多孔質セラミックス $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を用いた湿度センサ

中山 享・黒島 浩・定岡芳彦*・酒井義郎*

品川白煉瓦(株)新材料研究センター, 705 備前市伊部 707

*愛媛大学工学部応用化学科, 790 松山市文京町 3

Humidity Sensor Using Porous Ceramics $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Susumu NAKAYAMA, Hiroshi KUROSHIMA, Yoshihiko SADAOKA* and Yoshiro SAKAI*

New Materials Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707, Inbe, Bizen-shi 705

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790

[Received October 28, 1991; Accepted February 18, 1992]

Humidity sensor elements using $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ porous ceramics were produced and the effect of sintering temperatures and Li_2O (x) contents on the humidity sensitivity, the response time, and the long-term stability was investigated. Eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sintered at 1100°C was desirable for a humidity sensor with respect to sensitivity, linearity, hysteresis, and long-term stability. The impedance changed from 10^7 to $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, linearly in the humidity range of 20–90% RH. The response time was about 3 min with a quick change of relative humidity from 90 to 60% RH. Detected relative humidity by using $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ was accurate within $\pm 2\%$ RH even after 300 days storage in a laboratory air.

Key-words : Humidity sensor, Porous ceramics, Eucryptite, Li-conductor, Electrical property

1. 緒 言

従来より、湿度センサ用として各種の多孔質セラミックス材料が開発されている^{1)~3)}。絶縁性多孔質セラミックス湿度センサは、物理吸着した水のイオン伝導を利用してためインピーダンスを下げるのが難しく、アルカリイオンなどを添加することで素子の低インピーダンス化及び高感度化が図られている。内川ら⁴⁾は、シリコンポリマーと SiO_2 の多孔質焼成体表面に Na_2CO_3 を付与することで Yokomizo ら⁵⁾は、 ZnCr_2O_4 粒子表面に LiZnVO_4 ガラス層が生成した多孔体を利用することで特性の改善を行った。また、著者らは多孔体そのものに Na イオン導電体である $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ (Nasicon)⁶⁾ 及びアルカリイオン導電体である $\text{Zr}(\text{XPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) 焼成体⁷⁾を用いて感湿特性の検討を行っている。今回、注目した材料は負の膨張係数を持つセラミックスとして有名なユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) で、Li イオン導電体⁸⁾としても知られているものである。このユークリプタイトはかなり耐水性があり、例えば 1300°C 焼結体では 10 g を常温にて水 100 ml 中 24 時間放置した場合その Li 溶出量は 22 ppm Li である。このような性質を有する多孔質焼結体は耐結露性、長期安定性に優れた湿度センサ材料として有望である。 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成物を大気中にて 1300°C で

一度焼結させた後、粉碎して得た焼結粉末を成形、 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で焼成すると気孔率が $20\sim 40\%$ の多孔体が得られる。この多孔質セラミックスを湿度センサに用いたところ、 $20\sim 90\%\text{RH}$ で $10^7\sim 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ のインピーダンス変化がみられる感湿特性が得られる。

本研究では、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の多孔質セラミックスを用い、焼成温度、 Li_2O 量 (x) と感湿特性、応答特性、経時安定性について検討を行った。

2. 実験

2.1 素子の作製

出発原料は、すべて試薬級の Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 を用い表 1 に示す各モル比で配合した後、アルコール中、ボールミルにて湿式混合を行った。得られた混合粉末を 20 MPa の圧力で仮成形し 1300°C で焼結した後、ボールミルにより解砕を行って湿度センサ用焼結粉末原料(平均粒径: $3\text{ }\mu\text{m}$) とした。各湿度センサ用焼結粉末原料は 15% ポリビニルアルコール水溶液を 10 wt% 添加造粒した後、板状 (6×6 mm 角・厚み 0.5 mm) に 100 MPa の圧力で成形加工し、1000°~1300°C の温度にて焼成を行った。得られた素体の両面に真空蒸着法により 4×4 mm 角の Au 電極を設け素子とした(素子の規格定数: 3.2 cm)。

Table 1. Sintering temperature, composition and specific surface area of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Sample name	Sintering temp. (°C)	Composition (molar ratio)			Surface area (m ² · cm ⁻³)
		Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
L66	1100	0.66	1	2	3.00
L81	1100	0.81	1	2	3.10
E1000(L100)	1000	1.00	1	2	3.23
E1100(L100)	1100	1.00	1	2	3.09
E1200(L100)	1200	1.00	1	2	2.87
E1300(L100)	1300	1.00	1	2	1.90
L121	1100	1.21	1	2	3.15
L145	1100	1.45	1	2	3.04
L219	1100	2.19	1	2	2.81
L377	1100	3.77	1	2	1.66

2.2 各特性の測定法

比表面積は、窒素ガス吸着による BET 法で求めた。湿度変化に対するインピーダンス変化（感湿特性）は雰囲気温度30℃で空気をキャリアとした精密分流式湿度発生装置（SRH-1，神栄製）により測定雰囲気を調湿し，周波数 1 kHz にてインピーダンス・メーター（4192 A，YHP 製）を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 焼成温度と感湿特性

図 1 と図 2 に，組成式 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を 1000℃～

Fig. 1. Scanning electron micrographs of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Fig. 2. Humidity dependence of impedance of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ at 30℃ with an applied frequency of 1 kHz.

1300℃で焼成した E1000～E1300の表面形態の走査型電子顕微鏡（SEM）写真と感湿特性を示す。図 1 の SEM 写真より，1000℃で焼結した場合（E1000）ではほとんど焼結は進んでいないのに対して，焼結温度が1100℃以上では焼結は進行しており粒界のネック部分が大きくなり E1000に比べ粒子自体が丸みを帯びていることが分かる。比表面積は，表 1 に示すように焼成温度が高くなるに従い小さくなっている。感湿特性は，図 2 から分かるように低湿度側（20%RH）では焼成温度が高くなるに従いインピーダンスが低くなり，高湿度側（90%RH）では粒界成長が認められなかった E1000を除き比表面積が小さくなるに従いインピーダンスは高くなる傾向が認められた。また，20～90%RH でのインピーダンス変化幅は E1000 と E1100で 3 けた，E1200で 2 けた，E1300で 1.5 けたと焼結が進むにつれ感度は幾分低下することが分かった。

3.2 Li_2O 量と感湿特性

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3 成分系では，ユークリプタイト（ LiAlSi_4 ）以外に Li_4SiO_4 ， Li_2SiO_3 ， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， LiAlO_3 などの存在が知られ，焼結体ではこれらのほかに SiO_2 ， Al_2O_3 が未反応物として存在することが考えられる。これらの感湿特性への影響について検討するためいくつかの組成物を焼成した。図 3 と図 4 に 1100℃で焼成した各組成（ $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）の焼結体の XRD パターンと感湿特性を示す。 Li_2O 量（ x ）が $x < 1$ においては，ユークリプタイト（ LiAlSi_4 ）のほかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が認められた。

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.
● Eucryptite (LiAlSi_4), ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▲ LiAlO_2 ,
△ $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ■ Li_2CO_3 , □ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Fig. 4. Humidity dependence of impedance of $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ at 30°C with an applied frequency of 1 kHz.

Li_2O 量 (x) が 1 mol の場合は、ユークリプタイトに帰属するピークのほかに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiAlO_2 に帰属される微弱なピークが観測された。 Li_2O 量 (x) が $1 < x < 1.45$ では、ユークリプタイトのほかに $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在が確認された。一方、 Li_2O 量 (x) が $x > 2$ になるとユークリプタイトに帰属するピーク強度が下がり、 Li_2O 量 (x) が 3.77 mol では LiAlO_2 , $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ などの存在が認められユークリプタイトのピークはほとんど認められなくなった。更に Li_2CO_3 に帰属するピークがはっきり認められ、 Li_2O 量 (x) が増加するに伴いバックグラウンドが高くなる傾向（ガラス成分の生成などが考えられる）が認められた。 Li_2CO_3 の生成は、XRD だけでなく赤外吸収スペクトルの測定からも確認された。 Li_2CO_3 の分解は 618°C 以上で起こるため、確認された Li_2CO_3 は焼成後の冷却過程で空気中の CO_2 ガスを吸収し反応して生成したものと考えられる。以上の結果から、 Li_2O 量 (x) が 1 mol 以上の場合ユークリプタイトの生成量は低下し過剰の添加は 1100°C 焼結体において放置により Li_2CO_3 の生成が起こることが分かった。各焼結体の比表面積は、表 1 に示すように $x < 1.21$ では約 $3 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ であるが $x > 1.21$ においては x の増大につれて比表面積は低くなる傾向がみられた。感湿特性は、20~90%RH で $10^7 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ のインピーダンス変化が認められ、L377を除き湿度に対しインピーダンスの対数値はほぼ直線的に低下する。また、湿度に対する感度（すなわち、インピーダンス変化幅）は Li_2O 量 (x) が $1 \leq x < 1.45$ の E1100, L121, L145 が優れている。

3.3 インピーダンスと比表面積

著者らは、今までに報告されているアルカリ金属などの可動性を有するイオン種を含まない多孔質絶縁性金属酸化物焼結体 (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrSiO_4 など) を感湿体とした場合、吸湿によるインピーダンスの低下は物理吸着水の自己

解離による生成するプロトンキャリアとしたプロトン導電性の増大によることを報告した^{9),10)}。図 5 と図 6 に既報で述べた結果と本実験の結果から得られた高湿度下 (90%RH) でのインピーダンスと焼結体の比表面積との関係を示す。多孔質高抵抗焼結体 (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrSiO_4 など) におけるインピーダンスと比表面積との間には図中の破線が示すように傾き -1 の反比例関係が認められる⁹⁾。 Li_2O 量 (x) が $x < 1$ の焼結体では、多孔質絶縁性金属酸化物焼結体にみられた傾きが -1 の反比例関係の結果とよく対応するが $x \geq 1$ の焼結体及び $x = 1$ で 1000~1300°C で焼結した焼結体 (E1000~E1300) では表面積が余り増大しないにもかかわらずインピーダンスが低下する傾向がみられた。後者のような現象は、著者らにより報告されているアルカリ金属などの可動性を有するイオン種を含む $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ (Nasicon)⁶⁾, $\text{Zr}(\text{XPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 焼成体⁷⁾ 及びプロトン濃度の高い $\text{ZrSiO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ ¹¹⁾ を用いた湿度センサにおいてもみられる。

Fig. 5. Relation between specific surface area and impedance under 90%RH at 30°C with an applied frequency of 1 kHz for $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Fig. 6. Relation between specific surface area and impedance under 90%RH at 30°C with an applied frequency of 1 kHz for $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

3.4 応答特性

L66, L81, L121のヒステリシス曲線を図7に示す。湿度雰囲気調整は、20⇌40⇌60⇌80⇌90%RHの順で3分間隔で行い回復性を調べた。また、図8には湿度は5分ごとに变化させたときのE1100の応答特性を示す。縦軸の表示は、素子のインピーダンス変化を電圧変化に変換したものを記録計に出力したものである。Li₂CO₃の生成が認められたL377は-20%RHとかなり大きなヒステリシスがみられる。Li₂O量(x)がx<2では-3%RH以内のヒステリシスで収まっている。特に、Li₂O量(x)がx=1

Fig. 7. Hysteresis curves of humidity dependence of impedance for $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ at 30°C with an applied frequency of 1 kHz.

Fig. 8. Response curves of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ for abrupt change of humidity at 30°C with an applied frequency of 1 kHz.

Fig. 9. Long-term stability of the elements, $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, under a laboratory air.

のLi₂O·Al₂O₃·2SiO₂組成の焼結体E1100は最もヒステリシスが小さく、湿度変化に対する応答速度は図8中に示すように最も応答速度が遅くなる脱湿過程の90⇌60%RHの変化でも約3分ではほぼ90%応答を示す。

3.5 経時安定性

図9には、L66, E1100, L219, L377の実験室中300日放置におけるそれぞれの経時的特性の変化を示す。応答特性が最も良かったLi₂O量(x)がx=1のLi₂O·Al₂O₃·2SiO₂組成の焼結体E1100が経時的安定性でも最も優れており、経時変化量は300日で±2%RH以内である。Li₂O量(x)がx<1のL66では、SiO₂, α-Al₂O₃などの絶縁性金属酸化物焼結体にみられるような表面OH基の増大による経時的な高抵抗化が認められる。一方、Li₂CO₃の生成が確認されているL377では10日間で急激な高抵抗化が認められる。

謝 辞 本研究に対し、ご協力と有益な助言を頂いた品川白煉瓦(株)元常務取締役・矢島隆之輔顧問、取締役・石沢健喜理学博士及び新材料研究センター長・鮎澤信夫氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 295-300 (1980).
- 2) 清水康博, 岡田英昭, 荒井弘道, 窯協, **95**, 726-67 (1987).
- 3) Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, S. Sakai, H. Aono, S. Nakayama and H. Kuroshima, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3685-92 (1987).
- 4) 内川英典, 島本幸三, 西浦久和, 表面科学, **6**, 214-21 (1985).
- 5) Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki and K. Yuki, *Sensors and Actuators*, **4**, 599-606 (1983).
- 6) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, **53**, 395-99 (1985).
- 7) S. Nakayama, Y. Sadaoka and Y. Sakai, unpublished data (*J. Ceram. Soc. Japan*, in contribution).
- 8) U. v. Alpen, H. Schulz, G. H. Talat and H. Böhn, *Solid State Commun.*, **23**, 911-14 (1977).
- 9) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, **51**, 879-83 (1983).
- 10) 定岡芳彦, 酒井義郎, 表面科学, **5**, 220-26 (1984).
- 11) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, **51**, 896-900 (1983).