

# Preparation of Various Porous Metal Oxides and Improvement of Their Gas-Sensing Properties

長崎大学大学院生産科学研究科  
原 陸洋

## 論文内容の要旨

現在、吸着剤、担体、センサおよび電極などに利用されている多孔質セラミックス膜は、サブミクロンオーダーの規則性細孔を賦与することで更なる高性能化が期待されている。私が所属する研究室でのこれまでの研究では、酸化物のナノ～サブミクロンオーダーの細孔の大きさや形状を制御することにより酸化物半導体ガスセンサを高性能化してきた。例えば、界面活性剤の自己集合体を利用して高表面積で数 nm の規則性細孔を有する熱安定性メソポーラス (m-) 酸化物を、サブミクロンオーダーのポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子を利用してマクロポーラス (mp-) 酸化物をそれぞれ創製し、それらの特徴を活かしたセンサ設計を行ってきた。しかし、高比表面積を有し、熱安定性を示す規則性メソポーラス(m-)SnO<sub>2</sub> 粉末を調製できたが、十分なセンサ特性が得られなかった。そこで、本研究では、まず、メソ・マクロポーラス (m・mp-) SnO<sub>2</sub> ブロック成型体を作製し、そのガスセンサ特性を評価した。しかし、機械的強度に問題があり、かつ十分なセンサ特性が得られなかった。そこで、次に、メソ孔・マクロ孔がともに発達した m・mp-SnO<sub>2</sub> 厚膜をスクリーン印刷法により作製し、微細構造がガスセンサ特性に与える影響を調べた。また、SiO<sub>2</sub> や Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の添加が、そのガスセンサ特性に与える影響も検討した。以下に、本研究の概要を述べる。

第 1 章では、半導体ガスセンサの原理およびこれまでの研究開発動向をまとめた。さらに、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、酸化スズ原料として塩化スズ (SnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O)、メソ孔形成用テンプレートとしてエールゾル OT (AOT, C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>O<sub>7</sub>SNa)、マクロ孔形成用テンプレートとして PMMA 微粒子 (総研化学, MP-1600, 直径: 800 nm) を用いた。これらとともにイオン交換水中に適量を溶解あるいは分散した。場合により、この溶液に他の添加物 (TEOS, SbCl<sub>4</sub>) を添加した。得られた前駆体溶液の pH を 8.5 に調整したのち、20°C で 3 日間静置した。その後、洗浄・濾過して得られた粉末をリン酸処理したのち、600°C で 5 h 空気中で焼成した。得られた粉末は、粉末 X 線回折 (XRD, 島津製作所製 RINT2200) により結晶構造と結晶子の大きさを、N<sub>2</sub> 吸脱着等温線を用いた BET 法や BJH 法 (Micromeritics, TriStar3000) により比表面積や細孔分布を、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JCM-570) により微細構造を評価した。表面積が全体的に小さく、若干大きい中心細孔径と小さな細孔容積の細孔分布を示した。TEOS の適量(9 wt%)添加で

比表面積を増加させることができた。

焼成前の粉末を一軸加圧成形してペレットを作製し、空气中 600°C で 5 h 焼成することにより  $m \cdot mp\text{-SnO}_2$  成形体を得た。得られた成型体に、電極を取り付けてセンサ素子を作製し、1000 ppm  $\text{H}_2$  に対する応答特性を測定した。TEOS を添加した試料粉末から作製したセンサの空气中的抵抗は、この試料系でもやはり未添加の場合と比較して高くなることがわかった。ただし、 $\text{SbCl}_3$  の共添加により、空气中的センサ抵抗を低下できることがわかった。 $m \cdot mp\text{-SnO}_2$  の PMMA の添加効果により（マクロポア導入により）ガス拡散が改善されたため、応答・回復時間は早くなることがわかった。作製したセンサの中では、TEOS を 9 wt%、 $\text{SbCl}_3$  は 5 wt% を添加した場合に、作動温度 400°C で最も大きな  $\text{H}_2$  ガス応答を示すことがわかった。

第 3 章では、 $m$ - and/or  $mp\text{-SnO}_2$  試料の焼成前の粉末を用いて白金くし型電極付きアルミナ基板の上にスクリーン印刷することによりセンサ素子を作製し、 $\text{H}_2$  (1000 ppm) と  $\text{NO}_2$  (1 ppm) に対する応答特性を評価した。結晶子径と比表面積の測定結果より、すべての系で  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  添加量の増加とともに比表面積は増加すること、その増加割合は  $mp\text{-TxSy}$  に比べてマクロ孔を有する  $mp\text{-TxSy}$  や  $m \cdot mp\text{-TxSy}$  のほうが大きいこと、 $mp\text{-TxSy}$  のみ極めて小さな値を示すことがわかった。一方、結晶子径はどの系においてもほぼ同様の値を示したが ( $m\text{-TOSO}$  を除く)、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  添加量の増加とともに徐々に小さくなる傾向を示した。さらに、マクロポアの導入により、空气中でのセンサ抵抗が高くなることや、 $\text{NO}_2$  と  $\text{H}_2$  に対する応答がかなり改善することがわかった。また、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  の添加によりガス応答値を改善できることがわかった。第 2 章の結果と比べて、 $m \cdot mp\text{-TxSy}$  厚膜の  $\text{H}_2$  センサ応答特性は成形体より若干高くなることがわかった。

以上のように、 $m \cdot mp\text{-SnO}_2$  の調製時に共添加する材料の種類と添加量を制御することにより、センサの空气中的抵抗値および  $\text{H}_2$  ガス応答特性を制御できた。

第 4 章は、本論文を総括したものである。