

有機ポリマーとカーボンナノチューブのシナジー効果による 高感度固体ガスセンサーの開発

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門

田中 直樹

1. はじめに

近年、地球温暖化対策、人々の健康モニタリングの高度化、および農業生産の向上といった多分野において、CO₂ ガスの高感度かつ選択的な検出技術の重要性が急速に高まっている。ガス検出材料の中でも、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、高い比表面積と狭いバンドギャップに由来する半導体特性を有することから、室温で動作可能な優れたガスセンシング材料として注目されている¹。SWCNT センサーは、主に NO₂² や NO³ といった酸化性ガスや、NH₃⁴ や H₂S⁵ といった還元性ガスが検出対象として報告されており、これらは吸着ガスと SWCNT 間の電子授受によって生じる電気抵抗変化を利用して検出される。一方で、CO₂ ガスをターゲットとした報告例は非常に少ない。その要因として、CO₂ が熱力学的に非常に安定な分子であり、吸着前後で SWCNT の電子状態を大きく変調させることが困難である点が挙げられる。

従来、SWCNT の CO₂ 応答感度向上に向けた戦略として、半導体純度の高い SWCNT に対して、CO₂ と相互作用するアミン構造を SWCNT 表面に導入する手法がとられている^{6,7}。また、ゲート電圧の調整によって高感度な検出が可能な電界効果トランジスタ (FET) 型センサーが適用されている。例えば、Guo および Malenfant らは、アミン部位とフルオレン部位を有するポリマーを被覆した SWCNT を用いて FET 型センサーを作製し、400 ppm の CO₂ ガスを検出することに成功している⁸。したがって、SWCNT を用いて CO₂ を高感度に検出するためには、SWCNT に対して、①CO₂ 特異的な吸着サイトの付与と、②CO₂ 吸着による SWCNT の電子状態の変調が必要不可欠である。しかし、FET 型センサーはソース、ドレイン、ゲート電極や絶縁膜といった複雑なプラットフォームを必要とするため、デバイスの高コスト化が課題とされている。加えて、SWCNT を FET 型センサーに適用する場合、数 nm オーダーでの薄膜化や SWCNT の精密な配列制御が求められる⁹。

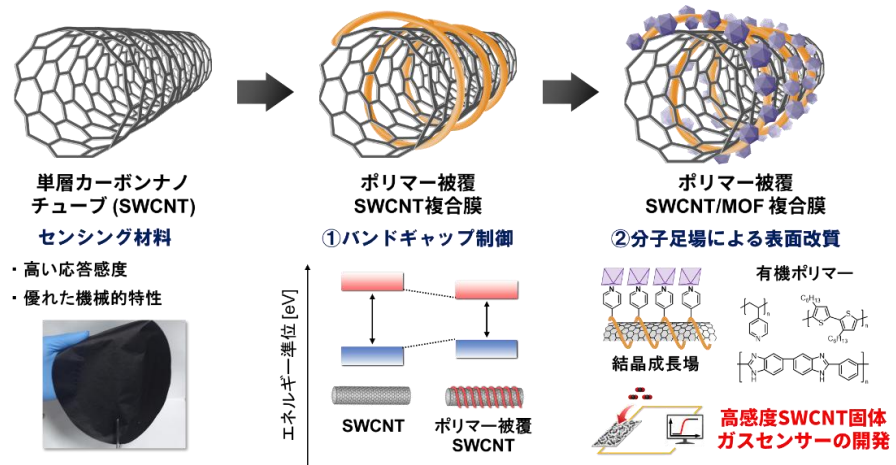


図 1. 本研究の概要。

これに対して化学抵抗型センサーは、二端子電極を SWCNT に配置するのみという簡便な構造であり、低コストでの作製が可能である。さらに、SWCNT は高いフレキシブル性を有する膜材料として利用できるため、化学抵抗型センサーとの組み合わせにより、多様な環境下での使用や設計自由度の高いセンサー開発が可能となる。したがって、化学抵抗型センサーを用いた系で CO₂ ガス検出の高感度化が実現できれば、フレキシブルで低コストかつ実用的なセンシング技術への展開が期待される。しかし、FET 型センサーと比較して検出感度の低さが課題とされており、これまで SWCNT ベースの化学抵抗型センサーを用いた系における CO₂ 検出の高感度化に関する研究はほとんど行われていない。

このような背景のもと、我々は最近、ポリマー被覆による SWCNT の電子構造制御に関する研究の中で、ポリベンゾイミダゾール (PBI) が SWCNT のバンド構造を変調させるポリマーであることを見出した (図 1)。このことは、PBI 被覆による SWCNT の電子状態変調を通じて、高い CO₂ 応答の発現につながる可能性を示唆している。また、PBI はベンゾイミダゾール骨格を有していることから、CO₂ との相互作用サイトとして機能することも期待される。そこで本研究では、PBI 被覆 SWCNT を用いた高感度 CO₂ センサーの開発を目的とした。さらに、その応答メカニズムを考察するとともに、金属有機構造体 (MOF) との複合化も検討し、CO₂ センシング特性の向上を目指した。

2. ポリマー被覆 SWCNT 膜の作製及び特性評価

本研究では、PBI に加えてポリビニルピロリドン (PVP) を比較ポリマーとして用いて、PBI-および PVP-SWCNT 膜を作製した。SWCNT をそれぞれのポリマー溶液に添加し、超音波照射によって分散した後に、フィルター濾過することでポリマー被覆 SWCNT 膜を得た。

走査型電子顕微鏡 (SEM) によって膜の表面構造を観察したところ、SWCNT 及びポリマー被覆 SWCNT で、SWCNT に由来するネットワーク構造が確認された (図 2a-c)。特に、PBI-SWCNT は SWCNT や PVP-SWCNT と比較してバンドル幅が小さく、PBI による SWCNT の分散性の高さが示された。一方で PVP-SWCNT は、SWCNT のネットワーク間の空隙が小さく、PBI-SWCNT

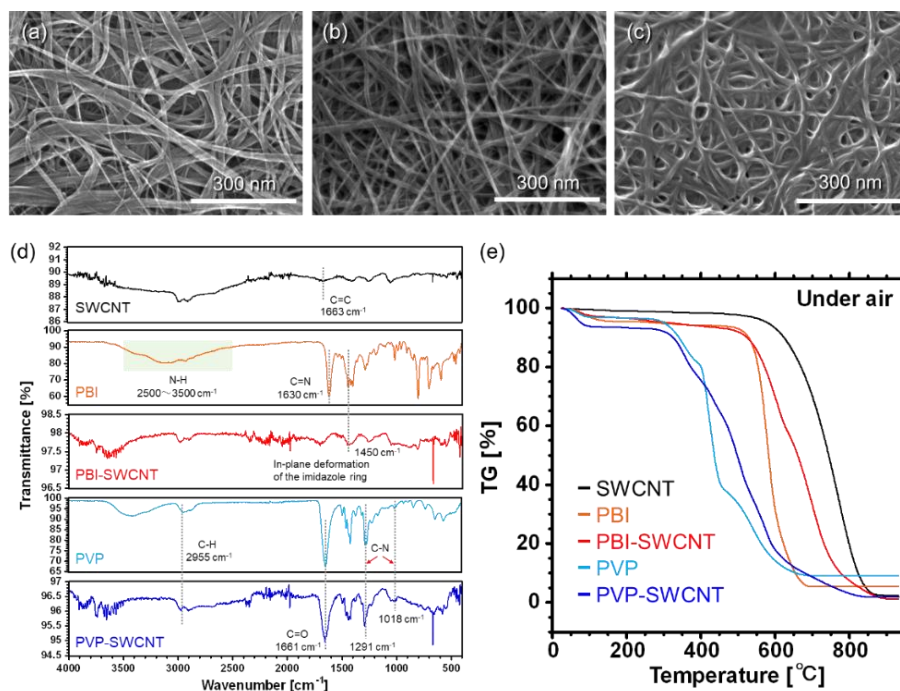


図 2. (a) SWCNT. (b) PBI-SWCNT. (c) PVP-SWCNT の SEM 像. (d) FT-IR スペクトル. (e) TGA 曲線.

と比較してポリマーの被覆率が高いことが示唆された。また、フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) から、PBI-SWCNT で 1450 cm^{-1} 付近に PBI のイミダゾール環の面内変形に由来するピークが確認され、SWCNT に対する PBI 被覆が示された (図 2d)。また、PVP-SWCNT では、 1018 cm^{-1} 、 1291 cm^{-1} 付近に C-H 伸縮振動、 1661 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動、 2955 cm^{-1} 付近に C-H 伸縮振動に由来するピークが確認され、SWCNT に対する PVP 被覆が示された。PVP-SWCNT と比較して PBI-SWCNT でポリマー由来のピーク強度が低かったのは、PBI の被覆率が比較的低いことに起因すると考えられる。実際に、熱重量分析 (TGA) から、PBI-SWCNT で約 $500\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に PBI 由来の重量減少、PVP-SWCNT で約 $300\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に PVP 由来の重量減少がそれぞれ確認され、その被覆率は PBI-SWCNT では $31.5\text{ wt}\%$ 、PVP-SWCNT では $56.6\text{ wt}\%$ であった (図 2e)。

3. ガス吸着・脱着挙動解析

膜のガス吸脱着挙動を解析するために、 N_2 吸脱着等温線から Brunauer–Emmett–Teller (BET) 比表面積を算出した。SWCNT の BET 比表面積は $769.9\text{ m}^2/\text{g}$ だったのに対して、PBI-SWCNT は $329.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、PVP-SWCNT は $5.755\text{ m}^2/\text{g}$ と算出された。これはポリマー被覆による SWCNT の細孔閉塞が要因であると考えられる。

さらに、 CO_2 吸脱着等温線から CO_2 吸着量と CO_2 吸着ポテンシャルをそれぞれ算出した。まず、 CO_2 吸脱着等温線の結果から、高分圧下 (100 kPa) では SWCNT で 59.13 mg/g と最も高い CO_2 吸着量を示した (図 3a)。これは、SWCNT の高い BET 比表面積に起因すると考えられる。一方、低分圧下 (0.15 kPa) では PBI-SWCNT で 0.2121 mg/g と最も高い CO_2 吸着量を示した (図 3b)。PBI 単体及び PBI-SWCNT の CO_2 吸着ポテンシャルは、 3.290 kJ/mol 、 3.084 kJ/mol と算出され、これらは SWCNT 単体および PVP-SWCNT に比べ高い値を示した。この結果から、PBI は CO_2 と高い親和性を示すことが明らかになった。これは PBI のアミン構造由来の分極構造が特異的な CO_2 吸着サイトとして機能し (図 3c)、 CO_2 吸着ポテンシャルの増大を引き起こしたと考えられる。これにより、低濃度領域における CO_2 検出感度の向上に期待できる。

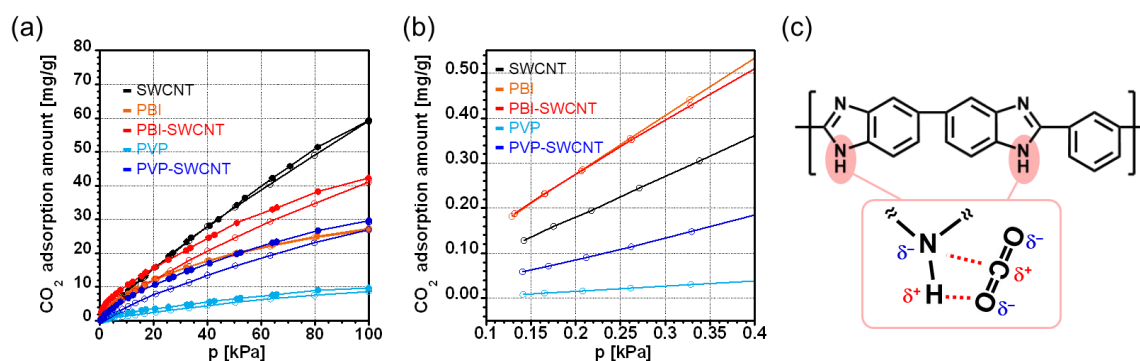


図 3. (a) CO_2 吸脱着等温線. (b) 低分圧下における CO_2 吸着等温線. (c) PBI の CO_2 吸着サイト.

4. CO₂ ガスセンシング評価とメカニズム考察

カットした膜サンプルを石英基板に貼り付け、その両端にドータイトを塗布し、導線を取り付けることでデバイスを作製した (図 4a)。作製したデバイスをガスプローバーにセットし、100 ppm の CO₂ と 100% の N₂ を 10 分ごとに交互に流入した際の電気抵抗変化を追跡した。抵抗値の安定化のために、3 サイクル目以降の抵抗変化の結果を示す。その結果、SWCNT では抵抗変化がみられなかったのに対し、PBI-SWCNT では抵抗の増加、PVP-SWCNT では抵抗の減少がみられた (図 4b)。また、N₂ 流入により CO₂ 脱離に伴う抵抗値の回復がみられ、高い繰り返し性能が示された。抵抗変化率は PBI-SWCNT で $\Delta R/R_0 = 0.055\%$ 、PVP-SWCNT で $\Delta R/R_0 = -0.005\%$ であり、PBI 被覆による検出感度の大幅な向上が確認された (図 4c)。さらに、PBI-SWCNT に対して各濃度の CO₂ (100 ppm、3%、10%、50%、100%) をそれぞれ流入したところ、CO₂ 濃度が増加するにつれて抵抗変化率の増加がみられた (図 4d)。CO₂ 濃度と抵抗変化率のプロットは累乗の関数にフィッティングされ、CO₂ 低濃度下では抵抗変化率が急激に増加し、高濃度下では緩やかに増加する傾向が見られた。このフィッティングは CO₂ 吸脱着等温線の形と類似しており、CO₂ 吸着挙動が抵抗変化率に反映されていることが示された。この結果から、検出限界 (LOD) を算出したところ、LOD は 52.1 ppm であった。これは従来の化学抵抗型 CO₂ ガスセンシング材料と比較して非常に低い LOD であり、低濃度の CO₂ 検出に期待できる¹⁰⁻¹⁶。

メカニズム考察のために、ポリマー被覆による SWCNT の電子物性を調査した。光電子分光測定 (XPS) 測定から、C 1s のピークに着目すると、SWCNT 単体に比べて PBI-SWCNT では低エネルギーシフト、PVP-SWCNT では高エネルギーシフトが観測された。このことは、PBI が SWCNT の p 型ドーパント、PVP が n 型ドーパントとして機能していること

を表している。さらに、紫外光電子分光法 (UPS) 測定から、各サンプルの価電子帯のエネルギー準位を求めたところ、ポリマー被覆によって SWCNT のバンド構造の変調が確認された (図 5a, b)。特に、PBI 被覆により、価電子帯の準位が大幅に変調し、PBI と SWCNT 間の強い相互作用が示された。

ゼーベック係数測定から、CO₂ 流入前後の多数キャリアを評価した。CO₂ 流

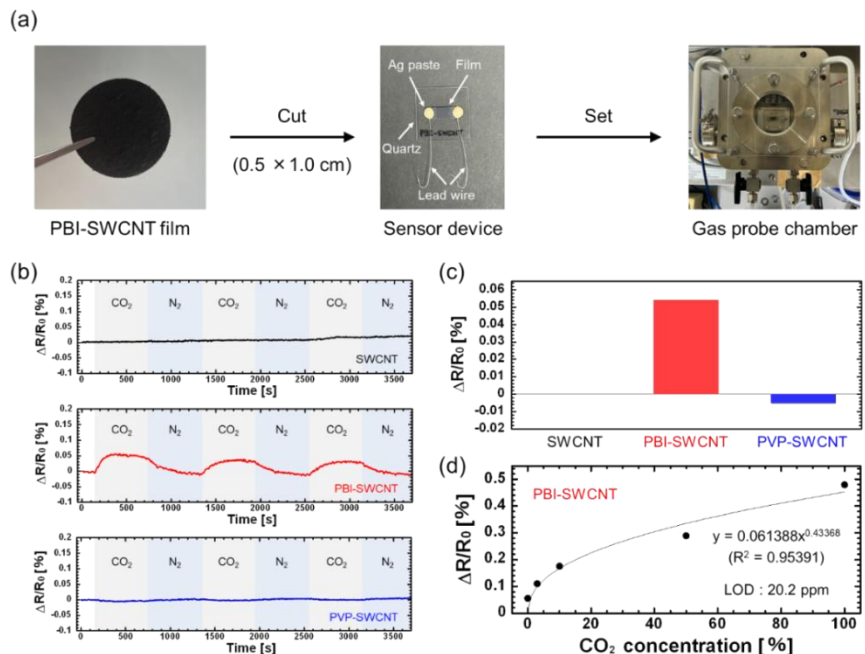


図 4. (a) センサーデバイスとガスプローバーの画像. (b) CO₂ (100 ppm) 及び N₂ (100 %) 流入による電気抵抗変化. (c) 各サンプルの抵抗変化率. (d) PBI-SWCNT の各 CO₂ 濃度に対する抵抗変化量のプロット及び検出限界 (LOD).

入により、SWCNT と PBI-SWCNT では、ゼーベック係数の絶対値が上昇したのに対して、PVP-SWCNT では減少した (図 5c)。ゼーベック係数はキャリア密度と反比例することから¹⁷、CO₂ はポリマー被覆 SWCNT に対して電子ドープトとして機能することが明らかになった。また、その抵抗変化量は、CO₂ センシング評価と一致した (図 5d)。以上の結果から、本研究で用いたポリマー被覆 SWCNT は、CO₂ からの電子供与によって応答するセンサーであることが明らかになった (図 5e)。

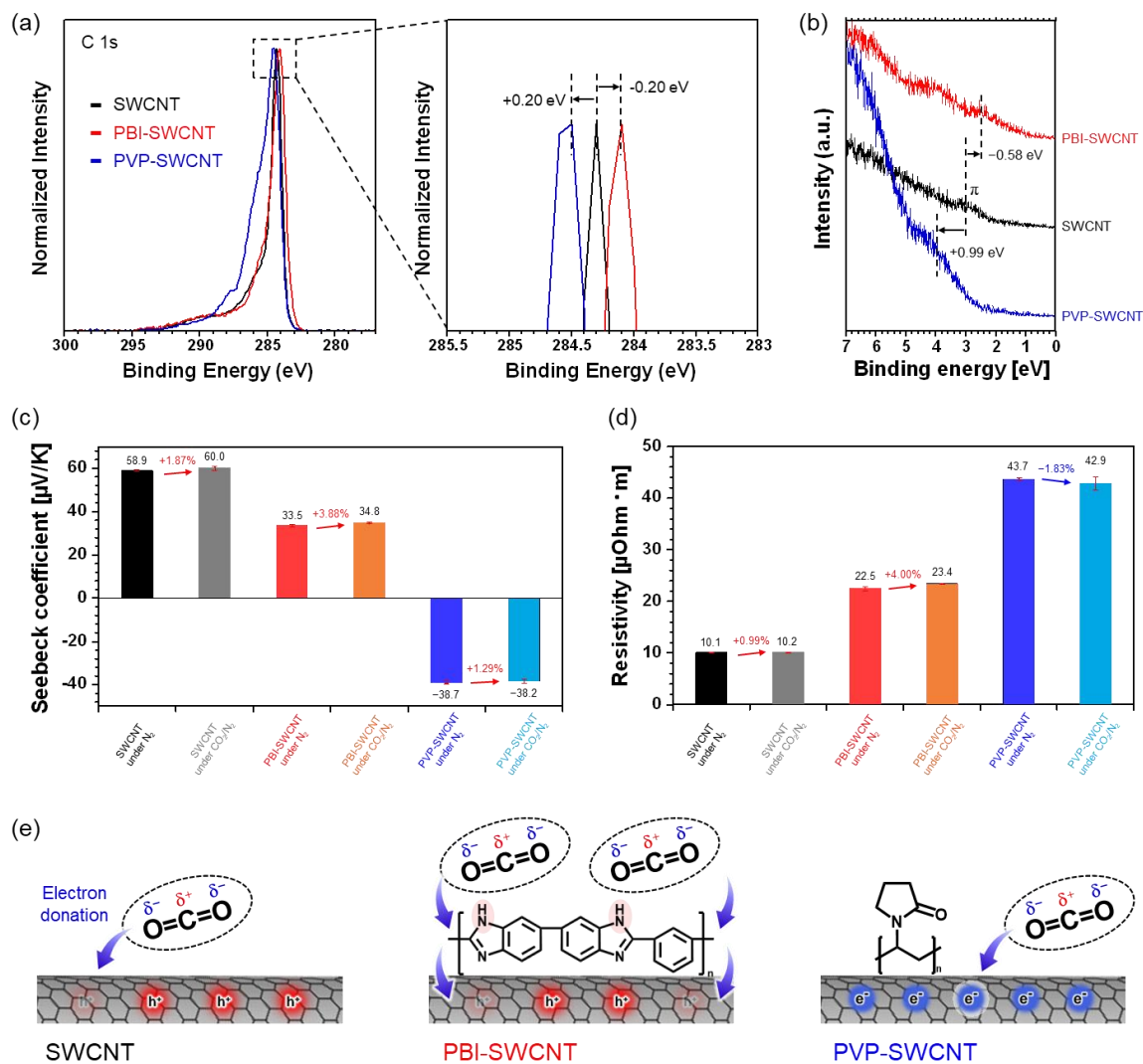


図 5. PBI-SWCNT および PVP-SWCNT の(a)XPS 測定と(b)UPS 測定. (c)PBI-SWCNT と (d)PVP-SWCNT の CO₂ 流入前後のゼーベック係数および抵抗変化. (e)ポリマー被覆 SWCNT の CO₂ 応答メカニズム.

5. ZIF-8 担持による CO₂ ガスセンシング能の向上

PBI-SWCNT 膜は CO₂ センシングのための汎用的なプラットフォームとして機能するが、さらに金属有機構造体 (MOF) の導入などの表面機能化を行うことで、CO₂ センシング能が向上すると考えた。そこで本項では、MOF として広く用いられているゼオライトイミダゾレートフレームワーク-8 (ZIF-8) を選択した。複合膜の作製では、まず PBI-SWCNT を溶液中に再分散し、その後 ZIF-8 前駆体を添加することで PBI-SWCNT/ZIF-8 複合膜を形成した。

SEM 観察の結果、約 25~35 nm の ZIF-8 結晶が凝集することなく SWCNT 表面上に均一に分布していることが確認された (図 6a, b)。このことから、PBI の窒素原子が ZIF-8 の Zn²⁺ イオンに配位し、結晶成長の核生成サイトとして機能したことが示唆される。X 線回折 (XRD) 測定により、 $2\theta = 7.3^\circ, 10.3^\circ, 12.7^\circ, 14.7^\circ, 16.4^\circ, 18.1^\circ$ に特徴的なピークが観測され、PBI-SWCNT での ZIF-8 の形成が確認された (図 6c)。

PBI-SWCNT/ZIF-8 膜 (膜厚: 10.0 μm) の CO₂ センシング性能を評価するため、100 ppm CO₂ (N₂ 中) と 100% N₂ を 10 分間隔で交互に曝露した。その結果、CO₂ 曝露時に抵抗が明確に増加し、N₂ パージによって回復する挙動が観測された (図 6d)。PBI-SWCNT/ZIF-8 の平均抵抗変化率 ($\Delta R/R_0$) は 0.0567% に達し、PBI 被覆によって得られた高い応答感度が維持されていることに加え、ZIF-8 の導入によって応答感度がわずかに向上することが確認された (図 6e)。SEM 観察では、PBI-SWCNT/ZIF-8 複合体中に PBI-SWCNT が露出した領域が存在することが確認された。これらの領域に吸着した CO₂ は、PBI を介して SWCNT へ電子を供与し、その結果ホール濃度が低下して抵抗が増加すると考えられる。さらに、PBI-SWCNT と ZIF-8 の界面にはヘテロ接合が形成され、空乏層が生じると考えられる。CO₂ による電子供与は界面近傍のホール密度を低下させ、空乏層の厚さを増加させることで抵抗をさらに増加させると考えられる。これらの結果は、PBI-SWCNT/ZIF-8 が PBI による高い検出感度を維持していることを示すとともに、PBI-SWCNT 膜が多機能センサープラットフォームおよび複合材料として有望であることを示唆している。

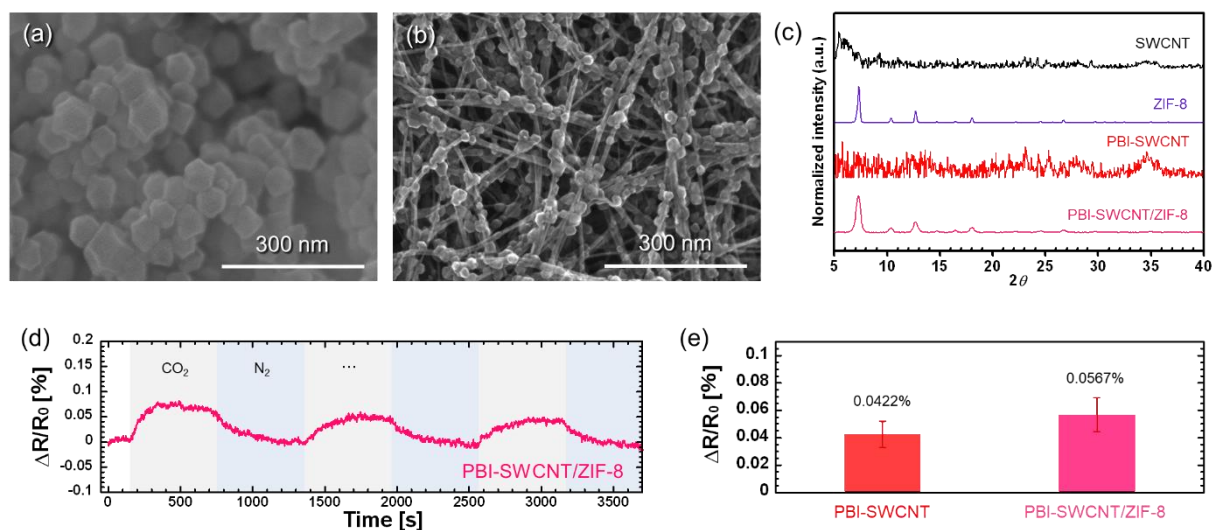


図 6. (a) ZIF-8 単体および(b)PBI-SWCNT/ZIF-8 の SEM 像. (c) PBI-SWCNT/ZIF-8 の XRD パターン. PBI-SWCNT/ZIF-8 の(d)抵抗変化測定および(e)抵抗変化測定.

6. まとめ

本研究では、SWCNTにポリマーを被覆することで、CO₂ガスセンシング能の向上を検討した。特に、PBIを被覆したSWCNTは室温下において極低濃度のCO₂ガスを検出可能であり、52.1 ppmという低い検出限界を示した。CO₂吸着ポテンシャルの評価から、PBI被覆によってCO₂に対する親和性が向上することが示された。また、電子分光測定の結果から、SWCNTのバンド構造が大きく変調していることが明らかとなり、これらがCO₂応答感度向上の主要因であると考えられる。さらに、センシング性能の一層の向上を目的としてZIF-8との複合化を検討した結果、PBI-SWCNTと比較して応答感度のさらなる向上に成功した。本研究の結果から、PBI-SWCNTは優れた化学抵抗型ガスセンサー材料としての応用が期待される。今後は、ガス選択性および湿度依存性の評価を行い、センサーの実用性を明らかにする予定である。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

1. S. S. V. Schroeder, M. He, S. Lin, T. M. Swager, *Chem. Rev.* 119 (1), 599-663 (2019).
2. G. Z. J. Suehiro, H. Imakiire, W. Ding, M. Hara, *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (1-2), 398-403 (2005).
3. K. H. K. D.-W. Jeong, B. S. Kim, Y. T. Byun, *Applied Surface Science* 550, 149250 (2021).
4. Y. W. B. Wang, X. Wang, Z. Chen, C. He, *Sensors and Actuators B: Chemical* 190, 157-164 (2014).
5. A. I. Y. T. D. W. H. Fam, A. I. Palaniappan, P. Nopphawan, A. Lohani, S. G. Mhaisalkar, *Sensors and Actuators B: Chemical* 138 (1), 189-192 (2009).
6. N. K. N. N. Kumar, S. K. Manhas, *Microelectronics Journal* 111, 105043 (2021).
7. K. Z. Y. Wang, J. Zou, X. Wang, L. Sun, T. Wang, Q. Zhang, *Carbon* 117, 263-270 (2017).
8. J. O. C. Guo, H. Shin, J. Ding, Z. Li, F. Lapointe, J. Lefebvre, A. J. Kell, P. R. L. Malenfant, *ACS Sensors* 5 (7), 2136-2145 (2020).
9. K. Y. M. Inaba, N. Asano, H. Omachi, M. Nakano, J. Suehiro, *AIP Advances* 14 (3), 035140-035141 (2024).
10. Rakhi, S. K. Avinashi, A. Singh, S. Kumari, R. K. Mishra, A. Sachan, B. C. Yadav, C. Gautam, *Sensors and Actuators B: Chemical* 417, 136145 (2024).
11. C. G. Z. Fatima, A. Singh, S. K. Avinashi, Shweta, B. C. Yadav, A. A. Khan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33 (3), 1192-1210 (2021).
12. R. J. M. Sooraj, E. Manoj, *Dalton Trans* 54 (17), 6922-6934 (2025).
13. T. S. S. Srinives, R. Hernandez, A. Mulchandani, *Anal. Chim. Acta* 874, 54-58 (2015).
14. K. P. S. Bag, *Sensors and Actuators B: Chemical* 303, 127115 (2020).
15. S. J. I. S. Joshi, S. Periasamy, Y. M. Sabri, M. V. Sunkara, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (32), 27014-27026 (2017).
16. S. Y. B. N. Shivananju, R. Fazuldeen, A. K. Sarin Kumar, G. M. Hegde, M. M. Varma, S. Asokan, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (6), 065002 (2013).
17. H. Z. H.-H. Zhou, Z.-M. Xiong, Y.-F. Zhang, F.-P. Du, *Energy Material Advances* 5, 10 (2024).