

鉄—スズ系複合酸化物のガスセンサ性能と局所構造

金井宏俣・水谷 浩*・田中庸裕**・
船引卓三**・吉田郷弘**・高野幹夫***

The Relationship between Gas Sensor Sensitivity and Local Structures of α -Fe₂O₃-SnO₂ Composite Oxides

HIROYOSHI KANAI, HIROSHI MIZUTANI*, TSUNEHIRO TANAKA**,
TAKUZO FUNABIKI**, SATOHIRO YOSHIDA** and MIKIO TAKANO***

The Fe K-edge X-ray absorption spectra have been recorded to study local structures around iron for fine powdery α -Fe₂O₃-SnO₂ gas sensor which was prepared by the thermal decomposition of coprecipitates from aqueous ferric sulfate and stannic chloride solutions at pH 8. Tin atoms are substituted for iron atoms in the corundum structure of α -Fe₂O₃ below 15 mol % of SnO₂ which is the limit of dissolution. Further addition of SnO₂ brings about the system unstable by that SnO₂ enters the lattice as a substitutional defect and produces tetrahedral iron oxide species. The high sensor sensitivity for CH₄ is intimately correlated with the amount of dissolved SnO₂ into α -Fe₂O₃.

(Received June 24, 1991)

I 緒 言

ある物質の X 線の吸収スペクトルはその物質に含まれる元素に特有な吸収端の波長で急激な吸収がおり、高エネルギー側で吸収が単調減少する。吸収端よりおよそ 50 eV までを XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) とよび、微細構造が観測される。XANES よりさらに高エネルギー側およそ 1000 eV にわたって観察される振動構造を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) とよんでいる¹⁾。1971 年に Sayers らが EXAFS の解析によって X 線を吸収する原子の周りの局所構造に関する情報が得られることを明らかにした²⁾。EXAFS の特徴は回折法で扱うことのできない非晶質や溶液、生体関連物質などを対象

にすることができることである。

硫酸第二鉄と塩化スズの水溶液にアンモニアによって pH 8 にして生じた沈殿を 673 K で熱分解して得た Fe-Sn 系複合酸化物がメタン、水素などの還元性ガス雰囲気下において示す電気抵抗値は空気中における値に比べ小さくなることが中谷らによって報告され、この性質を利用して Fe-Sn 系複合酸化物は今日家庭用ガスセンサとして実用化されている³⁾。

高野らはセンサ機能の発現を X 線回折やメスバウアーによる研究から、Fe-Sn 系複合酸化物は熱的に非平衡であるにもかかわらず、かなりの範囲で SnO₂ が α -Fe₂O₃ に固溶していることを示唆した⁴⁾。純酸化物を 1473 K で焼結した試料に基づいて作成された α -Fe₂O₃-

生活科学部応用化学講座

Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Living Science, Kyoto Prefectural University

* 日本電気(株)、化合物デバイス事業部

** 京都大学工学部分子工学専攻

*** 京都大学化学研究所

SnO₂系の相図によると α-Fe₂O₃への SnO₂の固溶限界は高々1 モル%であり⁵⁾, 共沈法で調製した鉄-スズ複合酸化物のスズの固溶範囲が広がるのは調製の際に硫酸イオンが取込まれ, その作用によることが指摘された。しかし, 固溶置換の限界や高 SnO₂量での局所構造に関する詳しい知見は得られておらず, またセンサ性能と構造との関係も明らかにされていない。

そこで, スズ添加による鉄-スズ系複合酸化物のガスセンサ性能向上の原因を探るために, 鉄の周りの局所構造を X 線吸収法によって調べた。

II 実 験

SnO₂5, 15, 33, 67 モル%含む Fe₂O₃-SnO₂は Fe³⁺, Sn⁴⁺, SO₄²⁻, Cl⁻を含む溶液をアンモニアによって pH 8 にして生成した共沈殿を 673 K で熱分解して得た。X 線吸収実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設ビームライン BL 10 B において, Fe K 吸収端 (分解能 0.45 eV) について Si (311) チャンネルカット結晶によるモノクロメーターを用い, 室温, 透過法で行なった。EXAFS の解析は既報の方法^{6,7)}で行なった。試料は Fe₂O₃-SnO₂をポリエチレン粉末と混合し, 赤外用錠剤器でプレスしたペレットを用いた。標準試料として α-Fe₂O₃, Fe(acac)₃(acac=アセチルアセトナート), Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃を用いた。

III 結果と考察

センサ性能

センサのガス感度は 673 K における R_a/R_(0.5)で示される^{3,4)}。(Fig. 1) R_aは空気中での抵抗値, R_(0.5)はメタ

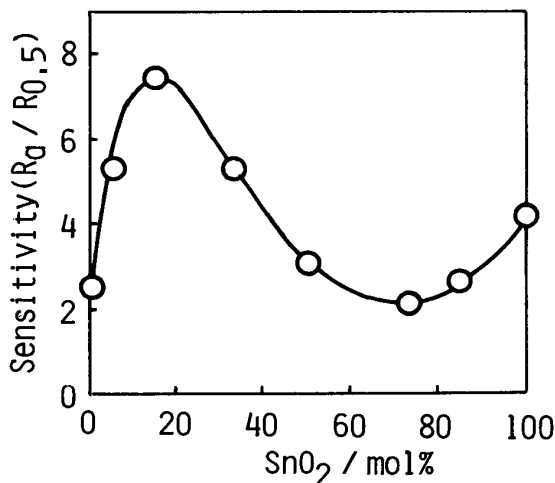


Fig. 1. Plot of methane sensor-sensitivity at 673K vs SnO₂ content of Fe₂O₃-SnO₂ composite oxides.

ンガス 0.5 体積%含む空気中での抵抗値である。α-Fe₂O₃, SnO₂単独でもセンサ機能はあるが, SnO₂15~20 モル%含むとき最大感度が得られた。

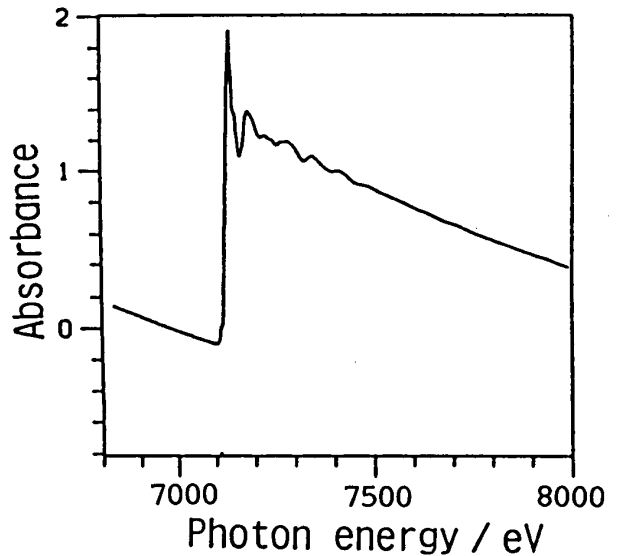


Fig. 2. X-ray absorption spectrum of Fe K-edge for α-Fe₂O₃.

Fe K 吸収端の EXAFS

Fig. 2 に α-Fe₂O₃の K 吸収端の X 線吸収図を示した。Fe の X 線吸収係数を μ(k)とし, 孤立原子の吸収係数を μ₀(k)としたとき, 振動部分のみをとりだした EXAFS 振動関数 χ(k)は次式で与えられる。

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / \mu_0(k) \dots\dots\dots(1)$$

$$k = 2\pi \{2m(E - E_0)\}^{1/2} / h \dots\dots\dots(2)$$

ただし, k は光電子波数, E は X 線エネルギー, E₀は光電子が飛出すエネルギーの閾値, h は Planck 定数である。一回散乱の仮定, 平面波近似のもとでの理論により χ(k)は次式で表される⁸⁾。

$$\chi(k) = \sum_j (N_j S_j / kr_j^2) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \times \exp(-2r_j/\lambda) \sin\{2kr_j + \delta_j(k)\} \dots\dots\dots(3)$$

N_jは吸収原子周りの散乱原子 j の配位数, r_jは吸収原子と散乱原子 j との距離, S_jは非弾性散乱による補正項, F_j(k)は原子 j による後方散乱振幅, σ_jは Debye-Waller 因子, λ は電子の平均自由行程, δ_j(k)は位相シフトである。

χ(k)に k の 3 乗で重みをつけた鉄-スズ系複合酸化物の鉄 K 吸収端の EXAFS 振動 (Fig. 3) は, SnO₂33 モル%で 8~10 Å⁻¹の振幅が減少している。SnO₂33 モル%まで α-Fe₂O₃によくにているが, SnO₂67 モル%では波数が高くなると振幅が減少する傾向が見られ, 乱れてくる。高波数領域の振幅が減少することは鉄やスズなどの比較的重い原子の配位数が減少したのか, あるいは鉄の周りの配位状況が乱雑になったためである。

EXAFS をフーリエ変換した Fig. 4 は動径分布関数に相当し, ピークの位置は位相シフトのため真の配位距離より少し短くなっている。1~2 Å のピークは Fe-O 結合, 2~4 Å のピークは Fe-Fe, Fe-Sn 結合に帰属される。それぞれのピークに相当するものが複数見られることは, 距離の異なるあるいは散乱原子種が異な

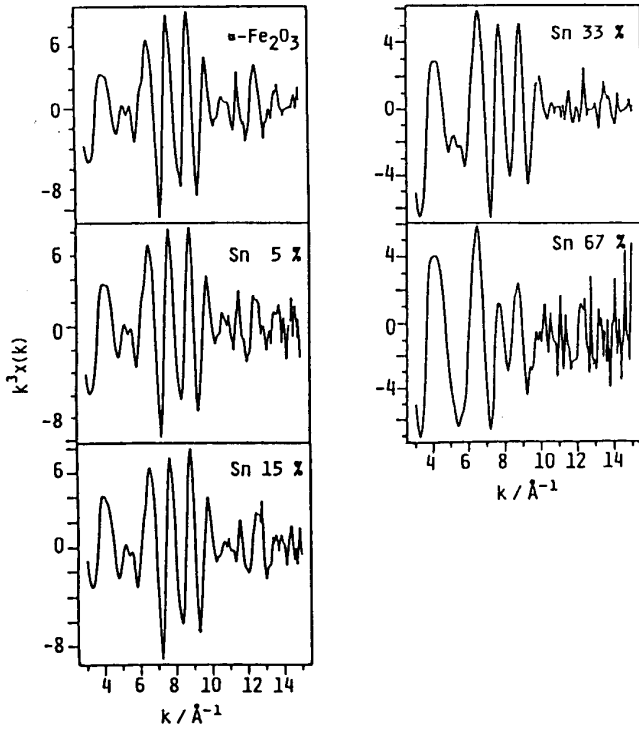


Fig. 3. k^3 -Weighted EXAFS of Fe K-edge for Fe_2O_3 - SnO_2 composite oxides.

ることが予想される。SnO₂の添加量が増加するにつれて、1~2Åのピークは少しシャープになっている。2~4ÅのピークはSnO₂33モル%で大きく低下している。Fig. 3でみたSnO₂33モル%でのEXAFS振動の振幅が高波数側で大きく減少していたことに対応している。スズの添加によって鉄の周りの局所構造に変化がおきていることを示唆している。

カーブフィッティング法によってFeの周りの局所構造のパラメーターを求めてみた。Fig. 4の0.6~4Åの範囲を逆フーリエ変換し、特定の配位圏に対するEXAFS関数を抽出し、(3)式により構造パラメーターを

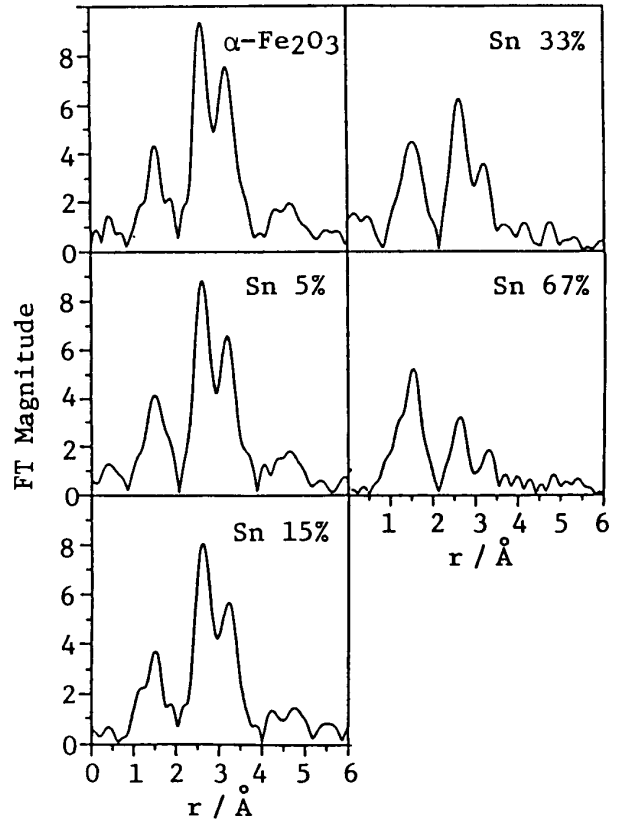


Fig. 4. Fourier transforms of Fe K-edge for Fe_2O_3 - SnO_2 composite oxides.

求めた。(Table 1) 散乱原子の $F_j(k)$, $\delta_j(k)$ は Teo と Lee⁹⁾ の値を用い、標準試料の α - Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{acac})_3$ についてフィッティングを行い、X線回折による構造パラメーターとよく一致することを確かめた。複合酸化物のフィッティングはFe-Oについて2 shells, Fe-Feについて3 shells, Fe-Snについて1 shellでフィッティングした。SnO₂15モル%以下の試料は α - Fe_2O_3 の構造と同一である。スズを添加するとFe-Snペアを加えて始め

Table 1. Structural parameters for Fe-Sn composite oxides

SnO ₂ mol%	Fe-O		Fe-O		Fe-Fe		Fe-Fe		Fe-Fe		Fe-Sn	
	CN	R/Å	CN	R/Å	CN	R/Å	CN	R/Å	CN	R/Å	CN	R/Å
5	3.0	1.95	3.1	2.08	3.9	2.96	2.7	3.39	4.1	3.69	0.19	3.36
15	3.1	1.93	3.0	2.06	4.0	2.95	2.9	3.37	3.6	3.69	0.30	3.32
33	2.6	1.86	2.7	1.95	4.0	2.95	2.8	3.36	3.1	3.68	0.26	3.31
α - Fe_2O_3	3.0	1.95	3.0	2.04	4.1	2.95	3.1	3.37	3.8	3.69		
α - Fe_2O_3 _{a)}	3.0	1.98	3.0	2.06	4.0	2.94	3.0	3.6	4.0	3.74		

CN:Coordination number. R: Bond distance. a) Crystallographic reference data.

てよい一致が得られた。SnO₂を加えたときのFe-Sn距離が α -Fe₂O₃の3.37Åによく一致している。これはスズが α -Fe₂O₃の鉄と置換的に固溶していることを示している。Fe-Sn ペアの配位数は SnO₂15 モル%以上でほとんど変化しないことが分る。

Fe-O 距離はいずれの shell についても SnO₂33 モル%以上になると約0.07~0.13Å短くなっている。この理由について XANES スペクトルを検討した。

なお、SnO₂67 モル%の試料のフィッティングは可能な構造についておこなったが、満足した結果は得られなかった。Fe の周りの構造は不規則になっていると考えられる。

Fe XANES スペクトル

吸収端近傍のスペクトル、XANES を Fig. 5 に示し

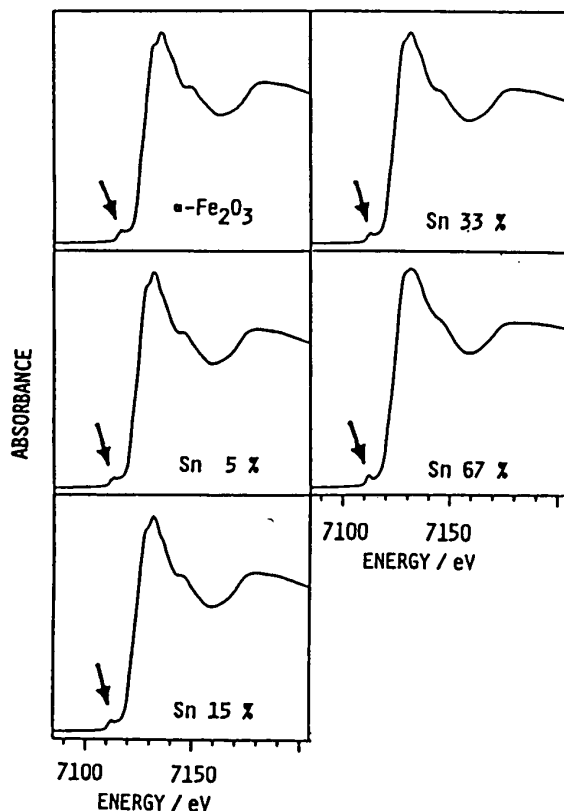


Fig. 5. XANES spectra of Fe K-edge for Fe₂O₃-SnO₂ composite oxides.

た。XANES スペクトルからは吸収原子の周りの配位状態の対称性に関する情報が得られる¹⁰⁾。矢印で示した pre-edge ピークは 1s → 3d への電子遷移によるもので、通常禁制な遷移が現れるということは、 α -Fe₂O₃のFeが正八面体中心からずれ、p 性が混合する結果許容されることが考えられる。このままでは差がはっきりしないので微分をとった結果を Fig. 6 に示す。 α -Fe₂O₃自身およびSnO₂の量が少ない試料はピークが2本観測されるが、スズの添加量が増すことによって2本の

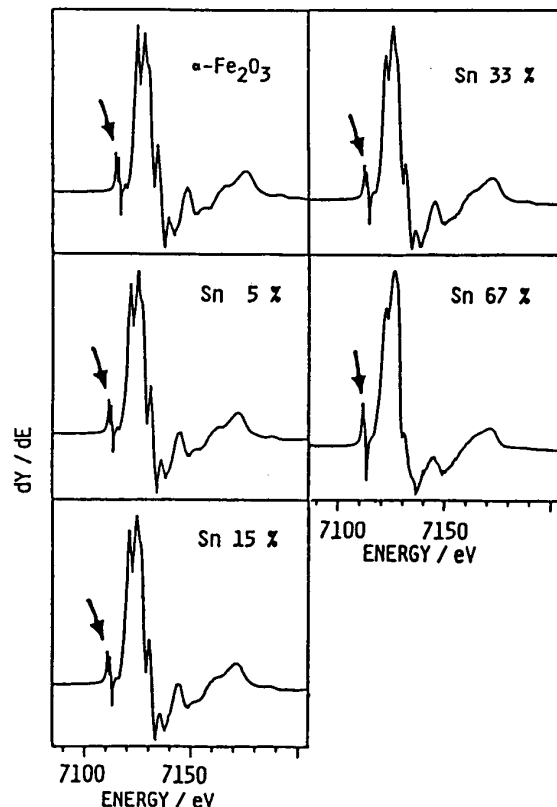


Fig. 6. Differential XANES spectra of Fe K-edge for Fe₂O₃-SnO₂ composite oxides.

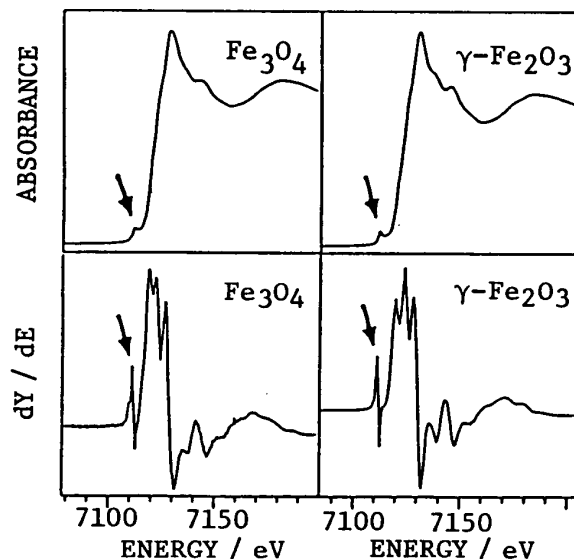


Fig. 7. Original and differential XANES spectra of Fe K edge for authentic Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃.

ピークは接近し、SnO₂67 モル%になると1本になる。

四面体中心をもつ標準試料としてスピネル構造のFe₃O₄と γ -Fe₂O₃のXANESの微分曲線がSnO₂67モル%とよく似ていることが分る。

鉄-スズ複合酸化物の構造とセンサ性能

高野らのX線回折、メスバウアーの結果⁴⁾とあわせ本

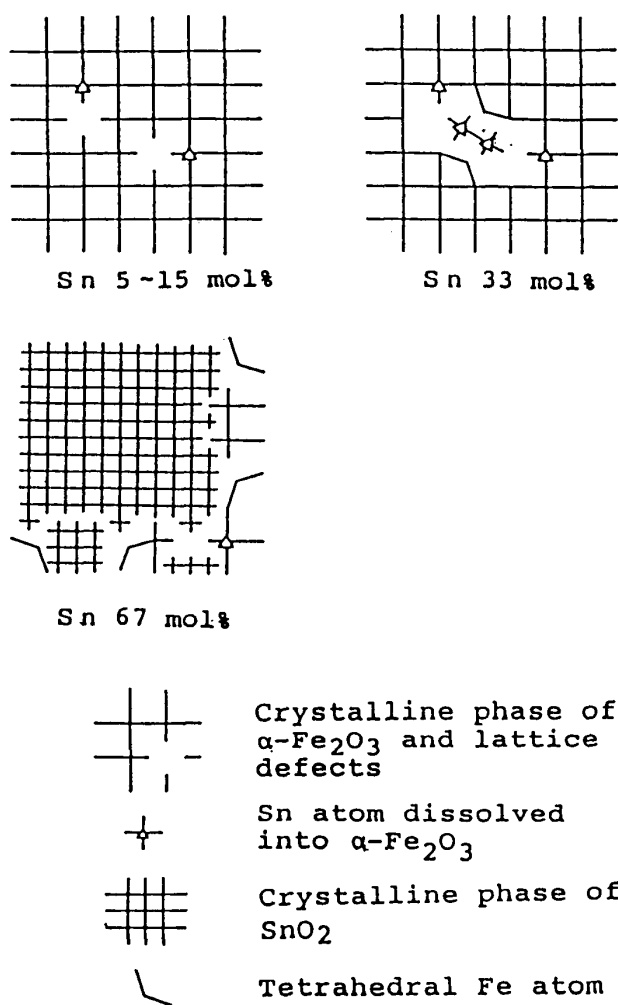


Chart I A proposed model for local structures of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ composite oxides.

研究の X 線吸収法による結果より次のような構造を提案する (Chart 1)。 SnO_2 15 モル%まではスズ原子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe 原子位置に置換的に固溶する。 Fe_2O_3 と SnO_2 系の相図からは 1473 K においてスズの固溶限界は 1% であるが、調製条件から SO_4^{2-} が存在するためにスズは 1% を超えることが示された。Fe-Sn 結合の配位数が SnO_2 33 モル%で飽和することから、スズの鉄への固溶限界は 15~33 モル%といえる。 SnO_2 33 モル%をこえると Fe-O 結合距離が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ より短くなることは 4 配位種が生成することによるもので、フーリエ変換図において Fe-Fe 結合に相当するピークが減少していることと符号する。 SnO_2 15 モル%以上添加したとき置換飽和した過剰のスズは、3 価の鉄に 4 価のスズが置換したため電荷を補償するため格子欠陥が生じそこにスズが入り込むため結晶が乱れると考えられる。

センサの検出感度が最大になるときの SnO_2 添加量が 15-20 モル%になることと本調製法による SnO_2 の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への固溶飽和値が 15 モル%で一致することは、

SCI.REP.KYOTO PREF.UNIV.(NAT.SCI.&LIV.SCI.),NO.42,Ser.B, p.39~43(NOV.1991)

コランダム構造の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe の位置に置換する Sn との複合効果がセンサ性能を向上させた要因と考えられる。

さらに構造を解明するためには、スズ側から X 線吸収 (K 端でおよそ 29 keV (Si (311) 分光結晶を用いて θ が 7.4° と低角になるので測定に工夫が必要) による情報が必要である。

文 献

- 1) 池田, シンクロトン放射 (日本物理学会編), pp. 132-148 (1986), 培風館.
- 2) D.E. Sayers, E.A. Stern, and F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett., **27**, 1204 (1971)
- 3) Y. Nakatani and M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L 758 (1982)
- 4) M. Takano, Y. Bando, N. Nakanishi, M. Sakai, and H. Okinaka, J. Solid State Chem., **68**, 153 (1987)
- 5) J. Cassedanne, An. Acad. Bras. Cien., **38**, 265 (1966)
- 6) S. Yoshida and T. Tanaka, Adv. X-ray Chem. Anal. Soc., **19**, 97 (1988); B.J. Tan, T. Tanaka, H. Kanai, S. Yoshida, and K.J. Klabunde, J. Am. Chem. Soc., **110**, 5951 (1988)
- 7) 解析は京都大学計算機センターの KABO プログラムによる
- 8) E.A. Stern, "X-ray Absorption" (D.C. Koningsberger and R. Prins ed.), pp. 3-51 (1988), John Wiley Sons
- 9) B.K. Teo and P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc., **101**, 2815 (1979)
- 10) A. Bianconi, "X-ray Absorption" (D.C. Koningsberger and R. Prins ed.), pp. 573-662 (1988), John Wiley and Sons