

平成24年
博士学位論文



固体電解質を用いたインピーダンス型
NO_xセンサに対する研究

物質工学専攻
博士後期課程3年

チョウ ホンチャン
趙 洪贊

09587704

— 目次 —

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 ガスセンサ	2
1.2.1 半導体型ガスセンサ	4
1.2.2 電気化学ガスセンサ	6
1.2.3 固体電解質型ガスセンサ	10
1.2.4 現在のガスセンサ	13
1.3 ペロブスカイト型酸化物	15
1.3.1 ペロブスカイト型酸化物の構造	15
1.3.2 ペロブスカイト型酸化物の特徴と応用	16
1.4 交流インピーダンス測定法	18
1.4.1 Nyquist plot	18
1.4.2 Bode plot	20
1.4.3 等価回路	21
1.5 本研究の目的	23
第2章 インピーダンス型NO_xセンサ	24
2.1 リチウムイオン伝導体Li _{1.5} Al _{0.5} Ti _{1.5} (PO ₄) ₃	24
2.1.1 試薬と合成方法	24
2.1.2 キャラクターリゼーション	26
2.2 La-系ペロブスカイト型酸化物の合成	29
2.2.1 LaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) の試薬と合成方法	29
2.2.2 La _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) の試薬と合成方法	31
2.2.3 キャラクターリゼーション	33
2.3 インピーダンス型NO _x センサ素子	43
2.3.1 インピーダンス型NO _x センサ素子の作製	43
2.3.2 センサ応答特性の測定方法	43

第3章 カチオン伝導体を用いたNO _x センサの応答特性	46
3.1 LaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) /LATPを用いたセンサ素子	46
3.2 LaMnO ₃ /YSZを用いたセンサ素子	56
3.3 La _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) /LATPを用いたセンサ素子	61
3.4 まとめ	69
第4章 アニオン伝導体を用いたNO _x センサの応答特性	70
4.1 単独酸化物/YSZを用いたセンサ素子	70
4.2 NiO/YSZセンサ素子	72
4.3 NiO/YSZセンサ素子の応答メカニズム	80
4.4 まとめ	83
第5章 総括	84
参考文献	86
謝辞	91

第1章 序論

1.1 緒言

産業革命以来、急激な経済成長とともに全世界的に環境汚染が深刻な問題になっている。多様な環境汚染中でも大気汚染は人間の生活の中で直接的な悪影響を及ぼしている。近年、工場や自動車の燃焼機関から排出されるガスによるオゾン層の破壊、地球温暖化、酸性雨及び光化学スモッグなどの大気汚染は地球規模での主な環境問題として注目されている^[1-7]。特に自動車の急激な増加による排出ガス量が急増、早急に解決しなければならない問題となっている。そのため燃焼排気ガス中に含まれている窒素酸化物（NO_x）、硫黄酸化物（SO_x）、一酸化炭素（CO）や煤塵（PMs）等の主な大気汚染物質に対しては、早くから日本を含めた多くの先進国で、ガスの排出規制が設けられている^[3,4]。大気汚染に関する環境対策として、SO_xは燃料の開発、COは分解触媒の開発、PMsは特別なフィルターの使用などにより大気汚染物質の放出量を減少させている。

一方、燃焼過程において発生するNO_xのうち、高温燃焼の過程で燃料中の窒素（N₂）と酸素（O₂）が反応して発生するフューエルNO_x（Fuel NO_x）、燃焼用空気の中に含まれている窒素（N₂）と酸素（O₂）とが高温状態において反応し、NOとなることで生成するNO_xをサーマルNO_x（Thermal NO_x）という^[8]。このようなNO_xは燃焼機関や自動車などの増加によりその発生量も増大している。NO_xは人間の呼吸器官や神経系に影響を与えるばかりではなく、酸性雨や光化学スモッグの要因物質でもある^[1-7]。このようなNO_xの主な発生源である各種燃焼機関に対する排出基準値の低下や、排出規制の対象機種拡大などのため厳格な規制が法制化に至っている。このような法制化には大気汚染防止法や自動車NO_x・PM法、都道府県条例などが含まれる。近年は、特にディーゼルエンジンから排出される粒子状物質（PM）や硫黄酸化物（SO_x）、窒素酸化物（NO_x）の規制が厳しくなる傾向にある^[8-10]。自動車排出ガス規制あるいは自動車排気ガス規制とも呼ばれるが、ここでは法律用語における記載にならって自動車排出ガス規制とする。自動車排出ガス規制とは、自動車の内燃機関から排出される一酸化炭素・窒素酸化物・炭化水素類・黒煙等の大気汚染物質の上限を定めた規制の総称である。

現在、厳格な排出ガス規制の実行とともにNO_x発生量を減少させるために、様々な分野で研究開発が活発化しており、例えば、電気自動車や新型エンジンの開発、ディーゼル車からガス排出量の少ない車への代替、NO_x低減用触媒の開発、不純物を含まない液化天然ガスの

使用などが行われている。また、NO_xガスの濃度を瞬時に検知できる優秀なセンサができれば、工場や自動車などから排出されるNO_x濃度を常に測定しながらボイラーやエンジンなどの燃焼状態を制御して、排出される有毒ガスの量を抑制できるので、大気汚染に大きく貢献できると考えられる。燃焼ガス中や大気中のNO_x濃度測定には従来から測定精度が高い化学発光方式や非分散型赤外線吸収式（NDIR式）^[11-13]の分析計が一般に使用されている。しかし、これらの分析機器は一般に高価であり、例えば化学発光方式はNOにオゾンと反応させると発光が起こり、その発光強度がNO濃度に依存することを応用している。しかし、この時に使用されるオゾンは有毒であり、またオゾンを発生させる装置もNO_x測定器内に組み込まなければならない事、そしてガスサンプリング方式であるためにリアルタイムでの排気ガス全体の状態を把握しにくくしていること、除塵および冷却等のメンテナンスが必要であるなどの難点が存在する。そして大型化してしまうため自動車や航空機などの移動発生源や、小型である家庭暖房器などに対してのNO_x測定器として適切ではないと言える。そこで小型、安価しかもフィードバック制御が可能な全固体型NO_xセンサの開発の要望が最近強まっている。

これまでに、金属酸化物半導体、有機半導体、固体電解質、圧電体などを用いた小型NO_xセンサについて多くの研究がなされているが、まだ十分な感度、選択性、安定性、耐久性が得られていると言えない。さらに、排出ガス中のNO_x濃度をすばやく簡単に測定する方法があれば、NO_x量増加時の緊急処置や燃焼状態の制御はもとより、NO_x浄化プロセスをフィードバック制御することによって、NO_x排出量の減少に大きく貢献できると考えられる。

1.2 ガスセンサ

30年ほど前に高度成長時代の反動として、地球規模の自然環境保護が叫ばれ始めた。最近では、話題の中心が身近で現実的な生活環境に移ってきた。人間が環境に対して求めるのは、清浄な大気、無害な飲み水、適当な温度と湿度、爽やかな音や光など多くのものがある。このうち清浄な大気を維持するために空気中の各種ガス、イオン、及び湿度の精密な計測と規制が要求されている。そのために多様なセンサが必要になっている。“センサ (Sensor)”と言うのは各種の化学量及び物理量をインプットで受け入れて電気信号などで変換し、これらの量を検知及び定量化する素子を言う。特に、ガスセンサは気体中に含まれる各種ガスの中で特定のガス（被検知ガス）のみを電気信号あるいは光信号に変換し検出、定量する素子であり、人間の感覚器官で例えるなら鼻に当たる。人間の鼻は、においの強弱は判断できるが、ガスの区別や濃度を正確に判定することは難しい。この点において、ガスセンサは無臭ガス

でも精度よく定量することができる。

現在、知られているガスセンサはその種類が非常に多いが、このようなガスセンサの先駆けとなったのは、1969年に世界で始めて日本で実用化された半導体ガスセンサである^[24]。これらを契機としてガスセンサの重要性が社会に認められ、活発な研究開発が行われるようになった。ガスセンサにはすでに実用化されているものが多く、生産量も種類によっては年間約1000万個に達している。対象ガス種で見ると、酸素、水蒸気をはじめ、可燃性ガス（ H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_3H_8 、アルコールなど）、酸化性ガス（ハロゲンガス、オゾンなど）、酸性あるいは塩基性ガス（ SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、 CO_2 、 HCl 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 など）、有毒ガス（ SiH_4 、 AsH_3 など）、その地フロンガスなど多種多様であり、その用途は拡大の一途をたどっている。

表1.1 センサ材料や検知ガスによるガスセンサの分類

型 式	センサ材料 (検知ガス)
半導体型	$Fe_2O_3-In_2O_3$ (O_2), WO_3 (NO_x), $In^{3+}-TiO_2$ (NO) $Au-Fe_2O_3$ (CO), $Pd-SnO_2$ (可燃性ガス), $ZnO-SnO_2$ (H_2S), $Pd-La_2O_3-In_2O_3$ (C_2H_5OH)
固体電解質型	YSZ (O_2), $NASICON + Na_2CO_3$ (CO_2), $NASICON + Li_2CO_3$ (CO_2), $NASICON + NaNO_3$ (NO_2), $NASICON + NaNO_2$ (NO_x), $\beta-Al_2O_3 + NaNO_3$ (NO_x), $YSZ + Li_2SO_3-CaSO_3$ (SO_2), $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ (H_2)
絶縁体型	Pd/Al_2O_3 (可燃性ガス)
圧電体型	$SiO_2 + Pd$ (H_2), $LiNbO_3 + WO_3$ (H_2S), $LiNbO_3 + PbPc$ (NO_2)
光ファイバ型	光ファイバ + perylene dibutyrate (O_2), WO_3 薄膜光導波路 (H_2 , CH_4)

今までに提案されているガスセンサは、表1.1に示したようにセンサ材料と検出機構によって極めて多種に渡る^[2]。材料で大きく分類すると、半導体型^[14-27]、固体電解質型^[28-34]、触媒燃焼型^[35,36]に分けられる。

また、検出方式で分類すると、電流検出型^[41-50]、電位検出型^[51-61]、インピーダンス検出型^[62-70]などに分かれる。1つの材料がいくつかのセンシング方式に用いられる結果、ガスセンサの種類は非常に多くなる。しかし、ほとんどのガスセンサは、ガスの種類や濃度に応じてセンサ材料の抵抗や容量などの電気的特性が変化し、これを検出するところは同じである。

1.2.1 半導体型ガスセンサ^[14-27]

半導体型ガスセンサは、酸化物半導体が特定の種類のガスに接触すると伝導度が増加する点を利用して計測する。半導体材料は対象検出ガスによって様々な物質が使われるが、特に酸化錫、酸化亜鉛系が集中的に研究されて実用化されてきた。

またガス検出機構には。。。

I. 電子供与性、または電子受容性ガスが半導体表面に化学的に吸着すれば吸着分子と半導体間で電子交換が起き、半導体中のキャリア密度が変化することで表面伝導度が増加すること。

II. 金属酸化物半導体が還元ガスによって還元されて組成変化を起こして伝導度が増加すること。

III. 半導体の中の接触粒界面及びパラジウム、白金など触媒金属との接触面の電位障壁の高さがガス相との反応によって変化すること。

IV. 表面に吸着されたガス分子と酸素分子の接触燃焼によって素子の温度が上昇することで伝導度が増加すること。

などもある。

代表的な半導体ガスセンサのガス検知メカニズムは図1.1に示すようにまず空気雰囲気には酸化スズの表面に酸素が吸着されて粒子表面に空間電解層が形成される。それで、粒界にポテンシャル障壁が粒子間の電子の移動を妨げて抵抗を形成する。その状態に還元性ガスを流すと酸化スズの表面に吸着していた酸素が還元性ガスと反応して消費され、空間電解層は薄くなる。そうして、ポテンシャル障壁が低下、電子は動きやすくなって抵抗が減少する反応メカニズムで応用している^[24-27]。

半導体ガスセンサは小型で、安価で感度が高く、応答が早いだけでなく、電気信号としてガス濃度が分かる利点がある。これはガス漏れ報知機・火事報知機・アルコール検出器・エンジン燃焼ガス検知などに使われている。

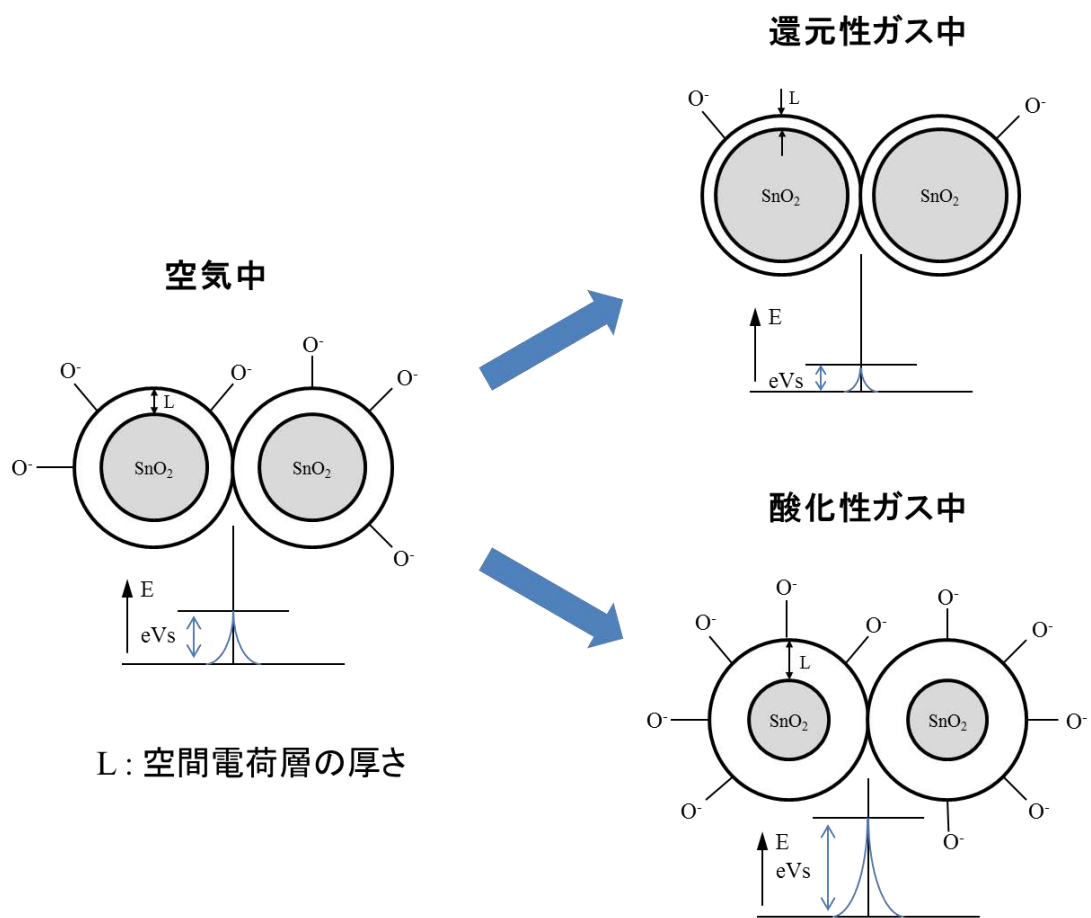


図1.1 SnO₂を用いたガスセンサのガス検知メカニズム

1.2.2 電気化学ガスセンサ

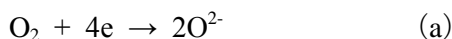
電気化学センサは、基本的には被検ガスを電極活性物質とする電気化学セルを構成して作られる。セルの起電力を用いるか、あるいは電流を用いるかにより2つの型に分けられ、それぞれ電流検出型、電位検出型センサと呼ばれている。

A. 電流検出型^[41-50]

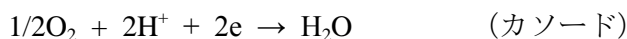
この型のセンサは基本的には被検ガスの電解もしくは電池反応を行うための電気化学セルとガス供給速度を制御するためのガス拡散膜を組み合わせたものである。電解反応や電池反応が十分すみやかに進行する条件下では、全反応速度(電解電流あるいは電池短絡電流)は、被検ガスがガス拡散膜を通して外部からセルに供給される速度に等しく、それは外部の被検ガス濃度に比例する。したがって、あらかじめ検量線を求めておけば電流値の大きさから被検ガス濃度を知ることができる。

A-i. 定電位電解式

安定化ジルコニアを用いた酸素センサは、カソード側のガス室はピンホールで外部とつながっている。カソード室の酸素は、カソード(白金)で(a)の反応によりイオン化して安定化ジルコニア相に入り、さらにそれを通過してアノード(白金)で(b)の反応により酸素分子を形成しセル外に放出される。



電気力によるこのような分子のくみ出しを電気化学作用という。電圧を増大していくと、初期に電流が増加した後に飽和した領域があらわれるが、これが限界電流である。限界電流は外部の酸素濃度に比例するので、酸素センサではこの領域にはいるように印加電圧を設定する。従来からよく用いられている電解質溶液を用いる定電位電解セルは、固体電解質センサのようにガス種に対する制約はなく、CO、SO₂、H₂S、NO₂、H₂、HCN、O₃などの多数のガスを対象とすることができる。COセンサでは硫酸を電解質として用い、



の両反応がすみやかに起こるように電位を設定する。テフロンなどの高分子膜（ガス拡散膜）に白金アノードが密着されており、膜を通過したCOをすみやかに酸化するようになっている。

A-ii. 電池式

ガルバニ電池式酸素センサは、カソードに貴な金属（通常白金または金）が、またアノードには卑な金属（Pb、Cdなど）が使用され、また電解液には塩化物溶液などが用いられる。アノードに鉛を用いたときの電極反応は、



と表される。

高分子膜（テフロンやポリエチレン）を通過した酸素は逐次カソードで還元され、短絡電流が流れることになる。混成電位が発生する場合にも、電流検出型センサをつくることができる。プロトン導電体を用いた電流検出型水素センサでは水素を含む空気が開回路状態で検知極に混成電位を発生させるが、対電極を短絡すると電流が流れ、この場合ガス拡散膜を用いずとも水素濃度に比例する電流が得られる。

B. 電位検出型^[51-61]

B-i. 起電力式

固体電解質を用いてガス濃淡電池で構成したガスセンサで、起電力は可動イオンの電気化学ポテンシャルが平衡状態では2つの電解質/電極界面で等しくなければならないという基本原理によって発生する。出力には、検知極と基準極の電位差（起電力）Eが用いられる。したがって、一方の界面のガス分圧を固定（基準）にしておけば、起電力から他方の界面のガス分圧を知ることができる。起電力式ガスセンサは、基本的にはこのような動作原理に従うものであるが、被検ガス種と導電イオン種との関係から図1.2のように3種に分類することができる^[73,74]。

タイプ I		被検ガス	固体電解質 (導電イオン)
		O_2	$Y_2O_3-ZrO_2 (O^{2-})$
		H_2	$H_2O_2PO_4 \cdot 4H_2O (H^+)$
タイプ II		被検ガス	固体電解質 (導電イオン)
		SO_x	$Li_2SO_4 \cdot Ag_2SO_4 (Ag^+)$
		Cl_2	$SrCl_2-KCl-AgCl (Ag^+)$
タイプ III		被検ガス	固体電解質 (導電イオン)
		SO_x, NO_x	$\beta-Al_2O_3 (Na^+)$
		O_2	$LaF_3 (F^-)$
		CO_2	NASICON (Na^+)

図1.2 起電力式固体電解質ガスセンサの分類

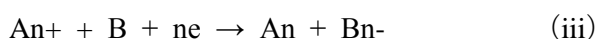
タイプⅠの代表例は、安定化ジルコニアを用いた酸素センサである。ジルコニアセンサの場合、電極反応は (i) のように、起電力Eは (ii) の式で表せられる。



$$E = (R_T/4F)\ln(P_R/P_S) \quad (\text{ii})$$

ここに P_R および P_S は参照ガスおよび被検ガスの酸素分圧である。参照ガスとしては、実用上空気が用いられることが多いが、一定酸素分圧を与える金属-金属酸化物の混合系を用いれば、小型のプロブ型センサとすることができる。ところで、上記酸素センサでは、被検ガスから生成されるイオンが O_2^- であり、これは固体電解質の伝導イオン種と同じである。固体電解質相がABという化合物で表せられ、Aイオンが伝導イオン種となる。電極反応でAイオンが被検ガスから生成される場合がもっとも単純なタイプ（タイプⅠ）で、上記の酸素センサの他、 H^+ 伝導体を用いる水素センサや Na^+ 伝導体を用いるNaセンサなどがこれに属する。

タイプⅡは、被検ガスからBイオンが生成される場合で、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ 系やAgCl系の固体電解質（ともに Ag^+ 伝導体）を用いた SO_x センサや Cl_2 センサがこれに属する。この場合、被検ガスBは、(iii) のような平衡により電位を変化させ、起電力Eは (vi) の式で表される。ここに P_B はBの分圧、 E_0 は基準極やABの生成自由エネルギーに関係した定数である。



$$E = E_0 + (RT/nF)\ln P_B \quad (\text{vi})$$

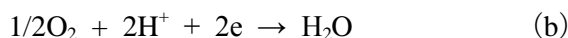
タイプⅢは、被検ガスCが固体電解質ABと見かけ上関係がない場合で、 β -アルミナを用いた SO_x センサやLaFを用いた酸素センサがこれに属する。この場合、安定した起電力を得るには補助相としてCを含む化合物が検知極界面に生成することが必要である。例えば β -アルミナを用いた SO_x センサでは Na_2SO_4 、 NO_x センサでは Na_2NO_3 の生成が確認されている。この補助相の生成によって (v) のような平衡が可能になり、これを通じてCの分圧(P_C)に依存した電極電位が得られることになる。



この場合の起電力EもタイプIIの式と同形式になる。

B-ii. 混成電位式

被検ガス中に酸化剤と還元剤が共存する場合、検知極には混成電位が発生する。これを用いて、濃淡分極式よりもガス感度の高いセンサをつくることが可能である。このよい例がアンチモン酸（ H^+ 導電体）を用いた水素センサである。微量の水素を含む空気に室温で接触すると、検知極上では、水素および酸素の電気化学反応が併発する。



この結果、検知極上で局部電池が構成され、混成電位が発生する。(b)の反応は、電位の低下とともに単調に早くなるが、(a)の反応は、水素濃度が低いために、ある電位以上では水素ガスの供給律速となり水素濃度に比例した限界電流が現れる。両極曲線の交点が混成電位である。起電力Eは(c)のように表されるが、 E_0 及び κ はNernstの式の場合とは意味が異なる。 κ は酸素還元分極曲線(Tafel式)の勾配で、約140mVという値が得られている。

$$E = E_0 + \kappa \log P_{H_2}$$

この値は濃淡分極式のセンサで得られるNernst勾配約30mVより、はるかに大きい。このように混成電位を利用すればより高精度のガス測定が可能である。この方式のセンサとして安定化ジルコニアを用いたCOセンサなども知られている。

1.2.3 固体電解質型ガスセンサ^[28-34]

通常、固体中の電気伝導度は通常、電子あるいは正孔によってまかなわれ、金属あるいは半導体となるが、固体電解質はイオン（ Li^+ 、 Na^+ 、 O_2^- 、 Cl^- ）の移動によってまかなわれ、半導体と同程度の伝導度を示す。従って、固体電解質となり得るのは、イオン結晶であって、共有結合結晶や分子結晶は固体電解質とはならない。しかし、イオン結晶のすべてが固体電解質になるわけではない。一般にイオン結晶性固体の導電率はその融点近くでも低く、溶融して初めて高い値を示すが、ある種の固体は融点よりかなり低い温度でも高い導電率（ $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 程度）を示す^[37-40]。このようなイオン導電性主体の固体を固体電解質という。

イオン結晶性固体が固体電解質になるためには、1つに、伝導電子、正孔などの電子的なキャリアの濃度が小さいこと、2つに、イオン性の格子欠陥濃度が大きいことである。後者において完全結晶であるとイオンが格子点を離れて動くことは不可能であるが、空格子点や格子間イオンが存在する不完全結晶ではイオンが動くことが可能になる。これより、電気デバイスへの応用が原理上可能となる。例として、固体電解質である安定化ジルコニア（酸素イオン伝導体）を用いた酸素センサがある。

ところで、理想的な固体電解質は導電性を示すが、電子電流を遮断する。しかし、現実にはある程度の電子伝導性を同時に示すのが通常であり（ $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが望ましい）、電子・イオン混合伝導性が存在している。そこで、イオン導電性固体である固体電解質をその伝導度によって明確に定義する。固体電解質の伝導度 σ は、イオンによって担われるイオン伝導度 σ_i と、電子あるいは正孔によって担われる電子伝導度 σ_e で表せられる。

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e$$

σ_i 、 σ_e は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned}\sigma_i &= n_d |Z_d e| V_d \\ \sigma_e &= n_e e V_e + n_h e V_h\end{aligned}$$

ここで、 n_d 、 n_e 、 n_h はそれぞれイオン性格子欠陥、電子、正孔の濃度であり、 Z_d はイオン性格子欠陥の有効荷電数、 V_d 、 V_e 、 V_h はそれぞれ格子欠陥、電子、正孔の移動度である。全伝導度に対するイオン伝導度および電子伝導度の比はイオン輸率 t_i および電子輸率 t_e と言い、以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}t_i &= \sigma_i / \sigma = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e) \\ t_e &= \sigma_e / \sigma = \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e)\end{aligned}$$

従って、以下の関係が成り立つ。

$$t_i + t_e = 1$$

ここで特に $t_i \geq 0.99$ である固体を固体電解質と定義し、また $t_i < 0.99$ である固体を混合導

電体という。このような電気化学特性を用いた固体電解質を利用し、組み合わせたガスセンサを固体電解質ガスセンサと呼んでいる。固体電解質ガスセンサは固体電解質を用いた電気化学セルの起電力あるいは限界電流を用いて目的のガスを計測する。このような固体電解質ガスセンサの中で、安定化ジルコニア（酸素イオン伝導体）を用いた酸素センサ（図1.3）は、自動車エンジンの燃料制御などに大量に製造、使用されている^[71,72]。

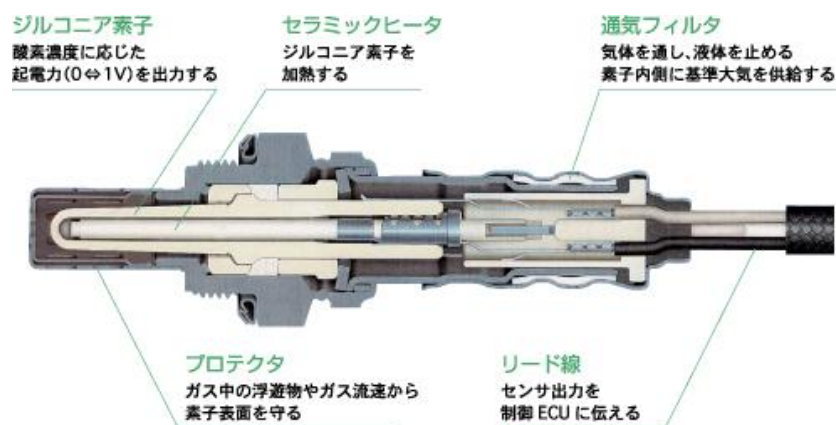
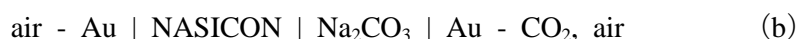


図1.3 自動車用ジルコニアセンサ^[71]

最近第三種とよばれる新しいタイプの固体電解質センサが CO_2 、 NO_x 、 SO_x などの含酸素ガス計測用センサとして注目されている。例えば、NASICONとよばれる Na^+ 伝導体を用いた電気化学セルの検知極を Na_2CO_3 で被服して (a) のような構造とすれば CO_2 分圧にネルンスト型の依存性を示す起電力が得られ、 CO_2 センサとなることが示されている。補助相である Na_2CO_3 によって CO_2 感度が与えられたことになる。このように補助相を用いるタイプのセンサを第三種のセンサとよぶ。



上記の電気化学セルは実効的には (b) のように、酸素半電池 $\text{air} - \text{Au} \mid \text{NASICON}$ と炭酸ガス半電池 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \mid \text{Au} - \text{CO}_2, \text{air}$ を接合したものとして理解される。



この種のセンサとして、NASICONと炭酸塩を組み合わせた CO_2 センサ、NASICONと硝酸塩を組み合わせた NO_2 センサ、安定化ジルコニアと硝酸塩を組み合わせた SO_2 センサなどを

得ることができる。よく知られた固体電解質を用いて多様なガスセンサが得られる点でこの種のセンサはユニークであり、重要である。

1.2.4 現在のガスセンサ

今までに提案されている大気環境モニタリングは、大型分析機器を用いた、ガス試料の捕集による絶対濃度の測定により行われている。大型分析機器は、高価で、大きな装置スペースも必要であることから、オンライン計測、フィードバック計測及び動態計測に不適當である。よって、これを解消し、同時多点計測による動態調査などを可能にするため、高い性能と信頼性を備えた様々なガスセンサの開発が現在進められている。高性能ガスセンサの特性として、小型で、安価なこと、また、連続計測が可能であることなどが挙げられる。

また、従来の大型分析機器は、ガスの絶対濃度を測定していたのに対し、ガスセンサは、濃度変化を捉えることに優れているという特性を備えている。現在の開発状況として、NO₂については、環境基準値以下の濃度域まで計測できるセンサがすでに開発されている。これ以外にO₃、CH₄、NH₃、SO₂、フロン等に関しては、まだ下限濃度までの感度に達しておらず、開発中である。現在、開発・試作されている高性能ガスセンサを、大気環境計測において実用化させるためには、まだ解決すべき課題が多い。その課題として挙げられるのが以下の項目である。

- 感度と選択性が十分に高いこと
- 長時間安定性の確保
- 初期動作が速やかで安定していること
- センサドリフトがないこと
- 感度(濃度)の校正が容易に行えること
- 湿度などの妨害を受けないこと

また、研究室レベルで可能となっている測定方法として、半導体レーザーによる分析などもすでに開発されているものもあるが、高価で、極めて微細なため、フィールドでの実用化が困難なものがある。よって、実用化の視点から、バッテリー駆動、軽量化、丈夫さなどの必要性もあるといえる。一方、NO_xセンサについては、NOとNO₂で性質が異なる酸化化合物の混合物であり、その組成が条件によって変わるため、今のところ、NOセンサ及びNO₂センサを組み合わせたものである。よって、今後、NO及びNO₂を等しい感度で捉えていく

必要がある。

また、排ガスセンサ（自動車用NO_x吸蔵還元触媒の性能監視用としての排ガスNO_xセンサ）の開発も非常に難しいとされている。その主な理由としては、種々のガスが存在する高温排ガス中であるという非常に厳しい条件下でセンサを作動させねばならないという点が挙げられる。よって、センサの必要作動特性としては以下の項目が挙げられる。

- 高温での作動が可能なこと
- 高いガス感度を有すること
- 高速応答・回復性を示すこと
- 長期安定性を有すること

このような様々な条件を満たすことが期待される車載排ガスNO_xセンサとしては、現在までのところ、混成電位型センサと限界電流式センサしかない。いずれも現在実用化されている車載空燃比（窒素）センサ用の安定化ジルコニアをベース材料として用いたものである。後者の限界電流式センサについては線形応答する電流信号を用いるため、比較的精度の良い検出は可能であるが、電流値が非常に低いために電氣的回路を含むシステム自体が複雑で高価である。また、NO_x吸蔵還元触媒の性能監視用として必須条件である100ppm以下の低濃度NO_xの検出が難しいという欠点を有している。

一方、混成電位型NO_xセンサは数十ppm程度の低濃度NO_xが高温排ガス中でも検知可能である。しかし何れにしても、起電力あるいは電流を検知信号とするために検知電極と対極あるいは参照電極が必要となり、しばしば対極あるいは参照電極が大気雰囲気中の水蒸気や検知目的としないガスにより化学的に変化することがある。

また、そのような影響を除くために対極あるいは参照電極側を一定の基準ガスに接触させることも試みているがセンサ素子の小型化に課題がある。

1.3 ペロブスカイト型酸化物

1.3.1 ペロブスカイト型酸化物の構造 ^[75-87]

ペロブスカイトとは、図1.4に示したように ABO_3 （A、B：金属原子）で示される酸化物の結晶構造の一形式である。ここで、金属原子A、Bは主に、

A：アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素

B：イオン半径が小さい、多荷電子な遷移元素

であり、それぞれ

A：電気的中性を持つ荷電子の提供、及び AO_3 構造の安定化

B：ペロブスカイト型酸化物の性質の大半を決定

の役割をもつと考えられている。また、 ABO_3 の構造を $AA'BO_3$ 等の部分置換を起こすことにより、活性向上等の大きな変化が起こる。

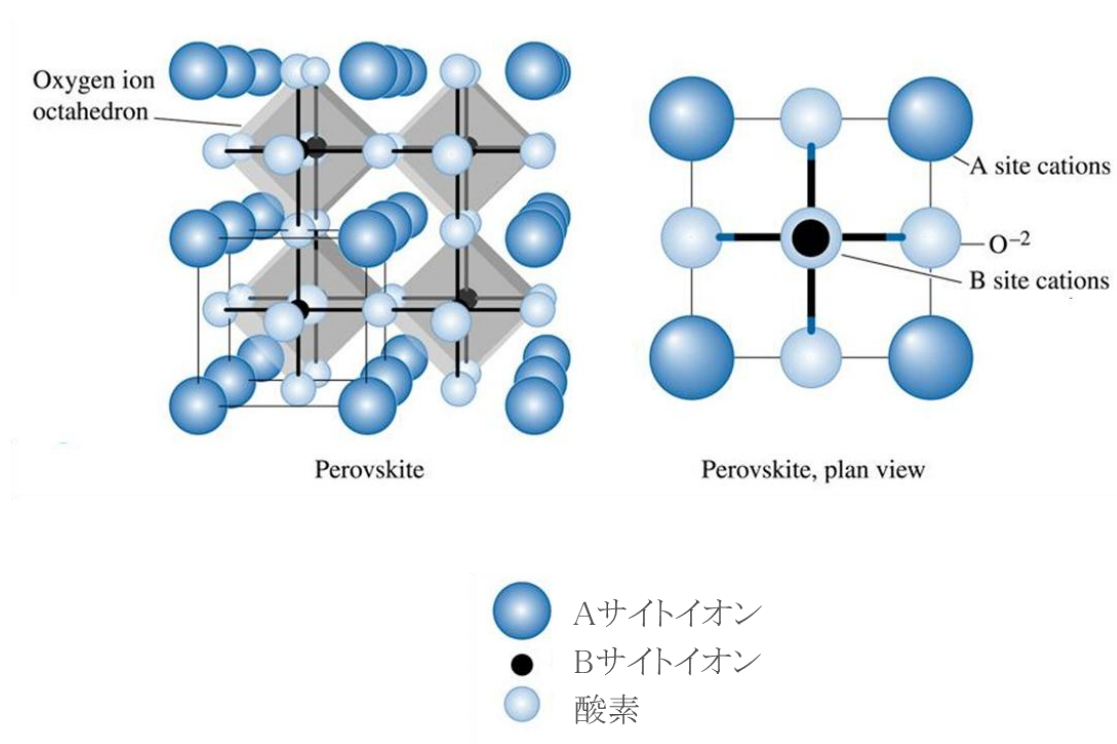


図1.4 ペロブスカイト酸化物の構造

図1.4に示したペロブスカイト構造は、それぞれが面心立方であるO、Aが形成する(AO₃)の三次元構造の隙間に、単純立方格子であるBが入ったものである。ここで(AO₃)は立方最密構造となっており、このことからペロブスカイト構造を保つためにはA、Bのイオン半径r_Oに大きく関係してくることを意味している。ここで、r_A、r_B、r_Oの関係は下の式で表すことができる。ここでtは許容定数といい、0.80 < t < 1.00の範囲でペロブスカイト構造が維持されるとされている。

$$r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_A + r_B)$$

1.3.2 ペロブスカイト型酸化物の特徴と応用 ^[88-90]

ペロブスカイト型酸化物は不導体、半導体、導体の性質はもちろん超伝導特性まで示す特別な構造の金属酸化物として、多様な物理的性質を持っている。したがって、ペロブスカイト型酸化物は次世代DRAM、次世代非揮発性メモリー材料、燃料電池の電極材料、圧電材料、センサ用触媒材料など重要な分野に応用が期待されている。

ここには、代表的な圧電材料用ペロブスカイト型酸化物に対して示す。まず、圧電材料は、単結晶、セラミックス、薄膜、及び複合材に分類されるが、中でも圧電セラミックス材料は組成の種類も多く、また同じ組成でも製法の違いにより異なった特性を示す。

A. BaTiO₃ (BT)系

ペロブスカイト型酸化物の中でも最初に強誘電性が発見されたBaTiO₃は強誘電性を中心に現在まで詳しく調べられている。多結晶BaTiO₃セラミックスの応用は、直流高電界印加による電極処理により、その圧電性が単結晶と同じように利用できる事が見出されて以来、勢力的に研究された。しかし、T_c (キュリー温度) が120℃より低く、室温付近から低温にかけて結晶構造相転移に伴う変態点があるため、その圧電温度特性が悪いなど応用上不都合な点が多く、PZTが発見されてからは、圧電セラミックスとしてほとんど使用されていない。

B. Pb(ZrTi)O₃ (PZT)系及びPZT三成分系

現在の圧電セラミックスの主流であり、ほとんどの場合結晶構造が可変的で圧電特性(誘電率、圧電定数)が極大になるモルフトロピック相境界(Morpho-tropic Phase Boundary : MPB)組成が利用されている。ここでMPBとは組成により結晶性が変化する相境界の事で

あり、圧電セラミックス材料を探索する場合には大変重要になっている。 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ ($\text{B}' = \text{Mg, Zn, Mn, Co, Fe, Ni, } \dots, \text{ B}'' = \text{Nb, Sb, Ta, Bi, W, } \dots$) であらわされるペロブスカイト型酸化物を第三成分とする $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ -PZT三成分系は、PZT二成分系よりも材料選択の幅が広がり、要求される材料特性を得やすい利点がある。

C. PbTiO_3 (PT)系

PbTiO_3 は $T_c = 490^\circ\text{C}$ と高く、正方晶軸比 $c/a = 1.06$ と大きく、結晶構造異方性が大きい。添加物を加えた PbTiO_3 系圧電セラミックスは、高温用、高周波用圧電セラミックスとして実用化されている。更に結合係数 k_{33} , k_{31} の大きな圧電方異性 k_{33}/k_{31} を利用した超音波プローブとして使用されている。

D. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)系

現在実用化されている圧電セラミックス材料の大部分は、PZT系である。しかし主成分に蒸気圧の高い酸化鉛を含んでいることから、今後の圧電セラミックスは応用分野、使用量の増大に伴う低公害化（無鉛化）が望まれている。この為、酸化鉛の蒸発を防止して性能の均一なセラミックスを再現性良く得る技術の開発とは別に、無鉛あるいは低鉛で現在のPZT系に匹敵する圧電セラミックスが求められており、それらの候補としてBNTを主成分とした多成分系固溶体セラミックスが幅広く研究されている。BNTは $T_c = 320^\circ\text{C}$ の強誘電体で、報告されている強誘電体としての特性から無鉛圧電セラミックスの有力な候補であると考えられている。しかし、分極処理が困難であるため、その圧電特性はほとんど報告されておらず圧電セラミックス材料としては顧みられなかった。

近年、BTBを含む多成分系の分極処理が容易な組成が詳しく検討され、その誘電、圧電、機械的諸性質の研究が系統的に行われるようになり、それらの結果から圧電セラミックスへの応用に有利な種々の特徴を有することがわかってきた。

1.4 交流インピーダンス測定法^[62-70]

1.4.1 Nyquist plot

交流インピーダンス測定によって得られたデータを見てみると、

- 1 : 測定周波数
- 2 : インピーダンスの実部 Z'
- 3 : 虚部 Z'' の3つデータ

が得られる。

装置やソフトによっては、インピーダンスを極座標でアウトプットすることもあるが、この実数成分を横軸に、虚数成分を縦軸にプロットした「複素インピーダンスプロット」(図1.5 a))で表すのが普通である。複素平面インピーダンスプロットはNyquist plot、Cole-Cole plotとも呼ばれ、必ず実軸と虚軸の値のサイズは同じくしないといけない。

インピーダンスプロットは、イオン伝導体を測定するか、誘電体を測定するかという測定対象によって色々な形になる。ここではイオン伝導体の複素インピーダンスプロットを図1.5 b)に示した。複数の半円状のプロットが現れるが、この円弧の直径がバルク、粒界のそれぞれの抵抗となる。Nyquist plotには、いくつかの長所がある。第一に、オーミック抵抗による影響を簡単に知ることができるということである。もう一つの長所は、直列につながっている回路構成要素(オーミック抵抗のような)を強調できるということである。Nyquist plotにはいくつかの短所もある。例えば周波数は明確には表示されない点や、オーミック抵抗や分極抵抗は線図から直接簡単に読み取れるが、電極容量は周波数がわかっていると計算できない。しかし、 R_f が既知ならば半円状の頂上(0がmaxとなる)での周波数 ω から容量を導き出すことができる。

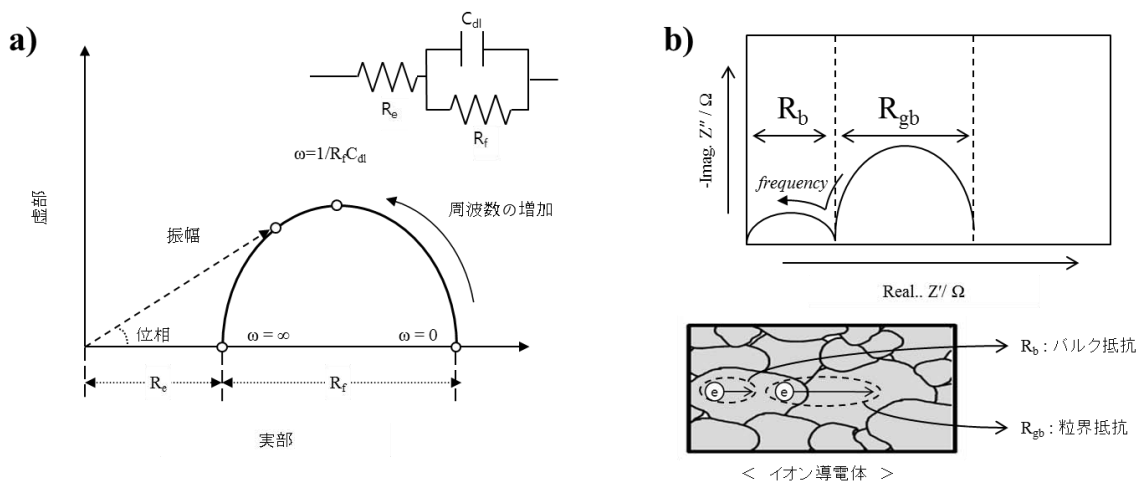


図1.5 イオン伝導体の複素インピーダンスプロット

1.4.2 Bode線図

Nyquist plotを描いたものと同じデータを使って、図1.6のようにBode plotを描くことができる。Bode plotの形式では、周波数の変化につれてインピーダンスの絶対値 $|Z|$ とインピーダンスの位相推移 θ が変化するセンサ素子がわかる。Bode plotにはNyquist plotにはない特長がある。X軸が周波数となっているため、周波数によりインピーダンスがどのように変化するのが容易に理解できる上、周波数がlogスケール軸となっているので広い範囲にわたりプロットが可能である。キャパシタを測定する時のように、インピーダンスが周波数に対して大きく変化するような場合は便利である。Bode plotでインピーダンス解析をしても良いが、実際にはBode plotで解析するのは難しい。これは、現実には図1.7のような抵抗が一定の部分ほとんど表れないためである。

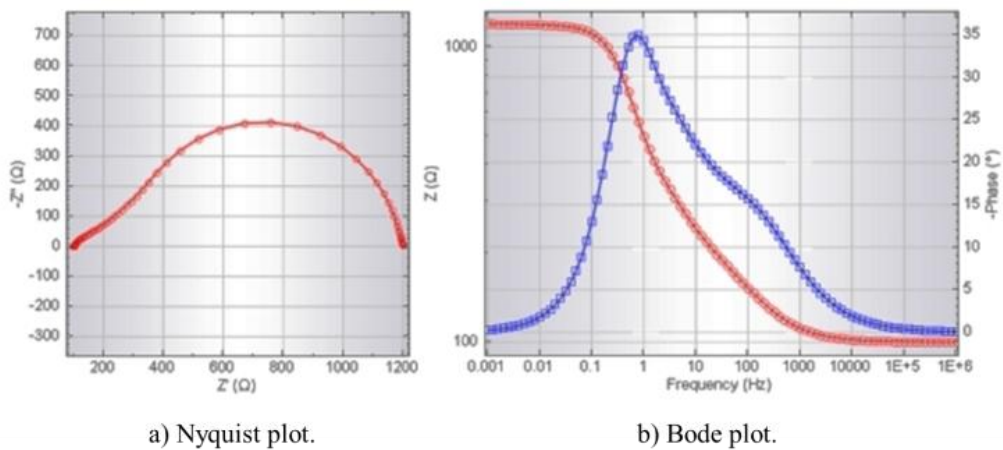


図1.6 インピーダンス測定によるNyquist plotとBode plot

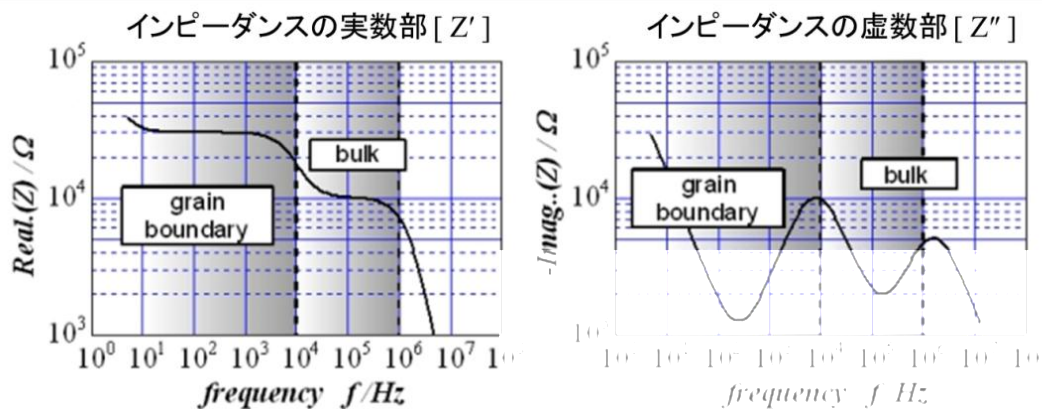


図1.7 イオン導電体のBode plot

1.4.3 等価回路

複素インピーダンスプロットから簡単に R が求めればいいが、現実にはそれぞれの抵抗成分の緩和時間(応答時間)が近いと円の分離も難しい。そこで、フィッティングによるデータ解析により有用な数値を得る。そのためにはフィッティングのモデルが必要となり、よく知られた電気回路の成分を用いて「等価回路」を作る。等価回路でよく使う組み合わせは RC 回路で、 R は抵抗、 C はコンデンサを意味する。コンデンサの C は応答遅れを意味する。それぞれの抵抗成分は固有の応答時間（緩和時間）を有している。その電場変化に対応する応答遅れをコンデンサ成分で代用していると考えればいい。

コンデンサのキャパシタンス C が大きいほど、電流を流す前にコンデンサで電荷を溜めてくれるからその分だけ応答が遅くなる。この C は抵抗成分固有の応答時間に対応するので、経験的に抵抗成分がどのような現像に由来するのか推測するのに便利である。緩和時間は温度に対してアレニウス型、つまり指数関数的に変化してしまうので用にくい。

ただし、キャパシタンスはサンプルの幾何パラメーター（つまり試料厚みや電極面積）に依存するので、桁単位で大きく値が変化することはないが、極端に小さい、もしくは大きいサンプルを用いた時は注意しなければならない。

それぞれの RC 回路の複素インピーダンスプロットを図1.8に示す。 R と C を並列につなぐと半円になることが分かる。また、イオン導電体のインピーダンスプロットの考えられる幾つかの例を図1.9に示した。

常に図1.5のようにはならないので、臨機応変に対することが必要である。例えば、ガラスの場合は粒界の RC 並列回路はフィッティングから除くなどである。

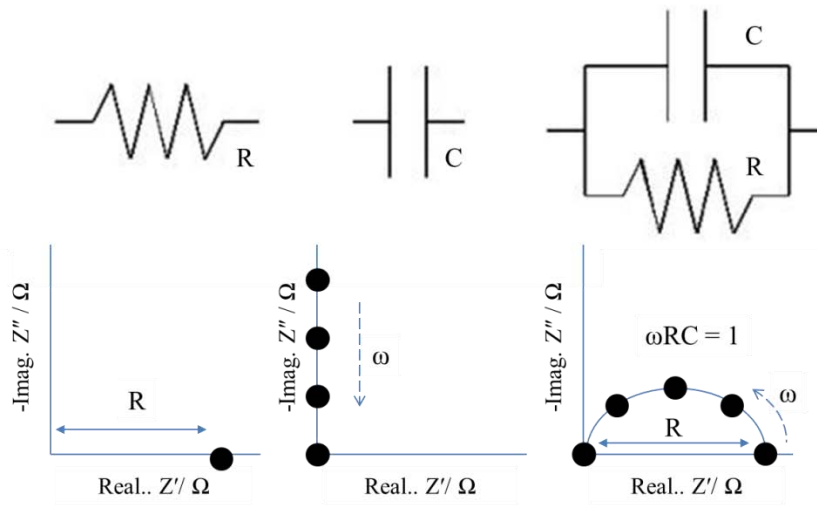


図1.8 RC回路とその複素インピーダンス

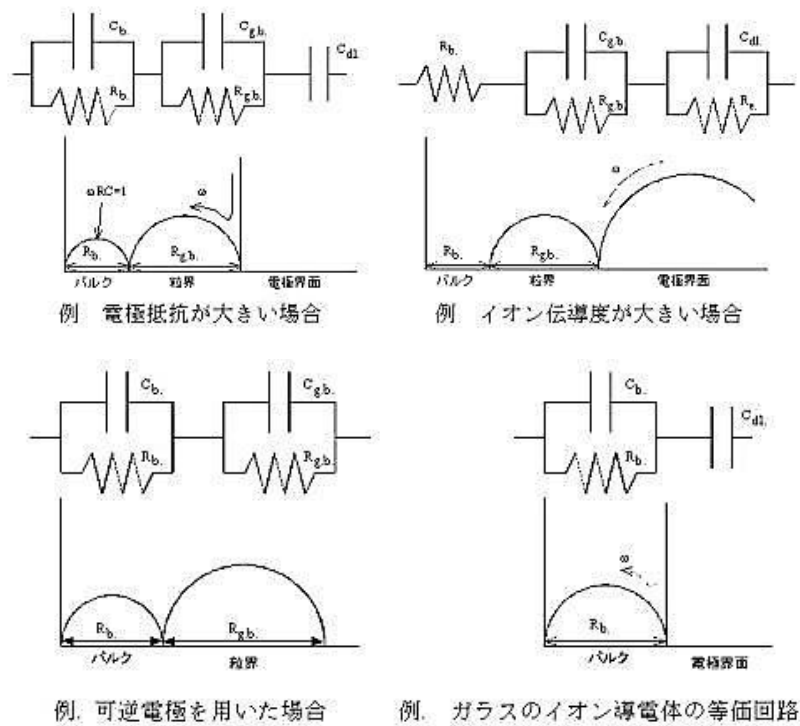


図1.9 幾つかのイオン導電体の複素インピーダンス

1.5 本研究の目的

現在、自動車や火力発電所などの内燃機関からの排出ガス量の急増は、問題になっている多様な環境汚染の中でも大気汚染を起こす原因物質として人々の生活に直接的な悪影響を及ぼしている。特に、燃焼排気ガス中に含まれている窒素酸化物（NO_x）はオゾン層の破壊、地球温暖化、酸性雨及び光化学スモッグなどの原因物質として知られている。このような窒素酸化物（NO_x）の排出量の増加は地球規模での主な環境問題となっている。従って、環境保存のための自動車及び事業所から排出されるNO_xの排出量の規制が広く実施されるようになってきた。そのためNO_x検出用ガスセンサの開発に対する要求が増している。特に、小型でシンプルな構造であり、高感度で特定ガスに対する選択性が高く、水分や多様な環境の中でも応答感度の長期安定性を持つこと及びローコストであることがセンサ作製に要求されている。

本研究では、今まで検討されているガスセンサの中で化学的、熱的安定性に優れており、高感度なセンサとして知られている固体電解質を用いたセンサに着目した。また、参照極が不要で小型でシンプルな構造である、特徴を持つインピーダンス検出型センサに着目した。そこで、固体電解質としてカチオン（Li⁺）伝導体：Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃（LATP）やアニオン（O²⁻）伝導体：安定化ジルコニア(YSZ)をトランスデューサに用いることにより、新規なセンサデバイスの材料開発を行うとともに、イオン伝導体による応答機構を検討することを目的とした。なお、イオン伝導体と組み合わせるレセプタには単純な酸化物（MO_x：Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO、CuO、ZnO）及びLa系ペロブスカイト型酸化物を用いてNO_xに対する応答特性を検討した。このような多様な材料によるNO_xに対する応答特性を検討し、ガス応答に対する本素子構造を持つセンサの応答メカニズムを検討した。さらに、高感度で高選択性を示すシンプルな構造の交流インピーダンス型NO_xガスセンサに対して検討した。

第2章 インピーダンス型NO_xセンサ

2.1 リチウムイオン導電体Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃の合成

2.1.1 試薬と合成方法

表2.1 Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ discの合成に用いた試薬

試薬名	化学式	製造元	分子量 (mol/g)	理論比 (mol)
硝酸リチウム	LiNO ₃	和光純薬	68.95	0.015
硝酸アルミニウム・9水和物	Al(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	和光純薬	375.13	0.005
ビス(2,4-ペンタジオナト)-チタン酸化物	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ti	東京化成	262.08	0.015
リン酸二水素アンモニウム	(NH ₄)H ₂ PO ₄	関東化学	115.03	0.030

Li⁺イオン固体電解質のLi_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ (LATP) は、上記の量の硝酸リチウム、硝酸アルミニウム、リン酸二水素アンモニウムを50mlビーカーに量りとり蒸留水に溶かした。また、ビス(2,4-ペンタジオナト)-チタン酸化物は300mlビーカーにとり蒸留水と濃硝酸で溶かした。300mlビーカーに攪拌子を入れ攪拌しながらリン酸二水素アンモニウムを添加すると、ゲル状になるのでスターラーの目盛りを8に設定し攪拌させる。硝酸リチウム、硝酸アルミニウム、硝酸ガリウムを添加しスターラーの目盛りを5に設定し攪拌させる。ガラス皿でビーカーに蓋をして1時間攪拌後、ヒーターの目盛りを3~4に設定し蒸発乾固を行う。蒸発乾固後にメノウ乳鉢で30分粉碎し、300mlビーカーに戻して穴のあいたアルミホイルで蓋をして120℃の乾燥器に一晩放置させたものを乾燥器から取り出しメノウ乳鉢で30分粉碎後、アルミナるつぼに移し電気炉中で500℃、3時間で仮焼を行う。続いて、仮焼した粉末をメノウ乳鉢で30分粉碎後、エタノール60mlを加えてボールミル処理を4時間行い、500mlビーカーにざるを用いて試料とボールを分離し、攪拌子を入れて攪拌しながらエタノールを蒸発させ、穴のあいたアルミホイルで蓋をして120℃の乾燥器に一晩放置する。また、メノウ乳鉢で30分粉碎後、天秤を用いて0.1gずつ取り分け、100kg/cm²で3分、300kg/cm²で3分錠剤成型し、アルミナるつぼに立てかけて並べ、電気炉中で1000℃、6時間焼成(昇温速度200℃/h)させてLATP discを作製する。このような合成方法のフローチャートを図2.1に示した。

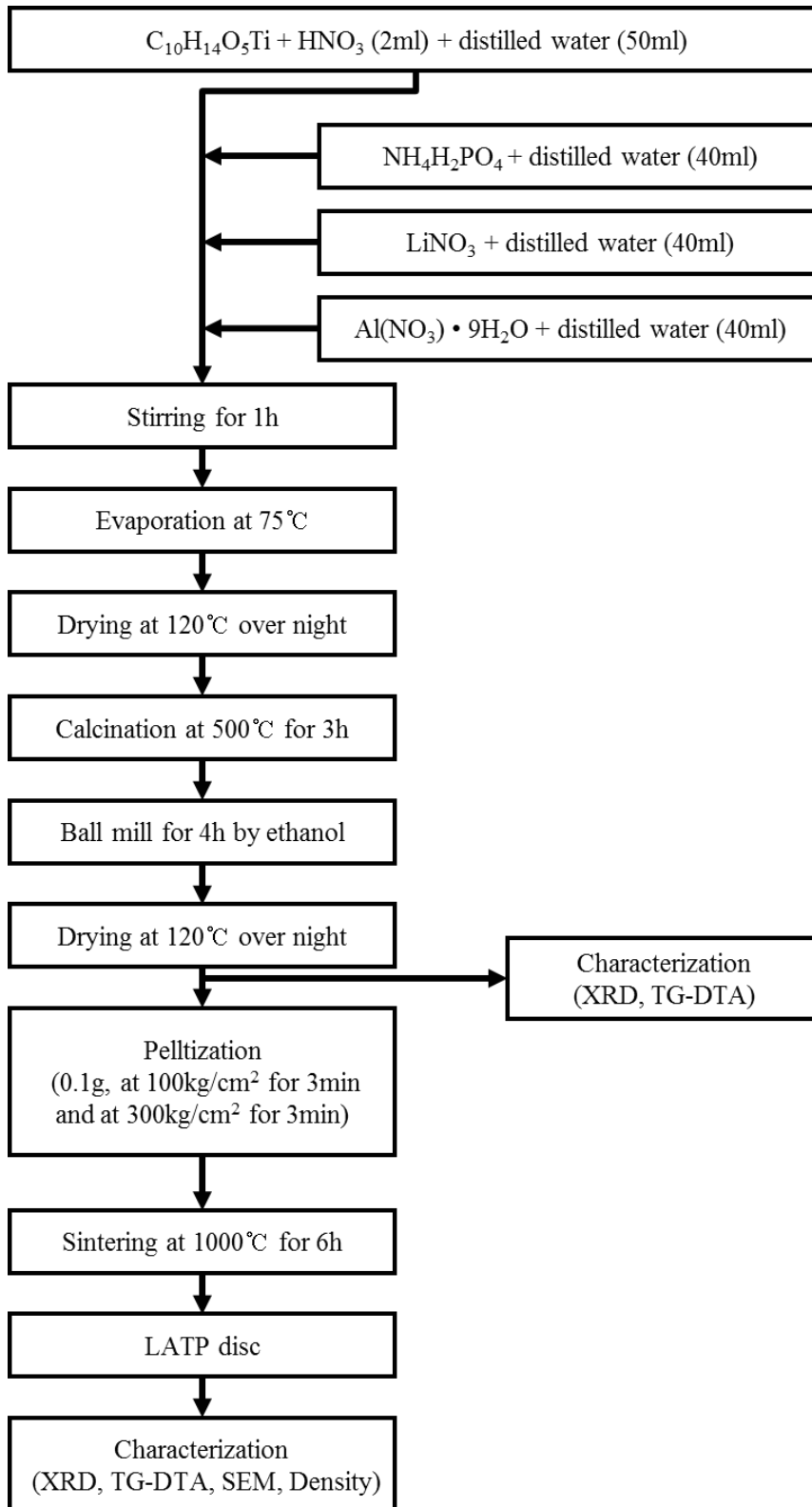


図2.1 ゼルゲル法を用いた $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ discの合成方法

2.1.2 キャラクターゼーション

キャラクターゼーションはX線回折 (XRD ; JDX3500K, JEOL) を用いてスキャン速度は2 %minで10~60°の範囲でX線回折パターンを測定した。また、熱重量分析装置 (TG-DTA ; Thermo plus EVOII TG8120, RIGAKU) を用いて室温から1000℃まで、基準資料はAl₂O₃、測定資料セルはPtセル、昇温速度10℃/min、空気雰囲気中で熱分析をした。微細構造分析は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM ; JSM-6701F, JEOL) を用いて観察した。また、焼結密度及び導電率を測定した。

仮焼後、ボールミル処理して得られた粉末の熱分析をTG-DTAを用いて行ない、重量減量終了温度と結晶化温度などを調べた。その結果は、図2.2に示す。7.18wt.%の重量減少が見られた100℃未満で見られる吸熱ピークは水分あるいはボールミル処理後粒子の表面に付いているエタノールの影響と考えられる。また、結晶化は645.8℃でおこっていると考えられる。焼結したLATP discのXRDパターンとFE-SEMイメージを図2.3と図2.4に示した。合成したLATPの結晶化はJCPDS No. 35-0754と一致していることで確認した^[40]。得られたLATP discの密度は2.61g/cm³、導電率は室温で4.1×10⁻⁴S/cmであり、良好な密度と導電率を示した^[37,39,40]。

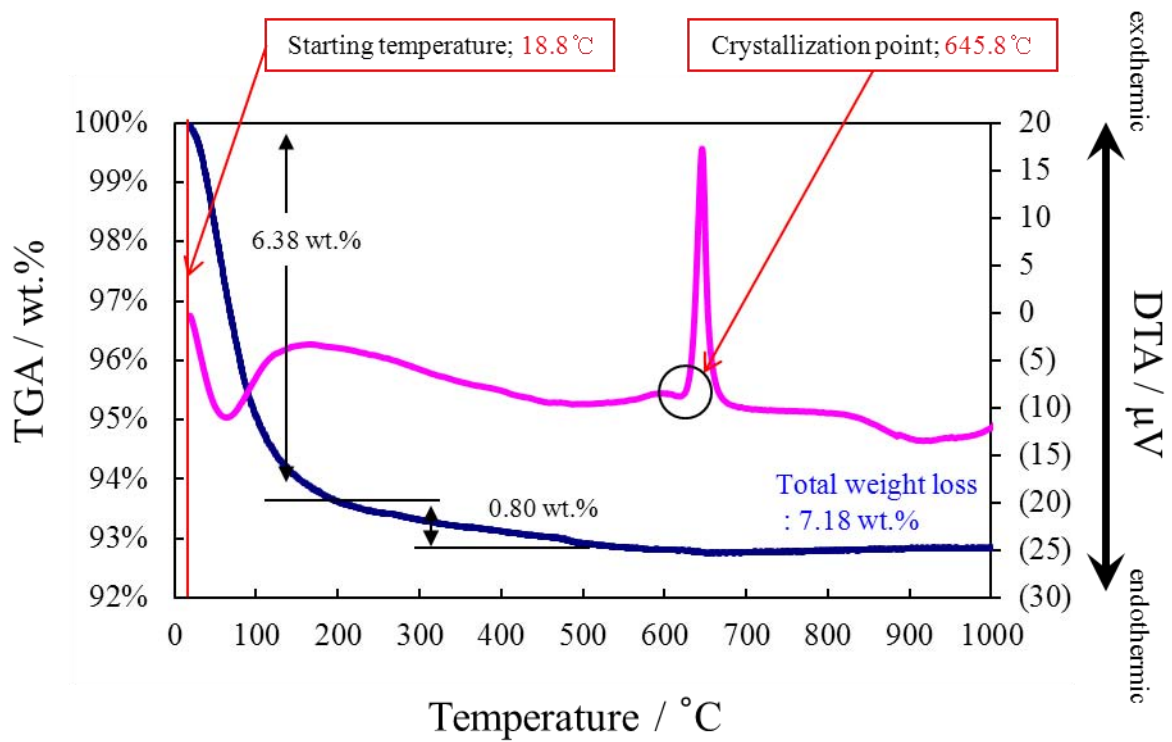


図2.2 ボールミル処理後、得られた前駆体粉末のTG-DTA曲線

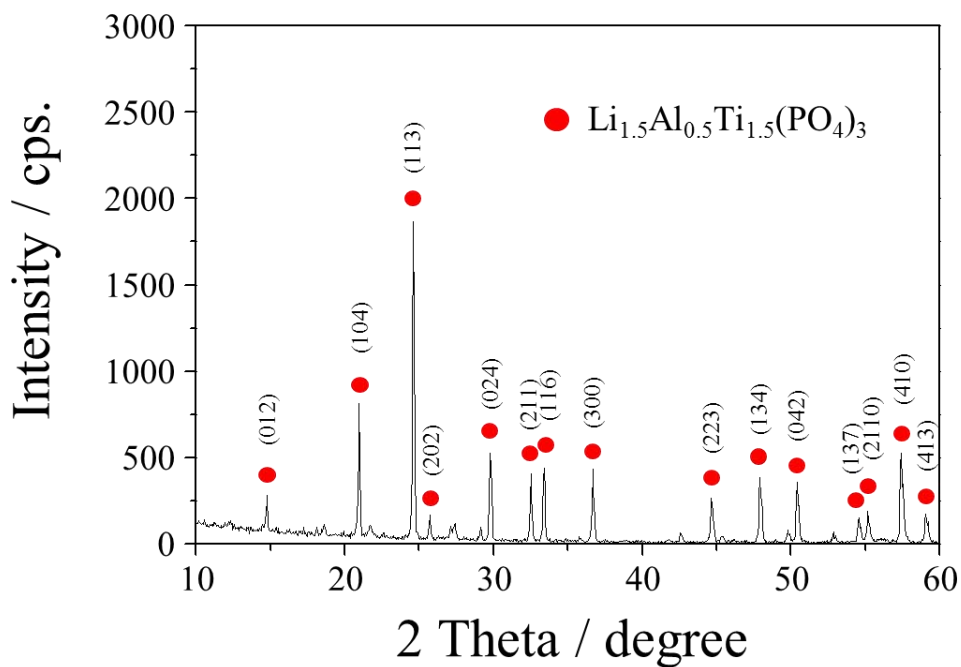


図2.3 ゴルゲル法で得られたLTP discのXRDパターン

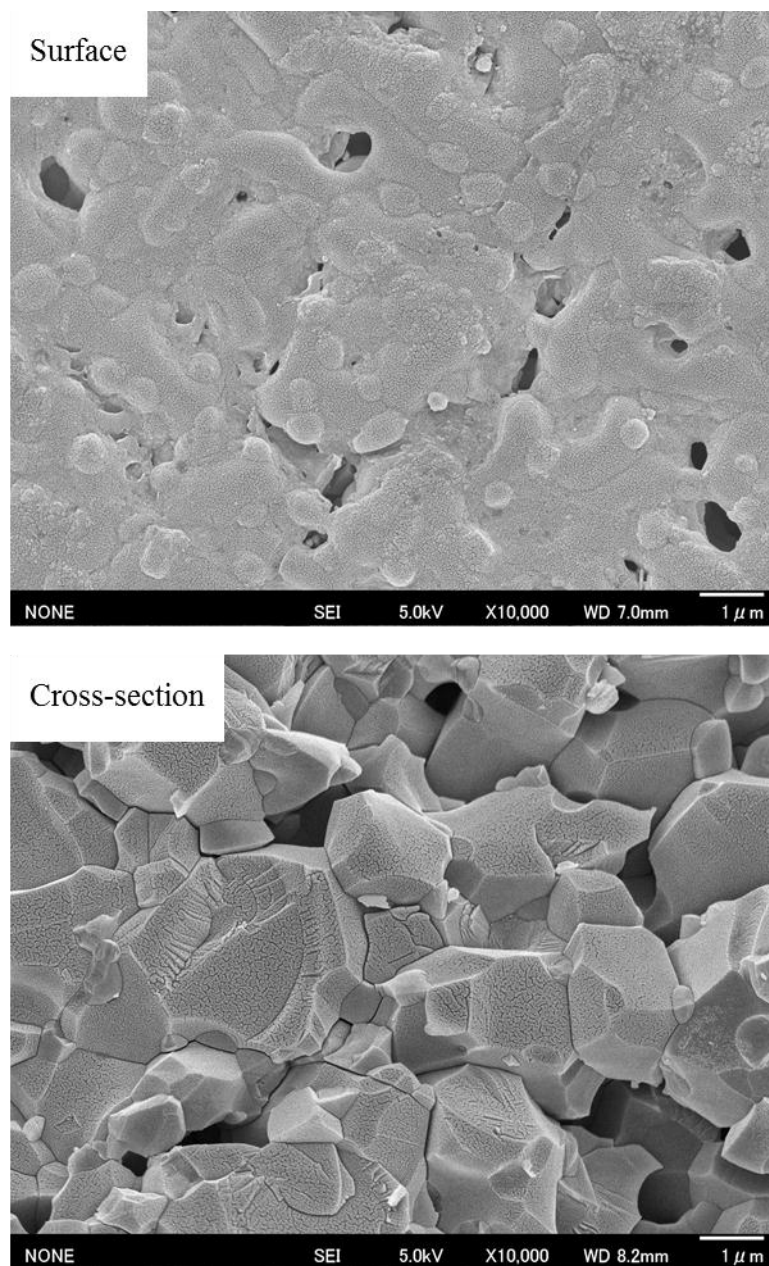


図2.4 ゼルゲル法で得られたLATP discのFE-SEM像

2.2 La-系ペロブスカイト型酸化物の合成

2.2.1 LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) の試薬と合成方法

LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) の高分子前駆体法による合成に用いた試薬を表2.2に示した。なお、合成方法のフローチャートは図2.5に示した。各金属硝酸塩をペロブスカイト構造の化学量論となるように秤量し、エチレングリコール (28ml) に溶解後、金属硝酸塩の8倍molのアセチルアセトンを追加した。この溶液の7.5wt%のポリビニルピロリドンを加えて加熱し、80~90°Cで乾燥させ、ポリマー前駆体を作製した。この前駆体を350°Cで仮焼し、粉碎した後、650°C 2時間大気中で焼成した。

表2.2 LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) の合成に用いた試薬

試薬名	化学式	分子量	製造元
硝酸ランタン・6水和物	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	433.01	和光純薬
硝酸コバルト・6水和物	Co(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	291.03	和光純薬
硝酸マンガン・6水和物	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	287.04	和光純薬
硝酸クロム・9水和物	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	238.06	和光純薬
エチレングリコール	HOCH ₂ CH ₂ OH	62.07	和光純薬
アセチルアセトン	CH ₃ COCH ₂ COOCH ₃	100.2	関東化学
ポリビニルピロリドン	(C ₆ H ₉ NO) _n	360000	キンダ化学

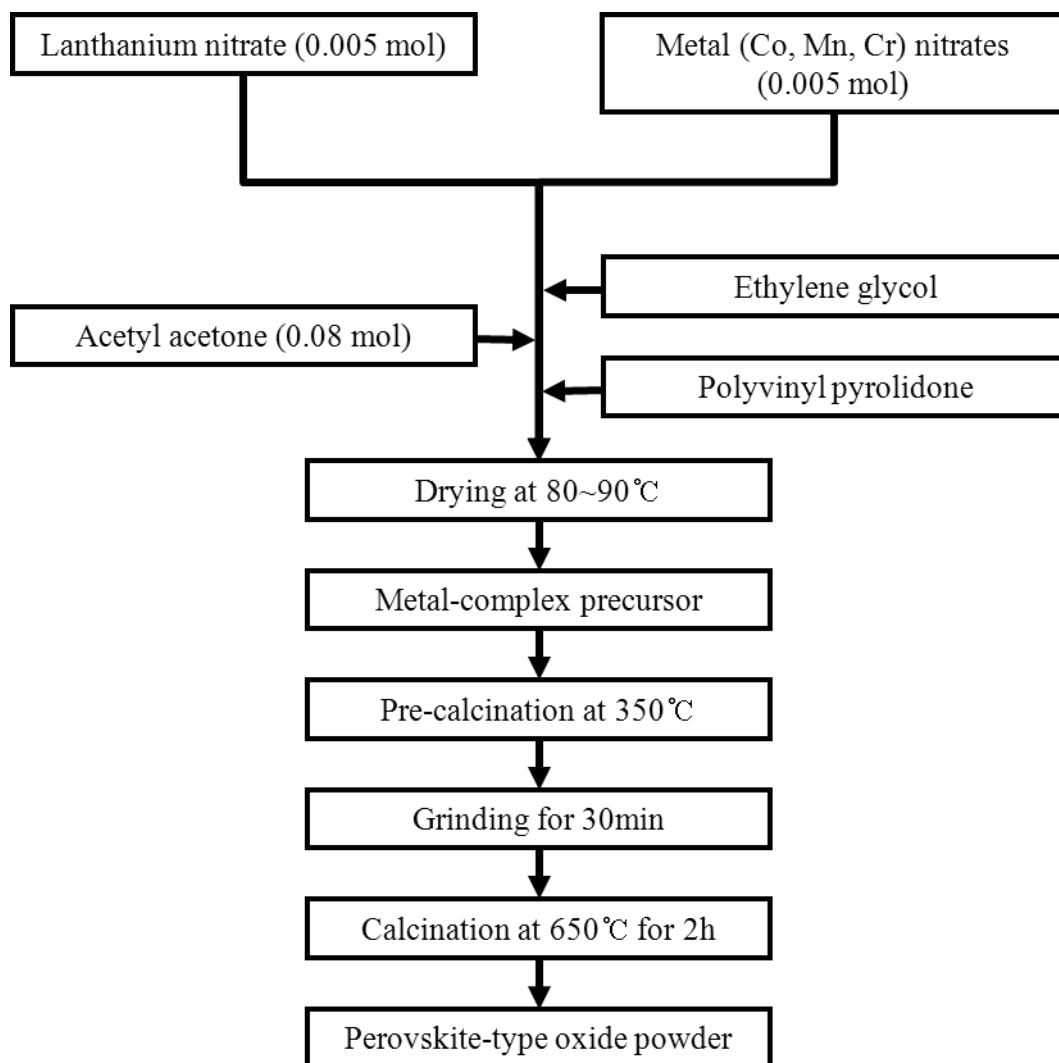


図2.5 高分子前駆体法を用いた LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Cr) の合成方法

2.2.2 $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の試薬と合成方法

高分子前駆体法による $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の合成法のフローチャートを図II-6に示した。合成に用いた各試薬は、表2.3に示した。 LaMnO_3 ペロブスカイト構造のAサイトに0.2mol部分置換した式量のように各金属硝酸塩を化学量論となるように秤量し、エチレングリコール (28ml) に溶解後、金属硝酸塩の8倍molのアセチルアセトンを追加した。出発原料の混合溶液の7.5wt%のポリビニルピロリドンを加えて加熱し、80~90°Cで乾燥させ、ポリマー前駆体を作製した。この前駆体を350°Cで仮焼し、粉碎した後、650°C 2時間大気中で焼成した。

表2.3 $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の合成に用いた試薬

試薬名	化学式	分子量	製造元
硝酸ランタン・6水和物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.01	和光純薬
硝酸マンガン・6水和物	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.04	和光純薬
硝酸カリウム	KNO_3	101.10	和光純薬
硝酸ナトリウム	NaNO_3	84.99	和光純薬
エチレングリコール	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62.07	和光純薬
アセチルアセトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$	100.2	関東化学
ポリビニルピロリドン	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	360000	キンダ化学

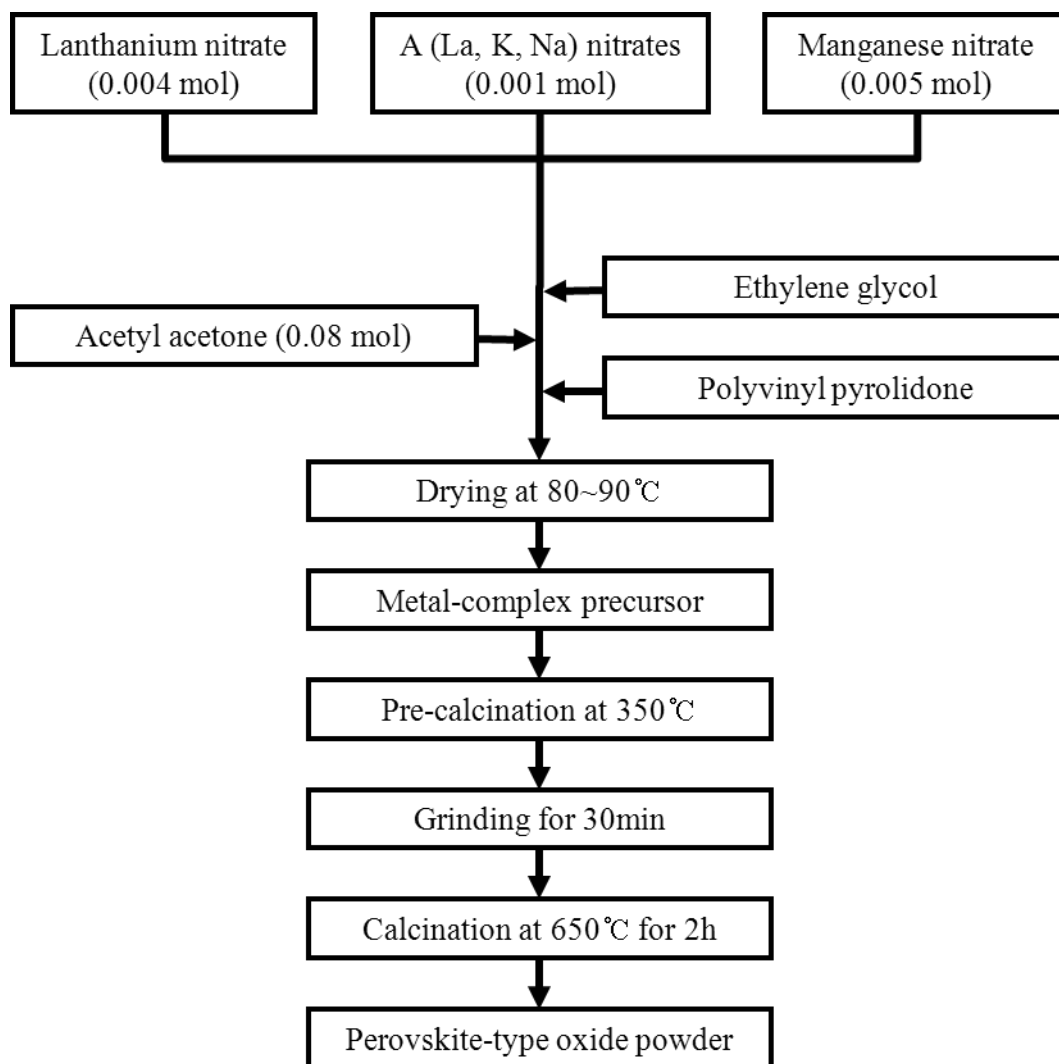


図2.6 高分子前駆体法を用いた $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の合成方法

2.2.3 キャラクターゼーション

高分子前駆体合成法で得られたLa-系ペロブスカイト酸化物のキャラクターゼーションはX線回折 (XRD ; JDX3500K, JEOL) を用いてスキャン速度は2°/minで10~60°の範囲でX線回折パターンを測定した。また、微細構造分析は電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM ; JS M-6701F, JEOL) を用いて観察した。得られた粉末の比表面積の測定には、窒素分子の吸着現象を利用したBrunauer-Emmett-Teller (BET) 分析器 (Belsorp-mini, BEL) を用いて測定した。合成したLa-系ペロブスカイト酸化物の構成元素とその電子状態はX線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy ; KRATOS AXIS-NOVA, SHIMADZU) を用いて分析した。

高分子前駆体法を用いて得られたLaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) のXRDパターンを図2.7に示した。得られた、La-系ペロブスカイト酸化物はJCPDS cardを用いてLaCoO₃ (JCPDS 25-1060)、LaMnO₃ (JCPDS 50-0298)、LaCrO₃ (JCPDS 83-0256) と一致することを確認した^[75,85,87]。また、図2.8に示すようにXPS結果から各構成元素を確認した。なお、各粒子のFE-SEMイメージを図2.9に示した。各粒子はほぼ100~200nmの大きさを示した。

高分子前駆体法を用いて合成したLa_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = La, K, Na) の場合、LaMnO₃及びKとNaをLaMnO₃のAサイトに一部置換したのもいずれも単相のペロブスカイト型酸化物であることを図2.10のXRDパターンから確認した。なお、図2.10に示したナローズケールXRDパターンから、Laイオン (1.14Å) より大きいイオン半径を持っているKイオン (1.33Å) の置換の場合は低角方向にずれており、Laイオンより小さいイオン半径を持っているNaイオン (0.97Å) の場合には高角方向にずれているので、これらの結果からそれぞれの金属による置換を確認した^[78,79]。

また、XPSパターンにもNaとKの置換によるNaとKの結合ピークから各構成元素の中に一部置換されていることが図2.11から確認できた。なお、LaMnO₃のAサイトの一部置換によってLaMnO₃の各構成元素の原子価数の変化を検討した。

La 3d、Mn 2p及びO 1sのXPSパターンをナローズケールで比較して図2.12に示した。その結果、NaとKの一部置換によるLa 3dのBEは変わらなかったが (図2.12 a)、Mn 2p_{3/2}のBEは図2.12 b)に示すようにLaMnO₃の場合には642 eVであり、La_{0.8}K_{0.2}MnO₃の場合には641.3 eVで変化していることを確認した^[91-96]。したがって、LaMnO₃のAサイトに一部置換させるとBサイトのMnの原子価数がMn⁴⁺ (642.4eV、MnO₂) からMn³⁺ (641.6eV、Mn₂O₃) に変化が行なわれていると考えられる^[97-101]。また、酸素 (O 1s) の結合は図2.12 c)に示すように格子結合酸素 (Lattice oxygen ; 528~530eV) 及び化学吸着酸素 (Chemisorbed oxygen ; 530~532eV) で分けられる^[96]。そこで、酸素 (O 1s) のXPSパターンを比較してみると一

部置換によって化学吸着酸素（531.3 eV）が $\text{LaMnO}_3 < \text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3 < \text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ の順で増えていることを示す。

FE-SEMイメージは図2.13に示した。一部置換させた $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ は LaMnO_3 より小さな粒子たちが凝集されていることが観察できた。なお、XRDパターンから得られた格子定数と表面積を表2.4に示した。

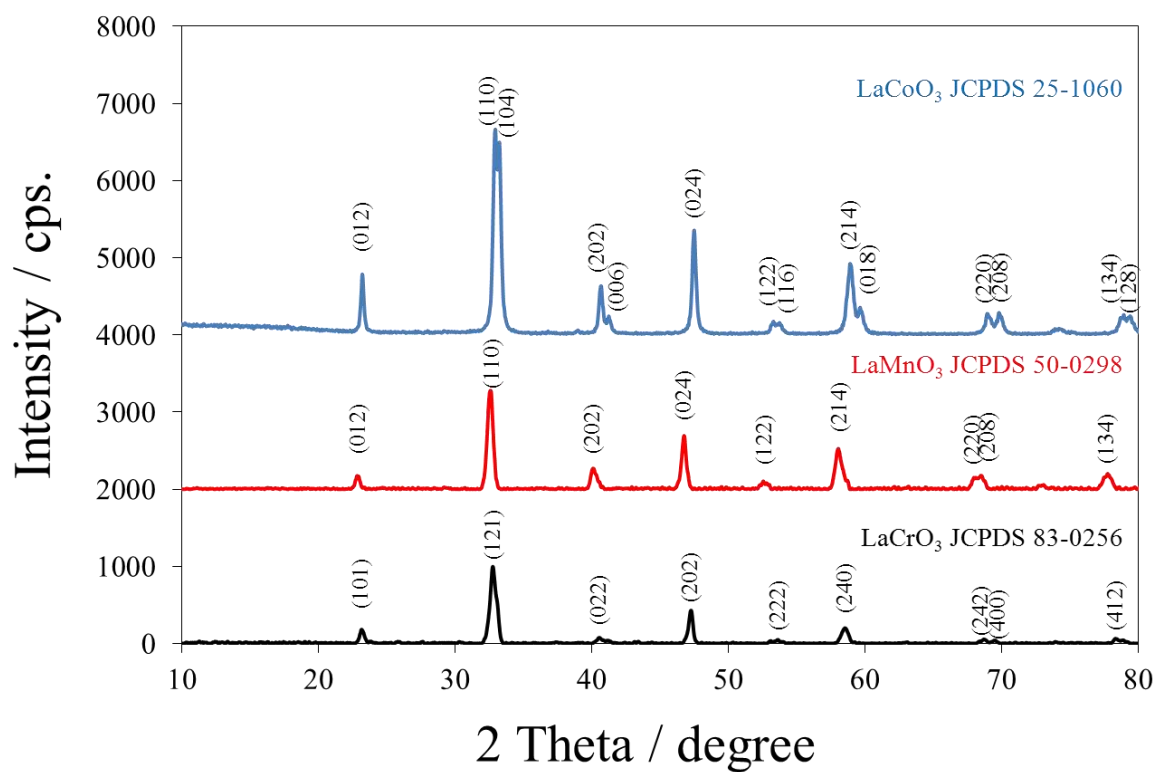


図2.7 高分子前駆体法で合成したLaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) のXRDパターン

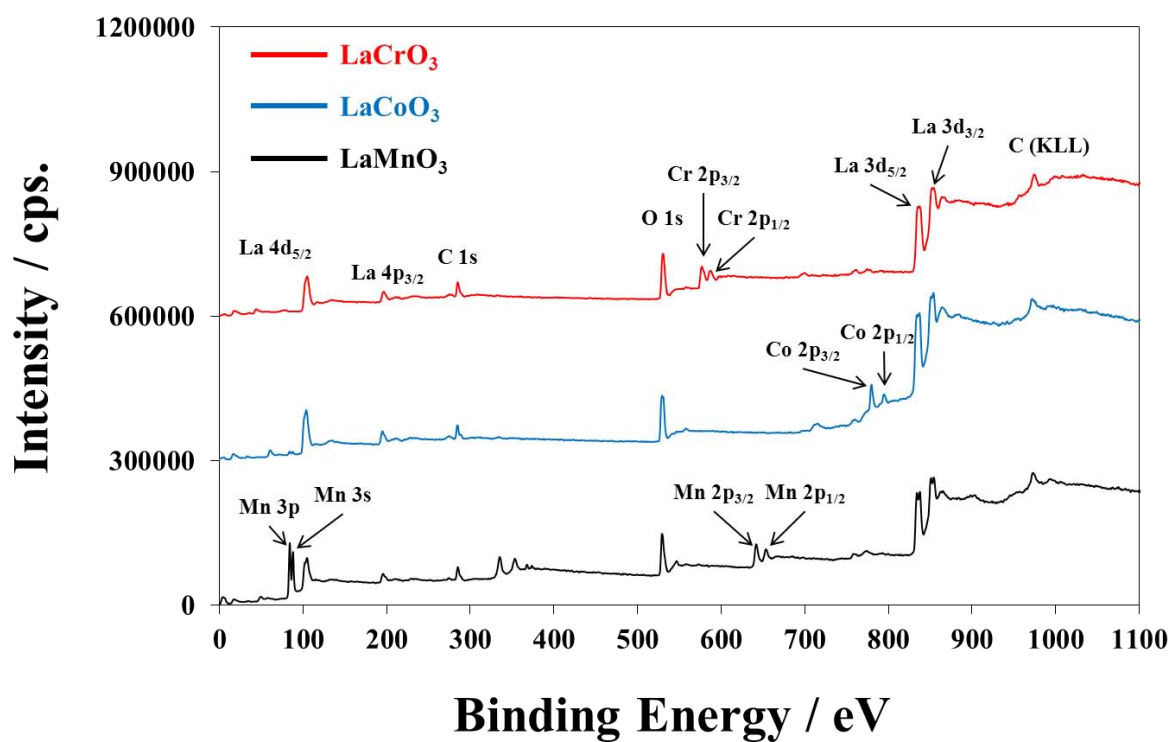


図2.8 高分子前駆体法で合成した LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Cr) のXPSパターン

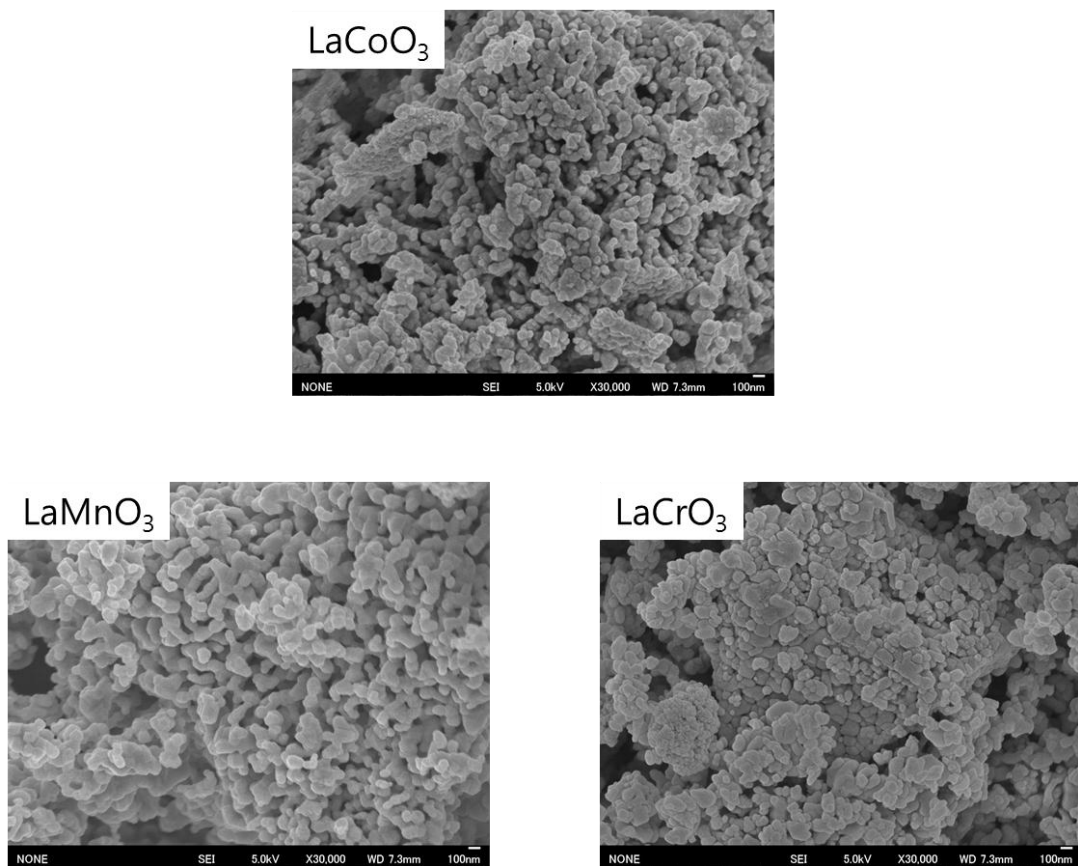


図2.9 高分子前駆体法で合成した LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Cr) のFE-SEM像

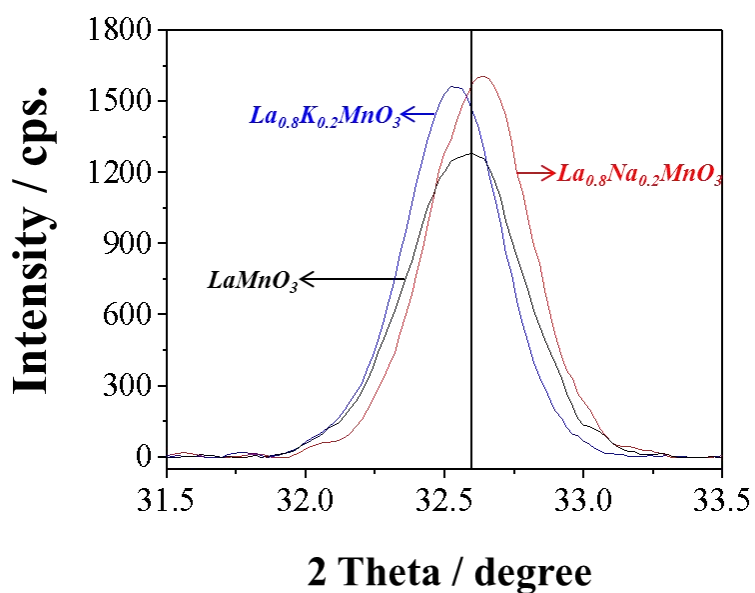
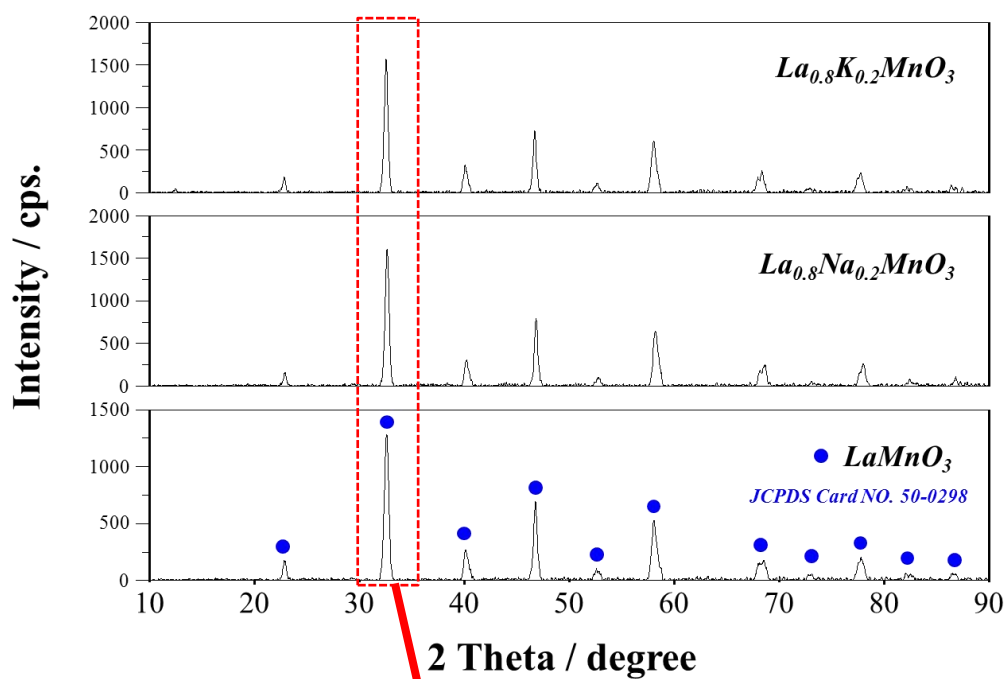


図2.10 高分子前駆体法で合成した $La_{0.8}A_{0.2}MnO_3$ (A = La, K, Na) のXRDパターン

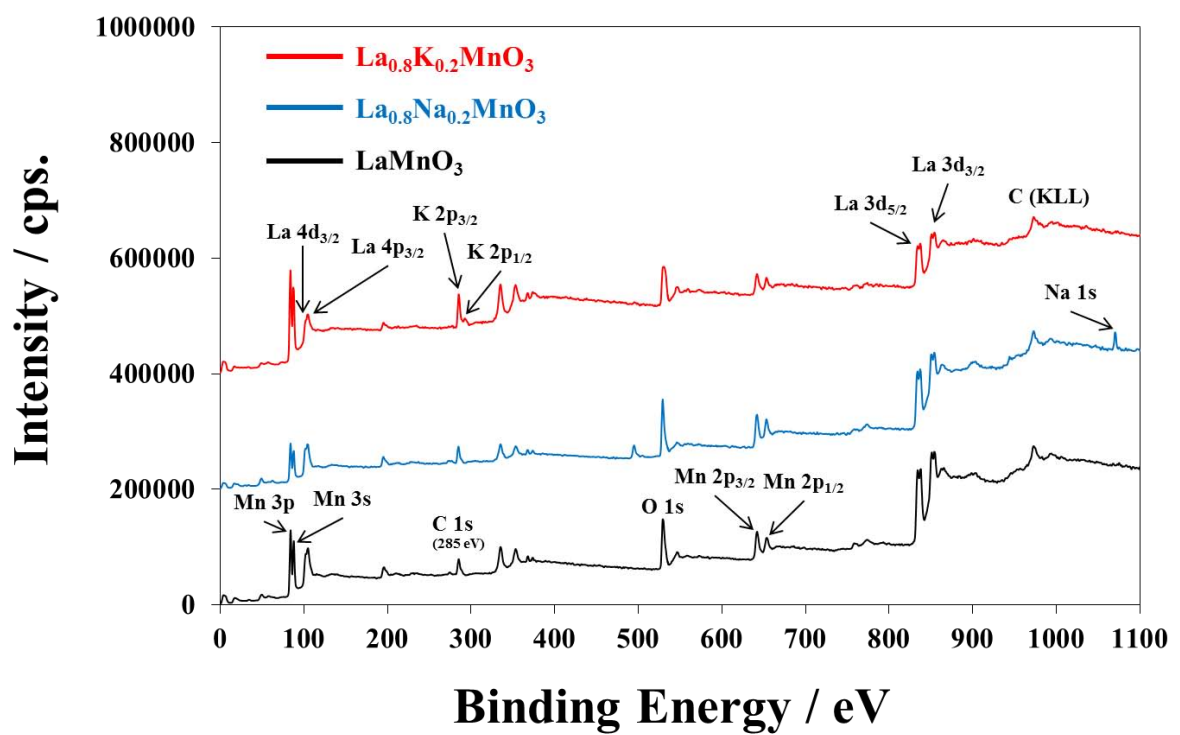


図2.11 高分子前駆体法で合成した $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) のXPSパターン

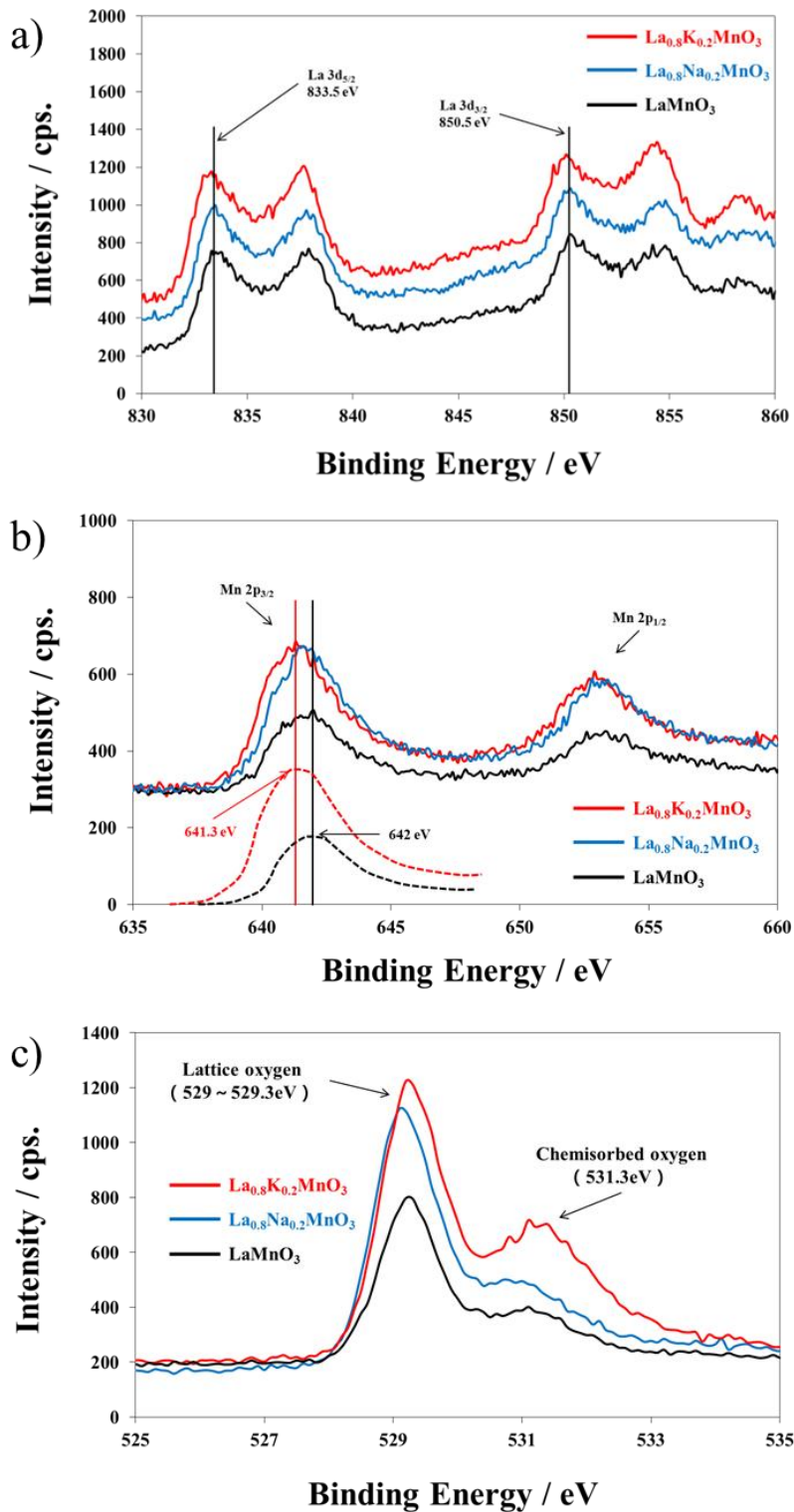


図2.12 高分子前駆体法で合成した $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) のナロースケールのXPSパターン ; a) La 3d, b) Mn 2p, c) O 1s

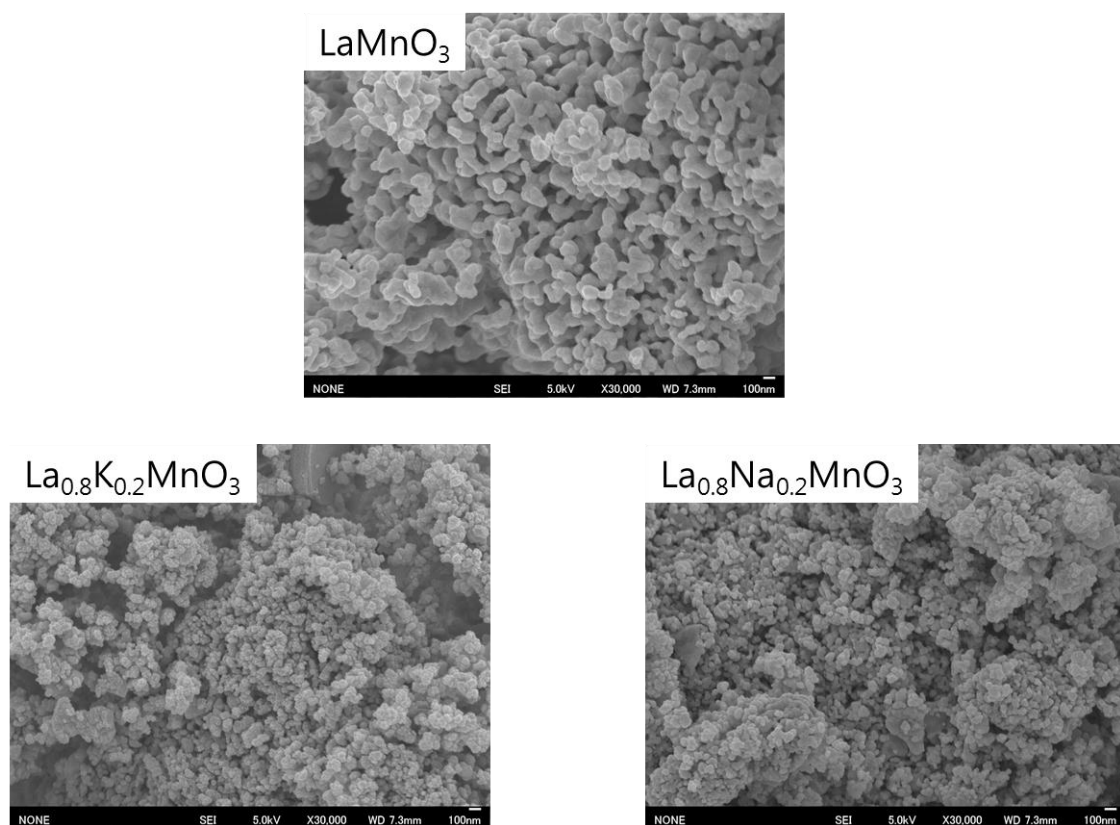


図2.13 高分子前駆体法で合成した $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) のFE-SEM像

表 2.4 高分子前駆体法で得られた $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の格子定数と比表面積

Oxide	Lattice parameter			Lattice volume [Å ³]	Distance at (111) plane (d ₁₁₁) [Å]	BET surface area [m ² /g]
	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]			
LaMnO_3	3.8846	3.8545	3.9198	58.69	2.7444	16.2
$\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.8831	3.8530	3.9138	58.56	2.7411	14.1
$\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.8807	3.8795	3.8960	58.65	2.7493	10.8

2.3 インピーダンス型NO_xセンサ素子

2.3.1 インピーダンス型NO_xセンサ素子の作製

インピーダンス型センサ素子は図2.14に示すようにレセプタ酸化物とトランスデューサー基板を組み合わせて、トランスデューサー基板の片方の面にAu電極をスクリーンプリントしてその上にAuリード線を接着させ500℃、2時間熱処理後、無機接着剤（Aron ceramic bond D-type；東亜合成）を用いて固定した。そして、他の面にはレセプタ用La-系ペロブスカイト酸化物をテレピン油と混ぜてペーストを作製し、塗布し500℃で2時間焼き付けて作製した。

レセプタ酸化物としては、高分子前駆体法で合成した多様なLa-系ペロブスカイト酸化物及び表2.5に示すように代表的な半導体材料として知られている単独酸化物を用いた。

トランスデューサーとしては、ゾルゲル法で得られたリチウムイオン（Li⁺）伝導体のLATP（Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃）及び市販のYSZ（Yttria Stabilized Zirconia）を用いた。市販のYSZは代表的な酸素イオン（O²⁻）伝導体で、NIKKATO社（Japan）の8mol%-YSZを用いた。YSZ基板の規格は1.0×1.0mmで、厚みが0.5、1.0mmのものを用いた。

表2.5 単独酸化物レセプタとして用いた各試薬の純度と製造社

化学式	純度	製造社
Fe ₂ O ₃	99.9%	和光純薬
Co ₃ O ₄	99.7%	和光純薬
NiO	99.9%	和光純薬
CuO	99.9%	和光純薬
ZnO	99.9%	和光純薬

2.3.2 センサ応答特性の測定方法

センサ応答特性は、図2.15に示すような測定装置を組み立てて測定した。流量100ml/min、酸素濃度21vol.%の一定雰囲気中の種々の濃度のNOとNO₂に対して、周波数範囲50Hz~5MHz、印加電圧1.0Vの条件で300~500℃におけるセンサ素子の交流インピーダンスを、LCRハイテスタ（LCR HiTESTER 3532-50, HIOKI）を用いて測定した。

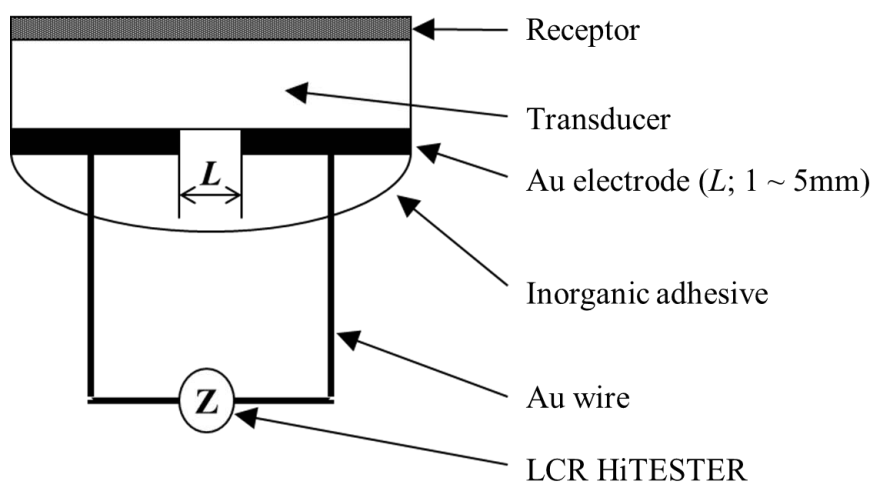


図2.14 インピーダンス型センサ素子の模式図

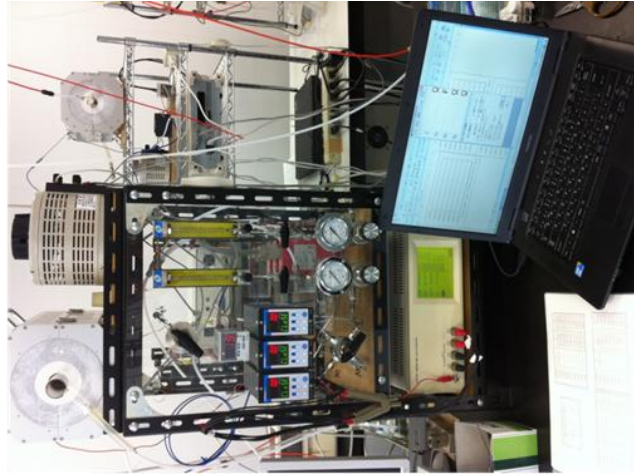
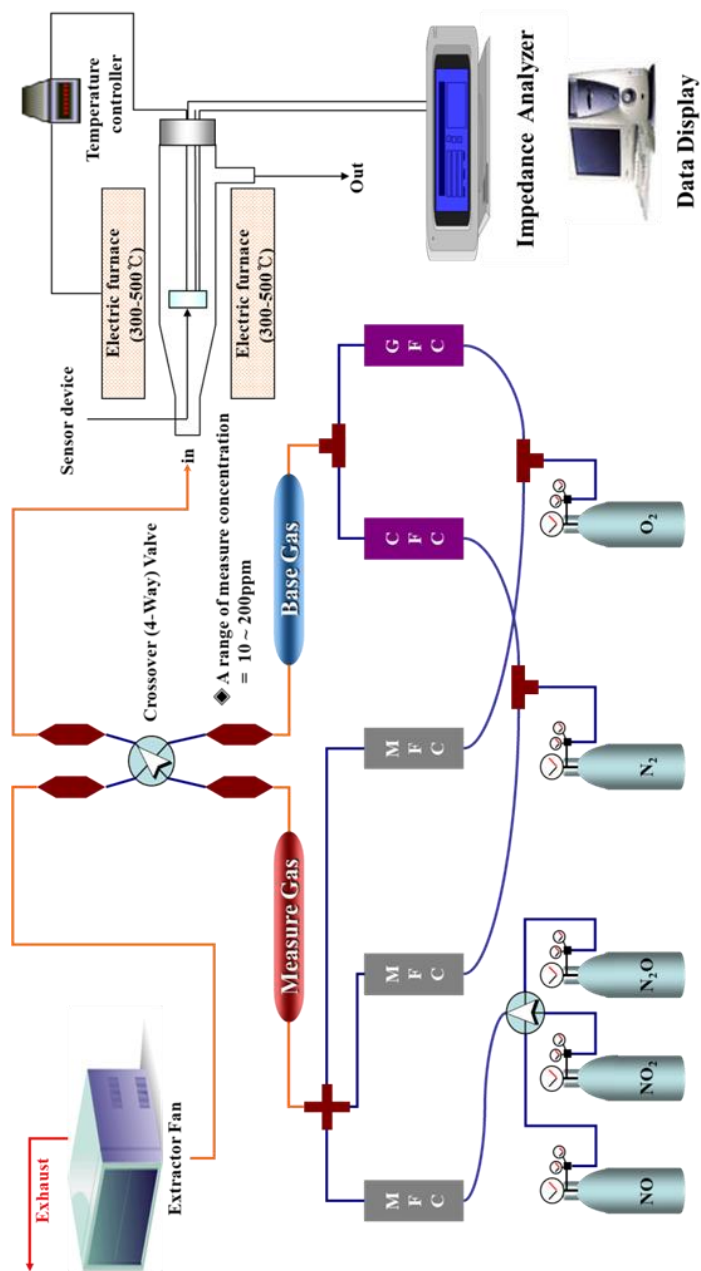


図2.15 インピーダンス型センサの測定装置の模式図とデジタルイメージ

第3章 カチオン伝導体を用いたNO_xセンサの応答特性

3.1 LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) /LATPを用いたセンサ素子

トランスデューサーとしてLi⁺イオン伝導体のLATPを、レセプタにLa-系ペロブスカイト型酸化物を用いたセンサ素子の応答特性を検討した。LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) /LATP素子の測定周波数特性は以前の実験データを元にして100Hzでリアルタイム応答特性を検討した。また、NOの濃度範囲は100~500ppm、NO₂は20~140ppmの範囲でNO_x濃度に対する応答特性を検討した。各素子のNO_xに対する応答曲線は図3.1から図3.6に示した。NO_xに対する応答信号は抵抗成分と容量成分に分けて示した。

その結果、LaCoO₃をレセプタとして用いた素子はNOとNO₂に対して抵抗成分で応答を示したが、容量成分では応答がなかった。そして、LaMnO₃とLaCrO₃の場合には、両方の成分に対して応答を示した。

両方の成分で応答を示したセンサ素子のNO_xの濃度変化による応答挙動を検討した。LaMnO₃の場合、NOとNO₂の濃度増加によって抵抗成分は減少、容量成分は増加した。一方、LaCrO₃の場合、NOの濃度増加によって抵抗成分と容量成分が減少、NO₂に対しては抵抗成分が減少、容量成分は増加する挙動を示した。

また、式(1)を用いて100ppmのNOに対する抵抗成分の変化量を比べてみるとLaCoO₃は28 Ω、LaCrO₃は270 Ω、LaMnO₃は800 Ωの順番でLaMnO₃が最も高い変化量を示すことがわかった。

$$\Delta R (\Omega) = R_{\text{gas}} - R_{\text{air}} \quad (1)$$

$$S_{R \text{ or } C} (\%) = R(C)_{\text{gas}} - R(C)_{\text{air}} / R(C)_{\text{air}} \times 100 \quad (2)$$

なお、応答速度を比較するとNO_xに対する90%の応答時間がLaCoO₃は10分以上であり、LaCrO₃とLaMnO₃は応答速度が3分未満、回復速度が5分未満でLaCoO₃より早い応答速度を示した。また、LaMnO₃を用いたセンサはNOに対する抵抗成分の応答曲線が応答前後のベースラインのドラフトもなく、安定な応答曲線を示した。

LaMnO₃を用いたセンサ素子の検出ガスの濃度依存性を検討するため、式(2)を用いて図3.7にまとめて示した。NOに対する濃度依存性はLaMnO₃を用いた素子が両方の成分で線形的な増加を示すことがわかった。しかし、LaCrO₃を用いた素子は容量成分で100~300ppm

のNOに対しては高い濃度依存性を示すが、それ以上の濃度に対する依存性はなかった。

また、 LaCoO_3 を用いた素子は NO_2 に対する抵抗成分の応答が良好な濃度依存性を示すが、リアルタイム応答曲線では不安定な応答を示し、容量成分の応答もないことがわかった。しかし、 LaMnO_3 の場合は60~140ppmの NO_2 濃度範囲で抵抗と容量の両方の成分でも良好な濃度依存性を示すことがわかった。そこで、 LaMnO_3 とLATPを用いたセンサ素子は NO_x に対するガスセンサとして可能性があると考えられる。しかし、NOと NO_2 に対するよく似た応答挙動は、それぞれを選択的に検知ができないことを示しており問題点である。

なお、 LaMnO_3 /LATPセンサ素子の NO_x に対する応答反応メカニズムを検討した。レセプタとして用いた LaMnO_3 の上に空気及び NO_x の吸着によってトランスデューサーの内部に存在しているリチウムイオンの伝導性が変化してトランスデューサーのインピーダンスが変化すると考える。反応メカニズムの模式図は図3.8に示した。レセプタの表面上に酸素イオンが吸着されて、電気分極場が形成してレセプタ層からトランスデューサーの中に存在しているリチウムイオンを引き寄せている。そこに、 NO_x ガスを流すと吸着されている酸素イオンと反応し、レセプタ表面上に酸素脱離による電気分極力が減少し、引き寄せていたリチウムイオンが自由になる。そして、トランスデューサー層の中に動けるリチウムイオンが増えて抵抗が減少し容量が増加すると考えられる。

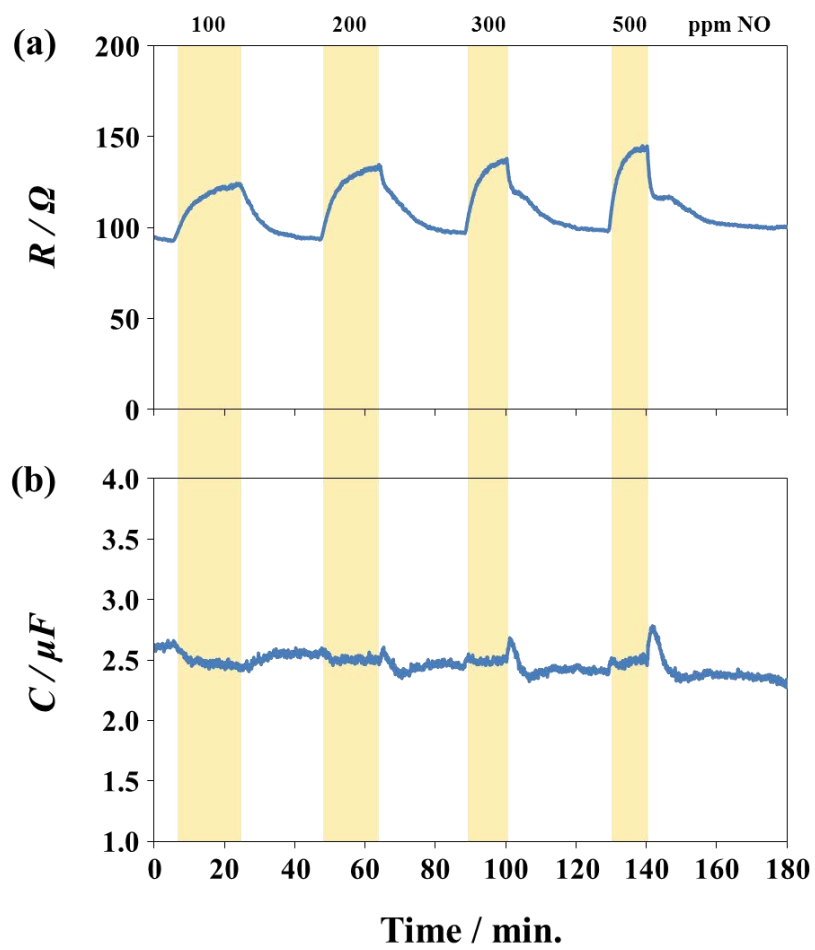


図3.1 NOに対するLaCoO₃/LATPセンサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

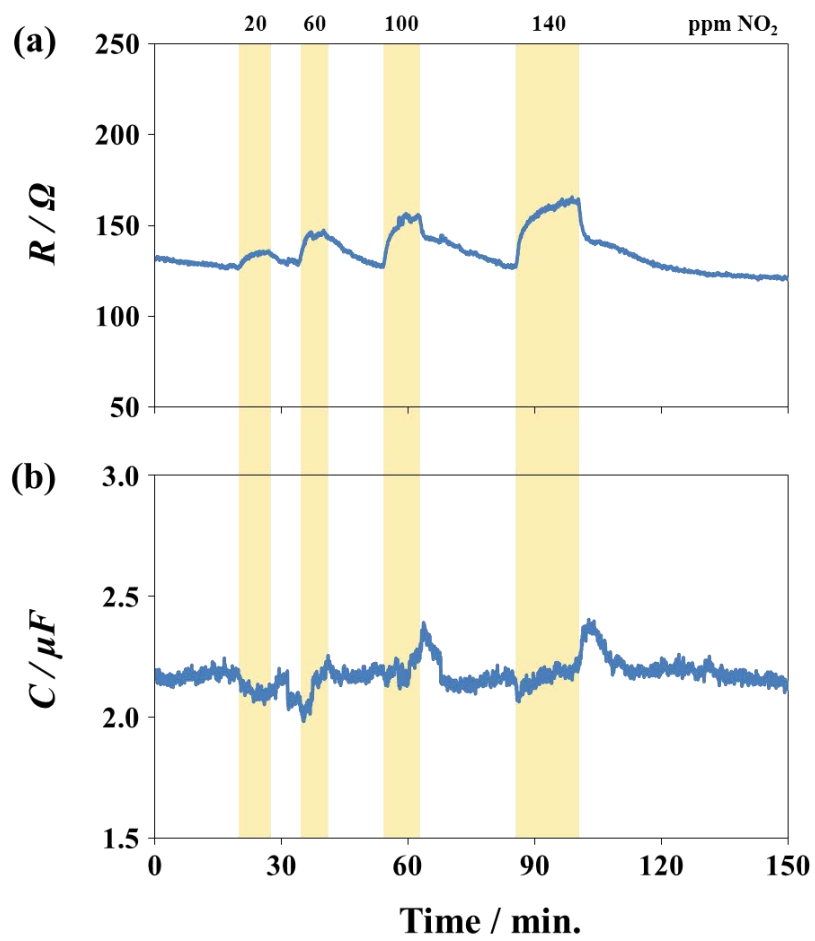


図3.2 NO₂に対するLaCoO₃/LATPセンサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

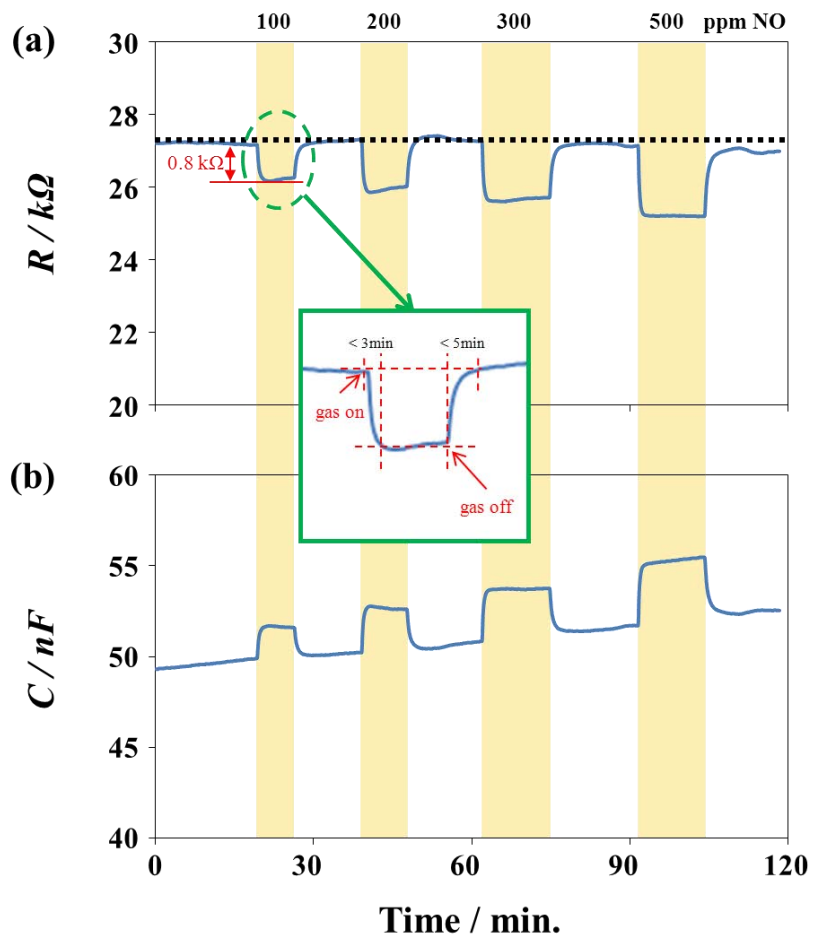


図3.3 NOに対するLaMnO₃/LATPセンサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

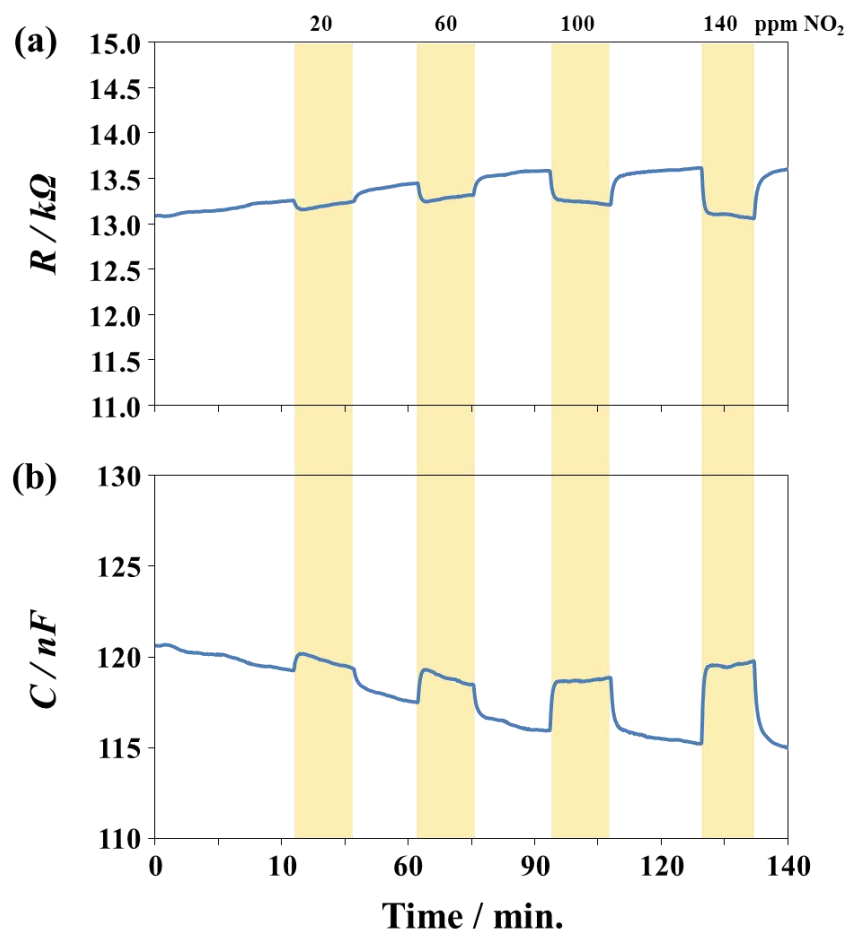


図3.4 NO₂に対するLaMnO₃/LATPセンサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

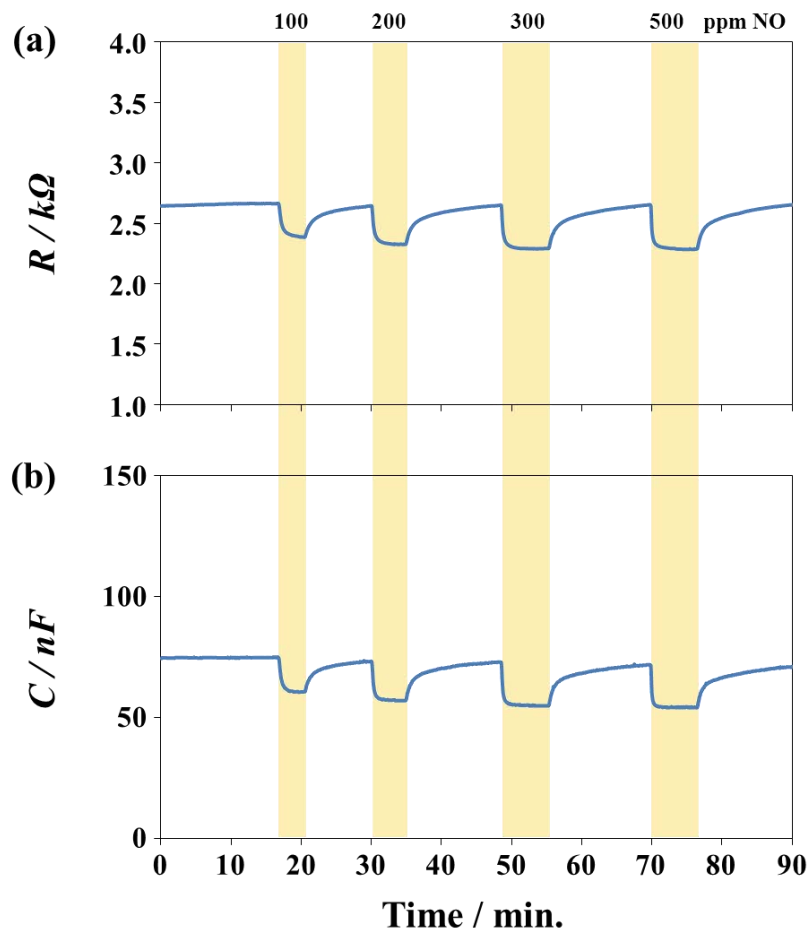


図3.5 NOに対するLaCrO₃/LATPセンサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

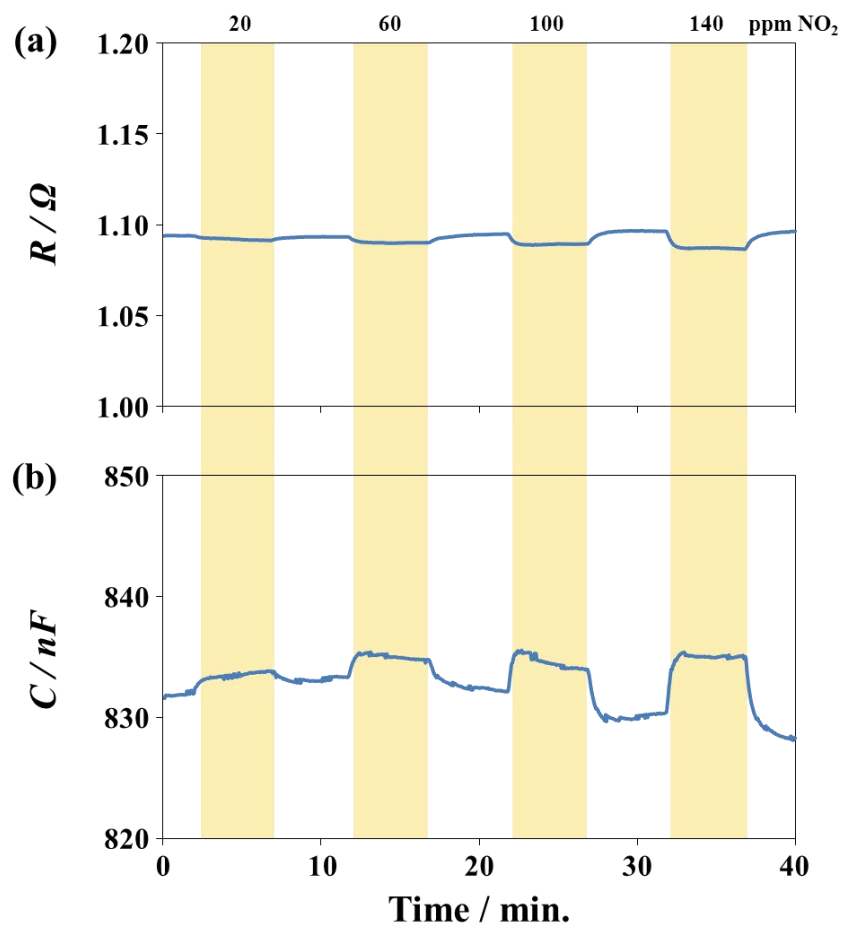


図3.6 NO₂に対するLaCrO₃/LATPセンサ素子の応答曲線（400°C、100Hz）

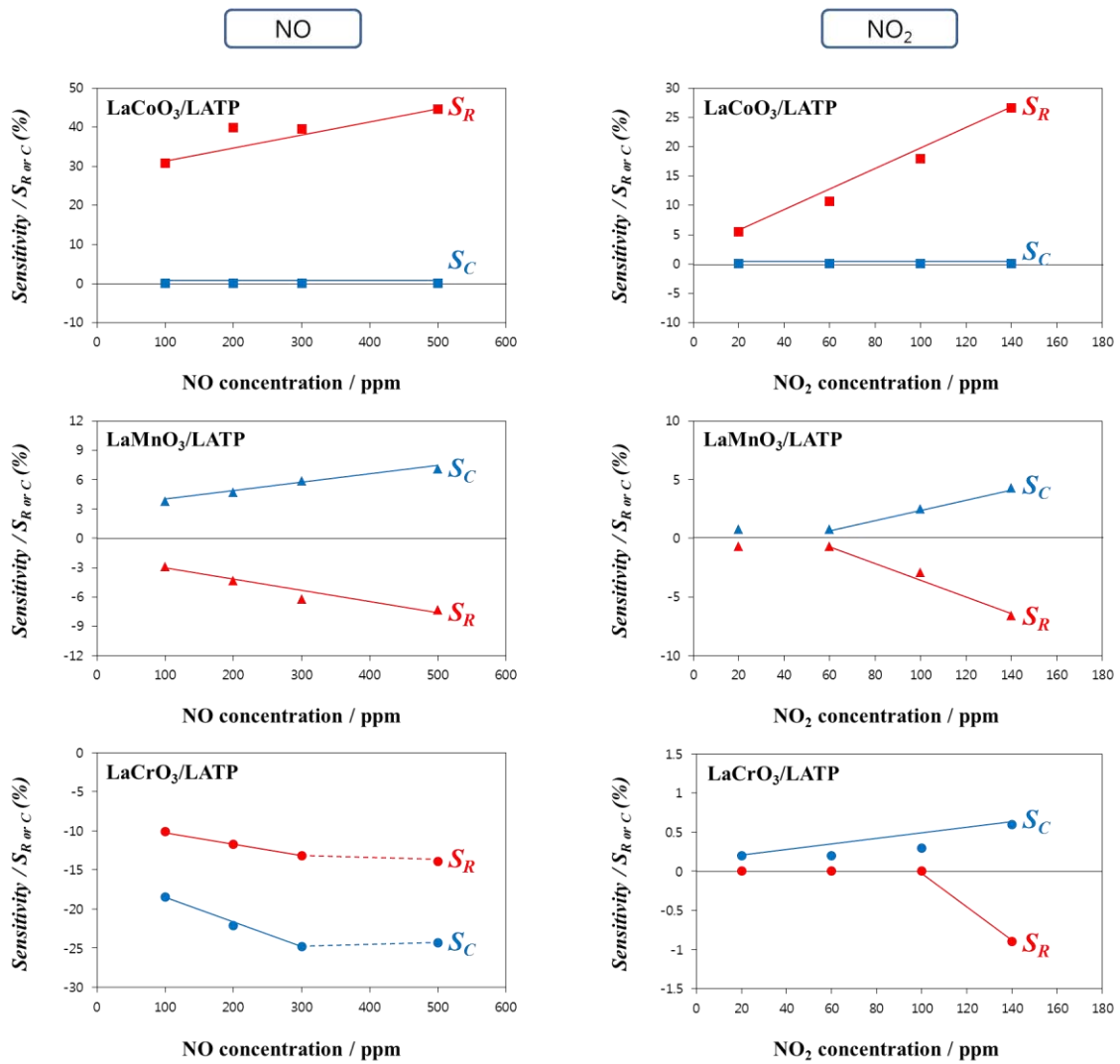


図3.7 NO_xに対するLaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) 素子の濃度依存性

■ LaCoO₃、▲ LaMnO₃、● LaCrO₃

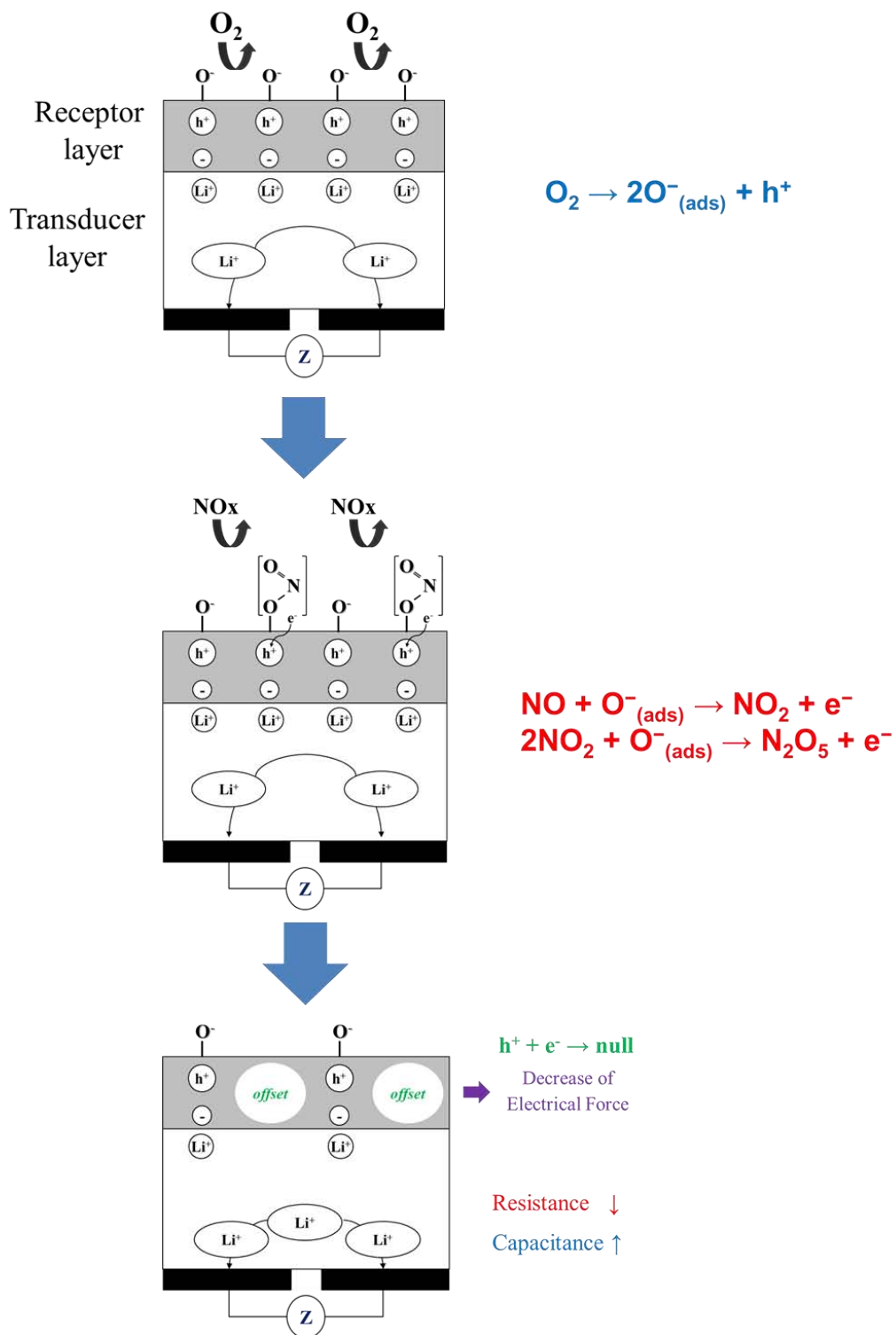


図3.8 LaMnO₃/LATPセンサ素子の応答メカニズム

3.2 LaMnO₃/YSZを用いたセンサ素子

こちらでは、最も良好な応答特性を示すLaMnO₃を用いてトランスデューサーに対する影響を検討した。既存のLATPの変わりに市販のYSZ基板をトランスデューサーとして組み合わせたLaMnO₃/YSZ素子を作製した。

作製したLaMnO₃/YSZ素子のNyquist's plotを図3.9に示した。この結果から、インピーダンスの変化がLATPと異なり500Hz付近でNO_xに対する変化が見られた。したがって、500Hzの固定周波数条件でのNO_xに対する応答特性を測定した。

NOとNO₂に対するリアルタイム応答曲線は図3.10や図3.11に示した。その結果、100ppmのNOに対する応答を基準として比較すると抵抗成分の変化量が200 ΩでLATPを用いた場合(800 Ω)より低い変化量を示した。NO₂に対する応答特性もLATPをトランスデューサーで用いた場合より低い応答感度を示した。

また、抵抗成分の変化はNO_xの濃度増加によって減少した。しかし、図3.12に示しているように容量成分の場合にはLATPを用いた素子はNO_xの濃度増加によって増加する傾向を示したが、逆にYSZを用いた素子は減少する異なる傾向を示した。このような応答挙動の変化はトランスデューサーの内部の伝導イオン(O²⁻)の変化によることと考えられる。

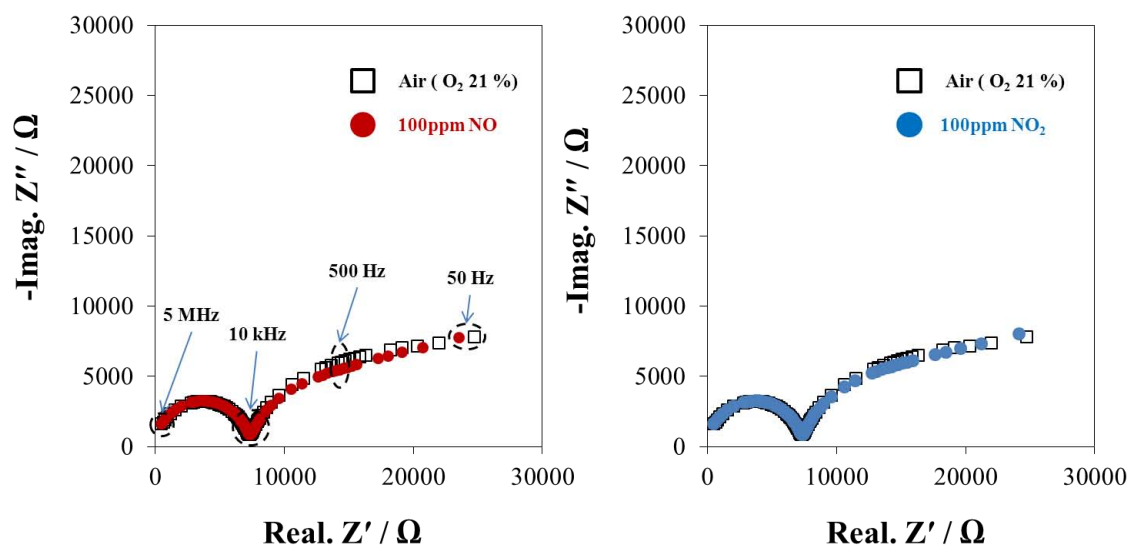


図3.9 LaMnO₃/YSZ素子のNyquist's plot

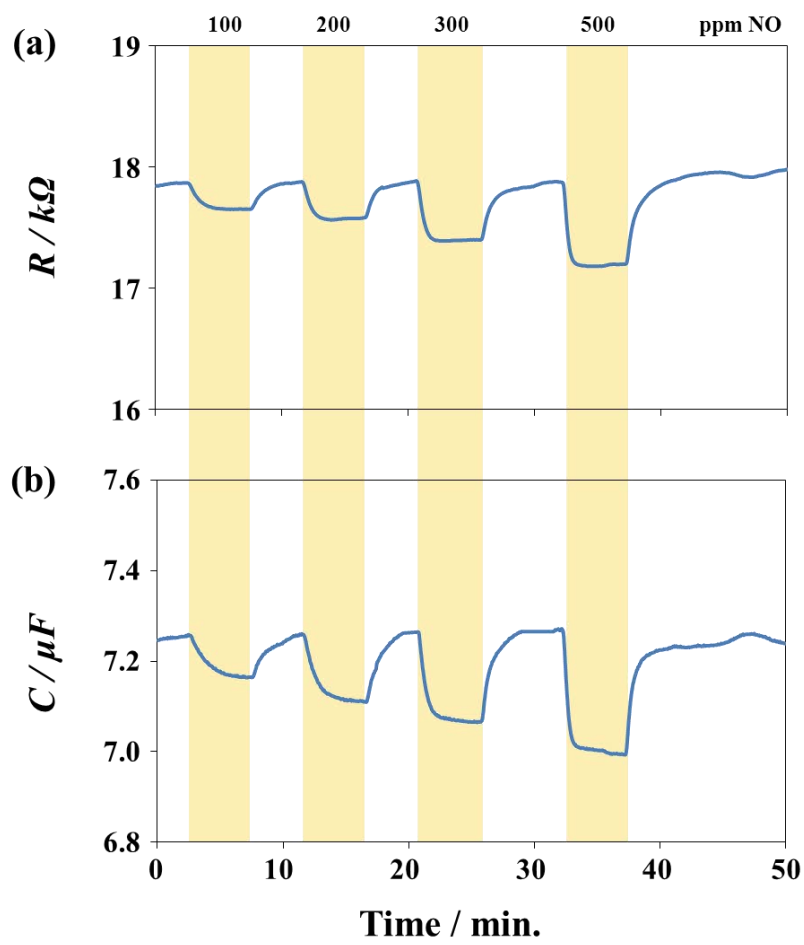


図3.10 NOに対するLaMnO₃/YSZセンサ素子の応答曲線 (400°C、500Hz)

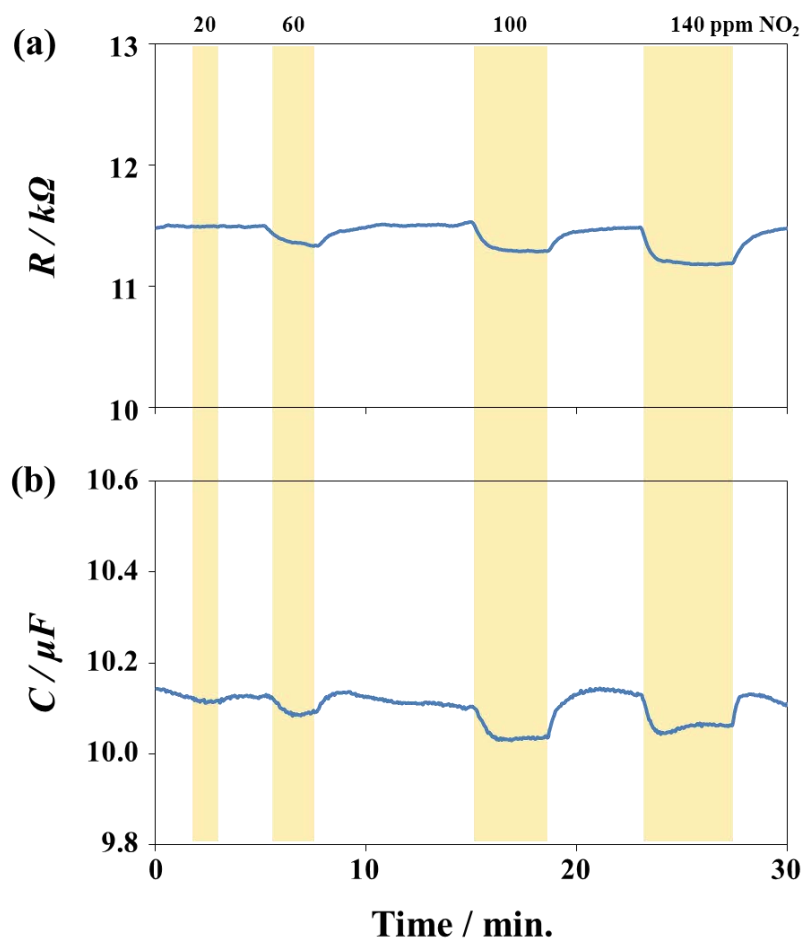


図3.11 NO_2 に対する $LaMnO_3/YSZ$ センサ素子の応答曲線 (400℃、500Hz)

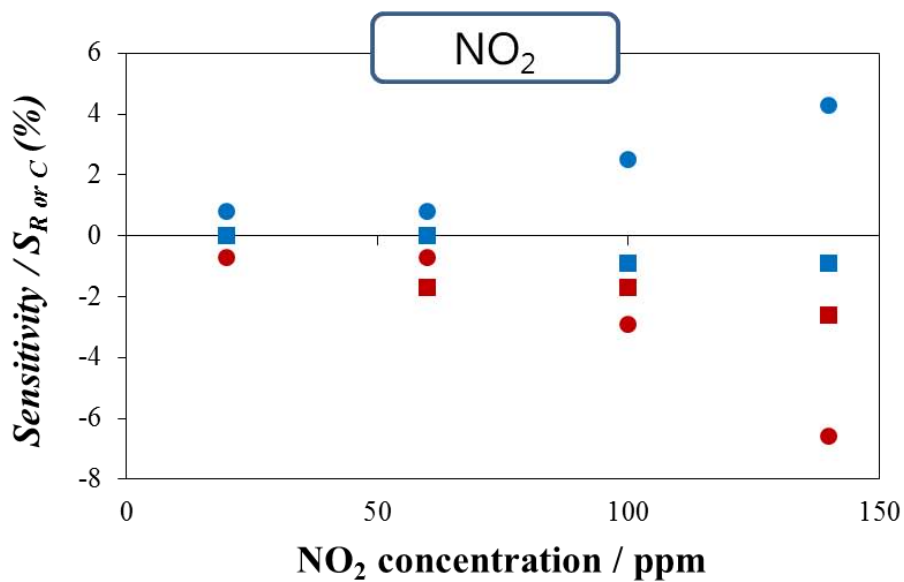
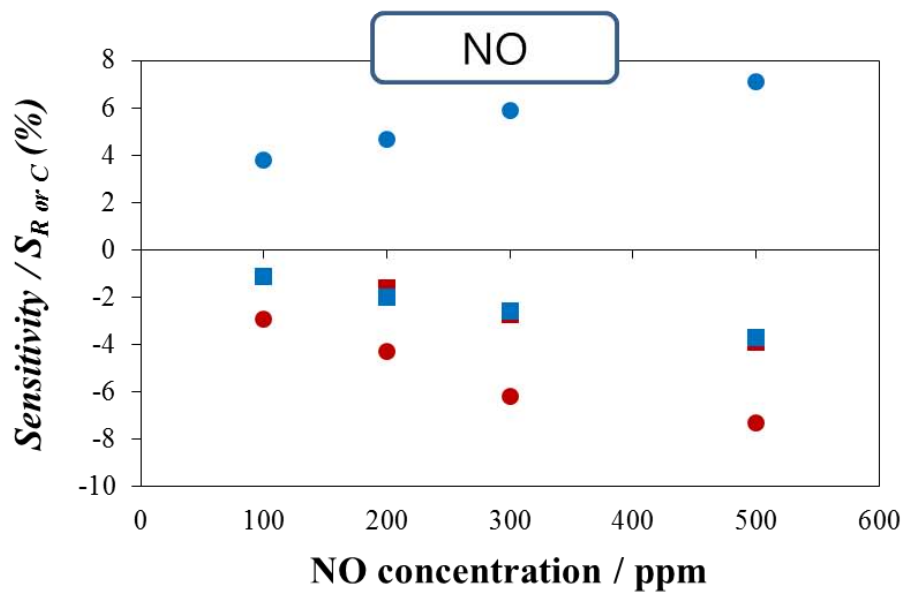
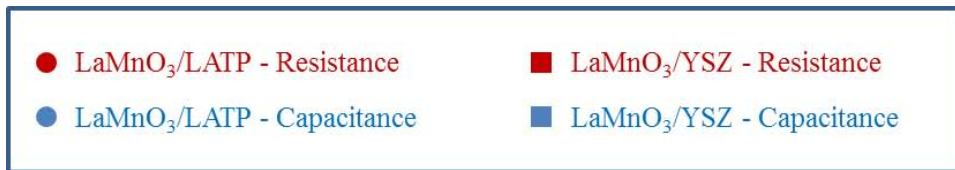


図3.1 トランスデューサーによる応答特性の影響 (400°C、500Hz)

3.3 $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) /LATPを用いたセンサ素子

今までの研究結果の中で最も良好な応答特性を示している LaMnO_3 /LATPセンサに注目して、応答感度、速度及び濃度依存性の向上を目的として、ペロブスカイト構造のAサイトに一部置換させた $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) をレセプタとして用いたセンサの応答特性を検討した。図3.13から図3.16に各素子の応答曲線を示した。

図3.17には、測定したLaMn-系ペロブスカイト型酸化物をレセプタで用いた素子のNOや NO_2 に対する応答感度を比較して示した。これらの素子の中でAサイトでKイオンを一部置換させた $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ ペロブスカイト酸化物を用いた素子の場合が200~500ppm範囲のNO、20~100ppm範囲の NO_2 に対するリニア濃度依存性を示し、最も良好な結果が得られた。

また、それぞれのLaMn系ペロブスカイト酸化物レセプタ上へのNOガスの吸着を確認するためにフーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR ; IR Presitige-21, SHIMADZU) を用いて分析を行った。各粉末を400℃で30分間NOガスを流して、冷却させた後、KBrを用いてペレットを作製して測定した。その結果、図3.18に示すように空気の雰囲気の前処理したものでは見られない $\nu(\text{NO}^3)$ のピークがNOガスの前処理によって 1385cm^{-1} 付近で確認できた^[102-107]。このピークはレセプタ粉末の表面に NO_x ガスが吸着されていることを示す。これから、ガス応答反応を考えると図3.19に示しているように $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ の場合には酸素の吸着と共にNOガスも粒子表面に吸着されてレセプタ層の分極力が増加、 LaMnO_3 と逆に抵抗成分は増加、容量成分は減少すると考えられる。なお、最も大きなピークを示した $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ の場合が同様な条件ではNOガスの吸着量が多かったと考えられる。その理由から、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いた素子が最も良好な応答感度を現すことがわかった。

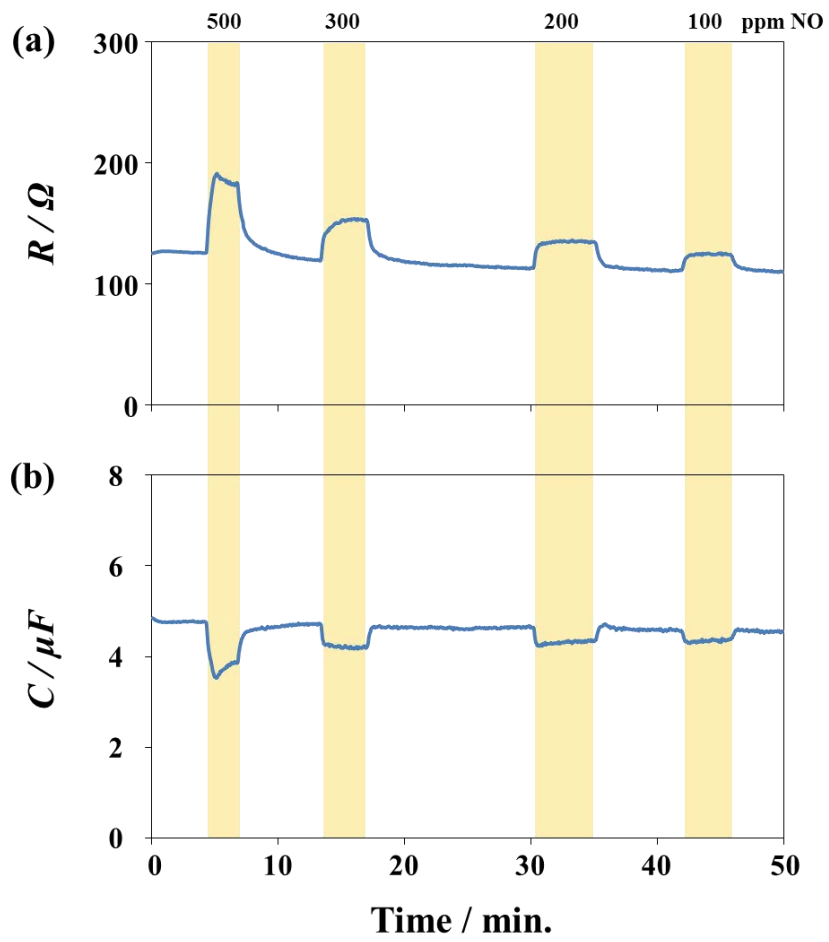


図3.13 NOに対する $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LATP}$ センサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

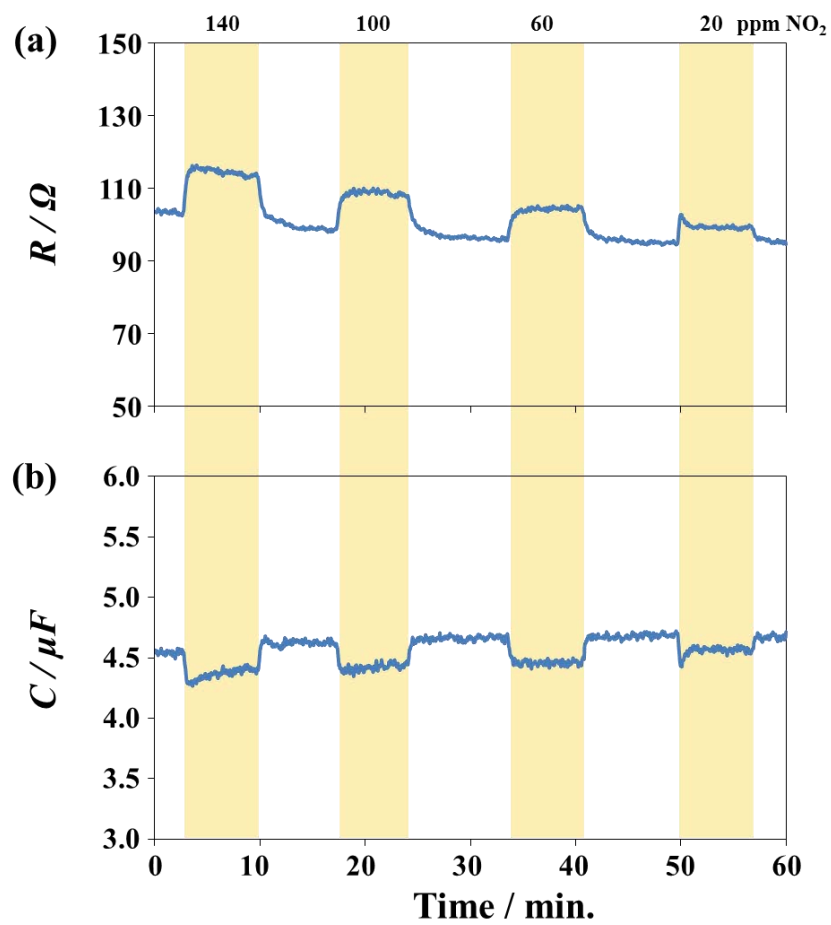


図3.14 NO_2 に対する $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LATP}$ センサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

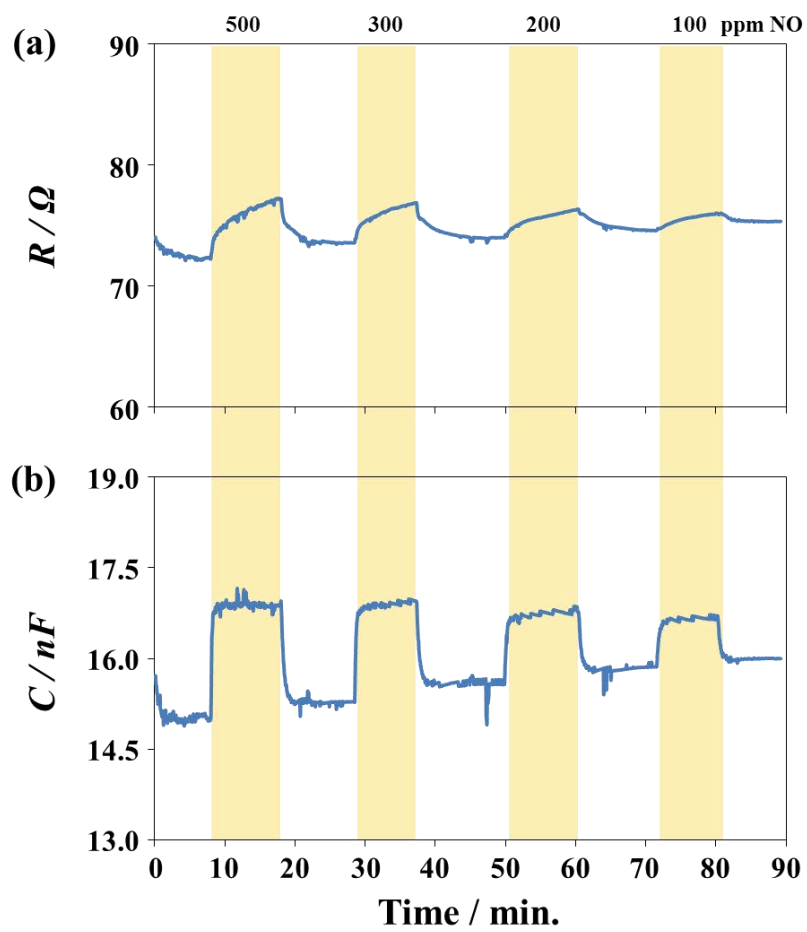


図3.15 NOに対する $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LATP}$ センサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

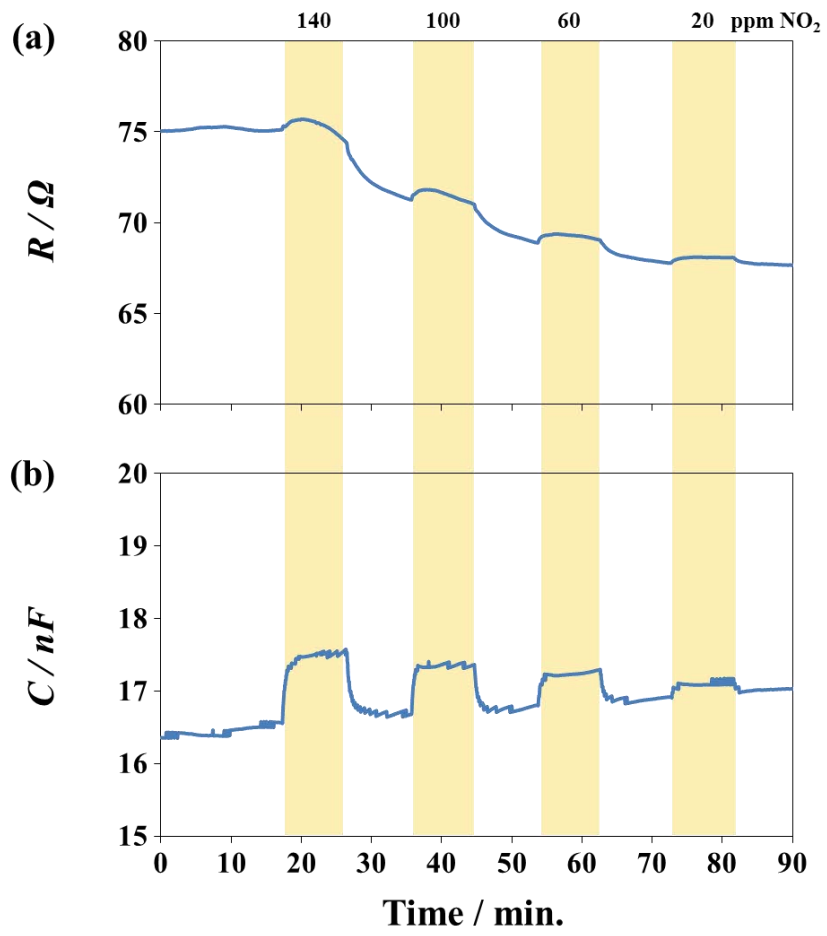


図3.16 NO_2 に対する $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LATP}$ センサ素子の応答曲線 (400°C、100Hz)

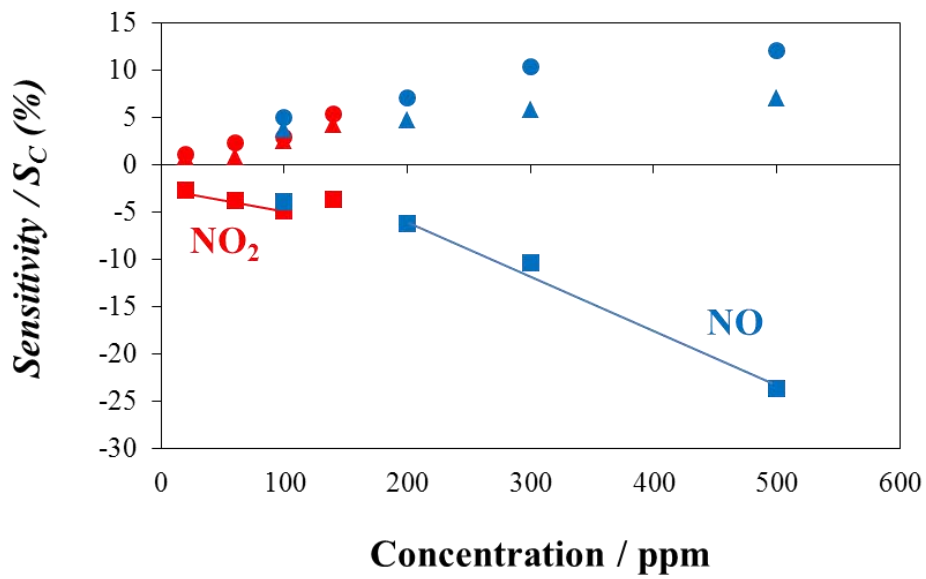
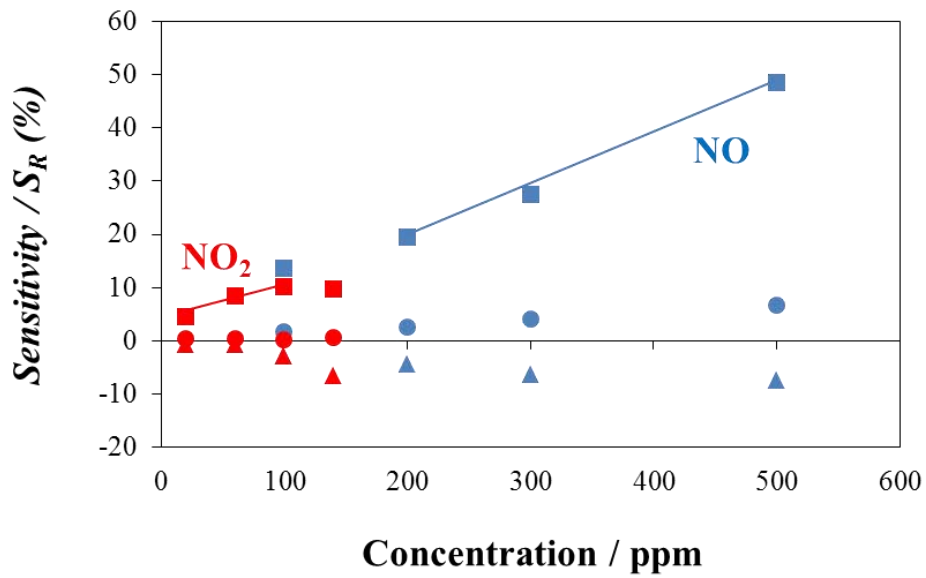


図3.17 NO_xに対するLa_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = La, K, Na) /LTP素子の濃度依存性

▲ LaMnO₃、■ La_{0.8}K_{0.2}MnO₃、● La_{0.8}Na_{0.2}MnO₃

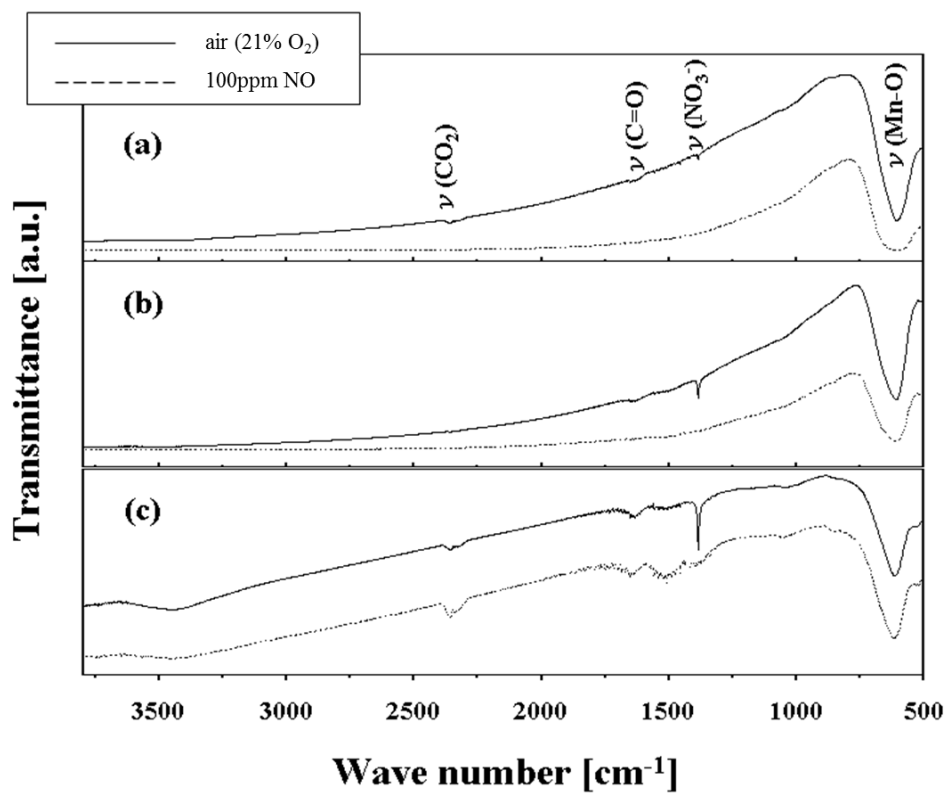


図3.18 NOに対する $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{K}, \text{Na}$) のFT-IR曲線

(a) LaMnO_3 、 (b) $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 (c) $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$

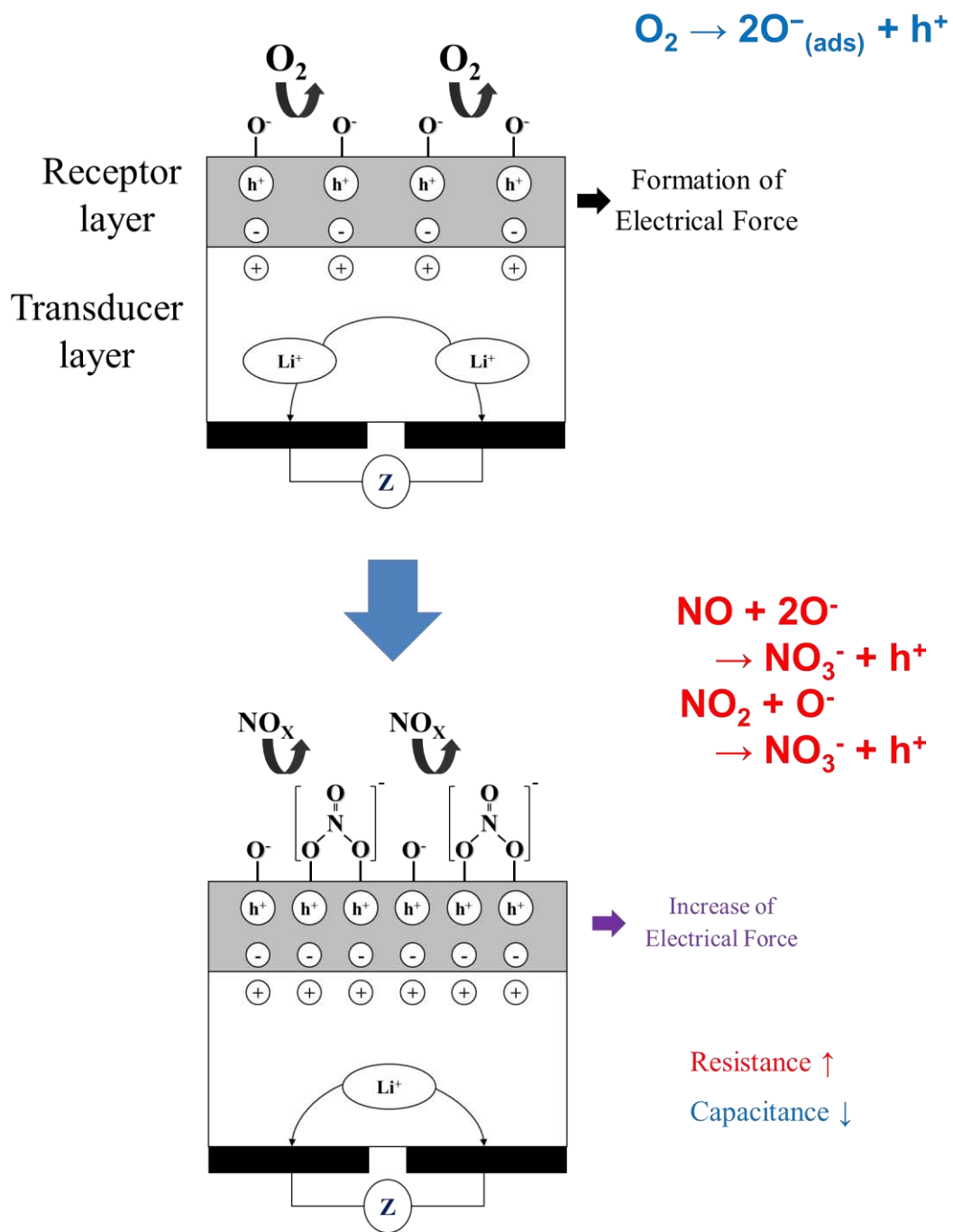


図3.19 $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3/LATP$ センサ素子の応答メカニズム

3.4 まとめ

以上、本章では新しいインピーダンス検出法を用いたセンサを作製し、ペロブスカイト型 LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Cr) や $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) のレセプタとして応答特性を検討した。また、良好な応答特性を示した LaMnO_3 を用いて LATP と YSZ のトランスデューサーとして特性を検討した。このようなセンサは抵抗と容量の二つの成分でガス応答特性を測定することができた。

なお、 LaMnO_3 の応答特性の向上のため、一部置換させて NO_x に対する応答特性を検討した。一部置換により、Mn の原子価数が変わり、K イオンを置換した $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ の場合は化学吸着酸素も Na イオンを置換したものより多く、その理由で NO_x に対する応答メカニズムが LaMnO_3 の場合、 NO_x と反応によって吸着酸素の減少がレセプタ層の電気分極力を減少させて抵抗成分が減少、容量成分は増加する応答挙動を示した。一方、 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ の場合は NO_x と反応によって NO_3^- の吸着され、レセプタ層の電気分極力を増加させて抵抗成分が増加、容量成分は減少する応答挙動を示していると考えられる。そこで、FT-IR 分析から NO_3^- の吸着ピークの強度が高かった $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ をレセプタとして用いたセンサ素子が最も良好な応答特性を示すことがわかった。

第4章 アニオン伝導体を用いたNO_xセンサの応答特性

4.1 単独酸化物/YSZを用いたセンサ素子

本章では、市販試薬である単独酸化物をレセプタとして、市販のYSZ基板をトランスデュースーサーとして用いたセンサ素子に対して検討した。センサ素子の作製は3章のLaMnO₃/YSZ素子と同様な方法で行なった。

レセプタとして検討する酸化物は2章の表2.2に示した。レセプタとして用いた単独酸化物は今まで半導体型及び固体電解質型ガスセンサとして検討した酸化物に対して行なった。NO_xに対する応答特性を検討するため、各素子の周波数特性及び特定周波数でのリアルタイム応答曲線を400℃で、10～150ppmのNO_xに対して測定した。その結果、NiOとCuOをレセプタとして用いたセンサ素子だけがNO_xに対する応答を示した。なお、150ppmのNO_xに対する抵抗成分の応答感度 ($S_R (\%) = R_{\text{gas}} - R_{\text{air}} / R_{\text{air}} \times 100$) を図4.1にまとめて示した。さらに、NiO/YSZとCuO/YSZセンサ素子の100kHz、400℃で様々な濃度のNO_xに対する抵抗成分の変化量 ($\Delta R(\Omega) = R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}$) を図4.2で比較した。これから、NiO/YSZセンサ素子は良好な応答感度と濃度依存性を示すことがわかった。

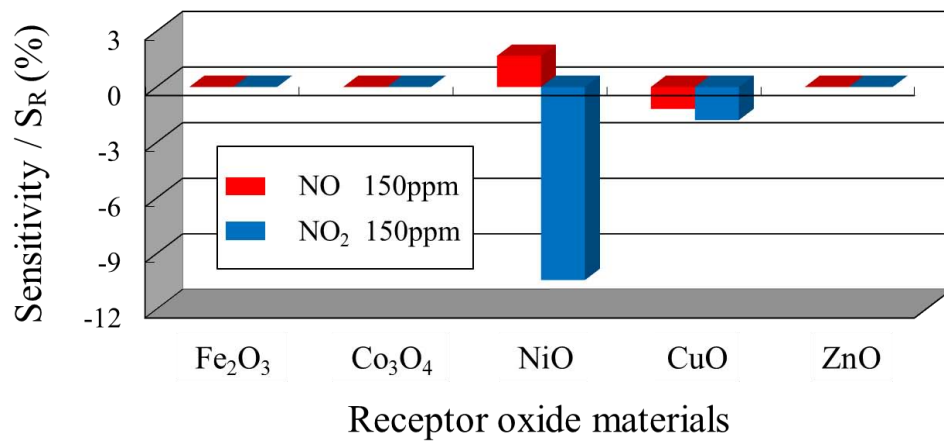


図4.1 種々の単独酸化物を用いたセンサ素子のNO_xに対する抵抗成分の応答感度

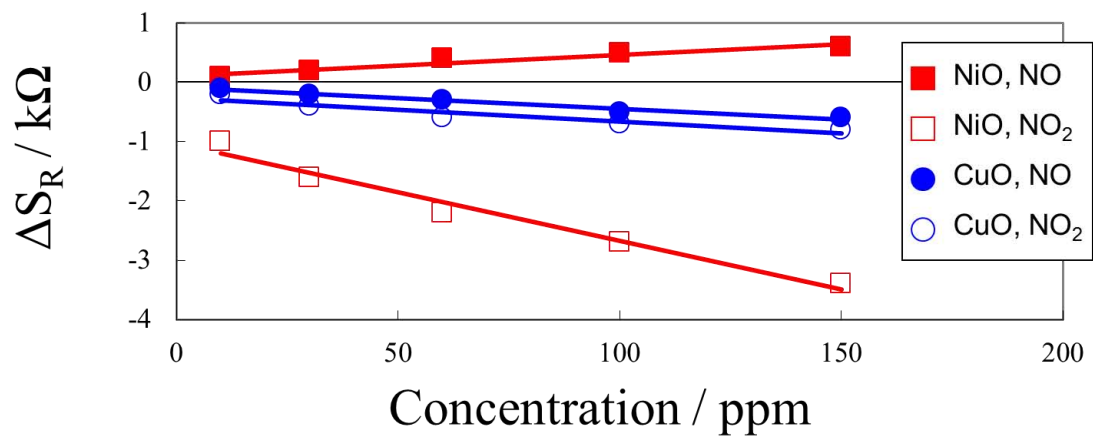


図4.2 NiO/YSZとCuO/YSZ素子のNO_x濃度依存性

4.2 NiO/YSZセンサ素子

単独酸化物の中で最も良好な応答特性を示したNiOを用いてセンサ素子のAu電極間の距離、測定温度及びガス選択性を検討した。

NiO/YSZ素子のNyquist's plotとBode plotを図4.3と図4.4にそれぞれ示した。50Hzから5MHzの範囲で、100ppmのNOや100ppmのNO₂に対するインピーダンスの変化や周波数による影響を検討した。その結果、100kHzの周波数で良好なインピーダンスの変化を示した。また、インピーダンスの変化はNOに対しては増加し、NO₂に対しては減少する挙動を示した。

また、センサ素子の構造が応答特性に及ぼす影響を検討した。構造の中でもトランスデューサーに繋がったAu電極間距離による影響を図4.5に示した。その結果、Au電極が離れると抵抗成分のNO_x濃度変化量に対する変化量が小さくなることがわかった。また、最適条件で測定を行うために、測定温度に対する影響を検討した。300から500℃までのNOやNO₂に対する応答感度を表4.1にまとめて示した。

表4.1 測定温度によるNiO/YSZセンサ素子の応答特性

Temp. (°C)	Sensitivity (%)				Stability
	100 ppm NO		100 ppm NO ₂		
	S _R	S _C	S _R	S _C	
300	0	0	- 2.40	0.73	Poor
400	1.30	-0.60	-4.70	1.10	Good
500	0.28	- 0.83	- 0.54	0.74	Fair

以上の結果から、測定周波数や温度は100kHz、400℃で、Au電極間の距離は0.1mmで最適な応答特性を示すことがわかった。このような条件で測定したNOとNO₂の濃度変化（10～150ppm）に伴う抵抗成分と容量成分の応答曲線を図4.6と図4.7にそれぞれ示した。リアルタイム応答曲線からNO₂に対する良好な応答が得られた。また、応答速度は30秒未満であり、回復速度は5分未満で速い応答速度を示すことがわかった。

なお、NOとNO₂以外の多様なガスに対する応答特性検討した。各ガス種によって3回ずつ測定して再現性に対しても検討した。その結果、NO、NO₂及びCOに対して応答があり、3回測定してもほぼ同じ感度が得られた。一方、CO₂の場合には再現性がなく、安定な応答を得られなかった。また、N₂Oの場合にも応答がなかった。

応答を示しているNO、NO₂及びCOの応答挙動は、ベースガス（21%O₂）を基準として比較するとNOとCOの濃度の増加によって抵抗成分が増加し、容量成分が減少する挙動を示したが、NO₂の場合は、濃度の増加によって抵抗成分が減少し、容量成分が増加する異なる挙動を示すことがわかった。また、他のガスに対する応答後にも再現性があり、良好な感度と再現性を示した。したがって、NiO/YSZ素子のNO₂に対する応答は、他のガスに対する応答挙動と異なる応答であるので選択的にNO₂の検出ができると考えられる。各100ppmの濃度に対する応答感度を図4.8にまとめて示した。

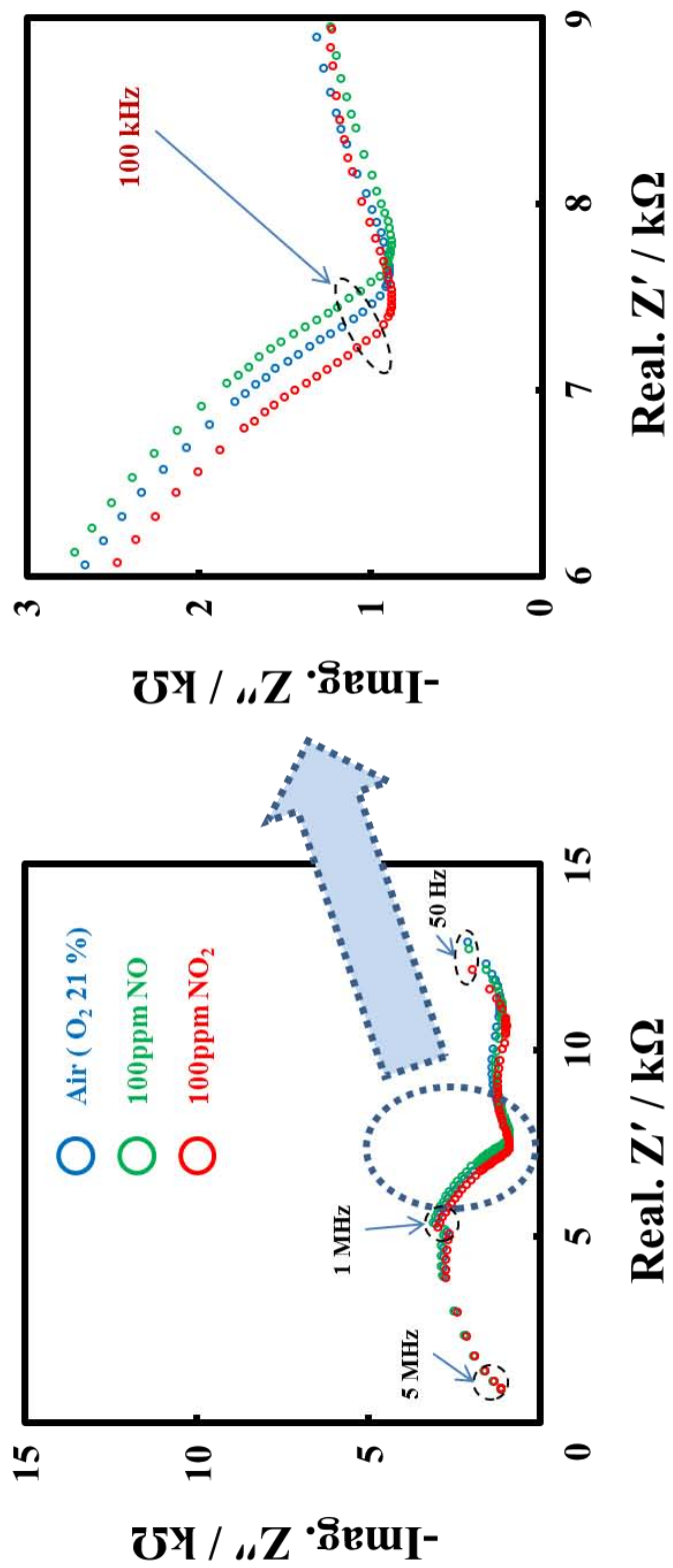


図4.3 NiO/YSZ素子のNyquist's plot

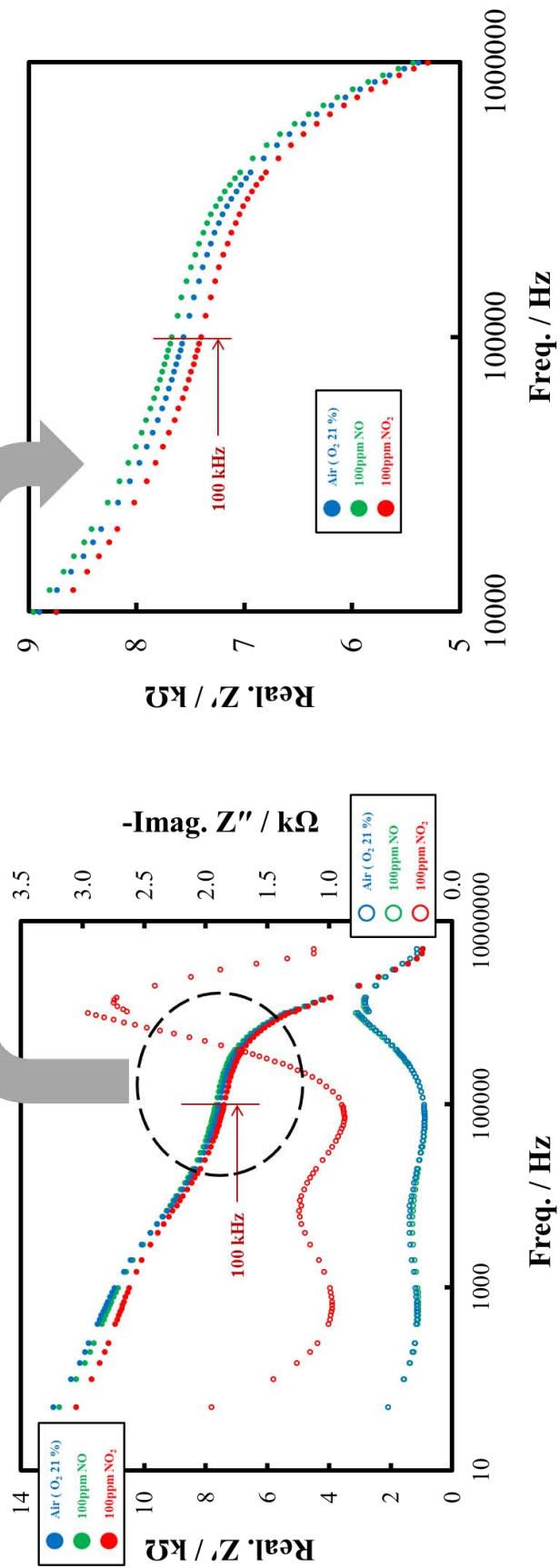


図4.4 NiO/YSZ素子のBode plot

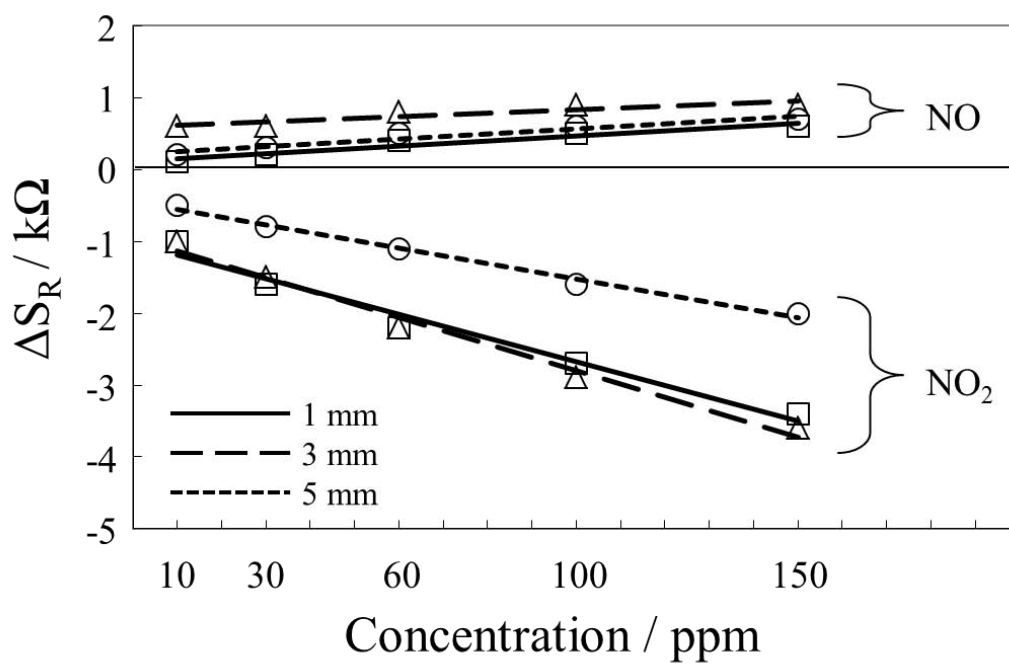


図4.5 NiO/YSZセンサ素子のAu電極間の距離による応答特性の比較 (400°C、100kHz)

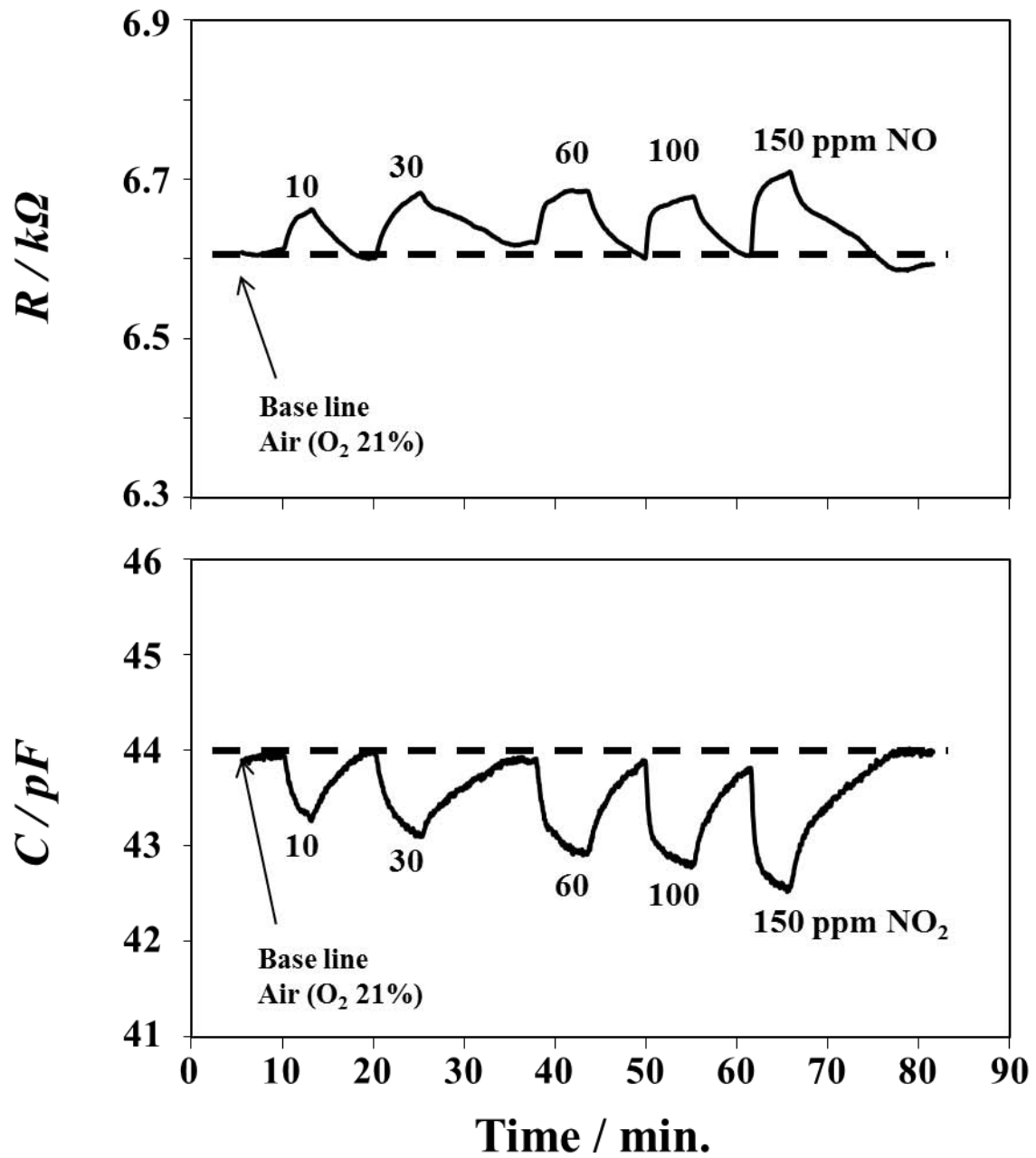


図4.6 NOに対するNiO/YSZセンサ素子の応答曲線 (400°C、100kHz)

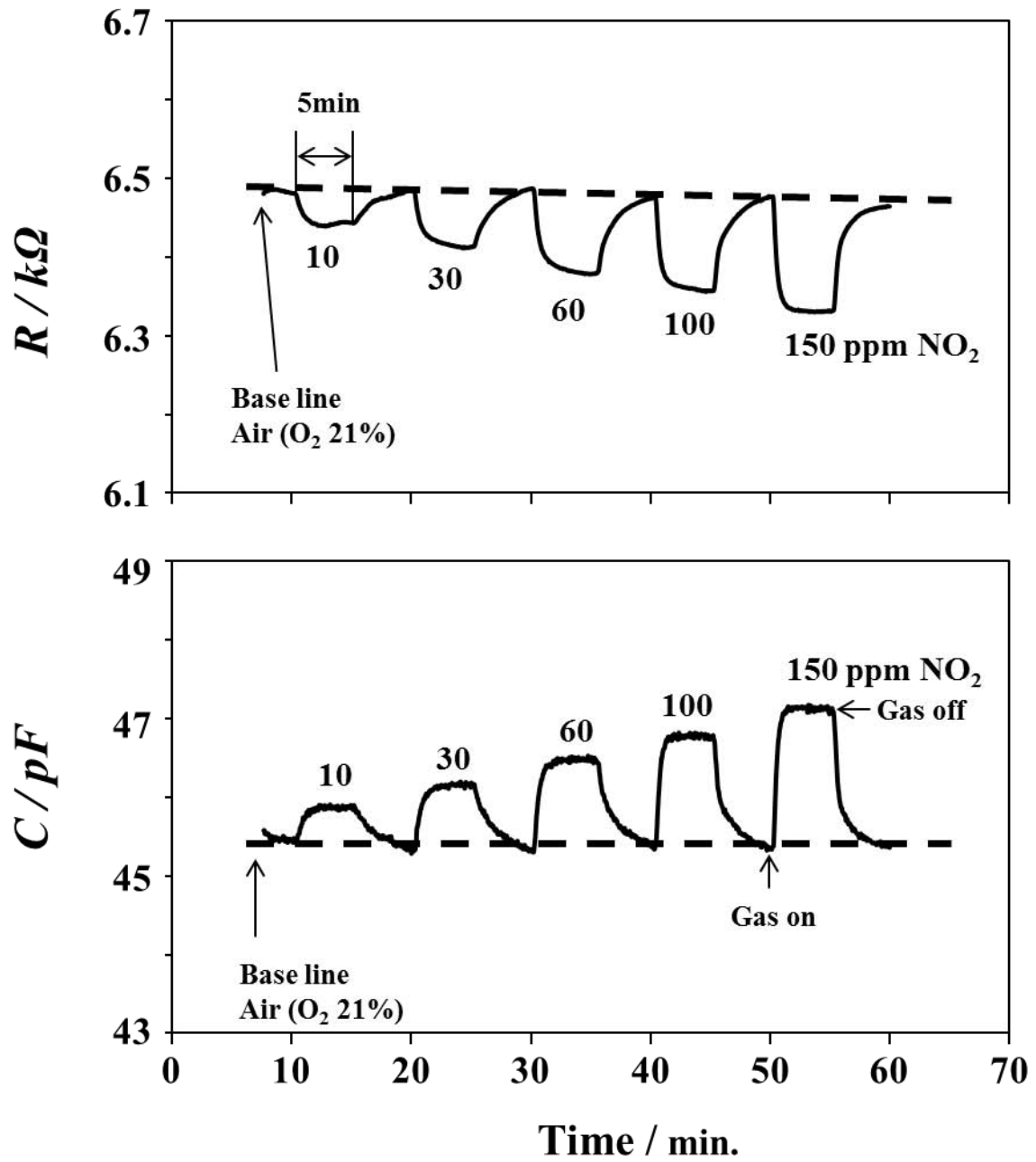


図4.7 NO_2 に対するNiO/YSZセンサ素子の応答曲線 (400℃、100kHz)

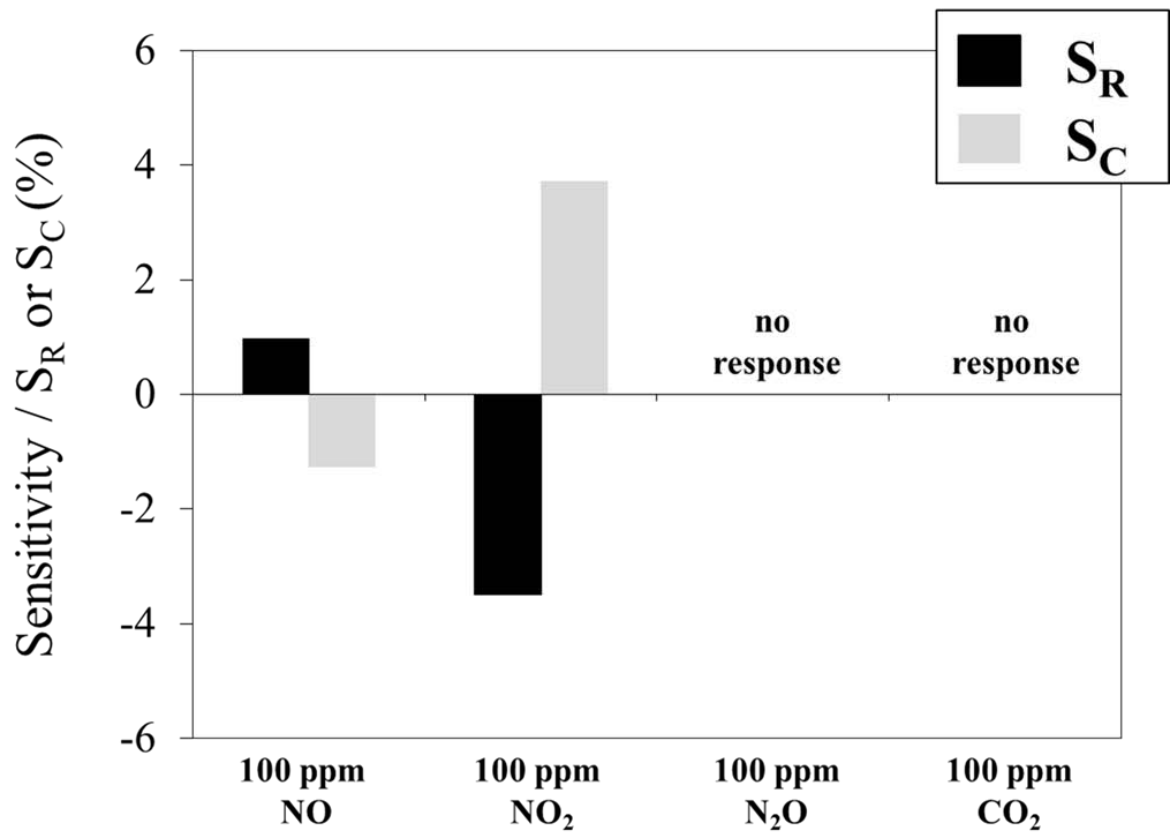


図4.8 多様なガスに対するNiO/YSZセンサ素子の応答感度 (400°C、100kHz)

4.3 NiO/YSZセンサ素子の応答メカニズム

本章で検討したNiO/YSZセンサ素子のNO_xに対する応答特性の結果をもとにして、応答の反応メカニズムを検討した。センサ素子に空気ガスを流すとレセプタ層のNiO粒子に酸素イオンが吸着されて、電気分極場が形成する。そこに、NOガスを流すとNiOの表面に吸着されている酸素イオンと反応し、式(1)のように酸素イオンを取ってNO₂になり、NiOのレセプタ層は電子を取り込んで電気分極力が減少し、トランスデューサー層の中に動ける酸素イオンが減少することで抵抗は増加、容量は減少すると考えられる。一方、NO₂のガスを流した場合は式(2)のようにNO₂ガスがNiOの表面にNO₂⁻で吸着され、レセプタ層に正孔を増加させる。それで、レセプタ層の電気分極力が向上し、トランスデューサー層中での可動酸素イオン移動度が増し抵抗は減少、容量は増加すると考えられる。



なお、このような解析はCOに対する応答と一致し、還元性ガス(NOやCO)によるレセプタ層の吸着酸素量の減少によって抵抗と容量の変化が説明できる。一方、NO₂の場合は、還元性ガス(NOやCO)と異なりNO₂の吸着によるレセプタ層の正孔の増加によるものと考えている。その結果、選択的なNO₂の検知ができると考えられる。

さらに、FT-IR分析の結果から、空気(O₂ 21%)及び150ppm NOを流した場合は見られないNO₂⁻のピークが150ppm NO₂を流した場合は1334cm⁻¹や1392cm⁻¹の波長でNitro complexのN O₂の吸着がおこなっていることを確認した^[103,105,106]。このような反応によってNOとNO₂に対する反応が異なる応答を得られると考えられる。そして、NO_xによる反応メカニズムと一致することで応答メカニズムの説明ができる。

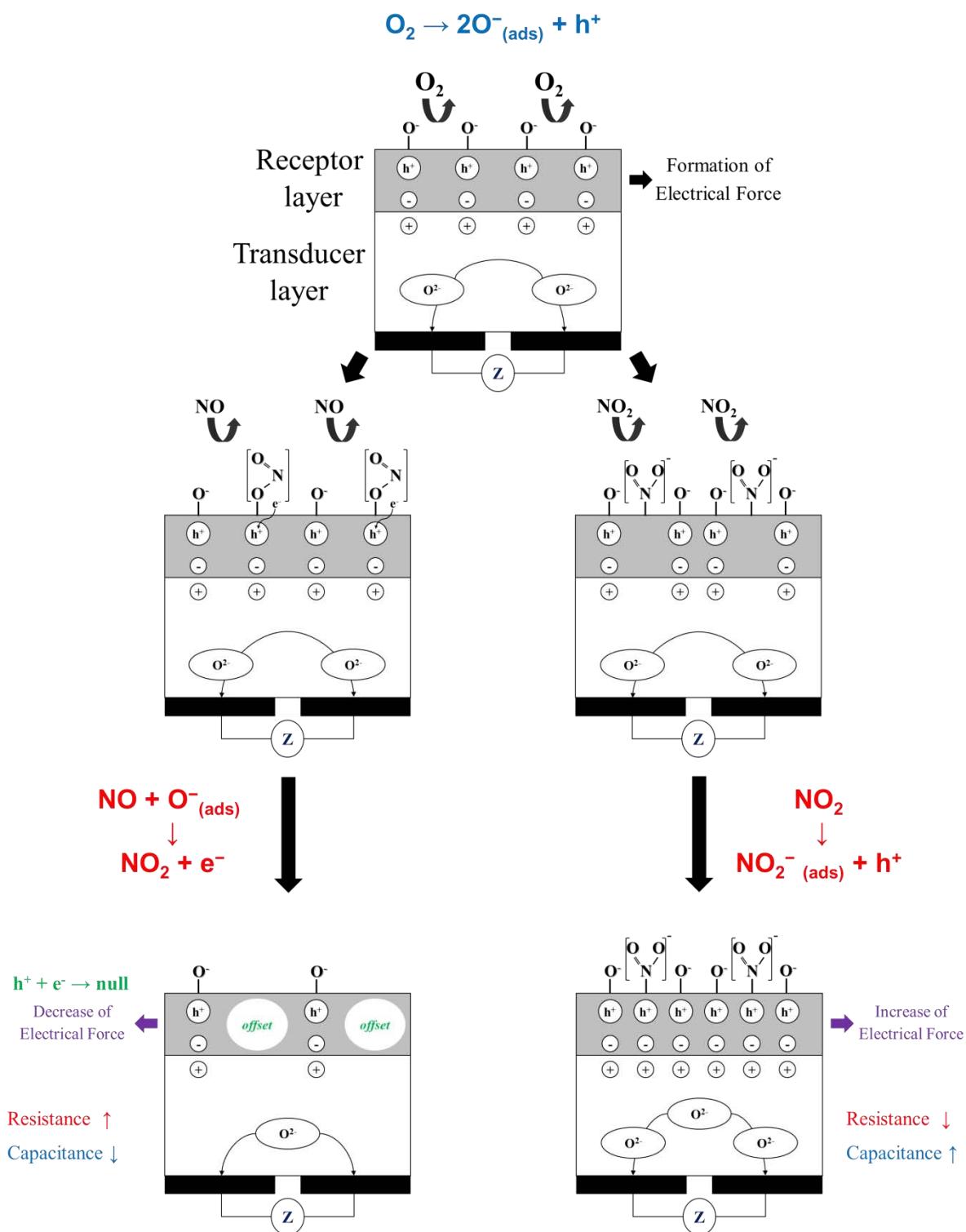


図4.9 NiO/YSZセンサ素子の応答メカニズム

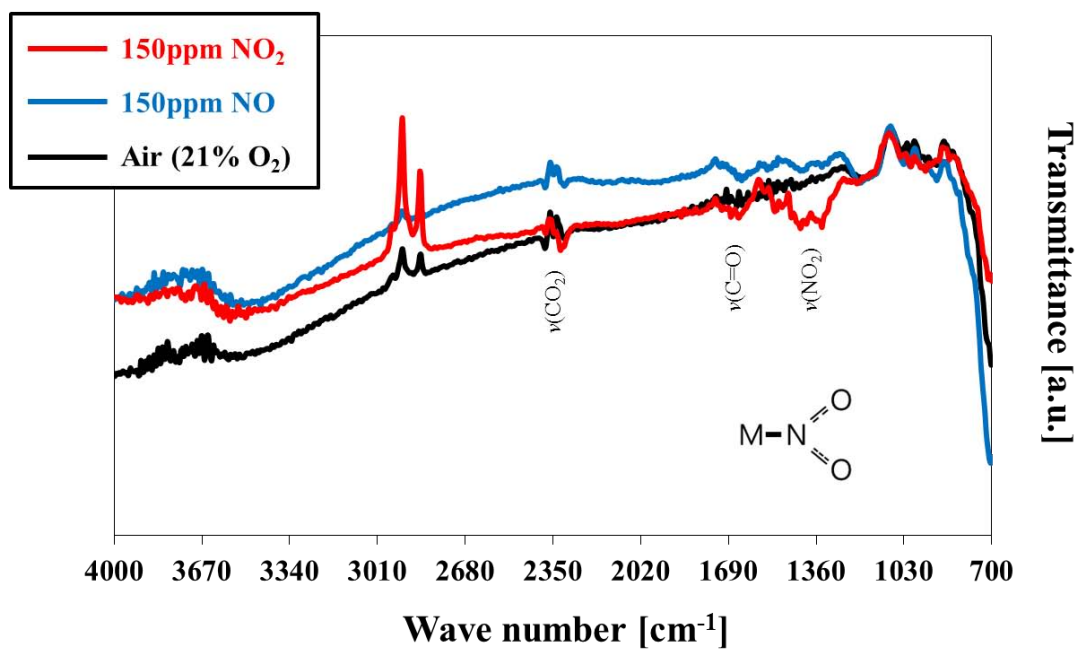


図4.10 空気及びNO_x (150ppm NO or NO₂) 雰囲気によるNiOのFT-IR曲線

4.4 まとめ

本章では多様な単独酸化物をレセプタ、YSZ基板をトランスデューサーとして作製した新規インピーダンス検出法センサに対して検討した。そこで、レセプタの材料としてNiOやCuOの可能性を確認した。また、最も良好な応答特性を示したNiOを用いたセンサ素子の測定周波数や測定温度及び素子構造の中でAu電極間の距離による応答特性を検討した。このようなセンサの応答特性は抵抗と容量の二つの成分でガス応答特性を測定することができた。

ガス応答特性の結果より100kHz、400°CでNiO/YSZ素子はNO_xに対する最も良好な応答特性を示すことがわかった。また、検知電極にAu電極を用いた時に電極間距離が1mmであると良好な結果を示すことがわかった。

さらに、NO_x以外のガスに対する応答を比較し、NO_xに対する選択性を検討した。各ガスに対する再現性は同じ条件で連続的に同じ濃度のガスを流して検討した。その結果、NO₂に対しては他のガスと異なる方向に応答を示し、何回の測定でもほぼ同じ応答を示すことで再現性を確認することができた。

以上で、NiO/YSZ素子の応答特性を検討した結果、400°Cで100kHzの周波数領域で最も良好なNO₂に対する応答感度や濃度依存性及びNO₂に対する選択性を示すことがわかった。

第5章 総括

本研究では、新しいインピーダンス検出型NO_xガスセンサに多様な材料を用いてそれらの応答特性を測定し、いずれの材料が良好な応答特性を示すかを検討した。レセプタ用及びトランスデューサー用の両方の材料に対して検討した。レセプタには本研究室で今まで検討されてきた高分子前駆体合成法で得られたLa-系ペロブスカイト型酸化物 (LaMeO₃ (Me = Co, Mn, Cr) やLa_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = La, K, Na)) と、半導体型及び起電力型に検討されてきた市販の単独酸化物 (Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, ZnO) を用いた。また、トランスデューサーではゾルゲル合成法で得られたLATPと市販のYSZを各カチオン (Li⁺) とアニオン (O²⁻) 導電体として用いた。それぞれの材料で組み合わせたセンサ素子は50Hzから5MHzの周波数範囲と300~500°Cの温度範囲で測定した。

La-系ペロブスカイト型 のレセプタを用いて100~500ppmのNOに対する応答と20~140ppmのNO₂に対する応答特性を検討した結果、LaMnO₃/LATPで組み合わせた素子が良好な応答特性を示すことがわかった。また、トランスデューサーの材料による影響を検討するため、LaMnO₃とYSZで組み合わせたセンサ素子を作製し、同様な濃度範囲で応答特性を検討した。このようなセンサは抵抗と容量の二つの成分でガス応答特性を測定することができた。そして、LaMnO₃のレセプタはトランスデューサーとしてLATPを用いた場合が最も良好な応答特性を示すことがわかった。さらに、LaMnO₃の応答特性を向上させるためにペロブスカイト構造のAサイトに一部置換させたLa_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = La, K, Na) を同様な高分子前駆体合成法で作製し、良好な応答特性を示したLATPをトランスデューサーに用いてLa_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = La, K, Na) をレセプタとしてNO_xに対する応答特性を検討した。その結果、La_{0.8}K_{0.2}MnO₃のレセプタを用いたセンサ素子がLaMnO₃のレセプタを用いた素子より良好な応答特性を示すことがわかった。また、センシングの感度は検出ガスによる良好な濃度依存性を示すことがわかった。

今まで、多様な単独酸化物 (Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, ZnO) がYSZ及び楯型基板を用いて半導体型及び起電力検出型素子によって検討されてきたが、まだインピーダンス型はその研究報告が少なく、レセプタとトランスデューサーの組み合わせによって新規な応答機構を提供する可能性があり、検討する必要がある。そこで、このような多様な単独酸化物を用いたインピーダンス型NO_xセンサに着目して応答特性を検討した。

市販の単独酸化物のレセプタは、YSZ基板をトランスデューサーとして作製した。作製したそれぞれのセンサ素子は50Hzから5MHzの周波数範囲と300~500°Cの温度範囲及び10~15

0ppmのNOとNO₂の濃度範囲で測定した。

その結果、NiOとCuOがレセプタの材料としてNO_xに対して応答を示すことがわかった。次に、最も良好な応答特性を示したNiOを用いたセンサ素子の周波数や温度及び素子構造の中のAu電極間の距離による応答特性を検討した。

その結果、Au電極間距離は1mm、周波数は100kHz、温度は400°CでNiO/YSZ素子はNO_xに対する最も良好な応答特性を示すことがわかった。さらに、NO_x以外のCO、CO₂やN₂O等のガスに対する応答を検討した。その結果、NO₂に対しては他のガスと異なる方向で応答を示した。また、繰返しの測定でもほぼ同じ応答が行われ再現性を確認することができた。これらの検討から、NiO/YSZ素子は400°Cで100kHzの周波数領域で最も良好なNO₂に対する応答感度や濃度依存性及び選択性を示すことがわかった。

以上、様々なレセプタ材料とLATP及びYSZトランスデューサーに対して検討を行った。これらの結果の中で良好な応答を得られた素子の応答感度を表5.1にまとめて示した。

そこで、La_{0.8}K_{0.2}MnO₃/LATP素子の場合にはNOに対して最も良好な応答感度を示したが、NOとNO₂に対する応答挙動が同様な挙動を示すので、混合のガス中にNO及びNO₂の選択的な検知が難しいと考える。

しかし、NiO/YSZ素子の場合にはNO₂に対して最も良好な応答感度を示しており、多様なガスに対する応答挙動を比較した結果、NO₂に対する応答が他のガスと異なる挙動を示した。この結果からNiO/YSZ素子は選択的に応用できると考えられる。

表5.1 様々なレセプト材料とカチオン及びアニオン伝導体トランスデューサーを用いたセンサ素子のNO_xに対する応答特性

Sensor device	Sensitivity (%)			
	100 ppm NO		100 ppm NO ₂	
	S _R	S _C	S _R	S _C
LaMnO ₃ /LATP	-2.9	3.8	-2.9	2.5
La _{0.8} K _{0.2} MnO ₃ /LATP	13.6	-3.9	10.2	-2.7
NiO/YSZ	1.3	-0.6	-4.7	1.1

参考文献

1. D. Koba, S. Takase, Y. Shimizu, *ECS Transaction* **3(10)** (2006) 163-171
2. K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, *Sensors and Actuators B* **160** (2011) 580-591
3. P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *Sensors and Actuators B* **144** (2010) 215-219
4. J.S. Park, B.Y. Yoon, C.O. Park, W.J. Lee, *Sensors and Actuators B* **135** (2009) 516-523
5. C.Y. Lin, Y.Y. Fang, C.W. Lin, J. J. Tunney, K.C. Ho, *Sensors and Actuators B* **146** (2010) 28-34
6. F. Marinelli, A. Dell'Aquila, L. Torsi, J. Tey, G.P. Suranna, P. Mastrorilli, G. Romanazzi, C.F. Nobile, S.G. Mhaisalkar, N. Cioffi, F. Palmisano, *Sensors and Actuators B* **140** (2009) 445-450
7. X. Zhou, M. Bai, Z. Zhang, S. Deng, G. Huang, *Journal of Electrostatics* **57** (2003) 209-216
8. S. K. Hoekman, C. Robbins, *Fuel Processing Technology* **96** (2012) 237-249
9. V. Vestreng, L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen, L. Tarrasón, *Atmospheric Chemistry and Physics* **9** (2009) 1503-1520
10. J. Galindo, J.R. Serrano, C. Guardiola, D. B. Rodriguez, I.G. Guadrado, *Experimental Thermal and Fluid Science* **35** (2011) 470-476
11. D. R. Gibson, C. MacGregor, *Journal of Physics: Conference Series* **307** (2011) 012057
12. J. Y. Wong, M. Schell, *Sensor Review* **31(1)** (2011) 70-77
13. A. J. de Castro, J. Meneses, S. Briz, F. López, *Review of Scientific Instruments* **70** (1999) 3156-3159
14. B. Shouli, C. Liangyuan, L. Dianqing, Y. Wensheng, Y. Pengcheng, L. Zhiyong, C. Aifan, C. C. Liu, *Sensors and Actuators B* **146** (2010) 129-137
15. N. Yamazoe, K. Shimano, *Sensors and Actuators B* **150** (2010) 132-140
16. N. Yamazoe, K. Shimano, *Sensors and Actuators B* **160** (2011) 1352-1362
17. S.E. Jo, B.G. Kang, S.M. Heo, S.H. Song, Y.J. Kim, *Current Applied Physics* **9** (2009) e235-e238
18. B. Shouli, L. Xin, L. Dianqing, C. Song, L. Ruixian, C. Aifan, *Sensors and Actuators B* **153** (2011) 110-116
19. M.W. Ahn, K.S. Park, J.H. Heo, D.W. Kim, K.J. Choi, J.G. Park, *Sensors and Actuators B* **138** (2009) 168-173
20. X. sun, J. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2039-2047
21. J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, *Sensors and Actuators B* **139** (2009) 411-417
22. P.S. Cho, K.W. Kim, J.H. Lee, *J. Electroceram.* **17** (2006) 975-978

23. N. D. Hoa, S. A. El-Safty, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 12896-12901
24. Cermics Archives, *The Ceramic Society of Japan* **43(5)** (2008) 421-423
25. A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi, *Sensors and Actuators B* **171-172** (2012) 25-42
26. J.H. Jun, J.G. Yun, K.A. Cho, I.S. Hwang, J.H. Lee, S.S. Kim, *Sensors and Actuators B* **140** (2009) 412-417
27. Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu, *Sensors* **12** (2012) 2610-2631
28. J. W. Fergus, *Sensors and Actuators B* **121** (2007) 652-663
29. Y. Shimizu, K. Maeda, *Sensors and Actuators B* **52** (1998) 84-89
30. Y. Shimizu, H. Nishi, H. Suzuki, K. Maeda, *Sensors and Actuators B* **65** (2000) 141-143
31. J.W. Yoon, M. L. Grilli, E. D. Bartolomeo, R. Polini, E. Traversa, *Sensors and Actuators B* **76** (2001) 483-488
32. J. Gao, J. P. Viricelle, C. Pijolat, P. Breuil, P. Vernoux, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, *Procedia Chemistry* **1** (2009) 589-592
33. C. López-Gándara, J. M. Fernández-Sanjuán, F. M. Ramos, A. Cirera, *Procedia Engineering* **5** (2010) 164-167
34. J. W. Fergus, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (2011) 971-984
35. C.H. Han, D.W. Hong, S.D. Han, J.H. Gwak, K. C. Singh, *Sensors and Actuators B* **125** (2007) 224-228
36. F. Liu, Y. Zhang, Y. Yu, J. Xu, J. Sun, G. Lu, *Sensors and Actuators B* **160** (2011) 1091-1097
37. T. Savtha, S. Selvasekarapandian, C. S. Ramya, M. S. Bhuvaneswari, P. C. Angelo, *Journal of Materials Science* **42** (2007) 5470-5475
38. M. Barfe, M.P. Crosnier-Lopez, F. L. Berre, E. Suard, J.L. Fourquet, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 1011-1019
39. M. Barfe, F. L. Berre, M.P. Crosnier-Lopez, C. Galven, O. Bohnké, J.L. Fourquet, *Ionics* **15** (2009) 681-687
40. M. Cretin, P. Fabry, *Journal of the European Ceramic Society* **19** (1999) 2931-2940
41. C. Phawachalotorn, O. Sanguanruang, T. Ishihara, *Sensors and Actuators B* **161** (2012) 635-640
42. J.S. Do, W.B. Chang, *Sensors and Actuators B* **101** (2004) 97-106
43. A.K. Abass, J.P. Hart, *Sensors and Actuators B* **41** (1997) 169-175
44. M. P. Nikolova, J. P. Pohl, *Sensors and Actuators B* **46** (1998) 66-71
45. J.S. Do, K.J. Wu, *Sensors and Actuators B* **67** (2000) 209-216
46. A. W.E. Hodgson, D. Pletcher, S. Sotiropoulos, *Sensors and Actuators B* **50** (1998) 181-185

47. J.S. Do, K.J. Wu, M.L. Tsai, *Sensors and Actuators B* **86** (2002) 98-105
48. P. S. Zhang, W. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, *Sensors and Actuators B* **108** (2005) 79-802
49. T. Ueda, M. Umeda, H. Okawa, S. Takahashi, *Materials Science and Engineering* **18** (2011) 2120-12
50. N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **52** (1998) 169-178
51. S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, N. Miura, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 801-807
52. N. Miura, S. Zhuiykov, T. Ono, M. Hasei, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **83** (2002) 222-229
53. J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, M. Hasei, N. Miura, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2305-2311
54. P. Elumalai, M. Hasei, N. Miura, *Electrochemistry* **74** (2006) 197-201
55. J. Yoo, s. Chatterjee, E. D. Wachsman, *Sensors and Actuators B* **122** (2007) 644-652
56. N. Miura, J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, T. Ueda, M. Hasei, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) J246-J252
57. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, T. Kawaguchi, N. Miura, *Ionics* **14** (2008) 15-25
58. K. Obata, S. Matsushima, *Sensors and Actuators B* **139** (2009) 435-439
59. E. R. Macam, B. M. Blackburn, E. D. Wachsman, *Sensors and Actuators B* **157** (2011) 353-360
60. S. A. Anggraini, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, M. Breedon, N. Miura, *Sensors and Actuators B* **160** (2011) 1273-1281
61. E. R. Macam, B. M. Blackburn, E. D. Wachsman, *Sensors and Actuators B* **158** (2011) 304-312
62. J.W. Moon, G.D. Kim, K.T. Lee, H.L. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society* **38(5)** (2001) 466-473
63. N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, *Electrochemistry Communications* **4** (2002) 284-287
64. N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuikov, *Sensors and Actuators B* **93** (2003) 221-228
65. Y. Shimizu, D. Koba, H. Saitoh, S. Takase, *ECS Transactions* **1(7)** (2006) 131-140
66. R. Wama, M. Utiyama, V. V. Plashnitsa, N. Miura, *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 2774-2777
67. K. Shimizu, K. Kashiwagi, H. Nichiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, H. Yokoi, A. Satsuma, *Sensors and Actuators B* **130** (2008) 707-712
68. M. Stranzenbach, B. Saruhan, *Sensors and Actuators B* **137** (2009) 154-163
69. J. M. Rheaume, A. P. Pisano, *Ionics* **17** (2011) 99-108
70. T. Tasaki, S. Takase, Y. Shimizu, *Sensor Lett.* **9(1)** (2011) 51-54
71. NGK Spark Plug Co., Ltd, URL; <http://www.ngkntk.co.jp/product/sensors/zirconia/index.html>

72. Cermics Archives, *The Ceramic Society of Japan* **42(10)** (2007) 792-794
73. 清水陽一, 先進化学センサ(ガス・バイオ・イオンセンシングの最新技術), 電気化学会化学センサ研究会編, (株)ティーアイシー (2008) 62-66
74. Y. Shimizu, *Electrochemistry* **63(9)** (1995) 794-798
75. K. Sardar, M. R. Lees, R. J. Kachtiban, J. Sloan, R. I. Walton, *Chemistry of Materials* **23** (2011) 48-56
76. J.C. Rendón-Angeles, K. Yanagisawa, Z. Matamoros-Veloza, M.I. Pech-Canul, J. Mendez-Nonell, S. Diaz la Torre, *Journal of Alloys and Compounds* **504** (2010) 251-256
77. J. Deng, H. Dai, H. Jiang, L. Zhang, G. Wang, H. He, C. T. Au, *Environmental Science & Technology* **44** (2010) 2618-2623
78. Y. Regaieg, M. Koubaa, W. C. Koubaa, A. Cheikhrouhou, T. Mhiri, *Journal of Alloys and Compounds* **502** (2010) 270-274
79. Md. H. Zahir, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano, *Applied Catalysis A: General* **361** (2009) 86-92
80. T. Wang, X. Fang, W. Dong, R. Tao, Z. Deng, D. Li, Y. Zhao, G. Meng, S. Zhou, X. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds* **458** (2008) 248-252
81. H. Shimokawa, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catalysis Today* **139** (2008) 8-14
82. L.W. Lei, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, *Materials Letters* **60** (2006) 970-973
83. X.B. Zhu, Z.G. Sheng, S.M. Liu, J. Yang, B.C. Zhao, W.J. Lu, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, *Physica B* **364** (2005) 43-49
84. L.P. Rivas-Vázquez, J.C. Rendón-Angeles, J.L. Rodríguez-Galicia, K. Zhu, K. Yanagisawa, *Solid State Ionics* **172** (2004) 389-392
85. S. Nakayama, M. Okazaki, Y. L. Aung, M. Sakamoto, *Solid State Ionics* **158** (2003) 133-139
86. F. C. Buciuman, F. Patcas, J. C. Menezes, J. Barbier, T. Hahn H. G. Lintz, *Applied Catalysis B: Environmental* **35** (2002) 175-183
87. V.R. Choudhary, S. Banerjee, B.S. Uphade, *Applied Catalysis A: General* **197** (2000) L183-L186
88. Y.J. Jung, D.Y. Lim, J.S. Nho, S.B. Cho, R. E. Riman, B.W. Lee, *Journal of Crystal Growth* **274** (2005) 638-652
89. A. Badrakh, H.S. Kil, D.Y. Lim, S.B. Cho, S. Nahm, R. E. Riman, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 2319-2329
90. J. König, M. Spreitzer, D. Suvorov, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 1987-1995
91. C.L. Li, Y.C. Lin, *Applied Catalysis B: Environmental* **107** (2011) 284-293
92. M. Oku, S. Suzuki, N. Ohtsu, T. Shishido, K. Wagatsuma, *Applied Surface Science* **254** (2008) 5141-5148
93. M.S. Niasari, G. Hosseinzadeh, F. Daver, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 4098-4103

94. S.L. Bai, B.J. Shi, L.J. Ma, P.C. Yang, Z.Y. Liu, D.Q. Li, A.F. Chen, *Science in china Series B: chemistry* **52** (2009) 2106-2113
95. V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, M. Neumann, *Solid State Communications* **114** (2000) 149-154
96. Z. Xin, Y. Qiu, C. Jinjin, *Journal of Rare Earths* **26** (2008) 511-514
97. K. Kitamoto, Y. Taguchi, K. Mimura, K. Ichikawa, S. Kawamata, T. Ishida, O. Aita, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **137-140** (2004) 747-750
98. S. Ardizzone, C.L. Bianchi, D. Tirelli, *Colloids and Surfaces A* **134** (1998) 305-312
99. L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. Santos, E. Rodríguez Castellón, *Solid State Ionics* **133** (2000) 179-188
100. J. Song, B.L. Hong, J. Zheng, P. Lin, M.S. Zheng, Q.H. Wu, Q.F. Dong, S.G. Sun, *Applied Physics A* **98** (2010) 455-460
101. A. Moses Ezhil Raj, S. Grace Victoria, V. Bena Jothy, C. Ravidhas, Joachim Wollschläger, M. Sendorf, M. Neumann, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, *Applied Surface Science* **256** (2010) 2920-2926
102. S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, *Applied Energy* **86** (2009) 2283-2297
103. E.N. Armstrong, T. Striker, V. Ramaswamy, J.A. Ruud, E.D. Wachsman, *Sensors and Actuators B* **158** (2011) 159-170
104. L. Liu, B. Liu, L. Dong, J. Zhu, H. Wan, K. Sun, B. Zhao, H. Zhu, L. Dong, Y. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* **90** (2009) 578-586
105. S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice *Journal of Catalysis* **192** (2000) 29-47
106. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, WILEY-INTERSCIENCE (1997) 48-43
107. T.M. Salama, M.M. Mohamed, I. Othman A, G.A. El-Shobaky, *Applied Catalysis A: General* **286** (2005) 85-95

— 謝辞 —

本論文は、九州工業大学工学院 物質工学科 教授 清水陽一先生のご指導のもとに行った研究成果をまとめたものであり、清水陽一先生の貴重なご指導、ご意見を賜りましたことに対して心より深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、九州工業大学院 工学研究院 教授 鹿毛浩之先生、九州工業大学院 工学研究院 教授 横野照尚先生、九州工業大学院 工学研究院 教授 出口博之先生に多大なご指導、そして適切なるご意見、ご助言を賜りましたことに対して厚く御礼申し上げます。

また、研究を進めるにあたって多大な協力をしていただいた高瀬聡子助教に心より深く感謝の意を示します。

今までの3年間の留学生活に、研究室のこと意外いろいろな面で困ったことを手伝ってくれた、同じ研究室のD3の田崎智久君にも心より感謝します。そして、清水研究室の全学生たちと今は卒業して社会人になっていますが、一緒に研究室で勉強した卒業生にも深く感謝の意を示します。なお、直後輩の帆秋君と木島君そして馬場君に直先輩としていろいろ不足点があっとうまく面倒することができなく、逆にいろいろ手伝ってもらってすまないの意とともに感謝の意を示します。

また、留学生係の辻みどりさんと長尾美和さんそして、日本語先生の石束先生とアブドゥハン先生にもご感謝の意を示します。

これからも、みなさんとは清水研の一員として、仲良くしていきたいと思っています。

みなさん、3年間本当にありがとうございました。

— 表の目次 —

表1.1	センサ材料や検知ガスによるガスセンサの分類	3
表2.1	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ discの合成に用いた試薬	24
表2.2	LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Cr) の合成に用いた試薬	29
表2.3	$\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の合成に用いた試薬	31
表2.4	高分子前駆体法で得られた $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A = La, K, Na) の格子定数と比表面積	42
表2.5	単独酸化物レセプタとして用いた各試薬の純度と製造社	43
表4.1	測定温度によるNiO/YSZセンサ素子の応答特性	72
表5.1	様々なレセプト材料とカチオン及びアニオン伝導体トランスデューサーを用いたセンサ素子のNO _x に対する応答特性	85

— 図の目次 —

図1.1	SnO ₂ を用いたガスセンサのガス検知メカニズム	5
図1.2	起電力式固体電解質ガスセンサの分類	8
図1.3	自動車用ジルコニアセンサ	12
図1.4	ペロブスカイト酸化物の構造	15
図1.5	イオン伝導体の複素インピーダンスプロット	19
図1.6	インピーダンス測定によるNyquist plotとBode plot	20
図1.7	イオン導電体のBode plot	20
図1.8	RC回路とその複素インピーダンス	22
図1.9	幾つかのイオン導電体の複素インピーダンス	22
図2.1	ゾルゲル法を用いたLi _{1.5} Al _{0.5} Ti _{1.5} (PO ₄) ₃ discの合成方法	25
図2.2	ボールミル処理後、得られた前駆体粉末のTG-DTA曲線	27
図2.3	ゾルゲル法で得られたLATP discのXRDパターン	27
図2.4	ゾルゲル法で得られたLATP discのFE-SEM像	28
図2.5	高分子前駆体法を用いたLaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) の合成方法	30
図2.6	高分子前駆体法を用いたLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) の合成方法	32
図2.7	高分子前駆体法で合成したLaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) のXRDパターン	35
図2.8	高分子前駆体法で合成したLaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) のXPSパターン	36
図2.9	高分子前駆体法で合成したLaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) のFE-SEM像	37
図2.10	高分子前駆体法で合成したLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) のXRDパターン	38
図2.11	高分子前駆体法で合成したLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) のXPSパターン	39
図2.12	高分子前駆体法で合成したLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) のナロースケールのXPSパターン ; a) La 3d, b) Mn 2p, c) O 1s	40
図2.13	高分子前駆体法で合成したLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) のFE-SEM像	41
図2.14	インピーダンス型センサ素子の模式図	44
図2.15	インピーダンス型センサの測定装置の模式図とデジタルイメージ	45
図3.1	NOに対するLaCoO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	48
図3.2	NO ₂ に対するLaCoO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	49
図3.3	NOに対するLaMnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	50
図3.4	NO ₂ に対するLaMnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	51
図3.5	NOに対するLaCrO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	52
図3.6	NO ₂ に対するLaCrO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	53
図3.7	NO _x に対するLaMeO ₃ (Me = Co, Mn, Cr) 素子の濃度依存性 ■ LaCoO ₃ 、▲ LaMnO ₃ 、● LaCrO ₃	54

図3.8	LaMnO ₃ /LATPセンサ素子の応答メカニズム	55
図3.9	LaMnO ₃ /YSZ素子のNyquist's plot	57
図3.10	NOに対するLaMnO ₃ /YSZセンサ素子の応答曲線 (400℃、500Hz)	58
図3.11	NO ₂ に対するLaMnO ₃ /YSZセンサ素子の応答曲線 (400℃、500Hz)	59
図3.12	トランスデューサーによる応答特性の影響 (400℃、500Hz)	60
図3.13	NOに対するLa _{0.8} K _{0.2} MnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	62
図3.14	NO ₂ に対するLa _{0.8} K _{0.2} MnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	63
図3.15	NOに対するLa _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	64
図3.16	NO ₂ に対するLa _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃ /LATPセンサ素子の応答曲線 (400℃、100Hz)	65
図3.17	NO _x に対するLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) /LATP素子の濃度依存性 ▲ LaMnO ₃ 、■ La _{0.8} K _{0.2} MnO ₃ 、● La _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃	66
図3.18	NOに対するLa _{0.8} A _{0.2} MnO ₃ (A = La, K, Na) のFT-IR曲線 (a) LaMnO ₃ 、(b) La _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃ 、(c) La _{0.8} K _{0.2} MnO ₃	67
図3.19	La _{0.8} K _{0.2} MnO ₃ /LATPセンサ素子の応答メカニズム	68
図4.1	種々の単独酸化物を用いたセンサ素子のNO _x に対する抵抗成分の応答感度	71
図4.2	NiO/YSZとCuO/YSZ素子のNO _x 濃度依存性	71
図4.3	NiO/YSZ素子のNyquist's plot	74
図4.4	NiO/YSZ素子のBode plot	75
図4.5	NiO/YSZセンサ素子のAu電極間の距離による応答特性の比較 (400℃、100kHz)	76
図4.6	NOに対するNiO/YSZセンサ素子の応答曲線 (400℃、100kHz)	77
図4.7	NO ₂ に対するNiO/YSZセンサ素子の応答曲線 (400℃、100kHz)	78
図4.8	多様なガスに対するNiO/YSZセンサ素子の応答感度 (400℃、100kHz)	79
図4.9	NiO/YSZセンサ素子の応答メカニズム	81
図4.10	空気及びNO _x (150ppm NO or NO ₂) 雰囲気によるNiOのFT-IR曲線	82

— 学会発表 —

- 1) **IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical sensors**, Impedancemetric NO_x Sensor Using YSZ-Based Solid Electrolyte Attached with Oxide Receptor, **Hong-Chan CHO**, Satoko TAKASE, Jeong-Hwan SONG, Youichi SHIMIZU, 2012.05.20 ~ 23. (Nurnberg, Germany)
- 2) **第52回化学センサ研究発表会**, 酸化物レセプタ／固体電解質インピーダンストランスデューサ型 NO_xセンサの応答機構, **趙洪贊** 高瀬聡子, 宋政桓, 清水陽一, 2011.09.09 ~ 11. (新潟, 日本)
- 3) **第48回化学関連支部合同大会**, Sensing Behavior of Impedancemetric Stabilized Zirconia NO_x Sensor Using Oxide Receptor, **Hong-Chan Cho**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, 2011.07.09. (北九州, 日本)
- 4) **第51回化学センサ研究発表会**, Solid-State Impedancemetric NO_x Sensor using Solid Electrolyte Transducer and Oxide Receptor, **Hong Chan Cho**, 高瀬聡子, Jeong Hwan Song, 清水陽一, 2011.03.29 ~ 31. (横浜, 日本)
- 5) **日本セラミックス協会九州支部平成22年度秋季合同研究発表会**, Solid-Electrolyte Impedancemetric NO_x Sensor Using Oxide Receptor, **Hong-Chan Cho**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, and Jeong-Hwan Song, 2010.12.08. (北九州, 日本)
- 6) **3rd International Congress on Ceramics (ICC3)**, Solid-State Impedancemetric NO_x Sensors Using Lithium-Ion Conductor and Perovskite-Type Oxide Receptor, Youichi Shimizu, Shinya Kuramoto, **Hong-Chang Cho**, Satoko Takase, Jeong-Hwan Song, 2010.11. 15 ~ 18. (Osaka, Japan)
- 7) **電気化学会第77回大会**, Impedancemetric NO_x Sensor Using Oxide Receptor and Solid Electrolyte Transducer. **Hong Cho Chan**, Shinya Kuramoto, Satoko Takase, Youichi Shimizu, J.H. Song, 2010.03.29 ~ 31. (富山, 日本)

— 論文 —

- 1) **Hong-Chan CHO**, Satoko TAKASE, Jeong-Hwan SONG, Youichi SHIMIZU, Impedancemetric NO_x Sensor Using YSZ-Based Solid Electrolyte Attached with Oxide Receptor, (Proc. of the IMCS-14, Nurnberg, Cermany) DOI 10.5162/IMCS2012/P1.6.1
- 2) **Hong-Chan Cho**, Shinya Kuramoto, Satoko Takase, Jeong-Hwan Song, Youichi Shimizu, Sensing Properties of Impedancemetric Solid Electrolyte NO_x Sensor Using Perovskite-Type Lanthanum Manganite-Based Receptor, *Sensors and Materials*, 24 (1), 31-41 (2012).
- 3) **趙洪贊**, 高瀬聡子, 宋政桓, 清水陽一, 酸化物レセプタ／固体電解質インピーダンストランスデューサ型NO_xセンサの応答機構, *Chem. Sensors*, 27, Sup. B, 49-51 (2011).
- 4) **趙洪贊**, 高瀬聡子, 宋政桓, 清水陽一, 固体電解質と酸化物レセプタを用いたインピーダンス型NO_xセンサ, *Chem. Sensors*, 27, Sup. A, 100-102 (2011).
- 5) Young-Sung Lee, **Hong-Chan Cho**, Satoko Takase, Youichi Shimizu, Jong-Tae Baek, Jeong-Hwan Song, Fabrication of Nano-LaCrO₃ Receptor by Polymeric Precursor Method and Its Impedancemetric NO_x Sensing Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 1141-1146 (2012). doi:10.1166/jnn.2012.4628