

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420400

研究課題名(和文) 水晶振動子式温室効果ガスセンサの開発とその温湿度補正法の構築

研究課題名(英文) Development of a QCM sensor for greenhouse gases and study of compensating method for temperature and humidity

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：温室効果ガス特にCO₂は大気中に0.03%程度含まれ、その増加による地球環境や健康への影響が懸念されている。このような状況のもと、日常的に局所的かつリアルタイムでCO₂濃度を測定できる安価で簡便なセンサが求められている。水晶振動子式CO₂センサはコンパクトで安価な測定システムが構築でき、日常的に使用するセンサとして有望である。本課題ではアクリロニトリルスチレンを修飾した水晶振動子式CO₂センサを開発し、このセンサのCO₂感度と湿度感度およびそれらの温度特性を明らかにすることにより、水晶振動子式CO₂センサの実用化に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Temperature and humidity characteristics of a QCM coated with acrylonitrile styrene copolymer (AS) were studied as a CO₂ sensor. Consequently, the following results were obtained. 1) A frequency shift of the QCM is in proportion to CO₂ concentration under the condition of constant temperature. 2) The sensitivity for CO₂ concentration decreases in a linear fashion with a rise in temperature. 3) The frequency shift increases in a parabolic fashion and the sensitivity for humidity increases in a linear fashion with a rise in humidity under the condition of constant temperature. 4) The sensitivity for absolute humidity decreases in a parabolic fashion with a rise in temperature under the condition of constant absolute humidity.

研究分野：センシング工学

キーワード：温室効果ガス QCM CO₂センサ 温湿度特性 感応膜

1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、フロン等いわゆる温室効果ガスが増加すると地球環境に異変を引き起こす。特にCO₂は大気中に0.03%程度含まれ、その含有量の増加が気候等に及ぼす影響は大きい。生産活動の拡大によりCO₂排出量が急増した結果、地球温暖化、氷河の融解と海水面の上昇、異常気象など人類の生存を脅かす現象が次々に起きている。また、家庭やオフィス等においては燃焼機器や人の呼気によるCO₂が室内に滞留し、健康への影響も懸念されている。このような状況のもと、局所的かつリアルタイムにCO₂濃度を監視できる安価で簡便に使用できるセンサが求められている。現在CO₂測定に使用されているセンサは高価であったり専門知識を要したりするため、一般人の日常的な使用には不向きである。日常的に局所的かつリアルタイムで簡便に使用できる温室効果ガスセンサとりわけCO₂センサの実現が重要となっている。

2. 研究の目的

各種の温室効果ガスのうちCO₂に焦点を絞り、日常的に簡便に使用でき局所的かつリアルタイムで測定できる安価なCO₂センサとして、水晶振動子式CO₂センサを開発する。CO₂センサは温湿度の変化する環境で使用が常であるため、特に、CO₂感度と湿度感度およびそれらの温度特性を明らかにする。

3. 研究の方法

水晶振動子の周波数が付着物の質量に比例して変化することを利用した水晶振動子式微量質量計(QCM)を用いたセンサは水晶振動子、発振回路、カウンタ、演算・表示部程度により、比較的コンパクトで安価な測定システムを構築することができ、日常的に使用するセンサとして有望である。しかし、QCMの温湿度特性については殆ど検討されていないため、現状では温湿度の変化する環境での使用が困難である。

研究代表者らはアクリロニトリルスチレン(AS)を修飾したQCMによるCO₂センサについて、①大気中の主要成分のうちCO₂とH₂Oに感度を有し、N₂、O₂、Arには感度をもちない。②湿った(含H₂O)CO₂ガスによるQCMの周波数変化量はCO₂ガスのみによる変化量と湿度のみによる変化量の和である。③CO₂や湿度に対する感度はAS膜厚の増加と共に大きくなる傾向がある。等を明らかにしている。本課題では水晶振動子に修飾する複数の感応膜について、CO₂感度や湿度感度について検討し、それらのうち最適な感応膜を修飾したQCMについて、CO₂感度や湿度感度およびそれらの温度特性を明らかにすることにより温湿度補正の指針を与え、日常的に簡便に使用できる簡便なCO₂センサの実用化に貢献する。

4. 研究成果

本課題で開発したCO₂センサは、水晶振動子の共振周波数が水晶表面に付着した物質の質量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修飾し、これに吸着されたCO₂の量を周波数変化から検出するものである。

(1) 検出原理

QCMへの付着物の質量と周波数変化量の関係は次のSauerbreyの式で表される。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}} \Delta m \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで

Δf : 周波数変化量 [Hz]

Δm : 付着物質の質量 [g]

f_0 : 共振周波数 (10MHzの水晶振動子を使用)

μ : 水晶のせん断弾性係数(2.95×10¹¹ gcm⁻¹s⁻²)

ρ : 水晶の密度 (2.65 gcm⁻³)

A : 電極の面積 (0.283 cm²)

である。したがって、 Δf を測定すれば Δm を知ることができる。今回使用した水晶振動子の感度を(1)式により計算すると0.7 Hz ng⁻¹程度となる。

(2) 水晶振動子

本課題で使用した水晶振動子をFig. 1に示す。水晶片はリード線を兼ねたサポータに導電塗料で固着されている。この水晶振動子は、基本周波数10MHz、ATカット、厚み滑り振動モード、直径12.5 mm、厚さ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。

(3) 感応膜

大気中でQCMをCO₂センサとして機能させるにはCO₂を選択的に吸着する感応膜を水晶表面に修飾する必要がある。CO₂はアミン類など極性をもつ物質と強く相互作用することが知られている。そこで、極性を有する物質としてアミノ基(-NH-)を有するポリエチレンイミン(PEI)、カルボキシル基(-COOH)を有するポリアクリル酸(PAA)、ニ

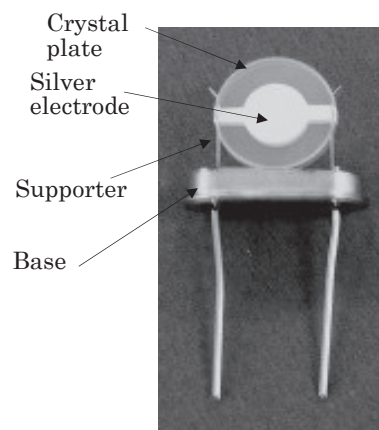
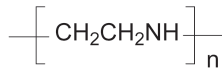
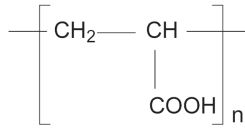


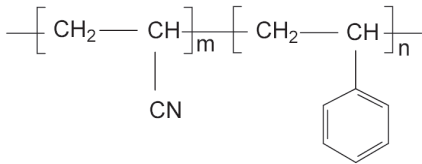
Fig.1. Quartz resonator used in CO₂ sensor



(a) Polyethyleneimine (PEI)



(b) Polyacrylic acid (PAA)



Acrylonitrile-styrene copolymer (AS)

Fig.2 Chemical structure of PEI, PAA and AS

トリル基（—CN）を有するアクリロニトリルスチレン（AS）の3種類をそれぞれ水晶振動子に修飾し、これらのCO₂感度と湿度感度を測定した。Fig. 2にPEI, PAA, ASの構造式を示す。CO₂感度はPEIとASが同程度でPAAはそれらの1/10程度、湿度感度はPAAとASが同程度で、PEIはそれらの数倍であった。これらの結果から、3種類のなかではCO₂感度が比較的大きく湿度感度が比較的小さいASがCO₂用感応膜として適当と判断し、ASをQCMに修飾してCO₂センサを作製した。ASは毒性がなく有機溶剤に溶けやすいため取り扱いが容易で、CO₂との相互作用が酸塩基反応のような化学吸着ではなく大半がファンデルワース力による物理吸着と考えられるため、乾燥N₂ガスなどに曝すことによりCO₂をASから容易に脱離（クリーニング）させることが可能と考えられる。

(4) CO₂センサ用QCMの作製

AS（透明）を修飾した水晶板をFig. 3に示す。Fig. 1に示した水晶板をサポータから外し、Fig. 3の破線外部をマスキングテープで覆ってスピンドルコート（アクティブ製CT-300A II）にセットし、テトラヒドロフラン（THF）で5%~10%に膨潤させたASを水晶板の片面に滴下して2000 rpmで回転させ、破線内部を修飾した。破線外部にASを修飾しないのは、



Fig.3 Crystal plate coated with acrylonitrile-styrene copolymer in the area enclosed with dotted line

水晶板を再度サポータに導電塗料で接着するときの電氣的導通を確保するためである。ASを修飾した水晶片をデシケータ内（室温、相対湿度20%RH程度）で3日間放置して乾燥（THFを揮発させる）させた後、導電塗料（藤倉化成製ドータイトD-550）でサポータに再度接着し（Fig.1の状態）、さらに1日程度デシケータ（室温、相対湿度20%RH程度）内で乾燥させてCO₂センサ用QCMとした。

(5) 実験装置

Fig.4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50mm、長さ120mm、肉厚2mmの円筒ガラス管で、3個のQCMを同時装着することが可能）を、Fig.5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、CO₂感度を調べる実験では乾燥N₂ガスで希釈したCO₂ガスを、湿度感度を調べる実験では加湿N₂ガスをチャンバに導入し、QCMの周波数変化量を周波数カウンタ（Agilent Technologies社製53132A）で、チャンバ内の温湿度を温湿度計（Lutron社製HD-3008）により測定した。

(6) CO₂感度

ASを修飾したQCMを装着したチャンバ内を乾燥N₂ガスで置換した後、乾燥N₂ガスで希釈したCO₂ガスを200 mL min⁻¹で40分程度導入、その後乾燥N₂ガスを再導入（クリーニング）し、QCMの周波数変化量Δfをサ

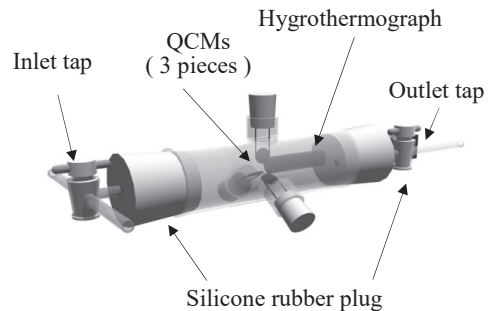


Fig.4 Chamber in which QCMs are mounted

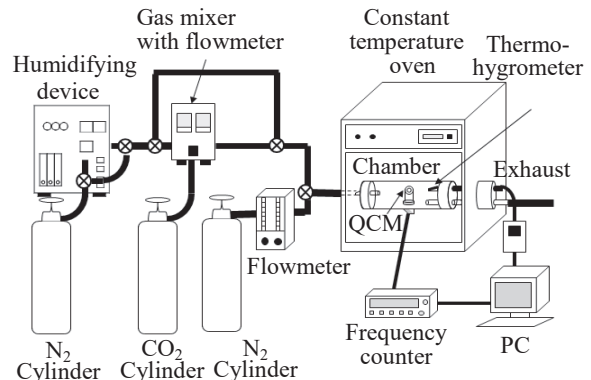


Fig. 5 Experimental setup

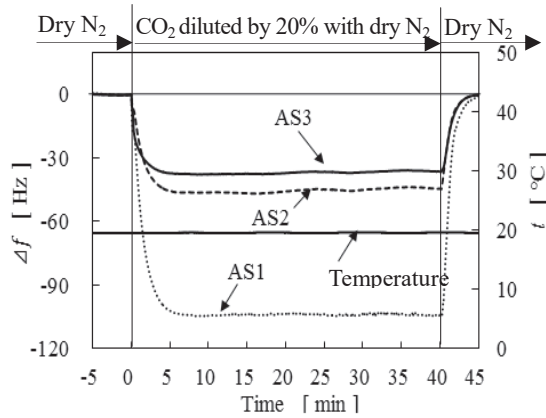


Fig. 6 Variations of frequency shift Δf and temperature t with time at 20°C

ンプリング周期 2 秒で測定した。数 10 個の QCM について 2.5% から 20% までの 10 種類の濃度の CO_2 ガスについて測定したが同様の傾向にあったので、これらのうち 3 個の QCM (AS1, AS2, AS3) を例に報告する。Fig. 6 は QCM を設置したチャンバに 20°C で 20% の CO_2 ガスを導入したときの周波数変化量 Δf の経時変化を示したもので、周波数のばらつきは 1 Hz 程度であった。 Δf は CO_2 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。また、3 個の QCM の Δf が大きく異なっているのは AS 膜厚の違いによる。 CO_2 ガス導入後 Δf が一定値に落ち着いたときの値を Δf_c とし、上述の 10 種類の CO_2 濃度のガスに対してこの Δf_c を測定した。Fig. 7 は 20°C での Δf_c と CO_2 濃度 C_{CO_2} の関係を示したもので、●, ■, ▲ 印はそれぞれ AS1, AS2, AS3 の測定値、実線はこれらの回帰直線である。この図より Δf_c は C_{CO_2} にほぼ比例していることが分かる。同様の実験を 15°C ~ 35°C の範囲で 5°C おきに行ったが、いずれも Δf_c は C_{CO_2} にほぼ比例していた。これは、 CO_2 が無極性分子であるため、AS との相互作用がファンデルワールス力によるもので小さく、“吸着量が圧力(濃度)に比例する”というヘンリーの法則に従っている結果と考えられる。

(7) CO_2 感度の温度特

Fig. 7 に示した回帰直線の傾きを CO_2 感度と定義し、これを S_{CO_2} と記すことにする。15°C ~ 35°C の範囲で 5°C おきに Δf_c と C_{CO_2} の関係を調べ、各温度における S_{CO_2} を求めた。Fig. 8 は S_{CO_2} と温度 t の関係を示したもので、●, ■, ▲ 印はそれぞれ AS1, AS2, AS3 の測定値、実線はこれらの回帰直線である。 S_{CO_2} は温度上昇とともに直線的に減少している。これは、吸着が発熱反応であるためルシャトリエの原理に従って温度上昇とともに吸着量が減少しているためと考えられる。また、温度変化に対する S_{CO_2} の変化率が一定(直線的に減少)であるのは、 CO_2 がファンデルワールス力により AS に単層吸着して AS

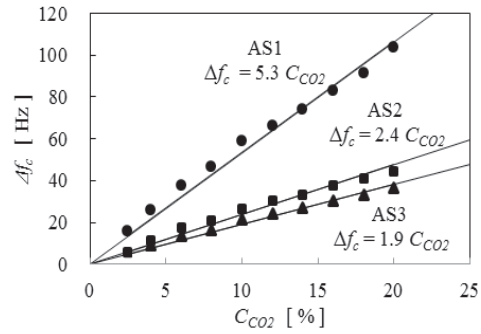


Fig. 7 Relationships between CO_2 concentration C_{CO_2} and frequency shift Δf_c at 20°C

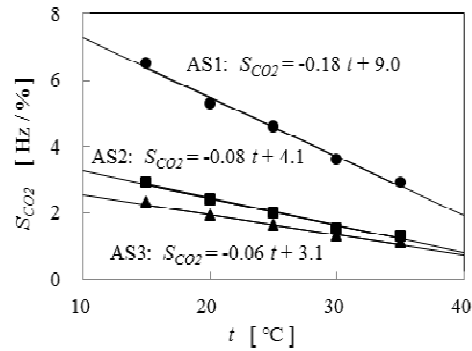


Fig. 8 Relationships between temperature t and Sensitivity S_{CO_2} for CO_2 concentration

と CO_2 分子の吸着力がほぼ均質になっているためと推測できる。

(8) CO_2 感度と AS 膜厚の関係

QCM に修飾した AS の膜厚 T と CO_2 感度 S_{CO_2} との関係を Fig. 9 に示す。●印は AS を水晶板の片面に、○印は両面に修飾した QCM の S_{CO_2} である。この図から、片面修飾でも膜厚を調整することにより 10 Hz/% 程度の CO_2 感度が期待できる。このことと Fig. 6 に示した 1 Hz 程度の周波数のばらつきから、0.1% 程度の CO_2 分解能が期待できる。なお、膜厚 T は、AS の修飾面積(拡大写真をメッシュ切りして測定)、AS の質量(AS を修飾する前後の水晶板の質量差)、AS の密度 (1.08 g cm^{-3}) から算出したもので、平均膜厚である。

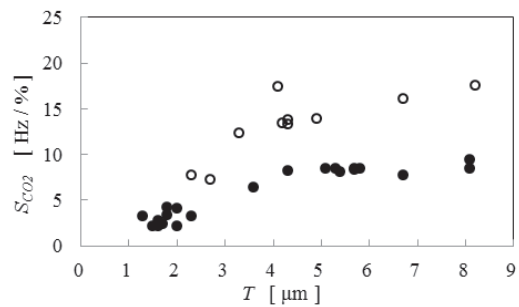


Fig. 9 Relationships between AS thickness T and sensitivity S_{CO_2} for CO_2 concentration at 25°C

(9) 湿度感度

QCM を装着したチャンバ内を乾燥 N₂ ガスを置換した後, 加湿 N₂ ガスを 200 mL min⁻¹ で導入した。(6) の実験と同様数 10 個の QCM について行ったが, 同様の傾向にあったので, (6) と同じ 3 個の QCM (AS1, AS2, AS3) について報告する。Fig.10 は N₂ ガスを階段状に加湿してチャンバに導入したときの周波数変化量 Δf と相対湿度 h および温度 t の経時変化を示したもので, 実線が各 QCM の周波数変化量 Δf , 点線が相対湿度 h , 破線が温度 t (この図は 20°C で一定) である。Fig.10 の h が一定値に落ち着いたときの Δf を Δf_c とし, Fig.11 にこの Δf_c を h に対して描いた。●, ■, ▲ 印はそれぞれ AS1, AS2, AS3 の Δf_c , 実線はこれらの回帰線 (2 次曲線) である。 Δf_c は h の増加とともに 2 次曲線に沿って増加している。これは, H₂O (湿度) が極性分子であるため, 極性を有する AS との間にファンデルワールス力の他に双極子相互作用がはたらき, CO₂ より強く吸着される。このため, 湿度が上昇すると既に吸着されている H₂O 層の上に新たな H₂O 層が形成されていき, Δf_c は CO₂ の場合より強く湿度に依存すると考えられ, Δf_c が CO₂ 濃度の上昇と共に直線的に増加するのに対して, 湿度上昇に対しては 2 次曲線に沿って増加するものと考えられる。

ところで, H₂O の AS への吸着量は大気中の H₂O 密度 (絶対湿度) に依存する。Fig.12 は Fig.11 の Δf_c を絶対湿度 H に対して描き直したもので, この回帰線の接線の傾きを絶対湿度感度 S_H と定義する。Fig. 13 はこの S_H と絶対湿度 H の関係を示したもので, S_H は H の増加とともに直線的に増加している。なお, 相対湿度 h [%RH] から絶対湿度 H [g m⁻³] への換算には, t °C での飽和水蒸気圧 $E(t)$ [hPa] を求める Tetens の (2) 式と水蒸気の状態方程式から導かれる (3) 式を用いた。

$$E(t) = 6.11 \times 10^{7.5t/(t+237.3)} \dots\dots\dots (2)$$

$$H = 217 \times \frac{h E(t)}{100 (t + 273.15)} \dots\dots\dots (3)$$

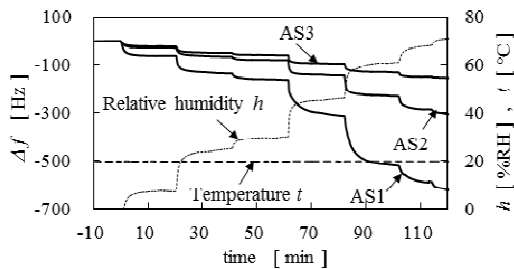


Fig. 10 Variations of frequency shifts Δf , relative humidity h and temperature t with time

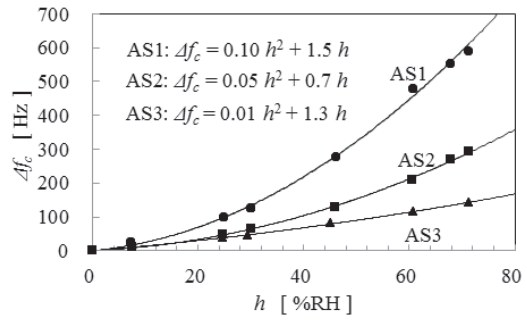


Fig. 11 Relationships between frequency shift Δf_c and relative humidity h at 20°C

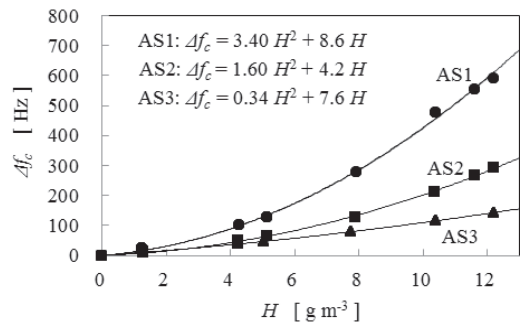


Fig. 12 Relationships between frequency shift Δf_c and absolute humidity H at 20°C

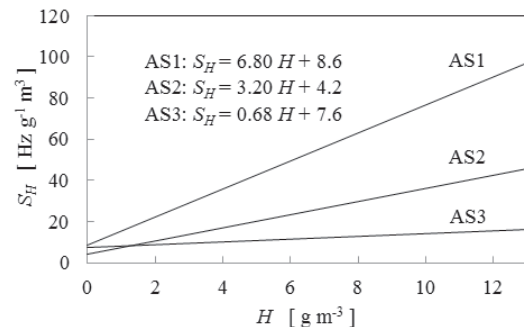
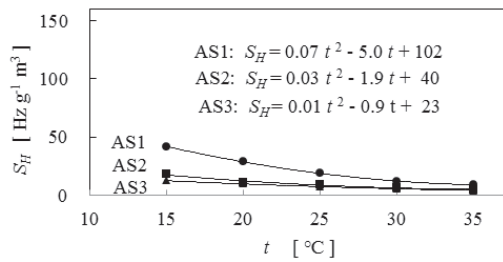


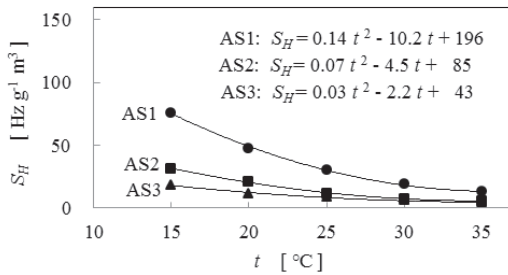
Fig. 13 Relationships between sensitivity S_H for absolute humidity and absolute humidity H at 20°C

(10) 湿度感度の温度特性

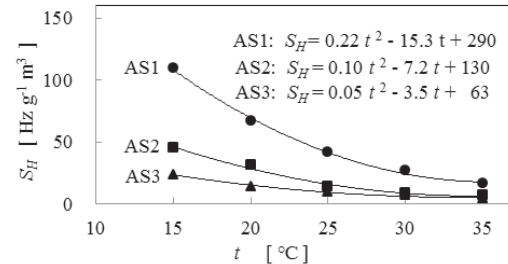
前節で述べた周波数変化量 Δf_c と絶対湿度 H の関係を 15°C ~ 35°C の範囲で 5°C おきに測定した。Fig.14 (a) - (d) はそれぞれ H が 2.5 g m⁻³, 5.0 g m⁻³, 7.5 g m⁻³, 10.0 g m⁻³ の場合の絶対湿度感度 S_H と温度 t の関係を示したもので, ●, ■, ▲ 印はそれぞれ AS1, AS2, AS3 の測定値, 実線はこれらの回帰線 (2 次曲線) である。いずれの場合も S_H は温度上昇と共に 2 次曲線に沿って減少, すなわち S_H の変化率が温度上昇とともに減少している。これは, 低温では水分子が AS に多層吸着して、上層部の水分子ほど AS との相互作用が弱い。そのため, 少しの温度上昇でも吸着分子数は大きく減少する。温度が上昇すると吸着水分子の層数が少なくなり, 水分子が AS に近い



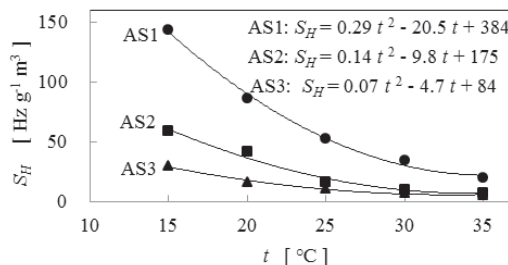
(a) Relationships between S_H and t in the case of $H=2.5 \text{ g m}^{-3}$



(b) Relationships between S_H and t in the case of $H=5.0 \text{ g m}^{-3}$



(c) Relationships between S_H and t in the case of $H=7.5 \text{ g m}^{-3}$



(d) Relationships between S_H and t in the case of $H=10.0 \text{ g m}^{-3}$

Fig. 14 Relationships between sensitivity S_H for absolute humidity H and temperature t

AS との相互作用が強く、温度が上昇しても吸着水分子はそれほど減少しない。このため S_H の変化率は温度が上昇するほど小さくなっている (2 次曲線に沿って減少) ものと推察できる。

(11) まとめ

日常的に簡便に使用でき、局所的かつリアルタイムで測定できる安価な CO_2 センサとして、AS を修飾した QCM を開発し、温室効果ガスである CO_2 に対する感度と湿度に対する感度よびそれらの温度特性を調べ、次の①～④を明らかにした。①温度が一定のとき、QCM の周波数変化量 Δf は CO_2 濃度に比例し、

CO_2 感度は一定である。② CO_2 感度は温度上昇と共に直線的に減少する。③温度が一定のとき、QCM の周波数変化量は湿度上昇と共に 2 次曲線に沿って増加し、絶対湿度感度は絶対湿度の上昇と共に直線的に増加する。④絶対湿度が一定のとき、絶対湿度感度は温度上昇とともに 2 次曲線に沿って減少する。これらの結果は、温湿度の異なる環境下での CO_2 測定に対して、温湿度補正の指針を与え、日常的に簡便に使用できる QCM による CO_2 センサの実用化に貢献するものとする。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 村岡茂信, 東本慎也, 貞広政紀, 山内謙, 大植弘義, 大松繁; QCM を用いた CO_2 センサの温湿度特性 — アクリロニトリルスチレンを感応膜とした場合 —, 電気学会論文誌 E, 査読有り, Vol.137, No.4, pp.115-120 (2017), DOI:10.1541

[学会発表] (計 4 件)

- ① 村岡茂信, 東本慎也, 貞広政紀, 山内謙, 大植弘義; CO_2 センサとしての QCM の温湿度特性 — アクリロニトリルスチレンを感応膜として修飾した場合 —, 計測自動制御学会計測部門第 33 回センシングフォーラム, 2016. 9. 1, 近畿大学・和歌山キャンパス (和歌山県・紀の川市)

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