⑥ 環境ガスモニタリングのための 新規電気化学センサの開発

石地 徹

1 はじめに

大気汚染ガスや作業環境ガスの低濃度モニタリングに、電気化学式と呼ばれるガスセンサが数多く使われている。生産工程に毒性ガスを使う工場では、作業者の安全を確保するためにこの方式のセンサが選ばれた。近年、環境の安全性がより重視され、信頼性の高いガス検知システムが要求されている。このニーズに合ったセンサを提供するために、新しいアイデアを取り入れた連続的な環境ガスモニタリングが不可欠であり、この目的に最も適した電気化学センサが開発されている。ここでは、最近開発された新規電気化学センサのいくつかを紹介する。

2 電気化学ガスセンサの概要

2.1 センサの種類

電気化学ガスセンサは、電位規制で電流応答を観測するアンペロメトリックタイプと電位変動を観測するポテンシオメトリックタイプに分けられる¹⁾。ポテンシオメトリックタイプのガスセンサとしては、pH測定用のガラス電極とガス透過膜を組み合わせた二酸化炭素やアンモニアセンサが知られている²⁾。このポテンシオメトリックセンサはガス濃度とセンサ出力が直線関係を示さないことやガラス電極のインピーダンスが高いことなどで使用される分野が限定される。これに対し、アンペロメトリックセンサは出力電流とガス濃度に直線関係があり、精度が高くさらに安定性の面で優れている。このため、現在製品化されている毒性ガス検知用の電気化学センサはアンペロメトリックタイプがほとんどである。

電気化学ガスセンサの歴史は、1960年代にClarkが開発した酸素透過膜を白金電極に被せた構造の隔膜ガルバニ電池式酸素センサに始まる³⁾。1970年代にNASAの燃料電池開発に伴い多孔質高分子膜と白金黒電極を接合したガス拡散電極が発表され、電解液へのガス導入量を飛躍的に増やすことが可能となった。これを利用することでppmレベルの低濃度ガス検知を目的とする一酸化炭素センサが米国で製品化された⁴⁾。その後、石油化学プラントや化学工場で使用される硫化水素、亜硫酸ガス、二酸化窒素、アンモニアセンサが製品化された。1980年代の半導体産業の発展に伴い、製造工程で使用するシラン、ホスフィン、アルシンなど数多くの毒性ガス検知のニーズが急速に拡大した。最近では、地球温暖化の原因ガスである二酸化炭素やフロンを検知など自然環境を対象とした分野にも、電気化学センサが広く使用されるようになってきている。

2.2 反応原理と構造

センサの基本構成は作用電極、参照電極、対極、電解液とガス透過膜であり、電気化学実験で使われている3電極用ガラスセルにガス導入用の透過膜を取り付けたイメージである。これを作業現場で使用できるように、プラスチック製容器を採用し蒸発を抑えた組成の電解液を充填し、さらにフッ素樹

脂製多孔質膜に電極を一体形成したガス拡散電極を使用することでFig.1のような実用的なセンサに仕上げている。大きさとしては、高さ50mm程度のセンサが多い。

このセンサに電位制御のための電気回路とガス供給用小型ポンプを取り付けて、ガス検知ユニットとして仕上っている。

Fig.2にセンサの構造図と反応メカニズムのイメージを示す。アルシン検知用センサを例に取った。ガスは多孔質膜を透過し作用電極と電解液に到達する。撥水性材料を用いた多孔質膜の平均孔径は0.5 μm 以下であり、電解液が漏れることはない。作用電極はポテンシostatによってアルシン

Fig. 1 Photograph of an amperometric gas sensor.

Fig. 2 Schematic diagram of a sensor construction and reaction mechanism for arsine detection.

Fig. 3 Relationship between the sensor current and the electrode potential obtained by an amperometric gas sensor for NO and NO₂.

を電気化学的に酸化できる電位に保たれている。対象とするアルシンが膜を透過して作用電極上で酸化され、ガス濃度に比例した電流 (i) が流れる。アルシンセンサの場合には、作用電極 (WE) では (1) 式の酸化反応が起こり、それに伴い対極 (CE) では (2) 式の溶存酸素の還元が起こる。予め既知の濃度のガスでセンサを校正しておけば、発生した電流からガス濃度が読み取れる。電解液としては主に硫酸水溶液などが使用される。

[作用電極上でのアルシンの酸化]

[対極での酸素還元]

アンペロメトリックセンサの特長は、電極電位を制御することで良好な選択性が得られることである。一酸化窒素と二酸化窒素について、1970 年代に Sedlak らがその特長を明らかにしたことで本方式の有用性が認められた⁵⁾。Fig. 3 に 2 種類ガスのセンサ電流の電極電位依存性を示す。1.0 V (vs. RHE) を境に高電位側ではどちらのガスも酸化されるが、1.0 V 以下では二酸化窒素の還元しが起こらない。このことから、二酸化窒素の選択的な検知が可能であることが分かる。さらに、2 個のセンサを所定の電位に設定することで、演算処理で一酸化窒素の濃度も決定できる。

3 電極の改良による選択性向上の試み

電極電位を選ぶだけでガス選択性のある程度は向上させるができる。しかし、それには限界がある。そこで、電極材料や製法を研究することでセンサの特性を改善するという手法が取られている。その一例をアルシン検知用センサで説明する。

半導体製造工程で大量に使われるシランの許容濃度は 5 ppm、砒素を含むアルシンは 0.05 ppm、リンを含むホスフィン は 0.3 ppm であり、一酸化炭素や硫化水素の約 1/10~1/100 という管理濃度が要求される。半導体製造工程では装置洗浄の目的でアルコールなどの有機溶剤が多く使用され、その蒸気が雰囲気中に漂うという過酷な条件でもある。また、

Fig. 4 Response curves for amperometric sensors using a platinum-black electrode and gold thin-film electrode.

希釈ガスとして水素を多く扱うことから、水素にも干渉を受けないセンサでなければ現場向きとは言えない。特にアルシンのように 0.05 ppm というような低濃度値を検知しなければならない場合には注意が必要である。

一酸化炭素センサとして開発されたセンサは、触媒活性の高い白金黒電極を用いているため、アルシンの低濃度ガスに対しても十分な出力であった。しかし、現場に設置すると問題が発生した。活性が高い白金黒電極を用いたセンサ (Platinum Black Sensor) は、溶剤蒸気も水素も容易に酸化してしまうため、Fig. 4 に示すように低濃度の共存ガスにも応答する。そこで、センサの電極材料、製法、電極電位依存性の検討を行い、ガス透過膜に金薄膜電極を蒸着法で形成したガス拡散電極を採用したセンサ (Gold Thin-Film Sensor) が開発された。Fig. 4 に示すとおり、共存ガスによる影響はほとんど無視できるレベルである⁵⁾。作業現場で高濃度のアルコールや水素が使われても、誤差となる出力が観測されない信頼性の高いセンサが構築でき、現場に設置することが認められた。

人体に高い毒性を示すガスは電気化学的な反応性も高いため、白金のような触媒活性の高い材料を用いる必要はない。しかし、空気中で連続的に数年間使い続ける必要があるので、酸化皮膜生成や溶解性のある金属は使用できない。このことから、現在製品化されているセンサの電極材料は各種の貴金属類およびその複合材料が主である。

4 反応試薬を用いた酸性ガスセンサ

電極材料や製法の改良だけでなく、電解液の組成を変え、ガスと電解液との化学反応を利用したセンサも開発されている⁷⁾。

ここでは、酸の電量滴定に用いられるハロゲン化物イオン-ハロゲン酸イオンを含む水溶液を用いたフッ化水素検知用のセンサを紹介する。半導体製造工程における代表的なエッチングガスであるフッ化水素は許容濃度が 3 ppm であり、この濃度値で環境モニタリングが行われている。

フッ化水素の酸化電位は理論的には +3.06 V vs. NHE である。作用電極をこの電位に設定すると、水の電気分解が起こり、フッ化水素を検知することはできない。非水系電解液

Fig. 5 Schematic diagram of the chemical-electrochemical reaction for a hydrogen fluoride gas sensor.

を用いても、ガスセンサの場合は時間経過とともに大気から水分が混入し、徐々に電解液の特性が変化してしまうため実用化は困難である。

そこで、フッ化水素が酸性ガスであることに着目して、(3)～(4)式で示す反応を作用電極近傍で起こさせる。そこで生成したヨウ素を(5)式の電極還元により、ガス濃度に比例した電流として取り出す。電解液と電極で起こる反応を模式的に示すと、Fig. 5 のようになる。このセンサはヨウ素遊離反応を起こさせる場をガス透過膜と作用電極の間に設けるため、平滑電極とガス透過膜で電解液を挟み込む構造となっている。ヨウ素は比較的容易に電極還元されるので、作用電極は活性の低い材料で間に合う。そのため、長期間安定な電極特性を維持できるのでセンサの出力も安定している。

[フッ化水素の解離]

[ヨウ素遊離反応]

[電極反応] $\text{I}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$

(5)

このセンサの場合、酸が存在すると遊離反応が起こるので、通常は電解液を塩基性にしておく必要がある。ただし、反応が速いことで知られる中和反応が優先的に起こり、解離した水素イオンがハロゲンの遊離反応に振り分けられない恐れがある。確かに、臭素と塩基を使用した系では中和反応が優先的に起こり、低濃度の酸では臭素遊離が観測できない⁹⁾。これに対しヨウ素系では少量の酸添加でもヨウ素が遊離し、(5)式の反応は中和反応と同程度の速度で進行する。ヨウ素イオン+ヨウ素酸イオン系を予め塩基性に調製して使用することで、フッ化水素の存在しない環境ではセンサ電流はゼロを示し、微量のフッ化水素が来れば速やかに応答するセンサが出来上がる。

このように、反応試薬を選び特殊な電解液を利用する方法は、検知可能なガスの種類を増やすことやガス選択性を向上できる手段として注目されている。

5 pH 応答電極を用いた二酸化炭素センサ

地球温暖化の原因ガスとして注目される二酸化炭素は、現在は赤外線吸収方式などの分析計で濃度測定が行われている。しかし、限定された場所だけでなく数多くのポイントで二酸化炭素を測定しようとする、より簡便なセンサが必要となる。ここでは、アンペロメトリックタイプの二酸化炭素検知

Fig. 6 Response curves of the sensor for the seawater containing various pCO_2 . The numbers in the figure mean pCO_2 determined by the equilibrator and GC-system. Electrode potential was 0.2 V vs. Ag/AgCl (0.1 M KCl).

用電気化学ガスセンサを紹介する。

この研究では、基礎的な電気化学反応を回転電極を使用し確認した後に、センサ開発に移行している。白金電極をアノード酸化して表面に酸化皮膜をつけた後に、硫酸濃度の異なる水溶液中で還元すると酸濃度に依存した還元電流が発生するという結果を基にしている。

センサの構成としては、ガス透過膜に酸化白金微粒子電極を反応性スパッタコーティングで形成したガス拡散電極を組み込み、センサを作り上げている¹⁰⁾。(6)式で示すように二酸化炭素が水溶液中に溶解し水素イオン濃度が増加する。これに伴い、酸化白金電極が還元されるので電流値として取り出せる。

[H^+ による電極の還元]

センサの電流は二酸化炭素濃度の1/2乗に比例する。これは二酸化炭素の解離反応式から説明されている。市販されている非分散赤外線吸収方式の分析計と開発した電気化学ガスセンサを用いて、実験室内の二酸化炭素濃度を同時に測定した場合でも、非常に良い相関が得られている。このセンサは溶存ガス用としても検討されている。大気中だけでなく海洋中の溶存二酸化炭素を測定することは、地球温暖化のメカニズムを解明するために非常に重要である。現在は、海水をくみ上げ、ガス抽出した後にGC-MSやFT-IRで分析するという作業が行われている。この目的に電気化学センサを用いれば、ガスの代わりに海水を流すだけで溶存二酸化炭素がガス透過膜から浸透し、溶存二酸化炭素濃度が連続的に計測できる。フローシステムで実際の海水を電気化学センサに流すと、Fig. 6のような電流応答が得られ、溶存ガスの分圧とセンサの電流値に相関があることも分かった¹¹⁾。

ガスの漏洩監視という目的だけでなく、環境計測という分野にもアンペロメトリックセンサが注目されている例である。

Fig. 7 Response curves of the sensor using pH-dependent electrode for ammonia and carbon dioxide. Two types of sensors containing different composition of electrolyte. (a) 0.1 M KClaq, (b) 0.4 M KClaq + Ethylene Glycol (1:3).

6 pH 応答電極を利用したアンモニアセンサ

pH 応答電極を利用すれば、酸性ガスだけでなく塩基性ガスの検知も可能であるとの考えから、アンモニア検知用のセンサが開発されている。冷蔵庫や冷凍庫の冷媒として期待されたフロンガスがオゾン層破壊の問題で規制されたため、アンモニアが再度見直されている。しかし、アンモニアは毒性があるので許容濃度である 25 ppm でのガス漏洩監視が必要となる。

アンモニアを検知するセンサとしては直接酸化する方式が製品化されていたが、溶剤蒸気などの共存ガスも同時に酸化してしまうため信頼性に乏しかった。このため、新規センサとして pH 応答電極を用いたタイプでの対応が図られている。pH 応答電極として安定性に優れた酸化ルテニウムを用い、適切な電位に設定することで明確なアンモニア応答が得られている。

このセンサのガス応答メカニズムは次のように考えられる。アンモニアとの接触により、センサのガス透過膜と電極周辺の電解液では、(8) 式で示す pH 変化が起こる。水酸イオンの増加で (9) 式で示す電極酸化が進み、それに伴うアノード電流が観測できる。

[ガスの解離]

[OH⁻による電極の酸化]

このセンサでは、大気中に存在する二酸化炭素の影響で指示が変動するという問題があった。pH 応答電極を用いているので、人が近づくと呼気の二酸化炭素で検知器の指示が変動してしまう。この解決方法として、中性の塩化カリウム水溶液にエチレングリコール (EG) を添加した電解液を用いることで、Fig. 7 に示すように二酸化炭素の影響が全く無視

できるセンサが出来上がった¹²⁾。EG は電解液の蒸発を抑える効果があり、長期間の使用でも液量が変わらないという利点もある。これまでは、現場ではほとんどがポテンシオメトリックタイプのアンモニアセンサが使われていたが、ここで紹介したアンペロメトリックタイプが登場してからは急速に置き換わっている。

7 おわりに

今回は、センサ自体の改良だけについて紹介したが、他にも熱分解装置と電気化学センサを組み合わせるフロンガス検知を行うシステムなどが製品化されている^{13,14)}。化学的に安定なフロンガスを塩化水素やフッ化水素に変換して酸性ガスとして検知するシステムである。このようにセンサ自体に加え、トータルシステムとしての改良を行うことで、対象ガスの拡大や信頼性の高いガスセンサの開発が続けられている。

毒性ガスの検知に関しては、現時点では全固体型の小型センサで対応することは困難である。将来は、より小型で電解液を使わないタイプの電気化学センサも順次開発されると思うが、それまでの間は知恵を絞りセンサ改良を進めていくことが我々の責務と考えている。

文 献

- 1) 砂原広志, “隔膜ガスセンサの利用”, 水質汚濁研究, **12**, 555 (1989).
- 2) H. Suzuki, *Electrochemistry*, **68**, 289 (2000).
- 3) L. C. Clark Jr., *U. S. Pat.*, **2**, 913,386 (1959).
- 4) K. F. Blurton and J. M. Sedlak, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1315 (1974).
- 5) J. M. Sedlak and K. F. Blurton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1476 (1976).
- 6) T. Ishiji, T. Iijima, and K. Takahashi, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **64**, 1304 (1996).
- 7) 小宮弘隆, 山口真理, 第 4 回化学センサ研究発表会要旨, 43 (1985).
- 8) T. Ishiji and K. Takahashi, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **58**, 1178 (1990).
- 9) K. Takahashi, F. Takei, and T. Ishiji, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **63**, 920 (1995).
- 10) T. Ishiji, K. Takahashi, and A. Kira, *Anal. Chem.*, **65**, 2736 (1993).
- 11) T. Ishiji, D. W. Chipman, T. Takahashi, and K. Takahashi, *Sensors and Actuators B*, (2001) in press.
- 12) T. Ishiji, T. Iijima, and H. Imai, *Trans. IEE of Japan*, **118-E**, 172 (1998).
- 13) 小宮弘隆, センサ技術, **9**, 56 (1989).
- 14) 松田裕之, 中野信夫, 石地 徹, 長島珍男, 分析化学, **43**, 545 (1994).

●著者プロフィール

氏名: 石地 徹 Toru ISHII

所属: 理研計器(株) 研究部 (〒174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6)

役職: 副部長

趣味: 磯釣り, 写真