ダイナミック吸着燃焼挙動を利用した 揮発性有機化合物(VOC)極微量検知の実現

Trace detection of volatile organic compound (VOC) by utilizing dynamic adsorption/combustion behavior

2041024



研究代表者 (助成金受領者)	長崎大学大学院	工学研究科	准教授	兵	頭	健	生
共同研究者	長崎大学大学院	工学研究科	教授	清	水	康	博

[研究の目的]

現在、様々なエネルギー設備や印刷塗装施設 では、揮発性有機化合物 (VOC) による人体 への悪影響が問題となっているが、これを防ぐ ためには極微量の VOC 発生を迅速検知し、そ の対策を立てることが効果的である。また、気 管支疾患(ガンを含む)など患っている患者の 呼気中には独特の微量 VOC が存在することが 知られており、これらを高感度検知すること ができれば、疾患の早期診断に非常に役立つ と考えられている。我々の研究グループでは, 以前より MEMS (マイクロマシン) 技術を用 いて吸着燃焼式マイクロガスセンサを作製し, VOC を高感度・高選択的に検出する方法を 検討している。本センサは, センサ触媒部 (VOC 吸着・燃焼場)に低温で VOC を吸着し たのち、ミリ秒オーダーで急速昇温(ダイナ ミック燃焼)させることで生じるガス検知部の 熱伝導度の動的変化をモニタリングすることで VOC を検知する。即ち, VOC の多量吸着によ りガス感度を稼ぎながら、VOC 種に依存する 熱伝導度の動的変化の違いをガス選択性として 検知する新方式のガスセンサである。そのため, 原理的に従来のガスセンサに比べて VOC に対 する高感度・高選択性が期待されているが. ま だ実用的なレベルまで性能改善が進んでいない

のが現状である。そこで本研究では、センサ触 媒部の材料を大きく見直し、ガス検知部のベー ス材料となる多孔質アルミナに担持する貴金属 微粒子触媒や酸化物を最適化することで、高感 度・高選択的に VOC を検知可能な吸着燃焼式 ガスセンサを開発することを目的とした。成功 すれば、上述した環境や診断現場においてリア ルタイム・オンライン VOC 検知が可能となり、 人体に優しい仕事環境の構築や健康管理に極め て役立つと期待される。

[研究の内容,成果]

1. 吸着燃焼式ガスセンサの作製法・評価法

触媒膜・参照膜のベース材料である多孔質 γ アルミナ (mp-Al₂O₃) は,所定量のベヘン酸 とアルミニウム sec-ブトキシドを添加した 1-プロパノール溶液をソルボサーマル法 (110℃, 1 h) により処理することで調製した。硝酸塩 あるいは塩化物の水溶液を用いた含浸法 (焼成 条件:700℃,1 h) により酸化物担持 mp-Al₂ O₃ (tMO/mp-Al₂O₃, t: MO 担持量 (wt%), MO: CeO₂, CuO, Fe₂O₃, Mn₂O₃, NiO あるいは RuO₂) を得た。つぎに,主に貴金属塩化物を 原料として超音波還元法 (200 kHz, 200 W) により貴金属ナノコロイド分散液を調製したの ち,mp-Al₂O₃あるいは tMO/mp-Al₂O₃粉末を



加えて pH=4 に調整することで、貴金属 (N₁, N₂: Au, Pd あるいは Pt) を担持した mp-Al₂O₃ 触媒粉末 (rN₁/sN₂/mp-Al₂O₃, rPt/mp-Al₂O₃ および rPt/tMO/mp-Al₂O₃ (r, s: 貴金属担持 量 (*r*+*s*=1.0 wt%))) を得た。得られた触媒 粉末とmp-Al₂O₃参照粉末を有機ビークルに別 途に添加してペーストを作製したのち、一対の センサ基板電極にそれぞれ塗布し、700℃で1 h 熱処理することで吸着燃焼式ガスセンサ(図 1) を得た。VOC 応答特性は、10 s 間に 0.4 s だけベース温度(LT:RT あるいは 100℃)か らパルス加熱(HT:450℃)させ、このときの 応答波形を6種の VOC (エタノール, アセト ン, 酢酸エチル, ベンゼン, トルエン, o-キシ レン)について測定した。吸着燃焼式ガスセン サの典型的な応答波形を図2に示す。 定温で作 動する一般的な接触燃焼式ガスセンサが示す 静的応答挙動に加えて、急速昇温により動的応 答挙動が加味された応答波形が得られる。この 波形より、通常の応答値 $\Delta V_{MAX} \ge \Delta V_g - \Delta V_a$ (*ΔV*_s:被検ガス雰囲気中でのセンサ出力, △V_a:空気中でのセンサ出力)と定義した。ま た。応答波形を積分処理することで動的応答積 分值(IDR),静的応答積分值(ISR),全応答 積分値 (*TIR*) を算出するとともに (図2 (ii) 参照). 応答波形を微分処理した際の効果も評



図2 吸着燃焼式ガスセンサの典型的な VOC 応答波形と 応答値の定義

価した。さらに, 触媒担体 (mp-Al₂O₃) への VOC 吸着特性は、粒状に整形した mp-Al₂O₃ (直径:約2mm)を VOC 流通系に設置し, 室 温で空気希釈 VOC を流通させ, 出口側ガスの VOC 濃度の経時変化をガスクロマトグラフに より測定することで評価した。

2. 吸着燃焼式ガスセンサの作製・評価

今回評価した 1.0Pt/mp-Al₂O₃および rN₁ /sN₂/mp-Al₂O₃センサのエタノール応答値の濃 度依存性(LT:100℃)を図3に示す。なお、 この図には、これまでの研究で最もエタノール 検知特性が優れていた 0.2Au/0.8Pd/mp-Al₂



図3 1.0Pt/mp-Al₂O₃, rN₁/sN₂/mp-Al₂O₃および 0.2Au/ 0.8Pd/mp-Al₂O₃センサのエタノール応答値と濃度 との関係(LT:100℃)

 O_3 センサのエタノール応答値も比較としてプ ロットした。その結果,どの系においてもPt 担持量を増やすことでエタノールに対する動的 応答が大きくなること, $rPt/sPd/mp-Al_2O_3$ セ ンサは $rAu/sPt/mp-Al_2O_3$ センサよりも全体的 に大きなエタノール応答値を示すことを確認し た。その中でも、 $0.8Pt/0.2Pd/mp-Al_2O_3$ セン サおよび $1.0Pt/mp-Al_2O_3$ センサの 2 つが, $0.2Au/0.8Pd/mp-Al_2O_3$ センサよりも良好なエ タノール応答特性を示すことがわかった。

そこで、1.0Pt/mp-Al₂O₃センサをベースと して、MOを 10 wt% 共担持することで更なる エタノール応答特性の改善を試みた(図 4)。 その結果、CuO, NiO, Fe₂O₃あるいは Mn₂O₃を 共担持しても 1.0Pt/mp-Al₂O₃センサの応答値 は低下するのに対して、CeO₂あるいは RuO₂を 共担時することで 1.0Pt/mp-Al₂O₃センサの特 性を改善できること、その中でも 1.0Pt/ 10CeO₂/mp-Al₂O₃センサがもっとも高いエタ ノール応答を示すことがわかった。この 1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃センサを用いて、他 の VOC(アセトン、酢酸エチル、ベンゼン、 トルエン、o-キシレン)に対する応答特性を評 価した。それぞれの VOC に対して得られた応



図4 1.0Pt/10 MO/mp-Al₂O₃, 1.0Pt/mp-Al₂O₃および 0.2 Au/0.8 Pd/mp-Al₂O₃センサのエタノールに対する 応答波形(LT:100℃)

答波形(LT:RTおよび100℃)を図5に示す。 その結果,①アセトンに対してはエタノール より低い応答値を示したが、その応答波形は比 較的類似していること、②酢酸エチルに対し ては、エタノールやアセトンとかなり異なる動 的応答挙動を示すこと(特に、RT 作動(LT) の場合、初期にはっきりとした負の応答(吸熱 反応に由来すると考えられる)を確認)、③ベ ンゼン、トルエンおよび o-キシレンに対して は、動的応答が静的応答に比べて極めて小さい こと、を確認した。

さらに、それらの応答波形を微分処理するこ とで、より詳細な応答挙動の解析を試みた。図 6に、各 VOC に対する微分応答波形(LT:



図5 1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃センサの各 VOC に対する 応答波形(LT:RT および 100℃)



図 6 1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃センサの各 VOC に対する 微分応答波形(LT:100℃)

100℃)を示す。その結果,通常の応答波形で は余り違いが見られなかったエタノールとアセ トンに対する応答は,微分処理することで大き な違いが確認できた。また,通常の応答波形 (図 5)においては RT 作動(LT)の時のみ確 認できていた酢酸エチルに対する負の応答が, 100℃作動(LT)した時でもしっかりと確認で きた。さらに,類似の応答挙動を示していたベ ンゼン,トルエン, o-キシレンについては,分 子量が大きくなる(メチル基の数が多くなる) とともに昇温直後の第1発熱ピークが大きくな り,その後に続く第二発熱ピークのピークトッ プが遅くなった。このように,微分処理は,ガ ス種に依存する微小な応答の違いを可視化する のに効果的であることがわかった。

さらに、1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃センサを RT 作動(LT)した際の積分応答値を算出し、 ΔV_{MAX} とともに mp-Al₂O₃表面への VOC 吸着 量(測定温度: RT)に対してプロットした (図 7)。その結果、 $① \Delta V_{MAX}$ は、VOC 吸着量 の増加とともに増加する傾向を示すものの、 VOC 吸着量が大きく異なっても ΔV_{MAX} に違い が見られない場合があり、はっきりした相関が



図7 1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃センサの RT-LT 作動時に おける各 VOC 応答値と mp-Al₂O₃の VOC 吸着量 (測定温度:RT) との関係

確認できないこと,② *IDR* は VOC 吸着量に 対して比較的良好な相関性を示すこと,③ *ISR* は VOC にはほとんど依存せず,そのため, TIR も VOC 吸着量に対する依存性は乏しいこ と,などがわかった。

[今後の研究の方向,課題]

今回の研究で, 1.0Pt/10CeO₂/mp-Al₂O₃セ ンサの様々な VOC に対する応答挙動を明らか にできた。今後は,それらの昇温脱離特性や触 媒活性を明らかにすることで,吸着燃焼式ガス センサの応答メカニズムを明らかにするととも に,得られた知見に基づいて触媒材料の組成・ 微細構造をさらに最適化することで,VOC 応 答特性(特に選択性)を改善していく予定であ る。

[成果の発表,論文等]

- 1. 論文
- T. Hyodo, Y. Yuzuriha, O. Nakagoe, T. Sasahara, S. Tanabe, Y. Shimizu, "Adsorption/combustion-type gas sensors employing mesoporous γ-alumina loaded with core (Au) /shell (Pd) nanoparticles synthesized reduction by sonochemical reduction, Sensors and Actuators B, Vol. 202, pp. 748–757 (2014).
- T. Hyodo, T. Hashimoto, T. Ueda, O. Nakagoe, K. Kamada, T. Sasahara, S. Tanabe, Y. Shimizu,

"Adsorption/combustion-type VOC sensors employing mesoporous γ-alumina co-loaded with noblemetal and oxide, Sensors and Actuators B, Vol. 220, pp. 1091–1104 (2015).

- 2. 招待講演
- T. Hyodo, T. Hashimoto, T. Ueda, O. Nakagoe, K. Kamada, T. Sasahara, S. Tanabe, Y. Shimizu, "Improvement of VOC-sensing properties of adsorption/combustion-type micro gas sensors, 11th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS-2015), Penang, Malaysia, Nov. 16–18 (2015).