

# 特集

# ガスセンサの進歩と新たな応用

特集

ガスセンサは、化学工学分野において、安全管理や環境計測・プロセス制御をおこなう上で重要なツールである。近年、ナノ材料技術や触媒技術、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれる微細加工技術などの発展を取り入れて、ガスセンサの高集積化・高感度化・高速応答化や選択性・長期安定性の向上のための開発が進められ、小型化や低消費電力化により新たな利用形態も生まれている。

本特集では、各種ガスセンサの原理や構造、検出可能なガスの種類などの特性を比較・概観したうえで、その製作技術の進歩を解説するとともに、新たな応用例について紹介したい。

(編集担当：竹林良浩)†

## 各種ガスセンサの原理と構造と特長

上田 剛

### 1. ガスセンサの分類

日常の作業でさまざまな化学物質を利用する化学工業において、それらの化学物質が気体として作業場の雰囲気中存在する際の濃度を把握する事は、作業員の安全を守るために非常に重要である。他方、我々の日常生活に目を向けると、家庭へ供給される一般ガスは万が一漏洩すると爆発事故を引き起こす危険性があるため、漏洩は厳しく監視される必要がある。このような保安目的のガス濃度監視には、小型・安価なガスセンサがよく利用される。表1に主要なガスセンサの性能比較を示す。言葉の上では「ガスセンサ」と一括りにされがちではあるが、ガス検知に関わる現象はそれぞれ異なり、すなわち検出可能なガスの種類や駆動方法は方式により非常に異なってくる。そのため、安全・安心・快適な労働環境、居住環境を確保するためには、各センサの検知原理、検知対象ガスと検出可能な濃度範囲、耐用年数、使用環境条件等の特性を把握した上で適切な運用方法を検討する事が望まれる。表1に挙げた以外にも赤外線式や光イオン化式等多くの種類のセンサが存在するが、本特集の趣旨から、より小型化・集積化に適した6

表1 各種ガスセンサの比較

センサの種類	主たる検知対象ガス	検知範囲	耐用年数
半導体式	燃料用ガス、還元性ガス	数百ppb～数%	1～5年
接触燃焼式	可燃性ガス	数千ppm～数%	1～5年
気体熱伝導式	H <sub>2</sub> , He, CO <sub>2</sub> 等	1～100%	>5年
ガルバニ電池式	酸素	0～25%	約1年
定電位電解式	毒性ガス	数百ppb～数十ppm	約1年
固体電解質式	酸素等	数百ppm～100%	>5年

種のセンサについて解説する事とした。

### 2. 各種センサの原理・構造・特長

#### 2.1 半導体式センサ

金属酸化物半導体表面に被検ガスが接触したときに生じる半導体の抵抗値変化を検出する事により、ガスの存在と濃度を検知するセンサである。1960年代に清山<sup>1)</sup>と田口<sup>2)</sup>により生み出された日本発の技術であり、以後世界規模で感応材料の開拓を中心に研究開発がおこなわれてきた。検出原理について図1を用いて述べる。感応材料にはn型の金属酸化物-代表的なものではSnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が用いられるが、ここでは実用センサとして最も広く使われるSnO<sub>2</sub>を例に取る。SnO<sub>2</sub>からなる感応粒子を動作温度である300～500℃に保持すると、大気中では(a)のように気相中の酸素分子がSnO<sub>2</sub>粒子内から電子を奪って負電荷吸着し、それに伴い粒子の表面近傍では空間電荷層が形成され



Principle, Structure and Feature of Various Types of Gas Sensors

Tsuyoshi UEDA

2008年 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了

現在 新コスモス電機(株)センサ開発センター

連絡先：〒673-1111 兵庫県三木市吉川町上荒川748-7

E-mail [ueda.tsuyoshi@new-cosmos.co.jp](mailto:ueda.tsuyoshi@new-cosmos.co.jp)

2017年4月26日受理

† Takebayashi, Y. 平成29, 30年度化工誌編集委員(8号特集主査)(国研)産業技術総合研究所 材料・化学領域 化学プロセス研究部門

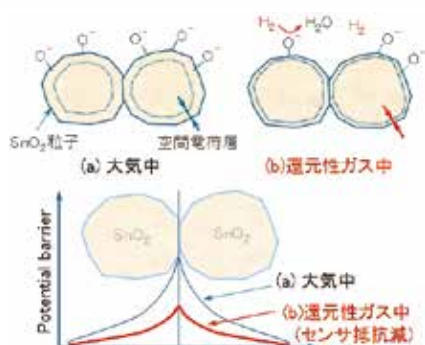


図1 半導体式センサのガス検知機構

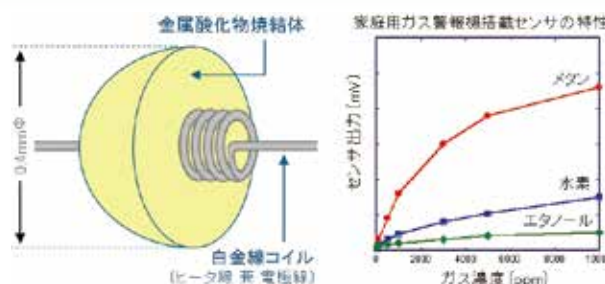
ると、図示するように粒界部に高いポテンシャル障壁が形成されて粒子間の電子移動が困難となる、つまり高抵抗状態となる。その後 (b) のように還元性ガス (水素やメタン等) に曝されると、吸着酸素は還元性ガスとの反応により消費される。その際に吸着酸素にトラップされていた電子がSnO<sub>2</sub>粒子内へ戻され、ポテンシャル障壁が小さくなるために電子が粒界部を移動しやすくなる、つまり抵抗値が低下する。この抵抗値の変化によってガスを検知する事ができる。

以上が半導体式センサの検知原理であるが、加熱用ヒータや検出電極の形状によってさまざまなタイプのセンサが存在する。ここでは、2端子構造の熱線型と4端子構造の基板型について解説する。

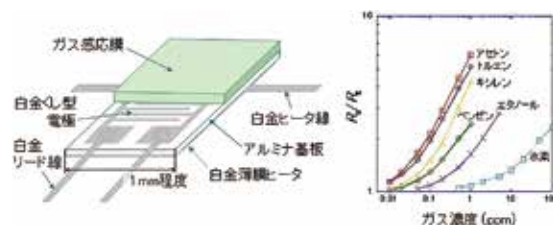
図2 (a) に熱線型半導体式センサの構造を示す。素子は白金線コイル上にガス感应部となる半導体材料をペースト化して塗布し、乾燥後焼成させる事で得られる直径0.4 mm程度の球状の焼結体である。白金線コイルは半導体材料のガス検知反応が活発になる温度に加熱および保温するヒータの役割と、半導体材料の電気伝導度変化を検出する電極としての二つの役割を兼ねている。熱線型センサは被検ガスの低濃度領域における出力の変化が大きく高感度、小型で低消費電力、長寿命で長期安定性や耐久性に優れるという特徴を持っている。図2 (b) に基板型半導体式センサの構造を示す。支持基板であるアルミナ基板表面に感ガス部となる半導体材料を薄膜ないし厚膜状に形成後、焼成して得られる。基板表面には白金くし型電極が設けられ、電極間に配線された白金線を信号線としてセンサ出力を取り出す。感ガス部の加熱は基板裏側の白金ヒータによりおこなわれる。熱線型では白金コイルが信号線とヒータ線を兼ねているために感ガス材料は白金抵抗に近いオーダのものに限られるが、基板型では加熱回路と信号回路が電氣的に完全に独立であるため、高抵抗の半導体材料も利用できる、動作温度を自由に設定できるといった熱線型と大きな相違点がある。この2点は感度とガス選択性に対して大きな影響度を持つため、材料設計の自由度が非常に高いセンサと言える。このセンサのガス検出感度 $S$ を式 (1) で表す事とする。

$$S = R_a / R_g \quad (1)$$

( $R_a$ : エアー中のセンサ抵抗,  $R_g$ : 被検ガス中のセンサ抵抗)



(a) 熱線型半導体式センサ (2端子型)



(b) 基板型半導体式センサ (4端子型)

図2 半導体式センサの構造と感度

基本的に、半導体式センサは形状や構造によらず選択性は乏しい。しかし、半導体への触媒添加や最表面層への分子ふるい層付与、フィルタ材付きセンサキャップの装着、動作温度の最適化等によりガス選択性を制御する事が可能であり、これらの組合せによりさまざまな分野・環境で多種多様なガス検知を実現している。熱線型センサの主要な用途である家庭用ガス漏れ警報器を例に挙げると、図2(a)のように、検知対象であるメタンへ高感度である一方、周辺環境に存在するエタノール感度は低く抑えられており、これにより誤報が起りにくいようにしている。

半導体式センサ開発のトレンドとして、省電力化、新分野への展開、超高感度化が挙げられる。省電力化については、近年センサのMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 化が盛んに研究され、一部は既に商品化されている。例を挙げると、センサの消費電力が数百 $\mu$ Wのオーダになった事から電池駆動が可能な家庭用ガス警報器の普及が始まっている<sup>3)</sup>。ガスセンサは絶えず新しい利用分野へ進出してきたが、近年では労働安全衛生法改正に伴うリスクアセスメント義務化<sup>4)</sup>を背景に、工場におけるVOCモニタリングを半導体式センサによりおこなう取組も見られる。熱線型センサは小型・安価である事から大規模な工場の多点監視に適している。ナノ構造を制御した新規センサ材料の開発<sup>5)</sup>によって従来センサから超高感度化が実現し、半導体式センサを検知部に用いたポータブル型のガスクロマトグラフ<sup>6)</sup>も見られるようになってきている。図2(b)に感度特性を示すような極低濃度のトルエン等芳香族やアセトンを検知できる高感度の基板型VOCセンサが搭載され、現場において非濃縮でかつ短時間に多種のVOCを識別検知する事ができる。

## 2.2 接触燃焼式センサ

触媒表面における可燃性ガスの接触燃焼の際に生ずる熱量を測定する事により、可燃性ガスの濃度を測定するセン



サである。センサ構造とセンサ駆動回路を図3に示す。検知素子(D)はアルミナ等の担体に貴金属微粒子(Pt, Pd等)を担持した触媒を白金線コイル上で球状に成型、焼結させた構造をしている。一方、温度補償素子(C)には貴金属微粒子は担持されず、アルミナのみを焼結させる。2つの素子をブリッジ回路に組み込み、所定の電圧Eを印加すると、白金線コイルが自己発熱してガスを安定に接触燃焼する温度に保つ。可燃性ガスの接触燃焼により触媒の温度が上昇すると、それに伴い白金線コイルの電気抵抗も各触媒の温度上昇に従って変化する。この時の両素子の抵抗値の差を出力電圧の差として読み取る。温度補償素子表面ではガスはほとんど燃焼されない一方で、周囲温度変化には補償素子抵抗も追従して変化するので、周囲温度影響を小さくする働きがある。湿度影響も小さく、周辺環境影響の小さいセンサと言える。

図3にセンサ特性の例を示す。このセンサは主として可燃性ガスによる爆発事故を未然に防ぐために用いられているが、可燃性ガスの爆発濃度範囲はガスの種類によって異なる(例えば水素では4.0~75%, メタンでは5.0~14%)ため、同図の横軸のように各ガスの爆発下限濃度(LEL: Lower Explosive Limit)を100%とする%LEL表示へスケールを統一して表記される事が多い。実際の警報器でも現在濃度をバーグラフで%LEL表示させる事が多く、利用者が一目で爆発の可能性を読み取れるようになっている。

接触燃焼式センサの歴史は比較的早く、1950年ごろには炭鉱内のメタンガスを検知するために開発された。現在ではさまざまな業種の工場等において定置式、携帯式いずれもの警報器の可燃性ガス検知用センサとして広く用いられている。更なる展望として、水素エネルギー社会の嚆矢的存在である燃料電池自動車や水素ステーション等における水素ガス漏洩検知部を担う有力なセンサとして注目されており、水素ディテクタ<sup>7)</sup>を搭載した自動車は既に普及が始まっている。素子のMEMS化による低消費電力化も進められており、更なる利用分野の広がりが期待されるセンサである。

### 2.3 気体熱伝導式センサ

ガスクロマトグラフの検出器として最も一般的なTCD(熱伝導検出器)の原理を応用したセンサである。被検ガスと基準ガスの熱伝導率の差を利用してガス濃度を測定するセンサである。ガスの熱伝導率はガス種によって異なり、例えば水素やヘリウムは空気に比べて高い。このとき、基準

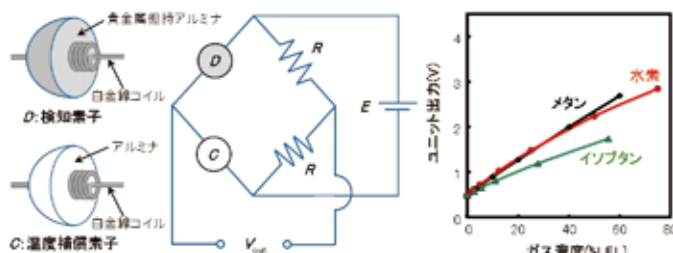


図3 接触燃焼式センサの構造と感度

ガスを空気として、被検ガス中に検知素子(D)を、空気中に温度補償素子(C)を置き、検知素子の温度変化を計測する事でガス濃度を測定できる。一般に、素子はセラミックス基板上に白金薄膜ヒータを形成させた発熱体を用い、検知素子のみが被検ガスへ曝され、温度補償素子は空気を封入して密閉される。図3と同様、ブリッジ回路で駆動される。センサ出力はガス濃度と比例し、1~100%の高濃度ガスの検知によく用いられる。他センサ同様、MEMS化が進められており、こちらも燃料電池車の水素漏れ検知センサ<sup>8)</sup>として既に商品化されている。半導体式や接触燃焼式のように触媒を用いないため被毒物質による触媒劣化の影響が無く、長期安定性に極めて優れるという長所がある。

### 2.4 ガルバニ電池式酸素センサ

電解液を介した2つの電極間に電位差(ポテンシャル差)がある時、2つの電極間を導体で電気的に接続すると、各電極表面で酸化反応と還元反応がそれぞれ同時進行し、導体に電流が流れる。この電流を検出する事でガスの濃度を知る方式のセンサを一般に電気化学式センサと呼ぶ。ガルバニ電池式センサはこの一種であり、検知極または対極に電池活性物質を用いて、検知対象ガスとの電池反応が起こるよう構成した空気電池の一種である。図4に構造を示すように、検知極にAuやAgまたはPt、対極にPbを用いて、反応極へ拡散する酸素を検知対象ガスとするものが一般的である。反応式は反応極上では式(2)、対極上では式(3)の反応が進行し、全体としては式(4)となる。



すなわち式(4)の反応は酸素濃度によって決まる。図4に特性の例を示すように、反応により生ずる電流は検出抵抗の両端の電圧値として計測され、この電圧値は酸素濃度と非常に高い線形性を持つ。

ガルバニ電池式酸素センサは、大気レベルである酸素濃度21%近傍を極めて正確に計測できる、およびセンサ自身は電力を消費しないといった長所から、作業者の装着型個人酸素濃度計として広く利用されている。一方、対極の鉛が酸化反応により徐々に酸化鉛となるため比較的短寿命であり、電解液等の工夫による長寿命化が求められる。他方、RoHS対応化のためPbフリー酸素センサ<sup>9)</sup>も報告され

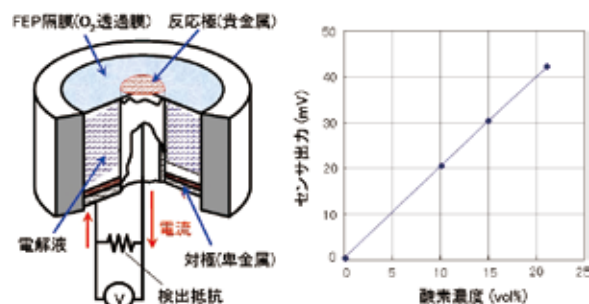


図4 ガルバニ電池式酸素センサの構造と感度

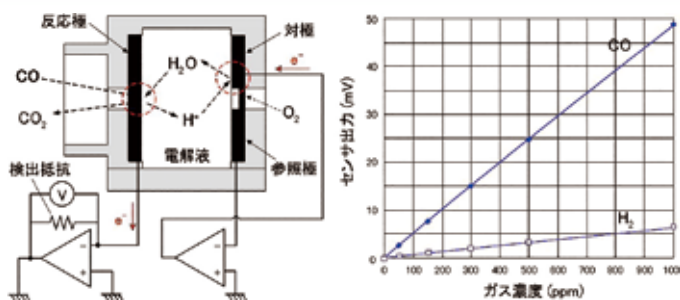


図5 定電位電解式酸素センサの構造と感度

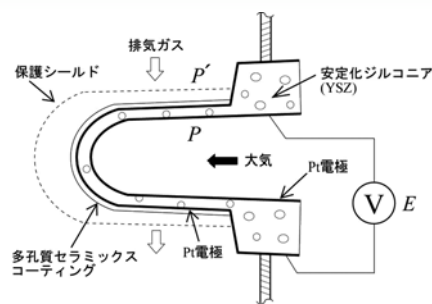
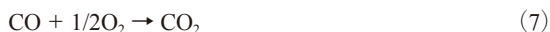
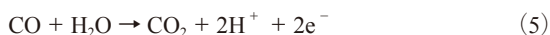


図6 ジルコニア酸素センサの構造

ている。

## 2.5 定電位電解式センサ

電気化学式センサの一種で、図5に一般的な構造を示すように、3極構造を有する。このセンサでは、電解液を介した反応極-対極間あるいは参照極間をポテンショスタットにより一定の電位に保つ事で、特定のガスに対する酸化または還元反応を選択的に進行させ、その際に生ずる電解電流の大きさでガス濃度を計測する。例として、CO検知の反応を示す。多孔質膜上に形成した白金黒の厚膜が電極に用いられ、反応極の電位を一定に保つと、CO、電解液、反応極の界面(これは三相界面と呼ばれる)で式(5)の反応が進行し、一方、対極側の三相界面では式(6)の反応が進行する。全体の反応式は式(7)となる。



反応極と対極の間にCO濃度に比例した電解電流が流れ、図5のようなCO濃度に比例したセンサ出力が得られる。電極間の設定電位によって被検ガスの選択性を持たせられる事が最も大きな特徴であり、COやH<sub>2</sub>Sの他、シランやアルシン等半導体材料ガスを低濃度で検知する目的で広く利用されている。携帯式としては、現場で作業者が装着する4成分計(CO、H<sub>2</sub>S、O<sub>2</sub>、可燃性ガス)のうちCOとH<sub>2</sub>S検知用の2センサを搭載しているため、小型化・省電力化の要望が高い。

## 2.6 固体電解質式センサ

電気化学式センサの一種であり、固体電解質のイオン伝導を利用したセンサである。一般に通常500~600℃以上の高温において利用される。自動車等に搭載されている、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いた三元触媒用酸素センサや溶鉱炉内の溶鋼に含まれる酸素量モニターセンサ等に実用化されている。一般的なセンサ構造を図6に示す。このセンサは外側を燃焼排ガス環境に曝す反応極、内側を空気基準極とする。固体電解質であるYSZとPt電極の界面で基準濃度と被検ガス濃度の違いにより導電イオンの化学ポテンシャル差が生ずると、電極間に起電力が発生する。このとき、界面のガス分圧が既知であれば、発生し

た起電力Eとガス分圧の関係を表すNernstの式(8)から他方の界面のガス分圧を知る事ができる。

$$E = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{P}{P'} \quad (8)$$

(R: 気体定数, T: 絶対温度, n: 反応電子数, F: ファラデー定数, P, P': 大気中と排気ガス中でのガス分圧)

上記は固体電解質式センサの最も代表的な例であるが、酸素以外にもNO<sub>x</sub>やCO、CO<sub>2</sub><sup>10)</sup>を検知対象としたセンサも商品化されている。また、同じ対象ガスでも例えば新規な多価イオン伝導体を用いる事で更なる特性改善を図ったセンサ<sup>11)</sup>等も報告されるように、材料科学の見地からも研究開発の余地の多いガスセンサと言える。

## 3. おわりに

6種類のガスセンサの検知原理や構造について述べた。各センサの短所や解決課題については詳細に述べなかったが、共通して言える最も重要な事は、警報器に関しては「対象ガス濃度が基準未満の場合は警報せず、基準以上の場合には警報する」という根本的な事である。濃度計として用いる場合には精度と繰り返し再現性が重要である。しかし、センサが使用される環境はさまざま、季節や天候の変化に伴う温湿度の変動や触媒劣化を引き起こす被毒物質の存在はセンサの早期劣化や安定性の障害となる。定められた期間安定なセンシングをおこなうためには、感応材料や保護層、フィルタ、ハウジングの開発・改良、感度支配要因や劣化メカニズムの解明等、センサトータルで考慮し対応する事が重要である。

### 参考文献

- 1) Seiyama, T. et al. : *Anal. Chem.*, **34**, 1502-1503(1962)
- 2) 特公昭45-38200(出願1962)
- 3) <https://www.new-cosmos.co.jp/product/1184/> 2017.4.26閲覧
- 4) 労働安全衛生法の一部を改正する法律：平成26年法律第82号
- 5) Kanda, K. et al. : *Proceedings of the 50th Chemical Sensor Symposium*, 26, p.70(2010)
- 6) <https://www.new-cosmos.co.jp/product/694/> 2017.4.26閲覧
- 7) [http://www.nissha.com/news/2014/12/12th\\_1.html](http://www.nissha.com/news/2014/12/12th_1.html) 2017.4.26閲覧
- 8) <https://www.ngkntk.co.jp/rd/innovation/sensor.html> 2017.4.26閲覧
- 9) 北澤直久：GS Yuasa Technical Report, 4(1) (2007)
- 10) 特開2009-128184(2009)
- 11) Uneme, Y. et al. : *Sens. Actuators B-Chem.*, **177**, 529-534(2013)