

チタン酸塩を用いた半導体センサの高温における NO_x 検知特性

山浦, 弘之
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

玉置, 純
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

三浦, 則雄
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

山添, 昇
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17382>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 17 (3), pp.341-346, 1995-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

チタン酸塩を用いた半導体センサの 高温におけるNO_x検知特性

山 浦 弘 之*・玉 置 純**
三 浦 則 雄**・山 添 昇**
(平成7年8月31日 受理)

NO_x Sensing Properties of Metal Titanate Based Semiconductor Sensor at Elevated Temperature

Hiroyuki YAMAURA*, Jun TAMAKI**
Norio MIURA** and Noboru YAMAZOE**

A series of metal titanates was examined for their NO_x sensing properties at elevated temperatures of 500-600°C. As a result, BaTiO₃ and SrTiO₃ sensors were found to be rather sensitive to NO and/or NO₂ existing in air at 600 and 500°C, respectively, together with practically acceptable response and recovery rates. At these temperatures, both sensors exhibited almost linear sensitivity-NO_x concentration correlations in the concentration range of 5-100ppm. The electrical resistance of SrTiO₃ sensor at 500°C was almost independent of oxygen concentration in the range of 3-15% and scarcely affected by interfering gases such as CO₂, H₂, and C₃H₈. The NO_x sensing mechanism of this element was briefly discussed.

1. 緒 言

自動車エンジンやボイラなどの燃焼機関から排出される窒素酸化物 (NO_x: NO, NO₂) は、酸性雨や光化学スモッグなどの原因となるばかりでなく、人間の呼吸器官や神経系へも悪影響を及ぼす大気環境汚染物質の一つである。そのため、最近では大気中への NO_x の排出基準はかなり強化されており、これをクリアするためには、各燃焼装置ごとについての簡便で精度の良い NO_x 濃度の計測が必要になりつつある。従来、燃焼排ガス中や大気中における NO_x 濃度の測定には、化学発光法や赤外線吸収法などにもとづく分析装置が用いられてきた。しかし、これらでは測定精度は高いものの、煩雑な前処理を必要とするし、装置が高価で大型であるといった難点を有する。そのため、NO_x 濃度の多点計測やリアルタイム計測に適しているとは必ずしも言えない。したがって、これらの分析装置にとって代わり得る小型で安価な全固体型 NO_x センサが開発されれば、大気環境中の NO_x 濃度の動態計測

や、燃焼装置あるいは脱硝装置のフィードバック制御が可能となり、NO_x 濃度分布の把握や全体的な NO_x 排出量の低減につながると考えられる。特に、高温 (500~600°C) で動作可能な排ガス用 NO_x センサが開発されれば煙道中に直装できるため、その用途は大幅に拡大すると思われる。

このような高温型 NO_x センサに使える検知材料として第一に候補に挙げられるのは、高温での熱的、化学的安定性に比較的優れた酸化物半導体である。これまでに、In³⁺ をドーブした TiO₂¹⁾ や WO₃系²⁾ が比較的高温でも NO_x 感度を有する素子として知られている。特に前者は、煙道用 NO_x センサとして一部実用化されている。このほか、高温で NO_x 検知が可能な半導体センサとしては、BaO₂³⁾ や BaCO₃⁴⁾ などの単独系や、LaFeO₃⁵⁾、BaWO₄-BaCO₃⁶⁾、Sc₂O₃-CuO⁷⁾ などのような複合系を用いたセンサなどが報告されている。半導体センサ以外では、固体電解質と補助相を組み合わせたもの^{8), 9)} や静電容量タイプの NO_x センサ¹⁰⁾ なども報告されている。

本研究では、高温での熱的安定性が単独酸化物よりも優れていると思われる複合酸化物に注目して探索を

*材料開発工学専攻修士課程
**材料開発工学専攻

Table 1 Starting material, calcination temperature and calcination time of the titanates

Titanate	Starting material	Temp./°C	Time/h
Mg ₂ TiO ₄	(MgCO ₃) ₄ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	1100	4
CaTiO ₃	CaCO ₃	1100	4
SrTiO ₃	SrCO ₃	1100	5
BaTiO ₃	BaCO ₃	1100	5
Zn ₂ TiO ₄	ZnCO ₃	1100	4
CdTiO ₃	CdCO ₃	700	72

進めた結果、チタン酸塩系がNO_xに対して高温でも比較的良好な応答特性を示すことを見出した。ここでは、特に特性の良かったSrTiO₃およびBaTiO₃素子のNO_x検知特性や応答機構について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

各種チタン酸塩粉末は、金属炭酸塩と酸化チタンを出発原料として固相法により調製した。すなわち、市販のTiO₂粉末と炭酸塩粉末を当モルずつ混合し、ペレット状に加圧成形した後、空気中で焼成した。得られた試料はボールミルにより微粉化した。Table 1には用いた各炭酸塩、焼成温度および焼成時間をまとめて示した。粉末X線回折分析により、これらの調製した試料はいずれも各チタン酸塩単相で構成されていることを確かめた。ただし、Mg系とZn系についてはペロブスカイト型酸化物ではなく、それぞれMg₂TiO₄およびZn₂TiO₄のスピンル型酸化物で構成されていることがわかった。

2.2 センサ素子作製および特性評価

得られたチタン酸塩粉末を蒸留水で混練してペースト状にしたものを、電極として2本のPt線を3mm間隔で巻きつけたアルミナ管上に塗布した。これを室温で乾燥後、空気流通下で700°C、4時間焼結することにより、通常の焼結体型半導体センサ素子を作製した。

センサ素子のNO_x検知特性は、合成乾燥空気中および被検ガス中での素子抵抗（それぞれR_aおよびR_gとする）を500~600°Cの温度範囲で測定することにより評価した。ガス感度(S)は、素子抵抗の比(R_a/R_g)で表した。被検ガスには、NO(1000ppm, N₂希釈)およびNO₂(200ppm, 空気希釈)を合成乾燥空気お

Table 2 Sensitivities of various metal titanate-based sensors to 100 ppm NO and 100 ppm NO₂ in air at 500°C

Titanate	Sensitivity	
	NO	NO ₂
TiO ₂	1.4	2.1
Mg ₂ TiO ₄	1.1	1.1
CaTiO ₃	2.2	4.7
SrTiO ₃	5.3	5.8
BaTiO ₃	3.7	14.4
Zn ₂ TiO ₄	1.2	1.2
CdTiO ₃	1.2	1.7

よび酸素で希釈した5~100ppmの濃度範囲のNOおよびNO₂ガス(空気バランス)を用いた。また、妨害ガスとして、CO₂(3%), H₂(200ppm), およびC₃H₆(500ppm)をとりあげ、これらに対する応答についても調べた。

3. 結果および考察

3.1 各種チタン酸塩素子の高温におけるNO_x検知特性

Table 2には、TiO₂単独および種々のチタン酸塩を用いた素子の500°Cにおける100ppm NOおよび100ppm NO₂に対する感度を示した。いずれの場合もNO_xに接触すると素子抵抗は減少する方向に反応し、500~600°Cで可逆的な応答が得られた。TiO₂単独素子やMg, Zn, あるいはCdを含むチタン酸塩については、500°CでのNO_x感度は2以下であった。一方、SrTiO₃とBaTiO₃素子の場合にはNOとNO₂のいずれに対しても比較的高い感度を示し、特にBaTiO₃のNO₂感度は14.4とかなり高いことがわかった。そこで以下では、これらの両チタン酸塩を用いた素子について、より詳しい検討を行った。

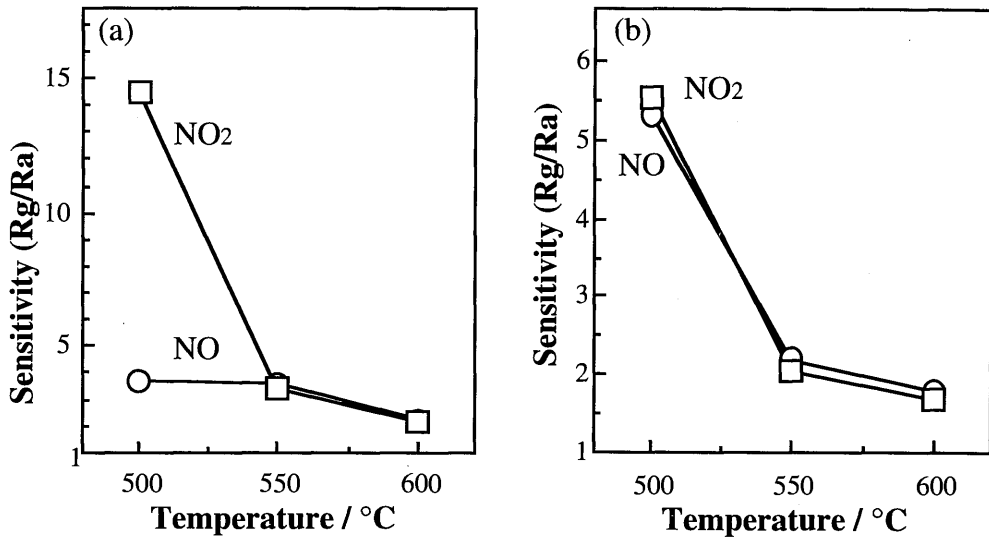


Fig. 1 Temperature dependence of sensitivities of BaTiO₃ element (a) and SrTiO₃ element (b). (○) 100 ppm NO, (□) 100 ppm NO₂)

3.2 BaTiO₃ および SrTiO₃ 素子の応答特性

Fig. 1 には、BaTiO₃ および SrTiO₃ の両素子についての 100ppm NO および 100ppm NO₂ に対する感度の温度依存性を示した。BaTiO₃ 素子においては、500°C で NO₂ に対してより高い感度を示したが、550°C で急減して NO と同程度の感度となり、600°C ではさらにやや低下した。この素子の応答・回復速度は 500°C ではかなり小さかったが、温度上昇とともに改善された。したがって感度および応答速度の点からすると、本素子の最適動作温度は 600°C と判断される。一方、SrTiO₃ 素子については、500~600°C では両ガスに対して同程度の感度を示した。500°C での感度は 5.5 であったが、温度上昇とともに減少し、600°C では感度は 1.8 まで低下した。ただし、本素子では 500°C でも応答・回復特性はかなり良好であったため、最適動作温度は 500°C とした。

BaTiO₃ 素子の 600°C における 100ppm NO および 100ppm NO₂ に対する応答曲線を Fig. 2 に示した。この温度では 100ppm の NO および NO₂ のいずれに対しても感度は約 2 であったが、90% 応答時間は 40 秒、90% 回復時間は 6 分と比較的良好であった。同様に SrTiO₃ 素子の 500°C における 100ppm NO および 100ppm NO₂ に対する応答曲線を Fig. 3 に示した。感度はいずれも約 5 であり、応答・回復特性もかなり良

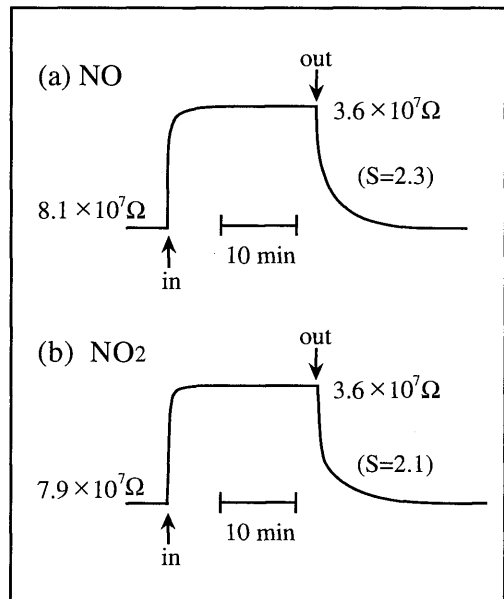


Fig. 2 Response transients of BaTiO₃ element to 100 ppm NO (a) and 100 ppm NO₂ (b) at 600°C.

好であることがわかる。また、両素子とも空気中での素子抵抗は $10^9 \Omega$ 以下であり、実用的な測定回路を組む場合も問題はほとんどないと考えられる。

Fig. 4 には、両素子の最適作動温度における NO_x 感度の濃度依存性を示した。両素子とも NO, NO₂ に対する感度はほぼ等しく、5~100ppm の濃度範囲に

おいてほぼ直線性が得られている。このことから、両素子とも、比較的精度良くトータルの NO_x 量の測定が可能になることがわかる。

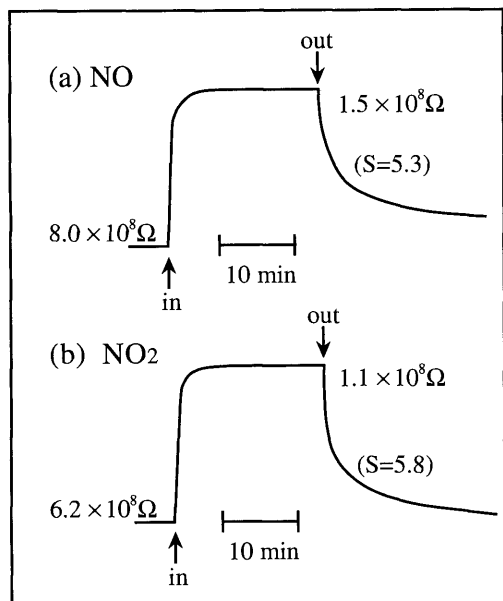


Fig. 3 Response transients of SrTiO₃ element to 100 ppm NO (a) and 100 ppm NO₂ (b) at 500°C.

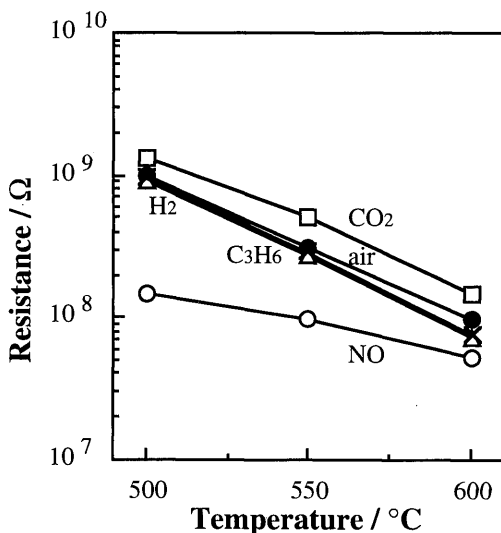


Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistance of the SrTiO₃ element to interfering gases, such as CO₂, H₂, C₃H₆. (● air, ○ 100 ppm NO, □ 3% CO₂, △ 200ppm H₂, × 500 ppm C₃H₆)

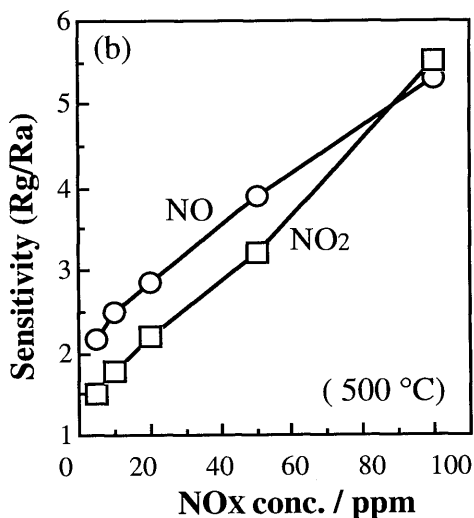
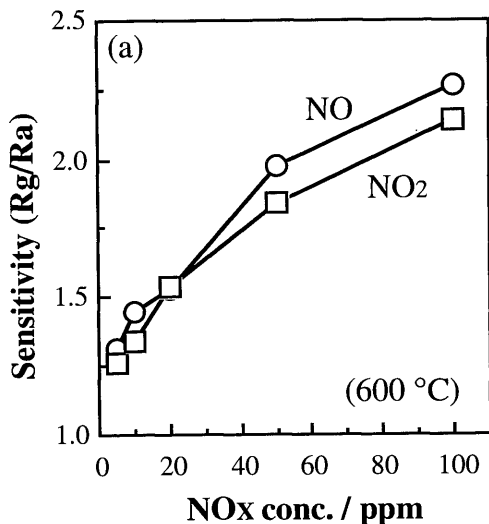


Fig. 4 Sensitivities of BaTiO₃ element (a) and SrTiO₃ element (b) as a function of NO_x concentration. (○ 100 ppm NO, □ 100 ppm NO₂)

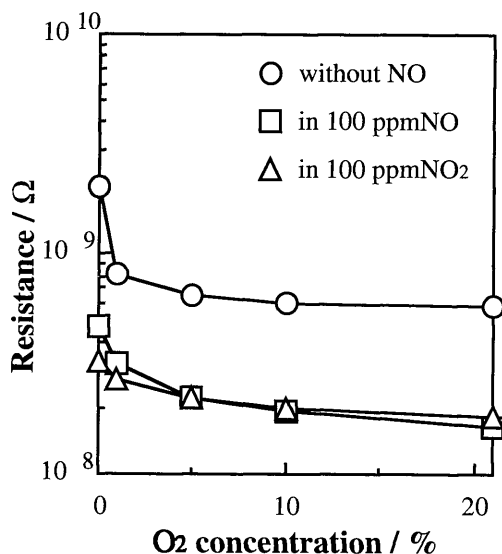


Fig. 6 Electrical resistance of SrTiO₃ element under the atmosphere with or without NO_x at 500°C as a function of oxygen concentration.

つぎに SrTiO₃ 素子について、種々のガス雰囲気下での素子抵抗の温度依存性を Fig. 5 に示した。100ppm NO に対する大きな抵抗値の減少と比較して、200ppm H₂ や 500ppm C₃H₆ (いずれも空気希釈) に対する変化は非常に小さい。3% CO₂ (空気希釈) 中では空气中に比べてやや抵抗が高くなったが、その変化幅は小さいことがわかる。したがって、これらのガスの NO 検知特性に及ぼす妨害効果は小さいと考えられる。

3.3 SrTiO₃ 素子の NO_x 検知機構

SrTiO₃ 素子の NO_x 応答機構に関する知見を得るため、種々の雰囲気中での素子抵抗の酸素濃度依存性を調べた。その結果、Fig. 6 に示すように NO_x の存在しない N₂-O₂ 混合ガス中では、O₂ が 1% 共存すると N₂ 中よりも抵抗値は減少したが、それ以上 O₂ 濃度が増加しても抵抗値はあまり変化しなかった。一方、N₂ 中に NO_x が共存すると、それだけで抵抗値は大きく減少したが、さらに O₂ も共存すると抵抗値はより減少した。ただし NO_x の有無に関わらず、酸素濃度が 3~15% の範囲 (通常の燃焼排ガス中の酸素濃度範囲) では素子抵抗の変化は比較的小さいため、実用的には相当有利である。さらに特徴的なことは、低酸素濃度領域 (1% 以下) においては、NO₂ 中の抵抗値は NO

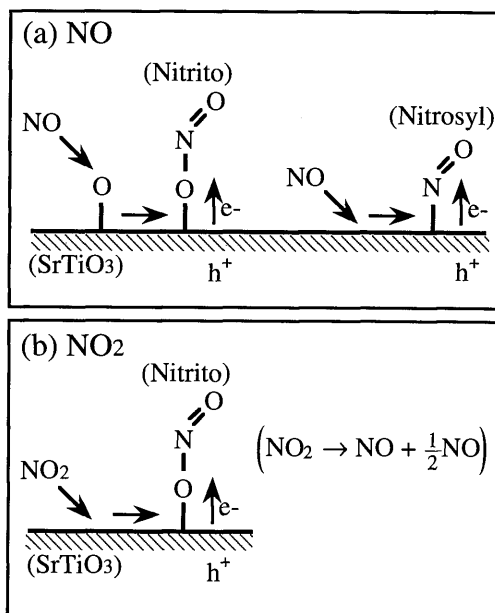


Fig. 7 Model of NO_x sensing mechanism for SrTiO₃ element.

中よりもやや低い、5%以上の酸素濃度では両ガス中での抵抗値がほぼ一致することである。

以上の結果にもつぎ、本素子の NO_x 検知機構を次のように考えた。すなわち、SrTiO₃ は、酸素および NO_x が接触すると抵抗が減少することから、p型半導性を示すと思われる。この際、酸素および NO_x は表面に負電荷吸着して、バルクの正孔濃度を増加させていると考えられる。また、N₂中においても NO_x 感度は約 5 を示すため、特に NO は N₂ 中においても SrTiO₃ 表面に直接吸着されることがわかる。これらのことをモデル図で表したのが Fig. 7 である。まず、NO 検知においては、吸着酸素が存在するときは NO はその上に吸着してニトリト型の負電荷吸着種を形成する。吸着酸素が存在しないときも NO は同様なニトロシル型で負電荷吸着することができ、素子抵抗を減少させると考えられる。一方、NO₂ は吸着酸素の有無にかかわらずニトリト型吸着種を形成すると考えられる。ただし、実際には NO₂ に対しても酸素濃度依存性があること、および 500°C での NO₂ の NO への平衡転化率が約 80% であることを考え合わせると、NO₂ においてはその大部分が NO に分解され、それが素子上に吸着することにより検知されているものと

考えられる。したがって、このようなNOへの分解が原因で本素子の高温でのNO、NO₂感度がほぼ等しいと考えられる。

4. 結 論

酸化物半導体を用いた高性能な高温型NO_xセンサの開発を目指し、複合酸化物であるチタン酸塩に着目してセンサ材料の探索を行った。その結果、検討した6種類のチタン酸塩の中で、BaTiO₃およびSrTiO₃がそれぞれ600℃および500℃の高温で比較的良好なNO_x検知特性を示すことがわかった。また、これらの素子ではNOおよびNO₂に対する感度がほぼ等しく、トータルNO_x量の測定が可能である。SrTiO₃素子のNO_x検知機構に関する知見を得るため、種々のNO_x雰囲気中での素子抵抗の酸素濃度依存性を調べた。この結果にもとづき、SrTiO₃表面にNO_xが負電荷吸着してバルクの正孔濃度を増加させることによりNO_x感度が得られるという応答モデルを提案した。

謝 辞

本研究の一部は、九州大学大学院総合理工学研究科

奨励研究費および文部省科学研究費により行った。

参 考 文 献

- 1) K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara, and T. Takeuchi, *Sensors and Actuators B*, **20**, 111 (1993).
- 2) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.* 1611 (1991).
- 3) T. Fujii, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Proc. of the 18th Chem. Sensor Symp.*, p. 9 (1994).
- 4) K. Fujimori, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Proc. of the 19th Chem. Sensor Symp.*, p. 25 (1994).
- 5) E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, and K. Watanabe, *Technical Digest of 5th Int. Meeting on Chem. Sensors*, p. 875 (1994).
- 6) J. Tamaki, T. Fujii, K. Fujimori, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **25**, 396 (1995).
- 7) N. Imanaka, S. Banno, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 319 (1994).
- 8) N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387 (1993).
- 9) H. Kurosawa, Y. Yan, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1733 (1994).
- 10) T. Ishihara, S. Sato, and Y. Takita, *Sensors and Actuators B*, **25**, 392 (1995).