

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560514

研究課題名(和文) 感応膜を修飾した水晶振動子によるCO₂センサの開発研究課題名(英文) CO₂ Sensor using Quartz Crystal Microbalance Coated with Sensitive Membrane

研究代表者

村岡 茂信 (Muraoka, Shigenobu)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40097994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：アクリロニトリルスチレン(AS)をCO₂感応膜として水晶振動子に修飾したQCMを作製し、この特性を調べ、次の結果を得た。大気的主要成分N₂, O₂, Ar, CO₂, 水蒸気のうちCO₂と水蒸気に感度を有し、O₂とArに対しては感度をもちない。湿ったCO₂ガスに対する測定結果に湿度補正を施して求めた感度は、乾燥CO₂ガスに対する感度とほぼ同じ値となる。湿度補正を行えば湿ったCO₂ガスの濃度も測定できる。CO₂濃度と湿度に対する感度はAS膜厚の増加と共に大きくなる。以上より局所的かつリアルタイムに測定できる簡便なCO₂センサをQCMにより実現できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：QCMs coated with an acrylonitrile-styrene copolymer (AS) were fabricated. QCMs are sensors which can be used to measure the local CO₂ concentration in real time. The following characteristics of the QCMs were obtained. (1)The QCMs are sensitive to CO₂ and humidity but insensitive to O₂ and Ar. (2)The QCM can be used to measure the concentration of damp CO₂ gas as well as dry CO₂ gas when the sensitivity is corrected for the influence of humidity. (3)The sensitivity to damp CO₂ gas corrected for the influence of humidity is almost identical to the sensitivity to dry CO₂ gas. (4)The sensitivity to CO₂ concentration and humidity tends to increase with the thickness of the AS membrane. It was revealed that a QCM coated with an AS membrane can be used to measure the local concentration of CO₂ in real time. The CO₂ concentration sensor has a sensitivity up to around 20 Hz/% and a resolution of around 0.1 %.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：CO₂センサ 水晶振動子 感応膜

1. 研究開始当初の背景

大気中の H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、フロンガスなどいわゆる温室効果ガスは、過酷な宇宙環境から地表での我々の生息環境を保護してきたが、近年大気中での量的バランスが崩れ環境異変等を引き起こしつつある。特に CO_2 ガスは、燃焼機器の排気や人の呼気に含まれるため、室内に滞留して健康にも影響を与えるなど地球温暖化以外の問題も引き起こしている。地球環境の保全や健康維持の観点から、オフィス、工場、店舗、家庭内などでの CO_2 濃度を適切に抑制するため、局所的にリアルタイムで監視できる簡便な CO_2 センサの出現が待望されている。

2. 研究の目的

本研究は、地球温暖化や住空間での健康への影響物質として問題視され注目されている CO_2 ガスの濃度を、局所的かつ簡便にリアルタイムで測定できる水晶振動子式センサ (QCM) を開発することを目的とするものである。

3. 研究の方法

平成 19~21 年度に科学研究費により水晶振動子式環境汚染物質認識センサを開発した。本研究は、このセンサを発展させ、大気中の CO_2 濃度を局所的に短時間で簡便に測定できるセンサを開発するもので、(1) CO_2 ガスの感応膜の開発、(2) この感応膜を水晶振動子に修飾した CO_2 検出部の作製を行った。(3) 実験装置を構築し、作製したセンサの CO_2 濃度に対する感度を明らかにした。(4) 湿度に対する感度も明らかにした。(5) 感応膜の厚さと感度の関係を明らかにした。

使用した研究施設は大阪工業大学・工学部・機械工学科・センシングシステム研究室、大阪工業大学・工学部・応用化学科・第2研究室、第5研究室で、現有の計測機器や工作機械等の設備を使用した。

4. 研究成果

開発した CO_2 センサは、水晶振動子の共振周波数が電極表面の微小な質量変化に比例して変化することを利用したもの (QCM) で、水晶振動子に感応膜を塗布し、これに吸着された CO_2 の量を水晶振動子の周波数変化から検出したものである。

使用した水晶振動子

使用した水晶振動子を図1に示す。この水晶振動子は、基本波数 10MHz、AT カット、厚み滑り振動モード、直径 12.5 mm、厚さ

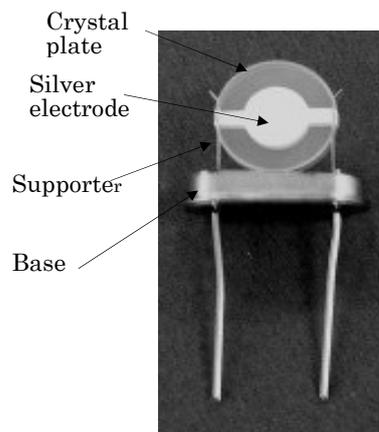


図1 使用した水晶振動子

0.167 mm の円板で、両面の中央には直径 6 mm の銀電極が蒸着されている。

感応膜

CO_2 を吸着する感応膜として、アクリロニトリルスチレン共重合体 (acrylonitrile-styrene copolymer, 以後 AS と記す) を使用した。これは、毒性がなく取り扱いが容易で、ニトリル基 ($-C\equiv N$) を含むので $-C^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$ のように極性をもつ。一方、 CO_2 は無極性分子であるが、気相中または AS 膜に含まれるごく少量の H_2O と相互作用して極性を有する H_2CO_3 分子となり、これが AS 膜上で双極子相互作用によって吸着されると考えられる。この相互作用は酸-塩基反応のような化学反応ではなく電気的相互作用であるため、乾燥 N_2 などに曝すことにより CO_2 を AS から脱離させることも可能と考えられる。これらのことから AS を感応膜として選定した。この AS をテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran, 以後 THF と略記) で 5%~10% に膨潤させて図2に示す水晶振動子表面の破線内にスピンドルにより修飾した。

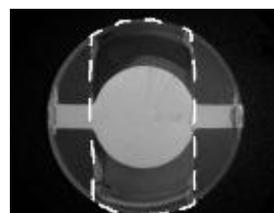


図2 破線内に AS を修飾した水晶板

実験装置

図3に QCM を装着するチャンバ (一端に吸気栓を有するシリコンゴム栓を、他端に排気栓を有するシリコンゴム栓を装着した内径 50 mm、長さ 120 mm、肉厚 2 mm の円

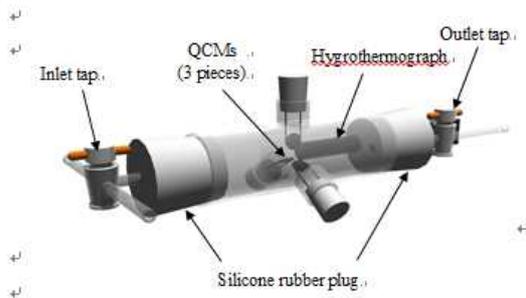


図3 QCMを装着するチャンバ

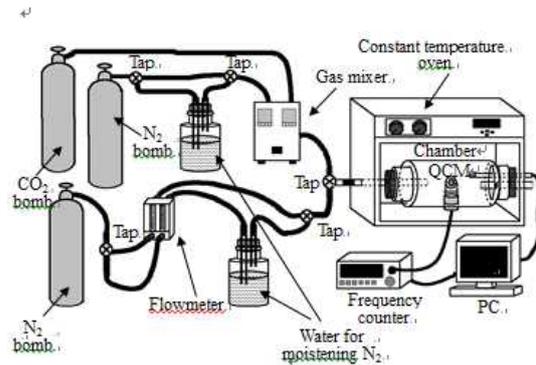


図4 実験装置概略図

筒ガラス管で、3個のQCMを同時装着することが可能)を、図4に実験装置全体の概略図を示す。QCMを装着したチャンバを恒温槽内に設置し、ガス混合装置によりCO₂ガスを乾燥N₂ガスまたは湿ったN₂ガスで希釈してチャンバに導入した。このときの周波数とチャンバ内の温湿度を温測定した。

CO₂に対する感度

QCMを装着したチャンバ内に、乾燥N₂ガスで希釈したCO₂ガスを導入し、QCMの周波数変化量 Δf とチャンバ内の温湿度を測定した。図5はASを修飾した2個のQCM(表1のwith AS2-1とwith AS3-4)とASを修飾していない1個のQCM(同without AS-1)の20%CO₂ガスに対する Δf と温湿度の経時変化を示したものである。 Δf はCO₂ガス導入後数分ではほぼ一定になっているが、この時間はQCM周辺のガスが入れ替わる時間に相当している。図6に周波数変化量 Δf_{mean} とCO₂濃度 C_{CO_2} の関係を示した。○印はwithout AS-1の、▲印はwith AS2-1の、●印はwith AS3-4の Δf_{mean} で、実線はこれらの回帰直線である。with AS3-4の感度がwith AS2-1の感度より大きいのは、後述するように、前者のAS膜が後者より厚いことに起因している。この回帰線の傾きがCO₂濃度感度で、これを S_{CO_2} と表す。

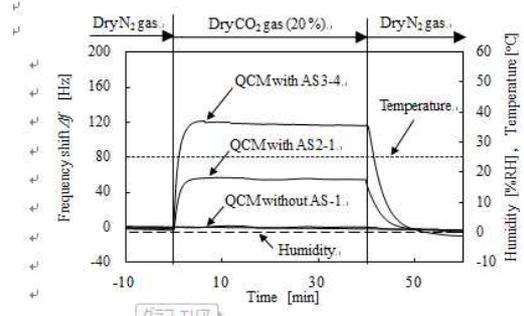


図5 CO₂ガス導入時の Δf との経時変化

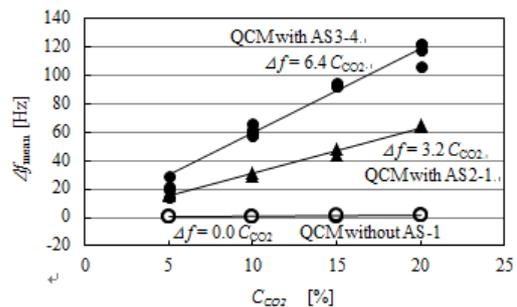


図6 周波数変化量 Δf とCO₂濃度 C_{CO_2} の関係

各QCMについて S_{CO_2} をASの平均膜厚 T 、後述の湿度感度 S_h と共に表1に示す。図7はCO₂濃度感度 S_{CO_2} とASの平均膜厚 T との関係を示したもので、○、×、△印は水晶板の片面のみにそれぞれASを修飾したQCMの S_{CO_2} 、●印は両面にASを修飾したQCMの S_{CO_2} で、実線はそれぞれの回帰直線である。Table1に示すようにASを修飾しないQCMはCO₂に対する感度をもたないから、原点を通る直線で回帰した。なお、ASを修飾したQCMはASの膜厚が7 μ m程度まで安定して発振した。この図から感度 S_{CO_2} はASの膜厚と共に大きくなる傾向にあることが分かる。このことは、CO₂が単にAS表面に吸着されるだけでなくその内部にも拡散していることを意味している。また、両面にASを修飾したQCMは、吸着面積がほぼ2倍になっている関係で感度もほぼ2倍になっている。

湿度に対する感度

3個のQCMを装着したチャンバ内に湿ったN₂ガスを導入し、そのときのQCMの周波数変化量 Δf と温湿度の経時変化を図8に示す。これを湿度 h と Δf の関係に描き直したものが図9で、点線が測定値、実線が回帰直線である。この回帰直線の傾きを湿度感度 S_h と定義し、CO₂濃度感度 S_{CO_2} と共にTable1に示した。 Δf の測定値が回帰直線から外れて

いるのは、チャンバ内の湿度が一様でないこと、QCMと湿度計が10数mm離れていること、QCMと湿度計の応答特性が異なること

表1 AS膜厚 T , CO_2 感度 S_{CO_2} , 湿度感度 S_h

QCM _n	Thickness of AS film _n $T[\mu\text{m}]_n$	Sensitivity to CO_2 concentration _n $S_{\text{CO}_2}[\text{Hz}/\%]_n$	Sensitivity to humidity _n $S_h[\text{Hz}/\%RH]_n$
without AS-1 _n	0 _n	0.0 _n	0.9 _n
without AS-2 _n	0 _n	0.1 _n	0.9 _n
without AS-3 _n	0 _n	0.0 _n	0.9 _n
with AS2-1 _n	1.3 _n	3.2 _n	5.8 _n
with AS2-2 _n	1.8 _n	4.2 _n	4.5 _n
with AS2-3 _n	2.3 _n	3.3 _n	3.4 _n
with AS2-4 _n	5.3 _n	8.5 _n	7.9 _n
with AS2-5 _n	5.7 _n	8.4 _n	8.2 _n
with AS2-6 _n	5.8 _n	8.5 _n	8.6 _n
with AS3-1 _n	1.6 _n	2.7 _n	3.7 _n
with AS3-2 _n	1.8 _n	3.4 _n	3.6 _n
with AS3-3 _n	2.0 _n	4.1 _n	5.9 _n
with AS3-4 _n	3.6 _n	6.4 _n	7.3 _n
with AS3-5 _n	5.4 _n	8.1 _n	8.0 _n
with AS3-6 _n	6.7 _n	7.7 _n	8.9 _n
with AS1-1 _n	1.5 _n	2.2 _n	2.4 _n
with AS1-2 _n	1.6 _n	2.1 _n	2.5 _n
with AS1-3 _n	1.7 _n	2.4 _n	2.3 _n
with AS1-4 _n	2.0 _n	2.1 _n	2.3 _n
with AS1-5 _n	4.3 _n	8.2 _n	7.8 _n
with AS1-6 _n	5.1 _n	8.4 _n	8.7 _n
with AS1-7 _n	5.7 _n	8.3 _n	10.4 _n
with AS1-8 _n	8.1 _n	8.5 _n	7.2 _n
with AS1-9 _n	8.1 _n	9.4 _n	9.0 _n
with AS1-10 _n on both sides _n	2.3 _n	7.7 _n	11.5 _n
with AS1-11 _n on both sides _n	2.7 _n	7.2 _n	10.5 _n
with AS1-12 _n on both sides _n	3.3 _n	12.3 _n	15.5 _n
with AS1-13 _n on both sides _n	4.1 _n	17.4 _n	19.6 _n
with AS1-14 _n on both sides _n	4.2 _n	13.4 _n	14.4 _n
with AS1-15 _n on both sides _n	4.3 _n	13.3 _n	15.1 _n
with AS1-16 _n on both sides _n	4.3 _n	13.8 _n	16.4 _n
with AS1-17 _n on both sides _n	4.9 _n	13.9 _n	15.6 _n
with AS1-18 _n on both sides _n	6.7 _n	16.1 _n	18.2 _n
with AS1-19 _n on both sides _n	8.2 _n	17.5 _n	21.5 _n
with AS1-20 _n on both sides _n	8.7 _n	18.8 _n	22.2 _n

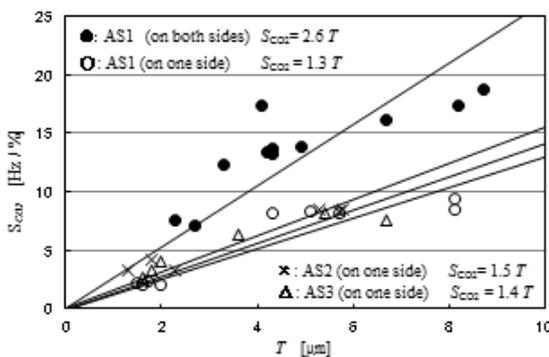


図7 CO_2 感度 S_{CO_2} と AS 膜厚の関係

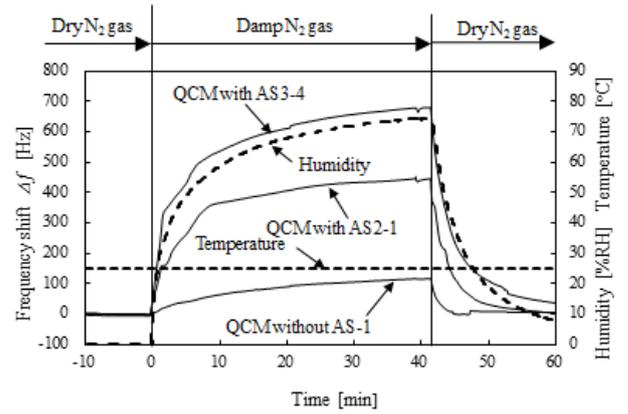


図8 周波数変化量 Δf と温湿度の経時変化

等が原因と考えられる. また, 図8, 図9で感応膜を修飾していない QCM も湿度に対して僅かに感度を有しているが, これは水晶表面にも水分が付着するためである.

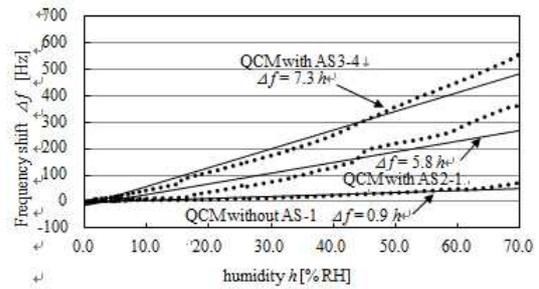


図9 湿度 h と周波数変化量 Δf の関係

図10は AS の膜厚 T と湿度感度 S_h の関係を図7と同様にして描いたものである. 表1に示すように AS を修飾していない QCM の湿度感度 S_h が $0.9 \text{ Hz}/\%RH$ であるから, 切片

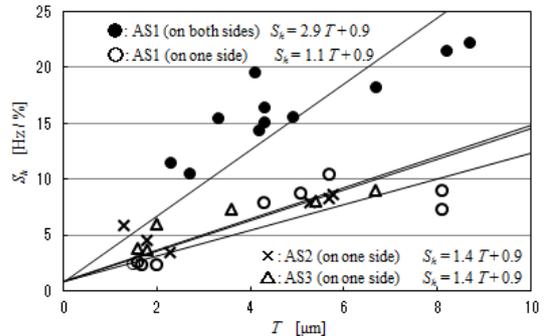


図10は湿度感度 S_h と AS の膜厚 T の関係

がこの値になる直線で回帰した. 湿度感度 S_h は CO_2 感度 S_{CO_2} と同様 AS 膜厚と共に大きく

なる傾向にある。以上より、QCMによりCO₂濃度を検出するには湿度補正が必要なことが明らかになった。

O₂とArに対する感度

乾燥N₂ガスにより10%、20%、30%に希釈されたO₂ガスをチャンバ内に導入して周波数変化量 Δf_{mean} を測定した。図11は3個のQCMについて Δf_{mean} とO₂濃度 C_{O_2} との関係を示したもので、いずれのQCMもO₂に対する感度が殆どなく、3個のQCMの実験点は重なっている。つぎに、乾燥N₂ガスで1%、5%、10%に希釈されたArガスをチャンバ内に導入し、 Δf_{mean} を測定した。図12は図11と同じQCMについて Δf_{mean} とAr濃度 C_{Ar} の関係を示したもので、Arに対しても殆ど感度をもたないことが分かる。以上より、湿度補正をすればASを修飾したQCMにより大気中のCO₂濃度を測定できることが明らかになった。

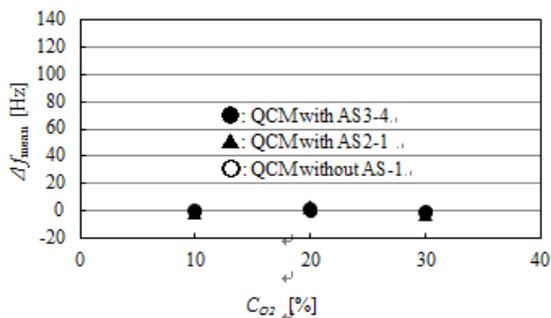


図11 周波数変化量 Δf_{mean} とO₂濃度 C_{O_2} の関係

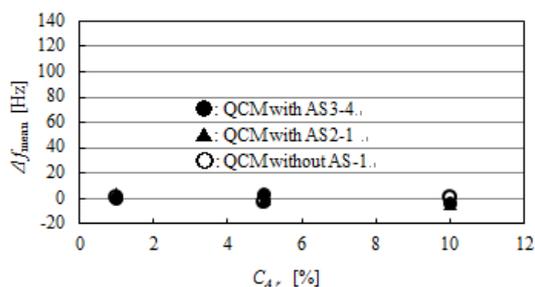


図12 周波数変化量 Δf_{mean} とAr濃度 C_{Ar} の関係

湿ったCO₂ガスに対する特性

湿ったN₂ガスで5、10、15、20%に希釈したCO₂ガスを、QCMを装着したチャンバ内に導入したときの Δf と温湿度の経時変化の一例を図13に示す。図14は図13の Δf を前述の湿度感度を用いて補正した結果で、補正後の Δf が一定でないのは、補正誤差と考えられる。図15は、図13、14の3つ

のQCMについて、4種類のCO₂濃度で各3回ずつ Δf_{mean} 測定し、湿度補正後の Δf_{mean} とCO₂濃度 C_{CO_2} の関係を示したもので、●、▲、○印は実験値、実線はこれらの回帰直線である。この回帰線の傾きは、湿ったN₂ガスで希釈したCO₂ガスに対する周波数変化量を湿度補正して得た濃度感度で、これらの値は図6および表1に示した乾燥CO₂ガスに対する濃度感度 S_{CO_2} とほぼ一致している。他のQCMについても同様の結果を得た。以上より、ASを修飾したQCMにより、湿気を含んだCO₂ガスの濃度も、湿度補正を行えば測定できることが明らかになった。

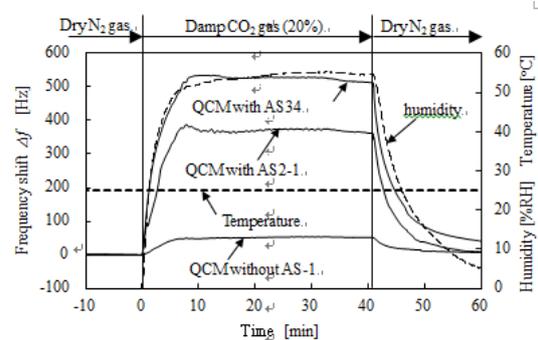


図13 湿ったN₂ガス中での Δf と温湿度の経時変化

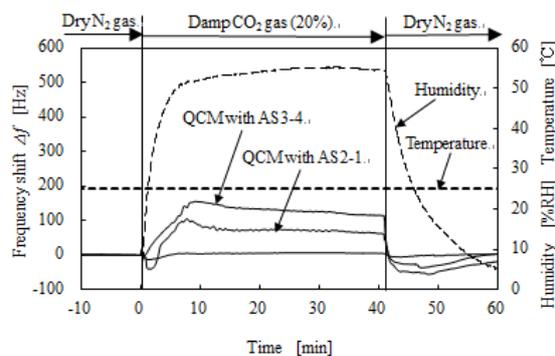
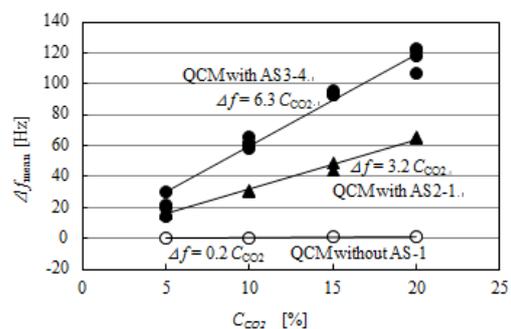


図14 湿度補正した Δf と温湿度の経時変化

図15 湿度補正後の Δf_{mean} とCO₂濃度 C_{CO_2}



の関係

まとめ

局所的かつリアルタイムにCO₂濃度を測定できるセンサとして、AS をCO₂感応膜として水晶振動子に修飾した QCM を作製し、この特性を調べ、次の結果を得た。

- (1) 大気的主要成分 N₂, O₂, Ar, CO₂, 水蒸気のうち CO₂ と水蒸気に感度を有し、O₂ と Ar に対しては感度をもちない。
- (2) 湿った CO₂ ガスに対する測定結果に湿度補正を施して求めた感度は、乾燥 CO₂ ガスに対する感度とほぼ同じ値となる。
- (3) 湿度補正を行えば、湿った CO₂ ガスの濃度も測定できる。
- (4) CO₂ 濃度と湿度に対する感度は膜厚の増加と共に大きくなる。

以上の結果から局所的かつリアルタイムに測定できる簡便な CO₂ 濃度センサを QCM により実現できることを明らかにした。本報告で示した CO₂ 濃度センサは、20 Hz/% 程度の感度、0.1 % 程度の分解能を有し、CO₂ 発生源近傍のような CO₂ 濃度がある程度高い場所での濃度変動の監視に使用できる。0.03% という大気中の CO₂ 濃度の変動を精度良く測定するには分解能のさらなる向上が必要で、これについては今後の課題とする。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① S. Muraoka, Y. Kiyohara, H. Oue and S. Higashimoto: A CO₂ Sensor Using a Quartz Crystal Microbalance Coated with a Sensitive Membrane, Electronics and Communications in Japan, 査読有, 97-2, 60/66 (2014)
- ② 村岡茂信, 清原裕弥, 大植弘義, 東本慎也: 感応膜を修飾した QCM による CO₂ 濃度センサ, 電気学会論文誌 E, 査読有, 133-1, 20/25(2013)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 清原裕弥, 村岡茂信, 大植弘義, 東本慎也: 感応膜を修飾した QCM による CO₂ 濃度と湿度の検出, 第 29 回センシングフォーラム (計測自動制御学会計測部門), (2012.9.27), 東京工業大学
- ② 清原裕弥, 村岡茂信, 大植弘義, 東本慎也: 感応膜を修飾した QCM の CO₂ 濃度センサへの応用 - CO₂ 濃度感度の感応膜 (アクリロニトリルスチレン) 厚依存性 -, 日本機械学会関西支部第 87 期

定時総会講演会 (2012.3.17), 関西大学

- ③ 清原裕弥, 村岡茂信, 大植弘義, 東本慎也, 北條崇行 木下大輔: 感応膜を修飾した水晶振動子による CO₂ 濃度の検出, 第 28 回センシングフォーラム (計測自動制御学会計測部門), (2011.10.13), 慶應義塾大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡 茂信 (MURAOKA SHIGENOBU)
大阪工業大学・工学部・教授
研究者番号: 40097994

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

東本 慎也 (HIGASHIMOTO SHINYA)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 70368140