安定化ジルコニアと酸化物電極を用いた積層厚膜型酸素センサ

正員 清水陽一 (九州工業大学)、非会員 石田雅樹 (九州工業大学)

非会員 野田裕之 (九州工業大学)、非会員 正寶敏貴 (麻生セメント)

非会員 武藤行弘 (福岡工業技術センター)

Amperometric Oxygen Sensor Using Stabilized Zirconia Thick Film and Oxide Electrodes

Youchichi Shimizu, Member, Masaki Ishida, Hiroyuki Noda, Non-member (Kyushu Inst. Tech.)

Toshitaka Shoho, Non-member (Aso Cement Co. Ltd.), Yukihiro Muto, Non-member (Fukuoka Ind. Tech. Cent.)

キーワード：酸素センサ、安定化ジルコニア、酸化物電極、アンペロメトリックセンサ、厚膜型センサ

1. はじめに

酸素センサは、各種燃焼、焼成、バイオ関連プロセスなどでの需要が多く、簡便なセンサの開発が重要になっている。なかでも、ジルコニア酸素センサは、安定性や応答性に優れているため、起電力型、限界電流型のセンサが実用化されてきた。⁽¹⁾⁽²⁾ところが、前者では、参照極と検知極を完全に分離しなければならないし、後者では、酸素のガス拡散制御層の設置が重要となるため、いずれもセンサ素子構造や素子作製法に大きな制約を受けてきた。

本研究では、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)厚膜の両側に種々の金属酸化物薄膜電極を取り付けた電流検出方式の積層厚膜型酸素センサについて検討したところ、単純な構造にも関わらず、300℃という比較的低温においても良好な検知特性を示すことを見出した。ここでは、本センサの応答特性について検討を加えた。

2. 実験方法

素子構造を図1に示す。8mol% Y_2O_3 -YSZ厚膜(210-240 μm , 10x10mm)は、既報⁽³⁾の方法で作製した。酸化物電極は、厚膜上に種々の有機金属溶液(オクチル酸-Mn, Fe, Co, Ni; ナフテン酸-La: キンダ化学)、又はその混合物を、スピンコート(2000rpm)、乾燥(150℃, 2h)後、600℃, 1hで焼成し取り付けた。

図1 センサ素子構造
Fig. 1 Schematic diagram of oxygen sensor element.

さらに、その上にAuメッシュ、Ptリードを取り付け、センサ素子とした。酸化物電極は、XRDより、 Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , $LaCoO_3$ のほぼ単相であることを確認した。また、SEM観察より酸化物は、約30nmの粒子から構成され、かなりポーラスであることがわかった。応答特性は、主に300℃での種々の酸素分圧下でのI-V特性、一定電圧印加時の応答電流変化をポテンショスタット(東方技研製、PS-14型)により測定した。

3. 実験結果および検討

3. 1 酸化物電極の厚さの影響

図2に、種々の厚さの Co_3O_4 電極を用いた素子の1.0V印加時の応答電流の酸素分圧依存性(300℃)を示す。厚さ400nm以下では、応答電流にほとんど酸素濃度依存性が見られないが、600nmの場合は、応答電流が、0.1-1.0atmにおいてはほぼ直線的に増加することがわかった。なお、0.1atm以下では大きく直線からはずれているが、これはポーラスな酸化物層の低酸素分圧域でのガス拡散制御能が低いためであると考えられる。90%応答時間は、いずれも約30-60sであり、厚さの影響はなかった。また、600nmより厚い場合は剥離が起こりやすいため、以下では電極の厚さは600nmとした。

3. 2 種々の酸化物電極を用いたセンサ

図2 酸化物電極層の厚さの影響
Fig. 2 Dependence of thickness of oxide electrode on sensing properties at 300 °C.

種々の素子の応答特性を表1にまとめて示す。アノード(A)、カソード(C)共に同じ酸化物を用いた場合は、 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 系が高感度と高速応答が得られた。これは、分極特性での電極活性の序列($\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$)の結果と一致した。ただし、 Mn_2O_3 系は経時安定性に乏しかった。一方、両電極に異なる酸化物を用いた場合は、 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{A})|\text{YSZ}|\text{Co}_3\text{O}_4(\text{C})$ 系は安定した応答が得られないのに対し、 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{A})|\text{YSZ}|\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{C})$ 系は、 Co_3O_4 を両極に用いた素子よりもさらに応答速度、感度共に優れた応答が得られた。センサ全体の反応(カソードで、酸素の還元反応で O^{2-} が生成： $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ 。 O^{2-} が固体電解質を通してアノードに達する。アノードで O^{2-} が酸化： $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 。)において、アノード電極活性が低い Mn_2O_3 を用いると、その反応が律速段階になり、カソード反応での酸素分圧依存性が反映されにくくなるものと考えられる。したがって、カソード反応に対して、アノード反応が十分に起こる電極を用いることが重要であることがわかった。

そこで、酸素還元、酸素発生特性が、特に優れた LaCoO_3 を電極材料に取り上げ、 Co_3O_4 電極と組み合わせた素子について検討した。 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{A})|\text{YSZ}|\text{LaCoO}_3(\text{C})$ 系は、安定性に乏

表1 種々の酸化物電極を用いた酸素センサの特性
Table 1. Comparison of performance of various oxygen sensor elements at 300 °C.

Electrode material		Sensitivity ($\mu\text{A}/\text{atm}$)	90% response time (s)	Stability
Anode	Cathode			
Mn_2O_3	Mn_2O_3	4.5	30	×
Fe_2O_3	Fe_2O_3	0	-	×
Co_3O_4	Co_3O_4	3.0	30	○
NiO	NiO	0.3	60	×
Mn_2O_3	Co_3O_4	15	30	×
Co_3O_4	Mn_2O_3	11	30	○
Co_3O_4	LaCoO_3	-	-	×
LaCoO_3	Co_3O_4	19	10	○

図3 LaCoO_3 と Co_3O_4 を電極に用いた積層型酸素センサの応答特性

Fig. 3 Sensing performance of the sensor element using LaCoO_3 and Co_3O_4 electrodes at 300 °C. ($E_{\text{Co}_3\text{O}_4} - E_{\text{LaCoO}_3} = 1.0\text{V}$)

しく全くセンサとして機能しなかったが、 $\text{LaCoO}_3(\text{A})|\text{YSZ}|\text{Co}_3\text{O}_4(\text{C})$ 系は、図3に示すように、300°Cにおいて、90%応答時間は約10sと速く、0.1-1.0atmの範囲で応答電流は酸素濃度にほぼ比例する良好な応答特性を示すことがわかった。

4. まとめ

YSZ厚膜と酸化物薄膜電極を用いた積層型酸素センサが、300°C、0.1-1.0atmの濃度範囲で良好な電流応答を示すことがわかった。素子構成として、 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{A})|\text{YSZ}|\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{C})$ 系、 $\text{LaCoO}_3(\text{A})|\text{YSZ}|\text{Co}_3\text{O}_4(\text{C})$ 系が良好な応答を示した。

(平成9年7月31日受付, 平成9年9月1日再受付)

文 献

- (1) T. Takeuchi, I. Igarashi, "Limiting Current Type Oxygen Sensor", Chem. Sensor Tech., 1, 79-95 (1988).
- (2) E.M. Logothetis, "Automotive Oxygen Sensors", Chem. Sensor Tech., 3, 89-104 (1991).
- (3) 武部博倫, 吉原直樹, 森永健次, "スリップキャスト法による固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア(YSZ)厚膜の製法", セラミックス論文誌, 98, 136-143 (1990).

清水陽一(正員) 1960年11月11日生。1985年九州大学大学

院総合理工学研究科修士修了。1992年工学博士(九州大学)。1994年九州工業大学助教授、現在に至る。機能性無機系材料の設計開発と電気化学、オプティカルデバイスへの応用に関する基礎的研究に従事。

石田雅樹(非会員) 1973年6月4日生。1997年九州工業大学工学部卒業。同年協和機工(株)入社。

野田裕之(非会員) 1973年2月15日生。1996年九州工業大学工学部卒業。同年イノアックコーポレーション入社。

正實敏貴(非会員) 1963年12月7日生。1990年九州工業大学工学研究科修士修了。同年麻生セメント(株)入社。現在、同社、中央研究所勤務。固体電解質型燃料電池の湿式製造プロセスの研究等に従事。

武藤行弘(非会員) 1957年8月6日生。1984年九州大学大学院総合理工学研究科修士修了。同年矢崎計器(株)入社。1988年福岡県庁採用、現在、福岡県工業技術センター勤務。化学センサの研究、固体電解質および混合導電体材料のプロセッシングに関する研究に従事。