

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410240

研究課題名(和文) 固体電解質をインピーダンストランスデューサとする新規環境ガスセンサの開発

研究課題名(英文) Design of Solid-State Gas Sensor Device Based on Solid Electrolyte Impedance Transducer Attached with Ceramic Receptor

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体電解質をインピーダンストランスデューサとして用いた新規なガスセンサの材料開発と検知機構を検討した。Li<sup>+</sup>導電体をトランスデューサに、レセプタにパイロクロア型酸化物を用いたセンサは、400℃で良好なNO<sub>x</sub>応答を示した。硝酸塩系では、KNO<sub>3</sub>/LATP素子が良好なNO<sub>x</sub>応答を示した。炭酸塩系は、CO<sub>2</sub>にほとんど応答せず、NO<sub>x</sub>に対して応答特性を示すことを見出した。ゼオライト系素子は、50Hzで、NO<sub>2</sub>に、抵抗が濃度依存性を示し、容量も同様な濃度依存性が見られたが、抵抗とは逆向きの応答を示した。一方、NOに対しては、抵抗変化は見られたが、濃度依存性は小さかった。

研究成果の概要(英文)：Solid-state NO<sub>x</sub> sensor devices using an Li-ionic conductor (Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; LATP) as an impedance transducer and various materials as a receptor, respectively, were investigated. Among the sensor tested, pyrochlore-type oxide, nitrate (KNO<sub>3</sub>), zeolite-based devices showed good impedance response properties to NO<sub>x</sub>. Interestingly, the all metal-carbonate/LATP sensors did not respond to CO<sub>2</sub> but gave good responses to NO<sub>x</sub>. It was found that the use of the binary carbonate (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:CaCO<sub>3</sub>) receptor gave selective responses between NO and NO<sub>2</sub>, i.e., the response variation values as a function of gas concentration were completely opposite in sign for NO and NO<sub>2</sub>.

Thin-film NO<sub>x</sub> sensor device was also fabricated with LATP thin-film as a solid-electrolyte transducer and perovskite-type oxide thin-film as a receptor, respectively. The resistance and capacitance of the device decreased with increasing concentration of NO and NO<sub>2</sub> depending on operating temperatures.

研究分野：工業物理化学

キーワード：化学センサ ガスセンサ 固体電解質 インピーダンス NO<sub>x</sub>

### 1. 研究開始当初の背景

近年、大気環境分野において、窒素酸化物、炭酸ガスなどが、光化学スモッグや地球温暖化を発生させる原因として深刻な問題となっている。現在、様々なデバイス、システムなどが検討されており、なかでも環境汚染ガス濃度測定センサは重要な電気化学デバイスの一つである。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。

### 2. 研究の目的

申請者は、固体電解質をインピーダンス信号変換器(トランスデューサ)として用い、そこに種々のレセプタを組み合わせた新規なガス検知方式を世界で初めて考案した[1]。本方式では新しい検知方式によるシンプルな構造と、それに起因する素子安定性、多種多様なレセプタの適応による高性能センサの開発が期待される。そこで本研究では、環境汚染ガスセンサ開発のために、至適センサ材料開発、検出原理の提案・機構解析と、それを応用した新型のセンサデバイスの創製を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、固体電解質トランスデューサ型新規環境汚染ガスセンサを開発するために、まず、材料開発を行い、基本作動特性評価と界面機構解析を行った後、デバイスの薄膜・厚膜化を行い、小型センサデバイスの試作を行った。環境汚染ガスには、まず $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )を検討し、 $\text{CO}_2$ 、等へ展開した。

(1) 固体電解質には、高導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)等の焼結体を検討した。また、安定化ジルコニア( $\text{O}^{2-}$ 導電体)を検討した。固体電解質薄膜・厚膜は、絶縁体基板上に、湿式スピンコート法、スク

リーン印刷法、等により作製した。

(2) レセプタ材料として、オキソ酸塩、複合酸化物、ゼオライト等を取り上げた。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た。レセプタの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。

(3) 各固体電解質、各レセプタを用いて、センサ素子を作製した。固体電解質へのレセプタの接合は、スピンコート・スクリーン印刷等により行った。各素子の各ガスに対する応答特性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。界面の構造解析、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。

### 4. 研究成果

#### (1) 固体電解質ディスク・酸化物系センサ

高感度な $\text{NO}_x$ センサの開発を目的として、 $\text{Li}^+$ 導電体( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ :LATP)トランスデューサと、ガス感応レセプタにパイロクロア型酸化物をとりあげ、 $\text{NO}_x$ 応答特性を検討した。LATPディスクは、金属塩水溶液から、 $1000^\circ\text{C}$ で焼成した。このLATP表面に合成したパイロクロア型酸化物( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-z}$ ,  $\text{A}=\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{B}=\text{Ru}$ ,  $\text{Ir}$ )を塗布し、LATPの反対の面には金電極を設置しセンサ素子とした。応答特性は交流インピーダンス法を用い、 $\text{NO}_x$ を合成空気( $\text{N}_2$  79% +  $\text{O}_2$  21%)で希釈し、温度 $400^\circ\text{C}$ で評価した。XRDから $500^\circ\text{C}$ 焼成で、各パイロクロア型酸化物がほぼ単相で得られることを確認した。図1に $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-z}$  / LATPの各ガスに対する応答特性を示した。これより、本素子が、 $\text{NO}_x$ に対し良好な抵抗・容量応答を示すことが分かった。なお、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ガス種による挙動は同様であった。各ガスの酸化物に対する吸着機構が異なるものと考えられる。

#### (2) 固体電解質ディスク・オキソ酸塩系素子

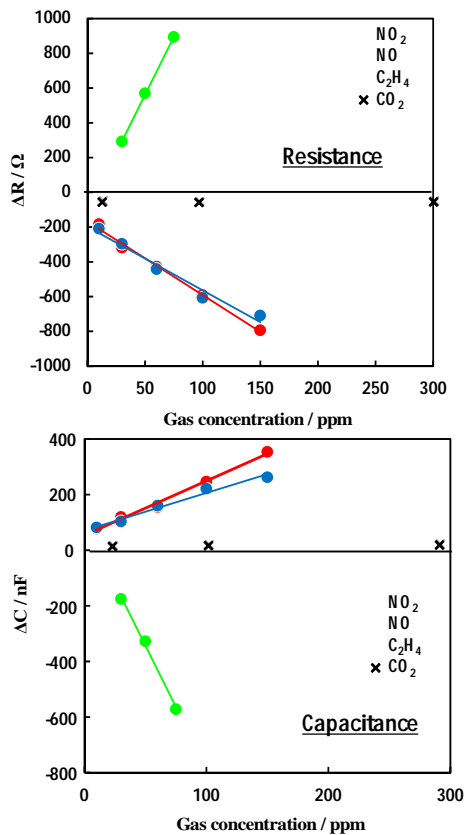


図1.  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-z}$  / LATP センサの容量成分の応答：400°C.

従来の起電力検知型固体電解質センサで用いられた金属オキソ酸塩（硝酸塩、炭酸塩）をレセプタとしたインピーダンス型センサの検知特性を検討した。素子は LATP 上に、種々の金属硝酸塩 ( $\text{MxNO}_3$ ; M: Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba 等)、金属炭酸塩 ( $\text{MxCO}_3$ ) をレセプタとした。M( $\text{NO}_3$ )/LATP 系について検討したところ、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs)、アルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) の硝酸塩系レセプタの中でも、 $\text{KNO}_3$ /LATP 素子が良好な  $\text{NO}_x$  応答を示した。一方、炭酸塩レセプタ系では、測定した全ての金属炭酸塩 / LATP 素子は、興味深いことに  $\text{CO}_2$  にほとんど応答せず、 $\text{NO}_x$  に対して良好な応答特性を示すことを見出した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / LATP 素子は、 $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の両者に濃度増加とともに抵抗減少と容量増加の応答を示したが、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  / LATP 素子は、 $\text{NO}$  に抵抗増加と容量減少、 $\text{NO}_2$  に抵抗減少と容量増加の全く逆の挙動が見られた。

### (3) 全固体薄膜型センサの検討

全ての部位が薄膜で構成される薄膜型セン

サを検討した。LATP 薄膜は、アセチルアセトンチタニル、金属硝酸塩と  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  からなる溶液を、アルミナ基板上にスピコート、焼成した。レセプタに用いた La-Mn-O 系ペロブスカイト型酸化物薄膜は、各金属硝酸塩の溶液を、LATP 薄膜上にスピコートし焼成した。50Hz でのセンサ応答は、 $\text{NO}$  には 300-400°C で安定な抵抗変化を示し、容量は 300°C が大きな応答を示した。 $\text{NO}_2$  に対しては、400°C で安定した応答が見られた。したがって本方式は薄膜型・マイクロ型センサにも有効である。

### (4) ゼオライトレセプタの適応

従来の固体電解質センサでは応用が難しかった絶縁体系のゼオライトの、検知材料として検討した。なかでも Y 型ゼオライト系素子の  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  に対するナイキストプロットから  $\text{NO}_x$  存在条件では、低周波範囲でインピーダンス変化が見られた。50Hz で  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  に対する応答測定を行ったところ、 $\text{NO}_2$  に対して、抵抗成分が可逆的で高感度な濃度依存性を示し、また、本素子の容量成分も同様な濃度依存性が見られたが、抵抗成分とは逆向きの応答を示した。一方、 $\text{NO}$  に対しては、ガス導入による抵抗変化は見られたが、測定濃度範囲での濃度依存性は小さかった。

### < 引用文献 >

[1] Daisuke Koba, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, A Solid Electrolyte Impedancemetric  $\text{NO}_x$  Sensor Using Oxide Receptor, *ECS Transactions*, **3** (10), 163-171 (2006).

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

1) 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*, in press. 査読有, DOI: 10.1007/s10971-016-4043-y.
- 2) 中野 晃, 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検知型 NOx センサ, *Chemical Sensors*, **32**, Sup. A, 150-152 (2016). 査読無.
  - 3) Lee Young-Sung, Youichi Shimizu, and Jeong-Hwan Song, Fabrication of stack-structured gas sensor of  $\text{LaCr}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and Its NOx sensing properties, *Korean Journal of Materials Research*, **25**(8), 423-428 (2015). 査読有, DOI: 10.3740/MRSK.2015.25.8.423.
  - 4) 馬場悠輔, 高瀬聡子, 清水陽一, 金属オキソ酸塩 / 固体電解質デバイスのインピーダンスガス検知特性, *Chemical Sensors*, **31**, Sup. A, 22-24 (2015). 査読無.
  - 5) Satoko Takase, Soichiro Suzuki, Youichi Shimizu, Carbonate Powder Mixing Calcination Method for Low-Temperature Synthesis of Perovskite-Type  $\text{SmFeO}_3$  Fine Powder, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **121** (2) 246-249 (2013). 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.121.246.
  - 6) Youichi Shimizu, Hong-Chan Cho, Satoko Takase, Jeong-Hwan Song, Solid-State NOx Sensor Using Perovskite-Type Oxide Receptor and Solid-Electrolyte Impedance Transducer, *Proceedings of The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials*, Matsuyama, No. 019, (2013). 査読無.
  - 7) Tomohisa Tasaki, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Sm-Fe- Based Perovskite-Type Oxide Thick-Film As Impedancemetric Acetylene Sensor, *Proceedings of The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials*, No. P30, Matsuyama, (2013). 査読無.
  - 8) Satoko Takase, Chie Kubo, and Youichi Shimizu, Wet-Chemical Preparation of Lithium Ionic Ceramic Thin-Films, *Proceedings of The 30<sup>th</sup> Japan-Korea International Seminar on Ceramics*, Kitakyushu, Ep-07 (2013). 査読無.
  - 9) Hayato Shimoda, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Synthesis of Ge Based Phosphate as High Lithium-Ion Conductive Ceramic, *Proceedings of The 30<sup>th</sup> Japan-Korea International Seminar on Ceramics*, Kitakyushu, Ep-08 (2013). 査読無.
  - 10) Tomohisa Tasaki, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Impedancemetric Acetylene Gas Sensing Properties of Sm-Fe-Based Perovskite-Type Oxide-Based Thick-Film Device, *Sensors & Actuators B*, **187** (2013) 128134. 査読有, DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.086.
  - 11) Hong-Chan Cho, Satoko Takase, Jeong-Hwan Song, and Youichi Shimizu, Sensing Behavior of Solid-State Impedancemetric NOx Sensor Using A Solid Electrolyte Transducer and Oxide Receptor, *Sensors & Actuators B*, **187** (2013) 94-98. 査読有, DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.066.
- 〔学会発表〕(計 27件)
- 1) 中野 晃, 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検知型 NOx センサ, 電気化学

- 会第 83 回大会，大阪大学，2016.3.29-31.
- 2) 中野 晃，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検出型ガスセンサ，第 54 回セラミックス基礎科学討論会，1B19，アバンセ，佐賀，2016.1.7-8.
  - 3) 平尾豊輝，中島一明，高瀬聡子，清水陽一，NASICON 型高イオン伝導性固体電解質セラミックスの湿式合成，アバンセ，佐賀，2016.1.7-8.
  - 4) 清水陽一，複合酸化物厚膜を用いたインピーダンス検出型高性能一酸化炭素ガスセンサ，JS 九州工業大学新技術説明会，JST 東京，東京，2015.12.18.
  - 5) Shinyu Yamamoto, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, A Thick-Film CO Sensor Using La- Cu- Based Perovskite-Type Oxide, 2015 National Taiwan University and Kyushu Institute of Technology Joint Workshop, Kitakyushu, Fukuoka, 2015.11.30-12.3.
  - 6) Hikaru Nakano, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Impedance Metric Gas Sensor Using Lithium Ion Electrolyte as a Transducer, 2015 National Taiwan University and Kyushu Institute of Technology Joint Workshop, Kitakyushu, Fukuoka, 2015.11.30-12.3.
  - 7) Youichi Shimizu, Tsuyoshi Sakai, and Satoko Takase, A Thin-Film NOx Sensor with Solid- Electrolyte Impedance Transducer, 11th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2015), Penang, Malaysia, 2015.11.16-18.
  - 8) 中島一明，高瀬聡子，清水陽一，マイクロ波湿式処理を用いた高ナトリウムイオン導電体の合成，2015 年電気化学秋季大会，埼玉工大，埼玉，2015.9.11-12.
  - 9) Youichi Shimizu (Invited), Solid-Electrolyte Impedance Metric NOx Sensor Attached with Alkaline- Salt Receptor, The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim-11), Jeju, Korea, Aug. 30th to Sept. 4th, 2015.
  - 10) 山元信佑，高瀬聡子，清水陽一，銅系複合酸化物厚膜を用いたインピーダンス検出型 CO センサ，第 52 回化学関連支部合同九州大会，北九州，2015.6.27.
  - 11) 中島一明，高瀬聡子，清水陽一，高ナトリウムイオン導電体のマイクロ波処理を用いた湿式合成，第 52 回化学関連支部合同九州大会，北九州，2015.6.27.
  - 12) 清水陽一，燃料電池・空気電池用電極触媒及び環境ガスセンサ，九工大保有特許ニーズ・シーズ研究会，北九州，2015.6.18.
  - 13) 馬場悠輔，高瀬聡子，清水陽一，金属オキソ酸塩 / 固体電解質デバイスのインピーダンスガス検知特性，電気化学会第 82 回大会，横浜，2015.3.15-17.
  - 14) 山元信佑，高瀬聡子，清水陽一，Cu 系酸化物を用いたインピーダンス検出型センサの COx 応答特性，日本セラミックス協会第 53 回セラミックス基礎科学討論会，京都テルサ，京都，2015.1.8-9.
  - 15) 高瀬聡子，有馬正人，清水陽一，マイクロ波加熱法による固体電解質の湿式合成，日本セラミックス協会第 53 回セラミックス基礎科学討論会，京都テルサ，京都，2015.1.8-9.
  - 16) 坂井 毅，高瀬聡子，清水陽一，固体電解質をトランスデューサとするインピーダンス検出型ガスセンサ，日本セラミックス協会第 53 回セラミックス基礎科学討論会，京都テルサ，京都，2015.1.8-9.
  - 17) 坂井毅史，中野 晃，高瀬聡子，清水陽一，ペロブスカイト型酸化物をレセプタ

- とする固体電解質インピーダンス型 NO<sub>x</sub> センサ, 日本セラミックス協会九州支部平成 26 年度秋季合同研究発表会, 北九州, 2014.11.7.
- 18) 高瀬聡子, 清水陽一, (依頼講演) 水溶液を用いた NASICON 型リチウムイオン導電体の薄膜合成, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 鹿児島, 2014.9.9-11.
- 19) 中野 晃, 高瀬聡子, 清水陽一, リチウムイオン導電体をトランスデューサとしたインピーダンス検出型 NO<sub>x</sub> ガスセンサ, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 鹿児島, 2014.9.9-11.
- 20) 中野 晃, 高瀬聡子, 清水陽一, パイロクロア型酸化物をレセプタとする固体電解質インピーダンス型 NO<sub>x</sub> センサ, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2014.6.28.
- 21) 長谷川雄平, 馬場悠輔, 木島伸章, 高瀬聡子, 清水陽一, オキソ酸塩系レセプタを用いた固体電解質インピーダンス検出型ガスセンサ, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, ウィンクあいち, 愛知, 2014.1.9-10.
- 22) 下田隼人, 高瀬聡子, 清水陽一, Ge 系リチウムイオン導電性固体電解質の湿式合成, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, ウィンクあいち, 愛知, 2014.1.9-10.
- 23) Youichi Shimizu, Hong- Chan Cho, Satoko Takase, Jeong- Hwan Song, Solid-State NO<sub>x</sub> Sensor Using Perovskite- Type Oxide Receptor and Solid- Electrolyte Impedance Transducer, The 6th Japan- China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, Matsuyama, 12. 4-5, 2013.
- 24) Tomohisa Tasaki, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Sm- Fe- Based Perovskite- Type Oxide Thick-Film As Impedancemetric Acetylene Sensor, The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, Matsuyama, 12. 4-5, 2013.
- 25) Satoko Takase, Chie Kubo, and Youichi Shimizu, Wet-Chemical Preparation of Lithium Ionic Ceramic Thin-Films, 第 30 回日韓国際セラミックスセミナー, 北九州, 2013.11.20-23.
- 26) Hayato Shimoda, Satoko Takase, and Youichi Shimizu, Synthesis of Ge Based Phosohate as High Lithium- Ion Conductive Ceramic, 第 30 回日韓国際セラミックスセミナー, 北九州, 2013.11.20-23.
- 27) 清水陽一(招待講演), 環境計測のための化学センサテクノロジー, Material & Mechanics 研究会, サンメッセ鳥栖, 佐賀, 2013.7.13.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.che.kyutech.ac.jp/chem16/>
6. 研究組織
- (1) 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
- (2) 研究分担者  
高瀬 聡子 (TAKASE, Satoko)  
九州工業大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 60239275
- (3) 研究協力者  
SONG, Jeong-Hwan  
PaiChai University・韓国・准教授