

# R型二酸化マンガンナノ粒子を用いた 室温動作可能な燃焼性ガスセンサの開発

## Sensing combustible gas concentration using electrolyte made of proton conductive manganese dioxide

京都大学生存圏研究所 助教 上田 義勝

Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, Yoshikatsu Ueda

### 1. 緒言

これまで我々は、室温動作可能な燃焼性濃度センサ（プロトン検出型）の開発をすすめた結果、センサ反応部の電解質に結晶構造をラムズデライト型に高純度制御した二酸化マンガン（RMO）を用いることで、水素濃度に換算して0.1-100%と広範囲に対応可能なセンサ開発を行ってきた<sup>1-5)</sup>。二酸化マンガンは、電池材料等の分野においても利用される一般的な金属酸化物であるが、本研究では同センサの電解質を構成する二酸化マンガンの結晶構造を制御することで室温下でのプロトン導伝性が発現することを確認しつつある<sup>1,3-10)</sup>。

### 2. センサの仕組みと電圧特性

Fig. 1にセンサシステムの概要を示す。センサ部は、RMOの粉末を加圧加工（10ton, 10分）して得られたペレット（直径2cm, 厚み約0.6mm）を電解質として用い、触媒と集電体を兼ねた白金メッシュ製の電極で挟み込むことによって燃料電池型の燃焼性ガスセンサを構成している。本研究のセンサ機構では、各濃度にアルゴンガスで希釈された水素ガスが流量計を通じてセンサ上部から導入され、白金の触媒効果によってプロトンと電子に分離される結果、電圧が白金メッシュの電極間に生じる。電圧計の内部抵抗値は10MΩである。本センサでは、この開放端電圧を計測する事でガス濃度を計測する。また、同電解質ペレットには水素ガス導入時に良好な出力電圧特性を得るために、予め約0.4mlの蒸留水を滴下して加湿した状態とし

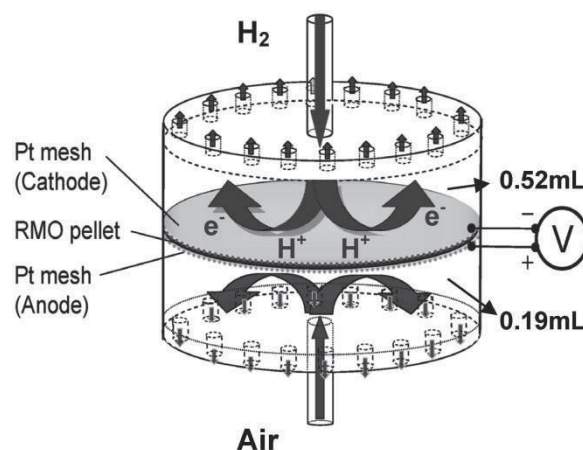


Fig 1. Schematic of the H<sub>2</sub> gas sensor unit

た。測定時の水素と乾き空気の流量はそれぞれ20ml/minと100ml/minとした。

Fig. 2に、同センサのカソードに濃度0.1%、50%の水素ガス（20ml/min）、および窒素ガスを交互に導入した際に、白金メッシュ電極間に発生した電圧を示す。Fig.2から、水素の導入と濃度に応じて出力電圧が上昇し、窒素ガスでカソードから水素ガスをパージすると直ちに出力電圧は減少するため、本センサの水素ガスに対する反応性の高さがわかる。また、特徴的な点として、水素導入から電圧発生までの時間が高速である事が挙げられる。この反応性の高さが、サンプルガス中の水素濃度の素早いその場計測を可能とした。

この反応は白金メッシュにおいて水素ガスがプロトンと電子に分離され、プロトンがRMOを通して対局に通過することを示している。ガス選択特性としてはまだ検討の余地はあるものの、反応速度としては十分実用化に値する特性

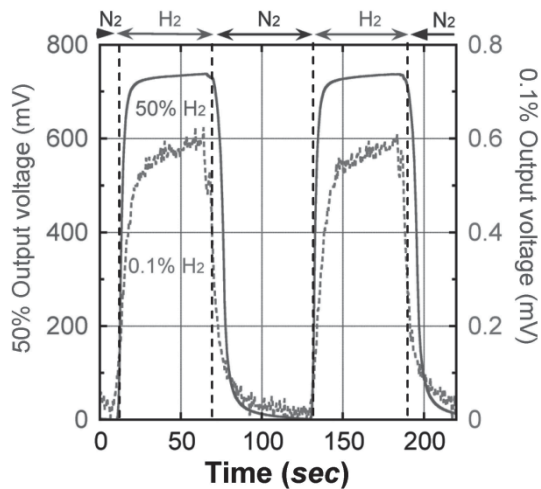


Fig 2. Quick response of the sensor to H<sub>2</sub> supplied to the system, using an H<sub>2</sub> flow rate of 20ml/min.

であり、他の燃焼性ガスに対する応用利用が期待される。

Fig. 3 に、出力電圧の水素濃度依存性を示す。0.1% から 99.9% までの濃度 (0.1, 1, 5, 10, 50, 99.9%) に応じて発生した電圧 (V) と反応速度 (V/s) をプロットした。発生電圧に関しては、濃度 10% 以上で飽和の傾向が見られるものの、反応速度ではほぼ線形な傾向が確認された。センサの電気的感度上、 $\mu$  V オーダーの測定が難しいため 0.1% 以下の濃度は計測不可能となっているが、増幅装置等を用いることで、さらに低い濃度の測定が出来る可能性がある。

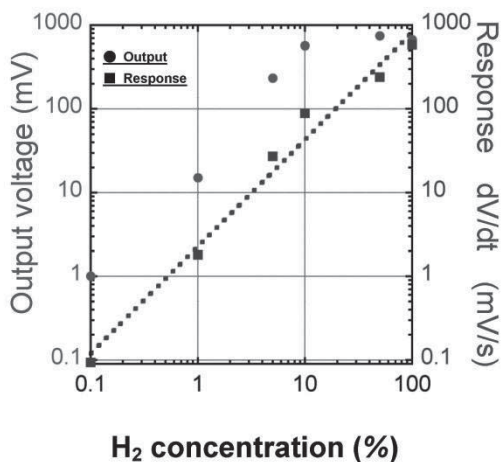


Fig 3. Dependence of the output voltage and the linearity of the response  $dV/dt$  over the wide range of H<sub>2</sub> concentrations.

### 3. 電解質 RMO の特性解析

水素ガスに反応させるために本電解質には湿潤状態が必要であるが、その原理としては二酸化マンガン粒子表面における均一なプロトン配位に水が影響しているためと考えられる。RMO 電解質が安定したセンサ特性を維持するためには二酸化マンガンの重量に対して約 30wt% 程度の湿潤が好ましい。湿潤した条件下でのプロトン導伝性を検討する目的で、交流インピーダンス法で特性解析を実施し、結果を Fig. 4 に示した。測定には東洋テクニカ製の電気化学測定システム (Si 1287, 1255B) を用い、測定条件は 0.1V, 10mHz-10kHz とした。センサのカソードに乾き空気を導入した場合と、10%, および 99.9% の水素ガスを導入した場合のインピーダンス変化を比較している。低周波域において導入水素濃度に応じた顕著なインピーダンスの低下がみられた。本結果は、センサ原理となる出力電圧の水素濃度依存性を示すとともに、電解質ペレットを構成する二酸化マンガン RMO のプロトン導伝特性を示唆している。

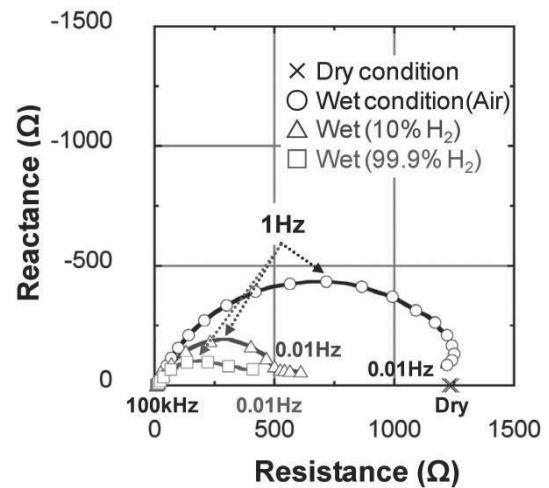


Fig 4. Nyquist plots on variation of H<sub>2</sub> concentration

つぎに、二酸化マンガンの結晶構造の違いによる特性の変化を確認するため、結晶構造の異なる二酸化マンガンを使ってペレットを作成し、同条件下で発生する電圧特性の違いを Table 1 に示した。発生電圧に関しては  $\lambda$  型が最大値を示すものの、残留電圧 (カソードの水素ガスを窒素パージした後の白金メッシュ電極

Table 1. Comparison of sensing abilities in various electrolytes made of different crystal structures of MnO<sub>2</sub> (R, β, γ, λ, CM(Commercial product))

MnO <sub>2</sub> samples	Output voltage (mV)	Response dV/dt (mV/s)	Residual voltage (mV)
1. R-MnO <sub>2</sub>	673.93	536.63	1.99
2. β-MnO <sub>2</sub>	94.13	55.07	-4.84
3. γ-MnO <sub>2</sub>	375.77	226.09	28.28
4. λ-MnO <sub>2</sub>	980.22	479.32	498.08
5. CM-MnO <sub>2</sub>	632.43	325.29	128.22

間の電圧)が非常に大きく、繰り返して濃度計測する際の支障となることがわかる。

結果として、総合的に特性を考慮すると本センサの電解質としては、高純度ラムズデライト型の二酸化マンガン RMO がもっとも適している事が明らかになった。また、他の酸化物としてアルミナや酸化チタン等で同様の実験を行ったが、ともに性能の面で RMO には劣ることが計測により判明している。

#### 4. 結言

本報告では新規開発した水素ガスセンサの特性を紹介するとともに、電解質を構成する二酸化マンガン RMO のインピーダンス特性について報告した。結晶構造毎の特性比較や、他の酸化物には見られない特性は、今後そのプロトン導伝性を利用して種々の応用が期待される。また、本助成金の研究成果については、“Sensing hydrogen gas concentration using electrolyte made of proton conductive manganese dioxide”として、論文成果にまとめている<sup>1)</sup>。

#### (参考文献)

- 1) Yoshikatsu Ueda, Alexander I. Kolesnikov, and Hideki Koyanaka, Sensing hydrogen gas concentration using electrolyte made of proton conductive manganese dioxide, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Elsevier, In press: 22 Dec 2010, DOI information: 10.1016/j.snb.2010.12.04
- 2) Yomei Tokuda, Satoshi Oku, Teppei Yamada, Masahide Takahashi, Toshinobu Yoko, Hiroshi Kitagawa and Yoshikatsu Ueda, Structure manufacturing of proton-conducting organic-inorganic hybrid silicophosphilite membranes by solventless synthesis, *Journal of Materials Research* (In press)
- 3) 古屋伸 秀樹、上田 義勝、二酸化マンガンナノ粒子を用いた水素ガスセンサ、「燃料電池」技術情報 TOPICS、VOL. 10、NO. 1、2010、P.90-94
- 4) 上田 義勝、辻本 将彦、古屋伸 秀樹、竹内 謙、徳田 陽明、二酸化マンガンナノ粒子を用いた水素ガスセンサの電気化学特性、第 49 回電気化学センサ発表会、2010 VOL. 26、Supplement A, P.31-33
- 5) Yoshikatsu Ueda, M. Tsujimoto, K. Takeuchi, H. Koyanaka, and M. Takano, HYDROGEN GAS SENSOR USING NANO-SIZED R-MnO<sub>2</sub> POWDER, PROCEEDINGS OF THE 47th CHEMICAL SENSOR SYMPOSIUM, 2009 VOL.25, Supplement A, P.7-9
- 6) Yoshikatsu Ueda, M. Tsujimoto, K. Takeuchi, H. Koyanaka, and M. Takano, Hydrogen gas

- sensor using nano-sized R-MnO<sub>2</sub> powder, 214th Meeting of ECS(The Electrochemical Society), ECS Trans. vol. 16, no. 11, pp.287-pp.292 2008
- 7) H. Koyanaka, M. Tsujimoto, Y. Ueda and K. Takeuchi, Proceedings of The 75th Electrochemistry, spring in Japan, (2007)
  - 8) S. Iikubo, H. Koyanaka, S. Shamoto, K. Takeuchi, S. Kohara, K. Kodama, C-K. Loong, J. Physics and Chemistry of Solids, Vol.71, pp. 1603-1608 (2010)
  - 9) H. Koyanaka, K. Takeuchi, and C.-K. Loong, Separation and Purification Technology, 43, (2005)
  - 10) H.Koyanaka, JP-Patent, 2006-035828, JP-Patent 2006-229893, PCT/JP2007/065824