

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7068898号

(P7068898)

(45)発行日 令和4年5月17日(2022.5.17)

(24)登録日 令和4年5月9日(2022.5.9)

(51)国際特許分類

F I

G 0 1 N 27/12 (2006.01)

G 0 1 N 27/12

B

請求項の数 3 (全14頁)

(21)出願番号	特願2018-71787(P2018-71787)	(73)特許権者	504407000
(22)出願日	平成30年4月3日(2018.4.3)		パロ アルト リサーチ センター インコ
(65)公開番号	特開2018-189632(P2018-189632 A)		ーポレイテッド
(43)公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4
審査請求日	令和3年4月2日(2021.4.2)		3 0 4 パロ アルト カイオーテ ヒル
(31)優先権主張番号	15/582,172	(74)代理人	100094569
(32)優先日	平成29年4月28日(2017.4.28)		弁理士 田中 伸一郎
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100088694
早期審査対象出願			弁理士 弟子丸 健
		(74)代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74)代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74)代理人	100109070

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス検知のための金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスを検出するためのセンサであって、
電極を含む電極アセンブリと、
前記電極アセンブリの電極間に配置されたガス吸着材料とを備え、前記ガス吸着材料は、
カーボンナノチューブと、
前記カーボンナノチューブに結合したポリマーコーティングされた金属ナノ粒子と
を含み、前記カーボンナノチューブは、カルボン酸官能基およびヒドロキシル官能基の平均官能化度が、カーボンナノチューブの総重量に基づいて3重量パーセント未満であり、前記ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子が、前記カーボンナノチューブに非共有結合している、センサ。

【請求項 2】

前記電極アセンブリは、処理装置に動作可能に連結され、前記処理装置は、前記ガス吸着材料に吸着された気体分子から生じる、前記ガス吸着材料の抵抗率の変化を測定するように構成された、請求項 1 に記載のセンサ。

【請求項 3】

前記センサは、0%～80%の相対湿度を有する周囲環境での動作中、10ppm以上100ppm以下の検出限界を有する、請求項 2 に記載のセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

ここに開示されている実施形態は、ガスセンサ、より詳細には、ガスセンサ用のナノ粒子系材料に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

様々な技術がガス漏れ検出のために利用されており、それぞれの手法は、利点とのかねあいで決まる。このような技術としては、例えば、触媒ビーズセンサ、金属酸化物半導体（MOS）センサ、非分散型赤外線センサ、赤外線レーザベースセンサが挙げられる。

【 0 0 0 3 】

触媒ビーズとMOSセンサは、小型であり、プリント基板に簡単に組み込むことができる。これらの技術は、メタンの検出限界も高く、安全性を向上させるには十分であるが、検出されない場合には積み重なると環境に悪影響を及ぼし得る低濃度の漏れを検出するには、不十分である。さらに、これらのセンサは、長期間のバッテリー駆動の動作に適合しないほど十分な電力を消費し、化学的相互作用を利用して測定を行うため、同様の気体からの干渉を受ける。

10

【 0 0 0 4 】

赤外線系のセンサは、非常に感度が高く、一般に干渉の影響を受けないが、高価でかさばり、高出力が要求されることが多い。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 5 】

以下は、このような態様の基本を理解するために、本開示の様々な態様の簡略化された概要を提示する。この概要は、開示内容を広範囲にわたってとらえたものではない。本開示の鍵となる要素または重要な要素を特定することも、本開示の特定の実施形態の任意の範囲または特許請求の範囲の境界を示すことも意図していない。その唯一の目的は、後で提示されるより詳細な説明の前置きとして、開示のいくつかの概念を簡略化した形で提示することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本開示の1つの態様において、組成物は、カルボン酸基および/またはヒドロキシル基での平均官能化度が、カーボンナノチューブの総重量に基づいて3重量パーセント（重量%）未満のカーボンナノチューブと；カーボンナノチューブに結合したポリマーコーティングされた金属ナノ粒子とを含む。

30

【 0 0 0 7 】

一実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、カーボンナノチューブに非共有結合している。

【 0 0 0 8 】

一実施形態では、カーボンナノチューブは、カルボン酸官能基およびヒドロキシル官能基を実質的に含まない。

【 0 0 0 9 】

一実施形態では、カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブを含む。

40

【 0 0 1 0 】

一実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、それぞれ、金属コアと、金属コアに共有結合したポリマー層とを含む。一実施形態では、ポリマー層は、疎水性ポリマーを含む。一実施形態では、金属コアは、パラジウム、イリジウム、ロジウム、白金および金からなる群から選択される金属を含む。一実施形態では、ポリマー層はポリ（ビニルピロリジノン）を含み、金属コアはパラジウムを含む。

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、組成物は有機溶媒に分散される。

50

【 0 0 1 2 】

本開示の別の態様において、ガスを検出するためのセンサは、電極を含む電極アセンブリと、電極アセンブリの電極の間に配置されたガス吸着材料とを含む。一実施形態では、ガス吸着材料は、カーボンナノチューブと、カーボンナノチューブに結合したポリマーコーティングされた金属ナノ粒子とを含む。

【 0 0 1 3 】

一実施形態では、電極アセンブリは、処理装置に動作可能に連結され、処理装置は、ガス吸着材料に吸着された気体分子から生じる、ガス吸着材料の抵抗率の変化を測定する。一実施形態では、センサは、0 % ~ 8 0 %の相対湿度を有する周囲環境での動作中、1 0 0 p p mの検出限界を有する。一実施形態では、センサはメタンを選択的に検出するように改変される。

10

【 0 0 1 4 】

一実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、カーボンナノチューブに非共有結合している。

【 0 0 1 5 】

一実施形態では、カルボン酸基および/またはヒドロキシル基でのカーボンナノチューブの平均官能化度は、カーボンナノチューブの総重量に基づいて3重量%未満である。

【 0 0 1 6 】

本開示の別の態様において、金属ナノ粒子で装飾されたカーボンナノチューブを製造する方法は、第1の溶液と第2の溶液を合わせることによって反応混合物を作成し、第1の溶液が、ポリマーでコーティングされた金属ナノ粒子を含む、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子を含み、第2の溶液が、カーボンナノチューブを含むことと；ポリマーのガラス転移点より高い温度まで、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子がカーボンナノチューブと結合し、金属ナノ粒子で装飾されたカーボンナノチューブを生成するのに十分な時間、反応混合物を加熱することを含む。

20

【 0 0 1 7 】

一実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、反応混合物を作成する前に完全に作成されている。

【 0 0 1 8 】

一実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、カーボンナノチューブに非共有結合している。

30

【 0 0 1 9 】

一実施形態では、カルボン酸基および/またはヒドロキシル基でのカーボンナノチューブの平均官能化度は、カーボンナノチューブの総重量に基づいて3重量%未満である。

【 0 0 2 0 】

一実施形態では、本方法は、金属ナノ粒子で装飾されたカーボンナノチューブを非水性溶媒系インクに分散させる工程をさらに含む。

【 0 0 2 1 】

本開示は、限定ではなく例として、添付図面の図に示されている。

【 図面の簡単な説明 】

40

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 図 1 は、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子の一実施形態の図である。

【 図 2 】 図 2 は、本開示の一実施形態のポリマーコーティングされた金属ナノ粒子を製造するための反応プロセスを示す。

【 図 3 】 図 3 は、カルボン酸官能基の量を増加させていくカーボンナノチューブの図である。

【 図 4 】 図 4 は、本開示の実施形態によって金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを製造する方法を示すフロー図である。

【 図 5 】 図 5 は、本開示の実施形態に従って製造された例示的な金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを示す概略図である。

50

【図 6】図 6 は、本開示の実施形態によってセンサを製造する方法を示すフロー図である。

【図 7 A】図 7 A は、本開示の一実施形態の例示的なセンサチップの上面図を示す模式図である。

【図 7 B】図 7 B は、センサチップの断面図を示す模式図である。

【図 7 C】図 7 C は、例示的なセンサの互いに組み合わせられた電極上に印刷された金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを含むインクを示す顕微鏡写真である。

【図 7 D】図 7 D は、本開示の一実施形態の処理装置に動作可能に連結されたセンサチップを示す模式図である。

【図 8】図 8 は、金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブのエネルギー分散型 X 線スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本明細書には、金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブ、その製造方法、およびそれを組み込んだセンサの実施形態が記載されている。特定の実施形態は、検知材料として金属ナノ粒子で装飾されたカーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブまたは「SWCNT」）を含む疎水性組成物を使用するガス（例えば、メタン）センサに関する。検知材料（本明細書では「ガス吸着材料」とも呼ばれる）は、センサの互いに組み合わせられた電極の間に配置されてもよい。メタンガスが検知材料に吸着すると、その電子状態が変化し、その結果、吸着したメタンの量に比例して抵抗率が変化する。この抵抗率の変化は、多数の抵抗率測定技術（例えば、ボルタンメトリー）を介して測定することができる。センサは、メタン検知に合うように改変される場合、メタンを含まない気体を流すことによって、再生することができる。

【0024】

メタンを検出するための現行の手法は、非常に小型であり、消費電力が低いデバイスを作成することに集中している。これらの手法は、異なる種類の材料の吸着効果に注目している。これらには、触媒金属で装飾されたカーボンナノチューブ、触媒金属を利用した薄膜、および化学修飾されたグラフェンまたはカーボンナノチューブが含まれる。しかしながら、このような物理吸着に基づくメタンセンサは、水蒸気の下で検出能力を失うので、純粋なメタンと水蒸気が混合した場合であっても、多くは検出することができない。大気中のどこにでも湿気は存在するため、実際の状況では、吸着効果に基づく現行のメタンセンサは、信頼性良く機能することができない。

【0025】

理論に拘束されるものではないが、この性能低下の理由は、水素結合による表面カルボン酸基またはヒドロキシル基との相互作用によって、吸着表面に水が蓄積することによるものであることを、ここに提案しておく。メタンと金属ナノ粒子との相互作用は疎水性であり、親水性官能基の存在が減らされるか、または完全に抑えられれば、水蒸気の濃度とは無関係であるとの仮説がなりたつ。本明細書に記載されるように、水蒸気の影響を抑える手法は、水蒸気が吸着するのに利用可能なカルボン酸（「-COOH」）部位を抑えることを含む。これには、例えば、-COOH 基を疎水性金属ナノ粒子で保護すること、また、ポリマーを用い、（例えば、非共有相互作用によって）疎水性金属ナノ粒子をナノチューブに結合することを含む。

【0026】

一実施形態では、有機ポリマーコーティングされたパラジウムナノ粒子（SWCNT とは別に製造される）を SWCNT と混合し、ポリマーのガラス転移点より高い温度まで加熱する。冷却すると、-COOH で高度に官能化された SWCNT、少量の -COOH で官能化された SWCNT、さらには -COOH 官能化されていない SWCNT であっても、パラジウムで装飾された SWCNT が得られることがわかった。この結果は、SWCNT 上で Pd ナノ粒子を成長させるためには高度に官能化された -COOH が必要であることを示唆する従来の手法の観点からは予想外である。理論に拘束されるものではないが、Pd 粒子が SWCNT の表面に結合するさらなる機構は、Pd ナノ粒子上に存在するコーテ

10

20

30

40

50

ィングポリマーが熱によって軟化し、Pdナノ粒子がSWCNTに非特異的に非共有結合することによるものであるという仮説がなりたつ。

【0027】

本開示の実施形態は、実質的にあらゆる環境で、たとえ湿度の高い環境または湿度が変動する環境であっても漏れを検出することができる、従来のメタン検出技術に代わる消費電力が低く低コストの代替物を提供する。さらに、本開示の実施形態は、従来のガス検知手法に勝るいくつかの利点を提供する。印刷可能な金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを利用する実施形態は、湿度水準が変動する状態で低濃度のメタンの漏れを信頼性良く検出することができる。これらの実施形態は、ポータブルデバイスまたは携帯用デバイスでの使用、または天然ガス抽出分野におけるセンサネットワークの一部としての使用に適応可能である。この実施形態は、例えば、パラジウムを、他の金属（例えば、限定されないが、イリジウム、ロジウム、白金または金）で置き換えることによって、他の気体を検出するために使用することもできる。加えて、開示された方法は、モジュール化され、大量生産のために容易に拡張可能である。

【0028】

図1は、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子100の一実施形態の図である。ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子100は、金属コア102と、金属コア102をコーティングするポリマー層104とを含む。いくつかの実施形態では、金属コア102は、結晶、多結晶、非晶質、またはそれらの組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態では、金属コア102は、単一の金属種（例えば、遷移金属）、または異なる金属種の合金を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、金属は、パラジウム、イリジウム、ロジウム、白金および金から選択される。例えば、メタンを検出する特定の実施形態では、金属コア102はパラジウムコアであってもよい。特定の実施形態では、金属コア102の直径は、例えば、1nm~100nm、1nm~50nm、1nm~20nm、1nm~10nm、または1nm~5nmの範囲であってもよい。

【0029】

ポリマー層104は、図示されているように、金属コア102の表面に結合した複数の直鎖ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、分枝鎖ポリマーを使用してもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーは、金属コア102に共有結合していてもよい。他の実施形態では、ポリマーは、金属コア102に物理的に吸着されてもよく、吸着は、例えば、疎水性相互作用によって起こる。ポリマーは、ポリマー間の立体斥力によってポリマーが表面から延びるように、金属コア102の表面上に密に充填されてもよい。ポリマー層の剛性は、ポリマーの化学構造、充填密度、表面の曲率、ポリマー分子量および多分散性、および溶媒条件の関数であり得る。ポリマー層104は、ポリマーでコーティングされた金属ナノ粒子100と、ポリマーでコーティングされた他の金属ナノ粒子との間の粒子間力を軽減して、溶媒中に分散している間の凝集を防ぐ働きをするだろう。いくつかの実施形態では、ポリマー層104は、1種類のポリマーまたは異なる種類のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー層104は、疎水性ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー層104は、ポリビニルピロリドン（PVP）を含む。

【0030】

図2は、本開示の一実施形態のポリマーコーティングされた金属ナノ粒子を製造するための反応プロセスを示す。具体的には、図2は、PVPでコーティングされたパラジウムナノ粒子を製造する反応プロセスを示し、ここで、まず、不溶性PdCl₂をHClと反応させて可溶性H₂PdCl₄を生成し、その後、PVP存在下でエチレングリコールと反応させ、Pd(0)金属ナノ粒子を製造する。

【0031】

特定の実施形態では、金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブは、金属ナノ粒子を合成するための別個の工程と、ナノチューブを合成するための別個の工程を利用したプロセスによって製造され、ナノチューブ表面の官能化された位置で直接的にナノ粒子を成長させる方法よりも、最終生成物の制御がしやすい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

本明細書で使用される場合、「ナノチューブ」は、少なくとも2つの軸に沿ってナノスケールの寸法を有する中空構造を指す。ナノチューブは、円筒形であってもよく、高いアスペクト比を有していてもよく、例えば、直径が5ナノメートル (nm) ~ 100 nmであり、長さが一般的に20 nm ~ 1マイクロメートル (μm)、またはもっと大きくてもよい。単層カーボンナノチューブは、本明細書中の例示的な実施形態で説明されるが、本実施形態は、多層カーボンナノチューブなどの他の種類のカーボンナノチューブにも及ぶ。カーボンナノチューブの電子特性は、直径およびキラリティ (ナノチューブの長さに沿った原子の位置における「ねじれ」の程度を表す) の関数として、金属性から半導体性まで様々であり得る。

10

【 0 0 3 3 】

図3は、カルボン酸官能基の量を増加させていくカーボンナノチューブの図である。カーボンナノチューブ300は、-COOHまたは他の親水性官能基によって官能化されていないか、または最小限官能化されたカーボンナノチューブを表す。カーボンナノチューブ310は、-COOH官能化度が低いか、または中程度のカーボンナノチューブを表し、カーボンナノチューブ320は、-COOH官能化度が高いカーボンナノチューブを表す。-COOHは、カーボンナノチューブの端部だけではなく、カーボンナノチューブの表面に沿って存在していてもよい。

【 0 0 3 4 】

図4は、本開示の実施形態によって金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを製造する方法400を示すフロー図である。方法400は、ブロック402で開始し、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子を含む第1の溶液が提供される。ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、図1について記載したポリマーコーティングされた金属ナノ粒子100によって表される構造を有していてもよい。ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、本明細書に記載されるように (例えば、以下の実施例4)、または当業者によって認識されるような任意の改変または他の適切な合成方法を用いて合成されてもよい。いくつかの実施形態では、各ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、パラジウムコアと、PVPを含むポリマー層とを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子は、有機溶媒に分散される。

20

【 0 0 3 5 】

ブロック404において、カーボンナノチューブを含む第2の溶液が提供される。カーボンナノチューブは官能化されていなくてもよく、実質的にカルボン酸 (-COOH) および/またはヒドロキシル (-OH) 官能化されていなくてもよく (例えば、検出限界以下)、または-COOHおよび/または-OHでの平均官能化度が、カーボンナノチューブの総重量 (すなわち、任意のこのような官能化を含む) に基づいて3重量パーセント (重量%) 未満であってもよい。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、-COOHおよび/または-OHでの平均官能化度が3重量%以上であってもよい。-COOHおよび/または-OHでの平均官能化の重量%は、本明細書に記載されるように、測定が超高純度 (UHP) グレードの不活性気体中で行われる場合には、300 を超えない温度での熱重量分析 (TGA) における重量損失によって測定される。カーボンナノチューブは、本明細書に記載されるように (例えば、以下の実施例1~3)、または当業者によって認識されるような任意の改変または他の適切な合成方法を用いて合成されてもよい。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、SWCNTである。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは、水性溶媒に分散される。

30

40

【 0 0 3 6 】

ブロック406において、第1の溶液と第2の溶液とを合わせることによって反応混合物が作成される。ブロック408において、反応混合物は、ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子のポリマーのガラス転移点よりも高い温度まで加熱される (例えば、PVPのガラス転移点は、分子量に応じて、100 ~ 180 で変動し得る)。いくつかの実施形態では、この温度は、ガラス転移点よりも高いが50 以内である。いくつかの実施形

50

態では、この温度は、ガラス転移点よりも高いが25 以内である。いくつかの実施形態では、この温度は、ガラス転移点よりも高いが10 以内である。いくつかの実施形態では、この温度は、120 ~ 180 である。いくつかの実施形態では、この温度は、120 ~ 140 である。いくつかの実施形態では、この温度は、150 ~ 180 である。いくつかの実施形態では、この温度を30分~4時間維持する。いくつかの実施形態では、この温度は、ある温度（例えば120 ~ 140 ）で第1の時間（例えば、30分~4時間）から、第2の温度（150 ~ 180 ）で第2の時間（例えば、30分~4時間）まで、様々であってもよい。いくつかの実施形態では、ナノ粒子コーティングされた金属ナノ粒子を溶媒で処理し、ナノ粒子の表面から、溶媒が接触可能なPVPを除去する。図5は、カーボンナノチューブ502に結合したポリマーコーティングされた金属ナノ粒子504を含む、例示的な金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブ500を示す。ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子504は、ポリマーの接着性によって非共有結合的にカーボンナノチューブ502の表面に結合している。

10

【0037】

いくつかの実施形態では、メタンガスを検知するためのセンサ材料は、全く-COOHで官能化されていないか、またはほとんど官能化されていないSWCNTの表面に、コーティングされたパラジウムナノ粒子を固定し、得られた金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを非水性溶媒系インクに分散させ、このインクをセンサチップ上に印刷することによって製造されてもよい（例えば、方法400に従って）。

【0038】

図6は、本開示の実施形態によってセンサを製造する方法600を示すフロー図である。方法600は、ブロック602で開始し、金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを含むインクが提供される。金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブは、本明細書に記載されている任意の金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブ（例えば、SWCNTに結合したPVPコーティングされたパラジウムナノ粒子）に対応していてもよい。

20

【0039】

ブロック604において、表面に電極アレイが形成されたセンサチップまたは基板が提供される。

【0040】

次に、本開示の実施形態の例示的なセンサチップ700の上面図および断面図をそれぞれ示す模式図である図7Aおよび図7Bを参照する。センサチップ700は、表面にセンサ704A~704Dが形成された基板702を含む。4つのセンサが示されているが、任意の適切な数のセンサを使用してもよいことに留意されたい。基板702は、非導電性材料、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリイミド、または任意の他の適切な非導電性材料などを含む。いくつかの実施形態では、基板の厚さは、一種のゼロ挿入力（ZIF）コネクタへの確実な接続を容易にするように選択することができる（例えば、基板厚さ250 μm）。

30

【0041】

センサ704A~704Dは、銅、グラファイト、チタン、銀、金、白金、またはそれらの組み合わせなどの任意の適切な電極材料を含んでいてもよい。センサ704A~704Dは、センサ読み出しのための外部構成要素との電氣的接触を容易にするような形状にすることができる。センサチップ700上の電極の総数を減らすために、センサ704A~704Dの各々によって共有され得る単一の対向電極706を基板702上に形成してもよい。

40

【0042】

センサ704A~704Dおよび共通電極706は、互いに組み合わせられた電極708を有する領域を共に規定してもよい。図7Bは、センサ704Cの互いに組み合わせられた電極708の断面図を示し（図7Aに点線で示す）、互いに組み合わせられた電極708間に規定された活性領域710を示し、ここにガス検知材料が堆積され得る。特定の実施形態では、互いに組み合わせられた電極708の厚さは、100nm~1 μmの範囲で

50

あってもよい。隣接する互いに組み合わせられた電極 708 の間のピッチ 710 は、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ の範囲であってもよい。

【0043】

センサチップ 700 は、抵抗測定のためにセンサチップ 700 の一部を電気コネクタに直接挿入できるように設計されていてもよい。印刷された物質の所望の抵抗レベルを達成するために、センサチップ 700 は、互いに組み合わせられた電極 708 の数、デューティサイクル、および寸法（厚さを含む）ならびに隣接する電極間のギャップ距離を変えるように設計することができる。センサ 704A ~ 704D の印刷されたリード線の寸法は、共通電極の経路およびセンサ経路のリード抵抗が、抵抗測定におけるそれらの影響をほぼ相殺するように選択することができる。基板 702 は、レシオメトリック 3 線抵抗測定用に設計されてもよいが、従来の 3 線抵抗測定および 2 線抵抗測定と互換性があってもよい。

10

【0044】

再び図 6 を参照すると、ブロック 606 において、インクが電極アレイの電極間に堆積し、インクの溶媒が蒸発して、金属ナノ粒子で装飾されたナノチューブを含むガス検知材料が残る。特定の実施形態では、インクは、センサ上に直接（例えば、インクジェット印刷を使用して）印刷することによって堆積する。いくつかの実施形態では、インクは、ピペット操作、スピンコーティング布または浸漬コーティングなどの他の適切な方法を使用して堆積する。図 7C は、例示的なセンサの互いに組み合わせられた電極の上に印刷されたインクを示す顕微鏡写真である。

【0045】

20

図 7D は、（例えば、複数の ZIF ピン 754 を介して）処理装置 750 に動作可能に連結されているものとして示されているセンサチップ 700 の動作を示す。処理装置は、様々なオンチップセンサを使用してガス検知材料の抵抗率を測定するように構成されていてもよい 1 つ以上の電子部品、例えば MUX 752 を備えていてもよい。いくつかの実施形態では、処理装置 750 は、マイクロプロセッサ、中央処理装置などのような 1 つ以上の汎用処理装置を表す。例えば、処理装置 750 は、CISC (Complex Instruction Set Computing) マイクロプロセッサ、RISC (Reduced Instruction Set Computing) マイクロプロセッサ、VLIW (Very Long Instruction Word) マイクロプロセッサ、または他の命令セットを実装するプロセッサ、または命令セットの組み合わせを実装するプロセッサであってもよい。処理装置 750 は、特定用途向け集積回路 (ASIC)、フィールドプログラマブルゲートアレイ (FPGA)、デジタル信号プロセッサ (DSP)、ネットワークプロセッサなどのような 1 つ以上の専用処理装置であってもよい。処理装置 750 は、電気信号を適用し、電気信号を測定し、測定された電気信号に基づいてデータを計算するなどの様々な動作を実行するように構成することができる。特定の実施形態では、処理装置 750 は、単一の装置または他の装置を制御する装置であってもよい。例えば、処理装置 750 は、抵抗率測定を実行するように構成されてもよく、または抵抗率測定を実行する 1 つ以上の他のデバイスを制御してもよい。

30

【0046】

いくつかの実施形態では、方法 600 に従って製造されたセンサは、周囲条件で広い相対湿度範囲にわたって動作することができる。本明細書で使用される場合、「周囲条件」とは、 20 ± 5 の温度および 1 ± 0.1 気圧 (ATM) の典型的な実験室環境の条件を指す。特定の実施形態では、0% ~ 80% の相対湿度を有する周囲環境での動作中、センサは、100 ppm のメタン検出限界を有する。いくつかの実施形態では、センサは、より低い検出限界、例えば、50 ppm または 10 ppm を有していてもよい。センサは、周囲条件からはずれた温度範囲（例えば、 -5 から 50 ）にわたってこのような性能を達成してもよい。

40

【実施例】

【0047】

以下の実施例は、本発明の理解を助けるために記載されたものであり、もちろん、本明細

50

書に記載され、特許請求される発明を具体的に限定するものとして解釈されるべきではない。当業者の知識の範囲内にある、現在知られているかまたは後に開発される全ての均等物の置換を含む本発明のそのような変形、および実験設計の処方または軽微な変化は、本明細書に組み込まれる本発明の範囲に含まれると考えるべきである。

【0048】

実施例1：-COOHでの官能化度が高いSWCNTの製造

200mgのSWCNT(NanoAmor)を50mLの脱イオン水に分散させ、2時間(20W)超音波処理することにより懸濁液を製造した。次に懸濁液を丸底フラスコに入れ、50mLの濃HNO₃(16M)を加えた。反応ボリュームを120で5日間磁気攪拌しながら還流し、次いで室温まで冷却した。反応ボリュームを脱イオン(DI)水で洗浄し、遠心分離して粒子を分離した。中性pHに達するまで洗浄および遠心分離プロセスを繰り返した。

10

【0049】

実施例2：-COOHでの官能化度が低いSWCNTの製造

反応ボリュームを加熱した後に、5日間ではなく2時間攪拌する以外は、実施例1のプロセスを繰り返した。

【0050】

実施例3：無視できる程度の-COOH官能基を有するSWCNTの製造

200mgのSWCNT(NanoAmor)を100mLの濃塩酸に分散させ、室温で30分間超音波処理して懸濁液を製造した。懸濁液を2Lの水(0.2μmポリテトラフルオロエチレン膜を使用して減圧下で濾過した脱イオン水)で希釈し、中性pHに達するまで脱イオン水で洗浄した。次いで、濾過した物質を後の使用のために40mLの脱イオン水に分散させた。

20

【0051】

実施例4：ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子の製造

ポリオール還元法を使用し、ポリマーコーティングされたパラジウム(Pd)ナノ粒子を合成した。1.5mLの65mM H₂PdCl₄を5mLの5重量%ポリビニルピロリドン(PVP)のエチレングリコール(EG)溶液と混合し、100mLのEGを加えることによって、反応ボリュームをシュレンク管で調製した。反応ボリュームをアルゴンで飽和させ、その後、減圧下で5回脱気し、溶存酸素を除去した。次いで、500rpmで攪拌しつつ、この脱気した溶液を130で3時間加熱し、その後、160で1時間加熱することによって、PVPコーティングされたPdナノ粒子を製造した。図7Aは、得られたPVPコーティングされたPdナノ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

30

【0052】

実施例5：ポリマーコーティングされた金属ナノ粒子で装飾されたSWCNTの製造

実施例4のPdナノ粒子溶液を室温まで冷却した後、SWCNTを水に分散させたもの20mLをPdナノ粒子溶液に加えて脱気した後、攪拌しつつ、脱気した溶液を130で3時間加熱し、160で1時間加熱した。過剰のアセトンをPd-SWCNT溶液に添加し、4000rpmで10分間遠心分離処理し、上澄み溶液を捨て、Pdで装飾されたSWCNT(Pd-SWNT)を取り出した。この粒子をさらに15分間攪拌しながら過剰のエタノールで洗浄し、続いて4000rpmで10分間遠心分離処理し、PVPをPd-SWCNT粒子から除去した。洗浄手順を5回繰り返した。

40

【0053】

図8は、Pd-SWCNT粒子のエネルギー分散型X線(EDX)スペクトルである。

【0054】

説明を簡単にするために、本開示の方法は、一連の作業として示され、説明される。しかし、本開示による作業は、様々な順序で、および/または並行して、および本明細書に提示され、記載されていない他の作業で行うことができる。さらに、開示された主題に従ってこの方法を実施するために、図示された全ての作業が必要とされない場合もある。

【0055】

50

本開示の実施形態は、複合材料（例えば、ナノ粒子 - ナノチューブ複合材料）およびこれを気体検知に利用するデバイスに関して説明されているが、本明細書に記載される 1 つ以上の構成要素は、他のデバイスおよびシステムで使用するように変更されてもよい。したがって、本開示の実施形態は、ガスセンサおよび記載される特定の構成要素に限定されない。

【 0 0 5 6 】

前述の説明では、多くの詳細が述べられている。しかしながら、本開示の恩恵を受ける当業者には、本開示の実施形態を、これらの特定の詳細を用いずに実施し得ることは明らかであろう。いくつかの例では、本開示を不明瞭にすることを避けるために、特定の構造およびデバイスが詳細ではなくブロック図の形態で示されている。そのような構造およびデバイスの詳細、ならびにそれらを製造するための様々なプロセスは、当業者の知識の範囲内にあると理解されるべきである。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

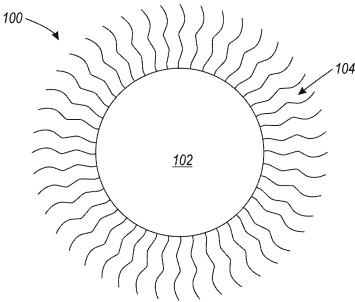


図 1

【図 2】

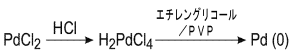


図 2

10

【図 3】

【図 4】

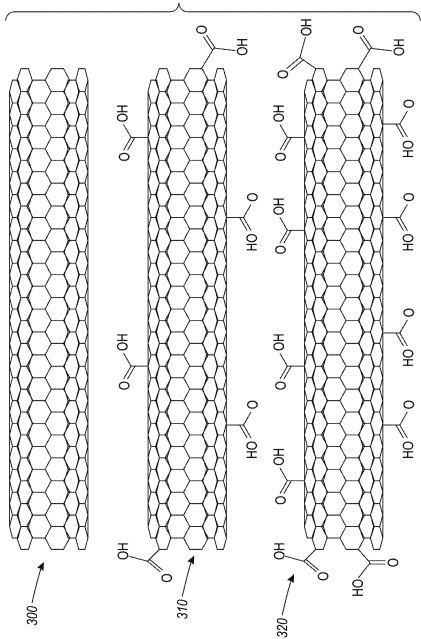


図 3

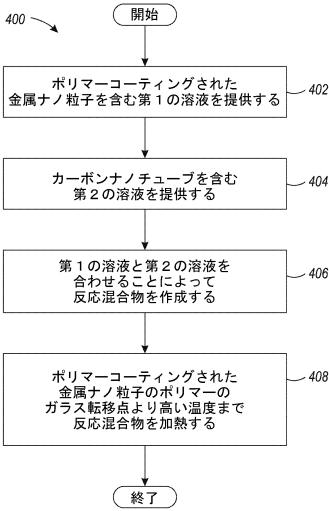


図 4

20

30

40

50

【図 5】

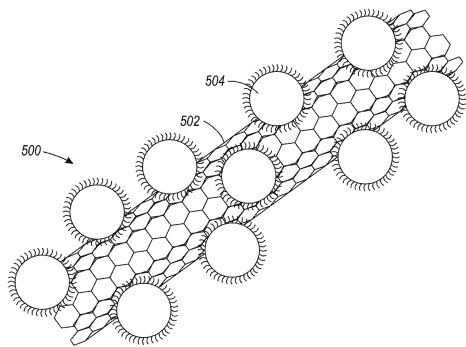


図 5

【図 6】

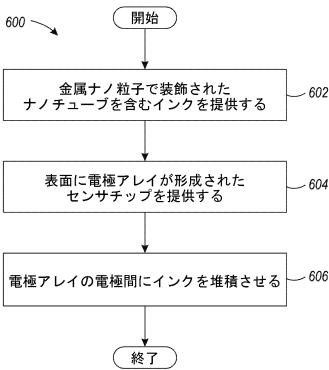


図 6

【図 7 A】

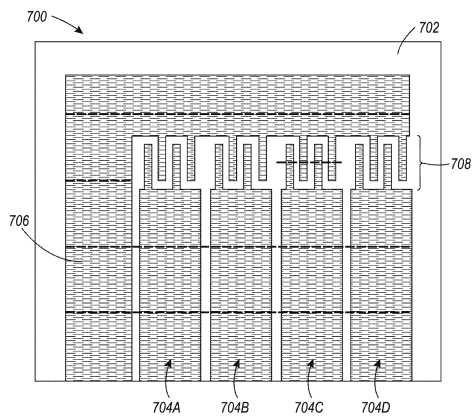


図 7 A

【図 7 B】

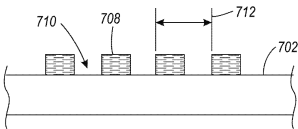


図 7 B

10

20

30

40

50

【図 7 C】

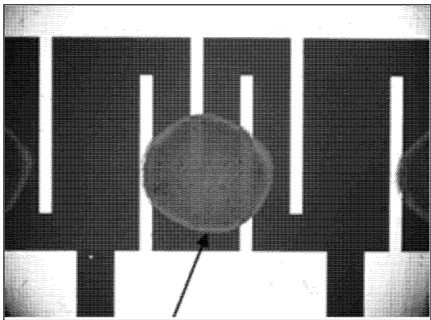


図 7 C

【図 7 D】

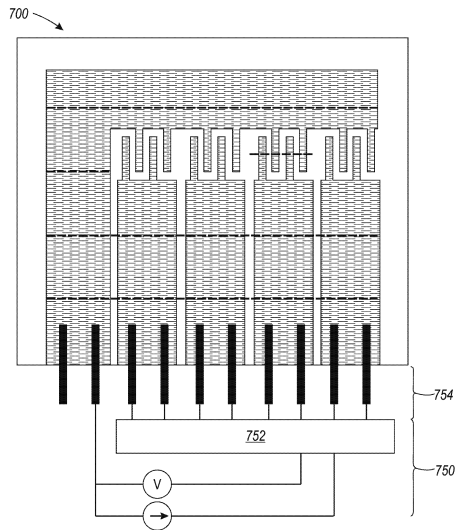


図 7 D

【図 8】

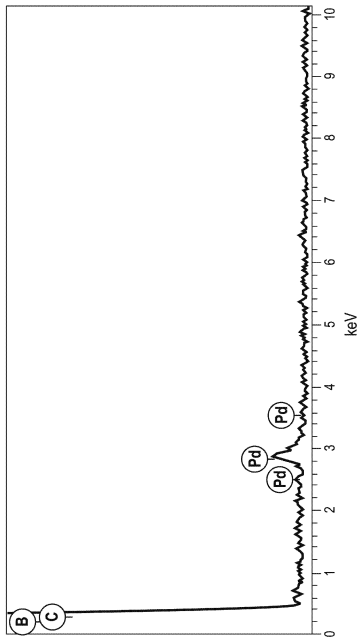


図 8

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(74)代理人 100139712
弁理士 那須 威夫
(72)発明者 ガブリエル・イフタイム
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 6 8 ダブリン マングローブ・ドライブ 4 8 4 1
(72)発明者 クリントン・スミス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 1 0 7 サンフランシスコ ロード・アイランド・ストリート 1 2 7 5
(72)発明者 デイヴィット・エリック・シュワルツ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 7 0 サン・カルロス アランデル・ロード 1 3 2
(72)発明者 ヨン・チャン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 3 0 ミルブレー エル・カミノ・リアル 1 2 0 アパートメント 1 0 5
(72)発明者 ヴェダスリ・ヴェドハラティナム
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 8 6 サニーヴェール アカレーンズ・ドライブ 4 5 7
アパートメント 9
審査官 小澤 理
(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 1 4 6 2 4 (U S , A 1)
特開 2 0 0 5 - 2 8 5 5 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 2 1 9 9 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 7 5 2 4 1 (W O , A 1)
CHOI, H. H. et al. , Noxious gas detection using carbon nanotubes with Pd nanoparticles , Nanoscale Research Letters , 2011年 , Vol.6, No.605 , p.1-6
PATOLE, A. et al. , Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites , Carbon , 2015年 , Vol.81 , p.720-730
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 1 N 2 7 / 1 2
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)