## 呼気中アンモニア検知のための コバルトポルフィリン修飾グラフェンデバイスの開発

Development of cobalt porphyrin functionalized graphene device for detection of exhaled NH<sub>3</sub> 慶應大理工<sup>1</sup>,東大院総合文化<sup>2</sup>

<sup>o</sup>澤田 圭<sup>1</sup>, 横山 誉宗<sup>1</sup>, 斎藤 雄太<sup>1</sup>, 山知 亮介<sup>1</sup>, 田中 貴久<sup>1</sup>, 岡 勇気<sup>2</sup>, 千葉 湧介<sup>2</sup>, 寺尾 潤<sup>2</sup>, 内田 建<sup>1</sup> Faculty of Sci. & Tech., Keio Univ.<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>

°K. Sawada<sup>1</sup>, T. Yokoyama<sup>1</sup>, Y. Saito<sup>1</sup>, R. Yamachi<sup>1</sup>, T. Tanaka<sup>1</sup>, Y. Oka<sup>2</sup>, Y. Chiba<sup>2</sup>, J. Terao<sup>2</sup>, K. Uchida<sup>1</sup> E-mail: sawada@ssn.elec.keio.ac.jp, uchidak@elec.keio.ac.jp

【背景および目的】ヒトの呼気には様々な揮発性有機化合物(VOCs)が含まれており,それらを検知することは代 謝や健康状態を管理することにつながる.特にアンモニアは様々な病気のバイオマーカーとなる分子として期待 されている.たとえば,ピロリ菌感染者に尿素を投与すると,呼気中のアンモニア濃度が投与前と比べて急激に 上昇するという報告[1]や,末期腎不全の患者には平均して4.88 ppm(健常者は平均0.96 ppm)ものアンモニアが呼気 中に含まれるという報告[2]が存在する.呼気中のアンモニアを常時モニタリングすることで疾病の早期発見につ ながることが期待される.しかし,既存の電気的なセンサでは,触媒金属(Pt, Pd など)を用いるセンサが主となる ためアンモニアのみを検知することは困難である[3].そこで本研究では金属内包ポルフィリンとアンモニアが配 位結合することを反応機構とするセンサの開発を目的とした.

【実験方法】単層の CVD グラフェンが転写された Si/SiO<sub>2</sub>/graphene 基板を使用してデバイスを作製した. コンタ クト金属として Ti/Au を 10/80 nm で EB 蒸着し,メタルマスクにより電極を形成した. 電極を作製したのちにポ ルフィリン修飾を行うことでポルフィリン修飾グラフェンデバイスを作製した. このときポルフィリンはコバル ト(Co)が内包されているもの(CoOEP)を使用している.

【結果と考察】本研究で作製したデバイス構造,修飾前後のグラフェンの光学顕微鏡画像を Fig.1 に示す. Fig.1(c) より、ポルフィリンが均一に修飾されていることが確認できる.アンモニア 2 ppm に対する応答を Fig.2 に示す. 前回の報告[4]では亜鉛ポルフィリンを用いることでアンモニアセンサを作製したが、pristine グラフェンと感度の 大きさに差が見られないことが確認された.ところがコバルトポルフィリンを用いることで感度を向上させるこ とが可能である.この違いが生まれた原因としてポルフィリンとグラフェンの相互作用が関係していると考えた. コバルトポルフィリンとグラフェンは相互作用が強く、グラフェンを p ドープさせることは先行研究でも報告さ れている[5].またコバルトポルフィリンとアンモニアが結合することでグラフェンが n ドープされることも知ら れている[6].本研究では大気中の測定を行うことでより実用化に向けたセンサの可能性を示した.最後にセンサ 応答のアンモニア濃度依存性を Fig.3 に示す.健常者の呼気中アンモニア濃度内でもセンサが機能することが確認 された.今後夾雑物の影響や実際の呼気について調査することで実用化が期待できる.

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] D. J. Kearney et al., Dig. Dis. Sci., vol. 47, no. 11, pp. 2523–2530, 2002.
- [2] S. Davies *et al.*, *Kidney Int.*, vol. 52, no. 1, pp. 223–228, 1997.
- [3] I. Lundström et al., Sensors Actuators B. Chem., vol. 1, no. 1–6, pp. 15–20, 1990.
- [4] 澤田圭 他, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-311-9, 2018.
- [5] B. Chilukuri et al., Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 16, no. 37, pp. 20250–20250, 2014.
- [6] I. Iezhokin et al., J. Phys. Condens. Matter, vol. 29, no. 6, 2017.



**Fig. 1**: (a) CoOEP-functionalized graphene device structure (b) Pristine graphene (c) CoOEP – functionalized graphene (inset): SEM image



**Fig. 2**: Sensor response to NH<sub>3</sub> (CoOEP, ZnTPP, pristine respectively)



Fig. 3: Relationship between Sensor response and NH<sub>3</sub> concentration (CoOEP - functionalized graphene)