導電性 SnO_2 多孔体ゲルの合成と気体吸着特性

高橋 順一・高津 学・太田 敏孝*・山井 巖*

(名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町
* 名古屋工業大学窯業技術研究施設, 507 多治見市旭が丘 10-6-29)

Synthesis and Gas Adsorption Property of Conductive SnO_2 Porous Gels

Junichi TAKAHASHI, Manabu TAKATSU, Tositaka OTA* and Iwao YAMAI*

(Nagoya Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466
* Nagoya Institute of Technology, Ceramic Engineering Research Laboratory, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507)

Conductive tin oxide porous gels were synthesized by controlled gelation of hydrous tin oxide sols prepared by precipitation from homogeneous solution with heat treatment from 400° to 1100°C. Measurements of density, pore-size distribution, and apparent crystallite size by XRD indicated characteristic evolution of a pore structure during heating; pores interconnected each other through a bulky sample having a narrow size distribution character grew progressively without any substantial porosity change as gelation temperature was raised. Variations in the resistance of the porous samples with introduction of different gas molecules (mostly $\text{N}_2 \longleftrightarrow \text{O}_2$) were examined in detail. The samples formed by gelation at 400°C showed a high sensitivity in the resistivity-gas adsorption relation, which might be due to an incomplete surface structure of microcrystalline particles. Decreases in the specific surface area and also in the contribution of surface conductivity with increasing temperature of gelation, on the other hand, resulted in the rapid lowering of the gas-sensitivity for the samples obtained at elevated temperatures.

[Received May 25, 1989; Accepted June 23, 1989]

Key-words: Tin oxide, Sol-gel, Gas adsorption, Pore-size distribution, Resistivity change, Gas-sensitive characteristics

1. 緒 言

セラミックスの高品質化, 高機能化とともに原料粉末においても高純度化や微粒子化が進み, サブミクロン粒子を対象とした研究開発が数多く行われてきた。更に最近では, もう一けたあるいはそれ以上小さなオーダーを有する超微粉が注目され始め, そのような粒子の製造法や製品への応用についての研究が行われるようになった。しかしながら, 一般に粒子径のオーダーがサブミクロンの範囲を越えて更に小さくなると, 表面が関与する種々の効果が顕著になるため, これまでの粉体に対する取扱方法をそのまま適用することができず, 新たな手法や理論が必要になってくる。ところが, このような超微粒子系のなかでもナノメートルオーダーの粒子が液相中に分散したコロイド粒子系については, これまでも多くの研究がなされている。したがって, コロイド分散系をセラミックスの製造プロセスに適用することは比較的容易であり, 無機コロイドの調製法¹⁾や液中での挙動を効果的に制御する試みを中心とした製造プロセスの研究がある^{2), 3)}。そのなかでもゾル-ゲル法は広範に利用され⁴⁾, 分子的なスケールで材料設計が可能な方法として多くの研究がなされている⁵⁾。

SnO_2 は, n 型半導体としてよく知られており, これに Sb をドーピングした材料は電気の良い導体となるため, ガ

ラスの電気溶融用電極材料⁶⁾や ATO 膜⁷⁾, またガスセンサー材料⁸⁾として広く実用されている物質である。特に, 優れたガスセンサー特性が注目されて製品化に対する開発研究が盛んに行われた結果, 現在では都市ガス用センサーとして広範に用いられている。したがって, SnO_2 のガスセンサー特性に関する研究は特許を中心にして数多くあり, またその材料形態としても薄膜⁹⁾が中心となっている。実用的な材料開発についてはこのように多くの研究がなされているが, ガスセンサーとしての原理的な挙動に関する研究はそれほど多くなく, 動作原理については, 粒子間ネックでの酸素吸着を介した電気伝導度の変化として説明されている程度である¹⁰⁾。多結晶粒子が接合したバルク状集合体に関する報告はあまり見あたらないが, これは本来 SnO_2 が著しい難焼結性の物質であるため¹¹⁾, 通常の焼結方法では粒子間の接合状態を制御したバルク材料の合成が困難であることが原因であると考えられる。そこで本研究では, 制御された構造を有する SnO_2 のバルク状試料の合成と, それらの構造体のガス吸着に関連した電気伝導特性を明らかにすることを目的とした。そのため溶液全体の pH を均一に変化させてできるだけ均質な沈殿を得る方法として知られている均一沈殿法¹²⁾を用いて含水酸化スズのゾルを調製し, その後制御された条件下で加熱することにより各種のバ

ルク状 SnO₂ 多孔体ゲルの合成を試みた。本論文は、異なるゲル化条件で得られた多孔体試料について、処理温度の変化に伴って生じているバルク体内部の変化（主にポア構造）を調べ、更にそれらの多孔体の構造とガス吸着-電気伝導度の関連性について検討したものである。

2. 実験方法

2.1 ゾルの調製とゲル化

出発溶液としては、市販の特級塩酸溶液（12 N）160 cm³ に無水塩化スズ（IV）と尿素をそれぞれ 0.5 M 及び 16.7 M の濃度になるように溶解したものをを用いた。これらの均一溶液を 90°~100°C で加熱しながら十分に攪拌することにより尿素的加水分解が進行し、一定時間後に溶液全体にわたって一斉にスズ酸の沈殿が得られた。ただし、この反応は、溶液表面での塩化スズの加水分解の抑制及び加熱に伴う塩化水素の揮散を考慮して、乾燥窒素を流した（500 cm³/min）閉鎖系において行った。沈殿生成後は、目的の沈殿とともに生成した多量の尿素を蒸留水で溶解させた後、再び 30 分間加熱を続けて不溶な沈殿物を完全に溶解した。このようにして得られたスズ酸を含むゾルは、初期にはデカンテーション法により、更に洗浄が進行することにより解こうが始まって通常の洗浄が困難になった後は、メンブランフィルター（アドバンテック製、UKK-200）をもちいて 340 kPa の圧力下で限外濾過を行って、十分に洗浄した。これらのコロイドゾルについては、容器内に流し込んだ後、一般的な方法で徐々に溶媒を除去し乾燥ゲルを得た。その後 300°~1100°C の各温度で 24 時間（昇温速度：150°C/h）保持して多孔体ゲルを製造した。

2.2 多孔体についての各種測定

種々の温度で処理されたバルク状の多孔体ゲルについては、まず蒸留水を用いた通常のアルキメデス法により高密度及び見掛け密度を測定した。代表的な多孔体の細孔分布と比表面積は、それぞれ、水銀ポロシメーター（島津製作所-マイクロメリテックス製ポアサイザ-9310 形）と、BET 法による液体窒素温度での窒素の吸着特性（島津製作所-マイクロメリテックス製アキュソープ 2100-01 形）から算出した。また得られたバルク体の中で、透光性を示す試料については、アルミナ研磨粉（粒径 0.3 μm）を用いて 100~300 μm の薄片とし、短波長側では紫外可視分光光度計（日本分光製、UVDEC 610 A）、長波長側の特性については FT-IR（日本電子製、JIR-100）により、定性的な光透過特性を測定した。

電気伝導度の雰囲気感応特性については、まず研磨した試料の両面に金電極（イオンコート）又は銀電極（焼付け）を取り付けた後、装置内の所定の場所にセットする。その後、(a) N₂→O₂→N₂ の条件の場合には窒素ガスを、また (b) Ar→Ar+H₂→Ar（又は N₂）のときに

はアルゴンガスを一定量（500~800 cm³/min）流しながら目的の温度まで加温し、更に所定の温度に到達後一定時間ガスを流しておき、試料の抵抗値が安定になってから新しいガスを導入し測定を開始した。測定装置としては、LCR メーター（YHP 製 4274 A）もしくはデジタルマルチメーター（アドバンテック製四端子用 TR 6861）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 熱処理に伴う多孔体のゲル構造変化

水置換により求めたバルク状の多孔体試料のかさ密度は、本実験の温度処理範囲（400°~1100°C）では、あまり大きな変化がなくて 3.6~3.8 (g/cm³) の値となった。しかしその見掛け密度の値は 6.6~6.9 (g/cm³) となり、明かに多孔体内に存在する気孔はほとんどすべて開気孔であることを示している。処理温度の増加に伴う密度変化はごくわずかであるが、図 1 に示されているように気孔径分布に関しては、かなり大きな変化がみられる。また、このゲルの特徴としては、いずれの処理温度においても鋭いピークを持つ気孔径分布曲線を示すこと、すなわちかなり均一な大きさの気孔が分布していることが明らかとなった。図 2 には、バルク状試料の比表面積（S_w）と、その比表面積値から粒子を球と仮定して算出した比表面積径（d_{sp}）、及び、X 線回折図形の半価幅から求めた見掛けの結晶子径（L_{app}）の変化を示す。図 1 及び図 2 の一連の変化から、加熱処理中に生じている SnO₂ ゲルの構造変化として以下のように推察される。すなわち、700°C 程度までの加熱においては、単一の一次粒子の結晶子の顕著な成長なしに一次粒子間同士の接合が拡大して見掛け上粒成長（比表面積の減少）が起こるが、この際バルク試料全体の気孔率はほとんど変化せずに、気孔径の均一な増大が生じる。これ以上の温度では、引続き、気孔率の増大なしに気孔径のみの増加が起こる（気孔の

Fig. 1. Pore-size distribution of typical porous gels.

Fig. 2. Changes in S_w , d_{sp} , and L_{app} with gelation temperature.

成長)とともに、拡散が容易となるために、一次粒子径の急激な増加が生じる。以上のように、尿素有水分解を利用した均一沈殿法により得られた含水 SnO_2 ゼルから出発して、主にゲル化過程における処理温度を制御することにより、均一な気孔径を有する各種の SnO_2 多孔体ゲルが合成できることが本実験において確かめられた。

得られた SnO_2 多孔体ゲルは、ゲル化温度が 600°C までの試料において透光性を示した。ただし 600°C 処理物では著しく透光性が低下し、 700°C 以上では白色化した。透光性を示したゲルのなかから、 300° 、 400° 及び 500°C で得られたバルク状試料について光透過率を測定したところ、これらの試料はほぼ $350\sim 2800\text{ nm}$ の波長領域において透光性を示すことが明かになった。図3に短波長側の光透過特性を示したが、定性的には超微細な粒子から構成される膜と同じ特性^[3]である。長波長側の吸収端は熱処理温度に依存せずほぼ一定であったが、図に示されている短波長側では、ゲル化温度の上昇に伴って吸収端が若干長波長側へシフトする傾向が認められた。これはゲル化時における見掛けの一次粒子の成長と関連するよう思われるが、詳細については更に検討が必要である。

3.2 多孔体のガス吸着特性

3.2.1 酸素及び窒素ガス導入時の抵抗変化

図4には、 $400\sim 1100^\circ\text{C}$ で処理して得られた多孔体

Fig. 3. Optical transmittance of SnO_2 porous samples.

ゲルについて、 250°C における O_2 ガス及び N_2 ガスの導入に伴って生じる抵抗値の変化を示す。一連の変化から明かなように、低温処理試料ほど導入直後の変化が大きく、更にいずれの多孔体においても $\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$ の変化よりも $\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2$ の方が短時間のうちに大きく変化する。このように、試料によっては酸素ガスの有無によってかなり大きな伝導度の変化が現れてくることから、更に詳しく調べた。図5は、気体導入初期(a)と、導入後2時間経過してほぼ一定の値となった状態(b)での変化を、各試料間で比較したものである。同図(a)において、横軸はゲル化時の熱処理温度を表し、また縦軸における R_0 は導入時間 $t=0$ での抵抗、 R_{10} は導入10分後の値である。初期変化としては 400°C の低温処理物が最も大きく、 600°C 以上で得られた試料ではそれほど大きな変化率は示さない。図5(b)には、 R_0 と2時間後のほぼ安定した抵抗値 R_∞ との比率が示されている。導入直後における変化は多孔体試料の比表面積との間に簡単な関係は成立しないが、この図から明かなように、長時間後の値は多孔体の比表面積と密接に関連している。

気体の吸着挙動を考えた場合、本研究のようにかなりの高温状態では、化学吸着した気体分子も脱着に必要なエネルギーが容易に与えられるために、その気体分子が粒子表面上にとどまっている時間は極めて短い。したがって新しい気体種が導入された場合(主に、 500 cc/min の導入速度を用いた)、古い気体の分圧は短時間内に減少して新しい気体種が支配的になっていき、それらの気体分子の脱着と吸着との相互関係に依存して試料の伝導度に変化していくものと考えられる。このように、

Fig. 4. Variations in resistance of gel samples with atmospheric change of $N_2 \rightarrow O_2$ (○) and $O_2 \rightarrow N_2$ (●) at 250°C.

Fig. 5. Ratio of an initial resistance and that obtained after (a) 10 min and (b) 2 h at 250°C: $N_2 \rightarrow O_2$ (○) and $O_2 \rightarrow N_2$ (●).

導入初期の変化の様子はそれぞれの多孔体内部の構造的な特徴を顕著に現しているものと思われるので、初期過程における気体種の脱着-吸着挙動をもう少し詳しく検討した。気体分子の吸着及び脱着が、そのまま粒子表面における電気伝導のキャリアー濃度の増減と対応すると考え、また気体の脱着は、簡略化のため一次過程であり、その速度は吸着質の表面濃度 (= キャリアー濃度) に比例するものと仮定した。すなわち、 $\ln([\sigma]_t/[\sigma]_0) = -kt$ の式によって表されるものとし、伝導度の変化 ($[\sigma]_0 \rightarrow [\sigma]_t$) から見掛けの交換吸着速度定数 k を見積もった。図6には、導入直後の直線的な伝導度変化か

ら求めた見掛けの気体種の交換吸着速度定数が、各試料についてプロットされている。導入直後の伝導度は、気体の導入方法や導入量の変化によって大きく異なることから、できるだけ一定の操作条件下で測定するようにした。

400°C でゲル化した試料の特異性がこの図においても明瞭に示されているが、この場合も比表面積の大小のみでは説明できない。この 400°C 処理物について、更に 150°C ~ 250°C の温度領域で $O_2 \leftrightarrow N_2$ の導入実験を行い、求めた速度定数のアレニウスプロットを図7に示す。新しい気体を導入した直後は、いずれの条件下においても

Fig. 6. Effect of gelation temperature on adsorption-desorption property of porous gel synthesized at 400°C.

Fig. 7. Arrhenius plots of apparent gas-exchanging rate constant.

数度の温度上昇が確認され、導入に伴って吸着が生じていることが明かである。すなわち、気体の交換吸着が行われるときには、古い気体の脱着過程とそれに続く新しい気体分子の吸着過程からなっており、それぞれにエネルギー障壁 (ΔE_d と ΔE_a) が存在する。特に、脱着は分子をポテンシャルの底から持ち上げなければならないので、常に大きなエネルギーが必要となる。図7から求められる活性化エネルギーがそのまま ($\Delta E_d + \Delta E_a$) の値を示すものとは考えられないが、大ざっぱな目安として見積もると $N_2 \rightarrow O_2$ の過程では約 31 kJ/mol·K, $O_2 \rightarrow N_2$ の場合には約 49 kJ/mol·K となる。 O_2 の脱着の活性化エネルギーと N_2 のそれを推定すると、上の概算

された活性化エネルギー値の違いや、図6に見られるように、一般に $O_2 \rightarrow N_2$ の場合よりも $N_2 \rightarrow O_2$ における交換速度定数がより大きいことから、 O_2 の脱着に対するエネルギー障壁の方が大きいものと思われる。すなわち、 SnO_2 多孔体ゲルは酸素ガスに対してかなり大きな親和力を持つものと考えられる。また、ゲル化温度が高い試料ほどあまり大きな感度を示さない理由としては、処理温度の上昇とともに粒子間の接合が進行し、伝導経路として表面の果たす役割が軽減するためであろう。

3.2.2 ゲル化時の処理雰囲気の影響

400°C で処理した試料は、還元性ガス (H_2) に対しても図8に示すように抵抗が大きく変化する。ただし、Ar との混合雰囲気下では、600~2000 ppm の濃度範囲内においては抵抗値や抵抗の減少割合ともほとんど差は認められなかった。

SnO_2 の電気的特性に関する研究は、緒言でも述べたように、多くは膜の形態においてなされているが、いずれも電気伝導性の優れた膜が得られている⁷⁾。ドーパントを含まない材料における伝導機構についての詳細な議

Fig. 8. Resistance change in a reduced atmosphere for gel samples obtained at 400°C.

Table 1. Impurities in synthesized SnO_2 gels analyzed by ICP method

Impurity (wt%)	Sample	
	400°C	1100°C
Fe	<0.01	0.06
Pb	<0.01	<0.01
Al	<0.01	0.01
Bi	<0.01	<0.01
Sb	0.04	<0.01
Ga	<0.01	<0.01
In	<0.01	0.01

論は見あたらないが、一般に極めて微細な粒子群からなっていることや、その生成プロセス等を考慮すると、Sb 等の不純物がドーパされている場合においても、かなりの酸素欠損を含んだ不定比性に起因していると考えられる。本研究において、コロイド粒子を含むゾルから合成したバルク状ゲルについても同様にかなり良好な導電性を示す。不純物効果としては、表 1 に示されているように低温処理物では Sb が、高温では F₂ が若干目だつ程度であり、あまり本質的な影響を与えているように思えない。やはり、本研究で得られた試料の場合においても、欠陥の生成が密接に関係しているものと思われる。特に、400°C 処理物において見られる顕著なガス感応特性は、見掛けの結晶子径が ~11 nm とかなり微小であることから粒子表面における結晶構造の不完全さの寄与が大きいものと考えられるので、更にゲル化時の雰囲気の影響について調べた。

図 9 には、(a) 酸素、(b) 空気及び (c) 窒素雰囲気下で、400°C で 24 時間熱処理して得られた多孔体について、N₂→O₂ と Ar→Ar+H₂ (600 ppm) と変えたときの抵抗率の変化の様子が示されている (測定温度は 250°C)。 (a) や (b) の条件下で合成した透光性を示す多孔体は、窒素処理によって黒化するとともに若干脆くなり、窒素中 700°C で得られた試料の場合には原形をとどめずに小片化してしまつた。この黒化の原因としては、処理雰囲気の繰り返し (O₂↔N₂) に対応して得られる試料においても「透光性↔黒化」の繰り返しが生

じたことにより、欠陥の生成 (おそらく酸素空孔) によるものと考えられる。この欠陥の生成については、図 9 の (c) の試料において抵抗率が一けた近く減少していることから支持できる。以上のように、低温で合成されたゲルは処理雰囲気の影響を大きく受け、特に酸素が供給されない場合には酸素空孔の生成量がかなり増大することが明かになった。したがって、400°C で処理された多孔体で現れてくる敏感なガス感応性は、処理温度が低いためにゲルを構成する微粒子がかなり欠陥を生成しやすい状態にある。すなわち、吸着に対して非常に高活性になっていることが原因であろうと推察された。

4. 結 言

均一沈殿法を用いて調製した含水酸化スズのコロイド溶液から出発し、それらのゾルを ~1100°C までの種々の温度で加熱処理することによりバルク状の多孔体ゲルを合成した。密度変化、気孔径分布や結晶子径等の測定結果より、SnO₂ 多孔体はゲル化温度の上昇とともに、気孔率はほとんど変化せずに均一な気孔径分布を保ちながら気孔が成長すること、さらに結晶子は 900°C 以上になってから急激に増加することがわかった。合成した種々の多孔体試料について、主に O₂↔N₂ の雰囲気の変化に伴って生じる伝導度の変化、特に新しい気体種の導入初期における変動を詳しく検討した。低温でのゲル化により得られた試料では、ガスの導入後短時間のうちに非常に大きな変動が生じることが明かになったが、より高温で合成された多孔体においてはその変化率は急激に低下する。400°C で処理された多孔体ゲルで現れてくる敏感なガス感応特性は、処理温度が低いためにゲルを構成する微粒子がかなり欠陥を生成しやすい状態にあること、すなわち、吸着に対して非常に高活性になっていることが原因であろうと推察される。また本研究で合成された SnO₂ 多孔体ゲルは、還元性ガス (H₂) と同様に、酸素ガスに対してもかなりの吸着親和力を示すことが明らかになった。

謝 辞 本研究の一部は、日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行った。本研究を行うに当たり、比表面積測定に対して御協力を頂きました豊田工業大学・斎藤 肇教授及び鈴木久男氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) E. Matijevic, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", Ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984) pp. 334-52
- 2) R. K. Iler, "Science of Ceramic Chemical Processing", Ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons (1986) pp. 3-20
- 3) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 3-15 (1989).
- 4) 作花済夫, "先端材料の新技術", 足立吟也他編, 化学同人 (1987) pp. 163-72
- 5) 例えば, J.D. Mackenzie, in Ref 1), pp. 15-26, 他多数.
- 6) 大岡一夫, セラミックス, 9, 427-33 (1974).

Fig. 9. Adsorption-desorption behaviors of SnO₂ gels synthesized in various atmospheres at 400°C.

- 7) 菊池一郎, 小沢和夫, “セラミックス機能性膜とその応用”, 一ノ瀬 昇他編, 学献社 (1988) pp. 151-57
 - 8) 柳田博明, 高田雅介, “機能性セラミックスの進歩”, 斉藤進六他編, テクノプラザ (1985) pp. 110-17
 - 9) 例えば, 大藪多可志, 大沢哲夫, 黒部利次, 電子通信学会論文誌, **J 65-C**, 615-21 (1982); H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2020-25 (1981) 等.
 - 10) 山添 昇, “科学と実験”, 共立出版 (1982) pp. 33-39
 - 11) 高橋順一, 小平絃平, 松下 徹, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯協, **83**, 33-37 (1975).
 - 12) 鎌田 仁, “標準応用化学講座 4: 分析化学-I”, コロナ社 (1978) pp. 264-68
 - 13) H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa and S. Hayakawa, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2020-25 (1981).
-