

産学連携プロジェクト「揮発性有機化合物検知用ガスセンサの開発」

化学・材料系技術班 森 雅美

1. はじめに

日常生活から発生するガスの多様化に伴い、ガスセンサの高感度化、ガス選択性の向上が望まれている。我々は、生活環境に存在する多くのガス種の中でも、特に近年濃度計測のニーズが高まっている ppb レベルという極低濃度の揮発性有機化合物 (VOC) が検知可能なガスセンサの開発に向けてガスセンサメーカーと共同研究を行っている。本発表では、古くから一酸化炭素などのガス検知用センサとして実用化されている酸化スズを感応膜材料とした半導体型センサにおいて、酸化スズに種々の金属を添加することで VOC に対する感度、選択性を向上させ、実用化できる程度の性能が得られるかどうかを検討した研究について紹介する。

2. 実験方法

アルミナ基板上的の白金電極表面にスクリーンプリント法により酸化スズ膜を作成し、800℃で熱処理した。その後、各金属 (V, Mn, Fe, Co, Mo, La, Sm, Pb) の 1000ppm 標準液をディスペンサー (MUSASHI, shotmini-200) により滴下し、再び 800℃で熱処理して各金属元素を添加した酸化スズセンサを作製した (図-1)。作製したセンサの空气中、VOC (エタノール、メチルエチルケトン、トルエン) 中での抵抗をデジタルマルチメータ (ADVANTEST R8340) を用いて測定し、センサ感度 R_{air}/R_{VOC} (R_{air} : 空气中での抵抗、 R_{VOC} : VOC 中での抵抗) からそれぞれのセンサの VOC センサとしての性能を評価した。

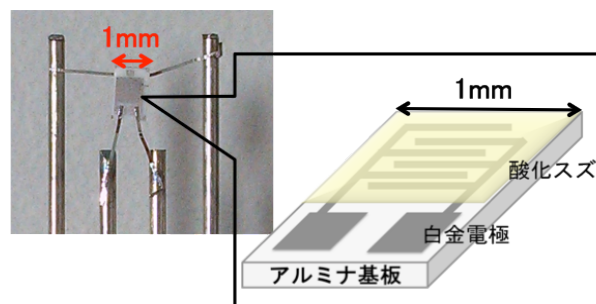
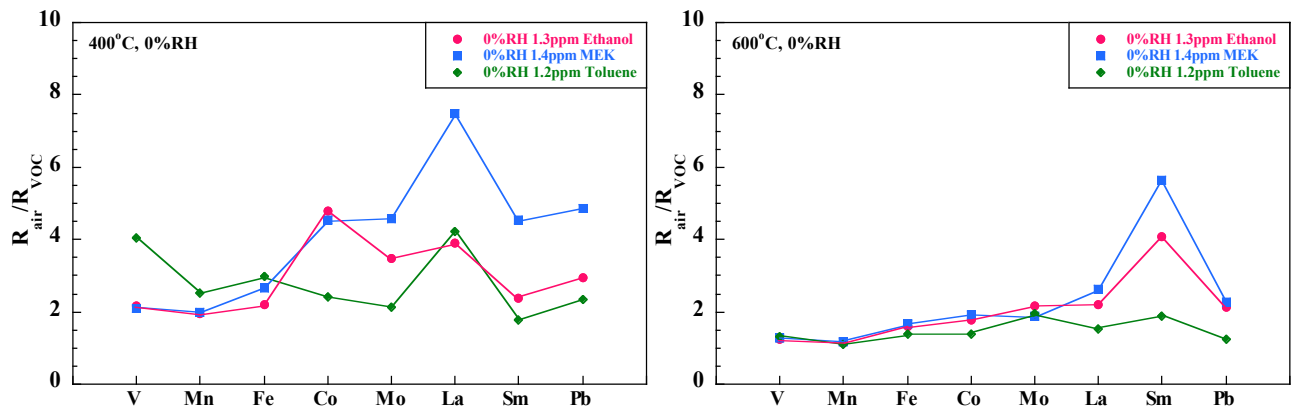


図-1 酸化スズ半導体センサ

3. 研究成果

図-2は、各金属を添加した酸化スズ半導体センサの作動温度 400, 600℃, 湿度 0%RH での 1ppm エタノール, メチルエチルケトン (MEK), トルエンに対する感度を示している。作動温度 400℃での測定の方が作動温度 600℃での測定よりも高い感度が得られた。添加する金属の種類によってそれぞれの VOC ガスに対する感度に違いが見られた。作動温度 400℃では、エタノールに対する感度は Co を添加したセンサで最も高く、メチルエチルケトン, トルエンに対する感度は La を添加したセンサで最も高かった。また、V を添加したセンサでは、脂肪族であるエタノール, メチルエチルケトンよりも芳香族であるトルエンに対する感度の方が高いという結果が得られた。La を添加したセンサの 1ppm メチルエチルケトンに対する感度は特に高く、このセンサで ppb レベルのメチルエチルケトンを選択的に計測できる可能性が考えられる。作動温度 600℃では、Sm を添加したセンサにおいて、試験した 3 種類全ての VOC (エタノール, メチルエチルケトン, トルエン) に対して最も感度が得られた。我々が現在取り組んでいる生活環境中に存在する有害な VOC の濃度計測用センサの開発においては、感度とガス選択性の向上が課題となっている。本研究において、酸化スズへの金属の添加により、既存の酸化スズ半導体センサの感度、ガス選択性を向上させることができ、酸化スズ半導体センサを ppb レベルの VOC 濃度計測用センサに応用できる可能性を見出した。半導体型センサ

では感応膜表面への VOC 分子の吸脱着により感度を得られることから、さまざまな金属を添加した酸化スズ粉末への VOC 分子の吸脱着挙動をガスクロマトグラフ質量分析装置により調べ、より高性能なセンサを作製するための新たな添加金属の検討などセンサの実用化に向けた研究を進めている。



図ー2 各種金属を添加した酸化スズ半導体センサの VOC ガスに対する感度