



課題番号： 2009I002

研究責任者： 前川 亨、新コスモス電機株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A、BL-12C、NW10A

利用期間： 2009年10月～2010年9月

## ガス漏れ警報器用ガスセンサにおけるセンシング材料中のドーパントの役割

### The role of dopants in the sensing materials used in gas sensors for the gas leak alarms

前川 亨<sup>1</sup>、皆越知世<sup>1</sup>、神田奎千<sup>1</sup>、野村勝裕<sup>2</sup>、蔭山博之<sup>2</sup>、  
新田清文<sup>3</sup>、西野潤一<sup>3</sup>、仁谷浩明<sup>3</sup>、野村昌治<sup>3</sup>

Toru Maekawa<sup>1</sup>, Chise Minagoshi<sup>1</sup>, Keisen Kanda<sup>1</sup>, Katsuhiko Nomura<sup>2</sup>, Hiroyuki Kageyama<sup>2</sup>, Kiyofumi Nitta<sup>3</sup>, Junichi Nishino<sup>3</sup>, Hiroaki Nitani<sup>3</sup>, Masaharu Nonura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>新コスモス電機株式会社、<sup>2</sup>産業技術総合研究所、<sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構

<sup>1</sup>New Cosmos Electric Co., Ltd., <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

<sup>3</sup>High Energy Accelerator Research Organization

**アブストラクト**：SnO<sub>2</sub>に微量添加されたCeとSbの化学状態を多素子半導体検出器を用いた蛍光XAFS法により調べた。その結果、Ceを添加していないSnO<sub>2</sub>系材料のSbの価数は0.4mol%以下では3価に近いが、0.6mol%以上では5価に近くなる傾向があることがわかった。一方、Ceが共存している場合のSbの価数は、その添加量に関わらず、5価に近い傾向があることがわかった。

Ce L<sub>3</sub>- and Sb K-edge XAFS of the SnO<sub>2</sub>-based materials with low concentration of Ce and (or) Sb doping have been measured in the fluorescence mode using a 19-element germanium array detector. The results of the XAFS analysis showed that the valence of Sb ions in SnO<sub>2</sub>-based materials without Ce-doping is close to trivalent at Sb concentrations of less than 0.4mol% and tends to be close to pentavalent at Sb concentrations of more than 0.6mol%. In the case of SnO<sub>2</sub>-based materials co-doped with Ce, the valence of Sb ions was approximately pentavalent independent of its concentration.

**キーワード**： Safety, Gas sensor, Dopant, Fluorescence XAFS analysis, SnO<sub>2</sub>

**はじめに**： 金属酸化物半導体を用いた可燃性ガス用センサは、家庭用から工業用まで、様々な場所で広く一般的に使用され、ガスの安全利用に大きく貢献している。このセンサの感応材料には各種添加物が微量加えられたSnO<sub>2</sub>系材料が主として用いられているが、その作動原理上、センシング材料は長期間約500°C以上に加熱された状態で、かつ、常に雰囲気の種類や濃度に曝露された状態で保持される。従って、ガスセンサとしてのこれら条件を考慮した材料設計を行わなければ、センシング材料の粒成長による酸化活性の失活や被毒物質に起因するガス検出特性の変化が生じ警報精度が低下する原因となる。現在は、センサ材料の設計をはじめとする、様々な技術により警報器の長期安定性を維持する工夫がなされ、その信頼性を維持している。しかし、これまで以上の長期間にわたる、

より過酷な設置環境下での使用を想定する場合、これまで以上の高い信頼性を有する次世代型ガスセンサの開発が必要である。そこで我々は、SnO<sub>2</sub>に微量添加されている各種添加物に着目した。これら添加物は、その種類や量、またその比率がセンサの性能や信頼性に対して大きく影響を及ぼすことが従来から知られていた。しかし、その添加量は少なく、また、代表的な添加物が元素周期表でSnに隣接するSbであることから、その化学的な状態を詳しく調査することができなかった。そこで、今回、高感度でX線のエネルギーを弁別して測定できる多素子半導体検出器を用いた蛍光XAFS法をPhoton Factory、およびPF-ARの高輝度のX線を用いて実施することにより、微量添加元素であるSb、およびCeの化学的な状態を調査する試みを行った。また、今回測定した試料は、別途測定を実施した定常

中性子施設 (JRR-3M、HERMES) での中性子回折、パルス中性子施設 (J-PARC、iMATERIA) での中性子回折、および大型放射光施設 (SPring-8、BL-19B2) での X 線回折による結晶構造解析結果を相互補完した上、併せて同一試料にて作製したガスセンサのガス検出特性と比較検討することで、高信頼性の次世代型ガスセンサを開発するための基盤技術 (設計指針) を確立することを試みた。このことにより、従来技術で得られるガスセンサより長寿命で、高感度、高選択性のガスセンサを開発し、ガスの安全利用に貢献することを本課題の最終的な目標とした。

**2. 実験:** XAFS 測定に用いた ( $a$  mol%)Ce- ( $b$  mol%)Sb-SnO<sub>2</sub> ( $0 \leq a \leq 3.0$ ,  $0 \leq b \leq 3.0$ ) 系センシング材料は、共沈法によりスズ酸に所定量の Ce および Sb を加え、800°C で煅焼することで得た。なお、Ce はセンサの長期安定性を向上させるため、Sb はセンサ (センシング材料) の抵抗値を制御するために添加している。Table 1 に XAFS 測定を行った試料の Ce および Sb の濃度を示す。Ce L<sub>3</sub> 吸収端の XAFS 測定には、Photon Factory のビームライン BL-9A および BL-12C を利用し、

Sb K 吸収端の XAFS 測定には、PF-AR のビームライン NW-10A を利用し、いずれも 19 素子半導体検出器を用いた蛍光 XAFS 法で室温において測定を行った (Fig. 1)。また、Ce L<sub>3</sub> 吸収端と Sb K 吸収端の参照試料 (Ce<sup>3+</sup>:CeVO<sub>4</sub>, Ce<sup>4+</sup>:SrCeO<sub>3</sub>, Sb<sup>3+</sup>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sup>5+</sup>:Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-nH<sub>2</sub>O) を透過法により室温で測定した。

**3. 結果および考察:** Fig. 2, 3 に測定したセン

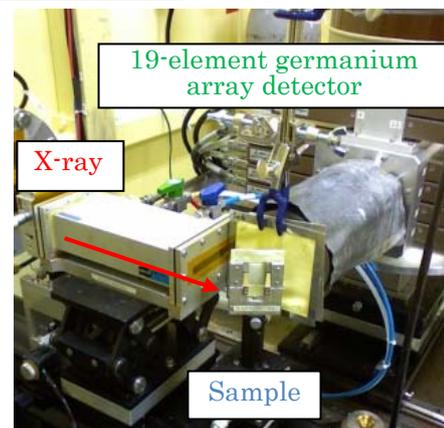


Fig. 1. The arrangement of fluorescence XAFS measurements.

Table 1. XAFS 測定に使用した ( $a$  mol%)Ce- ( $b$  mol%)Sb-SnO<sub>2</sub> ( $0 \leq a \leq 3.0$ ,  $0 \leq b \leq 3.0$ ) 系センシング材料の組成。

○ : Sb K 吸収端 XAFS 測定を行った組成  
 △ : Ce L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS 測定を行った組成

Ce → $a$ mol%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0	3.0
Sb $b$ mol% ↓								
0		△	△	△	△	△	△	△
0.1	○							
0.2	○			○△				
0.3	○							
0.4	○			○△		○		
0.6	○	○△	○△	○△	○△	○△		
0.7	○							
0.8	○			○△				
1.0	○			○△		○		
2.0	○							
3.0	○							○

シング材料の Sb K-XAFS の吸収端近傍 (XANES) の領域を、Fig. 4, 5 に Ce L<sub>3</sub> の XANES 領域を示す。Fig. 2 からセンシング材料中での Sb の価数は、Ce を添加していない場合は 0.4mol% 以下では 3 価に近く、0.6mol% 以上では 5 価に近くなる傾向があることがわかった。一方、Fig. 3 から Ce が共存している場合は添加量にかかわらず 5 価に近い傾向であることがわかった。Fig. 4 からセンシング材料の Ce L<sub>3</sub>-XANES 領域にある 3 つのピークの高さとエネルギー位置 (5.718, 5.724, および 5.728keV 付近) は、Sb を添加していない場合は Ce 濃度が 0.8mol% を超えるあたりから添加

量が増加するにつれて変化することがわかった。一方、Fig. 5 から Sb が共存している場合は、Ce 添加量の増加によるピークの高さとエネルギー位置の変化が若干小さくなる傾向があることがわかった。

**4. まとめ：** 今回得られた結果から、センシング材料である SnO<sub>2</sub> 中にドーブされた微量の Ce と Sb が相互作用すること、特に Sb の価数が Ce が共存している場合に大きな影響を受けることが初めて明らかにされた。このことから、センサの素子抵抗値や感度を制御する目的で加え

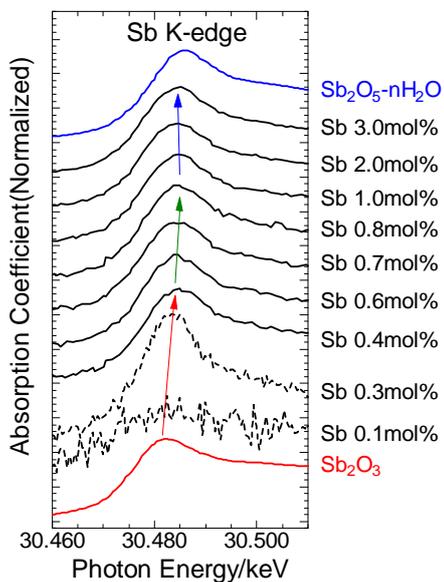


Fig. 2. Sb K-XANES spectra of Sb-doped SnO<sub>2</sub> with various Sb concentrations.

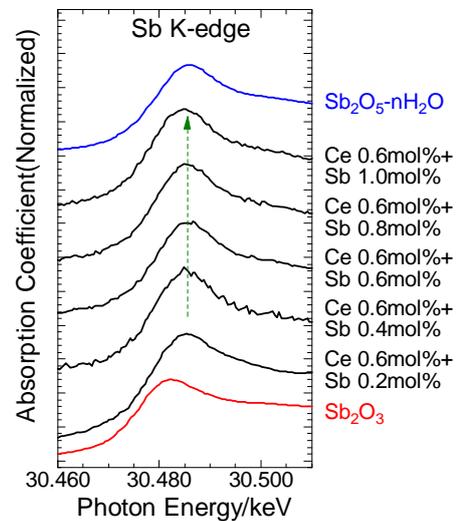


Fig. 3. Sb K-XANES spectra of Ce and Sb co-doped SnO<sub>2</sub> with various Sb and 0.6 mol% Ce concentrations.

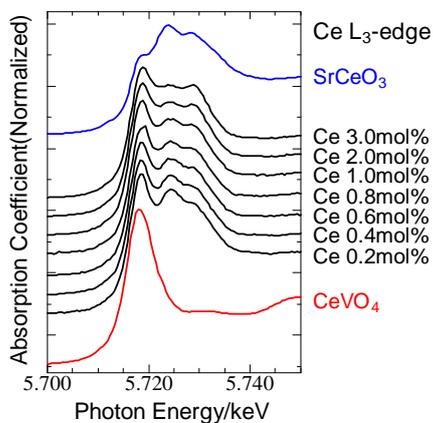


Fig. 4. Ce L<sub>3</sub>-XANES spectra of Ce doped SnO<sub>2</sub> with various Ce concentrations.

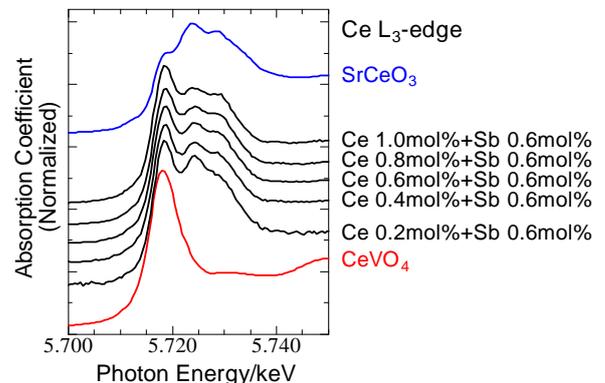


Fig. 5. Ce L<sub>3</sub>-XANES spectra of Ce and Sb co-doped SnO<sub>2</sub> with various Ce and 0.6 mol% Sb concentrations.

る Sb の添加量の最適化を図る際に、センサの長期安定性を目的とした Ce の添加を併せて行う場合には、Sb と Ce の量に加え、Sb : Ce の比率が極めて重要であることが明らかとなった。

一方、別途実施した精密な結晶構造解析の結果から、Ce と Sb の固溶限界が今回測定した組成範囲内に存在することも示唆されており、Ce-Sb-SnO<sub>2</sub> 系のセンシング材料の組成決定の重要な指針を得ることができた。今後これらのセンシング材料を用いたセンサを作製し、実際にガス検出特性や長期安定性の性能評価を行って高信頼性のセンサの開発を進めていく予定である。

### 参考文献

- 1) T. Maekawa, C. Minagoshi and S. Nakamura, *Chemical Sensors* **23-A**, 97 (2007).
- 2) T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, K. Nomura and H. Kageyama, *Chemical Sensors*, **24-A**, 19 (2008).
- 3) 皆越知世, 前川 亨, 鈴木健吾, 野村勝裕, 蔭山博之, *マテリアル・インテグレーション*, **第 21 巻 第 05,06 号**, 37 (2008).
- 4) 平成 18 年度ナノテク総合支援プロジェクト (文部科学省), 新コスモス電機, 平成 18 年度
- 5) 平成 20 年重点産業利用課題 (SPring-8), 2008B1921, 新コスモス電機
- 6) 平成 19 年度共同利用課題 (中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学), 産総研, 新コスモス電機
- 7) 平成 20 年度共同利用課題 (中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学), 産総研, 新コスモス電機
- 8) 平成 21 年度共同利用課題 (中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学), 産総研, 新コスモス電機
- 9) 平成 22 年度共同利用課題 (中性子散乱実験設備, 日本原子力研究開発機構, 東北大学, 東京大学), 産総研, 新コスモス電機

### 成果発表状況:

論文・学会発表

- (1) T. Maekawa, C. Minagoshi, K. Kanda, K. Nomura and H. Kageyama, "THE ROLE OF DOPANTS IN SnO<sub>2</sub>-BASED SEMICONDUCTOR GAS SENSING MATERIALS (1) – EFFECTS OF DOPANTS ON SENSING PERFORMANCES AND RELIABILITY OF SENSORS", *Chemical Sensors*, **26-B**, 106 (2010).
- (2) C. Minagoshi, T. Maekawa, K. Kanda, K. Nomura, H. Kageyama, K. Nitta, J. Nishino, H. Nitani and M. Nomura, "THE ROLE OF DOPANTS IN SnO<sub>2</sub>-BASED SEMICONDUCTOR GAS SENSING MATERIALS (2) — FLUORESCENCE XAFS

ANALYSIS USING PHOTON FACTORY", *Chemical Sensors*, **26-B**, 109(2010).

(3) 前川亨, 皆越知世, 神田奎千, 野村勝裕, 蔭山博之, 「半導体式ガスセンサに用いられる SnO<sub>2</sub> 系センシング材料中のドーパントの役割(1) — 性能と信頼性に及ぼす影響と大型先端機器による解析の試み」、第 50 回化学センサ研究発表会 (2010 年電気化学秋季大会)、2010 年、神奈川工科大学

(4) 皆越知世, 前川 亨, 神田奎千, 野村勝裕, 蔭山博之, 新田清文, 西野潤一, 仁谷浩明, 野村昌治, 「半導体式ガスセンサに用いられる SnO<sub>2</sub> 系センシング材料中のドーパントの役割 (2) — Photon Factory を利用した XAFS による微量分析」、第 50 回化学センサ研究発表会 (2010 年電気化学秋季大会)、2010 年、神奈川工科大学

(5) 仁谷浩明, 新田清文, 西野潤一, 野村昌治, 前川 亨, 皆越知世, 川端有香, 神田奎千, 蔭山博之, 野村勝裕, 「ガス漏れ警報器用ガスセンサにおけるセンシング材料中のドーパントの役割」、第 13 回 XAFS 討論会、2010 年、立命館大

特許

発明の名称: 「半導体式ガス検知素子」

出願日: 平成 22 年 11 月 22 日

出願番号: 特願 2010-260066

出願人: 新コスモス電機株式会社

発明者: 皆越知世, 前川亨, 野村勝裕, 蔭山博之

新聞・雑誌発表

なし