

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京大学 大学院総合文化研究科	助教	正井 宏

### 研究テーマ

グラフェンと超分子を融合した有害物質可搬型センサの創成

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

土壌や大気、河川など環境中における有害物質を迅速かつ高感度でモニタリング可能なシステムの創製は、人々の健康や豊かな自然環境を保護し、安心安全な社会を実現する上で欠かせない技術である。しかしながら現在、微量有害物質の同定・定量には精密かつ詳細な分析が必要となるため、現地採取したサンプルに対して、専門機関が保有するクロマトグラフィーや質量分析、プラズマ発光分光分析法などの大型装置で解析する手法が主流である。従って現状では分析の長期化やコスト増大が避けられず、このことが有害物質に対する社会不安を速やかに払拭する上でのボトルネックとなっていることから、環境分野を含む分析科学においては、センサ技術における新機軸の創出が求められている。

この問題を解決するために本研究では、有害物質をリアルタイムで検出する小型デバイスの創製を目指して、超分子とグラフェンをハイブリッド化した新規センサデバイスを開発する。超分子が対象物質を高選択的に捕捉し、グラフェンが電流変化として高感度に検出することで、高性能センサを持ち運び可能なサイズまで小型化する。これは有害物質をその場でモニタリング可能であり、更にデバイスを集積化することで自然環境のような夾雑状態に対しても特定の有害物質を同時にかつ選択的に検出できることから、有害物質に対する高汎用な検出技術の確立につながる。

本研究では超分子が対象有害物質を選択的に捕捉するように、合成化学的に分子修飾を行うことで高感度・高選択的な検出超分子を実現する。捕捉能の増強や熱・電圧耐性といった因子に着目し、分子骨格の剛直化や相互作用点の増加を検討する。これらの予備的検討によって、超分子の有害物質捕捉能を分子レベルで評価した後にデバイス化を検討する。続けて、超分子が有害物質と選択的に結合した際に生じるわずかな変化を検出するために、本研究では単層グラフェン電極を採用する。グラフェン電極は従来電極を凌駕する非常に高い電子移動度を有しており、単一の分子が吸着するのみで、その電気特性に変化が現れる。従って、特定の有害物質を選択的にグラフェン上に吸着させることで、高感度で有害物質を検出することができる。加えて、グラフェン電極は微細化及び集積化に適しているため、超小型デバイス上で複数の有害物質を網羅的に検出するシステムの創出が可能である。これによって、従来にない小型・省電力センサとしての本設計の優位性を示す。

#### 2. 研究成果および考察

一酸化炭素や窒素酸化物類を対象物質として、それらと高選択的に結合する超分子の合成を目指した。基板表面に金属錯体を近接させる分子骨格として、金属ポルフィリン錯体に注目した。金属としては、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、コバルト、銅、ロジウムに着目し、それぞれ対応するポルフィリン錯体を合成した(図1)。得られたポルフィリン錯体を用いてデバイスとしての計測を行った。図2に、それぞれの金属ポルフィリンを修飾したグラフェン基板に対して、環境基準である40 ppbの二酸化窒素を作用させた場合のディラックポイントシフトの絶対値を棒グラフとして示す。この図が示すように、マグネシウムポルフィリンを修飾したグラフェンデバイスは特異的に高い応答性を示すことが明らかとなった。また、本デバイスは二酸化硫黄に対しても

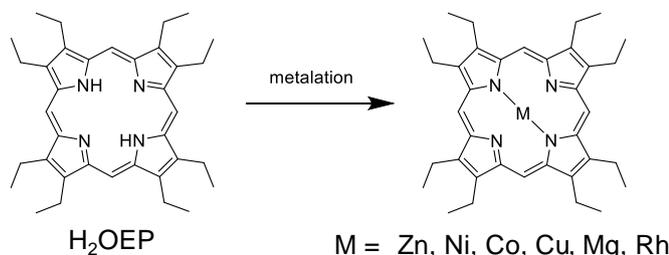


図1 オクタエチルポルフィリンの金属挿入反応

環境基準である40 ppbの二酸化窒素を作用させた場合のディラックポイントシフトの絶対値を棒グラフとして示す。この図が示すように、マグネシウムポルフィリンを修飾したグラフェンデバイスは特異的に高い応答性を示すことが明らかとなった。また、本デバイスは二酸化硫黄に対しても

応答を示すことが明らかとなった。

マグネシウムポルフィリンを用いて二酸化窒素を暴露した際に生じるデバイス特性変化の濃度依存性を探索したところ、0~100 ppb の領域で明瞭な正方向へのシフトが観察された (図 3)。このマグネシウムポルフィリンの結果から、ディラックポイントのシフト量と  $\text{NO}_2$  の濃度を Langmuir の吸着等温式を用いて解析したところフィッティング曲線がよく一致しており、Langmuir モデルが適用可能な測定系を有していることが示唆される。またこの解析より、結合解離定数は 17 ppb となり、環境規制値の下限である 40 ppb よりも低いことが分かった。このことはマグネシウムポルフィリン修飾デバイスでは  $\text{NO}_2$  の環境規制値前後において、高い定量性を有していることが分かった。更にマグネシウムポルフィリンの濃度を増やし修飾したデバイスにおける結果を図に示す。マグネシウムポルフィリン低濃度修飾の結果と比較し定量できる濃度領域が広がり 1 ppb~1000 ppb(1 ppm)の濃度領域で高い定量性を備えていることが分かる。これは、修飾濃度を増やしたことにより、グラフェン上に  $\text{NO}_2$  の高い捕捉能を有するマグネシウムポルフィリンの量が増加したためだと考えられる。また、ニッケルポルフィリンとの応答性の差異は中心金属イオンと対象ガスとの分子間相互作用の大きさ及び吸着の際に起こる、分子内でのポテンシャル変調の大きさによるものであると考えられる。

本研究では更に金属ポルフィリンの z 軸に初期状態から配位子を有しているロジウムポルフィリンを用いた測定を行った。図 4 に示すように、マグネシウムポルフィリンを用いた場合と比較すると、シフト量自体は 1/10 程度となっているが、負方向へのシフトが観察された。それぞれの濃度に対するディラックポイントの値をプロットし Langmuir の吸着等温式を用いて解析を行ったところ  $\text{NO}_2$  および  $\text{SO}_2$  検出の際の結合解離定数は、それぞれ 36, 28 ppt という値となった。これは、マグネシウムポルフィリンを使用した際の結合解離定数と比較し 3 桁以上測定可能領域が向上したことを示しており、超分子修飾グラフェンデバイスを用いた酸性ガスの ppt オーダでの検出に成功したといえる。

### 3. 将来展望

以上のように本研究では、超分子とグラフェンをハイブリッド化した新規センサデバイスを開発し、それが極低濃度の無機酸性ガスを検出可能であることを示した。従来の既存分析装置が大型・高価であり、運用には専門知識が必要である一方で本研究では、可搬かつ簡便なモニタリングシステムの可能性が示された。これは将来的に、自治

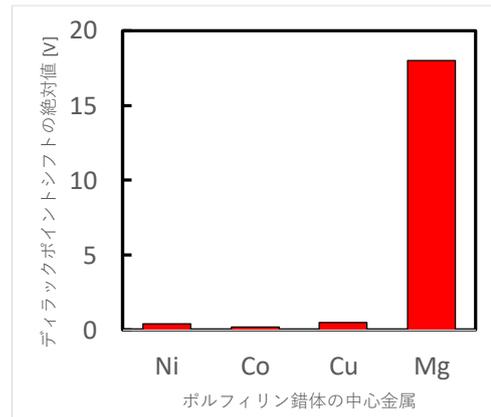


図 2 各種金属ポルフィリンを修飾したデバイスにおける、二酸化窒素に対する応答性

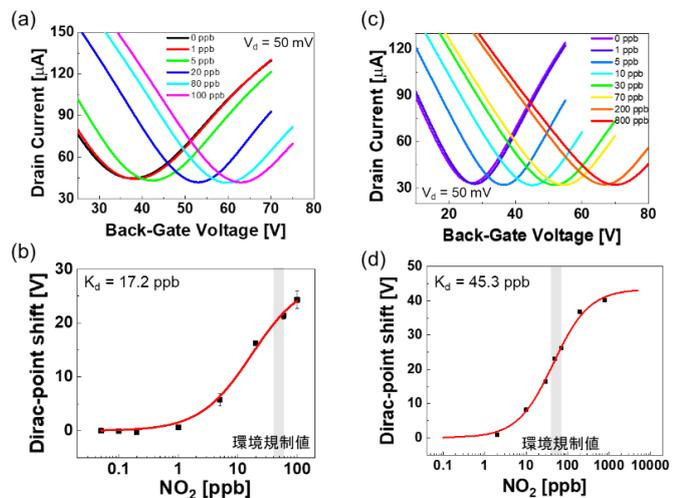


図 3 マグネシウムポルフィリン修飾デバイスを用いた  $\text{NO}_2$  計測 (a) 低修飾量, (c) 高修飾量における伝達特性変化及び (b) 低修飾量, (d) 高修飾量におけるディラックポイントシフトの  $\text{NO}_2$  濃度依存性

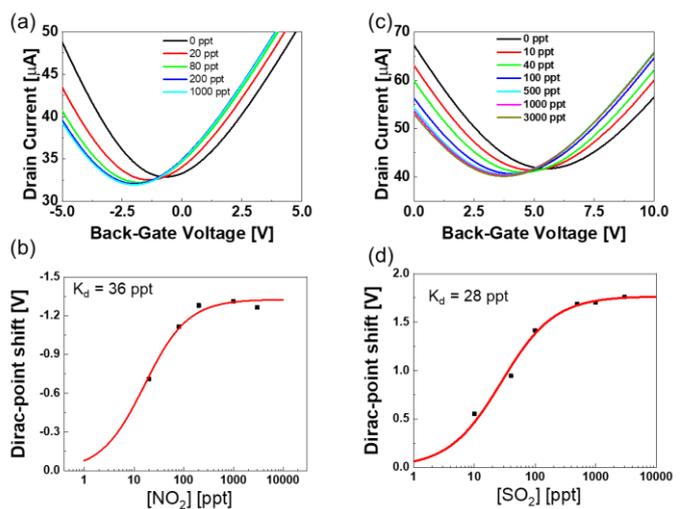


図 4 ロジウムポルフィリンを用いた酸性ガス検出 (a)  $\text{NO}_2$  に対する伝達特性変化, (b) ディラックポイントの  $\text{NO}_2$  濃度依存性, (c)  $\text{SO}_2$  に対する伝達特性変化, (d) ディラックポイントの  $\text{SO}_2$

体・企業レベルにとどまらず、一般家庭でも手軽に測定可能なデバイスとなることを見込まれる。また、可搬・迅速センサならではの多地点測定やリアルタイム測定に基づいて、環境汚染のモニタリングが可能になるなど、環境産業に対する貢献度も極めて高い。加えて、本センサはその場で速やかな測定が可能であることから、有害物質に対するきめ細やかなリスク管理が可能となる。以上のように、本研究はデバイス科学と超分子化学という新概念を融合することで、環境分野における非連続的な発展が期待される。

#### 4. 研究発表

学会発表

- 1) Takashi Ikuta, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Kenzo Maehashi  
32nd Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2019) Oct. 28 - 31, Hiroshima, Japan:  
“Benzene Detection Using Metalloporphyrin-Modified Graphene FETs”, 31P-9-51L
- 2) 生田 昂、玉木 孝、正井 宏、前橋 兼三、第80回応用物理学会秋季学術講演会 2019年9月  
「超分子とグラフェンFETを利用したVOCガス検出」 21a-PB1-45