



2018年7月20日

報道関係者各位

慶應義塾大学

## ナノスケール材料の熱制御により 検知対象ガスを高速で切り替え可能な分子センサを開発 —低エネルギー・ナノセンサで、いつでもどこでも健康管理—

慶應義塾大学理工学部電子工学科の内田建教授らは、グラファイトのナノスケールの薄膜（グラフェン）とパラジウム・ナノドットを用いた水素センサを作製し、分子 100 万個中で 1 万個レベルの水分子数の変動があっても、たった 10 個程度の水素分子の存在を検出することに成功しました。電気エネルギーによって発生した熱をナノスケール材料であるグラフェンに局在化させることにより、グラフェン上のパラジウム・ナノドット触媒への水分の影響を除去する技術を開発し利用しました。また、ナノスケール材料は熱を蓄える機能が低いことを利用して、高温の水素検出モードと、低温の水分検出モードを電気信号で高速に切り替え可能であることを示しました。これは、ナノスケール材料に局在化する熱を制御することで、センサに与える電圧を変えるだけで検知対象ガスを高速で切り替え可能な分子センサを実証したものです。今後のモノのインターネット（IoT）時代では、様々な目的で多様な分子を検出することが重要になります。今回開発した技術をさらに発展させ、たった 1 個の低エネルギー・ナノセンサで、さらに多数の分子を識別して検出できれば、スマートフォンや小型マイクに搭載し、話者の呼気に含まれる様々な分子の情報で健康状態を管理するなど、ビッグデータ社会を支えるキー・デバイスとなることが期待されます。本研究成果は、2018 年 7 月 3 日に米国化学会の科学雑誌「ACS Applied Nano Materials」のオンライン速報版で公開されました。

### 1. 本研究のポイント

- ・ ナノスケール材料グラフェンに熱を局在化させた。
  - 金属電極間をグラフェンで架橋し、グラフェン直下を空隙として熱の散逸を抑制した。
  - グラフェンから金属電極への熱の流出を抑制した。
- ・ グラフェンとパラジウム・ナノドット触媒の熱容量が小さいため、センシング部であるナノスケール材料を高速に昇温・降温することが可能。
- ・ 高温の水素検出モードと低温の水分検出モードを電氣的に低エネルギーかつ高速に切り替え可能であることを示した。
- ・ ナノスケール材料の熱制御によりセンサを多機能化することが可能であることを示した。

### 2. 研究背景

近年、IoT（Internet of Things）技術の発展により、様々なモノがインターネットでつながれ、大量のデータを収集・解析することで、付加価値の高い情報が提供される社会が実現しつつあります。このような社会をより高度に実現するために、周囲から多様なデータを取得するセンサの重要性が高まっています。多くのセンサの中でも、ヒトの健康状態の把握につながるデータを計測できるセンサは大変注目されています。従来、健康状態を把握するためには、大型の装置による検査や採血などの侵襲的検査が不可欠でした。もし、病気やヒトの活動と関連する低分子を計

測できる小型・低消費電力のセンサが実現すれば、いつでもどこでも呼気や汗に含まれる代謝物をモバイル端末で計測し、健康状態を把握することが可能となることが期待されます。このようなセンサには、多様な分子を認識可能であること、消費電力が低く小型でモバイル端末への搭載が容易なことが求められます。

今回、グラフェンとよばれるナノスケールの材料を利用して、小型で消費電力が極めて低いだけでなく、外から加える電圧を変えるだけで、たった1個のセンサで水素センサにも水分センサにもなる多機能性の分子センサを実現することに成功しました。呼気中の水素は腸の状態を反映することが知られていますが、呼気中のおよそ百万個の分子あたり、数万個の水分子が含まれ、また数個から数百個程度の水素分子が含まれています。このように呼気には多量の水分が含まれているために、微量の水素を呼気から瞬時に検知することは困難でした。今回開発した技術では、電気エネルギーで発生した熱をグラフェンに局在化させることに成功しています。また、ナノ材料であるグラフェンは熱容量が小さいため、高速にセンシング材料の昇温・降温を行うことが可能となりました。その結果、呼気などの湿度が高い空気中において、高温で微量の水素を検知する状態と、低温で水分を検知する状態を切り替えられる小型・低エネルギーのセンサを実現することができました。

### 3. 研究内容・成果

本研究では、グラフェンに投入した電力で発生した熱を、グラフェン近傍に保持するための熱制御に取り組みました。グラフェン自体は熱伝導率が高いことが知られており、熱を極めて容易に逃がす性質を持っています。今回は、グラフェンと他の物質との接触をできるだけ少なくするために、グラフェンを金 (Au) 電極間に架橋する構造としました。また、金電極表面の微細な凹凸を利用することで金とグラフェンとの接触面積を小さくすることで、グラフェンから金への熱の流出を抑制し、熱をグラフェンに局在化することに成功しました。

一方、グラフェンそのものは水素を検知する機能がほとんど無いため、グラフェンにナノスケールのパラジウム・ドットを修飾しました。熱をグラフェンとグラフェン上のパラジウム・ナノドットに局在化させると、このセンシング材料の温度があがります。その結果、パラジウム・ナノドットの反応性が高くなり、また表面に水分が付着し難くなることで、大きな湿度変化があっても極微量の水素を検知することが可能となりました。

今回開発したセンサでは、熱が局在化するグラフェンの熱容量が小さいために少量の電力を投入することで、グラフェンを 100°C 以上の温度に瞬時に昇温することが可能です (図 1b)。実際のセンサの反応を図 1c に示します。高い電圧 (0.9 V) を印加し、グラフェンの温度が上昇して水素によって抵抗が高くなる場合 (赤線) と電圧が低い (0.1 V) ためグラフェンの温度がほとんど上昇せず、水分によって抵抗が低くなる場合 (黒線) に切り替えてセンサを利用できることが分かります。センサの動作状態の切り替えには温度の切り替えが重要になります。通常、熱は局在化させることが難しいこと、温度を上げたい材料とヒーターが離れていることなどから、温度の高速な切り替えは困難です。本研究グループは、計算機シミュレーションによって、高温の水素検知状態と低温の水分検知状態を 1 $\mu$ s 程度の極めて短い時間で切り替え可能であることを示しました。

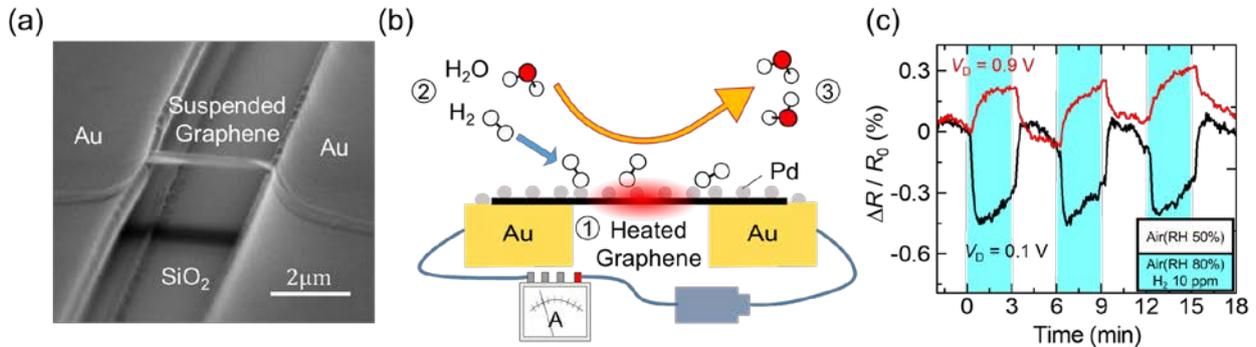


図 1(a) グラフェンセンサの走査型電子顕微鏡像。金電極間をグラフェンが架橋する構造となっています。(b) グラフェンに電力を投入することで熱が発生します。今回はグラフェンから金への熱の流出も抑える構造としているため、発生した熱がグラフェンに局在化しセンシング材料であるグラフェンの温度が上昇します。その結果、水素と湿度が共存する空気中においても、湿度の影響が除去され、水素の反応を見ることができます。(c)大気（背景色：白）と呼気（背景色：水色）に対応する雰囲気でのセンサ反応。電圧が高く、センサ温度が高い水素に反応する場合（赤線）と電圧が低く、センサ温度が低い湿度に反応する場合（黒線）、これらの動作状態を高速に切り替え可能な多機能性の消費電力センサが実現できました。

#### 4. 今後の展開

今後のモノのインターネット (IoT) 時代では、様々な目的で多様な分子を検出することが重要になります。今回開発した技術をさらに発展させ、たった 1 個の低エネルギー・ナノセンサで、さらに多数の分子を識別して検出できれば、スマートフォンや小型マイクに搭載し、話者の呼気に含まれる様々な分子の情報で健康状態を管理するなど、ビッグデータ社会を支えるキー・デバイスとなることが期待されます。

※本研究は、科学技術振興機構 CREST の支援（グラント番号 JPMJCR1331）を受けたものです。

#### <原論文情報>

“Pd-Functionalized, Suspended Graphene Nano-Sheet for Fast, Low-Energy Multi-Molecular Sensors”, Takamune Yokoyama, Takahisa Tanaka, Yoshihiko Shimokawa, Ryosuke Yamacjhi, Yuta Saito, Ken Uchida, *ACS Applied Nano Materials*, DOI: 10.1021/acsanm.8b00667

#### <用語説明>

※1 ppm: parts per million の略であり、1%が 10,000 ppm となります。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

---

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 電子工学科 教授 内田 建 (うちだ けん)

慶應義塾大学 理工学部 電子工学科 助教 田中 貴久 (たなか たかひさ)

TEL : 045-566-1761 FAX : 045-566-1761

Email : uchidak@elec.keio.ac.jp, tanaka@ssn.elec.keio.ac.jp

研究室 HP : <http://www.ssn.elec.keio.ac.jp>

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (村上)

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640

Email : m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>