

助成番号 0605

## 内湾域の富栄養化物質濃度検出のための全固体型環境イオンセンサの開発

清水 陽一, 高瀬 聡子, 荒木 孝司

九州工業大学工学部物質工学科

**概要** 1. **緒言** 環境水中のリン酸イオンを検知するために、種々の化学センサが検討されている。本研究では、固体電解質のインピーダンス変化によりイオンを検知する新規なセンサデバイスが、高いリン酸水素イオン検知特性を有することを見出した<sup>[1]</sup>。

2. **実験** 固体電解質( $\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$ :以下 NDSO)ディスクは、ゾルゲル法により合成した。NDSO ディスク上に、ペロブスカイト型酸化物薄膜と一对の金電極を取り付け素子とした。センサ応答特性は、インピーダンスアナライザーを用いて、緩衝溶液(pH=9.3)中で、種々の濃度のイオン( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ )に対して測定した。

3. **結果と考察** 素子のインピーダンス解析より低周波数域での交流応答を用いれば、リン酸イオンセンサを構築できることを見出した。そこで、 $\text{LaCoO}_3/\text{NDSO}$ 系素子のリン酸イオンに対する応答特性を検討したところ、10 kHzにおける抵抗成分変化が最も高い感度を示すことがわかった。図1に、10 kHzにおける抵抗変化量とリン酸イオン濃度の関係を示す。 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上において、 $\Delta R$ はリン酸イオン濃度の対数に比例して減少し、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の濃度変化に対する90%応答時間は、約2分であった。本素子は、 $\text{NO}_3^-$ に対しては、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ からわずかに応答がみられたものの、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ には、ほとんど応答を示さず、比較的高いリン酸水素イオン選択性を有することがわかった。

次に、種々のペロブスカイト酸化物系素子について検討したところ、 $\text{LaCrO}_3$ 系、 $\text{LaNiO}_3$ 系は、いずれもリン酸水素イオン応答が見られなかったが、 $\text{LaFeO}_3$ 系、 $\text{LaMnO}_3$ 系では、100 kHzにおいて良好なリン酸水素イオン応答が見られることがわかった。

応答機構については、リン酸イオンはイオンサイズが大きく、強い親水性をもっているため、ペロブスカイト型酸化物薄膜が、リン酸水素イオンを識別するイオンファーマ的なレセプターとして働き、その表面(界面)でのリン酸水素イオンの吸脱着挙動が膜とNDSOとの間に形成された $\text{Na}_2\text{O}$ の結合を弱め、 $\text{Na}^+$ イオン導電体側の交流インピーダンス変化として検知できたものと考えている。

## 1. はじめに

リン酸イオン( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )や硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )などの環境イオンセンサの構築は、水環境系保全、排水モニタなど、近年ますます重要となっている。リン酸イオンの各種産業における排出基準を表1に、環境基準を表2にまとめた。用途・業種によって現在まだ暫定的な数値である

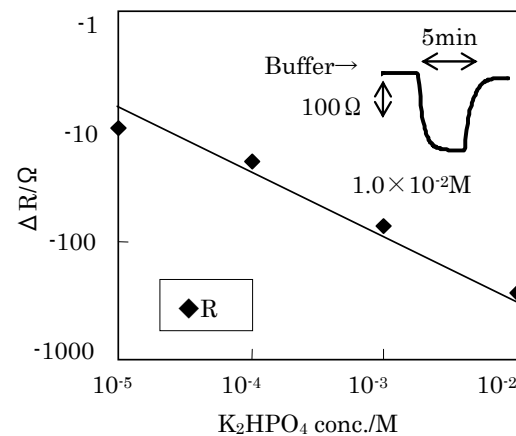


図1  $\text{LaCoO}_3/\text{NDSO}$  センサのリン酸イオン応答特性(常温・10 kHz)。

[1] Y. Shimizu, S. Takase, and M. Yoshida, *Adv. Sci. Tech.*, **45**, 1792-1798 (2006).

が、排出基準としては、 $10^{-3} \text{ M}$  のレベル、環境基準としては、 $10^{-6} \text{ M}$  のレベルにある。従って、 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ M}$  の範囲がリン酸イオンセンサの検知に要求される。さらに、環境イオンは、陰イオン(アニオン)である場合が多く、アニオン選択性とセンサの耐久性が重要となる。ただし、応答速度は、迅速な速度は要求されない場合が多い。リン酸イオン

表1 リンに関する排水基準と暫定基準の例

	全リン濃度 [mg/l]	
排水基準 (許容限度)	16(日平均: 8)	
暫定基準 (業種別抜粋)	下水処理業 畜産農業 アルミ加工業	20(日平均: 10) 100(日平均: 50) 1000(日平均: 500)

平成10年度9月現在

表2 リンに関する環境基準

平成10年度9月現在

分類	全リン濃度 [mg/l]
自然環境保全 <sup>a)</sup>	0.005以下
水道1級 <sup>b)</sup> ・2級 <sup>c)</sup> 水産1種 <sup>d)</sup>	0.01以下
水道3級 <sup>f)</sup>	0.03以下
水産2種 <sup>e)</sup>	0.05以下
工業用水 水産3種 <sup>g)</sup> 環境保全 <sup>h)</sup>	0.1以下

- a) 自然探勝等の環境保全、b) 簡易な浄水操作を行うもの、
- c) 通常の浄水操作を行うもの、
- d) サケ科魚類及びアユ等の水産物用、
- e) ワカサギ等の水産物用、
- f) 臭気除去等の特殊な浄水操作を行うもの、
- g) コイ、フナ等の水産物用、
- h) 国民の日常生活において不快感を生じない限度。

は、従来モリブデンブルー法等の機器分析で行われてきたが、これをセンサデバイスとして簡素化できればその用途は大きなものとなるが、課題が多いため実用化には至っていない。まず、センサデバイスを構築するために、化学センサの基本動作原理を図1に示す<sup>[1-3]</sup>。化学成分(イオン)の存在を何らかの物理量(電気信号)に変換させるため、化学成分を認識部(レセプター)で作用させ、何らかの物理量として検出できるように変換する。変換されたレセプターの信号は、そのまま物理的手法で検出するか、あるいは、適当な変換部(トランスデューサー)に伝搬して、電気信号に変換する。化学センサのレセプターに求められる機能は、ターゲットとする化学種に何らかの相互作用があること、またそれが選択的であることであり、レセプターと化学種との化学反応、吸着反応、電極反応、発光反

応、選択透過性、分子ふるい作用等が用いられる。一方、トランスデューサーは、レセプターでの相互作用を特異的に捉え電気信号に変換できること、それに定量性があることが重要である。主に、材料の物性変化が用いられ、デバイスの起電力( $\Delta E$ )、電流変化( $\Delta I$ )、ダイオード・トランジスタ(FET)等の整流・増幅作用、インピーダンス変化、吸光度変化( $\Delta OD$ )、共振周波数変化( $\Delta F$ )、表面プラズモン共鳴(SPR)等が用いられている。

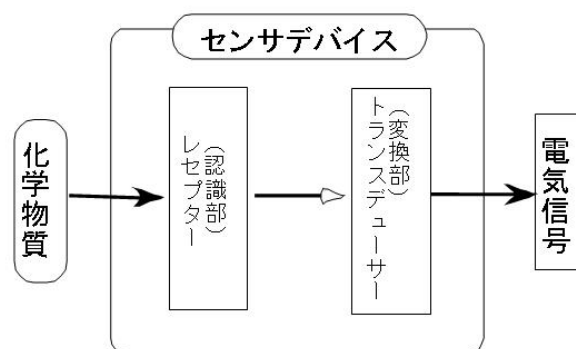


図1 化学センサの検知原理

環境イオンセンサは、対象とする化学種が陽イオンあるいは陰イオンであり、被検溶液中には、かならず対イオン等が存在するという問題がある。また、溶液中での使用のため、耐水性にすぐれていること、常温付近で作動すること、また、集電極等の防水、漏電防止が必須である。図2に、環境イオンセンサに関して、主にトランスデューサーを中心に検知方式を大まかに分類した。

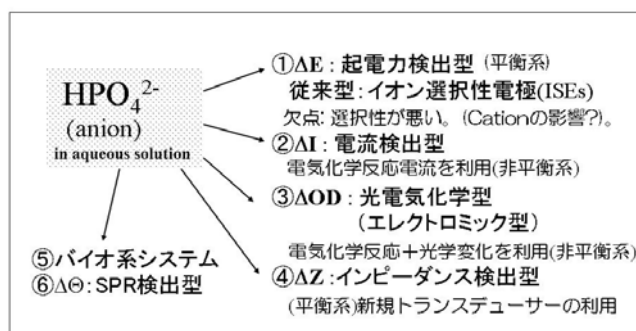


図2 環境イオンセンサの測定方式

イオン選択性電極型の起電力検出( $\Delta E$ )タイプのもは、有機金属錯体系、金属リン酸塩系など多種多様のものが報告されている<sup>[4-6]</sup>。ただし、ホフマイスター系列として示

される検知膜への親和力の壁が大きいために、高いリン酸アニオン選択性を有するものは未だ開発されていない。これに対して、著者らが近年開発した、電気化学反応電流として検出するもの(電流応答型: $\Delta I$ )<sup>[7-10]</sup>、さらに電気化学反応に伴って起こる界面インピーダンス変化として検出するもの(インピーダンス検出型: $\Delta Z$ )<sup>[11,12]</sup>は、実用化に近い高性能センサと期待される。なお、前者が非平衡系であるのに対し、後者は平衡系となるため、これらのセンサの研究領域は学術的にも大きな意味があると考えている。

本研究では、これまでの申請者らの一連の研究で推進してきたセラミック系材料開発のノウハウをもとに、まず、電流検出型センサデバイス用の材料設計をセンサの開発を行った。さらに、固体電解質トランスデューサを用いた新規なインピーダンス検出型センサについて、材料の設計・開発及び厚膜・薄膜化を行うことにより、小型で簡易型の高性能な環境イオンセンサの設計、開発を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化物系センサレセプタの材料開発

高イオン検知特性を有する種々の酸化物としては、ペロブスカイト型酸化物( $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ : A: La, Nd, Gd, A': Ca, Sr, Ba, B, B': Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等)、スピネル型酸化物( $MnCo_2O_4$ ,  $NiCo_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Co_2CrO_4$ ,  $Ni_2CrO_4$  等)、パイロクロア型酸化物( $A_{2-x}A'_xB_{2-y}B'_yO_{7-z}$ : A, A'= Pb, Bi, Sn, La, Sr; B, B'= Ru, Ir, Sn, Pb, Ti, V, Nb)等の複合酸化物系を取り上げ、ゾルゲル法や高分子錯体前駆体法等により高表面積微分体を作製した。得られた酸化物は、X線解析、熱重量-示差熱分析、赤外分光分析、電子顕微鏡観察、X線マイクロ分析、原子間力顕微鏡観察等により解析を行った。さらに、各酸化物の表面原子価状態分析をX線光電子分析により解析すると共に、酸素欠陥構造を昇温脱離法により検討した。

### 2.2 固体電解質トランスデューサの材料開発

固体電解質は、高イオン導電性と溶液中での化学的安定性を有する  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$  (NASICON),  $Na_5RESi_4O_{12}$  (RE = Y, Nd, Gd:  $Na^+$ 導電体)、 $MeZr_4(PO_4)_6$  (Me = Mg, Zn ;  $Me^{2+}$ 導電体) $L_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $x = 0-1.0$ :  $Li^+$ 導電体)等を取り上げ、低温でも合成可能なゾルゲル法により、高密度な焼結体ディスクを合成した。得られた各固体電解質ディスクは、X線解析、赤外分光分析、熱重量-示差熱分析、電子顕微鏡観察、X線マイクロ分析等により解

析を行った。各固体電解質のイオン導電性特性は、交流インピーダンスメーターにより 30-300<sup>+</sup>で検討した。また、固体電解質ディスクの環境水中における化学的安定性を湿式侵蝕試験(ICP 使用)により検討すると共に、トランスデューサの調製条件と結晶構造、形態、イオン導電率、及び安定性との関連を調べた。

### 2.3 電流検出型センサ素子

得られた種々の酸化物レセプタの環境イオン(リン酸イオン、硝酸イオン等)に対する電気化学的相互作用を、酸化物含有カーボン電極、ゾルゲル法で作製した薄膜型素子、導電性基板に電気泳動法で作製した厚膜型素子等を用いて、種々の濃度のイオン中でのサイクリックボルタンメトリー、応答電流測定等により検討した。また、反応前後における酸化物表面を、X線光電子分析を用いて、表面状態分析解析等を行った。

### 2.4 インピーダンス型センサ

上記の固体電解質と酸化物を用いて、図3に示すような交流インピーダンス型センサ素子を作製した。トランスデューサへのレセプタの接合は、各固体電解質ディスクに種々の酸化物微粉体を塗布、焼成、あるいは電気泳動法等により行った。各素子について、環境イオン(リン酸イオン、硝酸イオン等)に対する基礎応答特性(応答感度、精度、選択性、作動安定性等)を素子のインピーダンス変化として LCR メーターにより測定した。また、インピーダンス応答の周波数解析等を行った。

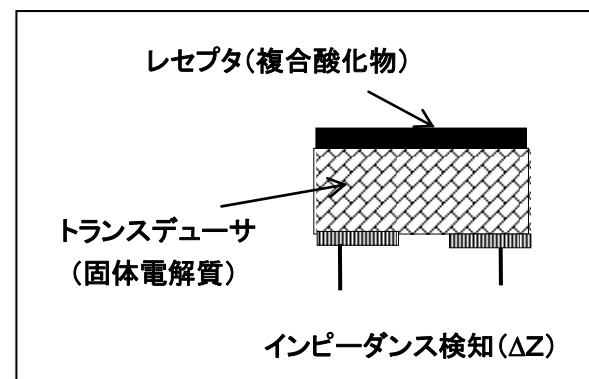


図3 固体電解質インピーダンス検出型環境イオンセンサの素子構造

## 3. 結果と考察

### 3.1 セラミックス電極材料の合成

La系ペロブスカイト型酸化物薄膜の合成手法として、

有機金属カルボン酸法、高分子前駆体法が有効であることが分かった。ナフテン酸ランタンとオクチル酸コバルトの混合溶液を基板上に、スピコート、乾燥し、純酸素雰囲気下 600°C で焼成すると結晶性の良い比較的高純度なペロブスカイト型酸化物薄膜が比較的簡単に合成できることがわかった。ただし、この方法では出発原料の金属種に限りがある。そこで、多種のペロブスカイト型酸化物薄膜の湿式作製法の開発を目指し、高分子錯体法による La 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の合成法を検討したところ、金属硝酸塩、アセチルアセトン、高分子からなる高分子前駆体を用いることにより、500°C 焼成でも、厚さ 200-300 nm の緻密で良好なペロブスカイト型酸化物薄膜が合成可能なことを見出した。

一方、NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) などの固体電解質ナノ薄膜については、オキシ硝酸(塩化)ジルコニウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸アンモニウム等の水溶性塩を溶液として、混合して生じたゾルに、さらにオキシ酸(特に酒石酸)を加えて調製した高粘性ゲルをスピコートすることにより、約 200 nm の薄膜を合成できることを見出した。さらに耐久性に優れた NaDyCON 系 ( $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}\text{:RE}=\text{Dy, Gd, Sm}$ ) や LATP 系 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ) も水溶性系ゾルゲル法によりいずれも比較的低温 (1,000<sup>l</sup>) で合成できることを見出した。NaDyCON 系は、酸性中での安定性に、LATP 系は、水中での安定性に特に優れた特性を有することが分かった。

### 3.2 セラミックスナノ電極を用いた電流検出型センサ

起電力検知方式は、1960 年代から報告されているが、特に、多くのアニオン種の中から特定の環境イオン種(リン酸イオン等)を検出するには不利である。リン酸イオン等を選択的に反応させ、その反応電流を利用できれば、電流検出型のセンサ素子が得られる可能性がある。そこで、セラミックス系電極触媒材料として、ペロブスカイト型酸化物系ナノ薄膜電極を用いて、リン酸水素イオンの検知について検討したところ、定電位における電気化学的酸化電流を利用することにより電流検出型のリン酸水素イオンセンサを構築できることを見出した。なお、起電力変化については全ての La 系ペロブスカイト型酸化物電極は、リン酸水素イオンに対して顕著な応答を示さなかった。

図4に、 $\text{LaCoO}_3$  系薄膜電極系電流検出型センサの  $\text{HPO}_4^{2-}$  応答特性を示す。  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  の広範囲において電流応答を示すことがわかる。また、本センサの各種アニオンに対する選択性は、I<sup>-</sup>などの一部のハロゲ

ン化イオンに妨害を受けるものの、リン酸水素イオンに対して高いアニオン選択性を示すことがわかった。ただし、応答電流の変化量 ( $\Delta I$ ) がまだ小さいことや、残余電流が比較的大きく、センサの S/N 比が小さい等の課題がある。

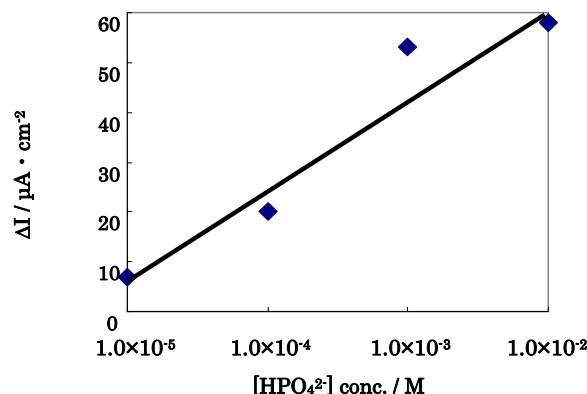


図4  $\text{LaCoO}_3$  厚膜型センサのリン酸水素イオンに対する電流検出特性

### 3.3 固体電解質を用いたインピーダンス検出型センサ

電気化学デバイスを用いるイオンセンサは、検知極、対極、(参照極)の複数の電極を被検溶液内に設置するのが通常である。すでに普及している ISFET 系 pH センサも超小型の参照電極を巧妙にゲート近くに設置している。

特にカチオン、アニオンや支持電解質など多数のイオンを含む水系の環境中で、センサデバイスのシンプル化は、次世代イオンセンサの開発の鍵と考えられる。特に、検知極以外の極を溶液中に設置することを避けることができれば非常にシンプルなセンサを構築できるものと考えられる。そこで、半導体型ガスセンサをモデルに、図3に示すようなシンプルなデザインのイオンセンサへの展開を考えた。イオンが関与するので、デバイスの中心(トランスデューサー)は固体電解質とし、イオンとの相互作用を受け持つ部位(レセプター)については、上述の電流型センサで検討してきた各種ナノセラミックス電極を用いた。なお、固体電解質は、常温作動が可能な高イオン導電性と耐水性に優れているナトリウムイオン導電体(NaDyCON)を応用した。また、イオン導電体からの応答信号としては、固体電解質のイオン導電性の変化が起こりうると考え、交流インピーダンス変化を用いた。

$\text{LaCoO}_3/\text{NaDyCON}$  系素子のリン酸水素イオンセンサの 10 kHz における応答曲線とインピーダンス ( $\Delta R$ ) のリン酸水素イオン濃度依存性を図5に示す。10  $\mu\text{M}$  以上のリン酸水素濃度範囲で、良好な応答を示す全固体型セラミッ

クスセンサを構築できること初めて見出した。なお、応答は電極材料と周波数の影響を受け、表3に示すようにレセプターには、 $\text{LaCoO}_3$  と  $\text{LaFeO}_3$  が、周波数は 10–100 kHz がベストであった。なお、応答機構は現在解析中であり、課題も山積みではあるが、環境イオンセンサとしてはユニークなものとして新しい展開が期待される。

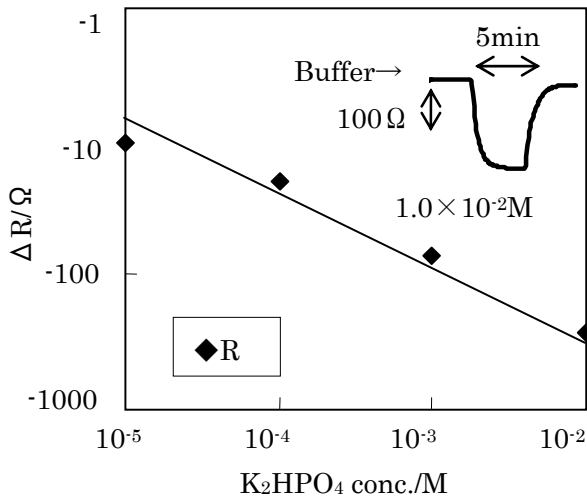


図5  $\text{LaCoO}_3$  / NDSO 系固体電解質インピーダンス型センサのリン酸イオン応答特性(常温・10 kHz).

表3 種々の固体電解質センサのリン酸イオン応答特性

Receptor	周波数 (Hz)	$\Delta R / \Omega$				
		$10^{-6} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M}$	$10^{-4} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$	$10^{-2} \text{ M}$
$\text{LaCoO}_3$	10	×	10	20	70	260
$\text{LaFeO}_3$	100	×	×	×	110	120
$\text{LaMnO}_3$	100	×	×	×	×	280
$\text{LaNiO}_3$	×	—	—	—	—	—
$\text{LaCrO}_3$	×	—	—	—	—	—

×: no response Boric acid buffer

#### 4. おわりに

本研究では、セラミックス機能電極を用いた環境イオンセンサについて、レセプターの材料開発・設計法、トランスデューサーの設計開発、動作原理等を検討した。これら

のセンサの設計開発の手法は、まだ始まったばかりであるが、今後の環境センシング関連技術の進展に適応できると考えている。また、環境イオンセンサをはじめ多くの化学センサは、新材料の導入あるいは組合せにより、高性能化しつつあり、今後、排水中といった過酷な条件下でも安定に作動する新型の実用型センサへ展開したい。なお、本研究は、ソルト・サイエンス研究財団(0605)の援助による。関係者に感謝する。

#### 参考文献

- [1] 清山哲郎監修、「化学センサ実用便覧」、フジ・テクノシステム(1986).
- [2] 清山哲郎、塩川二郎、鈴木周一、笛木和雄編、「化学センサー その基礎と応用」、講談社サイエンティフィク(1982).
- [3] 春田正毅、鈴木義彦、山添 昇、「センサ先端材料のやさしい知識」、オーム社(1995).
- [4] G. G. Guilbault, P. J. Bringnac Jr, *Anal. Chem.*, **41**, 1136 (1969).
- [5] J. Liu, Y. Masuda, and E. Sekido, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 67 (1990).
- [6] V. K. Gupta, R. Ludwig, and S. Agarwal, *Anal. Chim. Acta*, **538**, 213 (2005).
- [7] Y. Shimizu, A. Ishikawa, K. Iseki, and S. Takase, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3931 (2000).
- [8] K. Tsuchida, S. Takase, Y. Shimizu, *Sensors and Materials*, **16**, 171 (2004).
- [9] T. Iseri, M. Kawasaki, S. Takase, and Y. Shimizu, *ITE Lett.*, **5**, 231 (2004).
- [10] S. Takase, T. Inagaki and Y. Shimizu, *ECS Transactions*, **3**, 211 (2006).
- [11] M. Yoshida, N. B. Ibrahim, Y. L. Aung, S. Takase, and Y. Shimizu, *Electrochemistry*, **74**,(2), 163-165 (2006).
- [12] Y. Shimizu, S. Takase, and M. Yoshida, *Adv. Sci. Tech.*, **45**, 1792-1798 (2006).

No. 0605

## Solid-State Environmental Chemical Sensor for Eutrophication-Ion in Closed Natural System

Youichi Shimizu, Satoko Takase, Koji Araki

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Kyushu Institute of Technology

### Summary

A new function of perovskite-type oxide based electrode was proposed for electrochemical chemical sensor device. A novel sol-gel processing technique was developed for the preparation of La-based perovskite-type fine-powders and thin-films using an acetylacetonate - poly(vinyl alcohol) (PVA) polymeric precursor method. The PVA-based gel made it possible to deposit a thin-film as well as to lower the sintering temperature as low as 500°C. Carbon-based electrodes loaded with perovskite-type oxides showed good sensing properties to hydrogen-phosphate ion. Amperometric sensing to  $\text{HPO}_4^{2-}$  of the carbon electrodes loaded with various perovskite-type oxides have been also investigated. The anodic current of a carbon-based electrode loaded with La-Co based perovskite-type oxide, the sensing signal, was increased with increasing the concentration of hydrogen-phosphate. The  $\text{LaCoO}_3$  thin-film sensor device showed high sensitivity and high anion selectivity with fastest response time to  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A new solid-electrolyte ion sensor device using a  $\text{Na}^+$ -ion conductor ( $\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{PO}_{12}$ : NDSO) as an impedancemetric transducer and a perovskite-type oxide thin-film as a receptor has been also developed. The AC impedance of the device with a  $\text{LaCoO}_3$  receptor was found to vary logarithmically with increasing  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  concentration between  $1.0 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \times 10^{-2}$  M at 10 kHz. The 90% response time was ca. 2 min at room temperature. The sensor showed a little sensitivity to  $\text{NO}_3^-$  at higher concentration, while no response was observed to the examined anions of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$ .