

アニオン導電性ポリマーを電解質として利用した 起電力式水素センサ

兵頭健生*・石橋長英**・柳 裕之***・兼安一成****・清水康博*

Potentiometric Hydrogen Sensors Using an Anion-conducting Polymer as an Electrolyte

by

Takeo HYODO*, Choei ISHIBASHI**, Hiroyuki YANAGI***, Kazunari KANEYASU****
and Yasuhiro SHIMIZU*

Potentiometric gas sensors employing an anion-conducting polymer (ACP) membrane electrolyte with large OH⁻ conductivity have been fabricated, and their H₂-sensing properties in air at 30°C have been investigated in this study. A potentiometric sensor equipped with 10 wt% Pt-loaded carbon black (CB) mixed with ACP as an electrode (EC(Pt/CB-ACP)) showed large H₂ response, in comparison with those of potentiometric sensors equipped with Pt only and Pt mixed with ACP as an electrode. Furthermore, the magnitude of H₂ response of a potentiometric sensor equipped with 10 wt% Pd-loaded CB mixed with ACP as an electrode (EC(Pd/CB-ACP)) was larger than that of the EC(Pt/CB-ACP) sensor. These H₂-sensing properties were dependent markedly on humidity as well as O₂ concentration in air. On the other hand, the use of SnO₂ as an electrode material was also quite effective in improving the H₂-sensing properties, and the H₂ response of the potentiometric sensor equipped with the SnO₂ as an electrode material were comparable to the EC(Pd/CB-ACP) sensor.

Key words: potentiometric gas sensor, anion-conducting polymer, hydrogen, noble metal, tin dioxide

1. 緒言

液体電解質を用いた起電力式あるいは電流検知式の室温作動型ガスセンサが数多く実用化されており、そのガス検知特性や安定性を改善するために、現在でも活発に研究されている¹⁻³⁾。ただし、この種のガスセンサは、液体電解質の揮発によりガス検知特性が大幅に劣化する問題を解決することが大変難しい。そこで、以前より、このような問題が起こりづらいフッ化ランタン^{4,5)}やアンチモン酸⁶⁻⁸⁾など無機電解質を利用した室温作動型ガスセンサが提案され開発されてきた。一方、ポリマー系電解質としては、燃料電池用電解質と

しても利用されるカチオン導電性ポリマーの研究が多く⁹⁻¹²⁾、実際に Nafion[®]を電解質として利用した室温作動型 CO センサが実用化されている。一方、最近、比較的高い水酸化物イオン導電率を有するアニオン導電性ポリマー (ACP) が開発された。ACP は、貴金属以外の様々な電極材料 (酸化物など) を利用しやすいことから、燃料電池用電解質として注目されている¹³⁻¹⁵⁾。また、最近では、ACP をガスセンサ用電解質として利用する試みも報告されてきた¹⁶⁻¹⁸⁾。

本研究では、電解質として ACP、電極材料として主に貴金属担持カーボン電極を利用した起電力式ガス

平成24年6月25日受理

- * 物質科学部門 (Division of Chemistry and Materials Science)
** 生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)
*** 株式会社トクヤマ (Tokuyama Corporation)
**** フィガロ技研株式会社 (Figaro Engineering Incorporated)

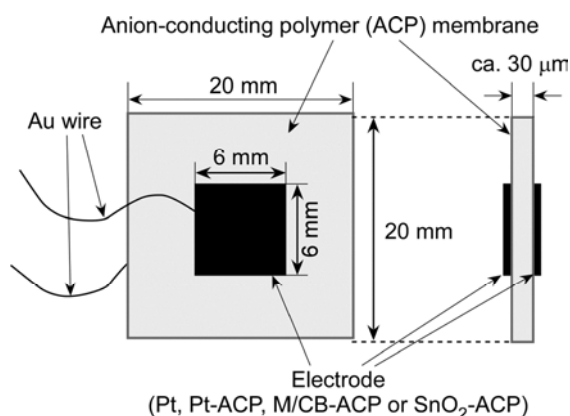


Fig. 1 Schematic drawing of a typical potentiometric gas sensor.

センサの基本的な H₂ 応答特性を明らかにするとともに、SnO₂ 電極を用いた際の特性も評価した。

2. 実験方法

2.1 貴金属担持カーボン粉末の調製

塩化金酸、塩化白金酸あるいは塩化パラジウムをイオン交換水に溶解して水溶液 (1.48×10^{-2} M) を調製したのち、適量のカーボンブラック粉末 (CB, シグマアルドリッチ製, A7455) を添加して超音波照射 (60 min) したのち、ホットプレート上で乾燥した。得られた試料をメノウ乳鉢で粉砕したのち、350°C で 1 h 水素還元することで 10 wt% 貴金属担持 CB (M/CB, M: Au, Pd あるいは Pt) を得た。

2.2 SnO₂ 粉末の調製

塩化スズ (0.028 mol), クエン酸 (0.046 mol) およびエチレングリコール (0.161 mol) をイオン交換水とエタノールの混合溶液 (100 cm³, H₂O : C₂H₅OH = 1 : 1 (体積比)) に溶解した。120°C で 3 h 還流後、150°C で 4 h 加熱処理したのち、600°C で 1 時間焼成することで SnO₂ 粉末を得た。

2.3 センサ素子の作製

図 1 に作製した起電力式ガスセンサの概略図を示す。5 wt% ACP 溶液 (トクヤマ製 AS-4, 溶媒: イソプロパノール) に M/CB あるいは SnO₂ を添加 (ACP : M/CB = 1 : 1, ACP : SnO₂ = 1 : 12 (重量比)) して得られたペーストを ACP 膜 (トクヤマ製 A201, 20 mm × 20 mm) の両面に塗布し、同組成の検知極および対極 (6 mm × 6 mm) を取り付けることでセンサ素子 (EC(M/CB-ACP) あるいは EC(SnO₂-ACP)) を得た。また、Pt ペースト (田

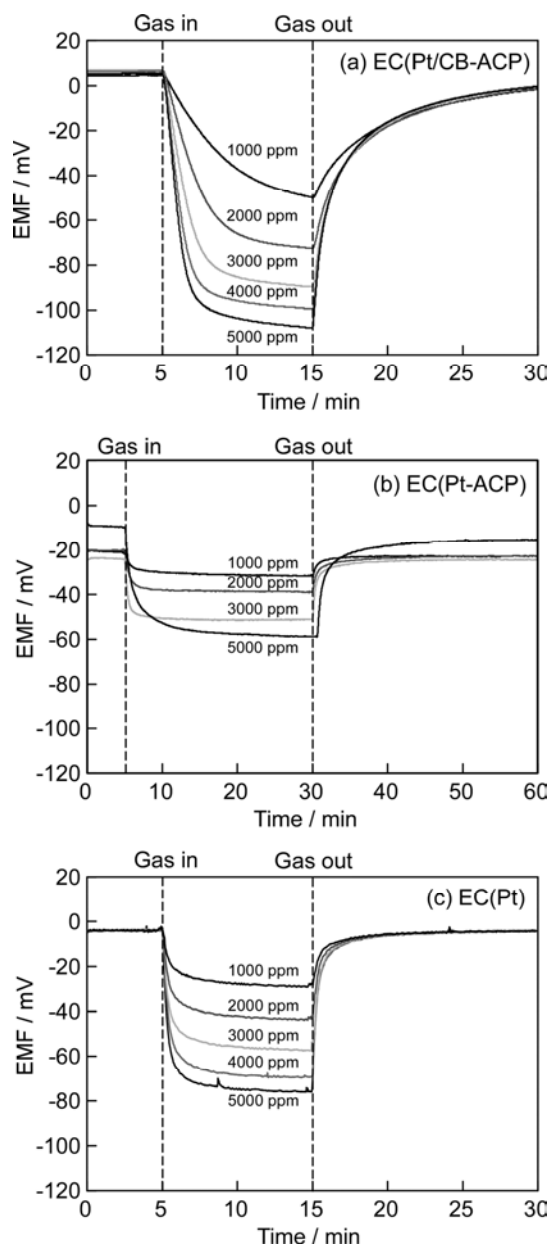


Fig. 2 Response transients of EC(Pt/CB-ACP), EC(Pt-ACP) and EC(Pt) sensors to 1,000~5,000 ppm CO₂ in wet air at 30°C.

中貴金属工業製 TR-7905) と 5 wt% ACP 溶液の混合ペースト (Pt : ACP = 3 : 97 (重量比)) あるいは Pt ペーストのみを電極としたセンサ素子 (それぞれ, EC(Pt-ACP) あるいは EC(Pt) と表記) も、上述した寸法で同様の手法により作製した。

2.4 ガス応答特性の評価

検知極 (SE) と対極 (CE) を異なるガス雰囲気曝すことが可能な起電力式ガスセンサを構築し、主に検知極のガス雰囲気 (空気) に 500~5000 ppm H₂ を導入したときの起電力変化 ΔE を 30°C で測定した。また、

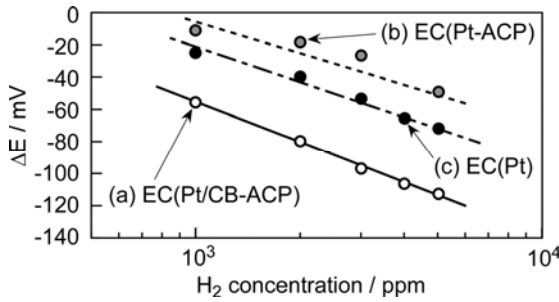


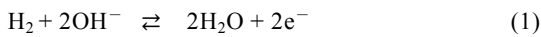
Fig. 3 Relationship between ΔE of EC(Pt/CB-ACP), EC(Pt-ACP) and EC(Pt) sensors and H_2 concentration in wet air at $30^\circ C$.

酸素の濃度変化が ΔE に与える影響も評価した。なお、湿潤ガス中の相対湿度 (RH) は 57%、ガス流量は $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。

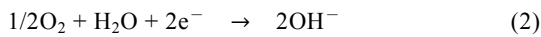
3. 結果と考察

3.1 EC(Pt/CB-ACP), EC(Pt-ACP) および EC(Pt) の H_2 検知特性

EC(Pt/CB-ACP), EC(Pt-ACP) および EC(Pt) の 1000~5000 ppm H_2 (湿潤空気中) に対する応答回復特性および ΔE の H_2 濃度依存性を、図2および図3にそれぞれ示す。検知極側に H_2 を導入するとEMF値ははっきりと低下し、再び空気中に戻すと元のEMF値にほぼ回復すること、EC(Pt/CB-ACP)は他の2素子より大きな H_2 応答を示すものの応答・回復速度は遅いことが確認できた。また、どの素子の ΔE も H_2 濃度の対数に対して直線的に減少した。一般に、水酸化物イオンを介した H_2 の酸化還元反応は、それぞれ以下のように考えられる。



この反応が支配的であれば、水素に対する反応電子数は2となるはずである。しかし、図3の傾き (EC(Pt/CB-ACP): -83.2 mV/decade , EC(Pt-ACP): -52.2 mV/decade , EC(Pt): EC(Pt): -68.1 mV/decade) よりネルンストの式を用いて算出した反応電子数は、それぞれ 0.72 (EC(Pt/CB-ACP)), 1.15 (EC(Pt-ACP)), 0.84 (EC(Pt)) であった。このことから、検知極表面では、(1)式における H_2 のアノード反応に加えて、 H_2 の燃焼反応や酸素のカソード反応(下式)などが同時に起こることで検知極電位が決定されている可能性が高い^{9,10}。



また、EC(Pt/CB-ACP)の電極に担持されているPt

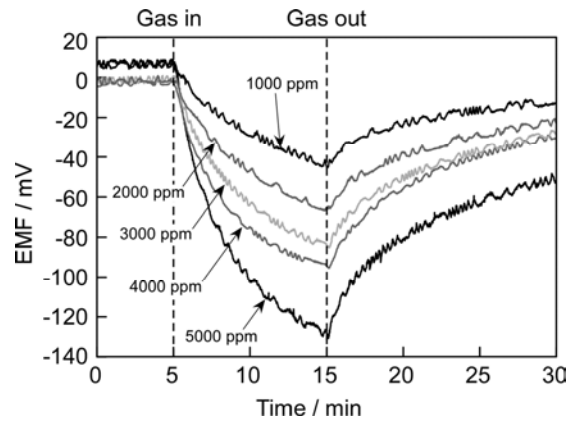


Fig. 4 Response transients of a EC(Pt/CB-ACP) sensor to 1,000~5,000 ppm H_2 in dry air at $30^\circ C$.

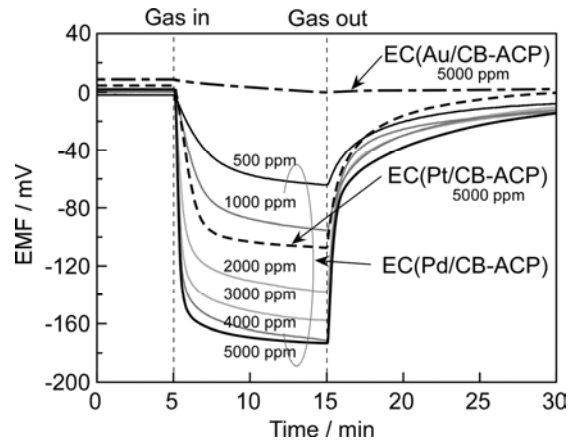


Fig. 5 Response transients of EC(Pd/CB-ACP) sensors to 500~5,000 ppm CO_2 in wet air at $30^\circ C$, together with those of EC(M/CB-ACP) (M = Au and Pt) sensors to 5,000 ppm CO_2 .

量がEC(Pt-ACP)やEC(Pt)で電極中に存在するPt量に比べて非常に少ないにもかかわらず応答が大きくなったのは、EC(Pt/CB-ACP)の電極内で H_2 の電気化学的酸化反応が起こる活性サイト(3相界面)の割合が多いためか、EC(Pt/CB-ACP)では O_2 より H_2 のほうが検知極内部に拡散しやすく式(1)の反応がより支配的であるためと考えられる。

湿度が作動安定性や H_2 応答特性に与える影響を評価するために、最も H_2 応答の大きかったEC(Pt/CB-ACP)の1000~5000 ppm H_2 に対する応答特性を乾燥空気中 ($30^\circ C$) で調査した。その結果、乾燥空気中の応答の大きさは、湿潤空気中とあまり違いは見られないものの、応答・回復速度が著しく遅くなること、シグナル・ノイズ (S/N) 比が悪くなることがわかった。アニオン導電性ポリマーは、ガス雰囲気中に水

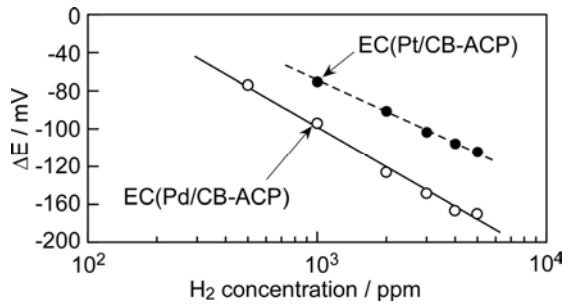


Fig. 6 Relationship between ΔE of EC(Pd/CB-ACP) and EC(Pt/CB-ACP) sensors and H_2 concentration in wet air at $30^\circ C$.

分を絶えず供給しないとアニオン導電率が大きく低下する。乾燥空気中では、このアニオン導電性ポリマーのアニオン導電率が大きく低下したため、応答・回復速度が遅くなり S/N 比が低下したと考えられる。

3.2 EC(M/CB-ACP) の H_2 検知特性

次に、CB に担持する貴金属を Pd や Au にかえてセンサを作製し (EC(M/CB-ACP), M = Au or Pd), その水素応答特性を評価した。その結果を図 5 に示す。EC(Au/CB-ACP) は 5000 ppm H_2 に対してさえほとんど

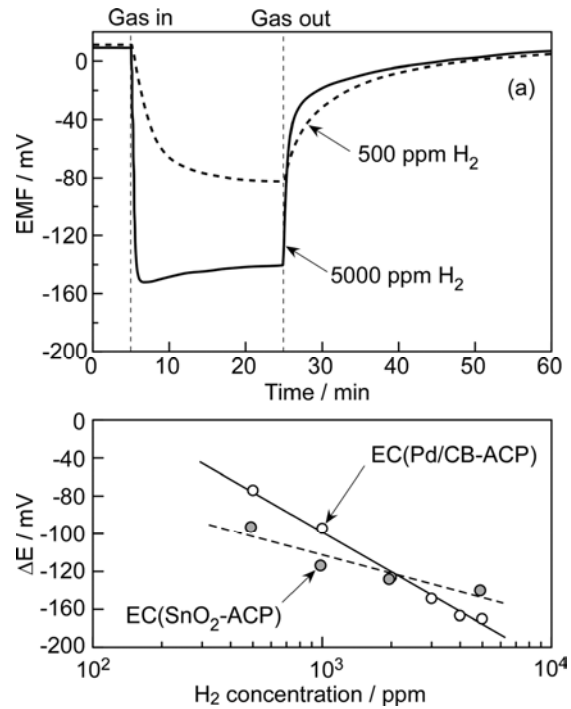


Fig. 8 (a) Response transients to 500 and 5,000 ppm H_2 of EC(SnO_2 -ACP) sensor in wet air at $30^\circ C$ and (b) relationship between ΔE of EC(SnO_2 -ACP) and EC(Pd/CB-ACP) sensors and H_2 concentration (500~5,000 ppm).

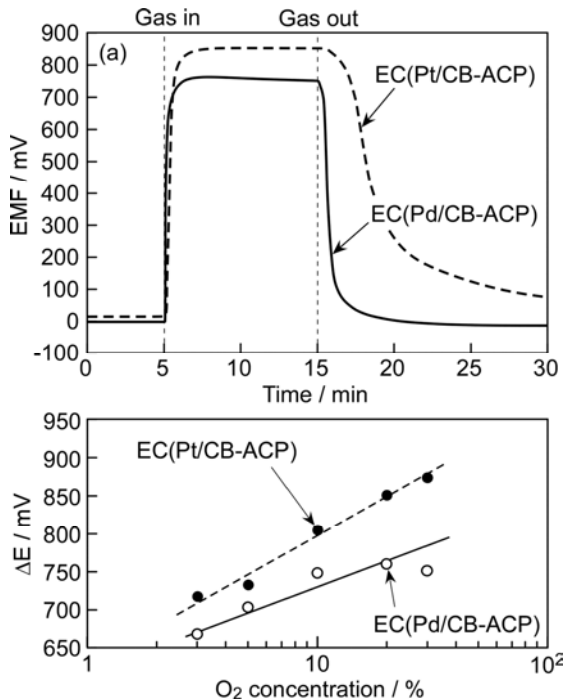


Fig. 7 (a) Response transients to 3% O_2 of EC(Pd/CB-ACP) and EC(Pt/CB-ACP) sensors under the flowing of wet N_2 containing 5,000 ppm H_2 as base and reference gases at $30^\circ C$ and (b) relationship between ΔE of EC(Pd/CB-ACP) and EC(Pt/CB-ACP) sensors and O_2 concentration (3~30%).

ど応答しなかったのに対して、EC(Pd/CB-ACP) は EC(Pt/CB-ACP) よりも大きな H_2 応答値を示すこと、低濃度 (500 ppm) の H_2 に対してさえ大きな応答値と比較的良好な応答・回復特性を示すことがわかった。EC(Pd/CB-ACP) の ΔE の H_2 濃度依存性を、EC(Pt/CB-ACP) のデータとともに図 6 にまとめた。明らかに、すべての濃度範囲で EC(Pd/CB-ACP) のほうが EC(Pt/CB-ACP) よりも H_2 応答値が大きいことがわかった。なお、図 6 の傾き (-118.2 mV/decade) から得られる EC(Pd/CB-ACP) の反応電子数は 0.51 であった。

次に、EC(Pd/CB-ACP) および EC(Pt/CB-ACP) の両極ガス組成を 5000 ppm H_2 (N_2 希釈) とし、検知極側に 30% O_2 を添加した際の応答曲線と ΔE の O_2 濃度依存性を図 7 に示す。EC(Pd/CB-ACP) は、EC(Pt/CB-ACP) に比べて O_2 に対する応答値が小さいものの、応答・回復速度は速いことがわかる。また、 ΔE は両素子ともに O_2 濃度の対数に対して直線的に増加した。 OH^- を介した O_2 の酸化還元反応 (2) 式) が支配的であれば、酸素に対する反応電子数は 4 であるが、実際は 0.69 (EC(Pd/CB-ACP)) および 0.43 (EC(Pt/CB-ACP)) と小さい値となった。これらの結果からも、両素子の検知極電位は H_2 および O_2 が関与する酸化還元反応に大き

く影響されることがわかった。

3.3 EC(SnO₂-ACP) の H₂ 検知特性

EC(SnO₂-ACP) の 500 ppm および 5000 ppm H₂ に対する応答回復特性 (湿潤空气中, 30°C) を図 8(a) に, EC(SnO₂-ACP) の H₂ 応答値 (ΔE) の濃度依存性を EC(Pd/CB-ACP) のデータとともに図 8(b) にそれぞれ示す. EC(SnO₂-ACP) は, 酸化物を電極触媒として使用しているにも関わらず, EC(Pd/CB-ACP) に匹敵する H₂ 応答値を示した. また, EC(SnO₂-ACP) の H₂ 応答値 (ΔE) と H₂ 濃度とはある程度の直線関係 (傾き: -53.2 mV/decade) が確認でき, その反応電子数は 1.13 となること, 低濃度の H₂ に対しては EC(Pd/CB-ACP) よりも高い応答値を示すことがわかった。

4. 結論

アニオン導電性ポリマーを電解質とした起電力式ガスセンサを構築し, その H₂ 検知特性を評価した. まず, 形状の異なる Pt 電極からなる 3 種のセンサ素子 (EC(Pt/CB-ACP), EC(Pt) および EC(Pt-ACP)) を評価したところ, Pt 微粒子を高分散担持した CB を電極材料とする EC(Pt/CB-ACP) が最も H₂ 応答値が大きいことがわかった. 次に, 担持貴金属として Au や Pd も取り上げ, それらの特性も比較評価したところ, EC(Pd/CB-ACP) が最も高い H₂ 応答値を示すことがわかった. なお, 被検ガス中に水蒸気が存在することで H₂ 応答の S/N 比や応答・回復速度が改善すること, H₂ 応答値の大きさが被検ガス中の O₂ 濃度に大きく依存することがわかった. 一方, 貴金属系材料の代わりに SnO₂ を電極触媒として起電力式ガスセンサ (EC(SnO₂/CB-ACP)) を作製し, そのセンサ特性を評価したところ, それは EC(Pd/CB-ACP) とほぼ同等の H₂ 検知特性を有することがわかった。

参考文献

- Ishiji, T., Takahashi, K. and Kira, A.: Amperometric carbon dioxide gas sensor based on electrode reduction of platinum oxide, *Anal. Chem.*, Vol. 65, pp. 2736-2739, 1993.
- Uchikoshi, S., Ishiji, T., Fukuda, S. and Tachibana, K.: A CO sensor consisted of ion plated Au film and neutral buffer solution, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, Vol. 61, 913-914, 1993.
- 今屋浩志, 岡村 圭, 中野信夫, 長嶋珍男, 鈴木嘉昭, 高橋勝緒: イオン注入による表面改質を行った多孔質フッ素樹脂膜を用いた電気化学式COガスセンサの出力特性, *Electrochemistry*, Vol. 79, pp. 140-145, 2011.
- Yamazoe, N., Hisamoto, J., Miura, N. and Kuwata, S.: Potentiometric solid-state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature, *Sens. Actuators*, Vol. 12, pp. 415-423, 1987.
- Lukaszewicz, J. P., Miura, N. and Yamazoe, N.: A LaF₃-based oxygen sensor with perovskite-type oxide electrode operative at room temperature, *Sens. Actuators B*, Vol. 1, pp. 195-198, 1990.
- Miura, N. and Worrell, W. L.: Sensing characteristics of a solid-state ammonia sensor at ambient temperatures, *Solid State Ionics*, Vol. 27, pp. 175-179, 1988.
- Miura, N., Kanamaru, K., Shimizu, Y. and Yamazoe, N.: Use of oxide electrodes for proton-conductor gas sensor, *Solid State Ionics*, Vol. 40-41, pp. 452-455, 1990.
- Miura, N. and Yamazoe N.: Development of new chemical sensors based on low-temperature proton conductors, *Solid State Ionics*, *Solid State Ionics*, Vol. 53-56, pp. 975-982, 1992.
- 三浦則雄, 加藤 寛, 山添 昇, 清山哲郎: 電気化学, Vol. 50, pp. 858-859, 1982.
- Miura, M., Kato, H., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *Proc. of Intern. Meeting on Chem. Sens., Fukuoka, Japan*, pp. 233-238, 1983.
- Gao, Y., Kita, H., Watanabe, Y. and Sima, K.: An electrochemical nafion matrix oxygen sensor and the evaluation of oxygen permeation in coated films, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 23, pp. 1102-1106, 1993.
- Mochizuki, K., Kikuchi, T., Sudoh, M., Ishiguro, Y. and Suzuki, T.: Performances of fuel-cell-type CO sensors using each of polybenzimidazole and nafion membranes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 158, J71-J75, 2011.
- Asazawa, K., Yamada, K., Tanaka, H., Oka, A., Taniguchi, M. and Kobayashi, T.: A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, pp. 8024-8027, 2007.
- Yanagi, H. and Fukuda, K.: Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs), *ECS Transactions*, Vol. 16(2), 257-262, 2008.
- Fukuda, K., Inoue, H., Watanabe, S. and Yanagi, H.:

- In-situ observation of CO₂ through the self-purging in alkaline membrane fuel cell (AMFC), *ECS Transactions*, Vol. 19(31), 23-27, 2009.
- 16) Manoukian, M., LaConti, A. B., Tempelman, L. A. and Forchione, J.: Electrochemical carbon dioxide sensor, *U.S. Patent 2011/0005928*, 2011.
- 17) Stegmeier, S., Fleischer M., Tawil, A., Hauptmann, P., Egly, K. and Rose, K.: Sensing mechanism of room temperature CO₂ sensors based on primary amino groups, *Sens. Actuators B*, Vol. 154, pp. 270-276, 2011.
- 18) Hyodo, T., Ishibashi, C., Matsuo, K., Kaneyasu, K., Yanagi, H. and Shimizu, Y.: CO and CO₂ sensing properties of electrochemical gas sensors using an anion-conducting polymer as an electrolyte, *Electrochim. Acta*, in print.