

Effect of Foreign Receptors on SnO₂ Gas Sensor for the Adsorption and Partial Oxidation of VOCs

ヤン, ハオユエ

<https://hdl.handle.net/2324/7363845>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	Yang Haoyue		
論 文 名	Effect of Foreign Receptors on SnO ₂ Gas Sensor for the Adsorption and Partial Oxidation of VOCs (VOC ガスの吸着及び部分酸化に基づく SnO ₂ ガスセンサにおける外因性レセプター効果の検討)		
論文調査委員	主査	九州大学	教 授 島ノ江 憲剛
	副査	"	" 林 潤一郎
	副査	九州大学大学院工学研究院	准教授 稲田 幹
	副査	九州大学	准教授 末松 昂一

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金属酸化物を用いた半導体ガスセンサは、加熱時の電気抵抗が可燃性ガスの存在によって変化する現象を利用しており、1962 年に発見された。その後、ガス漏れや中毒を防ぐ警報機として世界中で採用され、現在ではガスセンサの 50%以上がこの金属酸化物半導体式である。2000 年以降では、素子のエネルギー消費を低減するとともに、ppb レベルの低濃度ガス検知を可能とする高感度化を目指した研究が進められている。前者研究においては、シリコンデバイスプロセスを活用したマイクロ加工技術を適用した Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 素子に注目が集まり、消費電力が mW 未満のガスセンサが提案され、一部は実用化に至っている。後者の ppb レベルの高感度化に関しては、半導体ガスセンサの三つの材料設計指針を融合することで、数 ppb レベルのガス検知が可能であることが示されている。さらに、この後者のセンサ材料を MEMS 素子に適用し、ダブルパルス加熱駆動法 (DP モード) という特殊な素子駆動技術を用いることにより検出下限濃度が 7ppt という超高感度ガスセンサが報告されている。しかし、これらのガスセンサの研究開発において、超高感度と高選択性の両方を兼ね備えたものは未だ報告されておらず、医療現場や環境計測などの分野では、そのようなセンサシステムの実現が強く求められている。

このような状況の中、材料設計指針の一つであるレセプター機能に着目し、化学的相互作用を活用して選択性を向上させる試みが進められている。具体的には、ガス吸着を促進するレセプターをベース材料である SnO₂ 微粒子上に分散担持し、部分酸化反応を誘発することで、その生成物を SnO₂ 微粒子上でさらに酸化し、ガスを検知する方法である。

本論文は、化学的相互作用における金属酸化物の酸塩基性に着目し、揮発性有機化合物 (VOCs) の選択的検知に関する基礎特性を検討するとともに、一部のレセプターを担持したセンサ材料を MEMS 素子へ適用し、エタノールの超高感度および高選択検知の両立が可能であることを示している。本論文の主要な成果は以下の通りである。

1. 酸性酸化物である MoO₃ を SnO₂ 微粒子上に分散担持する方法として、機械混合法とコロイド吸着担持法を比較した結果、コロイド吸着担持法による MoO₃ 担持 SnO₂ のほうが機械混合法の MoO₃ 混合 SnO₂ より SnO₂ 表面における MoO₃ 凝集が少

なく、均一かつ高分散な担持が可能であることを見出した。また、両方法による MoO_3 導入により、 SnO_2 上のエタノールの脱水素反応が促進され、アセトアルデヒドが生成されるために、 SnO_2 表面での CO_2 生成が著しく抑制されることを明らかにしている。しかし、 350°C の定常加熱条件下で評価したセンシング特性においては、無担持 SnO_2 センサのほうが、 MoO_3 担持 SnO_2 および MoO_3 混合 SnO_2 センサよりもエタノールおよびメタノールの双方に対して高い感度を示し、また両ガス間の選択性はほとんど見られないことを確認した。

2. 上記の三種類のセンサ材料を MEMS 素子に適用し、DP モードによるセンサ特性を評価したところ、 MoO_3 担持 SnO_2 が 10ppm のエタノールに対して極めて高い感度を示すとともに、同濃度のメタノールにはエタノールの 1/50 の感度しか示さず、優れた選択性を併せ持つことを見出している。光電子分光測定 (XPS) およびエタノール温度プログラム脱離測定の結果から、この特性は、 MoO_3 の Mo イオンの一部が SnO_2 表面にドーピングされ、それがエタノール吸着に有効に働き、 MoO_3 表面でエタノールからエチレンへの脱水反応を促進し、さらに生成したエチレンが SnO_2 上の負電荷吸着酸素によって酸化されることにより、選択的検知が可能となったためであると推測している。
3. 弱塩基性を示す Bi_2O_3 をレセプターとして導入し、酸素含有 VOCs に対するセンサ特性を各温度の定常加熱下で評価した結果、 Bi_2O_3 混合 SnO_2 は無担持 SnO_2 センサと同様の応答を示したが、 Bi_2O_3 担持 SnO_2 センサは特に 200°C および 250°C において、典型的な酸素含有 VOCs に対して大幅に高い感度と迅速な応答を示すことを明らかにしている。この結果は、電子顕微鏡観察、XPS、酸素温度プログラム脱離測定、 NH_3 温度プログラム脱離測定および触媒反応解析の結果に基づき、 Bi_2O_3 の均一分散がガス検知において重要な役割を果たしており、さらに $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 界面に存在する表面酸素イオンが酸素含有 VOCs の吸着に寄与したことによると考察している。また、このような酸素含有 VOCs に対する高い感度はトータル VOC センサとして有用であることも示している。

以上要するに、本論文は、 SnO_2 ガスセンサに酸塩基性の異なる金属酸化物レセプターを担持することにより、酸素含有揮発性有機化合物の吸着特性とその部分酸化反応が著しく改善され、そのようなレセプター担持がセンシング特性において重要な役割を果たすことを明らかにしたもので、無機材料工学およびセンサ工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。