

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360180

研究課題名(和文)ゲル分離と誘電泳動を利用した半導体カーボンナノチューブの選択的集積とセンサー応用

研究課題名(英文) Selective separation and enrichment of semiconducting carbon nanotube using gel and dielectrophoresis and its application for sensor

研究代表者

末廣 純也 (SUEHIRO, JUNYA)

九州大学・システム情報科学研究科(研究院・教授)

研究者番号：70206382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：スピナラムとゲル濾過担体を用いる半導体CNTの分離・濃縮法(スピナラムクロマトグラフィ法)を考案し、これにより(n,m)=(9,4)のカイラリティを選択的に分離・濃縮することに成功した。同手法で分離・濃縮したCNTを用いて誘電泳動集積法によりガスセンサを作製しそのNO₂応答を比較した結果、カイラリティ(9,4)が多く含まれる場合にはセンサ感度が60%以上向上することを明らかにした。
以上の結果より、カイラリティ(9,4)がセンサのNO₂応答に高く寄与していることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube (CNT) gas sensors have received considerable attention because of their outstanding properties. The CNT sensor performance, however, has not been optimized because of the coexistence of CNTs with different electronic properties depending on their chirality. This study demonstrates a chirality-selective fabrication method of the CNT gas sensor using spin-column chromatography and dielectrophoresis (DEP). After passing through three spin-columns, pristine CNTs were separated into three fractions, which contained CNTs with different chiralities. The CNTs in each fraction were trapped on the microelectrodes by DEP to fabricate three CNT gas sensors. Comparison of these CNT gas sensor responses to NO₂ gas revealed that the sensor response was dependent on the CNT chirality and could be improved by the chirality separation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：センシングデバイス カーボンナノチューブ 誘電泳動 ガスセンサ カイラリティ スピナラムゲル分離

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(以下、CNT)はナノテクノロジー分野を代表するナノ材料であり、その特異な物性から様々な分野での応用が期待されている。CNTは炭素原子の六角形格子から成るグラフェンシートを円筒形に巻いた構造を有するが、その巻き方すなわちカイラリティ(螺旋度)に依存して電子状態が金属的にも半導体的にもなり得る。しかしながら所望のカイラリティを有するCNTのみを選択的に成長させる技術は未だ確立していないため、成長後のCNTを電子状態に応じて分離する方法の研究が活発に行われている。本研究の開発対象であるCNTガスセンサは、ターゲットガス分子と半導体CNT間の電荷移動によって生じる半導体CNTキャリア濃度増減による抵抗変化をガス検出に利用しているため、半導体CNTのみを選択的にトランスデューサとして利用できればセンサの高感度化が期待できる。従来の代表的なCNTガスセンサ作製法であるCVD法では、トランスデューサとして機能しない金属CNTが半導体CNTに混じって電極間に成長しその後の分離も困難であるため感度向上には限界がある。これに対し、研究代表者が開発した誘電泳動集積法は、CNTを液相に分散・懸濁した状態で操作するため、後述するゲル濾過などによる分離濃縮操作を前処理として組み合わせることで、半導体CNTのみを選択的に集積した高感度ガスセンサを作製できる可能性を有している。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者(末廣)が世界に先駆けて開発した誘電泳動集積法によるカーボンナノチューブセンサの作製技術に半導体カーボンナノチューブの分離濃縮技術を組み合わせることによって、従来よりも高感度・高機能なセンサを作製する技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

- (1) スピнкаラムクロマトグラフィ法によって単層CNTから半導体CNTを分離・濃縮し、CNTガスセンサの特性を調査した。
- (2) 得られた懸濁液の吸光度測定から半導体CNTのカイラリティ分離・濃縮効果を調べた。
- (3) カイラリティ分離・濃縮後の半導体CNTを用いて誘電泳動集積法によってガスセンサを作製し、NO₂ガスへの応答特性を評価した。

4. 研究成果

- (1) スピнкаラムクロマトグラフィ法によって分離・濃縮した半導体CNTを誘電泳動集積することで、分離前に比べてNO₂ガスへの感度を最大で約10倍に上昇させることができた。

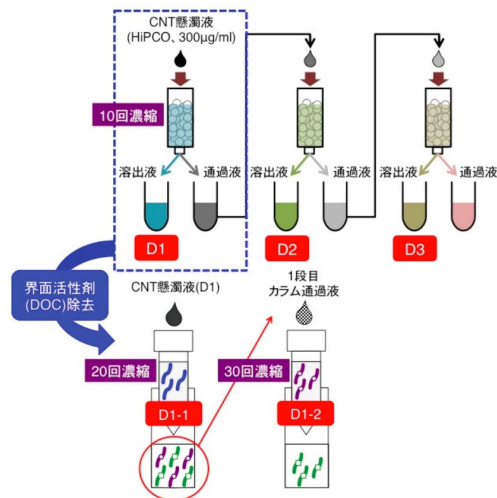


図1 スピнкаラムクロマトグラフィ法によるCNTのカイラリティ分離・濃縮

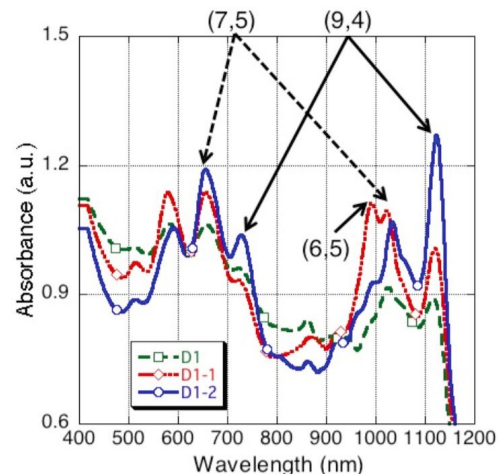


図2 スピнкаラムクロマトグラフィ法によって分離したCNT懸濁液の吸光度特性とカイラリティ同定

- (2) スピнкаラムとゲル濾過担体を用いる半導体CNTの分離・濃縮法(スピнкаラムクロマトグラフィ法)を考案し(図1)半導体CNTがカイラリティに依存して分画されカイラリティ(n,m) = (9,4)がセンサ応答に大きく寄与していることを示唆する結果を得た。
- (3) スピнкаラムクロマトグラフィ法によって、(n,m) = (9,4)のカイラリティを更に選択的に分離・濃縮する手法を提案し、同手法で分離・濃縮したCNTを用いてガスセンサを作製し、そのNO₂応答を比較した。
- (4) 上記の分離法により得られた2つのフラクション(D1-1、D1-2)の吸光度を測定した結果、D1-1にカイラリティ(6,5)が、D1-2にカイラリティ(9,4)が多く含まれることがわかった(図1)。
- (5) これら2つのフラクションを用いて誘

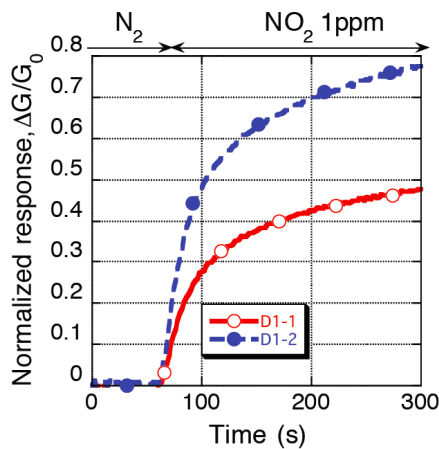


図3 カイラリティ分離・濃縮した2種類のCNT懸濁液を誘電泳動集積して作製したガスセンサのNO₂応答

電泳動集積法によるガスセンサ作製を行いそのNO₂応答を測定した。その結果、カイラリティ(9,4)が多く含まれるD1-2がD1-1と比べて、センサ感度が60%以上向上するという結果となった(図3)。

- (6) 以上の結果より、カイラリティ(9,4)がセンサのNO₂応答に高く寄与していることが確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

M. Nakano, M. Fujioka, K. Mai, H. Watanabe, Y. Martin, J. Suehiro: "Dielectrophoretic assembly of semiconducting carbon nanotubes separated and enriched by spin column chromatography and its application to gas sensing", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.51, 045102-1-6, 2012 査読有 DOI: 10.1143/JJAP.51.045102
H. Watanabe, H. Komure, M. Nakano, J. Suehiro: "Solution-based fabrication of carbon nanotube gas sensor by using dielectrophoresis and spin-column chromatography", Advanced Materials Research, Vol.699, 915-920, 2013 査読有 DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.699.915

[学会発表](計14件)

M. Fujioka, H. Watanabe, M. Nakano, J. Suehiro: "Separation and enrichment of semi-conducting carbon nanotubes and its application to highly sensitive carbon nanotube gas

sensor", IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, 2011年10月18日, The Shilla Jeju, Korea

渡邊英明, 藤岡将広, 中野道彦, 末廣純也: 「スピнкаラムクロマトグラフィ法による半導体カーボンナノチューブの濃縮率向上」, 第64回電気関係学会九州支部連合大会, 2011年9月26日, 佐賀大学

藤岡将広, 渡邊英明, 中野道彦, 末廣純也: 「界面活性剤がカーボンナノチューブガスセンサの応答に与える影響」, 第64回電気関係学会九州支部連合大会, 2011年9月26日, 佐賀大学

渡邊英明, 藤岡将広, 小牟禮弘樹, 中野道彦, 末廣純也: 「半導体カーボンナノチューブのカイラリティ分離によるカーボンナノチューブガスセンサの高感度化」, 電気学会全国大会, 2012年3月21日, 広島工業大学

J. Suehiro: "Chirality-Selective Fabrication of Carbon Nanotube Gas sensor Using Spin-Column Chromatography and Dielectrophoresis", The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 2012年5月21日, Nurnberg, Germany

小牟禮弘樹, 渡邊英明, 中野道彦, 末廣純也: 「カーボンナノチューブのカイラリティ分離・濃縮とカーボンナノチューブガスセンサへの応用:(1)スピнкаラムクロマトグラフィ法によるカイラリティ分離」, 第65回電気関係学会九州支部連合大会, 2012年9月24日, 長崎大学

渡邊英明, 小牟禮弘樹, 中野道彦, 末廣純也: 「カーボンナノチューブのカイラリティ分離・濃縮とカーボンナノチューブガスセンサへの応用:(2)カイラリティ濃縮によるカーボンナノチューブガスセンサの高感度化」, 第65回電気関係学会九州支部連合大会, 2012年9月24日, 長崎大学

渡邊英明, 小牟禮弘樹, 中野道彦, 末廣純也: 「カイラリティ分離した半導体カーボンナノチューブを用いたガスセンサの作製と評価」, 第39回炭素材料学会年回, 2012年11月29日, 長野市生涯学習センター

小牟禮弘樹, 渡邊英明, 中野道彦, 末廣純也: 「スピнкаラムクロマトグラフィ法を用いたカイラリティ分離・濃縮によるカーボンナノチューブガスセンサの高感度化」, 電気学会全国大会, 2013年3月20日, 名古屋大学

J. Suehiro: "Application of dielectrophoresis to bio and chemical sensors", International Workshop on

Dielectrophoresis and its Applications
(招待講演), 2013年4月5日,
Kitakyushu Science and Research
Park

村崎慎哉,小牟禮弘樹,中野道彦,末廣純
也:「電気めっき法による白金修飾カー
ボンナノチューブガスセンサの作製と
評価:(1)センサ作製法」,第66回電
気関係学会九州支部連合大会,2013年
9月24日,熊本大学

小牟禮弘樹,村崎慎哉,中野道彦,末廣純
也:「電気めっき法による白金修飾カー
ボンナノチューブガスセンサの作製と
評価:(2)特性評価」,第66回電気関
係学会九州支部連合大会,2013年9月
24日,熊本大学

村崎慎哉,小牟禮弘樹,中野道彦,末廣純
也:「電気めっき法によりPtナノ粒子
修飾したカーボンナノチューブガスセ
ンサの水素検出特性」,電気学会全国大
会,2014年3月18日,愛媛大学

末廣純也:「誘電泳動集積法によるカー
ボンナノチューブガスセンサの作製と
応用」,応用物理学会関西支部セミナー
(招待講演),2014年3月7日,大阪大
学

今坂 公宣 (IMASAKA, Kiminobu)

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号:40264072

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://hv.ees.kyushu-u.ac.jp/Lab-j/
index.html](http://hv.ees.kyushu-u.ac.jp/Lab-j/index.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

末廣 純也 (SUEHIRO, Junya)

九州大学・大学院システム情報科学研究院・
教授

研究者番号:70206382

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

岡田 龍雄 (OKADA, Tatsuo)

九州大学・大学院システム情報科学研究院・
教授

研究者番号:90127994

中野 道彦 (Nakano, Michihiko)

九州大学・大学院システム情報科学研究院・
助教

研究者番号:00447856