

令和元年6月26日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05878

研究課題名(和文)ペロブスカイト多孔質球状粒子による新微構造検知極を有する高性能NOxセンサの開発

研究課題名(英文) Development of a high quality NOx sensor with novel micro structure electrode using perovskite porous sphere powder

研究代表者

高橋 誠治 (Takahashi, Seiji)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主席研究員

研究者番号：90236290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電極材料の原料として中実球状粒子と多孔質球状粒子を用いてセンサ素子を作製した。多孔質球状粒子を用いた電極は、中実球状粒子を用いた電極に比べて応答電流値は小さいが、選択応答性は大きくなる結果が得られた。次にNOガスとベースガスを切り替えてから応答電流値が90%回復するまでの時間(応答速度)を評価した。その結果、多孔質球状粒子と中実球状粒子を用いた電極における応答速度はそれぞれ、air→NO時で10と16秒でNO→air時で30と39秒と多孔質球状粒子の電極で応答速度が向上した。これは、多孔質電極におけるガス貫通性能が良いことに起因していると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

La系ペロブスカイトのNO分解触媒活性を電流検出型ジルコニアセンサは酸素共存下でNOx選択応答特性がある有望な技術である。また、多孔質球状粒子を用いた検知極の微細構造制御することで、応答電流値や応答速度の改善が可能な微細構造の形成は、固体電解質型センサ研究分野において学術的インパクトが大きい。原料粒子の形状を制御することで電極の微構造を制御し、センサの応答特性を改善できることがわかったため、他の種々のセンサ電極にも応用展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Sensor elements were manufactured using solid spherical particles and porous spherical particles as raw materials of electrode materials. The response electric current for the electrode using the porous spherical particle was smaller than the electrode using the solid spherical particle, but, the gas selectivity of the former was superior to the latter. The response time (response ratio) at which 90% of response electric current was restored after changing NO gas and base gas was evaluated. The response times for the electrodes using solid spherical particles and porous spherical particles were 30 and 39 seconds, respectively, when air was changed to NO gas, and were 10 and 16 seconds, respectively, when NO gas was changed to air. It was found the response ratio of the sensor was improved by using the porous spherical particles. This result was considered to be caused by the better gas penetration performance in the porous electrode.

研究分野：センサ

キーワード：センサ 多孔質電極 多孔質粒子 噴霧熱分解法 化学プロセス 酸化窒素

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

現在、自動車は二酸化炭素(CO2)排出量削減、燃費向上が求められており、それを可能とするリーンバーン型のガソリンエンジンやディーゼルエンジン乗用車の開発が行われている。ところが、上記の新型エンジンは大過剰の空気で燃焼を行うため、大量のNOxが発生し、従来の三元触媒では分解不十分であり排出基準をクリアできない。そのため、新規に開発されているNOx分解触媒にはNOx貯蔵還元触媒と選択還元触媒が開発されつつある。これらの触媒では燃料や尿素がNOxを還元浄化するために使用されている。このNOx分解触媒が十分に機能していることを確認するため、さらに最適に反応制御するためには、NOxセンサが必要である。ところが、現在実用化されている車載用NOxセンサは、排ガス中のNOxを分解し得られるO2をジルコニアO2センサで検出する機構を採っており、構造が複雑であるため高コストとなっている。

申請者らはABO3の一般式で表されるペロブスカイト型酸化物について、AサイトがLaで構成されるLa系ペロブスカイト型酸化物が持つNO分解活性に着目し、センサ用材料への応用を行っている。LaをSrで部分置換したLa-Srペロブスカイト型酸化物には大量の酸素空孔が存在し、700~800°C程度の温度で、物質表面にNO分子のO原子が取り込まれO2とN2へ分解することが報告されている(寺岡ら, Stud. Surf. Sci. Catal., 75, 2649, 1993)。そこで、電子伝導性のほとんどないイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)をセンサの主構成材料に用い、このペレツ

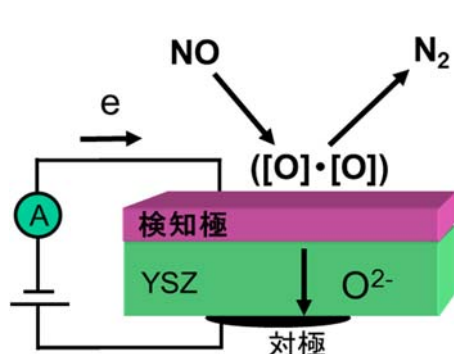


図1 本センサの概念図

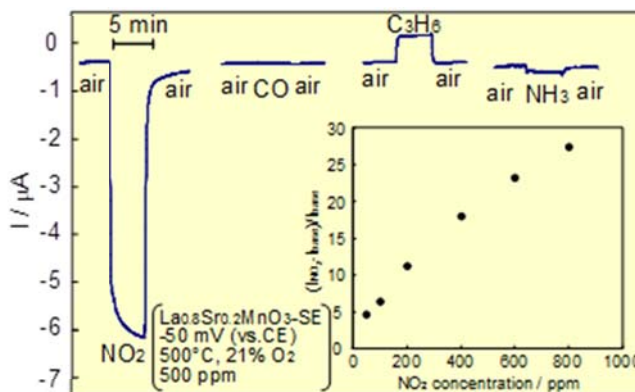


図2 本センサの各種ガスへの応答性およびNO2濃度への応答依存性

トの両側にLa系ペロブスカイト型酸化物(La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、以下LSM)およびPtをそれぞれ検知極、対極として形成したセンサ素子を作製した(図1参照)。両極間に電位差を印加すると、図2に示すように大過剰のO₂(21 vol.%)雰囲気中でもNO₂に選択的に応答し、この応答とNO₂濃度は直線関係を持ち定量可能であることを報告している(申請者ら, J. Ceram. Soc. Jpn. 118, 180, 2010)。センサ信号はペロブスカイトの酸素空孔に取り込まれたNO₂がO₂とN₂に分解する過程で発生する吸着Oが電気化学的に還元される時の電流値であると考察している。またセンサ応答はLSM表面へのNO吸着と関連があることも確認している(申請者ら, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 18, 212012, 2011)。

本センサを車載用新型センサの実用化につなげるためには、NOx応答電流値をあげ、応答速度を速くする必要がある。これは応答電流がマイクロアンペアレベルでは素子に高価なアンプを付加させなければならないこと、また、運転操作上排ガスへの応答が速い必要があるからである。一般的に応答電流値を上げるためには検知極の応答面積を大きくする方法が考えられる。そのため図3上図のようにナノ粒子を塗布して低温焼成することで検知極を形成する方法が採られる。しかしながら、このセンサでは検知極は電極としての特性も必要とされるため低温焼成により粒成長が抑制された結果、電極としての抵抗が高くなる。逆に電極抵抗を下げるために高温焼成すると抵抗は減少するが面積が減少する(下図)。この状況をブレークスルーするため、検知極に特殊な形状、多孔質球状粒子を用いる。この粒子は低抵抗となる高温で焼結しても、粒内に孔が存在し、検知極面積の減少を抑えることができ(右図)、高応答電流値、高応答速度を達成できると考えられる。

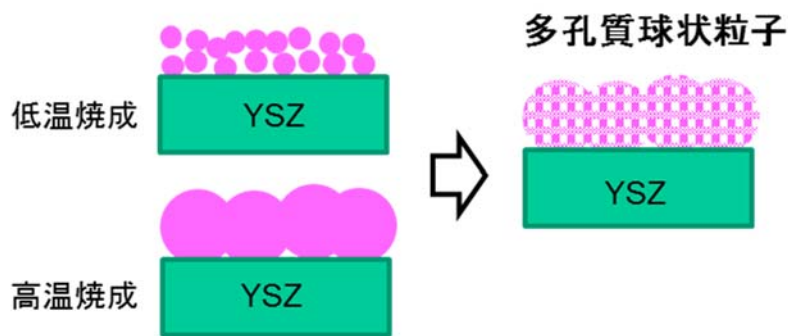


図3 一般的な検知極と目標とする多孔質球状粒子を用いた場合の微構造模式図

2. 研究の目的

(1) NO_x 応答速度の向上

La 系ペロブスカイト型酸化物の多孔質球状粒子の 2 次粒子サイズ、1 次粒子サイズ、1 次孔サイズ等 (図 4 参照) を制御し、これを YSZ 上に塗布し、焼成する。焼成後の微細構造と NO_x 応答速度の関係を検討する。多孔質構造を制御し、ガスの交換を容易にする微細構造を検討する。この因子として、1 次孔サイズや 2 次孔サイズが特に重要と考えられ、これらと NO_x 応答速度の関係を検討する。高応答速度を可能とする多孔構造の最適化を行う。

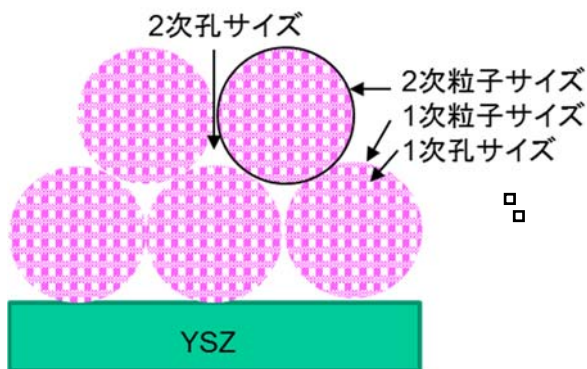


図 4 検知極微細構造中の各サイト

(2) NO_x 応答電流値の増加

1 のように検知極多孔構造を制御した後、応答電流値の更なる増加のため、多孔構造検知極表面に化学溶液法により La 系ペロブスカイトのナノ粒子を形成し、検知極の低抵抗と高比表面積を両立する。最終的に応答電流値が最大となる微細構造を構築する。

3. 研究の方法

NO_x センサ特性の検知極微細構造依存性を、通常の LSM 粉末と多孔質球状粉末を用いて検知極を形成し、比較検討する。

(1) LSM 粉末合成

通常の LSM 粉末は、La、Sr、Mn の硝酸塩水溶液を噴霧熱分解法 (図 5 参照) により均一組成粒子を合成し、ボールミル粉砕することで合成する。一方、多孔質球状粒子は、上記無機溶液にクエン酸を添加し、低温噴霧熱分解法により球状前駆体粒子を合成する。その後、粒子を窒素中で炭化処理し、最終的に空气中で焼成することで多孔質粒子を合成する (図 6 参照)。(申請者ら、セラミックデータブック 2012、40、93-96 (2012)) .

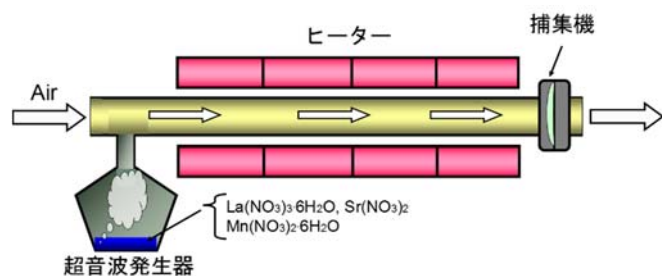


図 5 噴霧熱分解法概略図

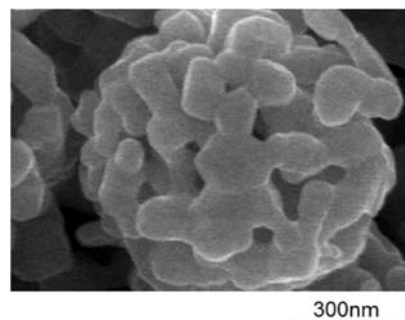


図 6 LSM 多孔質球状粒子合成例

(2) センサ素子の作製

YSZ 基盤に LSM 粉末 をスクリーン印刷しセンサ素子を作製する。印圧制御が可能で膜厚のばらつきを抑えることのできる、ミタニ製印刷機を導入する。900~1100℃で検知極を焼成する。センサ応答特性評価装置にセットし、検知極と対極間に電位差を与えたときに得られる電流値を測定する。

(3) センサ応答特性評価

素子の特性比較は、検知極重量あたりの NO ガスへの応答電流値 I_{NO} および応答速度 t_{90} (90% 応答時の時間) を用いる (図 7 参照)。これらを比較することで、微細構造が NO との反応特性にどのように影響を及ぼすか定性的に理解する。各ガス雰囲気における素子の複素インピーダンス測定により、この層が抵抗成分に与える影響についても評価する。H28 年度は高応答速度を可能とする多孔構造の最適化を行う。具体的には、多孔質粒子特性および焼成条件を調整し、検知極中の孔を制御する。

図 6 のような多孔質球状粒子を用いた検知極では、1 次粒子が十分に粒成長し低抵抗となっていることが期待できる。また、1 次孔はサブミクロンサイズで非常に速いガス置換が予想される。しかしながら、高温で焼成しているため表面積は低くなっていると考えられる。すなわち、H28 年度に開発する検知極は(低表面積)+(ガスの置換の早い多孔質)+(低抵抗)となると予想される。

(応答速度はこの状況の素子で十分対応できると予想される。) NO_x に対する応答電流値を高め

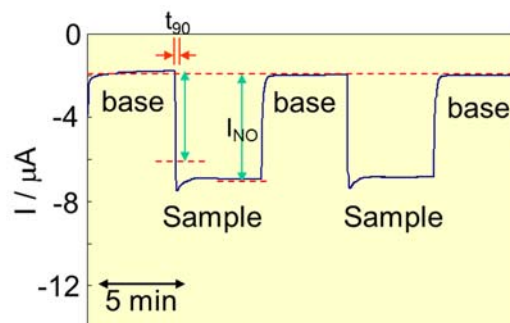


図 7 応答電流値と応答速度の定義

のために、より多くの反応面積＝検知極の表面積が必要と考えられる。

4. 研究成果

(1) LSM粉末合成

LSM 多孔質球状粒子は、クエン酸を造孔剤として炭化法と噴霧熱分解法を組み合わせた手法で調製した。具体的には、所定比の La、Sr、Mn の硝酸塩をクエン酸水溶液に溶解し、400 °Cでの噴霧熱分解によって LSM 前駆体粉末を調製した。その前駆体粉末を 750-1000°C、1-3 時間窒素雰囲気中で炭化処理し、最後に 1000°C 大気中で焼成することでペロブスカイト構造の LSM 多孔質球状粒子を調製した。得られた粉末は X 線回折実験の結果、どの粒子も炭化処理温度に寄らず単相のペロブスカイト構造であることを確認した。得られた粒子の大きさ約 1~3 μm の球状であった。炭化処理温度が 900°C 以上の試料では、粒子内部に大きさ 100 nm 程度の空隙が見られた。

(2) センサ素子の作製

対極は、Pt ペーストを YSZ 基板上にスクリーン印刷で塗布し、1200°C で焼成して形成した。一方、上記 LSM 粒子をペーストとし、スクリーン印刷で YSZ 対極に塗布し、1100°C で焼成してガス検知極とした。各電極からの配線は Pt 線を低融点 Pt ペーストで焼付けセンサ素子とした。(LSM 粒子として中実球状粒子と多孔質球状粒子を用いた。)

(3) センサ応答特性評価

作製した素子は電気管状炉に一室式で取り付けて種々に希釈したガス(100 cc/min)雰囲気下でポテンシオスタットを用いて電流電圧特性を測定し、定電圧印可時に発生する電流値を読み取ることでセンサ素子として評価した。多孔質球状粒子を用いた電極は、中実球状粒子を用いた電極に比べて応答電流値は小さいが、選択応答性は大きくなる結果が得られた。(図 8) また、これらの直流測定結果に加え、素子の特性をインピーダンス測定した結果を図 9 に示す。どの周波数特性についても、500 Ω 程度の基礎抵抗からはじまっており、センサ素子は安定して合成できていることがわかった。各円弧からの抵抗値も図 8 と一致しており、これらのデータは信頼性が高いことがわかった。次に NO ガスとベースガスを切り替えてから応答電流値が 90% 回復するまでの時間(応答速度)を評価した。(図 10) その結果、多孔質球状粒子と中実球状粒子を用いた電極における応答速度はそれぞれ、air→NO 時で 10 と 16 秒で NO→air 時で 30 と 39 秒と多孔質球状粒子の電極で応答速度が向上した。これは、多孔質電極におけるガス貫通性能が良いことに起因していると考えられた。

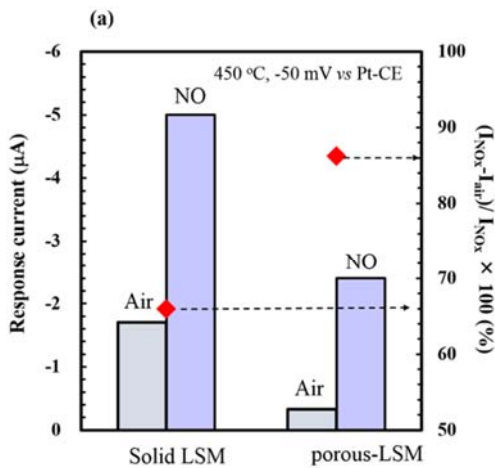


図 8 中実球状粒子と多孔質球状粒子を用いた場合の NOx 応答電流値と選択性

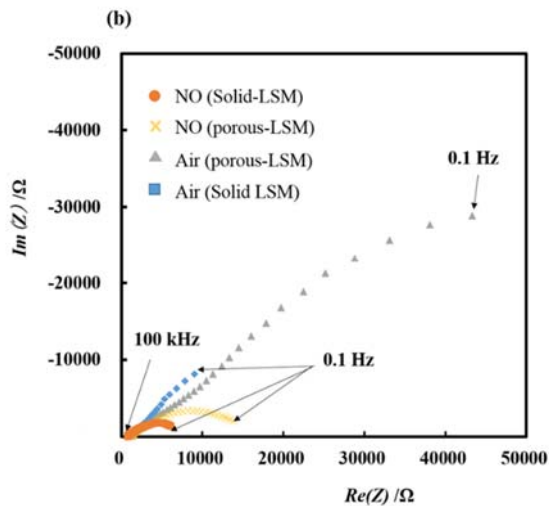
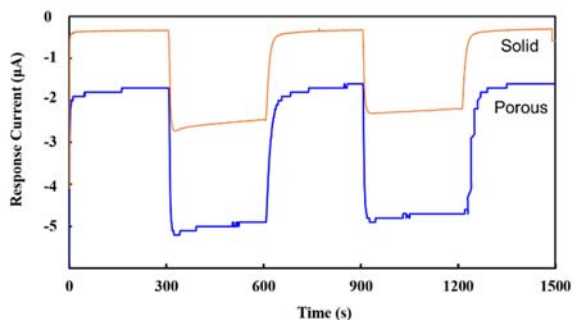


図 9 中実球状粒子と多孔質球状粒子を用いた場合のインピーダンス特性

図 10 中実球状粒子と多孔質球状粒子を用いた場合のガス応答特性



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 末廣智、高橋誠治、” La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 多孔質球状粒子を用いた触媒電極作製と NO_x センサ特性評価”、セラミックス, 52(2017)559-562.

https://member.ceramic.or.jp/journal/login_check.php?target=/journal/content/pdf/52_8_559.pdf

2. S. Suehiro, H. Okawa, S. Takahashi, ”Synthesis and NO_x sensing evaluation of hollow/porous La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ microspheres”, RSC adv. 2016, 6, 53919-53924. DOI : 10.1039/C6RA08587C, Paper

[学会発表] (計 4 件)

1. Seiji Takahashi, Satoshi Suehiro, Hajime Okawa and Teiichi Kimura, ”A process to control the microstructure of porous alumina using spherical porous powder”, 43rd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2019.1, Daytona Beach.

2. 高橋誠治・末廣智・大川元、” LSM を検知極として用いた電流検出型 NO_x センサの特性”, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018 年 9 月、名古屋工業大学

3. Seiji Takahashi, Satoshi Suehiro, Hajime Okawa and Teiichi Kimura, ”Synthesis and NO_x sensing evaluation of solid and porous La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ microspheres”, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 2017.2, Naha.

4. 末廣智・大川元・木村禎一・高橋誠治、” La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ を用いた電極作製と NO_x センサ特性評価”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月、広島大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 大川 元

ローマ字氏名 : Hajime Okawa

研究協力者氏名 : 末廣 智

ローマ字氏名 : Satoshi Suehiro

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。