

ガスセンサと表面

武内 隆

徳山曹達(株)藤沢研究所 〒252 藤沢市速原 2051

(1992年8月7日受理)

Gas Sensors and Surface

Takashi TAKEUCHI

Tokuyama Soda Co., Ltd.

Fujisawa Research Laboratory 2051, Endo, Fujisawa, Kanagawa 252

(Received August 7, 1992)

この数年間に、ガスセンサの研究開発は、(1)NO_x, CO₂, フロンなど、環境問題に関係したガスセンサの研究開発の活発化、(2)新方式のセンサの出現、(3)動作機構の解明、(4)低温作動、低消費電力センサの開発、(5)多素子を用いたガス識別、などの点でかなり進展した。ここでは、これらの状況を概観した後、主にガスセンサの実用化開発という観点から、ガスセンサと表面のかかわりについて考察する。

ガス検出の方法には、大別して、ガス自体の性質を計測して検出する方法(A方式)とガスと他の物質との相互作用を利用して検出する方法(B方式)がある。一般にガスセンサと呼ばれているほとんどのものは、このB方式に属する検出法であり、いずれも物質表面でのガスの吸脱着・反応を第1ステップにしてガスに感応している。その結果、優れたガスセンサ実現のためには、表面の活用が特別の重要性をもつことになる。その具体例を最近の研究開発の中から取り上げる。

B方式のセンサは、表面を利用しているがゆえに、表面の不安定性に由来する本質的な問題点をもっている。その問題点と対応策の実例を示しながら、脱表面という観点からのアプローチの方法について議論を進め、これが実用的なガスセンサ開発にとってひとつの有効な発想となりうることを示す。

1. はじめに

ガスセンサについては3年ほど前の本誌に荒井ら¹⁾、白鳥²⁾により、それぞれ「センサー」、「ガスセンサ」という題の優れた解説がされており、さらに本誌ではないが、三浦ら³⁾による「半導体ガスセンサにおける表面修飾」というユニークな解説もされている。そこで、ガスセンサ全般についての当時までの状況についてはそれらの解説を参照していただくことにして、本稿では、その後の研究開発の進展について簡単にふれると共に、実用的な観点から、ガスセンサと表面のかかわりについて日頃考えている私見を述べさせていただく。

ガス検出の方法には、表1に示すように、ガス自体の性質を利用、測定する方法(A方式)とガスと他の物質との相互作用を利用する方法(B方式)がある。A方式は主としてガス分析計に应用されているのに対し、ガスセンサと呼ばれるものはほとんどB方式を応用したもの

である。それはA方式では一般に大掛かりな測定系を必要とするのに対し、B方式では適当な物質さえ見つけることができれば、センサと呼ぶにふさわしい小型で簡便なガス検出が可能になるからである。表には種々のガスセンサを各ガス検出法に対応させて掲げている。B方式のガスセンサではいずれも、センサ表面での対象ガスの吸脱着を第1ステップとして感ガス機構が働く。これらのセンサの中でも、表面制御型の半導体センサは特に表面とのかかわりが深く、本稿ではこのセンサを中心に議論を進める。

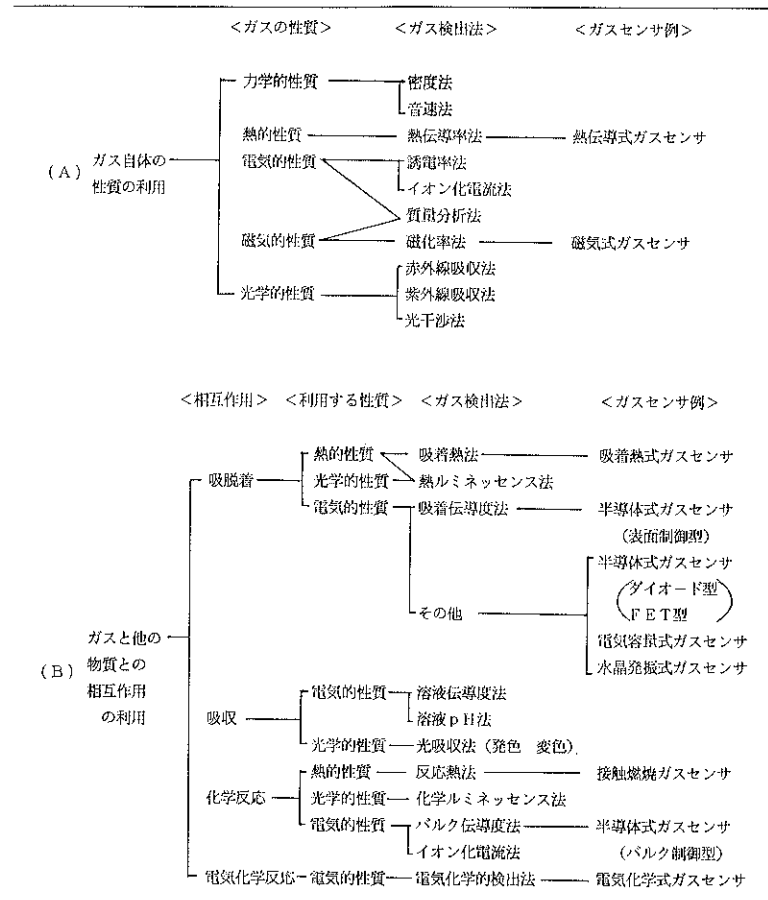
2. ガスセンサ研究開発の最近の進展

紙数の関係もあるので、特徴的な動向をトピック的に述べる。

2.1 環境用センサ開発の活発化

地球環境への関心とニーズの高まりから、NO_x, SO₂, CO₂, フロンなどのセンサの研究開発が急激に増えてお

表 1 各種ガス検出法とガスセンサ



り、新しいセンサが実用化されはじめた。NO_x センサとしては、フタロシアニンを用いたセンサが古くから研究されてきたが、最近、Jones ら⁴⁾、Sadaoka ら⁵⁾は 300℃ 以上の温度で熱処理することによって結晶のモーロジイを変え、早い応答と室温作動を可能にした。フタロシアニンは大気中に存在する ppb オーダの NO₂ を検出できるので、高感度型の NO_x センサとして期待されている。

一方、酸化物半導体を用いた NO_x センサも、10 年ほど前に GM の Chang^{6,7)}が SnO₂ センサを提案して以来、さまざまな試みがなされてきた。最近、当社では 3 価金属を添加した TiO₂ が NO に対する選択性が高く排気用の NO_x センサとして適していることを見出し、開発を進め、実用化した⁸⁻¹⁰⁾。図 1 に Al₂O₃ を添加した TiO₂ の、各種ガスに対する感度を示すが⁹⁾、450~550℃ 程度の温度ではボイラ、ジーゼル、ストーブなど一般の燃焼機器における排気中の NO_x の主成分である NO に対し特に高感度であり、NO_x 以外の雑ガスの干渉も小

さいことがわかる。これに対し、九大山添らのグループは多くの酸化物の中でも WO₃ が NO_x に対し特別に高感度であることを見出している¹¹⁾。ただし、WO₃ の場合には、NO よりも NO₂ に対する感度が高い。

簡便な CO₂ センサに対するニーズも強く、従来から種々の方式のセンサが研究されている。最近、山添らのグループ^{12,13)}によって提案された NASICON 固体電解質型センサは、2 成分系の BaCO₃-Na₂CO₃ 副電極 (図 2 参照) を用いることによって、この種の固体電解質型センサの弱点であった湿度の干渉を著しく改善することができ、注目に値する。

フロンに関しては酸化物半導体センサが主に検討されているが、最近、Yao ら¹⁴⁾は酸化ランタンとフッ化ランタンの混合焼結体を用いてフロンに対する選択性の高いセンサを開発している。一方、フィガロ技研の野村らは SnO₂ に S を添加することによって、フロン分子の C-Cl 鎖を分解しやすくして、フロンに対する選択性を高めている¹⁵⁾。このセンサはフロンの洩れ検出に用いられてい

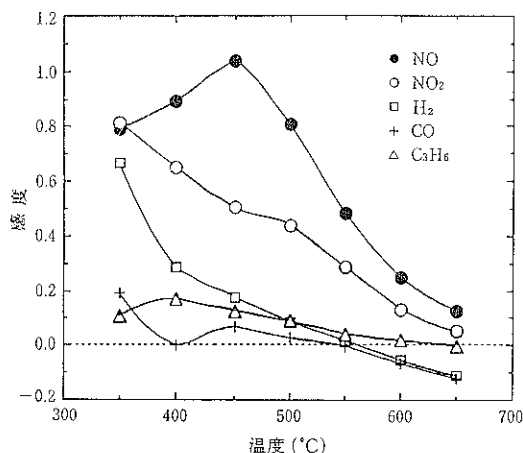


図1 Alを添加したTiO₂を用いたNO_xセンサの、NO_xおよび各種雑ガスに対する感度の温度依存性⁹⁾

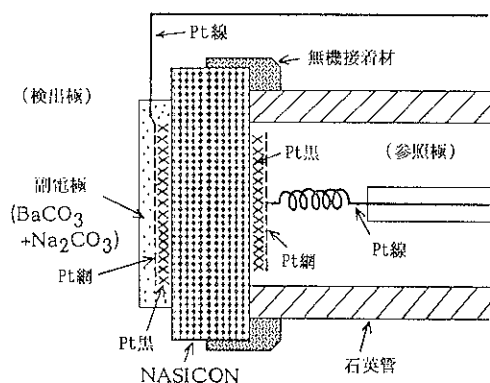


図2 BaCO₃-Na₂CO₃ 2成分系副電極を用いたNASICON 固体電解質型CO₂ センサ¹³⁾

る。

2.2 新方式のセンサの研究開発

FET型、SAW型、光学式などのほかに、最近、容量型¹⁶⁾、開接合（ヘテロ接合）型¹⁷⁾、吸着ルミネッセンス型^{18,19)}などの新しいセンサが提案された。容量型センサはCO₂センサとして提案されたもので、BaTiO₃にPbO、CuOなどの酸化物を添加した複合酸化物の静電容量がCO₂濃度に依存して変化することを利用したものである。一方、開接合型センサは、図3に示すように異種半導体接触界面に直接被験ガスがふれるようにした構造のガスセンサであり、ガスと半導体接触界面の相互作用をより活発にしようというものである。また、吸着ルミネッセンスセンサは、アルミナ表面に吸着されたガス分子の反応に伴って生ずる持続性の発光を測定してガスを検出するものである。スペクトル解析によって、単にガス濃度だけでなく、ガス種の識別の可能性がある点

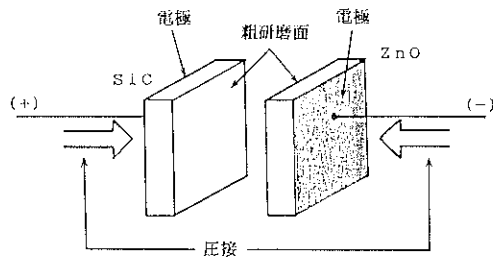


図3 SiC/ZnO 開接合型センサの構成¹⁷⁾

も注目される。

2.3 動作機構解明の進展

半導体センサを中心に、感ガス機構もしだいに明らかになりつつある。従来は還元性ガスに対する一般的な応答機構は理解できて、特定のガスに対する応答機構はほとんどわかっていなかった。また、吸着に関する実験結果はたくさんあっても、それらと電気抵抗の変化とを結び付けて応答機構解明に役立てる実験は少なかった。しかし、最近になって具体的な応答機構に迫る実験がいくつか試みられ、感ガス機構が少しずつ解明されはじめている。

たとえば、山添ら^{20,21)}は昇温脱離法を用いてSnO₂表面でのNO_x、COの吸着挙動と抵抗変化の関係を調べ、NO₂によってSnO₂の抵抗が増加するのは、NO₂の解離吸着によって生成した吸着酸素の増加によると推論した。このとき同時に解離したNOはニトロシル型(Sn-NO⁺)の正電荷吸着をとり、抵抗を減少させる方向に働くが、解離吸着酸素による寄与が打ち勝って、抵抗を増大させていると考えられている。また、Pdを添加したSnO₂が酸化状態でNOに対して抵抗減少するのは、NOのニトロシル吸着によるとしている。

一方、Semancikら^{22,23)}はUPS (UV Photoemission Spectroscopy) やISS (Ion Scattering Spectroscopy) を用いてPdを担持したSnO₂表面でのO₂やH₂の吸着・反応を調べながら同時にコンダクタンス（電気抵抗の逆数）の変化を測定した。図4(a)、(b)は、それぞれ、コンダクタンスとISSの結果であるが、酸素の吸着によるコンダクタンスの減少や吸着酸素とH₂の反応によるコンダクタンスの増加が明瞭に示されている。これらの結果から彼らは、SnO₂の酸素欠陥がコンダクタンスを支配し、酸素が吸着した状態では吸着酸素とH₂がPdクラスタ上で反応することによってコンダクタンスが増大すると結論づけている。このような機構は以前からいわれていたことではあるが、高真空中という特殊な条件下でのモデル実験とはいえ、直接的に、明瞭に示すことができたことは意義深い。

半導体センサの基本モデルに関しIppommatsuら^{24,25)}

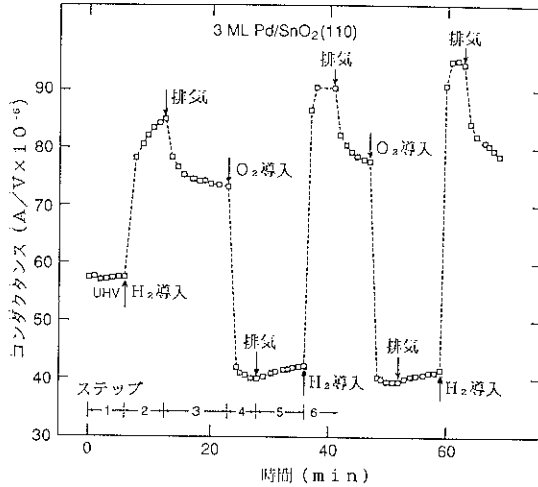


図 4(a) Pd 担持 SnO₂(110) 面に H₂/O₂ を導入したときのコンダクタンスの変化²³⁾

ステップ (1) 400 K の UHV ($\leq 8 \times 10^{-8}$ Pa) に保持, (2) 10^{-3} Pa の H₂ にさらす, (3) 真空中に引く, (4) 10^{-3} Pa の O₂ にさらす, (5) 真空中に引く, (6) ステップ (2) 以降の繰返し。

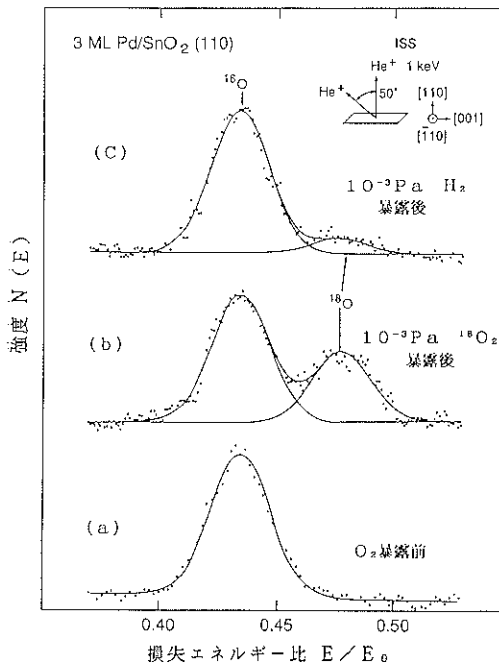


図 4(b) Pd 担持 SnO₂(110) 面の ISS スペクトル²³⁾

- (a) 図 4(a) のステップ (3) に対応
- (b) 図 4(a) ステップ (4, 5) に対応
- (c) 図 4(a) のステップ (2) に対応

は SnO₂ 薄膜の電気伝導度, ホール効果を測定し, 反応次数解析によって動作機構モデル式を提案し, 過渡応答

を含む実験結果を説明した。これによれば, 高抵抗化した表面層や粒界は存在せず, 酸素の吸脱着に伴う電子の生成・消滅速度のバランスで伝導帯のキャリア密度が決まり, それがセンサの抵抗を支配する。このモデルは薄膜センサを対象に構築されたものであり, 結果は薄膜の特質をよく反映している。

半導体センサのモデルとしては, 従来から, 粒界の電位障壁がガス吸着によって変化するモデル²⁶⁾, 焼結粒子のネック部へのガス吸着によって空間電荷層の電子の増減が生ずるとするモデル²⁷⁾などが提案されている。しかし, いずれのモデルも, すべての半導体センサに適用できるものではなく, それぞれのモデルはそれぞれに対応したある条件下の, ある典型的なセンサにのみ適用できると考えるのが妥当のようである。

2.4 低温作動・低消費電力化

多くの固体型のセンサは, 通常, ヒータ加熱が必要であり, 消費電力を極力抑えるために低温作動, 低消費電力のセンサの開発が活発に行われている。室温でも作動する固体電解質型センサの最近の研究例としては, LaF₃ 酸素センサ^{28,29)}や, プロトン導電体であるアンチモン酸やナフィオン膜を利用した酸素センサ³⁰⁻³²⁾, H₂ センサ³³⁾などがある。一方, 半導体センサではパルス駆動によって消費電力を従来の 1/50 の 10 mW 程度にまで小さくした試みもある³⁴⁾。また, メタン用の接触燃焼式センサを薄膜微細加工技術を用いて作成し, 800~1000°C の動作温度をわずか 100~250 mW の消費電力で実現させた例もある³⁵⁾。自動車にも使われるジルコニア酸素センサやセリア酸素センサでは, 電極にペロブスカイト酸化物を使うことによって低温作動化を図り, 200°C でも動作するものが提案されている³⁶⁾。

2.5 多素子によるガス識別

マイクロプロセッサを利用して複数のセンサからの信号を処理し, 選択性の高いガス (におい) 検出あるいは多成分のガス (におい) 検出を目指す試みが急速に増加している。センサには酸化半導体センサ, 水晶振動子センサ, FET 型センサなどを用い, 複数センサからの信号を主成分解析, ニューラルネットワーク, ファジィ推論などに基づいてパターン認識的に処理し, ガス識別を行っている。

たとえば, Shurmer らは 3 個の SnO₂ ガスセンサの信号をパラメータ解析して, 4 種のタバコの煙を識別したほか, 12 個の SnO₂ センサを利用して, 主成分解析によるメタノール, エタノール, プロパン, ブタン, メチルブタンなどのガス識別やニューラルネットワークによるビールのおいしさを識別を行っている³⁷⁾。また, 中本らは各種のセルロース, 脂質などを感応膜とした 8 個の水晶振

動子型センサとニューラルネットワークを用い、ウイスキーや香水、果物などの香りの識別を行っている^{38,39)}。

多素子を用いたガス (におい) 識別の、現在のレベルは、被検ガス (におい) が、事前に登録された数種のガス (におい) のうちのガス (におい) にあたるかを識別できるという程度の段階である。混合ガスの各成分を定量することは、試みられてはいるが、特殊の場合を除いては困難であり、まだこれからの課題である。たとえば、Sundgren らは6個のセンサアレイとニューラルネットワークを用いて H_2 、アンモニア、エチレン、エタノール混合ガス系で各成分を定量することを試みたが、 H_2 、アンモニアは正しく定量できたが、エチレン、エタノールは正しくできなかった⁴⁰⁾。実用的な観点からも、検出すべきガスが1種類だけであることはあらかじめわかっているが、それがどのガスであるかを知りたいというようなガス識別のニーズは限られており、検出すべきガスが複数共存していても、各成分を定量できるセンサ技術の確立が待たれるところである。

以上、ガスセンサ開発における最近の特徴的な動向を概観したが、ガスセンサ開発の基本において、表面に関係する研究開発が非常に大きなウエイトを占めている。すなわち、良いガスセンサを得るには表面を制することが第一歩になるといっても決して過言ではない。そこで表面を積極的に活用するという観点から、さらに議論を進めてみたい。

3. 表面の積極的活用

半導体センサでは、半導体表面でのガス吸着、反応がセンサの感度、ガス選択性、応答特性に直接影響を与えている。その様子は、半導体表面の状態とガスの種類によってさまざまである。たとえば、 SnO_2 の表面に吸着した酸素と H_2 、 CO の表面反応は比較的スムーズに行われるので、 SnO_2 センサのこれらのガスに対する感度は、材料の化学的・触媒的な性質よりも物理的・形態的な因子によってほぼ決まる。図5は Xu ら⁴¹⁾ による、 H_2 に対する SnO_2 センサの感度と SnO_2 焼結体の粒子径に関する実験結果の相関を示したものである。ここでは SnO_2 に添加する元素を変えることによって粒子径を変化させている。驚くべきことに、添加元素が異なるにもかかわらず、ほぼ同じ曲線に乗っている。また別の実験によれば、同じ粒子径のセンサでは、デバイ長さの大きいほうが感度が高い。これらのことは、この実験が行われた $300\sim 400^\circ C$ の温度では H_2 や CO の表面反応は十分に進行するので、添加元素によって吸着や表面反応の程度が多少変わっても感度には実質的に影響を与えず、感度は焼結体粒子の幾何学的形状に実質的に支配さ

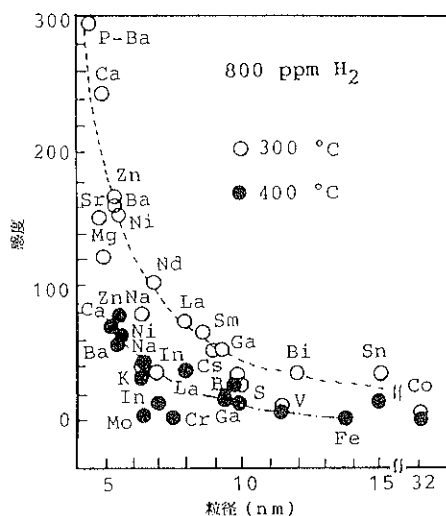


図5 SnO_2 の粒径と感度の関係⁴¹⁾
粒径は添加物によって制御している

れていることを意味している。

一方、吸着酸素との反応が必ずしもスムーズではないガスの場合には、添加元素によってさまざまに異なる振舞いを見せる。たとえば、 H_2S ⁴²⁾ やエタノール⁴³⁾ の場合には電気陰性度の小さい塩基性酸化物を添加すると感度が増加する傾向がある。これらは、それぞれ H_2S の吸着やエタノールの脱水素反応の促進と関係していると考えられている。また、フロンの場合には、S を添加することによって感度を増加させると共に他のガスに対する感度を抑えることができるが、これは SnO_2 表面上の硫酸イオンがフロンの C-Cl 結合を切断するのに触媒的な役割を果たしていると考えられている⁴⁵⁾。さらに、特殊な例になるが、 CuO を添加した SnO_2 は H_2S ガスに対し特別に高い感度を示すが、これは、 H_2S によって CuO が CuS に変化するため、P型半導体である CuO と n型半導体である SnO_2 粒子の界面に形成されていた p-n 接合が消滅するためと考えられている⁴⁴⁾。

以上述べたように、添加物を選ぶことによって特定のガスに対する応答を敏感にさせ、逆に他のガスに対する応答を抑制して、選択性の良いガスセンサを見つけていくことがある程度可能である。さらに、表面を活性化させる方法として、特定のガス雰囲気中で表面処理すると効果的な場合がある。 Zn_2GeO_4 を NH_3 で表面処理すると NH_3 に対して選択性のあるセンサとすることができたり⁴⁶⁾、 Fe_2O_3 を高濃度の PH_3 で処理すると PH_3 に対し高感度化する⁴⁶⁾などが、その例である。また、すでに述べた NO_x ガスに対する SnO_2 ²¹⁾ や TiO_2 ²⁾ の場合には、表面近傍における酸素の吸着、欠陥が NO や NO_2 に対する感度に微妙な影響を与えているようである。

固体電解質型センサにおいても表面、特に電極近傍の状態はセンサの特性に大きな影響を与える。ただし雰囲気との平衡反応に基づく出力を利用する、いわゆる平衡型のセンサでは、表面状態は起電力、感度などの基本的な静特性にはそれほど影響を与えず、低温作動性、応答時間など2次的・動的な特性に大きな影響を与える。たとえば、Pt電極を用いたジルコニアあるいはセリア酸素センサがNernst式に一致する平衡起電力を発生するためには600°C程度の温度が必要であるが、荒井らはペロブスカイト型酸化物を電極に用いることによって、電極上に吸着した酸素分子のイオン化を促進させ、図6に示すように、平衡起電力を200°Cの低温でも発生させることに成功している³⁶⁾。また、MiuraらはLaF₃を用いた常温作動型酸素センサを約90°Cで水蒸気処理をすると応答時間が大幅に速くなることを見出している⁴⁷⁾。これは、水蒸気処理によってLaF₃表面にOH基が生成し、OH基を仲立ちとしてO⁻イオンからF⁻イオンへの電荷移動が容易になるためと考えられている。

一方、非平衡型の、たとえば混成電位を利用しているセンサでは、静特性自体が表面状態によって大きく変わる。混成電位の大きさは電極界面での反応の進行程度、したがって表面の触媒能力によって直接定まるからであ

る。この性質を積極的に利用するひとつの試みとして、酸化物半導体を一方の電極に使い、他方の電極にはPtのように触媒活性の高い材料を用いた図7に示すような構成の固体電解質センサが提案されている⁴⁸⁾。通常の酸化物半導体センサが表面酸素の状態を電気抵抗の形で検出しているのに対し、このセンサは見方を変えれば同じ表面酸素の状態を固体電解質のイオンプローブを用いて起電力の形で検出しているともいえる。したがって混成電位型のセンサでは、半導体センサとまったく同じように、表面の役割が重要となる。

4. 表面利用の本質的問題点

前節に述べたように、表面を制御し、活用することによってガスセンサの機能を向上させ、今までにない優れたガスセンサを産み出すことができる。表面利用のこのような長所は、残念ながらつぎに述べるように同時に本質的な問題点にもなっている。表1に示したガス検出法のうち、B方式の、ガスと他の物質との相互作用を利用する方法では、ガスの吸脱着を第1ステップとして感応する。すなわち表面が雰囲気に直接的にさらされていることが必須の条件となる。このことは、B方式のセンサでは表面の熱力学的・形態的不安定性や雰囲気自身のもつ腐蝕性、被毒作用などによる妨害を避けて通ることができないということを意味している。

特に表面制御型のセンサでは、ガスの吸脱着・反応によって半導体表面の電気的性質が変わることが必要であり、このようなことは構造的・エネルギー的に安定な物質では起こりにくく、ある程度不安定な物質ではじめて効果的に起こる。したがって極端ない方をすれば、特性的に良いセンサは経時変化を起こしやすいということになる。実用的には特性面で不都合の生じない範囲で、経時変化ができるだけ小さくなるような材料を捜し出すことによって、このジレンマを解決する必要がある。

数多くある酸化物半導体の中で、SnO₂が広く使われているのは、SnO₂がガスに対する感応性、酸化還元性、耐熱性などの点でバランスの取れた材料であるということを反映していると考えられる。そのSnO₂センサでもそのままでは必ずしも十分な性能を発揮できないので、特性面では貴金属その他の添加物を加え改良を行い、経時変化の点ではSnO₂粒子の粒成長や貴金属の粗大化を抑える対策を施したうえで使われてきた。経時変化を低減するための最近の研究成果としては、たとえば、MatsuuraらはSnO₂にRe、Vを添加するとH₂やエタノールに対する経時変化に伴う高感度化を抑えられることを報告している⁴⁹⁾。またYamazoeらはSnO₂の粒成長を抑制する添加物として、P、Ba、Nb、W、Pbな

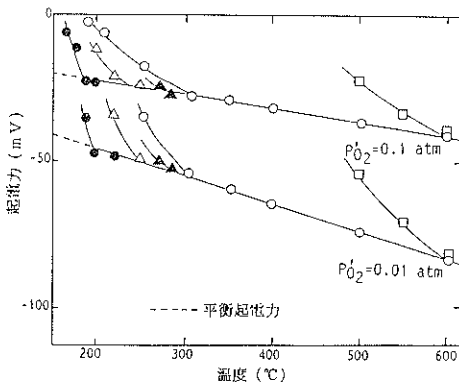


図6 ペロブスカイト酸化物電極を用いたセリア固体電解質型酸素センサの起電力³⁶⁾

●: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Ni_{0.02}O₃, ○: La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃
 ▲: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Fe_{0.02}O₃, △: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Mn_{0.02}O₃
 □: Pt

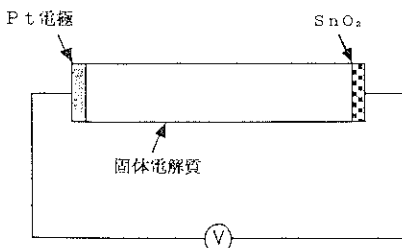


図7 半導体/固体電解質/Pt 複合型ガスセンサ⁴⁸⁾

どが優れていることを示している⁵⁰⁾。

固体電解質型センサについても、すでに2.1節に例示したように、NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) を用いた CO_2 センサにおいて Yamazoe らは副電極に $\text{BaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ を用いることによって水蒸気に対する安定性を高め、湿度に妨害されないセンサを得ている¹²⁻¹⁴⁾。このように、表面を利用するセンサは表面ゆえの本質的問題から逃れることはできないが、まずは表面状態(組成、構造など)を改善する各種の対策を施すことによって問題点を克服することが試みられている。

5. 脱表面の試み

表面の雑誌で、表面に関心をおもちの読者を前に、このようなタイトルを掲げるのはたいへん恐縮であるが、本節では、実用に耐えるガスセンサを開発していくためのアプローチのひとつの方法としてこのような見方も有効であろうということで、あえて問題提起をさせていただく。ガスセンサ、特にB方式のセンサでは、表面ゆえの問題が大なり小なり避けて通れないとすれば、表面を擬似的にでも表面でなくすることによって問題を回避できないであろうかという考え方が当然出てこよう。たとえばガスと感ガス物質との相互作用は何らかの方法で確

保したうえで、表面を形態的に表面らしからぬ形にするとか、センサ機能の表面依存性の程度を小さくすることを試みる、などである。このような意味での「脱表面」の試みは、意識的か無意識的かは別として、これまでもさまざまな行われてきた。

表面制御型のセンサでは、感ガス機構が表面部分だけでは完結しているので、原理的にこのような試行は限られるが、それでもたとえば、薄膜ではなくて微粒子焼結体を用いることは脱表面の方向の対策と考えることができよう。すなわち、ポーラスな焼結体をマクロに見たときの表面近傍にある焼結粒子の表面は、雰囲気中存在する妨害成分の影響をまともに受けることになるが、内部にある焼結粒子の表面は、マクロに見たときの表面部分がフィルターのように働き内部を保護するので、妨害成分の影響を比較的受けにくい。特に妨害成分が微粒子状のものであるときにはそうである。このような理由だけではないが、実際、微粒子焼結体のガスセンサは薄膜センサに比べて耐久性の点でははるかに優れている。

バルク制御型のセンサ(半導体の内部まで酸化還元が進行するタイプのセンサ)は、感ガス機構が内部にまで及んでいるために、表面制御型に比べ、比較的安定である。固体電解質センサもまた、平衡型の場合にはその出

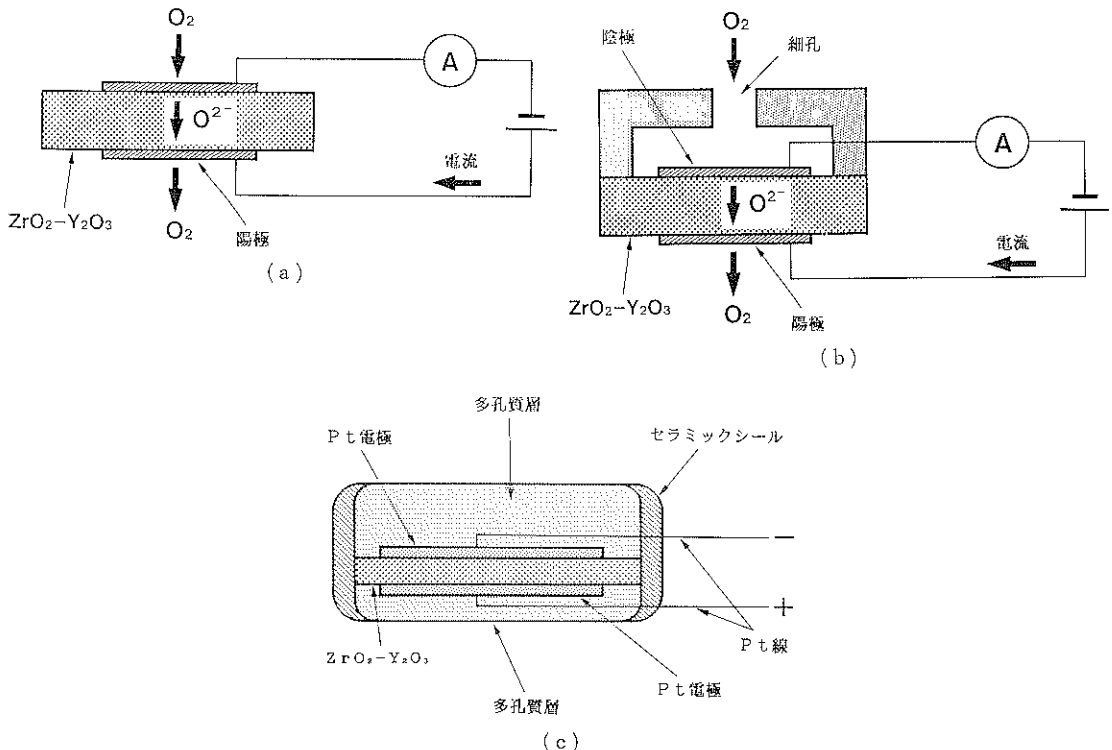


図8 限界電流式酸素センサ⁵¹⁾

電流を(a)電極、(b)細孔、(c)多孔質層で制限している。

力は雰囲気と電気化学的セル全体の構成によって基本的には定まるので、表面の寄与が小さく、その分だけ安定である。ガスセンサの中でも最も厳しい環境の中で使用される自動車用の O_2 センサには固体電解質型のジルコニアセンサとバルク制御型のチタニアセンサが使われているが、これがもし表面制御型のセンサであったなら、おそらく使用に堪えないか、もう少し異なる使い方を余儀なくされていたであろう。

この固体電解質型ジルコニアセンサでも電極の耐性を上げるために多孔質のセラミックコーティングが施されている。これもまた、マクロ的に見たときの表面から遠ざけるように電極を配置するという点で、脱表面の試みと見ることができよう。自動車のリーンバーンエンジンに使われている限界電流式 O_2 センサでは、もっと意図的に脱表面の対策が取られた。限界電流特性自体は、図 8 (a) に示すような固体電解質と電極だけの構成のセンサでも出現する。しかし、この場合には電極の劣化が直ちに限界電流の経時変化として現れる。これを避けるために、電極の外側に電流 (O_2 の流れ) を物理的に制限する細孔を設けたのが図 8 (b), (c) に示す限界電流式 O_2 センサである⁵¹⁾。ここで図 8 (c) の例では、多孔質層が図 8 (b) の細孔と同じ働きをしている。これらの例では限界電流は細孔のガス拡散抵抗で決まり、電極が劣化してもその影響を受けない。すなわち、電極(表面)によって支配されていたセンサ特性を表面とは無関係な細孔という物理的な手段によって定まるように根本的に改良したわけである。さらに、図 9 の例では、電流を制限する手段として、固体電解質の抵抗を採用することによって、図 8 の場合に懸念される細孔の目詰まりを避けている⁵²⁾。

上の例とは反対に、古くからあるセンサの中にも見方を変えれば巧みに脱表面を実行しているセンサがある。液体型の電気化学式センサがそれである。この型のセンサでは「電極表面」には常に液体電解質が接触してお

り、雰囲気中に存在する妨害成分や反応生成物が「電極表面」を汚染したとしても、時間の経過と共にやがて表面をリフレッシュすることができる。すなわち「電極表面」を「雰囲気に対する直接の表面」とすることを避けて、「液体との界面」にすることによって、電極の劣化を防止している。さらに、液体電解質を支持するためにも、ガス透過膜が必要であり、この膜は同時にフィルターとしての役割も果たしている。液体型電気化学式センサは液体を用いているがために経時安定性、保守などの面で問題であるといわれているが、上述の点ではむしろ優れた機構を備えているともいえる。ちなみに、動物の味覚や嗅覚の受容器官でも、粘液が常に表面を覆っていて、表面をリフレッシュしているといわれている。これに対して固体型のセンサでは、一度妨害成分が表面に付着・生成するとそのままでは脱離しにくく、しばしば経時変化の原因となる。実際、液体型に比べて材料そのものははるかに安定である固体電解質型センサのほうが、現実にはかえって経時変化が激しく、開発に苦しみということがしばしばあるくらいである。

脱表面という立場にたったときに行き着く先のひとつは、表 1 に示した A 方式の「ガス自体の性質を利用する方法」のセンサ化であろう。現時点では A 方式のほとんどはセンサというよりも分析・測定機器である。これを単純な構成で、かつ指先大の、センサという名にふさわしい形に仕上げる如果能够ならば、ガスセンサ開発に画期的に進歩をもたらすことになるであろう。そのときには B 方式では避けて通ることのできなかった「表面から派生する問題」から完全に解放されることになる。このようなことが将来現実のものとなるのかどうかは現時点では何ともいえない。そのためには、現在各所で進められている赤外分析計の小型化というような方法とは異なる抜本的に新しい手法が必要になるからである。

6. おわりに

最後の節に脱表面などというタイトルを掲げて、脱表面を強調するような解説になってしまったが、誤解のないようにお断りしておきたいことは、脱表面こそ本命であるというようなことは決していうつもりはないことである。このような方向は従来必ずしも意識的に試みられていたわけではないので、ひとつの考え方・アプローチの方法として、意識の組上に乗せることは実用的なガスセンサ開発という観点から意味のあることであろうということで、問題提起をしたつもりである。ガスセンサ開発の本命は、あくまでも表面を含む材料を自由に制御する手法を確立するところにあると思う。

また、脱表面といっても、A 方式のセンサは別とし

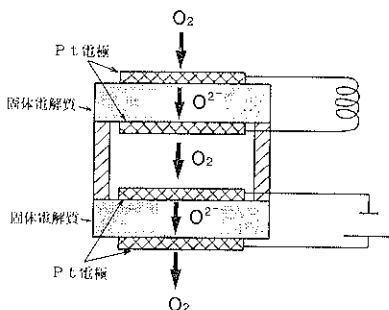


図 9 固体電解質を利用して電流を制限する型の限界電流式酸素センサ⁵²⁾

て、B方式のセンサであるかぎり、正真正銘の脱表面は不可能であろう。先にあげた限界電流式センサの例でも、細孔を設けても電極表面とガスとの相互作用は依然として存続しており、ただセンサ特性が表面の諸性質に直接的に左右されなくなったというにすぎない。むしろ表面に付随する本質的な問題を脱表面というアプローチを取ることによって効果的に克服し、本来の機能を発揮させるところに意義があると思う。幸い、すでに述べたように、B方式のセンサの感ガス機構もしだいに明らかになりつつあり、従来の手探りの状況から、いくつかの理解・ヒントをプローブにして網を入れ、引き上げることができるようになりつつある。さらに数年後にはガスセンサの研究開発の状況がもっと進展して先を見通せるような段階に達していることを願っている。

本稿では、ガスセンサ開発の最近の状況を紹介しながら、随所で私見を述べさせていただいた。考え違いのところ、至らないところなどが多々あるのでないかと恐れているが、一読してくださった方々からのご意見、ご指摘をいただければ幸いである。

文 献

- 荒井弘道, 水原由加子: 表面科学 **10**, 877 (1989).
- 白鳥昌之: 表面科学 **10**, 925 (1989).
- 三浦則雄, 玉置 純, 山添 昇: 表面 **28**, 15 (1990).
- T. A. Jones, B. Bott and S. C. Thorpe: *Sensors and Actuators* **17**, 467 (1989).
- Y. Sadaoka, T. A. Jones and W. Göpel: *Sensors and Actuators* **B1**, 148 (1990).
- S. C. Chang: *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-26**, 1875 (1979).
- S. C. Chang: *SAE Paper* 800537 (1980).
- 佐竹和子, 小林 愛, 中原 毅, 武内 隆: 第9回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 97.
- K. Satake, A. Kobayashi, T. Inoue, T. Nakahara and T. Takeuchi: *Proc. 3rd Int. Meet. Chemical Sensors (Cleveland, 1990)* p. 334.
- 井上智弘, 佐竹和子, 小林 愛, 大越秀樹, 中原毅, 武内 隆: 第12回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 129.
- 秋山守人, 玉置 純, 三浦則雄, 山添 昇: 第13回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 133.
- S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe: *Chem. Lett.* **1990**, 2033 (1990).
- N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe: *1991 Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (San Francisco, 1991)* p. 558.
- 姚 勝, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇: 第12回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 101.
- 野村 徹, 松浦吉展, 高島 敬, 松浦俊二: 第11回化学センサ研究発表会予稿集 (1990) p. 13.
- 石原達己, 米谷和浩, 滝田祐作: 第10回化学センサ研究発表会予稿集 (1990) p. 53.
- 宮山 勝: 化学センサ **7**, 9 (1991).
- 藤原宣通, 中川益生, 松浦保彰, 富山 毅, 山本 勲, 宇都宮晃, 和田俱典, 山下信彦, 山下敬彦: 第11回化学センサ研究発表会予稿集 (1990) p. 65.
- 中川益生, 宇都宮晃, 近森真司, 松浦保彰, 富山毅, 山本 勲, 和田俱典, 山下信彦, 山下敬彦: 第13回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 169.
- 秋山守人, 玉置 純, 三浦則雄, 山添 昇: 第9回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 105.
- J. Tamaki, M. Nagaishi, S. Matsushima, N. Miura and N. Yamazoe: *Technical Digest 8th Sensor Symposium (Tokyo, 1989)* p. 199.
- S. Semancik and T. B. Fryberger: *Sensors and Actuators* **B1**, 97 (1990).
- T. B. Fryberger and S. Semancik: *Sensors and Actuators* **B2**, 305 (1990).
- M. Ippommatsu, H. Sasaki and H. Yanagida: *J. Mater. Sci.* **25**, 259 (1990).
- 大西久男, 佐々木博一, 松本 毅, 一本松正道: 第13回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 121.
- K. Ihokura: *New Materials and New Processes* **1**, 43 (1981).
- 中川益生, 土井 勲, 光藤裕之: 電気学会電子装置研究会資料, EDD-75-50 (1975).
- 南海 玉, 原 正史, 勝部昭明, 芹沢和泉, 石橋紀雄, 安達伸雄, 三浦則雄, 山添 昇: 第9回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 81.
- 桑田茂樹, 三浦則雄, 山添 昇: 第10回化学センサ研究発表会予稿集 (1990) p. 113.
- 吉田宣昭, 清水陽一, 桑田茂樹, 三浦則雄, 山添昇: 第9回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 73.
- 桑田茂樹, 三浦則雄, 山添 昇: 第9回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 77.
- 三浦則雄, 吉田宣昭, 原田達朗, 清水陽一, 山添昇: 第10回化学センサ研究発表会予稿集 (1990) p. 109.
- T. Nakahara, K. Satake and T. Takeuchi: *3rd Int. Meet. Chemical Sensors (Cleveland, 1990)* p. 205.
- 天本太郎, 山口隆司, 天野正弘, 松浦吉展, 梶山裕久: 第13回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 117.
- C. Vauchier, D. Charlot, G. Delapierre and A. Accorsi: *Sensors and Actuators* **B5**, 33 (1991).
- 井上高教, 関 則彰, 江口浩一, 荒井弘道: 第8回化学センサ研究発表会予稿集 (1989) p. 113.
- H. V. Shurmer and J. W. Gardner: *Sensors and Actuators* **B8**, 1 (1992).
- 中本高道, 福田 淳, 森泉豊栄: 第12回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 33.
- T. Nakamoto, A. Fukuda and T. Moriizumi: *1991 Int. Conf. Solid-State Sensors and Actu-*

- ators (San Francisco, 1991) p. 355.
- 40) H. Sundgren, F. Winquist and I. Lundström: 1991 Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (San Francisco, 1991) p. 574.
- 41) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: Sensors and Actuators B 3, 147 (1991).
- 42) 中原 毅, 高島 敬, 松浦俊二: 第 6 回化学センサ研究発表会予稿集 (1987) p. 21.
- 43) S. Matsushima, T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: Chem. Lett. 1989, 845 (1989).
- 44) J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura and N. Yamazoe: 1991 Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (San Francisco, 1991) p. 150.
- 45) G. Rosse, M. Ghera, J. Lebigot, J. Guyader, Y. Laurent and Y. Colin: Sensors and Actuators 14, 133 (1988).
- 46) 江口浩一, J. S. Cauhape, F. Menil, C. Lucat and Y. Portier: 第 7 回化学センサ研究発表会予稿集 (1988) p. 181.
- 47) N. Miura, J. Hisamoto and N. Yamazoe: Sensors and Actuators 16, 301 (1989).
- 48) P. T. Moseley: Sensors and Actuators B 3, 167 (1991).
- 49) Y. Matsuura and K. Takahata: Technical Digest 9th Sensor Symposium (Tokyo, 1990) p. 91.
- 50) N. Yamazoe, N. Miura, J. Tamaki and C. Xu: Proc. ICECM '89 (1989) p. 177.
- 51) T. Takeuchi and I. Igarashi: Chemical Sensor Technology Vol. 1, ed. by T. Seiyama (Kodansha, Elsevier, Tokyo, Amsterdam, 1988) p. 79.
- 52) 兼安一成, 中原 毅, 武内 隆: 第 13 回化学センサ研究発表会予稿集 (1991) p. 109.

日本表面科学会会誌「表面科学」投稿規程要旨

(1991 年 12 月改訂)

以下には、日本表面科学会会誌「表面科学」に投稿する際に、最低限知って頂きたい規程要旨を記しました。投稿規程全文は各巻第 1 号に記してありますが、必要な場合には編集委員会にご請求下さい。投稿規程をお送りします。なお掲載されたすべての論文および記事の著作権は日本表面科学会に所属します。

投稿資格

日本表面科学会会員は自由に投稿することができる。会員外の投稿は編集委員会が依頼または許可したものに限る。

投稿手続

☆ 投稿原稿は和文または英文に限る。本会の投稿票を用い、本文とそのコピー各 1 部を本会宛送付する。

☆ 和文投稿は 25 字×23 行構成のワープロ原稿または、本学会専用の原稿用紙を使用せねばならない。

☆ 英文投稿のための投稿規程は本学会に請求し、これに従って投稿しなければならない。

★ 投稿票および専用原稿用紙の請求ならびに提出先。

〒101 東京都千代田区神田駿河台 2-2 御茶の水杏雲ビル 7 F 三田出版内 日本表面科学会 編集委員会
Tel. 03-3292-4766 Fax. 03-3292-4775

論文および記事の種類と内容

☆ 論文は、図、表、写真すべてを含めて原稿用紙 24 枚、刷り上がり 6 ページ以内。

☆ 速報およびノートは、図、表、写真すべてを含めて原稿用紙 8 枚、刷り上がり 2 ページ以内。

以上の投稿論文は、他の出版物に掲載されていないもの、ならびに投稿中でないものに限る。

☆ 他に会員が自由に投稿できる談話室がある。原稿用紙 8 枚、刷り上がり 2 ページ以内。

執筆要領

☆ 25 字×23 行の原稿 4 枚で刷り上がり 1 ページとなる。

☆ 原稿第 1 ページ(投稿票)に表題、著者名、研究機関、所在地等を和文で書く。同じ内容を英文タイプ入力する。

☆ 原稿第 2 ページは英文要旨と、同一内容の和文要旨である。論文で 150 語程度、速報とノートで 70 語程度。

☆ 原稿本文: 和文は口語体、漢字まじりひらがな楷書で、ペン字(黒)、横書き。1 ページは 25 字×23 行。

☆ 図、写真、表: 図は原則として著者が白紙に墨書、そのまま印刷できるもの。写真は鮮明な陽画(白黒)を厚手の台紙に貼る。顕微鏡写真には必ずスケールを入れる。図および表の文字(内容および説明、Caption)はすべて英文、一枚ごとに著者名を入れる。図および表の挿入箇所は本文欄外に赤ペンで明示、Caption は別紙に英文でタイプを原則とし、各図にも貼付する。

☆ 脚注: 本文中に *、** などの記号で示し、原稿用紙の脚注欄に書く。

☆ 引用文献: 本文中に通し番号で肩書き、本文末尾に一括記入、著者名は省略せず、ISO 記法に従う。

☆ 活字の指定: 上付き、下付き、字体等を赤ペンで指定する。数式には通し番号をつける。

原稿の採否と返却および別刷

☆ 編集委員会は原稿の採否を決定し、修正を求めることができる。6 ヶ月を経過しても返送されない場合には、撤回されたものとみなす。

☆ 投稿原稿は原則として返却しない。ただし、図、写真、表は希望のある場合には返却する。

☆ 著者校正は 1 回とする。校正の際の加除筆は原則として認めない。

☆ 投稿論文の著者は、掲載の分につき 50 部を購入するものとする。また、別に著者の依頼により有料で別刷りを増刷り作製する。但しこの場合、別紙別刷り価格表を参照の上、別刷りの作製部数を著者校正の時に注文する。