—ノート—

ペロブスカイト型酸化物—カーボン電極を用いた アンペロメトリック過酸化水素センサ

高瀬 聡子, 石川 文俊, 清水 陽一*

九州工業大学工学部物質工学科 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Amperometric Hydrogen Peroxide Sensor Using Carbon Electrode Loaded with Perovskite-type Oxide

Satoko TAKASE, Ayatoshi ISHIKAWA, and Youichi SHIMIZU*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology (1-1 Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan)

Received October 6, 2000 ; Accepted December 26, 2000

Amperometric sensing properties to H_2O_2 of the carbon electrodes loaded with various perovskite-type oxides have been investigated. It was found that the carbon electrodes loaded with perovskite-type oxides showed high activity to anodic reaction including H_2O_2 . A limiting current was observed at the electrode potential between 0.7 and 1.0 V vs. SCE, and the current at a fixed potential increased with increasing H_2O_2 concentration between 10 and 1000 μM ($M = \text{mol dm}^{-3}$). H_2O_2 responses of the elements loaded with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$ ($B = \text{Fe}$ and Cr) were hardly affected by dissolved oxygen. All solid-state H_2O_2 sensor element based on solid polymer electrolyte and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ -based electrodes also responded well to H_2O_2 at the concentration between 50 and 200 μM , with the 90% response time of as short as 20 s.

Key Words : H_2O_2 Sensor, Perovskite-type Oxide, Amperometric Sensing, Solid Polymer Electrolyte

1 緒言

精度の高い過酸化水素の検知は、バイオ関連、食品、薬学、環境分析、半導体産業の各分野で、ますます重要となっている。現在、過酸化水素の定量には、吸光度や化学発光を利用した湿式化学分析方法が一般的に用いられている。これらは、精度や安定性に優れているが、光学機器を用いるため、コスト高であるし、フィードバックコントロールや小型化には向いていない。そこで、安価で簡易型の過酸化水素センサの開発が切望されている。これまでに Pt 等の貴金属電極¹⁾やこれらを担持したカーボン電極²⁾、金属酸化物系の電極³⁾、酵素担持電極^{4, 5)}、有機金属錯体—酵素系電極⁶⁻⁸⁾、あるいは蛍光型^{9, 10)}やエレクトロルミネッセンス型¹¹⁾のオプティカルセンサ等が報告されているが、感度、選択性、安定性やコストの面で、満足するものは得られていない。特に原理的に溶存酸素の影響を受けやすいものが多い。

ところで、安価で化学的な安定性も期待されるペロブスカイト型酸化物は、酸素の電気化学的還元反応における触媒活性が、Pt に匹敵するほど高いことが知られているが¹²⁾、我々は高表面積の La 系ペロブスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$; $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) を担持したカーボン電極を用いれば、起電力検出型 ($B = \text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ 系)、および電流検出型 ($B = \text{Mn}$ 系) の過酸化水素センサを構築できることを見出した¹³⁾。ただし、応答時間や濃度依存性などの応答特性は満足できるものではない。そこで、本研究では、高

感度・高精度が期待される電流検出型センサに着目し、電極構造及び種々のペロブスカイト型酸化物—カーボン電極の応答特性について検討を加えたところ、特に、La-Ca-Fe-O 系酸化物系電極が、過酸化水素に対して高い感度を示し、しかも、その応答は、溶存酸素の影響を受けにくいことを見出した。ここでは、種々のペロブスカイト型酸化物—カーボン電極系電流検出型過酸化水素センサの応答特性について報告する。さらに、ペロブスカイト型酸化物—カーボン電極と高分子固体電解質を組み合わせた電流検出型の全固体型過酸化水素センサを試作し、その応答特性について検討を加えた。

2 実験方法

電極材料として用いたペロブスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$; $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) は、アモルファスリンゴ酸前駆体法¹⁴⁾により、高表面積のものを合成した。すなわち、金属硝酸塩とリンゴ酸の混合水溶液を 80℃ で加熱処理後に得られたアモルファス前駆体を 350℃ 仮焼後、650℃、2 h 焼成することにより合成した。得られた各酸化物は、X 線解析より、ほぼ単相の結晶性の良いペロブスカイト型酸化物が得られていることがわかった。また、得られた酸化物の比表面積は 8~30 m^2/g であった。

ペロブスカイト型酸化物担持カーボン電極は、ペロブスカイト型酸化物 (45 wt%)、カーボンブラック (ケッチェンブラック 600 DJ) (15 wt%)、テフロン (40 wt%) からなる

Fig. 1 Schematic diagram of all solid-state H_2O_2 sensor.

Fig. 2 I-V characteristics of carbon electrode loaded with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ at various H_2O_2 concentration. (Sweep rate; 5 mV/sec)

混合粉末を Ni メッシュ (100 mesh) 集電体上にホットプレス (370°C, 560 atm) することにより作製した。得られた電極は、Cu リード線を取り付けたのち、ガラスチューブの先にエポキシ樹脂で固定した。過酸化水素応答特性は、カーボン電極をリン酸緩衝溶液 (0.1 M ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$), pH = 7.0) 中に設置し、種々の過酸化水素濃度における一定電圧印加時の応答電流をポテンシostat (東方技研 PS-14) により測定した。対極には Pt 板、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。なお、溶存酸素の影響は、試料溶液中に酸素あるいはアルゴンそれぞれ飽和させることにより検討した。一方、全固体型の過酸化水素センサ素子は、Fig. 1 に示すように、高分子固体電解質膜 (Nafion 417; デュポン) を酸処理 (0.1 M H_2SO_4 , 30 min) してプロトン型としたものの両面に、酸化物とカーボンブラックとの混合粉末 (酸化物: カーボンブラック = 75:25, wt%) にポリ塩化ビニル (PVC) (和光純薬製, 平均重合度約 1100) を加えた (混合粉末: PVC = 60:40, wt%) ものをテトラヒドロフラン (THF; 約 88, wt%) と混練して、得られたペーストを塗布、乾燥させて電極を取り付けることにより作製した。なお、全固体型素子の過酸化水素応答特性は、素子の両電極間に一定電圧を印加したときの応答電流変化を上記のカーボン電極と同様に測定した。

3 結果と考察

3.1 ペロブスカイト型酸化物-カーボン電極

まず、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 系ペロブスカイト型酸化物を担持したカーボン電極の過酸化水素に対する I-V 特性を検討した。Fig. 2 に種々の濃度の H_2O_2 を含む溶液中での I-V 特性を示す。+0.7 V vs. SCE 以上で限界電流が現れ、この電位域では、アノード電流は、過酸化水素濃度の増加と共に増大することがわかった。このときの反応は、(1) 式の、過酸化水素の電気化学的酸化反応が考えられる。

Fig. 3 Dependence of electrode potential on sensing current of H_2O_2 for a carbon electrode loaded with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$. (Ar bubbling)

Fig. 4 Dependence of thickness of carbon electrode loaded with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ on H_2O_2 sensing properties. ($E = 0.75$ V vs. SCE; Ar bubbling)

他の酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$: B = Cr, Fe, Co) 系でも、酸化電流値は異なるものの電位に対しては、ほぼ同様な挙動が見られた。したがって、これらの限界電流を利用すれば、電流検出型の H_2O_2 センサが得られることが期待される。そこで種々の電位における H_2O_2 応答特性について検討した。 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ 系電極の種々の電位における応答電流の H_2O_2 濃度依存性を Fig. 3 に示す。+0.45 V vs. SCE より貴な電位において、応答電流は、いずれも H_2O_2 濃度の増加と共に直線的に増加する良好な応答特性を示すことがわかった。印加電圧が貴になるほど、応答電流も増加し、+0.75 V vs. SCE のときに、最も感度の大きな良好な応答が得られることがわかった。しかし、電位をこれ以上貴にすると応答電流が不安定となった。これは、電位が貴になるにつれ酸素発生が起るためと考えられる。したがって、以下では測定時の印加電圧は、+0.75 V vs. SCE とした。

ところで、限界電流型センサにおいては、電極反応界面への反応種の拡散が重要となるため、電極構造の影響を大きく受けることが考えられる。そこで、種々の膜厚の電極を作製し、それらの H_2O_2 応答特性を検討した。Fig. 4 に、種々の

Fig. 5 Dependence of sensing current on H_2O_2 concentration of the various carbon electrodes loaded with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$. (B = Mn, Fe, Co, Cr) ($E = 0.75$ V vs. SCE, Ar or O_2 bubbling)

膜厚の $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -カーボン電極の応答電流の H_2O_2 濃度依存性を示す。測定を行なった $130 \sim 500 \mu\text{m}$ のいずれの膜厚でも、応答電流と H_2O_2 濃度の間には直線関係が得られており、本研究で用いたテフロン結着型カーボン電極では、 H_2O_2 の拡散が、(1) 式の反応の律速過程となることがわかった。また、いずれの膜厚の電極でも 90% 応答時間は、約 10 秒と速く、電極の種類による差は見られなかった。なお、電極の膜厚を大きくすると応答電流値は大きくなるため、感度の面で有利であるが、最も厚い $500 \mu\text{m}$ の膜厚を有するカーボン電極では、高濃度域での H_2O_2 応答が不安定となったため、電極の膜厚は $230 \sim 290 \mu\text{m}$ が適していることがわかった。電極の厚さに関係なく拡散律速の挙動が見られたことより、本電極組成のテフロン結着型ペロブスカイト型酸化物担持カーボン電極においては、電極の活性点と考えられる酸化物の周りに、 H_2O_2 拡散を制御するテフロン層あるいは、テフロン結着型カーボン層が形成されているものと考えられる。また、本電極のようにテフロン結着型カーボン電極とすることにより、拡散層を新たに付加することなく限界電流型センサが得られることは、大変興味深い。なお、電極内部の微細構造及びそれらの機能発現機構については、今後の検討課題である。以下では、膜厚は $230 \sim 290 \mu\text{m}$ とした。

次に、電極触媒の影響について検討した。Fig. 5 に、種々の La 系ペロブスカイト型酸化物触媒を担持したカーボン電極の H_2O_2 応答特性をまとめて示す。いずれの電極も $10 \sim 1000 \mu\text{M}$ の広い範囲で H_2O_2 濃度に対して応答電流が直線的に増加し、これらの濃度域で、90% 応答時間は、 $30 \sim 60$ s と比較的速いことが分かった。アノード電流値の大きさで示した応答感度は、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{BO}_3$ 系では、 $\text{B} = \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Cr}$ の順に大きな感度を示すことがわかった。また同図には、溶存酸素の影響についても示しているが、 $\text{B} = \text{Mn}$, Co 系は溶存酸素に対して大きな影響を受けたのに対し、 $\text{B} = \text{Fe}$, Cr 系ではその影響が小さいことがわかった。 $\text{B} = \text{Cr}$ 系は、感度が小さいため、触媒活性の面で問題があるが、 $\text{B} = \text{Fe}$ 系は、応答電流も比較的大きく注目される。一般に、 LaBO_3 系では、 $\text{B} = \text{Co}$ 系が高い電極触媒活性を有することが知られているが、ここでは、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 系は、かなり低い H_2O_2 の電気化学的酸化活性しか示さなかった。これは、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ が $\text{B} = \text{Mn}$, Fe 系よりも高い H_2O_2 接触分解活性を有するために、かなりの量の H_2O_2 が電気化学的に酸化される前に (2) 式で示すように接触分解されてしまうた

Fig. 6 Response characteristics of all solid-state H_2O_2 sensor attached with $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ -carbon electrodes. (Cell voltage : 1.3 V, Ar bubbling)

めであると考えられる。

以上のことより、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ -カーボン電極は、溶存酸素の影響も小さく、比較的大きな H_2O_2 応答を示したため、 H_2O_2 センサ用電極材料として最も優れていることが分かった。なお、このように、酸化物によって過酸化水素応答特性が異なるのは、これらペロブスカイト型酸化物特有の酸素欠陥や、B サイト金属の異常原子価等が一因となり、酸化物によって過酸化水素の電気化学的酸化反応に対する電極触媒活性が異なるためであると考えられる。なお、 $\text{B} = \text{Mn}$ 系と $\text{B} = \text{Co}$ 系では、溶存酸素の影響が全く異なる点や、 $\text{B} = \text{Fe}$ 系では、溶存酸素の影響が、かなり小さかった理由は、現在検討中である。特に $\text{B} = \text{Fe}$ 系では、反応式として (1) 式の代わりに、酸素発生を伴わない他の電極反応等を導入する必要があるが、詳細については今後の検討課題である。

3. 2 高分子固体電解質を用いた全固体型過酸化水素センサ

前節までの結果より、最も優れた過酸化水素応答特性を示した $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ -カーボン電極を取り上げ、プロトン導電体と組み合わせた全固体型の素子を試作した。まず、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ 系電極をアノード、カソード、共に用いた素子の I-V 特性について検討したところ、セル電圧が、 $1.0 \sim 1.5$ V で限界電流が見られることがわかった。そこで、セル電圧を 1.3 V とした時の過酸化水素応答特性を Fig. 6 に示す。応答曲線にオーバーシュートが見られたが、測定を行った $10 \sim 200 \mu\text{M}$ の範囲において、過酸化水素濃度に対して応答電流は、直線的に増加しており、限界電流型の全固体過酸化水素センサが得られることがわかった。このときの 90% 応答時間は、いずれの濃度においても約 20 s であった。電極反応は、上述したように確定されていないが、過酸化水素がアノード上で電気化学的に酸化されて H^+ を生成し、固体電解質中を H^+ が拡散し、カソードに達し、カソードでは、アノードとは全く反対の反応により H^+ が消費されるために定常的な電流が得られたものと考えられる。

4 結 論

ペロブスカイト型酸化物担持カーボン電極を用いた限界電流型素子による過酸化水素応答特性を検討した。検討を行った素子の中で、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ 系は、溶存酸素に対する影響

も小さく良好な過酸化水素応答を示すことがわかった。高分子固体電解質と $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ - カーボン電極を組み合わせた全固体型の過酸化水素センサは、10~200 μM の過酸化水素に対して良好な応答を示し、90% 応答時間は約 20 s であった。

文 献

- 1) A. Erlenkotter, M. Kottbus, and G. C. Chemnitz, *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 82 (2000).
- 2) E. J. Kim, T. Haruyama, Y. Yanagida, E. Kobatake, and M. Aizawa, *Anal. Chim. Acta*, **394**, 225 (1999).
- 3) X. Zheng and Z. Guo, *Talanta*, **50**, 1157 (2000).
- 4) T. Ruzgas, L. Gorton, J. Emneus, and G. Marko-Varga, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 41 (1995).
- 5) T. Tatsumi, Y. Okawa, and T. Watanabe, *Anal. Chem.*, **61**, 2352, (1989).
- 6) S. Gamburgzev, P. Atanasov, A. L. Ghindilis, E. Wilkins, A. Kaisheva, and I. Iliev, *Sens. Actuator B*, **43**, 70 (1997).
- 7) B. Wang, J. Zhang, G. Cheng, and S. Dong, *Anal. Chim. Acta*, **407**, 111 (2000).
- 8) B. Wang and S. Dong, *Talanta*, **51**, 565 (2000).
- 9) S. S. Khan, E. S. Jin, N. Sojic, and P. Pantano, *Anal. Chim. Acta*, **404**, 213 (2000).
- 10) D. Janasek, U. Spohn, and D. Beckmann, *Sens. Actuator B*, **51**, 107 (1998).
- 11) S. K. Poznyak and A. I. Kulak, *Sens. Actuator B*, **22**, 97 (1994).
- 12) D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847 (1970).
- 13) Y. Shimizu, H. Komatsu, S. Michishita, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sens. Actuator B*, **34**, 493 (1996).
- 14) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 673 (1992).