

炭素ススを用いた吸着型ガスセンサの開発

Development of Adsorption Type Gas Sensor Using Carbon Soot

野坂 俊紀* 櫻井 芳昭** 夏川 一輝**
Toshikazu Nosaka Yoshiaki Sakurai Kazuki Natsukawa

四谷 任*** 西田 勝美**** 赤江 奈美子*****
Tsutom Yotsuya Katsumi Nishida Namiko Akae

(1997年2月25日 受理)

An adsorption type gas sensor using carbon soot have been developed. The soot was prepared by carbon arc method. The gas sensor was prepared by coating a thin film of the soot on a glass substrate. The adsorption of ammonia gas results in a change of electric resistance of the sensor at room temperature. The electric resistance of the sensor decrease when exposed to ammonia, triethylamine and nitric oxide, but increase when exposed to acetaldehyde. Its electric resistance unchange when exposed to hydrogen, methane, nitrogen dioxide and trifluoromthane. The sensitivity of the sensor to nitrogen dioxide is improved by adding of Nickel to the soot. Electric conduction of the sensor is due to charge transfer from polar gas to carbon fine particle.

キーワード：ガスセンサ フラーレン 炭素スス 吸着 室温動作 電荷移動

1. はじめに

ガスセンサは、酸化スズを用いた半導体方式のものが多く市販されており、可燃性ガス漏れ警報器をはじめ種々の用途にもちいられている。このガスセンサは、動作温度を調整することで、特定のガス（例えばメタンガス）に高い感度をもつようにしているが、基本的にほとんど全ての還元性ガスに対し感度を有している。換言すれば、特定のガスだけに感度をもたすことは、このセンサの場合困難である。最近、環境に対する住民要求から、不快な“におい”を除去するために空調機内への消臭装置取り付けや空気清浄器が検討されている。そこでは“におい”を感じるセンサが必要で、その開発要求が高まっている。筆者等は、フラレン（炭素60個からなるサッカーボール状の化合物 C_{60} が良く知られている）の特性を研究する過程で、 C_{60}

を含む炭素ススがアンモニアやアミンに対し、その電気抵抗が変化することを、世界で初めて発見したので、そのガスセンサの開発過程とともに、センサの作製・評価方法および特性について報告する。

2. センサの作製方法および評価方法

C_{60} は、良く知られているように、当初レーザ蒸着法で作製されていたが、大量に作製できないためカーボンアーク法で作製されるようになった。炭素ススは、油回転ポンプでチャンバー内を真空に排気したのち、50~200Torrの不活性ガス（通常はヘリウム）中でアーク放電をさせて作製する。電極には炭素棒を用い、約 $100A/cm^2$ の電流密度でアーク放電をさせると、大量のススが発生する。このススには、10~15wt%のフラレン類が含まれている。ここでは、フラレンを抽出することなく、スス（以下簡単のため RSC60 と略す）の状態を試料とした。遷移金属であるニッケル (Ni) を含有したススは、炭素棒に穴を明け、ニッケル粉末 14wt% の充填率の炭素棒電極を用いアーク放電で作製した。

ガス吸着特性の測定には、炭素ススをそのまま用いた。

*材料技術部薄膜材料グループ

**材料技術部有機材料グループ

***材料技術部超材料グループ

****第一燃料工業（株）

*****大同ほくさん（株）

内容積 5400cm³ のアクリル製のガスボックスに 1g の活性炭を入れ、アンモニアガスをマイクロシリンジにより 200ppm になるように打ちこんだ。アンモニアの初期濃度は、打ち込みガス量とボックスの体積より見積もった。ガスボックス内のガス濃度は、SnO₂ ガスセンサ (TGS#813, フィガロ技研製) の出力が濃度に比例するものとして算出した。ガスセンサとしての評価を行うために、ペレット状および薄膜状の 2 種類の試料を作製した。ペレット状試料は、RSC60 を 0.2g 秤量し、20mm φ のダイスを使用し 1ton/cm² で圧粉成型して作製した。また、薄膜状の試料はガラス基板に 100nm の金電極をスパッタ成膜し、基板の中央に約 60~100 μ m のギャップを作製し、そのギャップの上にトルエンで分散させた RSC60 を塗布し、室温でトルエンを蒸発させて作製した。電気抵抗は直流 4 端子法を用いて測定した。電極を付けた試料を、前述のアクリル製のガスボックスに入れ、HP4375A デジタルマルチメータ (DMM) を GPIB でコンピュータ制御し、各種のガスを打ち込んだ時の電気抵抗を測定した。打ち込み時間を明らかにするために、SnO₂ のガスセンサからの出力も同時にモニターした。電極には導電ペースト (ドータイト D-550) を用いた。アクリル製ガスボックス内部には、小さなファンを入れ、内部の気体は常に攪拌されるようにした。また水分の影響を避けるために、ガスボックスの底には水分吸着用のシリカゲル約 200g を入れた。

3. ガスセンサとしての特性

3-1 吸着特性

フラーレンを含むススは、様々なガスに対し大きな吸着能を有している。図 1 に典型的な例として、活性炭と RSC60 のアンモニアに対する吸着特性を示す。SnO₂ ガスセンサの出力から求めた RSC60 のアンモニアガス濃度変化を、図 1 の●印で示す。図から分かるように、同量の試料の場合、約 10 倍の速度で RSC60 がアンモニアガスを吸着していることが分かる。BET 法で測定したそれぞれの比表面積は、活性炭で 1010.44m²/g、RSC60 で 144.83m²/g であった。また、RSC60 は水素、メタンなどのガスに対してほとんど吸着効果を示さない一方で、アミンやアンモニアなどに大きな吸着効果を示すことが分かった。RSC60 は活性炭と比較して、その比表面積が 1 桁小さいにもかかわらず、極性をもつガス種に対し大きな吸着速度を示す。これは RSC60 のガス吸着機構が、活性炭やゼオライトのように孔の中にガス種を物理的にトラップするのではなく、化学的に吸着していることが予想される。そのため、RSC60 と極性をもつガスの間で、電子の交換または移動が生じ、その電子の移動/交換により電気伝導度は変化すると考えられる。

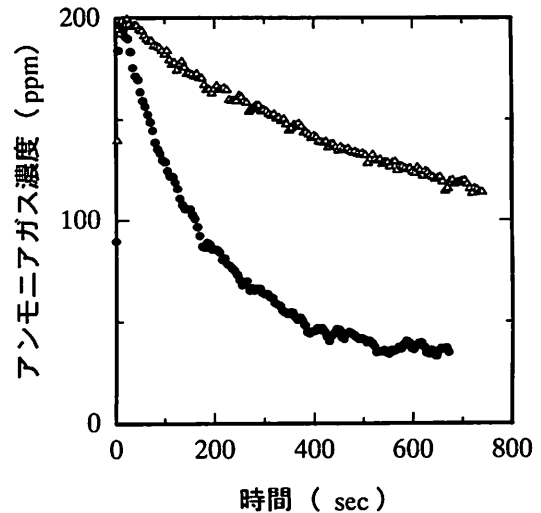


図1 アンモニアガスの吸着特性

ガスボックスの中に試料 (活性炭 (△) または RSC60 (●)) を 1g 入れ、アンモニアを 200ppm 打ち込んだときのアンモニアの濃度変化を示す。

3-2 ガスセンサ特性

そこで、最初に簡便のために RSC60 0.2g を秤量し、ペレットに圧粉成型し、ガス吸着に伴う電気抵抗の変化を観察した結果を図 2 に示す。

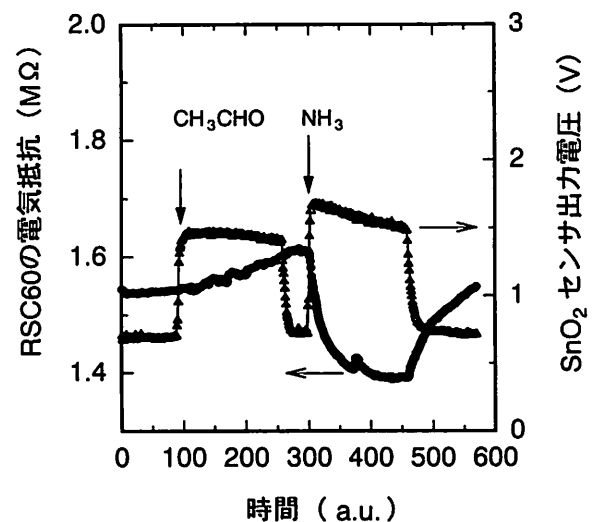


図2 RSC60 ペレットの電気抵抗変化

アセトアルデヒド 100ppm、アンモニアガス 5ppm を打ちこんだ場合の RSC60 の電気抵抗の変化 (●)。ガスを打ち込んだ時間を明確にするために SnO₂ ガスセンサの出力 (△) を同時に図示した。

図は、アセトアルデヒド (CH₃CHO) を 200ppm 打ち込み、しばらくしてガスボックスの扉を開け、アセトアルデヒ

ドを追い出した後にアンモニアを打ち込んだ時の電気抵抗の変化を示す。アセトアルデヒドを打ち込む前のRSC60の電気抵抗は、 $1.55\text{M}\Omega$ であったが、打ち込みと共にゆっくりと電気抵抗は上昇した。この傾向は、ガスボックスの扉を開けてもそのままであった。アンモニアを200ppm打ち込んだ場合、その電気抵抗は、 $1.6\text{M}\Omega$ から $1.4\text{M}\Omega$ に急速に減少し、扉を開けると、ゆっくりではあるが元の状態へと回復していった。

図から、RSC60のペレットの初期状態の電気抵抗が $1.55\text{M}\Omega$ であり、極めて高いことが分かる。通常、炭素ススを $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で圧粉成型した場合、その電気抵抗は、たかだか数 Ω であると予想される。それにもかかわらず、 $1.55\text{M}\Omega$ という極めて高い値になるのは、炭素微粒子の表面に薄い絶縁層が介在しているためと考えられる。RSC60は、炭素棒を不活性ガス中でアーク放電により作製しており、スス表面に絶縁物の炭化水素は形成されない。従って、絶縁物は炭化水素系以外の物質と考えられる。炭素同素体で知られているものには、無定型炭素、グラファイト、ダイヤモンド、フラーレン類があり、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で成型しても空気中で電気的な絶縁を示すものはダイヤモンド、フラーレン類だけである。そのため、試料の作製方法から考えて、フラーレン類の可能性はある。

RSC60は極性をもったガスに対し吸着特性が有るため、一度吸着したガスはあまり離脱しないと考えられる。吸着したガスによりRSC60表面で電荷移動が生じ、電気抵抗が変化したと考えることができる。吸着ガスの離脱が遅いので、センサとしての応答特性は悪いと予想される。試料の温度を上げて吸着ガスの離脱を試みたが、約 90°C に試料温度を上昇させると試料の電気抵抗は急速に低下し、 10Ω 以下になった。温度を室温に戻しても、再び大きくなることはなかった。

成型したペレット状の試料は、体積に対し表面積が小さいためガス応答速度やガス感度の観点から視れば理想的な試料形状ではない。センサとして実用に供するために薄膜化を試みた。ガラス基板上に作製した薄膜状の試料をガスボックスに入れ、様々なガスを打ち込んでその電気抵抗の変化を測定した。トリエチルアミン、アンモニア、メタン、アセトアルデヒドに対する結果を図3～6に示す。

図から明らかのように、トリエチルアミン、アンモニアに対しては、その電気抵抗は減少し、アセトアルデヒドに対しては増加した。また極性をもたないメタンには、電気抵抗はほとんど変化を示さなかった。この様に、ガ

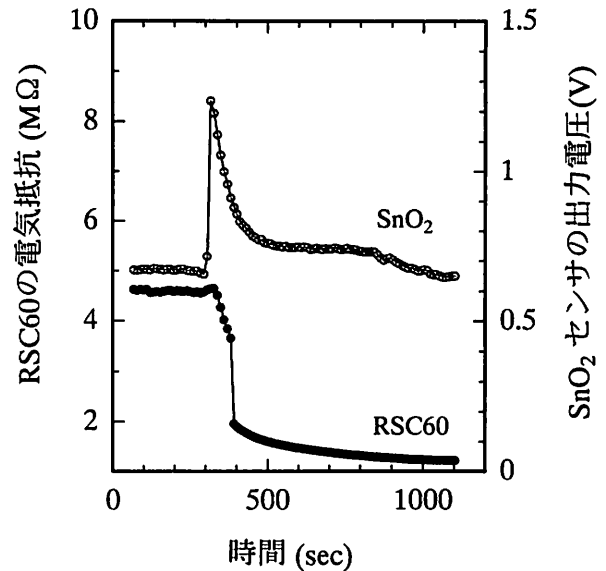


図3 トリメチルアミンに対する電気抵抗変化
トリエチルアミン (●) : 500ppm
参照のため SnO_2 の信号 (○) を同時に示した。

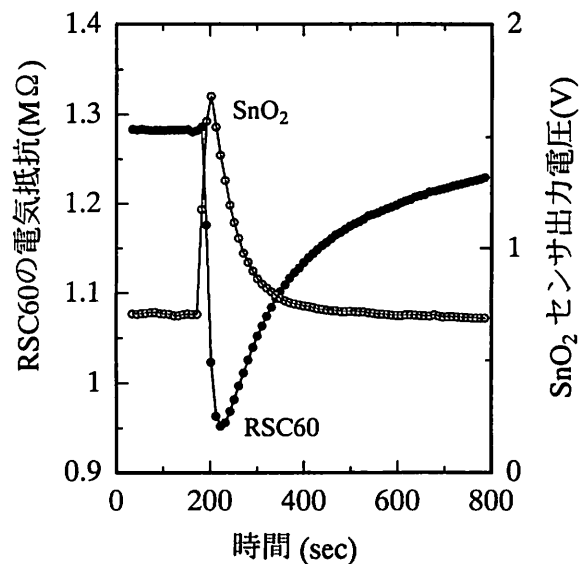


図4 アンモニアに対する電気抵抗変化
アンモニア (●) : 140ppm
参照のため SnO_2 の信号 (○) を同時に示した。

ス種に対し異なる挙動を示す点は、他のセンサにない特徴であり、極性をもつガスがRSC60に吸着することで電荷移動が生じ、電気抵抗が変化すると考えられる。アミン類に対しRSC60の電気抵抗が減少するのは、炭素微粒子表面にアミン類の非共有電子対が配位し、電荷移動に

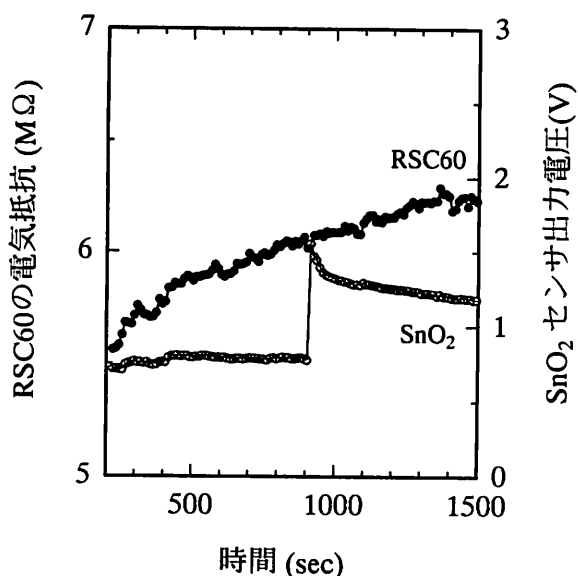


図5 メタンに対する電気抵抗変化
メタン (●) : 170ppm
参照のため SnO₂ の信号 (○) を同時に示した。

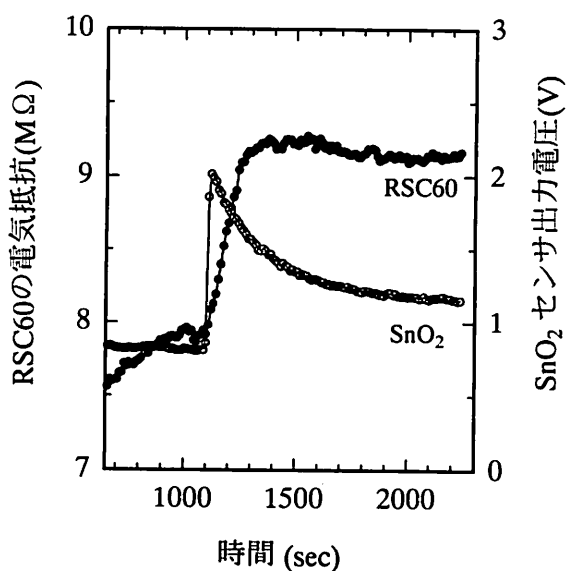


図6 アセトアルデヒドに対する電気抵抗変化
アセトアルデヒド (●) : 100ppm
参照のため SnO₂ の信号 (○) を同時に示した。

より微粒子表面の電子密度が増加することで生じたと考えられる。一方、アセトアルデヒドの場合は、炭素微粒子表面にカルボニル基が吸着することで、表面電子密度を低下させるためと考えているが、詳しいメカニズムは、全く判っていない。

表1 各種ガスに対する電気抵抗の変化

	RSC60	Ni 粉末
NH ₃	低下	上昇
(C ₂ H ₅) ₃ N	低下	低下
NO	低下	低下
NO ₂	変化なし	低下
NF ₃	変化なし	変化なし
CF ₄	変化なし	変化なし
CH ₃ CHO	上昇	上昇
H ₂ O	上昇	上昇
CH ₄	変化なし	変化なし
H ₂	変化なし	変化なし

RSC60 及び RSC60 に遷移金属の Ni を 14wt% の充填率で添加した炭素ススの各種ガスに対する電気抵抗の変化を表1に示す。表1から明らかなように、Ni の添加により、アンモニアに対し電気抵抗が上昇し、二酸化窒素に感度を有するなど、RSC60 とは異なる挙動を示すことが分かった。Ni 以外の遷移金属に対しても似たような挙動を示すことが期待される。

4. 今後の問題点

RSC60 を用いたガスセンサとしての特性を測定した。アンモニア等の極性をもつガスに対し、興味深い電気抵抗の変化を示すことが明らかになった。今後の問題点として

- 1) 電気抵抗の変化するメカニズムが不明
 - 2) 何が有効に利いているのか不明
 - 3) ガスセンサとして安定性、再現性、経時変化、温度依存性、各種ガスに対する感度がまだ測定されていない
 - 4) ガスに対する濃度変化
 - 5) 触媒として金属、酸化物の添加
 - 6) センサとしての生産方法が未定
- などを検討する必要がある。