

銀イオンを担持した交互積層膜のガスセンサへの応用
Application for gas sensor using layer by layer film with silver ion

○森山 友加里¹、柘植 洋祐²、白鳥 世明^{1,2} (1. 慶大理工, 2. 慶大院理工)

○Yukari Moriyama¹, Yosuke Tsuge², Seimei Shiratori^{1,2} (1. Keio Univ. 2. Grad. Sch. Sci. Tech., Keio Univ.)

E-mail: shiratori@appi.keio.ac.jp

メチルメルカプタンは非常に強い不快臭のある揮発性硫黄化合物として知られており、歯周病患者の口臭の元にもなっている。さらに毒物に指定されるほどの毒性を持っており、ACGIH(米国産業衛生専門家会議)が勧告する作業環境の大気中の許容濃度が 0.5 ppm と低い。故に低濃度のメチルメルカプタンガス検知が求められている。

これまで当研究室では、水晶振動子(QCM)を用いたガスセンサの研究を行っていたが^[1]、感度が低いために実用化に至っていなかった。そこで本研究では更なる感度向上を目的として、当研究室で研究されてきた交互積層法^[2]を使って、銀イオンが担持された交互積層膜を QCM 上に製膜し、メチルメルカプタンガスセンサへの応用を試みた。

交互積層膜を作製するポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩(PAH)とポリアクリル酸(PAA)を使用し、所望の濃度・pH となるように調整した。ガラス基板または QCM 上に pH11.5 の PAH、pH9.0 の PAA からなる交互積層膜を作製し、それを 1 mM 酢酸銀水溶液(SA 溶液)に 6 時間浸漬させることによって、銀イオンを担持した交互積層膜を作製した。

QCM は質量負荷効果によってガス分子が吸着すると周波数変化(- ΔF)が増加する。これを利用して、QCM へのガスの吸着挙動を確認できる。密閉したデシケータ内に QCM を接続した発振回路を入れ、シリンジでメチルメルカプタンガスをデシケータ内に注入する前後での周波数を測定した。さらにアンモニアにも応答するかどうか検証した。脱離挙動は、デシケータを開けることで確認した。

Figure 1 に、PAH と PAA を 15bilayers 積層した膜を SA 溶液に浸漬させる前後の電子顕微鏡像(表面および断面)を示す。この結果より、SA 溶液に浸漬させることで緻密な膜が多孔質な膜に構造変化することが分かった。これは銀イオンと未解離のアミンが配位結合することでポリマーの高次構造が変化したことが要因であると考えられる。

Figure 2 に銀イオンを担持させた多孔質交互積層膜を製膜した QCM の(a)メチルメルカプタン、(b)アンモニアに対する吸着脱離挙動を示す。本研究室で作製した QCM は 20 ppb のメチルメルカプタンに反応し、2 ppm のアンモニアには反応しなかった。このことから、この銀イオンを担持させた交互積層膜は、低濃度のメチルメルカプタンでも検知が可能であることが分かった。

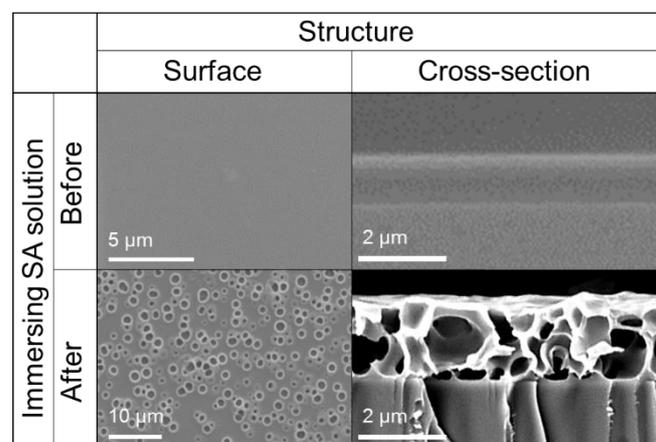


Fig. 1 Surface and cross-sectional images of layer by layer films before or after immersing in SA solution.

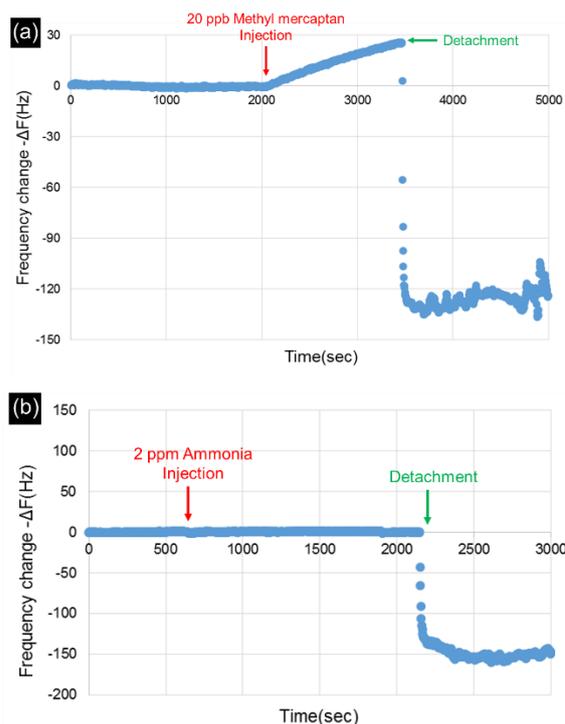


Fig. 2 Frequency changes of QCM coated with the porous layer film to (a)methyl mercaptan and (b)ammonia.

Reference

- [1]M. Kikuchi *et al.*, *Sensors and Actuators B*, 2005, **108**, 564.
- [2]S. Shiratori *et al.*, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4213-4219.