九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Highly Selective Hydrogen Sensor Based on YSZ and Oxide Sensing Electrode

スリ，アユ，アンガライニ

https://doi.org/10.15017/1441282

出版情報：九州大学，2013，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

KYUSHU UNIVERSITY

氏　　名：スリ アユ アンガライニ

論文題名：Highly Selective Hydrogen Sensor Based on YSZ and Oxide Sensing Electrode
（YSZ と酸化物検知極を用いた高選択的水素センサ）

区　　分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、エネルギー問題や気候変動の原因である炭素系資源の代替として、水素（H_2）が非常に注目を集めている。しかし、H_2 ガスは取り扱いが難しく、大気中の濃度が 4 vol.%を超えた場合には爆発を引き起こす可能性がある。そのため、漏出した H_2 を迅速に検出可能なガスセンサの開発が切望されている。本論文では、H_2 の高感度、高選択的な検出を目指して、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を主構成材料とし、酸化物系検知極を用いた混成電位を応答信号とするいくつかの固体電気化学式ガスセンサを作製し、それらの特性評価および応答機構の検討を行った。

第一章では、代替エネルギーとしての H_2 の重要性や、H_2 を基盤とした社会の実現に際しての H_2 センサの役割などについて述べた。また、これまでに報告された種々の方式の H_2 センサについて、特徴や応答特性について解説した。最後に、本研究の目的を述べた。

第二章では、良好な H_2 選択性を得るためにセンサ構造の検討を行った。まず、H_2 に対して高感度を示す検知極材料の探索を行ったところ、SnO_2 を検知極として用いた YSZ 素子が高い H_2 感度を示すことが分かった。ただし、作製した SnO_2 検知極層は脆かったため、YSZ 粉末を 30 wt.%添加することで機械的強度を改善した。この SnO_2(+ 30 wt.% YSZ)検知極を用いた素子は、H_2 に対してだけでなく C_3H_6 にも高い感度を示したが、C_3H_6 に対して同程度の感度を示す NiO(+ TiO_2)電極と組み合わせることで、C_3H_6 感度をキャンセルして H_2 に対する良好な感度と選択性を得ることができた。また、本素子では、20 から 800 ppm の濃度範囲の H_2 を迅速に検出できることもわかった。

第三章では、触媒層を用いて妨害ガス（主に炭化水素）の除去を行うことで、H_2 選択性の改善を行った。まず、種々の酸化物について気相酸化触媒活性を評価したところ、Cr_2O_3 が最も高い炭化水素酸化活性を示すことがわかった。しかし、Cr_2O_3 を触媒層として SnO_2(+ 30 wt.% YSZ)検知極層上へ積層したところ、Cr_2O_3 粒子が SnO_2 層を通って SnO_2/YSZ 界面まで到達して、本素子の H_2 検知特性を大幅に劣化させることが分かった。そこで、触媒層と検知極層の間に Al_2O_3 から成る中間層を形成したところ、Cr_2O_3 の SnO_2 層への侵入を防ぐことができ、また Cr_2O_3 層において炭化水素が酸化除去されることで、H_2 に対する良好な感度と選択性が得られた。なお、本素子では、SnO_2/YSZ 界面において、H_2 のアノーディク反

応と O_2 のカソーディク反応が同時に進行することで発生する混成電位をガス検知信号としていることを、分極曲線の測定結果より確認した。

第四章では、検知極層のモルフォロジについて検討を行うことで、H_2 選択性の改善を行った。モルフォロジを変化させる目的で、ZnO(+ 30 wt.% Ta_2O_5)検知極を用いた素子について焼成温度を変えて検討を行ったところ、1300℃で焼成した場合に H_2 に対する良好な感度と選択性が得られることが分かった。本素子の検知極について XRD と SEM を用いた検討を行ったところ、検知極層はかなり緻密であり、結晶相として $Zn_3Ta_2O_8$ と ZnO が存在することがわかった。このため、分子径の大きな炭化水素や O_2 などに比べて、分子径の小さな H_2 は検知極/YSZ 界面へ到達しやすいと考えられる。このことにより、H_2 のアノーディク反応がより進行しやすくなるために、高い H_2 感度が得られたと結論づけた。

第五章では、センサ素子を高温でエージングした際のセンサ特性の変化について検討を行った。ここでは、他の検知極組成と比べて最も高い H_2 感度を示す ZnO(+ 84 wt.% Ta_2O_5)を検知極として用いた素子を作製した。この素子を 500℃で長期間、高温でエージングしたところ、H_2 感度および選択性が大幅に改善されることが明らかになった。

第六章では、このような高温エージング処理による特性改善の原因についての検討を行った。まず、XRD 測定の結果、焼成後の ZnO(+ 84 wt.% Ta_2O_5)は $ZnTa_2O_6$ 単相として存在することがわかった。次に、XPS 分析を行ったところ、エージング前後において、$ZnTa_2O_6$ 中の Ta(4f)スペクトルが変化していることがわかった。これは、検知極中に存在する $Zn_3Ta_2O_8$ などの Zn-Ta-O 化合物が、より安定な状態へ変化したためと考えられた。エージング前の $ZnTa_2O_6$ は、H_2、CO および C_3H_6 などの被検ガスに対して、高い気相酸化触媒活性と電気化学的な酸化活性を示したため、H_2 に対する比較的良好な感度と選択性が発現したと考えられた。これに対して、長期エージング処理後では、CO や C_3H_6 に比べて H_2 に対する検知極材料の気相酸化活性は低下するが、H_2 に対するアノーディク活性は高いまま維持されていることが明らかになった。そのために、本素子の H_2 に対する感度と選択性が、エージング処理により大幅に改善されたと結論づけた。

最後の第七章では、総括として本論文のまとめを述べた。