

室内用ガスセンサーの高性能化

加藤正樹^{*1} 光松正人^{*2} 水野 修^{*2} 大野昌彦^{*3}

Improvement of the Performance of Gas Sensors for Indoor Use

Masaki KATO, Masato MITSUMATSU, Osamu MIZUNO and Masahiko OHNO

Research and Development Divison, AITEC^{*1}

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*2}

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*3}

住環境改善に対するセラミックスの応用例として、有害物質の感知及び分解除去が考えられる。

本年度は、室内の汚染・不快成分の濃度変化を検出するための室内用ガスセンサーの小型化および高性能化について検討し、次の結果を得た。

アルミナ基板上に塗布法によって厚膜センサー部を形成したガスセンサー素子を作製し、各種ガス(CO₂, CO, NO : N₂ 希釈)に対する感応性を調べた。その結果、Li₂TiO₃ および Ag により CO₂ と NO、また Ga₂O₃ により CO に対して、それぞれ選択性および定量性を示すセンサー素子を作製することができた。

1. はじめに

近年の居住空間は高気密化が進んだ結果、ヒーター等の燃焼排ガス(CO, CO₂, NO_x)の滞留・高濃度化や、化学・生物的汚染物質の増加(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問題となっており、室内不快成分ガスの検出及び除去による住空間の快適化が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が、大きくは、極低濃度域から影響を及ぼし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、前者を光分解等により除去し、後者は濃度変化をセンサーで検出して、一定条件で換気あるいは警告を発するシステムを構成することが考えられる。

本年度は、室内の汚染・不快成分の濃度変化を検出するためのガスセンサー部および加熱ヒーター、検知電極が一体となったガスセンサー素子の作成法を開発することにより、室内用ガスセンサーの小型化および高性能化について検討した。

2. 実験方法

2.1 センサー素子の作製

金属酸化物をセンサー膜として用いる場合、作動温度は材質毎に大きく異なる(200~700)。また、動作安定性の点から、作動時の基板および電極とセンサー膜との反応を抑え、加熱・放熱の繰り返しに対して十分な耐久性を確保しなければならない。

そこで、基板材質をアルミナ、電極材質を白金とする、1チップ厚膜ガスセンサーを次の手順で作製した。

まず、ドクターブレード法でアルミナのグリーンシートを作製し、両面に白金ペーストをスクリーン印刷することにより検出電極および加熱ヒーターを形成した。

次に、大気雰囲気中で1600、2時間の条件でアルミナおよび白金を同時焼成して、センサー基板とした。作動時には加熱ヒーターの温度制御が必要なため、外部直流電源および表面温度計により印加電圧と表面温度の相関も調べた。

作製した基板の検出電極上に、ペースト状にした金属酸化物を塗布法によって厚膜センサー部を形成した。ペーストは、所望の金属酸化物微粉末を適量のPVB(積水化学・KW-1)10%水溶液とともに乳鉢で混合して作製し、検出電極上に塗布してセンサー膜とした。貴金属添加(Ag)の影響を調べるため、ペースト調製時に硝酸銀0.1mol/l水溶液を少量混合したのも作製した。

塗布した後、大気雰囲気中、500~700、15分の条件で焼成し、1チップセンサー素子を作製した。

写真1に印刷用スクリーンのスクリーンパターン、
図1にセンサー素子の作製フロー図を示す。

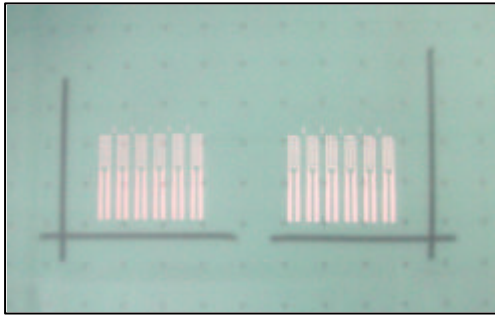


写真1 印刷スクリーン

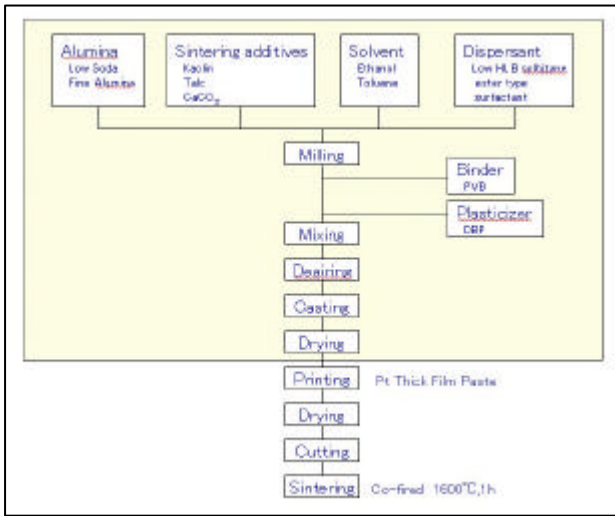


図1 センサー素子作製フロー図

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を調べるため、
センサー素子による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。

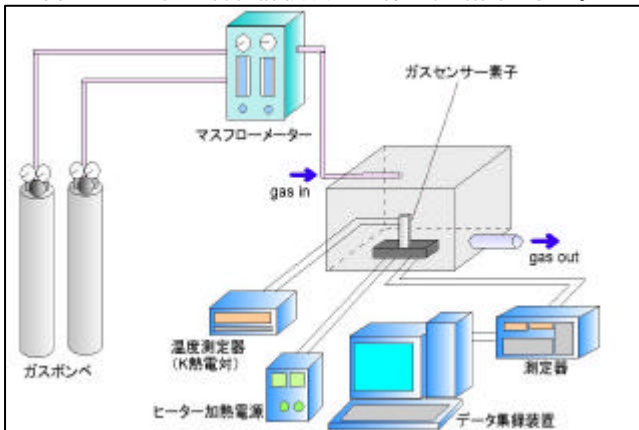


図2 ガス検知特性評価装置の概略図

測定は以下の手順により行った。

まず、センサー素子を雰囲気保持容器に設置された着
脱式ホルダーに挿入し、外部直流電源によりセンサー膜

表面が所定の測定温度（300～650℃）になるよう加熱
ヒーターを昇温し、希釈ガス（N₂）を流した。

次に、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
に暴露されたときの抵抗率：R を、コンピューターに接続
した計測器（ヒューレットパッカード・4192A LCZメー
ター）で測定した。測定周波数は100kHzとした。

測定は以下の濃度範囲の混合ガスを調製して行った。

CO₂ : 500～5000ppm

CO : 300～1000ppm

NO_x : 100～500ppm

Air（全て希釈ガスはN₂）

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実施した。

ガスに対する応答特性は下式の変化率により求めた。

$$\text{変化率} = 100 \times (R - R_0) / R_0$$

R: 雰囲気暴露時の抵抗率

R₀: N₂中での抵抗率

測定では、雰囲気ガスと希釈ガスとの入れ替えに伴う
応答曲線の観察も行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 センサー素子の作製

写真2にセンサー素子の外観写真、図3にセンサー基
板上に形成した加熱ヒーターの電圧 - 温度特性を示す。

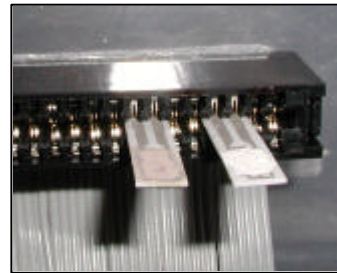


写真2 センサー素子 外観

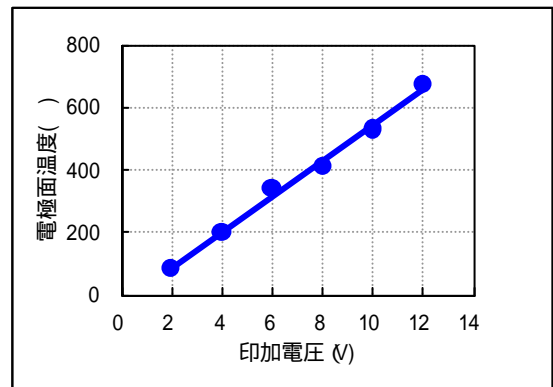


図3 加熱ヒーターの電圧 - 温度特性

焼成後の白金の膜厚は約 10 μm で、電圧によりセンサー部温度を 100~800 の範囲で制御可能であった。

また、白金検出電極上に塗布、焼成したセンサー膜は、焼成温度が 500 以上であれば、試験時の取り扱いには支障のない密着強度を有していた。顕微鏡による目視観察で求めた膜厚は約 20~50 μm であった。

3.2 ガス検知性能の測定

作製したセンサー素子のガス検知試験を実施した。

図4, 5に、 Li_2TiO_3 膜（素子温度 400）による CO_2 / N_2 混合ガス中の CO_2 濃度に対する検出結果を示す。

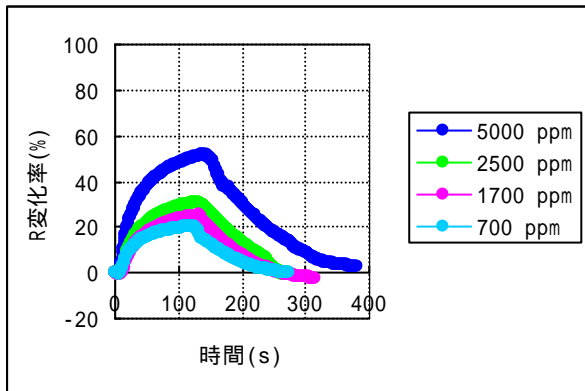


図4 CO_2 / N_2 混合ガス / N_2 の応答曲線

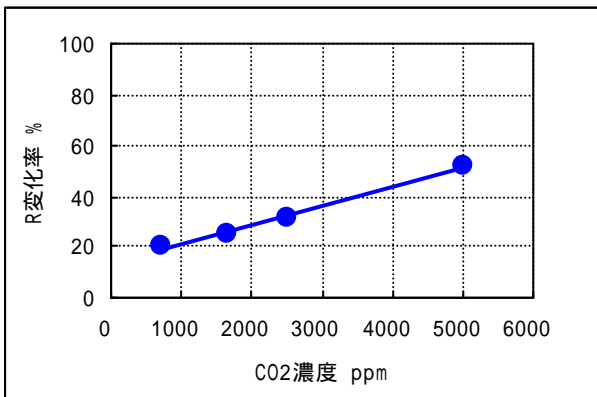


図5 R 変化率の CO_2 濃度依存性

CO_2 は、無臭、無刺激で、人体への影響が顕著となるのは大気中濃度（約 350ppm）の 10 倍程度からとされており、日本での基準値は例えばビル管理法では 1000ppm 以下である。しかし、高気密下では非常に濃度が上がりやすく、住居内では深夜でも 3000ppm を上回ることも多い。従って、5000ppm 程度までの定量的測定が必要と考えられるが、厚膜素子化した Li_2TiO_3 膜は、比較的低い素子温度（400）で、700~5000ppm において定量的に CO_2 濃度を検出でき、更に低濃度からの測定も十分可能と思われる。 CO_2 は、酸化物表面に CO_2^- の形で負電荷吸着することにより見かけの導電率が低下すると考えら

れるが、厚膜化により応答性が改善したと思われる。

また、図6に、 N_2 と各種混合ガスおよび空気に対する応答曲線を示す。 CO_2 に対する選択性が認められ、また、空気に対する感応性は極く低く、大気中でも使用可能であろうと考えられる。また、CO 選択性センサーとの併用で、より正確な測定が可能と考えられる。

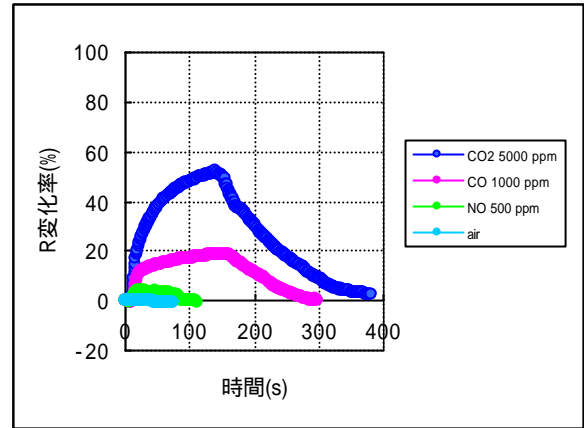


図6 各種混合ガスおよび空気に対する応答曲線

次に、図7, 8に、Ag を担持させた Li_2TiO_3 膜（素子温度 300）による NO/N_2 混合ガス中の NO 濃度に対する結果を示す。

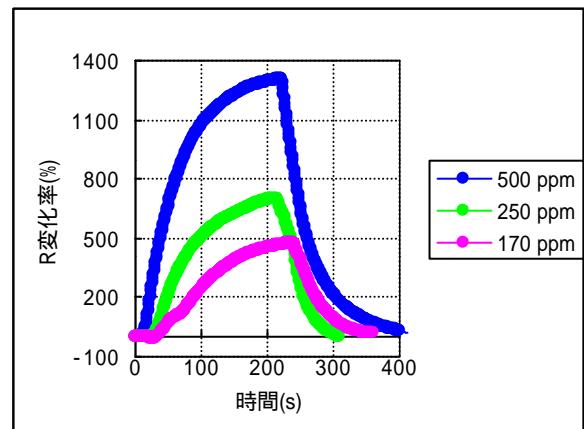


図7 NO/N_2 混合ガス / N_2 の応答曲線

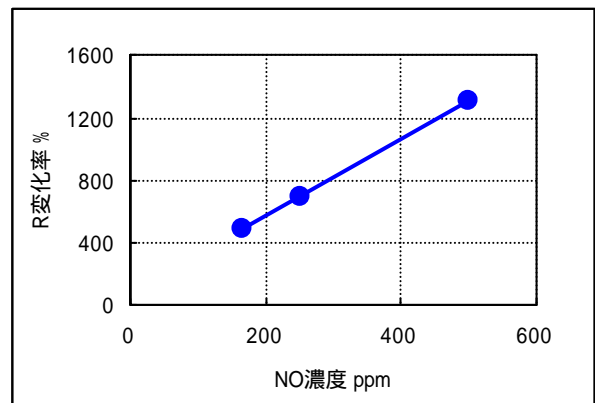


図8 R 変化率の NO 濃度依存性

NOは、低濃度では無臭、無刺激だが、最近の燃焼機器はCO抑制のため燃焼温度が高く、窒素酸化物の発生量が多いと言われている。また、NOは冷却されるとNO₂に変化しOPC解像度の低下等、OA機器にも影響する場合もある。NOの人体への影響は不明だが、ヘモグロビンとの結合力は高く、一般環境室内基準はないものの、500ppm以下での測定が必要と考えられる。

Ag を担持させた Li₂TiO₃ 膜は、低い素子温度（300）で NO に対し非常に高い選択性と感度を示す。170ppm でも R 変化率は約 5 倍で定量性も良いため、数十 ppm 以下でも検知可能と思われる。

また、図9は、この素子の N₂ と各種混合ガスおよび空気に対する応答曲線だが、Li₂TiO₃ 単独膜の場合（図6）とは異なり、Ag 担持により CO₂ には非常に低い応答しか示さなくなる。NO も CO₂ と同様、酸化物表面に負電荷吸着していると考えられ、Ag が NO 選択性を高める触媒として働いていると考えられるが、詳細は不明で今後の検討が必要である。

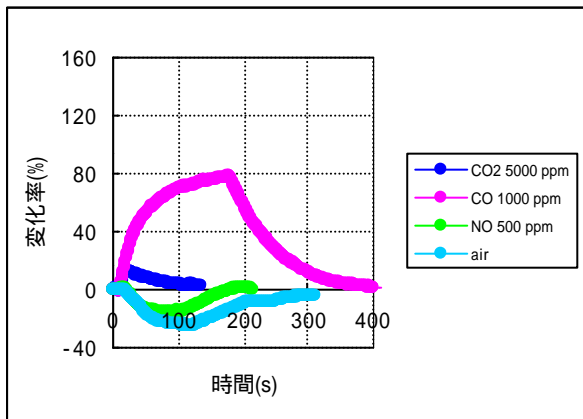


図9 各種混合ガスおよび空気に対する応答曲線

次に、図10に、Ga₂O₃ 膜（素子温度 600）による CO/N₂ 混合ガス中の CO 濃度に対する結果を示す。

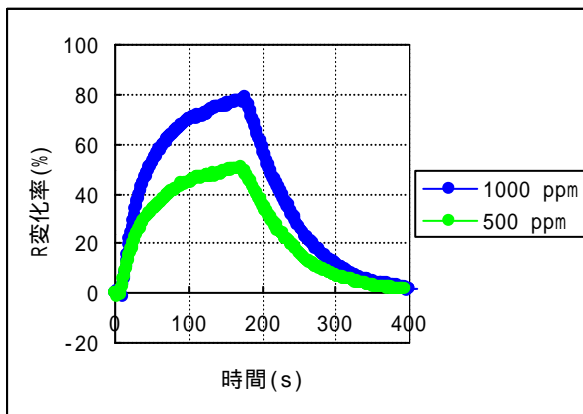


図10 CO/ N₂混合ガス/N₂の応答曲線

COは無臭、無刺激で、O₂比で 200~250 倍のヘモグロビンと結合しやすく、比較的低濃度（150ppm 程度）から人体に影響を及ぼすとされている。日本での基準値は例えばビル管理法では10ppm 以下が求められている。

Ga₂O₃ 膜は、素子温度を 600 まで挙げる必要はあることものの、CO 選択性が認められ、更に膜の調整条件等を改善することで数十 ppm 以下での検知も可能と思われる。但し、この素子の場合、図11のように CO とそれ以外のガスとは R 変化率の正負が反転しているため、他の選択性センサーとの併用が不可欠である。

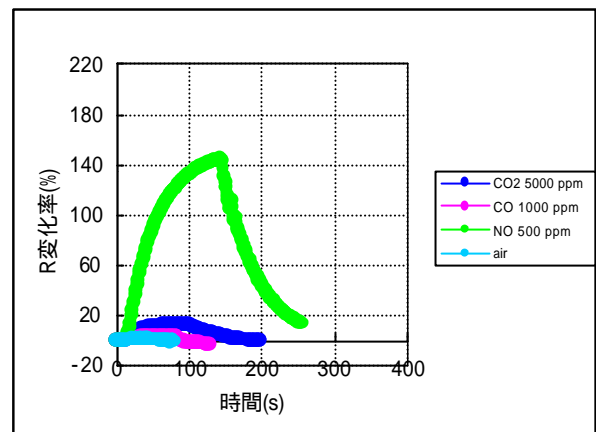


図11 各種混合ガスおよび空気に対する応答曲線

4. 結 論

セラミックスを用いた室内用ガスセンサーの小型化および高性能化について検討し、以下の結果を得た。

- (1) ドクターブレード法によるアルミナシート上に Pt 電極を印刷、同時焼成した基板に、多孔質センサー膜を塗布法により形成し、小型素子を得た。
- (2) 測定用センサーホルダーの検討を併せて行い、脱着の簡素化と複数素子の同時測定が可能となった。
- (3) Li₂TiO₃ により CO₂、Li₂TiO₃ への Ag 担持により NO、また Ga₂O₃ により CO 濃度の変化が、住空間で問題となる濃度範囲において定量的かつ選択性良く検知可能であることが分かった。

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, " 空気質とガスセンサ ", マテリアル・インテグレーション, (1999), pp.25-30