

カルシウムフェライトの CO₂ ガス検知特性における異種元素の添加効果

小畑 賢次・水田 圭介*・本郷 雄也*・松嶋 茂憲

Effect of an additional element on CO₂ sensing properties of calcium ferrite

Kenji OBATA, Keisuke MIZUTA, Yuya HONGOU, and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

The gas sensing properties of CaFe₂O₄ with another element added for CO₂ in air were examined in the temperature range of 250 -450 °C. The addition of a small amount of Zr or Hf into CaFe₂O₄ powder was found to be effective for enhancing the CO₂ response of the present gas sensor. It was also found that the gas response, defined by the ratio of the resistance in air and that of the target gas, reached maximum at the measuring temperature between 300 and 350 °C, and was estimated to be 2.9 times higher than that of the sensor made from pure CaFe₂O₄.

Keywords: CaFe₂O₄, additional element, CO₂ sensor, resistive type gas sensor

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、CO₂ 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CO₂ センサが提案されている。中でも、半導体ガスセンサでは、CO₂ 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における CO₂ 吸着を利用しているため、ガス濃度の検出感度（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、酸性ガスであるCO₂ との強い相互作用が期待される塩基性酸化物の利用が考えられる。これまで、La₂O₃ やアルカリ土類酸化物（BaO, SrO, CaO）を添加した酸化物半導体型センサが研究されてきた [8-14]。なかでも、BaOを含む複合酸化物系がセンサ材料として注目を集めている。しかしながら、低環境負荷、資源量、安価、無毒性等の観点から、他の化学組成から成るセンサ材料の探索も重要である。

筆者らは、塩基性の酸化物半導体としてCaFe₂O₄ に着目し、異種元素の添加効果について調べてきた。その結果、TiやZrを添加したCaFe₂O₄ では結晶子の成長が抑制され、微細で高比表面積のCaFe₂O₄ 粒子が得られることを確認した [15, 16]。特に、Zrを添加するとCaFe₂O₄ 粒子表面に三次元多孔質構造が形成され、CaFe₂O₄ のCO₂ ガス感度が大幅に向上することが判明した [17]。本研究では、これまでの経験を踏まえ、種々の異種元素を添加したCaFe₂O₄ を調製し、そのCO₂ 検知特性を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製及びセンサ素子の作製

CaFe₂O₄ 粉末は、リンゴ酸錯体法により調製した [16]。前駆体溶液は、硝酸カルシウムと硝酸鉄をそれぞれエタノールに溶解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加えることで準備した。異種元素(Si, Ti, Hf, Zr) の添加には各アルコキシドを使用し、添加量はFe に対して5 mol%とした。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固して前駆体粉体を得た。前駆体は、空气中

700 °Cで12時間焼成し、昇温速度は 10 °C min⁻¹ とした。合成した酸化物に関するキャラクリゼーションは、粉末X線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)により実施した。

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。

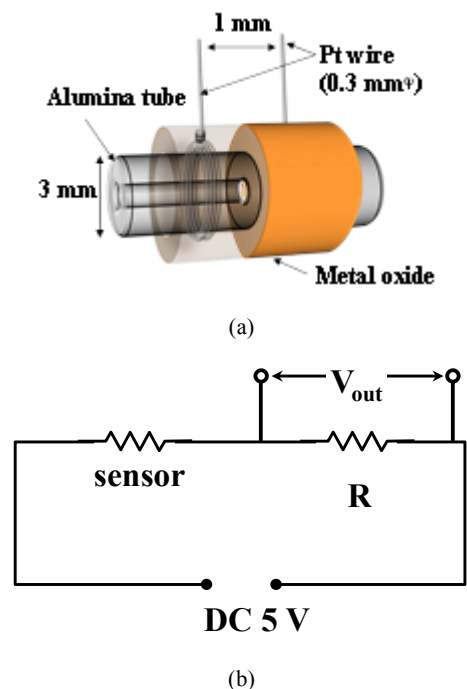


Fig. 1 Schematic drawing of the CO₂ sensor using the CaFe₂O₄-based material (a) and the measuring circuit (b).

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 (CO < 1ppm, CO₂ < 1ppm) あるいは合成乾燥空気希釈のCO₂ (5000 ppm) を

*北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

$0.10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流通させながら $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 試料調製

最初に、リンゴ酸錯体法により異種元素を添加した CaFe_2O_4 粉体を調製した。Fig. 2には、各元素を5 mol%添加した CaFe_2O_4 に関するXRDパターンを示している。Ti, Zr, Hfを添加した CaFe_2O_4 は、空気中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で12時間処理し、Siを添加した CaFe_2O_4 は空気中 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で処理した。この図に示すように、XRD測定では、Tiを添加した CaFe_2O_4 以外の試料では、不純物相の生成が確認された。

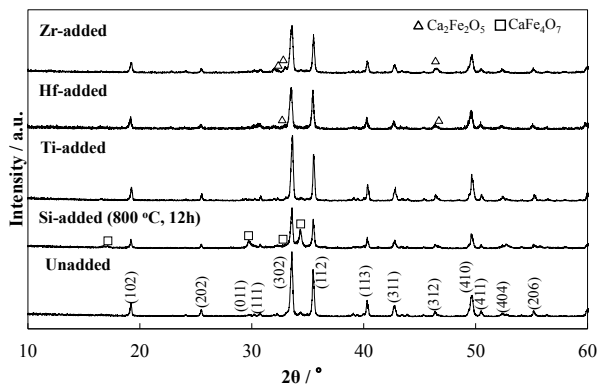
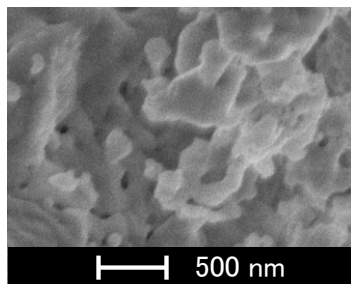
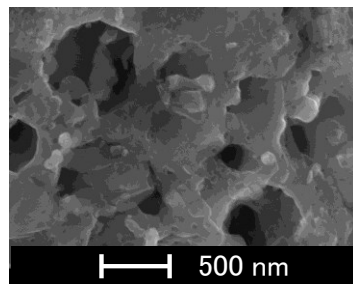


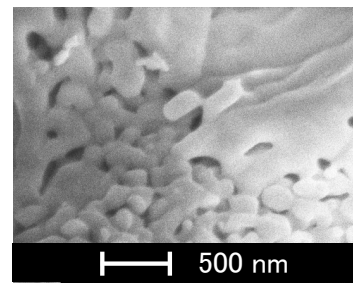
Fig. 2 XRD patterns of M-added CaFe_2O_4 powders.



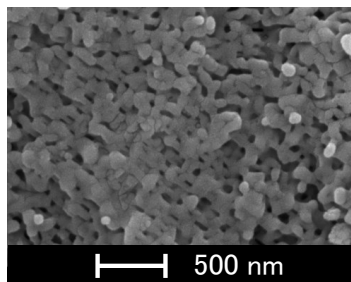
(a) Unadded



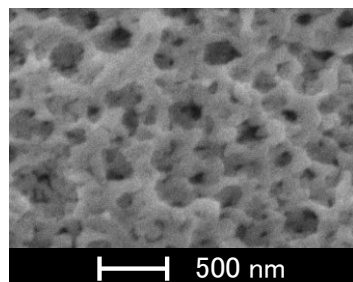
(b) Si-added



(c) Ti-added



(d) Hf-added



(e) Zr-added

Fig. 3 SEM images of M-added CaFe_2O_4 powders.

試料の表面形態を確認するため、SEM観察を実施した。

Fig. 3には、異種元素を添加した CaFe_2O_4 に関するSEM写真を示している。SEM観察から、Ti及びHfを添加すると CaFe_2O_4 粒子が微細化し、Si及びZrを添加すると多孔質化が進行することを確認した。

3.2 ガス検知特性

高い CO_2 感度が得られる添加元素と測定温度領域を見出すために、センサ素子の CO_2 感度と添加元素種や測定温度との関係を調査した。予備実験において、 CO_2 検知特性を評価するためには、 $250 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ が適当であることがわかった。

Fig. 4には、異種元素を添加していない CaFe_2O_4 (unadded CaFe_2O_4) センサ素子の各温度における CO_2 ガス感度を示している。 CO_2 検知は、濃度範囲: $0 \sim 5000 \text{ ppm}$, 測定温度範囲: $300 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$, 乾燥空気中で評価した。その結果、合成空気 (air) から 5000 ppm に CO_2 ガス濃度を切り替えると、センサの電気抵抗が減少した。また、 5000 ppm からairにガス濃度を切り替えると、測定開始値まで電気抵抗が増大し、本センサ素子が可逆的 CO_2 応答性を持つことも確認できた。

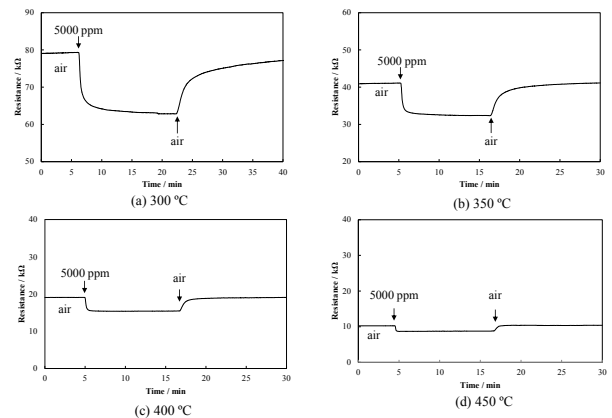


Fig. 4 Transient response to stepwise changes in CO_2 concentration for unadded CaFe_2O_4 powder at various temperatures.

各試料を用いて作製したセンサ素子 (M-added CaFe₂O₄) について、同様にしてCO₂ 検知特性を調べ、空気中及び被検ガス中のセンサ素子抵抗の比からCO₂ ガス感度を求めた。Fig. 5 には、各元素を5 mol% 添加したCaFe₂O₄センサ素子の各温度におけるCO₂ガス感度及び 90% 応答時間をそれぞれ示している。Fig. 5 (a) に示すように、試験したセンサの中ではZrを添加したCaFe₂O₄ (Zr-added CaFe₂O₄) が最も高いCO₂ 感度を示し、CO₂ 感度は300~350 °Cにおいて最も高くなることがわかった。また、各センサの応答時間を比較した。Fig. 5 (b) には、各元素を5 mol% 添加したCaFe₂O₄センサ素子の各温度における90% 応答時間を示している。この図に示すように、90% 応答時間を比較すると、300 °C よりも350 °Cにおいて迅速な応答が得られた。

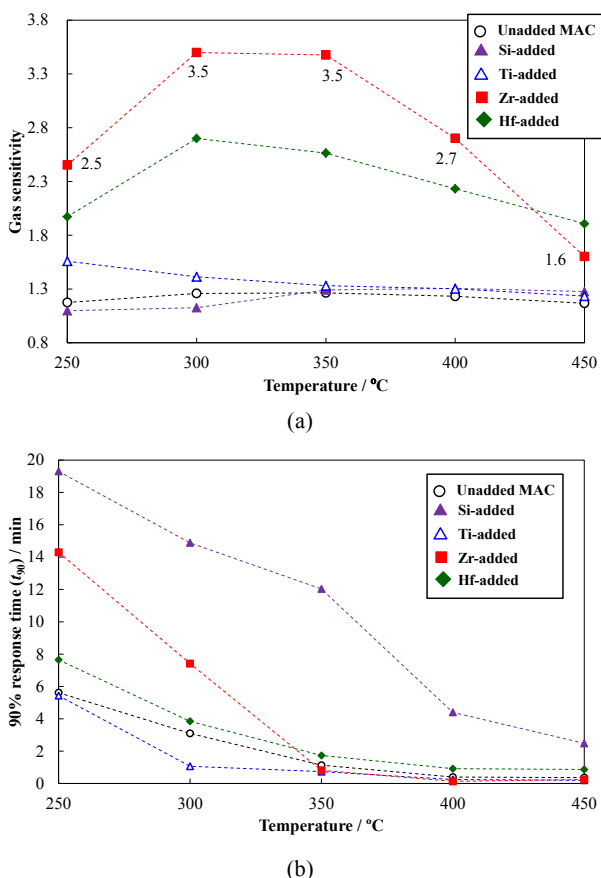


Fig. 5 (a) Operating temperature dependence of the gas sensitivity of the M-added CaFe₂O₄ powders to 5000 ppm CO₂ and, (b) operating temperature dependence of the 90% response time of M-added CaFe₂O₄ powder to 5000 ppm CO₂ (t₉₀: 90% response time).

3.3 ガス検知メカニズム

先行研究では、IR測定の結果に基づいてZrを添加したCaFe₂O₄におけるCO₂ 検知は、負電荷吸着した酸素がガス検知に関与している可能性があることが指摘されている¹⁹⁾。山添らは、SnO₂を例に取り上げ、酸化物半導体の電気抵抗値と酸素分圧との関係を調べると、表面酸素の吸着状態を評価できることを示した²⁰⁾。そこで、CaFe₂O₄ センサのCO₂ ガス検知における酸素の表面吸着状態を調べるために、

センサ素子抵抗の酸素分圧 (P_{O₂}) に対する電気抵抗値を測定した。Fig. 6 には、5 mol% Zrを添加したCaFe₂O₄センサ素子における電気抵抗値と酸素分圧 (P_{O₂}) との関係を示している。Zrを添加したCaFe₂O₄センサは、未添加のものと比較して、O₂ 濃度の増加に対して電気抵抗変化が大きいことがわかった。センサ素子の電気抵抗値は、P_{O₂}^{1/2}あるいはP_{O₂}^{1/4}に比例していないため、吸着酸素がO⁻(ad) であるのか、O²⁻(ad) なのも区別は容易ではないが、Zrを添加することで酸素吸着性が変化することが示唆された。このことは、Zrを添加することによって気相中のO₂ (gas) がCaFe₂O₄ 表面上に容易に負電荷吸着し、この吸着酸素種 (O⁻(ad) あるいはO²⁻(ad)) が、下記に示すようなガス検知反応を促進させるため、Zr-added CaFe₂O₄ センサでは高いCO₂ガス感度が現れることを示唆している。

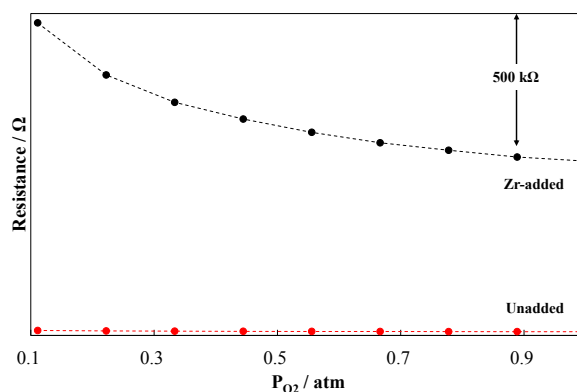
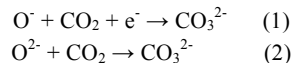


Fig. 6 Dependence of electric resistance on oxygen partial pressures (P_{O₂}) at 350 °C for unadded and 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ sensor.



4. 結論

本研究では、異種元素を添加した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) 5 mol% Zr及びHfを添加した CaFe₂O₄ センサが、測定温度300~350 °C付近で高いCO₂ガス感度を示した。
- (2) 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄センサでは、測定温度350 °Cにおいて迅速な応答が得られた。
- (3) 5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ センサについて、O₂ 濃度と電気抵抗との関係を調べたところ、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。

謝辞

本研究の一部は、マツダ研究助成14KK-144及びJSPS科研費JP16K06782の助成を受けて実施した。

<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-Preciado, 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) A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, K. Obata, S. Matsushima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **122**, 175-178 (2014).
- 16) Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **123**, 995-998 (2015).
- 17) K. Obata, K. Mizuta, Y. Obukuro, G. Sakai, H. Hagiwara, T. Ishihara, S. Matsushima, *Sens. and Mater.*, **28**, 1157-1164 (2016).
- 18) N. Yamazoe, K. Suematsu, K. Shimanoe, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **163**, 128-135 (2012).

(2017年11月 6日 受理)