プロトン導電体 (アンチモン酸) 厚膜を用いた 電流検出方式水素センサー

(1990 年 12 月 25 日 受理)

三浦 則雄・原田 達朗・清水 陽一・山添 昇*

プロトン導電体 (アンチモン酸) 厚膜を用いた電流検出方式の室温作動型水素センサーについて検討を加えた。センサー素子は、多孔質アルミナ上にスピノコート法により形成した緻密なアンチモン酸厚膜 (厚さ約 10 μm) の上下に、白金を外部および内部電極として取り付けた積層型構造とした。本素子の短絡電流は 200~6000 ppm の水素に対して濃度に直接比例する応答を示した。その応答速度は、例えば 1000 ppm 水素に対して 30 $^{\circ}\text{C}$ において約 10 秒 (90% 応答) と速かった。外部電極をスパッター白金から白金黒に変えると電流の方向が逆転したが、これはこれら電極の電気化学的な酸素還元活性の差に起因することがわかった。本素子の電流応答にはかなり大きな湿度依存性が見られたが、測定回路にセンサー素子と直列に外部抵抗を取り付けることにより湿度依存性を大幅に低減できることを見いだした。すなわち、3.3 M Ω の外部抵抗を付加した場合には応答の湿度依存性はほとんどなくなり、しかも電流値と水素濃度との比例関係はこの場合にも保たれることがわかった。

1 緒 言

固体素子を用いたガスセンサーとしては酸化物半導体センサーや接触燃焼式センサーが古くから実用化されているし、安定化ジルコニアなどを用いた固体電解質センサー¹⁾²⁾や貴金属ゲート MOSFET センサー³⁾などについての研究例も多い。ただし、これらは応答速度や感度を高めるために外部電源およびヒーターを用いてセンサー素子を約 150~約 500 $^{\circ}\text{C}$ に加熱する必要がある。そのため、素子の消費電力の低減には限界があり、乾電池だけで作動させることができる小型のいわゆる「コードレスセンサー」とするのは容易ではない。このようなコードレスセンサーを実現するためには、常温でも良好な応答を示す素子を開発する必要がある。実際、電解質溶液を用いた電気化学式センサーは、常温作動型のためポータブル方式のものが多く、電解液の取り扱いに関するセンサーの保守上の問題があり、素子の全固体化が強く望まれている。

これまでに著者らは、常温でも比較的良好なイオン導電性を示すアンチモン酸などのプロトン導電性固体電解質を用いることにより、電解質溶液が不要な全固体型で常温作動が可能なガスセンサーをいくつか提案してきた^{4)~12)}。これらは、固体電解質センサ

ーではあるが、素子はいずれも一種の固体電池を構成しているため、電気化学式センサーの一つと考えることもできる。このプロトン導電体センサーには、圧粉体ディスクやホットプレス膜を主に用いてきたが、素子のマイクロ化、集積化、量産化を図るには、薄膜や厚膜を用いた方が有利である。そのため最近では、スクリーン印刷法やスピノコーティング法で作製したアンチモン酸厚膜を用いたセンサーの検討も始めている¹³⁾¹⁴⁾。この場合、起電力検出方式と短絡電流検出方式という二つのタイプの素子が構成できるが、ここでは特に後者を取り上げ、空気中の微量 H_2 に対

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

6) N. Miura, H. Kato, Y. Ozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *ibid.*, **1984**, 1905.

7) 三浦則雄, 加藤 寛, 金子浩昭, 山添 昇, 日化, **1986**, 435.

8) N. Miura, H. Kato, Y. Ozawa, N. Yamazoe, T. Seimaya, *Fundamentals and Applications of Chemical Sensors*, ACS Symposium Series, Vol. 309 (American Chemical Society, Washington, DC, 1986) p.203.

9) N. Miura, H. Kaneko, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1875(1987).

10) N. Miura, T. Harada, N. Yamazoe, *ibid.*, **136**, 1215 (1989).

11) N. Miura, N. Yamazoe, *Chemical Sensor Technology*, **1**, 123(1988).

12) N. Miura, K. Kanamaru, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **40/41**, 452(1990).

13) 三浦則雄, 吉田宣昭, 又吉直子, 清水陽一, 桑田茂樹, 山添 昇, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 1300 (1989).

14) N. Miura, T. Harada, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators*, **B1**, 125(1990).

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 6-1

1) F. Shimizu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, **1978**, 229.

2) H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1**, 319(1980).

3) 例えば, I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson, L. Lundkuist, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55(1975).

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

する応答特性や応答機構について検討を加えた。さらに、本検知方式の難点である電流応答の湿度依存性を低減するためには、外部抵抗付加法が有効なことを見いだしたので、これについても報告する。

2 実験方法

2.1 センサー素子作製

多孔質アルミナ基板 ($10 \times 10 \times 3$ mm, 見掛け気孔率 30%) 上に、まず Pt 電極 (内部電極) を直径 5 mm の円形状 (厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$) にスパッタリング法 (日電アネルバ製, SPF-210 H) により取り付け、さらにこの表面に図 1 に示す手順によってプロトン導電体厚膜を形成した。すなわち、アンチモン酸粉末 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 東亜合成化学工業より提供) と 20 wt% のポリビニルアルコール (PVA, 重合度 500) を混合し、イオン交換水を加えてよくかきまぜ、ペースト状とした。これをスピニング法 (回転数 3500 rpm) により上記の Pt 薄膜付アルミナ基板上に塗布した後、室温で乾燥して厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の厚膜を形成した。さらにこの厚膜上に、スパッター白金あるいは白金黒を外部電極として取り付け、図 2 のような積層型センサー素子を作製した。

2.2 応答特性測定

被検ガスとしては、ガス混合器により濃度を調整した空気希釈の H_2 ガス (200~6000 ppm) を用い、素子上に流速 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (線速 $32 \text{ cm}/\text{min}$) で流通させた。被検ガス中の相対湿度の調整は、水中を通過させた加湿ガスとボンベからの乾燥ガスとを適量混合することにより行った。この時のガスの相対湿度は、湿度センサー (神栄製, THT-A) により測定した。センサー応答としては、両白金極間を短絡した状態、あるいは一定抵抗を素子に直列につないだ状態での電流値を、ゼロシフトアンメーター (北斗電工製, HM 104) により、 30°C において測定した。

3 結果と考察

3.1 H_2 に対する応答特性

図 3 に積層型厚膜素子の空気希釈 1000 ppm の H_2 に対する短絡電流の応答曲線を示す。外部電極としてスパッター白金あるいは白金黒のいずれを用いた素子でも同程度の短絡電流値が得られたが、応答の向きは逆であった。この応答方向の違いについては後で考察する。90% 応答時間については、スパッター白金電極で約 10 秒、白金黒の場合は約 30 秒であり、いずれも比較的速い応答を示した。白金黒電極の場合の方が応答速度および回復速度が遅いのは、スパッター白金膜の厚さが約 $0.2 \mu\text{m}$ であるのに対して、白金黒粉末を塗布しただけの白金黒電極は数 $10 \mu\text{m}$ とかなり厚く、しかも多孔質であることに起因していると思われる。

スパッター白金を外部電極に用いた場合の応答電流の H_2 濃度依存性を図 4 に示すが、測定を行った 6000 ppm 以下の濃度範囲において良好な直線性が得られることがわかった。このような応答挙動は、以前のディスク型素子^{6)~8)}の場合とほぼ同様であるため、マイクロ化が容易な本厚膜構造の方が、ディスク型構造よりはるかに有利である。

3.2 センサー応答機構

前述したように、本センサーの応答電流の向きは用いる電極の種類によって変化する。なぜこのような応答方向の逆転が起こるのかを調べるために、以前に⁹⁾希釈 H_2 ガスに対しては不活性で

Fig. 1 Preparation procedure for spin-coated thick film of antimonitic acid

Fig. 2 Structure of the laminated-type thick film sensor

Fig. 3 Response transients of short-circuit current to 1000 ppm H_2 in air at 30°C

- (a) Sputtered platinum (outer electrode)
(b) Platinum black (outer electrode)

あることを見いだした銀を、一種の参照電極として真空蒸着法により取り付けた図 5 (a) のような素子を作製した。この素子の (x) スパッター白金外部電極、(y) 白金黒外部電極、および

Fig. 4 The steady short-circuit current of the thick film sensor as related with the concentration of H_2 in air at $30^\circ C$

(z) スパッター白金内部電極の銀電極に対する各電位を種々の H_2 濃度において測定した。その結果、図 5 (b) に示すように電極 (x)~(z) の各電位は、 H_2 濃度の対数に対していずれも直線性を示し、その傾きは、それぞれ 130, 60, 100 mV/decade であった。また、測定した H_2 の濃度範囲において、各電極電位は (y) > (z) > (x) の順に貴であることがわかった。短絡電流を測定する閉回路状態では、外部電極と内部電極との電位差により電流応答が得られるため、上述のように (z) の電位が (y) と (x) の電位の中間に位置する場合には、応答方向の逆転が見られることになる。また、(x) と (z) とは同じスパッター白金を用いているにもかかわらず、短絡電流応答が得られるのは、両電位の差に起因していることも図 5 から理解できる。

ところで既に報告^{7b)}したように、空気希釈の H_2 ガス中ではいずれの電極電位も、(1)式の H_2 の電気化学的酸化と(2)式の O_2 の電気化学的還元との両反応によって決定される混成電位を示していると考えられる。また、電極電位の H_2 濃度依存性における直線の傾きは、主に(2)式の分極曲線の傾きによりほぼ決定されることも報告している。したがって、(y) に対する傾きが (x) の場合よりも小さいということは、(2)式の反応が (x) よりも (y) 上でより進みやすいこと、すなわち白金黒の方が O_2 の電気化学的還元に対する電極活性がスパッター白金より高いことを意味していると考えられる。

次に内部電極へのガスの拡散挙動について調べた。そのため、図 6 (a) に示すように (i) の通常の積層型素子、(ii) のようにアルミナ基板側をエポキシ樹脂で被覆した素子、および (iii) のように外部電極上にさらにアンチモン酸のスピコート膜を取り付けた素子について、それぞれ電流応答の H_2 濃度依存性を調べた。その結果、図 6 (b) に示すように、(ii) および (iii) の素子では H_2 濃度が高い場合でも電流がほとんど流れないことがわかった。短絡電流を測定する本方式では、外部および内部電極において、常に(1)および(2)式の反応が定常的に進行していなければ一定の電流応答は得られない。したがって、(iii) において応答が得られなかったということは、外部電極へのガスの拡

Fig. 5 (a) Laminated-type sensor with an additional silver electrode

(b) Electric potentials of the electrodes relative to the reference silver electrode vs. the concentration of H_2 in air

(x): Sputtered platinum outer electrode

(y): Platinum black outer electrode

(z): Sputtered platinum inner electrode

Fig. 6 (a) Sensor elements with modified structures

(b) Dependence of the short-circuit current on the concentration of H_2 in air at $30^\circ C$ for each element

(i): Normal (standard), (ii): Alumina substrate covered with epoxy resin, (iii): Outer electrode covered with an antimony acid film

散がこの電極を上下からはさんでいるアンチモン酸厚膜により妨害されていること、すなわちこの膜が緻密でほとんどガスを通さないことを意味している。また、(ii) においても応答が得られなかったということは、やはりこのアンチモン酸厚膜がガスを通しにくいこと、ならびに内部電極へのガス供給は常に多孔質アルミナ基板側から行われていることを示している。

Fig. 7 Sensing mechanism of the thick film sensors using (a) sputtered platinum (Pt-s) and (b) platinum black (Pt-b) for the outer electrode (Inner electrode is always sputtered platinum)

以上の結果から、本電流検出方式の厚膜センサーにおける H_2 ガスの検知機構を図 7 に模式的に示した。まず (a) のように外部、内部電極ともにスパッター白金を用いた場合、電極活性は同じであるが、アルミナ基板を通しての内部電極へのガス供給速度は外部電極への供給速度よりも当然小さい。このため、(1) 式の反応により生成する H^+ と電子の濃度は、外部電極上でより高くなる。そのため外部回路を短絡した場合、 H^+ はプロトン導電体中を、また電子は外部回路を通してそれぞれ内部電極側へ流れるため、定常電流応答が得られると考えられる。一方、(b) のように外部電極に白金黒を使用した場合は、前述したように白金黒上での O_2 の電気化学的還元に対する活性がスパッター白金よりかなり高いため、外部電極での H^+ および電子の消費速度は大きい。従ってアルミナ基板によって H_2 の供給が抑えられているにもかかわらず、内部のスパッター白金電極上に定常的に存在する H^+ および電子の濃度は、外部の白金黒電極におけるよりも高いと予想される。このことは、図 5 においてスパッター白金内部電極の電位が白金黒外部電極よりも卑であることも対応している。したがって、図 7 (b) に示すように外部回路を短絡した場合には、図 7 (a) の時とは逆に H^+ および電子は内部電極から外部電極へ向かってプロトン導電体および外部回路をそれぞれ流れるため、逆の電流応答が得られると考えられる。また、(a)、(b) どちらの場合も、以前に報告⁷⁾⁸⁾したように各電極における界面への H_2 の供給がガス拡散律速となっているため、短絡電流が H_2 濃度に比例する応答特性が得られていると思われる。

3.3 外部抵抗付加方式による応答の湿度依存性低減

ここで用いたアンチモン酸などのプロトン導電体のイオン導電率は、通常かなり大きな湿度依存性を有するため、電流検出型素子に使用した場合には応答にも湿度依存性が現れる。そのため、常に一定の湿度下で素子を作動させるか、あるいは別に湿度補償用の素子や回路を備える必要がある。以前のディスク型素子においては、素子内部に 2 本の銀プローブを挿入したいわゆる“内部二探針型素子”を考案することにより、応答の湿度依存性を解消できることを報告した⁹⁾¹⁰⁾。ただし、このような内部二探針法を厚膜積層型構造の本素子に適用するのは簡単ではないと考えられる。

そこで、ここではより簡便な方法による応答の湿度依存性低減

Fig. 8 Humidity dependence of the current response to 3000 ppm H_2 for the sensor elements connected with various external resistances in series

External resistance : (a) 0 Ω , (b) 0.59 $M\Omega$, (c) 1.2 $M\Omega$, (d) 3.3 $M\Omega$

法について検討を加えた。その結果、素子構造に手を加えることなく素子に直列に抵抗を導入するという外部抵抗付加方式によっても、容易に湿度依存性が低減できることを見いだした。図 8 には、素子に直列に種々の抵抗を入れた時に、3000 ppm の H_2 に対する応答電流の湿度依存性がどのように変化するかを示した。外部抵抗を付加しない短絡電流応答には非常に大きな湿度依存性が見られ、相対湿度 90% の時の電流値は 10% の時の約 25 倍の値を示した。この素子にかなり大きな外部抵抗を徐々に付加していくと、図のように電流値が減少するとともに湿度依存性が小さくなり、3.3 $M\Omega$ を付加した時にはほぼ依存性がなくなることがわかった。図 9 には、3.3 $M\Omega$ の外部抵抗を用いた時の応答電流の H_2 濃度依存性を示す。この電流値は、図 4 に示した短絡電流値 (相対湿度約 60%) とは用いた素子が異なることも原因してかなり低下しているが、電流値と H_2 濃度との比例関係は依然として保たれている。したがって、本方式を用いれば簡便な方法により湿度依存性のほとんどない電流応答が取りだせるため、 H_2

Fig. 9 Dependence of the current response on the concentration of H_2 for the sensor element connected with an external resistance of 3.3 $M\Omega$ (30 $^{\circ}C$, relative humidity 60%)

濃度のより正確な測定が可能と思われる。ただし、なぜこのように適当な外部抵抗の付加により、湿度依存性のほとんどない電流応答が得られるかについては、現在のところ、完全に満足できる説明を与えることは困難であり、今後より詳細な検討を要す。

4 結 論

プロトン導電体であるアンチモン酸厚膜を用いた電流検出型 H_2 センサーについて検討した結果、次のような知見を得た。

(1) 多孔質アルミナ基板上に、アンチモン酸厚膜をスピニング法により形成し、膜の上下に白金電極を取り付けた積層型構造とすることにより、常温作動が可能な電流検出方式の H_2 センサーを作製することができた。

(2) 本素子の短絡電流（応答電流）値は、 H_2 濃度に対し 200~6000 ppm の範囲において直線性が得られ、30 °C における 1000 ppm H_2 に対する 90% 応答時間は約 10 秒であった。

(3) 本素子において短絡電流応答が得られるのは、外部電極と内部電極が同じ場合には各電極へのガス供給速度の差により、また異なる電極を用いた場合には O_2 の電気化学的還元活性の差により、各電極界面での H^+ および電子の濃度に定常的な差が生ずるためと考えられる。

(4) 応答電流の湿度依存性の低減には、素子に直列に大きな外部抵抗を導入する方式が有効なことがわかった。本素子では 3.3 M Ω の外部抵抗を用いれば、短絡状態よりも電流値はかなり減少するが、相対湿度 10~90% において応答の湿度依存性がほぼ解消できた。また、この場合も電流値と H_2 濃度とは良好な比例関係が見られた。

本研究の一部は、文部省科学研究費一般研究（c）および財団法人マツダ財団助成金の援助によった。

Amperometric Hydrogen Sensor Using Proton Conductor (Antimonic Acid) Thick Film

Norio MIURA, Tatsuro HARADA, Youichi SHIMIZU and Noboru YAMAZOE*

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

An amperometric solid-state sensor using a proton conductor (antimonic acid) thick film was developed for detecting small amounts of hydrogen in air at room temperature. The thick film (ca. 10 μm) was formed on a porous alumina substrate by a spin-coating method (Fig. 1). The sensor element had a laminated-type structure in which the thick film was sandwiched by an inner and outer electrodes (sputtered platinum) (Fig. 2). The short-circuit current of the sensor was in direct proportion to the hydrogen concentration in the range from 200 ppm to 6000 ppm (Fig. 4). The 90% response time to 1000 ppm H_2 was as short as 10 s at 30 °C (Fig. 3). The direction of the current was reversed when the outer electrode was changed from sputtered platinum to platinum black (Figs. 3, 7) and this was ascribable to the difference in activity of the electrodes for the electrochemical reduction of oxygen (Fig. 5). The large humidity dependence of the current response could be mitigated when the circuitry was modified to include resistance (in series) with the sensor element (Fig. 8). The current response in the modified circuitry was also proportional to the hydrogen concentration (Fig. 9).