論文特集「導電材料とその応用」

(日本化学会誌, 1986, (3), p. 435~440)

© 1986 The Chemical Society of Japan

プロトン導電性固体電解質を用いた
常温作動型ガスセンサーの開発

(1985年7月31日受理)

三浦 則雄・加藤 寛・金子 浩昭・山添 昇*

常温でも比較的高いイオン導電性を有するプロトン導電体(とくにアンチモン酸)を用いることにより, 空気中の微量の H_2 や CO を常温において検知できる新しいタイプのガスセンサーを試作した。本素子では, 応答信号として素子の短絡電流値を取りだすが, その応答性は良好で, たとえば常温において 2000 ppm H_2 (空気中) に対する 90% 応答時間は約 10 秒であった。また, その電流値(感度)は H_2 濃度にはほぼ比例した。本素子の作動機構については, 検知極上で H_2 の酸化反応 ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) により生成した H^+ がプロトン導電体中を移動して対極上で O_2 還元反応 ($1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$) により消費され, そのとき移動した H^+ 量に見合った短絡電流が取りだせると考えられる。この機構は, 両反応に対する実際の分極曲線の測定, および開回路, 閉回路状態での各電極電位の挙動の観察により実験的に確かめられた。さらに本素子は, 多孔性のプロトン導電体膜(厚さ 0.2 mm)を用いることにより, 対極に空気を流す必要のない簡易で小型の素子に改良できた。この改良型素子の H_2 に対する応答特性は改良前のものとほぼ同様であり, また空気中の 100 ppm 程度の微量 CO の検知も可能であることがわかった。

1 緒 言

固体化素子を用いた可燃性ガスセンサーのうち, 実用化されている半導体ガスセンサーや接触燃焼式センサー, あるいは最近研究開発が活発になっている MOSFET センサーや固体電解質センサーは, いずれもその応答速度や感度を高めるために素子を約 100~約 400°C に加熱するものがほとんどである¹⁾。そのため, 加熱用の外部電源が必要であるし, ヒーターそのものがガス爆発の原因になることもあり得る。一方, 定電位電解型やカルバニ電池型のような電気化学式ガスセンサー²⁾は常温での作動が可能ではあるが, 酸やアルカリなどの電解質溶液を用いているため漏洩, 腐食, 補充といったセンサー保守上の問題点がある。したがって, 最近このような点から固体化素子を用い, しかも外部加熱の必要がなく常温作動が可能ないわゆる「コードレスガスセンサー」の開発が切望されている。このようなセンサーでは, センサー全体を小型, 簡素化できるし, 外部電源不要でもち運び可能な安価なセンサーの作製が期待できる。そこで著者らは, 電解質溶液のかわりに常温でも比較的高いイオン導電性を示す固体電解質の一種であるプロトン導電体に着目して, 新しいタイプのガスセンサーの開発に着手した。

ところで, 固体電解質を用いたガスセンサーとしては, 酸化物イオン導電体である安定化ジルコニアを用いた可燃性ガス³⁾あるいは CO ガス⁴⁾用センサーが報告されているが, これらでは素子を 300~700°C に加熱する必要がある。一方, プロトン導電体を用いたセンサーとしてはリン酸ウラニル⁵⁾⁶⁾や β -アルミナ⁷⁾などを用いた H_2 センサーが提案されているが, これらは水素ガス濃淡電池の起電力を検知信号に用いており, 不活性ガス中の H_2 濃度の検知しかできない。また固体高分子電解質(SPE)の一種である H^+ 型の NAFION を隔膜として用いた定電位電解式の NO や炭化水素ガス用のセンサー⁸⁾が提案されているが, この場合は膜を常時水と接触させておく必要があり, 純粋な固体化素子とはいえない。本研究ではプロトン導電体としてリン酸ジルコニウ

3) F. Shimizu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1978, 299.
4) H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, 1, 319(1980).
5) G. Velasco, J. Ph. Schnell, M. Croset, *Sensors Actuators*, 2, 371(1982).
6) J. S. Lundsgaard, J. Malling, M. L. S. Birchall, *Solid State Ionics*, 7, 53(1982).
7) J. S. Lundsgaard, R. J. Brook, *J. Mater. Sci.*, 9, 2061(1974).
8) A. B. Laconti, H. J. R. Maget, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 506(1971).

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園

- 1) 清山哲郎, 塩川二郎, 鈴木周一, 笛木和雄編, “化学センサーその基礎と応用”, 講談社サイエンティフィク (1982) p. 1.
- 2) H. Dietz, W. Haecker, H. Jahnke, “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, H. Gerischer, C. Tobias, Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. (1977) p. 1.

Fig. 1 Structures of the amperometric sensors

(a): Original type, (b): Modified type

ム⁹⁾やアンチモン酸¹⁰⁾¹¹⁾などを素子材料に用いることにより、空気中における可燃性ガス、とくに酸化されやすい H_2 および CO ガスを常温において検知できる電位検出型（ポテンシオメトリック）のガスセンサーを試作することに成功している^{12)~14)}。本研究では応答信号としてこのように起電力を取り出す方式よりもさらに検出感度の高い短絡電流を取り出す方式の電流検出型（アンペロメトリック）素子¹⁵⁾について、その応答特性や作動原理などについて述べる。

なお、本プロトン導電体センサーは、応答信号としての起電力や短絡電流を自己発生することができるいわゆる能動型センサー¹⁶⁾に属し、外部から与えられた電流や電圧などの信号を変調するタイプのいわゆる受動型センサーとは異なり、信号発生装置を付加する必要がなく、この点でもコードレスセンサーとして適している。

Fig. 2 Dependence of EMF of the potentiometric sensor on H_2 concentration in air at room temperature

2 実験方法

2.1 基本型素子の構造

本センサー素子の基本的な構成は次式のような電気化学セルで表わされる。

（対極）空気、白金黒 | プロトン導電体 | 白金黒、被検ガス（検知極）

このように検知極側に被検ガスを、対極側に空気を流し、プロトン導電体を一種の隔膜として用いるタイプの素子を以下、基本型素子と呼ぶ。図1(a)に素子構造を示すが、プロトン導電体としては三酸化アンチモンを過酸化水素水で湿式酸化することにより調製¹⁷⁾したアンチモン酸 ($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$) を用い、これにテフロン粉末（ダイキン工業製、ルブロン L-2）を 20 wt% 混合したのち、3000 kgf/cm² でプレスすることにより直径 10 mm、厚さ 1 mm のディスクに成型した。このディスク両面に白金黒粉末を直径 7 mm の円形状に塗りつけ、4200 kgf/cm² で再度プレスし検知極および対極とした。これをガラス管の先端にエポキシ樹脂により接着した。電極と白金線リード（直径 0.3 mm）との接合はカーボンペースト（藤倉化成製、Dotite XC-12）により行なった。

2.2 改良型素子の構造

対極に空気を流す必要のない素子の構造を図1(b)に示した。このタイプを以下、改良型素子と呼ぶ。プロトン導電体としてはアンチモン酸を用い、約 10 wt% のテフロン粉末を混合したのち、370°C、600 kgf/cm² でホットプレスして直径 10 mm、厚さ 0.2 mm のプロトン導電体膜を作製した。この膜の両面に電極として白金黒を直径 7 mm の円形状に塗布したのち、白金線（直径 0.3 mm）をリードとして埋めこんだテフロン製ディスク（直径 10 mm、厚さ 2 mm）の上に重ね、4200 kgf/cm² でプレスした。さらに、素子の機械的強度を高めるためと、被検ガスの透過を防止するためにエポキシ樹脂で対極側を被覆した。この素子では内側の電極が対極、外側が検知極である。

2.3 応答特性測定

センサー作動時には、ガス混合器で濃度を調整した可燃性ガス (H_2 あるいは CO) と空気との混合ガスを検知極側に、また対極側（基本型素子のみ）に空気だけをそれぞれ 90 cm³/min の流速で流した。ただし、プロトン導電体は乾燥すると導電率が低下す

9) P. Jerns, A. Clearfield, *Solid State Ionics*, **6**, 79 (1982).

10) W. A. England, M. G. Corss, A. Hammett, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *ibid.*, **1**, 231(1980).

11) 小澤芳弘, 三浦則雄, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1983, 488.

12) 三浦則雄, 加藤 寛, 山添 昇, 清山哲郎, 電化, 50, 858 (1982).

13) N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1983, 1573.

14) N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe, T. Seiyama, "Proc. of the Int. Meeting on Chemical Sensors," T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, S. Suzuki, Kodansha/Elsevier, Tokyo (1983) p. 233.

15) N. Miura, H. Kato, Y. Ozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1984, 1905.

16) 清山哲郎, 三浦則雄, センサ技術, **4**, 18(1984).

17) 三浦則雄, 徳永喜久男, 原田泰造, 山添 昇, 清山哲郎, 電化, **46**, 113(1978).

Fig. 3 Response curve of the original amperometric sensor to 2000 ppm H_2 in air at room temperature

Fig. 4 Short circuit current of the original amperometric sensor vs. H_2 concentration in air or in N_2

るおそれがあるため、ボンベからの乾燥ガスは一度水中（常温）を通過させて、相対湿度 70～80% に加湿した。センサー応答は、素子の短絡電流を無抵抗電流計（北斗電工製、HM-101）を用いて常温において測定した。

3 結果と考察

3.1 基本型素子の H_2 に対する応答特性

以前提案した電位検出型素子の構造も図 1(a) と同様であるが、応答信号として検知極と対極の電位差（起電力）を取り出す方式をとる¹²⁾。この素子では図 2 に示すように、その応答感度（起電力値）は空気中の H_2 濃度の対数に比例するため広範囲なガス濃度の検知には適しているが、微少な濃度変化の検知には向いていない。ところが、同じ素子構造であっても応答信号として両極間の短絡電流を取り出す方式にすれば、電流値（感度）は H_2 濃度に直接比例することを見いだした¹⁵⁾。図 3 に本素子の常温での応答曲線を示す。空気中においては電流値はゼロであるが、素子が被検ガス（2000 ppm H_2 ）に触れると短絡電流値はすばやく増

Fig. 5 Schematic polarization curves for reactions (1) and (2)

加して約 10 μA の一定値を示すようになる。このときの 90% 応答時間は約 10 秒とかなり速い。電流値は一度一定値を示すと長時間経過してもほとんど変化しない。一方、被検ガスから空気に切換えると電流値は約 15 秒ですばやくゼロに戻る。

図 4 には短絡電流値と H_2 濃度との関係を示すが、空気中の H_2 に対して原点を通る直線関係が得られており、前に述べたように電位検出型よりも精度の高いガス検知が可能である。一方、 N_2 中の H_2 に対しては、空気中にくらべはるかに大きな電流値が得られているし、電流値と H_2 濃度とは比例関係を示さない。電位検出型においても N_2 中では空気中にくらべてかなり大きな起電力（約 1.0 V）が得られており、これは一種の水素-酸素燃料電池の起電力が現われるためであると説明できた¹⁴⁾。したがって、本素子でもこの種の起電力に基づく短絡電流が素子中を流れるために、空気中よりも相当大きい電流値が得られると考えられる。

3.2 基本型素子の作動原理

本素子の作動原理を考える前に、以前に提案した電位検出型素子の作動原理をここで再度説明しておく必要があろう。空気中の H_2 を検知する場合、電位検出型素子の検知極上においては、空気中に微量に存在する H_2 の電気化学的な酸化反応(1)と、空気中に多量に存在する O_2 の電気化学的な還元反応(2)とが同時に進行することにより一種の局部電池が形成され、両反応の電流値が等しくなる電位、すなわち混成電位によって検知極の電位が決定されたと考えた¹²⁾¹⁴⁾。すなわち図 5 に示す両反応に対するモデル的な分極曲線の交点が混成電位 (E_M) を示し、この電位が検知

極の電位である。一方、空気だけを流している対極では(2)式の平衡電位 (E_0) を示すため、本素子の起電力は両極の電位差 $|E_M - E_0|$ で与えられる。このとき重要なことは、空気中の H_2 濃度が低いため(1)式の反応がガス拡散律速となり、図 5 に示すように分極曲線に限界電流が表われることであり、このことから起電力が H_2 濃度の対数に比例するという結果が説明できる¹²⁾。

実際、電位検出型素子において対極側に純 H_2 を流してこれを Pt/H_2 の参照極として用い、また検知極側に空気を流すかあるい

Fig. 6 Actual polarization curves for oxygen reduction and hydrogen oxidation

Fig. 7 EMF changes of the potentiometric sensors to 2000 ppm H_2 in air

Sensing electrode: (a): Pt, (b): Ag

は種々の濃度の微量 H_2 を含む N_2 を流すことにより、 O_2 還元反応および H_2 酸化反応に対する分極曲線を測定した。その結果、図 6 に示すように H_2 酸化に対する分極曲線には限界電流が現われ、図 5 で示したモデルに近いものが得られた。また、これらの分極曲線の交点から求めた電位値と実際の素子の起電力とは良好な一致が見られ、上述のような作動原理の考え方がほぼ妥当であることが示された¹⁴⁾。

一方、電流検出型素子においては、両極の電位は同一電位 (E_{SC}) にシフトせざるを得ない。このとき、 E_{SC} は E_M と E_C の間に位置すると考えられるため、検知極上での (2) 式の反応の進行は短絡前にくらべて不利になる。実際に短絡時に両電極電位がどの程度シフトするのかを調べるためには、雰囲気の変化してもつねに一定の電位を示す参照極が必要となるが、その候補としてここでは銀電極を取り上げた。図 7 に、白金あるいは銀を検知極、白金を対極とした電位検出型素子 (リン酸ジルコニウム使用) の 2000 ppm H_2 (空気中) に対する起電力応答¹³⁾を示した。白金では H_2 の導入により 200 mV 近い変化があるのに対して、銀ではまったく起電力の変化はなく、この程度の濃度の H_2 に対しては不活性電極であり、安定な参照極となり得ることを示している。

そこで、図 1 (a) の基本型素子の対極 (白金) 上にプロトン導電体膜 (厚さ 0.2 mm)、さらにその上に銀粉末を圧着して、銀参照極に対する検知極 (白金) と対極の各電位の開回路時および閉回路

Fig. 8 Behaviors of respective electrode potential under open circuit and short circuit conditions

Fig. 9 Sensing mechanism of the original amperometric sensor

時の挙動を調べた。図 8 に示すように、開回路時に検知極側を空気から 500 ppm H_2 に切り換えたときは検知極の電位は大きく変化するが、対極電位はほとんど変化がなかった (対極がわずかに変化するのはプロトン導電体ディスクを通して H_2 が微量透過するためと考えられる)。つぎに両極を短絡して閉回路状態にした場合には、500 ppm H_2 を流したときの検知極と対極の電位は破線で示すように予想どおり開回路時の検知極電位の間にシフトした。また、そのシフトの度合いは検知極電位の方が対極側にくらべて大きくなっており、検知極上での反応 (2) がかなり抑制されることを示している。

そこで、あまり明確ではないが電流検出型素子の作動原理の説明を図 9 に模式的に示した。まず開回路状態においては、検知極上で H_2 の酸化反応 (1) によって生じた H^+ は O_2 の還元反応 (2) によって消費され、両反応はつりあっている。このとき、前に述べたように反応 (1) はガス拡散律速の状態にある。一方、閉回路状態においては図 5 に示したように反応 (2) の進行が検知極上では不利になるため、この反応による H^+ の消費が抑制されてしまう。したがって、検知極上で過剰になった H^+ は対極側で反応 (2) により消費されようとしてプロトン導電体ディスク内を移動することになる。この場合、移動する H^+ 量に見合った電子の移動が外部電流 (短絡電流) として観察される。また、反応 (1) は開回路時だけでなく閉回路時にも拡散律速の状態にあると考えられるため、検知極上での H_2 濃度はゼロであり、検知極上で反応 (1) により生成される H^+ の量は気相中の H_2 濃度に比例する

Fig. 10 Structure of the improved potentiometric sensor with Ag reference electrode.

Fig. 11 Response curve of the modified amperometric sensor to 2000 ppm H₂ and dependence of short circuit current of the sensor on H₂ concentration in air

はずである。さらに前に述べたように閉回路状態では、電位のシフトにより検知極上での反応(2)による H⁺ の消費はかなり抑制されるため、(1)で生成したほとんどの H⁺ は対極側に移動することになり、その移動量、すなわち短絡電流値も気相 H₂ 濃度に比例すると考えられる。

3.3 改良型素子の応答特性

電位検出型素子においては、前に述べたように銀が微量の H₂ に対しては不活性電極となるため、これを参照極として用いることにより参照ガス(空気)を必要としない簡易で小型の素子構造に改良することができた¹³⁾。すなわち、図 10 に示すように白金線を検知極に、銀線を参照極として用い、これらを約 4 mm 間隔でアルミ管(直径 2 mm, 長さ 8 mm)に巻きつけ、その上にリン酸ジルコニウムとテフロン粉末(50 wt%)との混合ペーストを約 0.5 mm の厚さに塗布して素子を作製した。この素子の H₂ に対する応答特性は参照ガスを用いたタイプとほぼ同様であり、しかも応答感度は試験を行なった約 1 か月間は安定であることを確かめている。

このような素子の改良は、電流検出型素子においても可能であることを見いだした¹⁵⁾。すなわち、図 1(b)に示したようにプロトン導電体ディスク(厚さ 1 mm)のかわりに厚さ 0.2 mm 程度のプロトン導電体膜を用いれば、被検ガスの一部が検知極側から対極側へ膜を通して透過することが可能となり、しかも後に述べるような原理により両極間に H₂ の濃度差が生じ、短絡電流が観

Fig. 12 Sensing mechanism of the modified amperometric sensor

Fig. 13 Response curve of the modified amperometric sensor to CO in air at room temperature

察される。この改良型素子の H₂ に対する応答特性を図 11 に示すが、2000 ppm H₂ に対しても 90% 応答時間は約 10 秒と短く、しかも注目すべきことにその短絡電流値は基本型素子の場合と同様に H₂ 濃度にほぼ比例した。また、本素子の経時安定性を約 2 か月間にわたって調べたところ、1.3% H₂ に対する感度は初期に増大するが、その後はほぼ安定に作動することがわかった。

3.4 改良型素子の作動原理

改良型素子の作動原理は根本的には基本型素子のそれと同じであるべきと考えれば、つぎのような説明が可能であろう。まず、検知極については基本型、改良型とも状況はまったく同じであるため、改良型の対極においても基本型の空気極(対極)と同様に、O₂ の還元反応が定常的に進行する必要がある。そのためには O₂ の対極への供給が必要となるが、この場合プロトン導電体膜が約 0.2 mm と比較的薄く、しかも多孔性であるため、図 12 に示すようにこの膜を通しての O₂ の透過、および反応(2)で生成する H₂O の逆透過が起こると考えられる。また、一部の H₂ も当然この膜を透過しようが、透過した H₂ は対極上で O₂ により電気化学的あるいは接触的に消費されるはずである。この点は検知極に

おける状況と同様と考えられる。ただし、 H_2 の膜を通しての対極への供給速度は、気相から直接検知極へ供給される速度と比較するとかなり小さいと考えられるため、対極近傍の H_2 濃度は検知極近傍のそれにくらべてかなり低いと思われる。したがって、両極におけるこのような H_2 濃度 (分圧) の差により、定常的な短絡電流が流れると考えられる。その他の作動原理は基本型とまったく同様と考えてよいはずである。

3.5 一酸化炭素に対する応答特性

本電流検出型素子では基本型、改良型いずれの場合も H_2 だけでなく空気中の微量の CO の検知が可能なることを見いだした。図 13 に改良型素子を用いたときの種々の濃度の CO に対する応答曲線を示した。短絡電流値については同じ濃度の H_2 の場合とくらべて約 1/7 と小さいが、90% 応答は 100 ppm CO に対しても約 20 秒と速い。さらに、 H_2 検知の場合と同様に電流値と CO 濃度とは測定を行なった 0~約 1000 ppm の濃度範囲で良好な比

例関係を示した。この場合、(1)式のかわりにつぎの(3)式を考えれば、 H_2 検知における作動原理がそのまま適用できると思わ

れるが、詳細な点はさらに検討を要す。その他のガスの影響については、 H_2 や CO よりも酸化されにくいメタン (15000 ppm) やプロパン (7000 ppm) について調べたが、本素子では両ガスに対して常温ではまったく応答は見られなかった。

本素子は上述のように、人体に影響がではじめるといわれる 200 ppm 程度の微量の CO に対しても良好な応答を示すことから、CO 中毒防止用コードレスガスセンサーとして期待されよう。今後、CO ガスに対する長期安定性の検討や、電極材料を変えることによる CO 選択性の向上をくわだてる必要がある。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (試験研究 (1), No. 60850151) によった。

Special Articles on

Electrically Conducting Materials and Their Applications

Development of Solid State Proton Conductor Gas Sensor Operative at Ordinary Temperature

Norio MIURA, Hiroshi KATO, Hiroaki KANEKO
and Noboru YAMAZOE*

*Department of Materials Science and Technology, Graduate School of
Engineering Sciences, Kyushu University; Kasugakoen,
Kasuga-shi 816 Japan*

A new type of amperometric gas sensor using a proton conductor (antimonic acid) is developed for detecting small amounts of H_2 (or CO) in air at ordinary temperature. The sensor element was composed of the following electrochemical cell (Fig. 1): (counter electrode) air, platinum black |proton conductor| platinum black, sample gas (sensing electrode). This sensor exhibited fast response at room temperature, e. g., 90% response time for 2000 ppm H_2 was as short as about 10 s (Fig. 3). The short circuit current of the sensor was found to be in direct proportion to the H_2 concentration (Fig. 4), while the response (EMF) of the previous potentiometric one was almost proportional to the logarithm of H_2 concentration (Fig. 2).

The sensing mechanism of this sensor was shown to be attributed to the migration of the H^+ produced by the reaction ($H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$) on the sensing electrode through the proton conductor and the consumption of the H^+ according to the reaction ($1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O$) on the counter- and the sensing-electrode (Figs. 5 and 9). This mechanism was verified experimentally by measuring the actual polarization curves for the above two reactions (Fig. 6) and by observing the behaviors of the respective electrode potential under both open and short circuit conditions (Fig. 8).

Furthermore, the sensor could be modified into a simpler construction (Fig. 1) which eliminated the reference gas (air). This modified sensor was found to exhibit performance for H_2 detection as good as that of the original one (Fig. 11). The possible sensing mechanism of this sensor was also proposed for detection of H_2 (Fig. 12). The sensor was shown to be sensitive to small amounts of CO (ca. 100 ppm) in air (Fig. 13), while it was insensitive to methane (15000 ppm) and propane (7000 ppm) in air.