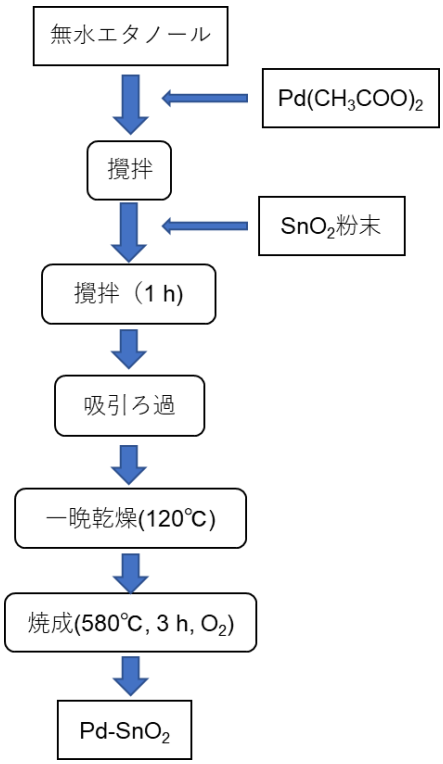


図 2.2. Pd-SnO_2 の調製方法

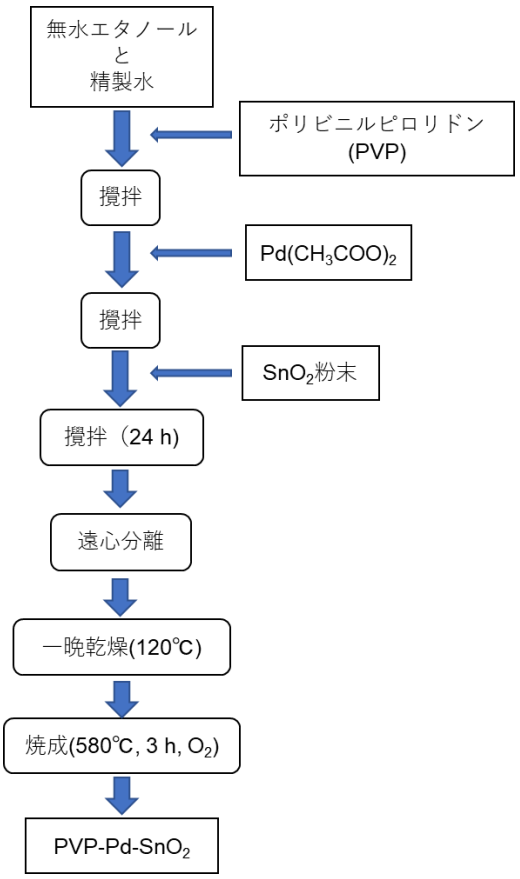


図 2.3. PVP-Pd-SnO_2 の調製方法

2.3 センサ材料の物性評価

2.3.1　X 線回折法による化合物の同定

X 線回折法により、調製した試料について化合物の同定を行った。X 線回折測定では、デスクトップ X 線回折装置(株式会社リガク, Mini Flex)を使用し、X 線源は CuKα 線を用いた。測定条件は、スキャンスピード：、スキャンステップ：、測定範囲：である。また、得られた XRD パターンについて化合物の同定を行った。

2.3.2　波長分散型 X 線分析法による Pd の定量分析

波長分散型 X 線分析法により、調製した試料の元素分析から Pd の担持量について評価した。波長分散型 X 線分析では、波長分散型蛍光 X 線分析装置(株式会社リガク,ZSX Primus Ⅱ)を使用した。Pd 担持量が既知の標準試料を調製し、検量線を作成することで Pd の定量分析を行った。

2.3.3　X 線光電子分光分析法による組成分析

X 線光電子分光分析法により、調製した試料の構成する元素の組成および化学結合状態について分析を行った。X 線光電子分光分析では、X 線光電子分光分析装置(株式会社島津製作所,ESCA-3400HSE)を使用し、X 線源は MgK_{α} 線を用いた。測定は、電子線電流：10 mA、加速電圧：10 kV で行った。

2.3.4　窒素吸脱着法による比表面積測定

窒素吸脱着法(BET 法)により、調製した試料の粒子の比表面積および細孔分布について評価を行った。窒素吸脱着測定では、BELSORP-mini(マイクロトラック・ベル社製)を用いた。調製した試料粉末を約 0.3 g 測定用のセルに入れ、前処理として 200°C に真空加熱した後、窒素パージをして窒素吸脱着測定を行った。

2.3.5　レーザー顕微鏡によるセンサ素子の膜厚観察

形状解析レーザー顕微鏡(KEYENCE, VK-X1000)を使用して、作製したセンサ素子について倍率を 400 倍で観察し、センサ膜の膜厚を評価した。また、金電極の構造解析について行った。

2.3.6　透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子観察

原子分解能分析電子顕微鏡(日本電子製,JEM-ARM200F)を使用して、加速電圧：200 kV で調製した試料の粒子を観察することで粒子径を評価した。

2.4　センサ素子作製

センサ素子の作製方法についてフローチャートを図 2.4 に示し、センサ素子の概略図について図に示す。センサ素子は、スクリーン印刷法で作製した。まず、アセトンを用いてアルミナ基板の表面上を洗浄し、100°C に設定した乾燥機で 30 分間乾燥させた。スクリーン印刷機により、アルミナ基板上に金ペーストをくし型状に塗布した。ここで、スクリーン印刷で用いたスクリーンは、線径：18 μm、メッシュ厚：30 μm、開口率：52%、電極間距離：90 μm のくし形電極用スクリーンを用いた。金ペーストを塗布した後、箱型電気炉で 850°C、3 時間焼成することで図 2.5 に示すような金電極付きアルミナ基板が得られた。

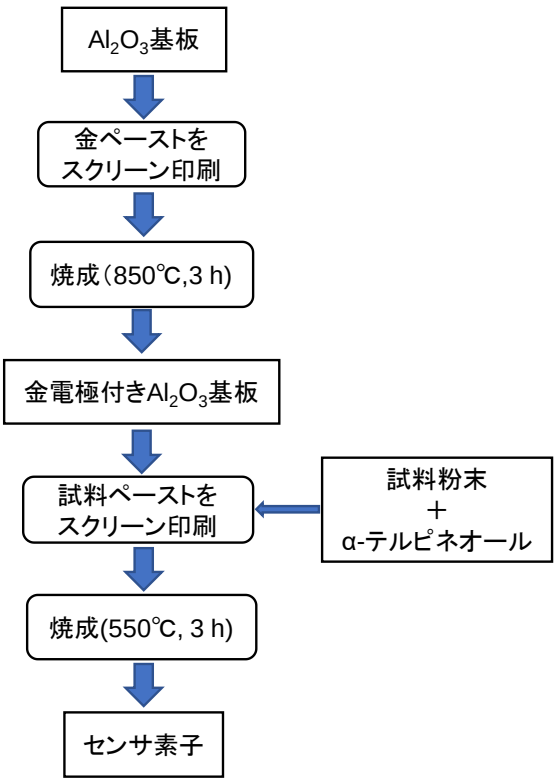


図 2.4. センサ素子の作製方法

次に、得られた金電極付きアルミナ基板をアルカリ洗浄することにより、表面上の有機物を除去した。アルカリ洗浄は、精製水に過酸化水素水(H_2O_2)を加え、金電極付きアルミナ基板を入れた。この混合液を 80°C まで加熱し、アンモニア水(NH_3aq)を加えた。このとき、金電極付きアルミナ基板から大量の泡が発生した。30 分間ほど放置した後、泡の発生が少なくなり、金電極付きアルミナ基板を取り出した。取り出した金電極付きアルミナ基板を精製水で軽くすすぎ、100°C に設定した乾燥機で 30 分間乾燥させた。次に、試料粉末を塗布するためにペーストを調製した。試料ペーストは、試料粉末と有機バインダーとして適量の α-テルピネオールを加えて、十分に混合させてペースト状にした。ここで、試料粉末 0.1 g に対して α-テルピネオールを 60 μL もしくは 240 μL 添加することで製膜される膜厚を制御した。洗浄させた金電極付きアルミナ基板上に試料ペーストをスクリーン印刷により塗布した。ここで、スクリーン印刷で用いたスクリーンは、線径：40 μm、メッシュ厚：80 μm、開口率：47%である。試料ペーストを塗布した後、センサ素子を 120°C、30 分間乾燥させ、白金線をリード線として取り付けた。ここで、白金線と金電極の導通を確保するために、接合部分に金ペーストを塗布した。センサ装置への取り付けは、装置とセンサ素子の

白金線同士をスポット溶接で接合した。その後、センサ装置の測定部である管状炉にセンサ素子を入れ、バインダー除去を行うために 250°C、3 時間、Air 流通下で仮焼成し、580°C、3 時間、Air 流通下で焼成した。

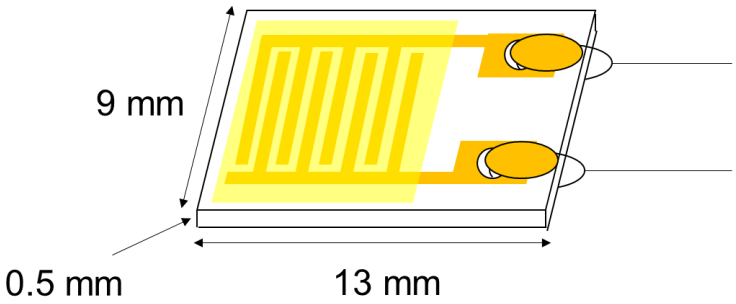


図 2.4. 金電極付きアルミナ基板

2.5　センサ特性評価

2.5.1　電気抵抗値測定装置

まず、センサ素子の電気抵抗値を測定するための電気回路図を図 2.5 に示す。印加電圧を 4 V にして、基準抵抗 R_1 にかかる電圧からセンサ素子の電気抵抗値を算出した。ここで、センサ抵抗 R_2 は、印加電圧を E、基準抵抗を r、基準抵抗にかかる電圧を V、センサ素子の抵抗を R_1 としたとき以下の式が成り立つ。この式より、センサ素子の抵抗 R_2 をそれぞれの値を代入することで算出した。

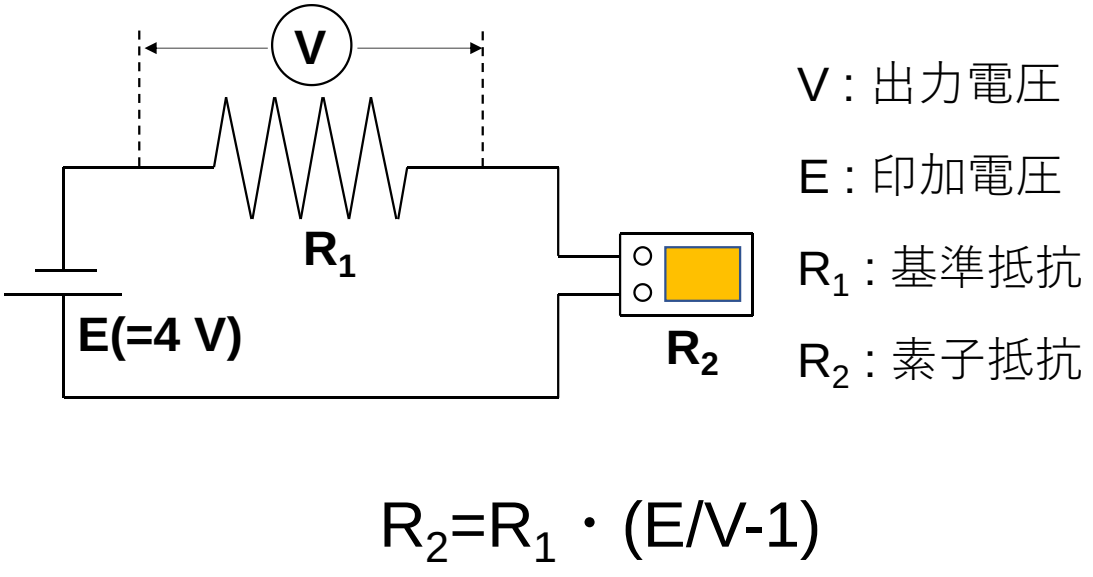


図 2.5. 電気抵抗値測定の電気回路図

次に、センサ測定装置の全体図を図 2.6 に示す。H_2 および CO に対する応答測定では、合成 Air ボンベ、H_2 ボンベおよび CO ボンベを使用し、ガス流量が 100 mL/min になるようにした。また、水蒸気濃度依存を測定するために、水蒸気を導入するバブリングと水蒸気センサを取り付けた。水蒸気量は、精製水にバブリングさせたガスとバブリングさせていないガスを混合することで制御した。このとき、精製水中に溶存する可能性がある H_2 および CO は、バブリングしないでセンサ装置内に導入した。水蒸気量は、水蒸気センサで相対湿度と温度を検出することで算出した。

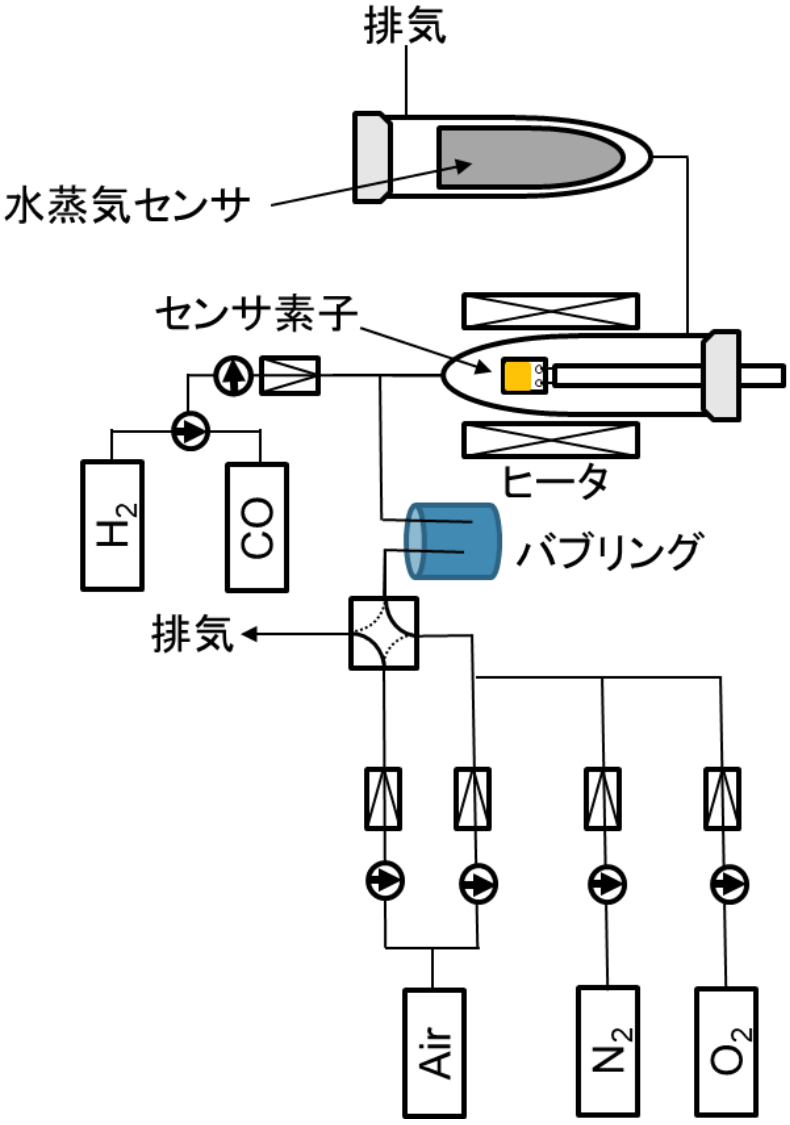


図 2.6. センサ装置概略路図

2.5.2　センサ素子の前処理

前処理時の温度変化について図 2.7 に示す。センサ素子は大気に曝すことで、大気中に含まれる水蒸気や可燃性ガス、二酸化炭素、窒素酸化物などが吸着し、電気的特性などが変化する。本研究では、単一ガスに対するセンサ応答特性を評価する。そのため、これらの吸着した不純物ガスを取り除く必要があり、センサ測定前に測定温度よりも高温に保持することで前処理を行った。ここで、前処理温度をあまりに高温にすると、SnO_2 格子内の酸素が脱離し、結晶構造が崩れ、エネルギー的に不安定になる。そこで、SnO_2 格子内の酸素が脱離する温度以下で前処理を行う必要がある。SnO_2 における TPD 測定結果より、600°C 付近から格子内の酸素が脱離していることが確認でき、前処理温度を 550°C とした。室温から 2°C /min で前処理温度である 550°C まで昇温し、3 時間保持した後、2°C /min で測定温度である 350°C まで降温した。

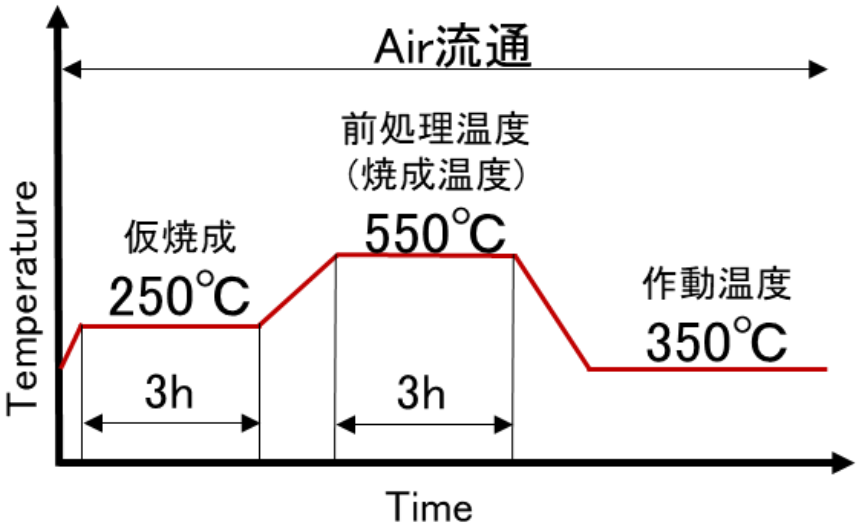


図 2.7. センサ測定の前処理条件

2.5.3　ガスに対する応答特性評価

半導体式ガスセンサは、空気中での電気抵抗値(R_a)と被検ガス中での電気抵抗値(R_g)の比を求めることでガスを検知する。ここで、被検ガスに対する感度 S は電気抵抗値 R_a と R_g の比(R_a/R_g)と定義する。また、本研究における被検ガスは H_2 および CO である。

本研究では、H_2 および CO に対する応答特性を評価した。センサ測定では、作動温度が、350°C、300°C、250°C で乾燥および湿潤雰囲気下で行った。このとき、H_2 および CO の濃度は 200 ppm である。Air ベースで 1000 ppm の H_2 もしくは、CO が含まれる混合ガスを合成 Air で希釈して、全流量が 100 mL/min になるように濃度を 200 ppm に調整した。水蒸気量は、バブリングしたガスと乾燥したガスの混合比を変えることで調整した。センサ測定では、水蒸気量を約 3.5 vol%、1.5 vol%、0.5 vol%に調整して湿潤雰囲気下とした。センサ測定条件をまとめたものを以下の表に示す。

表 2.1 センサ測定の条件

作動温度	350℃, 300℃, 250℃
被検ガス	H_2, CO
被検ガス濃度	200 ppm
ガス流量	100 mL/min
水蒸気量	0 vol% ~ 3.5 vol%
相対湿度(30°C)	0 % ~ 83 %

2.6　本章のまとめ

本章では、試料調製及び物性評価の方法、測定法について説明した。まず、センサ材料である SnO_2 及び Pd-SnO_2、PVP-Pd-SnO_2 の調製法について述べ、物性評価の方法について述べた。次に、これらの調製した材料を用いたセンサ測素子の作製法及びセンサ測定法について述べた。物性評価では、担持された Pd の状態ついて検討を行った。また、センサ測定では乾燥雰囲気下及び湿潤雰囲気下のセンサ応答特性を評価した。次章では、担持された Pd の分散状態及び担持量が異なる試料についてセンサ測定の結果を示す。

第 3 章
Pd の分散状態が加湿下における センサ特性に与える影響

3.1　緒言
3.2　Pd 担持 SnO_2 の分散状態の評価
　3.2.1　WDX 測定による Pd 担持量の評価
　3.2.2　XRD 測定による化合物の同定
　3.2.3　XPS 測定による組成の化学状態の分析
　3.2.4　窒素吸脱着測定による比表面積の評価
　3.2.5　TEM(STEM)による粒子観察と EDX 測定
3.3　Pd 担持 SnO_2 における焼成温度の検討
3.4　担持された Pd の分散性が加湿下で応答特性に与える影響
　3.4.1　Pd 分散性が Air 中の電気抵抗へ与える影響
　3.4.2　被検ガス中のセンサ感度
3.5　Pd 担持量がセンサ応答特性に与える影響
　3.5.1　Pd 担持量が Air 中の電気抵抗へ与える影響
　3.5.2　CO に対するセンサ感度
3.6 本章のまとめ

3.1 緒言

SnO_2 半導体ガスセンサは水蒸気が共存した場合、水分子が SnO_2 表面上に水酸基被毒するため、センサ特性が著しく低下する問題がある。これは、SnO_2 粒子表面上の酸素吸着サイトに水酸基が吸着し、吸着酸素量が減少するため、乾燥雰囲気下と比べて電子空乏層が減少するからである。これまでに Pd 担持によって、センサ応答特性の耐湿性が改善することは報告されてきた[53]。本研究では、Pd 担持によって形成された p-n 接合による電子空乏層の広がりに着目した。Pd を微分散担持し、p-n 接合のみでセンサ素子の電気抵抗を制御できれば、加湿下においても電気抵抗値を高く保つことができると考えられる。しかし、より多くの Pd を微細かつ高分散に担持する必要がある。先行研究で用いた含浸法[53]で Pd 担持すると、担持量を増やした場合に凝集してしまう問題があった。そこで、Pd の保護剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を用いた保護コロイド法に着目した。この方法では、PVP が Pd 粒子同士の凝集を抑制することができ、均一で分散性が高い担持が可能になる。本章では保護コロイド法を用いて担持法を改善し、多量な Pd の微分散担持を試みた。また、Pd 担持による p-n 接合の形成に着目し、加湿下で担持された Pd の分散状態がセンサ応答特性に与える影響について評価した。

3.2　Pd 担持 SnO_2 の分散状態の評価

3.2.1　WDX 測定による Pd 担持量の評価

・標準物質による検量線の作成

Pd の添加量を調整して標準試料 Pd/SnO_2 をつくり検量線を作製した。Pd-SnO_2 の検量線を図 3.1 に示す。また、調製した試料条件と測定結果について表 3.1 に示す。WDX 測定から得られた強度から Sn と Pd の X 線強度比を求め、Pd を添加した量でグラフを作成した。Pd 添加量に対して X 線強度比が直線的に増加する傾向が見られた。したがって、この検量線から得られた比例関係の式を用いて、調製した Pd 担持 SnO_2 の担持量を算出した。

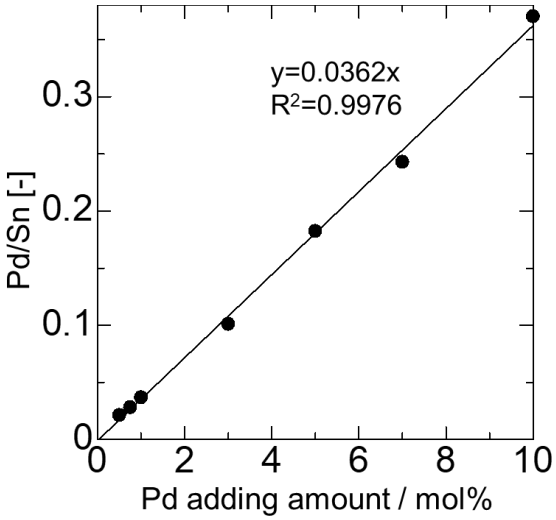


図 3.1. WDX 測定の Pd の検量線

表 3.1. WDX 測定による Sn と Pd の強度比

標準試料[mol%]	X線強度		強度比
	Sn	Pd	Pd/Sn
0.5	1362.053	28.961	0.021
0.75	1520.144	42.901	0.028
1.0	1433.285	52.8278	0.037
3.0	1368.162	138.3496	0.10
5.0	1375.585	250.8568	0.18
7.0	1384.841	336.3415	0.24
10.0	1320.762	489.0638	0.37

・コロイド法による Pd 担持 SnO_2 (Pd-SnO_2)

コロイド法を用いて Pd 粒子を合成し、コロイド溶液中の Pd 濃度を変化させて担持を行った。まず、保護剤を添加しないで調製した Pd-SnO_2 の担持量について評価する。図 3.2 にコロイド溶液中の Pd 添加量と担持量の関係について示す。また、Pd 添加量と担持量をまとめたものを表 3.2 に示す。Pd 添加量の増加に伴って担持量が増加し、直線的に増加する傾向が見られた。しかし、添加量に対して担持量が 3 割程に減少していることから、担体との結合力が弱く、吸引ろ過による洗浄の過程で Pd が取り除かれていると考えられる。しかし、コロイド溶液中の Pd 濃度を増加させることで、1 mol%以上の Pd を担持させることが可能であることがわかった。

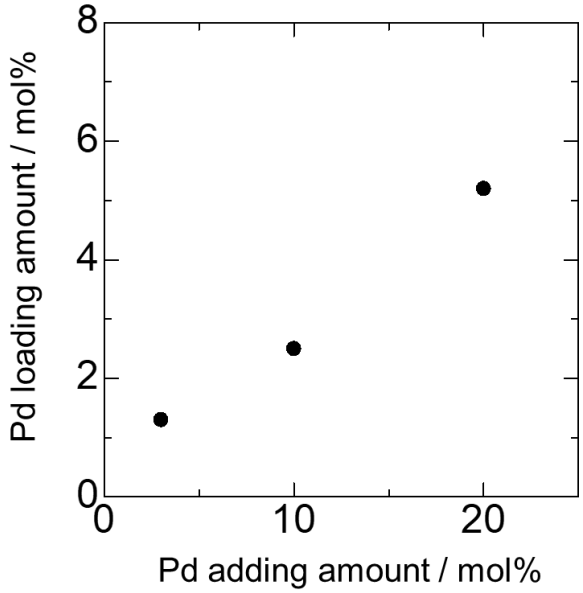


図 3.2. 調製した Pd-SnO_2 の Pd 担持量と添加量の関係

表 3.2. 調製した Pd-SnO_2 の Pd 担持量と添加量

試料	仕込み量[mol%]	担持量[mol%]
26	3	1.3
27	10	2.5
28	20	5.2

・保護コロイド法による PVP-Pd 担持 SnO_2 (PVP-Pd-SnO_2)

次に、保護コロイド法を用いて Pd 粒子を合成し、PVP-Pd コロイド溶液中の Pd 濃度を変化させて担持を行った。図 3.3 にコロイド溶液中の SnO_2 濃度と担持量の関係について示す。また、Pd 添加量と担持量をまとめたものを表 3.3 に示す。また、エタノール水のエタノール濃度は 70 wt%である。結果より、コロイド溶液中の SnO_2 濃度の増加に伴い、Pd 担持量が増加した。その際、溶液中の Pd 濃度には依存していないことがわかった。したがって、PVP を添加した場合では水とエタノール量が表面上への Pd の吸着に影響を及ぼしていることが考えられる。ここからの測定は、PVP を添加しない場合は試料番号 26 の担持量 1.3 mol%、PVP を添加した場合は試料番号 48 の担持量 1.0 mol%及び試料番号 53 の担持量 2.4 mol%の Pd 担持 SnO_2 について測定を行った。

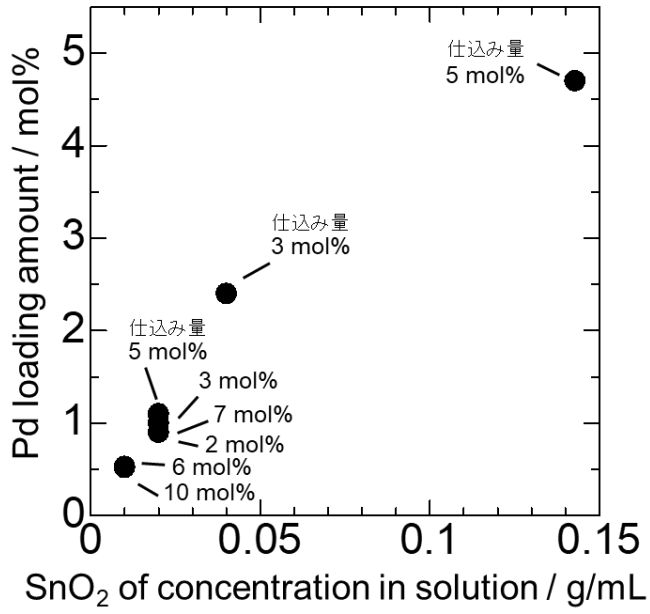


図 3.3. 調製した PVP-Pd-SnO_2 の Pd 担持量と溶液中の SnO_2 濃度の関係

表 3.3. 調製した Pd-SnO_2 の Pd 担持量と添加量

試料	溶液量[mL]	担持量[mol%]	Pd仕込み量[mol%]
49	100	0.53	6
50	100	0.52	10
47	50	0.90	2
48	50	1.0	3
51	50	1.1	5
52	50	1.0	7
53	25	2.4	3

3.2.2　XRD 測定による化合物の同定

次に、純粋な SnO_2 及び担持量 1.3 mol% Pd-SnO_2（1.3-Pd-SnO_2）、担持量 1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2(1.0-PVP-Pd-SnO_2)、担持量 2.4 mol% PVP-Pd-SnO_2(2.4-PVP-Pd-SnO_2)について XRD パターンを図 3.4 に示す。いずれの試料についてもルチル型 SnO_2 の XRD パターン(PDF: 16635)と一致した。一方、Pd を担持したいずれの試料についても Pd の XRD パターンは確認されなかった。これは、Pd 担持量が少なく、SnO_2 のピーク位置と重なっているからだと考えられる。また、Pd 担持した際にピークシフトが起きていないことから、SnO_2 表面上に Pd が担持されていることが示唆された。

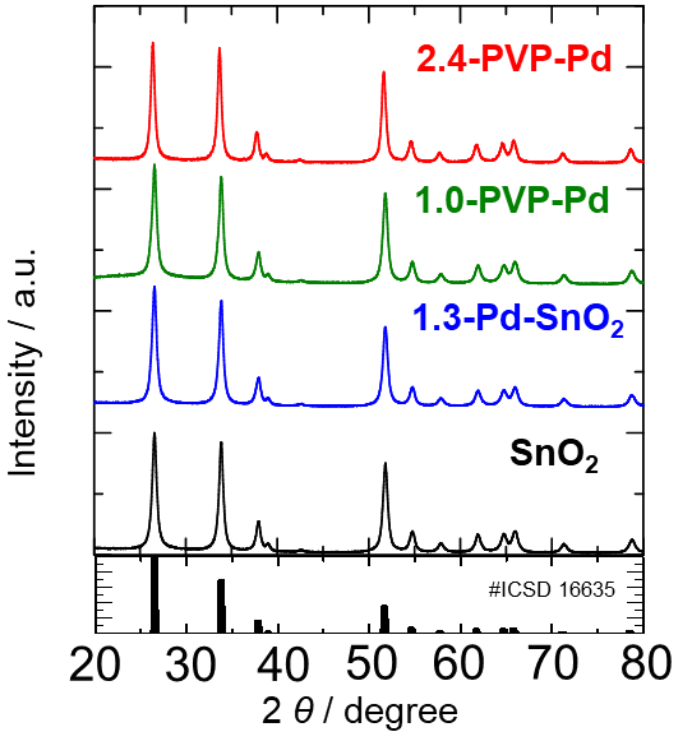


図 3.4. 各試料の XRD パターン

3.2.3　XPS 測定による組成の化学状態の分析

XPS 測定より、SnO_2、1.3-Pd-SnO_2、1.0-PVP-Pd-SnO_2、2.4-PVP-PdSnO_2 の Sn 及び Pd の化学状態を分析した。まず、各試料の Sn 3d スペクトルを図 3.5 に示す。測定結果より、Pd 担持することでスペクトルのシフトやピーク分離が見られなかった。したがって、Pd を担持した場合、Sn は担持前の SnO_2 と同じ化学状態であることが示唆された。

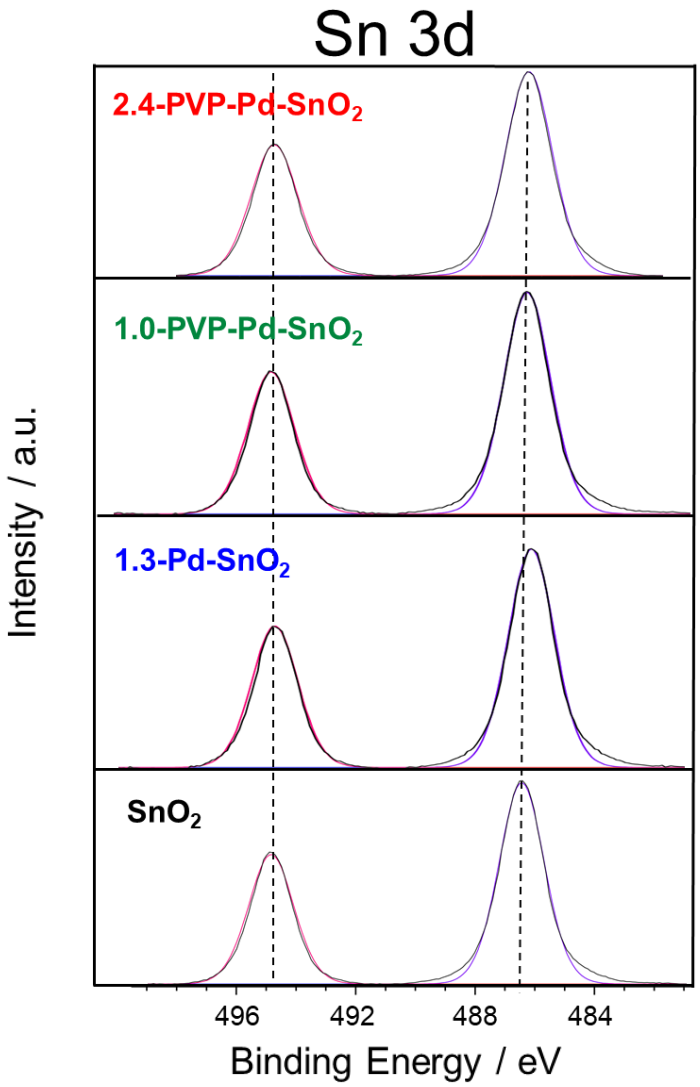


図 3.5. XPS 測定による各試料の Sn 3d スペクトル

次に、各試料の Pd 3d スペクトルを図 3.6 に示す。測定結果より、いずれの試料においても Pd スペクトルが高エネルギー側にシフトしており、Pd^{2+}及び Pd^{0} の二つのピークに分離できた。Pd^{2+}ピークは Pd が酸化された状態である PdO に由来するもので、Pd^{0} ピークは金属状態の Pd に由来するものである。したがって、担持された Pd が PdO と Pd が共存している状態であることが示唆された。また、XPS 測定は試料表面上の元素を分析している。つまり、これは Pd の表面上のみが酸化されて PdO となっていることが考えられる。

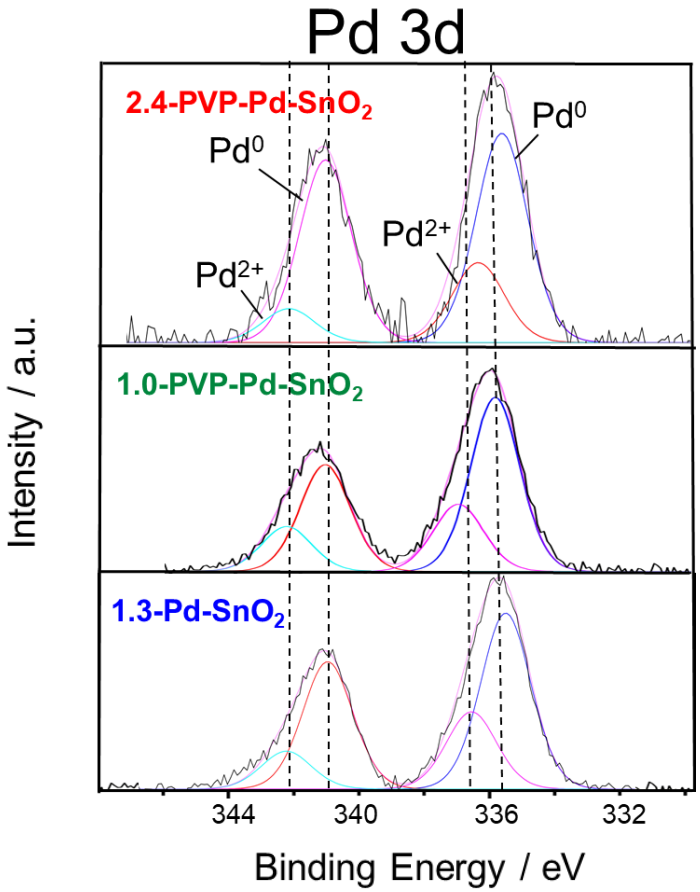


図 3.6. XPS 測定による各試料の Pd 3d スペクトル

3.2.4　窒素吸脱着測定による比表面積の評価

次に、窒素吸脱着測定より分析した細孔分布を図 3.7 に示し、BET 比表面積及び全細孔容積をまとめて表 3.4 に示す。細孔分布より、2.4-PVP-Pd-SnO_2 では細孔が大幅に減少していた。これは、Pd 担持量が増加したことで、SnO_2 粒子表面上だけでなく粒子同士の隙間にも Pd が担持されているからだと考えられる。BET 法により、得られた比表面積は Pd を担持することで増加する傾向が見られ、PVP を添加した 1.0-PVP-Pd-SnO_2 が最大の比表面積を示した。これらの結果より、Pd を担持することで増加する傾向が見られ、PVP を添加した 1.0-PVP-Pd-SnO_2 が最大の比表面積を示した。したがって、PVP を利用することで Pd が微分散担持できたと推測される。しかし、PVP を添加し担持量が増加した 2.4-PVP-Pd-SnO_2 では、比表面積が純粋な SnO_2 よりも小さくなった。これは、SnO_2 粒子の表面だけでなく隙間にも Pd が多く担持されているため、担持前の比表面積よりも低くなったと考えられる。

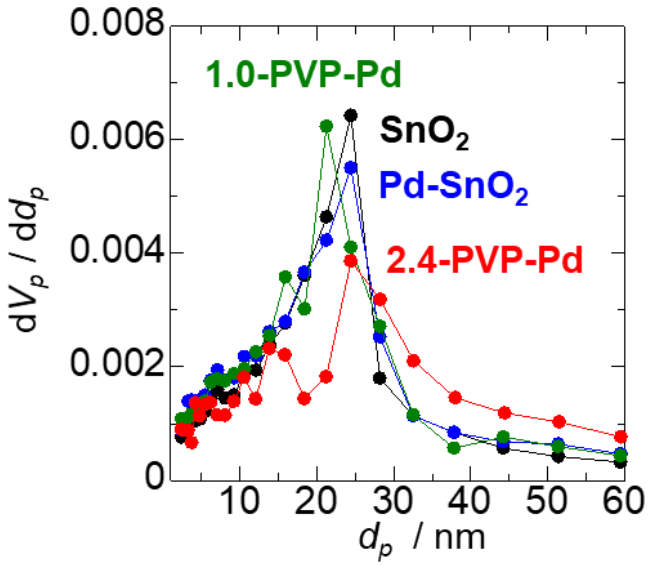


図 3.7. BJH 法による各試料の細孔分布

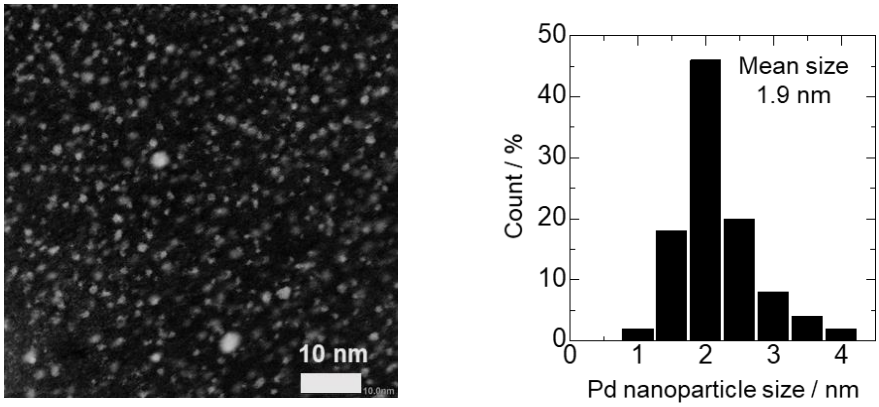
表 3.4.　各試料の BET 比表面積

試料	BET比表面積 [m^2/g]
SnO_2	23.9
Pd-SnO_2	24.5
1.0-PVP-Pd	25.3
2.4-PVP-Pd	22.4

3.2.5　TEM(STEM)による粒子観察と EDX 測定

第 2 章で 2 通りの方法を用いて、Pd コロイド溶液及び PVP-Pd コロイド溶液を調製した。Pd コロイド溶液中の Pd 粒子の TEM 画像と粒度分布をそれぞれ図 3.7(a)と図 3.7(b)に示す。また、図 3.8 と図 3.9 に Pd 粒子の別の TEM 画像を示す。図より、平均 2.0 nm 程の Pd 粒子を観察することができた。また、粒度分布から粒子の大きさが約 1 nm から約 4 nm の範囲で分布しており、微細な Pd 粒子を合成できていることがわかる。一方で、Pd 粒子が凝集している状態を確認することができた。これは保護剤を用いていない場合だと、粒子径が小さく表面エネルギーが高くなるため、凝集しやすくなっていると考えられる。

(a)



(b)

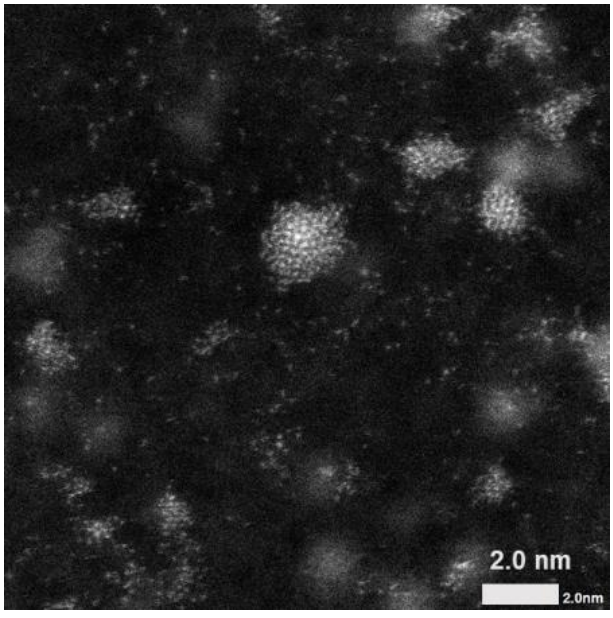


図 3.8. (a) Pd コロイド粒子の TEM 画像及び粒度分布, (b) 高倍率画像

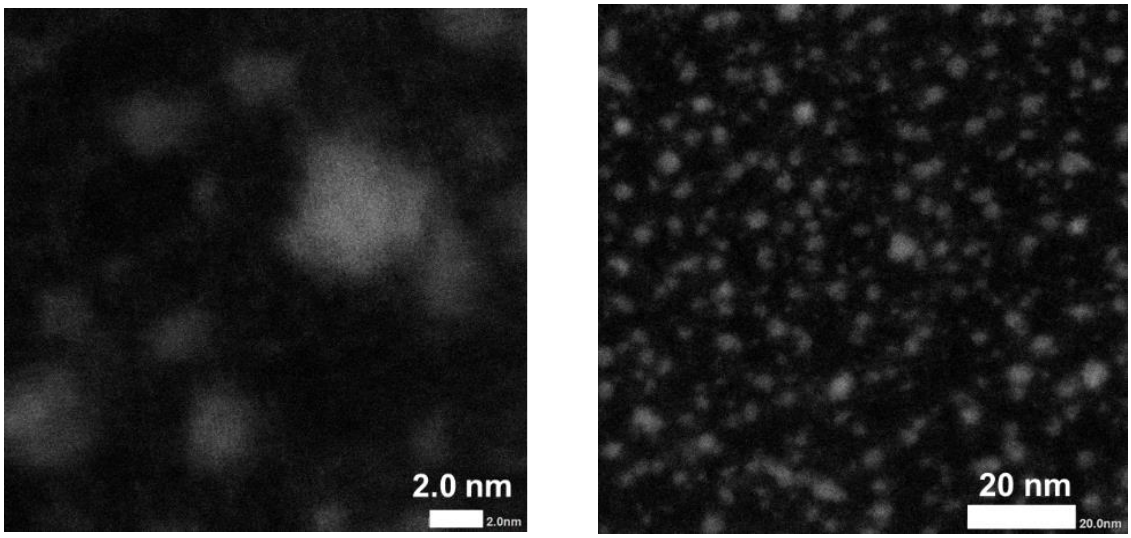


図 3.8.　Pd コロイド粒子の TEM 画像及び高倍率画像

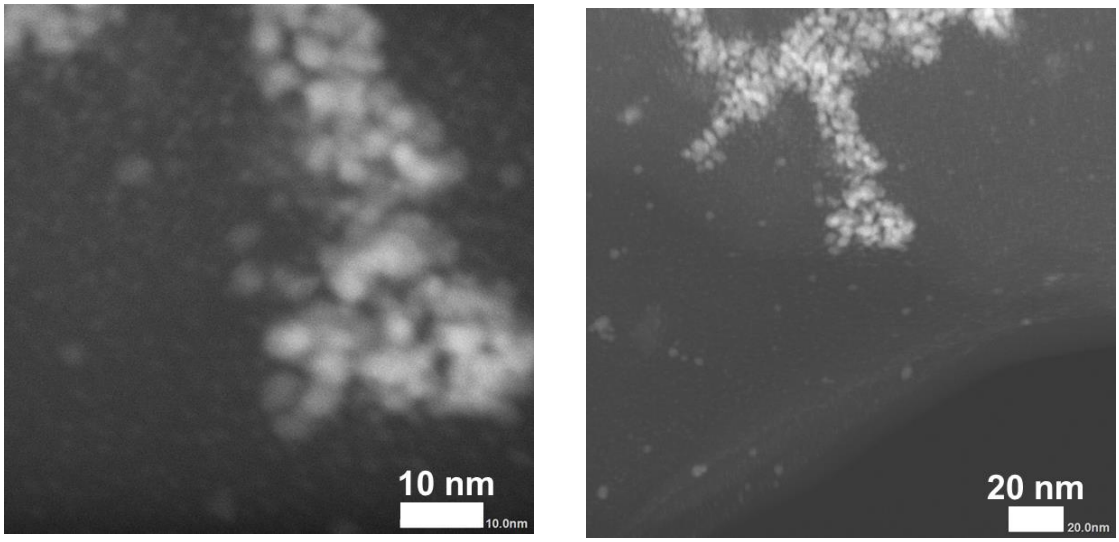
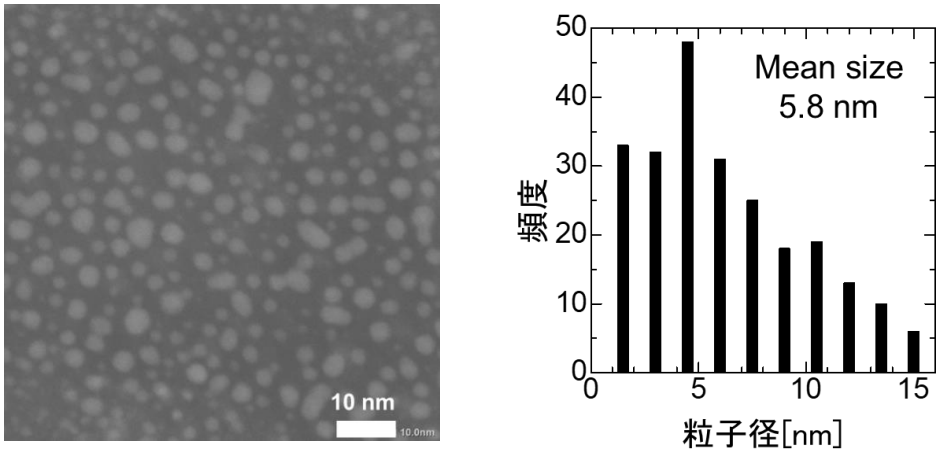


図 3.9.　凝集した Pd コロイド粒子の TEM 画像及び高倍率画

次に、PVP を添加した PVP-Pd コロイド溶液中の Pd 粒子の TEM 画像と粒度分布をそれぞれ図 3.10(a)と図 3.10(b)に示す。また、図 3.11 と図 3.12 に Pd 粒子の別の TEM 画像を示す。この時、Pd コロイド溶液は PVP の存在下でエタノールに酢酸パラジウムを加えて 30 分間攪拌したコロイド溶液である。図より、1 nm から 8 nm の粒子径が確認でき、PVP を添加していない Pd 粒子と比較して粒度分布が広く、粒子径が大きかった。これは、Pd 粒子表面上の PVP が十分に除去されていないことが考えられる。そのため、Pd 粒子の表面構造がはっきりと観察できずに、ぼやけた像が観察された。得られた PVP-Pd コロイド粒子を洗浄した後で、TEM 観察をすることで粒子を明確に観察することができると考えられる。しかし、凝集している粒子を確認できなかったため、保護剤である PVP が粒子の凝集を抑制していることが考えられる。

(a)



(b)

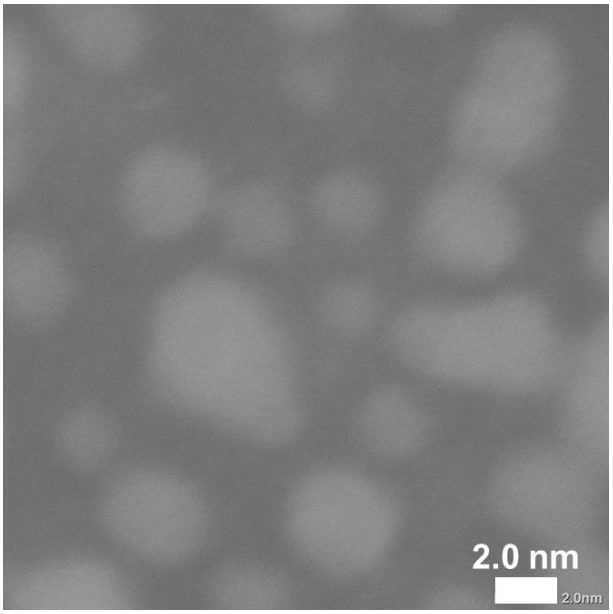


図 3.10. (a) PVP- Pd コロイド粒子の TEM 画像及び粒度分布, (b) 高倍率画像

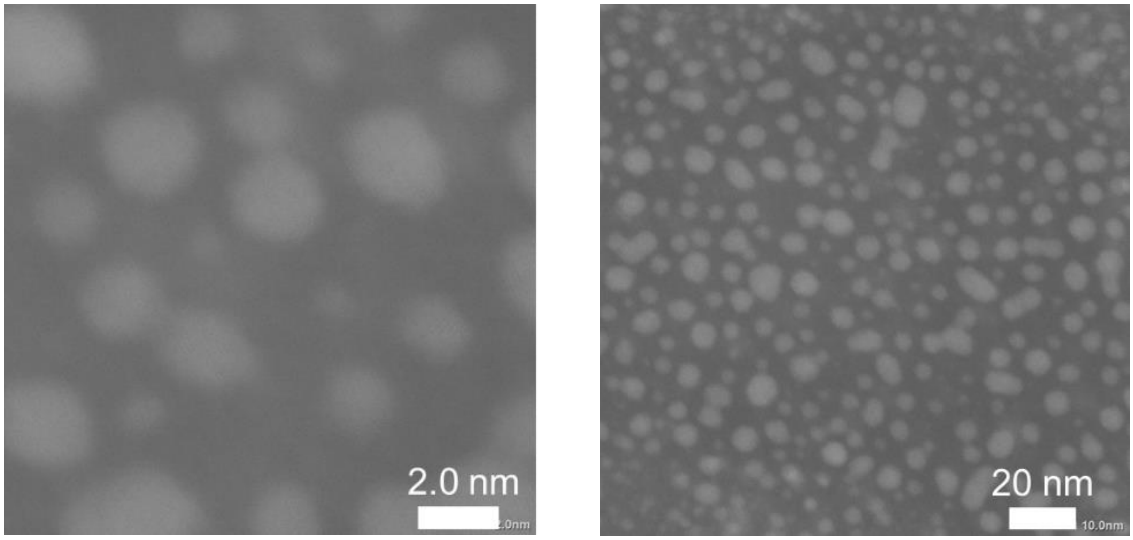


図 3.11. PVP-Pd コロイド粒子の TEM 画像及び高倍率画像

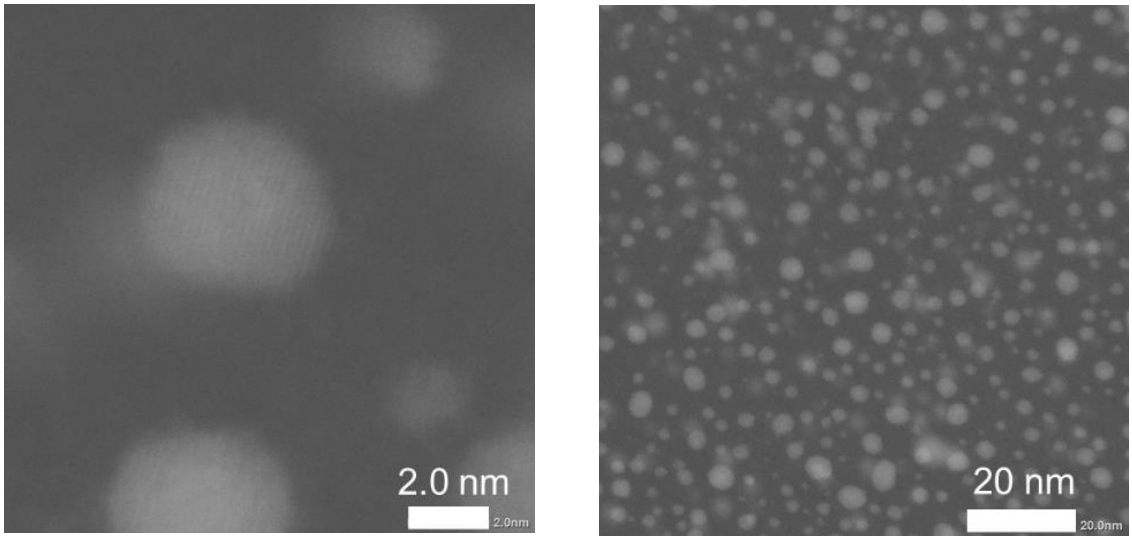


図 3.12. 別ヶ所の PVP-Pd コロイド粒子の TEM 画像及び高

次に、逆均一沈殿法を用いて調製した SnO_2 と Pd 担持後の SnO_2 について TEM 観察を行った。純粋な SnO_2 の TEM 画像を図 3.13 と図 3.14 に示す。図より、SnO_2 の粒径が 15 nm 程であることが確認できた。また、SnO_2 粒子同士が凝集している状態であることがわかった。一方で、この SnO_2 粒子を用いて、先ほどの Pd コロイド溶液と混合させ、Pd 担持 SnO_2 を調製した。しかし、TEM 観察では Sn と Pd の原子量が近く、明暗の区別がつきにくいため、担持された Pd の粒子を確認することができなかった。そこで、EDX 測定によって Pd の元素分析を行った。

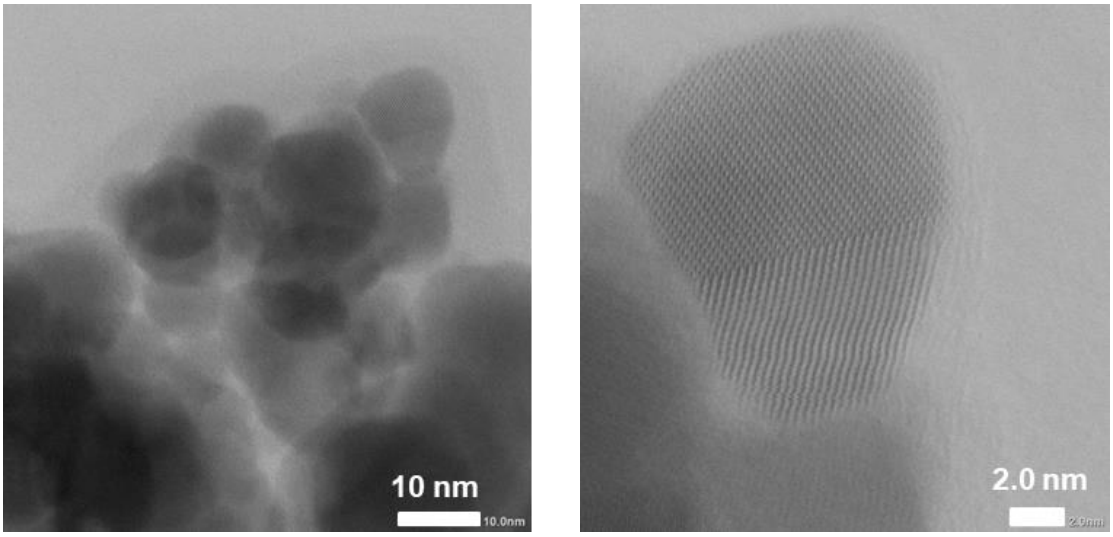


図 3.13. SnO_2 粒子の TEM 画像及び高倍率画像

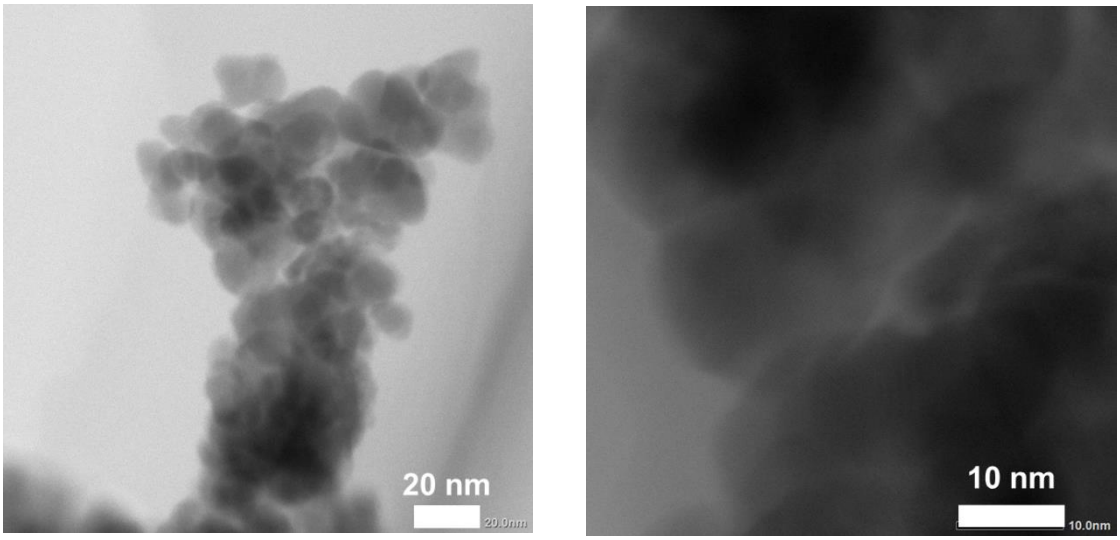


図 3.14. SnO_2 粒子の別 TEM 画像及び高倍率画像

次に、2.2.2 で述べた方法で調製した 2.5mo% Pd-SnO_2 の元素分析を行った。図 3.15 に観察した全体像を示し、図 3.16 に他元素同時マッピングの結果を示す。元素分析より、Pd 粒子由来のマッピングを確認することができた。TEM 画像より、Pd 粒子の粒径が約 5 nm と見積もることができ、コロイド溶液中の Pd 粒子よりも大きかった。これは、乾燥や焼成時に担体である SnO_2 との結合力が弱いため、Pd 粒子同士が凝集したからだと考えられる。

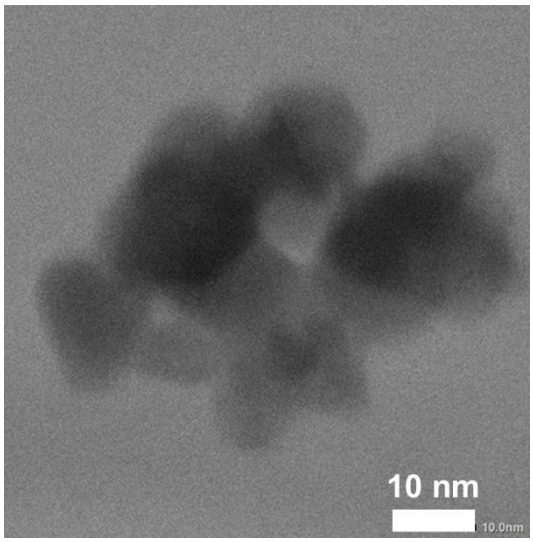


図 3.15. EDX 測定した SnO_2 粒子の全体像

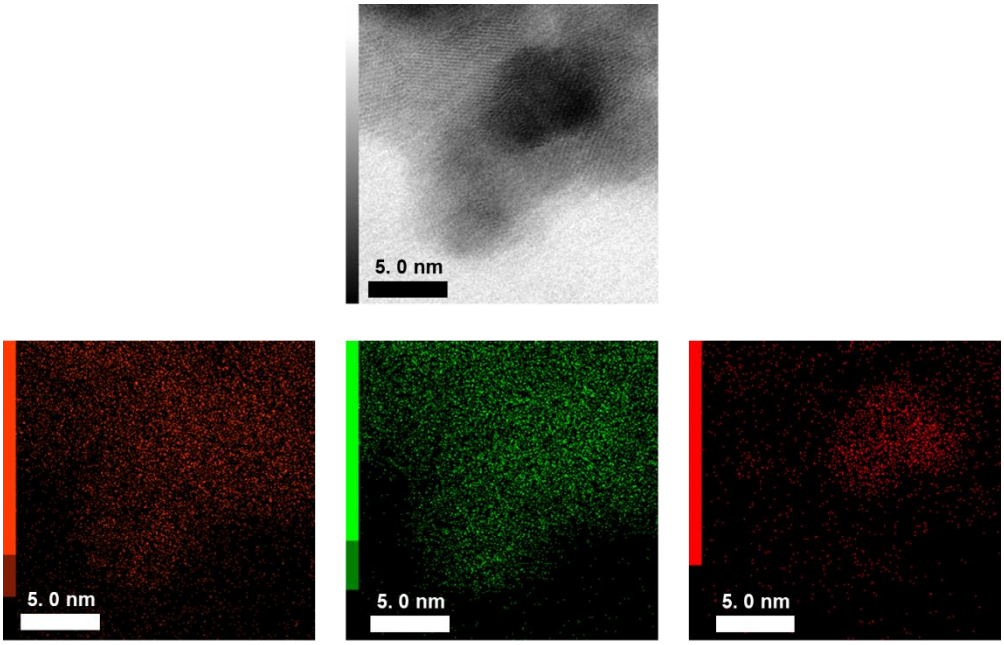


図 3.16. EDX 測定による他元素マッピング画像

3.3　Pd-SnO_2 における焼成温度の検討

焼成温度が異なる Pd-SnO_2 を用いて電気的特性評価を行った。Pd-SnO_2 は 2.2.2 で述べた方法で調製し、酸素雰囲気下で 580°C もしくは 500°C 焼成した試料粉末を用いた。図 3.17 に作動温度 350°C における Air 中電気抵抗値と水蒸気量の関係について示す。測定結果より、焼成温度が低い Pd-SnO_2-500 は乾燥雰囲気下で SnO_2 センサの電気抵抗値と同程度であり、焼成温度が高い Pd-SnO_2-580 が最も高い電気抵抗値を示した。これは、高い温度で焼成することで Pd と SnO_2 間の接合部の面積が大きくなり、p-n 接合による電子の移動可能な経路が増えたからだと考えられる。そのため、Pd-SnO_2-580 では多くの電子が移動でき、粒子表面の電荷密度が大幅に減少したため、電子空乏層が深いため高い電気抵抗値を保っていると考えられる。一方で、加湿下では焼成温度に関わらず、SnO_2 センサと比較して水酸基被毒を抑制した。これは、焼成温度が低い場合でも p-n 接合が形成されているためと考えられる。これらの結果より、高い焼成温度の方が p-n 接合による効果を効率的に利用できることが示唆された。したがって、Pd-SnO_2 及び PVP-Pd-SnO_2 の焼成温度を 580°C に設定した。

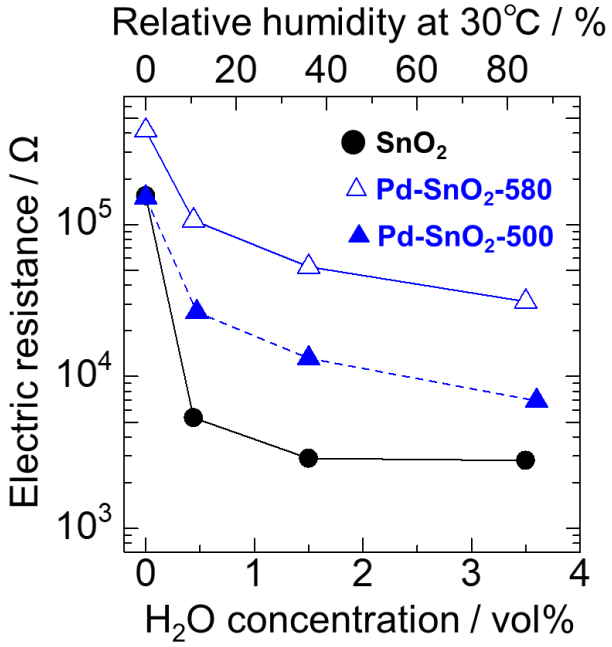


図 3.17. 焼成温度が異なる Pd-SnO_2 の作動温度 350°C における Air 中電気抵抗値と水蒸気量の関係

3.4　担持された Pd の分散性が加湿下で応答特性に与える影響

本節では、担持された Pd の分散性が加湿下のセンサ応答特性に与える影響について調査した。そこで、前節で物性評価を行った SnO_2 及び担持量 1.3 mol%Pd-SnO_2（1.3-Pd-SnO_2）、担持量 1.0 mol%PVP-Pd-SnO_2(1.0-PVP-Pd-SnO_2)について電気的特性評価を行った。

3.4.1　Pd 分散性が Air 中の電気抵抗へ与える影響

作動温度 350°C における、SnO_2 及び 1.3 mol% Pd-SnO_2、1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2 センサの Air 中電気抵抗値と水蒸気濃度の関係を図 3.18(a)に示す。この時、乾燥雰囲気下に対する加湿下の電気抵抗値の変化率を図 3.18(b)に示す。SnO_2 センサでは微量の水蒸気導入によって著しい電気抵抗値の減衰が見られた。一方で 1.3-Pd-SnO_2 及び 1.0-PVP-Pd-SnO_2 センサでは、この減衰が抑制傾向にあることがわかった。PVP の有無を比較すると、1.0-PVP-Pd-SnO_2 センサにおいて抑制傾向がより顕著であった。これは、保護コロイド法を用いることで Pd が微分散担持され、センサ電気抵抗における p-n 接合の影響が大きくなっているためと考えられる。また、電気抵抗値の変化率は 1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2 センサが最も小さかった。これは、Pd 微分散担持によって、吸着酸素よりも p-n 接合による電子空乏層の広がりが多くなっているからだと考えられる。

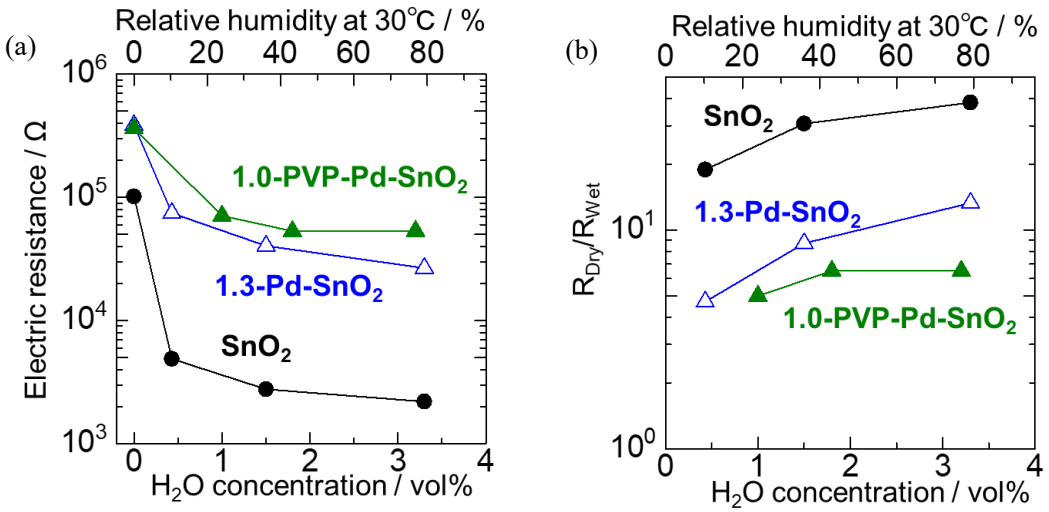


図 3.18. 作動温度 350°C における(a) 分散状態が異なる Pd 担持 SnO_2 の電気抵抗値と水蒸気量の関係, (b)乾燥雰囲気下に対する加湿下の電気抵抗値が変化した割合

3.4.2　被検ガス中のセンサ感度

次に、200 ppm H_2 共存下におけるセンサ感度の水蒸気濃度依存性について図 3.19(a)に示す。また、図 3.19(b)に 200 ppm CO に対するセンサ感度と水蒸気濃度依存性について示す。これらの結果より、H_2 及び CO 共に SnO_2 センサの場合では著しいセンサ感度の減衰が見られた。一方、Pd 担持 SnO_2 センサではこの水酸基被毒の効果が低減することが示唆された。ここで、Pd を微分散担持した 1.0-PVP-Pd-SnO_2 センサでは、H_2 及び CO 共に乾燥雰囲気から高湿度下までセンサ感度の変化が一定になることが示唆された。また、加湿下では微分散担持した 1.0-PVP-Pd-SnO_2 が最も高いセンサ感度を示した。これは、加湿下において安定したセンサ感度を得るためには、Pd の微分散担持が有効であることが示された。一方で、乾燥雰囲気下で微分散担持された PVP-Pd-SnO_2 のセンサ感度の方が低くなった。これは、微分散担持されたことで燃焼活性が高いため、センサ膜表面上での反応が起きていることが考えられる。したがって、ガスが膜内部で拡散しなくなり、膜全体で効率よく電気抵抗値が減少しないからだと考えられる。

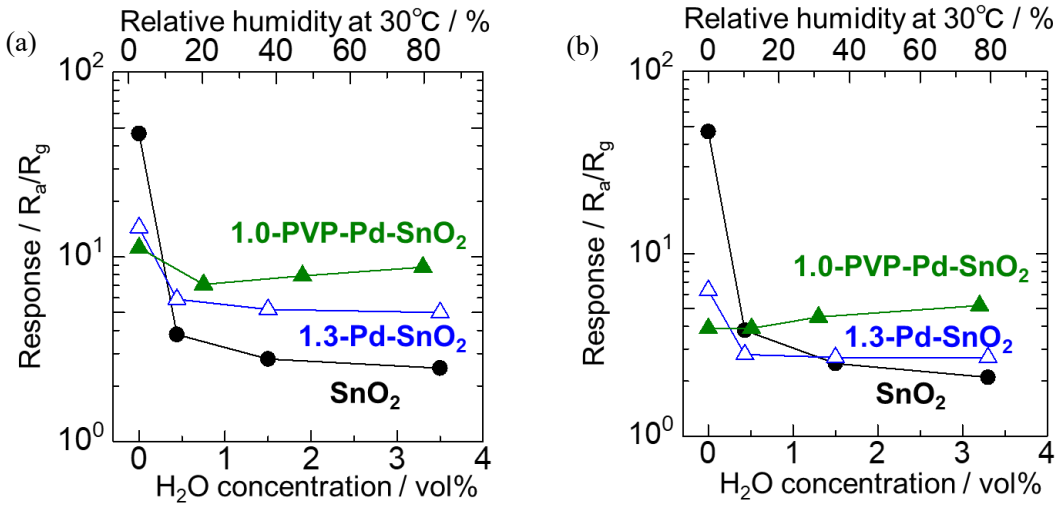


図 3.19. 作動温度 350℃ における分散状態が異なる Pd 担持 SnO_2 の(a) 200 ppm, H_2 に対するセンサ感度と水蒸気量の関係, (b)200 ppm, CO に対するセンサ感度と水蒸気量の関係

3.5　Pd 担持量がセンサ応答特性に与える影響

本節では、保護コロイド法による微分散担持の影響を更に調べるために、Pd 担持量の効果について検討した。そこで、担持量 1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2（1.0-PVP-Pd-SnO_2）、担持量 2.4 mol% PVP-Pd-SnO_2(2.4-PVP-Pd-SnO_2)について電気的特性評価を行った。

3.5.1　Pd 担持量が Air 中の電気抵抗へ与える影響

作動温度 350°C において、1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2 及び 2.4 mol% PVP-Pd-SnO_2 センサの Air 中電気抵抗値と水蒸気濃度の関係を図 3.20(a)に示す。この時、乾燥雰囲気下に対する加湿下の電気抵抗値の変化率を図 3.20(b)に示す。結果より、Pd 担持量を増大することで、高い電気抵抗値を保持でき、水酸基被毒による電気抵抗値の減少を更に抑制することが示唆された。また、加湿下において 2.4-PVP-Pd-SnO_2 の電気抵抗値変化が最も小さかった。したがって、より多くの Pd を微分散担持することで、水酸基被毒を抑制することがわかった。

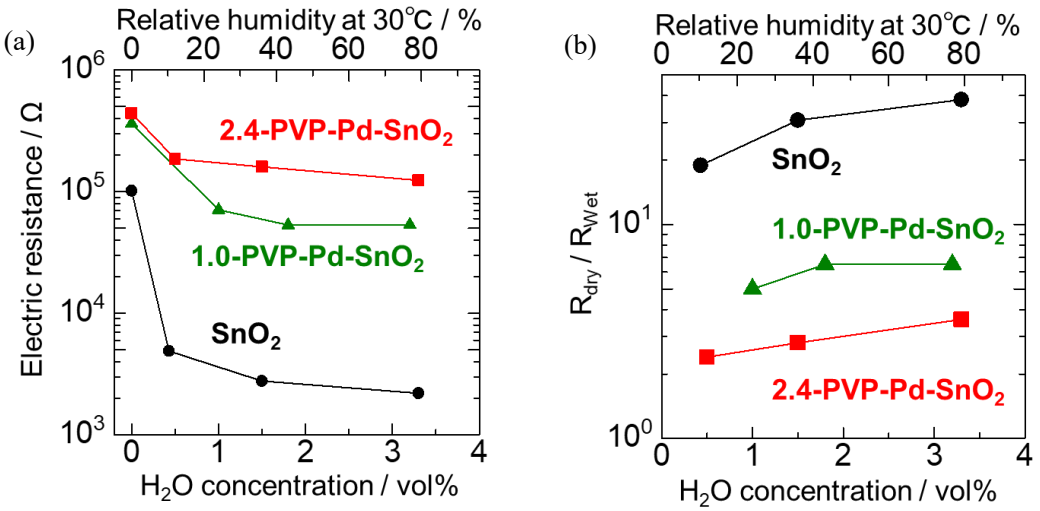


図 3.20. 作動温度 350°C における担持量が異なる PVP-Pd 担持 SnO_2 の(a) Air 中電気抵抗値と水蒸気量の関係, (b) 乾燥雰囲気下に対する加湿下の電気抵抗値が変化した割合

3.5.2　CO に対するセンサ感度

次に、担持量を変化させたときの 2 つのセンサ素子において 200 ppm CO に対してセンサ測定を行った。350°C において、1.0 mol% PVP-Pd-SnO_2 及び 2.4 mol% PVP-Pd-SnO_2 センサの CO に対するセンサ感度と水蒸気濃度の関係を図 3.21 に示す。先ほどの 3.4.1 で述べたように担持量が多い 2.4-PVP-Pd-SnO_2 では、水蒸気が電気抵抗値に及ぼす影響を抑制できたにも関わらず、担持量が少ない 1.0-PVP-Pd-SnO_2 が高いセンサ感度を示した。したがって、加湿下における電気抵抗値の安定性とセンサ感度が両立できない結果となった。これは、2.4-PVP-Pd-SnO_2 の方が Air 中で高い電気抵抗値を保っていたことから、CO との燃焼反応による電気抵抗値の減少が起因していると考えられる。これまでに、センサ膜の薄層化により、ガス拡散性を向上することが高感度化に有効と報告されている[50]。これは、ガスが膜内部にまで拡散し、膜全体で燃焼反応が起きるため効率的な電気抵抗値の減少をもたらすからである。Pd は CO 酸化触媒として機能するため、担持量が増大すると被検ガスが膜表面で燃焼し、ガス拡散性が低下する。したがって、今回作製した 2.4-PVP-Pd-SnO_2 においてもガス拡散性がセンサ感度に寄与していると考えられる。そこで、次章では Pd 担持量増加により、センサ感度が低下したことについて検討するためにガス拡散性とセンサ感度の関係について検証する。

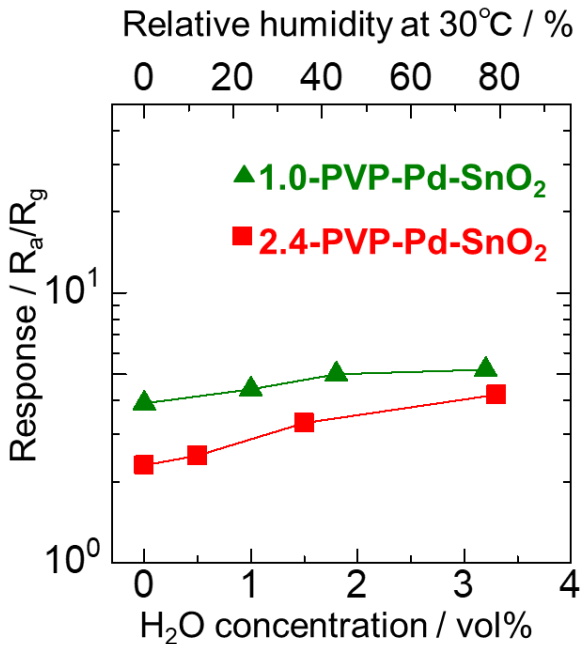


図 3.21. 作動温度 350°C で担持量が異なる PVP-Pd 担持 SnO_2 の 200 ppm, CO に対するセンサ感度と水蒸気量の関係

3.6 本章のまとめ

本章では、担持された Pd の分散状態と担持量を制御して、加湿下におけるセンサ応答特性を検討した。その結果、PVP を添加した PVP-Pd-SnO_2 が最大の比表面積を示し、PVP を利用することで Pd が微分散担持できたと推測された。電気的特性評価では Pd が微分散状態にすることで、水蒸気による電気抵抗値の減少抑制効果がより顕著であった。これは、保護コロイド法を用いることで Pd が微分散担持され、センサ素子電気抵抗における p-n 接合の影響がより大きくなっているためと考えられる。また、担持量を増加させることで、水酸基被毒による電気抵抗値の減少を更に抑制できることがわかった。したがって、より多くの Pd を微分散担持することで、水酸基被毒を抑制できることがわかった。しかし、担持量が少ない 1.0-PVP-Pd-SnO_2 が高いセンサ感度を示した。すなわち、電気抵抗値の安定性とセンサ感度が両立できない結果となり、想定していたモデルと一致しないことがわかった。そこで、第 4 章では Pd 担持量増加により、センサ感度が低下した理由について考察し、ガス拡散性に注目した。

第 4 章
ガス拡散性がセンサ感度に与える影響

4.1　緒言
4.2　センサ素子の構造の評価
　4.2.1　櫛型金電極の構造観察
　4.2.2　センサ素子の膜厚観察
4.3　SnO_2 の CO に対するセンサ応答特性の膜厚依存
4.4　CO 対するセンサ感度の作動温度及び膜厚の依存性
4.5　各作動温度における CO に対するセンサ応答特性
　4.5.1　Air 中の電気抵抗値
　4.5.2　CO に対するセンサ感度
4.4　本章のまとめ

4.1　緒言

本章では、3 章で電気的特性評価を行った担持量が異なる PVP-Pd-SnO_2 を用いて作製した膜厚が薄いセンサ素子のガス検知特性を評価した。センサ膜の膜厚及び作動温度を変えることで、被検ガスのガス拡散性がセンサ応答特性に与える影響について検討した。

4.2　センサ素子の構造の評価

4.2.1　櫛型金電極の構造観察

櫛型金電極は、2.4 で述べた方法でスクリーン印刷により作製した。レーザー顕微鏡により、塗布し焼結された金電極の構造について観察した。ここで、作製した櫛型金電極の金ペーストの観察画像を図 4.1 に示す。また、アルミナ基板上にある青の領域を基準面とし、センサ膜 3 ヶ所で倍率を 400 倍にして詳細な観察を行った。この時、各センサ素子における膜の平均膜厚を表 4.1 に示す。測定結果より、金ペーストの間隔は平均 88 μm で、厚さは約 4.5 μm であった。

表 4.1. 金電極の平均厚さ及び間隔

記号	平均厚さ[μm]	平均間隔[μm]
a	5.0	85
b	4.0	98
c	4.6	81

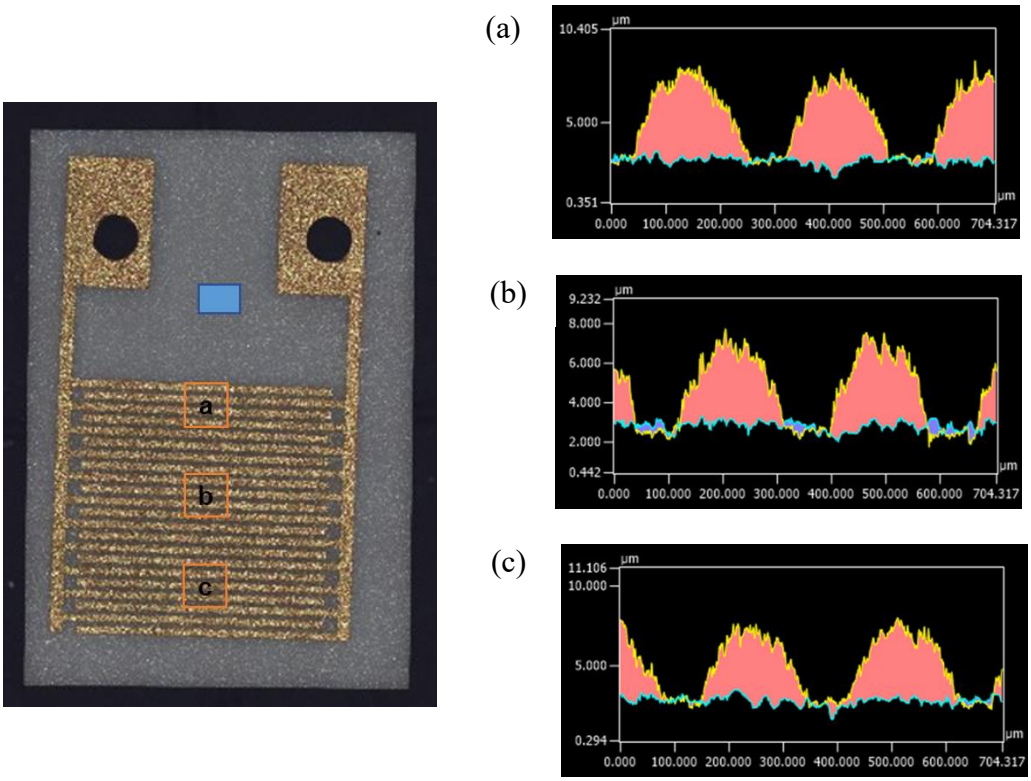


図 4.1. レーザー顕微鏡による金電極の構造

4.2.2　センサ膜の膜厚観察

櫛型金電極付きアルミナ基板に試料ペーストを塗布して、焼成させた後のセンサ素子について膜厚を評価した。センサ素子の膜厚は、有機バインダーであるα-テルピオーネの量を変えることで最適な条件を調査した。本研究では、試料粉末 0.1 g に対してα-テルピオーネの量を 60 µL もしくは 240 µL の 2 つの条件で試料ペーストを調製し、膜厚が異なるセンサ膜を作製した。まず、α-テルピオーネの量を 60 µL にした場合のセンサ素子について、観察したセンサ膜の膜厚を図 4.2 に示す。この時、アルミナ基板上の青の領域を基準面として、センサ膜の 3 ヶ所で膜厚を測定し、平均膜厚をまとめて表 4.2 に示す。測定結果より、センサ膜の膜厚は平均 30 µm 程であった。また、センサ膜は平らになっていなかった。これは、調製したペーストの粘度が高かったため、用いたスクリーンのメッシュ跡が残ったことが原因だと考えられる。

表 4.2 センサ膜の平均膜厚

記号	平均膜厚[µm]
a	27
b	30
c	31

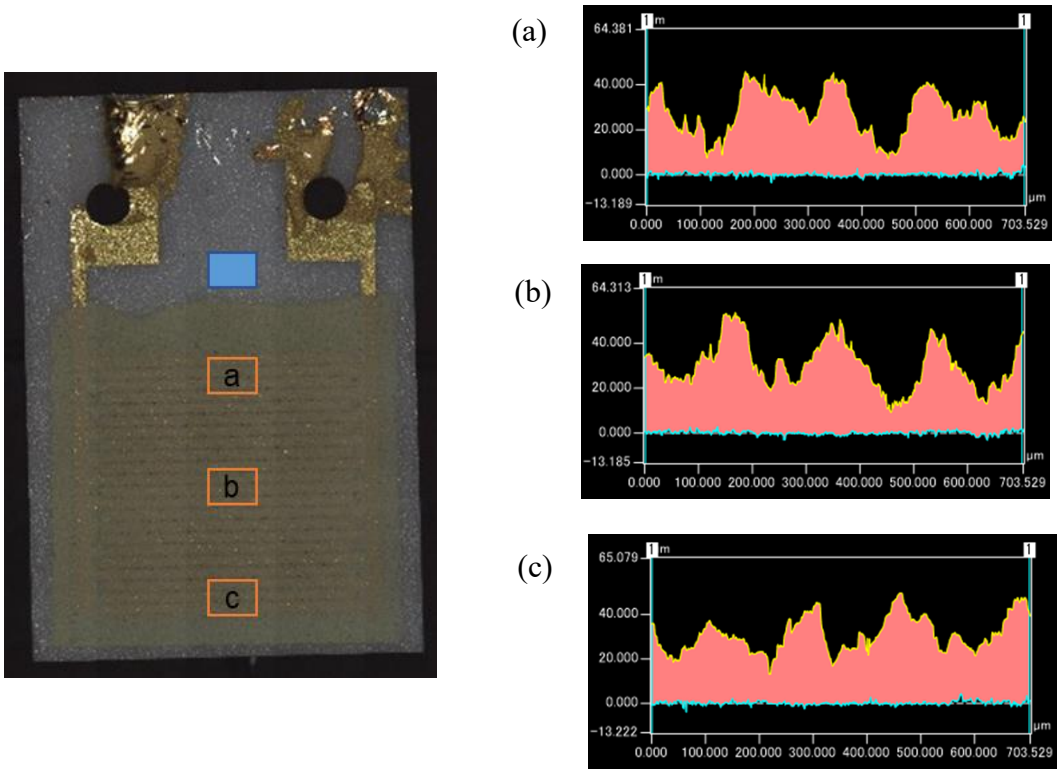


図 4.2. レーザー顕微鏡による膜が厚いセンサ素子の構造観察

次に、α-テルピオーネの量を 240 μL にした場合のセンサ素子について、観察したセンサ膜の膜厚を図 4.3 に示す。この時、アルミナ基板上の青の領域を基準面として、センサ膜の 3 ヶ所で膜厚を測定し、平均膜厚をまとめて表 4.3 に示す。この時、アルミナ基板上の青の領域を基準面として、センサ膜の 3 ヶ所で膜厚を測定し、平均膜厚をまとめて表に示す。測定結果より、センサ膜の膜厚は平均 14 μm 程であった。センサ膜は有機バインダーが多い場合と比較して平らになっていた。これは、有機バインダー量が増えたことで粘度が低くなり、ペーストの流動性が高くなりメッシュ跡が残りにくくなったからだと考えられる。

表 4.3. センサ膜の平均膜

記号	平均膜厚[μm]
a	15
b	15
c	12

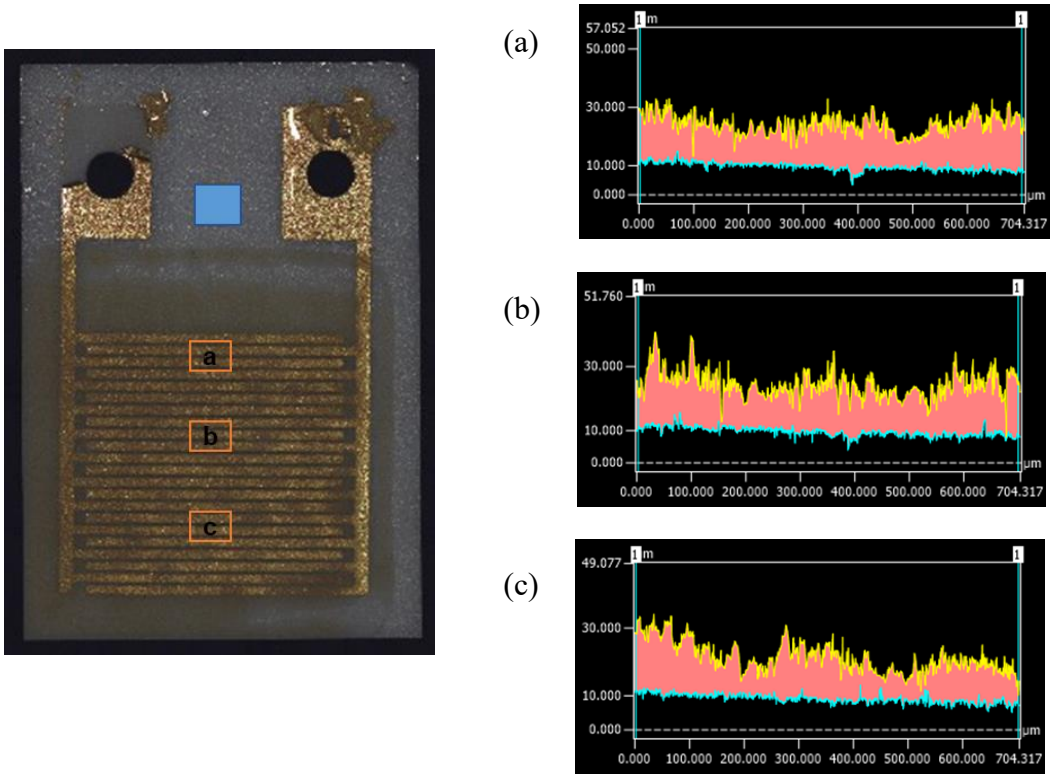


図 4.3. レーザー顕微鏡による膜が薄いセンサ素子の構造観察

4.3　SnO_2 の CO に対するセンサ応答特性の膜厚依存

2.4 で述べたように膜厚を 30 μm 及び 14 μm に制御した SnO_2 センサ素子を作製し、200 ppm CO に対するセンサ感度の作動温度依存性を測定した。各膜厚の SnO_2 センサにおける Air 中電気抵抗値と水蒸気量の関係を図 4.4 に示し、センサ感度と水蒸気量の関係について図に示す。センサ膜の膜厚に関わらず、乾燥雰囲気下における Air 中電気抵抗値は変化しなかった。このことから、センサ素子の電気抵抗値は、金電極近傍の電気抵抗値を測定しているからだと考えられる。一方、水蒸気の導入に伴って、膜厚が薄い場合だと Air 中電気抵抗値が大幅に減少した。さらに、加湿下では水蒸気量が増加することで、電気抵抗値の減少が大きくなった。これは、膜厚が薄い場合だと膜内部にまで水分子が侵入しやすくなり、水酸基の吸着が膜全体で起こるため、大幅な電気抵抗値の減少をもたらしたと考えられる。次に、乾燥雰囲気下におけるセンサ感度は、薄い膜厚の方が高くなった。これは、膜を薄くすることでガスが膜内部にまで拡散し、膜全体で燃焼反応が起きるため効率的な電気抵抗値の減少をもたらしていることが考えられる。一方、加湿下では厚い膜厚の方が高いセンサ感度を示し、薄い膜厚ではほとんど感度を示さなかった。これは、加湿下で薄い膜厚では Air 中電気抵抗値が大幅に減少していることから、膜全体で燃焼反応に利用できる吸着酸素がほとんど残っていないからだと考えられる。

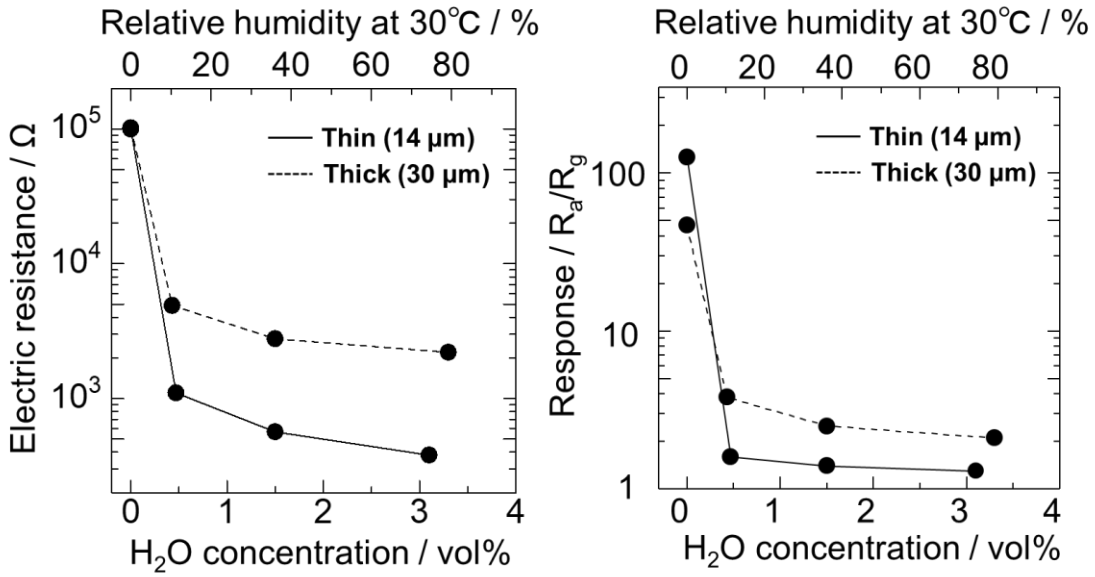


図 4.4. 作動温度 350°C で 200 ppm CO における膜厚が異なる SnO_2 素子のセンサ応答特性

4.4　CO 対するセンサ感度の作動温度及び膜厚の依存性

膜厚 30 μm 及び 14 μm の PVP-Pd-SnO_2 センサ素子を作製し、200 ppm CO に対するセンサ感度の作動温度依存性を測定した。なお、水蒸気量は 3.5 vol%H_2O で、作動温度を 350°C、300°C、250°C に制御した。図 4.5 に各膜厚における 1.0-PVP-Pd-SnO_2 のセンサ感度と作動温度の関係について示す。図に各膜厚における 2.4-PVP-Pd-SnO_2 のセンサ感度と作動温度の関係について示す。いずれの試料においても、センサ膜の膜厚を薄くすることでセンサ感度が向上した。これは、膜厚を薄くすることでガスが膜内部にまで拡散しやすくなり、膜全体で燃焼反応が起こるため効率的に電気抵抗値の減少をもたらしたからだと考えられる。また、いずれの試料及び膜厚に関わらず、作動温度の低温下に伴ってセンサ感度が向上した。これは、作動温度の下がることで CO 燃焼活性が低下し、センサ膜の表面上だけでなく膜内部にでも燃焼反応が起きているからだと考えられる。特に、2.4-PVP-Pd-SnO_2 ではセンサ感度の増加傾向が最も大きく、さらに膜厚を薄くすることでこの傾向が顕著に表れた。これは、Pd 粒子を微細な状態を維持したまま Pd 担持量を増加することができたため、高い燃焼活性が得られているからだと考えられる。そのため、さらに膜厚を薄くし作動温度を下げ、ガス拡散性を向上することで、より高いセンサ感度が得られると考えられる。

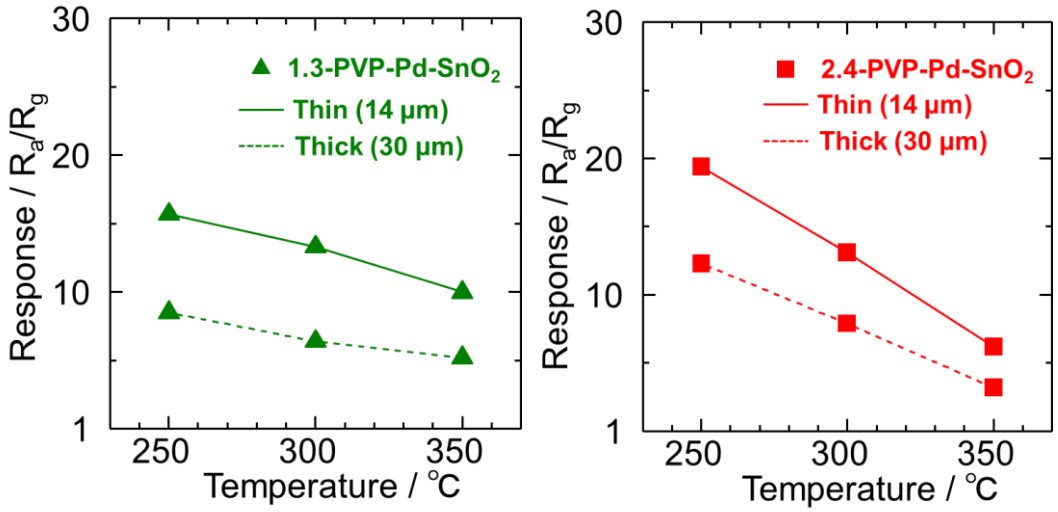


図 4.5. 膜厚が異なる PVP-Pd-SnO_2 素子の 200 ppm, CO に対するのセンサ感度と作動温度の関係

4.5　各作動温度における CO に対するセンサ応答特性

4.5.1　Air 中の電気抵抗値

4.4 で用いたセンサ素子について水蒸気量を制御して各作動温度で電気的特性評価をした。図 4.6 に各膜厚における 2.4-PVP-Pd-SnO_2 及び 1.0-PVP-Pd-SnO_2 センサ素子の Air 中電気抵抗値と水蒸気量の関係について示す。Pd を担持した場合では、センサ膜の膜厚を薄くすることで Air 中電気抵抗値が大きくなった。作動温度の低温化に伴って、水蒸気による電気抵抗値の減少が大きくなった。一方で、　担持量が多い 2.4-PVP-Pd-SnO_2 の方が加湿下においても電気抵抗値を高く保つことができた。したがって、膜厚に関わらず、Pd 担持量を増加させることが水酸基被毒の抑制に効果的であることが示唆された。これらの結果より、Air 中電気抵抗値の水酸基被毒による減少を抑制するには、作動温度を高く保ち、微細な Pd の担持量を多くすることが最も効果的であることが示唆された。

4.5.2　CO に対するセンサ感度

次に、水蒸気量を制御して各作動温度におけるセンサ感度を評価した。図 4.7 に各膜厚における 2.4-PVP-Pd-SnO_2 及び 1.0-PVP-Pd-SnO_2 センサ素子のセンサ感度と水蒸気量の関係について示す。どちらの試料においても乾燥雰囲気下のセンサ感度は、膜厚を薄くし作動温度を下げることで大幅な上昇を示した。これは、PVP-Pd 担持 SnO_2 の燃焼活性が高いため、センサ膜の表面上で燃焼反応が起きているからだと考えられる。そのため、膜を薄くすることで膜内部にガスが広がりやすくなり、膜内部の吸着酸素と CO が反応しやすくなったからだと考えられる。加湿下において、薄い膜厚の方が一定で高いセンサ感度が得られた。また、センサ感度は乾燥雰囲気下よりも加湿下の方が高くなっているのは、水性ガスシフト反応が起きているからだと考えられる。水性ガスシフト反応は、CO と水が反応して H_2 が生成される。つまり、Pd 表面で CO と水を利用した水性ガスシフト反応が起きており、粒子表面近傍で H_2 が生成され、その H_2 に対してセンサ応答を示しているためと考えられる。

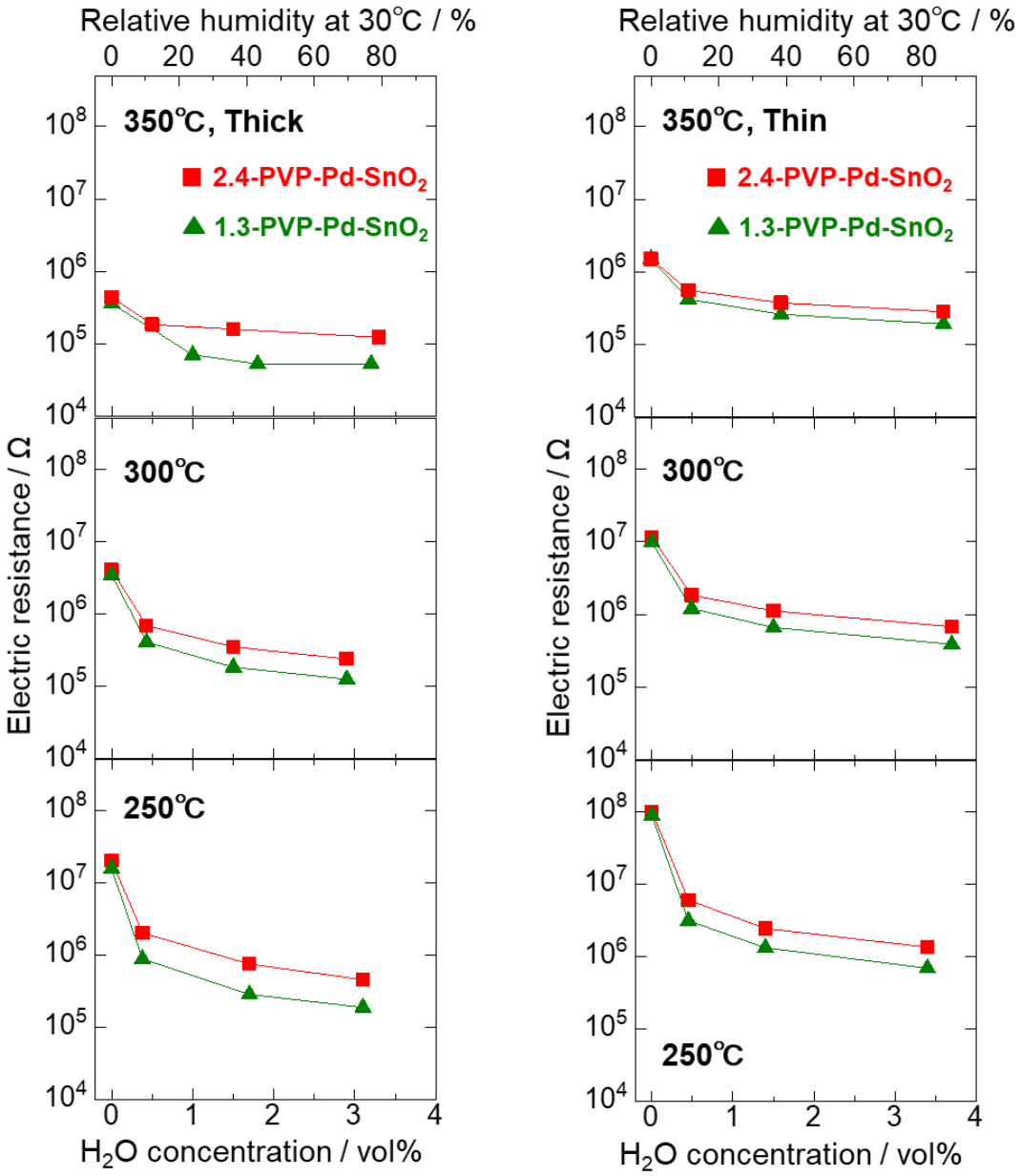


図 4.6. 膜厚が異なる PVP-Pd-SnO_2 素子の各作動温度(350°C, 300°C, 250°C)と Air 中電気抵抗値の関係

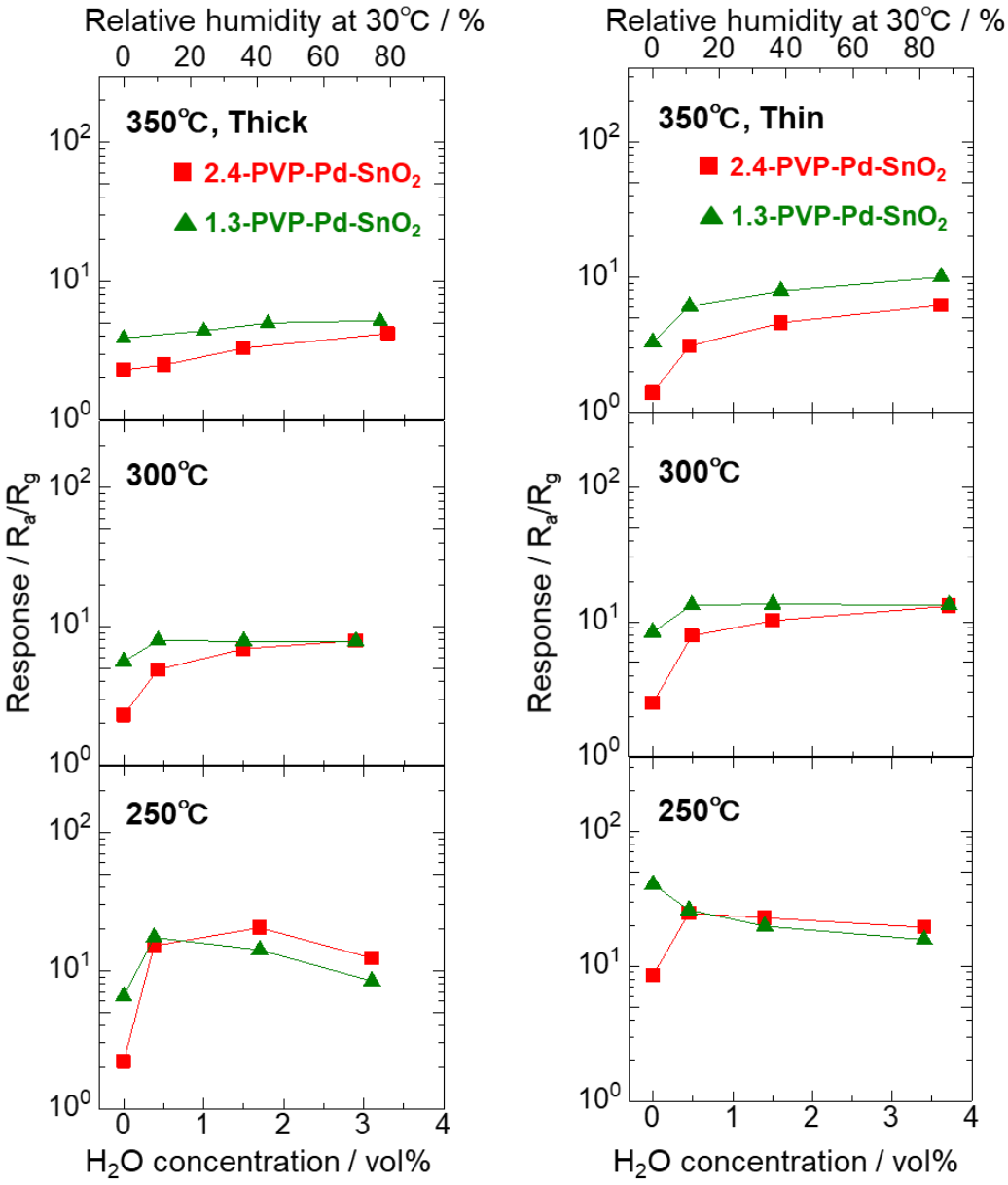


図 4.7. 膜厚が異なる PVP-Pd-SnO_2 素子の各作動温度(350°C, 300°C, 250°C)と 200 ppm CO に対するセンサ感度の関係

4.4　本章のまとめ

本章では、PVP-Pd-SnO_2センサ膜の膜厚及び作動温度を制御して、CO に対するセンサ応答特性を評価した。その結果、センサ膜を薄くすることでセンサ感度が向上した。これはガス拡散性が向上し、センサ膜全体で燃焼反応が起き、効率的に電気抵抗値が減少したからだと考えられる。また、Pd 担持量が多い 2.4-PVP-Pd-SnO_2では作動温度が低下に伴いセンサ感度の増加率が大きかった。これは、2.4mol%では、Pd が微分散化できているため、CO 燃焼活性が向上し、作動温度 350°C では、ガス拡散性の低下によりセンサ感度が低下していることが実証された。

第 5 章
総括

n 型半導体である SnO_2 は、可燃性ガスに対して優れた半導体ガスセンサ用材料として知られている。SnO_2 半導体ガスセンサは、SnO_2 表面上の酸素吸脱着に伴って電子空乏層が形成され、この電気抵抗値変化を読み取ることでガスを検知する。しかし、呼気のような水蒸気を含むガス中において、SnO_2 粒子表面の水酸基被毒による酸素吸着量減少や吸着酸素種の変化が生じる。そのため、測定雰囲気中の水蒸気濃度変化は、SnO_2 の電気抵抗値やセンサ感度に大幅な減衰を及ぼす。よって、湿潤雰囲気下で低濃度の被検ガスに対して、センサ感度を一定に保つ必要がある。この課題を解決するため、Pd 担持に着目した。水蒸気に関わらず、Pd は空気中で酸化され p 型である PdO として存在しているため、n 型である SnO_2 と p-n 接合を形成する。被検ガス中では PdO が還元され、Pd として存在するので p-n 接合がなくなり、電気抵抗値が減少する。したがって、Pd を微分散担持し、p-n 接合のみでセンサ素子の電気抵抗を制御できれば、加湿下においても電気抵抗値を高く保つことができると考えられる。そこで、本研究ではナノサイズの Pd 粒子の担持量と分散状態を制御することにより、さらなる耐湿性の向上を目指した。

第 1 章では、SnO_2 ガスセンサの特徴や応用例をあげた。また、検知原理について述べ、センサの高性能化に向けた微細構造や結晶の制御、添加剤の効果について述べた。しかし、耐湿性の改善の一つの手段である Pd 担持のメカニズムについて明らかになっていない。そのため、Pd の担持状態を制御した Pd 担持 SnO_2 のセンサ応答特性を評価した。

第 2 章では、試料調製及び物性評価の方法、測定法について説明した。まず、センサ材料の調製法について述べ、物性評価の方法について述べた。次に、これらの調製した材料を用いたセンサ測素子の作製法及びセンサ測定法について述べた。

第 3 章では、保護コロイド法を用いた担持では、BET 比表面積が増大した。したがって、保護剤を用いたことで Pd が微分散担持できたことが示唆された。担持された Pd の分散状態と担持量を制御して、加湿下におけるセンサ応答特性を検討した。その結果、Pd が微分散状態にすることで、水蒸気による電気抵抗値の減少抑制効果がより顕著であった。また、担持量を増加させることで、水酸基被毒による電気抵抗値の減少を更に抑制できることがわかった。これは、吸着酸素よりも p-n 接合による電子空乏層の広がりが支配的になっているからだと考えられる。多量の Pd を微分散に担持することにより、p-n 接合が形成される界面が増えたためである。したがって、より多くの Pd を微分散担持することで、水酸基被毒を抑制できることがわかった。さらに、微分散な Pd の担持量を増やすことができれば、水蒸気による電気抵抗値の減少をより抑制できると考えられる。しかし、CO に対するセンサ感度は Pd 担持量が少ない方

が高くなった。つまり、加湿下において電気抵抗値の安定性と高いセンサ感度が両立できない結果となった。そこで、担持量が多くなった場合にセンサ感度が低下する理由についてガス拡散性に着目した。

第 4 章では、Pd が微分散担持された SnO_2 センサにおいてガス拡散性とセンサ感度の関係について調査した。Pd が微分散化できているため、担持量が増えると CO 燃焼活性が向上し、ガス拡散性の増加に伴ってセンサ感度が増加することが実証された。つまり、Pd 担持量が増えたことで燃焼活性が増大し、膜内部にまでガスが拡散しなくなったためセンサ感度が低下したと考えられる。これらから、Pd 微分散化担持は耐湿性の向上に有効であり、更なる担持量の増加、及びセンサ膜の薄層化、微細構造の制御および低温作動により、耐水蒸気性を有し、高感度検知が可能なセンサが実現できると考えられる。

参考文献

[1] 独立行政法人 環境再生保全機構, 揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制対策

[2] 株式会社ガステック, 接触燃焼式センサ, https://www.gastec.co.jp/product/detail/id=2205

[3] 清山哲郎ほか編, 化学センサー, 講談社, 19982

[4] S. R. Morrison, *J. Phys. Chem.*, 57, 860-863(1953).

[5] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, 11, 1502-1503(1962).

[6] 田口尚義, 特公昭 45-38200(出願 1962)

[7] フィガロ技研株式会社, フィガロの歩み, https://www.figaro.co.jp/company/history.html

[8] C. M. Ghimbeu, M. Lumbreras, J. Schoonman, M. Siadat, *Sensor*, **9**, 9122-9132(2009).

[9] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Catal. Surv. Asia.*, **7**, 63-75, (2003).

[10] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **105**, 437-442(2005).

[11] K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 5319-5326(2014).

[12] N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **5**, 7-19(1991).

[13] M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **136**, 99-104(2009).

[14] S. Zhu, Y. Liu, G. Wu, L. Fei, S. Zhang, Y. Hu, Z. Yan, Y. Wang, H. Gu, W. Chen, *Sensors Actuators. B Chem.,* **285,** 49–55(2019).

[15] A. A. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadabi, *Sens. Actuators B*, **141**, 89-96(2009).

[16] L. Wang, S. Wang, Y. Wang, H. Zhang, Y. Kang, *Sens. Actuators B*, **188**, 85-93(2013).

[17] R. A. Kadir, Z. Li, A. Z. Sadek, R. A. Rami, A. S. Zoolfakar, M. R. Field, J. Z. Ou, A. F. Chrimes, K. Kalantar-zadeh, *J. Phys. Chem.*, **118**, 3129-3139(2014).

[18] X. Wang, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, Y. Jiang, S. Zhang, X. Mu, G. Chem, Z. Xie, L. Zhang, *Chem. Eur. J.*, **18**, 2283-2289(2012).

[19] Q. Kuang, X. Wang, Z. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *Accounts Chem. Res.*, **47**, 308-318(2014).
[20] M. D'Arienzo, D. Cristofori, R. Scotti, F. Morazzoni, *Chem. Mater.*, **25**, 3675-3686(2013).
[21] J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriyama, Y. Nakamura, *Surf. Sci.*, **221**, 183-196(1989).
[22] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci*, **86**, 335-344(1979).
[23] P. K. Cliford, D. T. Tuma, *Sens. Actuators B*, **3**, 233-243(1982).
[24] Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Japam. J. Appl. Phys.*, **6**, 779-788(1975).
[25] E. W. Thrnton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 461(1975).
[26] 砂原将三郎, 「化学センサ実用便覧」, フジ・テクノシステムズ, 1986
[27] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **136**, 99-104(2009).
[28] H. Ogawa, N. Nishikawa, A. Abe, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4448-4455(1982).
[29] A. Rothschild, Y. Komen, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6374-6380(1982).
[30] N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Sensors*, **1-21**(2009).
[31] N. Matsunaga, G. Skai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **83**, 216-221(2002).
[32] G. Sasaki, N. Matsunaga, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B*, **80**, 125-131(2001).
[33] N. Matsunaga, G. Sasaki, K. Shimanoe, N. Ymazoe, *Sens. Actators B*, **96**, 226-233(2003).
[34] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Cat. Surv. Asia*, **7**, 63-75(2003).
[35] 山添舜, 電子技術, 25, 44(1983).
[36] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283-289(1983).
[37] J. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim, *Sens. Actuators B*, **285**, 358-367(2019).
[38] 野間惟道, 触媒設計, 講談社, 1985
[39] R. H. Grubbs, *Chem. Techonol.*, **517**(1977).
[40] 今中利信, 表面, **16**, 333(1978).
[41] 戸嶋直樹, 有機合成化学, 36, 909(1978).
[42] 加地隆男, 大野博志, 中原毅, 山添舜, 清山哲郎, 日本化学会誌, **7**,1088-1093(1980).
[43] 中尾幸道, 表面, **24**, 413-419(1986).

[44] J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *J. Catal.* **293,** 85–93(2012).

[45] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa, M. Satou, *J. Appl. Phys.*, **30**, L742(1991).

[46] 高薄一弘, 「金属ナノ粒子の合成・調製, コントロール技術と応用展開」, 株式会社技術情報協会, 2004

[47] Y. Hu, X. Yang, S. Cao, J. Zhou, Y. Wu, J. Han, Z. Yan, M. Zheng, *Appl. Surf. Sci.,* **400,** 148–153(2017).

[48] Q. Zhu, N. Tsumori, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11743−11748(2015).

[49] T. Itoh, Y. Masuda, W. Shin, I. Matsubara, M. Kida, *J. Asian Ceram. Soc.,* **764**(2020).

[50] K. Suematsu, K. Watanabe, A. Tou, Y. Sun, K. Shimanoe, *Anal. Chem,* **90,** 1959–1966(2018).

[51] E. D. Goodman, A. A. Ye, A. Aibekova, O. Mueller, A. R. Riscoe, T. N. Taylor, A. S. Hoffman, A. Boubnov, K. C. Bustillo, M. Nachtegaal, S. R. Bare, M. Cargnello, *J. Chem. Phys.* **151**(2019).

[52] L. Ma, W. Hu, Q. Pan, L. Zou, Z. Zou, K. Wen, H. Yang, *Journal of CO_2 Utilization*, **34**, 108-114(2019).

[53] N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 15618-15625(2015).

[54] G. Tofighi, D. Degler, B. Junker, S. Muller, H. Lichtenberg, W. Wang, U. Weimar, N. Barsan, J. D. Grunwaldt, *Sens. Actuators B*, **292**, 48-56(2019).

[55] N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Sensors*, 1-21, (2009).

[56] N. Yamazoe, K.Shimanoe, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J85-J92, (2008).

謝辞

本研究の遂行にあたりまして、多大なご指導、ご鞭撻を賜わりました九州大学総合理工学府教授　島ノ江憲剛先生に心よりお礼申し上げます。

研究を行うにあたり数多くの有益な助言をいただきました九州大学総合理工学府准教授渡邉賢先生に厚く御礼申し上げます。

研究について終始丁寧なご指導、多くの助言をいただきました九州大学総合理工学府助教　末松昂一先生に心より感謝いたします。

研究室の運営だけでなく健康面など日々の生活においてご協力してくださった秘書の久冨典子様に深く御礼申し上げます。

TEM を使用していく中で、些細な質問に対しても丁寧に答えて下さり、丁寧なご指導をいただきました九州大学総合理工学府助教　赤嶺大志先生に心より感謝いたします。

EDX を快く提供して下さいました福岡県工業技術センターの皆様に心から感謝いたします。

同期としてお互いに切磋琢磨しあった修士 2 年の神田崇仁、藤野高彰、廣山祐紀、宮野陽、溝江翔平に感謝申し上げます。

修士 1 年の一瀬喜弘、増本勝司、梅ウンテイ学部 4 年の上田尚之、竹野慎一をはじめとする島ノ江・渡邉研究室に関わったみなさんに深く御礼申し上げます。

最後に日々の生活を送るうえで多くの協力をしてくれた家族に感謝します。

令和 2 年 2 月