

CO₂共存下における室温作動型固体電解質NO₂センサのガス選択性の改善

小畑 賢次・松嶋 茂憲

Improvement of gas selectivity of solid-state electrolyte-based NO₂ sensor operative at room temperature in CO₂ ambience

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Potentiometric NO₂ sensors operative at room temperature were fabricated by using NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) or LiTi₂(PO₄)₃ with indium tin oxide (ITO) and an auxiliary phase such as a NaNO₂, NaNO₃, NaNO₂-In₂O₃, NaNO₂-BaSO₄, NaNO₃-BaSO₄, or LiNO₃. The NO₂ sensing properties were examined in the range of 2 to 7 ppmNO₂ under 30 %RH (relative humidity) at 30 °C. Among the NO₂ sensors examined, LiTi₂(PO₄)₃ sensor attached with ITO and NaNO₃ demonstrated good NO₂ sensing properties and the electromotive force (EMF) was proportional to the logarithm of NO₂ concentration. When NO₂ concentration increased from air - level to 7 ppm, EMF change of the sensor was about 320 mV in 500 ppmCO₂. Also, the sensor was not almost affected in the range of air (0 ppm) to 2500 ppmCO₂ concentration.

Keywords: NASICON, LiTi₂(PO₄)₃, NO₂ sensor, ITO, NaNO₃, Operative at room temperature

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。このため、室内環境におけるNO₂濃度と人の健康との関係が注目されている。NO₂は気管刺激性を持っているため、室内環境におけるNO₂濃度の監視・制御が非常に重要である¹⁾。一般に、NO₂濃度測定は化学発光法を利用した分析装置で行われているが、この装置は高価で構造が複雑であり、頻繁なメンテナンスを必要とする。これに対して、固体電解質型センサは、ガス感度やメンテナンスなどの面において分光装置よりも優れている^{2,3)}。しかしながら、これらのセンサは、電気化学反応を円滑に促進させるために、150 °C以上に加熱して使用しなければならない。それ故、従来の起電力式NO₂センサには加熱ヒーターを搭載しなければならず、消費電力が大きいという課題がある。センサの消費電力を低減するためには、室温で作動することが最も望ましい。

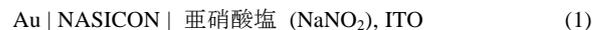
最近、固体電解質であるNa₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NASICON : Na⁺導電体)にNaNO₂とIndium Tin Oxide (ITO : 5 mol % Sn-doped In₂O₃)を接合したセンサでは、数 ppmレベルのNO₂を室温で検知できることが報告された^{4,5)}。しかしながら、このセンサでは、CO₂濃度が常時変化する環境では、NO₂濃度を正確に見積もることができていない。起電力式の固体電解質ガスセンサは、隔膜である固体電解質の両端に電極(検知極と参照極)を取り付けて電気化学セルを形成し、両電極間の起電力変化からガス濃度を検出している。NO₂検知用センサでは、検知電極材料に硝酸塩や亜硝酸塩(NaNO₃, NaNO₂など)が用いられる(このような物質は補助相と呼ばれる)。高いガス選択性を持つNO₂センサを開発するには、NO₂ガス以外の雰囲気ガス(CO₂や水蒸気など)の濃度変化によって補助相や固体電解質のイオン活量に変化しないことが重要である。補助相のイオン活量を安定化させるためには、雰囲気ガスと反応し難い金属塩や金属酸化物と複合化させる方法が報告されている^{6,7)}。また、Li⁺導電体(LiTi₂(PO₄)₃)

を用いたセンサは、雰囲気ガス中の影響を受け難いことも示されている^{8,9)}。

本研究では、共存するCO₂の影響を受け難い室温作動型固体電解質NO₂センサの開発を目的とする。このことを実現するために、複合化した補助相あるいはLi⁺導電体を用いたNO₂センサを作製し、共存するCO₂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と亜硝酸塩補助相(NaNO₂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、雰囲気中の被検ガス(NO₂)を検知電極反応に含まれる化学イオン種(NO₂⁻)に変換する。さらに、平衡状態における化学イオン種(NO₂⁻)と補助相(NaNO₂)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。

$$E_1 = C_1 + (RT/n_1F) \cdot \ln(a_{Na^+} \cdot P_{NO_2} / a_{NaNO_2}) \quad (6)$$

$$E_2 = C_2 + (RT/n_2F) \cdot \ln(a_{Na^+}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{Na_2O}) \quad (7)$$

ここで、 n_1 と n_2 は各々 NO_2 と 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 Na^+ 、 $NaNO_2$ 、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_{cell} は、次式で与えられる。ただし、反応電子数(n)は、反応式(4)と(5)に示すように、 $n_1 = 1, n_2 = 2$ である。

$$E_{cell} = C_3 + (RT/F) \cdot \ln(P_{NO_2} \cdot a_{Na_2O} / a_{Na^+} \cdot a_{NaNO_2}) \quad (8)$$

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(ΔEMF_{CO_2})は、(9)式で表わされる。

$$\Delta EMF_{NO_2} = (RT/F) \cdot \ln(P''_{NO_2} / P'_{NO_2}) \quad (9)$$

例えば、作動温度 $30^\circ C$ においてNernst式を適用すると、 $2 \sim 7$ ppmまでの CO_2 濃度変化に対応する ΔEMF_{CO_2} は、 32.7 mVであると見積もられる。

3. 実験方法

3.1 試料の調製

固体電解質には、 Na^+ 導電体(NASICON)及び Li^+ 導電体($LiTi_2(PO_4)_3$)を用いた。NASICON($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$)は、出発原料として $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $PO(C_4H_9)_3$ 、 $NaOC_2H_5$ を使用し、ゾルゲル法より合成した。 $LiTi_2(PO_4)_3$ は、出発原料に Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $(NH_4)_2HPO_4$ を用いて固相反応より合成した。ITO(10 atm.% Sn-doped In_2O_3)粉末は、 $InCl_3$ と $SnCl_4$ の混合水溶液をアンモニア水に加えて得られた水酸化物を空气中、 $900^\circ C$ で2時間焼成することで調製した。補助相には、 $NaNO_2$ 、 $NaNO_3$ 、 In_2O_3 と複合化した $NaNO_2$ ($NaNO_2-In_2O_3$)、 $BaSO_4$ と複合化した $NaNO_2$ 、 $NaNO_3$ ($NaNO_2-BaSO_4$ 、 $NaNO_3-BaSO_4$)の5種類を使用した。 $NaNO_2-In_2O_3$ 複合塩は、 $NaNO_2$ 粉末と In_2O_3 粉末を2:1, 3:1, 4:1のモル比で混合し、 Al_2O_3 製坩堝を用いて空气中 $150^\circ C$ で30分間熱処理して得た。 $NaNO_2-BaSO_4$ と $NaNO_3-BaSO_4$ 複合塩は、 $NaNO_3$ 粉末あるいは $NaNO_2$ 粉末と $BaSO_4$ 粉末を2:1のモル比で混合し、 Al_2O_3 製坩堝を用いて、空气中 $250^\circ C$ あるいは $170^\circ C$ でそれぞれ10分間熱処理して得た。

3.2 センサ素子の作製

本研究では、作製が容易であり、対極が被検ガスの影響を受け難い一端が封止されたセンサ素子を作製した(Fig. 1)。対極は、ディスク状に成形した固体電解質(直径10 mm, 厚さ1 mm)の下面にAuペーストを塗布し、 $800^\circ C$ で2時間処理することで作製した。検知極は、ペースト状にした補助相粉末とITO粉末を塗布し、空气中で $320^\circ C$ 、5分間処理するこ

とで固体電解質の上面に接合した。参照極(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。

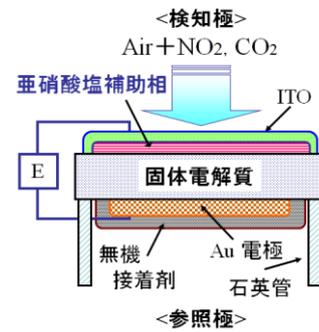


Fig. 1 センサ素子の模式図

3.3 ガス検知特性の評価方法

ガスセンサ特性は、合成空気と空気希釈ガス(10ppm NO_2 あるいは5000 ppm CO_2)を混合し、100 cc/minで流通させながら測定温度 $30^\circ C$ 、30%RH(relative humidity)で実施した(Fig. 2)。なお、人体への健康被害における許容濃度は、 CO_2 では1000 ppm、 NO_2 では3 ppmであるため、作製した NO_2 センサのガス検知能は CO_2 濃度範囲250~2500 ppm、 NO_2 濃度範囲2~7 ppmで評価した。センサ出力は、両電極間に生じる起電力差(ΔEMF)をエレクトロメーターで測定して得た。

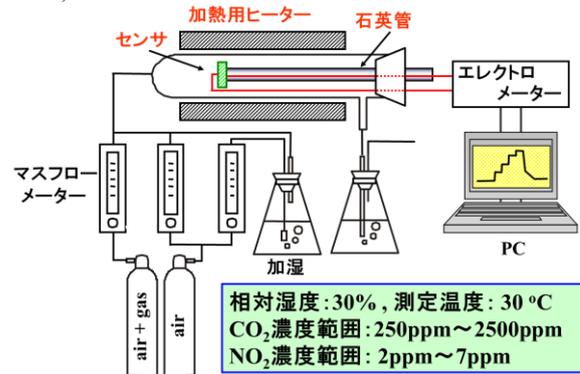


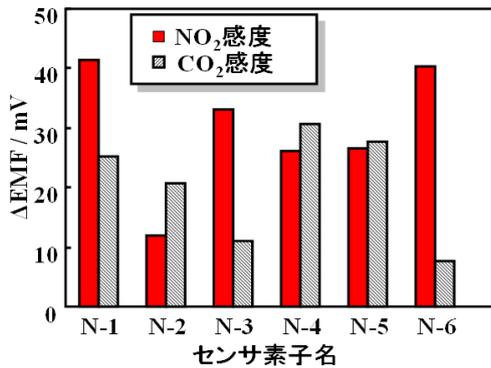
Fig. 2 ガス検知特性評価装置の模式図

4. 結果及び考察

4.1 Na⁺導電体(NASICON)系センサ

まず、NASICONを用いた NO_2 センサを作製し、 CO_2 ガスの濃度変化によってイオン活量が変化し難い補助相の探索を行った。Fig. 3は、温度 $30^\circ C$ 、相対湿度30%の条件下において、固体電解質にNASICONを用いたセンサの NO_2 感度と CO_2 感度を比較して示している。ここで、ガス感度(ΔEMF_{NO_2} 及び ΔEMF_{CO_2})とは2から7 ppmへの NO_2 濃度及び、250から2500 ppmへの CO_2 濃度の増加に対する起電力変化量を表している。NASICONにITOと $NaNO_2$ を接合したセンサ(N-1センサ)では、2~7 ppmまで NO_2 濃度を上昇させるとEMF変化量は41.4 mVまで変化した。しかしながら、 CO_2 濃度を250~2500 ppmまで変化させたとき、N-1センサは約17 mVの起電力変化を示した。これは2~3.9 ppmの NO_2 濃度変化時における起電力変化量と等しい。したがって、ITOと $NaNO_2$ を併用させたN-1センサ

は、NO₂選択性が低いことは明らかである。



N-1: NaNO₂ / NASICON
 N-2: NaNO₂-In₂O₃ (2:1) / NASICON
 N-3: NaNO₂-In₂O₃ (3:1) / NASICON
 N-4: NaNO₂-In₂O₃ (4:1) / NASICON
 N-5: NaNO₂-BaSO₄ (2:1) / NASICON
 N-6: NaNO₃-BaSO₄ (2:1) / NASICON

Fig. 3 NASICON系NO₂センサのNO₂とCO₂感度の比較

N-1センサがCO₂に反応する原因を考察するために、硝酸塩 (NaNO₃) とCO₂ガスの反応により、炭酸塩 (Na₂CO₃) が生成する可能性を熱力学的データから検証した¹⁰⁾。ここでは、NaNO₂とCO₂が反応してNa₂CO₃が生成する反応を考慮すべきであるが、NaNO₂に関する熱力学データが文献に掲載されていない。このため、NaNO₂と同様に硝酸塩補助相として作用することが報告されているNaNO₃を取り上げ、(10) 式の右辺にはNaNO₂ではなくNaNO₃を用いた。

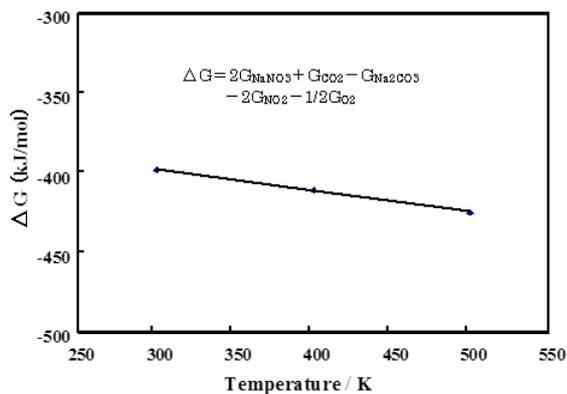
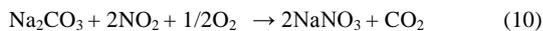


Fig. 4 Na₂CO₃+2NO₂+1/2O₂→2NaNO₃+CO₂におけるΔGと温度の関係

Fig. 4 には (10) 式に関するΔGと温度との関係を示している。Fig. 5 に示すように、300~500Kの温度域においてΔG < 0であることがわかる。このことは、雰囲気中にCO₂が共存しても、NO₂検知時のセンサ応答に対してCO₂が影響を与えること (NO₂検知をCO₂が妨害すること) はない。しかしながら、N-1センサはCO₂濃度の増加に対してEMFが増大した。この原因の一つとして、湿潤雰囲気中で潮解したNaNO₂が空気中のCO₂と反応し、炭酸塩 (Na₂CO₃あるいはNaHCO₃) を生成した可能性が考えられる。この生成した炭酸塩が、CO₂ガスに対して補助相として作用したため、CO₂応答性が発現したと思われる。

前述のように、センサ出力 (EMF) は補助相の熱力学的安定性 (活量変化) に強く依存するため³⁾、補助相を複合化すること

でセンサの動作安定性の改善を試みた。まず、NaNO₂の潮解性を抑制するために、NaNO₂とIn₂O₃あるいはBaSO₄を複合した補助相を接合したセンサ素子 (N-2~N-4) を作製し、NO₂検知特性を調べた。Fig. 3 に示すように、NaNO₂とIn₂O₃あるいはBaSO₄を複合させたセンサでは、NO₂選択性は改善されなかった。NaNO₂複合塩 (NaNO₂-In₂O₃あるいはNaNO₂-BaSO₄) の粉末は、いずれも相対湿度50 %以上に静置すると潮解が確認された。一般に、補助相を複合化するためには、共晶温度付近で加熱処理しなければならない¹¹⁾。これは、2種類以上の金属塩を加熱により複合化させることで、雰囲気ガスとの反応性を抑制できるためと考えられている。例えば、潮解しやすいNa塩では、難潮解性のBaと複合化させることで水蒸気濃度変化の影響を大幅に軽減できる。このことを考慮すると、NaNO₂複合塩を用いたセンサにおいてNO₂選択性を改善できなかった原因は、NaNO₂の沸点 (分解温度) が低いため、複合化に必要な温度まで加熱できず、NaNO₂とBaSO₄が複合化しなかったと考えられた。Table 1 に、NaNO₂及びNaNO₃の沸点 (分解温度) 及び融点をまとめている。Table 1 より、NaNO₂よりも融点と沸点が高いNaNO₃を用いて、NaNO₃とBaSO₄との複合塩 (NaNO₃-BaSO₄) を準備し、N-6センサを作製した。Fig. 3 からわかるように、N-6センサは、NASICONを用いたNO₂センサの中で、最も良好なNO₂選択性を示した。20 °Cにおける水への溶解度で比較すると、NaNO₂よりもNaNO₃の方が潮解して炭酸塩を生成し易いと予想できるが、結果として、NaNO₃系複合塩を用いたセンサの方が良好なNO₂選択性を示した。NaNO₃-BaSO₄複合塩は、相対湿度50 %以上に静置しても、粉末の複合塩は潮解しなかったことから、複合化により水への溶解性が低下し、CO₂を取り込み難くなり (炭酸塩を生成し難くなり)、CO₂応答性を抑制できたと考えられる。

Table 1 各亜硝酸塩、硝酸塩の物性値¹²⁻¹⁴⁾

化合物	水への溶解度 (g/100gH ₂ O at 20 °C)	沸点 (°C)	融点 (°C)
NaNO ₂	80.8	320	271
NaNO ₃	87.6	380	306
LiNO ₃	70.1	430	264

しかしながら、Fig. 3 からわかるように、補助相の複合化だけでは、NO₂選択性は十分とはいえない。先程と同様、CO₂存在下におけるNASICON (特にイオン化学種を含むNa₂O) の熱力学的安定性について検討した。この場合、NASICON中のNa₂OとCO₂ガスが反応し、NASICON表面にNa₂CO₃が形成されることを仮定した (式(11))。

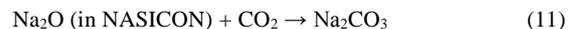


Fig. 5 には、(11) 式に関するΔGと温度の関係をプロットしている。その結果、500K以下では、ΔG < 0であることが明らかであり、NASICON中のNa₂OとCO₂が反応して、自発的に炭酸塩が生成することがわかる。この結果は、さらにNO₂選択性を改善するためには、雰囲気中のCO₂ガスと反応し難い、すなわち、CO₂濃度の変化によりイオン活量が変化する難い固体電解質を用いてセンサを作製する必要があることを示唆している。

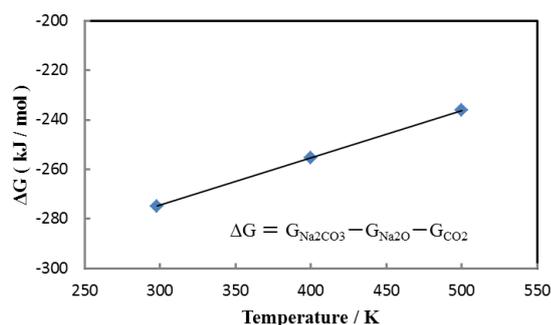


Fig. 5 $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ における ΔG と温度の関係

4.2 Li^+ 導電体 ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) 系センサ

次に、雰囲気ガスの濃度変化によりイオン活量に変化し難いことが報告されている Li^+ 導電体である $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いてセンサ素子を作製し、 NO_2 検知特性を調べた。Fig. 6 は、温度 30°C 、相対湿度 30 % の条件下において、 Li^+ 導電体を用いた NO_2 センサの NO_2 感度と CO_2 感度を比較している。ここで、補助相に NaNO_2 、 NaNO_3 、 LiNO_3 を用いたセンサ素子は、各々 L-1、L-2、L-3 と称した。

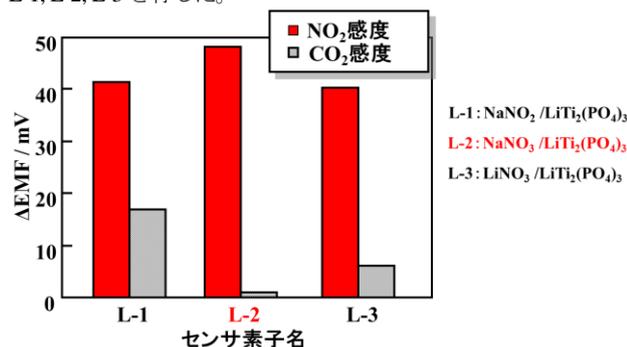


Fig. 6 Li^+ 導電体系 NO_2 センサの NO_2 及び CO_2 感度の比較

試験した Li^+ 導電体を用いたセンサの中では、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に NaNO_3 を組合せたセンサ (L-2 センサ) が最も高い NO_2 選択性を示した。Table 1 をみると、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 LiNO_3 の水への溶解度は、それぞれ 80.8、87.6、70.1 g / 100g H_2O であるから、 CO_2 応答性の発現に補助相の潮解性が関与しているとすれば、L-2 センサが最も CO_2 の影響を受けるはずである。つまり、 Li^+ 導電体を用いたセンサでは、 CO_2 応答性の発現機構が前述の Na^+ 導電体を用いたセンサにおける妨害機構と異なっていると思われる。Kida らは、補助相を接合する際に、補助相 / 固体電解質界面に中間層が形成することを報告している¹⁵⁾。通常、チタン酸ナトリウムは、酸化チタンと Na 化合物の混合物を 450°C 以上で加熱すると合成できる¹⁶⁾。これに対して、チタン酸リチウムは、 700°C 以上まで加熱しなければ Li_2TiO_3 は生成し難い¹⁷⁾。つまり、酸化チタンと Li 化合物の反応性は低いことになる。このことから、 NaNO_2 あるいは NaNO_3 を補助相に用いると、補助相 / 固体電解質の界面には、 Na_2TiO_3 が生成するが、 Li_2TiO_3 は生成していないと思われる。よって、補助相に NaNO_2 を用いると、3.1 項で述べたように、加熱処理温度が融点より低い場合、接合界面に Na_2TiO_3 が生成し難くなる。また、補助相に LiNO_3 を用いると、固体電解質と Li 塩の反応性が低く、 Li_2TiO_3 を生成しなかったため、 LiNO_3 は固体電解質と複合化されず、潮解性を改善できなかったと思われ

る。一方、補助相に NaNO_3 を用いると、接合界面に Na_2TiO_3 が生成し、補助相が固体電解質と複合化され、潮解性が抑制されたと思われる。しかしながら、これらの中間層の生成は確認できていない。つまり、 Li^+ 導電体系センサでは、補助相の接合において、補助相が固体電解質と反応して、複合化されることで、潮解性が抑制され、 CO_2 濃度変化による影響を受け難くなったと考えられる。

各固体電解質を用いたセンサの NO_2 選択性を比較すると、NASICON よりも $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた方が高い NO_2 選択性を示した。これは、 CO_2 雰囲気中では NASICON (特に Na_2O) よりも $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (特にイオン導電種を含む Li_2O) の方が、熱力学的に安定であるためと考えられる。したがって、固体電解質を NASICON から $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に変えると、固体電解質表面に自発的に炭酸塩 (ここでは Li_2CO_3) が生成し難くなり、 CO_2 の応答が抑制されることで NO_2 選択性が改善されたと考えられる。しかしながら、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (特に Li_2O) に関する熱力学データが文献に掲載されていないため、熱力学的安定性については検証していない。

作製した全ての NO_2 センサの中では、固体電解質に $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、補助相に NaNO_3 を用いたセンサが最も良好なガス選択性を示した。NASICON を用いたセンサにおいては、補助相の潮解性が選択性の低下に関与している可能性が考えられた。また、 Li^+ 導電体を用いたセンサでは、 Na^+ 導電体を用いたセンサよりも CO_2 濃度変化に対するイオン活量変化が小さかったため、高い NO_2 選択性を示したと考えられた。結果として、 CO_2 雰囲気における固体電解質のイオン活量の安定性が NO_2 選択性において非常に重要であることがわかった。

4.3 室内環境における実用性の評価

これまでの研究では、 NO_2 または CO_2 の濃度を単独で変化させ、ガス感度を測定してきた。今回は、室内環境における実用性を評価するために、両ガスの共存下でガス感度測定を遂行し、 NO_2 検知における CO_2 濃度の影響を明確にした。Fig. 7 には、固体電解質として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、補助相として NaNO_3 を用いたセンサの NO_2 応答曲線 (EMF 変化) を示している。 30°C 、30 % RH、500 ppm CO_2 中において NO_2 濃度を 0 から 2 ppm まで変化させると、約 270 mV の EMF 変化が確認された。このことから、 Li^+ 導電体を用いたセンサ (Fig. 6 における L-2 センサ) が CO_2 雰囲気中でも高い NO_2 検知能を示すことがわかる。それ以降、 NO_2 濃度の増加とともに起電力が徐々に増加した。0 から 7 ppm まで NO_2 濃度を変化させると、EMF 変化量は約 320 mV になった。また、0 から 2 ppm まで NO_2 濃度を増加させた場合の 90% 応答時間は、15 分程度であった。従来型の高温 (150°C 以上) で作動する NaNO_2 のみを接合した NASICON を用いた NO_2 センサでは、約 4 分であるから、本センサ素子の応答速度は迅速とはいえない。この原因として、測定温度 30°C では、ガス検知反応速度やガス拡散速度が遅いことが考えられる。そのため、応答速度を迅速にするには、酸化物電極を多孔質化してガス拡散性を向上させる必要がある。Fig. 8 には、L-2 センサにおける EMF 値と NO_2 濃度との関係を示している。図から明らかなように、センサの EMF が NO_2 濃度の対数に比例することがわかる。Fig. 8 において直線を外挿すると、横軸における交点が 1 ppb 程度であった。このことは、本センサを用いると数 ppb レベルの NO_2 の検出が可能であることを示している。また、換気目安となる 3 ppm 付近で良好な直線性が得られたことから、室内換気用センサとしての応用展開が期待できる。

続いて、 CO_2 濃度が常時変化する室内環境 (0~2500 ppm) においても、センサとして利用できるかを検討した。Fig. 9 には、

30 °C, 30 %RH, 2 ppmNO₂中における L-2 センサの CO₂ 応答性を示している。CO₂ 濃度を 0 から 2500 ppmCO₂ まで増加させてもほとんど EMF は変化しなかった。この結果から、本センサは、CO₂ 濃度が常時変化する室内環境においても高い NO₂ 選択性を有しており、室内空気質監視用センサとしても利用できることがわかる。

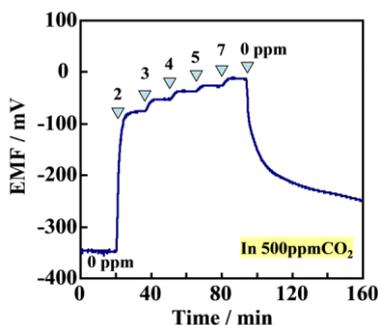


Fig. 7 L-2センサ (NaNO₃ / LiTi₂(PO₄)₃) のNO₂応答曲線 (30 °C, 30 %RH)

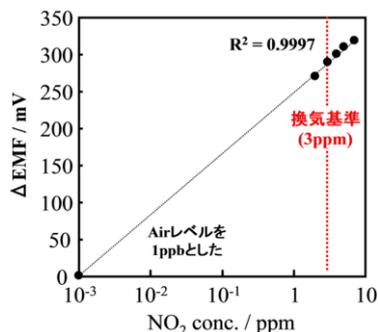


Fig. 8 L-2センサ (NaNO₃ / LiTi₂(PO₄)₃) のEMFとNO₂濃度の関係 (30 °C, 30 %RH)

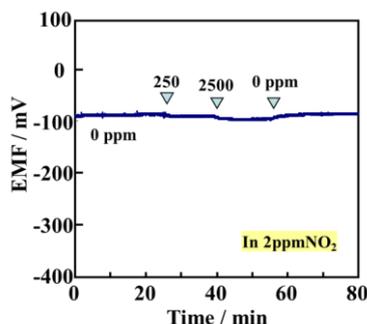


Fig. 9 L-2センサ (NaNO₃ / LiTi₂(PO₄)₃) の2 ppmNO₂中でのCO₂応答性 (30 °C, 30 %RH)

5. 結論

本研究では、共存するCO₂の影響を受け難い室温作動型固体電解質NO₂センサの開発を目的とし、複合化した補助相あるいはLi⁺導電体を用いたNO₂センサを作製し、共存するCO₂

濃度変化とセンサ出力との関係を調べた。以下に、得られた主な知見を列挙する。

- (1) NASICON系NO₂センサでは、補助相にNaNO₃-BaSO₄を用いたセンサが最も良いNO₂選択性を示し、補助相の潮解性がCO₂応答性の発現に起因していると考えられた。
- (2) 熱力学データを用いて、固体電解質と雰囲気ガス (CO₂) との反応性を検証したところ、NASICON系センサでは、CO₂共存下では固体電解質表面に自発的に炭酸塩が生成していると考えられた。
- (3) LiTi₂(PO₄)₃を用いてセンサ素子を作製したところ、固体電解質にLiTi₂(PO₄)₃を組合せたセンサの方が、NASICON系センサよりも良好なNO₂選択性を示した。
- (4) 最も高いNO₂選択性を示したLiTi₂(PO₄)₃にNaNO₃を組合せたセンサについて、両ガスの共存下でガス感度測定を実施したところ、CO₂濃度が常時変化する室内環境 (0~2500 ppm) においても、高いNO₂検知能を示し、室内空気質監視用センサとしても利用できることがわかった。

<参考文献>

- [1] 安全工学協会 編, 安全工学講座 7 大気汚染, p.233 海文堂出版 (1982).
- [2] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L197 (1992).
- [3] N. Yamazoe and N. Miura, *Solid State Ionics*, 86-88, 987 (1996).
- [4] K. Obata, S. Sueyoshi and S. Matsushima, *Electrochemistry*, **73**, 956 (2005).
- [5] 小畑賢次, 松嶋茂憲, 日本化学会西日本大会2009年 講演要旨集 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, *Sensor Actuat. B-Chem*, **108**, 359 (2005).
- [7] H. Aono, Y. Itagaki and Y. Sadaoka, *Sensor Actuat. B-Chem*, **126**, 406 (2007).
- [8] N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato and G. Adachi, *Sensor Actuat. B-Chem*, **13-14**, 476 (1993).
- [9] K. Obata, S. Motohi and S. Matsushima, *Sensor Mater.*, **24**, 43 (2012).
- [10] I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances*, New York (1977).
- [11] Y. Sheng, 九州大学 博士学位論文, p.102 (1994).
- [12] 高本進, 中原勝儼, 山崎昶, 稲本直樹 編, 化合物の辞典, p.8, 17朝倉書店 (1997).
- [13] 田川博章, 横浜国大環境研紀要, 14 41 (1987).
- [14] 日本化学会 編, 化学便覧基礎編 I (改訂3版), I-161, I-148, 丸善出版 (1984).
- [15] T.Kida, H. Kawate, K. Shimanoe, N. Miura and N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, 136-137, 647-653 (2000).
- [16] 大山繁男, 梅木正夫, 特開 2001-294424 号公報, 第 1 項.
- [17] 森山齊昭, 特開 2005-239461 号公報, 第 6 項.

(2014年11月10日 受理)