

単層カーボンナノチューブの作製およびガスセンサへの応用

○高橋康介，上田 剛，香月定行，池上知顯，光木文秋
(熊本大学大学院 自然科学研究科)

1. はじめに

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)は1991年にNECの飯島氏に発見されて以来，特異な電気・化学的，機械的物性を有することから 様々な分野での研究がなされている．一方，近年，大気環境の悪化に伴い NO_x や SO_x に対する環境基準が厳しくなっており，これらのガス濃度をppbレベルで検出可能な安価なガスセンサが必要となっている．

本研究では，室温での高感度計測の可能性が期待されるカーボンナノチューブを用いたガスセンサを作製し，そのNOガスへの検出特性を調べた．

2. 実験方法

CNTの作製にはPLA(Pulsed Laser Ablation)法を用いた．図1にPLA法によるCNT作製装置を，また表1にその作製条件を示す．レーザをFeまたはNi金属触媒を含んだグラファイトターゲットを高温の不活性ガス中でアブレートすることにより蒸発させ，気相中でCNTを生成させ，冷却したコレクタ表面に付着させて回収し，その結果，直径が細く純度の高い単層カーボンナノチューブ(SWNT)が得られた．生成したCNTの特性分析には，走査型電子顕微鏡(SEM)および顕微ラマン分光装置を用いた．

CNTを用いたガスセンサの作製にはCNTをDMF(ジメチルホルムアミド)中に分散させ，Ptくし型電極付の Al_2O_3 センサ用基板上にCNT懸濁DMF液を滴下して，乾燥させた．

エラー! 参照元が見つかりません。に示すセンサのガス検出感度評価装置を用い，試作したCNTガスセンサの被検ガスの検出特性および応答性・再現性について調べた．今回は被検ガスとしてNOを用いた．CNTは酸化・還元性ガス

を吸着すると，ガス分子と電子の授受を行い，CNTの電気抵抗が変化する特性があり，これを高感度のガスセンサ材料として用いた．

3. 実験結果

作製したCNTは，SEM像より配向はランダムで互いに絡まっている．以前のTEMによる測定結果から20～40nmのバンドルした単層カーボンナノチューブ(SWCNT)であると思われる．

図3にCNTのラマンスペクトルを示す．Ni触媒で作製したCNTは，Gバンドと呼ばれグラファイト構造に起因する 1590 cm^{-1} に現れるピークは二つに分裂しており，このことからSWNTが生成されていると考えられる．

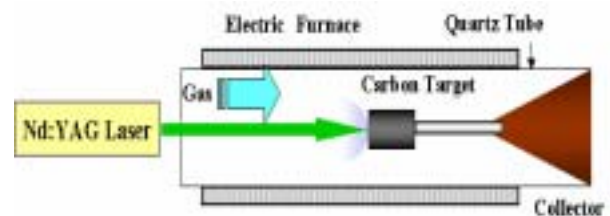


図1 PLA法によるCNT作製装置

表1 CNT作製条件

Ablation laser	Nd:YAG laser ($\lambda=532\text{nm}$)
Repetition frequency	10 Hz
Laser fluence	5 . 5 J/cm ²
Target	Carbon composite target (contains Fe or Ni 1 . 2 mol%)
Ambient gas	Ar:100 sccm
Gas pressure	760 Torr
Furnace temperature	1000
Ablation time	60 min .

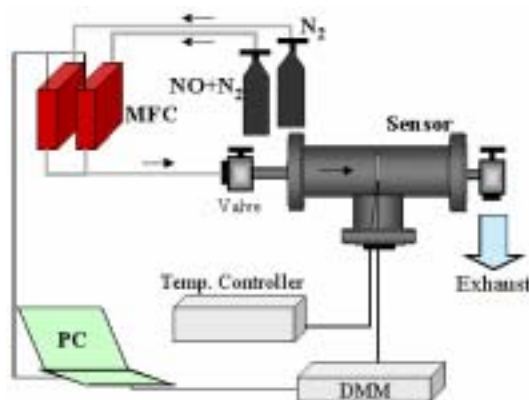


図 2 センサ感度評価装置

Dバンドと呼ばれるアモルファスカーボンのような欠陥に起因する 1350 cm^{-1} にピークを持つスペクトル強度が非常に小さいことから、不純物が少ない結晶性の高い CNT が生成されたといえる。

ガスセンサには、Ni 触媒で作製した CNT を用いた。図 4 に N_2 ガスで希釈した濃度の異なる NO ガスに対する CNT センサの応答を示す。200 で 200ppb という低濃度の NO ガスに対しても感度を示し、 N_2 を流した後は抵抗値がほぼ初期の値まで回復している。しかし、室温では 200 より感度は大きくなるが吸着した NO が脱着しにくい、抵抗値が初期値まで戻らないという問題がある。そこで N_2 ガスを流す間、Hg ランプを用いて UV 光 ($\lambda=254\text{nm}$) を照射して NO の脱離を試みた。その結果を図 5 に示す。UV 光照射により NO が脱離し抵抗値がすばやく回復しており、UV 光照射により室温で動作可能なガスセンサとして応用が可能と考えられる。

4. まとめ

今回の実験でカーボンナノチューブは室温動作可能で、ppb レベルのガスを検知できるセンサ材料として期待できることが分かった。

今後、電極間を狭くしたセンサ基板の使用、インクジェットプリンタを使ったセンサの作製、 TiO_2 を混ぜ込んだ SWNT センサの測定、およ

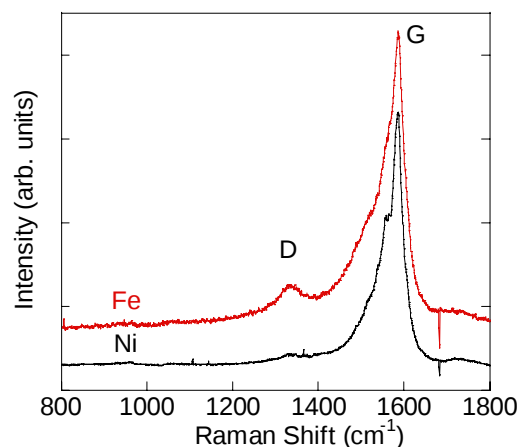


図 5 CNT のラマンスペクトル

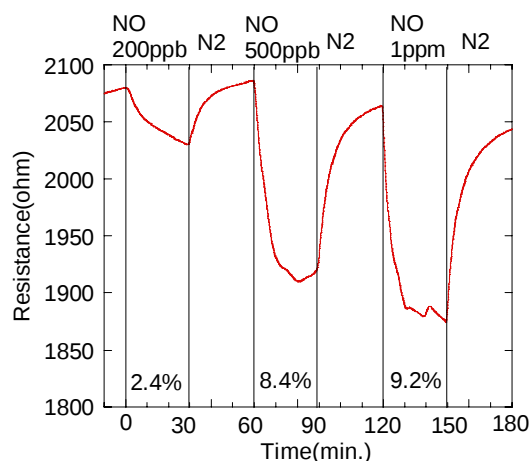


図 4 200 での NO に対する CNT センサの応答

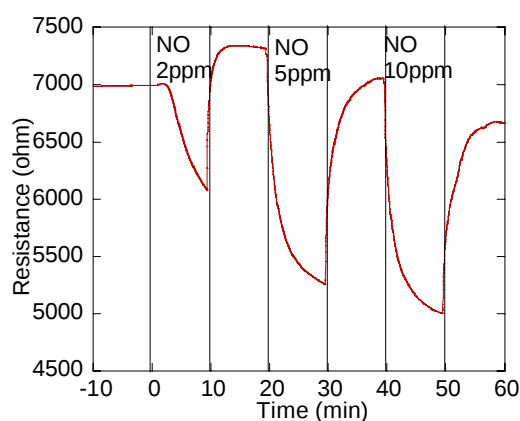


図 3 UV 光照射時の NO ガスに対する CNT センサの応答

びチャンバー内に UV-LED の設置を行い、ガスセンサの吸着・脱離の時間(応答時間)の短縮、更なる低濃度(数十 ppb)のガスの検知を目指す。