

- 経常研究 -

半導体型においセンサを応用した揮発性有機化合物の高感度モニタリング技術の開発

研究開発科 永石雅基

1. はじめに

近年は環境問題に国民の関心が高まる中、環境衛生に関わる機関では、シックハウスの原因である揮発性有機化合物（ベンゼン、ホルムアルデヒド等、VOCと略す）や有害大気汚染指定物質（トリクロロエチレン等）の規制や監視等の立ち入り検査を実施している。そして、現場では発生している揮発性有機化合物が排出抑制基準内であるかを迅速且つ高感度に対応する装置がないため、サンプリングしたガスを持ち帰り、分析した後に指導を行っている。しかしながら、立ち入り検査と指導の間に時間的な差があるため厳密な指導を行い難いという問題があり、環境衛生機関では、現場で高感度計測できる装置が要望されている。また、産業界においても製品の品質やPL法の対応等に関し、消費者の要求が厳しくなってきたこと、及び従業員に対する労働安全の遵守といった観点からも有害物質の検出・除去が望まれている。

このような状況から、揮発性有機化合物や有害大気汚染指定物質等の排出抑制基準に対応できるポータブルで高感度なおいセンサ用の素子を開発する事を目的とした。具体的な実験では、揮発性有機化合物の中でも感度が得られ難く、センサの開発があまり行われていないベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジメチルスルファイドを対象ガスにして、 SnO_2 系センサの応答挙動を検討した。

2. 実験方法

2.1 センサ素子の作製

センサ材料の酸化スズ(SnO_2)は、図1に示す方法により、まず塩化スズ2水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に等モルのシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液を添加・混合して生成したシュウ酸スズ(SnC_2O_4)を蒸留水でろ過

洗浄後、105℃で乾燥させ、空气中、500℃ - 5時間焼成することにより調製した。次にセンサ素子の作製方法では、基本操作としては得られた酸化スズ(SnO_2)を遊星型ボールミルにて粉碎し、得られた SnO_2 粉末にアクリル酸エステル共重合体のバインダー(OS-4530)を加え、三本ローラーで粒がなくなるまで3~5回ほど混練してペーストを調製した。このペーストを金電極を焼き付けたアルミナチューブに塗布し、空气中、800℃ - 1時間焼成することで酸化スズ系のセンサ素子を作製した。そして、増感材として貴金属の白金(Pt)を SnO_2 に担持する場合、当初は通常一般的に行われている貴金属塩化物溶液の含浸法(担持)と貴金属と SnO_2 粉末を遊星型ボールミルを用いて強制的に粉碎混合する機械的混合法(担持)の二つの方法で増感材のPtを担持させたセンサ素子を作製し、それぞれのガス感度の測定結果を比較する事で、センサ素子の高感度化を検討した。

担持の方法は、500℃で焼成した SnO_2 に塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)をPtとして0.2mass%となるよう含浸・添加し、水素気流中、600℃で還元処理を行った後、先の酸化スズ系センサの作製と同様な方法でペーストを調製することでPt担持センサ素子(以下0.2mass%Pt- SnO_2 センサと略す)を作製した。一方、担持の方法は、500℃で焼成した SnO_2 を一度遊星型ボールミルで粉碎後、粉碎した SnO_2 に白金黒を添加して、再度遊星型ボールミルにて10時間機械的混合を行った。得られたPt担持 SnO_2 から先述の方法と同様にしてセンサ素子を作製した。

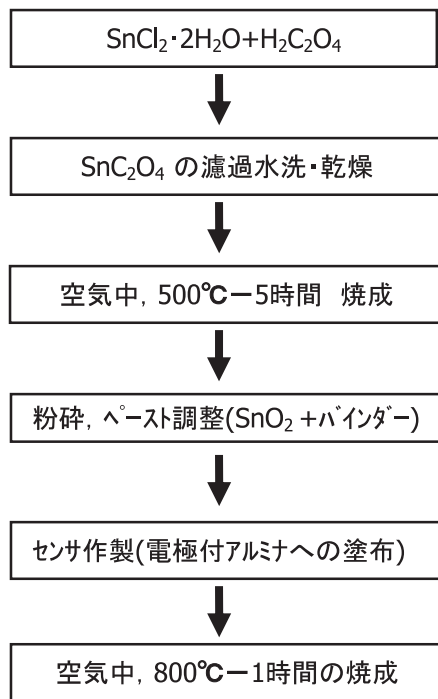


図1 シュウ酸と塩化スズを出発原料とした SnO₂ センサの作製方法

2.2 ガス感度の測定

作製したセンサ素子は、図2に示す測定装置に組み込み素子抵抗を測定した。

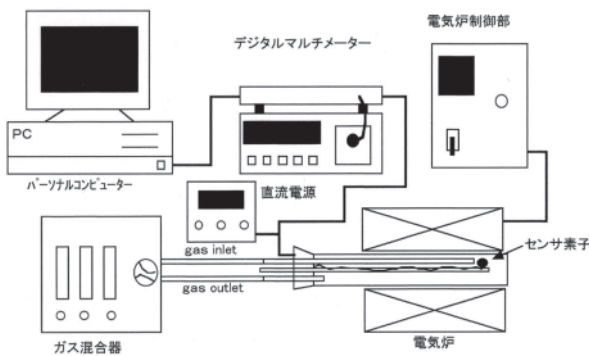


図2 センサ抵抗測定装置の概略

測定では、温度を制御した電気炉中において、被検ガスと標準ガスを切り替え、それぞれの電圧を測定することで素子抵抗 ($R = \{(V_s / V) - 1\} \times R_o$) を算出した後、被検ガス中の素子抵抗(R_g)と空气中的素子抵抗(R_a)を比較して、ガス感度 ($= R_a / R_g$) を導いた。ここで、 V_s は印加電圧、 V は基準抵抗の電圧、そして R_o は基準抵抗である。

尚、センサ抵抗測定時の条件は、標準ガスにエアを用い、被検ガスとして100ppmのベンゼンを

エアで調製したガスを使用した。また、測定時のガス流速は100 ml / minの条件で行った。

3. 結果及び考察

3.1 含浸法センサ素子でのベンゼン検知

作製したSnO₂センサおよび0.2mass%Pt-SnO₂センサについて、標準ガス(空気)から被検ガス(100ppmベンゼンガス)に切り替えた時の応答挙動を図3と図4にそれぞれ示す。また、それらセンサのガス感度を測定温度に対してプロットしたガス感度の温度依存性を図5に示す。

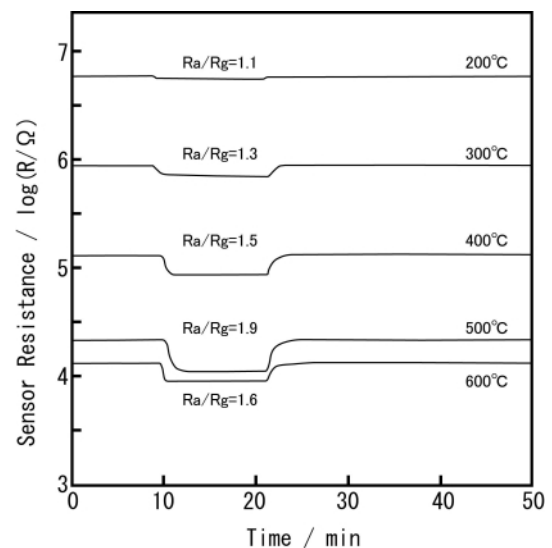


図3 各温度におけるSnO₂センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

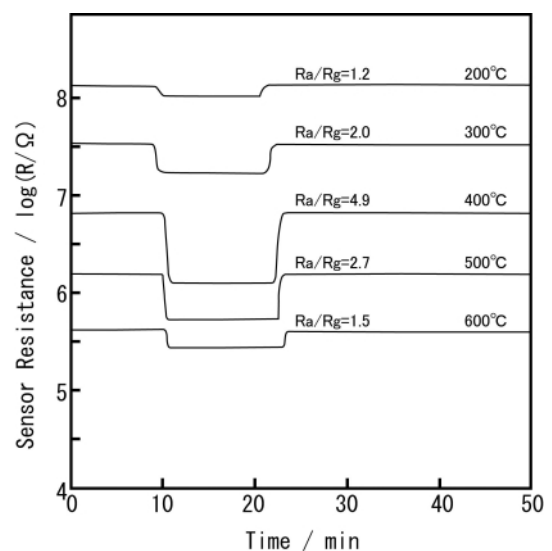


図4 各温度における0.2mass%Pt-SnO₂センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

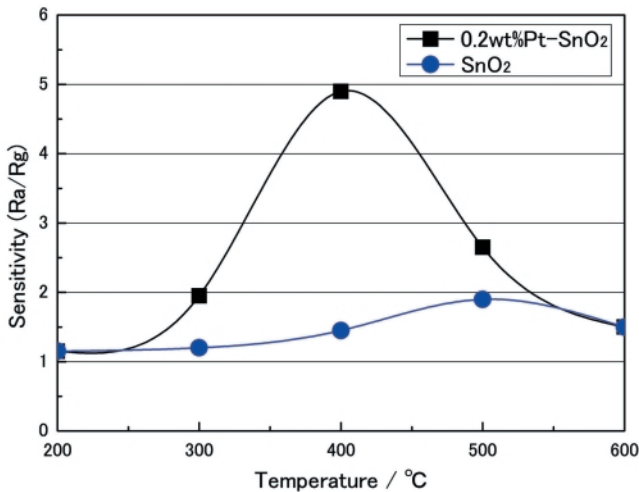


図5 100ppmベンゼンガスに対するSnO₂系センサの感度の温度依存性

この結果から、SnO₂単独のセンサにおけるベンゼンガス感度は200 で約1程度で、その後500付近まで温度を上げるのに伴いわずかにガス感度は増加するものの、それでも最大で約2程度と低感度であり、さらに温度を上げるとガス感度は逆に低下する傾向であった。

一方、Ptを0.2mass%担持させたSnO₂センサでは、100ppmのベンゼンガスに対する感度が高くなり、その増加率は未担持のSnO₂センサに比べ約3倍に向上し、最大センサ感度を示す温度がSnO₂センサよりも低温側に約100 シフトすることがわかった。

以上の結果から、Ptの担持はベンゼンガスに対する感度向上の効果があることが分かったが、ベンゼンガスが安定で反応性に乏しいため、より高感度化を図る必要があると考察した。

そのため、センサの細孔構造を制御することによりガス感度が向上するという研究結果が報告(島ノ

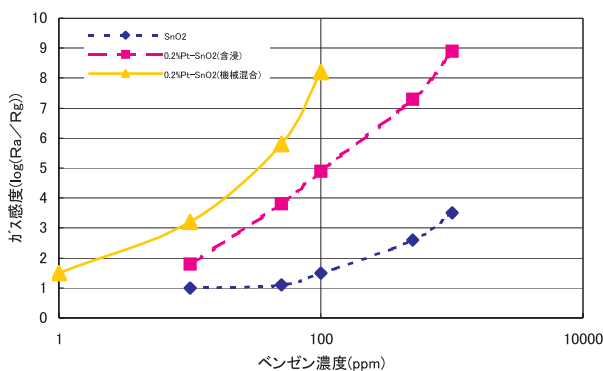


図6 ベンゼン濃度と感度の関係

江等^{1,2)}されているので、この方法を検討することにした。

3.2 機械的混合法センサ素子でのベンゼンガス検知

機械的混合法で作製したセンサ素子におけるベンゼンガス濃度に対する感度の関係を図6に示す。尚、比較のためSnO₂単味と含浸法でPtを0.2mass%担持した各センサ素子の結果も併せて表示した。

この図から、先述の含浸法でPtを担持させたセンサ素子はSnO₂単味に比べガス感度が向上するが、希望とする1ppmの検知は難しかった。一方、今回の機械的混合法で作製したPt担持センサ素子のガス感度は含浸法に比べ、約1桁以上感度が上がることが認められ、目標とする1ppmのベンゼンガスが検知できる水準まで感ガス能がアップした。これは、機械的混合法によりセンサ素子の細孔構造が変化し、素子内部におけるガス透過性が影響を受けることにより、ガスに対する応答挙動がよりセンシティブに成ったためであると考えられる。

以上の結果から、他の揮発性有機物質に対するガス濃度と感度の測定を浸漬法で作製した素子と機械的混合法で作製した素子についても実施することにした。

3.3 機械的混合法素子での各種VOCガスの検知

図7に各種VOCガスの濃度に対するガス感度の関係を示す。(図ではトリクロロエチレンを3CE、テトラクロロエチレンを4CE、ジメチルスルファイドをDMSと略す。)

図7からトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジメチルスルファイドのいずれのガスにお

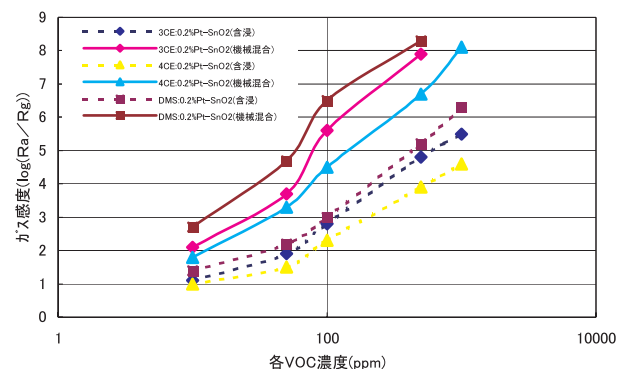


図7 各種VOC濃度と感度の関係

いても機械的混合法で作製したセンサ素子のガス感度が、含浸法で作製したセンサ素子のガス感度に比べ約1桁ほど感度が向上していることが、ベンゼンガスの感度測定と同様に認められた。

測定結果から、本研究の目標である1ppmのベンゼンガス又は10ppmの各VOCガスの検知については、SnO₂単味では感度が得られないものの、Ptを0.2mass%添加することにより感度が向上することが分かった。増感材であるPtを担持する方法でも更に感度の向上を図れ、機械的混合法を用いる方法で作製したセンサ素子では、1ppmのベンゼン、及び10ppmのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジメチルスルファイドが感度良く測定できる可能性を示唆した。

3.4 センサ装置の試作

得られた機械的混合法センサ素子を組み込んだセンサ装置について、吸引ポンプ、センサ部、制御部、解析部の4ユニットで構成した試作機を作製した。

まとめ

(1) SnO₂センサ素子を作製し、100ppmのベンゼンガスに対する感度測定の結果、ガス感度が約2と低い値しか示さなかった。

(2) 含浸法における0.2mass%Pt - SnO₂センサ素子ではSnO₂単味に比べ、約3倍の感度向上が認

められると共に、最大センサ感度を示す温度が低温側にシフトすることが認められた。

(3) 機械的混合法における0.2mass%Pt - SnO₂センサ素子では含浸法に比べ、約1桁以上の高感度化が図れ、1ppmのベンゼンガスが感度良く測定できた。

(4) 機械的混合法のセンサ素子ではベンゼンガスと同様に10ppmのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及びジメチルスルファイドが感度良く測定できた。

(5) 開発したセンサ素子を組み込んだセンサ装置の試作機を作製した。

文献

- 1) Ultrasensitive gas sensor using Co₃O₄-modified SnO₂ U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, Ceramic Engineering and Science Proc., Vol.24, Issue 4, 27th International Cocoa Beach Conf. on Advanced Ceramics and Composites: B, pp. 101-106, 2003.
- 2) Sensing properties of SnO₂-Co₃O₄ composites to CO and H₂ U.-Sung Choi, Go Sakai, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, Sensors and Actuators B, Vol.98, p.166-173, 2004.