

多孔質 CaFe_2O_4 のガス検知特性

小畑 賢次・水田 圭介*・松嶋 茂憲

CO_2 Sensing properties of Zr-added CaFe_2O_4 powder with mesopores

Kenji OBATA, Keisuke MIZUTA, and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

The gas sensing properties of Zr-added and pure CaFe_2O_4 powders toward CO_2 in air were examined in the temperature range of 250 to 450 °C. The addition of small amount of Zr into CaFe_2O_4 powders was found to be effective for enhancing CO_2 response of the present gas sensor, as compared with unadded one. The gas sensitivity defined by the ratio of resistances in air and target gas reached maximum in the operating temperature range of 300 to 350 °C. At 300 and 350 °C, the sensitivity of 5 mol% Zr-added CaFe_2O_4 based-sensor was estimated to be 3.2 times higher than that of the sensor made from pure CaFe_2O_4 powder. However, the 90% response time of 5 mol% Zr-added CaFe_2O_4 based sensor was much shorter at 350 °C than that at 300 °C. Thus, the optimal gas sensing performance of 5 mol% Zr-added CaFe_2O_4 based sensor would be obtained at 350 °C considering from the still higher sensitivity to CO_2 gas. It is noted that the present CaFe_2O_4 based sensor responded reversibly as well as continuously toward CO_2 gas. Infrared analysis revealed that the sensing mechanism of the present CaFe_2O_4 based sensor is owing to the change in the electric resistance of CaFe_2O_4 caused by the reactive CO_2 adsorption with negatively charged oxide ions (O^-) resulting in the hole concentration of the base material of CaFe_2O_4 .

Keywords: CaFe_2O_4 , Zr addition, CO_2 sensor, morphology, IR

1. 緒言

最近、オフィス、家庭、農業・バイオ関連分野などにおいて、 CO_2 濃度の監視・制御に対する需要が増大している。これまで、固体電解質¹⁻⁴⁾や酸化物半導体⁵⁻⁷⁾を用いた CO_2 センサが提案されている。中でも、半導体ガスセンサでは、 CO_2 濃度を直接電気信号として取り出すことができるため、デバイス構造が単純になるという特徴がある。しかしながら、このセンサでは酸化物表面への CO_2 吸着を利用しているため、ガス感度が低いという問題点がある。このセンサのガス応答性を改善するためには、高比表面積を持つメソ多孔質の酸化物半導体の調製が有効である⁸⁾。 CO_2 と強く相互作用し、電気抵抗変化(センサ信号出力)を増幅させることから、 La_2O_3 やアルカリ土類酸化物(BaO , SrO , CaO)を含む酸化物半導体型センサが最も研究されている⁹⁻¹⁵⁾。アルカリ土類金属酸化物の中でも、 CO_2 と強く相互作用する BaO 成分を含む複合酸化物系半導体型 CO_2 センサとして注目を集めている¹⁶⁾。しかしながら、低環境負荷の観点から、資源的に豊富で、安価かつ無毒性の材料が求められている。これらの条件を満足する材料として、我々は CaFe_2O_4 に着目した。我々は、最近 CaFe_2O_4 に対してZrを添加すると、 CaFe_2O_4 粉体表面にメソ孔を持つ三次元多孔質構造(細孔半径約20~100 nm)が出現することを見出した¹⁷⁾。Zrを添加した CaFe_2O_4 の多孔質構造は、半導体型ガスセンサの材料として適用できると考えられる。そこで本研究では、ガス検知材料としてZrを添加した CaFe_2O_4 に注目し、その CO_2 ガス検知特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製及びセンサ素子の作製

出発原料には、硝酸カルシウム(II)四水和物、硝酸鉄(III)九水和物を用いた¹⁷⁾。脱イオン水にこれらの硝酸塩を融解させ、金属イオンの総モル数と等量のリソ酸を加え前駆体溶液とした。Zrの添加では、ジルコニウムブトキシドを使用した。攪拌しながら、この溶液をホットプレート上で脱水及び蒸発乾燥して前駆体粉体を得た。 CaFe_2O_4 粉体は、前駆体粉体を空气中700 °Cで12時間処理することで調製した。

Fig. 1 (a)には、本研究におけるセンサ素子の模式図を示している。センサ素子は、アルミナ管にPt線を巻き付け、Pt電極間に酸化物層を形成することで作製した。酸化物層は、5 wt. %エチルセルロース- α -テルピネオールでペースト状にした酸化物粉末をアルミナ管に塗布し、空气中600 °Cで2時間処理することで形成した。

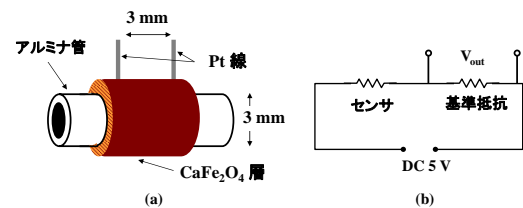


Fig. 1 Schematic of the CO_2 sensor using the CaFe_2O_4 -based material (a) and the measuring circuit (b).

2.2 ガス検知特性の評価

ガスセンサの検知特性は、合成乾燥空気 ($\text{CO} < 1\text{ppm}$, $\text{CO}_2 < 1\text{ppm}$, $\text{THC} < 1\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < -70^\circ\text{C}$) あるいは合成乾燥空気希釈の CO_2 (5000 ppm) を $0.10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流通させながら250

*北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

～450 °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})でのセンサ素子抵抗の比より求めた($S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$)。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 ガス検知特性

まず、ガス検知特性の評価に適切な温度領域を見出すために、センサ素子抵抗と測定温度との関係調べた。その結果、測定温度として250～450 °Cが適当であることがわかった。Fig. 2 には、無添加及びZrを添加したCaFe₂O₄ (以下、Zr-added CaFe₂O₄と称す) を用いたセンサ素子の各温度におけるCO₂ガス感度(S)を示している。Fig. 2 に示すように、5 mol% Zr-added CaFe₂O₄を用いたセンサ素子は、いずれのセンサ素子よりも高いCO₂ 感度を示し、測定温度300～350 °Cにおいて最大感度を示した。

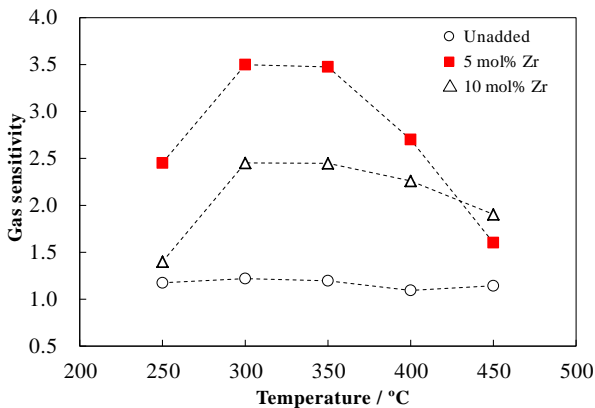


Fig. 2 Dependence on operating temperature of the gas sensitivity of Zr-added CaFe₂O₄ powders to 5000 ppm CO₂.

次に、未添加及びZrを添加したCaFe₂O₄ を用いたセンサ素子の各温度における90%応答時間 (t_{90}) を調べたところ、どの素子においても、350 °Cで迅速な応答が得られた (Fig. 3)。

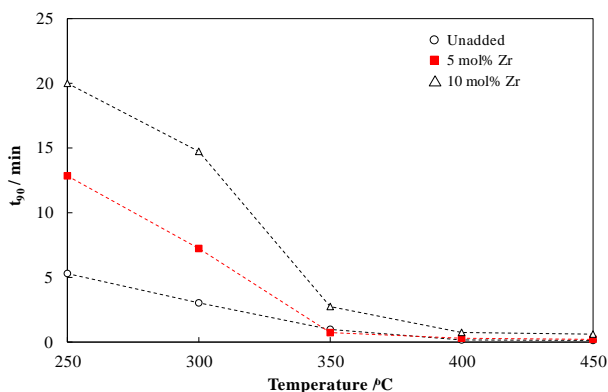


Fig. 3 Operating temperature dependence of the 90% response time of Zr-added CaFe₂O₄ powder to 5000 ppm CO₂ (t_{90} : 90% response time).

Fig. 4 には、5 mol% Zr-added CaFe₂O₄を用いたセンサ素子の各CO₂濃度変化に対する応答曲線を示している。CO₂検知は、CO₂濃度範囲0～5000 ppm、測定温度350 °C、乾燥雰囲気において評価した。Fig. 4 に示すように、CO₂ガス濃度を500 ppmから順次CO₂濃度を増加させると、センサの電気抵抗が減少した。airから500 ppmのCO₂濃度変化に対する t_{90} は約100 s と見積もられた。5000 ppmからairにガス濃度を切り替えると、測定開始値まで直ちに回復したことから、本センサ素子は可逆的な応答性を持つことがわかる。さらに、測定温度250 ～ 450 °C、乾燥雰囲気において、CO₂濃度と抵抗変化との関係性を確認した。Fig. 5 には、5 mol% Zr-added CaFe₂O₄を用いたセンサ素子の応答のCO₂濃度依存性を示している。Fig. 5 に示すように、いずれの温度においても、CO₂ ガス濃度が増加するとガス感度も直線的に増加することがわかった。

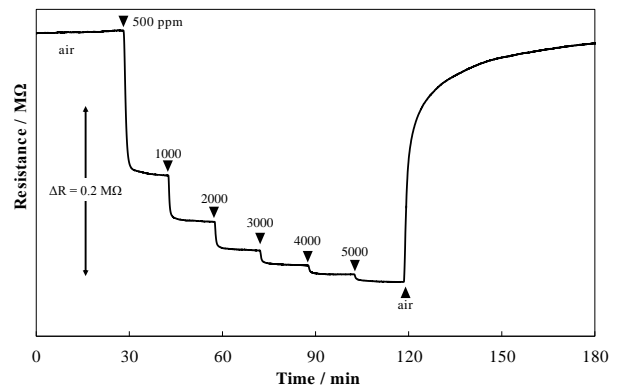


Fig. 4 Transient response to stepwise changes in CO₂ concentration for 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ powder in air at 350 °C.

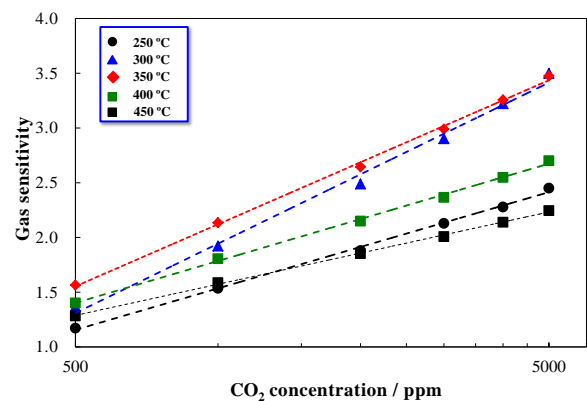


Fig. 5 Relationship between the gas response and CO₂ concentration for 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ powder in air.

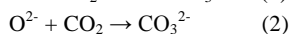
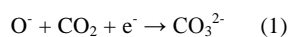
3.2 ガス検知メカニズム

前述のように、5 mol% Zrを添加したCaFe₂O₄ 粉末は3次元多孔質構造を示し、その結果、未添加の試料よりも高比表面積を持つことになった。CaFe₂O₄へのZr添加による表面積の増加が、未添加のものよりもガス感度を増大させているかもしれない。しかしながら、5 mol% Zrを添加すると表面積は8.0 から 18.9 m² g⁻¹ まで増加したが、

2倍程度である。このことから、Zrを添加したCaFe₂O₄系センサのCO₂応答性の向上は、比表面積の増大だけでなく、Zr添加効果も寄与していると思われる。そこで、未添加及び5 mol% Zrを添加したCaFe₂O₄粉末に対して、350 °Cにおいて乾燥雰囲気、N₂、純CO₂ (100% CO₂) 雰囲気下でIR測定を実施した (Fig. 6)。Fig. 6 に示すように、未添加及びZrを添加したCaFe₂O₄粉末において、乾燥雰囲気中では1350-1550 cm⁻¹ と 2300-2400 cm⁻¹ 付近でIR吸収スペクトルが観測された。Fukudaらは、CO₂のCaO表面上への可能な吸着配座として、二座配位と単座配位をとることを報告している¹⁹⁾。彼らは、Ca-O-C配位の逆対称振動由来のIRバンドが1350-1550 cm⁻¹に出現することを指摘している。CO₂が炭酸塩上に吸着して二座配位をとると、吸収ピークは1750 cm⁻¹付近に現れる¹⁹⁾。

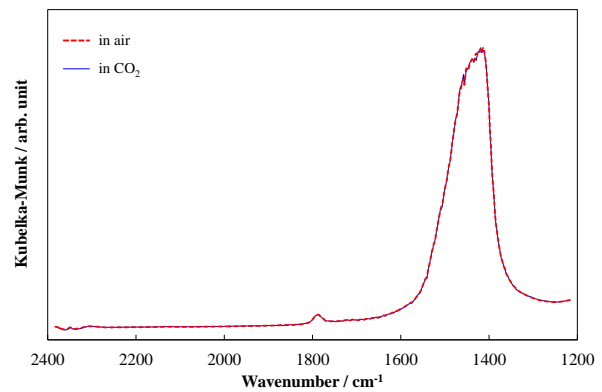
Fig. 6 に示すように、1350-1550 cm⁻¹付近で強いIRバンドが確認された。また、2300-2400 cm⁻¹においても、IR吸収スペクトルが観測された。Dietzelらは、金属酸化物表面において、O=C=O配位の伸縮振動由来のIRバンドが2300-2400 cm⁻¹で観測されることを報告している²⁰⁾。本研究では、未添加及びZrを添加したCaFe₂O₄のIR吸収バンドは、1350-1550 cm⁻¹と2300-2400 cm⁻¹でそれぞれ観測されている。つまり、2300-2400 cm⁻¹の範囲で強度が僅かに増加していることから、CaFe₂O₄上へのCO₂吸着は単座配位と判断できる。Fig. 6 (a) に示すように、ガス雰囲気が乾燥空気から純CO₂に変化すると、未添加のCaFe₂O₄のIRスペクトルはほとんど変化しない。これとは対照的に、Zrを添加したCaFe₂O₄のIR吸収バンドは、雰囲気を乾燥空気から純CO₂に変化させると、1350-1550 cm⁻¹と2300-2400 cm⁻¹における吸収は強くなっている (Fig. 6 (b))。その一方で、雰囲気をN₂から純CO₂に切り替えると、Zrを添加したCaFe₂O₄のIR吸収バンドは、未添加のCaFe₂O₄のものと同様な差異は見られなくなった (Fig. 6 (c))。この結果は、N₂雰囲気 (還元雰囲気) 中で測定することによってCaFe₂O₄上の酸素種が除去され、Zrを添加したCaFe₂O₄上へのCO₂吸着が極端に減少し、Ca-O-Cの逆対称振動及びO=C=Oの伸縮振動由来の吸収スペクトルが観測されなくなったためと考えられる。これらの観測結果も、CaFe₂O₄上に吸着した酸素種がCO₂検知特性と関係性が深いことを示唆している。

周知のように、CO₂はルイス酸性を示すことから、CaFe₂O₄のような塩基性酸化物の表面と強く相互作用をすると考えられる。Schneiderは、表面酸素種と反応してCO₃²⁻を形成することで、CO₂がCaO表面に強く吸着することを報告している¹⁶⁾。吸着酸素であるO⁻やO²⁻とCO₂との反応は、式(1)及び(2)で与えられる。(1)と(2)の違いは、固体中の電子がCO₃²⁻の生成に関与するか否かである。

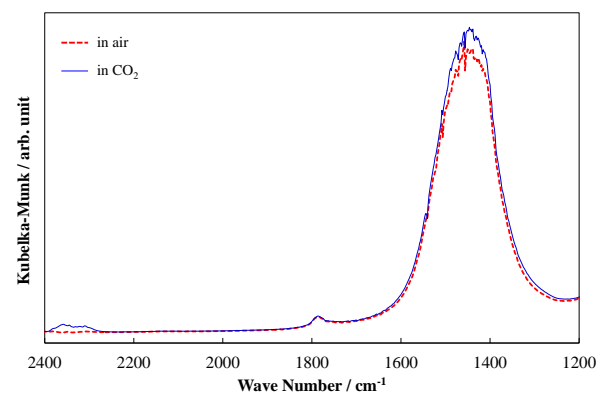


CaFe₂O₄は、ホールが多数キャリアとなるp型半導体であることが知られている²¹⁾。従って、吸着したCO₂と負電荷吸着した酸素 (O⁻ や O²⁻) との反応が、ホール濃度の増加をもたらしていると考えられる。更なる検討も必要ではあるが、IR測定の結果から、センサ信号 (電気抵抗変化) は

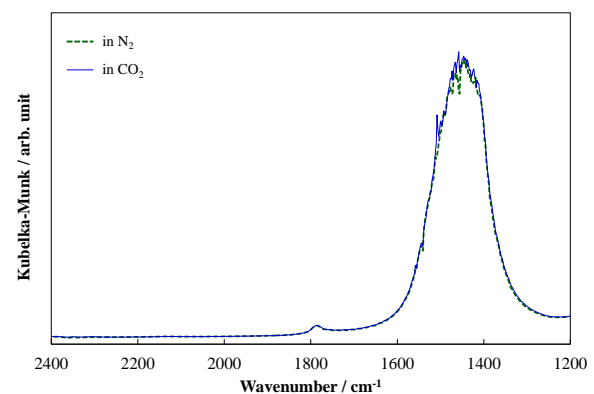
CO₂の負電荷吸着に起因していると思われる。Zrの添加効果は、比表面積の増加だけでなく、CaFe₂O₄上へのCO₂吸着を増幅しているものと考えられる。換言すれば、Zr添加が、CO₂と負電荷吸着酸素種との反応を生じさせることで、CO₂の吸着を加速させていることになる。CaFe₂O₄表面上へのCO₂吸着がZr添加によって増幅された、つまり、表面積の増大やCO₂吸着を支援する酸素種を増加させ、これが電気抵抗変化をもたらしていると思われる。この効果については、今後検討を行う。



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 IR spectra: (a) in air atmosphere and CO₂ atmosphere for pure CaFe₂O₄ powder and (b) Zr-added CaFe₂O₄ powder, and (c) in N₂ atmosphere and CO₂ atmosphere for 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ powder.

4. 結論

本研究では、多孔質CaFe₂O₄ 粉体を用いて作製した半導体式ガスセンサについて、CO₂ 検知特性を評価し、以下の結果を得た。

1. CaFe₂O₄ センサでは、Zrを添加することでCO₂ 感度が増大した。
2. 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ センサのCO₂感度は、300～350 °C付近で高いガス感度を示した。また、350 °Cにおける測定の方が、迅速な応答性を示した。
3. 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ センサでは、ガス感度（空気中とCO₂中のセンサ素子の抵抗比）は濃度の対数に比例した。
4. 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ センサでは、CO₂ 検知には、負電荷吸着した酸素種が関与している可能性が考えられた。

<参考文献>

- 1) M. Guthier and A. Chamberland, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1579-1583 (1997).
- 2) T. Maruyama, S. Sakai and Y. Saito, *Solid State Ionics*, **23**, 107-112 (1987).
- 3) N. Imanaka, M. Kamikawa, S. Tamura, and G. Adachi, *Solid State Ionics*, **133**, 279-285 (2000).
- 4) K. Obata, S. Motohi, and S. Matsushima, *Sensor. Mater.*, **24**, 43-56 (2012).
- 5) J. Tamaki, M. Akiyama, C. Xu, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **19**, 1243-1246 (1990).
- 6) T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida, and Y. Takita, *Chem. Lett.*, **19**, 1163-1165 (1990).
- 7) C. R. Michel, A. H. Martínez-Preciadoa, R. Parra, C. M. Aldao, M. A. Ponce, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **202**, 1220-1228 (2014).
- 8) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **3**, 147-155 (1991).
- 9) T. Yoshioka, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **20**, 1249-1252 (1991).
- 10) M.Y. Kim, Y.N. Choi, J.M. Bae, T.S. Oh, *Ceram. Int.*, **38**, S657-S660 (2012).
- 11) M. S. Lee, J. U. Meyer, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **68**, 293-299 (2000).
- 12) K. Fan, H. Qin, L. Wang, L. Ju, J. Hu, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **177**, 265-269 (2013).
- 13) N. Mizuno, K. Kato, T. Yoshioka, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **21**, 1683-1684 (1992).
- 14) A. Haeusler, J. U. Meyer, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **34**, 388-395 (1996).
- 15) P. Keller, H. Ferkel, K. Zwiackner, J. Naser, J. U. Meyer, W. Riehemann, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **57**, 39-46 (1999).
- 16) W.F. Schneider, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 273-282 (2004).
- 17) Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 995-998 (2015).
- 18) G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **80**, 125-131 (2001).
- 19) Y. Fukuda, K. Tanabe, *B. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 1616-1619 (1973).
- 20) P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.*, 5125-5127 (2008).
- 21) Y. Matsumoto, M. Obata, J. Hombo, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2950-2951 (1994).

(2016年11月7日 受理)