

水素および可燃性ガスセンサ技術

地球環境産業技術研究所

環境触媒研究室

小林 哲彦

はじめに

ガスセンサとは、ガスに感応してその存在を検知したり、ガス濃度を電気信号などに変換して出力する素子のことである(1-5)。すでに、ガス漏れ警報器やプロセス管理、自動車エンジンの制御などにおいて広く利用されており、家庭・産業界を問わず現在社会に無くてはならない技術となってきた。

ガスと言っても、都市ガスのような可燃性ガスから自動車の排ガス、産業用の特殊ガスまで、性質の全く異なる数多くのガスのセンシングが望まれている。このため、それぞれのガスに応じた検知方式が必要となっている。またガスセンサは、ガスクロマトグラフや赤外線式ガス分析計などの装置類に比べ、小型・簡便・安価などの多くの利点があるが、ガス選択性や寿命などに問題のある場合もある。

本稿では、現在利用されているガスセンサの中で、代表的な水素および可燃性ガスセンサについてその原理、特徴を述べる。また、半導体技術や光学技術を利用した新しいガスセンサの研究動向についても紹介したい。

1. 接触燃焼式(触媒燃焼式)可燃性ガスセンサ(6)

水素や炭化水素、COなどの可燃性ガスは、適当な酸化触媒を用いることにより空気中の酸素と反応(触媒燃焼)し、このとき発熱が観測される。この発熱量はガス濃度に比例するため、ガスのセンシングに利用できる。可燃性ガスの燃焼性を利用したセンサといえる。

センサ素子構造は、図1に示すように直径1mm程度のアルミナ系のセラミックビーズに、白金系合金のコイルを埋め込んだ物である。白金系合金コイルは、ヒータ兼測温抵抗体として用いられる。セラミックビーズ表面には、同じく白金系の酸化触媒(燃焼触媒)層がコーティングしてある。この素子は、図2のようなブリッジ回路に組み込まれ、電流が流される。この電流によりセンサ素子が加熱され(250℃)、触媒反応が起こりやすい温度に保たれる。可燃性ガスがセンサ素子に触れると、触媒燃焼反応により発熱が起こり素子温度が上昇して、白金コイルの抵抗値が変化する。このためブリッジ回路の平衡がくずれ、信号出力が得られる。雰囲気温度変化による

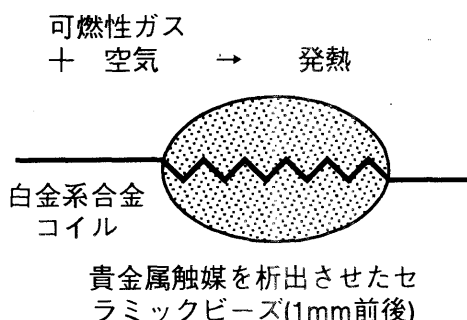


図1 接触燃焼式可燃性ガスセンサ素子の模式図

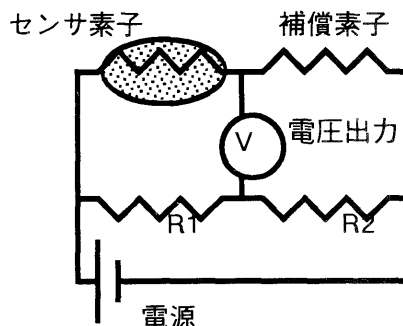


図2 接触燃焼式ガスセンサの基本回路

誤差を少なくするため、触媒層を持たないセンサ素子が、補償素子として同じくブリッジに組み込まれている。

接触燃焼式ガスセンサには、(1) ガス濃度に比例した電気出力が得られるので、プロセス制御に便利である、(2) 分子燃焼熱の関係から、ほとんどの炭化水素類で爆発下限濃度がほぼ等しい出力となる、(3) 可燃性ガスのみを検知し、湿度変化やCO₂による妨害がない、などの利点がある。一方、欠点としては、(1) 高感度化に限界がある（爆発下限界の1/20程度）、(2) 可燃性ガス間の選択性がない、(3) 硫黄系物質、シリコン樹脂系ガスなどで触媒が被毒される、(4) 周囲温度変化の影響を受けやすい、などが挙げられる。すでに可燃性ガスの検知に広く利用されているが、触媒の被毒などによる感度低下などに注意が必要である。また、より高感度のガス検知には、次に述べる半導体式ガスセンサの方が有利である。

2. 半導体式ガスセンサ(7)

金属酸化物の酸化錫 (SnO₂) や酸化亜鉛 (ZnO) などのn-型半導体中には、自由に動き回れる電子（伝導帯電子）が存在するため、電気伝導性がある。しかし、これら半導体を空気にさらすと、空気中の酸素分子が表面に吸着し、このとき伝導帯電子をトラップするため、電気が流れにくい状態となる（図3(a)）。一方、水素や炭化水素などの可燃性ガスが存在すると、半導体表面の吸着酸素と反応して酸素を表面から奪い取るため、酸素にトラップされていた電子が解放され、電流が流れやすくなる（図3(b)）。この現象は可逆的であり、可燃性ガスが無くなれば、また電流の流れにくい状態に戻る。このようにして、可燃性ガスの存在を半導体素子の導電性増大として検知できる。オゾンのような酸素を放出しやすいガスは、逆に導電性の減少として検知することができる。

実際の半導体式ガスセンサ素子では、ガス分子と半導体表面との接触が容易になるよう、半導体をセラミック多孔質体としてある。また、酸素の吸着や可燃性ガスと吸着酸素との反応をスムーズに行わせるため、ヒーターで素子を加熱して用いられている。この方式はガス分子の酸化-還元性を利用しているため、酸化性、還元性を持つ多くのガスに感度を有するが、半導体素子表面に貴金属触媒や各種金属イオンを付与す

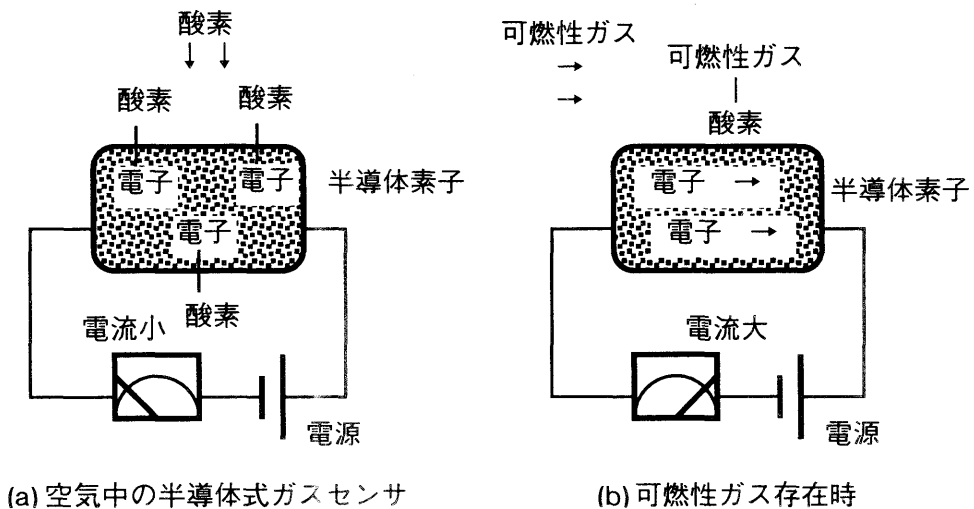


図3 半導体式可燃性ガスセンサの原理

ることで、ある程度ガス選択性を制御することができる。吸着酸素と可燃性ガスとの反応や可燃性ガスと半導体との電子交換を促進するものと考えられている。酸化鉄半導体センサに金超微粒子を添加して一酸化炭素感度を大きく増大させた筆者らの研究も、この一例である(8)。酸化錫センサの場合には、Pt、Pd、Agなどの添加で、200℃以下の素子温度域での水素感度が高くなるようである。ガス選択性を高めるためには、素子の作動温度の選択や、フィルター効果を持つ表面層の付与などにも工夫がなされている。

半導体式ガスセンサは、信号出力がガス濃度の対数に比例して得られるので、低濃度ガス(ppmレベル)に対して比較的感度が高い。また、素子の劣化に伴って検知感度が高くなるような作動条件設定ができるため信頼性が高く、ガス漏れ警報器の90%以上にSnO₂系センサが利用されている。寿命についても、素子の経時的な焼結に対策が施され、現在はガス漏れ警報器の保証期間が5年に延びている。

感度や選択性などの点から、この方式が水素センサとして最も一般的と考えられる。ガス漏れ警報器以外にも、一酸化炭素、アルコール、アンモニア、硫化水素、オゾンなどのセンサが市販されている。また最近では、アルシン、ホスフィン、硫化物、NO_x、フロン、におい、魚の鮮度などのセンサの研究・開発も進んでいる。特ににおいのセンシングは、食料品工業や医療・化粧品工業などの品質管理、またオフィス、住居、各種施設の環境制御などと関連して関心が高い。半導体と添加剤(貴金属など)との組み合わせにより選択性を高めるとともに、素子を薄膜化することで超高感度化(ppbレベル)が図られている。口臭チェッカーや、二種類の半導体センサの感度パターンの違いからにおいを識別する装置などの市販も始まっている。

半導体式ガスセンサの実際の使用に際しては、基本的には妨害ガス(強い酸化・還元性を持つガス)や被毒物質に対する注意が必要である。センサによっては、周囲の温度変化や湿度変化、酸素濃度変化にも影響を受ける場合がある。

3. 電気化学式ガスセンサ(定電位電解式)⁽⁹⁾

電気化学式ガスセンサは電解質溶液に電極を浸した構造で、ガス透過膜により電解質中にガスを取り込みガスの電気化学反応を起こさせる。図4に定電位電解式センサを示す。この方式では、三つの電極(作用極、対極、参照極)を用いる。被検ガスが選択的に電気化学反応を起こすように作用極の電位を(参照極基準で)設定し、作用極に流れる電解電流を測定する。一酸化炭素をはじめ、アルシンやホスフィンなどの半導体ドーピングガス、NO_x、硫化物ガスなどの検知に利用されている。電極電位の設

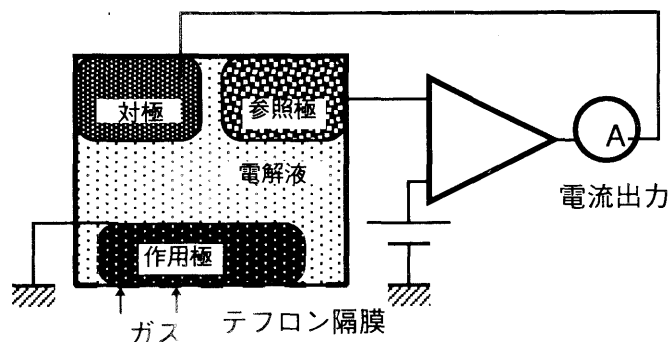


図4 定電位電解式ガスセンサ

定により、比較的高いガス選択性が得られるという利点があるが、電解液の補充やセンサ素子自身の交換など、メンテナンスが必要である。

4. 新しいガスセンサ

以上、これまでに実用化されている代表的な水素および可燃性ガスセンサの原理や特徴を述べた。これら以外にも多くの新しい水素センサが提案されており、一部実用化されているものもある。興味を持たれる研究・開発例について、以下に紹介する。

4-1. 電界効果トランジスタ (FET) 型ガスセンサ⁽¹⁰⁾

増幅素子であるFETを利用したガスセンサが開発されている。FETはシリコンなどの半導体でできた増幅素子で、信号入力を行うゲートと電流の流れるソースとドレインの三つの電極がある。ゲートバイアス（印加電圧）を変化させると、シリコン半導体中で電流の流れるチャンネルが変化し、この結果ソース/ドレイン間に流れる電流も変化する。

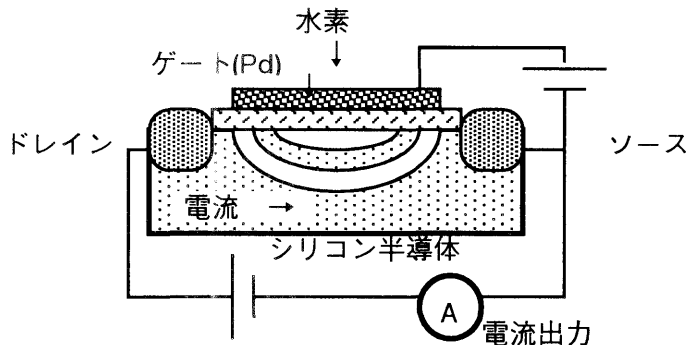


図5 FET型水素センサ

金属Pdは、水素を吸蔵したり水素と酸素との化学反応を触媒したりし、このとき仕事関数が変化する性質を持つ。FETにおいてゲート材料の仕事関数が変化すれば、見かけ上ゲートバイアスを変化させるのと同じ効果が得られる。このため、ゲートにPd金属を用いると、水素をソース/ドレイン間の電流変化として高感度にセンシングできるガスセンサが構成できる（図5）。水素によるPdの仕事関数の変化は、FET方式以外にも半導体/Pdダイオードの容量変化や電流変化として検出する方法が提案されている。

トランジスタやダイオード型センサは、これまでのところ水素センサの研究が主であるが、半導体素子の精密生産技術が応用できるため、安価で品質のそろった超小型センサが多量に生産できる方式として期待される。水素以外のガスの検知や信頼性の向上が、今後の研究課題と思われる。

4-2. 光学式ガスセンサ^(11,12)

従来の電気信号で作動するセンサに代わり、光で作動するガスセンサの研究が盛んになってきている。現状では多くの原理・方法が提案されている段階であり、感度や信頼性の点からいまず電気式のセンサに置き換わるとは考えにくい。しかし、電気で作動するものと比べて、ノイズに強い、防爆構造をとりやすい、光ファイバーで無電源作動できるなど魅力は大きく、例えば広範囲でのガス漏れの集中管理などに適した方法である。

これまでに報告されている方式は、

- (1) ガス自身のもつ赤外域の光吸収を利用する方式、
 - (2) 吸光度変化、ルミネッセンス変化などを起こすガス検知材料を利用する方式、
 - (3) ガスにより生じる熱や変位をトランスデューサで光信号に変換する方式、
- などに大別され、それぞれについて多くの方法が提案されている。水素は赤外域の光吸収を持たないため、(2)または(3)の方式である。

図6は、光干渉計を利用した光学式水素センサ(13)で、干渉を起こさせる光路の一方をPdでコーティングしてある。Pdは、前述のように水素を吸蔵するが、このとき体積が膨張する。これに伴い干渉計の一方の光路長が変化するので、水素の存在を干渉縞

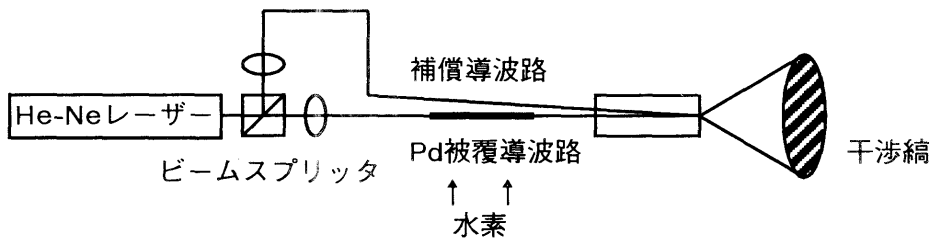


図6 Pd被覆光干渉計を用いた光学式水素センサ

の変化として読みとることができる。水素により引き起こされる変位を、トランスデューサーで光信号に変化させたものである。

水素により吸光度の変化する物質を利用する方法もある。酸化タングステン WO_3 は淡黄色であるが、 H^+ ドープを伴う部分還元で H_xWO_y を生成し、青～青緑に変化する。 WO_3 表面にPdを付与することで、水素と WO_3 の反応が促進され、可逆的な色変化を起こす。図7に、 WO_3 薄膜の吸光度変化を導波路でとらえるPd/ WO_3 式水素センサ(14)の概念図を示した。

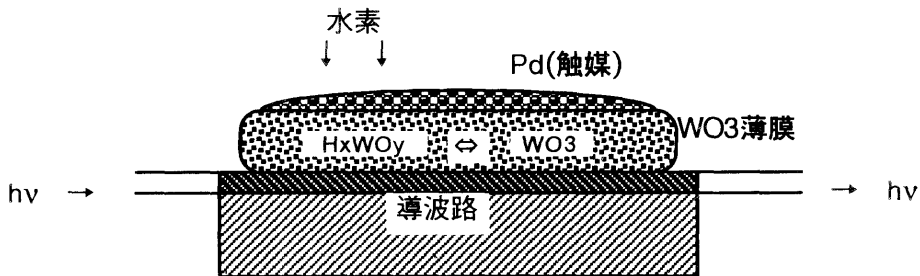


図7 Pd/ WO_3 を用いた光学式水素センサ

筆者らも可燃性ガスの触媒燃焼熱を光ファイバー温度センサで検出する方式(15)や、コバルト、ニッケル、マンガンなどの酸化物薄膜の吸光度変化を利用する方式(16)を提案している。コバルト酸化物などはp型の半導体的性質を示し、可燃性ガスと反応して正孔濃度が変化するために、吸光度が変化するものと考えている。最近、水素と一酸化炭素に対し別々の光波長で応答する材料を開発した(17)。これは、金超微粒子と酸化コバルトを複合化した薄膜で、二つの波長をモニタすることで、水素と一酸化炭素の識別検知が可能となる。

光を利用することの大きな魅力は、波長、位相、偏光などにより、同時に多量のデータを伝送できることにある。最近、多くの機能を持つ「インテリジェントセンサ」が注目されているが、機能向上とともに扱うデータも必然的に多くなる。このような場合、光ファイバー一本でセンサが構成できる光学式のメリットは大きい。

おわりに

以上、実用化されている代表的な可燃性ガスセンサの原理について述べるとともに、現在研究中の新しいガスセンサも紹介した。現状では、ほとんどのガスセンサが固体表面のガスの吸着や反応という化学現象を利用しているので使用条件が限定される場合が多く、光・圧力・音・位置などの物理量センサに比べて的確なセンサ選びが求められている。しかし、半導体電子素子や光学素子技術の発展はめざましく、ガスセンサもこれに伴って次々と新しい方式が開発されて行くものと思われる。コンピュータや情報伝達システムとの組み合わせも含め、ガスセンサの信頼性・機能をより向上させることが我々ガスセンサの研究開発に携わる物の使命と考えている。

参考文献

1. 清山哲郎ほか(編)、化学センサー、講談社サイエンティフィック(1982).
2. 清山哲郎(監修)、化学センサ实用便覧、フジテクノシステム(1986).
3. 春田正毅(編)、化学センサがわかる本、MOL文庫 No.17、オーム社(1986).
4. 片岡照栄ほか(編)、センサハンドブック、培風館(1986).
5. 大森豊明(監修)、センサ実用事典、フジ・テクノシステム(1986).
6. H. Futata, Miniaturization of Catalytic Combustion Sensors, S. Yamauchi (ed.), *Chemical Sensor Technology*, Vol. 4, Kodansha (1992), p.85
7. N. Yamazoe and N. Miura, New Approaches in the Design of Gas Sensors, S. Yamauchi (ed.), *Chemical Sensor Technology*, Vol. 4, Kodansha (1992), p.1
8. T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano, and M. Nakane, A Selective CO sensor Using Ti-doped Fe_2O_3 with Coprecipitated Ultrafine Particles of Gold, *Sensors and Actuators*, **13**, 339 (1988).
9. 浜田敏義、ガスセンサーの現状、化学技術誌MOL、1988.11、57(1988).
10. A. Spetz, F. Winquist, H. Sundgren, and I. Lundstroem, Field Effect Gas Sensors, G. Sberveglieri (ed.), *Gas Sensors*, Kluwer Acad. Publ. (1992), p.219
11. K. Eguchi, Optical Gas Sensors, G. Sberveglieri (ed.), *Gas Sensors*, Kluwer Acad. Publ. (1992), p.307
12. 小林哲彦、光学式ガスセンサにおける触媒反応、触媒, **35**, 258 (1993).
13. M. A. Butler and D. S. Ginley, Hydrogen Sensing with Palladium-coated Optical Fibers, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3706 (1988).
14. 西沢紘一、光ファイバ化学センサ、電気化学協会第37回化学センサ研究会資料(名古屋1986.1) p.10
15. T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano, and B. Delmon, Thin Films of Supported Gold Catalysts for CO Detection, *Sensors and Actuators*, **B1**, 222 (1990).
16. T. Kobayashi, M. Haruta, and M. Ando, Enhancing Effect of Gold Deposition in the Optical Detection of Reducing Gases in Air by Metal Oxide Thin Films, *Sensors and Actuators*, **B13-14**, 545 (1993).
17. M. Ando, T. Kobayashi, and M. Haruta, Optical Recognition of CO and H_2 by Use of Metal Oxide-Noble Metal Composite Films, M. A. Butler et al. (eds.), *Proc. Sympo. Chem. Sensors II*, Electrochem. Soc. (1993), p.690