(K⁺, Na⁺)- β -フェライト薄膜の感湿特性

伊藤 滋*, 川瀬裕史*, 成木紳也*, 小浦延幸*, 米田 登*

Humidity Sensitive Characteristics of (K⁺, Na⁺)- β -Ferrite Thin Films

Shigeru ITO*, Hiroshi KAWASE*, Shinya NARIKI*,
Nobuyuki KOURA* and Noboru YONEDA*

Thin films of (K⁺, Na⁺)- β -ferrites were prepared by the partial replacement of K⁺ ion in K⁺- β -ferrite with Na⁺ ion to obtain a humidity sensing element having almost linear characteristic in terms of log-impedance vs. relative humidity, with humidity-sensitive characteristic controlled by changing the K⁺/Na⁺ proportion. Replacing 4mol% of K⁺ ion with Na⁺ ion yielded the thin films showing almost linear characteristic. The impedance of the film changed by more than two orders of magnitude with an increase in relative humidity. For a change in relative humidity from 43% to 80%, 95% of the total change was completed within a response time of only 10s. For the reverse change, the response time was less than 15s. These values were faster than expected. Further, the element had excellent durability in terms of humidity-sensitive characteristic. This suggests that thin films with an K:Na alkali ratio 0.96 : 0.04 is applicable to humidity sensors in terms of linearity in log-impedance change, magnitude of impedance change, response time and durability.

Key Words : Humidity Sensor, β -Ferrite, Thin Film, Ion Exchange, Dipping-Pyrolysis Process

1. 緒 言

β -アルミナ型K⁺- β -フェライトはK₂O・6~7Fe₂O₃の組成を持つ化合物であり^{1)~3)}, K⁺イオンを含むアルカリ層とFe³⁺, O²⁻からなるスピネルブロックとが交互に積み重なり合った層状構造を有する。そして, この化合物はアルカリ層中のK⁺イオンによるイオン伝導と, スピネルブロック内のFe²⁺とFe³⁺の間の電子のホッピングによる電子伝導の両方を示す混合導電体として知られている^{2), 4)~6)}。このK⁺- β -フェライトは, 松浦ら^{7), 8)}によって湿度センサーとして実用可能であると報告されている。すなわち, この化合物のインピーダンスは湿度の変化に伴い大きく変化し, 特に低湿度領域におけるインピーダンスの変化が著しいことから, 乾燥状態検知用の湿度センサーとしての使用が期待されている。他方, インピーダンス (正確にはその対数値) が全湿度範囲に渡って直線的に変化する素子を得ることができれば, 湿度センサーとしての応用範囲が広がると考えられる。著者ら⁹⁾は今までに, K⁺- β -フェライト焼結体中のK⁺イオンの一部をNa⁺イオンと置換することにより, 全湿度範囲でインピーダンスの対数値が直線的に変化する素子が得られることを報告した。さらに, K⁺- β -フェライトを薄膜化することにより, 湿度検知におけるインピーダンスの応答性を飛躍的に向上できることをも明らかにした^{10), 11)}。そこで, 本研究では, K⁺- β -フェライト薄膜中のK⁺イオンを一部Na⁺イオンと置換することにより,

インピーダンスの対数値が湿度に対して直線的に大きく変化し, かつ応答性にも優れた β -フェライト系の湿度センサー素子を得ることを試みた。加えて, 湿度センサーとして実際に使用する場合に重要となる耐久性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

まず, 前報^{10), 11)}に従ってK⁺- β -フェライト薄膜 (膜厚約1 μ m) を塗布熱分解法によって作製した。すなわち, 出発原料としてカリウム- β -トキシドとナフテン酸鉄を用い, これらの試薬のブタノール, トルエン混合溶液を多結晶アルミナ基板 (10×10mm², 厚さ約1mm) 上に塗布した。これを, 1000℃で20min焼成して, K⁺- β -フェライト薄膜を作製した¹⁾。Na⁺を一部含む β -フェライト薄膜の作製はイオン交換法^{9), 12)}により行った。すなわち, K⁺- β -フェライト薄膜を基板ごとに大過剰 (約25×10⁻³kg) のNaNO₃溶融塩中あるいはNaNO₃-KNO₃混合溶融塩 (NaNO₃:KNO₃=9:1, 6:4, 2:8 (モル比)) 中に350℃で3h浸せきして, アルカリ層中のK⁺イオンの一部をNa⁺イオンと交換し, 種々のK⁺/Na⁺組成を持つ β -フェライト薄膜を作製した。以上のようにして得られた各種 (K⁺, Na⁺)- β -フェライト薄膜の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。さらに, これらの薄膜試料を希塩酸に溶解し, 原子吸光及び蛍光分析法によって化学組成を決定した。

* 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. and Tech., Science Univ. of Tokyo (2641,
Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

* 1 前報で述べたように, この薄膜は β 相の他に β' 相を含み, 本報では広い意味でこれらを β 相と呼ぶことにする。

2.2 インピーダンスの測定

得られた薄膜の表面に、電極として金線を銀ペーストを用いて焼き付け（電極間隔2mm、電極長さ10mm）測定用試料とした。この試料を約300℃に加熱して吸着水を除去した後、湿度および温度を所定の値に保った試験槽内に設置した。試験槽内の相対湿度の調節は乾燥空気と飽和水蒸気を任意の割合で混合して行った¹³⁾。そして、試料に交流電圧（1V, 10kHz）を印加し、相対湿度20～80%、温度25～80℃における試料のインピーダンスをインピーダンスアナライザ（YHP 4192A）により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 各種 (K⁺, Na⁺)-β-フェライト薄膜のキャラクタリゼーション

図1に、イオン交換後の (K⁺, Na⁺)-β-フェライト薄膜の粉末X線回折パターンの一例を示す。比較のため、交換前のK⁺-β-フェライト薄膜の回折パターンも図(a)に示した。イオン交換処理後においてもβ、β'相が保持されていることが確認された。他の組成の熔融塩中でイオン交換して得られた薄膜についても、同様の結果が得られた。表1に、得られた種々の (K⁺, Na⁺)-β-フェライト薄膜の化学組成を示す。いずれの薄膜も、アルカリの総量に対するFeのモル比は6程度であり、交換前とはほぼ同じであった。図2には、薄膜表面のSEM写真の一例を示す。イオン交換処理後の薄膜の表面状態は、処理前と同様であり、イオン交換処理を行っても表面状態は変化していなかった。また、原子吸光および蛍光分

Table 1 Chemical compositions of various (K⁺, Na⁺)-β-ferrite films.

NaNO ₃ : KNO ₃ (molar ratio)	Composition
Original K ⁺ -β-ferrite	K ₂ O · 6.1 Fe ₂ O ₃
10 : 0	0.07 K ₂ O · 0.93 Na ₂ O · 6.2 Fe ₂ O ₃
9 : 1	0.70 K ₂ O · 0.30 Na ₂ O · 6.0 Fe ₂ O ₃
6 : 4	0.88 K ₂ O · 0.12 Na ₂ O · 6.2 Fe ₂ O ₃
2 : 8	0.96 K ₂ O · 0.04 Na ₂ O · 6.3 Fe ₂ O ₃

Soaking temperature ; 350℃, Soaking time ; 3h

Fig. 2 SEM photographs showing the surfaces of (a) the original K⁺-β-ferrite film and (b) (K⁺, Na⁺)-β-ferrite film obtained by ion exchange method in NaNO₃ : KNO₃ = 2 : 8 melt.

析より求めた分析値より膜の重量を求め、その値から、膜の表面が平滑でありかつち密であるという仮定に基づいて膜厚を計算したところ、いずれも約1 μm程度であり、膜厚はイオン交換前と同じであった

3.2 湿度－インピーダンス特性（感湿特性）

3.2.1 25℃における (K⁺, Na⁺)-β-フェライト薄膜の感湿特性

図3に、種々のK⁺/Na⁺組成をもつβ-フェライト薄膜の25℃における相対湿度とインピーダンスの関係を示す。比較のため、イオン交換前のK⁺-β-フェライト薄膜の結果も同時に示した。前報⁹⁾の焼結体素子の場合と同様、K⁺イオンを一部Na⁺イオンと置換することによって、感湿特性を大きく変化させることができた。すなわち、アルカリ層内のNa⁺イオンの含有量が多くなるほど、低湿度領域におけるインピーダンス変化が小さくなる傾向を示した。図中、●で示した0.96K₂O · 0.04Na₂O · 6.3Fe₂O₃組成の薄膜（以下、(K⁺_{0.96}, Na⁺_{0.04})-β-フェライトのように記す）では、全湿度範囲に渡ってインピーダンスの対数値がほぼ直線的に変化している。すなわち、K⁺-β-フェライト薄膜中のK⁺イオンの4mol%をNa⁺イオンと置換することにより、インピーダンスの対数値が湿度に対してほぼ直線的に変化する薄膜素子を得ることができた。しかも、この試料のインピーダンスの変化量は比較的大きく、相対湿度（以下、R.H.と記す）20%

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of (a) original K⁺-β-ferrite film and (b) (K⁺, Na⁺)-β-ferrite film obtained by ion exchange method in NaNO₃ : KNO₃ = 2 : 8 melt.
Dotted lines : Al₂O₃ substrate
○ : β-ferrite, △ : β'-ferrite

Fig. 3 Effect of K^+/Na^+ composition in β -ferrite thin film on the humidity dependence of impedance.

Composition of the film ;

○ : $0.07K_2O \cdot 0.93Na_2O \cdot 6.2Fe_2O_3$

△ : $0.70K_2O \cdot 0.30Na_2O \cdot 6.0Fe_2O_3$

□ : $0.88K_2O \cdot 0.12Na_2O \cdot 6.2Fe_2O_3$

● : $0.96K_2O \cdot 0.04Na_2O \cdot 6.3Fe_2O_3$

▲ : $K_2O \cdot 6.1Fe_2O_3$

から80%の間で2桁以上変化した。

このように、アルカリ層中の Na^+ 含有量によって感湿特性が変化した。この理由については、前報⁹⁾の焼結体素子の場合と同様、層内の K^+ 、 Na^+ と水との親和性が関係していると考えられる。すなわち、焼結体素子の場合、アルカリ層内に Na^+ イオンを多く含む (Na^+ 、 K^+)- β -フェライト焼結体の方が K^+ - β -フェライト焼結体よりアルカリ層内に多量の結合水を含んでいる。したがって、本実験の薄膜素子の場合、 Na^+ を多く含む試料ほどアルカリ層内の水分子の量は多くなると推察される。アルカリイオンを添加した湿度センサーにおいては、アルカリイオンによって伝導が促進されることが知られており^{14)~17)}、 K^+ - β -フェライトの場合、表面に露出している K^+ イオンが吸着水による伝導を促進するものと考えられる。一方、層内に Na^+ を多く含む (Na^+ 、 K^+)- β -フェライトにおいては、層内の結合水の量が多くなるため、結合水がアルカリイオンをとり囲み、その結果、層内から直接表面に露出するアルカリイオンの数は少なくなると考えられる。そのため、 Na^+ を多く含む試料の場合、アルカリイオンの伝導促進の効果が弱められ、低湿度におけるインピーダンス変化が小さくなったのであろうと思われる。

3. 2. 2 感湿特性の温度依存性

次に、感湿特性が温度によってどのように変化するか

Fig. 4 Humidity dependences of impedance for $(K^{+0.96}, Na^{+0.04})$ - β -ferrite thin film at different temperatures.

○ : 25°C, △ : 40°C, □ : 60°C, ● : 80°C

Fig. 5 Humidity dependences of impedance for $(K^{+0.88}, Na^{+0.12})$ - β -ferrite thin film containing larger amount of Na^+ ion at different temperatures.

○ : 25°C, △ : 40°C, □ : 60°C, ● : 80°C

について調べた。図4に、25~80℃の各温度における $(K^{+0.96}, Na^{+0.04})$ - β -フェライト薄膜の感湿特性を示す。感湿特性は温度の上昇にともない徐々に変化した。すなわち、この素子は25℃においてインピーダンスの対数値が全湿度範囲でほぼ直線的に変化した試料であるが、温度の上昇にともない低湿度におけるインピーダンスの変化が大きくなった。このような傾向は、焼結体素子の結

Fig. 6 Response characteristics of (K^{0.96}, Na^{0.04})- β -ferrite thin film at 25°C. Humidity variation: 43% R.H. $\leftrightarrow$ 80% R.H.

果⁹⁾と同様であった。また、比較のため、他の組成をもつ薄膜試料についても調べた。図5には、よりNa⁺量の多い (K^{0.88}, Na^{0.12})- β -フェライト薄膜についての結果を示す。この薄膜試料のインピーダンス変化は、25°Cにおいては直線的ではなかったが、(K^{0.96}, Na^{0.04})- β -フェライトと同様、温度の上昇とともに低湿度領域におけるインピーダンスの変化が大きくなり、60°Cにおいてはインピーダンスの対数値が直線的に変化した。

3. 3 応答特性

図6に、試料の応答特性の一例を示す。この図は25°Cにおいてインピーダンスの対数値が湿度に対して直線的な変化を示した (K^{0.96}, Na^{0.04})- β -フェライト薄膜の25°Cにおける結果である。湿度を43% R.H. から80% R.H.に変化させたとき、応答時間（インピーダンスの総変化量の95%の変化に要する時間）は10s以内と短く、逆に湿度を80% R.H. から43% R.H.に変化させた場合にも15s以内でインピーダンスがほぼ一定となった。このことから、この薄膜は応答性においても非常に優れていることが確認された。

3. 4 耐久性

図7に、(K^{0.96}, Na^{0.04})- β -フェライト薄膜について、湿度を43% R.H. と80% R.H.の間で繰り返し変化させた場合のインピーダンスの変化を示す。インピーダンスの平衡値は、繰り返し回数の増加につれてわずかに大きくなった。150サイクル後のインピーダンスの増加量は湿度に換算すると5~6% R.H.に相当した。しかしながら、一般の湿度センサー¹⁸⁾で行われているように、化学吸着した水を脱離させるためヒートクリーニング（400°C, 10分間）を行ったところ、インピーダンスの値は元の値に回復することが確認された。そこで、さらに150サイクルの繰り返しを行った後にヒートクリーニングを

Fig. 7 Drifts of impedance for the cyclic changes of relative humidity between 43% and 80%. Heat cleaning was performed at each 150 cycle. Sample: (K^{0.96}, Na^{0.04})- β -ferrite thin film

行うという操作を5回繰り返したところ、合計750回の繰り返しを行っても、ヒートクリーニング毎にインピーダンスが元の値に回復することがわかった^{*2)}。したがって、この繰り返し試験の結果から (K^{0.96}, Na^{0.04})- β -フェライト薄膜は耐久性にも優れていると考えられた。

4. 結 言

インピーダンスの対数値が全湿度範囲に渡ってほぼ直線的に変化し、かつインピーダンスの変化も大きく、応答性ならびに耐久性にも優れている β -フェライト系湿度センサーを得るためには、K⁺- β -フェライト薄膜中のK⁺イオンの4mol%をNa⁺イオンと交換すればよいと結論された。

謝 辞

本薄膜の作製に際しては、熊本工業大学 松下 徹教授より多大な御助言を賜りました。記して謝意を表します。また、この研究は平成元年度文部省科学研究費一般研究 (C) (No.01550605) の助成を受けました。

(1990-3-12 受理)

文 献

- 1) R. Scholder and M. Mansmann; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **321**, 246 (1963)
- 2) W. L. Roth and R. J. Romanczuk; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 975 (1969)
- 3) 高橋武彦, 桑原勝美, 加瀬雄史; 電気化学, **43**, 273 (1975)
- 4) 高橋武彦, 桑原勝美, 加瀬雄史; 日本化学会誌, **1975**, 1305 (1975)
- 5) G. J. Dudley, B. C. H. Steele and A. T. Howe; *J. Solid State Chem.*, **18**, 141 (1976)
- 6) G. J. Dudley, B. C. H. Steele and A. T. Howe; *J. Solid State Chem.*, **21**, 1 (1977)
- 7) M. Matsuura and M. Matsuoka; *Funtai Oyobi Fun-*

* 2 正確には、各ヒートクリーニング後のインピーダンス値と元のインピーダンス値との差は、湿度に換算すると2% R.H.以内であった。

- matsu Yakin, **23**, 242 (1976)
- 8) 松浦幹雄, 松岡道雄; 昭和51年電気学会全国大会講演予稿集, p.475 (1976)
- 9) 伊藤 滋, 川瀬裕史, 成木紳也, 米田 登; 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 1262 (1989)
- 10) 伊藤 滋, 川瀬裕史, 成木紳也, 小浦延幸, 米田 登; 表面技術, **40**, 1443 (1989)
- 11) H. Kawase, S. Ito, S. Nariki, N. Koura and N. Yoneda; *Solid State Ionics*, in press
- 12) S Ito, N. Kubo, S. Nariki and N. Yoneda; *J. Am Ceram. Soc.*, **70**, 874 (1987)
- 13) JIS Z8806-1981, 13
- 14) 清山哲郎; 化学センサ, p.37, (共立出版, 1985)
- 15) 内川英興, 小蒲哲夫, 宮尾国彦, 堀井弘子; 表面科学, **4**, 11 (1983)
- 16) B. C. Tofield and D. E. Williams; *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 1299 (1983)
- 17) F. Uchikawa and K. Shimamoto; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1137 (1985)
- 18) T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa; *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 295 (1980)

溶媒とイオン—非水電解質溶液の化学

岡 崎 敏, 坂 本 一 光 : 著

谷口印刷出版部, 370頁, 4,800円

最近, 非水電解質溶媒が高エネルギー電池をはじめ, 有機合成, 電解などの広い分野で利用されている。本書は, 主として極性有機化合物とその混合物を溶媒とする電解質を対象として, 特に, 溶媒-溶質, 溶質-溶質間の相互作用に注目して, 電解質溶液の性質を詳説したものである。

前半においては, 溶液内の化学平衡, 電極電位, 溶媒と電解質, 電位差と電気伝導率の測定などの基礎的事項が述べられている。記述は極めて簡潔かつ明快である。

後半においては, 電解質の会合, 酸-塩基平衡の分野におけるイオンと溶媒との相互作用が解説されている。特に, 異なる溶媒中におけるイオンの溶媒和エネルギー

を相互に比較する問題については, 著者の専門とする分野であり, 溶媒間移行自由エネルギーを中心に極めて興味深い解説がなされている。

今後, 非水電解質の利用はさらに身近なものになると考えられるが, 本書は, この分野の成書としては是非ご一読をお勧めしたい。溶媒の取り扱い方法, 関連の基礎データを収めた付録も適切である。

(慶応義塾大学理工学部 岸 富也)

* 谷口印刷出版部 (〒690 松江市母衣町89,

☎ 0852-22-0786)