

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14174

研究課題名(和文)3次元グラフェンによる高感度ガスセンサーの開発

研究課題名(英文)Development of three dimensional graphene based high sensitivity gas sensor

研究代表者

伊藤 良一 (Ito, Yoshikazu)

筑波大学・数理工学系・准教授

研究者番号：90700170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：2次元グラフェンの特性を良く引き継いだ多孔質グラフェンを用いてガスセンサーの開発を行った。ガス分子検出の高感度化を達成するために改良ハンマー法を用いて酸化還元処理をしたグラフェンをセンサー部とし、アルゴンガスで希釈した様々な測定対象ガスを流しながら電気抵抗の変化を計測した。その結果、ppmオーダーのガス体積濃度領域において水素ガスでは抵抗値が下がり、酸素と二酸化炭素ガスでは抵抗値が上昇することが明らかとなった。特に水素ガスでは、体積濃度0.01 ppmまで検出が可能であることが確認された。立体的な多孔質構造を持つ酸化還元グラフェンはガス検出の高感度化に大きく貢献することを明らかにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可燃性ガスを検出するために着火の恐れがあるような危険なセンシングをするのは本末転倒である。本研究は膨大な表面積総量を持つ多孔質グラフェンを採用しその表面に可燃性ガス分子を物理吸着させることによって室温かつ化学反応を起こさない気流下でのガス吸着センサーの提案をしている。特に水素は無極性分子であるため化学反応を伴うセンサーが主流である。燃料電池車や水素ステーションの安全性確保に向けて不慮の事故があっても着火の恐れが無い非加熱式水素ガスセンサーが開発できれば水素社会への貢献が期待される。このような着眼点で非加熱式ガスセンサーは安全な労働環境を実現する炭素材料系ガスセンサーの開発方針への貢献ができる。

研究成果の概要(英文)：It is revealed that detection mechanisms of hydrogen molecules under hydrogen gas flowing conditions based on monolithic 3D nanoporous reduced graphene oxide at room temperature. The nanoporous reduced graphene oxide increases the molecular physisorption of hydrogen molecules without any catalytic metals or heating due to the dramatically increased surface area in comparison to the 2D graphene sheet and conventional reduced graphene oxide flakes. It was found that two different behaviors of resistance change that the resistance decreases due to charge transfer from the hydrogen molecules to the reduced graphene oxide at concentrations of adsorbed hydrogen molecules lower than 2.8 ppm, and conversely the resistance increases due to Coulomb scattering effects at concentrations of adsorbed hydrogen molecules exceeding 5.0 ppm, which is supported by density functional theory. These findings provide the development of catalyst free and non-heated physisorption-type molecular detection.

研究分野：グラフェン

キーワード：グラフェン ガスセンサー 水素 二酸化炭素 多孔質構造 分子吸着

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

様々な種類の分子をリアルタイムで高感度に検出するガスセンサーは安全な社会活動を支える重要なツールの一つであり、生活空間・労働環境の安全性の維持、大気汚染の感知などで必要不可欠とされている。特に、水素ステーションや燃料電池車による水素社会の到来に向けて水素などの可燃性分子を検出することは危険信号をいち早く出せることに繋がり人命に関わる初動対応が格段に改善すると見込まれることから、1 ppb レベルの低濃度のガス漏れでも応答性良く高感度に検出することが求められている。現在市販されているセンサー材料は酸化スズ焼結体が広く使用されているが検出感度を上げるための表面積を稼げないため、小型化できず高感度化に向いていないとされている。このような背景の中、近年表面積が膨大なグラフェンを利用した高感度センサーの開発が進んでいる。炭素原子一層分の厚みからなる 2 次元グラフェンシートは機械的強度が最も高い材料の 1 つといわれ、化学的安定性が高く、超軽量でありさらに室温で電子移動度 $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と驚くほど高いために、表面に分子が吸着すると電荷移動によって敏感に応答電流値を変化させられることが知られている。この特異な物理的性質から、可燃性分子、空気中の有害分子や汚染分子をリアルタイムで検出するガスセンサーになると期待されている。しかし、炭素原子一層分の厚みしかないグラフェンをデバイスとして動作させるにはリソグラフィなどの非常に高度な職人技で微細加工(先行研究例: Sci. Adv. 2016, 2, 1501518; Nat. Mater. 2007, 6, 652.)しなければならず、実は“扱い辛い”材料であることがわかってきた。また、2 次元グラフェンの性質を維持したまま高感度化を目指して構造制御せずに 2 次元グラフェンの表面積を増やそうとした場合、分子が入り出す隙間を制御できずまた面間での予期せぬ電気的接触によってデバイスの精密制御がしにくいといった問題点も明らかになりつつある。つまり、グラフェンガスセンサーとして実用化を目指す場合、原子 1 個分の厚さを持つ“2 次元シート”であることがまさに短所となってしまっている現状である。このため、2 次元グラフェンシートの特異な電気物性を維持しつつガスの流動性を確保する空隙とデバイス制御性を保持したまま 2 次元グラフェンを 3 次元化することが可能な構造設計が一つの課題となっている。さらに、グラフェン格子内部に酸素を含有する官能基(例えばカルボキシル基、エポキシ基など)を導入し分子の吸着点を増大させ、水素などの非極性分子を効率よく表面に物理吸着させることで表面の電子状態の変調を行う。このようなメカニズムを用いることで、不慮の事故によるデバイスの温度制御性を失うことから起こりえる爆発のリスクを排除できない加熱式センシングから爆発の可能性がない非加熱式センシングに移行する要求に応えることが求められている。

2. 研究の目的

吸着分子と表面との界面で引き起こす電荷移動を応答電流の差として検出するガスセンサーは電流値が急激に変化するディラックコーン型電子状態密度を持つグラフェンが有利である。高感度化は吸着分子とグラフェン表面の吸着エネルギーを制御して分子吸着を促進するという物理化学問題に帰結する。そこで本研究目的は 2 次元グラフェンの特性を良く引き継いだ 3 次元構造を持つグラフェンをガスセンサーとして使用し、酸化還元処理を施すことで分子の吸着サイトの数を増大させて非加熱非触媒式で非極性分子を検出する高感度ガスセンサーの開発を目指す。本研究の達成目標は 3 次元グラフェンを用いて平面構造という制約を持つ 2 次元グラフェンでは達成できない高感度ガスセンサーの開発を目指し、膨大な表面積を持つ多孔質グラフェン表面を官能基で修飾することで非極性分子である水素分子の吸着能力を向上させ、非加熱非触媒式ガスセンサーの設計指針を明確にすることである。

3. 研究の方法

多孔質グラフェンはニッケルマンガン固溶体合金シート(ニッケル 30 原子濃度、マンガン 30 原子濃度)からマンガンを選択的に腐食して得られたナノ多孔質ニッケルを化学気相蒸着法(CVD)法の金属鋳型とし、この鋳型表面にグラフェンを蒸着させることで多孔質構造を模倣させたグラフェンを作製した。グラフェン成長後、塩酸を用いてニッケル基盤を溶解させて目的とする多孔質グラフェンを単離した。このグラフェンに対し、改良ハンマー法を用いて酸化処理を施し、さらに 150 度で 4 時間真空加熱し熱還元を行うことで化学的に酸化還元処理を施した。酸化還元処理後、銀ペーストを用いて銅線の端子を試料に接続し、手作りの機密が取れたガラスセルにいれ外部端子と接続した後 24 時間システム全体の真空引きを行った。真空引き後、アルゴンガスで希釈した測定対象ガスの気流下条件で擬似 4 端子法により電気抵抗を測定した。本報告では測定ガス対象ガスは水素ガスとし、ガス体積濃度を 0.1 ppm から 10000 ppm まで変化させ、それらのセンサー特性を調査した。

4. 研究成果

酸化還元処理を施した多孔質グラフェンの構造同定結果を図 1 に示す。図 1(a)の電子顕微鏡観察より、100-300 nm の多孔質構造を保持していることが明らかとなった。図 1(b)のラマン分光法より、酸化処理後の試料は酸化処理前に比べて D バンドが増大したことが確認された。図 1(c-d)の X 線光電子分光法により、酸化処理前に比べて酸化処理後の試料は酸化由来の官能基が多く導入されていることが確認された。このグラフェンをセンサー部位としアルゴンで希釈した水素ガスを流し、水素ガス気流下で電気抵抗の変化を観察した。まず、電気抵抗値の変化の

再現性を確認した。以下ではアルゴンガスのみを流している状態の電気抵抗値を100%と基準とした。図2(a)から、アルゴンガスを通している状態からアルゴンガスで希釈した水素ガスに即座に切り替えると、アルゴンガスのみを流している場合に比べてアルゴンガスで希釈した水素ガス気流下では基準の電気抵抗値から0.5%電気抵抗値が増大した。水素ガスの導入をやめると電気抵抗値が元の値に戻るのを確認した。次に、アルゴンガスで水素ガスの体積濃度を変化させ、それらの水素ガスの吸着による電気抵抗値の変化を確認した。図2(b)は酸化還元処理を施した多孔質グラフェンに対して0.1 ppmから10000 ppmまで水素ガスの体積濃度を変化させた結果である。2.8-5.0 ppmのガス体積濃度を前後で基準の電気抵抗値に対して減少傾向から増大傾向へ転じる境目であることが明らかとなった。これは図2(c)の酸化還元処理を施す前の多孔質グラフェンでは優位に観測されなかった挙動である。酸化還元処理を施した多孔質グラフェンと酸化還元処理を施す前の多孔質グラフェンの水素ガス体積濃度に対する基準値からの電気抵抗値の変化を図2(d)にまとめた。これによると水素ガスの体積濃度によって電気抵抗値の値が基準値と比べて増減することが明確となり、ガス体積濃度が高濃度領域ではガス体積濃度に対して電気抵抗値は線形の応答性を持っていることが明らかとなった。

この基準値に対する電気抵抗値の増減について第一原理計算を用いて検証を行った。図3(a-d)に示したように炭素54個のグラフェンクラスターをモデル化し、そのグラフェンの格子に異なる酸素系の官能基を導入した。このモデルを用いて水素分子の吸着エネルギーとHOMOとLUMOの計算を行った。それらの結果、酸素系官能基を2つ導入したとき水素分子の吸着エネルギーが最大となり、-3.14 kcal/molまで吸着エネルギーが増大した。また、1つの水素分子からグラフェンに対して0.020e程度のホールドープがあることが明らかとなった。HOMOとLUMOを見るとHOMOも減少しているがそれ以上にLUMOの位置が大きく下がり、水素分子が吸着することによって軌道の再構成が起こっていることが明らかとなった。これらの結果を総合すると、図3(e)に示したように酸化還元処理を施したグラフェンは最初の段階で酸素系官能基からホールドープされ、水素分子の吸着量が増えるにつれてホールドープ量が増大していく一方で、LUMOの位置が大きく下がり吸着に有利になるという描像と解釈できる。以上の結果をまとめると、水素ガス体積濃度が1 ppm以下の場合では水素分子によるホールドープによりグラフェンのフェルミレベルの位置が下がった影響で電気抵抗値が減少し、5 ppm以上の場合ではホールドープによるフェルミレベルの変調よりも図3(f)に示したような水素分子が吸着した官能基サイトによる後方散乱の寄与が大きくなり電気抵抗値が増大に転じたと考えられる。

本報告のように水素ガスの体積濃度によって電気抵抗値がいったん減少してから増大するという報告例はこれまでなく、2次元グラフェンシートに比べて表面積を100倍以上増大させることで高感度化を達成した多孔質グラフェンで初めて観測できた現象といえる。水素ガス体積濃度が低い領域、特にppbの濃度領域はまさにガス漏れの初動を捉える上で重要な濃度領域であることから、本研究の酸化還元処理を施した多孔質グラフェンは高感度に水素分子を検出するガスセンサーの開発指針を明確にし、新しい水素吸着によるセンシングメカニズムの提案に大きく貢献することができた。

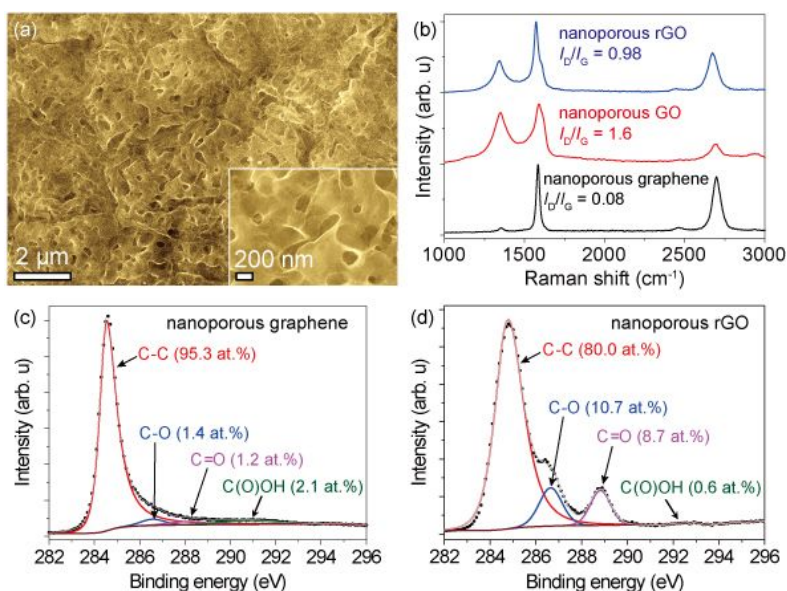


図1. (a)酸化還元処理をした多孔質グラフェンの電子顕微鏡像、(b)ラマンスペクトル、(c)酸化還元処理前の多孔質グラフェンの炭素の光電子分光スペクトル、(d)酸化還元処理後の多孔質グラフェンの炭素の光電子分光スペクトル。

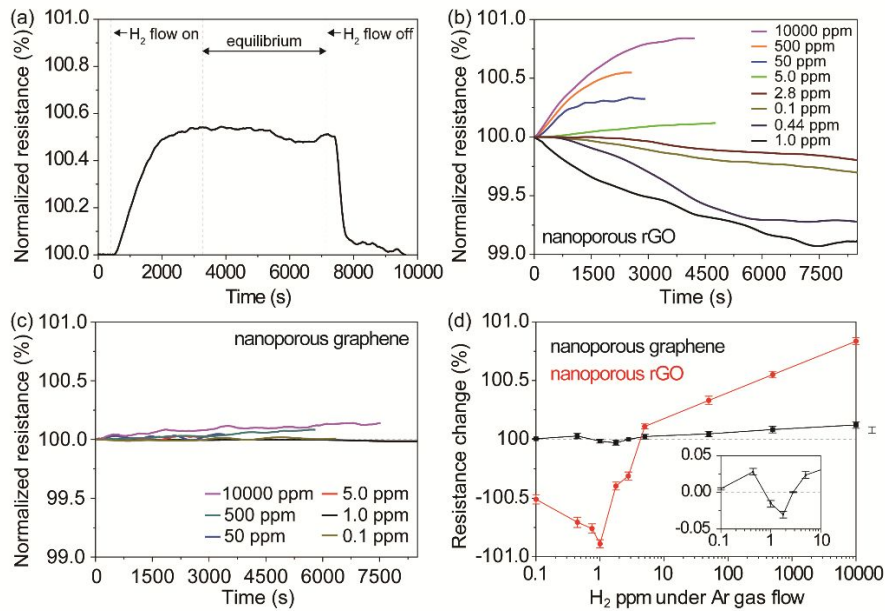


図 2. (a)酸化還元処理をした多孔質グラフェンに対する水素吸着 (500 ppm) による電気伝導度変化、(b)酸化還元処理をした多孔質グラフェンに対する水素ガス体積濃度変化による電気伝導度変化、(c)酸化還元処理をしていない多孔質グラフェンに対する水素ガス体積濃度変化による電気伝導度の変化、(d)水素ガス体積濃度変化による電気伝導度変化のまとめ。

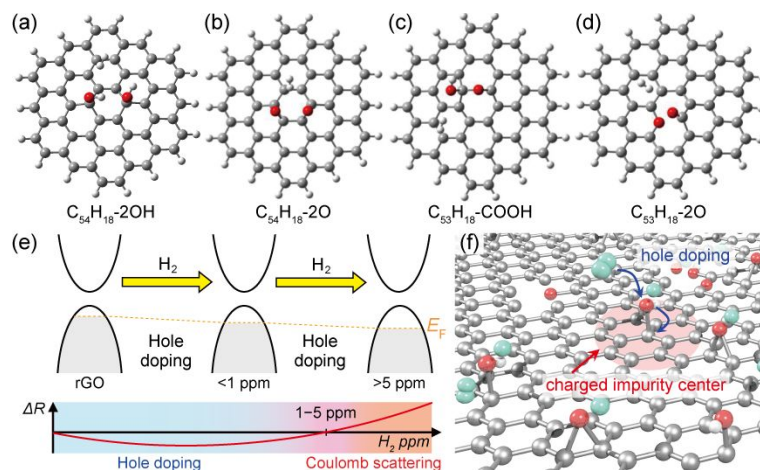


図 3. (a-d)酸化系官能基で表面を修飾したグラフェンクラスターモデル、(e)酸化還元処理をした多孔質グラフェンに対する水素ガス吸着量の変化による電子状態密度の変化とそのときの水素ガス体積濃度変化、(f)酸素系官能基への水素分子吸着によって誘起される後方散乱メカニズム。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Qiu Hua Jun, Du Peng, Hu Kailong, Gao Jiaojiao, Li Huanglong, Liu Pan, Ina Toshiaki, Ohara Koji, Ito Yoshikazu, Chen Mingwei	4. 巻 31
2. 論文標題 Metal and Nonmetal Codoped 3D Nanoporous Graphene for Efficient Bifunctional Electrocatalysis and Rechargeable Zn ²⁺ /Air Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1900843 ~ 1900843
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.201900843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Kumatani Akichika, Miura Chiho, Kuramochi Hirotaka, Ohto Tatsuhiko, Wakisaka Mitsuru, Nagata Yuki, Ida Hiroki, Takahashi Yasufumi, Hu Kailong, Jeong Samuel, Fujita Jun-ichi, Matsue Tomokazu, Ito Yoshikazu	4. 巻 6
2. 論文標題 Chemical Dopants on Edge of Holey Graphene Accelerate Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1900119 ~ 1900119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.201900119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Jeong Samuel, Hu Kailong, Ohto Tatsuhiko, Nagata Yuki, Masuda Hideki, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of Graphene Encapsulation of NiMo Alloys on Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 792 ~ 799
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.9b04134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hu Kailong, Qin Lei, Zhang Songwei, Zheng Jingfeng, Sun Jiaonan, Ito Yoshikazu, Wu Yiyang	4. 巻 5
2. 論文標題 Building a Reactive Armor Using S-Doped Graphene for Protecting Potassium Metal Anodes from Oxygen Crossover in K-O ₂ Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1788 ~ 1793
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsenenergylett.0c00715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshikazu Ito, Megumi Kayanuma, Yasuteru Shigeta, Jun-ichi Fujita, Yoichi Tanabe	4. 巻 13
2. 論文標題 Understanding the Detection Mechanisms and Ability of Molecular Hydrogen on ThreeDimensional Bicontinuous Nanoporous Reduced Graphene Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2259 ~ 2259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13102259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ji Kemeng, Han Jiuahui, Hirata Akihiko, Fujita Takeshi, Shen Yuhao, Ning Shoucong, Liu Pan, Kashani Hamzeh, Tian Yuan, Ito Yoshikazu, Fujita Jun-ichi, Oyama Yutaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Lithium intercalation into bilayer graphene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-07942-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Hu Kailong, Wu Mingxing, Hinokuma Satoshi, Ohto Tatsuhiko, Wakisaka Mitsuru, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 7
2. 論文標題 Boosting electrochemical water splitting via ternary NiMoCo hybrid nanowire arrays	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2156 ~ 2164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA11250A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Du Peng, Hu Kailong, Lyu Juan, Li Huanglong, Lin Xi, Xie Guoqiang, Liu Xingjun, Ito Yoshikazu, Qiu Hua-Jun	4. 巻 276
2. 論文標題 Anchoring Mo single atoms/clusters and N on edge-rich nanoporous holey graphene as bifunctional air electrode in Zn ²⁺ /air batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 119172 ~ 119172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2020.119172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 伊藤良一
2. 発表標題 化学結合を制御した多孔質グラフェンの物性とその応用研究
3. 学会等名 第11回酸化グラフェンシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤良一
2. 発表標題 立体的な多孔質構造を持たせたグラフェンによる応用用途開拓
3. 学会等名 グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Samuel Jeong, Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Yuki Nagata, Hideki Masuda, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito
2. 発表標題 Graphene Encapsulation Effects on NiMo Alloy in Oxygen Evolution Reaction
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----