

NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$: $x = 1, 1.5, 2, 2.75$) を用いた

起電力式ガスセンサのエイジング処理と起電力との関係

小畑 賢次・松嶋 茂憲

Relationship between Aging Time and EMF Change on Potentiometric CO_2 Sensor

Using $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$)

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Four kinds of NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $x=1, 1.5, 2, 2.75$) - based CO_2 sensors were combined with a Li_2CO_3 - BaCO_3 (1:2 in molar ratio) auxiliary phase to investigate their CO_2 sensing properties. The EMF values of each NASICON sensor were correlated linearly with the logarithm of CO_2 concentrations in the range of 250 to 2500 ppm at 450 °C. When exposed to 250 ppm CO_2 for 200 h under dry condition, the EMF of each NASICON sensor decreased with aging time. To research the cause of the EMF drift, a mixture that consists of NASICON and Li_2CO_3 was heated at 750 °C in air. From X-ray diffraction measurement, it was confirmed that alkali-rich crystal phases such as Li_2ZrO_3 and $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ were formed instead of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ phases. This suggests that the EMF drift relates with the formation of new crystal phases at the interface between NASICON and auxiliary phase.

Keywords: CO_2 device, NASICON, Li_2CO_3 , EMF drift, Aging

1. 緒言

最近、気密性の高い住環境下において人が生活する時間が増えてきたため、室内における炭酸ガス (CO_2) 濃度と人の健康との関係が注目されている。空気中の CO_2 濃度が0.1%を超えると人体の各器官に影響が現れ、数%以上では明らかな症状が認められる。さらに高濃度になると、生命に危険が及ぶようになるとされている。そのため、 CO_2 は労働衛生に関する汚染物質として位置づけられており、環境基準では0.5%以下の濃度に保持するよう義務付けられている。また、ビル管理法に基づく設計基準では、建物室内における許容濃度は0.1%と定められている。このため、労働環境や生活環境の観点から、屋内における CO_2 濃度の監視と制御が求められている。

一般に、大気中の CO_2 濃度計測は、その赤外線吸収特性を利用した分光装置で行なわれている。しかしながら、この機器は固定式で高価であるだけでなく、頻繁なメンテナンスが必要であり、ほこり等の影響も受けやすく、連続計測には向いていない。これに対して、ガスセンサは、ガス感度、連続計測、メンテナンス、価格面において分光装置よりも優れているだけでなく、携帯が容易であるという実用的な利点がある[1-10]。ガスセンサの中でも、測定対象ガスとの平衡電位変化からガス検知を行なう固

体電解質型センサは、選択性において非常に優れるので、簡易濃度計測器としての実用化が期待されている[11-12]。しかしながら、このタイプのセンサでは、動作初期のエイジング処理時に基準電位のドリフトが観察される。そのため、その原因究明と問題解決に向けた技術開発が進められている[13-14]。

本研究では、化学組成比の異なる4種類のNASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$: $0 < x < 3$) を用いた固体電解質型 CO_2 センサを作製し、それらのガス検知特性を比較検討するとともに、基準電位のドリフト現象の克服に向けた取り組みを実施した。なお、NASICONとは、 Na^+ super ionic conductorの略称である。

2. 実験方法

4種類のNASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$: $x=1, 1.5, 2, 2.75$) は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, NaOC_2H_5 を用いてゾルゲル法により合成した [10]。まず4種類の金属アルコキシドを化学量論比で混合し、エタノールに溶解させた。これに触媒として HNO_3 を加えてオイルバス中で80°Cに保持し、 N_2 気流中で撹拌した。加水分解はイオン交換水を滴下することで行なった。この溶液を乾燥機中120°Cで24時間乾燥し、NASICON前駆体粉体とした。

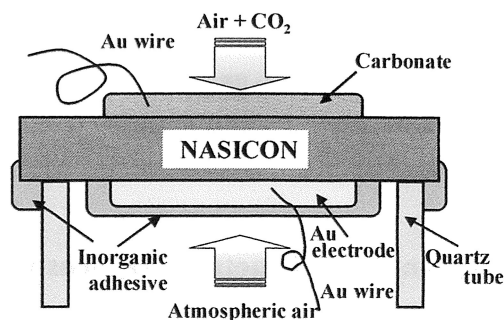


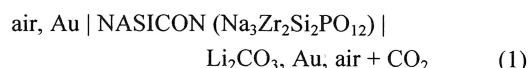
Fig. 1 Schematic drawing of NASICON sensor.

この粉体を空气中750°Cで5時間仮焼成して有機物を除去した後、錠剤成型機を用いて2 ton/cm²で一軸加圧し、直径9mm、厚さ1mmのディスク状にした。これを空气中1200°Cで5時間熱処理してNASICON焼結体を得た。以下では、 $x=1, 1.5, 2$ 及び2.75の組成を持つNASICONをそれぞれNASICON($x=1$), NASICON($x=1.5$), NASICON($x=2$)及びNASICON($x=2.75$)と称した。

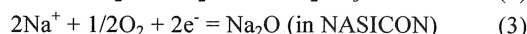
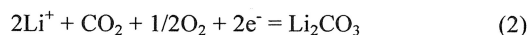
本研究では、Fig. 1に図示するようなセンサ素子を作製した。参照極は、NASICONディスクの片面にAuペーストを塗布し、空气中800°Cで2時間処理して作製した。検知極は、ディスクのもう一方の面に二成分系炭酸塩（補助相）を塗布し、NASICONに炭酸塩を融着させるために空气中750°Cで5時間熱処理して作製した。これらの電極には、リード線としてAu線を取り付けた。さらに、測定雰囲気中のH₂OやCO₂の干渉を受けないように、参照極側は、無機接着剤を用いて被覆した。なお、補助相には、Li₂CO₃とBaCO₃粉末をモル比1:2で混合し、金製坩堝を用いて空气中750°Cで10時間熱処理した複合炭酸塩を使用した。以上のような手順で作製したNASICONディスクを石英管の上部無機接着剤で固定し、センサ素子とした。

ガス検知特性は、従来の加熱装置付ガス流通装置を用いて450°Cで測定された [10]。被検ガスには、乾燥合成空気、合成空気希釈の5000ppmCO₂を用いた。被検ガス中のCO₂濃度範囲は、250から2500 ppmとし、検知電極上に0.1dm³/minで流通された。センサの起電力(EMF)は、デジタルエレクトロメーターで測定された。

一般に、固体電解質型センサは、固体電解質上の検知極補助相と被検ガス間の電気化学反応からガスを検知している[12]。NASICONを用いたCO₂センサの例では、電池構造は次式で与えられる。



このセンサでは、CO₂ガスと補助相との間に式(2)に示すような電気化学反応が生じる。一方、参照極(Au極)側では、NASICON中のNa₂Oが気相中のO₂と反応し、式(3)に示すような電極反応が起こっている。



反応式(2)と(3)における電極電位は、Nernst式を用いて各々式(4)と(5)で与えられる。

$$E' = C_1 (\text{constant}) + RT/nF \ln (a_{\text{Li}^+}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad (4)$$

$$E'' = C_2 (\text{constant}) + RT/nF \ln (a_{\text{Na}^+}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Na}_2\text{O}}) \quad (5)$$

ここで、 n はCO₂の電極反応に伴う電子数、 P は分圧、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 C は電極構成（固体電解質、補助相など）で決定される標準電極電位、 a は各々Liイオン、Naイオン、Li₂CO₃、NASICON中のNa₂Oの活量である。観測される起電力(EMF)は、検知極と対極との電位の差で与えられる。ここで、 P_{O_2} が一定であれば、反応式(2)より $n=2$ であることから、起電力(E_{cell})は、次式で表わされる。

$$E_{\text{cell}} = C_3 (\text{constant}) + RT/2F \ln (a_{\text{Li}^+}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} / a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad (6)$$

従って、 P_{CO_2} から P''_{CO_2} のガス濃度変化に対する理論的な起電力変化(ΔEMF)は、次式から見積もることができる。

$$\Delta \text{EMF}_{\text{CO}_2} = (RT/2F) \cdot \ln(P''_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}_2}) \quad (7)$$

つまり、250 ppm から2500 ppm までのCO₂濃度変化に対する理論起電力変化量は、式(7)より約72mVに相当する。

3. 結果および考察

最初に、ゾルゲル法で合成した4種類のNASICON粉体について粉末X線測定を実施し、NASICON相及び不純物相の生成具合を比較した。Fig. 2 (a) - (d) には、空气中1200°Cで5時間熱処理したNASICON ($x=1, 1.5, 2, 2.75$) 粉体のXRDパターンを示している。Fig. 2 (a), (b) に示すように、NASICON ($x=1, 1.5$) 粉体に関するXRDパターンでは、JCPDSファイルとの照合から、Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (No.34-1334), ZrO₂ 相 (No.34-1084), リンを含まないNa₂ZrSiO₅ 相 (No.39-0210), ケイ素を含まないNa₅Zr(PO₄)₃ 相 (No.37-0110)が確認された。不純物相の出現は、P₄O₁₀の易昇華性に起因すると推測される。NASICON ($x=2$) 粉体では、 $2\theta = 31^\circ$ 付近に少量のZrO₂ 相 (No.17-0923) の生成が確認されるが、主相はNa₃Zr₂Si₂PO₁₂ 相であった (Fig. 2 (c))。一方、NASICON ($x=2.75$) では、Na_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂ (No.36-0351), ZrO₂, Na₂ZrSiO₅ 及び Na₅Zr(PO₄)₃ 相が確認された (Fig. 2 (d))。これらの結果は、NASICON($x=1, 1.5, 2.75$)の合成では、式(8)-(10)のような分解反応が進行していることを示唆

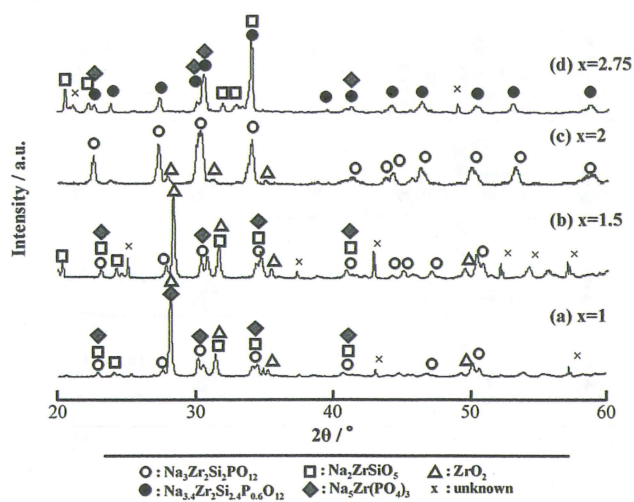
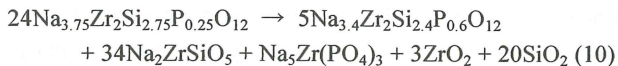
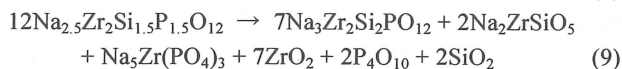
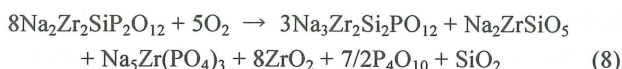


Fig. 2 XRD patterns of NASICON powders after calcination at 1200 °C for 5h. (a) $x=1$, (b) $x=1.5$, (c) $x=2$ and (d) $x=2.75$

している。なお、いずれの試料においても、 SiO_2 結晶相の存在は確認されなかった。



続いて、NASICON($x=1, 1.5, 2, 2.75$)を用いてセンサ素子を作製し、それらの CO_2 検知特性を調べた。まず、補助相に Li_2CO_3 - BaCO_3 を用いてNASICON ($x=2$)センサを作製し、乾燥雰囲気下、 450°C における CO_2 検知特性を調べた。Fig. 3 (a)と(b)には、 CO_2 濃度の段階的变化に対するNASICON($x=2$)センサのEMF応答曲線、及びEMF値と CO_2 濃度との関係を各々示している。センサの示す起電力は、 CO_2 濃度が250ppmから増加するにつれて上昇し、2500ppmから250ppmに戻ると、ほぼ測定開始時の値に復帰した。この時の CO_2 濃度変化に対する起電力変化 Δ EMFは、約70mVであり、式(7) から予想される値とよく一致する。Fig.3 (b)には、 CO_2 濃度とセンサ素子の起電力との関係を明確にするために、 CO_2 濃度の対数に対して起電力値をプロットしている(Nernst プロット)。センサの起電力値は、250ppmから2500ppmの範囲で CO_2 濃度の対数に比例した。また、Nernst式から見積もられる反応電子数は $n=2.0$ であり、検知極における電気化学反応式(2)に関与する電子数と矛盾しない。同様に、NASICON ($x=1, 1.5$ 及び 2.75)を用いたセンサについても、 CO_2 ガス濃度に対する起電力変化を調べた(Fig. 4)。各センサのEMF値は CO_2 濃度の対数に比例した。250ppmから2500ppm CO_2 濃度変化に対する Δ EMFは、 $x=1, 1.5, 2.75$ の各素子についてそれぞれ約67 mV, 68 mV, 67 mVであ

った。反応電子数は、いずれの場合もネルンスト式より2.1と見積もられた。以上の結果より、化学組成の異なるNASICONを用いたセンサ素子の CO_2 検知特性には大きな違いは見られないことがわかった。

NASICONを用いるガスセンサでは、ガス検知時の起電力値を安定化させるために、動作初期においてエージング処理を行わなければならない。しかしながら、このエージング処理では、基準電位のドリフトが観察される。定岡らは、このドリフト現象はNASICONと補助相が反応すること起因しており、補助相として固体電解質と反応し難い物質を用いれば、ドリフトに要する時間を短縮できることを示した[13, 14]。しかしながら、彼らの報告では、 $x=2$ の組成を持つNASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) がセンサ材料として用いられており、それ以外の組成のNASICONに関してはまだ知見が得られていない。そこで、NASICON ($x=1, 1.5, 2$ 及び 2.75)を用いたセンサ素子について、エージング時の起電力変化を検討した。なお、補助相には実験欄で述べたように、 Li_2CO_3 と BaCO_3 を1:2で混合して調製した複合炭酸塩を用いた。

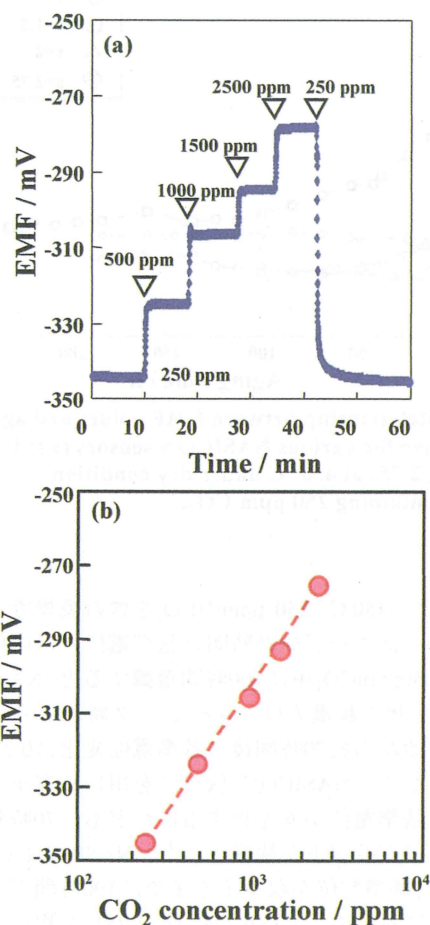


Fig. 3 CO_2 sensing properties of NASICON ($x=2$) sensor: (a) EMF response transients to stepwise changing CO_2 concentrations and (b) relationship between EMF values and CO_2 concentrations (450°C , dry).

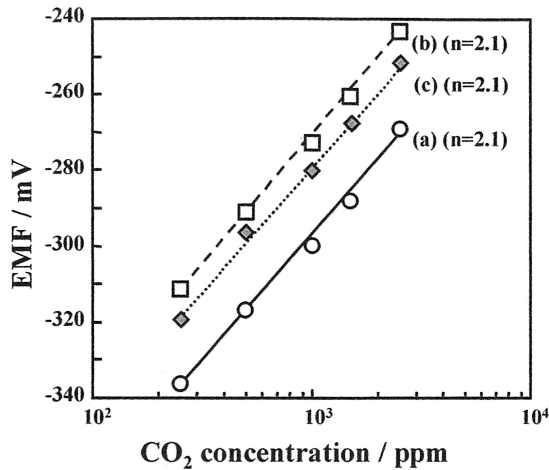


Fig. 4 Relationship between EMF values and CO_2 concentrations for various NASICON sensors at 450°C under dry condition: (a) $x = 1$, (b) $x = 1.5$ and (c) $x = 2.75$.

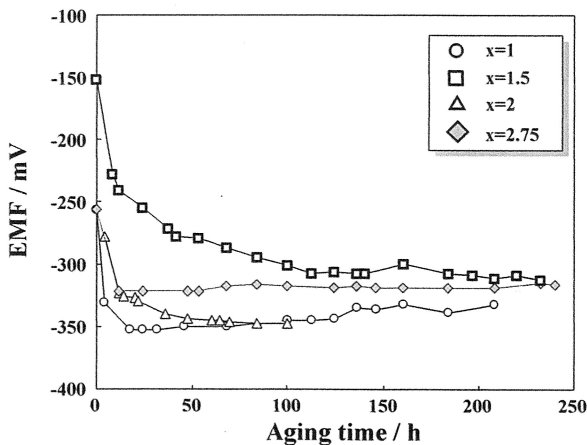


Fig. 5 Relationship between EMF values and aging time for various NASICON sensors ($x = 1, 1.5, 2, 2.75$) at 450°C under dry condition containing 250 ppm CO_2 .

Fig. 5には、 450°C 、 250 ppm の CO_2 を含む乾燥雰囲気中において調べたエージング時間と基準電位との関係を示している。 250 ppm CO_2 中に100時間曝露すると、NASICON ($x=2$) センサの起電力は、エージング時間ともに減少し、測定開始から約70時間後に基準電位変化は 0.2 mV/h 以内に収束した。NASICON ($x=1$) を用いた素子では、約12時間で基準電位が安定化するけれども、70時間以上において再びドリフトが観察された。NASICON ($x=1.5$) センサでは、基準電位が収束するまでに100時間以上要した。これらに対して、NASICON ($x=2.75$) を用いたセンサは、約12時間で一定のEMF値に到達し、約200時間後まで安定であった。

起電力ドリフトの原因を調査するために、NASICON ($x=1, 1.5, 2$ 及び 2.75) と Li_2CO_3 を重量比1:1で混合し、空

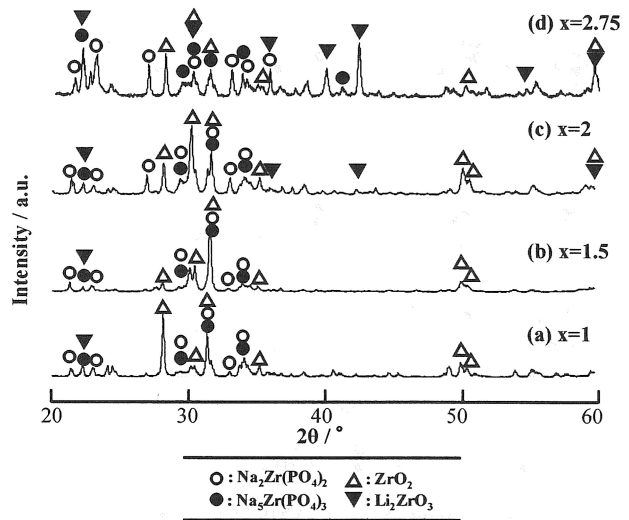
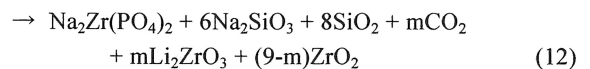
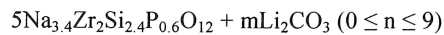
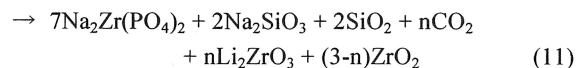
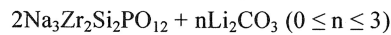


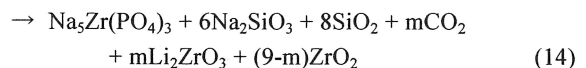
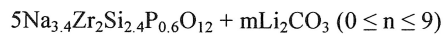
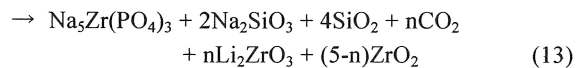
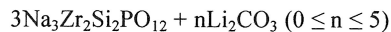
Fig. 6 XRD patterns of the mixture that consists of NASICON ($x = 1, 1.5, 2, 2.75$) and Li_2CO_3 after heated at 750°C : (a) $x = 1$, (b) $x = 1.5$, (c) $x = 2$ and (d) $x = 2.75$.

気中 750°C で10分間熱処理した後、XRD測定を実施した (Fig. 6)。その結果、Fig. 5で確認される $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ 相が消失して、 Li_2ZrO_3 (No.20-0647)、 ZrO_2 、 $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ 相が新たに生成した。 Li_2ZrO_3 、 ZrO_2 、 $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ 相の生成は、次の(11)-(15)に示すように、 Li_2CO_3 と $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ 相との反応に起因すると考えられる。

($\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 相の生成)



($\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ 相の生成)



($\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ 相の消失)



以上の結果及び式(6)より、ドリフト現象は、式(6)を考慮すると3種類の要因、即ち (1) Li_2CO_3 の Li^+ 活量の減少、

(2) NASICON中の Na_2O 活量の減少, (3) NASICON中の Na^+ 活量の増加に起因すると考えられる。要因(1)は、 Li_2CO_3 とNASICON成分($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ あるいは $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$)や $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ との反応が原因である。要因(2)では、 Li_2CO_3 との反応によりNASICON成分が分解するため、 Na_2O の活量が減少する。要因(1)と(2)では、 Li_2CO_3 との反応は、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ よりもNASICON成分の方が優先されるかもしれない。それ故、NASICON($x=2.75$)センサでは、 Na^+ 活量の変化が抑制され、NASICON系センサの中でも最も良好なエージング特性を示したと考えられる。一方、要因(3)においては、 Li_2CO_3 中の Li^+ がNASICON中の Na^+ サイトに拡散するため、NASICON中の Na^+ 活量の増加を引き起こすかもしれない。NASICON相への Li^+ の拡散に関する予測は、 Li^+ 半径(59pm)が Na^+ 半径(102pm)よりも小さいことを考慮すると妥当であると思われる[15]。

4. 結論

本報告では、NASICON($\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$; $0 < x < 3$)を用いた固体電解質 CO_2 センサの基準電位のドリフト現象の克服を目的として、化学組成比の異なるNASICONを使用してセンサ素子を作製し、それらの CO_2 検知特性を比較検討した。

- (1) ゴルゲル法により4種類のNASICON($x=1, 1.5, 2$ 及び 2.75)を合成し、粉末X線回折測定を実施した。その結果、NASICON($x=2$)では 1200°C 焼成後に少量の ZrO_2 が見られるのみであるが、それ以外のNASICON($x=1, 1.5$ 及び 2.75)では $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ や $\text{Na}_3\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ 等の不純物相が生成した。
- (2) 4種類のNASICONを使用して、4種類のセンサ素子を作製し、それらの CO_2 検知特性を調べた。その結果、4種類のNASICON間では CO_2 検知時の起電力値には大きな差が見られなかった。
- (3) エージング時間と基準電位との関係を調べたところ、NASICON($x=2.75$)センサの基準電位が特に短時間で安定化した。
- (4) NASICON($x=1, 1.5, 2$ 及び 2.75)粉末と Li_2CO_3 粉末の反応性をXRD測定により調べたところ、固体電解質/炭酸塩補助相の界面に生成した新しい結晶相が動作初期のドリフトに関与している可能性が示唆された。

<参考文献>

- [1] M. Guthier and A. Chamberland, Solid State Detectors for the Potentiometric Determination of Gaseous Oxides, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, (1977) 1579-1583.
- [2] T. Ogata, S. Fujitsu, M. Miyama, K. Koumoto and H. Yanagida, CO_2 Gas Sensor Using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Metal Carbonate, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, (1986) 285-286.
- [3] T. Maruyama, S. Sakai and Y. Saito, Potentiometric Gas Sensors for Carbon Dioxide Using Solid Electrolyte, *Solid State Ionics*, **23**, (1987) 107-112.
- [4] N. Imanaka, T. Kawasato and G. Adachi, Selective CO_2 Detection with a Lithium Conductor Based Sensor, *Chem. Lett.*, (1991) 13-14.
- [5] Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai and D. Manabe, Solid State Electrochemical CO_2 Gas Sensors Using Zircon-Based Sodium Ionic Conductor, *J. Mat. Sci.*, **28**, (1993) 2035-2039.
- [6] N. Imanaka, M. Kamikawa, S. Tamura and G. Adachi, Carbon Dioxide Gas Sensing with the Combination of Trivalent Sc^{3+} Ion conducting $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ and O^{2-} Ion Conducting Stabilized Zirconia Solid Electrolytes, *Solid State Ionics*, **133** (2000) 279-285.
- [7] Y. Shimizu and N. Yamashita, Solid Electrolyte CO_2 Sensor Using NASICON and Perovskite-type Oxide Electrode, *Sensors & Actuators B* **64**, (2000) 102.
- [8] T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida and Y. Takita, Mixed Oxide Capacitor of $\text{BaTiO}_3\text{-PbO}$ as a New Type CO_2 Gas Sensor, *Chem. Lett.*, (1990) 1163-1166.
- [9] T. Yoshioka, N. Mizuno, K. Kato and M. Iwamoto, La_2O_3 -loaded SnO_2 Element as a CO_2 Gas Sensor, *Chem. Lett.*, (1991) 1249-1252.
- [10] K. Obata, S. Kumazawa, S. Matsushima, K. Shimanoe and N. Yamazoe, *Sensors & Actuators B*, **108** 352-358 (2005).
- [11] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, Solid Electrolyte Carbon Dioxide Sensor Using Sodium-Ion Conductor and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ Electrode, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, (1992) L197-L199.
- [12] N. Yamazoe and N. Miura, Prospect and problems of solid electrolyte-based oxygenic gas Sensors, *Solid State Ionics*, **86-88**, 987-993 (1996).
- [13] Y. Sadaoka, NASICON based CO_2 gas sensor with an auxiliary electrode composed of Li_2CO_3 -metal oxide mixtures, *Sensors & Actuators B*, **121** 194-199 (2007).
- [14] H. Aono, Y. Itagaki and Y. Sadaoka, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ -based CO_2 gas sensor with heat-treated mixture of Li_2CO_3 and Nd_2O_3 as an auxiliary electrode, *Sensors & Actuators B*, **126** 406-414 (2007).
- [15] H. Okuno, Modern approach to inorganic chemistry 3rd Ed, C.F. Bell and K.A.K. Lott, Tokyo Kagaku Doujin, Tokyo, p. 141 (1976) [in Japanese].

(2008年10月10日 受理)