九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

高選択的一酸化炭素検知のための半導体センサの表面装飾法に関する研究

山浦, 弘之
九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻

https://doi.org/10.11501/3147892

出版情報：九州大学, 1998, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

高選択的一酸化炭素検知のための半導体センサの表面修飾法に関する研究

山浦弘之

高選択的一酸化炭素検知のための半導体センサの表面修飾法に関する研究

平成10年10月

山浦弘之

目次

第1章　序論
1.1　緒言　1
1.2　COの性質
1.2.1　一般的性質　2
1.2.2　COの吸着と反応性　2
1.2.3　CO検出法　5
1.3　COセンサ
1.3.1　燃焼排ガス用COセンサ　5
1.3.2　COセンサの既往の研究　6
1.4　半導体ガスセンサ
1.4.1　半導体ガスセンサの概要　7
1.4.2　検出原理　8
1.4.3　選択性の改善　9
1.4.4　半導体COセンサの現状　12
1.5　本研究の目的　13
1.6　本論文の概要　13
参考文献

第2章　CO検知に優れた金属酸化物半導体の探索
2.1　緒言　20
2.2　実験
2.2.1　酸化物試料の調製　20
2.2.2　含浸法による第二成分添加　20
2.2.3　センサ特性測定　22
2.3　単独酸化物によるCO検知特性　24
2.4　In_2O_3における第二成分添加によるCO選択性の改善　27
2.5　Rb添加In_2O_3素子のCO応答特性　27
2.6　Rb添加In_2O_3素子の他ガスに対する応答　29
2.7　本章のまとめ　30
参考文献

第3章　In_2O_3系素子のCO検知特性に及ぼすアルカリ金属の添加効果
3.1　緒言　32
3.2　実験
3.2.1　酸化活性測定　32
3.2.2　TPD測定　32
3.2.3　XPS測定　34
3.3　アルカリ金属を添加したIn_2O_3素子のの選択的CO検知機構
3.3.1　XRDによるRbの存在状態の観察　34
3.3.2　アルカリ金属炭酸塩混合素子のCO検知特性　34
3.3.3　In_2O_3系試料の触媒活性　36
3.3.4　In_2O_3および$Rb\text{-}In_2O_3$試料のCO吸脱着挙動　38
3.3.5　$Rb\text{-}In_2O_3$間の電子的相互作用　39
3.4　本章のまとめ　40
参考文献

第4章　In_2O_3系素子のCO検知特性に及ぼす遷移金属酸化物の添加効果
4.1　緒言　43
4.2　実験
4.2.1　センサ材料の調製　43
4.2.2　センサ素子の作製および特性評価法　44
4.2.3　検知材料の酸化活性測定　45
4.2.4　TPD測定　45
4.2.5　XPS測定　45
4.2.6　TEM観察
4.3　遷移金属酸化物を添加したIn_2O_3素子のCO検知特性　46
4.4　Co添加方法の検討　47
4.5　CO検知特性に対する貴金属の添加効果　48
4.6　CO酸化活性とCO検知特性との相関　50
4.7　CoおよびAuを添加したIn_2O_3試料のCO吸脱着挙動　52
4.8　CoおよびAuを添加したIn_2O_3試料間の電子的相互作用　54
4.9　検知機構　55
4.10　本章のまとめ　57
参考文献

第5章　COセンサの実用性の検討
5.1　緒言　59
5.2　実験
5.2.1　基板の作製　59
5.2.2　センサ素子の作製および特性評価法　59
5.3　CO検知特性に及ぼす電極の影響　60
5.4　バインダーの添加　61
5.5　厚膜型素子のCO検知特性　62
5.6　厚膜型素子の長期安定性の検討　63
5.7　本章のまとめ　65
参考文献

第6章　Co添加によりCO選択性を改善したSnO_2素子
6.1　緒言　66
6.2　実験
6.2.1　試料調製　66
6.2.2　センサ素子作製および特性評価　67
6.3　SnO_2、ZnO、Fe_2O_3素子のCo添加効果
6.3.1　Co添加SnO_2素子のセンサ特性　67
6.3.2　Co添加ZnO素子のセンサ特性　67
6.3.3　Co添加Fe_2O_3素子のセンサ特性　68
6.4　Co添加SnO_2素子の長期安定性　70
6.5　Co添加SnO_2素子のCO検知特性　71
6.6　本章のまとめ　73
参考文献

第7章　総括　74

第1章　序論

1.1　緒言

高度の技術が発達した今日であるが、一酸化炭素(CO)による中毒事故が、毎年、発生している。一般では、密閉性の高い部屋や換気が十分でない部屋で石油ファンヒーター、ガス湯沸かし器、ガス給湯器などを使用して一酸化炭素中毒になる例が多い。また、キャンプ等でテントや車の中で木炭や練炭を使い、一酸化炭素中毒になる例もある。他にも、防火水槽等の工事で、水槽内に立ち入って練炭の不完全燃焼により発生した一酸化炭素を吸入して中毒を起こす場合が少なくない。一酸化炭素の発生源としては、製鉄所などの一酸化炭素を含む高炉ガスをはじめ、自動車等の内燃機間の排ガス、暖房や炊事用機器（ガス・石油・練炭・木炭・石炭類）など多種にわたる。炭鉱での炭塵爆発やホテル火災などの際にも、死亡者の主な死因は爆発や炎ではなく、発生した煙の一酸化炭素であることが少なくない。過去の大事故としては、世界最大の中毒事故がイタリアの蒸気機関車の煙によるもので、死者は500人を越えている。また、戦後最大の国内炭鉱惨事である三井三池炭鉱炭塵爆発でも多数のCO中毒による死者や患者が発生している。一酸化炭素はこのように恐ろしい有害ガスであるが、現在はこのようなケースはほとんどなくなっている。また、自動車に関しては、70年代後半から排ガスの国内排出規制が強化され、現在では、未規制時の10分の1程度に減少している。

最近では、居住環境の快適化の需要から、タバコの煙や室内空気汚染物を検知して室内を自動換気し、室内空気を正常に保つことが考えられている[1]。また、車外にCOセンサ、NOxセンサをとりつけて、車内空気を正常に保つオートダンパーに利用する研究[2]も行われている。室内には、表1.1に示したような様々な環境汚染ガスが発生する[3]。この表に示してある各種ガスの中でCOは、各種燃焼器等の不完全燃焼などにより大量に発生し、無色、無臭であるため気付かないうちに吸い込んでしまうことが多く、死亡事故となる確率が高い。このような、事故を防ぐために、人間にかわってCOを検知するための装置が必要となる。このうち特に小型で安価な装置の必要性が有る場合には、化学センサの一種である半導体ガスセンサを用いる試みがなされている。すでに、不完全燃焼で発生したCOを対象とする半導体ガスセンサを用いたCO警報器等も市販されている。

本章では、COの性質および本研究で用いた半導体ガスセンサの検知機構などについて述べ、既往のCOセンサに関する研究について記した。そして最後に本研究の目的と概要について述べる。

1.2 COの性質

1.2.1 一般的性質

COは無色、無臭の有毒気体である。人体の中に吸収されたCOは、血液中のヘモグロビン(Hb)と結合してカルボニルヘモグロビンとなり酸素のHbに対する結合力に比べ約210倍と強く、Hbの酸素交換機能を阻害し人体の組織内酸素欠乏を起こす。その結果、表1.2で示したような症状を示す。現在、日本の法律で定められているCOの許容値を室内および大気中についてそれぞれ表1.3、表1.4に示した[3)]。

1.2.2 COの吸着と反応性[4-5)]

COは、非常に安定な分子であって吸着のモデルとして昔から現在もよく調べられている。金属表面でのCO吸着構造を図1.1に示した。COの分子軌道は、3σと二重に縮退した1πとから三重結合を形成している。結合性軌道はその他にCおよびOにそれぞれ局在している5σと4σおよび反結合性の空の軌道2π*とから成り立っている。図1.2に金属表面上の吸着COの分子軌道の模式図を示した。このように金属との吸着では供与σ結合と逆供与π結合が加わり安定に吸着する。一方、金属酸化物表面との吸着では、COと金属イオンとのσ結合がほとんどでありπ結合の寄与はないのでCOは電子を酸化物へ放出するのでn型半導体の場合は抵抗が減少する。COの酸化物表面での反応機構は二つの機構に大別することができる。一つは、COが酸化物表面に吸着し、COとして脱離する可逆的変化によるものである[6)]。別の機構は、COがCO_2に酸化されて脱離する不可逆吸着によるものである。これらは同時に起こる場合もあり、吸着する固体の温度や触媒作用などが可逆か不可逆かに関係している。SnO_2表面でのCOの反応の過程は、赤外線吸収やメスバウア効果などの実験から、図1.3に示すような過程となることがThorntonらにより調べられている[7)]。まず、SnO_2表面に接近したCOはSnO_2表面の吸着酸素とのレドックス機構

表1.1 室内における主な環境汚染ガス

名称	化学式	害
一酸化炭素	CO	人体に対し有毒である。
亜硫酸ガス	SO_2	人体に害を与え、喘息の原因となる。また、酸性雨の原因でもある。
窒素酸化物	NOx	酸性雨、光化学スモッグの原因となるばかりでなく、人体へも悪影響を及ぼす。
オゾン	O_3	特異臭があり、気管や肺に刺激を与える。
炭酸ガス	CO_2	高濃度でない限り直接的には害はないが、温室効果による地球温暖化の主因である。
悪臭	H_2S, NH_3など	有毒であり、不快感を与える。

表1.2　一酸化炭素による中毒症状

濃度 / ppm	呼吸時間	症状
20	2～3時間	軽度の頭痛
40	1～2時間	頭痛、吐き気
80	45分 2時間	頭痛、めまい、吐き気、痙攣 失神
160	20分 2時間	頭痛、めまい、吐き気 致死
320	5～10分 30分	頭痛、めまい 致死
640	10～15分	致死
1280	1～3分	致死

表1.3　室内空気汚染の許容値

汚染物質	濃度
CO	10ppm
CO_2	1000ppm
浮遊粉塵	0.15mg/m^3

(建築基準法、ビル管理法)

表1.4　大気汚染の許容値

汚染物質	時間	許容値
CO	1時間値の8時間平均値	20ppm
	1時間値の1月平均値	10ppm
SO_2	1時間	0.1ppm
	24時間	0.04ppm
NO_2	1時間	0.02ppm
粉塵	1時間	0.2mg/m^3

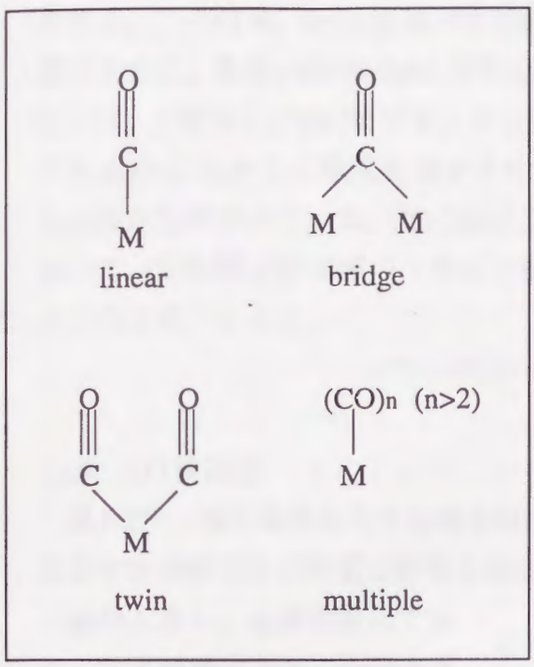


図1.1　COと表面金属原子との吸着モデル

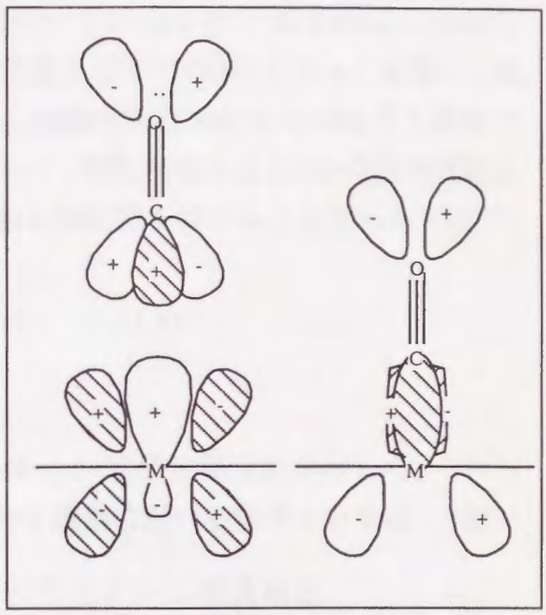


図1.2　COの遷移金属上への配位模式図

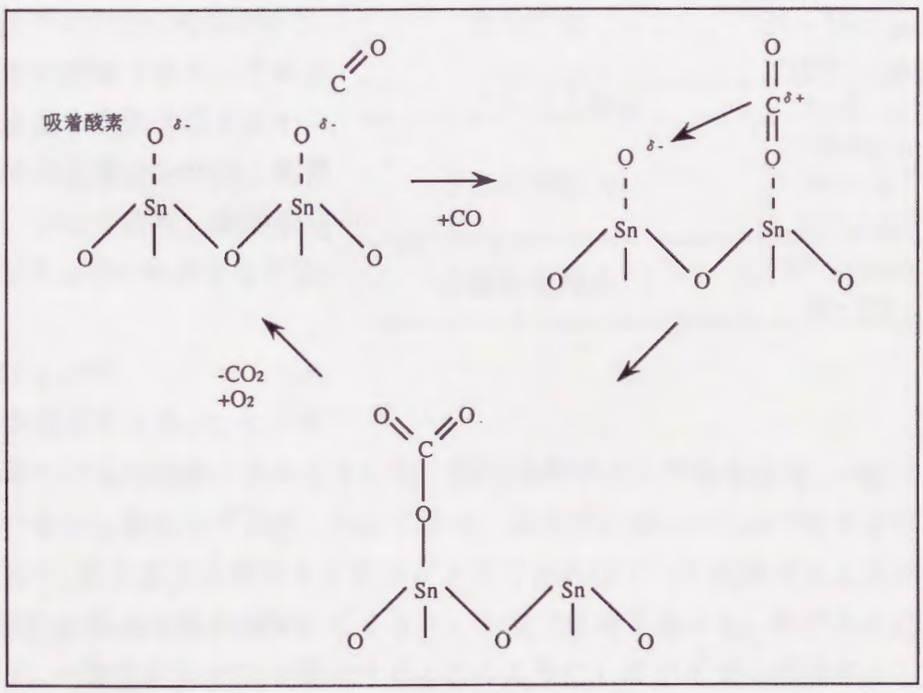


図1.3　SnO_2表面とCOとの接触反応

によりCO_2となり、近くの酸素に吸着し、CO_3基を形成後、熱によりCO_2として脱離する。この結果、SnO_2表面の吸着酸素が一つ消費されたことになりSnO_2表面は還元される。また、COのSnO_2上での吸着についてTamakiら[8-9]によれば、COは室温では、β酸素と、100 ℃ではβおよびγ酸素と反応してCO_3^{2-}となって吸着し、電子をSnO_2に放出して抵抗を減少させること、加熱すると200 ℃でCO_2とし脱離する結果が報告されている。COの反応性について、酸化触媒によるCOの酸化反応において、COは吸着酸素種のうちO^-と極めて高い反応性を持つことも知られており、次式の反応で表せる。

$$CO + O^-_{ad} \rightarrow CO_2 + e^- \qquad (1.1)$$

1.2.3 CO検出法

表1.5[10]に現在環境基準で定められている種々のCO濃度測定法を示した。これら質量や赤外吸収など物質に固有な物理的特性を認識に用いる物理センサは、一般に寸法が大きい、機器が高価である、前処理操作などに時間を要しフィードバック制御に適さないなどの欠点がある。また、ヘンペル式分析法や検知管法などの吸収法では測定に時間がかり、連続測定が困難である。これに対し、小型な全固体型ガスセンサとしての化学センサは、装置が小型、安価であり、連続測定が可能である等の利点を有する。

表1.5 種々の方式のCO濃度測定

方式	検知濃度
ガスクロ法	TCD : 0.1%～ FID : 0～2000 ppm
検知管法	5～100 ppm 50～1000 ppm 1000～ ppm
ヘンペル式分析法	0.1%～
赤外線吸収法	0～250ppm 0～1% 0～10%
定電位電解法	0～20ppm 0～3%

1.3 COセンサ

1.3.1 燃焼排ガス用COセンサ[11]

燃焼器の不完全燃焼により発生した一酸化炭素による中毒事故は、一般によく知られているにも関わらず発生し続けており、事故防止のためにはCOセンサの必要性が大きい。炭化水素を燃やすと酸素が十分であればすべて炭酸ガスと水蒸気になるが、室内の酸素の量が減少してくると、不完全燃焼を起こし、排ガスはCO_2になりきれず、一酸化炭素(CO)が発生する。このようにしてボイラーや湯沸かし器などの燃焼器から発生するCOは、通常は排気管を通って室外に放出されているので、もし不完全燃焼が発生しても室内にはCOが充満しない構造になっている。しかし、何

らかの原因で排気管に異常が発生しCOが室内に漏れだすのを検知できずに、中毒事故が発生するケースがある。例えば、日本ガス機器検査協会によれば過去10年間での都市ガス事業全体での排ガス中毒事故による死者数は132人に達しおり、給湯器等による事故が毎年横這いの数が起こっている。不完全燃焼を防止するには、燃焼排ガス中のCO濃度を連続モニタして、もしCO濃度が不完全燃焼により上昇した場合には、警報や燃焼器の燃焼をシャットダウンするなどのフィードバック制御を行えばよい。そのためには、小型で安価な全固体型COセンサが是非とも必要である。すでに、小型湯沸かし器やファンヒーターについては、燃焼時の炎の状態を検知する熱電対を用いた不完全燃焼防止装置が組み込まれており、事故防止に役立っている。しかし、大型給湯器などの機器では、負荷変動が激しい等の理由でそれらと同一の方式が使えず、直接排ガス中のCO濃度を検知するCOセンサが必要である。また、センサの作動条件としては排ガス温度が80 °C ～ 220 °Cなので250 °C以上が適当で、500 ～ 4000 ppmの高濃度での精度良い検知が必要となる。また、コストの面から燃焼器の寿命である15年程度と同じ寿命がセンサにも要求される。また、排ガス中には種々の共存ガス (H_2, H_2O, O_2, CO_2, NOx, 炭化水素) が存在するので、これらに対する選択性も重要である。

1.3.2　COセンサの既往の研究

COセンサとして、固体ガスセンサを用いたものが種々の方式を用いて研究されている。ガス漏れ警報機などで用いられている半導体ガスセンサを用いた方式では、以前からCO検知の報告が行われてきた[12]。また、その他の方式として、接触燃焼式[13], FET[14], Nafion®[15-16] あるいは安定化ジルコニア[17-18] などの固体電解質、水晶振動子[19]、SAW[20] を用いたものがある。このうち、接触燃焼式は、貴金属触媒で被覆した素子がCOに触れたときに生じる反応熱による温度変化により素子内部のPtコイルの電気抵抗変化としてブリッジ回路により検出する方式で、出力がリニアで広い検知範囲で精度が得られる等の特徴を持ち、この方式を用いたCOセンサが実用化されている。しかし、この方式は、価格が高価なことから一部の機器にしか利用されていない。固体電解質方式では、最近プロトン導電体であるアンチモン酸厚膜を用いた、CO選択性を改善したセンサの報告[21-22] や、ジルコニア上に酸化物電極を2種類組み合わせることでCO選択性を改善した報告がなされている[23-26]。また、FutataらはNASICONを用いた固体電解質型CO_2センサを、酸化触媒で被覆することで1ppmの微量のCO検知が可能であることを報告している[27]。

このように、様々な方式がCOセンサとして研究および実用化されているが、本研究で用いた酸化物半導体を用いる半導体ガスセンサは、センサ材料がセラミック

スであるため化学的にも熱的にも安定であると考えられ、燃焼排ガス中のCO濃度測定用センサとして適している。また、このような半導体方式では様々な材料や添加物を組み合わせることが可能であり設計も簡単であるため、本研究で取り上げることにした。次節では、この半導体ガスセンサについて詳しく記した。

1.4 半導体ガスセンサ[28-31]

1.4.1 半導体ガスセンサの概要

半導体ガスセンサは、半導体表面へガスが接触したときに生じる電気特性の変化を利用しガス濃度の測定やガスの存在を知らせる警報器などに現在広く用いられている。

半導体ガスセンサが発明される前に半導体とくに金属酸化物半導体がガスと接触すると導電率や仕事関数などが変化することは古くから知られていた。1936年Brauer[32]がCu_2Oの導電率がH_2Oの吸着により減少する事を見出し、1948年Gray[33]らは、蒸着Cu膜を酸化して得られたCu_2O膜の導電率が、ガス吸着によって変化することが発見された。しかし、このような現象を利用して気体成分を検出するという試みは、1962年の清山ら[34]の報告や田口ら[35]の特許出願が最初であり、これによって半導体ガスセンサの分野が登場した。その後、Shaver、やLohによりPt、Pdなどの貴金属がきわめて有効な添加効果を示すことがわかり[36-37]、また田口考案のSnO_2系ガスセンサが実用化されたことから半導体ガスセンサの研究が活発に行われるようになってきた。現在では、SnO_2を主成分とする半導体ガスセンサがガス漏れ警報器に使用され広く普及するに至っている。

半導体ガスセンサは大別して表面制御型とバルク制御型の2種類のタイプに分類することができる。表面制御型はガス吸着などによる電気抵抗、ダイオード特性、トランジスタ特性などの電気特性変化からガスを検知するものであり、一般に最も多く使用されているのは電気抵抗変化を利用するもので、前述のガス漏れ警報器がこれにあたり、可燃性ガスやCO, H_2S[38]などの毒性ガスやオゾン[39-40]、NOx[41]などの酸化性のガス及び各種におい成分[42-44]やアルコール[45]などに用いられている。表面制御型では、ガスの吸着や反応を可逆的に行う必要があるので素子を100～500 ℃に加熱して使用する必要があり、熱的にも化学的にも安定な酸化物半導体の焼結体が適している。酸化物半導体としては、酸素吸着量が少なく可燃性ガスの吸着がP型より有利であるn型酸化物半導体(例えばSnO_2、ZnO、TiO_2、In_2O_3)などが用いられることが多い。他に有機金属のフタロシアニンなどもセンサ材料として用いられているが、抵抗が高くp型であることから酸化性ガスであるO_3, NO_2[46-47]が主に報告されている。バルク制御型は、酸化物半導体のバルクの組成がおもに高温での

雰囲気ガスとの反応により変化することで電気抵抗が変化するもので、自動車の空燃比制御用の酸素センサ[48-49]としての用途が多い。

1.4.2 検出原理

半導体ガスセンサの抵抗変化は表面酸素や被検ガスの吸着、吸着物質間の表面反応などが複雑に関与している。半導体ガスセンサの感ガス部は薄膜型の場合を除き、半導体酸化物の微粒子が集って焼結した多孔質焼結体となっている。このような素子構造では図1.4に示すようにガスを認識するレセプター機能とそれを素子全体の抵抗変化に変換、増幅するトランスデューサー機能が組み合わされて出力信号となっている。半導体表面には吸着原子や格子欠陥などに起因する種々の表面準位が存在し、それらが半導体と電子の授受を行う。吸着準位が半導体のフェルミ準位よりも下にある場合には、電子は半導体から表面準位に移行し吸着分子は負電荷を帯び負電荷吸着する。逆の場合は、正電荷を帯び正電荷吸着する。たとえば、代表的なセンサ材料であるSnO_2はn型半導体で3.7eVのバンドギャップをもっている。空気中でSnO_2は表面に酸素が負電荷吸着し表面の伝導電子が奪われて、電子の欠損した表面空間電荷層(欠損層)が形成される。この欠損層の電気抵抗は高抵抗となる。つまり、ガス濃度により電子濃度が連続的に変化すればセンサの電気抵抗変化からガス濃度を検出することができる。しかし可燃性ガスではこれらのガスがそのまま吸着するのではなく半導体表面の吸着酸素と次式の反応が起こる。

$$O^-(\text{吸着酸素}) + H_2(\text{可燃性ガス}) \rightarrow H_2O + e^- \qquad (1.2)$$

この燃焼反応により吸着酸素にトラップされていた電子が半導体に戻され、抵抗が減少する。

またセンサ素子は多孔質の多結晶体であり、素子の抵抗は微細構造に強く影響さ

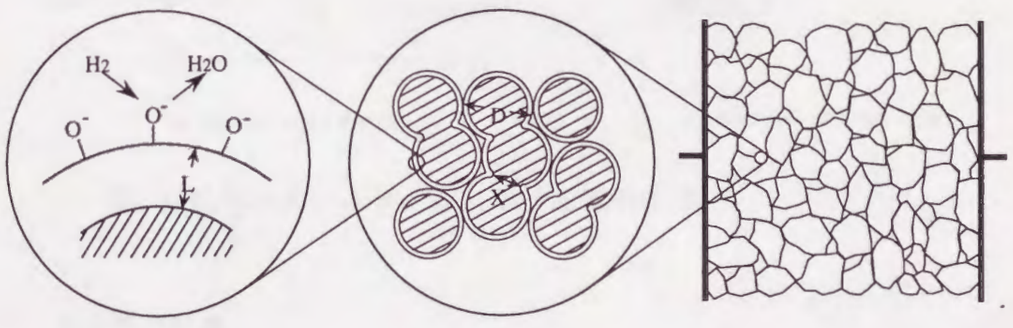


図1.4 半導体ガスセンサにおけるレセプター機能とトランスデューサー機能

れる。表面空間電荷層の厚み(L)はデバイ長さ(L_D)と障壁の高さ(eVs)によって(1.3)式のように決まる。

$$L=L_D(2eVs/kT)1/2 \qquad (1.3)$$

ここでkはボルツマン定数、Tは絶対温度である。デバイ長さ(L_D)は半導体固有の値で、(1.4)式で与えられる。

$$LD=(ee_0kT/e^2N_d)1/2 \qquad (1.4)$$

ここでεは半導体の誘電率、e_0は真空の誘電率、eは電子の電荷、N_dはバルクのドナー密度である。

個々の粒子は粒子同士が単に粒界で接触している場合と、ある程度焼結が進みネック部で結合している場合が考えられる。ネック結合の場合、光籐ら[50]が報告しているようにネック部を通過する電子の流れやすさは、ネック径と空間電荷層の厚みが密接に関わっている。図1.5よりネック径が空間電荷層の2倍程度に近づくと電気伝導度変化に対する影響は大きくなる。すなわち電気抵抗に対するガス吸着の影響はネック部において最大となり、これが素子抵抗の変化となってあらわれる。また、粒界接触の場合、五百蔵[51]が報告しているように、粒界での電位障壁が電子の流れを制御している。還元ガスの吸着酸素との反応などにより電位障壁が低下すれば、素子抵抗が減少する。また、Xuらは結晶子サイズ(D)と試料のデバイ長さ(L)との関係が導電機構を支配することを見出している[52]。

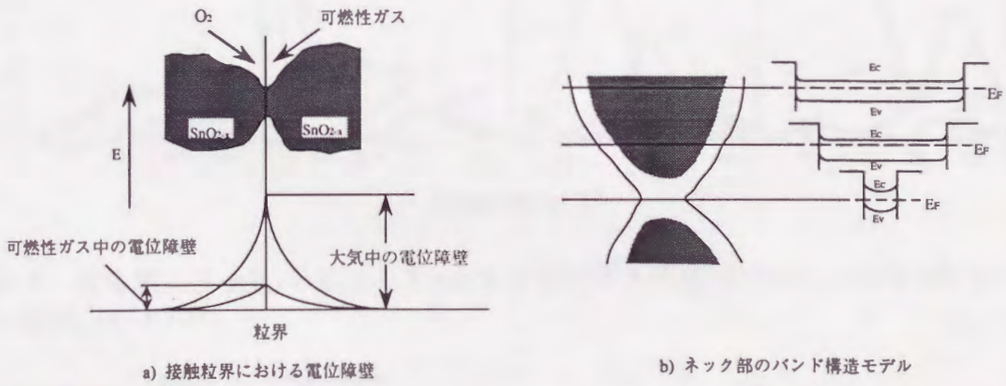


図1.5 粒界およびネック部における電気伝導

1.4.3 選択性の改善

一般に、半導体ガスセンサは化学センサの一種であり、物理センサと比較すると選択性の面で劣るといわれている。そこで従来より選択性改善の方法が種々の方法で検討されてきており、現在では各種用途に合わせたセンサの開発が活発に行われ

ている。選択性改善の具体的な例として、以下のようなものが挙げられる。
まず、各被検ガスに対する感度が図1.6に示すように素子作動温度によって異なることを利用することが考えられる[53]。

つづいて、ガスの拡散性と反応性を利用した研究も行われており、膜厚の違いを利用した例[54]や図1.7には外部電極と内部電極でガスの拡散性と反応性による違いを利用した例[55]等が報告されている。この他に、センサ素子表面のコーティング層やフィルタ層[56]により妨害ガスの除去や不活性ガスの分解を行う場合もある。Okayamaら[57]は、無定形シリカ層でコートすることにより、H_2の拡散が他に比べて相対的に起こりやすくすることで、エタノールなどの感度を押さえてH_2感度を向上させることを見出している。また、Oyabuら[58]はカーボンフィルターを図1.8に示す素子構造を用いることでNOx等の他ガスの影響を低減している。

つぎに、表面種修飾により選択性やその他のセンサ特性を改善することができる。この表面修飾法には、表1.6に示すように様々な方法がある。

表面添加物による修飾は、貴金属や金属酸化物を酸化物半導体に担持することに

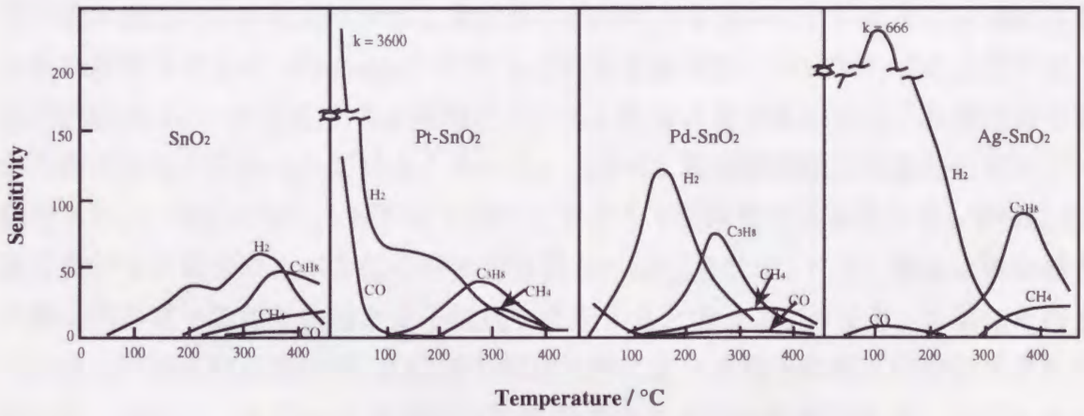


図1.6　貴金属(0.5 wt%)を添加したSnO_2素子のガス感度 H_2 0.8%, CH_4 0.5%, C_3H_8 0.2%. CO 0.02%

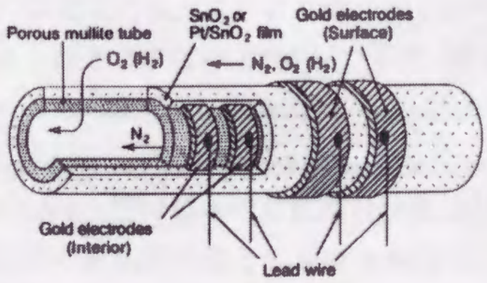


図1.7　ガスの拡散性と反応性を利用した素子構造の例

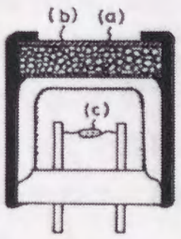


図1.8　フィルター(カーボン)層を利用した素子構造の例

表1.6　半導体ガスセンサに用いられる表面修飾

修飾方法	対象ガス	原理
1.レドックス系の導入（貴金属）	一般可燃性ガス	レドックス系 +スピルオーバー（化学的増感） レドックス系 +半導体との電子的接合（電子的増感）
2.酸塩基性の導入		
○吸着点の導入	酸性ガス（H_2Sなど）	塩基性酸化物添加
	塩基性ガス（NH_3など）	酸性酸化物添加
○反応経路の選択性	エタノール	塩基性酸化物添加
3.ガス選択的レセプタの導入	H_2S	$CuO+H_2S \rightarrow CuS+H_2O$

より行われる。まず、半導体ガスセンサの実用化を促進する契機となった貴金属添加による増感作用は、最初WO[359]やIn_2O_3[60]を用いた素子について見出されたが、続いてSnO_2系[53]やZnO系[61]素子についても確認され、実用化が進んだ。図1.6にはPt、Pd、Agを添加したSnO_2センサの各種ガスに対する感度の温度依存性、最大感度とその時の温度を示す。最大感度は貴金属によりいずれも増大し、貴金属の種類で最大感度を示す温度は変化し貴金属と被検ガスを選ぶことによりガス選択性をある程度獲得できる。Yamazoeら[62-63]はこの貴金属増感には化学的増感作用と電子的増感作用の2つが存在すると提唱している。前者は貴金属添加により酸化物半導体の酸化活性が高められていると考える。つまり、貴金属表面に吸着したガスが活性化され、半導体表面にスピルオーバーしてそこで吸着酸素と反応する。その結果、貴金属がない場合に比べ多量の酸素が消費され増感を示す。一方、後者は貴金属と半導体間の電子的相互作用が素子抵抗を支配すると考える。つまり、半導体そのものには化学的変化はないが、貴金属の酸化状態によって電子的相互作用の大きさが変化し、それにともなって半導体の抵抗が変化するため増感を示す。スピルオーバー効果は、主として水素の関与する触媒反応において古くから見出され、SnO_2系ではTPR（昇温還元）やTPO（昇温酸化）により表面酸化還元特性を調べたり、あるいは視覚的な方法により確かめられている。電子的増感作用は、SnO_2系ではXPSにより確認されている[64-66]。つぎに、酸化物の添加は表面の酸·塩基性の効果などを狙ったものが多い。Nakaharaら[67]は、H_2Sなどの硫黄系ガスに対する感度を調べ、第二成分の電気陰性度の低下にともなってガス感度が増加することを報告している。Maekawaら[68]は種々の金属酸化物を添加したSnO_2センサのアルコール感度を調べ、添加物の電気陰性度とアルコール感度との間の相関を見出している。

ガス選択的レセプタによる修飾は、対象ガスと特異的な反応をおこす添加物などにより行われる。Maekawaら[69]は、H_2Sに対してCuO-SnO_2系では、CuOの硫化反

応が増感の主体となることを示している。

以上のような、素子の改良による選択性の改善の試みの一方で、ソフト的に信号処理を用いたり[70-74]、複数のセンサ[75-78]を用いることによるガス認識向上の方法も報告例は多い。

1.4.4 半導体COセンサの現状

CO検知の場合には、Pdなどの添加系が感度の増加をもたらすことが知られている[79]。しかし、同時にエタノールやH_2感度も増大する傾向があり、COに十分な選択性をもつセンサは得られていないのが現状である。また、SnO_2を用いたセンサに関しては、可燃性ガス等と同時にCO検知特性を報告している例は最近だけでも数多くなされている[80-93]。表1.8には、今までに報告されている主なCOセンサの種類と作動条件などをまとめた。

Kobayashi, Harutaらは超微粒子のAuを均一に分散させて担持したα -Fe_2O_3-Ti^{4+}が40 °Cという低い作動温度で、高いCO選択性を持つことを報告している[94]。また、光学的ガスセンサとして光ファイバの先端にAu-Co_3O_4, Au-NiOなどの薄膜を固着し

表1.7 酸化物半導体COセンサの研究例

センサ材料	作動条件	備考	文献
Pd-SnO_2	100℃以下	温度サイクル(30分毎300℃)	79
Rh-Pd-SnO_2厚膜	90℃, 1000ppm	350℃～温度サイクル	55
SnO_2薄膜	300℃, 150ppm		75
Pt-SnO_2	80°C-300°C	温度サイクル	95
$LaCoO_{3-x}$	100℃	p型	112
$Sn_{1-x}Fe_xO_y$薄膜	400℃, 10ppm		58
$BaSnO_3$	550-950℃, 0.5-5vol.%		70
Au-Fe_2O_3-Ti^{4+}	室温～100℃	金超微粒子	94
ThO_2-SnO_2	200℃, 50-200ppm		54
Bi_2O_3-SnO_2	250℃、100-1000ppm		96
Y_2O_3-TiO_2	500℃, 100ppm		56

てCO酸化による薄膜の温度上昇を光ファイバで検知する新しい方式や、薄膜の吸光度変化を見ることで還元ガスを光学的に検知する試みなども行っている[98-99]。

また最近では、BaO-SnO_2素子に触媒層を取り付けて多層構造とすることで、400℃付近でCO選択性を有するセンサの報告例[100-102]などがFukuiらにより報告されている。その他、CO選択性を改善している例として、SnO_2にPt[64]、Bi_2O[396-97]を添加したものがCO選択性を持つことが報告されている。また、温度サイクルによるCO選択性を改善した報告もなされている[58, 79, 95]。

CO検知特性をモンテカルロ法によるシュミレーションによって解析し検知機構を解明しようとする試みも最近、Avaritsiotisらによってなされている[103-104]。

Yanagidaら[105-110]は、CuO/SnO_2のヘテロ接合を利用したCOセンサにおいて、Na_2CO_3を添加するとCOのH_2に対する選択性が増加することを報告している。Na^+の添加は、CuOの酸化活性を改善し、COの解離吸着を促進するとしている。

1.5 本研究の目的

ガス給湯器や湯沸かし器などの燃焼排ガス中で不完全燃焼により大量に発生したCOは、CO中毒による死亡事故の原因となる。そこで、排ガス中のCOを連続的にモニターしてフィードバック制御することにより、不完全燃焼による中毒事故を防止することができる。そのためには小型な全固体型COセンサの開発の必要性が切望されている。また、人の生死につながることから、センサには、高い性能と信頼性が要求される。このような使用条件を考えた場合に酸化物半導体を用いる半導体ガスセンサは、センサ材料がセラミックスであるため化学的にも熱的にも安定であると考えられ、燃焼排ガス中のCO濃度測定用センサとして適している。従来の半導体センサは、通常の動作温度ではH_2感度が高くCO選択性に劣るという欠点がある。そのため、共存ガスの影響を低減することが燃焼排ガス用COセンサの重要な検討課題となっている。

本研究では、種々の単独酸化物や第二成分を添加した酸化物について、加湿空気中におけるCOとH_2に対する検知特性を調べることで、CO選択性の高いセンサ材料を見出すことを第1の目的とした。さらに、特性の良かった検知材料については、さらに詳しい特性を調べるとともに、センサ材料の触媒活性、ガス吸脱着挙動、表面状態などを調べることにより、高選択性が得られる原因の解明を行い、今後の材料設計の指針となる知見を得ることを第2の目的とした。

1.6 本論文の概要

第2章では、ボイラーや湯沸かし器等の不完全燃焼によるCO中毒事故を防止す

るための酸化物半導体センサ材料の探索を行った。その際の課題は、水蒸気やH_2等の共存ガスの影響を低減して、いかにCO選択性を向上させるかにある。そこで、まずベース材料の探索から行い、24種の単独酸化物について湿潤空気中でのCOおよびH_2に対する検知特性を調べた。その結果、In_2O_3が最もベース材料として適しており、さらにCO感度と選択性を改善するために第二成分による表面修飾を行ったところアルカリ金属とくにRbの添加により、高いCO感度と選択性を有することを見出した。

第3章においては、前章でIn_2O_3に添加したアルカリ金属によるCO選択的増感作用の機構を解明するために、COとH_2に対する酸化触媒活性、COの吸脱着挙動、および$Rb\text{-}In_2O_3$間の電子的相互作用について検討した。その結果、アルカリ金属の添加によりCO酸化活性が適度に向上するとともに$Rb\text{-}In_2O_3$間の電子的相互作用の効果が相まって高いCO感度と選択性が発現したと考えられた。

第4章では、Rb等のアルカリ金属系添加物よりも化学的安定性に優れ、しかもCO酸化活性の比較的高い遷移金属酸化物について、再びCOセンサ材料の探索を行った。その際に前章の結果から、適度なCO酸化活性がCO感度発現の要因の一つであると考えられたので、CO酸化活性を適度に変化させるために、添加量や作動温度についても、アルカリ金属添加の場合よりも大きく変化させて検知特性の測定を行った。その結果、Coを添加した素子が最も高い感度と選択性を示すことがわかった。また、Auを第三成分として添加することでさらに応答特性を改善をできること見出した。

第5章では、前章で見出したセンサ材料を用いて実用的な素子を作製するための検討を行った。まず、素子構造にスクリーン印刷を用いた厚膜型素子を採用し、電極やバインダー等の検討を行い、均一な素子の作製と機械的強度の改善を行った。最後に、長期安定性の評価を行った。

第6章では、ベース材料をIn_2O_3以外にCO感度が高かったSnO_2、ZnO、Fe_2O_3について、In_2O_3と同様にCoの添加を試みた。その結果、SnO_2の場合にもCO感度と選択性を改善できることを示すとともに長期安定性もIn_2O_3より改善できることを見出した。特にCoを0.5 wt%添加したSnO_2素子は、250 °Cの作動温度で高いCO選択性を示す良好なCO検知特性を示すことを見出した。

最後に第7章において本論文の総括を行った。

参考文献

1) T. Oyabu, C. Kuiqian, S. Ishizaka, H. Kimura, Y. Matsuura, and Y. Kajiyama, *Chemical Sensors,* **11** (Supplement A), 49 (1995).

2) G. Wiegleb, and J. Heitbaum, *Sensors and Actuators B*, **17**, 93(1994).

3) 藤井正一, 「住居環境学入門」, 彰国社 (1984).

4) 清山哲郎, 「金属酸化物とその触媒作用」, 講談社サイエンティフィック (1978).

5) 田丸謙二, 「表面の科学」, 学会出版センター (1985).

6) G. Carnisio, F. Garbassi, G. Petrini, and G. Parravano, *J. Catalysis*, **54**, 66 (1978).

7) E. W. Thornton, and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc.*, **71**, 461 (1975).

8) J. Tamaki, M. Nagaishi, S. Matushima, N. Miura, N. Yamazoe, *Tech. Digest of 8th Sensor Symp.*, Tokyo, 199 (1989).

9) J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriya, Y. Nakamura, *Surface Science*, **221**, 183 (1989).

10) 「JIS ハンドブック環境測定」, 日本規格委員会 (1994).

11) K. Tanaka, S. Morimoto, S, Sonoda, and S. Matsuura, *Sensors and Actuators B*, **3**, 247 (1991).

12) N. Murakami, K. Takahata and T. Seiyama, *In Digest of Technical Papers for 4th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, p.618, Tokyo (1987).

13) S. Nagata, M. Matsuno, K. Ogino, H. Takashima, *Conference Proc. 10th Anniversary. IMTC/94. Advanced Technologies in I & M. 1994 IEEE Instrumentation and Measurement Technolgy Conference*, **3**, 1523 (1994).

14) H. Geistlinger, *Sensors and Actuators B*, **17**, 47 (1993).

15) A.Yasuda, N.Yamaga, K.Doi, T.Fujioka, and S. Kusanagi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1091 (1992) .

16) A.Yasuda, K.Doi, N.Yamaga, T.Fujioka, and S. Kusanagi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3224 (1992).

17) D. Narducci, A. Ornaghi, and C. M. Mari, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 566 (1994).

18) H. Okamoto, H. Obayashi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1**, 319 (1980).

19) N. Miura, H. Minamoto, G. Sakai, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **5**, 211 (1992).

20) V.I. Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta, L. Vasanelli, *Sensors and Actuators B*, **23**, 197 (1995).

21) N. Miura, and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **53-56**, 975 (1992).
22) T. Harada, T. Raisen, N. Miura, N. Yamazoe, *Chemical Sensors*, **11** (Supplement A), 61 (1995).
23) T. Harada, T. Raisen, N. Miura, N. Yamazoe, *DENKI KAGAKU*, **64**(12), 1316 (1996).
24) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Proc. of Eurosensors XI*, 1169 (1997).
25) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(7), L198 (1997).
26) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **47**, 84 (1998).
27) H. Futata, T. Suzuki, H. Hadano, 平成 7 年度触媒研究発表会「第 76 回触媒討論会 (A)」講演予稿集 , 241 (1995).
28) 山添 昇, 日本金属学会会報 , **29**(8), 627 (1990).
29) 山添 昇, 玉置純 , 表面 , **27**, 499 (1989).
30) 清山哲郎 , 塩川二朗 , 鈴木周一 , 笛木和雄編 , 「化学センサ」, 講談社 (1982).
31) 「化学センサ便覧」, フジノテクノシステム (1986).
32) P. Brauer, *Ann Phys.*, **25**, 609 (1936).
33) T. J. Gray, *Nature*, **162**, 260 (1948).
34) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
35) 田口尚義 , 日特公 , 昭 45-38200 (1970).
36) D.H. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 255 (1967).
37) J. C. Loh, 日特公 , 昭 43-28560, Fr. 1545291 (1968).
38) J.Tamaki, T.Maekawa, N.Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **9**, 197 (1992).
39) T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 404 (1993).
40) T. Takada, H. Tanjou, T. Saito, K. Harada, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 548 (1995).
41) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Chem. Lett., 1611 (1991).
42) Y. Anno, T. Maekawa, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 623 (1995).
43) Y.Takao, Y.Iwanaga, Y.Shimizu, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, 10, 229 (1992).
44) 前川知輝 , 玉置純 , 三浦則雄 , 山添 昇, 表面科学 , **13**(5), 254 (1992).
45) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **9**, 63 (1992).
46) T. A. Jones, B. Batt, and S. C. Thorpe, *Sensors and Actuators*, **17**, 467 (1989).
47) S. Dago, Ji-P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, *Thin Solid Films*, **219**, 251 (1992).
48) Y. Shimizu, Y. Fukuyama, T. Karikiyo, H. Arai and T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 377 (1985).
49) H. Mexixner, J. Gerblinger and M. Fleisher, *Sensors and Actuators B*, **15-16**, 45 (1991).

50) 光籐裕之, セラミック, **15**, 339 (1980).
51) 五百蔵弘典, *New Materials and New Processes*, **1**, 43 (1981).
52) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, Y. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **3**, 147 (1991).
53) N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).
54) J. Klöber, M. Ludwig, H. A. Schneider, *Sensors and Actuators B*, **3**, 383 (1991).
55) Y. Shimizu, Y. Nakamura, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 128 (1993).
56) P. P. Tsai, I. Chen, M. H. Tzeng, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 537 (1995).
57) Y. Okayama, *Technical Digest of the 6th Sensor Symposyum*, Tokosha, 101 (1986).
58) T. Oyabu, Y. Matuura, R. Murai, *Sensors and Actuators*, **B1**, 218 (1990).
59) P. H. Shaver, *Appl. Phys. Letts.*, **11**, 255 (1967).
60) J. C. Loh, 日特公, 昭 43-28560, Fr. 1545291 (1968).
61) 一ノ瀬 昇, 横溝雄二, 桂　政樹, 電気学会電子装置研究会資料 EDD-78-22 (1978).
62) N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).
63) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1798 (1988).
64) N. Ymazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).
65) N. Ymazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Pro. 1st Int. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka (1983).
66) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1798 (1988).
67) T. Nkahara, K. Takahata, and S. Matsuura, *Proc. Symp. Chemical Sensors*, 55 (1987).
68) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, S. Morishige, *Sensors and Actuators B*, **9**, 63 (1992).
69) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 575 (1991).
70) X. Vilanova, E. Llobet, R. Alcubilla, J. E. Sueiras, X. Correig, *Sensors and Actuators B*, **31**, 175 (1996).
71) D. Kohl, J. Kelleter, *Sensors and Actuators B*, **33**, 134 (1996).
72) H. E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, Ch. Bosch-v. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 353 (1996).
73) Y. Kato, K. Yoshikawa, M. Kitora, *Sensors and Actuators B*, **40**, 33 (1997).
74) A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimer, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner, W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **43**, 45 (1997).
75) J. Getino, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. A. Agapito,

Sensors and Actuators B, **33**, 128 (1996).

76) V. Demarne, A. Griesel, *Sensors and Actuators B*, **15-16**, 63 (1993).

77) J. Mizsei, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 264 (1994).

78) P. Dutronic, C. Lucat, F. Ménil, M. Loesch, *Sensors and Actuators B*, **15-16**, 24 (1993).

79) N. Murakami, K. Takahata and T. Seiyama, *In Digest of Technical Papers for 4th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, p.618, Tokyo (1987).

80) M. Schweizer-Berberich, J. G. Zheng, U. Weimer, W. Göpel, N. Bârsan, E. Pentia, A. Tomescu, *Sensors and Actuators B*, **31**, 71 (1996)

81) Y. Isogai, M. Miyayama, H. Ynagida, *Sensors and Actuators B*, **30**, 47 (1996).

82) Chang-bin Lim, Seajin Oh, *Sensors and Actuators B*, **30**, 223 (1996)

83) I. Kocemba, T. Paryjczak, *Thin Solid Films*, **272**, 15 (1996).

84) A. Galdikas, A. Mironas, D. Senuliene, A. Setkus, *Sensors and Actuators B*, **32**, 87 (1996).

85) C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, **32**, 61 (1996).

86) V. Golovanov, J. L. Solis, V. Lantto, S. Leppävuori, *Sensors and Actuators B*, **34**, 401 (1996)

87) J. R. Brown, M. T. Cheney, P. W. Haycock, D. J. Houlton, A. C. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 295 (1997)

88) M. I. Ivanovskaya, P. A. Bogdanov, D. R. Orlik, A. Ch. Gurlo, V. V. Romanovskaya, *Thin Solid Films*, **296**, 41 (1997).

89) R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasaneli, G. De, A. Licciulli, *Thin Solid Films*, **304**, 339 (1997).

90) C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis. *Sensors and Actuators B*, **42**, 95 (1997).

91) A. I. Ivashchenko, I. I. Kerner, G. A. Kiosse, I. Y. Maronchuk, *Thin Solid Films*, **303**, 292 (1997).

92) L. Delabie, M. Honor, S. Lenaerts, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, *Sensors and Actuators B*, **44**, 446 (1997).

93) K. Nomura, H. Shiozawa, T. Takada, H. Reuther, E. Richter, *J. Mater. Sci.*, **8**, 301 (1997).

94) T. Kobayashi, M. Haruta, K. Sano and M. Nakane, *Sensors and Actuators*, **13**, 339 (1988).

95) Y. Fujimori, M. Kitora, Y. Matsuura and Y. Kajiyama, *Chemical Sensors*, **10** (Supple-

ment B), 5 (1994).

96) G. S. V. Coles, G. Williams and B. Smith, *Sensors and Actuators B*, **3**, 7 (1991).

97) G. S. V. Coles, K. J. gallhger, *Sensors and Actuators*, **7**, 89 (1985).

98) T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano and B. Delmon, *Sensors and Actuators B*, **1** , 222 (1990).

99) T. Kobayashi, M. Haruta and M. Ando, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 545 (1993) .

100) K. Fukui, and M. Nakane, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 486 (1990).

101) H. Mitsuhashi, K. Fukui and M, Nakane, *Chemical Sensors*, **10** (Supplement A), 29 (1994).

102) K. Fukui, S. Nishida, *Sensors and Actuators B*, **45**, 101 (1997).

103) D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 495 (1995).

104) P. D. Skafidas, D. S. Vlachos, and J. N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, **21**, 109 (1994).

105) Y. Ushio, M. Miyayama, and H. Yanagida, *Sensors and Actuators B*, **17**, 221 (1994).

106) S. J. Jung, H. Ohsawa, Y. Nakamura, H. Yanagida, K. Hasumi, and O. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L53 (1994).

107) M. Miyayama, K. Hikita, G. Uozumi, H. Yanagida, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 383 (1995).

108) Sang-Jin Jung, Yoshinobu Nakamura, Akira Kishimoto and Hiroaki Yanagida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 415 (1996).

109) S. Jung, H. Yanagida, *Sensors and Actuators B*, **37**, 55 (1996).

110) G. Uozumi, M. Miyayama, *J. Ceramic Soc. Japan*, **105**, 366 (1997).

111) T. Arakawa, K. Takada, Y. Tsunemine, J. Shiokawa, *Chem. Lett.*, 875 (1986).

112) T. Arakawa, K. Takada, Y. Tsunemine, J. Shiokawa, *Sensors and Actuators*, **14**, 215 (1988).

第2章　CO検知に優れた金属酸化物半導体の探索

2.1　緒言

燃焼排ガス中に含まれるCOを連続的にモニターしてフィードバック制御することにより、不完全燃焼による中毒事故を防止できる。そのためには、CO選択性の高いセンサの開発が必要であるが、従来の半導体センサは、通常の動作温度ではH_2感度が高くCO選択性に劣るという欠点があった。最近では、BaO-SnO_2素子に触媒層を取り付けて多層構造とすることで、400 °C付近でCO選択性を有するセンサの報告例などがある[1-3]。また、酸化物半導体センサについては、SnO_2系材料などにおいてCOを比較的選択的に検知できるものが報告されている[4-6]。しかし、これらは実際の燃焼排ガス条件下で十分な特性を示すとは言い難い。また、その他の酸化物については、CO検知特性の研究はまだ十分に行われているとはいえない。そこで本章では、まずCO検知に優れたベース材料を探索するために24種類の単独酸化物のCO検知特性を300-600 °Cにおいて測定した。次に、選び出したベース材料について、従来用いられてきた第二成分添加による表面修飾[7-9]を行うことでCO選択性の改善を試みた。その結果、特にIn_2O_3にアルカリ金属を添加した素子がCO選択性に優れていることを見出した[10-11]。ここでは、得られた新規素子の応答特性について述べる。

2.2　実験[12]

2.2.1　酸化物試料の調製[13-16]

種々の単独酸化物試料は、市販品を用いるか、塩化物、硝酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩を出発原料として調製した。測定に用いた24種類の金属酸化物とその出発原料を表2.1に示す。また、併せて酸化物の融点、溶解度などの性質も示した。本研究で主に用いたIn_2O_3の調製は、以下のように行った。まず、$InCl_3$の水溶液に室温で28%NH_3水を加えて中和(pH ≒ 8 ～ 9)し、$In(OH)_3$を沈殿させた。生成した沈殿は、4回デカンテーションと水洗を繰り返して濾過した後、乾燥器中で110 °C × 12h乾燥した。これを空気中で850 °C × 5h焼成してIn_2O_3を調製した。

2.2.2　含浸法による第二成分添加[17-19]

第二成分として種々の金属酸化物の添加は、主に酢酸塩を用いた含浸法により行った。図2.1に、調製の手順のフローチャートを示す。まず、金属酸化物塩を担体である酸化物1.0gと所定の割合で混合した。ここで、添加量は各金属が酸化物と

表2.1　金属酸化物の調製法および用いた試薬の物性

金属酸化物	出発原料	調製法	焼成温度/°C	[融点]・その他	溶解度
TiO_2	$TiCl_4$(キシダ化学, 95%)	加水分解	1200	[1843]	不, 溶(硝酸)
V_2O_5	NH_4VO_3(石津製薬, 特級)	熱分解	500	[690], 分 : (1750)	難, 溶(酸, ｱﾙｶﾘ)
Cr_2O_3	$Cr(NO_3)_3$(石津製薬)	加水分解	600	[～2300]	不
MnO_2	$Mn(NO_3)_2$(キシダ化学,特級)	熱分解	600	-O : 535	不, 溶(塩酸)
Fe_2O_3	FeO(OH)(キシダ化学, 90%)	熱分解	600	転 : 400～700, [1565]	不, 溶(塩酸)
Co_3O_4	$Co(CH_3COO)_2$(キシダ化学,特級)	熱分解	600	分 : 900～950	不, 溶(酸)
NiO	$Ni(NO_3)_2$(キシダ化学, 特級)	熱分解	600	[1984]	不, 溶(酸)
Cu_2O	Cu_2O(キシダ化学,特製)	市販品	-	[1235], -O : 1800	不, 溶(NH_3水)
ZnO	$ZnCl_2$キシダ化学, 70%)	加水分解	600	[1975]	不, 溶(酸)
Ga_2O_3	$Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$(キシダ化学, 99%)	熱分解	600	[1900]	不, 溶(ｱﾙｶﾘ)
GeO_2	GeO_2(キシダ化学, 高純度)	市販品	-	[1086]	不
Y_2O_3	Y_2O_3(キシダ化学, 99%)	市販品	-	[2410]	不, 溶(酸)
Nb_2O_5	Nb_2O_5(ナカライテスク)	市販品	-	[1485]	不
MoO_3	MoO_3(キシダ化学, 特級)	市販品	-	[795], 昇 : 1155	難, 溶(酸, NH_3水)
CdO	$Cd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$(石津製薬,特級)	熱分解	600	[>1500], 昇 : 1559	不, 溶(酸)
In_2O_3	$InCl_3$(キシダ化学, 99%)	加水分解	850	揮 : 850	不, 溶(酸)
SnO_2	$SnCl_4$(キシダ化学,特級)	加水分解	600	[1630], 昇 : 1800～1900	不
Sb_2O_3	Sb_2O_3(MERCK)	市販品	-	[656](1550)	難
La_2O_3	La_2O_3(キシダ化学, 99.99%)	市販品	-	[2307]	不, 溶(酸)
Ta_2O_5	$TaCl_5$(和光純薬工業, 特級)	加水分解	600	[1872]	不, 溶(HF)
WO_3	$(NH_4)_{10} \cdot W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$(キシダ化学, 1級)	熱分解	600	[1473]	不, 溶(ｱﾙｶﾘ)
PbO	PbO(半井化学, 特級)	市販品	-	-	不, 溶(ｱﾙｶﾘ)
Bi_2O_3	Bi_2O_3(三津和化学, 99.9%)	市販品	-	[820]	不, 溶(酸)
CeO_2	CeO_2(キシダ化学, 99.9%)	市販品	-	[1950] $^{10\text{-}30mm}$	不, 溶(硝酸)

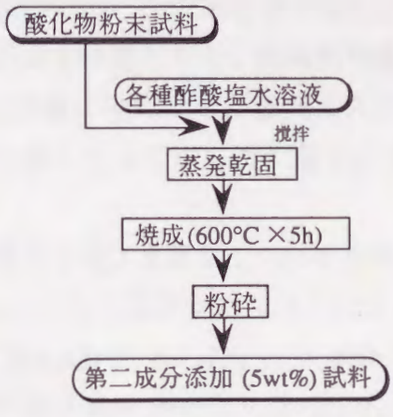


図2.1　含浸法による第二成分添加方法

して存在すると仮定して換算を行った。つぎに蒸留水を50cm^{3}程度加えて、攪拌しながら加熱し、試料がペースト状になるまで水を蒸発させ、乾燥器中110 °Cで12h乾燥させた。その後、粉砕して空気中で600 °C × 5h焼成して第二成分添加試料を得た。表2.2に本研究で用いた試薬を示した。酢酸塩の存在しない金属についてはアンモニウム塩、硫酸塩などから同様の方法で添加を行った。

表2.2　各種金属酸化物の含浸法で用いた試薬

金属酸化物	出発原料		
Li_2O	$Li(CH_3COO)$	和光純薬工業	
Na_2O	$Na(CH_3COO)$	半井化学薬品	
K_2O	$K(CH_3COO)$	キシダ化学	
Rb_2O	$Rb(CH_3COO)$	和光純薬工業	
Cs_2O	$Cs(CH_3COO)$	三津和化学薬品	
MgO	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業	特級
CaO	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	キシダ化学	特級
SrO	$Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$	キシダ化学	特級
BaO	$Ba(CH_3COO)_2$	半井化学薬品	特級
Y_2O_3	$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業	
ZrO_2	$ZrO(CH_3COO)_2$	キシダ化学	
MoO_3	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	石津製薬	
WO_3	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 4H_2O$	キシダ化学	1級
TiO_2	$Ti(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	キシダ化学	
V_2O_5	NH_4VO_3	石津製薬	特級
Cr_2O_3	$Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	半井化学薬品	
MnO_2	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	キシダ化学	
Co_3O_4	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	キシダ化学	
NiO	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業	
CuO	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	キシダ化学	特級
ZnO	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	関東化学	特級
Al_2O_3	$Al(CH_3COO)_3$	キシダ化学(繊維用)	
SnO_2	$Sn(CH_3COO)_2$	キシダ化学	
Sb_2O_5	$Sb(CH_3COO)_3$	キシダ化学	
Tl_2O_3	$Tl(CH_3COO)$	和光純薬工業	
PbO	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	キシダ化学	特級
Bi_2O_3	$BiO(CH_3COO)$	キシダ化学	1級
La_2O_3	$La(CH_3COO)_3 \cdot 1/3H_2O$	石津製薬	
CeO_2	$Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$	キシダ化学	
Pr_6O_{11}	$Pr(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	レアメタリック	
Nd_2O_3	$Nd(CH_3COO)_3 \cdot 4.1H_2O$	レアメタリック	
Sm_2O_3	$Sm(CH_3COO)_3 \cdot 4.3H_2O$	レアメタリック	
Eu_2O_3	$Eu(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	レアメタリック	
Gd_2O_3	$Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	キシダ化学	
Er_2O_3	$Er(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	レアメタリック	

2.2.3　センサ特性測定[20)]

2本のPt線(0.3mm ϕ)を3mmの間隔でアルミナ管(SSA-S 日本化学陶業、内径0.4mm、外径1.2mm)に電極として巻きつけた。センサ素子の構造を図2.2に示す。同じものを4個作製し、素子ホルダーのPt線にスポット溶接により接続した。その後、それぞれに試料粉末を蒸留水でペースト状にしたものを塗布し、室温で20分間乾燥させた。さらに、素子ホルダーをセルに装着し、合成乾燥空気を200cm^3/minで流通させながら、図2.3で示した測定装置の電気炉により焼結を行なった。焼結温度は600 °C、焼結時間は3時間とした。焼結後作動温度まで降温し、空気中における出力電圧(Vair)が定常値に達したら、被検ガスを流通させ、その後再び空気に切換え、出力電圧が定常値に達してから次の測定に移った。図2.4に応答曲線の一例を示す。

各素子の電気抵抗を、湿潤空気(水蒸気1.5vol% 含有)流通下、およびCO (1000 ppm)あるいはH_2 (1000 ppm)を含む湿潤空気流通下において測定した。ガス流速は、200 cm^3/min、測定温度は200-600 °Cとした。ガス感度(S)は、湿潤空気中での素子抵抗(Ra)と被検ガス中での素子抵抗(Rg)との比(Ra/Rg)で表した。このときの素子抵抗変化は、図2.5に示す測定回路の基準抵抗の両端の出力電圧を求める方法(電流検出法)により測定した。印加電圧を10Vとし、センサ素子を並列に接続することにより一度に4個の測定ができるようにした。電圧測定はデジタルマルチサーモ

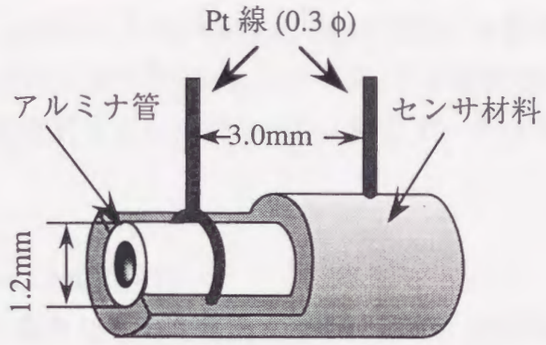


図2.2　焼結体型センサ素子

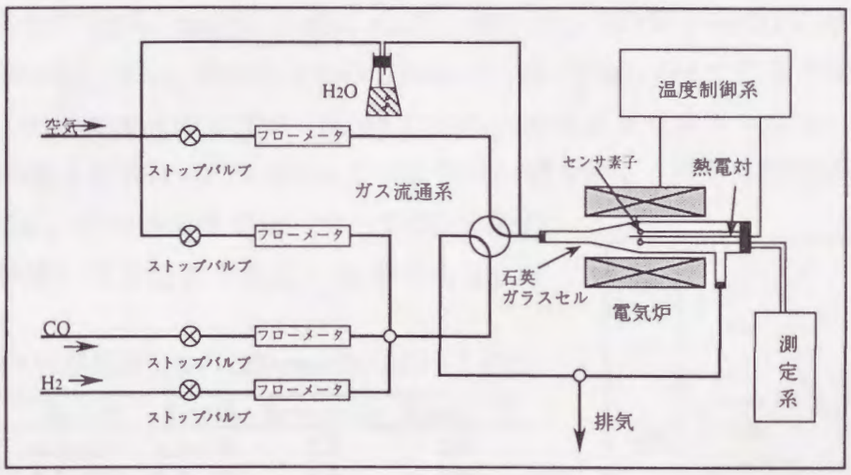


図2.3　センサ特性測定装置

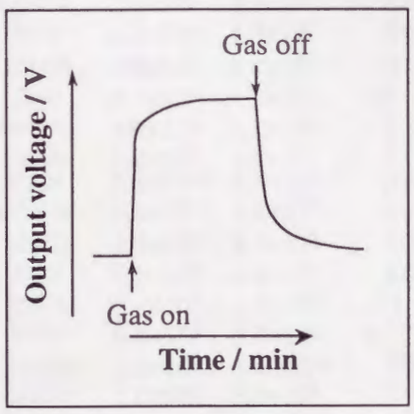


図2.4　応答曲線の一例

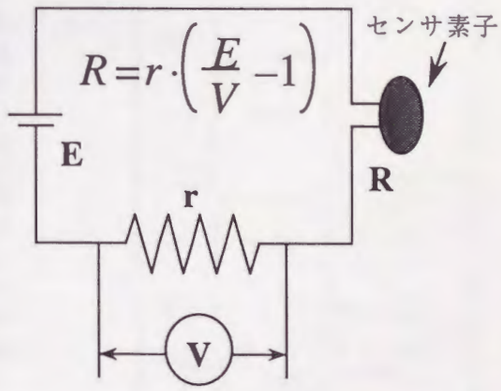


図2.5 センサ特性測定回路

V：出力電圧　　r：基準抵抗
E：印加電圧(10V)　R：素子抵抗

メーター(TR2114H)、インプットブロック(TR21143)およびオートラインチャンネルセレクタ(TR19001、いずれもADVANTEST製)を用い、4個の素子の電圧を同時にGP-IBインターフェイスによりPC-9801シリーズ(日本電気製)のパソコンへ出力し、応答曲線の記録、感度計算を行った。また、測定データは磁気メディアに保存した。

2.3 単独酸化物によるCO検知特性

COセンサ材料として優れたものを見出すために、まず24種類の単独酸化物素子の1000 ppm COに対する感度を300 °C ～ 600 °Cの温度範囲で乾燥空気中で測定した。表2.3には、測定温度範囲での最高CO感度とそのときの温度をまとめた。また、これらのうち比較的感度の良かった素子の応答曲線を図2.6に示した。

これらの中でV_2O_5、MnO_2、Tl_2O_3、GeO_2、PbOの5つの素子はCOに全く応答しなかった(S=1.0)。また、Cr_2O_3、Co_3O_4、NiO、Cu_2O、Bi_2O_3の6つの素子はCO雰囲気中で抵抗が増加(S<1.0)したが、Sb_2O_5以外の感度はあまり大きくなかった。ただし、Sb_2O_5の素子抵抗は10^9～10^{10} Ωとかなり高い値を示し、実際の測定が困難であると思われる。その他の素子は、すべてCOに触れると抵抗が減少する応答を示し、なかでもSnO_2,

表2.3 種々の単独酸化物の1000ppm COに対する感度

Oxide	Ra / Ω	Rg / Ω	Sensitivity	Temp. / °C
TiO_2	4.0×10^8	1.5×10^8	2.7	500
V_2O_5	5.3×10^4	5.1×10^4	1.0	300
Cr_2O_3	2.7×10^5	3.1×10^5	0.9	300
MnO_2	8.1×10^3	7.8×10^3	1.0	500
Fe_2O_3	2.9×10^8	6.6×10^7	4.4	300
Co_3O_4	2.6×10^3	3.5×10^3	0.7	300
NiO	8.8×10^6	1.5×10^7	0.6	300
Cu_2O	4.0×10^3	4.4×10^3	0.9	400
ZnO	1.5×10^6	1.3×10^5	12	400
Ga_2O_3	4.0×10^9	2.8×10^9	1.4	400
GeO_2	1.8×10^7	1.8×10^7	1.0	400
Y_2O_3	1.6×10^{10}	4.4×10^9	3.6	500
Nb_2O_5	1.6×10^9	7.6×10^8	2.1	500
MoO_3	4.0×10^9	3.1×10^9	1.3	500
CdO	1.1×10^6	4.9×10^5	2.2	400
In_2O_3	4.4×10^3	1.9×10^2	23	350
SnO_2	6.8×10^5	5.8×10^3	117	250
Sb_2O_5	2.8×10^9	1.9×10^{10}	0.1	400
La_2O_3	7.1×10^9	2.2×10^9	3.2	500
Ta_2O_5	3.6×10^{10}	3.1×10^{10}	1.2	500
WO_3	2.8×10^6	1.4×10^6	2.0	250
PbO	1.0×10^7	1.0×10^7	1.0	400
Bi_2O_3	1.6×10^8	1.7×10^8	0.9	500
CeO_2	5.0×10^8	4.3×10^8	1.2	400

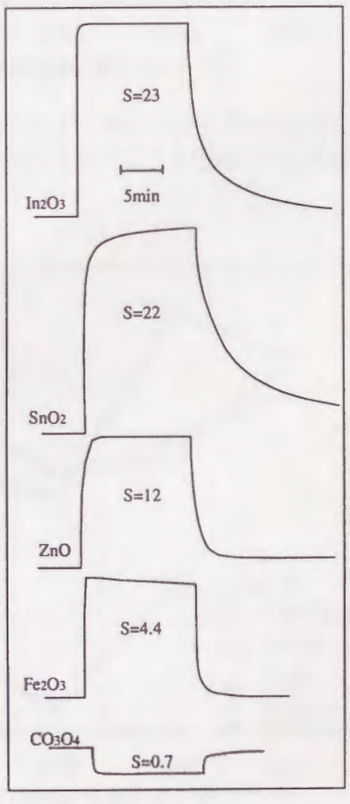


図2.6 各種単独酸化物に対する300°Cにおける1000 ppm COに対する応答曲線

In_2O_3, ZnO は特に高い感度を示した。応答特性については、いずれも被検ガスからベースの乾燥空気に切り替えると素子抵抗は元の値に比較的速やかに回復するものが多かったが、SnO_2 については回復がやや遅く 90% 回復時間は約 22 分であった。以上のように、Fe_2O_3、ZnO、In_2O_3 および SnO_2 の感度が、他の酸化物よりも特に高いことが分かった。

そこで、高い CO 感度を示した 4 つの素子について、湿潤空気中での 1000ppmCO に対する感度の温度依存性を調べた結果を図 2.7 に示した。また、CO 感度と H_2 感度との比で定義した CO 選択性の温度依存性を図 2.8 に示した。まず、ZnO については CO 感度が 400 ～ 500 °C 付近で最大となり、H_2 感度は測定した全ての温度範囲において、CO 感度の約2倍程度の値を示したため、CO 選択性は 0.5 以下であった。つぎに In_2O_3、Fe_2O_3、SnO_2 およびについても、測定した全ての温度範囲において、H_2 感度は CO 感度より大きいか、あるいはそれと同等であるため CO 選択性が 1 以下となり、CO 検知における H_2 の妨害は大きいことがわかった。ただし、300 °C での In_2O_3 素子では、両ガスに対する感度がほぼ近い値を示すとともに、その値も他の素子より大きい。これより、特に 300 °C で In_2O_3 が最も高い感度と CO 選択性を示すことがわかり、ベース材料として最も適していると考えられる。

ここで、この In_2O_3 試料の XRD パターンを X 線回折計 (リガク RINT12100) を用い CuK α 線を X 線

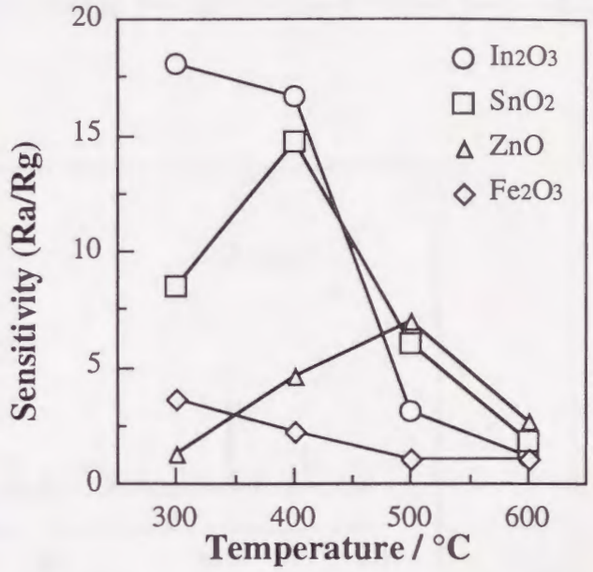


図2.7　In_2O_3, SnO_2, ZnO , Fe_2O_3素子の湿潤空気中における1000 ppm COに対する感度の温度依存性

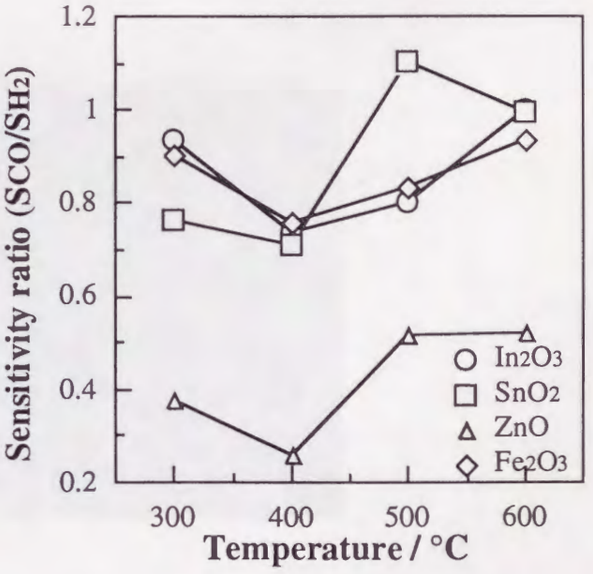


図2.8　In_2O_3, SnO_2, ZnO , Fe_2O_3素子のCO選択性の温度依存性

源として50kV、30mAの条件で測定した結果を図2.9に示した。これより、In_2O_3に帰属されるピークのみ観察され、In_2O_3単相となっていることが確かめられた。また、In_2O_3の調製の出発原料に用いた$InCl_3$の純度は99%とあるが、これは$InCl_3$が吸湿性を示すためで、他の金属元素などの不純物濃度はセンサ特性にはほとんど影響しない程度だと思われる。

また、図2.10に示したFE-SEM(電界放射走査電子顕微鏡、JEOL製JSM-6340F)写真をみるとこのIn_2O_3素子は約30-40nmの微粒子の集合から素子を形成していることが分かった。

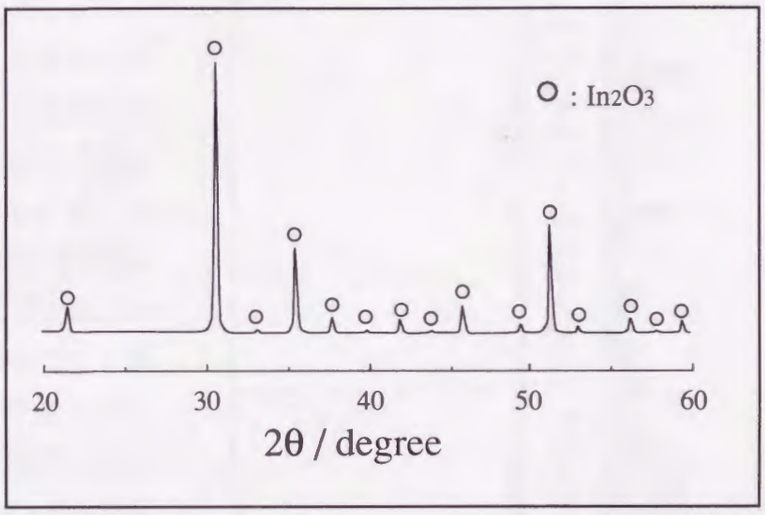


図2.9　In_2O_3試料のXRDパターン

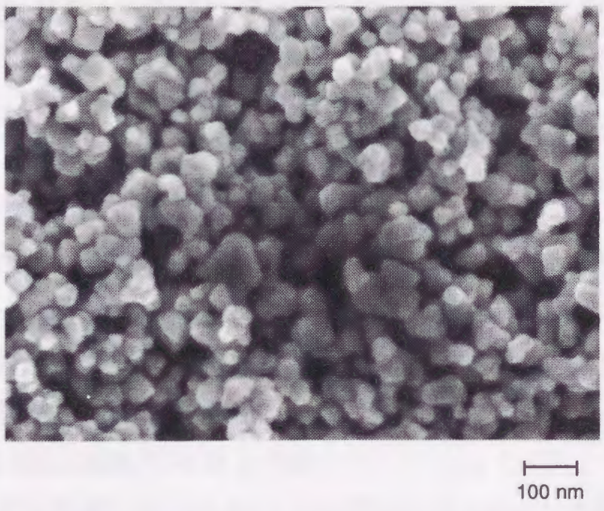


図2.10　In_2O_3素子のFE-SEM写真

2.4 In_2O_3における第二成分添加によるCO選択性の改善

In_2O_3に第二成分として33種類の金属酸化物を添加した試料について、湿潤空気中のCOおよびH_2に対する感度(それぞれS_{CO}, S_{H_2}で表す)を300 ℃で測定した。図2.11には、各試料の両ガスに対する感度の比(S_{CO}/S_{H_2})で表したCO選択性およびCO感度の値(S_{CO})をまとめた。これより、Rb、Na、Kなどのアルカリ金属やCaを添加したものが、COに対して高い感度と選択性を示すことがわかる。特に、Rb添加素子はCO感度が108、CO選択性(S_{CO}/S_{H_2})は9と最も優れた検知特性を示した。In_2O_3単独素子の場合のCO感度は18、CO選択性は約1であったため、Rbの添加によりCO感度のみが著しく増大してCO選択性が向上したことがわかる。

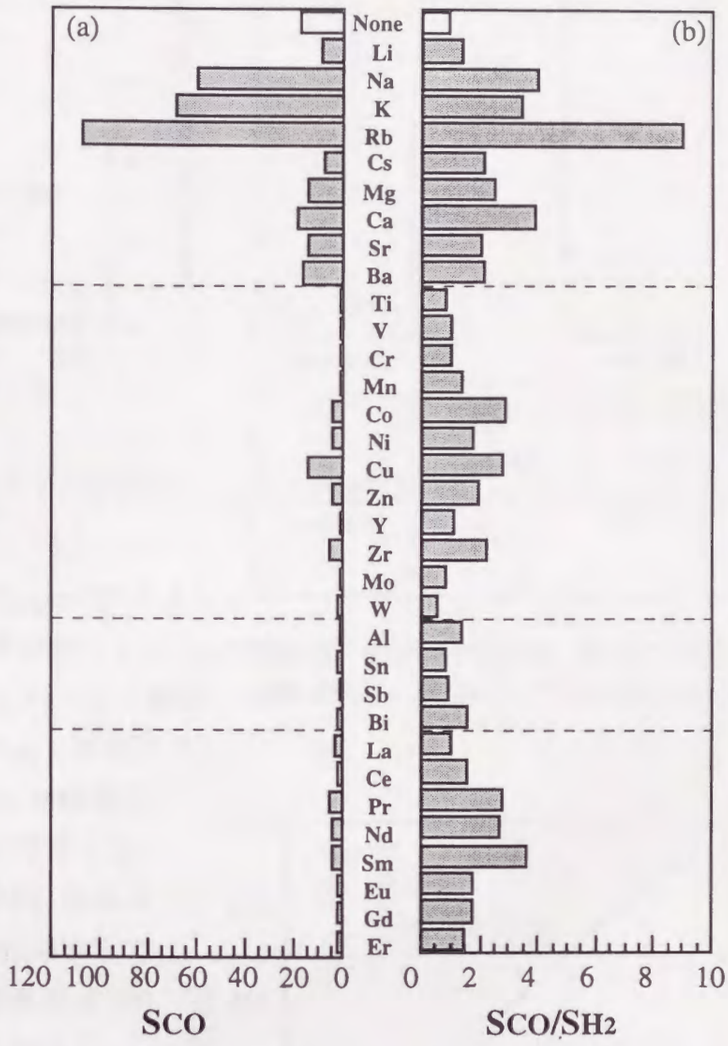


図2.11　第二成分添加(5wt%)In_2O_3素子の湿潤空気中での(a)CO感度および(b)CO選択性 (300°C)

2.5 Rb添加In_2O_3素子のCO応答特性

以下では、COに対して最も高い選択性と感度を示したRbを酸化物換算で5 wt%添加した素子(以下Rb(5 wt%)-In_2O_3素子と表す)について、より詳しい検討を行った。図2.12には、本素子の湿潤空気中での1000 ppm COおよび1000 ppm H_2に対する感度およびCO選択性の温度依存性を示した。両ガスに対する感度は300 ℃で最も高く、CO感度は108、選択性も最大の約9を示した。しかし、温度が上昇するとともに両ガスに対する感度は減少した。CO選択性は300 ℃で最も高く、約9を示したが、その値は温度の上昇とともに減少した。図2.13には、Rb(5 wt%)-In_2O_3素子

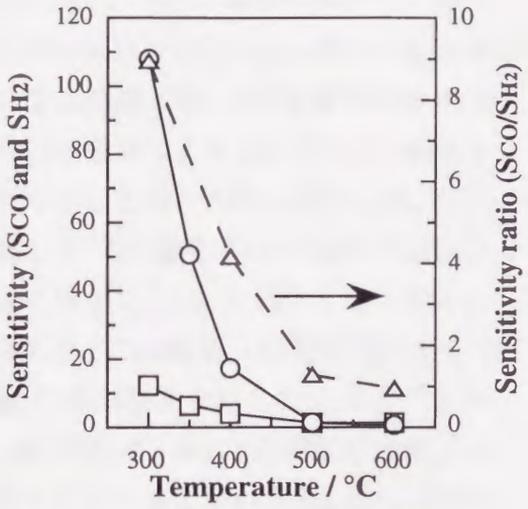


図2.12　Rb(5 wt%)-In_2O_3素子の感度および選択性の温度依存性

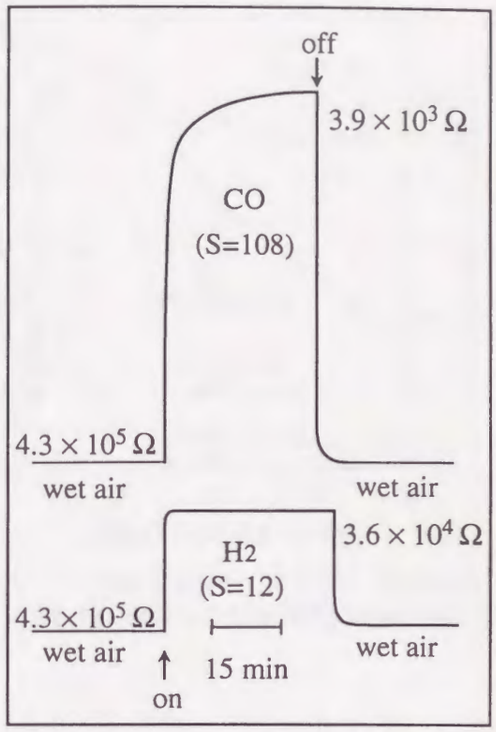


図2.13　Rb(5 wt%)-In_2O_3素子の1000 ppm COおよびH_2に対する応答曲線

について、300 °C での 1000 ppm CO および 1000 ppm H_2 に対する応答曲線を示した。Rb(5 wt%)-In_2O_3 素子の CO に対する応答は、In_2O_3 単独素子の場合に比べるとやや遅いものの、90%応答時間は約3分、90%回復時間は約 20 秒と比較的良好であった。したがって、先ほどのCO感度、応答速度およびこの CO 選択性の結果から考えると、本素子の最適作動温度は 300 °C ～ 400 °C の範囲であるといえる。

図 2.14 には、Rb(5 wt%)-In_2O_3 素子の CO および H_2 に対する感度の濃度依存性を示した。COに対しては完全な直線性は示していないが、不完全燃焼のモニターに特に必要とされる 500 ～ 4000 ppmという高濃度領域でのCOの検知が十分可能であり、しかも、H_2 の妨害が小さいことがわかる。したがって、本 Rb(5 wt%)-In_2O_3 素子は、燃焼排ガス用 CO センサとして有望と思われる。

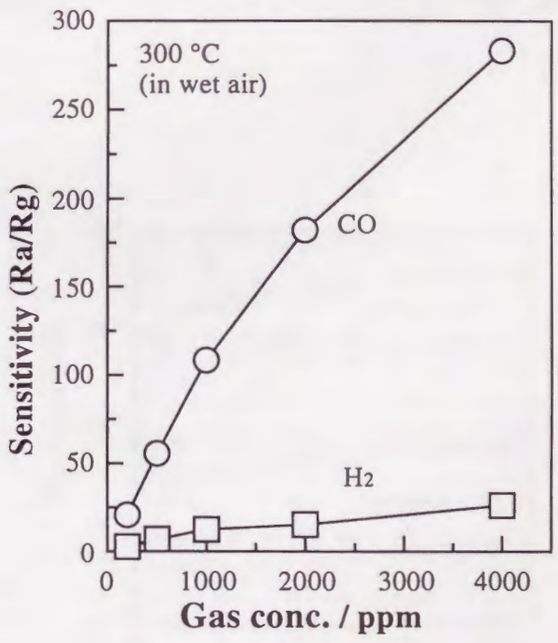


図2.14　Rb(5 wt%)-In_2O_3素子の300°Cにおける COおよびH_2に対する感度の濃度依存性

図2.15に、In_2O_3素子の300 ℃における湿潤空気中での1000ppmCOおよびH_2に対する感度とRbの添加量依存性を示した。Rb添加により、H_2感度は1 wt%で極大を示した後、単調に減少した。これに対して、CO感度は1～5 wt%の添加で大きく増加し、さらに添加すると徐々に減少した。この結果、CO選択性は5～10 wt%付近で最大を示した。このことから、Rb添加は、特にCO選択性の向上をもたらしているとがわかり、また、Rbの最適添加量は5 wt%付近と考えられた。

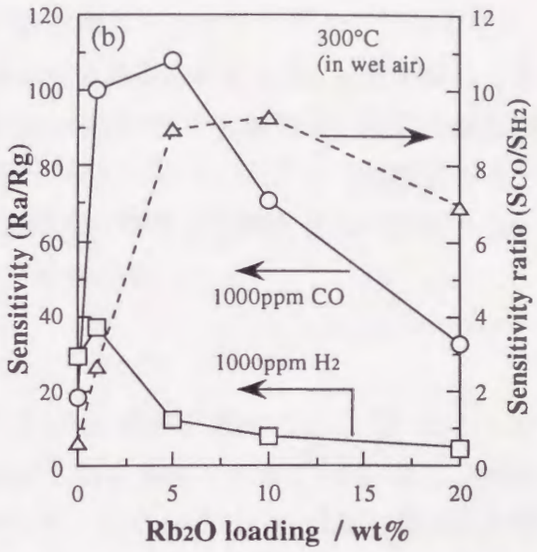


図2.15　In_2O_3素子の300°CにおけるCOおよびH_2に対する(a)抵抗および(b)感度のRb添加量依存性

2.6　Rb添加In_2O_3素子の他ガスに対する応答

図2.16には、Rb(5 wt%)-In_2O_3素子について、種々のガスの影響を300 ℃の湿潤空気中において調べた結果を示した。これより、1000ppm H_2, 3%CO_2, 1000ppm CH_4, 500ppm C_3H_6, 100ppm NOの各ガスに対する感度は、約12, 6, 3, 11, 11でありCO感度の約1/10～1/40と非常に小さいことから他ガスの影響をほとんど受けない高い選択性を示した。

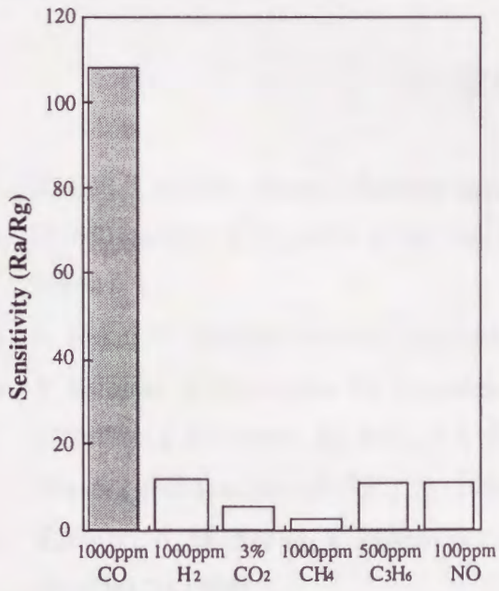


図2.16　Rb(5 wt%)-In_2O_3素子の種々のガスに対する湿潤空気中での300℃における感度

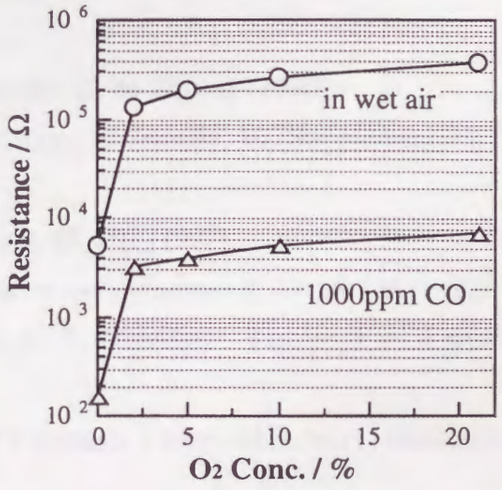


図2.17　Rb(5 wt%)-In_2O_3素子の300°Cにおける抵抗値の酸素濃度依存性

図2.17には、Rb(5 wt%)-In_2O_3素子抵抗の酸素濃度依存性を示した。空気中では、酸素分圧の上昇とともに負電荷吸着酸素種が増加することにより、n型半導体であるIn_2O_3の抵抗が増加したと考えられる。1000ppm CO中でも空気中と同様な酸素濃度依存性を示し、表面吸着酸素とCOの反応が考えられる。ただし、燃焼排ガス中に含まれると考えられる6～19%範囲の酸素濃度に対する抵抗変化は比較的小さいため、実際的なCO検知への影響は少ないと思われる。

2.7 本章のまとめ

まず24種類の単独酸化物に対するCOおよびH_2感度を調べたところ、ほとんどの酸化物においてCO感度よりH_2感度の方が大幅に高かったが、In_2O_3だけは両感度がほぼ近い値を示すことがわかった。そこで、このIn_2O_3に33種類の第2成分酸化物を添加した試料について検討したところ、アルカリ金属の添加がCO選択性の改善に効果があり、特にRbを添加したIn_2O_3ではH_2よりもCOの感度がかなり高くなることを見出した。この素子の両ガスに対する感度は300 °C付近が最も高く、この温度でCO感度のH_2感度に対する比も最大の約9を示した。ただし、温度が上昇するとともに感度は減少し、CO/H_2感度比も低下した。また、Rb(5 wt%)-In_2O_3素子のCOに対する応答はH_2の場合に比べるとやや遅いものの、90%応答時間は約3分、90%回復時間は約20秒と比較的良好であった。濃度依存性もCOに対しては完全な直線性は示していないが、不完全燃焼のモニターに特に必要とされる500～4000ppmのCO濃度の検知が十分可能であり、しかも、H_2の妨害が小さいことから、このRb-In_2O_3系素子は、燃焼排ガス用COセンサとして有望と思われる。

参考文献

1) K. Fukui, and M. Nakane, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 486 (1990).
2) H. Mitsuhashi, K. Fukui and M, Nakane, *Chemical Sensors*, **10** (Supplement A), 29 (1994).
3) K. Fukui, S. Nishida, *Sensors and Actuators B*, **45**, 101 (1997).
4) Y. Shimizu, Y. Nakamura, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 128 (1993).
5) J. Getino, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. A. Agapito, *Sensors and Actuators B*, **33**, 128 (1996).
6) Y. Fujimori, M. Kitora, Y. Matsuura and Y. Kajiyama, Chemical Sensors, **10** (Supplement B), 5 (1994).
7) Y. Anno, T. Maekawa, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi, N, Miura, N. Yamazoe, *Sensors*

and Actuators B, **25**, 623 (1995).

8) G. S. V. Coles, S. E. Bond, G. Williams, *Sensors and Actuators B*, **4**, 485 (1991).

9) 阿武裕一, 玉置純, 浅野泰一, 林研司, 三浦則雄, 山添 昇, 電気学会論文誌E, **116-E**, 62 (1996).

10) H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc., **143**, L36 (1996).

11) H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 325 (1996).

12)「化学便覧」, 日本化学会編 (1984).

13)「実験化学講座 16」, 丸善 (1993).

14)「化学便覧基礎編 I」, 日本化学会編 (1984).

15)「無機化学ハンドブック」, 技報堂出版 (1965).

16)「触媒化学講座 10 元素別触媒便覧」, 地人書館 (1967).

17) 阿武裕一, 九州大学大学院総合理工学研究科, 学位論文 (1998).

18) 前川知輝, 九州大学大学院総合理工学研究科, 学位論文 (1994).

19) 尾崎　萃也編,「触媒調製化学」, 講談社 (1980).

20)「化学センサ便覧」, フジノテクノシステム (1986).

第3章　In_2O_3系素子のCO検知特性に及ぼすアルカリ金属の添加効果

3.1　緒言

前章でRbなどのアルカリ金属酸化物を添加したIn_2O_3が特に高いCO感度とCO選択性を示すことを見出した[1-2]。

触媒の分野では、従来より工業用触媒にアルカリ金属化合物を添加すると、反応の選択性や活性が向上することが知られている[3]。例えば、Fischer-Tropsch合成(COとH_2から炭化水素の合成)における鉄触媒にKを含む塩の少量添加により高分子量炭化水素の生成量が増加することやNH_3合成において鉄触媒にK_2Oの添加で活性が向上することなどがあり、Ni/SiO_2[4] Pd/SiO_2[5-7]等の触媒や最近ではCOの水素化反応に用いられるNiにMgOやCaOなどのアルカリ土類金属を担持する[8]等の研究が行われている。このアルカリ金属の役割については、単結晶[9-10]や遷移金属上のアルカリ金属を担持した系[11-13]について、吸着状態の研究がTPD等を用いて行われている。また、XPS[14]や^{13}C NMR[15]による解析等も行われている。その結果、アルカリ金属はCOの吸着をより安定化されていて、C-O結合を弱めていることなどがわかってきた。

本章では、In_2O_3に第二成分として添加したアルカリ金属のCO検知に及ぼす選択的増感作用の機構を解明するために、COとH_2に対する酸化触媒活性、COの吸脱着挙動、および$Rb\text{-}In_2O_3$間の電子的相互作用について検討した。

3.2　実験

3.2.1　酸化活性測定[16]

In_2O_3系試料の酸化活性の測定は、通常の固定床流通式反応装置を用いて室温から700°Cの温度範囲で行った。装置の概略を図3.1に示す。反応ガスとしては、2000 ppm COあるいは2000 ppm H_2(空気バランス)を含む湿潤空気(水蒸気1.5vol%含有)を用い、SV = 12000 $cm^3 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$-catで流通させた。出口ガスの分析は、ガスクロマトグラフGC-8A(島津製作所製)、ガスサンプラーMGS-5(島津製作所製)でカラムにはMS-13X (CO用), PORAPAK-Q (CO_2用)およびMS-13X (H_2用)を用いて行った。

3.2.2　TPD測定[17-18]

TPD測定は、In_2O_3単独およびRb(5 wt%)-In_2O_3について、28-60メッシュに整粒した試料1.0gを図3.2の測定セルに充填し、図3.3で示す真空系でガス処理および昇温

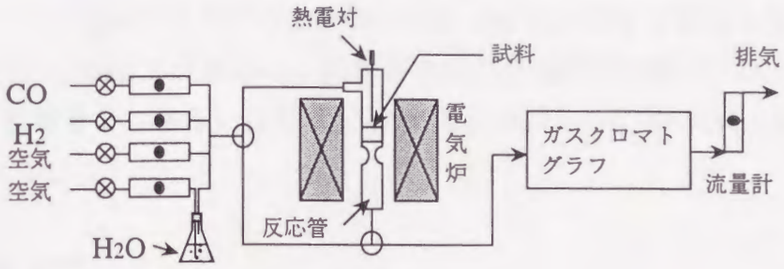


図3.1　常圧固定床流通式反応装置

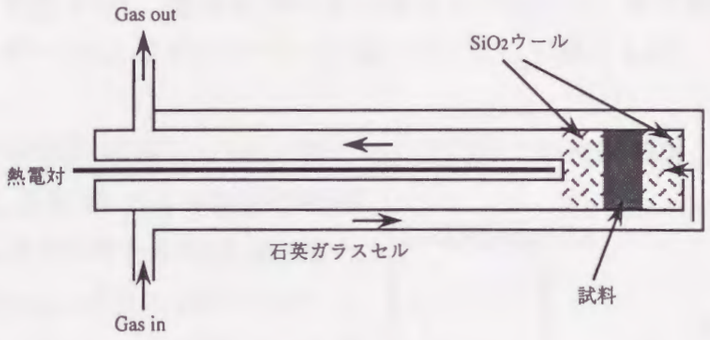


図3.2　TPDセルの模式図

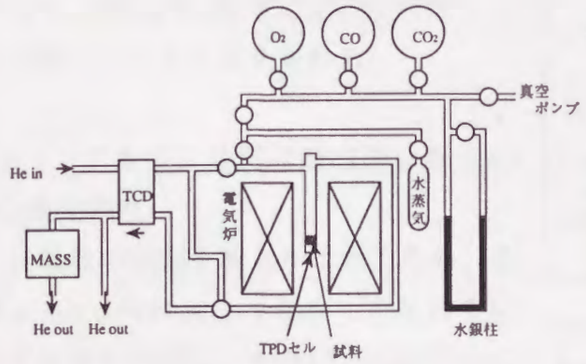


図3.3　昇温脱離(TPD)装置の模式図

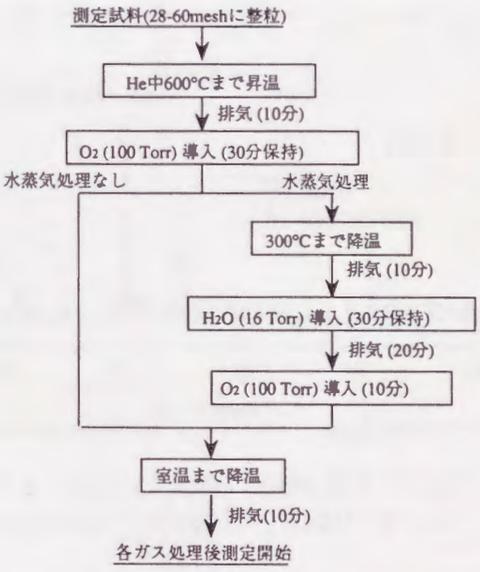


図3.4　昇温脱離(TPD)測定における手順

を行った。測定手順を図3.4に示すが、ガス処理は水蒸気処理を行う場合と行わない場合について、室温でそれぞれ100 Torr CO、100 Torr CO_2を導入して行った。この後、He中10°C/minで昇温した。脱離ガスは熱伝導度検出器(TCD、柳本製作所製G80)で総脱離量を、あるいは質量分析計(MASS, ULVAC製MSQ-150)で脱離種の同定を行った。

3.2.3 XPS測定[19)]

XPS測定は、島津製作所製ESCA-K1分光器を用いて主にRb(5 wt%)-In_2O_3試料について、行った。試料は10 mm ϕの試料ホルダに粉末試料を直接圧着したものを用い、X線発生電圧10kV、電流値30 mAの条件で測定した。各試料における各軌道の束縛エネルギー(BE)はC1sレベルを285.0 eVとして補正した。

3.3 アルカリ金属を添加したIn_2O_3素子のの選択的CO検知機構

3.3.1 XRDによるRbの存在状態の観察

RbのIn_2O_3中での存在状態を調べるために、Rb添加In_2O_3試料のXRDパターンを調べた結果を図3.5に示した。5 wt%添加試料ではIn_2O_3に帰属されるピークのみ観察され、Rbに基づくピークは見られなかった。そこで、添加量を50 wt%に増加したところIn_2O_3の他に$Rb_2CO_3 \cdot H_2O$に帰属できるピークが確認できた。したがって、RbはIn_2O_3中に主に炭酸塩として分散していると考えられる。

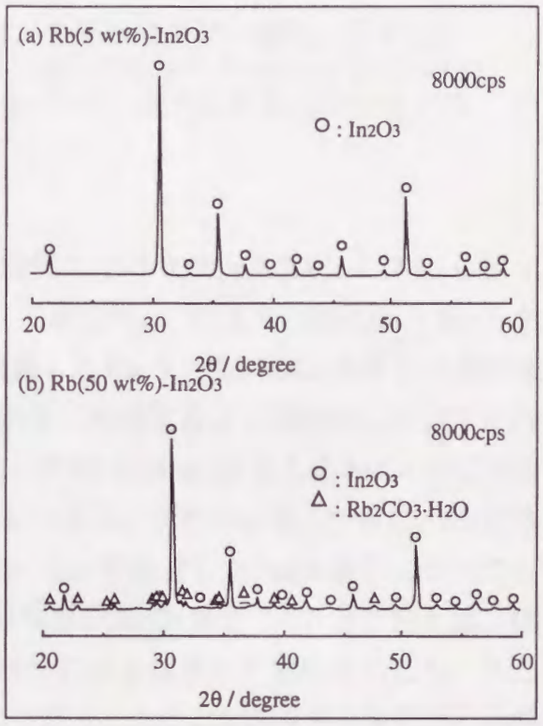


図3.5 (a) Rb(5 wt%)-In_2O_3および(b) Rb(50wt%)-In_2O_3試料のXRDパターン

3.3.2 アルカリ金属炭酸塩混合素子のCO検知特性

炭酸塩の役割を明らかにするため、最初から5 wt%Rb_2CO_3を混合した試料を用いて素子を作製し、そのCOおよびH_2に対する応答を測定した。また、Rb_2CO_3単独試料についても測定を行った。Rb_2CO_3単独素子は、300 °Cにおいて湿潤空気中での素子抵抗は10^7 Ω台であり、300 °C ～ 600 °Cの測定温度範囲で1000ppmCOおよびH_2に対し全く応答を示さなかった。図3.6に、5 wt%Rb_2CO_3添加In_2O_3素子およ

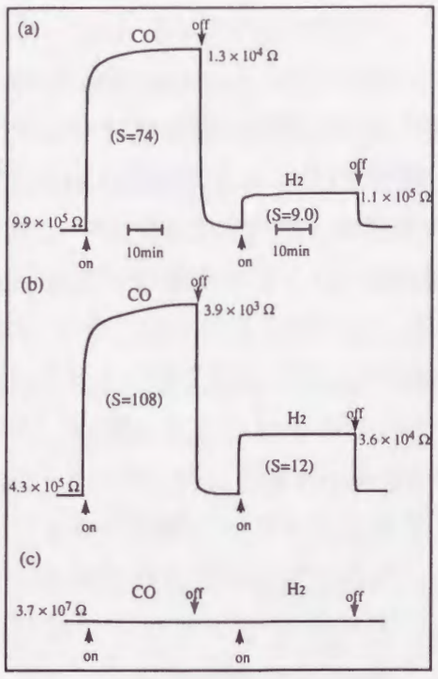


図3.6　(a)Rb_2CO_3混合In_2O_3素子、(b)Rb(5 wt%)-In_2O_3素子、(c)Rb_2CO_3単独素子の湿潤空気中での1000 ppm COおよびH_2に対する応答曲線(300 °C)

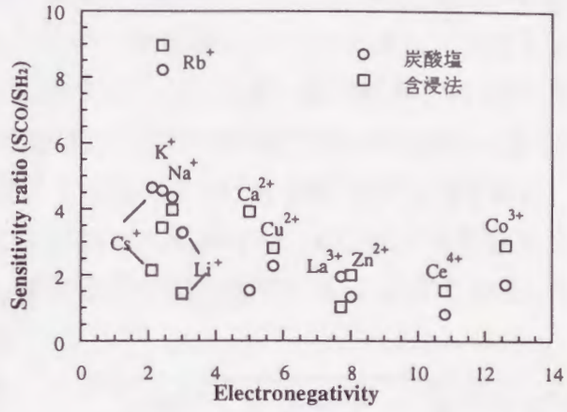


図3.7　含浸法および炭酸塩の混合により第二成分を添加したIn_2O_3系素子の300 ℃におけるCO選択性の電気陰性度との関係

びRb_2CO_3単独素子の300 °Cにおける湿潤空気中での1000ppmCOおよびH_2に対する応答曲線をRb(5 wt%)-In_2O_3素子と比較して示した。これより、Rb_2CO_3とIn_2O_3を混合して作製した素子は、含浸法により調製したRb (5 wt%)-In_2O_3素子とほぼ同様な検知特性を示すことがわかる。このことから、CO感度および選択性に及ぼす担持方法の影響は小さいと考えられるし、添加したRbはRb_2CO_3としてIn_2O_3中に分散することでCO検知に重要な役割を果たしていることがわかった。つぎに、Rb以外の炭酸塩(Li、Na、K、Cs、Cu、La、Zn、Ce、Co)を混合したIn_2O_3素子についても同様な測定を行った。図3.7には、各種炭酸塩混合In_2O_3素子のCO選択性と第二成分イオンの電気陰性度(χ_i)との関係を含浸法による結果と比較して示した。また同時に、In_2O_3単独素子の値をIn^{4+}の位置にプロットした。これより、含浸法と炭酸塩の混合による大きな違いはなく、電気陰性度が小さいつまり塩基性の強い添加物が選択性が高い傾向が得られた。これまでに、La_2O_3-SnO_2を用いたエタノールセンサ[20]やH_2SやCH_3SHなどの酸性ガスに対して、塩基性の金属酸化物の添加が有効であると報告[21]されている。

3.3.3 In_2O_3系試料の触媒活性

Rb(5 wt%)-In_2O_3センサの優れたCO検知特性発現の理由を明らかにするため、まずセンサ材料の酸化触媒活性について検討した。In_2O_3系試料の中から、代表例として(1)In_2O_3単独試料およびCO感度が大きくCO選択性も大きいRb、およびK、(2)CO感度が中位でCO選択性も中程度のCu、(3)CO感度が小さくCO選択性が中程度のSm、(4)CO感度が小さくCO選択性も小さいVを添加した試料を選んでCOおよびH_2に対する酸化活性を調べた。図3.8に示すように、In_2O_3単独試料では250 °C付近からCOの酸化反応が起こり始め、530 °CでCO_2への転化率は約90%に達した。一方、H_2酸化反応の転化率は250 °C付近から立ち上がり、500 °Cでほぼ100%に達した。CO検知特性の良かったRbやKを添加した試料では、CO転化率の立ち上がりはより低温側にシフトしており、CO酸化活性が向上していることがわかる。ただし、H_2酸化活性についてはこれらの添加試料でもほとんど変化が見られなかった。Cu-In_2O_3試料ではCOおよびH_2酸化反応のいずれも最も低温で立ち上がり、活性が最も高いことがわかった。そこで、触媒活性とセンサ特性との相関を見るために、In_2O_3系試料のCOおよびH_2に対する感度(300 °C)と転化率が50%に達する温度($T_{50\%}$)との関係を図3.9に示した。これより両ガスに対して、適度な酸化活性を示す場合に感度が極大を示し、活性がそれより低すぎても高すぎてもガス感度は低下することがわかる。CO酸化の場合、Rb添加試料において感度が極大となり、H_2酸化ではK添加あるいは無添加試料で感度が最大となった。したがって、アルカリ金属の添加によりCO酸化活性が適度に向上することにより、CO検知特性が改善されたものと考えられる。以上のように、In_2O_3系試料の第二成分添加によりセンサ感度の変化と酸化活性の変化との良い対応が見られた。

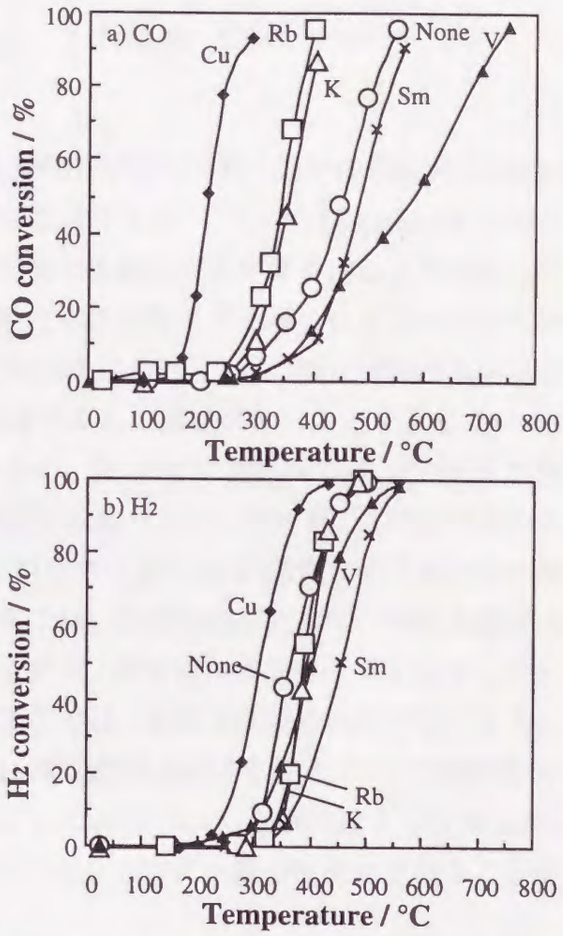


図3.8 In_2O_3系試料を用いた酸化反応に対する転化率の温度依存性

○ In_2O_3　□ Rb-In_2O_3　△ K-In_2O_3
× Sm-In_2O_3　▲ V-In_2O_3　◆ Cu-In_2O_3

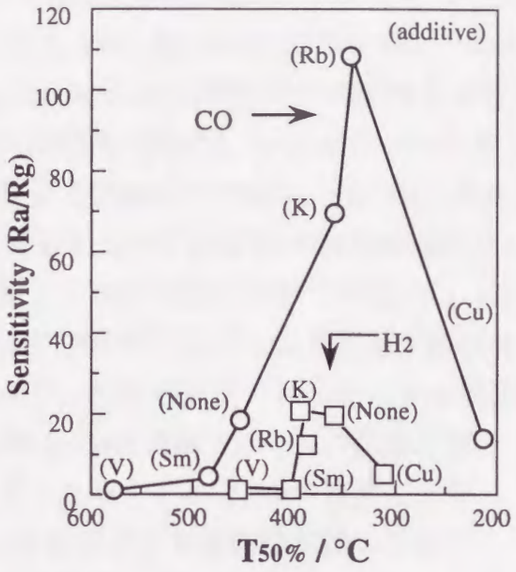


図3.9　COおよびH_2に対する感度と転化率が50%に達する温度($T_{50\%}$)との関係

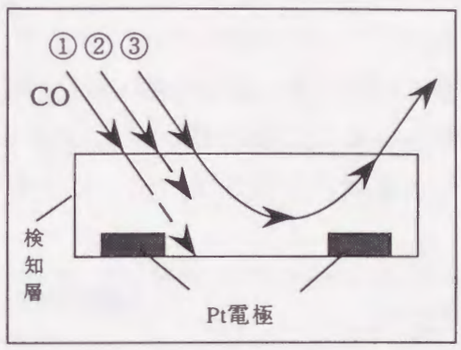


図3.10　CO検知モデル

ここで酸化活性の違いによるセンサ素子内部のガス消費の違いの模式図を図3.10に示した。酸化活性の違いが、ガス感度に及ぼす影響についてはEgashiraらの報告[22]があり、つまり、①の適度な活性を示す場合は被検ガスが素子内部まで拡散して酸化消費されるために感度は高く、②の酸化活性が高すぎる場合は素子内部にガスが拡散する前に酸化消費されてしまうため感度は小さく、③の酸化活性が低い場合はガスが酸化されないまま素子内部を通過するため感度が低いことを示している。この模式図を用いて各添加試料を説明すると、RbやK添加試料では、CO酸化活性は適度に高められるが、H_2酸化活性は逆に少し低下しているため、この図の①のようにCOのみが素子内部まで拡散して酸化消費されるためCO感度および選択性が増大したと考えられる。一方、CuO添加試料では、単独試料に比べて、酸化活性が大幅に増加したので②の場合に当てはまり、感度、選択性ともあまりよくなかったと考えられる。また、Sm_2O_3やV_2O_5の添加素子では、酸化活性が低いので③のようにCO感度が低いと考えられ、Smでは特にH_2酸化活性が低下したためにCO選択性が少しあるが、Vでは特にCO酸化活性が低下したために、CO選択性はよくなかった。このように、CO選択性の改善には、検知材料自身の酸化活性の制御が重要なことがわかった。

3.3.4　In_2O_3 および Rb(5 wt%)-In_2O_3 試料の CO 吸脱着挙動

次に、Rb添加によるCO酸化活性の向上の原因を調べるために、In_2O_3単独および Rb(5 wt%)-In_2O_3 試料表面への CO および O_2 の吸脱着挙動を調べた。図 3.11 には各ガス処理後の In_2O_3、Rb(5 wt%)-In_2O_3 および Rb_2CO_3 試料の TPD 曲線を示す。

酸素処理後については、(a)In_2O_3の場合400 °C以下でほとんど脱離が見られず490 °C付近からわずかな O_2 の脱離が観察された。また (b) Rb(5 wt%)-In_2O_3 では 420 °C 付近より O_2 の脱離が観察された。(c)、(d)のCO処理後の場合には、それぞれ200 °C および360 °C付近で CO_2 の脱離が観察された。これより、Rb の添加により吸着酸素の安定性が CO_2 より減少あるいは脱離しやすくなったためと考えられる。Rb(5 wt%)-In_2O_3が高温での CO_2 の脱離温度を示すということは、Rbの修飾により In_2O_3 表面がより塩基性が強められていると考えられる。(e)、(f)、(g)の H_2O 処理後さらに CO 処理した場合には、In_2O_3、Rb(5 wt%)-In_2O_3のいずれからも400 °C付近に極大値を持つH_2Oの脱離ピークが見られた。300 °C での H_2O 処理はセンサ作動条件および酸化反応条件下での表面を再現するために行ったもので、高温で脱離する表面水酸基のみが存在する状態をつくり出している。MASS で検出した CO_2 の脱離曲線は、図中の破線に示した。In_2O_3 単独試料では、H_2O の脱離の他に 300 °C 付近に CO_2 の脱離が認められたが、Rb添加試料ではこの CO_2 脱離は380 °C付近にシフトし、その量もかなり増加した。さらに、新たな O_2 の脱離も 200 °C付近に観察された。これらの結果より、Rb を添加すれば、CO の吸着サイト数を増加させ、吸着酸素種を新たに生成させるために、CO 酸化活性の向上をもたらしていると考えることができる。また、Rb_2CO_3 を用いた TPD の結果を

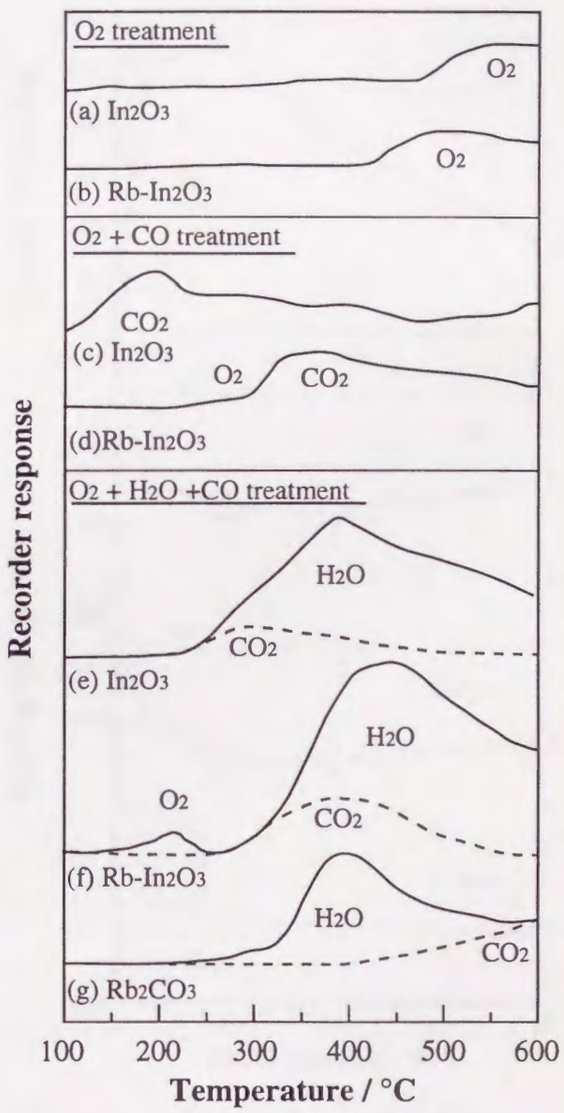


図3.11　In_2O_3, Rb-In_2O_3, Rb_2CO_3 試料の各ガス処理後のTPD曲線

(g) に示した。これから、Rb_2CO_3 は 400 °C 付近から CO_2 の脱離が観察され、400 °C 付近に水の脱離ピークが観察された。一方、300 °C 以下の低温側の脱離種は確認されなかった。以上のように Rb(5 wt%)-In_2O_3 で得られた脱離しやすい吸着酸素の新しい生成が CO 酸化活性向上の原因になっていると考えられる。

3.3.5 Rb-In_2O_3 間の電子的相互作用

アルカリ金属を添加した In_2O_3 試料の CO 酸化活性には特に大きな差はないが、CO 検知特性は Rb 添加試料が他に比べて特に優れている。したがって、センサ特性を支配する因子は触媒活性だけではないと考えられる。そこで以下では、電子的相互作用を調べるために、XPS 測定を行った。

図 3.12 には、Rb(5 wt%)-In_2O_3 系試料の O1s、$In3d_{5/2}$、$Rb3d_{5/2}$ の各軌道の BE 値および CO 感度の Rb 添加量依存性を示した。In_2O_3 単独試料の O1s および $In3d_{5/2}$ 軌道の BE 値は、それぞれ 530.3 および 444.7eV であり、文献値[23] と一致した。一方、Rb 添加試料の O_{1s} および $In3d_{5/2}$ 軌道の BE 値は、In_2O_3 単独の場合よりも低エネルギー側にシフトしていることがわかる。また、$Rb3d_{5/2}$ 軌道の BE 値は点線で示した Rb_2CO_3 単独試料のそれよりも高エネルギー側にシフトしている。このような BE シフトは p-n 接合を形成している場合に観察される[24]。したがって、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩は p 型半導体的な特性を示すため[25]、Rb_2CO_3(p 型) と In_2O_3(n 型) の間に p-n 接合が形成されているのではないかと推測される。BE 値のシフト幅の添加量依存性を見ると、Rb 添加量が 5-10 wt% で最大値 1.1eV を示し、20 wt% では逆に減少している。同様の傾向は CO 感度の挙動についても見られるため、BE 値のシフトと感度には良い

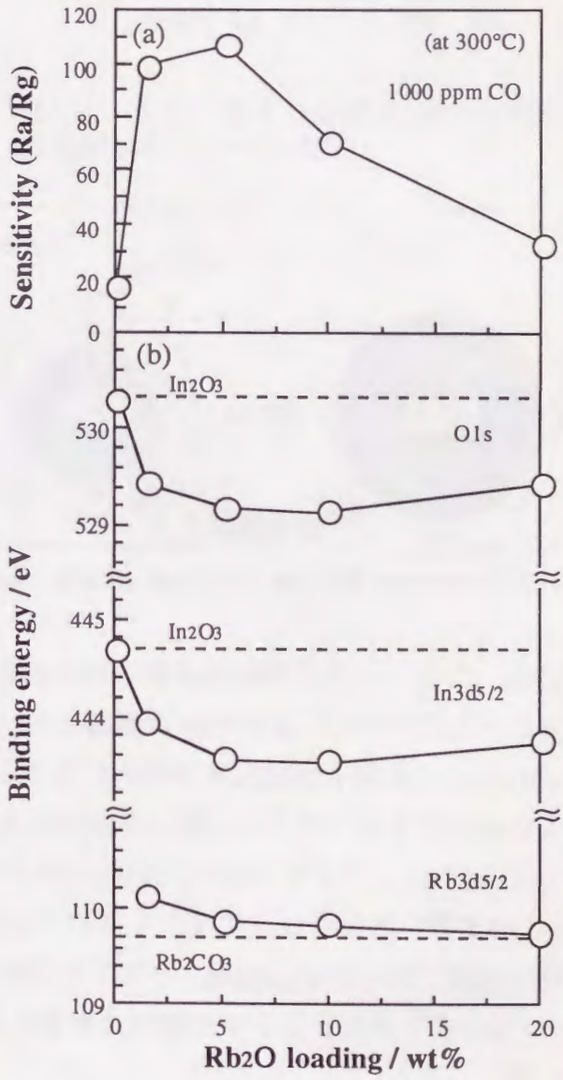


図3.12 Rb-In_2O_3素子の(a)感度および(b) O1s, $In3d_{5/2}$, $Rb3d_{5/2}$各軌道のBE値のRb添加量依存性

相関があることがわかる。したがって、RbとIn2O3間の電子的相互作用がCO感度の向上の一因として働くため、前述した酸化活性の促進効果と相まってRbが特に優れたCO検知特性を示したのではないかと考えられる。ここで、図3.13には種々のアルカリ金属を添加したIn2O3系試料のO1s、In3d5/2の各軌道のBE値を示した。これよりO1s、In3d5/2軌道のBE値は、いずれもアルカリ金属の添加により変化するとともにRbの場合に最大のシフト幅を示した。また、Rb>K>NaとなるBE値のシフト幅の大きさの序列は、センサ感度の序列と一致している。これらの試料の酸化活性を比較した場合、前述のようにほとんど差がないにも関わらずCO感度に差が生じていた。この違いは、電子的相互作用により生じていると考えられる。

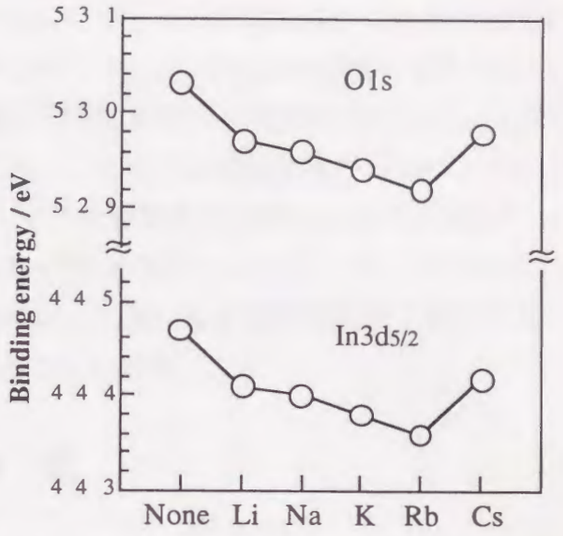


図3.13　各種アルカリ金属添加In2O3素子の束縛エネルギーの変化

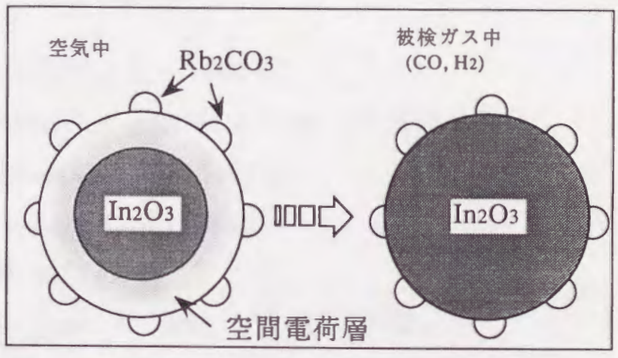


図3.14　Rb2CO3-In2O3粒子における電子的効果の模式図

このような電子的相互作用については、H2S検知におけるCuO-SnO2系[26]などについて報告されている。空気中では、CuO(p型)とSnO2(n型)の間の電子的相互作用のために、SnO2素子に比べ非常に高い電気抵抗を示す。一方、被検ガス中では、CuOのCuSへの変化により相互作用が消滅し、低抵抗化することで大きなガス感度が発現される。Rb-In2O3系の場合には、5 wt%の添加量では表面を完全に覆うことはできず図3.14のような模式図でRb2O粒子が表面に分散していると考えられる。そして、このIn2O3とRb2CO3の接合でp-n接合が起こっている場合は、電子の欠乏した空間電荷層を生じ、高抵抗化状態になっている。被検ガスの導入でこのp-n接合が緩和されて抵抗が減少すると考えると、CO感度のRb添加による増大の効果がうまく説明できる。

3.4　本章のまとめ

不完全燃焼防止用COセンサの開発を目指して、種々の金属酸化物を添加した

In_2O_3系センサについて、湿潤空気中のCOに対する検知特性を調べた。その結果、特にRbを添加した場合に、300 °CにおいてCOに対して最も高い感度と選択性を示すことを見出した。そこで、この選択的増感作用に関する知見を得るために、COおよびH_2酸化触媒活性の測定を行ったところ、アルカリ金属酸化物の添加によりCO酸化活性のみが適度に増大されるために、CO検知特性が改善されることがわかった。また、TPD測定において、CO_2の脱離量がRb添加により増大することが確認された。一方、XPS測定からは、Rb-In_2O_3系において強い電子的相互作用が観測され、電子的増感も検知特性改善に寄与していることがわかった。

参考文献

1) H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L36 (1996).
2) H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 325 (1996).
3) 田丸謙二, 「表面の科学」, 学会出版センター (1985).
4) H. Prliaud, J. A. Dalmon, C. Mirodatos, G. A. Martin, *J. Catal.*, **97**, 344 (1986).
5) H. Yoshioka, S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Lett.*, 981 (1993).
6) H. Orita, S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Lett.*, 1161 (1983).
7) J. S. Rieck, A. T. Bell, *J. Catal.*, **100**, 305 (1986)
8) T. Haga, J. Ozaki, K. Suzuki, Y. Nishiyama, *J. Catal.*, **134**, 107 (1992).
9) S. J. Tauster, S. C. Fung, *J. Catal.*, **55**, 29 (1978).
10) E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon, *J. Catal.*, **129**, 238 (1991).
11) C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *J. Catal.*, **45**, 41 (1976).
12) J. Bezinger, R. J. Madix, *Surface Sci.*, **94**, 119 (1980).
13) J. E. Crowell, E. L. Garfukel, G. A. Somorjai, *Surface Sci.*, **133**, 321 (1983).
14) V. Pitchon, M. Guenim, H. Praliand, *Appl. Catal.*, **63**, 333 (1990).
15) D. B. Compton, T. W. Root, *J. Catal.*, **136**, 199 (1992).
16) 山西誠一, 九州大学大学院総合理工学研究科, 修士論文 (1993).
17) 玉置純, 秋山守人, 徐超男, 三浦則雄, 山添 昇, 触媒, **31**(6), 393 (1989).
18) J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriya, Y. Nakamura, *Surface Science*, **221**, 183 (1989).
19) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(10), 1798 (1988).

20) S. Matsusima, T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 845 (1989).

21) J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **9**, 197 (1992).

22) Y. Takao, M. Nakanishi, T. kawaguchi, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 375 (1995).

23) T. L. Barr and Y. L. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 657 (1989).

24) J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, 表面科学 , **17**(8), 35 (1996).

25) J. Tamaki, K. Fujimori, N. Miura, N. Yamazoe, *Proc. of 2nd East Asia Conference on Chemical Sensors*, Xi'an, 81 (1995).

26) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 575 (1991).

第4章　In_2O_3系素子のCO検知特性に及ぼす遷移金属酸化物の添加効果

4.1　緒言

前章までに、実燃焼排ガス用高性能COセンサの開発を目指して、センサ材料の系統的な探索から出発し、種々の単独酸化物について水蒸気存在下でも良好なCO感度を示すセンサ材料を探索した結果、In_2O_3が比較的優れた特性を示すことを見出した[1-2]。しかし、In_2O_3単独の場合には、燃焼排ガス中においてCOと同程度の濃度で共存するH_2に対する感度も同様に高いため、CO選択性に欠けることがわかった。そこで、In_2O_3への添加剤について検討した結果、Rb等のアルカリ金属(素子中では炭酸塩として存在)を用いた場合に、CO選択性が大幅に改善されることを見出している[2]。また、このIn_2O_3系素子の検知機構に関する知見を得るために、種々のIn_2O_3系試料の酸化活性を調べたところ、適度なCO酸化活性を有する材料が高いCO感度を示すことを見出している。そのため、検知材料の酸化活性を適度に変化させることで、CO検知特性のさらなる改善が期待される。

本章では、Rb等のアルカリ金属系添加物よりも化学的安定性に優れ、しかもCO酸化活性の比較的高い遷移金属酸化物をIn_2O_3への添加剤として用いた。さらに、それらのCO酸化活性を適度に変化させるために、添加量や作動温度についても、アルカリ金属添加の場合よりも大きく変化させて検知特性の測定を行った。その結果、特に酸化コバルトを0.5 wt%添加したIn_2O_3系素子が、250 ℃付近で優れたCO検知特性を示すことを見出した[3-5]。さらに、この新規材料にAuを添加すればより検知特性の改善が可能なことを見出している[6-7]。以下では、これら新たに見出した材料を用いたセンサ素子の詳しい検知特性や検知機構についての検討結果について述べる。

4.2　実験

4.2.1　センサ材料の調製[8-9]

ベース材料であるIn_2O_3は、塩化物を出発原料として湿式法により調製した。まず、塩化インジウム水溶液に28% NH_3水を加え、生じた沈殿を濾過、洗浄、乾燥後、空気中、850 ℃で5時間焼成してIn_2O_3を得た。その後、ボールミルによる粉砕を24時間行い、微粉化したものを試料粉末とした。また第2成分として、種々の遷移金属酸化物を主に酢酸塩を用いた含浸法により、酸化物換算で0.5 wt%ほどIn_2O_3に添加した。この場合、添加する各種金属塩の水溶液にIn_2O_3粉末を懸濁させ、撹拌

しながら蒸発乾固することにより含浸させ、その後、空気中、600 °C で 5 時間焼成することにより第 2 成分を担持した。さらに、第 3 成分として貴金属を担持する場合には、種々の貴金属コロイド水溶液(Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Au、戸田工業(株)より提供)を水で希釈して所定濃度にしたものに、In_2O_3 粉末を懸濁させた後、室温で約 3 時間撹拌して In_2O_3 粉末表面に吸着担持させた。その後、懸濁液を濾過、洗浄、乾燥し、空気中、600 °C で 5 時間焼成した。図 4.1 に、調製の手順のフローチャートを示した。

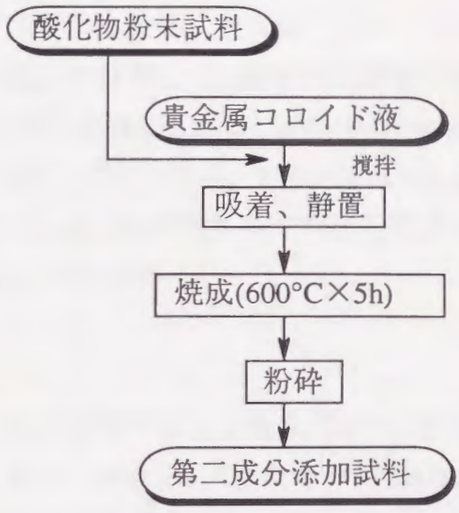


図4.1　コロイド吸着法を用いた第二成分添加方法

また、含浸法以外の Co 添加 In_2O_3 試料の調製法を以下に示す。

(1) 機械的混合

In_2O_3 粉末試料に、酢酸塩の熱分解 (600 °C × 5h) を用いて調製した Co_3O_4 粉末試料を、機械的に混合して粉末試料とした。

(2) 共沈法 (塩化物)

出発原料として Co, In の塩化物 ($CoCl_2$, $InCl_3$) を用い、両者を水溶液中で混合した後、28%NH_3 水を加えて、加水分解を行って生じた沈殿を、濾過、洗浄後 110 °C × 5h 乾燥した。これを空気中、850 °C で 5 時間焼成して粉末試料を得た。

(3) 共沈法 (硝酸塩)

出発原料として Co,In の硝酸塩 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$) を用い、両者を水溶液中で混合した後、28%NH_3 水を加えて、pH を約 8-9 に調整して共沈させた沈殿を、濾過、洗浄後 110 °C × 5h 乾燥した。これを空気中、850 で 5 時間焼成して粉末試料を得た。

(4) 固定化法[10)]

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$(0.05mol/cm^3 溶液) と CH_3COONH_4(1.0mol/cm^3 水溶液) とを混合して、$[CoCl_2(OAc)_2]^{2-}$ 錯体水溶液とした後、In_2O_3 粉末 (850 °C 焼成) を加えて一昼夜撹拌し、コバルト錯体を In_2O_3 表面に固定化した。粉体を濾過、乾燥後、600 °C で 5 時間焼成した。Co_3O_4 担持量は Co 錯体水溶液 (pH=8) で行った。

4.2.2　センサ素子の作製および特性評価法

調製した各粉末試料を水でペースト状にし、アルミナ管(外径1.2 mm×長さ6 mm)

に電極として2本の白金線を巻き付けたものに塗布した後、空気中、700 °Cで3時間焼結することにより通常の焼結体型センサ素子を作製した。得られた素子の電極間の電気抵抗を、湿潤空気(水蒸気1.5 vol.%含有)流通下、およびCO (1000 ppm)あるいはH_2 (1000 ppm)を含む湿潤空気流通下において測定した。ガス流速は200 cm^3/min, 測定温度は200-600 °Cとした。ガス感度(S)は、湿潤空気中での素子抵抗(Ra)と被検ガス中での素子抵抗(Rg)との比(Ra/Rg)で表した。

4.2.3　検知材料の酸化活性測定

In_2O_3系試料の酸化活性の測定は、通常の固定床流通式反応装置を用いて、室温から700 °Cの温度範囲で行った。反応ガスとしては、2000 ppm COあるいは2000 ppm H_2 (空気バランス)を含む湿潤空気(水蒸気1.5 vol.%含有)を用い、SV = 12000 $cm^3 \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$-catで流通させた。出口ガスの分析は、ガスクロマトグラフ(GC-8A、島津製作所製)を用いて行った。

4.2.4　TPD測定

TPD測定は、In_2O_3単独およびCoおよびAuを添加した試料について、28-60メッシュに整粒した試料1.0gを測定セルに充填し、ガス処理および昇温を行った。この後、He中10 °C/minで昇温した。脱離ガスは熱伝導度検出器(TCD、柳本製作所製G80)で総脱離量を、あるいは質量分析計(MASS, ULVAC製MSQ-150)で脱離種の同定を行った。

4.2.5　XPS測定

XPS測定は、島津製KRATOS、X線光電子分析装置AXIS-165を用いた。XPS用の測定試料は、粉末試料を直径1cmのディスク状に加圧成形したものから試料片を切り出し、金属クリップで固定したものを用い、X線発生電圧10 kV、電流値30 mAの条件で測定した。各試料における各軌道の束縛エネルギー(BE)はC1sレベルを285.0 eVとして補正した。

4.2.6　TEM観察

TEM観察用の試料は、マイクログリット(JEOL DATUM製、200 meshカーボン支持Cu)に、測定試料1mgをエタノール50 ml中に超音波洗浄機で10分間微分散させた溶液を滴下した後、室温で乾燥させて準備した。測定は、新日本製鐵先端技術研究所の日本電子製(JEOL)JEM-2010透過型電子顕微鏡を使用し、加速電圧200 kVで観察を行った。

4.3　遷移金属酸化物を添加したIn_2O_3素子のCO検知特性

まず、12種類の遷移金属酸化物を0.5 wt%添加した各In_2O_3系素子について、200 °Cにおける湿潤空気中の1000 ppm COに対する感度(S_{CO})、およびCO感度のH_2感度(S_{H2})に対する比(S_{CO}/S_{H2})で表したCO選択性を調べた。その結果、図4.2に示すようにIn_2O_3単独素子の場合にはCOに対する感度および選択性の値はそれぞれ10および4と低かったが、遷移金属酸化物を添加した素子ではCo_3O_4、NiO、CuO、ZnO、Y_2O_3の場合に、COに対してかなり高い感度と選択性を示すことがわかった。特に、Co_3O_4を0.5 wt%添加した素子(以下Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子と表す)では、CO感度およびCO/H_2感度比がそれぞれ128および35と最も高い値を示した。これら以外のTiO_2, V_2O_5等の酸化物を添加した場合には、逆にCO感度及び選択性がIn_2O_3単独の場合よりも低下した。ここで比較のために、以前報告した300 °CにおけるIn_2O_3単独素子、Co(5 wt%)-In_2O_3素子、およびRb(5 wt%)-In_2O_3素子の特性も図4.2に同時に示した。これより、以前に最も良好な特性を示したRb(5 wt%)-In_2O_3素子と比べても、今回のCo(0.5 wt%)-In_2O_3素子は特性が改善されていることがわかる。一方、同じCo-In_2O_3素子でも添加量を5 wt%と多くし、作動温度を300 °Cに上げれば、CO検知特性は大きく低下している。このことは、以前の条件ではCo_3O_4の酸化活性が高すぎて、被検ガス中のCOが素子全体に拡散する前に酸化消費されてしまうため、良好な検知特性が得られなかったものと考えられる。一方、ここでは添加量および作動温度を制御してCO酸化活性を適度に弱めたために、検知特性が大幅に改善されたと考えられる。

このCo-In_2O_3素子は、Rb-In_2O_3素子よりもCO検知特性に優れているだけでなく、化学的安定性にも優れていると思われる。すなわち、Rb-In_2O_3系においてはセンサ作動時にはRbは酸化物ではなく炭酸塩の形でIn_2O_3粒子表面上に存在していることを以前報告[10]したが、この炭酸塩は室温付近での吸湿性が比較的強いために、センサ素子を室温で保存する場合の安定性にやや難点がある

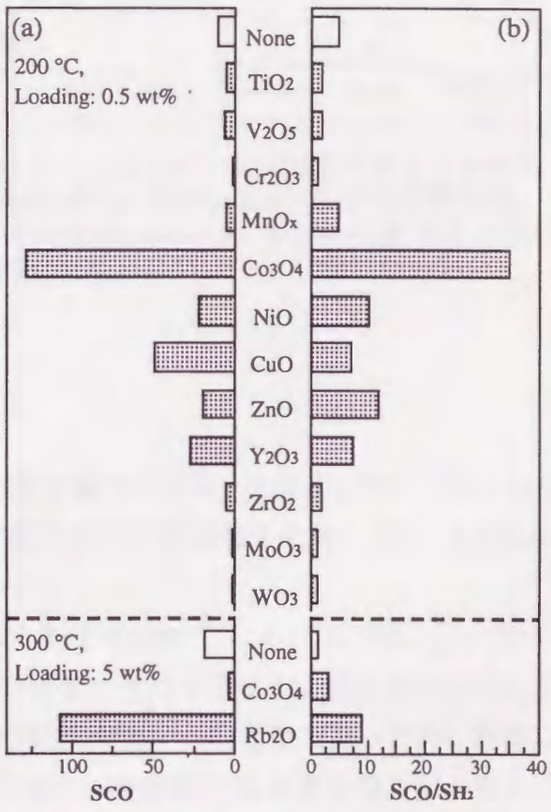


図4.2　各種金属酸化物添加In_2O_3素子の湿潤空気中での1000 ppm COに対する感度およびCO選択性

と思われる。これに対して、Co-In_2O_3素子ではCoは安定な酸化物(焼成時の条件からするとCo_3O_4の形で存在するため、上記のような問題点はない。このCo(0.5 wt%)-In_2O_3素子の200～400 °Cにおける1000 ppm COおよび1000 ppm H_2に対する応答曲線を図4.3に示した。感度の値もこの図に示しているが、COの場合には200 °Cで最も高く、温度上昇とともに大きく低下した。一方、H_2感度は250 °C付近で最大感度を示したが、その値は7と低かった。応答・回復特性に関しては、200 °Cにおける応答は遅く、空気に戻しても完全には元の抵抗値まで回復しなかった。温度をあげると応答・回復速度は向上し、250 °Cでの90%応答時間($T_{90\%}$)は約3分、90%回復時間も約2分と比較的良好であった。したがって、CO感度および応答速度の結果から考えると、本素子の最適作動温度は250 °C付近であると思われる。

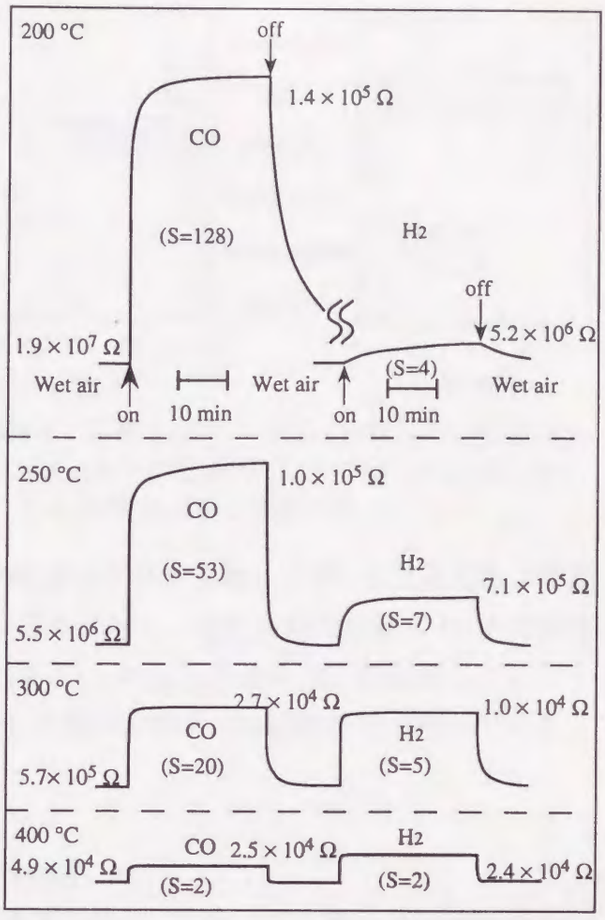


図4.3　Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子およびAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子の湿潤空気中での1000ppm COおよびH_2に対する応答曲線(250℃)

4.4　Co添加方法の検討

Coの添加方法がセンサ特性に与える影響を調べるため、含浸法以外に、機械的混合、共沈法(塩化物)、共沈法(硝酸塩)、固定化法の各調製法を用いてCoを添加したIn_2O_3素子のCO検知特性の検討を行った。

図4.4にCOを各方法でIn_2O_3に添加した素子の250 °Cにおける1000 ppm COに対する感度(S_{CO})とCO選択性(S_{CO}/S_{H_2})の値をまとめて示した。湿潤空気中での素子抵抗は、含浸法より混合素子の方がやや抵抗が低いか同程度であったが、感度は混合素子の方がかなり高い値を示した。しかし、H_2感度も混合素子の方がかなり高くなり、CO選択性は、COとH_2感度が同程度か逆にH_2感度が高い値を示した。つぎに、共沈法の素子では、湿潤空気中の抵抗は含浸法の場合に比べ約一桁以上の増

加を測定温度範囲で示し、CO感度は、含浸法に比べ塩化物および硝酸塩ともに低下した。また、CO選択性については、硝酸塩による素子で改善されているが含浸法よりはその効果は小さかった。固定化法では、CO感度がIn_2O_3単独素子より増加したが、含浸法よりは小さくCO選択性も改善されなかった。

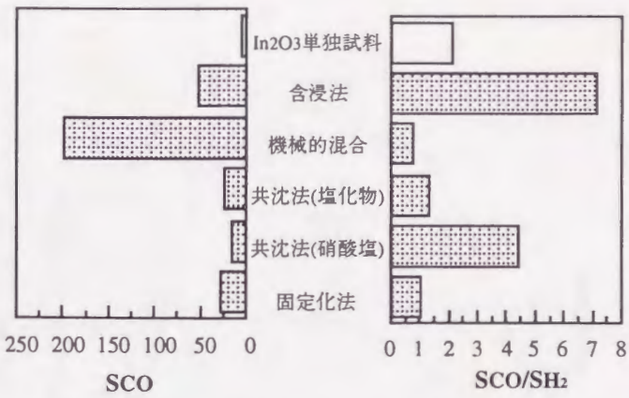


図4.4　各添加方法によりCo(0.5wt%)を担持したIn_2O_3素子の湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度およびCO選択性

このように、Coの添加によりCO感度はいずれの調製法でもIn_2O_3単独素子よりは増加したが、CO選択性は含浸法と共沈法(硝酸塩)のみが改善しているのに対し、他の方法では逆にH_2感度が高い値を示した。このことは、担持方法によるCoの分散状態の違いに起因していると考えられる。この結果、含浸法で調製した素子が最もCO検知特性に優れていることがわかった。

4.5　CO検知特性に対する貴金属の添加効果

図4.3に示した250 °CでのCo-In_2O_3素子の応答・回復特性、特に応答速度についてはまだ十分であるとは言い難い。そこで、本素子の応答速度を改善する目的で、これまでに増感剤としてよく用いられてきた貴金属[11]だけをIn_2O_3に担持した試料について、CO検知特性を調べた。図4.5には、6種類の貴金属を0.4 wt%添加した各In_2O_3素子について、250 °Cにおける1000 ppmCOに対する感度と選択性を示した。Ru、Rh添加素子の場合には、素子抵抗が1桁以上増加し、CO検知特性の改善はほとんど見られていない。Pd、Ag、Pt添加の場合にはCO感度は大きく増加するが、それ以上にH_2感度も増加するために、CO選択性はIn_2O_3単独の場合より低下した。これに対して、Auの添加素子ではCO感度が大幅に向上するとともに、CO選択性も改善

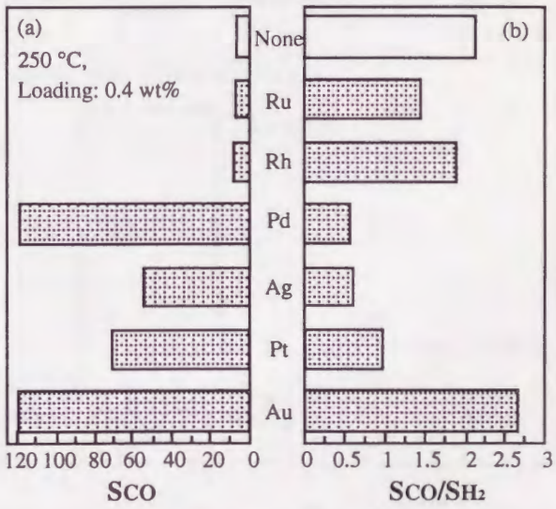


図4.5　各種貴金属添加(0.4 wt%)In_2O_3素子の湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度およびCO選択性

されることがわかった。また、この場合の応答･回復速度はIn_2O_3素子よりも増加していることがわかった。このようにAuの添加は、上述のCOに対する感度、選択性を向上させるとともに、応答・回復速度も改善する効果があることから、Co-In_2O_3素子に第3成分としてさらにAuを添加することを試みた。まず、Auの添加量を0～0.1 wt%と変化させたときのCO検知特性を250 ℃において測定したところ、CO選択性および90%応答時間は、Au添加量に対して図4.6のような相関を示した。これより、CO選択性は0.01 wt%添加の時に極大値を示すが、90%応答時間については添加量が0.04%まで大幅な改善が見られた。したがって、CO選択性、応答速度の両面から考えると、Auの最適添加量は0.04 wt%付近であると考えられる。

図4.7には、Co-In_2O_3素子とこれにAuをさらに0.04 wt%添加した素子について、250 ℃における1000 ppm COおよび1000 ppm H_2に対する応答曲線を比較して示した。これより、第3成分として金を添加することにより、90%応答時間は添加する前の約3分から30秒程度に大幅に改善されることがわかる。さらに、250 ℃でのCO感度は53から160へと大きく増加しているが、もともと小さなH_2感度はあまり変化しないため、CO選択性の改善効果も大きいこと

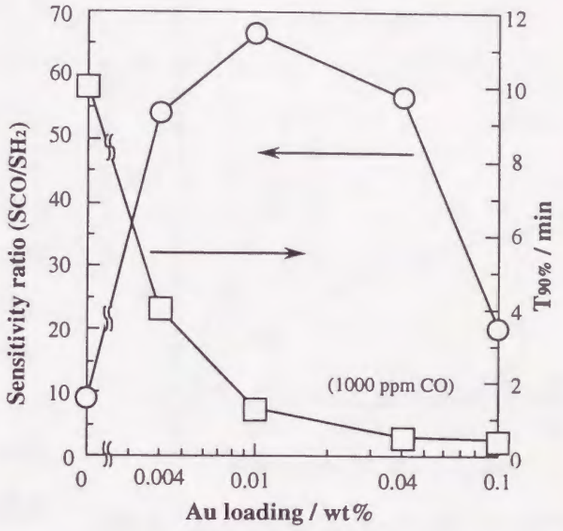


図4.6　Au-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子のCO選択性および90%応答時間の添加量依存性(250 ℃)

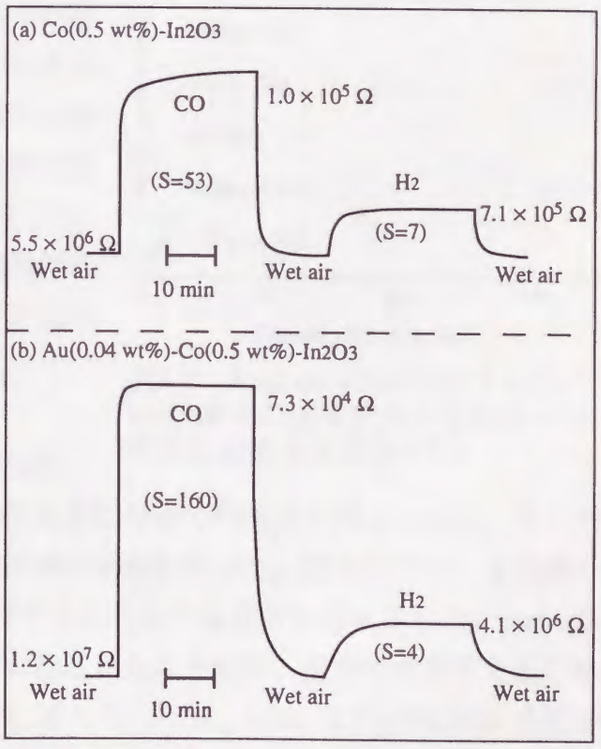


図4.7　Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子およびAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子の湿潤空気中での1000ppmCOおよびH_2に対する応答曲線(250℃)

がわかった。図4.8には、上記の2素子についての250 ℃でのCOおよびH_2に対する感度の濃度依存性を示した。COについての相関は両素子とも良好な直線性を示しているとは言い難いが、Au添加素子の方がより高い感度を示し、しかもH_2の妨害も小さいことから、より精度の高いCO検知が可能と思われる。そこで図4.9には、Au-Co-In_2O_3素子について燃焼排ガス中に共存する種々のガスに対する感度を、250 ℃の湿潤空気中において調べた結果を示した。50 ppm NOに対する応答がCO感度の約1/10程度と多少大きい以外は、1000 ppm H_2、3 vol.% CO_2、1000 ppm CH_4、500 ppm C_3H_8の各ガスに対する感度はいずれもCO感度の約1/50以下と非常に小さいことから、本素子のH_2以外のガスに対する選択性も比較的良好であるといえる。以上の結果を考えあわせると、このAu-Co-In_2O_3素子は燃焼排ガス用COセンサとしてかなり有望であると思われる。ただし、実用化にあたっては、長期安定性や実際の排ガス中での応答特性の検討などを、今後さらに進める必要があろう。

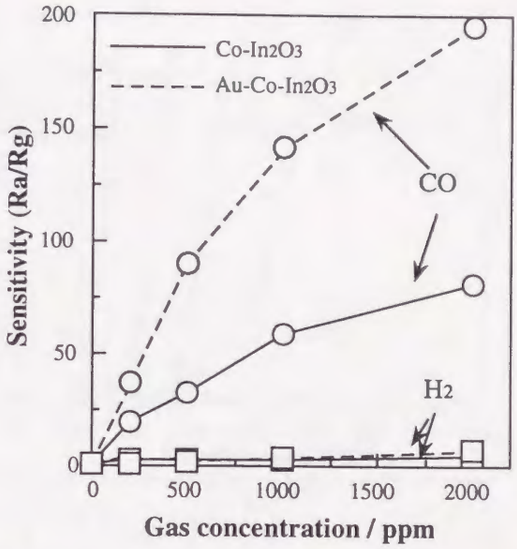


図4.8　Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子およびAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子のCOおよびH_2に対する感度の濃度依存性(250℃)

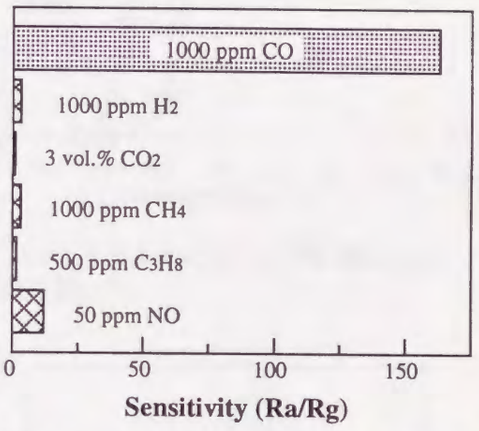


図4.9　Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子の湿潤空気中での種々のガスに対する感度(250℃)

4.6　CO酸化活性とCO検知特性との相関

Co-In_2O_3系素子の優れたCO検知特性発現についての知見を得るために、センサ材料として用いたIn_2O_3系試料の酸化活性の測定を行った。図4.10には、各試料についてのCOおよびH_2の酸化反応に対する転化率の温度依存性を示した。In_2O_3単独試料では、250 ℃付近からCOの酸化反応が起こり始め、温度の上昇とともに転化率は高くなって、約550 ℃で100%に達した。一方、In_2O_3に5 wt%Co_3O_4を添加した試料では、CO酸化反応の開始温度、および転化率が100%に達する温度は大きく低下し、酸化活性は大幅に増加していることがわかる。Co_3O_4の添加量を0.5%に減少させた場合には、CO酸化活性はIn_2O_3単独試料と5 wt%添加試料の中間値を示

しており、活性は5 wt%添加試料より弱められていることがわかる。さらに、これにAuを添加した場合には、5 wt%Co_3O_4添加試料と0.5 wt%Co_3O_4添加試料の中間の活性を示している。一方、H_2酸化反応に関しては、同様な傾向の活性変化がみられるが、その変化幅はCOの場合と比べてかなり小さい。このような酸化活性の変化がセンサの応答特性にどのように影響しているかを見るために、各In_2O_3試料についてのCOおよびH_2に対する250 °Cでの感度と転化率との関係を図4.11に示した。COについては、中程度の活性を示すAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3試料の時に、感度が極大値を示していることがわかる。このような酸化活性によるCO感度の変化は、活性の程度により以下の3ケースに分類できる。1) 酸化活性が高すぎる5 wt%Co_3O_4添加の場合には、被検ガスであるCOがPt電極の位置する素子内部に拡散して到達する前に酸化消費されてしまい、素子内部の吸着酸素種との反応が進まないため高い感度は得られない。2) 適度な活性を示す0.5 wt%Co_3O_4添加試料、およびこれにさらに0.04 wt%Auを添加した試料の場合には、被検ガスが素子内部に拡散する過程でCOの酸化が起こり、素子内部の吸着酸素種がかなり消費されるため、高い感度が得られる。3) 活性の低いIn_2O_3単独試料の場合には、吸着酸素種とCOとの酸化反応がほとんど起こらないまま素子

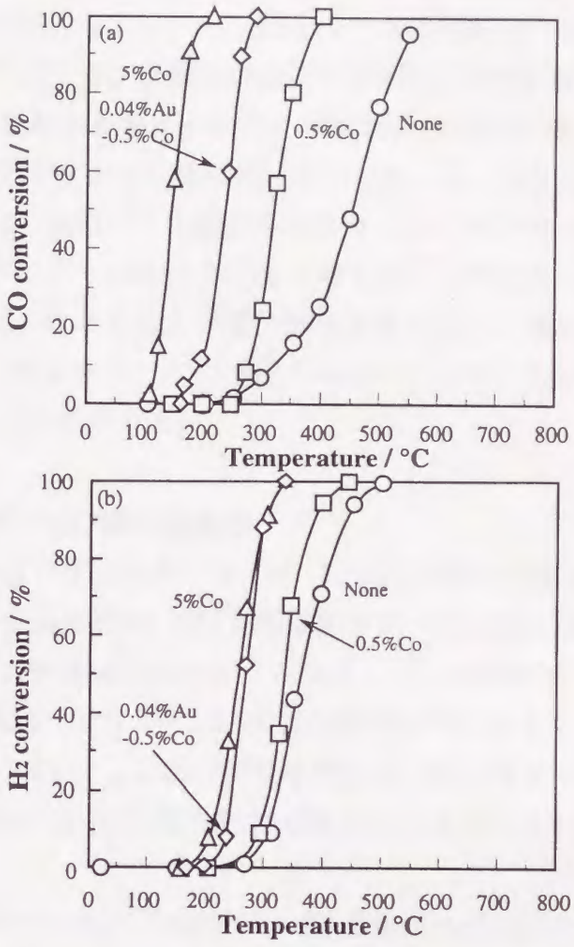


図4.10　In_2O_3系試料のCOおよびH_2酸化活性の温度依存性

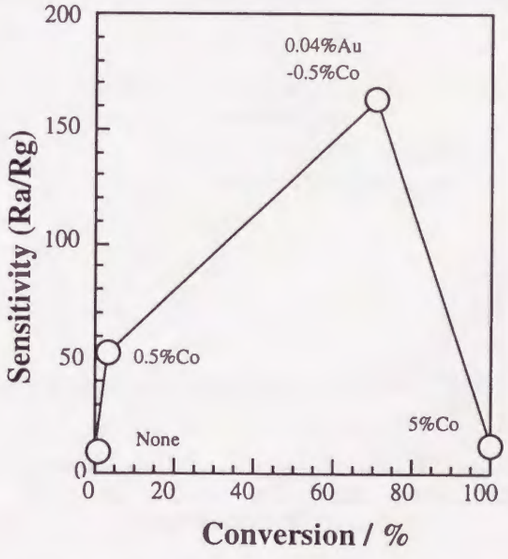


図4.11　In_2O_3系試料の250℃におけるCOに対する感度と転化率との関係

内部を通過してしまうため、CO感度は低い。このように、酸化活性は感度発現の一つの要因となっていると考えられる。一方、CO選択性の発現はCO酸化活性とH_2酸化活性との相対的な差によって決定されると考えられる。本試料系の場合には、上述のようにH_2酸化活性自体がCO酸化活性よりも相対的に小さいために、かなり高いCO選択性が発現しているとともに、試料による変化もあまり大きくないために、CO選択性の変化は主にCO酸化活性により決まっていると考えることができよう。なお、貴金属の添加効果に関しては、化学的および電子的な効果に基づく増感作用があることが提案[10]されているが、本試料系でどの程度それらの寄与があるかについては、今後さらに詳しく検討する必要がある。

4.7 CoおよびAuを添加したIn_2O_3試料のCO吸脱着挙動

次に、Co添加によるCO酸化活性の向上の原因を調べるために、In_2O_3単独、Co(0.5 wt%)-In_2O_3およびCo(5 wt%)-In_2O_3試料表面へのO_2の吸脱着挙動を調べた。図4.12には、100 TorrのO_2処理後の各試料のTPD曲線を示す。これより、Coの添加により酸素の脱離量が増加していることがわかった。また、Coの添加料量が増加するに従いより低温側から酸素の脱離がおこっている。これらの吸着酸素は、COと速やかに反応すると考えられるので、Coの添加によりCO酸化活性が増加したと考えられる。

図4.13には、In_2O_3単独、Co(0.5 wt%)-In_2O_3およびAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3試料のO_2+H_2O+CO処理後のTPDの結果を示した。また、MASSで検出したCO_2の脱離曲線は、図中の破線に示した。300 ℃でのH_2O処理はセンサ作動条件および酸化反応条件下での表面を再現するために行ったもので、高温で脱離する表面水酸基のみが存在する状態をつくり出している。In_2O_3単独試料については、400 ℃付近にH_2Oの脱離と300 ℃付近にCO_2の脱離が見られた。これにCoを添加した試料についてはIn_2O_3単独同様にH_2Oの脱離があるが、CO_2の脱離はより低温の100 ℃および200 ℃付近に存在し、その脱離量も多かった。Au-Co-In_2O_3試料については、Co-In_2O_3試料と同様な傾向を示すが、200度付近のCO_2の脱離量はやや

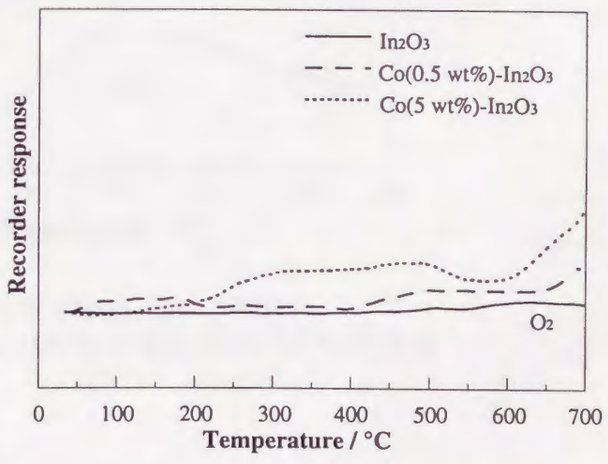


図4.12　各In_2O_3試料のO_2処理(100Torr, 700℃ - R. T.)後のTPD曲線

多くなるのに対し、100 ℃付近のCO_2の脱離量は減少した。このように0.04 wt%の少量のAuの添加によりセンサの最適作動温度とした250 ℃以下での挙動に違いがみられ、COの酸化過程が変化していると考えられ、応答速度の改善に関係していると考えられる。

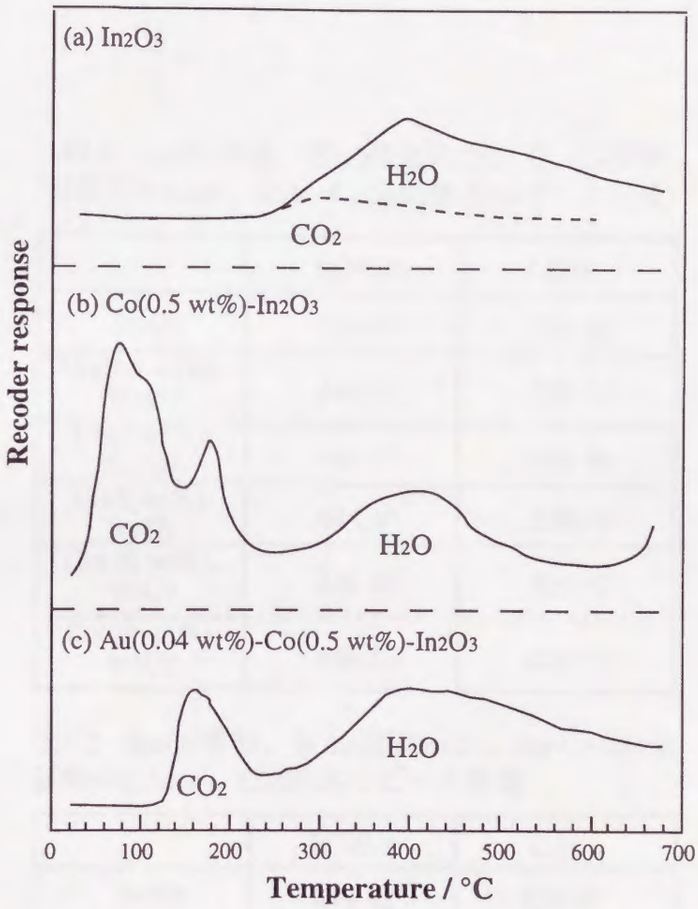


図4.13　各In_2O_3試料のO_2(100torr, 700℃-R.T.)+H_2O(16Torr, 300℃)+CO(100 Torr, R.T.)処理後のTPD曲線

4.8　CoおよびAuを添加したIn_2O_3試料間の電子的相互作用

前章では、Rb-In_2O_3間に強い電子的相互作用が見られ、Rbが特にたかいCO感度を示した要因の一つであると考えられた。そこで同様に、種々のCoおよびAuの添加量のIn_2O_3試料のXPS測定を行い、$In3d_{5/2}$、O1sの各軌道のピーク位置を測定した。表1、2には、各添加量での$In3d_{5/2}$、O1s軌道の値をまとめて比較したが、最大で約0.2eV程度のシフトしかみられず、電子的相互作用による感度の増感が報告されているPdやAgを添加したSnO_2に関して報告されているシフト幅[12-14]と比べるとあまり大きい値ではなかった。

このように、CoおよびAuの添加による大きなピークシフトはこの系では得られず、電子的相互作用はほとんど存在していないことが確かめられた。

表4.1　In_2O_3単独、各Co添加In_2O_3、Co_3O_4単独試料の$In3d_{5/2}$、O1s、$Co2p_{3/2}$軌道のピーク位置

	$In3d_{5/2}$	O1s
In_2O_3	444.42	529.85
Co(0.5 wt%)-In_2O_3	444.37	529.85
Co(1 wt%)-In_2O_3	444.30	529.90
Co(5 wt%)-In_2O_3	444.40	530.00
Co(10 wt%)-In_2O_3	444.49	529.97
Co(20 wt%)-In_2O_3	444.53	529.97

表4.2　In_2O_3単独、各Au添加In_2O_3、Au-Co-In_2O_3試料の$In3d_{5/2}$、O1s軌道のピーク位置

	$In3d_{5/2}$	O1s
In_2O_3	444.42	529.85
Au(0.4 wt%)-In_2O_3	444.25	529.85
Au(1wt%)-In_2O_3	444.22	529.80
Au(0.4 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3	444.20	529.83

4.9　検知機構

CoおよびAuをIn_2O_3に添加した素子はCOに対して高い選択性と感度を示した。CO感度と触媒活性の関係については3章の結果および4.6節で明らかなように良い相関があることが確かめられた。一方、高いCO選択性の発現については、4.4節で示したようにCoの添加方法によりかなり異なることから、酸化活性だけで説明することは難しいと考えられる。またセンサ特性に影響する因子としては、3章でも触れた電子的相互作用や、粒子径、膜厚、微細構造、作動温度等多数の影響が考えられる。ただし、3章の結果では塩基性の強い添加物の方が高いCO感度を示す傾向があることや、本章のTPDの結果よりCoの添加によりCO吸着後の試料においてCO_2の脱離量の増加が見られたことなどから、素子表面の炭酸基がCO検知特性に影響していると考えられる。また、素子の抵抗値は被検ガス流通下での吸着酸素のCOおよびH_2による消費反応と酸素の再吸着反応の定常状態であると考えられるが、COの場合にはCO_2が生成し、H_2の場合にはH_2Oが生成するのであるが、この生成物が酸素の再吸着反応等に影響していることが考えられ、特にCO_2の生成過程でO_2の再吸着が阻害されるのに対し、H_2Oの生成は影響しないと考えると、COの場合には吸着酸素の量がH_2の場合より減少し、H_2より高い感度を示すことが考えられる。

つぎに、Auの役割についてであるが、Auのバルクの触媒活性については、Pt等に比べると低いとされているが、HarutaらはFe_2O_3、Co_3O_4等にAuを5 nm以下程度の大きさの超微粒子にして担持することで室温以下でも高いCO酸化活性を示すことを見出しており、ガスセンサへも応用している[15-18]。また、Auの触媒活性の発現は金属酸化物の担体により顕著に変化し、接合状態等が影響していると報告している。ここで、図4.15にAu-Co-In_2O_3試料のTEM写真を示す。これより約30-40 nm程度の大きさの角張った粒子が、図2.10で示したFE-SEM写真中のIn_2O_3粒子と粒子径が一致し、形状も似ていることからIn_2O_3であると考えられる。一方、輪郭がはっきりしない粒子が存在し、また、10 nm程度の正方形状の粒子が高分散しているのが見える。この10 nm程度の粒子は、担持したAuコロイドの粒径と同程度でありAuの粒子であると考えている。また、輪郭のはっきりしない粒子がCo_3O_4が混合している状態と考えられた。このようにAuは微粒子で分散しており、COの酸化反応の活性を高めセンサの応答速度が改善したと考えられる。

図4.14　Au(0.4 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3試料のTEM写真

4.10　本章のまとめ

燃焼排ガス用高性能COセンサの開発を目指して、酸化物半導体であるIn_2O_3をベース検知材料とした素子について検討を行った結果、以下のような新しい知見が得られた。

1)　In_2O_3材料に第2成分として遷移金属酸化物を添加した場合、添加量と作動温度を制御して、特に0.5 wt%のCo_3O_4を添加して250 °Cにおいて作動させた場合に、COに対して高い感度と選択性が得られた。

2)　このCo(0.5 wt%)-In_2O_3素子に第3成分としてAuを0.04 wt%添加することにより、COに対する応答・回復特性が改善されるとともに、CO感度、選択性もさらに向上することがわかった。

3)　Au-Co-In_2O_3素子は、H_2、CO_2、CH_4、C_3H_8、NO等の他ガスの影響をほとんど受けずに、0～2000 ppmのCOに対して良好な検知特性を示すことがわかった。

4)　Co-In_2O_3およびAu-Co-In_2O_3試料は、適度なCO酸化活性を示すために高いCO感度が得られ、相対的にかなり低いH_2酸化活性を示すために高いCO選択性が得られたものと考えられる。

参考文献

1)　H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L36 (1996).

2)　H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **35/36**, 325 (1996).

3)　H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L158 (1997).

4)　N. Yamazoe, H. Yamaura, N. Miura, *Electrochemical Society Proc.*, **96-27**, 50 (1997).

5)　H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *Abstracts of the 6th Japan-Korea Symposium on Catalysis*, 141 (1997).

6)　H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *Technical Digest of the 15th Sensor Symposium*, 235 (1997).

7)　山浦弘之, 玉置　純, 守家浩二, 三浦則雄, 山添　昇, 電気学会論文誌E, **118** (2), 100 (1998)

8)　阿武裕一, 九州大学大学院総合理工学研究科, 学位論文 (1998).

9)　前川知輝, 九州大学大学院総合理工学研究科, 学位論文 (1994).

10)　T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1259 (1994).

11) D. Kohl, *Sensors and Actuators B*, **1**, 158 (1990).
12) N. Ymazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).
13) N. Ymazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, *Pro. 1st Int. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, (1983).
14) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1798 (1988).
15) 春田正毅, 触媒, **38**(3), 196 (1996).
16) T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano and M. Nakane, *Sensors and Actuators*, **13**, 339 (1988).
17) N. Funasaki, A. Henmi, S. Ito, Y. Asano, S. Yamashita, T. Kobayashi, M. Haruta, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 536 (1993).
18) K. Fukui, M. Nakane, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 486 (1995).

第5章　COセンサの実用化のための改良

5.1　緒言

前章で、AuおよびCoで修飾したIn_2O_3素子が湿潤空気中のCOに対して高い感度と選択性を有し、燃焼排ガス用COセンサとして有望なことを見出した。ただし、本センサを実用化するためには、実排ガス中で、長期間COを精度良く検知し続ける信頼性が必要であり、COを高選択的に検知できるポテンシャルを持った素子としてAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子を見出したのみであり、さらなる検討が必要である。実用化の課題としては、CO検知精度を保ったままの長期安定性や機械的強度が特に必要である。前章までに用いたアルミナ管上にセンサ材料のペーストを塗布して焼結した通常の焼結体型素子では、機械的強度の面やセンサ材料の厚みや形状等を制御しにくい欠点がある。これに対し、スクリーン印刷等による厚膜型素子[1-7]やスパッタ等による薄膜型の素子[8-10]等の素子を用いれば、センサ材料の厚みや構造を制御することも可能である。また、最近ではマイクロマシン技術を用いてICチップ上にセンサを集積化する研究も活発である[11-12]。

そこで本章では、まず素子構造を最近の実用化素子にも採用されている厚膜型素子について検討し、電極やバインダーがCO検知特性に及ぼす影響を測定した。その結果、焼結体型素子と同等な特性を有する厚膜型素子を作製できた。さらに、本素子を用いて10日間の長期安定性の測定を行った。

5.2　実験

5.2.1　基板の作製

電極の影響を調べるためにアルミナ基板を用いてAuの櫛形電極(既製品)とAuの平行電極およびPtの平行電極の3種類を用いた。

平行電極については、アルミナ基板上にテープでマスキングしてスパッタにより作製した。装置はRFマグネトロンスパッタリング装置(日電アネルバ製、SPF-210H)を用いてAuおよびPtをターゲットとしAr(約8Pa)雰囲気、RF電力80wの条件で50分間スパッタを行った。その後、電極は600 °Cで10分間熱処理を行った。電極の形状を図1に示した。櫛形電極の電極間距離は0.45 mmであり、平行電極の場合は2 mmである。

5.2.2　センサ素子の作製および特性評価法

図5.1で示したアルミナ基板上にスクリーン印刷により厚膜体型素子を作製した。

スクリーン印刷は、約10×5mmのマスクを用いた。粉末試料を [5 wt% エチルセルロース+αテルピネオール溶液] と混合してペースト状にした後、基板上に厚膜をスクリーン印刷を行った。印刷後、素子は乾燥機中で 110 °C × 10 分間乾燥した。

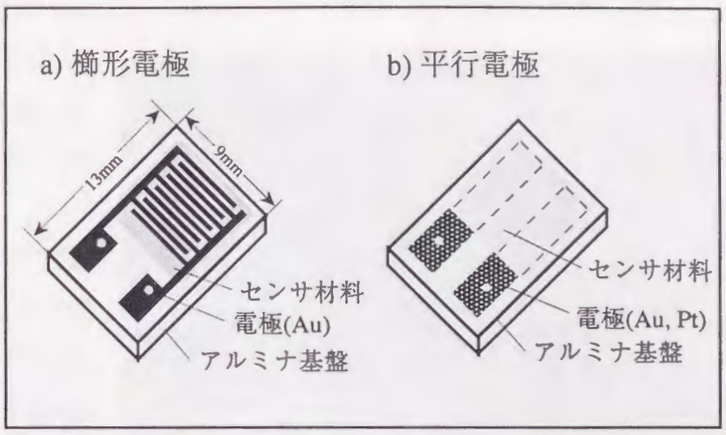


図5.1　厚膜型素子に用いた各電極形状のアルミナ基板

センサ特性の測定は、いずれも被検ガスとして1000 ppm COおよび1000 ppm H_2を用い1.5%の水蒸気を含む湿潤空気中において200 - 600 °C の温度範囲で行った。

5.3　CO 検知特性に及ぼす電極の影響

図5.2に湿潤空気中での1000 ppm COおよびH_2に対する抵抗値の温度依存性を示した。これより、素子抵抗は、櫛形電極の厚膜型素子は焼結体型素子と比較して低い値を各測定温度で示した。一方、平行電極のものは250 °C以上では焼結体型素子より約一桁高い抵抗値を示した。また、Au と Pt の平行電極を比べると 300 °C 以上ではほぼ同じ抵抗値を示したが、250 °C以下ではAuよりPt電極の方が抵抗値が低かった。CO 感度は、200 °C では焼結体型素子が最も高いが、温度の上昇とともに急激に減少するため250 °CではAuの平行電極の素子が最大感度を示した。厚膜型の素子はいずれも 250 °C で最大感度を示し、その値はAuの平行電極が最も高く、櫛形は焼結体型の素子と同程度で、Pt の平行電極の素子は感度が最も小さかった。

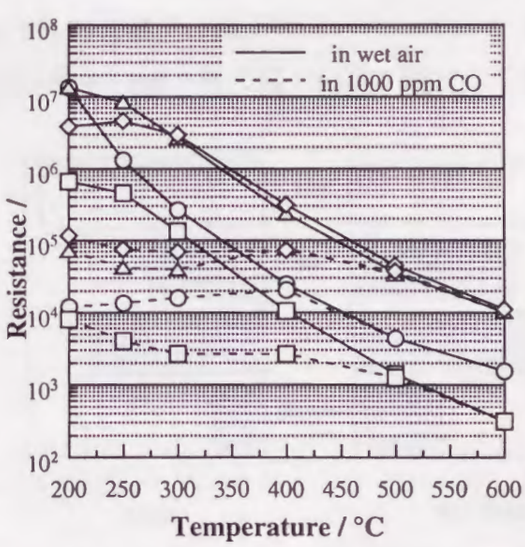


図5.2　各素子構造を有するAu-Co-In2O3素子の素子抵抗の温度依存性

○ 焼結体型素子(Pt電極)　△ 厚膜型素子(Au平行電極)
□ 厚膜型素子(Au櫛形電極)　◇ 厚膜型素子(Pt平行電極)

このように平行電極の電極材料によってCO検知特性は異なり、こ

れはIn_2O_3に担持した貴金属のAu, Ptと同様な傾向すなわち電極のAuにより250 ℃付近でのCO感度、選択性が大きくなっていると考えられる。

櫛形電極と平行電極を比較すると感度はほぼ同程度であるが、平行電極は素子抵抗が焼結体型素子より高くなるのに対し、櫛形電極は素子抵抗が小さく、焼結体型素子より約一桁程度小さい値を示したことから、この櫛形電極を用いてさらに検討を加えるとにした。

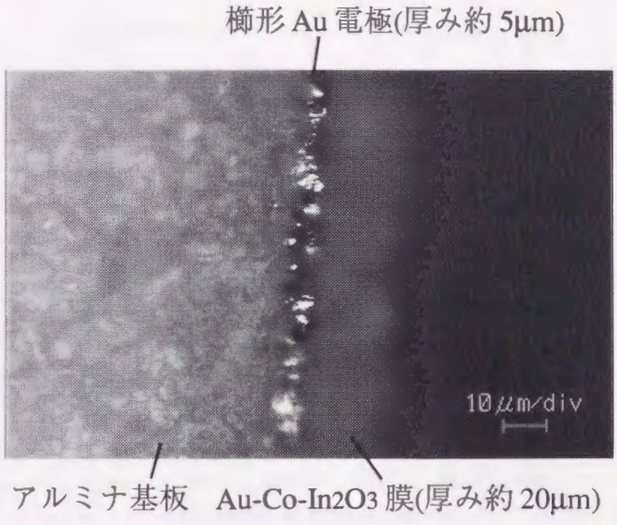


図5.3　厚膜型Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子の断面構造の光学顕微鏡写真

また、センサ特性測定後、試料を切断して破断面の光学顕微鏡による観察を行った結果、1回のスクリーン印刷素子の膜厚は、図5.3に例を示したように約20-30 μ mであった。

5.4　バインダーの添加

厚膜型にすることにより焼結体型で見られた、ひび割れや簡単な衝撃で焼結体が落下するなどの機械的強度は向上しているが、さらに実用上問題ない程度まで向上させることを目的として、各種無機バインダーの添加を試みた。

図5.4に、バインダーとしてSiO_2、Al_2O_3およびケイ酸アルミニウムをそれぞれ20 wt%添加した厚膜型Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子について、250 ℃における湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度および1000ppmCOおよびH_2に対する感度の比(S_{CO}/S_{H_2})で表したCO選択性の値をまとめて示した。バインダーの添加によりCO感度および選択性の値はいずれの場合も元の値より低下した。とくに、ケイ酸アルミニウムを添加した場合には、CO感度およびCO選択性がSiO_2やAl_2O_3と比較して大きく低下した。一方、Al_2O_3を添加した場合には、低

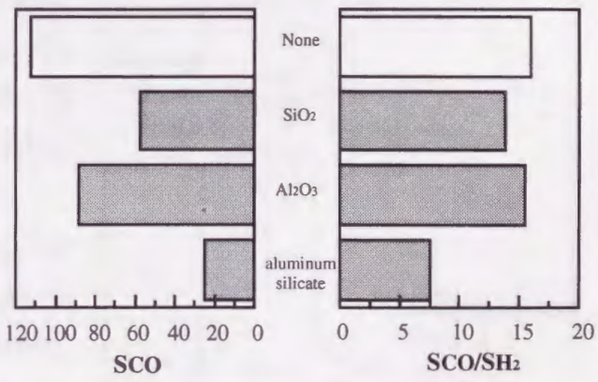


図5.4　各種バインダー(20 wt%)添加In_2O_3素子の湿潤空気中での1000ppm COに対する感度およびCO選択性

下の割合が最も小さいことから、今回比較した中ではAl_2O_3がバインダーとして最も適していると考えられた。また、図5.5には、Al_2O_3のAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子へのCO感度およびCO選択性の添加量依存性を示した。これよりAl_2O_3の添加量を50　wt%まで増やしてもCO感度およびCO選択性は同程度の値を示し、Al_2O_3はCO検知に影響をほとんど及ぼさずに添加できることが確認できた。

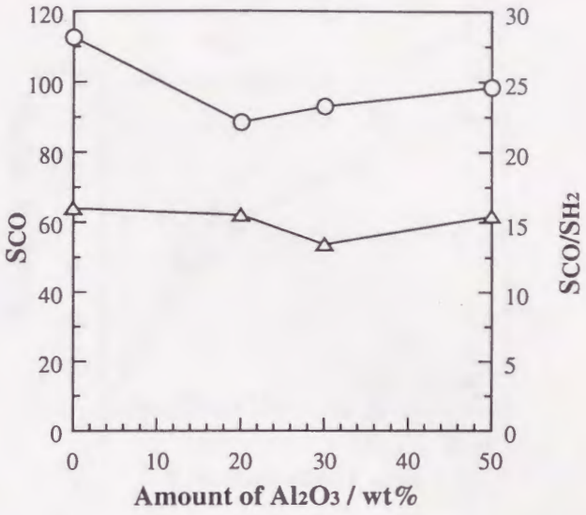


図5.5　Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3厚膜型素子の1000ppmCOに対する感度およびCO選択性に対するAl_2O_3添加量依存性

5.5　厚膜型素子のCO検知特性

図5.6にAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3試料を用いて作製した焼結体型素子と厚膜型素子との湿潤空気中での250 °Cにおける応答曲線を比較して示した。まず、応答、回復特性についてみると、応答速度は厚膜体型素子が速くなる傾向を示した。また、素子抵抗値は厚膜体型素子は約一桁～二桁程度の減少が見られたが、CO感度およびCO選択性については同程度の値のままであり、厚膜体型素子でも焼結体型素子と同様な高いCO感度とCO選択性を示すことがわかった。また、さらにバインダーを添加した場合、素子抵抗はやや増加するもののCOおよびH_2に対し同様な応答を示した。

また、図5.7には、Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3厚膜体型素子およびそれにAl_2O_3を添加した素子の250 °Cにおける湿潤空気中でのCOおよびH_2に対する感度の濃度依存性を示した。バインダーを添加した場合にやや感度が低下しているものの、いずれ

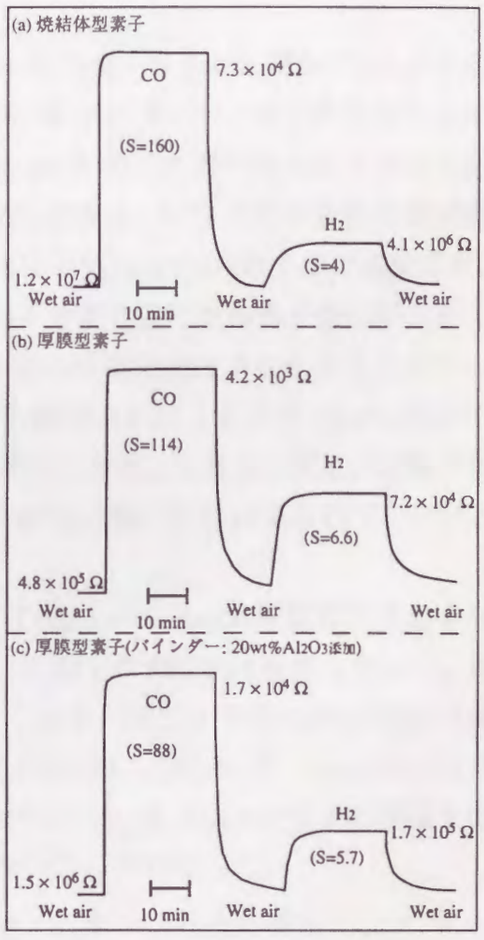


図5.6　Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3を用いた各素子の湿潤空気中での1000ppmCOおよびH_2に対する応答曲線(250℃)

の場合も濃度依存性は焼結体型素子同様に、500-1000ppmのCO検知が十分可能であり、またH_2の妨害も小さいことが分かる。

このように、焼結体型素子とほぼ同等のCO検知特性のままで厚膜体型素子にすることができた。この厚膜型素子を用いれば、膜厚の制御や素子の再現性を向上する事が可能であり、センサ個体間の性能のばらつきを押さえることが可能になると考えられる。

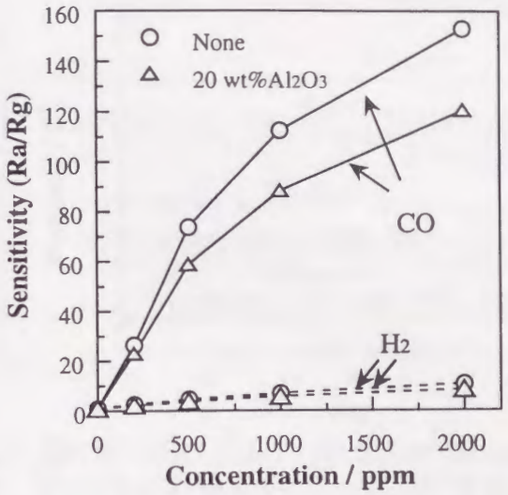


図5.7　厚膜型Au(0.04 wt%)-Co(0.5wt%)-In_2O_3素子およびAl_2O_3(20 wt%)を添加した素子の250℃における湿潤空気中でのCOおよびH_2感度の濃度依存性

5.6　厚膜型素子の長期安定性の検討

前節で得られた厚膜型Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子およびIn_2O_3素子を用いて、長期安定性の評価を行うことにした。測定は10日間行い、素子の湿潤空気中でのベース抵抗値、1000 ppm COおよび1000 ppm H_2中での素子抵抗およびガス感度の経時変化を図5.8-5.9に示した。これよりCO感度は1日目に約半分程度まで感度が大きく減少した後も徐々に減少を続け10日後の感度は約1/5以下まで減少した。素子抵抗値の変化をみてみると特にベースである湿潤空気中での素子抵抗が大きく減少する変化を示したのに対し、CO、H_2中での素子抵抗変化はあまり大きくなかった。また、このような傾向はIn_2O_3単独素子でも観察されたことから、In_2O_3系素子は湿潤空気中での安定性があまり良くないと考えられた。この点に関し、乾燥空気中での変化を測定したところ、このようなベース抵抗値の変化は見られず、安定した測定が可能であった。

また、図5.10および5.11には、Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3厚膜型素子およびそれにバインダーとして20 wt%Al_2O_3を添加した素子のFE-SEM写真を示した。5-20 μm程度の大きさのものは、In_2O_3の焼結体であり、図5.11でみえる約3μm程度の黒い板状の粒がAl_2O_3であると思われる。このように、Al_2O_3は、Au-Co-In_2O_3厚膜型素子の空隙を埋めるように存在している。このことは、Al_2O_3が素子の強度を改善しつつCO検知特性にほとんど影響していないことがわかった。

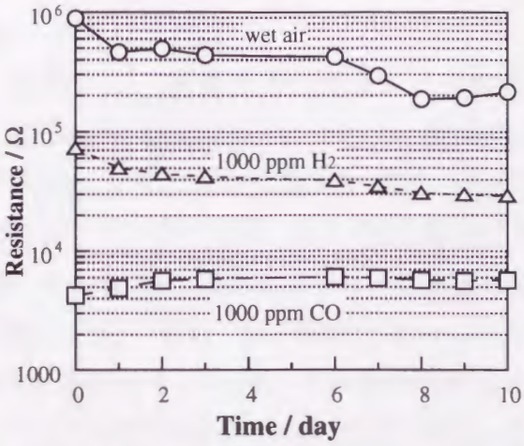


図5.8　Au(0.04wt%)-Co(0.5wt%)-In_2O_3厚膜型素子の各ガス雰囲気での抵抗値の長期依存性

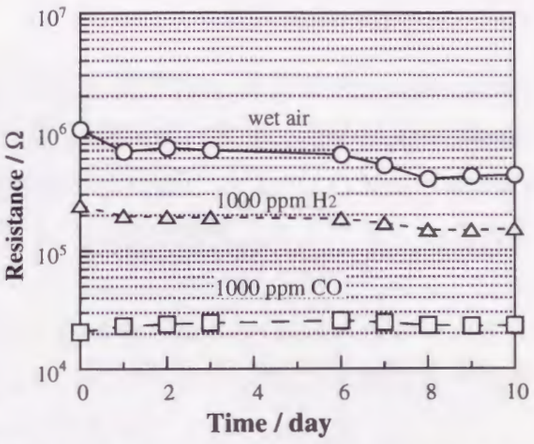


図5.9　Al_2O_3(20wt%)添加Au(0.04wt%)-Co(0.5wt%)-In_2O_3厚膜型素子の各ガス雰囲気での抵抗値の長期依存性

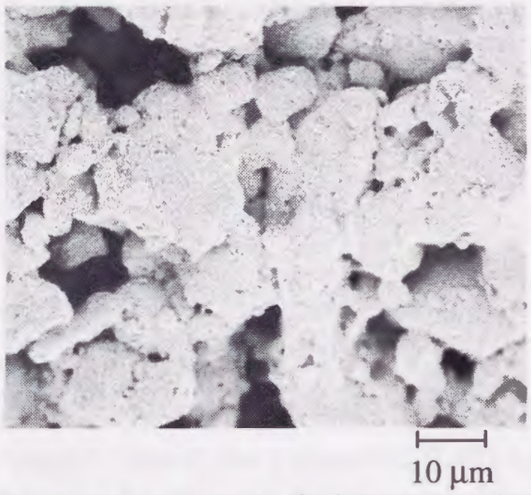


図 5.10　Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3 素子の FE-SEM 写真(加速電圧: 3kV)

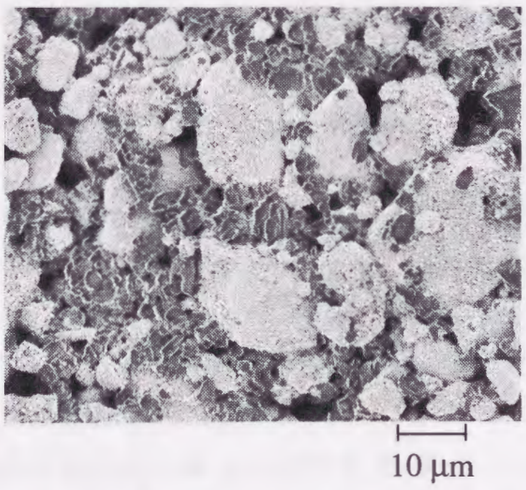


図 5.11　Au(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3+20wt%Al_2O_3 素子の FE-SEM 写真(加速電圧: 3kV)

5.6 本章のまとめ

本章では、前章までに得られた高いCO感度と選択性を有するAu(0.04 wt%)-Co(0.5 wt%)-In_2O_3素子について、実用性の検討を行った。まず、素子構造を最近の市販用センサとしても用いられている厚膜型素子の作製、およびCO検知特性の評価を行った。その結果、Auの櫛形電極を有するアルミナ基板上にスクリーン印刷を用いて作製した厚膜型素子は、焼結体型素子と同様な検知特性と再現性のよい結果が得られた。また、素子基板とのセンサ材料の密着性に関してもバインダーとしてAl_2O_3を添加することにより改善が可能であり、バインダーを50 wt%程度まで添加してもCO感度およびCO選択性は元の高い値を保つことができた。

次に、この厚膜型素子を用い長期安定性の測定を10日間行ったところ、被検ガス中での抵抗値は10日間の測定中ほぼ一定の値を示し続けた。ただし、湿潤空気中での抵抗値は徐々に減少する傾向を示し、その結果、CO感度の値は測定直後に比べ減少した。同様の測定をAl_2O_3をバインダーとして添加した素子についても行ったところ、ある程度の安定性の改善が得られた。

参考文献

1) T. Inoue, K. Ohtuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 388 (1995).
2) G. Mrtinelli, M. C. Carotta, *Sensors and Actuators B*, **15-16**, 363 (1993).
3) F. J. Schmitte, G. Wiegleb, *Sensors and Actuators B*, **4**, 473 (1991).
4) M. Prudenziati, *Sensors and Actuators B*, **25-27**, 227 (1991).
5) M. Honor, S. Lenaerts, J. Desmet, G. Huyberechts, J. Roggen, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 621 (1994).
6) M. C. Carotta, C. Dallara, G. Martinelli, L. Passari, A. Camanzi, *Sensors and Actuators B*, **3**, 191 (1991).
7) T. Oyabu, T. Osawa, T. Kurobe, *J. Appl. Phys.*, **53**(11), 7125 (1982).
8) T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 404 (1993).
9) T. Takada, H. Tanjou, T. Saito, K. Harada, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 548 (1995).
10) W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D. D. Lee, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **46**, 139 (1998).
11) H. L. Tuller, R. Mlcak, *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 255 (1996).
12) Q. Wu, K. M. Lee, C. C. Liu, *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 1 (1993).

第6章　Co添加によりCO選択性を改善したSnO_2素子

6.1　緒言

前章までにベース材料のIn_2O_3に対し、Coを0.5 wt%添加した素子が250 °CでCOに対して高いCO感度と選択性を示した。しかし、In_2O_3系の素子は湿潤空気中での長期安定性が不十分であった。ベース材料として半導体ガスセンサで最も広く用いられているのはSnO_2であり、その信頼性等に関する研究も数多くなされており、また実用素子の実績もある。ガスセンサの初期には、センサの経時特性に問題点があったが、添加剤による改良や定期的にヒートクリーニングを行うことなどが行われた[1-2]。経時変化の原因としては、焼結体粒子のシンタリングや添加物の不可逆的変化および表面水酸基の影響[3]などがあり、最近では、高温で安定なGa_2O_3を用い、高温で新規センサ材料に用いる研究なども行われている[4]。

本章では、In_2O_3でCO選択性に対する添加効果を示したCoを用いて他のベース材料を用いた場合に、同様の効果を示すかどうかを確かめるとともにそのCO検知特性の評価を行った。そこで、2章で見出したIn_2O_3の他にCO感度が比較的高かったSnO_2、ZnOおよびFe_2O_3について、In_2O_3同様にCoを添加してCO検知特性の改善を試みた。その結果、Coを0.5 wt%添加したSnO_2素子がIn_2O_3同様CO感度と選択性を改善できることが分かった。また、最も特性の良かったCo(0.5 wt%)-SnO_2素子のさらに詳しいCO検知特性の測定を行った。

6.2　実験

6.2.1　試料調製

SnO_2の試料調製は、まず$SnCl_4$(キシダ化学)を氷冷した蒸留水に徐々に加えて溶解した。この水溶液にアンモニア水(28%)を加えて得られた白色沈殿を、濾過、洗浄を5回繰り返し、一晩110 °Cで乾燥した。その後、空気中、600 °C、5時間焼成してSnO_2粉末を得た。ZnOは、SnO_2同様に$ZnCl_2$を出発原料に用いる湿式法により行い、600 °Cで5時間焼成してZnO粉末を得た。Fe_2O_3の調製はFeO(OH)を600 °Cで5時間熱分解することにより行った。最後に、すべての試料を200メッシュで整粒し微粉末試料とした。SnO_2、ZnO、Fe_2O_3へのCoの添加は、Coの酢酸塩を用いる含浸法を用い、600 °Cで5時間焼成した。

6.2.2　センサ素子作製および特性評価

センサ素子は、通常の焼結体型素子およびスクリーン印刷による厚膜体型素子を用いた。焼結体型素子は、調製した各粉末試料を水でペースト状にし、アルミナ管(外径1.2 mm×長さ6 mm)に電極として2本の白金線を巻き付けたものに塗布した後、空気中、600 °Cで3時間焼結することで作製した。厚膜型素子は、Auの櫛形電極を有するアルミナ基板(13 mm×9 mm)上に、粉末試料を[5 wt%エチルセルロース+αテルピネオール溶液]と混合(重量比1:2)してペースト状にした後、基板上に約150 meshのスクリーンを用いてスクリーン印刷を1回行った。その後、素子は乾燥器中で110 °C×10分間乾燥した後、空気中、600 °Cで3時間焼結した。得られた素子の電極間の電気抵抗を、湿潤空気(水蒸気1.5vol.%含有)流通下、およびCO(1000 ppm)あるいはH_2(1000 ppm)を含む湿潤空気流通下において測定した。ガス流速は200 cm^3/min, 測定温度は200-600 °Cとした。ガス感度(S)は、湿潤空気中での素子抵抗(Ra)と被検ガス中での素子抵抗(Rg)との比(Ra/Rg)で表した。

6.3　SnO_2、ZnO、Fe_2O_3素子のCo添加効果

6.3.1　Co添加SnO_2素子のセンサ特性

図6.1にSnO_2単独試料および0.2, 0.5, 1.0 wt% Co_3O_4添加SnO_2試料を用いて作製した、焼結体型素子について、湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度の温度依存性と1000ppmCOおよびH_2に対する感度の比(S_{CO}/S_{H2})で表したCO選択性の温度依存性を示した。抵抗は添加量の増加とともに大幅に増加し1wt%のCo_3O_4添加試料では250 °C付近で10^9 Ω台まで増加を示した。CO感度は0.5 wt%Co_3O_4添加素子が250 °Cで最大感度の値を示した。感度の温度依存性を見ると添加量の増加とともに最大感度を示すピーク低温側にシフトする傾向を示し、このことは活性変化と関係があると予想される。また、CO選択性も0.5, 1.0wt%のCo添加素子でCO選択性の改善が見られた。以上の結果、250 °Cでの0.5 wt%Co添加SnO_2素子はCO感度約46、CO選択性4.7と良好なCO検知特性を示した。ただし、このときの90%応答時間は約8分、90%回復時間は約11分と十分な応答特性ではなかった。

6.3.2　Co添加ZnO素子のセンサ特性

図6.2にZnO単独試料および0.2, 0.5, 1.0 wt% Co_3O_4添加ZnO試料を用いて作製した、焼結体型素子について、湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度の温度依存性と1000ppmCOおよびH_2に対する感度の比(S_{CO}/S_{H2})で表したCO選択性の温度依存性を示した。素子抵抗はCoの添加により約一桁以上の増加を示した。CO感度はZnO単独素子では、約450 °C付近で最大値を示した。Coの添加によりCO感度の向

上は見られなかったが、最大感度を示す温度は添加量の増加とともに低温側にシフトし、1%Co添加では450 °C付近で最大感度を示した。一方、H_2に対する感度も同様な変化を示した。また、CO感度のH_2感度に対する比で表したCO選択性はCOの添加による改善は見られたが最大で約2程度であった。

6.3.3 Co添加Fe_2O_3素子のセンサ特性

図6.3にFe_2O_3単独素子および0.2, 0.5, 1.0 wt% Co_3O_4添加Fe_2O_3素子について、湿潤空気中での1000ppmCOに対する感度の温度依存性とCO選択性の温度依存性を示した。素子抵抗はCoの添加により変化はほとんど示さなかった。CO感度はFe_2O_3単独素子では、約300 °C付近で最大値を示した。各添加量のCoの添加により、CO感度、H_2感度、CO選択性の値は、ほとんど変化を示さず、COの添加効果がほとんどないことがわかった。

このように、CoによるCO検知特性の改善効果は、ベース材料により効果の程度は大きく違うことがわかった。

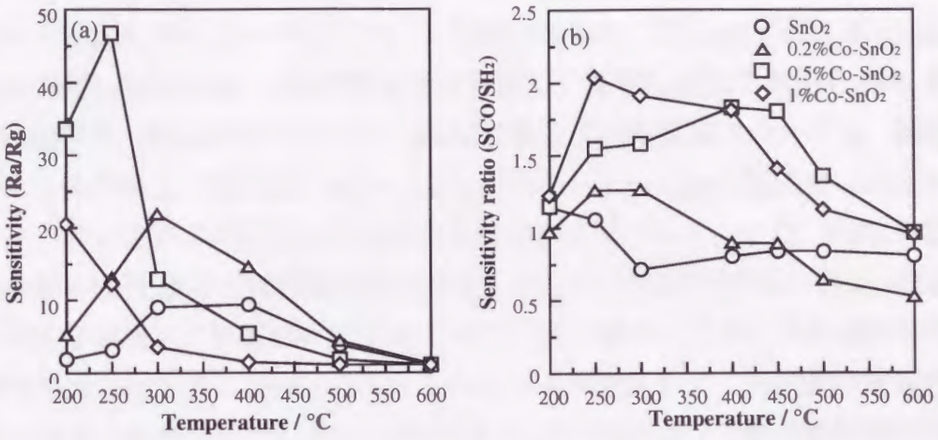


図6.1　SnO_2およびCo(0.2, 0.5, 1.0 wt%)-SnO_2素子の湿潤空気中での1000 ppm COに対する(a)感度及び(b)選択性の温度依存性

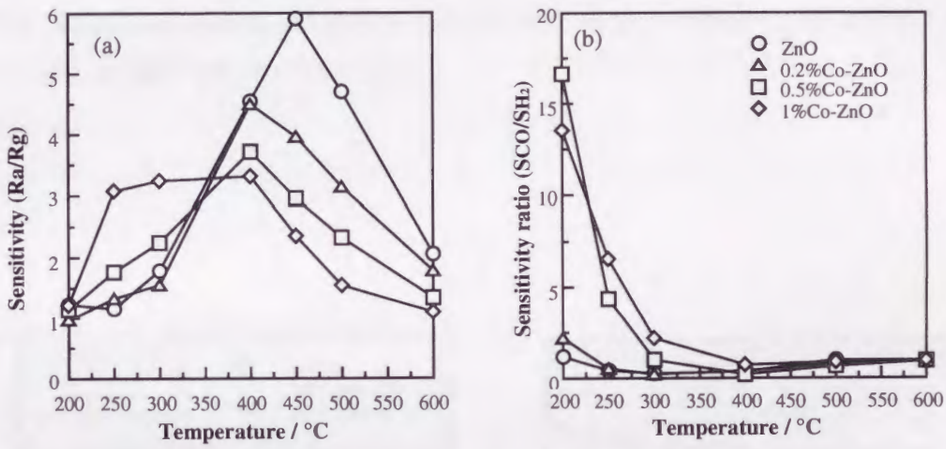


図6.2　ZnOおよびCo(0.2, 0.5, 1.0 wt%)-ZnO素子の湿潤空気中での1000 ppm COに対する(a)感度及び(b)選択性の温度依存性

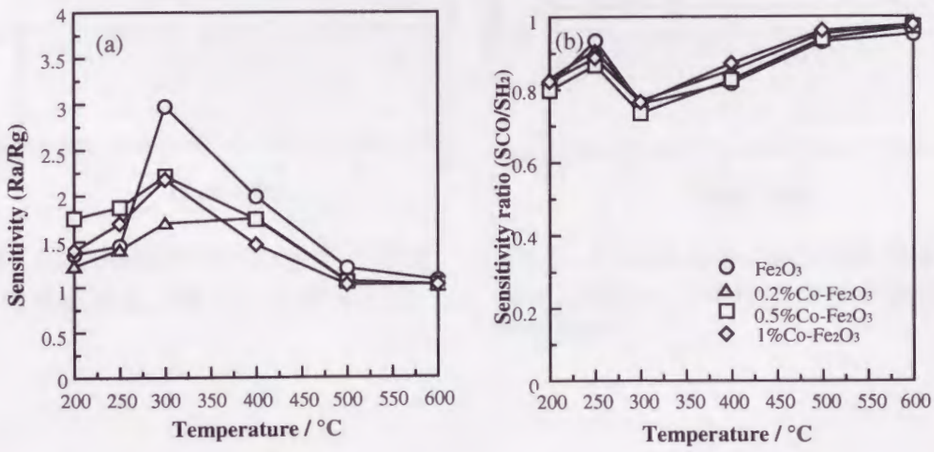


図6.3　Fe_2O_3およびCo(0.2, 0.5, 1.0 wt%)-Fe_2O_3素子の湿潤空気中での1000 ppm COに対する(a)感度及び(b)選択性の温度依存性

6.4　Co 添加 SnO_2 素子の長期安定性

つぎに、前節で最も高い CO 感度および選択性を示した Co(0.5 wt%)-SnO_2 試料および SnO_2 単独試料を用いて厚膜型素子を作製し、長期安定性の測定を 10 日間行った。その結果を、図 6.4-6.5 に示した。SnO_2 単独素子の抵抗値については、測定開始時から 1 日後の測定で抵抗値の減少が見られたが、それ以降の抵抗値はほぼ同程度の値を示した。またこのときの CO 感度は緩やかに減少した。また、SnO_2 単独素子の CO 感度は H_2 感度とほぼ同程度の値を示した。Co 添加 SnO_2 素子では、測定開始時から 1 日後の測定で抵抗値の減少がやはり同様に見られたが、それ以降の抵抗値はほぼ同程度の値を示し、In_2O_3 の場合より特に湿潤空気中での抵抗値の安定性が向上していることがわかった。また、CO 感度は H_2 感度の約 2-3 倍の選択性を示していることがわかる。このように、本素子は湿潤空気中での抵抗値が測定開始から 3 日以上のエージングを行うことで、安定な検知特性を示すことが分かった。そこで、以下では、Co(0.5 wt%)-SnO_2 厚膜型素子を 7 日間エージング後の CO 検知特性についてさらに詳しい検討を行うことにした。

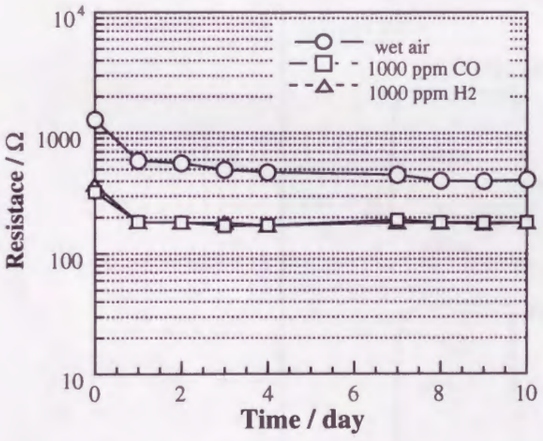


図6.4　SnO_2厚膜型素子の各ガス雰囲気での抵抗および感度の長期依存性

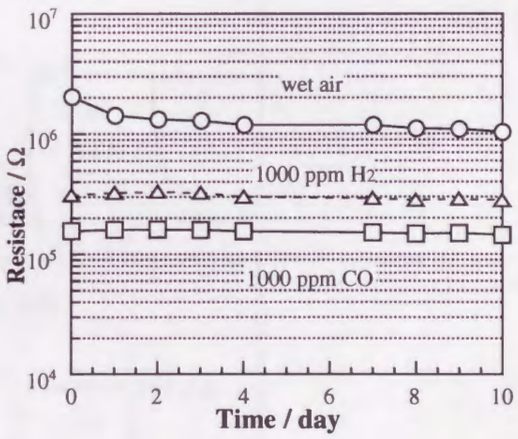


図6.5　Co(0.5 wt%)-SnO_2厚膜型素子の各ガス雰囲気での抵抗および感度の長期依存性

6.5　Co 添加 SnO_2 素子の CO 検知特性

最初に、7 日間エージング後の SnO_2 単独素子およびこれに Co を添加した素子の湿潤空気中の 250 °C における応答曲線を図 6.6 に示した。Co の添加により CO 感度は約 2 倍程度に増加し CO 選択性が改善されていることがわかる。また、本素子の応答、回復特性も良好で、90% 応答時間約 1 分、90% 回復時間が約 15 分程度であった。

図 6.7 には、SnO_2 および Co(0.5 wt%)-SnO_2 素子の湿潤空気中での CO に対する感度の濃度依存性を示した。両素子とも CO に対して直線的な感度の増加は示していないものの、不完全燃焼のモニターに必要とされる 500-2000 ppm の CO の検知が十分可能であり、しかも H_2 の影響を低減していることが分かる。

つぎに、Co(0.5 wt%)-SnO_2 素子の共存ガスの影響について、1000ppm CH_4、500ppm C_3H_8、3% CO_2、50ppm NO、50ppm NO_2 について測定を行った。各他ガスに対する感度を、250 °C の湿潤空気中において調べた結果を図 6.8 に示した。測定した他ガスの中で1000 ppm H_2 で約3程度の感度を示した以外は、3 vol.% CO_2、1000 ppm CH_4、500 ppm C_3H_8 の各ガスに対する感度は 1 に近くほとんど応答しないことから、本素子の H_2 以外のガスに対する選択性も7日間エージング後も比較的良好であるといえる。

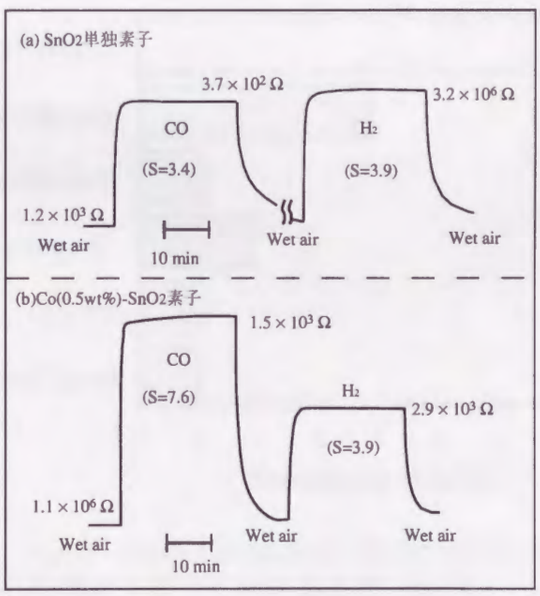


図6.6　(a)SnO_2単独素子および(b)Co(0.5 wt%)-SnO_2素子の湿潤空気中での1000ppmCOおよびH_2に対する応答曲線(250℃)

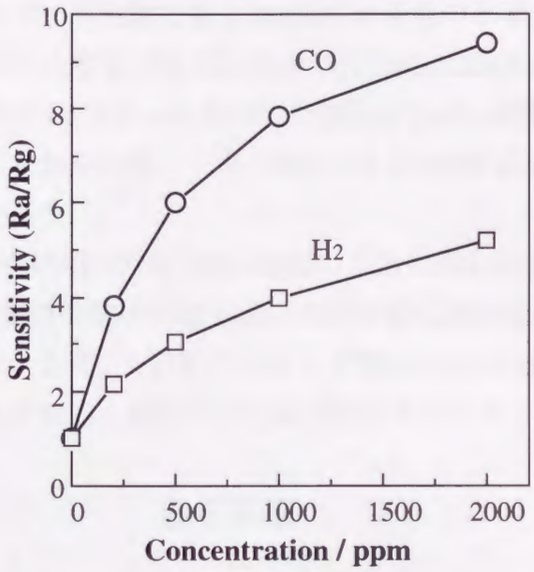


図6.7　Co(0.5 wt%)-SnO_2素子の湿潤空気中でのCOおよびH_2に対する感度の濃度依存性(250℃)

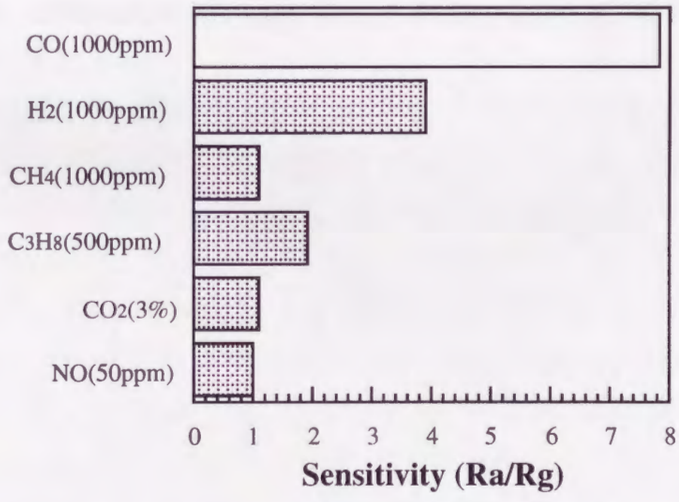


図6.8　Co(0.5 wt%)-SnO_2素子の湿潤空気中での種々のガスに対する感度(250 °C)

6.6 本章のまとめ

高いCO感度と選択性を示したCo添加In_2O_3素子の湿潤空気中の安定性が十分な特性を示さなかったのはベース材料であるIn_2O_3によるものと考えられる。そこで、ベース材料をIn_2O_3の他にCO感度が比較的高かったSnO_2、ZnOおよびFe_2O_3について検討した結果、SnO_2にCoを0.5 wt%添加した素子はIn_2O_3同様にCO感度および選択性を改善できることがわかった。一方、ZnOおよびFe_2O_3についてはCoの添加効果はほとんど示さなかった。

次に、SnO_2をベース材料に用いた素子は、比較のために示した以前のAu-Co-In_2O_3厚膜型素子と比較して、湿潤空気中の素子抵抗の経時変化が少なく安定性の面で優れていることがわかった。また、7日間エージング後のCo(0.5 wt%)-SnO_2厚膜型素子は、共存ガスの影響も少なく、優れたCO検知特性を示した。

参考文献

1) Y. Matsuura, K. Takahata, *Sensors and Actuators B*, **5**, 205 (1991).
2) M. Ando, T. Tsuchida, S. Suto, T. Suzuki, C. Nakayama, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 1112 (1996).
3) Y. Matsuura, K. Takahata, Ihokura, *Sensors and Actuators*, **14**, 223 (1988).
4) M. Fleische, L. Hollbauer, H. Meixner, *Sensors and Actuators B*, **18**, 119 (1994).

第7章　総括

本研究の目的は、燃焼排ガス等で使用するためのCOセンサを開発するために、従来のセンサの課題であるH_2や水蒸気等に妨害されないCO選択性の高い材料をいかにして開発するかにあった。そこでまず最初に、ベース材料の探索から系統的に行い、さらに検知特性を改善するために表面修飾を行うことで、従来にない高いCO選択性を発現する材料を見出すことができた。また、選択性発現の解明をセンサ材料の触媒活性やXPS、TPD等を用いて行ったところ、特に触媒活性が感度発現の大きな要因の一つであることを確かめ、その指針を元にさらに探索の範囲を広げたところCo_3O_4を0.5 wt%添加したIn_2O_3素子が250 ℃で高いCO選択性を示すことを見出した。さらに、貴金属のうちAuを第三成分として添加することで、応答性およびCO感度をさらに改善することができた。また、Co_3O_4の添加はSnO_2においてもCO検知特性の改善が可能なことを示し、厚膜型素子による実用性の検討も行った。

2章では、種々の単独酸化物について水蒸気存在下でも良好なCO感度を示すセンサ材料を探索した結果、In_2O_3が比較的優れた感度を示すことを見出した。ただし、In_2O_3単独の場合にはH_2に対する感度も同様に高いため、CO選択性に欠けることがわかった。そこで、In_2O_3への添加剤について検討した結果、作動温度300 ℃においては、Rb_2O等のアルカリ金属酸化物を5 wt%添加した場合に、CO選択性が大幅に改善されることを見出した。

3章では、このアルカリ金属の添加効果について、触媒活性試験やTPDやXPS測定により、素子材料自身の酸化活性がCO感度発現の一因であり、適度な酸化活性を有する場合にCO感度が得られた。また、電子的相互作用も相まって高いCO感度が得られたと考えられた。

4章では、アルカリ金属系添加物よりも化学的安定性に優れる遷移金属酸化物について、添加量や作動温度を変えて探索を行った。その結果、Co_3O_4添加In_2O_3素子は、200 ℃で最も高いCO感度と選択性を示した。この素子の最適作動温度は250 ℃付近であると考えられたが、さらに、COに対する応答速度を改善するために、Auの添加を試みた。その結果、AuおよびCoを添加したIn_2O_3は高いCO感度と選択性を有し、この場合も酸化活性が感度発現の重要な要因であることを示した。

5章では、見出した高いCO選択性を有する材料を用い、さらに実用性の検討を行うために、素子構造に厚膜型構造を採用し、電極やバインダー等の評価を行った。その結果、焼結体型素子と同等のCO検知特性を保持したまま、機械的強度や素子の均一性などを改善することができた。この素子を用い、長期安定性の評価を行っ

たが、In_2O_3系では十分な結果が得られなかった。

6章では、In_2O_3の代わりのベース材料としてSnO_2、Fe_2O_3、ZnOについて検討を行った。これらのベース材料にIn_2O_3同様Co_3O_4の添加を試みた結果、250 °Cの作動温度で0.5 wt% Co_3O_4を添加したSnO_2素子がIn_2O_3同様CO感度および選択性を改善できることがわかった。また、本素子は200-2000ppmのCOに対して良好な検知特性を示した。

今後の展望と課題

以上の結果から、In_2O_3系素子は高いCO感度を有し、表面修飾によりCO検知特性を改善できることを見出し、燃焼排ガス用センサして有望であると位置づけた。また、検知メカニズムの検討から、適度な触媒活性を有する場合にのみ高いCO感度が得られることを明らかにしたが、このことは今までの材料探索による研究において、活性が適度でないために低い感度しか得られなかった例が他にも考えられる。この場合、活性の最適化のために第二成分の添加量および担持方法、作動温度等が適当かどうかを判断しなければならない。また、表面修飾による選択性改善については微細構造や担持方法などにより特性が変化するので、素子構造および担持状態の観察による確認が重要であると考えられる。また、本研究で示したようにCo_3O_4の添加はIn_2O_3同様SnO_2においても効果を示したがFe_2O_3、ZnOについては効果が得られなかった。このことは、ベース材料と添加物との組み合わせが重要であることを示している。しかしこのことは、材料設計の観点からは、組み合わせ次第で特性が変化するので添加剤の効果を一般的に分類することが難しいことを示している。一方で、最近の半導体ガスセンサの傾向としては、低消費電力、マイクロセンサの研究が盛んであり、電池駆動を可能にするなどより使用範囲を広げようとしている。また最近の、環境問題の広がりによる規制の拡大や生活環境の向上等の新規需要に対応したセンサの開発もを早めるためにも、材料設計の指針の確率が望まれている。そのためにも、今後センサ特性発現の基礎のさらなる解明が重要であり、in situ中での吸着状態の分析や、センサ測定と同時に出口ガスの分析をモニタする等の新しい知見を得る必要がある。

最後に、本研究で見出した材料は、H_2などの可燃性ガスに対する選択性は十分であるものの、実際の燃焼排ガス中のCO濃度モニタに使用するには、高濃度範囲のCO検知の精度や、実際の使用時間の安定性も含めて実排ガス中での信頼性が必要であり、今後さらに検討する必要がある。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成に際しまして、終始懇切な御指導、御鞭撻を頂きました九州大学大学院総合理工学研究科教授 山添 昇先生に心より感謝致します。

また、本研究の遂行および本論文の作製に際しまして、数々の終始有益なる御指導、御助言を頂きました九州大学大学院総合理工学研究科助教授 三浦則雄先生に厚く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学研究科教授 江口浩一 先生、九州大学大学院総合理工学研究科教授 森永 健次先生および九州大学大学院総合理工学研究科教授 持田 勲先生には、本論文の作成に当たり大変有益な御助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究のテーマについて数々の有益なご意見を頂きました大阪ガス株式会社開発研究所 守家浩二氏に深く御礼申し上げます。

立命館大学理工学部助教授 玉置 純先生には、九州大学総合理工学研究科に助手として在任中およびその後も、本研究全般に関する直接の御指導、御助言を頂き、ここに厚く御礼申し上げます。

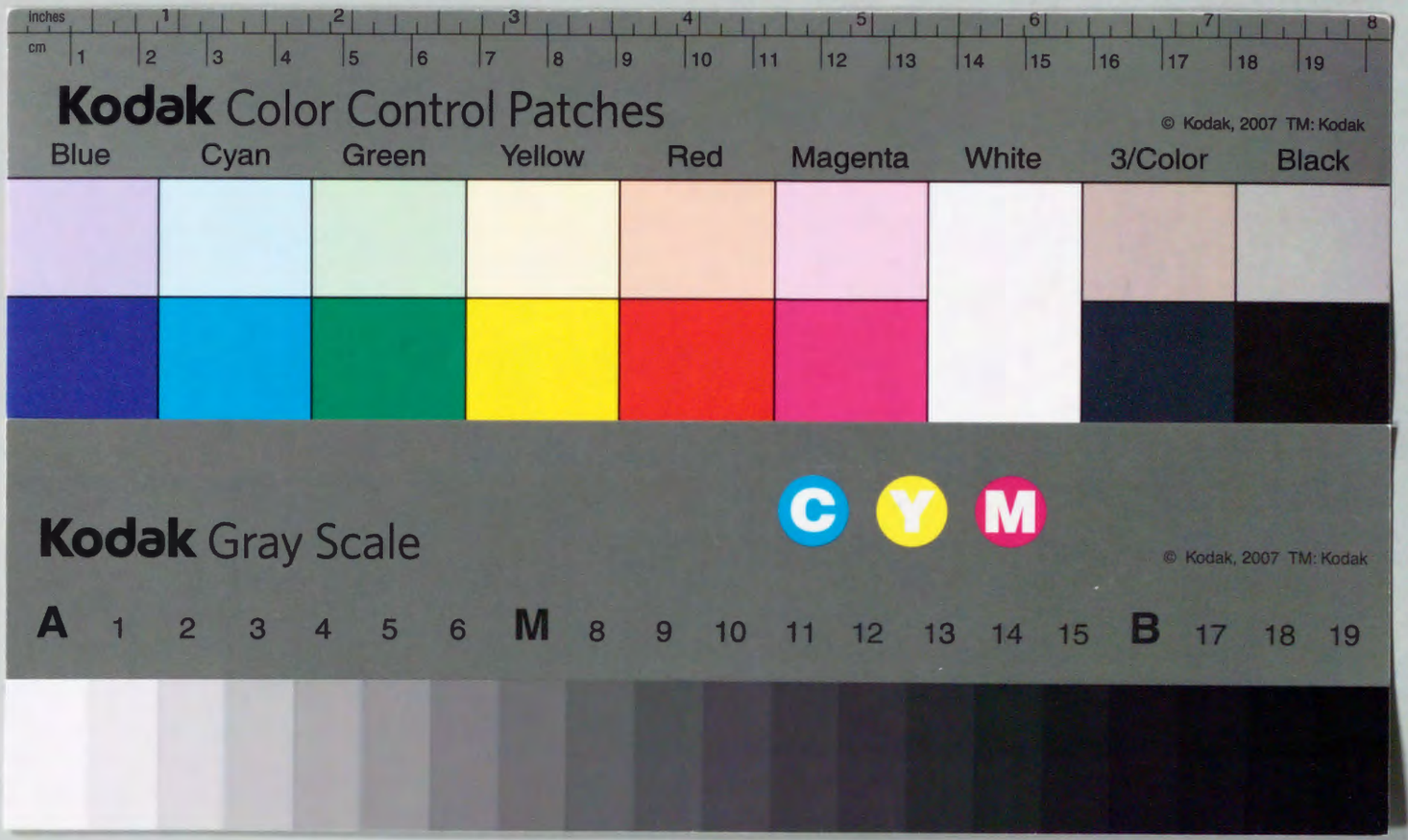
本論文の作成および日々の実験を行なうに際しまして、適切なる御助言を与えて下さり、大変御世話になりました九州大学大学院総合理工学研究科助手 島之江憲剛先生、同助手 酒井 剛先生に深く感謝致します。

XPS装置などを、毎回毎回快くお貸しいただいた福岡工業技術センター 武藤行弘氏に御礼申し上げます。

また、実験を進めるにあたり、ご協力いただきました徐　超男氏、阿武裕一氏、藤森幸一氏、藤井哲夫氏、高橋理氏、神川晃幸氏とともに研究室でともに実験および生活した皆様方に深く感謝の意を表します。

平成10年10月

太陽堂三浦製本所謹製
092-651-2644


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19