



Title	Studies on Sulfur Dioxide Gas Sensors Based on Ag ⁺ or Zr ⁴⁺ Ion Conducting Solid Electrolytes
Author(s)	采女, 泰久
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59915
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	栗 女 泰 久
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 5 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 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 Sulfur Dioxide Gas Sensors Based on Ag^+ or Zr^{4+} Ion Conducting Solid Electrolytes (銀イオンまたはジルコニウムイオン伝導体を用いた SO_2 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 井上 豪 教 授 町田 憲一 教 授 桑畑 進 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 安藤 陽一 教 授 古澤 孝弘

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、長期間安定して SO_2 ガスを検知可能な固体電解質型ガスセンサの開発を目的とした。本研究で得られた主な成果を以下に示す。

第一章では、低温で SO_2 ガスを検知可能なガスセンサの開発を目指し、固体電解質として熱安定性、機械的強度及びイオン伝導性に優れた新規な銀イオン伝導体($\text{Ag}_{2.6}\text{Sc}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$)を選択し、参照極として低温でも電気抵抗の低い銀金属を、検出補助極として硫酸銀(Ag_2SO_4)を用いた SO_2 ガスセンサを作製し、その SO_2 ガス検出特性について調べた。その結果、本センサは 450°Cにおいて可逆的かつ理論的に SO_2 ガス濃度を検知可能であることが明らかとなった。

第二章では、長期間安定して SO_2 ガス濃度を検知可能な固体電解質型 SO_2 ガスセンサの開発を目指した。固体電解質として高いイオン伝導性を有し、高濃度の SO_2 ガス雰囲気中でも分解されない4価のジルコニウムイオン伝導体($\text{Zr}_{39/40}\text{TaP}_{2.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{12}$)を選択し、イットリア安定化ジルコニア($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$)を参照物質に、オキシ硫酸ラタン($\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$)に低融点を示す $0.8\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{K}_2\text{SO}_4$ 共晶混合物(融点: 530°C)を固溶させた $0.7\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 0.3(0.8\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{K}_2\text{SO}_4)$ を検出補助極に用いたガスセンサが、480°Cにおいて1ヶ月以上安定して SO_2 ガス濃度を検知可能であることを明らかにした。

第三章では、センサ素子構造の改良及び検出補助極の形態制御によりジルコニウムイオン伝導体を用いたSO₂ガスセンサの低温作動化を目指した。センサ素子抵抗を低減するために参照極として、ジルコニウムイオン伝導体上にジルコニウム金属を用い、また、高イオン伝導性を示す0.7La₂O₃SO₄-0.3(0.8Li₂SO₄+0.2K₂SO₄)にポリメタクリル酸メチル(PMMA)を添加することで表面積を増大させた検出補助極を新たに開発した結果、400°Cにおいて1ヶ月以上SO₂ガス濃度を可逆かつ理論的に検知可能なセンサの開発に成功した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、環境及び人体に対して悪影響を与える亜硫酸ガス(SO₂)を検知できるガスセンサの開発を目指し、センサ素子の改良、新しい検出補助極材料の開発ならびに検出補助極材料の形態制御を行うことにより、固体電解質型ガスセンサの長期安定性および低温作動化の実現に成功した。ここで申請者は、従来のセンサにおける課題点であった低温領域におけるセンサ素子の電気抵抗の高さを克服するために、固体電解質として熱安定性、機械的強度及びイオン伝導性に優れたAg⁺イオン伝導体(Ag_{2.6}Sc_{1.8}Nb_{0.2}(PO₄)₃)に着目した。さらに、参照極として電気抵抗の低いAg金属を用いた新しい構成のセンサ素子を開発し、そのSO₂ガス検出特性を調べた結果、450°CでのSO₂ガス検知を実現している。また、申請者は開発したガスセンサの特性劣化が、被検ガスであるSO₂ガスによって引き起こされる固体電解質材料の分解に起因していることに着目し、被検ガスに対する耐久性の観点から固体電解質材料の探索を行った。その結果、Zr⁴⁺イオン伝導体(Zr_{39/40}TaP_{2.9}W_{0.1}O₁₂)が高濃度のSO₂ガス雰囲気中でも分解されることなく安定であることを見出し、それを構成材料としたガスセンサが長期間安定してSO₂ガスを検知できることを明らかとしている。

また、申請者は化学的安定性に優れた母体化合物に硫酸塩を固溶させた新しい検出補助極材料の開発も行なっており、より低融点を示す硫酸塩を母体化合物に固溶させた検出補助極材料が低温でのSO₂ガス検知に効果的であることを明らかとしている。さらに、ポリメタクリル酸メチル(Polymethylmethacrylate; PMMA)を添加することで比表面積を増大させた検出補助極材料をZr⁴⁺イオン伝導体及びZr金属と組み合わせることで400°CにおいてSO₂ガスを検知できることも明らかとしている。

以上のように、本論文ではセンサ素子の改良、新しい検出補助極材料の開発及び検出補助極材料の形態制御を行うことにより、センサの実用化の課題となっているセンサ作動温度の低下及び長期安定性の向上を実現することに成功している。本論文で得られた知見は、SO₂ガスのみならず、他のガスを対象としたセンサへの応用も期待できることから、今後の固体電解質型ガスセンサの開発において一つの重要な指標となり得るものであり、ガスセンサの実用化に大きく寄与するものであると考えられる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。