

亜鉛ポルフィリン修飾グラフェンを用いたアンモニアセンサの作製と評価 Fabrication and Evaluation of Graphene NH₃ Sensor Functionalized with Zn Porphyrin

慶應大理工¹, 東大院総合文化²

○澤田 圭¹, 横山 蒼宗¹, 斎藤 雄太¹, 山知 亮介¹, 田中 貴久¹, 岡 勇気², 千葉 湧介², 寺尾 潤², 内田 建¹

Faculty of Sci. & Tech., Keio Univ.¹, The University of Tokyo²

°K. Sawada¹, T. Yokoyama¹, Y. Saito¹, R. Yamachi¹, T. Tanaka¹, Y. Oka², Y. Chiba², J. Terao², K. Uchida¹

E-mail: sawada@ssn.elec.keio.ac.jp, uchidak@elec.keio.ac.jp

【背景および目的】 IoT 時代の到来により, 気相中の微量の低分子を検知するセンサへの期待が高まっている. なかでもアンモニアセンサは, アンモニア冷媒のリーク検知, 畜産施設の状態管理, 呼吸中アンモニア計測による健康管理など応用範囲が広く注目されている. 例えば, 肝機能に障害がある人の呼吸には 2 ppm ほどのアンモニアが含まれていることが知られている[1]. 安全・健康管理のために用いるアンモニアセンサは, 低濃度のアンモニアを選択的に検知する必要がある. 特に水素との選択性を電氣的なセンサで獲得することは難しい. グラフェンに金属修飾を行ったガスセンサの例は多数存在するが[2], 金属を内包したポルフィリンとグラフェンを組み合わせたセンサの研究例[3]はほとんど無く, 特に気相中の分子センサに応用した例は無い. 本研究では CVD グラフェンに亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)を修飾したアンモニアセンサを作製した. アンモニア濃度に対する感度の依存性と水素に対する選択性を調べた.

【実験方法】 単層の CVD グラフェンをチャネルとしたバックゲート型トランジスタを作製した. このトランジスタ上にポルフィリン溶液を滴下し, 減圧を行って溶媒を除去することで修飾した. 溶媒はクロロホルムと IPA の混合液を用いた. センサの評価では, 乾燥空気を 5 分間曝露したのちに標的ガス(アンモニア, 水素)を含有する乾燥空気へ 5 分間曝すことを 2 回繰り返した. 基板は外部ヒータを用いて 150 °C を常に維持した.

【結果】 作製したセンサの断面図を Fig. 1(a), 光学顕微鏡画像を Fig. 1(b)に示す. IPA を混合することでポルフィリンをグラフェン上に結晶成長可能である[4]ことが知られており, 我々のセンサでもグラフェン上に ZnTPP が結晶成長することが確認できた. 次にセンサの感度特性を調べた. センサ感度は標的ガスを曝露した直後の抵抗値を R_0 としたときの抵抗の変化率 $(R-R_0)/R_0$ で定義した. Fig. 2 には感度のアンモニア濃度依存性を示す. 濃度が高いほど, 感度が大きくなることが示されており, 作製したデバイスがアンモニアセンサとして機能することが確認できた. Fig. 3 には, 水素とアンモニアに対するセンサ感度を示す. 水素の濃度がアンモニアの 10~20 倍の時でも, 感度は 1%未満である. 1%以上の感度はアンモニア曝露時にしか見られず, アンモニアに対して選択的に反応していることが確認できた. これは ZnTPP とアンモニアの配位結合[5][6]によって生じた分極により, グラフェンの抵抗が変化したためと考えられる. 水素は ZnTPP に配位結合しないため, 感度が低い.

【結論】 ZnTPP をグラフェン上に修飾したアンモニアセンサを作製した. 電氣的なセンサでは通常水素とアンモニアを識別することは難しい. 今回, アンモニアへの配位結合を利用することで, 水素に比べてアンモニアに選択的に応答するセンサを作製することに成功した.

謝辞: 本研究は, JST - CREST の支援 (グラント番号 JPMJCR1331) を受けたものである.

- [1] C. Turner, P. Španěl, and D. Smith, *Physiol. Meas.*, vol. 27, no. 4, pp. 321–337, 2006.
- [2] B. Cho *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 27, pp. 5280–5285, 2014.
- [3] S. Jiang *et al.*, *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [4] J. Cai *et al.*, *Soft Matter*, vol. 10, no. 15, pp. 2612–2618, 2014.
- [5] A. A. Vaughan *et al.*, *Anal. Commun.*, vol. 33, no. 11, pp. 393–396, 1996.
- [6] K. Flechtner *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 16, pp. 5821–5824, 2007.

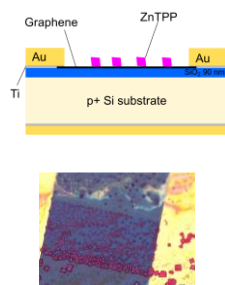


Fig. 1: (a) Graphene FET structure. (b) Optical microscope image

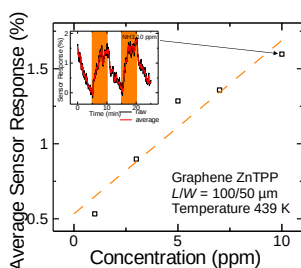


Fig. 2: Average sensor response under NH₃ concentration from 1 to 10 ppm. (inset): Transient response upon 10 ppm of NH₃ gas

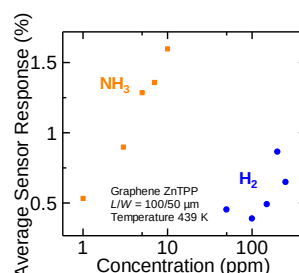


Fig. 3: Selectivity of the device toward H₂ and NH₃.