

J-PARC茨城県BL 測定事例 解説

ガス漏れ警報器

1. 概要

可燃性ガスを安全に利用するためには信頼性の高いガス漏れ警報器が不可欠です。このため、ガス検知部であるガスセンサの信頼性の向上が求められています。

2. ガスセンサの検知原理

可燃性ガスセンサは SnO_2 （酸化スズ）や ZnO （酸化亜鉛）などの酸化物半導体をガスセンシング材料として用います。図1はガスセンサの検知原理を示したものです。空気中ではガスセンシング材料の表面に酸素が吸着し、白金線間の電気抵抗値が高くなっています。可燃性ガスが含まれる空気がセンサに入ると、ガスと吸着酸素が反応して吸着酸素量が減少して電気が流れやすくなり、電気抵抗値が大幅に減少します。ガスセンサはこの抵抗値変化を利用したものです。

図2はガスセンサと内部構造を示しています。

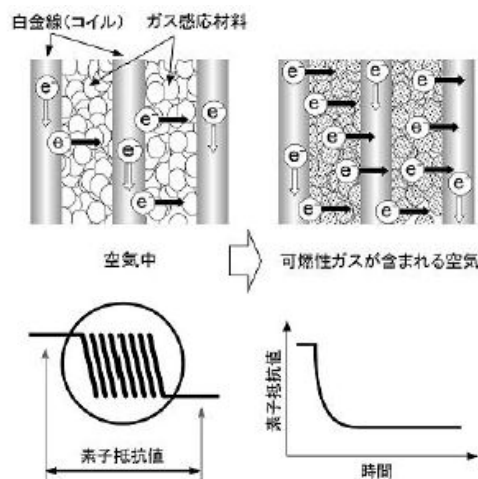


図1. ガスセンサの検知原理

3. ガスセンシング材料と技術課題

常に高温で作動しているガスセンシング材料では、熱による結晶粒の成長がガスセンサの性能に影響を及ぼすことが危惧されています。

センシング材料に微量に加えた添加元素が材料の結晶構造を変化させるだけでなく、材料の電気抵抗値や粒子径にも大きな影響を与え、ガスセンサの性能や耐久性を大きく変えることがわかっています。また、添加元素量のわずかな違いでガスセンサの性能が大きく変わります。このため、ガスセンサの開発ではセンシング材料を原子レベルで制御することが非常に重要になります。

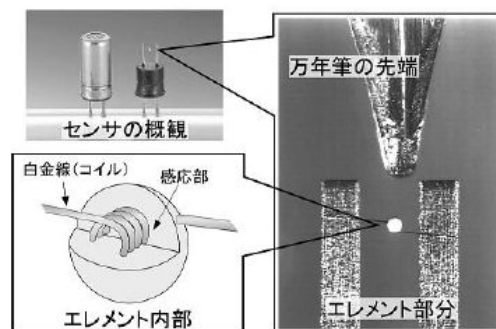


図2. ガスセンサと内部構造

4. iMATERIAによるセンサ用材料の結晶構造解析

【目的】

ガスセンシング材料の SnO_2 に元素を添加した時の結晶構造変化とガスセンサの性能の関係を明らかにし、ガスセンサの高性能化と高信頼性化をはかります。

【実験と解析結果】

SnO_2 に添加元素として、Ce（セリウム）とSb（アンチモン）をそれぞれ1mol%加えた3種類の試料を作製し、iMATERIAにより室温での結晶構造解析を行いました。

図3は SnO_2 の中性子回折データのリートベルト解析（解析ソフト：Z-Rietveld）結果を示します。

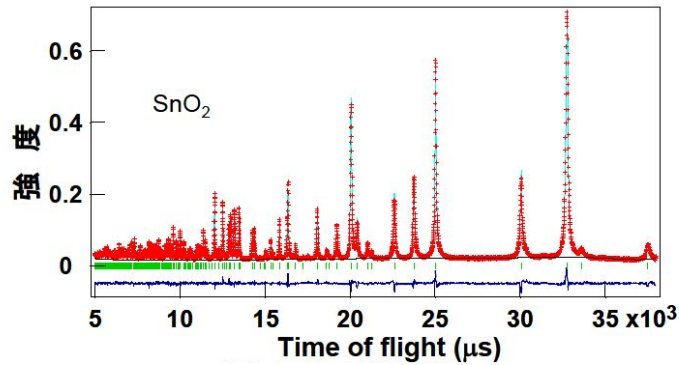


図3. 中性子回折データのリートベルト解析結果

表1は、解析によって得た3種類の試料の結晶の格子定数を示したものです。()は最小化残差で、小数点以下5桁目の誤差を示します。このように、格子定数を小数点以下5桁の精度で決定することができます。

CeやSbを添加することにより、結晶の格子定数a、格子定数b、格子定数cのいずれも増加します。また、CeとSbの添加効果を比較すると、Ce添加の方が格子定数の増加が大きくなります。このことから、CeがSnO₂の結晶化を阻害していることが考えられます。

表1. 格子定数と最小化残差

試料	Rwp	Re	格子定数,a	格子定数,b	格子定数,c
SnO ₂	5.20	1.98	4.73915(3)	4.73915(3)	3.18706(2)
(1mol%)Ce-SnO ₂	7.06	1.82	4.74866(4)	4.74866(4)	3.19144(4)
(1mol%)Sb-SnO ₂	4.97	1.73	4.73971(3)	4.73971(3)	3.18774(2)

単位：Å ()：最小化残差

【まとめ】

iMATERIAによる解析は、結晶の格子定数を小数点以下5桁目まで高精度で決定することができるため、精密な結晶構造解析が可能になります。

SnO₂へのCeの添加は高温で使用中に、SnO₂の結晶粒が成長してセンサ機能が劣化するのを抑制し、長期にわたってセンサ性能の維持にする効果があることが明らかになりました。

5. iMATERIAの機能性材料開発への活用

iMATERIAは、ガスセンサ用材料の結晶構造解析の他に、次のような課題への活用が考えられます。

- (1) 機能性セラミック材料の機能発現のメカニズムの解明
- (2) 不純物元素を微量添加した無機材料における結晶構造解析
- (3) X線と中性子による相補的結晶構造解析を活用した次世代型高性能・高信頼性ガスセンサの開発