

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5246868号  
(P5246868)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 27/416 (2006.01)

GO 1 N 27/46 3 7 1 G

GO 1 N 27/409 (2006.01)

GO 1 N 27/58 B

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-58608 (P2009-58608)  
(22) 出願日 平成21年3月11日(2009.3.11)  
(65) 公開番号 特開2010-210519 (P2010-210519A)  
(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)  
審査請求日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(73) 特許権者 504147254  
国立大学法人愛媛大学  
愛媛県松山市道後樋又10番13号  
(74) 代理人 100119367  
弁理士 松島 理  
(74) 代理人 100142217  
弁理士 小笠原 宜紀  
(72) 発明者 定岡 芳彦  
愛媛県松山市文京町3番 国立大学法人愛  
媛大学大学院理工学研究科内  
(72) 発明者 森 雅美  
愛媛県松山市文京町3番 国立大学法人愛  
媛大学大学院理工学研究科内

審査官 黒田 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】揮発性有機物検出センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素イオン伝導性固体電解質の一方の表面で測定対象の揮発性有機物を含む空気に曝される側に設けられた複数の検知電極と、前記酸素イオン伝導性固体電解質の他方の面で参照用の空気に曝される側に設けられた参照電極とを備え、前記複数の検知電極と前記参照電極との組み合わせにより少なくとも三つの電極対が形成され、前記少なくとも三つの電極対が前記測定対象の揮発性有機物を含む空気に曝されることにより得られる電気的情報に基づいて前記測定対象の揮発性有機物を検出し、  
前記少なくとも三つの電極対においてそれぞれの電極対は、前記測定対象の揮発性有機物に対する特性が互いに異なるように組み合わせで形成され、  
前記少なくとも三つの電極対のうちのあるものを第1の電極対とし、他の一つを第2の電極対としたときに、第1の電極対の電極と第2の電極対の電極のうち少なくとも一方の電極対のいずれかの電極が金、ペロブスカイト型構造の金属酸化物、シリコンカーバイドから選択されるいずれか一つで覆われていて、  
三つの電極対の起電力を三次元表示するための揮発性有機物検出センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、固体電解質を拡散層とし、対になった導電性電極の間で発生する起電力によ

って揮発性有機物を測定することができる揮発性有機物検出センサに関する。

【背景技術】

【0002】

揮発性有機蒸気（VOC）の検出センサとしてこれまで使用されているものは、半導体式や接触燃焼式のものが主流である。しかし、これらの検出センサは精度が低く、ppm以下の程度の低濃度においてはほとんど再現性が見られない。

【0003】

また、CO、H<sub>2</sub>、HCs、NOの検出を目的として、固体電解質の表面に酸化物を設け、さらにその上に電極を設けた検出センサの開発も提案はされている。この検出センサは、電流を検出する方式（アンペルメトリ）のものである。

10

【0004】

これ以外にも、例えば非特許文献1には固体電解質を利用した炭酸ガスセンサが記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Takashi Hibinoら, Journal of Electrochemical Society, 146(9)3361-3366(1999)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

最近、特に微量有機物資などによる悪臭が注目されているが、このような物質の測定においては、対象雰囲気における濃度がppmまたはそれ以下でも検知することが望まれる。しかし、従来の半導体式や接触燃焼式の揮発性有機物検出センサは精度が低く、このような低濃度での測定ができない。また、電流検出方式の固体電解質を利用した検出センサでは、電流が流れることによって電極接合面に変化が生じ、時間とともに感度のドリフトや劣化が生じやすい。また、応答速度を確保するためセンサ素子を600℃以上に加熱する必要がある。

【0007】

また、センサに反応する揮発性有機物にはさまざまな種類のものがある。測定環境中に存在する揮発性有機物が一種類であり、しかもその物質が予め判明している場合であれば、従来のセンサでもその濃度を測定できよう。しかし、揮発性有機物の種類が判明していないときや、複数の種類が含まれているときには、従来のセンサでは何らかの揮発性有機物が存在するということしか把握できない。

30

【0008】

一方、非特許文献1には一酸化炭素のような炭酸ガスの測定についてしか記載されていない。ボイラー中の一酸化炭素濃度測定を行う場合は、測定対象の気体と比較対象の気体（空気）をそれぞれ分離して電極に供給することができるので、非特許文献1に記載のガスセンサの使用ができる。しかし、非特許文献1のガスセンサと同様の構造を有するものについては、揮発性有機蒸気（VOC）を検出するものは見当たらない。家屋内や自動車室内において揮発性有機蒸気を測定する場合、測定対象の気体と比較対象の気体（空気）をそれぞれ分離して電極に供給することは困難である。

40

【0009】

この発明は、簡易な構成であり、揮発性有機蒸気の種類に対する選択性を有し、高精度な測定を簡単かつ低コストで行える揮発性有機物検出センサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を解決するために、この発明の揮発性有機物検出センサは、酸素イオン伝導性固体電解質の表面に複数の電極が設けられており、一対の電極によって測定空気中の揮発性有機物により電位差を生じる電極対が形成されて

50

おり、  
この電極対が複数形成されていて、  
揮発性有機物に対する特性が電極対ごとに異なるものである。

【0011】

揮発性有機物に対する異なる特性を実現するためには、第1の電極対の電極と第2の電極対の電極が異なる温度で加熱されるようにすることができる。また、第1の電極対の電極と第2の電極対の電極のうち少なくとも一方に電極とは異なる物質を設ける修飾を施してもよい。たとえば、電極の素材と異なる金属で覆うことができ、あるいは、ペロブスカイト型構造の金属酸化物で覆うようにしてもよい。

【発明の効果】

10

【0012】

以上、この発明の揮発性有機物検出センサは、低濃度の揮発性有機蒸気を高い精度で測定できるという効果を有する。感度のドリフトや電極の劣化が生じにくく、また、300から550 という低い温度でも使用できるという効果を有する。したがって、加熱のためのエネルギーを低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】揮発性有機物検出センサの例を示す概念図である。

【図2】実施例1のセンサで400度での0.5ppmの各VOCの有無に対する変化を示すグラフである。

20

【図3】実施例1のセンサで400度での1ppmの各VOCの有無に対する変化を示すグラフである。

【図4】実施例1のセンサでの400におけるVOC濃度と電位差の関係を示すグラフである。

【図5】実施例1のセンサでの450におけるVOC濃度と電位差の関係を示すグラフである。

【図6】実施例1のセンサでの500におけるVOC濃度と電位差の関係を示すグラフである。

【図7】実施例1のセンサでの異なる温度におけるVOC濃度と電位差の関係を示す3次元表示グラフである。

30

【図8】実施例2のセンサの300-450での3ppm酢酸に対する応答曲線を示すグラフである。

【図9】実施例2のセンサの400での3ppm酢酸に対する応答曲線を示すグラフである。

【図10】実施例2のセンサの500でのVOC濃度と起電力変化の関係を示すグラフである。

【図11】実施例2のセンサの500での1ppmVOCに対するセンサ特性を示すグラフである。

【図12】実施例3のセンサで白金電極を空気基準としたときの特性を示すグラフである。

【図13】実施例3のセンサで両電極を同じ雰囲気に曝したときの特性を示すグラフである。

40

【図14】実施例3のセンサの分子選択性を示す3次元表示グラフである。

【図15】実施例4のセンサのVOC濃度と起電力変化の関係を示すグラフである。

【図16】実施例4のセンサの起電力変化が10mVとなるときのVOC濃度を示すグラフである。

【図17】実施例5のセンサの特性を示すグラフである。

【図18】二つのセンサによるエタノールとトルエンの微量検出特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

50

この発明を実施するための形態について説明する。

【0015】

固体中を可動することができるイオンもしくは格子欠陥を有する固体電解質は、比較的高い温度でイオン伝導性が支配的になる。この固体電解質に一对の電極を構成した場合、両電極が曝されている雰囲気の違いによって、起電力が発生する。可動イオンが酸素の場合、両極の酸素濃度に差異があると、電気化学的に電位差が発生する。この電位差は、両電極表面の酸素イオン濃度（酸素活量）差の対数に比例する（ネルンストの式で基本的には記述できる）。この酸素イオン活量は、電極と固体電解質の接合界面の形態、材料、厚み、更には、この接合表面上を第3の修飾物質で覆うことにより変化する。

【0016】

本発明においては、たとえば、固体電解質に接している前もって形成せしめた白金電極とは異なる吸着活性ならびに触媒活性を有する化学物質層（電極修飾層）を形成せしめることにより、同一雰囲気に暴露された両電極3相界面における酸素イオンの活量に傾斜をあたえることができる。

【0017】

揮発性有機物検出センサは、多孔質からなる電氣的絶縁基板上に酸素イオン伝導体薄膜が形成され、酸素イオン伝導層の表面に白金電極が、スクリーンプリントもしくはスパッタリングにより形成されている構造を基本とする。このようにして形成された複数の白金電極の幾つかを、多孔性物質、酸化触媒活性の異なる複数の微粒子で修飾することで形成される。また、修飾層は白金とは異なる金属でもよく、修飾層物質が、白金・酸素イオン伝導体接合界面と接触していない形状であればよい。

【0018】

揮発性有機物検出センサの具体的な例について、図面に基づき、さらに詳細に説明する。図1はこの発明を適用した揮発性有機物検出センサの例を示す概念図である。

【0019】

揮発性有機物検出センサ1は、酸素イオン伝導性固体電解質2の表面に電極3を有する。酸素イオン伝導性固体電解質2として、ここではジルコニアを主成分とした板状の材料を使用し、その表面に白金の電極を設けている。酸素イオン伝導性固体電解質2の表面で、測定対象の空気に曝された側には、第1電極3a、第2電極3b、第3電極3cが設けられている。一方、その反対側には参照電極3rが設けられている。この反対側の空間は仕切りによって表側の空間と遮断されており、揮発性有機物が実質的に含まれていない清浄な空気（空気基準）が入っている。また、この揮発性有機物検出センサ1にはヒータ（図示省略）が設けられており、300 以上550 以下の範囲で加熱できるようになっている。

【0020】

ここで、第2電極3bと参照電極3rは白金のみであり、それ以上の修飾は施されていない。第2電極3bに接する空気に揮発性有機物が含まれていると、第2電極3bと参照電極3で電位差が生じる。したがって、第2電極3bと参照電極3rによって、一つの電極対を形成することができる。

【0021】

また、第1電極3aはその上面が白金以外の物質でコーティングされている。この場合、同じ空気に曝されている第1電極3aと第2電極3bの間にも電位差が生じるので電極対を形成することができる。これを第1電極対とする。さらに、第3電極3cの上面にも修飾が施されていれば、第2電極3bと第3電極3cの間にも電位差が生じるので電極対を形成することができる。これを第2電極対とする。そして、第1電極3aの上面の修飾物質と第3電極3cの上面の修飾物質が異なる場合、第1電極対と第2電極対について、揮発性有機物に対する異なる特性をもたらすことができる。すなわち第1電極対と第2電極対ではより鋭敏に反応する揮発性有機物が異なるようになりうる。したがって、この2つの種類の電極対の電圧データを比較参照することによって、2種類の物質のうち、どちらであるかの判別や、それぞれの物質ごとの濃度を測定することができる。特性の異なる電

10

20

30

40

50

極対の数を増やすことによって、選別できる揮発性有機物の数はさらに増える。

【 0 0 2 2 】

このような揮発性有機物に対する異なる特性は、電極の温度の変化によってももたらすことができる。おなじ物質で形成された電極であっても、その温度によって異なる反応を示すからである。

【実施例 1】

【 0 0 2 3 】

この発明の第 1 の実施例について説明する。複数の白金電極に温度傾斜を与えた例である。

【 0 0 2 4 】

図 1 の例のように、少なくとも 3 種の検知電極と基準となる電極を有するセンサにおいて、揮発性有機化合物 0.5ppm から 10ppm の酢酸、エタノール、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレンが含まれる大気雰囲気下での起電力変化を 400、450、500 において測定した。白金で形成された参照電極と、同じく白金で形成された表側の電極の間の電位差を測定している。図 2 は、400 での、0.5ppm の各種揮発性有機化合物の有無に対する変化を示している。いずれの有機化合物に対しても明確な応答が認められる。図 3 には、1ppm に対する変化を示している。両結果を比べると、いずれの有機化合物においても、起電力出力信号は濃度とともに増加していることが判る。これらの結果は、一対の電極で構成されるセンサにおいては、これらの有機化合物の種類の識別は不可能であることを示している。図 4、図 5、図 6 は、それぞれ 400、450、500 における揮発性有機化合物濃度と電位差の関係を示すグラフである。図 7 は、400、450、500 における揮発性有機化合物濃度と電位差の関係を示す 3 次元表示グラフである。それぞれの揮発性有機化合物における軌跡は明確に分離することができる。したがって、複数の電極対のうちのあるものを第 1 の電極対とし、他の一つを第 2 の電極対としたときに、第 1 の電極対の電極と第 2 の電極対の電極が異なる温度で加熱されることによって、揮発性有機物に対する異なる特性が第 1 の電極対と第 2 の電極対へ付与される。

【実施例 2】

【 0 0 2 5 】

この発明の第 2 の実施例について説明する。白金電極と金をオーバーコートした白金電極とを有するセンサの例である。図 8 は、このセンサの 300-450 での 3ppm 酢酸に対する応答曲線を示すグラフである。

【 0 0 2 6 】

白金電極を酸素イオン伝導性固体電解質の表面に一対形成せしめたセンサにおいて、有機化合物を含まない空気に曝した場合に、起電力が明確に観測される。(図 8)。白金電極を、異なる表面にそれぞれ形成した場合には、かなり大きな信号が得られるが、同一表面に形成した場合においては、300~450 においてかなり小さな起電力が得られる。一方、白金電極と金電極を形成せしめた場合には、350 で 150mV 以上の信号が得られる。温度が高くなるにつれ信号は減少するが、450 においても明確な出力が認められる。この観測される起電力は、目的とする有機化合物の検出には不適当な信号であり、低減が要求される。この空気中における出力の低減のため、白金電極上への金の修飾が考えられた。400 における幾つかの結果を、図 9 に示す。白金電極に金をオーバーコートしたセンサの酢酸 3ppm の有無に対する電位変化を示している。酢酸を含まない空気に対しては、電位差はほぼゼロであり、空気中における電位は、図 8 にみられるような大きな値は観測されない。また、酢酸 3ppm に対する感度(電位変化)は、金のオーバーコートにより改善される。片側の白金電極に金をオーバーコートした場合、15mV から 60mV、もしくは、-15mV、両電極をオーバーコートした場合には、-90mV と感度が改善される。両電極を同じ雰囲気中に曝した場合での起電力の各種揮発性有機化合物濃度依存性を図 10 に示す。いずれの有機化合物においても明確な起電力の濃度依存性が明確に認められる。濃度依存性是对数的であり、起電力 =  $a + b \log(C)$ 、(C:濃度ppm)における定数と起電力 10mV に対応する濃度を図 11 に示す。この結果から、メチルエチルケトンとベンゼンを除けば ppb 程

10

20

30

40

50

度の濃度が容易に計測できることが判る。

#### 【実施例 3】

##### 【0027】

この発明の第3の実施例について説明する。白金電極とペロブスカイト型構造を有する金属酸化物微粒子でオーバーコートされた白金電極で構成される電極対をもつセンサの例である。ここでは、ペロブスカイト型構造を有する金属酸化物としてサマリウム鉄を用いた。図12には、白金電極を空気基準とし、他方を対象ガスに曝した場合の、酢酸、エタノール、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレンを含む空気中における起電力変化を、400 の作動温度で測定した結果を示す。

##### 【0028】

いずれの場合にも、有機物質の汚染に対して、電位差の変化が認められる。感度は、酢酸～キシレン>トルエン>ベンゼン>エタノール～メチルエチルケトンであり、良好な検出特性が観測される。両電極を同じ雰囲気に曝した場合の結果を、図13に示す。図12においては、特にエタノール、メチルエチルケトンに対して大きな感度は得られないが、この構造では、逆にエタノール、メチルエチルケトンに対する感度が大きいことが判る。更に、特記すべきことは、エタノール、メチルエチルケトンにおいては、正の濃度依存性、酢酸、キシレンにおいては、負の濃度依存性が観測される。また、ベンゼン、トルエンにおいては、感度は小さいが正の濃度依存性がみられることである。図12と図13の結果から、2個の電極信号から、一個の電極信号からでは得られない分子選択性が発現することが判明した。特に、エタノール、酢酸、メチルエチルケトンの識別濃度計測、キシレンとベンゼン、トルエンとの識別も可能となっている。これらの結果を3次元的に表した結果を、図14に示す。それぞれの軌跡はかなり明確に分離されており、分子選択性が実現されている。

#### 【実施例 4】

##### 【0029】

この発明の第4の実施例について説明する。白金電極とシリコンカーバイドSiC微粒子でオーバーコートされた白金電極で構成される電極対をもつセンサの例である。図15には、白金電極を空気基準とし、他方の電極を対象ガスに曝した場合の、酢酸、エタノール、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレンを含む空気中における起電力変化を、400 の作動温度で測定した結果を示す。いずれの場合にも、有機物質の汚染に対して、電位差の変化が認められる。感度は、酢酸～キシレン>トルエン>ベンゼン>エタノール～メチルエチルケトンであり、良好な検出特性が観測される。

##### 【0030】

図16は、作動温度400 で起電力変化が10mVとなるときのVOC濃度を示すグラフである。濃度依存性は対数的であり、起電力 $=a + b \log(C)$ 、(C:濃度ppm)における定数(a, b)と起電力10mVに対応する濃度を示す。この結果から、芳香族化合物であるトルエン、キシレンに対しppbレベルの検知が可能である。ベンゼン、トルエン、キシレンに対する感度は優れており、厚生省指針である総揮発性有機物に対するトルエン換算100ppbの判断性能が実現されている。

#### 【実施例 5】

##### 【0031】

この発明の第5の実施例について説明する。白金電極と希土類酸化物微粒子でオーバーコートされた白金電極で構成される電極対をもつセンサの例である。ここでは、希土類酸化物微粒子として酸化サマリウムを用いた。

##### 【0032】

図17には、白金電極を空気基準とし、片方の電極を対象ガスに曝した場合の、エタノールもしくはトルエンを含む空気中における起電力変化を、400～500 の作動温度で測定した結果を示す。感度は、温度が高くなるにつれ低下するが、400 における感度は、実施例1および3で得られた感度より高く、オーバーコートによる増幅効果がみられる。

## 【実施例 6】

## 【0033】

この発明の第 6 の実施例について説明する。実施例 3 と実施例 5 で用いられた電極を有するセンサの例である。

## 【0034】

図 18 には、2つのセンサを組み合わせることにより、呼気に含まれるエタノールならびにトルエンを選択的に微量検出することができる。特にエタノールは飲酒運転の社会的問題、トルエンはいわゆるシンナー常用者の問題に関連している。通常のカスセンサでは、エタノールとトルエンに対して識別することは困難である。このセンサにおいては、エタノールに対して呼気濃度の増加とともに起電力は増加するが、トルエンに対しては逆にマ  
10  
イナス方向に増大する特色を有している。また、エタノール、トルエンに対しppm以下の濃度を検出することが可能となっている。

## 【0035】

以上、実施例で確認されるように、この発明の揮発性有機物検出センサは、揮発性有機物の種類に対して選択的な検出を行うことができる。従来のセンサにおいては、たとえば、2種類の揮発性有機化合物を検出する場合、いずれも濃度に対する出力変化は同一傾向を有する。このことは、いずれか一方の有機化合物に対して感度を有し、片方の有機分子に対する感度をなくさなければ選択的検出は不可能であり、大なり小なり共存有機化合物の影響を受ける。しかし、本発明においては、複数の電極を配置することにより選択性の大幅な改善をおこなうことができる。  
20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0036】

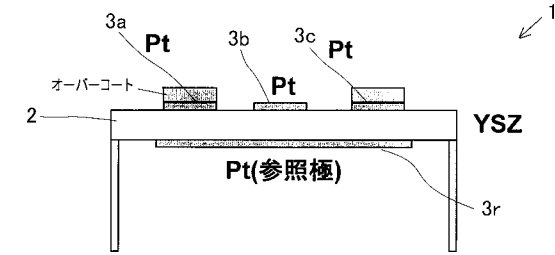
この発明は、簡易な構成でありながら、揮発性有機物の種類に対する選択性を有し、高精度の測定ができる揮発性有機物検出センサとして利用できる。たとえば、家屋内や自動車の室内の臭いセンサとして利用したり、アルコールを検出して飲酒運転を防止するためのセンサとして利用することができる。

## 【符号の説明】

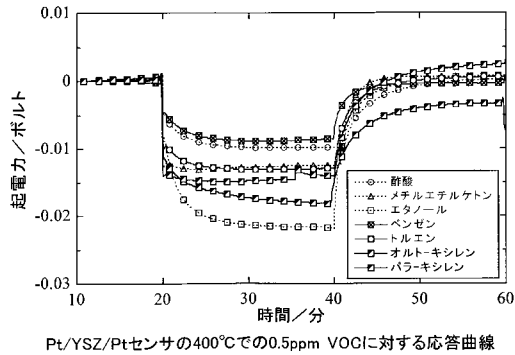
## 【0037】

- 1．揮発性有機物検出センサ
  - 2．酸素イオン伝導性固体電解質
  - 3．白金電極
- 
- 30

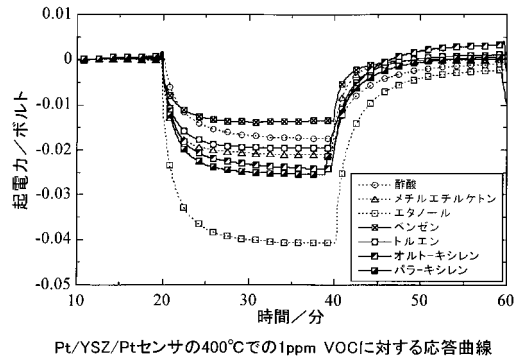
【図 1】



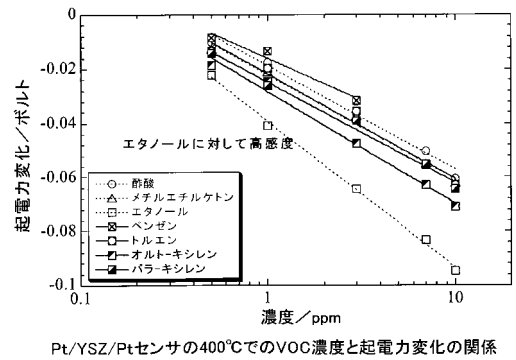
【図 2】



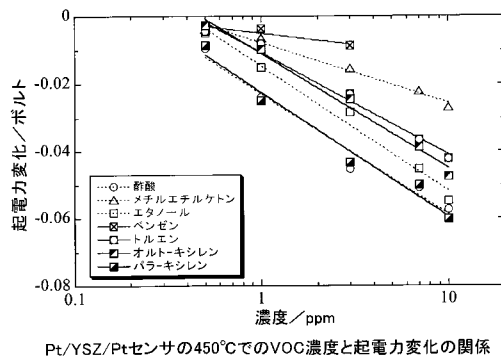
【図 3】



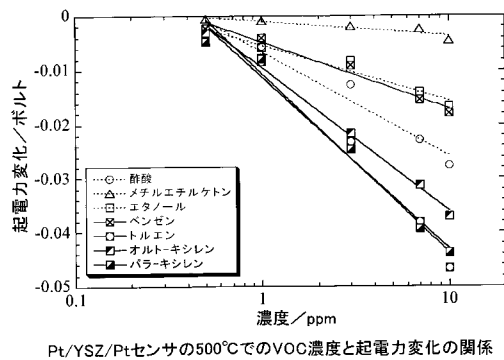
【図 4】



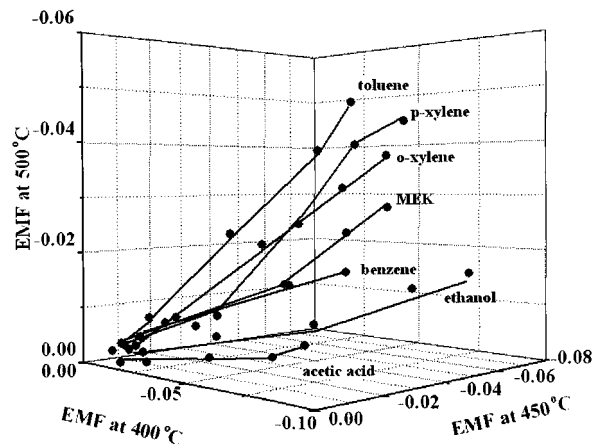
【図 5】



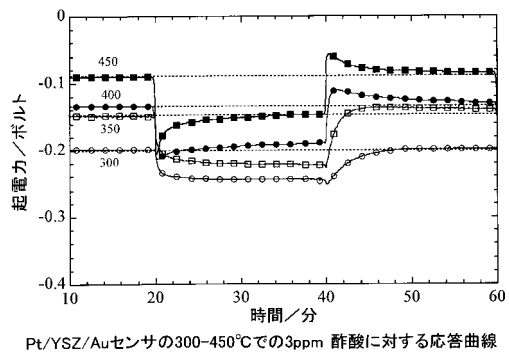
【図 6】



【図 7】

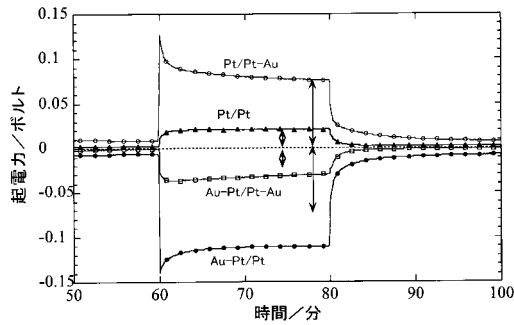


【図 8】



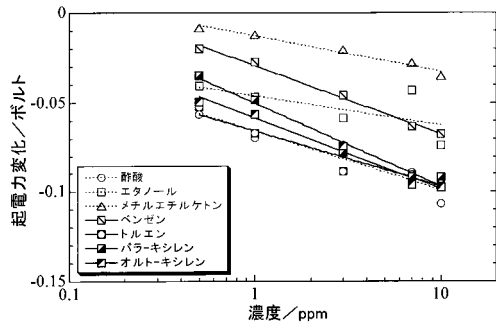


【図 9】



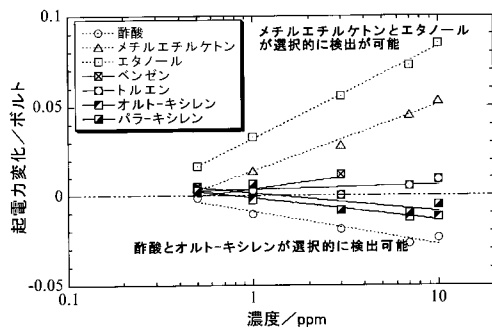
Pt, Au, Au-Ptを電極としたセンサの400°Cでの3ppm 酢酸に対する応答曲線

【図 10】

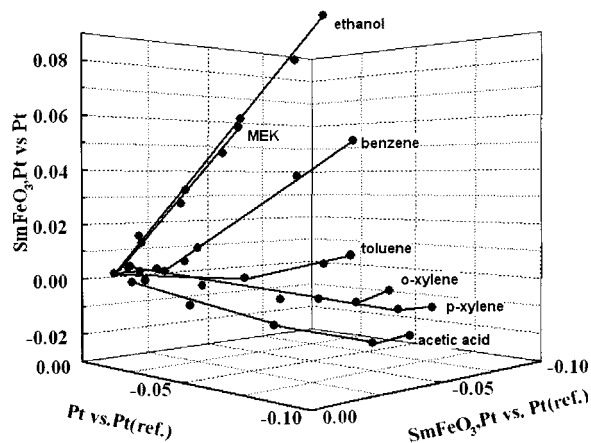


Au-Pt/YSZ/Ptセンサの500°CでのVOC濃度と起電力変化の関係

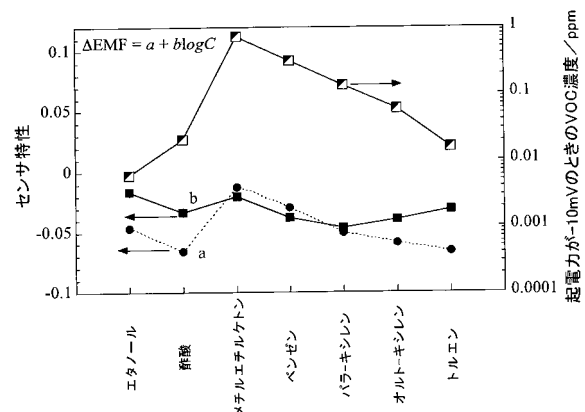
【図 13】

SmFeO<sub>3</sub>-Pt/YSZ/Ptセンサの400°CでのVOC濃度と起電力変化の関係

【図 14】

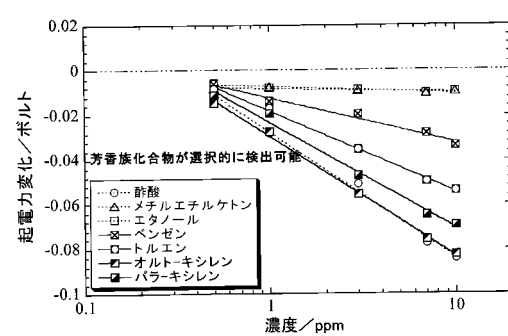


【図 11】

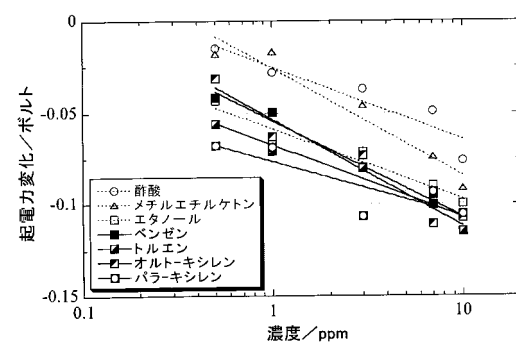


Pt/YSZ/Ptセンサの500°Cでの1ppm VOCに対するセンサ特性 (a, b)

【図 12】

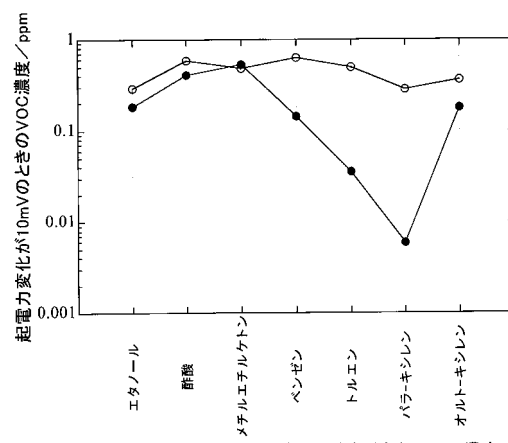
SmFeO<sub>3</sub>-Pt/YSZ/Ptセンサの400°CでのVOC濃度と起電力変化の関係

【図 15】

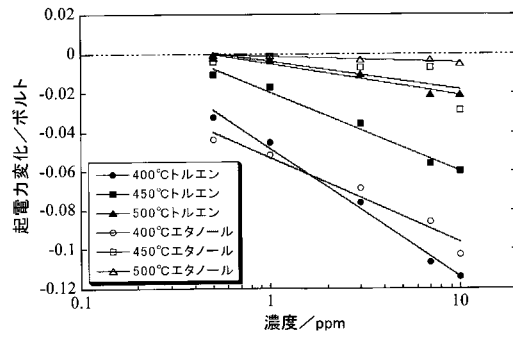


SiC-Pt/YSZ/Ptセンサの400°CでのVOC濃度と起電力変化の関係

【図 16】

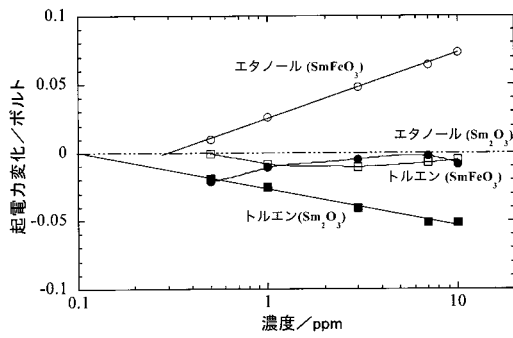
作動温度400°Cで起電力変化が10mVとなるときVOC濃度  
○: Pt/YSZ/Pt, ●: SiC-Pt/YSZ/Pt

【図 17】



Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt/YSZ/Ptセンサの400, 450, 500°CでのVOC濃度と起電力変化の関係

【図 18】



二つのセンサによる400度でのエタノールとトルエンの微量検出特性

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-006454(JP,A)  
特開2002-357584(JP,A)  
特開2009-058328(JP,A)  
特開平10-170477(JP,A)  
森雅美(外2名),YSZを用いたVOC電位応答型ガスセンサ,Chemical Sensors Vol.23, Supplement A(2007),2007年3月29日,Vol. 23,p. 133-135  
森雅美(外3名),各種VOCガス低濃度電位応答型センサの展開,第99回触媒討論会討論会A予稿集,2007年3月28日,p. 90

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
G01N 27/416  
G01N 27/409  
JSTPlus(JDreamII)