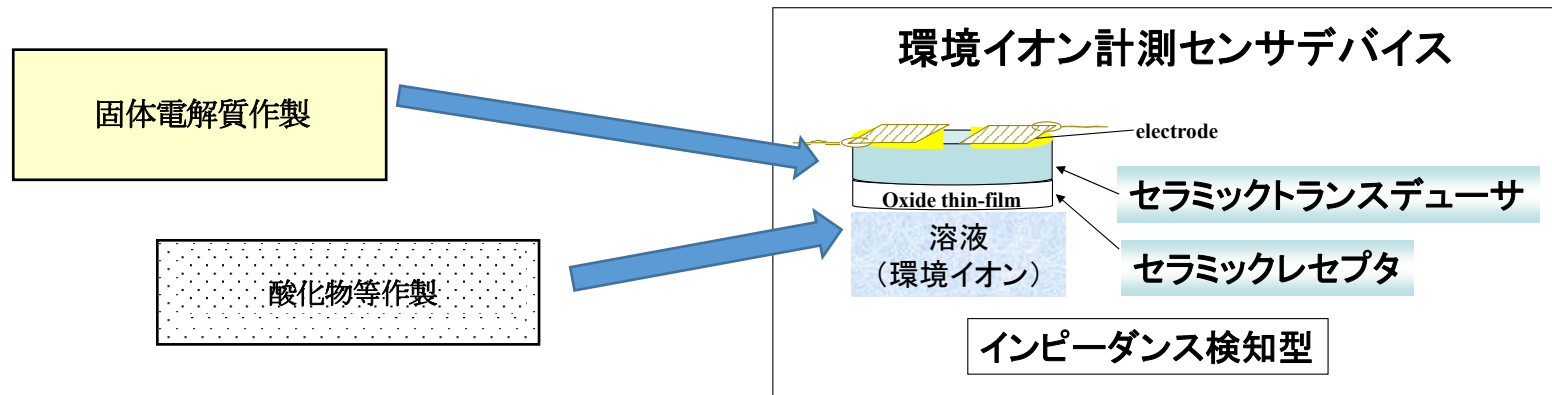


2021 年度 JKA 補助事業の報告と今後の展望

「水質保全を目的とする水環境計測用化学センサの構築」

九州工業大学 工学部 応用化学科 清水陽一



1. 研究の目的と背景

肥料や各種添加物から環境水中へ流出されるリン酸(水素)イオンや(亜)は、河川、湖沼、湾内などの閉鎖系水域における富栄養化等の主因となる環境汚染物質であり、農業国の東南アジアや国内でも大きな問題となっている。また、環境水の検出は、SDGsの「安全な水」の提供にも大きく関与する。

本研究では、固体電解質トランスデューサと酸化物系レセプタを組み合わせた新規な環境イオンセンサの設計・開発を行うことを目的とする。なお、本研究で取り扱う陰イオンは、検知が難解でほとんど手法が開発されていない。環境計測用センサデバイスは、社会的にも重要な分野の一つであり、その開発はますます重要となっている。環境ガスセンサは、1990年代からセンサの開発は大きく進展しているが、水環境イオンセンサについては、その規制がまだ厳しくないこと、検知手法に大きなブレークスルーがなかったため等からその開発は大きく立ち遅れている。近年申請者は、全固体型電気化学デバイスをベースとした環境イオン計測用センサデバイスの設計・開発が、水環境保全の鍵と考えている。

2. 研究の概要

セラミックス機能材料を用いた環境イオンセンサについて、レセプタの材料開発・設計法、トランスデューサー設計開発、動作原理等を研究室での経験を基に開発する。このセンサの設計開発の手法は、今後の環境ガス、ヘルスケアセンシング関連技術の進展に適用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センサの登場を目指す。

3. 実験の手法: 計画段階

[1] 高イオン導電性セラミック固体電解質の設計と合成

[1] 常温で高いイオン導電性と化学的安定性を有する固体電解質を合成する。

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) , $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ (RE= Y, Nd, Gd : Na^+ 導電体)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M= Ti, Ge : Li^+ 導電体) $\text{MeZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (Me =Ba, Mg, Zn ; Me^{2+} 導電体) 等を検討し、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する。さらに、静水圧プレス機で、従来高密度化が困難であったLi系固体電解質の高密度化を行う。

得られた各固体電解質ディスクは、X線解析(XRD)、顕微赤外分光分析(FT-IR)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)、電子顕微鏡観察(FE-SEM, TEM)、X線マイクロ分析(EPMA)等により解析を行う。

さらに、イオン導電性特性をLCRメーターにより検討する。また、化学的安定性を湿式侵蝕試験により検討すると共に、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る。

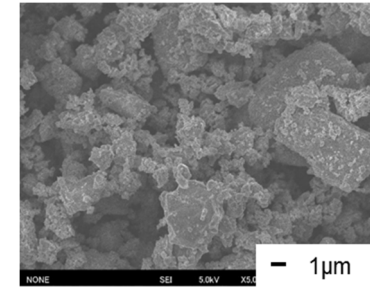


固体電解質ディスク

[2] セラミック酸化物 レセプタの設計と合成

[2] 高イオン検知特性を有する種々の酸化物レセプタの設計とその合成法の開発を行う。

酸化物レセプタとしては、種々のペロブスカイト型酸化物(ABO_3)、スピネル型酸化物(AB_2O_4)、パイロクロア型酸化物($A_2B_2O_7$)；(A: La, Sm, Gd, Dy, B: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn)等を取り上げ、それらは、ゾルゲル法や申請者らが最近開発した高分子錯体前駆体法等により高表面積微分体を作製する。



酸化物微粉体の例($SmFeO_3$)

[3] センサデバイスの 特性評価

[3] 得られた各固体電解質ディスクとレセプタを組み合わせたセンサデバイスを作製し、基本的な環境イオン（リン酸イオン・硝酸イオン・炭酸イオン等）応答特性を検討する。

素子は、まずディスク型とし、各固体電解質ディスクに種々の酸化物微分体をスクリーン印刷、焼成、あるいは、酸化物の電気泳動等により行う。応答特性は、素子のインピーダンス変化をLCRメーターにより検討する。特性は、応答時間、応答選択性、応答安定性を調べる。

[4] 界面構造のキャラク タリゼーションと機能 物性解析

[4] レセプタ/固体電解質界面について、構造・機能解析を行う。

透可型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、X線マイクロ分析(EPMA:共有)等により構造解析を行う。さらに、電気化学仕様交流インピーダンスアナライザーにより界面やバルクの役割、導電変化機構について解析する。また、界面に外部物理信号を印加し、インピーダンス特性との関連を検討し、新しい機能の探索、解明を行う。

[5] 小型高性能デバイスの設計と機構解析

[5] (a) 固体電解質等トランスデューサの薄膜化

固体電解質薄膜 (NASICON, $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等は、絶縁体基板 (石英、アルミナ、サファイヤ等) または導電体基板 (Au, Pt 板) 上に、ゾルーゲル法により作製する。ゾルーゲル法は、錯体形成材 (オキシ酸系、ポリマー系) を用いる各種前駆体法により、スピコート、焼成により行う。得られた各固体電解質薄膜は、X線解析 (XRD)、顕微赤外分光分析 (FT-IR)、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA)、電子顕微鏡観察 (FE-SEM, TEM)、X線マイクロ分析 (EPMA) 等により解析を行う。さらに、イオン導電性特性を交流インピーダンス測定により検討する。調製条件と結晶構造、形態、及びイオン導電率との関連を調べる。

(b) 薄膜型レセプタの作製と小型センシングデバイスの構築

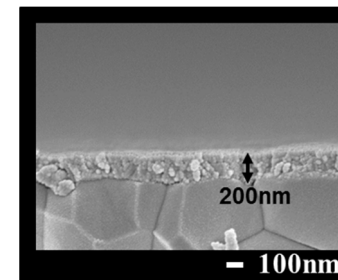
前述の固体電解質薄膜と、種々の酸化物薄膜型レセプタを組み合わせた、小型で高性能なイオンセンサを構築する。

酸化物系薄膜は、ゾルーゲル法や高分子錯体前駆体法等を用いたスピコーティング法により作製する。さらに、レセプタ材料として、種々の複合酸化物 (ペロブスカイト型、スピネル型、パイロクロア型等) に加えて、新たに金属硫化物 (NiS , NiS_2 , Ni_3S_4 等) 系、金属炭化物 (WC , TiC 等) 系、金属錯体 (Co, Sn フタロシアン等) 系等の導入を検討する。また、これらのレセプタ (薄膜) と固体電解質薄膜との結合 (作製) 法としては、湿式プロセスや化学蒸着法、スパッタリング法等を検討する。

センサ応答特性は、素子インピーダンス変化を LCR メーターにより、応答感度、選択性、安定性等を検討する。

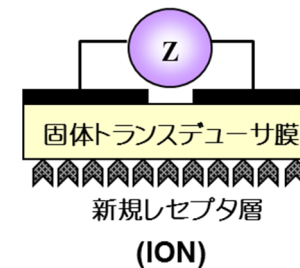
(c) センサの応答作用機構について検討する。

酸化物レセプタ/固体電解質トランスデューサ系素子について、導電イオン種 (カチオン、アニオン) の異なる種々の固体電解質系や、他の誘電体系セラミックス等をトランスデューサとしたセンサデバイスを作製し、トランスデューサが及ぼす応答特性の影響を調べる。また、申請の電気化学仕様交流インピーダンスアナライザによりレセプタ/トランスデューサ界面の応答に及ぼす役割、レセプタとトランスデューサそれぞれの作用機構、役割等について解析する。



固体電解質薄膜 (LTP) の例 (断面図)

(新規レセプタ・薄膜型)



高度なセンサの構造図

[7]まとめ

(a)研究成果

上記の研究計画はほぼ予定通り完了できた。以下が成果の一部である。

- 1) ナトリウムイオン導電体の合成法を確立した。(学会発表 x 2)
- 2) いくつかの酸化物が環境イオンセンサのレセプタ材料となることを見出した。(論文投稿中 x 2)
- 3) 固体電解質インピーダンストランスデューサ型センサが作動可能なことを見出した。(未発表)

(b)今後の展望

固体電解質インピーダンストランスデューサ型センサを発明でき、これは学術的にも大きな成果であったが、イオン選択性がまだ十分ではないので、レセプタの改良と新規開発を行いセンサの高性能化を目指す。