日産財団報告書

大気環境浄化に資する酸化物触媒の表面・界面設計による高機能化

研究期間: H20-H22 年度

九州大学大学院総合理工学研究院教授島ノ江憲剛(代表)

九州大学大学院総合理工学研究院 教授:寺岡靖剛

愛媛大学大学院理工学研究科 教授:定岡芳彦 愛媛大学大学院理工学研究科 教授:八尋秀典

爱媛大学大学院理工学研究科 教授:八尋秀典 九州工業大学大学院工学研究院 教授:清水陽一

1. 研究の目的

近年、地球規模の環境保全やエネルギー資源の効率的利用が人類共通の課題として重要視さ れてきている。特に大気環境分野においては、窒素酸化物、炭化水素などの燃焼排ガスが光化学 スモッグ(オゾン)を発生させる原因として深刻な問題となっている。最近では、大陸で発生し た燃焼排ガスが日本へ流れ、発生源から離れた場所での大気汚染も問題視されている。現在これ らに対処すべく、様々な技術として、材料、デバイス、システムなどが検討されており、その中 でも環境計測センサ、排ガス浄化触媒、燃料電池は最も注目されている化学デバイスである。こ れらはそれぞれ独立した技術と考えられているが、技術基盤としては金属酸化物触媒のナノ・メ ソレベルの構造制御と機能性発現という点で共通している。これらの機能材料研究で重要なこと は、(1)触媒物性を発現する表面および界面を最小単位となるナノ・メソレベルで精緻に制御 し、それらをプロセス制御の面から構築することであり、さらに(2)ナノ・メソ・マクロのそ れぞれのレベルから材料機能を、最初からプロセス設計することである。これらにより、上記機 能デバイスの性能向上、さらには希少金属の代替など多くの成果が期待できる。例えば我々は、 ペロブスカイト型酸化物にPdを少量イオン交換することで既存の排ガス触媒より少量の貴金属使 用量で高い排ガス浄化特性が得られること、ペロブスカイト酸化物をナノサイズで合成し、担体 に担持することで既存のPt触媒を上回る電池電極を作製できること、さらに金属酸化物ナノ粒子上 にナノ貴金属粒子を接合した材料がppbレベルの汚染ガス検知に有効であること、などを見出して いる。つまり、これらの応用分野において材料に高い機能性を付与するためには、上記(1)、 (2)の要素が必要である。

我々は、最適の材料設計とナノプロセッシングの開発と高度化やデバイス化に不可欠なメソプロセッシングの開発が重要という観点から、材料表面•界面の制御、粒子形態の制御、異物質との傾斜接合などの詳細な検討と機能•物性の発現機構の解明が重要であることを提案している。<u>そ</u>こで本研究では、(イ)材料の粒子径およびポア径のナノ・メソレベル制御、(ロ)粒子表面の化学処理あるいは物理処理による吸着•触媒活性の制御、(ハ)粒子表面の化学成分制御、(ニ)異種界面における化学的•電気的接合面の安定化と傾斜化、粒子集合形態制御などを可能にする基礎プロセスについて検討し、大気環境浄化に資する上記化学デバイス分野に応用可能な基礎研究を行う。

2. 提案の内容

1) 共通基盤研究

センサ、触媒、電池の機能デバイスの性能は、材料の組成はもちろんのこと、表面や界面のナノ・メソ構造にも大きく依存する。さらに、表面・界面の物理的・化学的性質には、雰囲気、空間的異向性などに強く依存する。これら、表面・界面の特異性を理解し、積極的に利用するためには、まず、質が高く、ナノからミクロにわたる粒子径のそろった粒子の調製を行い、表面・界面の性質と粒子状態との関係を明確にする必要が有る。そこで本研究では、共通基盤研究として、以下の観点から材料物性のプロセス設計を行う。

- ① 材料の粒子径およびポア径のナノ・メソレベル制御
- ② 粒子表面の化学処理、物理処理による吸着・触媒活性の制御
- ③ 粒子表面の化学成分制御
- ④ 異種界面における化学的・電気的接合面の安定化と傾斜化

⑤ 粒子集合形態制御

さらに、これらを行うためのナノ・メソプロセッシングも重要であることから調製法との関係も明らかにする。図1には、我々が提案しているナノ/メソ/マクロサイズ階層的制御の概念図を示すが、上記5項目を目指したナノ・メソプロセッシングを共通基盤研究として複数の視点から取り組み、新たな物性発現の基礎固めを行なう。

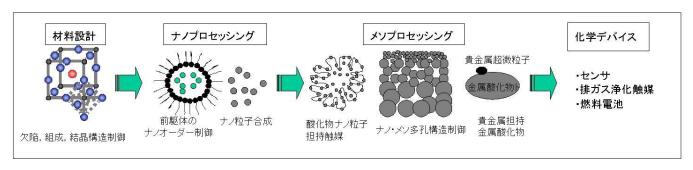


図1 ナノ/メソ/マクロサイズ階層的制御の概念図

2) 応用研究

以下に、応用例を基にした本研究の展開を示す。

(1) 大気環境計測センサ材料のナノ・メソプロセッシング「大気汚染ガス検知のための材料設計」

本研究は、大気環境汚染と密接に関係する揮発性有機化合物(VOCs)、オゾン、NOxの高感度検知を目的とするが、これらは気相-固相反応の要素技術となるものであり、他の気相-固相反応触媒への展開も可能である。

(1-1 酸化物半導体を用いたVOCガスセンサ)

半導体ガスセンサは、ガスと酸化物の吸着酸素(あるいは表面酸素)との反応の結果、酸化物粒子間の粒界ポテンシャルが変化して電気抵抗が変わる化学デバイスの一つである。そのセンサのガス感度(空気中とガス中での電気抵抗の比)向上には、(a)酸化物一次粒子径効果(粒子径と空間電荷層厚みとの比が2以下になると感度が急上昇する)、(b)増感剤効果(酸化物粒子表面にPdなどの活性の高い成分を分散すると電子的あるいは化学的な機構により感度が飛躍的に向上する)、(c)感応体利用率(ガスが多孔質感応体のすみずみまで到達できるような高次構造にすれば感度が格段に向上する)の3つの因子が重要である。我々は、これらの指針を一つに融合して新たに半導体ガスセンサを設計すれば、超高感度のガスセンサが創出できると考えており、その基礎基盤技術として、次のようなナノ・メソ構造制御を展開する。粒径および凝集状態(2次粒子径)を精密に制御した酸化物クラスター粒子(SnO2やTiO2)を調製し、これらナノ粒子上に種々のレセプタ微粒子(Pd、Au等: 2-5 nm)を担持したヘテロクラスターゾルを提案する。さらに、調製した微粒子の水溶液での分散状態を詳細に調べ、ゾル溶液の安定化のための因子を抽出する。また、これらの設計の基礎となる各因子も詳細に検討し、材料設計に反映させる。

(1-2 酸化物半導体を用いたオゾンガスセンサ)

我々は、イオン伝導性、半導体性、ガス選択透過膜、更には触媒活性能を有する一連のd-f元素系ペロブスカイト型複合金属酸化物の新規な合成法の確立と粒子調製に関する検討を進めてきている。また、これに加えてアルカリ土類金属(Mg-Ba)の導入についても、新規な錯体を開発しつつ有る。これらの物質は、オゾンガスに対して優れた感ガス能を有していることを確認している。

今までの一連の研究成果から、感ガス性能は、強く粒子サイズに依存することが判明している。 また、粒子表面の元素分布に関しても粒子サイズに依存することが予測される。本研究では、出 発原料の金属元素組成が制御でき、結晶性の高いd-f元素系金属複合錯体を出発原料とし、熱分解 反応における温度と雰囲気を制御することにより100m²/g-2m²/g にわたる表面積の範囲で調製で きる一連のペロブスカイト型複合金属酸化物の表面形態、吸着・触媒活性、表面元素分布と粒子サ イズとの相関性を明らかにすることを主な目的とし、オゾンセンサへの展開を行う。

(1-3 固体電解質を用いたNOxガスセンサ)

イオン導電性を有する金属酸化物もガスセンサ材料として有望である。我々は、電子導電体(酸化物レセプタ)とイオン導電体をヘテロ接合した、まったく新しいインピーダンス検出型センサについて検討を行ってきており、本センサにおいても超微粒子の形成とそのヘテロ接合がセンサ設計上、最も重要である。そこで本研究では、ナノ、メソ粒子を出発原料とした固体電解質ナノ材料を用いて、電気泳動法等の湿式手法をベースに薄膜・厚膜系の固体電解質を調製し、調製条件の検討や形成機構の解析によるプロセッシングの基礎的研究を行う。さらにその成果を基に、固体電解質ヘテロ緻密膜、傾斜膜、多孔質膜系複合傾斜材料への展開を図り、酸化物レセプタとイオン導電体の接合界面と酸化物レセプタのナノ・メソ構造について設計指針を構築する。

(2) 排ガス浄化触媒のナノ・メソプロセッシング「貴金属低減を目指した環境触媒材料の設計」

貴金属の使用量のかなりの部分を占める自動車排ガス浄化触媒からの貴金属使用量の低減は、重要な社会的要請である。そのためには、新たな触媒設計や材料の開発が不可欠で、我々はペロブスカイトの関連化合物として最も代表的な K_2NiF_4 型化合物のうち、これまで触媒としての応用例のない Mn を含む酸化物($La_xSr_{2-x}MnO_4$)に着目し、その合成、触媒機能の解明及び Pd の担持、固溶材料として検討を行っている。 K_2NiF_4 型化合物 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ の合成及びキャラクタリゼーションと NO-CO 反応活性評価を行い、 $La_0.5Sr_{1.5}MnO_4$ が最も高い活性を示すことを見出し、さらに $La_xSr_{2-x}MnO_4$ の Pd 担体への応用について検討を行い、 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ への Pd イオン交換操作により、同程度の Pd 量であれば既存の担持触媒より高活性($Pd/\gamma-Al_2O_3$ よりも高い NO-CO 反応活性と N_2 選択性)を示すことを明らかにしている。そこで本研究では、貴金属が表面でリッチな組成傾斜型触媒のナノ・メソ構造制御について検討を行い、高活性触媒の設計指針を確立する。具体的には、組成傾斜型貴金属含有ペロブスカイト粒子の合成、粒子サイズと表面組成の相関、さらには組成傾斜粒子や酸化物との相乗効果を利用した担持触媒系について検討を行う。

(3)燃料電池材料のナノ・メソプロセッシング「クリーンエネルギーのための電極触媒の構造設計」

燃料電池は、燃料極、酸素極、固体電解質層で構成されるが、その性能は用いる電極材料の触媒特性に大きく依存する。機能発現の観点からいえば、(a)固体電解質/電極接合面の形成、活性サイト(3層界面)をいかに安定して高密度に形成するか、(b)燃料および酸素極のガス拡散性をいかに高めるか、(c)界面抵抗をいかに低く抑えるか、が重要な課題である。燃料電池の構造、構成は、固体電解質ガスセンサと、材料は異なるものの、類似であり、燃料極、空気極に要求される材料形態と機能は、ガスセンサ材料と同じである。固体酸化物燃料電池(SOFC)で要望されている低作動温度化を実現するためには、電極や関連部位の微細構造制御とその方法の確立が重要である。

我々はこれまで、空気極に着目し、原料微粒子材料の調製と電着堆積法を用いた電極薄膜形成を行 ってきた。原料の微粒子化は高表面積な電極膜を与える可能性がある一方、焼き付け時や電池作動 中の焼結の進行に問題がある。電着堆積法は分散状態にある原料微粒子をそのまま堆積させること から、より原料微粒子の性質を反映した成膜が期待できる。さらに電極厚さを容易に制御すること が可能である。これまでに、 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3(LSM)$ を原料粒子とし、空気極の形成と特性評価を行い、 スクリーン印刷法では膜の焼結が進行し、三相界面長が減少するのに対し、電着堆積法では高い出 力を得た。さらに、電極-集電体間の接触抵抗の低減をはかるべく、同様に電着堆積法を用いて集 電材である Pt メッシュへの電極コーティングを行い、オーム抵抗および分極抵抗の減少に成功し た。内部抵抗の低減は、電極と集電体間の接触性の向上に伴って、電解質-電極界面を貫く電場が より均一となり、実効的な電極-電解質間の接触面積と三相界面が増加したためであると考えられ る。このような複合酸化物による電極構造制御は、Pt 電極に代わる新しい電極としても期待される。 同様の方法は空気極だけでなく燃料極にも有効であり、I-V 特性試験の結果、コーティングにより 1.8 倍の出力増加が見込めることも明らかにした。これまでに、電解質層の薄膜化を目的とした電 着堆積法の活用が盛んに行われてきたが、電極膜の調製についてはその報告例はほとんどなかった が、電解質上に適切な導電処理を施すことで均一な空気極膜の調製が可能であることが示唆され、 金属メッシュなどの複雑な形状をもつ基板についても均一なコーティングが可能であり、このよう な取り組みは SOFC の集電体として著しい効果を示すことを見出した。さらに、電着堆積法は非常 に安価な成膜方法であることから、新たな SOFC のセル作製技術として有望であると言える。そこ で本研究では、粒子集合形態制御を目的として、新しい手法である粒子帯電堆積法の確立とその特 性を明らかにする。この方法は、ほとんどの微粒子の多孔質膜形成に対処でき、厚み、スタッキン ング状態を、分散溶媒、印可電圧により制御できると考えられる。また、異形表面上への均一膜の 形成も可能であり、前処理をおこなうと絶縁体の表面に多孔質膜を形成することが可能である。

3. 究期間:H20-22年度(3年間)

4. 研究グループ

九州大学グループ

大学院総合理工学研究院 教授:島ノ江憲剛、教授:寺岡靖剛

愛媛大学グループ

大学院理工学研究科 教授:定岡芳彦、教授:八尋秀典

九州工業大学グループ

大学院工学研究院 教授:清水陽一

5. 各研究の成果

5-1 酸化物半導体を用いた VOC ガスセンサ (九州大学 島ノ江)

5-1-1 はじめに

半導体ガスセンサは、金属酸化物の粒子を焼結した素子であり、被検ガスに曝されたときの電気 抵抗の変化から被検ガス濃度を知ることができ、可燃性ガス、毒性ガス、におい成分、環境関連ガ スなど幅広く応用展開がなされている。半導体ガスセンサに用いる金属酸化物としては、n型半導 体である SnO_2 、 In_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 が良く知られており、これまで多くの半導体ガスセンサが報告 されている。我々のグループでは、これまで半導体ガスセンサの主な設計指針として三つ因子、(1) 酸化物粒子表面に Pd などの活性の高い成分を分散すると電子的あるいは化学的な機構により感度 が飛躍的に向上する増感効果、(2) 粒子径と空間電荷層厚みとの比が 2 以下になると感度が急上昇 する酸化物一次粒子径効果、(3)ガスが多孔質感応体のすみずみまで到達できるような高次構造(感 応体利用率の有用性)、が重要であることを示してきた。本研究では、これら設計因子を基にした ガスセンサの高性能化について検討した。

Gas

Oxide particle

Sensing film

5-1-2 酸化物一次粒子径効果の新しい解釈

半導体ガスセンサの典型的な構造を図2に示す。ガス センサ膜は酸化物微粒子(ここでは SnO₂を取り扱う) からなっており、その表面に酸素が解離吸着(O⁻と推 定されている)し、センサの作動温度で安定に存在する。 その生成により SnO2の仕事関数が増大することが知ら れているが、これは酸素原子の強い電子受容性によって SnO₂の伝導電子が奪われ、電子欠乏性の表面空間電荷 層が形成されることを示している。一方、吸着酸素は水 素などに接触すると速やかに反応し、それとともに SnO_2 の仕事関数が低下する。これらのことから SnO_2 表 面では次の反応が起こっていると推測される。

$$1/2 O_2 + e = O^-$$
 (1)

ここで e は伝導電子を表す。センサは実際には空気中

(1) 図2 酸化物半導体ガスセンサの模式 $O^- + H_2 = H_2O + e$ 义 (2)

に混在する水素に接触する。この場合両反応が併発し、結局これは水素の接触酸化であり、定常時 の吸着酸素濃度は水素濃度によって定まる。このことから吸着酸素が水素分子を捉え、SnO2の物性 (仕事関数) 変化につなげる役割、すなわちレセプタ機能を果たしていることがわかる。このよう な表面電荷と半導体のバンド構造との関係を検討したのが、図3の表面ポテンシャルの変化である。 酸素分圧が低い場合 $(P_{\Omega}(I))$ 、空乏層は大きな結晶で見られたように表面近傍で起こる。次に、酸 素分圧を高くしていくと空乏層は内部まで広がっていくが、ある酸素分圧で空乏層の広がりは止ま ってしまい、粒子全体に広がった状態になる(Po2(II))。これまで、この状態から急に電気抵抗が高 くなり、いわゆる粒子径効果が見られるとしていた。しかし、さらに酸素分圧を上昇させる、ある いは粒子径を小さくした場合、空乏状態がどのようになるのかは検討されていなかった。我々は半 導体の空乏理論とガスの吸着・反応の関係を基に、その空乏状態について検討した。酸素分圧を高 くすると $(P_{02}(III))$ 、以下の式(4)からわかるように $[O^{-}]/[e]_s$ も大きくなる。

$$O_2 + 2e \xrightarrow{k_I} 2 O^-$$
 (1')

$$\frac{d[O^{-}]}{dt} = k_1 P_{O2}[e]_S^2 - k_{-1}[O^{-}]^2. \quad (3)$$

$$K_{O2}P_{O2}[e]_S^2 = [O^-]^2$$
 (4)

 $K_{02}=k_1/k_{-1}$

これは内部から電子が供給され、さらに 0を 生成することを意味し、そのためにはフェルミ レベルが pkT だけ下がることによると理解で きる。この場合、バルクのドナー密度はフェル ミレベルがシフトするに従い、減少することに なる。また、粒子径が小さい場合は、低い酸素 分圧においてもそのような状態が生じる。我々 は、このような新しい空乏状態を volume depletion と定義し、前者(酸素分圧が低い場 合) の regional depletion と区別することを提 案している。図4には、球状粒子を基にした空 乏層状態の変化を模式的に示している。酸素分 圧の上昇、あるいは粒子サイズの減少により regional depletionから volume depletionへと移行 する。volume depletion 領域における電気抵抗 は以下の式のように表される。

$$N_d/[e]_s=R/R_0=S/$$
 a $(K_{O2}P_{O2})^{1/2}$ + Const. (5)

ここで、 N_d はドナー密度、aは粒子半径、Sは体積に対する表面積から求めた形状因子であり、S=1(板状)、 2(棒状)、 or 3(球状)である。(5)式から、volume depletion では電気抵抗が酸素分圧の平方根に比例することがわかる。また、volume depletion 領域ではaが同じであれば、酸素に対する感度は球状>棒状

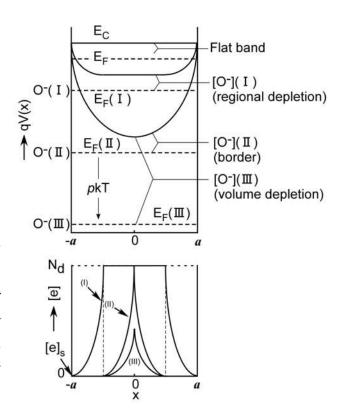


図3 種々の酸素分圧下における粒子(2a)の 電子的な平衡ダイアグラム

- (a):ポテンシャルエネルギープロファイル
- (b):伝導帯の電子密度プロファイル

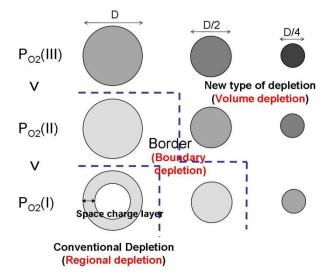


図4 球状粒子の空乏層状態変化(新理論)

>板状の順番で寄与が大きいことになる。さらに、以下の反応を基にして水素感度について求めると、[O¹]の消費速度は以下のように表される。

$$O^{-} + H_{2} \rightarrow H_{2}O + e$$
 (2')
 $d[O^{-}]/dt = k_{1}P_{02}[e]_{s}^{2} + k_{-1}[O^{-}]^{2} - k_{2}P_{H2}$ (6)

ここで k2 は反応 (2') の速度定数である。式(6)を定常状態で解き、volume depletion 領域で水素

ガス雰囲気下における電気抵抗を求めると、以下のようになる。

$$R_{g}/R_{0} = S/ a (K_{O2}P_{O2})^{1/2} / (1+bP_{H2})^{1/2}$$

$$b = (S/aNd)(K_{O}/k_{-1})$$
(8)

ここで、空気中の電気抵抗 Ra を用いてセンサ感度を Ra/Rg と定義すると、感度の式として以下が求まる。

$$R_a/R_g = (1+bP_{H2})^{1/2}$$

式(8)からは、粒子半径 (a) およびドナー密度 が小さいほど感度が高く、さらに volume depletion 領域ではセンサ感度の二乗が水素分 圧に比例することがわかる。

図 5 に粒子径が異なる SnO₂を用いて作製した 厚膜の 350℃における感度の水素分圧依存性を 示すが、式(8)に示したようにセンサ感度の二乗 が水素分圧に比例し、さらに粒子径が小さい方 が直線の傾きが大きいことがわかる。

5-1-3 感応膜へのガス拡散特性の解析

素子中の酸化物粒子はすべてガスに接しているわけではなく、ガス分子は空隙をくぐって素子外側から内部に拡散するため、拡散の過程で酸化反応により次第に消費され、内部に行くほど濃度が低下する。その低下は拡散速度が小さいほどまた反応速度が大きいほど激しくなる。素子内部の粒子は外側の粒子に比べて濃度の低いガスに接し、極端な場合にはガスがまったく届かなくなりガス検知に利用されなくなる。このような状態では、ガス感度も当然低下する。実際のガス感度と素子内部の濃度勾配がない場合の感度との比を利用効率(U)と定義すると、一般に反応速度は温度上昇によって指数関数的に増大するが、拡散速度はそれほど大きく変化しないので、低温度で

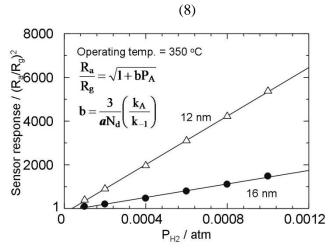


図 5 粒子径が異なる厚膜素子の水素分圧依存

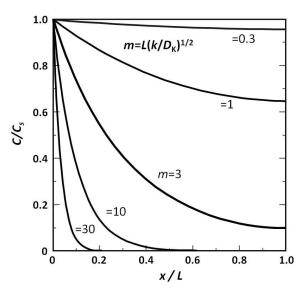


図6 膜厚に対するガス濃度変化

は U は 1 であるが高温になるとある温度域から減少し始め急速に 0 に近づく。

細孔内のガス拡散機構は細孔半径(r)に依存し、おおよその目安として

r > 100nm (マクロ孔) : 分子拡散

100nm > r > 2nm (メソ孔) : Knudsen 拡散

2nm>r(ミクロ孔) : 表面拡散

に分けられる。Knudsen 拡散は壁との衝突に支配される拡散であり、センサ素子では細孔径が支配的メソ孔域にあるので、この拡散が重要となる。その拡散係数 (D_K) は、 $D_K=(4r/3)(2RT/\pi M)^{1/2}$ で与えられる。ここに M はガスの分子量、R はガス定数、T は絶対温度である。 D_K が r に比例し、M の

平方根に反比例することが注目される。ここで、水素ガスと一酸化炭素ガスのクヌーセン拡散係数を比較すると、3~4 倍水素ガスの方が大きい。r が一定とみなされる薄膜素子(膜厚 L) に対して、ガス拡散性と反応性の観点から解析すると、図 6 が得られる。これは、反応速度がガス濃度(C)に比例する(速度定数 k) と仮定して、定常状態で素子の深さ(x)方向でガス濃度がどのように減少していくかを、 $m=L(k/D_K)^{1/2}$ で与えられる m をパラメーターとして示したものである。m が 1 以下では膜の底部までガスがほぼ到達しているが、m=3 では底部にはほとんど到達しなくなり、10 以上では膜の限られた表面部だけがガスと接触する。利用効率 U も図 6 から予想されるとおり、m が

1 を超えると 1 から急減し始め、変曲点を過ぎると次第に減速し 0 に近づく。予想されるように、L と k が大きいほど、また D_K が小さいほど (r が小さく M が大きいほど) U の低下が顕著になる。また、このようなガス拡散性を検証するために、異なるサイズの SnO_2 粒子を調製し、これを用いた薄膜にてガス感度とセンサ膜中のポア径との関係を検討した。図 7 に示すように粒子サイズが大きくなるとポア径も大きくなり、分子径が大きなガスも膜中に拡散しやすくなる。そのため、センサ感度も向上することがわかる。VOC ガスの一つであるトルエンは分子サイズが大きいことから、このガスの検知には、ポア直径が 20nm よりも大きい細孔が必要であることが図 7 からわかる。

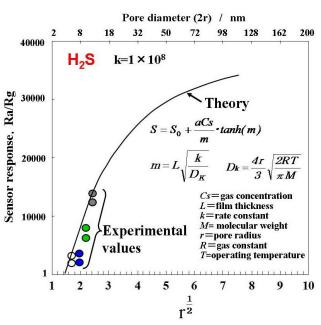


図7 膜中の平均ポアサイズとセンサ感度の関係

5-1-4 三つの設計因子の融合とその VOC センサへの応用

センサ設計において三つの因子が重要であることを示したが、最終的にはこれら因子を融合した 材料設計が最も重要である。図 8 に我々が目指しているその設計概念図を示す。母体となる酸化物

半導体はガス拡散のために、ある程度一次粒子サイズは大きくなければならないが、ドーピングによるドナー密度の制御により Volume depletion を形成できる。さらに、これら粒子の表面に数 nm のレセプタが担持されたヘテロ粒子をクラスター化する。このヘテロクラスター粒子から構成される感応膜は、分子径の大きなガス分子でも隅々まで拡散し、高い感度を与えると考えている。

この典型的な例として、TiO₂ナノ粒子からなるナノチューブを検討した。TiO₂粒子を用いたガスセンサは高温作動のガスセンサとして知られているか、高温作動であるが故に被検ガス

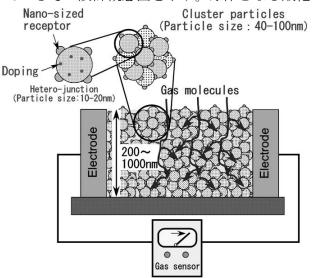


図8 三つの設計因子の融合概念図

である可燃性ガスが素子表面で燃焼しやすく、こ れまで高い感度を示すガスセンサはあまり報告さ れていない。我々は、上記の三つの設計因子を融 合することで、その高感度化を試みた(図9)。TiO2 ナノ粒子からなるナノチューブを水熱処理法によ り調製し、これを厚膜とするガスセンサは、これ までに報告されている TiO2 ナノ粒子を積層した ガスセンサより高い感度を示すことを報告してい る。ここでナノチューブを構成する TiO2 粒子の直 径は約5nmであり、さらにこれがチューブ状構造 であることから膜のポアサイズも大きく、上記の トランスデューサー機能とガス拡散性を両立して いると云える。さらに、その TiO2 ナノ粒子上に Au ナノ粒子を担持するとレセプタ機能(電子的増 感)により、さらなる感度上昇が見られるよう になる。このようにして設計したセンサの微細 構造およびセンサ感度をそれぞれ図 10 と図 11

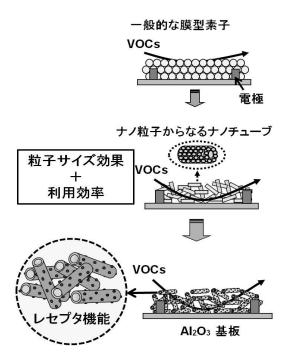


図9 高感度 TiO₂ 系ガスセンサの設計

に示すが、ガスの分子サイズが大きいトルエンでも、高感度に検出できることが明らかになった。 ここで示す TiO_2 センサのガス感度は数+ ppb レベルであるが、それぞれの設計因子を最適化する ことで、数 ppb まで対応が可能と考えられる。

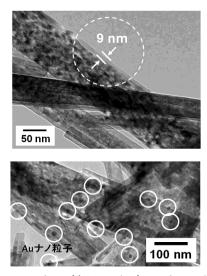


図 10 TiO₂ ナノ粒子からなるナノチューブ (上) と Au

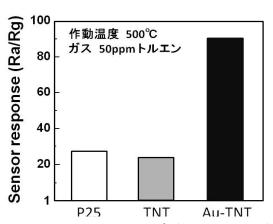


図 11 TiO_2 ナノチューブガスセンサのガス 感度比較. P25: 直径 25nm の TiO_2 , TNT: TiO_2 ナノチューブ, Au 担持 TiO_2 ナノチューブ. センサ感度 (Ra/Rg) は空気中の電気抵

5-2 固体電解質を用いたNOx ガスセンサ (九州工業大学 清水)

5-2-1 はじめに

窒素酸化物は高い温暖化効果を持ち、酸性雨や光化学オキシダントの原因物質でもある。 このため排出 NOx 量を制御するために簡便で低コストの高感度 NOx センサが求められている。 従来の固体電解質や類似デバイスを用いた NOx センサには起電力型、限界電流型、混成電位型、交流インピーダンス型、FET(MIS)型などが挙げられるが、いずれも、被検ガスに接触する検知電極と、固体電解質等を隔膜として介して裏側にも対極を必要とするため、センサ素子の構造はシンプルとは言い難い。そこで本研究では、出力検知用の電極を固体電解質の片面側にのみに設置した新規で、簡易型の全固体型 NOx センサデバイスの構築を行った。ここでは、Fig.12 に示すような構造の全固体型センサを提案し、トランスデューサにNASICON型構造を有するリチウムイオン導

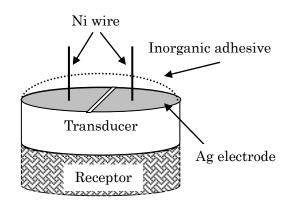


Fig. 12 Schematic diagram of gas sensor device using solid electrolyte impedance transducer and oxide receptor

電体、レセプタに種々のペロブスカイト型酸化物を用いたときの NOx 応答特性について検討した。

5-2-2 ペロブスカイト型酸化物レセプタ型センサ

トランスデューサとして用いたリチウムイオン導電体 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (以下:LATP)ディスクは、金属塩、金属アセチルアセトン塩等の水溶液を混合、攪拌、蒸発乾固、仮焼、ボールミル処理後、錠剤成型し、 1000°C で合成する湿式法により高純度高密度のものを合成した。レセプタとして用いた La 系ペロブスカイト型酸化物: LaBO_3 (B= Cr. Mn、 Fe、 Co. Ni 等)は、各硝酸塩、エチレングリコール、アセチルアセトン、ポリビニルアルコールを用いて 650°C で合成する高分子前駆体法により作製した。センサ素子は、まず、Fig.12 のようにペロブスカイト型酸化物を LATP ディスクの片面にテレピン油を用いて焼き付けた。反対側の面には銀電極にニッケルワイヤーリード電極を接着させ、さらに無機系接着剤で覆って素子とした。センサ素子の応答特性は、Ni 電極間の交流インピーダンスを、LCR メーターを用いて、酸素濃度を一定にした種々の濃度の NO. NO_2 、 N_2O 等を 100ml/min で素子に流通させて、固定周波数(主に 10kHz)で測定を行った。なお、交流インピーダンス測定の抵抗成分(R)と 容量成分(C)のそれぞれ応答に対し、R は、ベース値を R_{air} 、ガス 導入値を R_{gas} として感度を定義した。さらに、応答感度の比較のため、濃度変化による感度の変化量 $(\text{S}_{\text{R}}\cdot\text{ppm}^{-1})$ を算出した。同様に、C についても、ベース値を C_{air} 、ガス混入値を C_{gas} とし、感度: $\text{S}_{\text{C}}\text{-C}_{\text{gas}}/\text{C}_{\text{air}}$ として、感度の変化量 $(\text{S}_{\text{C}}\cdot\text{ppm}^{-1})$ を算出した。

ペロブスカイト型酸化物[LaBO₃ (B=Co、Cr、Ni、Mn、Fe)]/LATP 系素子の NOx 応答特性について検討した。Cole-Cole plot の結果、素子の界面インピーダンス領域でNOx 濃度変化に対するインピーダンス変化が見られることがわかった。Fig.13に10kHzにおけるLaCoO₃/LATP 系素子の応答曲線を示す。500℃では、抵抗成分(R)は、NO 濃度変化による応答が全く見られな

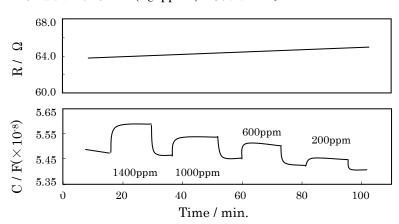


Fig. 13 Resistance and capacitance responses of the LaCoO₃-LATP system to NO at 500°C (10 kHz).

いのに対し、容量成分(C)は、少しドリフト が見られたものの、比較的良い応答が得ら れることを見出した。次に LaCoO₃ / LATP 系素子の400℃、500℃における抵抗成分及 び容量成分それぞれの応答特性を Fig.14 に 示した。500℃において NO に応答が見られ た本素子は、NO₂にはほとんど応答しない ことがわかった。さらに、この系において O₂、CO₂にも応答を示さなかったことから、 LaCoO₃ / LATP 系素子は500℃において高い NO 選択性を示すことがわかった。一方、 400℃での測定では、Fig.14 に示すように、 抵抗成分(R)では NO と NO₂に対して正負 逆の傾きの濃度依存性を示したのに対し、 容量成分(C)は、NOとNO2共に同様な濃度 依存性を示すことがわかった。次に、他の LaBO₃ (B=Cr、Mn、Fe、Ni) 系素子に ついても検討を行ったところ、いずれも、 400℃において LaCoO₃ 系素子と同様に、 NO、NO2に対して良好な応答を示すこと がわかった。しかし、500℃においては LaNiO₃ 系素子のみが NO₂ に応答を示し、 その他の素子では全く応答を示さなかっ た。さらに Fig. 15 に示すように、LaCrO₃ 系、LaFeO₃系素子では 500℃で NO に対し

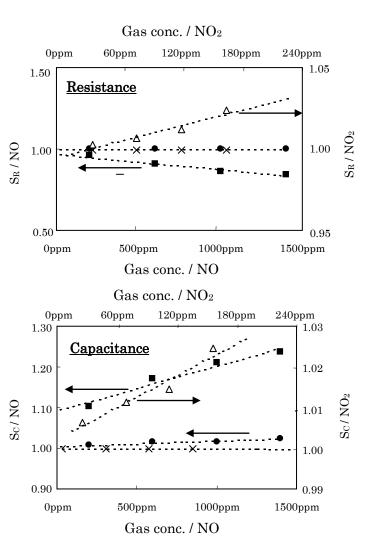


Fig. 14 Sensing performance to NOx gases of the $LaCoO_3$ –LATP system at 400 or 500°C.

■ NO 400°C • NO 500°C △ NO₂ 400°C × NO 500°C

て、それぞれ抵抗又は容量成分が良好な応答を示し、高選択性センサを構築できる可能性がある。 $LaFeO_3$ 系は O_2 、 CO_2 に対して応答を示したが、 $LaCrO_3$ 系は CO_2 、 O_2 濃度に影響されない良好な応答を示した。一方、 $LaMnO_3$ 系は、500 では NO、 NO_2 共に応答を示さなかった。なお、すべての

素子は、 N_2O には全く 応答を示さなかった。 上記のように 400 $^{\circ}$ と 500 $^{\circ}$ で応答に大きな 違いが見られたが、こ れは昇温脱離(TPD)測 定より、500 $^{\circ}$ 以下で大 きな NO 脱離が見られ たことより、400 $^{\circ}$ と 500 $^{\circ}$ では酸化物レセ プタ表面でのガス吸着

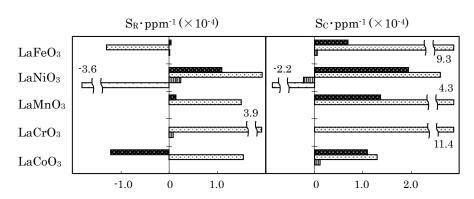


Fig. 15 NO and NO₂ sensitivity of the LaBO₃ / LATP device (B= Co, Cr, Mn, Ni, Fe) at 400 and 500°C.

NO 400°C NO₂ 400°C NO₂ 500°C NO₂ 500°C

特性が、大きく異なるためであると考えられる。これらの応答はすべて酸素共存下のものであり、 応答機構としては、NO、 NO_2 、 O_2 による表面吸着による酸化物層での電荷移動、それに伴う固体 電解質内部でのインピーダンス変化によると考えられる。

5-2-3 酸化物レセプタの検討

トランスデューサに NASICON 型構造を有するリチウムイオン導電体、レセプタに種々の酸化物を用いたときの NOx 応答特性について検討した。

n 型半導体酸化物(TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 等)と p 型半導体酸化物(NiO、 Cr_2O_3 等)を用いた。

 $TiO_2/LATP$ 系素子 $400^{\circ}C$ における NO_2 濃度変化に対する Nyquist plot (Fig.16)と応答曲線(Fig.17)を示す。Nyquist plot の結果、素子の界面インピーダンス領域で NOx 濃度変化に対してインピーダンスの変化を示すことがわかった。また固定周波数測定では、抵抗成分と容量成分でそれぞれ応答が得られることがわかった。

そこで、界面インピーダンス領域である 1kHz に周波数

を固定し、種々の酸化物レセプタ / LATP 系素子の NOx 応答特性について検討を行った (Fig.18)。n 型半導体酸化物では p 型半導体酸化物よりも大きな応答を示し、 TiO_2 、 SnO_2 は NO、 NO_2 に対して良好な応答を示した。 WO3 では NO、 NO_2 に対し、抵抗成分では応答を示したが、容量値ではあまり応答を示さなかった。

一方 p 型半導体酸化物の NiO、 Cr_2O_3 では、400°C において NO、 NO_2 に対してあまり応答を示さなかった。これら n 型、p 型半導体酸化物は、500°C では NO、 NO_2 に対し全く

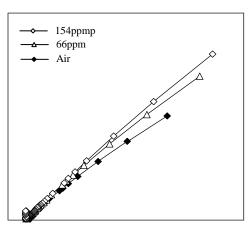


Fig.16 Nyquist plot of the TiO_2 / LATP device at various concentrations of NO_2 at $400^{\circ}C$.

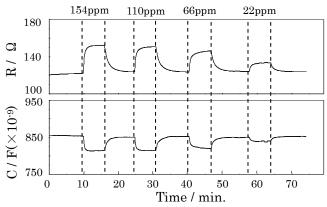


Fig. 17 Resistance and capacitance responses of the TiO₂ / LATP device to NO₂ at 400°C (1 kHz).

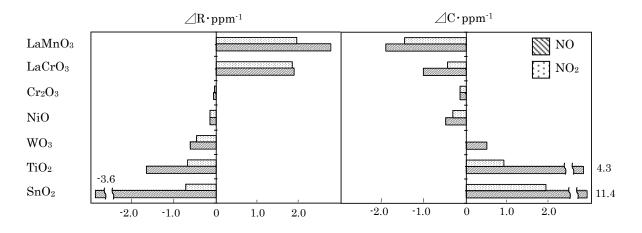


Fig. 18 NO and NO₂ sensitivity of the Oxide / LATP device at 400°C.

応答を示さなかった。前述の混合導電体であるペロブスカイト型酸化物では、 400° C において LaCrO₃ 系素子、LaMnO₃ 系素子で NO、NO₂ に対して良好な応答を示した。また、ほとんどの素子で CO₂ に対して、抵抗成分 R、容量成分 C において NO、NO₂ と同様な挙動を示したが、O₂ に対しては抵抗成分 R、容量成分 C において、NO、NO₂ と全く逆の挙動を示した。今回測定した素子の NO、NO₂ に対する応答感度を Fig.16 に示す。

これらの酸化物レセプタの BET 比表面積を調べたところ、応答感度と表面積にほとんど相関関係はなく、応答感度の相違は酸化物が持つ NOx との反応性によることがわかった。抵抗成分 R では、n型、p型半導体で NO、 NO_2 に対して抵抗値が増加するのに対し、容量成分 C では、n型半導体で容量値は減少、p型半導体では増加することを見出した。これらの応答はすべて酸素共存下のものであり、センサの応答機構としては、NO、 NO_2 、 O_2 の表面吸着による酸化物層での電荷移動と、それに伴う固体電解質内部でのインピーダンス変化が生じていると考えられる。ここではレセプタのキャリア種によって容量成分において異なった挙動を示したことから、酸化物層での電荷移動が固体電解質内のキャリアである Li^+ に影響を及ぼしていることが確認された。また n型、p型半導体酸化物において、 O_2 と NO、 NO_2 では逆の挙動を示した原因としては、検知ガスと酸化物レセプタの接触による表面吸着酸素量の増大、もしくは減少が関係しているのではないかと考えられる。

5-2-4 応答メカニズムの検討

 $TiO_2/LATP$ 系センサの作動条件を検討するため、300 \mathbb{C} 、400 \mathbb{C} 、500 \mathbb{C} での作動特性を比較したところ、どの酸化物レセプタを用いても400 \mathbb{C} で最も速く良好な応答が得られた。500 \mathbb{C} では、ほとんどの酸化物でNOx に対して全く応答を示さず、300 \mathbb{C} ではNOx に対して大きな応答を示す一方、応答・回復速度が遅かった。これは、レセプタの温度特性よりも、トランスデューサの導電率がセンサ作動機構に影響しているためと考えられる。

次に、測定温度 400° C で TiO_2 / LATP 系素子を用い、様々な周波数(50Hz、100Hz、1kHz、10kHz)で応答曲線を測定したところ、Fig.19 に示すように、低周波数側になるにつれて速い応答を示し、感度も高くなることがわかった。さらに、センサ素子構造については、トランスデューサ(LATP)の厚さを薄くすることにより応答速度が向上した。これよりセンサ素子を小型化することで、センサの性能がさらに向上する可能性が示唆される。

さらに、1kH z に周波数を固定し、種々の酸化物レセプタ / LATP 系素子-400℃の NOx 応答特性

の比較を行ったところ、単独酸化物、ペロブスカイト型酸化物、パイロクロア型酸化物系で NOx に 対し、それぞれ良好な応答を示し、中でも n 型半導体酸化物系は NOx に対して良好な応答を示した。すべての酸化物において、NO、 NO_2 に対して同様な挙動を示し、適当な条件下でトータル NOx センサとなり得ることを見出した。また、 O_2 に対しては NOx とは逆の挙動、CO、 CO_2 に対しては NOx と同様な挙動を示した。

センサの応答はすべて酸素共存下のものであり、センサ応答機構としては、NO、 NO_2 、 O_2 の表面吸着による酸化物層での電荷移動と、それに伴う固体電解質内部での

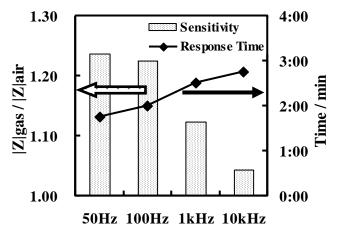


Fig. 19 Response times and sensitivities for NO (140 ppm) of the TiO₂ / LATP device at 400°C for various frequencies.

インピーダンス変化が生じていると考えられる。ここでは、 O_2 への応答が NO、 NO_2 、CO、 CO_2 の 応答と異なることから、吸着酸素の増加、減少によりレセプタ内の電荷が変化し、固体電解質内の 導電イオンである Li^+ の挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

5-3 酸化物半導体を用いたオゾンガスセンサおよび燃料電池材料のナノ・メソプロセッシング (愛媛大学 定岡、八尋)

5-3-1 はじめに

我々は、イオン伝導性、半導体性、ガス選択透過膜、更には触媒活性能を有する一連のd-f元素系ペロブスカイト型複合金属酸化物の新規な合成法の確立と粒子調製に関する検討を進めてきている。本研究では、出発原料の金属元素組成が制御でき、結晶性の高いd-f元素系金属複合錯体を出発原料とし、熱分解反応における温度と雰囲気を制御することにより100 m²·g⁻¹~2 m²·g⁻¹ にわたる表面積の範囲で調製できる一連のペロブスカイト型複合金属酸化物の表面形態、吸着•触媒活性、表面元素分布と粒子サイズとの相関性を明らかにすることを主な目的とし、オゾンセンサへの展開を行う。また、我々はこれまで行ってきた原料微粒子材料の調製と電着堆積法を用いた電極薄膜形成技術を固体酸化物燃料形電池(SOFC)材料形成に応用し、燃料極、空気極に要求される材料形態と機能を明らかにする。本研究では以上の目標を達成するために、以下の3項目について重点的に検討を行った。

- (1) $SmFeO_3$ を用いたオゾンセンサ: $LnFeO_3$ の中で最も酸化性ガスセンサ材料として適していると考えられる微粒子 $SmFeO_3$ を用いた半導体型センサのオゾンセンサとしての特性を明確にし、実用化を目指す.
- (2)関連物質の触媒活性評価: 有機シアノ錯体の熱分解によるペロブスカイト型酸化物触媒の調製に着目し、熱分解過程および調製したペロブスカイト型酸化物の表面状態の解明、また、それらと触媒活性との関連を明らかにすることで、新規触媒調製法としての本法の確立を目的とする.
- (3) 燃料電池材料のナノ・メソプロセッシング:主に固体燃料電池を対象に、電解質の薄膜化、 緻密化並びに電極微細構造の制御を行うため、新たな燃料電池成膜法としての粒子帯電堆積法 (EPD 法)の確立とその特性を明らかにすることを目的とする.特に、粒子帯電堆積法の確立、泳 動粒子径、分散媒、堆積電圧など成膜条件の検討を行った.

5-3-2 SmFeO₃を用いたオゾンセンサ

オゾン層は太陽からの有害な紫外線の多くを吸収し、地上の生態系を保護する役割を果たしているため、我々の生活には必要不可欠である。地上から 30 km の地点のオゾン濃度は \sim 8ppm 程度である。一方、オゾンはサマースモッグの一種であり有毒物質である。職場などの日常生活環境においても、オゾンガスはコピー機やレーザープリンターから発生する。そのため、多くの国で環境基準濃度が定められている。自然界に存在するオゾン濃度は 30ppb 程度であり、大気中のオゾン濃度は 100ppb 以下が望ましいとされているため、日常環境のオゾン濃度を常時モニタリングする必要がある。大気中の ppb、 ppm レベルのオゾン濃度が検出可能なセンサとしては、半導体酸化物である In_2O_3 または VO_3 を用いたセンサが実用化されている。 In_2O_3 や VO_3 は VO_3 は VO_3 を用いたセンサが実用化されている。 VO_3 は VO_3 は VO_3 は VO_3 は VO_3 を開いたセンサが実用化されている。 VO_3 が VO_3 は VO_3 が $VO_$

本研究では、SmFeO₃を用いた半導体型センサのオゾンガスに対するセンサ特性を評価した. さ

らに、大気中にはオゾンガス以外に多くのガスが共存していることから、ここではいくつかの有機性揮発化合物(VOC)の共存がオゾンガスセンサ特性に与える影響も検討した.

シアノ錯体 $Sm[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ を 900 \mathbb{C} で 1 時間熱分解することでペロブスカイト型酸化物 $SmFeO_3$ を合成した. 得られた $SmFeO_3$ を Au くし型電極付アルミナ基板上にスクリーンプリント法により塗布し、1000 \mathbb{C} で 1 時間焼結し感ガス膜を作成した. オゾンガスセンサ特性は伝導度測定により評価した. センサ感度は S=G(test)/G(air)で定義した(G(test): 被検ガス中の伝導度、 G(air): 空気中の伝導度).

図 20 には、メチルエチルケトン、エタノール、ベンゼンに対するセンサ感度の作動温度依存性を示した。メチルエチルケトン、エタノールでは作動温度 360 $^{\circ}$ C付近で最大感度が得られたが、ベンゼンに対してはほとんど感度を示さなかった。図 21 には、作動温度 285 $^{\circ}$ Cでの 0.4ppm オゾン、または、0.4ppm オゾン・メチルエチルケトン($^{\circ}$ O.35ppm)混合ガスに対する応答曲線を示した。オゾンに対するセンサ感度はメチルエチルケトンの共存により低下した。また、0.4ppm オゾンに対するセンサ感度の低下の割合は、共存するメチルエチルケトンの濃度の増加とともに大きくなった。図 22 には、オゾンに対する感度とオゾン・VOC 混合ガスに対する感度を示した。オゾンのみが含まれる場合のセンサ感度よりも VOC 共存混合ガスのセンサ感度のほうが低かった。これは、VOC 共存により測定雰囲気中のオゾン濃度が減少した、つまり、VOC の分解反応によりオゾンが消費されたためと考えられる。作動温度 290、390 $^{\circ}$ Cにおけるオゾン濃度とセンサ感度の関係と 0.4ppm

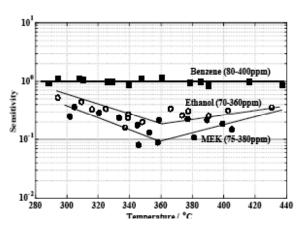


図 20 VOC に対する感度

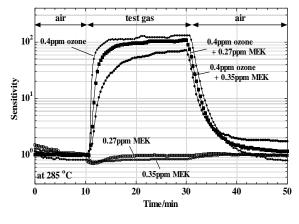


図 21 メチルエチルケトン応答曲線

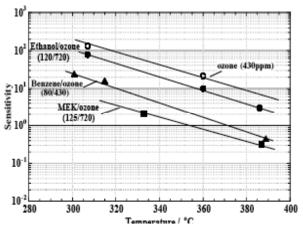


図 22 オゾン・VOC 混合ガス感度

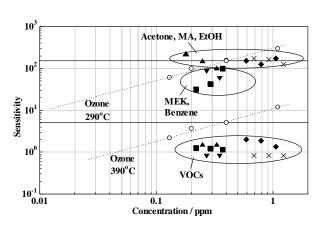


図 23 オゾン感度への VOC の影響

オゾンに各種 VOC を共存させたときの VOC 濃度とオゾン・VOC 混合ガスに対するセンサ感度の関係を図 23 に示した. オゾン単独の場合、オゾン濃度とセンサ感度(抵抗比)には直線関係が見られた(図中の破線). この直線から 0.01ppm オゾンに対する感度は作動温度 290 $^{\circ}$ Cで約 10 と推測できる. 290 $^{\circ}$ Cでは、0.4ppm オゾンに対するセンサ感度は低濃度のアセトン、酢酸メチル、エタノールを共存させてもほとんど変化しなかった. しかし、メチルエチルケトン、ベンゼンを共存させるとオゾンと VOC の反応によりセンサ感度は低下した. 390 $^{\circ}$ Cではすべての VOC においてセンサ感度の低下が見られた. 高温では VOC によるオゾンの分解反応は促進されると考えられる.

複合金属酸化物の粒子表面の組成は、バルク組成と一致することはまれである。粒子表面における電気伝導性は、粒子の調製法によってかなり影響を受けると判断される。そこで、金属シアノ錯体ならびに金属硝酸塩混合物を出発原料として調製した $SmFeO_3$ 微粒子について、オゾン検出特性ならびに、一酸化炭素、エタノール、トルエンに対する酸化触媒能への調製法の影響を調べた。

金属シアノ錯体ならびに金属硝酸塩混合物 (以下 CN 法と Nitrate 法とする) から得られた $SmFeO_3$ 酸化物を検知材料とし、オゾン濃度に対する 300 $\mathbb C$ での伝導度変化を測定した。両検知材料ともにオゾン汚染に対して迅速な伝導度増加が観測され、明確な濃度依存性が 0.5ppm から 7ppm の領域で認められた。しかしながら、回復については $SmFeO_3$ (Nitrate 法)を用いたセンサでは非常に遅かった。更に、 $SmFeO_3$ (Nitrate 法)粒子において Sm/Fe の仕込み比を 1 から 1.2 にした場合、オゾン中での伝導度が低下する傾向が見られ、回復速度もさらに遅くなることが確認できた。 $SmFeO_3$ (CN 法)粒子において作動温度を 300 $\mathbb C$ から 250 $\mathbb C$ にした場合、オゾンに対する応答速度ならびに回復速度は遅くなるもののオゾンに対する伝導度変化は大きくなった。

次に、SmFeO₃ (Nitrate 法)および SmFeO₃ (CN 法)の一酸化炭素、エタノール、トルエンの酸化活性を調べた(図 24、25)。酸化活性を調べることは、オゾンセンサの作動温度の決定と選択性の改良に不可欠である。今回の実験では、CN 法と Nitrate 法で調製した粒子に加え、酸化触媒活性が低いと考えられる Sm_2O_3 を比較として用いた。30ppm エタノールの場合、酸化活性は $SmFeO_3$ (CN 法) > $SmFeO_3$ (Nitrate 法) > Sm_2O_3 であり、50%酸化分解特性温度は 100-150 で領域である。トルエンの酸化活性はエタノールと同じく $SmFeO_3$ (CN 法) > $SmFeO_3$ (Nitrate 法) > Sm_2O_3 であるものの、50%酸化分解特性温度は、200-380 で領域であり、エタノールの場合より特性温度は高くなった。 $SmFeO_3$ (Nitrate 法)の酸化活性温度が $SmFeO_3$ (CN 法)のそれより高いことは、 $SmFeO_3$ (CN 法)が $SmFeO_3$ (Nitrate 法)より酸化活性が高いことを示しており、シアノ錯体熱分解法が高い酸化活性を得るために優位な方法であることがわかった。以上の結果から、オゾンセンサ特性、酸化触媒活性が粒子調

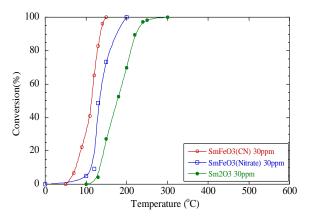


図 24 エタノールに対する活性試験結果

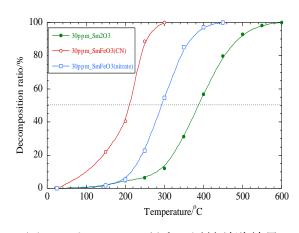


図 25 トルエンに対する活性試験結果

製法に大きく影響されることが明らかとなった。

5-3-3 関連物質の触媒活性評価

ペロブスカイト型酸化物に関する研究は、実用を模索する応用研究と特性を解明する基礎研究が活発に展開され、1980年代でペロブスカイト型酸化物の基礎的性質はほぼ解明された。その後、研究はやや下火となったが、1990年代後半から地球環境保全に伴い環境・エネルギー関連触媒としてペロブスカイトが再認識され再び活発化している。しかしながら、ペロブスカイト型酸化物の実用化において、ペロブスカイト型酸化物の低い表面積が問題となっている。最近、従来の調製法の改良や新規調製法の開発によってペロブスカイト型酸化物の微粒子化や高表面積担体への担持による低表面積の克服が検討されている。

本研究では、有機シアノ錯体の熱分解によるペロブスカイト型酸化物触媒の新規合成法の確立を 行う。また、COの完全酸化反応を用いて調製したペロブスカイト型酸化物の活性を評価し、触媒 表面状態と活性との関連性などを調べることで、触媒の活性制御因子について検討した。

前駆体である有機シアノ錯体 $Sm[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ からペロブスカイト型酸化物 $SmFeO_3$ が形成するまでの過程およびそれ以降の結晶成長過程について詳細に検討した。シアノ錯体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、得られた $Sm[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ の結晶構造は斜方晶系で、Fe と Sm が CN 基により架橋された三次元構造であった。また、構造中に 4 つの結晶水が存在し、n=4 であることがわかった。さらに、結晶水は、Sm に二つ配位し、残りの二つの結晶水は Sm に配位した H_2O と水素結合し、安定して格子中に存在していることがわかった。

合成した $Sm[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ の空気中での TG-DTA 測定より、有機シアノ錯体 $Sm[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ は、100-200、300-350、400-700 °C に三段階の重量減少を示した。100-200 °C では、吸熱ピークを伴い 17.4 %の重量減少が認められた。この重量減少は、結晶水 n=4 の理論値 16.6 %と概ね一致し、100-200 °C の重量減少は結晶水の脱離に寄与していることがわかった。300-350 °C では、大きな発熱ピークとともに 21.6 %の大きな重量減少が認められた。これはシアノ錯体に含まれる CN 基の酸化、脱離に由来する重量減少であると推定した。さらに昇温を続けると、400-700 °C に緩やかな重量減少(4 %)、700 °C 付近に僅かな吸熱ピークが認められ、その後重量はほぼ一定となった。この緩やかな重量減少は、CN 基の分解時に生成した CO_2 が試料表面に吸着し、その吸着した CO_2 が温度上昇とともに脱離することに起因していると推察した。最終的な重量減少(42 %)は、 $Sm[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ からペロブスカイト型酸化物 $SmFeO_3$ が形成したと仮定して算出した重量減少の理論値(41.5 %)とほぼ一致した。

次に、有機シアノ錯体の熱分解からペロブスカイト形成に伴う結晶構造の変化について、昇温 XRD 測定のその場観察による結晶構造の検討を行った。図 26 に合成した Sm[Fe(CN)₆]·4H₂O の空気中での昇温 *in-situ* XRD 測定結果を示す。室温の XRD パターン(図 26(a))より、合成した Sm[Fe(CN)₆]·4H₂O は、有機シアノ錯体由来の orthorhombic 構造であることがわかった。100-200 °C で得られた XRD パターン(図 26 (a)-(c))は、室温の XRD パターンと一致した。さらに昇温すると、300 °C 付近で錯体由来のピーク強度が減少し(図 26(d))、325-350 °C では完全に錯体の回折ピークが消失した(図 26(e)-(f))。同時に、20 = 32 °付近にブロードなピークが出現した。XRD パターンから判断する限り、このブロードなピークはアモルファス状態(原子が規則的に配列していない)になっていると考えられる。図 26(g)-(h)に示すように、680-700 °C で 20 = 32.5 ° に結晶相に相当する回折ピークが出現した。このピークは、orthorhombic ペロブスカイト型構造の SmFeO₃ に由来す

るピークに帰属できた。その後、750 $^{\circ}$ C 以上で orthorhombic ペロブスカイト型酸化物の単一相が形成した(図 26(i)、 (j))。完全に錯体のピークが消失した 350 $^{\circ}$ C からペロブスカイト相が形成する

680 ℃ までの間、ブロードなピーク以外に Sm_2O_3 や Fe_2O_3 のような単独酸化物に由来する不純物ピークは認められなかった。したがって、シアノ錯体からペロブスカイト型酸化物を調製する本法は、他の調製法と比較して、不純物を含まない純度の高いペロブスカイト型酸化物を得るのに有効な調製法であることがわかった。

図 27 にシアノ錯体から合成した $SmFeO_3$ (700 $^{\circ}$ C、1 h 焼成)の比表面積と触媒活性の関係を示す。 $T_{50\%}$ は CO 転化率が 50%に達する温度である。比表面積の異なる $SmFeO_3$ は、錯体合成時の水溶液濃度を変化させることで得られた。低水溶液濃度で合成した錯体から得られた $SmFeO_3$ は比表面積が高く、高水溶液濃度で合成した錯体から得られた $SmFeO_3$ は比表面積が低くなった。これら $SmFeO_3$ の触媒活性は、比表面積の増加とともに向上することがわかった。

有機シアノ錯体の熱分解法により B サイトを部分置換した複核ペロブスカイト型酸化物 $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ を調製し、その触媒特性について検討した。また、その触媒の表面状態変化を XPS により観察して、触媒活性との関連について検討した。図 28 に有機シアノ錯体の熱分解から調製した $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ (1000 $^{\circ}$ C 焼成)の XRD パターンを示す。調製したすべての試料においてorthorhombic 構造に帰属されるピークが確認でき、ペロブスカイトの単一相が形成できていることがわかった。また、Fe 添加量 (x) の増加に伴う低角度へのピークシ

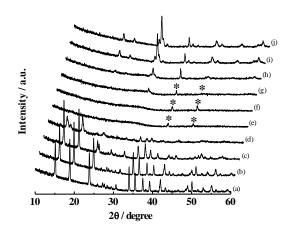


図 26 Sm[Fe(CN)₆]·4H₂O 錯体の in situ-XRD パターン (a) RT, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 325, (f) 350, (g) 680, (h) 700, (i) 750, and (j) 800 °C. *: Pt フォルダー

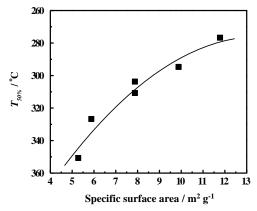


図 27 Sm FeO_3 触媒の比表面積 $^{\circ}$ CO 酸化活性 ($T_{50\%}$) の関係

フトが認められた。これは、 Co^{3+} のイオン半径(0.0610~nm)よりもイオン半径の大きい Fe^{3+} (0.0645~nm)で Co^{3+} を置換することによってペロブスカイト型酸化物の単位格子が拡張したためであると考えられる。図 28 に示す組成比の異なる触媒の XRD パターンから格子定数を算出し、Fe の添加量(x)に対して格子定数a、b、c をプロットした(図 29)。図より明らかなように、Fe 添加量の増加に伴い、格子定数a、b 、c はそれぞれ点線で示す直線に沿って増加し、Fe による Fe の置換が精度よく序々に起こっていることが確認できた。このような非常に高い直線性は、本調製法が高い精度でFe0 サイト金属イオン置換ができることを示している。

有機シアノ錯体から調製した $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ 触媒の CO 酸化反応を行った。 図 30 には Fe の添加量 (x) に対して触媒活性をプロットしている。B サイトカチオンである Co と Fe のそれぞれの単独酸化物において、酸化活性は Fe よりも Co の方が高い。したがって、A サイトが Sm のときもその序列と一致することがわかった。さらに興味深いことに、Fe で部分置換した触媒 (x=0.2-0.8)

は、 $SmCoO_3$ (x=0)よりもどれも高い触媒活性を示した。このように Fe と Co の B サイト共存によって CO 酸化反応に相乗的な効果を示すことが明らかとなった。触媒活性は、Fe の添加量の増加とともに向上し、x=0.5 で最大活性を示した後、更に Fe 添加量を増やすと活性は低下することがわかった。

最後に、 $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ の CO 酸化反応における B サイトカチオンの相乗効果について検討した。

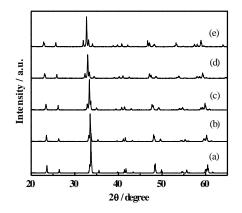


図 28 SmFe_xCo_{1-x}O₃ (1000 °C, 1 h 焼成) の XRD パターン. (a) x = 0, (b) 0.2, (c) 0.5, (d) 0.8, and (e) 1.0.

SmFe_xCo_{1-x}O₃の表面組成はバルク組成と大きく異な り、Fe の添加量に依存した。そこで、XPS 測定から 得られた表面(Fe+Co)/Smに対して T_{50} をプロットした (図 31)。図に示すように、表面(Fe+Co)/Sm の増加に 伴い活性が向上した。この結果から、表面(Fe+Co)/Sm、 つまり表面 B サイトカチオン量の増加が高い触媒活 性に起因していると推察できる。さらに、XPS 測定 から得られた表面(Fe+Co)/Sm と O_{surface}/Sm の間に直 線関係が認められた。これは、表面酸素が B サイト カチオンと強く相関し、表面酸素は B サイトカチオ ン上に形成していることが示唆された。また、表面 (Fe+Co)/Sm が高い (活性が高い) ほど、O_{surface}/Sm が 高くなった。したがって、SmFe_xCo_{1-x}O₃の CO 酸化反 応において認められた相乗効果は、CoとFeが共存す ることによる表面酸素(活性な酸素種)の向上に寄与 していると結論した。

5-3-4 燃料電池材料のナノ・メソプロセッシング

空気極-電解質界面の構造制御について検討した。 空気極材料($\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$: LSM)は Sol-gel 法により調製し、前駆体を $600\,^{\circ}\text{C}$ で $1\,\text{h}$ 焼成した。粒子の表面積(BET 法)は $30.2\,\text{m}^2/\text{g}$ と評価された。得られた LSM 粉

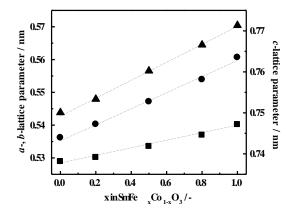


図 29 Fe 添加量(x)に対する SmFe_xCo_{1-x}O₃の格子定数 (\blacksquare)a, (\blacksquare)b, (\blacktriangle)c の変化.

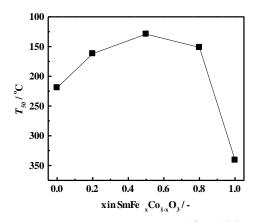


図 30 SmFe_xCo_{1-x}O₃の Fe 添加量(x)に対する触媒活性(T_{50}).

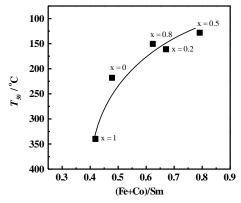
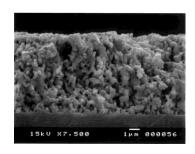
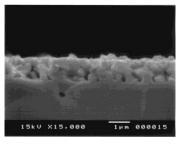


図 31 $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ の XPS 測定から求めた表面(Fe+Co)/Sm と 触媒活性(T_{50})との関係

末はボールミル後、ヨウ素添加したアセチルアセトン中に超音波分散させた。LSM 粒子の堆積基板である電解質には 8mol%YSZ(東ソー製、厚さ $0.2\,\mathrm{mm}$)を用い、表面を Pt もしくはカーボンスパッタにより導通処理を行った。対極にはステンレス板を用い、電極間隔は $1\mathrm{cm}$ とした。電極を上記分散液に浸漬し、直流定電圧の下、所定の堆積時間で堆積を行った。堆積膜は乾燥後、 $1100^{\circ}\mathrm{C}$ で $1\mathrm{h}$ 焼き付けを行った。

図 32 に EPD 法により成膜した LSM 電極の断面 SEM 写真を示している。LSM 膜の膜厚はほぼ電圧と時間に比例して増加した。(電圧、時間)= $(15 \, \text{V}\, \text{V}\, 120 \, \text{s})$ では $10 \, \mu \text{m}$ の LSM 膜を与えた。 $10 \, \mu \text{m}$ の膜は全体的に多孔質となったが、表層部($<1 \, \mu \text{m}$)は内部に比べて焼結が進んでいるのが観察された。そこで、(電圧、時間)= $(15 \, \text{V}\, \text{V}\, 12 \, \text{s})$ と($5 \, \text{V}\, \text{V}\, 36 \, \text{s}$)で薄膜を形成したところ、LSM-YSZ 界面が緻密化した約 $1 \, \mu \text{m}\,$ の LSM 膜が得られた。





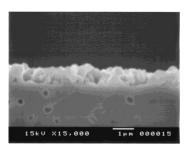


図 32 EPD 法により 8mol% YSZ 上に成膜した LSM 電極の断面: (電圧、時間)=(15 V、 120 s)左、(15 V、 12 s)中、(5 V、 36 s)右。 上部: LSM、下部: 8mol% YSZ 基板

図 33 に $1 \mu m$ および $10 \mu m$ の LSM 膜を形成した半電池素子の伝導度測定の結果を示す。界面における高い密着性に起因し、 $1 \mu m$ の膜では高い伝導度が得られた。さらに $1 \mu m$ の膜には開気孔が多く存在した。これらの結果より、EPD 法を用い、電圧、堆積時間を変数として電極膜厚と形態を調整できることがわかった。さらに、電極の薄膜化により電極-電解質間の良接合が得られ、接触面積の増大により界面抵抗が減少することがわかった。

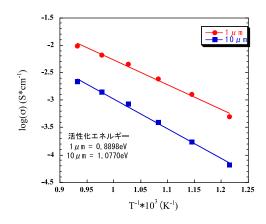


図 33 LSM/YSZ 半電池素子(LSM:1、10µm)の電気伝導度

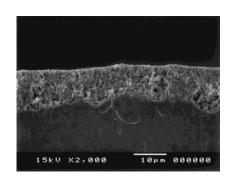


図 34 サンドブラスト処理した YSZ 表面 に形成した LSM 電極膜

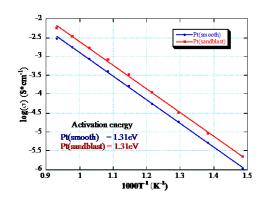


図 35 サンドブラスト処理した YSZ 表面に白金 スパッタした素子の伝導度

次に、LSM-YSZ 界面の更なる接触面積の向上を図るため、表面をサンドブラスト法により処理した 8mol%YSZ 基板上に EPD 法により LSM を堆積させた。図 34 に断面の SEM 写真を示す。ブラスト処理による表面の凹凸に LSM 層が隙間なく入り込み、接触面積の向上が見られた。図 35 には、未処理および片面をブラスト処理した YSZ 表面に白金電極をスパッタした素子の伝導度測定の結果を示している。期待通り、スパッタ処理した素子において高い伝導度が得られた。両者の伝導度の比より、片面のみのサンドブラストにより総接触面積が約 2 倍に向上したことがわかった。

EPD 法を用い、アノード支持体上に YSZ 薄膜の形成を試みた。堆積基板は NiO-8mol% YSZ サーメットとグラファイトを所定の重量比で混合し、一軸プレスによりペレット成形したものを用いた。 3mol% YSZ もしくは 8mol% YSZ のアセチルアセトン懸濁液より EPD 成膜(15 V、 1 min)を行った。 図 36 に焼成後の 3mol%もしくは 8mol% YSZ/NiO-8mol% YSZ の断面写真を示した。全てにおいて 10 μm 程度の緻密な YSZ 薄膜が形成できていることがわかる。特に、8mol% YSZ 薄膜は閉気孔が存在しているものの、焼結により粒界が不明瞭となっていることがわかる。これは、焼成の際に、焼結やグラファイトの蒸発により堆積基板の収縮が起こり、YSZ 層の緻密化を助長した結果と推察される。また、NiO-8mol% YSZ:グラファイト重量比が 6:4 の方が 7:3 に比べて、アノード基板がより多孔質になっていることがわかった。

図 37 に YSZ 薄膜上にカソードとして Ptペーストを塗布した電池素子の最大出力の温度依存性を示す。 8 mol % YSZ 薄膜を形成した素子において高い出力が得られた。これは、 8 mol % YSZ が 3 mol % YSZ に比べて 1 桁高い伝導度を有することによる。一方、NiO-8 mol % YSZ:グラファイト重量比が 6:4 と 7:3 を比較すると、6:4 について高い出力が得られた。

図 38 に NiO-8mol% YSZ:グラファイト重量比 6:4 と 7:3 のアノード支持体上の 8mol% YSZ 薄膜の 伝導度の比較を示している。両者の伝導度はほぼ同等であることがわかった。したがって、6:4 と 7:3 の出力の差は、電解質抵抗ではなく、アノード支持体の多孔性の違いに起因していることを示唆している。

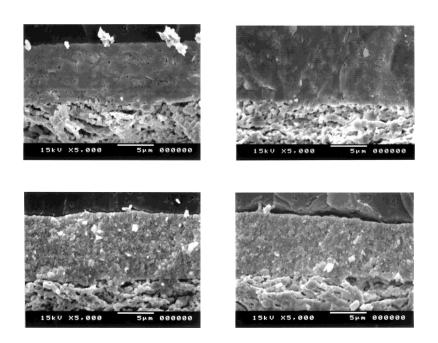


図 36 EPD 法によりアノード支持体上に形成した 8mol%YSZ (上)と 3mol%YSZ(下)薄膜の断面(1300 ℃ で焼成後):アノード支持体中の NiO-8mol%YSZ:グラファイト重量比は 7:3(左)、6:4(右)

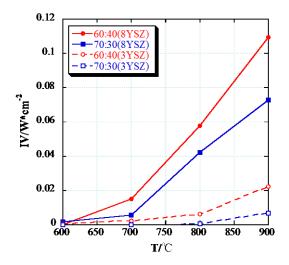


図 37 EPD 法により作製した電池素子の最大出力の温度依存性

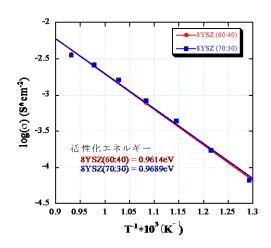


図 38 アノード支持体上に EPD 法により形成した 8mol% YSZ 薄膜の膜面方向の伝導度

5-3-5 まとめ

本研究により、以下の結論が得られた。

(1) SmFeO₃を用いたオゾンセンサ

有機性揮発化合物(VOC)共存に対する $SmFeO_3$ 半導体型オゾンガスセンサのセンサ特性へ影響を検討した。290 $^{\circ}$ $^{\circ}$

活性を得るために優位な方法であることがわかった。今後は酸化活性とオゾンセンサ感度との関係をさらに詳細に調べていく予定である。

(2) 関連物質の触媒活性評価

CO の完全酸化反応を用いて有機シアノ錯体の熱分解により調製したペロブスカイト型酸化物の活性を評価し、触媒表面状態と活性との関連性などを調べた。orthorhombic 構造の $Sm[Fe(CN)_6]$ - $4H_2O$ は、680-700 °C の熱分解で orthorhombic 構造のペロブスカイト型酸化物 $SmFeO_3$ に変換されることがわかった。由来するピークに帰属できた。得られた $SmFeO_3$ の触媒活性は比表面積の増加とともに向上することがわかった。また、 $SmFe_xCo_{1-x}O_3$ 触媒の CO 酸化反応を調べたところ、Fe で部分置換した触媒(x=0.2-0.8)は、 $SmCoO_3$ (x=0)よりも高い触媒活性を示すことが明らかとなった。これは Co と Ee が共存することによる表面酸素種(活性な酸素種)の増加に起因していると Ee 別定より結論した。

(3) 燃料電池材料のナノ・メソプロセッシング

固体電解質形燃料電池の電解質の薄膜化、緻密化並びに電極微細構造の制御を行うため、燃料電池成膜法としての粒子帯電堆積法(EPD 法)の確立と得られた燃料電池の特性を調べた。 EPD 法により成膜した LSM 電極では、電圧、堆積時間を変数とすることで電極膜厚と形態を精密に調整できることがわかった。EPD 法を用い、アノード支持体上に YSZ 薄膜の形成を試みたところ、全てにおいて 10 □m 程度の緻密な YSZ 薄膜が形成できていること、NiO-8mol% YSZ:グラファイト重量比が 6:4 の方が 7:3 に比べて、アノード基板がより多孔質になっていることがわかった。得られた単セルの発電特性を調べたところ、NiO-8mol% YSZ:グラファイト重量比が 6:4 について高い出力が得られた。以上のように EPD 法は燃料電池製膜法として有効であることが結論できた。

5-4 排ガス浄化触媒のナノ・メソプロセッシング (九州大学 寺岡)

5-4-1 はじめに

貴金属の使用量のかなりの部分を占める自動車排ガス浄化触媒からの貴金属使用量の低減は、資源制約の下での環境保全技術において極めて重要である。貴金属を用いない、いわゆる貴金属フリー化が究極のターゲットであるが、三元触媒反応に対する貴金属触媒の高性能を考えるとフリー化には大きなブレークスルーが必要であり、貴金属ミニマム化がより現実的な次善の策と考えられる。そのためには、新たな触媒設計や材料の開発が不可欠であり、本研究では、ペロブスカイト系酸化物を母体に用いた組成傾斜型貴金属含有酸化物粒子という新しい概念の触媒設計と合成について検討した。

5-4-2 研究戦略

ペロブスカイトを用いた貴金属低減触媒としては、ダイハツにより開発された一連のインテリジェント触媒がある。反応に関与するのは表面近傍の貴金属イオンのみであり、酸化物内部に存在する貴金属イオンが利用されていないことから、貴金属イオンを表面近傍にのみ固溶し、貴金属フリーコアと貴金属含有シェルからなる組成傾斜型酸化物粒子の設計・合成を着想した。均一組成粒子から表面偏析などを利用した組成傾斜化も試みたが、結論として貴金属を含まない酸化物粒子の外側から貴金属イオンを固溶させる2つのポスト固溶法ーイオン交換(吸着)法とメカノケミカル合成法ーにより、組成傾斜化粒子の合成が可能であることを明らかにした(図39)。

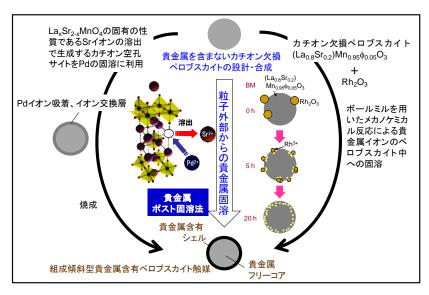


図 39 組成傾斜型貴金属含有ペロブスカイト粒子の合成戦略

5-4-3 La_xSr_{2-x}MnO₄を母体とするイオン交換(吸着)法

ペロブスカイト類縁化合物である K_2NiF_4 型 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ (LSM)は、水中での撹拌中に構造を保持したまま Sr イオンの $4\sim7\%$ が選択的に溶解することを見出していた(その後、意図的に Sr を欠損させた化合物の合成も可能であることを明らかにしている)。この現象から、 Pd^{2+} イオンを含む水溶液中に LSM を添加、撹拌すれば Sr^{2+} イオンと Pd^{2+} イオンのイオン交換(場合によっては Pd^{2+} イオンの LSM 表面への吸着も含まれる)が進行し、Pd イオンを酸化物粒子の表面から取り込ませた組成傾斜型粒子が合成できることを着想した。XPS による表面分析等により、Pd イオンの酸化物中への取り込み、表面近傍への濃縮、高温焼成による Pd イオンの酸化物粒子内部への拡散などを明らかにした。図 40 に示すように、同量の Pd を含む従来の含浸法で Pd を調製した触媒($SrPd_3O_4$ として存在)に比べて、イオン交換(吸着)操作を経由して合成した触媒のほうが高活性を示し、ポスト固溶法の有効性を明らかにした。

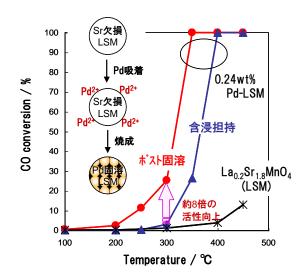


図 40 Pd 添加 $La_{0.2}Sr_{1.8}MnO_4$ の NO-CO 反応に対する触媒活性 触媒充填量:0.1g、 反応ガス:NO(0.524%)-CO(0.502%)-He(balance)、 50 mL min $^{-1}$

5-4-4 La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x} **φ**_xO₃を母体とするメカノケミカル固溶法

例えば、 La_2O_3 と Fe_2O_3 を遊星型ボールミルで処理すると、条件によっては $LaFeO_3$ ペロブスカイトが合成できる。これを利用すると、ペロブスカイトと貴金属酸化物をボールミル処理すれば、ペロブスカイト粒子の外側から貴金属原料を供給することによる貴金属含有ペロブスカイトが合成できることを着想した。ここでは、 Rh^{3+} イオンの固溶サイト(ϕ)を予め導入したカチオン欠損型ペロブスカイト $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}\phi_xO_3$ と Rh_2O_3 を原料とするメカノケミカルポスト固溶反応について検討した。

$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}\phi_xO_3 + (x/2) Rh_2O_3 \rightarrow La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Rh_xO_3$

ポスト固溶過程を XRD、XAFS、TPR、XPS、ICP などを駆使して追跡した。詳細は省略するが、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Rh_xO_3$ と Rh_2O_3 の酸への溶解性の違いを利用した ICP 分析や XAFS による Rh^{3+} の局所構造変化から、ボールミル処理時間とともにペロブスカイト中に固溶する Rh^{3+} イオン量が増加し、 20 時間で固溶反応はほぼ完結すること、XPS で評価した Rh^{3+} の表面濃度はボールミル処理時間とともに 20 時間までは徐々に増加して 40 時間で減少し、長時間の処理は Rh^{3+} イオンの酸化物粒子の内部への拡散を引き起こすこと、 H_2 による昇温還元測定から Rh^{3+} イオンの固溶から内部への拡散に伴って還元挙動が変化することを明らかにした。また、NO-CO 反応に対する触媒活性を、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.95}Rh_{0.05}O_3$ をボールミル処理 20 時間、40 時間で合成した触媒(BM20、 MB40)と従来法で合成した触媒で比較したところ、BM20 > BM40 ≥ 従来法の序列となり、ボールミル合成法、表面近傍への固溶の優位性が示された。

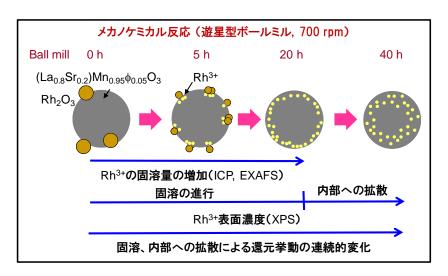


図 41 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}\phi_xO_3$ / Rh_2O_3 混合物を出発原料とするメカノケミカルポスト固溶の追跡

5-4-5 まとめと今後の展望

 $La_xSr_{2-x}MnO_4$ を母体とするイオン交換(吸着)法並びに $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}\phi_xO_3$ を母体とするメカノケミカル固溶法により、貴金属原料をペロブスカイト粒子表面から供給することによる組成傾斜型酸化物粒子の新規な合成法が確立できた。前者は酸化物からの Sr イオンの選択的溶出、イオン交換という本酸化物に特有の現象を利用している限りは適用範囲が限定されるが、貴金属イオンの吸着と引き続く焼成により固溶が達成できれば適用範囲が拡大することが予想される。一方、メカノケミカル固溶法はより一般的な合成法と考えられる。何れの系においても高温焼成や長時間反応によ

り貴金属イオンが酸化物粒子内部に拡散することが示唆された。これは、今回の検討ではポスト固溶という新しい方法を確認することから、貴金属イオンの導入サイト(カチオン欠損)を予め母体ペロブスカイト中に導入しておいたことが原因の一つと考えられる。例えば無欠陥型の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ を母体としたメカノケミカル法では、 Rh^{3+} イオンは固溶するがその速度が欠陥型に比べて遅いことが分かっており、これは内部への固溶を抑制できる可能性を示す結果である。

本プロジェクトのキーワードであるナノーメソーマクロ階層制御の観点からは、目的に応じた材料設計と粒子表面近傍のナノ領域での新しい固溶法の開発というナノレベルでの研究に留まったが、今後はこれを担持系に展開するなどのメソからマクロレベルの制御を行い、より実用を指向した高性能触媒の開発を目指す必要がある。

(論文)

- 1) N. Yamazoe, K. Shimanoe, J. Electrochem. Soc., 155(4), J85 (2008).
- 2) N. Yamazoe, K. Shimanoe, J. Electrochem. Soc., 155(4), (2008) J93.
- 3) N. Yamazoe, K. Shimanoe, Thin Solid Films, 517(22), 6148 (2009).
- 4) N. Yamazoe, K. Shimanoe, J. Sensors, **2009**, 1 (2009).
- 5) M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, N. Yamazoe, K. Shimanoe, Sens. Actuators B Chem., 154, 251 (2011).
- 6) M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, N. Yamazoe, K. Shimanoe, Sens. Letts., **9(1)**, 26 (2011).
- 7) H.-C. Cho, S. Kuramoto, S. Takase, J.-H. Song, Y. Shimizu, "Sensing Properties of Impedancemetric Solid Electrolyte NOx Sensor Using Perovskite-Type Lanthanum Manganite-Based Receptor", *Sensors and Materials*, inpress.
- 8) T. Tasaki, S. Takase, Y. Shimizu, Sensor Lett. 9 (1), 51-54 (2011).
- 9) M. Asamoto, H. Yahiro, Catal. Surv. Asia, 13 (2009) 221-228.
- 10). Asamoto, H. Yamaura, H. Yahiro, J. Power Sources, 196 (2011) 1136-1140.
- 11) M. Asamoto, M. Hino, S. Yamaguchi, H. Yahiro, Catal. Today, (2011) in press.
- 12) M. Asamoto, Y. Iwasaki, S. Yamaguchi, H. Yahiro, Catal. Today, submitted.
- 13) M. Mori, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, "Ozone detection with semiconductive gas sensor based on LnFeO₃", Sens. Actuators B Chem., to be submitted.
- 14) M. Mori, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, "Effects of VOC in sub ppm levels on ozone sensing propertiy of LnFeO₃ based gas sensor", Sens. Actuators B Chem., to be submitted.