

セラミックを用いた室内用ガスセンサーの開発

加藤正樹 水野 修 澤田拓也* 名和正博 不二門義仁

Development of Indoor Gas Sensor using Ceramics

Masaki KATO, Osamu MIZUNO, Takuya SAWADA, Masahiro NAWA
and Yoshihito FUJITO

近年、住環境が健康に及ぼす影響に対する関心が急速に高まっており、住空間快適化に対するニーズも高度かつ多様化している。そのため、住設機器等の高機能化、高付加価値化が求められている。

本年度は、セラミックス素子により不快成分の濃度変化を検出するガスセンサーを試作して検知特性を検討し、次の結果を得た。

ガスに対する応答を調べた結果、Li-Ti複合酸化物で作製した素子では、500～600℃において、CO₂濃度の変化を再現良く検知可能であり、選択的にCO₂を検知できる可能性もある。また、検知の機構については、被検ガス導入時に高抵抗となることや、ガス導入直後の変化が比較的急峻であること等から、化学吸着したCO₂との表面近傍での相互作用が主要因と推測されるが、更に検討が必要である。また、NO_x濃度の変化は、Nd₂O₃やIn₂O₃を用いることで検知可能だったが、他のガスの干渉も大きく受けた。そのため、ガス選択性を持たせるための改質を行う必要がある。

1. 緒 言

近年、住空間の快適化に対する社会的ニーズは、高度化かつ多様化しており、住設機器や建材のさらなる高機能化、高付加価値化が求められている。

最近の住宅やビル建築は、非常に高気密性であるとともに、内装材や家具類に殺虫・防霉・防災等の加工を施した合成素材（ビニール壁紙、合板フローリング等）を多用して、低コスト化と居住性能の向上を図っている。

しかし、実際の居住環境では、高気密下で換気を少なくすることに伴い、ヒーター等の燃焼排ガス（CO、CO₂、NO_x）の滞留・高濃度化が起きたり、化学・生物学的汚染物質の増加（CO₂、たばこの煙・揮発性有機化合物、カビ・ダニ・細菌等）による室内空気汚染が発生している。そのため、頭痛や吐き気などの身体の不調を訴える等、むしろ快適性が損なわれているケースも現れている。

この問題は、オイルショック以降の室内の省エネルギー対策として、換気率の減少や気密性向上が行われた結果、いわゆるビル病として、当初は、冬期の室内外温度差が著しく換気率減少による省エネ効果が大きい欧米で顕在化した。

しかし、一般住居においても生活様式の西洋化に伴って高気密化が進んだ結果、国内でも室内の不快成分ガスの検出及び除去による住空間の快適化が、改めて検討され始めている。^{1),2)}

室内では、臭気ガスや不完全燃焼ガス等、多くの有害・

不快成分ガスの発生が考えられる。しかし、大まかに分類すると、非常に低濃度から問題となり臭気を伴う場合もある成分（VOC）と、比較的高濃度領域で問題となる無臭成分（CO、CO₂、NO_x）に二分することができる。

そこで、低濃度で問題となる成分を光分解により除去するとともに、高濃度で問題となる成分は濃度変化をセンサーで検出し、一定条件以上では換気あるいは警告を発するシステムを構成して、住空間快適化デバイスとすることが考えられる。一方、瀬戸地域は、古くからの陶磁器産業の歴史を通じた技術的集積に富んでおり、スクリーン印刷等のガスセンサー作製に応用できる技術も有している。また、センサーについては、室内環境センサーとしてのみならず、各種工程におけるフィードバック制御用センサーとしても利用することも期待できる。

本研究では、酸化物表面とガスとの相互作用を利用したCO₂およびNO_xの濃度変化を検出するためのセンサー材料の探索をはじめとする室内用ガスセンサーの開発を行い、ガスに対する応答特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 錠剤型センサー素子の作製

センサー材料をスクリーニングするため、センサー素子となる酸化物ペレットをプレス成形により作製した。

初めに、各種の酸化物粉末とバインダー（明成化学工業・

アルコックスR-150、5%水溶液)を乳鉢で混合、乾燥した後、#30ナイロン・メッシュを用いて簡易的な造粒を行い、プレス成形用顆粒を作製した。

材料は、数百℃程度で導電性を示すと思われる以下のものを検討した。

Ga_2O_3 (関東化学)、 In_2O_3 (関東化学)、 Nd_2O_3 (ナカライテスク)、 MoO_3 (関東化学)、 Li_2TiO_3 (高純度化学)、 TiO_2 (関東化学)、 Co_3O_4 (ナカライテスク)

次に、各顆粒の0.5～1.5gをφ10mmの金型に入れ、80～100MPaで一軸プレスしてペレット状に成形した後、電気炉(大気雰囲気)を用いて600～700℃で焼成し、錠剤型の多孔性ペレット試料を得た。

更に、このペレット両面に、集電板となるPtメッシュ(#25)およびφ0.1mmPt電極線を、Agペースト(田中マッセイ・T-904)とともに電気炉焼成(大気雰囲気・500～575℃)で焼き付け、センサー素子とした。

図1にセンサー素子の概略図を示す。

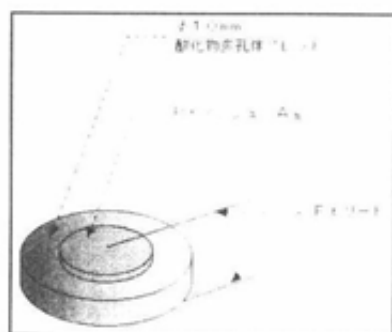


図1 錠剤型ガスセンサー素子の概略図

2.2 ガス応答特性の検討

センサー材質と検出可能ガスとの関係等について調べるため、2.1で作製したセンサー素子を用いてガス検知試験を行った。

図2にガス検知特性評価装置全体の概略図を示す。

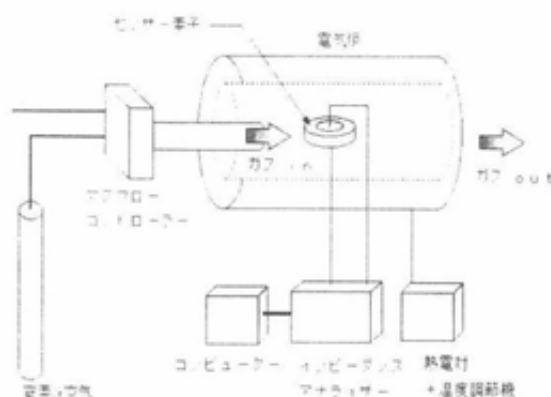


図2 ガス検知特性評価装置の概略図

センサー素子をアルミナ製の雰囲気調整用の耐熱容器に設置して電極を繋いだ後、管状電気炉で外側から昇温し、測定温度(300～650℃)に保った。

恒温状態に達したところで、マスフローコントローラーで混合した各種の測定用ガスを装置内に導入し、センサー素子が雰囲気中に暴露されたときのインピーダンス: Z を、コンピューターに接続したインピーダンス・アナライザー(ヒューレットパッカード・4192A LCZメーター)で測定した。このとき、測定周波数は100kHzとした。また、一部のものについては、 Z だけでなく、静電容量: C および抵抗: R の測定も行った。

測定用ガスとして、以下のものを用いた。

CO_2 : 1～10%

NO_x : 50～500ppm

O_2 : 2～20%、(全て希釈ガスは N_2)

データ収録は、収録用ソフトウェア(日本ナショナルインスツルメント・Labview for Win 4)とコンピューターを組み合わせることにより行った。

ガスに対する応答特性は、下式に示す変化率によって検討した。

変化率: $100 \times (Z - Z_0) / Z_0$

Z : 雰囲気暴露時のインピーダンス

Z_0 : N_2 中でのインピーダンス

測定では、雰囲気ガスと大気との入れ替えに伴う、応答時のインピーダンス変化を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 錠剤型センサー素子の作製

いずれの材料も、錠剤型の多孔性素子を得ることができた。しかし、使用したAgペーストが必ずしも適当でなかったため、 Ga_2O_3 、 TiO_2 など電極の形成ができないものもあった。これは、Agの塗布、焼成後に、電極が剥離してしまったもので、焼成条件を変化させてもほとんど改善しなかったことから、Agペースト中のガラスとの濡れ性に問題があったと考えられる。また、 MoO_3 の場合は、ガラスと素子がかかなり低い温度から反応してしまうため、今回のペーストでは電極を形成することができなかった。

3.2 ガス検知性能の測定

センサー材質と検出可能ガスの相関等について検討するため、作製したセンサー素子のガス検知試験を実施した。

初めに、ガス雰囲気を変化させたときの応答の有無を確認するため、希釈ガスに N_2 を用いて作製した各種被験ガスによる検知試験を行い、感ガス性の有無を調べた。測定温度は、400℃～500℃とした。結果を表1に示す。

ガスの変化に対する応答を示したもののうち、 In_2O_3 は今回の素子では応答がかかなり緩慢であった。

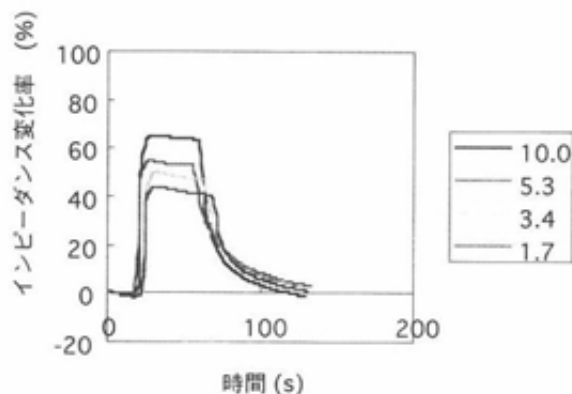
一方、 Li_2TiO_3 は400℃～600℃の時、 CO_2 の導入に対して明確な感ガス性を示すとともに、繰り返し測定時にも再現よく応答した。そこで、 CO_2 濃度を变化させた時のインピーダンス変化を測定し、濃度に対する依存性を調べた。

図5に500℃時の測定結果を示す。

表1 ガスに対する応答

(○: 応答あり、×: 応答なし、-: 電極形成できず)

	CO ₂	NO _x	O ₂
Ga ₂ O ₃	-	-	-
Li ₂ TiO ₃	○	×	×
InO ₃	○	○	○
Nd ₂ O ₃	○	○	○
MoO ₃	-	-	-
Co ₃ O ₄	-	-	-
TiO ₂	-	-	-

図5 CO₂濃度とインピーダンス変化

今回の測定は、被験ガスの濃度範囲が本来の測定領域よりもかなり高かったが、インピーダンスの変化率は濃度に対して明確な相関関係を示した。また、インピーダンス変化はNO₂やO₂濃度に対しては鈍感で、選択的にCO₂を検知できる可能性がある。実際の室内環境で問題となるのは、CO₂濃度で0.1~2%程度であるが、1.7%での測定が可能であったことから、この範囲での測定についても十分な可能性があると考えられる。また、インピーダンスはCO₂濃度の上昇に伴って上昇しており、ガス導入直後の変化も比較的急峻であった。

一般にCO₂は、酸化物表面にCO₃²⁻の形で負電荷吸着して電荷の偏在を起こすと考えられている³⁾。従って、応答の機構としては、負電荷吸着したCO₂が酸化物表面の電荷を減少させることにより、見かけの導電率が低下したものと考えられる。

図6に図5のインピーダンスのうち容量成分の変化のグラフを、図7にCO₂濃度を一定(5.3%)として素子の温度を変化させたときのインピーダンス変化率のグラフを示す。

図6から、センサー素子の容量成分は、CO₂導入直後に大きく変化した後、すぐ漸減しているが、雰囲気に戻した場合には、比較的緩慢に元に復していることが分かる。図7からは、応答性が500℃でかなり大きくなっていることが分かる。従って、センサー素子の表面近傍では、特にLiとの反応による相変化を伴う化学変化が起きている可能性も考えられるが、更に検討が必要である。

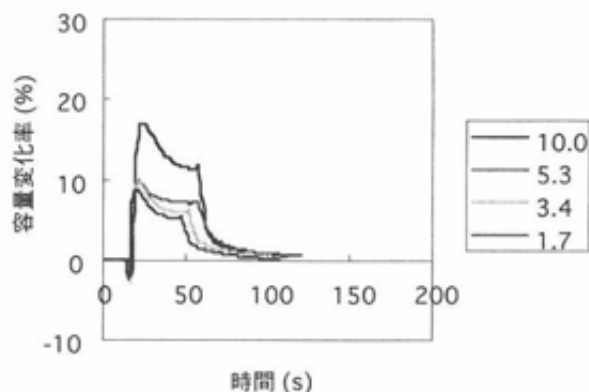
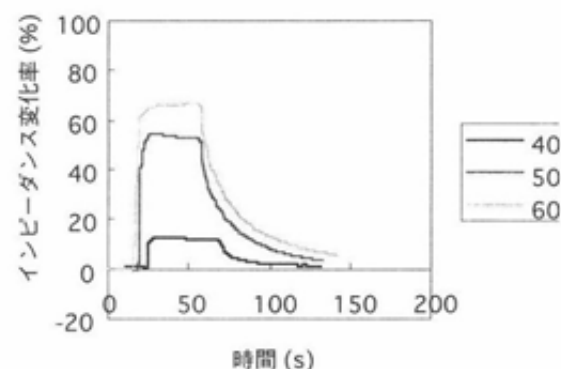
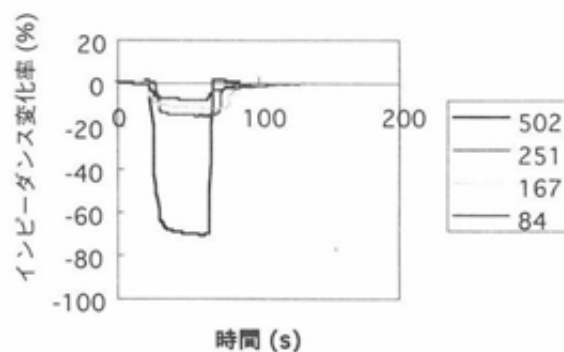
図6 CO₂濃度と容量成分の変化

図7 素子温度とインピーダンス変化

また、NO₂濃度の変化は、Nd₂O₃やIn₂O₃を用いることで検知可能であったが、他のガスの干渉も大きく受けた。そのため、室内環境で用いるためには、ガスに対する選択性を付与する必要がある。図8に、Nd₂O₃によるNO₂濃度とインピーダンス変化率(650℃)との関係を示す。

この場合、NO₂濃度の上昇に伴って、インピーダンスが低下している。NO₂は酸化物表面との間で電荷の偏在を伴う化学吸着をされると考えられ、化学吸着種としては、一般にNO₂⁻とNO₃⁻があり、いずれも負電荷吸着すると考えられる。従って、この条件下ではNd₂O₃はp型半導体の働きをしていると考えられるが、吸着種に関する検討など、応答の機構については今後の検討が必要である。

図8 NO₂濃度とインピーダンス変化

4. 結 論

住空間快適化機材の一つとして、セラミックスを用いた室内用ガスセンサーの開発を行い、以下の結果を得た。

(1) プレス法により作製した錠剤型センサー素子にAg/Pt電極を取り付けてガス応答性を調べたところ、CO₂に対してはLi₂TiO₃で良い結果を得た。

(2) このとき、インピーダンス変化率は500℃～600℃において濃度に対して明確な相関関係を示し、実際の室内環境での測定についても可能と考えられる。また、インピーダンスはNO₂やO₂にはあまり影響されておらず、選択的にCO₂を検知できる可能性がある。

(4) 応答の機構については、ガス導入時に高抵抗となることや、ガス導入直後の変化が比較的急峻であることから、

化学吸着したCO₂との表面近傍での相互作用が主な要因と思われるが、今後の検討が必要である。

(5) NO₂濃度の変化は、Nd₂O₃を用いることで検知できたが、他のガスの干渉も大きく受けるため、室内環境で用いるためにはガスに対する選択性を付与する必要がある。

文 献

- 1) 大西久男, "ガスセンサ技術の現状と新展開", マテリアル・インテグレーション, (1998), pp.9-16
- 2) 中原 毅, "空気室とガスセンサ", マテリアル・インテグレーション, (1999), pp.25-30
- 3) 清山哲朗他, "化学センサー", 講談社サイエンティフィック, (1983), pp.21-45