

ペロブスカイト型酸化物を用いた  
インピーダンス検出型炭化水素ガスセンサに関する研究

平成 25 年 3 月

田 崎 智 久

## 目次

|   |       |
|---|-------|
| <b>第1章 序論</b>   | ・・・1  |
| 1. 1 研究背景   | ・・・2  |
| 1. 2 ガスセンサー金属酸化物半導体型ガスセンサ   |       |
| 1. 2. 1 高性能化に向けた開発戦略  | ・・・3  |
| 1. 2. 2 材料特性がセンシングに及ぼす影響  | ・・・7  |
| 1. 3 ペロブスカイト型酸化物  |       |
| 1. 3. 1 結晶構造と特徴   | ・・・12 |
| 1. 3. 2 合成法   | ・・・13 |
| 1. 4 産業におけるモニタリング技術の現状  | ・・・14 |
| 1. 5 本研究の目的   | ・・・16 |
| 参考文献  | ・・・17 |
| <br>  |       |
| <b>第2章 ペロブスカイト型酸化物の B サイト金属がセンサ特性に与える影響</b>   | ・・・19 |
| 2. 1 概要   | ・・・20 |
| 2. 2 実験方法   | ・・・21 |
| 2. 3 $\text{SmBO}_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 薄膜のキャラクタリゼーション                          | ・・・22 |
| 2. 4 $\text{SmBO}_3$ 薄膜型素子のセンシング特性  | ・・・31 |
| 2. 5 まとめ  | ・・・38 |
| 参考文献  | ・・・39 |
| <br>  |       |
| <b>第3章 ペロブスカイト型酸化物の A サイト金属がセンサ特性に与える影響</b>   | ・・・40 |
| 3. 1 概要   | ・・・41 |
| 3. 2 実験方法   | ・・・42 |
| 3. 3 各種ペロブスカイト型酸化物粉末のキャラクタリゼーション  |       |
| 3. 3. 1 $\text{LnFeO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)                            | ・・・43 |
| 3. 3. 2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ (x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0) | ・・・47 |
| 3. 4 各種ペロブスカイト型酸化物厚膜型素子のセンシング特性   |       |
| 3. 4. 1 $\text{LnFeO}_3$ 厚膜型素子  | ・・・50 |
| 3. 4. 2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 厚膜型素子                                | ・・・58 |
| 3. 5 まとめ  | ・・・68 |
| 参考文献  | ・・・69 |

|            |  |        |
|------------|--|--------|
| <b>第4章</b> | <b>金属触媒の表面担持によるセンシング特性への増感効果</b>           | ・・・71  |
| 4.1        | 概要   | ・・・72  |
| 4.2        | 実験方法                                       | ・・・73  |
| 4.3        | 金属触媒を担持した $\text{SmFeO}_3$ 粉末のキャラクタリゼーション  | ・・・75  |
| 4.4        | 金属触媒を担持した $\text{SmFeO}_3$ 厚膜型素子のセンシング特性   | ・・・82  |
| 4.5        | まとめ  | ・・・89  |
|            | 参考文献                                       | ・・・90  |
| <br>       |  |        |
| <b>第5章</b> | <b><math>\text{SmFeO}_3</math> 薄膜の形態制御</b> | ・・・91  |
| 5.1        | 概要   | ・・・92  |
| 5.2        | 実験方法                                       | ・・・93  |
| 5.3        | $\text{SmFe}$ 系前駆体に添加する配位剤の添加効果            | ・・・94  |
| 5.4        | 前駆体組成が酸化物薄膜の物性に与える影響                       | ・・・98  |
| 5.5        | 形態制御した $\text{SmFeO}_3$ 薄膜型素子のセンシング特性      | ・・・101 |
| 5.6        | まとめ  | ・・・113 |
|            | 参考文献                                       | ・・・114 |
| <br>       |  |        |
| <b>第6章</b> | <b>総括</b>                                  | ・・・115 |
| <br>       |  |        |
|            | 研究業績                                       | ・・・119 |
| <br>       |  |        |
|            | 謝辞   | ・・・122 |

# 第 1 章

序論

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

既に実用化されているガスセンサは室内用だけでもその仕様によって多岐に渡り、現在も定置センサの他に、ナノサイズのガス（バイオ）センサの研究開発が盛んに行われている。今後、ストレスチェッカーや体内水分管理のような衛生分野での需要が伸びることが期待される。また、新潟県南魚沼市で2012年5月24日、トンネル内で作業していた作業員5人が亡くなったメタン引火爆発事故が起こったことも記憶に新しい。この事件では、“ガスセンサ装着の有無”が焦点となっている。このような事故防止への意識の高まりに対して、工業分野におけるポータブル型センサの普及がさらに進むことが予想される。したがって、センシング技術は世の中の安全・安心を支える重要な技術として確立していると言える。

ところで、今日の人々の便利な生活に電力の存在は必要不可欠となっている。電力に対する需要の高まりに伴って変圧器はさらなる活躍が期待され、国内で変圧器の設置数は現在、一千万台をはるかに超え、国民の9人に1台の割合で使用されている。しかし、変圧器の長期連続使用に伴う経年劣化などにより、内部絶縁油から可燃性ガスとして $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ などが発生する<sup>[1]</sup>。このうち、アセチレン $C_2H_2$ は空気中の爆発限界（下限2.5～上限100vol%）が、水素 $H_2$ （下限4.0～上限75vol%）のそれよりも広く、酸素などの支燃性ガスが存在しなくとも自己分解爆発することがあるので注意を要する。その一方で、炭素比率が高く、優れた反応性を有することから、アセチレンはアルキンの中でも工業的に最も重要な物質である。さらに、対流圏における揮発性有機物VOCや窒素酸化物 $NO_x$ はオゾン $O_3$ の光化学合成における重要な前駆体であるが、 $C_2H_2$ は光化学的に不活性であるため $O_3$ 発生に寄与せず、対流圏における存在期間はおよそ2週間と長い。したがって、対流圏における $O_3$ やVOC、 $NO_x$ などの濃度指標となりうることから、対流圏の環境モニタリングとして利用も期待できる<sup>[2]</sup>。また、二重結合を有するエチレン $C_2H_4$ は、植物成長ホルモンとして利用されており、トマトやバナナ、リンゴなどの多くの果物は店頭で陳列される前に、高濃度のエチレンを充填した密閉空間で成熟させている。よって、アグリビジネスにおいて、エチレン濃度を制御することは農作物の消費につながり極めて重要である<sup>[3]</sup>。しかしながら、これらのモニタリング技術には、ガスクロマトグラフィのような高価かつ大型な装置が用いられ、連続したモニタリング測定を行うことが困難であることが課題とされている。

独立行政法人産業技術総合研究所では現在、電流・磁界センサ、風塵量センサ、ガス濃度センサを、節電や空調・換気制御に効率的に有用することを目的に、MEMS技術により大幅な小型化・低コスト化・低消費電力化し、無線センサネットワークシステムを構築することで省エネ効果に寄与する研究開発が積極的に行われている。センシング技術における小型化、ネットワーク化、長期作動、高感度・高選択性など今後も追求すべき課題は多くある。

## 1. 2 ガスセンサ –金属酸化物半導体型ガスセンサー–

ガスセンサの検知方式には、起電力式、電気化学式、接触燃焼式、赤外分光式など、材料も含めると多種多様なセンサが市販化に至っている。その中で、本研究では半導体式に着目した。その理由として、半導体式は感度や長期安定性に優れており、より経済的なセンサ開発が可能であるためである。酸化物を用いた半導体ガスセンサのガス検知特性は、酸化物の種類に依存するのはもちろんであるが、その粒径や表面形状。酸化物膜の膜厚や細孔分布、センサ作動条件など様々なファクターに大きく左右される。本節では、検知材料におけるガス拡散性、表面化学状態および導電性の3項目について、センシング機能へ及ぼす影響について述べた。

### 1. 2. 1 高性能化に向けた開発戦略

#### ガス拡散性・表面形態

酸化物材料の粒径や多孔質酸化物膜内のガス拡散性がガス検知特性に及ぼす影響が報告されて以来、ガス検知極の微細構造を制御する研究がクローズアップされている。

D.D. Vuong らは、粒子の凝集体から作り出される細孔がガス分子のクヌーセン拡散を引き起こし、電極付近におけるセンサ反応の効率性に大きく寄与するとして、粒子サイズを変化させた薄膜を評価することでクヌーセン拡散の観点からガス応答性を検討した<sup>[4]</sup>。クヌーセン拡散  $D_K$  は式(1-1)により表され、細孔半径  $r$ 、気体定数  $R$ 、温度  $T$  およびガス分子量  $M$  から成り、

$$D_K = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (1-1)$$

そして、拡散定数  $D_K$  と反応速度定数  $k$ 、膜厚  $L$  により式(1-2)が得られる。

$$m = L \sqrt{\frac{k}{D_K}} \quad (1-2)$$

この  $m$  は拡散と反応の競争を表し、 $r$  が大きくなると  $D_K$  が大きくなって  $m$  が小さくなる。すなわち、検知膜の深さ方向とガス分子の濃度の関係を表す Fig.

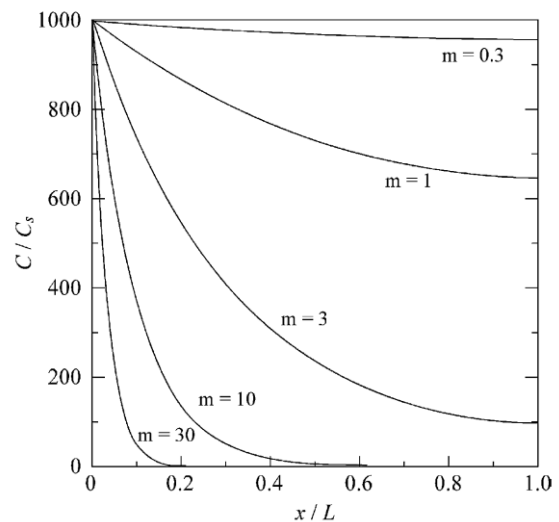


Fig. 1-2-1. Depth profiles of gas concentration inside a porous sensing film at varying  $m$  ( $m=L(k/D_K)^{1/2}$ ).  $C$  and  $C_s$  are gas concentrations outside and inside the film, respectively.

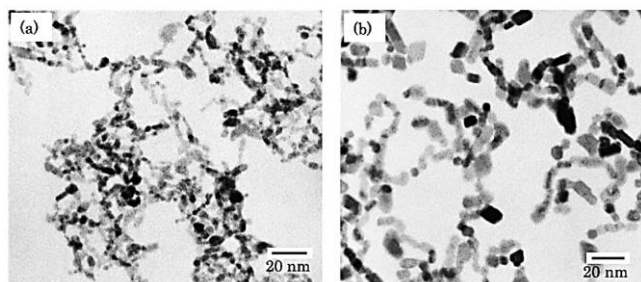


Fig. 1-2-2. TEM images of  $\text{SnO}_2$  particles collected from sols of crystallite sizes: 6 nm (a) and 16 nm (b)<sup>[5]</sup>.

1-2-1 によれば、 $m$  が小さいほど検知ガスの濃度が検知膜と反応することなく電極付近( $x/L=1.0$ )まで到達し、センサとしての感度は高くなることが理論的に示され、粒子サイズ 6~16nm で調整した粉末 (Fig. 1-2-2) による SnO<sub>2</sub> 薄膜型素子を使用して、H<sub>2</sub> および CO に対して上記の理論による応答感度向上も確かめられた<sup>[5]</sup>。

K. Sahner らは、SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> を、スクリーンプリントによる厚膜および PLD による薄膜を電極上に形成してセンサ素子とし、SEM 像による観察結果をガス検知特性と合わせて報告した<sup>[6]</sup>。Fig. 1-2-3 はこれらの表面 SEM 像を示しており、スクリーンプリントにより作製した厚膜は凹凸が激しく大小様々な細孔を有しているのに対し、蒸着により形成した薄膜は均一かつ小さな細孔を多く有している。

Figure 1-2-4 に示した TEM 像は、Lee らによって報告された、hollow 構造を有する TiO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub> である<sup>[7]</sup>。Lee らはこのような hollow 構造を、Ni 粒子をテンプレートとしてその周りを金属水和物で覆い、その後 HCl 処理 → 400°C 熱処理を経る (ballooning 法) ことで、この構造を得ることに成功した。また、Martinez らは、hollow 体 SnO<sub>2</sub> センサの作動温度 400°C におけるメタノールに対する応答特性を、CVD による SnO<sub>2</sub> 膜および多結晶体 SnO<sub>2</sub> 膜と比較したことで、センサ感度および応答速度を劇的に改善できることを示した<sup>[8]</sup>。この hollow 構造は中空構造となっており、粒子内部までガスが拡散することのできる構造であるため、ガス拡散性や粒子の有する電気的特性を最大限に活かすことができる。さらに、検知ガスに対して検知材料の最適なポアサイズを検討することにより、感度および選択性の向上を示唆した研究例もある<sup>[9]</sup>。

### 表面化学状態

半導体型ガスセンサは、固体表面へのガス吸着に基づく導電性の変化をとらえるものであり、ガス分子と固体表面との相互作用があって初めてセンサとしての機能が発現する。したがって、検知材料表面の表面化学状態や、これに基づく化学種の吸着形態を考える必要がある。また、こ

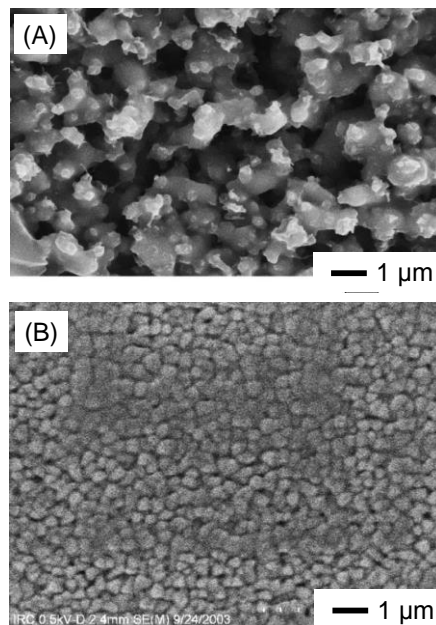


Fig. 1-2-3. SEM images of an STF40 film; (A) screen-printed thick film and (B) thin film deposited by PLD<sup>[6]</sup>.

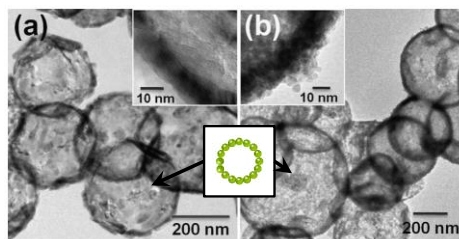


Fig. 1-2-4. TEM images of (a) TiO<sub>2</sub> hollow spheres and (b) SnO<sub>2</sub> hollow spheres prepared by the encapsulation of Ti- and Sn-precursors on Ni spheres and the removal of core metal templates by dilute HCl aqueous solution after heat treatment at 400°C<sup>[7]</sup>.

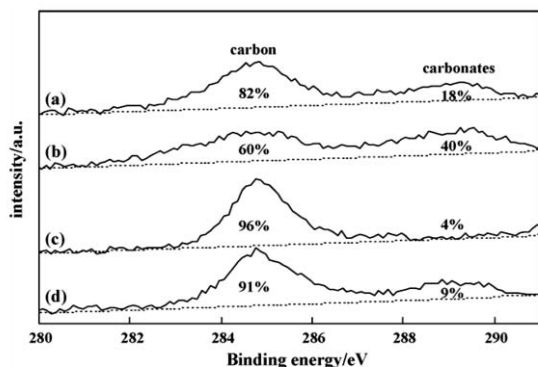


Fig. 1-2-5. C 1s XPS spectra of the  $\text{SmFeO}_3$  prepared by (a) CN, (b) PP, (c) RM, and (d) RHP methods, where the samples were prepared at  $700^\circ\text{C}$ . The relative intensities of the C 1s peaks in % are denoted in the figure<sup>[10]</sup>.

のセンサ反応では実際には表面水酸基や炭酸の形成も考慮しなければならない。

ここで、興味深い論文を紹介する。これは M. Mori らによって発表された、合成ルートにより  $\text{SmFeO}_3$  表面の元素組成が異なり、触媒特性の差につながるという趣旨の論文である<sup>[10]</sup>。議論されている  $\text{SmFeO}_3$  粉末は、シアノ錯体分解法 (CN)、高分子前駆体法 (PP)、逆ミセル法 (RM) および逆共沈法 (RHP) によってそれぞれ合成されており、焼成温度は  $550\sim 800^\circ\text{C}$  である。

$700^\circ\text{C}$  で焼成された粉末の XPS\_C 1s 測定の結果を Fig. 1-2-5 に示す。この C 1s スペクトルには、低結合エネルギー側のピークと高結合エネルギー側のピークが観測され、後者の炭酸塩が  $\text{SmFeO}_3$  表面の Fe サイトに吸着することで触媒活性が減少することを示唆している。Figure 1-2-6 には、CO 酸化触媒とした各  $\text{SmFeO}_3$  粉末を、50%変換温度 vs.  $(\text{Fe}/\text{Sm})S_a$  の関係を示している。RM-600 や RHP-600 による  $\text{SmFeO}_3$  は、粒子表面に多くの反応サイトを有していることから優れた CO 酸化特性を示すことが見出された。これに関連して、Sm をドープした  $\text{SnO}_2$  センサの  $\text{C}_2\text{H}_2$  検知特性の湿度影響が Qi らによって発表され、Fig. 1-2-7 に示したように、湿気環境においては粒子表面の吸着酸素と  $\text{H}_2\text{O}$  分子が反応して  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子の吸着サイトが減少し、結果的に  $\text{C}_2\text{H}_2$  検知特性が減少する<sup>[11]</sup>。還元性ガスは一般的に、酸化物表面の吸着酸素と以下のような反応を起こし、電子の授受によって電気的な応答を示す<sup>[12]</sup>。



つまり、センサ表面の反応サイト (吸着サイト) を保持することがセンシング機能の向上に不可欠となる。M. Yang らは、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  を検知材料としてアセトンに対するセンシング機構につ

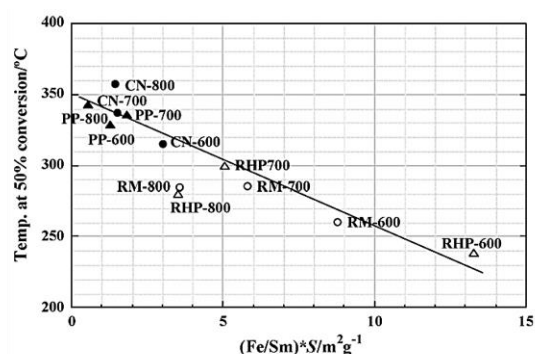


Fig. 1-2-6. The catalytic activities of the  $\text{SmFeO}_3$  for CO oxidation as a function of multiplication product of Fe/Sm and surface area (S),  $(\text{Fe}/\text{Sm})S_a$ <sup>[10]</sup>.

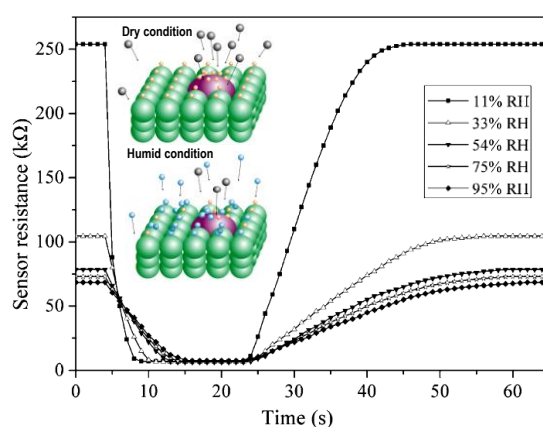
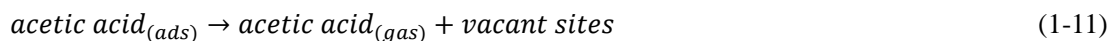
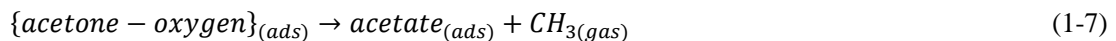
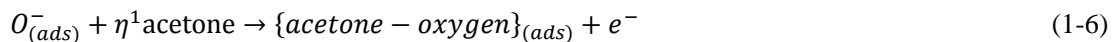
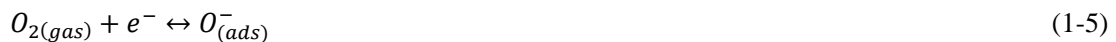


Fig. 1-2-7. Response and recovery characteristics of the  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{SnO}_2$  sensor to 1000 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  at different RH<sup>[11]</sup>.



いて、酸化物表面で反応(1-4)~(1-11)が起きると報告している<sup>[13]</sup>。



このとき、 $\eta^1$ -acetone は Fig. 1-2-8 のようなアセトンのカルボニル基の O が表面の Ti サイトに吸着した構造である。したがって、 $\eta^1$ -acetone を経由し、それに隣接するサイトの吸着酸素と反応することにより反応が進行するので、吸着酸素の被覆率を 1 とした状態がセンシング機能向上に最適であるとは一概に言えない。また、ペロブスカイト酸化物  $ABO_3$  における B-O 結合の強度もセンサ応答に寄与し、B サイトとした 3d 遷移金属元素の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道は、この遷移金属の原子番号の増大に伴って軌道の重複が促進され、影響を受けるキャリア移動度に伴い、材料表面の電荷バランスの観点から吸着作用が改善される<sup>[14]</sup>。このように、固体表面の化学状態は、環境に強く依存するので、評価試験の際には適切な前処理が必要である。

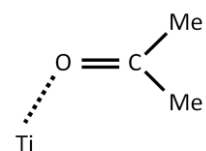


Fig. 1-2-8. The structure sketch of  $\eta^1$ -acetone<sup>[13]</sup>.

## 導電性

半導体型ガスセンサのセンサ反応が作用して影響を与える導電成分には、粒子-粒子界面、粒子-電極界面が挙げられる。センサ反応と導電性の関係性を記述する上で、粒子表面における空間電荷層の概念は有用である。物質内における電気的中性条件から固体表面・界面における電荷密度はバルクと異なるからである。

Figure 1-2-9 に、多孔質でない緻密な酸化物膜のエネルギーバンド図を示した<sup>[15]</sup>。このように緻密な膜の場合、ガスは膜内部まで拡散することができず、表面で反応する。すると、電気的特性はこの反応が起こった表面で変化する。したがって、膜が厚い (thicker) 場合、センサ反

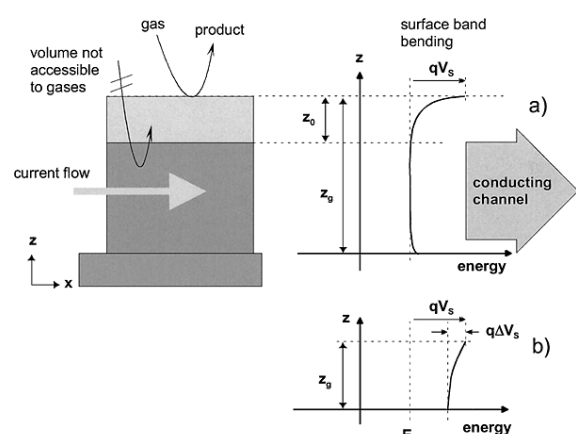


Fig. 1-2-9. Schematic representation of a compact sensing layer with geometry and energy band representations;  $z_0$  is the thickness of the depleted surface layer;  $z_g$  is the layer thickness and  $qV_s$  the band bending. a) represents a partly depleted compact layer ("thicker"), b) represents a completely depleted layer ("thinner")<sup>[15]</sup>.

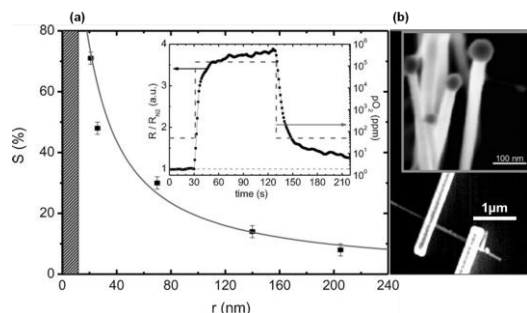


Fig. 1-2-10. (a) Response  $S$  of  $\text{SnO}_2$  nanowires to synthetic air/nitrogen pulses as function of their radii. Sensor response is defined as  $S=100 \times (R_{\text{SA}} - R_{\text{N}_2}) / R_{\text{SA}}$  (Inset) Typical response to synthetic air of a  $\text{SnO}_2$  nanowire with  $r \approx 20$  nm at  $T \approx 573$  K. (b) SEM images of  $\text{SnO}_2$  nanowire [16].

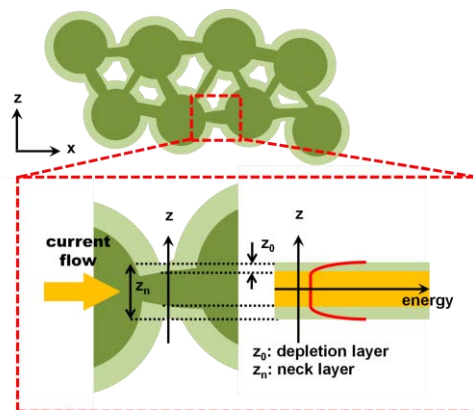


Fig. 1-2-11. Schematic representation of a porous sensing layer with geometry and surface energy band-case with necks between grains.

応によりポテンシャル障壁が変化する部分は表面部であり、導電変化には関与しない。一方、膜が薄い場合、センサ反応によるポテンシャル変化は膜全体に影響を与え、導電性が変化する。したがって、膜表面部のみ空間電荷層を形成する厚い膜と比較すると、膜のほぼ全体がそれを形成した薄い膜の方が、センサ反応による導電領域の変動が膜厚に対して大きいので、後者の方が高い感度を得られると予想することができる。F.H. Ramirez により報告された、CVD 法で作製した直径 20-220nm の  $\text{SnO}_2$  ナノワイヤーのセンサへの応用について酸素拡散の観点から述べた論文によれば、ワイヤー直径が細くかつ測定温度が低い条件ほど、酸素分圧に対する抵抗変化量が大きく長期安定性も得られるという (Fig. 1-2-10 [16])。これは、上記したように材料表面における電気的抵抗変化がワイヤー全体に及ぶ、より細いワイヤーの効果が現れたものと考えられる。

粒子からなる多孔質検知材料では、反応場が表面のみの上記の場合と若干異なり、構成する粒子表面が反応場であるため粒子の焼結具合や粒子サイズ、吸着質の電気陰性度などにより作り出される空間電荷層の厚みが異なる。よって、Fig. 1-2-11 に示すように、個々の粒子や粒界の空間電荷層が作り出す導電領域が検知材料自体の導電性に大きな影響を及ぼすので、検知極の物理的および化学的な設計がセンサ特性に敏感に作用する。

## 1. 2. 2 材料特性がセンシングに及ぼす影響

センサの小型化・低コスト化・低消費電力化には、検出原理から電極構造まで多く観点からアプローチできる。例として、現在市販されている  $\text{CO}_2$  センサに用いられている検出原理には赤外線吸収が用いられ大型かつ高コストであるが、センサ材料として固体電解質を用いることで小型化・低コスト化を目指す研究が着目されている [17]。ガスセンサは、検知材料 (固体) と検知ガス (気体) との表面反応が大きく作用するため、材料設計が重要因子となる。ここでは、センサ材料の作製法や物性がセンシング特性に及ぼす影響について述べた。

1. 2. 1において、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  をアセトン検知材料とした例を挙げたが、このような金属酸化半導体型ガスセンサのセンサ反応は、ガス種の吸着・反応によるキャリア濃度の増減で変化する電気伝導性の変化で検知する。すなわち、反応(1-6)により生じた電子  $e^-$  が、p 型半導体である  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  のキャリア  $h^+$  を消滅させることで電気伝導性が減少するという機構である ( $e^- + h^+ \rightarrow \text{null}$ )。したがって、ガスの拡散性や材料の表面化学状態、導電性がセンサ応答に極めて需要になることは上記した。以下には、材料形態がセンシング機能に与える影響について述べた。

ナノ粒子をセンサ材料に利用した報告例として、N. Yamazoe および K. Shimano e らにより、提唱された一次粒子サイズ効果の理論の下、粒子サイズ 6~16nm で調整した  $\text{SnO}_2$  粉末 (Fig. 1-2-2) による薄膜型素子を使用して  $\text{H}_2$  および  $\text{CO}$  に対する感度向上 (Fig. 1-2-12) を確かめられている<sup>[5]</sup>。 $\text{SnO}_2$  や  $\text{WO}_3$  は n 型半導体特性を有しており、大気中において酸化物表面に酸素が負電荷吸着すると、特に一次粒子サイズ効果が適応されると、粒子内はキャリアが欠如した状態となり絶縁状態になる。ここで、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  のような還元性ガスが粒子表面に負電荷吸着した酸素と反応を起こすことで、式(1-3)に示されるような吸着酸素から電子を放出する反応が起こり、粒子内の抵抗が急激に下がるため、高感度なセンサとしての機能を発現する。

素子構造に着目すると、Fig. 1-2-13 に示したように、J. Tamaki らは、使用する電極の電極間距離を  $\mu$  オーダー 0.1~1 $\mu\text{m}$  として、電極界面が支配的になるような素子構造とした素子の  $\text{H}_2\text{S}$  検知特性について検討した<sup>[18]</sup>。この狙いは、マイクロレベルの電極間に酸化物粒子の数を数~数十個だけ充填することで、粒子

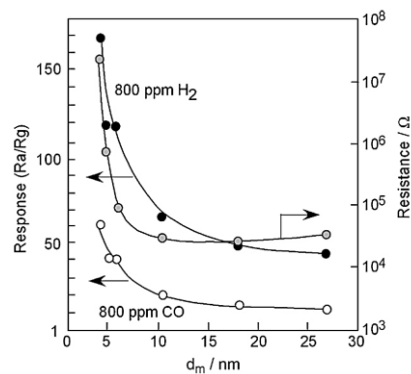


Fig. 1-2-12. Dependence of device resistance in air ( $R_a$ ) and response to  $\text{H}_2$  or  $\text{CO}$  in air ( $R_g/R_a$ ) on grain sizes of  $\text{SnO}_2$  (diameter  $d$ )<sup>[5]</sup>.

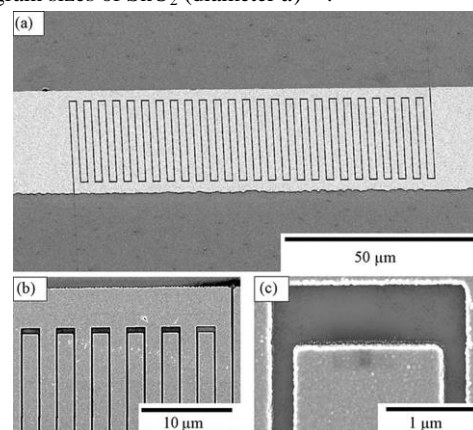


Fig. 1-2-13. SEM images of a 50 teeth interdigitated nano-electrode; (a) tilted overall view, and (b and c) enlarged views of pattern edge<sup>[18]</sup>.

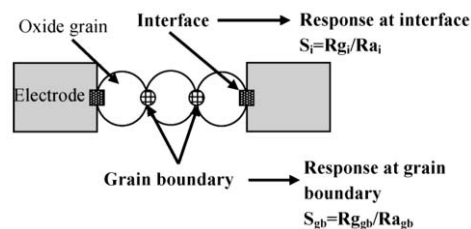


Fig. 1-2-14. Model to explain the micro gap effect, where the oxide grains linearly packed between micro gap electrodes<sup>[18]</sup>.

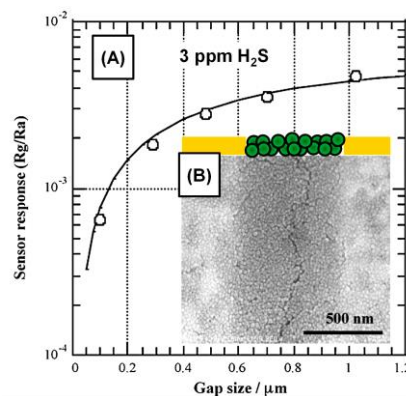


Fig. 1-2-15. Sensor response to 3 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  of the  $\text{SnO}_2$  thin film microsensors with Pt micro gap electrode of 0.1~1 $\mu\text{m}$  at 300°C as a function of gap size<sup>[11]</sup>.

界面が支配していた電気的特性変化を、電極-酸化物界面に特化させ、粒子単体の表面の電気的変化を直接電極に伝えることで、高感度化させるといものである。実際に、Fig. 1-2-14 に示したモデルから、センサ抵抗は①酸化物粒子-電極間の界面、②酸化物粒子間の粒界及び③酸化物バルクの和から成り、大気中の抵抗  $R_a$  は、電極間の粒子数を  $N$  とすると式(1-12)で表される。

$$R_a = 2R_{a_i} + (N-1)R_{a_{gb}} \quad (1-12)$$

同様に  $R_g$  も導出し、センサ感度  $S(=R_g/R_a)$  は次のように表される。

$$S = \frac{R_g}{R_a} = \frac{2R_{g_i} + (N-1)R_{g_{gb}}}{2R_{a_i} + (N-1)R_{a_{gb}}} = \frac{4}{4+(N-1)} S_i + \frac{(N-1)}{4+(N-1)} S_{gb} \quad (1-13)$$

Fig. 1-2-15 に示す通り、粒子サイズ 17nm の  $\text{SnO}_2$  粉末による薄膜を用いた場合、電極間距離が  $0.1\mu\text{m}$  とした素子で最も  $\text{H}_2\text{S}$  感度が良好であったと報告した<sup>[20]</sup>。ナノ粒子を利用したセンサは、高抵抗状態になることが多い。そのため、導電性を減少させるような機構を経るセンサ材料には不向きであることが多いと考えられる（例えば、酸素に対して  $n$  型酸化物を用いた場合、結晶中のキャリア電子は気相酸素が吸着する際に利用されるので、酸化物の導電性は減少する。）。

ナノワイヤーなど繊維状材料を、センサの検知材料に用いる狙いには、積層させた場合にナノ粒子による細孔よりも大きな細孔が得られ、分子量や立体障害が大きなガス分子が電極内部まで拡散しやすい構造となり、上記の分子に対して高い感度を得られやすいことが考えられる。M.-H. Seo らは、水熱法により作製した  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ状粉末をスクリーン印刷により厚膜形成し、市販  $\text{TiO}_2$  粒子により厚膜素子を比較対象として  $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$ 、エタノール、トルエンに対する検知特性を評価したところ、Fig. 1-2-16 のようにトルエン選択性を見出した<sup>[21]</sup>。この結果に対する考察として、ナノチューブ状の形態に制御することで、厚膜にしたときの凝集体が有する細孔がナノ粒子による細孔より大きく、高活性な小さな分子はセンサ表面で反応して大きな分子の電極内部への拡散性が向上したことによる (Fig. 1-2-17)。これに似た現象として、水熱法を経由して  $250\text{-}500^\circ\text{C}$  焼成で合成した  $\text{WO}_3$  ナノプレート厚膜型検知材料として、作動温度  $260\text{-}360^\circ\text{C}$  において酸素分圧

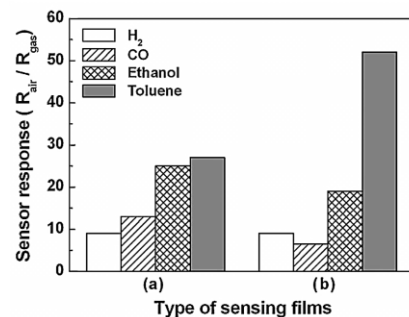


Fig. 1-2-16. Sensor responses to  $\text{H}_2$  (500 ppm),  $\text{CO}$  (500 ppm), ethanol (47 ppm), and toluene (50 ppm) gases at  $500^\circ\text{C}$  for the devices using (a) commercial  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and (b)  $\text{TiO}_2$  nanotubes after the ball-milling treatment for 3 h<sup>[21]</sup>.

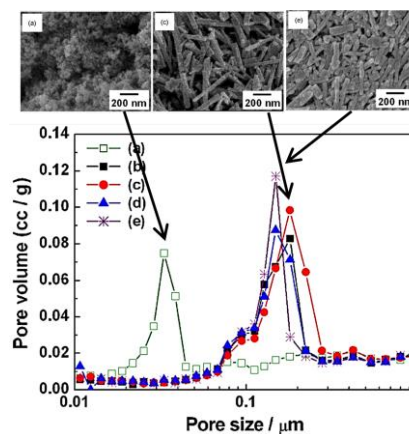


Fig. 1-2-17. Pore size distributions and SEM images of the sensing films composed of (a) commercial  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, (b)  $\text{TiO}_2$  nanotubes obtained by the hydrothermal treatment at  $230^\circ\text{C}$ , and those after the ball-milling treatments for (c) 1 h, (d) 3 h, and (e) 5 h. These films were calcined at  $600^\circ\text{C}$ <sup>[21]</sup>.

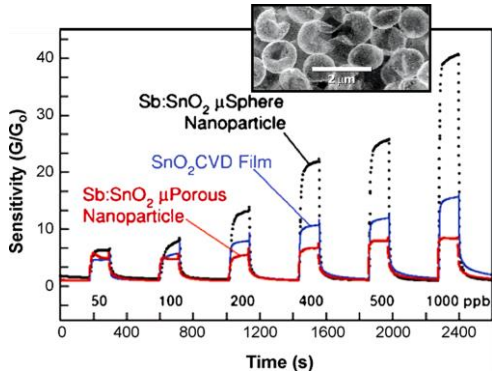


Fig. 1-2-18. Sensitivity (to methanol at 400°C) comparison of a hollow Sb:SnO<sub>2</sub> nanoparticle microsphere film, a SnO<sub>2</sub> CVD film, and an Sb:SnO<sub>2</sub> microporous nanoparticle film<sup>[8]</sup>.

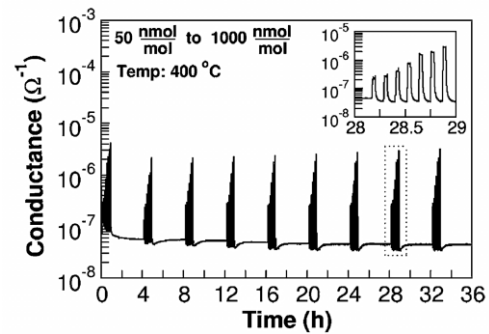


Fig. 1-2-19. Long-term test of the stability of a hollow SnO<sub>2</sub> nanoparticle microsphere film exposed to methanol<sup>[8]</sup>.

0.21 atm 一定の下でアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノールおよびブタノール）検知特性を評価した D. Chen らの報告がある<sup>[20]</sup>。得られた全ての WO<sub>3</sub> ナノプレートセンサは、メタノール<エタノール<イソプロパノール<ブタノールの順序で分子量に比例して抵抗減少の応答が大きくなっている。当然ながら、市販 WO<sub>3</sub> 粒子による厚膜型素子と比較して、感度および応答速度は大きく改善されている。また、WO<sub>3</sub> 系センサに関して、水熱法を経由してナノワイヤー状に形態制御した WO<sub>3</sub> 粉末を検知材料とした厚膜型素子は、測定温度 200°C で 2000 ppm LPG に対して感度  $S(=R_d/R_g)$  がおよそ 1800 という値を示した報告もある<sup>[22]</sup>。このように、ナノワイヤーのメリットを利用することで、比較的低温で作動させることが可能で、かつ重く大きな分子が検知材料内部まで拡散することができるため、200-300°C 程度で測定されていることが多く、中には ZnO ナノロッド薄膜による H<sub>2</sub>S センサの測定温度は 50°C という低温での報告も見られた<sup>[23]</sup>。

近年、ナノサイズの粒子を用いた電子デバイス用材料の開発・報告例はしばしば見られる。しかし、反応を利用するデバイスにナノ粒子を用いた際に、その反応面となるのは粒子表面であり粒子内部は反応に関わることができない。そこで、中空構造のナノ粒子を作製し、ガスセンサの検知材料に応用した報告例がある。C.J. Martinez らは、球状スチレンに直径 10 nm 程度の SnO<sub>2</sub> 粒子をコーティング後、熱処理によりスチレンを除去するテンプレート法により得られた hollow-SnO<sub>2</sub> を Pt くし型電極にコーティングしてセンサ素子を作製した<sup>[8]</sup>。Fig. 1-2-18 には、測定温度 400°C での 50-1000 ppb メタノールに対する応答曲線を示している。このとき、比較対象として、SnO<sub>2</sub> のナノ粒子、CVD 薄膜を検知材料とした素子进行评估している。これより、hollow-SnO<sub>2</sub> 素子は、後者 2 つの素子と比較して応答性の改善が顕著に現れ、特に 200 ppb 以上の濃度に対して差が明瞭となっている。半導体型センサは、検知材料表面における反応効率が重要になり、検知ガスが高濃度になると反応律速となり、濃度依存性がなくなる。hollow 構造は、ガス拡散性を高めた構造であるため、メタノール濃度が 200 ppb 以上でも導電性比による感度が濃度に依存していると考えられる。また、拡散性に優れたこのような構造は、検知ガスとの反応により生成す

るガスの脱離が行われやすいため、その後の反応も高効率に行われて、ベースラインがシフトするドリフト現象が見られなくなるなど、安定性が改善されると考えられる (Fig. 1-2-19)。類似した形態として、T. Hyodo らは、 $\text{SnO}_2$  の hollow 形態を、PMMA に  $\text{SnCl}_2$  二水和物とメタノールからなる Sn 前駆体溶液をコーティングして熱処理することで得ており、これをスクリーン印刷により厚膜型素子として、 $\text{H}_2$  および  $\text{NO}_x$  に対する検知特性を評価し、報告している<sup>[9]</sup>。この報告では、テンプレート剤とした PMMA の粒径を 150-800nm と

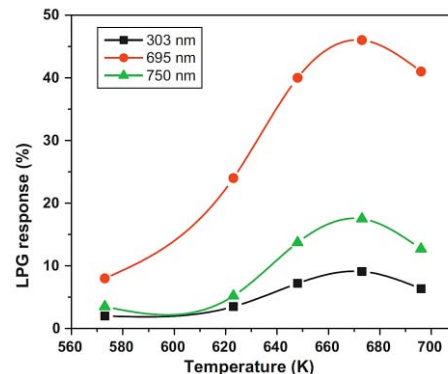


Fig. 1-2-20. The variation of LPG response of  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  film thickness: (a) 303 nm, (b) 695 nm and (c) 750 nm to 1040 ppm LPG at different temperatures<sup>[19]</sup>.

して、それらから得られる hollow- $\text{SnO}_2$  素子のガス検知特性について述べており、PMMA 直径を大きくするとシェル厚が薄くなり、 $\text{H}_2$  に対する応答感度が向上、 $\text{NO}_x$  に対する応答感度は減少傾向が現れた。ただし、それぞれで膜厚は様々であるため、応答感度を規格化する必要はあるが、膜厚・シェル厚・多孔性の制御は、酸化性および還元性ガスに対する選択性を改善させるために重要であることが分かる。

R. J. Deokate らは、スプレー熱分解により作製した膜厚 303-750 nm の  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜を LPG 検知材料として検討し、Fig. 1-2-20 のように膜厚 695 nm の場合に LPG に対する応答速度や感度が最も良好であったと報告した<sup>[19]</sup>。SEM によれば、膜厚 695 nm の  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜の構成粒子が均一かつ

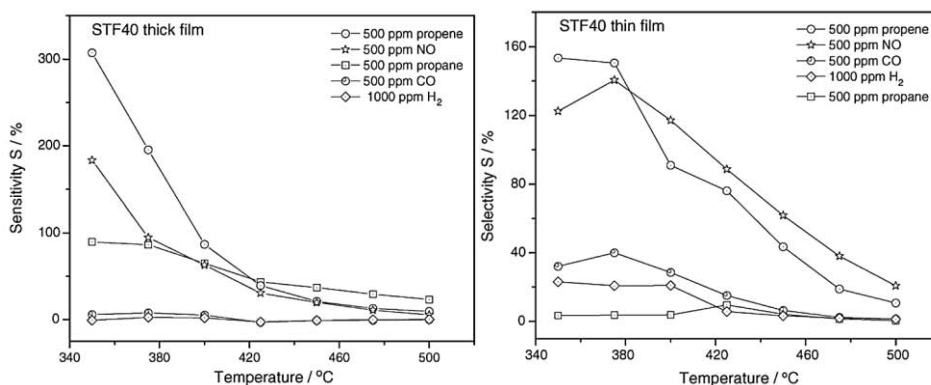


Fig. 1-2-21. Cross-sensitivity of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  thick and thin film sensors (composition:  $x = 0.4$ ) at different temperatures. Balance: dry air, other gas concentrations as indicated<sup>[6]</sup>.

微細であったことから、高効率にガスが拡散されてセンサ反応が起こり、粒界部における空間電荷層の厚さ変化が最も大きくなり、大きな抵抗変化量が現れたと推測される。このように、検知材料の内部構成がセンサ特性に大きく作用することが分かる。R. Moos らは、この上記のことに関して  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  薄膜および厚膜型素子による、酸化性および還元性ガスそれぞれに対する感度の温度依存性を検討した (Fig. 1-2-21)<sup>[6]</sup>。厚膜型素子では、 $400^\circ\text{C}$  より低い温度において非常に高い感度を示しておりガスによる応答性の差も見出しているが、 $420^\circ\text{C}$  以上の高温域では急激に

感度が減少してガスそれぞれの感度の差は 0~30%と小さい。一方、薄膜型素子では、得られる感度は厚膜に比べて低いものの、プロペンおよび NO に関して測定温度による感度の減少傾向が小さいことがわかる。

### 1. 3 ペロブスカイト型酸化物

ペロブスカイトは、強誘電性・超伝導性・電子（/イオン）電導性・触媒機能性などの材料特性を有しており、多様な分野で研究が行われてきた。ガスセンサの分野でもペロブスカイト型酸化物は良好なセンシング特性を示すと数多く報告されている。

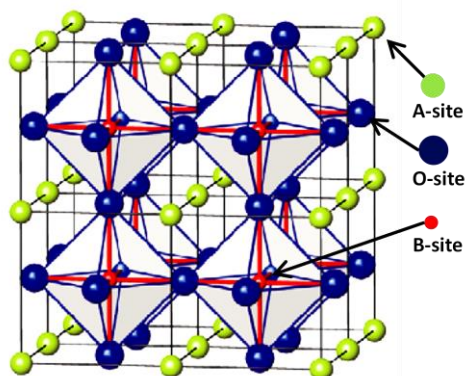


Fig. 1-3-1. The crystal structure of a perovskite-type oxide  $ABO_3$  [24].

#### 1. 3. 1 結晶構造と特徴

ペロブスカイトとは、 $ABO_3$  (A、B：金属イオン、O：酸素イオン)で示される複合酸化物の結晶構造の一形式である。ここで、金属イオン A、B は概ね、

A：イオン半径の大きいアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属

B：イオン半径が小さく、多荷電子な遷移元素

である。Fig. 1-3-1 に示したようにペロブスカイト型構造の理想骨格、すなわち立方晶の構造は単純であり、 $BO_6$ 八面体が頂点共有で三次元網目構造を形成し、A は網目構造の空孔、すなわち 12 個の O で囲まれる体心位置を占める。この構造をイオン充填様式の立場からみると、 $AO_3$ 層が立方格子の $\langle 111 \rangle$ 方向に立方最密充填のように積層し、それによって生じる  $O_6$ 八面体の全てをイオン半径の小さな B が占有した構造として考えられる。A サイトおよび B サイトの役割はそれぞれ、

A：電気的中性を持つ荷電子の提供、および  $AO_3$  構造の安定化

B：ペロブスカイト型酸化物の性質の大半を決定

である。しかし、実際にはわずかに歪んだ単斜・斜方・正方・三方晶となる構造が多い。その歪みの大きさや対称性と許容因子(Tolerance factor,  $t$ )とは次のような密接な関係がある。

$$t = \frac{(r_A - r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (16)$$

ここで、 $r_A$ 、 $r_B$ および  $r_O$  はそれぞれ各イオンのイオン半径である。理想的な値は、 $t = 1$  であるが、実際には  $0.75 \leq t \leq 1$  の範囲でペロブスカイト型構造が出現し、 $t$  の値が小さくなるにつれて立方晶からの歪みは大きくなる。

ペロブスカイト触媒としての特徴の多くは、結晶構造の安定性と構成元素の多様性に由来して

いる。例えば、先述したような幾何学的制約(イオン半径に関する **Tolerance factor**)や電気的中性条件を満たす限り、さまざまな元素を A、B サイトを構成イオンにすることができ、反応に適した多様な活性金属種の選択が可能である。金属や金属酸化物が単独で触媒として使用されることは少ない。なぜなら、他成分の添加、その添加量、作製条件により、得られる触媒の状態や形態が異なるため、それに伴って触媒能や耐久性などが多くの点で改質されるからである。以下に、複合効果について記載した<sup>[25]</sup>。

- Redox 系における酸化還元特性の制御と役割分担
- 金属酸化物の結合状態、電子状態の制御および欠陥導入と反応性の変化
- 酸素イオンなど活性反応種の移動性に対する効果
- 酸塩基性の発現と制御
- 2 元あるいは多元機能の発現
- 触媒構造、触媒活性成分の安定化効果、担体効果

### 1. 3. 2 合成法

固相法は、固体の原料から化学反応によって粉体を製造する方法であり、固相反応法がよく知られている。固相反応法は、2 種類以上の金属酸化物や塩の混合物を高温で反応させ、生成物を粉砕して粉体を得る方法である。固相反応では、表面の接触部分で反応が始まり、反応は生成物層中のイオン拡散により進行する。一般的に、固相におけるイオンの拡散性は低く、高温で長時間の加熱を必要とする。そのため、原料の粉体を予め微細化させる方法がとられる。さらに、2 種類以上の粉体を混合することから、均一に混合するような操作を考慮しなければならない。

上記の課題を考慮して、均一で微細な粉末を合成する際には、液相を経由した合成法がしばしば用いられており、前駆体法、共沈法、逆ミセル法、ゾルゲル法などがそれに当たる。共沈法は、混合金属塩溶液に沈殿剤を加え、各成分を均一に混合して沈殿を得た後、熱分解によって粉体を得る方法である。ゾルゲル法は、金属アルコキシドからなるゾルを加水分解・重縮合反応により流動性を失ったゾルとし、このゲルを加熱して酸化物を得る方法である。本研究では、高分子前駆体法により酸化物を合成した。この高分子前駆体法は、金属塩を溶媒に溶解後、配位剤によるキレート化で金属イオン均一に分散させ、さらに高分子剤により高分子鎖中に拘束する、ゾルゲル法の一つである。

熱分解の過程では、核生成とその成長に続き、生成物粒子の粒子成長や焼結が起こる。粒子成長や焼結がまだ進行していない場合には、微細で表面積が大きく、生成物は活性なものが多い。さらに加熱を続けると、多孔性粒子内で焼結と粒子成長が起こる。最終的に得られる生成物の形態は、出発原料の形態と熱分解過程における核生成の状態、粒子成長や焼結の程度により決定す



る。熱分解の温度と時間は、粒子成長と焼結に大きな影響を与えるが、雰囲気や不純物の影響も大きい。微細な生成物を得るには、なるべく低温・短時間での熱分解が望ましい。

#### 1. 4 産業におけるモニタリング技術の現状

ZnO 薄膜型ガスセンサが Seiyama らにより 1962 年に報告されて以来、ガスセンサの開発領域は広がり続けている。可燃性ガスのモニタリング、燃焼機関の酸素制御などをベースとした技術から進化し、居住空間だけでも湿度や CO<sub>2</sub>、臭気、H<sub>2</sub> などに対するセンシングが必要とされ、そして普及している<sup>[26]</sup>。また、使用者が作業着などに身に付けるようなポータブル型モニタリング用センサに対する需要も非常に高い。今後のセンシング&モニタリングビジネスには、二つの主な傾向が見られる。一つ目は、環境センサおよびモニタリングネットワーク自体の進化である。そして二つ目は、センサやセンサアレイの設計および工学的な技術革新、すなわち小型化である。センサをより小さくすることで、材料コストやエネルギー消費量が低下し、広く分散したネットワークが可能となる。したがって、センシングに求められるのは、“良い性能”を“安く”そして“長く”利用することができることである。BCC Research によれば、世界の環境センサ&モニタリング技術市場は、およそ 113 億米ドル（2011 年現在）であり、その後の複合年間平均成長率は 6.5%と予想されている<sup>[27]</sup>。また、Imec は近年、イオン液体を使用した超小型高感度エチレンセンサを実用化させ、アグリビジネスでの需要が期待されている。このように、特殊分野への開発も現在、世界的に盛んに行われている。

本研究では、変圧器内部の絶縁油が分解劣化することで生じる炭化水素をターゲットとしている。変圧器の内部で局部過熱や部分放電、アーク放電などの異常が生じると、その部分の絶縁材料の種類と異常部の温度により、特有の分解ガスが発生し、大部分は絶縁油中に溶解する。密閉式変圧器の場合、分解ガスは大気に排出させず、絶縁油中に溶解した状態であり、この溶解ガスを分析することによって内部の異常の有無やその状態を推定する。油中分解ガスは現在、オイルの直接分析、または変圧器から絶縁油を採取し、サンプル油から溶解ガスを抽出してガスクロマトグラフィにより分析を行っており、本研究の狙いの一つは、油中に溶解したガスを分離膜などにより分離させて回収したガスを、一緒に組み込まれたガスセンサによりモニタリングすることで遠隔地からでも劣化診断可能にすることである。変圧器内部の異常や経年劣化により発生する特徴的なガスについて Table 1 にまとめた。

Table 1. 変圧器内部の絶縁油から発生するガスとガス発生原因

| ガス発生原因 |     | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | CO | CO <sub>2</sub> |
|--------|-----|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----|-----------------|
| 過熱     | 絶縁油 | 低温             | ○               | ◎                             | ◎                             |                               |    |                 |
|        |     | 中高温            | ○               | ○                             |                               | ◎                             |    |                 |
|        |     | 700°C以上        | ○               |                               |                               | ◎                             | ◎  |                 |
|        | 絶縁紙 |                |                 |                               |                               |                               | ◎  | ○               |
| 放電     | 絶縁油 | 部分放電           | ◎               |                               |                               |                               | ◎  |                 |
|        |     | アーク放電          | ◎               |                               |                               | ○                             | ◎  |                 |
|        | 絶縁紙 |                |                 |                               |                               |                               |    |                 |
| 経年劣化   | 絶縁油 | 酸素:多           | ○               | △                             | ◎                             |                               |    | ○               |
|        |     | 酸素:少           |                 | △                             | △                             |                               |    |                 |
|        | 絶縁紙 |                |                 |                               |                               |                               | ○  | ◎               |

また、変圧器絶縁油に対する可燃性ガスの総量(TCG)および各成分ガス量について、油中ガス分析の判定基準を Table 2 に示す。可燃性ガスはいずれか一つでも管理値を超過した場合には異常と判定し、処置が必要である。なお、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> はアーク放電や部分放電に起因するガスであるため、微量でも検出された場合は異常と判定される。

Table 2. 変圧器の油中ガス分析の判定基準

| 判定基準   | ガス量(ppm)  |                |                 |                               |                               |                               |     |
|--------|---|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----|
|        | TCG   | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | CO  |
| 要注意 I  | 500   | 400            | 100             | 150                           | 10                            | 0.5                           | 300 |
| 要注意 II | 次のいずれか一つでも適合する場合  |                |                 |                               |                               |                               |     |
|        | ① C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ≥ 5<br>② C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ≥ 10 and TCG ≥ 500   |                |                 |                               |                               |                               |     |
| 異常     | 次のいずれか一つでも適合する場合  |                |                 |                               |                               |                               |     |
|        | ① C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ≥ 5<br>② C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ≥ 100 and TCG ≥ 700<br>③ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ≥ 100 and TCG増加量 ≥ 70/月 |                |                 |                               |                               |                               |     |

## 1. 5 本研究の目的

工業的需要の大きな産業ガスは、連続的な濃度制御が安全性や生産効率の面などで重視され、本研究で検知対象とした  $C_2H_2$  や  $C_2H_4$  も同様に重要視されている。しかしながら、現在主流となっているガスクロマトグラフィのような大型機器では高価な上に、測定時点での絶対濃度による情報となってしまう。

そこで、本研究では、多岐に渡るガスセンサの中でも感度や長期安定性に特に優れた半導体型の検知方式を採用し、可燃性ガスに対して有用とされる検知ガスの燃焼熱により検知する接触燃焼式よりも高性能なセンサの開発を試みた。その際、半導体型センサの検出源には直流法ではなく交流法を用いた。多結晶体である金属酸化物半導体を検知材料として用いた場合、酸化物と検知ガスの界面で起こる反応によって酸化物表面の導電性が変化し、センシング機能を発現する。このとき、直流法では素子全体の導電性の変化を抽出するが、交流法では周波数が時間関数のパラメータとして加わり、微小な時間差で生じる緩和時間を分離・抽出することができるため、センサ反応によって大きく変化することが知られる材料表面部（界面部）の導電変化を効率的に読み取ることができる。

また、測定ガスに対する応答部となるセンサ材料には、湿式法により合成したペロブスカイト型酸化物を用いた。なぜなら、上記したように触媒反応により進行する半導体型ガスセンサの検知プロセスにおいて、 $C_2H_2$  のような可燃性炭化水素ガスに対する応答材料には、材料表面に多くの吸着サイトが存在することが必須となり、さらに高い酸化能も必要となるためである。ペロブスカイト型酸化物は、構成金属がトレランス因子  $f$  の条件を満たす限り多種存在し、さらに構成金属によって吸着サイトの形成や酸塩基性などの化学的特性について容易に制御することが可能である。また、検知ガスの材料への拡散性もセンサ特性へ大きく影響することから、電極上への検知材料の積層方法や形態制御について議論することで、交流インピーダンス法を検出法とした半導体型  $C_2H_2$  センサの最適なセンサ素子構造について検討した。

## 参考文献

- [1] H. Tsukioka, K. Sugawara, E. Mori, H. Yamaguchi, "New apparatus for detecting transformer faults", *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **21** (1986) 221-229.
- [2] F.M. Schmidt, O. Vaittinen, M. Matsälä, P. Kraus, L. Halonen, "Direct detection of acetylene in air by continuous wave cavity ring-down spectroscopy", *Appl. Phys. B* **101** (2010) 671-682.
- [3] M.A.G. Zevenbergen, D. Wouter, V.-A.T. Dam, S.H. Brongersma, M.C.-Calama, "Electrochemical Sensing of Ethylene Employing a Thin Ionic-Liquid Layer", *Anal. Chem.* **83** (2011) 6300-6307.
- [4] D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, "Hydrogen sulfide gas sensing properties of thin films derived from SnO<sub>2</sub> sols different in grain size", *Sens. Actuators B* **105** (2005) 437-442.
- [5] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "New perspectives of gas sensor technology", *Sens. Actuators B* **138** (2009) 100-107.
- [6] K. Sahner, R. Moos, M. Matam, J.J. Tunney, M. Post, "Hydrocarbon sensing with thick and thin film p-type conducting perovskite materials", *Sens. Actuators B* **108** (2005) 102-112.
- [7] J.-H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview", *Sens. Actuators B* **140** (2009) 319-336.
- [8] C.J. Martinez, B. Hockey, C.B. Montgomery, S. Semancik, "Porous Tin Oxide Nanostructured Microspheres for Sensor Applications", *Langmuir* **21** (2005) 7937-7944.
- [9] T. Hyodo, K. Sasahara, Y. Shimizu, M. Egashira, "Preparation of macroporous SnO<sub>2</sub> films using PMMA microspheres and their sensing properties to NO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>", *Sens. Actuators B* **106** (2005) 580-590.
- [10] M. Mori, Y. Iwamoto, M. Asamoto, Y. Itagaki, H. Yahiro, Y. Sadaoka, S. Takase, Y. Shimizu, M. Yuasa, K. Shimanoe, H. Kusaba, Y. Teraoka, "Effect of preparation routes on the catalytic activity over SmFeO<sub>3</sub> oxide", *Catalysis Today* **139** (2008) 125-129.
- [11] Q. Qi, T. Zhang, X. Zheng, H. Fan, L. Liu, R. Wang, Y. Zeng, "Electrical response of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and effect of humidity interference", *Sens. Actuators B* **134** (2008) 36-42.
- [12] S.M. Bukhari, J.B. Giorgi, "Cobalt Doped Sm<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>FeO<sub>3-δ</sub> for Detection of Reducing Gases", *J. Electrochem. Soc.* **158** [6] (2011) 159-164.
- [13] M. Yang, L. Huo, H. Zhao, S. Gao, Z. Rong, "Electrical properties and acetone-sensing characteristics of LaNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite system prepared by amorphous citrate decomposition", *Sens. Actuators B* **143** (2009) 111-118.
- [14] D.D. Sarma, A. Chainani, "Electronic Structure of Perovskite Oxides, LaMO<sub>3</sub> (M = Ti-Ni), from High-Energy Electron Spectroscopic Investigations", *J. Solid State Chem.* **111** (1994) 208-216.
- [15] N. Barsan, U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *J. Electroceram.* **7** (2001) 143-167.
- [16] F.H. Ramirez, J.D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R.J. Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, J.R. Morante, M.A. Juli, S. Mathur, A.R. Rodriguez, "Insight into the Role of Oxygen Diffusion in the Sensing Mechanisms of SnO<sub>2</sub> Nanowires", *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 2990-2994.

- [17] T. Kida, M.-H. Seo, S. Kishi, Y. Kanmura, N. Yamazoe, K. Shimanoe, “Application of a Solid Electrolyte CO<sub>2</sub> Sensor for the Analysis of Standard Volatile Organic Compound Gases”, *ANALYTICAL CHEMISTRY* **82** [8] (2010) 3315-3319.
- [18] J. Tamaki, Y. Nakataya, S. Konishi, “Micro gap effect on dilute H<sub>2</sub>S sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin film microsensors”, *Sens. Actuators B* **130** (2008) 400–404.
- [19] R.J. Deokate, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, “Sprayed CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection”, *Sens. Actuators B* **156** (2011) 954-960.
- [20] D. Chen, X. Hou, H. Wen, Y. Wang, H. Wang, X. Li, R. Zhang, H. Lu, H. Xu, S. Guan, J. Sun, L. Gao, “The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin WO<sub>3</sub> nanoplates”, *Nanotechnology* **21** (2010) 035501.
- [21] M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, N. Yamazoe, K. Shimanoe, “Microstructure control of TiO<sub>2</sub> nanotubular films for improved VOC sensing”, *Sens. Actuators B* **154** (2011) 251-256.
- [22] C.S. Rout, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, “High-sensitivity hydrocarbon sensors based on tungsten oxide nanowires”, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3936-3941.
- [23] S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale, V.B. Gaikwad, G.H. Jain, “Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H<sub>2</sub>S gas sensor”, *J. Alloys Compd.* **528** (2012) 109-114.
- [24] E. Pavarini, A. Yamasaki, J. Nuss, O.K. Andersen, “How chemistry controls electron localization in 3d<sup>1</sup> perovskites: a Wannier-function study”, *New Journal of Physics* **7** (2005) 188 (90 pages).
- [25] 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編, “金属酸化物と複合酸化物—調製・物性・構造・触媒作用・無機材質との関連” 株式会社講談社 (1984) p397-402.
- [26] N. Yamazoe, “Toward innovations of gas sensor technology”, *Sens. Actuators B* **108** (2005) 2-14.
- [27] Environmental Sensing and Monitoring Technologies: Global Markets.

# 第2章

ペロブスカイト型酸化物の B サイト金属が  
センサ特性に与える影響

## 第2章 ペロブスカイト型酸化物のBサイト金属がセンサ特性に与える影響

### 2.1 概要

ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  は、頂点を共有する  $BO_6$  八面体の周りに A サイト金属が入ることによってその基本的な結晶構造を成し、B サイト金属は化学的活性に大きな影響を及ぼすことが知られている。これまでに、酸化触媒や電池材料、磁性材料など様々な分野に応用されている。ガスセンサのセンサ材料の開発を試みた本研究では、小型化や省エネ化が求められる今後の開発戦略において、使用するセンサ材料を抑えることは一つのアプローチになる。

本章では、金属硝酸塩を出発原料とした高分子前駆体法により種々のペロブスカイト型酸化物を薄膜化合成し、これを半導体型ガスセンサのセンサ材料に応用した。高分子前駆体法とは、湿式法に類されるセラミックス作製法の一つであり、有機酸塩やアルコキシドを金属源に用いた湿式法と比較して取扱いの容易な硝酸塩を金属イオン源に用いることから、安定かつ簡易的な実験系で合成を行うことができる<sup>[1,2]</sup>。さらに、本研究では、溶液中での金属イオンの分散性の向上を目的としてアセチルアセトン(AcAc)を、基板上に溶液を塗布する際の粘性向上を目的としてポリビニルピロリドン(PVP)を添加した<sup>[1,2]</sup>。作製した薄膜型素子は、交流電圧を印加し、 $C_2H_2$  に対する応答特性について大気雰囲気下で評価した。その際、B サイト金属が異なるペロブスカイト型酸化物薄膜をセンサ材料として、それぞれの素子の  $C_2H_2$  に対するセンシング特性に着目し、センサ材料として使用した際のペロブスカイト型酸化物における B サイト金属が与える影響について、本章では議論した。

## 2. 2 実験方法

ペロブスカイト型酸化物  $\text{SmBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) 薄膜は、高分子前駆体法により合成した<sup>[1,2]</sup>。化学量論比の金属硝酸塩を出発原料として、溶媒エチレングリコール EG に溶解させ、総金属イオン量の 4 倍 mol のアセチルアセトン AcAc を配位剤として加え、さらに、高分子剤としてポリビニルピロリドン総試薬量の 3.75wt% 添加した。調製した高分子前駆体溶液をくし型金電極付アルミナ基板(10 mm × 5 mm × 1 mm)上に塗布し、4000rpm でスピコーティングを行った。この工程を 3 回繰り返す、120°C で一晩乾燥させ、750°C で 2 時間焼成した。この工程をさらに 2 回繰り返すことで、ペロブスカイト型酸化物薄膜を合成した。なお、焼成温度は、 $\text{SmBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )の前駆体溶液を 120°C で乾燥させることで得たキセロゲル粉末を、air 雰囲気下の TG-DTA 測定を行うことで決定した。また、この酸化物薄膜のキャラクタリゼーションは、XRD および SEM により行い、得られた酸化物薄膜の結晶性や薄膜形態を評価した。

センサ素子は Fig. 2-2-1 に示したように、Ag ペーストを用いて Au リード( $\phi = 0.3 \text{ mm}$ )を接着し、さらに、交流電圧の出力源となる LCR メータに接続するためのモジュールに接続した。そして、反応管内に挿入して測定温度に昇温後、0.5V の交流電圧を印加した。応答特性は、ベースガスとした  $\text{N}_2/\text{O}_2 = 79/21 \text{ vol\%}$  で調整した合成空気と、検知ガスとした酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$  一定下で測定濃度に  $\text{N}_2$  希釈した測定ガスを切り替えることで反応管内の雰囲気制御し、変化する電気的特性を LCR メータで読み取ることで評価した。このときの全流量は 100 ml/min とした。また、測定周波数は、各条件におけるセンサ素子のナイキストプロットから決定した。

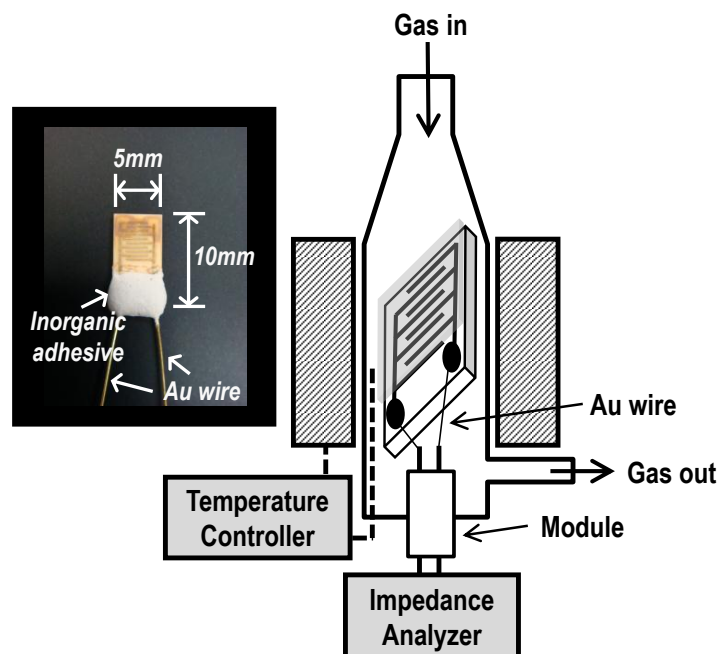


Fig. 2-2-1. Image of the actual sensor device



## 2. 3 SmBO<sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)薄膜のキャラクタリゼーション

高分子前駆体法により SmBO<sub>3</sub> 薄膜を合成する際の焼成温度は、前駆体溶液を 120°C 乾燥することで得られたキセロゲル粉末を TG-DTA 測定することで検討し、その結果を B サイト金属ごとにそれぞれ Fig. 2-3-1 から 5 に示した。

まず、SmCrO<sub>3</sub> キセロゲル粉末(Fig. 2-3-1)であるが、TG および DTA 曲線がともに室温から 400°C 付近まで減少し、500°C 付近で増加した。はじめの減少挙動はキセロゲル粉末に含まれていた水分や吸着していた水分および炭酸の脱離と考えられ、次に増加挙動については、金属イオンの酸化反応によるものと考えられる。さらに、650°C 付近で DTA 曲線および TG 曲線が共に減少しており、生成した酸化物の分解が起こっていることを示唆している。

次に、SmMnO<sub>3</sub> キセロゲル粉末の TG-DTA の結果を Fig. 2-3-2 に示した。750°C から 800°C にかけて、小さな発熱ピークと質量減少が観測された。それぞれ、発現温度が異なっており、前者の重量変化を伴わない発熱ピークは酸化物の結晶化、後者の熱的变化を伴わない重量減少は結合状態の強いサイドオン吸着した炭酸の脱離とみられる。

SmFeO<sub>3</sub> キセロゲル粉末の TG-DTA 結果(Fig. 2-3-3)であるが、他のキセロゲル粉末の測定結果と比較して、温度制御が困難であるほどの非常に激しい発熱反応が観測された。また、300°C 付近では添加した配位剤 AcAc が酸化分解したことによる発熱ピークおよび質量減少が観測された。さらに、このグラフからは観測が困難であったが、拡大すると 715°C 付近に結晶化ピークと見られる 3μV 程度の発熱ピークが観測された。

SmCoO<sub>3</sub> キセロゲル粉末の TG-DTA 測定(Fig. 2-3-4)では、上記と同様に前駆体調整の際に添加した AcAc や PVP の酸化分解が起因しているとみられる。また、700°C 付近には添加剤の燃焼により生成して吸着した炭酸の脱離とみられる挙動が観測された。

SmNiO<sub>3</sub> キセロゲル粉末の TG-DTA 測定結果(Fig. 2-3-5)でも、SmCo 系と同様の挙動が見られ、400°C 付近には添加剤の酸化分解が見られた。また、550°C 付近では質量変化を伴わない DTA 変化が観測されており、この温度で結晶が形成されていることと考えられる。

以上より、作製したキセロゲル粉末の TG-DTA 測定の結果より、熱的反応が収束した 750°C を焼成温度とした。

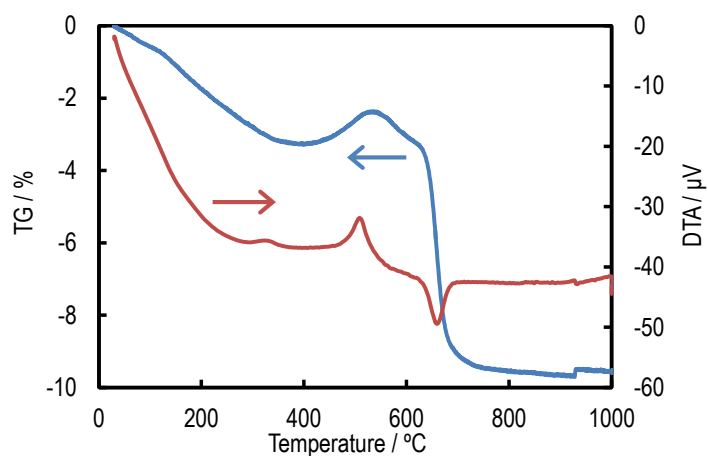


Fig. 2-3-1. TG-DTA curves of the Sm-Cr precursor powder in air until 1000 °C (10°C/min).

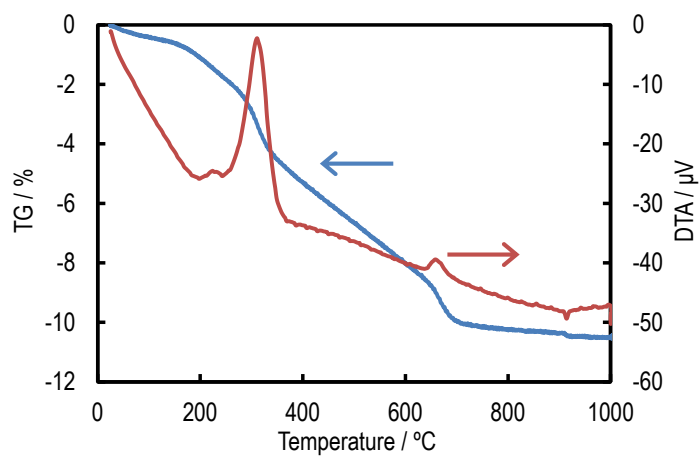


Fig. 2-3-2. TG-DTA curves of the Sm-Mn precursor powder in air until 1000 °C (10°C/min).

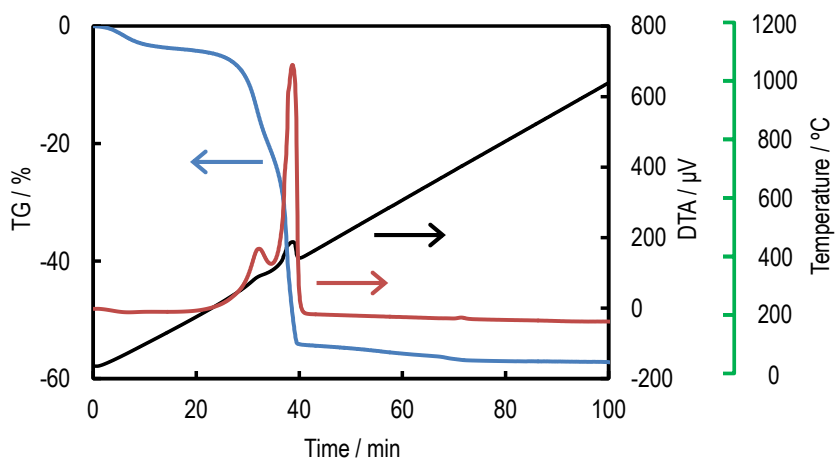


Fig. 2-3-3. TG-DTA curves of the Sm-Fe precursor powder in air until 1000 °C (10°C/min).

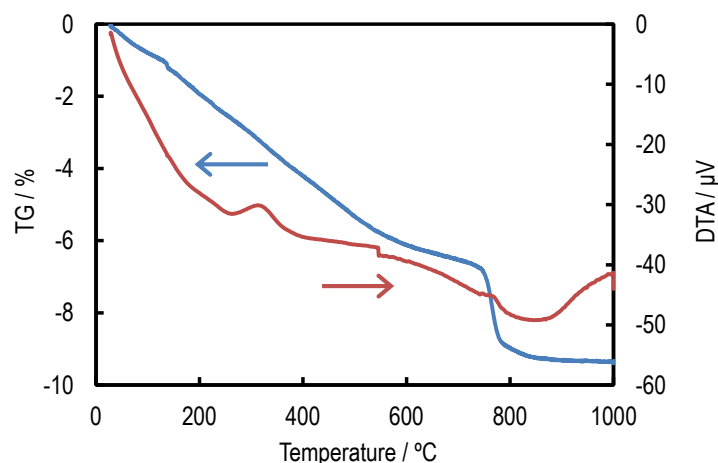


Fig. 2-3-4. TG-DTA curves of the Sm-Co precursor powder in air until 1000 °C (10°C/min).

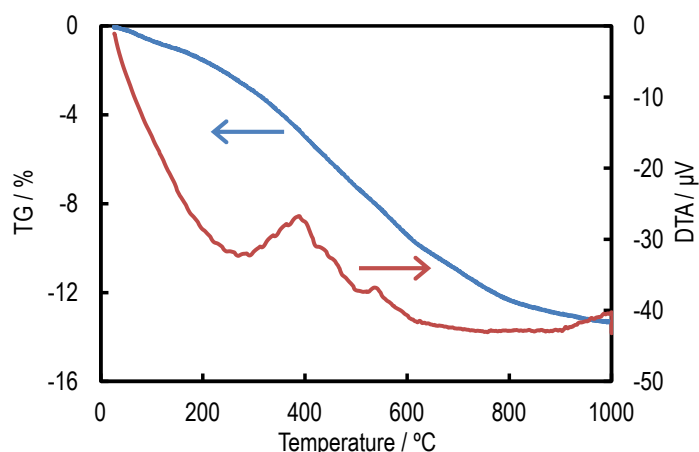


Fig. 2-3-5. TG-DTA curves of the Sm-Ni precursor powder in air until 1000 °C (10°C/min).

Fig. 2-3-6 には、鏡面研磨を施したアルミナ基板の上にスピコート法により合成した酸化物薄膜の XRD パターンについて示した。X 線回折では強 X 線を使用するため、基板の上に堆積させた薄膜を通過して基板の回折ピークも観測した。なお、基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板を使用しており、観測した  $35^\circ$  付近のメインピークを規格化することで、薄膜の結晶成長性も検討した。Sm 系ペロブスカイトではトレランスファクター  $t$  が 0.7~0.8 付近であることから、斜方晶の結晶構造を有することが多い。本研究で合成した Sm 系ペロブスカイト型酸化物も斜方晶を有しており、 $33^\circ$  付近にメインピークを観測した。そして、B サイトとした遷移元素により回折ピークを観測した位相角が異なっており、遷移金属のイオン半径に起因している。ただ、B = Ni ではペロブスカイト相を形成しておらず、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  に帰属できるピークのみを弱く観測した。また、合成したペロブスカイト型酸化物のうち、B = Cr および Fe で特に結晶性の良好な酸化物を形成していた。また膜の色はそれぞれ、Cr (黄緑色)、Mn (黒褐色)、Fe (茶色)、Co (黒色) を呈した。

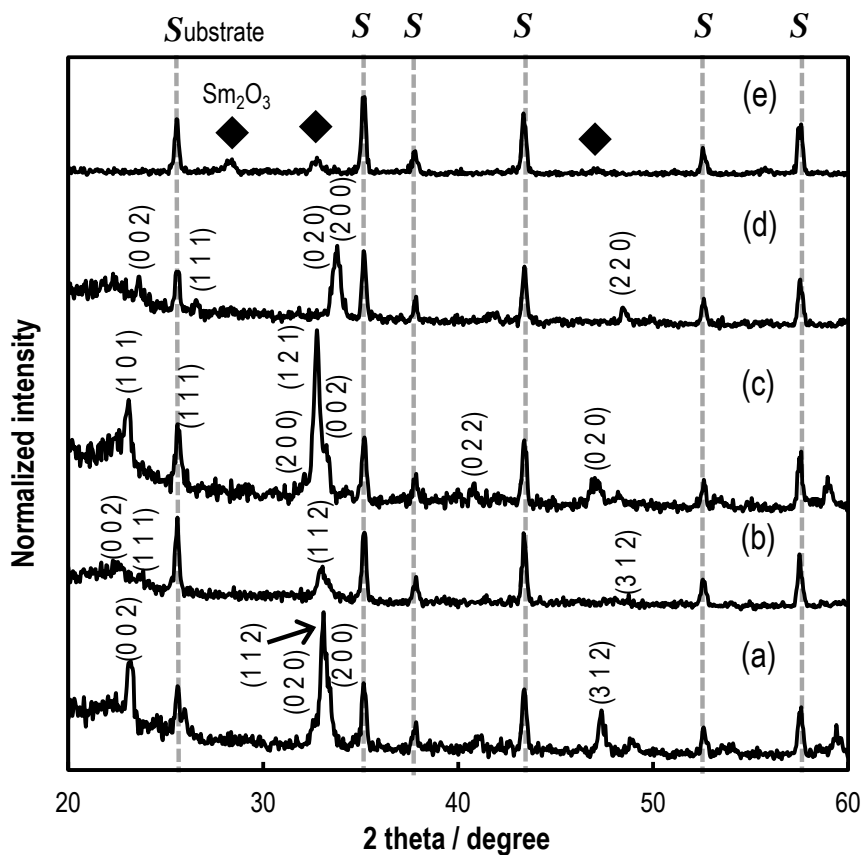


Fig. 2-3-6. XRD patterns of the perovskite-type oxide  $\text{SmBO}_3$  ( $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) thin-films sintered at  $750^\circ\text{C}$ ; (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co and (e) Ni.

Fig. 2-3-7 には、ペロブスカイト型酸化物  $\text{SmBO}_3$  ( $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) および  $\text{LaFeO}_3$  薄膜を Fig. 2-3-6 と同様にしてくし型金電極基板上に堆積させたものの XRD パターンを示した。金電極由来の Au や基板由来の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がメインとして観測されているが、ペロブスカイト型酸化物相も確認されており、酸化物薄膜の合成に際した基板による化学的な影響を受けないことが分かった。

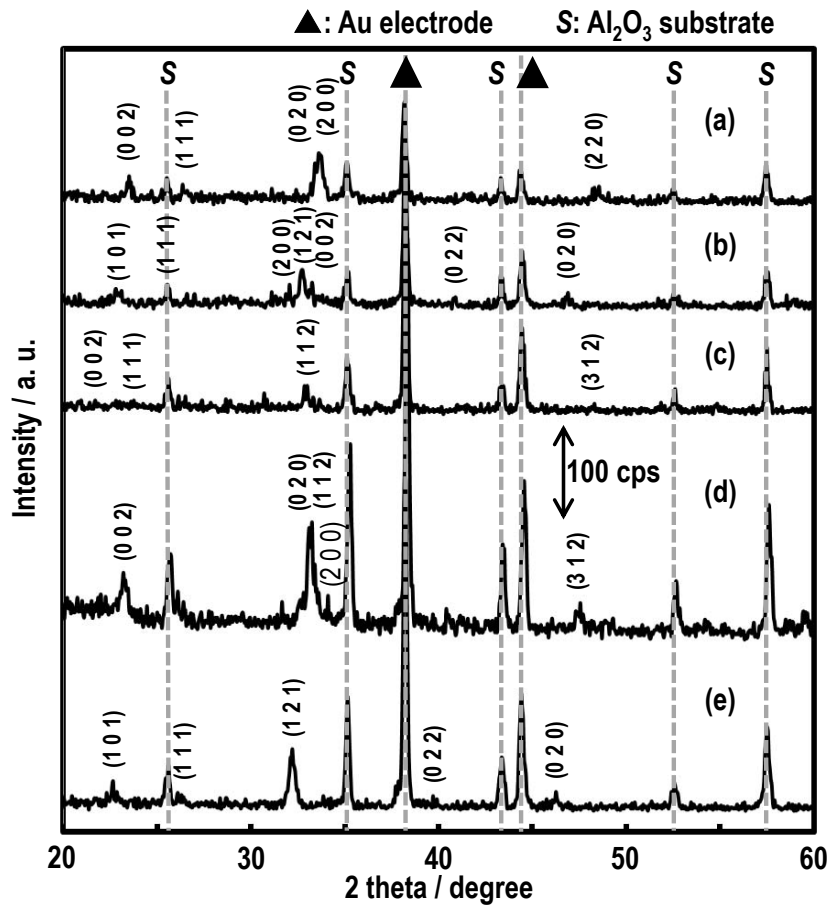


Fig. 2-3-7. XRD patterns of the perovskite-type oxide  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) and  $\text{LaFeO}_3$  thin-films sintered at  $750^\circ\text{C}$ ; (a)  $\text{SmCrO}_3$ , (b)  $\text{SmMnO}_3$ , (c)  $\text{SmFeO}_3$ , (d)  $\text{SmCoO}_3$  and (e)  $\text{LaFeO}_3$ .

Fig. 2-3-8 には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に3回焼成のプロセスを経て合成したペロブスカイト型酸化物  $\text{SmBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 薄膜のSEM像を示した。 $\text{SmCrO}_3$ および $\text{SmCoO}_3$ 薄膜の表面には非常に多くの亀裂やクレーターが確認できた。これは、焼成段階において熱分解過程で形成した粒子が表面エネルギーを抑制するために凝集したことが起因していることが考えられる。本研究では、酸化物薄膜の合成法に高分子前駆体法を用いており、焼成および昇温速度の影響だけでなく、途中で添加する添加剤の化学的性質も膜質に密接に関係するファクターである。例えば、高分子剤の重合度や配位剤が形成する金属イオンとの錯体形成などがそれであり、高分子剤により金属イオンの分散性をコントロールすることが出来るという報告や粒子成長を抑制することが出来るという報告がある。一方、 $\text{SmMnO}_3$ および $\text{SmFeO}_3$ 薄膜は、比較的良好な膜質であった。アルミナ基板の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の凹凸による亀裂が多少見られるが、粒子サイズは50~100 nmで緻密であり、粒子により構成される細孔は極めて小さいものと推測される。

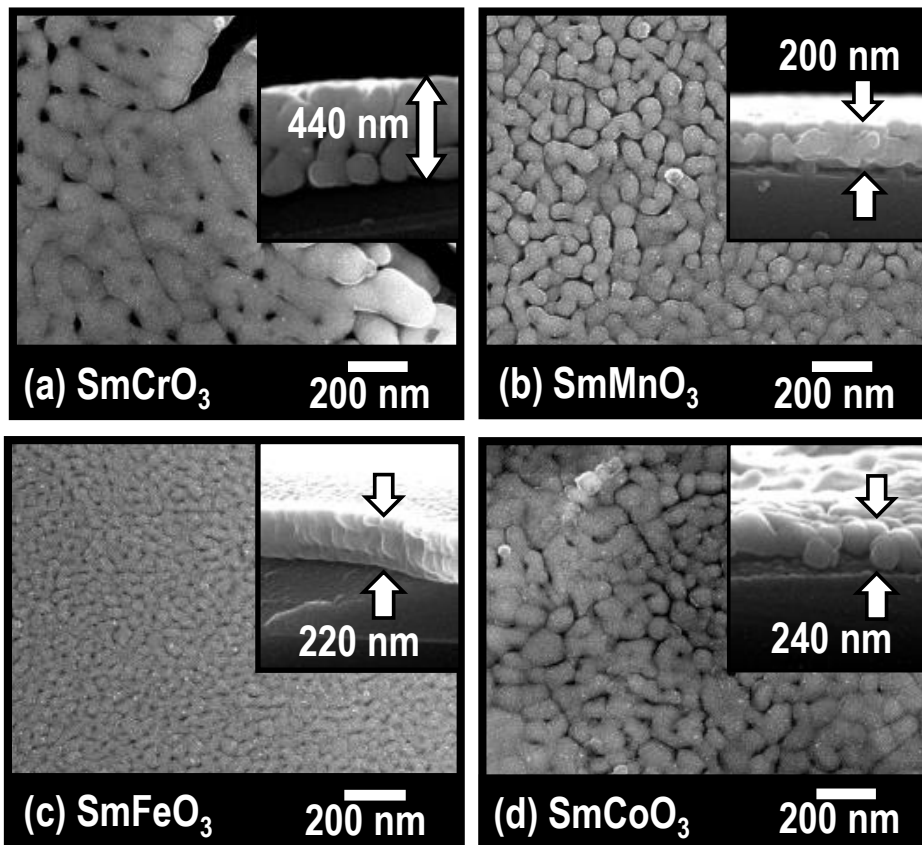


Fig. 2-3-8. SEM images of the perovskite oxide thin-films on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate with 3 times spin-coatings; (a)  $\text{SmCrO}_3$ , (b)  $\text{SmMnO}_3$ , (c)  $\text{SmFeO}_3$  and (d)  $\text{SmCoO}_3$ .

ここで、本研究で用いたスピンのコーティング法において、塗布回数（焼成回数）と膜質の関係をSEM像により観察した。Fig. 2-3-9には、鏡面研磨処理した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に作製した  $\text{SmCoO}_3$  および  $\text{SmFeO}_3$  薄膜のSEM像を示しており、[3回塗布×1回750°C焼成]を1サイクルとして、1サイクルおよび3サイクルの結果を示した。 $\text{SmFeO}_3$  薄膜では1サイクルの合成でも、極めて緻密で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の粒子の凹凸が確認できる程の均質な薄膜であり、3サイクルによる薄膜でもそれは変わらず、基板の粒子による凹凸が確認しづらくなったことから膜厚の均一性が分かる。一方、 $\text{SmCoO}_3$  薄膜では、1サイクルでは亀裂やクレーターが多数見られた。これは熱処理工程において形成した粒子が凝集したことにより、このような膜質となった<sup>[3]</sup>。しかし、3サイクルにより合成した場合には、亀裂などは減少した。 $\text{SmCo}$ 系キセロゲル粉末のTG-DTAと合わせて考慮すると、XRDでは750°Cでペロブスカイト結晶相を確認できたことから、 $\text{SmCo}$ 系酸化物薄膜の最適な焼成温度は750°C低い温度であると推測することができる。

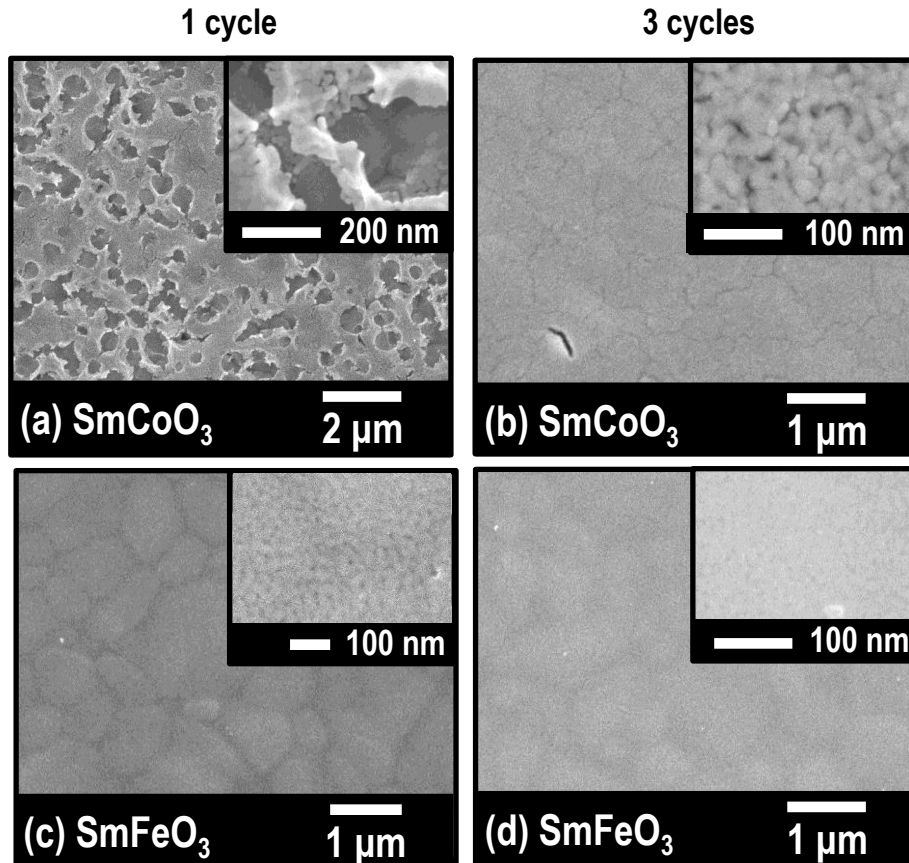


Fig. 2-3-9. SEM images of the perovskite oxide thin-films on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate with 1 time or 3 times spin-coatings; (a, b)  $\text{SmCoO}_3$ , (c, d)  $\text{SmFeO}_3$ .

酸化物薄膜の電気的特性を評価するために、Fig. 2-3-10 の要領で薄膜に金電極を作製し、 $\text{P}_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$  下で昇温することで、酸化物薄膜の有する活性化エネルギーをアレニウスの式より算出した<sup>[4]</sup>。このとき算出した活性化エネルギーであるが、交流電圧印加により生じる緩和時間を利用して、多結晶セラミックスが有する抵抗成分のうちのバルクおよび粒子界面による活性化エネルギーの算出を試みた。活性化エネルギーの算出には抵抗率が必要となるが、これは周波数特性を測定して得られるナイキストプロットより算出した。Fig. 2-3-11 には  $\text{SmFeO}_3$  薄膜の測定温度  $400^\circ\text{C}$  の air 雰囲気を得られた容量性半円を描いたナイキストプロットを示したが、この得られた半円プロットは、バルク成分および粒子界面成分の半円が合成されて得られているものと考えられ、実際には半円の低周波側の実軸との交点の抵抗値が粒子の有する抵抗となる。これより抵抗率を求め、そして活性化エネルギーを算出した。その結果を Fig. 2-3-12 に示した。活性化エネルギーの順序は、 $\text{SmMnO}_3$  (0.30 eV) <  $\text{SmCrO}_3$  (0.56 eV) <  $\text{SmCoO}_3$  (0.65 eV) <  $\text{SmFeO}_3$  (1.00 eV) となり、 $\text{SmFeO}_3$  が最も活性化エネルギーが高いことが分かった<sup>[5]</sup>。これは、遷移金属 Co や Mn を B サイトとするペロブスカイト型酸化物は高い反応活性を有している材料として燃料電池のカソード触媒や酸化触媒に応用される組成であり<sup>[6]</sup>、Fig. 2-3-12 はこれと相関性を得ることが出来た。

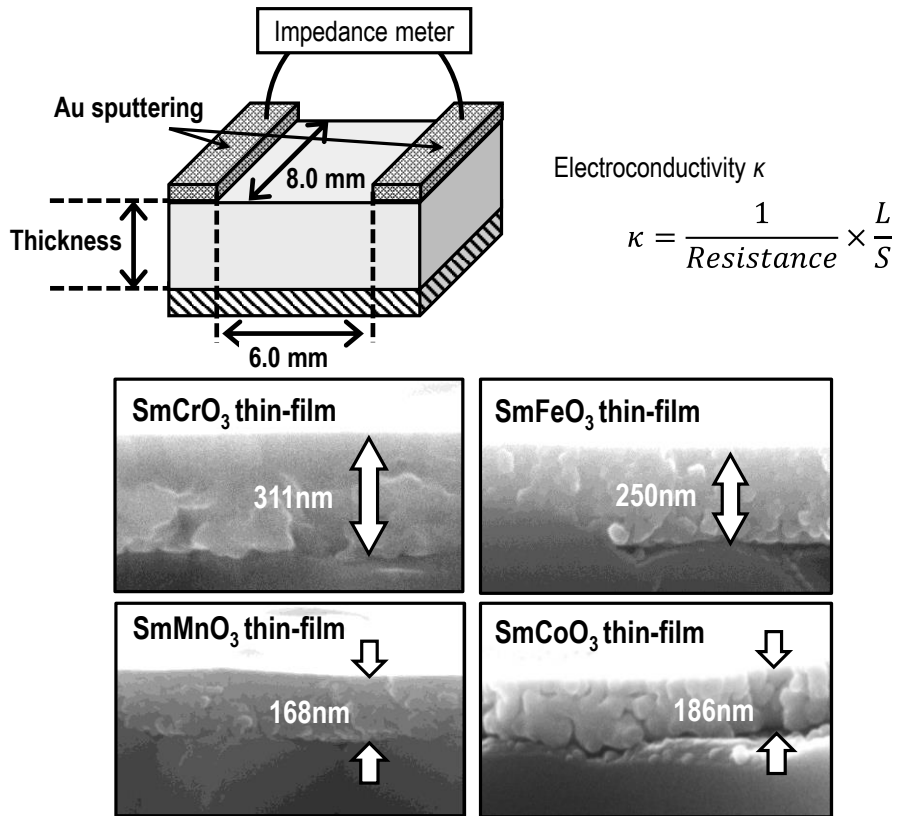


Fig. 2-3-10. Schematic image of the thin-film device and SEM images for cross section of the Sm-based perovskite-type oxide with 3 times spin-coatings sintered at 750°C.

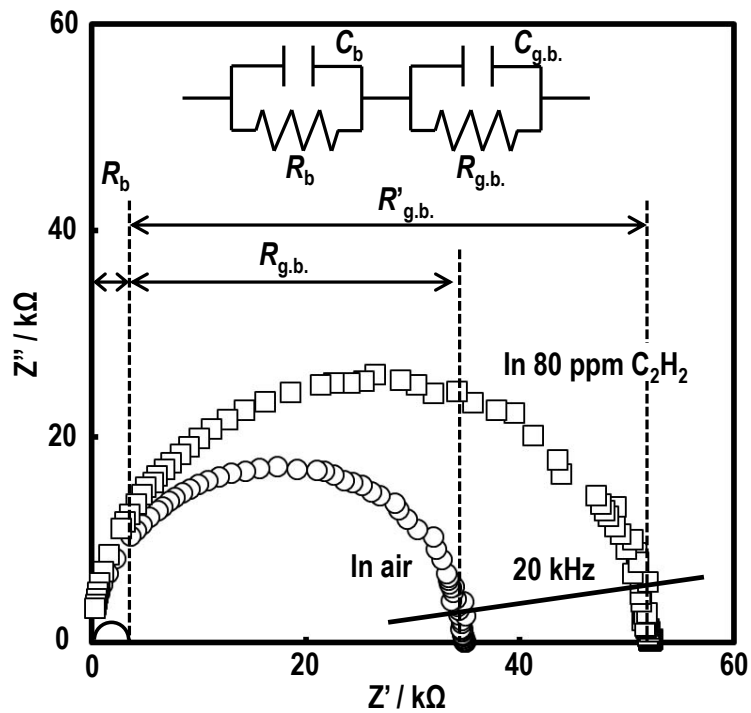


Fig. 2-3-11. Nyquist's plots and the equivalent circuits for the SmFeO<sub>3</sub> thin-film device in air and 80ppm at 400 °C.



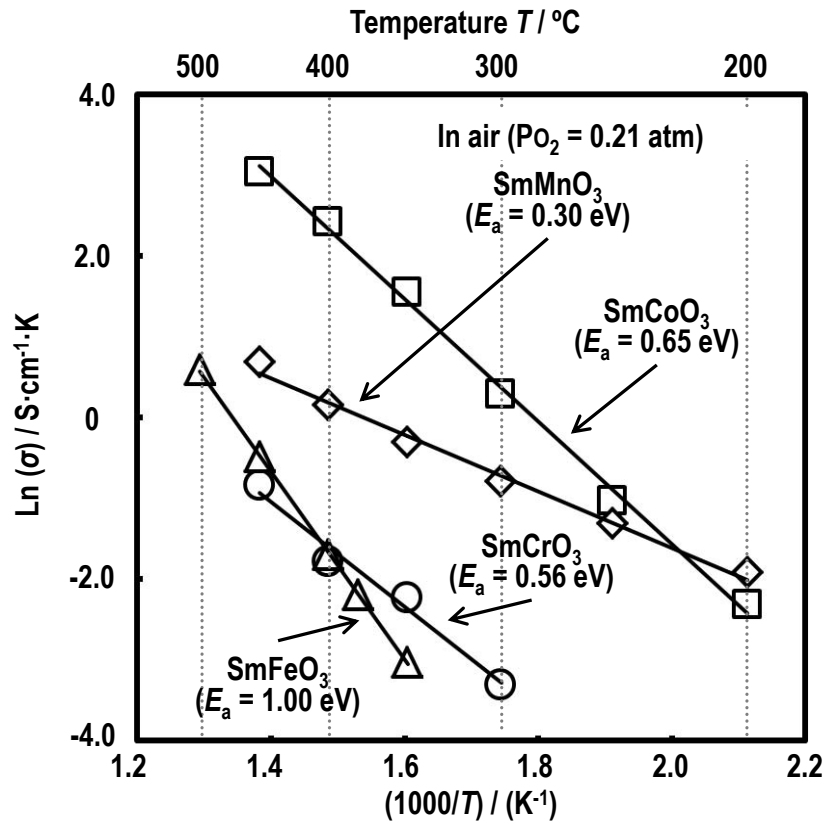


Fig. 2-3-12. Arrhenius plots and activation energies of  $\text{SmBO}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co) thin-films.

## 2. 4 SmBO<sub>3</sub> 薄膜型素子のセンシング特性

Fig. 2-4-1 から 4 には、合成した SmBO<sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co) 薄膜型素子の測定温度 400°C におけるナイキストプロットおよび Bode プロットを示した。測定周波数 20 kHz における種々の濃度の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対する応答曲線を示した。まず、ナイキストプロットでは、各素子でそれぞれ負の位相角を示す容量性半円を示しており、Au 線などが原因で現れる誘導挙動は見られなかったことから、センサ材料の周波数特性をとらえていると考えられる。Bode プロットでも周波数増加に伴ってインピーダンスが増加する誘導性挙動は見られなかったことから、同様のことが言える。また、素子ごとにプロットが異なることがナイキストプロットおよび Bode プロットより確認することができ、B = Mn や Co などのインピーダンスが小さい材料では成分ごとの緩和時間が小さいことから、測定周波数 50 Hz - 5 MHz において周波数変化が小さかった。一方、B = Cr や Fe はインピーダンスが大きく、かつ構成成分ごとの緩和時間が大きいため、ナイキストプロットが示すプロットは半円を描いた。また、Bode プロットでは 100 kHz 付近でインピーダンスが減少しており、この周波数付近において周波数の応答成分が粒子界面からバルク成分に移動したとみられる。特に、B = Fe では air から C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に切り替えた際のインピーダンスは粒子界面成分において大きく変化した。

Fig. 2-4-5 には測定周波数を 20 kHz とした応答曲線では、SmBO<sub>3</sub> (B = Cr, Co) 薄膜型素子はナイキストプロットから予想されたように応答性を示さず、SmMnO<sub>3</sub> 薄膜型素子では 5 ppm および 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対してわずかながらの抵抗変化を示したが、S/N 比が極めて小さかった。一方、ナイキストプロットで大きなインピーダンス変化を示した SmFeO<sub>3</sub> 薄膜型素子は、2-80 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対して極めて大きな S/N 比を伴う高い応答性を示した。良好な応答性を示した SmFeO<sub>3</sub> 薄膜型素子が容量成分で応答を示さなかった理由には、SmFeO<sub>3</sub> が有する導電成分が少ないことや周辺環境のノイズによる影響が理由に挙げられる。これは低温では結晶の有するフェルミ準位が下がっておらず、熱励起によって結晶内部に正孔キャリアが生成されていないためであり、Fig. 2-3-12 に示したアレニウスプロットから、SmFeO<sub>3</sub> は特に低い導電率で活性化エネルギーも特に高いという結果が実験的知見として得られている。そして、測定温度を上げることで、フェルミ準位が価電子帯付近まで降下し、電子がアクセプター準位に熱励起して価電子帯に正孔キャリアが生成することから、導電率は上昇した。しかし、本研究において作製した SmFeO<sub>3</sub> 薄膜の有する電荷の大体はこの正孔キャリアと考えられ、S/N 比も考慮すると薄膜中の容量を大きく変化させる要因にはなっていないとみられる。この問題を解決するには、堆積させるセンサ材料を増大させて反応面積を増やすことや、SmFeO<sub>3</sub> に対して部分置換を施すことで異常電荷や酸素欠損を生成させることが手段に挙げられる。

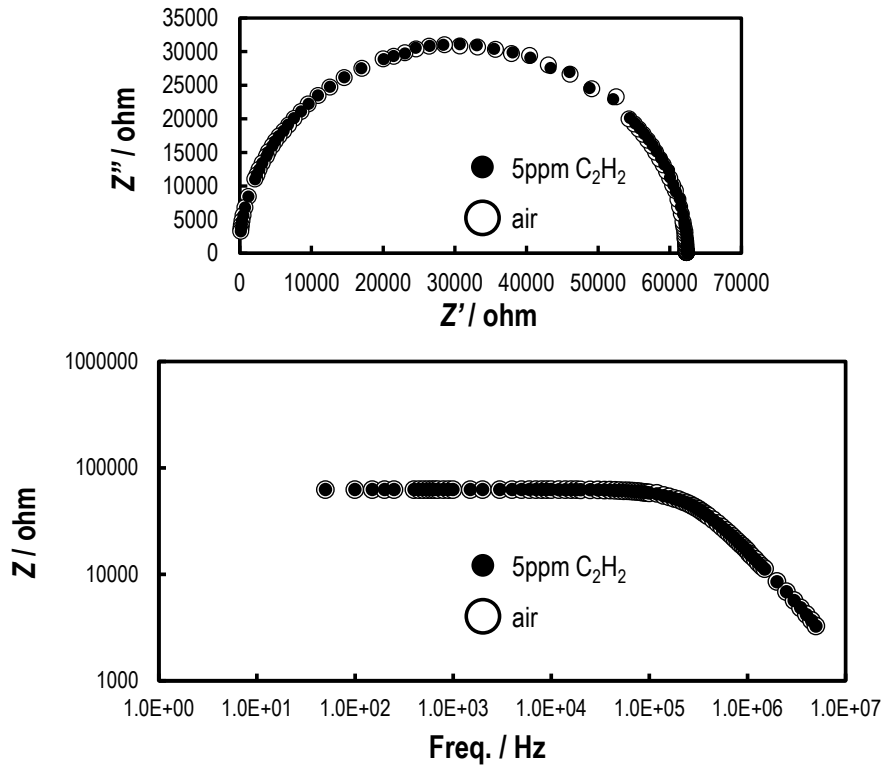


Fig. 2-4-1. Frequency properties of  $SmCrO_3$  thin-film device to 5 ppm  $C_2H_2$  at 400°C at the frequency range between 50 Hz and 5 MHz.

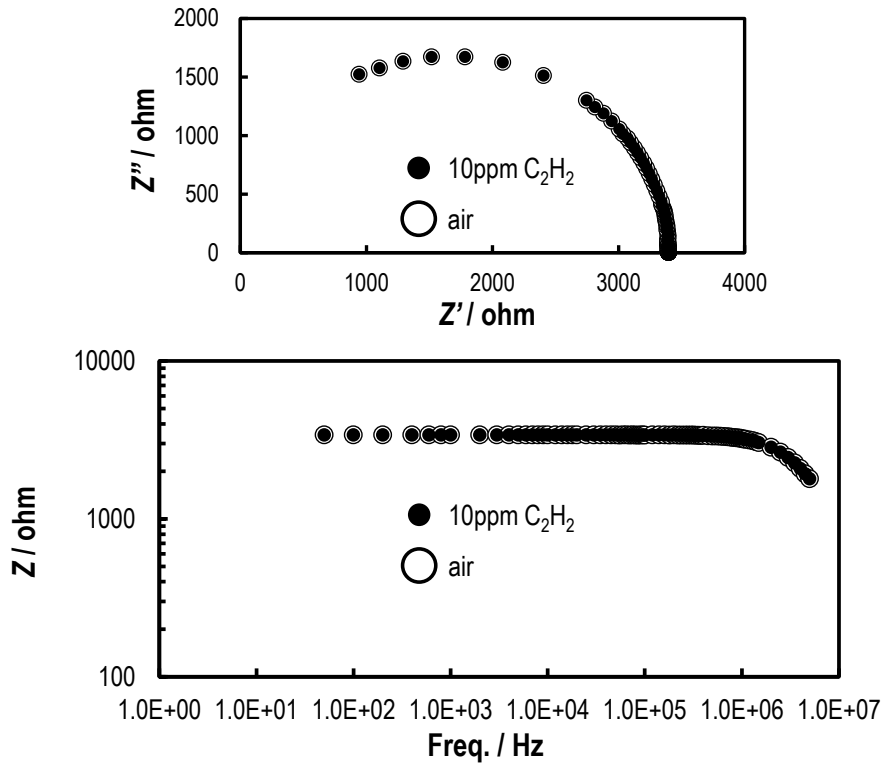


Fig. 2-4-2. Frequency properties of  $SmMnO_3$  thin-film device to 10 ppm  $C_2H_2$  at 400°C at the frequency range between 50 Hz and 5 MHz.

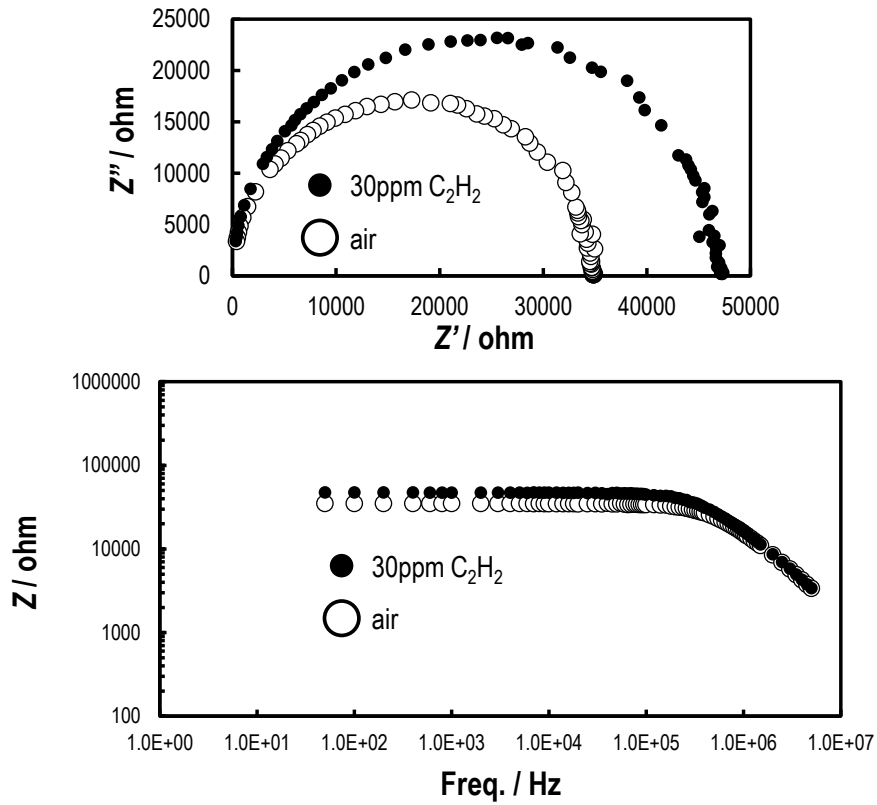


Fig. 2-4-3. Frequency properties of  $SmFeO_3$  thin-film device to 30 ppm  $C_2H_2$  at  $400^\circ C$  at the frequency range between 50 Hz and 5 MHz.

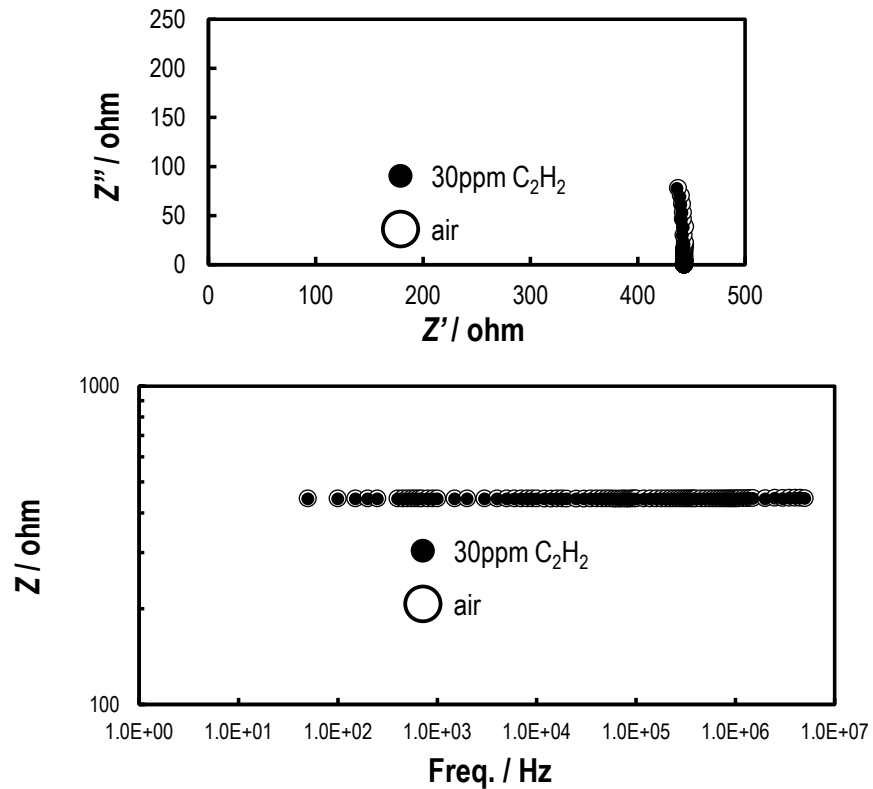


Fig. 2-4-4. Frequency properties of  $SmCoO_3$  thin-film device to 30 ppm  $C_2H_2$  at  $400^\circ C$  at the frequency range between 50 Hz and 5 MHz.

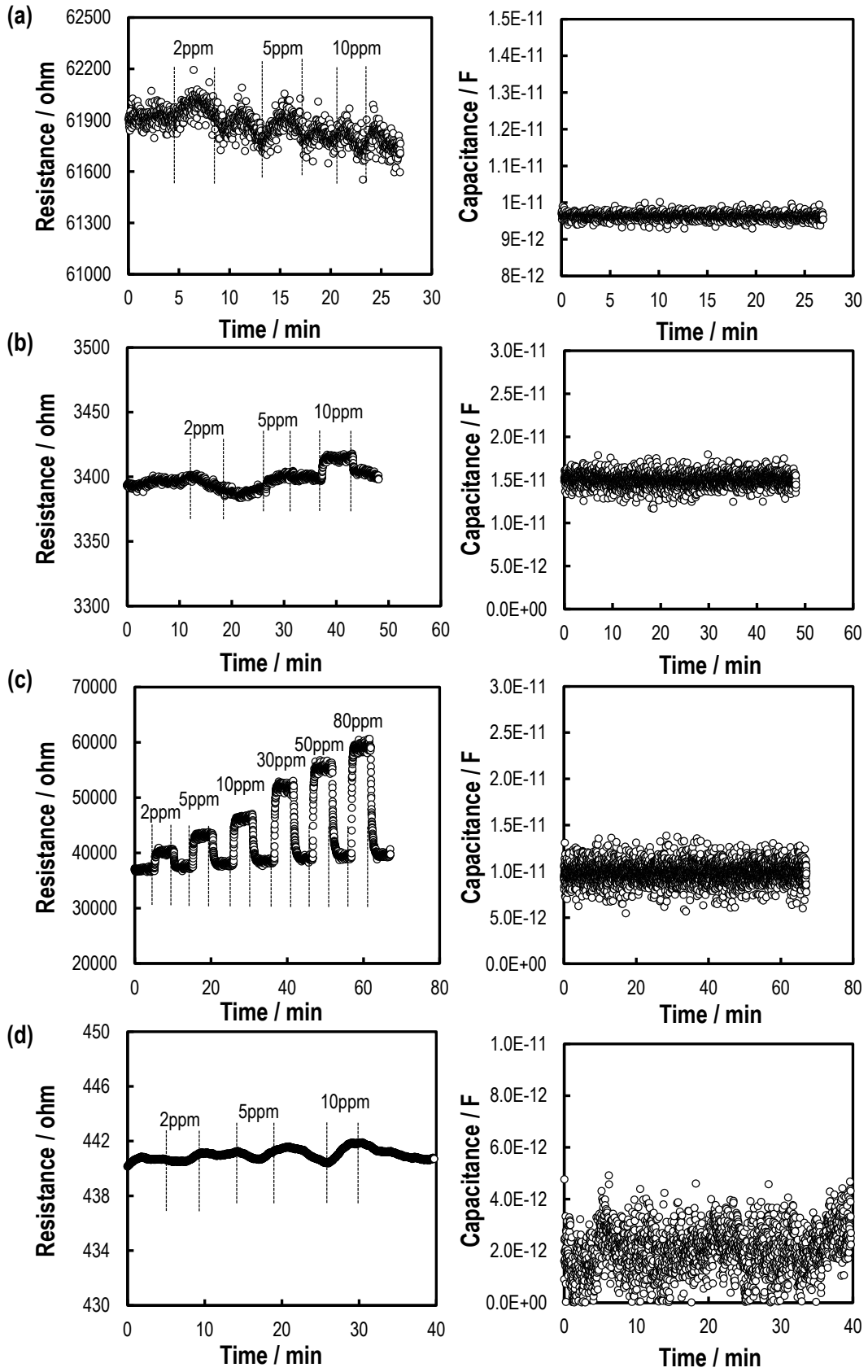


Fig. 2-4-5. Response transients of  $\text{SmBO}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co) thin-film device to various  $\text{C}_2\text{H}_2$  concentrations at 20 kHz, 400 °C; (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe and (d).Co.

Fig. 2-4-6 には、Fig. 2-4-5 (c) において  $C_2H_2$  に対する良好な応答性を示した  $SmFeO_3$  薄膜型素子の測定温度  $400^\circ C$  から  $500^\circ C$  における種々の  $C_2H_2$  濃度に対する応答性を濃度に対するプロットを示した。各測定温度で良好な濃度依存性を示していることがわかるが、作動温度の上昇に伴って  $SmFeO_3$  薄膜素子の  $C_2H_2$  に対する応答感度は減少した。検知ガスの材料中の拡散性と反応性を検討した際に、温度上昇に伴ってガス分子の熱運動は激しくなることから、測定温度が低いときにはセンサ材料内部で拡散律速が起き、反対にそれが高いときには反応律速が起きる。ガス濃度に対する応答感度をプロットすると、前者では線形的なプロットとなり、後者では非線形的な正の傾きがゼロになるようなプロットとなる。この考えを Fig. 2-4-6 に応用すると、 $400^\circ C$  では高濃度領域では非線形的になっており、反応律速が起きていることが考えられることからこれ以上の抵抗変化量は見込めない。しかしながら、測定温度が  $500^\circ C$  の場合、 $2-80$  ppm  $C_2H_2$  の濃度範囲では  $400^\circ C$  の場合と比較してもより線形的なプロットであることがわかり、反応律速が起きていないことが推測される。

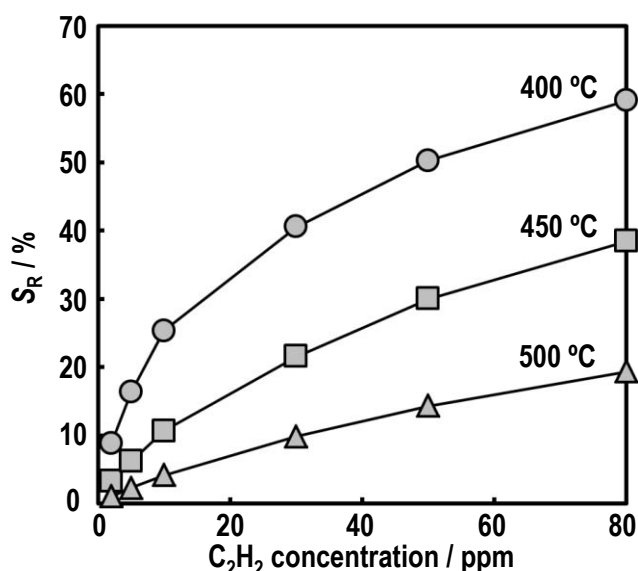


Fig. 2-4-6. Dependence on  $C_2H_2$  concentrations of the  $SmFeO_3$  thin-film device at temperature range between  $400^\circ C$  and  $500^\circ C$  at 20 kHz.

Fig. 2-4-7 には、作製した  $SmBO_3$  ( $B = Cr, Mn, Fe, Co$ ) 薄膜に加えて  $LaFeO_3$  薄膜型素子の、測定温度  $400-500^\circ C$  での  $5$  ppm  $C_2H_2$  および  $50$  ppm  $C_2H_4$  に対する応答感度を示した。これより、 $B$  サイト金属を  $Fe$  とした  $SmFeO_3$  薄膜および  $LaFeO_3$  薄膜において特異的に応答を示したことが分かる。 $Fe$  を  $B$  サイト金属としたペロブスカイト型酸化物は、 $CO$  吸着特性やそのメカニズムについての DFT 計算による調査結果が多く報告され、 $B$  サイト金属イオンによって構成される  $BO_6$  八面体の電子軌道状態(HOMO-LUMO)がそのペロブスカイト型酸化物に化学的特性に大きく影響するため、半導体型ガスセンサの応答性の向上に寄与することも挙げられている<sup>[7-9]</sup>。また、半導体

型ガスセンサの応答メカニズムは一般的に、“拡散・吸着→反応→脱離”という触媒反応に類似したプロセスにより進行することが知られており、この反応の際に生じる電子授受が酸化物表面の導電性を変化させることでセンサ機能を発現する<sup>[10,11]</sup>。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>に対して特異的に応答を示したFe系ペロブスカイト型酸化物中のFeO<sub>6</sub>八面体における6配位中Fe<sup>3+</sup>の電子状態は、Fig. 2-4-8のようにFe<sup>3+</sup> [(t<sub>2g</sub>)<sup>3</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>2</sup>]の高スピン状態をとる。この際、酸素イオンとの結合を形成するd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>およびd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道は高エネルギー状態、結合に関与しないd<sub>xy</sub>、d<sub>yz</sub>およびd<sub>xz</sub>軌道は低エネルギー状態となり、5重縮退が分離する。また、酸化されることでFe 4s軌道は電子を失い、空軌道となる。したがって、前者の3d軌道がHOMO、後者の4s軌道がLUMOになる。一方、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のHOMOおよびLUMOはそれぞれ、π軌道およびπ\*軌道であり、化学吸着を形成する際にはこのHOMOまたはLUMOに対して、吸着質と吸着剤との電子的な相互作用が起きたと考えられる。本研究の場合、Fig. 2-4-9に示したように、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のπ軌道から吸着サイトとなるFe<sup>3+</sup>サイトの4s軌道に電子が供与され、もう一方で、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のπ\*軌道に対してFe<sup>3+</sup>サイトのd<sub>yz</sub>およびd<sub>xz</sub>軌道から電子が逆供与される相互作用が起きたために、*side-on*形態で吸着し、その後の酸化反応が進行しやすい状態になったと考えられる<sup>[12]</sup>。また、Fig. 2-4-7で挙げたペロブスカイト型酸化物のBサイト金属Cr、Mn、FeおよびCoのうち、化学便覧<sup>[13]</sup>により知見が得られた金属の3価の酸化物を生成する際の標準生成エンタルピーΔH<sub>f</sub><sup>°</sup>はそれぞれ、-1140 kJ/mol [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]、-959 kJ/mol [Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]および-824 kJ/mol

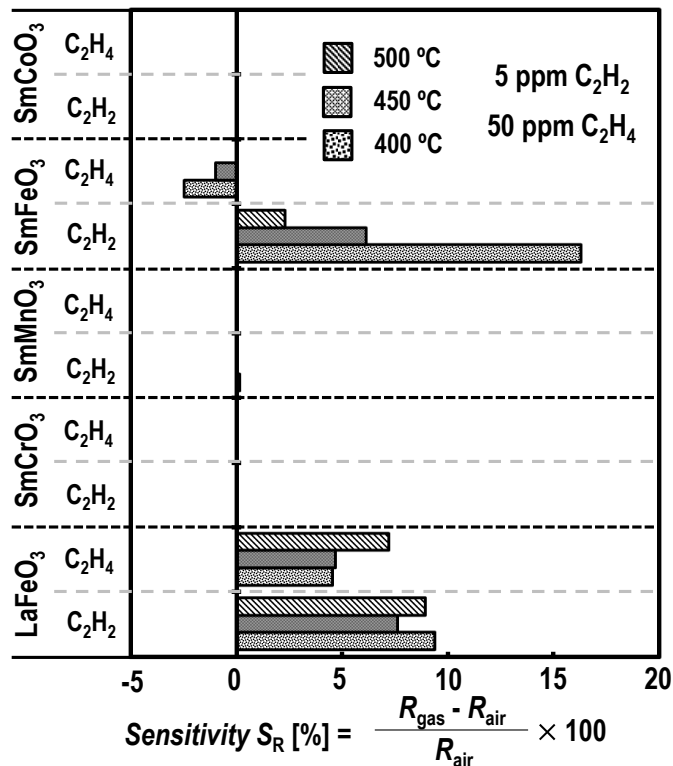


Fig. 2-4-7. Response properties to 5ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and 50ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> of the prepared oxide thin-film devices at the temperature range between 400°C and 500°C at 20 kHz.

[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]であった。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の $\Delta H_f^\circ$ は最も小さく、これはFe-O結合の形成が可逆的であることを示している。SmFeO<sub>3</sub>およびLaFeO<sub>3</sub>の場合、FeO<sub>6</sub>八面体で形成しているFe-O結合の有する生成エンタルピーは上記のことに準ずると考えられ、Feは酸素を容易に吸脱着することが予想される。そのため、Feサイトは化学的な吸着サイトになりやすく、吸着した酸素は脱離しやすいことから反応性に優れ、Fig. 2-4-7 に示したような特異的なC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>に対して特異的な応答性を示したと考えられる。

Fig. 2-4-6 で最も高い応答感度を示した測定温度 400°C、測定周波数 20 kHz の条件において選択性を評価し、結果を Fig. 2-4-10 に示した。測定対象としたガスは、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が検知材料表面で酸化反応を起こした際に生成するガスであり、かつ変圧器内部の絶縁油の経年劣化などが原因となって生じるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO およびCO<sub>2</sub>とした。また、前に挙げたガスは還元性ガスであるが、酸化性ガスとしてNOも評価した。NOは、排ガスは工場より排出されて光化学オキシダントや酸性雨の原因物質となる環境規制されているガスの一つである。測定濃度はそれぞれ図中に記載した。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>に対する抵抗変化量の絶対量が最も大きく、その次にNOという結果であった。CO<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>も還元性ガスとして評価したが、p型半導体であるSmFeO<sub>3</sub>に対して抵抗変化として抵抗増加の応答を

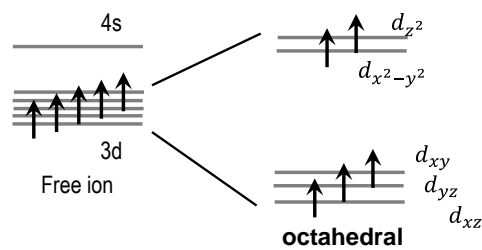


Fig. 2-4-8. Electronic state of Fe<sup>3+</sup> ion in free ion and octahedral structure.

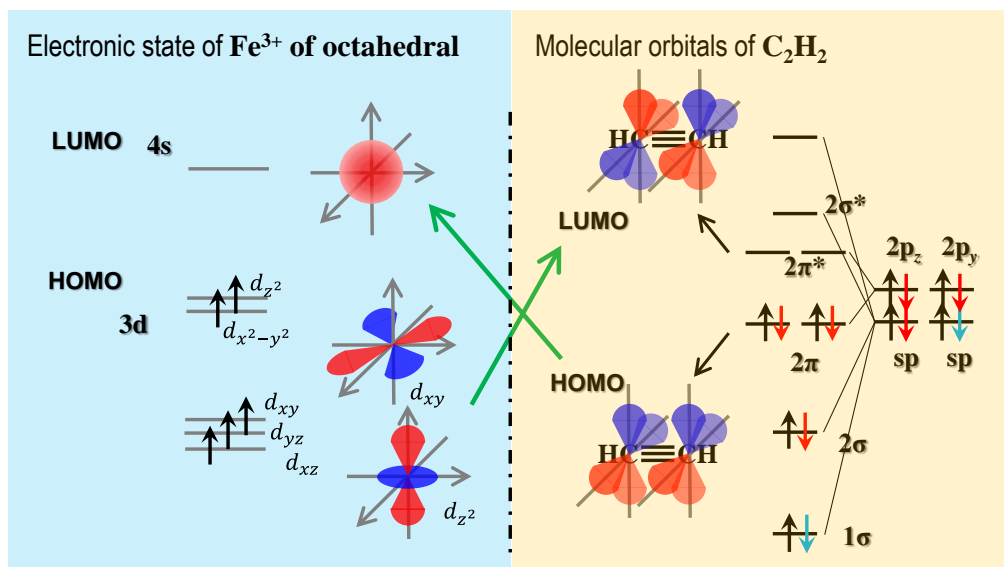


Fig. 2-4-9. Chemical interactions with the frontier orbital between Fe<sup>3+</sup> ion in perovskite and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecule.



示すと予想したが、わずかに抵抗減少の応答を示した。しかしながら、 $\text{CO}_2$  や  $\text{C}_2\text{H}_4$  の応答曲線を見ると、S/N 比が非常に小さく、応答性はないと判じた。 $\text{CO}$  は予想通りの抵抗増加の応答性を示したが、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の変化量には大きく及ばなかった。以上のことより、本研究で作製した  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子は  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対して優れた選択性を有していると判断した。

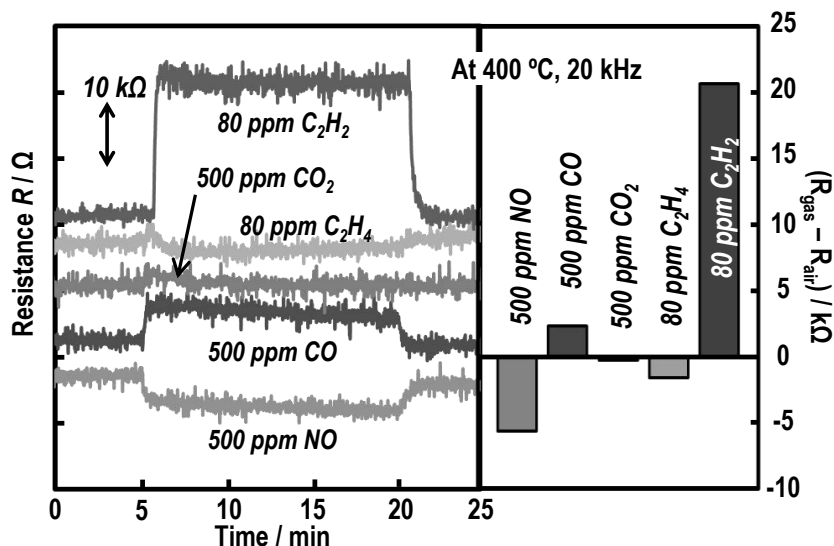


Fig. 2-4-10. Selectivity of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-film device to various gases, such as 80 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 80 ppm  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 500 ppm  $\text{CO}_2$ , 500 ppm  $\text{CO}$  and 500 ppm  $\text{NO}$  at  $400^\circ\text{C}$  and 20 kHz.

## 2. 5 まとめ

本章では、高分子前駆体法によりペロブスカイト型酸化物  $\text{SmBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) を薄膜合成することに成功し、交流インピーダンス型  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスセンサに応用した。作製した酸化物薄膜のうち、 $\text{SmFeO}_3$  薄膜をセンサ材料とした素子が  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対して高い応答性かつ迅速な応答/回復挙動を示した。別に作製した  $\text{LaFeO}_3$  薄膜型素子でも応答したことから、B サイト金属を  $\text{Fe}$  としたペロブスカイト型酸化物において特異的に応答性を示すことが分かった。p 型半導体ガスセンサの還元性ガスに対するセンサ応答は、酸化物表面に負電荷吸着していた吸着酸素が  $\text{C}_2\text{H}_2$  と酸化反応を起こすことで、酸化物の導電キャリアとして生成された正孔が放出された電子により消失するため、酸化物表面の導電性が減少するというメカニズムで機能を発現する。したがって、 $\text{Fe}$  を B サイト金属としたペロブスカイト型酸化物の場合、その表面に  $\text{C}_2\text{H}_2$  が吸着する  $\text{Fe}$  サイトや吸着酸素など上記した反応が進行するための良好な吸着サイトが形成されたことが考えられ、これが起因して、優れた応答性を示したとみられる。

## 参考文献

- [1] T. Tasaki, S. Takase, and Y. Shimizu, "Preparation of Perovskite-Type  $\text{SmFeO}_3$  Thin-Film and Gas Sensing properties to Acetylene", *Sensors Lett.* **9** [1] (2011) 51-54.
- [2] Y. Shimizu and T. Murata, "Sol-gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] (1997) 2702-2704.
- [3] N.I. Karageorgakis, A. Heel, A.B. Hütter, J.L.M. Rupp, T. Graule, L.J. Gauckler, "Flame spray deposition of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  thin films: Microstructural characterization, electrochemical performance and degradation", *J. Power Sources* **195** (2010) 8152-8161.
- [4] A.M. Cruz, E.B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, "Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured  $\text{LiAlGePO}_4$  glass-ceramic", *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 2295-2301.
- [5] P.H.T. Ngamous, N. Bahlawane, "Chemical vapor deposition and electric characterization of perovskite oxides  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$  and  $\text{Mn}$ ) thin films", *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 849-854.
- [6] J.L. Hueso, J.P. Holgado, R. Pereñíguez, S. Mun, M. Salmeron, A. Caballero, "Chemical and electronic characterization of cobalt in a lanthanum perovskite. Effect of strontium substitution", *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 27-32.
- [7] X. Liu, J. Hu, B. Cheng, H. Qin, M. Zhao, C. Yang, "First-principles study of  $\text{O}_2$  adsorption on the  $\text{LaFeO}_3$  (0 1 0) surface", *Sensors and Actuators B* **139** (2009) 520-526.
- [8] L. Sun, J. Hu, L. Zhang, F. Gao, Y. Zhang H. Qin, "Adsorption of CO on the  $\text{O}_2$  pre-adsorbed  $\text{LaFeO}_3$  (0 1 0) surface: A density functional study", *Current Applied Physics* **11** (2011) 1278-1281.
- [9] L. Sun, J. Hu, H. Qin, M. Zhao, K. Fan, "Influence of Ca Doping and Oxygen Vacancy upon Adsorption of CO on the  $\text{LaFeO}_3$  (0 1 0) Surface: A First-Principles Study", *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 5593-5598.
- [10] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, "Metal oxide-based gas sensor research: How to?", *Sensors and Actuators B* **121** (2007) 18-35.
- [11] N. Yamazoe, K. Shimano, "New perspectives of gas sensor technology", *Sensors and Actuators B* **138** (2009) 100-107.
- [12] R. Hoffmann, M.M.-L. Chen, D.L. Thorn, "Qualitative Discussion of Alternative Coordination Modes of Diatomic Ligands in Transition Metal Complexes", *Inorg. Chem.* **16** (1977) 503-511.
- [13] 日本化学会編, "改訂3版 化学便覧基礎編II" 丸善株式会社 (1984) pp307

# 第 3 章

ペロブスカイト型酸化物の A サイト金属が  
センサ特性に与える影響

### 第3章 ペロブスカイト型酸化物の A サイト金属がセンサ特性に与える影響

#### 3.1 概要

本章では、第1章において半導体型炭化水素ガスセンサにおけるセンサ材料として優れた特性を見出した Fe を B サイト金属としたペロブスカイト型酸化物をベースとして、さらにセンサ材料としての特性を追究した。第1章と同様に、高分子前駆体法においてペロブスカイト型酸化物を合成するが、本章では  $\text{AFeO}_3$  における A サイト金属を各希土類元素 ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) を用いた。合成した酸化物粉末はスクリーンプリント法により電極上に厚膜形成してセンサ素子を作製し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスに対する応答特性を大気雰囲気下で評価することで、A サイト金属がペロブスカイト型酸化物の物性やセンシング特性に及ぼす影響を検討した。また、希土類元素を用いたセラミックスは酸化触媒や電池材料、磁性材料など様々な分野において優れた特性を示すことで知られている。化学センサの分野においても、Fe を B サイト金属とした希土類系ペロブスカイト型酸化物を使用したセンサ材料は、CO や  $\text{NO}_2$ 、アルコールなどに対して良好な応答感度や長期安定性を示すことが知られており、この材料に対する研究が盛んに行われている<sup>[1,2]</sup>。しかし、その一方で2012年の中国による希土類金属輸出規制により、希土類元素に頼らないモノづくりにシフトしていることも確かである。そこで本研究では、センサ材料として用いた希土類系ペロブスカイト型酸化物を作製し、これがもたらす優れたセンサ特性を理解することで、今後のセンサ材料の開発に必要な特性を検討した。

さらに、Fe を B サイト金属としたペロブスカイト型酸化物は一般的に、導電性が低く、半導体型ガスセンサの検知極として利用する際の作動温度が高くなることがしばしば問題として挙げられている<sup>[3,4]</sup>。このような問題に対して、A および B サイトに異なる価数の金属イオンの部分置換を施すことで、異常電荷ないし酸素欠損を形成させて導電性を改善する試みが多く報告されている。例として、A サイトにアルカリ土類金属元素による低価数カチオン  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  など部分置換することで、結晶格子中に酸素欠損を生成させて導電性を高め、センサ材料としての作動温度を下げる試みである<sup>[2,3]</sup>。そこで、 $\text{SmFeO}_3$  をベースとして、 $\text{Sm}^{3+}$  である A サイトに2価カチオンである  $\text{Ca}^{2+}$  を部分置換させることで、異常電荷によって酸素欠陥を生成させた  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  粉末を厚膜レセプタとして電極上に形成し、この交流インピーダンス法による炭化水素ガスに対する応答特性を検討した。

### 3. 2 実験方法

ペロブスカイト型酸化物粉末 ;  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$ ) および  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ )<sup>[5]</sup>は高分子前駆体法により合成した。化学量論比の金属硝酸塩を出発原料として、溶媒エチレングリコール EG に溶解させ、総金属イオン量の 4 倍 mol のアセチルアセトン AcAc を配位剤として加え、さらに、高分子剤としてポリビニルピロリドン を総試薬量の 3.75 wt% 添加した。この前駆体溶液を蒸発乾固後、大気中で 750°C 2h 焼成することで目的物を得た。調製した前駆体および各酸化物粉末は、TG-DTA、TG-mass、XRD、BET、XPS および SEM によりキャラクタリゼーションを行った。そして、得られた酸化物粉末は、ポリビニルピロリドン PVP K-90 と  $\alpha$ -テレピノールを比率 1:9 で混合した高分子溶液を用いてペーストを調製し、くし型金電極付きアルミナ基板 (10 mm × 5 mm × 1 mm) 上に厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度にスクリーンプリントを施してペーストを堆積させ、850°C で焼き付けることで酸化物厚膜を作製した。

センサ素子は Fig. 3-2-1 に示したように、Au ペーストを用いて Au リード ( $\phi = 30 \mu\text{m}$ ) を接着し、さらに、交流電圧の出力源となる LCR メータに接続するためのモジュールに接続した。そして、反応管内に挿入して測定温度に昇温後、0.5V の交流電圧を印加した。応答特性は、ベースガスとして  $\text{N}_2/\text{O}_2=79/21\text{vol}\%$  で調整した合成空気を、検知ガスとして酸素分圧 0.21 atm 一定下で測定濃度に  $\text{N}_2$  希釈した測定ガス用いてこれらを切り替えることで反応管内の雰囲気気を制御し、変化する電気的特性を LCR メータで読み取ることで評価した。このとき、全流量は 100 ml/min とした。また、測定周波数は、各条件におけるセンサ素子のナイキストプロットから決定した。

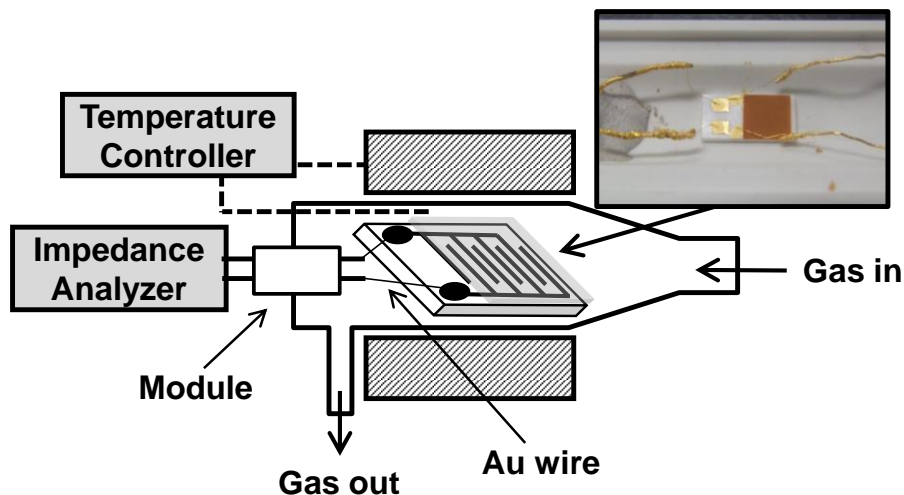


Fig. 3-2-1. Image of the actual sensor device.

### 3. 3 各種ペロブスカイト型酸化物粉末のキャラクタリゼーション

#### 3. 3. 1 LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)

高分子前駆体法により合成した LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)粉末は、金属硝酸塩を出発原料とした高分子前駆体を経由し、焼成温度 750°C で合成した。Fig. 3-3-1 および 3-3-2 には、調整した前駆体溶液を 100°C で乾燥させることで得たキセロゲル粉末の TG-DTA 測定の結果と、750°C で焼成することで得た Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.05, 0.20) 粉末の TG-Mass 測定の結果を示しており発生熱量、質量減少および発生ガスを踏まえて熱分解挙動を検討した。

TG-DTA において、RT から 200°C に昇温することで、キセロゲル粉末に吸着していた H<sub>2</sub>O および残留していた溶媒 EG の脱離と考えられる 5%程度の質量減少が見られた。その後、およそ 230°C で小さな発熱ピークが、330°C で大きな発熱ピークが観測され、それぞれ質量減少を伴っていたことから硝酸塩と AcAc 間で形成したキレート錯体のようなネットワークの分解に関連した現象と考えられる。この際、前者はネットワークには関与していない過剰な AcAc の分解で、後者はネットワーク分解に起因したピークと考えられる<sup>[6]</sup>。また、430°C における 20%程度の質量減少と大きな発熱ピークに関して、上記のネットワークに加えて高分子剤 PVP の分解反応によるものと考えられる。この反応以降、熱的な反応を伴わない質量減少が徐々に進行し、700°C 付近で収束した。Fig. 3-3-2 に示した TG-mass スペクトルの結果によれば、Ca<sup>2+</sup>の部分置換量を増加させることで、500-600°C 付近で観測される m/z = 44 の炭酸 CO<sub>2</sub> 由来のピークが増大した。これは、部分置換により表面に酸素欠損が生じることで化学的反応性に優れた欠損サイトが形成され、CO<sub>2</sub> が強い吸着形態で化学吸着していたと考えられる。SmFeO<sub>3</sub> は B サイト金属の Fe が “Fe<sup>2+</sup>⇌Fe<sup>3+</sup>” の混合電荷で存在することが知られていることから、欠損サイトがわずかに存在し、ガス分子が表面吸着しやすい状態になっているとみられる。これを考慮すると、Fig. 3-3-1 において 450-715°C 間に生じた緩やかな質量減少は、前駆体の酸化分解により発生・表面吸着した炭酸が脱離した現象であることを示唆している。

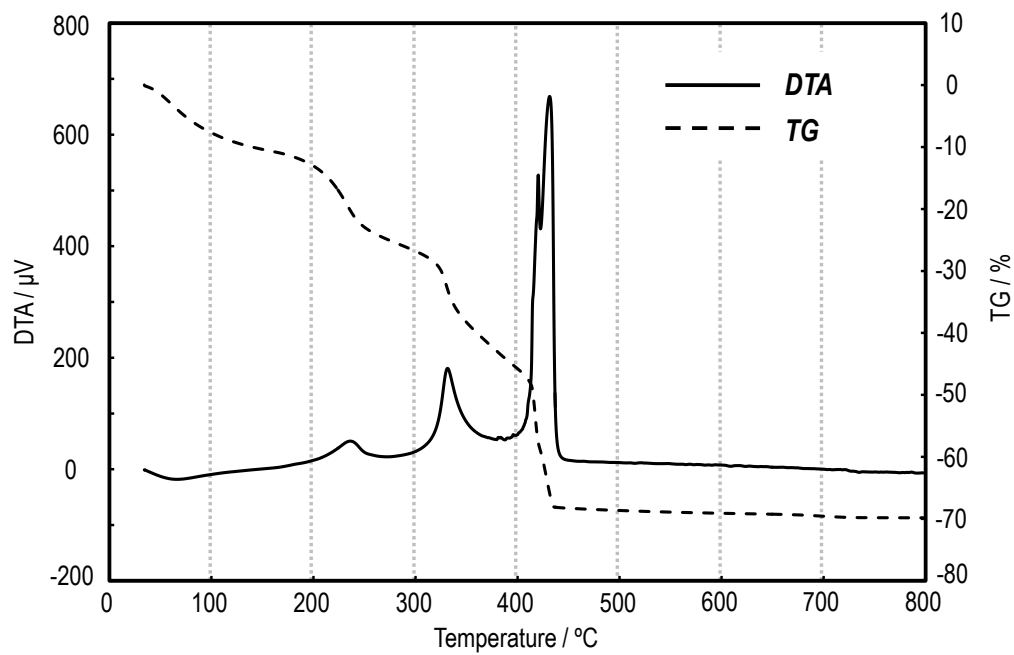


Fig. 3-3-1. TG-DTA curves of SmFe-based xerogel powder from the polymer precursor.

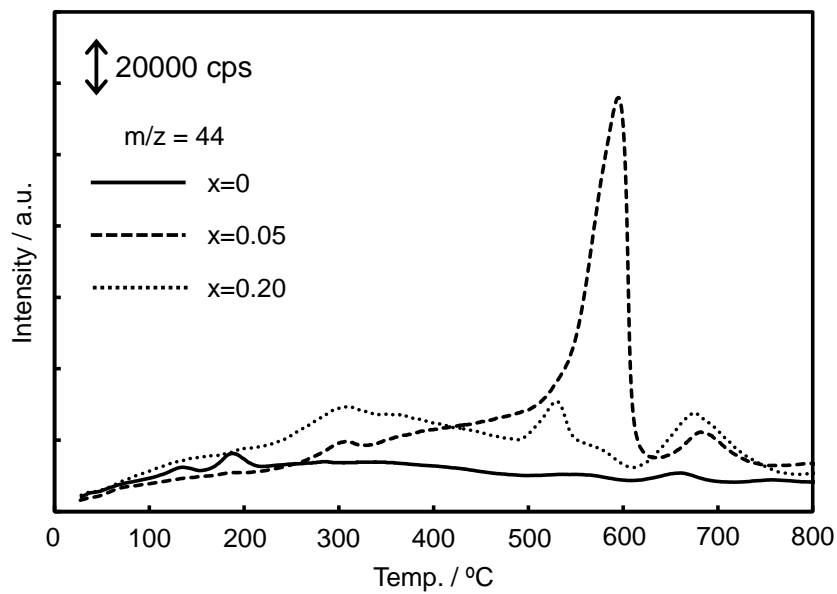


Fig. 3-3-2. Temperature-programmed desorption for  $m/z = 44$  of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20$ ) powders in air.

Fig. 3-3-3 には、合成した酸化物粉末の XRD パターンを示しており、それぞれ茶～茶褐色を呈していた。焼成温度 750°C により焼成した各酸化物粉末はそれぞれ、斜方晶ペロブスカイト相を有する多結晶体を形成しており、A サイト金属とした希土類元素の原子番号に伴い、メインピークが低位相シフトした。これは、希土類元素は原子番号が大きくなるとランタノイド収縮により  $\text{Ln}^{3+}$  イオン半径は小さくなり、結果として Fig. 3-3-4 に示した格子定数のように原子番号が大きくなると結晶構造が歪むためである<sup>[7]</sup>。また、BET 評価による各ペロブスカイト型酸化物の比表面積には Ln 変化による増減の傾向はみられなかった(Fig. 3-3-5)。ペロブスカイト相の形成パラメータであるトレランス因子  $f$  が小さくなることで、同条件で作製したペロブスカイトは結晶成長が遅くなり、得られた酸化物の表面積は小さくなることが予想されたが、 $f$  と BET 値との間に関係性はみられなかった。XRD パターンより、焼成温度が高温であったことから良好な結晶性を示しており、粒子の焼結が進行したためと考えられる。

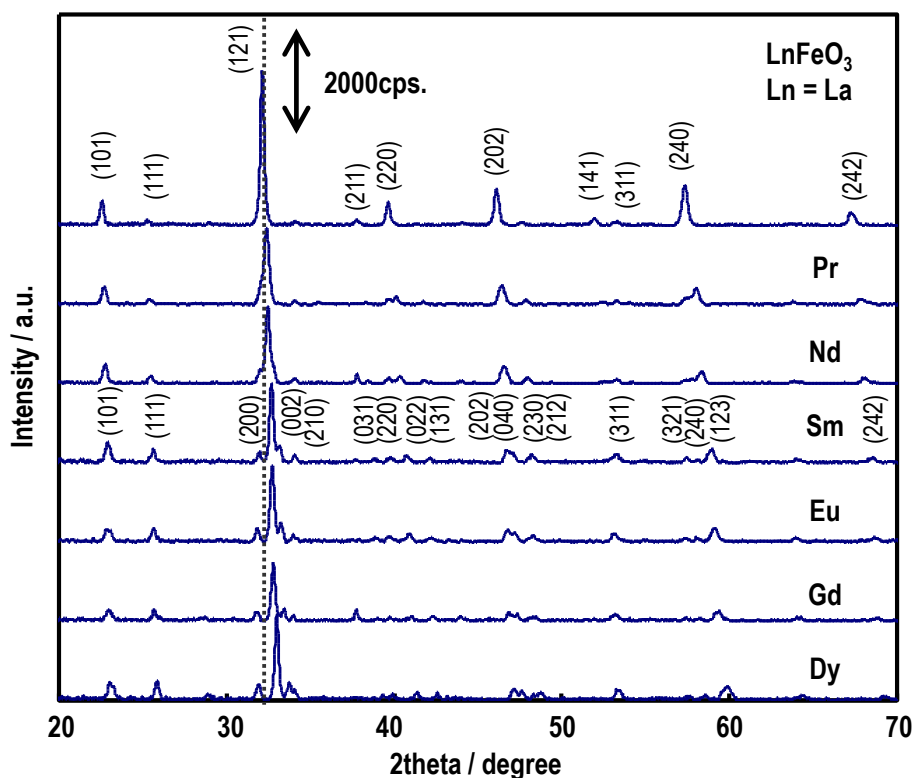


Fig. 3-3-3. XRD patterns of the perovskite  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) powders calcined at 750°C in air.



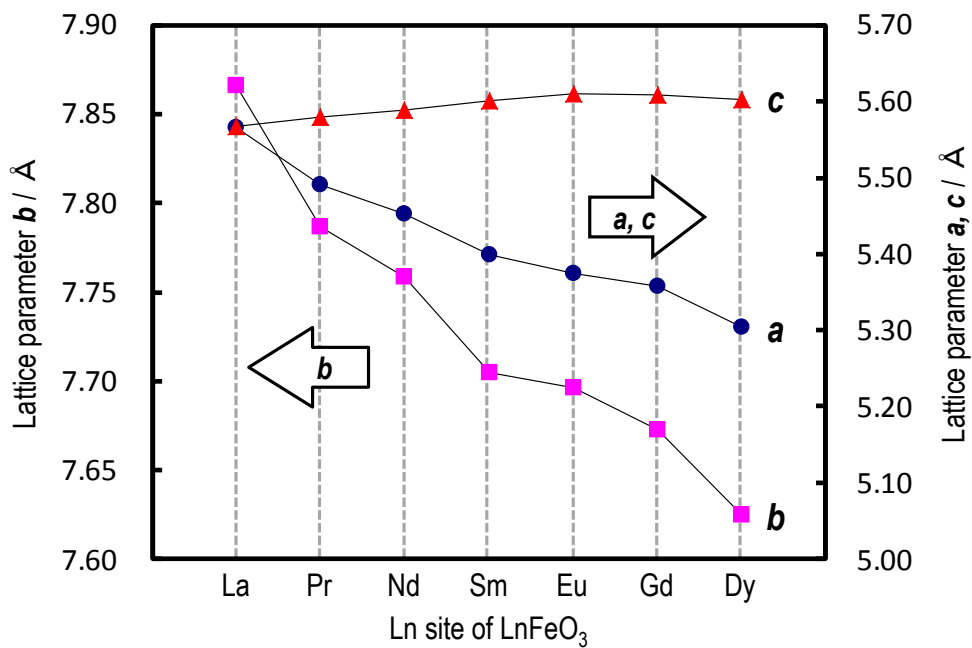


Fig. 3-3-4. Lattice parameters of perovskite structure LnFeO<sub>3</sub> (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) from XRD patterns.

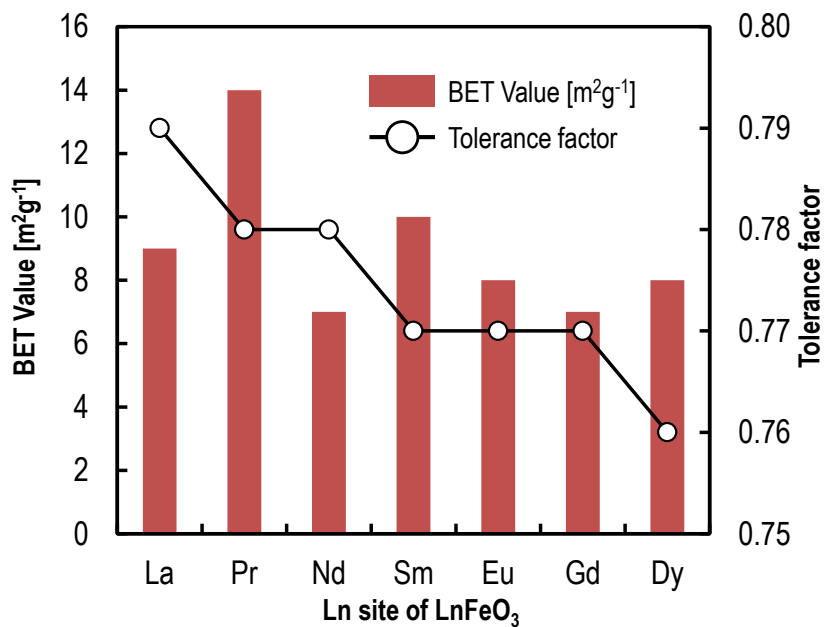


Fig. 3-3-5. Tolerance factor of perovskite structure LnFeO<sub>3</sub> (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) and BET values of the perovskite powders calcined at 750°C in air.

### 3. 3. 2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ )

Fig. 3-3-6に、合成した  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ ) の XRD パターンを示した。合成した酸化物粉末は茶～黒色を呈しており、 $\text{Ca}^{2+}$ 置換量が増加するほど黒色を呈する傾向を示し、 $\text{Ca}^{2+}$ 全置換  $x = 1.0$  の粉末は、 $\text{SmFeO}_3$  よりも少し明るい茶色を呈した。 $\text{Ca}^{2+}$ を置換していない  $\text{SmFeO}_3$  では、単相の斜方晶ペロブスカイト相を示す回折パターンを観測した。 $\text{Ca}^{2+}$ を置換すると、回折ピークは置換量の増加に伴って低位相シフトし、さらに  $x = 0\sim 0.20$  では  $28^\circ$  付近に不純物  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  とみられるピークを観測した。また、 $x = 1.0$  ではブラウンミレライト相  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  を形成していることが分かった。Fig. 3-3-7 に示したように、XRD 結果より算出した格子定数から、 $\text{Ca}^{2+}$ 置換量に応じて  $a$  値が減少し、 $b$  および  $c$  値が増加した。これは、イオン半径が  $\text{Sm}^{3+}$  よりも大きな  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{Sm}$  サイトに置換されたことで、結晶構造に歪みが生じたことによる。

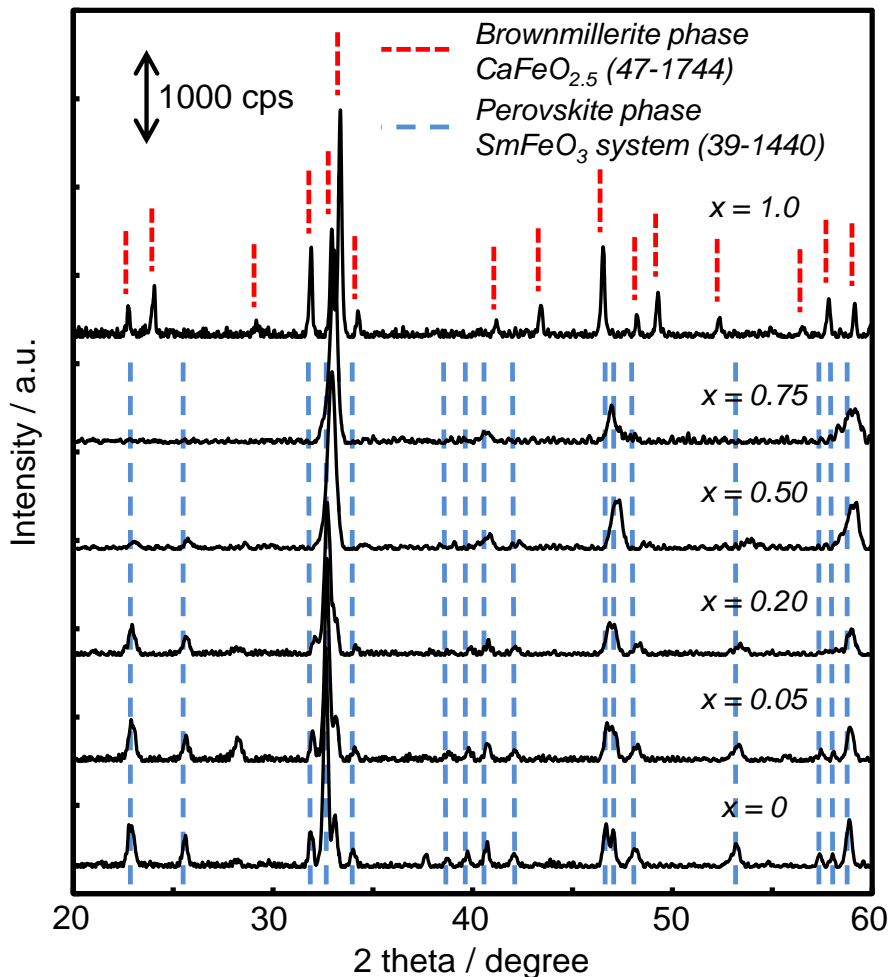


Fig. 3-3-6. XRD patterns of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ ) powders sintered at  $750^\circ\text{C}$  in air.

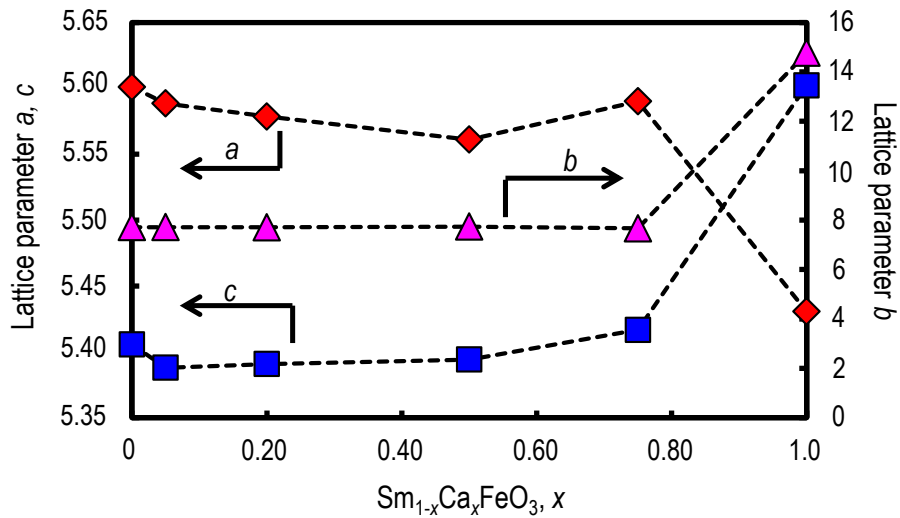


Fig. 3-3-7. Lattice parameter from the XRD patterns of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ ) powders sintered at  $750^\circ\text{C}$  in air.

Fig. 3-3-8 には  $x = 0 \sim 0.20$  の SEM 像および BET 値を示した。 $\text{SmFeO}_3$  に対して  $\text{Ca}^{2+}$  を置換することで、同様の合成条件下にもかかわらず微細化した。これは、焼結におけるイオン拡散が影響しており、 $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{Sm}^{3+}$  よりもイオン半径が大きいことから ( $\text{Ca}^{2+} = 1.34\text{\AA}$ 、 $\text{Sm}^{3+} = 1.24\text{\AA}$ )、 $\text{Ca}^{2+}$  の拡散には  $\text{Sm}^{3+}$  よりも多くのエネルギーが必要となる。これが作用して  $\text{Ca}^{2+}$  が各イオンの拡散の律速となって焼結を阻害したため、微細な構造となったと考えられる<sup>[8]</sup>。Fig. 3-3-9 に、Auger スペクトルにより得た粉末表面の元素分布を示したが、 $x = 0.20$  の場合、各元素が均一に分散していないことが分かり、上記の  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散が影響したことを示唆している。

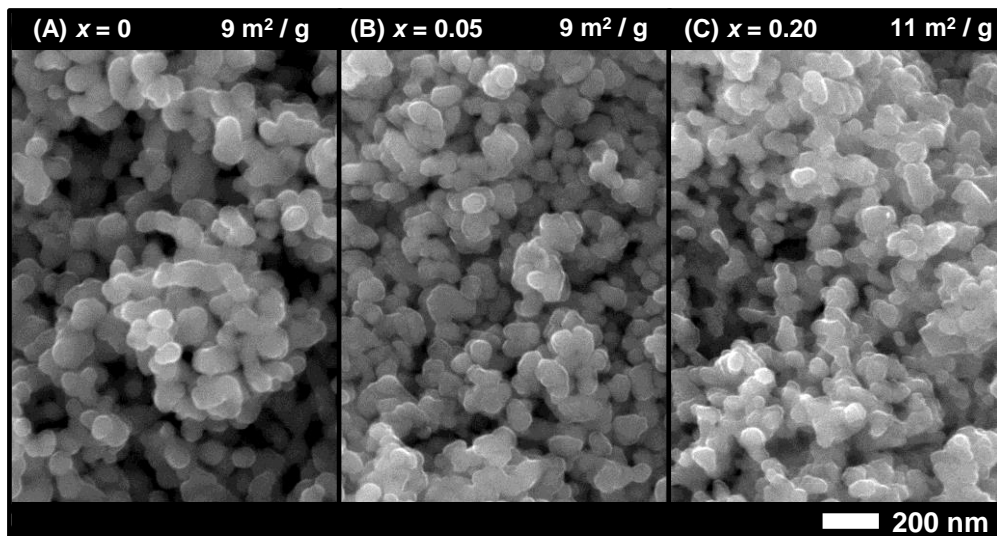
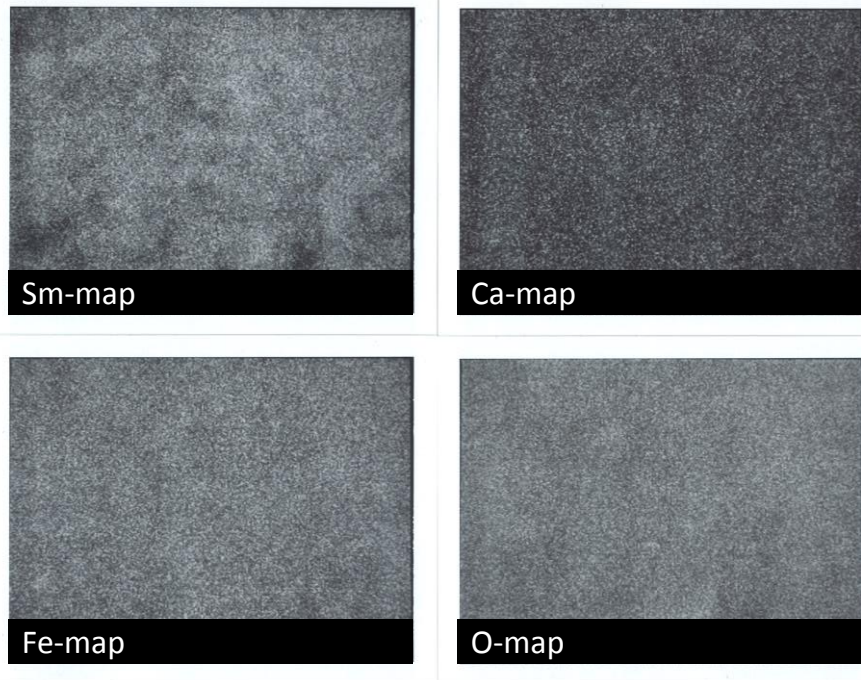


Fig. 3-3-8. SEM images and BET values of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20$ ) powders sintered at  $750^\circ\text{C}$  in air.

**x = 0.05**



**x = 0.20**

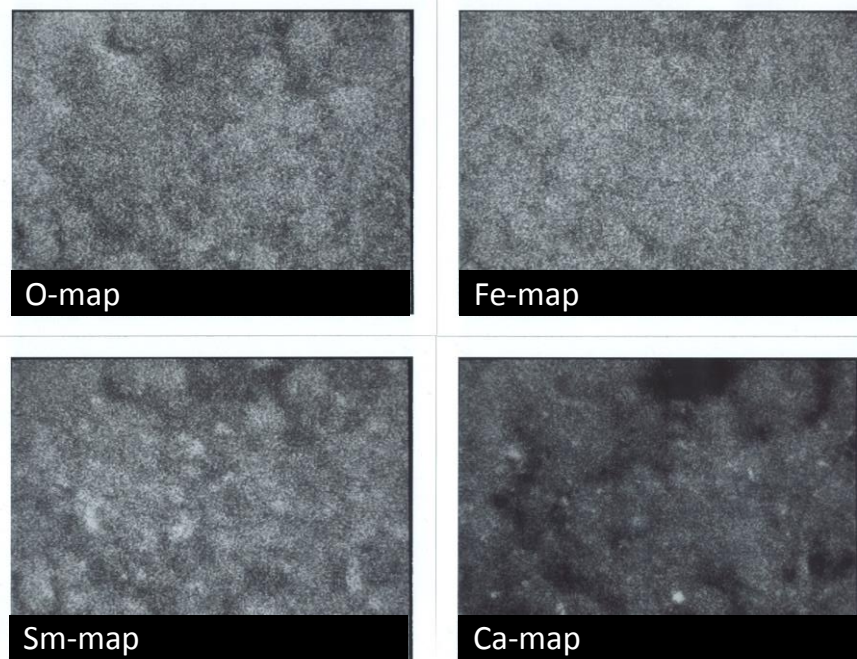


Fig. 3-3-9. Mapping images from AES of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.20$ ) powders sintered at  $750^\circ\text{C}$  in air.

### 3. 4 各種ペロブスカイト型酸化物厚膜型素子のセンシング特性

#### 3. 4. 1 LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)厚膜型素子

交流インピーダンス法によるセンシング測定を行う際、使用する測定周波数の設定がかなり重要となる。インピーダンスは直流法に例える抵抗のようなパラメータで表現され、“impede = 「妨げる」” が起源となっているようである。本研究で取り扱う多結晶セラミックスを半導体材料として使用した場合、その抵抗を支配する成分が3つ存在する；①バルク内部成分、②粒子界面成分、③粒子-電極界面成分。直流法ではこれら3つの成分の和が抵抗として表されるが、交流法ではそれぞれの固有の緩和時間を利用することで各成分を分離することが出来る。これらの緩和時間は $\mu$ 秒の差であるが、周波数 $f$  ( $= 1 / \text{緩和時間 } \tau$ ) を利用することでこの $\mu$ 秒の差を分離することが出来るのである。したがって、交流法において作製した素子の周波数特性を評価することは、それぞれの電気的特性を評価することでもあるため重要な意味を持つ。以下には、作製したLnFeO<sub>3</sub>厚膜型素子の周波数特性について示した。

まず、作製した各ペロブスカイト型酸化物厚膜型素子の、作動温度 300°C における Bode プロットを Fig. 3-4-1 に示した。低周波領域では位相角がゼロ度付近を推移しているが、3 kHz 付近から負に傾き始め、1MHz ではすべての素子で負に傾いた。この位相角は、電位の入れ替わり（周波数）に対する適応性を表しており、大きな値になるほど適応できていないことを示している。多結晶構造を有する導電性セラミックスはこのように負の位相角を示すことが一般的である。また、ナイキストプロットでは容量性半円を描き、それは次に示した。

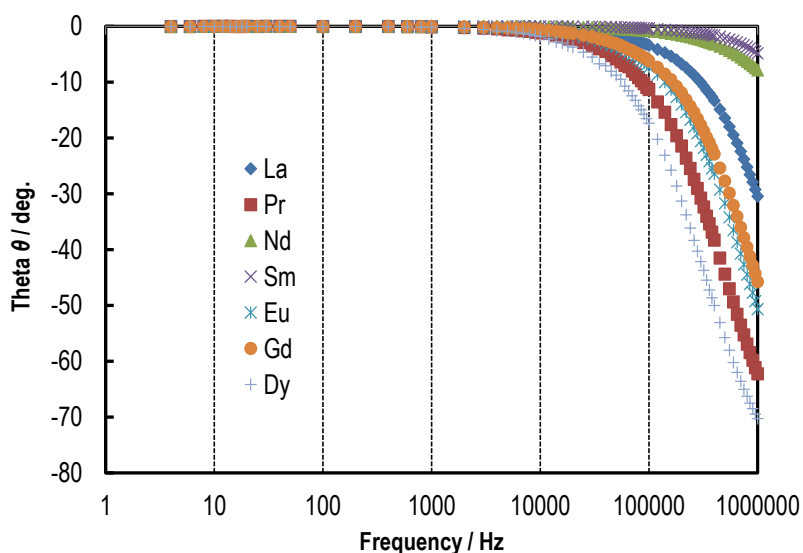


Fig. 3-4-1. Bode plots of LnFeO<sub>3</sub> (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) thick-film devices at the frequency range between 4 Hz and 1MHz at 300°C in air.

Fig. 3-4-2 (a) から 8 (a) には、air 雰囲気から 5 ppm  $C_2H_2$  に切り替えたときの測定温度 300°C および 400°C におけるナイキストプロットおよび応答特性を示した。まず、Fig. 3-4-2 (a) から 8 (a) に示したナイキストプロットでは、負の位相角を有する容量性半円を示した。素子ごとにプロットが異なるのは、それぞれが有する固有の緩和時間が異なるためであり、素子の構造や材料の形態、導電性、粒子サイズ、焼結具合など多くのファクターが考えられる<sup>[9,10]</sup>。交流法の利点は周波数を固定することで直流法では不可能である緩和時間を抽出できる点である。酸化物半導体型ガスセンサでは、固-気界面における相互作用が起因して変化する検知材料の導電性を検知しており、検知材料を構成する粒子の界面成分が導電率変化を支配する<sup>[11]</sup>。したがって、交流により目的の周波数を特定することで、高効率に導電率変化を抽出することが本研究の目的となる。Fig. 3-4-2 (a) から 8 (a) に示したナイキストプロットで、この粒子界面を示す部分は実軸上である。そこで、Fig. 3-4-2 から 8 における (b) および (c) に示した 5 ppm  $C_2H_2$  に対する応答特性は、それぞれ実軸上もしくは実軸付近のプロットにより決定した周波数において測定した。

まず、air から  $C_2H_2$  に切り替えると、全ての素子はインピーダンスが増加する応答を示した。これは、p 型半導体であるペロブスカイト型酸化物のメインキャリアである正孔  $h^+$  が、酸化物表面の吸着酸素と炭化水素ガスとの反応によって放出される電子  $e^-$  により消滅することで、導電性が減少するためである。400°C の応答特性では、すべての素子においてベースラインが不安定となり、さらにインピーダンス変化量は小さかった。一方で、300°C の結果は 400°C と比較して air 雰囲気におけるインピーダンス値が大きかった。測定温度 400°C における不安定さは、半導体である検知材料の導電性が向上し、かつガス分子の吸脱着が活発化したことで、材料表面のわずかな電気的変化を抽出したことが理由に挙げられる。Fig. 3-4-9 および 10 に、測定温度 300°C および 400°C における air および 5 ppm  $C_2H_2$  雰囲気下における抵抗値と、これらの抵抗値から算出した応答感度をまとめた。Ln 元素において、原子番号の増大に伴って、 $LnFeO_3$  厚膜の示す air 雰囲気の抵抗値が大きくなった。そして、 $Ln = Pr$  を除くすべての素子において、抵抗値と応答感度は比例関係を示した。

また、Fig. 3-4-11 に得られた応答曲線より算出した 90% 応答時間をグラフ化した。測定温度が高温になるほど応答速度が速い傾向がみられることを期待したが、そのような結果は得られなかった。しかしながら、Ln 元素の原子番号の増大に伴い、応答速度が測定温度に関わらず速くなる傾向を示した。

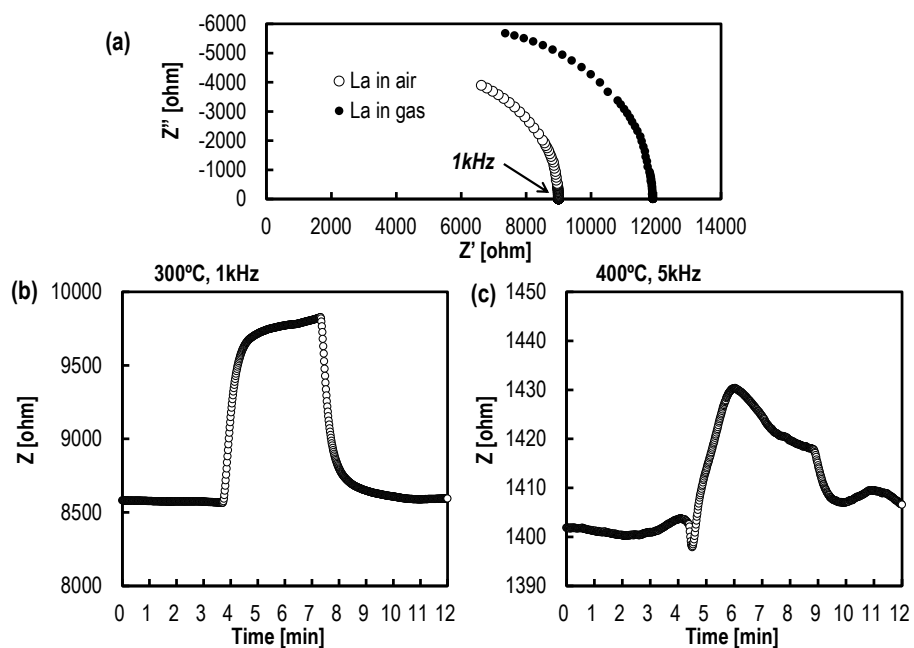


Fig. 3-4-2. Nyquist's plots and response curves of LaFeO<sub>3</sub> thick-film device to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm at 300 and 400°C.

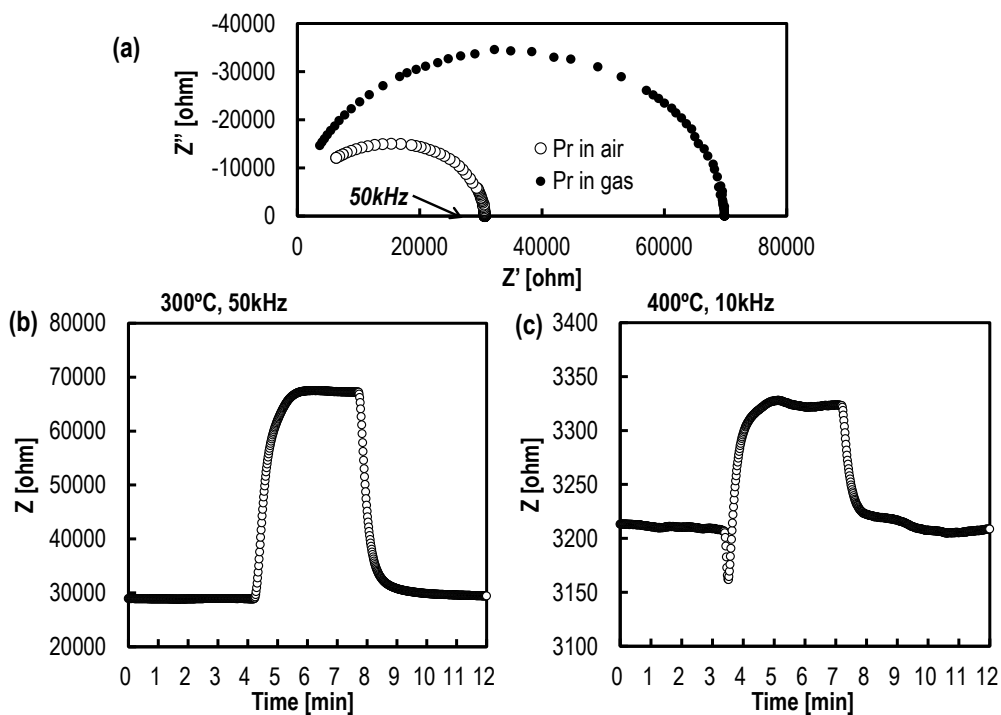


Fig. 3-4-3. Nyquist's plots and response curves of PrFeO<sub>3</sub> thick-film device to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm at 300 and 400°C.

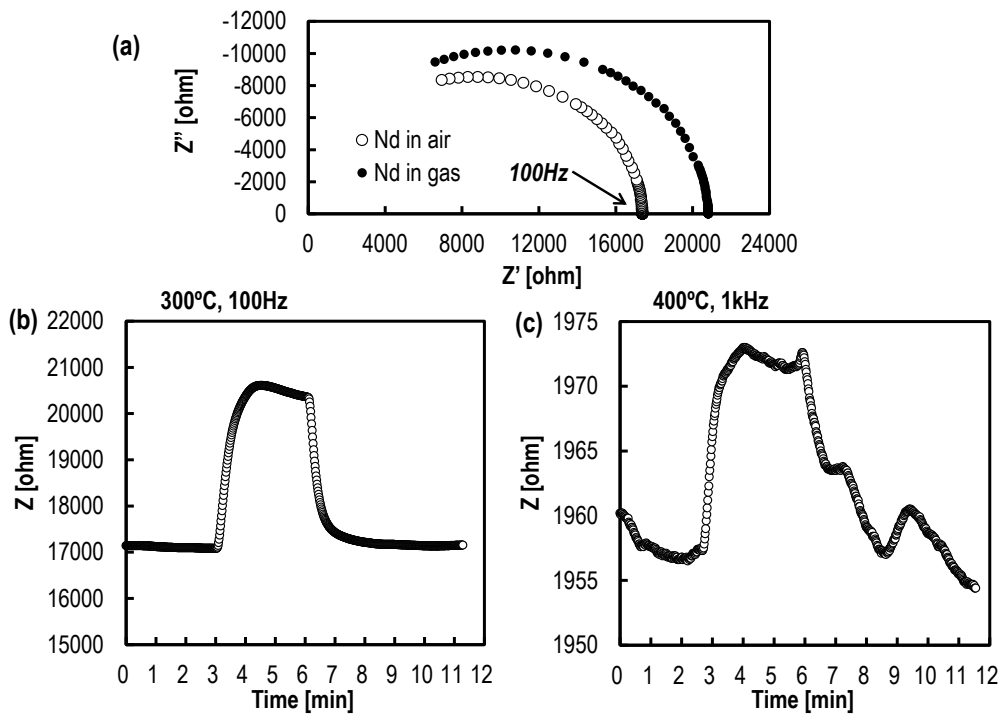


Fig. 3-4-4. Nyquist's plots and response curves of  $\text{NdFeO}_3$  thick-film device to 5 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$  at 300 and 400°C.

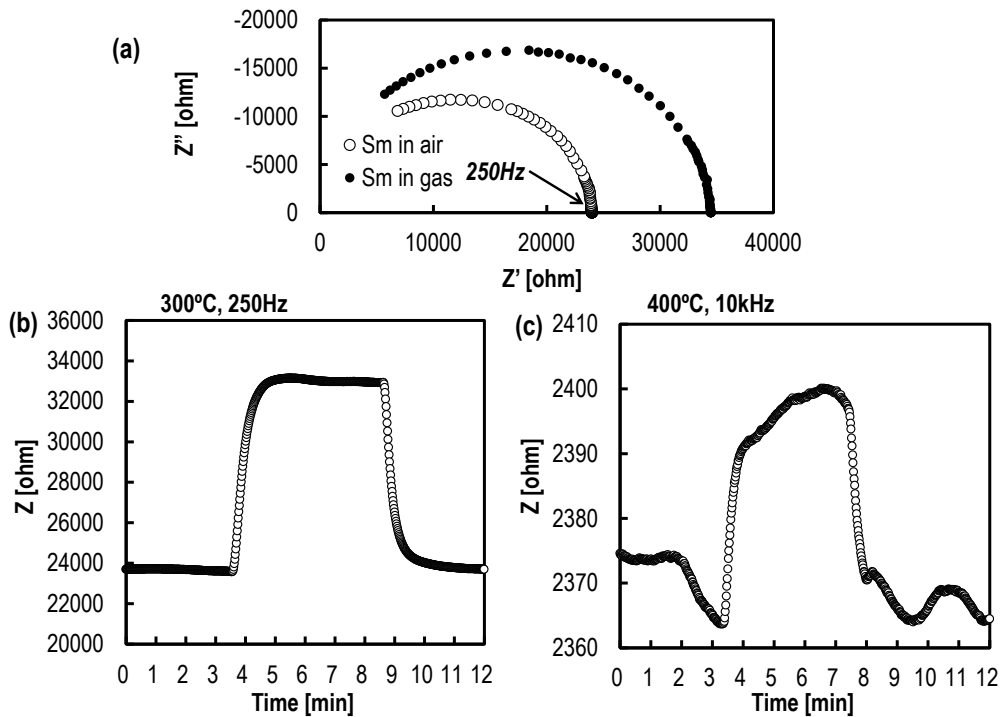


Fig. 3-4-5. Nyquist's plots and response curves of  $\text{SmFeO}_3$  thick-film device to 5 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$  at 300 and 400°C.



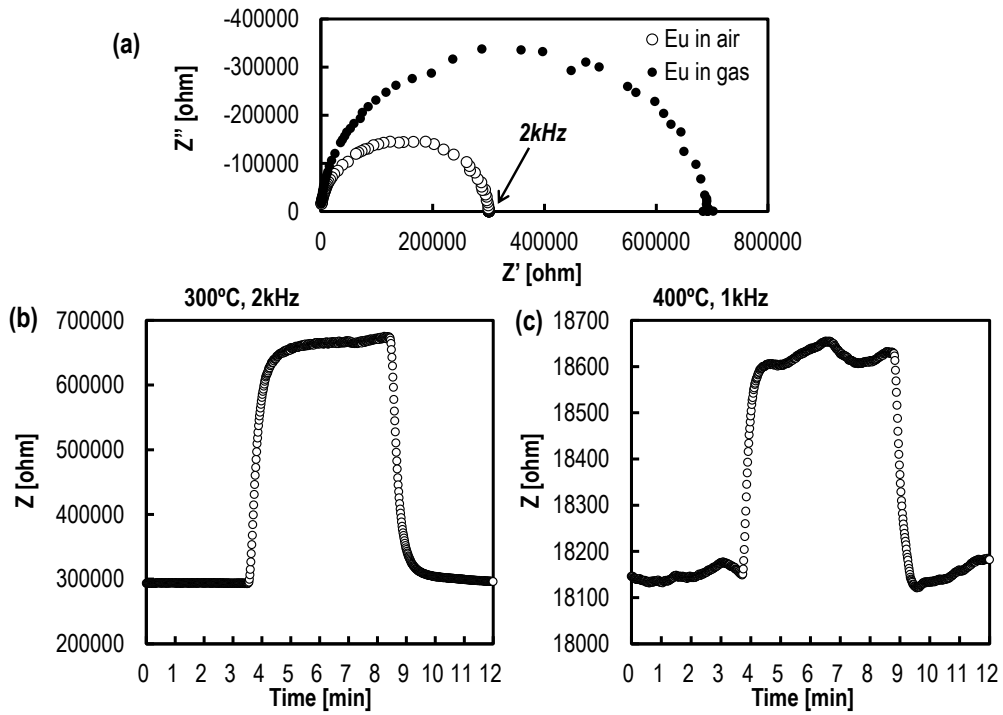


Fig. 3-4-6. Nyquist's plots and response curves of  $\text{EuFeO}_3$  thick-film device to 5 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$  atm at 300 and 400°C.

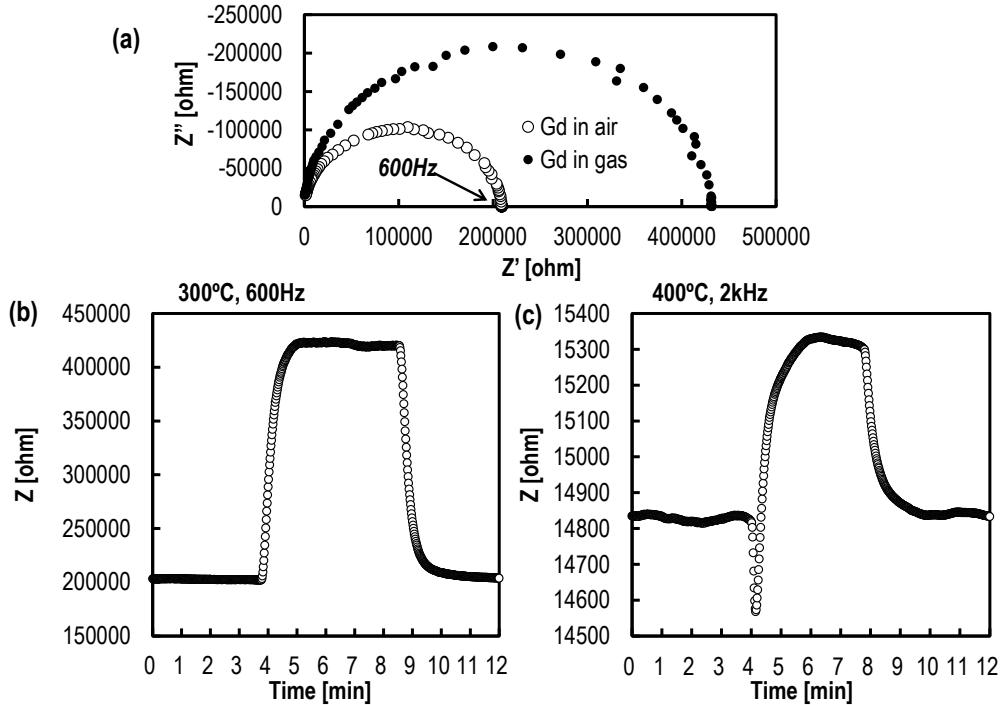


Fig. 3-4-7. Nyquist's plots and response curves of  $\text{GdFeO}_3$  thick-film device to 5 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$  atm at 300 and 400°C.

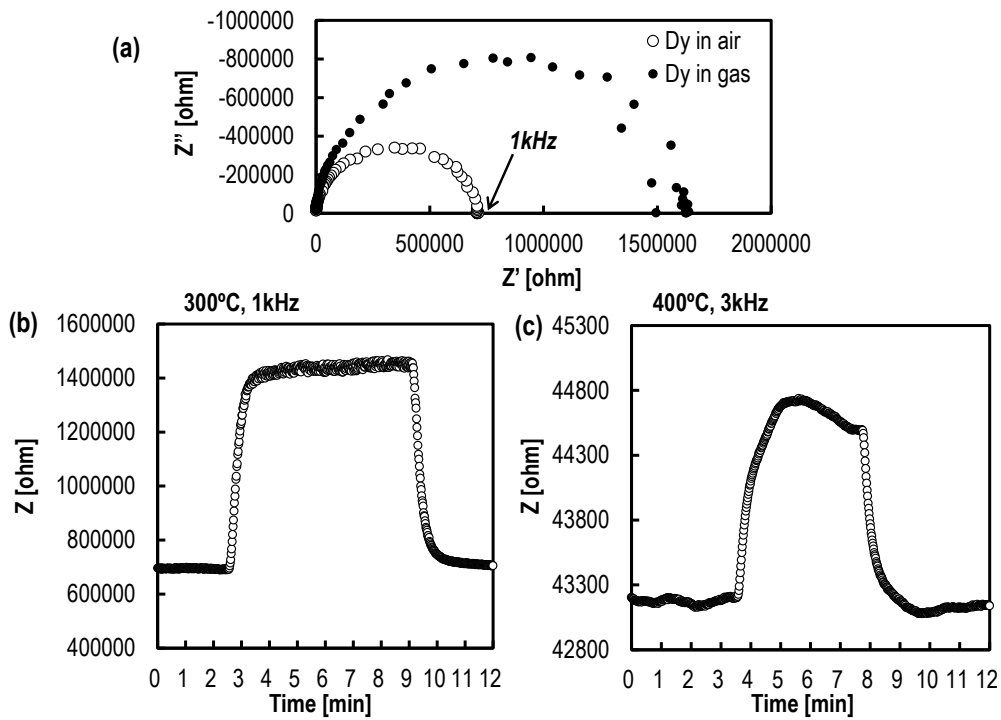


Fig. 3-4-8. Nyquist's plots and response curves of DyFeO<sub>3</sub> thick-film device to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm at 300 and 400°C.

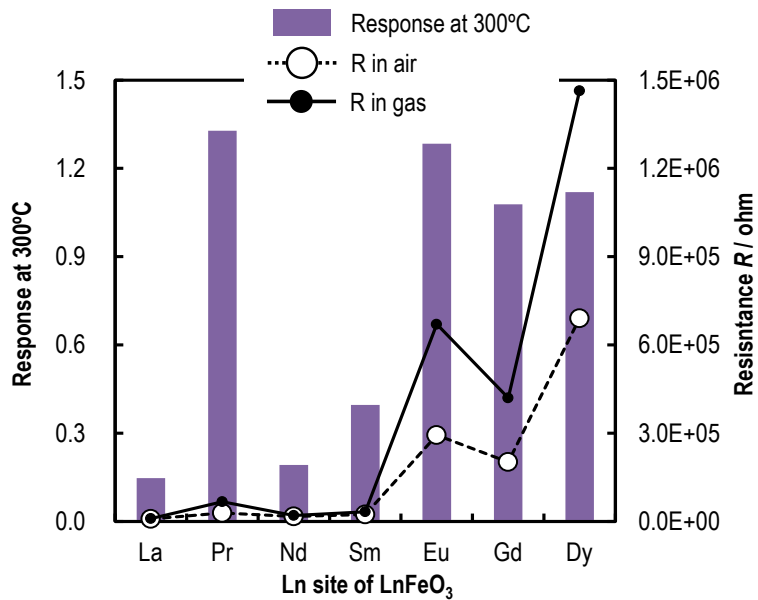


Fig. 3-4-9. Response transients and resistances in air and 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> of the LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) thick-film devices at 300°C.

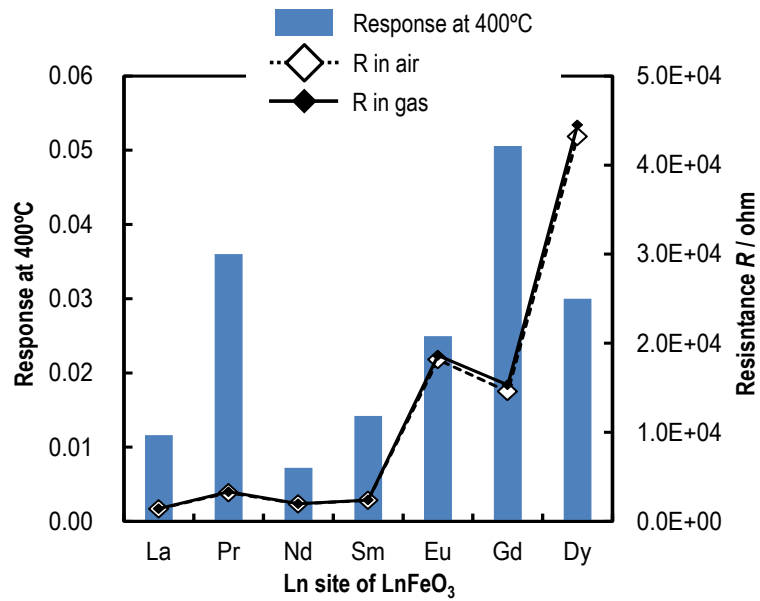


Fig. 3-4-10. Response transients and resistances in air and 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> of the LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) thick-film devices at 400°C.

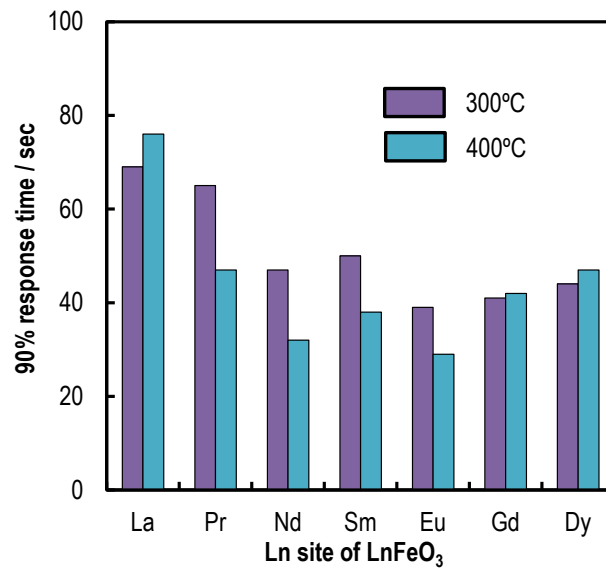


Fig. 3-4-11. Response speed to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> of the LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) thick-film devices at 300 and 400°C.

ここで、 $\text{LnFeO}_3$  (Ln= La, Pr, Nd, Sm) 厚膜型素子のセンシング特性についてさらに詳しく考察するために、XPS によるそれぞれの Fe 2p および O 1s スペクトルについて Fig. 3-4-12 に示す。ペロブスカイト型酸化物  $\text{ABO}_3$  における B サイトは、酸素 O と  $\text{BO}_6$  八面体を形成しており、d 軌道的作用によって化学的特性に大きな影響を与えるサイトであるため、XPS による化学状態を評価することは重要である。Fig. 3-4-12 (a) に示した Fe 2p スペクトルは、710.5 eV をピークとした  $2p_{3/2}$  スペクトルを観測しており、これは  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の混合電荷状態であることが報告されている<sup>[12]</sup>。このとき、Ln サイトによるシフトは見られなかったが、強度が大きく異なっていた。また、O 1s スペクトルでは、格子酸素  $\text{O}_{\text{lattice}}$  (529.1 eV)、吸着酸素  $\text{O}_{\text{ads}}$  (531.7 eV) および  $\text{CO}_2$  による酸素 (532.9 eV) が観測され、Ln により強度が異なっていた。特に Ln = Sm および Pr は、Fe 2p および O 1s のピーク強度が特に強く現れた。半導体型ガスセンサのセンサ反応は、検知材料表面に検知ガスが吸着後、反応および脱離というプロセスで進行するため<sup>[10]</sup>、検知材料表面の吸着サイトの状態がセンシング特性に大きく影響する。その点、Ln = Sm および Pr は Fe 2p のピーク強度が強く、表面を被覆する酸素以外にも Fe による吸着サイトが存在していることを示唆している。したがって、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の有する  $\pi$  電子が、ルイス酸として働く Fe サイトに吸着し、隣接する吸着酸素と反応後、脱離するというプロセスが反応メカニズムとして考えることができる<sup>[5,14,15]</sup>。

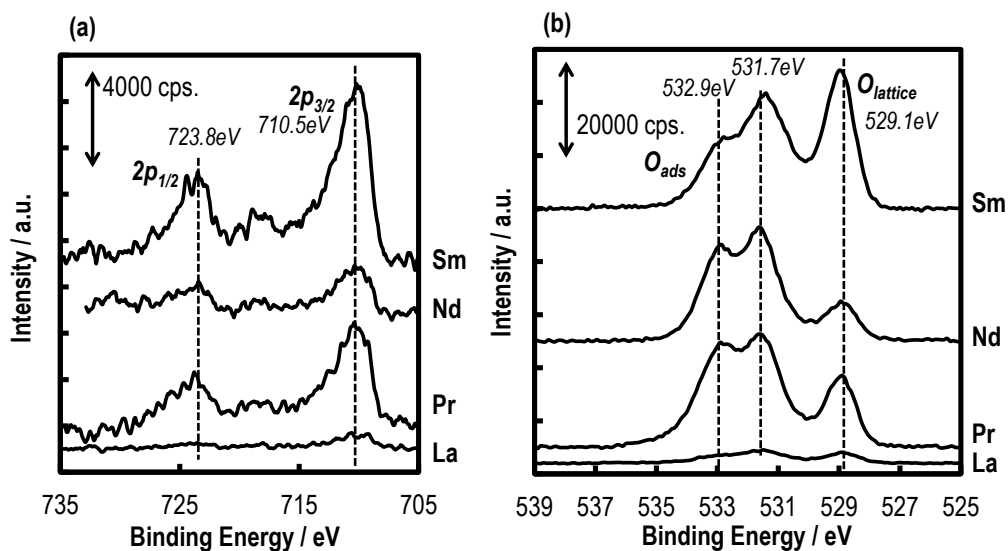
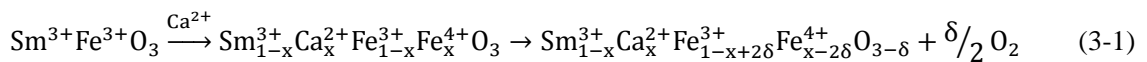


Fig. 3-4-12. XPS spectra of  $\text{LnFeO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) powders sintered at 750°C; (a) Fe 2p and (b) O 1s.

### 3. 4. 2 Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>厚膜型素子

本節では、ペロブスカイト型酸化物を利用した厚膜型素子として、Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 0.75, 1.0$ )厚膜型素子を作製し、交流インピーダンス法による炭化水素ガスに対する検知特性の評価を試みた。測定条件が同様であった Fig. 3-4-5 と比較すると、Fig. 3-4-13 では負の位相角を有する容量性半円の挙動を示した結果は同様であるが、周波数に対するインピーダンスは異なっていた。これは、焼き付け条件や使用材料が同じであったことを考慮するとこの場合、全体的にインピーダンスが大きいので、電極上に堆積した材料の量が少ないことや膜厚が薄いことで導電プロセスが抑制されたことが考えられる。したがって、交流法では、電極作製において条件の小さな差が結果の大きな差として現れるため注意を要する。また、実軸付近における air から C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> への測定雰囲気への切り替えに対して大きなインピーダンス変化を示したことについて、前節において記述したセンサ反応が、バルクおよび粒子表面を含むセンサ材料全体においてガス分子と反応を起こしているのではなく、緩和時間の大きな粒子表面において反応を起こしていることを示している。

一方、SmFeO<sub>3</sub> の組成に対して Ca<sup>2+</sup>を部分置換した Sm<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> のような厚膜型素子の周波数特性は、SmFeO<sub>3</sub> 厚膜型素子とは全く異なる特性を示した。Fig. 3-4-14 に  $x = 0.05$  および  $0.20$  とした厚膜型素子の同様の条件で測定したナイキストプロットを示した。これらの素子は周波数の増加に伴って半円を描かず、さら正の位相角を示した。Fig. 3-4-15 に示した Bode プロットにおいても、Ca<sup>2+</sup>を部分置換した SmFeO<sub>3</sub> が正の位相角を伴った周波数特性を示していることが分かる。これは誘導性が現れていることを示しており、印加電圧に対して現れる電流の位相が遅れていることを意味している<sup>[16]</sup>。誘導性が現れなかった SmFeO<sub>3</sub> に対して、Ca<sup>2+</sup>を Sm サイトに部分置換を施すと、式(3-1)に示したように結晶内部に異常電荷により酸素欠損V<sub>O</sub><sup>•</sup>が形成される。



このV<sub>O</sub><sup>•</sup>サイトが形成されると、酸素イオン O<sup>2-</sup>が結晶内部を移動することが可能になるため、これが酸素イオン導電性につながるのだが、酸素イオンの有効質量は p 型半導体である SmFeO<sub>3</sub> のキャリア h<sup>•</sup>のそれと比較して格段に大きい。すなわち、測定温度など様々な条件が存在するが、簡易的に移動度  $\mu (= q\tau/m)$  を考えれば、結晶内における酸素イオンの移動度は小さくなるのは明白である。なお、 $q$ 、 $\tau$  および  $m$  はそれぞれ電荷、緩和時間および有効質量を示す。これが起因して、印加電圧に対して電流位相が遅れたと考えられる。また、Fig. 3-4-16 に、位相角の温度依存性について示した。Ca<sup>2+</sup>を部分置換した場合、測定温度の上昇に伴って位相角が正に傾き、誘導性を示した。一方、SmFeO<sub>3</sub> では容量性を示す負の位相角から測定温度の上昇に伴ってゼロ付近になり、抵抗成分への寄与が大きくなることが分かった。しかしながら、Fig. 3-4-14 に示した周波数特性から、Ca<sup>2+</sup>を部分置換するとインピーダンスは小さくなり、狙いとした導電性は改善された。

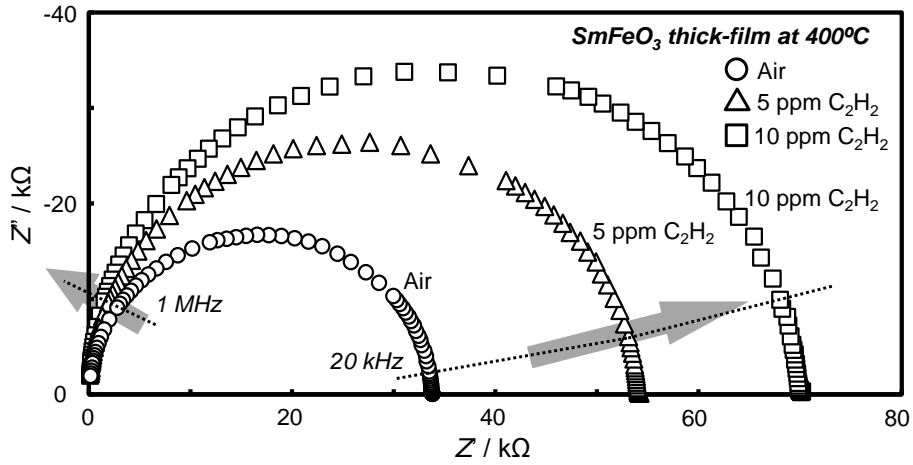


Fig. 3-4-13. Nyquist's plots of the SmFeO<sub>3</sub> device in air, 5 ppm and 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 400°C.

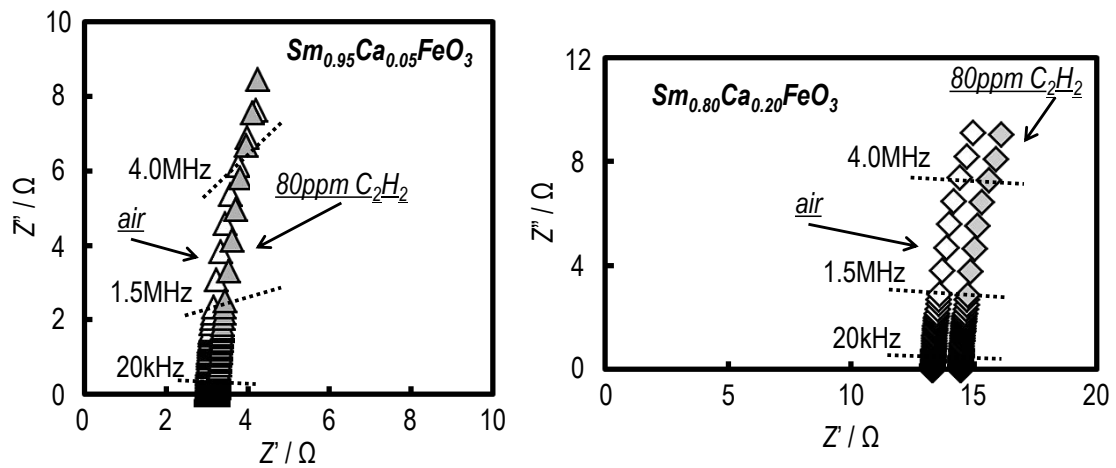


Fig. 3-4-14. Nyquist's plots of Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.20) thick-film devices to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at

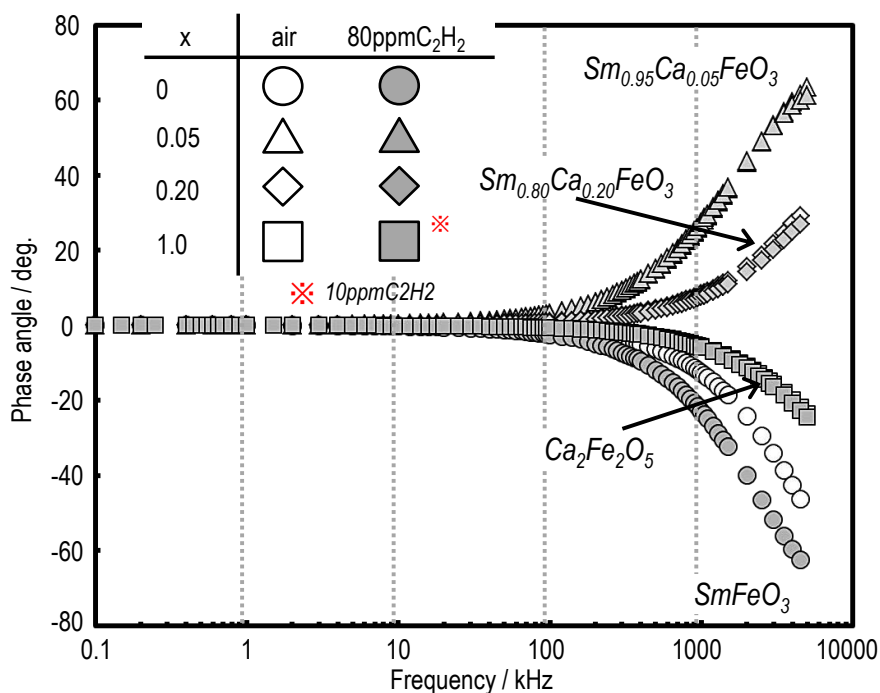


Fig. 3-4-15. Bode plots of phase angle for the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 1.0$ ) thick-film devices to  $\text{C}_2\text{H}_2$  at  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$ .

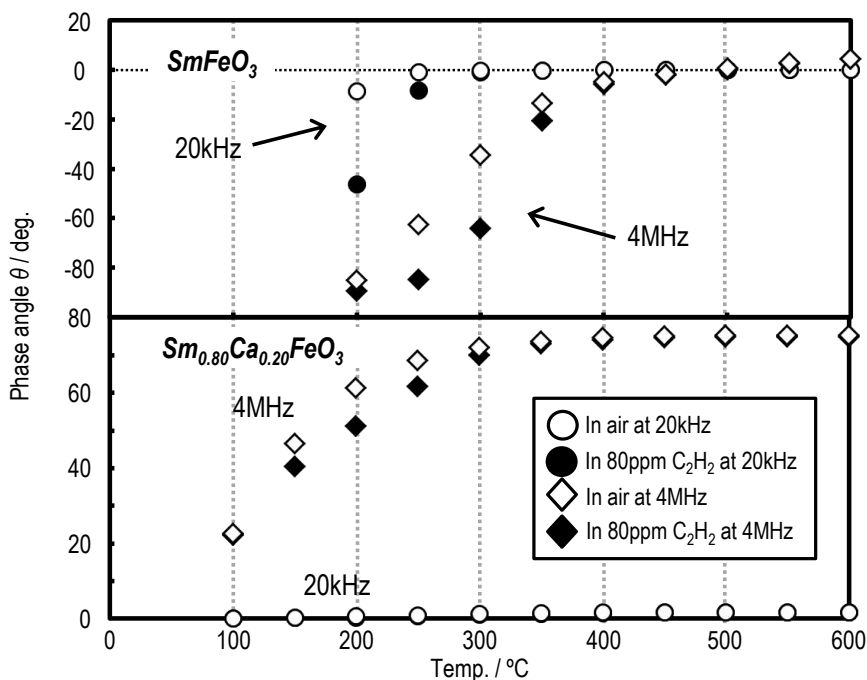


Fig. 3-4-16. Temperature dependencies of phase angle for the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.20$ ) thick-film devices to air and 80 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 20 kHz and 4 MHz at the temperature range from 100 to  $600^\circ\text{C}$ .

複素インピーダンスは、抵抗成分と容量成分に区別することができる。Fig. 3-4-17 には、周波数による応答性を検討するため、SmFeO<sub>3</sub>厚膜型素子の測定温度 400°C における 0.5~10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対する抵抗成分の応答曲線を示した。設定した周波数は、20 kHz および 1 MHz であり、比較対象として DC(0Hz)による結果を合わせて示した。まず、ベースラインである air 雰囲気における抵抗値は、1 MHz < 20 kHz < 0 Hz であり、Fig. 3-4-13 に示したナイキストプロットと一致した。これは、各 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 濃度に対するインピーダンス変化量も同様に一致し、測定周波数が低周波数であるほど変化量が大きいう結果であった。迅速かつ優れた応答性を示した 0 Hz および 20 kHz では、20 kHz の方が air 雰囲気および C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 雰囲気においてプロットが安定していた。ここで、測定周波数が 1 MHz の応答曲線では、air から C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に切り替えた際に、抵抗値が負に変化した。これは、Fig. 3-4-13 によれば、1 MHz では air から C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に切り替えるとインピーダンスが減少する応答を示しており、これが反映された結果である。

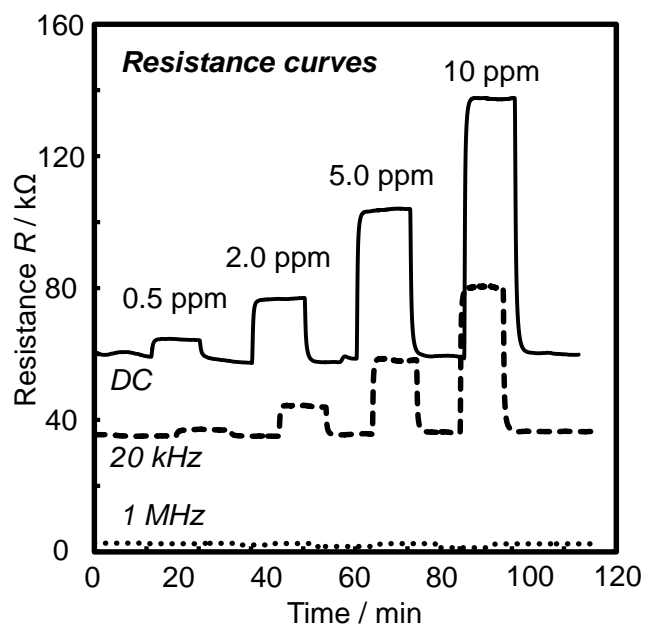


Fig. 3-4-17. Frequency action at 0 Hz (DC), 20 kHz and 1 MHz for response curves of the SmFeO<sub>3</sub> device to 0.5-10ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 400°C in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21atm.



Fig. 3-4-18 には、Fig. 3-4-17 より算出した抵抗および容量成分の応答感度  $S_R$  ( $= (R_{gas} - R_{air}) / R_{air}$ ) および  $S_C$  ( $= (C_{gas} - C_{air}) / C_{air}$ ) を  $C_2H_2$  濃度に対してプロットしたグラフを示した。容量成分では 20 kHz および 1 MHz で  $C_2H_2$  に対して応答を示さなかったが、抵抗成分では各測定周波数および DC 測定にて良好な濃度依存性を示した。Ca<sup>2+</sup>部分置換した際の応答特性を検討するため、Fig. 3-4-19 に SmFeO<sub>3</sub> および Sm<sub>0.80</sub>Ca<sub>0.20</sub>FeO<sub>3</sub> 厚膜型素子の測定温度 400°C における種々の  $C_2H_2$  濃度に対する応答特性を抵抗成分および容量成分の両成分について示した。このとき、測定周波数は 20 kHz および 4 MHz とした。Fig. 3-4-20 にも示したように、SmFeO<sub>3</sub> 厚膜を検知材料とした場合には、抵抗成分において周波数特性を反映した優れた応答性を示した。また、容量成分において測定周波数 4 MHz の応答曲線では、30 ppm  $C_2H_2$  以降の高濃度の  $C_2H_2$  でわずかに応答性を示した。Fig. 3-4-13 に示したように高周波領域ではバルク内部のインピーダンスを表し、高濃度の  $C_2H_2$  雰囲気下ではセンサ反応が酸化物バルクにも影響を及ぼしていると考えられる。Fig. 3-4-19 (B) に示した Sm<sub>0.80</sub>Ca<sub>0.20</sub>FeO<sub>3</sub> 厚膜型素子の応答特性では、両測定周波数において抵抗成分だけでなく容量成分において応答を示した。SmFeO<sub>3</sub> と比較して、Sm<sub>0.80</sub>Ca<sub>0.20</sub>FeO<sub>3</sub> の容量値はおよそ 100 倍であることから、Ca<sup>2+</sup>部分置換により生じた酸素欠損が酸素イオン導電を担うため<sup>[17]</sup>、これが起因して容量値や容量応答性が改善したと考えられる。また、90% 応答時間は、10 秒および 22 秒であり、測定周波数による違いは見られなかった。Fig. 3-4-20 には、Fig. 3-4-19 における各成分の応答の濃度依存性を示したが、SmFeO<sub>3</sub> 厚膜型素子は線形的なプロットであったことから、ガス拡散性に優れた構造であることを示唆する<sup>[18]</sup>。

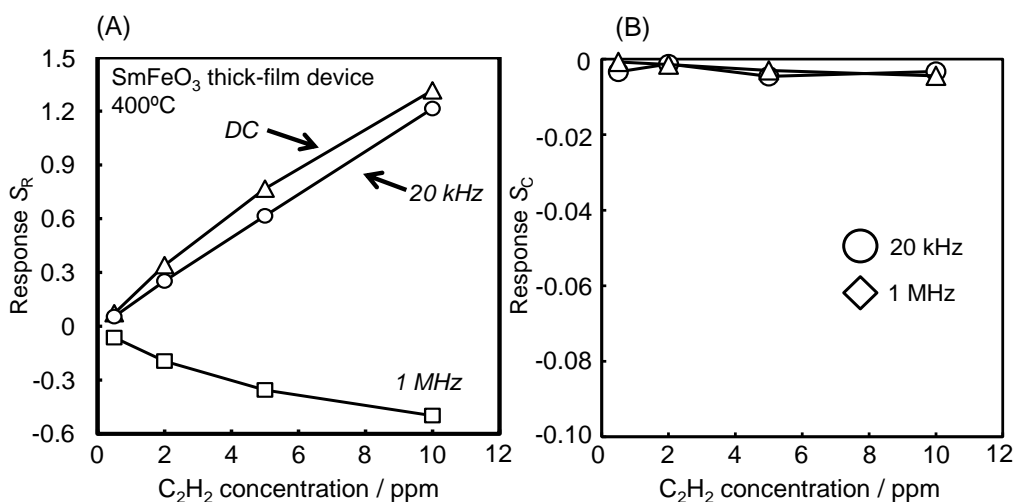


Fig. 3-4-18. Frequency action for the obtained sensor response at 0 Hz (DC), 20 kHz and 1 MHz for response curves of the SmFeO<sub>3</sub> device to 0.5-10ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 400°C in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm.

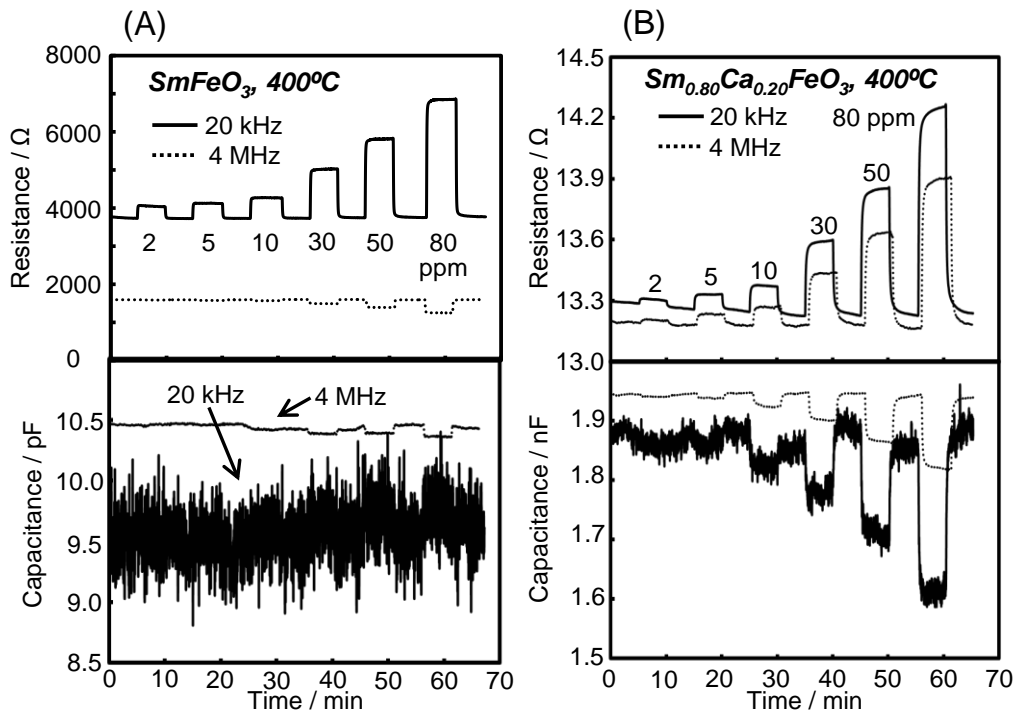


Fig. 3-4-19. Response curves of (A) the  $\text{SmFeO}_3$  and (B) the  $\text{Sm}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{FeO}_3$  devices to various  $\text{C}_2\text{H}_2$  concentrations at  $400^\circ\text{C}$  in  $P_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$ .

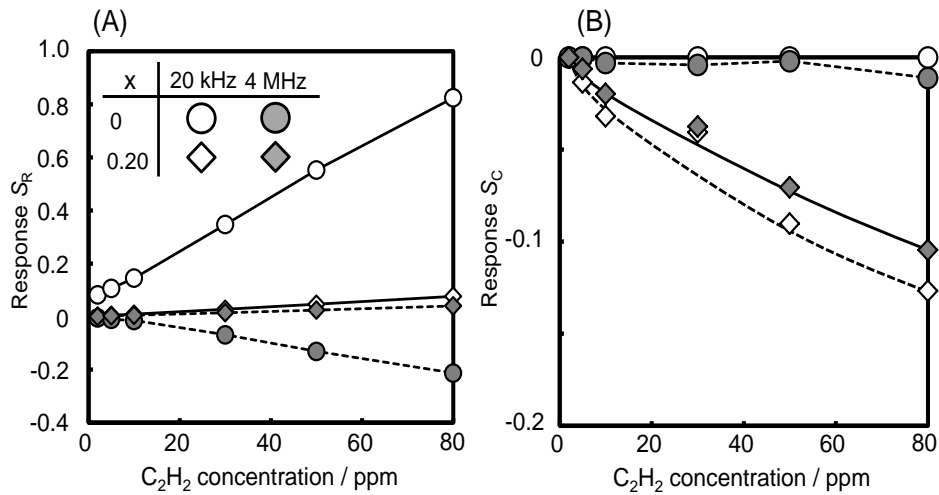


Fig. 3-4-20. Responses of the  $\text{SmFeO}_3$  and  $\text{Sm}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{FeO}_3$  devices to various  $\text{C}_2\text{H}_2$  concentrations at  $400^\circ\text{C}$  and at 20 kHz and 4 MHz: (A)  $S_R$  and (B)  $S_C$ .

Fig. 3-4-21 に、 $\text{Ca}^{2+}$ の部分置換量とセンサ応答性の関係性を検討するため、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50$ ) 厚膜型素子の air 雰囲気と 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  におけるインピーダンスについて示した。air 雰囲気におけるインピーダンス値と 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  に切り替えたことによるインピーダンス変化量との間には相関性があり、前者が減少することで後者も減少した。

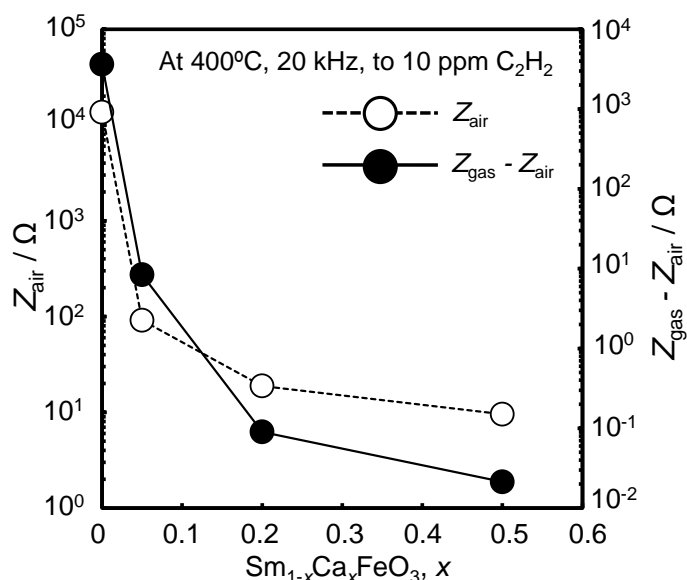


Fig. 3-4-21. Impedance in air and the amount of impedance change between air and 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50$ ) thick-films at 400°C and at 20 kHz.

ここで、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 0.50, 1.0$ )粉末の表面化学状態を評価した結果を Fig. 3-4-22 に示した。ペロブスカイト型酸化物  $\text{ABO}_3$  において B サイトは、 $\text{BO}_6$  八面体を形成しているので化学的な特性を担うことで知られている。本研究の場合、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  では鉄 Fe の酸化数と酸素 O の状態を評価した。Fe は多くの酸化数を有する多価数元素であり、酸化数と Fe  $2p_{3/2}$  の結合エネルギーは次のようになる<sup>[12,19]</sup> ;  $\text{Fe}^{2+}$  (B.E. = 709.6-709.9 eV)、 $\text{Fe}^{3+}$  (B.E. = 710.5-711.0 eV)、 $\text{Fe}^{4+}$  (B.E. = 712-714 eV)。 $\text{Ca}^{2+}$ 置換量の増加( $x = 0 \sim 0.50$ )に伴って、Fe  $2p_{1/2}$  および  $2p_{3/2}$  スペクトルは高エネルギー側にシフトし、O 1s スペクトルでは格子酸素  $\text{O}_{\text{lattice}}$  に対して吸着酸素  $\text{O}_{\text{ads}}$  が増加した。これより、 $\text{Ca}^{2+}$ の置換量に伴い、電気的中性条件により結晶内で  $\text{Fe}^{4+}$ が生成して酸素欠損が生じ、表面に欠損サイトが出現したことで吸着酸素量が増大したと考えられる<sup>[17]</sup>。したがって、この吸着酸素により  $\text{C}_2\text{H}_2$  とのセンサ反応がより効率的に進行して、導電率の変化が大きくなることを期待したが、そのような結果は得られなかった。また、 $x = 1.0$  ではブラウンミレライト構造であるため、全く異なるスペクトルを示した。

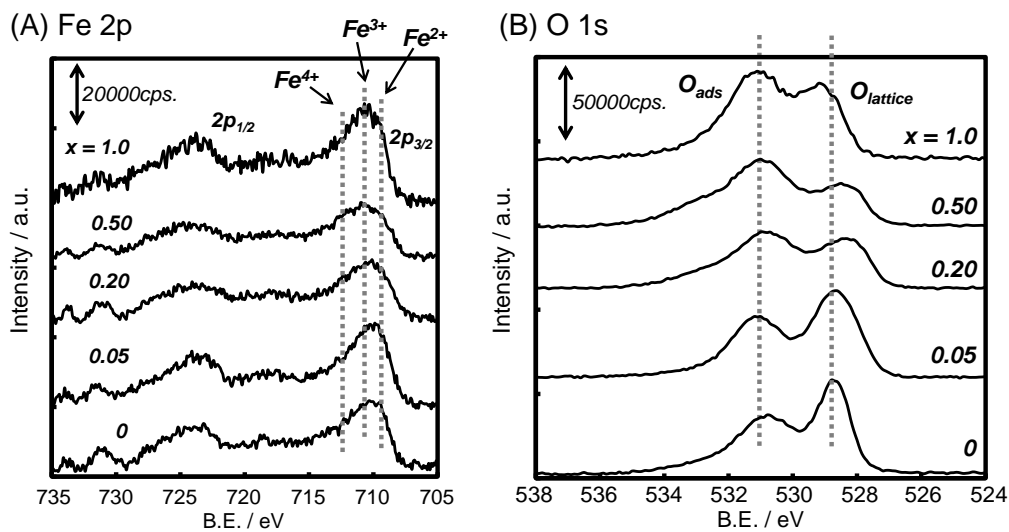


Fig. 3-4-22. XPS spectra of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.20, 0.50, 1.0$ ) powders; (A) Fe 2p and (B) O 1s.

Fig. 3-4-23 には、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20$ ) 厚膜型素子のガス選択性について評価したグラフを示した。測定条件は、測定温度  $400^\circ\text{C}$ 、測定周波数  $20\text{ kHz}$  および酸素分圧  $0.21\text{ atm}$  一定であり、測定対象ガスは、 $80\text{ ppm C}_2\text{H}_2$ 、 $80\text{ ppm C}_2\text{H}_4$ 、 $500\text{ ppm CO}_2$  および  $500\text{ ppm CO}$  である。これより、 $\text{SmFeO}_3$  素子は  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対して優れた検知能を有していることがわかり、応答感度の順序は、 $\text{C}_2\text{H}_4 < \text{CO}_2 < \text{CO} < \text{C}_2\text{H}_2$  であった。 $x = 0.05$  では抵抗成分の応答感度が急激に減少した一方で、容量成分における応答性を示し、この場合も  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対する応答感度が最も良好であった。 $x = 0.20$  でも同様の傾向を示したが、 $x = 0.05$  と比較して容量成分における  $\text{C}_2\text{H}_2$  応答感度が増大した。

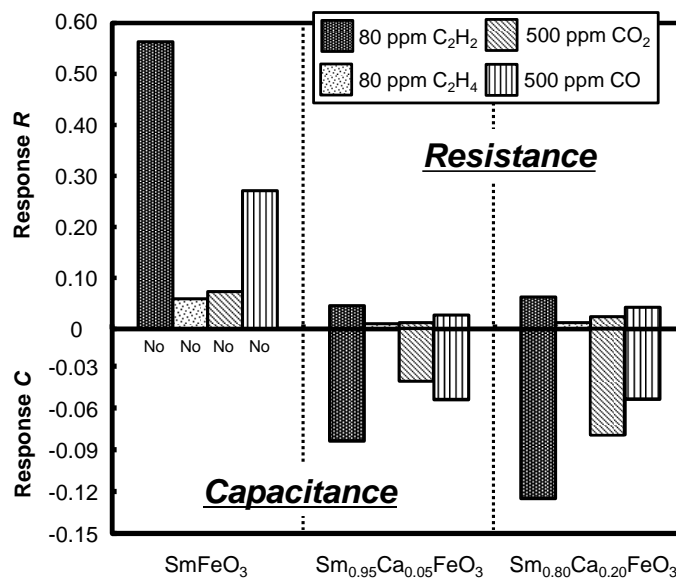
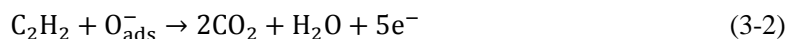


Fig. 3-4-23. Selectivities of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20$ ) devices to various sample gases at  $400^\circ\text{C}$  at  $20\text{ kHz}$ .

以上のことより、 $C_2H_2$  に対する応答メカニズムを考察すると、まず  $C_2H_2$  は 2. 4 節に示したプロセスによって酸化物表面に存在する吸着サイト（この場合は  $Fe^{3+}$ ）に化学吸着し、隣接して負電荷吸着している吸着酸素と、例えば以下のような酸化反応を起こすことで、吸着酸素から p 型半導体である  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  結晶内に電子  $e^-$  が放出され、キャリアである正孔  $h^+$  が消滅し、導電性が減少することと考えられる (式(3-2))。



$Ca^{2+}$  が  $Sm^{3+}$  サイトに部分置換されると、電気的中性条件から酸素欠損が生成し、Fig. 3-4-21 に示したように吸着酸素量の増大につながる。ただ、これはペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の B サイトの電荷に大きく影響するようなファクターは生じないと考えられ、すなわち  $BO_6$  八面体の B-O 結合強度に作用しなかったため、ガス選択性の順序に変化が見られなかったと推測される。

最後に、検討した素子のうち最も良好な応答性を示した  $SmFeO_3$  厚膜素子に対して、0.5-10ppm $C_2H_2$  に対する繰り返し測定を行い、回復挙動ならびに応答再現性を評価した。この測定は、ベースガス air から  $C_2H_2$  の濃度を 0.5 ppm から 10 ppm で連続して上昇させ、その後、ベースガス air に切り替えるというサイクルを 5 回繰り返し、その結果を Fig. 3-4-24 に示した。試験開始時の air に対する抵抗値は非常に安定しており、その後の 0.5 ppm  $C_2H_2$  にも  $SmFeO_3$  素子は良好に応答した。10 ppm  $C_2H_2$  後に air に切り替えた際、ベースラインは 1st の値まで回復しなかった。この現象は 2nd 以降も現れた。最終的に処理した熱処理温度としては  $850^\circ C$  なので、作動温度による劣化作用とは考えにくい。厚膜型素子は検知材料が多孔質形態であることから、材料内部でセンサ反応後に生成したガス(上記した反応式では  $CO_2$  や  $H_2O$ ) が拡散により脱離することができずに、二次的な応答を示したことが原因の一つとして考えられる。また、 $SmFeO_3$  厚膜表面に高い反応性の  $C_2H_2$  が吸着ないし反応したことで表面が部分的に還元された結果、正孔キャリア濃度が減少した結果とも考えられる。測定終了後に  $500^\circ C$  に昇温後  $400^\circ C$  に戻す(heat cycle)と、元の  $45k\Omega$  付近に回復したため、前者による現象が優勢である。しかしながら、応答感度を濃度に対してプロットした Fig. 3-4-25 からは、応答感度の減少は見られなかった。このことから、ヒートサイクル処理によりに内部に残留した生成ガスを脱離させることで、ベースラインは初期時の値に回復させることが可能であると考えられる。

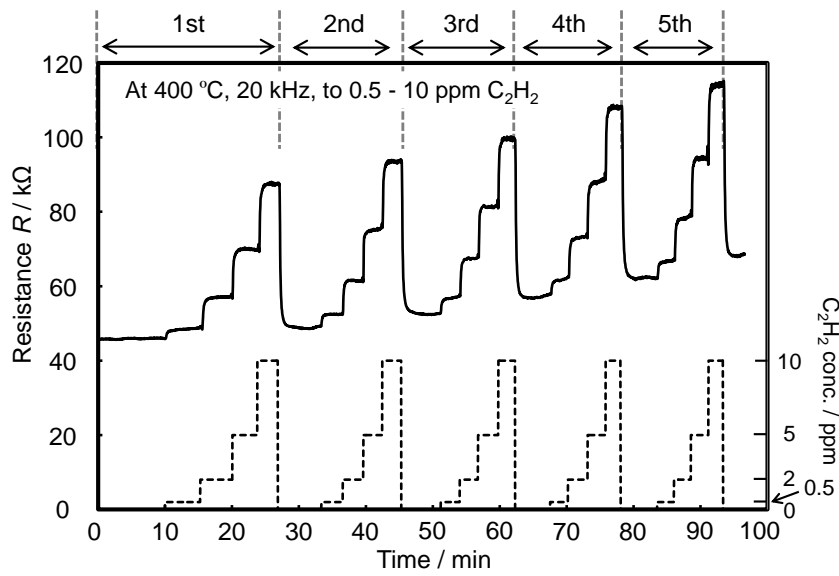


Fig. 3-4-24. Cyclic test of the  $\text{SmFeO}_3$  device to 0.5–10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 400°C and at 20 kHz.

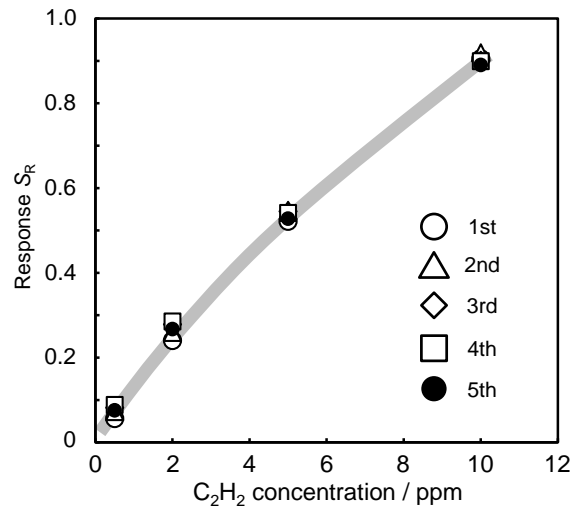


Fig. 3-4-25. Concentration dependency of cyclic test for the  $\text{SmFeO}_3$  device to 0.5 - 10 ppm.

### 3. 5 まとめ

まず、ペロブスカイト型酸化物  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$ ) 粉末を高分子前駆体法により焼成温度  $750^\circ\text{C}$  で合成し、スクリーン印刷を施すことで厚膜型素子を作製した。作製した  $\text{LnFeO}_3$  厚膜型素子の中でも、 $\text{PrFeO}_3$  および  $\text{SmFeO}_3$  膜は  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対して特に高い応答感度を示し、ベースラインが安定する測定温度  $300\sim 400^\circ\text{C}$  では ppb レベルの低濃度領域での検知の可能性を示唆した。これらの粉末のキャラクタリゼーションを踏まえて考察した結果、BET 値には大きな差がなかったが、XPS による表面分析では、Fe 2p のピーク強度が著しく強いことが分かった。 $\text{C}_2\text{H}_2$  の有する三重結合の  $\pi$  電子が、ルイス酸として機能する Fe サイトに作用して吸着することで、その後の  $\text{C}_2\text{H}_2$  の酸化反応が進行し、高いセンシング特性を見出したものと考えられる。

上記ではペロブスカイト型酸化物の、炭化水素ガスに対するセンサ材料の有用性について述べたが、その高い抵抗率に伴って作動温度を高くしなければならないことが問題として挙げられる。そこで、 $\text{Sm}^{3+}$  サイトに  $\text{Ca}^{2+}$  を部分置換することにより酸素欠損を生成させて酸素イオンによって導電性を向上させ、この問題にアプローチした。 $\text{Ca}^{2+}$  部分置換を施したことで、材料の有する導電性は改善したが、吸着酸素が高活性化する温度まで測定温度を上昇させると、表面吸着種の吸脱着や交流周波数の影響により材料のインピーダンスの安定性が失われる課題が見出された。置換量の検討を行ったところ、 $\text{Sm}^{3+}:\text{Ca}^{2+} = 0.95:0.05$  の比率で作製した膜が、検知材料として安定性かつ応答感度の観点より最も良好に機能したが、 $\text{Ca}^{2+}$  を置換することで交流電圧の印加条件においてインピーダンスの安定性が失われるという結果に至った。

## 参考文献

- [1] Y. Hosoya, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, "Ozone detection in air using SmFeO<sub>3</sub> gas sensor", *Sens. Actuators B* **108** (2005) 198-201.
- [2] Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka, "O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> sensing properties of SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides", *Sens. Actuators B* **122** (2007) 315-320.
- [3] L.-B. Kong, Y.-S. Shen, "Gas-sensing property and mechanism of Ca<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics", *Sens. Actuators B* **30** (1996) 217-221.
- [4] L. Chen, J. Hu, S. Fang, Z. Han, M. Zhao, Z. Wu, X. Liu, H. Qin, "Ethanol-sensing properties of SmFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides", *Sens. Actuators B* **139** (2009) 407-410.
- [5] T. Tasaki, S. Takase, Y. Shimizu, "Impedancemetric acetylene gas sensing properties of Sm-Fe-based perovskite-type oxide-based thick-film device", *Sens. Actuators B* (2012). *IN PRESS*
- [6] U. Choppali, E. Kougiannos, S.P. Mohanty, B.P. Gorman, "Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 2351-2357.
- [7] M. Siemons, U. Simon, "High throughput screening of the propylene and ethanol sensing properties of rare-earth orthoferrites and orthochromites", *Sens. Actuators B* **126** (2007) 181-186.
- [8] S. Luo, G. Fu, H. Chen, Z. Liu, Q. Hong, "Gas-sensing properties and complex impedance analysis of Ce-added WO<sub>3</sub> nanoparticles to VOC gases", *Solid-State Electronics* **51** (2007) 913-919.
- [9] T.S. Shafai, R.D. Gould, "Alternating current measurements of thermally evaporated triclinic lead phthalocyanine thin films", *Thin Solid Films* **516** (2007) 383-387.
- [10] G. Hagen, A. Dubbe, G. Fischerauer, R. Moos, "Thick-film impedance based hydrocarbon detection based on chromium(III) oxide/zeolite interfaces", *Sens. Actuators, B* **118** (2006) 73-77.
- [11] Y. Sadaoka, "Gas sensor based Semi-conductive Metal Oxides for Environmental Monitoring", *Materials Integration* **21** [5] (2008) 2-7.
- [12] S.M. Bukhari, J.B. Giorgi, "Cobalt Doped Sm<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>FeO<sub>3-δ</sub> for Detection of Reducing Gases", *J. Electrochem. Soc.* **158** [6] (2011) 159-164.
- [13] N. Bârsan, U. Weimar, "Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity", *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) R813-R839.
- [14] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi, "IR studies on the activation of C-H hydrocarbon bonds on oxidation catalysts", *Catalysis Today* **49** (1999) 453-465.
- [15] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, "Cu- and Pd-substituted nanoscale Fe-based perovskites for selective catalytic reduction of NO by propene", *J. Catal.* **237** (2006) 368-380.
- [16] 板垣昌幸著, "電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析" 丸善株式会社 (2008) p70-73
- [17] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, "Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides", *Chemistry Letters* **13** (1984) 893-896.



- [18] D. Chen, X. Hou, H. Wen, Y. Wang, H. Wang, X. Li, R. Zhang, H. Lu, H. Xu, S. Guan, J. Sun, L. Gao, "The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin WO<sub>3</sub> nanoplates", *Nanotechnology* **21** (2010) 035501.
- [19] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bombem, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation (1992).

# 第4章

金属触媒の表面担持による  
センシング特性への増感効果

## 第4章 金属触媒の表面担持によるセンシング特性への増感効果

### 4.1 概要

金属粒子を酸化物や窒化物表面に担持することで高機能化を図った研究開発は、分野を問わず多数報告されている<sup>[1-3]</sup>。たとえば、ペロブスカイト型  $ABO_3$  に貴金属を化学的操作により部分置換したインテリジェント触媒  $AB_{1-x}M_xO_3$  ( $M = \text{metal, Pd, Au, Ag, Rh}$ )が自動車排ガス触媒として実用化に至っている。しかしこの触媒は、作動温度  $800^\circ\text{C}$ 、還元雰囲気という厳しい条件でなければ酸化触媒機能を発揮しないため、使用環境がかなり限定されてしまうなどの課題がある。本研究のような半導体型ガスセンサのセンサ材料となる酸化物粉末の表面に金属粒子を担持させることで、ガス分子に対する反応を活性化させて増感効果を狙う場合、その担持させる金属や担持量、担持場所などの点を考慮しなければ、増感効果を得ることは出来ない。なぜなら、センサ材料の活性化によってガス分子が材料内部まで拡散することができずに表面部で反応を起こしてしまい、導電変化を電極で捉えることができなくなるためである<sup>[3,4]</sup>。さらには、金属触媒とガス分子との電子状態を観点とした相互作用についても検討しなければならない。したがって、金属を触媒として用いる際には改善される点もあれば考慮すべき点もある。

本章では、金属触媒 Ag ナノ粒子を、酸化物表面に分散・担持させることでセンシング特性を向上させようと試みた。同時に、Ag を  $\text{SmFeO}_3$  に対して微量の  $\text{Ag}^+$  を部分置換させる試みも行った。本テーマでは  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対するセンサ材料の開発を行っているが、Ag は  $\text{C}_2\text{H}_4$  完全酸化に対する触媒活性が優れていることが知られている<sup>[5]</sup>。本研究では、ガス分子として反応性のより富んだ  $\text{C}_2\text{H}_2$  では優れた触媒になると期待した。

## 4. 2 実験方法

### Ag doped SmFeO<sub>3</sub> 粉末

Ag を担持処理した SmFeO<sub>3</sub> 粉末は金属硝酸塩を出発原料とした高分子前駆体法により 3 種類のサンプルを合成した；①Ag-SmFeO<sub>3</sub>、②Sm<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>、③SmFe<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>O<sub>3</sub>。以下、これらのサンプルを AB 系、A 系および B 系とした。このようなサンプルを作製することで、金属触媒の担持法がセンシング特性に与える影響についても議論した。

Fig. 4-2-1 には、Ag を担持処理した SmFeO<sub>3</sub> 粉末の合成フローを示した。まず、金属硝酸塩(*a* or *a-b* mol)と EG を出発原料として、配位剤 AcAc を総金属イオンの *4a* mol および PVP K-90 を総試薬量の 3.75wt% を添加することで SmFe 系前駆体溶液を調製した(1 液)。これとは別に、*b* (= 0.1, 0.05, 0.01) mol の硝酸銀と高分子剤 PVP K-15 を EG に完全に溶解させた(2 液)。そして 1 液に対して 2 液をゆっくりと滴下し、120°C 蒸発乾固後、300°C で仮焼した。得られた仮焼体は大気雰囲気において 750°C 2h 焼成を行い、Ag を担持した SmFeO<sub>3</sub> 粉末を合成した。

### Pd doped SmFeO<sub>3</sub> 粉末

Pd-SmFeO<sub>3</sub> 粉末は、Fig. 4-2-2 の合成フローに示したように、調整した Pd 錯体溶液に、予め合成した SmFeO<sub>3</sub> 粉末を投入して乾燥させることで作製した。

SmFeO<sub>3</sub> 粉末は第 3 章と同様に、金属硝酸塩(Sm:Fe = *a* mol : *a* mol)を出発原料とした高分子前駆体を経由して焼成温度 750°C で合成した。また、Pd 錯体溶液は、*5a*/100 mol PdCl<sub>2</sub> と大過剰 KCl を 50 ml 精製水中で攪拌し溶解させることで、橙色を呈した PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> の透明溶液を作製した。この溶液に合成した SmFeO<sub>3</sub> 粉末を直接添加し、1 時間激しく攪拌した。その後、攪拌しながら蒸発乾固を行い、200°C で熱処理を行うことで残留塩素を除いた。さらに、残留 KCl を水洗浄により取り除き、乾燥させることで粒子表面に Pd 粒子を担持させた Pd doped SmFeO<sub>3</sub> 粉末を合成した。

上記で得られた酸化物粉末は、XRD、BET、SEM、EDX および TEM によりキャラクタリゼーションを行った。また、厚膜形成するため、PVP K-90 と  $\alpha$ -テレピノールの重量比 1:9 による高分子溶液に酸化物粉末を添加することでペーストを作製した。そして、くし型金電極付きアルミナ基板(10 mm × 5 mm × 1 mm) 上に厚さ 20  $\mu$ m 程度にスクリーンプリントを行い、850°C で焼き付けることで厚膜型素子を作製した。そして、Au リード( $\phi = 0.3$  mm)を接着後、応答特性を評価するために反応管に挿入したセンサ素子は、第 3 章と同様の条件下で測定を行った。すなわち、測定温度に昇温後、0.5 V の交流電圧を印加し、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 79/21 vol% で調整したベースガスと、酸素分圧 0.21 atm 一定下で測定濃度に N<sub>2</sub> 希釈した測定ガスを切り替えることで変化する電気的特性を LCR メータで読み取った。また、測定周波数は、各条件におけるセンサ素子のナイキストプロットから決定した。

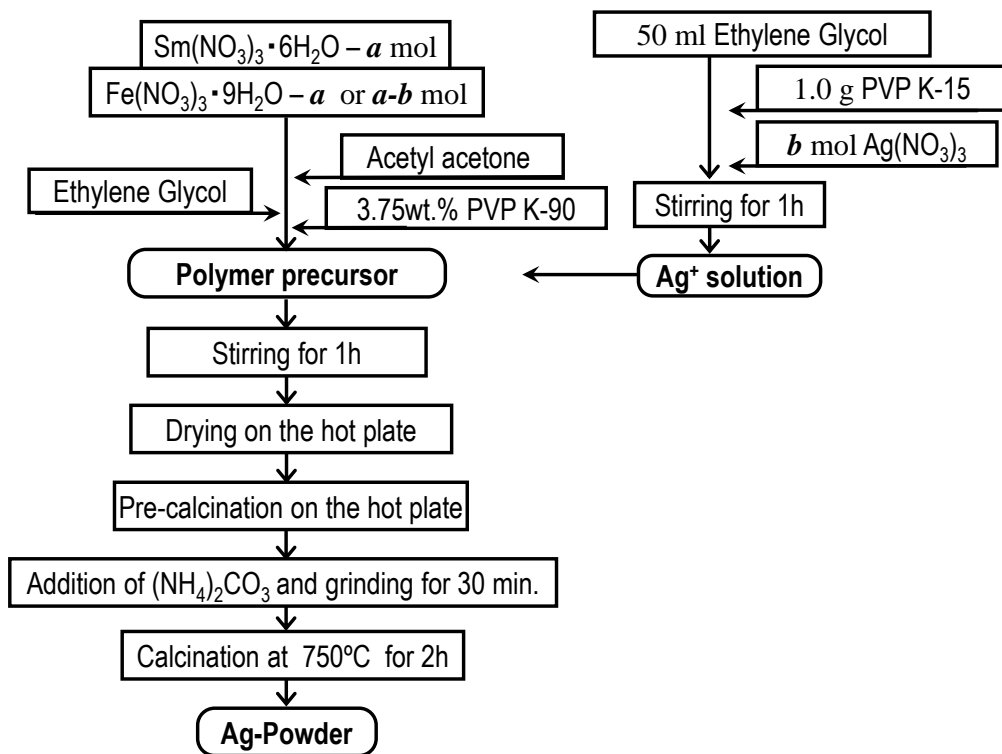


Fig. 4-2-1. Synthesis flowchart of Ag doped SmFeO<sub>3</sub> powder by a polymer precursor method.

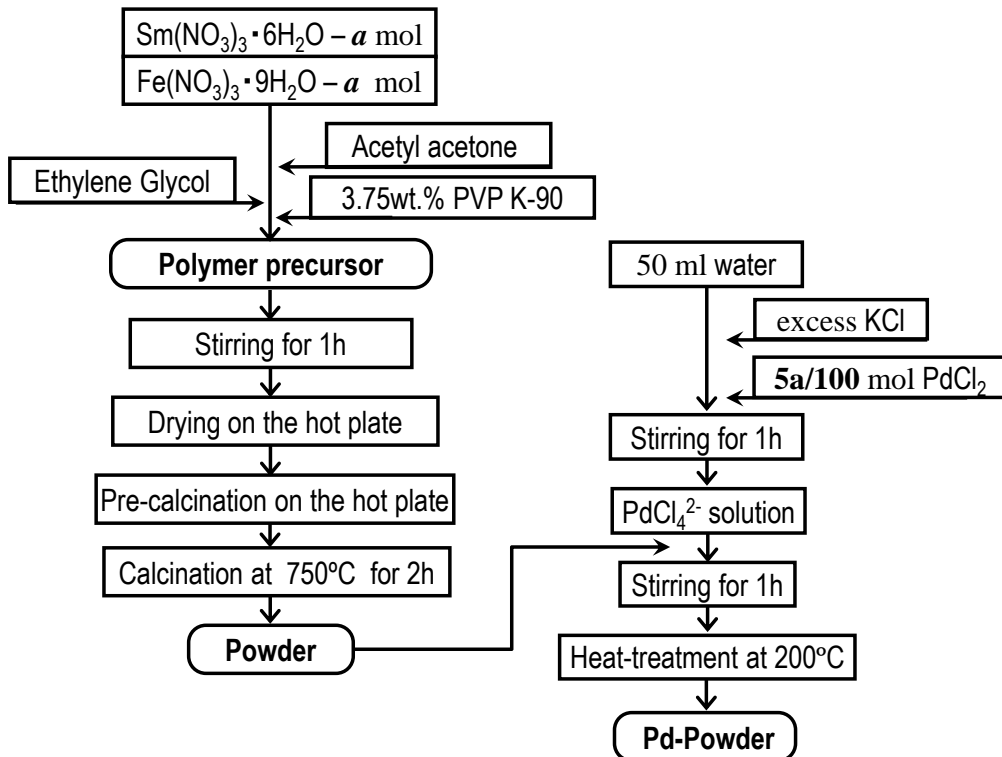


Fig. 4-2-2. Synthesis flowchart of Pd doped SmFeO<sub>3</sub> powder by a polymer precursor method.

### 4. 3 金属触媒を担持した SmFeO<sub>3</sub> 粉末のキャラクタリゼーション

高分子前駆体法により合成した Ag-doped SmFeO<sub>3</sub> 粉末の X 線回折結果を Fig. 4-3-1 に示した。Fig の最下部には比較として同様に合成した SmFeO<sub>3</sub> 粉末の X 線回折パターンも載せた(Fig. 4-3-1 (f)の Pure-SmFeO<sub>3</sub>)。まず全体的に評価すると、Ag を担持した SmFeO<sub>3</sub> は Pure-SmFeO<sub>3</sub> と比較して Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が不純物として多く生成した。化学量論比を制御せずに Ag を担持した Fig. 4-3-1 (a)-(c)では、同位相角に不純物を観測した。化学量論比を制御した場合、Fig. 4-3-1 (d)では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を不純物として観測し、Fig. 4-3-1 (e)では不純物ピークが最も少なかった。したがって、化学量論比を制御して Ag 担持操作を施した 1A の場合、Ag<sub>2</sub>O ないし AgO が不純物として表面に析出し、さらに過剰な Fe が不純物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として生成したと推測することができる。また、極表面的に Ag<sup>+</sup>が Fe<sup>3+</sup>サイトへ部分置換が行われ、さらに Sm<sup>3+</sup>として存在する Sm との電気的中性条件を維持するために、余剰な Fe が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として生成したと考えることもできる。ただ、X 線回折はバルク評価の手段であり、担持した Ag が酸化物として粒子表面に析出していた際には、微量であるため観測できる可能性は極めて低い。

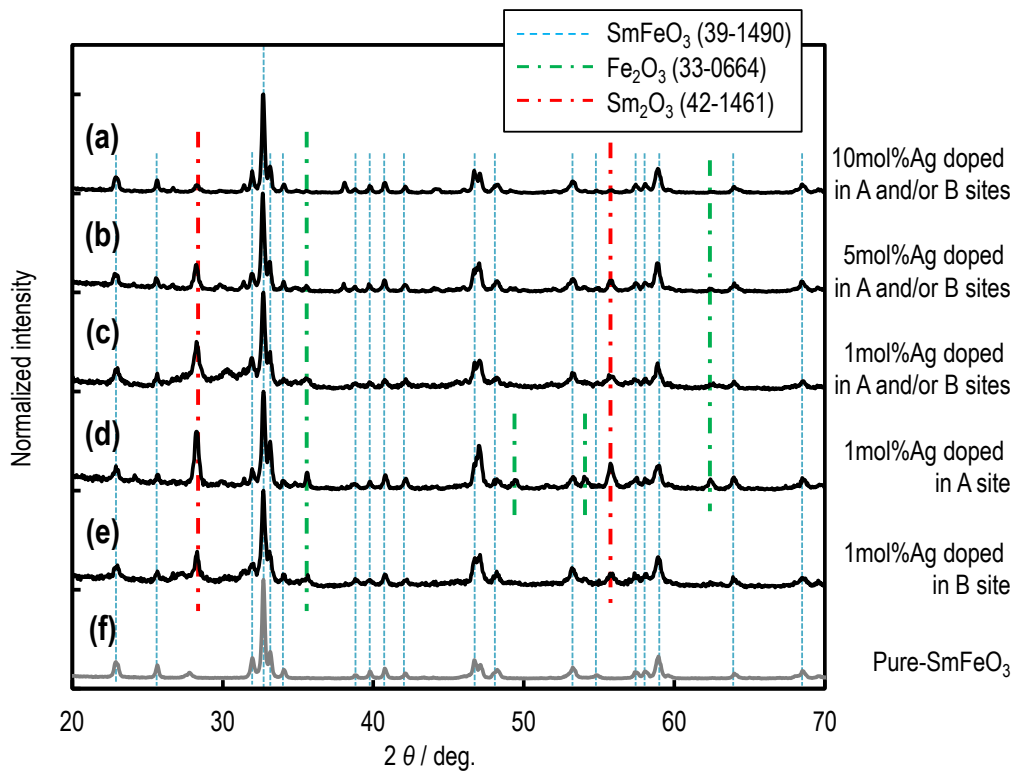


Fig. 4-3-1. XRD patterns of Ag-doped SmFeO<sub>3</sub> powders sintered at 750°C in air.

Fig. 4-3-2 (a)-(d) には、Fig. 4-3-1 (c)-(f) のサンプル、すなわち化学量論比を制御した 1A および 1B、制御していない 1AB および Pure-SmFeO<sub>3</sub> の XPS 測定の結果を示した（以下、1mol%Ag doped in A and/or B site、1mol%Ag doped in A site および 1mol%Ag doped in B site をそれぞれ、1AB、1A および 1B と略記する）。各元素の結合エネルギー-B.E.の評価は、Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Published by Perkin-Elmer Corporation)<sup>[6]</sup>、および各種文献により行った。Fig. 4-3-2 (a) に示した Sm 3d は、3d<sub>5/2</sub> スペクトルが Sm<sup>3+</sup>と推測される 1082.6 eV を頂点としたシャープなスペクトルを観測した。また、Fe 2p では Pure-SmFeO<sub>3</sub> の 2p<sub>3/2</sub> スペクトルのピーク値が 709.9 eV、Ag を担持した SmFeO<sub>3</sub> では 710.8 eV であり、後者は前者と比較して高エネルギー側にシフトし、かつわずかにブロードになった。このことから、Ag を担持したことで Fe<sup>2+</sup> (709.6-709.9 eV)<sup>[7]</sup> および Fe<sup>3+</sup> (710.5-711.0 eV)<sup>[7]</sup> で構成される Fe 2p<sub>3/2</sub> スペクトルに、Fe<sup>4+</sup> (712-714 eV)<sup>[7]</sup> もわずかに形成されたと考えられる。また、Fig. 4-3-2 (d) に示した Ag 3d スペクトルでは、1AB および 1B では 367.5-367.6 eV であり、Ag<sup>+</sup> (367.5-368.0 eV)<sup>[6]</sup> と推測することができ、Ag が酸化物の極表面に Ag<sup>+</sup> として置換されていると考えられる。また、酸素 O 1s スペクトルを示した(c)からは、格子酸素 O<sub>lattice</sub> (528.8-529.3 eV) に対して、吸着酸素 O<sub>ads</sub> (530-535 eV) のスペクトルが特徴的であった。吸着酸素には、酸素イオン種(O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>)、ヒドロキシル基 OH (530.9-532.0 eV) および炭酸 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (531.0-531.4 eV) など多数の吸着形態が存在するため<sup>[8]</sup>、ブロードなピークになりやすい。1AB および 1B では O<sub>lattice</sub> に対して O<sub>ads</sub> の強度が大きく、ブロードなスペクトルとなっており、ピーク最大値の結合エネルギーが 531.2 eV であったことから CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ないし OH が吸着していると推測することができる。これは、上記の極表面的な Ag の Fe サイトへの置換効果により電気的中性の条件により酸素欠陥が生成されたため、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> や OH の吸着が容易になった結果と考えられる。

また、Fig. 4-3-3 (a)-(c) には得られた酸化物粉末の SEM 像および BET 値を示した。合成した全ての酸化物粉末で粒子の凝集が見られ、50 から 90nm の一次粒子から大きな二次粒子が形成されている様子が分かる。BET 値は 1AB および 1B では 12 から 13 m<sup>2</sup>/g を示した一方で、1A は 3 m<sup>2</sup>/g であり極端に低い値になった。

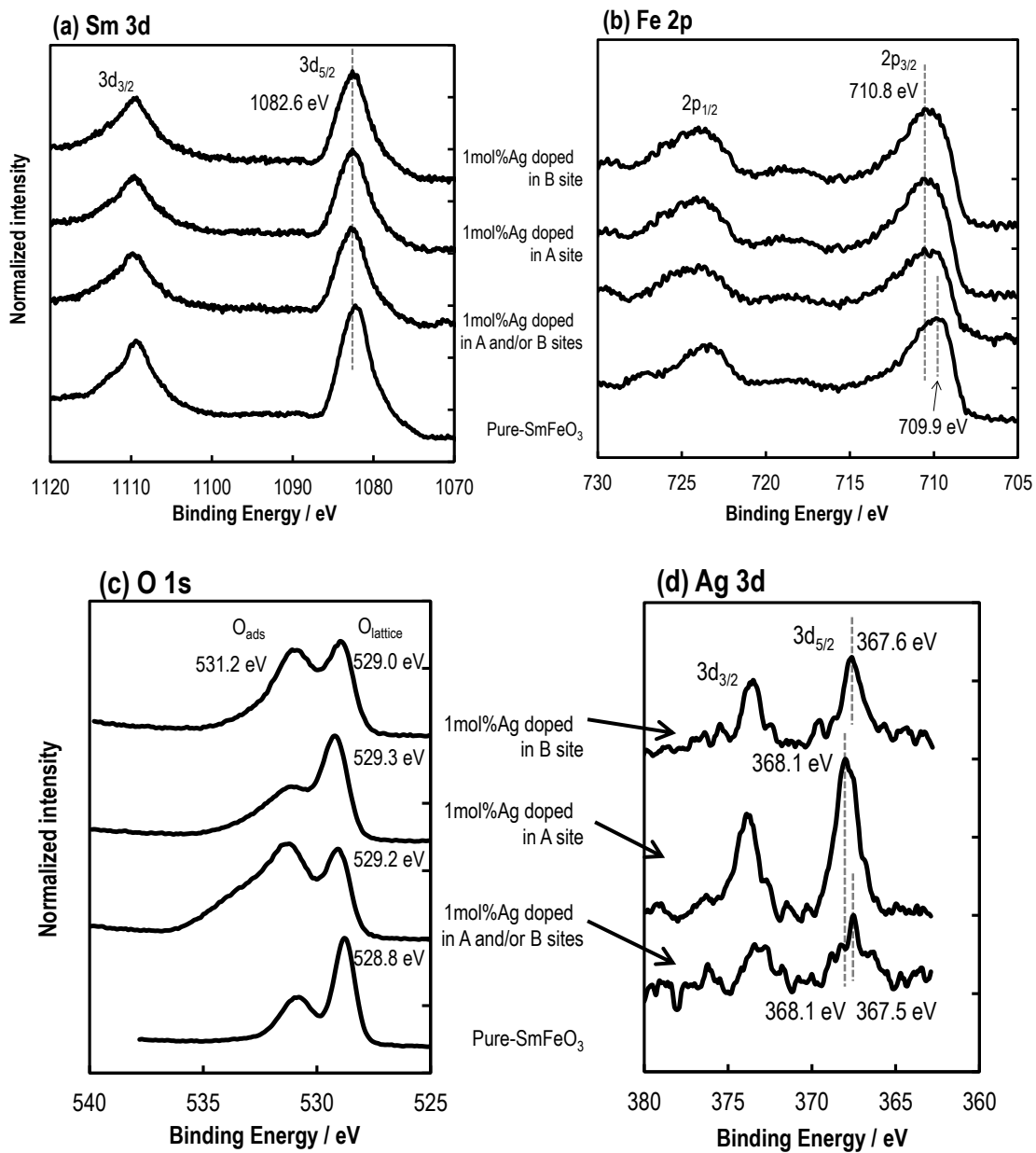
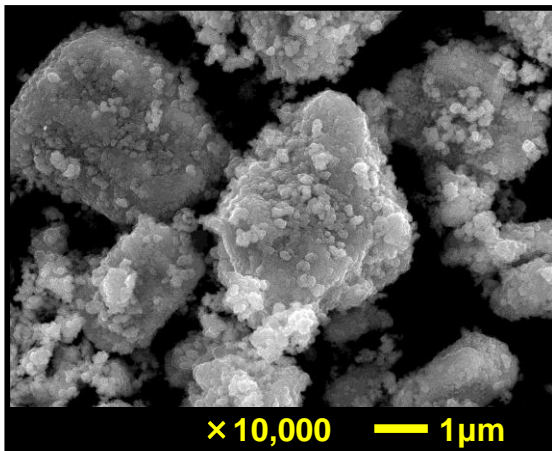


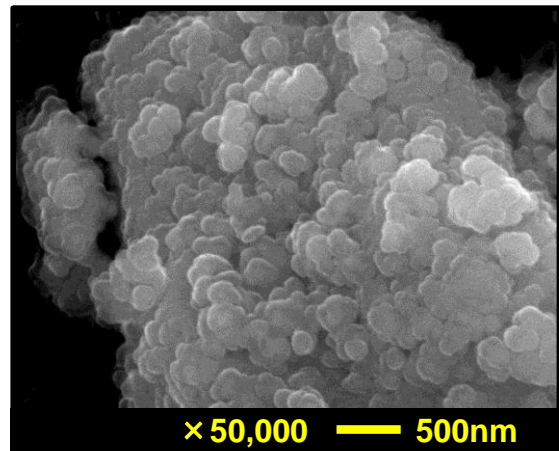
Fig. 4-3-2. XPS spectra of 1 mol% Ag-doped SmFeO<sub>3</sub> powders sintered at 750°C; (a) Sm 3d, (b) Fe 2p, (c) O 1s and (d) Ag 3d.



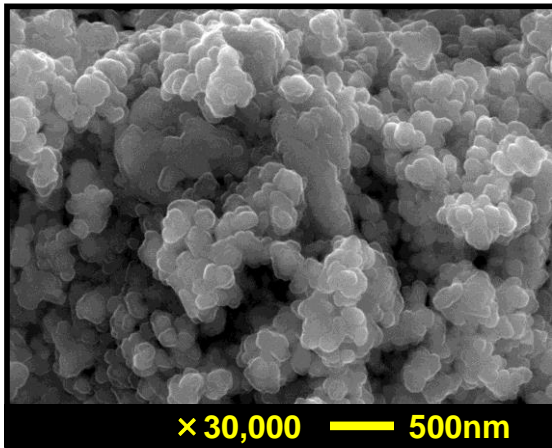
(a) 1mol% Ag doped in A and/or B site



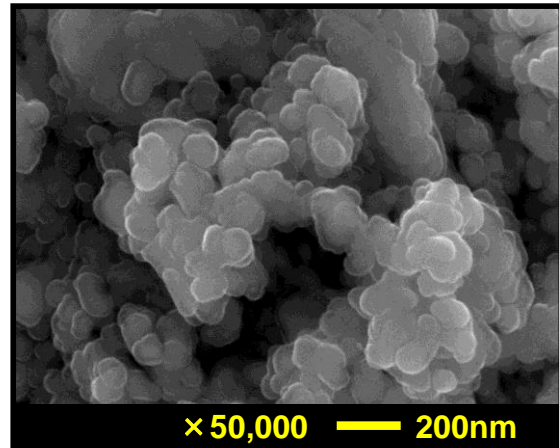
BET surface area: 12 m<sup>2</sup>/g



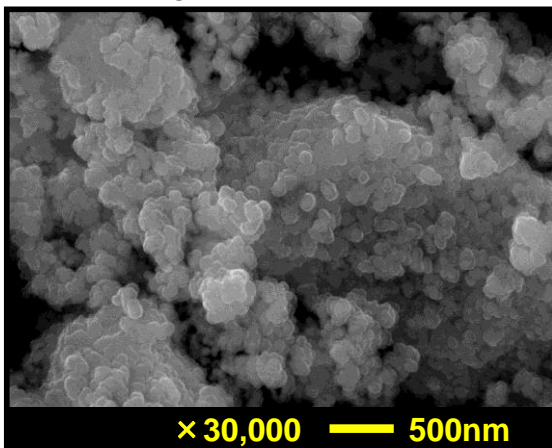
(b) 1mol% Ag doped in A site



BET surface area: 3 m<sup>2</sup>/g



(c) 1mol% Ag doped in B site



BET surface area: 13 m<sup>2</sup>/g

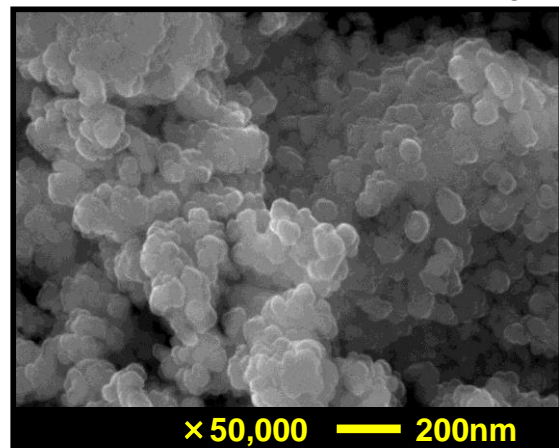


Fig. 4-3-3. XPS spectra of 1 mol% Ag-doped SmFeO<sub>3</sub> thick-film powders sintered at 750°C; (a)Sm 3d, (b) Fe 2p, (c) O 1s and (d) Ag 3d.

次に、Pd-doped  $\text{SmFeO}_3$  粉末のキャラクタリゼーションについて以下に述べる。まず、Fig. 4-3-4 に示した X 線回折より、Pd- $\text{SmFeO}_3$  粉末では、Pure- $\text{SmFeO}_3$  粉末の XRD パターンと比較すると、KCl と帰属される不純物を観測した。これは、 $\text{PdCl}_2$  を溶解させる際に電解質として用いた残留 KCl が析出したものである。また、Fig. 4-3-5 に示した SEM からは、比較として載せた担持処理をしていない Pure- $\text{SmFeO}_3$  粉末と粒子形態など大差なかった。さらに、Pd 粒子の酸化物表面における分散性を観察するため、Fig. 4-3-6 および 7 に示した EDX および TEM により評価した。EDX によれば、Sm や Fe などの構成金属と比較して Pd は全体的に微量存在していることが分かり、さらにその粒子サイズはおよそ 3-30 nm であることがわかった。

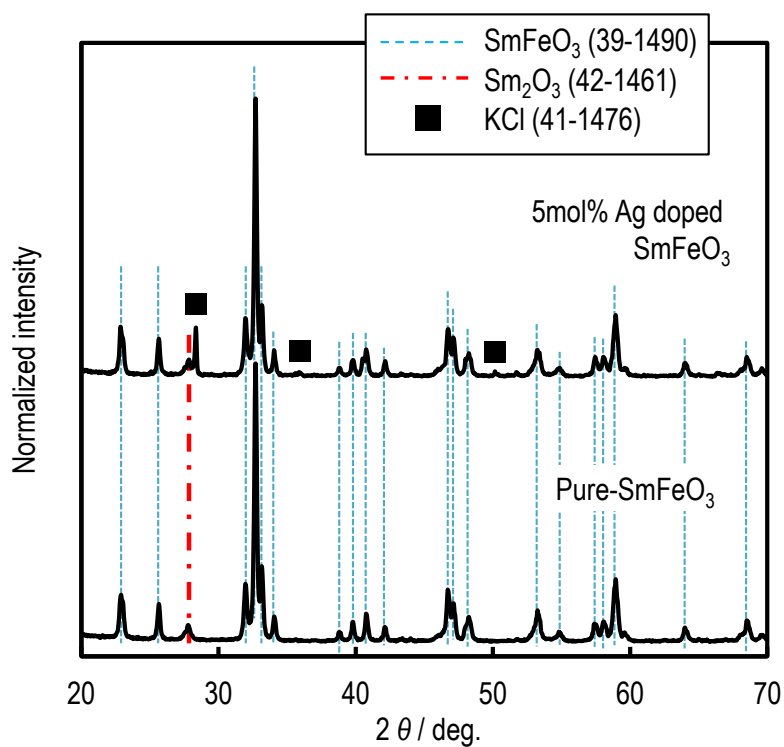


Fig. 4-3-4. XRD patterns of Pure- and 5 mol% Pd-doped  $\text{SmFeO}_3$  powders sintered at 750°C.

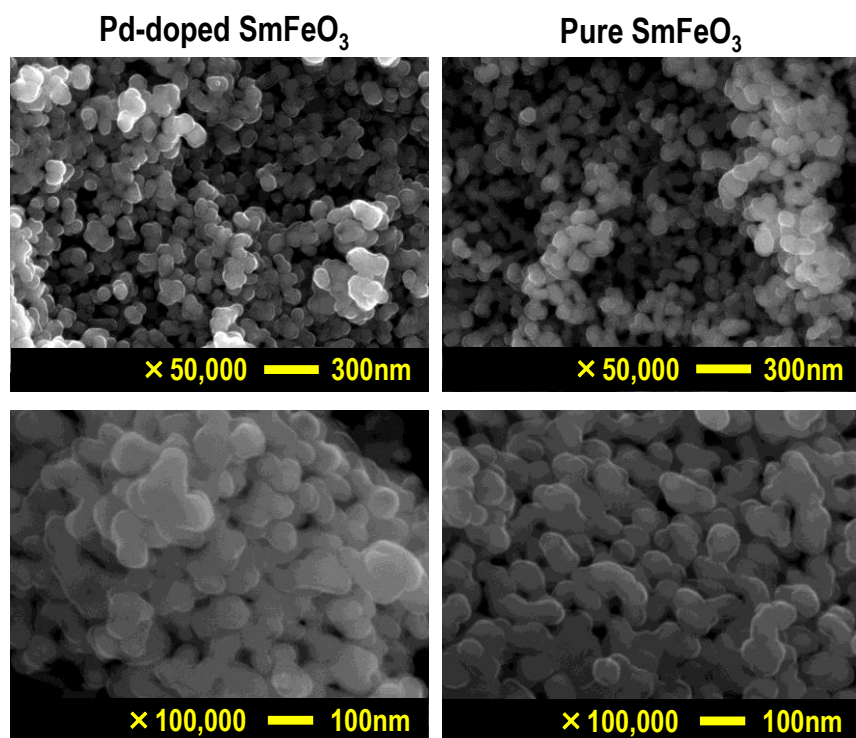


Fig. 4-3-5. SEM images of 5 mol% Pd-doped and pure SmFeO<sub>3</sub> powders sintered at 750°C in air.

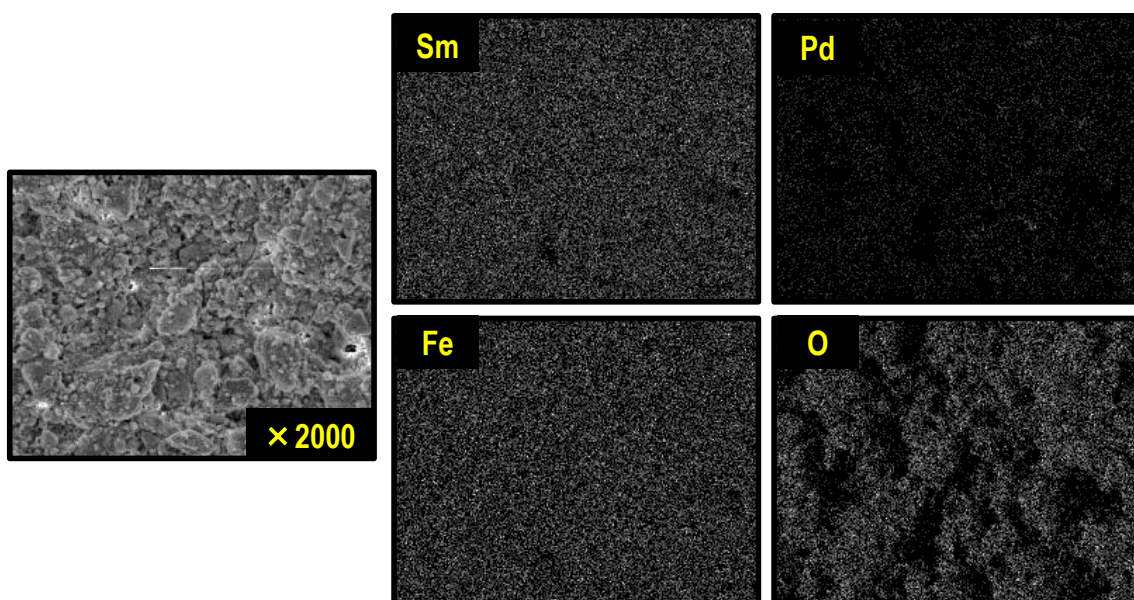


Fig. 4-3-6. Mapping images of 5 mol% doped SmFeO<sub>3</sub> powder.

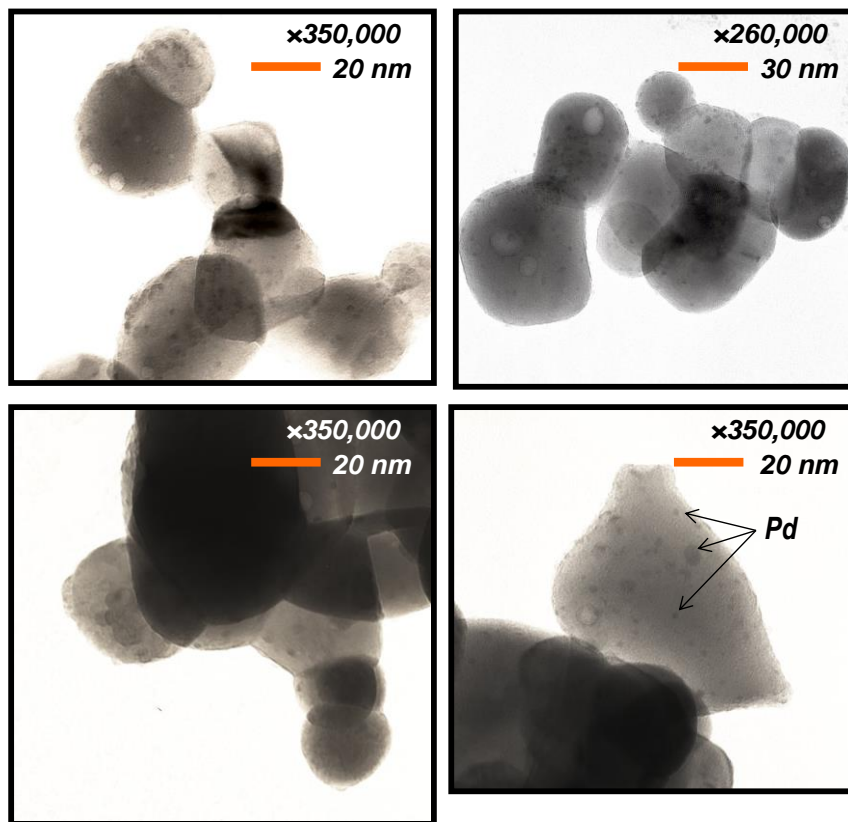


Fig. 4-3-7. TEM images of 5 mol% doped  $\text{SmFeO}_3$  powder.

#### 4. 4 金属触媒を担持した SmFeO<sub>3</sub>厚膜型素子のセンシング特性

Agの担持処理法により厚膜型素子の周波数特性への影響について調査したインピーダンスZのBodeプロットの結果をFig. 4-4-1に示した。なお、測定はair雰囲気で行った。処理法によって異なる周波数特性を示していることが分かり、特にサンプル1Aによる厚膜型素子が最も高いインピーダンスを示した。なお、低周波領域におけるZ値は1A > 1AB > 1Bの順序で小さくなった。そして、周波数の増加に伴って粒子界面成分からバルク成分への応答成分の切り替えとみられるZの減少を観測し、1Aではこの現象がより小さい周波数において現れた。これは、緩和時間 $\tau (= 1/f)$ が大きいことを示しており、粒子界面のポテンシャル障壁が大きいことを示唆している。Fig. 4-3-1で、1Aでは1ABや1Bと比較して不純物を多く観測しており、上記のBodeプロットと一致する結果となった。また、Fig. 4-4-2には、作製した各厚膜型素子のairから10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の切り替えに対する周波数特性を示しており、1ABおよび1Bでは測定雰囲気の切り替えによる変化が大きかった。測定雰囲気を切り替えたことによってZの減少がより低周波側で観測されるようになったことから、2. 5節において述べた応答メカニズムによりキャリア濃度が減少し、粒子界面におけるポテンシャル障壁が増加したとみられる。

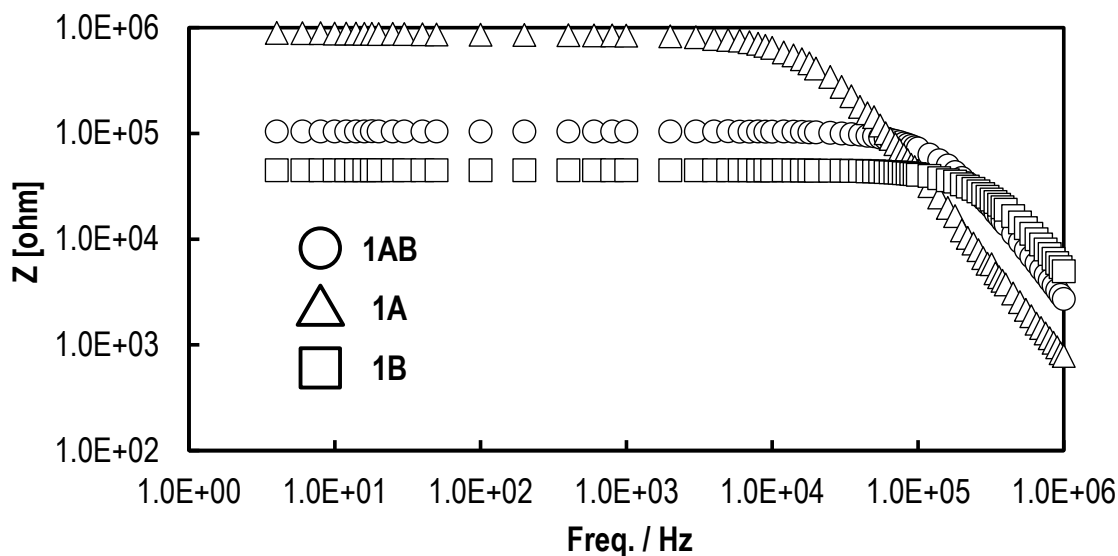


Fig. 4-4-1. Bode plots of 1 mol% Ag doped SmFeO<sub>3</sub> thick-film devices in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21atm at 300°C at the frequency range from 4Hz to 1MHz.

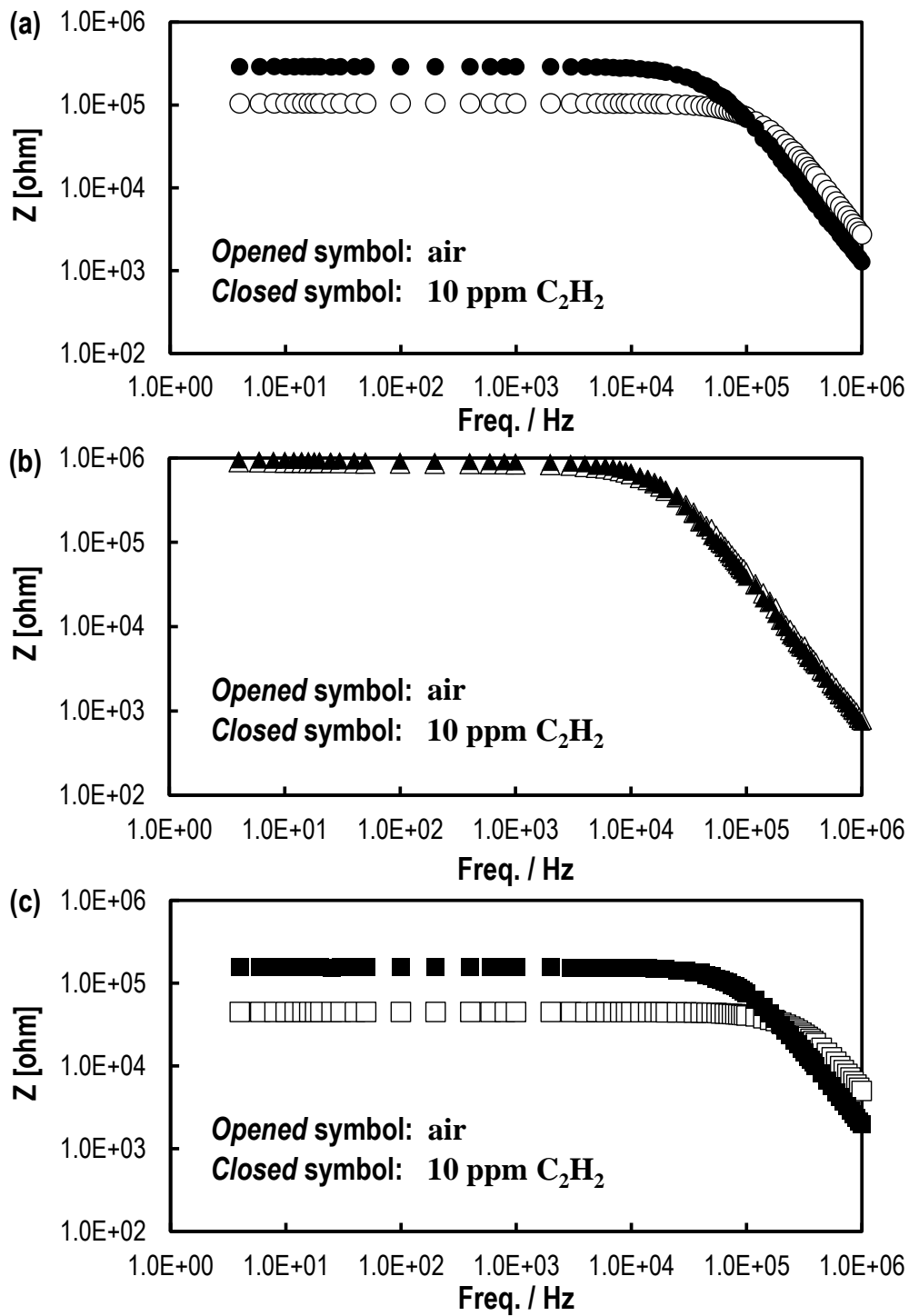


Fig. 4-4-2. Bode plots of 1 mol% Ag doped  $\text{SmFeO}_3$  thick-film devices to 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$  at  $300^\circ\text{C}$  at the frequency range from 4Hz to 1MHz; (a) 1AB, (b) 1A and (c) 1B.

Fig. 4-4-3 から 5 には、測定温度 300°C における Nyquist's プロットおよび測定温度 300°C および 400°C における応答曲線を示した。まず、Fig. 4-4-3 (a) に示した Nyquist's プロットでは、air 雰囲気 4.0Hz におけるプロットが実軸上を出発して位相角がマイナスになる容量性半円を描き、10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に air 雰囲気から切り替えるとインピーダンス Z は大きく増加した。その変化量は特に低周波数領域において顕著であった。上記の結果より、抵抗成分を上手く捉えるべく測定周波数を 4.0 Hz として、Fig. 4-4-3 (b) および (c) に測定温度 300°C および 400°C における C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 検知特性について示した。このとき C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 濃度は 0.5 ppm および 10 ppm とした。測定温度 300°C では air 雰囲気におけるベースラインの安定性は優れており、10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に切り替えるとインピーダンスは大きく増加した。さらに、0.5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対する応答性も十分に確認することが出来た。ただ、3. 4 節の Fig. 3-4-5 に示した測定温度 300°C における SmFeO<sub>3</sub> の結果と比較すると、インピーダンスは 5 倍ほど大きい値であった。1AB の場合、Ag は粒子の表面に Ag<sub>2</sub>O もしくは AgO が不純物として多く析出したことが考えられ、これが粒子界面のポテンシャルを引き上げたと考えられる。測定温度 400°C でも同様に Ag 担持処理していない SmFeO<sub>3</sub> と比較して、大きなインピーダンスを示した。Fig. 4-4-4 (a) に示したサンプル 1A による厚膜型素子の Nyquist's プロットでは、インピーダンスがかなり大きく、プロットは安定していなかった。また、10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対するインピーダンス変化量も小さかった。Fig. 4-4-4 (b) および (c) に示した応答曲線から、air 雰囲気におけるインピーダンスは安定しておらず、10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> から air に切り替えた後は元のインピーダンス値まで回復しなかった。これは、酸化物中に多く析出した Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、微量の銀の酸化物などの存在が原因として考えられ、センシング挙動に悪影響を及ぼしていると考えられる。Fig. 4-4-5 には、サンプル 1B による厚膜型素子の応答特性について示しており、1AB と似た応答特性を示した。異なる点は、インピーダンス値が 1A と比較して低いということで、それにも関わらずに 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対するインピーダンス変化量は 1A と同等であった。

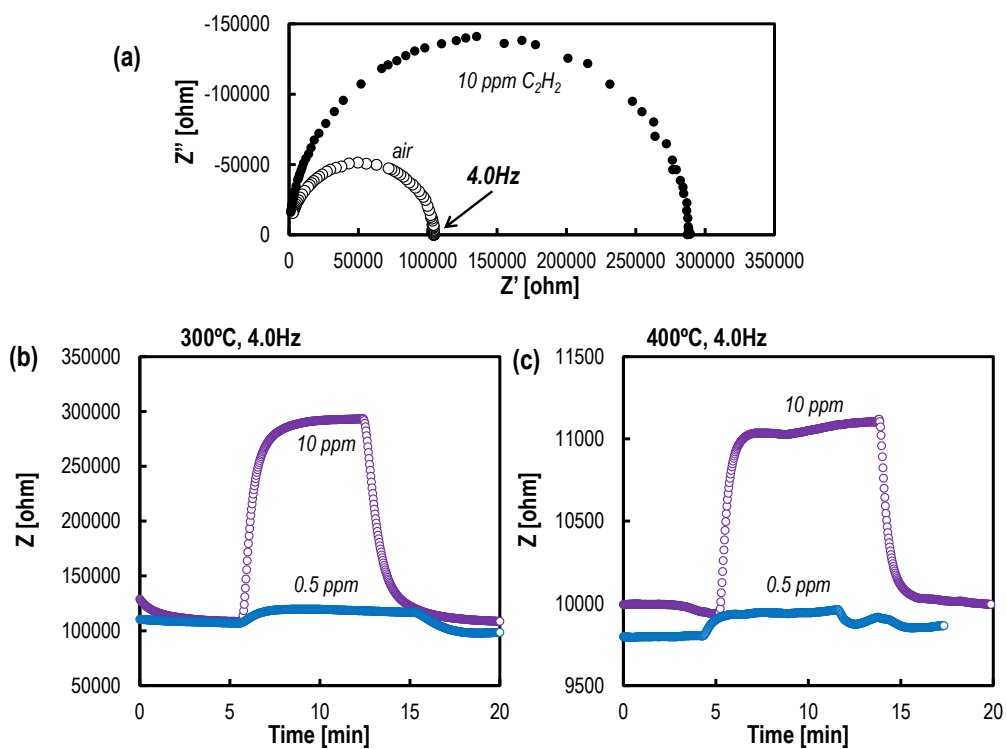


Fig. 4-4-3. Nyquist's plots and response curves of 1 mol% Ag doped SmFeO<sub>3</sub> (1AB) thick-film device to 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm at 300 and 400°C.

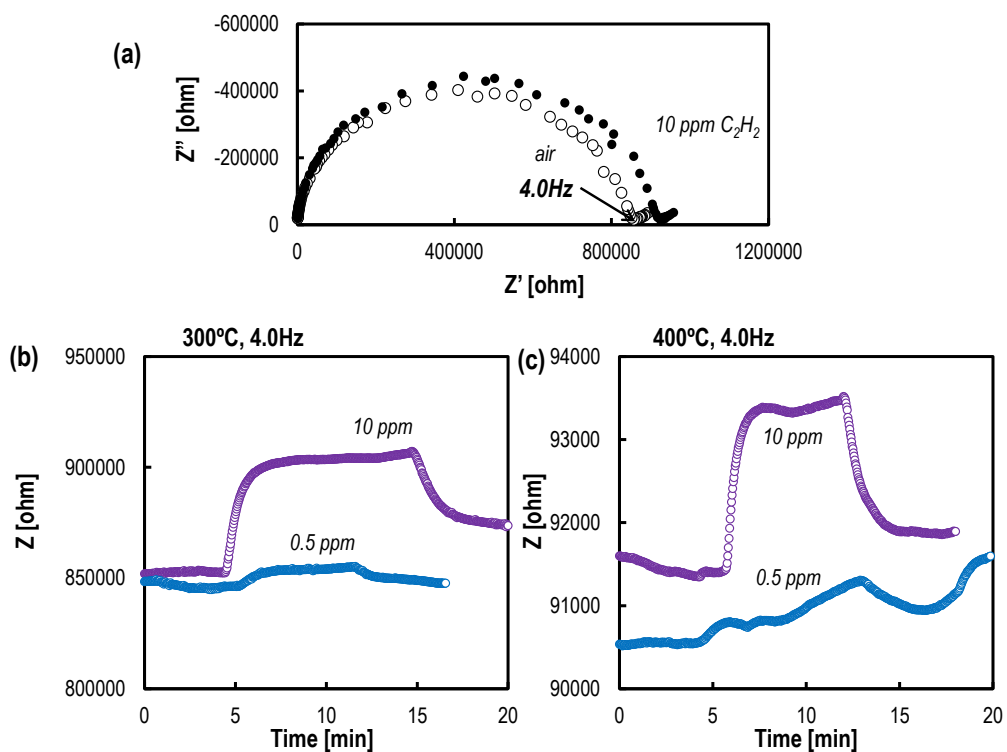


Fig. 4-4-4. Nyquist's plots and response curves of 1 mol% Ag doped SmFeO<sub>3</sub> (1A) thick-film device to 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21 atm at 300 and 400°C.



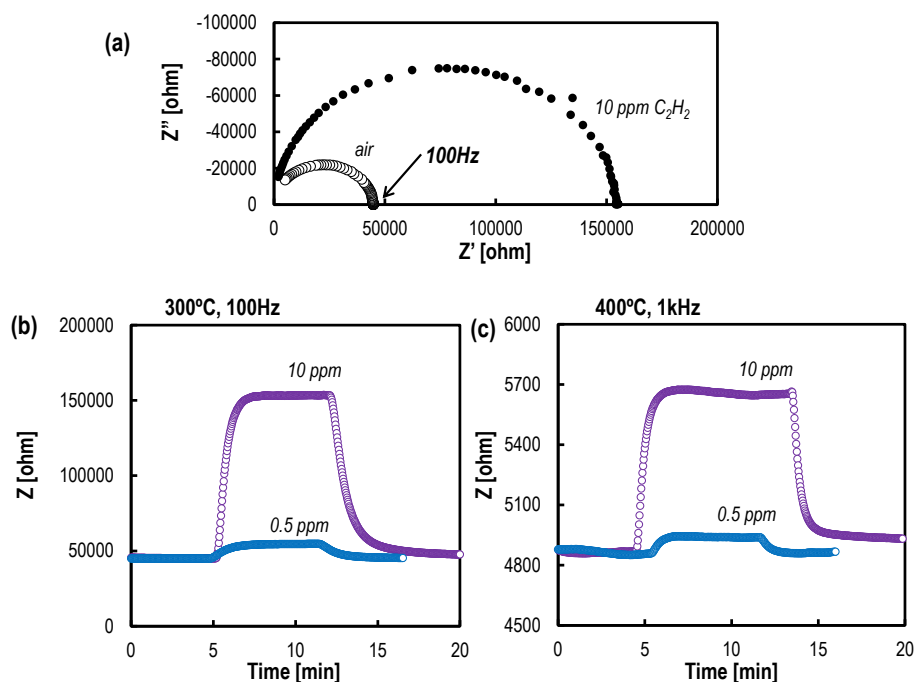


Fig. 4-4-5. Nyquist's plots and response curves of 1 mol% Ag doped  $\text{SmFeO}_3$  (1B) thick-film device to 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$  at 300 and 400°C.

Fig. 4-4-6 には、Pd 担持処理を施した  $\text{SmFeO}_3$  粉末による厚膜型素子の測定温度 300°C および 400°C における応答曲線を示した。Ag の場合と同様に増感効果を示すと思われたが、応答性としては減衰した。この理由として、不飽和炭化水素の完全酸化触媒として知られる Pd が、担持処理法によって酸化物粒子表面に多く分散したため(Fig. 4-3-7)、厚膜が全体的に活性化され、 $\text{C}_2\text{H}_2$  が材料表面部で酸化されてしまい、電極内部まで到達することができなかったことが考えられる。したがって、酸化物を担体として分散させることでセンサの増感効果を得るには、触媒層を下層に Pd- $\text{SmFeO}_3$  を、上層に Pure- $\text{SmFeO}_3$  とした 2 層構造にすることで、検知ガス分子が内部まで拡散することができ、なおかつ、反応サイトを提供することができる構造にすることが良いと考えられる<sup>[4]</sup>。

Fig. 4-4-7 および 8 には、作動温度 300°C および 400°C における Ag および Pd-doped  $\text{SmFeO}_3$  の 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対する応答感度と、air 雰囲気および 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  中における抵抗値を示した。これより、A site と記載した 1A の抵抗値は他のサンプルと比較して特に高いことが分かる。また、Pure  $\text{SmFeO}_3$  と比較して、1B は応答感度が向上した。測定温度を 300°C から 400°C に上昇させても、この傾向は変わらなかった。Fig. 4-4-9 には、測定温度 300°C および 400°C における各素子の 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対する 90% 応答時間を示した。測定温度を 300°C から 400°C に上昇させることで、検知極の高活性化に伴って各素子の応答速度が向上した。また、触媒処理なしの  $\text{SmFeO}_3$  の応答時間が最も短いことについて、Ag-doped  $\text{SmFeO}_3$  では多くの反応サイトが存在しており、拡散律速が生じているためと考えられる。

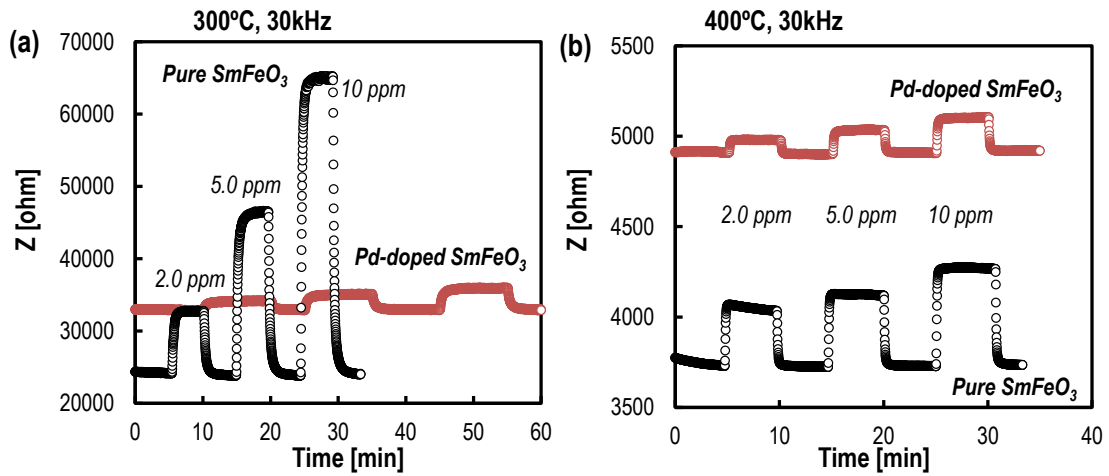


Fig. 4-4-6. Response curves of 5 mol% Pd doped  $\text{SmFeO}_3$  thick-film device to 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{P}_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$  at 300 and 400°C.

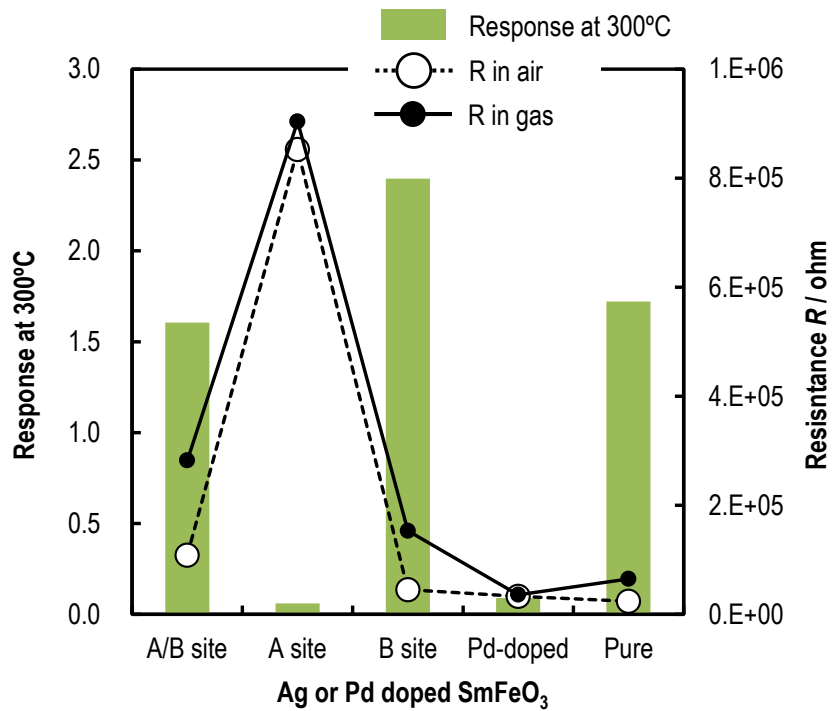


Fig. 4-4-7. Response transients and resistances in air and 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  of the Ag or Pd doped  $\text{SmFeO}_3$  thick-film devices at 300°C.

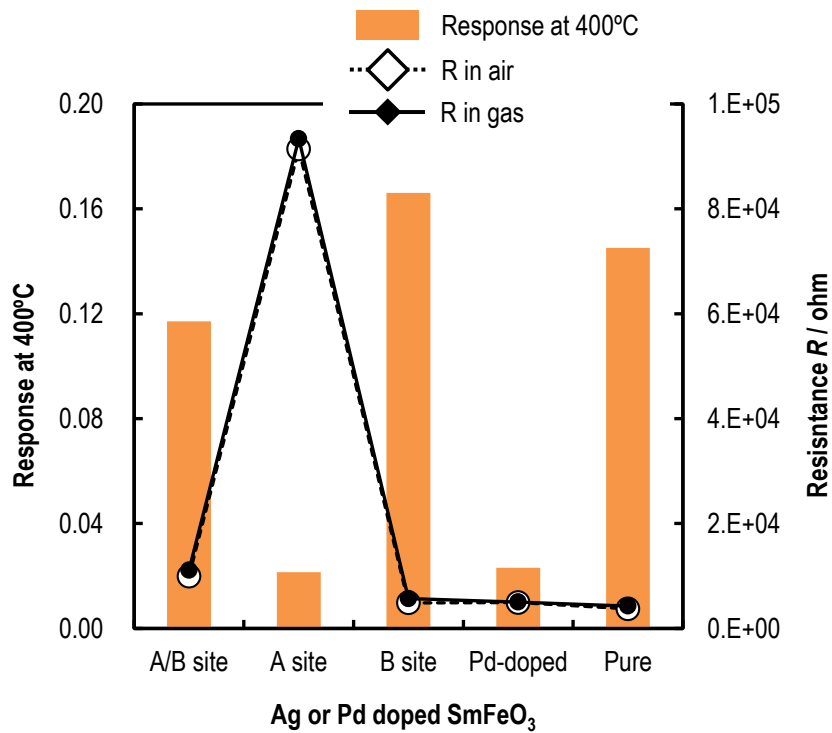


Fig. 4-4-8. Response transients and resistances in air and 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> of the Ag or Pd doped SmFeO<sub>3</sub> thick-film devices at 400°C.

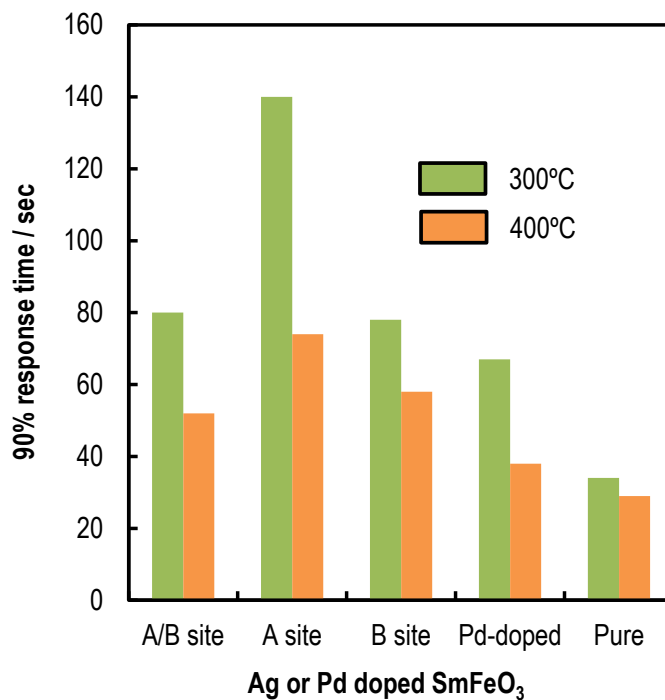


Fig. 4-4-9. Response speed to 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> of the Ag or Pd doped SmFeO<sub>3</sub> thick-film devices at 300 and 400°C.

#### 4. 5 まとめ

本章では、金属触媒を担持処理した  $\text{SmFeO}_3$  粉末を作製し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  に対するセンシング特性について検討した。使用した金属触媒は優れた酸化触媒として知られている  $\text{Ag}$  および  $\text{Pd}$  である。前者の処理は調製した  $\text{SmFe}$  系高分子前駆体溶液に予め調製した  $\text{Ag}^+$  溶液を添加し、蒸発乾固および焼成することで作製した。各種キャラクタリゼーションを行った結果、化学量論比  $\text{Sm/Fe}$  を制御することで、酸化物表面に  $\text{Ag}^+$  として担持されることを見出した。また後者は、 $\text{PdCl}_4$  溶液に予め合成した  $\text{SmFeO}_3$  粉末を投入して激しく攪拌し、乾燥および水洗浄することで作製した。このサンプルを TEM により観察した結果、 $\text{Pd}$  ナノ粒子が  $\text{SmFeO}_3$  粉末上に分散していることが分かった。

スクリーンプリント法によってペースト状にしたサンプルをくし型電極上に堆積することで厚膜型素子を作製した。酸素分圧  $0.21 \text{ atm}$  一定条件下で種々の濃度の  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対してセンシング特性を評価したところ、担持処理法によってその特性に大きな差が現れた。 $\text{Ag}^+$  として担持したサンプルの場合 (1B)、無担持の  $\text{SmFeO}_3$  厚膜型素子と比較してセンシング特性が大きく向上した。また、サンプル 1A や  $\text{Pd}$  担持処理した  $\text{SmFeO}_3$  ではセンシング特性が大きく衰退した。金属触媒を担持処理することで改善される特性には、反応性や吸着特性などが挙げられ、 $\text{Pd}$  を担持させた際には厚膜自体の反応性が高くなり、検知ガスが膜内部（電極付近）まで拡散せずに反応したことが応答性衰退の原因と考えられる。また、大きな応答を示したサンプル 1B の場合、酸化触媒として機能する  $\text{Ag}^{(0)}$  の粒子表面への析出量が微量であった一方で  $\text{Ag}^+$  が多く析出していたことから、還元性ガスである  $\text{C}_2\text{H}_2$  が膜内部まで拡散して電極付近で効率的にセンサ反応を起こしたと考察した。

## 参考文献

- [1] B. Kucharczyk, W. Tylus, “Partial substitution of lanthanum with silver in the  $\text{LaMnO}_3$  perovskite: Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation”, *Appl. Catal., A* **335** (2008) 28-36.
- [2] G. Pecchi, C.M. Campos, M.G. Jiliberto, E.J. Delgado, J.L.G. Fierro, “Effect of additive Ag on the physicochemical and catalytic properties of  $\text{LaMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3.5}$  perovskite”, *Appl. Catal., A* **371** (2009) 78-84.
- [3] Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, “Low-temperature  $\text{H}_2\text{S}$  sensors based on Ag-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles”, *Sens. Actuators, B* **131** (2008) 183-189.
- [4] K. Sahner, D. Schönauer, P. Kuchinke, R. Moos, “Zeolite cover layer for selectivity enhancement of p-type semiconducting hydrocarbon sensors”, *Sens. Actuators, B* **133** (2008) 502-508.
- [5] 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編, “金属酸化物と複合酸化物－調製・物性・構造・触媒作用・無機材質との関連”株式会社講談社 (1984) p13-24.
- [6] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bombem, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [7] S.M. Bukhari, J.B. Giorgi, “Cobalt Doped  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  for Detection of Reducing Gases”, *J. Electrochem. Soc.* **158** [6] (2011) 159-164.
- [8] H.-M. Zhang, N. Yamazoe, “Effects of B site partial substitutions of perovskite-type  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  on oxygen desorption”, *J. Mater. Sci. Lett.* **8** (1989) 995-996.

# 第5章

SmFeO<sub>3</sub> 薄膜の形態制御

## 第5章 SmFeO<sub>3</sub> 薄膜の形態制御

### 5.1 概要

湿式法におけるセラミックス合成は、ゾルゲル溶液や前駆体溶液の溶液組成や温度、pHなどが膜形態や表面化学状態に大きく影響する<sup>[1-8]</sup>。本研究ではこれまで、SmFeO<sub>3</sub>を中心としたセンサ材料について議論した際、そのサンプルは金属硝酸塩と溶媒EGを出発原料として高分子剤PVPを添加する高分子前駆体法によって合成した。このとき、高分子前駆体溶液に対して金属イオン配位剤としてAcAcを添加している。前駆体におけるAcAcは、金属イオンがAcAcに対して配位することで、金属イオン同士を分散させる配位剤としての効果を目的としている。しかし、これまでに前駆体溶液に対するAcAcを添加効果について使用するデバイスの観点も含め、議論されていない。そこで、本章では高分子前駆体溶液に添加する配位剤の添加量を増減させることで、SmFeO<sub>3</sub>薄膜の構成粒子や表面化学状態を評価し、配位剤の添加効果を検討した。また、配位剤添加量を変化させて作製したSmFeO<sub>3</sub>薄膜がC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>検知特性に及ぼす影響について調査した。

## 5. 2 実験方法

ペロブスカイト型酸化物  $\text{SmFeO}_3$  薄膜は、金属硝酸塩、溶媒エチレングリコール(EG)を出発原料として、添加剤にアセチルアセトン(AcAc)およびポリビニルピロリドン(PVP)を加えた高分子前駆体法により作製した<sup>19)</sup>。金属イオンの分散剤として使用した AcAc の添加量は、総金属イオン量に対して 0~8 倍(AcAc / Total metal ions = 0-8、以下 AcAc0, 2, 4, 8 と省略)とした。調製した前駆体溶液は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に 4000 rpm でスピコートをして 3 回施し、120°C 乾燥後、450-750°C 2h 焼成した。前駆体および得られた薄膜のキャラクタリゼーションは、TG-DTA、FT-IR、UV-vis、XRD、SEM および XPS により行った(Fig. 5-2-1)。SEM 観察を行う際、表面の導通確保のため、Au スパッタリングを行った。

センサ測定は、全流量 100 ml/min、酸素分圧一定(0.21 atm)、印加電圧 0.5V の条件下で交流インピーダンス法により行い、周波数範囲は 50 Hz - 5 MHz、試験ガスは酸素分圧一定( $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ )として測定濃度に  $\text{N}_2$  希釈した。

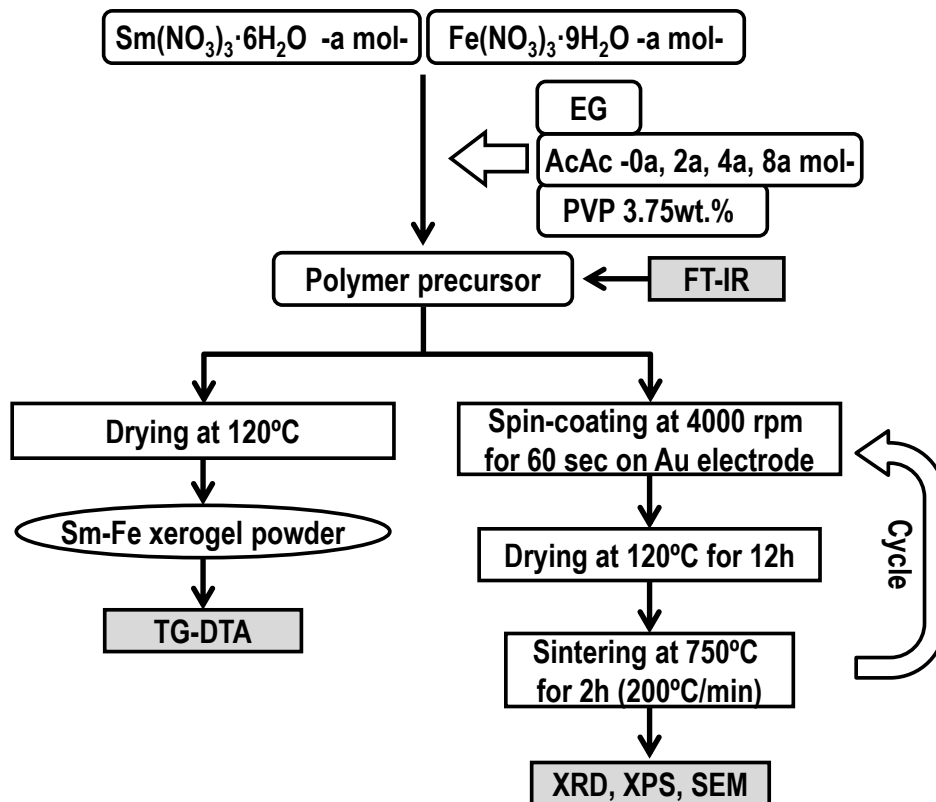


Fig. 5-2-1. Flowchart of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-film by a polymer precursor with changing the amount of AcAc



### 5. 3 SmFe 系前駆体に添加する配位剤の添加効果

金属硝酸塩を出発原料として調製した SmFe 系前駆体の TG-DTA 測定の結果を Fig. 5-3-1 に示した。このとき、高分子剤や配位剤の添加効果を検討するため、①溶媒 EG と金属硝酸塩のみのサンプル(Metal nitrates + EG)、②配位剤 AcAc を添加したサンプル(Metal nitrates + EG + AcAc)、③高分子剤 PVP を添加したサンプル(Metal nitrates + EG + AcAc + PVP)の 3 つを評価した。サンプル①では、190°C 付近で硝酸塩の分解と考えられる 40%ほどの急激な質量減少および大きな発熱ピークを観測し、これ以降では、熱的な変化を伴わない質量減少を観測し 715°C 付近で収束した。一方、サンプル②および③では、上記のピークが消滅し、大きな発熱反応が 320°C (+AcAc) および 420°C (+AcAc+PVP) に現れた。特に後者は 2 つに分裂しており、高温側は、PVP の熱分解をとらえたピークで、低温側は添加した AcAc や PVP による高分子ネットワークの分解をとらえたものと考えられる。また、サンプル②および③では、200~250°C 付近に、熱分解挙動を観測した。これは、サンプル①では観測されておらず、AcAc を添加したことで補足された硝酸塩の熱分解が高温シフトしたものと考えられる<sup>[10]</sup>。

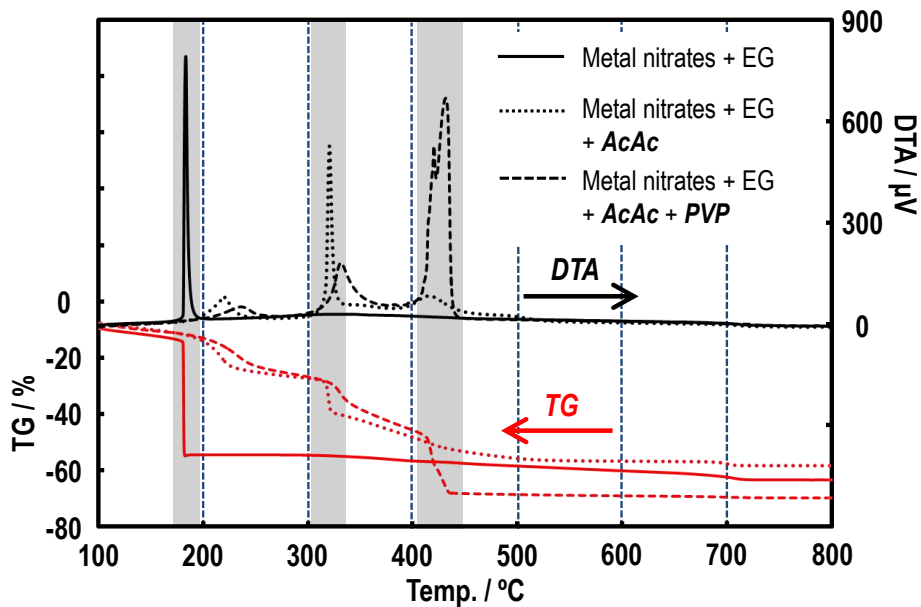


Fig. 5-3-1. TG-DTA curves of the Sm-Fe xerogel powder with or without AcAc and PVP until 1000°C.

さらに、AcAcの添加効果を詳しく検討するため、PVPを添加していないSmFe系前駆体溶液をFT-IRにより評価した結果をFig. 5-3-2に示した。リファレンスのスペクトルとして、EGおよびAcAcも同一グラフ上に示した。EGに金属硝酸塩を加えたサンプルを表すAcAc0では、EGから目立つ変化は見られなかった。このとき、1033および1083  $\text{cm}^{-1}$ に現れたピーク4は、R-OH伸縮運動を示しておりEG由来であることが分かる<sup>[11]</sup>。そして、AcAcを金属イオンに対して2倍添加したAcAc2ではピーク4に加えて、1608、1411、1357および1238  $\text{cm}^{-1}$ にAcAcによるカルボニル基C=Oの伸縮運動を観測した<sup>[6]</sup>。AcAc4および8でも同様なスペクトルを観測し、量的なスペクトル強度の増減などは見られなかった。また、AcAcに金属硝酸塩を添加した調製したサンプル(Metal Nitrate + AcAc only)では、EGを加えたサンプルとは異なるスペクトルとなり、上記のピーク1および3に加え、AcAcの炭素鎖C-C-Cの非対称振動を観測した<sup>[12]</sup>。さらに、ピーク3に関して、AcAcのピークと比較すると、調整したサンプルではピーク波数が1705から1697  $\text{cm}^{-1}$ にシフトしていることが分かった。低波数シフトしているため、エネルギーと波数の関係( $E = hv = hc/\lambda$ )から、エネルギーが増加したことが推測される。この原因として挙げられることは、カルボニル基の酸素に金属イオンが配位したことであり、配位したことでモーメントが大きくなったためと低波数シフトしたと考えられる<sup>[6]</sup>。このことを追究するため、これらの前駆体溶液にUV-vis測定を行うことで、分子内遷移などによる電子スペクトルを評価した。Fig. 5-3-3に使用したサンプル組成とそのスペクトルを示した。EGやAcAcでは、可視光領域に目立つピークは観測されなかった。しかし、EGに対して金属イオンを添加すると、360 nm付近にブロードなピークを観測した(EG + Metal nitrate)。また、AcAcをさらに添加した溶液では、480 nm付近を頂点とするブロードなピークを観測した(EG + Metal nitrate + AcAc)。これらのピークは、Feイオンのd-d遷移によるものとみられる。このとき、前者の溶液は黄色を呈していたが、後者の溶液では赤茶色を呈していた。また後者のスペクトルについて、350 nm付近にもピークを観測したがこれは電荷移動遷移( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ )によるものと考えられ、金属イオンが励起状態であることを示す。なお、Fig. 5-3-4には、Fig. 5-3-2で使用した前駆体溶液に対してPVPを溶解させて評価したFT-IRの結果を示している。PVP無添加系と比較して、新たなピークや波数シフトは見られず、PVPとの新たな結合の形成はないと考えられる。

したがって、FT-IRとUV-visの結果を踏まえると、AcAcは金属イオンに配位して、電荷に作用していると判断できる。この際、その配位構造はFig. 5-3-5に示した通り、カルボニル基の酸素に対して金属イオンが配位していると考えられる。

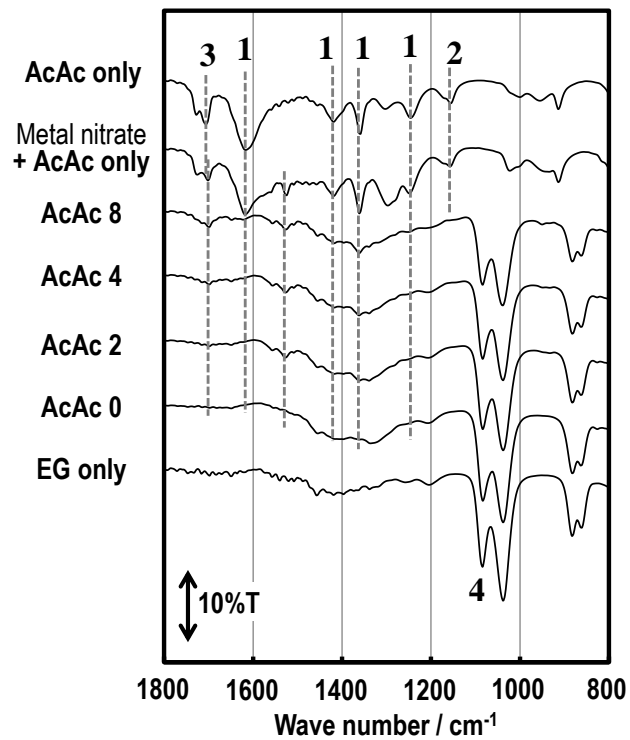


Fig. 5-3-2. FT-IR spectra of the Sm-Fe precursor solutions changing the amount of AcAc without PVP.

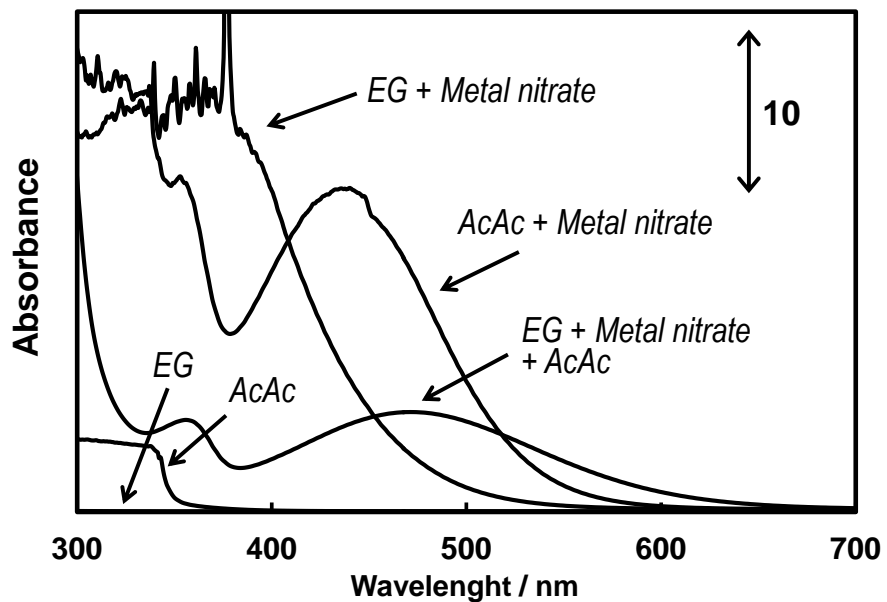


Fig. 5-3-3. UV-vis spectra of various Sm-Fe precursor solutions without PVP.

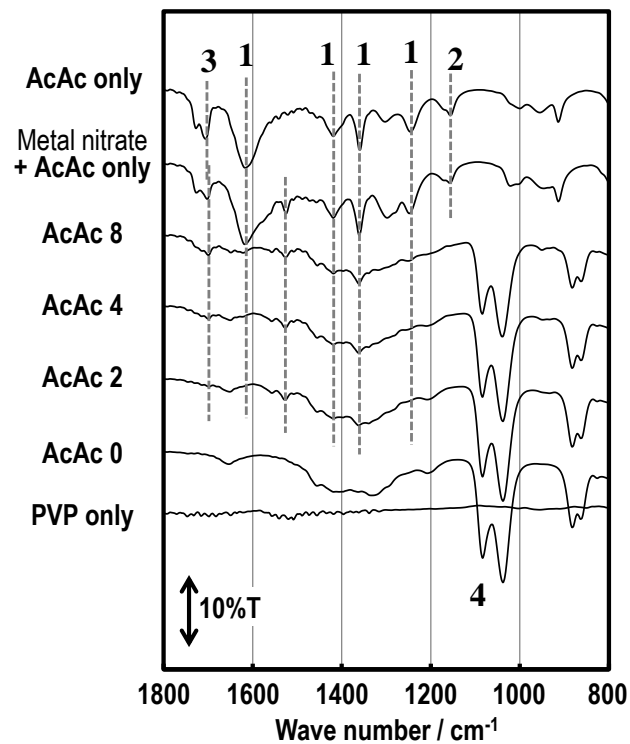


Fig. 5-3-4. FT-IR spectra of the Sm-Fe precursor solutions changing the amount of AcAc with PVP.

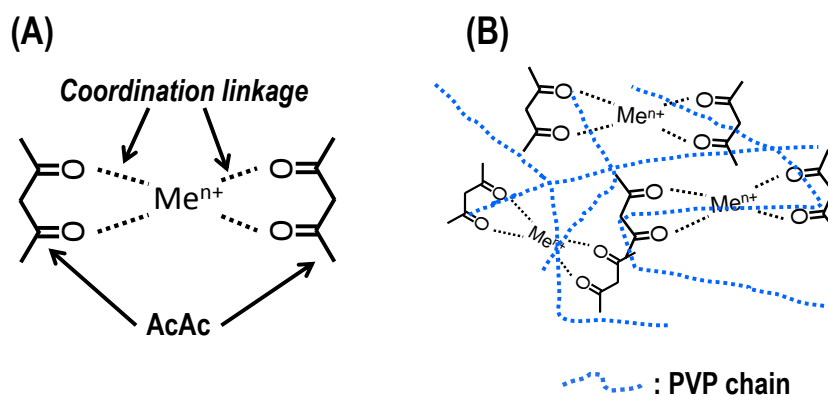


Fig. 5-3-5. Schematic images of the precursor; (A) a metal ion bound with acetyl acetone and (B) complexes in PVP chain.

#### 5. 4 前駆体組成が酸化物薄膜の物性に与える影響

前節では、前駆体に添加する AcAc および PVP の効果として、前者は前駆体中における金属イオンとのネットワーク形成および後者は高分子鎖による金属イオンと AcAc による錯体の分散化であることを確認した。次に、AcAc を金属イオンに対して 0 倍、2 倍、4 倍および 8 倍量添加することで調製した高分子前駆体溶液が、スピコート法により作製する薄膜に与える影響を XRD、SEM により評価した。

Fig. 5-4-1 に、焼成温度 750°C で air 雰囲気において焼成した酸化物薄膜の XRD パターンを示した。この際、基板として使用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による回折ピークが目立っており、酸化物の結晶成長性を評価するために  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 35°のメインピークを 100 として規格化した。その結果、AcAc0 から AcAc4 においてピーク強度が増大したことから、前駆体に AcAc を添加することで、(1 2 1) 面をメインピークとして  $\text{SmFeO}_3$  結晶相の成長が促進することを見出した。観測されたピーク強度が小さかったため半値幅より求める結晶子サイズの算出に至ることはできなかったが、AcAc 添加することにより結晶成長を促進することを確認した。しかしながら、AcAc8 では、ピーク強度が AcAc4 と比較して減少したことから過剰に入れることで薄膜の結晶成長を阻害することが示唆される。Fig. 5-4-2 には、TG-DTA (Fig. 5-3-1) の結果から、大きな分解反応の起きた 400°C 以降の 450°C、550°C および 650°C の表面 SEM 像を示した。450°C および 550°C ではごく小さい粒子が見られるが、これは酸化物粒子か Au スパッタによる Au 粒子であるかは特定はできていない。しかしながら、650°C では、明らかな粒子成長をとらえることが出来た。したがって、前駆体の熱分解過程において粒子は成長しておらず、熱分解後に粒子成長していることが分かった。したがって、前駆体に添加する配位剤の種類を検討することで、焼成過程における粒子成長を調整することが可能であると考えられる。Fig. 5-4-3 には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板にスピコート→750°C 焼成のプロセスを一回のみ行うことで、AcAc 添加量による粒子成長について検討した。AcAc 無添加による薄膜では、基板粒子の界面部分において薄膜粒子が細孔形成していることが確認できた。しかしながら、AcAc を添加した薄膜では、このような大きな細孔は確認することができず、緻密な薄膜を形成していた。これは、AcAc を添加することで、前駆体の熱分解が段階的に行われることが起因していると考えられる (Fig. 5-3-1)。スピコート→750°C 焼成のプロセスを 3 回行うことで作製した  $\text{SmFeO}_3$  薄膜の SEM 像を Fig. 5-4-4 に示した。コーティングおよび焼成回数を重ねることで、膜厚は 180-200 nm 程度まで厚くなり、AcAc 添加量への依存性は見られなかった。また、AcAc4 による  $\text{SmFeO}_3$  薄膜では、粒子サイズが他の薄膜と比較して明らかに大きく、Fig. 5-4-1 に示した XRD の結果に一致した。また、粒子で形成している細孔でも AcAc4 が最も大きいことが視覚的には判断することが出来た。AcAc8 では AcAc2 と類似した膜形態であったが、AcAc8 ではより粒子同士が結着しているようであった。

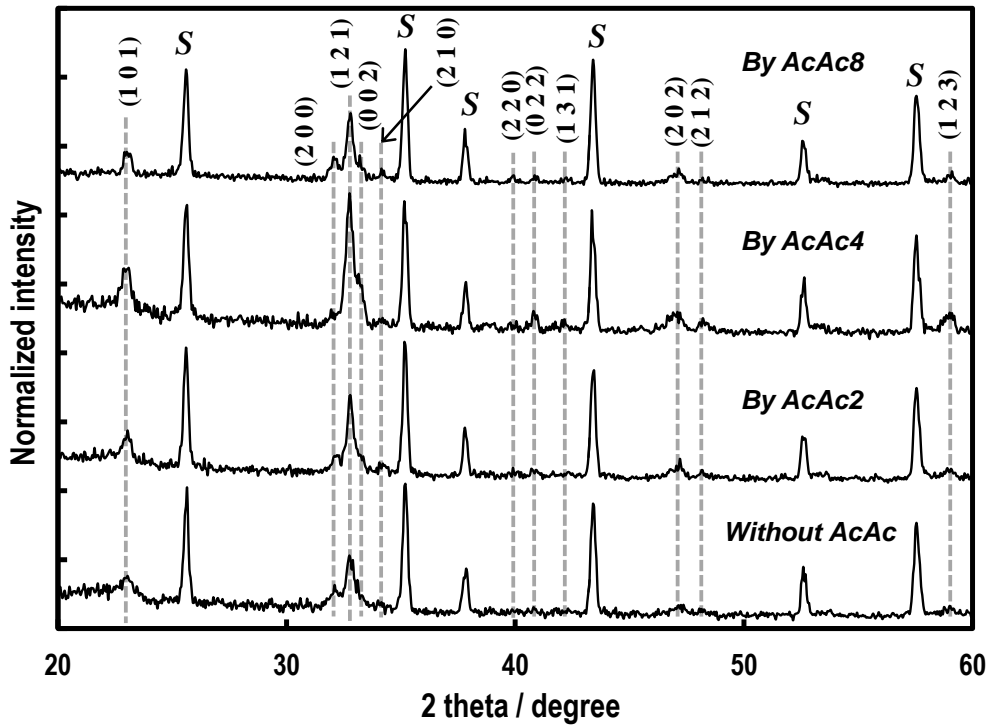


Fig. 5-4-1. XRD patterns of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-films prepared from AcAc0, 2, 4 and 8 precursor at  $750^\circ\text{C}$  with 3 times spin-coatings.

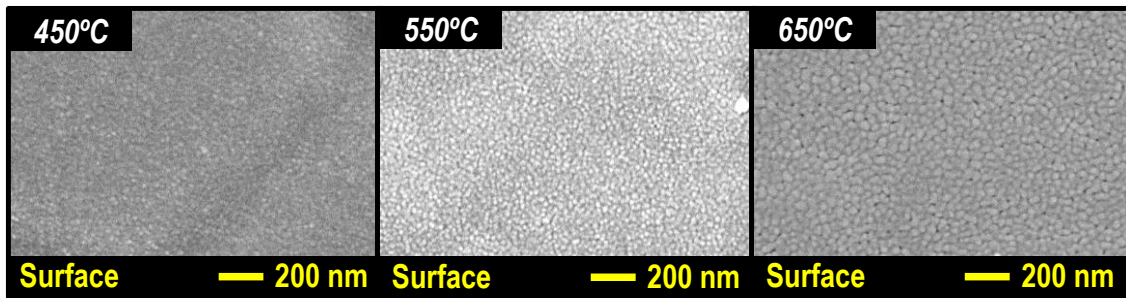


Fig. 5-4-2. SEM images of the AcAc4 thin-films pyrolyzed at  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  and  $650^\circ\text{C}$  in air.

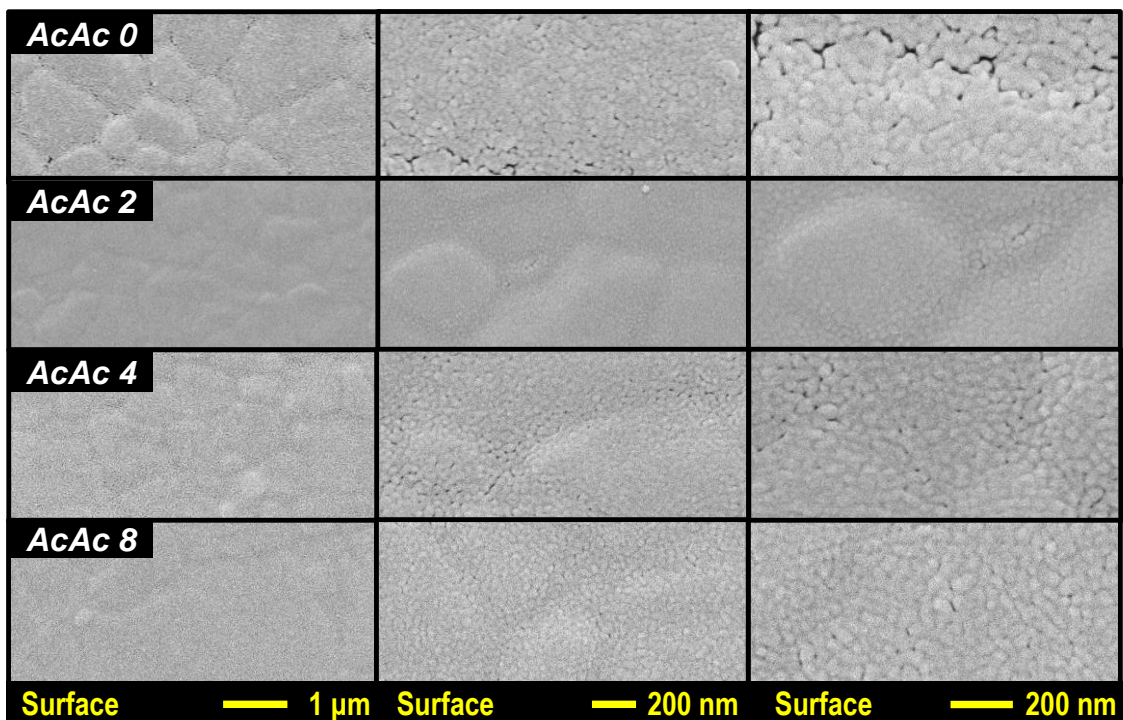


Fig. 5-4-3. SEM images of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-films by AcAc0, 2, 4 and 8 precursors sintered at  $750^\circ\text{C}$  with 1 time spin-coating.

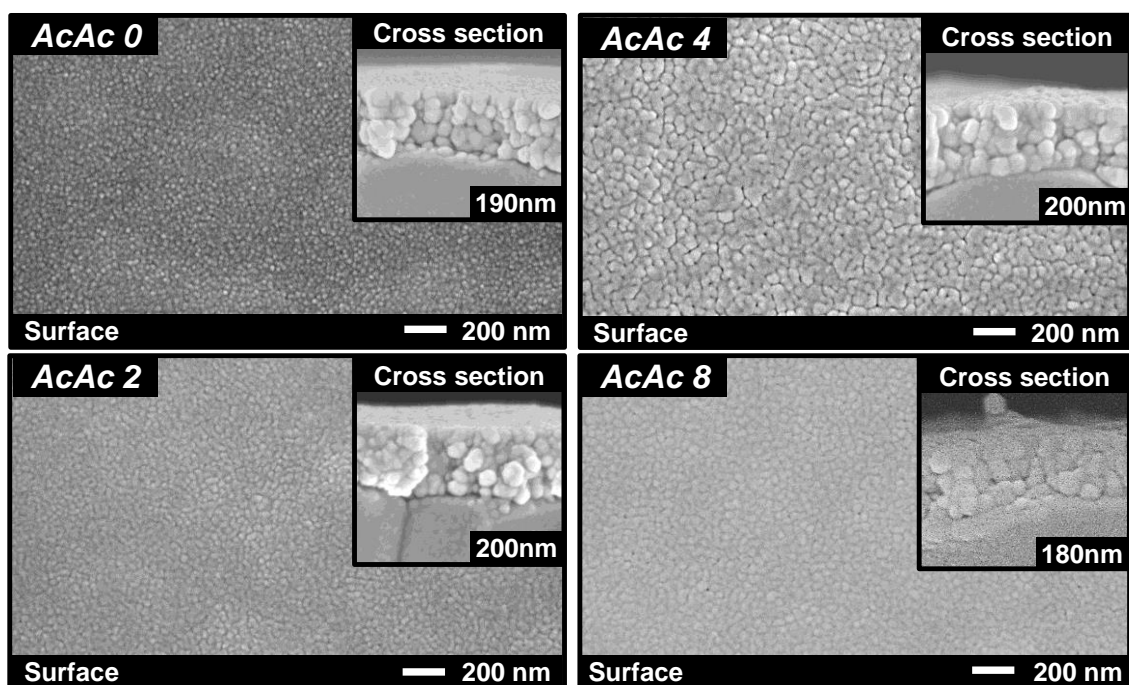


Fig. 5-4-4. SEM images of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-films by AcAc0, 2, 4 and 8 precursors sintered at  $750^\circ\text{C}$  with 3 time spin-coatings.

### 5. 5 形態制御した $\text{SmFeO}_3$ 薄膜型素子のセンシング特性

AcAc 添加量を金属イオンに対して 0 倍および 4 倍として調製した前駆体により作製した  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子の air 雰囲気、酸素過剰雰囲気および酸素分圧 0.21 atm 一定下で  $\text{N}_2$  希釈した 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  に対する測定温度  $400^\circ\text{C}$  におけるナイキストプロットを Fig. 5-5-1 に示した。それぞれの薄膜で容量性半円を描いているが、そのインピーダンス値が大きく異なり、air 雰囲気での 20 kHz における抵抗値はおよそ  $330\ \Omega$  (AcAc0) および  $210\ \Omega$  (AcAc4) であった。また、周波数 20 kHz における位相角も  $-29.80^\circ$  (AcAc0) および  $-18.12^\circ$  (AcAc4) であった。さらに、air 雰囲気におけるインピーダンスをベースとして、酸素過剰雰囲気ではインピーダンスは減少し、10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  中ではインピーダンスは増加し、特に AcAc4 による薄膜素子は低周波領域におけるインピーダンスの変化量が大きいことが分かった。高周波領域においては、AcAc0 および 4 の両者で変化は小さくなり、ガスに対するバルク中の電気的特性の変化は生じないことを示した。また、同一周波数で両者の  $\theta$  に差が生じるということは、緩和時間が異なることを意味しており、薄膜の粒子の形態や厚さに起因すると考えられる。

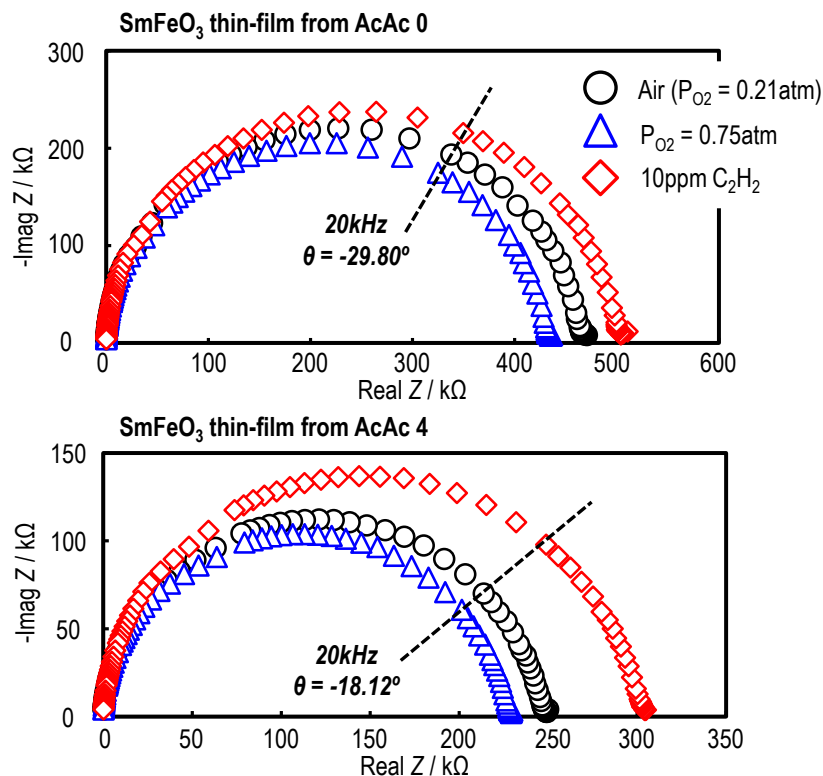


Fig. 5-5-1. Nyquist's plots in air, excess oxygen and 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  atmospheres of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-film devices by AcAc0 or 4 at  $400^\circ\text{C}$ .



Fig. 5-5-2 および 3 には、AcAc0、4 および 8 により作製した  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子のインピーダンス  $Z$  および位相角  $\theta$  についての Bode プロットを示しているが、X 線回折 (Fig. 5-4-1) および SEM 観察 (Fig. 5-4-3) の結果と合わせて考察すると、薄膜構成粒子が極めて微細であった AcAc0 の  $\text{SmFeO}_3$  薄膜では、 $Z$  が高く、周波数増加に伴って  $\theta$  が 500 Hz 付近で減少し始めている。一方、粒子成長や凝集が進行した AcAc4 や AcAc8 による  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子では AcAc0 と比較して、 $Z$  が減少し、周波数増加に伴う  $\theta$  の減少も高周波シフトした。このことから結晶バルク成分の緩和時間が増大したことが分かり、粒子サイズの増大、かつ凝集の進行した薄膜ではその電気的特性に影響を与え、酸化物薄膜の有する導電性は向上することを確認した。このような周波数特性を理解した上で、測定周波数のモニタリング測定への影響を AcAc4 による  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子を用いて酸素分圧変化に対する応答性を評価することで検討した (Fig. 5-5-4)。抵抗成分  $R$  では、20 kHz における応答性は 4 MHz の応答性と比較して明らかに高く、ノイズも小さかった。容量成分では、4 MHz における応答曲線で  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ atm}$  に対してわずかに容量減少を検出した以外は目立った応答は見られなかった。Fig. 5-5-5 には、 $\text{P}_{\text{O}_2}$  変化により生じた抵抗変化量を  $\text{P}_{\text{O}_2}$  に対してプロットしたグラフを示しており、20 kHz を測定周波数とした場合の抵抗変化量が大きいことが明らかである。この結果は、周波数特性と合致するものであった。

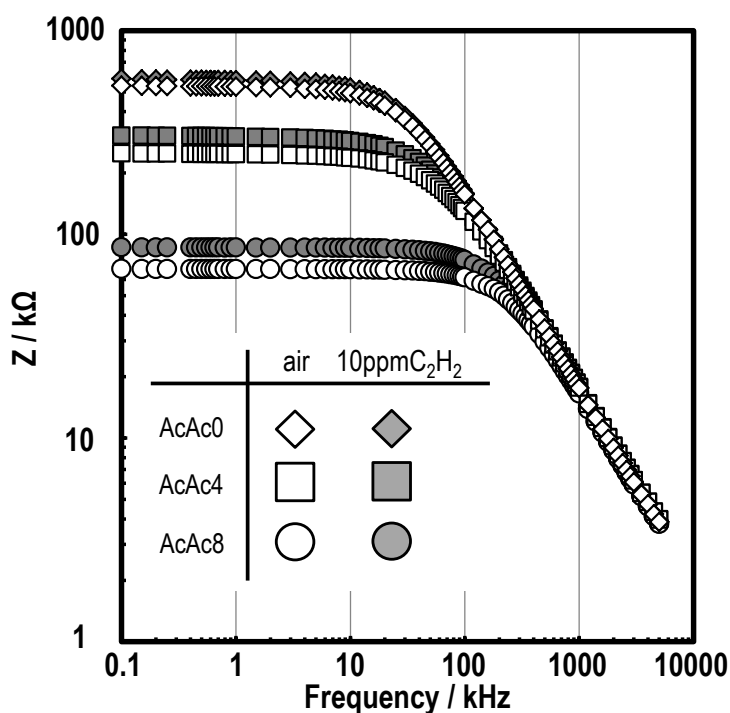


Fig. 5-5-2. Bode plots in  $Z$  and SEM images of the  $\text{SmFeO}_3$  device by AcAc0, 4 and 8 precursor to  $\text{C}_2\text{H}_2$  at  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ .

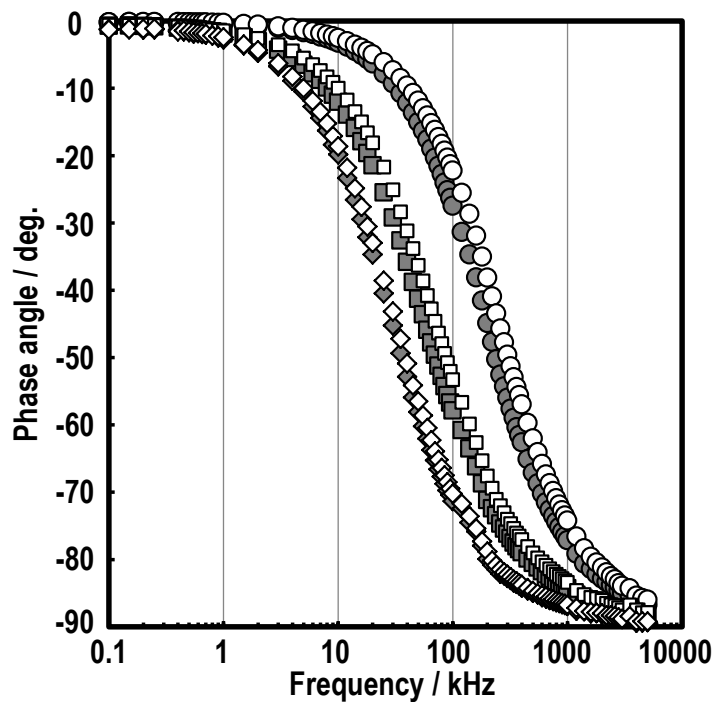


Fig. 5-5-3. Bode plots in  $\theta$  and SEM images of the  $\text{SmFeO}_3$  device by AcAc0, 4 and 8 precursor to  $\text{C}_2\text{H}_2$  at  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$  atm.

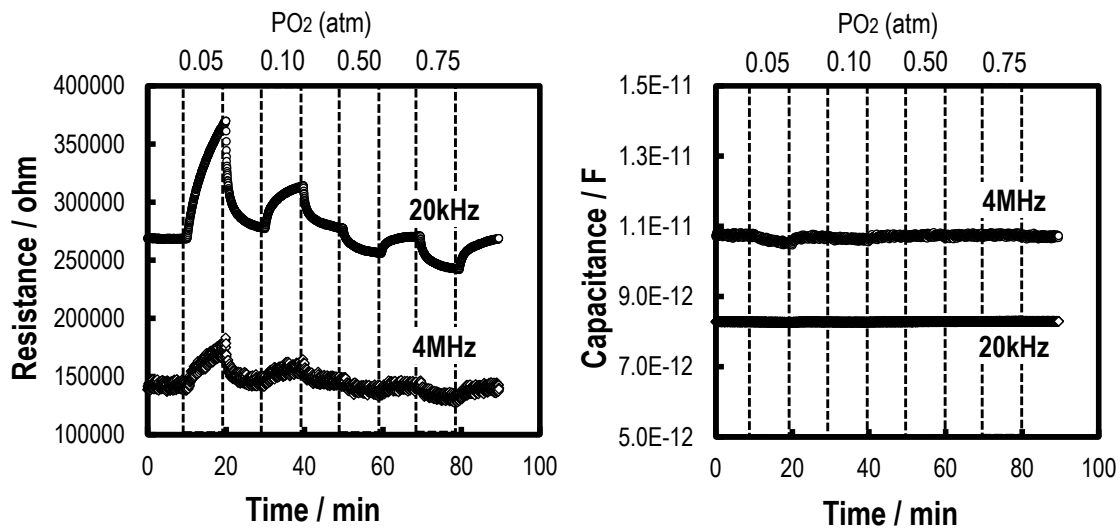


Fig. 5-5-4. Response transients of the  $\text{SmFeO}_3$  AcAc4 thin-film device to various  $\text{P}_{\text{O}_2}$  at  $400^\circ\text{C}$  at 20 kHz and 4 MHz.

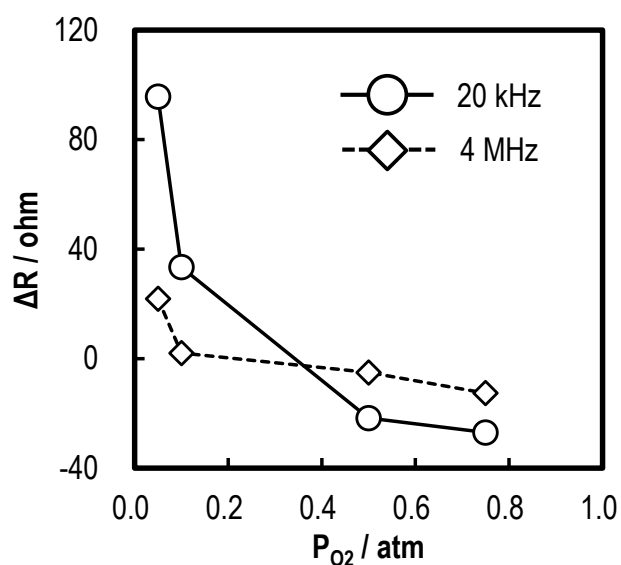


Fig. 5-5-5. Response transients of the SmFeO<sub>3</sub> AcAc4 thin-film device to various P<sub>O<sub>2</sub></sub> at 400°C at 20 kHz and 4 MHz.

Fig. 5-5-6 から 8 に、AcAc0、4 および 8 前駆体より作製した SmFeO<sub>3</sub> 薄膜型素子の種々の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対する応答特性を測定温度 300~500°C で測定した結果を示した。全ての素子で容量成分での応答を検出できなかった結果は、Fig. 5-5-4 の結果と一致した。一方で、抵抗成分では応答を検出しており、300°C における AcAc0 以外ではすべての素子で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> に対する応答を検出した。300°C では、十分な導電性を得られていないため、ベースラインの S/N 比が小さく 0.5 ppm および 1.0 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を検知しなかったが、測定温度を上げることで S/N 比は改善し、低濃度領域でのセンシング特性も可能となった。また、応答/回復速度も改善した。各素子が示した抵抗値は、測定温度 300-500°C で AcAc8 < AcAc4 < AcAc0 で粒子サイズが大きくなることで抵抗が小さくなる傾向を見出せた。容量値ではこのような温度依存性は見られなかった。

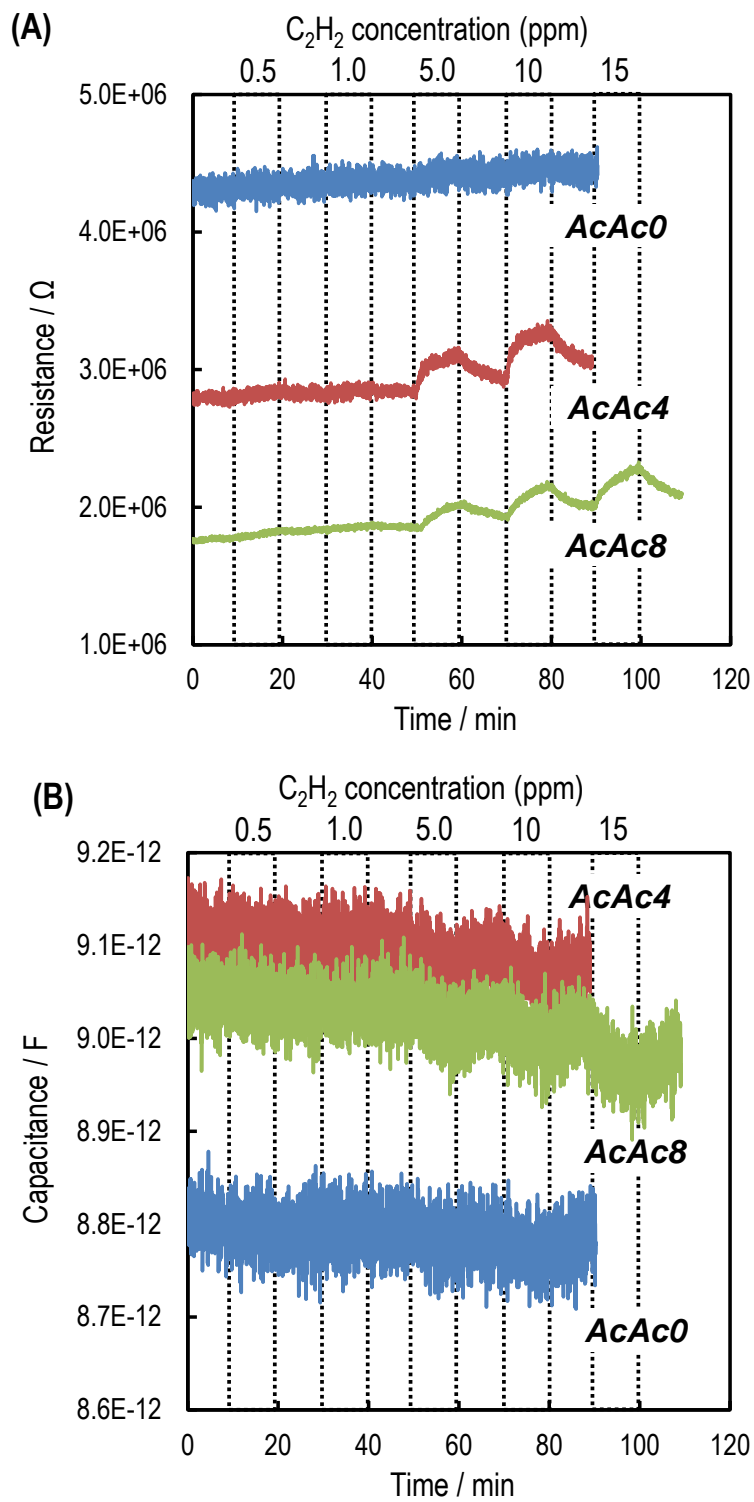


Fig. 5-5-6. Response transients of the  $SmFeO_3$  thin-film devices by AcAc0, 4 and 8 precursors to various  $C_2H_2$  concentrations at  $300^\circ C$  at 20 kHz; (A) resistance and (B) capacitance components.

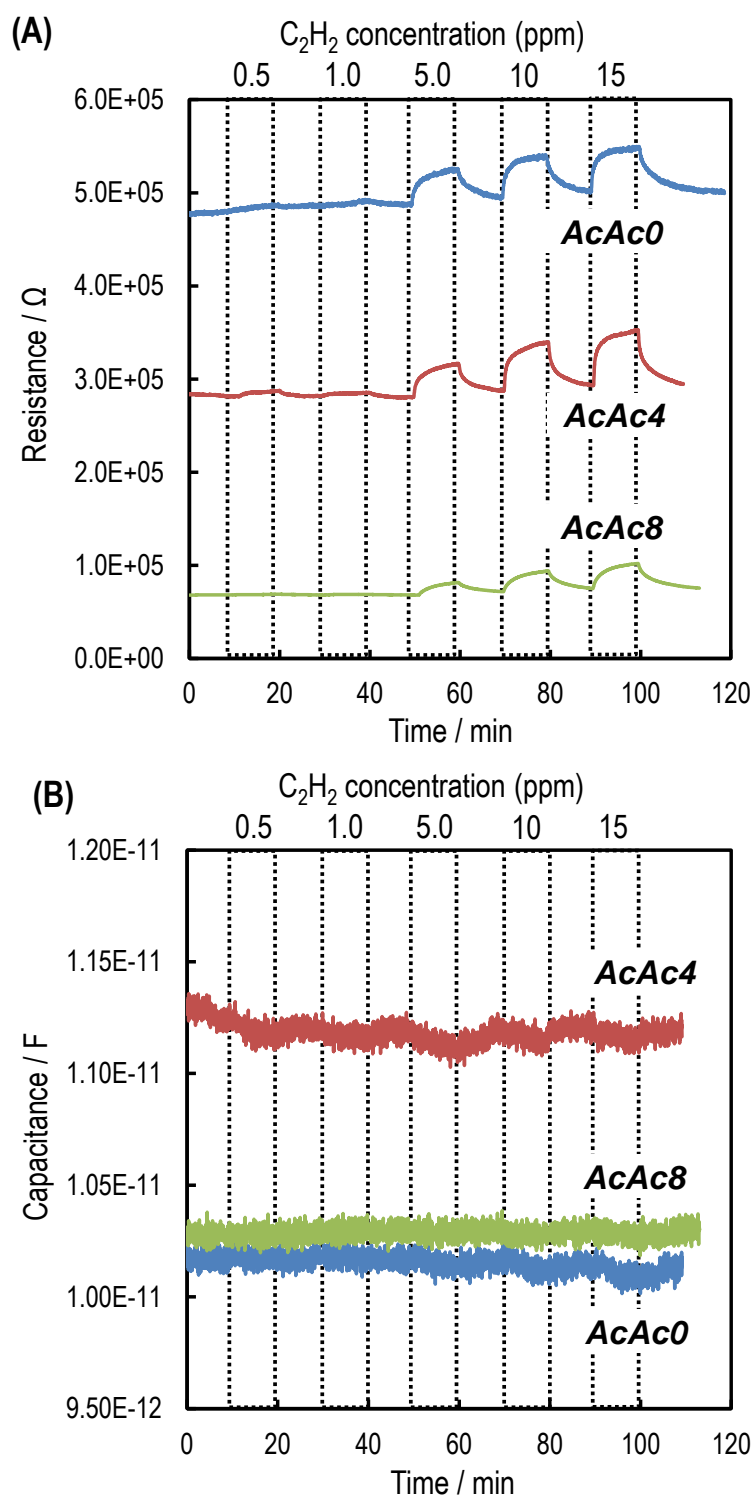


Fig. 5-5-7. Response transients of the  $SmFeO_3$  thin-film devices by AcAc0, 4 and 8 precursors to various  $C_2H_2$  concentrations at 400°C at 20 kHz; (A) resistance and (B) capacitance components.

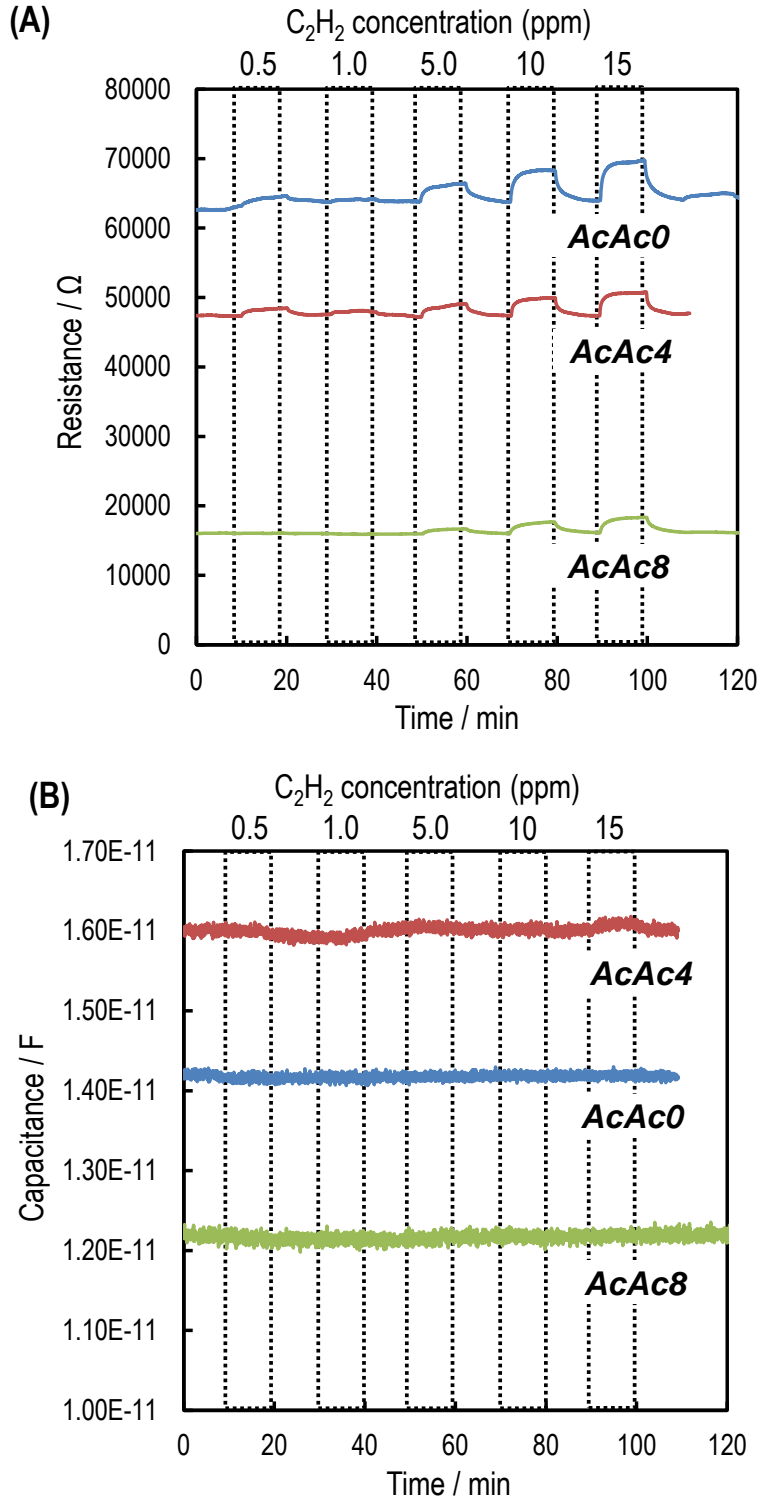


Fig. 5-5-8. Response transients of the  $SmFeO_3$  thin-film devices by AcAc0, 4 and 8 precursors to various  $C_2H_2$  concentrations at  $500^\circ C$  at 20 kHz; (A) resistance and (B) capacitance components.

Fig. 5-5-9 には、上記の各測定により得られた抵抗成分における種々の  $C_2H_2$  濃度に対する応答から算出した応答値  $S_R$  を、濃度ごとにプロットして濃度依存性を評価した結果を示した。各測定温度において、低濃度の  $C_2H_2$  を検出できていないが、これはセンサ素子を挿入している反応管内にて素子に触れずに反応してしまったためと考えられる。5 ppm  $C_2H_2$  より応答を得られており、そこから判断すると、測定温度 300°C では濃度上昇に伴って応答感度の増加率が減少した。しかし、測定温度を上げると、非線形なプロットは線形的になり、高濃度における反応律速が改善されたためと考えられる。また、測定温度における応答感度は、500°C < 300°C < 400°C となり、測定温度を 400°C とした条件で最も良好な応答性が得られた。Fig. 5-5-10 には、400°C における AcAc 添加量ごとに作製した  $SmFeO_3$  薄膜型素子の濃度依存性を示しており、AcAc0 では応答値が 5 ppm  $C_2H_2$  で飽和したが、AcAc 添加することで応答感度の改善が確認できた。そこで、AcAc 添加量により作製した  $SmFeO_3$  薄膜型素子において、薄膜を構成する粒子の結晶性やサイズが異なることから最適な測定温度が存在するのではないかと考え、5 ppm  $C_2H_2$  に対する応答値を測定温度ごとにプロットした結果を Fig. 5-5-11 に示した。このグラフによれば、全ての素子において、400°C 付近で最大の応答感度を得られるということが推測できる。検知材料は  $SmFeO_3$  に統一しており、 $SmFeO_3$  の化学的活性が最大になる温度が 400°C 付近で、センサ材料としての能力を改善・向上させるには、材料の構造および形態がファクターとなると考えられる。

そこで、材料特性をさらに検討するため、バルク成分および粒子界面成分の温度依存性および検知ガスに対する抵抗率変化を評価した。Fig. 5-5-12 には、作動温度 300-500°C において測定したナイキストプロットをフィッティングによりバルク成分と粒界成分に分離し、抽出した抵抗値より算出した抵抗率を作動温度ごとにプロットした結果を示した。作製した薄膜の中で、AcAc8 による  $SmFeO_3$  薄膜では粒子界面成分の抵抗率の温度依存性が特に高く、10 ppm  $C_2H_2$  に対する抵抗率変化が大きいことも見出した。したがって、前駆体 AcAc8 により作製した  $SmFeO_3$  薄膜は、交流インピーダンスによる半導体型ガスセンサとして優れた界面特性を有した材料といえる。

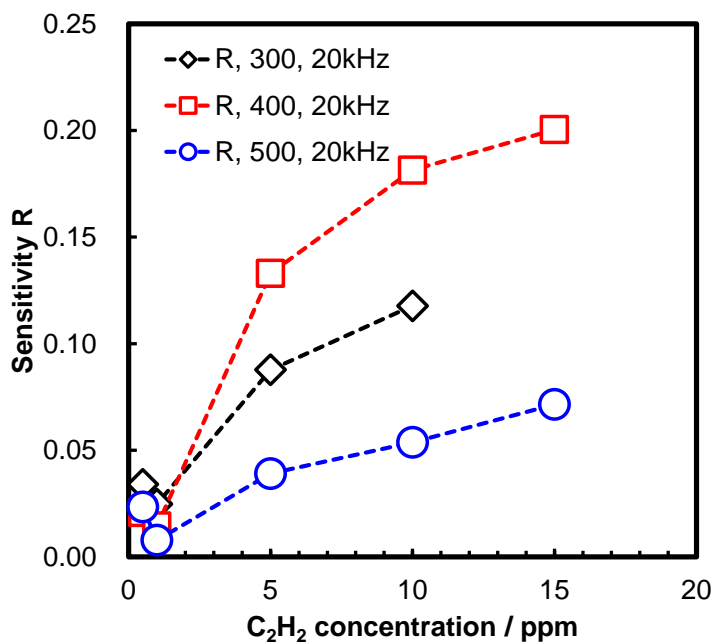


Fig. 5-5-9. Concentration dependencies to various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> concentrations of the SmFeO<sub>3</sub> thin-film device by AcAc4 precursor at the temperature range from 300 to 500°C at 20 kHz.

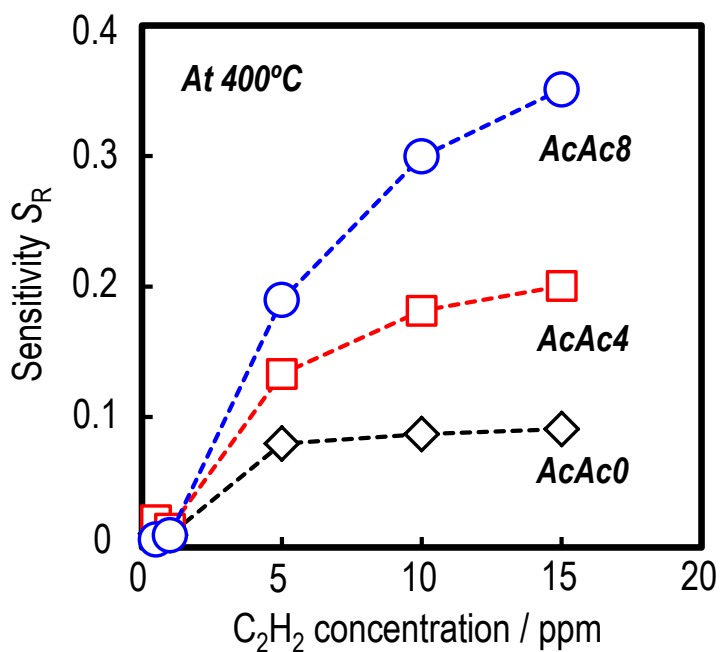


Fig. 5-5-10. Concentration dependencies to various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> concentrations of the SmFeO<sub>3</sub> thin-film device by AcAc0, 4 and 8 precursors at 400°C at 20 kHz.



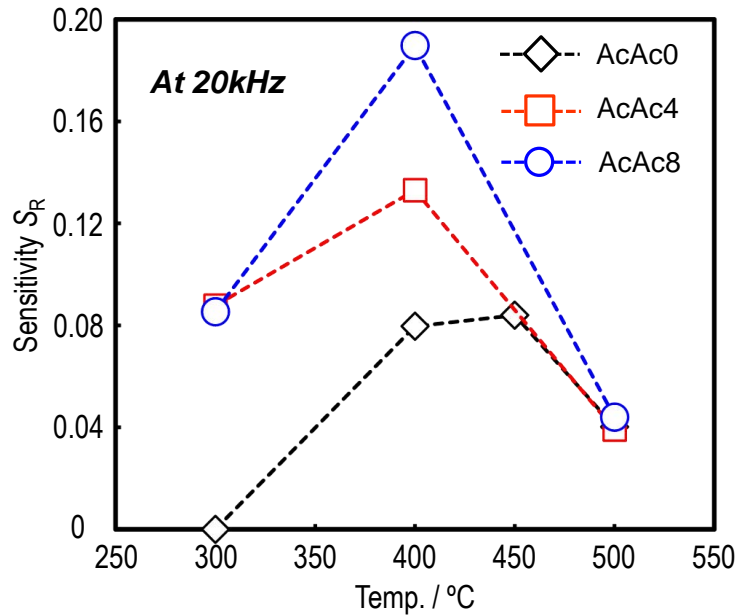


Fig. 5-5-11. Measurement Temperature dependencies to 5 ppm  $C_2H_2$  of the  $SmFeO_3$  thin-film device by AcAc0, 4 and 8 precursors at 20 kHz.

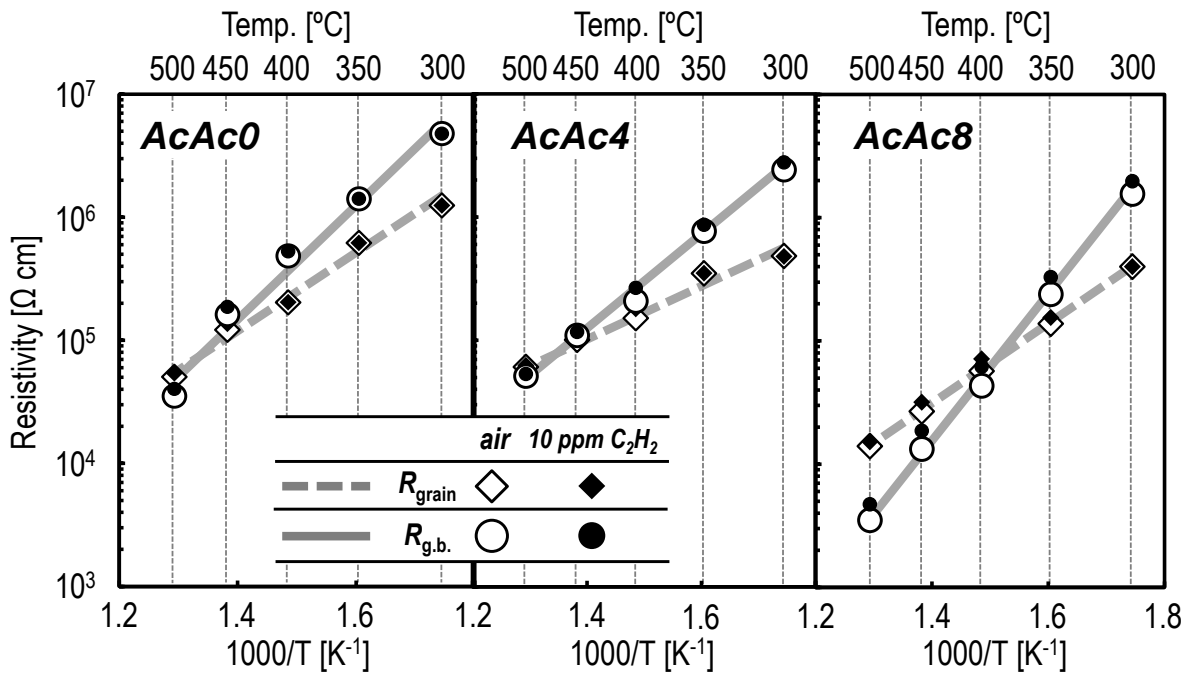


Fig. 5-5-12. Temperature dependencies of resistivities for grain and grain boundary (g.b.) of the  $SmFeO_3$  thin-film devices at 300-500°C.

ここで、前駆体に対する AcAc の添加が酸化物薄膜の化学的活性を左右する表面元素分布に影響しないと仮定して、XPS 測定を行い、考察した(Fig. 5-5-13)。Sm 3d<sub>5/2</sub> スペクトルは、全ての薄膜において 1082.0 eV を示しており、Sm<sup>3+</sup>であると判断した。Fe 2p<sub>3/2</sub> では Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>の混在を表す 709.9 eV を示した。また、O 1s スペクトルでは格子酸素を表す 531 eV 付近のスペクトルおよび吸着酸素を表す 528.9 eV の強度は、AcAc 添加量による増減は見られなかった。さらに、本測定において評価した元素は、AcAc 添加量によるピークシフトは見られなかった。Fig. 5-5-14 には、Sm 3d<sub>5/2</sub>、Fe 2p<sub>3/2</sub> および O 1s のピークエリアから算出した表面元素比率を示した。ペロブスカイト型酸化物 ABO<sub>3</sub> における表面活性サイトは B サイトおよび B サイトに化学吸着した酸素であると考えられ、表面反応が起因する半導体型ガスセンサではこれらの活性サイトの存在比率が重要なファクターの一つとなる。その結果、酸化物表面上の Fe サイト比率を表す Fe/(Fe+Sm) は 0.15-0.20 を示し、AcAc 添加量に依存せず、一方、吸着酸素 O<sub>ads</sub>/(Fe+Sm) の場合には、AcAc 添加量増加に伴ってわずかに減少した。しかしながら、Fe/(Fe+Sm) および O<sub>ads</sub>/(Fe+Sm) と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 応答感度との間に関係性はなかった。このことから、AcAc 添加量により作製した SmFeO<sub>3</sub> 薄膜型素子が示した応答感度の差は、薄膜の形態が最大のファクターになっていると推定される。また、Fe/(Fe+Sm) = 0.15-0.20 であることより、作製した SmFeO<sub>3</sub> 表面は Sm リッチであることが分かる。この理由として、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成のギブス自由エネルギー Δ<sub>f</sub>G (= -1744.2 kJ/mol) が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Δ<sub>f</sub>G (= -87.5 kJ/mol) と比べて極めて負に大きいことが挙げられ、優先的に安定な酸化物に生成されるためである<sup>[13]</sup>。このことは、第 3 章で示した部分置換した SmFeO<sub>3</sub> に不純物として Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成されたことを裏付ける。

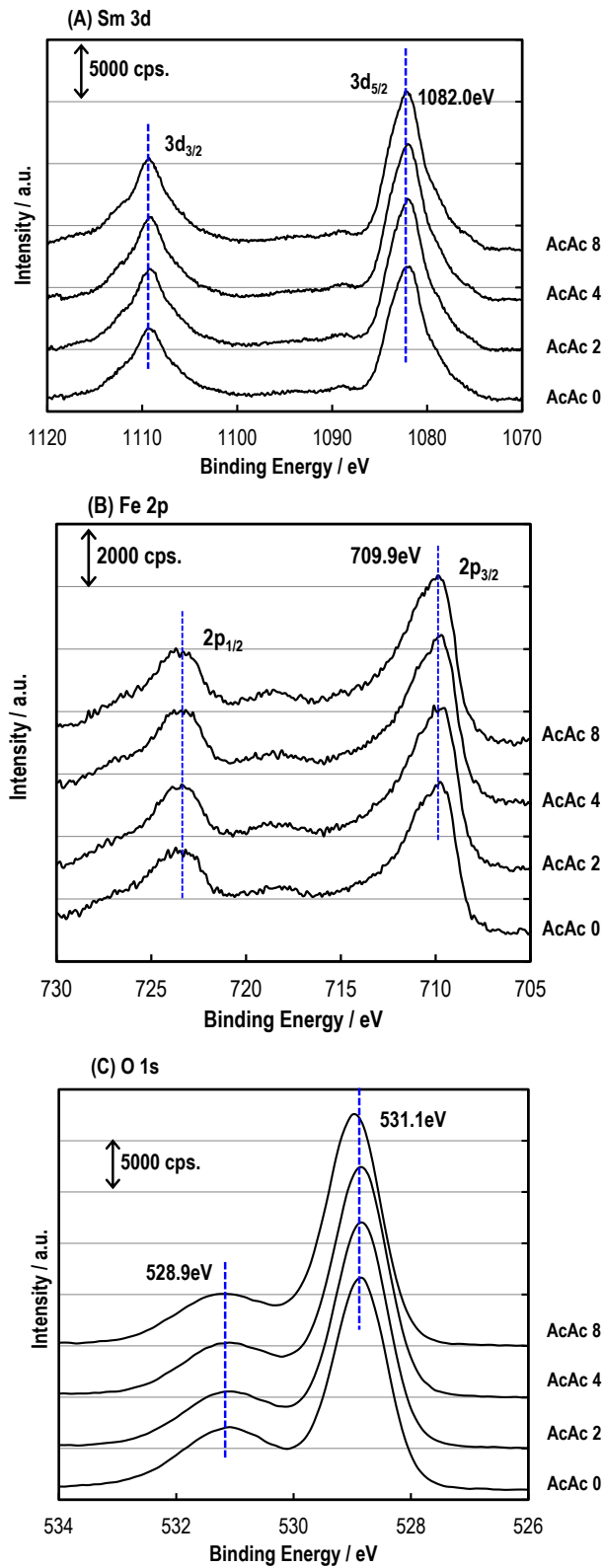


Fig. 5-5-13. XPS spectra of the SmFeO<sub>3</sub> thin-film by AcAc0, 2, 4 and 8 precursor sintered at 750°C; (A) Sm 3d, (B) Fe 2p and (C) O 1s.

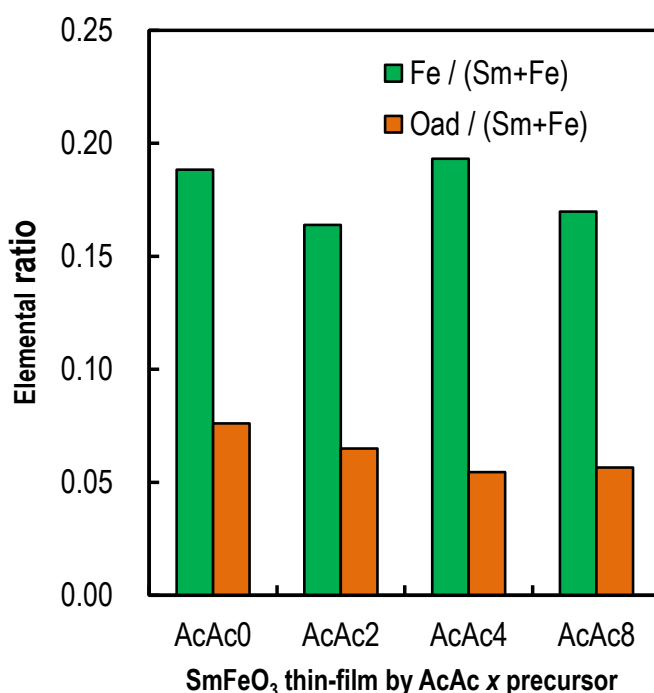


Fig. 5-5-14. Elemental ratios on the surface of the  $\text{SmFeO}_3$  thin-films by AcAc0, 2, 4 and 8 precursors.

## 5. 6 まとめ

本章では、高分子前駆体法により作製する  $\text{SmFeO}_3$  薄膜を交流インピーダンス法による半導体型ガスセンサのセンサ材料とした際の、合成プロセスと  $\text{C}_2\text{H}_2$  センシング特性の関係について述べた。ガスセンサの検知材料には、ガス拡散性、表面化学状態および導電性が重要であることは第1章で述べた。このことから、前述の3つのファクターを、薄膜を合成する際に経由する高分子前駆体の組成を変えることで制御し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  センシング特性との関連性を検討した。その結果、AcAcを添加することで、AcAc無添加の場合と比較して、薄膜の結晶成長および凝集が進行した。また、多結晶における粒子界面が減少してバルク成分が増加したことから、インピーダンスが増加して緩和時間が増大した。さらに、 $\text{C}_2\text{H}_2$  に対する応答感度も AcAc を添加した前駆体により作製した  $\text{SmFeO}_3$  薄膜型素子で大幅に改善した。XPS 測定により表面元素分布において酸化物表面の活性サイト数に傾向は見られなかったことから、表面化学状態による応答感度の改善ではないことが考えられた。Nyquist's プロットより求めたバルク成分と粒子界面成分の抵抗率のプロットも合わせて考察した結果、AcAc 添加系では界面特性が交流法を検出源としたセンサ材料として優れていることを見出し、薄膜の形態がこの場合の最大の要因であることが分かった。

## 参考文献

- [1] M.E. Swanwick, S.M.-L. Pfaendler, A.I. Akinwande, A.J. Flewitt, "Near-ultraviolet zinc oxide nanowire sensor using low temperature hydrothermal growth", *Nanotechnology* **23** (2012) 344009-344020.
- [2] N.Q. Khánh, I.Lukács, Gy. Sáfrán, R. Erdélyi, E. Fülöp, A. Deák, J. Volk, "Effect of nanosphere monolayer on the morphology of ZnO nanowires grown by hydrothermal method", *Mater. Lett.* **79** (2012) 242-244.
- [3] Y.L. Chai, D.T. Ray, G.J. Chen, Y.H. Chang, "Synthesis of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  thin films for high sensitivity CO sensing material using the Pechini process", *J. Alloys Compd.* **333** (2002) 147-153.
- [4] U. Choppali, E. Kougiannos, S.P. Mohanty, B.P. Gorman, "Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 2351-2357.
- [5] H. Tikkanen, C. Suci, I. Wærnhus, A.C. Hoffmann, "Examination of the co-sintering process of thin 8YSZ films obtained by dip-coating on in-house produced NiO-YSZ", *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 1733-1739.
- [6] K. Ueno, W. Sakamoto, T. Yogo, S. Hirano, "Synthesis of Conductive  $\text{LaNiO}_3$  Thin Films by Chemical Solution Deposition", *The Japan Society of Applied Physics* **40** (2001) 6049-6054.
- [7] N. Kılınc, S. Ozturk, L. Arda, A. Altındal, Z.Z. Ozturk, "Structural, electrical transport and  $\text{NO}_2$  sensing properties of Y-doped ZnO thin films", *J. Alloys Compd.* **536** (2012) 138-144
- [8] X. Xu, Y.-H. Lin, P. Li, L. Shu, C.-W. Nan, "Synthesis and Photocatalytic Behaviors of High Surface Area  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films", *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 2296-2299.
- [9] T. Tasaki, S. Takase, and Y. Shimizu, "Preparation of Perovskite-Type  $\text{SmFeO}_3$  Thin-Film and Gas Sensing properties to Acetylene", *Sensors Lett.* **9** [1] (2011) 51-54.
- [10] U. Choppali, E. Kougiannos, S.P. Mohanty, B.P. Gorman, "Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 2351-2357.
- [11] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds: Part B" John Wiley & Sons, Inc. (1997) 39-73.
- [12] J.B. Miller, T. Ashok, S. Lee, E. Broitman, "Zinc oxide-based thin film functional layers for chemiresistive sensors", *Thin Solid Films* **520** (2012) 6669-6676.
- [13] S.M. Bukhari, J.B. Giorgi, "Tuneability of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3\pm\lambda}$  perovskites: Thermal stability and electrical conductivity", *Solid State Ionics* **180** (2009) 198-204.

# 第6章

総括

## 第6章 総括

本研究では、炭化水素ガスに対する交流インピーダンス検出型半導体ガスセンサについて考案し、そのセンサ材料に関する研究を行った。第1章において数多くの研究報告例より、センサ材料についてガス拡散性、表面化学状態および導電性の3つの観点から考えることで、更なる性能の向上および改善することができることを示した。本研究では、化学的特性を構成金属より制御することができるペロブスカイト型酸化物について種々の実験を行い、酸化触媒として優れた特性が報告されているこの材料のセンシング特性を検討した。第2章および第3章では、ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の A サイトおよび B サイトの構成金属により変化する化学的特性がセンシング特性に与える影響について検討した。 $C_2H_2$  に対して優れた応答特性を示した  $SmFeO_3$  は、VOC や CO、 $NO_x$  などに対するセンサ材料として報告されているが、不飽和炭化水素ガスに対する報告はこれまでになく興味深い結果となった。第4章では、増感効果を目的として  $SmFeO_3$  粒子に Ag および Pd を金属触媒として担持処理を施し、センサ材料として  $C_2H_2$  に対するセンシング特性を評価した。その結果、担持する際にペロブスカイト  $SmFeO_3$  の金属イオンの化学量論比を制御して  $Ag^+$  として表面担持したことで、不純物の析出を抑えられ、かつ  $C_2H_2$  に対する応答感度が大きく向上した。第5章では、 $SmFeO_3$  薄膜を高分子前駆体法により合成する際、分散剤として添加する AcAc の添加量を調整することで薄膜の形態やセンシング特性に与える影響を評価し、センサ材料として最適な特性を有する前駆体の調整を検討した。実験の結果、前駆体に対して添加する AcAc 量を金属イオンに対して増加させることで薄膜の結晶性を促進させることが可能であることを見出した。AcAc を添加することで、前駆体中で金属イオンに AcAc が配位することが明らかになり、これが熱分解挙動に影響したとみられる。さらに、センサとしての材料特性を評価した際、微細構造を有する薄膜と比較して結晶性が促進した薄膜は、粒界特性の変化を効率的に抽出したことで  $C_2H_2$  センシング特性が改善することで出来た。

本研究では、センサ材料としての特性を評価した種々の組成のペロブスカイト型酸化物のうち Fe 系ペロブスカイト型酸化物を使用した場合でのみ特異的に応答を示した。これは、ペロブスカイト相で構成する  $BO_6$  中の B サイト金属イオンの電子構造の違いが起因すると考えられる。例えば、 $SmFeO_3$  中の  $Fe^{3+}$  は、Hund の法則および Pauli の排他原理によって  $[(t_2)^3(e)^2]$  という電子状態をとることが予想され、八面体場ではそれぞれ部分的に満たされた d 軌道が存在すると考えられる。すなわち、3d 軌道および 4s 軌道がそれぞれ HOMO および LUMO となる。これに対して、 $C_2H_2$  は  $\pi$  および  $\pi^*$  軌道がそれぞれ HOMO および LUMO となる。したがって、 $C_2H_2$  が  $SmFeO_3$  に接触すると、 $Fe^{3+}$  の 3d 軌道(HOMO)から  $C_2H_2$  の  $\pi^*$  軌道(LUMO)への  $\pi$  電子逆供与、さらに  $C_2H_2$  の  $\pi$  軌道(HOMO)から  $Fe^{3+}$  の 4s 軌道(LUMO)への  $\pi$  電子供与が起こると予想される。Fe 系ペロブスカイト型酸化物の場合、これら2つの相互作用が起こり、高い応答性を示したと推測した。

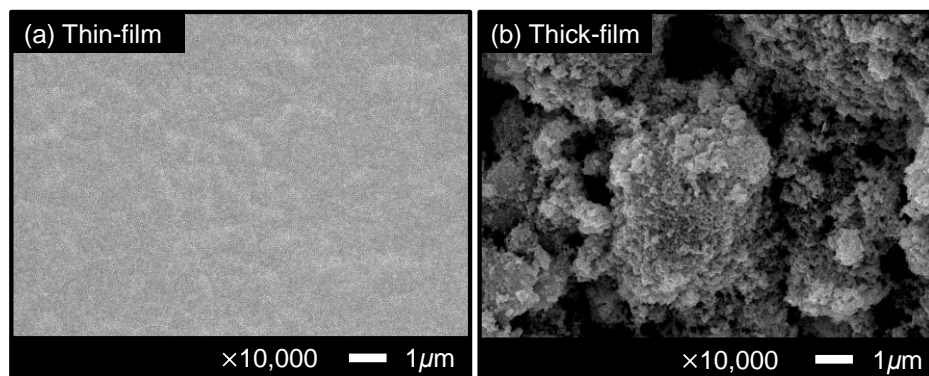


Fig. 6-1. SEM images of film morphologies for SmFeO<sub>3</sub> devices; (a) thin-film and (b) thick-film.

また、くし型金電極付きアルミナ基板の上にセンサ材料とした酸化物を堆積させる際、本研究では、スピコーティング法によって前駆体溶液を直接塗布した後に焼成することで作製した薄膜形態、および予め作製した酸化物粉末をスクリーンプリント法によって塗布した後に熱処理した厚膜形態の2通りの形態を作製した。これら材料のXRDパターン強度比は一致していたことから配向性に大きな差はなく、材料自体の反応性への影響は小さいと考えられる。しかしながら、Fig. 6-1に示したSEMによれば材料の形態や細孔は全く異なっている；薄膜形態では非常に緻密である一方、厚膜形態ではポーラスであるため優れた拡散性を有していることが予想される。この形態の違いは、ガス分子の材料内部への拡散性に大きく影響することはFickの法則から明らかであり、検知ガスの分子径や反応性によって感度向上や選択性改善に寄与する。本研究においても、薄膜と厚膜形態で応答性が大きく異なり、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>に対する選択性はFig. 6-2に示したように薄膜形態の方が優れていた。加えて、交流法を検出法に用いた際、結晶性材料をセンサ材料とした素子において応答感度や安定性が大きく改善したが、このような素子でも選択性への影響は十分に考えられる。また、直流法では、高比表面積を有した材料や粒子サイズ効果を発現するナノ材料を用いたセンサが良好な応答速

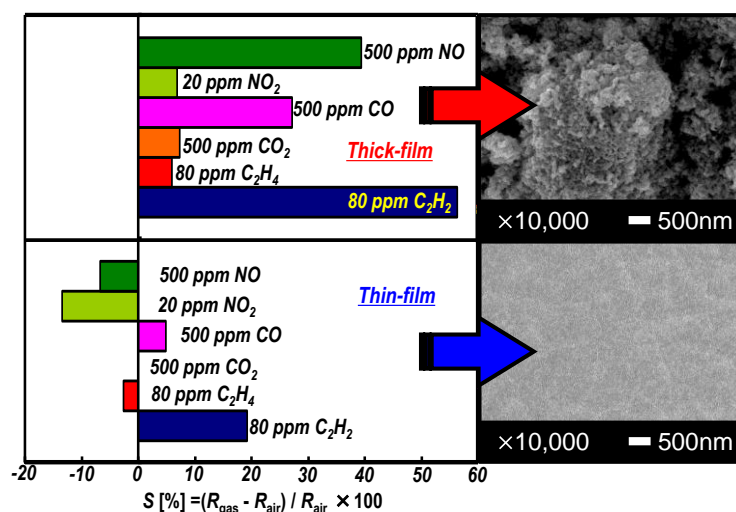


Fig. 6-2. Selectivities to various gases at 400°C and 20 kHz and SEM images of the SmFeO<sub>3</sub> thick- and thin-film devices.



度や応答感度、長期安定性を示すことが知られているが、交流法を用いた本研究の場合では、結晶性薄膜を用いたセンサの方が優れた応答性を示した。これは検出法により材料特性の評価が異なることを示唆している。さらに、金属触媒を  $\text{SmFeO}_3$  に対して表面担持したことで、酸化物表面の吸着サイトに吸着した  $\text{C}_2\text{H}_2$  が金属に対して多く吸着している化学吸着酸素と反応し、酸化物中に形成されている電荷空乏層の変化が大きくなり、増感効果につながった。さらに、この増感効果は触媒反応を促進させ、電極上への担持方法によっては妨害ガス除去剤として機能し、選択性向上につながると考えられる。

以上より、交流インピーダンス検出型半導体ガスセンサに用いるセンサ材料として、 $\text{SmFeO}_3$  は炭化水素ガスに対する検知材料として優れた応答特性を有することを見出すことに成功した。また、センサ材料の結晶性や細孔設計、金属触媒担持などの化学的操作により、更なる高性能化が可能であることを示し、極小型かつ安価で省エネルギーな化学センサの実現に向けた知見を見出すことに成功した。

## 研究業績

### 【学術論文】

1. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Preparation of the Perovskite-Type  $\text{SmFeO}_3$  Thin-Film and Gas Sensing Properties to Acetylene”, *Sensor Lett.* **9** (2011) 51-54.
2. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Fabrication of Sm-Based Perovskite-Type Oxide Thin-Films and Gas Sensing Properties to Acetylene”, *Journal of Sensor Technology* **2** (2012) 75-81.  
DOI:10.4236/jst.2012.22011
3. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Impedancemetric acetylene gas sensing properties of Sm-Fe-based perovskite-type oxide-based thick-film device”, *Sensors and Actuators B* (2012) in press.  
DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.086

### 【Proceedings 等】

1. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, “ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いたエチレン・アセチレンガスセンサ”, *Chem. Sensors* **24**, Sup. B, (2008) 43-45.
2. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Impedancemetric Ethylene and Acetylene Gas Sensors Based on Perovskite-type Oxide Thin-Film”, *Abst. of the 8th Asian Conference on Chemical Sensors* (2009) 112.
3. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, “ペロブスカイト型酸化物を用いたインピーダンス型アセチレンガスセンサ”, *Chem. Sensors* **26** Sup. A (2010) 52-54.
4. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Impedancemetric Acetylene Sensor Based on Perovskite-type Oxide Receptor, *Abst of the 7th Asian Conference on Electrochemistry* (2010) pp. 106.
5. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, “希土類ペロブスカイト型酸化物によるインピーダンス型アセチレンガスセンサ”, *Chem. Sensors* **27** Sup. A (2011) 118-120.
6. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, “ペロブスカイト型酸化物によるインピーダンス型炭化水素ガスセンサ”, *Chem. Sensors* **27** Sup. B (2011) 1-3.
7. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Impedancemetric Acetylene Sensor Based on Perovskite-Type Oxide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.20, 1.0$ ) Thick-Film”, *Proc. Of the IMCS-14* (2012) 764-767. DOI 10.5162/IMCS2012/P1.0.6.
8. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, “Fabrication of Perovskite-type Oxide Thin-film by a Wet-chemical Route and an Application for an Energy-saving Gas Sensor”, *1<sup>st</sup> International Symposium on Nature Grid Green Campus and City* (2012) 107.

## 【学会発表】

1. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いたアセチレン・エチレンガスセンサ, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 4-07, 北九州, 07/2008, (ポスター発表)
2. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いたアセチレン・エチレンガスセンサ, 第 15 回九州夏期セラミックス研究会, P-12, 福岡, 08/2008, (ポスター発表)
3. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いたエチレン・アセチレンガスセンサ, 第 46 回化学センサ研究発表会, 15, 沖縄, 09/2008, (口頭発表)
4. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いた可燃性炭化水素ガスセンサの創製, トークシャワー・イン・九州 2009, P-13, 大分, 09/2009, (ポスター発表)
5. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Preparation of Perovskite-type Oxide Thin-Film and Gas Sensing Characteristics to Hydrocarbon Gas, KIT-KETI workshop to enhance partnership: Development of novel intelligent nano materials, No. 28, pp 41, Kitakyushu, 10/2009, (ポスター発表)
6. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Impedancemetric Ethylene and Acetylene Gas Sensors Based on Perovskite-type Oxide Thin-Film, 8<sup>th</sup> Asian Conference on Chemical Sensors, P1-19, pp 112, Daegu, Korea, 11/2009, (ポスター発表)
7. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物レセプタを用いたアセチレン・エチレンガスセンサ, 平成 21 年度日本セラミックス協会九州支部合同大会, 1, 北九州, 12/2009, (口頭発表)
8. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物を用いたインピーダンス型アセチレンガスセンサ, 第 49 回化学センサ研究発表会, 17, 富山, 03/2010, (口頭発表)
9. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Impedancemetric Acetylene Sensor Based on Perovskite-type Oxide Receptor, the 7<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry, 2B08, pp 106, Kumamoto, 05/2010, (口頭発表)
10. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜の調製とアセチレン検知特性, 第 49 回セラミックス基礎討論会, 1E06, 岡山, 01/2011, (口頭発表)
11. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, 希土類系ペロブスカイト型酸化物によるインピーダンス型アセチレンガスセンサ, 第 51 回化学センサ研究発表会, 39, 横浜, 03/2011, (口頭発表)
12. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物によるインピーダンス型炭化水素ガスセンサ, 第 52 回化学センサ研究発表会, 1, 新潟, 09/2011, (口頭発表)

13. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, Sm系ペロブスカイト型酸化物薄膜の湿式合成とアセチレンガス検知特性, 平成23年度日本セラミックス協会九州支部合同大会, 12, 九州大学, 12/2011, (口頭発表)
14. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Impedancemetric hydrocarbon sensor using Sm-Fe-based perovskite-type oxide thick-film, The 14<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, pp 764-767, Germany, 05/2012, (ポスター発表)
15. **Tomohisa Tasaki**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Fabrication of Perovskite-type Oxide Thin-film by a Wet-chemical Route and an Application for an Energy-saving Gas Sensor, 1<sup>st</sup> International Symposium on Nature Grid Green Campus and City, Renewable and Green Energy Session 4, pp 107, Kitakyushu, 09/2012, (オーラル発表)
16. **田崎智久**, 高瀬聡子, 清水陽一, ペロブスカイト型酸化物薄膜の湿式合成とインピーダンス型炭化水素ガスセンサへの応用, 第51回セラミックス基礎討論会, 2B18, 仙台, 01/2013, (口頭発表)

## 謝辞

本研究は、九州工業大学無機材料化学研究室において行われました。本研究の遂行や論文の作成に際し、終始懇切丁寧な御指導および御鞭撻を頂きました九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系教授 清水陽一先生に心より感謝致します。

本論文の作成および審査にあたり、貴重な御意見を頂きました九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系教授 横野照尚先生、同教授 柘植顕彦先生、九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻教授 春山哲也先生に深く御礼申し上げます。

技術者としての心構えをはじめ、センサの特性評価の実施や結果考察など多くの場面において、温かな御指導を頂きました愛媛大学社会連携推進機構産学連携推進センター教授 定岡芳彦先生に心より感謝申し上げます。

また、実験方法や考察などの御教示だけでなく研究の分析評価の実施にまで、数多くの御助言、御協力を頂きました愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻准教授 青野宏通先生、同講師 板垣吉晃先生、愛媛大学工学部技術員 森雅美先生、九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系助教 高瀬聡子先生に深く感謝申し上げます。

実験を共に行い、議論に多くの時間を費やして頂いた無機材料化学研究室を修了・卒業された先輩方をはじめ、同級生および在学生の皆様に深く感謝致します。

さらに、本研究を遂行するにあたり、御支援を頂きながら、ここに紹介することが出来なかった全ての方々に心から感謝致します。

最後に、長い学生生活の間、いつも温かく見守り、応援してくれた両親に心から感謝します。

平成 25 年 3 月