

La を添加した MgFe_2O_4 系 CO センサにおける水蒸気の影響

小畑 賢次・松嶋 茂憲

Influences of water vapor on La-added MgFe_2O_4 -based CO sensor

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

La-doped MgFe_2O_4 ($\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$) powder was prepared from the malic acid complex and the CO detection characteristics of the sensor element made from the powder were investigated in the presence of water vapor. When La was added, the CO sensitivity of the sensor was largely enhanced, and was the most effective by adding 7.5 mol% La. At 300 °C, the CO sensitivity was increased 11.2 times by addition of La compared with before the addition. When water vapor was introduced into the measurement chamber, the electric resistance of the sensor increased. As a result, the CO sensitivity could not be estimated due to the increase in the electrical resistance of the sensor at 300 °C. On the other hand, it was possible to measure the electrical resistance of the sensor element at 350 °C. A proportional relationship was found between the logarithm of CO sensitivity of the sensor and the logarithm of CO concentration under constant humidity.

Keywords: La-addition, CO sensor, MgFe_2O_4 , resistive type gas sensor

1. 緒言

MgFe_2O_4 は、これまでCO酸化触媒¹⁾、 SO_2 ガス吸収剤²⁾等の機能性材料として用いられてきた。また、 MgFe_2O_4 はn型の半導体特性を示すことから、ガスセンサ材料としての応用も期待される³⁾。ガスセンサの中でも、半導体ガスセンサは簡易な構造であるにも関わらず、ガス検出感度が非常に高い。このため、ガス漏れ警報器としての実用化以降も、様々な気体分子を検知対象とする多くの半導体ガスセンサが開発されている。半導体ガスセンサのガス検知は、半導体表面に負電荷吸着した酸素と被検ガスとの反応によって生じる半導体の導電率変化に起因する。この導電率変化、即ちガス感度を改善するためには、高比表面積の半導体粉体を合成することが重要である⁴⁾。

最近、異種原子を添加した MgFe_2O_4 が注目され、その添加効果についての報告がなされた。Obataらの報告によれば、Si, La, Al等を添加すると、 MgFe_2O_4 の結晶子成長が抑制され、高比表面積を有する MgFe_2O_4 ナノ粒子が合成されるという⁵⁾。その結果、空気中のCOガスを検知可能であることが示されている⁶⁾。しかしながら、ガス検知特性は、乾燥雰囲気中で評価されており、水蒸気の影響については調べられていない。本研究では、Laを添加した MgFe_2O_4 ($\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$)ナノ粒子を用いて半導体型COガスセンサを作製し、水蒸気の影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製及びセンサ素子の作製

$\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 粉末は、リンゴ酸錯体法により調製した⁶⁾。試料の前駆体水溶液は、硝酸マグネシウムと硝酸鉄をそれぞれ脱イオン水に溶解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加えて準備した。La添加には硝酸ランタンを使用し、添加量はFeに対して2.5～10 mol%とした($x = 0.05 \sim 0.2$)。前駆体粉体は、空气中800 °Cで2時間焼成した。

Fig. 1 (a)には、本研究で用いたセンサ素子の模式図を示している。センサ素子は、Au楕形電極を備えたアルミナ基板上に $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ を積層することで作製した。 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 層は、酸化物粉体とエチルセルロースを含む α -テルピネオールを混合してペースト状とし、スクリーン印刷法でアルミナ基板上に塗布した。これを空气中600 °Cで2時間加熱することでセンサ素子とした。

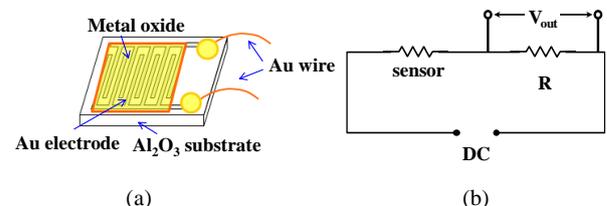


Fig. 1 Schematic illustration of the CO sensor using MgFe_2O_4 -based material (a) and measuring circuit (b).

2.2 ガス検知特性の評価

センサ素子のガス検知特性は、合成乾燥空気 ($\text{CO} < 1 \text{ ppm}$, $\text{CO}_2 < 1 \text{ ppm}$) と合成乾燥空気希釈の CO (500 ppm) を $0.10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で交互に流通させながら $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。センサのガス感度は、空気中 (R_{air}) 及び被検ガス中 (R_{gas}) でのセンサ素子の抵抗変化率として定義した ($\Delta R_{\text{CO}} = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}) / R_{\text{air}} \times 100 [\%]$)。電気抵抗は、直列に外部抵抗を接続した電気回路を基に測定した (Fig. 1 (b))。

3. 結果及び考察

3.1 試料調製

Fig. 2 には、空气中 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成した $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ に関する XRD パターンを示している。Fig. 2 に示すように、XRD 測定から、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ では、La を 5 mol\% 添加しても不純物相の生成は確認されないが、 7.5 mol\% 以上添加すると LaFeO_3 の生成が確認された。

XRD 測定より、(311) 反射に対し、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 粉体の結晶サイズを見積もった。Fig. 3 には、Scherrer 式を適用して見積もった MgFe_2O_4 の結晶子サイズを比較している。Fig. 3 に示すように、La を 2.5 mol\% 以上添加することで、結晶子の成長が抑制されていることがわかった。

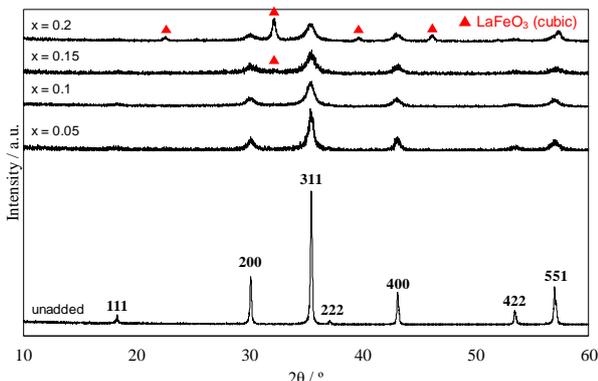


Fig. 2 XRD patterns of $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ powders.

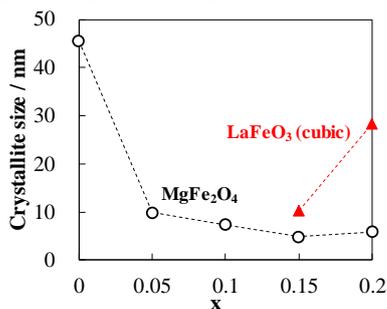


Fig. 3 Crystallite size of $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ powders.

3.2 ガス検知特性

まず、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ を用いて作製したセンサ素子について、乾燥雰囲気中、種々の温度で 500 ppm CO に対する電気抵抗変化率 (ΔR_{CO}) を調べた。Fig. 4 には、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ を用いて作製したセンサ素子の CO 感度 (ΔR_{CO}) と測定温度との関係を示している。Fig. 4 に示すように、未添加試料の場合を除けば、いずれのセンサにおいても CO 濃度が増加するにつれて電気抵抗が増加した。これは、La を添加した MgFe_2O_4 では、酸化物表面に p 型半導体特性を示す LaFeO_3 が生成したためと思われる⁶⁾。La を添加することで、未添加の場合よりもガス感度が向上するだけでなく、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度低温で CO 検知が可能になった。

Fig. 5 では、作製したセンサ素子の CO 最大感度を比較している。Fig. 5 から、 $\text{MgFe}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_4$ ($x = 0.15$, 7.5 mol\% -added MgFe_2O_4) において、 CO に対するガス感度が大幅に向上し、測定温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ では未添加の試料よりも 11.2 倍になることがわかった。

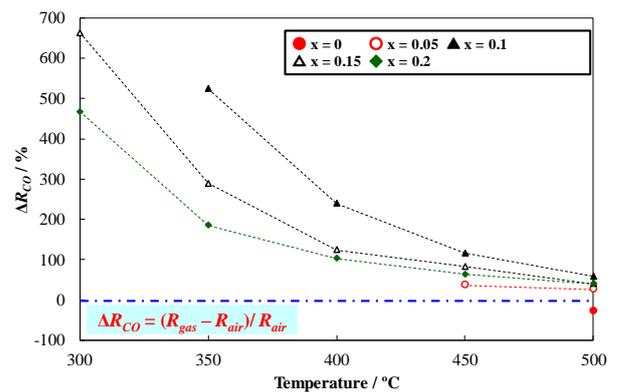


Fig. 4 CO sensitivities (ΔR_{CO}) of $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ powders to 500 ppm CO in dry air at various temperatures.

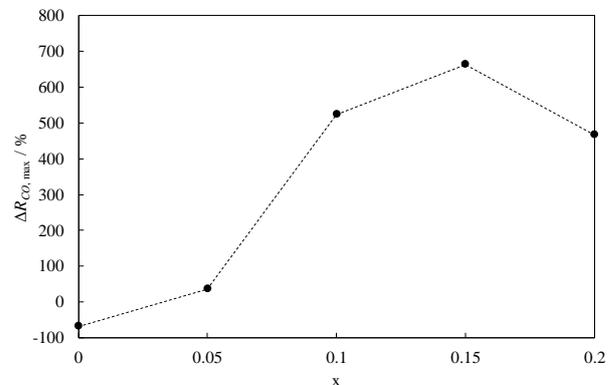


Fig. 5 Maximum CO sensitivities ($\Delta R_{\text{CO}, \text{max}}$) of La-doped MgFe_2O_4 powders to 500 ppm CO in dry air.

次に、CO 雰囲気下において相対湿度 (relative humidity: RH) を変化させて、MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ センサの素子抵抗における水蒸気の影響を調べた。300 °C では、水蒸気を導入するとセンサ素子の電気抵抗が増大して抵抗測定ができなかった。そのため、350 °C を測定温度とした。Fig. 6 には、測定温度 350 °C で 0, 100 及び 200 ppm CO 中において測定した MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ の電気抵抗と相対湿度との関係を示している。Fig. 6 に示すように、MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ センサでは、0 ~ 100 ppm 中では、0 ~ 40 %RH の湿度変化に対する電気抵抗変化が大きいことがわかった。

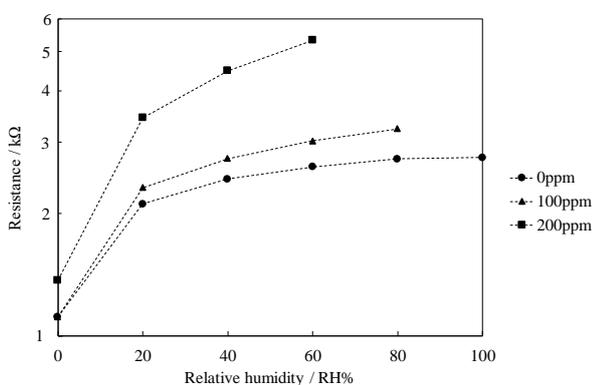


Fig. 6 Relative humidity dependence of the electrical resistance of the MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ sensor in 0, 100, and 200 ppm CO at 350 °C.

次に、湿度一定の雰囲気において、MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ センサの CO 濃度依存性を調べた。COガス感度は、0, 100, 200, 300, 400, 500 ppm として順次切替えた。Fig. 7 には、測定温度 350 °C で 0, 20 及び 40 %RH 中における MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ の電気抵抗の CO 濃度依存性を示している。Fig. 7 に示すように、MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ センサでは、湿度一定であれば、センサ素子の抵抗値は CO ガス濃度の対数に比例した。

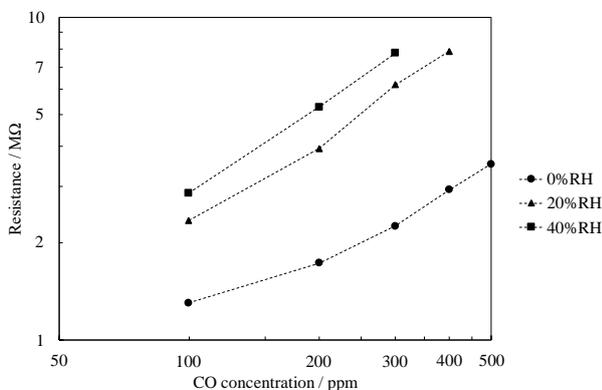


Fig. 7 CO concentration dependence of the electrical resistance of the MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ sensor in 0, 20, and 40 %RH at 350 °C.

Fig. 8 には、測定温度 350 °C で 0, 20 及び 40 %RH 中における MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ の各 CO 濃度に対する抵抗変化率 (ΔR_{CO}) を示している。Fig. 8 に示すように、水蒸気存在下の方がガス感度が高いことがわかった。

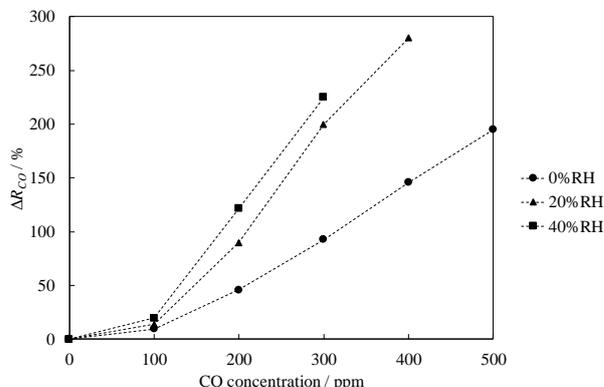


Fig. 8 CO sensitivity (ΔR_{CO}) dependence of the MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ sensor in 0, 20, and 40 %RH at 350 °C.

3.3 水蒸気の影響

ここでは、水蒸気の影響について考察する。湿度増加に対して電気抵抗が増大する原因は、水蒸気 (H₂O) が導入されると、反応式 (1) 及び (2) に示すように、水蒸気が格子酸素 (O_o) と反応して酸化物表面に吸着することに起因していると考えられる⁷⁾。

一方、Laを添加した MgFe₂O₄ では、p型半導体と同様の挙動が観察されることから、H₂O 濃度の増加に伴って導電率が減少したものと考えられる⁶⁾。Fig. 9 に、MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄ センサにおける水蒸気の影響に関するイメージ図を示す。

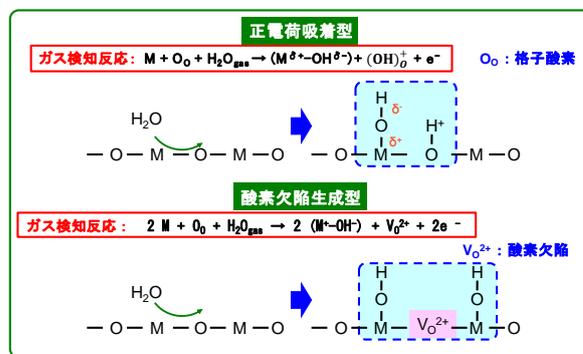
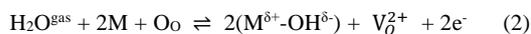
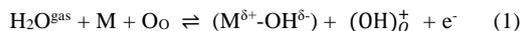


Fig. 9 Schematic mechanism of influences of water vapor on MgFe_{1.85}La_{0.15}O₄-based CO sensor.

上記の反応により、水蒸気存在下の方が、酸化物の電気抵抗値が高くなっていると考えられる。このため、酸化物表面に負電荷吸着した酸素種 ($O_{2(ad)}^-$)⁸⁾ だけでなく、(M^+-OH^-) もCOガスとの反応場となった⁷⁾ ためガス感度が向上したと考えられる。Fig. 10 に、水蒸気存在下における $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ センサのCO 検知メカニズムに関するイメージ図を示す。これらは、反応式 (3) ~ (5) に示される。

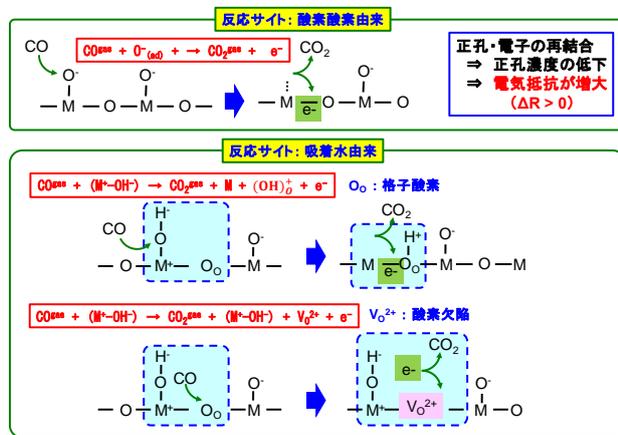
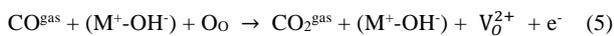
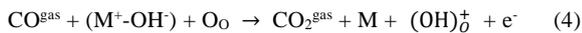
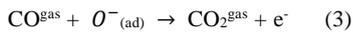


Fig. 10 Schematic mechanism of CO sensing in the presence of water vapor for $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ -based sensor.

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

1. $MgFe_{2-x}La_xO_4$ ($x = 0.15$) において、CO に対するガス感度が大幅に向上し、300 °C では未添加の試料よりも 11.2 倍になった。

2. $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ センサでは、350 °C, 0 ~ 100 ppm 中では、0 ~ 40 %RH の湿度変化に対する電気抵抗変化が大きかった。
3. $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ センサでは、350 °C, 0 ~ 40%RH 中では、湿度一定であれば、センサ素子の抵抗値は CO ガス濃度の対数に比例した。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K05067 の助成を受けて実施した。

<参考文献>

- 1) C.-J. Jia, Y. Liu, M. Schwickardi, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, W. Schmidt, F. Schüth, *Appl. Catal., A General*, **386**, 94–100 (2010).
- 2) L. Zhao, X. Li, Q. Zhao, Z. Qu, D. Yuan, S. Liu, X. Hu, G. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 704–709 (2010).
- 3) H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319–2324 (2008).
- 4) N. Barsan, J.R. Stetter, M. Findlay, W. Gopel, *Sens. Actuators, B*, **66**, 31–33 (2000).
- 5) K. Obata, A. Doi, M. Nishibori, K. Shimano, T. Suzuki, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **126**, 1–6 (2018).
- 6) K. Obata, S. Matsushima, *Proc. the 62nd Chem. Sensor Sym.*, **34 Sup.**, B, 64–66 (2018).
- 7) N. Bârzan and U. Weimar, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, R813–R839 (2003).
- 8) N. Yamazoe, K. Shimano, *Sens. Actuators. B*, **128**, 566–573 (2008).

(2020年11月 4日 受理)