

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750153

研究課題名(和文) NO_x 応答性を向上するセンサ素子の電極構造最適化に関する研究研究課題名(英文) A study of optimization of sensor electrodes for improving NO_x response properties

研究代表者

上田 太郎 (UEDA, Taro)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10524928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：電流検出型ジルコニアNO_xセンサの高性能検知極の開発を行った。NO_x応答性を向上するために緻密薄膜電極の作製方法を検討したところ、La(NO₃)₃、Sr(OC₃H₇)₂、Mn(CH₃COO)₂・4H₂Oを含む2-メトキシエタノール溶液にエタノールアミンとアセトインを共添加したゾルゲルコーティング溶液をジルコニア基板の上にスピコーティング法を用いて製膜・焼成することで、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃電極の緻密薄膜化に成功した。また、MnサイトをAlで部分置換することで高温還元雰囲気での安定性が大きく向上し、耐久性と応答性を両立可能な組成・素子作製条件が存在することもわかった。

研究成果の概要(英文)：Improvements of sensing electrode of an amperometric-type zirconia-based NO_x sensor were examined. As a result of investigation for making a thin-dense sensing electrode in order to enhance the NO_x response, dense and thin electrodes of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ on zirconia substrate were obtained by spin coating technique using 2-methoxyethanol solution containing La(NO₃)₃, Sr(OC₃H₇)₂, Mn(CH₃COO)₂・4H₂O mixed with ethanolamine and acetoin. It was also found that substitution of Mn with Al in La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ improves the stability in high-temperature reduction atmosphere, and the sensor shows high stability and response by optimization of composition and preparation method of the sensor electrode.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：環境関連化学

キーワード：NO_xセンサ ペロブスカイト ジルコニア ゾルゲル スピコーティング

1. 研究開始当初の背景

現在自動車は、二酸化炭素 (CO₂) 排出量削減が求められており、大幅な燃費向上が可能となるガソリンエンジンの直噴化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、従来の三元触媒では NO_x 処理が不十分であり、今後厳しくなる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 NO_x 分解触媒とこれを制御するための NO_x 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 NO_x センサは、排ガス中の NO_x 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取っているため、構造が複雑であり高コストである。

申請者は 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 分解活性に着目した。これは表面に存在する連続した酸素空孔を活性点として、NO 分子の O 原子が段階的に取り込まれ、吸着 2 分子間の反応により N₂ と O₂ に分解される反応素過程が提案されている (J. Chem. Soc. 94, 1887, 1998)。そこで、この触媒機能をセンシングに応用できないかと考えた。実際に、安定化ジルコニア (YSZ) をセンサの主構成材料に用い、このペレットの両側に 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、対極として塗りつけた NO_x 直接分解型のセンサの特性評価を行い、両電極間に電位差を印加した際の電流応答値は、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明らかにした (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 (Ionics, 18, 337, 2012)。

本センサを自動車排ガス用の新型センサの実用化研究に発展させるためには、応答性のより一層の向上が重要である。また、電極の耐久性、すなわち、高温・還元雰囲気中で安定に存在でき、作動可能なセンサ電極の開発も重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、NO_x 応答性を大きく向上可能な、電極構造の検討、耐久性に優れる検知極材料の構築を目的とした。

前者は燃焼条件によって大きく変化する排ガス中の O₂ 濃度変化に影響を受けにくくし、SN 比 (signal-noise ratio) を大きくすることが狙いである。本センサは YSZ 上に検知極

材料である LSM が積層された構造をもち、この上に集電体として Pt ペーストが積層されている。ただし、LSM が多孔質であるため、集電体である LSM が一部 YSZ に接触していると考えられる。固体電解質型センサのガス反応場は YSZ/電極/ガスの三相界面と考えられている。したがって、本センサの場合、① YSZ/Pt/ガス、② YSZ/LSM/ガスが反応場として考えられる。これらに加えて、LSM は電子と O²⁻を同時に伝えることのできる混合伝導体であるので、③ LSM/ガス、④ LSM/Pt/ガスもガス反応場として機能する。LSM の NO 分解能をガス検知に積極的に活用するためには、O₂ に対して反応活性のある YSZ が関わる①、②での反応はできるだけ利用しないほうが好ましい。③と④のみをガス反応場にするとセンサは低 O₂、高 NO_x 応答を実現でき、NO_x への高い選択応答が得られる可能性がある。また、YSZ にガスが到達しないガスブロッキング層により①、②を排除し、③、④の反応のみをセンサ信号として取り出すことができれば、これら作製した電極を解析することで、NO_x 反応メカニズムの解析も可能となる。そこで、ペロブスカイト構成元素からなる原料溶液を凝集・沈殿することなく安定に存在可能なスピコーティング溶液の調製と電極作製法について検討し、ガスが YSZ 面に到達しない緻密電極作製手法の研究を行った。

後者は、自動車排ガスは燃焼条件により高温還元状態となるため、検知極材料には、高い耐久性が求められる。そこで、安定性と電極材料としての応用検討が報告されている (La, Sr)AlO₃ に着目し、センサ検知極としての応用可能性を検討した。また、この Al サイトを Mn で置換した場合の高温還元雰囲気耐久性と NO_x 応答特性の改善効果について検討を行い、センサ素子作製条件を最適化することにより、耐久性と応答特性を兼ね備える検知極材料の開発を行った。

3. 研究の方法

緻密薄膜電極の作製

緻密薄膜電極 (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) は La(NO₃)₃、Sr(OC₃H₇)₂、Mn(CH₃COO)₂・4H₂O を 2-メトキシエタノールに溶解し、安定化材としてエタノールアミン、アセトインを添加することでゾルゲルコーティング溶液を準備した。表 1 に作製したコーティング溶液中の物質濃度をまとめて示す。これらをスピコーターにより YSZ 基板 (直径 9 mm、8 mol% Y₂O₃-doped、東ソー) 上に成膜・500°C で乾燥の操作を 5 回繰り返した後、1000°C で焼成することで目的のペロブスカイト薄膜を得た。作製したセンサ素子は、X 線回折装置 (XRD) および走査電子顕微鏡 (SEM) でキャラクター化を行った。

Table 1 Components of prepared coating solutions.

	Concentration (mol/l)				
	a	b	c	d	e
La(NO ₃) ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Sr(OC ₃ H ₇) ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Ethanolamin	0.4	0.4	0.4	0.8	0.2
Acetoin	0	0.4	0.2	0.4	0.1

高温還元雰囲気下安定材料の作製と評価

ペロブスカイト型酸化物 ((La, Sr)AlO₃) は噴霧熱分解法を用いて合成した。La(NO₃)₃·6H₂O, Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·9H₂O を混合した硝酸塩水溶液を出発原料に用いて超音波によりミスト化、管状電気炉に導入して 800°C で熱分解した。その後大気中で 1200°C, 2h 焼成することで目的の酸化物を得た。得られた粉末は XRD および SEM でキャラクタリゼーションを行った。高温還元雰囲気耐久試験は得られた酸化物粉末をロータリーキルンに導入し、750°C、4% H₂ 雰囲気において処理することで行った。処理後粉末の XRD パターンを処理前のものと比較し耐久性を評価した。センサ素子は、YSZ ペレットの片面に合成した酸化物ペーストを、反対面に Pt ペーストをそれぞれ検知極 (SE) および対極 (CE) としてスクリーン印刷、大気中にて焼成 (1200°C, 2h) することで作製した。

作製したセンサ素子は、マグネシア管 (外径 6mm、内径 4mm) に無機系接着剤を用いて取り付けた。作製した素子を管状電気炉内のフローセルに取り付け、合成空気で希釈した被検ガス (50 ~ 1000 ppm NO₂, CO, C₃H₆) を導入し、ポテンシオスタット (Solartron 1287, U.K.) を用いて被検ガス雰囲気中での分極曲線、および一定電位印加時に発生する電流値を読み取りセンサの応答特性評価を行った。この時のガス流量は 100 cm³/min、温度は 600°C とした。

4. 研究成果

緻密薄膜検知極作製のために、La(NO₃)₃、Sr(OC₃H₇)₂、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O を 2-メトキシエタノールに溶解させたコーティング溶液を作製した。ところがコーティング溶液は黒色であり、サンプル瓶の底には固形成分も観察された。おそらく、構成元素の一部が水酸化物として存在しており、分散性が悪いことが考察された。そこで、安定化剤としてエタノールアミン、アセトインを用いてペロブスカイト構成金属のキレート化による分散性の向上を試みた。

図 1 には表 1 の条件で作製したコーティング溶液の写真を示している。サンプル a は金属イオンと同量のエタノールアミンを添加し作製したコーティング溶液である。溶液の色は黒であるため、分散性が悪く、凝集して

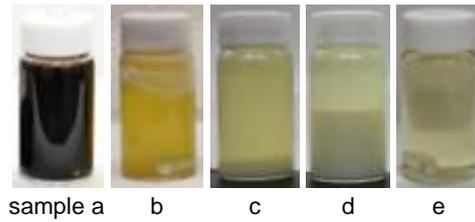


Fig. 1 Photos of prepared coating solutions.

いることが推測された。そこで、エタノールアミンと同量のアセトインを共添加したところ、溶液は黄色透明となり沈殿も確認できないコーティング溶液となることがわかった (サンプル b)。ところが、この溶液は安定性が悪く、2 週間後に白い沈殿が観察された。大気接触時にアルコキシドが加水分解しやすいことが考えられる。そこで、エタノールアミンとアセトインの比率、金属イオンとの比率に着目し、最適な割合を検討した。その結果、この比率を 2:1、Mn イオンに対してエタノールアミンを 1/3 等量加えることで、最も透明なコーティング溶液が得られることを見いだした。この溶液は一月経過後も沈殿、液色に変化は見られず非常に安定に存在できることを確認した。また、エタノールアミンとアセトインの比は同じでも、金属イオンに対する量が過剰であると逆に安定性が低下し、白い沈殿が生じることも明らかになった。

このコーティング溶液を用いて、薄膜電極の作製を行ったところ、XRD 測定の結果より、YSZ 基板上にほぼ単相の LSM を作製できることがわかった。この電極の SEM 観察結果より、厚みが 300 nm で空孔のほとんど存在しない緻密膜を作製することができた (図 2)。

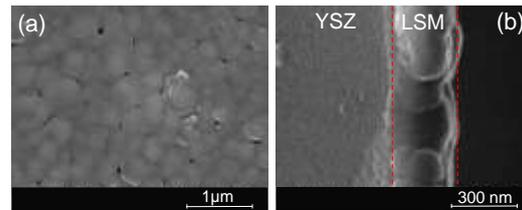


Fig. 2 SEM photographs of dense thin-film electrode prepared by spin coat technology: (a) surface, (b) cross section.

高温還元雰囲気下で安定な検知極材料は、800°C での噴霧熱分解後に熱処理を加えることでほぼ単相のペロブスカイト (La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{1-x}Mn_xO₃ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)) を得ることができた。作製した酸化物粉末の高温還元雰囲気試験の結果、x=0.8 の場合には構成元素からなる単純酸化物や金属に還元されたが、x=0.6 までは、処理前後で得られる XRD スペクトルにほとんど変化がなくペロブスカイト構造を示しているため、高温還元雰囲気下で安定に存在できる材料であることが確認できた。SEM 観察からも処理前後で形態に変化はなく、100 nm 程度の一

次粒子が集まってサブミクロンサイズの球状粒子を示していることを確認できた。

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ を検知極に用いた素子の応答特性について評価した。応答は NO_2 濃度に対応して増加し、500 ppm NO_2 に対する応答は同一濃度の C_3H_6 や CO よりも 10 倍以上も大きく、繰り返し応答性も良好であった。応答値は LSM を検知極に用いた場合と比較すると小さいものの、 NO_2 を定量可能な電流検出型センサ用検知極材料となり得ることが確認できた。

センサの NO_2 に対する応答値を向上するために、B サイト金属の Al を Mn で置換した。その結果、Mn を置換することで応答値が向上し、特に、Al を Mn で 40 mol% 置換した $x=0.4$ の場合には無置換の場合の約 3 倍の応答値を得られることがわかった。しかし、 $x=0.6$ の場合は、応答値が大きく減少する結果となった。これは Mn 置換による焼結性向上が影響していると考えられた。La-Al 系ペロブスカイト型酸化物は、La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物よりも結晶化温度が大きく、センサ素子作製時の熱処理温度も従来より 200°C 大きな 1200°C を用いていた。そこで、 1200°C で熱処理した場合のこれら酸化物粉末の BET 比表面積を測定したところ、Mn を置換するほど低下し、 $x=0.6$ の場合には無置換の場合の 1/4 程度の比表面積を示した。そこで、噴霧熱分解後の焼成温度を 800°C とし、センサ素子作製時の焼成温度を 1000°C とした場合の NO_2 応答特性を評価した。図 3 は熱処理温度が 1200°C と 1000°C の場合の 50~400 ppm NO_2 における応答値の濃度依存性と、200 ppm NO_2 に対する応答曲線をまとめて示している。いずれの濃度も熱処理温度を低下させることで、応答値は大きくなっており、200 ppm の場合では約 10 倍向上した。図 4 は熱処理温度を変化させたときの各センサ素子の 500 ppm NO_2 に対する応答値を比較しているが、 $x=0.6$ の場合は NO_2 応答値が大きく向上しており、Al 無置換の場合の約 80% の応答値を示すことがわかった。したがって、B サイト金属を Al と Mn で複合化

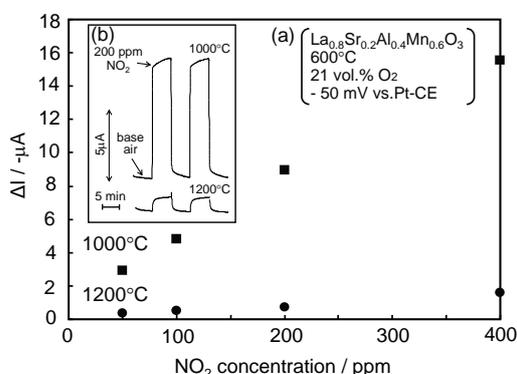


Fig. 3 (a) Dependence of response on the NO_2 concentrations of the sensor using $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ -SE with sintering temperature of 1000°C , 1200°C , (b) response transients to 200 ppm NO_2 of the sensor with sintering temperature of 1000°C , 1200°C .

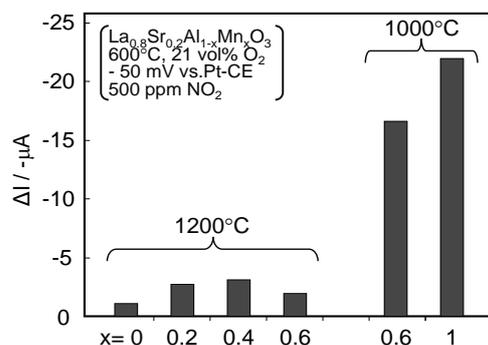


Fig. 4 Comparison of response to 500 ppm NO_2 of the sensor using $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ -SE with sintering temperature of 1000°C , 1200°C .

することで高温還元雰囲気への耐久性と応答性を両立可能なことを見いだした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 上田太郎, 高橋誠治: ペロブスカイト型酸化物を用いた車載用排ガス NO_x センサの開発, 金属, Vol.83, No. 5, pp. 397-401 (2013.5), 査読無.
<http://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1083.htm>
- ② 上田太郎, 高橋誠治: La 系ペロブスカイト電極を用いたジルコニア NO_x センサ, Chemical Sensors, Vol. 29, No. 1, pp. 2-8 (2013.3). 査読無.
http://chemsens.electrochem.jp/journal/eng/eng_j.htm
- ③ T. Ueda, H. Okawa, S. Takahashi: A stable sensing-electrode material in reducing atmosphere at high temperature for zirconia-based amperometric NO_x sensor, Electrochemistry, Vol. 81, No. 2, pp. 74-76 (2013.2), 査読有,
[10.5796/electrochemistry.81.74](http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.81.74).

[学会発表] (計 3 件)

- ① 上田太郎, 大川元, 高橋誠治: ジルコニアセンサ検知極の高温還元雰囲気耐久性と NO_x 応答特性, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 長野, (2013.9.4).
- ② 高橋誠治, 上田太郎, 大川元: 噴霧熱分解法による $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多孔質球状粒子の合成とその粉末特性, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 長野, (2013.9.4).
- ③ 上田太郎, 梅田充紀, 大川元, 高橋誠治: La 系ペロブスカイト検知極を用いたジルコニア NO_x センサの応答特性, 日本セラミックス協会 東海支部 第 44 回東海若手セラミスト懇話会 2012 年 夏期セミナー, 浜松, (p19, 2012.6.28).

6. 研究組織

研究代表者

上田 太郎 (TARO UEDA)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号: 10524928