酸化ビスマス・酸化イットリウム焼結体を用いた酸素センサー

長島珍男[®], 石松俊志, 保母敏行^{*}, 浅野泰一^{**}

(1989年10月24日受理)

高酸素イオン伝導体である酸化ビスマス・酸化イットリウム(組成のモル比は3:1)の焼結体を素材として500°C以下の低温作動型酸素センサーを試作した。試作したセンサーは直径13 mm, 厚さ0.3 mmのペレット状で, その両面に金を厚さ30 nmで蒸着して作用極及び対極として作動させた。本センサーの作用極には試料ガス中の酸素濃度に応じた電位が, ネルンスト式に従って生ずるので, 対極の酸素濃度を一定に保てば, 両極の電位差を測定することにより試料ガス中の酸素濃度が算出できる。作動温度400°Cにおける応答時間は25秒であり, 検出下限濃度は0.05%であった。本センサーは約3か月間連続使用できる寿命があり又, 一酸化炭素に対しての応答はなかった。

1 緒言

燃焼反応は, 工場や自動車及び家庭内など我々の身近に多種多様に関与している。未燃焼ガス, 一酸化炭素及び窒素酸化物の排出を極力抑えるためにも燃焼過程における酸素濃度のモニタリングは重要である。ここで用いるモニタリング用装置は小型で, 速い応答及び安価なものが強く望まれる¹⁾²⁾。現在用いられている代表的な酸素センサーとして, 水溶液電解質と鉛電極を用いたガルバニ電池型³⁾⁴⁾及び安定化ジルコニアを用いた固体電解質型⁵⁾が挙げられる。前者は水溶液を使用していることから, その作動範囲は5~60°C程度と限定される欠点がある。又後者は固体電解質を用いたセンサーであるので, 耐振動性に優れており, 又小型化が容易なので内容積が限定されている試料ガス雰囲気中に設置が可能である特長がある。このセンサーは自動車のエンジンの排ガス中の酸素濃度のモニターなどに繁用されている。しかしここで用いられている安定化ジルコニアは, その酸素イオンの低伝導度⁶⁾⁷⁾のため, 500°C以下の温度では, 定量的な出力が得られない。又試料ガスを高温下(500°C以上)にさらすため, 低温下で共存していた還元性ガスと酸素との反応が進み本来の正確な酸素濃度測

定が困難である。その影響は低濃度酸素試料ほど大きく, 適用試料範囲が限られている。

本論文では, 安定化ジルコニアと比べ低温でも高い酸素イオン伝導度を示す酸化ビスマス・酸化イットリウム焼結体⁸⁾⁹⁾を素材とした低温作動型酸素センサーを試作・検討した結果について述べる。

2 実 験

2・1 検出素子の作製

酸化ビスマスと酸化イットリウムの粉末をモル比3:1で混合し, 白金のつばに入れ, 750°C 10時間空気で加熱した。その後5時間かけて室温まで冷却して焼結した。これにより焼結体を高酸素イオン伝導性を示す欠陥螢石構造(面心立方晶)に転移させた¹¹⁾。転移の確認はXRD法により行った。焼結後, めのう乳鉢を用いて粉碎し, その粉末(0.30 g)を直径13 mmのIR用錠剤成型器を用いて5 t cm⁻²の圧力で5分間プレスし, 厚さ0.3 mmのペレット状に成型した。このペレットを再び870°C 1時間焼きなましを行った後, ペレットの両側に低圧アルゴン雰囲気中でスパッタリング法により, 金を蒸着させて作用極及び対極を形成させた。スパッタリング装置は, サンヨー電子製 Quik Coater SC-701型であり, 蒸着条件が5 mA, 140秒の場合に, 形成した蒸着層の厚さは30 nmであった。

作製した検出素子をFig. 1に示すようにセルホルダーに格納した。作用極及び対極からのリード線には直

^{*} 東京都立大学工学部: 158 東京都世田谷区深沢2-1-1

^{**} 電気化学計器(株): 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

Fig. 1 Gas flow system and cell holder

O: overflow; F: flow meter; S: standard gas generator; V: flow control valve

径 0.5 mm の白金線を用いた。

本検出素子の作用極では、試料ガス中の酸素濃度に対応した電位が発生するので、対極を零としたときに対する作用極の電位を、北斗電工製エレクトロメーター HA 301 を用いて測定した。面極の電位差と両極における酸素濃度の関係は、ネルンスト式により表されるので、対極の酸素濃度を一定に保てば、作用極の酸素濃度が算出できる。

2・2 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。セルホルダーの材質は石英であり、700°C 程度までの長時間耐熱性があった。試料ガスは上部の導入管（内径 3 mm）から毎分 10 ml の流量で流入し、セルの上面に吹きつけられて後、内管と外管の間を通過して外部へ排出される。対極側に吹きつけた参考ガスは、空気ボンベから流し、セルの下面に吹きつけた後、外部へ排出させた。参考ガスと試料ガスの混合を避けるため、セルと接する外管の両面はすり合わせとし、電極面のガスの圧力は高く、出口における背圧は可能なかぎり小さくした。

酸素の標準ガスはスタンダードテクノロジー製校正ガス発生器 SGGU-72K 又は電気化学計器製ガス希釈装置（特注）を用いて、カヤマ酸素製標準ガス（100% 又は

3.1% 窒素希釈）を使用時に、窒素で希釈して調製した。

セルの温度はセルの近傍に置いた熱電対（クロメル-アルメル）により測定した。

3 結果及び考察

3・1 作用極及び電解質層の影響

本検出素子は金（作用極と対極）及び酸化ビスマス・酸化イットリウム（固体電解質）から構成されているので、それぞれの量（又は厚さ）によって、作製した検出素子の酸素に対する応答が変化することが考えられる。固体電解質（焼結体）の量を変えて、厚さを 0.3, 0.6, 0.9 mm の 3 種類の検出素子を作製して応答時間との関係を検討した（Table 1）。セルの薄いほうが電解質内の酸素イオン濃度が、試料ガス中の酸素濃度に応じた状態に速やかに到達するため、応答時間が短いものと考えられる。0.3 mm より薄いほうが応答時間の短いセルが得られると予想できるが、物理的強度を保持するために以後の実験ではすべて 0.3 mm のものを作製した。次に、両極の厚さについて検討した。スパッタリング法により得た両極の厚さの違いにより、試料ガス、電極及び電解質の三相界面点の数及び形状は変化し、試料ガスとの反応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 5～90 nm と変えて作製し、応答時間、検出下限について検討した（Table 2）。金極

Table 1 Relation between thickness of conductor and response time at various temperatures

Thickness of conductor/mm	Response time/s			
	300°C	400°C	500°C	600°C
0.3	58	25	10	10
0.6	181	88	35	33
0.9	447	188	75	70

Thickness of gold layer : 30 nm

Table 2 Relation between thickness of gold layer and detection limit at 400°C

Thickness of gold layer/nm	Response time/s	Detection limit, %
5	44	0.05
15	36	0.05
30	25	0.05
60	20	0.2
90	12	0.8

Thickness of conductor : 0.3 mm

が厚くなるほど応答時間は短くなる傾向が見られたが、検出下限が上昇していくので、両方の効果を考慮して 30 nm の厚さが最良と判断した。以後の実験では面極の厚さを 30 nm とした。

3・2 焼結体の組成比の影響

酸化ビスマスと酸化イットリウムの組成比を変えて 3 種類の検出素子を作製し応答時間との関係を調べた。金極の厚さを 30 nm、焼結体の厚さを 0.3 mm の一定にして作製した焼結体では、組成比が 3:1, 4:1, 2:1 の場合の応答時間はそれぞれ 25, 31 及び 34 秒であった。よって最も応答時間の短い 3:1 の組成の焼結体が最良であることが分かった。

3・3 温度とセル抵抗

一般に、固体電解質の伝導度は温度により大きく変動することが知られている。そこで、セルの温度を変えた場合の伝導度の測定結果を Fig. 2 に示す。セルの伝導度は三田無線研究所製 Universal Bridge U-2 型 (1000 Hz の万能ブリッジ) を用いて測定した抵抗の逆数の値で示した。比較のために、著者らが合成・作製した同一サイズの安定化ジルコニア (8 モル% 酸化イットリウム, 2% アルミナ及び 1% 酸化鉄(III)) を含む酸化ジルコニウム焼結体) によるセルの結果も Fig. 2 に示す。両セルともそのアレニウスプロットが直線を示すことからこの測定温度範囲での変態は起こらず、又傾きが同一なので両者の活性化エネルギーもほぼ同じと思われた。

3・4 応答曲線と検量線

純窒素から酸素を含む試料ガスに切り替えたときに得

Fig. 2 Temperature dependence of cell conductivity
○: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$; ●: yttrium stabilized zirconia

られた時間-応答曲線を Fig. 3 に示す。3 種類のセル温度の違いにより、応答時間、応答値並びに純窒素を吹きつけたときの作用極の電位に差異が見られた。又種々の温度における作用極の電位と濃度の関係を表す検量線を Fig. 4 に示す。これら検量線は、対極における参照ガス濃度 (20%) の位置で収束し、そのときの作用極の電位は零であった。セル温度が高いほど、低濃度酸素に対する電位は低くなっている。このことは本セルは温度が高くなるほど、窒素に比べ、酸素に対する選択性が大幅に増大しているものと思われる。図から分かるように、検量線はすべて測定値の誤差範囲内でネルンスト応答 (400°C の場合の傾きは 33.4 mV/decade) に一致していた。数 % 程度の濃度の試料ガスに対する応答値 (セル温度 400°C) の相対標準偏差は濃度に換算して約 2% であった。

本検出素子は 3 か月以上に及ぶ連続使用にも、十分

Fig. 3 Detector response at various temperatures

Concentration of O_2 : 1.0%; A: pure $\text{N}_2 \rightarrow$ Sample; B: sample $\rightarrow$ pure N_2

Fig. 4 Calibration curves at various temperatures

(1): 300°C ; (2): 400°C ; (3): 500°C ; (4): 600°C

耐え得る寿命のあることが確認された。

固体電解質型酸素センサーの作用電極材料は、白金よりも銀のほうが優れているとの報告¹²⁾があったので、著者らは同様のスパッタリング法により銀を蒸着し、作用極として用い、金と銀との違いについて検討した。しかし両者の間には大きな差が見られなかった。他成分との化学反応などを考慮してより安定な金のほうが適していると結論した。

本検出素子は酸素イオン伝導体であるので酸素以外のガスの応答は考えられないが、酸素と反応するようなガスとして一酸化炭素の応答について検討した。一酸化炭素の濃度が10%程度であっても、応答は全く見られなかった。

3・5 第三成分の添加効果

酸化ビスマスと酸化イットリウムのほか、他の化合物を添加し、より優れたセンサー素材を得ようと試みた。第三成分として、酸化ビスマスと同様、酸化イットリウムと蛍石型固溶体を形成し、高い酸素イオン伝導性を示す酸化セリウム、酸化鉛及びジルコニアを用いた。

酸化ビスマスと酸化イットリウム(モル比3:1)の混合物4モルに第三成分を0.3から1.2モルの割合で添加し、750°Cで10時間焼結した。焼結体を粉砕後、第一工業製薬製バインダー(PB-72)を重量比3%で添加し、水を加えて練り混ぜた。120°Cで3時間加熱・乾燥した後、その粉末を前述と同様の方法で検出素子を作製した。ここで加えたバインダーはアクリル系ポリマーであって、ペレットが多孔となって通気性となることを避けるために添加したものである。混入したバインダーは540°C以上に加熱すれば分解・揮散して残存しないと言われている。

酸化セリウムを添加した三成分系セルと、二成分系のセルとの間には、応答の大きさ及び応答時間ともに差異がほとんど見られなかった。一方ジルコニアを添加した三成分系のセルでは、4モルに対し0から1.2モル添加して検討したが、応答時間に関してはジルコニアの添加濃度が大きくなるほど長くなり1.2モルのときでは10%程度遅くなる、悪い結果となった。酸化鉛についてもジルコニアと同様の結果を得た。よって従来報告されている中で最も大きな酸素イオン伝導体である酸化ビスマス・酸化イットリウム(3:1)が低温作動型酸素センサーの素材として適していると考えられる。

本研究は文部省科学研究費補助金特定研究“高性能化学センサーシステムによる化学計測”(1986年~1988年)によった。

(1987年10月、日本分析化学会第36年会、1988年4月、日本化学会第56春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 長島珍男, 保母敏行: ぶんせき, **1989**, 836 (1989).
- 2) 香田弘史, 島袋宗春: 化学と工業 **42**, 736 (1989).
- 3) L. C. Clark: *J. Appl. Physiol.*, **6**, 189 (1953).
- 4) 磯部満夫: 分析機器, **10**, 735 (1972).
- 5) 水崎純一郎: *Denki Kagaku*, **57**, 208 (1989).
- 6) T. Takahashi, H. Iwahara: *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1447 (1978).
- 7) 工藤徹一, 笛木和雄: “固体アイオニクス”, p. 51 (1986), (講談社).
- 8) J. M. A. Hernandez, L. C. Castillo, A. P. Ibarra: *Solid State Ionics*, **31**, 231 (1988).
- 9) G. Meng, C. Chen, X. Han, P. Yang, D. Peng: *Solid State Ionics* **28-30**, 533 (1988).
- 10) G. Periaswami, S. V. Varman, S. R. Babu, C. K. Mathews: *Solid State Ionics*, **26**, 311 (1988).
- 11) T. Takahashi: *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 523 (1981).
- 12) 井上高教, 江口浩一, 荒井弘通: 日本化学会第54春季年会予稿集, **I**, 201 (1987).

☆

Potentiometric oxygen sensor using bismuth oxide-yttrium oxide ion conductor. Kunio NAGASHIMA, Takashi ISHIMATSU, Toshiyuki HOBÔ* and Yasukazu ASANO** (*Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158; **Denki Kagaku Keiki Co., Ltd., 4-13-14, Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180)

A low-temperature oxygen sensor was developed by using a bismuth oxide-yttrium oxide ion conductor which was prepared by sintering a mixture of Bi_2O_3 and Y_2O_3 (3:1 mol%) at 750°C for 10 h in air. The sensor, which is expressed as $\text{Au}/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_3\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Au}$, is a small disk made from the sintered powder using a die and press (5.5 t cm^{-1}). Both the working and reference electrodes were made by sputtering gold in argon. The diameter of the disks was 13 mm. The thickness of the sputtered gold layers and oxygen ion conductor were 30 nm and 0.3 mm, respectively. When the sample gas containing oxygen impinges at 10 ml min^{-1} on the working electrode, the output of the sensor closely obeys the Nernst equation. The air in the cylinder was used as the reference gas. The detection limit for oxygen was about 0.05% in nitrogen. The response times of the sensors were 25 s and 10 s at 400°C and 500°C, respectively. The sensor did not respond to 10% carbon monoxide at 500°C. The life time of the sensor was at least 3 months under continuous operation at 400°C.

(Received October 24, 1989)

Keyword phrases

oxygen sensor; bismuth oxide-yttrium oxide; high oxygen ion conductor; potentiometric gas sensor.