

ナノ加工薄膜を用いた高感度毒ガス検知装置の開発

Development of a supersensitive poison sensor using a nanostructure film

センター長 延與 秀人
Enyo, Hideto

犯罪・テロ等社会の安全・安心を脅かす危険や脅威が顕在化する中で、有害・有毒物質の検知による脅威の抑止が必要とされており、このための基盤技術となるセンサー技術の研究開発が重要である。本研究において、理研が有する、イオンビーム技術、ナノレベルでの分析・加工技術等を駆使して、安全・安心な社会のためのセンサー技術の研究開発を行う。センサー用高分子膜の性能はガス透過性・選択性によって決まり、これは膜構造に非常に敏感である。高度に制御されたイオンビームを多孔質高分子膜に照射することで、ナノレベルの構造制御が行え、膜の性能向上が可能となる。塩化水素、オゾン、ホスフィン、神経ガス等の有害ガス・毒性ガスを検知するための新規センサー膜を開発し、高分解能検知器を開発する。電気化学的センサーにおける気体透過膜のイオンビーム照射による改質は世界的に例を見ない研究である。

1. ナノ加工薄膜を用いた高感度毒ガス検知装置の開発(鈴木、高橋(俊)、高橋(勝)*⁴、石地*¹、岡村*¹、今屋*¹、氏家*³、佐々木*²、戸井田*³、渡辺*³、高橋(克)*⁵、田中(俊)*⁵)

多様な毒性ガスを検出するセンサーとして、ガスの電気分解に伴う電流を検出するセンサーが開発・実用化されている。これらの電気化学的ガスセンサーにおいて、電解系と外界を隔てる気体透過性膜の特性は、センサーのガス選択性や感度を左右する重要な部分であり、本研究では理研がこれまでに培ってきたイオンビーム照射技術を、この気体透過性膜の改良に役立て、優れた特性のセンサー開発を目論んだ。気体透過性膜(ePTFE)に H^+ , N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ イオンを加速エネルギー150 keV で 1×10^{13} ~ 1×10^{16} ions/cm² の範囲で照射し、種々の毒性ガスの感度および選択性に及ぼすイオン注入の影響を調べた。その結果、 N^+ , O^+ イオン注入膜でジボランが3倍、 H^+ イオン注入膜ではアルシンが1.75倍、モノシランが1.7倍の出力が得られた。特に一酸化炭素、水素の検出実験では、効果が著しく、 N^+ を 5×10^{15} ions/cm² 注入した膜を使用するとCO出力が12倍、 H_2 出力が26倍となり、電気化学センサーとしては世界最高レベルの検出能である。この改質したCOセンサー膜については一酸化炭素中毒防止に大きく貢献するため共同研究先である理研計器(株)において既存センサーシステムへの実装を検討する。

上記のセンサーは、気体透過性膜に電極として金をイオンプレATINGしたもの、電解液に硫酸水溶液を常用しているが、新たに銀蒸着電極と非水溶媒を用いたホスゲンセンサーも試験し、膜へのイオン注入(主に N^+)により、ホスゲンの代替物質である塩素において約1.7倍の出力増加が得られた。これらのイオン注入によるセンサー特性改善効果は、膜の改質に伴う気体透過性変化、気・液・電極界面におけるぬれ性の変化、およびイオン注入面への電極の付着状態の変化に伴う電極反応特性の変化などの複合的な改質効果と考えられ、これまで試みられなかった、イオン注入技術によるセンサー特性の改善に道筋をつけ、実用毒性ガス検出センサーの有力な改良手段と位置づけることに成功した。

2. フィールド用ガスセンシングシステムの試作(高橋(勝)*⁴、石地*¹、今屋*¹)

毒性ガス検出システムとしては、単一のセンサーの特性改善と共に、複数のガス種を検出するセンサーを組み合わせ、同時に多様な毒性ガスを検出するか、複数種のセンサーからの情報を総合して、ガス種を特定するなどのシステム開発が重要である。本研究では、研究テーマ1において得られた改質膜を実装した5個の定電位電解方式のガスセンサーを組み込み、5種類の毒性ガス(PH_3 , SiH_4 , H_2S , CO , Cl_2)を測定するポータブルガスセンシングシステムを構築した。また、イオンビームを照射した膜電極を用いたセンサーを用いることにより、各ガス種についての感度の向上、さらに、ガスの選択的検出についても性能向上が認められた。本システムの構成は、5種のセンサー、および吸気ポンプ、5チャンネルのポテンショスタットを持ち、相対ガス濃度をデジタル表示する。さらに、デジタル出力を小型ノートパソコンで解析、フィールドにおける危険性を評価するシステム(ソフトウェア)の開発を試みている。このシステムにより現場における高感度ガスモニターが可能となる。

*¹ 客員研究員、*² 協力研究員、*³ 協力技術員、*⁴ 業務嘱託、*⁵ 研修生

Amperometric gas sensors have been widely used for industrial purposes and environmental monitoring for the detection of hydrogen, hydrogen sulfide, nitrogen oxides, and some other toxic gases. However, a superior sensitivity and selectivity of the sensor is continuously demanded. In this study, we tried to use ion implantation into expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) membranes for improvement of the characteristics of gas permeability of the sensor electrode. We expect that the ion implantation into the membrane influences the permeability of gases, wettability of the membrane/electrolyte interface, and the electrochemical reaction properties of gases at the gas/electrode/membrane interface. There is no cases of experiments in the world which concerned gas permeability modified by ion beam irradiation to ePTFE, especially from point of view in an application for chemical sensors.

1. Development of a supersensitive poison sensor using a nanostructure film.

Amperometric gas sensors have been widely developed and used for detection of toxic gases in industrial and environmental usages. We considered that an improvement of nature of gas permeable electrode is essential to enhance the sensitivity and/or selectivity of toxic gases. We adapted ion implantation technology for the improvement of the membrane characteristics. We studied using ion-implantation with various kinds of ions and fluences at an acceleration energy of 150 keV into expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) membranes. The detection current (sensitivity) for PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , H_2S , NO , SO_2 , and NO_2 are several times enhanced by the modification of the membranes with ion implantation. The remarkable ion implantation effect appeared on CO , and H_2 detection, especially, the current is 12 times

for CO and 26 times for H₂ enhanced by the N⁺ implantation with a fluence of 5×10¹⁵ ions/cm² in compared with non-implanted one. This modified membrane will be examined to incorporate into the existing CO gas sensor system of Riken Keiki Co., Ltd. We concluded that the ion implantation technology is effective to improve the sensor characteristics, which can be due to ion implantation effects on gas permeability of the membrane, wettability at the gas/electrode/electrolytic solution interface, and the metal/membrane interfacial morphology.

2. Portable gas sensing system for fields test

Improvement of a gas sensor is important for a toxic gas detection, however, systematic detection of gases by several kinds of gas sensors is effective to qualitative and quantitative determination of toxic gases. We tried to make gas sensing system involved five kinds of toxic gas sensors, such as PH₃, SiH₄, H₂S, CO and Cl₂ sensors. And we found that the sensors using the ion implanted gas permeable membranes showed excellent characteristics for the toxic gases. The system constructed by five gas sensors, gas pumps to introduce the gases into the sensors, 5-channel potentiostat to control the electrode potentials and to detect the currents, and digital indicators for the relative gas concentrations. We are trying to develop the portable computing system for analyze and evaluate danger of the toxic gases in the field.

Staff

Head

Dr. Hideto ENYO

Members

Dr. Yoshiaki SUZUKI

Dr. Kastuo TAKAHASHI*¹

Dr. Toshiya TAKAHASHI

Dr. Michiko SASAKI*²

Dr. Masayoshi MIZUTANI*²

Mr. Hiroshi TOIDA*²

Mr. Hiroshi WATANABE*²

Ms. Rena UJIIE*²

*¹Temporary Employee

*²Contract Researcher

*¹Temporary Employee *²Contract Researcher

Visiting Members

Dr. Toru ISHIJI (Riken Keiki Co., Ltd)

Mr. Kei OKAMURA (Riken Keiki Co., Ltd)

Mr. Hiroshi IMAYA (Riken Keiki Co., Ltd)

Mr. Nobuyuki SUZUKI (Riken Keiki Co., Ltd)

Trainees

Mr. Toshiyuki TANAKA (Tokyo Univ. of Science)

Mr. Katsumune TAKAHASHI (Tokyo Univ. of Science)