

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2004～2008  
 課題番号：16079208  
 研究課題名（和文）異種接合ナノ界面の特異ガス認識機能を用いた高性能センシングデバイスの構築

研究課題名（英文）Design of high-performance solid-electrolyte gas-sensing devices based on nano-structured hetero-junction interface

研究代表者  
 三浦 則雄（MIURA NORIO）  
 九州大学・産学連携センター・教授  
 研究者番号：70128099

研究成果の概要：主構成材料として酸化物系イオン導電体を、検知極材料として酸化物や貴金属を用いてセンサ素子を作製すれば、異種接合界面においてガス種に応じた特異的な電気化学反応が生じ、この反応に伴う電気信号を効率的に利用することで、優れたセンサ特性を発現できる可能性がある。本研究では、検知極材料の特性評価やナノレベルでの検知極形成制御を行うことにより、優れた検知特性を有する高性能ガスセンシングデバイスを設計・構築した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	10,700,000	0	10,700,000
2005 年度	10,700,000	0	10,700,000
2006 年度	10,700,000	0	10,700,000
2007 年度	10,700,000	0	10,700,000
2008 年度	10,700,000	0	10,700,000
総計	53,500,000	0	53,500,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン導電体、ガスセンサ、異種接合界面、混成電位、安定化ジルコニア

## 1. 研究開始当初の背景

イオン導電性を示す固体電解質をベース材料としたガスセンサにおいては、これまで、検知極や作用極には貴金属や合金などが主に使われてきた。ただし、このようなイオン導電体／貴金属の接合界面を反応サイトとした場合には、貴金属は単なる電子の集電体としての機能と選択性のない活性電極としての機能しか持たない。そのため、選択性が低いことや作動可能温度域が限定されるといった難点があり、高度なセンシングデバイスにはなり得なかった。これに対して、酸

化物半導体や無機塩類を検知極材料として用いて、イオン導電体／酸化物系半導体やイオン導電体／無機塩類などの異種接合界面を形成した場合には、貴金属とは異なり、電極触媒活性や気相触媒活性に大きなバリエーションを持たせ得ること、ナノサイズ検知極材料の比表面積や多孔度が制御しやすい点などのために、優れた電気化学的反応サイトとしてだけでなく、気相触媒反応サイト、ガス吸着サイト、ガス拡散バリア、ガス保持空間などといった特異な多機能サイトとしても働く可能性がある。また、貴金属電極を

用いた場合にも、ナノサイズ化した材料を用いて接合界面を形成すれば、上記のような効果が得られることも予想される。そのため、このような異種接合ナノ界面を制御・構築することにより、種々の環境汚染ガスをセンシングする際の選択性や作動条件の飛躍的な改善をもたらすことが期待される。

そこで本研究では、高性能な実用センサに必要な不可欠な「高選択性、高感度、広域作動温度」という特性を実現するために、イオン導電体/酸化物系半導体やイオン導電体/ナノ金属あるいはイオン導電体/コンポジット材料という異種接合ナノ界面をうまく制御しながら形成して、特異な物質認識サイトとして機能させるという独自のコンセプトを導入し、基礎的および応用的な両面からのアプローチを行うことにより、高度センシングデバイスの構築を企図するものである。

## 2. 研究の目的

酸化物系イオン導電体/酸化物半導体などの異種接合ナノ界面を形成すれば、いくつかのガス種に対して混成電位や複素インピーダンスなどを検出することにより、特異的な選択応答が達成でき、センサ特性の飛躍的な改善や作動条件の大幅な拡大ができる可能性がある。したがって、本研究では、このような現象をいくつかのガス種において発現させるために、どのようなガス種に対してどのような異種接合界面が適しているのかについて、系統的な検討を行う。また、特異的なガス認識機能を効果的に発現させるために、異種接合界面をナノレベルで設計・制御して形成させることを検討する。さらに、特異機能発現の因子の一つになっていると考えられる検知極材料の特性の評価・制御を行うことにより、特異ガス検知機能の発現メカニズムを明確にし、特に高温においてこれまでにない優れた特異性能を発揮する高性能ガスセンシングデバイスの設計・構築を目指す。

## 3. 研究の方法

センサ素子の基板には、ドクターブレード法により作製した YSZ 板 ( $10 \times 10 \times 0.2^t$  mm) を用いた。また、表面状態の異なる多結晶 YSZ 基板および結晶方位の異なる単結晶 YSZ 基板 ( $10 \times 10 \times 0.2^t$  mm) も用いた。この基板の上にスパッタリング装置を用いて、真空中、室温で Au および Pt 薄膜を基板表面及び裏面に形成し、それぞれ検知極 (SE) および参照極 (RE) とした。この時、Au のスパッタ時間を変化させることで、Au-SE の膜厚を変化させた。その後、得られた Au-SE 上に、集電体としての Pt をくし形にスパッタし、高温焼成してセンサ素子とした。一方、金コロイド溶液を用いる場合には、各種コロイド溶液 (粒径: 5 ~ 80 nm) を YSZ 表面側

に滴下した後、振動を与えながら乾燥させた。YSZ 基板裏面には RE 用として Pt をスクリーン印刷した後、大気中で高温焼成することによりセンサ素子とした。

これらの素子を石英セル中にセットした後、センサ応答特性評価装置に入れ、550~850°C の作動温度において、種々のガス (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) を流通させた。この時の SE と RE との電位差 (起電力) を、素子のセンサ信号としてエレクトロメータにより測定した。すべての応答特性測定は、ガス流速を 100 cm<sup>3</sup>/min、加湿雰囲気下 (5 vol.% H<sub>2</sub>O) において行った。また、YSZ 基板表面及び Au 検知極層について、SEM、SPM 観察および XPS 測定を行った。

## 4. 研究成果

(1) 新規複素インピーダンス応答型センサとして NO<sub>x</sub> センサを提案・検討し、検知極材料としてスピネル系酸化物を用いれば、高濃度の二酸化炭素や水蒸気の存在下においても、数十 ppm のトータル NO<sub>x</sub> 濃度の高感度測定が可能であることを見出した。本センサの特異検知特性発現メカニズムを、複素インピーダンス解析や気相触媒活性測定などの結果より検討したところ、電極界面付近で NO<sub>x</sub> 組成は導入ガス組成にかかわらず常に平衡に達しており、しかも異種接合ナノ界面における電極反応抵抗が NO<sub>x</sub> の存在により大きく減少するために、NO と NO<sub>2</sub> に対して等しい感度が発現することを明らかにした。

このタイプのセンサを用いて、高温での水蒸気の検出について検討したところ、検知極材料として特に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたときに、900 という高温においても良好な水蒸気応答特性を示すことを見出した。1 Hz での感度を調べたところ、約 70 ppm から約 30,000 ppm まで良好な直線関係が得られた。900 という高温において、このような低濃度まで水蒸気濃度が測定可能なセンサはこれまでに報告がない。本センサの特異検知特性発現メカニズムを検討したところ、異種接合ナノ界面における電極反応速度が被検ガスの存在により高温においても改善されるために、ガス感度が発現していることを明らかにした。

(2) 検知極のベース材料として、NiO を用いてナノ粒子を合成し、さらに特性を向上する目的で、BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO を微量添加した。その結果、CuO を 10 wt.% 添加することにより、大幅にセンサ特性が向上することを見出した。共沈法で調製した NiO 粉末は、一次粒子径が 120 nm のナノ粒子が得られた。最も特性の良かった CuO を添加した NiO 粒子の平均粒子径も約 100 nm で、やや多孔質であった。添加した CuO は均一に分散されていることがわかった。NiO 単独では市販品や本合成品も感度は小さいが、CuO を添加し

た場合には、湿潤雰囲気下でも 35 mV の感度を 800°C で示すことがわかった。また、測定した 50 ~ 400 ppm の範囲で、起電力は NO<sub>2</sub> 濃度の対数と良好な直線関係を示した。さらに、本素子は高い NO<sub>2</sub> 選択性を示すこともわかった。CuO 添加によりなぜ感度が改善したのかを説明するために、素子の複素インピーダンスプロットと分極曲線を測定した。その結果、特に酸素の関与する電気化学反応に対する触媒活性が、CuO の添加により大幅に低下することにより、感度が向上していることが明確になった

(3) 検知極として、スパッタ法により Ni 薄膜を YSZ 基板上に形成して 1000°C で焼成することで作製した。スパッタ時間を変化させることにより、膜厚を 30 ~ 180 nm の範囲で制御することができ、XPS 測定結果より NiO 薄膜が形成されていることを確かめた。

NiO 膜厚は 60 nm の時に最も優れた NO<sub>2</sub> 応答を示し、800°C において素子の起電力は NO<sub>2</sub> 濃度の対数と 50 ~ 400 ppm の範囲で良好な直線関係を示した。検知極膜厚が NO<sub>2</sub> 感度に与える影響を説明するために 60 nm と 180 nm の NiO を用いた素子の分極曲線と複素インピーダンスプロットを測定して比較した。その結果、60 nm の NiO の場合にはカソード反応活性が大きく増加していることがわかり、NO<sub>2</sub> の関与する電気化学反応に対する触媒活性を増加させることにより感度が向上していると結論できた。60 nm の NiO 検知極を用いた素子について、NO<sub>2</sub> 感度、選択性、応答速度の改善を目指して、作動温度を低下させるとともに積層型検知極の採用を試みた。その結果、60 nm の Au 薄膜を NiO 上にスパッタした積層型検知極を用いると同時に、作動温度を 600°C に低下させることにより、NO<sub>2</sub> に対する感度を大幅に向上し、優れた NO<sub>2</sub> 選択性と応答性を達成できた。

(4) スパッタ法を用いて Au 薄膜を YSZ 基板上に形成し、950°C で焼成することでセンサ素子とした。SEM 観察により、Au 薄膜(スパッタ時間: 30 ~ 720 s)は焼成時に凝集し、島状に分散して存在していることを確認した。また、Au コロイド溶液(粒径: 5 ~ 80 nm)を滴下して薄膜形成し、1000°C で焼成したセンサ素子も作製した。SEM および XPS 測定結果より、金ナノ粒子は YSZ 粒界に沿って拡散し、YSZ 表面からごく浅い領域に Au のナノネットワークを形成している可能性があることがわかった。スパッタ時間が 120 s の時に NO<sub>2</sub> 感度は極大値を示し、600°C において優れた NO<sub>2</sub> 選択性も得られることがわかった。スパッタ時間が NO<sub>2</sub> 感度に与える影響を説明するために、スパッタ時間を 30, 120, 480 s として作製した素子の分極曲線測定を行った。その結果、120 s の場合には、

NO<sub>2</sub> のカソード反応活性は高いが O<sub>2</sub> のアノード反応活性は低いため、得られる起電力(感度)が向上していると結論できた。

Au ナノコロイド検知極素子の応答特性を調べるために、5 および 30 nm の金ナノ粒子を検知極に用いた素子を 550°C で作動させた。その結果、NO<sub>2</sub> や C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> にはほとんど応答せずに良好な C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択性を示すことがわかった。

(5) Au ナノコロイド溶液(Au 粒径: 5 nm)を用いて、表面状態や結晶構造の異なる YSZ 基板上に検知極を形成し、1000°C で焼成することでセンサ素子とした。SEM 観察結果より、多結晶 YSZ 基板を用いた場合には、Au ナノ粒子は YSZ 粒界に沿って拡散し、単結晶 YSZ 基板を用いた場合には、結晶方位に依存した形状となることがわかった。また、XPS 解析結果より、Au 粒子は YSZ 表面からごく浅い領域に浸入しており、伝導性が比較的高いことからナノネットワークが形成されている可能性があることがわかった。表面の粗い多結晶 YSZ 基板を用いた Au 検知極素子の種々のガスに対する応答特性を調べた結果、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> に対して高い感度と選択性を示すことがわかった。

表面の平滑な多結晶 YSZ 基板を用いた Au 検知極素子の応答特性は、素子作製直後は NH<sub>3</sub> に対して感度を示さなかったが、45 日経過後に比較的大きな NH<sub>3</sub> 感度が得られ、その後 30 日が経過しても応答は安定であった。

単結晶 YSZ 基板を用いた Au 検知極素子の応答特性を調べた結果、結晶方位が(100)の場合には、炭化水素や NO<sub>2</sub> に感度を示したが、(111)の場合には、700 という高温においても NH<sub>3</sub> に対して良好な感度及び選択性を示すことがわかった。

## 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 15 件)

1. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, N. Miura. "Highly sensitive and selective zirconia-based sensor using nano-structured gold sensing electrodes fabricated from colloidal solutions". *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 7857-7862.
2. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura. "Zirconia-based electrochemical gas sensors using nano-structured sensing materials aiming at detection of automotive exhausts". *Electrochim. Acta*, (2009), *in press*, doi: 10.1016/j.electacta.2008.12.040.
3. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura.

“Sensitive and selective zirconia-based NO<sub>2</sub> sensor using gold nano-particle coatings as sensing electrodes”. *J. Electrochem. Soc.*, 155 (11) (2008) J301-J306.

4. P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura. “Stabilized zirconia-based sensor attached with NiO/Au sensing-electrode aiming for highly selective detection of ammonia in automobile exhausts”. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (11) (2008) J79-J81.

5. Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura. “Zirconia-based sensor using ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensing-electrode for measurement of total concentration of various hydrocarbons”. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (10) (2008) J73-J75.

6. P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura. “Sensing characteristics of mixed-potential-type zirconia-based sensor using laminated-oxide sensing electrode”. *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 745-748.

7. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, T. Kawaguchi, N. Miura. “Zirconia-based planar NO<sub>2</sub> sensor using ultra-thin NiO or laminated NiO-Au sensing electrode”. *Ionics*, 14 (2008) 15-25.

8. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura. “NO<sub>2</sub> sensing performances of planar sensor using stabilized zirconia and thin-NiO sensing electrode”. *Sens. Actuators B: Chem.*, 130 (2008) 231-239.

9. T. Ueda, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, N. Miura. “Mixed-potential-type zirconia-based sensor using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing-electrode for selective detection of methane at high temperature”, *Chem. Lett.*, 37 (2008) 120-121.

10. P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura. “Mixed-potential-type zirconia-based NO<sub>2</sub> sensor using oxide sensing-electrode: Evaluation of electrochemical and chemical properties of sensing-electrode materials”, *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, 8 (2007) B35-B41.

11. T. Ueda, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura. “Novel measuring method for detection of propene using zirconia-based amperometric sensor with oxide-based sensing electrode”, *Sens. Mater.*, 19 (2007) 333-345.

12. T. Ueda, V. V. Plashnitsa, M. Nakatou, N. Miura. “Zirconia-based amperometric sensor using ZnO sensing-electrode for selective detection of propene”,

*Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 197-200.

13. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura. “Sensing characteristics of mixed-potential YSZ-based NO<sub>x</sub> sensor using Au-doped NiO Sensing Electrode”, *J. Rare Metal Mat. Eng.*, 35, Suppl. 3 (2006) 36-39.

14. P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, M. Hasei, N. Miura. “Dependence of NO<sub>2</sub> sensitivity on thickness of oxide sensing-electrodes for mixed-potential-type sensor using stabilized zirconia”, *Ionics*, 12 (2006) 133-137.

15. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura. “Improvement of NO<sub>2</sub> sensing performances by an additional second component to the nano-structured NiO sensing electrode of a YSZ-based mixed-potential-type sensor”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 (2006) 127-133.

[学会発表](計 13 件)

1. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura. “Influence of morphology of YSZ solid electrolyte on the sensing characteristics of nano-Au sensing electrode”, The 34th Symposium on Solid State Ionics in Japan, December 5 (2008), Tokyo, Japan.

2. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, N. Miura. “Zirconia-based sensor using impregnated nano-Au sensing electrode for selective detection of hydrocarbon”, The 12<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, July 15 (2008), Columbus, OH, USA.

3. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura. “Sensing performances of zirconia-based NH<sub>3</sub> sensor utilizing nano-Au sensing electrode”, Proceedings of the 46th Symposium on Chemical Sensors, September 4 (2008), Okinawa, Japan.

4. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura. “YSZ-based hydrocarbon sensor using impregnated Au nano-particles as sensing electrode”, The 45th Symposium on Chemical Sensors, March 29 (2008), Yamanashi, Japan.

5. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura. “Sensing characteristics of mixed-potential-type gas sensors using YSZ and nano-structured Au sensing electrode”, The 33rd Symposium on Solid State Ionics in Japan, December 8 (2007) Nagoya, Japan.

6. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura. “Disconnected Au nanoparticles – a novel sensitive and selective electrode

for planar YSZ-based NO<sub>2</sub> Sensor”, The 7<sup>th</sup> East Asia Conference on Chemical Sensors, December 3 (2007), Singapore.

7. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, “Sensitive and selective YSZ-based planar NO<sub>2</sub> sensor using layered nanostructured NiO-Au sensing electrode”, 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics, July 5 (2007), Shanghai, China.

8. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, “Selective YSZ-based planar NO<sub>2</sub> sensor using nano-gold sensing electrode”, The 43<sup>rd</sup> Chemical Sensor symposium, March 31 (2007), Tokyo, Japan.

9. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, “NO<sub>2</sub> sensing characteristics of planar zirconia-based sensor using thin-NiO sensing electrode”, The 32<sup>nd</sup> Symposium on Solid State Ionics in Japan, November 28 (2006), Fukuoka, Japan.

10. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura, “NO<sub>2</sub> sensing performances of planar sensor using stabilized zirconia and thin-NiO sensing electrode”, The 42<sup>nd</sup> Chemical Sensor Symposium, September 15 (2006), Kyoto, Japan.

11. V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, “Mixed-potential-type YSZ-based NO<sub>2</sub> sensor using NiO thin-film as sensing electrode”, The 11<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, July 18 (2006), Brescia, Italy.

12. V. V. Plashnitsa, N. Miura, “Performances of YSZ-based mixed-potential-type sensors using nano-structured NiO-based sensing electrodes loaded with different additives”, The 1<sup>st</sup> Summer Seminar on Nanoionics, September 15 (2005), Fukushima, Japan.

13. V. V. Plashnitsa, N. Miura, “Effects of different additives on the sensing properties of NiO electrode used for mixed-potential-type YSZ-based gas sensors”, The 40<sup>th</sup> Chemical Sensor Symposium, September 9 (2005), Tokyo, Japan.

〔図書〕(計 2 件)

1. N. Miura, P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, T. Ueda, R. Wama, M. Utiyama, Springer, Solid State Gas Sensing (2009) 181-207.

2. 三浦則雄、上田太郎、ブラディミル・ブラシニツァ、CMC books、”ナノイオニクス - 最新技術とその展望 - ” (2008) 254-267.

〔その他〕

ホームページ

<http://astec.kyushu-u.ac.jp/miura/lab.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三浦 則雄 (MIURA NORIO)

九州大学・産学連携センター・教授

研究者番号：70128099

(2)研究分担者

(3)連携研究者