

リアルタイムに危険性ガスを検出する グラフェンガスセンサーの開発

筑波大学 数理物質系 伊藤 良一

【研究背景・目的】

人類史を紐解くと最古のガスセンサは炭鉱カナリア（ガスに弱く敏感）であり、カナリアの命と引き換えに有毒ガスの発生をいち早く感知し多くの炭鉱夫を救ってきた。現在、労働環境が多様化し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は安全な社会活動を支える重要なツールの一つといっても過言ではなく、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が活躍す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いち早く危険を知らせることに繋がり、人命に関わる初動対応が格段に改善すると見込まれる。このような社会的要請から、**1 ppb** レベルの低濃度の可燃性ガスの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材料は酸化スズ焼結体が広く使用されているが、装置の大きさの制約を受け、感度を上げるための総表面積を増やせないため、高感度化に向いていないとされている。また、多くのガスセンサは表面で化学反応を起こすことによって電流の抵抗値の変化を感知する方法をとっており、不慮の事態が起こった場合でも可燃性ガスへ適応できかつより安全かつ高感度なガスセンサの開発が求められている。これらの課題を解決するため、本研究は、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しかつ急激な電流値変化が期待でき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よいと考え、2次元グラフェンを多孔質化した立体的なグラフェンをセンサとして採用した。そして、多孔質化による99%の空隙率、高い物質移動の自由度と膨大な総表面積を持つグラフェン表面に物理吸着した危険性ガス分子を高感度に検出が可能かつ室温で動作し着火の危険性がない物理吸着型センサの開発を目指した。

【実験】

多孔質グラフェンと窒素をドーブした多孔質グラフェンに対して改良ハマー法にて酸化処理を施し熱還元することによって、多孔質酸化還元グラフェンと窒素ドーブ多孔質酸化還元グラフェンの作製を行った。作製した酸化還元グラフェンは、走行型電子顕微鏡、ラマン分光法とX線光電子分光法を用いて構造を同定した。これをガスセンサ部位とし、**50 μm**の銅線を銀ペーストで接着した。その後、機密が取れた自作ガラスセルに試料を導入し、24時間真空引きを行った。真空引き後、アルゴンガスと水素ガスの割合を変化させながら、半導体パラメータアナライザーを用いて疑似4端子法でガス

吸着による電気伝導度の変化を測定した。

【結果・考察】

酸化還元を行ったグラフェンは、酸化前の多孔質形状を維持していることが明らかとなった。ラマン分光法によると、酸化グラフェンを還元することで D バンドが減少し、X 線光電子分光法も酸化グラフェンが持つ酸素系官能基の減少を確認することができた。このように構造を調べた酸化還元グラフェン試料に対して、アルゴン/水素気流下に置いて電気伝導測定を行った結果、同じ濃度の水素ガスを流したときの変化量は窒素ドープした試料の方が窒素をドープしていない試料より 15~20%程度高いことが明らかとなった。これは、窒素を起点として新たな水素ガス吸着サイトが存在していることを示唆している。また、水素ガスの濃度と抵抗値の変化量に対して対数プロットを取ったところ、1 ppm より高濃度の水素ガスに対して線形応答していることが明らかとなった。一方で、1 ppm より低濃度の水素ガスに対しては一定の抵抗値増大の応答を示すものの線形関係は見られなかった。ドープしていないグラフェンは 1 ppm より低濃度の水素ガスに対しては抵抗値が下がったが、窒素ドープしたグラフェンに関しては膜厚が厚いためか、表面のポテンシャル散乱の影響が少なく、抵抗値が下がることはなかった。

【まとめ・今後の予定】

気流下での水素分子の物理吸着に優れた応答を見せた酸化還元グラフェンに対して、窒素をドープすることで高濃度側の変化量が增大することを確認した。しかし、低濃度側での応答性の更なる改善が必要であることが明らかとなった。今後は、窒素のドープ量や異なる化学元素を導入し、水素分子に対する選択性の付与と感度向上と応答性の改善を行いたい。また、気流下条件だけでなく、水を含む水素ガスなどを用いてより現実に近い条件での実験を行い、更なる物理吸着型ガスセンサの改善を行いたい。