研 究

固体酸化物イオン導電体/金電極系での化学ポテンシャルシフトを用いたCOセンシング機構

八代 圭司^{☆1}, 工藤 正和^{☆1}, 松本 弘樹^{☆1}, 開米 篤志^{☆1}, 二唐 裕^{☆1}, 川田 達也^{☆1},
水崎純一郎^{☆1}, 河村 憲一^{☆2}

^{☆1}東北大学科学計測研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1.

^{☆2}東京工業大学大学院材料工学専攻, 〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1.

CO Sensing Mechanism with Chemical Potential Shifting on Au/YSZ Interface

Keiji Yashiro^{☆1}, Masakazu Kudo^{☆1}, Hiroki Matsumoto^{☆1}, Atsushi Kaimai^{☆1}, Yutaka Nigara^{☆1},
Tatsuya Kawada^{☆1}, Junichiro Mizusaki^{☆1} and Kenichi Kawamura^{☆2}

^{☆1}Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.

^{☆2}Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552.

Received June 12, 2000

SYNOPSIS

The electrochemical property of the galvanic cell, $P(O_2)^I + P(CO)$, Au/YSZ/Pt, $P(O_2)^{II}$, has been studied for the applications of CO sensor. In order to elucidate the CO-sensing mechanism on Au/YSZ interface, steady state polarization measurements were carried out at 873–1073 K in O_2 -Ar, CO-CO₂, CO- O_2 -Ar systems. The quantitative analysis of the I-V characteristics revealed the kinetics of the electrode reaction with O_2 , CO and CO₂. The current density at Au/YSZ interface in CO- O_2 -Ar system can be formulated. As a result, it was confirmed that mixed potential was generated by a small amount of CO in oxygen-containing streams.

KEY WORDS

CO sensor, mixed potential, electrode kinetics, solid electrolyte

1 緒 言

特定の化学物質の物理量もしくは化学量を捉えて、電気信号に変換するデバイスを化学センサーと呼ぶ。現在、環境・人体への悪影響が心配される規制物質等の濃度モニタリング用として安価な化学センサーへの需要が高まっている。有毒ガスであるCO用のガスセンサーとしてはSnO₂などを用いた半導体ガスセンサーが既に実用化されている¹⁾。しかし、感度が数百ppmオーダーと高くないため、高感度で連続的に作動するセンサーの開発が待たれている。Okamotoらは白金を電極にしたジルコニアセンサー(Pt/YSZ/Pt)が空気中あるいは希薄酸素中の微量のCOによって起電力がNernst電位によって決まる値から若干還元側にずれる現象(混成電位)を利用した高感度な固体電解質型COセンサーを提示している²⁾。この混成電位式の固体電解質センサーの特徴として、感度が高いこと、および電極の速度論パラメータによりセンシング性能が決まるため、電極の材質、形状など多くのパラメータにより性能の制御が可能であることが挙げられる。報告されている混成電位型COセンサーの例としては他にLaMnO₃/YSZ/LaMnO₃³⁾, CdO/YSZ/SnO₂⁴⁾, Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂/Au⁵⁾, Pt/YSZ/Pt(電流検知型)⁶⁾などがある。本報ではCO、O₂ガス共存下での混成電位の発生

に着目して、Au/YSZ界面でのCOによる化学ポテンシャルシフトの発現機構を電極反応過程の解析により明らかにすることを目的とする。

2 原 理

2.1 混成電位

微量のCOとO₂が非平衡状態で共存し、それぞれのガスの電気化学反応が気相・電極・電解質の三相界面で独立に起こると仮定したとき、予想されるCO- O_2 -Ar雰囲気中での電流-電極電位曲線をFig.1に示す。この系の電流-電極電位曲線は O_2 -Ar系の電流-電極電位曲線とCO-CO₂系の電流-電極電位曲線の和として表せる。よって、CO- O_2 -Ar雰囲気中での平衡電位(OCV)は微量COの酸化反応、すなわちCO-CO₂系のアノード反応($CO + O^2- \rightarrow CO_2 + 2e^-$)の電流と O_2 -Ar系の電流が相殺して0になる電位となる。これを混成電位と呼ぶ。

2.2 電極電位

Fig.2に示すような作動極(WE)-参照極(RE)間の電位差は、直接には両電極間の電子の電気化学ポテンシャル η_e の差として与えられる。よってRE-WE間の電位差Eは、

$$EF = \eta_e(RE) - \eta_e(WE) \quad (1)$$

と表される。 F はファラデー定数である。外部に電流を取り出さないときには、電極と電解質(ELY)の間では η_e が等しくなるように電子の授受が起こり、

$$EF = \eta_e(\text{ELY}, \text{RE}) - \eta_e(\text{ELY}, \text{WE}) \quad (2)$$

となる。ここで、 $\eta_e(\text{ELY}, \text{RE})$, $\eta_e(\text{ELY}, \text{WE})$ はそれぞれ ELY/RE, ELY/WE 界面の電解質側の電子の電気化学ポテンシャルである。また、構成要素間では局所的な熱力学平衡が成立すると考えられるので、例えば酸化物イオン導電体では μ_0 を酸素の化学ポテンシャルとして、

$$\eta_{\text{O}^{2-}} = \mu_0 + 2\eta_e \quad (3)$$

という関係が固体内部のいかなる場所でも成立している。よって、

$$2EF = \mu_0(\text{ELY}, \text{WE}) - \mu_0(\text{ELY}, \text{RE}) - \{\eta_{\text{O}^{2-}}(\text{ELY}, \text{WE}) - \eta_{\text{O}^{2-}}(\text{ELY}, \text{RE})\} \quad (4)$$

右辺の中括弧内は電解質中でのイオン伝導によるポテンシ

ル変化であり、電解質での IR 損に相当する。この項の値は電解質抵抗により決まり、RE-WE間の電極電位と併せて、電極/電解質界面間での化学ポテンシャル差を決定することができる。それゆえ、REの酸素分圧を制御し、REに気相と速やかに平衡に達する可逆電極を用いて $\mu_0(\text{ELY}, \text{RE})$ を規定すると、Nernstの式により電極電位 E から ELY/WE 界面の酸素活量 $a_0(\text{ELY}, \text{WE})$ を決定することができる。

$$E - IR(\text{ELY}) = \mu_0(\text{ELY}, \text{WE}) - \mu_0(\text{ELY}, \text{RE})$$

$$= \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_0(\text{ELY}, \text{WE})}{a_0(\text{ELY}, \text{RE})} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_0(\text{ELY}, \text{WE})}{P_{\text{O}_2}(\text{RE})^{1/2}} \quad (5)$$

通電時には、一般には ELY/WE 界面での電子の平衡は成り立たない。しかし、固体電解質系では電子の移動度がイオンに比べて数桁大きいので、近似的に ELY/WE 界面の電子は常に平衡状態であるとみなす事ができる⁷⁾。よって、RE-WE 間に電圧 E を印加することにより、 $a_0(\text{ELY}, \text{WE})$ を規定することができる。

3 実験

3.1 試料作製

試料として、電極形状による違いが存在するかを明らかにするため、電極の寸法がわかるメッシュ電極を使用したもの、及び、ペーストを塗布して作製した多孔質電極の2種類を用いた。メッシュ電極付の試料は、電解質として両面研磨した8mol%Y₂O₃添加ZrO₂結晶(100)($\phi 10 \times 3 \text{ mm}$, アースジュエリー製)ペレットと市販の透過型電子顕微鏡試料保持用の金メッシュ箔(400メッシュ, $\phi 3 \text{ mm}$, 厚さ $15 \mu\text{m}$)を使用した。試料の片面に作用極(WE)として金メッシュ箔を $1050^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ で焼き付け、裏面から顕微鏡観察で密着していることを確認した後、Ptペースト(TR7905, 田中貴金属)を側面及び裏面に $900^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ で焼き付けて多孔質の電極を作り、参照極(RE), 対極(CE)とした。多孔質電極の試料としては、市販の8mol%Y₂O₃添加ZrO₂の粉末から高密度円盤状焼結体($\phi 13 \times 2 \text{ mm}$)を作製して電解質として用い、テレピン油に分散させた金粉(粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 徳力)を電解質の片面に厚さ約 $20 \mu\text{m}$ に塗布し作用極とし、裏面及び側面にそれぞれPtペーストを塗布し、対極及び参照極とした。電極の焼付けは $800^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ で行った。

3.2 実験方法

測定装置の概略をFig.3に示す。Pyrex®シールにより作用極雰囲気と、対極, 参照極雰囲気とを分離し、参照ガスとして常時1%O₂-ArをCE, REに、被検ガスとして混合比を制御したO₂-Ar, CO-CO₂, CO-O₂-ArガスをWEにそれぞれ一定流量で供給し、雰囲気を制御した。また、混合ガスが非平衡のままの状態WEに供給されるようにするため、WEに至るガス経路の高温部では集電用の金以外の金属が露出しないようにした。それぞれの電極の雰囲気を制御した状態で、開回路時の起電力、および定常分極状態での電流と電極電位の関係の測定をポテンショ・ガルバノスワッチ(PS-2000, 東方技研)を使用して行った。その際に誤差として含まれる電解質抵抗の影

Fig.1 I-V characteristics of Au/YSZ interface in CO-O₂-Ar mixtures.

Fig.2 Physical meaning of electrode potential.

響を除去するため, 分極測定後に随時FRA (Type 5080, NF回路ブロック) を併用してインピーダンス測定を行い, 補正を行った。測定温度は 600, 700, 800°C である。

4 結果および考察

一般に電極反応での電流と電極電位の関係はButler-Volmerの式で表される。

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha F (E - E_{eq})}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\beta F (E - E_{eq})}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

ここで E_{eq} は平衡電位, α, β は定数であり $\alpha + \beta = n$ (n : 注目する反応の律速過程における電子の移動数) という関係が成り立つ。 I_0 は交換電流密度と呼ばれ, 反応種の濃度に依存する項で, $P(O_2), P(CO), P(CO_2)$ などの関数になる。この式の電極電位を式(5)で電極界面の酸素活量 a_o の形に書き直すと

$$I = kP(X)^m a_o^p - k'P(Y)^n a_o^q \quad (7)$$

と表せる。ここで, $P(X), P(Y)$ は注目している電極反応に関与する化学種のガス分圧である。結果の考察にあたっては, まず分極測定における電極電位 E を電極界面の酸素活量に換算して, 電流電位曲線を電流密度と電極界面の酸素活量 a_o との関係で表現する。また, 単一の反応が起こるガス種だけの組み合わせ, すなわち O_2 -Ar 系, CO - CO_2 系について電流密度を各ガス分圧と a_o の関数で表現してそれぞれの系での速度式の定式化を試みる。その結果から化学反応式を決定し反応機構を求める。その結果により二共役系の CO - O_2 -Ar 系について議論を進める。

4.1 O_2 -Ar 系での電極反応

Fig.4に O_2 -Ar 雰囲気での Au/YSZ 電極の電流密度 j と電極での酸素活量 a_o の関係を示す。電極形状の違いによる影響を観るためにメッシュ電極, 多孔質電極の2つのタイプを使用しているが, 2つの電極で有意な違いは観測されず, 双方ともアノード反応において雰囲気酸素分圧には依存せず, a_o への

Fig.3 Schematic view of experimental setup.

み線形に依存している。よって大きくアノードに分極したときの電流密度は以下のように表せる。

$$j = ka_o \quad (8)$$

一方, 式(8)と反応次数が整合し, 交換反応速度が一致するようなカソード反応を考えると,

$$j = kP(O_2)^{1/2} \quad (9)$$

のようになる。実測値ではカソード電流密度は $a_o^{-1/4}$ にも依存しているように見える。しかし, カソード電流密度が $a_o^{-1/4}$ に依存していると考えれば, カソード, アノード両反応の交換電流密度が一致せず, 矛盾が生じる。このことから, 実測したカソード反応は, 式(9)の反応と不純物ガスによる別の反応が重畳したものと考えられる。しかし, 不純物ガスの影響を考慮するにはデータが不十分であるため, ここでは式(8), (9)で O_2 -Ar 系の電流密度が記述できるとして議論を進める。よって電流密度は,

$$j = k_o(a_o - P(O_2)^{1/2}) \quad (10)$$

と表される。この速度式から予想される律速反応は, 電極上での吸着酸素 O_{ad} の移動, または電極内部での酸素の拡散など, 電極部分での酸素原子(酸化イオン)の移動過程であると考えられる。

4.2 CO - CO_2 系での電極反応

Fig.5に CO - CO_2 雰囲気での Au/YSZ 電極の酸素活量 a_o と $P(CO)$ の関係を示す。3種のデータはそれぞれ多孔質電極, メッシュ電極, 多孔質 YSZ+メッシュ電極のものであり, 電極の種類により, 電極での a_o が大きく違うことがわかる。この理由として形状により電極の活性が異なること, および, 市販の高純度 CO (>99.95%), CO_2 (>99.99%) ガス中の不純物の影響が考えられる。不純物としては O_2 (<20ppm), CH_4 (<10ppm), H_2 (<10ppm) などが挙げられるが, これらの不純物が電極へ未

Fig.4 Steady-state polarization current densities as a function of oxygen potential on the working electrode in O_2 -Ar system at 800 °C.

反応のまま到達し、電極上で反応することで混成電位が生じている可能性が高い。確認のため不純物ガスが電極に到達する前に平衡化するように、多孔質のYSZを電極上に配置してガスの拡散距離を稼いで同様の測定した結果、Fig.5に示すように開回路電位はほぼCO-CO₂雰囲気の平衡電位となった(図中の実線はNernstの式により計算した平衡電位)。また、多孔質YSZがないときには、不純物による混成電位の発生で開回路電位が平衡電位から大きくずれていると考えられる。

しかし、Fig.6より反応速度式の決定に影響するI-V曲線の形状は不純物の影響によっても、それ程変化しないことがわかる。よって以下では、これらの定常分極測定の結果から反応機構を推察する。log a₀ > -1の領域で電流密度jはa₀に線形に依存している。この領域でのjはP(CO)に依存せず、O₂-Ar系のアノード反応と同様の傾向を示していることから酸素発生反応を表していると考えられる。また、開回路電位から酸素発生反応が支配的になる領域の間では、電流密度はa₀^{1/2}と

P(CO)^{1/2}に依存している。一方、カソード反応はP(CO)には依存せず、a₀^{1/4}に比例している。P(CO₂)への依存はP(CO₂)を大きく変化させていないので明確になっていないため、アノード反応と反応次数が整合するように決めた。以上より、CO-CO₂系での反応の傾向はPt/YSZ系⁹⁾と同様となり、速度式は以下のように表される。

$$j = k_{\text{CO}} (P(\text{CO})^{1/2} a_0^{1/2} - P(\text{CO}_2)^{1/2}) \quad (11)$$

よって、律速過程の反応は三相界面を介して起こる

と考えられる。

4.3 CO-O₂-Ar系での電極反応

2.2節で述べたように、CO-O₂-Ar系ではCOはO₂に対して微量であるので、主にO₂系の反応により開回路電位は決まる。それゆえ、CO-CO₂系のカソード反応はほとんど無視でき、CO-CO₂系のアノード反応とO₂-Ar系の反応が同時に進行して混成電位を生じると考えられる。よって式(10)、(11)よりこの系での電流密度は、

$$j = k_{\text{CO}} P(\text{CO})^{1/2} a_0^{1/2} + k_0 (a_0 - P(\text{O}_2)^{1/2}) \quad (13)$$

と表される。式(13)でこの系のI-V特性を表現できれば、微量のCOによる化学ポテンシャルのシフトが混成電位により定量的に説明できるといえる。すなわち、パラメータであるk_{CO}, k₀をCO-CO₂系、O₂-Ar系の測定結果よりそれぞれ求め、それらと式(12)でCO-O₂-Ar系のI-V特性が解釈できれば良い。しかし、CO-CO₂系における測定では不純物の影響が大きく、正確にk_{CO}が求められない。よって、以下ではk_{CO}を不純物が少ないCO-O₂-Ar系の開回路電位のCO分圧依存性より求め、それによってCO-CO₂系の分極データが説明可能かということで、混成電位モデルが適用できるかを論ずる。

式(13)より開回路時(j=0 Acm⁻²)には、

$$P(\text{CO}) = \frac{k_0^2 (a_0 - P(\text{O}_2)^{-1/2})^2}{k_{\text{CO}}^2 a_0} \quad (14)$$

なる関係が成り立つ。まず、O₂-Ar系のI-V特性を式(10)でフィッティングしてk₀を求めた(Fig.7)。Fig.8は開回路電位のCO分圧依存性と、k_{CO}をパラメータとして式(14)でフィッティングした例を表している。その結果得られたk_{CO}の温度依存性をFig.9に示す。CO-CO₂系での反応ではO₂-Ar系と異なり多孔質電極の方がより高い反応性を持つように見える。しかし、データにばらつきがあるため電極の形状に由来する違いかどうかは今後さらに検討する必要がある。

次に得られたk_{CO}によりCO-CO₂系の電極反応が記述できるかを確認する。パラメータk_{CO}より計算したアノード電流密度の酸素分圧依存性をFig.10に直線で示す。log a₀ > -1の領域では実測値はO₂-Ar系と同じく酸素発生反応が主となり電流密度jはa₀に線形に依存するため、式(12)の反応が起こるとした計算値とは傾向が異なる。しかし、それ以外のアノード反

Fig.5 The dependence of oxygen potential at Au/YSZ interface on partial pressure of CO in CO-CO₂ system at 800°C.

Fig.6 Steady-state polarization current densities as a function of oxygen potential on the working electrode in CO-CO₂ system at 800°C.

Fig. 7 Temperature dependence of the reaction rate constant, k_O , in O_2 -Ar system.

Fig. 9 Temperature dependence of the reaction rate constant, k_{CO} , in CO - CO_2 system.

Fig. 8 Typical dependence of oxygen activity at WE on carbon monoxide partial pressure. Dotted and solid lines are the fitting curves on the condition of $P(O_2)=0.02$ and 0.2 bar, respectively, at $800^\circ C$.

Fig. 10 The comparison of I-V curves in CO - CO_2 system with calculated values of anodic current densities at $800^\circ C$. Calculated values from Eq. (11) are shown as lines.

応域では電流密度 j の計算値は実測値の約半分程度であるが、傾向はほぼ一致することが見て取れる。よって、不純物の影響により多少混成電位にずれが見られるものの、微量の CO による化学ポテンシャルシフトが混成電位機構により起こると説明できる。

5 結 言

Au/YSZ 界面での O_2 -Ar, CO - CO_2 , および CO - O_2 -Ar 雰囲気下での定常分極測定の結果から電極反応過程を解析した結果、 O_2 雰囲気中での微量の CO による化学ポテンシャル変化を混成電位モデルを用いてほぼ説明できることが分かった。今後の課題として、雰囲気中の微量不純物ガスによっても混成電位が発生するため、影響する不純物の同定と効果の定量化を行う必要がある。

謝 辞

本研究は、科学技術庁の平成11年度科学技術振興調整費による「協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) 清山哲郎ほか: 化学センサー, 講談社, (1982)56.
- 2) H.Okamoto et al.: "Carbon monoxide gas sensor ..." Solid State Ionics, 1(1980)319-326.
- 3) R.Sorita and T.Kawano: "A highly selective CO sensor ..." Sens. Actuators B, 40(1997)29-32.
- 4) N.Miura et al.: "Highly selective CO sensor ..." Sens. Actuators B, 47(1998)84-91.
- 5) R.Mukundan et al.: "Ceria-electrolyte-based Mixed potential sensors ..." Electrochem. Solid State Letters, (1999)412-414.

- 6) Z.Y.Can et al.: "Detection of carbon monoxide ..." Solid State Ionics, 79(1995)344-348.
- 7) 水崎純一郎: "固体電解質を対象にした参照電極", 電気化学, 62(1994)772-774.
- 8) J.Mizusaki et al.: "Kinetics of the electrode reaction ..." Solid State Ionics, 53-56(1992)126.