セラミック湿度センサー ——微細構造と感湿特性のシミュレーション——

(1984 年 10 月 11 日 受理)

清水 康博*・一ノ瀬 治紀・荒井 弘通・清 山 哲 郎

MgAl₂O₄ 素子および MgFe₂O₄ 素子の微細構造と感湿特性の関係について検討した。また素子の細孔分布と Kelvin 式から感湿特性の理論計算を行ない実測値と比較検討した。素子の感湿特性は試料の出発原料や焼結条件によって大きく変化した。表面積および直径 300 Å 以下の細孔容積が多い素子は 40% RH 以下での低湿度領域で感湿特性が優れていることがわかった。しかし、アルコキシドから調製し 1000°C、5 時間焼結した MgAl₂O₄ 素子のように、表面積および細孔容積が大きくなると応答時間は長くなった。MgFe₂O₄ 素子のように、素子自身ある程度電子伝導が存在すると、感湿特性は微細構造と素子自身のインピーダンスに大きく依存した。センサー素子表面の吸着水の導電率は溶出イオンのために、CO₂ の溶解のみを考えた水の導電率 $8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より大きな値を示すことがわかった。このことは、試料を煮沸した後の水の導電率の増加と、原子吸光法で水中のナトリウム含量の定量分析により確認できた。煮沸後の素子の感湿特性は、理論計算値とはほぼ一致した。したがって、吸着水の導電率を考慮すると、素子の感湿特性は細孔分布と Kelvin 式を用いた理論計算により把握できると考えられる。

1 緒 言

近年、自動制御システムの発達にともない、高性能、長寿命かつ安価な湿度センサーの開発が強く望まれている。今日までに種々の材料を用いた湿度センサーが開発されているが、とくにセラミック湿度センサーは物理的、化学的に安定であるため多くの研究がなされている^{1)~7)}。

セラミック湿度センサーの感湿機構には、物理吸着水によるイオン伝導を利用するタイプ^{1)3)~5)}と、化学吸着水による半導体の電子伝導度変化を利用するタイプがある⁶⁾⁷⁾。後者のタイプでは、通常、素子の作動温度は 300 から 500°C である。化学吸着した水は還元性ガスと同じように、酸化物表面に対して電子供与体と

して働く。すなわち、水の化学吸着によって n 型半導体は導電率が増加し、p 型半導体では減少する⁶⁾⁸⁾。これに対し、前者のタイプでは、作動温度は 0°C から 100°C であり、センサー材料の半導体性にかかわらず相対湿度が高くなると素子のインピーダンスは減少する。物理吸着水がほとんど存在しない場合、素子のインピーダンスは素子自身のインピーダンス、または表面ヒドロキシル基から解離したプロトンによるイオン導電率によって決まる⁹⁾。物理吸着水量または毛管凝縮水量が多くなると、ヒドロニウムイオンがおもな伝導キャリアーになり⁹⁾、素子のインピーダンスは吸着水量の増減によって変化する¹¹⁾¹⁰⁾。したがって、素子の感湿特性は素子自身のインピーダンス、微細構造、すなわち、表面積、細孔分布に大きく依存し⁴⁾、優れた感湿特性を示す湿度センサーの設計にはこれらの関係を明らかにすることが必要である。

鈴木らはアルカリ金属酸化物を MgFe₂O₄ に添加することにより、粒子も細孔径も小さくなり感湿特性が改善されることを示した¹¹⁾。また、定岡らは多孔質アルミナ焼結体の感湿特性と微細構造、吸着水量の関係について検討し、素子のインピーダンスは貫通孔内の物理吸着水量によって決まると報告している¹⁰⁾。

本研究では多孔質セラミック湿度センサーの微細構造と感湿特

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園

- 1) T. Nitta, Z. Terada, S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 295(1980).
- 2) R. T. Johnson, Jr., R. M. Biefeld, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 537(1979).
- 3) 内川英典, 宮尾国彦, 堀井弘子, 島本幸三, 表面科学, **3**, 189(1982).
- 4) 清水康博, 荒井弘通, 清山哲郎, 電気化学, **50**, 831(1982).
- 5) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, **51**, 437(1983).
- 6) H. Arai, S. Ezaki, Y. Shimizu, O. Shippo, T. Seiyama, "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Kodansha (1983) p. 393.
- 7) T. Nitta, F. Fukushima, Y. Matsuo, "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Kodansha (1983) p. 387.

- 8) 荒井弘通, 表面科学, **5**, 165(1984).
- 9) J. H. Anderson, G. A. Parks, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3662(1968).
- 10) 定岡芳彦, 酒井義郎, 電気化学, **51**, 873(1983).
- 11) T. Suzuki, N. Matsui, "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Kodansha (1983) p. 381.

性の関係を明らかにするために、試料の出発原料および焼結条件を変えて微細構造を制御した素子の感湿特性を調べた。また、センサー素子の感湿特性は毛管凝縮水量に依存すると仮定し、素子の細孔分布と Kelvin 式から感湿特性の理論計算を行ない、その結果と実測値とを比較検討し優れた感湿特性をもつ湿度センサーの設計指針を得ることを目的とした。

2 実 験

2.1 試料の調製

スピネル型酸化物 MgAl_2O_4 および MgFe_2O_4 の調製はつぎの3方法で行なった。

2.1.1 金属アルコキシドからの調製: 金属塩化物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, とともに市販の特級品) のエタノール溶液をスターラーで強くかきまぜながら、過剰の $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 溶液を分液漏斗でゆっくり滴下し、金属アルコキシドの沈殿を得た¹²⁾¹³⁾。

アルミニウムイソプロポキシドは市販の一級品を用いた。各金属アルコキシドを加水分解し、汙過洗浄後 120°C で乾燥した。このようにして得た金属水酸化物の水分含有量を熱てんびん (ULVAC, TGD-5000) で測定した。この結果を考慮して金属水酸化物を当量ずつ秤量し、粉砕混合後 700°C , 3 時間焼した。さらに粉砕混合し 1000°C , 5 時間焼成して調製した。

2.1.2 硝酸塩からの調製: 出発原料として $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (すべて市販の特級品) を用いた。それぞれ当量ずつ秤量した硝酸塩の混合物に蒸留水を加え湿式混合後、蒸発乾固し、 400°C , 3 時間熱分解した。さらに粉砕混合後、 1000°C , 5 時間焼成して調製した。

2.1.3 酸化物からの調製: 市販の各酸化物 (MgO および Fe_2O_3 は特級品, Al_2O_3 は一級品) を乾燥後、それぞれ当量ずつ秤量した。この混合物を粉砕混合後、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物は 1300°C , 5 時間, $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物は 1000°C , 5 時間焼成して調製した。

2.2 センサー素子の作製

生成物はすべて X 線回折法で結晶構造を解析し、出発原料によらず MgAl_2O_4 および MgFe_2O_4 の単一相であることを確認した。これらの試料粉末を IR 用錠剤成型器で直径 1.0 cm, 厚さ 0.05 cm から 0.1 cm のディスク状に成型し、所定の条件で焼結した。このディスク状焼結体の両面に酸化ルテニウムペーストを塗布し、 850°C , 10 分間電極焼付けを行ないセンサー素子とした。

2.3 素子の感湿特性の測定

測定雰囲気湿度は、乾燥空気と湿潤空気を任意の流量比で混合して制御した。また露点計で絶対湿度を測定し、その値から相対湿度を算出した。素子の感湿特性は、湿度および温度制御が可能なテストチャンパー内で測定した。素子のインピーダンスは素子と基準抵抗を直列に接続し、この両端に一定の交流電圧 (7.5 V, 45 Hz) を印加し、基準抵抗にかかる電圧をデジタルマルチメーター (タケダ理研, TR 6841) を用いて電圧降下法により求めた¹⁴⁾。乾燥空気を流しながらテストチャンパー内の素子を 400

$^\circ\text{C}$, 10 分間加熱クリーニング後、雰囲気湿度および温度を調整して素子のインピーダンスを測定した。乾燥空気流通下 (露点 -75°C) では、ほとんどの素子のインピーダンスは非常に高くなったため、測定回路およびテストチャンパーはすべてシールドした。

2.4 焼結体の物性測定

走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-50 A 型) で粒子および粒子の状態を観察した。表面積は窒素吸着 BET 法により測定した。窒素吸着法および水銀圧入法 (CARLO ERBA, Porosimeter series 200) で細孔分布を測定した。窒素吸着法では直径 300 から $10 \text{ \AA}$ の細孔が測定でき、水銀圧入法では 1.5×10^5 から $76 \text{ \AA}$ の細孔が測定できる。

3 理 論

3.1 セラミック表面への水の吸着

完全に脱水した酸化物表面への水の吸着は、まず H_2O から解離した H^+ と OH^- がそれぞれ酸化物表面の酸素イオン、金属イオン上に化学結合して表面ヒドロキシル基を生成する。この表面ヒドロキシル基上に水分子が逐次吸着し、物理吸着水の多分子層が形成される。第 1 層目の物理吸着水は 2 個の表面ヒドロキシル基との水素結合で動きにくい、第 2 層目以上の物理吸着水は比較的動きやすくなる¹⁶⁾。また、円筒状の一端が閉じた細孔 (入口細孔) が存在すると、次式の Kelvin 半径 r_K より小さな細孔に毛管凝縮が起こる。

$$r_K = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln P_s/P} \quad (2)$$

ここで γ , ρ , M はそれぞれ水の表面張力、水の密度、水の分子量、また P_s は絶対温度 T での飽和水蒸気圧である。一方、両端が開いた細孔 (貫通孔) では、水の吸着にヒステリシスがみられ、蒸発過程では Kelvin 式にしたがうが、凝縮過程では $r = r_K/2$ より小さな細孔に凝縮が起こる¹⁷⁾。

実際の多孔質セラミックの細孔は、細孔径の異なる入口細孔および貫通孔が複雑にからみあい、また一つの貫通孔でも半径は一定ではなく場所によって大きさが異なっていると考えられる。このような細孔が三次元網目構造を示す多孔質セラミックへの物理吸着水は、多層吸着水と毛管凝縮水がともに存在する。盛岡らはこのような三次元網目構造をもった細孔を想定し、コンピュータシミュレーションを行なった結果、ほとんどの細孔は $r = r_K$ で毛管凝縮が起こることを示した¹⁷⁾¹⁸⁾。本研究でも第一近似として、センサー素子の感湿特性は毛管凝縮水量に依存すると仮定し、素子の細孔分布と Kelvin 式を用いて感湿特性の理論計算を試みた。

3.2 感湿特性の理論計算方法

素子の感湿特性の理論計算は、著者らが提案した方法で行なっ

12) K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372(1965).

13) K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff, J. S. Smith, *ibid.*, **52**, 523(1969).

14) 北澤宏一, 日本化学会編, “化学総説, 37, 機能性セラミックスの設計”, 学会出版センター (1982) p. 57.

15) R. W. Crauston, F. A. Inkley, “Advances in Catalysis”, Academic Press, New York and London, **9**, 143(1957).

16) E. McCafferty, A. C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.*, **1971**, 239.

17) 盛岡良雄, 小林純一, 日化, **1979**, 157.

18) 盛岡良雄, 小林純一, 日化, **1982**, 549.

た¹⁹⁾。すなわち、すべての細孔は円筒状で、素子の電極面に対して垂直に存在し、毛管凝縮している細孔の最大半径は Kelvin 式から与えられる。半径 r_1 の細孔に凝縮した水のインピーダンス z は、

$$z = \frac{l}{\sigma_w \pi r_1^2} \quad (3)$$

で与えられる。ここで l は細孔の長さ、すなわち素子の厚さ、 σ_w は凝縮水の導電率である。また半径 r_1 の細孔の数 n_1 は

$$n_1 = \frac{v_1}{\pi r_1^2 l} \quad (4)$$

となる。ここで v_1 は素子 1 個あたりの半径 r_1 の細孔容積である。この v_1 は、素子の半径 r および厚さ l 、気孔率 x 、細孔半径 r_1 の細孔容積百分率 V_1 で表わされるので (4) 式は (5) 式となる。

$$n_1 = \frac{r^2 x V_1}{r_1^2} \times 10^{-4} \quad (5)$$

したがって、半径 r_1 のすべての細孔に凝縮した水によるインピーダンス z_1 は、 z が r_1 個並列に接続していると考えて、

$$z_1 = \frac{l}{\sigma_w \pi r^2 x V_1} \times 10^4 \quad (6)$$

で与えられる。また素子全体のインピーダンス Z は、素子自身のインピーダンスを z_0 にすると、

$$Z = \frac{1}{\sum \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_0}} \quad (7)$$

で与えられる。

4 結果および考察

4.1 出発原料の違いによる感湿特性の変化

図 1, 2 にそれぞれ MgAl_2O_4 系素子および MgFe_2O_4 系素子の 20°C での感湿特性を示した。素子の半径および厚さはとくに MgFe_2O_4 系素子について出発原料によって異なるため、素子のインピーダンス Z を電極面積 A および厚さ L で規格化した $Z \cdot A / L$ で示した ($Z \cdot A / L$ を規格化インピーダンスと呼ぶ²⁰⁾)。これは同一焼結条件下でも出発原料によって素子の焼結性および機械的強度が異なり、まったく同じ厚さの素子が得難かったことによる。また、それぞれの素子の BET 表面積 (S_{N_2} と表わす)、粒子径、水銀圧入法および窒素吸着法で求めた細孔容積 (それぞれ V_{Hg} , V_{N_2} と表わす) を表 1 に整理して示す。ただし、水銀圧入法では原理的には直径 1.5×10^3 から $76 \text{ \AA}$ の細孔について測定可能であるが、小さな細孔については測定精度が悪くなる。素子の記号として表 1 に示すように原料として酸化物を用いたときは o 、硝酸塩を用いたときは n およびアルコキシドを用いたときは a と記し、MA は MgAl_2O_4 、MF は MgFe_2O_4 とする。

MgAl_2O_4 系素子では、MA-a > MA-n > MA-o の順で相対湿度 40% 以下での規格下インピーダンスの変化が大きかった。この

Fig. 1 Humidity sensitive characteristics of MgAl_2O_4 elements at 20°C

△ : MA-o, □ : MA-n, ○ : MA-a

Fig. 2 Humidity sensitive characteristics of MgFe_2O_4 elements at 20°C

△ : MF-o, □ : MF-n, ○ : MF-a

変化量の大きさは、素子の S_{N_2} および V_{N_2} の序列と一致している。しかし、 V_{Hg} は出発原料によってほとんど変化していない。また相対湿度 40% 以上では、MA-a の規格化インピーダンスは MA-n, MA-o にくらべて変化が小さくなった。水銀圧入法で求めた細孔分布のピーク位置、すなわち $dV/d\log d$ が最大値を示す細孔直径は、MA-a, MA-n, MA-o の順でそれぞれ $1.1 \times 10^2 \text{ \AA}$, $4.6 \times 10^2 \text{ \AA}$, $9.8 \times 10^2 \text{ \AA}$ であった。したがって、表面積が大きく、小さな細孔が多いほどとくに 300 $\text{\AA}$ 以下の細孔容積が多い素子ほど、0 から 40% RH の低湿度領域での感湿特性が優れていた。

MgFe_2O_4 系素子では、素子の S_{N_2} および V_{N_2} の大きさは MF-o > MF-n > MF-a の順となり、出発原料による序列は MgAl_2O_4 系素子とは逆になった。しかし、表 1 に示すように MgAl_2O_4 系素子、 MgFe_2O_4 系素子ともに S_{N_2} や V_{N_2} が大きい素子

19) T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai, *Sensors and Actuators*, 4, 85(1983).

20) 相対湿度が高くなるとインピーダンス値 z には容量成分の影響が少なくなるので、 $z \cdot A / L$ は比抵抗と等しくなる。

Table 1 Structure data of MgAl_2O_4 and MgFe_2O_4 elements

No.	Sample	Starting material	Sintering conditions		A/L (cm)	Surface area, S_{N_2} (m^2/g)	Particle size (μm)	Pore volume ^{a)} V_{H_2} (cm^3/g)	Pore volume ^{b)} V_{N_2} (cm^3/g)
			($^{\circ}\text{C}$)	(h)					
MA-o	MgAl_2O_4	Oxide	1000	5	10.28	1.4	1.2	1.66×10^{-1}	1.43×10^{-3}
MA-n	MgAl_2O_4	Nitrate	1000	5	9.65	14.1	0.2	1.68×10^{-1}	1.90×10^{-2}
MA-a	MgAl_2O_4	Alkoxide	1000	5	9.58	77.4	0.1	1.74×10^{-1}	1.77×10^{-1}
MF-o	MgFe_2O_4	Oxide	1000	3	12.75	1.2	0.3	7.41×10^{-2}	1.30×10^{-3}
MF-n	MgFe_2O_4	Nitrate	1000	3	7.65	0.82	0.5	1.21×10^{-1}	9.85×10^{-4}
MF-a	MgFe_2O_4	Alkoxide	1000	3	18.25	0.23	0.6	8.25×10^{-2}	1.81×10^{-4}

A=Electrode area, L=Sample thickness

a) Hg porosimeter.

b) Calculated from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms.

ほど走査型電子顕微鏡で観察した粒子径は小さかった。図2に示すように相対湿度が0から100%に変化したときの MgFe_2O_4 系素子の規格下インピーダンス値は、MF-o>MF-n>MF-a の順に大きく変化し、 S_{N_2} および V_{N_2} の大きさの序列とほぼ一致した。 MgFe_2O_4 系素子では出発原料が変わって粒子径が0.3から0.6 μm と大きくなると、相対湿度0%での規格化インピーダンス値は 5.53×10^9 から $3.68 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ へと大きく減少し感湿特性が低下した。 MgFe_2O_4 系素子の S_{N_2} および V_{N_2} は MgAl_2O_4 系素子にくらべて小さいので、40% RH 以下の感湿特性は低くなった。

4.2 焼結条件の違いによる感湿特性の変化

アルコキシドから調製した MgAl_2O_4 および酸化物から調製した MgFe_2O_4 について、焼結温度を変えた素子の感湿特性を図3、4に示す。素子の焼結条件および表面積は表2に整理して示した。素子の記号として1100 $^{\circ}\text{C}$ 焼結は1、1200 $^{\circ}\text{C}$ 焼結は2、1300 $^{\circ}\text{C}$ 焼結は3で表わす。

MA-a-1の S_{N_2} および V_{N_2} はそれぞれ46.1 m^2/g 、1.17 $\times$

Fig.3 Sintering temperature dependence on humidity sensitive characteristics of MgAl_2O_4 elements at 20 $^{\circ}\text{C}$

○: MA-a, ●: MA-a-1, ▲: MA-a-2, ■: MA-a-3

Fig.4 Sintering temperature dependence on humidity sensitive characteristics of MgFe_2O_4 elements at 20 $^{\circ}\text{C}$

△: MF-o, ▲: MF-o-1, ●: MF-o-2, ■: MF-o-3

$10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ とMA-aの約3/5に低下したにもかかわらず、MA-a-1の感湿特性はMA-aとほぼ同じであった。したがって、MA-aには素子のインピーダンスに影響をおよぼさない多数の細孔が存在していると思われる。MA-a-2やMA-a-3のように焼結温度が1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温になると、 S_{N_2} や V_{N_2} の減少に応じて素子の規格化インピーダンス値は同じ相対湿度でも大きくなった。また、これら両素子の規格下インピーダンスの対数値は相対湿度に対してほぼ直線的に変化し、40% RH以下の感湿特性は低下した。相対湿度が0から50%に変化したときの変化量の90%に達する応答時間は、MA-aで約30分、MA-a-1で約25分、MA-a-2で約10分、MA-a-3で約3分となった。応答時間は素子形状の制御によりある程度短縮できると考えられる。しかし、低湿度領域での感湿特性を高めるためには S_{N_2} や V_{N_2} を大きくすることが必要となり、その結果、応答時間が長くなるので、感湿特性と応答時間の両面から素子の微細構造を制御する必要がある。

酸化物より調製した MgFe_2O_4 素子では、焼結温度が高くなると0% RHでの規格化インピーダンスは低下した。 MgFe_2O_4 素子は電子伝導体なので、高温焼結によって粒子間の接触抵抗が減少し素子自身のインピーダンスが減少したと考えられる。また、焼結温度が高くなると素子の感湿特性も低下した。これは0%

Table 2 Effect of sintering temperature on the structure data

No.	Sample	Starting material	Sintering conditions		A/L (cm)	Surface area, S_{N_2} (m ² /g)	Pore volume ^{a)} V_{N_2} (cm ³ /g)
			(°C)	(h)			
MA-a-1	MgAl ₂ O ₄	Alkoxide	1100	5	9.58	46.1	1.17×10^{-1}
MA-a-2	MgAl ₂ O ₄	Alkoxide	1200	5	10.60	16.1	2.74×10^{-2}
MA-a-3	MgAl ₂ O ₄	Alkoxide	1300	5	8.49	3.5	4.40×10^{-3}
MF-o-1	MgFe ₂ O ₄	Oxide	1100	3	12.62	0.42	—
MF-o-2	MgFe ₂ O ₄	Oxide	1200	3	13.94	0.13	—
MF-o-3	MgFe ₂ O ₄	Oxide	1300	3	10.21	0.05	—

A=Electrode area, L=Sample thickness

a) Calculated from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms.

RH での規格化インピーダンスが低下するためと S_{N_2} の減少により吸着水量が少なくなるためと考えられる。相対湿度が 0 から 50% に変化したときの 90% 応答時間は, MF-o で約 120 秒, MF-o-1 で約 90 秒, MF-o-2 で約 60 秒, MF-o-3 で約 30 秒となり MgAl₂O₄ 系素子にくらべて小さくなった。

4.3 感湿特性のシミュレーションと実測値との比較

MA-n, MA-a, MF-n 素子の室素吸着法より求めた細孔分布から計算した表面積 (S'_{N_2} と表わす), 全細孔容積 (V_T と表わす) および気孔率を表 3 に示す。 S'_{N_2} は細孔分布のそれぞれの領域で平均細孔半径をもつ均一な細孔が存在するとして計算した。水銀圧入法および室素吸着法で求めた細孔分布は, 測定原理が異なるため細孔直径が同じ領域でありより一致はみられなかった。一方, すべての試料について S_{N_2} と S'_{N_2} がほぼ等しいゆえ, 水の吸着現象を取り扱う場合には室素吸着法で求めた細孔分布が適していると考えられる。したがって, 全細孔容積は室素吸着法で求めた 300 Å 以下の細孔容積と水銀圧入法で求めた 300 Å 以上の細孔容積の和として求めた。また, この全細孔容積と試料の真密度から気孔率を算出した。図 5 に MA-n, MA-a, MF-n 素子の細孔分布を示した。全細孔容積 V_T をもとにして細孔容積百分率で示した。MF-n は MA-n および MA-a にくらべてとくに 1000 Å 以上の細孔の存在率が高い。また MA-a は 100 Å 以下の細孔の存在率が高い。感湿特性の理論計算では水の凝縮が Kelvin 式にしたがうと仮定しているため, 300 Å 以下の細孔分布が重要となってくる。すなわち, Kelvin 式から 20°C, 90% RH 以下では直径 204 Å 以下の細孔で毛管凝縮が起こるからである。

これら MA-n, MA-a, MF-n 素子について感湿特性の理論計算を試みた。素子の全細孔分布, 気孔率, 0% RH の素子のインピーダンス, 素子の電極面積および厚さ, 凝縮水の導電率として $\sigma_w = 8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を (6), (7) 式に代入して理論計算した結果を図 6 に点線で示した。 $\sigma_w = 8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という値は, 著者らが求めた一酸化炭素濃度 300 ppm の大気雰囲気下さら

Fig. 5 Pore size distributions of the elements

(A): MA-n, $V_T = 1.79 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (B): MA-a, $V_T = 2.43 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (C): MF-n, $V_T = 1.18 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Table 3 Characteristic values of the elements

No.	Calculated surface area ^{a)} S'_{N_2} (m ² /g)	Total pore volume, V_T (cm ³ /g)	Porosity (%)
MA-n	12.6	1.79×10^{-1}	39.0
MA-a	76.7	2.43×10^{-1}	46.5
MF-n	0.92	1.18×10^{-1}	34.7

a) Inner pore-surface area as evaluated by Inkley method.

された水の導電率である¹⁰⁾。また図 6 にはこれらの素子の感湿特性の実測値を実線で示した。各素子ともにインピーダンスの理論値は実測値よりもはるかに大きくなり, 高温になるほど両方の値の差が大きくなった。理論計算ではすべての凝縮水が素子のインピーダンス変化に有効に働くと考えている。したがって, 実際の素子の凝縮水の導電率が理論計算に用いた凝縮水の導電率より大きいことが考えられる。

実際にこれらの試料約 0.9 g を 50 ml の再蒸留水で 100°C, 2

Fig. 6 Humidity sensitive characteristics of the elements at 20°C

obs. Theor. ($\sigma_w = 8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 MA-n: —○—, —●—
 MA-a: —△—, —▲—
 MF-n: —□—, —■—

Table 4 Conductivity of water after boiling treatment of the samples (20°C)

No.	Sample weight (g)	Conductivity ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
MA-n	0.868	1.91×10^{-5}
MA-a	0.916	1.89×10^{-4}
MF-n	0.913	1.59×10^{-5}
Twice-distilled water		3.49×10^{-6}

Conductivity of twice-distilled water before boiling treatment = $1.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

時間煮沸したのちの液の導電率をブランクテストとともに表4に示す。MA-aでは煮沸後の液の導電率は、ブランクテスト値 $3.49 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ から $1.89 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と約50倍大きくなり、他のMA-n、MF-nでも約5倍大きくなった。これは、試料の細孔表面からイオンが溶出したためと考えられる。そこで、各試料を100 mlの再蒸留水と同様に処理し、原子吸光で測定した洗浄液中のNa、Mg、Feの濃度を表5に示す。なお測定値は再

Table 5 Concentration of metals in water after boiling treatment

No.	Sample weight (g)	Concentration of metals ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)		
		Na	Fe	Mg
MA-n	0.553	27	<10	25
MA-a	0.862	3560	<10	1.2
MF-n	10.31	100	<10	54
Twice-distilled water		0.4	<10	<1

Sample was treated with 100 ml of twice-distilled water.

蒸留水だけのブランク値を差し引いて示した。ナトリウムの溶出量について試料1gあたりに換算すると、MA-nで $4.9 \mu\text{mol}/\text{g}$ 、MA-aで $4.1 \times 10^2 \mu\text{mol}/\text{g}$ 、MF-nで $0.97 \mu\text{mol}/\text{g}$ となり、導電率の大きさとほぼ比例関係がみられた。とくにMA-aはナトリウムエトキシドを用いて試料調製しているため、ナトリウムが多量に残存していたと考えられる。鉄の溶出量は測定限界以下で、マグネシウムについては導電率との対応関係は認められなかった。これは原子吸光法では酸化物であっても検出されるので、煮沸液中に試料の微粒子が存在していたのではないかと考えられる。また、定量はしていないが、 Cl^- イオンや NO_3^- イオンの存在も考えられる。このように、実際のセンサー素子の吸着水の導電率は溶出イオンなどにより、純水の値よりも大きいことがわかった。

煮沸後の各試料の表面積 S_{N_2} 、水銀圧入法による細孔容積 V_{Hg} 、窒素吸着法による細孔容積 V_{N_2} 、全細孔容積 V_T 、窒素吸着法から求めた細孔分布から計算した表面積 S'_{N_2} 、気孔率をそれぞれ表6に示す。表1と比較して、MA-n、MF-nは煮沸によって S_{N_2} 、 V_{Hg} 、 V_{N_2} とともに約10から20%増加した。MA-aについても S_{N_2} 、 V_{N_2} は同程度大きくなったが、 V_{Hg} についてのみ大幅に増加した。 S_{N_2} 、 V_{Hg} 、 V_{N_2} の増加は素子や未反応物質の溶出を示唆すると考えられる。煮沸後の各試料の細孔分布を図7に示す。全体的に細孔分布の傾向は、煮沸前(図5)とほとんど変化していないが、MF-nのみ30から100 Åの細孔の存在率が増加した。

以上の結果から、素子中の可溶性物質が毛管凝縮水に溶出することが感湿特性に影響をおよぼすと考えられる。したがって、感湿特性を測定した素子についても、素子表面の溶出イオンの影響を減少させるために蒸留水で100°C、2時間煮沸後、さらに蒸留水で洗浄しこれらの素子の感湿特性の実測値を図8に示した。煮沸前の結果(図6)と比較して、各素子の感湿特性は低下した。とくにMF-nでは、相対湿度変化にともなう素子のインピーダ

Table 6 Characteristic values of the elements after boiling treatment

No.	Surface area, S_{N_2} (m^2/g)	Pore volume ^{a)} V_{Hg} (cm^3/g)	Pore volume ^{b)} V_{N_2} (cm^3/g)	Calculated surface area ^{c)} S'_{N_2} (m^2/g)	Total pore volume, V_T (cm^3/g)	Porosity (%)
MA-n	17.5	1.84×10^{-1}	2.25×10^{-2}	13.6	1.88×10^{-1}	40.2
MA-a	89.5	3.43×10^{-1}	1.94×10^{-1}	79.7	3.01×10^{-1}	51.8
MF-n	0.89	1.24×10^{-1}	1.10×10^{-3}	0.79	1.19×10^{-1}	34.9

a) Hg porosimeter.

b) Calculated from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms.

c) Inner pore-surface area as evaluated by Inkley method.

Fig. 7 Pore size distributions of the elements after boiling treatment

- (A): MA-n, $V_T = 1.88 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
 (B): MA-a, $V_T = 3.01 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
 (C): MF-n, $V_T = 1.19 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

ンス変化が小さくなった。各素子の S_{N_2} , V_{Hg} , V_{N_2} はそれぞれ増加していたので、素子表面の凝縮水の導電率が減少したためと考えられる。煮沸後の素子の全細孔分布、気孔率、0% RH の素子のインピーダンス、素子の電極面積および厚さ、凝縮水の導電率として素子の煮沸および湿度発生装置に用いた蒸留水の値 $\sigma_w = 3.99 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を(6), (7)式に代入して理論計算した結果を図8に点線で示した。MA-n では実測値と理論値はよく一致した。しかし、MA-a では理論値と実測値の差が小さくなったものの、全湿度範囲で理論値は実測値より大きく、また MF-n では相対湿度が高くなるほど理論値は実測値より小さくなった。MA-a はさきに述べたように、素子のインピーダンスに影響をおよぼさない多くの細孔の存在が示唆されることから、素子表面の凝縮水の導電率は $3.99 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より大きいと考えられる。これは、図5, 7に示したように 100 Å 以下の細孔が大きいために、1回の煮沸では溶出イオンがあまり取り除けず、実測値が理論値より小さくなったと考えられる。各素子の感湿特性の測定は、各測定点で乾燥空気流通下 400°C , 10分間の加熱クリーニングを行なっているため、煮沸後の素子でも安定な表面ヒドロキシルによる感湿特性の劣化現象¹⁴⁾は無視できると考えられる。

Fig. 8 Humidity sensitive characteristics of the elements at 20°C after boiling treatment

obs. Theor.: $\sigma_w = 3.99 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
 MA-n: $\circ$ —, $\bullet$ —
 MA-a: $\triangle$ —, $\blacktriangle$ —
 MF-n: $\square$ —, $\blacksquare$ —

MF-n 素子において実測値は理論値より大きな値を示したことから、理論計算に貫通孔の存在確率や電極間にはほぼ垂直に存在する細孔の割合、すなわち、細孔の構造因子などの考慮も必要となる。優れた感湿特性を示す湿度センサーの設計にあたっては、素子の微細構造の制御のみならず、素子表面の凝縮水の導電率も検討を要する問題である。素子表面に存在する未反応物または不純物からの溶出イオンが感湿特性に大きく影響をおよぼすと考えられる。素子表面の溶出イオンの除去は、センサー素子の互換性、再現性の観点からも重要と考えられる。素子表面の溶出イオンによる導電率への影響を減少させると、素子の感湿特性はとくに 300 Å 以下の細孔容積およびその分布と Kelvin 式による毛管凝縮モデルにより計算できると考えられる。

5 結 論

センサー素子の微細構造と感湿特性およびシミュレーション結果を比較検討し、つぎの結論を得た。

(1) 素子の感湿特性は試料の出発原料や焼結条件によって大きく変化し、表面積およびとくに直径 300 Å 以下の細孔容積が多い素子ほど 40% RH 以下での感湿特性が優れることがわかった。しかし、アルコキッドから調製し 1000°C , 5時間焼結した $\text{Mg} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$ 素子 (MA-a) では入口細孔の存在が示唆され、細孔径が小さくなることによって応答時間が長くなった。

(2) MgFe_2O_4 素子のように、素子自身ある程度電子伝導が存在すると、焼結による微細構造の変化のみならず素子自身のインピーダンスも感湿特性に影響をおよぼす。

(3) 感湿特性のシミュレーション結果と実測値の比較から、センサー素子表面の凝縮水の導電率は溶出イオンなどにより、 CO_2 の溶解のみを考えた水の値 $8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より大きな値を示すことがわかった。これは試料を再蒸留水で煮沸した後の水

の導電率の増加および原子吸光法によるナトリウム含量の定量分析によって確認できた。

(4) 煮沸後の素子の感湿特性はシミュレーション結果とほぼ一致した。したがって、凝縮水の導電率を考慮し、とくに 300 Å

以下の細孔分布について Kelvin 式を用いて理論計算することにより、感湿特性は把握できると考えられる。

水銀圧入法で細孔分布を測定して下さった九州大学生産科学研究所後藤 研教授, 河野静夫助手, 高田信夫技官に厚く感謝します。

Special Articles on Functional Surface and Interface

Ceramic Humidity Sensors

——Microstructure and Simulation of Humidity Sensitive Characteristics——

Yasuhiro SHIMIZU*, Haruki ICHINOSE, Hiromichi ARAI and Tetsuro SEIYAMA

*Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering
Sciences, Kyushu University; Kasugakōen, Kasuga-shi 816 Japan*

The relationship between the microstructure and the humidity sensitive characteristic was studied for MgAl_2O_4 and MgFe_2O_4 elements. The microstructure of these elements was controlled by selecting starting materials and sintering conditions. The humidity sensitivity of the element for low relative humidity was enhanced with an increase in surface area and pore volume, especially below 300 Å in diameter. MgAl_2O_4 element, prepared by metal alkoxides and sintered at 1000°C for 5 h, exhibited a high humidity sensitivity. However, the response time was longer because the adsorption or desorption rate of water was controlled by the diffusion rate of water vapor through the micropores. As for MgFe_2O_4 elements, having a small surface area and a small pore volume, the impedance changes to the relative humidity changes were smaller than that of MgAl_2O_4 elements. The humidity sensitive characteristics of MgFe_2O_4 elements were influenced by both the microstructure and the impedance of the element at 0%RH. A theoretical calculation of the humidity sensitive characteristics was adapted for these element to clarify the relationship between the microstructure and the humidity sensitivity. In this calculation, all pores of the element were assumed to be filled with condensed water according to the Kelvin equation. The impedance of the element at a certain relative humidity was calculated by using the impedance of the element at 0%RH, the porosity, the total pore size distribution, the conductivity of condensed water, electrode area and the thickness of the element. From the results obtained from the theoretical calculations, the conductivity of condensed water was found to be larger than $8.20 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which was an estimated value for the water exposed to the air containing 300 ppm of CO_2 at 20°C. This was confirmed by the conductivity enhancement of water after a boiling treatment of the specimen. Although the surface area and pore volume became larger after the boiling treatment, the impedance changes of the elements to relative humidity became smaller. This fact indicated that most of the dissolved ions existed on the surface of the element were washed out by this treatment. The theoretical calculation was also adapted for the elements after boiling treatment and the calculated values agreed approximately with experimental ones. Therefore, it was concluded that the humidity sensitive characteristics could be estimated by the theoretical calculation based on the pore size distribution.