

起電力式固体電解質型硝酸イオンセンサの研究開発

小畑 賢次・中嶋 恵梨*・橋爪 隆生・松嶋 茂憲

Development of Potentiometric NO_3^- sensor based on NASICON as a Solid Electrolyte

Kenji OBATA, Eri NAKASHIMA, Takao HASHIZUME and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Seven types of sensors were fabricated by combining NASICON disks with sensing electrode materials such as Au, In_2O_3 , ITO, NaNO_3 and ion exchange (IE) membrane. The sensing properties of the NASICON sensor to NO_3^- were examined in the range of 0.08 to 2.3 ppm at room temperature. The (Au, NaNO_2 , IE)-attached sensor showed the EMF change of 25.0 mV to above 0.5 ppm NO_3^- concentration and the EMF values linearly increased to the logarithm of NO_3^- concentration. On the other hand, although the NO_3^- sensitivity of the (ITO, NaNO_3 , IE)-attached sensor had 22 mV, the detectable limit was 0.2 ppm NO_3^- .

Keywords: NO_3^- sensor, NASICON, In_2O_3 , ITO, NaNO_3

1. 緒言

1.1 緒言

各種工業排水中に含まれる硝酸性窒素酸化物による地下水や閉鎖系水域の汚染が深刻化している。そのため、これらの水域における窒素酸化物の濃度監視が益々重要になってきている。一般に溶液中に含まれる硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフ法を用いて硝酸イオンのみを分離後、吸光度測定装置により評価されている。この手法では、試料の採取、分離、前処理の各段階において多くの手間と時間を必要とする。しかも、分析機器は大型かつ高価であるため、測定区域内の多数地点における連続計測には不向きである。測定区域全体の環境汚染状況を正確に把握するためには、信頼性が高く小型かつ安価なデバイスの開発が必要不可欠である。これに対して、化学センサは、小型かつ安価だけでなく、迅速かつ高感度に化学種を検出できる。これまで、小型な硝酸イオン濃度計測器として、高イオン透過性を有する膜とイオン選択性電極を組合せたイオンセンサが報告されている¹⁾。しかしながら、このセンサの検出感度は低く、実用化には至っていない。

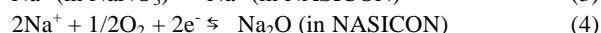
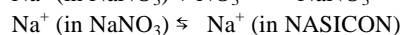
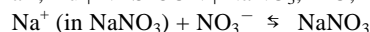
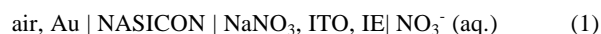
最近、固体電解質にNASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$: Na^+ 導電体)を用いて、金属酸化物 (ITO: Indium tin oxide) と硝酸塩(NaNO_3)を組合せた硝酸イオン電極に無機アニオン交換膜を接合した起電力式の硝酸イオンセンサが報告されている^{2,3)}。しかしながら、その検出感度は実用化レベルではなく、各センサ材料の役割も明確ではない。

本研究では、固体電解質に金属酸化物と組合せた硝酸イオンセンサの高感度化及び各センサ材料の役割の明確化を目的とする。なお、NASICONとは、 Na^+ super ionic conductor の省略である。

*株式会社イーピーアイ コーポレーション

1.2 起電力式固体電解質型イオンセンサの概要

固体電解質にNASICON を用いて、ITOと NaNO_3 を組合せた硝酸イオン電極に無機アニオン交換膜 (IE) を接合した起電力式センサの NO_3^- 検知反応について概説する²⁾。その電池構造は(1)式で与えられ、(2)式に示すように、無機アニオン交換膜を通過した NO_3^- は、 NaNO_3 中の Na^+ と反応して NaNO_3 を生成する。同時に、(3)式に示すように、NASICON中の Na^+ と NaNO_3 との間でイオン交換反応が生じ、NASICON中の Na^+ 活量 (a_{Na^+}) が変化する。Fig. 1 には、検知極側の NO_3^- 検知モデル図を示す。一方、参照極 (Au極) 側では、NASICON中の Na_2O が気相中の O_2 と反応し、(4)式のような電極反応が起こると考えられている。



イオン濃度変化に対して起電力が濃度の対数に比例することから、反応式(2)と(3)における検知極側の電極電位は、Nernst式を適用すると(5)式で表されると考えられている。

$$E' = C + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{NO}_3^-} / a_{\text{NaNO}_3}) \quad (5)$$

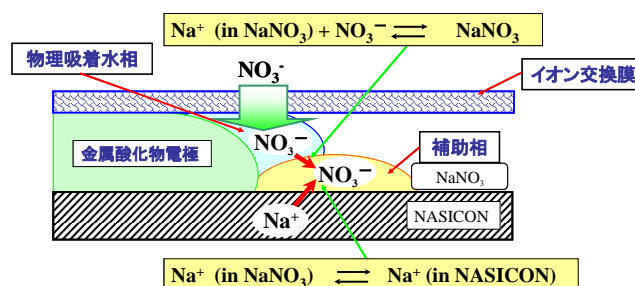


Fig. 1 イオン検知モデル図

本センサ素子では、(2)式と(3)式に示すように、検知反応式に電子が含まれていない。そのため、(5)式に示すように、NASICON中のNa⁺活量の増加が起電力を増大させていると考えられている。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

2.1.1 NASICON

本研究では、NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) は、ゾルゲル法で調製した。最初に、各アルコキシドとして、Si(OC₂H₅)₄ (和光純薬株：95%)、Zr(OC₄H₉)₄ (和光純薬株：85%)、PO(OC₄H₉)₃ (和光純薬株：97%)、NaOC₂H₅ (和光純薬株：99%) を所定の化学量論比となるように混合し、エタノールに溶解させた。触媒として少量のHNO₃ をエタノール溶液に加え、オイルバス中80℃に保持しながら乾燥窒素雰囲気中で攪拌した。アルコキシド溶液の加水分解は純水を滴下して行なった。生成した白色固体の溶液を乾燥器に入れ、空气中120℃で24時間乾燥し溶媒を除去した。白色固体を空气中750℃、5時間仮焼結して有機物を除去した後、錠剤成型器を用いて2t/cm²で一軸加圧して、直径10mm、厚さ1mmのディスクを作製した。これを空气中1200℃で5時間熱処理してNASICON焼結体とした。

2.1.2 酸化インジウム

In₂O₃粉末は、塩化インジウム (InCl₃・4H₂O：和光製、純度77%) 水溶液をアンモニア水 (和光製、25%) に滴下して得られた水酸化物をろ別した後、空气中800℃で2時間熱分解することで得られた。

2.2 無機アニオン交換膜

NO₃⁻センサの検知部を形成するために、後述のFig. 3に示すように、検知電極側に陰イオン交換膜を取付けた。陰イオン交換膜には、高いNO₃⁻透過性を示す旭ガラス製「セレミオン(SELEMION) ASV」を選択した (Table 1 参照)。陰イオン交換膜 ASV の分子構造をFig. 2 に示す。

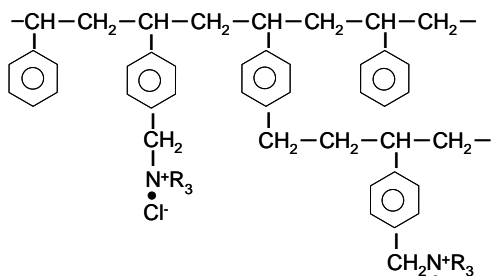


Fig. 2 セレミオンの分子構造

Table 1 セレミオンのイオン透過性

膜厚	130 μm
抵抗 (Ω cm ²)	0.5 mol/L NaCl: 3.2
	0.5 mol/L CaCl ₂ : 3.3
	0.5 mol/L NaNO ₃ : 5
	0.5 mol/L Na ₂ SO ₄ : 13
	0.5 mol/L HCl: 3.5
	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ : 11
	0.5 mol/L NaOH: -

2.3 硝酸イオンセンサ素子の作製方法

Fig. 3 は、NASICONを用いた硝酸イオン (NO₃⁻) センサ素子の模式図を示している。センサ素子は、一端封止型を採用した。その理由として、素子の作製が容易であり、参照ガスとして大気を用いることができることが挙げられる。本研究では、Fig. 3 (a)~(d) に示すように、4種類の電極 (Au電極, Au+In₂O₃電極, Au+NaNO₃電極, Au+NaNO₃+In₂O₃電極) を使用したセンサ素子を作製した。Fig. 3 (a) に示すように、Au電極素子は、NASICONディスクの両面に、Auペーストを塗布し、空气中800℃で2時間焼成することで形成された。Au電極素子以外のセンサ素子は、Fig. 3 (b)-(d) に示すように、In₂O₃やNaNO₃をAu電極上に積層させることで作製された。いずれの素子も、他ガスの影響を避けるため参照極側のAu電極が無機接着剤で被覆された。

2.4 イオン検知特性の評価方法

Fig. 4 には、NO₃⁻ 検知特性評価装置の概略図を示している。NO₃⁻ 検知特性は、エレクトロメーターを用いて検知極側と参照極側間の電位差 (起電力=EMF) を測定することで評価した。硝酸イオン溶液は、イオン交換水にKNO₃溶液を滴下し、所定の濃度になるように調整した。NO₃⁻ 検知能の測定は、室温付近 (約20℃) において、NO₃⁻ 濃度範囲0.08 ppm~2.3 ppmにおいて実施された。

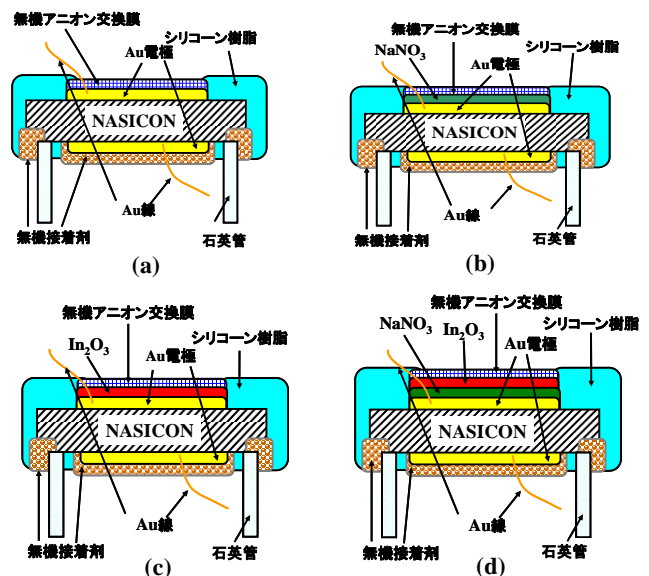


Fig. 3 センサ素子の模式図

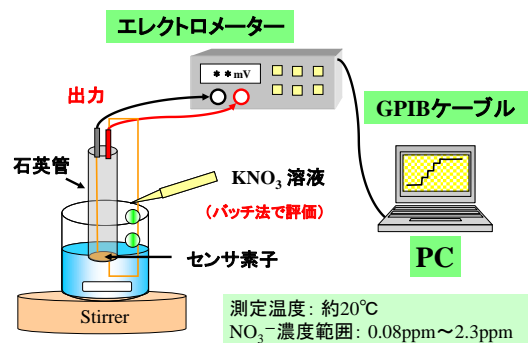


Fig. 4 イオン検知特性評価装置の模式図

3. 結果及び考察

3.1 Au電極素子

まず、補助相（検知対象イオンと電気化学反応を生じる化合物）と無機アニオン交換膜(IE)の役割を確認するために、下記の (6) 式に示すような電池構造のAu電極を持つNASICONセンサ素子を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調べた(Fig. 3 (a) 参照)。

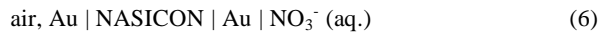


Fig. 5 は、無機アニオン交換膜とNaNO₃補助相を使用していないAu電極素子のイオン濃度とEMFとの関係を示している。この結果より、NO₃⁻濃度範囲0.08 ppm~2.3 ppm では、Au電極のみのセンサ素子は、硝酸イオンを検出できないことがわかった。

次に、無機アニオン交換膜(IE)の役割を確認するために、下記の (7) 式に示すような電池構造の(Au, IE)電極を持つNASICONセンサ素子を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調べた。



Fig. 6 は、無機アニオン交換膜 (IE) を使用したAu電極素子の各イオン濃度に対するEMF値をプロットしている。この結果より、NO₃⁻濃度範囲0.08 ppm~2.3 ppm では、IEを使用したAu電極のみのセンサ素子、つまり補助相を用いていない素子は、硝酸イオンを検出できないことがわかった。

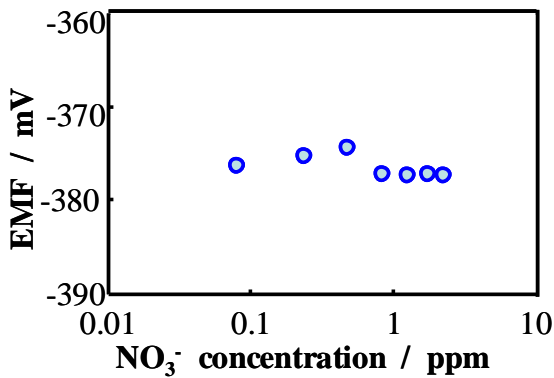


Fig. 5 Au電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

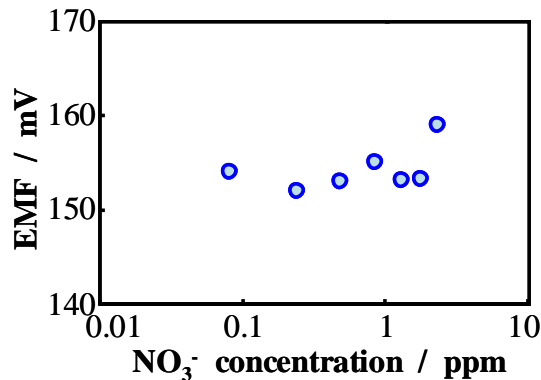


Fig. 6 IEを使用したAu電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

3.2 Au電極とNaNO₃補助相の複合電極素子

一般に、固体電解質型センサでは、検知対象化学種との電気化学反応を生じる物質（補助相）を接合することで高いガス選択性を持たせることができるだけでなく、高い感度を発現させることができる^{4,5,6}。そこで、補助相による増感効果を確認するために、下記の (8) 式に示すような電池構造の(Au, NaNO₃, IE)電極を持つNASICONセンサ素子を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調べた(Fig. 3 (b) 参照)。

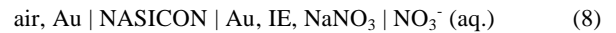


Fig. 7 は、Au電極とNaNO₃を組合わせたセンサ極素子のEMF応答曲線を示している。Fig. 7 に示すように、0.5 ppm以上では、イオン濃度が増大するとEMFが増加した。NO₃⁻濃度範囲0.08 ppm~2.3 ppm における起電力変化量は、約25mVであった。また、Fig. 8 には、(Au, NaNO₃, IE)電極素子のイオン濃度とEMFとの関係を示している。NO₃⁻濃度変化に対する(Au, NaNO₃, IE)電極素子のEMFは、0.8 ppm以上のイオン濃度の対数に比例するNernst型応答が得られ、比較的高いNO₃⁻検知能を示した。

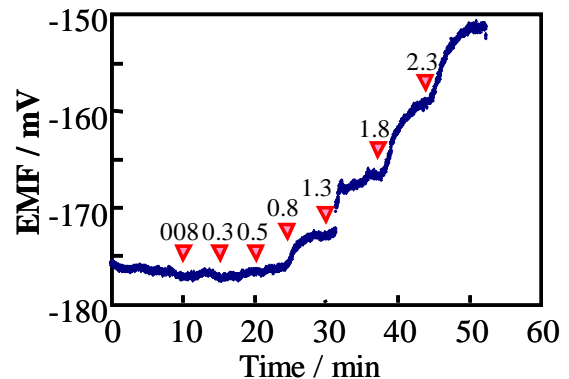


Fig. 7 (Au, NaNO₃, IE)電極素子のEMF応答曲線

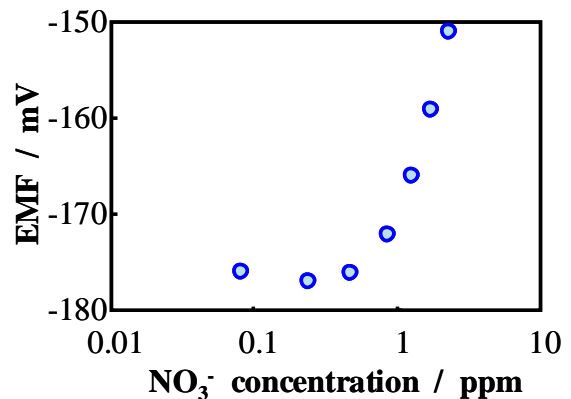


Fig. 8 (Au, NaNO₃, IE)電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

3.2.2 In₂O₃電極素子

文献2)では、NO₂ガスに対して高いガス感度を示す酸化物材料 (ITO: indium tin oxide) を用いることで高い検知能力を示すことが報告されている。そこで、酸化物材料として、同じくNO₂ガスに対して高いガス感度を示すIn₂O₃を選択し、センサ素子を作製した。まずは、In₂O₃の役割を確認するために、NaNO₃を用いなくて、下記の(9)式に示すような電池構造の(Au, In₂O₃, IE)電極を持つNASICONセンサ素子を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調べた(Fig. 3 (c) 参照)。

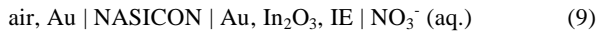


Fig. 9 には、(Au, In₂O₃, IE) 電極素子のイオン濃度とEMFとの関係を示している。(Au, NaNO₃) 電極素子と同様に、0.5 ppm以上では、イオン濃度が増大するとEMFが増加した。この結果より、高感度化を達成するためには、NaNO₃補助相が必要不可欠であることがわかった。

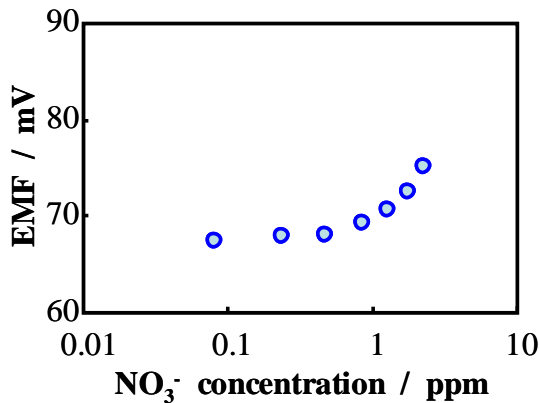
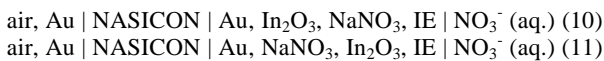


Fig. 9 (Au, In₂O₃, IE)電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

3.2.3 In₂O₃とNaNO₃との複合電極素子

次に、金属酸化物とNaNO₃補助相との複合化による増感作用を期待して、Fig. 3 (d) に示すような金属酸化物と補助相を組合せたセンサ素子を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調査した。ここでは、最適なセンサ素子構造を検討するために、NaNO₃層が酸化物層の下層となるセンサ素子(電池構造(10)式)あるいはその逆構造となるセンサ素子(電池構造(11)式)を準備した。



NaNO₃層が酸化物層の下層あるいは上層となるセンサ素子のイオン濃度とEMFとの関係をFig. 10 及び11 に示す。これらの結果より、金属酸化物と補助相を組合せても高感度化には至らず、むしろ感度が低下した。

金属酸化物と補助相を組合せても高感度化には至らなかった原因について考察する。感度の低下は、Fig. 12 に示すように、NASICONとNaNO₃の層間にAu電極があり、この電極により2層間のNa⁺導電パスが阻害されたため、高感度化を達成できなかったと考えられる。

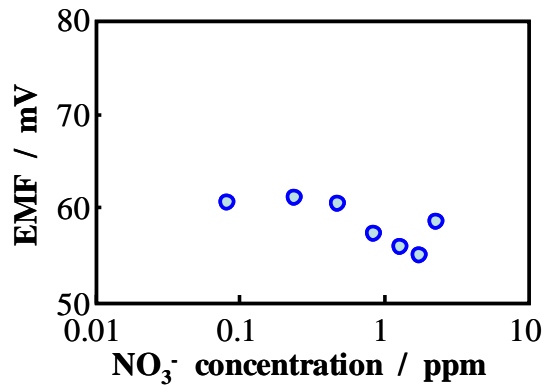


Fig. 10 (Au, In₂O₃, NaNO₃, IE) 電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

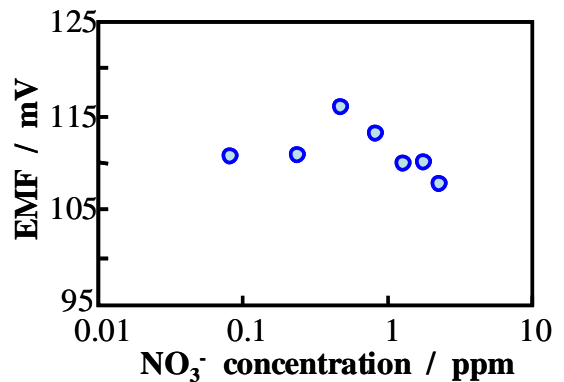


Fig. 11 (Au, NaNO₃, In₂O₃, IE) 電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

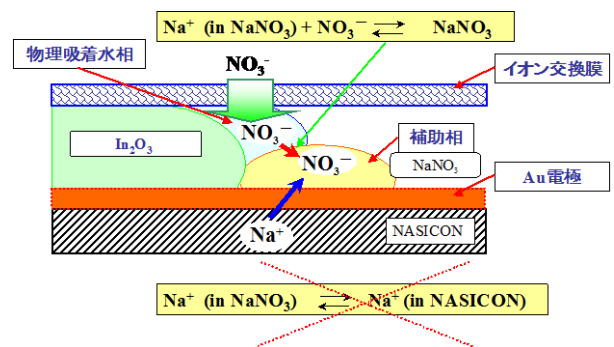


Fig. 12 Au電極による感度低下の原因のイメージ図

3.3 ITOとNaNO₃との複合電極素子

前述のように、酸化物材料にIn₂O₃を用いたセンサ素子(Au/In₂O₃電極構造の素子)では、ガス感度は改善されることがわかった。そこで、Au電極の形成を必要としないITO電極素子(電池構造(12)式)を作製し、そのNO₃⁻検知特性を調査した。

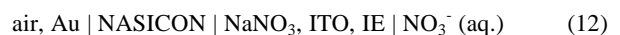


Fig. 13 は、ITO電極とNaNO₃を組合せたセンサ極素子

のEMF応答曲線を示している。Fig. 13 に示すように、0.2 ppm以上では、イオン濃度が増大するとEMFが増加した。NO₃⁻濃度範囲0.2 ppm~2.6 ppm における起電力変化量は、約30mVであった。このΔEMFは、(5)式のNernst式より0.08~2.3ppmに対して約22mVに相当する。また、Fig.13 には、(ITO, NaNO₃, IE) 電極素子のイオン濃度とEMFとの関係を示している。NO₃⁻濃度変化に対する(ITO, NaNO₃, IE) 電極素子のEMFは、0.6 ppm 以上のイオン濃度の対数に比例するNernst型応答が得られ、高いNO₃⁻検知能を示した。

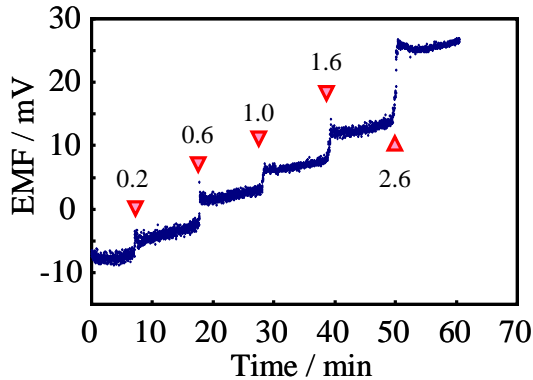


Fig. 13 (ITO, NaNO₃, IE)電極素子のEMF応答曲線

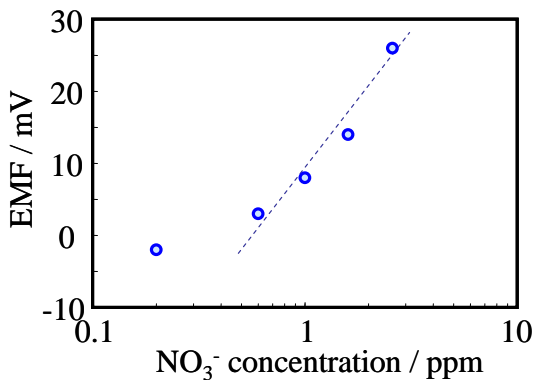


Fig. 14 (ITO, NaNO₃, IE)電極素子のNO₃⁻濃度とEMFとの関係

3.4 NO₃⁻検知能の比較

Table 2 は、各電極素子のNO₃⁻濃度範囲0.08 ppm~2.3 ppmにおけるNO₃⁻の検知能を比較している。図中の記号は、Au：Au電極，IE：無機アニオン交換膜，/：電極の積層順番をそれぞれ意味している。ここで、イオン検知能は $\Delta EMF = EMF_{2.3ppm} - EMF_{0.08ppm}$ で表しており、起電力変化が非常に小さい場合は、(—)で表している。この結果から、高いNO₃⁻検知能を得るには、NaNO₃補助相が必要不可欠であることがわかった。これは、NaNO₃を用いたセンサ素子では、原理に示すような電気化学反応式が進行するため、イオンを検出できていると考えられる。また、酸化物材料としてIn₂O₃を用いたセンサ素子よりも、Au電極を用いなくてITOとNaNO₃を複合した電極から構成される素子構造の方が高いNO₃⁻検知能力を示すことがわかる。結果として、(Au, NaNO₃, IE)電極素子が、最も

大きなΔEMFを示した。しかしながら、検出限界濃度を比較すると、(Au, NaNO₃, IE)電極素子は、Fig. 8 より0.5 ppmであるのに対して、(ITO, NaNO₃, IE)電極素子は、Fig.14 より0.2 ppmであった。このことより、低濃度のイオン検出においては、ITOの使用が高感度化に有効であることがわかった。

Table 2 電極構造の違いによるNO₃⁻検知能の比較

素子番号	素子構造	Δ E(mV)
①	Au	—
②	Au / IE	6
③	Au / NaNO ₃ / IE	25
④	Au / In ₂ O ₃ / IE	8
⑤	Au / NaNO ₃ / In ₂ O ₃ / IE	4
⑥	Au / In ₂ O ₃ / NaNO ₃ / IE	—
⑦	NaNO ₃ / ITO / IE	22

Au: Au電極, IE:無機アニオン交換膜, /:電極の積層順

$$\Delta EMF = EMF_{2.3ppm} - EMF_{0.08ppm}$$

4. 結論

本研究では、固体電解質にNASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂: Na⁺導電体)を用いて、金属酸化物、硝酸塩 (NaNO₃)、無機アニオン交換膜を接合し、起電力式の硝酸イオンセンサの高感度化を目的とした。以下に、本研究で得られた知見を列挙する。

高いNO₃⁻検知能を得るには、NaNO₃補助相が必要不可欠であり、硝酸塩とイオン交換膜を組合せた(Au, NaNO₃, IE)電極のセンサ素子は、0.5 ppm以上で高いNO₃⁻検知能を示し、NO₃⁻濃度変化に対するEMFは、イオン濃度の対数に比例した。

ITO, NaNO₃, イオン交換膜を複合した(ITO, NaNO₃, IE)電極のセンサ素子を作製して検知特性を調べた。(Au, NaNO₃, IE)電極の結果と比較すると、ΔEMFはわずかに小さいが検出限界濃度が0.2ppm以上であった。NO₃⁻濃度変化に対する(ITO, NaNO₃, IE)電極のセンサ素子のEMFも、イオン濃度の対数に比例した。

<参考文献>

- 1) G.J. ムーディ, J.D.R. トーマス共著 / 宗森信, 日色和夫 共訳, 「イオン選択性電極」, 共立出版 (1977).
- 2) 小畑賢次, 松嶋茂憲, 第45回 化学関連支部合同九州大会講演予稿集, 5_4-015 (2008).
- 3) 田中英世, 小畑賢次, 松嶋茂憲, 第18回九州沖縄地区高専フォーラム, P-21 (2008).
- 4) N. Yamazoe and N. Miura, *Solid State Ionics*, **86-88**, 987 (1996).
- 5) K. Obata and S. Matsushima, *Sensors & Actuators B*, **130**, 269 (2008).
- 6) K. Obata, K. Shimano, N. Miura, N. Yamazoe, *Electrochemistry*, **71**, 496 (2003).