

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05005

研究課題名（和文）生体ガス計測用センサの高感度ガス検知電極の構築

研究課題名（英文）Construction of highly sensitive sensing electrodes for biogas monitoring sensors

研究代表者

上田 太郎 (Ueda, Taro)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：10524928

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）： イットリア安定化ジルコニア（YSZ）上にスピコート法を用いて酸化セリウム（CeO₂）を添加したAu検知極を取り付けた固体電解質型センサのトルエン応答特性を評価した。電極反応場はYSZ上の界面であること、検知極表面からこの界面にガスが拡散する過程でトルエンの一部は分解することを考慮すると、検知極は薄膜ほど大きな応答を示すと考えられた。CeO₂添加量が小さい場合（8 wt%）は、検知極が薄いほど大きなトルエン応答を示したが、添加量が大きい場合（24 wt%）は、厚いほどトルエン応答が向上し、低濃度のトルエン（0.5 ppm）を高感度に検知（142 mV）できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

揮発性有機化合物（VOCs）は建材や塗料、接着剤などに含まれており、人体に有害であることが知られている。また、生体ガス中にも微量のVOCsが含まれており、これらの濃度が健康状態によって変化することも報告されている。本研究では、スピコート法により電子（Au）と酸素イオン（CeO₂）を共に伝導可能な検知極を作製し、電極反応場である3相界面（Au/CeO₂/ガス）を立体的に形成した場合に、研究開始前の予想とは異なり、検知極膜厚の増加に伴いトルエン応答値が向上する結果を得た。生体ガスに含まれる極低濃度（ppbレベル）のVOCsを高感度に検知可能とするための有益な知見が得られた。

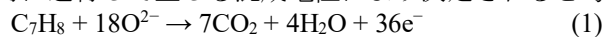
研究成果の概要（英文）： YSZ-based potentiometric gas sensors using a Au or CeO₂-added Au sensing electrode (SE, CeO₂ content: 8-24 wt%) were fabricated by a spin-coating method, and their sensing properties to toluene were examined in the temperature range of 450-550 °C. The magnitude of response (ΔE) to 50 ppm toluene of the sensor attached with 8 wt% CeO₂-added Au SE increased with a decrease in the SE thickness. On the other hand, ΔE of the sensors using 24 wt% CeO₂-added Au SE increased with an increase in the SE thickness, and the sensor attached with the thickest 24 wt% CeO₂-added Au SE showed the largest response at 450 °C. This is probably due to an increased number of the interfaces between CeO₂-added Au and gas, and the electrochemical oxidation of toluene at these sites.

研究分野：電気化学，機能性セラミックス

キーワード：ガスセンサ 固体電解質 混成電位 揮発性有機化合物 VOCs スピコート法

1. 研究開始当初の背景

揮発性有機化合物 (VOCs) は建材や塗料、接着剤などに含まれており、人体に有害であることが知られている。また、呼吸や皮膚等から放出される生体ガス中にも極微量の VOCs が含まれており、これらの濃度が健康状態によって変化することも報告されている。そのため、VOCs を高感度に検知可能なセンサの研究が広く行われている。我々はこれまでに、イットリア安定化ジルコニア (YSZ, 固体電解質) と CeO₂ 添加 Au 検知極とを組み合わせたガスセンサがトルエンに良好な応答をすることを報告している。本センサのトルエン応答は、電極反応場である 3 相界面 (検知極/YSZ/ガス) におけるトルエンの電気化学的酸化反応 (式 1) と酸素の電気化学的還元反応 (式 2) が同時に進行して生じる混成電位により決定されると考察している。



この際、一部のトルエンは 3 相界面に到達する拡散過程で燃焼して電位応答に寄与できないため、検知極を薄膜化することができれば、トルエン応答特性をさらに改善できると考えられた。

2. 研究の目的

薄膜化した CeO₂ 添加 Au 系検知極を用いた YSZ センサを作製し、作製センサのトルエン応答特性に検知極膜厚と CeO₂ 添加量が及ぼす影響を評価した。また、得られた結果から、トルエン応答特性を向上させるために必要な因子を考察することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 薄膜検知極を用いたセンサ素子の作製

図 1 に、センサ素子の概略図を示す。被検ガスが検知極のみに曝されるように、YSZ 基板の両面に電極を取りつけた 2 隔壁型のセンサを作製した。検知極 (SE) はスピコーティング法を用いて作製した。HAuCl₄ 水溶液 (0.1 M) に任意の量の Ce(NO₃)₃·6H₂O とポリビニルアルコールを溶解した前駆体溶液を YSZ 基板に滴下し、3,000 rpm で回転させて溶液を薄く広げた後、300°C で熱処理した。この操作を 5-15 回ほど繰り返すことで厚膜化した。作製した SE を Au-*n*CeO₂(*x*) (*n*: Au に対する CeO₂ 添加量 (wt%), *x*: 積層回数) と表記する。その後、Pt ペーストを用いて対極 (CE) を取り付け、大気中 700°C で 2 時間熱処理することでセンサ素子を作製した。

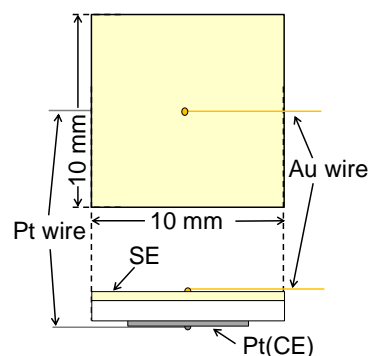


図 1 センサ素子の概略図

(2) センサ素子の応答特性評価と反応機構の考察

作製したセンサ素子のトルエンに対する応答は、乾燥空气中、450-550°C で測定した。なお、空气中と空気希釈トルエン中での起電力差 ($E_{\text{Air}} - E_{\text{Toluene}}$) を応答値 (ΔE) と定義した。電極反応の解析のため、複素インピーダンス測定 (振幅: ± 50 mV, 周波数範囲: $5.0 \times 10^5 - 0.1$ Hz) を行った。

4. 研究成果

(1) 薄膜検知極を用いたセンサ素子の作製

図 2 に、Au-8CeO₂(*x*) の SEM 観察結果を示す。Au-8CeO₂(5) の膜厚は 30 nm と非常に薄く、膜厚はスピコーティング回数の増加により増加し、30-100 nm の間で膜厚を制御できることがわかった。図 2 (d) は Au-8CeO₂(5) の表面 SEM 像を示す。直径が 100-500 nm 程度の粒子が凝集し YSZ 表面を均一に覆っており、粒界には孔が存在していたため、ガスは YSZ 表面に拡散可能な構造であることがわかった。また、Au-16CeO₂(*x*) も 30-100 nm の間で膜厚を制御可能なことを別途確認した。ただし、Au-24CeO₂(*x*) はスピコート回数が小さい場合 (*x*: 5) は膜厚が 30 nm であったものの、スピコート回数を増やした際の膜厚は、CeO₂ の添加量小さい場合 (*n*: 8, 16) の場合と比較して、より大きく増加し、Au-24CeO₂(15) の膜厚は 150-250 nm であった。

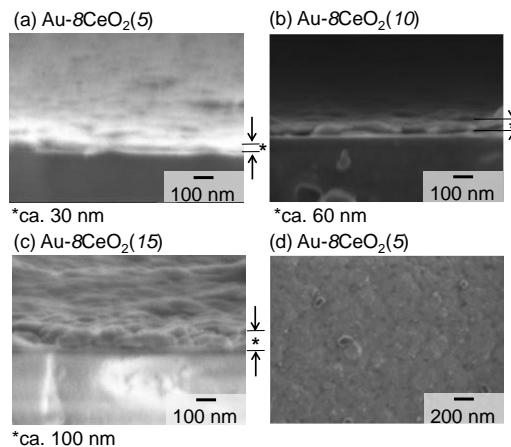


図 2 Au-8CeO₂(*x*) の SEM 観察結果

(2) センサ素子の応答特性評価と反応機構の考察

図3に、Au-8CeO₂(x)センサの50 ppmトルエンに対する応答曲線を示す。いずれも、ガスを空気からトルエンに切り替えると起電力が負に大きくシフトした。センサの検知極膜厚が小さい方がトルエン応答値が大きく、作動温度が低い方が大きな応答値を示した。図4に、Au-nCeO₂(x)センサのトルエン応答の膜厚依存性(450°C)を示す。CeO₂添加量が8 wt% (n: 8)の場合は、トルエン応答は検知極膜厚の減少とともに増加した。その一方で、CeO₂添加量が最大の場合(n: 24)は、膜厚の増加とともに応答値が増加し、Au-24CeO₂(15)センサは最大のトルエン応答(ca. 212 mV)を示した。また、検知極の膜厚が小さい場合(Au-24CeO₂(5)センサ)は、CeO₂添加量が小さい場合(n: 8および16)よりもはるかに小さい応答値を示した。なお、CeO₂の添加量をさらに増加した素子(n: 32, 50)も作製したが、CeO₂添加量が増加するにつれ、トルエンに対する応答値は減少することを別途確認した。さらに、Au-24CeO₂(15)センサのトルエン応答の濃度依存性(0.5–50 ppm)を評価したところ、応答値は濃度の増加とともに増加した。0.5 ppmの低濃度のトルエンに対して、良好な応答値(ca. 142 mV)を示したため、より低濃度のトルエンを検知できる可能性がある。

本センサのトルエン応答は、研究背景で記述したように、3相界面におけるトルエンの電気化学的酸化反応(式1)と酸素の電気化学的還元反応(式2)が同時に進行して生じる混成電位により決定されると考えている。一定量のトルエンは検知極中を拡散する際にCeO₂表面で酸化されて、3相界面に到達するトルエン濃度が減少するため、Au-8CeO₂(x)センサは膜厚の増加とともに応答値が減少したと考えられる。また、CeO₂添加量が増えるとガス拡散中に酸化されるトルエン量が増加する。そのため、Au-24CeO₂(5)センサの応答値は同じ膜厚の検知極を用いたセンサより小さかったと考察できる。

その一方で、Au-24CeO₂(x)センサの応答値は検知極の厚膜化により増加した。CeO₂はイオン導電性を示すため、AuにCeO₂を添加することで電子と酸素イオンの混合導電体として機能する。したがって、トルエンの電気化学的酸化反応は検知極とガスの3相界面(Au/CeO₂/gas)でも進行し、センサ応答に影響を与えた可能性が考えられる。

最大のトルエン応答を示したAu-24CeO₂(15)センサの電極反応活性がトルエンの共存で変化する様子を観察するために複素インピーダンス測定を行った(図5)。過去の報告を参考に等価回路は図5(b)のように考えた。いずれのガス雰囲気でも一つの大きなひずんだ半円弧が観察された。なお、高周波数側(10²Hz以上)には固体電解質の粒内と粒界の抵抗が観察されたことを別途確認した。低周波数側(10²Hz以下)の周波数に観察されるひずんだ半円弧は検知極とPt対極の電極反応抵抗が含まれると考えられるが、一般的にPt電極の電極反応抵抗はAu系電極の電極反応抵抗よりも小さいため、この半円弧は主に検知極の3相界面で生じる電極反応抵抗を示していると考えられる。空気中では、酸素還元反応(式2)とその逆反応である酸素イオンの酸化反応で抵抗値が決まり、トルエンが共存すると、これらの反応に加えてトルエンの電気化学的酸化反応(式1)が追加される。そのため、通常は、この半円の直径は減少すると考えられるのが一般的であるが、トルエンが共存することでこの低周波数側の半円弧の直径は増加した。これは、トルエンの共存によって3相界面での電極反応が進みにくくなった、すなわち、酸素の電気化学的酸化反応活性が阻害された結果であると考えている。

以上より、電極反応場である3相界面を立体的に形成することで、検知極膜厚の増加に伴いトルエン応答値を向上可能なこと、トルエンの共存により検知極での電極反応活性が低下することで応答性が向上する、研究開始前の予想とは異なる新たな知見を得ることができた。ただし、電極反応場が2つ(YSZ/検知極/ガス、Au/CeO₂/ガス)存在するため、今後は、検知極とガスとのみの反応界面を有する検知極構造のセンサの作製と特性評価を行い、センサ反応機構をより詳細に調査するとともに、VOCsをより高感度に検知可能なセンサを開発したい。

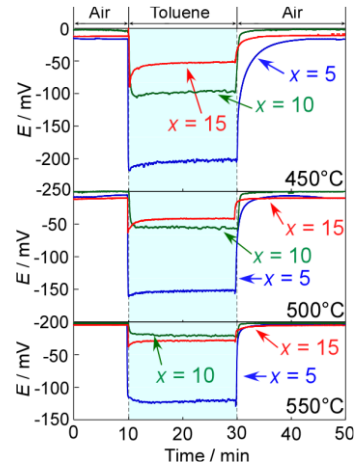


図3 Au-nCeO₂(x) 検知極を用いたセンサ素子のトルエンに対する応答曲線

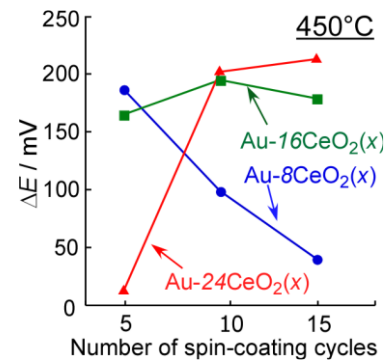


図4 Au-nCeO₂(x)検知極を用いたセンサ素子のトルエン応答の検知極膜厚依存性

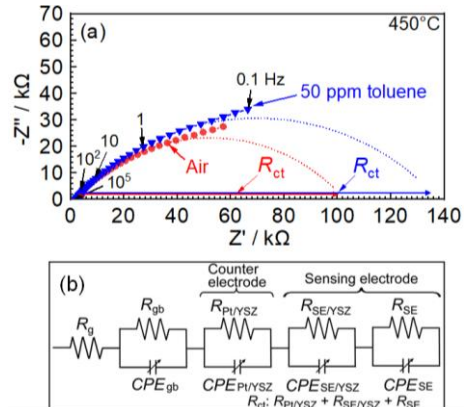


図5 Au-24CeO₂(15)センサの(a) 乾燥空気中およびトルエン雰囲気中(50 ppm, 乾燥空気中)でのナイキストプロット, (b) 想定される等価回路

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nobumitsu Oide, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu	4. 巻 36
2. 論文標題 Toluene-sensing properties of mixed-potential type yttria-stabilized zirconia-based gas sensors attached with thin CeO ₂ -added Au electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 287-290
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20C003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 上田太郎, 大井手延光, 鎌田 海, 兵頭健生, 清水康博	4. 巻 36(A)
2. 論文標題 Au系電極を用いたYSZセンサのVOC検知特性：スピコーティング法による薄膜検知極の作製と特性評価	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Sensors	6. 最初と最後の頁 1-3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taro Ueda, Nobumitsu Oide, Kai Kamada, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu	4. 巻 1
2. 論文標題 Improved toluene response of mixed-potential type YSZ-based gas sensors using CeO ₂ -added Au electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Sensors Plus	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2754-2726/ac63d2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Nobumitsu Oide, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu
2. 発表標題 VOC-sensing properties of mixed-potential type YSZ-based gas sensors attached with Au-based electrodes prepared by a spin-coating method
3. 学会等名 13th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taro Ueda, Nobumitsu Oide, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu
2. 発表標題 Toluene-sensing properties of solid-electrolyte gas sensors using CeO ₂ -added Au thin-film as sensing electrodes
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobumitsu Oide, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu
2. 発表標題 VOC-sensing properties of solid-electrolyte gas sensors using CeO ₂ -added Au thin film as sensing electrodes
3. 学会等名 The 15th Joint Symposium of Nagasaki University and Jeju National University on Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田太郎, 大井手延光, 鎌田 海, 兵頭健生, 清水康博
2. 発表標題 Au系電極を用いたYSZセンサのVOC検知特性: スピンコーティング法による薄膜検知極の作製と特性評価
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taro Ueda, Nobumitsu Oide, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu
2. 発表標題 Toluene-sensing properties of mixed-potential type YSZ-based gas sensors attached with Au-based electrodes prepared by a spin-coating method
3. 学会等名 The 239th ECS Meeting and The 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinichi Kamura, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu
2. 発表標題 Toluene-sensing properties of yttria-stabilized zirconia-based gas sensors attached with thin CeO ₂ -added Au sensing electrodes
3. 学会等名 Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy 2021 (MCARE 2021) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嘉村 禎一, 上田 太郎, 鎌田 海, 兵頭 健生, 清水 康博
2. 発表標題 Au系電極を用いたYSZセンサによるトルエンの高感度検知
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嘉村 禎一, 上田 太郎, 鎌田 海, 兵頭 健生, 清水 康博
2. 発表標題 Au系電極を用いた混成電位型ガスセンサによるトルエンの高感度検知
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

受賞：上田太郎, 電気化学会 化学センサ研究会『令和4年度(第25回)清山賞』, 「機能性セラミックスのガス検知機能最適化による高感度ガスセンサの開発」(2022.01).

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	清水 康博 (Shimizu Yasuhiro) (20150518)	長崎大学・工学研究科・教授 (17301)	
研究分担者	兵頭 健生 (Hyodo Takeo) (70295096)	長崎大学・工学研究科・准教授 (17301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関