

令和元年6月14日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05939

研究課題名(和文)揮発性有機化合物の高感度検出用固体インピーダンス型ガスセンサの構築

研究課題名(英文)Highly Sensitive VOC Gas Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer

研究代表者

清水 陽一 (Shimizu, Youichi)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20192114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds)用ガスセンサを開発するため、高い感度と選択性を有するレセプタ材料と、トランスデューサ材料に、高いイオン電性と高い安定性を有する固体電解質(Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>導電体)の新規湿式合成法を開発した。レセプタには、各種イオン交換型ゼオライトを検討し、NO、NO<sub>2</sub>に反応するセンサを開発した。また、アンモニアセンサに反応する多孔質系材料の設計と合成に成功した。さらに、電気泳動法によるレセプタの高次成形法を開発した。また、酸化物系センサ素子で材料探索を行い、新規に銅系複合酸化物のCO、NO<sub>x</sub>ガスに対する高い反応特性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、大気環境分野で、VOC、窒素酸化物などの排ガスが、光化学スモッグや直接健康被害を起こす原因として深刻な問題となっており、様々なセンサ、デバイスが検討されている。これらは、大気汚染物質の計測だけでなく、環境計測用、居住空間の衛生管理用として、社会的にも必要かつ緊急性が高い。また、VOCガスセンサは、ヘルスケア分野への応用が可能である。例えば、呼気中のアセトンやトルエン濃度を検出できれば、糖尿病や肺がんの早期発見が可能になるなど、VOCセンサの社会的ニーズは広い。また、本センサの固体トランスデューサ機能を用いる全く新しいセンサの設計コンセプトは、イオン・バイオセンサへの応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：As volatile organic compounds (VOC) are one of the causes of atmospheric pollutants, a simple and highly sensitive VOC sensor device is needed for human safety and the global environment. We have proposed the use of impedance changes of resistance (R) and capacitance (C) of the solid electrolyte as the sensor responses from receptors. The impedancemetric sensor offers advantage in selectivity by using the two way responses of R and C. In this study, we have focused on the use of zeolite as a receptor for the impedancemetric sensor. It was revealed that the use of Y-type zeolite and Lithium ion conductor gave high responses of resistance and capacitance to NO and NO<sub>2</sub> between 10 and 300 ppm at 400 °C, 50 Hz. We also firstly proposed a CO sensor using cuprate thick-film as a sensor material for impedancemetric sensor operated at 400 °C.

研究分野：電気化学

キーワード：ガスセンサ VOC 固体電解質 トランスデューサ インピーダンス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、大気環境分野においては、VOC、窒素酸化物などの排ガスが、光化学スモッグや直接健康被害を起こさせる原因として深刻な問題となっている。現在これらに対処すべく、様々な材料、デバイス、システムなどが検討されている。これらは、単に大気汚染物質の計測だけでなく、工場内での環境計測用、居住空間の衛生管理用として、社会的にも必要かつ緊急性の高い研究課題である。また近年、VOCガスセンサのヘルスケア分野への応用が期待されている。例えば、呼気中のアセトンやトルエン濃度を検出できれば、糖尿病や肺がんの早期発見が可能になるなど、その応用は広い。ただし、これらセンサの実現には1ppm以下の極微量濃度を検知できる高感度と水蒸気などの妨害ガスへの高選択性の賦与という高いハードルがある。

申請者らは、これまでに、酸化物( $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 等)の薄膜・厚膜型デバイスの交流インピーダンス変化を利用することにより高性能なアセチレン、一酸化炭素、窒素酸化物センサを構成できること、インピーダンスの抵抗成分・容量成分の分離により高い選択性を示すことを見出した。これらは、酸化物の特異的な表面反応を利用するため、高感度と高選択性を合わせ持つことがわかった。特に、セラミックスベースであるので作動安定性に優れている。しかし、酸化物デバイスがレセプタとトランスデューサ機能を合わせ持つため、材料に半導体的性質が不可欠という課題があった。

一方、申請者らは、酸化物レセプタ層と固体電解質トランスデューサ層を組み合わせた新しいセンサ素子を考案した。本センサは、トランスデューサ層の交流インピーダンス変化を検知信号とするため、従来の電気化学デバイスでは全く利用することが出来なかった絶縁体などの多彩な材料をレセプタに応用可能という、画期的な特徴を有している。さらに本センサは、従来の固体電解質センサで不可欠であった参照極等が一切不要でシンプルなデザイン、対称性の素子構造によりドリフトの課題を解決、さらにトランスデューサの薄膜化・繊維化、レセプタ/トランスデューサ界面の至適構造制御により、センサ感度を大幅に向上できることが期待できる。従って、本研究により、高感度で新しい構造の高性能VOCガスセンサを構築することが可能であると考えられる。

### 2. 研究の目的

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC; アセトン、トルエン等) 濃度測定用ガスセンサの開発は大きく遅れている。これは高い検知感度とガス選択性が要求されることに起因する。本研究では、これらの課題を解決するために、固体電解質をインピーダンストランスデューサとし、種々のレセプタ材料を組み合わせた新型のガスセンサデバイスの設計・開発を試み、そのセンサ特性について検討することを目的とした。そのため、高感度なVOCガスセンサを開発するために、まず種々のレセプタ材料と固体電解質インピーダンス式トランスデューサを組み合わせた新規VOCセンサの応答特性を明らかにし、さらに固体トランスデューサの新規材料開発、薄膜化、繊維化、レセプタ材料の薄膜化・積層化・三次元構造制御等によるセンサの高感度化のための指針を明らかにし、次に、レセプタ/トランスデューサ界面の機能と本センサの作動応答機構を、固体トランスデューサのインピーダンス特性、界面構造、ガス吸着との相関、表面化学的反応性等の検討により解析を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、固体インピーダンス型新規VOCガス濃度測定センサを開発するために、まず、レセプタとトランスデューサの材料開発、を行い、センサの基本作動特性評価と界面機構精密

解析, を検討した後, デバイスの薄膜化, 繊維化, 傾斜素子の構築を行い, これらの知見を用いて最終的に小型センサデバイスの試作を行った。VOC ガスには, まずアセトン, トルエンを検討し, 他の炭化水素系へ展開した。レセプタ材料には, まず, ペロブスカイト型, バイロクロア型等の複合酸化物系を取り上げ, 主に前駆体法により合成した。さらに従来は全く使用できなかった絶縁体である: ゼオライト系の多孔質体を検討した。さらに, 有機金属錯体 (フタロシアニン) 等の検討を加えた。トランスデューサ材料には, 高いイオン導電性と安定性を有する  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ,  $\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Na}^+$  導電体),  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Li}^+$  導電体) 等の固体電解質を検討し, 湿式法により合成した。各試料は, X線解析 (XRD), 赤外分光分析 (FT-IR), 熱重量-示差熱分析 (TG-DTA), 電子顕微鏡観察 (SEM, TEM), 電子線マイクロ分析 (EPMA) 等により解析を行った。各レセプタ材料の VOC ガスに対する相互作用は, 昇温脱離装置 (TPD) FT-IR 等により検討した。また, 電気泳動法によるレセプタのトランスデューサへの高配向性化, 高次成形法を検討した。

各酸化物等レセプタ, 固体トランスデューサを用いて, センサ素子を作製した。レセプタの接合は, スピンコート, 電気泳動法等により行った。各素子の VOC ガスに対する基礎応答特性 (応答感度, 精度, 選択性, 作動安定性等) を素子のインピーダンス変化として LCR メーターで測定した。界面機構解析は, 高周波型 LCR ハイテスタにより解析した。反応前後における酸化物表面を, XPS, FT-IR を用いて, 表面状態分析解析等を行った。界面構造について, SEM, TEM, 原子間力顕微鏡 (AFM), EPMA, 顕微赤外分光分析等により, 構造解析, 状態分析を行い, レセプタとトランスデューサの作用機構について解析を行った。

固体電解質薄膜は, 絶縁体基板に, スピンコート法, 電気泳動法等により作製した。また出発原料に用いる前駆体 (溶液) および微粉体は, 錯体形成材を用いる高分子前駆体法により調製し, 特に, 粉体については, 遊星型ボールミル装置により粒径を制御した。得られたセラミックスのイオン導電率, 交流インピーダンス解析を行い, 粒界・粒内の導電機構を調べる。また, 調製条件と結晶構造, 形態, 及びイオン伝導特性との関連を調べた。

固体電解質と, 種々の薄膜型レセプタを組み合わせた, 新規センサデバイスを作製した。さらに, レセプタ層とトランスデューサ層との結合法に, 電気泳動法, 電析法等の電気化学プロセスを導入した。これら素子の積層化・マイクロ化・傾斜化によりセンサの構造制御を検討した。

#### 4. 研究成果

トランスデューサ材料には, 高イオン電性と高安定性を有する  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ,  $\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Na}^+$  導電体),  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Li}^+$  導電体) の固体電解質を検討し, 湿式法により比較的低温で合成可能なことが分かった。特に, 固体電解質の合成では中間体の処理が性能に大きく影響を与えることを見出し, 単相の合成法を開発した。

レセプタ材料には, 従来は全く使用できなかった絶縁体であるゼオライト系の多孔質体を検討したところ, Y型ゼオライトにカリウムイオンドープしたものが良好な  $\text{NO}_x$  センサ用レセプタとなることを見出した。また, 電気泳動法によるレセプタのトランスデューサへの高配向性化, 高次成形法を開発した。各固体トランスデューサ, 酸化物等レセプタを用いたセンサ素子の作製では, レセプタの接合は, スピンコート, 電気泳動法等により行った。各素子のガスに対する基礎応答特性 (応答感度, 精度, 選択性, 作動安定性等) を素子のインピーダンス変化として LCR メーターで測定したところ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  に高感度な応用を示すセンサデバイスを開発した。界面機構解析は, 高周波型 LCR ハイテスタにより解析したところ, 界面の反応や吸着が応答に関わっていることが分かった。反応前後における酸化物表面を, XPS, FT-IR を用いて, 表面状態分析解析等を行い, 界面構造について, SEM, EPMA, 顕微赤外分光分析等により, 構造解析, 状態分析を行い,

レセプタとトランスデューサの作用機構について解析を行った。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Youichi Shimizu, Hikaru Nakano, Satoko Takase, and Jeong-Hwan Song, “Solid Electrolyte Impedancemetric NOx Sensor Attached with Zeolite Receptor”, *Sensors & Actuators B*, 査読有, 264, 177-183 (2018).

DOI: 10.1016/j.snb.2018.02.146

Youichi Shimizu, Shinyu Yamamoto and Satoko Takase, “A Thick-film Impedancemetric Carbon Monoxide Sensor Using Layered Perovskite-type Cuprate”, *Sensors & Actuators B*, 査読有, **249**, 667-672 (2017).

DOI: 10.1016/j.snb.2017.04.059

Satoko Takase, Chie Kubo, Ryota Aono, and Youichi Shimizu, “Sol-Gel Processing of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolyte Thin Films via Polymeric Complex Precursor”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 査読有, **79** (3), 564-572 (2016).

DOI: 10.1007/s10971-016-4043-y

〔学会発表〕(計 8 件)

福島悠太、高瀬 聡子、清水陽一、ゼオライト系レセプタを用いた固体電解質インピーダンス型ガスセンサ、平成 30 年度日本セラミックス協会 九州支部 秋季研究発表会、2018

福島悠太、高瀬 聡子、清水陽一、ゼオライト系レセプタを用いた固体電解質インピーダンス型 NOx センサの応用特性、電気化学会第 85 回大会、2018

Youichi Shimizu, Hikaru Nakano, and Satoko Takase, Solid Electrolyte Impedancemetric NOx Sensor Using Zeolite Receptor, The 12th Asian Conference on Chemical Sensors, 2017

福島悠太、高瀬聡子、清水陽一、ゼオライト系レセプタを用いたインピーダンス検出型固体電解質 NOx センサ、第 54 回化学関連支部合同九州大会、2017

山元信佑、高瀬聡子、清水陽一、層状ペロブスカイト型酸化物厚膜を用いたインピーダンス検知型 CO センサ、第 61 回化学センサ研究発表会、2017

Youichi Shimizu, Shinyu Yamamoto, Satoko Takase, A Thick-film Impedancemetric CO Sensor Based on Layered Cuprate, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 2017

山元信佑、高瀬聡子、清水陽一、層状ペロブスカイト型酸化物を用いたインピーダンス検知型 CO センサ、セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会 2016

坂井毅史、高瀬聡子、清水陽一、インピーダンス検出型ガスセンサにおける固体電解質トランスデューサの影響、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.che.kyutech.ac.jp/chem16/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：ソン ジョンファン

ローマ字氏名：SONG, Jeong-Hwan

研究協力者氏名：山元信佑

ローマ字氏名：YAMAMOTO, Shinyu

研究協力者氏名：弓場優也

ローマ字氏名：YUMIBA, Masaya

研究協力者氏名：福島悠太

ローマ字氏名：FUKUSHIMA, Yuta

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。