



Title	STUDIES ON SULFUR DIOXIDE GAS SENSORS USING SODIUM SULFATE-BASED SOLID ELECTROLYTES
Author(s)	Imanaka, Nobuhito
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/293">https://hdl.handle.net/11094/293</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	今	中	信	人
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7254		号
学位授与の日付	昭和	61	年	3月25日
学位授与の要件	工学研究科	応用化学専攻		
	学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	硫酸ナトリウム固体電解質を母体とした亜硫酸ガスセンサに関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 塩川 二朗			
	教 授 田中 敏夫	教 授 米山 宏	教 授 岡原 光男	
	教 授 野村 正勝	教 授 永井 利一		

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は硫黄酸化物検出に用いることができる新しい固体電解質の開発を目的としたものである。すなわち、硫酸ナトリウムを主成分とし、これに、希土類硫酸塩、硫酸リチウム、バナジン酸ナトリウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムを添加して電気的性質を向上させ、二酸化硫黄検出の容易な系の開発研究についてまとめたもので7章からなっている。

第1章緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第2章では、硫酸ナトリウムにバナジン酸ナトリウム、希土類硫酸塩を混合した試料を合成し、亜硫酸ガス濃淡電池法により起電力測定を行っている。その結果、硫酸ナトリウム単独試料と比較して約300℃低い400℃においても亜硫酸ガス濃度5%以上で十分検出できるとの結果を得ている。

第3章では700℃の高温において使用可能な固体電解質の開発を目的として、硫酸ナトリウムに希土類硫酸塩、二酸化ケイ素を混合した試料を作製し、1,000 ppmから23%の広い濃度域において十分測定できることを見出している。さらに、1,000 ppm以下の起電力特性を改善するため、固体電解質両表面に白金をスパッタすることにより、30 ppmまで検出可能にしている。

第4章では、高強度、耐熱性の優れた酸化アルミニウムを二酸化ケイ素に代えて混合した試料を作製し、100 ppmから1%の広領域において優れた起電力特性を得ている。

第5章では、700℃以下の低温で測定可能な固体電解質の開発を目指し、さらに硫酸リチウムを混合した4成分系試料を合成し、起電力を測定している。その結果、3成分系試料と比較して約150℃も低い550℃において30 ppmから1%の広範囲、さらに500℃においても500 ppmから0.5%の領域で検出が可能となることを認めている。

第6章では、亜硫酸ガス濃淡電池法に代えて金属硫酸塩－金属酸化物混合物を固体基準極として用い、起電力測定を行っている。硫酸ニッケル－酸化ニッケル混合物を用いた場合、濃淡電池法と同様に30 ppmから1%の広範囲において優れた起電力特性を示し、亜硫酸ガス検出システムの小型軽量、低価格化が可能であるとの知見を得ている。さらに、より分解圧の低い硫酸コバルト系を用いてもほぼ同様の起電力特性を示し、試料寿命の長期化が実現でき、実用化への可能性を示している。

第7章総括では、本研究で得られた結果および知見をまとめている。

### 論文の審査結果の要旨

環境保全の立場から亜硫酸ガス濃度測定法として、より簡便で安価な検出系が要望されており、固体電解質を用いる測定法が注目されている。この固体電解質としてアルカリ金属硫酸塩が検討されているが、相転移の存在、イオン伝導率の低いことなどの欠点をもっている。

本論文は、硫酸ナトリウム固体電解質を母体とし、これの相転移抑制、導電率の向上、焼結性の改良などを達成し、さらに固体基準極を採用することによって小型、軽量化、低価格化を目指して開発研究を行ったもので、その主要な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 硫酸ナトリウム－バナジン酸ナトリウム－希土類硫酸塩系固体電解質を合成し、400 °Cという比較的低温において5%以上の亜硫酸ガス濃度を検出可能としている。
- (2) 硫酸ナトリウム－希土類硫酸塩－二酸化ケイ素系の固体電解質を開発し、700 °Cの高温域において亜硫酸ガス濃度1,000 ppmから23%の広濃度域において十分検知可能なことを見出し、さらに固体電解質の両表面に白金をスパッタすることにより、30 ppmの低濃度までの検出を可能にしている。  
また、二酸化ケイ素の代りに酸化アルミニウムを使用することによって上記と同じ亜硫酸ガス濃度域において、優れた起電力特性の得られることを認めている。
- (3) 上記3成分系に、さらに硫酸リチウムを混合した4成分系の合成により、亜硫酸ガスの検知温度域を150 °Cから200 °C低下させ得ることを見出している。
- (4) 亜硫酸ガス検出システムの小型、軽量、低コスト化を目指し起電力測定法として亜硫酸ガス濃淡電池法に代えて金属硫酸塩－金属酸化物混合固体基準極法について検討し、優れた起電力特性を示すことを確認するとともに実用化への可能性を示している。

以上の結果は環境化学およびセンサー化学の分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。