

論文名

吸着燃焼を利用した揮発性有機化合物センサの開発

長崎大学大学院生産科学研究科

笹原隆彦

近年、建築建材の塗料、接着剤、樹脂などの建材から室内環境に放散される揮発性有機化合物(VOC)が人間の健康への悪影響を及ぼすことが問題になっている。このため、空気中におけるppbレベルのVOCを精度良く計測し、室内の安全性を確認できるセンサの開発が期待されている。本研究では、マイクロマシン技術を用いて熱容量の小さな触媒燃焼式ガスセンサを作製し、それをパルス駆動させることでVOCを高感度に検知することを試みた。また、センシングメカニズムを把握し、高感度化やガスの識別方法を検討し、実用的なVOCセンサの実現を目指した。

第1章では、VOCによる室内空気の汚染と最近の室内空気質に関する規制について述べた。また、VOC濃度の測定方法やセンサについての概論および本研究の目的について述べた。

第2章では、マイクロマシン技術を用いて作製したセンサの製造プロセス、センサ感度、応答、および消費電力などの基本的な特性について述べた。作製したセンサは、現在実用化されているセンサに比べて非常に応答が早く、消費電力も小さいため、長期間の電池駆動を見込むことができる。Pd/ γ -Al₂O₃を用いたセンサの触媒層は中心から端までに大きな温度分布があったが、ガスに対する感度の序列は分子燃焼熱のそれと良く一致した。また、エタノールに対する応答は一般の可燃性ガスと異なるピーク状応答を示した。

第3章では、パルス駆動する触媒燃焼式センサのピーク状応答を詳細に検討すると共に、センサの応答原理を触媒材料の昇温脱離(TPD)実験により解明した。センサはパルス駆動の非加熱時間を長くすると応答波形が大きくなるが、一定の時間で飽和すること、飽和感度に到達する時間は有機ガスの種類によって異なること、ピーク数や位置などの応答波形の形状もガス種によって異なること、および膜厚を厚くすると感度が大きくなることなどから、非加熱期間中に触媒材料上へ吸着した揮発性有機分子が加熱と共にフラッシュ燃焼する吸着燃焼に基づいていることを示唆した。また、エタノールのTPD実験も、センサの応答が上記のような吸着燃焼メカニズムによって生じたことを裏付けた。

第4章では、この吸着燃焼式センサを用いて、種々のVOCに対して測定した応答波形およびその微分応答波形からガス種を識別する方法を検討した。センサの応答を8種類のアルコールに関して測定した。すべての場合において、非加熱期間中にセンサ触媒上へ吸着したアルコール分子のフラッシュ燃焼によって生じたショルダーをもつピーク状波形が観察された。応答ピークとその微分プロファイルはアルコールの種類を十分に特徴づけることができた。このセンサ応答は積分感度からガスを定量できると同時に、その微分プロファイルを詳細に解析することによって構造異性体を含む8種類のアルコールを同定することができた。また、TPD実験はセンサの微分応答プロファイルが触媒上へ吸着したガス分子の分解・燃焼反応に伴う発熱量の変化を現し、特にCO₂への直接酸化を現していることを裏付けた。

第5章では、センサの高感度化のために、パラジウムを添加したメソポーラスシリカおよびメソポーラス酸化スズをセンサ触媒材料として用い、典型的なVOCであるトルエンに対してパルス駆動下でのセンサの応答挙動を評価した。どちらの材料においても、非加熱期間中に吸着したトルエン分子のフラッシュ燃焼によって大きなピーク状の応答が観察された。その応答強度はPd/ γ -Al₂O₃を用いたこれまでと同じタイプのセンサより大きかった。そして、積分感度はセンサ材料の比表面積にほぼ比例した。さらに、トルエン濃度に対するセンサの積分感度の傾きは、用いた2つの材料において異なった。このことはセンサ材料の比表面積だけでなく、熱伝導率も吸着燃焼式センサの感度を制御するためのもうひとつの重要な因子であることを示した。

第6章では、センサの湿度に対する影響を調べ、その対策について検討した。パルス駆動の非加熱期間中にセンサ触媒上へ被検ガス分子とともに水分子が共吸着することから、センサの応答は水蒸気の影響を受けた。センサの駆動パターンを工夫することでセンサ触媒表面に吸着する水分子を少なくし、湿度の影響を低減できた。また、過塩素酸マグネシウムを用いた除湿フィルタもトルエンのような非水溶系のガスの感度を損なうことなく湿度の影響を減らす効果があった。

第7章では、吸着燃焼式センサによって測定された新築住宅の室内環境のVOC濃度と固体捕集剤を用いたガス分析の結果を比較することで、センサの性能を評価した。吸着燃焼式センサによって測定した室内空気中の総揮発性化合物(TVOC)濃度は、固体捕集剤を用いてGC/FID分析から求めた濃度と比較的に良い一致を示した。

第8章では、本論文の総括をおこなった。