

MgFe_{2-x}La_xO₄ (0.05 ≤ x ≤ 0.2) におけるCOガス検知

小畑 賢次・松嶋 茂憲

CO sensing properties of La-added magnesium ferrite

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Herein, La-added MgFe₂O₄ (MgFe_{2-x}La_xO₃) powders were prepared from a malic acid complex, and CO sensing properties of various sensors were examined in the temperature range of 250 °C–500 °C in dry air. When the atmosphere was changed from dry air to 500 ppm CO in air, the electrical resistance of the sensor increased, except for the sensor containing undoped MgFe₂O₄. Among the studied CO sensors, the MgFe_{1.85}La_{0.15}O₃ sensor exhibited highest CO sensitivity at 300 °C. The CO sensitivity of this sensor was estimated to be 9.8 times higher than that of the sensor prepared from undoped MgFe₂O₄. The gas sensitivity (ΔR) of the MgFe_{1.85}La_{0.15}O₃ sensor showed a linear correlation with the logarithm of the CO concentration in the range of 100–500 ppm at 300 °C.

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

1. 緒言

MgFe₂O₄は、スピネル型構造を有する鉄系複合酸化物である。スピネル型構造ではO²⁻が立方最密充填し、O²⁻によって四面体的に囲まれた位置(Wyckoff 8a または Aサイト)とO²⁻によって八面体的に囲まれた位置(Wyckoff 16a または Bサイト)に金属イオンが位置する¹⁾。AサイトとBサイトにおける金属イオンの配置のされ方によって、正スピネル、逆スピネル、中間スピネルに分類される(Table 1)。MgFe₂O₄は、中間スピネルに分類され、これまでCO酸化触媒²⁾やSO₂ガス吸収剤³⁾等の機能性材料として用いられてきた。また、MgFe₂O₄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⁴⁾。

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である。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を合成することが重要である⁵⁾。筆者らは、異種原子を添加したMgFe₂O₄に注目し、異種原子の添加によるMgFe₂O₄の比表面積の変化を調べてきた。その結果、Si, La, Al等を添加すると、MgFe₂O₄の結晶子成長が抑制され微細なMgFe₂O₄粒子が得られることを見出した⁶⁻⁸⁾。

本研究では、Laを添加したMgFe₂O₄(MgFe_{2-x}La_xO₄)微粒子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

MgFe_{2-x}La_xO₄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=0.05～0.2)。比較のため、参照材料としてLaFeO₃もリンゴ酸錯体法により合成した。攪拌しながら、前駆体水溶液をホットプレート上で脱水、蒸発乾固して前駆体粉体とした。電気炉中で、この粉体を10 °C min⁻¹の速度で加熱し、空気中800 °Cで2時間焼成して酸化物に変換した。得られた酸化物の結晶構造は、粉末X線回折(XRD)測定により調べた。

Table 1 Cation arrangement in spinels.

	A site	B site
Normal	M ²⁺	2 Fe ³⁺
Intermediate	(1-x)M ²⁺ + xFe ³⁺	(2-x) Fe ³⁺ + x M ²⁺
Inverse	Fe ³⁺	Fe ³⁺ + x M ²⁺

(M²⁺: Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cdなど)

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検知原理は、半導体表面に負電荷吸着

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。

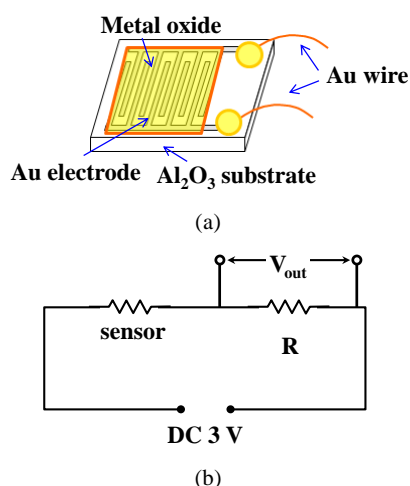


Fig. 1 Schematic illustration of the CO sensor using MgFe_2O_4 -based material (a) and measuring circuit (b).

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300~500 °Cで測定した。センサのガス感度は、空气中(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、空气中 800 °C で 2 時間焼成した $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ と LaFeO_3 に関するXRD パターンを示している。XRD測定から、試料の結晶構造は $x = 0.1$ 以下では $(\text{Mg}_{0.18}\text{Fe}_{0.32})(\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}_{1.18})\text{O}_4$ (PDF: 01-070-8854), $x = 0.15$ では $(\text{Mg}_{0.191}\text{Fe}_{0.809})(\text{Mg}_{0.809}\text{Fe}_{1.191})\text{O}_4$ (PDF: 01-076-2875), $x = 0.2$ では $(\text{Mg}_{0.198}\text{Fe}_{0.802})(\text{Mg}_{0.802}\text{Fe}_{1.198})\text{O}_4$

(PDF: 01-076-2850) と一致した。図中では、各結晶相を A, B, C と称した。この結果から、La の添加量の増大とともに、逆スピネル構造 ($\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$) から正スピネル構造 (AB_2O_4) に僅かに移行していることがわかった。また、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ は、 $x = 0.1$ 以下では不純物相の生成は確認されないが、 $x = 0.15$ 以上では、立方晶系 LaFeO_3 (PDF: 01-075-0541) の生成が確認された。一方、リンゴ酸錯体法から合成した LaFeO_3 (PDF: 01-074-9045) は、斜方晶系結晶構造であった。

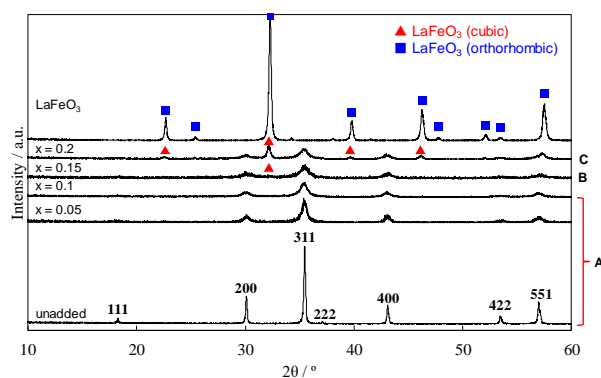


Fig. 2 XRD patterns of $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ powders.

[A: $(\text{Mg}_{0.18}\text{Fe}_{0.32})(\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}_{1.18})\text{O}_4$, B: $(\text{Mg}_{0.191}\text{Fe}_{0.809})(\text{Mg}_{0.809}\text{Fe}_{1.191})\text{O}_4$, C: $(\text{Mg}_{0.198}\text{Fe}_{0.802})(\text{Mg}_{0.802}\text{Fe}_{1.198})\text{O}_4$]

次に、結晶子サイズとLa 添加量との関係を調べた。 La^{3+} のイオン半径 (1.032 Å) は、 Mg^{2+} (4配位: 0.57 Å, 6配位: 0.72 Å) や Fe^{3+} (4配位: 0.49 Å, 6配位: 0.645 Å) よりも非常に大きい⁹⁾、La 添加によって MgFe_2O_4 中に大きな格子歪が導入されることが予想される。このため、Williamson-Hall法を適用して、 MgFe_2O_4 の結晶子サイズと格子歪を同時に見積もった¹⁰⁾。

Fig. 3 には、結晶子サイズとLa の添加量との関係を示している。図中のA ~ C は、Fig. 2 の MgFe_2O_4 の結晶相を示している。この結果から、La を少量添加することで、結晶子成長が著しく抑制されていることがわかる。また、 $0.15 < x < 0.2$ で不純物相として生成する LaFeO_3 の結晶子サイズは 10 ~ 30 nm 程度であり、 LaFeO_3 も微粒子であることがわかる。

La を添加することで、 MgFe_2O_4 結晶格子の不整合を引き起こし、これにより生じた格子歪が結晶子成長を抑制している可能性が考えられる。このことを確認するために、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ における格子歪とLa 添加量との関係を調べた (Fig. 4)。Fig. 4 から、La 添加量の増大に伴って格子歪が増大していることがわかる。この結果は、La を添加することで、 MgFe_2O_4 結晶格子の不整合

を引き起こし、これにより生じた格子歪が結晶子成長を抑制していることを示唆する。

La³⁺ のイオン半径は、Mg²⁺ やFe³⁺ よりも非常に大きい。そのため、La が MgFe₂O₄ 格子中に存在するならば、貴な方向の格子歪が導入されることが予想される。しかしながら、La を添加すると格子歪は卑な方向に増大した。La³⁺ は、6 ~ 12 配位をとるため6配位サイトに位置すると考えられる。Fig. 2 のXRD測定の結果では、Mg²⁺ は6配位サイトから4配位サイトに拡散していた。このことを考慮すると、6配位サイトのMg²⁺ が、4配位サイトに拡散する際にイオン半径が減少したため、格子歪が卑な方向に増大したと考えられる。

Fig. 5 には、精密化した格子定数から見積もった格子体積を示している。格子体積の変化は、格子歪の挙動と対応していた。

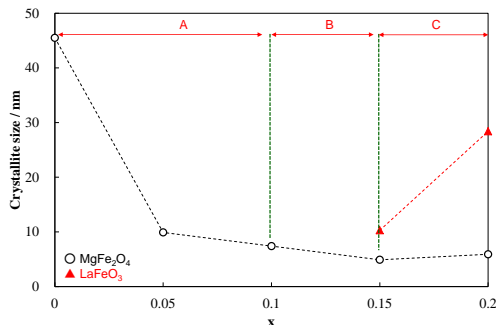


Fig. 3 Crystallite size of MgFe_{2-x}La_xO₄ and LaFeO₃ powders.

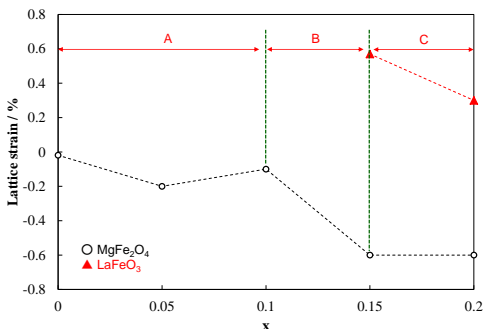


Fig. 4 Lattice strain of MgFe_{2-x}La_xO₄ and LaFeO₃ powders.

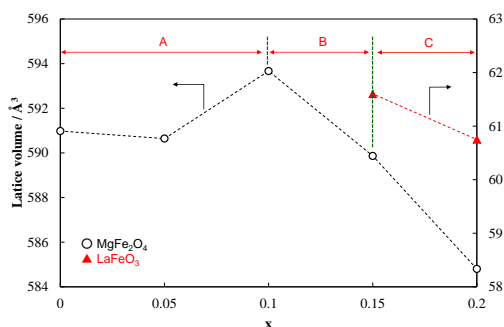


Fig. 5 Lattice volume of MgFe_{2-x}La_xO₄ and LaFeO₃ powders.

3.2 ガス検知特性

最初に、CO ガス濃度変化に対するMgFe_{2-x}La_xO₄の電気抵抗値の変化を調べるために測定可能な温度領域を調べた。

Fig. 6 には、センサ素子の電気抵抗と測定温度との関係を示している。Fig. 6 に示すように、La 添加量の増加とともに、センサ素子の電気抵抗値が減少した。MgFe₂O₄ は高抵抗なn型半導体であり⁴⁾、LaFeO₃ は低抵抗なp型半導体であることが知られている¹¹⁾。後述するように、La 添加量が増大するとMgFe₂O₄相とともにLaFeO₃相が生成することから、La添加量が増大するとホール（正孔）濃度が増大して、センサ素子の電気抵抗が低下したことが示唆される。Fig. 6の結果から、CO検知特性を評価するためには400 ~ 500 °Cが適当と思われる。

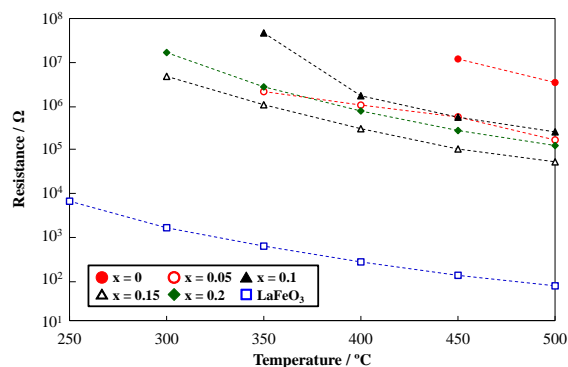


Fig. 6 Operating temperature dependence of the electric resistance of the MgFe_{2-x}La_xO₄ and LaFeO₃ powders in dry air.

Fig. 7 には、センサ素子の CO に対する応答曲線を示している。CO 検知は、濃度範囲：0 ~ 500 ppm, 測定温度：300 ~ 500 °C, 乾燥空气中で評価した。La未添加のMgFe₂O₄ (x = 0) では、合成空気 (air) から500 ppm COガス雰囲気へ切り替えると、センサ素子の電気抵抗が減少した。500 ppm COからair に切り替えると、測定開始時まで電気抵抗値が復帰し、本センサ素子はCOに対して可逆的な応答を示すことがわかった。一方、La を添加した MgFe₂O₄ (x = 0.05 ~ 0.2) では、air から500 ppm CO雰囲気へ切り替えると、センサの電気抵抗が増加した。なお、MgFe_{2-x}La_xO₄ においても、可逆的なCO応答が確認された。

Fig. 8 には、MgFe_{2-x}La_xO₄を用いて作製したセンサ素子の CO 感度と測定温度との関係を示している。Fig. 8 (a) に示すように、未添加の試料の場合を除けば、いずれのセンサでも CO 濃度が増加するにつれて電気抵抗が増加した。La を添加すると、未添加の場合よりもガス感度が向上するだけでなく、150°C程度低温

で CO ガス検知が可能になった。**Fig. 8 (b)** では、CO 濃度変化に対するガス感度 (ΔR) を比較している。この図に示すように、 $\text{MgFe}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_4$ において、CO に対するガス感度が大幅に向上した。 $x=0.15$ におけるガス感度向上の要因については、後述する。

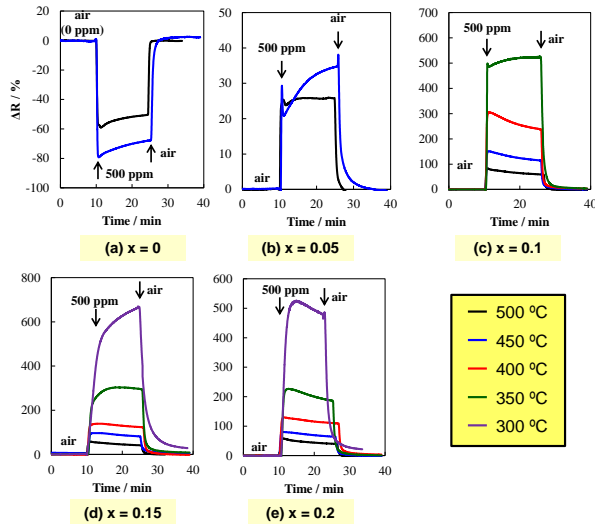


Fig. 7 Transient responses to the changes in CO concentration for $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ powder at various temperatures in dry air.

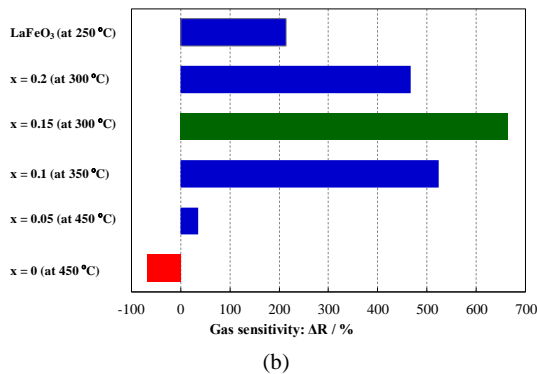
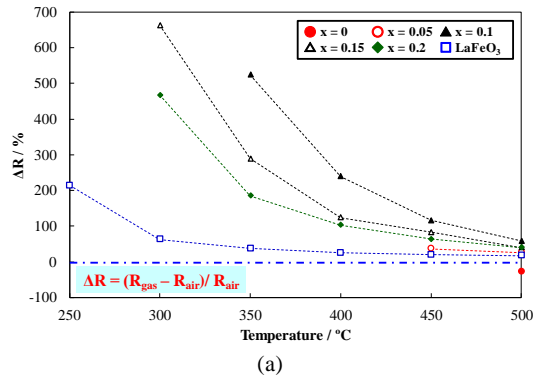


Fig. 8 CO gas sensitivity of the $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ and LaFeO_3 powders on 500 ppm CO.

Fig. 9 には、 $\text{MgFe}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_4$ で作製したセンサ素子を用いて CO 濃度を段階的に変化させたときの応答曲線を示している。CO 濃度範囲は 0 ~ 500 ppm, 測定温度 400 °C とし、乾燥雰囲気中で評価した。**Fig. 9 (a)** に示すように、CO ガス濃度を 100 ppm から順次増加させていくと、センサの電気抵抗値が増大した。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 であった。500 ppm CO から air に測定雰囲気を切り替えると、測定開始時の電気抵抗値まで速やかに変化した。**Fig. 9 (b)** に示すように、100 ppm から 500 ppm の CO 濃度範囲において、CO 濃度の対数とセンサの電気抵抗率変化 (ΔR) との間に、良好な直線関係が認められた。

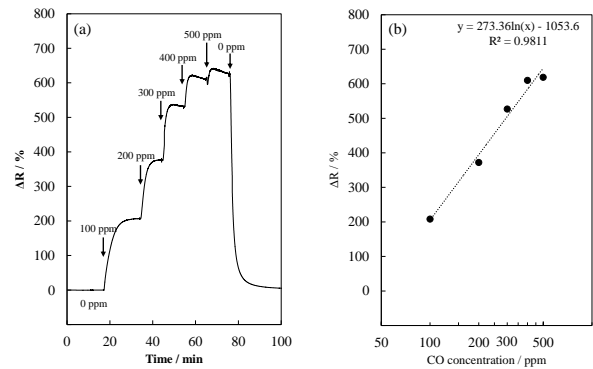
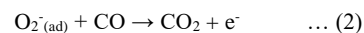


Fig. 9 Transient response (a) and CO gas sensitivity (b) to stepwise changes in CO concentration for $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x=0.15$) powder at 300 °C in dry.

3.3 ガス検知メカニズム

ここでは、 $\text{MgFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ を用いたセンサ素子における CO 検知機構について考察する。 MgFe_2O_4 は n 型半導体であるので、その表面に負電荷吸着した酸素 ($\text{O}_2^{\text{(ad)}}$) が CO と反応して消費されると吸着酸素が捕獲していた電子が半導体側に移動するので、センサ素子の電気抵抗は空気中よりも CO 中において低いと考えられる。これは、反応式 (1) と (2) に示される¹²⁾。



MgFe_2O_4 表面の吸着酸素が CO ガス検知に関与していることを確認するため、センサ素子の電気抵抗と酸素濃度との関係を調べた。**Fig. 10** にその結果を示す。**Fig. 10 (a)** に示すように、 MgFe_2O_4 では O_2 濃度が増加するにつれて電

気抵抗が増大した。この結果は、 $MgFe_2O_4$ 表面における負電荷吸着した酸素量ぞうかにより伝導電子濃度が減少し、電気抵抗が増大したことを示唆する。これに対して、**Fig. 10 (b)** に示すように、 $MgFe_{2-x}La_xO_4$ では O_2 濃度が増大すると電気抵抗が減少した。この挙動は、p型半導体に関して期待されるように、吸着酸素量が増加すると伝導電子濃度が減少、換言すれば、p型半導体の多数キャリアであるホール濃度が増加する。La を添加することによって、 $MgFe_2O_4$ がp型半導体と類似した挙動をするため、電気抵抗が減少したと考えられる。この場合、還元性ガスであるCOの濃度が増加すると、反応式 (2) が進行して、センサの電気抵抗が増大することが期待される。測定温度で比較すると、高温よりも低温の方が O_2 濃度変化に対する電気抵抗変化率 (ΔR の傾き) が大きいので、低温の方が 高いCO ガス感度が得られると考えられる。

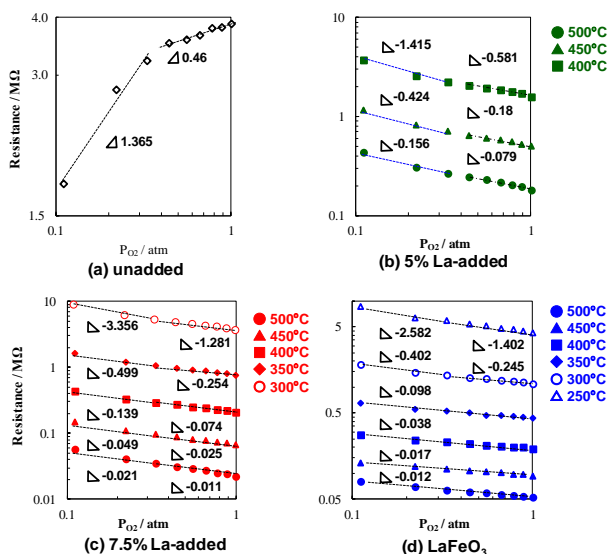


Fig. 10 O_2 concentration dependence of the $MgFe_{2-x}La_xO_4$ and $LaFeO_3$ powders in dry air.

Fig. 11 には、 $MgFe_{2-x}La_xO_4$ におけるCO ガス検知メカニズムの模式図を示している。 $MgFe_2O_4$ にLaを添加することで、 $MgFe_2O_4$ 表面にXRD測定では確認が困難な $LaFeO_3$ 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¹³⁾。 $MgFe_{2-x}La_xO_4$ の場合、この注入キャリアを電気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考えられる。XRD測定の結果から、 $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ ($x=0.15$) における結晶子サイズは、 $MgFe_2O_4$ は4.9 nm、 $LaFeO_3$ は10.3 nm と見積もられた。微細なナノ粒子を用いてヘテロ接合を実現したため、非常に高感度なCOセンサを開発できたと考えられる。

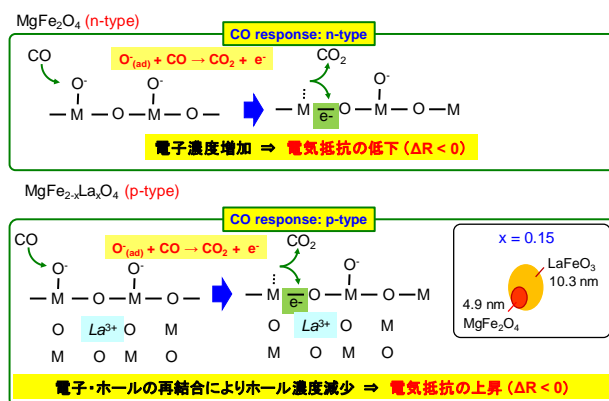


Fig. 11 Schematic mechanism of CO sensing for $MgFe_{2-x}La_xO_4$ powder in dry.

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

1. XRD 測定から、異種元素としてLaを $MgFe_2O_4$ に添加すると、結晶格子の歪を引き起こし、結晶子成長が抑制されてナノ粒子が得られることがわかった。
2. 未添加の試料 (unadded $MgFe_2O_4$) では、450 及び 500 °C において、CO ガス濃度が増大するとセンサ素子の電気抵抗値が増大した。
3. $MgFe_{2-x}La_xO_4$ では、測定温度 300 ~ 500 °C において、CO ガス濃度が増大するとセンサ素子の電気抵抗値が減少した。
4. $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ ($x=0.15$) において、300 °C におけるガス感度 (ΔR) が向上し、未添加の試料と比較して 9.8 倍になった。また、 $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ の ΔR は、CO 濃度の対数と良好な直線関係にあることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費JP16K06782及びJP19K05067の助成を受けて実施した。

<参考文献>

- 1) E. J. W. Verwey, F. D. Boer, J. H. V. Santen, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1091-1092 (1948).
- 2) C.-J. Jia, Y. Liu, M. Schwickardi, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, W. Schmidt, F. Schüth, *Appl. Catal., A General*, **386**, 94-100 (2010).
- 3) L. Zhao, X. Li, Q. Zhao, Z. Qu, D. Yuan, S. Liu, X. Hu, G. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 704-709 (2010).
- 4) H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319-2324 (2008).
- 5) Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo, M. Egashira, *Sens. Actuators. B*, **108**, 56-61 (2005).
- 6) A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimanoe, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 777-780 (2016).
- 7) 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).
- 8) K. Obata, A. Doi, M. Nishibori, K. Shimanoe, T. Suzuki, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 1-6 (2018).
- 9) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
- 10) G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 - 31 (1953).
- 11) E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, K. Watanabe, *Sens. Actuators. B*, **24-25**, 661-664 (1995).
- 12) N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Sens. Actuators. B*, **128**, 566-573 (2008).
- 13) 桑野博, 久保良弘, 応用物理, **54**, 1218-1226 (1985).

(2019年11月 5日 受理)