

Laドーピング BaTiO₃ サーミスタを用いた水素センサの検討

湯浅 雅賀*1・永野 崇仁*2・木田 徹也*1
島ノ江 憲剛*1・山添 昇*1

(平成20年 5月 8日 受理)

Hydrogen Gas Sensor Using La-doped BaTiO₃ Thermistor

Masayoshi YUASA¹, Takahito NAGANO², Tetsuya KIDA¹,
Kengo SHIMANOE¹ and Noboru YAMAZOE¹

[†]E-mail of corresponding author: yuasa@mm.kyushu-u.ac.jp

A catalytic combustion type gas sensor using a positive temperature coefficient (PTC) thermistor, which shows a sharp resistance change around curie temperature (T_c), was investigated for detection of H₂ gas. Donor-doped barium titanate (Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃) was prepared through solid state reaction and oxalic decomposition methods. La-doped BaTiO₃ obtained by the oxalic decomposition method showed excellent PTC properties because of the formation of fine particles, as compared with that prepared with the solid state reaction method. The resulting sensor device showed a fairly high H₂ sensitivity in the range of 100 to 1000 ppm.

Key words: Gas sensor, PTC thermistor, BaTiO₃, Hydrogen

1. 緒 言

燃料電池や水素内燃機関に代表される、水素を用いたエネルギー源はCO₂を排出しないクリーンな次世代エネルギー源として注目されている。そのような到来するであろう水素利用社会において、水素リークによる事故を未然に防ぐための高性能なセンサの開発が求められている。水素センサには、高速な起動、安定性、高精度な検知が求められている。これまでに、水素ガスセンサとしては、酸化スズなどの酸化物半導体の抵抗変化を利用する半導体ガスセンサ^{1,2)}や、白金などの抵抗体に触媒を塗布し、触媒上での水素の燃焼熱による白金の抵抗変化を利用する接触燃焼式センサ³⁾がすでに開発されている。しかし、前者は作動時の電気抵抗値が高く、またその電気抵抗の長期安定性に課題があり、後者は燃焼熱による抵抗値変化が小さいという問題がある。そこで我々は、ある温度以上で急激な電気抵抗変化を生じるPTCサーミスタ^{4,5)}に着目し、これをトランスデューサとした水素ガスセンサを検討した。代表的なPTCサーミスタであるBaTiO₃は120°C近傍に電気抵抗が大きく変化するキュリー点を有し、キュ

リー点以下の温度では低い抵抗を示すが、キュリー点に達すると、強誘電体から常誘電体への相転移に伴い抵抗値が指数関数的に増大する。つまり、BaTiO₃ PTCサーミスタが有するキュリー点付近での急激な電気抵抗の変化をセンサ信号として利用する可能性がある。Fig. 1に本ガスセンサのガス応答の概念図を示すが、素子温度をキュリー点よりわずかに低い温度に設定し、可燃性ガス（この場合、水素ガス）が存在すると素子

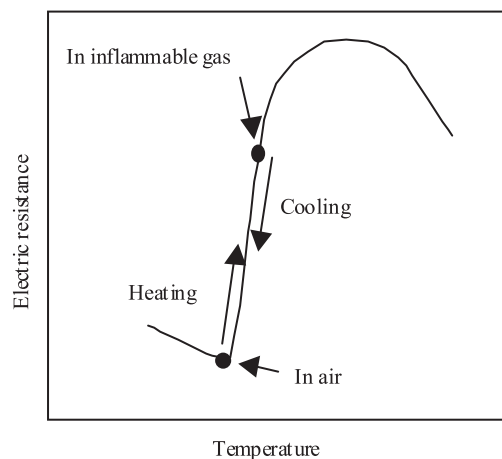


Fig. 1 Image of gas response for PTC-based gas sensor.

*1 エネルギー物質科学部門

*2 物質理工学専攻修士課程

表面での燃焼により素子温度がキュリー点を越え、抵抗値が急激に増加することでガス濃度を検知できる。一般的にBaTiO₃を用いたサーミスタでは、Ba²⁺をLa³⁺で極微量置換し、半導体化することで電気抵抗の低いBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃としている。キュリー点に達した時の抵抗値変化は、相転移に伴う粒界ポテンシャルの増大に起因すると一般的に考えられており⁶⁾、素子を構成するBaTiO₃粒子間の粒界障壁の数が、キュリー点前後での抵抗値の変化量に大きく影響すると考えられる。以上のことを基にして、本研究では、Ba、Ti粒子を原子レベルで均一に混合することのできる、シュウ酸塩を用いた方法^{7,8,9,10)} (シュウ酸法)を用いてBaTiO₃粒子を合成し、一般的なBaTiO₃材料の合成方法である固相法による試料と比較し、微細なBaTiO₃粒子の合成がセンサ特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 固相法によるBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃試料の調製

固相法、シュウ酸法でのBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃粉末および素子の作成方法をFig. 2に示す。固相法ではまず、TiO₂、BaCO₃、La₂O₃粉末を化学量論比でメノウ乳鉢で混合し、遊星型ボールミルにてエタノールを溶媒として300rpm、24時間の条件で粉碎・混合を行った。エタノールを乾燥除去後、800～1000℃で仮焼成してBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃粉末を得た。得られた粉末は整粒後、直径2cmのディスクに加圧成型後1330～1370℃で焼結し、Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ディスクを得た。

2.2 シュウ酸法によるBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃試料の調製

シュウ酸法ではまず、TiCl₄を1.0M シュウ酸溶液に添加した。当初は白色沈殿物が溶液中に生じていたが、一日間の攪拌後、溶液は透明に変化し、TiCl₄はシュウ酸溶液中に溶解したと考えられる。この溶液にBaCl₂、LaCl₃混合溶液をゆっくりと滴下することで、溶液中に白色沈殿物を精製した。この白色沈殿物の成分は、シュウ酸バリウムチタニル (BaTiO(C₂O₄)₂)、およびシュウ酸ランタン (La₂(C₂O₄)₃)が生成すると考えられる。得られたゾルを、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去し、白色粉末 (Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃前駆体)を得た。この前駆体は、Ba、Tiが均一に存在するため、低温でBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃の合成が可能であり、また微細な粒子が得られることから、良好なPTC特性を有する材料が期待できる。得られたBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃前駆体を600～1000℃で仮焼成し、得られたBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃を直径2cmのディスクに加圧成型後、1200～1360℃で焼結し、Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ディスクを得た。

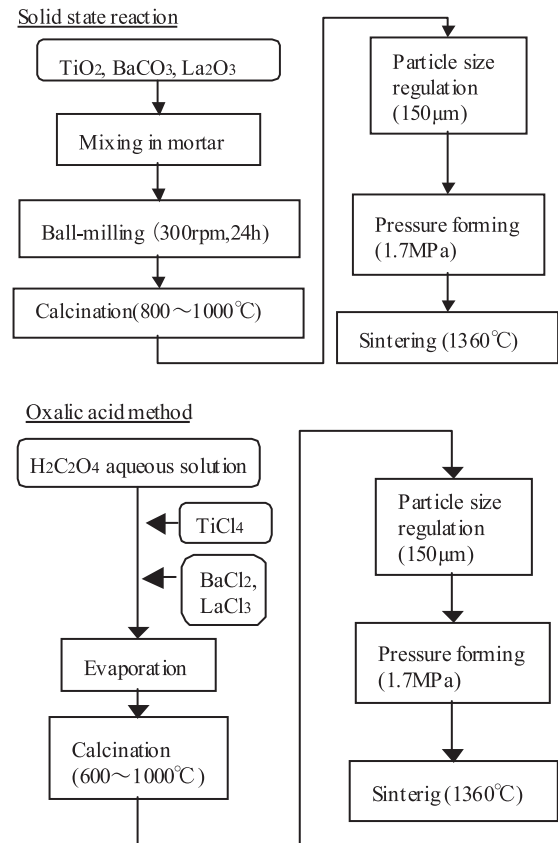


Fig. 2 Preparation scheme of Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃ through a solid state reaction method and an oxalic acid method.

2.3 PTC特性・ガス検知特性評価方法

固相法、シュウ酸法それぞれで得られたBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃ディスクは2×2×10mm³の棒状に切り出し、Pt線またはAu線 (0.3mm) を導線として棒状試料に巻きつけて固定し、さらに電気的接触を向上させるために試料との接触部位にPtペーストまたはAuペーストを塗布し、約1時間300℃で溶媒を十分揮発させてセンサ素子を得た。素子に巻きつけた4本の白金線

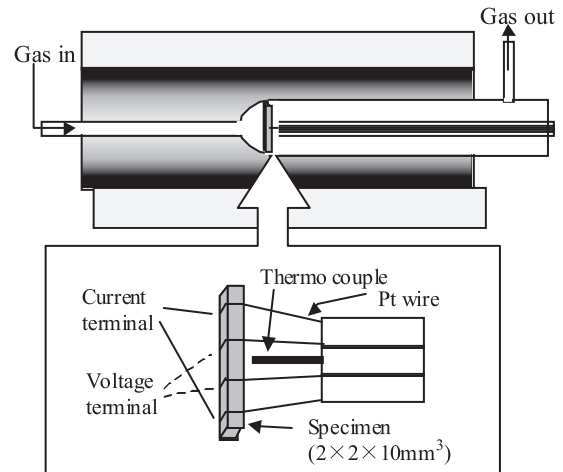


Fig.3 Schematic drawing for an experimental apparatus and a sensor element.

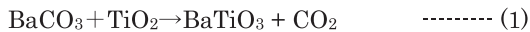
のうち、外側2本にファンクションジェネレータを用いて数mAの電流を流し、内側2本をデジタルマルチメータを用いて電圧を測定することで、電気抵抗率を算出した。PTC特性は、素子を40～300℃の範囲で1℃/minで昇降温しながら電気抵抗率を測定することで評価した。水素ガス検知特性は、Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃素子の温度を123℃に固定し、合成空気中で希釈した200～100ppm H₂を流通させ、その際の電気抵抗率の変化により評価した。

3. 実験結果

3.1 Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃の合成

3.1.1 固相法

固相法においてBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃相の生成が可能な仮焼成温度を調べるためにTG/DTAによる熱分析を行った。まず、Fig. 4にメノウ乳鉢でBaCO₃, La₂O₃, TiO₂を化学両論比で混合した試料粉末の熱分析結果を示す。BaCO₃, TiO₂を出発材料とした固相法によるBaTiO₃の合成では、以下の固相反応によりBaTiO₃相が生成す



るが^{11,12)}、この反応での重量減少は理論上15.8%である。Fig. 4のTG曲線からは、800～900℃で急激な重量減少が観察され、その重量減少は約13%であることから、本研究における固相法においても、800～900℃において反応(1)によるBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃相が生成することが確認された。

このTG曲線の結果を基に、850, 900, 1000℃で仮焼成を行い、得られた試料のX線回折パターンから生成相の同定を行った。Table 1にそのX線回折パターンを示すが、850, 900℃の仮焼成ではBaCO₃などの不純物が存在していたが、1000℃の仮焼成でBaCO₃やTiO₂などの不純物相のない、単相のBaTiO₃が得られることがわかった。

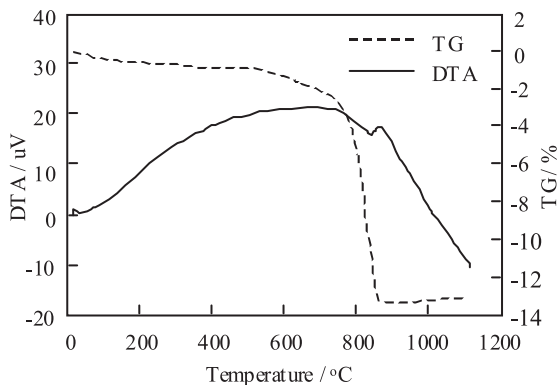


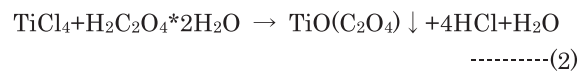
Fig.4 TG/DTA curves of the mixture of BaCO₃, TiO₂ and La₂O₃.

Table 1 Component of samples prepared through the solid state reaction method.

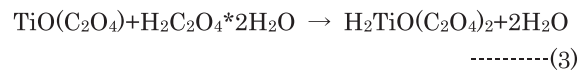
Calcination temperature (°C)	850	900	1000
Observed phase	BaTiO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , BaTiO ₃	BaTiO ₃

3.1.2 シュウ酸法

シュウ酸法において、TiCl₄を溶解したシュウ酸溶液中にBaCl₂, LaCl₃溶液を添加した際には、以下の反応が進行していると考えられる¹³⁾。



まず、TiCl₄をシュウ酸溶液中に溶解した際、以下の反応によりシュウ酸チタン沈殿が生じ、上述の反応で生成したTiO(C₂O₄)はさらに、シュウ酸イオンによりH₂TiO(C₂O₄)₂としてシュウ酸溶液中に溶解する。



ここでBaCl₂, LaCl₃の添加により、BaTiO(C₂O₄)₂が生成する。



ここで同時に、LaCl₃はシュウ酸によりシュウ酸ランタン (La₂(C₂O₄)₃) の沈殿を生じていると考えられる。ここで、得られた金属シュウ酸塩の、Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃相の生成が可能な仮焼成温度を調べるためにTG/DTAによる熱分析を行った。結果をFig. 5に示す。まず、170℃付近までのピークは水和物として存在している水の消失による吸熱とシュウ酸の融解・分解によるものと考えられる。シュウ酸の融点は189.5℃であり、

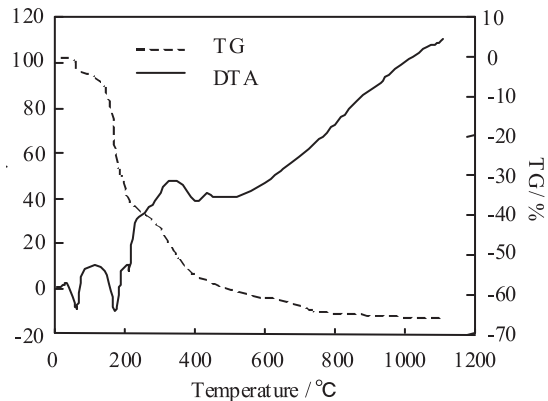


Fig. 5 TG/DTA curves of the mixed oxalic salt of Ba, La and Ti obtained by oxalic salt method.

180~190℃ではシュウ酸は蒸発あるいは熱分解し、ギ酸、一酸化炭素、二酸化炭素へと変化する。TG曲線の170~200℃の大幅な重量変化がこれに相当すると考えられる。320℃付近のピークはシュウ酸バリウムチタニルの(BaCO₃+TiO₂)への反応による発熱であると考えられる。そして、TG曲線から800℃以降で重量変化がほとんどないことから800℃までにBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃前駆体の生成が終了していると推測できる。600, 700, 800℃で仮焼成した試料の粉末X線回折から相を同定した結果(Table 2)、700℃以下ではBaCO₃, TiO₂などの不純物相が残っていたが、TG曲線で重量減少の無くなる、800℃で仮焼成した試料は、不純物のない、単相のBaTiO₃であることがわかった。

Table2 Component of samples prepared though the oxalic acid method. the oxalic acid method.

Calcination temperature (°C)	600	700	800
Obtained phase	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , BaTiO ₃	BaTiO ₃

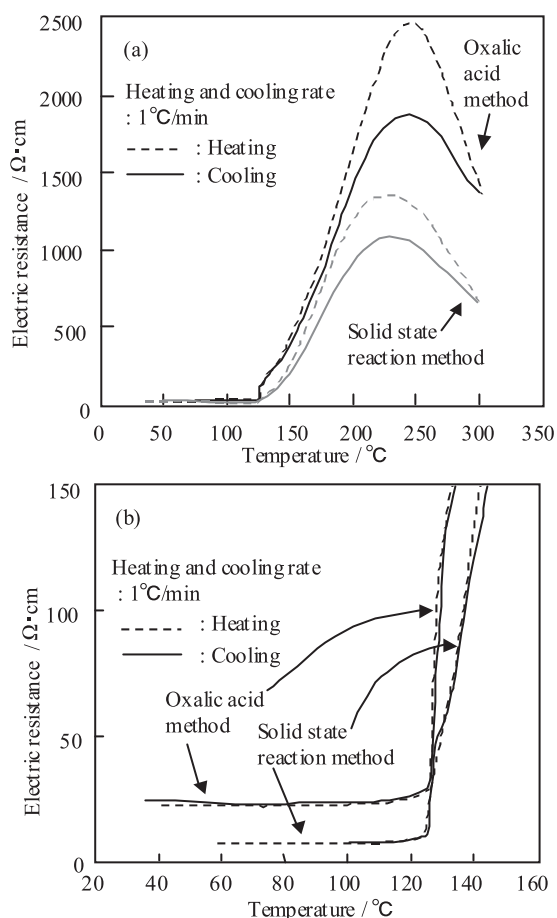


Fig.6 Comparison of oxalic acid method and solid reaction method on PTC properties. (a) wide range (b) narrow range.

3.2 Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃素子のセンサ特性評価

3.2.1 PTC特性の比較

これまでの検討結果を基に、素子の焼結温度を固相法の試料では1000℃、シュウ酸法の試料では800℃とし、得られた棒状焼結体素子のPTC特性を測定した。その結果をFig. 6に示す。固相法およびシュウ酸法の試料ともに125℃以上でPTCサーミスタに特有の急激な抵抗率変化が確認された。Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃のPTC特性は、ドーブする元素の種類により異なるが、一般的に120~130℃においてキュリー一点が現れる。本試料においてもほぼ同じ温度範囲でPTC特性が出現することが確認された。固相・シュウ酸法の両試料ともに40℃付近から200℃までの抵抗率変化量は2桁程度であり、シュウ酸法と固相法で得た試料の間には大きな違いは見られなかった。しかし、温度変化に対する抵抗値の変化幅、初期の変化率はシュウ酸法による試料で大きいことがわかった。PTC特性は、粒界障壁があまり高くない強誘電体から、粒界障壁の高い常誘電体への相転移に伴う粒界障壁の変化に起因する。このことから、シュウ酸法で調製した試料は固相法と比較して、粒子が微細化され、粒界が増加したために固相法で調製した試料よりも急激な抵抗率変化を示したと考えられる。

3.2.2 ガス検知特性の比較

固相法で得られた素子の1000ppm H₂ガスに対する応答波形をFig. 7に示す。この測定において、素子の温度は電気炉により制御し、PTC特性が発現する125℃より1℃低い、124℃に設定した。Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃にPtペースト・Pt線を電極として用いたセンサ素子は、流通ガスを合成空気から1000ppm H₂に切り替えることで18Ω·cmの電気抵抗率変化を示しており、本センサ素子がH₂ガスセンサとして機能していることがわかった。また、H₂ガスに切り替えてから18Ω·cmの電気抵抗率変化を示すまでに

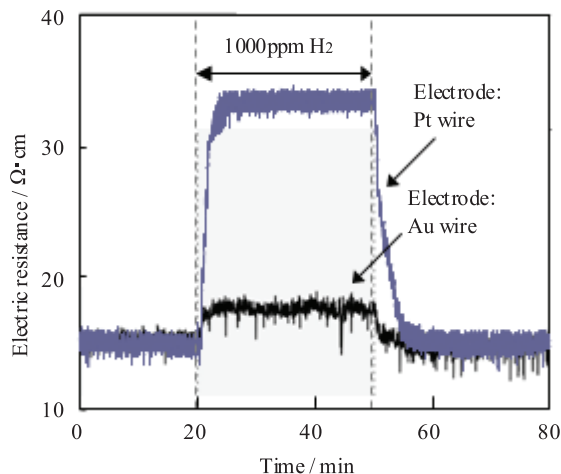


Fig.7 Response transients to 1000 ppm H₂ gas for PTC-based gas sensor.

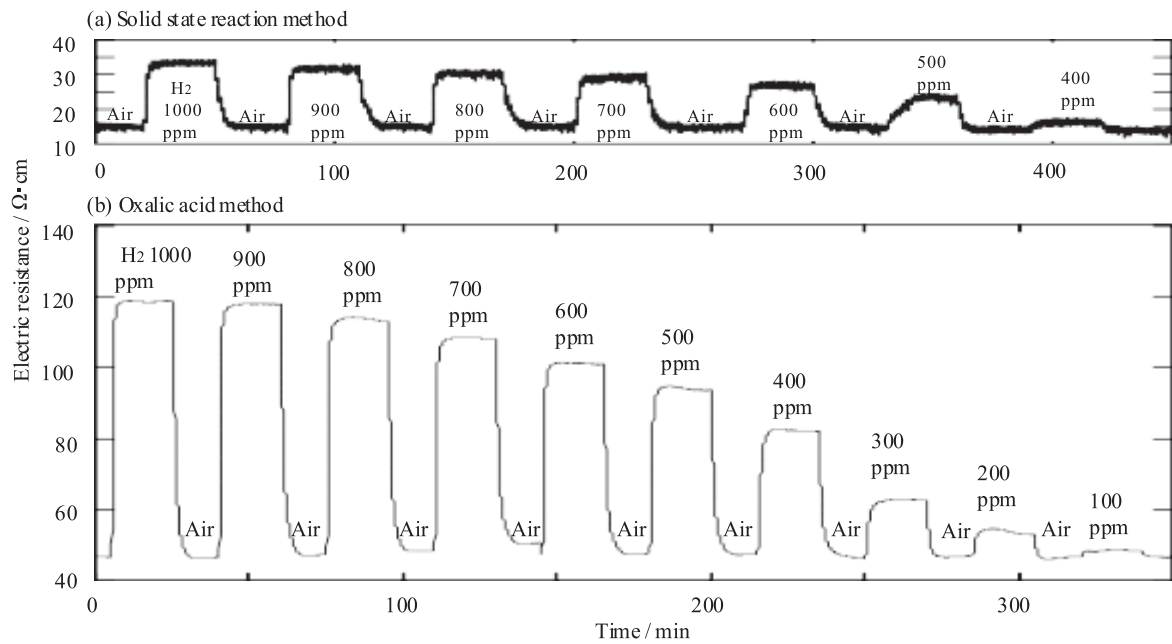


Fig.8 Response transients to various concentrations of hydrogen gas for PTC-based gas sensor prepared through (a) solid state reaction method and (b) oxalic acid method.

はわずか5分間であり、H₂ガスから合成空気に切り替えてから元の電気抵抗値に戻るまでの時間は10分間であった。この応答時間は測定装置の死容積を満たす時間も含まれていることから、応答・回復特性も比較的良好と考えられる。また、電極材料を比較すると、Pt電極を用いた場合では上述したとおり約18Ω・cmの電気抵抗率変化が得られたのに対し、Au電極を用いた場合ではわずか2~3Ω・cmの電気抵抗率変化しか得られないことがわかった。金は表面が安定でありH₂燃焼に対する触媒活性はあまり高くなく、またBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃表面上でもH₂の燃焼が殆ど起こらないことから、本センサ素子の感度は電極の酸化触媒活性に起因すると唆される。以上のことから、Ba_{0.998}La_{0.002}TiO₃をトランスデューサとする本ガスセンサでは、電極として用いたPt表面上のみで生じる水素の燃焼熱によりBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃が加熱され、電気抵抗率変化が得られていると考えられる。

Fig. 8 に固相法およびシュウ酸法のそれぞれのBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃素子について、100~1000ppm H₂ガスに対する応答曲線を示す。固相法により調製した素子の応答曲線は大きなノイズが観察されたのに対して、シュウ酸法により調製した素子ではノイズは殆ど見られなかった。これは、シュウ酸法を用いることで、試料の均一性が高まったことに起因すると考えられる。1000ppm H₂に対する電気抵抗率変化を比較すると、固相法による試料では変化は約18Ω・cmであったのに対し、シュウ酸法では約70Ω・cmであり、シュウ酸法により試料の均一性が高い微粒子を合成することで、ガス感度を固相法に比べて4倍近く向上できることがわかった。また、ガス応答下限濃度も固相法で調製し

た素子では400 ppmであったのに対し、シュウ酸法で調製した試料では100 ppm にまで引き下げることができた。これは、Fig. 6 に示すように、シュウ酸法によるBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃素子の方が固相法による素子に比べて粒子が微細であるために粒界密度が増加し、温度-低効率変化の勾配が大きくなったためと考えられる。

4. 結言

本研究では、PTCサーミスタのキュリー点付近での急激な抵抗値変化に着目し、これをトランスデューサとした新しい接触燃焼式ガスセンサについて検討を行った。PTC材料としてBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃を取り上げ、調製法の違いによるPTC特性の変化を調べたところ、酸化物または炭酸塩を混合して焼成する固相法よりも、金属イオンが均一に混合された前駆体を得られるシュウ酸法により調製した試料が、温度に対する電気抵抗率の変化量が大きく、良好なPTCサーミスタ特性を示すことがわかった。また、シュウ酸法により作製したBa_{0.998}La_{0.002}TiO₃素子は固相法の素子に比べてノイズが少なく、電気抵抗値変化も大きく、より低濃度のH₂を検知できることも明らかになった。試料調製法によるこのような違いは、粒子の微細構造と密接に関係し、シュウ酸法は微細で均一な組織を形成するために粒界密度が増加し、特性が向上したと推測された。さらに、本センサ素子では、電極として用いたPt上でH₂燃焼が起こり、その温度変化により電気抵抗率変化が得られ、H₂ガスセンサとして作動することがわかった。

参 考 文 献

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, (1962) 1502.
- 2) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.*, **86**, (1979) 37.
- 3) 斎藤安俊, *表面*, **21**, (1983) 629.
- 4) P.W. Haayman, *German Patent*, **929**, (1952) 350.
- 5) P.W. Haayman, *British Patent*, **714** (1952) 935.
- 6) W. Heywang *Solid State Electronics* **3** (1961) 51-58.
- 7) V. Balek and E. Kaisersberger, *Thermochimica Acta*, **85** (1985) 207-210.
- 8) H.S. Potdar, P. Sir&, S.B. Deshpande, P.D. Godbole and SK. Date, *Materials Letters* **10** (1990) 112-117.
- 9) H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, *Materials Chemistry and Physics* **58** (1999) 121-127
- 10) F.J. Gotor, L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, *Journal of the European Ceramic Society* **23** (2003) 505-513
- 11) L.K. Templeton et.al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(1959) 212-216.
- 12) L. Egerton et. Al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1955)412-418.
- 13) Y. Masuda, T. Yamada, K. Koumoto, *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* **8** (2008) 169-17.