

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656255

研究課題名(和文) ホットスポット酸素センサの高速応答化のための酸化物イオン拡散の新規解析法の開発

研究課題名(英文) Development of analysis of oxide ion diffusion to realize high-speed response for hot spot oxygen sensor

研究代表者

岡元 智一郎 (Okamoto, Tomoichiro)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：60313566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー・環境問題への懸念や安全・安心・快適な生活への要求から、酸素センサの活躍の場が広がっている。本申請者が見出したホットスポット現象を利用した酸素センサは、電解液を使用せず、材料の温度制御も不要であり、金や白金の電極も不要である。また、応答性において更なる特性の向上が期待できるため、高い汎用性と信頼性を併せ持つセンサとなり得る。そこで、本研究では、ホットスポット酸素センサの高速応答化を目指して、1. 材料中での酸素の拡散挙動の解析、2. 材料中の酸素の拡散速度を向上させる組成・微細構造の設計、3. 所望の微細構造を実現する合成法の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Oxygen sensors are getting much attention related to the concern in energy and environmental problems and the demand to safe, secure and comfortable life. An oxygen sensor exploiting a hot spot phenomenon we have found uses neither electrolysis solution, temperature control of material nor gold/platinum electrodes. Since improvement in a response is feasible, it can become a sensor having high flexibility and reliability. In this research, the following points were investigated aiming at the development of a hot spot oxygen sensor having a high-speed response: 1. Analysis of the diffusion of oxygen in the material. 2. Design of the composition and microstructure which increase the diffusion velocity of oxygen in the material. 3. Development of the fabrication method which realizes desired microstructure.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：酸素センサ 応答性 微細構造 ディップコート ゲルキャストリング 造孔材 拡散 機械的強度

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題への対策として酸素センサを用いた精密な燃焼制御による効率的なエネルギーの発生・利用が求められている。また、安全・安心・快適な社会の実現に向けて、ホームエレクトロニクス分野、酸欠防止を必要とする分野、酸化の抑制を必要とする分野、防爆を必要とする分野、医学・生物学分野等、酸化還元反応に関連するあらゆる分野において、小型・軽量・低廉・低消費電力の酸素センサの潜在的需要は膨大である。

既存のセンサは、電解液が使用されていたり、ヒータ装置による材料の温度制御が必要であったり、信頼性、汎用性の面で課題を有している。また、いずれも耐酸化性の高い金や白金の電極が必須であるため、材料コストが高い。従って、既存のセンサは、現在の多様なニーズに対応できなくなっている。

本申請者は、酸化物高温超伝導体として知られている $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Ln = 希土類元素) のセラミックス線材に、室温で電圧を印加すると、線材の一部が赤熱する現象を見出し、これをホットスポット現象と名付けた(図1)。

ホットスポット現象に伴う様々な機能物性の中でも、電流が電圧に依存せず、雰囲気酸素分圧に依存するという特性(図2)から、本線材は極めて単純な構造を有する酸素センサとして応用できる。

本センサは、室温で単一の線材に電圧を印加するという極めて簡便な操作・構成により、酸素検知機能を発揮するために汎用性が高く、全て固体であるために信頼性も高く、電極に金や白金を用いる必要も無いという特長を有している。本センサを用いることにより検知システムは著しく簡便となる。また、小型化、低消費電力化、低コスト化も可能である。しかし、従来のセンサより、応答性が劣ることが、実用化の上での課題である。

ホットスポット酸素センサの作動原理は、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の酸素欠損量に強く関係している。本材料のキャリアはホールであるため、

の増加に伴い導電率は減少する。従って、ホットスポットを発生させ、雰囲気酸素分圧を減少させた場合、の増加による導電率の減少により、線材を流れる電流は減少する。

の変化は酸化物イオンの拡散挙動に密接に関係している。従って、本センサの応答性は、酸化物イオンの拡散挙動に支配されることになる。

このような背景のもと、本研究では、種々の方法で微細構造を制御したセラミック線材を作製した。酸素検知特性の評価から、酸化物イオンの拡散挙動を解析し、ホットスポット酸素センサの高速応答化のための材料の開発指針を明らかにした。本研究成果により、安全・安心・快適な社会の構築に資する酸素センサを提供できると考えられる。

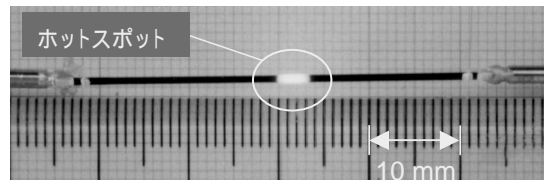


図1. 室温でセラミックス線材に電圧を印加するだけで、ホットスポットが発生し、図2のような機能物性が現れる。(GdBa₂Cu₃O₇ セラミックス線材に電圧 10 V を印加した時の写真)

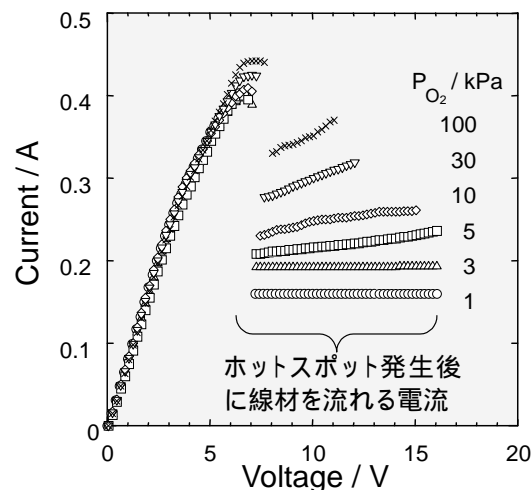


図2. ホットスポットが発生すると酸素センサになる。(様々な酸素濃度下での GdBa₂Cu₃O₇ セラミックス線材の電流-電圧特性)

2. 研究の目的

エネルギー・環境問題への懸念や安全・安心・快適な生活への要求から、酸素センサの活躍の場が広がっている。既存の酸素センサは、現在の多様なニーズに対応できなくなっている。本申請者が見出したホットスポット現象を利用した酸素センサ(ホットスポット酸素センサ)は、高い汎用性と信頼性を併せ持つ。また、応答性において更なる特性の向上が期待できるため、広範囲の分野における多種多様な利用が期待できる。そこで、本研究では、ホットスポット酸素センサの高速応答化を目指して、材料中での酸化物イオンの拡散挙動の解析法の確立、材料中の酸化物イオンの拡散速度を向上させる組成・微細構造の設計、所望の微細構造を実現する合成法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の中でも、これまでに研究実績の多い $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ について、下記の種々の方法で、構造の異なる線材を作製し、試料とした。

(a) 一般的な固相反応法： Gd_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO を用いて作製した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 粉末を成形後、 $900\sim 1000$ にて 10 時間焼成し、得られた焼結体から断面積 $0.65 \times 0.65 \text{ mm}^2$ の $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 線材を切り出した。

(b) $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の線材を用いたディップコート法：固相反応法により作製した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 粉末、1-ペンタノール、ポリオキシエチレンアルキルアミンを $50 : 42 : 8$ の質量比となるように混合したスラリーに固相法により作製した断面積 $0.65 \times 0.65 \text{ mm}^2$ の $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 線材を浸漬 引き上げ 乾燥の行程を 10 回繰り返した。その後、 $900\sim 1000$ で 10 時間焼成することにより、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の芯を有する $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を作製した。

(c) ゲルキャスト法：固相反応法により作製した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 粉末、ゼラチン、50 の精製水を $3 : 1 : 2$ の質量比となるように混合することにより得られたスラリーを冷却することによりゲル化させた後、断面積 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 、長さ 60 mm の線材を切り出した。その後、 $900\sim 1000$ で 10 時間焼成し、直径 $0.5\sim 0.7 \text{ mm}$ の $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ セラミックス線材を作製した。

(d) 造孔材を用いた固相反応法：固相反応法により作製した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 基複合粉末を作製し、この粉末に、造孔材となるカーボン粉末とバインダーを $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 : \text{Carbon} : \text{Binder} = 100-x-y : x : y$ ($x = 0\sim 20$, $y = 0\sim 0.9$) の質量比となるよう混合した。成形後、 $900\sim 1000$ で 10 時間焼成した。焼結体から、断面の一边の長さが約 $0.65\sim 0.90 \text{ mm}$ の線材を切り出した。

それぞれの方法で作製した線材の破断面を SEM により観察した。電圧端子間距離 L を $10\sim 30 \text{ mm}$ とし銀ペーストを用いて線材上に四端子を取り付け電流-電圧特性を測定した。また、ホットスポット発生後、雰囲気気を空気から N_2/O_2 混合ガス ($P_{\text{O}_2} = 0.002\sim 100 \text{ kPa}$) に切り替えた際の線材に流れる電流の経時変化から酸素検知特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 各種合成手法による微細構造制御

図 3 に、様々な方法で作製した $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 線材の破断面の SEM 写真を示す。固相反応法により作製した線材 (a) はポアが比較的少ない構造をしていた。 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の線材を用い

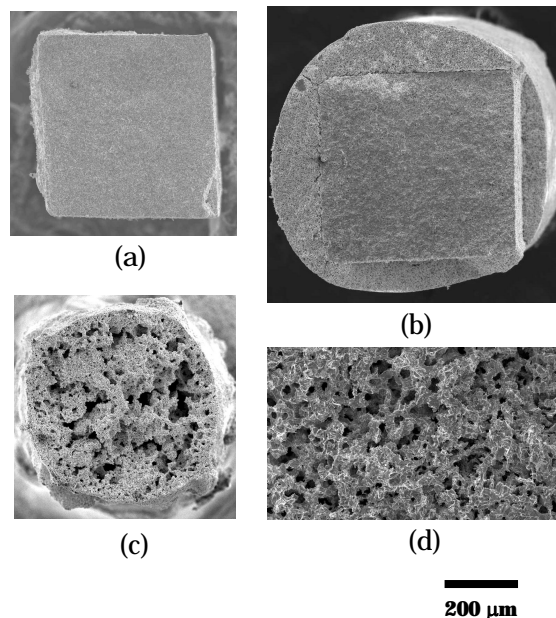


図 3. 様々な手法により作製した線材の断面の代表的写真。(a) 固相反応法 (焼成温度 T_s : 910), (b) $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の線材を用いたディップコート法 (T_s : 950), (c) ゲルキャスト法 (T_s : 910), (d) 造孔材を用いた固相反応法 (T_s : 950).

たディップコート法により作製した線材 (b) は、 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の芯の周りにポアの少ない $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ がコーティングされた構造であった。コーティング層の厚さがコーティング回数により制御できることを確認した。ゲルキャスト法により作製した線 (c) は、(a) に比べてポアの多い構造であった。造孔材を用いて作製した線材 (d) は、造孔材として用いた炭素粉末の粒径 ($20 \mu\text{m}$) を反映して、 $20 \mu\text{m}$ 程度の空隙が均一に分散した。

雰囲気気を空気中から $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ kPa}$ に変化させた場合の 90% 応答時間は、(a) 4 s > (b) 2 s > (c) (d) 1 s の順に短くなった。

各種の実験結果を踏まえ、微細構造の違いに伴う応答性の違いについて次の様に考察した。本センサの作動原理は、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の酸素欠損量 に強く関係している。本材料のキャリアはホールであるため、 δ の増加に伴い導電率は減少する。従って、ホットスポットを発生させ、雰囲気気の酸素分圧を減少させた場合、 δ の増加による導電率の減少により、線材を流れる電流は減少する。 δ の増加は線材の表面から始まり、次第に線材内部へ進行するが、これは線材の内部から表面への酸化物イオンの拡散に他ならない。従って、ホットスポット酸素センサの応答性は、酸化物イオンの拡散挙動に支配されることになる。オープンポアが多い場合、線材内部の酸化物イオンは、線材中の様々な場所にある粒子表面から酸素ガスとしてポアに放出され

る。酸素ガスはポアを通して線材の表面に達し、更に線材の周囲の雰囲気へ拡散する。拡散速度は固体中よりも気体中の方が遙かに大きいので、線材全体のポアが平衡状態に達する時間は、オープンポアが多い程、短くなる。これらのことが、オープンポアが多い程、応答性が向上する原因であると考えられる。

以上のことから、材料本来の特性ばかりではなく、線材内部のポアの大きさや分布がセンサの特性に影響することを明らかにした。

(2) 微細構造と機械的強度の関係

オープンポアが多い程、センサの応答性が向上するという材料の設計指針が得られたが、ポアが多い程、機械的強度は低下するため、本材料を実用に供するためには、微細構造と機械的強度の関係についての知見が重要となる。

図4に造孔材として用いたカーボン粉末の混合量に対する機械的強度と相対密度の関係を示す(焼成温度: 1000)。相対密度は、炭素の混合量が増加するに従い、直線的に減少した。焼成温度が異なっても、炭素の混合量と同じであれば、密度は同等の値となった。これらの事から、焼結体の相対密度は、炭素の混合量により制御出来る事を確認した。

機械的強度は、1000 で焼成した場合、炭素の混合量の増加と共に急激に減少し 20 mass%では、取り扱いの最中に簡単に割れてしまう程の強度であった。

950 で焼成した線材の機械的強度は、炭素の混合量を 30 mass%へ増加させると、簡単に割れてしまう程に低くなった。造孔材を加えず 910 で焼成した線材(密度: 53%、機械的強度: 8 MPa)に比べ、炭素を 20 mass%混合し 950 で焼成した線材においては、相対密度は同等であるにもかかわらず、機械的強度は2.5倍に向上した。微細構造の観察の結果、従来のものに比べて、950 で焼成した複合線材は粒成長しており、また、微細な空隙が均一に分散していた。これらの事から、相対

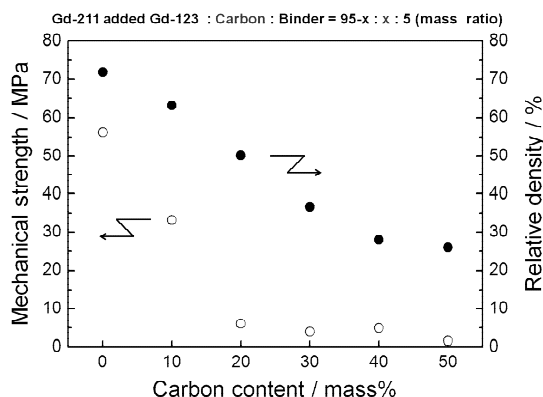


図4 .相対密度及び機械的強度と炭素の混合量との関係 (焼成温度: 1000)

密度が同等であっても機械的強度の高い線材が得られるメカニズムについての知見が得られた。

(3) 微細構造制御と電気特性との関係

炭素の混合量が増加し線材の相対密度が低くなるに従い、ホットスポットの発生に必要となる電力が減少した。これは、相対密度の減少に伴い線材内部における熱伝導が低下し、線材表面から雰囲気への放熱が小さくなるのが原因であると考えた。造孔剤として炭素粉末を用い、従来に比べて高温で焼成する事により、高い機械的強度を有し、ホットスポットが発生し易い $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 基複合セラミック線材を得る事に成功した。

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6件)

S. Kimura, Y. Kuroki, T. Okamoto and M. Takata, "Luminescence of Activator-doped Alunite Synthesized under Hydrothermal Condition", Transactions on GIGAKU, in press (2014).

P. Timakul, Y. Kuroki, T. Okamoto and M. Takata, "Synthesis of Nanocrystalline $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.101.95}$ Solid Electrolyte by Sol-Gel Technique", Suranaree Journal of Science and Technology, in press (2014).

R. Sivakumar, T. Tsunoda, Y. Kuroki, T. Okamoto and M. Takata, "Growth of ZnO Nanocrystals on Quartz Glass Substrates by Electric Current Heating Method", Transactions of the Materials Research Society of Japan, in press (2014).

T. Okamoto, Y. Tanaka and M. Takata, "Sensitivity and durability of optical hydrogen sensor using $\text{Pd}_{100-x}\text{Mg}_x$ film", Journal of the Australian Ceramic Society, 49, 21-25 (2013).

T. Hagizawa, T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto and M. Takata, "Relationship between particle size and photochromic characteristics of tungsten oxide films prepared by electric current heating method using tungsten wire", Ceramics International, 39, 2851-2855 (2013).

T. Okamoto, Y. Kuroki and M. Takata, "Development of Oxygen Sensors Exploiting Hot Spots in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -based Composite Ceramic Rods", Transactions on GIGAKU, 1, 01023/1-6 (2012).

〔学会発表〕(計 8 件)

T. Okamoto, H. Uchiyama, Y. Kuroki and M. Takata, “ Microstructure Control of $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ -based Ceramic Rods and Its Influence on Hot Spot Phenomena ”, 30th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (2013 年 11 月 22 日、北九州国際会議場).

鈴木雄大, 黒木雄一郎, 岡元智一郎, 高田雅介, “ $Ca_2(Al_xMn_{1-x})_2O_{5+}$ の抵抗率の温度および酸素分圧依存性 ”, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部 (2013 年 10 月 25 日、長岡グランドホテル).

岡元智一郎, 内山陽斗, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ $GdBa_2Cu_3O_7$ 基セラミック線材の微細構造制御とホットスポット現象を利用したデバイスの低消費電力化 ”, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部 (2013 年 10 月 25 日、長岡グランドホテル).

内山陽斗, 岡元智一郎, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ 炭素粉末を用いて作製した多孔質 $GdBa_2Cu_3O_7$ セラミックス線材の断面積がホットスポット現象に及ぼす影響 ”, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部 (2013 年 10 月 24 日、長岡グランドホテル).

岡元智一郎, 内山陽斗, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ $GdBa_2Cu_3O_7$ 基セラミック線材の密度がホットスポット現象を利用したデバイスの小型化に及ぼす影響 ”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013 年 9 月 4 日、信州大学).

H. Uchiyama, T. Okamoto, Y. Kuroki and M. Takata, “ Relationship Between Microstructure and Properties of Oxygen Sensor Exploiting Hot Spot in $GdBa_2Cu_3O_7$ Rod Prepared Using Graphite as Pore-forming Agent ”, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (2013 年 6 月 23 日、長岡技術科学大学).

岡元智一郎, 内山陽斗, 黒木雄一郎, 高田雅介, “ $GdBa_2Cu_3O_7$ セラミックスの微細構造がホットスポット酸素センサの特性に与える影響 ”, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会 (2013 年 1 月 10 日、仙台国際センター).

内山陽斗, 黒木雄一郎, 岡元智一郎, 高田雅介, “ 造孔剤を用いて作製した $GdBa_2Cu_3O_7$ 線材のホットスポット現象 ”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012 年 9 月 21 日、名古屋大学 東山キャンパス).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡元 智一郎 (OKAMOTO, Tomoichiro)
長岡技術科学大学 大学院工学研究科
准教授

研究者番号 : 60313566

(2) 研究分担者

高田 雅介 (TAKATA, Masasuke)

長岡技術科学大学 名誉教授

研究者番号 : 20107551

(3) 研究分担者

黒木 雄一郎 (KUROKI, Yuichiro)

長岡技術科学大学 大学院工学研究科
助教

研究者番号 : 90324003