酸化ビスマスを用いた半導体NOセンサ

非会員 酒井 剛 (九州大学)、非会員 神川晃幸 (九州大学)
 正 員 三浦則雄 (九州大学)、正 員 山添 昇 (九州大学)

Bismuth Oxide-Based Semiconductor Gas Sensor for Nitrogen Monoxide

Go Sakai, Non-member (Kyushu University), Teruyuki Jinkawa, Non-member (Kyushu University),
 Norio Miura, Member (Kyushu University), Noboru Yamazoe, Member (Kyushu University).

A search for semiconducting oxides was carried out to design a sensor selective to NO over NO₂. Bi₂O₃ was very selective to NO though not very sensitive among the various oxides examined, and NiO was proved to be the most effective promoter to Bi₂O₃ for enhancing NO sensitivity. The sensor element using 5 wt%NiO-Bi₂O₃ showed fairly good sensing properties to NO in the range of 0-400 ppm in sensitivity, selectivity over NO₂ and response rate, at 300 °C. The cross-sensitivities to C₃H₆, C₃H₈, H₂ and O₂ were modest or insignificant, compared to the sensitivity to NO. Catalytic activity tests and TPD measurements indicated that the response to NO (increase in resistance) was associated with its reaction with the surface oxygen of the element, while that to NO₂ (decrease in resistance) resulted from its anionic adsorption.

キーワード：半導体ガスセンサ、NOセンサ、燃焼排ガス、NO酸化反応、酸化ビスマス

1. 緒言

自動車やボイラーなどからの燃焼排ガス中のNO_x濃度の測定や燃焼状態のフィードバック制御を行うために、優れた全固体型NO_xセンサの開発が切望されている。特に還元性燃焼排ガス中のNO_x濃度をモニタするには、NO₂よりも通常10倍以上の濃度で存在するNOを高感度、高選択的に検出する必要がある。これまでに、センサのベース材料として酸化物半導体[1-5]や固体電解質[6,7]を用いたNO_xセンサがいくつか報告されているが、その多くはNO₂に対する感度の方が高く、NOに選択的なものは少ない[8,9]。酸化物半導体を用いたNO_xセンサにおいては、ほとんどがNO₂の負電荷（あるいは正電荷）吸着による電気抵抗変化をセンサ信号として取り出している。そのため、NOを検知するには、酸化活性が高い第2成分の素子への添加により、NOをNO₂に酸化させた後にNO₂として検知する方法が検討されている[10]。実際、素子の作動温度が200～400℃の場合には、NOとNO₂の平衡はNO₂側に偏っているため、NOは酸化される方向に反応は進みやすい。ただし、このNOの酸化反応自体を積極的にセンサ信号として捉えようとする試みはこれまでほとんどなされていない[11]。これは、多くの酸化物半導体ではNO酸化反応に伴う電気抵抗変化が小さいこと、また、この温度域でのNO₂吸着能が大きいことに起因していると考えられる。しかしながら、NO₂の吸着能が小さいか吸着してもほとんど電荷移行がなく抵抗変化を引き起こさないものであれば、表面酸素とNOとの酸化反応によって引き起こされる電気抵抗変化を選択的に検知できる可能性がある。著者らのグループは、これまでに高選択的なNO_x検知を目的

として、種々の単独酸化物のNOおよびNO₂に対する応答を調べてきた[1]。本研究では、その中でもNO選択性が比較的良好であることを見出したBi₂O₃をベース材料とした素子について、第2成分の添加によるNO応答特性の改善を試みるとともに、その応答機構についての検討を行った。

2. 実験方法

<2.1> センサ材料の調製 酸化ビスマス (Bi₂O₃) 粉末試料は、硝酸ビスマス (Bi(NO₃)₃·5H₂O) を600℃で5時間、空气中で熱分解した後、ボールミルにより微粉化(24時間)することにより得た。第2成分の添加方法としては、金属酸化物の場合は主に酢酸塩を出発原料とした含浸法により行った。ただし、NiOの添加には硝酸塩を用いた。貴金属の場合には、コロイド溶液を用いた吸着法により添加した。添加量は金属酸化物で5 wt%、貴金属では0.1 wt%とした。

<2.2> センサ素子の作製と特性評価 センサ素子は、2本のPt電極を取り付けたアルミナ管（外径1.2mm、長さ6mm）に水で練ったペースト状試料を塗布し、室温で乾燥後、600℃で4時間、空气中で焼結させることにより作製した。NO_x応答特性は、主に250～400℃において電極間の抵抗をNOまたはNO₂を含む被検ガス中で測定することにより評価した。一部の素子については、還元性排ガス中に共存すると考えられるC₃H₆やH₂等の他ガスの影響も検討した。ガス感度(S)は、空气中の抵抗値(R_a)とガス中の抵抗値(R_g)との比で定義し、ガス中の抵抗値が空气中の抵抗値より高くなる場合（NOや可燃性ガス）はR_g/R_aとし、

逆の場合（主にNO₂）にはRa/Rgとして応答の方向にかかわらず常に1以上の値が得られるように表した。

<2.3>酸化活性測定および昇温脱離法による評価 ガス検知機構を調べるために、検知材料についての酸化活性の測定と昇温脱離法（TPD）によるガス吸脱着特性の検討を行った。Bi₂O₃系試料の酸化活性の測定は、通常の固定床流通式反応装置を用いて、室温から500℃の温度範囲で行った。流速100 cm³/min、空間速度SV=12000 cm³・h⁻¹・g⁻¹・catとし、触媒反応後の出口ガスを化学発光式NO_x計（島津製作所NOA-7000）およびガスクロマトグラフ（島津製作所GC-8A）で分析した。昇温脱離法では、600℃で酸素処理を施した後、室温まで降温してNOあるいはNO₂処理した試料について、室温から600℃まで10℃/minで昇温することによりTPD曲線を得るとともに、脱離ガス種の同定を質量分析計（アルバックMSQ-150）により行った。

3. 結果および考察

<3.1>単独酸化物およびBi₂O₃系素子のNO検知特性

15種類の単独酸化物についてNO_x検知特性を調べた結果を表1に示す。これまで報告されているように、NO₂に対してはWO₃が最も高い感度を示し、In₂O₃やZnOも比較的高いNO₂感度が得られることがわかった。しかしながら、これら代表的なn型酸化物半導体素子では、同濃度のNOに対する感度が低く、NOのNO₂に対する感度比（S_{NO}/S_{NO₂}）で示すといずれも0.2以下であった。一方、Co₃O₄やBi₂O₃といった一部のp型酸化物半導体素子では、感度自体は小さいものの、NO₂と比べるとNOに対する感度の方が高く、感度比として約3の値が得られることがわかった。しかもBi₂O₃の場合には、NO₂に対する感度がほぼ1であり、ほとんどNO₂にตอบสนองしなかった。

そこで、ベース材料としてこのBi₂O₃を取り上げ、種々の第2成分（酸化物：20種類、貴金属：5種類）の添加によるセンサ特性の改善を試みた。図1には、種々の第2成分を添加したBi₂O₃系素子について、300℃における50 ppm NOと50 ppm NO₂に対する感度を調べた結果をまとめた。大部分の添加系素子ではNO感度はBi₂O₃単独素子よりも逆に低下したが、NiO、CuO、Rh、Auを添加した場合には、NO感度が向上することがわかった。特にNiO添加系においては、他の可燃性ガスなどの影響を調べた結果、比較的良好なNO選択性を示すことがわかったため、応答特性についてのさらに詳細な検討を以下で行った。

<3.2>NiO-Bi₂O₃系素子のガス検知特性 図2には、5wt%NiO-Bi₂O₃素子の抵抗値およびNO_x感度の作動温度依存性を示した。空気中の素子抵抗は、測定した温度範囲では10⁶～10⁷Ω程度であり、作動温度の上昇とともに低下する傾向を示した。NOおよびNO₂中での抵抗も同様な傾向を示した。NO₂に対しては、いずれの作動温度でもほとんど感度を示さなかったが、NOに対しては作動温度が低いほど感度は上昇し、250℃で5以上の感度を示した。

表1 金属酸化物半導体素子のNOおよびNO₂に対する感度および感度比

Table 1. Sensing properties of the sensor element using various metal oxides.

Oxide	Temp. / °C	Sensitivity (S)*		S _{NO} /S _{NO₂} **
		S _{NO}	S _{NO₂}	
WO ₃	300	18	197	0.09
In ₂ O ₃	200	8.2	73	0.11
ZnO	300	1.7	8.8	0.19
α-Fe ₂ O ₃	300	3.5	1.4	2.5
NiO	300	1.2	2.2	0.54
Co ₃ O ₄	200	6.1	2.0	3.1
Cr ₂ O ₃	300	1.1	1.0	1.1
Bi ₂ O ₃	300	3.0	1.0	3.0
Sm ₂ O ₃	300	1.0	1.5	0.67
Eu ₂ O ₃	300	1.2	1.1	1.1
Gd ₂ O ₃	300	1.0	1.0	1.0
Er ₂ O ₃	300	1.0	1.0	1.0
La ₂ O ₃	300	1.2	1.3	0.92
CeO ₂	300	1.0	1.0	1.0
Pr ₆ O ₁₁	300	1.1	1.1	1.0

*Sensitivities to 50 ppm NO (S_{NO}) and 50 ppm NO₂ (S_{NO₂})

**Sensitivity ratio (S_{NO}/S_{NO₂})

図1 種々の第2成分を添加したBi₂O₃系センサ素子の300℃における50 ppm NOおよびNO₂に対する感度

Fig. 1. Sensitivities to 50 ppm NO and 50 ppm NO₂ for Bi₂O₃-based sensor elements loaded with various additives at 300 °C.

しかしながら、図3に示すように、250℃ではNOに対する応答回復はともに緩慢であり、20分後も応答は定常に達していない。そこで、作動温度を300℃にしたところ、NOに対する90%応答、回復時間はいずれも2分程度と比

図2 5wt%NiO-Bi₂O₃素子の抵抗値の温度依存性(a)および感度の温度依存性(b)

Fig. 2. Electric resistance (a) and sensitivities (b) of 5wt%NiO-Bi₂O₃ sensor to 50 ppm NO and 50 ppm NO₂ in air as a function of operation temperature.

図3 5wt%NiO-Bi₂O₃素子の250 $^{\circ}\text{C}$ および300 $^{\circ}\text{C}$ におけるNOおよびNO₂に対する応答曲線

Fig. 3. Response transients of the 5wt%NiO-Bi₂O₃ sensor to 50 ppm NO and 50 ppm NO₂ in air at 250 and 300 $^{\circ}\text{C}$.

較的良好な特性が得られることがわかった。この時のNO₂に対する応答は、NOの場合とは逆に素子抵抗が低下する

図4 NiO-Bi₂O₃系素子の抵抗値(a)および感度(b)のNiO添加量依存性

Fig. 4. Resistance (a) and sensitivities (b) of NiO loaded Bi₂O₃ element in air as a function of NiO loading.

方向であり、しかもアンダーシュート現象が見られた。これは、素子表面上へのNO₂の吸着や反応などの複雑な現象を反映しているものと考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。

このように比較的優れたNO検知特性を示したNiO添加Bi₂O₃系素子について、NiO添加量の影響について検討を行った。図4には、素子抵抗値およびNO_x感度のNiO添加量依存性を300 $^{\circ}\text{C}$ において調べた結果を示す。1 wt%までのNiOの添加では、素子抵抗値は上昇する傾向が見られたが、それ以上添加すると逆に抵抗値は徐々に低下し、5 wt%以上では急激に低下した。これは、NiO自体の抵抗値がBi₂O₃に比べて大幅に低いことから、ある一定量以上の添加によって、素子の電気伝導が主にNiOにより支配されるためと考えられる。少量のNiO添加の場合には、Bi₂O₃粒子とNiO粒子との電気的な相互作用により高抵抗化したものと考えられる。一方NO_x感度は、NO₂についてはNiOの添加量に依存せずにほぼ1とほとんど応答しないが、NOに対しては0.5 ~ 5 wt%の範囲でNiO添加により感度の向上が見られることがわかった。特に、0.5 wt%添加系素子において最も高い感度が得られたが、5 wt%以上では感度は低下した。これらの結果は、NiO添加量が5 wt%以上では、素子のNO_x検知特性は主にNiOによって支配されていることを示唆している。

次に、燃焼排ガス中に共存する可能性のあるいくつかの可燃性ガス(H₂、CO、C₃H₆、C₃H₈)に対する感度のNiO

図5 NiO-Bi₂O₃系素子の種々のガスに対する感度のNiO添加量依存性 (●: 50 ppm NO, △: 500 ppm H₂, □: 500 ppm CO, ■: 1000 ppm C₃H₆, □: 1000 ppm C₃H₈)

Fig. 5. Sensitivities of NiO-Bi₂O₃ element to various gases as a function of NiO loading. (●: 50 ppm NO, △: 500 ppm H₂, □: 500 ppm CO, ■: 1000 ppm C₃H₆, □: 1000 ppm C₃H₈)

図6 5wt%NiO-Bi₂O₃素子の300 °Cにおける種々のガスに対する感度

Fig. 6. Sensitivities of 5wt%NiO-Bi₂O₃ element to various gases at 300 °C.

図7 5wt%NiO-Bi₂O₃素子の抵抗値の酸素濃度依存性
Fig. 7. Dependence of resistance in air or in 50 ppm NO on O₂ concentration for 5wt%NiO-Bi₂O₃ element.

添加量依存性について検討し、結果を図5に示した。これより、NOに対して最も高い感度を示した0.5wt%NiO添加素子ではH₂やCOに対する感度も高く、高選択的なNO検知は難しいことがわかる。しかしながら、NiO添加量の増加とともにH₂やCOに対する感度は大幅に低下し、5wt%添加系ではNOに対する感度が最も大きな値を示した。これ以上のNiO添加は、図4に示したようにNOに対する感度が大きく低下するため、NOの検知自体が難しい。図6には、最適組成である5wt%NiO-Bi₂O₃素子の300 °Cにお

図8 5wt%NiO-Bi₂O₃素子のNO_x感度の濃度依存性

Fig. 8. Calibration curves for the detection of NO or NO₂ by 5 wt%NiO-Bi₂O₃ sensor.

ける種々のガスに対する感度をまとめて示した。これより、本素子はCOに対しては若干感度が見られるものの、比較的良好なNO選択性を示すことがわかる。さらに図7に示すように、素子のベース抵抗値と50 ppm NO中での抵抗値は、共存O₂の濃度を2～21%の範囲で変化させてもほとんど影響を受けないため、本素子は燃焼排ガス用NOセンサとして実際に使える可能性がある。

図8には、5wt%NiO-Bi₂O₃素子の感度のNO_x濃度依存性を示した。NOに対しては低濃度域で大きな傾きが得られたが、50 ppm以上の高濃度域では傾きが小さくなる傾向を示した。一方、NO₂に対しては全体的に感度の濃度依存性が小さいため、広い濃度範囲においてNO選択性に優れていることがわかる。NO濃度依存性が高濃度域において低下するのは、比較的高濃度のNOの酸化により生成したNO₂による素子の逆応答に起因していると考えられる。

<3.3>NiO-Bi₂O₃系素子のNO_x検知機構 本素子は

図9 Bi₂O₃, NiO, NiO-Bi₂O₃系試料のNO酸化活性
Fig. 9. NO oxidation over Bi₂O₃, NiO and NiO-Bi₂O₃.

図10 5wt%NiO-Bi₂O₃試料の種々のガスに対する酸化活性

Fig. 10. Oxidation activities to various gases over 5wt%NiO-Bi₂O₃.

図11 5wt%NiO-Bi₂O₃試料のTPD曲線

- (a) 100 Torr O₂ 処理
- (b) 100 Torr O₂ + 30 Torr NO 処理
- (c) 100 Torr O₂ + 30 Torr NO₂ 処理

Fig. 11. TPD chromatograms from 5wt%NiO-Bi₂O₃. Adsorption condition:

- (a) 100 Torr O₂
- (b) 100 Torr O₂ + 30 Torr NO
- (c) 100 Torr O₂ + 30 Torr NO₂

図12 5wt%NiO-Bi₂O₃素子のNO_xに対する応答機構

Fig. 12. Schematic representation of sensing mechanism of 5wt%NiO-Bi₂O₃ sensor.

NOに対しては抵抗値が高くなる方向に、また、NO₂に対しては逆に抵抗値が低くなる方向に反応している。さらに、NOに対する感度は高濃度域では低下する傾向を示し、O₂濃度に対する素子抵抗変化が小さいという特徴がある。なぜこのような応答特性が得られるのかという点と、NiOの添加によりなぜ特性が改善されるのかという点を調べるために、まず、Bi₂O₃単独試料およびNiO添加試料を用いてNO酸化活性についての検討を行った。図9に、Bi₂O₃単独、1wt%NiO-Bi₂O₃、5wt%NiO-Bi₂O₃、およびNiO単独試料についてのNO酸化活性の温度依存性をまとめて示した。Bi₂O₃単独試料では、300℃付近から酸化活性が見られるものの、500℃においてもNO転化率は20%程度と低かった。一方、NiO添加試料では、添加量とともに活性が向上し、NiO単独試料が最も高い活性を示した。したがって、比較的高いNO感度を示した0.5～5wt%のNiOを添加したBi₂O₃系素子では、NO酸化活性の高いNiOにより適度に活性がコントロールされた状態にあるといえる。また、他の可燃性ガス等の酸化活性については図10に示すように、素子作動温度である300℃においては、COの転化率が100%になることを除けば、NO以外の可燃性ガスに対する酸化活性は低く、ほぼ零であった。以上の酸化活性試験の結果から考えると、NOに対しては検知材料自身の適度な酸化活性によって感度が得られたものと考えられる。ただし、COに対しては酸化活性が高すぎて電極の位置する素子内部にまでガスが拡散できないため、応答が小さいものと考えられる。H₂やC₃H₆などに対しては、酸化活性自体が低いため感度が得られなかったと考えられる。

次に、昇温脱離法により5wt%NiO-Bi₂O₃試料のガス吸脱着挙動を調べた。その結果、図11(a)、(b)に示すように、O₂単独あるいはNO+O₂で処理した場合には600℃まで脱離ピークが見られず、本試料表面にはO₂およびNOはほとんど吸着しないことがわかった。このことは、NOに対する本素子の応答がNOの直接吸着によるものではないことを意味している。一方、NO₂は比較的吸着しやすく、250℃付近からNOとO₂の脱離ピークが見られることがわかった(図11(c))。しかしながら、NO₂感度が高いと報告されているWO₃と比べると、吸着量は大幅に小さいと考えられる。以上の結果、およびBi₂O₃とNiOがともにp型半導性であることを考慮して、図12に示すようなNO_x検知モデルを考えた。まず、NOに対しては酸化物表面近傍のO₂との酸化反応により、導電種であるホールが消費され、素子が高抵抗化して応答が得られるものと考えられる。一方、NO₂に対しては、NO₂の負電荷吸着によってホールが生成するため、素子が低抵抗化する応答が得られると考えられる。しかしながら、NO₂の吸着量自体が低いため、抵抗値変化も小さいと思われる。

4. まとめ

単独酸化物のなかで、NO₂よりもNOに高い感度を示し

た Bi_2O_3 を用いて、第 2 成分の添加による NO 検知特性の改善を試みた。その結果、NiO を 5wt% 添加することにより、300 °C において優れた NO 選択性を示す素子が得られることを見出した。この 5wt%NiO- Bi_2O_3 素子は、適度な NO 酸化活性を有し、しかも O_2 および NO を吸着しにくいために良好な NO 検知特性を示すと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(2)(課題番号 09450320)によった。ここに記して謝意を表する。

(平成 10 年 5 月 25 日受付、平成 10 年 8 月 26 日再受付)

参考文献

- (1) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO_2 ", *Chem. Lett.*, 1991, 1611-1614 (1991).
- (2) P. Nelli, L. E. Depero, M. Ferroni, S. Groppelli, V. Guidi, F. Ronconi, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Sub-ppm NO_2 sensors based on nanosized thin films of titanium-tungsten oxides, *Sensors and Actuators B*, 31, 89-92 (1996).
- (3) S. Kunitsugu, S. Matsushima, K. Kobayashi, G. Okada, "NO₂ sensing properties of complex oxides with spinel structure", *Proc. of 18th Chem. Sens. Symp.*, 5-8(1993).
- (4) J. Tamaki, T. Fujii, K. Fujimori, N. Miura, N. Yamazoe, "Application of metal tungstate-carbonate composite to nitrogen oxides sensor operative at elevated temperature", *Sensors and Actuators B*, 24-25, 396-399 (1995).
- (5) N. Imanaka, Y. Hirota, G. Adachi, "Selective nitrogen dioxide gas sensor based on rare earth cuprate semiconductors", *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1950-1951 (1995).
- (6) N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, "Development of high performance solid electrolyte sensors for NO and NO_2 ", *Sensors and Actuators B*, 13, 387-390 (1993).
- (7) N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa, M. Hasei, "Mixed potential type NO_x sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 143, L33-L35 (1996).
- (8) G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, "Methods for the preparation of NO, NO_2 and H_2 sensors based on tin oxide thin films, grown by means of the r.f. magnetron sputtering technique", *Sensors and Actuators B*, 8, 79-88 (1992).
- (9) K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara, T. Takeuchi, "Titania NO_x sensors for exhaust monitoring", *Sensors and Actuators B*, 20, 111-117 (1994).
- (10) 秋山守人、張 中、玉置 純、原田達朗、三浦則雄、山添 昇、"WO₃系半導体センサにおける NO 感度の貴金属添加による改善", *表面科学*, 14, 295-300 (1993).
- (11) U. Lampe, J. Gerblinger, H. Meixner, "Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO_3 ", *Sensors and Actuators B*, 26-27, 97-98 (1995).

酒井 剛

(非会員) 1967 年 8 月 18 日生。1996 年九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。1996 年同大学大学院総合理工学研究科助手、現在に至る。博士(工学)。主として半導体ガスセンサ、機能性無機材料の開発に関する研究に従事。

神川晃幸

(非会員) 1973 年 11 月 18 日生。1998 年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。半導体 NO_x センサに関する研究に従事。現在、日本特殊陶業株式会社勤務。

三浦則雄

(正員) 1950 年 7 月 5 日生。1978 年九州大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得満期退学。1982 年九州大学大学院総合理工学研究科助教授、現在に至る。工学博士。主に、新しい機能性セラミックスの設計・開発とそれらの化学センサ、二次電池、電気化学的表示素子などへの応用に関する研究に従事。

山添 昇

(正員) 1940 年 12 月 23 日生。1968 年九州大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得満期退学。1981 年同大学大学院総合理工学研究科教授、現在に至る。工学博士。主に機能性セラミックスを用いた化学センサなどの機能性デバイスの設計・開発に関する研究に従事。