

NO₂共存下における室温作動型固体電解質CO₂センサのガス選択性の改善

小畑 賢次・石井 秀典*・松嶋 茂憲

Improvement of Gas Selectivity of Solid-State Electrolyte-Based CO₂ Sensor Operative at Room Temperature in the Ambient Atmosphere Containing NO₂

Kenji OBATA, Shusuke ISHII and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Potentiometric NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)-based CO₂ sensors were fabricated by using indium tin oxide (ITO) and Li₂CO₃-BaCO₃ (1:2 in molar ratio) or Li₂CO₃-In₂O₃ (1:1, 2:1, 3:1 or 4:1 in molar ratio) auxiliary phase as a sensing electrode. Those CO₂ sensing properties were examined under 30 % relative humidity (RH) at 30 °C. The EMFs of the sensors were linear to the logarithm of CO₂ concentration in the range of 250 to 2500 ppm. When CO₂ concentration increased in the range of 250 to 2500 ppm, each ΔEMF of the CO₂ sensor was estimated to be about 30 mV. By the change in NO₂ concentration in the range of 2 to 7 ppm, although Li₂CO₃-BaCO₃ or Li₂CO₃-In₂O₃ (1:1 or 2:1)-attached sensors were fluctuated, Li₂CO₃-In₂O₃ (3:1 or 4:1)-attached sensors were not affected. Among the sensors examined, a Li₂CO₃-In₂O₃ (3:1)-attached sensor showed the highest sensitivity to CO₂ in the ambient atmosphere containing NO₂ (2-7 ppm).

Keywords: NASICON, CO₂ sensor, ITO, Li₂CO₃, Operative at room temperature

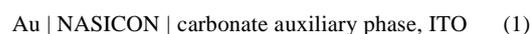
1. 緒言

最近、固体電解質であるNASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂: Na⁺ 導電体) に対して炭酸塩補助相 (Li₂CO₃など) と金属酸化物電極 (ITO: indium tin oxide) を同時に接合すると、室温でもCO₂を検知できることが報告された¹⁻⁴⁾。しかしながら、このCO₂センサは、NO₂が共存するとCO₂濃度の正確な決定ができない⁵⁾。これは、炭酸塩がNO₂と反応し、硝酸塩や亜硝酸塩を生じ易いためである。最近、Al³⁺導電体である(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO₄)₃とO²⁻導電体である安定化ジルコニア (YSZ) を組合せた固体電解質に、金属酸化物と複合化させた希土類オキシ炭酸塩系補助相を用いたCO₂センサが、作動温度600 °CにおいてNO (0 - 600 ppm) が共存する環境中でも良好なCO₂応答性を示すことが報告された⁶⁾。これは、NO₂と反応し難い複合炭酸塩を用いることで、高いCO₂選択性が得られるためである。我々も金属酸化物と複合化した炭酸塩を使用することで、室温作動型固体電解質センサの共存ガス (NO₂) の影響を改善できると考えた。

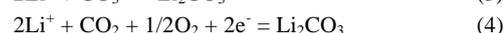
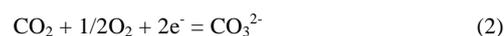
本研究では、NO₂の影響を受け難い室温作動型固体電解質CO₂センサを開発するために、金属酸化物 (In₂O₃) と炭酸塩 (Li₂CO₃) を複合化した補助相を用いた室温作動型NASICON系センサを作製し、NO₂濃度変化とセンサ出力との関係を調べた。

2. ガス検知原理

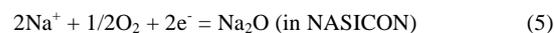
固体電解質に金属酸化物と補助相を接合したセンサ素子は、ガスと補助相間の電気化学的平衡状態の変化から、被検ガス濃度を検出している。例えば、ITOと炭酸塩補助相 (Li₂CO₃など) を組合せたNASICONセンサの電気化学セルは、次式で与えられる⁴⁾。



このセンサでは、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) 式に記すように、雰囲気中に含まれる被検ガス (CO₂) を検知電極反応に含まれる化学イオン種 (CO₃²⁻) に変換する。さらに、平衡状態における化学イオン種 (CO₃²⁻) と補助相 (Li₂CO₃) との間の電気化学反応は (3) 式で与えられ、全検知反応は (4) 式で表される。



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), (5) における電極電位は、各々(6), (7)式で与えられる。

$$E_1 = C_1 + (RT/n_1F) \ln (a_{\text{Li}^+}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}) \quad (6)$$

$$E_2 = C_2 + (RT/n_2F) \ln (a_{\text{Na}^+}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Na}_2\text{O}}) \quad (7)$$

ここで、n₁とn₂は各々CO₂とO₂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Na⁺、Li⁺、Li₂CO₃、NASICON中のNa₂O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_{O₂}及び各化学種の活量が測定中不変ならば、観測されるセンサ起電力 (E_{cell}) は、(8) 式で与えられる。ただし、反応電子数(n)は、反応式 (4)と(5) に示すように、n₁ = n₂ = 2である。

* 北九州工業高等専門学校 物質化学工学専攻

$$E_{\text{cell}} = C_3 + (RT/2F) \cdot \ln P_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

対象ガス濃度が、P'からP''まで変化する時の理論的な起電力変化 ($\Delta\text{EMF}_{\text{CO}_2}$) は (9) 式で表わされる。

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

例えば、作動温度30°CにおいてNernst式を適用すると、250~2500ppmまでのCO₂濃度変化に対応する $\Delta\text{EMF}_{\text{CO}_2}$ は、30.1 mVであると見積もられる。

3. 実験方法

3.1 試料の調製

NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) の出発原料には、Si(OC₂H₅)₄, Zr(OC₄H₉)₄, PO(C₄H₉)₃, NaOC₂H₅を使用し、ゾルゲル法より合成した⁴⁾。ITO (10 atm.% Sn-doped In₂O₃) 粉体は、出発原料にInCl₃とSnCl₄を使用し、沈殿法により調製した⁴⁾。二種類の炭酸塩を複合化した補助相 (Li₂CO₃-BaCO₃) は、Li₂CO₃粉末とBaCO₃粉末を1:2のモル比で混合し、空气中750 °Cで10分間熱処理することで準備した。炭酸塩と金属酸化物を複合化した補助相 (Li₂CO₃-In₂O₃) は、Li₂CO₃粉末とIn₂O₃粉末を1:1, 2:1, 3:1, 4:1のモル比で混合し、空气中600 °Cで1時間熱処理することで準備した。

3.2 センサ素子の作製及びガス検知特性測定

本研究では、作製が容易であり、参照極が被検ガスの影響を受け難い一端封止型のセンサ素子を作製した (Fig. 1)。参照極は、固体電解質ディスクの表面に Au ペーストを塗布して、800 °Cで2時間処理することで作製した。検知極は、ペースト状にした複合補助相 (Li₂CO₃-BaCO₃ あるいは Li₂CO₃-In₂O₃) 粉末とITO粉末を塗布して、500 °C, 30分間熱処理することでもう一方の固体電解質表面に接合した。また、参照極側の Au 電極は、他ガスの影響を避けるため無機接着剤で被覆した。本研究では、補助相として Li₂CO₃-BaCO₃ を用いたセンサ素子を LB, モル比 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 で複合化した Li₂CO₃ と In₂O₃ を用いたセンサ素子を LI-11, LI-21, LI-31, LI-41 と称した。

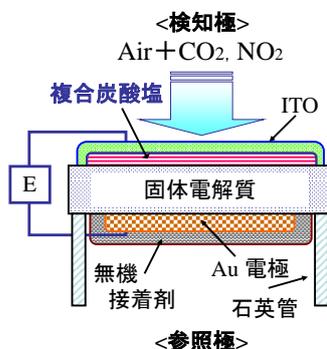


Fig. 1 Schematic drawing of CO₂ sensor attached with ITO and auxiliary phase.

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°C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、CO₂では1000ppm, NO₂では3ppmと定められているため、CO₂濃度範囲は250~2500ppm, NO₂濃度範囲は2~7ppmで評価した。air, CO₂, NO₂, H₂Oから成る被検ガスは、air 希釈の5000ppmCO₂と10ppmNO₂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、0.1 dm³/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 (relative humidity) における250ppmCO₂あるいは2ppmNO₂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。

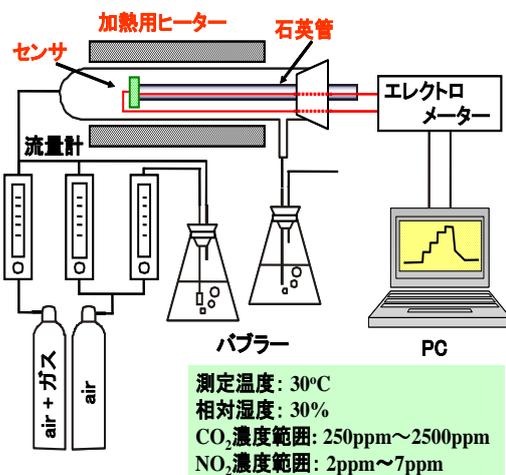


Fig. 2 Experimental set-up for measuring sensor response.

4. 結果及び考察

4.1 Li₂CO₃-BaCO₃を接合したセンサ

Fig. 3には、Li₂CO₃-BaCO₃を接合した (LB) センサのCO₂濃度変化に対する起電力 (EMF) の応答曲線及びCO₂濃度とEMFとの関係を示している。CO₂検知特性は、CO₂濃度範囲250~2500ppm, 30°C, 30% RHにおいて評価した。Fig. 3-(a)に示すように、250から500 ppmまでCO₂濃度を増加させると、EMFは約 8.5 mV増大し、90%応答時間は約5分と見積もられた。250~2500 ppmまでのCO₂濃度変化に対して、EMFは約30.2 mV増大した。Fig. 3-(b)に示すように、LBセンサ素子のEMFは、CO₂濃度の対数に比例し、本センサ素子はNernst型応答を示した。ここで、ネルンスト式 (9) を適用すると、センサのn値はn = 2.00と見積もられた。この結果は、理論値とよく一致した。

次に、LBセンサについて、NO₂濃度変化(2~7ppm)の影響を調べた。Fig. 4には、30°C, 30%RHにおけるLBセンサのEMFとNO₂ガス濃度との関係を示している。Fig. 4に示すように、NO₂濃度を2~7ppmまで増加させると、EMFは29.0mV増大した。このEMFの増大は、250ppmから2300ppmまでのCO₂濃度の増加に相当する。この結果は、LBセンサは、雰囲気中に共存するNO₂の影響は大きいことがわかった。

4.2 Li₂CO₃-In₂O₃補助相の調製

センサ出力であるEMFは、式 (6) に記したように補助物質 (Li₂CO₃など) の熱化学的安定性に強く依存する。そこで、NO₂の影響を低減するために、検知電極材料として、Li₂CO₃と金属酸化物を複合化した補助相を用いてセンサを作製した。In₂O₃を接合したCO₂センサ⁵⁾が、室温において良好なガス検知特性を示すことが報告されていることから、本研究ではLi₂CO₃とIn₂O₃を複合化することとした。

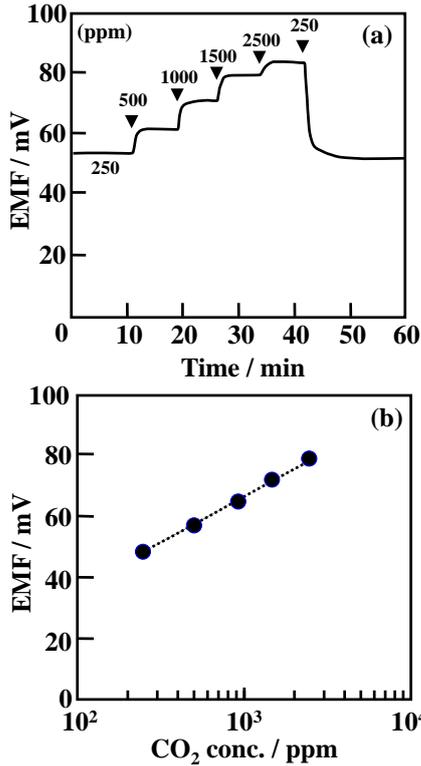


Fig. 3 CO₂ sensing properties for a Li₂CO₃-BaCO₃ attached (LB) sensor: (a) EMF response transients to stepwise changing CO₂ concentration and (b) relationship between EMF values and CO₂ concentration under 30 %RH at 30 °C.

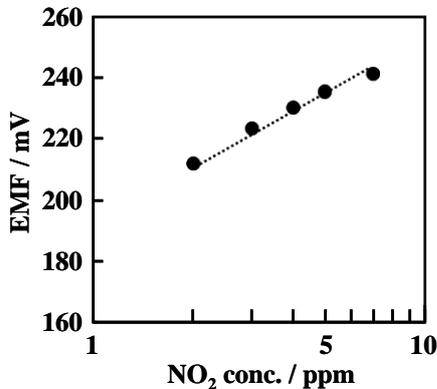


Fig. 4 Relationship between NO₂ concentration and the EMF for a Li₂CO₃-BaCO₃-attached (LB) sensor under 30 %RH at 30 °C.

複合化温度を決定するために、炭酸塩と金属酸化物を1:1, 2:1, 3:1, 4:1のモル比で混合した粉末について熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) を行なった (Fig. 5)。その結果、600 °C以上の高温で重量減少 (実線) と770 °C付近で吸熱過程 (点線) が観測された。LiInO₂は、Li₂CO₃とIn₂O₃の混合粉末を520 °Cで22日間熱処理すると得られることから⁷⁾、500 °C以上で観測された重量減少は、Li₂CO₃とIn₂O₃との反応によるLiInO₂とCO₂の生成に相当すると予想される。

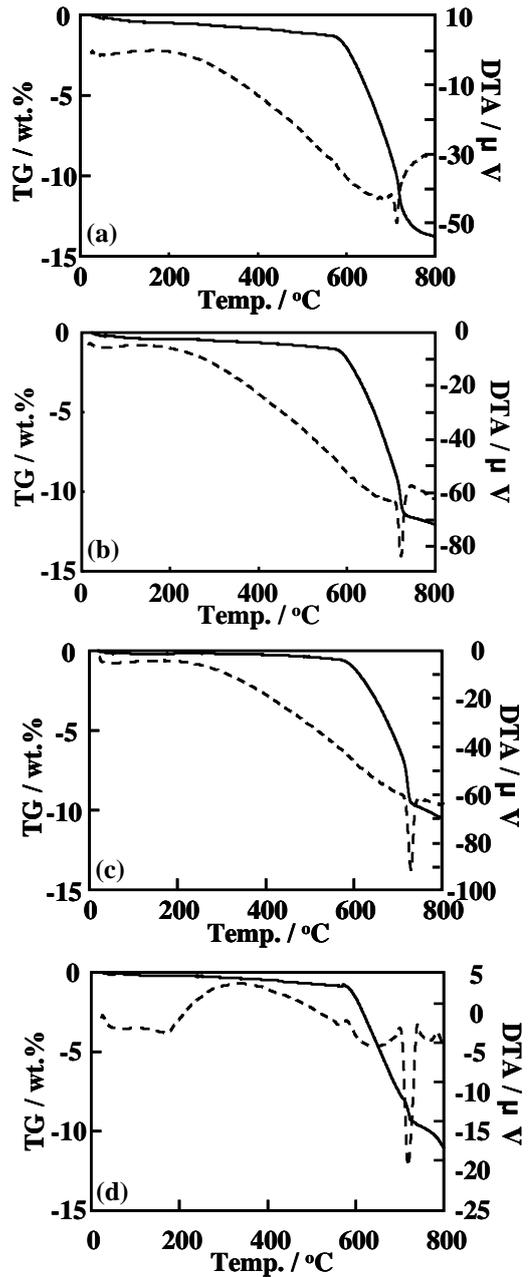


Fig. 5 TG-DTA curves of a mixture of Li₂CO₃ and In₂O₃: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1 or (d) 4:1 in molar ratio.

複合化に適した熱処理条件を決定するために、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 補助相は、500~650 °Cの温度範囲で加熱処理して、XRD測定により結晶構造変化を調べた。Fig. 6には、種々の条件で熱処理した複合炭酸塩 ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$) に関するXRDパターンを示している。600 °C以上で LiInO_2 相が生成しており、650 °C以上で In_2O_3 相が消失していることがわかる。この結果は、TG-DTAの結果を支持している。 LiInO_2 は、 CO_2 と電気化学的反応を生じないため、補助相として機能しない。 CO_2 検知には炭酸塩が必要不可欠であるため、 In_2O_3 、 Li_2CO_3 、 LiInO_2 が混在する600 °Cで1時間焼成した複合炭酸塩を使用した。

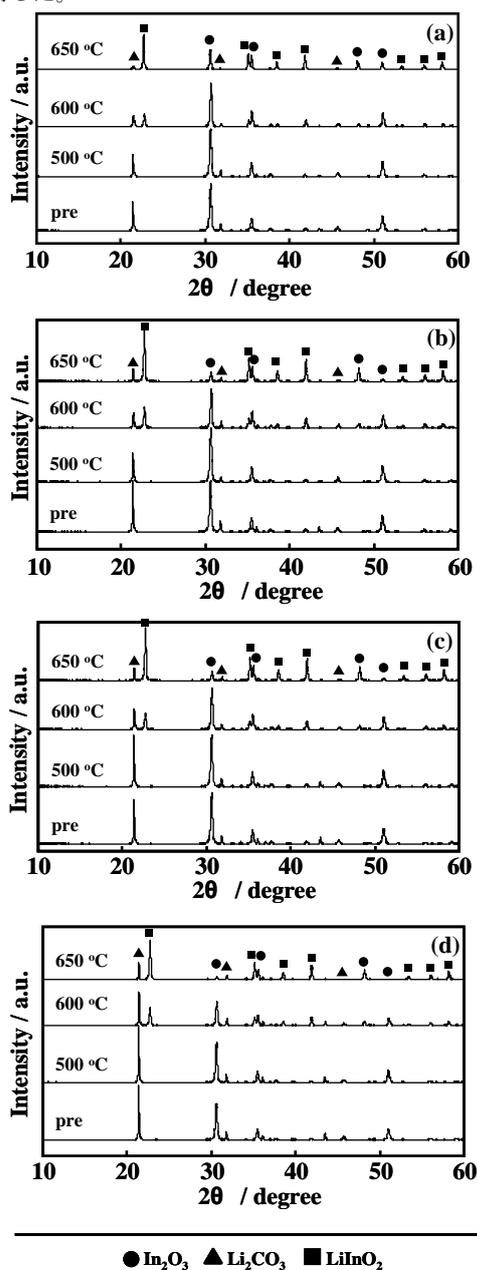


Fig. 6 XRD patterns of a mixture of Li_2CO_3 and In_2O_3 in various molar ratios after heated at the temperature between 500 and 650 °C in air for 1 h: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1 or (d) 4:1 in molar ratio.

4.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ を接合したセンサ

Fig. 7には、30 °C、30% RHにおける $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ を接合したセンサの CO_2 濃度とEMFとの関係を示している。Fig. 7に示すように、各センサ素子のEMFは、いずれも CO_2 濃度の対数に比例した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (1:1, 2:1, 3:1 or 4:1) 補助相を接合した (LI-11, LI-21, LI-31, LI-41) センサの Δ EMFは、順に30.9, 31.4, 30.6, 30.4 mVであった。さらに、ネルンスト式より、LI-11, LI-21, LI-31, LI-41 センサのn値を求めると、順に $n = 1.95, 1.91, 1.97, 1.98, 1.99$ と見積もられた。

Fig. 8には、LI-31 センサの CO_2 濃度変化に対するEMFの応答曲線を示している。 CO_2 検知特性は、 CO_2 濃度範囲250~2500ppm, 30 °C, 30% RHにおいて評価した。Fig. 8に示すように、250から2500 ppmまで CO_2 濃度を増加させると、EMFは約 30.9 mV増大し、90%応答時間は約7分と見積もられた。

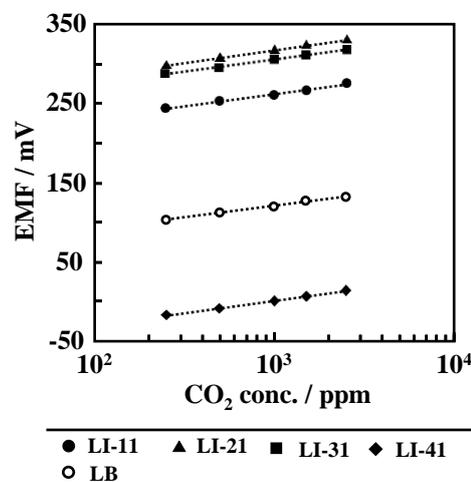


Fig. 7 Relationship between CO_2 concentration and EMFs for $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ -attached sensors under 30 % RH at 30 °C.

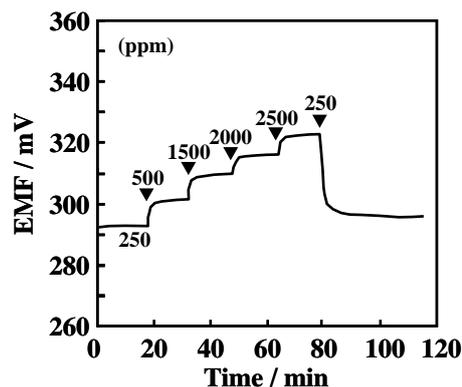


Fig. 8 EMF response transients for a $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ (3:1)-attached (LI-31) sensor to stepwise changing CO_2 concentration under 30 % RH at 30 °C.

続けて、各センサ素子について、 NO_2 濃度変化(2~7ppm)の影響を調べた。Fig. 9には、30 °C, 30%RHでの各センサ素子における NO_2 ガス濃度とEMFとの関係を示している。LI-11, LI-21, LB センサでは、 NO_2 濃度が増加するとEMFも増大したが、LI-31, LI-41 センサでは、 NO_2 濃度が増加しても、EMFはほとんど増大しなかった。

Fig. 10 では、30 °C、30%RHでの各センサ素子におけるCO₂感度とNO₂感度を比較している。ここで、NO₂感度は、2~7ppmのNO₂濃度変化に対するEMFの増大量(ΔEMF_{NO2})で表した。補助相を複合化する前のセンサ(LBセンサ)と比較すると、NO₂の影響を90%低減できており、CO₂選択性を大幅に改善できていることがわかる。2~7ppmまでのNO₂濃度変化によるEMFの増大は、250ppmから335ppmまでのCO₂濃度の増加に相当する。このことは、室温作動型NASICON系センサにおいて、炭酸塩と金属酸化物を複合化した補助相を用いることは、NO₂共存下におけるCO₂選択性の改善に大変有効であることを示唆している。これは、炭酸塩が単独で用いられるよりも、金属酸化物と複合化することで、NO₂ガスとの反応が抑制されたためと考えられる。金属酸化物との複合化の効果については、電子顕微鏡による補助相の形態観測や元素分析を実施することで明らかにしていく予定である。

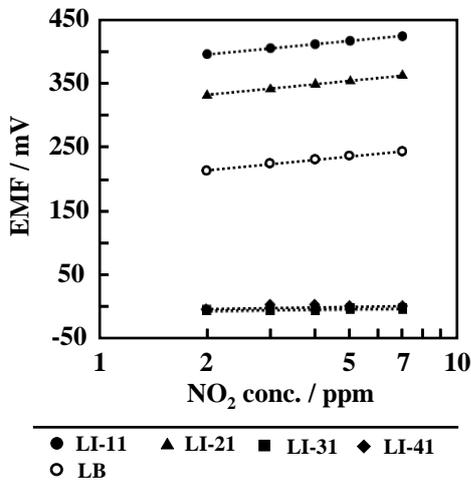
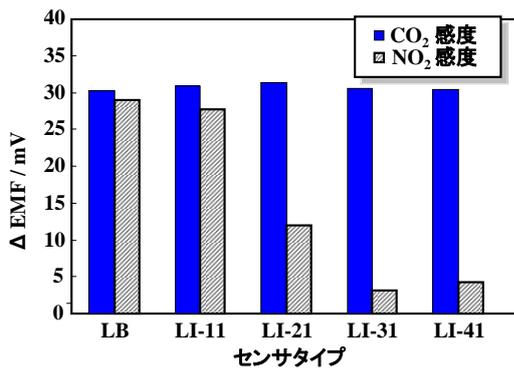


Fig. 9 Cross-sensitivities to NO₂ under 30 % RH at 30 °C for Li₂CO₃-In₂O₃ (1:1, 2:1, 3:1 or 4:1) and Li₂CO₃-BaCO₃ (2:1)-attached sensors.



LB:Li₂CO₃-BaCO₃ (1:2) LI-31:Li₂CO₃-In₂O₃ (3:1)
 LI-11:Li₂CO₃-In₂O₃ (1:1) LI-41:Li₂CO₃-In₂O₃ (4:1)
 LI-21:Li₂CO₃-In₂O₃ (2:1)

Fig. 10 Comparison of ΔEMF_{NO2} under 30 % RH at 30 °C for Li₂CO₃-In₂O₃ and Li₂CO₃-BaCO₃-attached sensors.

5. 結論

本研究では、室温作動型NASICON系CO₂センサにおいて、NO₂共存下でのCO₂選択性の改善を試みた。本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) Li₂CO₃-BaCO₃ を接合した (LB) センサは、室温付近でも良好なCO₂検知能を示したが、共存するNO₂の影響を強く受けることがわかった。
- (2) Li₂CO₃-In₂O₃ を接合したセンサについて、CO₂検知特性を調べたところ、各EMFはCO₂濃度の対数に比例した。
- (3) 試験したセンサの中では、Li₂CO₃-In₂O₃ (3:1) を接合した (LI-31) センサが、NO₂ 共存下において最も高い CO₂ 選択性を示した。

<参考文献>

- [1] S. Bredikhin, J. Liu and W. Weppner, Solid ionic conductor/semiconductor junctions for chemical sensors, *Appl. Phys.*, A57, (1993) 37-43.
- [2] S. Kumazawa, N. Miura and N. Yamazoe, Solid electrolyte CO₂ sensor operative at low temperature, in: *Abstracts of 49 th ISE Meeting*, (1998) 903.
- [3] K. Obata, S. Kumazawa, K. Shimanoe, N. Miura and N. Yamazoe, Potentiometric sensor based on NASICON and In₂O₃ for detection of CO₂ at room temperature - modification with foreign substances, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 76, 639-643 (2001).
- [4] K. Obata, S. Motohi and S. Matsushima, NO₂ and CO₂ sensing properties of LISICON-based sensor operative at room temperature, *Sensor Mater.*, 24 (2012) 43-56.
- [5] 小畑賢次, 松嶋茂憲, 西日本大会2009年 日本化学会西日本大会 講演要旨集, 2C-15, P155 (2009).
- [6] S. Tamura, I. Hasegawa, N. Imanaka, T. Maekawa, T. Tsumiishi, K. Suzuki, H. Ishikawa, A. Ikeshima, Y. Kawabata, N. Sakita and G. Adachi, Carbon dioxide gas sensor based on trivalent cation and divalent oxide anion conducting solids with rare earth oxycarbonates based auxiliary electrode, *Sensor Actuat. B-Chem.* 108 (2005) 359-363.
- [7] LiInO₂ (PDF No. 00-043-1131), In₂O₃ (PDF No. 01-071-2195), Li₂CO₃ (PDF No. 01-087-0728).

(2012年11月12日 受理)