

室温作動型 LISICON 系センサの NO₂ 及び CO₂ 検知特性

小畑 賢次・元樋 駿也・松嶋 茂憲

NO₂ and CO₂ Sensing Properties of LISICON-Based Sensor Operative at Room Temperature

Kenji OBATA, Shunya Motohi, and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Four types of sensor were fabricated by combining solid-state electrolyte (LISICON or NASICON) disks with sensing electrode materials, such as Au, ITO (indium tin oxide) and auxiliary phase (nitrate or carbonate). Their NO₂ and CO₂ sensing properties were examined under 30% RH (relative humidity) in the temperature range of 30 to 100 °C. When the NO₂ sensor was operated in the range of 2 to 7 ppm NO₂ at 30 °C, the LISICON sensor attached with ITO-NaNO₂ had the highest sensitivity to NO₂ and the EMF change was 41.4 mV. At 30 °C under 30% RH, the EMF values of the LISICON sensor attached with ITO-NaNO₂ were proportional to the logarithm of NO₂ concentration. Also, when the CO₂ sensor was operated in the range of 250 to 2500 ppm CO₂ at 30 °C, the LISICON sensor attached with ITO-Li₂CO₃-BaCO₃ had the highest sensitivity to CO₂ and the EMF change was 20.0 mV. At 30 °C under 30% RH, the EMF (electromotive force) values of the LISICON sensor attached with ITO-Li₂CO₃-BaCO₃ were correlated linearly with the logarithm of CO₂ concentration. Subsequently, to examine gas selectivity, the NO₂ selectivity of the sensor attached with ITO-NaNO₂ and the CO₂ selectivity of the sensor attached with ITO-Li₂CO₃-BaCO₃ were evaluated at 30 °C under 30% RH. As a result, it was found that the LISICON and NASICON sensors attached with ITO-NaNO₂ were fluctuated by the change in CO₂ concentration. On the other hand, although the NASICON sensor attached with ITO-Li₂CO₃-BaCO₃ was affected by the NO₂ concentration change, the LISICON sensor attached with ITO-Li₂CO₃-BaCO₃ showed a high CO₂ selectivity. From thermodynamic calculations, it was considered that the chemical instability of NASICON and NaNO₂ under CO₂ led to the degradation of NO₂ gas selectivity in the ITO-NaNO₂-attached sensor, whereas that of NASICON under NO₂ caused the degradation of CO₂ gas selectivity in the ITO-Li₂CO₃-BaCO₃-attached sensor.

Keywords: NO₂ sensor, CO₂ sensor, LISICON, NASICON, ITO (indium tin oxide)

1. 緒言

最近、NO_x¹⁻⁴⁾ や CO₂⁵⁻¹⁰⁾ を検出するために、起電力式の固体電解質センサが報告されている。この固体電解質センサは、単純な構造でありながら、電気化学反応を利用して被検ガスを検出しているため、高い選択性を有している¹¹⁻¹³⁾。しかしながら、これらの起電力式センサは、電気化学反応を円滑にするために150°C以上に加熱しなければならない。このことは、起電力式センサは、消費電力の点で課題が残されていることを意味する。また、加熱用ヒーターを組込んだセンサは、小型化を困難にする。仮に、室温で被検ガスを検出できれば、ヒーター不要のセンサシステムを開発できるだろう。その結果、そのセンサは、より小型で単純に作製でき、電池で容易に駆動できるようになるだろう。

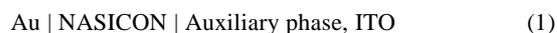
ここ10数年、金属酸化物と補助相を接合した固体電解質センサは、室温においてもガスを検出できることが報告されている¹⁴⁻²⁰⁾。通常、このタイプのセンサは、固体電解質として、室温でも高いイオン導電率を有するNASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) を使用して作製されている。しかしながら、NASICON系センサの場合、可動イオン種を持つ酸化物であるNa₂Oが湿潤雰囲気中では不安定であり、雰囲気中のNO₂やCO₂と容易に反応することが指摘されている^{16, 19, 20)}。さらに、低温の湿潤雰囲気中に保持すると、NASICONディスクのバルクから溶出したNa₃PO₄が、CO₂検知特性の劣化に関与していることも報告され

ている²¹⁾。このように、NASICON系センサは、化学的に不安定であるため、CO₂やNO₂検知には向かないと考えられる。今中らは、LISICON (Li⁺ 超イオン導電体) を用いたCO₂センサのガス検知特性は、NO₂による影響をほとんど受けないことを報告している²²⁾。我々も、LISICONを用いた室温作動型固体電解質センサは、共存ガスの影響を改善する手法であると考えた。

本論文では、ITOと補助相 (NaNO₂, Li₂CO₃-BaCO₃) を組合せた室温作動型LISICON系センサを作製し、そのNO₂とCO₂検知特性は、相対湿度30%, 30~100°Cにおいて詳細に調査された。また、NASICON系センサも作製し、LISICON系センサのNO₂とCO₂検知特性を比較した。

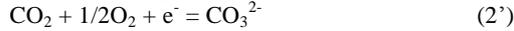
2. ガス検知原理

固体電解質に金属酸化物と補助相を接合したセンサ素子は、ガスと補助相間の電気化学的平衡状態の変化から、被検ガス濃度を検出している。例えば、ITOと補助相 (NaNO₂あるいはLi₂CO₃-BaCO₃) を組合せたNASICONの電気化学セルは、次式で与えられる^{17, 20)}。

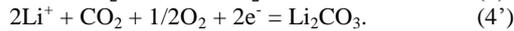
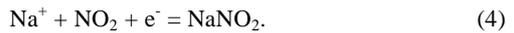


このタイプのセンサでは、ITOのような金属酸化物表面の物理吸着水が、溶媒のように振る舞い、(2), (2')式に記すように、雰囲気中に含まれる被検ガス (NO₂やCO₂)

を検知電極反応に含まれる化学イオン種 (NO_2^- や CO_3^{2-}) に変換する。さらに、平衡状態における化学イオン種 (NO_2^- や CO_3^{2-}) と補助相 (NaNO_2 や Li_2CO_3) との間の電気化学反応は、それぞれ(3), (3')式で与えられる。



全 NO_2 と CO_2 検知反応は、次式で与えられる。



一方、Au電極上の参照極反応は、次式で与えられる。



Nernst式を用いると、反応式(4), (4'), (5)における電極電位は、順に(6), (6'), (7)式で与えられる。

$$E_1 = C_1 + (RT/n_1F) \ln (a_{\text{Na}^+} \cdot P_{\text{NO}_2} / a_{\text{NaNO}_2}) \quad (6)$$

$$E_2 = C_2 + (RT/n_2F) \ln (a_{\text{Li}^+}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad (6')$$

$$E_3 = C_3 + (RT/n_3F) \ln (a_{\text{Na}^+}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Na}_2\text{O}}) \quad (7)$$

ここで、 n_1, n_2, n_3 は各々 $\text{NO}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2$ 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 $\text{Na}^+, \text{NaNO}_2, \text{Li}^+, \text{Li}_2\text{CO}_3$ 、NASICON中の Na_2O の活量である。観測される起電力(EMF: electromotive force)は、検知極と参照極との間の電位差として与えられる。仮に、 P_{O_2} 及び各化学種の活量が測定中不変ならば、観測されるEMF (E_{NO_2} と E_{CO_2})は、次式で与えられる。

$$E_{\text{NO}_2} = C_4 + (RT/F) \cdot \ln (P_{\text{NO}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} / a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{NaNO}_2}) \quad (8)$$

$$E_{\text{CO}_2} = C_5 + (RT/2F) \cdot \ln ((a_{\text{Li}^+})^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} / ((a_{\text{Na}^+})^2 \cdot a_{\text{Li}_2\text{CO}_3})) \quad (8')$$

P' から P'' まで対象ガス濃度が変化する時の理論的な起電力変化 ($\Delta\text{EMF}_{\text{NO}_2}$ and $\Delta\text{EMF}_{\text{CO}_2}$) は、それぞれ(9), (9')式で表わされる。ここで、反応電子数(n)は、反応式(4), (4')に示すように、それぞれ $n_1 = 1, n_2 = 2$ である。

$$\Delta\text{EMF}_{\text{NO}_2} = (RT/F) \cdot \ln (P''_{\text{NO}_2} / P'_{\text{NO}_2}) \quad (9)$$

$$\Delta\text{EMF}_{\text{CO}_2} = (RT/2F) \cdot \ln (P''_{\text{CO}_2} / P'_{\text{CO}_2}) \quad (9')$$

例えば、作動温度 30°C においてNernst式を適用すると、 $2 \sim 7\text{ppm}$ までの NO_2 濃度変化では、 $\Delta\text{EMF}_{\text{NO}_2}$ は 32.9mV である。一方、 $250 \sim 2500\text{ppm}$ までの CO_2 濃度変化に対応する $\Delta\text{EMF}_{\text{CO}_2}$ は、 30.1mV であると見積もられる。

3. 実験方法

3.1 試料の調製

LISICON粉末は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{TiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を出発原料として調製した⁸⁾。これらの粉末は、湿式法によりボールミルで24時間粉碎混合された。LISICON前駆体粉末は、得られた混合粉末をAu製坩堝中で 800°C 、12時間反応させた後、メノウ乳鉢で微粉末になるように機械的に再粉碎することで準備された。LISICONディスク焼結体は、

LISICON前駆体粉末を直径 10mm 、厚さ 1mm のディスク状に加圧成型した後、空气中 900°C で2時間焼成することで得られた。NASICONの前駆体溶液は、エタノール中に各アルコキシド： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4, \text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{NaOC}_2\text{H}_5$ を所定の化学量論比となるように溶解させることで準備した²³⁾。このエタノール溶液は、触媒として少量の HNO_3 をそのエタノール溶液に加えた後、乾燥窒素を流通しながら 60°C に保持されたオイルバス中で攪拌された。こうして得られたアルコキシド溶液は、純水を滴下することで加水分解された。加水分解により生成した白色固体は、乾燥機中 120°C で24時間乾燥させた後、有機物を除去するために、空气中 750°C 、1時間熱処理された。こうして得られたNASICON前駆体粉末は、錠剤成型器を用いて $2\text{t}/\text{cm}^2$ で一軸加圧され、直径 10mm 、厚さ 1mm のディスク状に成型された。NASICONディスク焼結体は、このディスク状試料を空气中 1200°C で5時間熱処理することで得られた。

3.2 センサ素子の作製及びガス検知特性測定

4種類のセンサは、固体電解質(LISICONあるいはNASICON)と検知電極材料(Au, ITO, 補助相(NaNO_2 あるいは $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$))を組合せて作製した(Fig. 1)。複合炭酸塩は、 Li_2CO_3 粉末と BaCO_3 粉末を1:2のモル比で混合し、Au製坩堝を用いて空气中 750°C で10分間熱処理することで準備した²⁰⁾。金属酸化物として、室温で高い CO_2 検知能を有するITO ($\text{Sn-doped In}_2\text{O}_3$)を選択した¹⁶⁾。10at.% Sn-doped In_2O_3 粉末は、化学量論比で InCl_3 と SnCl_4 を混合した水溶液から準備した。ITO粉末は、 1000°C で5時間焼成することで得られた。

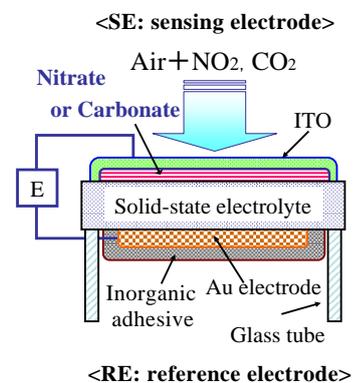


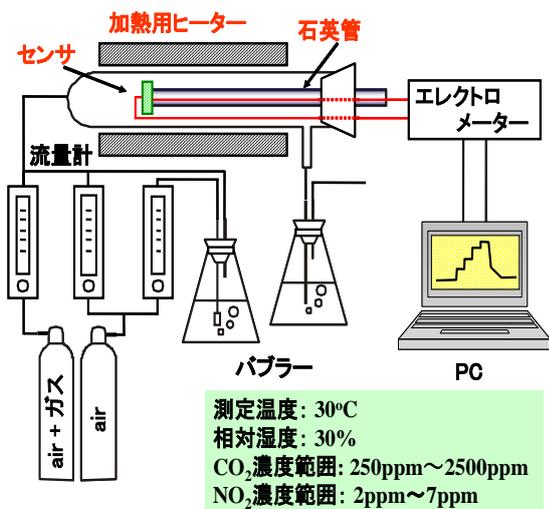
Figure 1 Schematic drawing of solid-state electrolyte-based sensor.

Au電極素子を作製するために、参照極と検知電極の両方にAuペーストを塗布し、空气中で 800°C 、2時間焼成した。ITO接合センサは、ペースト状にしたITOをNASICON上部の検知極側に塗布し、空气中 500°C で30分間熱処理することで作製された。補助相(NaNO_2 あるいは $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$)とITOを組合せたセンサの検知電極の接合は、補助相層上にITO層を積層させた後、センサ素子全体を NO_2 検知電極では 320°C で5分間、 CO_2 検知電極では 500°C で30分間加熱処理された。以後、各センサは、ITO- NaNO_2 あるいはITO- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ 接合センサと称する。一方、参照電極(Au)は上記と同様の方法で形成した。参照極が雰囲気中の CO_2 や H_2O 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。センサ素子は、Fig. 1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。

3.3 ガス検知特性の評価方法

センサのガス検知特性は、Fig. 2に示すように、30-100°Cの範囲で電気炉付のガスフロー装置内で測定された。人体への健康被害における許容濃度は、NO₂では3ppm、CO₂では1000ppmと定められているため、NO₂濃度範囲は2~7ppm、CO₂濃度範囲は250~2500ppmで評価した。air、NO₂、CO₂、H₂Oから成る被検ガスは、air希釈の10ppmNO₂と5000ppmCO₂を乾燥・湿潤airで希釈することで準備された。湿潤airは、乾燥airをフラスコ内の水を通させることで準備された。被検ガスは、0.1dm³/minの速度で検知電極上に流通させた。センサの起電力 (EMF) は、デジタルエレクトロメーターを用いて測定された。本実験では、30%RHにおける2ppmNO₂あるいは250ppmCO₂に対するEMFを測定することで、センサの基準電位を定義した。



Figutr 2 Experimental set-up for measuring sensor response.

4. 結果及び考察

4.1 NO₂検知電極

3種類のLISICONセンサ (Au, ITO, ITO-NaNO₂を接合したセンサ) に対して、NO₂検知特性を調べた。Fig. 3には、各LISICONセンサのNO₂感度 (ΔEMF_{NO_2}) と測定温度との関係を示している。測定は、温度30~100 °C、相対湿度30%、NO₂濃度範囲2~7ppmにおいて実施された。ここで ΔEMF_{NO_2} は、2から7ppmへのNO₂濃度の増加に対するEMFの増大を表している。式(9)を適用すると、理論的EMF値は、30, 60, 100 °Cにおいて、32.9, 36.1, 40.5 mVと見積もられた。試験した3種類のLISICONセンサの中で、30°Cにおいて、ITO-NaNO₂接合センサが最も高いNO₂感度を示した。しかしながら、Fig. 3に示すように、作動温度を上げると、NO₂ガス感度は低下した。我々は、ITO表面上の物理吸着水が溶媒のように振る舞い、室温でガス検知反応を促進することを既に報告している^{18, 20}。これは、測定温度を上昇させることで、NO₂ガス検知反応に必要な吸着水が減少したためと考えられる。

Fig. 4(a) と 4(b) は、ITO-NaNO₂を接合したLISICONセンサにおけるEMF応答とEMF値とNO₂濃度との関係を示している。測定は、測定温度30, 60, 100 °C、相対湿度30%において実施された。測定室内でNO₂濃度を2から3ppmまで増加させると、EMF変化 (ΔEMF_{NO_2}) は22.4mVだった。EMF変化は、2から7ppmまでNO₂濃度を増大さ

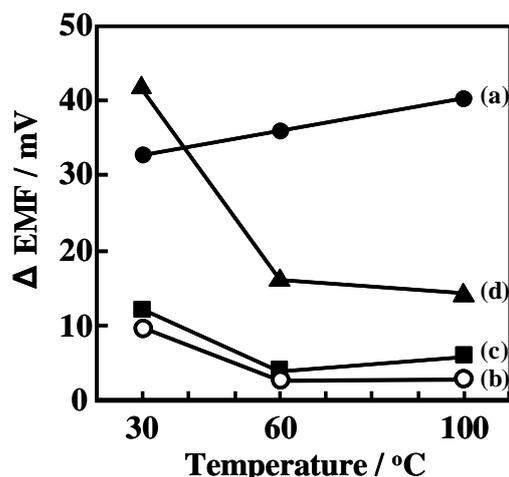


Figure 3 EMF changes to the change in NO₂ concentration under 30 % RH between 30 and 100 °C: (a) theoretical value, (b) Au-attached, (c) ITO-attached and (d) ITO-NaNO₂-attached LISICON sensor.

せると、最終的に41.4mVまで到達した。各NO₂濃度変化に対する90%応答時間は、約5分と見積もられた。各測定温度において、EMF値はNO₂濃度の対数に比例し、Nernst型の応答を示すことがわかった。Nernst式によると、ITO-NaNO₂を接合したLISICONセンサの傾きは、 $n = 0.79$ と評価された。検知電極上で、電気化学反応式 (4) が生じているとすれば、理論的には $n = 1$ となるべきであるが、測定値はそうではなかった。これは、亜硝酸塩が水に容易に溶解することに起因すると思われるが、詳細は明らかではない。

4.2 CO₂検知電極

続けて、LISICONとAu, ITO, Li₂CO₃-BaCO₃を組合せて作製した3種類のCO₂センサについて、CO₂検知特性を調べた。Fig. 5には、LISICONセンサのCO₂感度 (ΔEMF_{CO_2}) と測定温度との関係を示している。測定は、温度30~100 °C、相対湿度30%、CO₂濃度範囲250~2500ppmにおいて実施した。ここで ΔEMF_{CO_2} は、250から2500ppmへのCO₂濃度の増加に対するEMFの増大を表している。式(9')を適用すると、理論的EMF値は、30, 60, 100 °Cにおいて、30.1, 33.0, 37.0 mVと見積もられた。試験した3種類のLISICON系センサの中で、30°Cにおいて、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃接合センサが最も高いCO₂感度を示した。しかしながら、Fig. 3で観測されたように、作動温度を上げると、CO₂ガス感度は低下した。

Fig. 6(a) と 6(b) は、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサにおけるEMF応答とEMF値とCO₂濃度との関係を示している。測定は、上記同様の条件で実施された。測定室内でCO₂濃度を250から500ppmまで増加させると、EMF変化 (ΔEMF_{CO_2}) は4.0mVだった。EMF変化は、250から2500ppmまでCO₂濃度を増大させると、最終的に20.0mVまで到達した。各CO₂濃度変化に対する90%応答時間は、約5分と見積もられた。各測定温度において、EMF値はCO₂濃度の対数に比例した。Nernst式によると、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサの傾きは、 $n = 3.01$ と評価された。検知電極上で、電気化学反応式 (4') が生じているとすれば、理論的な n 値は、2となるべきである。LISICONと補助相との間の界面で、Li⁺がイオン交換されなかったため、可動イオンの電気化学的つながりが不十分となった可能性が考えられる。

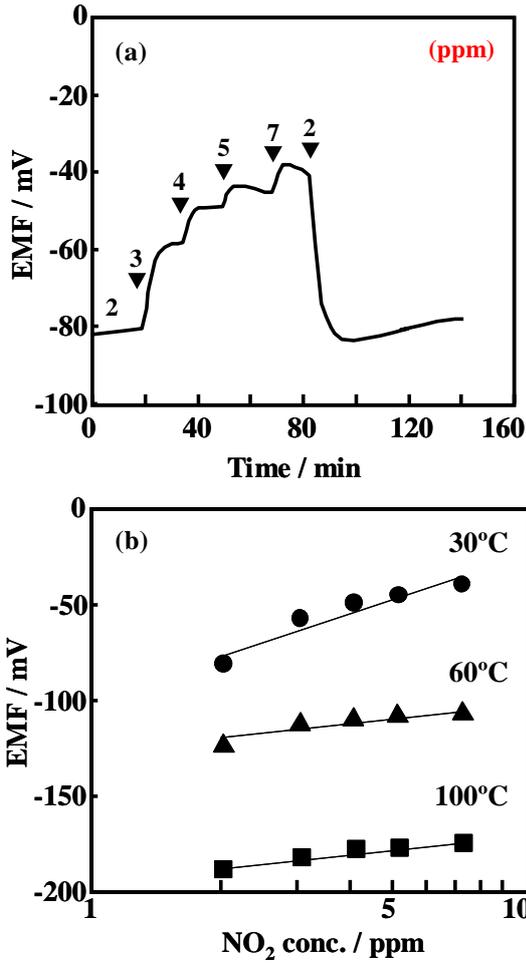


Figure 4 NO₂ sensing properties under 30 % RH at 30°C for the ITO-NaNO₂-attached LISICON sensor: (a) EMF response transients to stepwise changing NO₂ concentration and (b) relationship between EMF values and NO₂ concentration at various temperatures.

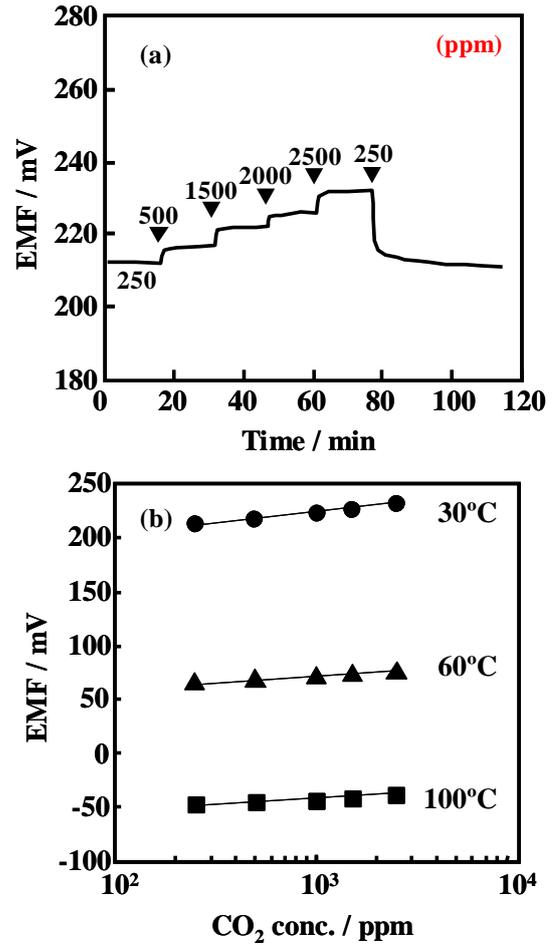


Figure 6 CO₂ sensing properties under 30 % RH at 30°C for the ITO-Li₂CO₃-BaCO₃-attached LISICON sensor: (a) EMF response transients to stepwise changing CO₂ concentration and (b) relationship between EMF values and CO₂ concentration at various temperatures.

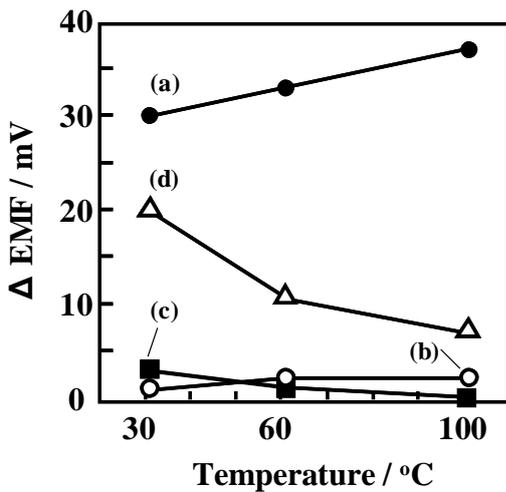


Figure 5 EMF changes to the change of CO₂ concentration under 30 % RH between 30 and 100 °C: (a) theoretical value, (b) Au-attached, (c) ITO-attached and (d) ITO-Li₂CO₃-BaCO₃-attached LISICON sensor.

4.3 ガス選択性の評価

ガス選択性を試験するために、30 °C、30 % RHにおいて、ITO-NaNO₂接合センサのCO₂感度とITO-Li₂CO₃-BaCO₃接合センサのNO₂感度を評価した。LISICONセンサのガス選択性は、NASICONセンサの結果と比較することで評価した。

Fig. 7(a) と 7(b) は、ITO-NaNO₂接合センサの NO₂ 及び CO₂ に対するEMF値を示している。Fig. 7(a) に示すように、LISICON系とNASICON系の両センサは、NO₂濃度変化に対してNernst型の応答であった。Fig. 7(b) に示すように、両センサ素子のEMF値は、CO₂濃度の対数に対して比例した。Fig. 7の結果をみると、2500ppm以下のCO₂濃度に対するITO-NaNO₂を接合したNASICONセンサのEMF値は、2 ppm以上のNO₂濃度に対するEMF値よりも負の電位である。つまり、このセンサは、CO₂濃度変化に対して応答しないことを意味している。対照的に、2500ppm以下のCO₂濃度に対するITO-NaNO₂を接合したLISICONセンサのEMF値は、2 ppm以上のNO₂濃度に対するEMF値よりも正の電位であるため、このセンサは、NO₂濃度変化の影響を受けない。Table 1 は、NO₂ と CO₂ 濃

度の増加に対するITO-NaNO₂接合センサの Δ EMF (Δ EMF_{NO₂}あるいは Δ EMF_{CO₂})を比較している。Table 1に示すように、ITO-NaNO₂接合センサは、高いNO₂感度を示したけれども、CO₂濃度変化によりわずかに影響を受けた。

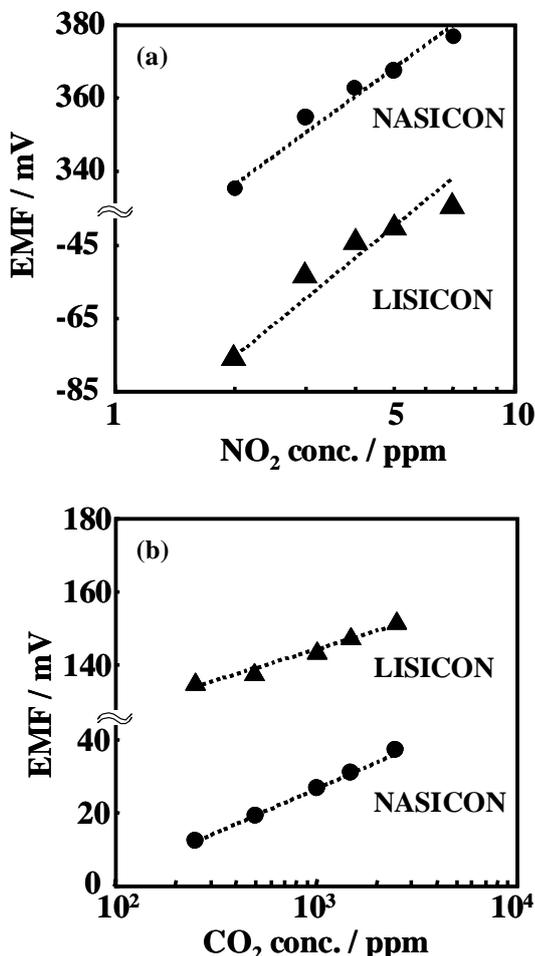


Figure 7 EMF values of the ITO-NaNO₂-attached LISICON and NASICON sensors to the change in gas concentration under 30 % RH at 30 °C: (a) NO₂ sensing properties and (b) CO₂ sensing properties.

Table 1 CO₂ and NO₂ sensitivities for the ITO-NaNO₂-attached sensors.

Gas	Solid-state electrolyte	Δ EMF / mV	Theoretical value / mV
NO ₂	NASICON	41.5	30.1
	LISICON	41.4	
CO ₂	NASICON	25.2	32.9
	LISICON	17.0	

Fig. 8(a)と8(b)は、30 °C、相対湿度30 %におけるITO-Li₂CO₃-BaCO₃接合センサのCO₂及びNO₂に対するEMF値を示している。Fig. 8(a)に示すように、LISICONとNASICON系の両センサは、CO₂濃度変化に対してNernst型の応答を示した。Fig. 8(b)に示すように、NASICONセンサのEMF値は、NO₂濃度の対数に対して比例した。一方、LISICONセンサの結果は、NO₂濃度変化の影響を受けなかった。Table 2は、CO₂とNO₂濃度の増加に対するITO-Li₂CO₃-BaCO₃接合センサの Δ EMF (Δ EMF_{NO₂}あるいは Δ EMF_{CO₂})を比較している。Table 2に示すように、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサの場合、CO₂感度は理論的な Δ EMF_{CO₂}よりも低けれども、NO₂濃度変化はCO₂検知に対してほとんど影響を与えなかった。

以上のように、固体電解質の種類によらず、亜硝酸塩補助相を接合したセンサではNO₂に、炭酸塩補助相を接合したセンサではCO₂に選択性があることになる。中でも特に、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサが、高いCO₂選択性を示した。

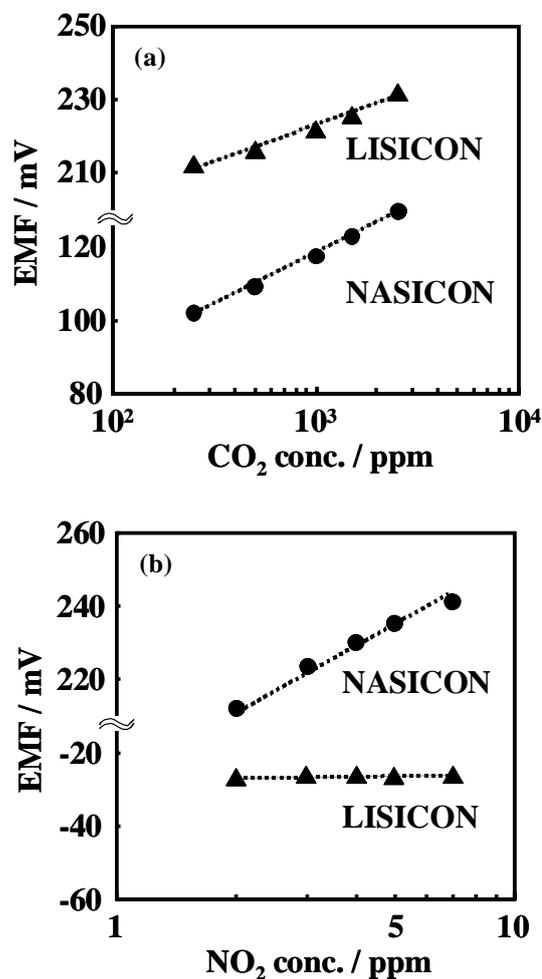


Figure 8 EMF values of the ITO-Li₂CO₃-BaCO₃-attached LISICON and NASICON sensors to the change in gas concentration under 30 % RH at 30 °C: (a) CO₂ sensing properties and (b) NO₂ sensing properties.

Table 2 NO₂ and CO₂ sensitivities for (ITO, Li₂CO₃-BaCO₃)- attached sensor

Gas	Solid-state electrolyte	Δ EMF / mV	Theoretical value / mV
NO ₂	NASICON	29.0	30.1
	LISICON	1.0	
CO ₂	NASICON	27.6	32.9
	LISICON	20.0	

これまで、150 °Cで作動させたNaNO₂を接合したNASICONセンサは、CO₂濃度変化の影響を受けないことが報告されている²⁴⁾。さらに、500 °Cで作動させたNa₂CO₃-BaCO₃を接合したNASICONセンサ²⁵⁾は、NO₂濃度変化の影響を受けるけれども、650 °Cで作動させたLi₂CO₃を接合したLISICONセンサは、NO₂に応答し難い⁸⁾。これらの報告によると、固体電解質のバルクから溶出した不純物（NASICONの場合はNa塩、LISICONの場合はLi塩）が、共存ガスと反応していると考えられる。固体電解質のバルクから溶出した不純物が共存ガスと反応し、補助相（亜硝酸塩、硝酸塩、炭酸塩）が固体電解質表面に形成されたと仮定する。この場合、空気中の補助相の平衡電位が不純物のそれよりも負の電位であれば、そのセンサはガス検知能を得ることができない。つまり、この系のセンサでは、ITO/固体電解質、ITO/補助相（不純物による塩）、ITO/補助相（最初からの塩）の界面があり、指定した作動温度でどの界面が電気化学的に優位であるかが重要となる。

従って、式(10)と(11)で与えられるように、NASICON中のNa₂O、あるいはNaNO₃がCO₂ガスと反応して、NASICON表面にNa₂CO₃が自発的に形成されるとする。さらに、式(12)で与えられるように、NASICON中のNa₂OがNO₂ガスと反応して、NASICON表面にNaNO₃が自発的に形成されるとする。NaNO₂に関する熱力学的特性の入手が困難であったため、その代わりにNaNO₃を用いた。

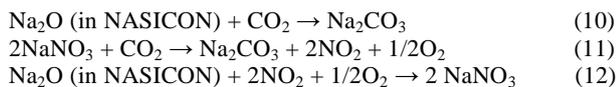


Fig. 9 は、固体電解質、補助相、被検ガス (NO₂, CO₂) と熱力学的特性との関係を示している。**Fig. 9(a)**, **9(b)**, **9(c)** は、2ppmNO₂と250ppmCO₂を含む空気中における反応式(10), (11), (12)のΔGとTの関係をプロットしている。**Fig. 9(a)** に示すように、300~500KにおいてΔG < 0 であり、CO₂存在下の作動温度ではNa₂Oはかなり不安定であることを示唆している。**Fig. 9(b)** に示すように、306K以上ではΔG < 0 であるように見える。熱力学的計算から、31 °C以下の250ppmCO₂中では、NaNO₂は不安定であると考えられる。**Fig. 9(c)** に示すように、300~500KにおいてΔG < 0 であり、NO₂存在下ではNa₂Oはかなり不安定であることを示唆している。Li₂Oに対する熱力学的特性の検証は行っていないが、CO₂雰囲気中におけるLISICON中のLi₂Oの熱力学的特性は、NASICONのそれと比較して、より安定であると思われる。これらの結果は、Na₂CO₃やNaNO₃のような補助相が、NASICON表面に生成するという仮定を支持している。熱力学的計算から、CO₂共存下におけるNASICONと補助相の化学的不安定性が、

ITO-NaNO₂接合センサのNO₂選択性の低下の原因となっている。一方、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したセンサのCO₂選択性の低下は、NO₂共存下におけるNASICONの化学的不安定性に起因していると考えられる。

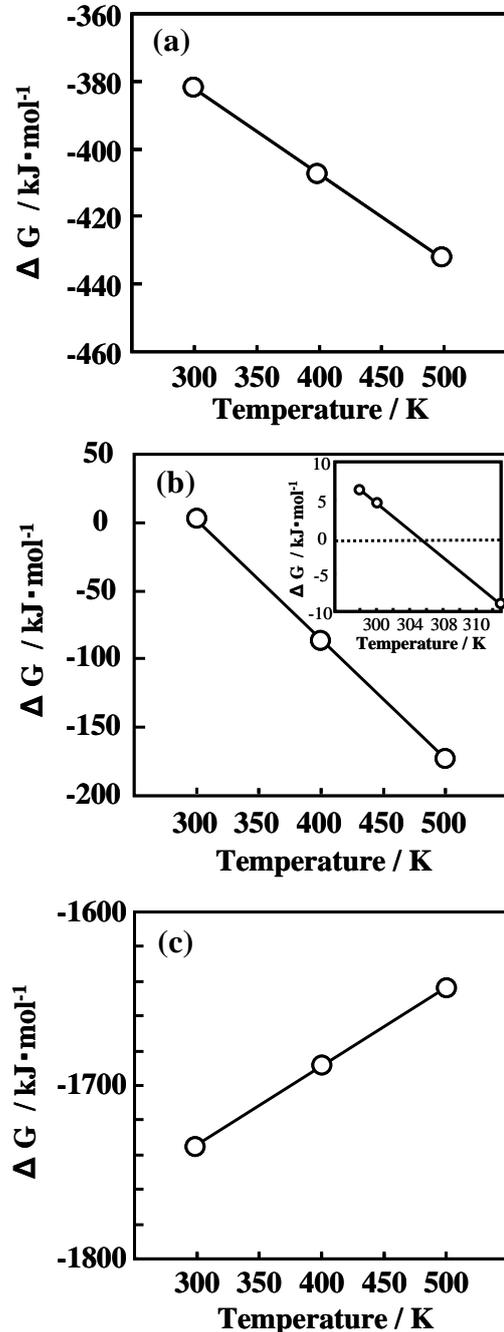


Figure 9 Gibbs free energy change (ΔG) under dry air condition containing 2ppm NO₂ and 250 ppm CO₂ at various temperatures for the reaction of (a) Na₂O (in NASICON) + CO₂ → Na₂CO₃, (b) 2NaNO₃ + CO₂ → Na₂CO₃ + 2NO₂ + 1/2O₂ and (c) Na₂O (in NASICON) + 2NO₂ + 1/2O₂ → 2NaNO₃.

5. 結論

本研究では、固体電解質 (LISICON, NASICON) と Au, ITO, 補助相 (硝酸塩あるいは炭酸塩) を組合せることで起電力式のセンサを作製した。NO₂ と CO₂ に対するガス検知特性は、30%RHにおいて温度範囲30~100°Cで調べた。

- (1) 30°Cにおいて、2~7ppmの濃度範囲でNO₂センサを作動させると、ITO-NaNO₂を接合したLISICONセンサが最も高いNO₂感度を示し、そのEMFはNO₂濃度の対数に比例した。
- (2) 同様に、30°Cにおいて、250~2500ppmの濃度範囲でCO₂センサを作動させると、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサが最も高いCO₂感度を示し、そのセンサのEMF値は、CO₂濃度の対数に比例した。
- (3) ITO-NaNO₂接合センサは、CO₂濃度変化の影響を受けた。その一方、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したNASICONセンサは、NO₂濃度変化の影響を受けたが、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したLISICONセンサは、高いCO₂選択性を示した。
- (4) 熱力学的計算から、CO₂共存下におけるNASICONと補助相の化学的不安定性が、ITO-NaNO₂接合センサのNO₂選択性の低下の原因となっている。一方、ITO-Li₂CO₃-BaCO₃を接合したセンサのCO₂選択性の低下は、NO₂共存下におけるNASICONの化学的不安定性に起因していると考えられる。

<参考文献>

- 1) M. Gauthier, A. Chamberland, Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1579-1583.
- 2) Y. Shimizu, Y. Okamoto, S. Yao, N. Miura, N. Yamazoe, Solid electrolyte NO₂ sensors fitted with sodium nitrite and/or barium nitrite electrode electrode, *Denki Kagaku*, **59** (1991) 465-472.
- 3) H. Kurosawa, Y. Yan, N. Miura, N. Yamazoe, Stabilized zirconia-based NO_x sensor operative at high temperature, *Solid State Ionics*, **79** (1995) 338-343.
- 4) Y. Shimizu, Y. Nishi, H. Suzuki, K. Maeda, Solid-state NO_x sensor combined with NASICON and Pb-Ru-based pyrochlore-type oxide electrode, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **65** (2000) 141-143.
- 5) T. Maruyama, S. Sakai, Y. Saito, Potentiometric Gas Sensors for Carbon Dioxide Using Solid Electrolyte, *Solid State Ionics*, **23**, (1987) 107-112.
- 6) T. Ogata, S. Fujitsu, M. Miyama, K. Koumoto, H. Yanagida, CO₂ Gas Sensor Using α -Al₂O₃ and Metal Carbonate, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, (1986) 285-286.
- 7) N. Miura, Y. Yan, S. Nonaka and N. Yamazoe, Sensing Properties and Mechanism of a Planar Carbon Dioxide Sensor using Magnesia-stabilized Zirconia and Lithium Carbonate Auxiliary Phase, *J. Mater. Chem.*, **5** (9), (1995) 1391-1394.
- 8) N. Imanaka, T. Kawasato, G. Adachi, Selective CO₂ Detection with a Lithium Conductor Based Sensor, *Chem.Lett.*, (1991) 13-14.
- 9) N. Imanaka, M. Kamikawa, S. Tamura, G. Adachi, Carbon Dioxide Gas Sensing with the Combination of Trivalent Sc³⁺ Ion conducting Sc₂(WO₄)₃ and O²⁻ Ion Conducting Stabilized Zirconia Solid Electrolytes, *Solid State Ionics*, **133** (2000) 279-285.
- 10) Y. Shimamoto, T. Okamoto, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, Performance and stability of potentiometric CO₂ gas sensor based on the Pt, Li₂CO₃/Na₂O-Al₂O₃-SiO₂/YSZ/ Pt electrochemical cell, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **99** (2004) 113-117.
- 11) G. Hötzel, W. Weppner, Application of fast ionic conductors in solid state galvanic cells for gas sensors, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 1223-1227.
- 12) N. Yamazoe, N. Miura, Prospect and problems of solid electrolyte-based oxygenic gas sensors, *Solid State Ionics*, **86-88**, (1996) 987-993.
- 13) M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, Potentiometric detection of complex gases: Application to CO₂, *Solid State Ionics* **94** (1997) 217-225.
- 14) S. Bredikhin, J. Liu, W. Weppner, Solid ionic conductor/semiconductor junctions for chemical sensors, *Appl. Phys.*, **A57**, (1993) 37-43.
- 15) S. Kumazawa, N. Miura, N. Yamazoe, Solid electrolyte CO₂ sensor operative at low temperature, in: *Abstracts of 49th ISE Meeting*, (1998) 903.
- 16) K. Obata, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Influences of water vapor on NASICON-based CO₂ sensor operative at room temperature, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **93**, (2003) 243-249.
- 17) K. Obata, S. Kumazawa, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Potentiometric sensor based on NASICON for detection of CO₂ at low temperature - modification with foreign substances, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **76** (2000) 639-643.
- 18) K. Obata, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, NASICON devices attached with Li₂CO₃-BaCO₃ auxiliary phase for CO₂ sensing under ambient conditions, *J. Mater. Sci.*, **38**, (2003) 4283-4288.
- 19) K. Obata, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Sensing properties of NASICON-based NO₂ sensor attached with metal oxide operative at room temperature, *Electrochem.*, **71**, (2005) 956-958.
- 20) K. Obata, S. Matsushima, NASICON-based NO₂ device attached with metal oxide and nitrite compound for the low temperature operation, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **130**, (2008) 269-276.
- 21) T. Kida, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Stability of NASICON-based CO₂ sensor under humid conditions at low temperature, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **75**, (2001) 179-187.
- 22) N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato, G. Adachi, CO₂ detection with lithium solid electrolyte sensors, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **13-14** (1993) 476-479.
- 23) D. D. Lee, S. D. Choi, K. W. Lee, Carbon dioxide sensor using NASICON prepared by the sol-gel method, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **24-25** (1995) 607-609.
- 24) N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, New auxiliary sensing materials for solid electrolyte NO₂ sensors, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 572-577.
- 25) T. Lang, H. D. Wiemhofer, W. Gopel, Carbonate based CO₂ sensors with high performance, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **34** (1996) 383-387.
- 26) I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977).

(2011年11月4日 受理)