

マグネシウムフェライトによるガス検知

小畑 賢次・松嶋 茂憲

CO sensing properties of magnesium ferrite

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

M-added (M = Al, La) and pure MgFe_2O_4 powders were prepared from a malic acid complex, and the CO sensing properties were examined in the temperature range of 250 to 500 °C in dry air. In the XRD measurement, when M atoms were added to MgFe_2O_4 , the crystallite growth of MgFe_2O_4 was suppressed remarkably in comparison with the pure material. For pure MgFe_2O_4 , the identifiable sensitivity to CO gas developed at 500 °C. On the other hand, for 5 mol% La-added MgFe_2O_4 , the CO sensitivity was enhanced in comparison with pure material and was estimated to be 2.9 times higher than that of pure one at 400 °C. Furthermore, 10 mol% La-added MgFe_2O_4 showed a higher CO sensitivity than that of 5 mol% La-added MgFe_2O_4 at 350 °C.

Keywords: MgFe_2O_4 , additional element, CO sensor, resistive type gas sensor

1. 緒言

MgFe_2O_4 は熱力学的に安定であり、CO 酸化触媒¹⁾, SO_2 ガス吸収剤²⁾, 化学ガスセンサ (NO_2 センサ)³⁾ のような機能性材料として用いられている。半導体ガスセンサは、酸化物表面に負電荷吸着した酸素と被検ガスとの反応による導電率変化を利用しているため、ガス感度を改善するためには、高比表面積の酸化物粉末を合成する必要がある⁴⁾。最近、 MgFe_2O_4 に異種原子として Si, La, Al を添加すると、結晶子成長が抑制され、微細な MgFe_2O_4 が得られることが見出されている⁵⁻⁷⁾。このような微細化した MgFe_2O_4 粒子は、CO センサとしての利用が期待できる。

本研究では、異種元素 (AlやLa) を添加した MgFe_2O_4 粉末を用いて半導体ガスセンサを作製し、その CO 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

MgFe_2O_4 粉末は、リンゴ酸錯体法により調製した⁵⁾。前駆体溶液は、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ることで準備した。異種元素 (Al, La) の添加には各硝酸塩を使用し、添加量は Fe に対して 5 及び 10 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末を得た。前駆体は、空气中 800 °Cで2時間焼成し、昇温速度は $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 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, X線光電子分光 (XPS) 測定により実施した。

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、楕形Au電極を形成したアルミナ基板上に、スクリーン印刷法により酸化物層を形成することで作製した。酸化物層は、10 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。

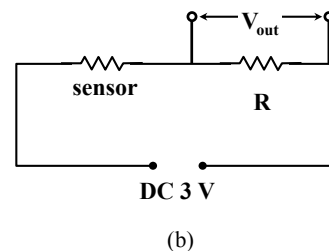
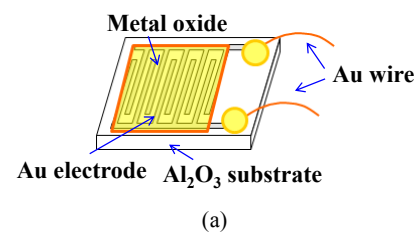


Fig. 1 Schematic illustration of the CO sensor using the MgFe_2O_4 -based material (a) and the measuring circuit (b).

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 ($\text{CO} < 1 \text{ ppm}$, $\text{CO}_2 < 1 \text{ ppm}$) あるいは合成乾燥空気希釈の CO (500 ppm) を $0.10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流通させながら $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 ($\Delta R = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}) / R_{\text{air}}$)。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、Fe に対して Al 及び La を添加し、空气中で焼成した試料に関する XRD パターンを示している。M-added MgFe_2O_4 は、異種元素を各々 5 あるいは 10 mol% 添加し、空气中 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した。Al-added MgFe_2O_4 では、不純物相の生成は確認されなかった。一方、La-added MgFe_2O_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、10 mol% まで添加すると LaFeO_3 の生成が確認された。Scherrer 式を適用して MgFe_2O_4 の結晶子サイズを見積もったところ、異種元素を添加することで、結晶子の成長が抑制されていることがわかった⁶⁾。

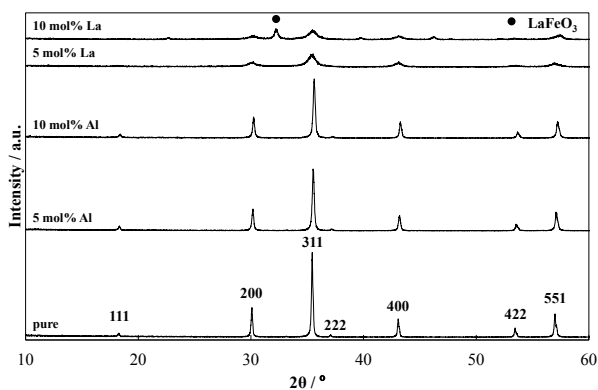


Fig. 2 XRD patterns of M-added MgFe_2O_4 powders.

3.2 ガス検知特性

高い CO 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 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 検知特性を評価するためには、 $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ が適当であることがわかった。

Fig. 3 には、異種元素を添加していない MgFe_2O_4 (pure MgFe_2O_4) センサ素子の CO 応答曲線を示している。 CO 検

知は、濃度範囲： $0 \sim 500 \text{ ppm}$ 、測定温度： $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乾燥空气中で評価した。その結果、合成空気 (air) から 500 ppm に CO 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、 500 ppm から air にガス濃度を切り替えると、測定開始直後まで電気抵抗が増大し、本センサ素子が可逆的 CO 応答性を持つことも確認できた。

Fig. 4 には、Al を添加した MgFe_2O_4 (Al-added MgFe_2O_4) センサ素子の各温度における CO 応答曲線を示している。5 mol% Al-added MgFe_2O_4 では、合成空気 (air) から 500 ppm に CO ガス濃度を切り替えると、センサの電気抵抗が増加した。一方、10 mol% Al-added MgFe_2O_4 では、air から 500 ppm に CO ガス濃度を切り替えると、センサの電気抵抗が減少した。Al-added MgFe_2O_4 においても、可逆的 CO 応答性を持つことも確認できた。

Fig. 5 には、La を添加した MgFe_2O_4 (La-added MgFe_2O_4) センサ素子の各温度における CO 応答曲線を示している。La-added MgFe_2O_4 では、air から 500 ppm CO に切り替えると、センサの電気抵抗が増加した。La-added MgFe_2O_4 においても、可逆的 CO 応答性を持つことも確認できた。

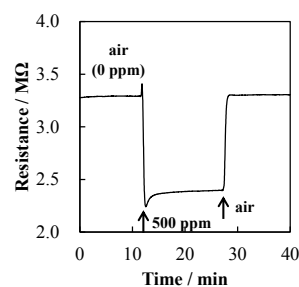


Fig. 3 Transient response to the changes in CO concentration for pure MgFe_2O_4 powder at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in dry air.

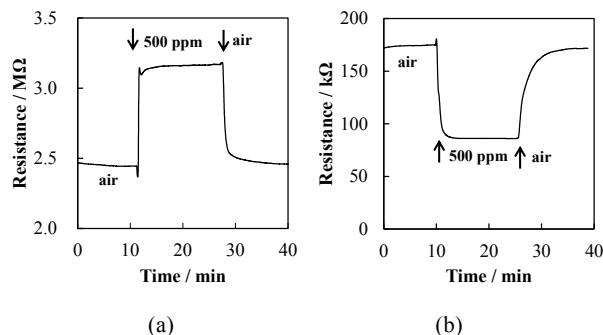


Fig. 4 Transient responses to the changes in CO concentration for 5 mol% Al-added MgFe_2O_4 powder (a) and 10 mol% Al-added MgFe_2O_4 powder (b) at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in dry air.

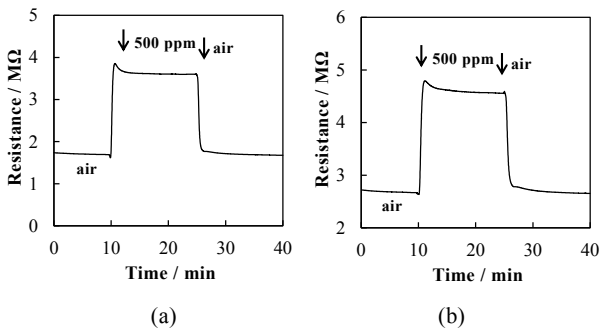


Fig. 5 Transient responses to the changes in CO concentration for 5 mol% La-added MgFe₂O₄ powder at 400 °C (a) and 10 mol% La-added MgFe₂O₄ powder at 350 °C (b) in dry air.

Fig. 6 には、種々の試料を用いて作製したセンサ素子 (M-added MgFe₂O₄) の各温度における CO 感度を比較している。**Fig. 6** に示すように、未添加及び Al を 10 mol% 添加した試料の場合を除くと、いずれのセンサにおいても CO 濃度の増加に伴い抵抗が増加した。特に、MgFe₂O₄ に 5 mol% の La を添加すると、CO に対するガス感度が大幅に向上した。さらに、10 mol% まで La を添加すると、未添加の試料よりも150 °C低い温度で CO ガス検知が可能になった。

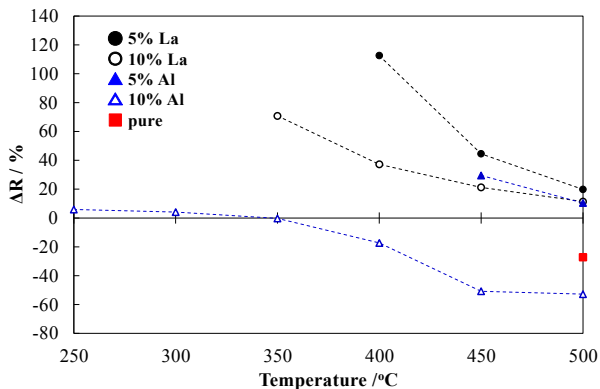


Fig. 6 Operating temperature dependence of the gas sensitivity of the M-added MgFe₂O₄ powders on 500 ppm CO.

Fig. 7 には、5 mol% La-added MgFe₂O₄ を用いたセンサ素子の各 CO 濃度に対する応答曲線および CO 濃度依存性を示している。CO 検知は、CO 濃度範囲 0~500 ppm、測定温度400 °C、乾燥雰囲気において評価した。**Fig. 7 (a)** に示すように、CO ガス濃度を100 ppm から順次増加させると、センサの電気抵抗が増大した。air から100 ppm の CO 濃度変化に対する 90 % 応答時間 (t_{90}) は約100 s と見積もられた。500 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。また、**Fig. 7 (b)** に示すように、100 ppm から500 ppm の濃度範囲において、CO 濃度とセンサの抵抗率変化との間に良好な直線性が得られた。

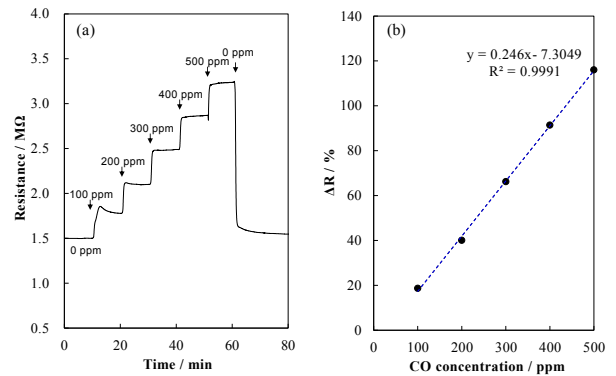
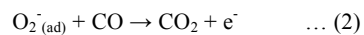


Fig. 7 Transient response (a) and CO gas sensitivity (b) to stepwise changes in CO concentration for 5 mol% La-added MgFe₂O₄ powder at 400 °C in dry.

3.3 ガス検知メカニズム

MgFe₂O₄ はn型半導体である⁸⁾ため、COガスと反応することで、空気中の抵抗値よりも CO 中の抵抗値の方が低くなる。これは、反応式 (1) と (2) に示すように、MgFe₂O₄ 表面に負電荷吸着した酸素種 (O₂⁻_(ad)) が CO ガスと反応し、捕獲されていた電子を放出して電子濃度が増加するためと考えられている⁹⁾。



これに対して、La を添加したMgFe₂O₄ では、空気中よりも CO 被験ガス中の方がセンサの抵抗値は高い。これは、La を添加することで、MgFe₂O₄ 表面の化学状態が変化したためと考えられる。**Fig. 2** に示すように、La を10 mol% まで添加し、800 °Cで焼成すると、LaFeO₃が生成している。LaFeO₃ はp型半導体であることが報告されている¹⁰⁾。MgFe₂O₄ にLaを添加することで、MgFe₂O₄ 表面にXRD測定では確認が困難な LaFeO₃ 相が生成、つまり、p領域 (ホールが多い領域) が形成され、pn ヘテロ接合界面が形成されていると思われる。そのため、n 領域から p 領域に電子が流入することで、空乏層 (空間電荷層) が形成される¹¹⁾。La-added MgFe₂O₄ の場合、この注入キャリアを電氣的に中性化できなければ、少数キャリアであるホールが支配的に

なる。そのため、 MgFe_2O_4 はp型半導体特性を示すようになり、COガス濃度が増加すると、センサの抵抗値が増大したと思われる。

さらに、La を添加した MgFe_2O_4 の酸素 (O 1s) の化学状態を調べるために、XPS 測定を実施した (Fig. 8)。Fig. 8 に示すように、La 添加量が増大すると533 eV 付近のピーク強度が増大したことから、La 添加量の増加に伴い酸素欠陥量が多くなっていると予想される¹²⁾。

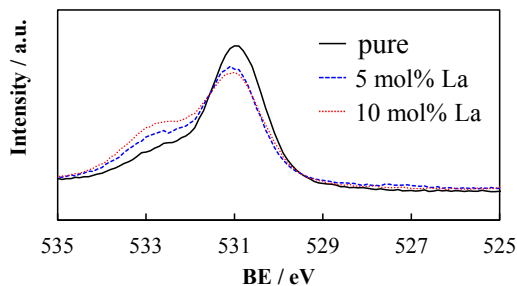


Fig. 8 XPS spectra of O1s for the La-added MgFe_2O_4 powders.

La を添加することで pn ヘテロ接合界面が形成され、さらに酸素欠陥 (V_O) が生成することから、これらが CO ガス検知に関与していると考えられる。反応式 (3) に記すように、air 中の O_2 ガスが V_O サイトに $\text{O}_2^{\text{(ad)}}$ として負電荷吸着し、CO ガスと反応することで $\text{CO}_3^{\text{(ad)}}$ を生成する (反応式 (4))。さらに、反応式 (5) に記すように、 $\text{CO}_3^{\text{(ad)}}$ は格子間酸素 (O_O) と CO_2 ガスを生成する。従って、全体反応は反応式 (6) で表され、この電気化学的反応によりガス検知が可能になっていると推測される。また、反応式 (7) に記すように、CO は格子間酸素 (O_O) と反応して $\text{CO}^{\text{(ad)}}$ を生成し、 CO_2 ガスとして脱離することで V_O を再び生成する (反応式 (8))。Fig. 9 には、5 mol % La を添加した MgFe_2O_4 におけるCO検知メカニズムのイメージ図を示している。このような触媒サイクルにより、CO ガス検知が可能になっていると考えられる。

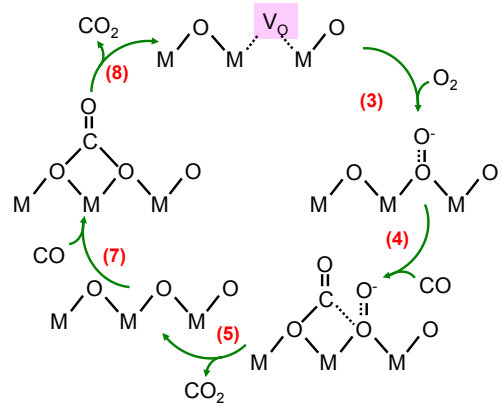
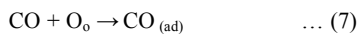
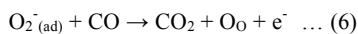
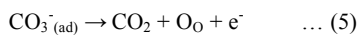
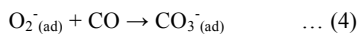
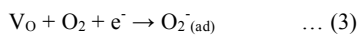


Fig. 9 Schematic mechanism of CO sensing for 5 mol% La-added MgFe_2O_4 powder in dry.

一方、Al-added MgFe_2O_4 では、Al の添加量によって CO ガス濃度変化に対する電気抵抗の変化方向が異なっている。これは、Al 添加で MgFe_2O_4 表面に生成した不純物相に起因すると思われる。例えば、5 mol % Al 以上の添加において、 Al_2O_3 相のような n 型酸化物半導体¹³⁾ が生成すると n 型半導体特性が維持される。一方、Al の添加量が 5 mol% 以下で、 MgFe_2O_4 表面に p 型酸化物半導体が生成し、pn ヘテロ接合界面が形成されている可能性が考えられる。今後、これらの酸化物の生成を確認し、より詳細なメカニズムの解明を行う予定である。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

1. XRD 測定の結果から、 MgFe_2O_4 に異種元素として La を添加すると、粒子が微細化し、結晶子成長が抑制された。
2. 未添加及び 10 mol% Al 添加した試料を除き、どのセンサも CO 濃度の増加に伴い抵抗が増加した。
3. MgFe_2O_4 に 5 mol% La を添加すると、CO に対するガス感度が大幅に向上した。さらに、10 mol% まで La を添加すると、未添加の試料よりも 150 °C 低い温度で CO ガスの検出が可能になった。
4. 5 mol% La-added MgFe_2O_4 を用いたセンサ素子では、測定温度 400 °C、乾燥雰囲気において CO ガス濃度を 100 ppm から 500 ppm まで順次増加させると、センサの電気抵抗が減少し、CO 濃度とセンサの抵抗率変化との間に良好な直線性が得られた。

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) 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) Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo, M. Egashira, *Sens. Actuators. B*, **108**, 56–61 (2005).
- 5) A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimanoe, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 777–780 (2016).
- 6) 松嶋茂憲, 小畑賢次, 土居茜, 平野達也, 野末皓平, 北九州工業高等専門学校研究報告 第50号, 53–59 (2017).
- 7) K. Obata, A. Doi, M. Nishibori, K. Shimanoe, T. Suzuki, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 1–6 (2018).
- 8) H. Moriwake, T. Hata, M. Katsumata, M. Takahashi, I. Shimono, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, 541–545 (1999). (in Japanese)
- 9) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Sens. Actuators. B*, **128**, 566–573 (2008).
- 10) H. Fan, T. Zhang, X. Xu, N. Lv, *Sens. Actuators. B*, **153**, 83–88 (2011).
- 11) 桑野博, 久保良弘, 応用物理, **54**, 1218–1226 (1985).
- 12) Y. Wen, C. Zhang, H. He, Y. Yu, Y. Teraoka, *Catal. Today*, **126**, 400–405 (2007).
- 13) 春田正毅, *Sekiyu Gakkaishi*, **37**, 480–491 (1994). (in Japanese)

(2018年11月 5日 受理)