

## c軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いた新たなガスセンサの検討

神田, 崇仁  
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/4067163>

---

出版情報：九州大学, 2019, 修士, 修士  
バージョン：  
権利関係：



c 軸配向ランタンシリケート固体電解質を  
用いた新たなガスセンサの検討

学生番号

2ES18146E

氏名

神田 崇仁 

指導教員氏名

渡邊 賢 

提出日

2020 年 2 月 10 日

2020. 2-10 - 受理

# 第 1 章

## 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 固体電解質ガスセンサ
  - 1.2.1 起電力式
  - 1.2.2 混成電位式
  - 1.2.3 これまでの混成電位型 CO センサ
  - 1.2.4 限界電流式センサ
- 1.3 反応サイトにおける電極材料の検討
- 1.4 c-軸配向アパタイト型ランタンシリケート
  - 1.4.1 これまでの固体電解質
  - 1.4.2 アパタイト型ランタンシリケート
- 1.5 固体電解質センサの新たな設計指針
- 1.6 酸素ポンピング技術の開発
  - 1.6.1 深冷分離法
  - 1.6.2 吸着分離法
  - 1.6.3 混合導電体膜
  - 1.6.4 酸素ポンプ型
  - 1.6.5 本研究室での先行研究
- 1.7 固体電解質を用いた新たなセン
- 1.8 本章のまとめ

## 1.1 緒言

固体電解質を用いた電気化学式センサは、その高温作動性、応答性能、化学的・機械的安定性より、車載用の空燃比制御をはじめ、あらゆる設備に用いられている。この固体電解質ガスセンサは固体電解質と電極を組み合わせたデバイスであり、固体電解質の両面に電極が配置してある。両面で電気化学セルが構成され、それぞれの電極上の反応によって生じる化学ポテンシャルの差を起電力、電流、抵抗変化などの電気化学信号に変換しガスを検知している。

近年、物のインターネット化(IoT)が進み、あらゆる場面でのセンサ技術の応用が期待されている。上記の固体電解質ガスセンサも例外ではない。現在、固体電解質として安定化ジルコニア(YSZ)が主に使われている。しかしながら、センサとして十分な特性を示すために必要なイオン導電率を確保するために、作動温度を 600°C 以上の高温にする必要がある。そのため、消費電力が大きいことや、起動時間が長いこと、また、高温に耐えうるセンサ設計を必要とすることなどが課題となっている。更には、化学吸着からみたセンサの最適作動温度が 500°C 以下であることから、電極の選択が制限されており、特性を最大限に引き出せていない。そこで、本研究では c 軸配向ランタンシリケート固体電解質に着目した。c 軸配向ランタンシリケートは 300°C まで  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高い酸化物イオン導電性を有しており、固体電解質を用いたデバイスの低温作動化の実現を叶えるうる材料とされている。しかしながら、c-LSBO を用いた電気化学センサの検討は少なく、その特性は明らかになっていない。本研究では c-LSBO を用いた電気化学式ガスセンサの起電力、電流を用いた基本特性を評価することとした。

また、固体電解質センサは、リファレンスとして大気を導入するためにその導入経路の確保と U 字管構造であることが必要である。MEMS 化を目指すにあたり、プレナー型センサであることが求められる。そこで、c-LSBO を用いた自己基準をもつ新たな二層式センサの開発を検討した。

## 1.2 固体電解質ガスセンサ

物質が電場の作用で運動する荷電粒子を含む場合、この粒子が動くことによって電気が伝わる。これらの荷電粒子を電荷キャリアと呼び、電荷キャリアが主に電子や正孔で生じるものを電子導電体、イオンで生じるものをイオン導電体と呼ぶ。また、両者がともに電気伝導に大きく寄与するものを混合導電体と呼ぶ<sup>(1)</sup>。固体中において、融点よりもはるかに低い温度でイオン導電率の高い固体物質を固体電解質といい、近代の電池やセンサに応用されている。

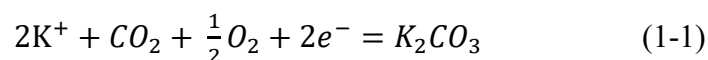
固体電解質ガスセンサとは、固体電解質を用いて電気化学セルを作り、その起電力あるいは電流値をセンサ信号として取り出し、目的のガス種を検知するものである。液体電解質を用いた場合と比べて、全固体であることより小型化が可能であり電解液の補充等のメンテナンスの必要がない。固体電解質ガスセンサの検知原理としては、起電力検出型、混成電位型、電流検出型に大分されている<sup>(2)</sup>。

### 1.2.1 起電力式センサ

起電力検出型は選択制、応答速度、検出下限に優れており、またセル構造が単純であることなどから深く研究されてきたセンサである。Weppner<sup>(2)</sup>は起電力式の固体電解質センサを被検ガス種と導電イオン類との組み合わせにより 3 種類に分類しており、さらに修正を加えたものを Yamazoe らが報告している。Yamazoe<sup>(3)</sup>らが用いた分類（表）にそって説明する。

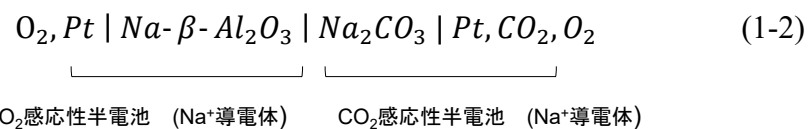
まず、Type I は被検ガスから生じるイオン種が固体電解質内の導電イオン種と一致するもっとも単純な場合であり、ジルコニア酸素センサがその代表例である。しかし、環境汚染ガス用センサでは、汚染ガスから生じるイオン種を導電体とする固体電解質がセンサとして必要なイオン導電率を示さないため、この種のセンサの報告例はあまりない。

Type II においては、式 1-1 に示すように、導電イオンの対イオンが被検ガスと同一の場合で、金属炭酸塩をそのまま固体電解質として用いている。しかし、炭酸塩を固体電解質として用いた場合、緻密な焼結体を作りにくく、化学的安定性などに問題があることからさらなる成分を添加することでセンサとしての改善が図られてきた<sup>(4)</sup>。



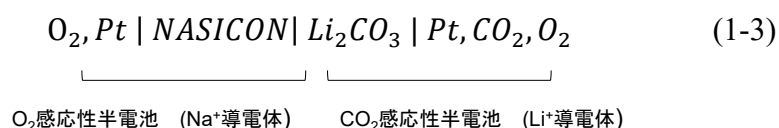
Type III は被検ガスから生じるイオン種が固体電解質の正負いずれのイオン種とも一致しない場合である。固体電解質の導電イオン種と被検ガスとの間で電気化学的に平衡状態にさせるため適当な補助相を固体電解質に接合する必要がある。例として Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Na<sup>+</sup>導電体)と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 補助相(Na<sup>+</sup>導電体)を組み合わせると、

二つの半電池を接合した式 1-2 に示す電気化学セルが構成される。一定  $O_2$  分圧下では、右のセルのみが気相中の  $CO_2$  分圧に依存するので、これをセンサ信号とすることができる。



この、Type III の中でも、導電イオン種が同じであるものを Type IIIa と呼んでいる。代表的なものとして、 $Na-\beta-Al_2O_3/Na_2CO_3$ <sup>(5)</sup>、 $NASICON/Na_2CO_3$ <sup>(6)</sup>、 $Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{0.3}(PO_4)_3/Li_2CO_3$ <sup>(7)</sup> などがある。

Type IIIb は異なるイオン導電種からなる半電池を組み合わせて構成されたものである。代表的なものとして  $NASICON(Na^+$  導電体) に  $Li_2CO_3(Li^+$  導電体) を接合したものである。このように導電イオン種が異なっているものの、導電イオン種の符号が同じ場合のものを Type III b と呼ぶ。 $NASICON/Li_2CO_3$ <sup>(8)</sup>、 $Na-\beta-Al_2O_3/Li_2CO_3$ <sup>(9)</sup>、 $MgZr_4(PO_4)_6/Na_2CO_3$ <sup>(10)</sup>、 $K_2O-Sm_2O_3-nSiO_2/Na_2CO_3$ <sup>(11)</sup> などの組み合



わせがある。

Type IIIc は安定化ジルコニア(MSZ)( $O^{2-}$  導電体)に  $Li_2CO_3$  を組み合わせたセンサ<sup>(12)</sup> が代表としてある。両半電池の導電イオン種の符号が正反対である場合である。ほかにも、 $LaF_3$  に  $Li_2CO_3$ <sup>(13)</sup> を接合した  $CO_2$  センサがある。このように Type III の起電力式センサには、固体電解質、補助相の組み合わせによって様々なセンサの構築が可能となっている。

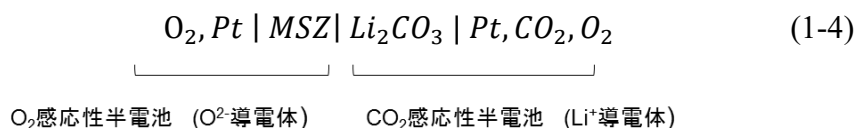


表 1.1 固体電解質ガスセンサの分類

| Type    | セルの構造 | 固体電解質                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | ガス                                                                                                 |
|---------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Type 1  |       | CSZ<br>BICUVOX<br>$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$                                                                                                                                                                                          | $\text{O}_2$<br>$\text{O}_2$<br>$\text{H}_2$<br>$\text{H}_2$                                       |
| Type 2  |       | $\text{K}_2\text{CO}_3$<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaNO}_3$<br>$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{LiSO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$<br>$\text{AgCl}$<br>$\text{PbBr}_2$                                                                                    | $\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{SO}_x$<br>$\text{Cl}_2$<br>$\text{Br}_2$ |
| Type 3a |       | $\beta\text{-Na-alumina}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>NASICON $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>$\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.3}\text{PO}_4$ $\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>$\beta\text{-Sr-alumina}$ $\text{SrCO}_3$<br>NASICON $\text{NaNO}_3$<br>$\beta\text{-Na-alumina}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{NO}_x$<br>$\text{SO}_x$ |
| Type 3b |       | $\beta\text{-Na-alumina}$ $\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>NASICON $\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>$\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>$\text{K}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-nSiO}_2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$<br>$\text{Sc}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{Li}_2\text{CO}_3$     | $\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$                  |
| Type 3c |       | $\text{MgO-ZrO}_2$ $\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>$\text{LaF}_3$ $\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>$\text{MgO-ZrO}_2$ $\text{Li}_2\text{SO}_4$                                                                                                                                                                       | $\text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2$<br>$\text{SO}_2$                                                    |

### 1.2.2 混成電位式センサ

General Motors 社の Fleming<sup>(14)</sup>は、車載用の理論空燃比をコントロールするためのジルコニア式酸素センサが、CO を含む場合、センサ信号として出力されるセンサ市信号が理想値からずれることを発見した。それを発端とし、酸素センサの起電力が、検知ガス中に CO や H<sub>2</sub>、炭化水素等の可燃ガスが含まれる場合、ネルンストの式から逸脱することが明らかとなった。酸素センサのネルンストの式からのずれが起こる原理を説明する。ここでは、可燃ガスを CO とする。二つの電極を持つ酸化物イオン導電体を低濃度の CO を含む混合ガスに曝したとする。この時、まず初めに、式 1-6 に示すように、それぞれの電極上の酸素濃度に依存した電気化学反応が生じる。その後、CO のような可燃性ガスが検知極上でのみ酸化物イオンと燃焼する(式 1-7)。燃焼した酸化物イオンは脱離して CO<sub>2</sub> となるため、検知極上の酸化物イオンを減少させることになる。酸化物イオン導電体を用いた酸素センサの示す起電力はネルンストの式に表される。この式を考えるに、表面の酸素濃度低下は起電力値の変化を起こさせる。つまりは、CO の燃焼に依存して起電力値が変化する。これらの反応によって燃焼ガスを検知する方法が混成電位型センサである。

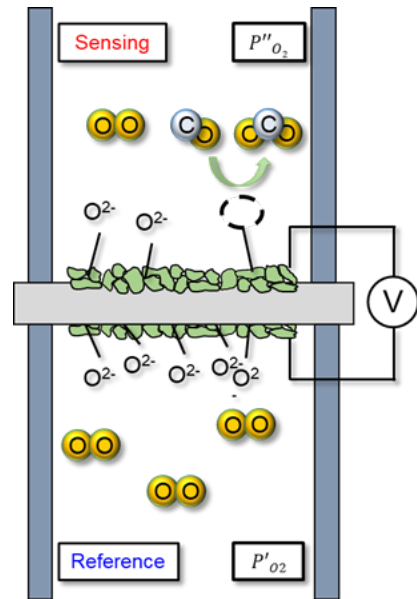
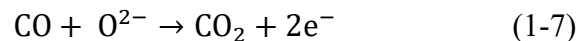
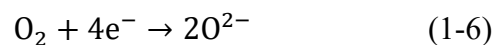
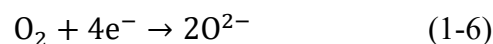


Fig.1-1 混成電位センサのモデル図

検知極側



リファレンス側



上記の混成電位について、九州大学の Miura ら<sup>(15)</sup>がそのモデルを提唱し、その後、F. H. Garzon ら<sup>(16)</sup>によって補足されている。

混成電位は、上記に示すような、酸素還元反応(式 1-6)と CO 酸化反応(式 1-7)の反応速度が等しくなった時に成り立つ。この反応は、電極の触媒能に依存してその平衡が異なるため起電力の差が生じる。これらのモデルは高過電圧時の Tafel 領域の Butler-Volmer 式で近似できる。



$$i_{O_2} = i_{0,O_2} \exp \left\{ -\frac{4\alpha_1 F(E - E^0_{O_2})}{RT} \right\} \quad (1-8)$$

$$i_{CO} = i_{0,O_2} \exp \left\{ \frac{2F(E - E^0_{CO})}{RT} \right\} \quad (1-9)$$

E:電極電位, F:ファラデー定数, R:気体定数, T:温度,  $E^0$ :平衡電極電位,  $i^0$ :交換電流密度,  $\alpha$ :交換係数,

上記の2つの式、(式 1-8, 1-9)の反応速度が等しいとき、化学平衡が生じる。酸素還元反応時の反応電子数は4であると仮定している。交換電流密度は下のように表記される。

$$i^0_{O_2} = -B_1 C^m_{O_2} \quad (1-10)$$

$$i^0_{CO} = -B_2 C^n_{CO} \quad (1-11)$$

C:ガス種の濃度,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $m$ ,  $n$ :定数

$I^0$  は活性サイトの部分占有率  $\theta$  に比例関係があることが知られている。

$$i_{O_2} \propto \theta \quad (1-12)$$

また、この活性サイト部分占有率  $\theta$  は低圧下におけるラングミュアの等温式より

$$\theta = bC \quad (1-13)$$

と表現できる。 $b$ :吸着係数,  $C$ :ガス濃度

フロイントリッヒ方程式を考えた場合、

$$\theta = KC^x \quad (1-14)$$

となる。 $K$ :定数,  $x$ :1 以下の数字

ここで式 1-8 と式 1-9 を用いると、混成電位  $E_{mix}$  は下記のように表される。

$$E_{mix} = E_0 + m \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln C_{O_2} - n \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln C_{CO} \quad (1-15)$$

$$E_0 = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln \frac{B_1}{B_2} - n \frac{2\alpha_1 E^0_{O_2} + \alpha_2 E^0_{CO}}{2\alpha_1 + \alpha_2} \quad (1-16)$$

上記の式において、 $C_{O_2}$  が一定であると仮定した場合

$$E^*_{mix} = E^*_0 - nA^* \ln C_{CO} \quad (1-17)$$

$E^*_{mix}$ :混成電位,  $A^*$ :定数

この、CO 濃度と混成電位の対数の関係式は Miura らによって既に観測されてい

る。

一方、この Butler-Volmer 式による反応律速の仮定は、すべての混成電位型センサにおいて成り立つわけではない。例えば、ある測定装置のリファレンス電極が示す混成電位の測定結果が酸素の化学ポテンシャルの平衡値に近かった場合が挙げられる。これは、検知ガスが酸素濃度よりも十分に濃度が小さいときに見られる現象であり、CO 酸化反応のための CO ガス拡散律速であることを示す。この時の酸化電流は以下の式で表される。

$$i_{\text{CO}} = 2FAD_{\text{CO}} \frac{C_{\text{CO}}}{\delta} \quad (1-18)$$

A:電極面積、 $D_{\text{CO}}$ :CO ガスの拡散係数、 $\delta$ :ガス拡散層厚さ

酸素還元反応が式 1-8 と式 1-10 に従い、CO ガスが式 1-18 の拡散律速に制限されるとすればその時の混成電位は以下に表される。

$$E_{\text{mix}} = E^0_{\text{O}_2} - \frac{RT}{4\alpha_1 F} \ln \frac{2FAD_{\text{CO}}C_{\text{CO}}}{B_1 C^{\text{m}}_{\text{O}_2} \delta} \quad (1-19)$$

この式は、混成電位が CO 濃度の対数に依存し、酸素濃度による電極電位が一定であることを示している。混成電位が  $E^0_{\text{O}_2}$  に近い値を示した時、酸素の還元反応は Butler-Volmer 式の低過電圧における式を用いて下記のように示される。

$$i_{\text{O}_2} = i^0_{\text{O}_2} 4F(E - E^0_{\text{O}_2})/RT \quad (1-20)$$

Tafel 領域における、CO ガスの酸化反応式 1-9 と式 1-11 と酸素還元反応  $E_{\text{mix}} - E^0_{\text{O}_2}$  は小さい場合、式 1-20 と式 1-10 から、電極電位  $E_{\text{mix}}$  は CO ガス濃度の対数と比例関係を示すはずである。

$$E_{\text{mix}} = E_0 + \frac{RT}{2\alpha_2 F} \left[ \ln \frac{B_1}{B_2} + \ln \frac{4F}{RT} (E_{\text{mix}} - E^0_{\text{O}_2}) + m \ln C_{\text{O}_2} - n \ln C_{\text{CO}} \right] \quad (1-21)$$

酸素還元反応の式である式 1-20 と式 1-10 と CO ガスの物質拡散律速(式 1-18)を組み合わせた場合

$$E_{\text{mix}} = E^0_{\text{O}_2} - RT \frac{AD_{\text{CO}}C_{\text{CO}}}{2B_1 \delta C^{\text{m}}_{\text{O}_2}} \quad (1-22)$$

この式より、CO 濃度と混成電位が直線関係を示すことが分かる。Pt/Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>/Au センサ<sup>(16)</sup>を用いて、F. H. Garzon らが上記の関係を示すことを証明している。

### 1.2.3 これまでの混成電位型 CO センサ

CO は化石燃料や他の燃焼物の不完全燃焼プロセスによって生み出されるものである。CO は人体に悪い影響を与えるにもかかわらず、無臭・無色であることから、あらゆる分野で CO センサが必要とされており、研究が盛んにおこなわれてきた背景がある。CO センサの検知極としては、Pt や Mo などの貴金属、Pt-Au や Pt-Cu<sup>(18-21)</sup>などの合金などが研究の先駆けとなった。Okamoto らは、Pt 電極上に CO と O<sub>2</sub> が吸着することで CO 検知特性が生じることを 1980 年に発表している<sup>(17)</sup>。その後、白金電極上に Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(18)</sup>、CuO-ZnO<sup>(21)</sup>、SnO<sub>2</sub><sup>(22)</sup>などの半導体の酸化物を触媒層として設置することで CO 感度の改善が図られた。その後、Sorita と Kawano<sup>(23)</sup>の発表を始めとして、CO 検知の魅力的な電極材料としてペロブスカイト酸化物が注目され、多くのグループがその研究結果を報告している<sup>(24-26)</sup>。また近年の研究結果より、酸化物の電極と Au を複合化することで CO 感度を増幅させることが分かっている<sup>(27-29)</sup>。直近では、Miura らは combined タイプを用いて選択制を持たせたセンサの提案を行っている<sup>(28, 29, 30)</sup>。

表 1.1 これまで発表された固体電解質 CO センサ

| センサ構造<br>SE Electrolyte RE                                                                       | センサ配置     | 作動温度<br>(°C) | 検知範囲<br>(ppm) |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------|---------------|------|
| Pt CSZ Pt                                                                                        | tubular   | 600          | 0-15,000      | (31) |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+Pt)/Pt YSZ Pt                                                   | Separated | 350          | 0-1,000       | (18) |
| Pt-Au YSZ Pt                                                                                     | Tubular   | 550          | 0-10,000      | (19) |
| CuO-ZnO/Pt YSZ Pt                                                                                | Planar    | 450          | 150-10,000    | (21) |
| RuO <sub>2</sub>  YSZ Pt                                                                         | Separated | 400-600      | 10-800        | (20) |
| SnO <sub>2</sub>  YSZ CdO                                                                        | Combined  | 600          | 20-200        | (30) |
| Au/LaCoO <sub>3</sub>  YSZ Au                                                                    | Planar    | 600          | 243-1,800     | (33) |
| LaMnO <sub>3</sub>  YSZ Y <sub>0.17</sub> Tb <sub>0.17</sub> Zr <sub>0.66</sub> O <sub>2-x</sub> | Planar    | 600          | 29-310        | (16) |
| LaMnO <sub>3</sub>  YSZ Y <sub>0.16</sub> Tb <sub>0.30</sub> Zr <sub>0.54</sub> O <sub>2-x</sub> | Planar    | 600          | 29-500        | (24) |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Au YSZ Pt                                                        | Planar    | 450          | 200-1,000     | (34) |
| LSM YSZ Au                                                                                       | Planar    | 530          | 10-200        | (25) |
| Rh YSZ Pt                                                                                        | Planar    | 700          | 50-400        | (35) |
| ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (+Au) YSZ ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                      | Combined  | 550          | 20-800        | (29) |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Au YSZ NiO(+Au)                                                  | Combined  | 450          | 10-400        | (28) |
| Au(+YSZ) YSZ Pt                                                                                  | Planar    | 500          | 10-300        | (36) |

#### 1.2.4 限界電流式センサ

ガス濃度の濃淡を用いたセンサである起電力式は、急激な濃度変化に対して優れた感度を示し、ガス濃度の対数に関してセンサ起電力を示す。これは起電力式ガスセンサの起電力がネルンストの式 1-23 により説明できることと一致する。そのため微量のガス濃度の変化を測定するのは困難である。

$$EMF = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln P \quad (1-23)$$

電流検知式ガスセンサは、電流を固体電解質に通電したときに反応物質濃度が電流値に一次関数的に比例することにより、ガス濃度の微小な変化を測定することができる。電流検知式ガスセンサの検知原理を説明する。今回は、例として、Fig.1-2a, b に限界電流型酸素センサの構造を示している。酸化物イオン導電体の固体電解質を隔てて、両側面に酸素に対して活性を示す電極を付ける。一方向から、電子を付加することによって大気中の酸素を検知電極より取り込んで対極側に放出する。電極上においては、式 1-24、式 1-25 に示す電気化学反応が起こり、電流が流れる。検知電極上の反応を決める因子としては電荷移動速度と物質輸送速度の二つの因子がある。Fig.1-3 に示すように電極表面反応における電荷移動過程と物質輸送過程は直列の関係をもっている。そのために、電荷移動と物質輸送の過程の遅い方が律速過程となり、その反応を支配する。Fig.1-3a に電荷移動過程が律速過程であるとする場合のモデル図を示す。電荷移動過程は電極の電子伝導性や触媒能、また表面積にも依存するが、それらが同条件であると仮定した場合、電子を供給する印加電圧に依存する。そのため、電荷移動過程が律速である場合、印加電圧を大きくすることで反応を早めることができる。過電圧を大きくしていくと電流値の増加が徐々にゆったりとなり、やがてある電流値から増加が見られなくなる(Fig.1-4)。この飽和の電流値を限界電流と呼ぶ。これは、Fig.1-3b に示すように、電荷移動過程が十分に早く、電極界面において反応物質の供給が追いつかない状態であり、物質移動律速となったことを意味する。一般的に、酸素の濃度が十分に高い場合、ピンホールを開けたカバーを検知極側に被せることで酸素の供給量を制限する(Fig.1-2b)。一方、近年は固体電解質上に緻密なペロブスカイト相を形成することでペロブスカイト内部を透過する酸素を律速とするようなセンサ構造の報告もある<sup>(39-41)</sup>。物質拡散律速となった場合、反応物質の濃度を濃くするか攪拌することで電流値を増加させることができる。この物質移動律速となった時、電流検知型ガスセンサにおける電流値を変える因子としては反応物質の濃度のみとなるため、電流値が反応物質濃度に一次関数的に比例する。この技術を応用したものを特に限界電流型ガスセンサと呼ぶ。式 1-26 は Butler-Volmer の

式と呼ばれ電極界面において濃度が一定であるときの過電圧と電流密度の関係を示す式である。この式より、過電圧が大きい場合、右辺の第一項もしくは第二項のいずれかを無視することができ、Tafel の式 1-27 に近似できる。Fig.1-に示すようにこの Tafel の式が成り立つ Tafel 領域においては過電圧に対して電流値の対数が比例関係となる。また、Tafel の式に帰する電気化学セルは電荷移動律速であるとされる。一方、過電圧が小さい場合は式 1-28 に近似できる。この式より、過電圧が小さい場合は、過電圧と電流値が比例関係をとる。この式が成り立つ領域においては、過電圧と電流値の関係が分極抵抗に影響を受けることになる。電流検知型ガスセンサにおいて測定を行う場合、電荷移動律速領域で行う必要があるため過電圧を Tafel 領域まで上げる必要がある。

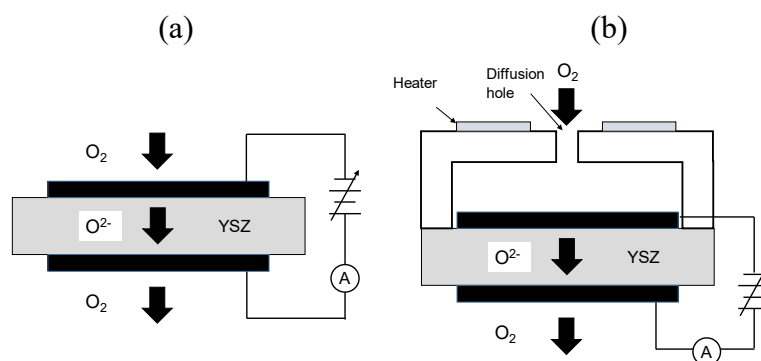
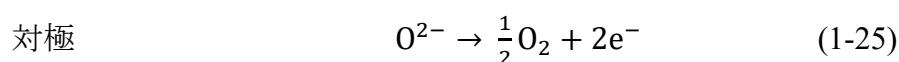
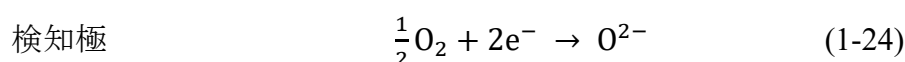


Fig.1-2 限界電流型酸素センサの模式図

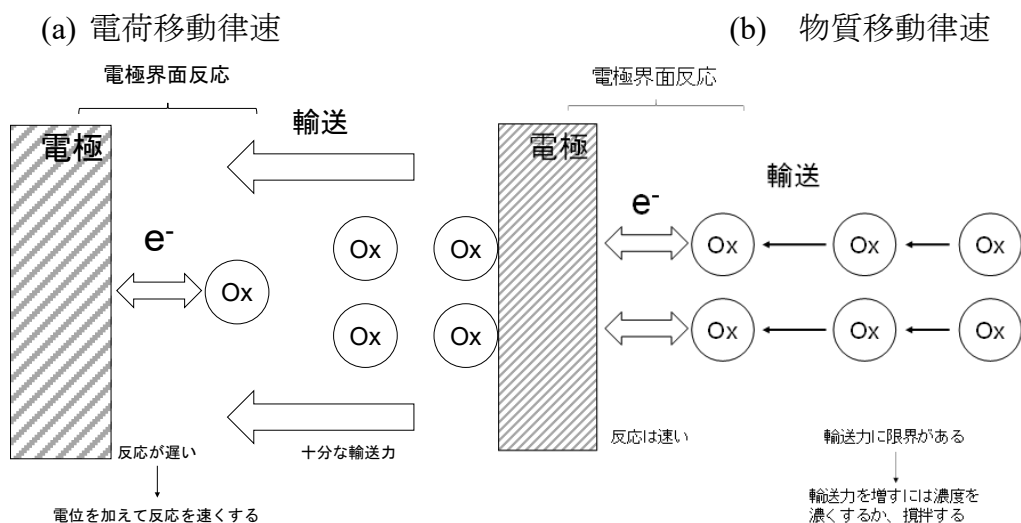


Fig.1-3 電極反応を支配する主な過程<sup>(37)</sup>

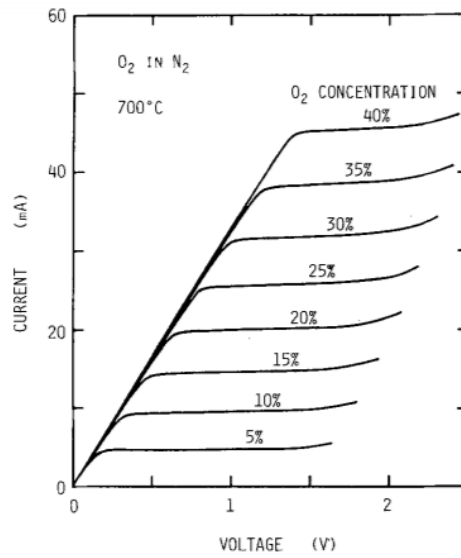


Fig.1- 4 Current-voltage characteristic of a limiting current-type oxygen sensor with a drilled cover at 700°C in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures<sup>(38)</sup>.

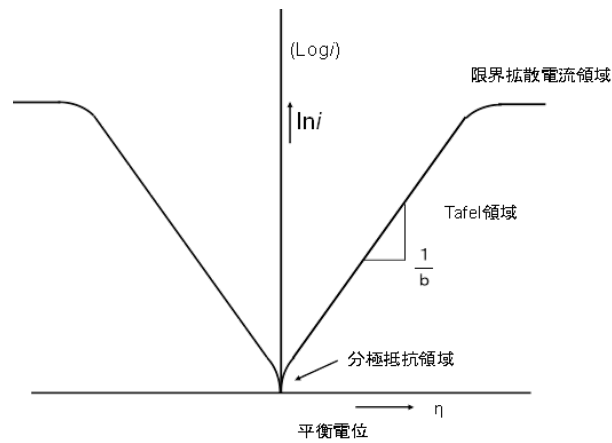


Fig.1-5 電位と電流密度の対数の関係

Butler-Volmer の式

$$i = i_0 \left[ -\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1-26)$$

$$\eta = a + b \log|i| \quad (1-27)$$

$$\eta = \frac{RT}{i_0 F} i \quad (1-28)$$

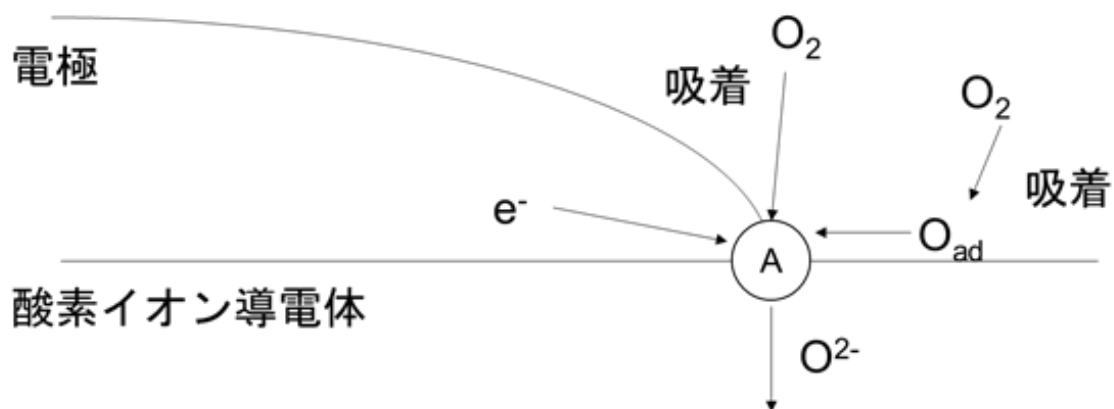
### 1.3 反応サイトにおける電極材料の検討

酸化物電極において、電極-電解質界面におけるガスの取り込み反応は Fig.1-6 に示されるような過程をとる。Fig.1-6a は電子伝導性が低い電極材料を用いた場合の反応を示す。前述したように、酸素原子を持つガス種が解離吸着し  $O^{2-}$  が固体電解質内部へ拡散していくためには被検ガス、電極、固体電解質すべてが接する三相界面が必要である。しかし、電極の持つ性質次第ではそれに限らない。

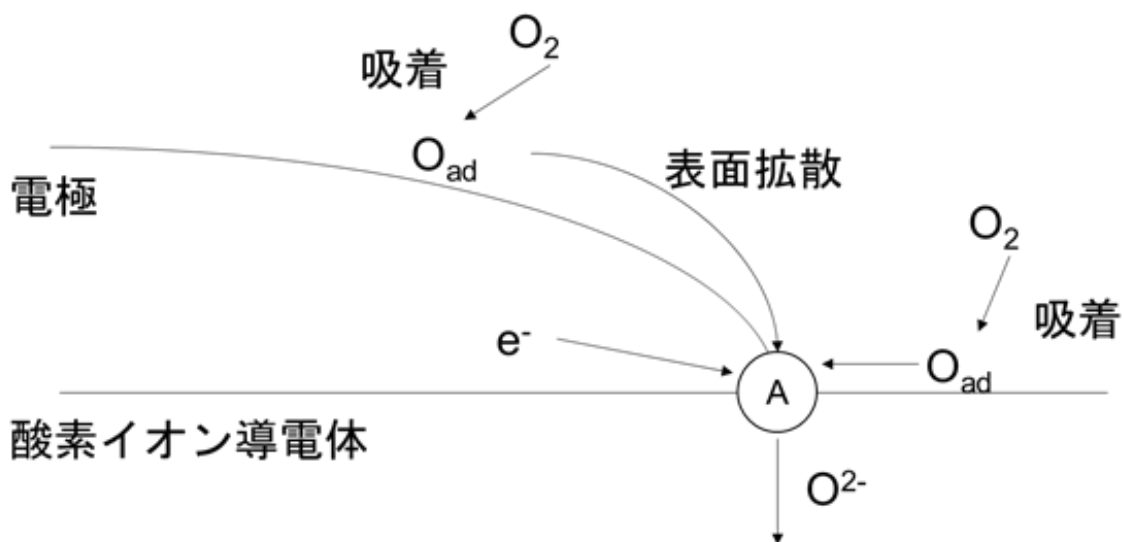
Fig.1-6b に電子伝導性の高い電極を用いた場合の電極-電解質界面での反応を示す。電極が電子伝導性を持つ場合、電極全体に電子がいきわたる。また、気相の被検ガスは酸化物電極の細孔内を拡散後、電極表面または三相界面に吸着し酸素原子へと解離する。電極が電子伝導性を持つとこの吸着ガスは電極上から電解質界面へと表面拡散できる。このため、酸化物電極表面において解離した酸素が固体電解質の結晶内部へ組み込まれる。

Fig.1-6c に混合伝導体を電極に用いた場合の反応を示す。この場合の混合伝導体とは電子、酸化物イオンがともにキャリアとなるものである。酸化物イオンの表面拡散とともに、電極内部に酸化物イオンが取り込めるために三相界面及び混合伝導体全体が反応場となりうる。

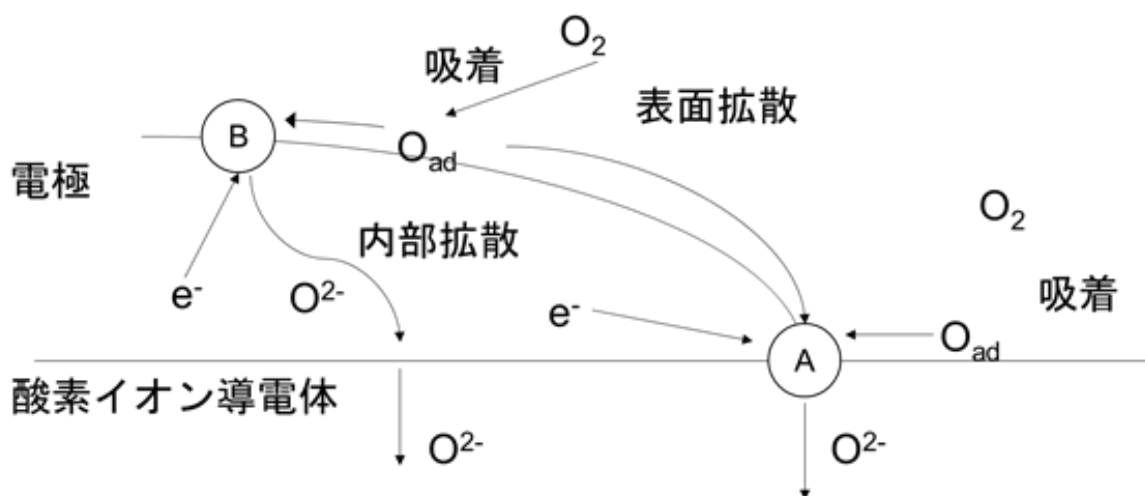
混合伝導体であるペロブスカイト型酸化物はセンサの電極材料としてたびたび用いられる。例えば、 $LaCoO_3$  は、A サイトの La イオンと B サイトの Co を他の元素で置換し、酸化物イオン伝導性及び電子伝導性を改善することで触媒活性に変化をもたらし、また反応場を広げることで酸素センサの作動温度低下をもたらすことがわかっている<sup>(42)</sup>。また、電極のイオン伝導性、電子伝導性以外にも三相界面の実行反応面積をできるだけ大きくするために表面が粗い電極とすることなどが検討されている<sup>(43)</sup>。



(a) 電子伝導性を持たない電極材料



(b) 金属または電子伝導体電極



(c) 混合伝導体電極

Fig.1-6 電極-固体電解質界面における反応の過程<sup>(44)</sup>



## 1.4 c-軸配向アパタイト型ランタンシリケート

### 1.4.1 これまでの固体電解質

#### -イットリア安定化ジルコニア

イットリア安定ジルコニア(YSZ)は、高いイオン導電性を有し、化学的、熱的、機械的安定性に優れることから、様々な電気化学デバイスに応用されている。

純粋な  $\text{ZrO}_2$  は、室温においては単斜晶系でありイオン導電率を示さない。しかし、加熱していくと  $1170^\circ\text{C}$  で正方晶系に変化し、さらに融点である  $2680^\circ\text{C}$  前の  $2370^\circ\text{C}$  で立方晶系ホタル石構造型(Fig.1-7)に変化する<sup>(45)</sup>。しかし、この  $\text{ZrO}_2$  中の  $\text{Zr}^{4+}$  をイオン半径の大きい 2 価や 3 価の金属イオン( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ )で一部置換すると、室温においても立方晶系ホタル石構造型が安定相に

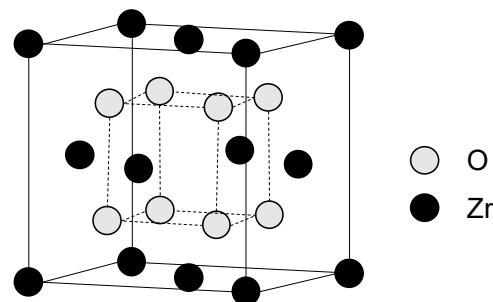


Fig.1-7 YSZ の結晶構造

なり、 $\text{ZrO}_2$  中に酸素空孔が生成する。これらの空孔が  $\text{ZrO}_2$  に  $\text{O}^{2-}$  導電性を与え、この固溶体を安定化ジルコニアと呼ぶ。安定化ジルコニアの導電性の向上と結晶の安定化をもたらす酸化物として、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等が存在する<sup>(46)</sup>。安定化ジルコニアの導電率は、それぞれの安定剤の種類や量に大きく依存している。

これらのように、高いイオン導電率を有する安定化ジルコニアは固体酸化物燃料電池(SOFC)や酸素センサなどの電気化学デバイスに応用されている。安定化ジルコニアを用いた酸素センサについて詳しく述べる。この酸素センサは、前述した起電力式センサの TypeI に分類される。このタイプのセンサは 1957 年に Kiukkola と Wagner が  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  を固体電解質に用いたものを報告して以来<sup>(47)</sup>、盛んに研究されてきた。現在では、自動車エンジンの空燃比制御や工業用水の全酸素消費量、製鉄プロセスにおける溶融鋼中の酸素濃度測定、暖房器具使用時での酸欠防止用など幅広く用いられている。

#### -BiCuVOx

$\text{BiCuVOx}(\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35})$  について説明する。 $\text{BiCuVOx}$  の無置換材料である  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  は低温度において酸化物イオン導電をする強誘電体物質であり、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  層と  $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$  層が交互に連なるアウリビリウス構造を有している。 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  は常温から  $800^\circ\text{C}$  において  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の三つの層からなり、低温では  $\alpha$ 、 $\beta$  層をとり、高温では  $\gamma$  層をとる。低温では斜方晶で、酸素イオンが不連続な格子サイト空孔を移動するため、イオン導電率が低く、高温の  $\gamma$  相では正方晶になる

ため酸素イオン空孔が連続したサイトを移動でき、570°C 以上の温度で高いイオン導電率を有する。一方、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  化合物のバナジウムサイトを他の金属イオンで置換することで  $\gamma$  層が低温まで安定することが知れており、これらの物質は一般的に  $\text{BiMeVOx}(\text{Bi}_2\text{Me}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35})$  と表記される。今まで、 $\text{BiMeVOx}$  は構造と導電率の相関関係について多くの報告があり、V を陽イオンで置換することで導電率が大きく変化する。Sharma らはこの物質の酸化物イオン導電率が酸素の欠陥の濃度、および置換される陽イオンのイオンポテンシャルに依存することを報告し、特に  $\text{Cu}(x=0.1)$  イオンが置換された  $\text{BiCuVOx}(\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35})$  が一番高いイオン導電率を示すと述べている<sup>(48)</sup>。また、本研究室では趙が、 $\text{BiCuVOx}(\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35})$  を用いた酸素センサの検討を行っており、ペロブスカイト酸化物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  を用いて 350°C まで酸素センサとして作動可能であることを明らかにしている<sup>(49)</sup>。

#### 1.4.2 アパタイト型ランタンシリケート

従来より酸化物イオン導電体として用いられてきた固体電解質は、蛍石型構造を有する  $\text{ZrO}_2$ 、また  $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加した安定化ジルコニアをはじめ、 $\text{LaGaO}_3$  や  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ <sup>(50)</sup> などのペロブスカイト型酸化物などが広く知られている。これらの、酸化物イオン導電体の大半は酸素欠陥を導入し、この酸素欠陥を通して酸素イオンが移動する欠陥型構造である。これに対して、格子間酸素が移動する酸化物イオン伝導体としてアパタイト型酸化物イオン導電体  $(\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27})(\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy})$  が報告された<sup>(51)</sup>。このアパタイト型酸化物イオン導電体は、1990 年代に新居浜高専の中山らによってアパタイト型構造を有するアルカリイオン導電体の組成と導電率を検討する過程で酸素イオン導電性が見出された<sup>(52)(53)</sup>。その後北海道大学の樋口らによって研究されていた  $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  について、2a サイトの酸化物イオンが c 軸に沿って導電していることが明らかにされた<sup>(53)</sup>。また、La、Pr、Nd の各元素の

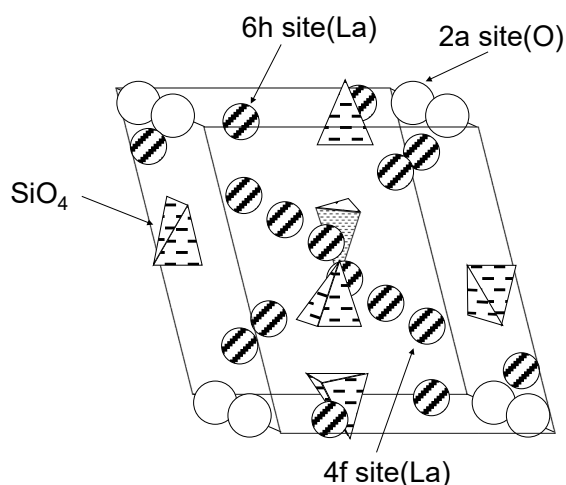


Fig.1-8 アパタイト型ランタンシリケートの模式図

場合にイオン導電率が高く、さらに  $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd}$  の順で伝導率が高くなる。 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  においては  $600^\circ\text{C}$  以下で YSZ よりも高い伝導度を持つことがわかっている。これは、YSZ が  $600^\circ\text{C}$  以上の温度域でないと十分な酸素イオン導電性を確保できない課題を克服できると考えられ、中温度域における SOFC やガスセンサ等の応用先の電解質候補と考えられるようになった。Sansom らは La 空孔の伝導機構への重要性を発見し、 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  組成と La 席を Sr で置換した  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  組成を比較し  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  組成のイオン導電率が大幅に低下したことにより La 空孔席の重要性をあげている<sup>(54)</sup>。さらに、Abram らによって Si 席を価数の異なる  $\text{Al}^{3+}$  で置換することで伝導度の向上が見られることが発見されている<sup>(56)</sup>。現在においては、ランタンシリケートの組成は  $\text{La}_{9.33+x}[\text{Si}_{6-y}\text{M}_y]\text{O}_{26.00+z}$  の組成で表されており、さらなる研究がなされている(式中の M は、B、Ge、Zn、Sn、W および Mo からなる元素)。また、 $x = -1 \sim 1$  であり、 $y = 1 \sim 3$  であり、 $z = -2 \sim 2$  である<sup>(56,57)</sup>。また、ランタンシリケートは異方性があることより、配向させることでイオン導電性をさらに高めることができる。アパタイト型酸化物イオン導電体のランタンシリケートを c 軸に配向させる方法としては、フローティングゾーン法(FZ 法)による LSO 単結晶を作製する方法がある。他にも、 $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{SiO}_2$  粉末とを混合したのちに  $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  で熱処理し複合酸化物の多孔質体を生成する。出来上がった多孔質体を粉砕した後、分散媒に混合させスラリーとし、スラリーを磁場の存在下で固化させて成形体とした後に  $1400^\circ\text{C}$  から  $1800^\circ\text{C}$  で焼成する方法もある。しかしながら、 $\text{La}_{9.33+x}[\text{Si}_{6-y}\text{M}_y]\text{O}_{26.00+z}$  系の固体電解質を用いた起電力式酸素センサについての報告例は少なく、その詳しい性質は明らかになっていない。一方で、愛媛大学の Takeda らが  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$  の組成を用いて酸素センサの検討を行っておりランタンシリケートを用いたセンサの指針を示している。彼らの検討によると、 $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$  は  $500^\circ\text{C}$  で  $5.77 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を示す材料で、白金電極を用いた場合、 $300^\circ\text{C}$  まで  $n=4.3$  の値を示し、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$  で酸素センサとして作動するセンサとして報告している<sup>(58)</sup>。

表 1.2 今までに議論されたアパタイト型酸化物イオン導電体

| 組成                                                            | 焼結             | 300°C                | 500°C | 700°C                | 活性化エネルギー(eV)         |                  |
|---------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|------------------|
| $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$                      | 1700°C<br>-2h  | 0.242                | 4.3   | 10.8                 |                      | Nakayama<br>(51) |
| $\text{Pr}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$                      | 1750°C<br>-2h  | 0.0962               | 2.83  | 6.00                 | 20.4(HT)<br>69.1(LT) |                  |
| $\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$                      | 1750°C<br>-2h  | 0.0210               | 0.376 | 1.89                 | 47.3(HT)<br>59.1(LT) |                  |
| $\text{Nd}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$<br>(非配向)           |                | 1.7                  | 6.4   |                      | 30(HT)<br>60(LT)     | Nakayama<br>(53) |
| $\text{Nd}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (配向)               |                | 0.11                 | 1.3   |                      | 48(HT)<br>59(LT)     |                  |
| $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$                    | 1500°C<br>-16h |                      |       | 0.12                 | 0.73                 | Sansom<br>(54)   |
| $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$              | 1500°C<br>-16h |                      |       | $2.9 \times 10^{-4}$ | 1.34                 |                  |
| $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$ | 1700°C         | $1.5 \times 10^{-4}$ |       |                      | 0.6, 0.7             | Abram<br>(56)    |
| $\text{La}_{9.29}\text{Si}_6\text{O}_{25.94}$                 | 1300°C-<br>24h |                      | 0.097 | 0.705                | 0.77                 | Yoshioka         |
| $\text{La}_{9.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$                   | 1300°C-<br>24h |                      | 0.73  | 4.59                 | 0.64                 |                  |
| $\text{La}_{9.92}\text{Si}_6\text{O}_{26.88}$                 | 1300°C-<br>24h |                      | 2.91  | 10.3                 | 0.53                 |                  |

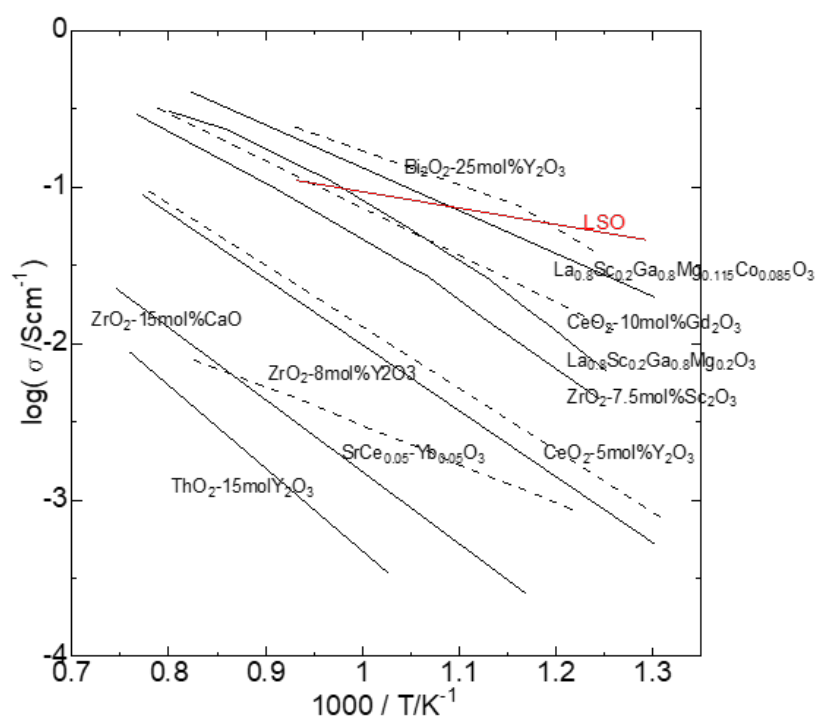


Fig.1-9 代表的な酸化物イオン導電体のイオン導電率<sup>(59)</sup>

## 1.5 固体電解質ガスセンサの新たな設計指針

前節で説明したように、現在、電気化学式固体電解質ガスセンサに用いられている固体電解質は主にイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)である。このイットリウム安定化ジルコニアを用いたセンサはそのイオン導電率の制約より、600°C以上での動作に限られる。しかしながら、化学吸着の観点からみたガスセンサの最適な作動温度は500°C以下とされており、センサの作動条件を最大限に生かしていない。また、作動温度が高温であることから電力消費量が多いことが課題としてあげられる。一方、電気化学式センサの中の一つである半導体式センサは比較的低温域で動作するためガスの吸着特性を活用した検出ができる。しかしながら、400°C以下において、電極に酸化物を用いた場合、酸化物表面に水蒸気(H<sub>2</sub>O)が吸着し、センサ感度に大きな影響を与えることが知られており課題となっている。Yamazoe らは、SnO<sub>2</sub> の水蒸気に対する TPD 測定を行っており<sup>(60)</sup>、SnO<sub>2</sub> 粒子表面への水蒸気の吸着には約 100°C と 400°C に吸着のピークがあることを報告している。また、Thornton らは IR 分光法を用いて 250°C 程度から 500°C 程度までの加熱で表面水酸基の脱離が起きることを確認している<sup>(61)</sup>。これらを複合的に考えると、400~500°C で作動するセンサが最も理想的であるといえる。そこで、前節で説明した c-LSBO 固体電解質を用いたセンサの検討を行った。400~500°C で電気化学式センサを駆動できた場合、ガス種の吸着特性が向上し検知電極の幅が広がる。これまで、特定のガスに対して、活性が高く高温域で用いることができなかった酸化物電極材料などを用いることでさらなる感度の増加、選択性の向上が期待される。

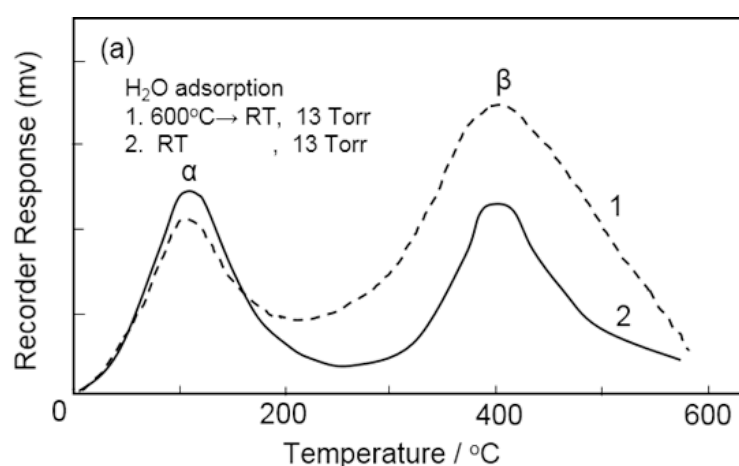


Fig.1-10 SnO<sub>2</sub> の水蒸気に対する TPD 測定<sup>(60)</sup>

## 1.6 酸素ポンピング技術の開発

酸素は空気中の 21% を占める気体である。また、世界中において、工業分野を含むあらゆる用途に使用されている。これらの理由から、空気中から酸素だけを分離する技術は大きなビジネスとして存在しており、毎年、その生産量は 1 億トンにも上る<sup>(62)</sup>。この酸素分離技術の市場は、大規模なクリーンエネルギー技術が酸素を必要とすることから今後も大きくなると予想されている。さらに近年は、化学製品分野の着実な成長からトン単位の多量の酸素が強く必要とされている。例えば、石炭や天然ガスを電気や化学製品、もしくは輸送可能な燃料に変換するための中間体の合成ガスに変化させる技術である oxyfuel combustion process や oxyge-blown gasification 等が挙げられる。ここでは、空気中から酸素のみを取り出す技術をいくつか紹介する。

### 1.6.1 深冷分離法

深冷分離法とは大量の酸素を生産できる従来の技術の一つである。この技術は、1900 年代初頭に開発<sup>(63)</sup>され、今日においても高純度の酸素を生産する方法として使われ続けている。濃度 99% 以上のトン規模の酸素を生産するのに現在でも使われている一方、この技術は、複雑、高価、エネルギー消費が大きいなどの課題がある。低温蒸留装置では、導入空気をろ過する必要がある、さらにコンプレッサで圧縮し -185°C まで冷却する必要がある。その後、liquefied stream は空気を各組成に分離するために大きな蒸留塔で蒸留される。この深冷分離法を用いることは oxyfuel combustion process や oxyge-blown gasification の発電効率を低下させる要因になっており、現状では 40-30% の発電効率に留まっている<sup>(64)</sup>。それ故、深冷分離法の空気分離技術において、実現可能なエネルギー生産技術の効率化が重要視されている。たとえば、複数の蒸留塔を用いたり、コンプレッサでの圧力を減少させたりすることで効率化させることなどが挙げられる。しかしながら、これらの技術もほぼ成熟しきっている。そこで、近年の性能向上には、タービンやコンプレッサ、熱交換機などの効率化などに頼っている。Allam らは、高効率で先進的な流体力学的デザインのエアークンプレッサを用いることで、電力と CO<sub>2</sub> 回収を伴う水素システムを必要するが、最大 10,000 tons/day の性能を持つプラントを作ることが可能としている<sup>(65)</sup>。

### 1.6.2 吸着分離法

空気から酸素を分離する吸着分離法は主に BOC, Praxair, Air Products & Chemicals, Air Liquide, Linde 社などの巨大なガス分離会社によって用いられている。吸着分離法は小型から中型程のプラント (20-100 tons/days) に用いられる。よってそれより

も大きなスケールにおいては応用できない。吸着分離法は低エネルギー消費、高効率、成熟しきった吸着分野の技術を用いることなどから、現在の分離技術に代わる最も有効な手段と考えられる。ガスを加圧して吸着材に吸着させ、大気圧に減圧することで分離回収を行う PSA(Pressure swing adsorption)法、大気圧で吸着剤にガスを吸着させ、真空に減圧することで分離回収を行う VSA(Vacuum swing adsorption)法、昇温と降温に伴うガスの収脱着を利用した TSA(Temperature swing adsorption)法、VSA 法と PSA 法を組み合わせた VPSA(Vacuum-Pressure swing adsorption)法、TSA 法と PSA 法を組み合わせた(Temperature-Pressure swing adsorption)法などが存在する<sup>(65)</sup>。このようなシステムは、90~95%の純度の酸素を生成するために、窒素をトラップするゼオライトの性能に依存している。ゼオライト A とゼオライト X は O<sub>2</sub>-PSA プロセスにおける吸着材として最も重要な材料の一つである<sup>(66)</sup>。

### 1.6.3 混合導電体膜

現在の酸素分離技術に代わる新たな技術として混合導電体膜を用いた酸素分離技術が期待されている。この新たな技術は密なセラミック膜を用いており、通常 800-900°C ほどの高温で使用される。過去数十年、高純度の酸素を生産するためのアプリケーションとして混合導電体(MIEC)を持つセラミック膜の研究がされてきた。興味深いことに、これらの膜は、作動のために電極が必要なく、また外部回路も組む必要がない。Fig.1-11 に示すように、混合導電体そのものが持つ電子伝導性と酸素分圧差を用いて内部に回路を作り出す。酸素は、高濃度側から低濃度側に透過し、全体の電荷は電子がその酸素移動と反対に動くことで中立をとる。

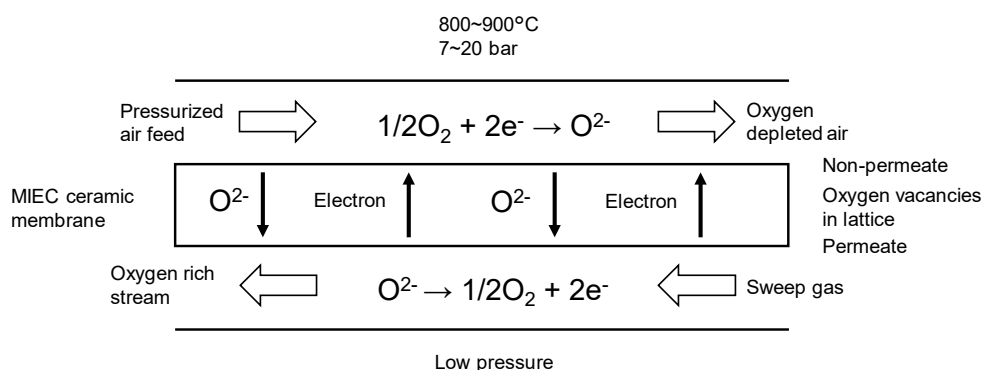


Fig.1-11 混合導電体を用いた酸素分離膜のモデル図

#### 1.6.4 酸素ポンプ型

近年、国内の高齢化の影響から在宅酸素療法(Home oxygen Therapy)、通称 HOT が広がっている<sup>(67)</sup>。しかしながら、これまでの酸素分離装置というものは大型で持ち運びができないため外出時は携帯用酸素ポンプを使用している。これらの理由から、安全面やコスト面、利便性などを考慮し、装置の小型化が望まれていた。そこで近年注目を集めているのが酸素ポンピング技術である。これは、Fig.1-12 に示すように、酸化物イオン導電体を介して両面に酸素分子に対して活性を示すような貴金属、ペロブスカイト電極を塗布したセルを 2 室に分け、外部電源より電圧を印加することで 100%の酸素雰囲気を作り出す技術である。電圧を印加することで陰極側に電子が流れ込み、酸素還元反応が起きる。この時に生じた酸化物イオンは固体電解質内部を介して陽極側に移動する。その後、陽極上では酸素が発生し、酸化物イオンは電子を解離して酸素分子となる。

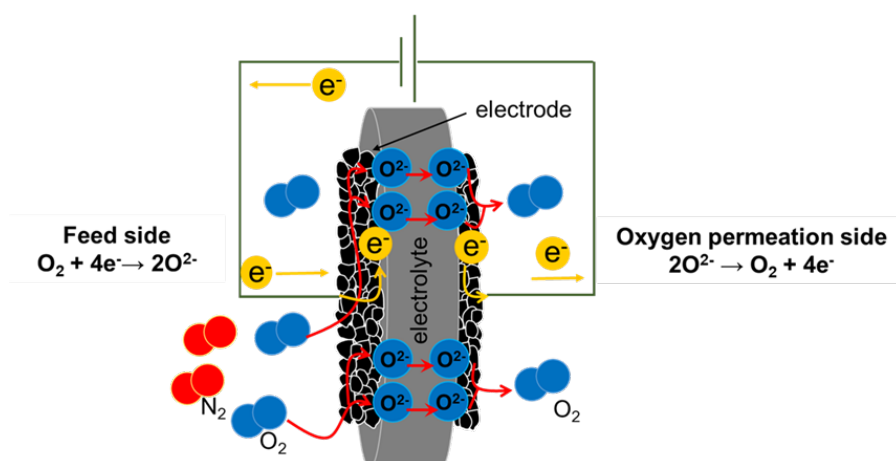


Fig.1-12 酸素ポンピング装置のモデル図

#### 1.6.5 本研究室での先行研究

本研究室において酸素ポンプ型の酸素分離技術が研究されている。これまで、この酸素ポンプ型分離膜は固体電解質の制約によって、高温でのみ動作可能であるとされてきた。高温での動作は多くの消費電力を必要とし、持ち運び用のデバイスとしてハードルとなる。そのため、作動温度の低温化が望まれてきた。これまで、作動温度低温化のために多くの研究がなされている<sup>(68,69,70)</sup>。例えば、650°C において  $0.13 \text{ S cm}^{-1}$  のイオン導電度を示す  $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (DWBO)固体電解質を用いたものなどが挙げられる。酸素分離のデモンストレーションとして、Hong らは、 $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (DWBO)/  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  を用いることで 600°C で 1.0 V 印加時に  $2.4 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  の酸素透過量を示すことを発表した<sup>(70)</sup>。本研究室では、



1.で説明した六方晶系アパタイト型ランタンシリケート  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  を固体電解質に用いている<sup>(71)</sup>。この固体電解質は、 $400^\circ\text{C}$  においても  $1.04 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  と高いイオン導電率を有しており、低温度帯の酸素分離デバイスの固体電解質として有望視されてきた。しかしながら、この固体電解質に最適な電極材料の検討はこれまで行われていない。そこで、本研究室では、分極抵抗と固体電解質-電極の界面抵抗が小さいような電極材料の探索を行っている。検討内容としては、白金電極と固体電解質間の界面抵抗を減少させるために Sm ドープ  $\text{CeO}_2$  を一層導入した。この Sm ドープ  $\text{CeO}_2$  は高い混合イオン導電性を有しており、電極と固体電解質間に導入することで反応場を広げることが可能である。

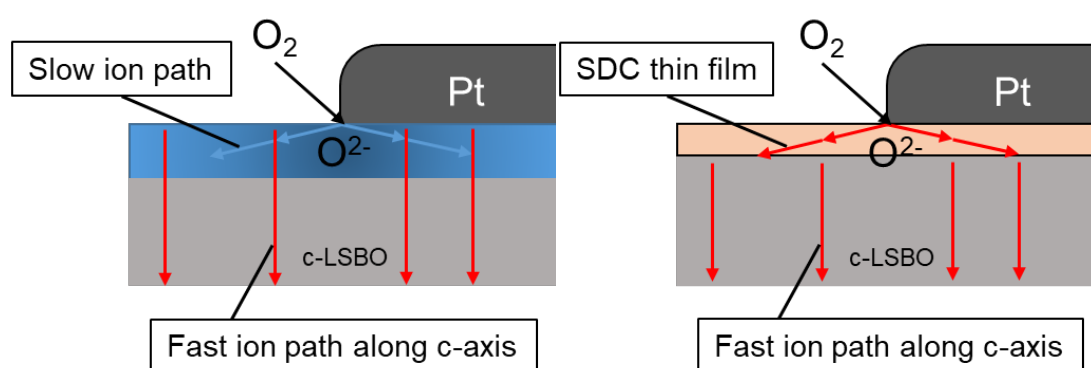


Fig.1-13 SDC 層の有無による電極-固体電解質間の反応場の違い

また、酸素取り込みの電極材料として  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCFN) を選択した。この LSCFN は酸化物イオン導電と電子伝導性を有しており、起電力式センサの電極材料として酸化還元反応に対する活性が高いとされている<sup>(72)</sup>。このことから分極抵抗を減少させることができるのではないかと考えられる。Fig.1-14 に示すように、SDC 層を導入することで総抵抗が大幅に減少し、また、それによって電流密度が増加することが確認された。また、電極を LSCFN に変えることでさらなる抵抗値の減少が確認された。その結果、Pt 電極を用いた場合

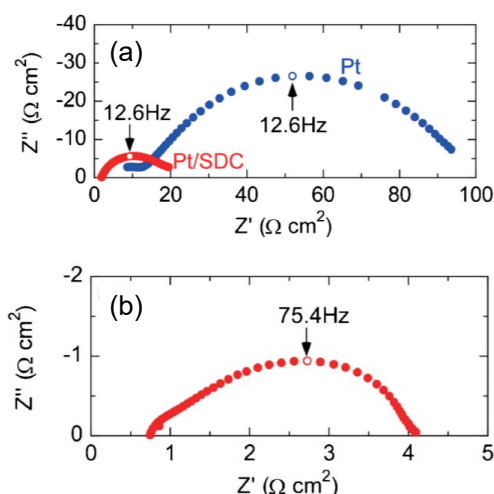


Fig.1-14 (a)Air 中、 $600^\circ\text{C}$  における Pt/LSBO, Pt/SDC/LSBO セルのインピーダンススペクトル (b) Air 中、 $600^\circ\text{C}$  における Pt/LSCFN/SDC/LSBO セルのインピーダンススペクトル<sup>(71)</sup>

と比較して 1.5 V 印加時に 10 倍の電流密度を示した。また、 $1 \text{ A cm}^{-2}$  を示しており、これは  $3.5 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  の酸素透過速度に匹敵する。この値は、Pt/YSZ セルを  $800^\circ\text{C}$  で作動させたときの性能に匹敵する。これらの技術は、更なる低温域での酸素分離技術の先駆けとなると期待される。

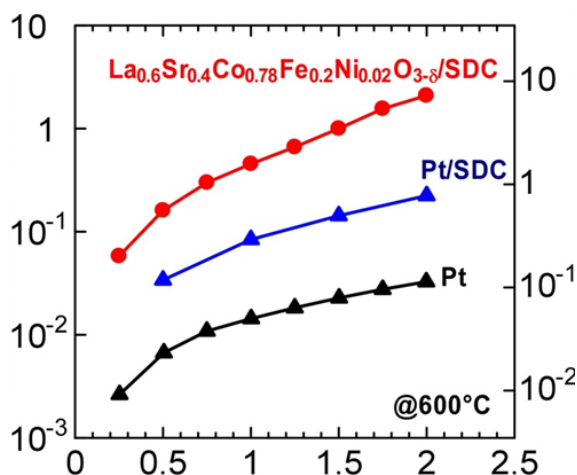


Fig.1-15 Air 中,  $600^\circ\text{C}$  における Pt/LSBO, Pt/SDC/LSBO, Pt/LSCFN/SDC/LSBO 対称セルの分極測定結果

## 1.7 固体電解質を用いた新たなセンサ

現在固体電解質を用いたセンサは、主に車載用のセンサとして用いられておりその代表としてジルコニア酸素センサが挙げられる。自動車が動くとき燃料(ガソリン等)を燃焼させるため、CO や NO<sub>2</sub>、炭化水素などの排気ガスが排出される。現在はプラチナ、パラジウム、ロジウムを使用した三元触媒を用いて、それらを浄化している。この燃焼過程において、燃料と空気導入量の最適比が存在し、その比を理論空燃比と呼ぶ。この理論空燃比から逸脱した場合、Fig.1-16 に示すように浄化率が減少し、排ガス汚染につながる。このことから、酸素濃度を常にモニタリングし、酸素導入量を調整し

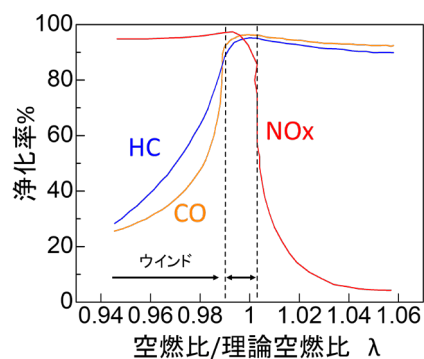


Fig.1-16  $\lambda$  と浄化率の関係

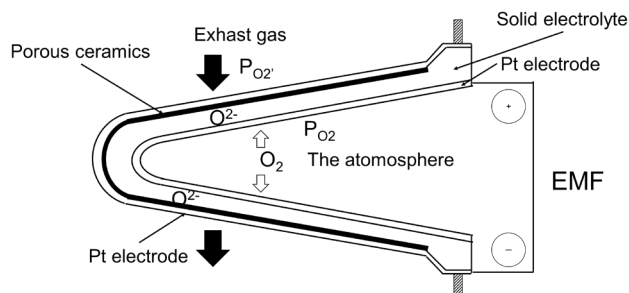


Fig.1-17 U 字管構造センサのモデル図

ている。実際に用いられている車載用酸素センサは Fig.1-17 に示すような U 字管状をしている。これは、リファレンスとして大気を外部から導入しているからである。U 字管状であることの課題点として、小型化が難しいこと、外部からの他ガスの影響(酸素濃度変化や水蒸気濃度変化など)を受けやすいことなどが挙げられ、その課題克服が望まれている。そこで本研究では、Fig.1-18 に示すような、二層式のセンサの開発にも取り組んだ。このセンサは酸素濃縮デバイスと、検知デバイスから構成され、酸素濃縮デバイスを用いて内部空間の酸素濃度をコントロールできる。内部酸素濃度を制御することで上記のような課題を克服できると考えられる。また、板状の構造をとることでヒーターを用いた加熱を行いやすく、MEMS 化への応用も期待できる。

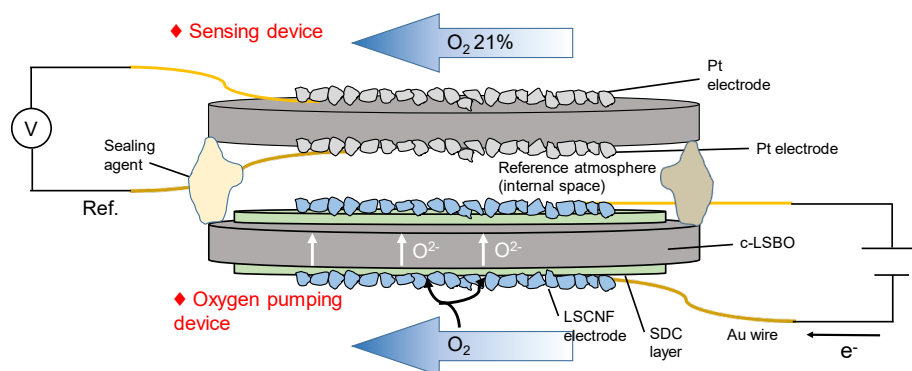


Fig.1-18 二層式センサのセンサ構造

## 1.8 本章のまとめ

現在、固体電解質として安定化ジルコニア(YSZ)が主に使われている。しかしながら、センサとして十分な特性を示すために必要なイオン導電率を確保するために、作動温度を  $600^{\circ}\text{C}$  以上の高温にする必要がある。そこで、本研究では c 軸配向ランタンシリケート固体電解質に着目した。c 軸配向ランタンシリケートは  $300^{\circ}\text{C}$  まで  $10^{-3} \text{ S cm}$  と高い酸化物イオン導電性を有しており、固体電解質を用いたデバイスの低温作動化の実現を叶えるうる材料とされている。しかしながら、c-LSBO を用いた電気化学センサの検討は少なく、その特性は明らかになっていない。本研究では c-LSBO を用いた電気化学式ガスセンサの起電力、電流を用いた基本特性を評価することとした。

また、固体電解質センサは、リファレンスとして大気を導入するためにその導入経路の確保と U 字管構造であることが必要である。MEMS 化を目指すにあたり、プレナー型センサであることが求められる。そこで、c-LSBO を用いた自己基準をもつ新たな二層式センサの開発を検討した。

## 第 2 章

# c-LSBO を用いた電位式酸素センサ

- 2.1 緒言
- 2.2 素子作製
  - 2.2.1 Pt/LSBO 対称セル
  - 2.2.2 Pt/LSCFN/LSBO 対称セル
- 2.3 測定装置
- 2.4 酸素センサとしての基本特性評価
  - 2.4.1 測定条件
  - 2.4.2 起電力の酸素濃度依存性
  - 2.4.3 応答速度評価
- 2.5 本章のまとめ

## 2.1 緒言

第1章でも述べたように、酸化物イオン導電体を用いた酸素センサの歴史は長く車載用、金属精錬などに幅広く用いられている。現在、酸化物イオン導電体としてイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)が主に用いられているが、イオン導電率の制約により低-中温度域で用いることができない課題がある。一方、c軸配向ランタンシリケート固体電解質は低温帯でも高いイオン導電率を有することがわかっている。したがって、c-LSBOを固体電解質として用いることで酸素センサの作動温度を下げるができるといえる。しかしながら、これまで、c-LSBOを用いた電気化学センサの評価は少なく、その特性は明らかになっていない。そこで、本章は、c-LSBOを固体電解質として用いた場合の電位式酸素センサの特性評価を行った。

また、本検討で用いた試薬を以下に示す。

### (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\sigma}$ (LSCFN)の調製

|                                                                    |          |
|--------------------------------------------------------------------|----------|
| ・ 純粋 $\text{H}_2\text{O}$                                          | (株)高杉製薬  |
| ・ 硝酸鉄(III)( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) | (株)キシダ化学 |
| ・ 硝酸ランタン( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )   | (株)キシダ化学 |
| ・ 硝酸ストロンチウム( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )                          | (株)キシダ化学 |
| ・ 硝酸コバルト( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )   | (株)キシダ化学 |
| ・ 硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )   | (株)キシダ化学 |
| ・ DL-リンゴ酸( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ )                      | (株)キシダ化学 |
| ・ アンモニア水( $\text{NH}_3$ )                                          | (株)キシダ化学 |

### (b) センサ素子の作製

|                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| ・ 白金ペースト                                                                     | (株)田中貴金属工業 |
| ・ 白金線                                                                        | (株)石福金属工業  |
| ・ $\alpha$ -テルピネオール(特級 98.0%) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ FW=154.25 | (株)和光純薬工業  |
| ・ エチルセルローズ(100cps)                                                           | (株)キシダ化学   |

## 2.2 素子作製

本検討では、Pt/LSBO対称セルと酸素活性が高い材料としてPt/LSCFN/LSBO対称セルの二つを用いた。本節でそれぞれのセンサ素子の作製方法について記述する。

### 2.2.1 Pt/LSBO対称セル

Pt/LSBO対称セルの作製方法について示す。作製のフローチャートをFig.2-1に示す。市販のPtペースト(田中貴金属)をスクリーン印刷を用いてLSBOディスク  $\phi$  10 mmの片面に塗布した。スクリーン印刷を用いて塗布した時の電極面積は0.2826 cm<sup>2</sup>で統一してある。その後、120°Cで乾燥させたのち、LSBOディスクのもう片側に同様の作業を行った。得られたセルを750°Cで一時間焼成した。その後、両電極上に直径0.2 mmの金線を白金ペーストで固定したのち700°Cで焼結しリード線をとった。この電極作製とリード線取り付けを同時に行った場合にのみLSBOの破損が見られたため、これらの作業を分けて行うようにした。またPt/LSBO/Ptセルのモデル図をFig.2-1に示す。

### 2.2.2 Pt/LSCFN/LSBO対称セル

Pt/LSCFN/LSBO対称セルの作製方法について示す(Fig.2-2)。まず初めに、La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\sigma$</sub>  (LSCFN)をアモルファスリンゴ酸前駆体法(AMP法)により調製した。試料調製のフローチャートとモデル図をFig.2-3に示す。50 mlの蒸留水に、金属塩の総モル量に対し、1.5倍量のDL-リンゴ酸を溶解させたのち、所定量の硝酸鉄(III)(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O)、硝酸ランタン(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)、硝酸ストロンチウム(Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、硝酸コバルト(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)、硝酸ニッケル(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)を加え更に攪拌・溶解させ前駆体溶液とした。その後、この前駆体溶液にアンモニア水を滴下してpH=3に調製したのちに、マントルヒータを用いて約400°Cで蒸発乾固させ、前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末をメノウ乳鉢で30分程度粉碎し、箱型電気炉(デンケンハイデンタル製, KDF S70)を用いて大気中900°Cで5時間(昇温速度 5°C/min)焼成し、乳鉢でエタノールを用いて湿式粉碎を行うことによりLSCNFを得た。得られたLSCFN粉末をスキンスピード 4° / min, ステップ 0.02,  $\theta$  = 20~80° でXRD測定を行った。その時のXRDパターンをFig.2-4に示す。赤色のパターンがリファレンス#ICSD 160393で黒色のパターンが今回合成したLSCFNである。この結果より、単相のLSCFN粉末が得られていることを確認した。LSCNFを用いた対称セル作製方法のフローチャートをFig.2-2に示す。まず、 $\alpha$ テルピネオールに対して5 wt%のエチルセルロースを加え100°Cで加熱して攪拌・溶解させ有機バインダーを得た。この有機バインダーとLSCNFを質量比2 : 1であ

わとり練太郎(THINKY , Ar-100)を用いて混合し、スクリーン印刷を用いてLSBO(中間層なし)のディスク上に塗布し、120℃で乾燥させた。裏面にも同様の作業を行ったのち、箱型電気炉を用いて大気中にて900℃で5時間(昇温速度 5℃ / min)焼成した。その後、集電層としてPtペーストを用いて同様にスクリーン印刷法でLSCNF電極上に塗布し、大気中120℃で乾燥した。裏面にも同様の操作を行い、大気中で750℃で1時間焼成し、対称セルを得た。また、Pt/LSBO対称セル同様にリード線をとった。

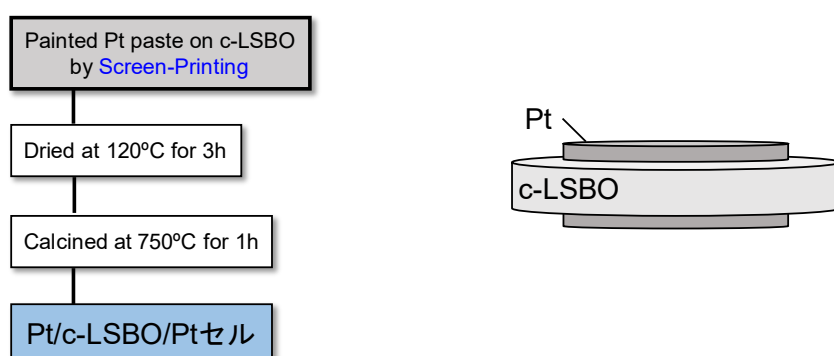


Fig.2-1 Pt/LSBO/Pt セル作製のフローチャートとモデル図

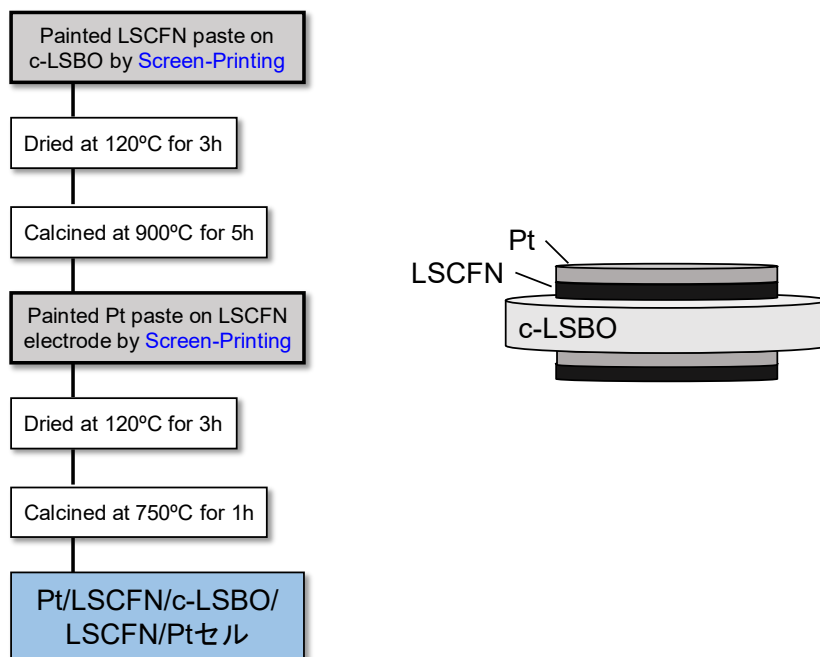


Fig.2-2 Pt/LSCFN/LSBO 対称セル作製のフローチャートとモデル図

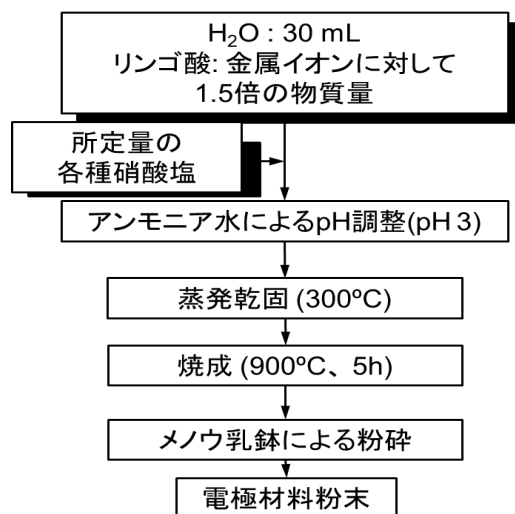


Fig.2-3 LSCFN 粉末作製のフローチャート

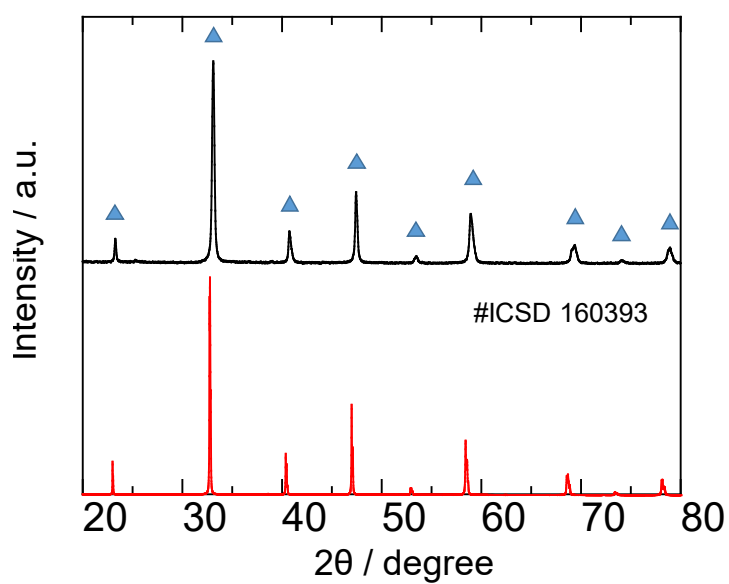


Fig.2-4 900°C焼成後の LSCFN 粉末の XRD パターン



## 2.3 測定装置

本実験で用いたセンサ測定装置をFig.2-5に示す。センサ素子を作製後、内径10 mm、外径16 mmのアルミナ管(SSA-S保護管)で両電極を覆い、アロンセラミック(東亜合成)で固定した。アロンセラミックはペーストを塗布後、24時間大気に曝して乾燥させ、150°Cで脱水させ固定した。アルミナ管の中に内径3 mm、外径4 mmの石英管を通し、電極表面にガスが直接吹き付けられるように設計した。その際の流量制御はマスフローコントローラーで行った。また、リード線をエレクトロメーター(Advantest, R8240)につなげ、起電力測定を行った。測定セルの温度制御は、PIDコントローラー(CHINO, KP1000)により行った。この時、センサ素子近辺の温度とコントローラーの温度の解離をなくすために、熱電対をセンサ素子の付近に差し込んで温度を測定し、作動温度の校正を行った。

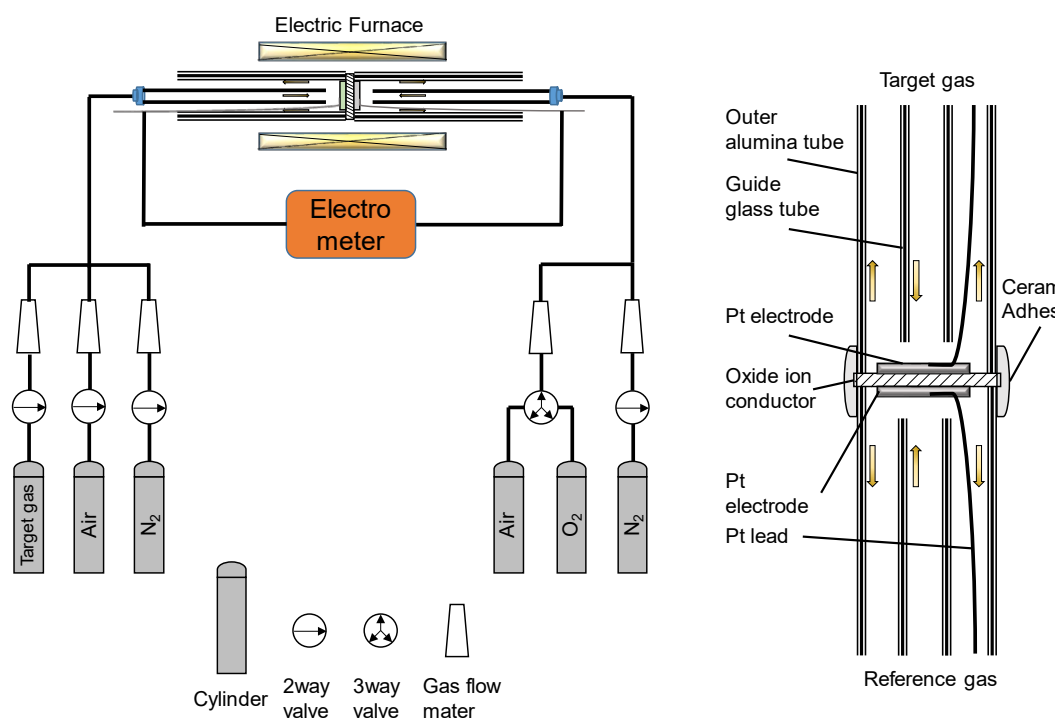


Fig.2-5 センサ測定装置のモデル図

## 2.4 酸素センサとしての基本特性

### 2.4.1 測定条件

EMF測定中に、石英管を通して100 mL/minで合成ガスを両電極に吹き付けた。用いたガスは酸素(福岡酸素, G1)、窒素(高千穂商事, special)、Air(福岡酸素, G3)である。450, 500, 600°Cにおいて、リファレンス極をAirで固定し、検知極の酸素濃度を100, 50, 21, 10.5%に変化させ、その時の起電力を測定した。また、それぞれの測定条件で応答速度を定義するために、検知極の酸素濃度を21%から100%に切り替え、100%酸素の平衡値の起電力の90%になるまでの時間を計測した。

### 2.4.2 起電力の酸素濃度依存性

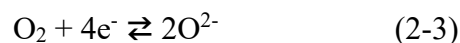
Fig.2-6にPt/LSBO対称セルの各温度における酸素濃度変化に対するセンサ応答を示す。全ての温度において酸素濃度に依存して起電力が変化していることがわかる。作動温度が変化するに従いその反応は緩やかになっている。また、Fig2-7に各温度における酸素濃度と起電力の関係を示す。全ての温度において起電力と酸素分圧の対数が比例関係にあることがわかる。また、ネルンスト式2-1

$$\text{EMF(Electro Motive Force)} = E_{\text{sen}} - E_{\text{ref}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \quad (2-1)$$

この時の起電力と酸素分圧 $P''_{\text{O}_2}$ の関係を示すグラフの傾きを $\alpha$ と定義すると

$$n = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \quad (2-2)$$

酸素センサの三相界面 ( $\text{O}_2(\text{g})/\text{pt}/\text{YSZ}$ )上では、以下に示す反応式が成り立っているはずである。



この式2-3から考えるに酸素センサの場合、反応が理想的に進んでいると、 $n=4$ を示す。また式2-2からもとめた反応電子数を表2-1に示す。Pt/LSBO/Ptセルの場合、600°Cにおいて $n=3.9$ を示しており、理論値より小さい値を示した。一方、500, 600°Cにおいては $n=4.17, 4.25$ と理論値よりも高い値を示した。これらの結果から作動温度の低下に伴い理論値からのずれがみられるようになることがわかる。これは、式2-3の酸素還元反応に、4電子以上用いていることになり、その反応の効率が下がっていることを示す。一方、Pt/LSCFN/LSBO対称セルにおいても、すべての温度において酸素濃度に依存して起電力が変化した。また、Pt/LSBO/Ptセルの場合と比較して450°Cまで素早い応答を示した。反応電子数は600, 500, 450°Cの順に $n=3.93, 4.16, 4.18$ となった。450, 500°CにおいてPt/LSBO/Ptセル時よりも $n=4$ に近い値を示していることがわかる。これはLSCFN電極が酸素に対する活性が高く、式2-3に示す反応がより理想的に起こっているためと考えられる。

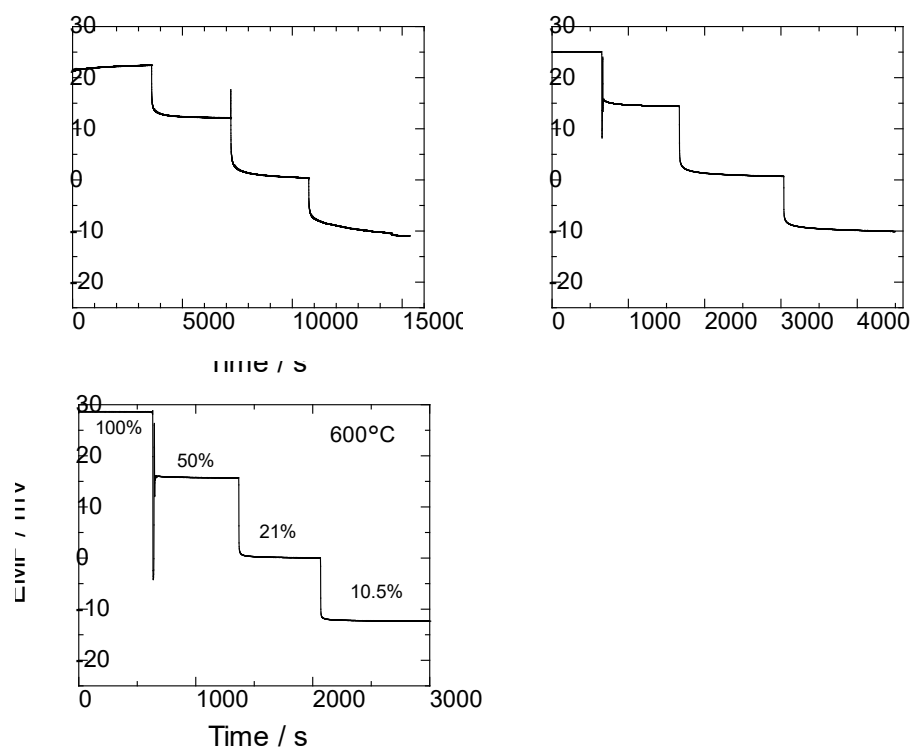


Fig. 2-6 Pt/LSBO/Pt セルの各温度における酸素濃度変化に対するセンサ応答

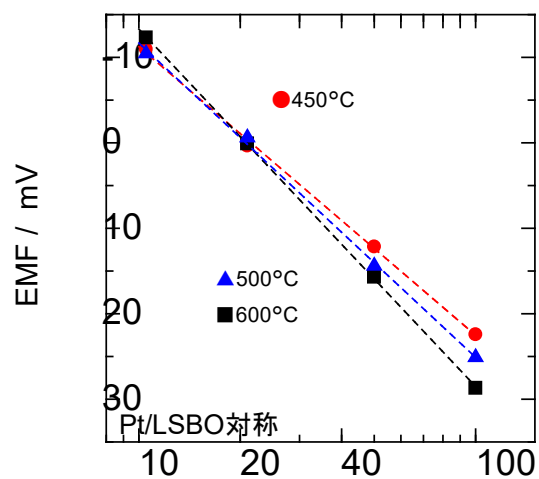


Fig. 2-7 Pt/LSBO/Pt セルの各温度における起電力の酸素濃度依存性

表 2-1 Pt/LSBO/Pt セルの各温度における反応電子数の計算値

|         | 450°C | 500°C | 600°C |
|---------|-------|-------|-------|
| 反応電子数/n | 4.25  | 4.17  | 3.9   |

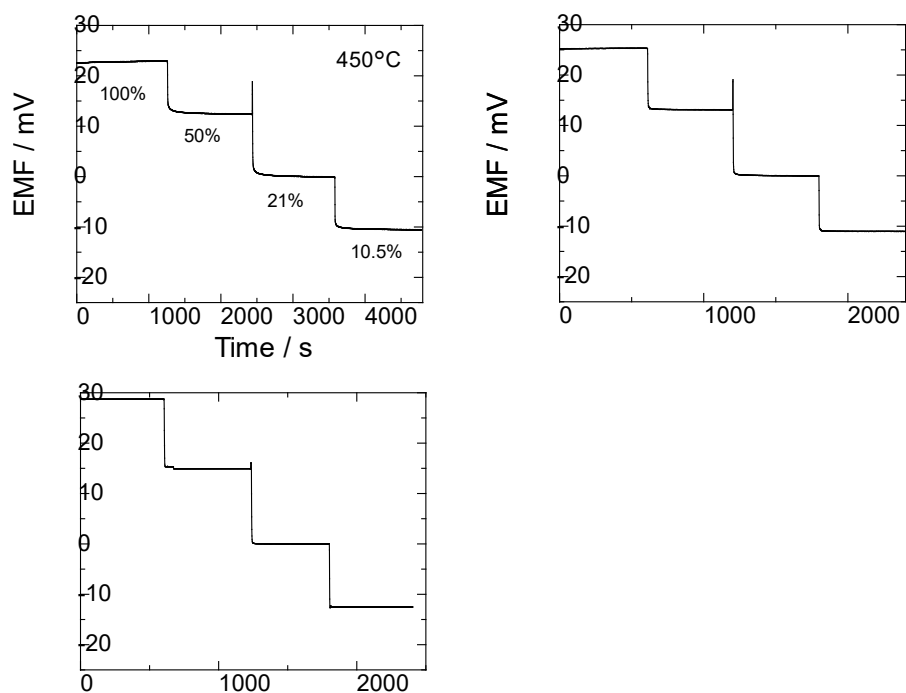


Fig. 2-8 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルの各温度における酸素濃度変化に対する  
センサ応答

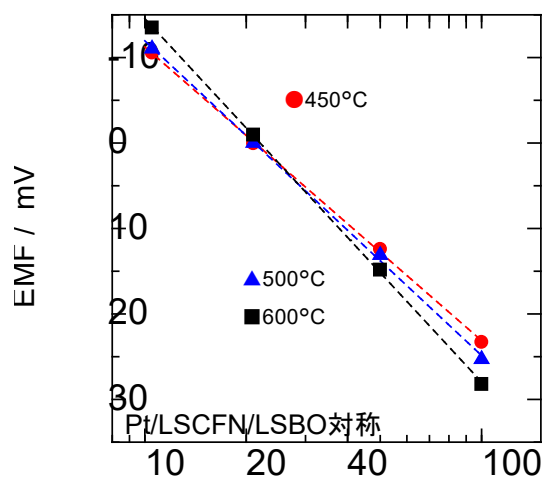


Fig. 2-9 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルセルの各温度における  
起電力の酸素濃度依存性

表 2-2 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルの各温度における反応電子数の計算値

|         | 450°C | 500°C | 600°C |
|---------|-------|-------|-------|
| 反応電子数/n | 4.18  | 4.16  | 3.92  |

### 2.4.3 応答速度評価

次に各条件での応答速度について検討した。それぞれの条件における応答曲線を Fig.2-10, 11 に示す。また、その結果から算出した応答速度を下の表 2-3 に示す。表 2-3 より、600°C においてはほとんど応答速度が変わらず、Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO 対称セルそれぞれ、4 s, 5 s と十分に早い応答速度であった。すなわち、600°C においてはどちらのセルも高い酸素活性を示すといえる。どちらのセルにおいても作動温度低下に伴い応答速度が長くなる傾向を示した。また、Pt/LSBO/Pt セルが Pt/LSCFN/LSBO 対称セルと比較した場合、低温度では応答速度が長くなる傾向にある。これは、LSCFN 電極が低温域まで高い酸素活性を有しているためであると考えられる。

表 2-3 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルの各温度における反応電子数の計算値

|                            | 450°C | 500°C | 600°C |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Pt/LSBO/Pt                 | 50 s  | 31 s  | 4 s   |
| Pt/LSCFN/LSBO<br>/LSCFN/Pt | 34 s  | 11 s  | 5 s   |

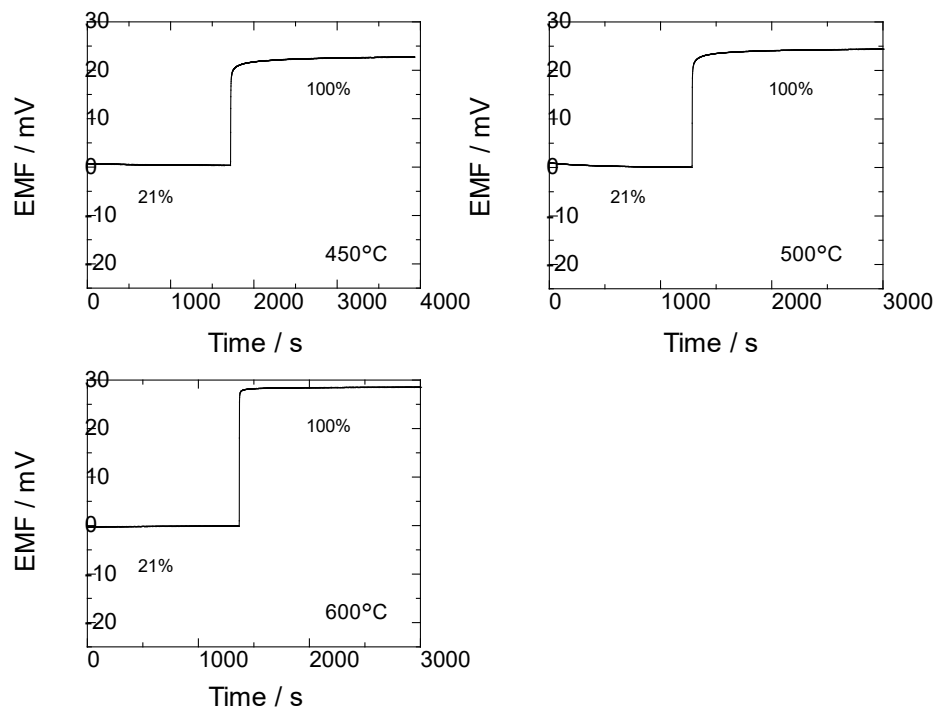


Fig. 2-10 Pt/LSBO/Pt セルの各温度における応答曲線(Air→100%O<sub>2</sub>)

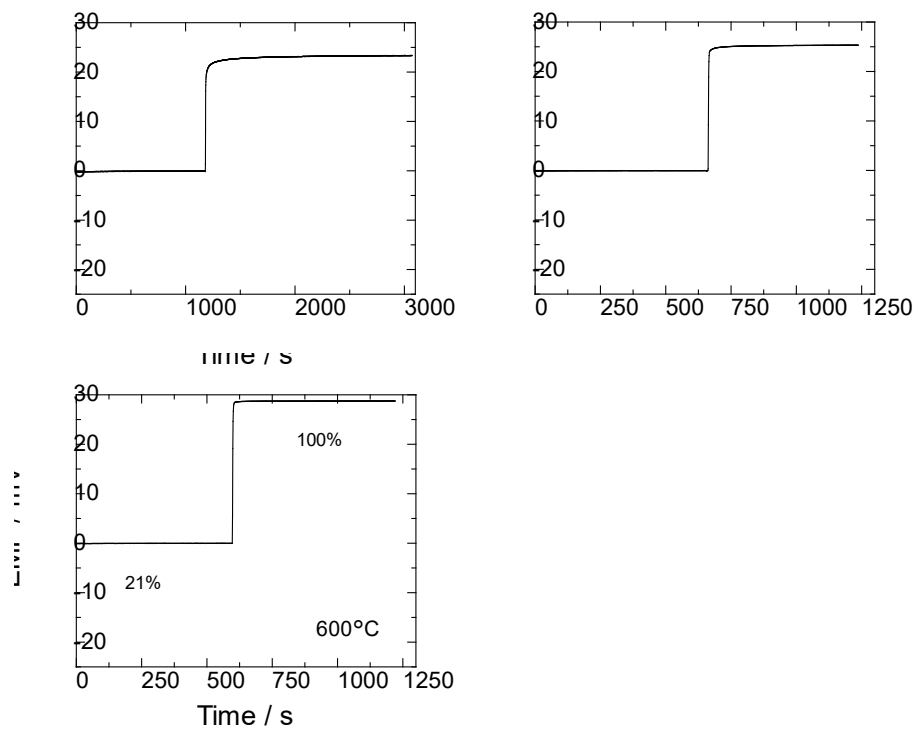


Fig. 2-11 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルの各温度における応答曲線(Air→100%O<sub>2</sub>)

## 2.5 本章のまとめ

低温帯でも高いイオン導電率を有するc軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いて酸素センサの作動温度の低下を試みた。電極としてPtと酸素活性が高いとされるLSCFN電極の2つを用い、評価した。どちらの素子でも450°Cから600°Cにおいて $n=4$ に近い値を示すことが明らかとなった。この結果より、c-LSBOを固体電解質として用いることで450°Cまで酸素センサとして駆動できることが示された。また、450°Cに近づくほど理論値から離れる結果となった。しかしながら、Pt/LSBO/PtセルとPt/LSCFN/LSBO対称セルを比較した場合、反応電子数からはそれほどセンサとしての性質の違いは見られなかった。一方、応答速度においては、600°Cではその差は見られないものの、450°Cまで温度が低下するとLSCFN電極に優位性が見られた。

## 第 3 章

# c-LSBO を用いた電位式 CO センサ

- 3.1 緒言
- 3.2 素子作製
- 3.3 測定装置
- 3.4 CO センサとしての基本特性評価
  - 3.4.1 測定条件
  - 3.4.2 起電力の CO 濃度依存性
  - 3.4.3 金電極の課題
- 3.5 本章のまとめ



### 3.1 緒言

第 2 章では、c-LSBO を用いることで起電力式酸素センサが駆動することが確認された。酸素センサの検知原理を応用することで CO などの燃焼ガスを検知できることが知られている。そこで c-LSBO を用いた混成電位型 CO センサが実現可能であるか検討した。

本章において追加で用いた試薬を示す。

・金ペースト

(株)田中貴金属工業

### 3.2 素子作製

本検討では、Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt, Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの 3 つのセルで検討した。Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt は第 2 章で作製方法を示している。ここでは Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの作製方法を示す。また作製のフローチャートとモデル図を Fig.3-1 に示す。有機バインダーと LSCFN 粉末を混合後、スクリーン印刷を用いて LSBO ディスク上に塗布し、120°Cで乾燥後、900°Cで 5 時間焼成した。その後、LSCFN 電極上に Pt ペーストを塗布し、120°Cで乾燥させたのち、同様の方法で裏面に Au ペーストを塗布した。乾燥後、750°Cで 1 時間焼成し Au/LSBO/LSCFN/Pt セルとした。

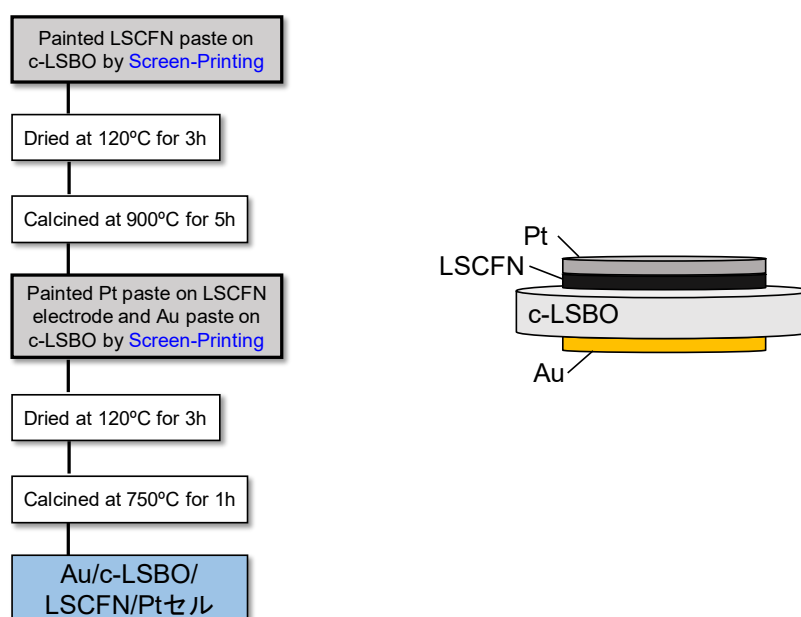


Fig.3-1 Au/LSBO/LSCFN/Pt セル作製のフローチャートとモデル図

### 3.3 測定装置

第2章で用いた測定装置と同様の条件である。

### 3.4 CO センサとしての基本特性評価

#### 3.4.1 測定条件

EMF 測定中に、石英管を通して 100 mL/min で合成ガスを両電極に吹き付けた。用いたガスは 1000 ppmCO-Air ベース(福岡酸素)、Air(福岡酸素,G3)である。リファレンスを Air で固定し、検知極の CO 濃度を(50), 100, 200, 300, 400 ppm に変化させた。また、ターゲットガス中の酸素濃度は 21%である。今回は、CO に対するセンサ感度として、センサが Air 中に示した起電力と CO 含有ガスに曝した時に示した起電力の差  $\Delta$ EMF を定義する。

#### 3.4.2 起電力の CO 濃度依存性

Fig.3-2 に Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt セル、Fig.3-3 に Pt/LSBO/Pt の各温度における酸素濃度変化に対するセンサ応答を示す。Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt セルにおいては 450°Cから 600°Cのすべての条件でセンサ応答を示さなかった。Pt/LSBO/Pt セルでは、450,500°Cでは CO 濃度変化に依存して起電力が変化した。600°Cではほとんど応答を示さなかった。また、Fig.3-4 に各温度における CO 濃度と起電力の関係を示す。この結果においては、CO 濃度と起電力に直線性は見られなかった。また、作動温度の低下に伴いセンサ感度が増加する傾向が見られた。

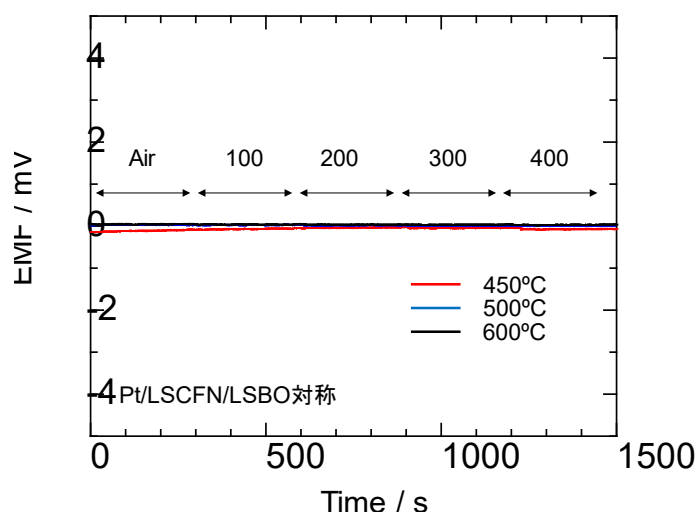


Fig.3-2 Pt/LSCFN/LSBO 対称セルの各温度における CO 濃度変化に対するセンサ応答

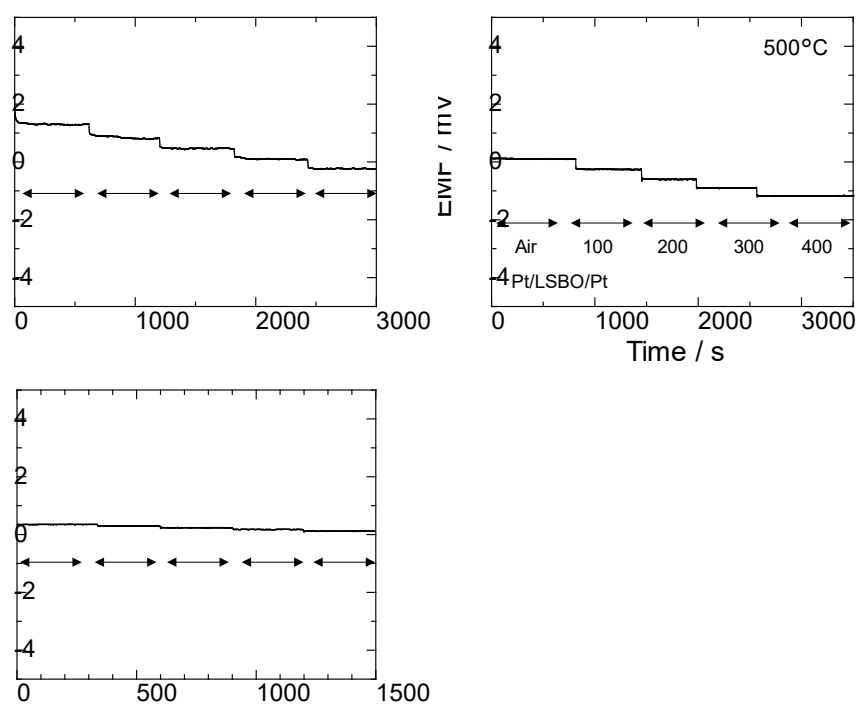


Fig.3-3 Pt/LSBO/ Pt セルの各温度における CO 濃度変化に対するセンサ応答

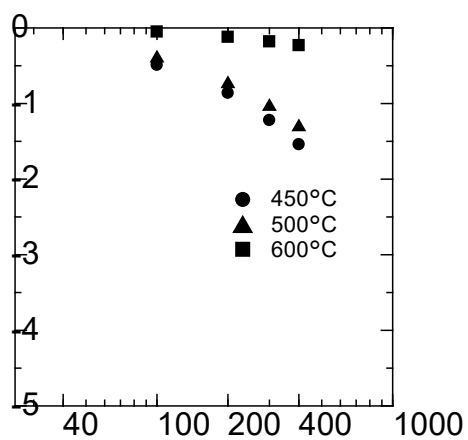


Fig.3-4 Pt/LSBO/Pt セルの各温度における起電力の CO 濃度依存性

次に、Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの測定結果を示す。Fig.3-5 に Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの各温度における CO 濃度変化に対するセンサ応答を示す。このグラフより、Au 電極を用いることで CO に対して感度を示すことが分かった。また、600°Cにおいては、400 ppmCO に対して約-17 mV 示しており、Pt 電極と比較した場合 10 倍以上の感度を示した。500°Cまで温度を下げた場合、更に起電力は大きくなり、400 ppmCO に対して-30 mV を示した。また、500°Cの測定においては両電極を Air に曝した時、起電力が 0 mV をとらなかった。これは、それぞれの電極の酸素活性の違いによるものであると考えられる。Fig3-6 に各温度における CO 濃度と起電力の関係を示す。このグラフにおいても、作動温度低下に従ってセンサ感度が増大していることがわかる。また、先ほどの結果と同様に CO 濃度の対数にセンサ感度が一次関数的に比例しているとは言えない結果となった。

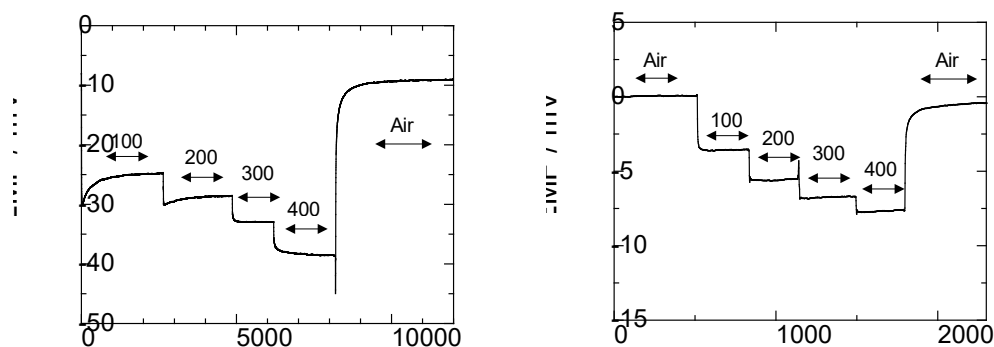


Fig.3-5 Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの各温度における CO 濃度変化に対するセンサ応答

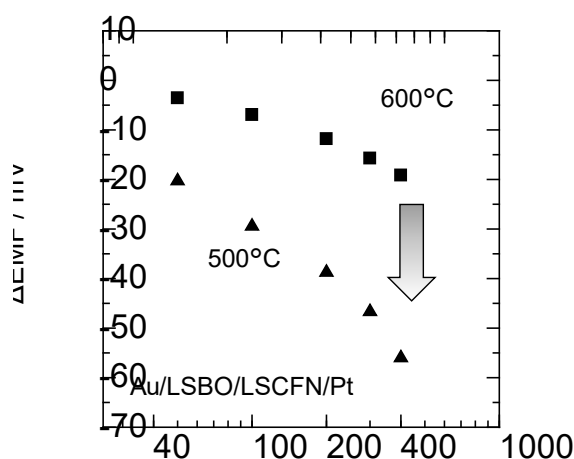


Fig.3-6 Au/LSBO/LSCFN/Pt セルの各温度におけるセンサ感度の CO 濃度依

ここで Au 電極と LSCFN 電極でセンサ感度の差が大きく出た理由について考察する。CO の電極上での反応のモデル図を Fig.3-7 に示す。Au 電極のような CO 酸化活性が低い材料を電極に用いた場合、CO が c-LSBO 表面まで拡散し、c-LSBO 表面に吸着する酸化物イオンと燃焼するためセンサ感度が出現する。また、作動温度を低下させた場合、更に固体電解質界面まで到達する CO 分子量が増加し、センサ感度の大幅な増加に至ったと考えられる。一方、Pt や LSCFN など CO 酸化活性が高い材料を電極に用いた場合、c-LSBO 界面に到着する前に電極内部で CO が燃焼してしまう。これによって固体電解質-電極-ガスの三相界面で反応を起こすことができずセンサ感度が小さい、または現れなかったのではないかと考えられる。

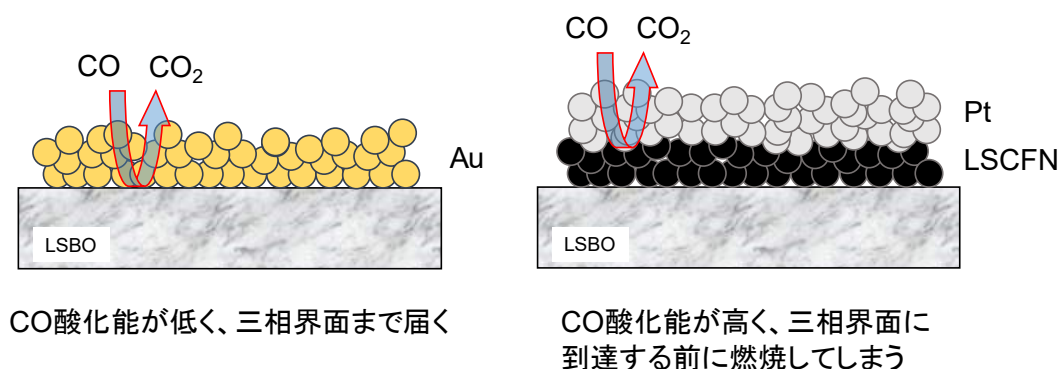


Fig. 3-7 CO の電極上での反応のモデル図

### 3.4.3 金電極の課題

500°C に温度を低下させたとき、Fig.3-8 に示すようにターゲット、リファレンスを Air とした時に起電力が下がり続ける現象が起きた。起電力が平衡に達するまでに 14 時間経過している。これは、金電極が酸素に対する活性が低いことから、式 2-3 に示す反応が平衡に達するまでに時間がかかってしまうためであると考えられる。今後、作動温度を低減し、更なる検討を進めるためには CO に対して感度を示す電極かつ、酸素活性が高い電極材

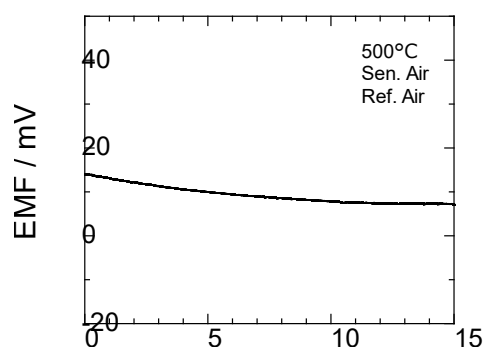


Fig.3-8 500°C における起電力の時間濃度依存性

料を選択する必要がある。

### 3.5 本章のまとめ

第2章の酸素センサと同様に、低温帯においても高いイオン導電率を有するc軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いてCOセンサの作動温度の低下を試みた。電極としてPtとLSCFN電極を用いた場合、センサ感度が小さい、または出現しなかった。一方、Au電極を用いた場合、600°Cで-17 mV出現し、更に温度を500°Cまで低下させることで3倍近い-60 mV程度のセンサ感度が出現した。これらの結果より、作動温度の低減が、より大きなセンサ感度の出現に寄与すると考えられる。しかしながら、500°Cまで作動温度を下げた場合、酸素に対する活性が大幅に減少し、電気化学反応が平衡に達するまでに長い時間を要することが明らかとなった。そのため、COに対して感度を示す電極かつ、酸素活性が高い電極材料を選択する必要がある。

## 第 4 章

# c-LSBO を用いた酸素濃淡式電流検知センサ

- 4.1 緒言
- 4.2 測定装置
- 4.3 検知方法の検討
- 4.4 酸素濃淡電池式センサによる測定
  - 4.4.1 Pt/LSBO/Pt センサ
  - 4.4.2 Pt/LSCFN/LSBO 対称セル
  - 4.4.3 Au/LSBO/LSCFN/Pt センサ
- 4.5 本章のまとめ

## 4.1 緒言

第1章で固体電解質センサの種類について述べ、電位式、電流式、混成電位式等の検知方法が存在することを説明した。これまでの検討では、電位式、混成電位式の原理を説明し、**c-LSBO**を用いてその原理が成り立つことを述べてきた。本章では、新たに、ガス雰囲気のみで生じる過電圧で流れる電流で検知する酸素濃淡電池式センサについて検討する。現在、電気化学式COセンサは、プロトン伝導性を示す電解液とCO酸化触媒からなる検知極、酸素還元能を有する対極で構成されており、ガスを活物質とする電池の短絡電流からCO濃度を検知できる。したがって、センサ素子駆動に電源を必要とせず、現在広く普及している。しかし、対極側の反応には水を要するために水貯蔵槽が必要となり、素子の小型化ができない(Fig.4-1)。一方、本研究で注目する固体電解質センサでは、小型化が容易というメリットはあるものの、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)などに代表される酸化物イオン伝導体を電解質として使用すると、イオン導電率の制約から、その使用温度が600°C程度以上に限られる。そのため、消費電力の観点から既存の電気化学式センサに及ばない。そこでc軸配向ボロンドープランタンシリケート (**c-LSBO**)に着目した。**c-LSBO**は、300°C付近の低温域まで $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いイオン導電率を示すため、作動温度を大幅に低減でき、消費電力の削減が期待される。また、既存の電流検知式と異なり外部電源を必要としない。これらの理由から、**c-LSBO**を用いた酸素濃淡電流検知式センサに着目し、実際にCO検知可能であるかを検討した。本章においては、第2章、第3章で記述した Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt, Au/LSBO/LSCFN/Ptセルを用いて酸素濃淡電池式センサの検討を行った。



Fig.4-1 電気化学式 CO センサ  
Figaro 技研<sup>(73)</sup>



## 4.2 測定装置

測定装置は第2章3節に記述したものと同一装置を用いた。

## 4.3 検知方法の検討

本節では酸素濃淡電池式センサでのCO検知の検知方法について記述する。はじめに、酸素濃淡電池の検知原理のモデルをFig.4-2に示す。ターゲット雰囲気とリファレンス雰囲気の酸素濃度がそれぞれ一定で、各固体電解質-電極界面の酸化物イオン濃度が平衡であるとする。そこに、COのような可燃性ガスを導入した場合、可燃性ガスが表面の酸化物イオンと燃焼すると考えられる。この反応によって、検知極上の酸化物イオン濃度が減少し、酸素濃淡の傾きが変化する。これまでの章では、電圧計を接続し両電極を絶縁していた(Fig.4-2a)。本検討では、電極同士を短絡させ、電流計を繋いでいた場合、CO濃度に依存性して両電極にかかる過電圧が変化するため、固体電解質内を流れる電流値が変化すると考えられる(Fig.4-2b)。この現象を利用し、燃焼ガスの濃度を測定することを試みる。

上記の検知原理が可能か確認するために、まず意図的に酸素濃淡をつけ、その濃淡差に従って電流値が変化するかを確認した。検討内容としてはPt/LSBO/Ptセルを用いて500, 550, 600°Cにおいて、ターゲットガスとリファレンスガスをそれぞれO<sub>2</sub> 21%, N<sub>2</sub> 79%、O<sub>2</sub> 100%とし、その酸素濃淡によって固体電解質内を流れる電流値を測定した。

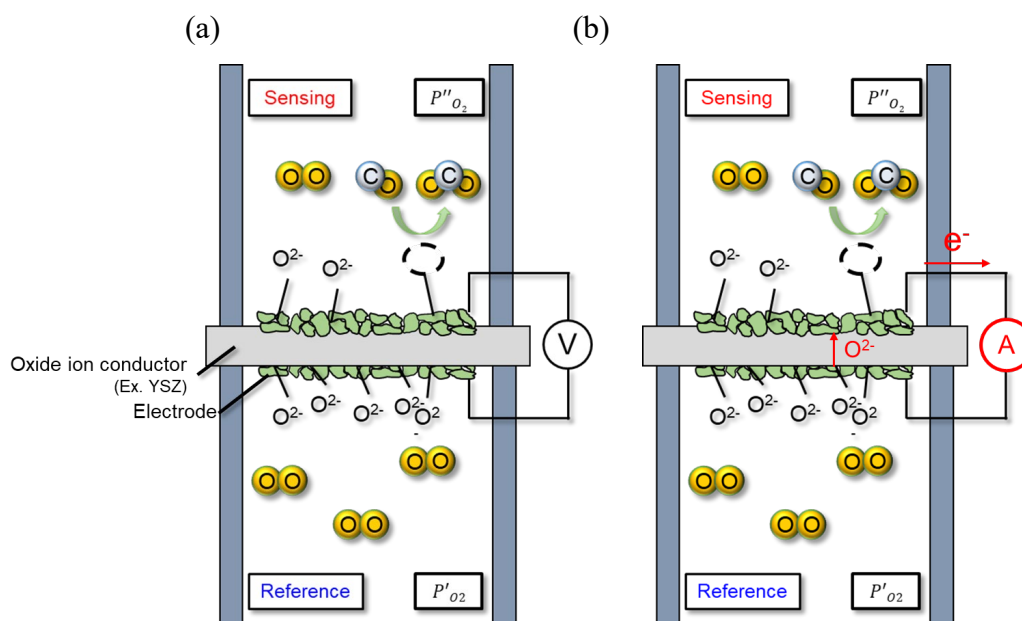


Fig.4-2 酸素濃淡電池の検知原理のモデル図

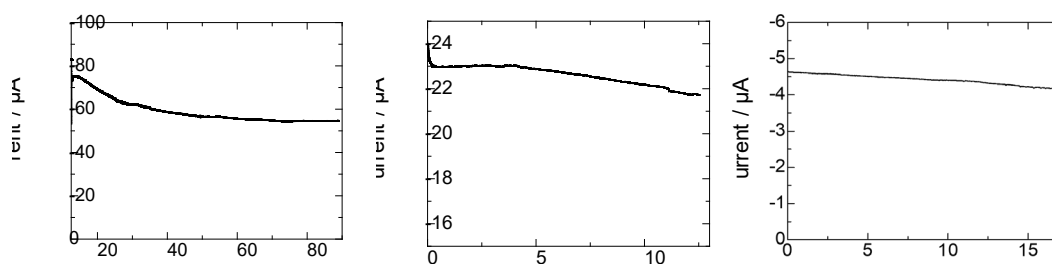


Fig. 4-3 酸素濃淡によって流れた電流の時間依存性

Fig. 4-3に酸素濃淡によって流れた電流の時間依存性を示す。500~600℃において、電流値が常に減少し続け、平衡に達さなかった。これは、酸素が高濃度側から低濃度側に移動することで両電極間の酸素濃淡の勾配が変化し続け、それによって電極の両端にかかる過電圧が変化し続けたからではないかと考えた。最も固体電解質の酸化物イオン導電率が高い600℃についても、3日ほど経過したにもかかわらず平衡に達さなかったことから平衡値でセンサ感度を定義することは難しいと考えた。

上記の結果から、新たなセンサ感度を定義することとした。新たなセンサ感度の測定方法のエレクトロメーターと電流計の配置図をFig.4-4に示す。まず初めに、エレクトロメーターで電位を測定し続ける。電位が平衡を示した時、三相界面における電気化学反応が平衡に達していることになる。この平衡時の電位はガス雰囲気依存して一定である。この時に電流計を接続すると、そのガス雰囲気に依存した酸素濃淡を駆動力とする電位の差に応じた電流が流れる。電流計をつないだ時の電流値の初期値は、非接続時の平衡電位によって決まるはずであるので、センサを曝しているガス雰囲気に依存する。つまりは、電流計に繋いだ時に流れる初期の電流値を測定することで、ガス濃度を検知できることになる。

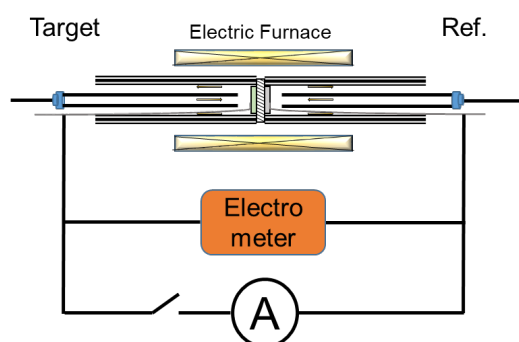


Fig.4-4 エレクトロメーターと電流計の装置図

#### 4.4 酸素濃淡電池式センサによる測定

本節では、前節で記述した新たな検知原理を用いて、Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Pt, Au/LSBO/LSCFN/Pt セルで酸素濃淡電池式センサとして測定した結果を示す。

##### 4.4.1 Pt/LSBO/Ptセンサ

Pt/LSBO/Ptセルを用いて実際に4.3で示した原理が成立し、測定可能であるかを検討した。450, 500, 600°Cにおいて、リファレンスガスをO<sub>2</sub> 21%, N<sub>2</sub> 79%に固定し、ターゲットガスの酸素濃度を100%, 50, 21, 10.5%とし、酸素濃淡によって固体電解質内を流れる電流値を測定した。起電力の安定のために10分間電位を測定し、その後電流計に接続、10分間電流値を測定した。まず初めに、600°Cにおいて、上記の測定をすべての酸素濃度で3回繰り返し、短絡電流の初期値が一定の値を示すか検討を行った。

Fig.4-5に試行回数と初期電流値の関係を示している。また、その生データとして、Fig.4-6に酸素濃淡による電流の初期値の酸素濃度依存性とその時の起電力を示している。この結果より、酸素濃度に依存して起電力が変化することが確認された。また、その起電力変化に伴い、初期電流値が変化した。複数回試行した時に、起電力が平衡電位まで回復していた場合、各条件における短絡電流が一度目の計測に近い値を示すことが確認された。これらの結果より、起電力が平衡に達しているときに電流計を接続し、その時の初期電流値をプロットすることで酸素濃度変化を測定することが可能であることがわかった。

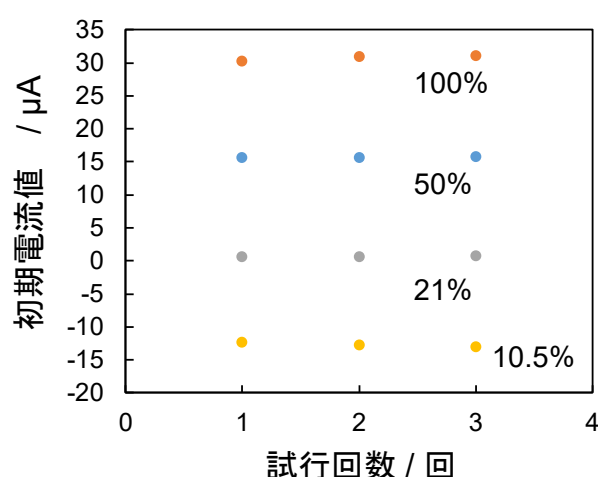


Fig.4-5 試行回数と初期電流値の関係

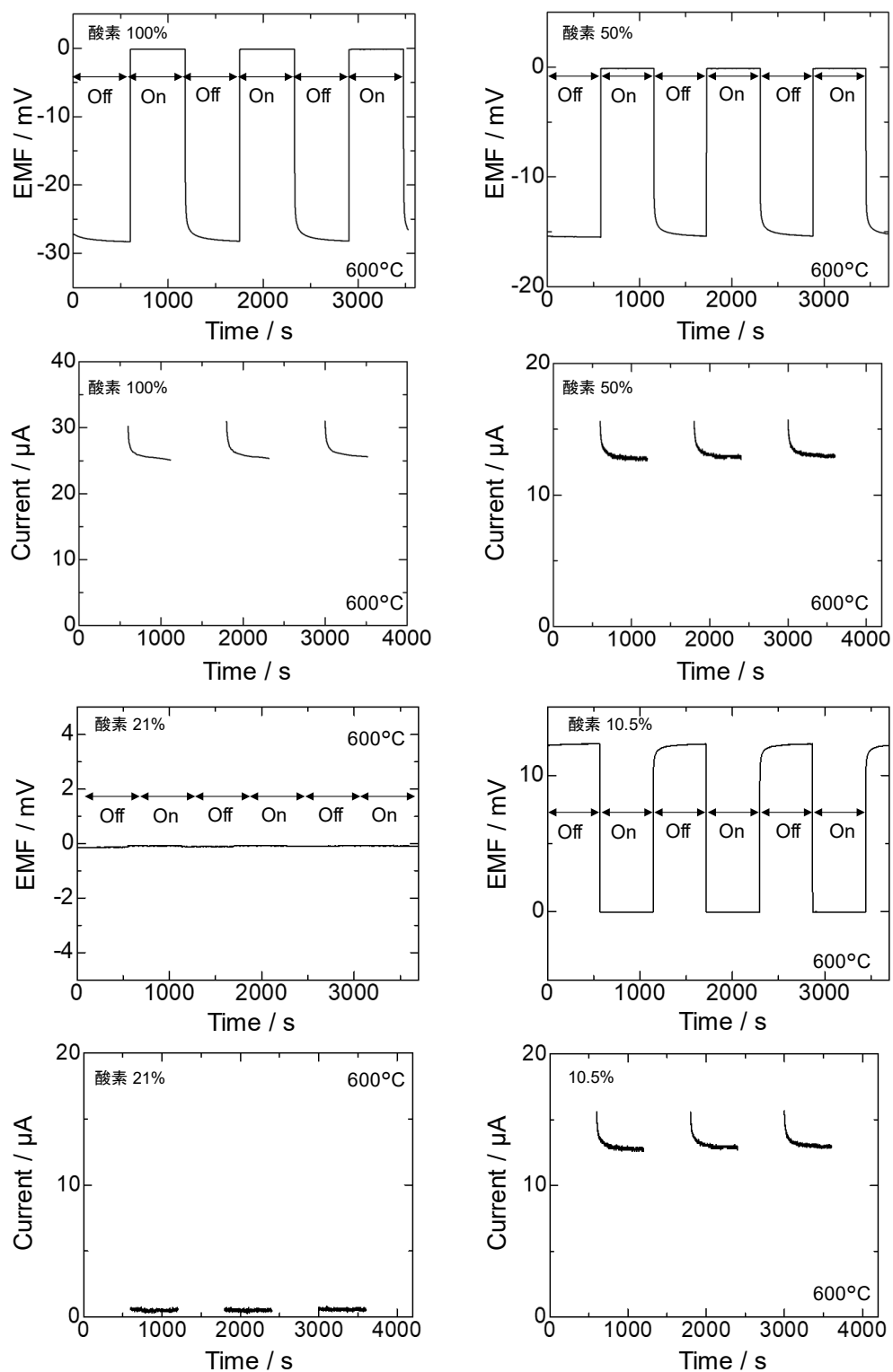


Fig.4-6 酸素濃淡による短絡電流の初期値のリファレンス酸素濃度依存性と  
その時の起電力

600°Cにおいて、4.3に示した検知方法が成り立ちうることを確認したため、作動温度を下げて同様の測定を行った。Fig.4-7に450, 500, 600°Cにおける(a)各酸素濃度下における短絡電流の時間依存性と(b)短絡電流の初期値と起電力の関係について示す。(a)の結果より、酸素濃度に依存して短絡電流が変化することが確認された。

また、Fig.4-7bの起電力と短絡電流の初期値の関係に着目する。このグラフより、起電力に依存して流れる電流が変化し、起電力が大きくなるにつれ、流れる電流が大きくなることが確認された。次に、この原理を用いてCO検知が可能であるかを考える。600°Cにおいて、起電力とその時の初期電流値を用いて近似式を求めた。この近似式 $y = -0.9516x + 0.0902$ は、起電力を $x$ 変化させた場合、その時に生じる電流値が $y$ 変化することを意味している。例えば、初期電流値を $-5 \mu\text{A}$ ずらす場合、約 $5 \text{ mV}$ 起電力をずらせばよい。つまりは、起電力測定時にCOを導入し $5 \text{ mV}$ 程度混成電位が出現すれば、約 $-5 \mu\text{A}$ の感度が出るはずである。しかしながら、第3章のFig.3-3に示すように600°CではほぼCOに対する混成電位が見られなかった。そこで500, 450°Cで同様の検討をした。第3節の検討で500, 450°CでCOに対して混成電位を示すことが明らかとなっている。

そこで、500, 450°Cにおける結果に着目する。Fig.4-7aにおいて、500, 450°Cで酸素濃度に依存して短絡電流が変化することが確認された。しかしながら、酸素濃度10.5%において、原理的には逆電流が流れるはずであったが、正の値の電流が流れている。この原因については詳しいことを解明できていないが、セルの抵抗が高いことから、酸素の取り込みと放出が理想的に進行せず、両電極上にそれぞれプラスとマイナスの電荷がたまり、短絡させた瞬間、 $\text{O}^{2-}$ の移動ではなく電流計を通して均衡を保とうとしたために、逆電流が流れたと推定している。更に、450°Cにおける、起電力と短絡電流の初期値の関係に着目する。その時の起電力と初期電流値の関係の近似式は $y = -0.098x - 0.064$ であった。Fig.3-3に示すCOに対するセンサの応答から各CO濃度下の電位とAir中の電位との差は $-0.18, -1.03, -1.75, -2.31 \text{ mV}$ であった。近似式に電位差を代入した場合、それぞれ、 $y = -0.082, -0.165, -0.235, -0.290 (\mu\text{A})$ である。すなわち、それぞれ示した初期電流値の差が出るはずである。そこで、CO濃度変化による短絡電流への影響を調べた。リファレンス、ターゲット酸素濃度は21%、CO濃度は100~400 ppmとしている。Fig.4-8に各CO濃度下における短絡電流の関係を示す。このグラフから、CO濃度が電流の初期値に影響を与えないことがわかった。また、濃度と電流値の依存性も見られない。これは、COに対する混成電位が小さく、それによって電流値の変化がごく微量であったことが問題と考えられる。したがって、感度を出すためには混成電位をさらに大きくする必要があると考えられる。

Pt/LSBO/Ptセルで検討を行った結果、COガスを検知するために2つ点を改善する必要があることがわかった。①電極の酸素活性の低さによる、低温域で逆電流が流れない減少の改善と短絡電流値の更なる増加。②CO感度が低すぎることで起電力が生じず、短絡電流に差が見られない。

そこで、①に対して、Pt/LSCFN/LSBO対称セル、②に対してAu電極を用いることで改善できるのではないかと考え、検討した。

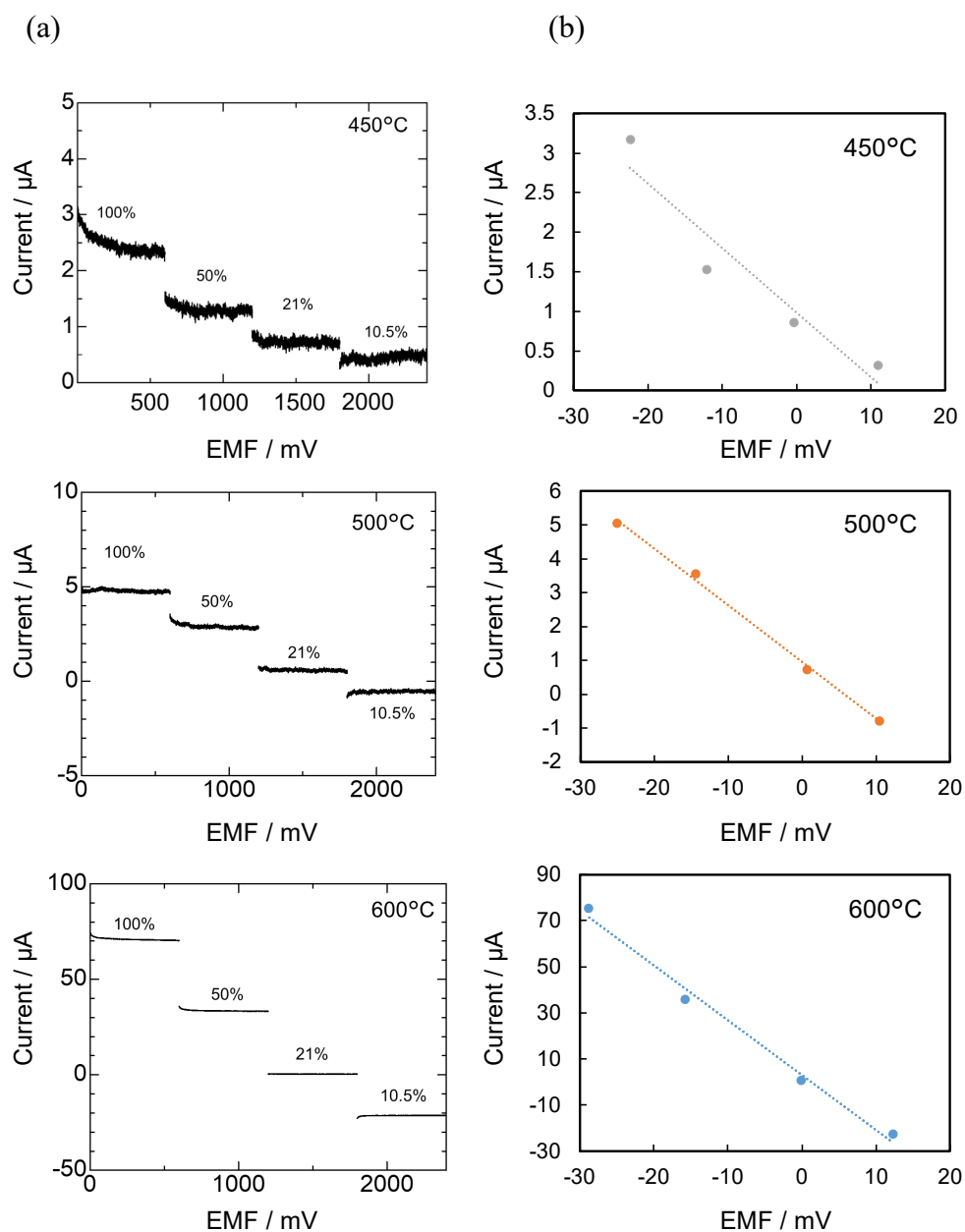
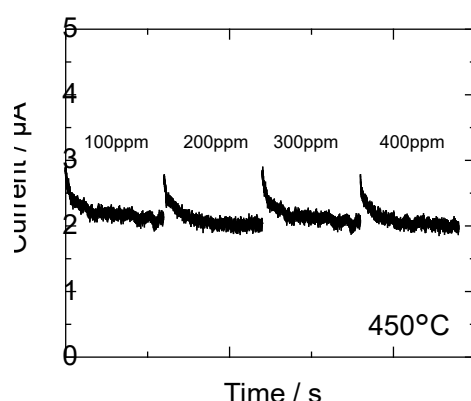


Fig.4-7 (a)各酸素濃度下における短絡電流の時間依存性と(b)短絡電流の初期値と起電力の関係



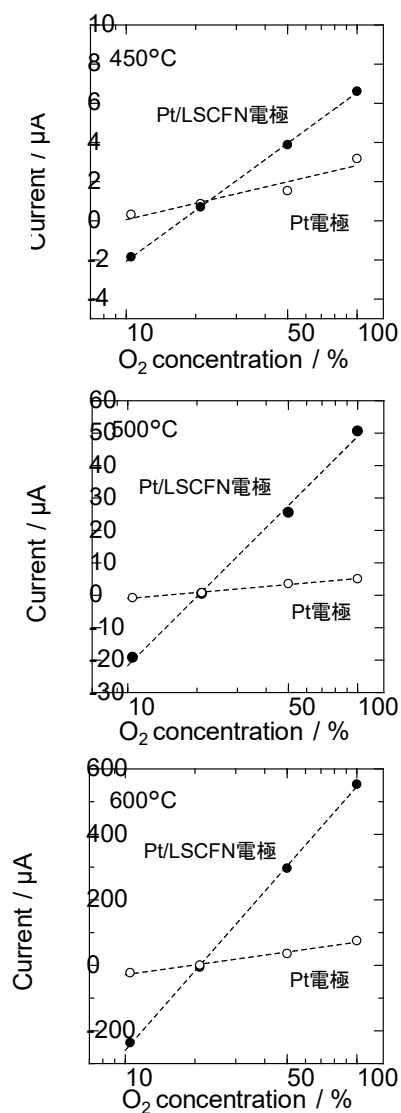
| CO 濃度/ppm | 電流値 / $\mu\text{A}$ |
|-----------|---------------------|
| 100       | 2.89                |
| 200       | 2.69                |
| 300       | 2.81                |
| 400       | 2.76                |

Fig.4-8 各 CO 濃度下における短絡電流の時間依存性

#### 4.4.2 Pt/LSCFN/LSBO対称セル

Fig.4-9aに450, 500, 600°CにおけるPt/LSBO/PtセルとPt/LSCFN/LSBO/対称セルにおける、起電力と短絡電流の初期値の関係を示す。600, 500°Cにおいては、Pt電極、Pt/LSCFN電極いずれの場合も酸素濃度の対数と短絡電流に直線関係がみられた。また、Pt電極に比べ、Pt/LSCFN電極がいずれの温度域においても高い電流値を示すことがわかった。一方、Pt電極においては450°Cで酸素濃度が10.5%の時に逆電流が流れなかったが、Pt/LSCFN電極を用いた場合、負の電流が流れており、また、酸素濃度の対数と起電力が比例の関係をとった。これは、電極における酸素還元活性の差によるものであると考えられ、Pt/LSCFNが電極として適していることがわかった。また、短絡電流値は、温度の低下に伴い減少する傾向がみられた。次に、Fig.4-9bに、450, 500, 600°CにおけるPt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO対称セルのナイキストプロットを示す。測定条件はOCV, AC:10 mV, 周波数:600°C 0.1~100K, 550°C 0.05~100k, 450°C 0.01~100k Hzとした。また、ターゲット、リファレンス共にAirを用いている。ナイキストプロットより、Pt/LSBO/Pt, Pt/LSCFN/LSBO対称セルを比較した場合、Pt/LSCFN/LSBOセルにおいて抵抗値が大幅に減少した。LSBO固体電解質の性質は同じものであるため、電極抵抗の差によるものであると考えられる。また、白金電極においては電子伝導性が十分に高いことを考えると、酸素活性(酸素のイオン化、もしくは酸素取り込み)の差によるものではないかと考えられる。また、温度低下に伴う電極抵抗の増大がみられた。低温における短絡電流の更なる改善には、更に酸素活性の高い電極材料の探索が必要であることが示唆された。

(a)



(b)

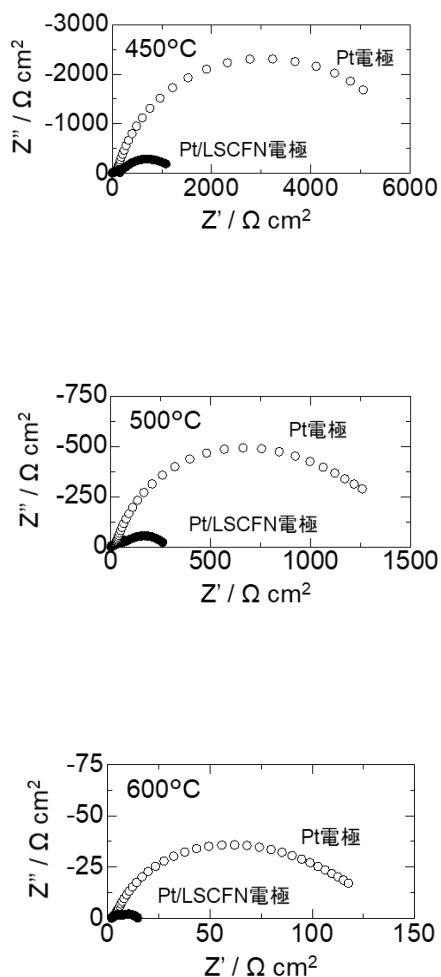


Fig.4-9 Pt/LSBO/Pt セルと Pt/LSCFN/LSBO/対称セルの、(a)起電力と短絡電流の初期値の関係と(b)ナイキストプロット

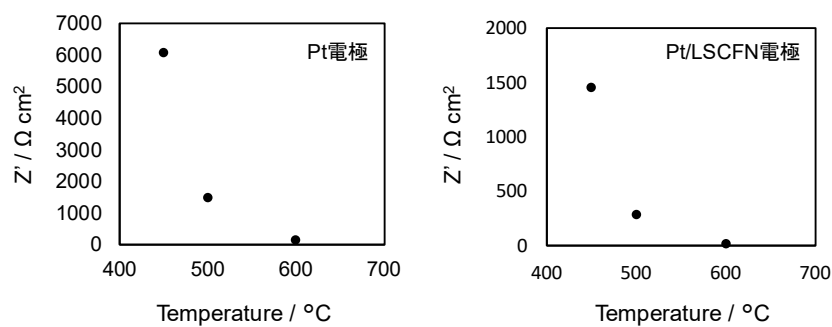


Fig.4-10 Pt/LSBO/Pt セルと Pt/LSCFN/LSBO/対称セルの測定温度と総抵抗の関係



#### 4.4.3 Au/LSBO/LSCFN/Pt

次にAu/LSBO/LSCFN/PtセルにおけるCO検知特性について説明する。Au電極を検知極に用い、Pt/LSCFN電極を参照極(酸素ポンピング側)に用いている。第3章4節において、Au電極を用いることで600°CでCOに対して十分に高い感度を示すことを説明している。そこで、ターゲットガス中のCO濃度を100, 200, 300, 400ppmに変化させ、その時に流れる短絡電流の測定を行った。Fig.4-11aにCO濃度とその時の短絡電流の時間依存性を示している。この結果より、CO濃度に依存して短絡電流の初期値が変化していることがわかる。また、Fig.4-11bにCO濃度とその時の短絡電流の初期値の関係を示している。このグラフより、短絡電流の初期値がCO濃度の対数に比例していることが分かる。ネルンスト式2-1に示されるように起電力は $P_{O_2}$ の濃度変化の対数に比例する。導入されたCOが理想的にすべて燃焼したとすれば、検知極上の酸化物イオンの還元される量ともCOガスの酸化される量は等しいため、検知極表面の酸素濃度は一次関数的に減少していくといえる。すなわち、ネルンスト式において、酸素濃度の対数が起電力と比例関係を持つことと等しい反応が起こっているといえる。これらの結果より、酸素濃度差を駆動力として流れる電流値を測定することでCOガス濃度を測定することが可能であると示唆された。しかしながら、Pt/LSCFN/LSBO対称セルを用いた場合と比較して電流値が大幅に減少した。これは、検知極に金電極を用いたことでセルの総抵抗が大幅に増加した(Fig.4-12)ことによるものであると考えられる。ここで最終的に必要となる電流値を考える。MEMSデバイスは一辺が500  $\mu\text{m}$ 以下の超小型デバイスである。現状のセンサの電極面積は28.26  $\text{mm}^2$ であるため、MEMS化した場合、100分の1の面積となる。MEMS時に求められる電流値が1  $\mu\text{A}$ であると仮定する。その場合、

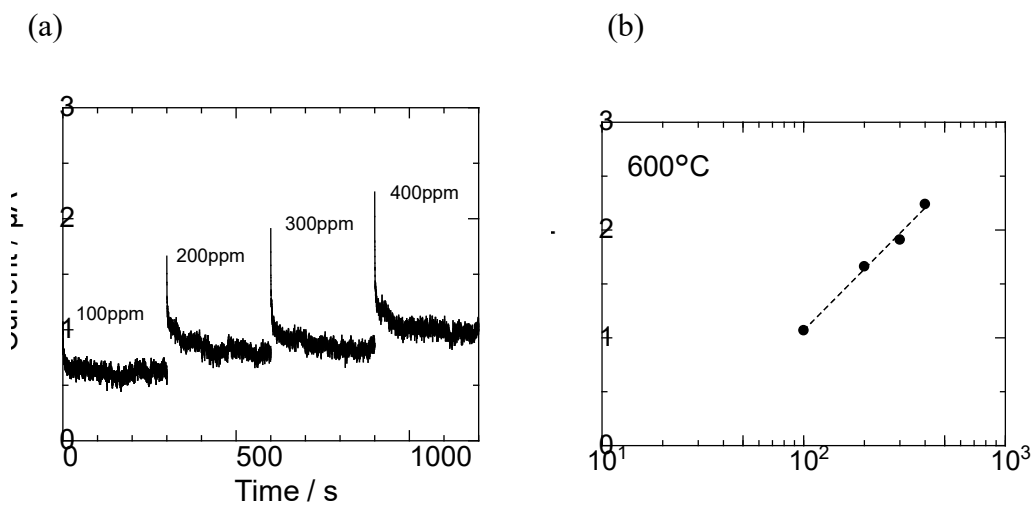


Fig.4-11 (a)CO 濃度とその時の短絡電流の時間依存性, (b)CO 濃度とその時の短絡電流の初期値の関係

電極面積が100分の1になるため100  $\mu$ A必要となる。つまりは、現状の50~100倍の電流値が求められる。そこで、COに対してセンサ感度を示し、かつ酸素活性の高い電極材料を探索する必要があるといえる。

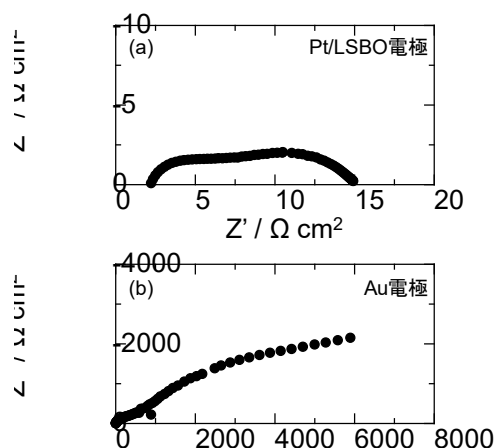


Fig.4-12 600°C, Air 中のナイキストプロット (a)Pt/LSCFN/LSBO 対称セル  
(b)Au/LSBO/LSCFN/Pt セル

#### 4.5 本章のまとめ

本章では、c-LSBOを用いた酸素濃淡電池式センサを検討した。CO検知を行う前に、意図的に酸素濃淡をつけ、その濃淡差に従って電流値が変化するかを確認した。この検討はPt/LSBO/PtセルとPt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Ptセルを用いて検討した。どちらのセルにおいても酸素濃度に依存して電流値が変化することを確認した。また、Pt/LSCFN/LSBO対称セルを用いた場合、電極抵抗が減少し、Pt/LSBO/Ptと比較した場合、多くの電流を流すことを確認した。そこで、酸素取り込み側(リファレンス電極)をPt/LSCFN電極を用いることとした。また、COに対してAu電極が高いセンサ感度を示すこと第3章で確認した。そこで、Au電極を用いた酸素濃淡電池式COセンサの検知特性評価を行った。その結果、CO濃度の対数に比例して初期電流値が変化することがわかった。しかしながら、Pt/LSCFN/LSBO対称セルを用いた場合と比較して電流値が大幅に減少した。その理由として、Au電極を用いたことでセルの総抵抗が大幅に上昇したことによるものと考えられるため、COに対してセンサ感度を示し、かつ酸素活性の高い電極材料を探索する必要があるといえる。

# 第 5 章

## 二層式酸素センサの開発

- 5.1 緒言
- 5.2 測定装置
- 5.3 内部酸素濃度の算出式
- 5.4 センサ構造の検討
  - 5.4.1 Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造
  - 5.4.2 Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt- Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt 構造
  - 5.4.3 Pt/LSCFN/SDC/LSBO/SDC/LSCFN/Pt-Pt/LSBO/Pt 構造
  - 5.4.4 Pt/LSBO/ Pt /LSBO/Pt 構造
  - 5.4.5 濃縮デバイスと検知デバイスを 1 枚のディスクで行う検討
- 5.5 本章のまとめ

## 5.1 緒言

第1章で述べたように、現在の固体電解質センサはU字管状であり、その課題点として、小型化が難しいこと、外部からの他ガスの影響(酸素濃度変化や水蒸気濃度変化など)を受けやすいことなどが挙げられ、その課題克服が望まれている。そこで本研究では、Fig.1-18 に示すような、二層式のセンサの開発にも取り組んだ。このセンサは酸素濃縮デバイスと、検知デバイスから構成され、酸素濃縮デバイスを用いて内部空間の酸素濃度をコントロールできる。内部酸素濃度を制御することで上記のような課題を克服できると考えられる。また、板状の構造をとることでヒーターを用いた加熱を行いやすく、MEMS化への応用も期待できる。

## 5.2 測定装置

本検討で用いた測定装置を Fig.5-1 に示す。用いた温度コントローラー、エレクトロメーター、ポテンショ・ガルバノスタットは前章で記述している。

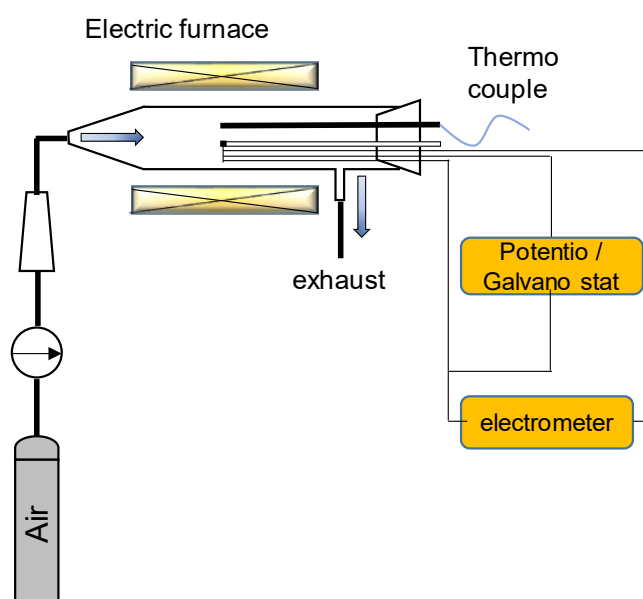


Fig.5-1 測定装置のモデル図

### 5.3 内部酸素濃度の算出式

内部酸素濃度の算出式を示す。Fig.1-18 に示すように、二層構造のセンサを 21% O<sub>2</sub> のガス内に配置する。酸素濃縮デバイスにバイアスを印加することで Air 中から内部空間に酸素を強制的に輸送するため、Fig.1-18 に示す内部空間の酸素濃度は Air 中の酸素濃度 21% と比較して増加していくはずである。検知デバイスに移る。検知デバイスの参照極は内部空間の雰囲気気に曝されている。一方、検知極は Air 中に曝されている構造をとっている。装置図に示したように、検知デバイスは電圧計に接続されている。これまでの章で説明してきたように、酸化物イオン導電体を介して電極を設置し、それぞれ酸素濃度の異なる雰囲気気に曝した場合、ネルンスト式

$$\text{EMF(Electro Motive Force)} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (5-1)$$

が成立する。R, T, F はそれぞれ、気体定数 8.3144 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 測定温度 K, ファラデー定数 96485 C/mol であるため、既知の酸素濃度 P<sub>O<sub>2</sub>'</sub> とその時の起電力を測定することで検知極側の酸素濃度を算出することができる。今回は検知極が常に Air-酸素濃度 21% にされされているため、上記の式を変形し

$$\text{EMF(Electro Motive Force)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{0.21}{P'_{O_2}} \quad (5-2)$$

で表される式に、その時の起電力を代入することで内部の酸素濃度 P<sub>O<sub>2</sub>'</sub> を見積もることができる。ここでは、酸素分子の酸化物イオン化が理想的に起きていると仮定して反応電子数 n=4 としている。

### 5.4 センサ構造の検討

#### 5.4.1 Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造

##### -センサ素子の作製・構造

まず初めに Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造のセンサで検討した。素子の作製方法を示す。2 枚の c-LSBO の片面ずつにスクリーン印刷を用いて Pt ペーストを塗布し、120°C で乾燥させたのち、もう片面に同様の作業を行った。0.1φ のリード線を白金ペーストを手塗りして固定し、750°C で 1 時間焼成することでそれぞれの素子とした。その後、Fig.5-2 のモデル図に示すように外径 13 mm、内径 8.5 mm の MgO 棒を挟み、アロンセラミクス(東亜合成)で接着し、24 時間乾燥後 120 度で 1 時間乾燥させた。

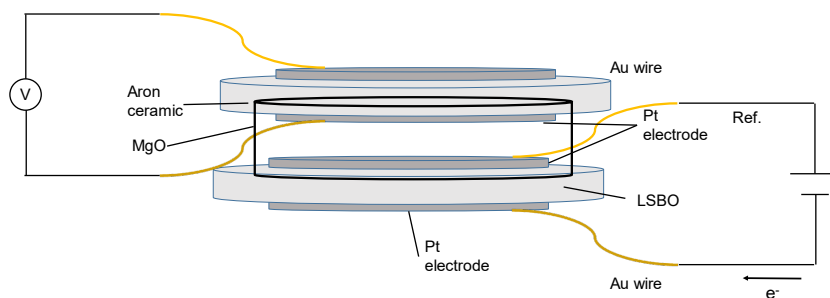


Fig.5-2 Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造のモデル図

### -センサ測定

Fig.5-3 に 600°C で測定を行った時の酸素濃縮デバイスの電気化学特性(印加電圧と電流値の時間依存性)を示す。また、同時に検知デバイスの起電力変化を示す。印加電圧は 0.5 V～5.0 V であり、15 分ごとに 0.5 V ずつ印加電圧を増加させている。このグラフより、酸素濃縮デバイス側の印加電圧が大きくなるにつれ、検知デバイスの起電力が変化していることがわかる。酸素濃縮デバイスのグラフにおいて、4.5 V 印加したタイミングで電流値が不安定になり、起電力においても急激な低下が見られた。その後は、起電力の増加が見られず、回復が見られなかった。そこで、センサ素子を取り出し状態を確認すると Fig.5-4 に示すようにディスクの破損が見られた。この破損の原因として考えられる原因は①内部酸素濃度が増加したことで内圧が増加し、LSBO ディスクがその圧力に耐えられず破損してしまった。②印加電圧が大きすぎディスクが破損した。の 2 つである。

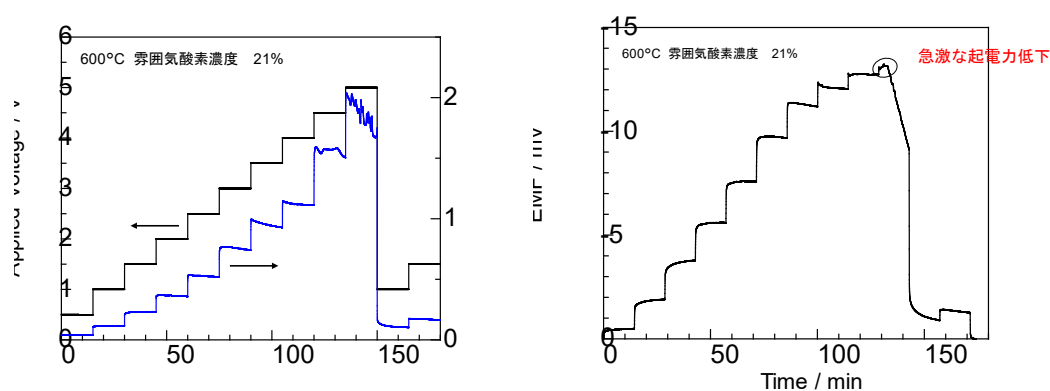


Fig.5-3 酸素濃縮デバイスの電気化学特性(印加電圧と電流値の時間依存性)(左) 検知デバイスの起電力変化(右)



Fig.5-4 バイアス印加後のセンサ素子

①について検討する。今回の起電力の測定結果を用いて、内部酸素濃度を計算した。酸素濃縮デバイスに印加した電圧と、内部酸素濃度の関係を示したグラフを Fig.5-5 に示す。このグラフより、バイアス印加に伴い、酸素濃度が増加していることがわかる。一方、4.0 V 印加時においても酸素濃度は約 40 %程度までしか上昇しておらず、酸素濃縮はそれほど進んでいなかったため内圧が上がったためではないと考えられる。そこで、次に Fig.5-6 に示すように、酸素濃縮デバイスのみを電気化学測定装置に繋ぎ、600℃ において 1.0 V を最初の印加電圧とし、その後 1.0 V ずつ印加電圧を上昇させ、その時の挙動を確認した。その時のグラフを Fig.5-7 に示す。このグラフより、上記の実験と同様に 4.0 V 印加した時に電流値が大幅に減少した。その後、センサ素子を回収した。Fig.5-8 に示すように、センサ素子が 2 つに割れていることが確認された。この結果より、印加電圧が大きすぎた場合、酸素濃縮デバイスにヒビ、または破壊が生じることが確認された。したがって、3.0 V 以下の印加電圧で酸素濃縮を検討することとした。

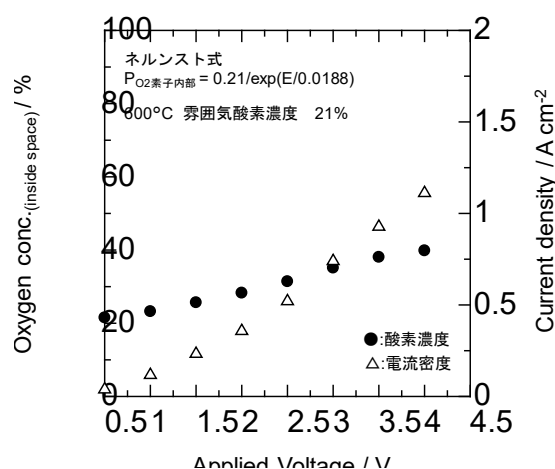


Fig.5-5 内部酸素濃度と酸素濃縮デバイス側の印加電圧の関係

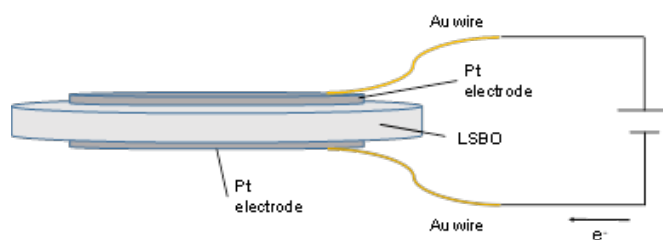


Fig.5-6 Pt/LSBO/Pt 構造のモデル図

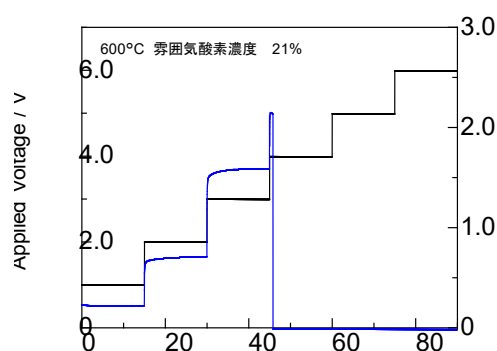


Fig.5-7 酸素濃縮デバイスの電気化学特性(印加電圧と電流値の時間依存性)

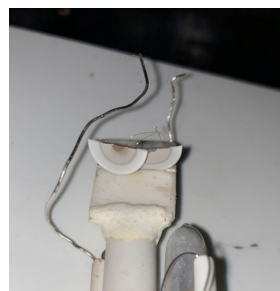


Fig.5-8 バイアス印加後のセン

#### 5.4.2 Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt- Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt 構造

##### -センサ素子の作製・構造

Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造で酸素濃縮を行ったが、内部空間の酸素濃度を100%まで上昇させることができなかった。そこで、2つの因子を変えた。まず一つ目に、MgO 管を挟まずアロンセラミクスで二つのデバイスを直接接着させた。二つのデバイスを直接接着させることで内部空間を小さくし、できるだけ少ない酸素透過量で内部空間の酸素濃度を上昇させることができると考えた。次に、Fig.5-9 に示すように、LSBO 固体電解質と Pt 電極の間に SDC 層を挟むことで、低バイアスで多くの酸素分子を内部空間に運ぶことを試みた。SDC 層の効果については第 1 章 6.5 節で説明している。Pt 電極の焼成、アロンセラミクスによる接着は Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt 構造と同様の作業を行った。



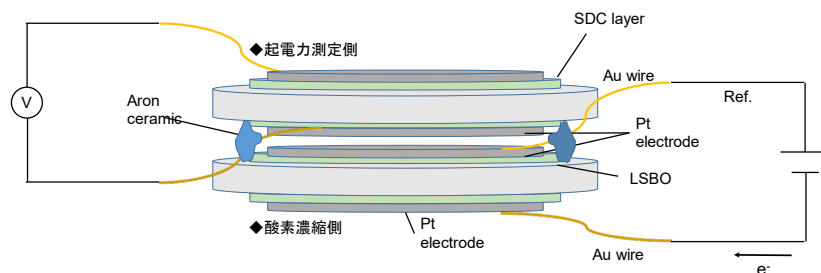


Fig.5-9 Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt- Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt 構造のモデル図

#### -センサ測定

Fig.5-10 に酸素濃縮デバイスに印加した電圧と、その時の内部酸素濃度の関係を示す。このグラフより、酸素濃縮側の印加電圧を大きくしていくことで内部酸素濃度が増加した。また、2.5 V においては酸素濃度が 96% を達成した。これは、酸素濃度を上昇させるに十分な酸素透過量が確保できていることを示している。次に、Fig.5-11 に内部酸素濃度の雰囲気中酸素濃度(検知極雰囲気中の酸素濃度)に対する依存性を示す。600°C で測定しており、酸素濃縮側の印加電圧は常に 2.5 V としてある。このグラフより、雰囲気中の酸素濃度が低下するに伴い、内部酸素濃度が大幅に減少することが明らかとなった。Fig.5-11 の右軸に同測定中に記録した酸素濃縮デバイスの電気化学特性(印加電圧と電流値の時間依存性)を示す。21% O<sub>2</sub> 中では約 500 mA cm<sup>-2</sup> の電流が流れているが、5.25% まで酸素濃度が低下すると約 200 mA cm<sup>-2</sup> まで低下している。電流値が 1/2.5 倍となっており、原理から考えると酸素の透過量と電流値は比例関係にあるため、酸素透過量も 1/2.5 倍となっているはずである。酸素濃度に依存して酸素透過量が変化するためには、①物質移動律速中の反応を見ている。②酸素分圧に依存して酸素取り込み側の SDC 層の抵抗が変化しており、それによって電流値が変化している。の 2 つであると考えられる。一方、Fig.5-12b は SDC 層を用いなかった場合のセンサ素子の電流値の酸素濃度依存性である。SDC 層ありと同様に、測定温度は 600°C であり印加電圧は 2.5 V である。このグラフより、SDC 層がない場合は電流密度が酸素分圧に依存しないことがわかる。この結果より、SDC 層があるときのみ電流値が酸素分圧に影響受けるといえる。次に、Fig.5-13 に内部酸素濃度の作動温度依存性について関係を示す。この検討では印加電圧は 2.5 V に固定してある。このグラフから、600°C では 96% であった酸素濃度が 450°C では 23% 程度と、作動温度が低下するに伴い内部空間の酸素濃度が低下していくことがわかる。また、温度低下に伴い

酸素濃縮デバイスの素子内部への酸素透過量が大幅に減少していることもわかる。これらを複合して考えると、作動温度が 500°C、450°C まで低下した時のセンサ素子内部への酸素透過量が十分ではないと考えられる。Fig.5-11,13 の結果より、低酸素濃度、低温度域においても十分な酸素透過量を確保できるよう酸素濃縮側の電極構造を改善する必要がある。もしくは、接着剤として用いられているアロンセラミック部分からの酸素の流出量をコントロールすることが必要であると考えられる。

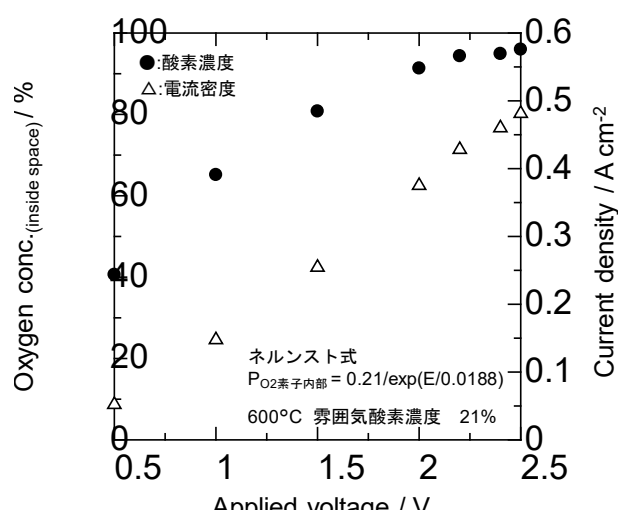


Fig.5-10 内部酸素濃度と酸素濃縮デバイス側の印加電圧の関係

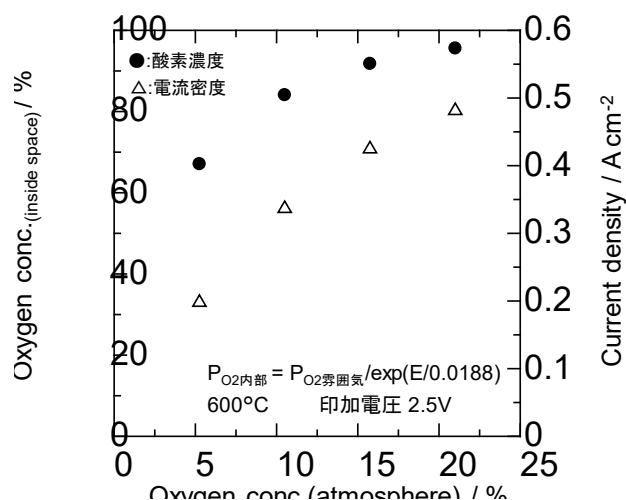


Fig.5-11 内部酸素濃度と雰囲気酸素濃度の関係

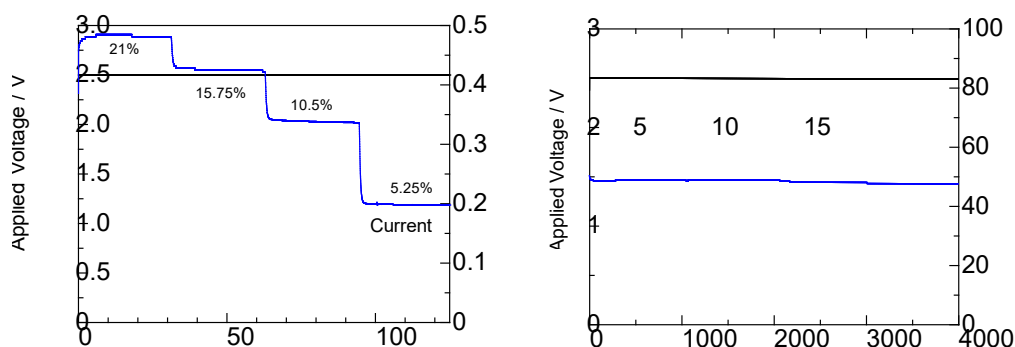


Fig.5-12 電流密度の酸素濃度依存性 2.5 V 印加 at 600°C  
(左) SDC 層あり (右) SDC 層なし

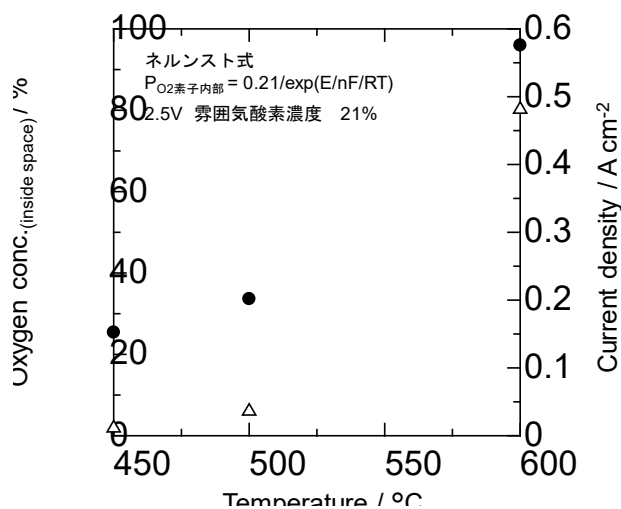


Fig.5-13 内部酸素濃度と作動温度の関係

#### 5.4.3 Pt/LSCFN/SDC/LSBO/SDC/LSCFN/Pt-Pt/LSBO/Pt 構造

##### -センサ素子の作製・構造

電極にペロブスカイト酸化物を用い、低温度域まで十分な酸素透過量の確保を試みた。電極としては、先行研究において 1 V 印加時に最も高い電流密度を示した(Fig.1-15)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.782}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.0}\text{O}_{3-\sigma}$  (LSCFN)を用いた。合成法のフローチャートを Fig.2-3 に示している。c-LSBO ディスクの両面に LSCFN ペースト①と Pt ペースト②をスクリーン印刷を用いてそれぞれ塗布し、120°C で乾燥させた。その後、900°C で 5 時間①750°C で 1 時間②焼成したものを酸素濃縮側のセルとした。一方、起電力測定セルは白金電極のみである。それらを張り合わせたものをセンサ素子(Fig.5-14)とした。測定温度は 600°C, 550°C, 500°C である。また酸素濃度は

21 %であり、印加電圧は 0.5 V から 2.5 V または 3.0 V である。

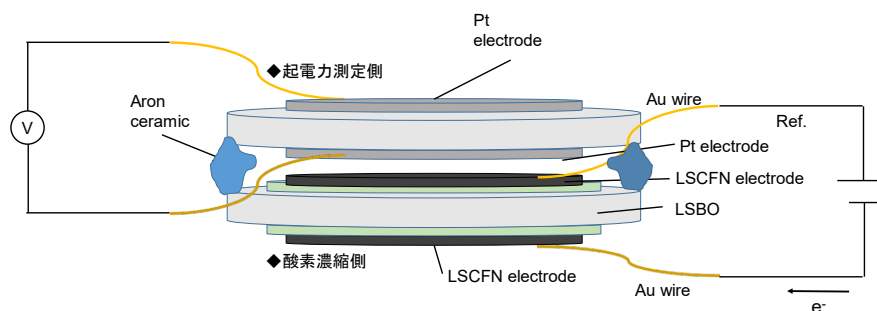


Fig.5-14 Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt- Pt/SDC/LSBO/SDC/Pt 構造のモデル図

#### -センサ測定

Fig.5-15 に酸素濃縮側に LSCFN ペロブスカイト電極を用いた場合の実験結果を示している。600°C では、2.5 V 印加時に、起電力が酸素濃度 100%における理論値に近い値を示した(-29.3 mV)。550°C においても 3.0 V 印加時に 97%まで濃縮できることが示された。一方、作動温度が 500°C まで低下した場合、2.5 V 印加時においても、30%程度までしか濃縮できなかった。

次に、内部空間の酸素濃度とその時の電流密度の関係に着目する。600, 550°C において酸素濃度が 100%に近い値を示した時、電流密度が 1~1.5 A cm<sup>-2</sup> 流れている。前節の Pt/LSBO/Pt と比較した場合、600°C における電流値が 2 倍以上に増加している。これは、酸素濃縮デバイスの酸素透過量の確保の改善には至ったが、同時に Pt/LSBO/Pt セル時以上の酸素透過量を供給しているにもかかわらず 100%に達していない領域があることを同時に意味する。現在、アロンセラムックスを用いて封止を試みているが、そのセラミクス内部に通気口が開いており、素子を作るたびにその量が異なっているからであると考えられる。それらの改善のため、接着・封止の技術の向上が求められる。一方、500°C の結果において、電流密度が大幅に減少し、2.5 V 印加時においても 0.1 A cm<sup>-2</sup> 程度しか取れていなかった。これは、前回の白金を電極として用いた場合とほぼ変わらない結果となった。もし、更なる低温度において酸素濃度を 100%に近づけるとすれば、低温度帯でも数 A cm<sup>-2</sup> の電流密度を流すことができるよう、酸素濃縮デバイスの大幅な改善(電流値を大幅に増加)が必要となるといえる。

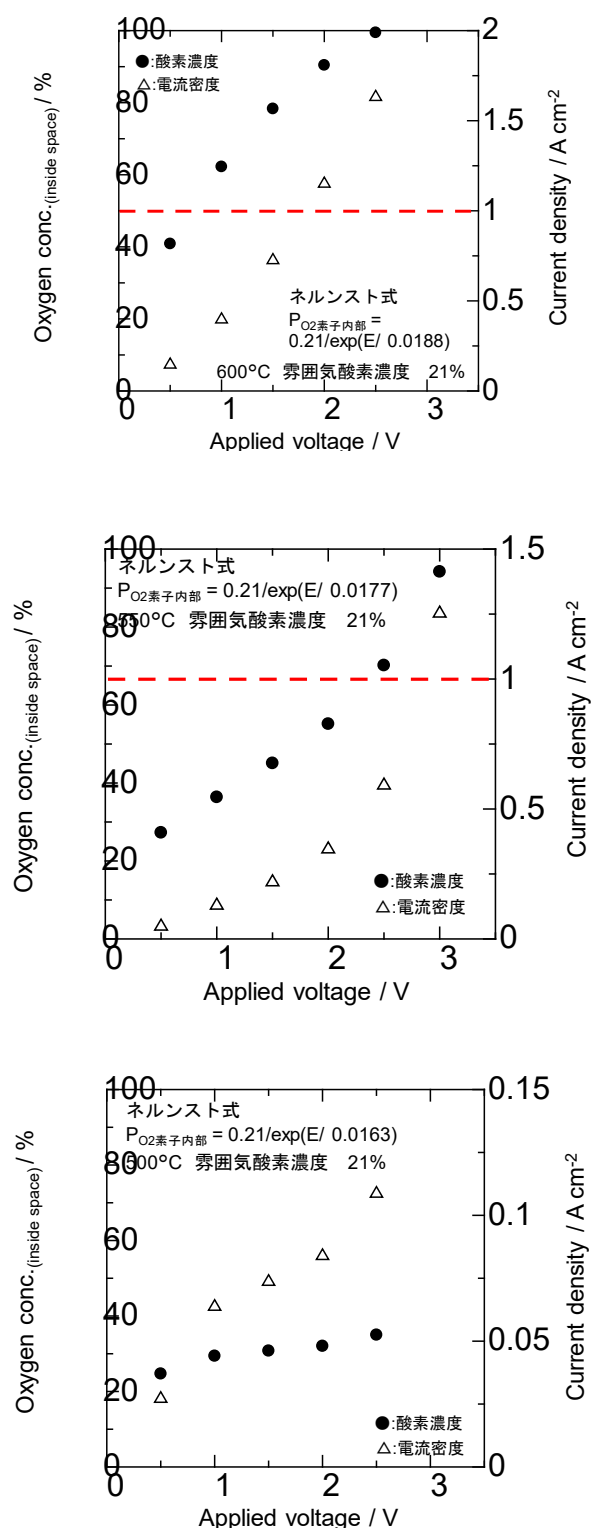


Fig.5-15 内部酸素濃度と酸素濃縮デバイス側の印加電圧依存性  
 (a)600°C (b)550°C (c)500°C

#### 5.4.4 Pt/LSBO/ Pt /LSBO/Pt 構造

##### -センサ素子の作製・構造

センサの内部空間をなくし、モデル(Fig.5-15)のように電極を一体化したセンサを用いることで、少ない酸素透過量で起電力測定側のリファレンス電極表面上の酸素濃度を増加させることができると考えた。そこで、モデルに示すように二枚のディスクを白金で張り合わせたセンサ素子を作製し、評価を行った。作製方法を示す。2枚のc-LSBOの片面ずつにスクリーン印刷を用いてPtペーストを塗布し、120℃で乾燥させたのち、もう片面にPtペーストを手塗りし、リード線を挟み込んで張り合わせた。これまでと同様に120℃で十分に乾燥させたのち、750℃で1時間焼成することでセンサ素子とした。

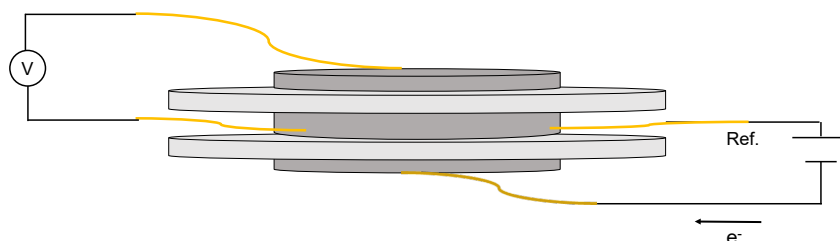


Fig.5-15 Pt/LSBO/ Pt /LSBO/Pt 構造

##### -センサ測定

酸素濃縮側と起電力測定側の電極を一体化させたセンサ素子の実験結果について述べる。Fig.5-12 に電流密度の酸素分圧依存性を示した。このグラフより、雰囲気酸素濃度示すグラフは酸素濃縮側の印加電が変化しても、電流密度はほぼ変化しない。これは、デバイス中を移動する酸素透過量が一定であるといえる。ここで、リファレンス電極表面への酸素供給量が一定で、検知デバイスのリファレンス電極の三相界面近傍の酸素濃度が高い層が存在し、その領域が酸素供給量に依存して酸素濃度が一定となると仮定する。もし酸素濃度が一定であれば、リファレンス電極に生じる電位も一定に保たれるはずである。次に、Fig.5-16 に各酸素濃度中におけるセンサの起電力の時間依存性について示す。印加電圧は0.5-2.5 Vの範囲内で0.5 Vずつ増加している。500, 600℃どちらにおいても雰囲気酸素濃度に依存して起電力が変化することがわかる。また、酸素濃度が減少するに従い、起電力が大きくなった。これは、ネルンスト式 5-1 の傾向と一致する。また、印加電圧が増加する(酸素透過量が増加する)に従い、起電力が増加していく傾向も確認された。これらの結果から、検知デバイスのリファレンス極と酸素濃縮デバ

イスの放出側を一体化した場合においても、酸素濃縮デバイスと検知デバイスそれぞれの回路が成立し、2 層式センサとして作動することが可能であると示唆された。

次に Fig.5-17 にセンサの起電力と検知極上の酸素濃度の関係を示す。酸素濃度は対数としてある。このグラフより、酸素濃度の対数と起電力が比例関係を示していることがわかる。これは、ネルンストの式 5-1 に表される関係が成立していることを示唆している。しかしながら、反応電子数を計算したところ、600°C, 500°C のときそれぞれ  $n=11.82, 75.69$  であった。理論値が  $n=4$  であることを考えると、大きく外れていることがわかる。この理由として、リファレンス電極における酸素濃度が一定である(100%O<sub>2</sub>)という仮定を置いて x 軸を  $\text{Log}(P_{O_2})$  としたことに問題があると考えた。そこで、ネルンストの式と雰囲気酸素濃度を用いてリファレンス電極表面の酸素濃度を計算した。

$$P_{O_2\text{-ref}} = P_{O_2\text{-雰囲気}} \exp^{\frac{E}{\frac{RT}{4F}}} \quad (5-3)$$

$P_{O_2\text{-ref}}$  は Fig.5-15 のモデルの中央部分の酸素リッチ層の酸素濃度を示している。また、計算結果を Table.1 に示す。上記では、酸素濃度が一定であると仮定したが、この計算よりリファレンス電極表面の酸素濃度は雰囲気酸素濃度に依存して変化することがわかる。一方、リファレンス電極表面の酸素濃度と雰囲気酸素濃度の差を考えると 600°C, 500°C とともにほぼ一定の値(それぞれ平均 4.76, 0.57%)を示した。これは、酸素濃縮デバイス側の酸素供給量が一定であるため、リファレンス表面の酸素濃度の増加量が一定になったのではないかと考えられる。

ここで、酸素濃度の増加量の平均値を  $\alpha$  と定義し、先ほどのネルンスト式を変形する。

$$E = \frac{RT}{nF} * \ln \frac{P_{O_2\text{-雰囲気}}}{P_{O_2\text{-雰囲気} + \alpha}} \quad (5-4)$$

この式を用いて酸素濃度と起電力との関係を示したグラフを Fig.5-18 に示す。前述した結果と比較した場合、直線性が向上していることがわかる。また、反応電子数も 600°C, 500°C でそれぞれ  $n=3.85, 4.30$  であり、理論値として用いられる  $n=4$  に近い値を示した。

今回の結果をまとめる。まず、両電極が雰囲気酸素濃度にさらされる。リファ

レンス電極のみ、酸素供給デバイスから酸素が余剰に供給されるため、検知電極とリファレンス電極に分圧差が生じる。酸素透過量が一定であるために、濃度差は常に一定となる。このため、式 5-4 が成立する。

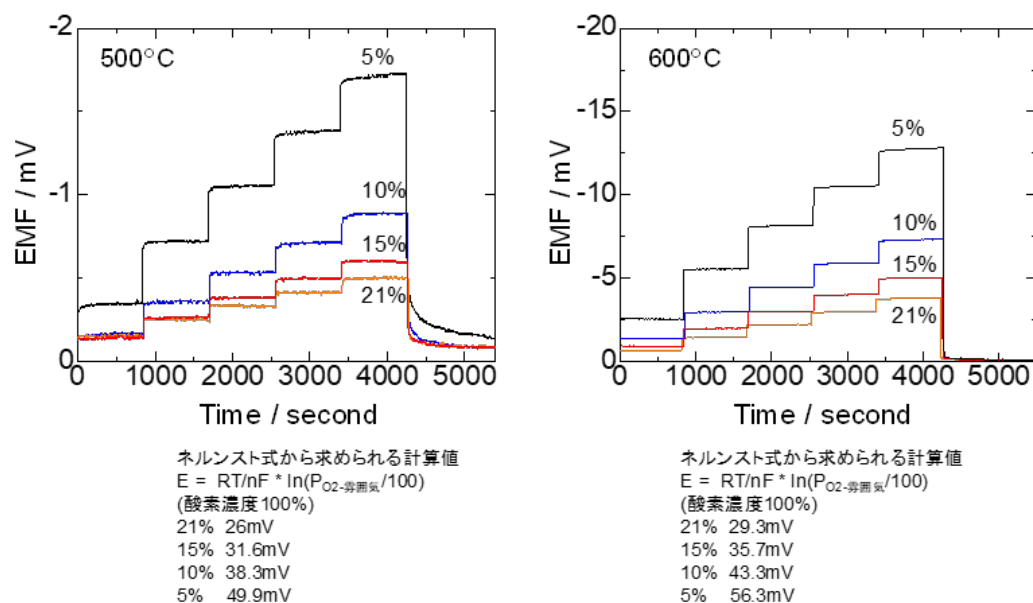


Fig.5-16 各酸素濃度中(5~21%)におけるセンサの起電力の時間依存性 (0.5~2.5V)

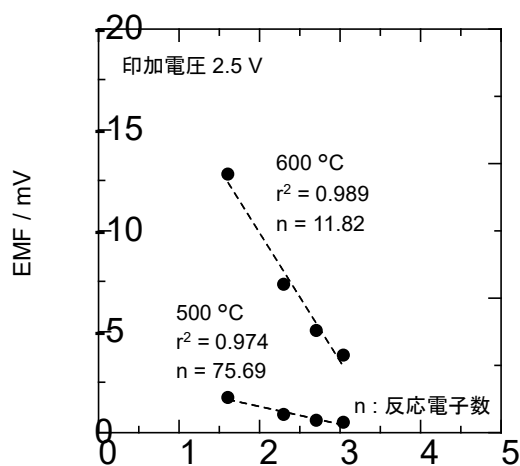


Fig.5-17 センサの起電力と雰囲気酸素濃度の関係



Table.1 ネルンストの式を用いたリファレンス電極上の酸素濃度の計算結果

| 600℃                     |        |                             |                              |
|--------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|
| O <sub>2</sub> (雰囲気) / % | E / mV | O <sub>2</sub> (リファレンス) / % | O <sub>2</sub> (リファ-雰囲気) / % |
| 21                       | -3.83  | 25.74                       | 4.74                         |
| 15                       | -5.05  | 19.62                       | 4.62                         |
| 10                       | -7.34  | 14.77                       | 4.77                         |
| 5                        | -12.8  | 9.89                        | 4.89                         |

| 500℃                     |       |                             |                              |
|--------------------------|-------|-----------------------------|------------------------------|
| O <sub>2</sub> (雰囲気) / % | E / V | O <sub>2</sub> (リファレンス) / % | O <sub>2</sub> (リファ-雰囲気) / % |
| 21                       | -0.50 | 21.64                       | 0.64                         |
| 15                       | -0.60 | 15.55                       | 0.55                         |
| 10                       | -0.89 | 10.57                       | 0.57                         |
| 5                        | -1.73 | 5.55                        | 0.55                         |

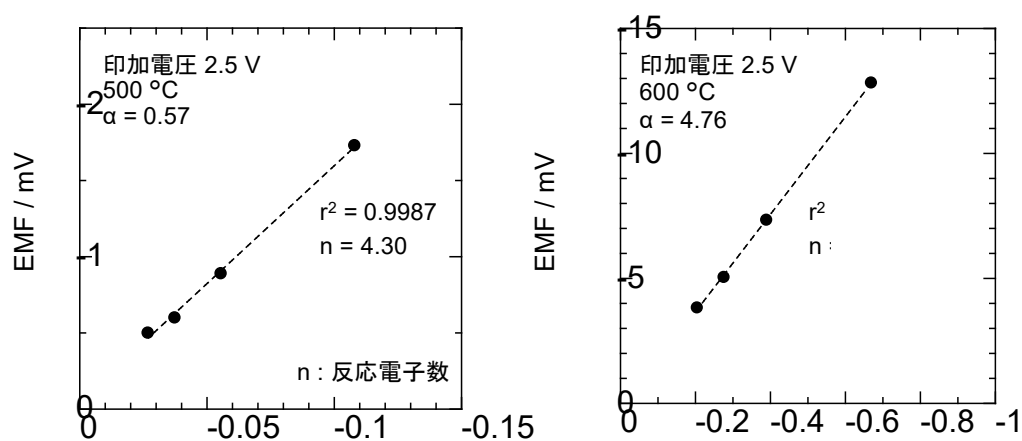


Fig.5-18 2.5V 印加時のセンサの起電力と雰囲気酸素濃度の関係

#### 5.4.5 濃縮デバイスと検知デバイスを1枚のディスクで行う検討

##### -センサ素子の作製・構造

Fig.5-19 に示すようなモデルを作製し、酸素濃縮と起電力測定を一枚のディスクで行う検討をした。コンセプトを説明する。SDC 層を両面に持つ LSBO ディスクの片面に円形の Pt 電極、もう片面に半円の電極を2つ配置してある。まず、一つの半円と円形の電極を電圧印加装置を用いて接続し、半円の電極から円形の電極側へ酸素をポンピングさせる。SDC 層を持つ酸素放出側に酸素をポンピングすることで放出側(起電力測定デバイスのリファレンス電極)の酸素濃度が増加し、その酸素濃度増加に依存して検知デバイス(もう一つの半円と円形の電極を接続している)の両電極において電位差が生じるのではないかと考えられる。作製方法を示す。1枚の SDC 層ありの c-LSBO ディスクの片面に上記と同様にスクリーン印刷を用いて白金電極を塗布した。本検討では、酸素ポンピングによって酸素を放出し、混合イオン導電体である SDC 層中を酸素が十分に速い速度で拡散し、SDC 層と c-LSBO 界面の酸素濃度が十分に上昇すると考えた。そのため、本検討では SDC ありのディスクを選択する必要がある。その後、酸素濃縮デバイスの電極と検知デバイスの検知極とが接触しないようにマスキングテープを中央に張り付け、白金を手塗りした。120°C で乾燥させたのち、750°C で1時間焼成することでセンサ素子とした。また、リード線として金線を用いている。以下に示す、それぞれの条件で、センサ特性を評価した。流量は 100 mL/min とし、酸素濃縮側の印加電圧を 0.5~2.5 V、測定温度は 600°C、雰囲気酸素濃度は 5, 10, 15, 21% とした。

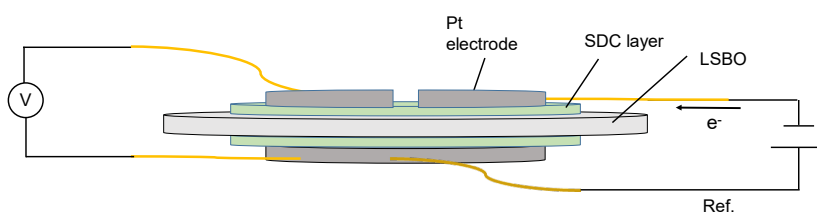


Fig.5-19 濃縮デバイスと検知デバイスを1枚のディスク

##### -センサ測定

Fig.5-20a に示すグラフは酸素ポンピング側の 600°C における印加電圧と電流密度の関係を示している。このグラフより、雰囲気酸素濃度が変化するに従い、電流密度が変化した。また、酸素濃度が高くなるにつれて電流密度が増加した。これは SDC 層のイオン導電率が雰囲気酸素濃度に依存するためであると考えられる。

Fig.5-20b は各酸素濃度中におけるセンサの起電力の時間依存性を示す。5.4.4 の結果と同様に酸素濃度に依存して起電力が変化し、酸素濃度が低下するに従い起電力が大きくなることがわかる。先ほどと同様に、リファレンス電極の表面酸素濃度を式 5-3 を用いて計算した結果を Table.2 に示す。今回も検知デバイスのリファレンス電極表面の酸素濃度が微小であるが増加したと考えられる。また、その増加量は雰囲気酸素濃度に依存して変化した。これは、前節で述べたように、雰囲気酸素濃度に依存して、電流密度(酸素透過量)が変化したことによるものだと考えられる。この酸素濃度増加量に関して更に検討する。Table.2 に示す通り、電流密度が最も大きかった 21%O<sub>2</sub> 中における酸素濃度増加量が最も大きく、最も電流密度が小さかった 5%O<sub>2</sub> 中における酸素濃度増加量が最も小さかった。この結果より、酸素濃縮デバイスにおける酸素透過量に依存して、リファレンス電極近傍の酸素濃度が変化し、その変化に対してある一定の起電力を示しているのではないかと考えられる。

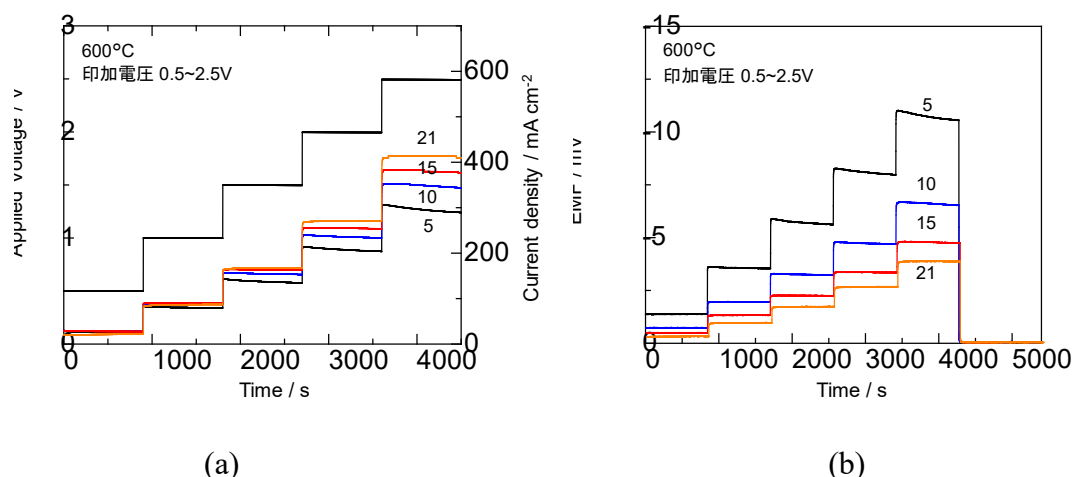


Fig.5-20 (a)酸素濃縮側における印加電圧と電流密度の時間変化 600°C (0.5~2.5V). (b) 各酸素濃度中(5~21%)におけるセンサの起電力の時間依存性 (0.5~2.5V)

Table.2 ネルンストの式を用いたリファレンス電極上の酸素濃度の計算結果

| 600°C                    |        |                             |                              |
|--------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|
| O <sub>2</sub> (雰囲気) / % | E / mV | O <sub>2</sub> (リファレンス) / % | O <sub>2</sub> (リファ-雰囲気) / % |
| 21                       | -3.87  | 25.80                       | 4.80                         |
| 15                       | -4.75  | 19.31                       | 4.31                         |
| 10                       | -6.53  | 14.15                       | 4.15                         |
| 5                        | -10.6  | 8.76                        | 3.76                         |

## 5.5 本章のまとめ

本章では、酸素濃縮デバイスと検知デバイスを組み合わせた新たなセンサ構造の検討を行った。5.4 節において、センサの構造を制御することで酸素濃縮を試みた。Pt/LSBO/Pt-MgO-Pt/LSBO/Pt を用いた場合、内部空間が大きかったこと、Pt 電極を用いたために酸素透過量を十分に確保できず、酸素濃度を 100% まで増加させることができなかった。そこで Pt 電極-固体電解質間に SDC 層を挟み、MgO 管を取り外すことで、600°C で 97% まで酸素濃度を増加させることができた。しかしながら、作動温度低下と共に、酸素濃縮デバイスの酸素透過量が減少し、内部酸素濃度が大幅に減少した。そこで、Pt/LSCFN/SDC/LSBO/SDC/LSCFN/Pt-Pt/LSBO/Pt 構造に示すように、電極材料に酸素に対して活性の高い LSCFN 電極を用いて同様の測定を行った。600°C においては約 100% まで内部酸素濃度を上昇させることができた。しかしながら、500°C まで作動温度を低下させると電流値が  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  程度まで低下したことで内部酸素濃度が 30% まで低下した。これらより、電極構造のみならずデバイス同士を接着させる封止材の制御を行い、酸素の入出量を調整する必要がある。

## 第 6 章

### 総括

- 6.1 本論文のまとめ
- 6.2 今後の展望

## 6.1 本論文のまとめ

近年、物のインターネット化(IoT)が進み、あらゆる場面でのセンサ技術の応用が期待されている。本研究では固体電解質を用いたセンサに着目し、新たなセンサの開発を試みた。現在、固体電解質として安定化ジルコニア(YSZ)が主に使われている。しかしながら、センサとして十分な特性を示すために必要なイオン導電率を確保するため、作動温度を 600°C 以上の高温にする必要がある。そのため、消費電力が大きいことや、起動時間が長いこと、また、混成電位センサの感度を最大化できないことなどが課題としてあげられる。そこで、固体電解質を用いた化学センサの作動温度の低温化を試みた。本検討では、c 軸配向ボロンドープランタンシリケート (c-LSBO)に着目した。c-LSBO は、300°C 付近の低温域まで  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  以上の高いイオン導電率を示すため、固体電解質ガスセンサの作動温度を大幅に低減できると期待される。しかしながら、c-LSBO を用いたセンサの報告例は少なく、その特性は明らかになっていない。そこで、本研究において c-LSBO 固体電解質を用いた起電力式酸素センサ、混成電位式 CO センサの基本性質を検討した。また、既存の電気化学式 CO センサの課題克服のため、c-LSBO を用いた短絡電流検知式 CO センサの検討を行った。低温域まで高いイオン伝導率を示す c-LSBO を固体電解質に用いることで、低温帯まで測定可能な電流検知式センサを開発できると考えられる。更には、c-LSBO 固体電解質が酸素ポンピングデバイスとして優れた特性を示すことから、酸素濃縮デバイスと固体電解質センサを組み合わせ、二層式センサ構造の検討を行った。二層式センサ構造が実現できれば、リファレンスとして大気を必要とせず、自己基準を持つもつ新たな特性持つセンサとなりうる。

第 1 章では、固体電解質を用いたセンサの検知原理の分類分けの説明を行い、それぞれの特徴を整理した。また、固体電解質を用いた酸素分離膜の原理とその可能性について述べた。また、これまで固体電解質として用いられてきたイットリウム安定化ジルコニアに代わる c 軸配向ランタンシリケートについて述べた。最後に、固体電解質を用いた酸素濃縮デバイスとセンサを組み合わせた新たなセンサの可能性について言及した。

第 2 章では、c 軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いて、酸素センサの作動温度の低下を試みた。電極として Pt と、酸素活性が高いとされる LSCFN 電極の 2 つを用いて検討し、450°Cまで酸素センサとして駆動できることが示された。また、応答速度においては、600°Cではその差は見られないものの、450°Cまで温度が低下した場合、LSCFN 電極に優位性が見られた。

第3章では、c軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いて混成電位型COセンサの作動温度の低下を試みた。電極としてPtとLSCFN電極を用いた場合、センサ

感度が小さい、または出現しなかった。一方、Au電極を用いた場合、600°Cで-17 mV出現し、更に温度を500°Cまで低下させることで約3倍にあたる-60 mV程度のセンサ感度が出現した。これらの結果より、作動温度の低下させることでこれまでにない大きなセンサ感度、特性を得られるのではないかと考えられる。

第4章では、c-LSBOを用いた酸素濃淡電池式センサを検討した。酸素濃度依存性については、Pt/LSBO/PtセルとPt/LSCFN/LSBO/LSCFN/Ptセルを用いて検討し、どちらのセルにおいても酸素濃度に依存して電流値が変化することを確認した。また、Pt/LSCFN/LSBO対称セルを用いた場合、電極抵抗が減少し、多くの電流が流れることを確認した。また、Au電極を用いてCO検知特性評価を行った結果、CO濃度の対数に比例して初期電流値が変化することがわかった。しかしながら、Pt/LSCFN/LSBO対称セルを用いた場合と比較して電流値が大幅に減少したため、検知極材料の更なる検討が必須となる。

第5章では、酸素濃縮デバイスと検知デバイスを組み合わせた新たなセンサ構造を検討した。あらゆる構造を検討し、最終的に濃縮デバイスPt/LSCFN/SDC/LSBO/SDC/LSCFN/Pt-検知デバイスPt/LSBO/Pt構造に示すように、電極材料に酸素活性の高いLSCFN電極を用いて測定を行った。600°Cにおいては約100%まで内部酸素濃度を上昇させることができた。しかしながら、500°Cまで作動温度を低下させた場合、電流値が0.1 mA cm<sup>-2</sup>程度まで減少した。それによって、内部酸素濃度が30%まで低下した。これらより、酸素濃縮デバイスのみならずデバイス同士を接着させる封止材の制御を行い、酸素の入出量を調整する必要がある。

## 6.2 今後の展望

本論文では、c軸配向ランタンシリケート固体電解質を用いて、起電力式において450°Cまで酸素センサ、500°CまでCOセンサとして作動することを確認した。しかしながら、金電極を用いた場合、起電力の安定まで長時間を要することが確認された。また、600°Cにおいて、短絡電流式でCO検知が可能であることを示したが、500°C以下での検知はならなかった。これらは、金電極の酸素の活性の低さによるものであると考えられるため、COに対して感度を示し、かつ、酸素活性の高い電極材料の検討を行う必要がある。また、2層式センサにおいては、電極構造や、素子構造だけではなく、シーリング剤の検討を行い、酸素の入出量をコントロールする必要があると考えられる。

## 参考文献

- (1) 守吉 佑介、笹本 忠、植松 敬三、伊熊 泰郎: “セラミックスの基礎科学” (内田老確圃, 1989) 72.
- (2) W. Weppner, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Meet. Chwm. Sens., Bordeaux (1986) 59-68.
- (3) N. Yamazoe, N. Miura, *IEE Transactions on Components, Packing, and Manufacturing Technology-Part A*, **18**, (1995) 252-256.
- (4) M. Gauthier, A Chamberland, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, (1977) 1579-1583.
- (5) T. Ogata, S. Fujita, M. Miyama, K. Koumoto, H. Yanagida, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, (1986) 285-286.
- (6) T. kida, K. Shimanoe, N.Miura, N.Yamazoe, *Sens. Actuators B, Chem.*, **75**, (2001) 179-187.
- (7) N. Imanaka, T. Kawasato, G. Adachi, *Chem. Lett.*, (1990) 497-500.
- (8) S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **11**, (1990) 2033-2036.
- (9) H. Schettler, J.Liu, W. weppner, R. A. Huggins, *Appl. Phys. A*, **57**, (1993) 31-35.
- (10) S. Ikeda, S. Kato, K. Nomura, K. Ito, H. Einaga, S. saito, Y. Fujita, *Solid state Ionics*, **79**, (1995) 354-357.
- (11) Y. Sadaoka, S. Nakayama, Y. Sasaki, M. Wake, *Sens. Actuators B, Chem.*, **24-25**, (1995) 282-286.
- (12) N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Chem.Lett.*, (1994) 393-394.
- (13) N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Chem.Lett.*, (1993) 1973-1976.
- (14) W. J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.* **124**, (1977) 21-28.
- (15) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **47**, (1998) 84.
- (16) F. H Garzon, R. Mukundan, E. L. Brosha, *Solid state Ionics*, **136-137**, (2000) 633-638.
- (17) R. Mukundan, E. L. Brosha, D. R. Brown, F. H. Garzon, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (4), (2000) 1583-1588.
- (18) H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1**, (1980) 319-326.
- (19) A. Vogel, G. Baier, V. Schule, *Sensors Actuators B*, **15**, (1993) 147-150.
- (20) D. Narducci, A. Ornaghi, CM. Mari, *Sens. Actuators B*, **19**, (1994) 566-568.
- (21) N. Li, TC. Tan, HC. Zeng, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, (1993) 1068-1073.
- (22) M.K atsumoto, H. Okamoto, M. Kobayashi, *Denki Kagaku*, **53**, (1985) 577-581.
- (23) R. Sorita, T. Kawano, *Sens. Actuators B*, **36**, (1996) 274-277.



- (24) EL. Broshta, R. Mukundan, DR. Brown, FH. Garzon, *Sens. Actuators B*, **87**, (2002) 47-57.
- (25) A. Morata, JP. Viricelle, A. Tarancon, G. Dezanneau, C. Pijolat, F. Peiro, JR. Morante, *Sens. Actuators B*, **130**, (2008) 561-566.
- (26) HT. Giang, HT. Duy, PQ. Ngan, GH. Thai, DTA. Thu, DT. Thu, NN. Toan, *Sens. Actuators B*, **183**, (2013) 550-555.
- (27) RJ. Wu, CH. Hu, CT. Yeh, PG. Su, *Sens. Actuators B*, **96**, (2003) 596-601.
- (28) SA. Anggraini, VV. Plashnitsa, P. Elumalai, M. Breedon, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **160**, (2011) 1273-1281.
- (29) Y. Fujio, VV. Plashnitsa, M. Breedon, N. Miura, *Langmuir*, **28**, (2012) 1638-1645.
- (30) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **47**, (1998) 84-91.
- (31) F. Shimizu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem Lett*, **7**, (1978) 299-300.
- (32) A. Vogel, G. Baier, V. Schule, *Sens. Actuators B*, **15**, (1993) 147-150.
- (33) EL. Broshta, R. Mukundan, DR. Brown, FH. Garzon, JH. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, EM. Logothetis, *Sens. Actuators B*, **69**, (2000) 171-182.
- (34) L. Chevallier, E. Di Bartolomeo, ML. Grilli, M. Mainas, B. White, ED. Wachsman, E. Travers, *Sens. Actuators B*, **129**, (2008) 591-598.
- (35) VV. Plashnitsa, SA. Anggraini, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **13**, (2011) 444-446.
- (36) T. Striker, V. Ramaswamy, EN. Armstrong, PD. Willson, ED. Wachsman, JA. Ruud, *Sens. Actuators B*, **181**, (2013) 312-318.
- (37) 藤嶋 昭、相澤 益男、井上 徹: “電気化学測定法” (技報堂株式会社, 1984) 133.
- (38) K. Saji, *J. Electrochem. Soc.* **134**, (1987) 2430.
- (39) X. Wang, T. Liu, J. Yu, Y. Mo, M. Yi, J. Li, L. Li, *Sens. and Actuators B*, **266**, (2018) 455-462.
- (40) X. Zhang, T. Liu, H. Zhang, J. Yu, H. Jin, X. Wang, C. Wang, X. Gao, *Ionics*, **24**, (2018) 827-832.
- (41) C. Wang<sup>1</sup>, T. Liu, X. Wang, J. Li, H. Jin, J. Yu, M. Yi, Y. Mo, *Sens. and Actuators B: Chem.*, **270**, (2018) 518-524.
- (42) T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, (1990), 2523-2527.
- (43) L. Dai, M. Shi, W. Han, W. Meng, Z. He, L. Zhu, L. Wang, *Sens. and Actuators B: Chem.*, **250**, (2017) 629-640.
- (44) 高須 芳雄、荒又 明子、堀 善夫: “電極触媒科学の新展開” (北海道大学図書刊行会, 2001) 231-248.

- (45) V. S. STUBICAN, R. C. HINK, S. P. RAY, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, (1978) 17.
- (46) 足立 吟也編著: “固体科学の基礎と無機材料” (丸善, 1995) .
- (47) K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **104**, (1957) 379.
- (48) V. Sharma, A. K. Shukla, J. Gopalakrishnan, *Solid state Ionics*, **58**, (1992) 359.
- (49) 趙 漢尚、博士論文、置換型 BIVO<sub>x</sub> 固体電解質を用いた低温作動酸素センサに関する研究
- (50) M. Li, M. J. Pietrowski, R. A. De Souza, H. Zhang, I. M. Reaney, S. N. Cook, J. A. Kilner, D. C. Sinclair, *nature materials*, **13**, (2014) 31-35.
- (51) S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, (1998), 1413-1418.
- (52) S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, **5**, (1995), 1801-1805.
- (53) S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Itoh, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19**, (1999) 507-510.
- (54) J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater, *Solid State Ionics*, **139**, (2001), 205-210.
- (55) E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **11**, (2001), 1978-1979.
- (56) 三井金属鉱業株式会社、配向性アパタイト型酸化物イオン伝導体及びその製造方法、WO2016111110 A1、2016 年 7 月 14 日
- (57) S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C*, in press (2020).
- (58) N. Takeda, Y. Itagakim H. Aono, Y. Sadaoka, *Sens. and Actuators B*, **115**, (2006) 455-459.
- (59) 電気化学会 化学センサ研究会: “先進化学センサ” (TIC, 2008) 70.
- (60) 清山哲朗ほか編、化学センサー、講談社 (1982 年 3 月).
- (61) E. Thornton, P.G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, (1975) 461.
- (62) S.S. Hashim, A.R. Mohamed, S.Bhatia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, (2011) 1284-1293.
- (63) T. Burdyny, H. Struchtrup, *Energy*, **35**, (2010) 1884-1897.
- (64) R. J. Allam, *Energy Procedia*, **1**, (2009) 461-470.
- (65) K. Haruna, *J. Vac. Soc. Jpn*, **12**, (2000) 1088-1093.
- (66) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, T. Mori, *Adsorption*, **5**, (1999) 57-61.
- (67) 帝人 HP. [ <https://medical.teijin-pharma.co.jp/zaitaku/remedy/hot/01/> ]
- (68) M. H. Paydar, A. M. Hadian and G. Faflek, *J. Mater. Sci.*, **41**, (2006) 1953-1957.
- (69) A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, D. O. Bannikov, D. V. Znosak, J. R. Frade and V.

- A. Cherepanov, *Solid State Ionics*, **180**, (2009) 878-885.
- (70) T. Hong, S. Fang, M. Zhao, F. Chen, H. Zhang, S. Wang and K. S. Brinkman, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, (2017) F347- F353.
- (71) K. Watanabe, S. Ide, T. Kumagai, T. Fijino, K. Suematsu, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, (2019) 1-4.
- (72) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, **20**, (1991) 673-676.
- (73) Figaro 技研 HP. [ <https://www.figaro.co.jp/product/entry/tgs5042-a00.html> ].

## 謝辞

本研究の遂行にあたりまして、多大なご指導、ご鞭撻を賜り、普段の学生生活におきましても温かくご指導頂きました九州大学研究院教授 島ノ江 憲剛 先生に心より御礼申し上げます。

研究全般に関しまして有益な知識を頂くとともに、勉学に関しまして丁寧にご指導頂きました九州大学総合理工学研究院准教授 渡邊 賢 先生に心より感謝いたします。

本研究の遂行、日々の生活におきましても、温かく丁寧なご指導を頂き、些細な質問にも親切に対応して頂きました九州大学総合理工学研究院助教 末松 昂一 先生に心より感謝いたします。

研究内容や実験の細部にわたり、丁寧なご指導、多くのご協力を頂きました奥田 龍之介 先輩に深く感謝いたします。

同期として苦楽を共にし、切磋琢磨しあった内山 瑛人氏、廣山 祐紀氏、藤野 高彰氏、溝江 翔平氏に感謝申し上げます。

最後に、学費および生活費等を支援して頂き、学生生活を送るにあたって、本当に多くの協力をしてくれた家族に心より感謝します。

令和2年2月