

起電力式 NASICON 系 CO₂ センサのドリフト挙動及びガス検知特性

小畑 賢次・中生 裕也*・松嶋 茂憲

Behavior of EMF drift and CO₂ Sensing Properties on Potentiometric NASICON-Based CO₂ Sensor

Kenji OBATA, Yuya NAKAO and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

CO₂ sensing characteristics were investigated under dry condition for potentiometric CO₂ sensors: air, Au | NASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂, x=0, 1, 2, 2.75) | Li₂CO₃-BaCO₃, Au, air + CO₂. The electromotive force (EMF) values of each NASICON sensor were linearly increased to the logarithm of CO₂ concentrations in the range of 250 to 2500 ppm at 450 °C. EMF values of each sensor continue to change toward negative potential during the operation exposing to 250 ppm CO₂ under dry condition. For the sensor using NASICON (Na_{3.75}Zr₂Si₂PO₁₂) with rich Na component, base-EMF (EMF value to fix a 250 ppm CO₂) could become fairly stable. In addition, from the use of a x-ray diffraction (XRD) measurements, the factor of EMF drifts caused the decrease of Na₂O activity in NASICON by decomposition of NASICON components.

Keywords: CO₂ device, NASICON, Li₂CO₃, EMF drift, Aging

1. 緒言

Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (0<x<3) という化学組成を持つ Na⁺ 導電性固体電解質を NASICON と呼ぶ。NASICON とは、Na⁺ super ionic conductor の略称である。以前から、NASICON は起電力式 of ガスセンサ材料として注目され、大気中の SO_x, NO_x 及び CO₂ を検知対象とするセンサに用いられてきた¹⁻⁴⁾。このタイプのセンサは、固体電解質隔膜の両側のガス分圧差から生じる起電力をガス検知に利用している。また、このセンサは固体電解質に接合する検知極材料 (補助相) を選択することによって、特定のガス成分に対して優れたガス選択性を示す。しかしながら、固体電解質を用いるガスセンサが広く実用化されるためには、解決されなければならない問題点が残されている。固体電解質型センサでは、検知成分に対する安定かつ再現性のよい応答を得るために、使用前にエージング処理が実施されなければならない。このとき、センサの基準電位はエージングの進行とともに負の方向へシフトすることが知られている。このドリフト現象のため、固体電解質ガスセンサでは長期間にわたる精度の高いガス濃度測定が困難である。最近、この現象は NASICON と補助相が化学反応することにより引き起こされること、及び固体電解質と反応し難い物質を補助相として用いれば、ドリフトに要する時間を短縮できることが見出されている⁵⁻⁸⁾。しかしながら、これまでの報告は x=2 の組成を持つ NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) がセンサ材料として使用されているに過ぎず、それ以外の化学組成を持つ NASICON に関しては、何ら知見が得られていないのが現

状である。

本研究では、化学組成の異なる 7 種類の NASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂: 0<x<3) を用いてガスセンサを製作し、NASICON の化学組成とドリフト挙動及び CO₂ ガス検知特性にどのような関連性が存在するのか知見を得ることを目的とする。7 種類の NASICON とは、NASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂: x = 1, 1.5, 2, 2.75) 及び NASICON (Na_{1+y}Zr₂Si₂PO₁₂: y=0,1,2.75) であり、以下ではそれぞれ NASICON (x=1), NASICON (x=1.5), NASICON (x=2), NASICON (x=2.75), NASICON (y=0), NASICON (y=1), NASICON (y=2.75) と称する。

2. 実験方法

2.1 NASICON の合成

本研究では、化学組成の異なる 7 種類の NASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂: 0<x<3) はゾルゲル法で調製した⁹⁾。最初に、各アルコキシド: Si(OC₂H₅)₄ (和光純薬(株):95%), Zr(OC₄H₉)₄ (和光純薬(株):85~90%), PO(OC₄H₉)₃ (和光純薬(株):97%), NaOC₂H₅ (和光純薬(株):99%) を所定の化学量論比となるように混合し、エタノールに溶解させた。触媒として少量の HNO₃ をエタノール溶液に加え、オイルバス中 80°C に保持しながら乾燥窒素雰囲気中で攪拌した。アルコキシド溶液の加水分解は純水を滴下して行った。生成した白色固体の溶液を乾燥器に入れ、空气中 120°C で 24 時間乾燥し溶媒を除去した。白色固体を空气中 750°C, 5 時間仮焼結して有機物を除去した後、錠剤成型器を用いて 2t/cm² で一軸加圧して、直径 10mm, 厚さ 1mm のディスクを作製した。これを空气中 1200°C で 5 時間熱処理して

*北九州工業高等専門学校専攻科 物質化学工学専攻 2 年

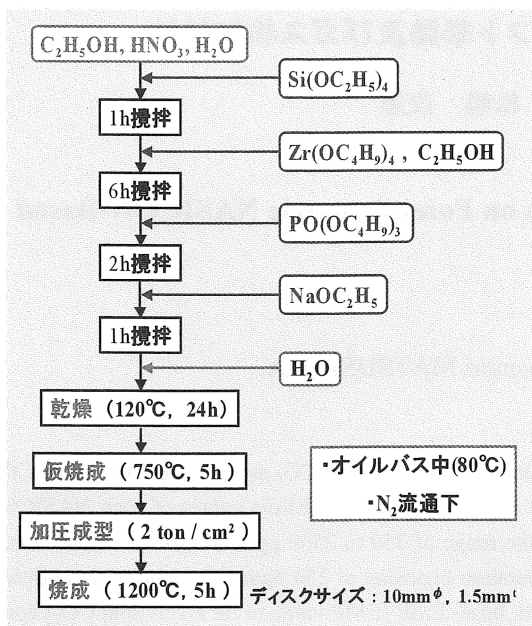


Fig. 1 ゾルゲル法によるNASICONの合成方法

NASICON焼結体とした。Fig. 1 には、以上の合成手順をフローチャートで示している。NASICONの結晶構造は、RINT1200 (理学電機製) を用いて粉末X線回折(XRD)法により調べた。測定条件は、X線源: Cu-K α 線, 管電圧-管電流: 30kV-20mA, 走査範囲: 20 \sim 60 $^\circ$, スキャン速度: 2.0 $^\circ$ /min, サンプリグ角度: 0.01 $^\circ$, 発散スリット: 1/2 $^\circ$, 散乱スリット: 1/2 $^\circ$, 受光スリット: 0.1mm, 積算回数6回とした。

2.2 センサ素子の作製及びCO₂検知特性測定

NASICONを用いたセンサの形状は、一端封止型とした (Fig. 2)。参照極は、NASICONディスクの片面にAuペースト(田中マッセイ製:TR114G)を塗布した後、空气中800 $^\circ$ Cで2時間熱処理して構築した。検知極は、ディスクのもう一つの面に複合炭酸塩(補助相)を塗布して作製した。NASICONと複合炭酸塩を融着させるために空气中750 $^\circ$ Cで10分間熱処理した。参照極及び検知極には、Au線(ニラコ製:20mm \times 0.1mm)をリード線として取り付けた。さらに、参照極が測定雰囲気中のCO₂やH₂Oの干渉を受けないようにするために、無機接着剤(東亜合成製:アロンセラミックD)で被覆した。複合炭酸塩には、Li₂CO₃(キシダ化学:特級)粉末とBaCO₃(キシダ化学:1級)粉末を1:2のモル比で混合し、金製ルツボ(ニラコ製)を用いて、空气中750 $^\circ$ Cで10分間熱処理したものを使用した。センサ素子は、Fig. 2 に示すように石英管の上部にNASICONを無機接着剤で固定して作製した。このタイプのセンサ素子では、参照極が被検ガスと接触しないので、参照極が被検ガスの濃度変化の影響を受けないという利点がある。被検ガスには、乾燥合成空気及び乾燥合成空気希釈の5000 ppmCO₂を用いた。CO₂ガス濃度は、ニードルバルブ付流量計で2種類のガスを混合して調節し、全流量は100 cm³/minとした。測定は、乾燥雰囲気(水蒸気含有量0.1%以下)あるいは相対湿度50%、測定温度:

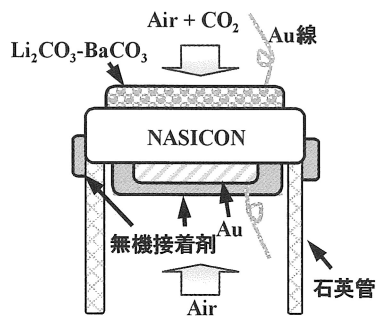


Fig. 2 センサ素子の模式図

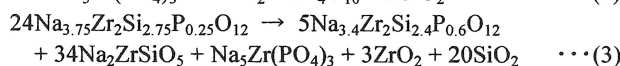
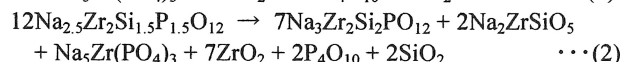
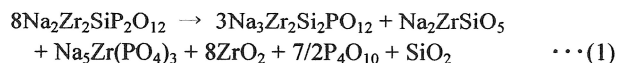
450 $^\circ$ C, CO₂濃度範囲: 250ppm \sim 2500ppmの条件下で実施した。水蒸気分圧は乾燥空気をフラスコ内の水に通して露点計で調整した。センサ素子の応答は、CO₂ガス濃度を変化させたときの検知極と参照極間の電位差(EMF: 起電力)をエレクトロメーターで測定することで評価した。なお、本実験では250ppmのCO₂を含む雰囲気中で測定されるEMFをセンサの基準電位と定義した。

3. 結果及び考察

3.1 NASICON (x=1, 1.5, 2, 2.75)の合成

最初に、ゾルゲル法で合成した化学組成比の異なる4種類のNASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂: x=1, 1.5, 2, 2.75)についてX線回折測定を実施し、NASICON相及び不純物相の生成具合を比較した。Fig. 3 には、空气中1200 $^\circ$ Cで5時間熱処理したNASICONに関するXRDパターンを示している。JCPDS ファイルとの照合から、NASICON(x=1)及びNASICON(x=1.5)では、Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (JCPDS: No.34-1334)やZrO₂(JCPDS: No.34-1084)の他、リンを含まないNa₂ZrSiO₅ (JCPDS: No.39-0210)やケイ素を含まないNa₅Zr(PO₄)₃ (JCPDS: No.37-0110)の各相、NASICON(x=2.75)ではNa_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂ (JCPDS: No.36-0351), Na₂ZrSiO₅, Na₅Zr(PO₄)₃に帰属される回折ピークが確認された。一方、NASICON(x=2)では、ほとんどの回折ピークがNa₃Zr₂Si₂PO₁₂に帰属され、わずかにZrO₂の生成が認められた。

これらの結果から、NASICON (x=1, 1.5, 2.75)の合成では、下記の化学反応式(1), (2), (3)に示すような分解反応が進行していることが示唆される。なお、いずれの試料においても、SiO₂結晶相の存在は確認されなかったため、アモルファスとして存在している可能性がある。



3.2 起電力式固体電解質CO₂センサの理論起電力

NASICONを用いたCO₂センサでは、NASICON表面に接合した炭酸塩補助相が検知極として機能しており、気相中に含まれるCO₂との間で電気化学反応(4)が生じるとされている¹⁾。一方、参照極では、NASICON中のNa₂Oが

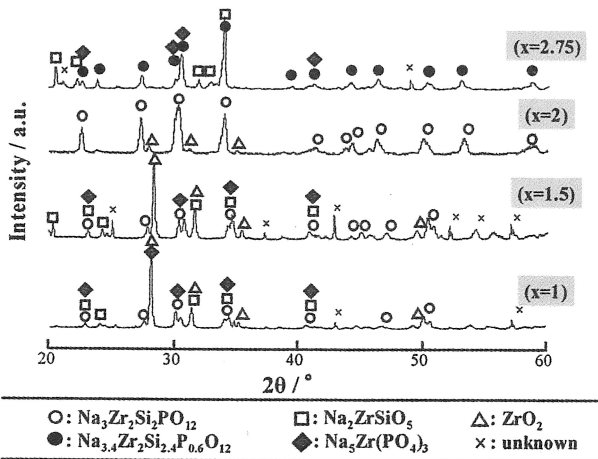


Fig. 3 1200°C焼成後のNASICON (x = 1, 1.5, 2, 2.75) のXRDパターン

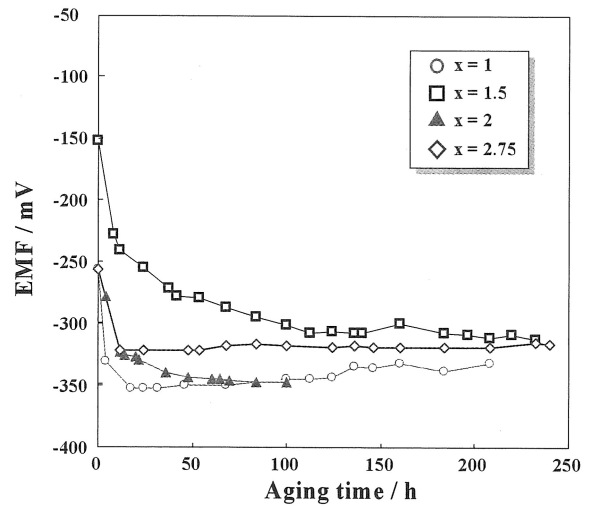
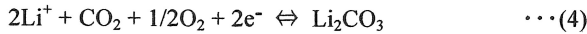


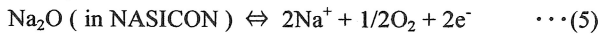
Fig. 4 NASICON (x = 1, 1.5, 2, 2.75) センサにおける基準電位の経時変化

気相中のO₂と反応し、電気化学反応(5)が起こると考えられる。

(検知極)



(参照極)



Nernst式を用いると、反応式(4), (5)における電極電位 (E', E'') は、それぞれ式(6)と(7)によって与えられる。

$$E' = C_1 + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Li}^+} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad \dots(6)$$

$$E'' = C_2 + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Na}^+} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Na}_2\text{O}}) \quad \dots(7)$$

ここで、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、 a_{Li^+} , a_{Na^+} , $a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$, $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ は各々Li⁺, Na⁺, Li₂CO₃及びNASICON中のNa₂Oの活量、Pは分圧、C₁とC₂はGibbsエネルギーから求められる標準電極電位である。反応式(4)よりCO₂ 1分子当たりの反応電子数(n)は2となるので、各活量とP_{O₂}が一定であれば、EMFは式(8)のように表される。

$$\text{EMF} = C_3 + (RT/2F) \cdot \ln(a_{\text{Li}^+} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} / a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad \dots(8)$$

即ち、活量が一定であるならばEMFは式(9)のように簡略化される。

$$\text{EMF} = C_3 + (RT/2F) \cdot \ln P_{\text{CO}_2} \quad \dots(9)$$

ガス濃度がP'_{CO₂}からP''_{CO₂}が変わるとき、起電力変化量(ΔEMF)は式(10)で与えられ、初期濃度(P'_{CO₂})が既知であれば、ΔEMFから未知の濃度(P''_{CO₂})を見積もることができる。

$$\Delta \text{EMF} = (RT/2F) \cdot \ln(P''_{\text{CO}_2} / P'_{\text{CO}_2}) \quad \dots(10)$$

3.3 NASICON (x=1, 1.5, 2, 2.75)センサのエージング挙動

Fig. 4 は、450°C、250ppmのCO₂を含む乾燥空気中において測定したエージング時間と基準電位との関係を示している。250ppmCO₂中に長時間暴露すると、NASICONセンサの基準電位は、エージング時間とともに減少した。NASICON (x=2) を用いたセンサ素子では、エージング処理開始から約70時間後に電位変化が0.2mV/h以内に収束した。NASICON (x=1) を用いたセンサ素子では、約12時間で基準電位が安定化する一方、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) のセンサ素子では、基準電位が落ち着くまでに100時間以上を要した。これらに対して、NASICON (x=2.75) を用いたセンサ素子は、約12時間で基準電位が一定となり、約200時間後まで安定であった。これらの結果は、Na含有量の多い組成のNASICONを用いたセンサほど電位のドリフトが抑制される傾向にあることを示している。よって、以下ではNASICON (x=2) においてNa含有量を増減させたNASICON (Na_{1+y}Zr₂Si₂PO₁₂: y = 0, 1, 2, 2.75) を新たに合成し、同様の検討を行った。

3.4 NASICON (y=0, 1, 2.75)の合成とエージング挙動

Fig. 5 には、空気中1200°Cで5時間熱処理したNASICON (Na_{1+y}Zr₂Si₂PO₁₂: y=0, 1, 2.75) 粉末のXRDパターンを示している。JCPDSファイルとの照合から、NASICON (y=0)ではNa_{1.8}Zr₂Si_{1.8}P_{2.2}O₁₂, ZrO₂, Na₅Zr(PO₄)₃の各相、NASICON(y=1)ではZrO₂, Na_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂ 及びNa₃Zr₂Si₂PO₁₂, NASICON (y=2.75)ではNa_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂, Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, ZrO₂, Na₅Zr(PO₄)₃に帰属される回折ピークが確認された。これらの結果より、NASICON (y=0,1,2.75)の合成では、下記の反応式(11), (12), (13)に示すような分解反応が生じていることが示唆される。なお、いずれの試料においても、SiO₂結晶相の存在は確認されなかった。

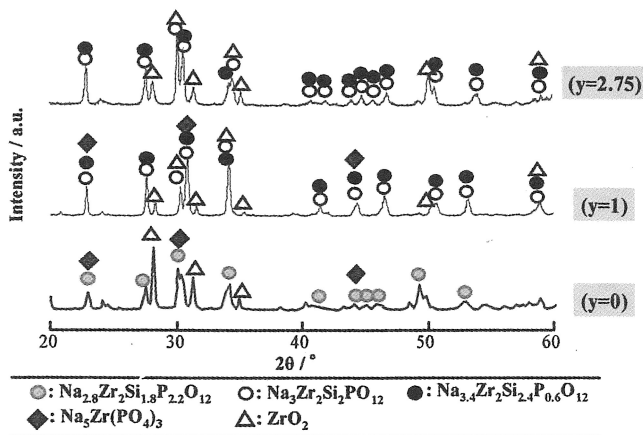


Fig. 5 1200°C焼成後のNASICON ($y = 0, 1, 2.75$) のXRDパターン

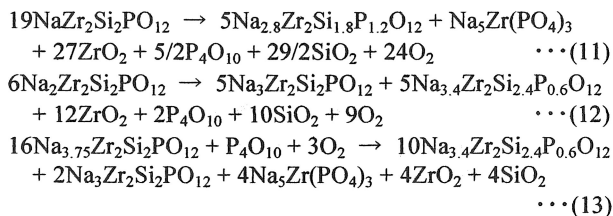


Fig. 6 には、NASICON ($y = 0, 1, 2.75$) を用いたセンサ素子におけるエージング時間と基準電位との関係を示している。測定は、450°C、250ppmのCO₂を含む乾燥雰囲気中において実施した。NASICON ($y = 1$) センサでは、約250時間エージング処理後も基準電位は安定しなかったが、それ以外のセンサでは、測定開始から約50時間程度で電位変化が0.2 mV/hに収束した。NASICON ($x=0$)とNASICON ($x=2.75$)では、NASICONに含まれるNa含量が大きく異なるにもかかわらず、ドリフト挙動にはほとんど違いが見られなかった。

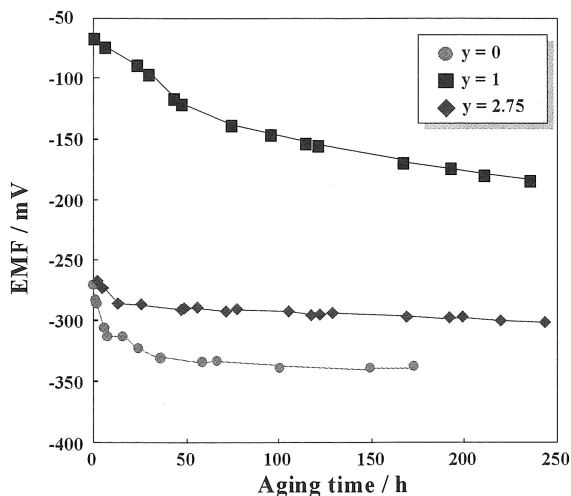


Fig. 6 NASICON ($y = 0, 1, 2.75$) センサにおける基準電位の経時変化

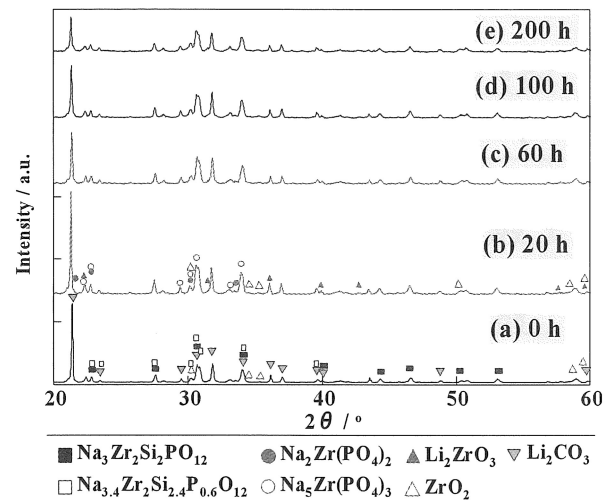


Fig. 7 450°C、250ppmCO₂中に種々の時間暴露したNASICON($x=2.75$)とLi₂CO₃の混合粉末のXRDパターン

3.5 NASICONセンサにおけるドリフトの原因

上述の(8)式からわかるように、NASICONセンサ素子のEMFはP_{CO2}だけでなく、Li⁺、Na⁺及びNASICON中のNa₂Oの活量に依存している。このことから、基準電位の負の方向へのドリフトには、①Li₂CO₃補助相における a_{Li^+} の減少、②NASICON中の $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ の減少及び③ a_{Na^+} の増加が原因として考えられる。

①及び②の仮定を検証するために、NASICON ($y = 2.75$) とLi₂CO₃の混合粉末を450°C、250ppmCO₂中に曝露し、結晶相が如何に変化するか調べた。Fig. 7 には、NASICON ($y = 2.75$) とLi₂CO₃の混合粉末を450°C、250ppmCO₂中に曝露した際のXRDパターンを示している。曝露時間は、0、20、60、100、200時間とした。Fig. 5と7の比較から、Li₂CO₃とNa₃Zr₂Si₂PO₁₂やNa_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂が化学反応を起こし、Li₂ZrO₃ (JCPDS: No.16-0837)、ZrO₂、Na₂Zr(PO₄)₂ (JCPDS: No.35-0124)、Na₅Zr(PO₄)₃ (JCPDS: No.37-0384)の各相が新しい結晶相として生成していることがわかる。このことは、Li₂CO₃とNASICONが反応することで a_{Li^+} 及び $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ が減少し、電位のドリフトが生じていることを示唆している。一方、Fig. 6 に示すように、NASICON中のNa含量を変化させても、ドリフト挙動には大きな違いが見られていない。このことから、NASICON中の a_{Na^+} 変化(仮定③)は、ドリフトに対してあまり影響していないと考えられる。

以上のことから、ドリフト現象を抑制するためには、NASICONと反応し難い補助相を選択したり、補助相とNASICONとの反応を抑制するために両者の界面に中間相を挿入したりすることが有効であると思われる。

3.6 NASICONセンサのCO₂検知特性

Fig. 8 には、乾燥雰囲気中においてCO₂濃度を変えたときのNASICON ($x=2$) センサの起電力変化(応答曲線)を示している。測定雰囲気中のCO₂濃度を250ppmから500ppmまで増やすと、NASICON ($x=2$) センサの起電力は22.4mV増加した。以後、1000ppm → 1500ppm → 2500ppmとCO₂濃度を増加させると、起電力は19.9mV → 10.7mV → 16.4mVと増加した。CO₂濃度が250ppmから

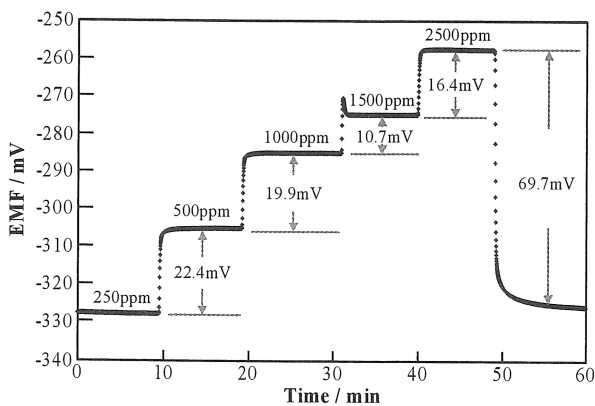


Fig. 8 NASICON (x=2) センサのEMF変化 (応答曲線)

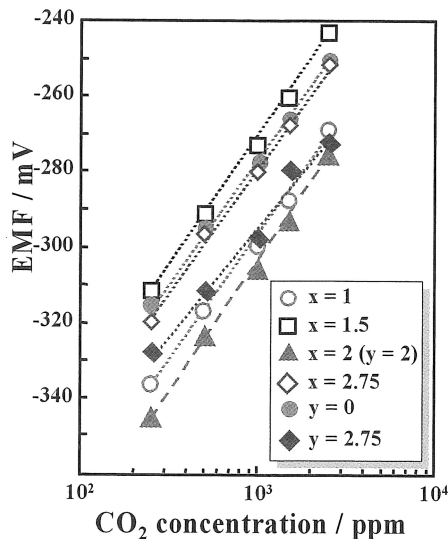


Fig. 9 NASICON (x = 1, 1.5, 2, 2.75)及びNASICON (y = 0, 2.75)を用いた素子のEMFとCO₂濃度との関係

2500ppmまで増えるとき、センサの起電力は69.7mV上昇するが、この実測値はNernst式から予想される約72mVとよく一致する。同様の測定をNASICON (x = 1, 1.5, 2.75) 及びNASICON (y = 0, 1, 2.75) についても行い、CO₂濃度と起電力との関係をFig. 9 にまとめた。この図から、各センサ素子の起電力値はCO₂濃度の対数に比例していることがわかる。CO₂濃度が250ppmから2500ppmまで変化するとき実測される各センサの起電力は、NASICON (x = 1, 1.5, 2.75) に関して各々67.2mV, 68.4mV, 67.9mV, NASICON (y = 0, 2.75) では64.7mV及び66.3mVであった。これらの値もNernst式から得られる約72mVにほぼ匹敵している。また、反応に関与する理論的な電子数はNernst式(式(10))から2.00と見積もられる。起電力の実測値から得られる反応電子数は、NASICON (x = 1, 1.5, 2, 2.75) では各々 2.13, 2.10, 2.06, 2.11となり、NASICON

(y=0,2.75) では各々2.22及び2.16であった。なお、NASICON (y = 1)のセンサ素子の起電力及び反応電子数については、基準電位が不安定であったため算出できなかった。

4. 結論

本研究では、化学組成の異なる7種類のNASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ : x = 1, 1.5, 2, 2.75) 及びNASICON (Na_{1+y}Zr₂Si₂PO₁₂ : y = 0, 1, 2.75) を用いてセンサ素子を作製し、エージング処理における基準電位のドリフト挙動及びCO₂検知特性を調べた。以下に、得られた主な知見を列挙する。

- (1) NASICON (x=2)では不純物相として少量のZrO₂が生成するのみであるが、他の組成を持つ6種類のNASICONでは、リンの昇華に起因すると思われる幾つかの不純物結晶相が生成した。
- (2) NASICONセンサの基準電位はエージング時間とともに減少するが、NASICON(x=2.75)センサにおいて基準電位が最も短時間で安定化した。
- (3) NASICONセンサのドリフト挙動は、Li₂CO₃補助相におけるa_{Li+}の減少、やNASICON中のa_{Na2O}の減少に起因しており、NASICON中のa_{Na+}の増加はドリフト挙動に対してあまり影響していないと考えられる。
- (4) NASICONセンサのCO₂検知特性測定において、実測される起電力及び反応電子数は、Nernst式から予測される理論値とよく一致した。

<参考文献>

- 1) Y. Saito, T. Maruyama, Y. Matsumoto and Y. Yano, *The Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, B104, 326 (1983).
- 2) R. Cote, C.W. Bale and M. Guthier, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1), 63 (1984).
- 3) 清山哲郎 監修 : 「化学センサ実用便覧」, フジテクノシステム (1986).
- 4) N. Yamazoe and N. Miura, *J. Electroceram.* 2:4, 243 (1998).
- 5) Y. Ohya, K. Obata, S. Kumazawa and S. Matsushima, 日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会講演予稿集, 56 (2004).
- 6) P. Pasierb, S. Komornicki, S.Kozinski, R. Gajerski and M. Rekas, *Sensors & Actuators B*, 101, 47 (2004).
- 7) N. Tsumura, M.Yamaguchi, Y. Itagki, H.Aono and Y.Sadaoka, *Abstracts of the 11th International Meeting on Chemical Sensors*, TO341, 69 (2006).
- 8) H. Aono, Y. Itagaki and Y. Sadaoka, *Sensors & Actuators B*, 126, 406 (2007).
- 9) K. Obata, S. Kumazawa, S. Matsushima, K. Shimanoe and N. Yamazoe, *Sensors & Actuators B*, 108 352 (2005).

(2009年10月6日 受理)