

— 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
衛生公害研究所 香月幸一郎・豊坂 元子

1. はじめに

近年、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）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以下であるかを迅速、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、現場で直に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、客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、 SnO_2 系素子を基本センサに用い、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を対象ガスにして、 SnO_2 系センサのベンゼンに対する応答挙動を検討した。

2. 実験方法

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°C で乾燥させ、空气中、 500°C — 5h 焼成することにより調製した。次に、得られた酸化スズ

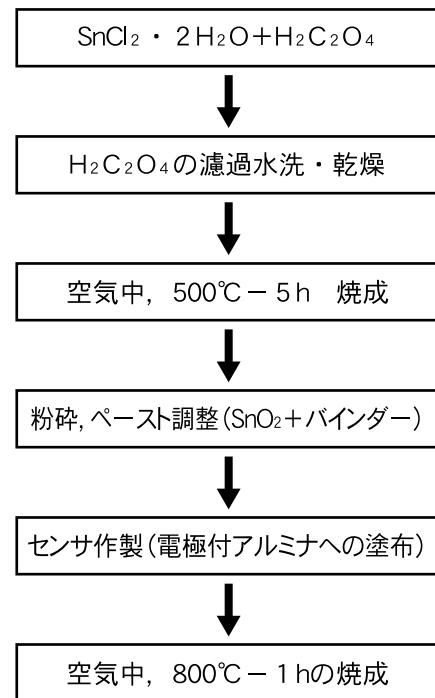


図1 シュウ酸と塩化スズを出発原料とした SnO_2 センサの作製方法

(SnO_2)は遊星型ボールミルにて粉碎後、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°C — 1h 焼成することで酸化スズ系のセンサ素子を作製した。また、増感材として貴金属の白金を SnO_2 に担持する場合は、 500°C 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 $0.2\text{wt}\%$ となるよう添加し、水素気流中、 600°C 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白金担持センサ素子(以下 $0.2\text{wt}\%\text{Pt-SnO}_2$ センサと略す)を作製した。続いて、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。

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)と空気中の素子抵抗(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100ml/minの条件で行った。

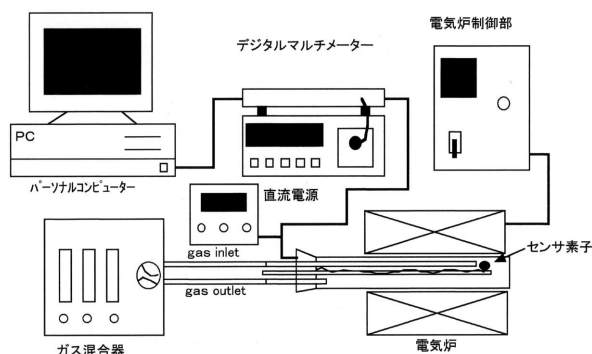


図2 センサ抵抗測定装置の概略

3. 結果及び考察

作製した SnO_2 センサおよび0.2wt%Pt- SnO_2 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。

この結果から、 SnO_2 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した。

一方、Ptを0.2wt%担持させた SnO_2 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 SnO_2 センサに比べ約3倍に

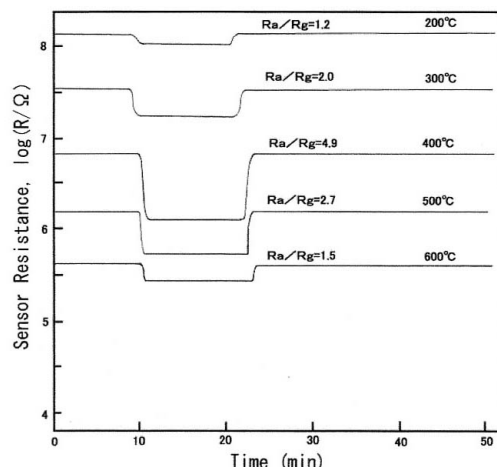


図3 各温度における SnO_2 センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

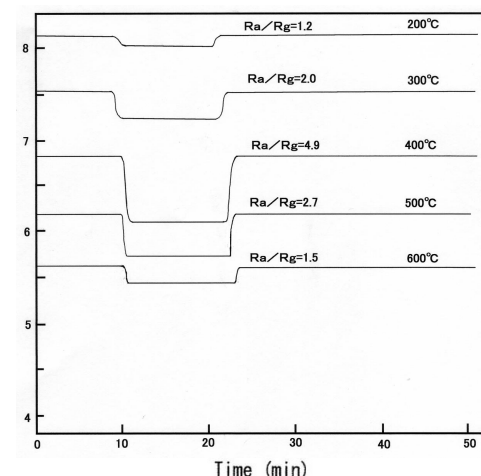


図4 各温度における0.2wt%Pt- SnO_2 センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

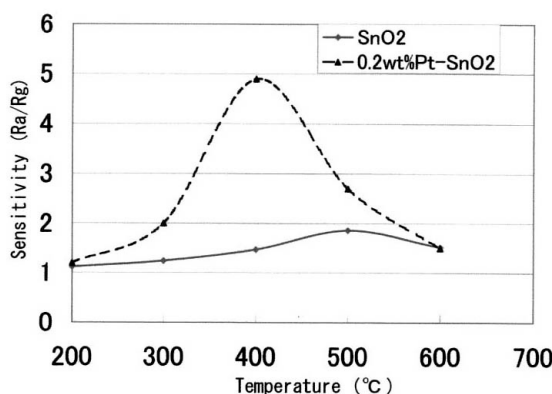


図5 100ppmベンゼンガスに対する SnO_2 系センサの感度の温度依存性

向上した。そして、最大センサ感度を示す温度は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。また、全体的なセンシング挙動として、対象となるベンゼンガスは環状構造の安定化合物で、反応性が比較的乏しいため、SnO₂単独のセンサでは良好な感度が得られ難く、Pt等の貴金属触媒の添加による活性向上により、高感度化を図る必要があると考える。

4. まとめ

- (1) SnO₂センサを作製し、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) 0.2wt%Pt-SnO₂センサでは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。