

整理番号	2018-J-141	報告者氏名	石井 孝文
------	------------	-------	-------

研究課題名 三次元グラフェンナノリボンを用いた新原理イオンセンサの創成

<代表研究者> 機関名：群馬大学 職名：助教 氏名：石井 孝文

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

ゼオライトテンプレートカーボン(ZTC)はグラフェンナノリボン(GNR)の三次元ネットワークで構成されるカーボン材料であり, GNR と同等の電子特性を示すと期待される. ZTC は, その構造中に異種元素をドーピングすることが可能であり, 異種元素の存在によって, その電子特性を制御できると期待される. 本研究では, 異種元素ドーピング ZTC を調製し, そのイオン感応型電界効果トランジスタ(ISFET)へ応用するとともに, ZTC への異種元素ドーピングがその電子特性に与える影響について精査した. 未ドーピングの ZTC の ISFET 特性は両極性であるのに対して, O ドーピング ZTC は p 型半導体特性を, N ドーピング ZTC は n 型半導体特性を示した. さらに Cu と N の共ドーピング ZTC は, カーボン系 ISFET としては極めて高い応答感度(電気伝導度変化幅 50%以上)を示した. 詳細な分析評価の結果, Cu と N の共ドーピング試料には Cu-窒素錯体が形成されており, その Cu-N 間の電子的相互作用が電気化学的に変化することが分かった. この Cu-窒素錯体の存在によって, Cu と N の共ドーピング ZTC は特異的な ISFET 特性を示したことが推察された. 以上の成果について査読付き国際論文誌に発表を行った.

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

・第 45 回炭素材料学会年会 3C03 「遷移金属配位ゼオライトテンプレートカーボンの電子状態解析とイオンセンシング特性」(2018.12.7) 口頭発表

【査読付き国際論文】

Takafumi Ishii, Akihiro Horiuchi, Jun-ichi Ozaki, “An Ion-Sensitive Field Effect Transistor Using Metal-Coordinated Zeolite-Templated Carbons as a Three-Dimensional Graphene Nanoribbon Network”, *Front. Mater.*, **6**, 129 (2019)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

イオン感応型電界効果トランジスタ（Ion Sensitive Field Effect Transistor : ISFET）は、イオンを電氣的に検出する新規センサデバイスとして期待されており、バイオセンサや pH センサなどに応用がなされている。ISFET のチャンネル材料として一般的に Si が利用されているが、表面に酸化膜が生成し感度低下を招くことが課題となっている。Si に代わるチャンネル材料としてグラフェンナノリボン(GNR)が注目されている。GNR はグラフェンシートの幅をナノメートルオーダーまで細かく刻み短冊状にしたカーボン材料である。GNR はグラフェンとは違い、バンドギャップを持つことから、ISFET のチャンネル材料として高いセンシング感度を示すことが報告されている。GNR の電子状態はグラフェンシートの端面(エッジ面)や、異種元素ドーピングによって影響を受ける。これは、エッジ面への π 電子の局在化、異種元素の存在による π 電子系への電子吸引・供与作用によって説明がなされる。これを利用することで GNR のバンドギャップ形成、ディラックポイントの変化といった電子特性の制御が可能である。GNR は Si の欠点を克服する有望なチャンネル材料と考えられるが、ISFET として実用化するためには多くの課題がある。GNR の精密合成には、電子ビームリソグラフィや、カーボンナノチューブの切開が主な方法であるが、精密な技術を必要とし、作製のコストも非常に高い。また、GNR はチャンネル面積が小さく、チャンネル間を流れる電流もグラフェンやシリコンと比較しても圧倒的に少ないという問題点がある。

本研究では GNR に替わる新規炭素材料としてゼオライト鋳型炭素(Zeolite-Templated Carbon : ZTC)に注目した。ZTC は、鉱物の一種であるゼオライトを鋳型としてできたゼオライト骨格状炭素である(Figure 1)。ZTC は炭素骨格が 1 nm 程の幅の GNR の三次元ネットワークで構成され、細孔径は約 1.2 nm で均一である。GNR の 3 次元ネットワークで構成されることから、ZTC は GNR と同様のセンシング感度を維持しながら、検出電流値の増大が期待できる。ZTC は、その合成プロセスにリソグラフィなどの高コストな工程を必要とせず、工業的に安価に製造が可能である。GNR はグラフェンを切り刻む「トップダウン」的手法で得られるのに対し、ZTC は気相蒸着(CVD)法を用いた鋳型炭素化による「ボトムアップ」的手法で調製される。GNR に異種元素をドーピングする場合、構造に欠陥が生じてしまうことが問題であった。しかし、鋳型炭素化は炭素源を自由に選択することが可能であり、窒素などの異種元素を含有した化合物を炭素源にすることで、構造が制御されたまま異種元素のドーピングが可能である。これは ZTC が異種元素ドーピングによる多様な電子特性を発現する可能性をもつことを意味する。これまでの ZTC に関する研究は、電気化学キャパシタや水素吸蔵への応用が多く、電子状態や半導体特性を評価した例はない。ZTC が GNR と同様に ISFET として機能することが示されれば、GNR の特性を有した工業的に利用可能なカーボン系材料として ZTC が注目されるきっかけとなる。本研究では、グラフェン系新規チャンネル材料として GNR の 3 次元ネットワークで構成される ZTC に着目し、その ISFET チャンネル材料への応用を検討することを目的とする。また、異種元素をドーピングした ZTC も調製し、異種元素ドーピングが ZTC のイオンセンシング特性に及ぼす影響を調査する。

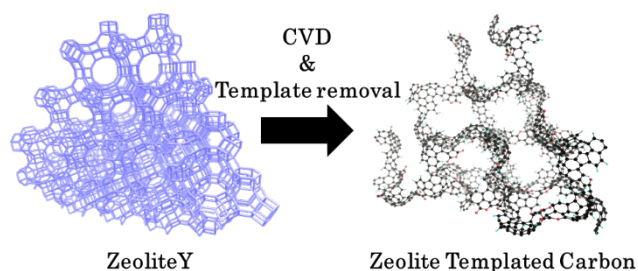


Figure. 1 ZTC の調製手順概略

【研究の経過，結果と考察】

1. Sample preparation

本研究では Y 型ゼオライト (HSZ-320NAA, Na cation type, Tosoh Corp.) を鋳型として ZTC を合成した. Y 型ゼオライトを 150 °C で 48 h 真空乾燥を行った. このゼオライト粉末にフルフリルアルコール(FA)を滴下し真空含浸させ, 真空下, 室温で一晩静置した. 余分な FA をメシチレンで 5 回程洗浄した後, 吸引ろ過によって FA/ゼオライト複合体を得た. この複合体を窒素流通下 80 °C, 48 h 熱処理し, その後, 150 °C, 8 h の熱処理を行った. その後, 窒素流通下で 800°Cまで加熱することで FA を炭素化した. 800 °C を保持したままプロピレン(2 vol % in N₂)を 4 h 流通し, ゼオライト細孔内にさらに炭素を充填させ, 炭素/ゼオライト複合体を得た. CVD 法によりゼオライト細孔外に積層した炭素を除去するため, 得られた炭素/ゼオライト複合体をめのう乳鉢に移し, メタノール中で 30 min 湿式粉碎処理を行った. 47 wt%フッ化水素酸でゼオライト鋳型を除去し, 試料を得た. この Y 型ゼオライトを鋳型とし, FA とプロピレンを炭素源とした ZTC を P-ZTC とする. P-ZTC を金メッシュ電極で挟み, 三極式セルを用いて電気化学的酸化処理を行った. 参照電極に可逆水素電極(RHE), 対電極に Pt, 作用極に試料電極, 電解液に 0.5 mol/L H₂SO₄を用いた. 作用極電位 2.5 V vs. RHE で 200 s 保持し電気化学的酸化処理を行った. 電気化学的酸化を行った後の試料を Ox-ZTC とする. Y 型ゼオライトを 150 °C で 48 h 真空乾燥を行った. このゼオライト粉末にアセトニトリル(ACN)を滴下し真空含浸させ, 真空下, 室温で一晩静置した. 余分なアセトニトリルをメシチレンで 5 回程洗浄した後, 窒素流通下 60 °C, 48 h の熱処理を行った. その後, その後, 窒素流通下で 800°Cまで加熱することで ACN を炭素化した. 800 °C を保持したまま ACN(3 vol % in N₂)を 6 h 流通し, ゼオライト細孔内にさらに炭素を充填させ, 炭素/ゼオライト複合体を得た. P-ZTC と同様の操作によってゼオライト鋳型を取り除き, 窒素ドーピング ZTC 試料を得た. この試料を N-ZTC とする.

2. Ion sensing characteristics of P- Ox- and N-ZTCs.

V_{GS} が負の場合は V_{GS} = -0.1 V, 正の場合は V_{GS} = 0.1 V の時の I_{DS} の値を基準とし, V_{GS} による I_{DS} の変化を計測した. Figure 2 に P-ZTC の V_{GS}-I_{DS} プロットの結果を示す. 比較試料としてカーボンブラックである VXC も同様に評価した結果を示す. VXC をチャンネル材料とした場合は, ゲート電圧 V_{GS} に対して I_{DS} が一定値を示した. イオンの吸着の有無に関わらず導電性に变化が見られないことから, VXC は導体であると見なされる. 一方, P-ZTC では V_{GS} に対して I_{DS} が変化しており, ISFET 特性を示すことが分かる. ISFET 特性は両極性を示しており, この結果は GNR のものと類似している. これは, P-ZTC が GNR と同質の半導体特性を持つことを意味している. ZTC はナノグラフェンの集合体で構成され, TPD 分析結果から大量のエッジ面を持つことが分かっている. この多量のエッジ面に電子が局在化することで, GNR 同様にバンドギャップが形成され, P-ZTC は半導体特性を有したと考えられる.

Figure 3 に典型元素ドーピング ZTC 試料の V_{GS} · I_{DS} プロットの結果を示す. 未ドーピングである P-ZTC は, 正負いずれの方向でも僅かな電気伝導度の増加が確認でき, 両極性を示したが, 酸素をドーピングした Ox-ZTC では V_{GS} の増加に伴って電気伝導度が減少した. Ox-ZTC の I_{DS} 変化割合(センシング感度)は最大で 8 %であり, これは既往のナノグラフェンをチャンネル材料として用いた報告である 12 %に近い値となった. また, 窒素をドーピングした N-ZTC では, V_{GS} の増加に伴って電気伝導度が増加した. これらの結果は, ZTC に対する酸素のドーピングで p 型半導体特性, 窒素のドーピングで n 型半導体特性を有することを示しており, ドーピング種の選択で ZTC の価電子制御が可能であることが分かる.

典型元素のドーピングで, 試料の ISFET 特性が変化した要因について考察する. Table 1 に各試料の仕事関数を示す. 仕事関数はフェルミ準位と真空準位とのエネルギー差であり, 仕事関数が大きいほどフェルミ準位は低エネルギーになる. 未ドーピングである P-ZTC に比べて酸化処理をした Ox-ZTC, 及び窒素をドーピングした N-ZTC は仕事関数がそれぞれ増加, 減少していることがわかる. すなわち, 酸素または窒素のドーピングにより, ZTC のフェルミ準位がそれぞれ減少, 増加している. Ox-ZTC, N-ZTC の ISFET 特性は, このフェルミ準位の増減によって説明することができ, Ox-ZTC は価電子帯に, N-ZTC では伝導帯にフェルミ準位が位置しており, そのため, 前者は p 型半導体的特性を, 後者は n 型半導体的特性を示したと考えられる.

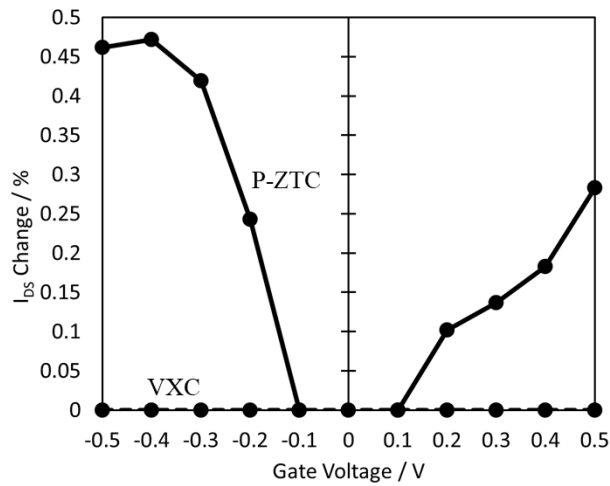


Figure 2. ISFET characteristic curve of P-ZTC and VXC (carbon black).

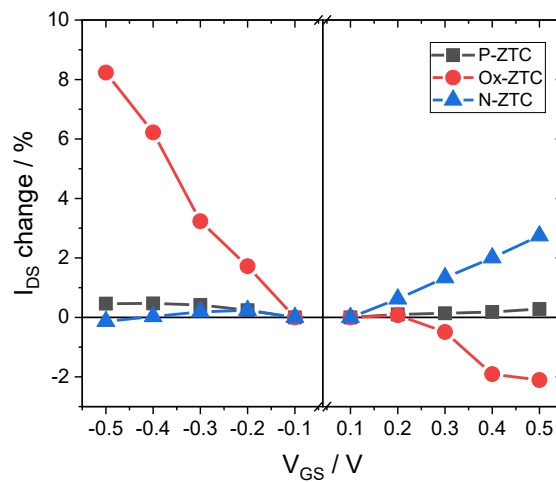


Figure 3. ISFET characteristic curve of P-ZTC, Ox-ZTC and N-ZTC.

Table 1. Work function of ZTC samples

Sample	Work function / eV
P-ZTC	4.56
Ox-ZTC	4.28
N-ZTC	4.72
Au (as reference)	5.1

3. Ion sensing characteristics of Cu doped ZTCs.

Figure 4 に Cu ドープ ZTC 試料の V_{GS} - I_{DS} プロットの結果を示す. Cu-ZTC の ISFET 特性は未ドープである P-ZTC と大きな変化は見られなかった. 遷移金属と窒素を同時に添加している Cu-N-ZTC は両極性を示し, さらに, その $V_G = -0.5$ V でのセンシング感度は約 50% に達した. 既往の研究で, ナノグラフェンを ISFET のチャネル材料として報告しているセンシング感度は 12% 程度で, この約 50% のセンシング感度は, 非常に大きい値であるといえる. 遷移金属のみの添加ではセンシング感度の変化はなかったことから, このセンシング感度の増強は窒素と遷移金属の相互作用が原因であると推察される.

窒素と遷移金属の同時添加による炭素への影響を調査するため, 仕事関数測定, および XPS 測定から電子状態解析を行った. Cu-N-ZTC は窒素ドープされているにも関わらず, その仕事関数は 4.69 eV であり, Ox-ZTC の値に近い値を示した. これは Cu と N の共ドープによってフェルミ準位が減少したことを示している. XPS 測定から各試料の窒素および遷移金属の表面化学

状態を解析した. Figure 5a に N-ZTC, Cu-N-ZTC の N 1s スペクトルを示す. 両者ともに二峰性のピークが確認された. N-ZTC に比べて Cu-N-ZTC は低エネルギー側の Pyridine 型窒素に由来するピーク強度が減少し, 高エネルギー側のピークが増大していることが分かる. Figure 5b に Cu-ZTC および Cu-N-ZTC の Cu 2p スペクトルを示す. Cu-ZTC では 934 eV 付近の $\text{Cu}^{2+}(\text{CuO})$ に帰属されるピークが確認された. Cu-N-ZTC においても同様に Cu^{2+} のピークが確認されたが, そのピーク位置は Cu-ZTC よりも低エネルギー側にシフトしていることがわかった. Bulushev らは, N 1s スペクトルについて, Pyridine 型窒素への銅の配位が 1.47 eV のエネルギーシフトをもたらすことを DFT 計算により明らかにしている. また, Cu 2p スペクトルに

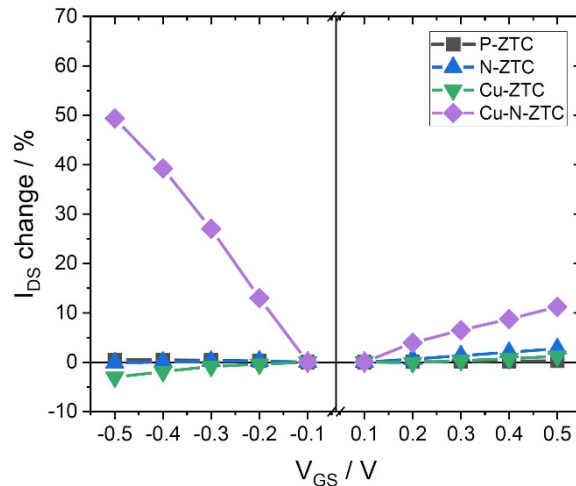


Figure 4. ISFET characteristic curve of Cu doped ZTCs.

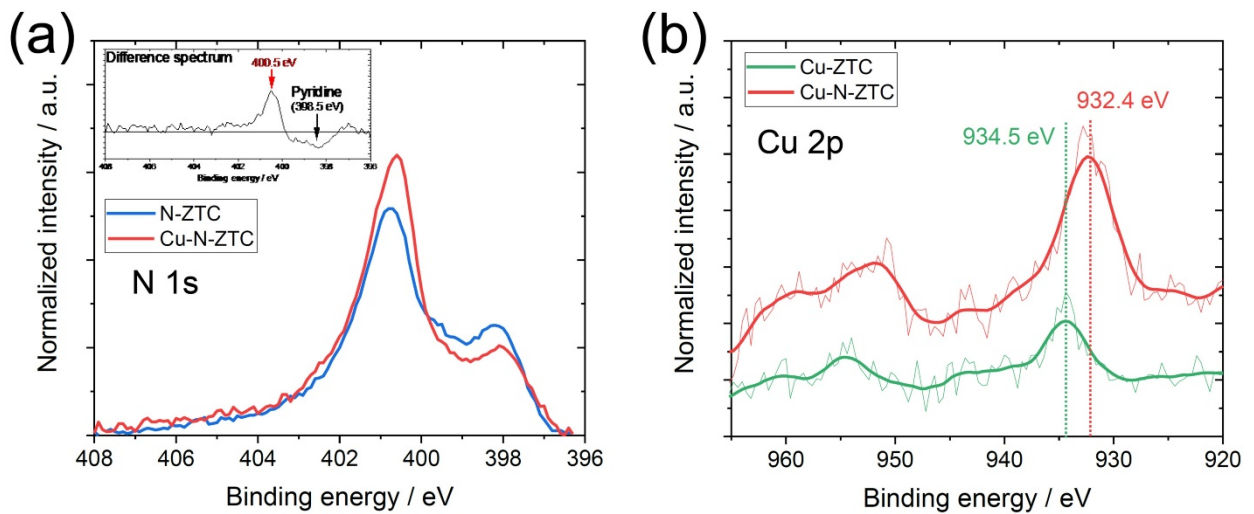


Figure 5. XPS spectra of (a) N 1s region and (b) Cu 2p region of ZTC samples.

については窒素の配位により 1.1 eV のダウンシフトを実験的に確認している. これは Figure 5 に見られる N 1s スペクトルの変化, Cu^{2+} ピークエネルギーシフトと一致しており, 構造中に存在する Pyridine 型窒素が銅イオンと配位して存在していること示唆している. この Cu イオンと窒素の錯体の形成から, Cu-N-ZTC のフェルミ準位の減少を説明できる. 窒素と遷移金属が配位されると, 配位子である窒素の電子は遷移金属側へ引き寄せられる. それに付随して, 窒素は電子求引性をもち, 構造中のカーボンの電子を引き付けるように作用する. 以上のことから, 遷移金属と窒素の錯体の形成は, フェルミ準位を低エネルギー側へシフトさせると考えられる.

前節において, 窒素と遷移金属の配位が形成することで, フェルミ準位が低エネルギー側へ移動していることが示された. しかし, フェルミ準位の移動のみで考察すると, Ox-ZTC 同様, p 型半導体特性であるはずである. しかし, 実際のイオンセンシング特性は両極性を示している. この, 窒素と遷移金属の配位がイオンセンシング特性の両極性を示す要因を調査するため, サイ

クリックボルタンメトリー(CV)測定と XPS 測定を行い、イオンの吸着による電気容量と、それに伴う遷移金属の化学状態を評価した。調製した ZTC の開回路電位(OCP : Open Circuit Potential)は 0.65 V 付近であるため、電位掃引範囲はその±0.25 V である 0.4~0.9 V とした。窒素吸脱着測定から算出された BET 比表面積は試料ごとに異なるため、単位比表面積当たりの電気二重層容量を比較した。Figure 6a に各試料の単位比表面積当たりのサイクリックボルタモグラムを示す。遷移金属を配位させていない P-ZTC, N-ZTC と比較して、Cu-N-ZTC は大きい電気二重層容量を示した。このことから、Cu と窒素の錯体の存在は電解質溶液中のイオンの吸着量を増大させる効果があることが示された。

次に、電位によって遷移金属の化学状態が変化するかどうか評価した。Figure 6a のサイクリックボルタモグラムにおいて、任意の電位で電位掃引を終了し、その直後の試料の XPS 測定を行った。Figure 6b に、電位掃引前(OCP), 還元電位(0.4 V vs. RHE), 酸化電位(0.9 V vs. RHE)での Cu-N-ZTC の Cu 2p スペクトルを示す。電位掃引前に比べて、0.4 V まで掃引した Cu-N-ZTC は僅かに低エネルギー側へピークがシフトしている。また、0.9 V まで掃引した Cu-N-ZTC は高エネルギー側へピークがシフトしていることが観察された。このことから、Cu-N-ZTC 中の Cu の化学状態は電位によって変化していることが示された。この Cu の化学状態変化は電気二重層容量における疑似容量として CV に現れると考えられる。実際に、Cu-N-ZTC の単位比表面積あたりの電気二重層容量は N-ZTC 等の他試料と比べ大きい。Cu は ZTC の窒素官能基に配位し、さらに、電気化学的に酸化還元可能な状態で存在していると推測される。

以上の電気化学的評価から、Cu-N-ZTC の ISFET 特性が両極性を示した要因について考察する。V_{GS} の変化に伴い、Cu の酸化状態が変化している。この酸化状態の変化により、Cu-窒素間の(分極程度)の強弱が変化することで、Cu-N-ZTC は p 型半導体ではなく両極性を示したと考えられる。

Cu-N-ZTC のセンシング感度が増強した要因としては、Cu-窒素錯体の電子的相互作用が変化することで、ZTC の π 電子キャリアを直接的に増減させていることが考えられる。イオンの物理吸着では静電的な力でカーボンの π 電子系のキャリアを補足する。一方、Cu-窒素錯体はカーボン構造に組み込まれており、その電子的相互作用の変化は化学的に π 電子系のキャリアを補足する(増強)と考えられる。前者は物理的な電界効果であり、後者は官能基の化学的変化(化学的な電界効果)としてみなすことができる。この両者の効果によって Cu-N-ZTC は高いセンシング感度を示したと考えられる。以上の考察から、V_{GS} の印加による Cu-窒素間の相互作用(分極)の変化が、イオンセンシング特性の両極性と、センシング感度の増強に起因したと考えられる。

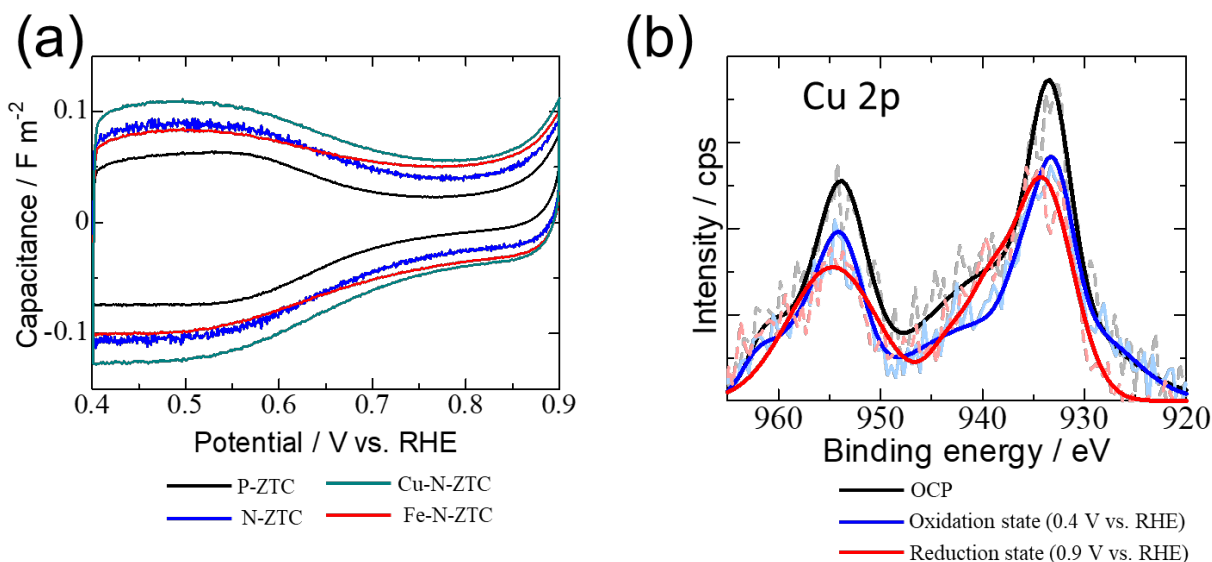


Figure 6. (a) Cyclic voltammograms of ZTC samples obtained in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄. (b) XPS spectra of Cu 2p region for Cu-N-ZTCs being in different redox states.

4. Conclusion

本研究では、GNR の代替材料として GNR の 3 次元ネットワークで構成される ZTC に着目し、その ISFET 特性の評価を行った。ZTC の構造中に、O, N, Cu という種々の異種元素をドープすることが可能であり、それらのドープを行っても ZTC の規則的構造は維持されていた。

種々の ZTC 試料の ISFET 特性を評価した結果、未ドープの ZTC は両極性特性を、O ドープ試料は p 型半導体特性、N ドープ試料は n 型半導体特性を示した。Cu と N の共ドープ試料(Cu-N-ZTC)は ISFET 特性としては両極性を示し、極めて高いセンシング感度を示した。詳細な調査の結果、Cu-N-ZTC の構造中には Cu-窒素錯体が存在し、ゲート電圧の印加によってその Cu の酸化状態が変化することが分かった。Cu-N-ZTC の特異的な ISFET 特性は、この Cu-窒素錯体の存在によって説明することができた。カーボンと異種元素の相互作用に関して、その本質は、極めて奥が深く、未だに理解は不十分である。本研究は、そのような異種元素、特に金属-N 錯体構造がカーボンの電子状態に与える影響を、ISFET 特性として認識したものである。今後、ISFET 特性評価を基軸として、多くの分析、応用評価を進めていくことで、カーボンと異種元素の相互作用の化学を発展できるものと期待している。