

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01829

研究課題名(和文)ポルフィリン錯体担持カーボンナノチューブの機能探索と生体ガスセンシングへの応用

研究課題名(英文) Exploration of functions of porphyrin complex-decorated carbon nanotubes and their application to biological gas sensing

研究代表者

片山 光浩 (Katayama, Mitsuhiro)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：70185817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：金属ポルフィリン錯体担持カーボンナノチューブ(SWNT)は、中心金属の選択により特定のガスに高い選択性を持たせることができるため、呼気中の微量の生体ガス検知に有望なセンシング材料である。本研究ではNH₃の高感度選択的検知を目指してセンシング材料の開発を行った。まず、Coダイマーポルフィリン錯体修飾SWNTを用いることで、従来のCoモノマーポルフィリン修飾のものに比べて4倍以上の大きな応答を実現した。また、ポルフィリン類似分子であるCu環状化合物を修飾させたSWNTは、様々な生体ガスの中でNH₃に対して高い選択性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で検知対象に選んだNH₃は疾患マーカーの一種であり、腎機能障害患者では呼気中のNH₃濃度が増加することが知られています。本研究で作製したCoダイマーポルフィリン錯体担持SWNTセンサーおよびCu環状化合物修飾SWNTセンサーを用いれば、この呼気中のNH₃成分を夾雑成分の影響を受けずに高感度に検知することができるようになると期待され、呼気診断用ガスセンサーの小型化につながるものと考えています。

研究成果の概要(英文)：Metal porphyrin complex decorated carbon nanotubes are promising sensing materials for the detection of trace amounts of biological gases in exhaled breath, because they can be made highly selective to specific gases by selecting the central metal ions. In this study, we developed sensing materials for highly sensitive and selective detection of NH₃. First, SWNTs decorated with Co dimer porphyrin complex achieved a response more than four times larger than those with conventional Co monomer porphyrin. Second, SWNTs surrounded with a Cu nanorectangle, a porphyrin-like molecule, showed a high selectivity for NH₃ among various biological gases.

研究分野：表面科学、ナノ材料工学

キーワード：半導体単層カーボンナノチューブ 生体ガスセンサー ガスバイオロジー ポルフィリン錯体 銅環状化合物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、人間の呼気、皮膚ガス、代謝物からの揮発成分などの生体ガス成分を検出し、成人病予防や早期診断に役立てる生体ガス医学（ガスバイオロジー）が注目されている[1]。このような測定を日常的なヘルスマonitoringとして利用するためには、測定装置の小型化、低消費電力化、低コスト化により、携帯可能な生体ガスセンサーを新規に開発する必要がある。

このための有望なセンシングコア材料として、単層カーボンナノチューブ (SWNT) に特定のガス分子と反応する触媒や酸化/還元剤を担持させたナノコンポジットがある。この場合、担持物質は、特定のガス分子の吸着に対して SWNT への電荷移動を選択的に促す分子識別能をもつ。一方、SWNT は、電荷移動に伴うコンダクタンス変化を極めて敏感に検知する優れたトランスデューサーとして働く。研究開始当初、担持物質のなかでも、ポルフィリン錯体は、中心金属・配位子や置換基の種類を適切に選ぶことにより、多様な分子識別能（選択的酸化/還元特性・触媒活性）を付与することが可能であることが明らかになりつつあった[2]。しかし、分子識別能を有するポルフィリン錯体を設計するための方法論は確立されていなかった。

2. 研究の目的

このような状況を鑑み、申請者らは、ガスバイオロジーの発展に向けて、ポルフィリン錯体担持 SWNT がもつ多様な分子識別能を応用して、生体ガス種を識別しつつ、ppb オーダーで超高感度検知可能な携帯型センサーを開発することを最終目標に掲げ、そのために、SWNT に担持させる種々のポルフィリン錯体では、中心金属、置換基の種類、分子中のポルフィリンの数（モノマー、ダイマー）の選択によって、どのような分子識別能を付与できるのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

まず機能性ポルフィリン錯体を担持させた半導体 SWNT を作製し、これをセンシングコア材料に用いたガスセンサーで、生体ガスの一種である NH₃ の高感度・選択的検知の実現を目指した。また、期間後半では、ポルフィリンに似た構造を持つ Cu 環状化合物を担持させた SWNT センサーを作製し、同様に、高感度・選択的検知の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) 半導体 SWNT を用いた Co モノマーポルフィリン錯体担持 SWNT ガスセンサー

まず、NH₃ の選択的感度向上の報告がある Co モノマーポルフィリンをセクター分子として担持させた SWNT の電界効果トランジスタ (FET) 型センサーを作製し、Co ポルフィリン修飾による NH₃ に対する感度向上メカニズムを調査した。高いセンサー性能を実現するためトランスデューサーとして使用する SWNT に、半導体 SWNT の含有割合が 99%以上にエンリッチされた SWNT (RedSemicon, 名城ナノカーボン) (以降、sSWNT と呼称する) を採用した。熱酸化膜付きシリコン基板上に、浸漬法を用いてこの sSWNT 膜を堆積させたのち、フォトリソグラフィを用いたリフトオフプロセスによって楕形のソース・ドレイン電極を形成し、sSWNT 薄膜をチャネル/センシング膜として有するバックゲート型 FET センサーを作製した。このセンサー基板をさらに、Co を中心金属に有するモノマーポルフィリン (CoOEP) (図 1(1)) 溶液に浸漬することで、sSWNT 上に CoOEP を担持させ、この CoOEP の担持前後で NH₃ ガスに対するセンサー応答を測定し、CoOEP 担持の効果を検査した。図 2 は CoOEP 担持前後の sSWNT センサーに、NH₃ (5 ppm) を 10 分間曝露した場合のセンサー応答を示したものである。センサー応答はコンダクタンス変化に基づいて次のように定義した。

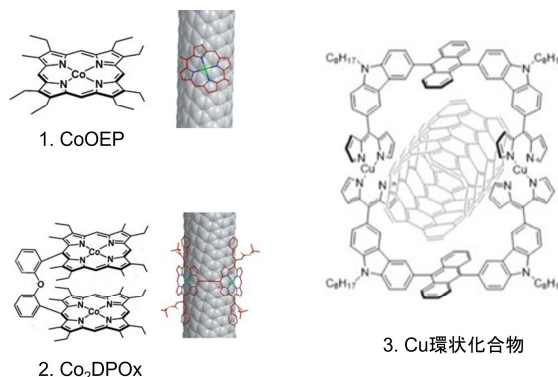


図 1 本研究に用いたセクター分子

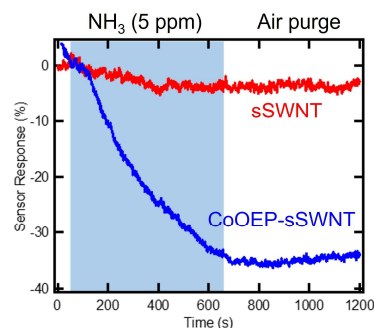


図 2 CoOEP 担持 sSWNT と非修飾 sSWNT の NH₃ (5 ppm) に対する時間応答

$SR_G = \Delta G/G_0$ (G_0 : ガス曝露直前のコンダクタンス、 ΔG : コンダクタンス変化)

CoOEP 担持前と比較して、担持後は NH_3 に対する応答が約 9 倍向上した。さらに、 NH_3 曝露前後の伝達特性から、CoOEP 担持後は NH_3 曝露による電荷中性点のシフト量の増加がみられた。このことは、CoOEP 担持が NH_3 から SWNT への電荷移動量を増加させるという事実を直接的に示唆するはじめての結果である。さらに、伝達特性の結果より、このセンサーは電荷中性点近傍の高抵抗領域で動作をしていることが分かった。そこで、硝酸蒸気による正孔ドーピングを行い[3]、トランスコンダクタンスが大きい状態での動作を実現させた(図 3a)。その結果、最適なドーピング条件において、ベース電流が pA オーダーから nA オーダーに 3 桁増加し、 NH_3 に対する応答がさらに約 1.6 倍に向上した(図 3b)。センサー応答の濃度依存性を測定した結果、このセンサーは NH_3 に対して 200 ppb までの低濃度の検知が可能であることがわかった。以上の結果より、sSWNT の利用およびその適切なドーピングは NH_3 の高感度検知に非常に有効であることが分かった。

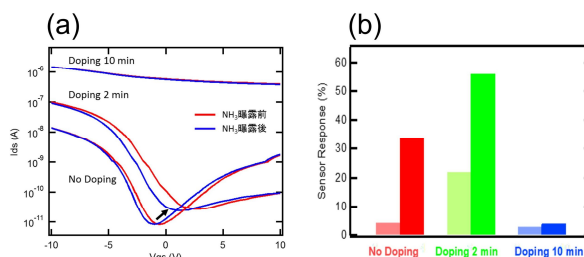


図 3 (a) 硝酸ドーピングによる伝達特性の変化、(b) 硝酸ドーピング条件によるセンサー応答比較 (左: CoOEP 担持前、右: CoOEP 担持後)

(2) ポルフィリン分子の検討: モノマーポルフィリンとダイマーポルフィリン

2つのポルフィリン環がスペーサ分子を介して連結された構造をもつ Co ダイマーポルフィリン錯体 (Co_2DPO_x) (図 1 (2)) は、2つのポルフィリンが SWNT を挟み込むように修飾するため、より高密度な修飾が期待される[4]。そこで、CoOEP の場合と同様に、楕形電極間に架橋させた sSWNT 膜をポルフィリン溶液に浸漬することでポルフィリンを担持させ、モノマーポルフィリンとダイマーポルフィリンの NH_3 に対するセクター分子としての性能を比較した。

図 4 は非修飾、モノマーポルフィリン担持、ダイマーポルフィリン担持の各 SWNT センサーの抵抗ベースの応答量 ($SR_R = \Delta R/R_0$) (R_0 はガス曝露前の抵抗値、 ΔR はガス曝露による抵抗値の変化)の濃度依存性を示したものである。応答量は飽和時の値である。ダイマーポルフィリンは、モノマーポルフィリンと比較して、20 ppm の NH_3 に対して約 4.7 倍大きい応答を示し、500 ppb ~ 80 ppm の広いダイナミックレンジで定量的な検知が可能であることが分かる。Langmuir 吸着モデルに基づく平衡定数 K の解析では、モノマーとダイマーの双方で吸着エネルギーが高いが両者で有意な差はないことが示唆された。一方で、 NH_3 曝露前後の伝達特性の比較により、 NH_3 によるダイマーポルフィリン担持 SWNT の電荷移動量はモノマーポルフィリンよりも約 4 倍多いことが分かった。このことから、ダイマーポルフィリン担持 SWNT の応答量が大きい原因は、 NH_3 の吸着量が多い、すなわち吸着サイトとなるダイマーポルフィリンの被覆率が高いことであることが示唆された。以上の結果から、Co ダイマーポルフィリンは NH_3 に対してより優れたセクター分子であることが示された。

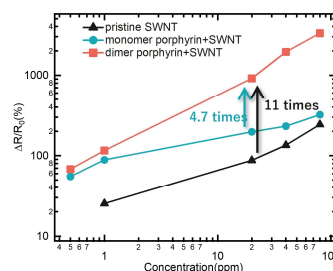


図 4 非修飾、モノマーポルフィリン担持、ダイマーポルフィリン担持の各 SWNT センサーの抵抗ベースの応答量の NH_3 濃度依存性

(3) 共分散法によるポルフィリン担持

これまで用いてきた浸漬法を用いたポルフィリンの後付け担持では、修飾されるのが SWNT 膜の表面部分に限られること、またポルフィリン同士がスタックしやすく SWNT を均一に高密度で修飾することが難しいなどの問題があった。そこで、これらの問題を解決すべく、セクター分子(ダイマーポルフィリン錯体)と SWNT をソニックバスで同時に分散させて担持させる共分散法を採用して理想的な修飾形態の SWNT 膜を作製し、これを用いてガス応答特性の改善を試みた。使用した Co ダイマーポルフィリン

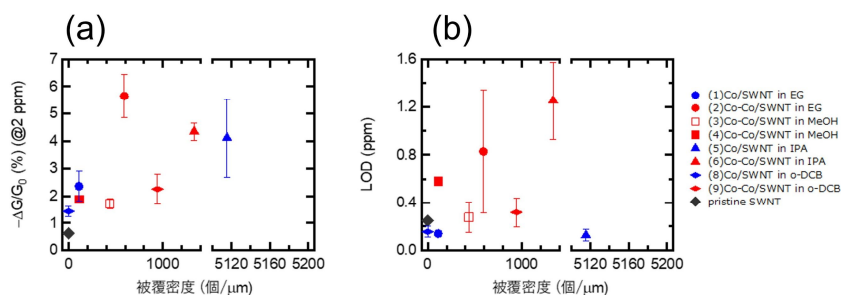


図 5 ポルフィリンの被覆密度と(a)センサー応答@NH₃ 2ppm の相関、(b)LOD の。赤：Co ダイマーポルフィリン修飾 SWNT、青：Co モノマーポルフィリン修飾 SWNT、黒：非修飾 SWNT。EG:エチレングリコール、MeOH:メタノール、IPA:イソプロピルアルコール、o-DCB:オルトクロロベンゼン

(Co₂DPOx) に適合する直径を有する sSWNT として、CoMoCat-SWNT((6,5)カイラリティリッチ)を採用した。また、短時間で効率的な分散を可能にするため、従来のバス型超音波分散器に代えて、より高出力の超音波ナノ分散器(分散ナノ太郎、シンキー株式会社)を使用した。共分散法によってポルフィリンを担持したセンサーは、後付け担持法と比べて、ベース電流のドリフトが抑えられ、応答速度・回復速度、データの再現性に改善がみられた。

ポルフィリンの溶解度の異なる様々な溶媒中で共分散を行うことにより、ポルフィリンの被覆密度の異なるデバイスを複数作製し、被覆密度とセンサー応答量、検出限界(LOD)との関係を調査した。図 5a、5b はそれぞれポルフィリン修飾密度に対して、NH₃ (2 ppm) に対する応答量、検出限界濃度をプロットしたものである。ポルフィリンの被覆密度は共分散液の吸収スペクトルにおける SWNT 由来の吸収ピークと吸着ポルフィリン由来のソーレー帯のピークの強度比から、SWNT の長さ 1 μm 当たりの修飾個数として見積もった。LOD はガス曝露前の安定状態におけるノイズレベルの標準偏差 RMS_{noise}(%)と 2~5 ppm のコンダクタンススペースの応答量の傾きから見積もった応答感度(%/ppm)を用いて、LOD=3×RMS_{noise}/応答感度(ppm)と定義した。

図 5 に示すように、ダイマーポルフィリンの方が、修飾密度が高くなる傾向が見られた。また、修飾密度が高いほど、大きな応答が得られる一方で、ノイズレベルも大きくなり、結果として LOD も大きくなってしまいうトレードオフの関係があることが分かった。これは、SWNT 間の接合部に凝集したポルフィリン分子が SWNT 間のトンネル伝導に干渉し、ノイズの発生源となるためと考えられる。結果として、共分散法で作製したポルフィリン担持 SWNT ガスセンサーは、浸漬法による後付け修飾 SWNT センサーと比べて優れた性能を得ることはできないことが分かった。

(4) 新たなセクター分子の開拓：Cu 環状化合物修飾 SWNT ガスセンサー

セクター分子の修飾はガス分子に対する応答を向上させる一方で、SWNT 間の接合部に凝集したセクター分子は SWNT 間のトンネル伝導に干渉し、ノイズの発生源となる。その結果、ガスセンサーの検出限界値が大きくなってしまいう問題がある。これを回避するためには SWNT に直接修飾したセクター分子を残しつつ、その周囲に凝集・吸着した過剰なセクター分子をリンス除去することが肝要である。このリンス過程で SWNT に直接修飾されたセクター分子だけが残留するように、SWNT との強固な修飾が望ましい。このようなセクター分子として、共同研究者の小松らによって最近開発された Cu 環状化合物(図 1(3))に注目した。この分子はノギス型の分子(ナノキャリパー)2つが SWNT の直径を挟み込むように取り囲み、Cu イオンへの配位結合を介して接合された構造をしているため、非共有結合的でありながら、SWNT に対して非常に強固で安定した修飾効果が期待される。また、2つのノギス分子の鎚として働く Cu イオンは、NH₃ 分子に対して高い相互作用を持つことから、NH₃ に対する高い選択性が期待される。

SWNT には、ノギス分子と直径整合性の高い(7,6)カイラリティリッチの CoMoCAT-SWNT を用いた。この SWNT とナノキャリパー分子(Bisdipyrrin Nanocaliper)をイソプロピルアルコール溶媒中で共分散し、さらに Cu(acac)₂ を加えることにより、Cu 環状化合物を SWNT に修飾させた。

Cu 環状化合物修飾 SWNT は Co ポルフィリン修飾 SWNT に比べて凝集が著しく、従来の方法では均一な膜を得ることが困難であった。そこで、吸引る過法で濾過フィルタ上に形成した膜を櫛形電極付き基板上に転写する濾過転写法[5]を採用した。この方法により膜を再現良く堆積することができ、安定した性能の Cu 環状化合物修飾 SWNT センサーを作製することに成功した。このセンサーは、同様の方法で作製した非修飾 SWNT センサーと比べて、NH₃ (2 ppm) に対して約 17 倍の大きな応答を示し(図 6a)、LOD は 0.14 ppm であった。Co ポルフィリン修飾 SWNT と比較すると、最適な条件のものに比べると応答量と LOD はやや劣っていたものの、デバイス間の応答ばらつきは劇的に改善

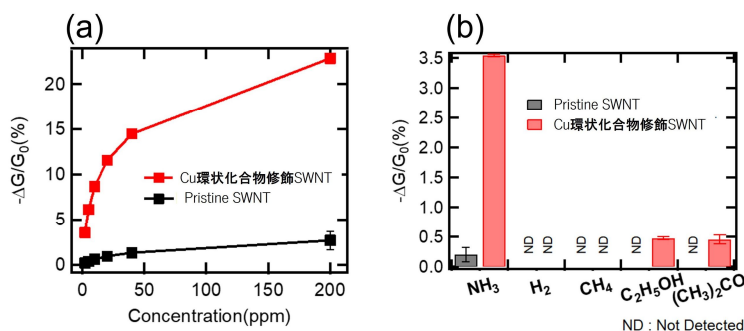


図 6 (a)Cu 環状化合物修飾 SWNT と非修飾 SWNT センサーの NH₃ 濃度依存性、(b) 各種ガス(NH₃ は 2 ppm、その他ガスは 200 ppm)に対する応答比較

した。また、このセンサーは高濃度(200 ppm)のエタノールとアセトンにわずかに応答を示したものの、その他のガスには応答を示さず、NH₃ に対して高い選択性があることが明らかになった(図 6b)。この結果によって、Cu 環状化合物が SWNT センサーのセクター分子として非常に有効であることを示した。

<引用文献>

- [1] 下内章人, 近藤孝晴, 応用物理 **83**, 26 (2014).
- [2] S. F. Liu *et al.*, Angew Chem. Int. Ed. **54**, 6544 (2015).
- [3] H. Gao *et al.*, Chem. Phys. Lett. **546**, 109 (2012).
- [4] G. Liu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 4805 (2013).
- [5] M. Ishizaki *et al.*, Adv. Mater. Int. **8**, 2100953 (2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 11件 / うちオープンアクセス 4件）

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤本 一輝、栗本 悠司、田畑 博史、久保 理、Claude Gros、小松 直樹、片山 光浩
2. 発表標題 Coダイマーポルフィリン錯体担持半導体単層カーボンナノチューブによるNH3分子の高感度検知
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 康、田畑 博史、栗本 悠司、久保 理、小松 直樹、片山 光浩
2. 発表標題 Co()ポルフィリン錯体担持半導体単層カーボンナノチューブによるNH3分子高感度検知に向けた研究
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田畑 博史 (TABATA HIROSHI) (00462705)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	
研究分担者	小松 直樹 (KOMATSU NAOKI) (30253008)	京都大学・人間・環境学研究科・教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	久保 理 (KUBO OSAMU) (70370301)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	
研究分担者	森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA) (80358184)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関