

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3845741号
(P3845741)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl.

G O 1 N 27/12 (2006.01)

F I

G O 1 N 27/12

B

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-534116	(73) 特許権者	大阪瓦斯株式会社
(86) (22) 出願日	平成10年1月16日(1998.1.16)		大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1998/000166	(74) 代理人	弁理士 北村 修一郎
(87) 国際公開番号	W01998/032007		工藤 周三
(87) 国際公開日	平成10年7月23日(1998.7.23)	(72) 発明者	大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
審査請求日	平成16年4月21日(2004.4.21)		大阪瓦斯株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-7343	審査官	宮澤 浩
(32) 優先日	平成9年1月20日(1997.1.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の検出方法及び窒素酸化物検出用センサー素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素酸化物を検出する窒素酸化物の検出方法であって、
 金属元素換算で、ビスマス $50 \text{ at} \%$ 以上含む金属酸化物からなるガス検出部を備える
 とともに、前記窒素酸化物が接触して変化する前記ガス検出部の導電性の変化を検出可能
 な電極部を備えたセンサー素子を使用し、
 前記ガス検出部の温度を室温 ~ 400 の範囲内に維持して、前記ガス検出部の導電性
 の変化を検出して窒素酸化物の検出をおこなう窒素酸化物の検出方法。

【請求項2】

窒素酸化物を検出するセンサー素子であって、
 前記センサー素子には、ガス検出部と、前記窒素酸化物との接触により変化する前記ガス
 検出部の導電性の変化を検出可能な電極部が備えられており、前記ガス検出部は、ビスマ
 スが金属元素換算にて $50 \text{ at} \%$ 以上含まれる金属酸化物からなり、前記ガス検出部を室
 温 ~ 400 に維持可能な加熱手段を備えた窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項3】

前記ガス検出部を構成する材料に、ビスマス以外の添加物として、3価未満の原子価を取
 り得る金属元素および、In, Snより選択される1種以上の元素が含まれている請求項
 1記載の窒素酸化物の検出方法。

【請求項4】

前記ガス検出部を構成する材料に、ビスマス以外の添加物として、3価未満の原子価を取

10

20

り得る金属元素および、In, Snより選択される1種以上の元素が含まれている請求項2記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項5】

前記ガス検出部を構成する材料に、ビスマス以外の添加物として、Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Snより選択される1種以上の元素が含まれている請求項3記載の窒素酸化物の検出方法。

【請求項6】

前記ガス検出部を構成する材料に、ビスマス以外の添加物として、Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Snより選択される1種以上の元素が含まれている請求項4記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

10

【請求項7】

前記ガス検出部は、基板上に薄膜形成されたものである請求項2、4、6のいずれか1項に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項8】

前記ガス検出部は、焼結法にて形成されたものである2、4、6のいずれか1項に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項9】

前記ガス検出部は、検出感度に影響しないバインダー材料を含む粉末材料を焼結させたものである請求項8に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項10】

20

窒素酸化物以外の妨害ガスが、前記ガス検出部に到達するのを抑制する触媒を備えた請求項2、4、6のいずれか1項に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項11】

一对の前記電極部間に介在するガス検出部部位の抵抗値に関して、前記ガス検出部部位に於ける抵抗値が、空气中、動作温度で、 10^6 以下となるように、前記一对の電極部間距離が設定されている請求項2、4、6のいずれか1項に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

【請求項12】

一对の前記電極部間に介在するガス検出部部位の抵抗値に関して、前記ガス検出部部位に窒素酸化物に感応しない導電性の第2相を備え、前記ガス検出部部位に於ける抵抗値が、空气中、動作温度で、 10^6 以下となるように、前記ガス検出部部位が構成されている請求項2に記載の窒素酸化物検出用センサー素子。

30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、窒素酸化物の検出技術に関するものであり、このような窒素酸化物の検出方法および、このような検出に使用することができる窒素酸化物検出用センサー素子に関する。

背景技術

窒素酸化物の検出に関する背景技術

窒素酸化物は燃料を燃焼させる際に空气中、燃料中に含まれる窒素が酸化されて発生し、大気汚染の一因となる物質であり、その発生防止並びに除去が強く要求されている。窒素酸化物の放出抑制に関しては、当然のことながらその濃度を検出・測定することが必要となる。例えば燃焼条件の調節による発生防止法を採用する場合に、燃焼排ガス中の窒素酸化物濃度を連続的にモニターし、その結果に基づいて燃焼条件を調節する必要があり、窒素酸化物濃度を感度良く検出する技術は重要な意義を有する。

40

このような窒素酸化物検出技術としては、これまでに濃淡電池の原理を利用した起電力型のセンサーや、酸化錫(SnO_2)を使用した半導体センサーが知られている。しかしながら、従来知られている起電力型のセンサーは窒素酸化物の中でも二酸化窒素(NO_2)に対する感度には優れているが、低濃度のNOの検出が難しい。ここで、NOを NO_2 に変換すれば、NOも測定可能であるが、測定システムが複雑になる。

50

一方、酸化錫を使用した半導体センサーは、導電性の測定により濃度測定を行うものであり、全体としては比較的簡単な構成のセンサーとなる。しかしながら、酸化錫が排ガスに含まれるNO以外の一酸化炭素(CO)等の種々のガスにも感度を有し、選択性に課題を有している。

このような状況から、発明者らは、超伝導材料として知られる、

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ などの銅系複合酸化物の半導体としての特性を利用して、窒素酸化物を検出することを提案している。

このような状況下に発明者らはBiを含む様々な酸化物に於ける、窒素酸化物検出の可能性を調査した。結果、以下に示すように、窒素酸化物検出にあたっては、Biを所定割合以上含む酸化物において、その材料が酸素イオン伝導性を示す温度域ではなく、このよう

10

な温度域よりも低い電子伝導性を示す温度域において、特異的に窒素酸化物を感応し、導電性が変化することを見出して、発明を完成した。ここで、本願のものは、窒素酸化物に対して特異的であり、ガス検出にあたって妨害ガスとなりやすいCO、 H_2 に対して感応し難いことが、注目に値する。

このようにして、発明者らは本願発明は完成したのであるが、ビスマス酸化物のガス検出能に関する背景技術を、以下、さらに説明する。

ビスマス酸化物を利用したガス検出技術に関する背景技術
 Bi_2O_3 は古くから酸素イオン伝導性をもつことが知られており、その酸素イオン伝導性を高めるため、これまでに異原子を添加した Bi_2O_3 (1 T.Takahashi, H.Iwahara and Y.Nagai, J.Applied Electrochemistry 2(1972)97-104、2 H.Iwahara, T.Esaka and T.Sato, J.Solid State Chemistry 39, 173-180(1981)、3 T.Takahashi, H. Iwahara and T.Esaka, J.Electrochemical society(1977)1563-1569)や、Biを含む複合酸化物に関する材料の研究 (4 O.Joubert, A.Jouanneaux et.al.Solid State Ionics 73(1994)309-318、5 F.Krok, W.Bogusz et.al.Solid State Ionics 70/71(1994)211-214) が精力的に行なわれてきた。 Bi_2O_3 は相転移点である730 以上では、 相(立方晶)となり、高い酸素イオン伝導性を持つが、730 以下では、アルファ相(単斜晶)となり、酸素イオン伝導性が低下し、p型伝導性が支配的となる。添加物(Ba, Ca, W, Nb, Lnなど)により、 相を低温で安定化することで、酸素イオン伝導性を高めることが、この材料に関連する最大の研究対象であった。

20

従って、この材料をガス検出に使用する場合は、もっぱら、固体電解質型ガスセンサに適用されるのみであり、それ以外の検知方式のセンサについては、Bi以外の金属元素を多量に含有する複合酸化物について半導体式センサの報告があるのみであった。以下具体的に説明する。

30

1) 酸素イオン伝導性を用いたもの

酸素イオン伝導体のガスセンサーへの応用例としては、2電極間の酸素分圧差に基づく起電力を取り出す酸素イオンセンサー(日本国特開昭58-15067)、電極表面を触媒相で被覆し所定のガスを選択的に透過せしめて、ガス感度を発現させるセンサーが知られている。これらセンサーに用いられる酸素イオン電解質としては、ジルコニアが最もよく知られているが、ビスマス系化合物に関しても同様の報告がある。この場合、固体電解質に形成される両電極間に隔壁を設け、被検ガスと参照用ガスを隔てたり、異なる触媒活性の触媒により被覆することにより、2つの電極表面近傍の酸素ポテンシャルを異なる状態にする必要があり、素子構成が複雑になり、コストも高くなる問題がある。また、酸素分圧の変動により出力変動が大きいため、検出部は、酸素分圧を精度高く定置制御するシステムが必要になるといった問題があった。

40

この構造のものにあって、その検出対象ガスは、酸素もしくはこれに準ずる可燃性ガス(CO、 H_2 等)であり、このような材料において、その酸素イオン伝導性が発揮されるのは、少なくとも400 以上であるため、この温度域より高い温度域でガスの検出を行う。

2) 電子伝導性を用いたもの

この構成のものは半導体式センサと呼ばれるが、これは、固体電解質型と比べ、簡単な素

50

子構成からなり、低コストでシステム設計ができる。しかし、 Bi_2O_3 自体を、その電子伝導領域で使用し、ガス（殊に窒素酸化物）を検出しようとする技術は知られていない。この理由は、 Bi_2O_3 自体が半導体として認識されるよりは、絶縁体に近いものと認識されてきたためと考えられる。即ち、 Bi_2O_3 に関して、p型半導体的に働く温度領域（本願が対象とする室温～400）においては、その抵抗値が非常に高いために、ガス感度特性は全く調べられていない。

一方、先に説明した発明者が模索したものに対応して、BiとCuを結晶構造の一部として含む超伝導材料として知られる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ などの銅系複合酸化物を窒素酸化物センサとして用いたものが報告されている（日本国特開平8-21814、日本国特開平8-271467）。これらの材料は、p型伝導性をもち、窒素酸化物が導入されたときには、導入されていないときに比べ、抵抗値が増加（導電性が減少）する。このようなp型伝導性を持つ窒素酸化物センサ材料は、もっぱら銅を必須成分とする複合酸化物や組成物であり、その特異な相互作用は、銅に起因するものと考えられてきた。このような要因から、Cuを結晶格子内に含有せず、超伝導特性を有さないBiの割合が比較的高い（金属元素換算で50at%以上）材料に関しては、その窒素酸化物に対する感応特性が検討されることはなかった。

発明の開示

本願発明の目的は、構造が簡単であるとともに、窒素酸化物を一酸化炭素、水素等の妨害ガスとの関係において選択的に検出でき、この選択的な検出状態を長期に亘って維持することができる窒素酸化物の検出方法を得るとともに、その検出に利用することができる窒素酸化物検出用センサー素子を得ることにある。

この目的を達成するための本発明の本願の窒素酸化物を検出する窒素酸化物の検出方法の特徴手段は、金属元素換算で、ビスマスを含む金属酸化物からなるガス検出部を備えるとともに、窒素酸化物が接触して変化する前記ガス検出部の導電性の変化を検出可能な電極部を備えたセンサー素子を使用し、

ガス検出部の温度を室温～400の範囲内に維持して、ガス検出部の導電性の変化を検出して窒素酸化物の検出をおこなうことにある。

ここで、金属元素換算でとは、金属元素のみに着目し（例えば酸化物の場合、酸素量は考慮しない）、Biと他の金属元素の量を元素単位でみた場合にという意味である。即ち、Bi金属元素量をAmol、Bi以外の金属元素量をBmolとすると、 $A/(A+B) \times 100\%$ と定義する。

先にも説明したように、ビスマスを所定量以上含む酸化物は、窒素酸化物に対して特異的（選択的）に感応して、その抵抗が変化し、窒素酸化物の検出をおこなうことができる。ここで、上記の温度域は、材料が主に酸素イオン伝導性を示す温度域ではなく、主に電子伝導性を示す温度域であり、後に第6図を参照しながら説明するように、この温度域より上の温度域においては、窒素酸化物に感応しにくい。

一方、この方法に使用するセンサー素子としては、これに、ガス検出部と、窒素酸化物との接触により変化するガス検出部の導電性の変化を検出可能な電極部が備えられており、ガス検出部は、ビスマスが金属元素換算にて50at%以上含まれる金属酸化物からなり、ガス検出部を室温～400に維持可能な加熱手段（センサ温度設定手段）を備えて構成することにより、好適に窒素酸化物の検出に使用することができる。

ここで、前記ガス検出部を構成する材料（金属酸化物）に、ビスマス以外の添加物として、3価未満の原子価を取り得る金属元素および、In、Snより選択される1種以上の元素が含まれていることが好ましい。

さらには、ガス検出部を構成する材料（金属酸化物）に、ビスマス以外の添加物として、Ca、Sr、Ba、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、In、Snより選択される1種以上の元素が含まれていることが好ましい。

このような元素が含まれていることで、素子の抵抗値を減少でき、低温域での抵抗値変化を容易に検出できるようになる。さらに、低温域での応答、回復特性が改善できる。

そして、窒素酸化物検出用センサー素子を構成するにあたっては、ガス検出部を、基板上

10

20

30

40

50

に薄膜形成されたものとして構成することができる。

一方、ガス検出部を、焼結法にて形成されたものとすることもできる。

いずれも、被検ガスである燃焼非ガス等との接触比表面積を大きくすることができる方法であり、ガス検出部として好ましいものである。

さらに、ガス検出部を構成する場合に、検出感度に影響しないバインダー材料を含む粉末材料を焼結して構成すると、強度の高いガス検出部を得ることができる。このようなバインダー材料としては、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2) 等が例示できる。

バインダーの使用により、ガス検出部の物理的強度が向上し、故障が少なくなるなどの効果が得られる。

窒素酸化物に対する感度を向上させる意味から、窒素酸化物以外の妨害ガスが前記ガス検出部に到達するのを抑制する触媒を備えることも好ましい。

このような触媒層を設けることによりガスセンサー素子の選択性をさらに高めることができる。即ち、この触媒は燃焼排ガス等に若干存在する CO 、 H_2 等のセンサーの感度に影響する可能性のある成分を酸化する作用を有し、酸化された CO 、 H_2 等は、全くガスセンサーの感度に影響しないため、選択性、測定精度が向上するのである。

さて、本願の窒素酸化物検出技術の特徴は、これまで絶縁体に近い特性を有するものと見られていた材料を、窒素酸化物の検出に使用することにある。従って、比較的高い抵抗値を良好に検出する技術が必要となる。即ち、素子の機械的な構成関係からすると、電極部に於ける距離を短くして検出能を高めることが必要であり、逆に、材料関係にあっては、窒素酸化物に対する感応特性を損なわない状態で、電極部にあり、窒素酸化物との接触により抵抗値が変わるガス検出部部位の抵抗値を下げるのが好ましいのである。

このような構成の提案が以下の提案である。

即ち、抵抗検出に使用される電極部間の位置関係に関する提案は、一对の電極部間に介在するガス検出部部位の抵抗値に関して、ガス検出部部位に於ける抵抗値が、空气中、動作温度 (室温 ~ 400) で、 10^6 以下となるように、一对の電極部間距離を設定するのである。このようにすることで、容易に窒素酸化物との接触によるガス検出部部位の抵抗値変化を既存の慣用抵抗検出技術で検出することができる。

一方材料に関する提案に関しては、ガス検出部に関して、 Bi_2O_3 の結晶格子に、3 価未満の原子価を取りえる金属元素を固溶させ、原子価制御の効果により、p 型の伝導性を増加させ、空气中、動作温度 (室温 ~ 400 以下) で、電極部間の抵抗が先に示した 10^6 以下となるようにすること、及び、一对の前記電極部間に介在するガス検出部部位の抵抗値に関して、ガス検出部部位に窒素酸化物に感応しない導電性の第 2 相を備えることにより、ガス検出部部位に於ける抵抗値が、空气中、動作温度で、 10^6 以下となるように、ガス検出部部位を構成する。ここで、第 2 相とは、 Bi と Sn の複合酸化物、 Bi と In の複合酸化物等である。この場合、ガス検出部全体に第 2 相が含まれていてよい。この場合も、容易に窒素酸化物との接触によるガス検出部部位の抵抗値変化を既存の慣用抵抗検出技術で検出することができる。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は、ガスセンサー素子の構造を示した概略図、

第 2 図は、電極パターンの詳細図である。

第 3 図は、実施例 1 のセンサーについて各種のガスに対する抵抗値の測定結果を示したグラフ (測定温度 325)、

第 4 図は、実施例 1 のセンサーについて各種のガスに対する抵抗値の測定結果を示したグラフ (測定温度 350)、

第 5 図は、実施例 1 のセンサーについて、 NO に対する応答性を測定した結果を示すグラフ、

第 6 図は、実施例 1 のセンサーについて、測定温度と異なったガス種に対する感度特性を測定した結果を示すグラフ、

第 7 図は、実施例 1 のセンサーについて、濃度と異なったガス種に対する感度特性を測定した結果を示すグラフ (素子製作直後)、

10

20

30

40

50

第8図は、実施例1のセンサーについて、濃度と異なったガス種に対する感度特性を測定した結果を示すグラフ(1000時間経過後)、

第9図は、 $\text{NiO} / \text{Bi}_2\text{O}_3 = 5 / 95$ のセンサーについて、測定温度と異なったガス種に対する感度特性を測定した結果を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

本発明の窒素酸化物検出センサーに使用する窒素酸化物検出用センサー素子の構成の1例を、第1、2図に基づいて説明する。このセンサーは、ガス検出部1を、焼結法、薄膜作成方法等により形成したものである。

ガス検出部1は基板4上に形成され、基板4にはガス検出部1を加熱するヒーターが内蔵されている。またガス検出部1には、第2図に示すように櫛形電極2が設けられている。ヒーターは基板とは別体で形成し、基板のガス検出部装着面の反対面に装着することも好ましい態様であり、またヒーター層と絶縁層の複数層を一体に形成したものであってもよく、さらには基板自体が発熱体であっても良い。

ガス検出部を基板上に形成する方法としては、焼結法、薄膜形成法等の公知の方法が使用でき、薄膜形成方法としてはスパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、CVD法等が例示できる。

焼結法によりガス検出部を製造する際に使用することができる、感度に影響しないバインダー材料としては、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)等が例示できる。

また、ガス検出部に使用する、触媒層を構成する材料は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の貴金属触媒が使用可能であり、ガス検出部の表面に付着させてもよく、ガス検出部を焼結法により製造する場合には、原料粉末、ペーストなどと混合して焼結することにより付着させてもよい。

本発明のガスセンサー素子の電極材料としては、一般に使用される金、銀、白金等の貴金属系の材料が使用可能である。電極は、慣用の技術により前述のビスマス含有酸化物により形成されるガス検出部に装着される。

(ガス検出部の作成)

本実施例(1~18)においては、焼結法によるガス検出部の製造例について説明する。表1の組成欄に記載した組成となるように原料粉末を秤量、混合し、必要に応じて仮焼きを行い、加圧・成形した後、所定温度で本焼成し、ガス検出部を作成した。

10

20

表 1 各実施例の作成条件

	組 成	添加物の族	仮焼き		本焼成	
			温度	時間	温度	時間
1	Bi_2O_3				550 ~ 630 °C	3h
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$	2A	550°C	1h	700°C	3h
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{BaO})_{0.1}$	2A	550°C	1h	650°C	3h
4	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{Na}_2\text{O})_{0.10}$	1A	550°C	3h	600°C	3h
5	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{K}_2\text{O})_{0.10}$	1A	550°C	3h	600°C	3h
6	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{SrO})_{0.05}$	2A	550°C	3h	650°C	3h
7	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$	3A	700°C	3h	800°C	3h
8	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.10}$	3A(Ln)	700°C	3h	800°C	3h
9	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.03}$	6B	550°C	3h	650°C	3h
10	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{MnO}_2)_{0.05}$	7B	550°C	3h	650°C	3h
11	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	8	550°C	3h	650°C	3h
12	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.98}(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.02}$	8	550°C	3h	650°C	3h
13	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{NiO})_{0.10}$	8	550°C	3h	650°C	3h
14	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{CuO})_{0.05}$	1B	550°C	3h	650°C	3h
15	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{ZnO})_{0.05}$	2B	550°C	3h	650°C	3h
16	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{CdO})_{0.05}$	2B	550°C	3h	650°C	3h
17	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.10}$	3A	550°C	3h	650°C	3h
18	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{SnO}_2)_{0.10}$	4A	550°C	3h	650°C	3h

(ガスセンサー素子の作成)

上述のようにして得られたガス検出部の表面に少なくとも1対の櫛形電極2を設け、また、このガス検出部1の、前記電極形成面の反対面には加熱基板1を装着し、センサーとした。ここで、一対の電極間距離に関しては、一対の電極部間に介在するガス検出部部位の抵抗値に関して、このガス検出部部位に於ける抵抗値が、空气中、動作温度(室温~400)で、 10^6 以下となるように、一対の電極部間距離を短く設定している。このような構成とすることにより、比較的高いピスマス酸化物の抵抗の変化を良好に捕らえることができる。

(感度の測定)

被検ガスとして酸素濃度を11%、水分率を9.5%に調整したガスをベースガスとし、前記ベースガス中に検出対象ガスとしてNO、H₂、CO、CH₄を混入したガスを準備した。

ガスセンサー素子を、300~400に加熱保持し、前述の被検ガスと接触させて抵抗値の変化を測定した。

(測定結果)

表 1 に対応する各実施例の素子の測定結果を、表 2 に示した。

表記に当たっては、ベースガス中における抵抗値 (R_0) を () 単位で示すとともに、 NO 500 ppm、 H_2 500 ppm、 CO 500 ppm に対する感度を示した。ここで、感度とは、 R_g (被検ガス中の抵抗値) / R_0 (ベースガス中の抵抗値) と定義している。すなわち、感度 = 1 とは、感度がないことを意味しており、感度が 1 から離れるほど、感度が大きいことを意味している。

表 2 の結果より、金属元素換算で、ビスマスをも所定量以上 (75、90 あるいは 95 at % 以上) 含む材料からなるガス検出部を備えた素子にあっては、 NO を H_2 、 CO に対して選択的に検出できることが判る。

表 2

	組 成	添加物の族	動作温度	抵抗値 (Ω)	NO 500 ppm	H_2 500 ppm	CO 500 ppm
1	Bi_2O_3		350℃	85k	4.1	1	1
2	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$	2A	350℃	32k	2.34	1.02	1.05
3	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{BaO})_{0.1}$	2A	350℃	11k	3.49	1	1.48

4	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{Na}_2\text{O})_{0.10}$	1A	350℃	10k	1.05	1	1
5	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{K}_2\text{O})_{0.10}$	1A	300℃	140k	1.27	1	1
6	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{SrO})_{0.05}$	2A	350℃	5k	2.45	1	1
7	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$	3A	300℃	25k	0.91	1.04	1.01
8	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.10}$	3A(Ln)	400℃	3.1k	1.08	1	1
9	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.03}$	6B	350℃	60k	4	1.28	1.3
10	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{MnO}_2)_{0.05}$	7B	350℃	0.93k	1.2	1.08	1.02
11	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	8	350℃	76k	3.3	1.2	1
12	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.98}(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.02}$	8	350℃	3.4k	2.45	1.22	1.1
13	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{NiO})_{0.10}$	8	300℃	11k	6	1	1
14	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{CuO})_{0.05}$	1B	350℃	3.7k	5.8	1.6	1.1
15	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{ZnO})_{0.05}$	2B	350℃	356k	2.3	1.2	1.4
16	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{CdO})_{0.05}$	3B	350℃	2.2k	1.68	1.1	1.1
17	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.10}$	3A	350℃	20k	8.4	2.86	1.25
18	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{SnO}_2)_{0.10}$	4A	350℃	30k	2.7	1.4	1.13

表 2 の結果より、無添加の Bi_2O_3 より感度が小さくなるものについても、p 型半導体性を示すものに関しては、選択性は維持された。

ここで、p 型伝導性であるか否かを容易に判断する手法は、以下のとおりである。

- 1 酸素分圧が高くなると、抵抗値が小さくなる。

2 可燃性ガスに対して生じるごくわずかな抵抗値の変動が、抵抗値が増加する方向である。

一方、n型伝導性であれば、上記1の要件、2の要件の変化は、全く逆となる。さらに、酸素イオン伝導性である場合は、著しい化学量論比の変動が無い場合は、原理的に、1の要件に変動はなく、2の要件に関しては、感度を有しない。同時に、NOに対しても感度は生じない。

さて、p型伝導性を示す材料に関して本願において、主に注目している理由は、以下のような背景があるためである。

即ち、無添加の Bi_2O_3 は400以下でNOの特異な吸着現象に基づく、選択的なセンサー特性を発揮できるが、これを小型化、薄膜化するには、その比抵抗値の高さ（窒素酸化物に感応して変化する抵抗値の変化量ではなく、抵抗の全体）が問題となり、素子の抵抗値が高くなりがちである。したがって、素子の比抵抗値を下げる検討が必要となる。この効果を検証するための一手法として、上記のように、様々な添加物の効果を鋭意調査した。

Bi_2O_3 素子の非抵抗を下げる方法としては、大きく分け、 Bi_2O_3 粒子への固溶の効果によるものと、感度に影響を与えない導電性第2相を加えることの2つに分けられる。前者においては、導電機構で分類すると、酸素イオン伝導性、p型伝導性、n型伝導性のいずれか一つ、もしくは複数を向上させることがあげられるは、中でもp型伝導性を顕著に増大させるのが好ましい態様である。一方、後者の感度に影響を与えない導電性第2相を加える場合においては、結果的にp型伝導性が最も支配的であるものについては、有効なNOセンシング特性を維持できることが分かった。

即ち、3価未満の原子価を取りえる金属元素を添加した Bi_2O_3 は、金属元素が、その Bi_2O_3 の結晶格子に固溶する原子価制御効果によって、p型伝導性がより向上し（抵抗値が減少し）、低温域での検知が容易になる（このような添加物の元素として、実施例、2、3、4、5、6、9、10、11、12、13、14、15、16が対応する）。この内、実施例5、15については、抵抗値の減少（原子価制御の効果）が顕著でない。これは、添加した金属元素が、 Bi_2O_3 に十分に固溶せず、析出しているためである。実施例17、18のような3価以上の原子価を取りえる金属元素については、結晶粒子の粒界に感度に影響を与えない析出物（導電性第2相）を形成するため、抵抗値を下げ選択性を維持できる。

3価以上の原子価を取りえる元素としてはほかに、VやMoがあるが、これらの元素を添加したものは、全てn型伝導性が顕著となる。

ここで、 Bi_2O_3 のベース材に対して添加によりNOの感度を大きく増大されるものとしては、Ni、Cu等を挙げることができることが判る。

以下、特に好ましい実施例に関して、個別に窒素酸化物に対する感応特性に関して説明する。

実施例1（ Bi_2O_3 ）

被検ガスとして酸素濃度を11%、水分率を9.5%に調整したガスをベースガスとし、前記ベースガス中に検出対象ガスとしてNO、 H_2 、CO、 CH_4 を最高3000ppmの濃度に混入したガスを準備した。また、 NO_2 は最高300ppm、 CO_2 は5%、7%濃度について測定を行った。

ガスセンサー素子を、325～350に加熱保持し、前述の被検ガスと接触横軸は検出対象ガスの濃度を1000ppm単位で表示し、縦軸は抵抗値を単位にて表示した。第3、4図に測定の結果を示した。本願のセンサにあっては、NOを選択的に検知できることが判る。 CO_2 はスケールの関係上図にはプロットされていないが、ベースガスに接触させた場合とほぼ同じ抵抗値を示し、併存しても窒素酸化物の検出に影響しないことが分かった。

（回復性の評価）

センサーは、検出すべき成分の濃度がゼロになったときは元の抵抗値に復帰しなければならない。実施例1のセンサーについて、NO濃度が500ppm、250ppm、100

10

20

30

40

50

ppm、50 ppmのガスに、この順に接触させた場合の応答性を測定した。測定結果を第5図に示した。

(500 ppmと100 ppmの間にはこの2種の濃度のガスとの接触の間に接触させたベースガスによる谷部が認められる。)最終的にベースガスと接触させると元の抵抗値に回復し、センサーとして必要な回復性を有していることが分かる。

(動作温度の範囲)

この例に於ける動作温度と感度〔Rg(被検ガスに対する抵抗値)/Rbase(ベースガスに対する抵抗値)〕との関係を第6図に示した。

同図において横軸は温度()であり、縦軸は、上記した感度である。

さらに、被検ガスの濃度は、NOに関して250 ppm、H₂に関して1000 ppm、COに関して1000 ppmとした。従って、同図においては、異種の被検ガスにおいて同等な感度を示す場合にあっても、同一濃度の場合は、NOを選択的に検出できる状態である。結果、NOの選択検知にあたっては、250~400 の温度範囲が好ましいことが判る。ここで、この温度域は、電子(ホール)伝導性が顕著に表れる温度域である。

一方、従来、Bi₂O₃をガスセンサ用の素材として用いる場合は、その原理は、固体電解質型に分類されるセンシング方式であり、イオン導電性が十分に起こるだけの温度に加熱されることが大前提であり、少なくとも400 より高い温度に加熱されることが必要であった。これに対して、本発明はp型伝導領域である、400 以下の低温で、NO感度がCO感度を大きく上回る特異な新現象を発見したことに基づく。第6図に示されるように、400 以下の温度領域において、250 ppmのNO感度は1000 ppmのCO感度を遙かに上回る。これは、400 になると、NOの感度が低下すると同時に、還元性ガス感度が大きくなる。400 以下の温度領域において、NOの選択的吸着現象が起こっていると考えられる。200 から250 の温度範囲では、上記とほぼ同様な傾向を維持した。200 未満の低温では、感度が大きくなるが、応答性、特に回復性が劣化する傾向がある。ただし、応答性、回復性は許容できる範囲であり、使用できる。

実用上、素子は200 ~350 に加熱されることが好ましい。

(耐久性)

このセンサの異なったガス種に於ける感度の変化を所定時間経過前後に調べた。ベースガス及び被検ガスは、動作温度の範囲で説明したものと同様とした。素子製造直後の感度を第7図に、1000時間素子を動作温度(350)に維持した後の感度を第8図に示した。結果、長時間の使用にあっても、所謂妨害ガスH₂、COに対する選択検知性能が変化しないことがわかる。この点に関しては、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+z}などの銅系複合酸化物材料は劣る。

Bi₂O₃・NiO系

この系のものは、先に表2に示す実施例13に示すように、ガス選択性が非常に高い。そこで、Niを添加物をして含むことが好ましいことが判るが、この添加量(Biに対する割合)に関して検討をおこなった結果を以下に説明する。

この系の材料に於ける表1に対応する素子の製造条件を表3に、表2に対応するNiに対する添加量を変化させた場合の感度特性を表4に示した。

表 3 Ni の添加量別作成条件

組 成	仮焼温度	時間	本焼成温度	時間
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.99}(\text{NiO})_{0.01}$	550℃	3h	650℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{NiO})_{0.03}$	550℃	3h	650℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{NiO})_{0.05}$	550℃	3h	650℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{NiO})_{0.10}$	550℃	3h	650℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{NiO})_{0.2}$	550℃	3h	700℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{NiO})_{0.5}$	550℃	3h	700℃	3h
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{NiO})_{0.66}$	550℃	3h	750℃	3h

表 4 Ni の添加量別感度特性

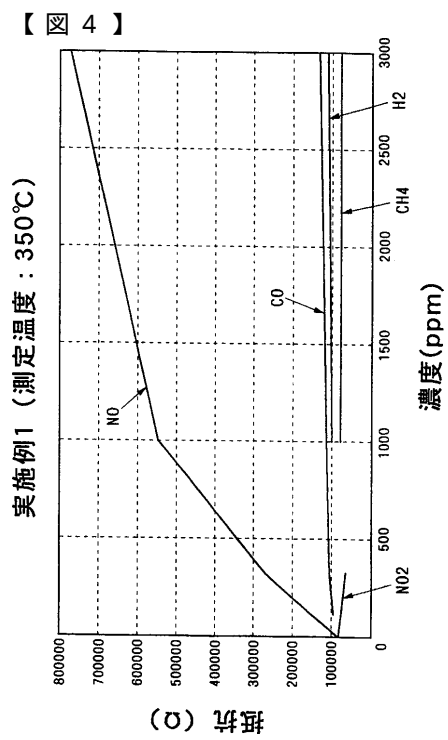
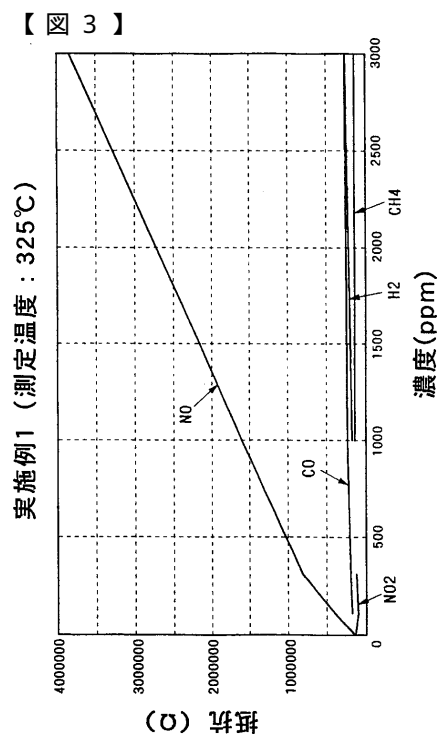
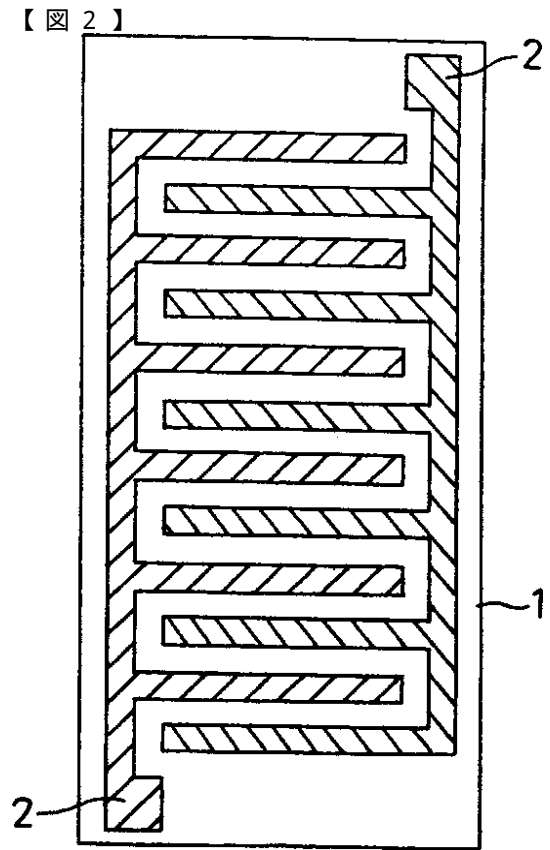
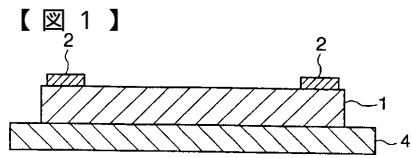
組 成	動作温度	Rbase 抵抗値	NO 500 ppm	H ₂ 500 ppm	CO 500 ppm
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.99}(\text{NiO})_{0.01}$	300℃	10k	3.04	1.00	1.06
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{NiO})_{0.03}$	300℃	10k	6.28	1.03	1.12
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{NiO})_{0.05}$	300℃	11k	6.29	1.03	1.16
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{NiO})_{0.10}$	300℃	11k	6.04	1.00	1.06
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{NiO})_{0.2}$	300℃	7.5k	4.20	1.00	1.00
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{NiO})_{0.5}$	300℃	6.2k	2.80	1.00	1.05
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{NiO})_{0.66}$	300℃	3.3k	2.10	1.05	1.10

表 4 に示すように、NiO / Bi₂O₃ の割合に関しては、NO 感度の大きさの点で、特に 0.03 / 0.97 ~ 0.2 / 0.8 の範囲が好ましいことが判る。

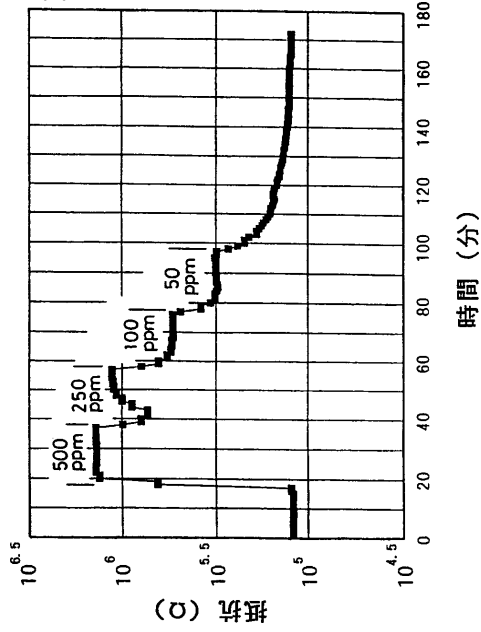
Ni / Bi = 1 / 1 (Bi が金属元素換算で 50 at %) においても、NO 選択的であるが、Ni / Bi = 1 / 1 を越え、析出した NiO が多量になると、CO や H₂ の感度を生じ選択性が低下する。この点は、別途、確認できた。

さて、最も選択性が表れる NiO / Bi₂O₃ = 5 / 95 のものに関して、第 6 図に対応するセンサの温度特性を求めた。結果を第 9 図に示した。但し、NO 濃度は、250 と 500 ppm とした。結果、NO の選択検知にあたっては、250 ~ 400 の温度範囲が好ましいことが判る。ただし、室温以上で使用可能であることを別途確認した。

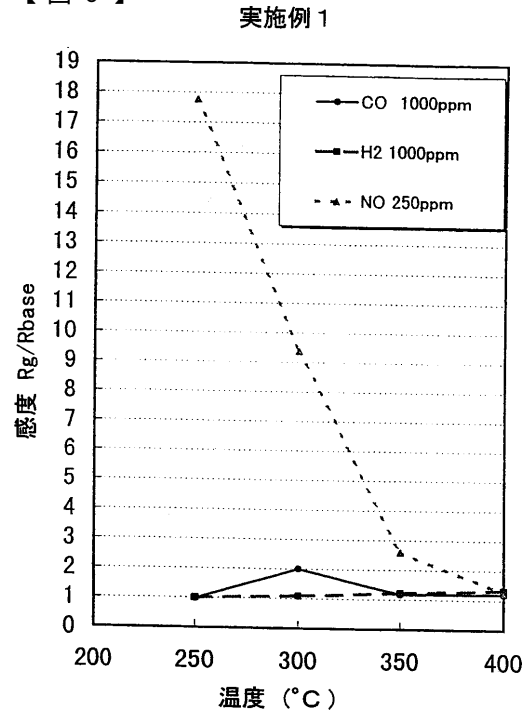
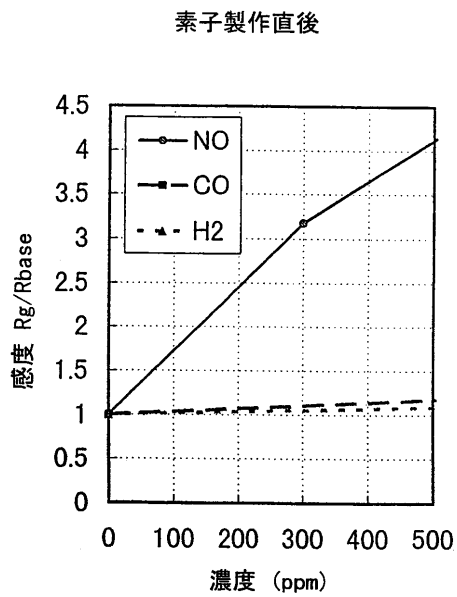
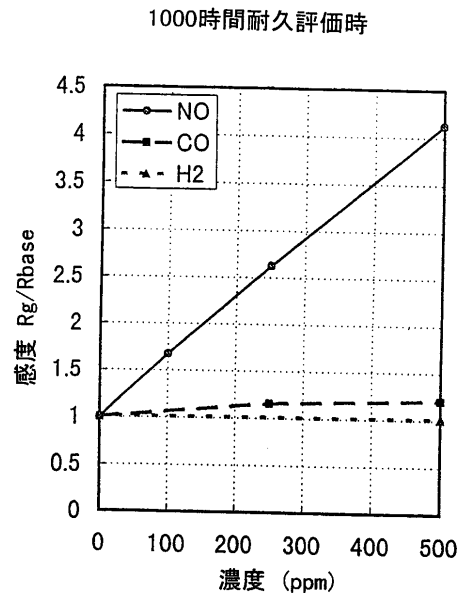
この材料の場合は、無添加の Bi₂O₃ よりも、高温になった場合の NO 感度の低下が少ないため、より高温での動作を可能にする。



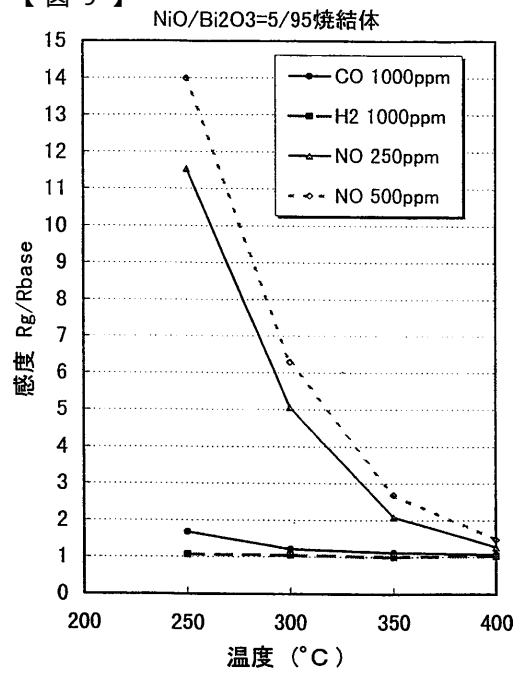
【図 5】



【図 6】

【図 7】
実施例 1 の感度特性 (350 °C)【図 8】
実施例 1 の感度特性 (350 °C)

【図 9】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平7 - 27730 (JP, A)
特開平7 - 140099 (JP, A)
特開平5 - 332971 (JP, A)
特開平9 - 288078 (JP, A)
Sensors and Actuators B, 1991年, vol.3, no.3, p.183-189

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/12