

# SnO<sub>2</sub>ガスセンサへの希土類酸化物レセプター効果の 検討

梁川, 利貴  
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/7363266>

---

出版情報 : Kyushu University, 2024, 修士, 修士  
バージョン :  
権利関係 :



修士論文

SnO<sub>2</sub> ガスセンサへの希土類酸化物レセプター効果の検討

九州大学 大学院総合理工学府

総合理工学専攻 材料理工学メジャー

機能材料物性学

修士課程2年 梁川 利貴

受理日 2025年 2月 10日

指導教員 (主)

島江 志剛

(副)

渡邊 賢

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	1
1.1 緒言	2
1.2 SnO <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 半導体ガスセンサの検知原理	5
1.2.3 SnO <sub>2</sub> 表面への吸着	8
1.3 SnO <sub>2</sub> ガスセンサの表面修飾	12
1.3.1 トランスデューサ機能	12
1.3.2 センサ膜によるガス拡散性の効果	13
1.3.3 レセプター効果	15
1.3.4 酸塩基性の制御	17
1.4 貴金属触媒による表面改質法	19
1.4.1 含浸法	19
1.4.2 AMP 法	19
1.5 本研究の目的	20
<b>第 2 章 実験方法</b>	21
2.1 緒言	22
2.2 試料調製	23
2.2.1 SnO <sub>2</sub> の調製	23
2.2.2 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の調製	24
2.2.3 AMP 法を用いた希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の調製	25
2.3 センサ材料の物性評価	26
2.3.1 X 線回折法による化合物の同定	26
2.3.2 FE-SEM による粒子の観察	26
2.3.3 X 線光電子分光分析法による組成分析	26
2.3.4 窒素吸脱着法による比表面積測定	26
2.3.5 観察レーザー顕微鏡によるセンサ素子の膜厚観察	27
2.3.6 O <sub>2</sub> -TPD および C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-TPR 測定による吸着特性の評価	27
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	34
<b>第3章 定常型半導体ガスセンサに適した希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の検討</b>	35
3.1 緒言	36
3.2 最適な SnO <sub>2</sub> ナノ粒子の作製方法の検討	36
3.2.1 pH 調製溶液の検討	36
3.2.2 pH 調製溶液の違いによる SnO <sub>2</sub> ナノ粒子物性評価の比較	40
3.3 希土類酸化物担持方法の検討	42
3.4 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の担持量評価	44
3.4.1 WDX 測定による Pr,Gd,Sm 担持量の評価	44
3.4.2 XRD 測定における結晶構造解析による化合物の同定	45
3.4.3 XPS 測定による組成の化学状態の分析	47
3.4.4 窒素吸脱着測定による比表面積の評価	51
3.5 本章のまとめ	52
<b>第4章 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> が VOC ガスセンサ感度に与える影響</b>	53
4.1 緒言	54
4.2 センサ素子の構造の評価	54
4.2.1 楕型金電極の構造観察	54
4.2.2 センサ素子の膜厚観察	54
4.3 センサ膜の断面評価	56
4.4 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の VOC ガスに対するセンサ特性評価	57
4.4.1 エタノールガスに対する希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性	57
4.4.2 アセトアルデヒドガスに対する希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性	60
4.4.3 アセトンガスに対する希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性	62
4.4.4 エチレンガスに対する希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性	64
4.5 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の極低濃度ヘキサナールガスに対するセンサ特性評価	66
4.6 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の材料表面での反応評価	67

4.7 希土類酸化物担持 SnO <sub>2</sub> の材料表面での吸着脱離反応評価	68
4.7.1 アセトン TPR 測定によるガス昇温反応測定	68
4.7.2 O <sub>2</sub> -TPD 測定によるガス昇温反応測定	70
4.8 本章のまとめ	71
第 5 章 総括	72
参考文献	75
謝辞	

# 第 1 章

## 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 半導体ガスセンサの検知原理
  - 1.2.3 SnO<sub>2</sub> 表面への吸着
- 1.3 SnO<sub>2</sub> ガスセンサの高性能化
  - 1.3.1 トランスデューサ機能
  - 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
  - 1.3.4 酸塩基性の制御
- 1.4 貴金属触媒の担持法
  - 1.4.1 含浸法
  - 1.4.2 AMP 法
- 1.5 本研究の目的

## 1.1 緒言

1955 年–1973 年のオイルショックまでの間、日本は急速な経済成長を迎え、工業や日常生活が大幅に発展した。一方で、工場や自動車から排出される硫化酸化物や窒化酸化物、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) [1] による大気汚染が深刻化した。また、家庭では LP ガスの普及に伴い、ガス漏れによる事故が社会問題となった。このような背景から、ガス漏れ警報器の必要性が高まり、ガスセンサの開発が進められた。近年では、オゾン層の破壊や地球温暖化が問題視されている。オゾン層の破壊はフロンガス、地球温暖化は温室効果ガス (二酸化炭素、メタン、一酸化窒素など) が主な原因とされている。これらの環境問題に対処するため、各国で温室効果ガスの削減目標が設定され、日本では 2030 年度までに温室効果ガス排出量を 2013 年度比で 46% 削減し、2050 年までにカーボンニュートラルを達成する目標を掲げている。このような取り組みの一環として、炭素に代わる新しいエネルギー源である水素が注目された。水素はクリーンエネルギーであるが、可燃性ガスでもあるため、安全に利用するには水素濃度のモニタリングが必要であった。そのため、ガス濃度を検知し伝達できるデバイスとしてガスセンサの需要が高まった。

ガス検知技術は歴史的にも重要であり、特に炭鉱においてはメタンガスの検出が古くから使用されてきた。メタンガスは可燃性ガスであるため酸素が存在する環境下で着火するとガス爆発を引き起こす可能性がある。また、メタンガスが充満すると酸素濃度が低下し、酸欠を引き起こすことがあり。このような背景から、炭鉱内の安全を確保するために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することで感度が低下するため、低寿命であることや高価であることが課題とされる。そのため、低濃度のガスを検知が可能であり、低コストかつ高寿命な半導体式ガスセンサが注目され、家庭用のガス警報器を中心として広く普及した。

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ており、環境計測では大気中の汚染物質をモニタリングし、機器制御ではエアコンや自動車機器の運転効率を最適化するためにガス濃度を検知する。また、医療分野では呼気診断を通じて患者の健康状態を把握するために使用されその用途も多岐にわたる。実際に人の呼気や皮膚ガスには、疾患の判別や進行を予測できる VOC ガスが 100 種類以上含まれることが知られている [3]。特に VOC ガス毎によって予見される疾患は異なり、エタノールでは飲酒の有無、アセトンでは糖尿や肥満、アセトアルデヒドではストレス、ヘキサナールやヘプタナールでは乳がんや肺がんなどの相関がわかる [4]。その中でもアルデヒド基を持つガスは ppb オーダーで含まれており、他の VOC ガスと比較しても低濃度

で存在するため低濃度検知を可能とする高性能なセンサが必要となる。このように、ガスセンサは被検ガスや用途に応じて利用することで、化学的もしくは物理的特性を識別してガスを検知する。

次に、主なガスセンサの分類を表 1.1 に示します。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方式が多く採用されている。接触燃焼式ガスセンサは、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。この方式はガスの燃焼反応を利用するため、可燃性ガスのみ検知可能である。固体電解質ガスセンサは、イオン電導が可能な固体電解質を用い、固体電解質のイオン電導によって生じる起電力または電流を測定することでガスを検知する。

表 1.2 化学センサの種類[5]

ガスセンサの方式	センサ材料	被検ガス
半導体式	SnO <sub>2</sub> , ZnO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	可燃性ガス, CO, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
表面電位型	Pd-TiO <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> , CO, メルカプタン
接触燃焼式	Pt, Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	可燃性ガス
定電位電解式	ガス電極	CO, NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
ガルバニ電池式	貴金属カソード, 卑金属アノード	O <sub>2</sub>
固定電解質	ZrO <sub>2</sub> -CaO, ThO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbCl <sub>2</sub> , PbBr <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , ハロゲンガス, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S

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います。また、本章では SnO<sub>2</sub> 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、最後に本研究の目的について言及します。

## 1.2 SnO<sub>2</sub> 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、センサ材料表面へのガス吸着に伴う電気抵抗値の変化を利用してガスを検知する仕組みを持つ。この方式は、構造が比較的簡易で製造コストが低く、応答速度が速いことから、広く実用化されてきた。また、高い感度を有するため多くの分野で使用されている。1953年、Morrisonらは、n型およびp型半導体を用いた研究で、雰囲気変化によって半導体の空間電荷層が変化することを報告した[6]。これを応用したガスセンサは、1962年に清山らがZnOを用いた半導体ガスセンサを発表し[7]、同年には田口らがSnO<sub>2</sub>を用いたセンサで可燃性ガスの検知を報告した[8]。これらの材料はn型半導体であり、化学的安定性が高いことが特徴である。

特に、SnO<sub>2</sub>を使用した半導体式ガスセンサは、1968年に世界初の商用製品としてフィガロ技研株式会社から発売された[9]。その後、センサ材料や構造に関する技術革新が進み、多種多様なガスセンサが開発されてきた。SnO<sub>2</sub>は、長期安定性を持ち、高い活性を有することに加え、比較的低温で作動するため、現在でも多くの用途で採用されている。この材料は、H<sub>2</sub>やCOといった還元性ガス（可燃性ガス）や、O<sub>2</sub>やNOのような酸化性ガスの検知が可能である。還元性ガスが導入されると電気抵抗値が低下し、酸化性ガスの場合には電気抵抗値が増加する。また、半導体式ガスセンサは幅広い種類のガスに反応する特性を持つため、特定のガスを選択的に検知することが難しいという課題がある。この課題に対処するため、触媒作用を持つ貴金属（例: Pt、Pd、Au）や金属酸化物（例: WO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>）をSnO<sub>2</sub>に担持させることで、選択性や感度を向上させる研究が行われてきた[10,11]。

これらの研究において、SnO<sub>2</sub>は酸化・還元雰囲気での安定性が高く、表面の化学活性が優れていることが明らかになっている。また、コストが低いことから、センサ材料として非常に適している。SnO<sub>2</sub>はn型半導体であり、Sn<sup>4+</sup>の配位数が6であるため、酸素の空格子がドナーとして機能する特性を持つ、この特性はガス検知における反応性を向上させる要因とされている。さらに、SnO<sub>2</sub>半導体式ガスセンサの性能向上を目指し、研究が数多く報告されている。

- ・**微細構造制御:** センサ材料の粒径や形状を制御することで、表面積を増加させ感度を向上させる試み[12,13,14]。
- ・**添加剤効果:** 希土類酸化物やアルカリ土類金属を添加することで、ガス吸着の特性や選択性を調整する研究[15,16,17]。
- ・**結晶面制御:** 特定の結晶面（例: (110), (101)）の露出を増加させることで、反応性を高める試み[18,19,20,21,22,23]。

一方で、これらの効果がセンサ特性に与える影響については、未解明の部分も多く残されている。たとえば、微細構造や結晶構造の変化がガス吸着および表面反応に与える正確なメカニズムについては、さらなる研究が必要である。これにより、 $\text{SnO}_2$  センサの性能向上に寄与する新たな知見が得られると期待される。

### 1.2.2 $\text{SnO}_2$ 半導体ガスセンサの検知原理

$\text{SnO}_2$  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。このセンサは、空気として窒素 ( $\text{N}_2$ ) と酸素 ( $\text{O}_2$ ) を 4:1 の割合で混合したガスを使用する。ここで、 $\text{N}_2$  は不活性ガスであるため、センサの電気的特性に影響を与えない一方で、 $\text{O}_2$  は電気抵抗値に大きな影響を与える。一般的に、 $\text{SnO}_2$  の表面上では  $\text{O}_2$  が  $\text{O}^-$  の形で吸着される。電子親和力が高い  $\text{O}_2$  のようなガス分子が  $\text{SnO}_2$  粒子の表面に接近すると、最初に物理吸着が起こり、ガス分子が運動エネルギーを失う。続いて、物理吸着されたガス分子は熱解離によって  $\text{SnO}_2$  粒子表面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新たなエネルギー準位が形成され、電子の移動を引き起こす。吸着された分子のエネルギー準位と半導体のフェルミ準位が平衡に達すると、電子の移動は停止する。この過程で、吸着酸素が負電荷を帯び、電子が捕捉される。この結果、 $\text{SnO}_2$  表面の電荷密度が減少し、電気抵抗値が大幅に上昇します。この現象を説明するために、粒子表面から内部に向けて形成される電子空乏層が重要である。この層は、表面のバンド構造の曲がりを示し、電子密度が低下している領域を表す。(図 1.1 参照)

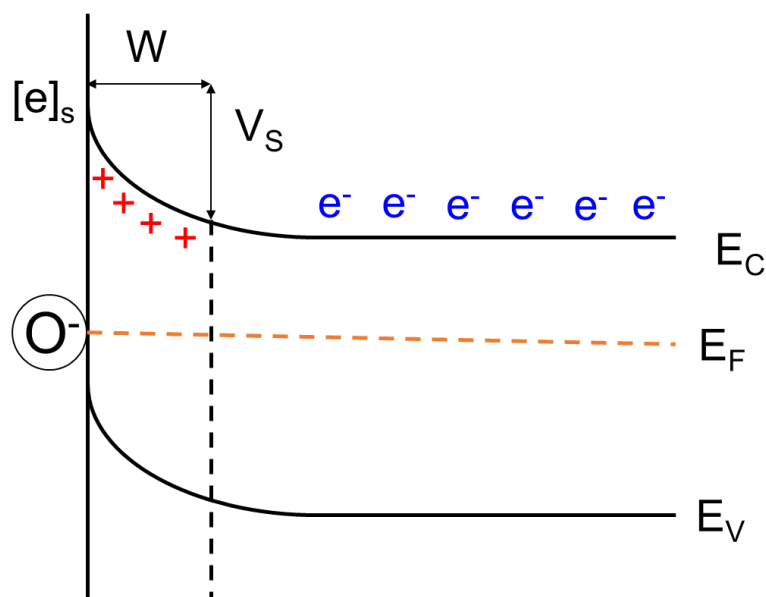


図 1.1. n 型半導体におけるガス吸着時のバンドモデル

## 電子空乏層の形成とガス反応

図 1.1 に示されるように、**n** 型半導体の表面では、空気中で  $O_2$  分子が以下の反応を通じて吸着酸素 ( $O^-$  または  $O^{2-}$ ) を形成する：



これにより、 $SnO_2$  表面の電子が消費され、電子空乏層が広がる。この状態では、電気抵抗値が高いままとなる。しかし、可燃性ガス (例:  $H_2$ ) が粒子表面に到達すると、吸着酸素との反応が起き以下の反応式のように燃焼が進行する：



これにより、表面でトラップされていた電子が  $SnO_2$  粒子中に戻り、電荷密度が増加して電気抵抗値が低下する。この電気抵抗値の変化を基に、空気中および被検ガス中の電気抵抗値比 ( $R_a/R_g$ ) をセンサ感度として定義する。このモデルは図 1.2 に示される。

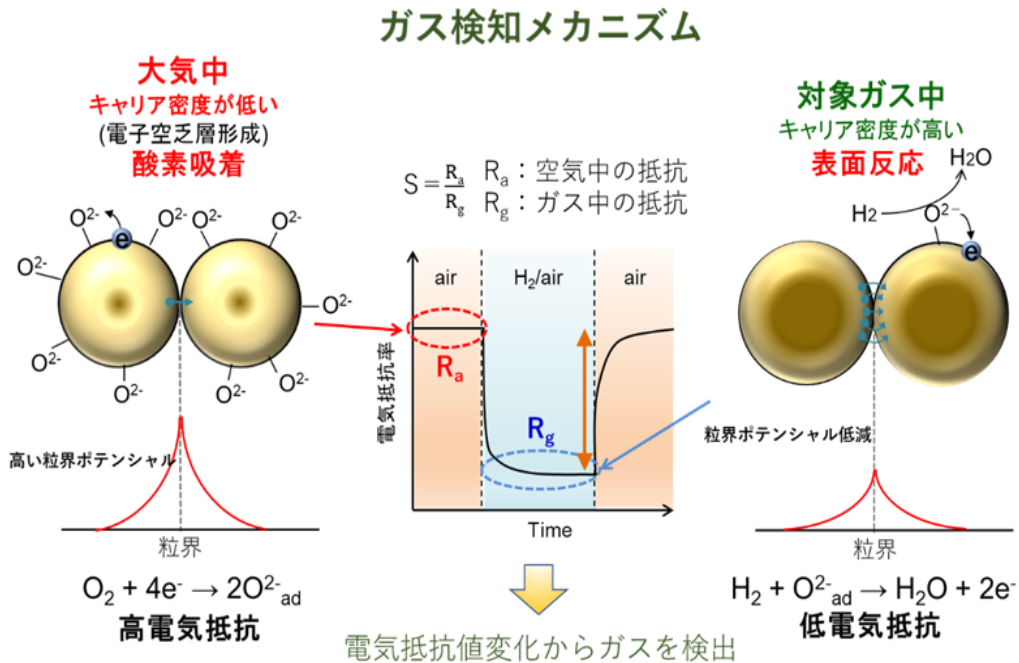
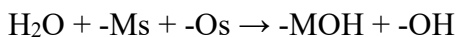


図 1.2.  $SnO_2$  半導体ガスセンサのガス検知モデル

## 水蒸気共存下でのメカニズム

一方、水蒸気が共存する環境下では、 $SnO_2$  表面での酸素吸着が阻害されるメカニズムが報告されています。Tamaki らの研究によると、水蒸気は以下の反応を通じて  $SnO_2$  表面上に吸着する[24]：



ここで、 $Ms$  は格子表面の金属イオンを表す。この反応により、水蒸気は  $Sn$  表面上および吸着酸素サイトに  $OH$  基を形成する。これにより、 $SnO_2$  表面での

O<sup>-</sup>吸着が阻害され、電子空乏層の形成が抑制される。この結果、水蒸気共存下では電気抵抗値が低くなる傾向がある。このメカニズムを図 1.3 に示す。

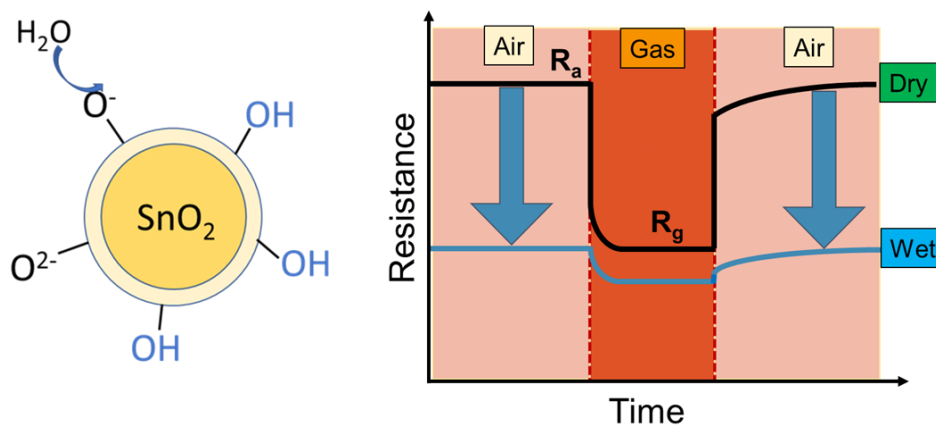


図 1.3. 水蒸気共存下の SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサのガス検知モデル

### SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサの意義

このように、SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサは空気中および被検ガス中での電気抵抗値変化を利用して高感度なガス検知が可能である。また、環境条件（例：水蒸気の存在）に応じて異なる動作特性を示すため、実用的な応用において多くの可能性を秘めている。本研究では、これらの基礎メカニズムを踏まえ、SnO<sub>2</sub> センサの性能向上に向けたアプローチを探求する。

### 1.2.3 SnO<sub>2</sub> 表面への吸着

#### (a) 酸素の吸着

SnO<sub>2</sub> 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利用してガスを検知する。そのため、酸素の吸着挙動はセンサ特性を決定する重要な因子とされ、多くの研究が行われている。

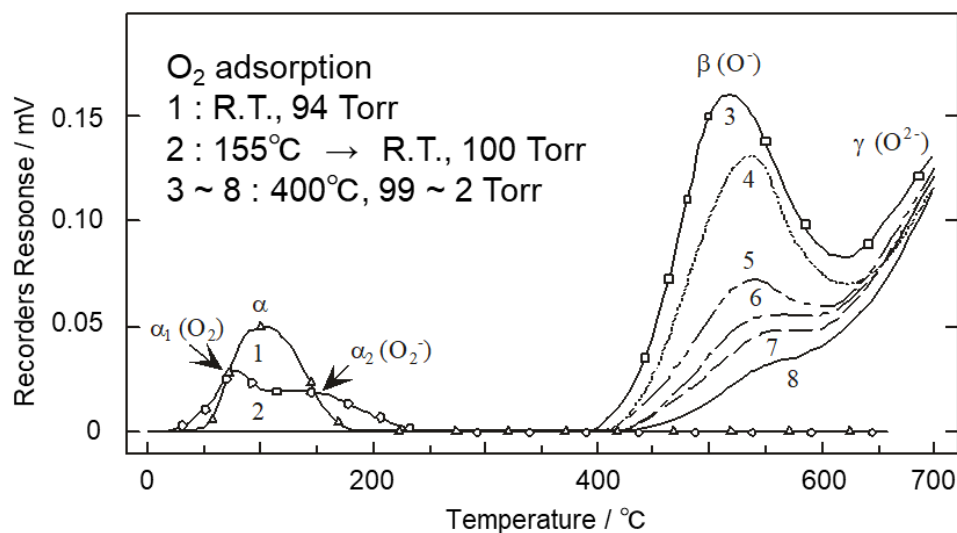


図 1.4. SnO<sub>2</sub> における酸素の昇温脱着測定[25]

図 1.4 には、SnO<sub>2</sub> を用いた酸素の昇温脱着測定の結果が示される[25]。酸素は、SnO<sub>2</sub> の表面上に O<sub>2</sub>、O<sup>2-</sup>、O<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup> として吸着されることが知られており、これらは電気伝導度測定[26]や ESR 測定[27]によって確認されている。図中に見られる  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、および  $\beta$  の 3 つのピークは、それぞれ O<sub>2</sub>、O<sup>2-</sup>、O<sup>-</sup> (または O<sup>2-</sup>) の脱離に対応している。O<sub>2</sub> は物理吸着であり、SnO<sub>2</sub> 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。一方、O<sup>2-</sup> は反結合性軌道に電子が一つ入ることで生成され、エネルギー的に O<sub>2</sub> より安定である。この O<sup>2-</sup> は低温で容易に生成されますが、250°C 以下で脱離することが確認されており、センサ作動温度域では安定して存在しない可能性がある。

一方、SnO<sub>2</sub> 表面上の O<sub>2</sub> が高温で解離しても、電子供与が行われることで O<sup>-</sup> や O<sup>2-</sup> を形成し、安定に存在できると考えられる。また、 $\gamma$  ピークは 600°C 以上で格子酸素の脱離を示しており、この温度域では SnO<sub>2</sub> 表面が還元状態になると考えられる。これらの結果から、酸素吸着種のうち、特に O<sup>-</sup> または O<sup>2-</sup> が SnO<sub>2</sub> ガスセンサの電気的特性に大きく寄与していることが明らかである。

#### (b) 水の吸着

実際のセンサ運用環境では、大気中に水蒸気が存在するため、水蒸気の吸着が SnO<sub>2</sub> センサ特性に与える影響は非常に重要である。

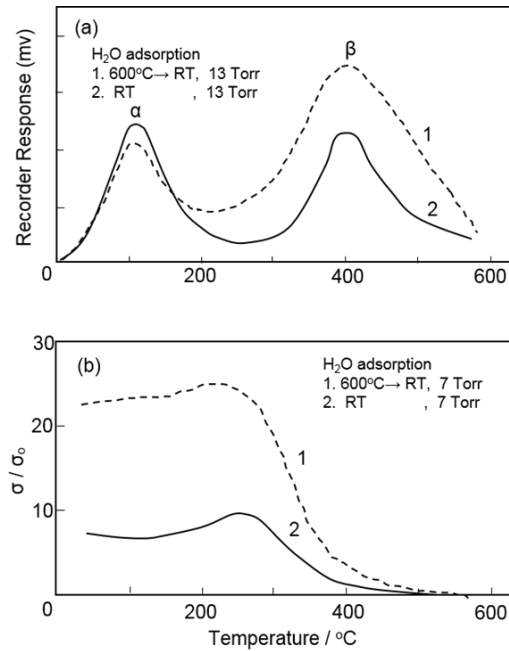


図 1.5. SnO<sub>2</sub> の水蒸気共存下における昇温脱着測定及び伝導度の結果

図 1.5 に示されるように、SnO<sub>2</sub> を用いた水蒸気の昇温脱離測定では、100°C 付近と 400°C 付近に水蒸気の脱離ピークが観測された[25]。特に、400°C 付近のピークが SnO<sub>2</sub> の伝導度に影響を及ぼすことが伝導度測定から確認された。さらに、Thornton らは IR 分光法を用いて水蒸気吸着種を分析し、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こることを確認した[28]。この結果から、SnO<sub>2</sub> 表面上に形成された水酸基が O<sup>-</sup> の吸着を阻害し、電気抵抗値が低下すると考えられる。

砂原は、水蒸気が SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサに与える長期的影響を調査し、短期および長期の 2 つの効果を提案した[29]。短期的効果では、水蒸気導入直後に数秒から数十秒で電気抵抗値が著しく減少し、数時間でピークに達する。長期的効果では、10 日から 15 日で平衡に達することが確認された (図 1.6)。

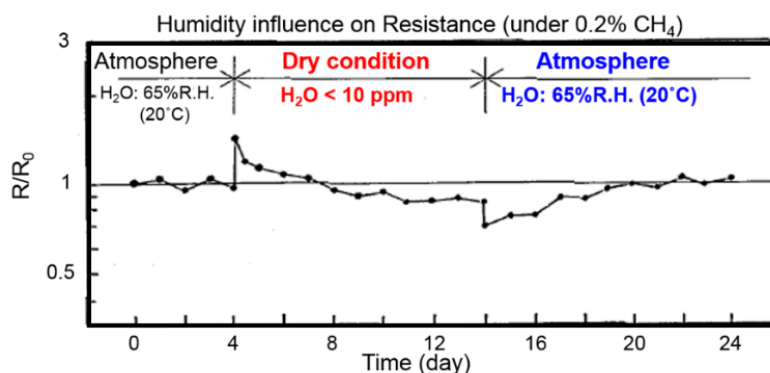


図 1.6. 水蒸気下の長期的センサ測定[27]

### (c) H<sub>2</sub> の吸着

SnO<sub>2</sub> ガスセンサは、可燃性ガスに対して高感度であるため、多くの用途で使用されています。特に、H<sub>2</sub> や CO などの基礎的な酸化反応メカニズムを理解することが重要である。図 1.7 には、H<sub>2</sub> を SnO<sub>2</sub> 表面に吸着させた昇温脱離測定の結果を示す[25]。

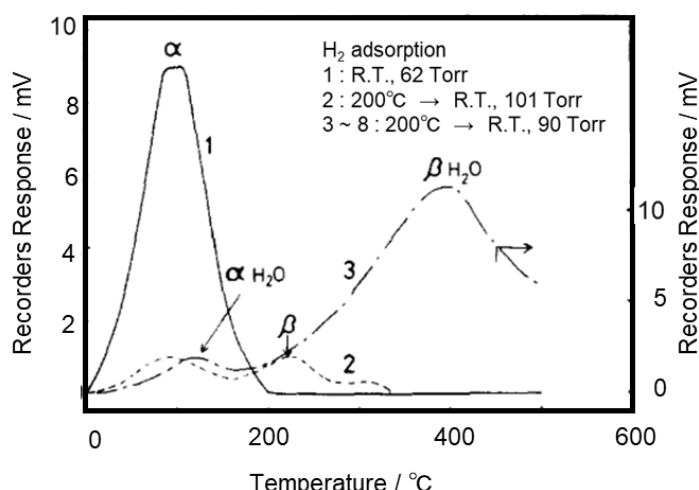


図 1.7. SnO<sub>2</sub> における H<sub>2</sub> の昇温脱離測定[25]

この測定では、曲線 1 では水蒸気の脱離ピークが 100°C 付近に、曲線 2 では 100°C と 220°C 付近に、曲線 3 では 100°C と 400°C 付近に観測された。この結果から、センサ作動温度域では H<sub>2</sub> の吸着が確認されましたが、同時に水蒸気の脱離も確認された。これにより、H<sub>2</sub> の検知時に水蒸気が SnO<sub>2</sub> 表面に吸着する可能性が示唆された。

(d) CO および CO<sub>2</sub> の吸着

図 1.8 には、CO を SnO<sub>2</sub> 表面に吸着させた昇温脱離測定の結果を示す[25]。

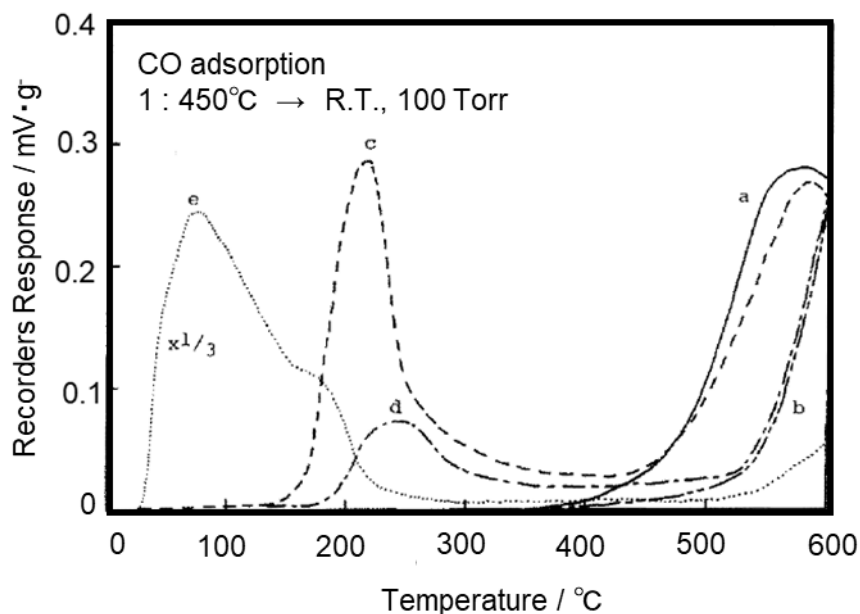


図 1.8. SnO<sub>2</sub> における CO の昇温脱離測定[25]

測定結果から、CO の導入後には 220°C および 550°C 付近に CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の脱離ピークが確認された。これは、CO が SnO<sub>2</sub> 表面で不可逆吸着を示し、酸化によって CO<sub>2</sub> として脱離することを示唆される。

一方、CO<sub>2</sub> を吸着させた場合、90°C および 180°C 付近に脱離ピークが確認された。これにより、CO は SnO<sub>2</sub> 表面で酸化種として吸着し、電気的特性に影響を与える可能性があることが示される。この知見は、CO や CO<sub>2</sub> を対象としたセンサ応答の最適化に役立つと考えられる。

### 1.3 SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサの表面修飾

#### 1.3.1 トランスデューサ機能

酸化物粒子同士は、物理的な接触や焼結によるネック形成によって結合する。このため、半導体ガスセンサの電気抵抗は、粒界やネック部の抵抗によって決まる。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、粒子の結合状態が異なる半導体センサを用いて測定を行った[30]。図 1.9 には、SnO<sub>2</sub> センサの電気抵抗とセンサ感度が結晶子径とどのように関係しているかを示す。このとき、 $D$  : 結晶子径、 $L$  : デバイ長さで表す。測定の結果、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すが、 $2L$  より小さくなると急激に増加した。この傾向は、ガス濃度 800 ppm の H<sub>2</sub> ガス中でも同様に見られ、結晶子径が  $2L$  以下になるとセンサ感度が向上することが確認された。また、Ogawa らの研究によると、SnO<sub>2</sub> のデバイ長さは 300°C で約 3 nm であると推定されている[31]。これに基づくと、 $2L$  は約 6 nm となり、図 1.9 の結果と一致する。Komen らは、結晶子径が  $2L$  よりも大きい ( $D \gg 2L$ ) 場合、粒界の接触部やネック部の電気抵抗が高くなり、その抵抗値は空乏層の厚さやネックのサイズによって決まると報告する[32]。一方、結晶子径が  $2L$  より小さい ( $D < 2L$ ) 場合、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。その結果、空気中および被検ガス中の電気抵抗値が急激に増加し、それに伴ってセンサ感度も向上する。このことから、センサ材料の設計において、結晶子径を制御することがセンサ感度の向上に重要であることが示唆される。電気伝導は、粒界で電子がショットキー障壁を超えることで起こると考えられる。しかし、Yamazoe らは、粒界での電気伝導はトンネル伝導によって説明でき、表面電荷密度が電気伝導に影響を与えると報告する[33]。

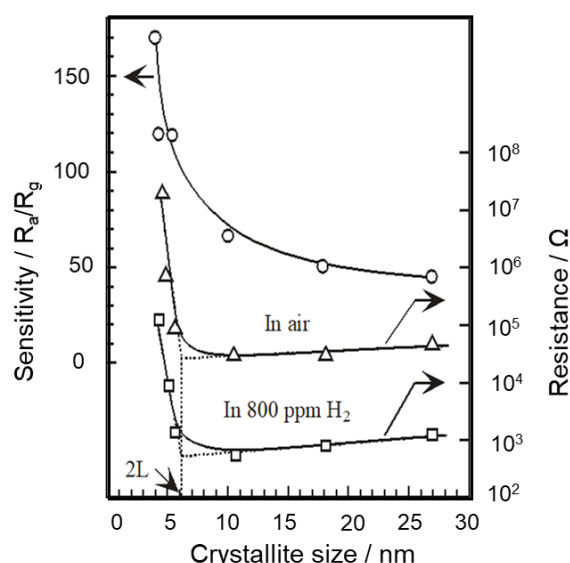


図 1.9. SnO<sub>2</sub> センサの電気抵抗値及びセンサ感度と粒子径の関係[30]

### 1.3.2 センサ膜によるガス拡散性の効果

Yamazoe らは、センサ感膜内でのガス拡散について、反応-拡散方程式を用いて解析を行った[34,35,36]。SnO<sub>2</sub>は、600°Cで焼成すると粒子の成長が10~20 nm程度に抑えられることが知られている。そのため、センサ感膜内のガス拡散はクヌーセン拡散が支配的であると考えられる。ここでは、図 1.10 に示すように、アルミナ基板上に多孔質薄膜が形成されていると仮定し、ガス拡散が膜の厚さにどのように影響を受けるかを解析する。ガス拡散の境界条件として  $x=0$  のとき、ガス濃度  $C=C_s$ 、 $x=L$  のとき、拡散フラックス  $dC/dx=0$  このような条件のもと、多孔質膜内のガス拡散の膜厚依存性を解析するために、反応速度定数  $k$  と クヌーセン拡散係数  $D_k$  を用いた拡散方程式を導出した。

$$C = C_s \frac{\cosh \left\{ (L-x) \cdot \left( \frac{k}{D_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}}{\cosh \left\{ L \cdot \left( \frac{k}{D_k} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (1.1)$$

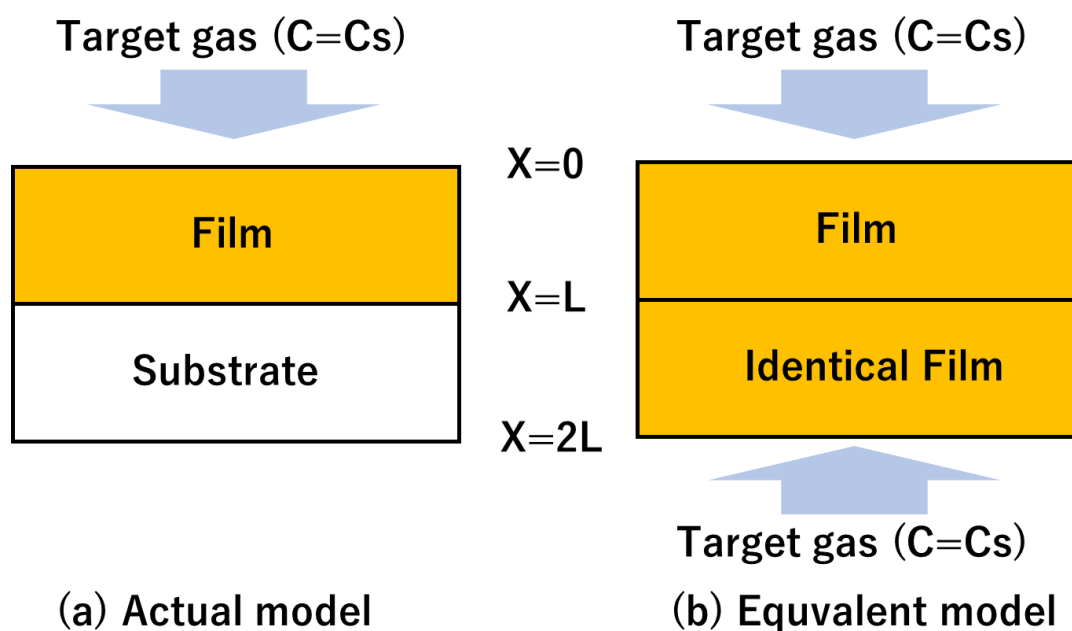


図 1.10. 薄膜型ガスセンサのガス拡散モデル

上記の式より、ガス濃度は  $k/D_k$  の値に伴って大きく変化するため  $k/D_k$  値が増加によって侵入深さが小さくなることが推察される。図 1.11 にガス濃度と膜厚の関係を示す[37]。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、センサ膜の表面付近で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。

次にセンサ膜の性能を最大限に引き出すためには、膜の厚さを適切に調整することが重要である。図 1.11 には、膜厚を変えた場合のセンサ感度と作動温度の関係を示す[38]。

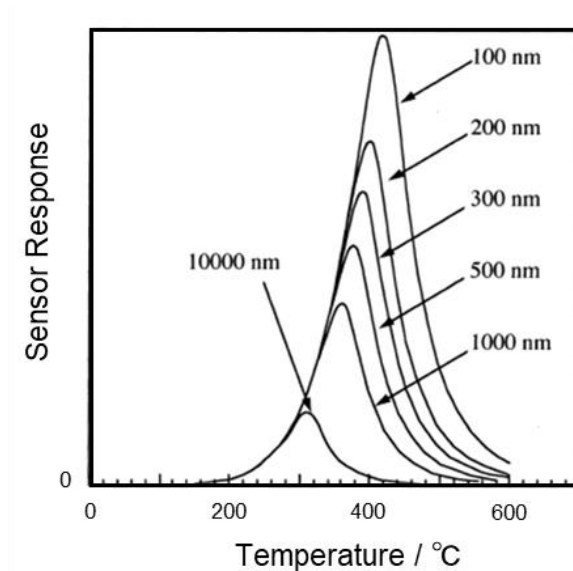


図 1.11. センサの膜厚とセンサ感度の関係[38]

センサ感度を定める要因は、特定の温度で示すピークによって異なる。低温側では化学反応速度が感度を定める要因となり、高温側ではガスの拡散性が支配的になる。したがって、センサ膜内の細孔（ポア）のサイズ分布が同じであれば膜厚を薄くし、作動温度を高くすることでセンサ感度を向上させることができると考えられる。

### 1.3.3 レセプター効果

貴金属や金属酸化物などのレセプターを  $\text{SnO}_2$  センサに担持すると、低温での作動が可能になり、感度が向上することが分かっている。図 1.12 には、Pt、Pd、Ag を担持した  $\text{SnO}_2$  センサが、各被検ガス（対象となるガス）に対してどのような感度を示すか、またその作動温度の関係が示されている[38,39]。

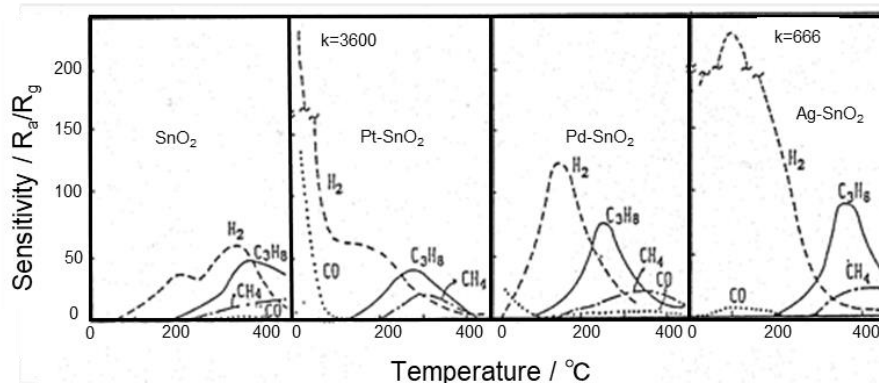


図 1.12.  $\text{SnO}_2$  系ガスセンサの各種ガスに対するセンサ感度と温度の関係[38,39]

これより、レセプターを担持した  $\text{SnO}_2$  センサは、純粋な  $\text{SnO}_2$  センサに比べて感度が大幅に向上していること、最大感度を示す作動温度がより低温側にシフトしていることが確認された。センサ感度の向上と作動温度の低温化は、可燃性ガスに対する触媒活性の高さが関係している。さらに、図 1.13 では、レセプターを担持した  $\text{SnO}_2$  における水素 ( $\text{H}_2$ ) とプロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) の転化率が 50% となる温度 ( $T_{50}$ ) と、最大感度を示す温度 ( $T_m$ ) 関係を示す[11]。

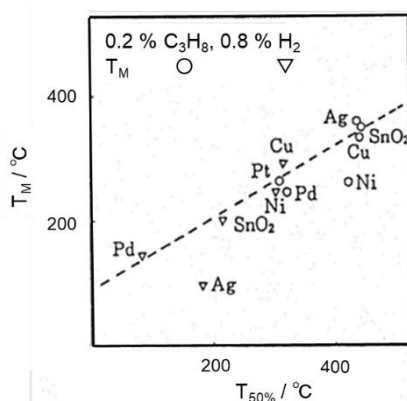


図 1.13.  $\text{SnO}_2$  系ガスセンサの各種ガスの転化率 50% となる

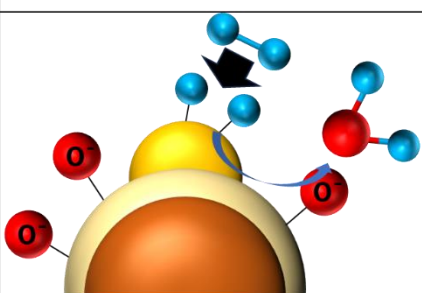
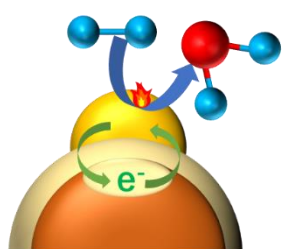
温度( $T_{50}$ )と最大ガス感度を示す温度( $T_m$ )との関係[11]

この図から、レセプターを担持することで  $T_m$  が低温化することが分かる。つまり、センサの感度が最大となる温度は、単なるガス吸着ではなく、ガスの酸化反応によって決まることを示唆する。そのため、ガスの種類によって感度が大きく異なる。水素 ( $\text{H}_2$ ) では、どのレセプターを担持しても感度が大幅に向上

する。しかし、プロパン ( $C_3H_8$ ) では、感度の向上がそれほど見られなかった。このことから、センサ感度向上には、どのレセプターを使うかが重要であり、対象とするガスによって最適なレセプターを選ぶ必要があると考えられる。これまで、酸化物半導体の表面に貴金属や金属酸化物を担持することでセンサ感度が向上する増感効果が研究された。この増感効果のメカニズムは、大きく「化学的増感効果」と「電子的増感効果」の2種類に分けられる。化学的増感効果は、被検ガスがレセプターで分解され、酸化物半導体表面に拡散（スピルオーバー）することで、吸着酸素と反応しやすくなる現象である。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のやり取りが起これ、半導体の電気的特性が変化することでセンサ感度が向上するメカニズムである。

例えば、Pd（パラジウム）を担持した場合、空気中ではPdは酸化されてPdO（p型半導体）として存在する。PdOとSnO<sub>2</sub>（n型半導体）の間でp-n接合が形成される。PdOが電子を受け取ることでSnO<sub>2</sub>の電子密度が減少し、電子空乏層が深くなるため、電気抵抗が増加する。一方で、H<sub>2</sub>やCOなどの還元性ガスが存在するとPdOが還元されて金属Pdに戻る。p-n接合がなくなり、電子受容作用も低下する。それにより、電気抵抗が大幅に減少する。つまり、Pdを担持したセンサでは、p-n接合の形成とPdO-Pdの酸化還元（レドックス）特性が電子的増感効果に関与していると考えられる。さらに、GoodmanらはPdOがメタン（CH<sub>4</sub>）の酸化を促進する効果を持つと推測している[40]。このように、化学的増感効果と電子的増感効果が相互に作用することで、貴金属を担持した酸化物半導体センサの感度が向上することが明らかになっている。

表 1.3. レセプターによる増感効果のモデル

	電子的増感効果	化学的増感効果
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 or 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

### 1.3.4 酸塩基性の制御

酸塩基性の制御では半導体表面に金属酸化物を担持することで、表面の酸塩基性が変化して吸着特性や反応経路が変化する特定ガスに対する選択性や高感度につながる。前川らは  $\text{SnO}_2$  をベースとし、11種類の酸化物を担持したセンサについてエタノール感度を測定し  $300^\circ\text{C}$  での感度と金属イオンの電気陰性度との相関を図 1.14 に示す[41]。

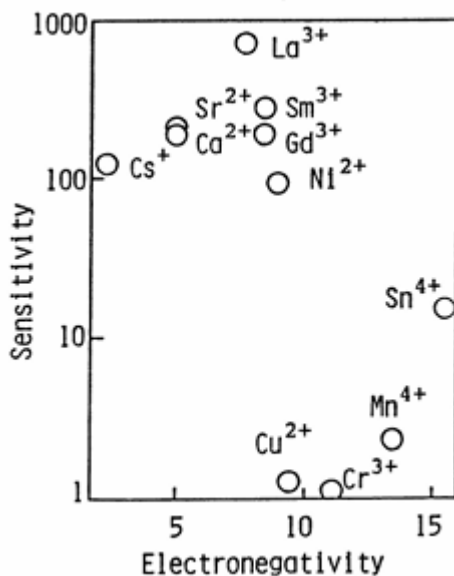


図 1.14.  $\text{SnO}_2$  系試料に対する担持金属イオンの電気陰性度と感度の関係[41]

これより  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  試料が高感度エタノールセンサとなりうることを見出した。希土類元素の化学的性質は電気的陽性であり酸化されやすく、酸化状態が比較的变化しやすいことと、4f 電子殻のためは外殻電子によって遮蔽されていて d 型遷移元素のような錯体形成が行われないことである。そのため、原子価状態の変化が比較的生じやすく、伝導性と表面並びに内部でのガスイオンとの電荷交換反応の観点から触媒やガスセンサの材料として扱われたきた[42]。また、希土類元素を用いた複合酸化物は高活性を示すため、特にペロブスカイト型の結晶構造を有するランタノイドと第一遷移系金属の複合酸化物は、遷移元素の混合原子価状態に由来して特徴的な酸化還元触媒作用を示す[43,44,45]。過去に当研究室では  $\text{ZnO}$  に様々な第二成分担持を行うことでセンサの選択性を評価した。 $\text{ZnO}$  の 20ppm アセトンに対するセンサ感度を図 1.15 に示す[46]。また、ヘキサナールの 20ppm に対するセンサの感度を図 1.16 に示す[46]。特に第二成分担持効果として感度の増大がみられた材料として希土類酸化物や貴金属酸化物が挙げられた。しかし、貴金属酸化物を担持することで応答性が著しく低下することが確認された。一方で、希土類酸化物を担持した系は応答特性や選択性に改善がみられた。

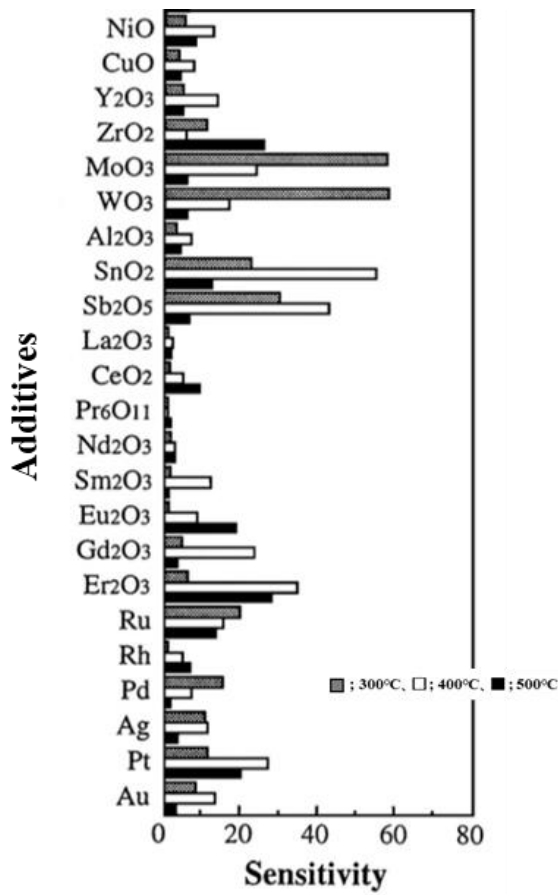


図 1.15. ZnO の 20 ppm アセトン  
に対するセンサ感度[46]

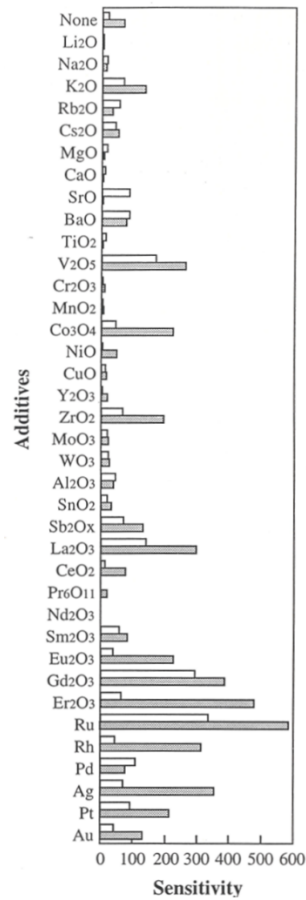


図 1.16. 種々の第 2 成分を添加した  
ZnO 素子のヘキサナール  
(20ppm、湿潤空気中)に対する  
センサ感度■; 300°C、□; 400°C[46]

## 1.4 貴金属触媒による表面改質法

### 1.4.1 含浸法

1.3.3 で述べたように  $\text{SnO}_2$  ガスセンサに貴金属などのレセプター材料を担持することで選択性や高感度といったセンサ特性を改善することにつながる。これらの要因として、レセプターによる触媒活性や電氣的性質が変化し、化学的や電子的な増感効果が働くからである。そこで、これらの効果をより効率的に作用させるためには材料表面への担持手法による制御が重要である。このような担持手法として、含浸法や共沈法、沈着法、イオン交換法、吸着法などが存在する[40]。この中でも簡易で一般的な担持法が含浸法である。この方法は、金属塩を含む溶液に担体を含浸させて、ろ過や蒸発乾固して得られた粉末を回収することにより担体表面上にレセプター担持させる方法である。

### 1.4.2 AMP 法

本研究は、リンゴ酸を用いた有機酸錯体法によって合成を行った。本手法では、金属硝酸塩や酢酸塩などをリンゴ酸やクエン酸といった有機酸とともに水へ溶解し、蒸発乾固することで前駆体を得る。有機酸は少なくとも1つのヒドロキシ基とカルボキシル基をもつため、金属イオンと錯体を形成することで、異なる金属元素を均一に混ぜ合わせた前駆体が得られる [47]。伝統的な錯体重合法と比較して沈殿物の生成が生じないため、液相法がもつ原子レベルでの均一混合という利点を最大限に活かすことが可能である。錯体形成の仕組みとしては、まずヒドロキシ基とカルボキシル基を有するクエン酸やリンゴ酸を蒸留水に溶かして金属オキシカルボン錯体を形成させる。続いて、 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 程度に加熱することでカルボキシル基とヒドロキシ基の間で脱水エステル反応が起こり、高分子ゲルが生成する。このゲル化によって、試料調製段階での金属塩が原子レベルで混ざり合っている状態をそのまま保持できる。高温でこの高分子ゲルを熱分解すれば、元素の偏りや不純物の生成を抑えながら、所望の組成を低温かつ高純度で合成することが可能となる [48]。

## 1.5 本研究の目的

半導体ガスセンサにおいて選択性の付与や高感度化が課題として挙げられてきた。これまでに、我々は ppt レベルのガス検知を可能とするセンサ材料およびセンサ駆動方法を提案した[49]。このセンサでは安定性に優れた  $\text{SnO}_2$  にレセプターとして Pd を担持した材料を利用している。しかし、レセプターである Pd は燃焼活性が高く、多くの可燃性ガスに対する応答性を向上することから、VOC ガスに対する高感度かつ選択性の高いレセプター材料を見出す必要がある。近年で、我々の研究室では、多くのレセプター材料について系統的にセンサ特性を評価し、 $\text{La}_2\text{O}_3$  のような希土類酸化物がアルコールやアルデヒドに対して比較的高いセンサ感度を示すことを報告している[46]。そこで、希土類酸化物の中で塩基性の特徴を持ち、最外殻電子数と第 4 イオン化エネルギーの異なる (Pr : 3761 kJ/mol, Sm : 3990 kJ/mol, Gd : 4250 kJ/mol) 希土類元素をレセプター材料として選択した。そこで、希土類酸化物を  $\text{SnO}_2$  のレセプター材料として利用することで VOC ガスに対するセンサ感度や燃焼時の酸化反応にどのような違いがあらわれるか効果を比較検証した。第 2 章では、センサ材料の調製方法とセンサ素子作製方法、物性評価の方法、センサ測定条件について説明する。第 3 章では、作製したセンサ材料の物性評価とセンサ測定の最適な材料設計について評価する。第 4 章は、センサデバイスの膜厚と各種材料系における作動温度とターゲットガス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<sub>2</sub> の調製
  - 2.2.2 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の調製
  - 2.2.3 AMP 法を用いた希土類担持 SnO<sub>2</sub> の調製
- 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 FE-SEM による粒子の観察
  - 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 O<sub>2</sub>-TPD および C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-TPR 測定による吸着特性の評価
- 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

$\text{SnO}_2$  半導体ガスセンサの選択性や高感度化を実現するために、レセプター担持や異種金属元素ドーピングが有効である。本研究室では、 $\text{ZnO}$  に希土類酸化物をレセプター材料とすることでアセトンやエタノールに対して高いセンサ感度を示した。そのため、ベース材料を  $\text{SnO}_2$  に変更して希土類酸化物を分散担持することでより高感度なガスセンサの作製に努めた。そこで、本章ではセンサ材料である  $\text{SnO}_2$  および希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  の調製法について述べる。また、調製した試料による物性評価法およびセンサ測定方法と条件について述べる。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。

### ○使用した試薬

- ・塩化スズ(IV)五水和物 (98 %)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 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  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , FW=79.06, 富士フィルム和光純薬株式会社
- ・硝酸プラセオジウム水和物 (99.95 %)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , FW=435.01, 富士フィルム和光純薬株式会社
- ・硝酸ガドリニウム水和物 (99.5 %)  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , FW=451.36, 富士フィルム和光純薬株式会社
- ・硝酸サマリウム水和物 (99.5 %)  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , FW=444.47, 富士フィルム和光純薬株式会社
- ・リンゴ酸 (98 %), FW=134.09, 富士フィルム和光純薬株式会社

### ○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
- ・ $\alpha$ -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
- ・アンモニア水(28 %), キシダ化学株式会社

### ○センサ測定

- ・ $\text{O}_2$  ボンベ G1 99.9995
- ・ $\text{N}_2$  ボンベ G1 99.9995
- ・エチレン 124 ppm
- ・CO ボンベ 124 ppm
- ・エタノール 130ppm

- ・アセトアルデヒド 128ppm
- ・アセトン 126ppm
- ・ヘキサナール 1.002ppm
- ・エタノール 0.864ppm

### ○TPD-TPR 測定

- ・アセトン 126ppm
- ・O<sub>2</sub> ボンベ G1 99.9995
- ・N<sub>2</sub> ボンベ G1 99.9995
- ・Ar ボンベ G1

## 2.2 試料調製

### 2.2.1 SnO<sub>2</sub> の調製

まず、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製するにあたり核生成および粒子形態を容易に制御することができる液相法を採用した。SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の調製法のフローチャートを図 2.1 に示す。SnO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O) 溶液中に 1.0 M 炭酸水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 水溶液を攪拌しながら滴下し、スズ酸ゲルを沈殿させた。その後、3 時間攪拌することで、十分反応させた。攪拌を止めて 5 時間溶液を放置することで、ゲルと上澄み液を層分離し、上澄み液だけを取り除くことでスズ酸ゲルを得た。この沈殿物を遠心分離にて回収した。ここで、SnO<sub>2</sub> ナノ粒子作製の出発原料として塩化物を用いたため、生成物に含まれている塩素を除去する必要があり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<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 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 8 度行い、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

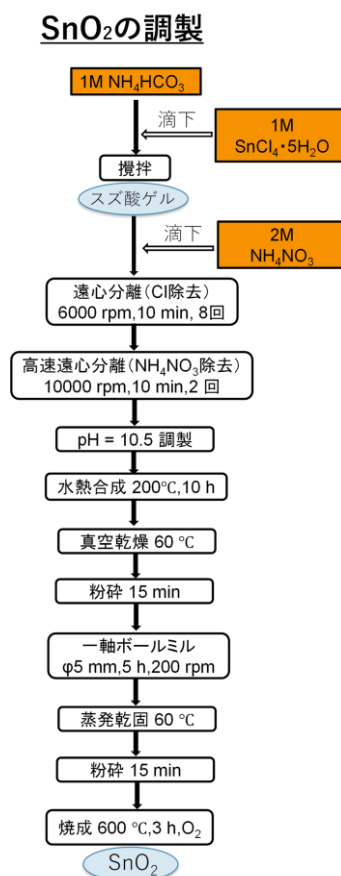


図 2.1. SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の調製

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。そして、得られたゲルを 60°C で蒸発乾固を行い、真空乾燥にて残留していた水分を除去することで乾燥粉末を得た。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕した。その粉末の 2 次粒子サイズの均一化を目的としてボールミルで粉砕を行った。(φ 5mm の Zr ボールを 120 g, 溶液:エタノール 20 mg)最後に、酸素流通下で 600°C、3 時間焼成させることで SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製した。

### 2.2.2 希土類担持 SnO<sub>2</sub> の調製

ReO-SnO<sub>2</sub> を含浸法により調製した。ここで、ReO-SnO<sub>2</sub> の調製方法についてフローチャートを図 2.2 に示す。上記で調製した SnO<sub>2</sub> 粉末と硝酸希土類水和物 (Re(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O) を精製水と混合させて、加熱攪拌し、焼成することで SnO<sub>2</sub> 表面上に希土類酸化物を担持させた生成物を作製した。得られたメノウ乳鉢で粉砕した。それにより得られた粉末の 2 次粒子サイズの均一化を目的としてボールミルで粉砕を行った。(φ 5mm の Zr ボールを 120 g, 溶液:エタノール 20 mg)そして、酸素流通下で 600°C、3 時間焼成させることで ReO-SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製した。

### 希土類酸化物-SnO<sub>2</sub> の調製

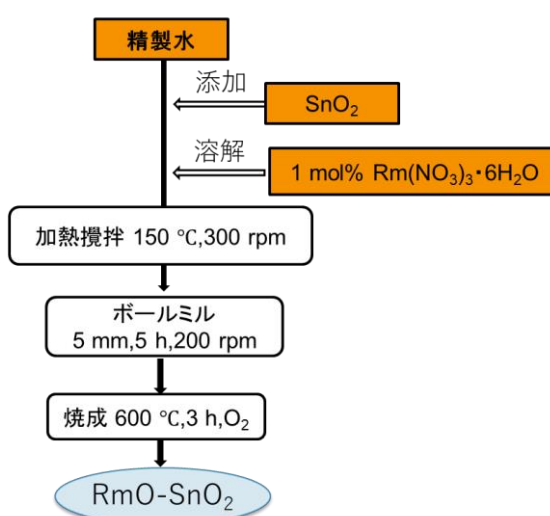


図 2.2. 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の調製

### 2.2.3 AMP法を用いた希土類担持 SnO<sub>2</sub> の調製

次に、担持させる希土類酸化物を分散担持させるために、リンゴ酸を用いた。ここで、AMP法による ReO-SnO<sub>2</sub> の調製方法についてフローチャートを図 2.3 に示す。SnO<sub>2</sub> 粉末と硝酸希土類水和物 (Re(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) と添加する金属塩に対してリンゴ酸 1.5mol% を精製水と混合させて、加熱攪拌し、焼成することで SnO<sub>2</sub> 表面上に希土類酸化物を担

#### AMP法による希土類酸化物-SnO<sub>2</sub>の調製

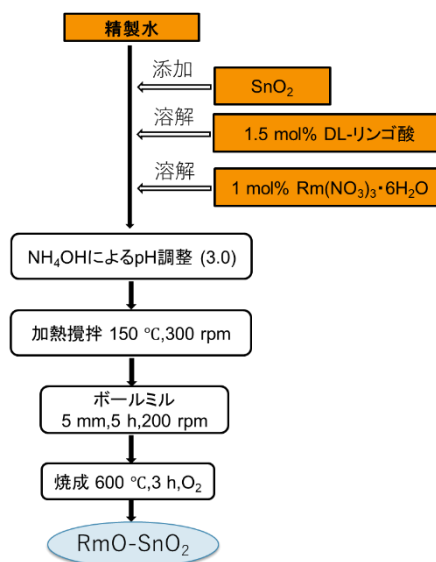


図 2.3. AMP 法を用いた希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の調

持させた生成物を作製した。得られたメノウ乳鉢で粉砕した。それにより得られた粉末の 2 次粒子サイズの均一化を目的としてボールミルで粉砕を行った。(φ 5 mm の Zr ボールを 120 g、エタノール 20 mg)そして、酸素流通下で 600°C、3 時間焼成させることで AMP 法によって ReO-SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製した。

## 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

調製した試料の化合物を特定するために、X線回折法を使用した。測定には、株式会社リガクのデスクトップ X線回折装置「Mini Flex」を用い、X線源として CuK $\alpha$  線を使用した。

測定条件:

- スキャンスピード：5.0°/分
- スキャンステップ：0.02°
- 測定範囲：2 $\theta$  = 20-90°

得られた X線回折 (XRD) パターンをもとに化合物の同定を行った。さらに、結晶子径 (結晶の微細な粒の大きさ) を求めるために、以下の Sherrer の式を使用した。

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \times \cos\theta) \quad (2.1)$$

- $D_{hkl}$  : 結晶子径 (Å)
- $k$  : 定数 (0.9)
- $\lambda$  : X線の波長 (CuK $\alpha$  : 1.5418Å)
- $\beta$  : 回折線の半値幅 (試料の回折線の広がり) (rad)
- $\theta$  : 回折角 (°)

今回の研究では、SnO<sub>2</sub>の主要な回折ピークである (110), (101), (211) 面の結晶子径をそれぞれ計算し、その平均値を SnO<sub>2</sub>の結晶子径として求めた。

### 2.3.2 FE-SEM による粒子の観察

#### FE-SEM による試料表面の観察と元素分析

センサ素子として使用する試料の表面を観察するために、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6701F, 日本電子株式会社製) を使用した。試料の準備として、試料台にカーボンテープを貼り、その上に測定試料をのせた。また、試料の飛散を防ぐために、エアダスターを用いて過剰な試料を取り除いた。さらに、エネルギー分散型 X線分析装置 (EDAX, AMETEK 製) を用いて、試料の元素分析および元素の分布 (マッピング) 調査を行った。

### 2.3.3 X線光電子分光分析法による組成分析

試料に含まれる元素の組成や化学結合の状態を調べるため、X線光電子分光分析 (XPS) を行った。測定には、株式会社島津製作所製の XPS 装置 (ESCA-3400HSE) を使用し、X線源として MgK $\alpha$  線を用いた。電子線電流を 10 mA 加速電圧を 10 kV に設定し測定を行った。この方法を用いて試料の元素組成や化学的な結合の状態を詳しく分析した。

### 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 300°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の膜厚と金電極付きアルミな基板の電極高さを観察した。

### 2.3.6 O<sub>2</sub>-TPD および C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-TPR 測定による吸着特性の評価

本研究では、BEL-MASS 装置を使用して、O<sub>2</sub>-TPD (昇温脱離法) および C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-TPR (昇温反応法) による試料の吸着特性を評価した。昇温脱離法 (TPD: Temperature Programmed Desorption) は、温度を徐々に上昇させながら、固体表面から脱離する吸着分子や、分解によって脱離する表面錯体を測定する方法である。この測定により、試料の物理吸着および化学吸着の状態を評価できる。脱離した分子のスペクトルを分析することで、脱離量からはどれだけの分子が放出されたか、脱離温度ではどの温度で脱離が起こったか、脱離ピークの数では異なる吸着状態の存在を評価することができる。また、酸素との反応による吸着特性を評価し、その測定条件を図 2.4 に示した。

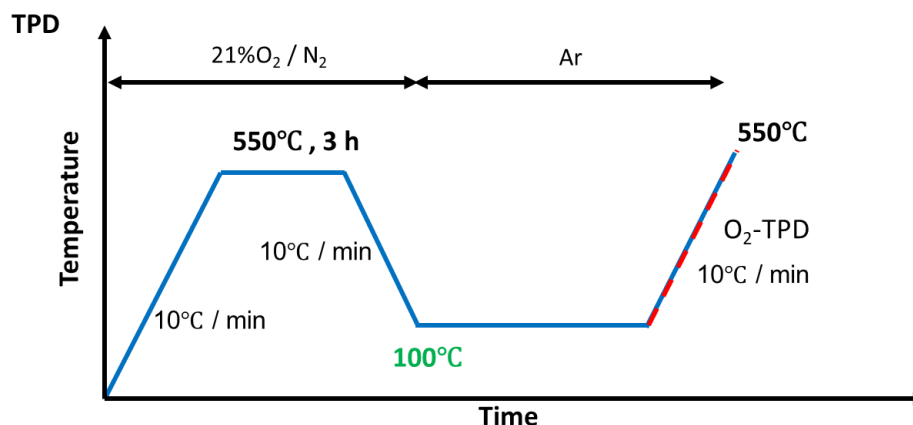


図 2.4. O<sub>2</sub>-TPD 測定条件

昇温反応法（TPR: Temperature Programmed Reaction）は、反応性ガスを流しながら温度を上昇させ、固体と反応性ガスの相互作用を測定する方法です。この測定では、反応性ガスの消費速度や反応によって生成される生成物の生成速度を分析することで、反応性ガスに対する酸化還元特性や吸着分子の反応特性を評価できる。本研究では、136 ppm の  $C_2H_5OH$ （エタノール）ガスに対する反応性を調査し、その測定条件を図 2.5 に示した。また、これらの測定を行う BEL-MASS 装置の概略図を図 2.6 に示す。

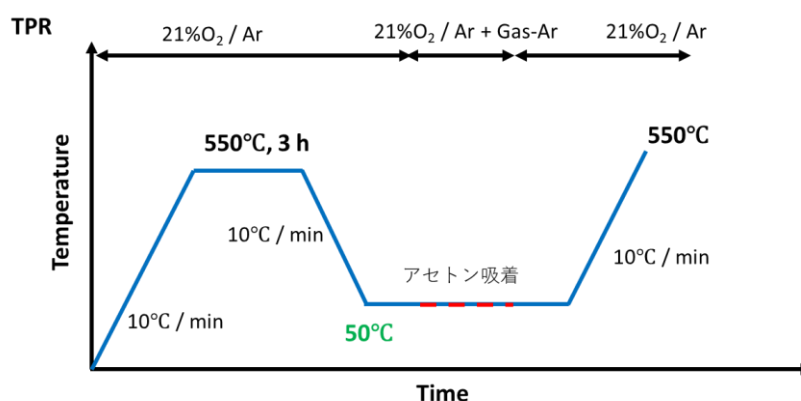


図 2.5. アセトン-TPR 測定条件

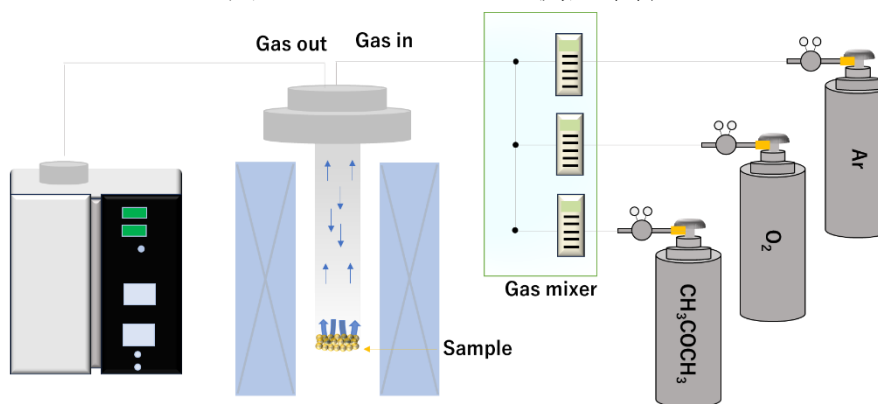


図 2.6. BEL-MASS 概略図

## 2.4 センサ素子作製

図 2.7 にセンサ素子の作製方法についてのフローチャートを示す。センサ素子の概略図について図 2.8 に示す。スクリーン印刷法を用いてセンサ素子を作製した。最初に、基板表面の有機物を除去することを目的としアルカリ洗浄を行った。アルカリ洗浄は、金電極付きアルミナ基板を精製水に浸け、80°C まで加熱した。その溶液に過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とアンモニア水(NH<sub>3</sub>aq)を加えた。このとき、金電極付きアルミナ基板表面から大量の泡が発生した。ま

ず、30 分ほど放置した後、泡の発生が減少したことを確認し、金電極付きアルミナ基板を取り出した。取り出した基板は、精製水ですすいだ後、100°C に設定

### センサ素子の作製

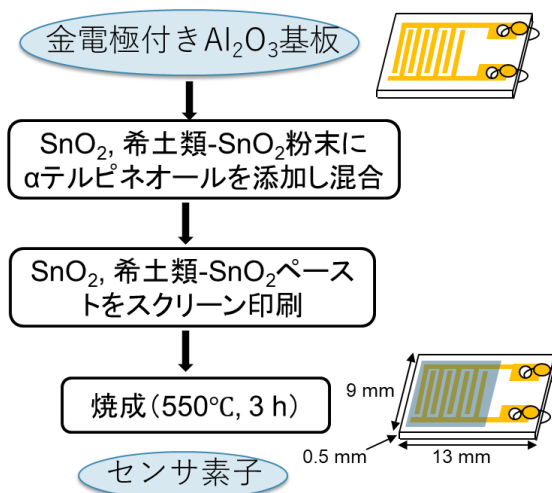


図 2.7. センサ素子の作製方法

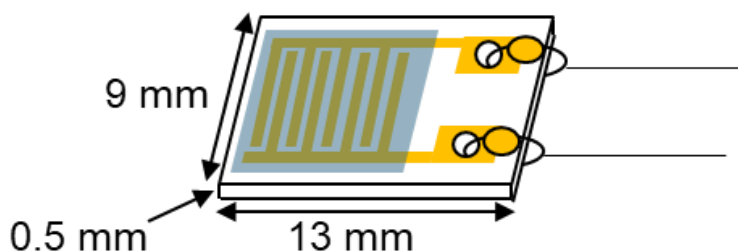


図 2.8. 金電極付きアルミナ基板

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、試料粉末に有機バインダーとして α-テルピネオールを適量加え、十分に混ぜてペースト状にすることで作製した。試料粉末 0.1 g に対し、60 μL の α-テルピネオールを加えることで、塗布後の膜厚を調整した。最後に、洗浄済みの金電極付きアルミナ基板上に、スクリーン印刷法を用いて試料ペーストを均一に塗布した。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。

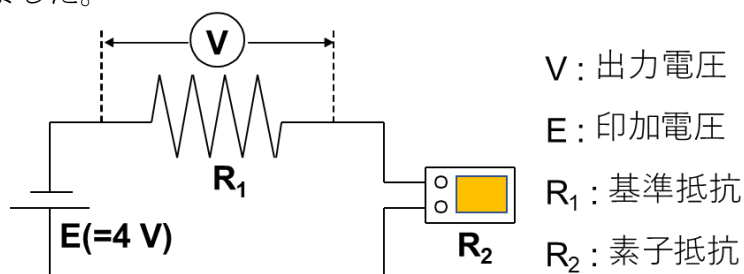
## 2.5 センサ特性評価

### 2.5.1 電気抵抗値測定装置

センサ素子の電気抵抗を測定するための電気回路を図 2.9 に示す。測定方法として、印加電圧を 4 V に設定し、基準抵抗 R1 にかかる電圧を測定することで、センサ素子の電気抵抗を求めた。ここで、各パラメータは以下のように定義する。

- E : 印加電圧 (4 V)
- V : 基準抵抗にかかる電圧
- R1 : 基準抵抗
- R2 : センサ素子の電気抵抗

この関係を表す数式を用い、それぞれの値を代入することでセンサ素子の抵抗値を算出しました。



$$R_2 = R_1 \cdot (E/V - 1)$$

図 2.9. 電気抵抗値測定の電気回路図

センサ測定装置の全体構成を図 2.10 に示す。ターゲットガスに対する応答を測定する際には、合成 O<sub>2</sub>ボンベ、N<sub>2</sub>ボンベ、およびターゲットガスボンベを使用し、ガスの流量を 100 mL/min に調整した。

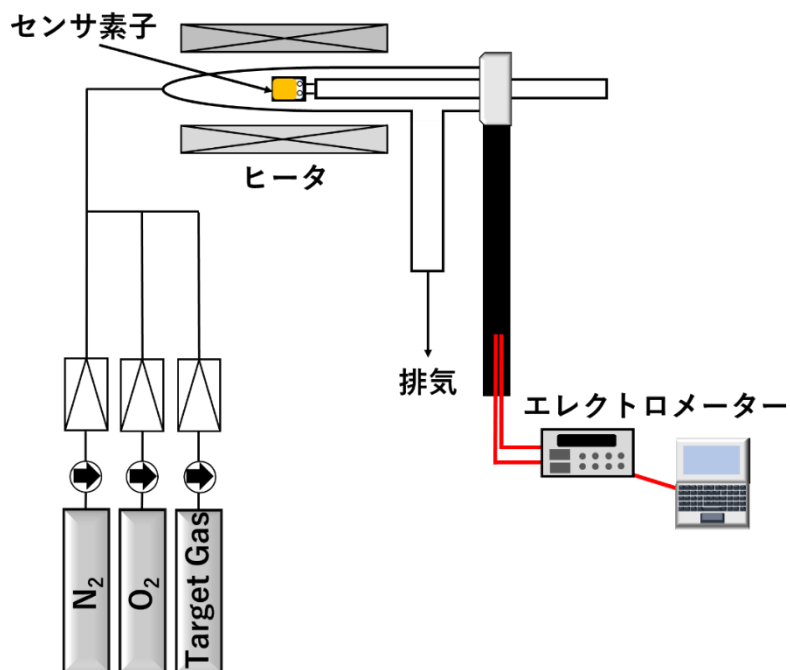


図 2.10. センサ装置概略路図

## 2.5.2 センサ素子の前処理

図 2.11 に前処理時の温度変化を示します。センサ素子は大気にさらされると、水蒸気や可燃性ガス、二酸化炭素、窒素酸化物などの不純物が表面に吸着し、電気的特性が変化します。本研究では、単一ガスに対するセンサの応答特性を評価するため、これらの不純物を除去する必要があります。そのため、センサの測定前に、測定温度よりも高温に加熱することで前処理を行った。ただし、前処理温度が高すぎると、 $\text{SnO}_2$ の結晶構造内の酸素が抜けてしまい、結晶が不安定になる。そのため、酸素が脱離しない温度で前処理を行う必要があり、 $\text{SnO}_2$ の TPD（温度プログラム脱離）測定の結果、約  $600^\circ\text{C}$  から格子内の酸素が脱離し始めることが確認された。そこで、安全な前処理温度として  $550^\circ\text{C}$  を設定した。室温から  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で前処理温度である  $550^\circ\text{C}$  まで昇温し、3 時間保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定温度である  $350^\circ\text{C}$  まで降温した。

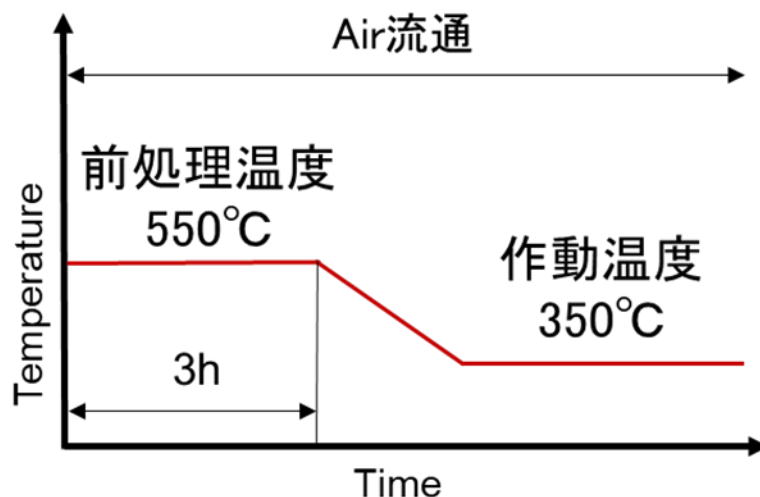


図 2.11. センサ測定の前処理条件

### 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。

本研究では、 $C_2H_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_6O$ ,  $C_2H_4O$  などに対するガス応答特性を評価した。センサ測定では、作動温度が、 $350^{\circ}C$ 、 $300^{\circ}C$ 、 $250^{\circ}C$ 、 $200^{\circ}C$  乾燥雰囲気下で行った。このとき、被検ガス濃度は5、10、20、50ppmである。 $N_2$  ベースのガスを使うことで目的の被検ガス濃度となるように  $N_2$  ガスで希釈し、全流量が  $100\text{ mL/min}$  になるように濃度を調整した。センサ測定条件をまとめたものを以下の表 2.1 に示す。

表 2.1. センサ測定条件

作動温度	350,300,250,200 $^{\circ}C$
被検ガス	$C_2H_4$ , $C_2H_5OH$ , $C_3H_6O$ , $C_2H_4O$ .
被検ガス濃度	5,10,20,50 ppm
ガス流量	100 mL / min

また、極低濃度 VOC ガス検知測定を行った。そこで肺がんマーカーの XOC ガスの中でアルデヒド基をもち、ガス分子サイズが大きく、主鎖が長いガスであるヘキサナールを用いて応用特性を評価した。作動温度が  $300^{\circ}C$ 、 $250^{\circ}C$  の乾燥雰囲気下で行った。このとき、被検ガス濃度を50、100、200、500ppbで測定を行った。ヘキサナールを  $N_2$  ガスで希釈し、全流量が  $100\text{ mL/min}$  になるように濃度を調整した。センサ測定条件をまとめたものを以下の表 2.2 に示す。

表 2.2. 低濃度ヘキサナールセンサ測定条件

作動温度	300 $^{\circ}C$
被検ガス	$C_5H_{11}CHO$
被検ガス濃度	50,100,200,500 ppb
ガス流量	100mL / min

## 2.6 本章のまとめ

本章では、半導体ガスセンサ用の試料調製方法及び物性評価と測定法について説明した。はじめに、センサ材料である  $\text{SnO}_2$  及び希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  の調製法について述べ、物性評価の方法について述べた。また、それに伴う作製材料の基礎物性評価に必要な測定原理とセンサ応答曲線の測定条件について述べた。次章では、この章にて説明した試料調製法によって得られた材料の物性評価の結果を示す。

# 第 3 章

## 定常型半導体ガスセンサに適した 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の検討

- 3.1 緒言
- 3.2 最適な SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の作製方法の検討
  - 3.2.1 pH 調製溶液の検討
  - 3.2.2 pH 調製溶液の違いによる SnO<sub>2</sub> ナノ粒子物性評価の比較検討
- 3.3 希土類酸化物担持方法の検討
- 3.4 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の担持量評価
  - 3.4.1 担持量を決定のための WDX 測定評価
  - 3.4.2 結晶構造解析を目的とした XRD 測定による化合物の同定
  - 3.4.3 XPS 測定による組成の化学状態の分析
  - 3.4.4 比表面積測定を目的とした窒素吸脱着測定評価
- 3.5 本章のまとめ

### 3.1 緒言

$\text{SnO}_2$  半導体ガスセンサは貴金属レセプターによって高感度化や選択性が改善することは報告されてきた。これまでには Pd などの材料が貴金属材料を担持することで VOC ガスに対して高感度化が実現されてきた。しかし、選択性やさらなる高感度化を実現するためにはさらなるレセプター探索することが必要であることが確認された。本研究では、希土類酸化物担持によって表面の酸塩基反応やイオン化ポテンシャルに注目した。希土類酸化物を担持することで材料状態にどのような違いが見られるか物性評価を行い報告する。

### 3.2 最適な $\text{SnO}_2$ ナノ粒子の作製方法の検討

#### 3.2.1 pH 調製溶液の検討

2章で述べた  $\text{SnO}_2$  の作製方法において水熱合成を行う前に pH 調製を行う。pH 調製時に扱う溶液によってその後の乾燥状態に違いが出たのでどの溶液が最適か SEM と TG-DTA での違いから比較検討を行った今回検討した溶液としてアンモニア水とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) を用いた。それぞれの溶液を用いて水熱合成を行った後に得られたゾルの写真を図 3.2 に示す。TMAH で得られたゾルは透明であったがアンモニア水で得られたゾルは半透明であった。水熱合成後の pH を確認したところアンモニア水を使用したゾルの pH を測定したところ 10.7 程であった。同様に TMAH の pH を測定したところ 11.4 程であった。そこで、Sn のフループダイアグラムを図 3.3 に示す [50]。pH12 以下であれば Sn がイオン化することはないため、TMAH を使用した場合は溶液が透明になる要因は他にあるのではないかと思われる。次に DLS を用いて、溶液中のナノ粒子の粒度分布を測定した。その結果を図 3.4 に示す。アンモニア水で pH 調整したゾルでは平均粒径が 5.9 nm であった。

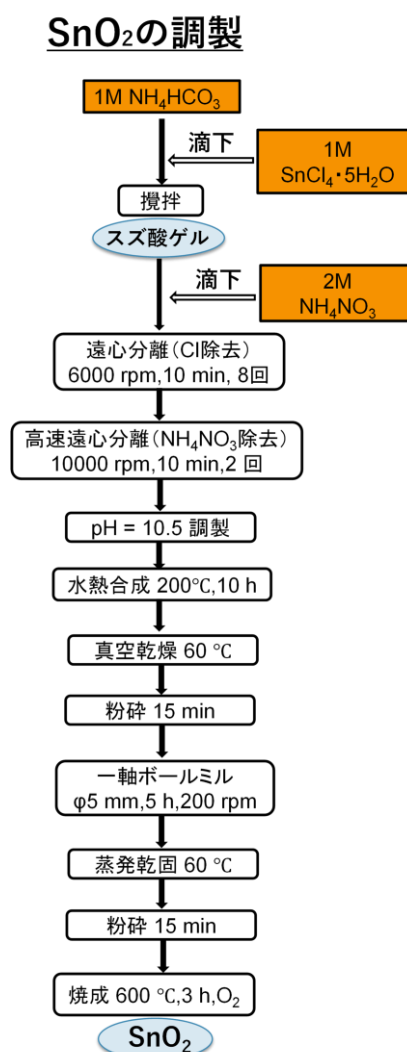


図 3.1.  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子の調製方法

TMAH で調整したゾルでは平均粒径が 2.1 nm であった。アンモニア水で作製されたナノ粒子は TMAH で作製したナノ粒子に比べて、ゾル状の粒子サイズが増大していることが確認された。溶液中でナノ粒子の増大化や結晶化が進むと可視光散乱が増大し白く濁ることがあることやゾル状態でのナノ粒子の凝集が原因ではないかと思われる。

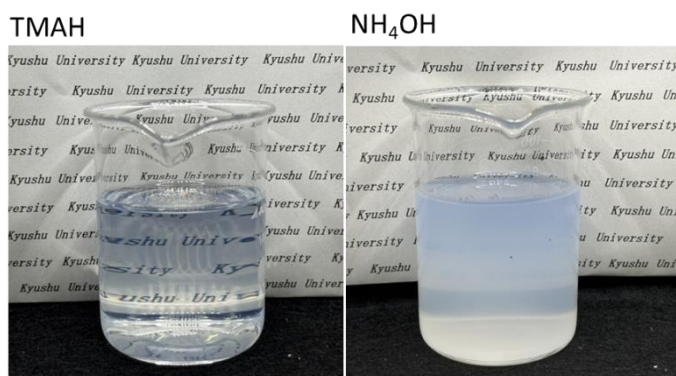


図 3.2. アンモニア水と TMAH で作製したゾルの写真

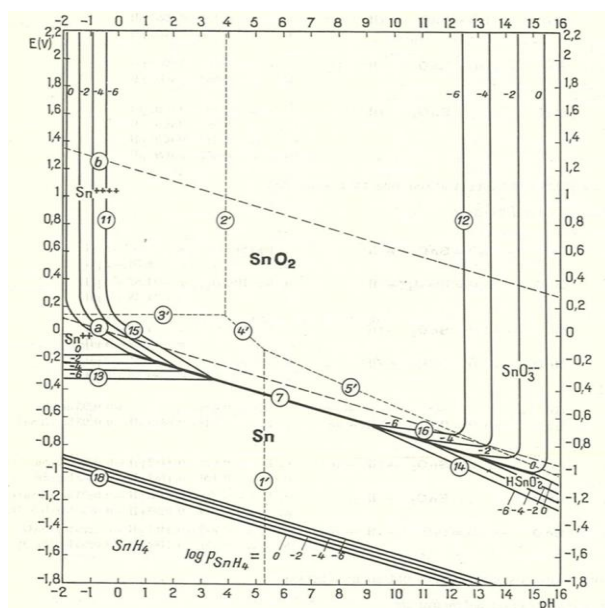


図 3.3. Sn の POURBAIXDIAGRAM [50]

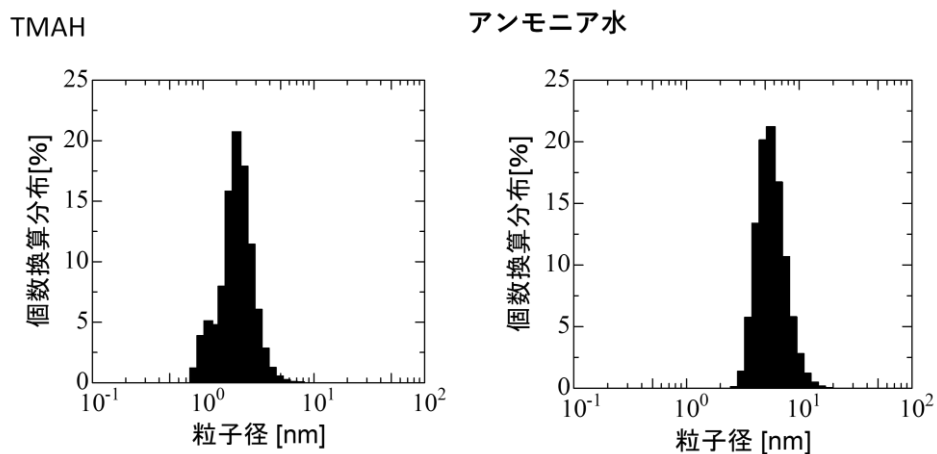


図 3.4. アンモニア水と TMAH で作製したナノ粒子の DLS 測定結果

水熱合成後に 60°C で乾燥した粉末に対してメノウ乳鉢を用いて粉砕を行った。その際の粉末の写真を図 3.5 に示す。TMAH を使用した粉末を粉砕する際にメノウ乳鉢に張り付くようなベタつきがみられた。そこで、乾燥時で TMAH に含まれる有機物やアンモニア水に含まれるアンモニアが十分に取り除かれているかを TG-DTA 測定にて確認を行った。測定条件は O<sub>2</sub> ガス 200 mL/min を流し、室温から 600°C まで 10°C/min で昇温した。その結果を図 3.6 に示す。

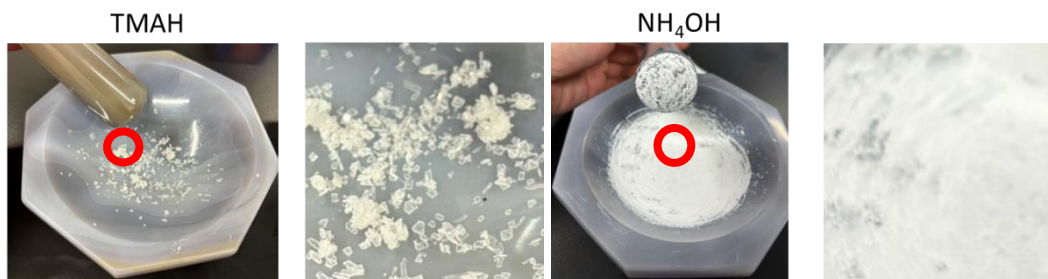


図 3.5. アンモニア水と TMAH で作製した乾燥粉末の写真

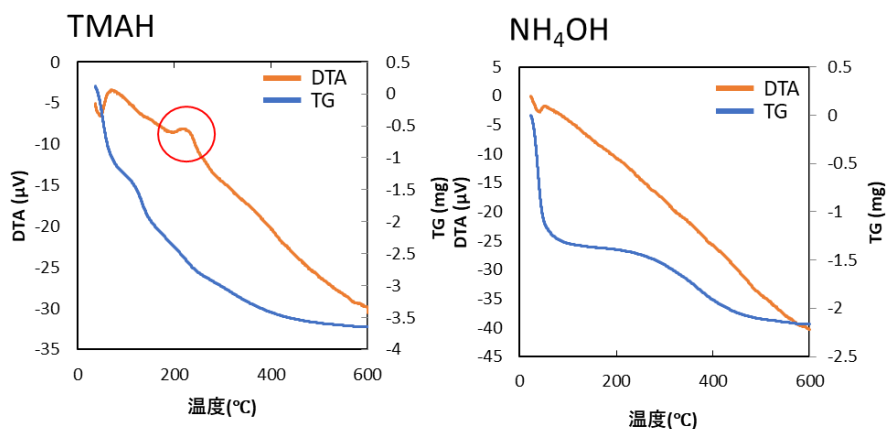


図 3.6. アンモニア水と TMAH で作製したナノ粒子の TG-DTA 曲線

TMAH で作製した試料は昇温途中に 250°C 付近で燃焼反応が起きていることが確認された。アンモニア水では同様の燃焼反応は確認されなかった。これらは乾燥過程では燃焼されず、焼成時に有機物の燃焼反応によるものだと確認された。燃焼時に有機物が蒸発することで燃焼環境が悪化することにつながるため SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の作製方法ではアンモニア水で作製することが適していると思われる。

### 3.2.2 pH 調製溶液の違いによる SnO<sub>2</sub> ナノ粒子物性評価の比較検討

アンモニア水で pH 調製を行って作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子と TMAH を用いて作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の基礎物性評価(XRD,SEM,BET)の比較を行った。XRD 測定による結晶構造解析結果を図 3.7 に示す。

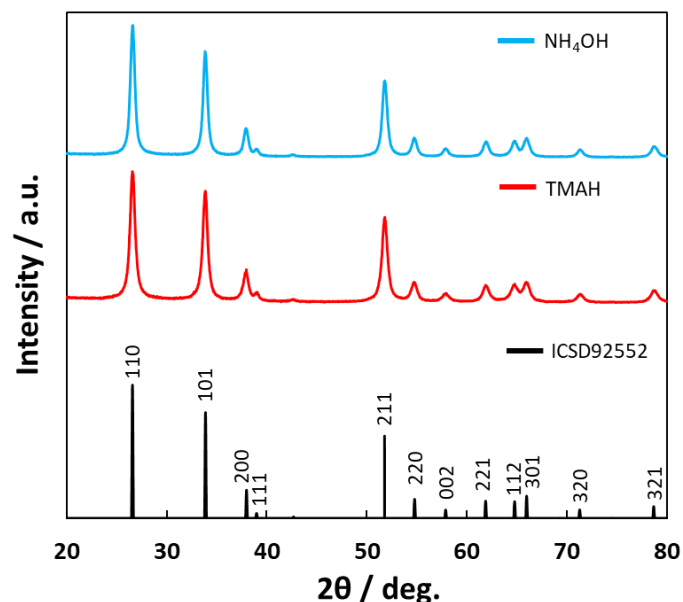


図 3.7. アンモニア水と TMAH で作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の XRD 測定結果

表 3.1. アンモニア水と TMAH で作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の結晶子サイズ

試料名	2θ / deg.	結晶面	結晶子サイズ / nm	平均 / nm
NH <sub>4</sub> OH Wet焼成	26.602	(110)	15.8	16.1
	33.847	(101)	16.6	
	51.767	(211)	15.9	
TMAH wet焼成	26.694	(110)	14.0	14.3
	33.846	(101)	14.6	
	51.762	(211)	14.4	

どちらの溶液で作製した試料についても SnO<sub>2</sub> の XRD パターン(ICSD: 92552)と一致した。また、シェラーの式より結晶子サイズを求めた。結晶子サイズを表 3.1 にまとめた。アンモニア水で作製した材料系は TMAH に比べて結晶子サイズが 2 nm 程大きくなることがわかった。

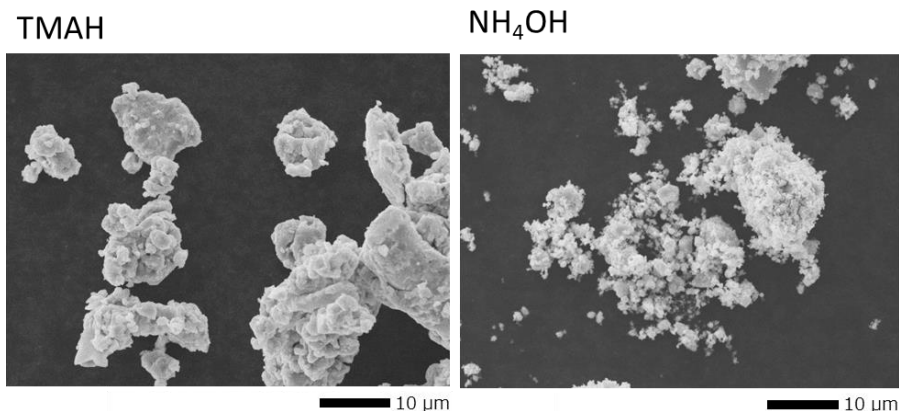


図 3.8. アンモニア水と TMAH で作製した SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の加湿焼成後の SEM 像(×1000)

焼成後の試料を SEM により観察を行ったその結果を図 3.8 に示す。SEM 像より TMAH を用いて作製した粒子は角張った形状をとることがわかった。TMAH では乾燥過程でアンモニア水と比較して高温かつ長時間乾燥を行うため、それにより二次粒子が作製されたと思われる。

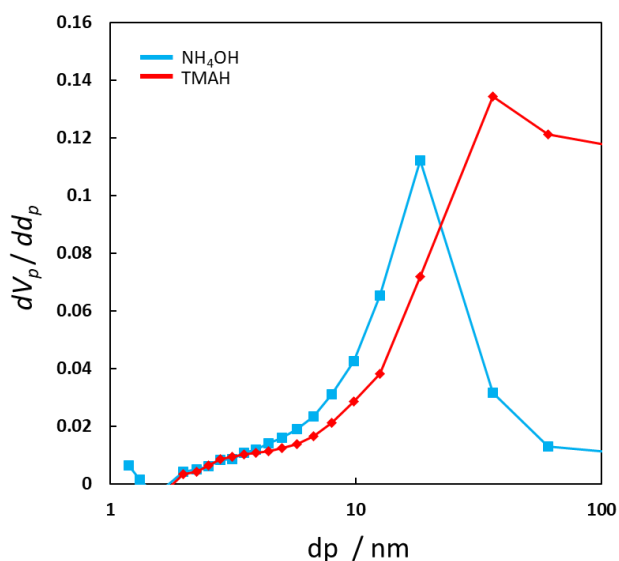


図 3.9. アンモニア水と TMAH で作製したナノ粒子の BJH 測定結果

表 3.2. アンモニア水と TMAH で作製したナノ粒子の比表面積と細孔容積

試料名	BET比表面積 m <sup>2</sup> /g	BJH細孔容積 cm <sup>3</sup> /g
NH <sub>4</sub> OH使用SnO <sub>2</sub> wet焼成	19.86	3.9904
TMAH使用SnO <sub>2</sub> wet焼成	17.41	4.564

BET-BJH 測定の結果を図 3.9 と表 3.2 に示す。BJH より TMAH を用いて作製した粒子とアンモニア水で作製した粒子を分布で比較すると全体的にサイズが大きい粒子の割合が増大していることがわかる。そのため、結晶子サイズが小さ

い TMAH ナノ粒子にもかかわらずサイズが大きい粒子の割合が増大しているため 2 次粒子をつくりやすいのではないかとと思われる。また、比表面積が増大していることからアンモニア水で作製した粒子のほうが材料表面での反応サイトの増大につながる可能性が大いにあるため、アンモニア水を用いて作製した SnO<sub>2</sub> を今後、利用することにした。

### 3.3 担持方法の検討

次に SnO<sub>2</sub> ナノ粒子に希土類酸化物を担持する方法として含浸法と AMP 法を用いた担持方法を比較した。作製、乾燥時の写真を図 3.10 に示す。

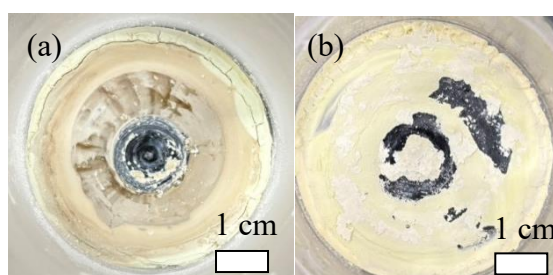


図 3.10 (a)含浸法で作製した希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の写真  
(b)AMP 法で作製した希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> ナノ粒子の写真

含浸法では乾燥過程で担持濃度にムラが生じることがわかった。しかし、AMP 法で作製した材料系はムラが少なく含浸法で作製した試料に比べて担持物が分散していると思われた。そこで、実際に材料表面上でどのように元素が存在しているか SEM-EDS を用いて比較した。含浸法と AMP 法で作製した試料の SEM-EDS の測定結果を図 3.11、図 3.12、表 3.3、表 3.4 に示す。

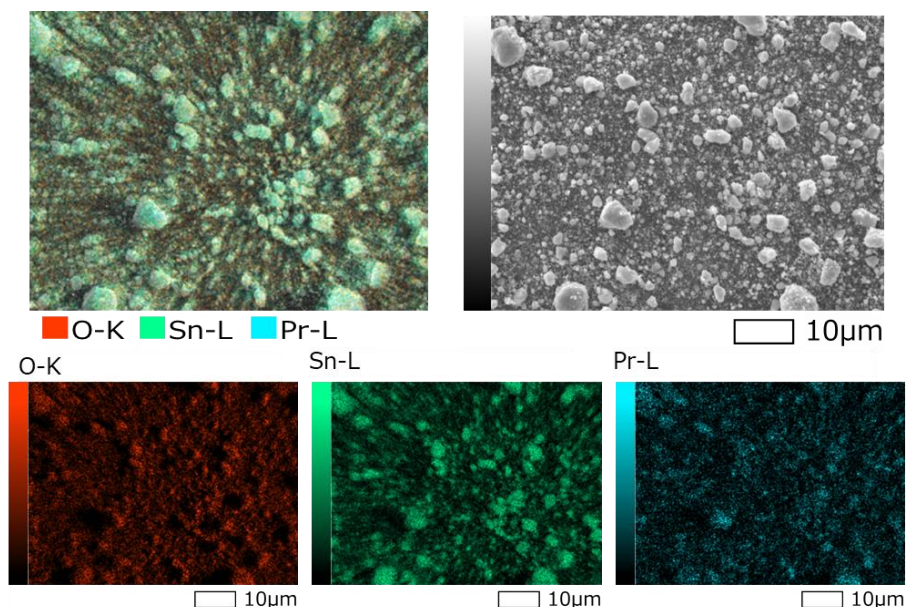


図 3.11 含浸法で作製した Pr 担持 SnO<sub>2</sub> の SEM-EDS 測定結果

表 3.3 含浸法で作製した Pr 担持 SnO<sub>2</sub> の SEM-EDS 定量測定結果

元素	Mass%	Atom%
O	33.94 ± 0.17	79.05 ± 0.39
Al	0.53 ± 0.01	0.74 ± 0.02
Sn	58.37 ± 0.14	18.32 ± 0.05
Pr	7.15 ± 0.08	1.89 ± 0.02
合計	100.00	100.00

図 3.12. AMP 法で作製した Pr 担持 SnO<sub>2</sub> の SEM-EDS 測定結果

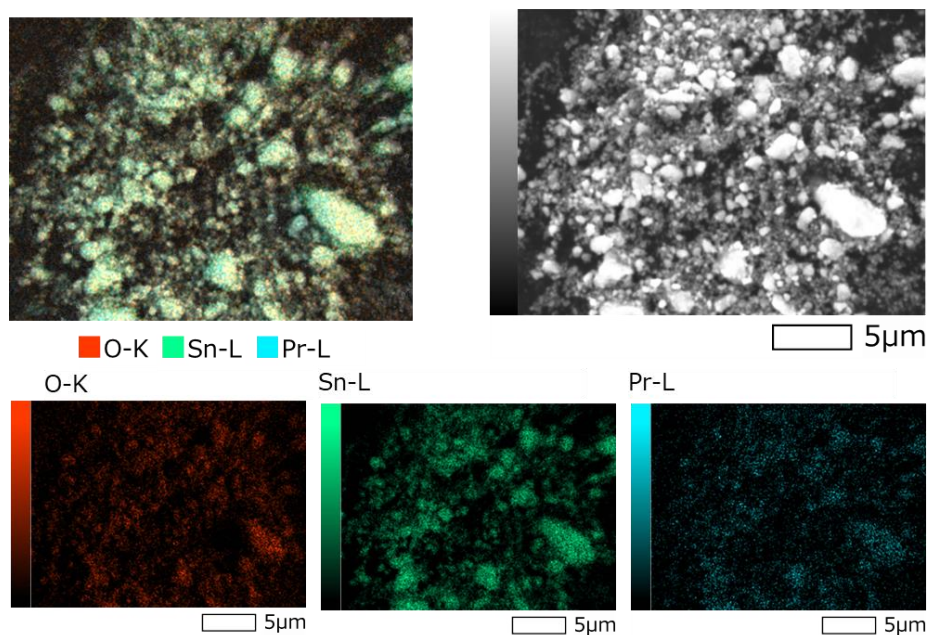


表 3.4. AMP 法で作製した Pr 担持 SnO<sub>2</sub> の SEM-EDS 定量測定結果

元素	Mass%	Atom%
O	38.46 ± 0.35	81.42 ± 0.75
Al	0.77 ± 0.03	0.96 ± 0.03
Si	0.48 ± 0.02	0.58 ± 0.03
Sn	56.56 ± 0.28	16.14 ± 0.08
Pr	3.74 ± 0.11	0.90 ± 0.03
合計	100.00	100.00

含浸法に比べて、AMP 法で担持した材料系の元素比を定量的に比較したところ、希土類元素の濃度に差がなく、分散していることがわかった。これにより、AMP を用いて材料担持を行った材料を選択した。

### 3.4 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の担持量評価

#### 3.4.1 WDX 測定による Pr,Gd,Sm 担持量の評価

Pr、Gd、Sm の添加量を 0.5,1.0,2.0 mol% を仕込み、実際に担持された希土類酸化物の量を求めた。Pr-SnO<sub>2</sub>, Gd-SnO<sub>2</sub>, Sm-SnO<sub>2</sub> の仕込み量と担持量の結果を図 3.13 に示す。また、調製した試料条件と測定結果について表 3.5 に示す。これにより仕込み量に対して 8 割ほどが担持されることがわかった。また、作成したグラフより仕込み量と担持量は直線的に増加する傾向が見られた。

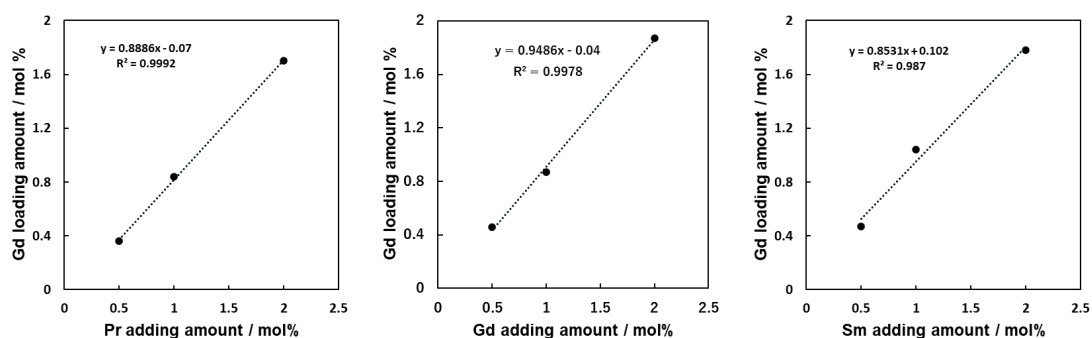


図 3.13. WDX 測定による Pr,Gd,Sm 仕込み量と担持量の関係

表 3.5. WDX 測定による Pr,Gd,Sm 担持量の評価

仕込み量 / mol%	Pr 担持量 / mol%	Gd 担持量 / mol%	Sm 担持 / mol%
0.5	0.36	0.46	0.47
1.0	0.84	0.87	1.04
2.0	1.70	1.87	1.78

### 3.4.2 XRD 測定における結晶構造解析による化合物の同定

次に、 $\text{SnO}_2$  及び担持量 1.0 mol%  $\text{Pr-SnO}_2$ 、1.0 mol%  $\text{Gd-SnO}_2$ 、担持量 1.0 mol%  $\text{Sm-SnO}_2$  の XRD パターン結果を図 3.14 に示す。いずれの試料についても  $\text{SnO}_2$  の XRD パターン(ICSD: 92552)と一致した。一方、希土類酸化物を担持したいずれの試料についても希土類元素の XRD パターンは確認されなかった。これは、希土類元素の担持量が少ないことが原因であることが考えられる。また、希土類酸化物を担持した際にピークシフトが起きていないことから、 $\text{SnO}_2$  表面上に希土類酸化物が担持されていることが示唆された。また、シェラーの式より結晶子サイズを求めた。結晶子サイズと格子定数を表 3.6 にまとめた。

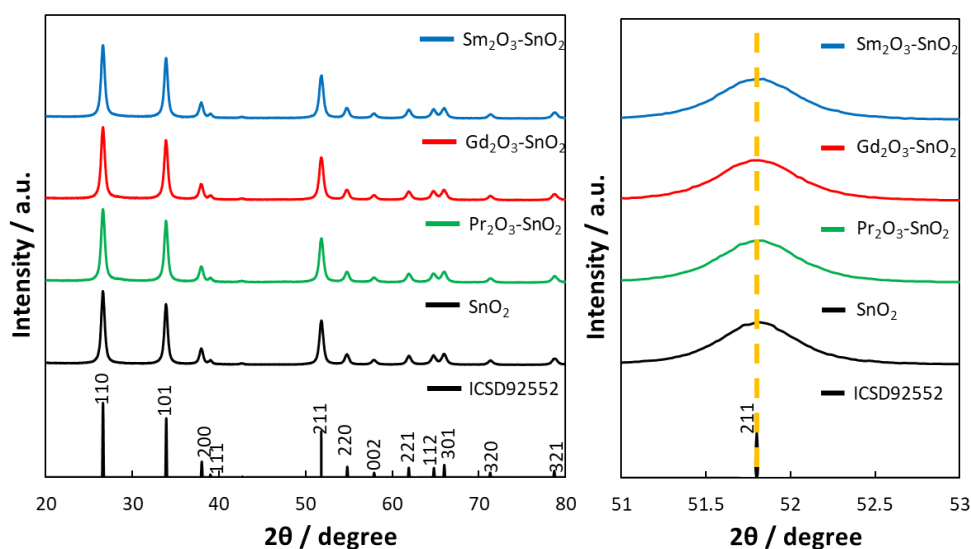


図 3.14. 各試料の XRD 測定結果

表 3.6. 希土類酸化物担持した  $\text{SnO}_2$  ナノ粒子の平均結晶子サイズと格子定数

試料名	結晶子サイズ / nm	格子定数 / Å
$\text{SnO}_2$	18.6	0.11
$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	20.0	0.11
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	20.7	0.14
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	20.9	0.14

希土類酸化物を担持することで結晶子サイズは増加傾向が見られた。格子定数はほとんど変化が見られなかった。 $\text{Sn}$  のサイトに希土類元素が置換した場合、格子定数が増大することが考えられるが、今回作製した試料では格子定数の増大は確認されなかったため、元素ドーピングはみられなかった。

次に、図 2.3 で表記した希土類酸化物を作製するフローチャートによって得られた焼成粉末の XRD パターンを図 3.15 に示す。Pr,Gd,Sm 焼成物はそれぞれ  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  と  $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3$  の XRD パターンである(ICSD:55971,18513,94892)と一致することがわかった。

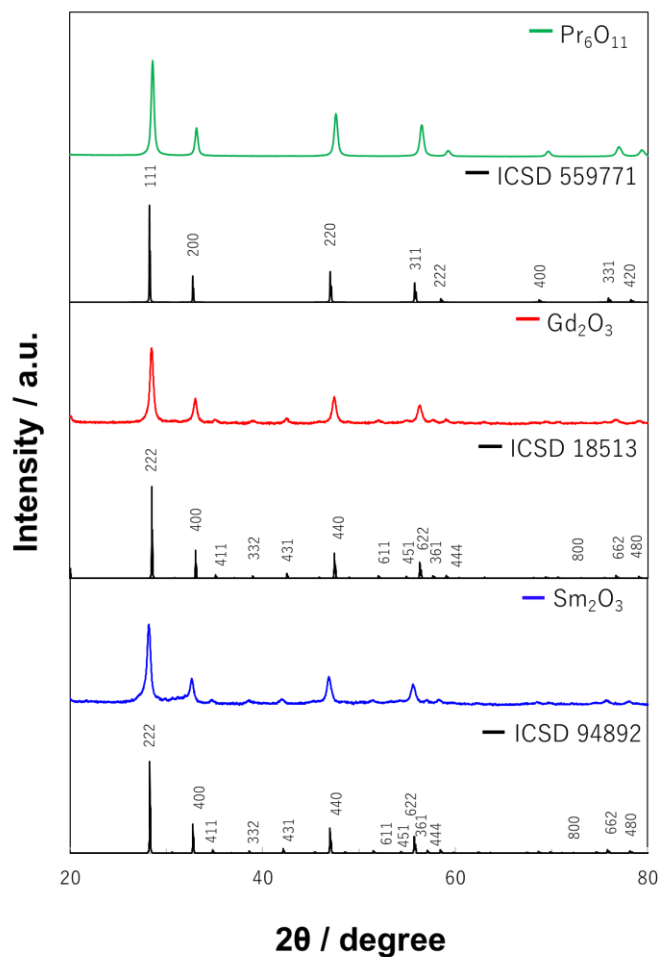


図 3.15. 各試料の XRD パターン

これらの希土類酸化物と希土類酸化物担持した  $\text{SnO}_2$  を用いて XPS 測定を行い担持した元素の酸化物状態を推察した

### 3.4.3 XPS 測定による組成の化学状態の分析

XPS 測定より、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  の Sn 及び Pr, Gd, Sm 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 3.16 に示す。測定結果より、希土類酸化物を担持することで Sn3d ピークスペクトルのシフトやピーク分離は確認されなかった。したがって、希土類酸化物を担持した場合の Sn は担持前の  $\text{SnO}_2$  と同様の化学状態であることが示唆された。

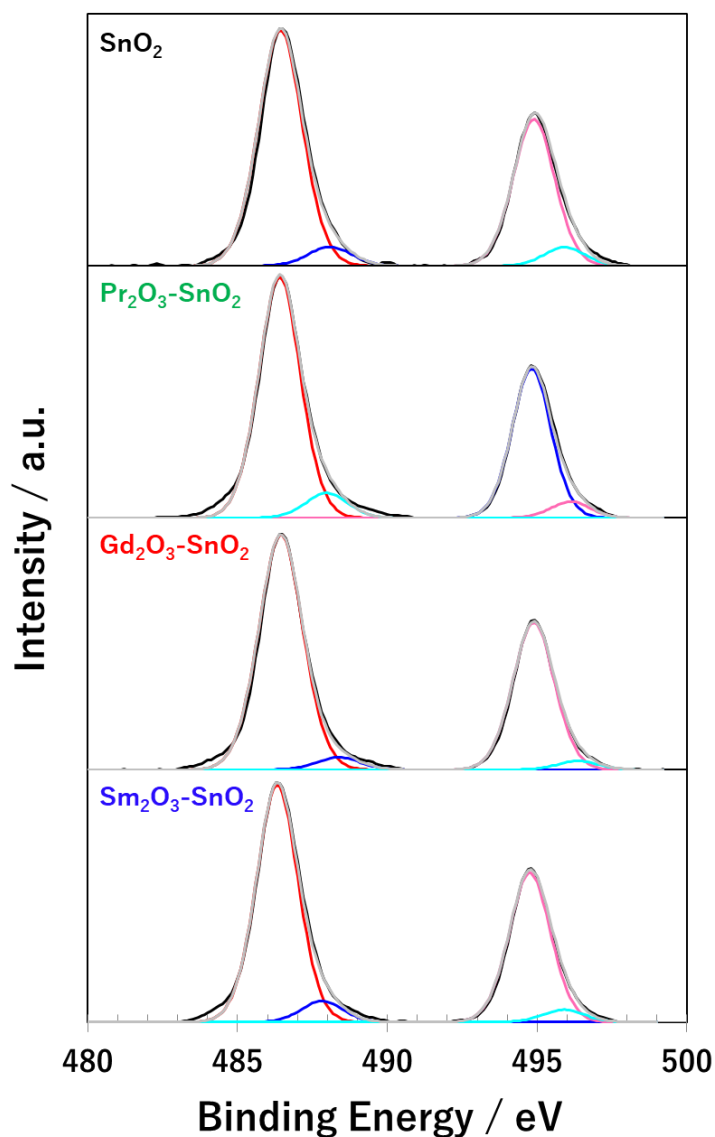


図 3.16. XPS 測定による各試料の Sn 3d スペクトル

次に、各試料の Pr 3d スペクトルを図 3.17 に示す。測定結果より、 $\text{Pr}^{3+}$ 及び  $\text{Pr}^{4+}$ の二つのピークに分離できた。 $\text{Pr}^{3+}$ 及び  $\text{Pr}^{4+}$ ピークは Pr が酸化された状態である  $\text{PrO}$  や  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  に由来するものである。したがって、担持された Pr が  $\text{Pr}^{3+}$  及び  $\text{Pr}^{4+}$ の割合から酸化状態を判断する。3.4.2 で作製した  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  は  $\text{Pr}^{4+}$ と  $\text{Pr}^{3+}$ の存在比が 4:1 であり希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  は  $\text{Pr}^{4+}$ と  $\text{Pr}^{3+}$ の存在比が 3:1 であることがわかった。希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  において材料表面で存在する Pr は  $\text{Pr}^{3+}$ の割合が増大していることから Pr が表面上で  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  の状態である考えられる。

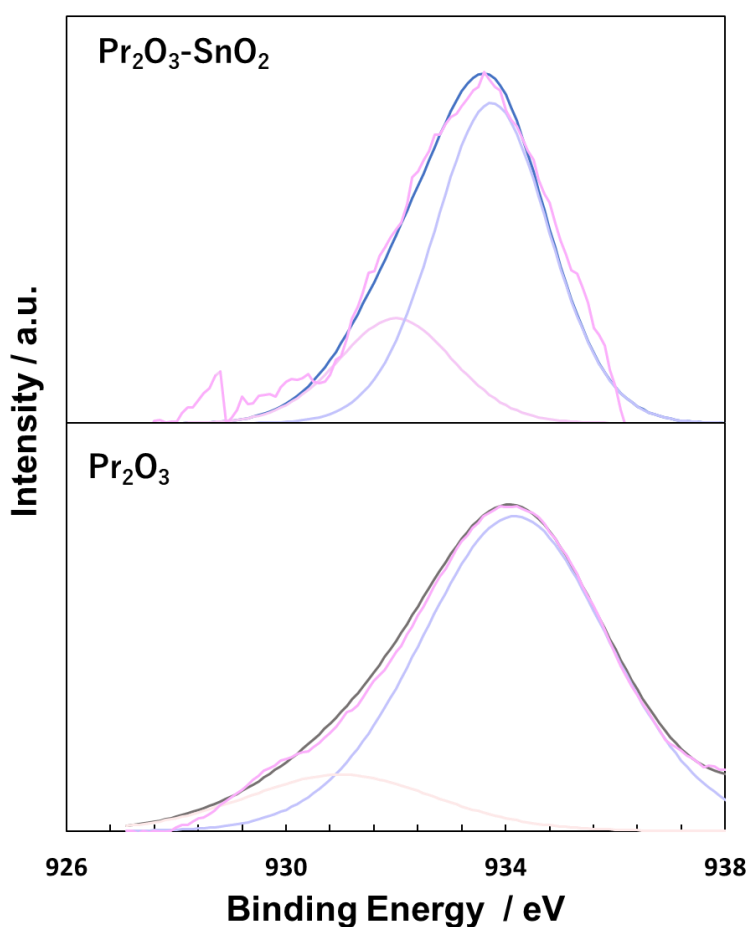


図 3.17. XPS 測定による各試料の Pr 3d スペクト

次に、各試料の Sm 3d スペクトルを図 3.18 に示す。測定結果より、SnO<sub>2</sub> に Sm を担持した試料は Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較して Sm スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることが確認された。Sm 3d ピークは Sm<sup>3+</sup> と Sm<sup>4+</sup> の 2 つのピークに分けられることがわかった。また、Sm<sup>3+</sup> と Sm<sup>4+</sup> の割合は担持した材料系と希土類酸化物とで存在割合にほとんど差はなかった。そのため、Sm の表面上のみが酸化されて Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となっていることが考えられる。

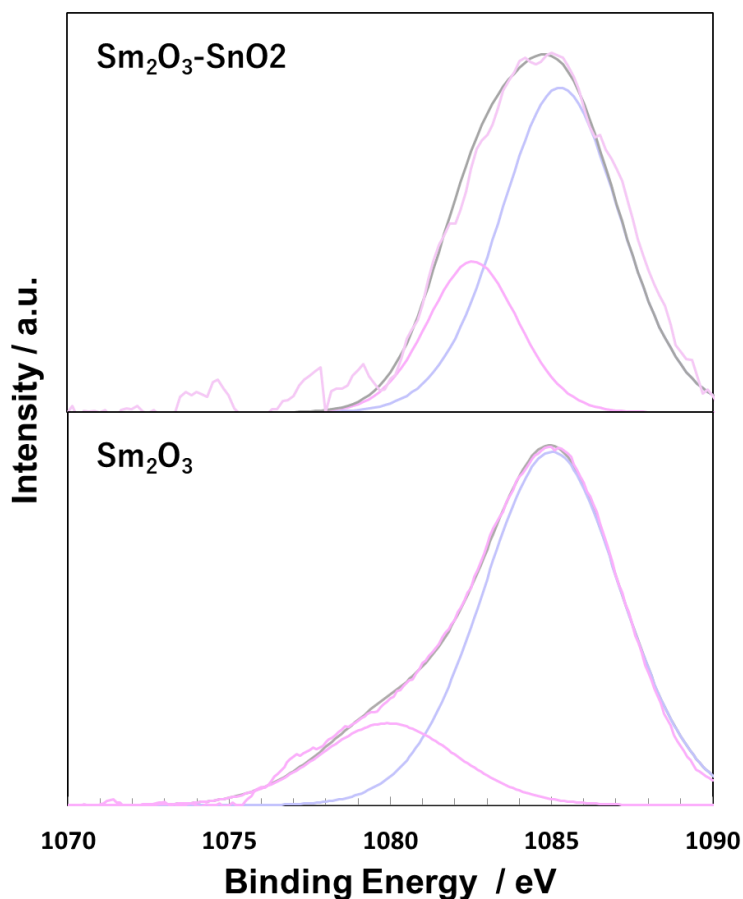


図 3.18. XPS 測定による各試料の Sm 3d スペクトル

次に、各試料の Gd 4d スペクトルを図 3.19 に示す。測定結果より、 $\text{SnO}_2$  に Gd を担持した試料において  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  と比較して Gd スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかった。Gd 4d ピークは Gd 4d $_{5/2}$  と Gd 4d $_{3/2}$  の 3 つのピークに分けられることがわかった。また、Gd 4d $_{5/2}$  と Gd 4d $_{3/2}$  の割合は担持した材料系と希土類酸化物とで存在割合にほとんど差はなかった。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 Gd の表面上のみが酸化されて  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  となっていることが考えられる。

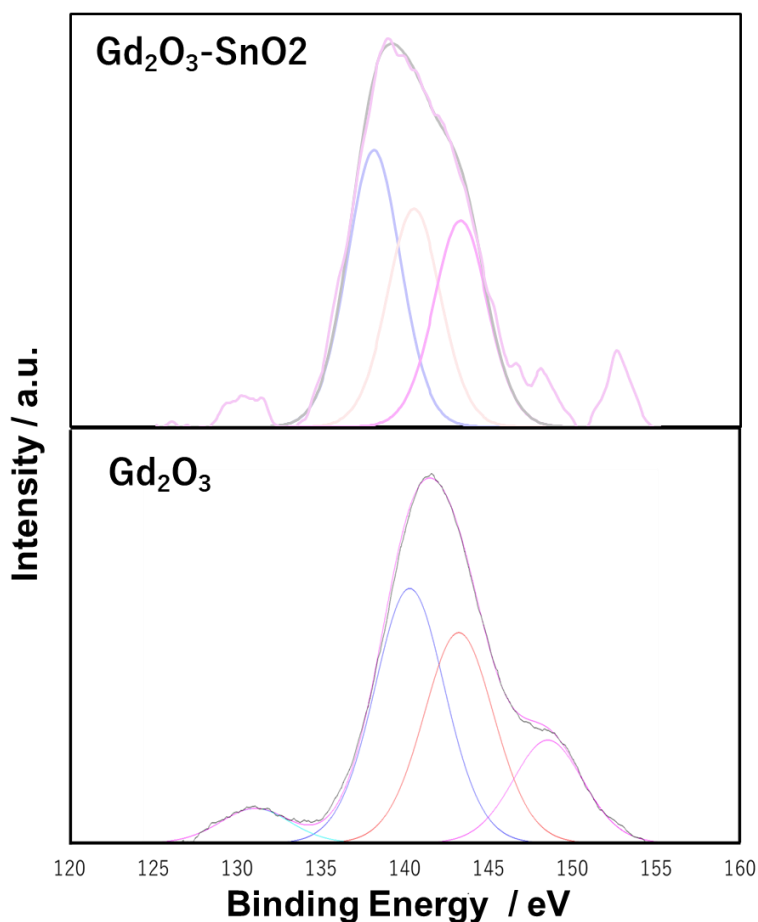


図 3.19. XPS 測定による各試料の Gd 4d スペクトル

### 3.4.4 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 3.20 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。BJH 法により、得られた比表面積は希土類元素を担持することで増加する傾向が見られた。Gd と Pr の酸化物を担持した材料は細孔容積の増大が確認された。BJH 測定の結果から高半径での分布の割合が増加した。そのため、数十 nm の二次粒子の割合が増大したためだと考えられる。

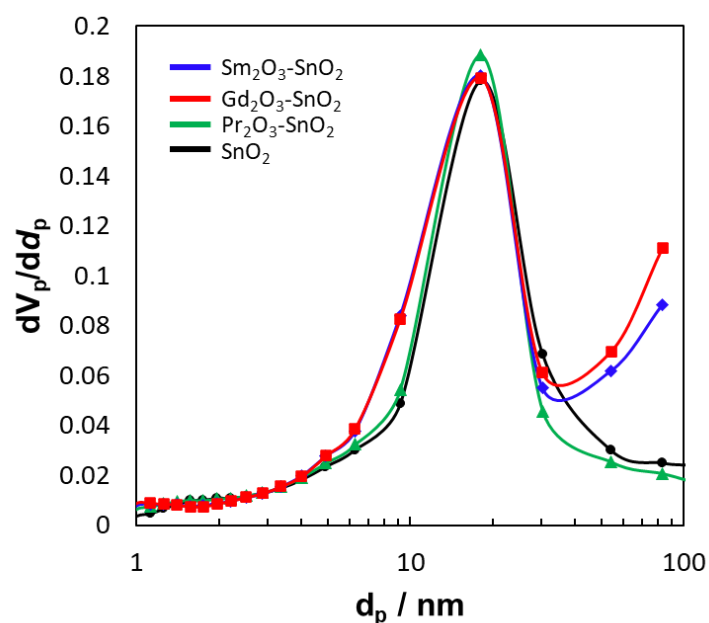


図 3.20. BJH 法による各試料の細孔分布

表 3.4. 各試料の BET 比表

試料名	BET比表面積 ( $m_2/g$ )	全細孔容積 ( $cm_3/g$ )
SnO <sub>2</sub>	18.6	0.1127
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	20.0	0.1115
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	20.7	0.1376
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	20.9	0.1436

### 3.5 本章のまとめ

本章では、 $\text{SnO}_2$  と希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  の材料を合成し、物性評価を行った。その結果、 $\text{SnO}_2$  では溶液調製の違いによって比表面積や結晶子サイズに違いが出た。今回は乾燥による 2 次粒子サイズが増大する点からアンモニア水を用いて pH 調製した  $\text{SnO}_2$  を利用した。

希土類酸化物担持した系は WDX 測定により十分な担持量が確保され、比表面積の増大も確認された。SEM-EDS の元素マップから分散担持していることが確認された。また XPS によって材料表面に乗っている酸化物がどういった組成でのっているかを評価した。それにより  $\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3$  が  $\text{SnO}_2$  表面に担持されていることが確認された。そこで、第 4 章では、3 章で作製したセンサ材料についてセンサ感度を評価する。

# 第 4 章

## 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> センサが VOC ガス感度に与える影響

- 4.1 緒言
- 4.2 センサ素子の構造の評価
  - 4.2.1 楕型金電極の構造観察
  - 4.2.2 センサ素子の膜厚観察
- 4.3 センサ膜の断面評価
- 4.4 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の VOC ガスに対するセンサ特性評価
  - 4.4.1 エタノールガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性
  - 4.4.2 アセトアルデヒドガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性
  - 4.4.3 アセトンガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性
  - 4.4.4 エチレンガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性
- 4.5 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の VOC ガスに対するセンサ特性評価
- 4.6 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の極低濃度ガスに対するセンサ特性評価
- 4.7 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の材料表面での吸着脱離反応評価
  - 4.7.1 TPR 測定によるガス昇温反応測定
  - 4.7.2 TPD 測定によるガス脱離反応測定
- 4.8 本章のまとめ

## 4.1 緒言

本章では、3章で作製した材料の異なる希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  を用いて作製したセンサ素子のガス検知特性を評価した。複数種の VOC ガスに対してセンサ測定を行った。また、目的としてきた極低濃度のヘキサナールガスに対してのセンサ測定を行った。またアセトン TPR 測定から材料表面で吸着したアセトンがどのように反応するかを明らかにすることで希土類酸化物担持によるセンサ感度に与える影響について検討した。また、これまでに  $\text{MoO}$  を  $\text{SnO}_2$  に担持した材料系において  $\text{O}_2$ -TPD 測定をしたところ材料界面での酸素脱離しやすいサイトが存在することが報告されている [51]。そこで、希土類酸化物担持による酸素脱離量の違いについて検討した。

## 4.2 センサ素子の構造の評価

### 4.2.1 楕型金電極付きアルミナ基板の構造観察

レーザー顕微鏡により、楕型金電極付きアルミナ基板の構造について観察した。ここで、楕型金電極付きアルミナ基板の金ペースト部分の観察画像と膜厚測定の結果を図 4.1 に示す。これら測定結果より、楕型電極の電極間距離は約  $100\ \mu\text{m}$  で、電極厚さは約  $6.0\ \mu\text{m}$  であった。

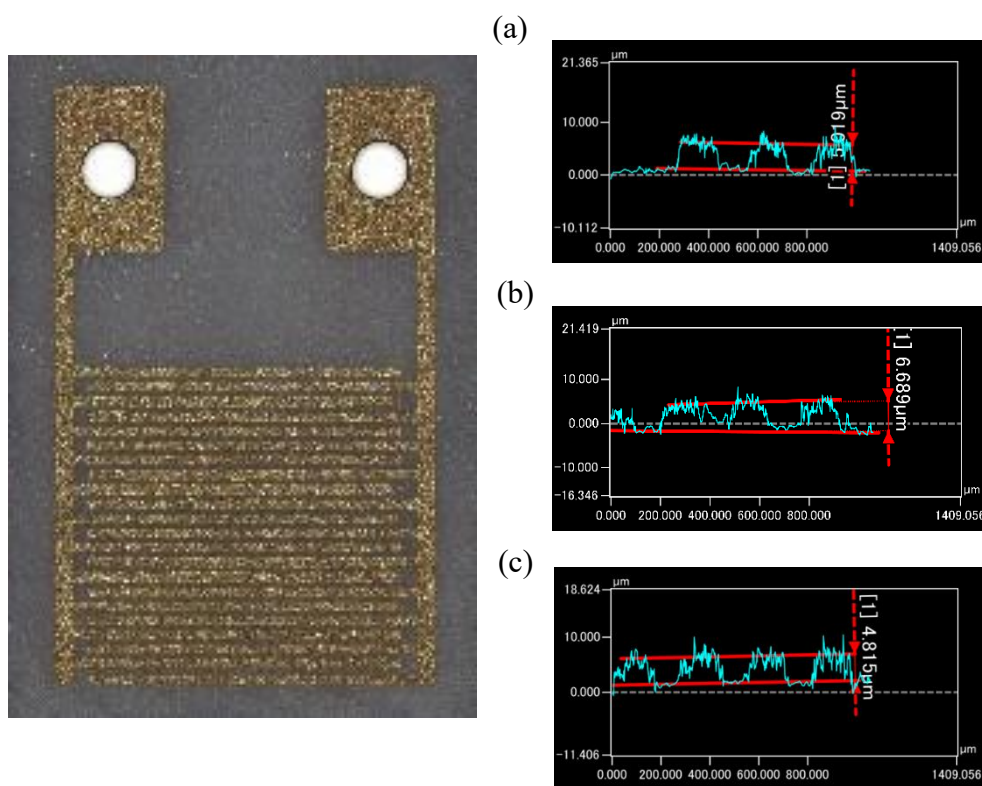


図 4.1. レーザー顕微鏡による金電極付きアルミナ基板の構造

#### 4.2.2 センサ膜の膜厚観察

楕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。まず、作製した試料粉末に対して $\alpha$ -テルピネオールを加えてセンサ素子を作製した。観察したセンサ素子をレーザー顕微鏡で観察した写真と膜厚を調査した結果を図 4.2 に示す。この時、アルミナ基板上の領域を基準面として、センサ膜を測定した。センサ膜の膜厚は約  $33.5 \mu\text{m}$  程であった。センサ膜の下には楕形の金電極が存在しておりその高さに合わせて膜厚が増加しているため最大高さは  $41.7 \mu\text{m}$  であった。金電極の高さは 4.2.1 で約  $6.0 \mu\text{m}$  であったため、おおよそ均一に膜厚を制御できていることが確認できた。

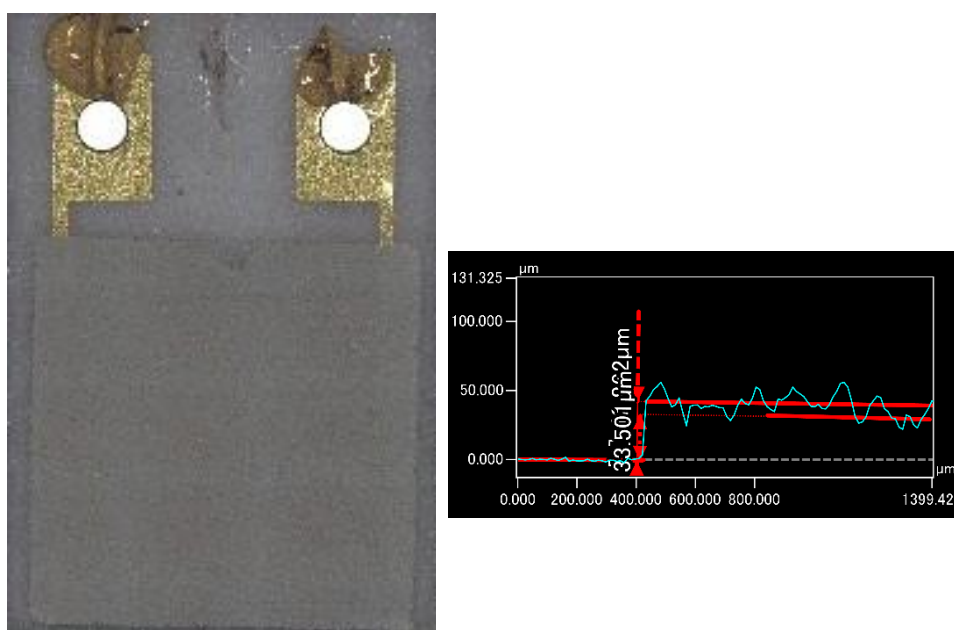


図 4.2. レーザー顕微鏡によるスクリーン印刷後のセンサ素子の構造観察

### 4.3 センサ膜の断面状態

センサ素子を樹脂で埋めダイヤモンドカッターにてセンサ膜部分を切断した。切り出した断面を研磨し、白金スパッタを行った。センサ膜の断面を SEM-EDS にて測定を行った。図 4.3 は樹脂埋めしたセンサ素子と切り出した素子の写真である

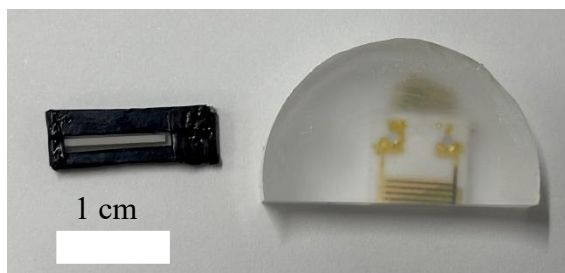


図 4.3. 樹脂埋めしたセンサ素子と断面の写真

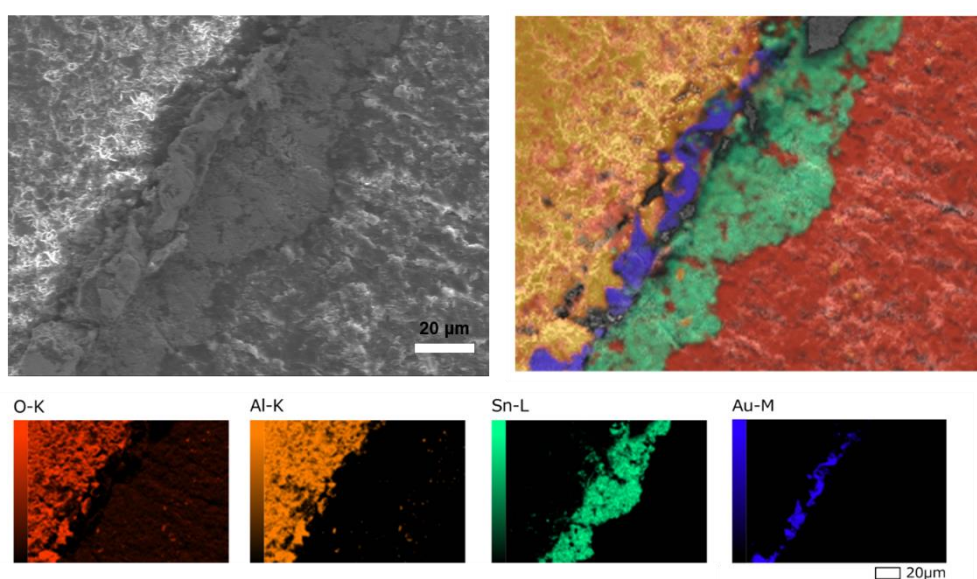


図 4.4. センサ素子の断面 SEM-EDS 像

SEM-EDS の観察結果を図 4.4 に示す。前節で見られた通り約  $30\ \mu\text{m}$  のセンサ膜部分がのっていることがわかった。また、センサ膜としてのっている  $\text{SnO}_2$  は 3 章で見られた SEM 写真も存在したの数十マイクロの巨大 2 次粒子は確認されずサブミクロンの粒子が凝集した形をとることがわかった。

#### 4.4 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の VOC ガスに対するセンサ特性評価

##### 4.4.1 エタノールガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性

SnO<sub>2</sub> と希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ素子を作製し、図 2.4 で示した測定条件でエタノールに対するセンサ感度を測定した。各種材料系におけるガス導入時の電気抵抗値変化の関係を図 4.5 に示す。

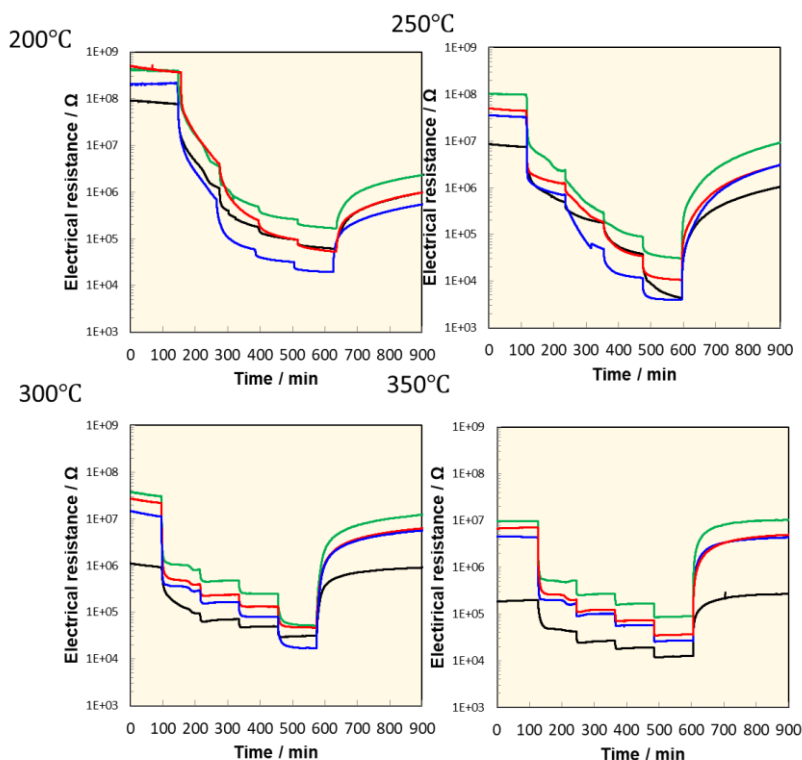


図 4.5. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のエタノールガス応答曲線

各種材料系において空気抵抗値は作動温度が向上するにもなって抵抗値が下がったことが確認された。希土類酸化物は絶縁体であるため、1mol%という微量担持にも関わらず Air 中の電気抵抗値がニート SnO<sub>2</sub> と比較して 2 桁高くなることがわかった。続いて、エタノールガスを導入すると電気抵抗値が減少した。エタノールガスから Air に切り替えると電気抵抗値が回復した。回復挙動を見ると 300°C 以上において 10 分ほどで電気抵抗値が 90%、回復したことがわかった。250°C では 300 分経過しても、電気抵抗値が 75%、200°C では 300 分経過後 40% ほどしか回復しないことが確認された。これらの回復挙動はこれまでに末松らによって燃焼反応によるの OH 被毒による影響について議論がなされており、そこでの主張と一致する [52]。そのため、定常型の希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> 半導体ガスセンサにおける最適な動作温度は 300°C であることがわかつ

た。1章で定義したセンサ感度( $S = R_a/R_g$ )とガス濃度の関係を図 4.6、センサ感度と作動温度の関係を図 4.7 に示す。

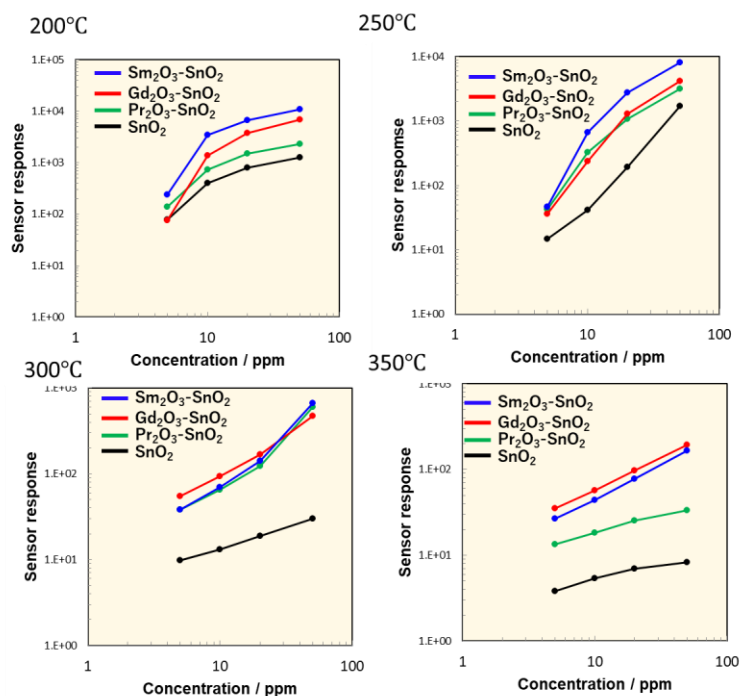


図 4.6. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のエタノールガス濃度依存性

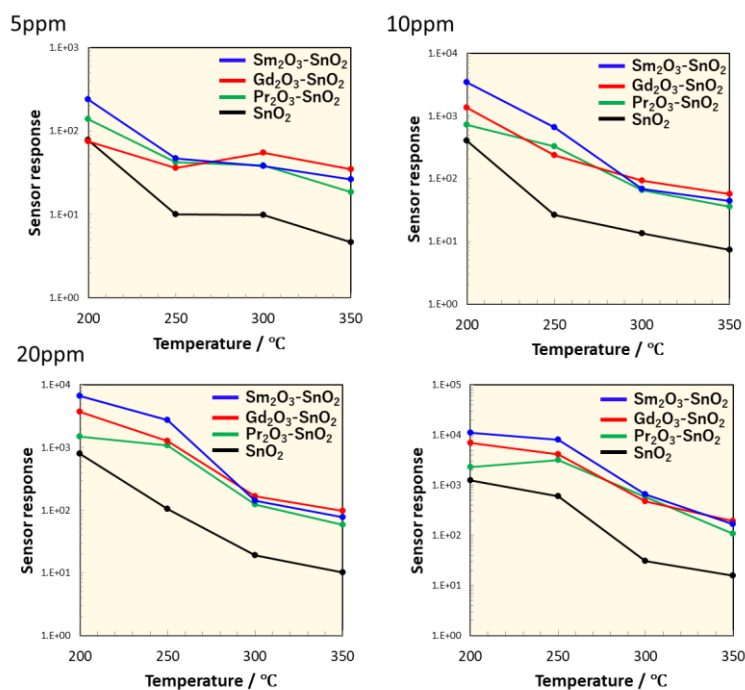


図 4.7. 各種材料系におけるガス濃度 5,10,20,50ppm のエタノールガス温度依存性

エタノールガスにおいて濃度依存性を見ると高温側では濃度変化の傾きが線形性を取るのに対して、低温側ではガス濃度が高くなるにつれてセンサ感度の傾きが緩やかになっていることがわかった。

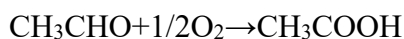
続いてエタノールガスにおいて温度依存性を見ると、ガス濃度に限らず動作温度が低下するにつれてセンサ感度が向上していることがわかった。

さらに動作温度を 300°C から 250°C に下げるとセンサ感度が大幅に向上した。これはエタノールガスの燃焼反応が大きく作用していると考えられる。エタノールの燃焼反応は以下の経路をたどると思われる。

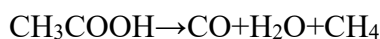
はじめにエタノールは脱水素反応によってアセトアルデヒドを生成する。



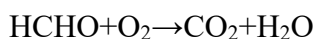
次にアセトアルデヒド酸化されることで酢酸を生成する。



酢酸は高温で分解が進むと一酸化炭素、メタンなどが生成される。また、酢酸の脱水素反応によってホルムアルデヒドが生成される。



一酸化炭素、ホルムアルデヒド、水素が酸化して水や二酸化炭素を生成する。



低温側(250°C以下)ではエタノールの完全酸化が十分に起きず、燃焼過程で生成された中間生成物が材料表面の負電荷吸着酸素を利用し電気抵抗値を大きく減少させたのではないかとと思われる。そのため、回復挙動を見た際に低温側での回復速度が高温側に比べて遅いのは材料表面が中間生物によって酸素の吸着サイトが占有されているため大気中の酸素が再吸着しなかったことで、電気抵抗値の回復挙動において回復速度に違いが出たのではないかと推察される。

#### 4.4.2 アセトアルデヒドガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性

4.4.1 の条件でアセトアルデヒドに対するセンサ感度を測定した。各種材料系におけるガス導入時の電気抵抗値変化の関係を図 4.8 に示す。

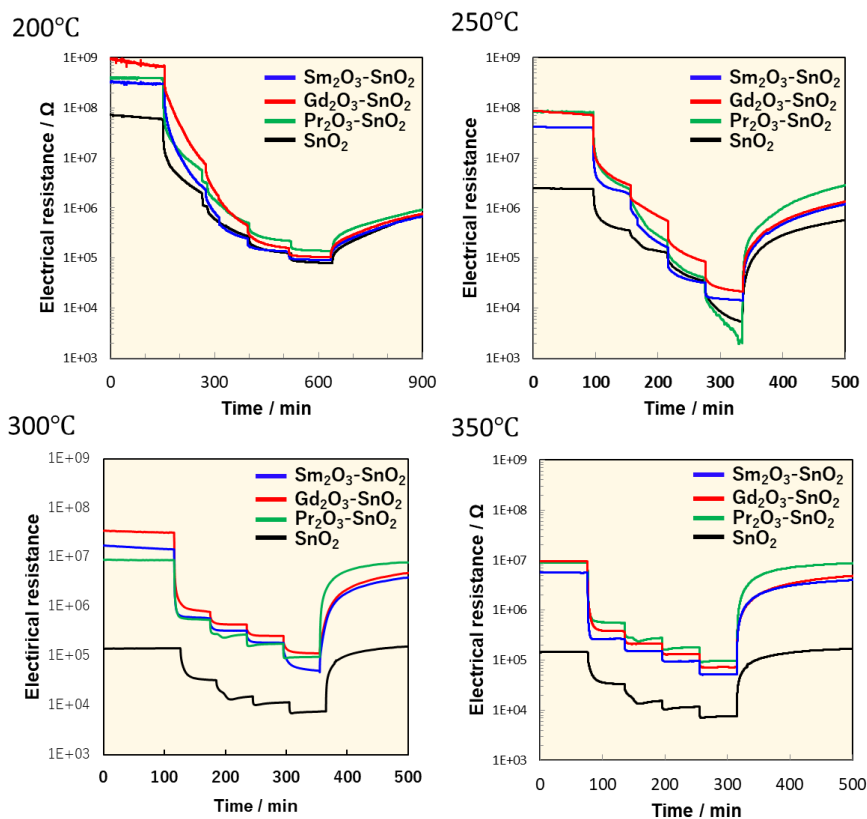


図 4.8. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のアセトアルデヒドガス応答曲線

続いて、アセトアルデヒドガスを導入すると電気抵抗値が減少した。アセトアルデヒドガスから Air に切り替えると電気抵抗値が回復した。回復挙動を見ると 300°C 以上において 10 分ほどで電気抵抗値が 90% 回復したことがわかった。250°C では 150 分経過して、電気抵抗値が 50%、200°C では 300 分経過後 20% ほどしか回復しないことが確認された。エタノールと比べて回復に時間がかかっていることがわかった。センサ感度とガス濃度の関係を図 4.9、センサ感度と作動温度の関係を図 4.10 に示す。

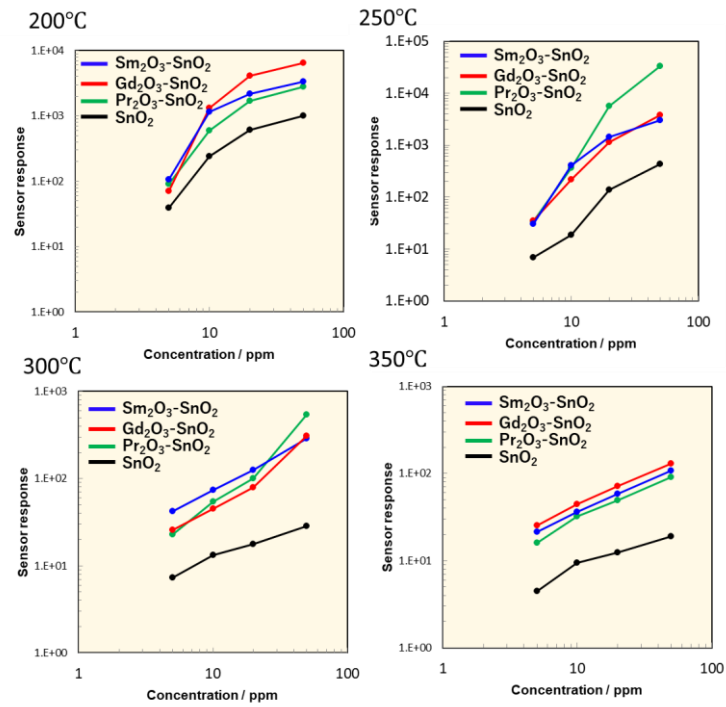


図 4.9. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のアセトアルデヒドガスの濃度依存性

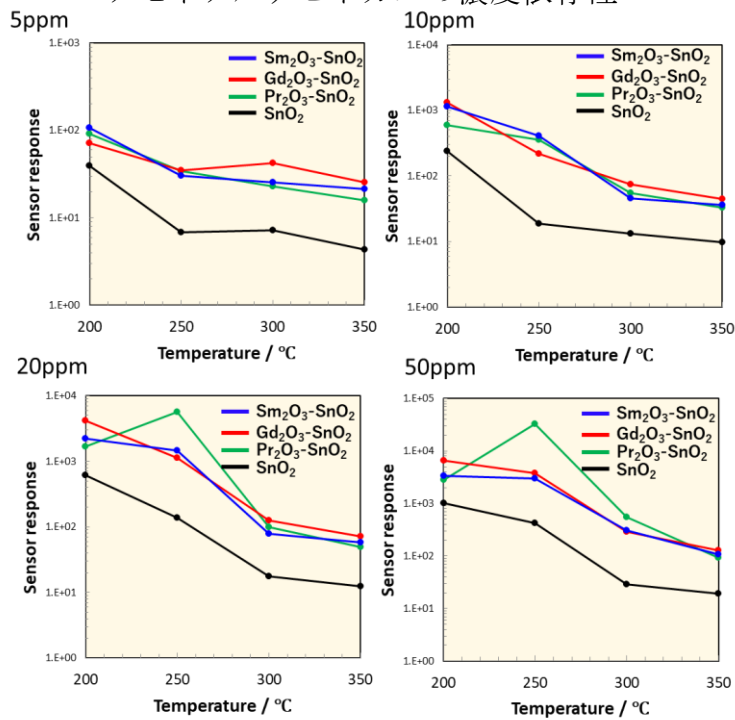


図 4.10. 各種材料系におけるガス濃度 5,10,20,50ppm のアセトアルデヒドの温度依存性

アセトアルデヒドガスにおいて濃度依存性を見ると高温側では濃度変化の傾きが線形性を取るのに対して、低温側ではガス濃度が高くなるにつれてセンサ感

度の変化の傾きが緩やかになっていることがわかった。しかし、 $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ のみは  $250^\circ\text{C}$  においても高濃度側でも傾きが線形性をもっていた。続いてエタノールガスにおいて温度依存性を見ると、ガス濃度に限らず動作温度が低下するにつれてセンサ感度が向上していることがわかった。

動作温度を  $300^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  に下げるとセンサ感度が大幅に向上した。これはアルデヒドガスの燃焼が大きく作用していると考えられる。エタノールの燃焼反応は以下の経路をたどると思われる。

#### 4.4.3 アセトンガスに対する希土類酸化物担持 $\text{SnO}_2$ のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性

4.4.1 の条件でアセトンに対するセンサ感度を測定した。各種材料系におけるガス導入時の電気抵抗値変化の関係を図 4.11 に示す。

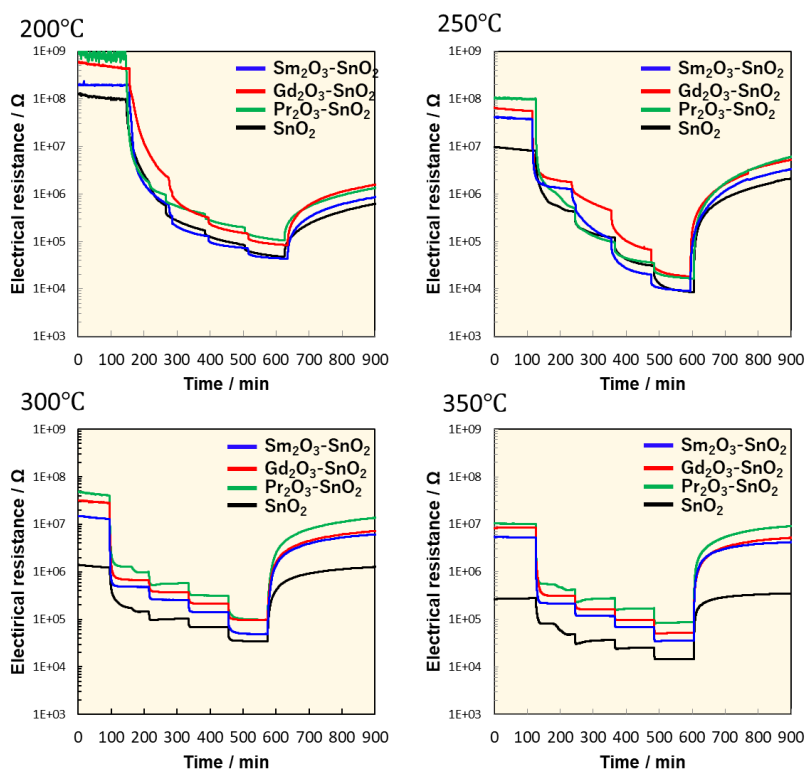


図 4.11. 各種材料系における動作温度  $200, 250, 300, 350^\circ\text{C}$  のアセトンガス応答曲線

続いて、アセトンガスを導入すると電気抵抗値が減少した。アセトンガスから Air に切り替えると電気抵抗値が回復した。回復挙動を見ると  $300^\circ\text{C}$  以上において 10 分ほどで電気抵抗値が 90% 回復したことがわかった。 $250^\circ\text{C}$  では 150 分経過して電気抵抗値が 50%、 $200^\circ\text{C}$  では 300 分経過後 20% ほどしか回復しないことが確認された。エタノールと比べて回復に時間がかかっていることがわ

かった。センサ感度とガス濃度の関係を図 4.12、センサ感度と作動温度の関係を図 4.13 に示す。

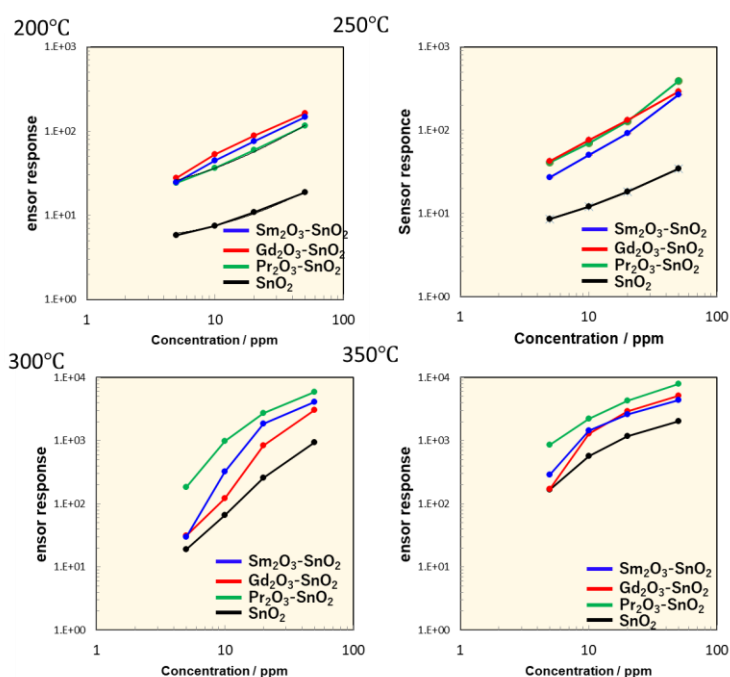


図 4.12. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のアセトンガス濃度依存性

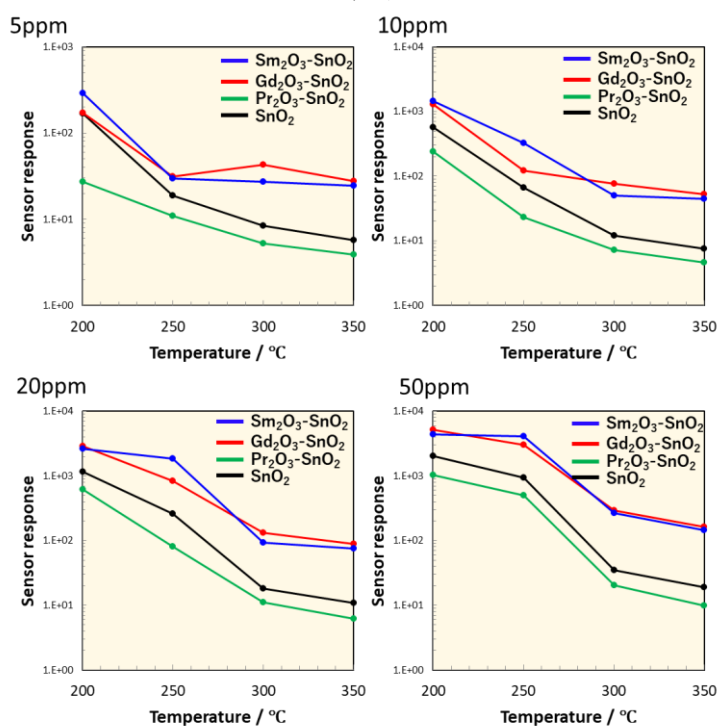


図 4.13. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のアセトンガス温度依存性

アセトンガスにおいて濃度依存性を見ると高温側では濃度変化の傾きが線形性を取るのに対して、低温側ではガス濃度が高くなるにつれてセンサ感度の変化の傾きが緩やかになっていることがわかった。

#### 4.4.4 エチレンガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性 と濃度依存性と温度依存性

4.4.1 の条件でエチレンに対するセンサ感度を測定した。各種材料系におけるガス導入時の電気抵抗値変化の関係を図 4.14 に示す。

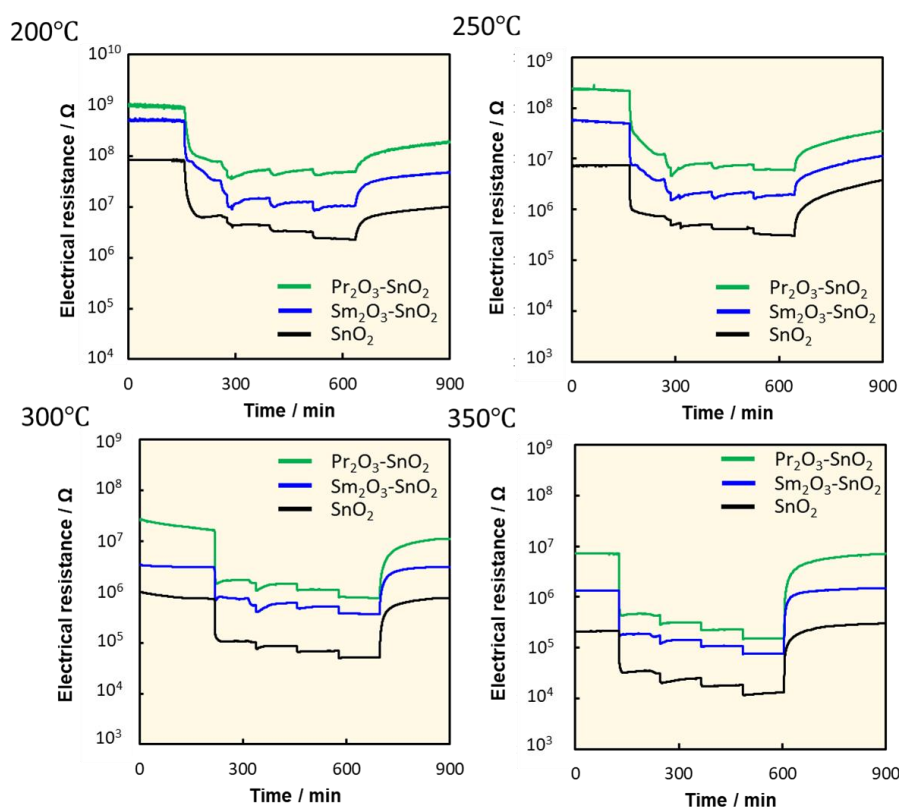


図 4.14. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のエチレンガス応答曲線

続いて、エチレンガスを導入すると電気抵抗値が減少した。エチレンガスから Air に切り替えると電気抵抗値が回復した。回復挙動を見ると 300°C 以上において 10 分ほどで電気抵抗値が 90% 回復したことがわかった。250°C では 150 分経過して、電気抵抗値が 50%、200°C では 300 分経過後 30% ほどしか回復しないことが確認された。エタノールと比べて回復に時間がかかっていることがわかった。センサ感度とガス濃度の関係を図 4.15、センサ感度と作動温度の関係を図 4.16 に示す。

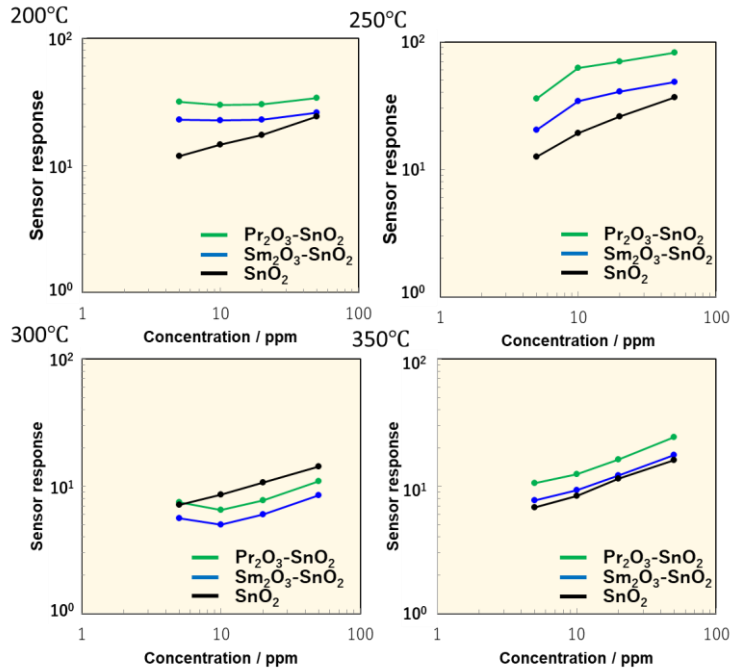


図 4.15. 各種材料系における動作温度 200,250,300,350°C のエチレンガス濃度依存性

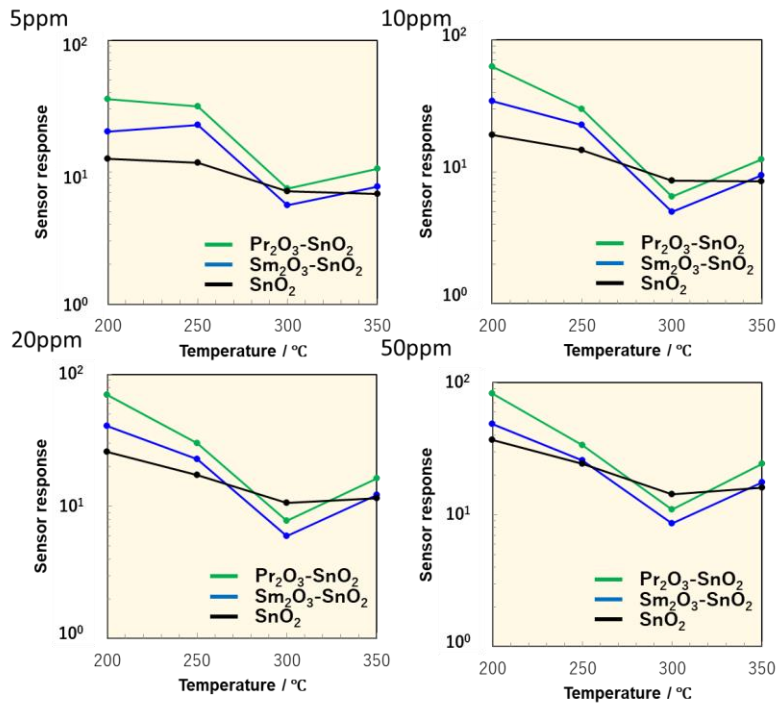


図 4.16. 各材料の濃度 5,10,20,50ppm におけるエチレンガスの温度依存性

エチレンガスにおいて濃度依存性と温度依存性をみると作動温度を低くしても被検ガス濃度を高めても他のガスと比較して大幅なセンサ感度の向上は確認されなかった。また、300°Cでのセンサ感度が減少していることが確認された。

これらの要因としてエチレンは他の VOC のガスと異なりガス分子に酸素を持たず、ガス分子サイズが小さいため中間生成物があまりできることなく酸化するためセンサ感度に違いが出なかったと思われる。

#### 4.5 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の VOC ガスに対するセンサ特性評価

エタノールガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性

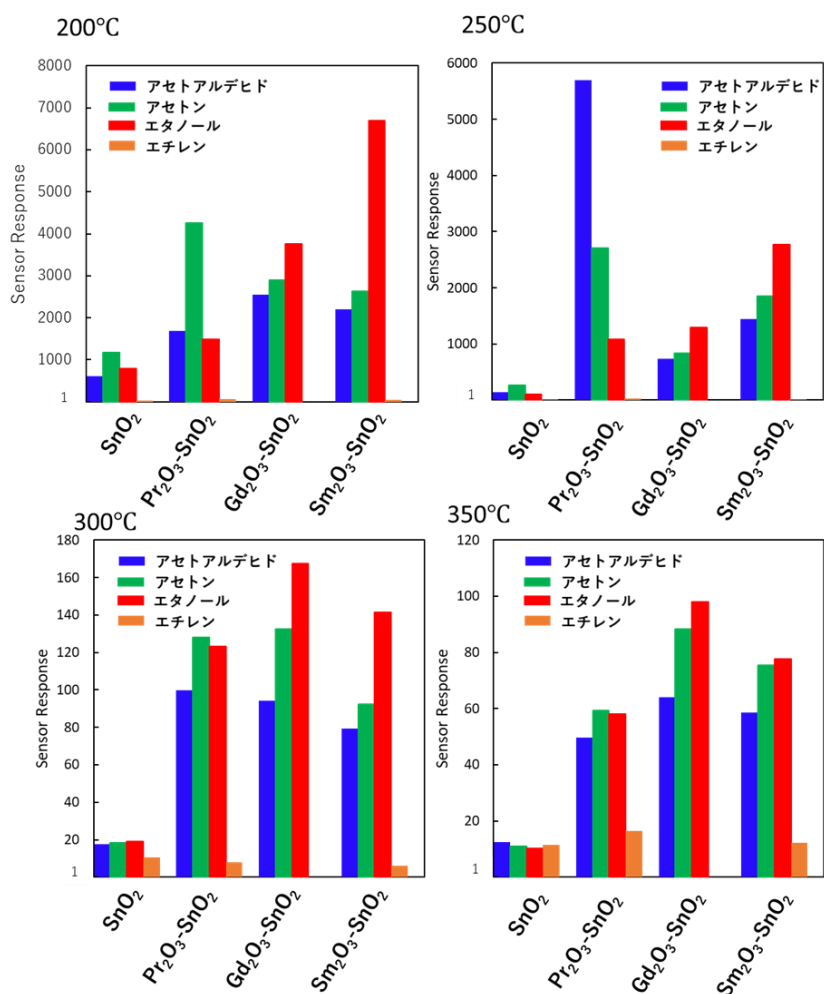


図 4.17. 各材料での動作温度 200,250,300,350°Cにおける VOC ガス濃度 20ppm のセンサ感度の棒グラフ

Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> は 250°C でアセトアルデヒドに対して選択性を持つことが考えられた。また、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> は 200°C でエタノールに対して選択性を持つことが考えられた。希土類酸化物を担持することでニート酸化スズに比べて反応性の高いガス(アセトアルデヒド、エタノール、アセトン)に対してセンサ感度が向上した。これらの要因として希土類酸化物と SnO<sub>2</sub> との酸塩基度の違いによるものが一つ考えられる。希土類酸化物は SnO<sub>2</sub> に比べて塩基度が高いことで、電子

供与されるため感度が向上したと思われる。

#### 4.6 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の極低濃度ガスに対するセンサ特性評価

エタノールガスとヘキサナールガスに対する希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> のセンサ応答特性と濃度依存性と温度依存性の結果を図 4.18 と図 4.19 に示す。

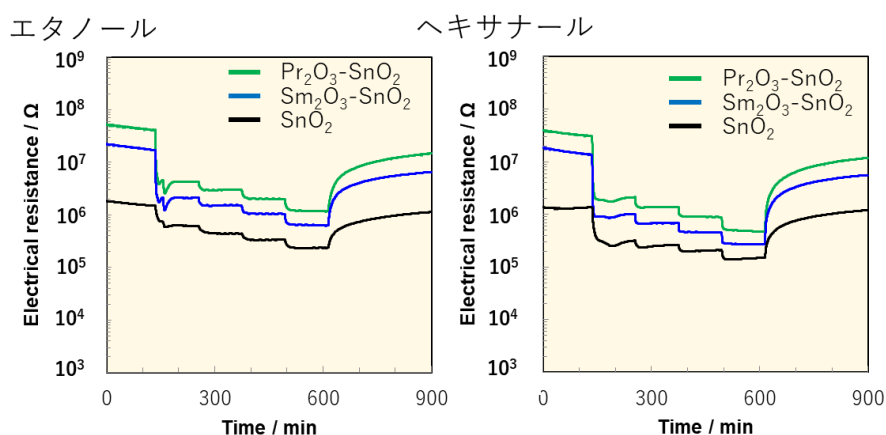


図 4.18. 動作温度 300°C, ガス濃度 50, 100, 200, 500ppb での  
(a)エタノールと(b)ヘキサナールのガス応答曲線

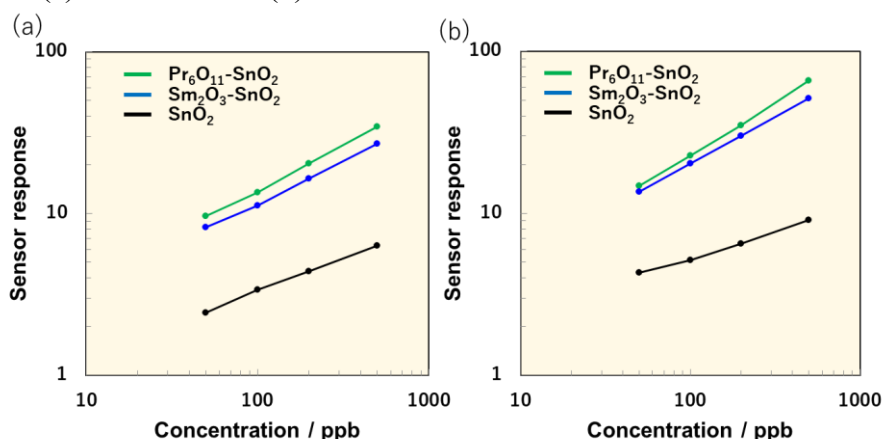


図 4.19. 動作温度 300°C での(a)エタノールと(b)ヘキサナールの  
濃度依存性

希土類酸化物を担持することでエタノールとヘキサナールの極低濃度(50ppm)ガスを高感度で検知を可能にした。ヘキサナールの濃度依存性より濃度とセンサ感度の関係には線形性が見られた。この線形に沿って希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> に対してガス濃度を下げていく場合、センサ感度が 10 のとき 20ppb の測定が可能だと思われる。低濃度ガスに対して希土類酸化物による選択性は得られなかった。

## 4.7 希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> の材料表面での吸着脱離反応評価

### 4.7.1 アセトン TPR 測定によるガス昇温反応測定

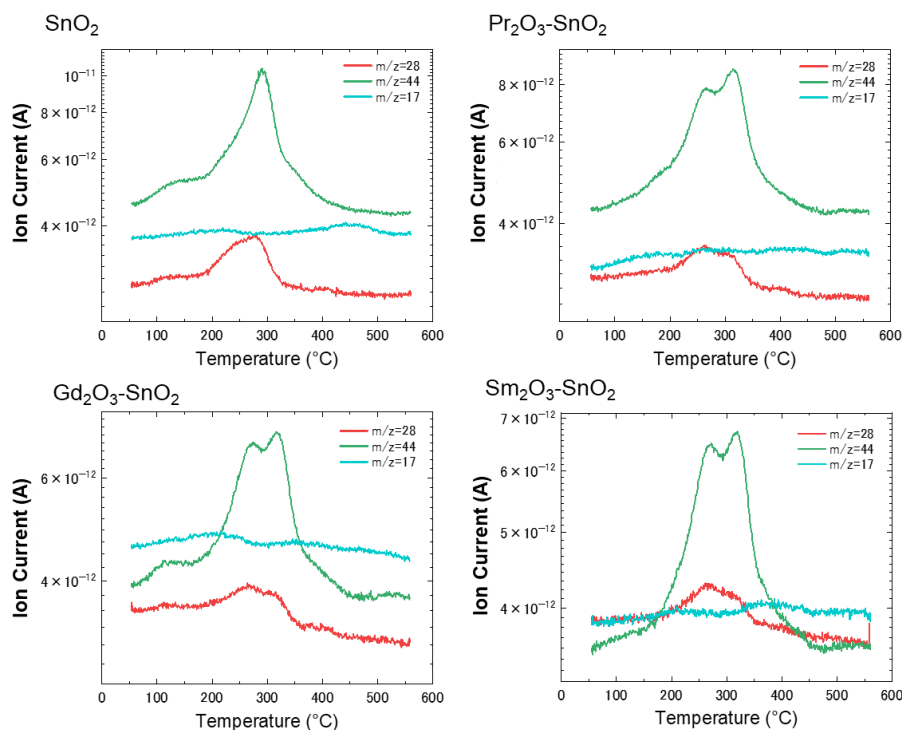


図 4.20. 各種材料のアセトン  $m/z = 44, 28, 17$  TPR 測定結果

図 4.20 では昇温時の  $m/z = 44, 28, 17$  のアセトン TPR の測定結果を示す。図 4.21 では昇温時の  $m/z = 44$  のみを拡大したアセトン TPR の測定結果を示す。ニート SnO<sub>2</sub> では 290°C 付近で  $m/z = 44$  のピークが確認された。しかし、希土類酸化物を担持した SnO<sub>2</sub> では高温側(330°C 付近)での  $m/z = 44$  ピークが確認された。同様に  $m/z = 28$  も希土類酸化物を担持した材料系のみ同じ温度域でのピークが確認された。これから希土類酸化物担持によって高温側での CO<sub>2</sub> 生成が増大したことが確認された。図 4.22 にはアセトン 250°C でのアセトンガス応答曲線とその後の Air 中での昇温前処理時の電気抵抗値変化を示す。

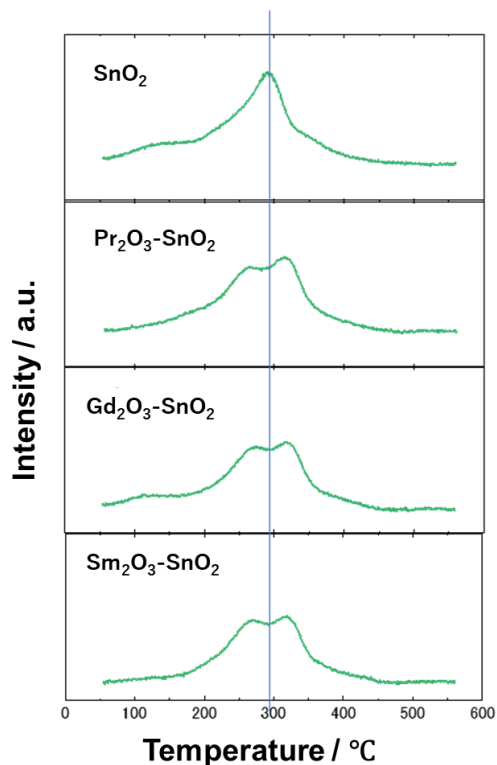


図 4.21.  $m/z = 44$  各種材料のアセトン TPR 測定結果

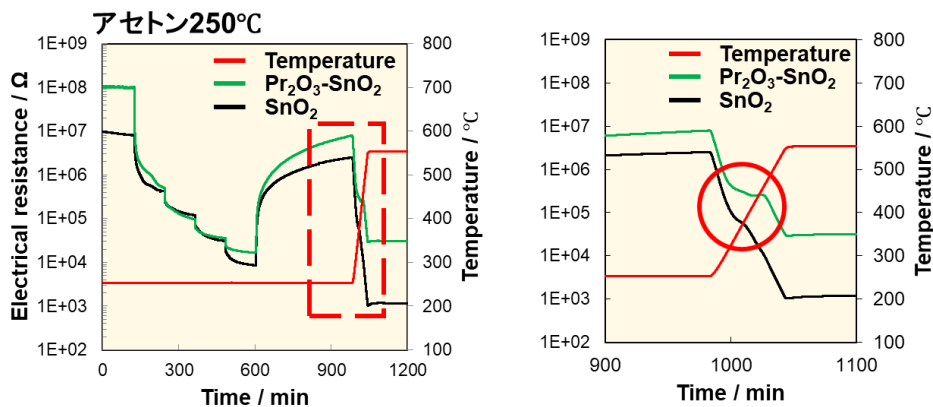


図 4.22. 動作温度 250°Cにおけるアセトンガス電気抵抗値変化と温度変化

ガス吸着後、表面処理時（昇温過程）で電気抵抗値変化を確認。希土類担持酸化物では、より高温側で反応ピークを確認これは TPR で確認された CO<sub>2</sub> 生成温度のピークと相関をもつ。材料表面に残留していた副生成物由来のピークによるものではないかと思われる。

次に希土類酸化物単体でのアセトン TPR 測定の結果図 4.23 に示す。

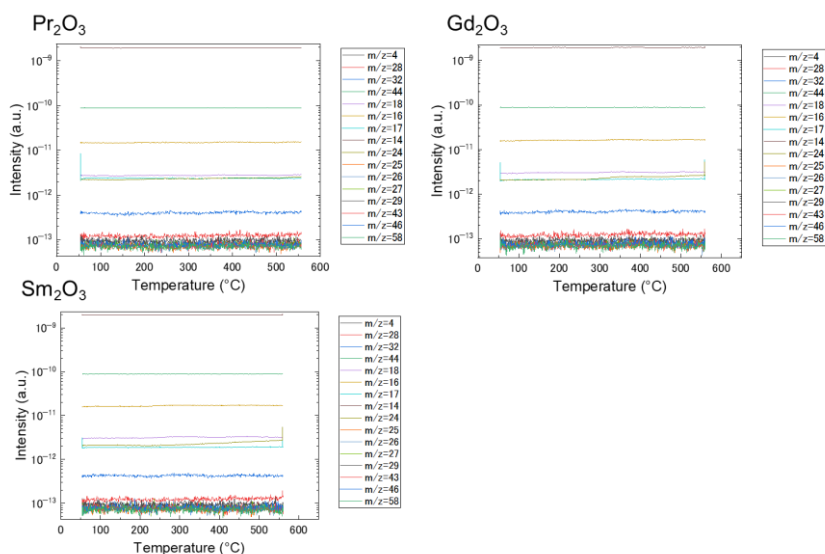


図 4.23. 各種希土類酸化物のアセトン TPR 測定結果

昇温過程において吸着ガスの燃焼反応によるガスの反応量はほとんど確認されなかった。そこで、アセトンのガス吸着時の  $m/z = 58$  を確認したところ希土類酸化物でのアセトン吸着はほとんど起きていないことが確認された。そこで、希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub> におけるアセトン TPR 測定の結果で CO<sub>2</sub> 生成温度に違いが生じた要因としてそれぞれの材料系の酸塩基性の違いからアセトンの燃焼過程において希土類酸化物と SnO<sub>2</sub> 界面でカーボネイトをつくり反応サイトを埋めたことが、回復挙動の阻害や CO<sub>2</sub> 生成温度の違いを生じたのではないかと思われる。

#### 4.7.2 O<sub>2</sub>-TPD 測定によるガス昇温反応測定

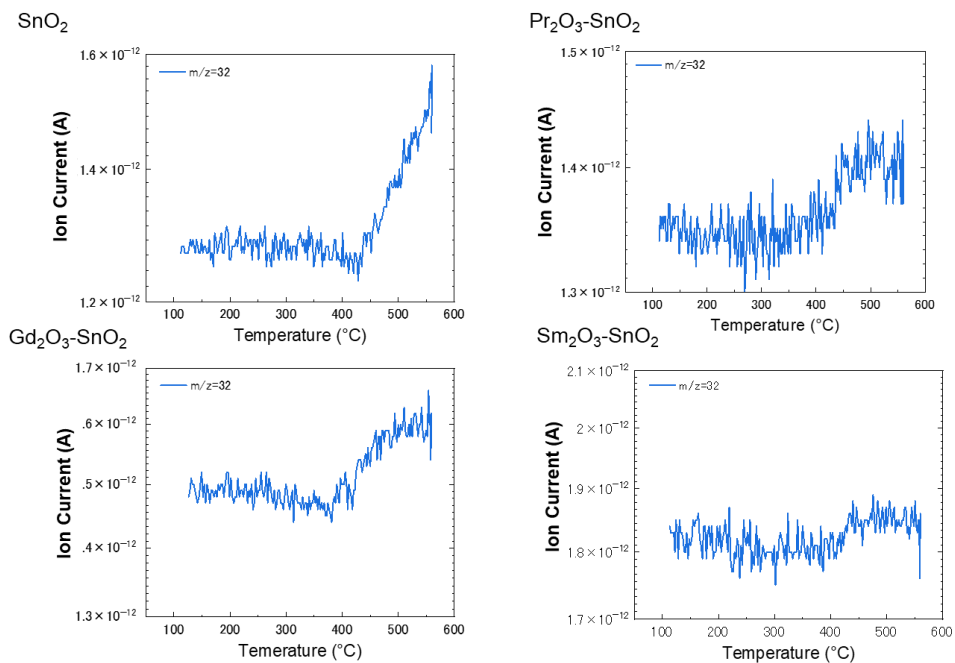


図 4.24.  $m/z = 32$  の各種材料における O<sub>2</sub>-TPD 測定結果

希土類酸化物と SnO<sub>2</sub> の O<sub>2</sub>-TPD の測定の結果を図 4.24 に示す。O<sub>2</sub>-TPD 測定の結果より希土類酸化物担持の有無による酸素脱離量の差はほとんど確認されなかった。そのため希土類酸化物表面や酸化スズとの界面での酸素サイトの増大などは期待されないことが明らかとなった。

#### 4.8 本章のまとめ

本章では、希土類酸化物担持の  $\text{SnO}_2$  において、様々なガス種に対するセンサ応答特性を評価した。その結果、反応性の高い VOC ガス(アセトン、エタノール、アセトアルデヒド)に対してセンサ感度が向上した。また、温度依存性を評価した結果、動作温度を低温度にするとセンサ感度が向上した。250°Cと300°Cで回復-応答曲線を比較すると300°C以上で電気抵抗値が10分ほどで90%回復することがわかった。そのため、希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  系を用いた定常型の半導体ガスセンサの最適動作温度は300°Cであると結論付けられた。ガス種ごとのセンサ感度を比較すると250°C, 20ppm 以上での  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  によるアセトアルデヒドに対するセンサ感度が大きく向上したため選択性を実現した。また希土類酸化物担持することで極低濃度(ppb)でのヘキサナール検知を実現した。

# 第 5 章

## 総括

人の呼気や皮膚ガスには、疾患に由来する揮発性有機化合物(VOC)ガス(バイオマーカー)が含まれている。例えば、肺がんや乳癌などに由来するバイオマーカーとしてヘプタナール等が報告されており、その濃度は ppb レベル ( $10^{-7}$  vol%) と極低濃度である。従って、これらの疾患の早期スクリーニングに向けて、VOC ガスの極低濃度検出が必要である。これまでに、我々は ppt レベルのガス検出を可能とするセンサ材料およびセンサ駆動方法を提案した。このセンサでは安定性に優れた  $\text{SnO}_2$  にレセプターとして Pd を担持した材料を利用している。しかし、レセプターである Pd は燃焼活性が高く、多くの可燃性ガスに対する応答性を向上することから、VOC ガスに対する選択性の高いレセプター材料を見出す必要がある。近年で、我々の研究室では、多くのレセプター材料について系統的にセンサ特性を評価し、酸化ランタンのような希土類酸化物がアルコールやアルデヒドに対して比較的高いセンサ感度を示すことを報告している。そこで、本研究では、さらなるレセプター探索を行い、極低濃度の VOC ガス検出目的とし、希土類酸化物の中で  $\text{SnO}_2$  より塩基性度が高く、イオン化ポテンシャルの異なる Pr、Gd、Sm をレセプター材料として選択し、これらの酸化物を担持した  $\text{SnO}_2$  を半導体ガスセンサとし、極低濃度の VOC ガス検出特性を検討した。

第 1 章では、 $\text{SnO}_2$  ガスセンサの特徴や応用例をあげた。また、検出原理について述べ、センサの高性能化に向けた微細構造や結晶の制御、レセプターの必要性について述べた。本研究では選択性や高感度化の改善の一つの手段であるレセプター材料の探索として希土類酸化物に注目した。

第 2 章では、センサ材料である  $\text{SnO}_2$  及び希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  の調製法について述べ、物性評価の方法について述べた。また、それに伴う作製材料の基礎物性評価に必要な測定原理とセンサ応答曲線の測定条件について述べた。

第 3 章では、 $\text{SnO}_2$  と希土類酸化物担持  $\text{SnO}_2$  の材料を合成し、物性評価を行った。その結果、 $\text{SnO}_2$  では溶液調製の違いによって比表面積や結晶子サイズに違いが出た。今回は乾燥による 2 次粒子サイズが増大する点からアンモニア水を用いて pH 調製した  $\text{SnO}_2$  を利用した。

希土類酸化物担持した系は WDX 測定により十分な担持量が確保され、比表面積の増大も確認された。SEM-EDS の元素マップから分散担持していることが確認された。また XPS によって材料表面に乗っている酸化物がどういった組成でのっているかを評価した。それにより  $\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3$  が  $\text{SnO}_2$  表面に担持されていることが確認された。

第 4 章では、本章では、希土類酸化物担持の  $\text{SnO}_2$  において、様々なガス種に対するセンサ応答特性を評価した。その結果、反応性の高い VOC ガス(アセトン、エタノール、アセトアルデヒド)に対してセンサ感度が向上した。また、

温度依存性を評価した結果、動作温度を低温度にするとセンサ感度が向上した。250℃と300℃で回復-応答曲線を比較すると300℃以上で電気抵抗値が10分ほどで90%回復することがわかった。そのため、希土類酸化物担持 SnO<sub>2</sub>系を用いた定常型の半導体ガスセンサの最適動作温度は300℃であると結論付けられた。ガス種ごとのセンサ感度を比較すると250℃,20ppm以上での Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるアセトアルデヒドに対するセンサ感度が大きく向上したため選択性を実現した。また希土類酸化物担持することで極低濃度(ppb)でのヘキサナール検知を実現した。

## 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] 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).
- [3] 伊藤敏雄, 産総研 TODAY, ガスセンサによる健康管理のための本格研究 呼気分析用のセンサデバイス開発, (2013).
- [4] S. A. Kharitonov and P. J. Barnes, *Biomarkers*, 7,1(2002).
- [5] 清山哲郎ほか編, 化学センサ, 講談社, (1982).
- [6] S. R. Morrison, *J. Phys. Chem.*, 57, 860-863(1953).
- [7] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, 11, 1502-1503(1962).
- [8] 田口尚義, 特公昭 45-38200(出願 1962)
- [9] 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>
- [10] C. M. Ghimbeu, M. Lumbreras, J. Schoonman, M. Siadat, *Sensor*, **9**, 9122-9132(2009).
- [11] J. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim, *Sens. Actuators B*, **285**, 358-367(2019).
- [12] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, *Catal. Surv. Asia.*, **7**, 63-75, (2003).
- [13] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **105**, 437-442(2005).
- [14] K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 5319-5326(2014).
- [15] N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **5**, 7-19(1991).
- [16] M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **136**, 99104(2009).
- [17] 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).
- [18] A. A. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadabi, *Sens. Actuators B*, **141**, 89-96(2009).
- [19] L. Wang, S. Wang, Y. Wang, H. Zhang, Y. Kang, *Sens. Actuators B*, **188**, 85-93(2013).

- [20] 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).
- [21] 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).
- [22] Q. Kuang, X. Wang, Z. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *Accounts Chem. Res.*, **47**, 308-318(2014).
- [23] M. D'Arienzo, D. Cristofori, R. Scotti, F. Morazzoni, *Chem. Mater.*, **25**, 3675-3686(2013).
- [24] J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriyama, Y. Nakamura, *Surf. Sci.*, **221**, 183-196(1989).
- [25] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.*, **86**, 335-344(1979).
- [26] P. K. Clifford, D. T. Tuma, *Sens. Actuators B*, **3**, 233-243(1982).
- [27] Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Japam. J. Appl. Phys.*, **6**, 779-788(1975).
- [28] E. W. Thrnton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 461(1975).
- [29] 砂原将三郎, 「化学センサ实用便覧」, フジ・テクノシステムズ, (1986).
- [30] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **136**, 99-104(2009).
- [31] H. Ogawa, N. Nishikawa, A. Abe, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4448-4455(1982).
- [32] A. Rothschild, Y. Komen, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6374-6380(1982).
- [33] N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Sensors*, **1-21**(2009).
- [34] N. Matsunaga, G. Skai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **83**, 216-221(2002).
- [35] G. Sasaki, N. Matsunaga, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B*, **80**, 125-131(2001).
- [36] N. Matsunaga, G. Sasaki, K. Shimanoe, N. Ymazoe, *Sens. Actators B*, **96**, 226-233(2003).
- [37] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Cat. Surv. Asia*, **7**, 63-75(2003).
- [38] 山添昇, 電子技術, **25**, 44(1983).
- [39] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283-289(1983).
- [40] 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).
- [41] 前川知輝, 九州大学総合理工学府,博士論文 (1994).
- [42] 加納剛, 柳田博明レア・アース-その特性と応用-, 技報堂出版株式会社, 1980, pp70-72.

- [43] 荒川 剛, 須藤俊英, 塩川二郎, ガスセンサ材料としてのペロブスカイト型酸化物, Received, May 15 1986 • Accepted, July 23, (1986).
- [44] 土井泰幸, 林勇治, 西田吉秀, 羽田政明, 先進セラミックス研究センター年報. Vol. 12, 1-5 (2023)
- [45] 寺岡靖剛, 山添昇, 表面科学 第 11 卷 第 2 号(1990).
- [46] 阿武裕一, 九州大学総合理工学府, 博士論文 (1996).
- [47] Ch. Marcilly, Ph. Courty, B. Delmon, J. Am. Ceram. Soc., 53, 56, (1970).
- [48] M. Kakihara, J. Sol. Gel. Sci., 6, 7, (1996).
- [49] K. Suematsu, W. Harano, S. Yamasaki, K. Watanabe, K. Shimanoe, *ACS App. Electron. Mater.*, **2**, 4122(2020).
- [50] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE International, p479, (1974).
- [51] H. Yang, 九州大学総合理工学府, 博士論文 (2025)
- [52] 末松昂一, 九州大学総合理工学府, 博士論文 (1993)

# 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 渡邊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准教授 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吉田さんに深く御礼申し上げます。

テクニカルスタッフとして研究室を支えてくださった品川さん、星野さんに心より感謝いたします

わからないことなどたくさん相談させていただいた竹野さん、陽さん、任さん、真柴君や研究室のメンバーをはじめとする島ノ江・渡邊・末松研究室に関わったみなさんに深く御礼申し上げます。

1年間お互いに切磋琢磨しあった上田さん、小林、中嶋、本当にありがとう。

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7年2月