

ガス漏れ警報器用センサに用いる SnO<sub>2</sub> 系材料の結晶構造解析  
**Crystal structure analysis of gas sensor  
based on SnO<sub>2</sub> for the gas leak detector**

前川 亨, 皆越知世

T. Maekawa, C. Minagoshi

新コスモス電機 (株)

New Cosmos Electric. Co., Ltd.

家庭や事業所における爆発事故防止のための、ガス漏れ警報器用ガスセンサにおけるセンシング材料について、詳細な結晶構造解析を行った。より安定で信頼できる性能を長期間維持するために設計されたセンシング材料について、結晶学的なアプローチから、ドーピングの効果、動作温度下での挙動について、詳細な確認を行うことができ、より安定な材料の設計指針を得ることができた。

キーワード： 安全・安心、ガスセンサ、結晶構造解析

**背景と研究目的：**

ガスの安全利用のためには、信頼性の高いガス漏れ警報器が必要不可欠であり、その検知部であるガスセンサの信頼性向上が強く求められている。しかしながら、最も代表的な可燃性ガスセンサのセンシング材料としての酸化スズ系材料に関して、詳細な構造解析とガス検出特性と関係づける研究はあまり行われていない。一方、ここ数年、火災による CO 中毒事故、温泉施設でのガス爆発、ガス機器の不完全燃焼による CO 中毒事故など、日本国内だけでも、ガスが直接生命を奪うといういたましい事故が多発している。ガスの安全利用技術は高くなっている反面、やはり最終的には、万が一のガス漏れを出来るだけ早期に、確実に知らせるガス漏れ警報器（爆発防止、中毒防止、火災など）が必要不可欠であり、その性能向上と普及促進が急務である。これらの安全安心のための技術開発では、その製品（ここではガスセンサ）の信頼性が極めて重要で、高い性能とともに求められる。そのような背景のもと我々は、センシング材料について結晶学的アプローチから、ガスセンサの機能の発現、安定性（長寿命化）の研究を行っている。現在、酸化スズへの各種ドーパントの固溶により、それらが増感作用、長寿命化と関係していることを見出している[1-3]。ところが、これまでの材料物性の評価はすべて室温測定であり、センサの動作温度下での測定は行っていない。一方、高いセンシング性能を有する酸化スズの結晶子は 20nm

以下であるため、構造解析を十分行うことができなかった。以上のことを踏まえ、特に代表的なドーパントである Ce を固溶させた酸化スズに関して、詳細な結晶構造解析を行うことで、少なくとも固溶限界、また、動作温度下での挙動を調査することで、安定な結晶状態を得る最適な組成を決定することを目的とした。

### 実験：

BL19B2 に設置してある粉末 X 線回折計（大型デバイセラーカメラ）により、異なる組成の酸化スズ系粉末について X 線回折測定を行った。測定は、キャピラリにそれぞれの試料をいれ、キャピラリを回転させながら、また、必要に応じて試料温度を変化させ X 線を照射することで回折ピークを得た。得られたデータはリートベルト法により格子定数の精密化を行った。なお、解析にはコンピュータプログラム RIETAN-2000[4]を用いた。

### 結果および考察：

これまで我々は、酸化スズへのセリウムのドーピングは、煅焼（結晶化）時に結晶成長を抑制し、粒径（SAXS）や比表面積（BET）も小さくなることを見出している [1-3]。今回の測定結果から、より精密な結晶構造解析をおこなったところ、Fig.1 に示すように、酸化スズへのセリウムのドーピングは、そのドーピング量を多くすればするほど格子定数が直線的に大きくなり、固溶により格子が大きくなっていることを確認した。このとき、Fig.2 に示したとおりドーピング量が 10% であっても、セリアなどの第 2 相のピークは確認されず、また、センサの動作温度よりも高温下で測定しても、その傾向には変化が無かった。以上のことから、センサ用材料として調製した酸化スズへのセリウムのドーピングは、結晶格子内にイオン半径が大きいセリウムが結晶化や原子の再配列を阻害して

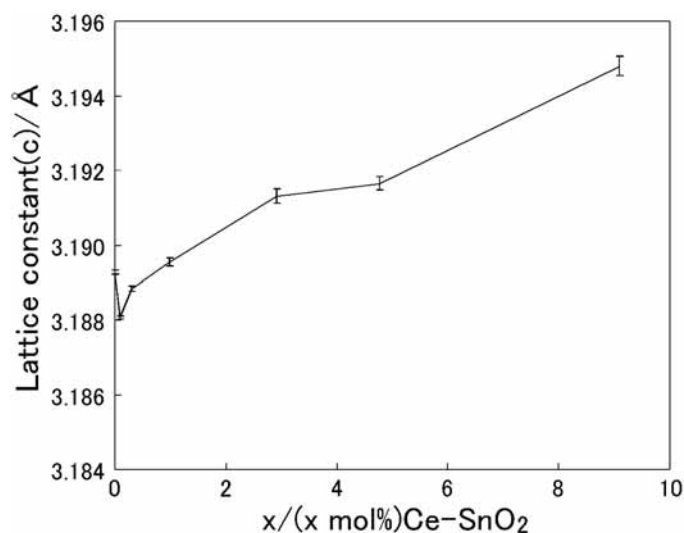


Fig.1 Ce-SnO<sub>2</sub> 系材料における Ce の添加量と格子定数の関係

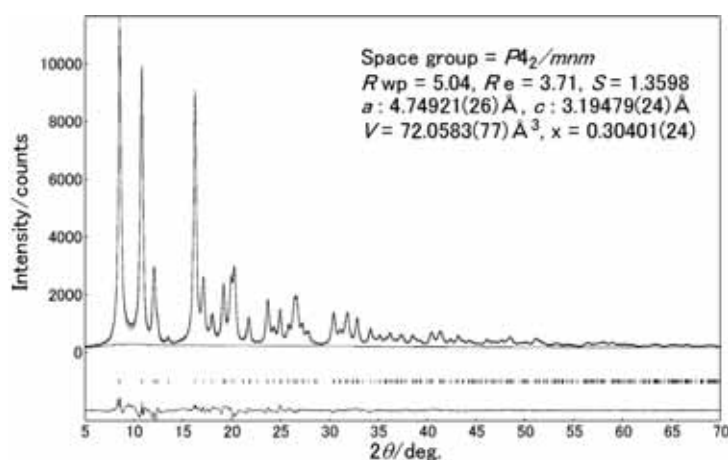


Fig.2 (10mol%) Ce-SnO<sub>2</sub> 粉末のリートベルト解析結果

いることが考えられ、このような材料を半導体式センサに用いた場合、高温で長期間維持されても、粒成長に伴う酸化活性の低下が抑制され、より安定な材料であることが考えられた。また、現在、センサ用材料として最適組成と考えているセリウムのドーピング量より多くドーピングした材料であっても、より過酷な温度下で材料の変化がなかったことから、少なくともガスセンサとして本材料を使用しても、高温下、長期間（数年以上）であっても、粒成長が少なく、不純物相の析出などもない、より安定なセンサ用材料であることを確認することができた。

#### **謝辞：**

本課題を遂行するにあたり、大坂恵一先生、町田雅武先生をはじめ（財）高輝度光科学研究センター産業利用推進室の方々に多大なご支援、ご指導をいただきました。また、実験に際して伊藤達也、川端有香両研究員（新コスモス電機）の協力をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

#### **参考文献：**

- [1] T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, *Chemical Sensors* 23-A (2007).
- [2] T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, K. Nomura and H. Kageyama, *Chemical Sensors* 24-A (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 (2008).
- [4] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000).