

## 水晶振動子を利用した大気中の窒素酸化物簡易計測技術の開発

愛媛大学工学部 松口 正信

### 1. はじめに

大気汚染は、排出された一国の汚染物質が地球の大気の循環によって運ばれ他の国々に被害を及ぼすことから、広域的かつ定期的なモニタリングする必要がある。そのために、安価で信頼性の高いガスセンサーの開発が求められている。これまでに検討されてきた窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )センサーは固体電解質、酸化物半導体などを検知材料として用いたものが主であり[1]、有機系材料としてはフタロシアニンなどの有機系半導体の報告例はあるものの、高分子材料を積極的に利用したものはほとんどない。この理由の一つに、高分子材料はセラミック材料に比べて、熱的、化学的安定性に劣るという点が上げられる。そのため、排ガス中の $\text{NO}_2$ の測定用途などには高分子検知材料を用いることは出来ない。しかし、大気監視用に限れば検知材料にそれほどの耐熱性や化学的安定性は要求されない。一方ガスセンサーの検知材料に高分子を用いた場合、セラミック材料に比べ、薄膜化が容易であるため素子の小型化や集積化が容易になるといったメリットや、原理的に室温付近での測定が可能となるため消費電力を抑えることができる、などのメリットが考えられる。その結果、大量生産、低コスト化を期待することが出来る。

近年、微小な質量変化を測定する手法として、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法が注目されている[2]。QCMを用いると、水晶振動子の共振周波数変化からナノグラムオーダーの質量変化を測定することができる。したがって、雰囲気中のガス濃度に応じて水晶振動子上にガス分子が吸着脱離することによる共振周波数の変化を計測することによって、室温付近で作動する簡易ガスセンサーを作成することができる。ただし、水晶に吸着するガスの量はきわめて少ないため、水晶振動子をガスセンサーとして利用する場合、振動子表面上に吸着媒としての高分子薄膜を形成させる必要がある。この吸着媒が検知材料であり、検知材料を選択する際に必要となるのは、検知目的のガスのみを選択的に、しかもなるべく多く吸着する材料を選ぶことである。

我々の研究室では、これまでに酸性ガス検知のために塩基性のアミノ基を構造中に有する様々な高分子材料を作製し、検知膜としての特性の評価を行ってきた。その結果、これらの高分子膜は、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ といった酸性ガスを可逆的に吸着脱離することが確認されている[3, 4]。また、3級もしくは4級アミノ基を導入した高分子膜を使用すると、 $\text{NO}_2$ ガスを高選択的に吸着させることができることもわかった。ただし、その応答は非可逆で一度吸着した $\text{NO}_2$ ガスは脱離しなかったため、一定時間 $\text{NO}_2$ ガスを吸着させた際の共振周波数の変

化量からその計測時間内の平均NO<sub>2</sub>ガス濃度を算出する、いわゆる非可逆型（蓄積型）NO<sub>2</sub>検知器への応用を提案した[5]。ただし、これまでに検討した検知膜の特性は実用化にはまだ不十分であったため、本研究では従来の検知膜に架橋構造を導入することを考え、センサーのさらなる高感度化や計測時間の短縮化についての検討を行った。

## 2. 実験

検知膜には、これまでの研究でもっともNO<sub>2</sub>ガスに対する感度の大きかったスチレン（St）-クロロメチルスチレン（CMSt）共重合体（poly(St-co-CMSt)）に、アミノ化合物としてモルホリンを導入した高分子を用いた。ただし、今回はさらに、検知膜構造中に架橋構造を導入することにより膜中の自由体積を増加させることを試みた。これにより、NO<sub>2</sub>ガスの吸着量を増加させセンサー感度を高めることができると期待したためである。架橋剤としてはジビニルベンゼン（DVB）、エチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）の3種類を用いた。作製した高分子の構造をFig. 1に示す。

センサー素子には、基本周波数 9 MHzで両面に金電極を有する水晶振動子を用いた。この振動子の片面に今回作製した高分子のトルエン溶液をスピコートした後、熱処理によって薄膜を形成させ、NO<sub>2</sub>センサー素子とした。作製した素子は 30 に保った測定装置内にセットし、NO<sub>2</sub>ガスやN<sub>2</sub>ガスを導入した時の共振周波数の変化を、パソコンとつないだ周波数カウンターで測定した。

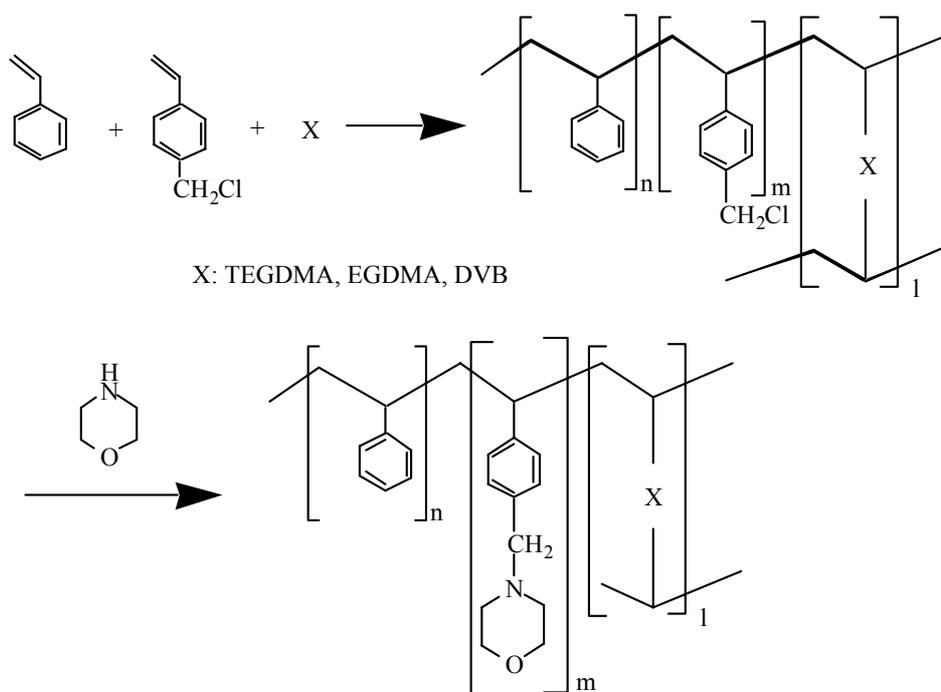


Fig. 1. Chemical structure of the cross-linked morpholine-functional copolymer.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 NO<sub>2</sub>検知特性

Fig. 2 に、NO<sub>2</sub>検知特性の一例として、TEGDMAで架橋した検知膜を用いたセンサーを、30で50 ppmのdry NO<sub>2</sub>ガスにさらした時の共振周波数変化量( $\Delta f$ /Hz)の時間変化を示す。共振周波数変化量は検知膜へのNO<sub>2</sub>吸着と共にゆっくりと増加し、数時間の測定ではその変化は直線的であった。その後も引き続き測定を続けると、約1日かけて一定値に達した。また、50 ppmのdry NO<sub>2</sub>を1時間流した後窒素に切り換えてNO<sub>2</sub>の脱離特性を測定したところ、一度検知膜に吸着したNO<sub>2</sub>の脱離はまったく見られなかった。さらに、測定温度を変えたり、膜厚を変えた素

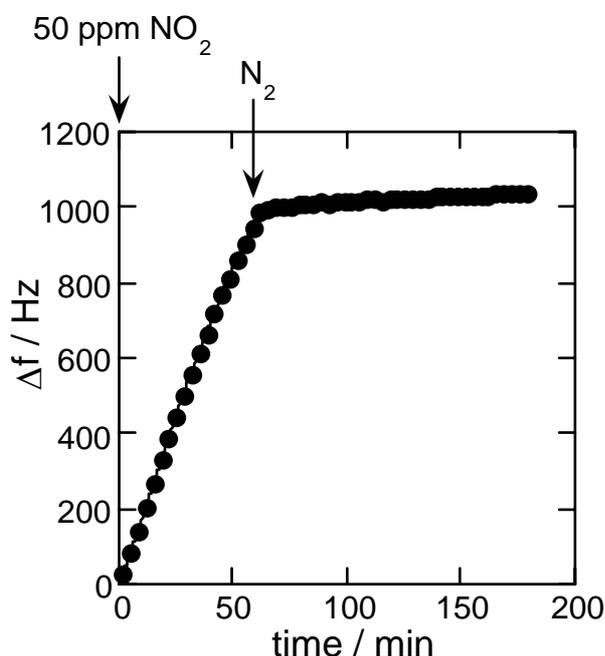


Fig. 2. Typical response to 50 ppm of NO<sub>2</sub> of the sensor device coated with the morpholine-functional copolymer cross-linked with TEGDMA ( $m=0.3$ ,  $l=0.01$  in Fig.1) measured at 30°C.

子を作製するなどしてセンサー応答の可逆性を調べたが、いずれの場合もNO<sub>2</sub>の脱離による $\Delta f$ の減少はほとんど見られなかった。同様の結果は今回作製した全ての検知膜で得られた。そこで、NO<sub>2</sub>に暴露する前後での検知膜のIRスペクトルを測定したところ、NO<sub>2</sub>に暴露した後では、アミノ基の酸化物によると見られるピークが新たに生じているのが確認された。このことから、検知膜へのNO<sub>2</sub>吸着の大部分は、NO<sub>2</sub>の強い酸化力に起因したアミノ基への非可逆な化学吸着であることがわかった。

以上の結果から、今回作製したモルホリンを導入した架橋コポリマーも、連続監視用途のセンサー材料としては使えないことがわかった。ただし、数時間以内の測定であれば共振周波数変化量は直線的に増加することから、この非可逆な応答を積極的に利用し、一定時間NO<sub>2</sub>導入後の共振周波数変化量をモニターしてNO<sub>2</sub>の時間平均値を算出する、いわゆる非可逆型(蓄積型)NO<sub>2</sub>検知器としての特性について調べた。現在一般的な環境NO<sub>2</sub>モニタリングに使用されているザルツマン試薬を用いた分光光度法は、今回のセンサー同様一定時間のサンプリングが必要な不連続測定であり、しかも装置が高価で大きいため測定場所へ持ち運びができない、操作には専門的な知識・技術を要する、などの問題点があり、今回提案したQCM型NO<sub>2</sub>検知器は、これに変わる簡易モニタリング法として十分利用価値があると考えられる。そこでこれ以後、1時間あたりの共振周波数の変化量( $\Delta f$  (1 h))を用

いてセンサーの評価を行った。

### 3.2 架橋構造導入によるセンサー感度への影響

以前の研究で用いた検知膜の場合、NO<sub>2</sub>ガスの吸着が膜表面付近でしか起こっていなかった。その結果、センサーの感度も期待したものより小さくなってしまった。そこで本研究では、検知膜に架橋構造を導入することによって膜内部の自由体積を変化させ、ガスの拡散を容易にすることを試みた。ガスの拡散が容易になれば膜内部の吸着サイトまで有効に利用されるようになり、センサー感度が向上すると期待できる。

今回、鎖長や柔軟性の異なる3

種類の架橋剤を用いてセンサー感度（ここでは、 $\Delta f(1h)$ ）への影響について調べた。Fig. 3に、結果の一例として、TEGDMAで架橋した検知膜を用いたセンサーを30で50 ppmのdry NO<sub>2</sub>ガスにさらした時のセンサー感度の膜厚依存性を示す。膜厚一定の条件で比較した場合、架橋していない検知膜を用いた場合と比較して、検知膜に架橋構造を導入することで期待通りにセンサー感度が増加した。同様の効果は他の2種類の架橋剤を用いた場合でも見られたが、架橋剤の違いによるはっきりとした差は見られなかった。また、Fig. 3より、検知膜の膜厚を厚くするほど感度が大きくなることもわかった。

### 3.3 検知膜組成の違いによるセンサー感度への影響

検知膜はFig. 1に示した化学構造をしており、様々な組成のものを作製することができる。そこで、組成の違いによるセンサー感度への影響について調べた。結果をFig. 4に示す。Fig. 3に示したように、検知膜への架橋構造の導入がセンサー感度の向上に有効であることがわかったので、架橋剤の組成（Fig. 1中の1）の違いによるセンサー感度への影響についてまず調べた。Fig. 4中の )と )はCMS<sub>t</sub>の組成はほぼ同じで架橋剤の組成を変えたものであるが、この結果からわかることは、架橋剤の組成を大きくしても感度の増加には結びつかないということである。むしろ、感度は少し悪くなっているようにも見える。これは、架橋剤の組成が大きくなるとむしろ膜が緻密になりすぎてしまって、ガスの膜内部への拡散が妨げられてしまったためではないかと思われる。したがって、センサー感度を向上させ

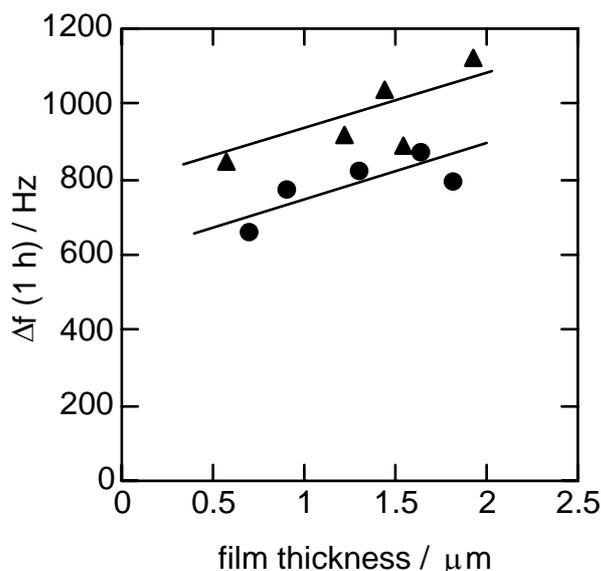


Fig. 3 Film thickness dependence of the hourly change in frequency of the device coated with the morpholine-functional copolymer measured at 30°C: ●) linear copolymer ( $m=0.2$ ,  $l=0$  in Fig.1), ▲) cross-linked with TEGDMA ( $m=0.174$ ,  $l=0.096$ ).

るために加える架橋剤の量は少量で良いことがわかった。次にCMStの組成 (Fig. 1 中のm) の違いによるセンサー感度への影響について調べた。Fig. 4 中の (●) と (▲) がそれにあたる。NO<sub>2</sub>ガスの吸着サイトはCMSt部位とモルホリンが反応した3級アミノ基であるため、CMStの組成が大きいものほどセンサー感度は大きくなるであろうと予想した。しかしこの場合も、センサー感度にそれほど明確な違いは認められなかった。これは、CMStの組成が大きくなると吸着サイトは増加する一方で、モルホリンとNO<sub>2</sub>が化学吸着するとかなり高い構造になるため、先に吸着反応が起こる膜表面が緻密化してしまい、膜内部へのガスの拡散が妨げられてしまったためではないかと考えている。

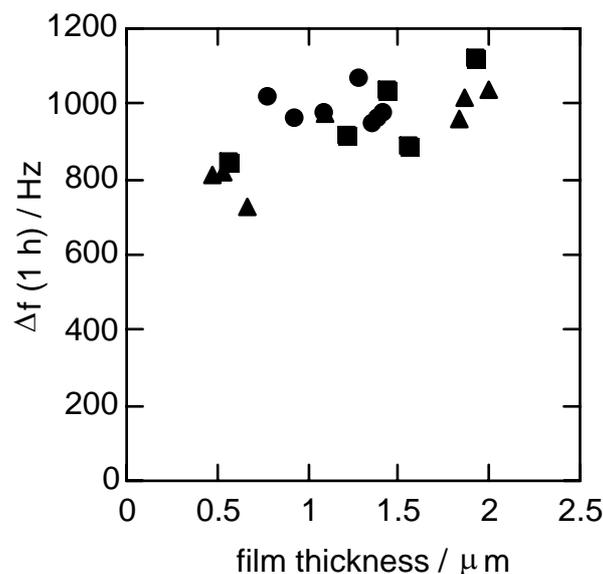


Fig. 4 Film thickness dependence of the hourly change in frequency of the device coated with the morpholine-functional copolymer cross-linked with TEGDMA measured at 30°C: (●) m=0.3, l=0.01, (▲) m=0.27, l=0.11, (■) m=0.174, l=0.096 in Fig. 1.

以上のように、組成を変えてもあまりセンサー感度の増加にはつながらなかった。これは多くのNO<sub>2</sub>が室温付近では二量体を形成している ( $K_{eq} = 1.51 \times 10^{-1}$  for  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ) という事実とも密接に関係していると思われる。すなわち、二量体を形成するとそれだけ分子が大きくなるため、NO<sub>2</sub>分子自身が拡散しにくい性質を持っているということである。したがって今後は、さらに膜の自由体積を広げる工夫を行った新しい検知膜について検討する必要があると考えている。

### 3.4 共存する妨害ガスのセンサー感度への影響

大気中のNO<sub>2</sub>濃度を計測する場合に、大気中に存在する他のガスの影響を考慮しなければならない。たとえば、大気中に存在するSO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>といった他の酸性ガスに対しても今回作製したセンサーが応答する場合、NO<sub>2</sub>ガスセンサーとしての信頼性が乏しくなる。そこでこれらのガスに対するセンサーの応答を調べた。その結果、50 ppmのSO<sub>2</sub>や20%のCO<sub>2</sub>に対してほとんど感度を示さず、良好なNO<sub>2</sub>ガス選択性を有していることがわかった。

さらに、ガスセンサーにとって雰囲気中の湿度の影響も重要な問題である。そこで、センサー感度に及ぼす湿度の影響について調べた。まずセンサー素子を測定チャンパー内にセットした後、乾燥窒素を流して共振周波数を安定させた。次に、約30%RHに調湿した25ppm NO<sub>2</sub>をチャンパー内に流し共振周波数の時間変化を測定したところ、まずずばやい水

分収着による大きな共振周波数変化が 10 分ほど観測され、それにつづいてNO<sub>2</sub>の不可逆吸着によるゆっくりとした、かつ直線的な共振周波数の変化が見られた。この直線部分の傾きと、Fig. 2 に見られる乾燥雰囲気中で測定した場合の直線の傾きは全く同じであった。このことから、測定前に 20 ~ 30 分程度の放置時間を設け、その後の $\Delta f$  (1 h)を測定することにより、雰囲気の湿度に関係なくNO<sub>2</sub>濃度を測定できることが確認できた。

#### 4 . 結び

アミノ基を有するコポリマーを検知膜とした、非可逆型 (蓄積型) NO<sub>2</sub>ガスセンサーについて検討を行った。今回、コポリマーにさらに架橋構造を導入することによってガスの拡散を容易にし、センサー感度の向上を図った。検討の結果、架橋構造を導入することにより感度が増加することが確認された。また、NO<sub>2</sub>ガス選択性にもすぐれ、雰囲気湿度の影響も短時間のエージングで除去できることがわかった。

今回の検討で得られた最大のセンサー感度は、50 ppmのNO<sub>2</sub>に対して $\Delta f$  (1 h)=1200 Hzであった。この値は、1 Hzの周波数変化量が 0.042 ppmのNO<sub>2</sub>濃度に対応することを意味し、1 時間のサンプリングで数十ppbオーダーのNO<sub>2</sub>が検知可能であることを示している。したがって、大気中のNO<sub>2</sub>モニタリングに必要なppbレベルの濃度を本センサーで計測することは十分可能である。しかし、サンプリング時間を短縮するためにも、今後とも感度をさらに向上させるための工夫を続けていく必要がある。

#### 5 . 成果発表

本研究で得られた成果は、2004年7月につくば市で開催された、第10回化学センサ国際会議において口頭発表した[6]。また、近い将来、欧文論文誌にも投稿の予定である。

#### 6 . 謝辞

本研究は、エスベック地球環境研究・技術基金の助成を得て行われました。関係各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] 三浦則雄、Electrochemistry、69(3)、193 (2001).
- [2] 電気化学会編、電気化学測定マニュアル 実践編、p.37、丸善 (株) .
- [3] M. Matsuguchi, K. Tamai, and Y. Sakai, Sensors and Actuators B, 77(1-2), 363 (2001).
- [4] M. Matsuguchi, K. Sakurada, and Y. Sakai, J. Appl. Polym. Sci., 88(13), 2982 (2003).
- [5] M. Matsuguchi and M. Tanaka, Electrochemistry, 71(6), 417 (2003).
- [6] M. Matsuguchi, Y. Kadowaki, and M. Tanaka, Chemical Sensors, 20(B), 274 (2004).