ヨウ化銀ルビジウム固体電解質を用いた室温作動型 二酸化窒素センサーの開発

長島珍男[®]， 目黒勝史， 鈴木繁喬， 保母敏行*

(1988 年 2 月 26 日受理)

室温作動型二酸化窒素連続測定用検出素子を試作し，その基礎的な動特性について検討した。作製した検出素子はヨウ化銀ルビジウム固体電解質を用いたソリッドステート型で直径 13 mm，厚さ 1.3 mm のペレット状のガルバニセルである。本セルは $\text{Au/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$ と表され，ヨウ化銀ルビジウム (0.3 g) 及び銀 (1 g) の粉末を層状に重ねて， 5.5 t cm^{-2} の圧力で成型したものである。作用極はスパッタリング法により金を蒸着して作製した。厚さは 25 nm である。試料ガスを 20 ml min^{-1} で検出素子に導入して，二酸化窒素と銀イオンとの反応により発生した電流値を測定した。検出下限 2 ppb から 800 ppb の濃度範囲で直線関係のある検量線が得られた。50 ppb 程度における応答値の相対標準偏差は 3% 程度であった。

1 緒 言

電気化学的測定法は大気中又は廃ガス中のガス状物質に対して簡便で高感度な測定法として適用されているが水溶液を用いたガルバニセル法又は定電位電解法¹⁾が主である。本研究で開発したガスセンサーは，固体でありながらその物質の中をイオンが自由に移動することのできる固体電解質を用いて構築したガルバニセルである。従来のような水溶液に見られる保守・取り扱いの面における難点を解消し，素子の小型化などの長所が期待できる²⁾。著者らは以前ヨウ化銀固体電解質を用いた二酸化窒素ガスセンサー³⁾⁴⁾を試作し，それが ppb レベルの濃度まで検出でき得る高感度センサーであることを示してきたが，ヨウ化銀は室温でのイオン電導度が低いことからセンサーを約 100°C に加熱して，作動せざるを得なかった。そこで本研究では室温で高い導電性を示すヨウ化銀ルビジウム焼結体^{5)~7)}を用いて室温でも作動でき得るガスセンサーを試作しその基礎的応答挙動について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

実験に用いたヨウ化銀ルビジウムの調製⁸⁾は以下のとおりに行った。ヨウ化銀 {半井化学薬品(株)製特級} と

ヨウ化ルビジウムのモル比 4:1 の混合物をめのう乳鉢を用いて均一に混合した後バイレックス管に入れ減圧封入後約 10 分間 400°C で溶融反応させた。次に急冷，更に 17 時間の焼鈍を行い反応を完結させた。得られた焼結体はめのう乳鉢で微粉碎してから用いた。

2.2 試料ガス

0.2 ppb から 1 ppm の範囲の低濃度標準ガスは(株)スタンダードテクノロジー製 SGGU-72AC 標準ガス発生器を用いて，高千穂化学工業(株)製の二酸化窒素標準ガス (24.0 ppm NO_2/N_2) (476 ppm NO_2/N_2) を窒素で希釈して，使用時調製した。オゾンは 6 W 低圧水銀灯 {ウシオ電気(株)製 ULO-6AB} で得た紫外線を酸素に照射して使用時調製した。水銀灯をマスキングして 30 ppb から 1 ppm O_3/O_2 のオゾンを調製した。濃度決定はこれを中性ヨウ化カリウム水溶液に吸収させ吸光度法を用いて行った。ヨウ素標準ガスは，五酸化ヨウ素を加熱すると分解してヨウ素ガスを発生することを利用して調製した。濃度決定は使用時ごとに吸光度法定量法を用いた。

2.3 検出素子及びガス流路系

試作した検出素子の構造とガス流路系を Fig. 1 に示す。検出素子の成型には直径 13 mm の IR 用錠剤成型器を用いて以下のように行った。まず銀粉 (粒度 200 メッシュ) 1 g を底に敷き， 1.1 t cm^{-2} の圧力を加え，1 分間加圧した。次にその上にヨウ化銀ルビジウム 0.3 g を敷き， 5.5 t cm^{-2} で 5 分間加圧成型した。作用極は，アルゴン雰囲気中，金をスパッタリング法により蒸

* 東京都立大学工学部：158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

Fig. 1 Schematic diagram of gas flow system and cell assembly

O: over flow; G: standard gas generator for NO_2 ; Tw: three-way stop cock; C: cell holder; V: flow control valve; F: flow meter; S: silicone rubber; PtW: Pt wire; AgW: Ag wire; R: resistance (50 k Ω); M: voltmeter; Re: recorder

着して作製した。スパッタリングで用いた装置はサンヨー電子(株)製 Quik Coater SC-701 型であり, 条件は通常, 5 mA の電流, 及び蒸着時間は 2 分間であった。この条件での金の厚さは 25 nm である。試作した素子の直径は 13 mm, 厚さ 1.3 mm のベレット状である。

検出素子はセルホルダー中に格納し, セルホルダーの内管を利用して上から底へ押しつけて固定してある。セルホルダーの内管と外管はスプリングを用いて締めつけられている。試料ガス導入管は内径 2 mm のガラス管でその下端は作用極上の中心約 2 mm 上に位置している。反応の終わった試料ガスは試料導入管とセルホルダーの内管の内壁との間を通過して, 上部の出口及びフローメーターを経て排出される。作用極から白金線 (0.5 mm ϕ), 対極からは銀線 (0.5 mm ϕ) が, それぞれリード線として, セルホルダー外部へ引き出されて, 固定抵抗 (50 k Ω) を介して連結してある。検出素子は測定回路を簡略化するためガルバニセルとして作動させた。セルで発生した電流は, 外部回路に設けた固定抵抗の両端に生じた電圧から算出した。用いた電圧計の入力インピーダンスは全レンジ $10^{14} \Omega$ 一定である。

2.4 標準測定操作

セルホルダーに格納した検出素子の作用極に, 窒素を 20 ml min $^{-1}$ で導入し, ベースラインの安定性を確認する。検出素子の外部回路は測定外るときでも連結したままであるので窒素を吹きつけた雰囲気に応じた一定の電流 (background current, 約 6 nA) を観測するには数

分で十分である。Fig. 1 の三方コック (Tw) を回転して, 窒素を試料ガス (20 ml min $^{-1}$) に切り換え一定電流となるまで記録し, その値とベースラインとの差を応答値とする。窒素を試料ガスに切り換えた後電流が一定となるまでに, 20 ppb 二酸化窒素で 8 分間, 試料ガスを窒素に切り換えたとき, ベースラインに復帰するのに約 10 分間を要する (Fig. 6)。

3 結果及び考察

3.1 検出素子

本検出素子は金 (作用極), ヨウ化銀 ルビジウム (固体電解質) 及び銀 (対極) から構成されているのでそれぞれの使用量 (又は厚さ) によって, でき上がった検出素子の二酸化窒素に対する応答の変わることが考えられる。スパッタリング法によって得た金極の厚さにより, 試料ガス, 電極及び電解質の三相界面点 (反応活性点)⁹⁾¹⁰⁾ の数及び形状は変化し, 試料ガスとの反応効率 (電流効率) に影響を及ぼすと予測される。そこでスパッタリング時間を変えて, 金の厚さを 5~60 nm と変えて作製した検出素子の二酸化窒素に対する感度の変化を調べ, Fig. 2 に示した。金の厚さが 50 nm 以上では, 作用極側の電解質表面のほとんどが金で覆われてしまうため, 反応活性点が少なく, 応答がほとんど得られなかった。金の厚さが薄くなるに従って, 応答が大きくなっていったが, 金電極の物理的安定性を考え, 厚さを 25 nm とした。更に薄くしていけば Fig. 2 中の破線に示すような応答の極大値が得られ, 更に薄くしていけば応答値は零の点に限りなく近づくと考えられる。200 ppb のオゾンについても行ったが, 二酸化窒素の場合と同じ傾向の関係線が得られた。

用いた固体電解質の量の違いは層中の銀イオンの拡散に影響を及ぼすと考えられ, ひいては, 応答値にも影響

Fig. 2 Effect of thickness of sputtered gold on response

Concentration of NO_2 : 225 ppb. Conditions are same as in Fig. 6.

があると予測されるので、その量の変化による検量線の直線性について調べ、その結果を Fig. 3 に示した。電解質量が 0.3 g より多くても少なくても濃度に対する応答値は一次式的に比例しなかった。本研究では以後 0.3 g を用いて検出素子を作製した。又電解質 0.1 g は厚さ 0.1 mm, 0.7 g は 0.7 mm に相当するが、厚さの違いによる応答時間の変化はほとんど見られなかった。

Fig. 3 Electrolyte weight dependence of calibration curve

Conditions are same as in Fig. 6.

対極に用いる銀粉量はある程度以上の厚さがあれば、検出素子の特性に影響を与えない。物理的強度及び小型化を考慮して使用量は 1 g とした。

3.2 検出素子の温度特性

一般的に固体電解質の導電性は温度により大きく変動することが知られており、又試料ガスとの反応効率も温度により大きく変動するものと考えられた。そこで素子の温度を変えて、二酸化窒素に対する感度、セルの電気抵抗及びベースラインの変動について調べ、結果を Fig. 4 に示す。セル抵抗は温度上昇と共に減少し、電解質の電気伝導度の上昇を示唆していることが分かった。温度上昇と共に検出素子の感度も高くなっている理由として、伝導度及び二酸化窒素と電解質との反応効率の上昇が考えられた。しかしセル温度が 40 °C 付近を超えると応答値が低下する傾向が見られた。この理由として、二酸化窒素と電解質との反応は、初めに二酸化窒素が電解質に吸着してから進むものと考えられる。そのため温度上昇により吸着時間（反応時間）が短くなったために反応効率が減少したと考えられた。ベースラインも温度上昇に伴い上昇し、30 °C 付近を超えると、著

Fig. 4 Temperature dependence of cell characteristics

△: cell resistance; ○: response; ●: background current; Concentration of NO_2 : 23 ppb. Conditions are same as in Fig. 6.

しく増加した。このためベースラインの安定性が悪くなり、40 °C 前後の応答値の相対標準偏差は 10% であった。ゆえに本検出素子は、全くの室温作動型と言える。

3.3 試料ガス流量の影響

本検出素子の応答は濃度依存ではなく質量依存であると考えられるので、応答値の大きさは試料ガス流量によって影響を受けると予測できる。本実験で用いたフロー系でのガス流量の影響の結果を Fig. 5 に示す。流量が大きくなるにつれて感度が高くなっていった。これは高濃度ほど著しくなる傾向が見られた。応答値が流量に直線的に比例していないことから、流量の変化により反応効率は変動するものと考えられた。ガスの吹き出し口の形、位置及びセルの形状などにより、Fig. 5 中の流量-応答の関係線は異なってくると考えられる。

3.4 応答曲線と検量線

標準操作により得られた室温における二酸化窒素の応答曲線を Fig. 6 に示す。試料ガスに切り換えると同時に応答が現れ、一定となった時点でのベースラインからの高さ（電流値）を応答値とした。10 ppb 程度の濃度における応答時間は 5 分前後であり、40 ppb 程度においては 15~20 分程度であった。各濃度における応答値の相対標準偏差は 3% 以内であった。この結果をプロットすると Fig. 7 に見られるように、800 ppb 程度までは原点を通る良好な直線性のある検量線が得られた。9 °C 及び 42 °C における検量線の結果から、直線性は、この温度範囲においては影響されないことが分かった。21 °C における二酸化窒素に対する本セルの電流効

Fig. 5 Flow rate dependence of response

Concentration of NO₂: ● 23 ppb, ○ 49 ppb.
Conditions are same as in Fig. 6.

Fig. 6 Change of current during introduction of sample gas

Sample gas: NO₂ in N₂; ▽: sample gas introduced; ▼: blank gas (N₂) introduced; B (-): base line. The "h" current is equivalent to the response of 38 ppb nitrogen dioxide. The "H" current is equivalent to the background current. Flow rate: 20 ml min⁻¹; Temperature of cell: 20 °C; Weight of electrolyte: 0.3 g; Thickness of gold: 25 nm

率は $n=2$ とすれば, 18.7% であった。二酸化窒素に対する検出下限は, $S/N=3$ を下限とすれば 2 ppb であった。

本検出素子は酸化力の大きいオゾン及び応答機構から考察してヨウ素ガスにも応答があると考えられる。そこで, オゾン及びヨウ素ガスに対する応答性を検討しその結果を Fig. 7 に示す。応答時間は両者共二酸化窒素とほぼ同じであり, 検量線の傾きは約 2 倍であった。電解

Fig. 7 Calibration curves of nitrogen dioxide, ozone and iodine vapor at various temperature of cell

①: I₂ 21 °C; ②: NO₂ 42 °C; ③: O₃ 21 °C;
④: NO₂ 21 °C; ⑤: NO₂ 9 °C

質との反応効率の大きいことを示唆している。試料ガスが大気の場合を想定して, 100% 酸素の応答値を調べた結果, 約 11 nA であり, この値は窒素のみを吹きつけた場合 (6 nA) のほぼ 1.8 倍であった。オゾンの検量線は 100% 酸素の応答値がベースラインとなって得られたものである。ベースラインが高くなっても検量線の直線性は失われていないことが分かった。

本検出素子は作用極側の銀イオンと二酸化窒素の反応により生じた還元電流値を測定する原理に基づいている。よって作用極上における反応生成物の蓄積などにより, 反応活性点が減少しセルの寿命は有限であると考えられる。1 日 4 時間, 50 ppb の二酸化窒素を吹きつけて続けてセルの寿命を検討した結果約 6 日間で, 作製時の感度の 90% となった。他の実験条件からも判断して, センサーの感度の減少は, セルに流れた電気量にほぼ比例する傾向のあることが分かった。

試作したガルバニセルは室温作動型であって, 二酸化窒素に対し 2 ppb の検出下限を有し, 約 1 ppm までの範囲で直線関係のある応答を示した。本検出素子は, 室温において二酸化窒素の環境基準レベル (40~60 ppb 以下) の連続測定が十分可能であることが分かった。

(1987 年 4 月, 日本化学会第 54 春季
年会及び 1987 年 10 月, 日本分析
化学会第 36 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS B 7952, 大気中の二酸化硫黄自動計測器 (1977).
- 2) 清山哲郎, 塩川二朗, 鈴木周一: "化学センサー", p. 123 (1984), (講談社).
- 3) S. Suzuki, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **144**, 261 (1982).
- 4) 長島珍男, 鈴木繁喬: 分析化学, **32**, 541 (1983).
- 5) B. B. Owens, G. R. Argue: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 898 (1970).
- 6) L. E. Topol, B. B. Owens: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2106 (1968).
- 7) 工藤徹一, 笛木和雄: "固体アイオニクス", p. 63 (1986), (講談社).
- 8) 高橋武彦, 山本 治, 野村栄一: 電気化学, **38**, 360 (1970).
- 9) 小沢丈夫, 野崎 健: "燃料電池とその応用", p. 67 (1981), (オーム社).
- 10) J. Hladik: "*Physics of Electrolytes*", Vol. 2, p. 844 (1972), (Academic Press, New York).

☆

Development of a galvanic solid-state sensor using rubidium silver iodide for monitoring nitrogen dioxide at room temperature. Kunio NAGASHIMA, Katsushi MEGURO, Shigetaka SUZUKI and Toshiyuki HOB0 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

A new galvanic sensor for monitoring nitrogen dioxide was developed by using a rubidium silver iodide solid

electrolyte. The sensor, which is expressed as $\text{Au/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$, is a small disk easily made by a die and press. Silver powder and rubidium silver iodide powder are placed in layers in the die and 5.5 t cm^{-2} of pressure is applied. The working electrode was made by sputtering of gold in argon. The diameter of the disk is 13 mm. The thickness of the sputtered gold, rubidium silver iodide and silver are 25 nm, 0.3 mm and 1 mm, respectively. When the sample gas containing nitrogen dioxide impinges at 20 ml min^{-1} on the gold cathode, the current flowing in the external circuit is linearly related to the concentration of nitrogen dioxide up to about 1 ppm from 2 ppb. The relative standard deviation of response in the range 10 ppb~1 ppm was 3%. The detection limit of nitrogen dioxide was about 2 ppb. The current efficiency of the cell was 18.7%. The cell's response time was about 5 min for 10 ppb and 17 min for 40 ppb nitrogen dioxide. When nitrogen dioxide (50 ppb NO_2/N_2) impinged on the sensor for about 4 h a day, the response decayed to about 10% of its original value after 6 d of exposure. Ozone and iodine vapor were found to show the cell response twice as high as nitrogen dioxide. The response for 100% oxygen was equivalent to that for 10 ppb nitrogen dioxide.

(Received February 26, 1988)

Keyword phrases

galvanic cell; solid electrolyte; continuous monitor for nitrogen dioxide; rubidium silver iodide; electrochemical gas sensor.