ナトリウムを添加したアルミナ湿度センサーの電気的特性

鳥飼直親・笹本 忠*・横山 隆・目黒竹司・岩松正治・阿部喜昭**

(横浜国立大学工学部物質工学科材料化学, 240 横浜市保土ヶ谷区常磐台 156)
 (* 神奈川工科大学工業化学工学科, 243-02 厚木市下荻野 1030)
 (** (株) テクノ・セブン, 226 横浜市緑区鴨居 1-3-10)

Electrical Characteristics of Na-Doped Alumina Humidity Sensor

Naochika TORIKAI, Tadashi SASAMOTO*, Takashi YOKOYAMA, Takeshi MEGURO,
Masaharu IWAMATSU and Yoshiaki ABE**

(Department of Materials Chemistry, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240)
 (* Department of Industrial and Engineering Chemistry, Kanagawa Institute of Technology,
1030, Shimoogino, Atsugi-shi 243-02)
 (** Technol Seven Co., Ltd., 1-3-10, Kamoi, Midori-ku, Yokohama-shi 226)

In order to lower the impedance of an alumina humidity sensor, Na-added alumina humidity elements containing 0.1-0.5 % Na by weight were prepared as a trial. The elements were prepared by firing the compact bodies of Na-added alumina powder at 1100°C in air. The powder was obtained by adding NaNO₃ solution to the fine powder of alumina derived from aluminium isopropoxide. The obtained elements have a surface area of 19 to 56 m²/g and have the crystal structure of α -Al₂O₃, accompanied by a small amount of θ -Al₂O₃, except the 5.0 wt% Na-added element with the β -Al₂O₃ type structure. The addition of sodium resulted in a decrease in impedance of the element. With the most favorable 2.0 wt% Na-added element its resistivity was the easily-measurable value of 10⁴ to 10⁵ $\Omega \cdot m$ in the region of lower humidity. The response times to humidity changes between 0 % and 90 % RH, however, were about two to three times longer than that of the no-added element. This was presumably because the Na-addition caused a decrease in the number of relatively large pores with pore size of about 50 nm. From the analysis of complex impedance plots it was found that the variation of impedance with humidity was mainly dependent on the resistivity of water condensed in capillaries on the surface of the element.

[Received June 2, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Humidity sensor, Na-added alumina, Complex impedance, Aluminium isopropoxide

1. はじめに

多種多様な湿度センサーのうち、湿度を電気抵抗値として検出する抵抗変化型センサーは、測定回路の設計と制御用信号への変換が容易であることから、湿度センサーの主流の一つとなっている。素材的にみると電解質系、有機高分子系、セラミックス系に分類され、このうち電解質系は吸湿性塩の濃度が次第に希釈されるため、寿命が短く、測定範囲が狭いという欠点を持ち、有機高分子系は材料自体の劣化及び耐熱性の低さにより使用条件が制限される。これに対し、セラミックス系は物理的・化学的に安定であるために有望視されているが、改善すべき点も多い。その一つに低湿度領域において感湿素子の抵抗値が高く、実用計測範囲を超えてしまうという問題点がある。著者ら¹⁾はアルミニウムイソプロポキシドの加水分解により得たアルミナ微粒子に炭素材を加えたアルミナ/炭素系感湿素子を作製し、アルミナ素子の低抵抗化を試みたが、成功には至らなかった。最近、内川ら^{2),3)}は感湿素子にアルカリイオンを添加することで低

抵抗化を含む感湿特性の改善に成果を挙げている。定岡ら⁴⁾はシリコンや高分子薄膜からなる感湿素子が Li, Na 等のアルカリ金属の添加によって低湿度領域において検出容易なインピーダンス値をもち、かつ全湿度領域において良好な感湿特性を示すようになったと報告している。したがって、感湿素子にアルカリ金属を添加することは、低湿度領域での低抵抗化の方法としては非常に有効な手段であると思われる。また、アルカリの添加は粒子径の制御を可能にするとの報告⁵⁾もある。

そこで本研究では、感湿素子の低抵抗化、高感度化、及び細孔制御を目的として、アルミニウムイソプロポキシドの加水分解により得た均一なアルミナ微粒子に種々の割合でナトリウムを添加させた Na 添加アルミナ感湿素子を作製し、それらのインピーダンス、細孔径分布等の測定を行い、ナトリウムの添加が素子の感湿特性、微細構造等に及ぼす影響について検討したので以下に報告する。

2. 実験

2.1 Na 添加アルミナ感湿素子の作製

まず、市販のアルミニウムイソプロポキシド（以後 AIP と略称する）を出発原料として、Na 添加アルミナ微粉体を次のように作製した。AIP 1 モルに対して pH 2 に調整したイオン交換水 100 ml を静かに加え、湿度を約 80°C に保ち、よくかくはんしながら約 3 時間の加水分解を行った後、このスラリー状の内容物を 120°C のエアバス中で約 48 時間乾燥し、アルミニウム水和物を得た。このアルミニウム水和物をらいかい機で粉碎し、これを 900°C で 2 時間仮焼した後、再びらいかい機で約 30 分間粉碎を行い、アルミナ微粉体を調整した。次に、このアルミナが、0.2~5.0 wt% のナトリウムを含むように所定量の硝酸ナトリウム水溶液をアルミナ粉末に添加、混合した後、エアバス中で約 24 時間乾燥して Na 添加アルミナ微粉体を作製した。

このようにして得られた Na 添加アルミナ微粉末を 1500 kg/cm² の圧力で成形後、空气中、1100°C で 1 時間焼成し、Na 添加アルミナ焼結体のペレット（直径約 10 mm×厚さ約 2 mm）を得た。この焼結体を 4×4×2 mm の直方体に切り出し、4×4 mm 面の両面に RuO₂ ペーストを用いて電極用白金線（直径 0.12 mm）を 850°C で 10 分間焼付け、感湿素子とした。

2.2 感湿特性の測定

2.2.1 インピーダンスの湿度依存性の測定

相対湿度 (RH) 33, 53, 75, 94 % の湿度雰囲気は、それぞれ塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化ナトリウム、及び硝酸カリウムの各シャーベット状飽和水溶液を含むガラス管（直径 30 mm, 長さ 250 mm）を水槽に浸して、25±0.1°C に保持することにより調整した。素子のインピーダンスは、素子を恒湿ガラス管内にセットしてから 6 時間後に、交流 2 端子法で測定した。交流電源にはファンクションジェネレーター（岩通電子製、FG-330）を用い、印加周波数 45 Hz、印加電圧 6.0 V で測定を行った。通常のデジタルマルチメーターで電源端子電圧と基準抵抗の端子電圧とを測定し、両者の差から素子のインピーダンスを算出した。なお、測定前の素子はすべて 94 % RH の湿度中で 48 時間放置して強制的にエージングを行ってから測定に供した。素子のインピーダンスは低湿度側から高湿度側へ湿度を変化させ、更に高湿度側から低湿度側へと湿度を変化させて測定したが、このような方法を採用することにより極めて再現性のよい結果が得られた。

2.2.2 インピーダンスの周波数依存性の測定

5 Hz~13 MHz の周波数域でのインピーダンスの周波数依存性をインピーダンスアナライザー（YHP 4192 A）で測定した。また、Tsai ら⁶⁾による NLSF 法に従って Cole-Cole プロットの解析を行い、等価回路を検討し

た。

2.2.3 感湿応答特性の測定

応答性の測定は湿度 0 % と 90 % で行ったが、この場合の湿度調整は、ガス混合法によった。すなわち、0 % RH の雰囲気は流通乾燥気体中で、一方 90 % RH の雰囲気は乾燥した流通気体と水蒸気飽和気体とを混合させた雰囲気中で測定を行った。

素子の感湿応答性は、インピーダンスアナライザーを用いて、印加周波数 300 kHz、電圧 1.0 V で、素子を 0 % RH の雰囲気から 90 % RH の雰囲気へ、また 90 % RH の雰囲気から 0 % RH の雰囲気へ移し、インピーダンスの時間変化で評価した。

2.3 電子顕微鏡観察、EPMA 分析、及び X 線回折

AIP の加水分解生成物とその仮焼物、及び焼結体試料の粒度分布及び表面状態を走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、JSM-F7）で観察し、また結晶構造を調べるために X 線回折（理学電機製、SG-7）を行った。更に試料中のナトリウム分布状態及び試料の煮沸処理によるナトリウム減少量を調べるために、EPMA（日本電子製、JSM-T 100-BEIS）測定を行った。

2.4 細孔径分布及び表面積の測定

試料の細孔径分布を水銀ポロシメーター（Carlo Erba 製、Model-65）で測定し、また BET 表面積を柴田自記表面積計（SA-200）を用い、窒素吸着法によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 AIP の加水分解生成物及び仮焼物

2.1 節で述べた条件下で得た AIP の加水分解生成物、及び 900°C で 2 時間焼成して得た仮焼物について X 線回折を行った結果、加水分解生成物は尾崎ら⁷⁾と同様に、ペーナイトであることが確認された。仮焼物に対する回折ピークはブロードであり、明確な結晶形の断定は困難であったが、仮焼物は結晶性の悪い γ -Al₂O₃ と少量の θ -Al₂O₃ との混合物であることが推定された。

一方、加水分解生成物及び仮焼物の粒子形態について SEM 観察した結果、両者とも各粒子は直径約 0.05 μ m（加水分解生成物）あるいは約 0.07 μ m（仮焼物）の 1 次粒子から構成される 2 次粒子であることが認められた。

3.2 感湿素子の表面状態と X 線回折

Na 添加量の異なる感湿素子の表面観察結果を図 1 に示す。図から分かるように、5.0 wt% Na 添加素子を除くすべての素子では、Na 添加量に関係なく直径が約 0.1 μ m のほぼ均一な球形粒子からなっているが、しかしナトリウムを 5 wt% 添加した素子は明らかに他とは異なる形態が観察される。なお、5.0 wt% Na 添加素子における Na 元素の分布状態を EPMA 観察した結果、

Fig. 1. SEM photographs of Na-added alumina humidity elements.

Na 元素は均一に分布していることが確認された。

一方、X 線回折の結果は Na 添加素子の構造が少量の θ - Al_2O_3 を含む結晶性のよい α - Al_2O_3 であることを示した。 θ - Al_2O_3 が混在する理由は、焼成温度が 1100°C と比較的 low、焼成時間も 1 時間と短かったために、 γ - Al_2O_3 から θ - Al_2O_3 を経て α - Al_2O_3 にいく過程が完全に終了しなかったためであると考えられる。Na 添加量が 2 wt% 以上では α -及び θ - Al_2O_3 以外に β - Al_2O_3 の回折ピークが現れ、5 wt% Na 添加素子においてはほとんど β - Al_2O_3 のみのピークとなった。5 wt% Na 添加素子の SEM 写真 (図 1 (f)) においてみられる島状粒子の連

なりは β - Al_2O_3 粒子の特徴に基づくものと思われる⁸⁾

3.3 細孔径分布と BET 表面積

水銀ポロシメーターによって測定された Na 無添加及び添加素子の細孔径分布を図 2 に示す。ナトリウムの添加量が増すにつれて 50 nm 付近 (図中 (a) 矢印をつけたピーク) の細孔は減少する傾向が認められる。一方、各素子の BET 表面積は、Na 添加量 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 wt% に対してそれぞれ 19, 24, 45, 56, 23 m^2/g であった。ナトリウムの添加量の増加とともに、2.0 wt% までは BET 表面積は増加するが、5.0 wt% 添加試料では BET 表面積は逆に 0.2 wt% Na 添加素子の

Fig. 2. Pore size distribution of Na-added alumina humidity elements containing (a) 0 %, (b) 0.2 %, (c) 0.5 %, (d) 1.0 %, (e) 2.0 % and (f) 5.0 % sodium by weight.

それとほぼ同じ値となった。

3.4 感湿特性

図3は、湿度を低湿度側から高湿度側へ、そしてまた低湿度側へと変化させて測定された各素子のインピーダンスを湿度の関数として図示したものである。図から明らかなように、すべての素子のインピーダンスは相対湿度の増加とともに指数関数的に減少している。Na無添加素子すなわち純アルミナ素子では $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの高インピーダンス値であるが、ナトリウムを添加することによってインピーダンスは全湿度領域において減少した。例えば2 wt% Na添加素子のインピーダンスは無添加素子のその約1/300となり、低湿度領域においても測定容易なインピーダンス値となった。しかし、5.0 wt% Na素子だけは例外で逆にインピーダンスが増加した。以上のようなNa添加によるインピーダンス低下効果(5.0 wt% Na添加は除く)は、後に詳細に述べるようにNa添加による素子表面積の増大による吸着水量の増加と、Naイオン自身の電気伝導への寄与に基づくものと推定される。

3.5 応答特性

図4は湿度変化に対する応答性を示したものである。相対湿度0%から90%への吸着過程とその逆の脱着過程におけるインピーダンスの時間変化を図示したものである。ナトリウム無添加素子の応答時間は吸着過程、脱着過程ともに約10分であるのに対し、Na添加素子ではナトリウムの添加量の増加とともに応答時間は遅く

Fig. 3. Humidity dependence of impedance of Na-added alumina elements containing (a) 0 %, (b) 0.2 %, (c) 0.5 %, (d) 1.0 %, (e) 2.0 % and (f) 5.0 % sodium by weight.

Fig. 4. Response to humidity change in Na-added alumina elements containing (a) 0 %, (b) 0.2 %, (c) 0.5 %, (d) 1.0 %, (e) 2.0 % and (f) 5.0 % sodium by weight.

なっている。例えば、2.0 wt% Na添加素子に対する応答時間は吸着過程で約15分、脱着過程で約20分であった。このNa添加による応答時間の遅れは、Na添加に伴う素子の微細構造の発達と関係があると思われる。す

なわち、応答時間を短くするためには、10 nm 以上の細孔の存在が必要と言われているが⁹⁾、本研究では BET 表面積と水銀ポロシメーターの結果より見て、Na 添加量が増えると 10 nm 以下の細孔径をもつ微細構造が発達し、かつ 50 nm 付近の細孔が減少するため、応答時間が長くなったものと考えられる。

3.6 複素インピーダンスプロットと等価回路

相対湿度 75 % における各素子の複素インピーダンスプロットを図 5 に示す。Na 無添加素子に対するプロットの軌跡は単純な円弧を描いたが、Na 添加素子の場合には複雑な円弧が得られた。更に低周波側に新たな円弧の一部が現れた。素子自身のバルク抵抗は非常に大きいことから判断して、抵抗値の比較的小さい高周波側の円弧は吸着水に対応するものであり、また低周波側の不完全な円弧は電極部分の界面反応¹⁰⁾に対応するものと推定される。

さて、図 5 の Na 添加素子にみられる二つの円弧は、素子表面に緩和時間の異なる 2 種類の吸着水が存在していることを意味している¹⁰⁾。また吸着水の緩和時間は、吸着水のいろいろな吸着状態を反映し、かつ吸着層の厚

さに依存するものと考えられる。すなわち、固体表面上の第 1 層目の物理吸着水は 2 個の表面水酸基との水素結合で動き難く、2 層目以上の物理吸着水は比較的動きやすい。したがって、粒子間又はネック部での毛管凝縮水と、粒子表面で比較的薄い層を形成する表面吸着水とは緩和時間に違いが生じてくる。これらのことを考慮すると、Na 添加素子に対する等価回路として図 6 (a) の回路が考えられる。なおこの等価回路においては、バルク自身の抵抗成分 (本来は C_c に並列に入る) と電極部分の等価回路が省略されている。図中の回路素子 R_a , R_b はそれぞれ毛管凝縮水、表面吸着水の抵抗成分を、 C_a , C_b , C_c はそれぞれ毛管凝縮水、表面吸着水、及び素子自体の容量成分を表す。また、 ω は周波数である。この等価回路に対応する複素インピーダンスプロットの模式図は図 6 (b) のように表される。図中高周波側の円弧 A は緩和時間の短い吸着水、すなわち動きやすい吸着水 (毛管凝縮水) を表し、低周波側の円弧 B は緩和時間の長い吸着水、すなわち動き難い水 (表面吸着水) を表している。一方、Na 無添加素子のプロットは、図 5 (a) に示すように、原点を通る一つの円弧であり、このことは単一緩和であることを示している。したがって、この素子の等価回路は図 6 (a) において R_b , C_b を除いたものに相当する。このようなナトリウム無添加素子と添加素子との複素インピーダンスプロットの違いは、素子の微細構造の相違と関係がある。すなわち Na 無添加素子は表面積が小さく、微細孔が少ないために吸着層の厚さは一様であり、そのため円弧は一つしか現れず、一方、Na 添加素子では無添加素子と比較して微細孔が発達し、水の吸着は粒子表面とネック部に存在するために吸着層の厚さに分布が生じ、円弧が 2 個現れたものと考えられ

Fig. 5. Complex impedance plots for Na-added alumina elements containing (a) 0 %, (b) 0.2 %, (c) 0.5 %, (d) 1.0 %, (e) 2.0 % and (f) 5.0 % sodium by weight.

Fig. 6. Equivalent circuit (a) and complex impedance plot (b) for Na-added alumina humidity elements.

Fig. 7. Complex impedance plots for 2 wt% Na-added alumina element in relative humidity of (a) 33, (b) 53, (c) 75 and (d) 94 %.

る。なお、低周波側の円弧は表面吸着水に、高周波側の円弧は毛管凝縮水に相当し、両弧にはそれぞれ Na^+ イオンが寄与しているものと考えられるが、詳細は不明である。

図7は、0.5 wt% Na 添加素子について、相対湿度 33, 54, 75, 94 % において測定した複素インピーダンスプロットの結果である。次に図6(a)の等価回路に基づいて求めた回路定数の湿度依存性を図8と図9に示す。図8の抵抗成分 R_a , R_b は相対湿度の増加とともに指数関数的に大きく減少している。一方、図9に示す容量成分の和 $C_a + C_c$ 及び C_b の値にはさほど変化は認められない。したがって、この素子のインピーダンス変化は、 Na^+ イオンを含む吸着水の抵抗成分の変化によるものと考えられる。また図8において、 R_a と R_b の湿度依存性を比較すると、 R_a の方が R_b よりも全湿度領域で低いインピーダンスを示しており、傾きも大きいことからみて、 Na^+ イオンを含む表面吸着水の抵抗成分より、 Na^+ イオンを含む毛管凝縮水の抵抗成分の方が、インピーダンスに対してより支配的であると考えられる。なお、Na 添加量が 0.2, 1.0, 2.0, 5.0 wt% の素子についても、図7, 図8, 図9 とほぼ同様な結果が得られたので、上述の議論は Na 添加素子のすべてに適用できるものと考えられる。

電気伝導にナトリウムが如何に寄与するかは非常に興味がある問題である。この点を解明する目的で、Na 添加素子を 100°C の沸騰水中で 1 時間処理した試料を調

Fig. 8. Relationships between relative humidity and constants of equivalent circuit in Figure 7.

● : R_a , ○ : R_b

Fig. 9. Relationships between relative humidity and constants of equivalent circuit in Figure 7.

● : $C_a + C_c$, ○ : C_b

製し、感湿特性、細孔径分布、BET 表面積、X 線回折等の測定を行い、煮沸処理前の試料と比較を行った。その結果、感湿特性のみに変化が認められ、他の測定結果ではほとんど変化はないという結果を得た。感湿特性の変化は、無添加試料にはほとんど観察されないのに対し、Na 添加素子では約 1 けたのインピーダンス増加がみられた。煮沸後のナトリウム含量は、5.0 wt% 添加の場合で約 20 % の減少が EPMA により確認され、他の添

加試料では明確な減少量を把握することはできなかったが、いずれにしても以上の実験事実から判断して、ナトリウムを添加した素子の伝導には、プロトン伝導の他に吸着水中での Na イオンによる伝導もかなり寄与しているものと考えられる。

4. 総 括

アルミニウムイソプロポキシドより調製したアルミナ微粉末に、硝酸ナトリウム水溶液を所定量加えて作製した Na 添加アルミナ感湿素子について、その感湿特性、微細構造を検討し、次の結果を得た。

(1) アルミナに 2.0 wt% 以下のナトリウムを添加することにより、素子のインピーダンスを低下させることができた。特に 2.0 wt% Na 添加素子は、低湿度領域においても検出容易な $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ のインピーダンス値をもち、しかもそのインピーダンス値は、全湿度領域で良好な湿度依存性を示した。しかし、0 % → 90 % RH あるいはその逆の湿度変化に対応する応答時間は、無添加のそれ (約 10 分) の 2 倍から 3 倍であった。

(2) アルミナに 5.0 wt% 以上のナトリウムを添加すると、ほとんど $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ になり、感湿特性、BET 表

面積、細孔径分布は他の素子と異なった傾向を示した。

(3) 複素インピーダンスプロット解析を行った結果よりみて、相对湿度変化に伴う素子のインピーダンス変化は、 Na^+ イオンを含む毛管凝縮水の抵抗成分に大きく依存していると考えられた。

文 献

- 1) 鳥飼直親, 目黒竹司, 横山 隆, 笹本 忠, 田村祐子, 阿部喜昭, 日本化学会第 57 秋季年会講演予稿集, II, 680 (1988).
- 2) 内川英興, 宮尾国彦, 島本幸三, センサ技術, 3, 24-27 (1983).
- 3) F. Uchikawa and K. Shimamoto, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1137-41 (1985).
- 4) Y. Sadaoka, Y. Sakai, H. Akiyama, *J. Mater. Sci.*, 21, 235-40 (1986).
- 5) E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki and K. Aika, *J. Catal.*, 113, 25-31 (1988).
- 6) Y. T. Tsai and D. H. Whitmore, *Solid State Ionics*, 7, 129 (1982).
- 7) 尾崎義治, 秀島正明, 材料, 26, 853-57 (1977).
- 8) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *Ceram. Bull.*, 59, 640-42 (1980).
- 9) T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, *Sensors and Actuators*, 4, 85-96 (1983).
- 10) 清水康博, 荒井弘通, 清山哲郎, 電気化学, 53, 300-05 (1985).