

ZnO-SnO₂ 系複合酸化物のイソブタンガス感度特性

平塚信之・細井明子・小林 裕・柿崎浩一

埼玉大学大学院理工学研究科, 338 埼玉県浦和市下大久保 255

Isobutane Gas Sensing Characteristics of Zinc-Tin Complex Oxide System

Nobuyuki HIRATSUKA, Akiko HOSOI, Hiroshi KOBAYASHI and Koichi KAKIZAKI

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi, Saitama 338

Bulk gas sensors composed of various atomic ratios of ZnO and SnO₂ were fabricated and their gas sensing characteristics were investigated. After powder mixtures of ZnO and SnO₂ together with equal weights of camphor were pressed into disks, they were sintered at 1200°C for 3h in air. The relationship between the atomic ratio of ZnO and SnO₂ and the gas sensing characteristics was investigated. As a result of the measurements of the conductance of these gas sensors upon exposure to 2vol% *i*-C₄H₁₀ gas, the sensor consisting of Zn:Sn=0.68:0.32 was found to have the highest sensitivity. After the atmosphere was changed from *i*-C₄H₁₀ to air, the conductance returned to almost the initial level within 1 min.

[Received March 12, 1996; Accepted August 6, 1996]

Key-words: Gas sensor, Porosity, Complex oxide, Spinel structure, Zn₂SnO₄

1. 緒 言

半導体を用いたガスセンサーは、素子の表面に接触した被検ガスによって生じる電気伝導度の変化を検出してガスの存在を検知することを基本としている。ZnO 及び SnO₂ などの半導性材料を用いたガスセンサーは、従来より盛んに研究されており、家庭用及び工業用などで広く実用化されている。これら従来のガスセンサー材料は、高いガス感度が得られる反面、製造工程や添加する触媒の種類、量、添加法によってガス感度が著しく変化するために、一定の特性を持つガスセンサー素子を再現性よく作製することは難しい。

著者らは、従来あまり研究されていない化学的に安定なスピネル構造を持つ酸化物の作製及びそのガス感度特性に着目し、既にニッケルフェライト (NiFe₂O₄)¹⁾ 及び銅フェライト (CuFe₂O₄)²⁾ に関するガス感度特性を報告した。

本研究では、ZnO 及び SnO₂ を出発物質とし、これらの二元系複合酸化物に昇華する物質であるしょうのうを添加することにより素子の比表面積を増大させたバルク試料を作製し、化学的に安定なスピネル型酸化物の生成状態に着目しながら、それぞれの素子の組成比及び表面構造とイソブタンガスに対するガス感度の関係について検討した。

2. 実験方法

ZnO 及び SnO₂ 粉末を種々の割合で配合した試料を湿式混合法により、ボールミルで 3h 混合し、その後混合物を成形し空气中 900°C で 3h 仮焼成した。仮焼成した焼結体を微粉碎するために、ボールミルで 36h 粉碎した。次に、微粉碎した試料としょうのう粉末を重量比 1:1 に配合し、重量 4g を秤量し、直径 20mmφ の円板状に成形して、1200°C で 3h 空气中で焼成した。しょうのうは、約 250°C で昇華するため、高温での焼成時に原料との化学反応を起こさず、焼成後は表面積の大きな多孔質焼結体を得られた。この円板状の素子の表面に幅 3mm の間隙を残して白金線とアルミ箔を用いて電極を付け、ガスセンサー素子とした。それぞれの素子について結晶構造を X 線回折装置 (XRD)、素子表面の組成分析をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 (EDX) により測定した。また、素子の表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

ガス応答特性は、電気炉に挿入したガラス管内に素子を固定し、測定温度を 400°C に保った後、可燃性ガスを含む空気 (イソブタンガス, 2 vol%) を流量 1 l/min で流し、素子に流れる電流の経時変化を測定した。このとき、ガス感度はガス注入後とガス注入前の素子に流れる電流の比 (Gg/Ga) により求めた。

3. 結果及び検討

図 1 は、各組成比の素子について、イソブタンに対するガス感度の経時変化を示す。組成比 X は EDX 分析結果から得られた $\text{Zn}:\text{Sn}=X:1-X$, ($0 \leq X \leq 1$) で表されるモル比の値である。 $X=0$ の SnO₂ 単体素子及び $X=1$ の ZnO 単体素子よりも複合酸化物である $X=0.68$ の素子が、特に高い感度を示す。また、素子表面への酸素の再吸着を確認するために測定した回復時間については ZnO 単体素子 ($X=1$) 以外の組成の素子では、ほとんど 1 min 以内に 90% 以上回復し、多孔質にすることによる回復時間の遅延はない。ここで、 $X=0.68$ 付近の組成においてガス感度が高くなる傾向を示すので、この領域で組成比 X の異なる試料を作製し、ガス感度を測定した。

図 2 は、各組成の素子について、イソブタンに対するガス感度の組成比依存性を示す。SnO₂ 単体及び ZnO 単体の素子に比

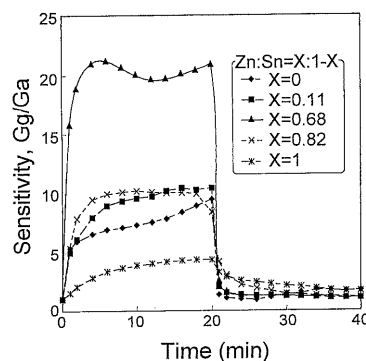


Fig. 1. Response curves of elements to 2vol% *i*-C₄H₁₀ in air at 400°C.

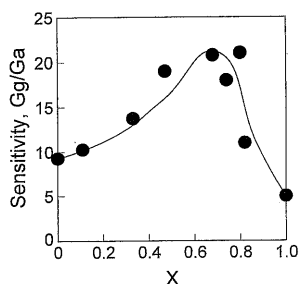


Fig. 2. Gas sensitivities of elements to 2vol% $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in air at 400°C as a function of molar ratio, X ($\text{Zn} : \text{Sn} = X : 1 - X$).

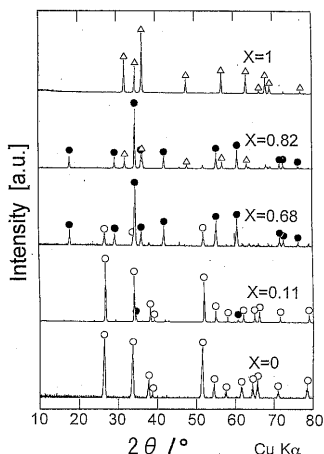


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the elements. ● Zn_2SnO_4 , ○ SnO_2 , △ ZnO , ($\text{Zn} : \text{Sn} = X : 1 - X$).

べ、複合酸化物素子はいかなる組成比においても高いガス感度を示し、 $X=0.6$ から $X=0.8$ の範囲の素子が最も高いガス感度を示す。

そこで、Zn 及び Sn の組成比の異なる複合酸化物素子のガス感度について、X 線回折装置で素子の結晶相を調べることにより検討した。

図 3 は、 X が 0, 0.11, 0.68, 0.82 及び 1 の組成の素子の X 線回折図を示す。 $X=0$ の素子は SnO_2 単相である。 X が増加するに従い、 Zn_2SnO_4 相が増大し、五つの素子中最高のガス感度を示した $X=0.68$ の素子は、ほぼ Zn_2SnO_4 単相であるが、わずかに SnO_2 相も存在する。これは試料の表面層では Zn イオンが蒸発したため、 SnO_2 相が過剰となったと考えられる。 $X=0.82$ の素子では Zn_2SnO_4 相のほかに ZnO 相が存在する。そして、 $X=1$ の素子は ZnO 単相である。以上のことから、多孔質 ZnO-SnO_2 系複合酸化物ガスセンサーは Zn_2SnO_4 相が生成するとガス感度が向上することが分かった。

特に高いガス感度を示した $X=0.68$ の素子において Zn_2SnO_4 のスピネル相が生成するとともに微量の SnO_2 相も存在する。一方で、 $X=0.82$ の素子では $X=0.68$ の素子同様に Zn_2SnO_4 相が支配的であるにもかかわらず、 ZnO が存在し、ガス感度は大きく低下した。このスピネル相とともに存在する微量の粒子の存在もガス感度に関与していると考えられる。このことから、スピネル相と余剰となる粒子に着目し表面分析を行った。

図 4 は、 $X=0.11$, $X=0.68$ 及び $X=0.82$ の組成の素子表面の SEM 写真を示す。EDX による定量分析結果より、 $X=0.11$ の素子は約 $0.5\ \mu\text{m}$ の Zn_2SnO_4 スピネル粒子及び約 $0.4\ \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子から成る。そして $X=0.68$ の素子では約 $1.5\ \mu\text{m}$ の大きな Zn_2SnO_4 粒子に $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の細かな SnO_2 粒子が介在するのが観察される。一般に、粒子径の小さい素子の方がガス感度が高くなるが^{3),4)}、ここでは $X=0.11$ に比べ大きな粒子を含む $X=0.68$ の素子の方が高いガス感度を示す。このことから、 $X=0.11$ 及び $X=0.68$ の素子に関しては粒子径がガス感度に関与したのではなく、 Zn_2SnO_4 スピネル相が生成し、スピネル相が支配的になりガス感度の向上に大きく寄与したと考えられる。また、 $X=0.82$ の素子では約 $1\ \mu\text{m}$ の大きな粒子が均一に存在する。この素子は Zn_2SnO_4 スピネル粒子及び ZnO 粒子がほぼ同じ大きさに粒成長したため、素子の比表面積が減少し、ガス感度が低下したと考えられる。

以上のことから、スピネル相が増大するに従い、ガス感度は向上した。また、余剰となる粒子は ZnO よりも SnO_2 の方が粒子径が小さく抑えられるため、比表面積が増大し、ガス感度が向上したと考えられる。このことから、余剰となる SnO_2 の最適量を正確に求めることにより、更にガス感度特性を向上させることが可能である。

4. 結 論

- (1) 組成比 $X=0.6\sim 0.8$ ($\text{Zn} : \text{Sn} = X : 1 - X$) の範囲で、イソブタンガスに対して特にガス感度の高い素子が得られた。これは Zn_2SnO_4 スピネル相が生成したためと考えられる。
- (2) 余剰となる粒子は ZnO よりも SnO_2 の方が粒子径が小さく抑えられ、素子の比表面積が増大し、ガス感度が向上する。

文 献

- 1) N. Hiratsuka and K. Muraishi, *Denki Kagaku*, **61**, 907-08 (1993).
- 2) N. Hiratsuka, H. Nakanishi, H. Uchida and T. Katsube, Proc. 12th Sensor Symposium, Osaka, Inst. Elect. Eng. Japan (1994) pp. 105-08.
- 3) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Technical Digest of the 9th Sensor Symposium, Tokyo, Inst. Elect. Eng. Japan (1990) pp. 95-98.
- 4) L. Bruno, C. Pijolat and R. Lalauze, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 195-99 (1994).

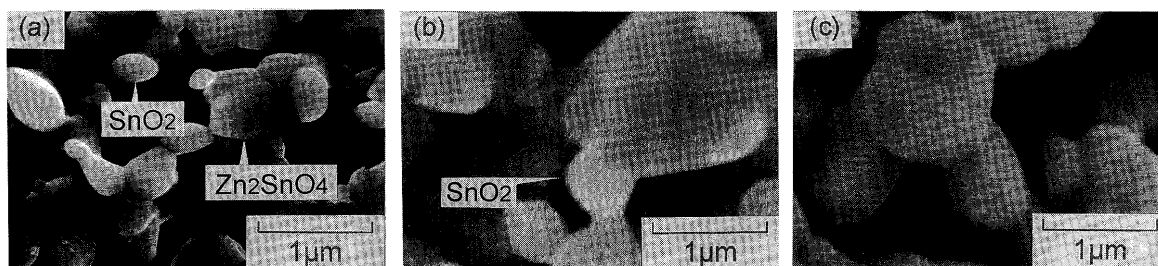


Fig. 4. SEM photographs of samples. ($\text{Zn} : \text{Sn} = X : 1 - X$) (a) $X=0.11$, (b) $X=0.68$, (c) $X=0.82$.