

Title	Studies on the Development of Gas Sensors with Trivalent Aluminum Ion Conducting Solid Electrolyte
Author(s)	永井, つかさ
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/59185">http://hdl.handle.net/11094/59185</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

氏名	永井つかさ		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第25479号		
学位授与年月日	平成24年3月22日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻		
学位論文名	Studies on the Development of Gas Sensors with Trivalent Aluminum Ion Conducting Solid Electrolyte (アルミニウムイオン伝導体を用いたガスセンサに関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 今中 信人  (副査) 教授 桑畑 進 教授 安藤 陽一 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 南方 聖司 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一 教授 古澤 孝弘		

## 論文内容の要旨

本研究では、3価のアルミニウムイオンを伝導種とする固体電解質を用いた低温作動型ガスセンサに関する研究を行った。検知対象ガスとしては、人体や環境に有害であるにもかかわらず実用的なセンサが開発されていないアンモニア (NH<sub>3</sub>) やセンサ作動温度の低温化が望まれている炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) を選択した。本研究で得られた主な成果を以下に記す。

第1章では、中温領域で精度よくNH<sub>3</sub>ガスを検知できるセンサの開発を目指し、耐熱性に優れ、低温で安定に無水物を形成する希土類硫酸塩・硫酸アンモニウム複塩 (R<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を検出補助極として用いたNH<sub>3</sub>センサを作製した。R<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の詳細な物性評価から複塩が無水物として安定に存在する温度領域が異なることを明らかにするとともに、220~300°Cの広い温度領域で迅速にNH<sub>3</sub>を検知できるセンサの開発に成功した。

第2章では、低温・湿潤雰囲気中でNH<sub>3</sub>ガスを検知できるセンサの開発を目指し、難水性で結晶構造中に広い隙間を持つオキシ硫酸ランタン (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) に、低融点かつ水への溶解度が比較的低いNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を導入した検出補助極を設計した。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と固溶体を形成することでNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の耐水性・熱安定性が向上し、0.7La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.3NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を検出補助極に用いたセンサにおいて170~200°Cにおいて0.6vol%の水蒸気(0°Cの飽和水蒸気に相当)の影響を受けずにNH<sub>3</sub>を可逆的かつ理論的に検知できることを明らかにした。

第3章では、多量の水蒸気が含まれる雰囲気においてもNH<sub>3</sub>を検知できるセンサの開発を目指した。

結晶構造中にアンモニウムイオンが安定に存在するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-β-ガラート (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ga<sub>11</sub>O<sub>17</sub>) を検出補助極として用いたセンサを作製し、その高湿潤雰囲気下におけるガス検出特性を調べた。230°Cでセンサ作動を行ったところ、4.2vol%の水蒸気(40°Cの飽和水蒸気に相当)が共存する雰囲気下においても水蒸気の影響を受けずに長期間にわたりNH<sub>3</sub>ガス濃度を可逆的かつ理論的に検知できる実用的なNH<sub>3</sub>センサであることを明らかにした。

第4章では、低温(400°C以下)でも炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を精度よく検知できる固体電解質型ガスセンサの開発を目指した。第2章の研究成果として、化学的に安定な母体材料と低融点の塩との固溶体が低温でのガス検知に有効であることが明らかとなったことから、低温でのCO<sub>2</sub>ガス検知に適した材料として、結晶構造中に広い隙間を持つオキシ炭酸ネオジム(Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)に低融点の炭酸塩である0.52Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.48Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>共融混合物(融点:503°C)を添加した0.8Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.2(0.52Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.48Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)検出補助極を開発した結果、350°Cで炭酸ガスを検知できることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、優れた熱的、化学的安定性と1価や2価イオン伝導体に匹敵する高い導電率を有する3価のアルミニウムイオン伝導体((Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>)<sub>20/19</sub>Nb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を用いることで、これまでに実用的なセンサが開発されていなかったアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスセンサの開発に成功している。ここで申請者は、センサのガス検知材料(検出補助極)となるアンモニウム塩の熱安定性と耐水性の低さを克服するため、アンモニウムイオンを含む材料の熱的・化学的・物理的特性を考慮することで検出補助極材料を選択し、種々の温度領域で安定に精度よくアンモニアガスを検出できるセンサの開発を試みている。その結果、耐熱性の高い硫酸複塩を用いることによる中温領域(230~300°C)でのアンモニア検知および難水性の母体材料と低融点のアンモニウム塩との固溶体による低温領域(200°C以下)でのアンモニア検知を実証している。さらに、申請者はセンサのガス検出特性だけでなく、アンモニウムイオンを含む材料の物性測定を熱安定性や耐水性に加えて局所構造や電気伝導特性についても考慮して研究を行い、複塩については過去に報告された熱分解挙動との違いを、固溶体については耐熱性・耐水性の向上を見出すに至っている。また、申請者は、上記の研究成果から、結晶構造中にアンモニウムイオンが安定に存在する材料を検出補助極として選択し、高濃度の水蒸気と共存する雰囲気でも長期間安定に精度よくアンモニアガスを検出できる実用的なセンサの開発にも成功している。

さらに申請者は、同様のセンサ構成を用いて、センサ作動温度の低温化が望まれていた炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)センサの低温作動化にも成功している。ここでは、アンモニアセンサに関する研究で得られた知見をCO<sub>2</sub>ガスセンサに展開することで低温でのCO<sub>2</sub>ガス検知に適した検出補助極を新規に設計した結果、350°CにおいてもCO<sub>2</sub>ガスを精度よく長期間安定に検知できるセンサとなることを明らかにしている。

以上のように、本論文は3価イオン伝導体を固体電解質として用いた低温作動型NH<sub>3</sub>およびCO<sub>2</sub>ガスセンサの最初の例として、化学センサ分野での先駆的な研究と位置づけることができ、その学術的な意義は極めて高い。また、このような環境汚染ガスセンサは居住環境や燃焼機関など様々な場所での濃度監視への利用が期待されていることに加え、その低温作動化は消費電力低減の観点からも実用化に向けての必須課題であることから、本論文は産業的な観点においても非常に有意義な研究成果であり、今後の実用的なガスセンサ開発における重要な指標を供与する優れた論文である。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。