

遷移金属添加酸化スズを用いたガス状水銀のセンサ応答

やまうらひろゆき こでらあいり やひろひでのり
(愛媛大) ○山浦弘之・小寺愛梨・八尋秀典

1. 緒言 水銀蒸気による健康被害を防ぐためには、小型で安価な水銀検知装置が必要となってくる。現在、市販されている水銀濃度モニタリング装置は、原理に原子吸光を用いた機器分析装置または使い捨ての検知管を利用して測定されており、価格が高価であり、連続的にモニタリングすることが不可能である。従来、報告されているセンサ方式としては、Auのアマルガム化による反応を利用したものが多く、モニタリング用センサとしては応答性の面で不十分である。

我々は、家庭用ガス警報機で広く普及している金属酸化物半導体の抵抗変化を利用する方式で検知可能な水銀センサを新しく提案している¹⁾。種々の金属酸化物半導体を検討した結果、酸化スズの応答が最も良いことを見出しているが、感度や共存ガスの影響などの改善が必要とされた。

本研究では、種々の遷移金属を酸化スズに添加して、水銀蒸気に対する応答特性に与える影響について検討した。

2. 実験 Snと遷移金属(Ni, Mn, Co)の塩を出発原料とし、クエン酸錯体を利用するゾルゲル法を用いて、600 °Cで5 h焼成して1 mol%の遷移金属を添加したSnO₂を得た。調製した試料をアルミナ管(外径3 mm)に塗布し、600 °Cで3 h焼結してセンサ素子を作製した。センサ特性は100 cm³/minのベースガスの空気と7 mg/Nm³のHg蒸気を含む被検ガスの空気を切り替えて測定した。センサ感度(S)はベースガス中の抵抗(R_b)を、Hgを含む被検ガス中の抵抗(R_g)で割った値と定義した。

3. 結果および考察 図1に、ゾルゲル法を用いて遷移金属を添加して調製したSnO₂のXRDパターンを示す。遷移金属を1 mol%添加したSnO₂は、遷移金属を添加していないSnO₂と一致するパターンのみを示し、添加金属に由来するピークは認められなかった。

図2にNi, Mn, Coを添加したSnO₂と金属添加なしのSnO₂のHgに対する感度の温度依存性を示す。縦軸の感度Sが1より大きいときに、水銀を含む被検ガス中(R_g)で抵抗が減少する応答を示したことを意味している。水銀ガス中で金属を添加していないSnO₂は、100~400 °Cの範囲でHg応答を示し、150 °Cで最も高い感度(S=2.4)を示した。これに対し、金属を添加したものは、いずれも250 °Cで感度が最大となった。添加なしのSnO₂と比較してCo, Mn添加では感度がわずかに低下したのに対し、Ni添加では200 °C~250 °C付近で感度が3以上の値となり増感作用を示すことがわかった。

1) 山浦弘之, 白石皓士, 山口修平, 八尋秀典, 第47回石油・石油化学討論会, 1D06 (2017).

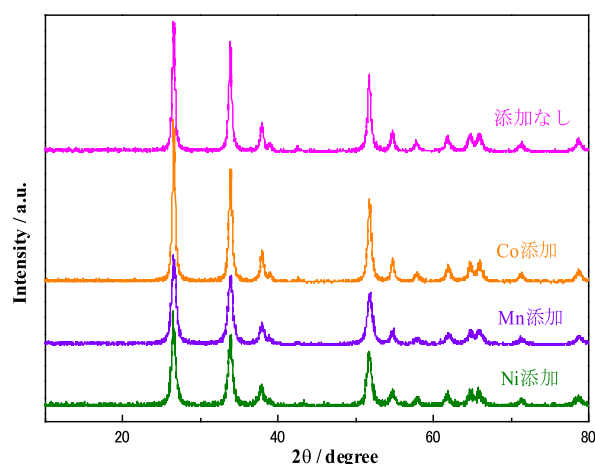


図1 金属ドーピングしたSnO₂のXRDパターン

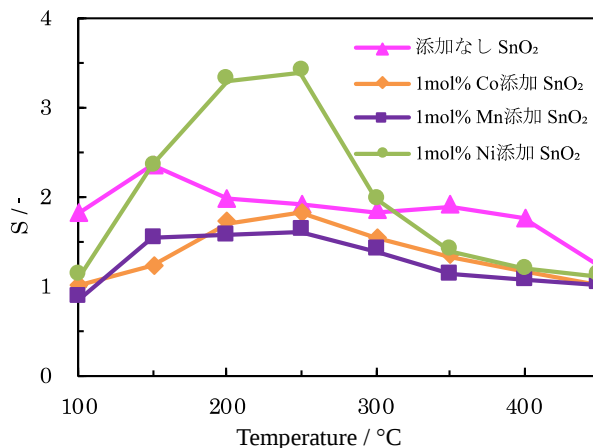


図2 SnO₂素子のセンサ応答の水銀濃度依存性