

c軸配向オキシランタンシリケート固体電解質を用いたCOセンサの検知界面の検討

三方, 堅斗
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/6796193>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :



修士論文

c 軸配向オキシランタンシリケート固体電解質を 用いた CO センサの検知界面の検討

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻

材料理工学メジャー

機能材料物性学教育分野

修士課程 2 年 三方堅斗

指導教員 渡邊 賢 2/10

受理日 2023 年 2 月 10 日

目次

第1章 序論

1.1 緒言	6
1.2 CO センサの現状.....	6
1.3 固体電解質ガスセンサ	7
1.3.1 固体電解質ガスセンサの種類	7
1.3.1 起電力式	7
1.3.2 混成電位式	8
1.3.3 これまでの混成電位型 CO センサ	11
1.3.4 限界電流式	15
1.3.5 短絡電流式	16
1.4 酸化物イオン伝導性を有する固体電解質材料	17
1.4.1 これまでの固体電解質	17
1.4.2 ZrO ₂ 系化合物.....	17
1.4.3 CeO ₂ 系化合物	18
1.4.4 Bi ₂ O ₃ 系化合物	19
1.4.5 アパタイト型ランタンシリケート	19
1.5 c-LSBO を用いた電気化学素子に関する本研究室での取り組み	22
1.5.1 酸素ポンピング	22
1.5.2 c 軸配向メカニズム	24
1.5.3 固体電解質センサ	24
1.6 固体電解質型 CO センサ用検知電極材料	26
1.6.1 ペロブスカイト型酸化物電極	26
1.6.2 四酸化三コバルト(Co ₃ O ₄)電極.....	27
1.7 本研究の目的	29

第2章 実験方法

2.1 緒言	31
2.2 ペロブスカイト型酸化物の調製方法	31
2.3 素子作製	33
2.3.1 Au / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子	34
2.3.2 Au / Co ₃ O ₄ / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子	35
2.3.3 Au / Au+Co ₃ O ₄ / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子	37
2.3.4 Au / Co ₃ O ₄ 薄膜 / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子	37
2.4 電極材料の評価方法	38
2.4.1 X線回折測定(XRD)	38
2.4.2 SEM 観察および EDX 測定	39
2.4.3 ラマン分光法	39
2.4.4 交流インピーダンス法	39
2.4.4.1 交流インピーダンス測定の原理	39
2.4.4.2 測定条件	41
2.5 実験装置とセンサ特性評価	41
2.5.1 実験装置	41
2.5.2 センサ特性評価	43
2.6 本章のまとめ	43

第3章 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.78}Fe_{0.2}Ni_{0.02}O_{3-d} 電極がセンサ特性に及ぼす影響

3.1 緒言	45
3.2 XRD 測定による LSCFN の結晶構造解析	45
3.3 対極への LSCFN 電極の形成がセンサ特性にもたらす影響	45
3.3.1 センサ作動温度がセンサ特性へ与える影響	45

3.3.2 センサ特性の酸素濃度依存性	54
3.4 Au 電極の微細構造変化がセンサ特性にもたらす影響	56
3.5 本章のまとめ	58
 第4章 検知界面への Co₃O₄ 導入がセンサ特性に及ぼす影響	
4.1 緒言	60
4.2 Co ₃ O ₄ 電極の導入効果	60
4.2.1 XRD 測定による Co ₃ O ₄ の結晶構造解析	60
4.2.2 Co ₃ O ₄ 電極の表面観察および元素分布、組成の解析	61
4.2.3 センシング特性評価	63
4.3 Au+Co ₃ O ₄ 混合電極の導入効果	66
4.3.1 Co ₃ O ₄ 薄膜の表面観察および元素分布、組成の解析	66
4.3.2 センシング特性評価	67
4.4 Co ₃ O ₄ 薄膜の導入効果	68
4.4.1 Co ₃ O ₄ 薄膜の表面観察および元素分布、組成の解析	68
4.4.2 Co ₃ O ₄ 薄膜の結晶構造解析	69
4.4.3 センシング特性評価	70
4.5 本章のまとめ	77
 第5章 総括	
5.1 本研究のまとめ	79
5.2 今後の展望	80
参考文献	81
 謝辞	

第 1 章

序章

第 1 章 序章

- 1.1 緒言
- 1.2 CO センサの現状
- 1.3 固体電解質ガスセンサ
 - 1.3.1 固体電解質ガスセンサの種類
 - 1.3.2 起電力検出型固体電解質センサ
 - 1.3.2 混成電位式
 - 1.3.3 混成電位式固体電解質ガスセンサ
 - 1.3.4 限界電流式固体電解質ガスセンサ
 - 1.3.5 短絡電流式センサ
- 1.4 酸化物イオン伝導性を有する固体電解質材料
 - 1.4.1 固体電解質の性質
 - 1.4.2 ZrO_2 系化合物
 - 1.4.3 CeO_2 系化合物
 - 1.4.4 Bi_2O_3 系化合物
 - 1.4.5 アパタイト型ランタンシリケート
- 1.5 c -LSBO を用いた電気化学素子に関する本研究室での取り組み
 - 1.5.1 酸素ポンピング
 - 1.5.2 c 軸配向メカニズム
 - 1.5.3 固体電解質センサ
- 1.6 固体電解質型 CO センサ用検知電極材料
 - 1.6.1 ペロブスカイト型酸化物電極
 - 1.6.2 四酸化三コバルト(Co_3O_4)電極
- 1.7 本研究の目的

第1章

序論

1.1 緒言

2000 年代以降、科学技術の急速な発達によりモノのインターネット化(IoT 化)が進行してきている。IoT 化を進めていく上で、リアルタイムでデータを収集し、それを分析することは必要不可欠とされている。その機能を担っているものの一つとしてガスセンサが挙げられる。ガスセンサは、主に自動車や火災報知器に搭載がされており、人の嗅覚や視覚だけでは感知できない窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(CO)、二酸化炭素や一酸化炭素(CO)といった人類にとって有毒なガスを検知することができる。これらのガス濃度を検知することによって、動作に異常が生じた場合には即時に停止をし、警告音や通知をすることで事前に事故を防ぐことができる。

前述した有毒ガスの中でも CO は私たちの身の回りの生活環境においても身近なものである。私たちの生活環境では、冬場に室内の酸素を利用して燃料を燃焼させ、排気ガスを室内に排出する開放型の暖房器具を使用すると、室内の酸素が徐々に減少することで不完全燃焼を起こし、 CO が発生する。 CO は酸素よりも毒性が強く、生物の全身で酸素を運搬する役割を持つヘモグロビンと結合しやすいという性質もある⁽¹⁾。そのため、低濃度の CO でも長時間吸入すると、ヘモグロビンが酸素の代わりに CO と結合して血液中の酸素運搬能力が低下し、酸素欠乏、めまい、頭痛などを引き起こし、最悪の場合、 CO 中毒で死に至るなど、人体に直接的な影響を及ぼすことがある。現在の日本では、環境基準や排出基準が定められており、厚生労働省の安全衛生基準においては 50ppm、2022 年に改訂された建築物環境衛生管理基準においては、建物内に含まれる CO の濃度が 6ppm 以下であるよう定められている⁽²⁾。

このような社会的背景から、 CO 濃度を正確にモニターするための CO センサの研究開発が行われている。本研究では、固体電解質として酸化物イオン伝導体を用いた新しい CO センサの検討を行った。本章では、 CO センサの現状を概観した後、固体電解質の種類とそれぞれの特性、これまで検討してきたガスセンサの特性や性能、当研究室での取り組み、そして最後に本研究の目的と概要を紹介する。

1.2 CO センサの現状

CO センサは、これまでに様々な種類のセンサが検討されてきた。現在、もっとも広く利用されている CO センサは、電気化学式 CO センサである。電気化学式

CO センサは、プロトン伝導性電解液と、CO 酸化が起こる検知極、酸素の還元反応が進行する対極からできる。この構成は、ガスを活物質とする化学電池となるため、両電極を短絡させると短絡電流値が得られる。CO が存在しない場合は、電池反応は進行しないため、短絡電流は理論的にはゼロとなるが、CO 含有ガスに曝されると上述した電池反応が進行するため短絡電流が検知される。したがって、電源がなくともセンサ作動でき、産業用の CO モニタリング素子として普及している。また、CO 検知極側には、CO の拡散を制御する多孔質の拡散層が設置されており、CO 拡散律速の状態を維持することで CO 濃度と短絡電流の間に、一次関数的な関係が得られるように調整されている。そのため、CO センシングが必要な濃度域で高感度検知ができるように設計されている。しかしながら、対極側の反応では水を消費するため、貯水タンクが必要であり、小型化に課題がある。また、電解液の揮発があるため長期安定性にも課題がある。近年では、ポリマー電解質の開発により前述した課題への方策が示されつつある。これらの課題を解決する手段として、酸化物半導体や固体電解質を用いた全固体センサの研究も活発に進められてきた。

酸化物半導体センサとしては、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 ⁽³⁾を用いた CO センサが開発されたが、数百 ppm までの範囲でしか検知することができずあまり高い感度を得ることができなかった。また、選択性についても課題がのこっている。一方、固体電解質を用いたセンサとしては、1980 年に Okamoto らによって検知極に Pt、固体電解質に YSZ、対極に Pt を用いた二室型の起電力式 CO センサが報告されている。このセンサ素子は、対極側に Air、検知極側に CO+Air を流通し、Nernst の式によって得られる起電力値とずれた値が得られる混成電位を検知する機構となっている⁽⁴⁾。このセンサは Pt 電極に酸化触媒を塗布したものであるため、多く作ることや小型化に向いていないことが問題とされてきた。この他にも $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ を固体電解質に使用した混成電位式 CO センサ⁽⁵⁾、1995 年には Z. Y. Can らによって同じセル構造で、32-800ppm の CO を検知することができる電流検出型 CO センサが報告されている⁽⁶⁾。また、空気中に含まれる CO 検知には該当しないが、2001 年に Hashimoto が Sm ドープ CeO_2 (SDC)電解質を用いた酸化物固体燃料電池の短絡電流をセンサ信号として用いた H_2 中の CO センサを報告している⁽⁷⁾。

1.3 固体電解質ガスセンサ

1.3.1 固体電解質ガスセンサの種類

本節においては、本研究で注目する固体電解質ガスセンサについて概説する。固体電解質ガスセンサとは、固体電解質と電極を用いて式(1.1)に表されるような電気化学セルを構成し、一方の電極で酸化反応、もう一方の電極で還元反応を起

こし、これらの反応を通してセルの起電力や電流値を応答として取り出し、気体状態の特定の化学種を検知するもののことである。また、これらのことから化学的情報を電気的情報に変換するための固体電気化学的システムと言い換えることができる⁽⁸⁾。また、固体電解質ガスセンサを扱うメリットとしては、液体電解質を用いたセンサとは違い、電解質部分が固体のため小型化が可能なことや水蒸気から影響を受けにくい点や、液体漏れを起こさない点、蒸発するようなことがないため長期安定性に優れているといった点が挙げられる⁽⁹⁾。

$$\text{(検知極)} / \text{(固体電解質)} / \text{(対極)} \quad (1.1)$$

固体電解質型ガスセンサの種類は検知原理から種類は表 1.1 のように大きく起電力検出型と電流検出型の 2 種類に分けられる。

表 1.1 固体電解質型ガスセンサの種類

種類	型	出力	主な検知ガス
起電力検出型	ネルンスト式	可逆電極電位	CO ₂ , NO _x , O ₂ , SO _x , H ₂ , NH ₃
	混成電位式	不可逆電極電位	H ₂ , CO
	四端子型	内部起電力変化	H ₂
電流検出型	電解電流式	限界電流	H ₂ , O ₂
	短絡電流式		H ₂ , CO

1.3.2 起電力検出型固体電解質センサ

起電力検出型は、セルの構造が単純であり、検知ガスの選択性や応答速度に優れていることもあり研究が盛んに行われているセンサの種類である。1987 年に Weppner は起電力検出型のセンサをセルの構造から大きく 3 つのタイプに分けており⁽¹⁰⁾、そこから Yamazoe らによって 5 種類のタイプのセンサに分けられている⁽¹¹⁾。これらをまとめたものを表 1.2 に示す。

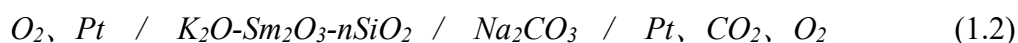
Type1 のセンサの構造は、固体電解質の伝導イオンと検知ガスから生じるイオンの種類が一致する最も簡単な構造となっている。これの代表例としては、酸化物イオンを伝導イオンとする安定化ジルコニア(YSZ)センサが挙げられる。特に YSZ を用いたガスセンサは、車載用の限界電流式酸素センサや起電力式酸素センサなど幅広く応用されている。

Type2 のセンサの構造は、伝導イオンの対となるイオンが検知ガスと同じ種になる構造であり、例としては伝導イオンが K⁺である K₂CO₃ を用いた CO₂ センサ

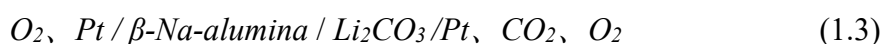
などがある。この種のセンサの固体電解質部分には金属炭酸塩や金属硫酸塩が主に用いられている。しかし、これらの物質は、十分なイオン伝導率を確保できないことや化学的性質から安定せず密度を高く焼結するのが難しいといった課題があることから、センサ性能を向上させるために、他元素の置換によって改善が図られてきた。

Type3 のセンサ構造は、二つの固体電解質を組み合わせたものである。このときには、検知ガスと固体電解質の伝導イオン間の反応速度が等しくなるようにするために、固体電解質に適当な副電極を取り付ける必要がある。また、Type3 は Yamazoe によって a、b、c と 3 種類に分類されている。Type3a は、伝導イオン種が同一で、異なる化合物からなる二つの固体電解質を組み合わせた構造となる。この場合、二つの化合物を接合させ、それぞれの気相界面で異なる半電池反応を構築するセル構成となる。例としては、 β -Na-alumina/ Na_2CO_3 、NASICON/ Na_2CO_3 などが挙げられる。

Type3b は、伝導イオンの正負が同一で、伝導イオン種が異なる二つの固体電解質で半電池を作り、組み合わせたセル構成となっている。主な例としては、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ の Na_2CO_3 は副電極として扱われ、式(1.2)に示す電極セル構成となる。



式(1.2)の $\text{O}_2, \text{Pt} / \text{K}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ は O_2 感応性半電池、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Pt}, \text{CO}_2, \text{O}_2$ は CO_2 感応性半電池となる。測定の際には、一定分酸素圧下では、右側の半電池のみが検知ガスである CO_2 の分圧に依存するため、その起電力差を感度として取り出す。また、 Na^+ 伝導体である β -Na-alumina と Li^+ 伝導体である Li_2CO_3 の組み合わせがある。この時のセル構成を式(1.3)に示す。

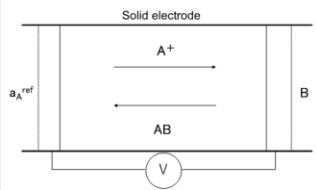
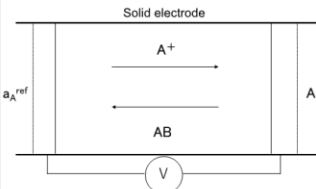
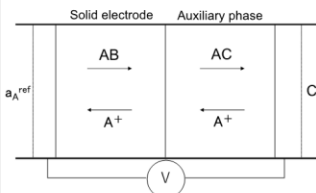
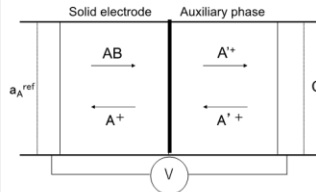
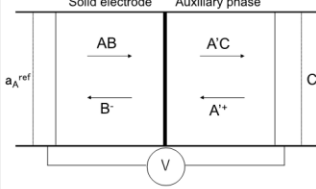


Type3c は半電池の伝導イオンの正負の符号が逆になる組み合わせで、例としては、 O^{2-} 伝導体である安定化ジルコニアに Li^+ 伝導体である Li_2CO_3 を組み合わせたものが挙げられ、その構成を式(1.4)に示す。この構成の他にも固体電荷質に LaF_3 、副電極に Li_2CO_3 を使用した CO_2 センサなどがある。



以上で示したように、起電力検出型センサは計 5 種類のセンサに分けることができ、場合によって使い分けられるようになっている。

表 1.2 起電力検出型固体電解質ガスセンサの種類⁽¹⁸⁾

Type	セル構造	固体電解質	検知ガス	
1		BICUVOX Sb ₂ O ₅ ·H ₂ O CSZ	O ₂ H ₂ O ₂	
2		K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ ·BaNO ₃ AgCl PbBr ₂ LiSO ₄ ·Ag ₂ SO ₄	CO ₂ CO ₂ Cl ₂ Br ₂ SO _x	
3a		β-Na-alumina NASICON β-Na-alumina NASICON	Na ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ Na ₂ SO ₄ NaNO ₃	CO ₂ CO ₂ SO _x NO _x
3b		β-Na-alumina NASICON K ₂ O-Sm ₂ O ₃ -nSiO ₂ MgZr ₄ (PO ₄) ₃	Li ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃	CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂
3c		MgO-ZrO ₂ LaF ₃ MgO-ZrO ₂	Li ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃ Li ₂ SO ₄	CO ₂ CO ₂ SO ₂

1.3.3 混成電位式固体電解質ガスセンサ

1977 年に Fleming によって、ジルコニア式排気ガス酸素センサが検知極側のガスに CO を含む時に得られるセンサの挙動が非理想的であることが報告された⁽¹²⁾。この報告から、酸素ガスセンサの検知極ガス中に HC、NO などのガスを含む場合も調査され、Nernst の式から得られる起電力の理論値からずれが生じることがわかった。Nernst の式からずれが生じる原因について述べる。今回の場合、検知極側に加えられる可燃性ガスは CO であると仮定する。図 1.1(a)は検知極側に酸素以外のガスが加えられていない場合であり、この時には濃度勾配が生まれず起電力はほとんど生じない。一方、図 1.1(b)では検知極側に CO が加えられており、この時には式(1.5)に示すように、それぞれの電極上で酸素の還元反応が進行する。その後、可燃性のガスが存在すると(今回の例では CO)、検知極上で CO の酸化反応が起こる。CO は生じた酸化物イオンと反応することで CO₂ となり、酸素濃度は低下するため検知極、対極間に濃度勾配が生まれる。酸化物イオン伝導体を用いた O₂ センサの起電力は Nernst の式で表されるので、このことから考えると得られる起電力は CO を加えていない場合と変化する。つまり、CO の燃焼に依存して起電力値は変化する。このように特定のガス種に応答するのが混成電位型センサといわれる。

検知極側



対極側

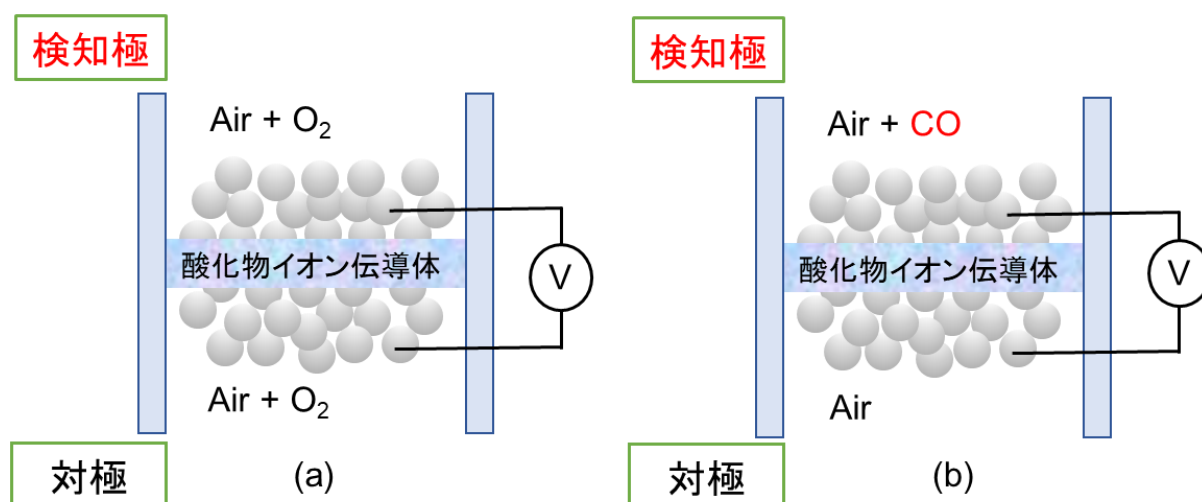


図 1.1 混成電位式固体電解質ガスセンサのモデル図
(a)酸素のみの場合 (b)検知極側に CO を加えた場合

これらのモデルについては Miura⁽¹³⁾によって提唱され、F. H. Garzon⁽¹⁶⁾によって以下のように説明の追加がされている。

混成電位は、一つの電極上で、酸化反応と還元反応が動的平衡に達したときの電位のことをいう。この時、電流値と起電力の関係は Butler-Volmer の式で表される。図 1.2 には電流-電位曲線の模式図を示す。

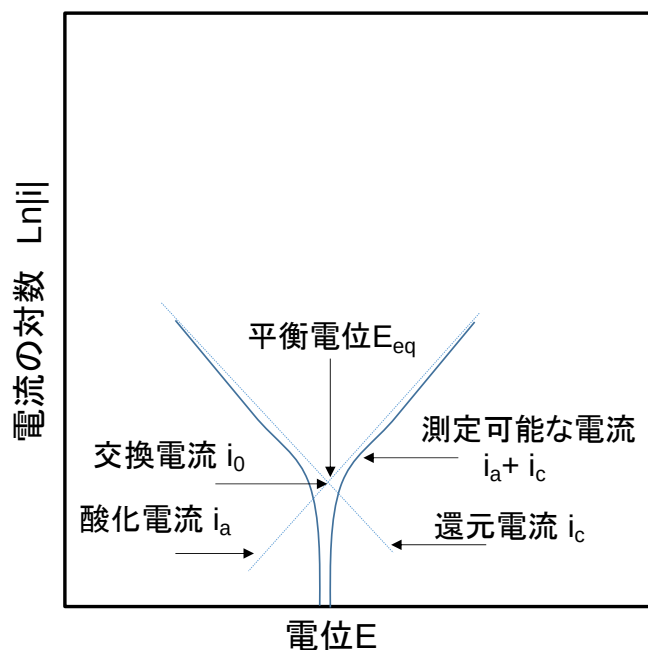


図 1.2 電位-電位曲線の模式図

$$i = i_0 \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) + \left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1.7)$$

$$i_{O_2} = i_{O_2}^0 \exp\left\{\frac{-4\alpha_1 F(E-E_{O_2}^0)}{RT}\right\} \quad (1.8)$$

$$i_{CO} = i_{CO}^0 \exp\left\{\frac{-4\alpha_1 F(E-E_{CO}^0)}{RT}\right\} \quad (1.9)$$

E:標準電極電位、F:ファラデー定数、R:気体定数、T:温度、E⁰:平衡電極電位、i⁰:交換電流密度、α:移動係数

式(1.8)(1.9)の電子移動速度が等しいとき、平衡状態となる。ここで n=4 であると仮定すると、交換電流密度は以下の式で求められる。

$$i_{O_2}^0 = -B_1 C_{O_2}^m \quad (1.10)$$

$$i_{CO}^0 = -B_2 C_{CO}^n \quad (1.11)$$

C_{O_2} : O_2 の濃度、 C_{CO} : CO の濃度、 B_1 、 B_2 、 m 、 n :定数

i^0 が活性部位の占有率 θ に比例する場合、

$$i_{O_2} \propto \theta \quad (1.12)$$

となる。また、活性サイト部分占有率 θ は低圧における Langmuir 等温式から、

$$\theta = bC \quad (1.13)$$

と表される。ここで、 b :吸着係数、 C :ガス濃度

Freundlich 方程式に従うとすると、

$$\theta = KC^x \quad (1.14)$$

となる。ここで、 K :定数、 $x < 1$

そしてこれらの式より、混成電位 E_{mix} は下記のように解くことができる。

$$E_{mix} = E_0 + m \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln C_{O_2} - n \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln C_{CO} \quad (1.15)$$

$$E_0 = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln \frac{B_1}{B_2} - n \frac{2\alpha_1 E_{O_2}^0 + \alpha_2 E_{CO}^0}{2\alpha_1 + \alpha_2} \quad (1.16)$$

式(1.16)において、 C_{O_2} が定数であると仮定すると、

$$E_{O_2}^0 = E_0^* - nA^* \ln C_{CO} \quad (1.17)$$

E_0^* :混成電位、 A^* :定数

この相関関係は、安定化ジルコニア CO センサを用いて Miura らによって報告されている。

一方、この Butler-Volmer 式の反応速度の仮定は、すべての混成電位型センサに適用できるわけではなく、所定の測定器の基準極が示す測定混成電位が酸素の化学ポテンシャルの平衡値に近い場合は適用されない。これは、 CO 濃度が、酸素濃度より十分に小さい場合に見られ、 CO 酸化反応のための CO ガス拡散速度になるためである。このとき得られる電流は、以下の式で表される。

$$i_{CO} = 2FAD_{CO} \frac{C_{CO}}{\delta} \quad (1.18)$$

A :電極面積、 D_{CO} : CO の拡散係数、 δ :拡散層の厚さ

酸素還元反応が式(1.8)(1.10)に則り、 CO ガスが(1.18)の拡散律速に制限されると仮定するとその時の混成電位は以下に表される。

$$E_{\text{mix}} = E_{O_2}^0 - \frac{RT}{4\alpha_1 F} \ln \frac{2FAD_{\text{CO}}C_{\text{CO}}}{B_1 C_{O_2}^m \delta} \quad (1.19)$$

この式は、 C_{CO} の対数に対して E_{mix} が直線関係を示し、 C_{O_2} による電極電位が一定であるということがわかる。混成電位が $E_{O_2}^0$ に近い値を示した時、低過電圧での酸素の還元反応の電流値は Butler-Volmer 式を用いて次のように求めることができる。

$$i_{O_2} = i_{O_2}^0 \frac{4F(E - E_{O_2}^0)}{RT} \quad (1.20)$$

Tafel 領域では、CO ガスの酸化反応式(1.9)と式(1.11)と酸素還元反応 $E_{\text{mix}} - E_{O_2}^0$ は小さい場合、式(1.20)と式(1.10)から、CO ガス濃度の対数に対して E_{mix} が一次関数的な関係を持つ。

$$E_{\text{mix}} = E_0 + \frac{RT}{2\alpha_2 F} \left[\ln \frac{B_1}{B_2} + \ln \frac{4F}{RT} (E_{\text{mix}} - E_{O_2}^0) + m \ln C_{O_2} - n \ln C_{\text{CO}} \right] \quad (1.21)$$

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、

$$E_{\text{mix}} = E_{O_2}^0 - RT \frac{AD_{\text{CO}}C_{\text{CO}}}{2B_1 \delta C_{O_2}^m} \quad (1.22)$$

式(1.22)は、 C_{CO} に対して E_{mix} が比例関係を有することを示している。このことに関しては、Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}/Au⁽¹⁴⁾センサを用いて、F. H. Garzon らがこの式になることを報告しているが、解釈については議論の余地がある。ここで再度、動的電気化学論に基づく、過電圧と電極電位の関係を整理しておく。式(1.23)は電極反応の律速が電荷移動反応の場合の Butler-Volmer 式である。電荷移動律速領域では、過電圧の大小によりこの式をさらに簡略化することが可能である。例えば、過電圧が大きい場合（通常、過電圧の絶対値が 50 mV 以上）、右辺の第一項か第二項を 0 に近似することができ、式(1.24)に近似できる。この式は Tafel の式とよばれ、Tafel 領域では、電流値の対数に対して過電圧が直線関係をもち、反応の律速が電荷移動律速であるとされている。Tafel 式の過電圧ゼロに対応する値から、交換電流密度を算出した値を、電極反応の進行しやすさの尺度として用いることができる。一方、過電圧が小さい場合（過電圧の絶対値が 5 mV 以下）は、式(1.25)に近似でき、電流値と過電圧は直線関係を示す。この時の定数項の値は、分極抵抗もしくは電荷移動抵抗と呼ばれ、交換電流密度を算出することができる。

$$i = i_0 \left[-\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.23)$$

$$\eta = a + b \ln |i| \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{-RT}{\alpha nF} \ln i_0 \\
 b &= \frac{RT}{\alpha nF} \\
 \eta &= \frac{RT}{n i_0 F} \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

以上の点を整理すると、混成電位が平衡電位からの僅かにずれた状態は、動的電気化学の観点からは、電荷移動抵抗が律速で過電圧が十分に小さい状態に該当する。したがって、この領域を拡散律速と定義することは、必ずしも正確ではない。

1.3.4 限界電流式固体電解質ガスセンサ

前節で示したように、起電力検出型固体電解質ガスセンサでは、検知ガスの大きな濃度変化に対しては感度が高く、精度も高い。これは起電力検出型で検出される起電力が Nernst の式(1.26)にしたがっていることと一致する。一方で、濃度が小さい場合には精確に検知することは難しい。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1.26)$$

電流検知式センサの特徴としては、電流を固体電解質に流した際に、濃度に対して一次関数的に電流値が得られるため数 ppm のガス濃度に対して精確に検知することができるといったものが挙げられる。検出電極上の反応を決定する要因は、電荷移動と物質移動の速度の 2 つである。図 1.3 に示すように、電極表面反応の電荷移動過程と物質移動過程は直列関係にあり、電荷移動または物質移動のどちらか遅い過程が進行中の反応を律速する。図 1.3(a)に、物質移動過程が律速過程である場合の模式図を示す。物質移動プロセスは化学(濃度)ポテンシャル勾配を駆動力とする拡散現象、電場を駆動力とする泳動現象、攪拌など力学的な力を駆動力とする対流現象の 3 つの因子が影響を及ぼしており、これらが滞ると反応物の供給あるいは生成物の除去が不十分となり物質移動過程が律速となる。電荷移動プロセスは、電極の電子伝導度や触媒能、表面積に依存し、これらの条件が全く同じであれば、印加する電圧の大きさにも依存する。次に、印加電圧の大きさに依存した律速過程の推移を説明する。電荷移動過程が律速になっている場合は、印加電圧を大きくすることで反応速度を速くすることができる。印加電圧をある値まで上げると、飽和電流が観測される。このとき流れる電流の最大値を限界電流値と呼び、図 1.3(b)のように電荷移動過程が速く、十分な輸送力があるため、反

応物の供給が電極界面に追いつかず、物質移動過程の速度が限界に達したことを示している。限界電流式酸素センサを例に挙げると、酸素濃度が十分に高い場合は、検出電極側に小さな穴を開けたカバーを使用し、酸素の供給を抑えて物質移動速度を低下させる。このようにすれば酸素濃度に比例した電流値を得ることができる。また、近年の報告では、固体電解質上をペロブスカイト電極で覆うことで透過速度を律速としたセンサの報告がある⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。

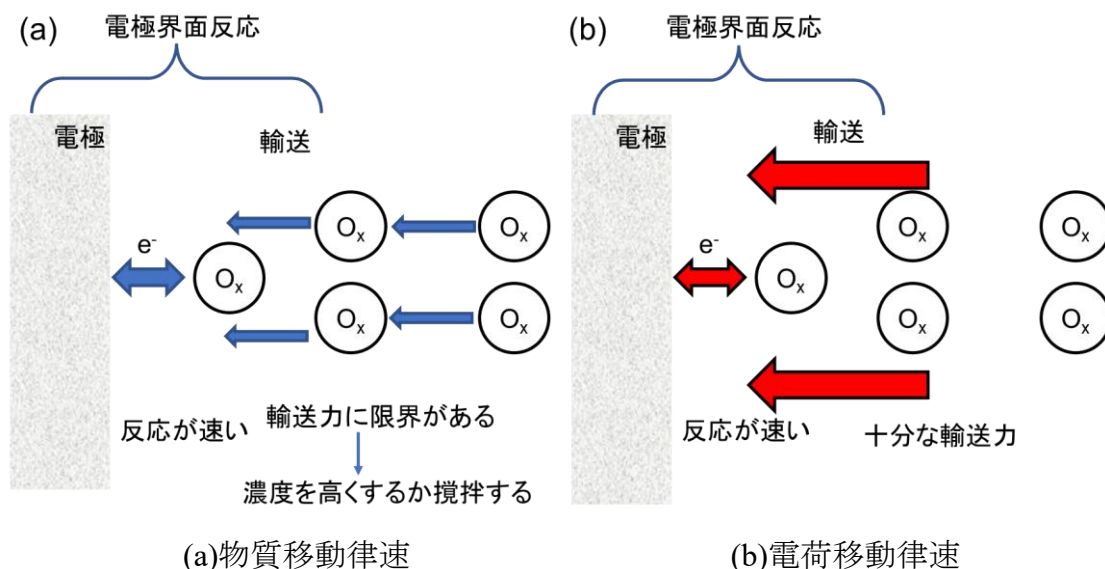


図 1.3 電極反応を支配する主な過程

1.3.5 短絡電流式センサ

短絡電流式センサは、検知極、対極で進行する二つの気相/固相反応を組み合わせた化学電池を短絡することで得られる短絡電流により目的ガスを検知する。原理的には、起電力式あるいは混成電位式センサを短絡し、短絡電流を得ることになる。短絡電流を利用した固体電解質センサの報告例は、前述した起電力式、混成電位式、限界電流式に比べ、ほとんど例がない。特に、酸化物イオン伝導体を固体電解質として使用した例は、Hashimoto ら⁽¹⁸⁾により報告された固体酸化燃料電池を短絡した水素中 CO センサに限られている。冒頭でも述べたように、既存の電解液を用いた電気化学式センサを全固体センサに置き換えることができれば、課題である長期安定性の改善と素子の小型化が期待される。しかしながら、その開発・研究はほとんどなされていない。これは、混成電位のように起電力を読み取るだけではなく、短絡電流式は実際に電池反応を進行させ、その上で十分なセンサ信号、すなわち電流を出力する必要があるためである。限界電流式に代表される電流式のほとんどは、外部電源を用いて電圧を印可することで、強制的に電池反応を進行させることができるが、短絡電流の場合、その出力は電極反応

速度、電極/電解質界面におけるイオン輸送、固体電解質内のイオン輸送すべてを高効率に促進する必要がある。これらの点を踏まえて、これまで低温域(400-600 °C)で酸化物イオン伝導体を用いた短絡電流式センサの実用化がすすんでいないのは、以下の二つの点によることが大きいと考えられる。

- ① 酸化物イオン伝導体で、低温域まで検出可能な短絡電流が取れるほどの高いイオン伝導率を示す材料系があまりない。
- ② 低温域で酸素還元反応およびその他ガス種の酸化反応を進行させる電極材料、界面設計の知見が十分ではない。

1.4 酸化物イオン伝導性を有する固体電解質材料

1.4.1 固体電解質の性質

金属、半導体、電解質溶液の中で、特にイオンが電荷を運ぶ物質をイオン伝導体という。イオン伝導体を使用した最も一般的な例としては、今や我々の身近にあるスマートフォンに使用されているリチウム電池やアルカリ蓄電池、鉛蓄電池などが挙げられる。イオン伝導性を固体状態でも示すことができ、そのなかでも融点よりも低い温度で、高いイオン伝導性を有する固体は特に固体電解質と呼ばれる⁽¹⁹⁾。固体電解質は、1897 年に Nernst らによって抵抗加熱方式の際に発光する物質として発見された⁽²⁰⁾。ここで固体電解質と呼ばれるものは、外部磁場が加えられた時に、正孔や伝導電子といった荷電粒子による電荷キャリア濃度は低く、イオン性の格子欠陥濃度が大きいイオン結晶である。固体電解質の物質の中でも陰イオンまたは陽イオンの動きによって電気伝導性を発現するものをイオン伝導体と呼び、電子とイオンの両方が導電性に寄与するものを混合伝導体とよぶ。

典型的な固体電解質は、結晶格子中での特定の 1 種類のイオンがキャリアとなり伝導イオンの濃度が一定という特徴や、固体状態であるため液貯蔵槽が不要であり液が漏れる可能性がないという特徴、他の物質と比べるとイオン移動度が大きくないため電荷が偏りやすくそのため分極も起こりやすい特徴が代表的である。これらの特徴から、固体電解質は素子としては、各種ガスセンサ、全固体リチウムイオン電池、固体酸化物型燃料電池に用いられており、装置としてはガス濃度検知器、ポータブル電子機器などの二次電池を用いたデバイス、燃料電池車、ガス分離・製造設備へと応用されつつある。本研究においては、酸化物イオンが電荷キャリアである酸化物イオン伝導体を固体電解質に用いて実験を行なっている。次節からは酸化物イオンをキャリアとする固体電解質について述べる。

1.4.2 ZrO₂ 系化合物

ZrO₂ において Zr⁴⁺は、酸化物イオンが配位数 8 の蛍石型をとるイオンとしては

イオン半径が小さく、配位数 6 の正方晶系には大きすぎるため、室温では配位数 7 の単斜晶系となる。1100 °C 以上の温度では正方晶系、2370 °C 以上では立方晶系

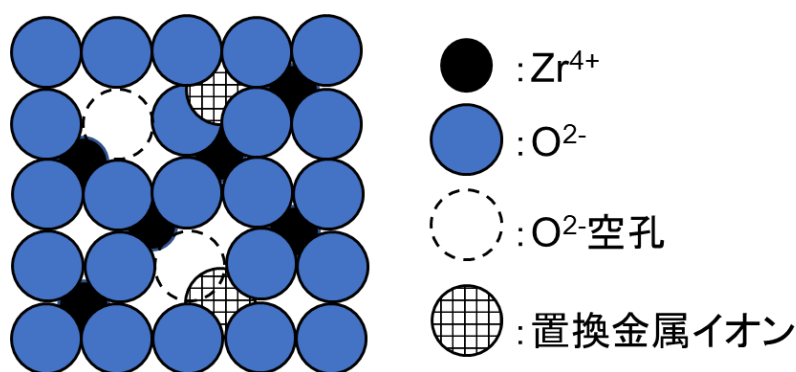


図 1.4 安定化ジルコニアのイオン伝導機構

の結晶転移が起こる。この相転移により、結晶の体積変化が起こり、焼結体に欠陥が発生する。そのため、単斜晶系から正方晶系への相転移の際に、焼結体が破壊される可能性がある。しかし、 ZrO_2 中の Zr^{4+} の一部を 4 価より価数の低い金属イオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} など) に置き換えることで、低温で安定な立方晶を形成することができる。この材料は安定化ジルコニアと呼ばれ、イオン伝導機構は図 1.4 に示す通りである。酸化物イオン伝導は、電荷補償により部分的に置換された低原子価金属イオンが形成する O^{2-} 空孔と、この空孔を介した酸化物イオンの拡散によるものである。安定化ジルコニアの格子欠陥が点欠陥モデルで説明できる場合、酸化物イオン伝導度は金属イオンのドーピング量に比例関係を示すが、極大値を有しているため最適なドーピング量が存在する。その理由は、電荷担体の酸化物イオン空孔の濃度が臨界値に達すると、空孔同士が凝集して酸化物イオン伝導度が低下するからである。 Y_2O_3 の Y^{3+} サイトを ZrO_2 の Zr^{4+} サイトに置換したジルコニアは特にイットリウム安定化ジルコニアと呼ばれて、現在は主に酸素センサや固体酸化物燃料電池の固体電解質部に使用されている。

1.4.3 CeO_2 系化合物

蛍石型構造をもつ CeO_2 は、それ自身も欠陥を持つ不定比酸化物であり、酸化物イオン伝導率は低い。が、 CeO_2 にアルカリ土類や希土類の金属酸化物をドーピングすることで酸化物イオン伝導性が高くなり酸化物イオン伝導体となる。特徴としては CeO_2 を加熱下や低酸素分圧下においては不定比性が大きくなるといった欠点もあるが、イオン伝導率は ZrO_2 よりも高い⁽²¹⁾。また、 CeO_2 に Gd や Sm を部分置換した物質を電極材料と SOFC 間の化学反応を軽減させる反応バリア層としてよく用いられていることが報告されている⁽²²⁾。

1.4.4 Bi₂O₃ 系化合物

Bi₂O₃ は α 、 β 、 γ 、 δ 相と4つの相をもつ多形態構造を持つ物質である。これらの相の特徴としては、 α 相は730°C以下で単斜晶系であり安定している相であり、 β 、 γ 相は不安定な相である。 δ 相は安定な相で面心立方晶系構造をとり、従来の安定化ジルコニアと比較するとかなりイオン伝導率が高い。 δ 相は構造が欠陥蛍石構造であり、蛍石型単位胞の形式で表すことができ、O²⁻の空孔の位置が規則的に配置されており、O²⁻が容易に伝導できるため高いイオン伝導率を示す。

1.4.5 アパタイト型ランタンシリケート

前述のとおり、ほとんどの酸化物イオン伝導体は、部分置換などによって酸素欠陥をつくり、この欠陥中を酸化物イオンが移動をするといった構造を有することがわかる。一方、1998年にNakayamaらのアパタイト型構造を持つアルカリイオン伝導体の組成と伝導率についての検討の中で、格子間酸素が移動して電荷を運ぶ酸化物イオン伝導体として六方晶系アパタイト型酸化物イオン伝導体であるRE₁₀Si₆O₂₇(RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)が発見された⁽²³⁾。RE₁₀Si₆O₂₇の中でも図1.5に示したような構造を持つ、REサイトをLaで置換したアパタイト型ランタンシリケート(La₁₀Si₆O₂₇)の700°Cでのイオン伝導率が $1.08 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ とYSZのものと比べると高くなったことから、YSZのような従来の固体電解質よりも中低温で作動させると期待され注目されるようになった。1999年には、Nakayamaらはフローティングゾーン法を用いてREサイトをNdで置換したNd_{9.33}(SiO₄)₆O₂についての検討の中で酸化物イオンがc軸に対して垂直に伝導していると報告した⁽²⁴⁾。また、La、Pr、Nd、Smを置換すると、Laを置換した場合に一番高いイオン伝導率が得られた⁽²⁵⁾。2001年には、J. E. SansomらによってLaサイトをSrで置換したLa₈Sr₂Si₆O₂₆とLa_{9.33}Si₆O₂₆のイオン伝導率を比較し、La₈Sr₂Si₆O₂₆の方が低いという結果を報告した⁽²⁶⁾。その報告の中で、酸化物イオンの伝導にはLaの陽イオン空孔の存在が重要であると主張した。A. Najibらは、La_{9.33}Si₆O₂₆のSiサイトに低価のイオンをドーピングすることにより伝導率が高くなることを報告した⁽²⁷⁾。

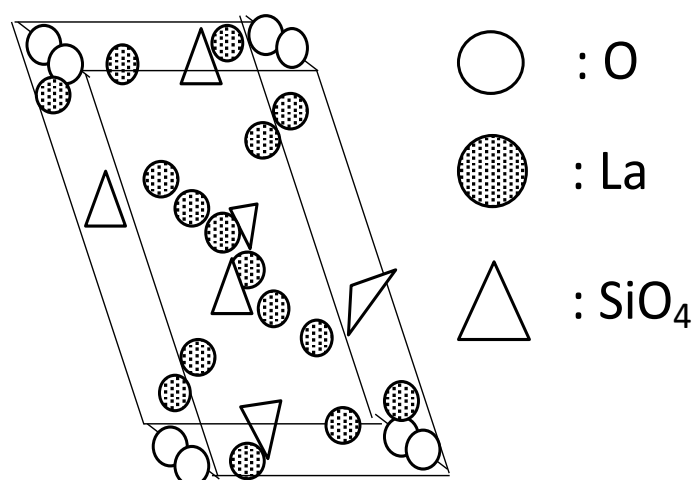


図 1.5 アパタイト型ランタンシリケート

現在では、ランタンシリケートの組成は $\text{La}_{9.33+x}[\text{Si}_{6-y}\text{M}_y]\text{O}_{26.00+z}$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{W}, \text{Mo}$ また、 $x=-1\sim 1$ 、 $y=1\sim 3$ 、 $z=-2\sim 2$) で表されており、さらに研究が進められてきた。Yoshioka は、La の組成を 9.33、9.67、10 と変化させて実験を行い、Nakayama らと同様に $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ の酸化物イオン伝導率が一番高いという結果を示している⁽²⁸⁾。これら以外に La 含有量や Si から他元素への置換も進めており、Si サイトへ Mg を 0.3 置換した $\text{La}_{9.8}(\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{26.4}$ のイオン伝導率についても調査しており、800 °C での酸化物伝導率が $84\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、有用であることを示している⁽²⁹⁾。その他のアパタイト型電解質の酸化物イオン伝導率を表 1.3 に示す。

また、組成を変化させるだけではなく c 軸上に酸化物イオンの高速伝導パスを有していることから、 c 軸配向度を上昇させることで伝導率を向上させることも研究が進められている。アパタイト型酸化物イオン伝導体のランタンシリケートの c 軸配向度を上昇させる方法としては、単結晶としてはフローティングゾーン法、多結晶としては拡散法、磁場法、アーク法、テンプレート法、気相法の 5 つがあげられる。これらの方法で得た LSO の c 軸配向度を表 1.4 にまとめた。

2020 年には、Ide らが気相-固相反応法を用いて、 $\text{M}=\text{B}$ で置換し、 c 軸方向に配向させた $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{26.2}(c\text{-LSBO})$ でイオン伝導率に関する検討を行った。その結果、図 1.6 のアレニウスプロットに示すように、400 °C における $c\text{-LSBO}$ のイオン伝導率は $1.6\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と、YSZ の 190 倍であり、また、 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{6.0}\text{O}_{26.6}$ の 5.8 倍であった。これは SiO_4 の Si サイトに B が置換されることにより、(1.27) のように LSO の伝導メカニズムに関与する O_4 サイトに、電荷補償によって c 軸に酸素空孔が導入されるためであるとされている。



このように $c\text{-LSBO}$ は中低温域まで高い酸化物イオン伝導性を有しているため、固体電解質を用いる様々な電気化学素子の作動温度の低温化が期待される。

表 1.3 様々なアパタイト型ランタンシリケートの酸化物イオン伝導率

組成	イオン伝導率 / S cm ⁻¹			Ref.
	300°C	500°C	700°C	
La _{9.33} Si ₆ O ₂₆	0.023	0.26	0.59	(27)
La _{9.67} Si ₆ O _{26.5}	0.4	3.5	7.1	
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	4.3	10.8	17	
Pr ₁₀ Si ₆ O ₂₇	0.0962	2.83	6	(23)
Nd ₁₀ Si ₆ O ₂₇	0.021	0.376	1.89	
La ₈ Sr ₂ Si ₆ O ₂₆	—	—	2.9 × 10 ⁻⁴	(26)
La _{9.33} Si ₆ O ₂₆	—	—	0.12	
La _{9.67} Si ₅ BO ₂₆	—	3.3 × 10 ⁻⁴	—	(28)
La _{9.67} Si ₅ GaO ₂₆	—	1.0 × 10 ⁻³	—	
La _{9.67} Si _{5.5} Cu _{0.5} O ₂₆	1.53	—	29.3	(30)
La _{9.67} Si _{5.5} Al _{0.5} O ₂₆	—	—	4.1	(31)

表 1.4 合成方法別のアパタイト型ランタシリケート c 軸配向度

合成方法	結晶	c軸配向度	Ref.
フローティング法	単結晶	-	(32)
拡散法	多結晶	0.79 – 0.9	(33-37)
磁場法	多結晶	0.418	(38-40)
アーク法	多結晶	0.84	(41)
テンプレート法	多結晶	0.45	(42-45)
気相法	多結晶	0.59 – 0.7	(46-58)

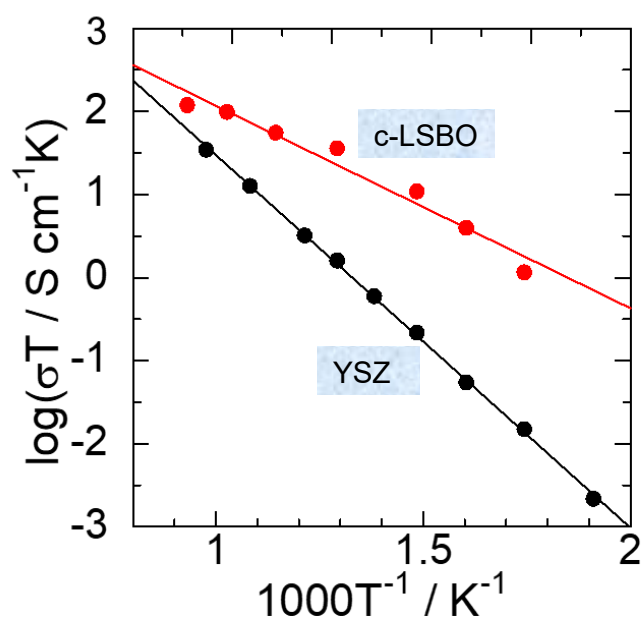


図 1.6 YSZ と *c*-LSBO のイオン伝導率⁽⁴⁹⁾

1.5 *c*-LSBO を固体電解質とした電気化学素子に関する本研究室での取り組み

1.5.1 酸素ポンピング

c-LSBO は、400 °C という中温度域でも高いイオン伝導率($1.04 \times 10^{-2} S cm^{-1}$)を示していることから、中低温域で作動するセンサの固体電解質として期待できると考えられる。本研究室では、固体電解質/電極間の界面の酸化物イオン輸送を促進する界面設計と高い酸素還元活性を有する電極材料の探索に取り組んできた。Pt 電極/*c*-LSBO 界面の界面抵抗を減少させるため、スパッタリング法を用いて Sm ドープ CeO₂ (SDC) 薄膜を中間層として界面に導入することで大幅に素子抵抗を低減できることを報告している。酸素還元反応は、図 1.7 に示すように酸素/電極/固体電解質の三相界面において進行する。*c*-LSBO の場合、三相界面に接する垂直方向には、高速に酸化物イオンを輸送することができるが、面内方向にはほとんど酸化物イオンを輸送することができない。したがって、見かけ上界面抵抗が高くなってしまふ。一方で、SDC は立方晶蛍石構造であり、3 次元的に等方的な酸素拡散パスを有する。したがって、電極/電解質界面に SDC 薄膜を形成することで、三相界面でイオン化された酸化物イオンを三相界面の直下に存在する *c*-LSBO の高速酸化物イオン伝導パスだけでなく、三相界面近傍に存在するパスまで輸送することができる。結果として、SDC 薄膜を形成することで、見かけの界面抵抗が

大幅に減少することとなる。

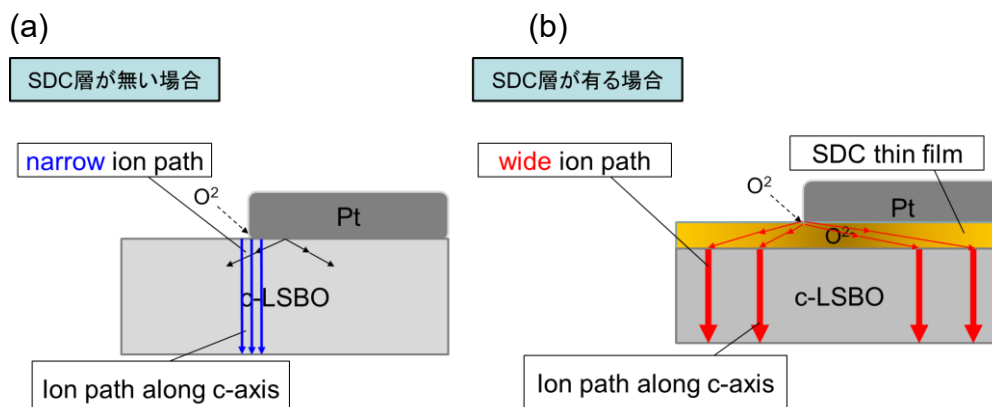


図 1.7 (a)SDC 層有 (b)SDC 層無の場合の酸素反応場

実際に、先行研究では、図 1.8 に示すように、Pt 電極/*c*-LSBO 間に SDC 層を形成することで総抵抗が約 1/8 倍になることを報告した⁽⁵²⁾。また、低温まで高い酸素還元活性を示すペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN)を電極に用いることで、図 1.9 に示すように電極に Pt を用いたときよりも 600 °C、1.5 V、1 A/cm² と非常に高い酸素透過特性を実現している。これらの結果は、*c*-LSBO の適用が既存の固体電解質を用いた素子のさらなる低温作動に有効であり、電極/電解質界面及び電極材料の設計により、特性を飛躍的に向上できた好例である。

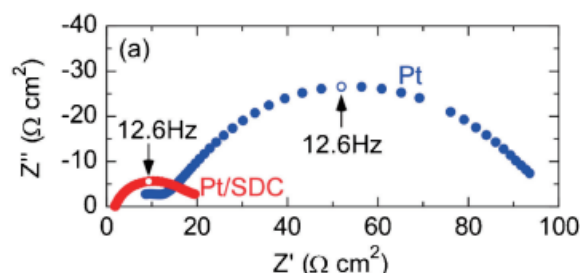


図 1.8 Pt/*c*-LSBO、 Pt/SDC/*c*-LSBO 素子のナイキストプロット⁽⁵⁰⁾

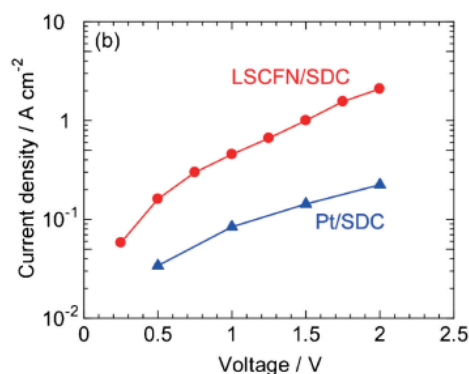


図 1.9 LSCFN/SDC と Pt/SDC 素子の分極曲線⁽⁵⁰⁾

1.5.2 *c* 軸配向メカニズム

2020 年に Ide らは、*c*-LSBO が、 B_2O_3 蒸気の利用によりなぜ *c* 軸方向に強い配向性を有すようになるのか、その成長機構について報告をしている⁽⁵¹⁾。図 1.10 に示すように、*c* 軸配向度は 1400-1500 °C において焼成することで大幅に上昇することがわかっている。これは、1400-1500 °C の間では B_2O_3 と La_2SiO_5 焼結体が反応することで液相 $LaBO_3$ が形成され、 La_2SiO_5 上に広がるため均一な界面が得られ、拡散方向が *c* 軸方向に限られるため高い *c* 軸配向度が得られると考えた。

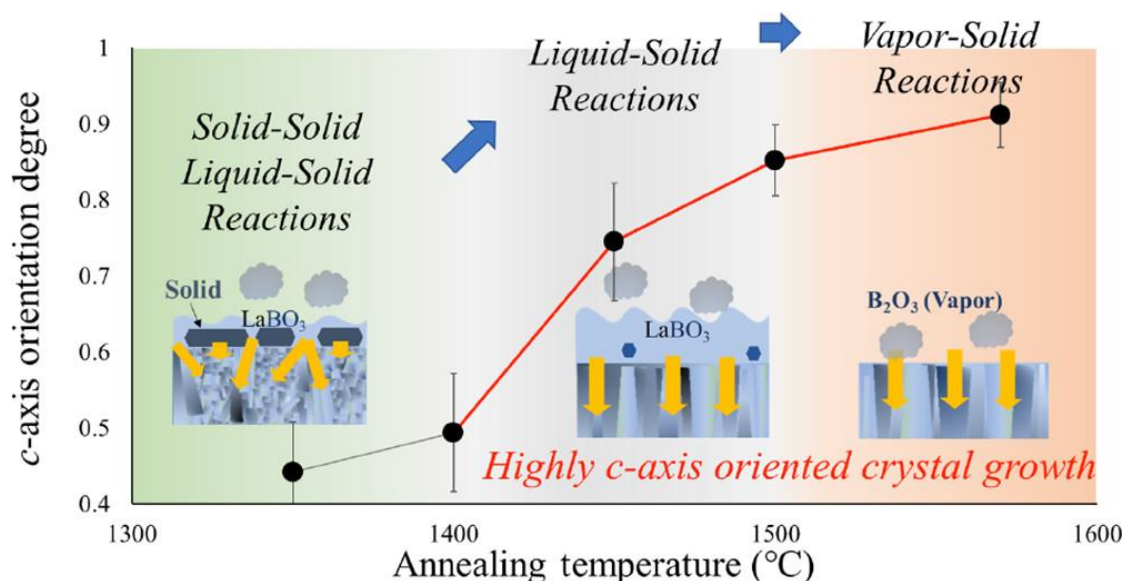


図 1.10 LSBO の *c* 軸配向メカニズム⁽⁵¹⁾

1.5.3 固体電解質センサ

これまでに、本研究室では、*c*-LSBO を固体電解質とした起電力式 CO_2 センサ、電流検知式 NO_2 センサ、混成電位式 CO センサについて検討を進めてきた。

起電力式 CO_2 センサでは、Type3c に該当する構成に注目した。補助層として Li イオン伝導体である Li_2CO_3 を組み合わせている。この場合、Li が *c*-LSBO に拡散してしまう課題があったため、Y を置換した LSO にすることで Li との反応性を制御した。さらに、中間層として SDC を形成し、酸化物イオン伝導体である CeO_2 を炭酸リチウムと複合化し、Li イオンと酸化物イオンのイオンブリッジを形成することで、450 °C で安定した CO_2 検知に成功している⁽⁵²⁾。

一方、神田らは、電流検知型 NO_2 センサについて検討した。検知極として NO_2 の吸着能を有する $ZnWO_4$ と Au 複合体を使用することで 400-600 °C の温度域で酸素分圧に依存しない NO_2 検知特性を実現している。さらに、*c*-LSBO を固体電解質として用いる混成電位式 CO センサについて検討している。図 1.11 に示すよう

に固体電解質を介して二室に分離した二室型について検討した。対極、検知極ともに多孔質 Pt 電極を用いた場合、CO に対する混成電位は発生しないが、検知極を多孔質 Au 電極とすることで CO に対する混成電位が得られることを報告している⁽⁵³⁾。また、この二室型の素子を短絡することで CO に対する短絡電流が得られることを併せて報告している。これは、図 1.12 に示すように、多孔質 Pt 電極内部では CO 燃焼が起こり、電解質/電極界面で酸素還元反応のみが進行するのに対し、多孔質 Au 電極では、CO 吸着が主に起こることから、電解質/電極界面で CO 酸化反応と酸素還元反応の混成電位が生じるためと考えられる。この結果を踏まえ、対極、検知極に用いる電極材料の CO 酸化活性、吸着特性の差を利用することで、図 1.13 のような同室型電気化学式 CO センサが実現できると考え動作実証を行った⁽⁵⁴⁾。この時、Au / *c*-LSBO / Pt 素子と Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / Pt 素子を用いることで、600 °C においてそれぞれ -0.78、-5.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と SDC 中間層の形成によって短絡電流値が約 6.9 倍に増大するという結果が得られており、同室型電気化学式 CO センサとして作動することが確認されている。この結果より、想定通り Au 電極では(1.5)式、Pt 電極では(1.6)式が進行していると考えられる。しかし、既存の電解液を用いた電気化学式 CO センサに替わるセンサの開発のためには、作動温度とセンサ出力（短絡電流値）の増大が課題として残されている。

このように、本研究室では、*c*-LSBO を固体電解質として用いることで様々なタイプのセンサで、低温作動が実現できることを確認している。

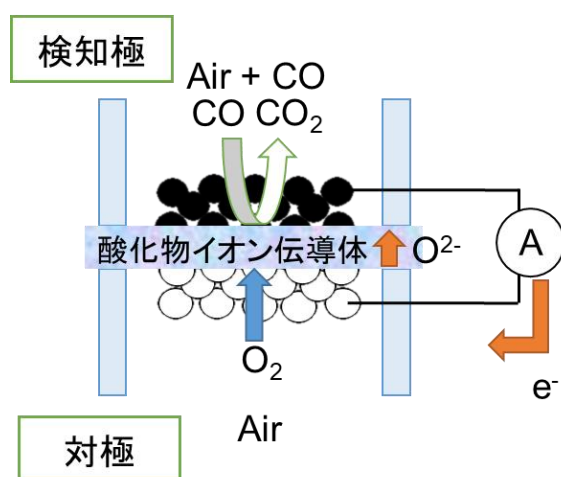


図 1.11 二室型混成電位式 CO センサの概略図

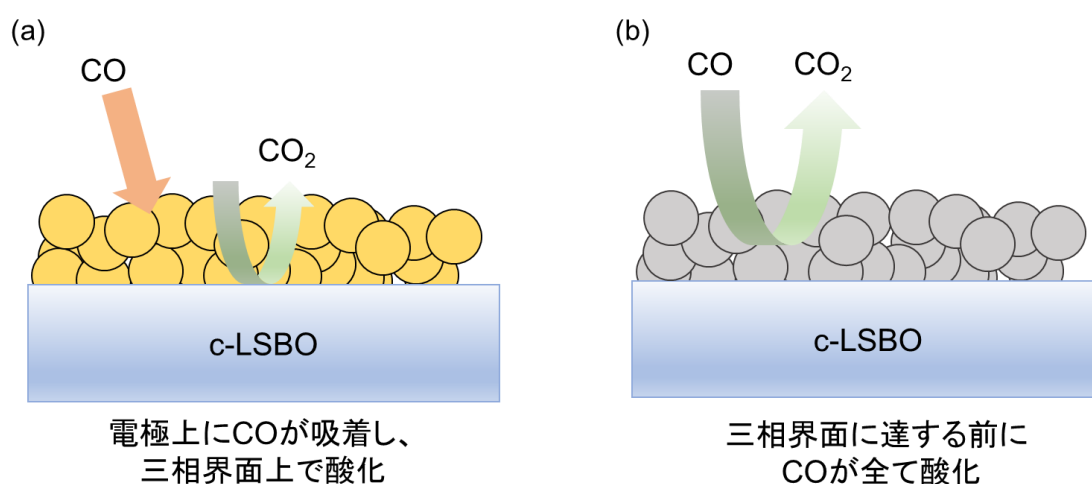


図 1.12(a) Au、(b)Pt 電極上での CO の反応モデル図

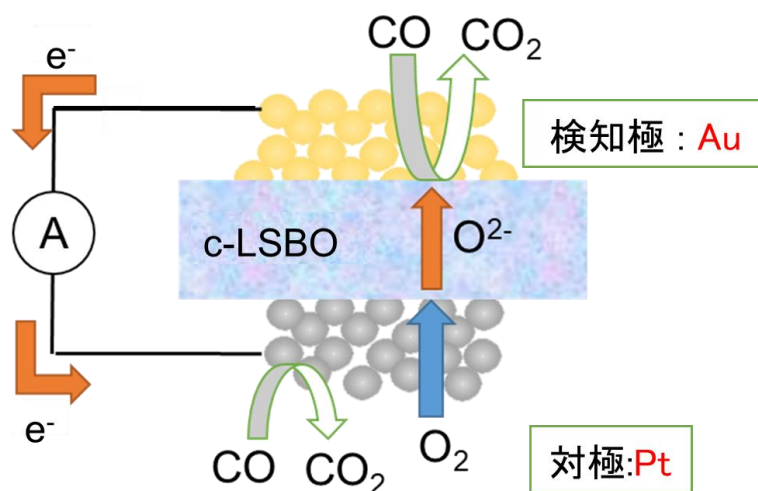


図 1.13 同室型電気化学式 CO センサの概略図

1.6 固体電解質型 CO センサ用検知電極材料

1.6.1 ペロブスカイト型酸化物電極

組成式 ABO_3 (A:ランタノイド元素やアルカリ土類金属等、B:遷移金属) である化合物で、A サイトに酸化物イオンと同程度の大きさのイオン半径を持ち、A サイトと酸化物イオンで面心立方格子の形をとり、かつ B サイトに配位数が 6、すなわち酸素が形成する八面体間隙を B が占有する化合物のことをペロブスカイト型酸化物と呼ぶ。ペロブスカイト型酸化物は、酸化物イオン伝導性や磁性、金属導電性といった多くの特徴を持つ。

AB_2O_4 (スピネル型)をはじめ ABO_3 (イルメナイト型)等の複合酸化物では酸化物イオンが最密充填面を形成しており、その層間の 4 配位及び 6 配位サイトに金属

イオンが入った構造になっているが、前述のとおりペロブスカイト型酸化物では酸化物イオンと A サイトが面心立方最密充填しているため、A サイトは 12 配位、B イオンは 6 配位と異なる。それゆえ、A, B サイトには、それぞれ $r_A > 0.90\text{\AA}$ 、 $r_B > 0.51\text{\AA}$ (r_A : A のイオン半径、 r_B : B のイオン半径) でなければならない。また、立方晶単位胞において A、B、O イオンが接近しているとする、式(1.28)が成立する。Pena ら⁽⁵⁵⁾や Goldshmidt ら⁽⁵⁶⁾はこの両辺の比式(1.29)をトレランス因子と定義し、 $0.75 \leq t \leq 1.0$ (Shannon の半径を用いた場合)の時ペロブスカイト型構造をとり得るとした。

$$r_A + r_O = 2^{1/2} (r_B + r_O) \quad (1.28)$$

$$t = (r_A + r_O) / 2^{1/2} (r_B + r_O) \quad (1.29)$$

r_O : 酸化物イオンの半径

$t = 1$ のときに理想的な形をとるが、実際に立方晶構造をとるペロブスカイト型酸化物はまれである。 t が変化することで立方晶の歪が大きくなっていくため、正方晶や菱面体晶系、斜方晶、六方晶などの様々な構造を取りうる。つまり、ペロブスカイト型酸化物は、多くの元素を置換することができ、多種の化合物を得ることができるとも考えられる。実際に、トレランス因子のような幾何学的条件を満たし、電気的に中性であることを満たす、化合物が数 100 種類以上報告されている。また A、B サイトを低価数の陽イオンで部分置換することにより、酸素空孔ができるため、酸化物イオン伝導性を示すようになる。

1.6.2 四酸化三コバルト(Co_3O_4)電極

前述したように、固体電解質型 CO 検知センサの検知極界面では式(1.6)の反応が進行する。CO と CO_2 は気相であり、 O^{2-} は固体電解質に存在し、 e^- は固体電解質に接する集電体を介して反応場と行き来する。センサの高感度化、センサの小型化に向けた低温作動化を目指す一つの方法として、センサ材料を反応界面に形成することが挙げられる。式(1.6)を効率的に進めるセンサ材料の要件として、より多くの CO を効率的に反応させ、滞りなく電子の受け渡しを行うことが重要である。そのため、CO 酸化能を有し、電子伝導性を有する材料が候補として挙げられる。そのセンサ材料の中での有力な候補の一つとして、半導体が挙げられる。

半導体をセンサ材料として用いることで、高感度や小型、高速応答、大量生産時の低コストなど多くの利点がある。n 型金属酸化物は、高感度材料として広く使用されている。例えば、 SnO_2 ⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾、 ZnO ⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾、 In_2O_3 ⁽⁶²⁻⁶³⁾、 WO_3 ⁽⁶⁴⁾、 TiO_2 ⁽⁶⁵⁾ 等の報告がなされている。これらの材料の主な欠点の 1 つは、湿度に非常に敏感であるため、実際の屋外条件での使用が困難になることである。p 型半導体酸化物の例として CuO 、 NiO 、 Co_3O_4 などが挙げられる。p 型半導体酸化物の用途は制限

されており、その理由は、主に n 型酸化物と比較して電気抵抗が高く、乾燥した空気中のガスに対する応答性が低いからである⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾。しかし、p 型半導体はより高い濃度の化学吸着酸素を特徴とし、酸化反応において高い触媒活性を示し、湿潤空気中のガスを検出するための有望な材料となる。一般的な抵抗変化を利用した p 型半導体式ガスセンサでは、以下のように検知原理が説明されている。p 型半導体酸化物の場合、その主要なキャリアは正孔である。p 型半導体の表面は化学吸着された酸素で容易に覆われ、負に帯電した酸素の吸着により、伝導のための正孔が生成される。適度な温度で還元性ガスに晒されると、ガスが表面の酸素種と反応し、電子濃度が増加し、最終的に導電率が低下するという原理である⁽⁶⁸⁾。

本研究ではセンサ材料として、p 型半導体として知られる Co_3O_4 に着目した。 Co_3O_4 は、スピネル構造を有している。 Co^{2+} イオンは四面体サイトの 8 分の 1 を占有し、 Co^{3+} イオンは八面体サイトの半分以上を占有することが知られおり、酸化コバルトのバンドギャップの値は 1.6-2.2 eV である。また、本研究で測定を目指している 400-600 °C の温度帯では高い電気伝導性を有することも知られている⁽⁶⁹⁾。CO 酸化の観点からは、半導体酸化物の中で、 Co_3O_4 は、一酸化炭素の酸化に対して最も活性な触媒の 1 つである⁽⁷⁰⁾。CO 酸化におけるその活性は、貴金属の活性に非常に近いとされている。一酸化炭素を酸化するメカニズムは、同じ材料内に $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ イオン対が共存することが、この触媒活性に必要であるとされている⁽⁷¹⁾。

本研究の集電体として Au が用いられているが、Au と Co_3O_4 の組み合わせ自体は新しいものではなく、CO 酸化触媒として有名である⁽⁷²⁾。また、その酸化活性の高さを活かした CO 検知材料としても Au と Co_3O_4 の組み合わせは古くから検討されており、Matsumiya らは、スパッタリング蒸着によって Au と Co_3O_4 を同時に析出させ薄膜を熱電型ガスセンサに応用し、200 °C で 500ppm の CO ガスを検知し、エタノールなどの可燃性ガスに対して高い CO 選択性を有していることを報告している⁽⁷³⁾。しかし、本研究で注目した Co_3O_4 は CO 酸化活性が高すぎることで逆に問題となることも予想される。固体電解質に到達する前に Co_3O_4 上で CO が完全燃焼すれば CO を検知できないからである。そこで、本研究は薄い二次元構造の Co_3O_4 薄膜を形成することに着目した。

他の報告のほとんどの Co_3O_4 薄膜は、その前駆体を高温下でアニーリングすることによって調製されている。したがって、 Co_3O_4 薄膜は多孔性膜として形成されることが多い。Zhang らは様々なアニーリング温度で超薄多孔性 Co_3O_4 ナノシートを合成した⁽⁷⁴⁾。アニール温度が 250 °C から 400 °C に上昇するにつれて、 Co_3O_4 粒子のサイズは徐々に大きくなった。 Co_3O_4 粒子は徐々に成長し、アニーリング温度が上昇するにつれてこれらの粒子のサイズは大きくなり、より優れたガス検知特性を得るには、アニーリング温度を 300 °C に適切に制御する必要がある

と述べている。Wang らは、二次元 $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ の水熱合成を用い、高い多孔性を有する Co_3O_4 ナノシートを合成したと報告した⁽⁷⁵⁾。以上の報告から、 Co_3O_4 の膜厚制御および多孔性制御に関して、本検討においても注意を払う必要があることが予想される。

1.7 本研究の目的

前述した通り、これまでの検討におい Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / Pt 素子を用いることで同室型電気化学式 CO センサとして作動することが確認されているが、そのときに得られた短絡電流値が、600 °C において $-5.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり小型化を想定した際にはまだまだ不十分な出力であった。そこで本研究では、同室型電気化学式 CO センサの出力の増大を目的とした。*c*-LSBO を固体電解質に用いた同室型電気化学式 CO センサの作動温度低減とセンサ出力向上に向けた素子設計指針を図 1.14 に示す。

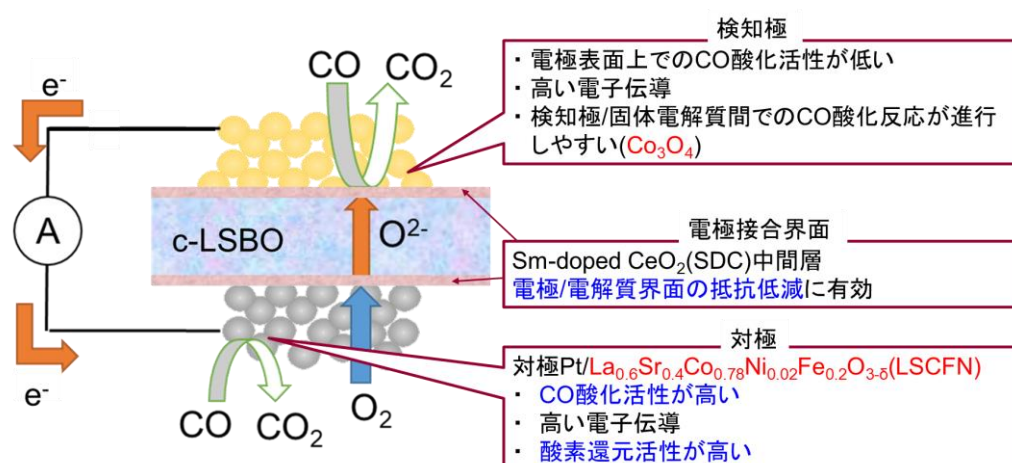


図 1.14 *c*-LSBO を用いた電気化学式 CO センサの短絡電流増大に向けた設計指針

検知極、対極材料は、それぞれ CO に対する高い吸着特性、酸化活性を有する必要がある。特に、検知極では、CO が三相界面に到達した際に、十分に速く CO 酸化反応を進行させる必要がある。一方、対極では細孔内を CO が拡散する過程で CO を完全燃焼する必要があるため、高い CO 活性が必要となる。また、酸素還元電極として機能するため高い酸素還元活性を有する電極が望ましい。

そこで、本研究では中低温度域で動作し、高いセンサ出力を有する *c*-LSBO を用いた電気化学式 CO センサを実現すべく、以下の点について検討した。

- ① Pt/SDC 間への LSCFN 電極の導入が CO 検知特性に与える影響
- ② センサ作動温度がセンサ特性、素子抵抗に与える影響
- ③ Pt/SDC 間への Co_3O_4 電極の導入が CO 検知特性に与える影響

第 2 章 実験方法

第 2 章 実験方法

2.1 緒言

2.2 ペロブスカイト型酸化物の調製方法

2.3 素子作製

2.3.1 Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

2.3.2 Au / Co₃O₄ / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

2.3.3 Au / Au+Co₃O₄ / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

2.3.4 Au / Co₃O₄ 薄膜 / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

2.4 電極材料の評価方法

2.4.1 X 線回折測定(XRD)

2.4.2 SEM 観察および EDX 測定

2.4.3 ラマン分光法

2.4.4 交流インピーダンス法

2.4.4.1 交流インピーダンス測定の原理

2.4.4.2 測定条件

2.5 実験装置とセンサ特性評価

2.5.1 実験装置

2.5.2 センサ特性評価

2.6 本章のまとめ

2.1 緒言

本章では、まずペロブスカイト型混合導電体材料の主な調製方法について述べる。その後、*c*-LSBO 電気化学式 CO センサ素子作製法及び素子作製に用いた粉末材料の調製法、素子の微細構造評価法について述べた後に、センサ特性並びに素子抵抗評価法について述べる。

2.2 ペロブスカイト型酸化物の調製方法について

①固相反応法

固相反応法は、以下で記述する方法の中でもっとも簡単な合成方法であり、工業分野においても昔から汎用的な方法として利用されている。この方法は、金属酸化物を出発原料とし、炭酸塩や水酸化物などを各々混合し、融点の 2/3 以上の温度で 10 時間以上焼成を行うことで目的の酸化物を得る手法である⁽⁷⁶⁻⁷⁹⁾。この方法の問題は 2 つある。

1. 融点の 2/3 以上の温度で焼成を行わない場合、材料中の元素が不均一となり目的の酸化物を得られない場合がある。
2. 高温で焼成を行うため構成元素が蒸発する可能性がある。

②共沈法

共沈法は、目的とする組成の金属イオンを含む 2 種類以上の金属イオンを含む水溶液にアルカリを添加して pH 調整を行うことで難溶性の金属イオンを含む水和物や水酸化物を沈殿させ、水洗・ろ過することで均一性の高い沈殿物を得た後、焼成し目的とする酸化物を得る方法である。この方法で生じる沈殿物中の金属は高分散なため、固相反応法よりも焼結温度が低く、粒径は数 nm 程度となる⁽⁸⁰⁾。ただ、水溶液中で局所的に pH が増加してしまうことや金属イオンにより溶解度に差があるため、析出に要する時間や析出場所が不均一になり異種金属を同時に析出させるのが難しいといったデメリットがある。

③RHP 法

前述したように、共沈法には、2 種類以上の金属イオンを同時に析出させることが難しく、析出に要する時間や析出場所が不均一になることが問題点として挙げられる。そこで、Teraoka らはこの問題を解決するため、逆均一沈殿法(RHP 法)を提案した⁽⁸¹⁾。RHP 法は共沈法とは逆で、攪拌を行なっているアルカリ溶液中に

異種金属カチオンを含む水溶液を滴下する手法である。この方法では、多量の OH^- を含む溶液に少量の金属カチオンを加えるため、金属カチオンを含む水溶液は pH が滴下後急激に変化し、滴下開始時と終了時の水酸化物の生成速度が同程度の速度になるため、均一な目的物の合成が可能になる。

④有機酸錯体法

有機酸錯体法は、酢酸塩や金属硝酸塩を出発原料とし、リンゴ酸などを用いた有機酸液に溶解させ、前駆体を乾燥し焼成をすることで目的物を得る手法である。この方法では、有機酸と金属イオン間で錯体を生成し、乾燥時の凝集を防ぐことができ、均一な前駆体を得られることから、他の生成方法よりも低温で目的の化合物を得ることができる。Teraoka らは、アモルファスリンゴ酸やクエン酸などを用いてペロブスカイト型酸化物を合成したところ、アモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP 法)がクエン酸塩添加法よりも表面積が大きい化合物を合成できることを報告している⁽⁸²⁾。そのため本研究では、AMP 法を用いて La-Co 系ペロブスカイト型酸化物を合成した。

2.3 素子作製

本研究で使用した試薬、部材を以下に示す。

Table 2.1 本研究で用いた試薬

L _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.78} Fe _{0.2} Ni _{0.2} (LSCFN)電極		
試薬名	純度 / %	製造会社
硝酸ランタン六水和物 La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸ストロンチウム Sr(NO ₃) ₂	98.0	キシダ化学(株)
硝酸コバルト六水和物 Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.5	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸鉄(III)九水和物 Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸ニッケル六水和物 Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸ビスマス(III)五水和物 Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	99.5	キシダ化学(株)
DL-リンゴ酸 C ₄ H ₆ O ₅	99.0	富士フィルム和光純薬(株)
アンモニア水 NH ₃	28.0~30.0	富士フィルム和光純薬(株)
有機バインダー		
試薬名	純度 / %	製造会社
α-テルピネオール	98.0	富士フィルム和光純薬(株)
エチルセルローズ	95.0	東京化成工業(株)
Au電極		
試薬名	型番	製造会社
Auペースト	TR7905	田中貴金属工業(株)
Pt電極		
試薬名	型番	製造会社
Ptペースト	TR7905	田中貴金属工業(株)
Co ₃ O ₄ 電極 / Co ₃ O ₄ 薄膜		
試薬名	純度 / %	製造会社
硝酸コバルト六水和物 Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.5	富士フィルム和光純薬(株)
DL-リンゴ酸 C ₄ H ₆ O ₅	99.0	富士フィルム和光純薬(株)
PVP		東京化政工業(株)

2.3.1 Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

まず、LSCFN ペーストの作製方法について示す。LSCFN 粉末は前述したようにアモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP 法)を用いて合成した。図 2.1 に LSCFN 粉末の合成のフローチャートを示す。前節で示した各金属塩を蒸留水に分散し、金属塩の総モル量に対して 1.5 倍量の DL-リンゴ酸を水溶液に溶解させ、前駆体溶液を得た。その後、得られた前駆体溶液にアンモニア水を滴下していき、pH が 3 になるように調整し、マントルヒーターを用いて 300 °C で蒸発乾固することで前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末を、メノウ乳鉢を用いて 30 分粉碎を行い、3 mm のジルコニアボールを用いたボールミルを 15 時間行った。その後、3 mm のボールで 15 時間粉碎した試料に対して 1 mm のボールを用いたボールミル(20 時間)を行った。そして、卓上小型電気炉(日陶科学株式会社製：NHK-170)を用いて大気雰囲気中で 900 °C で 5 時間(昇温速度: 5 °C / min)焼成することで LSCFN 粉末を得た。そして、 α -テルピネオールに対して、5wt%のエチルセルロースを加えホットプレート上で 100 °C に加熱しながら攪拌・溶解させることで有機バインダーを得た。この有機バインダーと得られた LSCFN 粉末を質量比 2:1 で混合することで LSCFN ペーストを得た。次に、Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の作製方法を図 2.2 に示す。はじめに、*c*-LSBO の片面に LSCFN ペーストをスクリーン印刷法により塗布し、120 °C で 1 時間乾燥し、箱型電気炉を用いて 900 °C で 5 時間(昇温速度：5 °C/min)焼成した。さらに、同様の面に Pt ペースト、表面に Au ペーストを用いてスクリーン印刷し、箱型電気炉を用いて大気雰囲気中にて 750 °C、1 時間(昇温速度：5 °C/min)焼成することでセンサ素子を得た。また、電極面積はそれぞれ 0.2826 cm²とした。

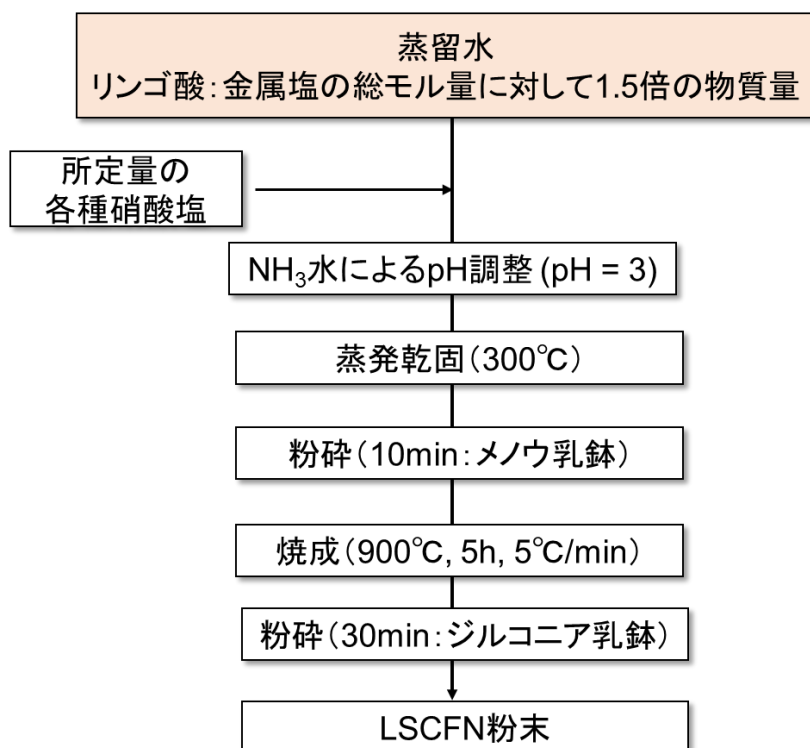


図 2.1 LSCFN 粉末の作製フローチャート

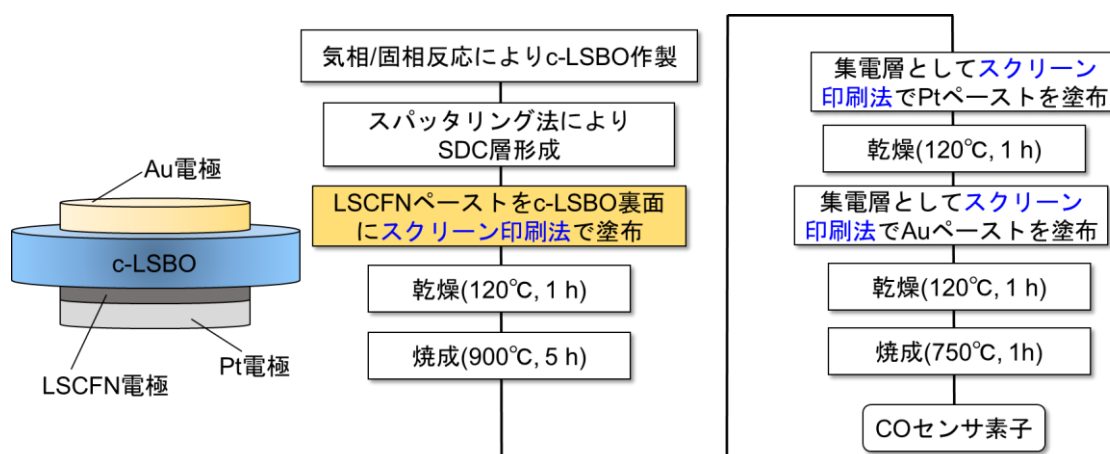


図 2.2 Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の
モデル図と作製フローチャート

2.3.2 Au / Co₃O₄ / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

まず、Co₃O₄ ペーストの作製方法について示す。図 2.3 に Co₃O₄ 粉末の合成のフローチャートを示す。硝酸コバルト六水和物のモル量に対して 1.5 倍量の DL-リ

ンゴ酸を水溶液に溶解させ、前駆体溶液を得た。その後、得られた前駆体溶液にアンモニア水を滴下していき、pH が 3 になるように調整し、マントルヒーターを用いて 300 °C で蒸発乾固することで前駆体粉末を得た。最後に、得られた粉末を、卓上小型電気炉を用いて大気雰囲気中で 850 °C、6 時間(昇温速度:5 °C / min)焼成することで Co_3O_4 粉末を得た。そして、LSCFN 粉末と同様の条件でボールミル粉末を行い、 Co_3O_4 粉末を得た。有機バインダーと得られた Co_3O_4 粉末を質量比 2:1 で混合することで Co_3O_4 ペーストを得た。次に、Au / Co_3O_4 / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子のモデル図と作製フローチャートを図 2.4 に示す。前節と同様に片面に LSCFN 電極を形成し、裏面に Co_3O_4 ペーストをスクリーン印刷し、120 °C で 1 時間乾燥し、箱型電気炉を用いて 850 °C で 6 時間(昇温速度 : 5 °C / min)焼成して Co_3O_4 電極を得た。さらに、 Co_3O_4 電極と同様の面に Au ペースト、裏面に Pt ペーストを用いてスクリーン印刷し、箱型電気炉を用いて大気雰囲気中にて 750 °C、1 時間(昇温速度 : 5 °C / min)焼成することでセンサ素子を得た。

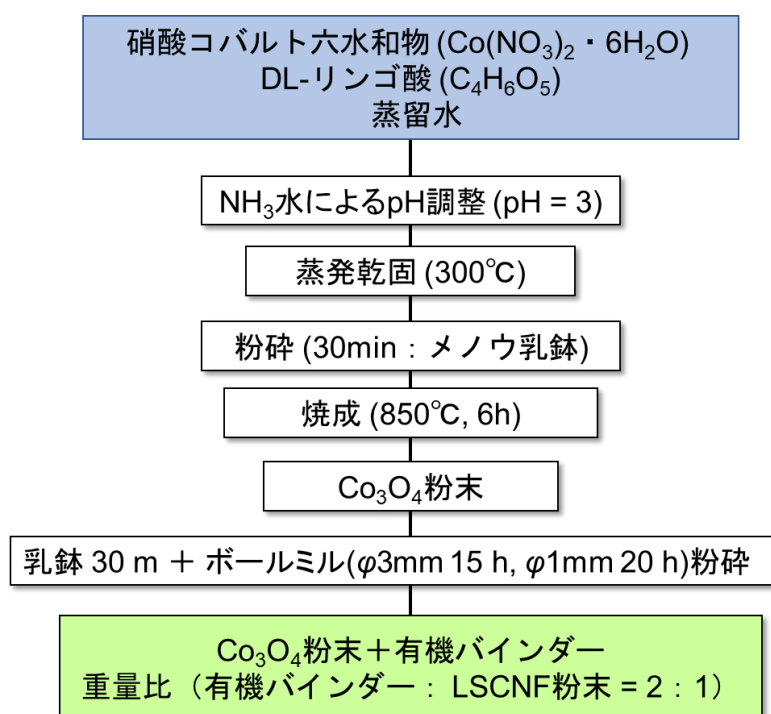


図 2.3 Co_3O_4 ペーストの作製フローチャート

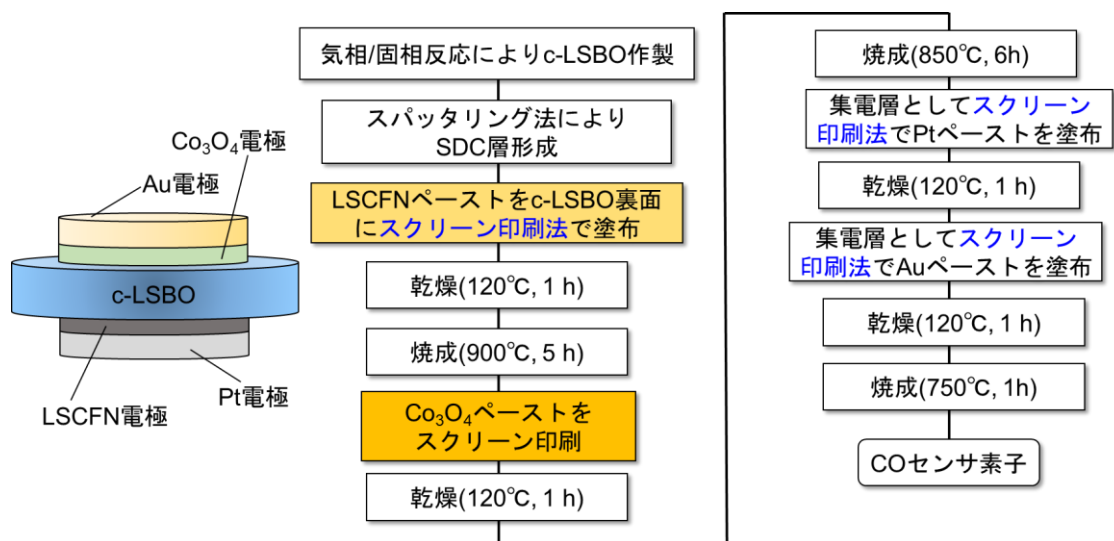


図 2.4 Au / Co₃O₄ / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の
モデル図と作製フローチャート

2.3.3 Au / Au+Co₃O₄ / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

まず、Au+Co₃O₄ ペーストの作製方法について示す。Au とイソプロパノールを混合した前駆溶液を用いて、前節と同様の方法で作製した Co₃O₄ 粉末に、Co₃O₄ に対して Au が 5atm% になるよう滴下し、乾燥させることで Au+Co₃O₄ 粉末を得た。そして、有機バインダーと得られた Au+Co₃O₄ 粉末を質量比 2:1 で混合することで Au+Co₃O₄ ペーストを得た。前節と同様に片面に LSCFN 電極を形成し、裏面に Au+Co₃O₄ ペーストをスクリーン印刷し、120 °C で 1 時間乾燥し、箱型電気炉を用いて 850 °C で 6 時間(昇温速度：5 °C / min)焼成して Au+Co₃O₄ 電極を得た。さらに、Co₃O₄ 電極と同様の面に Au ペースト、裏面に Pt ペーストを用いてスクリーン印刷し、箱型電気炉を用いて大気雰囲気中にて 750 °C、1 時間(昇温速度：5 °C / min)焼成することでセンサ素子を得た。

2.3.4 Au / Co₃O₄ 薄膜 / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子

まず、Co₃O₄ 薄膜の作製方法について示す。図 2.5 に Co₃O₄ 薄膜の合成のフローチャートを示す。所定量の硝酸コバルト六水和物に対して、PVP と蒸留水を混ぜて調製した溶液を、エタノールを用いて硝酸コバルト濃度($C_{Co} = 2.8 \times 10^{-2}, 2.8 \times 10^{-3}, 1.4 \times 10^{-3}, 5.7 \times 10^{-4}, 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$)に希釈し前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液を c-LSBO ディスク上に 20 μL 滴下し、200 °C で蒸発乾固した。その後、850 °C で 6 時間焼成することで LSBO 板上に Co₃O₄ 薄膜を形成した。次に、Au / Co₃O₄ 薄膜 / SDC / c-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の作製方法を図 2.6 に示す。前節と同

様に片面に LSCFN 電極を形成し、裏面に Co_3O_4 薄膜を形成した。さらに、 Co_3O_4 薄膜と同様の面に Au ペースト、裏面に Pt ペーストを用いてスクリーン印刷し、箱型電気炉を用いて大気雰囲気中にて 750°C 、1 時間(昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$)焼成することでセンサ素子を得た。

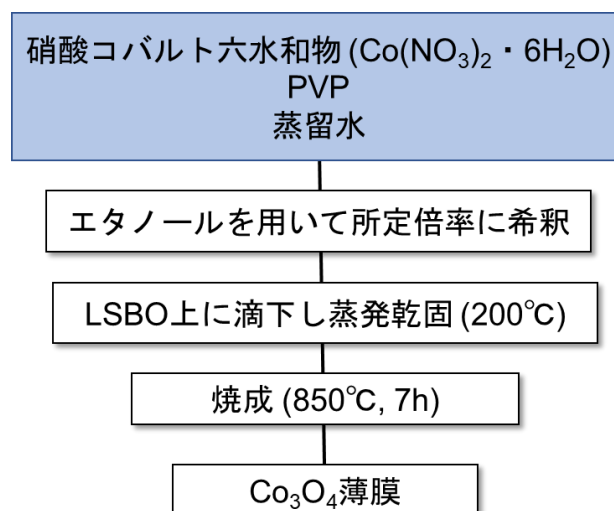


図 2.5 Co_3O_4 薄膜の作製フローチャート

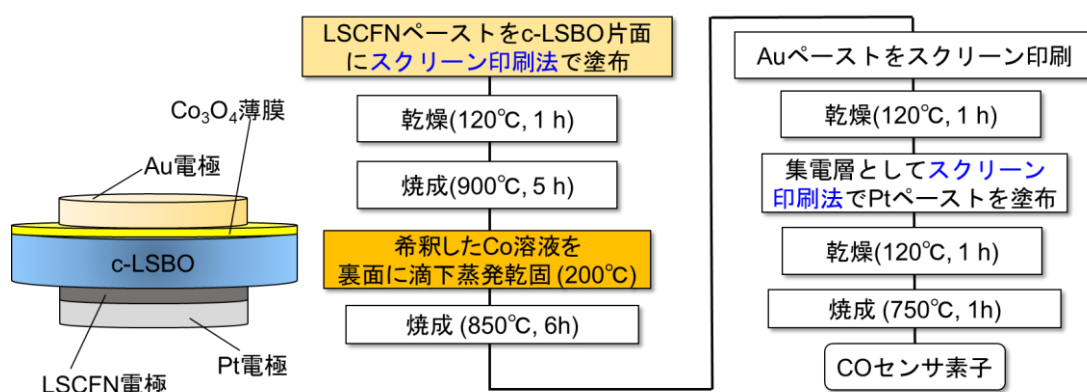


図 2.6 Au / Co_3O_4 薄膜 / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の
モデル図と作製フローチャート

2.4 電極材料の評価方法

2.4.1 X 線回折測定(XRD)

調製した試料の結晶構造を同定するために、粉末 X 線回折装置(株式会社リガク製：MiniFlex600)を用いた。また解析を行う際に、統合粉末 X 線回折ソフトウェア(株式会社リガク製：PDXL2)を用いた。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、Ni 箔をフィルターに用いた。測定条件はスキンスピード $2^\circ/\text{min}$ 、スキンステップ 0.02° 、測定範囲を $10-90^\circ$ とした。

2.4.2 SEM 観察および EDX 測定

作製したセンサ素子の電極表面上を観察するために、卓上走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製：JCM-7000 NeoScope)を用いて SEM 観察・EDS 測定を行った。

2.4.3 ラマン分光法

作製したセンサ素子の電極でどのような化学結合を有しているのかを特定し、目的の合成物が調製できているのかを確認するために、ラマン顕微鏡 XploRA(HORIBA Scientific)を用いてピーク位置の特定を行った。

2.4.4 交流インピーダンス法

2.4.4.1 交流インピーダンス測定の原理⁽⁴²⁾

交流インピーダンス測定とは、電解液や固体電解質を対象に、抵抗成分やコンデンサー、コイルなどを用いた等価回路上でフィッティングを行い、イオンの拡散速度や電極上の被膜の成長・状態変化の追跡、電荷移動反応と物質移動過程の分離などの検討の際に用いられる測定方法のことである。焼結体とは微小な結晶体の集合であり、バルク内での一つ一つの粒子の挙動、粒界及び固体電解質/電極での界面の動きがインピーダンスから表される。

この方法から求められる抵抗成分としては、バルク内の抵抗 (R_b)、粒界抵抗 (R_{gb})、電荷移動抵抗 (R_c)が存在し、直流電圧を加えた場合、前述した抵抗成分の和が固体電解質の総抵抗となる。一方で、交流電圧を加えた場合、抵抗成分によって挙動の緩和時間が違うことから、応答する周波数によって違いが現れ、それぞれの抵抗成分の分離が可能になる。

周波数が大きい時、抵抗成分の分離が起こり、インピーダンスの実数部(R)と虚数部(X)は、以下の式のように近似することができる。

$$R = R_1 + R_2 / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (2.1)$$

$$X = (\omega^2 C R_2^2) / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (2.2)$$

ここで、 R_1 :バルク・粒界の抵抗成分、 R_2 :電極界面の抵抗成分、 C :電極界面の容量成分、 ω :角周波数である。この(2.1)、(2.2)式において、 ω を消去すると次式のようなになる。

$$(R - R_1 - R_2 / 2)^2 + X^2 = (R_2 / 2)^2 \quad (2.3)$$

(2.3)式は、高い周波数域において、複素平面上で半径($R_2 / 2$)の半円を描くことを示している。

次に(2.2)式を ω で微分すると次式のようなになる。

$$dX / d\omega = C R_2^2 (1 - \omega^2 C^2 R_2^2) / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2)^2 \quad (2.4)$$

ここで、 $dX/d\omega = 0$ とし、その時の角周波数を $\omega_{\max}$ とすると、 $\omega_{\max} = 1/(CR_2)$ となる。

次に、RC の並列回路では、そのインピーダンスは次式のようにになる。

$$Z = R / (1 + j\omega CR) \quad (2.5)$$

インピーダンスプロットでは電極界面成分の頂点は、この回路において虚数部が最大値をとる場合であることから、C は(2.5)式より $X = 1/(\omega C)$ となる。また、図 2.7 には一般的なインピーダンス応答(ナイキストプロット)を示す。インピーダンスプロットは大きく 3 つの領域に分けられ、以下にそれぞれの領域の特徴について述べる。

(領域 1)

この領域は高周波で見られる領域であり、粒界抵抗とバルク内抵抗の成分が現れる。焼結体である固体電解質においては、成分同士がナイキストプロット上で重なって見えることがあるが、その分離は難しいためそれぞれの成分を合わせて一つの成分としてすることがある。また、導電性に優れた物質の場合には、バルクにおけるイオンの移動が非常に早いため、コンデンサーの成分を無視し、 $R_b + R_{gb}$ のみの回路として表現される。

(領域 2)

この領域では、電極抵抗の成分が現れる。焼結度の低い試料あるいは試料表面の粗い試料などは、測定を行った際につぶれた半円のナイキストプロットが得られることがある。

(領域 3)

この領域は、電極上での化学反応に関わる物質の拡散により出現する。固体電解質/電極界面での電荷移動のプロセスは、他の抵抗成分に比べて応答速度が遅いため、電解質/電極界面では濃度勾配が生まれる。このとき酸化還元反応が律速となるため、周波数が低いほど、濃度勾配は大きくなる。この導電種によるインピーダンスは Warburg インピーダンスといい、複素平面上で実軸に対して 45° の角度をなす直線で出現する。

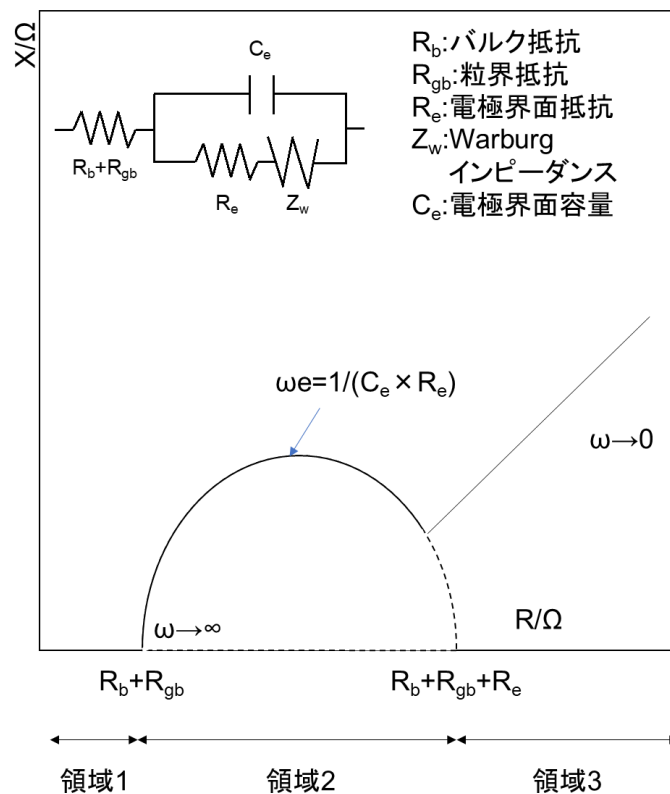


図 2.7 一般的なナイキストプロット

2.4.4.2 測定条件

交流インピーダンス測定には、Solartron1260(東陽テクニカ)およびSquidstat(Admiral Instruments)を用いた。振幅電圧は 50 mV、周波数は 1000 kHz - 100Hz とした。測定温度は、400-600 °C とし、ベースカス中で測定した。得られたナイキストプロットは等価回路を用いてフィッティングし、界面抵抗、電極抵抗を算出した。

2.5 実験装置とセンサ特性評価

2.5.1 実験装置

本実験で用いたセンサ測定装置を図 2.8 に示す。アルミナ管に 2 本の Pt 線を接触しないように通した。そして、アロンセラミック D(東亜合成)を用いて、アルミナ管(SSA-S 保護管)とアルミナ板を作り付けた。アルミナ板には、センサ素子の両極にガスが平等に当たるようにスリットを入れ、そこにセンサ素子を差し込んだ。また、Pt 線をエレクトロメーター(Advantest, R8240)につなげ、リード線として両電極上に固定した金線と繋ぐことで短絡電流値、起電力の測定を行った。測定する際の温度の調節には PID コントローラー(CHINO, KP1000)を用いた。この時、

コントローラーの設定温度と実際の管状炉内の温度で差異が生まれないようにするために、熱電対を素子付近まで入れ温度を測定した。作製したセルを電気炉の中にセットし、エレクトロメーター(R8240、advantest)を用いて短絡電流値と起電力の測定を行った。作製したセルの起電力測定と短絡電流値の測定に関しては同室型セル内で行った。

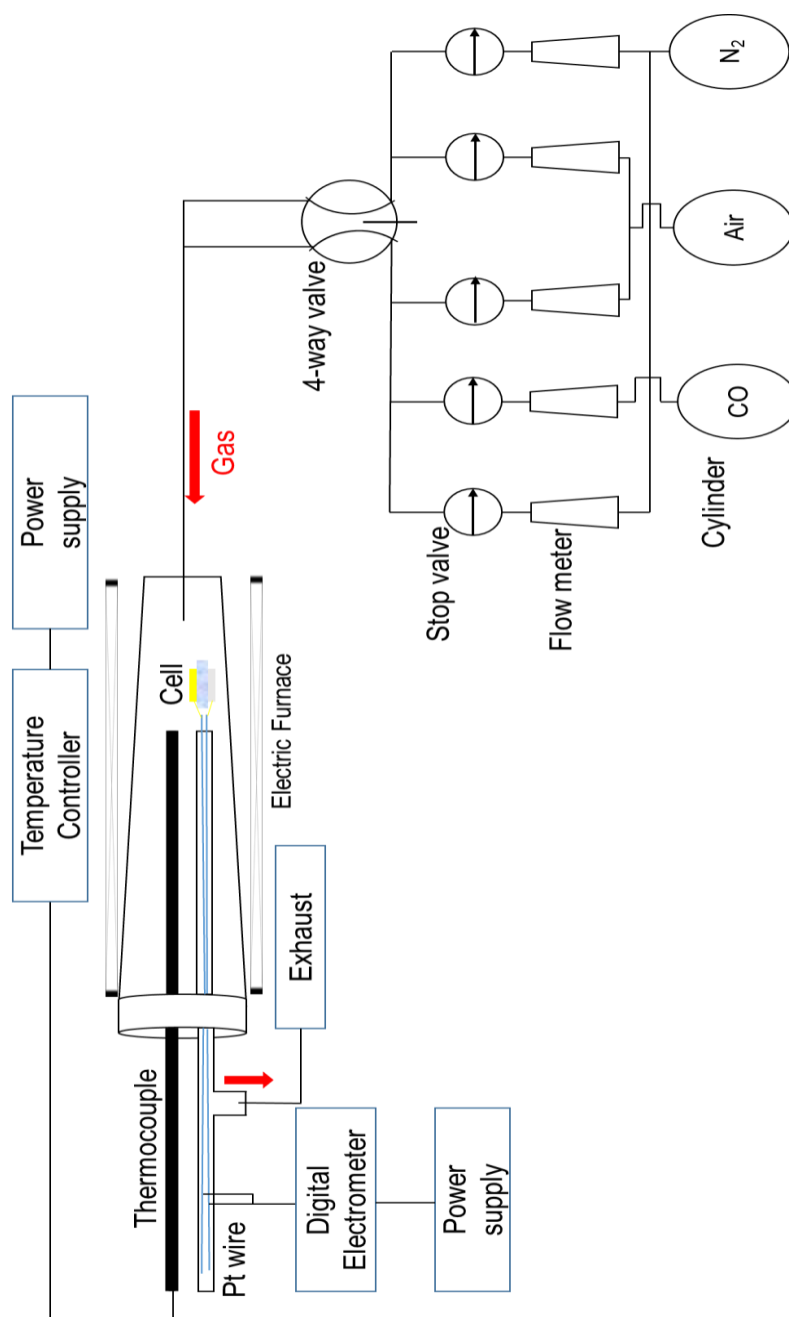


図 2.8 CO センシング特性評価測定装置の概略図

2.5.2 センサ特性評価

ベース雰囲気は O_2 6.3-21.0%の間で変化させて行なった。流量が合計で 80-100 mL/min になるようにマスフローコントローラーで制御し、合成空気が両電極に等しく当たるように設置した。合成空気には酸素(福岡酸素、G1)、窒素(高千穂商事、special)を用い、センサ測定を行う際には CO(ジャパンファインプロダクツ)を追加で用いた。また、測定温度は 400-600 °C で行なった。ベースガスから 100-600ppm CO を含んだ被験ガスに切り替えることによって得られたセンサ素子の起電力と短絡電流値を測定した。センサ感度は、起電力と短絡電流値共に、CO 導入時に得られた値とベースガス中で得られた値と定義した。

2.6 本章のまとめ

本章では、試料の調製方法やセルの作製方法および物性評価・センサ評価方法について説明をした。まず、電極材料となる LSCFN 粉末や Co_3O_4 粉末の調製方法について述べ、調製したそれぞれの粉末からペーストにしたものを用いたセルの作製方法について述べた。次に、作製した電極の物性評価の方法について述べた。最後に、本研究で用いた装置やセンサ特性評価の条件について述べた。次章では、Au / SDC / *c*-LSBO / SDC / LSCFN / Pt 素子の CO に対するセンサ特性評価を行った結果を示す。

第 3 章

La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.78}Fe_{0.2}Ni_{0.02}O_{3-d} 電極が センサ特性に及ぼす影響

- 3.1 緒言
- 3.2 XRD 測定による LSCFN の結晶構造解析
- 3.3 対極への LSCFN 電極の形成がセンサ特性にもたらす影響
 - 3.3.1 センサ作動温度がセンサ特性へ与える影響
 - 3.3.2 センサ特性の酸素濃度依存性
- 3.4 Au 電極の微細構造変化がセンサ特性にもたらす影響
- 3.5 本章のまとめ

3.1 緒言

本章では、*c*-LSBO の検知極側に Au 電極、対極側に Pt 電極および LSCFN 電極を形成し、短絡電流値・起電力値・素子抵抗の測定結果を Au/SDC/*c*-LSBO/SDC/Pt 素子と比較することで、LSCFN がセンサ応答に与える影響について調べた。さらに、電圧を印加した場合に得られる電流値についての検討を行った。

3.2 XRD 測定による LSCFN の結晶構造解析

作製した LSCFN の XRD パターンを図 3.1 に示す。赤色が今回作製した試料で、黒色がりファレンスデータ ICSD-160393 である。この結果から、作製した試料がペロブスカイト構造を有しており、単相の LSCFN を合成することができたことが確認された。

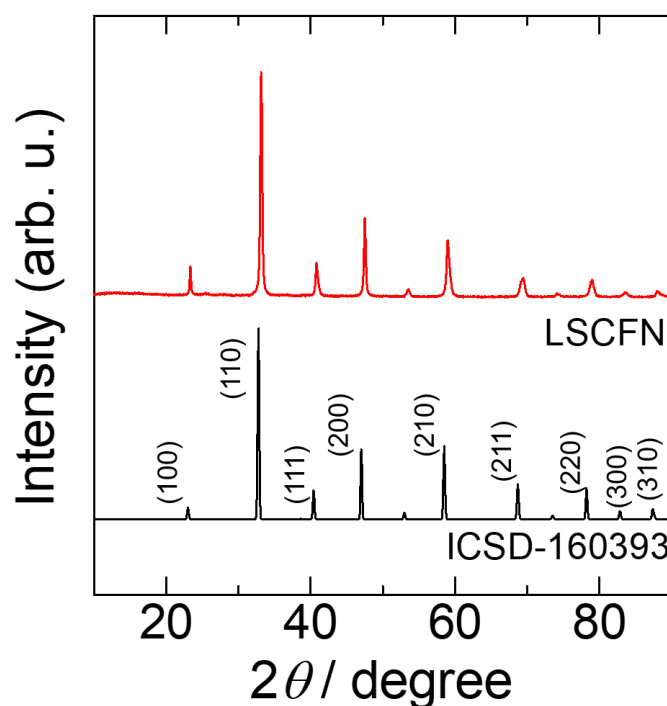


図 3.1 LSCFN 粉末の XRD パターン

3.3 対極への LSCFN 電極の形成がセンサ特性にもたらす影響

3.3.1 センサ作動温度がセンサ特性へ与える影響

図 3.2 に LSCFN 電極有と及び無の素子の 600 °C、12.6% O₂ 下におけるナイキストプロットを示す。また、フィッティングして得られた界面抵抗、電極抵抗を表 3.1 に示す。LSCFN 電極を形成することで界面抵抗及び電極抵抗が大幅に減少することが確認され、総抵抗は、LSCFN 電極を形成することで約 1/15 まで減少し

た。この結果から、対極に LSCFN 電極を形成することで電気化学式 CO センサにおいてもその素子抵抗低減に有効であることが確認された。そこで、更に詳細を検討するため、CO 濃度変化に対する起電力値変化および短絡電流値変化について検討した。図 3.3 に 600 °C における 100-600ppm CO に対する短絡電流値のセンサ応答曲線を示す。対極に LSCFN 電極を形成した場合、これまでの LSCFN 電極を形成していない素子と同様に負の短絡電流値が得られたことから、検知極にて CO 酸化反応、対極にて酸素還元反応が想定通り進行していることが確認された。また、図 3.4 に CO 濃度に対するセンサ感度を示す。短絡電流値は CO 濃度変化に対して一次関数的に増大していく傾向が得られた。また、図 3.5 に示すように今回の測定において得られた起電力値が最大でも -0.314 mV であったため、Butler-Volmer 式を過電圧が小さい時 ($|\eta| < 5 \text{ mV}$) の式(1.25)に近似することができ、この場合、起電力値と短絡電流値は一次関数で表され、その傾きから交換電流密度を算出できる。図 3.6 に、LSCFN 電極を導入した素子の 600 °C における 100-600ppm CO に対する起電力値変化及び短絡電流値の関係を示す。この時、起電力と短絡電流は良好な直線関係が得られた。そこで、直線の傾きから交換電流密度を算出した。LSCFN 電極がない場合は、 $4.89 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であったが、LSCFN 電極を導入することでは $1.73 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と約 3.5 倍に増大することがわかった。しかし、図 3.4 に示すように LSCFN 電極を形成した場合、得られる短絡電流値は約 40%程度小さくなることが確認された。これは、Pt 電極/SDC の三相界面上よりも、LSCFN/SDC 三相界面上でのほうが CO に対して応答しやすく、逆応答してしまったため図 3.5 に示すように得られる起電力値が小さくなりその結果感度が小さくなってしまったからであると考ええる。

これらの結果より、LSCFN 電極の形成によって素子抵抗の低減に伴う交換電流密度の増大により短絡電流値の改善に効果的であることが示唆された。そこで、次に作動温度を 600 °C から 450 °C、500 °C(O₂ 21.0%)に下げ同様の検討を行った。

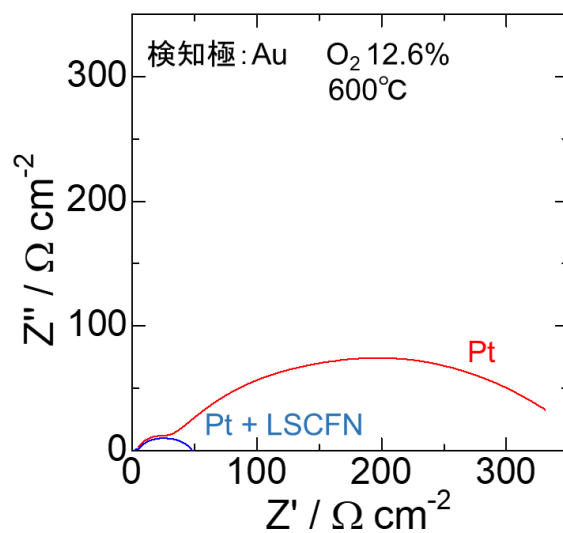


図 3.2 600 °C における LSCFN 電極有、無のナイキストプロット

表 3.1 600 °C における LSCFN 電極有、無のフィッティング結果

	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^{-2}$
Pt/	51	648
Pt / LSCFN	13.4	472

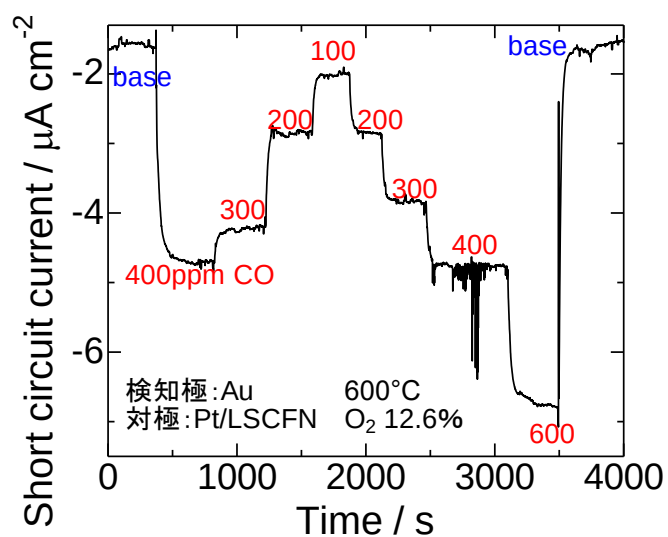


図 3.3 600 °C における短絡電流値の応答曲線

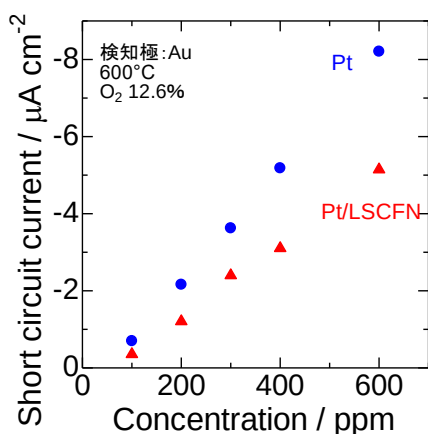


図 3.4 600 °C における
短絡電流値の濃度依存

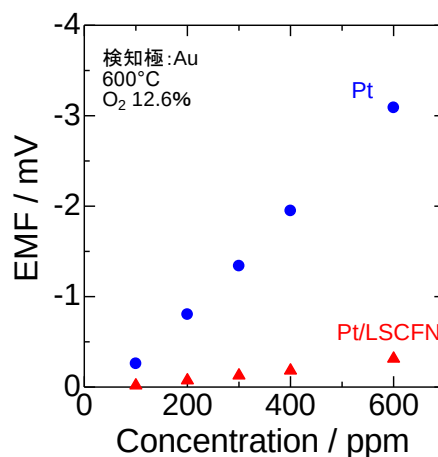


図 3.5 600 °C における
起電力値の濃度依存

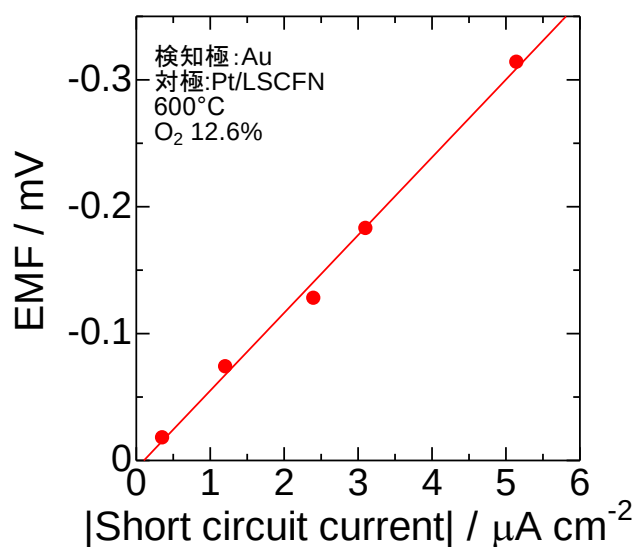


図 3.6 600 °C における短絡電流値と起電力値の関係

図 3.7(a)に、500 °C において LSCFN 電極有と及び無の素子、図 3.7(b)に 450 °C において LSCFN 電極有と及び無の素子を用いてインピーダンス測定を行った時に得られたナイキストプロットを示す。また、それぞれの温度においてフィッティングして得られた界面抵抗、電極抵抗を表 3.2 に示す。この時、600 °C の時と同様に、500 °C、450 °C とともに LSCFN 電極を導入することで界面抵抗及び電極抵抗が大幅に減少することが確認され、総抵抗は、500 °C においては約 5/12、450 °C では約 1/5 まで減少した。次に、図 3.8 にそれぞれの温度における 100-600ppm CO に対する起電力値のセンサ応答曲線を示す。この時、いずれの温度においても負

の値で起電力値が得られたことから、600 °C の時と同様に検知極にて CO 酸化反応、対極にて酸素還元反応が進行していることが確認された。また、図 3.9 に示すように、600 °C、500 °C、450 °C で得られた起電力値を比較すると作動温度を下げることで起電力値が増大していく傾向が得られた。このような傾向が得られたのは、温度が低下していく中で Au 電極側に吸着する CO の量が増加し、一方で Pt 電極では、450 °C でも十分な CO 酸化活性を有しており、Pt 電極上で CO が Pt 電極/固体電解質界面に到達する CO は少ない。したがって、Pt 側の酸素還元電位はあまり変化せず、Au 側の CO 濃度が増大するため、起電力値の絶対値が増大したと考える。また、図 3.10 にそれぞれの温度における CO 濃度に対する短絡電流値の応答曲線を示す。短絡電流値を測定した場合でも起電力値と同様に、負の値が得られたことから対極側で酸素還元、検知極側で CO 酸化反応が進行する化学電池が構成されていることがわかる。また、作動温度を 500 °C から 450 °C へと下げることで定常状態になるまでの時間が大幅に延びた。これは、作動温度を下げることで、電極で進行する酸素還元反応や CO 酸化反応の反応速度の低下が要因であると考えられる。

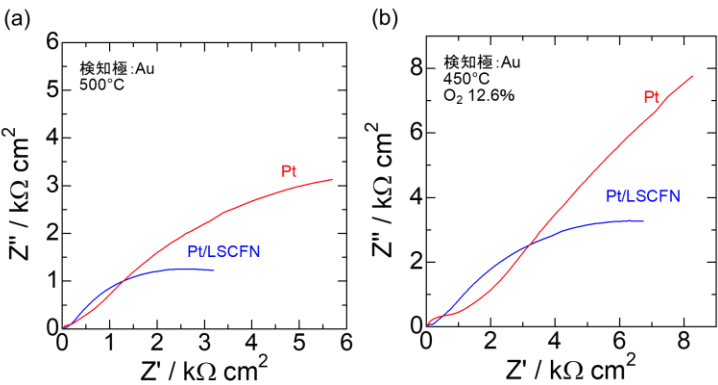


図 3.7 450 °C における LSCFN 電極有、無のナイキストプロット

表 3.2 (a)500 °C (b)450 °C における LSCFN 電極有、無のフィッティング結果

(a)

電極	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$
Pt	728	10578
Pt/LSCFN	156	3598

(b)

電極	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$
Pt	1568	45013
Pt/LSCFN	177	10224

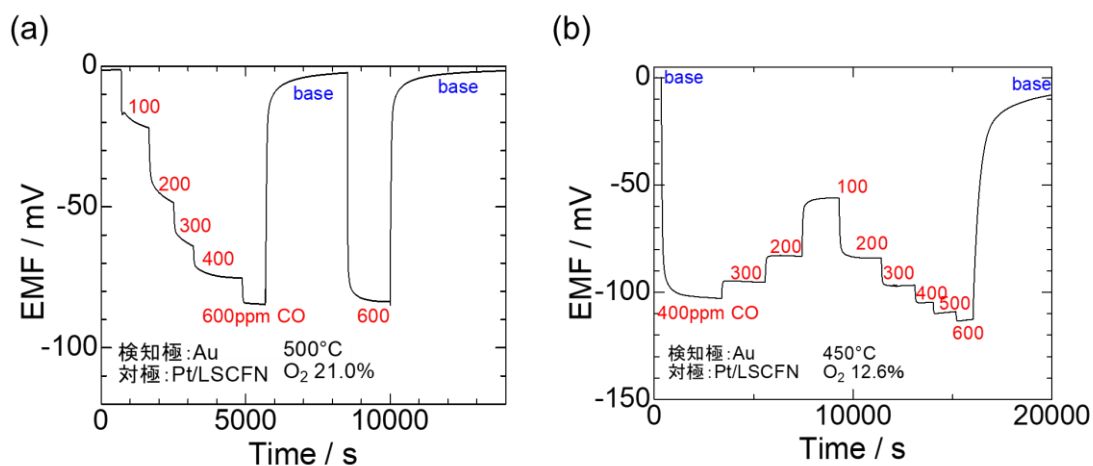


図 3.8 (a)500 °C (b)450 °C における起電力値の応答曲線

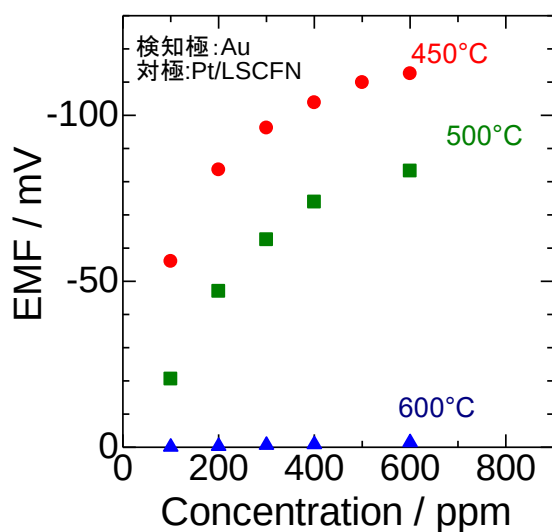


図 3.9 各温度においての起電力値の濃度依存性

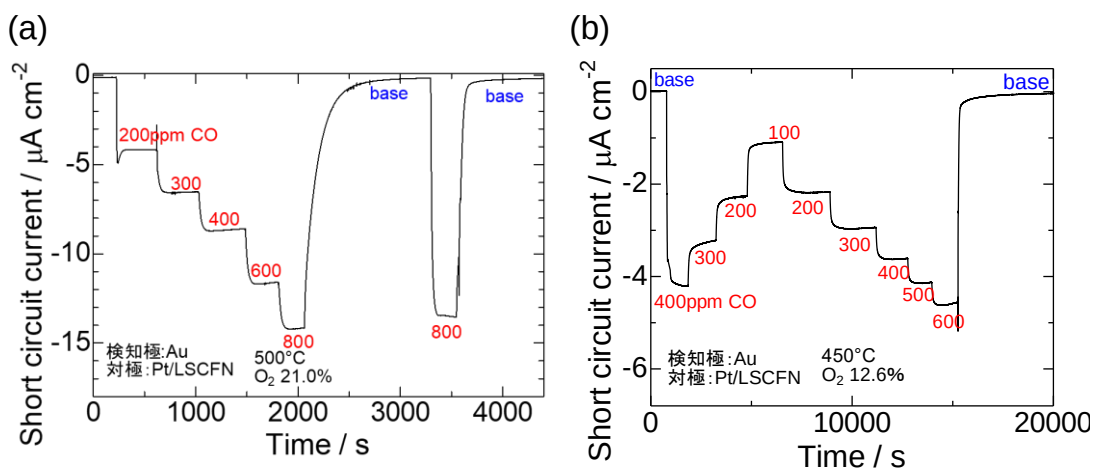


図 3.10 (a)500 °C (b)450 °C における短絡電流値の応答曲線

次に、図 3.11 にそれぞれの温度における CO 濃度に対する短絡電流値のセンサ感度を示す。この時、600 °C の時とは異なり、500 °C、450 °C 共に短絡電流値は CO 濃度に対して一次関数的な挙動を示さなかった。これは 100-600ppm CO 導入下で得られた起電力値の最小値が図 3.9 に示したように、100ppm CO 導入下で 500 °C の時には -21 mV、450 °C 下での -56 mV であったことから Butler-Volmer 式を過電圧が小さい（5mV 以下）領域で近似することができなくなり、Tafel 領域へと変化したからであると考えられる。そこで、全ての濃度に対して Tafel 領域に当たる 50 mV 以上である 450 °C について図 3.12 に Tafel プロットを示す。この時、起電力値は短絡電流値の対数に対して一次関数的な関係を示すことから Tafel の式に従うことがわかった。そこで、Tafel の式を用いて交換電流密度を算出したところ、得られた交換電流密度は、 $i_0 = 2.77 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であり、LSCFN 電極を導入していない場合が $i_0 = 6.56 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であったため、約 4.2 倍増大することがわかった。そして、図 3.13 に示すように LSCFN 電極有と無の場合で得られる短絡電流値を比較した時、約 2 倍に増大することが確認された。これは、図 3.14 に示すように 600 °C の時とは違い LSCFN 電極を導入したとしても起電力値が得られたからであると考えられる。起電力値が得られた要因としては、作動温度を下げることで LSCFN 電極側での CO に対する応答が小さくなったからであると考えられる。また、500 °C においても図 3.15 に示すように、LSCFN 電極を導入することで、短絡電流値が約 2-3 倍に増大することを見出した。これらの結果より、作動温度を下げて LSCFN 電極を形成することによって、素子抵抗が低減し、また、LSCFN 無の時と比較しても起電力値が比較的得られることができたことから、短絡電流値の改善に効果的であることが示唆された。

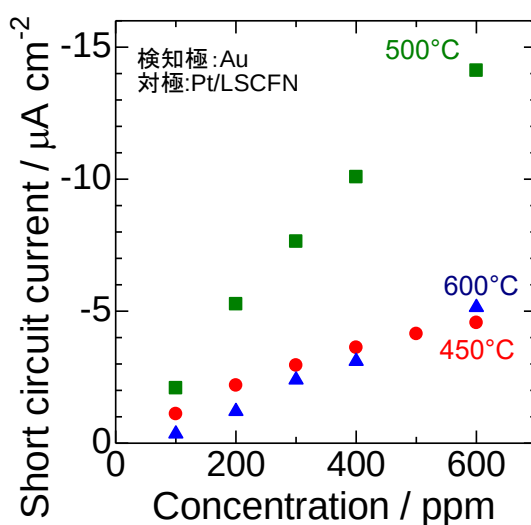


図 3.11 各温度においての短絡電流値の濃度依存性

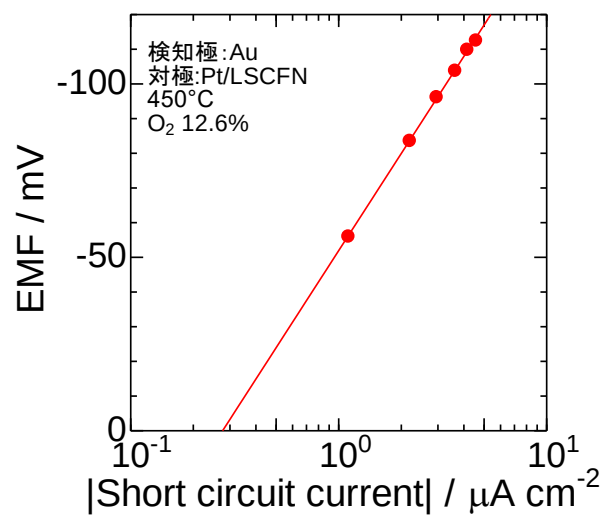


図 3.12 450 °C における Tafel プロット

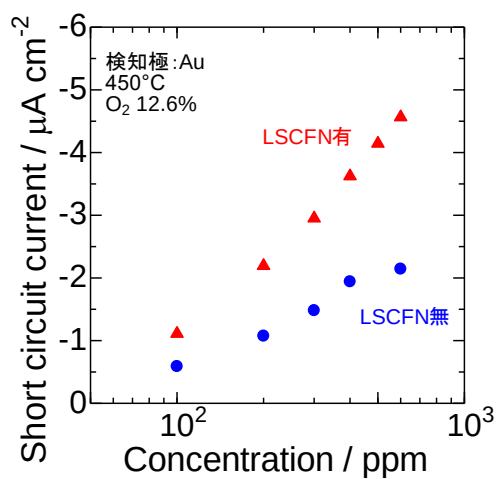


図 3.13 450 °C における LSCFN 電極有無の短絡電流値の濃度依存性

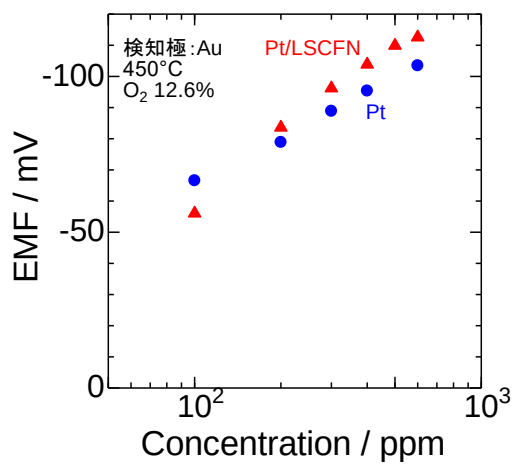


図 3.14 450 °C における起電力値の濃度依存

次に、各温度における 400ppm CO に対する短絡電流値、起電力値変化及び素子総抵抗と作動温度の関係を図 3.15 にまとめた。図 3.15(a),(b)に示すように、起電力値変化、素子総抵抗は作動温度低下に伴い増大する傾向がみられたが、図 3.15(c)に示すように、短絡電流値は、500 °C で極大を持つことがわかった。これは、短絡電流値が、温度低下に伴う交換電流密度の低下及び起電力値変化の増大のトレードオフの関係から大きさが決まることから 500 °C で極大値を示したと考えられる。

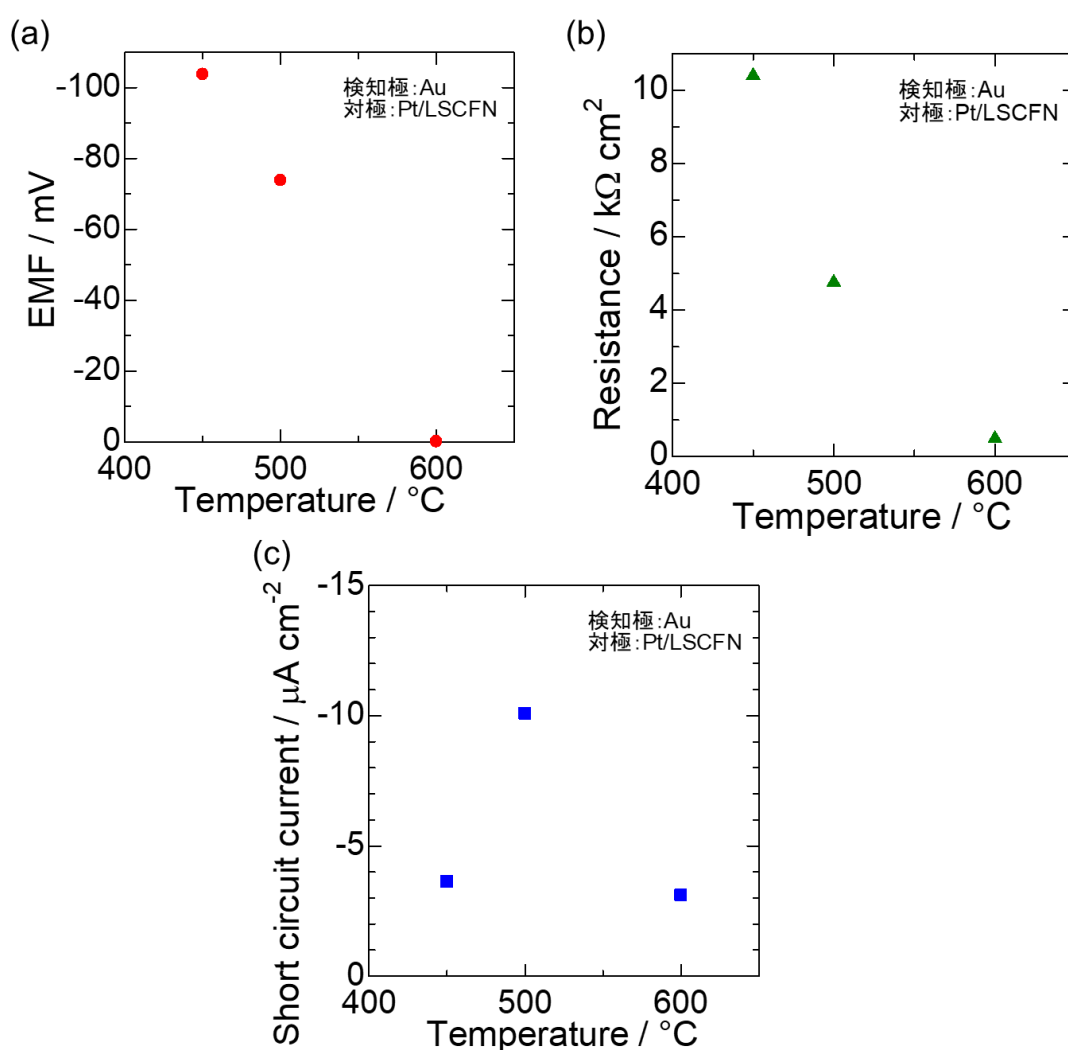


図 3.15 400ppm CO に対する(a)起電力値(b)総抵抗変化及び
(c)短絡電流値と作動温度の関係

3.3.2 センサ特性の酸素濃度依存性

前節までは O_2 12.6% 下で測定を行っていた。本節では同様の素子を用いた CO 応答の酸素分圧依存性を調査しており、本来であればネルンスト式に基づき、酸素分圧依存性は作用極と対極で相殺され、いずれの酸素分圧でも酸素濃度に対しては電流及び起電力値の応答はせず、CO 濃度のみに対し応答すると予想される。それを証明するために、 O_2 6.3, 10.5, 21.0% 下においても CO 濃度を变化させる同様の実験を行った。図 3.16 に 450 °C おいて O_2 6.3, 10.5, 21.0% 下での 100-600ppm CO に対する短絡電流値の応答曲線を示す。酸素分圧を変化させた場合も、これまでと同様にさまざまな CO 濃度に応じた負の短絡電流値・起電力値が得られることがわかった。図 3.17 にそれぞれの酸素分圧で測定した短絡電流値の CO 濃度依存性を示す。この結果より、酸素分圧を変化させることで得られる短絡電流値もさまざまな酸素分圧に対し相関性は低いがわずかながら変動する現象を確認できた。また、酸素濃度に応じたシフト量は見られなかった。加えて、短絡電流はすべての酸素濃度、すべての CO 濃度において、横軸を CO 濃度の対数でとったときに直線的な挙動を示した。一方で、図 3.18 にそれぞれの酸素分圧下における起電力値と CO 濃度の関係を示す。起電力値も電流密度と同様に CO 濃度に対して応答したが、そのみならず、起電力値も短絡電流と同様にさまざまな酸素分圧に対し相関性は低いがわずかながら変動する現象を確認できた。また、起電力値は、CO 濃度の対数に対し直線的な挙動を示すと予想されるが、600-1000ppm の CO 濃度の領域において直線からはずれ、CO 濃度が増加してもそれに応じて起電力値が増加しない傾向を確認した。この原因の一つとして、高濃度 CO 中で特に応答が乏しく、検知極と CO が結合して被毒された状態になっていることが挙げられる。さまざまな酸素濃度に対して短絡電流および起電力値の CO 濃度依存性が不規則に変動する理由として、測定順序により履歴が残っている影響を疑ったが、測定順序は短絡電流と起電力で①12.6%→②21%→③10.5%→④6.3%の同じ順序であるので、一貫した関連性は見られないと考えた。以上より、さまざまな酸素濃度中でも CO 濃度に対してセンサとして作動することは確認できたが、酸素分圧により値が変動することの原因は明らかにはできなかった。今後、原因をより検討していくためには、二室型でのセンサを用いて、検知極側と対極側それぞれについてより詳細に検討をしていく必要があると考える。

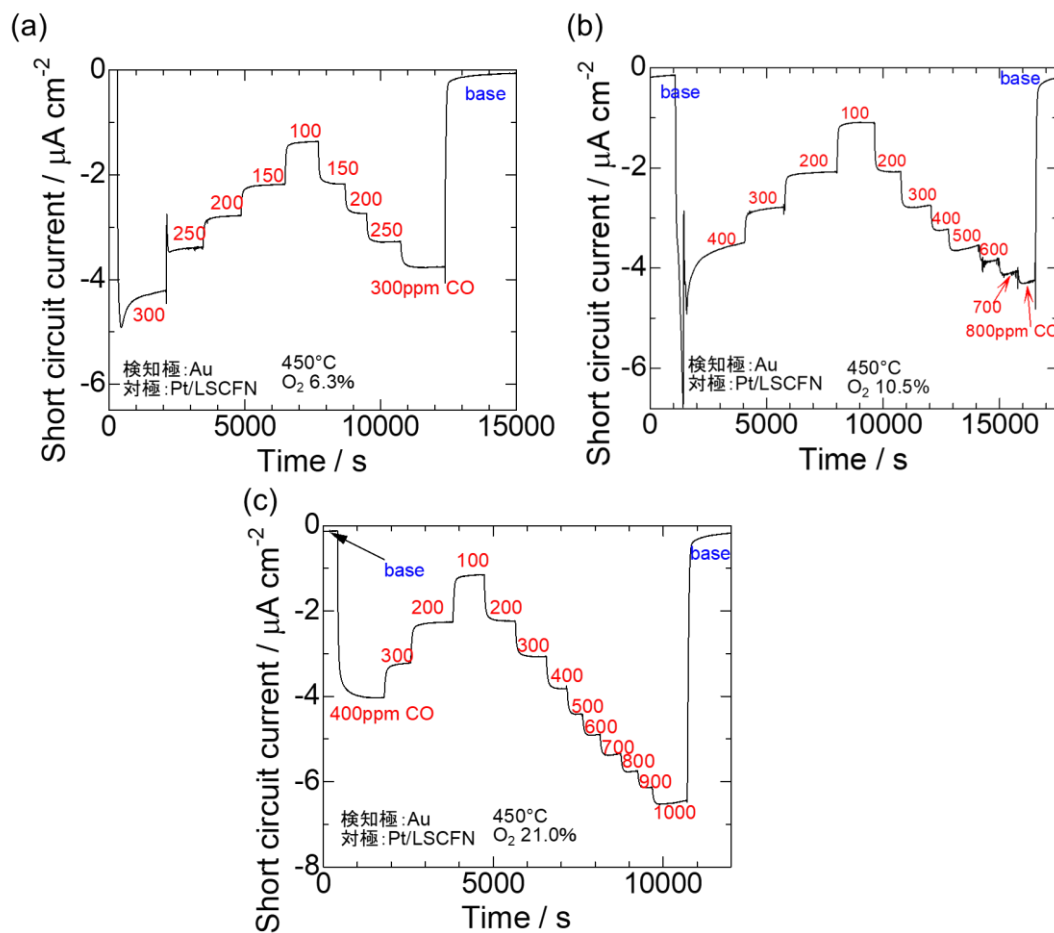


図 3.16 100-1000ppm CO を導入した時の O_2 (a) 6.3%(b)10.5%(c) 21.0%

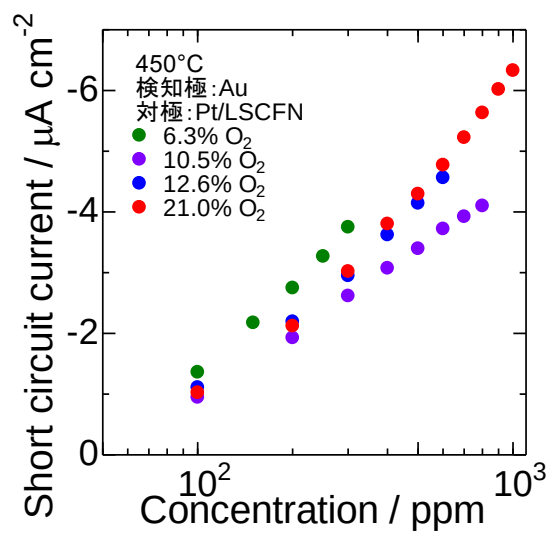


図 3.17 それぞれの酸素分圧下における短絡電流値と CO 濃度の関係

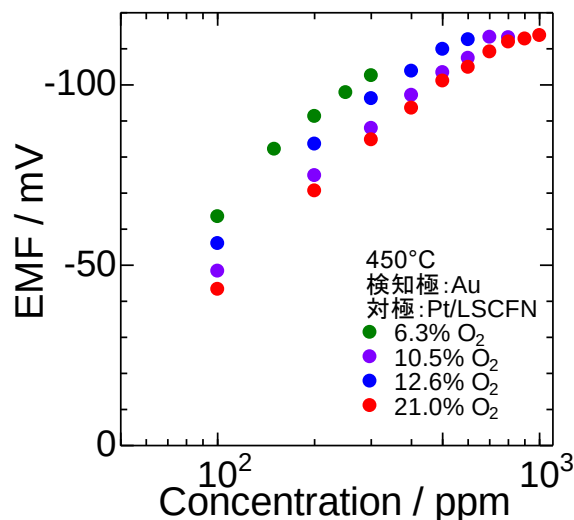


図 3.18 それぞれの酸素分圧下における起電力値と CO 濃度の関係

3.4 Au 電極の微細構造変化がセンサ特性にもたらす影響

3.3.1 節において 500 °C において短絡電流値が極大値となることを確認したため、再度同様の方法を用いて新たな素子(2nd)を作製し、再現性を確かめた。図 3.19 に 500 °C における 100-600ppm CO に対する起電力値と短絡電流値の応答曲線を示す。同様に、負の値が得られたことから対極側で酸素還元、検知極側で CO 酸化反応が進行する化学電池が構成されていることがわかる。図 3.20 に短絡電流値の CO 濃度依存性を示す。また、図中に 1 枚目のデータ(1st)のデータも示す。この結果より、1st の結果よりも短絡電流値が増大していることがわかる。これは、図 3.21 に示すように起電力値が増大した結果、短絡電流値も増大したと考えることができる。そして、このように起電力値が増大した原因として、Au ペーストの粘度を変えて、Au 電極を作製していたことが考えられた。そこで、Au 電極について詳細に検討するために、測定後の Au 電極について SEM 観察および EDS 測定を行い、Au 電極の空孔度を算出した。この時、空孔度は Au/SDC 上から Au 電極を SEM/EDS マッピングによる画像解析から撮影面積全体に占める Au が覆っておらず基板の SDC が見える部分の面積の割合と定義した。1st の空孔度は 56.4%であったのに対して、2nd の空孔度は 62.8%と 6.4%空孔度が増大した。このことから、空孔度が増大したことにより、Au 電極内で燃焼する CO が減少し、三相界面上に到達する CO 濃度が増大したため、起電力値が増大したと考えた。今後は、Au 電極上の状態を、TEM を用いてより詳細に検討していく必要がある。

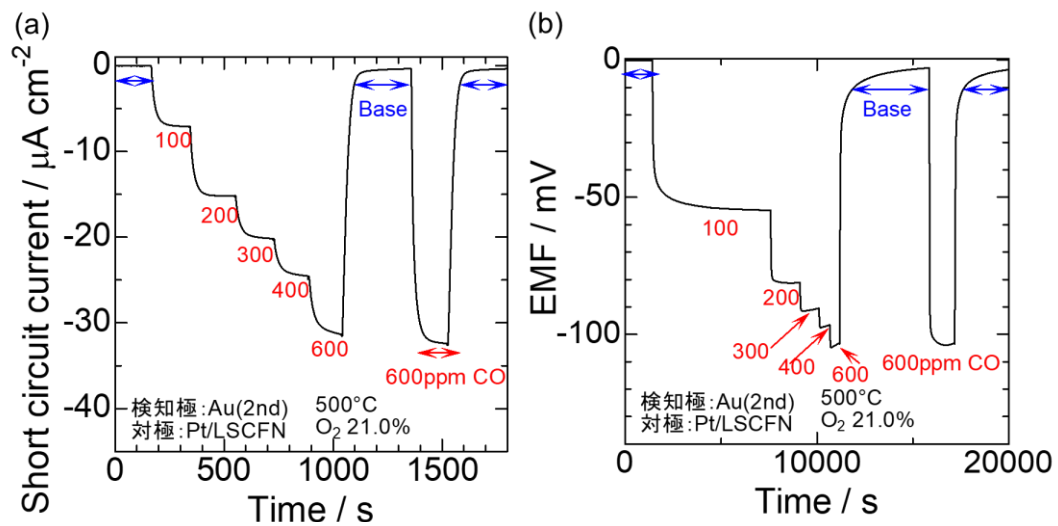


図 3.19 500 °C における(a)短絡電流値 (b)起電力値の応答曲線

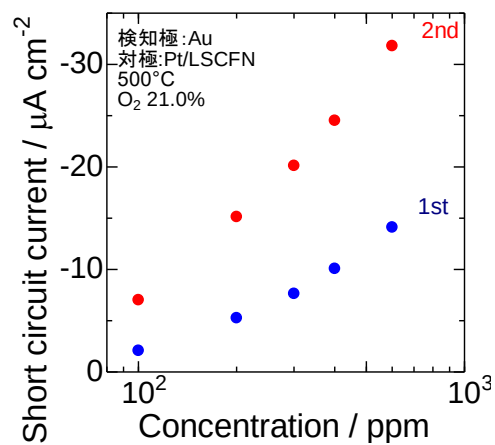


図 3.20 500 °C における短絡電流値と CO 濃度の関係

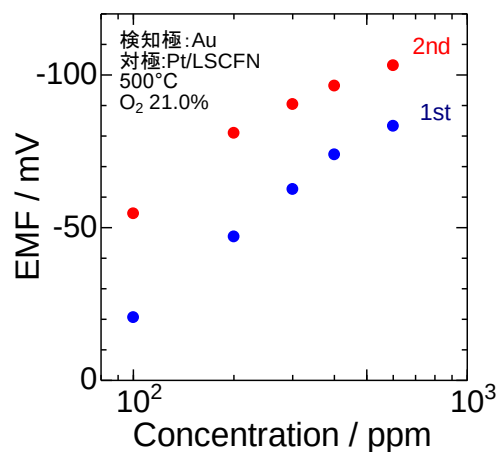


図 3.21 500 °C における起電力値と CO 濃度の関係

3.5 本章のまとめ

本章では、酸素還元活性が高いとされる LSCFN を対極に形成したときに、作動温度を変化させることで、素子抵抗、CO に対するセンサ特性に及ぼす影響について調査した。この時、600 °C において $1.73 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と約 3.5 倍増大することがわかったが、得られる短絡電流値は約 40%程度小さくなることが確認された。次に、作動温度を 450, 500 °C として同様の実験を行い、短絡電流値を比較したところ、500 °C で短絡電流値が極大値になることがわかった。次に、酸素濃度依存性について調査したところ、酸素濃度依存性が見られたが、この点に関しては、今後、二室型でのセンサを用いて、検知極側と対極側それぞれについてより詳細に検討をしていく必要がある。最後に、再現性について調査したところ、2nd の素子のほうが短絡電流値と起電力共に増大した。これは Au 電極の微細構造が変化したためであると考えられた。

第 4 章

検知界面への Co_3O_4 導入が センサ特性に及ぼす影響

4.1 緒言

4.2 Co_3O_4 電極の導入効果

4.2.1 XRD 測定による Co_3O_4 の結晶構造解析

4.2.2 Co_3O_4 電極の表面観察および元素分布、組成の解析

4.2.3 センシング特性評価

4.3 $\text{Au}+\text{Co}_3\text{O}_4$ 混合電極の導入効果

4.3.1 Co_3O_4 薄膜の表面観察および元素分布、組成の解析

4.3.2 センシング特性評価

4.4 Co_3O_4 薄膜の導入効果

4.4.1 SEM 観察および EDS 測定による表面観察

4.4.2 Co_3O_4 薄膜の結晶構造解析

4.4.3 センシング特性評価

4.4 本章のまとめ

4.1 緒言

第 3 章では、短絡電流値の増大に向けて対極に LSCFN 電極を導入してセンサ特性評価を行い、その結果 450 °C、500 °C において約 2 倍増大することを見出し、LSCFN 電極の導入効果があることを見出した。しかし、MEMS 化に向けた十分な短絡電流値を得ることができなかったため、本章では、CO 酸化触媒活性が高いとされる Co_3O_4 を Co_3O_4 粉末電極、 $\text{Au}+\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 Co_3O_4 薄膜の 3 種類を用いて検知界面を修飾することで、短絡電流値に対してどのような影響を与えるのか検討を行った。

4.2 Co_3O_4 電極の導入効果

4.2.1 XRD 測定による Co_3O_4 の結晶構造解析

650 °C と 850 °C 焼成で作製した Co_3O_4 粉末に対して XRD 測定を行った時に得られた XRD パターンを図 4.1 に示す。この時、赤色が 850 °C で焼成した試料で、青色が 650 °C で焼成した試料、黒色がリファレンスデータ ICSD-6096 である。この結果から、850 °C、650 °C どちらの温度で焼成を行っても作製した試料のピークがリファレンスデータと一致することから単相の Co_3O_4 が得られることがわかった。また、650 °C で焼成を行ったときにはブロードなピークが多くみられたが、850 °C で焼成することによってピークがシャープになり結晶性が上昇していることが示唆された。この結果より、今後の検討では 850 °C 焼成の Co_3O_4 粉末を使用し実験を行った。

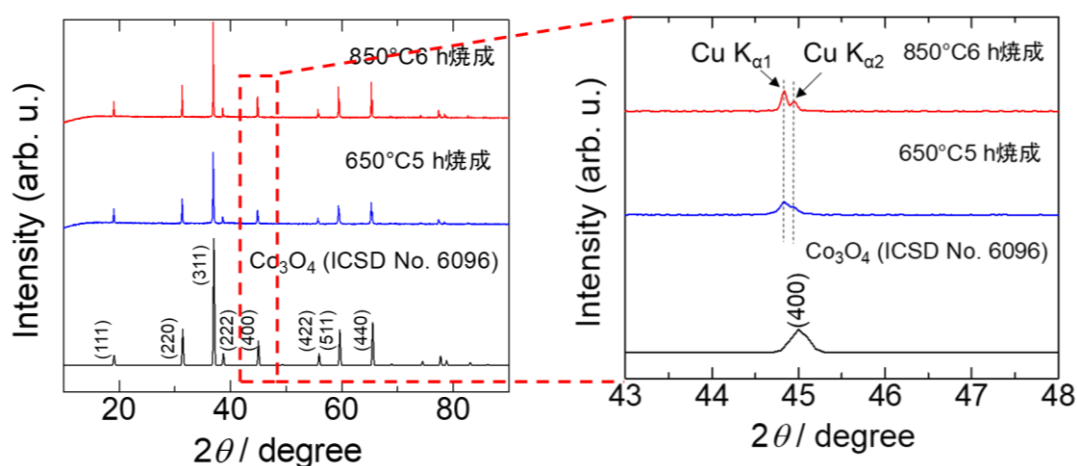


図 4.1 Co_3O_4 粉末の XRD パターン

4.2.2 Co_3O_4 電極の表面観察および元素分布、組成の解析

続いて、作製した粉末を用いて調製したペーストで $c\text{-LSBO}$ にスクリーン印刷を行い、乾燥焼成した Co_3O_4 電極に対して SEM 観察および EDS 測定を行った。その結果を図 4.2 に示す。この時、マッピング像から SDC 上に Co 含有層があることを確認できたが、SEM-EDS 測定後、図 4.3 に示すように黒色の Co_3O_4 が剥離し、センシング特性評価を行えなくなった。これは、 Co_3O_4 の微粒子が少ないからであると考え、次に、作製した Co_3O_4 粉末に対してボールミル粉砕を行い、微粒子化した粉末を用いて電極を作製した。

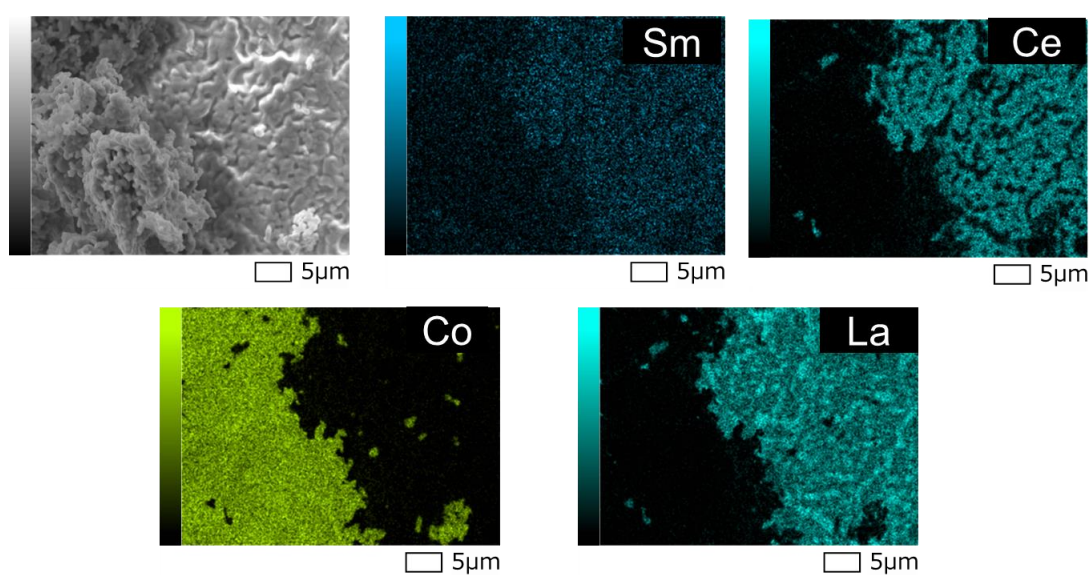


図 4.2 Co_3O_4 電極の SEM 像およびマッピング像

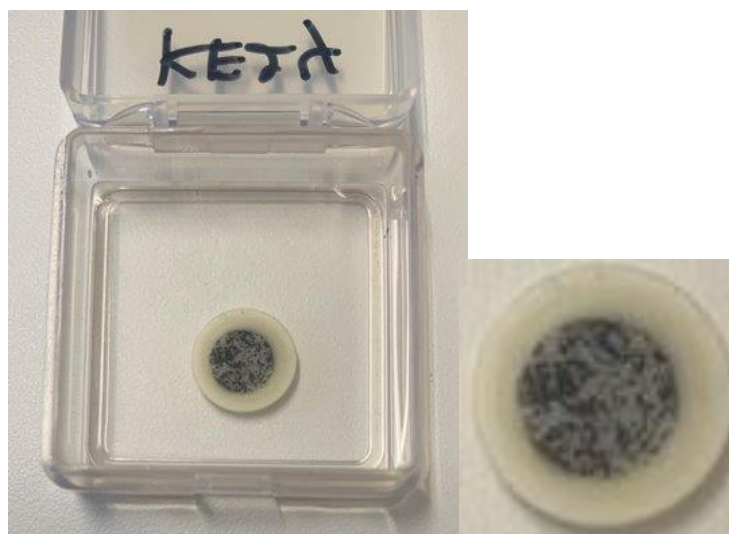


図 4.3 Co_3O_4 電極が剥離した後の素子

ボールミル粉砕を行った粉末に対して XRD 測定を行った時に得られた XRD パターンを図 4.4 に示す。この結果より、ボールミルを行った後でもリファレンスデータと同様のパターンが得られたことから結晶構造を維持できていることがわかった。

次に、ボールミルを行って作製した粉末を用いて調製したペーストで *c*-LSBO にスクリーン印刷を行い、乾燥焼成した Co_3O_4 電極に対して SEM 観察および EDS 測定を行った。その結果を図 4.5 に示す。この時、マッピング像から SDC 層状に Co_3O_4 層があることが確認でき、多くの Co_3O_4 の微粒子が多く分散していることが確認できた。図 4.6 に示すように、ボールミルを行った粉末と行っていない粉末の SEM 像を比較することからも、明らかにボールミルを行ったことで粉末が微粒子化していることがわかる。また、この時 Co_3O_4 電極が剥離することもなかったため、センシング特性評価は、ボールミルを行った粉末を用いて作製した素子で行った。

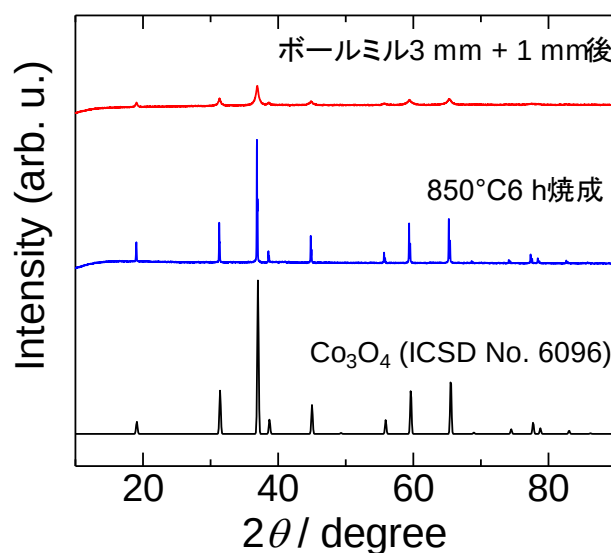


図 4.4 Co_3O_4 粉末の XRD パターン

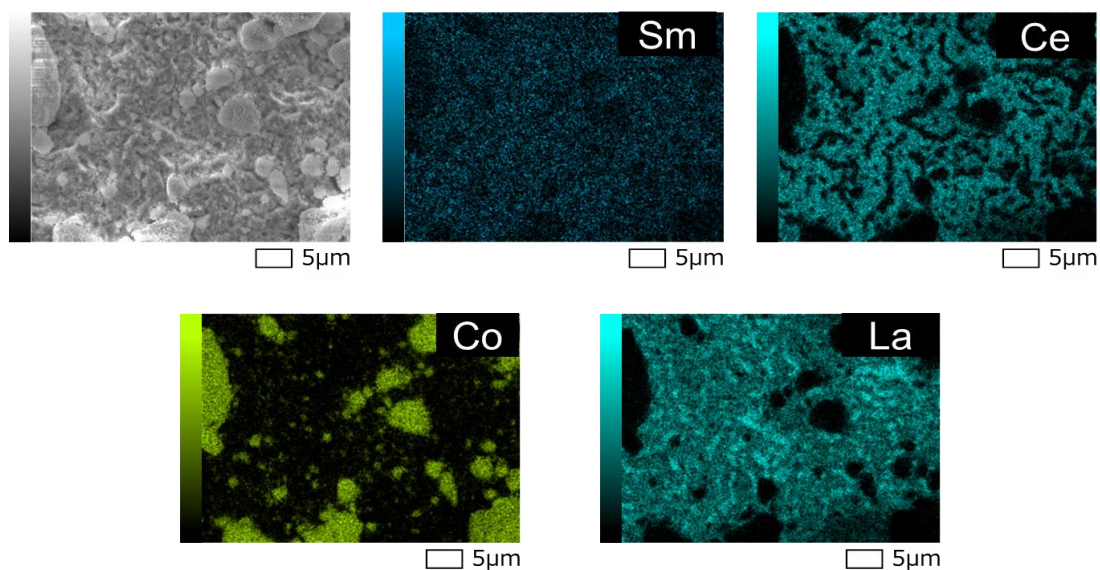


図 4.5 Co_3O_4 電極の SEM 像およびマッピング像

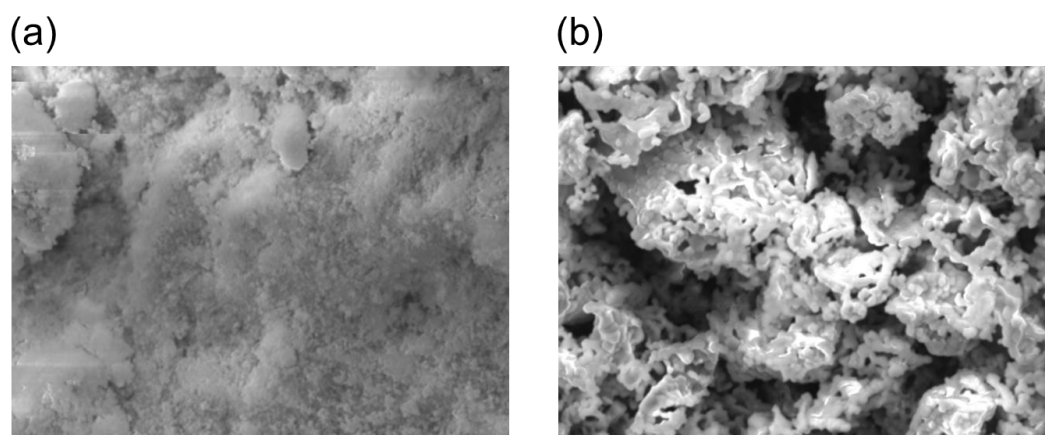


図 4.6 Co_3O_4 電極の(a)ボールミル有(b)ボールミル無の SEM 像およびマッピング像

4.2.3 センシング特性評価

図 4.7 に 500 °C、450 °C(O_2 21.0% 下)における $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SDC}/c\text{-LSBO}/\text{SDC}/\text{LSCFN}/\text{Pt}$ 素子の 100ppm CO 導入下での短絡電流値と起電力値のセンサ応答曲線を示す。この時、短絡電流値・起電力値は共に負の値で得られたことから、これまでセンシング特性評価を行った素子と同様に検知極にて CO 酸化反応、対極にて酸素還元反応が進行していることが確認された。また、450 °C、500 °C における $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SDC}/c\text{-LSBO}/\text{SDC}/\text{LSCFN}/\text{Pt}$ 素子と $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SDC}/c\text{-LSBO}/\text{SDC}/\text{LSCFN}/\text{Pt}$ 素子の短絡電流値・起電力値のセンシング感度を表 4.2 に示す。この時、500 °C、450 °C 共に短絡電流値と起電力値が小さくなることが確認

された。この結果より、 Co_3O_4 粉末を電極に用いることで、 Co_3O_4 の高い CO 酸化活性によって三相界面上に CO が到達する前に Co_3O_4 電極内部で酸化されてしまい、検知極側と対極側での化学ポテンシャル差が小さくなり、得られる短絡電流値が小さくなったと考えた。次に、図 4.8 に 500°C 、 450°C でのベースガス中における $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SDC}/c\text{-LSBO}/\text{SDC}/\text{LSCFN}/\text{Pt}$ 素子と $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SDC}/c\text{-LSBO}/\text{SDC}/\text{LSCFN}/\text{Pt}$ 素子のナイキストプロットを示す。また、フィッティングして得られた界面抵抗、電極抵抗を表 4.1 に示す。この時、 450°C 、 500°C 共に Co_3O_4 電極を導入することによって界面抵抗および電極抵抗が大幅に大きくなることがわかる。これは Co_3O_4 が Au よりも電子伝導性が低いことから、 Co_3O_4 電極を導入した場合のほうが、抵抗が大きくなったと考える。そこで次に、 Co_3O_4 粉末と電子伝導性の高い Au を混合した電極を検知極側に作製し短絡電流値の増大を図った。

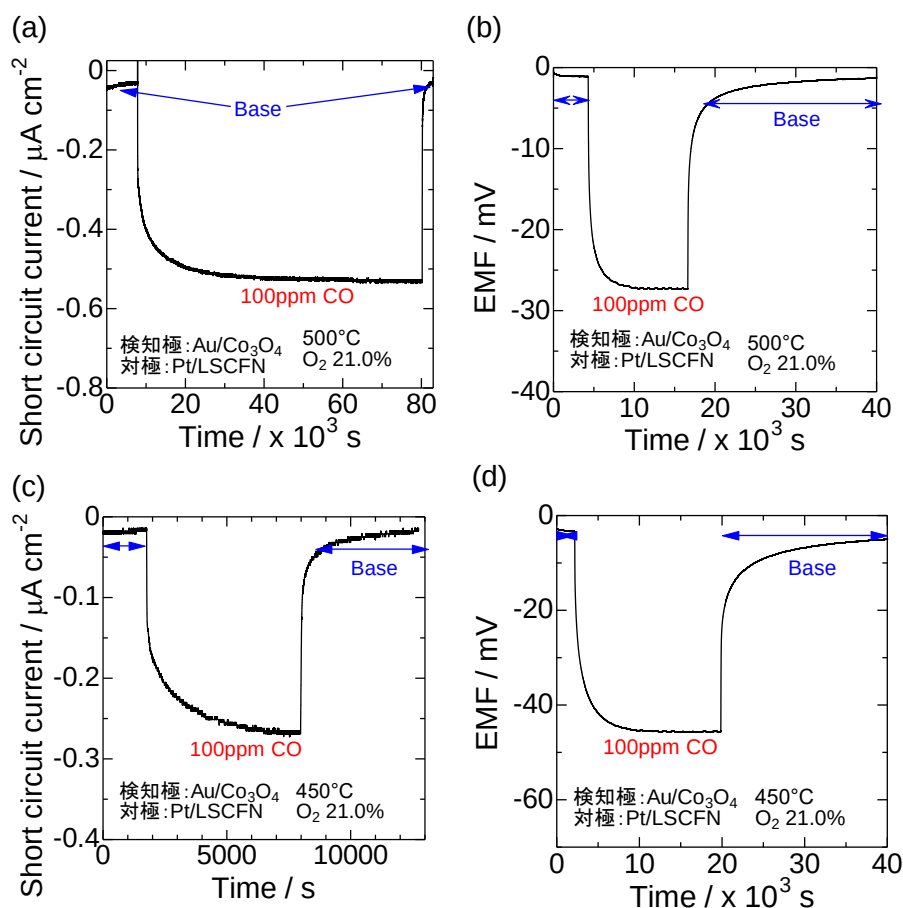


図 4.7 500°C における(a)短絡電流値(b)起電力値、 450°C における(c)短絡電流値(d)起電力値の 100ppm CO に対する応答曲線

表 4.1 (a)500°C(b)450°Cにおける
100ppm CO に対する短絡電流値と起電力値の感度

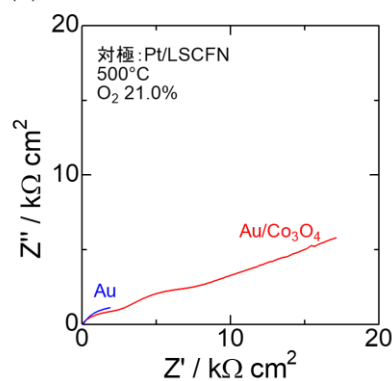
(a)

電極	Current density / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EMF / mV
Au	-7.05	-53.5
Au/Co ₃ O ₄	-0.513	-26.2

(b)

電極	Current density / $\mu\text{A cm}^{-2}$	EMF / mV
Au	-1.96	-73.6
Au/Co ₃ O ₄	-0.255	-45.33

(a)



(b)

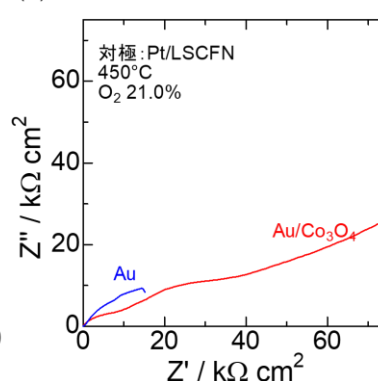


図 4.8 (a)500°C(b)450°Cにおける
ベースガス中でのナイキストプロット

表 4.2 (a)500°C(b)450°Cにおける
ベースガス中での界面抵抗と電極抵抗

(a)

500°C	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$
Au	35.5	6880
Au/Co ₃ O ₄	83.3	13698

(b)

450°C	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$
Au	177	10224
Au/Co ₃ O ₄	563	51278

4.3 Au+Co₃O₄ 混合電極の導入効果

4.3.1 Co₃O₄ 薄膜の表面観察および元素分布、組成の解析

調製したペーストで *c*-LSBO にスクリーン印刷を行い、乾燥・焼成した Au+Co₃O₄ 電極に対して SEM 観察および EDS 測定を行った。この時、表 4.3 に示すように、定量分析の結果からは Au が検出されなかった。これは、ペーストの作成段階において、Co₃O₄ ペーストに対して 5atm% の Au しか混ぜていないため、確認することができなかったと考えた。一方、図 4.9 の元素マッピング像に示すように、マッピング像から SDC 層状に Au が点在することが確認できた。

表 4.3 Au+Co₃O₄ 電極に対する定量分析の結果

元素	Atom%
B	3.34±0.03
O	47.19±0.11
Si	0.16±0.01
Co	42.20±0.12
La	3.32±0.02
Ce	3.79±0.02
Sm	nd
Au	nd
合計	100.00

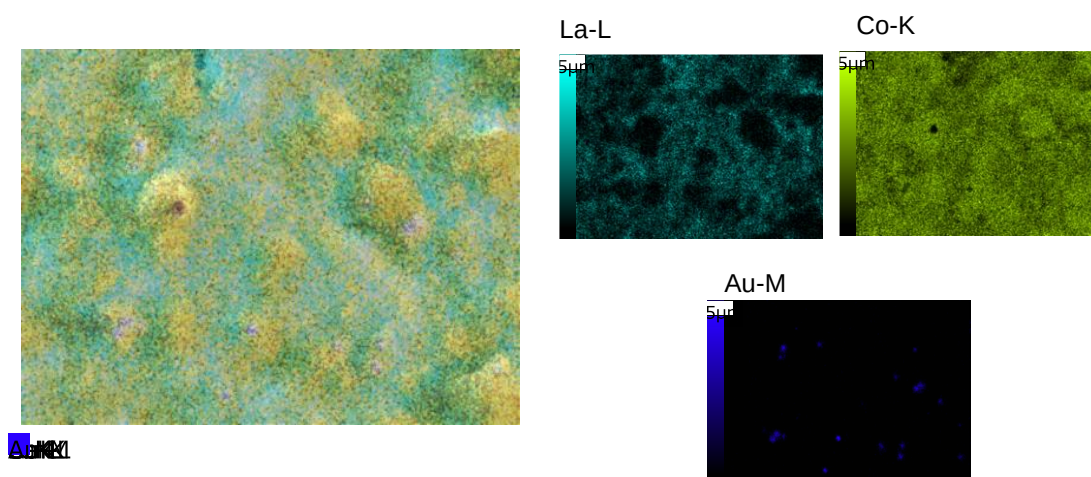


図 4.9 Au+Co₃O₄ 電極の元素マッピング像

4.3.2 センシング特性評価

図 4.10 に 500 °C、O₂ 21.0% 下における Au/Au+Co₃O₄/SDC/c-LSBO/SDC/LSCFN/Pt 素子の 100ppm CO 導入下での短絡電流値と起電力値のセンサ応答曲線を示す。この時、短絡電流値・起電力値は共に CO に対する応答をほとんど得られないことができなかった。この結果と前節の結果より、Co₃O₄ ペーストのみを電極に用いた時に応答が得られていたのは、図 4.11 に示すように、Co₃O₄ 電極間に隙間があり、そこに入り込んだ Au が CO に対する応答を示していたためであり、三相界面上を Co₃O₄ 電極で完全に覆ってしまった場合には、CO が Co₃O₄ 電極上で酸化されて三相界面上まで到達できないため、CO に対する応答を示さないと考えた。そこで次に、検知界面に Co₃O₄ 薄膜を作製することで短絡電流値・起電力値への影響を調査した。

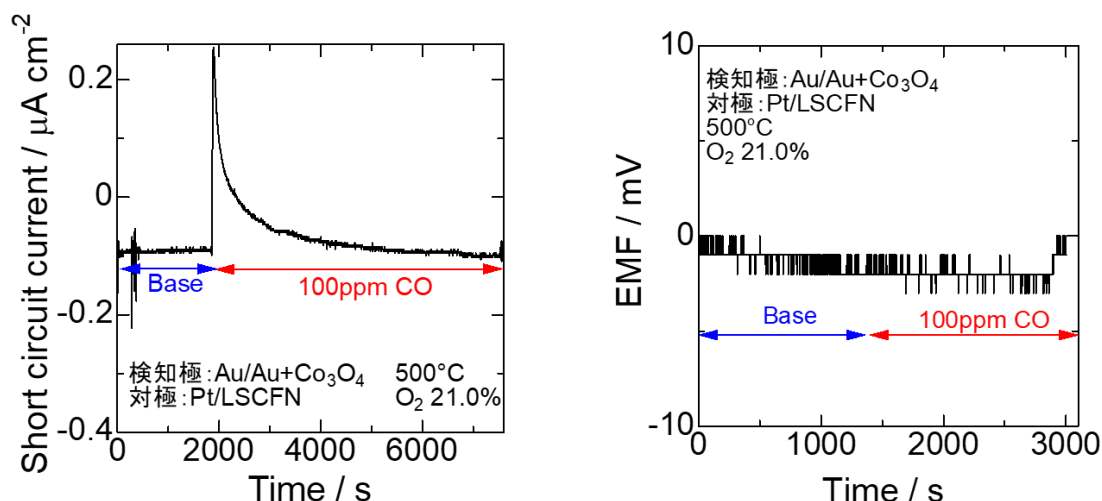


図 4.10 100ppm CO 導入下における応答曲線

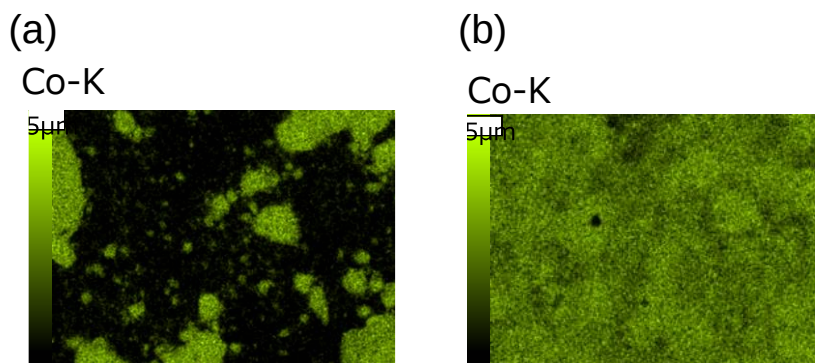


図 4.11 (a) Co₃O₄ 電極 (b) Au+Co₃O₄ 電極の Co のマッピング像

4.4 Co₃O₄ 薄膜の導入効果

4.4.1 Co₃O₄ 薄膜の表面観察および元素分布、組成の解析

c-LSBO の表面および、をそれぞれの濃度に希釈した前駆体溶液を c-LSBO 上に滴下し乾燥・焼成したものを SEM 観察および EDS 測定を行った。その結果を表 4.4 に示す。この時、c-LSBO 上のマッピング像からは Co は確認されなかったが、前駆体溶液を滴下した素子において、全ての濃度において Co が存在することが確認された。この結果より、前駆体溶液を滴下する方法で c-LSBO 上に Co を分散させることができることが確認された。また、SEM-EDS 測定の定量分析の結果から求めた Co 前駆溶液中の硝酸コバルト濃度 (C_{Co}) に対する検知界面近傍の Co/La 比の関係を図 4.12 に示す。 C_{Co} 増大に伴い、Co/La 比が増大する傾向が得られた。したがって、前駆溶液の硝酸コバルト濃度により、検知界面への Co 導入量を制御できることが確認された。

表 4.4 (a)SDC のみ(b) $C_{Co} = 2.8 \times 10^{-2}$ (c) 2.8×10^{-3} (d) 1.4×10^{-3} (e) 5.7×10^{-4} (f) 12.8×10^{-4}
mol/kg 滴下した c-LSBO を定量分析した時の結果

(a)

元素	Atom%
B	11.76±0.03
O	59.75±0.12
Si	2.39±0.02
Co	nd
La	12.87±0.03
Ce	13.22±0.03
Sm	nd
合計	100.00

元素	Atom%
B	5.65±0.03
O	50.32±0.18
Si	2.96±0.04
Co	5.69±0.07
La	20.66±0.07
Ce	14.71±0.06
Sm	nd
合計	100.00

(c)

元素	Atom%
B	7.76±0.02
O	50.72±0.12
Si	2.64±0.02
Co	0.65±0.02
La	21.34±0.05
Ce	16.89±0.04
Sm	nd
合計	100.00

(d)

元素	Atom%
B	7.67±0.03
O	50.07±0.17
Si	1.54±0.03
Co	0.39±0.02
La	20.32±0.07
Ce	20.01±0.07
Sm	nd
合計	100.00

(e)

元素	Atom%
B	10.24±0.04
O	50.71±0.17
Si	2.44±0.03
Co	0.06±0.01
La	18.77±0.06
Ce	17.78±0.06
Sm	nd
合計	100.00

(f)

元素	Atom%
B	10.36±0.04
O	50.38±0.18
Si	3.13±0.04
Co	0.03±0.01
La	19.39±0.06
Ce	16.71±0.06
Sm	nd
合計	100.00

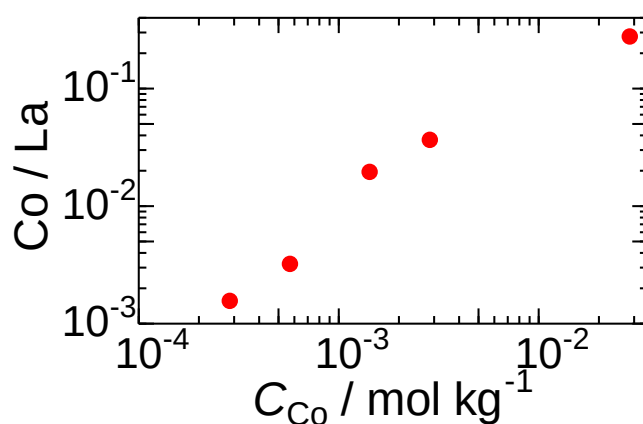


図 4.12 検知界面近傍における Co/La 比の C_{Co} 依存性

4.4.2 Co_3O_4 薄膜の結晶構造解析

次に、存在する Co の化学状態を調べるために XRD 解析を行った。その結果を図 4.13 に示す。この時、Co 溶液を滴下し乾燥・焼成した素子のピークは、*c*-LSBO のみのピークとほぼ同じになり、 Co_3O_4 の XRD パターンと一致するピークは検出されなかった。これは、表面に存在する Co の量が検出下限を下回ったためであると考えられる。

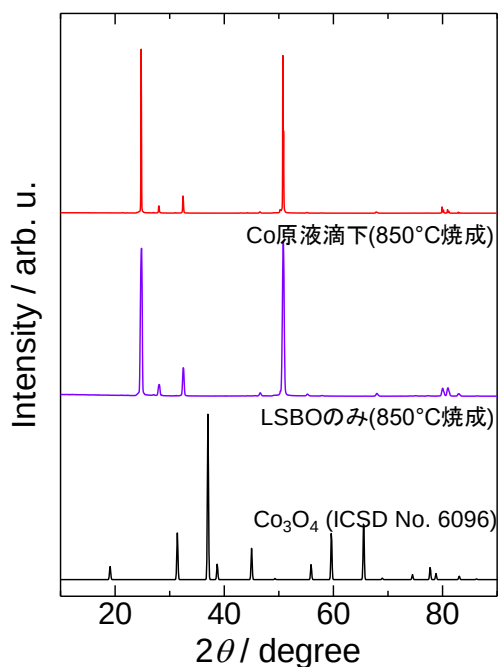


図 4.13 Co 前駆体溶液を滴下した *c*-LSBO と *c*-LSBO のみの XRD パターン

更に、LSBO 上に存在する Co の状態を調査するためにラマン分光法を用いて表面分析を行った。その時に得られたピークパターンを図 4.14 に示す。 Co_3O_4 のラマンスペクトルは、主に $691, 618, 521, 482 \text{ cm}^{-1}$ に見られる⁽⁸³⁾が、この時に得られたパターンではそのピークとほぼ同じ場所にピークが Co 溶液を滴下した素子では確認された。このことから今回の方法で検知界面に導入された Co は Co_3O_4 と同様な局所構造を有していることが明らかになった。

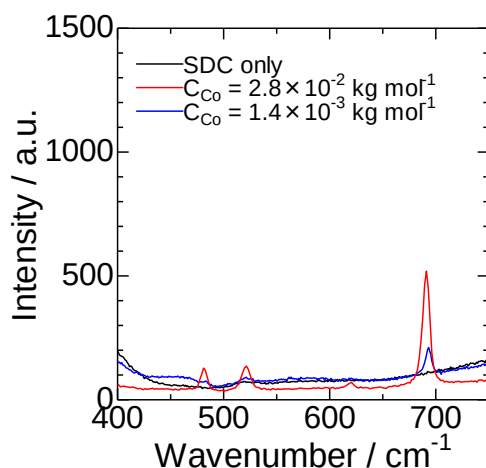


図 4.14 Co 前駆体溶液を滴下した *c*-LSBO と *c*-LSBO のみのラマンスペクトル

4.4.3 センシング特性評価

まず、 C_{Co} の変化に対して界面抵抗や電極抵抗がどのような傾向を示すのかを確認するために、 500°C ベースガス中においてインピーダンス測定を行った。図 4.15 に、それぞれの C_{Co} で得られたナイキストプロットを示す。また、表 4.5 にフィッティングして得られた界面抵抗、電極抵抗を示す。この時、 C_{Co} に対して依存するような傾向は得られなかった。

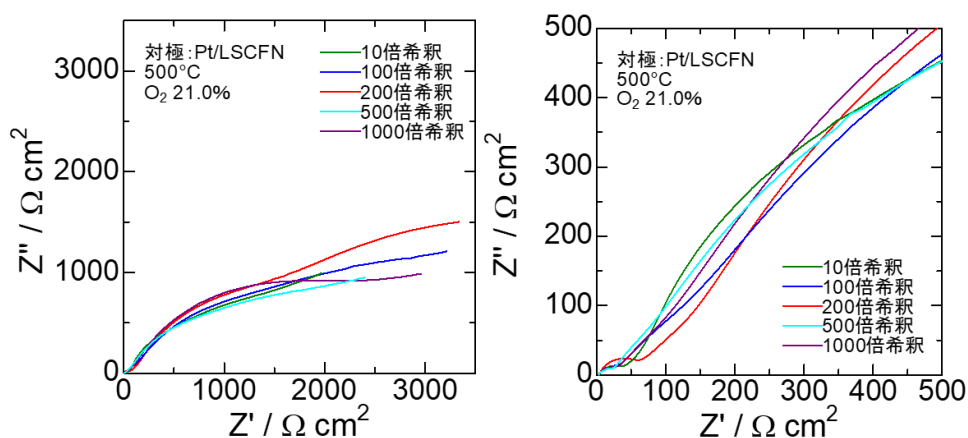


図 4.15 500°C ベースガス中におけるナイキストプロットと拡大図

表 4.5 C_{CO} 別の界面抵抗と電極抵抗

$C_{CO} / \text{mol kg}^{-1}$	界面抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$	電極抵抗 / $\Omega \text{ cm}^2$
Co_3O_4 粉末	83.3	13698
2.8×10^{-2}	36.2	4235
2.8×10^{-3}	17.5	5746
1.4×10^{-3}	51.4	7993
5.7×10^{-4}	14.7	4229
2.8×10^{-4}	19.9	5074

次に、各素子の 500 °C における 100ppm CO に対する起電力値の変化を調べてみた。図 4.16 に各 C_{CO} で作製した素子の 500 °C における 100ppm CO に対する起電力値の応答曲線を示す。この時、これまでの素子と同様に、今回作製したすべての素子において負の値で起電力値が得られたことから、検知極側で CO 酸化反応、対極側で酸素還元反応が進行していることが示唆された。図 4.17 に、 C_{CO} の対数に対してこの時に得られた起電力値のセンサ感度をプロットしたものを示す。また、青の破線で検知極側が Au のみを電極に用いた時に得られた起電力値を示す。この時、未修飾の Au 電極のみと比較して、 10^{-3} mol/kg 以上では C_{CO} 増大に伴い起電力値が減少し、 10^{-3} mol/kg 以下では増大する傾向が得られた。また、 10^{-3} mol/kg 以上では濃度の対数に対して起電力値が直線関係を示した。このことから 10^{-3} mol/kg 以下の領域では、起電力値は Co_3O_4 薄膜の厚さに依存していると考えることができる。この時に起こる拡散がクヌーセン拡散であると仮定すると、式 (4.1) が成立し、式 (1.17) の C_{CO} の項に拡散層の厚さ L の逆数 $1/L$ が関わってき、膜の厚さが厚くなるほど起電力値が低下していくと考えられるので、この時の反応は電荷移動律速であると考えられる。

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (4.1)$$

λ : 平均自由工程、 L : 代表長さ

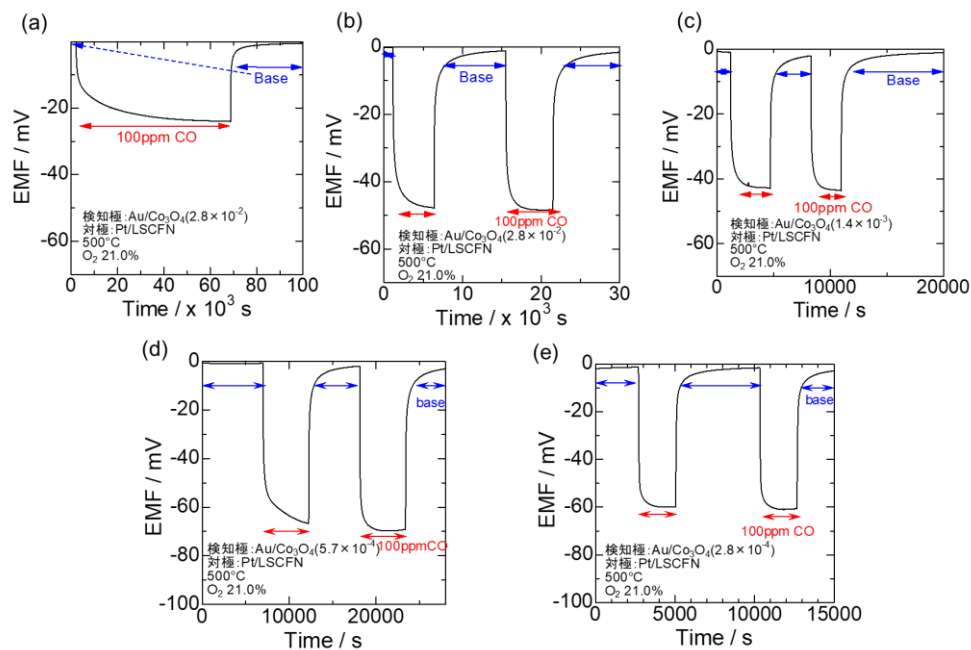


図 4.16 $C_{Co} =$ (a) 2.8×10^{-2} (b) 2.8×10^{-3} (c) 1.4×10^{-3} (d) 5.7×10^{-4} (e) 12.8×10^{-4} mol/kg
素子の 500°C における 100ppm CO に対する起電力値の応答曲線

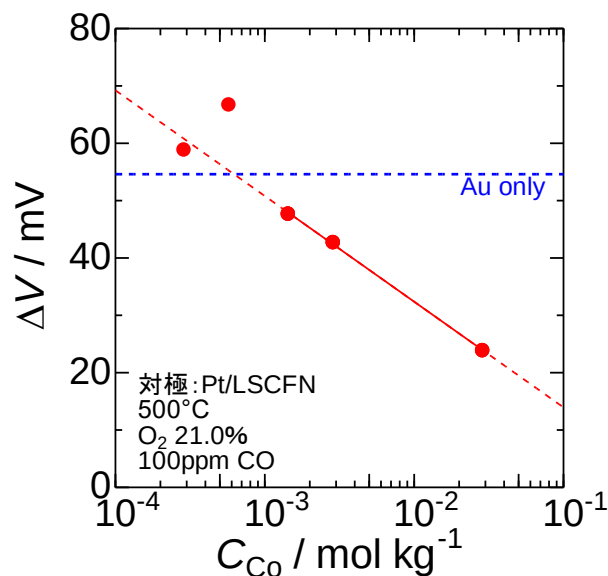


図 4.17 500 °C、100ppm CO に対する起電力値の C_{Co} 依存性

次に、各素子の 500 °C における 100ppm CO に対する短絡電流値の変化を調べた。図 4.18 に各 C_{Co} で作製した素子の 500 °C における 100ppm CO に対する短絡電流値の応答曲線を示す。この時、CO ガスに対する短絡電流値の応答は起電力値よりも速やかであり、繰り返しの測定においてもほぼ同じ値が得られた。図

4.19 に、 C_{Co} の対数に対してこの時に得られた短絡電流値のセンサ感度をプロットしたものを示す。また、青の破線で検知極側が Au 電極のみを電極に用いた時に得られた値を示す。この時、Au 電極のみを検知極に用いた場合では、 $-7.1 \mu A/cm^2$ の短絡電流値が得られたのに対し、 C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以上では、 C_{Co} の増加につれ、短絡電流値が表面修飾なしの試料に比べ減少する傾向がみられた。一方、 C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以下の領域では、未修飾の Au 電極よりも高い値を示す傾向がみられ、 $5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ で最大の $12.8 \mu A/cm^2$ と未修飾試料の 1.8 倍となった。このように Co 導入量によって、検知界面修飾効果が大きく依存することがわかった。このような結果が得られたのは、図 4.20 のモデル図に示すように、 10^{-3} mol/kg 以上の領域では C_{Co} が高すぎる、すなわち導入した Co_3O_4 膜の膜厚が厚く SDC 全面が Co_3O_4 膜で覆われているため、膜中内で CO の酸化反応が進行し、三相界面上に到達する CO 濃度が減少したため、センサ出力が低下したと考えられる。一方、 C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以上では、 Co_3O_4 堆積量が低下し、膜の被覆率が減少することで Au と Co_3O_4 が共存する検知界面となり、CO 酸化能が増大した結果、特性が向上したと推察される。しかし、検知界面についての考察に関しては、今後 TEM のような表面状態を見れる方法を用いて詳細に検討していく必要がある。

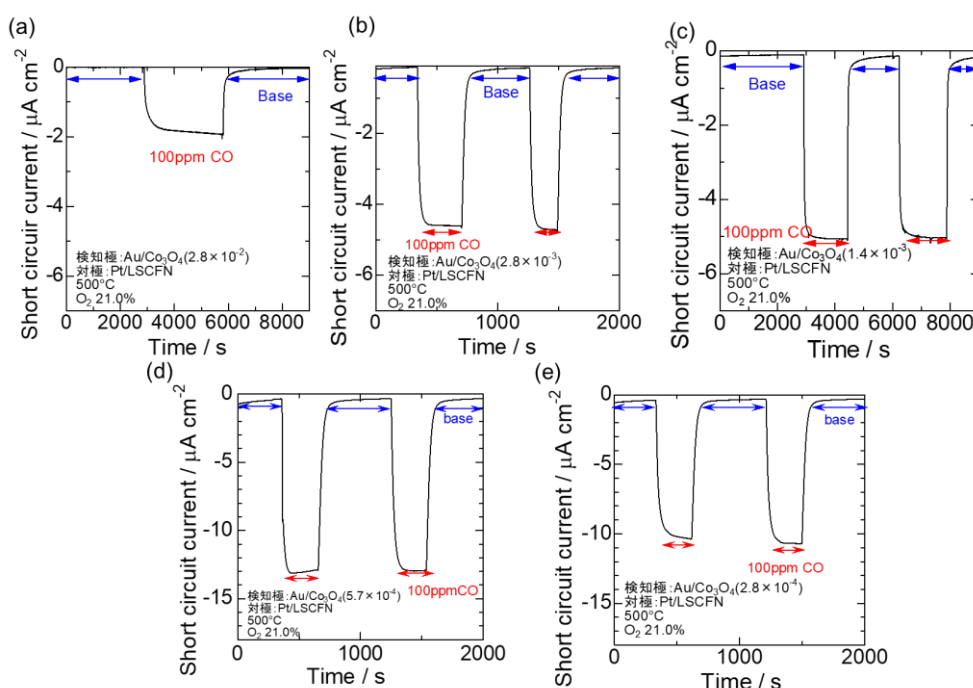


図 4.18 $C_{Co} =$ (a) 2.8×10^{-2} (b) 2.8×10^{-3} (c) 1.4×10^{-3} (d) 5.7×10^{-4} (e) $12.8 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$
素子の 500°C における 100ppm CO に対する短絡電流値の応答曲線

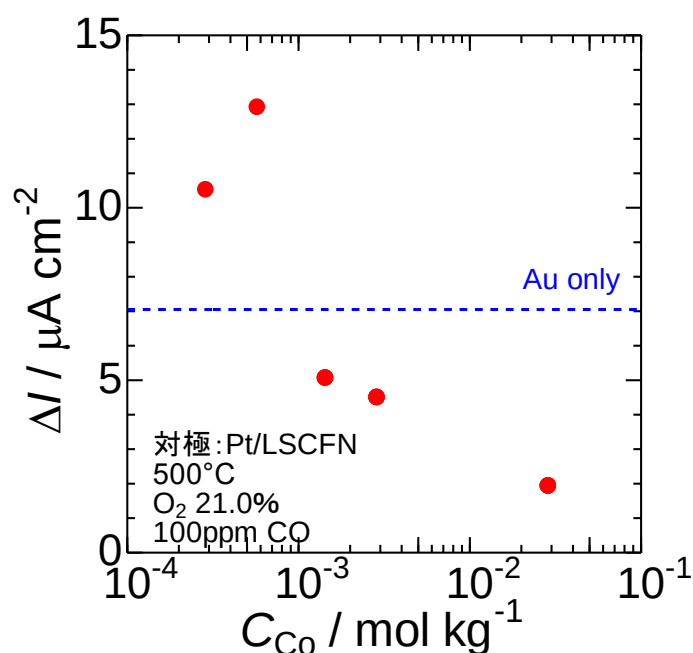


図 4.19 500 °C、100ppm CO に対する短絡電流値の C_{CO} 依存性

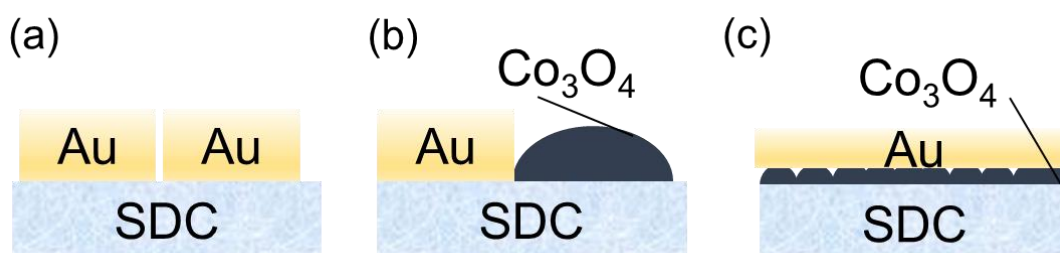


図 4.20 (a)Au 電極のみ(b) C_{CO} が 10^{-3} mol/kg 以下(c) C_{CO} が 10^{-3} mol/kg 以上の検知界面のモデル図

次に、短絡電流値と起電力値の関係について検討した。図 4.21 に得られた起電力値に対して得られた短絡電流値をプロットしたものを示す。この時、 C_{CO} が 10^{-3} mol/kg 以上の領域では、起電力値と短絡電流値が直線関係を示したが、 C_{CO} が 10^{-3} mol/kg 以上になると直線から外れた。このような関係を示したのは、定常状態における本セルの短絡電流値 $I_{\text{short}}(\text{A})$ は、セル起電力値 $E(\text{V})$ とセル総抵抗 $R_{\text{cell}}(\Omega)$ を用いて、

$$I_{\text{short}} = E / R_{\text{cell}} \quad (4.2)$$

と表される。したがって、起電力値と短絡電流値が直線関係を示す。一方で、 C_{CO} が 10^{-3} mol/kg 以上の領域では、検知界面が変化したことで、CO 酸化触媒活

性が上昇し、直線関係が外れたと考えることができる。図 4.22 に、式(4.2)より求めた電池総抵抗と C_{Co} の関係を示す。 Co_3O_4 膜が検知界面となる C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以上の領域では、 R_{cell} は約 $32\text{--}44 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ となり、Au のみの場合よりも大きな値となった。一方、Au と Co_3O_4 の共存が予想される 10^{-3} mol/kg 以下では、 R_{cell} が減少しており、この結果から検知界面における Au と Co_3O_4 の共存が電極抵抗低減に寄与していることが示唆された。

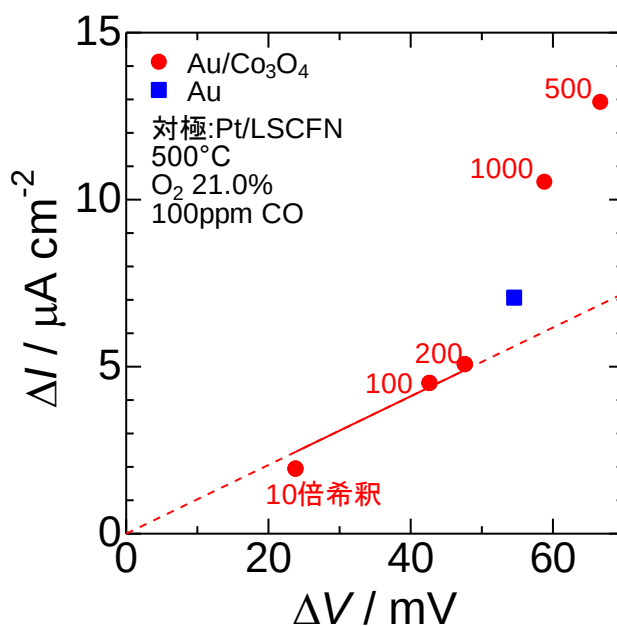


図 4.21 500 °C、100ppm CO に対する短絡電流値の C_{Co} 依存性

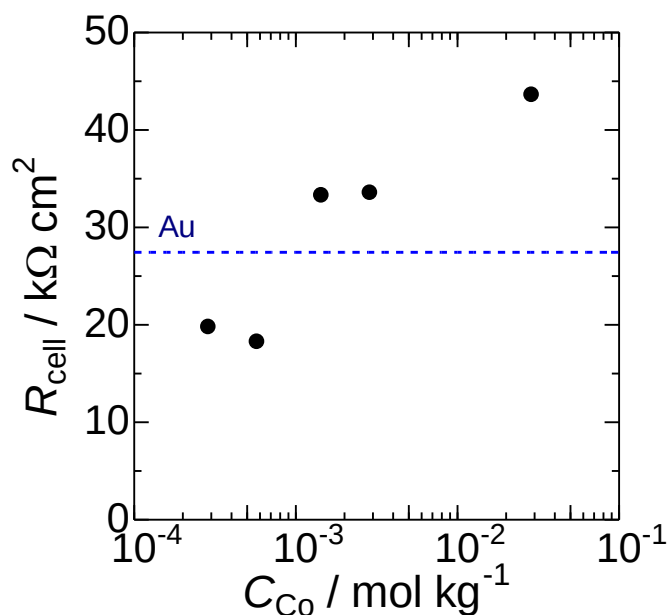


図 4.22 500 °C、100ppm CO 流通下での電池総抵抗の C_{Co} 依存性

最後に、極大値となった $C_{Co} = 5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ の素子を用いて CO 濃度依存について検討した。図 4.23 に 500 °C で 100-600ppm CO を導入した時の短絡電流値の変化を示す。この時、600ppm CO から 0ppm CO への回復特性も比較的速く、繰り返し測定もほぼ同じ値が得られた。また、負の短絡電流値が得られたことから、これまでと同様に Pt 側で酸素還元、Au 側で CO 酸化反応が進行するセルが構成されていることがわかる。図 4.24 に、検知極に Au/Co₃O₄ 薄膜、未修飾の Au 電極のみを用いた時の CO 濃度の対数に対する短絡電流値の変化を示す。この時、Au/Co₃O₄ 薄膜を用いた時には、Au 電極のみの場合と同様に、CO 濃度の対数に対する短絡電流値が直線関係を示した。このことから、この素子を用いても短絡電流型の CO センサとして作動することがわかった。また、それぞれで得られた直線の傾きがほぼ同じまま Co₃O₄ 薄膜を導入したことで得られた短絡電流値が増大したことがわかる。この結果からも検知界面を修飾したことで、CO 酸化触媒活性が上昇し短絡電流値の増大につながったと考えた。以上の結果から、センサ特性改善において修飾量の最適化、すなわちイオン伝導体から供給される O² を効率的に CO 酸化反応へ利用可能な微細構造の構築が重要であると示唆された。

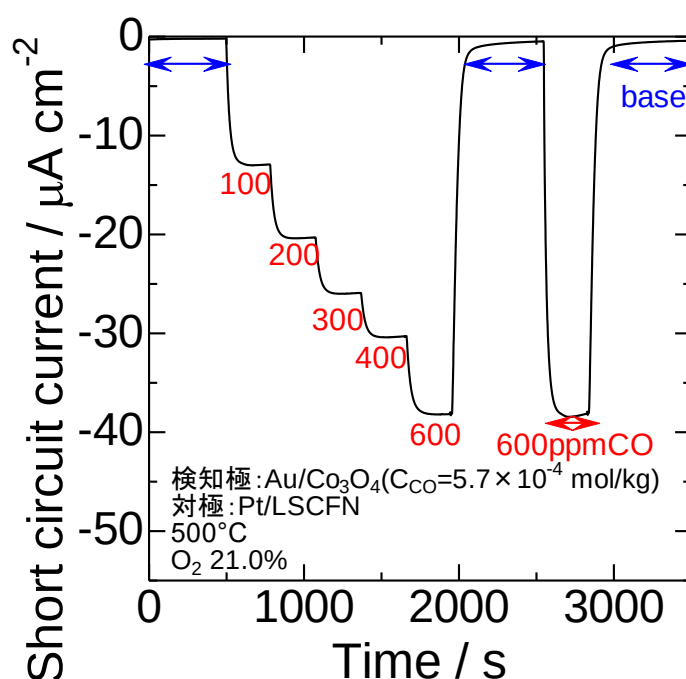


図 4.23 100-600ppm CO を導入した時の 500 °C での起電力値変化

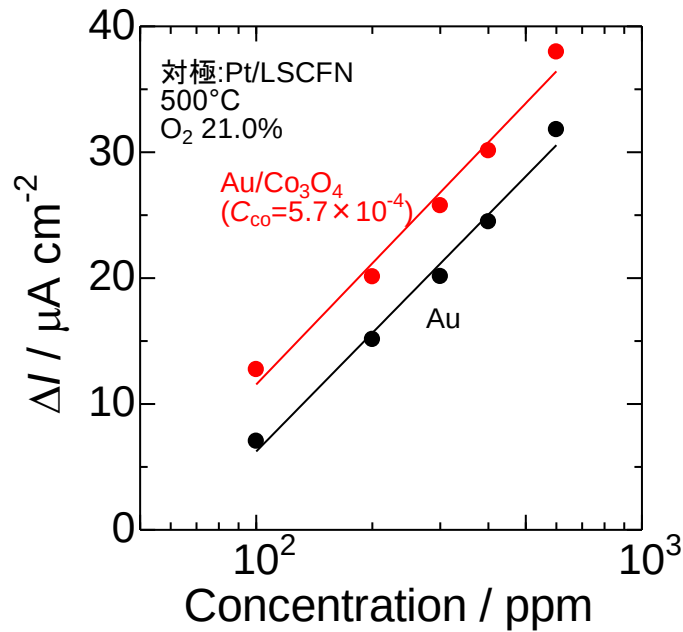


図 4.24 500 °C における 100-600ppm CO に対する短絡電流値変化

4.4 本章のまとめ

本章では、固体電解質に中温度域で高い酸化物イオン伝導性を持つ *c*-LSBO、対極に Pt + LSCFN 電極を用い、Co₃O₄ 粉末電極、Au+Co₃O₄、Co₃O₄ 薄膜の 3 種類を用いて検知界面に導入することで、素子抵抗、CO に対する短絡電流値、起電力値に対してセンサ特性に及ぼす影響について調査した。さらに、今後のセンサ特性の改善に向けた指針を検討するため、検知界面の修飾を修飾する C_{Co} の濃度に対して短絡電流値、起電力値がどのような変化を示すのかを調査した。

検知極界面に Co₃O₄ 粉末電極を導入した時には、まず、調製した粉末をそのままペーストにして電極を作製した場合、測定前に電極が剥離してしまうためセンシング特性評価を行うことができなかった。そこで、ボールミルを行ったところ電極が剥離しなくなり、センサ素子として作動し、センシング特性評価を行えた。しかし、500 °C における Au 電極のみの場合に得られた短絡電流値、起電力値と比較すると、共に低下していることが確認された。そこで、次に Co₃O₄ よりも電子伝導性の高い Au を Co₃O₄ ペーストに混ぜ電極を作製したが、このセル構成では CO に対する応答を示さなかった。これらの結果より、Co₃O₄ 電極を導入することで、三相界面上に CO が到達する前に酸化されてしまうと考えた。

最後に、検知界面に Co₃O₄ 薄膜を作製し、短絡電流値、起電力値への影響を調査した。この時、前駆溶液の硝酸コバルト濃度により、 C_{Co} 増大に伴い、Co/La 比が増大する傾向が得られたことから、検知界面への Co 導入量を制御できること

が確認された。また、 C_{Co} を変化させていくことで得られる短絡電流値は変化していき、 $C_{Co}=5.7\times 10^{-4}\text{ mol/kg}$ において本実験で最大値である $12.8\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ が得られ、未修飾試料の 1.8 倍となった。また、これらの結果より、センサ特性改善において修飾量の最適化、すなわちイオン伝導体から供給される O^{2-} を効率的に CO 酸化反応へ利用可能な微細構造の構築が重要であることを明らかとなった。今回実証した検知界面修飾効果は、修飾材料の選定により、多様なガスの高感度検知に応用できると期待される。

第5章

総括

5.1 本研究のまとめ

電気化学式 CO センサは、プロトン伝導性電解液と、CO 酸化反応が進行する検知極、酸素還元反応を示す対極で構成されており、ガスを活物質とする化学電池の短絡電流値の変化から CO を検知する。しかしながら、この構成では電解液を使用するため小型化および長期安定性に課題がある。これまでの検討において、固体電解質に中温度域で十分なイオン伝導性をもつ *c* 軸配向オキシアパタイト型ランタンシリケート (*c*-LSBO)、検知極側に Au 電極、対極側に Pt 電極を用いて短絡電流値を測定し、同室型電気化学式 CO センサが動作することを実証している。しかし、既存の電解液を用いた電気化学式 CO センサに替わるセンサを開発するためには、作動温度の低減と更なるセンサ出力の増大が必要不可欠であった。そこで本研究では、①対極側の Pt/SDC 間に酸素還元活性の高い LSCFN ②検知極側の Au/SDC 間に CO 酸化活性の高い Co_3O_4 を導入し、センサ特性の向上を図った。まず、対極側に LSCFN を導入し、450-600°C の範囲で濃度を 100-600ppm CO を測定セルに流通させ、短絡電流値、起電力値測定を行った。そして、それぞれの温度で起電力値と短絡電流値のプロットをとると 450 °C、500 °C では Butler-Volmer の低過電圧の式、600 °C では高過電圧の式に則ることがわかり、短絡電流値は 500 °C で極大値を持つことがわかった。また、500 °C において得られた短絡電流値は、対極側に Pt 電極のみを用いた場合と比較すると約 2 倍に増加した。この結果より、LSCFN 電極の導入が短絡電流値の改善に効果的であることがわかった。次に、再度同様の構成の素子を作製し、短絡電流値を測定したところ、100ppm CO 導入下における短絡電流値が約 3.3 倍までに増加した。これは Au 電極の微細構造が変化し、空孔の存在割合が増えたためであると考えた。最後に、検知極側に Co_3O_4 を導入し、500 °C において短絡電流値、起電力値測定を行った。まず、粒子サイズの大きい粉末を用いたペーストで電極を作製し、100ppm CO 導入下における短絡電流値を測定すると感度は約 90% 近く低下した。これは Co_3O_4 の電子伝導性が Au よりも低いことが原因であると考え、次に Co_3O_4 と Au を混ぜた電極を作製し同様の実験を行った。しかし、この構成の素子では CO に対する感度は得られなかった。このことから、CO が検知界面上に到達する前に Co_3O_4 電極内部で酸化されていると考えた。そこで最後に、Au/SDC 間に Co_3O_4 薄膜を作製しセンシング特性評価を行った。 Co_3O_4 薄膜は、 C_{Co} 増大に伴い Co/La 比が増大する傾向が得られたことから、Co 導入量を制御できることが確認された。また、 $C_{\text{Co}} = 2.9 \times 10^{-2}$ 、 2.9×10^{-3} 、 1.4×10^{-4} 、 5.7×10^{-4} 、 2.8×10^{-4} mol/kg と変化させて 500°C、100ppm CO 下において短絡電流値を測定したところ、 $C_{\text{Co}} = 5.7 \times 10^{-4}$ mol/kg において本実験で

最大値である $12.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が得られ、Au 電極のみの場合と比較し 1.8 倍となった。この結果より、検知界面を修飾する材料を変化させていくことが、ターゲットガスの感度の増大や、選択性を持たせるための手段として有効であることがわかった。

5.2 今後の展望

電気化学式 CO センサの小型化や水蒸気への影響等を考慮すると、センサの作動温度は 450°C 以下であることが必要とされる。また、短絡電流を用いセンサは、電極面積が小さくなるほど得られる短絡電流値も小さくなっていくため、本研究で得られた最大値よりも更なる短絡電流値の増大が必要とされる。例えば、 $10 \mu\text{A}$ の電流を素子から取り出し、センサ作動することを想定すると、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ では、 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ と本研究の最大値の値の約 78 倍以上の電流値の増大が必須である。

本研究の検討において、CO に対する短絡電流値の増大のためには、Au 電極の微細構造の最適化や、検知界面を修飾する材料の選定が必要であることが示唆されたため今後はこの点について精査していくべきであると考え。また、実際にセンサとして用いる際には、CO 以外のガスへの応答性に関しても必ず検討をしなければならないため、水蒸気や CO_2 等への応答性も調べる必要がある。

参考文献

- (1) e-ヘルスネット、厚生労働省 HP
(<https://www.e-healthnet.mhlw.go.jp/information/dictionary/tobacco/yt-004.html>)
- (2) 建築物環境衛生管理基準について、厚生労働省 HP
(<https://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/seikatsu-eisei10/>)
- (3) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. and Actuators B*, **47**, 84-91 (1998).
- (4) H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid Ionics*, **1**, 319-326 (1980).
- (5) Z. Y. Can, H. Narita, J. Mizusaki, H. Tagawa, *Solid States Ionics*, **79**, 344-348 (1995).
- (6) R. Mukundan, Eric L. Brosha, David R. Brown, Fernando H. Garzon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 412 (1999).
- (7) A. Hashimoto, T. Hibino, M. Sano, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, H1-3 (2001).
- (8) 桑野 潤、加藤 正義、*日本金属学会会報* 29 卷 8 号、622-626 (1990).
- (9) 岸 章太郎、博士論文、九州大学 (2009)
- (10) W. Weppner, *Sens. Actuators*, **12**, 107-119 (1987).
- (11) N. Yamazoe, N. Miura, *IEEE Trans. Compon. Packaging Manuf. Technol. Part A*, **18**, 252-256 (1995).
- (12) J. William, J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 21-28 (1997).
- (13) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **47**, 84 (1998).
- (14) F. H. Garzon, R. Mukundan, E. L. Brosha, *Solid State Ionics*, **136-137**, 633-638 (2000).
- (15) M. Katsumoto, H. Okamoto, M. Kobayashi, *Denki Kagaku*, **53**, 577-581 (1985).
- (16) X. Wang, T. Liu, J. Yu, Y. Mo, M. Yi, J. Li, L. Li, *Sens. and Actuators B*, **266**, 455-462 (2018).
- (17) X. Zhang, T. Liu, H. Zhang, J. Yu, H. Jin, X. Wang, C. Wang, X. Gao, *Ionics*, **24**, 827-832 (2018).
- (18) A. Hashimoto, H. Takashi, S. Mitsuru *Sens. Actuators B*, **86**, 12-19 (1998).
- (19) C. Wang, T. Liu, X. Wang, J. Li, H. Jin, J. Yu, M. Yi, Y. Mo, *Sens. and*

- Actuators B: Chemical*, **270**, 518-524 (2018).
- (20) 清山哲郎、*化学センサ*、共立出版社(1985).
 - (21) H.L. Tuller, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 209 (1979)
 - (22) S. Ovtar, M. Chen, A. J. Samson, R. Kiebach, *Solid. State. Ion.*, **304**, 51- 59 (2017).
 - (23) S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1413-1418 (1998).
 - (24) S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Kato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 507-510 (1999).
 - (25) M. Higuchi, H. Katase, K. Kodaira, S. Nakayama, *J. Cryst. Growth*, **218**, 282-286 (2000).
 - (26) J. E. H. Sansom, D. Richings, P. R. Slater, *Solid State Ionics*, **139**, 205-210 (2001).
 - (27) A. Najib, J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P. R. Slater, M. S. Islam, *Dalton Trans.*, **19**, 3106-3109 (2004).
 - (28) H. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3099-3105 (2007).
 - (29) H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase, *Solid. State. Ionics*, **179**, 2165-2169 (2008).
 - (30) T. Yang, H. Zhao, M. Fang, K. Świerczek, J. Wang, Z. Du, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 424-431 (2019).
 - (31) J. Zhou, X. Ye, J. Li, S. Wang, T. Wen, *Solid. State. Ionics*, **201**, 81-86 (2011).
 - (32) S. Nakayama, M. Higuchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 913 (2001).
 - (33) K. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **23**, 5474 (2011).
 - (34) K. Fukuda, T. Asaka, M. Oyabu, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **24**, 4623 (2012).
 - (35) K. Fukuda, T. Asaka, N. Ishizawa, H. Mino, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **24**, 2611 (2012).
 - (36) K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **25**, 2154 (2013).
 - (37) K. Fukuda, R. Watanabe, M. Oyabu, R. Hasegawa, T. Asaka, H. Yoshida, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4519 (2016).

- (38) S. Nakayama, Y. Higuchi, M. Sugawara, A. Makiya, K. Uematsu, M. Sakamoto, *Ceram. Int.*, **40**, 1221 (2014).
- (39) 鈴木 達, 高橋 聡志, 打越 哲郎, 石垣 隆正, 小林 清、粉体および粉末冶金、**65**, 2, 121-126 (2018).
- (40) T. Suzuki, S. Takahashi, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, K. Kobayashi, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **65**, No. 2 (2018).
- (41) G. Ou, X. Ren, L. Yao, H. Nishijima, W. Pan, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3817 (2014).
- (42) G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, K. S. Oh, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **29**, 45 (2004).
- (43) T. Kimura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 1525 (2006).
- (44) K. Fukuda, Y. Tsunoda, D. Urushihara, T. Asaka and H. Yoshida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 143 (2019).
- (45) K. Fukuda, D. Urushihara, T. Asaka, H. Yoshida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 954 (2020).
- (46) K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 3435 (2015).
- (47) H. Banno, R. Kato, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 524 (2017).
- (48) K. Fukuda, R. Hasegawa, T. Kitagawa, H. Nakamori, T. Asaka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, J. Jouin, P. Thomas, *J. Solid State Chem.*, **235**, 1 (2016).
- (49) S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 2879-2885 (2020).
- (50) K. Watanabe, S. Ide, T. Kumagai, T. Fijino, K. Suematsu, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, (2019) 1-4.
- (51) S. Ide, K. Watanabe, K. Suematsu, I. Yamasima, K. Shimanoe, *ACS Omega*, **5**, 31939-31942 (2020).
- (52) N. Ma, S. Ide, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 19 (2020).
- (53) 神田 崇仁、修士論文、九州大学(2019).

- (54) 三方 堅斗、卒業論文、九州大学(2020).
- (55) M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, **101**, 1981-2017 (2001).
- (56) Goldschmidt, V. M. Skr. Nor. Viedenk.-Akad., *Kl. I: Mater.-Naturvidensk. Kl.*, **8**, (1926).
- (57) V. Krivetskiy, I. Malkov, A. Garshev, N. Mordvinova, O. I. Lebedev, S. Dolenko, A. Efitorov, T. Grigoriev, M. Rumyantseva, A. Gaskov, *J. Alloys Compd.*, **691**, 514–523 (2017).
- (58) S. Das, V. Jayaraman, *Prog. Mater. Sci.*, **66**, 112–255 (2014).
- (59) R. Sankar Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P. S. Patil, Y. Hayakawa, *J. Alloys Compd.*, **721**, 182–190 (2017).
- (60) A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, *Sens. Actuators B Chem.*, **250**, 679–685 (2017).
- (61) N. Vorobyeva, M. Rumyantseva, D. Filatova, F. Spiridonov, v. Zaytsev, A. Zaytseva, A. Gaskov, *Chemosensors*, **5**, 18 (2017).
- (62) A. Chizhov, M. Rumyantseva, R. Vasiliev, D. Filatova, K. Drozdov, I. Krylov, A. Marchevsky, O. Karakulina, A. Abakumov, A. Gaskov, *Thin Solid Films*, **618**, 253–262 (2016).
- (63) T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C.D. Kohl, M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 653–661(2009).
- (64) B. Urasinska Wojcik, T.A. Vincent, M.F. Chowdhury, J.W. Gardner, *Sens. Actuators B Chem.*, **239**, 1051–1059 (2017).
- (65) O. Krško, T. Plecenik, T. Roch, B. Grančič, L. Satrapinsky, M. Truchlý, P. Ďurina, M. Gregor, P. Kúš, A. Plecenik, *Sens. Actuators B Chem.*, **240**, 1058–1065 (2017).
- (66) J.M. Xu, J.P. Cheng, *J. Alloys Compd.*, **686**, 753–768 (2016).
- (67) H.J. Kim, J.H. Lee, *Sens. Actuator B Chem.*, **192**, 607-627 (2014).
- (68) C. Sun, X. Su, F. Xiao, C. Niu, J. Wang, *Sens. Actuators B Chem.*, **157**, 681685 (2011).
- (69) A. M. Abdallah, R. Awad, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **33**, 1395–1404 (2020).
- (70) J.K. Boreskov, j.R. Anderson, M. Boudart, *Eds. Springer Berlin*, **3**, 139–198

- (1982).
- (71) D. Patil, P. Patil, V. Subramanian, P.A. Joy, H.S. Potdar, *Talamtana*, **81**, 37–43 (2010).
- (72) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **16**, 405-408 (1987).
- (73) M. Matsumiya, F. Qiu, W. Shin, N. Izu, I. Matsubara, N. Murayama, S. Kanzaki, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H7 (2004).
- (74) Z.Y. Zhang, Z. Wen, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, *RSC Adv.*, **5**, 59976-59982 (2015).
- (75) X. H. Wang, S. W. Yao, X. X. Wu, Z. J. Shi, H. X. Sun, R. H. Que, *RSC Adv.*, **5**, 17938-17944 (2015).
- (76) A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innov.*, **4**, 3-26(2000).
- (77) E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R. N. Vannier, *Solid State Ionics*, **177**, 483-488(2006).
- (78) T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **135**, 631-636(2000).
- (79) P. Cousin, R.A. Ross, *Mater. Sci. Eng.*, **130**, 119-125(1990).
- (80) B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J.O'Connor, *Chem. Rev.*, **104**, 3893-3946(2004).
- (81) Y. Teraoka, S. Nanri, I. Moriguchi, S. Kagawa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Chemi Lett.*, **10**, 1202-1203(2000).
- (82) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, **20**, 673-676 (1991).
- (83) J. Yang, H. Liu, N. Martens, L. Frost, *J. of Physical Chemistry C*, **21**, 7 (1998).

謝辞

本研究において、変わらぬご指導、ご鞭撻をしていただきました九州大学総合理工学研究院教授 島ノ江 憲剛 先生に心より御礼申し上げます。

本研究に関する基礎的な知識、様々な考え方をご指導、ご鞭撻をしていただきました九州大学総合理工学研究院准教授 渡邊 賢 先生に心より御礼申し上げます。

日々の研究の為の準備等、些細な質問に対しても丁寧に答えてくださっ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。

研究全般に関しまして、様々な御助言や御協力を頂きました、九州大学大学院総合理工学研究院学術研究員 奥田 龍之介 博士に心より感謝申し上げます。

本研究において必要不可欠な *c* 軸配向オキシランタンシリケート固体電解質をご提供していただき、試料の分析も快く引き受けて頂いた三井金属鉱業株式会社事業創造本部総合研究所第2センター 井手 慎吾 氏ならびに三井金属鉱業株式会社の関係者各位に深く感謝いたします。

日常生活においてのアドバイス等、様々な面でご協力いただいた島ノ江・渡邊研究室秘書 吉田 賀代子 氏に深く感謝致します。

研究室における規則をご指導いただきました研究室の先輩方に感謝申し上げます。

日々の研究生活において様々な時も苦楽を共にした私の同期である田代歩夢氏・上谷俊太郎氏・任涛氏に感謝申し上げます。

何より学費や私生活における費用等、何一つ不自由のない生活を送らせていただいた両親、祖父、祖母、支えてくれた兄に心より感謝いたします。

令和5年2月10日