限界電流式ハイドロカーボンセンサの出力特性における 電極材料の影響と感度向上

非会員 渡邊慎吾 (大分大学) 非会員 波多野吉保 (大分大学)

非会員 桑野美紀 (大分大学) 非会員 江口ゆかり (大分大学)

非会員 石原達己 (大分大学) 非会員 滝田祐作 (大分大学)

非会員 吉田和昭 (大分大学) 非会員 武内 隆 (大分大学)

INFRUENCE OF VARIOUS ELECTRODE MATERIALS ON SENSOR OUTPUT OF LIMITING CURRENT TYPE HYDROCARBON SENSORS AND REALIZATION OF HIGH SENSITIVITY

Shingo Watanabe, Nonmember (Oita University), Yoshiyasu Hatano, Nonmember (Oita University),
Miki Kuwano, Nonmember (Oita University), Yukari Eguchi, Nonmember (Oita University),
Tatsumi Ishihara, Nonmember (Oita University), Yusaku Takita, Nonmember (Oita University),
Kazuaki Yoshida, Nonmember (Oita University), and Takashi Takeuchi, Nonmember (Oita University)

A systematic survey to realize high sensitivity of a limiting current type hydrocarbon (HC) sensor with two inner electrodes has been made. The characteristics of electrodes were examined for various electrode materials of sensors with one or two cathodes in a room which was constructed with an yttria stabilized zirconia pellet and a cover with a pinhole. From these examinations, the sensor having two inner electrodes Pt-Ag and an outer electrode Au was expected to have the highest sensitivity. This expectation was confirmed by an examination after constructing an actual sensor.

キーワード: 固体電解質, 限界電流, ハイドロカーボン, 自動車(触媒劣化モニター)

1. 緒言

現在、環境問題に関連した様々な要求が高まる中で、特に自動車産業においては、有害ガス成分である、ハイドロカーボン(HC)、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)の一層の低減が求められ、それらのガス種を検知できる車載用センサの出現が強く望まれている。

ガソリン車には、排出ガスのHC、 NO_x 、CO三成分の浄化作用を持つ三元触媒が装着されている。三元触媒の浄化効率は、理論空燃比近傍で最も高い。そこで、酸素センサにより、空燃比を排出ガスの酸素濃度によって検知し、三元触媒の浄化特性にあった理論空燃比近傍に制御している。しかしながら、触媒装置の劣化に伴い、HC、 NO_x 、COなどの有害ガスが排出されるようになる。そこで、規制対象ガス抑制の一つの方法として、三元触媒装置後にHC、 NO_x 、COセンサを設置し、触媒装置の劣化をモニターすることにより、早期に装置を修理・交換することが考えられている。

特にアメリカ合衆国のカリフォルニア州では、HCの中で光化学スモッグの原因となるNMOG(Non Methane Organic Gas)排出量に対し、TLEV(Transitional Low Emission Vehicle: 暫定的低排出物自動車)、LEV(Low Emission Vehicle: 低排出物自動車)、ULEV(Ultra Low Emission Vehicle: 超低排出物自動車)、ZEV(Zero Emission Vehicle: ゼロ排出物自動車)の導入や、OBD-II(On Board Diagnosis: 故障診断装置)による触媒劣化検出表示などの規制が計画、一部実行されている。これらの動きから、カリフォルニア州の大気資源局は、NMOG排出量の削減を中心に自動車大気汚染対策を進めていることが伺える。

そこで本研究では、対象ガスとして、HCに焦点を絞り、HCガスを検知することができるセンサを開発することを目的とした。検知方式としては、固体電解質に酸素イオン導伝体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用い、限界電流式センサを応用している。

固体電解質にYSZを用いたHCセンサとして従来から種々の方式のセンサが検討されている¹⁻⁴⁾。我々は、す

で、センサ内部に二つのカソード(Au-Pd 等の電極の組み合わせ)と外部電極として一つのアノードを有する固体電解質型センサの二段階目の限界電流特性を利用して、HC ガスを検知するセンサを提案した⁵⁻⁷⁾。内部に一つだけの電極を有するセンサではセンサ出力が酸素濃度に大きく依存するのに対し、本構成のセンサ(同室二電極型限界電流式HCセンサ)では、酸素濃度にはほとんど影響されることなく、出力はHC濃度に比例する。それは、限界電流値の大きさは酸素濃度に直接依存するが、HCに対し活性の異なる二電極の限界電流値の差をとることによって、酸素濃度依存を相殺し、HC濃度のみに依存するようにできるからである。一方、センサの出力は同室内の二電極と外部電極の種類・組み合わせに大きく依存することが分かった。

そこで、本論文では電極材料の種類・組み合わせを変え、高性能なセンサを実現するために、系統的な実験を行った。その際、内部電極材料の検討には、同室二電極型限界電流式センサを用い、外部電極材料の検討には、単一電極型センサを用いた。

2. 同室二電極型限界電流式 HC センサにおける内部電極材料の検討

<2.1> センサ構造及び、実験 センサ構造を、図1に示す。センサ素子を作製するために、YSZ粉末(第一稀元素化学, HSY-8)をペレット状にプレス後、1500℃、1時間焼成した。焼成したペレット(直径:16mm、厚さ:0.74mm)の片面に、カソード α 、 β としてAu, Pt, PdまたはAgペーストにそれぞれの金属粉末を重量比1:1で混合したものを塗布し、もう一方の片面に、アノードとしてPtペーストにPt粉を重量比1:1で混合したものを塗布し、焼き付けを行った(電極面積:0.5cm²)。ガスを拡散させる機構を有する細孔付きカバーは、マシナブルセラミックス(三井鉱山マテリアル, MACERITE-SP)を用いた。カバーの細孔直径は、0.3mmに加工した。また、カバー

図1 センサ素子の構造と電極組み合わせ
(電極 α - β
 $\Rightarrow$ Au-Pt, Au-Pd, Pt-Pd, Pd-Ag, Au-Ag)

Fig.1 Schematic diagram of sensor structure
(Electrode α - β
 $\Rightarrow$ Au-Pt, Au-Pd, Pt-Pd, Pd-Ag, Au-Ag)

の接合には、無機系接着剤 (Aremco, ULTRA-TEMP 516, USA)を用い、YSZ ペレットのカソード側に接着した。センサの種々の特性を測定するために、ポテンショスタット(北斗電工, HABF501)を用いてセンサ素子の電極に電圧を印加し、その時の電流値をデジタルマルチメーター(アドバンテクト, R6451A)で測定した。実験装置は、ガス流通系装置を用い、全ガス流量 100ml/min で行った。

<2.2> 結果と考察 同室二電極型限界電流式 HC センサの電流電圧特性の代表例として、内部電極に Au と Ag を組み合わせたセンサの測定結果を図2に示す。測定雰囲気は、700℃、酸素濃度 2.5%固定、イソブタン濃度 0ppm (酸素 2.5% - 窒素 97.5%)及び、2000ppm である。図から分かるように、HC 非存在下では、Au 電極、Ag 電極共に、限界電流特性は一段階に現れ、両電極共にほぼ同じ限界電流値を示した。一方、HC 存在下では、Au 電極では二段階に、Ag 電極では一段階に限界電流特性が現れ、印加電圧 1.3~1.6V の範囲で各電極の限界電流値に差が現れた。この各電極の限界電流値の差を、センサ出力 $\Delta I (=I_{Au} - I_{Ag})$ と定義した。

内部電極としてAuとAgを組み合わせたセンサについて印加電圧 1.5V におけるセンサ出力 ΔI と各 HC(メタン、プロピレン、イソブタン)濃度 0~2000ppm の関係について示したものが、図3である。HC 濃度の増加に伴い、センサ出力 ΔI も直線的に増加していることがわかる。よって、この ΔI を測定することにより、HC 濃度を測定可能である。

センサ出力 ΔI は、内部電極材料の組み合わせに、大きく依存していることがわかったので、次に、種々の電極材料を組み合わせ実験を行った。センサ出力 ΔI (mA)

図2 内部電極としてAuとAgを用いたセンサの電流電圧特性と ΔI の定義

Fig.2 Current - voltage characteristics of the sensor with Au and Ag cathode electrodes and definition of ΔI

図3 印加電圧1.5Vでの ΔI とHC濃度の関係
■:イソブタン ▲:プロピレン ●:メタン

Fig.3 Relation between ΔI and HC concentration at 700°C at 1.5 V of applied voltage
■: Isobutane ▲: Propylene ●: Methane

図4 電極材料の各種組み合わせに対する感度の比較
■: 窒素-2.5%酸素-イソブタン
□: 窒素-2.5%酸素-メタン

Fig.4 Comparison of sensitivity for various combinations of electrode materials at 700°C at 1.2 or 1.5 V of applied voltage
■: N_2 -2.5% O_2 -isobutane
□: N_2 -2.5% O_2 -methane

を濃度 C(ppm)で割った値を、感度($\Delta I / C$)と定義し、比較検討した結果が、図4である。図から分かるように、イソブタン、メタン共に高い感度を示す電極の組み合わせは、電極 Au-Ag の組み合わせであると言える。この組み合わせについては、すでに図2,3に詳細を示しているが、二段階目の限界電流が明確に生じる Au 電極と、二段階目の限界電流特性が現れない Ag 電極を組み合わせることにより、このような結果になったと考えられる。

以上、感度向上のために、内部二電極に絞って、電極材

図5 単一電極型センサの構造
電極材料の組み合わせ (図5-a):
電極 A-B = Au-Pt, Au-Au, Au-Pd, Au-Ag, Pt-Pt, Pt-Au, Pt-Pd, Pt-Ag, Pd-Pt, Pd-Au, Ag-Pt, Ag-Au
電極材料の組み合わせ (図5-b):
電極 C-D = Au-Pt, Pt-Pt, Pd-Pt, Ag-Pt, Au-Au, Pt-Au, Pd-Au, Ag-Au

Fig.5 Structure of a single-cathode sensor
Combinations of electrode materials (Fig.5-a):
Electrodes A-B = Au-Pt, Au-Au, Au-Pd, Au-Ag, Pt-Pt, Pt-Au, Pt-Pd, Pt-Ag, Pd-Pt, Pd-Au, Ag-Pt, Ag-Au
Combinations of electrode materials (Fig.5-b):
Electrodes C-D = Au-Pt, Pt-Pt, Pd-Pt, Ag-Pt, Au-Au, Pt-Au, Pd-Au, Ag-Au

料を色々変えることにより検討を行ってきたが、外部電極材料も含めた系統的検討により、更なる感度向上が期待される。よって、次に、アノード、カソードそれぞれ単一電極の限界電流式センサを作製し、電極材料を色々組み合わせることにより、電極の性質を系統的に検討した。

3. 単一電極の限界電流式センサを用いた電極特性の検討

<3・1> センサ構造及び、実験 電極特性の系統的実験に用いたセンサ素子の構造を、図5に示す。電極 A, B, C, D の材料として、Au, Pt, Pd, Ag の金属ペーストとそれぞれの金属粉末を重量比 1 : 1 で混合したものを用い、電極 A-B(図5-a)、電極 C-D(図5-b)を様々な組み合わせたセンサを作製した。センサ特性の測定は、前章と同様に行った。

<3・2> 結果と考察 図6は、図5-a のセンサ素子において、電極 A-B の材料の組み合わせを様々な変えて、酸素 2.5% - 窒素 97.5% 雰囲気中において、印加電圧 1.5V 一定で、センサの電流値を測定・比較したものである。ここで、電流値は、電極の酸素透過性と関係しており、電流値が大きいほど、電極が酸素を透過しやすいことと対応している。また、図6から分かるように、電流値の大きさには、電極 A, B 共に影響している。一方、B 電極が Pt の時、A 電極の材料を変えることで、電流値は増減した。また、A 電極が Pd の時、B 電極を Pt から Au にすることで、電流値は二倍以上増加した。このことより、YSZ から Au 電極への酸素の透過は、YSZ から Pt と比較して容易であり、外部電極に Au を用いることで

感度向上が期待される。

次に、図5(b)のセンサ構造に対する実験結果の一例としてC電極にPd、D電極にPtを用いたセンサ素子のイソブタン濃度0ppm(酸素2.5% - 窒素97.5%)、2000ppmでの、電流電圧特性の結果を図7に示す。図中の ΔI_1 は、イソブタン0ppmと2000ppmにおける、一段階目の限界電流値の差を表している。これは、また、各電極材料のHC酸化に対する触媒活性の大きさに対応しており、 ΔI_1 が大きいほど活性が高くなることを意味する。一方、イソブタン0ppmと2000ppmにおける二段階目の限界電流値の差を ΔI_2 と定義する。 ΔI_2 は、一段階目の限界電流の酸素と、HCの酸化反応で生じた H_2O 、 CO_2 が分解された酸素が関係している。

図6 細孔付きカバー無センサにおける電極材料の様々な組み合わせに対する電流値の比較

Fig.6 Comparison of current at 1.5V for various combinations of electrode materials (Sensor without cover)

図7 細孔付きカバー有センサにおける電流電圧特性 (例: 電極A: Pd, 電極B: Pt)

Fig.7 I-V characteristic of sensor with cover (An example of Pd-Pt)

図8 様々な電極材料の組み合わせに対する二段階目 $\Delta I_2/I_0$ の比較

Fig.8 Comparison of $\Delta I_2/I_0$ (second step) for various combinations of electrode materials

電極材料を変えると、 ΔI_1 、 ΔI_2 共に変化するが⁷⁾、同室二電極型センサでは二段階目の限界電流の、二電極間の差(ΔI_2 の差に対応)を利用しているので、ここでは特に ΔI_2 に着目し、様々な電極材料を組み合わせた各種センサの電流電圧特性のうち、 ΔI_2 に関する結果を整理し、図8に示した。ここで、印加電圧1.5Vにおける ΔI_2 をイソブタン0ppmにおける限界電流値 I_0 で規格化した $\Delta I_2/I_0$ を縦軸にとっている。 ΔI_2 の大きさの一般的傾向は、電極Cの H_2O 、 CO_2 の分解活性の大きさに依存していると思われる。 ΔI_2 が小さいほど、 H_2O 、 CO_2 が O^{2-} に分解しやすいと考えられる。また、図8より、 ΔI_2 は、電極Cだけでなく電極Dにも依存していることがわかる。すなわち、D電極材料をPtからAuにすることで、 ΔI_2 の大きさは減少している。この理由として、YSZからD電極Auへの酸素の透過は、YSZからPtへの透過と比べて、容易であることが考えられる。これは、図6の結果の論議で述べたこととも対応している。

4. 内部電極にPt-Ag、外部電極にAuを用いた同室二電極型限界電流式HCセンサの検討

<4・1> センサ構造及び、実験 前節の結果より、同室二電極型限界電流式HCセンサの感度をさらに向上させるには、次のようなセンサ構造とするのが良いと考えられる。まず、外部電極には、酸素透過性の良いAuを用いる。次に、電極 α 、 β の材料については、図5(b)のセンサ構成において外部電極にAuを用いたセンサのうち $\Delta I_2/I_0$ 、すなわち、 H_2O 、 CO_2 分解活性が最も異なる二つの電極材料を選び、組み合わせる。図8の結果から、そのような内部電極の組み合わせとしては、Pt-Agが最適であると考えられる。このようにして考察されたセンサの構造を図9に示す。センサは次のように作製された。カソードの組み合わせ電極Pt-AgとしてPtペ

ースト(田中貴金属, TR-706) Ag ペースト(田中貴金属, T-60)に、それぞれ Pt 粉末(田中貴金属)、Ag 粉末(田中貴金属)を重量比 1:1 で混合したものを塗布し、もう一方の片面に、アノードとして Au ペースト(田中貴金属, T-60)に Au 粉末(田中貴金属, AY-5022)を重量比 1:1 で混合したものを塗布し、焼き付けを行い、各種電極を作製した。他の操作は、2 章と同様である。

<4・2> 結果と考察 内部電極に Pt-Ag、外部電極に Au を用いた同室二電極型限界電流式 HC センサについて、測定雰囲気 700℃、酸素濃度 2.5%、イソブタン濃度 0ppm (酸素 2.5% - 窒素 97.5%)及び、2000ppm での電流電圧特性の測定結果を図 10 に示す。また、印加電圧 1.5V におけるセンサ出力 ΔI と、各 HC(メタン、プロピレン、イソブタン)濃度 0~2000ppm の関係を測定した結果が、図 11 である。図 10、11 共に、内部電極に Au-Ag、外部電極に Pt を用いたセンサの特性(図 2、3)と、ほぼ同じ挙動を示した。図 9 の構成のセンサは、HC 存在下で、Pt 電極が二段階に、Ag 電極は一段階に限界

図 9 感度向上が期待されるセンサ素子の構成

Fig.9 Structure of an improved sensor

図 10 内部電極として Pt, Ag、外部電極として Au を用いたセンサ (図 9) の電流電圧特性

Fig.10 I-V characteristic of sensor with Pt and Ag cathode electrode and Au anode electrode

図 11 図 9 のセンサにおける印加電圧 1.5V での ΔI と HC 濃度の関係

Fig.11 Relation between ΔI and HC concentration at 700°C at 1.5V of applied voltage

電流特性が明確に現れ、印加電圧 1.3~1.6V の範囲で、Pt 電極と、Ag 電極の限界電流値に大きな差を生じた。このことは、Pt 電極では、HC 燃焼で生じた H_2O , CO_2 の分解反応が活発に起こる。一方、Ag 電極では、それらの分解反応が起きていないことを示唆している。Ag 電極がこのような特性を示すのは、酸化触媒としての Ag の活性が高く、 CO_2 , H_2O の分解電圧を超える電圧を印加した場合でも、電極面で H_2O , CO_2 を分解し O^{2-} イオンを生成する反応よりも、逆反応の方がより活発に起こるためと考えられる。センサ出力 ΔI は、図 11 に示されるように、各 HC 濃度の増加につれて、ほぼ直線的に

図 12 感度向上が期待された、内部電極として Pt-Ag 外部電極として Au を用いたセンサと、今まで検討してきたセンサの感度の比較。図中 ■ はセンサ間のばらつき範囲を示す。

Fig.12 Comparison of sensitivity for various combinations of electrode materials

増加した。また、メタン、プロピレン、イソブタンに対するセンサ出力 ΔI の差も、明確に現れた。

次に、内部電極に Pt-Ag、外部電極に Au を用いたセンサの感度と、今まで検討してきたセンサ(内部電極 Au-Ag、外部電極 Pt など)の感度を比較するために、印加電圧 1.5V での、センサ出力 ΔI を、各センサの HC0ppm の限界電流値 I_0 で割ることにより、規格化した。それらの結果をまとめたものが、図 1 2 である。図から分かるように、内部電極 Pt-Ag、外部電極 Au を用いた同室二電極型限界電流式 HC センサは、前回まで最も感度が高かった内部電極 Au-Ag、外部電極 Pt を用いた同室二電極型限界電流式 HC センサの感度よりも、さらに 20% 以上感度が向上した。なお、図に見られるように、Au-Pd/Pt 電極センサのばらつきが特に大きいのは、Pd 極の限界電流が 1.5V 付近で急激に増加しているためで、Pd 極に限って再現性はよくなかった。以上の結果より、HC 燃焼で生じた H_2O 、 CO_2 の分解能力は、内部電極の組み合わせの種類だけでなく、外部電極の材料にも依存するという前章での推論が裏付けられたと言える。

5. まとめ

同室二電極型限界電流式 HC センサの更なる感度向上を目的として、系統的实验を行った。HC 燃焼で生じた H_2O 、 CO_2 が分解された酸素が関与する限界電流特性の二段階目における電流値の増加は、内部電極の種類だけではなく外部電極の種類にも依存することがわかった。それには、YSZ から電極への酸素透過能力が大きく影響していると考えられる。

また、本研究の検討に基づき、感度向上が予想された内部電極に Pt-Ag、外部電極に Au を用いた同室二電極型限界電流式 HC センサ特性は、今までで最も高い感度を示した。

(平成 12 年 2 月 28 日受付、平成 12 年 8 月 1 日再受付)

渡邊 慎吾

(非会員) 1976 年 3 月 17 日生。1998 年大分大学工学部応用化学科卒業。1998 年大分大学大学院工学研究科博士前期課程入学、現在に至る。主として、限界電流式 HC センサに関する研究に従事

参考文献

- (1) J. H. Visser, R. E. Soltis, L. Rimai and E. M. Logothetis, "Sensors for measuring combustibles in the absence of oxygen", *Sensor and Actuators B*, 9, (1992) 233-239
- (2) T. Hibino, Y. Kuwahara, Y. Kuroki, T. Oshima, R. Inoue, S. Kitanoya, T. Fuma, "Solid electrolyte HC sensor on gasoline engines", *Solid State Ionics* 104, (1997) 163-166
- (3) S. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel, "Gas analytical application of multi-electrode amperometric zirconia electrolyte cells", *Proc. 5th Int. Meeting on Chemical Sensors, Rome* (1994) 820-803
- (4) S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, U. Schonauer and W. Göpel, "Separation of Electrode Reaction in Multi Electrode Amperometric Sensors", *Ionics* 1 (1995) 514-520
- (5) Y. Eguchi, S. Watanabe, N. Kubota, T. Takeuchi, T. Ishihara, Y. Takita, "A limiting Current Type Sensor for Hydrocarbons", *Technical Digest of the 7th Int. Meeting on Chem. Sensors, Beijing*, (1998)828-830
- (6) S. Watanabe, Y. Hatano, Y. Eguchi, K. Yoshida, T. Ishihara, Y. Takita, T. Takeuchi "Limiting Current Type Hydrocarbon Sensors with Various electrode Materials", *Proc. of the 28th Chemical Sensor Symposium, Yokohama*, (1999)16-18
- (7) S. Watanabe, M. Kuwano, K. Yoshida, T. Takeuchi, "The Influence of Various Electrode Materials on the Limiting Current Behavior in a Simple Limiting Current Type Hydrocarbon Sensor", *Electrochemical Society Proceedings Volume 99-23, Chemical Sensor Symposium in Honolulu, Hawaii* (1999) 211-215

波多野 吉保

(非会員) 1976 年 1 月 3 日生。1994 年大分大学工学部応用化学科入学。1999 年大分大学工学部応用化学科卒業。在学中、限界電流式 HC センサに関する研究に従事

桑野美紀

(非会員) 1977 年 11 月 15 日生。1996 年大分大学工学部応用化学科入学、現在に至る。限界電流式 HC センサに関する研究に従事

江口ゆかり

(非会員) 1965 年 2 月 5 日生。1987 年九州大学工学部応用化学科卒業。1992 年大分大学工学部助手。1999 年退職後、1999 年九州大学大学院工学研究科勤務。機能性セラミックスのセンサに関する研究に従事

石原達己

(非会員) 1961 年 4 月 5 日生。1986 年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。1992 年大分大学工学部助教授、現在に至る。工学博士。主に機能性セラミックスの材料開発、それらの電池、センサ、触媒への応用に関する研究に従事

滝田祐作

(非会員) 1944 年 5 月 5 日生。1973 年東京工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了。1986 年大分大学工学部教授、現在に至る。工学博士。主に、機能性セラミックスの材料開発、それらのセンサ及び環境上か触媒への応用に関する研究に従事

吉田和昭

(非会員) 1939 年 4 月 11 日生。1965 年東京工業大学大学院工学研究科修士課程修了。1963 年古河電気工業㈱を経て、1998 年大分大学工学部教授、現在に至る。工学博士。主に、触媒の研究、石英系光ファイバ製造技術の研究に従事

武内 隆

(非会員) 1937 年 1 月 4 日生。1960 年東京都立大学理学部物理学科卒業。1972 年㈱豊田中央研究所、1988 年徳山曹達㈱(現在㈱トクヤマ)を経て、1997 年大分大学工学部教授、現在に至る。工学博士。主に、無機機能性材料とセンサへの応用研究に従事