報 文

六方晶窒化ホウ素を電極補助層に用いるアンモニア検知

板垣 吉晃^{*1}, 川淵 貴史¹, 猿丸 英理¹, 青野 宏通¹

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) をセンサ検知極の補助層として用いた起電力式アンモニアセンサの作製と評価を行った。センサ素子は安定化ジルコニア (YSZ) をベースとして、白金検知極を h-BN でコーティングした。エタノール中でミリングした h-BN 粉末を用いることでアンモニアに対する顕著な応答の増大が見られた。30 ppm アンモニアに対する応答値は、ミリング時間 48h で最大値となった。ミリング処理により、h-BN の剥離や B-N 結合欠陥の形成により、アンモニア吸着点が増大したためと考えられた。センサ応答はアンモニア濃度の対数に対して直線的に増加したことから、検知極上でのアンモニアの酸化と酸素の還元による混成電位に基づくことが示唆された。一方、ミリング処理を水中で行うと、応答値が大きく低下することが分かった。加湿アンモニアにおいては、乾燥アンモニアに比べてセンサ応答が 80 % に減少した。h-BN への Ag 担持によりセンサ応答の顕著な増大が起こることが分かった。

1 はじめに

アンモニアは工業的に極めて重要な化合物であり、化学肥料をはじめ染料や医薬品の原料として用いられている。さらに近年、その可搬性や水素密度の高さ、カーボンフリーであることなどから新たな水素エネルギーキャリアとしても注目されている。しかし一方で、毒性が高いことや悪臭物質であることから適切な濃度管理が必要である。悪臭防止法に基づく悪臭物質の規制基準では、アンモニアの大気中濃度の許容限界はおおむね 1 ppm と定められている。また、人間の呼気中には微量のアンモニアが含まれており、健常者の呼気には通常 0.05 ~ 1.5 ppm のアンモニアが含まれるが、腎疾患患者では 15 ppm 程度まで上昇することが知られている^{1)~3)}。したがって、呼気アンモニアは疾患のバイオマーカーとして有用である。これらの観点から、高感度でかつ広い濃度域のアンモニアを検知することができるセンサの開発が望まれている。

アンモニア検知は、これまで金属酸化物を用いた半導体式センサ⁴⁾、触媒燃焼式センサ⁵⁾などが多く報告されている。加えて、安定化ジルコニア (YSZ) をベースとした起電力式センサについても研究されている⁶⁾⁷⁾。ガスセンサの初期過程は気相中の検知ガスの電極表面への吸着である。したがって、アンモニアの高感度検知のためには、アンモニアに対する吸着能の大きい材料を選択する必要がある。本研究では、これらを満たす材料として六方晶窒化ホウ素

(h-BN) に着目した。

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は黒鉛と等電子構造をもち、B と N が交互に結合した B-N 単層がさらに van der Waals 力により弱く結合した層状構造を有している。窒化ホウ素は多形をとり、六方晶以外に Zinc blende (c-BN) と Wurtzite (w-BN) などの構造が存在するが、常温常圧では h-BN が最も安定な相である。h-BN は化学的安定性から触媒担体⁸⁾⁹⁾として用いられた例も多く報告されている。さらに、熱伝導性の高さから放熱材料などに、また耐熱性・耐食性の高さから表面保護膜材料などにも用いられている。黒鉛が良導体であるのに対して、h-BN は約 6 eV¹⁰⁾のワイドバンドギャップを持つ絶縁体である。したがって、ガスセンサの検知電極材料として用いられた例はほとんどない。h-BN は電気伝導性の低さから単独では電極として使用できないが、Fig. 1 に示すように Pt 電極表面に塗布することで、補助電極層として利用することが可能である。Srivastava ら¹¹⁾は BN シート上でのアンモニア吸着について DFT 計算を行い、B-N 結合間にアンモニア分子が安定に吸着することを報告している。h-BN は層状構造を持ち、c-軸方向は弱く結合されていることから、ミリングなどの機械的処理により容易に層間の剥離を起こすことが知られている^{12)~14)}。層間剥離により h-BN の表面積が増大すれば、触媒担体としての効果の増大が期待できる。また、h-BN 中には B-N 結合欠陥が存在し、Lewis 酸点もしくは塩基点として作用することが知られている¹⁵⁾¹⁶⁾。したがって、ルイス酸点をアンモニアの吸着点として用いることができれば、アンモニアに対する高い応答性と選択性が期待できる。そこで、本研究ではミリング処理した h-BN をセンサ補助電

* E-mail: itagaki.yshiteru.mj@chime-u.ac.jp

¹ 愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻: 790-8577 愛媛県松山市文京町 3

Fig. 1 Schematic view of the potentiometric sensor based on the YSZ and Pt electrode with h-BN auxiliary phases

The sensor element was mounted on the alumina tube.

極として用いたき起電力式センサを構築し、低濃度アンモニアガスに対する検知特性について評価したので報告する。

2 実験方法

2.1 ミリング処理

h-BNは高純度化学製の平均粒径10 μm のものをを用いた。ナイロンポット中に0.6 gのh-BN粉末と分散媒として30 mLのエタノール、水、あるいはエタノール/水混合溶液を入れ、さらにジルコニアボール(3 mm ϕ)を約100個入れた状態で、遊星型ボールミリング(公転回転数200 rpm)により湿式処理を行った。処理後、乾燥したh-BN粉末について、真空下200 $^{\circ}\text{C}$ で前処理後、BET法により表面積測定を行った。さらに、XRD、SEMとFT-IR法を用いて構造解析を行った。

2.2 金属担持h-BN粉末の調製

h-BN粉末を担体としたAg, Pt, Pd金属担持触媒を調製した。いずれの場合も、含浸法により金属担持を行った。それぞれ、硝酸銀(I)、塩化白金(IV)酸六水和物、硝酸パラジウム(II)の水溶液中に所定量のh-BN粉末を分散させ、24 h 攪拌後、蒸発乾固により前駆体粉末を得た。得られた粉末は、空气中500 $^{\circ}\text{C}$ にて焼成した。

2.3 センサ素子の作製

8 mol% YSZ粉末をペレット成形し、1450 $^{\circ}\text{C}$ で10 h焼成した。YSZペレットの両面にPtスパッタリングを施した。ミリング処理をしたh-BN粉末にエタノールを加えてペースト状とし、一方のPt膜上に卓上コーター(Model TC-3型, Mitsui Electric)を用いて膜厚約10 μm となるようにコーティングした。h-BN膜は500 $^{\circ}\text{C}$ にて焼き付けた。センサ素子は、アルミナチューブの先端に無機接着剤を用

Fig. 2 XRD patterns of h-BN powders milled in ethanol for different times

いて取り付けた。両方のPt膜には金リード線を取り付けた。

2.4 アンモニア検知

センサ素子を取り付けたホルダーを環状電気炉内に設置した石英管内に挿入した。アンモニア標準ガスはガステック製パーミエーションチューブより、空気により希釈して発生させ、流量100 mL min⁻¹で導入した。アンモニア標準ガスと空気を20 min間隔で交互に導入し、裏面の参照極は待機暴露とし、得られた起電力応答をデジタルエレクトロメーターにて計測した。

3 結果と考察

3.1 ミリングによるh-BNの構造変化

h-BNのミリング処理を0~120 hで行い、構造変化について評価を行った。エタノール中でのミリング処理後の粉末XRDパターンをFig. 2に示す。いずれも六方晶系に特徴的なXRDパターンを示した。ミリング時間の増大とともに、(002), (004)ピーク強度が増大し、(100)ピーク強度の減少が見られた。これは、ミリング処理によりh-BNの層間剥離が起こり、粉末のc-軸配向性が高まったことを示唆している。h-BN粉末の比表面積をTable 1に示す。ミリング時間48 hまでは、有意な比表面積の変化を示さなかったが、48 h以降では顕著な表面積の増加が見られた。Xiaら¹³⁾はAr中での乾式ボールミリングしたh-BN粉末のXRDを観察しており、ミリング時間の増加に伴ってh-BNの粒径が減少し、(002)回折ピークの減衰が見られたことを報

Table 1 Specific surface areas of the h-BN powders milled in ethanol for different times

Milling time (h)	Specific surface area (m^2/g)
0	4.30
24	4.04
48	5.41
72	15.1
120	23.7

Fig. 3 FT-IR spectra of h-BN powders milled in ethanol for different times

告している。一方、本研究で観測された(002)ピーク強度の増大は、比表面積測定の結果が示唆するように、ミリングによる粒径の減少の効果は小さく、粉末のc-軸配向性の効果が顕著に現れたためであると考えられる。h-BN粉末の拡散反射FT-IRスペクトルをFig. 3に示す。いずれのスペクトルにおいても 1375 cm^{-1} と 820 cm^{-1} に特徴的なB-N結合のピークが観測された。また、 918 cm^{-1} と 2532 cm^{-1} にはB-H結合の信号が観測された。ミリング時間の増大とともに、 $1000\sim1200\text{ cm}^{-1}$ にBN-O結合に由来する新たなピークが出現した。これは、ミリングによってB-N結合の部分的な開裂が生じたことを示唆する結果である。ピークは48 h後に最大となり、それ以降では減衰した。一方、高波数側では、 $3200\sim3600\text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが観測され、48h以降では顕著な増大が見られた。これらのピークは、-OH基や-NH₂基に帰属可能であり、B-N結合の開裂によって生成した未結合手がエタノール中の水と反応した結果であると考えられる。FT-IRではエタノールとの反応によるエトキシ基の存在は確認できなかったため、B-N

Fig. 4 Surface morphologies of the h-BN auxiliary phases consisting of the powders milled for 0 and 48 h

Fig. 5 Transient response curves of the sensors with the auxiliary phases composed of the BN-powder milled in ethanol for different times

The curves were observed in 30 ppm NH₃ at 350 °C. For a comparison, the response of an element without the h-BN coating (Pt) is also shown in this figure.

結合の開裂によるエタノールとの反応の可能性については不明である。

3・2 アンモニア検知特性

ミリング時間の異なるh-BN膜を用いて補助電極膜を形成後、アンモニアガスに対する応答特性評価を行った。Fig. 4はh-BN膜表面のSEM写真を示している。いずれの膜もh-BNに特徴的なフレーク状の組織が観察された。各センサ素子の30 ppmアンモニアに対する応答波形をFig. 5に示す。比較のため、h-BNコーティングを行っていない素子(図中Pt)の応答波形も示した。ミリング処理をしていないh-BNでは顕著な応答の増大は見られなかった。しかし、ミリング時間48 hで応答が急激に増大し、h-BNコーティングをしない場合に比べて約2倍の応答値が得ら

Fig. 6 Ammonia concentration dependence of the sensor responses with the auxiliary phases composed of the BN-powder milled in ethanol for different times. The curves were observed in 30 ppm NH_3 at 350 °C.

れた。48h 以降では、応答値が低下した。一方、応答時間に対する h-BN コーティングの影響は見られず、90 % 応答時間はおおむね 150 ~ 170 s であった。Fig. 6 にセンサ応答に対するアンモニア濃度依存性を示した。いずれのセンサにおいても、アンモニア濃度の対数に対して直線的な応答が見られた。これは、混成電位を検知メカニズムとしている場合に特徴的な振る舞いであり、検知極上で式(1)と式(2)に示すようなアンモニアの酸化と酸素の還元反応が競争的に起こっている可能性を示唆している⁷⁾。

Table 1 に示した比表面積の結果より、48 h までに h-BN の比表面積の顕著な増大は認められないこと、さらに 48 h は比表面積が増大しているにもかかわらず応答値が減少していることから、アンモニアに対する応答と h-BN の比表面積の間には明確な相関性が認められなかった。一方、FT-IR の結果より、BN-O 結合がミリング時間 48 h で最大となっていることから、おそらくミリングにより誘発された結合欠陥がアンモニアの吸着点として作用していると予想される。

3・3 ミリングにおける分散媒の効果

エタノール中で h-BN のミリング処理を行うことで、アンモニアに対する応答増大効果が見られた。FT-IR の観測結果より、-OH や -NH_2 基の生成が確認された。これは、エ

Fig. 7 FT-IR spectra of the h-BN powders milled in water, ethanol and their 1:1 mixture. The milling time was 48 h, respectively.

タノール中に含まれる水が結合欠陥と反応したことを示唆している。そこで、分散媒をエタノールから水に変えてミリング処理を行った。Fig. 7 にミリング後の h-BN 粉末の FT-IR スペクトルを示す。分散媒をエタノール、水、エタノールと水の 1:1 混合物としてミリング処理を行ったところ、分散媒中の水の量が増加するとともに、-OH 基もしくは -NH_2 基のピークが増大した。Torii ら¹⁷⁾は乾式ミリングした h-BN の粉末の FT-IR や $^1\text{H-NMR}$ を観測し、B-N 結合の開裂により -B-OH と -NH_2 基が生成することを報告している。これは、開裂した B-N と空気中の H_2O の反応によるものと考えられる。水中でのミリングにおいても、B と N それぞれの欠陥サイトはそれぞれ -B-OH と -NH_2 としてキャップされる。比表面積については、エタノール中でのミリングで $5.41 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対して、水中では $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$ に増加した。異なる分散媒中でミリングした h-BN 粉末を用いてセンサを作製し、アンモニア検知特性について評価を行った。Fig. 8 に 30 ppm アンモニアに対する応答波形を示している。明らかに分散媒中の水の増加に伴ってアンモニアに対する応答が低下していることが分かる。水中でミリングした場合は、エタノール中でのミリングに比して表面積が大きいにもかかわらず、センサ応答は Pt 電極の場合より低下した。この結果より、h-BN はミリング中での水との反応により補助層としての機能が著しく低下することが分かった。Fig. 9 に分散媒としてエタノールを用いた際のいくつかのガスに対する応答の比較を示している。アンモニアと水素への応答はエタノール中でのミリング効果

Fig. 8 Transient response curves of the sensors with the auxiliary phases composed of the BN-powder milled in water, ethanol and their 1:1 mixture for 48 h

The curves were observed in 30 ppm NH_3 at 350 °C.

が大きく、一方アセトンやエタノールでは効果が小さかった、したがって、ミリングによって得られる結合欠陥はアンモニアや水素を選択的に吸着することが予想された。

3・4 加湿による影響

ミリング処理前後の h-BN 補助層を用いた際の、加湿アンモニアへの応答について調査した。Fig. 10 は乾燥及び加湿アンモニア (RH=70 %) に対する応答波形を示している。いずれも加湿により応答値の若干の低下が見られた。また、それぞれの応答値の比 (Wet/Dry) をとると、ミリングなしで 0.80、48 h ミリング後では 0.85 であり、ミリングの有無にはほとんど影響されることが分かった。湿度によるセンサ応答値の低下は酸化物電極においても多く報告されており、多くは酸化物表面への水の吸着が被験ガスの吸着を妨害することで応答の低下が起こると説明されている。h-BN 表面での水の吸着が関与している場合、h-BN 表面の親水性が加湿雰囲気における応答に対して重要となる。しかし、ミリング前後のセンサ応答における加湿の影響には大きな差がないことから、ミリングにより表面の親水性はほとんど変化していないと考えられる。一方、加湿により応答時間は、乾燥雰囲気可の場合と比べて 2 倍近くに増加した。

3・5 h-BN への金属担持効果

h-BN は熱的、化学的に安定であることから触媒担体として用いた研究が多く報告されている。例えば、Lin ら¹⁸⁾ は、Pt 担持 h-BN 触媒によるベンゼンの酸化反応について

Fig. 9 Concentration dependence of the sensor responses to the different gases using the sensor with h-BN auxiliary phase

The temperature of the sensor was 350 °C.

Fig. 10 Sensor responses with the h-BN auxiliary phases (48 h) and without the h-BN layer (none) in dry and wet ammonia (10 ppm)

The temperature of the sensor was 350 °C.

報告している。h-BN 担体は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体と比べ Pt 粒子と弱く相互作用しており、これにより Pt-O 結合力が弱められることで、より容易に酸素をベンゼンに供給できると説明している。また、Jacobsen¹⁹⁾ は、Ba-Ru 共担持 h-BN 触媒によるアンモニア合成を行っており、長時間運転後の再活性化処理によりもとの活性が回復することを報告している。本研究では、アンモニアへの吸着効果の増大を期待して、金属担持した h-BN を補助層として用いたセンサについて

Fig. 11 Transient response curves of the sensors with metal-loaded h-BN auxiliary phases

Ag-film represents an Ag sputtered film covering on the Pt electrode, and None is a bare Pt electrode without a h-BN layer. The temperature of the sensor was 350 °C.

評価した。Fig. 11に2 wt% のAg, Pt, PdOを担持したh-BNを用いたセンサの30 ppmアンモニアに対する応答を示す。まず、担持金属のみの影響を評価することから、ミリング処理をしていないh-BNを担体として用いた。h-BNのみの場合と比較してAg担持のみで応答の増大が見られた。また、Pt電極の表面にスパッタリングによりAg膜をコーティングした場合においてもAg/h-BNには及ばないが、応答の増大が見られた。これらの応答の増大は、アンモニア分子のAg表面への吸着により電極表面でのアンモニア濃度が増大したためであると考えられる。h-BN上へのAg担持によりAg粒子を分散固定化できることから、より効果が大きかったものと考えられる。Ag担持量を2, 5, 10 wt%と変化させた場合、5 wt%以上ではさらなる応答の増加は見られなかった。Ag/h-BNのXRDよりシェラーの式に基づいて評価されたAg結晶子サイズはそれぞれ24, 38, 45 nmであり、担持量の増加に伴ってサイズが大きくなっていることが分かった。一方、PtやPd担持では応答の増大効果が得られなかった。Beraら²⁰⁾は、1 wt% Pt, Pd, Agを担持したAl₂O₃とCeO₂を用いたアンモニアの酸化反応について報告しており、いずれの担体においてもPtとPdの活性がAgを大きく上回っている。したがって、PtとPd担持h-BN補助層においてはアンモニアが表面で燃焼しており、一方でAg担持h-BNではアンモニア吸着のみで燃焼しておらず、結果として三相界面(YSZ/Pt/アンモニア)におけるアンモニア濃度が増加した可能性が考えられる。今

回、ミリング処理したh-BNを担体として用いた場合についても応答評価を行った。その結果、ミリングによる効果に加えて、Ag担持によりさらなる応答の増大が得られた。しかし、Ag担持による効果はミリング処理しないh-BN場合と同程度であった。担持金属の表面積は、担体の表面積に影響されることが知られている²¹⁾。48 hミリングしたh-BN粉末は、ミリングしていないものに比べて表面積があまり増大していないことが要因として考えられる。今後、h-BNの高表面積化を行うことで、金属担持の効果について検討していきたい。

4 結 言

本研究では、ミリング処理したh-BN粉末を補助電極層に用いた起電力式アンモニアセンサの評価を行った。エタノール中でのミリング処理により、アンモニアに対する応答が著しく向上することが分かった。XRDやFT-IRの結果より、応答の増大は、ミリング処理による、h-BNのシート剥離やB-N結合欠陥の生成によりアンモニア吸着点が増大に起因することが示唆された。一方、水中でのミリングでは、応答が大きく減少する結果となった。水素、アセトン、エタノールについても同様の検討を行った結果、アンモニアがミリング分散媒の効果が最も大きいことが分かった。したがって、ミリング分散媒の異なる、これら2種類のh-BN粉末を用いることで、センサによるアンモニアの差別化が可能であることが分かった。

謝 辞

本研究の一部は、愛媛大学リサーチユニット（電池材料開発研究ユニット；PGeS）プロジェクトの一環として行ったものである。

（令和元年5月8日、第79回分析化学討論会において、一部発表）

文 献

- 1) T. L. Mathew, P. Pownraj, S. Abdulla, B. Pullithadathil : *Diagnostics*, **5**, 27 (2015).
- 2) P. Spanel, S. Davies, D. Smith : *Rapid Commun. Mass Spectrum.*, **12**, 763 (1998).
- 3) C. Turner, P. Španěl, D. Smith : *Physiol. Meas.*, **27**, 321 (2006).
- 4) X. Wang, N. Miurea, N. Yamazoe : *Sens. Actuator B*, **66**, 74 (2000).
- 5) K. Zakrzewska : *Thin Solid Films*, **391**, 229 (2001).
- 6) P. T. Moseley : *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 223 (1997).
- 7) N. Miura, N. Sato, S. A. Anggraini, H. Ikeda, S. Zhuikov : *Ionics*, **20**, 901 (2014).
- 8) M. D. Esrafil, S. Asadollahi : *Chemistry Select*, **3**, 9181 (2018).
- 9) G. Postole, M. Caldararu, N. I. Ionescu, B. Bonnetot, A. Auroux, C. Cuimon : *Thermochim. Acta*, **434**, 150 (2005).

- 10) K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda : *Nat. Mater.*, **3**, 404 (2004).
- 11) A. Srivastava, C. Bhat, S. K. Jain, P. P. Mishra, R. Brajpuriya : *J. Mol. Model.*, **21**, 39 (2015).
- 12) L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petracic, A. M. Glushenkov : *J. Mater. Chem.*, **21**, 11826 (2011).
- 13) Z. P. Xia, Z. Q. Li : *J. Alloy Comp.*, **436**, 170 (2007).
- 14) Z. Liu, D. Xiong, G. Hu, B. Wu, P. Lin : *Chem. Lett.*, **42**, 1415 (2013).
- 15) Y. Lin, T. V. Williams, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Connell : *J. Phys. Chem.*, **114**, 17434 (2010).
- 16) J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, E. Wang : *Phys. Rev. B*, **80**, 033407 (2009).
- 17) S. Torii, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, A. Takagaki : *J. Catal.*, **355**, 176 (2017).
- 18) Y. Lin, V. Tiffany, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Connell : *J. Phys. Chem.*, **114**, 17434 (2010).
- 19) C. J. H. Jacobsen : *J. Catal.*, **200**, 1 (2001).
- 20) P. Bera, M. S. Hegde : *Indian J. Chem.*, **41**, 1554 (2002).
- 21) eds G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp : "Handbook of Heterogeneous Catalysis", (1997), (Wiley-VCH, Weinheim).

Ammonia Detection Using Hexagonal Boron Nitride as an Auxiliary Electrode

Yoshiteru ITAGAKI^{*1}, Takafumi KAWABUCHI¹, Eri SARUMARU¹ and Hiromichi AONO¹

^{*} E-mail : itagaki.yshiteru.mj@ehime-u.ac.jp

¹ Department of Materials Science and Biotechnology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime 790-8577

(Received July 19, 2019; Accepted August 30, 2019)

Potentiometric ammonia gas sensors based on a YSZ solid electrolyte were fabricated. The Pt electrode on the detection side was coated with hexagonal boron nitride (h-BN) powder. Milling treatment of the h-BN powder in ethanol significantly enhanced the EMF response to 30 ppm ammonia gas. The sensor linearly responded to a logarithm of the ammonia concentration, suggesting a mixed-potential mechanism based on a competitive reaction of oxidation of ammonia and reduction of oxygen. The EMF response depended on the milling time; milling for 48 h gave the maximum response. The response enhancement was explained as that the exfoliation of h-BN and B-N bond cleavage induced ammonia adsorption onto the h-BN layer. On the contrary, a milling treatment in water reduced the response to ammonia. The formation of -OH/-NH₂ on the h-BN may decrease of the ammonia adsorption. Humidification of ammonia reduced the sensor response to 80 % of the response in dry ammonia. Loading Ag on the h-BN powder further enhanced the sensor response, due to that ammonia preferentially adsorbed on Ag particles on a h-BN support.

Keywords: ammonia sensor; h-BN; auxiliary electrode; milling.