

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

5RF-1802 超分子修飾グラフェンを用いた有害物質の
可搬型迅速モニタリング手法の開発
(JPMERF20185R02)
平成31年度～令和2年度

Development of Portable Sensing System for Toxic Chemicals Using Supramolecule-modified Graphene

〈研究代表機関〉

国立大学法人東京農工大学

〈研究分担機関〉

国立大学法人東京大学

国立大学法人京都大学

〈研究協力機関〉

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 有害物質のモニタリングに向けた グラフェンデバイスプラットフォームの創出 (国立大学法人東京農工大学)	16
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 有害物質を高選択的に捕捉する超分子化合物の設計・合成 (国立大学法人東京大学)	26
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 超分子とグラフェンのハイブリッドデバイスの評価 (国立大学法人京都大学)	32

要旨

1. 研究開発目的
2. 研究目標
3. 研究開発内容
4. 結果及び考察
5. 研究目標の達成状況
6. 引用文献

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細	41
-----------------	-------	----

Ⅳ. 英文Abstract	45
---------------	-------	----

I. 成果の概要

課題名 5RF-1802 超分子修飾グラフェンを用いた有害物質の可搬型迅速モニタリング手法の開発

課題代表者名 生田 昂 (国立大学法人東京農工大学大学院 工学研究院 助教)

※令和3年3月時点の所属で記載してください。なお、役職の記載まで必須です。

重点課題 主：【重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

副：【重点課題⑭】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）（5-3）子どもへの化学物質のばく露評価及び健康影響検出に係る先進的研究

研究実施期間 平成31年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	5,391	5,391
令和1年度	5,990	5,990
令和2年度	5,990	5,990
合計額	17,371	17,371

本研究のキーワード グラフェン、超分子、センサ、環境計測、微量検出、ガス検出、金属イオン検出、ホストゲスト相互作用、電界効果トランジスタ、揮発性有機化合物

研究体制

(サブテーマ1)

有害物質のモニタリングに向けたグラフェンデバイスプラットフォームの創出 (東京農工大学)

(サブテーマ2)

有害物質を高選択的に捕捉する超分子化合物の設計・合成 (東京大学)

(サブテーマ3)

超分子とグラフェンのハイブリッドデバイスの評価 (京都大学)

研究協力機関

研究協力機関はない。

1. はじめに (研究背景等)

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、現地で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。

ここでセンサ技術において、高選択性や迅速性といった「高性能化」と、可搬性を実現する「小型化」はトレードオフの関係にあるとされてきた。例えば小型化に着目すると、現在小型センサの主流である酸化半導体型のセンサは半導体をヒーターで昇温し、物質と半導体表面が化学反応を起こす際に生じる電流値変化を読み取ることを検出機構としている。この方法では、界面反応を起こしうる分子全てを検出し得るため、高選択的にターゲット化合物を認識して検出することが極めて困難とされてきた。また同時に、昇温を必要とするためエネルギー効率が低いことが問題点としてあげられるなど、高性能化との両立は困難であった。

以上のような背景から、有害物質を迅速かつ高感度・高選択的に測定可能な小型センサデバイスの実現には、新しい設計指針の創出が求められている。

2. 研究開発目的

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、酵素を模倣した超分子の高選択性と、グラフェン電極の高感度を融合することで、従来トレードオフとなる「高性能化」と「小型化」の両立を実現する。センサの可搬性と有害物質のリアルタイムモニタリングは、学術的興味のみならず社会的要請が極めて高いものの、トレードオフの関係にあるこれらの両立は従来困難とされてきた。一方で本研究における、センサの検出機構として超分子による標的物質の選択的捕捉という、自然界の酵素を模倣した設計と、グラフェンが表面変化を高感度に検出できるという特徴と融合することにより、ppb オーダでの検出を目指す野心的な研究である。加えて、本デバイスは昇温の必要がなく、グラフェンの高移動度という特徴から、わずか 10^{-6} W という従来半導体より 3 桁以上の低消費電力でセンサデバイスの駆動が期待されている。また、対応する有害物質に合わせてグラフェン上に表面修飾する超分子を変更することで、多種多様な有害物質を選択的に検出するデバイスを実現する。これらはデバイスをアレイ化することによって、夾雑系における多成分同時計測が期待されるなど、その設計概念は他の既存センサに類を見ない独創的なものである。

以上のように本センサは革新的なモニタリング技術の創製として、既存の制約を覆す活用展開が期待され、環境研究と環境市場に多大な波及効果をもたらす研究である。

3. 研究目標

全体目標	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。 また、対応する有害物質に合わせてグラフェン上に表面修飾する超分子を変更することで、多種多様な有害物質を選択的に検出するデバイスを実現する。これらはデバイスをアレイ化することによって、夾雑系における多成分同時計測を実現する。
サブテーマ 1	有害物質のモニタリングに向けたグラフェンデバイスプラットフォームの創出

サブテマリーダー /所属機関	生田 昂/東京農工大学大学院
目標	研究目標として、①センサの根幹部であるグラフェン電界効果トランジスタの高性能化(移動度5000 cm ² /Vs以上、ディラックポイント電圧バラつき1 V以下)、②ターゲット分子捕捉能を有する超分子の修飾による機能化、③有害物質をppt~ppbレベルでの検出デバイスの開発を目標とする。更にそれらを集積化することにより複雑環境下におけるターゲット検出に対しロバストなセンシングシステムの構築を目指す。

サブテマ2	有害物質を高選択的に捕捉する超分子化合物の設計・合成
サブテマリーダー /所属機関	正井 宏/東京大学大学院
目標	近年、分子の形や性質を認識して取り込む超分子と呼ばれる化合物は、様々な物質の中から標的物質を識別することから、自然界における酵素のモデル化合物として注目されている。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。本研究において標的とする有害物質としては、(i) 窒素酸化物、硫黄酸化物などの無機酸性ガス、(ii) ベンゼン、ヘキサン等の揮発性有機化合物(VOC)に加えて、(iii) 銅、カドミウム、鉛などの有害重金属イオンを検出対象とする。

サブテマ3	超分子とグラフェンのハイブリッドデバイスの評価
サブテマリーダー /所属機関	玉木 孝/京都大学大学院
目標	超分子修飾グラフェンデバイスにおけるハイブリッド方法の探索やデバイスの動作メカニズムの解明を目指す。ハイブリッド方法に関しては、原子間力顕微鏡(AFM)や走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた表面観測による修飾状態の評価を行う。また、デバイスの動作メカニズムを理解するため、量子化学計算(DFT計算)などを用いた検出対象分子の配位状態の評価及び検出原理の解明を目指す。デバイスのアレイ化に際しては、機械学習などを用いたデータ解析の検討を行う。

4. 研究開発内容

(1) サブテマ①「有害物質のモニタリングに向けたグラフェンデバイスプラットフォームの創出」

東京農工大学 助教 生田 昂

サブテマ①ではセンサの根幹部であるグラフェン電界効果トランジスタの高性能化及びターゲット分子捕捉能を有する超分子の修飾による機能化を行い、有害物質検出デバイスの開発を行う。更にそれらを利用することにより複雑環境下におけるターゲット検出に対しロバストなセンシングシステムの構築を目指す。本項では研究目的の主たる部分である有害物質検出の部分に記載する。

(i) 超分子修飾グラフェンを用いた無機系有害ガスの高感度計測

本研究では、無機系有害ガスの測定対象としてNO₂及びSO₂をはじめとする無機酸性ガスの検出を試みた。サブテーマ②において合成された金属錯体系の超分子をグラフェン上に修飾し、有害ガスの検出の実証試験を行った。有害ガスの発生には、悪臭防止法施行規則ならびに厚生労働省編集の作業環境測定ガイドブックに採用されているパーミエーション法を採用し、ガステック社の校正用ガス調整装置パーミエーター (PD-1B) 及び、ガステック社製パーミエーションチューブを使うことにより、数ppb～sub ppmオーダーの校正ガスを発生させる。その後、その校正ガスをマスフローコントローラーを利用し、更に希釈ガス混合を行いサブppb～sub ppmオーダーでの有害ガス中でのセンシング能力評価を行った。

(ii) 超分子修飾グラフェンを用いた揮発性有機化合物 (VOC) の検出

上述した (i) 項と同様に、まずベンゼンに対し高い結合定数を有するホストゲスト型の超分子をグラフェン上に展開し、そのデバイスを使用しベンゼンの検出を試みる。さらに、ヘキサンとの高い親和性を有する同様のホストゲスト系の超分子を展開しヘキサンの検出実証を行う。

なおベンゼンおよびヘキサンの発生には、ディフュージョンチューブ法を用い校正ガスの発生を行う。具体的には、上記パーミエーターと、ベンゼン溶液をディフュージョンチューブ (ガステック社) 内に導入することにより、ppmオーダーの校正ガスを発生させ、その校正ガスを2つのマスフローコントローラーを用い、更なる希釈を行いppb～ppmオーダーの濃度領域で、それぞれの有機分子の検出を行った。

(iii) 超分子修飾グラフェンを用いた重金属イオンの検出

グラフェンは、高い化学的安定性を有しており、溶液環境下においても酸化還元反応に対し高い耐性を有していることから、溶液中において直接イオン検出が可能である。そのことを利用し、グラフェンデバイス上に溶液滴下可能な系を整え、重イオン検出の実証試験を行う。

(i)、(ii)と同様に重金属イオン検出に向け多座配位子型の超分子をグラフェン上に修飾し、重金属イオンの検出を試みる。本測定では、上記(ii)、(iii)におけるガス測定の測定系とは異なり、シリコン基板上にシリコンゴムを成形したゴムプールを取り付け、その中に溶液を滴下することにより重金属イオンの検出の実証を行う。測定は溶液滴下によるpH変化を抑えるために、緩衝溶液中で行い重金属イオンの変化を観察できる測定系とし評価を行った。

(v) グラフェンセンサによる夾雑環境下での計測

(i)～(iii)で得られた知見を元に大気中での二酸化窒素検出、他種イオン夾雑下での銅イオン検出等を試みた。測定系としてはそれぞれ上述の方法を用いた測定環境の構築を行う。

本測定により、本研究課題における最重要課題である夾雑環境中におけるターゲット物質の選択的検出の概念実証を行うと同時に本研究により作製された超分子修飾グラフェンデバイスの環境センサ応用への優位性を示した。

(appendix) グラフェン電界効果トランジスタのセンシング原理

グラフェン電界効果トランジスタは表面に吸着する分子の静電ポテンシャルや保有電荷などの外場によりその伝達特性がシフトすることが知られている。本研究ではこの特性を利用し分子検出を行う。図0.1に示すように、グラフェン電界効果トランジスタのゲート電圧ードレイン電流依存特性はV字の伝達特性を示す。これに対し負電荷を有している分子が吸着した場合、図0.1中青線のようにグラフとして伝達特性が正方向側にシフトする。反対に、正電荷を有している分子が吸着した場合は負方向側にシフトを起こす。この原理をセンシングに応用することによりグラフェン電界効果トランジスタを用いたセンサでは伝達特性のシフトにより分子の検出の判断を行う。

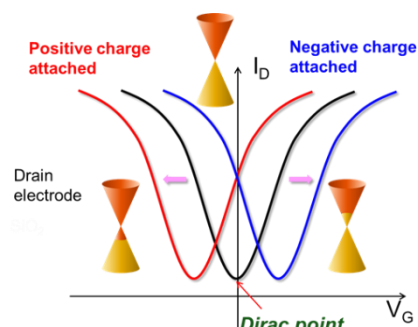


図0.1 グラフェンセンサの動作原理

(2) サブテーマ②「有害物質を高選択的に捕捉する超分子化合物の設計・合成」

東京大学 助教 正井 宏

近年、分子の形や性質を認識して取り込む超分子と呼ばれる化合物は、様々な物質の中から標的物質を識別することから、自然界における酵素のモデル化合物として注目されている。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。本研究において標的とする有害物質としては、(i) 窒素酸化物、硫黄酸化物などの無機酸性ガス、(ii) ベンゼン、ヘキサン等の揮発性有機化合物 (VOC) に加えて、(iii) 銅、カドミウム、鉛などの有害重金属イオンを検出対象とする。それぞれの有害物質に対して特異的な選択性を発現するための超分子設計指針は下記のとおりである。

(i) 有害ガス分子を高選択的に捕捉する超分子の合成

無機酸性ガスなどの高毒性ガス物質を検出する機構としては、それらの物質と選択的な結合で知られる人工酵素モデル化合物群に着目した。ヘモグロビンを構成するヘムに対する人工モデルとして知られる金属ポルフィリン錯体は、その中心金属上において一酸化炭素などの無機酸化物と強固に結合することが知られている (図0.2)。そこで本研究では、無機酸性ガスなどの高毒性ガス物質と選択的に結合する超分子化合物群として金属ポルフィリン錯体に注目し、グラフェン基板上への導入を試みる。金属ポルフィリン錯体の分子骨格修飾や中心金属を種々合成し、それらと有害ガス分子との結合を系統的に探索することで、有害ガスへの配位能やガス選択性をチューニングする。合成後はサブテーマ①におけるグラフェン基板上に修飾することでデバイスを作成する。デバイス上における金属ポルフィリン錯体への選択的な結合をグラフェンセンサにおける特性変化として検出することで、特定の有害ガスに対する選択性の発現を目指す。ここで金属錯体は特定の官能基を配位結合によって認識することが可能である。従って金属の種類を種々変更することで、特定の官能基を有する有害物質を選択的に捕捉することが期待される。分子認識能の詳細な定量・比較が必要な場合は、検出対象分子存在下における吸収・発光スペクトルや核磁気共鳴法をはじめとする分光化学的手法に基づき、有害物質の捕捉能を分子レベルで評価する。分子骨格をチューニングすることで、他物質が共存するといった夾雑環境下や、高温や低温、高湿といった過酷な環境下でも効率的に捕捉する超分子を構築する。

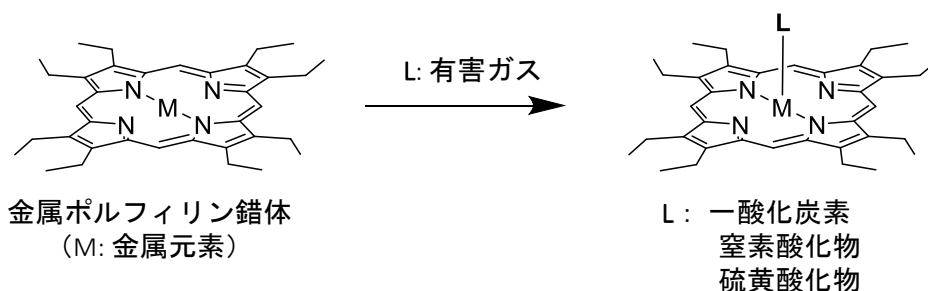


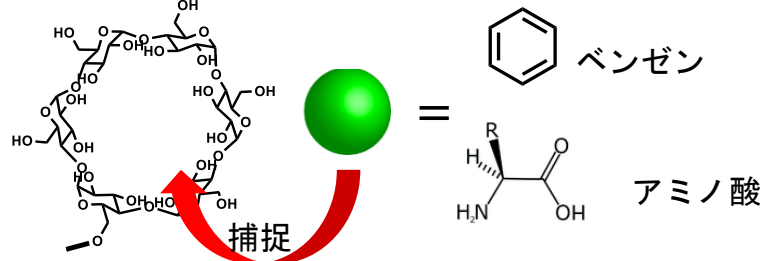
図0.2 有害ガスを捕捉する超分子化合物とその捕捉機構

(ii) 揮発性有機化合物 (VOC) を高選択的に捕捉する超分子の合成

ベンゼン等のVOCに対する認識機構としては、有機環状超分子による認識に注目する。VOCは環境に与える影響が大きいものの、従来型の無機半導体型のセンシング機構では高選択的な検出が困難とされてきた。ここで従来型のセンサ材料としては、酵素 (例: 血糖値センサ) ・金属錯体 (例: アルコール検査) を用いたものが知られているが、これらは主に有機化合物の極性官能基を足掛かりとしてその選択的検出に成功している。一方でベンゼンやヘキサンなどの有害かつ低極性のVOCは、小型センサではその選択的認識が困難とされており、新しい検出システムの開発が求められてきた。そこで本研究では、ベンゼンやヘキサンなど従来センサでは認識困難な低極性VOCを特異的に捕捉する環状分子であるシク

ロデキストリンに注目する（図0.3）。シクロデキストリンは様々なサイズを有する環状分子であり、そのサイズに特有の分子認識に対する選択性を有する。特に、シクロデキストリンの構成要素であるグルコースはキラリティを有する骨格であるため、シクロデキストリンの内部空孔にもキラリティが発現し、キラルな空孔環境を形成している点も特筆に値する。さらにこの周囲の官能基を合成化学的に修飾することで、捕捉能や選択性を系統的に調節することも可能である。これらシクロデキストリンを中心とする超分子群をグラフェン上に分子修飾することで、高感度かつ選択的な分子認識を実現する。

シクロデキストリン誘導体



✓ サイズ認識 ✓ キラル認識

図0.3 シクロデキストリン類の構造とその特徴

(iii) 有毒金属イオンを高選択的に捕捉する超分子の合成

有毒金属や重金属を捕捉する超分子として、金属錯体に対して配位可能な部位（配位子）を複数有する化合物（多座配位子）に着目した。金属錯体はその元素固有の軌道エネルギーによって、結合可能な配位子の数や、配位しやすい元素に傾向がある。従ってセンサとなる超分子として、配位点の数やその配位元素を合成化学的に規定することで、複数の金属イオン存在下から特定の有害金属のみを選択的に捕捉することが期待される。本研究ではそのような超分子として、窒素原子や硫黄原子・酸素原子に着目し、骨格内にこれら配位元素を複数有するユニットを合成する（図0.4）。配位子となるユニットをグラフェン電極上に導入することで、高選択的なセンシングデバイスを実現する。

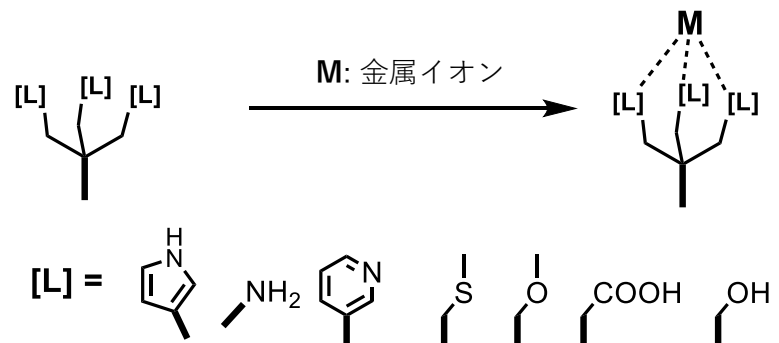


図0.4 金属イオンを捕捉する超分子化合物とその捕捉機構

(3) サブテーマ③「超分子とグラフェンのハイブリッドデバイスの評価」

京都大学 博士研究員 玉木 孝

本サブテーマでは、超分子修飾グラフェンデバイスにおけるハイブリッド方法の探索やデバイスの動作メカニズムの解明を目指した。ハイブリッド方法に関しては、(i)原子間力顕微鏡 (AFM) 及び走査型電子顕微鏡 (STM) を用いた表面観測による修飾状態の評価や、電気化学的手法 (CV) を用いた表面修飾の定量的評価を行った。また、デバイスの動作メカニズムを理解するため、(ii)量子化学計算 (DFT計算) を用いた検出対象分子の配位状態の評価及び検出原理の解明を目指した。また、(iii)アレイ化デバイスの機械学習を用いたデータ解析手法の検討を行った。

(i-1) AFMを用いた表面観察による、ハイブリッドデバイスの状態評価

グラフェンに対する有機修飾において、表面上における分子構造は非常に重要なファクターである。特に、グラフェン上においては凝集体状態ではなく、自己組織化単分子 (SAM) 膜に近い状態をとっている

ことが望まれる。このため、金属ポルフィリンを修飾したグラフェンデバイスの表面について、AFMを用いた表面観察を行った。

(i-2) STMを用いた金属ポルフィリンのSAM膜観察

グラフェンと同様の平面構造を有する高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面上で、メソ位に長鎖アルキルを有するポルフィリンのフリーベース体はSAM膜を形成し、ラメラ構造を取ることが知られている。本研究で選択性を獲得するために使用する金属ポルフィリンにおいても、同様の構造を取るのかについて、STMを用いたナノスケールオーダーでの表面観察を行った。

(i-3) CV測定によるグラフェン上の超分子の修飾密度の算出

超分子修飾グラフェンデバイスにおいて、表面上にどの程度分子が存在しているのかを定量的に調査するため、電気化学的手法によって修飾密度の算出を試みた。グラフェンと同様の平面構造を有するHOPGを作用電極とし、その表面上にピレンをアンカーとして有する分子を修飾した。その作用電極を用いて、サイクリックボルタモグラムを測定することで、酸化還元反応で使用される電子数を計測しグラフェン上での修飾分子密度の算出を行った。

(ii-1) DFT計算を用いた金属ポルフィリンによる酸性ガス分子の配位状態の評価及び検出原理の考察

対象とする酸性ガス分子(NO_2 , SO_2)を超分子修飾グラフェンでどのように検出されるのか、その原理を明らかとするため、量子化学計算による考察を行った。(i-2)のSTMを用いた表面観察の結果から、ポルフィリンの π 平面とグラフェン平面は平行に存在することが確かめられているため、ガス分子はポルフィリンの中心金属に配位している構造を取っていることが予想された(図0.5)。そこで、そのような配位を取ることで検出を可能にしていると考え、金属ポルフィリンへ酸性ガスが配位した最適構造をDFT計算により求めた。計算手法としては、有害分子と超分子の二成分系の最適構造を、量子化学計算ソフトGaussianに実装されている、分散力補正されたDFT法であるB3LYP+D3(BJ)法を用い、ガス分子と超分子間での相互作用エネルギーの差を評価した。

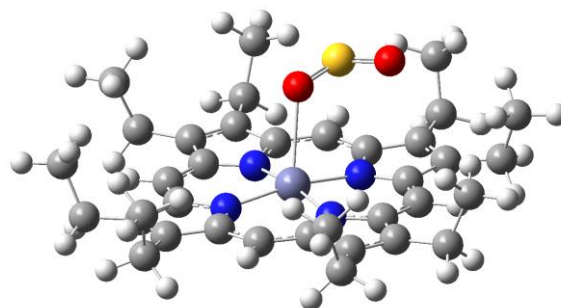


図0.5. ガス分子が金属ポルフィリンに配位した構造の予想図

(ii-2) Mnフタロシアニンにおける NO_2 に対する特異的な応答

金属フタロシアニン(Metal = Mg, Mn, Cu, Co, Pd, Ni)を修飾したグラフェンデバイスの NO_2 に対する応答を検討した結果、ほとんどの金属種で移動度は低下するか変化しないという結果が得られた一方、Mnフタロシアニンのみが優位に移動度の上昇が確認された。その原因を探るため、各金属フタロシアニンに対し上記(ii-1)と同様のDFT計算を行い、分子のフロンティア軌道の相関関係を評価した。

(ii-3) 反応性分子検出における理論計算

チオール-エン反応を利用した分子修飾グラフェンデバイスによる有毒ガス分子(メタンチオール)の検出メカニズムに関して、第一原理計算をベースとしたDFT計算を行った。Quantum Espressoパッケージに実装されている一般化勾配近似法(GGA-PBE)とファンデルワールス(vdW)補正法(vdW-df2-cx)を用いた方法で行った。また、汎関数としてVanderbiltのウルトラソフト擬ポテンシャルを利用し、運動エネルギーのカットオフは、波動関数が35Ry、電荷密度が250Ryです。7×7のスーパーセルにNAMおよびNAM-MeSH分子を加え、9×9×1のk-pointを用いて計算を行った。本計算で得られた結果と実際の実験

結果との比較により検出結果の妥当性を議論した。

(iii) 機械学習を用いたアレイ化デバイスのデータ解析

本研究で提案している超分子修飾グラフェンデバイスは、電界効果トランジスタの構造を取っているため、多数のデバイスをアレイ化することによって必要となる測定装置が増加してしまう。このため、限られた測定装置でアレイ化したデバイスのデータ解析が可能であるかについて、機械学習を用いた検討を行った。デバイス応答を模倣した1次元ベクトルデータを利用し、ニューラルネットワークモデルを用いて、アレイ化したデバイスの応答を一つのシグナルとして得た場合でも検出信号を適切に評価できるかどうかを検討した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本研究課題では、上述の研究開発内容に従い、主に以下の成果を得た。

- 1) 金属錯体分子修飾デバイスによるppbレベルでの酸性ガス検出センサ
- 2) ホスト-ゲスト相互作用を利用した有機物検出センサ
- 3) 化学反応を利用した有害物質検出センサ
- 4) 環状分子を利用した重金属イオン検出センサ
- 5) 夾雑環境における各種センサの動作実証

1) 金属錯体分子修飾デバイスによるppbレベルでの酸性ガス検出センサ

本研究では、酸性雨の原因となりうる無機系酸性ガスである二酸化窒素 (NO_2) 及び二酸化硫黄 (SO_2) の高感度検出センサの実現に向けての開発を行った。これらの酸性ガスは、 NO_2 は環境規制値が「1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること」、 SO_2 は環境規制値が「1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1 ppm以下であること」であるため、 NO_2 及び SO_2 の検出可能範囲はppb領域であることが望ましい。この要求を満たすため、グラフェンと金属錯体の一種である金属ポルフィリンと金属フタロシアニンの酸性ガス配位能に注目し、センサデバイスの開発を行った。

図0.6(a)に酸性ガス検出結果の一例としてMgポルフィリンをグラフェン上に修飾したデバイスにおける NO_2 応答性を示す。 NO_2 濃度の増加に伴い伝達特性が正方向にシフトしている。このことから、本研究で作製した金属錯体分子修飾デバイスでは NO_2 をppb領域での検出能があることが分かった。また、横方向のシフト量を各 NO_2 濃度でプロットし、ラングミュアの吸着等温式で解析した結果を図0.6(b)に示す。この結果から、解離定数は45 ppbと算出され、1~800 ppbの濃度領域において高い定量性を有していることが示され、環境基準値近傍において高い定量性を有したセンサの実現に成功した。

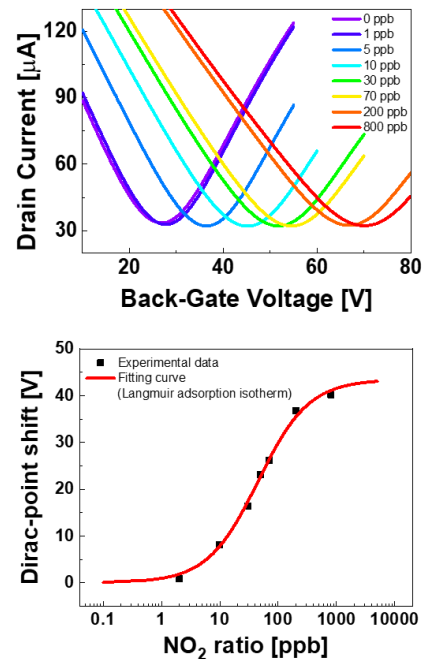


図0.6 Mgポルフィリン修飾デバイスを用いた NO_2 計測 (a) 伝達特性変化, (b) ディラックポイント電圧の NO_2 濃度依存性

同様の測定を、金属錯体とガス種をSO₂に変更し環境基準値近傍における応答性と定量領域をまとめたものの一部を表0.1に示す。金属ポルフィリンの系において中心金属の選択により、NO₂とSO₂それぞれのガスに対しppt~ppm領域まで幅広い濃度領域に対応可能なセンサの実現に成功した。金属フタロシアニンの系においては、ポルフィリンの系で実現が困難であったSO₂に応答しないセンサの実現に成功した。また、一部のポルフィリンとフタロシアニン修飾デバイスでは、NO₂及びSO₂の双方に応答を示さないデバイスが存在した。これは、実測定時における電圧シフトの基準電極として使用可能であり、非常に有意義な結果となっている。これらの結果から最適な金属ポルフィリン及びフタロシアニンを修飾することにより、グラフェンデバイスをを用い環境中のNO₂及びSO₂をppt~ppmレベルで検出可能であることを実証した。

表0.1 各分子修飾によるデバイスのガス応答

修飾分子	二酸化窒素 (NO ₂)	二酸化硫黄 (SO ₂)
Mgポルフィリン	検出可能 (1~1000 ppb)	検出可能 (1~1000 ppb)
Niポルフィリン	応答無し (1~1000 ppb)	応答無し (1~1000 ppb)
Rhポルフィリン	検出可能 (0.010~5 ppb)	検出可能 (0.50~1 ppb)
Mgフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	応答無し (1~1000 ppb)
Mnフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	応答無し (1~1000 ppb)
Cuフタロシアニン	応答無し (1~1000 ppb)	応答無し (1~1000 ppb)
未修飾グラフェン	応答無し (1~1000 ppb)	応答無し (1~1000 ppb)

2) ホスト-ゲスト相互作用を利用した有機物検出センサ

a) ガス分子(ベンゼン)検出

揮発性有機化合物 (VOC) の検出を目的としてベンゼンの検出を試みた。ベンゼンの検出に際し、ベンゼン捕捉用分子として、高いベンゼンの包接能を有するβ-シクロデキストリンにアンカー部位としてペリレンを導入したものをグラフェン上に修飾し測定を行った。また、ベンゼンの環境規制値が「1年平均値が0.003 mg/m³以下であること」であるため、計測濃度領域としては0.0008~0.08 mg/m³の範囲で計測を行った。

測定結果を図0.7に示す。伝達特性の結果よりベンゼンの導入に対し伝達特性がシフトし、ベンゼンが検出出来ていることが分かる。このシフトは、ベンゼンがシクロデキストリン内部に包接される際に、シクロデキストリンの分子骨格が歪み分子内ポテンシャルが変化しているのを、グラフェンデバイスが検出しているためと考えられる。また、この結果より環境規制値以下の濃度領域に対しても応答しており、Langmuir吸着等温式における結合解離定数が0.0011 mg/m³であることから環境基準濃度近傍で高い定量性を有していることを実験的に明らかにした。

b) キラル分子検出

超分子が高度な分子認識を示す一例として、環状ホスト分子として知られるβシクロデキストリン類縁体を共役骨格と接合し、グラフェンナノ電極を用いたデバイスにおけるキラル認識センサとしての性能を探索した。共役骨格の中でも伝導性に優れたフェニレンエチニレン骨格に対して、PM β-CDを接続したセンサ分子(図0.8(a))をグラフェン電極に接合し、電気的特性のモニタリングを行った(図0.8(b))。キラル物質の一例としてアミノ酸を選択し、そのD体・L体の水溶液を中性条件で作用させたところ、両者が異なる電気特性を示すことが明らかとなった。特にセリンにおいては、L体においては包接に伴う電流値変化が観測された一方で、D体では電流値変化が観測されず、D体とL体に大きな差がみられた。トリプトファンにおいても、L体がD体に比べて比較的大きな電流値を与えた。化学物質において、そのキラリティが環境・人体への有害性を左右する例が多く知られている中、電氣的にキラリティを識別するデバイスは数少ない。本系はグラフェンデバイスと超分子の融合によって、物質のキラリティを電氣的に区別する先駆的な例として位置付けられ、キラリティに基づく有害物質の識別・定量可能なデバイスへ

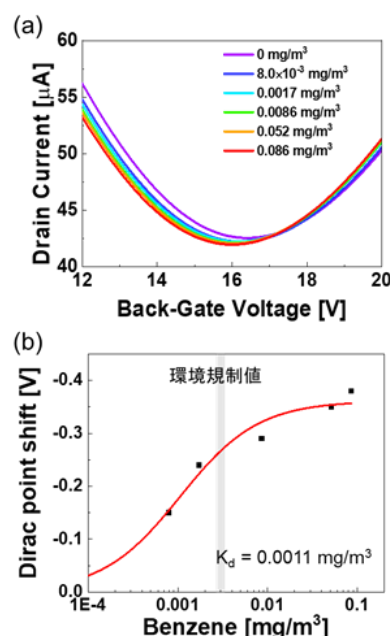


図0.7 シクロデキストリンを用いたベンゼン検出

- (a) 各濃度における伝達特性変化,
- (b) ディラックポイントのベンゼン濃度依存性

の応用が期待される。

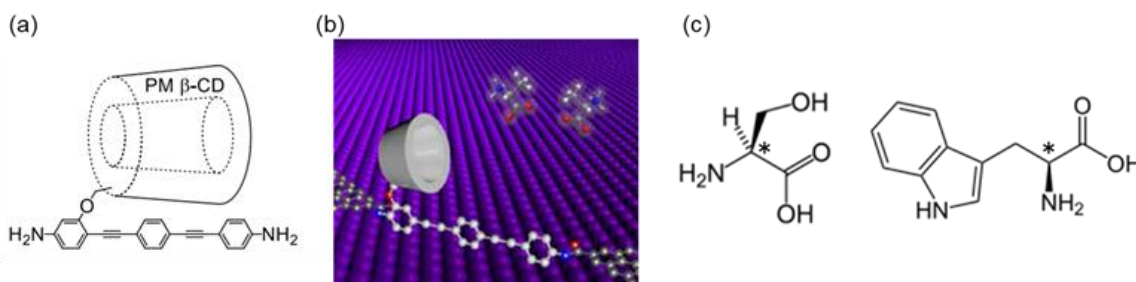


図0.8 (a) キラル化合物検出に用いたシクロデキストリン誘導体 (b) (L)-, (D)-アラニン为例としたキラル認識の概念図 (c) (L)-セリン (左) と(L)-トリプトファン (右) の構造式

3) 化学反応を利用した有害物質検出センサ

物質や構造に特異的な反応を起こす化学反応に注目し、超分子による分子検出機構を更に発展させた化学反応を利用した物質検出センサの構築を行った。

a) チオール-エン反応を利用した悪臭物質検出

腐敗臭などの悪臭原因となるチオール類の検出を目的として、チオールに対し選択的に反応するチオール-エン反応を利用したメタンチオール検出の実証を試みた。

まず、チオール-エン反応を起こす分子として、N-(9-アクリジニル)マレイミドをグラフェン上に修飾し、メタンチオール導入に伴い、図0.9(a)に示す反応を起こすような測定系を構築した。

10 ppbのメタンチオール暴露前後での、伝達特性の結果は図0.9(b)のようになり、伝達特性は負方向にシフトした。この結果は、後述するスーパーセルを利用したグラフェン上の第一原理計算から求めたシフト方向とも一致した。また、選択性評価の結果から、本センサはメタンチオールに対し優位にシフトしていることが分かった。これらの結果から、化学反応を利用した分子検出に成功し、10 ppbもの低濃度において悪臭原因物質であるメタンチオールが検出可能なセンサの開発に成功した。これは、チオール類の検出に用いられている検知管を利用した検出手法と比較し一桁以上低い濃度領域を検出可能であり、チオール類の簡易検出が可能なセンサデバイスとして利用できる。

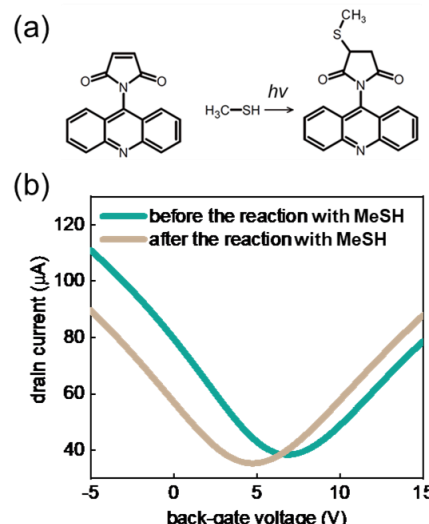


図0.9 (a) 利用した反応、(b) 10 ppbメタンチオール暴露前後の伝達特性変化

b) 分子の結合開裂を利用した一酸化炭素検出

本研究では、多段階調節機能を単一の材料で達成するための、ルテニウムポルフィリン錯体を鍵とする新しい高分子材料の設計を提案し、その実証に初めて成功した。即ち、ルテニウムポルフィリン錯体と白金錯体という二種類の金属元素を含む高分子材料に着目した。ここでルテニウムポルフィリン錯体は一酸化炭素ガスを認識してポリマー鎖を切断し、白金錯体を含む発光性の単量体（モノマー）が生成する。しかし一酸化炭素ガスに一定時間暴露させ、生じる材料の発光強度を調査したところ、ガスが低・中・高という 三つの濃度領域で異なる応答性を示し、二つ異なる閾値を有する自動調節システムを有することが明らかとした（図0.10）。この閾値は温度や反応時間により調整可能で、高温にすることにより大幅に感度を向上させることが可能である。この自動変調システムは、センシング応答において応答不要な微小量の出力を自動的に排除しつつ、感度を自動的に変調させることで過剰応答を防ぐ仕組みが整っていることから、より安定的な環境モニタリングを実現する上で重要な要素技術であると言える。

将来的には、環境産業に限らず、このようなシステムを多様な人工材料に組み込むことにより、センサ・コンピュータ・物質生産システムなどの応答性や生産性が、周りの状況に応じて自律的に変化することが可能になると考えられる。

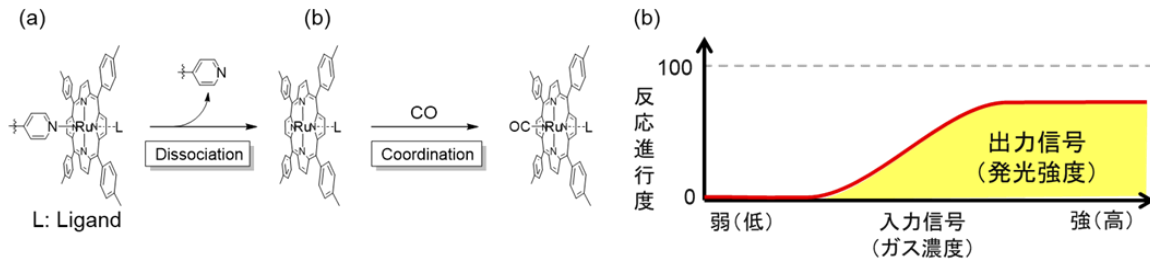


図0.10 (a) ルテニウムポルフィリン錯体と一酸化炭素の配位子交換反応機構 (b) 二つ異なる閾値を有する自動調節システムの概念図

4) 環状分子を利用した重金属イオン検出センサ

・チアカリックスアレーンを用いた銅イオン検出

重金属イオン検出に向けて超分子の一種であるチアカリックスアレーンをグラフェン上に修飾し、銅イオンの検出を試みた。銅の排水中における環境規制値が3 mg/L (~48 μM)であることから、測定濃度領域として1 μM~1 mMの濃度範囲で測定を行った。

各銅イオン濃度における伝達特性シフト量をプロットした結果を図0.11に示す。このグラフから各濃度において伝達特性が正電圧方向にシフトしているのが分かる。また、環境規制値である48 μM前後においてもシフトが観察されており、更にはその濃度以上の濃度領域においても電圧シフトが観察された。このことから、本研究で作製したチアカリックスアレーン修飾グラフェンデバイスが環境計測用センサとしての要求を満たしていることが分かる。本デバイスは特に環境規制値を超えた濃度領域において高い応答性を示していることから、基準値を超過していると考えられる現場での使用が有用であると考えられる。

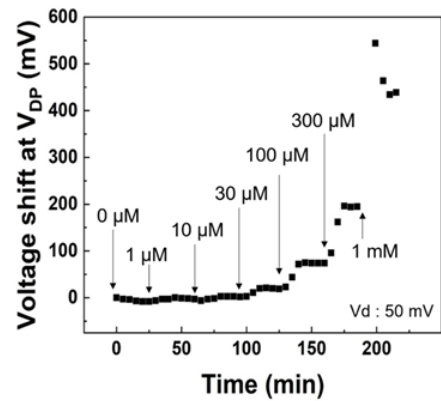


図0.11 チアカリックスアレーンを利用した銅イオン検出

5) 夾雑環境における各種センサの動作実証

a) 大気雰囲気中での二酸化窒素検出

1) で得られた結果から、Mgポルフィリン修飾グラフェンデバイスを用いた大気夾雑下での二酸化窒素検出を試みた。図0.12に大気ガスで希釈した二酸化窒素をppbの濃度領域で導入した時のデバイス応答のグラフを示す。1)の結果と同様の応答が観察され、大気中においても環境基準値(40~60 ppb)前後において二酸化窒素の検出に成功した。本結果は、本グラフェンデバイスが実環境中での使用が可能であることを示し、環境計測に本デバイスが高い可能性を有していることを証明した結果となっている。

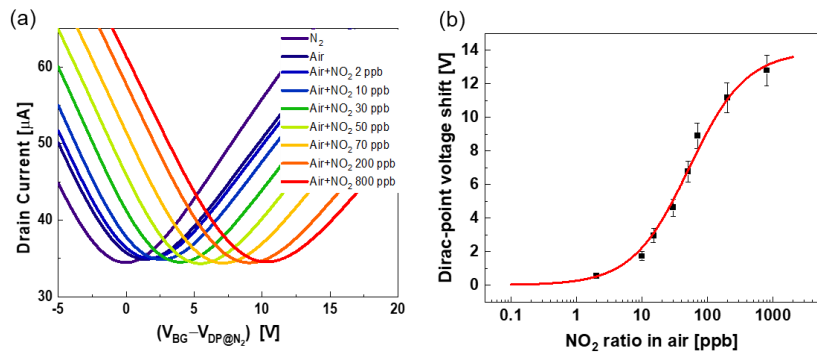


図0.12 Mgポルフィリン修飾デバイスによる大気中NO₂検出結果

b) 夾雑イオン存在下における銅イオン検出

4)-a)で得られた結果から、チアカリックスアレーン修飾グラフェンデバイスを用いた夾雑イオン環境下及び水道水中に溶かした銅イオン検出の検出を行った。図0.13に同一プール内にそれぞれ記載の金属イオンを滴下していった結果を示す。銅イオン以外の金属イオン濃度は一桁大きいにもかかわらず明瞭なシフトは得られていない。一方で濃度が一桁小さい銅イオンの滴下に対して大きく電圧シフトが観察され、他の金属イオンと同等の濃度を滴下した際は更に大きい電圧シフトを得た。以上の結果から、チアカリックスアレーン修飾デバイスでは多種のイオンが夾雑している場合においても環境基準値(～48 μM)近傍の銅イオンの選択的検出が可能であることが分かった。

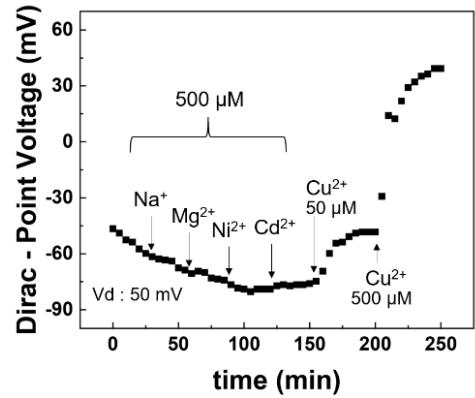


図0.13 多種イオン夾雑下における銅イオン検出

更に実環境での測定に近づけるため、水道水に銅イオンを混ぜた溶液を遠沈管に作製し、遠沈管内の溶液を、シリコンチューブを通して流路でデバイス上に溶液を注入することにより測定を行った(図0.14(a), (b))。各濃度の溶液を導入前後での電流値の値をプロットしたものを図0.14(c)に示す。各濃度において4)-a)で得られた結果と符合する電流値の増加が観測された。更に、銅イオンの導入後、銅イオンを含有していない水道水を導入すると電流値が銅イオン導入前の値に戻った。これは、チアカリックスアレーンに吸着した銅イオンが水道水を導入することにより銅イオンの脱離が可能であると考えられる。

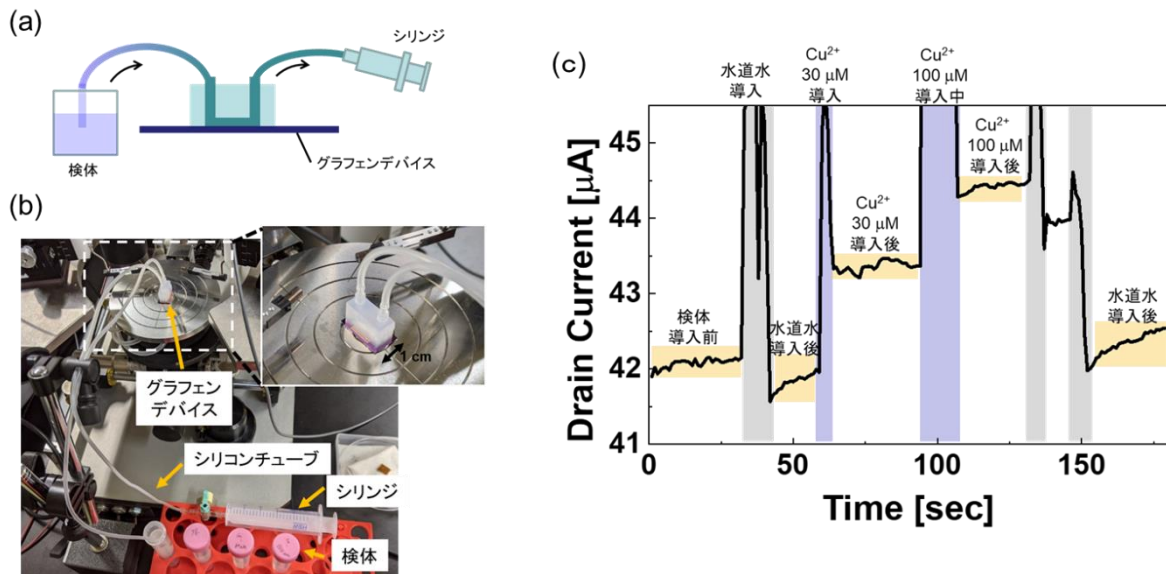


図0.14 流路系を用いた水道水中の銅イオン検出

(a) 流路導入系模式図、(b) 実際の流路測定系、(c) 流路を用いた銅イオン検出結果

以上a), b)の結果より本研究では適切な超分子を修飾したグラフェンデバイスにおいて、夾雑環境におけるターゲット物質の検出に成功し、本研究課題で実現された超分子修飾グラフェンの環境計測センサ応用への道を開いた。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

既存分析装置が大型・高価であり、運用に専門知識が必要であることが民間への環境計測への関心および市場拡大の障壁となっている。この問題に対して本研究では、可搬かつ簡便なモニタリングシステムの開発を目指し、超分子修飾グラフェンセンサを用いて、NO₂、SO₂やベンゼンなどを中心とした有害物質のppbオーダーでの高感度検出の実証に成功した。また、本センサデバイスはセンサ駆動中の消費電力がμWオーダーと低消費電力であることから、乾電池による駆動が可能である。これは上述の基礎科学分野における貢献だけでなく、可搬性を有した高感度センサへの実現可能性を強く示唆している。このセンサデバイスの実現は自治体・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の普及につながり、近年環境問題に対する注目が集まるアジア・アフリカ諸国においても大幅な市場拡大が見込まれる。加えてこのデバイスは、これまでコスト的制約によって困難であった離島地域や国外における水質・土壌中の有害物質を簡便に測定できるため、「環境立国日本」を支える環境政策の立案・遂行にあたって強力なツールとなる。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り、化学物質のばく露評価に対しても高い優位性を示している。

5-3. 研究目標の達成状況

本研究では、環境中の化学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、3つの目標を掲げてきた。以下にその達成状況を記載する。

①超分子とグラフェンをハイブリッド化したセンサデバイスの開発

→サブテーマ②で合成されたグラフェン上に修飾されることを意図した超分子の合成を行い、サブテーマ①で作製プロセスを確立した高性能グラフェンデバイス上に修飾を行いセンサデバイスの開発を行った。センサ応答解析においてはサブテーマ③において電気化学的手法で計測された分子修飾量や、第一原理計算を始めとする計算化学によってサポートされるようなセンサ応答特性が得られた。これらの事から、目標①の達成度は良好であり、下記の目標②を下支えする成果が得られた。

②対応する有害物質に合わせてグラフェン上に表面修飾する超分子を変更することで、多種多様な有害物質を選択的に検出するデバイスを実現する

→上述の5-1-1), 2), 4)の結果から、グラフェン上に修飾する超分子を適切に変更することにより酸性ガスでは、環境基準値近傍の数十ppbの低濃度領域での応答が可能なデバイスの開発に成功した(図0.7、図0.8)。有機物検出や重金属イオン検出においてもそれぞれに適する超分子を利用することにより環境基準値近傍を定量可能なデバイスの開発に成功している(図0.11)。更に、本研究で得られた知見を基に3)で示したような反応性分子を利用することにより、有害分子の新たな検出手法も実証(図0.9、図0.10)するなど、本項目に対する進捗及び課題の達成状況は極めて良好であると言える。

③デバイスをアレイ化することによって、夾雑系における多成分同時計測を実現する

→上述の5)の結果から、適切な超分子の修飾により夾雑系における選択的なターゲット物質の検出に成功した。それらの結果は、理想的な系で行っていた結果とほとんど変わらない応答特性を示しており、夾雑環境においても良好な結果が得られている(図0.12、図0.13)。更に、銅イオンの検出では実際のサンプリング測定を想定した水道水中での銅イオンの検出に成功するなど、実環境に則した測定においても良好な結果が得られた。多成分の検出においては、実測定までは到達出来ていないが、サブテーマ③での夾雑系において予想されるシグナルの混成に対する機械学習を用いた解析モデルの

構築を行うなど準備状況は良好である。喫緊の課題として同時検出を行っているところである。このようなことから、本目標における達成状況は80%程度と考えられる。

以上より、本研究課題では当初目標としてきた有害物質の微量検出が可能なセンサデバイスの開発に成功し、夾雑環境の中でもターゲット物質の検出に成功してきた。更に、研究過程で得られた知見を基にした新原理での検出手法を構築するなど全体を通して進捗は良好だったと考えられる。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

14件

<主な査読付き論文>

- 1) Yuki Takagiri, Takashi Ikuta and Kenzo Maehashi: ACS omega, 5, 877-881 (2020) (IF:2.87)
- 2) Hiroshi Masai, Takuya Yokoyama, Hiromichi V. Miyagishi, Maning Liu, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji and Jun Terao: Nat. Commun. 11, 408 (2020) (IF:12.1).
- 3) Zihao Liu, Xingxing Li, Hiroshi Masai, Xinyi Huang, Susumu Tsuda, Jun Terao, Jinlong Yang and Xuefeng Guo: Science Advances, 7, abe4365 (2021) (IF:13.1).
- 4) Hiromichi V. Miyagishi, Hiroshi Masai and Jun Terao: Chem. Asian J., 15, 1890-1895 (2020) (IF:4.06).
- 5) Go M. Russell, Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Polym. Chem. 10, 5280-5284 (2019) (IF:5.34).
- 6) Saqura Ishino, Soutaro Shimada, Hiroshi Masai and Jun Terao: Tetrahedron Lett., 61, 152061 (2020) (IF:2.28).
- 7) Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Chem. Eur. J., 26, 3385-3389 (2020) (IF:4.86).
- 8) Hiromichi V. Miyagishi, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai and Jun Terao: Molecules, 24, 1301 (2019) (IF:3.31).
- 9) Ryo Nozaki, Takashi Ikuta, Kinuko Ueno, Kaori Tsukakoshi, Kazunori Ikebukuro and Kenzo Maehashi: Phys. Status Solidi B, 257, 1900376/1-6 (2020) (IF:1.48).
- 10) Hiroshi Masai and Jun Terao: Bull. Chem. Soc. Jpn., 92, 529-539 (2019) (IF:4.49).

6-2. 知的財産権

- 1) 生田昂、前橋兼三、坂本優莉：東京農工大学；「官能基含有有機分子検出センサ、検出方法、有機分子検出アレイ及び有機分子スクリーニング法」、特願 2019-112141、2019年7月1日出願

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0 件
----------------	-----

その他誌上発表（査読なし）	0 件
口頭発表（学会等）	16 件
「国民との科学・技術対話」の実施	11 件
マスコミ等への公表・報道等	0 件
本研究に関連する受賞	1 件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

生田 昂

大阪大学基礎工学研究科修了、博士(工学)、
現在、東京農工大学大学院工学研究科先端物理工学部門 助教

研究分担者

1) 正井 宏

京都大学大学院工学研究科修了、博士(工学)
東京大学大学院新領域創成科学研究科 日本学術振興会特別研究員PD、
東京大学大学院総合文化研究科 特任研究員
現在、東京大学大学院総合文化研究科 助教

2) 玉木 孝

大阪大学大学院理学研究科修了、博士(理学)
東京大学大学院総合文化研究科 特任研究員
現在、京都大学大学院工学研究科 博士研究員

II. 成果の詳細

II-1 有害物質のモニタリングに向けたグラフェンデバイスプラットフォームの創出

国立大学法人東京農工大学大学院
工学研究院 先端物理工学部門

生田 昂

[要旨]

本サブテーマでは、超分子修飾グラフェンデバイスを用いた有害物質センサを実現するため、グラフェンデバイスそのものの高性能化及び、超分子の修飾による有害物質検出のためのグラフェンデバイスの多機能化の実現を試みた。デバイスの高性能化においては、デバイス性能の一つとして知られる移動度が $5,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のデバイスの作製に成功し、当該デバイスにおいてデバイスの電流最小値電圧(通称:ディラックポイント電圧)のバラツキを 1 V 以下にすることに成功した。また、超分子修飾によるグラフェンデバイスの高機能化では、適切な超分子の修飾により二酸化窒素や二酸化硫黄などの酸性ガスをppt~ppbの低濃度領域の定量、銅イオンなどの重金属イオンに対し選択的な検出が可能なデバイスの開発に成功した。更に、超分子修飾グラフェンデバイスにおいて、大気夾雑下における二酸化窒素のppb領域での定量的検出及び、多種イオン夾雑下における銅イオンの選択的検出の実証にも成功し、実環境に近い測定系においても良好な結果を示した。

以上のことから、本サブテーマではグラフェンデバイスの高性能化及び超分子修飾によるグラフェンデバイスの多機能化に成功し、有害物質検出に向けたセンサデバイスの開発に成功した。

1. 研究開発目的

本サブテーマでは、有害物質センサの基幹部分であるグラフェンデバイスの高機能化及び他のサブテーマで得られた知見を基にした超分子修飾グラフェンセンサを作製し、当該デバイスによる環境基準値近傍で検出可能な有害物質センサの実現を目指す。

2. 研究目標

本サブテーマの研究目標として、①センサの根幹部であるグラフェン電界効果トランジスタの高性能化(移動度 $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、ディラックポイント電圧バラつき 1 V 以下)、②ターゲット分子捕捉能を有する超分子の修飾による機能化、③有害物質をppt~ppbレベルでの検出デバイスの開発を目標とする。更にそれらを集積化することにより夾雑環境下におけるターゲット検出に対しロバストなセンシングシステムの構築を目指す。

3. 研究開発内容

(i) グラフェンデバイス作製における条件最適化によるデバイス特性向上およびバラつき抑制技術の確立

グラフェンは、その表面敏感性から次世代高感度センサとして注目を集めている。しかしながら大量生産を目指したグラフェンのデバイス作製プロセスでは、①デバイス作製プロセスによるグラフェンデバイスの性能劣化、②使用するグラフェンの品質向上などの課題がある。しかしながら、グラフェンはその表面敏感性からデバイス作製プロセスの各プロセスにおいて、グラフェンへの汚染物質の吸着、格子欠陥の導入、そして電極からの不均一な電荷注入などが発生し、グラフェンデバイスの特性低下および特性バラつきを招いている(図1.1(a))。そこで

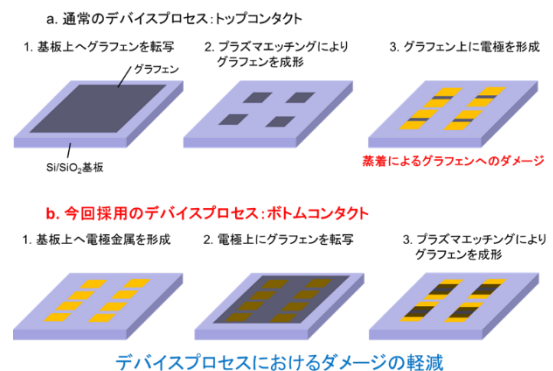


図1.1 デバイス作製プロセス
(a) 従来法、(b) 本研究

本研究では、グラフェンデバイスのプロセスを従来とられていたボトムコンタクト方式から、有機半導体デバイス作製によく用いられるトップコンタクト方式を採用(図1.1(b))することにより、グラフェン中への欠陥導入や不均一な電荷注入を抑制するプロセス開発を行った。また、本研究では使用するグラフェンの合成条件を最適化することにより一辺150 μm 四方のグラフェンの合成を行い、デバイス特性およびバラツキの抑制を実現した。

(ii) 超分子修飾グラフェンを用いた酸性ガスの高感度計測

本研究では、対象の酸性ガスとして酸性ガスの主要原因ガスとして知られる NO_2 と SO_2 を選んだ。それぞれのガスは、環境基準として数十ppbレベルの高感度検出が必要であり、測定方法としては、例えば NO_2 では「ザルツマン試薬を用いる吸光光度法又はオゾンを用いる化学発光法」、 SO_2 では「溶液導電率法又は紫外線蛍光法」となっており、同じ酸性ガスでありながら測定方法が異なっている。そこで本研究では、超分子修飾グラフェンセンサという系において、それぞれのガスを高感度で検出可能なセンサデバイスの構築を行う。

サブテーマ②において合成された金属錯体系の超分子をグラフェン上に修飾し、有害ガスの検出の実証試験を行った。まず、超分子をグラフェン上に有機溶媒中で浸漬法により展開し超分子の修飾を行う。その後、超分子を修飾したグラフェンデバイスをガス計測用のプローバに設置し、そこにサブppb～sub ppmオーダーで酸性ガスを導入し、デバイス特性の前後比較を行うことにより、センシングの実証試験を行った。なお有害ガスの発生には、悪臭防止法施行規則ならびに厚生労働省編集の作業環境測定ガイドブックに採用されているパーミエーション法を採用し、ガステック社の校正用ガス調整装置パーミエーター(PD-1B)及び、ガステック社製パーミエーションチューブを使うことにより、数ppb～sub ppmオーダーの校正ガスを発生させる。その後、その校正ガスをマスフローコントローラーを利用し、更に希釈ガス混合を行いサブppb～sub ppmオーダーでの有害ガス中でのセンシング能力評価を行った。

(iii) 超分子修飾グラフェンを用いた揮発性有機化合物(VOC)の検出

揮発性有機化合物(VOC)の測定対象としてベンゼン及びヘキサンの検出を試みる。これらのVOCは、大気及び排水中での環境基準が設けられており、それぞれの環境により異なる基準値ではあるが通常それぞれ質量分析器による高感度微量分析が行われている。本研究では、まずそれぞれの有機分子検出の実証を気相中で行った。

上述した(ii)項と同様に、まずベンゼンに対し高い結合定数を有するホストゲスト型の超分子をグラフェン上に展開し、そのデバイスを使用しベンゼンの検出を試みる。さらに、ヘキサンとの高い親和性を有する同様のホストゲスト系の超分子を展開しヘキサンの検出実証を行う。

なおベンゼンおよびヘキサンの発生には、ディフュージョンチューブ法を用い校正ガスの発生を行う。具体的には、上記パーミエーターと、ベンゼン溶液をディフュージョンチューブ(ガステック社)内に導入することにより、ppmオーダーの校正ガスを発生させ、その校正ガスを2つのマスフローコントローラーを用い、更なる希釈を行いppb～sub ppmオーダーの濃度領域で、それぞれの有機分子の検出を行った。

(iv) 反応性分子を利用した有害物質検出センサ

物質や構造に特異的な反応を起こす化学反応に注目し、超分子による分子検出機構を更に発展させた化学反応を利用した物質検出センサの構築を行った。腐敗臭などの悪臭原因となるチオール類の検出を目的として、チオールに対し選択的に反応するチオール-エン反応を利用したメタンチオール検出の実証を試みた。測定系は(ii),(iii)と同様の系を用いて行い、反応開始を紫外線ランプを照射することにより制御した。

(v) 超分子修飾グラフェンを用いた重金属イオンの検出

グラフェンは、高い化学的安定性を有しており、溶液環境下においても酸化還元反応に対し高い耐性

を有していることから、溶液中において直接イオン検出が可能である。そのことを利用し、グラフェンデバイス上に溶液滴下可能な系を整え、重イオン検出の実証試験を行う。

(i)、(ii)と同様に重金属イオン検出に向け多座配位子型の超分子をグラフェン上に修飾し、重金属イオンの検出を試みる。本測定では、上記(ii)、(iii)におけるガス測定の測定系とは異なり、シリコン基板上にシリコンゴムを成形したゴムプールを取り付け、その中に溶液を滴下することにより重金属イオンの検出の実証を行う。測定は溶液滴下によるpH変化を抑えるために、緩衝溶液中で行い重金属イオンの変化を観察できる測定系とし評価を行った。(図1.2)

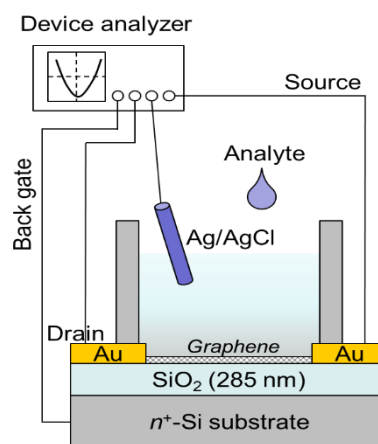


図1.2 測定系の模式図

(vi) グラフェンセンサによる夾雑環境下での計測

(i)～(iii)で得られた知見を元に大気中での二酸化窒素検出、他種イオン夾雑下での銅イオン検出等を試みた。測定系としてはそれぞれ上述の方法を用いた測定環境の構築を行う。

本測定により、本研究課題における最重要課題である夾雑環境中におけるターゲット物質の選択的検出の概念実証を行うと同時に本研究により作製された超分子修飾グラフェンデバイスの環境センサ応用への優位性を示した。

4. 結果及び考察

(i) グラフェンデバイス作製における条件最適化によるデバイス特性向上およびバラつき抑制技術の確立

本研究では、グラフェンの形成手法として化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition :CVD法)を用いてグラフェンの合成を行った。CVD法を用いた合成に際し条件の最適化として、①銅箔の事前酸化、②合成条件の最適化を行った。

まず、図1.3にグラフェン合成後の銅箔上の光学顕微鏡像を示す。

(a)～(b)はそれぞれ事前酸化した際の温度を示している。この光学顕微鏡像から結晶核密度を求めると、事前酸化の有無により結晶核密度が、4600 個/mm²から30 個/mm²まで低減していることが分かった。これは、事前酸化により形成された酸化銅中の酸素原子がCVD合成時の高温環境下において脱離、銅箔上に存在していた炭素不純物と反応し、結晶核となりうる炭素不純物を効率的に除去できたことによるものだと考えられる。銅箔の事前処理条件を求めた後、更にCVD合成におけるガス流量及び温度の最適化を行った。

本研究ではこれら、条件の最適化により図に示すような一辺が150 μm以上のグラフェンの合成に成功した。これにより、デバイス作製時に劣化を引き起こし問題となる結晶粒界の形成割合を、1/100以下に低減することが可能になり、デバイスの高性能化の道が開けた。

更に本研究では、プロセス中におけるグラフェン劣化を引き起こすプロセスを最小限にするため、有機半導体プロセスで用いられるボトムコンタクトプロセスを採用し、デバイスの高性能化およびバラつき抑制を試みた。図1.4(a), (b)に最適化前後でのデバイスの伝達特性を示す。デバイスの性能評価に使用される移動度をこの結果より求めると、最適化後ではホール及び電子の移動度が5000 cm²/Vs以上となり、無機半導体材料のシリコンの移動度の3倍以上、一般的な有機半導体材料の1000倍以上の移動度を有するグラフェンデバイスの作製に成功した。また、デバイスのバラつきの指標の一つとして使用される、電流値の最小値であるディラックポイントの値のヒストグラムを図1.4(c)に示す。この結果より、ディラックポイント電圧の平均値4.1 V、標準偏差0.9 Vとなり、従来法と比較し標準偏差として1/4以下のバ

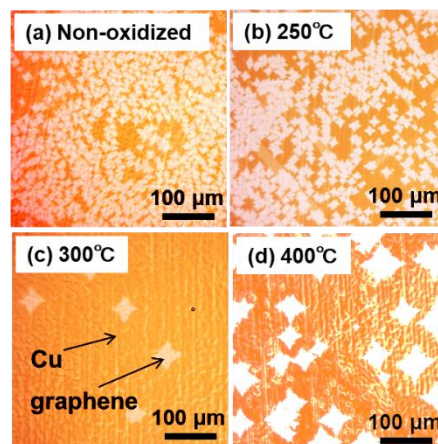


図 1.3 銅箔の事前酸化による核形成の抑制 (a) 未処理, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C

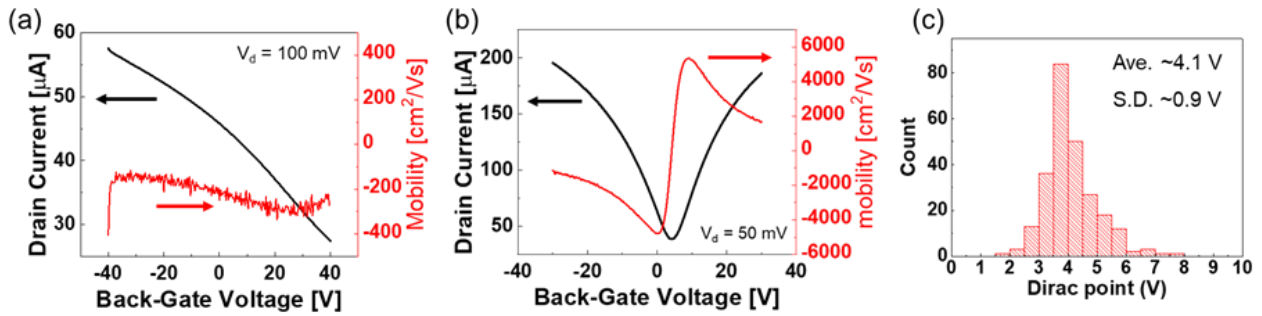


図 1.4 デバイスの高性能化 (a)最適化前の伝達特性, (b) 最適化後の伝達特性, (c) 最適化後のディラックポイント電圧のヒストグラム

ラつきを達成した。これらの結果はCVD法によるグラフェンを利用したデバイスにおいて、日本の研究機関において最高レベルの性能および低バラつきなデバイス作製プロセスの確立に成功した。

(ii) 超分子修飾グラフェンを用いた酸性ガスの高感度計測

本研究では酸性ガスの検出を目的として、二酸化窒素 (NO_2) 及び二酸化硫黄 (SO_2) の検出を試みた。 NO_2 の環境規制値が「1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること」、 SO_2 の環境規制値が「1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1 ppm以下であること」であるため、 NO_2 及び SO_2 の計測範囲を sub ppb ~ sub ppm の範囲で変化させ測定を行った。

(a) 未修飾グラフェンデバイスを用いた NO_2 測定の結果

図1.5にグラフェン上に超分子の修飾を行わずに NO_2 検出を行った結果を示す。各濃度の NO_2 に対して、伝達特性の明瞭な変化は観察されなかった。これは、(i)に記載した通り高品質なグラフェンを用いているため、他の分子に対する吸着サイトが存在せず、 NO_2 がグラフェン上に吸着しなかったためグラフェンデバイスにおいて NO_2 が検出できなかったものと考えられる。

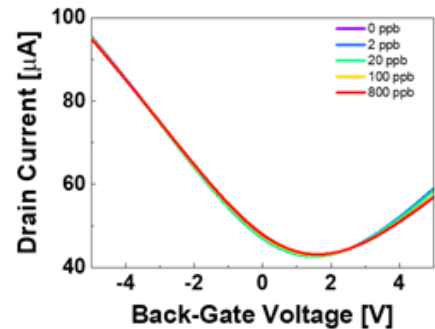


図 1.5 未修飾デバイスを用いた NO_2 計測

(b) 金属ポルフィリン修飾デバイスを用いた NO_2 計測

ニッケルポルフィリンをグラフェン上に修飾したデバイスについての結果を図1.6に示す。ニッケルポルフィリン修飾デバイスの場合、0~40 ppbまでの濃度領域では NO_2 に対する明瞭な応答は観察されなかったが、100 ppb以上では正方向でのシフトが観察された。このことから、金属ポルフィリンによる NO_2 捕捉が可能であることを確認した。しかしながら環境規制濃度前後での応答は小さく、更なる高感度計測のためには、中心金属と NO_2 の相互作用が大きく、 NO_2 の捕捉能が大きい金属錯体の使用が理想的であるということが分かり、次に示すマグネシウムポルフィリンの合成及び使用に繋がった。

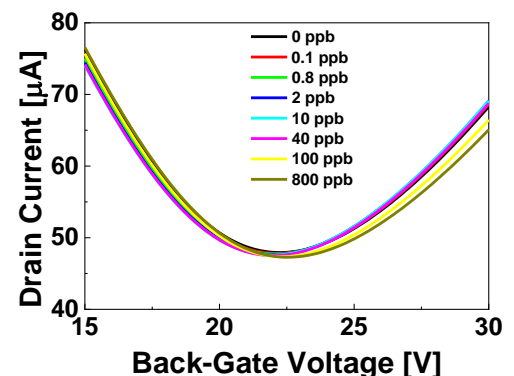


図 1.6 ニッケルポルフィリン修飾デバイスを用いた NO_2 計測

マグネシウムポルフィリンをグラフェン上に修飾し上記と同様の実験を行った。先述した図0.6に示すようにマグネシウムポルフィリンを用いた場合、0~100 ppbの領域で明瞭な正方向へのシフトが観察されている。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 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45 ppbとなり、環境規制値である40 ppbと同程度であ

ら。またこの解析より、結合解離定数は45 ppbとなり、環境規制値である40 ppbと同程度であ

ることが分かった。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NO₂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を示している。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り、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、玉木(サブテーマ②)の結果で記すように理論計算とも矛盾の無い結果となっていることが本研究により明らかとなった。

以上のことから、金属ポルフィリンを修飾したグラフェンデバイスでは、中心金属の違いにより二酸化窒素に対する応答性が優位に異なり、マグネシウムポルフィリンを使用することにより40 ppbの環境基準濃度近傍を定量可能なセンサデバイスの開発に成功した。

(c) 金属ポルフィリン修飾デバイスを用いたSO₂測定

上記(b)で得られた結果より、金属ポルフィリンは酸性ガスに対する捕捉能が高いという可能性が示され、その結果を基にSO₂に関しても同様の実験を行った。図1.7にマグネシウムポルフィリン、ニッケルポルフィリンを修飾した際のデバイスの応答特性を示す。マグネシウムポルフィリン修飾デバイスではSO₂の場合と同様に明瞭な伝達特性のシフトが観察され、環境基準値である40~60 ppb近傍で高い定量性を有していることが確認された。一方、ニッケルポルフィリン修飾デバイスでは、二酸化窒素に対しての応答性は乏しく、電流値の多少の変化はあるが、応答性の指標である伝達特性のシフトは最大1000 ppbの二酸化硫黄に対しシフト量が1 V以下という結果となった。

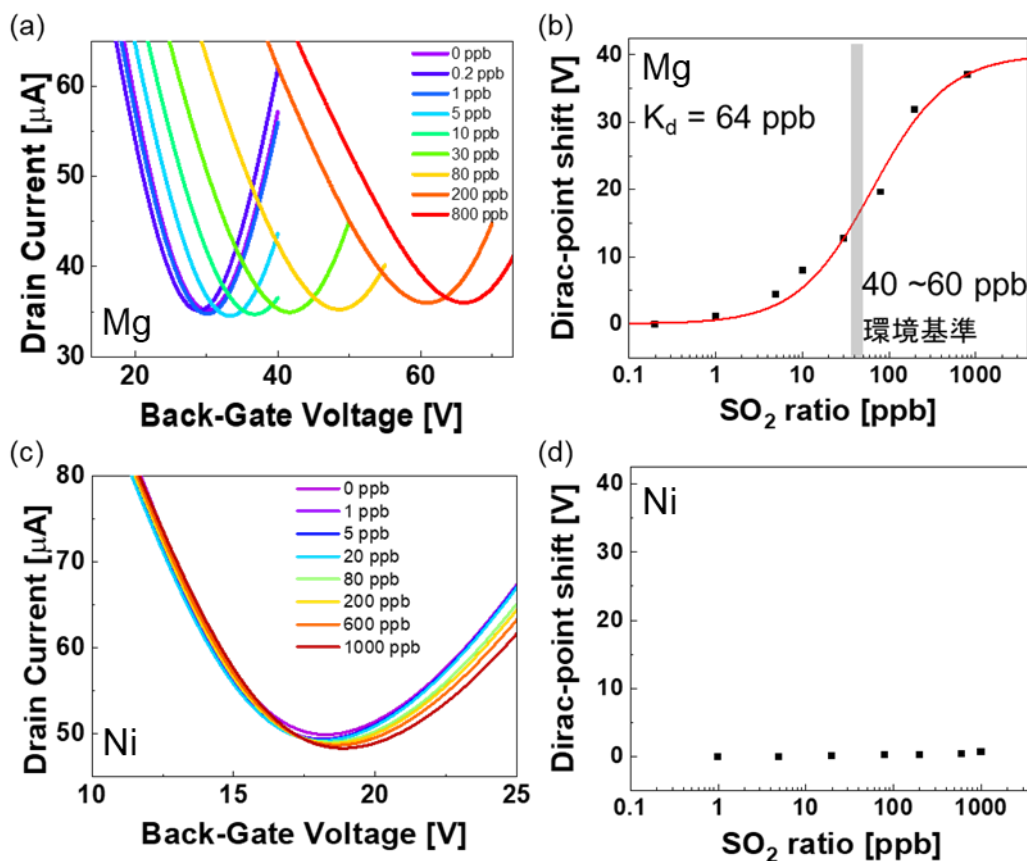


図1.7 金属ポルフィリン修飾デバイスを用いた二酸化硫黄計測

Mgポルフィリン修飾デバイスの(a)伝達特性変化, (b)ディラックポイントシフトのSO₂濃度依存性
Niポルフィリン修飾デバイスの(a)伝達特性変化, (b)ディラックポイントシフトのSO₂濃度依存性

以上のことから、マグネシウムポルフィリンは酸性ガスであるNO₂やSO₂に対し高い応答性を有していることが確認され、応答濃度領域も環境基準値近傍となっており実応用に向けて極めて良好な結果が得られた。

(d) 金属フタロシアニン修飾デバイスを用いたNO₂, SO₂検出

金属ポルフィリン修飾デバイスの場合と同様のガス応答実験を金属フタロシアニン修飾デバイスで行った。金属フタロシアニンは中心金属としてマグネシウム、マンガン、銅等で実験を行い、図1.8にマグネシウムとマンガンのNO₂, SO₂応答性をそれぞれ示す。マグネシウム、マンガンともにNO₂に対しては金属ポルフィリンの場合と同様の伝達特性のシフトが得られた。次に、SO₂に対しては、マグネシウムはNO₂と比較して小さいが伝達特性の変化が見られた。一方でマンガンフタロシアニン修飾デバイスでは、伝達特性がほぼ一致する結果となり、他の金属錯体分子修飾時とは異なりほとんどSO₂に対して応答しないことが分かった。また、NO₂の応答性を先述したLangmuirの吸着等温式で解析した結果、結合解離定数は、マグネシウムフタロシアニンの場合は78 ppb、マンガンフタロシアニンの場合で120 ppbとなり、金属ポルフィリンの値とはやや大きな値となったが、環境基準濃度近傍においても応答していることから環境計測用センサとして十分利用可能である。

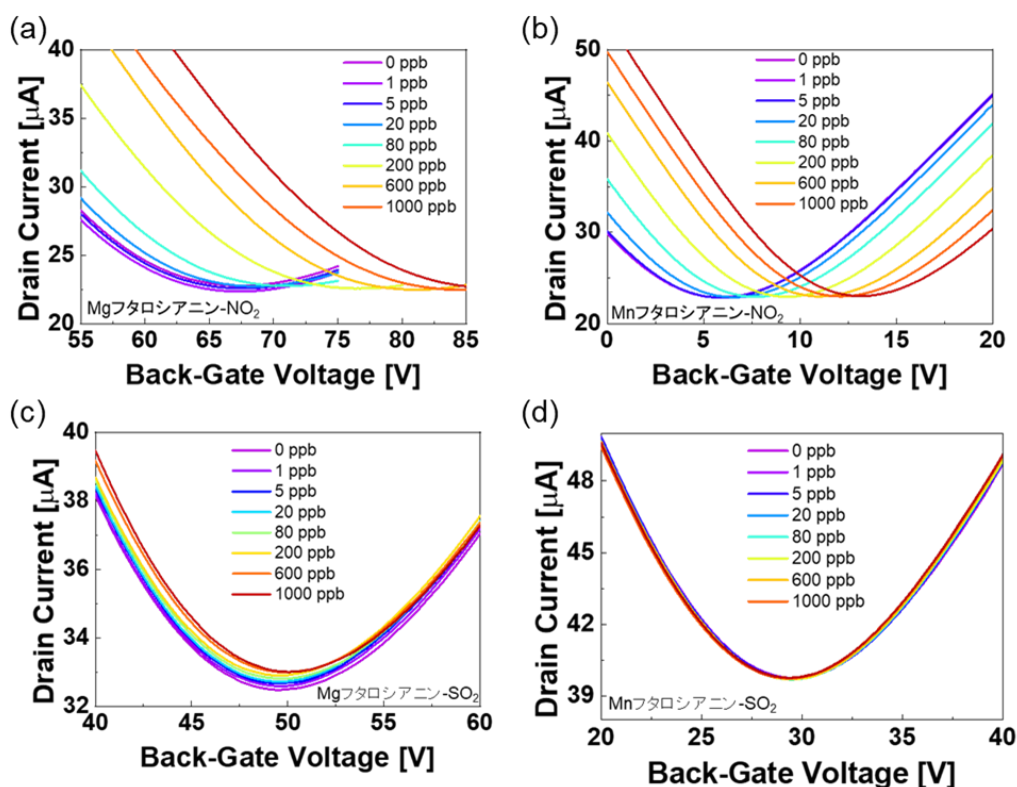


図1.8 金属フタロシアニンを用いた酸性ガス検出
Mgフタロシアニンの伝達特性変化(a) NO₂, (c) SO₂,
Mnフタロシアニンの伝達特性変化(b) NO₂, (d) SO₂,

(e) ロジウムポルフィリン修飾デバイスを用いたpptレベルでの高感度ガス検出

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1.9にロジウムポルフィリン修飾デバイスを用いたNO₂, SO₂検出の結果を示す。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、負方向への伝達特性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NO₂およびSO₂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低濃度側へ移動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。本結果は、金属錯体分子による低濃度領域における検出可能性を示唆しており、更に金属錯体の構造を最適化することにより、更なる低感度かつ高シグ

ナル化が両立できる可能性があると考えられる。

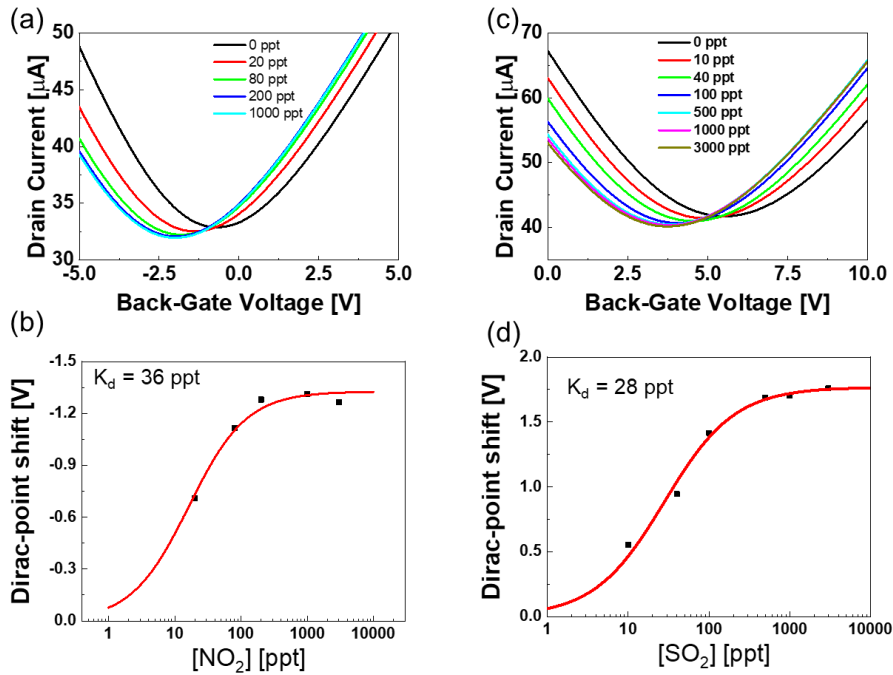


図1.9 ロジウムポルフィリンを用いた酸性ガス検出

(a) NO₂に対する伝達特性変化, (b) ディラックポイントのNO₂濃度依存性,
 (c) SO₂に対する伝達特性変化, (d) ディラックポイントのSO₂濃度依存性,

(f) 金属錯体修飾グラフェンデバイスにおける酸性ガス応答まとめ

以上の(a)～(e)の結果をまとめると表1.1のようになり、各金属錯体によりデバイスの酸性ガス応答性に変化を持たせることが可能であることが示された。更にこれらの分子を組み合わせることにより、例えばマグネシウムポルフィリンとマンガンフタロシアニンを組み合わせることによりNO₂とSO₂の同時計測が可能なデバイスを開発できると考えられる。

表1.1 各金属錯体修飾デバイスにおける酸性ガス反応性まとめ

修飾分子	二酸化窒素 (NO ₂)	解離定数	二酸化硫黄 (SO ₂)	解離定数
Mgポルフィリン	検出可能 (1~1000 ppb)	45 ppb	検出可能 (1~1000 ppb)	64 ppb
Niポルフィリン	応答無し (1~1000 ppb)	—	応答無し (1~1000 ppb)	—
Rhポルフィリン	検出可能 (0.010~5 ppb)	36 ppt	検出可能 (0.50~1 ppb)	28 ppt
Mgフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	77 ppb	応答無し (1~1000 ppb)	—
Mnフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	120 ppb	応答無し (1~1000 ppb)	—
Cuフタロシアニン	応答無し (1~1000 ppb)	—	応答無し (1~1000 ppb)	—
未修飾グラフェン	応答無し (1~1000 ppb)	—	応答無し (1~1000 ppb)	—

(iii) シクロデキストリンを用いたベンゼン検出

本研究では揮発性有機化合物 (VOC) の検出を目的としてベンゼンの検出を試みた。ベンゼンの検出に際し、ベンゼン捕捉用分子としては、高いベンゼンの包接能を有する β -シクロデキストリンにアンカー部位としてペリレンを導入したものをグラフェン上に修飾し測定を行った。また、ベンゼンの環境規制値が「1年平均値が0.003 mg/m³以下であること」であるため、計測濃度領域としては0.0008~0.08 mg/m³の範囲で計測を行った。

測定結果を図0.7に示す。伝達特性の結果よりベンゼンの導入に対し伝達特性がシフトし、ベンゼンが検出出来ていることが分かる。また、この結果より環境規制値以下の濃度領域に対しても応答しており、Langmuir吸着等温式における結合解離定数が0.0011 mg/m³であることから環境基準濃度近傍で高い定量性を有していることが実験的に明らかになった。

一方で、観察された伝達特性のシフト量は、上述した(ii)項で示した酸性ガスの検出と比較し小さいものとなっている。これは測定対象分子が持っている分子内の分極率や静電ポテンシャル分布の差によるものと考えられる。ベンゼン自身は分極率も小さく分子内の静電ポテンシャル分布も均一であることから、分子捕捉による伝達特性シフトが小さくなったものと考えられる。これは多くの有機物でも同様と考えられ、有機物の高感度・高シグナル検出に向けて捕捉分子の分子設計の最適化や方法論の再構築を行う必要があると考えられる。

(iv) 反応性分子を利用した有害物質検出センサ

上記(v)の有機物検出で問題となった低シグナル化を解決するため、修飾分子内の静電ポテンシャルを大きく変調することが可能な化学反応を利用した検出機構を考案した。官能基や分子骨格に対し選択的な化学反応を利用することにより、ターゲット分子の捕捉能と高シグナル化を両立可能な検出原理となる。

先述の図0.9に示したように、チオール-エン反応を利用することにより悪臭原因物質のメタンチオールを10 ppb(質量換算0.3 ng)もの低濃度で検出することに成功した。更に、サブテーマ③による第一原理計算の結果と本測定結果の伝達特性のシフト方向は矛盾しておらず、理論計算からもサポートされる結果となっている。

また、本反応は紫外線照射下でのみ進行することから測定するタイミングをコントロールすることが可能であり、ガス検出で用いられている検知管と同様な使用方法が想定される。また、化学結合による捕捉であることから超分子系における分子間相互作用よりも高い捕捉能を有していることから、本原理である化学反応を利用した分子検出法は、有機分子の更なる低濃度における検出も可能であると考えられる。

(v) 超分子修飾グラフェンを用いた重金属イオンの検出

(a) チアカリックスアレーンを用いた銅イオン検出¹⁾

重金属イオン検出に向けて超分子の一種であるチアカリックスアレーンをグラフェン上に修飾し、銅イオンの検出を試みた。銅の排水中における環境規制値が3 mg/L (~48 μ M)であることから、測定濃度領域として1 μ M~1 mMの濃度範囲で測定を行った。また、金属イオンの選択性を評価するために他の金属イオンとの反応性も併せて評価を行った。

各銅イオン濃度における伝達特性シフト量をプロットした結果を図1.10(a)に示す。このグラフから各濃度において伝達特性が正電圧方向にシフトしているのが分かる。また、環境規制値である48 μ M前後においてもシフトが観察されていることから、環境計測用センサとしての要求を満たしていることが分かる。また、銅イオン各濃度における応答時間を計測してモノを図1.10(b)に示す。各濃度において10~15分程度で応答が飽和しているため、即時計測にも対応可能であると考えられる。同様の測定を他の金属イオンに対して行った結果を図1.10(c)に示す。それぞれ500 μ Mでのシフト量の値をプロットしたものとなっている。この結果から、チアカリックスアレーン修飾デバイスでは銅イオンに対して高い選択性を有していることが分かった。本結果は超分子による選択的なイオン検出の可能性を示唆しており、環境中に存在する銅イオンを選択的に検出できる可能性を有していることが確認された。

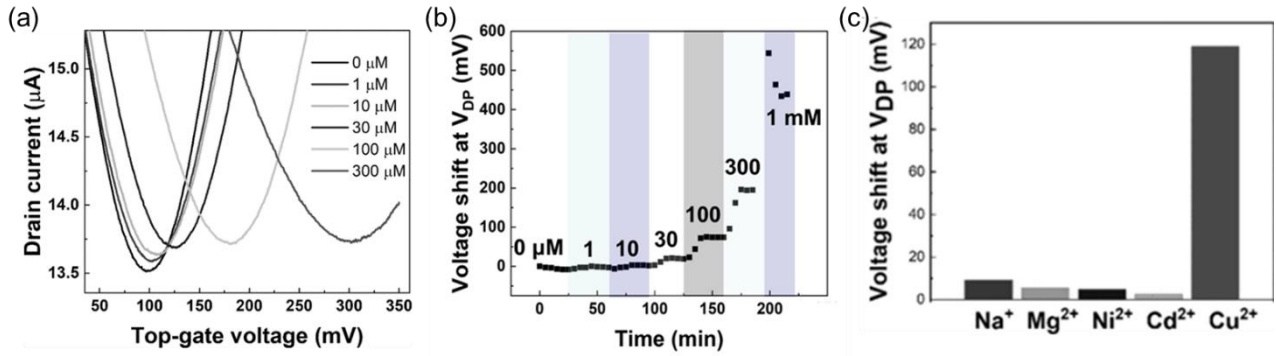


図1.10 チアカリックスアレーンを用いた銅イオン検出

(a) 各濃度における伝達特性変化, (b) 応答速度評価, (c) 各金属イオンに対する応答

b) ク라운エーテルを利用した鉛イオン検出センサ

(a) で得られた結果を元に重金属イオンの検出に向け同様の環状分子に注目し、鉛イオンの検出を試みた。アルカリイオンにおいて高い捕捉性能を有することが報告されているクラウンエーテル(18-crown-6)において、鉛の捕捉能が報告されている。²⁾ 本研究では、18-crown-6にピレンアンカー部を合成した分子をグラフェン上に修飾し鉛イオン検出を1~82 μMの範囲で行った。

図1.11 に示すように、20 μMから鉛イオン濃度の増加に対応した伝達特性のシフトが観察され、20 μM以降で高い定量性を有していることが確認された。一方で、それ以上の濃度領域においては鉛イオンの水への溶解度が小さいため検証できなかった。しかしながら、20~80 μMの鉛イオンの定量が可能なデバイスの開発に成功した。

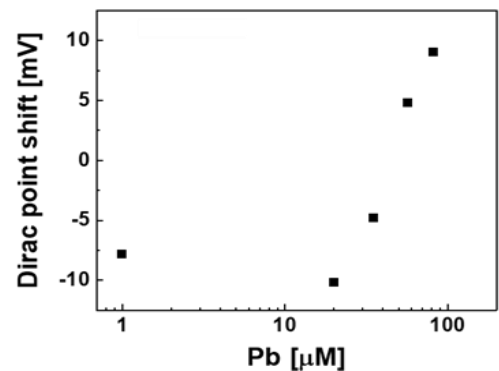


図1.11 ク라운エーテルを用いた鉛イオン検出

(vi) 超分子修飾グラフェンセンサによる夾雑環境下での計測

以上の研究で得られた知見を元に大気中での二酸化窒素検出、他種イオン夾雑下での銅イオン検出等を試みた。測定系としてはそれぞれ上述の方法を用いた測定環境の構築を行う。

(a) 大気雰囲気中での二酸化窒素検出

大気中でのNO₂検出には、上述の窒素雰囲気下で良好な結果が得られたマグネシウムポルフィリンを修飾したデバイスを用いて実験を行った。図0.12に大気ガスで希釈した二酸化窒素をppbの濃度領域で導入した時のデバイス応答のグラフを示す。窒素雰囲気下でのNO₂検出の結果と同様に伝達特性の正方向シフトが観察され、大気環境下においてもNO₂検出が達成された。本結果は、本グラフェンデバイスが実環境中での使用が可能であることを示し、環境計測に本デバイスが高い可能性を有していることを証明した結果となっている。さらに、NO₂のリアルタイム計測試験を行った結果を図1.12に示す。5 ppbのNO₂に対しての応答は小さいが20 ppbや環境基準濃度の40 ppb以上の濃度である50, 500 ppbの導入では明瞭な応答していることが分かる。この結果から、本デバイスを用いることにより大気中での微量NO₂のリアルタイム検出が

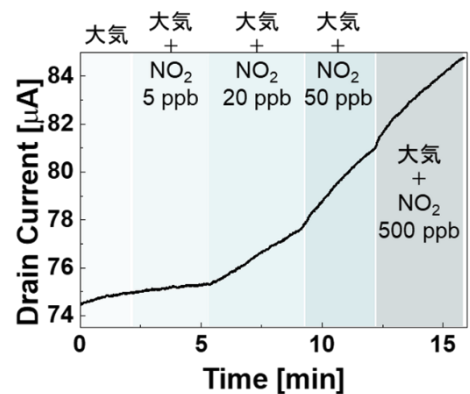


図1.12 マグネシウムポルフィリン修飾デバイスによる大気下におけるNO₂リアルタイム検出

可能であり、環境計測デバイスとして高い可能性を有していることが分かった。

(b) 夾雑イオン存在下における銅イオン検出

(v)で得られた結果から、チアカリックスアレーン修飾グラフェンデバイスを用いた夾雑イオン環境下及び水道水中に溶かした銅イオン検出の検出を行った。図0.13に同一プール内にそれぞれ記載の金属イオンを滴下していった結果を示す。支持電解質としてはトリス塩酸緩衝液を用いた。銅イオン以外の金属イオン濃度は一桁大きいにもかかわらず明瞭なシフトは得られていない。一方で濃度が一桁小さい銅イオンの滴下に対して大きく電圧シフトが観察され、他の金属イオンと同等の濃度を滴下した際は更に大きい電圧シフトを得た。以上の結果から、チアカリックスアレーン修飾デバイスでは多種のイオンが夾雑している場合においても環境基準値(～48 μM)近傍の銅イオンの選択的検出が可能であることが分かった。

更に実環境での測定に近づけるため、水道水に銅イオンを混ぜた溶液を遠沈管に作製し、遠沈管内の溶液を、シリコンチューブを通して流路でデバイス上に溶液を注入することにより測定を行った(図0.14(a), (b))。各濃度の溶液を導入前後での電流値のリアルタイム測定結果を図0.14(c)に示す。各濃度において、銅イオンの導入に対し即座に電流値変化を示し、4)-a)で得られた結果と符合する電流値の増加が観測された。このことから、流路を用いた計測系では、デバイス上に即座に検体を導入できることから応答性が高まったためだと考えられる。更に、銅イオンの導入後、銅イオンを含有していない水道水を導入すると電流値が銅イオン導入前の値に戻った。これは、チアカリックスアレーンに吸着した銅イオンが水道水を導入することにより銅イオンが脱離したためだと考えられ、デバイスの再利用が可能であると考えられる。以上のように、流路系を用いることにより実環境に近い環境での銅イオンの検出に成功し、流路系を用いた計測の迅速化や簡便化への道を開いた。

5. 研究目標の達成状況

研究目標の達成状況としては、①については、作製プロセスの最適化により、移動度の平均が $5,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (最大値 $9,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、ディラックポイントのバラつきも1 Vに収めることに成功していることから十分達成している(図1.4)。②、③に関しても(i)～(v)に記載した通り、酸性ガス検出では金属錯体分子の修飾によりppt～ppmの濃度領域において定量性のあるセンサの開発に成功した(表1.1)。重金属イオン検出では環状分子を修飾することにより環境基準値近傍での銅イオンの検出(図1.10)、環境基準値以上の値ではあるが鉛イオンの検出に成功した(図1.11)。また、有機物検出では高シグナル化を目的として超分子による分子検出機構を発展させた化学反応を利用した物質検出センサの構築を行った。これにより、悪臭原因物質のppbレベルでの検出にも成功した(図0.9)。これらの結果から、超分子によるグラフェンの各種センサへの機能化及び、環境計測用に十分な検出感度を有した検出素子の開発に成功したと言える。更に、以上を通して得られた知見を基に大気環境下での NO_2 検出(図1.12)・多種イオン夾雑下における銅イオンの検出(図0.13)並びに流路系を用いた水道水中における銅イオンの検出にも成功(図0.14)するなど、実環境に近い測定系でも本研究のセンサの動作実証に成功した。これらの事から、研究の進捗は良好であったと考える。

6. 引用文献

- 1) Yuki Takagiri, Takashi Ikuta, and Kenzo Maehashi: ACS Omega 5 (2020) 877-881.
- 2) Darryl Y. Sasaki, Tina A. Waggoner, Julie A. Last, and Todd M. Alam: Langmuir 18 (2002) 3714-3721

II-2 有害物質を高選択的に捕捉する超分子化合物の設計・合成

国立大学法人東京大学大学院

総合文化研究科

正井 宏

[要旨]

本研究では、対象有害物質を選択的に捕捉する超分子の合成を目的とする。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。標的とする有害物質としては、無機酸性ガス、揮発性有機化合物（VOC）に加えて、有害重金属イオンを検出対象とする。様々な超分子を系統的に合成し、グラフェンデバイス上における有害物質捕捉分子として評価したところ、標的物質に対する検出を達成し、選択性や感度の向上にも成功した。特に、無機酸性ガスに対する環境基準値近傍での定量や、二酸化窒素と二酸化硫黄の識別、さらには既存デバイスでは検出困難なpptオーダの検出などを可能にする超分子の探索に成功したことは特筆に値する。加えて、計画当初は想定していなかった新たな成果として、一酸化炭素ガス濃度を2段階で識別し自動的に応答性が変調する新しいセンシング応答機構の開発や、シクロデキストリンのキラリティを持つ空孔を利用して、キラル化合物の立体異性体を電流値として識別することに成功した。これらはいずれも超分子に特有の検出メカニズムであり、無機材料などを利用した従来型センサでは実現困難な原理・現象である。これらの結果は、環境中の有害物質をモニタリングするためのデバイスとして、超分子によって修飾されたグラフェンデバイスの高い潜在能力を示している。

1. 研究開発目的

本研究では、対象有害物質を選択的に捕捉する超分子の合成を目的とする。

2. 研究目標

近年、分子の形や性質を認識して取り込む超分子と呼ばれる化合物は、様々な物質の中から標的物質を識別することから、自然界における酵素のモデル化合物として注目されている。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。本研究において標的とする有害物質としては、(i) 窒素酸化物、硫黄酸化物などの無機酸性ガス、(ii) ベンゼン、ヘキサン等の揮発性有機化合物（VOC）に加えて、(iii) 銅、カドミウム、鉛などの有害重金属イオンを検出対象とする。

3. 研究開発内容

本研究では、対象有害物質を選択的に捕捉する超分子を設計・合成する。まず有毒ガスとしては一酸化炭素や窒素酸化物類を対象物質とし、それらと高選択的に結合する超分子の合成を目指した。認識する分子としては、無機酸性のガス化合物との相互作用が知られる金属錯体が有望であるものの、ガスの認識をグラフェン基板上へと効率良く伝達するためには、金属部位とグラフェン基板を可能な限り近づけることが重要であると考えられる。そのような、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や金属フタロシアニン錯体に注目し、合成とセンシング性能の評価を行った。これは金属錯体自体がグラフェン平面への接着能を有するため、グラフェン基板に対して極めて近い位置にガス認識金属錯体を配置できることが期待される。加えて、ポルフィリン錯体に導入する金属錯体を適切に選択することによって、特定の有毒ガスに対する化学選択性の発現が期待される。続いて、ベンゼンやトルエン・ヘキサンなどの無極性VOC類の選択的認識を指向して、シクロデキストリン誘導体を母骨格とする超分子センサ材料の創成を行った。シクロデキストリン誘導体としては、シクロデキストリンのヒドロキシル基が全てメチル化された完全メチル化シクロデキストリンを超分子として採用し、ベンゼンに対する選択的認識を指向して、シクロデキストリン類の中でもベンゼンへの高い選択性で知られるβ-シクロデキストリン類に着目した。加えて、シクロデキストリンのゲスト包接空間におけるキラリティに着目し、キラルな物質を選択的に検出するための超分子の創成を行った。有毒金属イオンを高選択的に捕捉する超分子としては、酸素や硫黄などのヘテロ原子が複数導入された配位性分子とし

て、クラウンエーテルやシクロデキストリン、カリックスアレーン誘導体などの環状分子に着目した。これらの超分子に対して、分子認識能の詳細な定量・比較を目的として、検出対象分子存在下における各種分析を行った。分子骨格をチューニングすることで、特定の物質への選択性の向上や、他物質が共存するといった夾雑環境下でも効率的に捕捉する超分子の構築が可能であり、合成分子の系統的な比較と評価を行いつつ、得られた結果を分子設計へとフィードバックすることで、高選択的・高感度なセンサ分子の合成を行った。また、超分子によるターゲット物質の捕捉という現象を、化学反応における結合形成反応として捉えることで、従来は平衡論に基づく分子認識にとどまっていた超分子型のセンシング応答に対して、反応速度論を活用した新しいセンシング応答の制御技術を開発した。

4. 結果及び考察

(a) 酸性ガスを認識する超分子錯体の合成

金属ポルフィリン錯体の前駆体となるポルフィリン配位子を種々合成し、 ^1H NMR 及び UV-vis スペクトルによってその合成を確認した。様々なポルフィリン側鎖とグラフェン電極における親和性を検討したところ、ポルフィリン配位子の中でも、オクタエチルポルフィリン (OEP) 骨格がグラフェンとの強い接合を示すことが明らかとなった。これは OEP がポルフィリン配位子群の中でも平面性の高い骨格を有することに由来すると考えられる。そこでこの OEP を、以降のデバイス検討におけるモデル化合物として選択した。同時に、ポルフィリンは中心金属に特定の官能基を配位結合によって認識することが可能であるため、中心金属となる金属元素の種類を種々検討した。

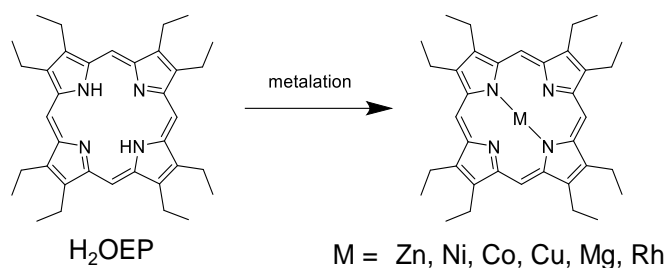


図2.1 オクタエチルポルフィリンの金属挿入反応

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。これらの合成はいずれも、オクタエチルポルフィリン配位子 (H_2OEP) に対して対応する金属塩を作用させることで行った (図 2.1)。合成したポルフィリン錯体の同定は、質量分析や UV-vis をはじめとする種々スペクトル測定によって確認した。得られたポルフィリン錯体を生田 (サブテマ①) に提供しデバイスとしての計測を行ったところ、ニッケル・コバルト・銅が挿入された金属ポルフィリン錯体においては、ポルフィリン錯体のグラフェン基板への修飾は確認されたものの、窒素酸化物ガスに対する応答性は示さなかった。その一方で、マグネシウムポルフィリンを用いたデバイス測定の結果、得られたマグネシウムポルフィリンはグラフェンデバイス上に修飾され、かつ二酸化窒素のガスに対して高い電流変化の応答性を示した (図 2.2)。このように、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。

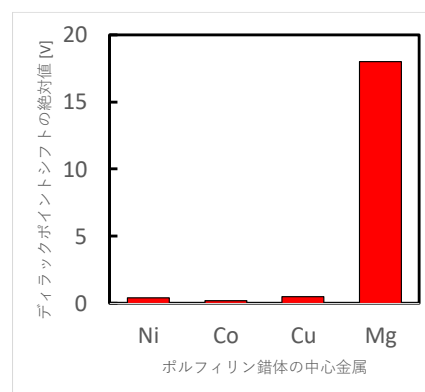


図2.2 各種金属ポルフィリンを修飾したデバイスにおける、二酸化窒素に対する応答性

(b) 重金属ポルフィリンを用いた有毒ガスの特異な検出機能

合成したロジウムポルフィリン錯体をグラフェンデバイス上に導入して計測を行ったところ、マグネシウムポルフィリンにおいてみられた ppb オーダをはるかに凌駕する、サブ ppb (100 ppt) オーダという極めて低濃度の二酸化窒素ガスに対しても、高いセンシング応答性を示すことが明らかとなった。このような極低濃度領域に対して定量的にモニタリング可能な技術の創成は、既存デバイスでは困難である。このように、各種ポルフィリン配位子の平面骨格や中心金属の種類を系統的に探索し、グラフェンデバ

イス上における応答性を精査することによって、二酸化窒素や二酸化硫黄に対する高感度・高選択的な超分子修飾型グラフェンデバイスを実現するとともに、従来型デバイスでは達成不能な超高感度センサを構築することに成功した。

(c) 反応速度論を利用したセンサ応答性制御¹⁾

有毒ガスの1つである一酸化炭素濃度に応答して発光する材料において、低濃度・中濃度・高濃度という3つの領域を識別し、自律的に応答性が変化するシステムを実現した。このポリマーを構成するルテニウムポルフィリン錯体の中心金属は、一酸化炭素ガスを認識してポリマーを切断する。しかし一酸化炭素ガスに一定時間暴露した結果生じる材料の発光強度を調査したところ、ガス濃度が低濃度・中濃度・高濃度という3つの濃度領域で異なる応答性を示し、2種類の自動調節システムを有することが明らかとなった。このシステムのカギとなったのは、ルテニウムポルフィリン錯体上の反応を通じて、ポリマーがモノマーに分解することで初めて発光する仕組み(図2.3(a))を設けた点と、ルテニウムポルフィリン錯体と一酸化炭素ガスとの反応速度の律速段階が、一酸化炭素濃度によって切り替わる分子設計(図2.3(b), (c))を用いたことである。これによって、低濃度でも一酸化炭素とルテニウムポルフィリン錯体との反応によってポリマーの切断は生じるものの、非発光性オリゴマーが主に生成する。その結果、ポリマーの切断量に比べてモノマーの発生量は少なく、一酸化炭素が存在しても発光を示さない領域を生み出すことに成功した(図2.3(d))。この自動制御システムによって、センシングにおいて応答不要な微小量の出力を自動的に排除することが可能となる。さらに一酸化炭素ガス濃度を高めると、ガス濃度の増加に伴って発光強度が強くなり、通常のプロットを示す領域がもたらされた。一方でさらに高い濃度領域では、一酸化炭素と反応できる金属の供給が追いつかなくなり、濃度に依らず一定の発光強度を示すという二段階目の調節システムが実現した。これはセンシングにおいて、感度を自動的に変調させることで過剰応答を防ぐ仕組みが整っていることから、より安定的な環境モニタリングを実現する上で重要な要素技術であると言える。

さらに、これら二段階の濃度領域を任意に設定可能であり、例えば高温にすることにより大幅に感度を向上させることが可能である。本研究では、ルテニウムポルフィリン錯体を鍵として、生体システムのような多段階の自動応答変調システムを実現しました。このようなシステムを多様な人工材料に組み入れることは、環境モニタリングに限らず様々なセンサ・コンピュータ・物質生産システムなどが、周りの状況に応じて自律的に応答性や生産性の変調を獲得することが可能となる。機能性材料に同様の自律調節システムを組み入れることで、人の手を介さない自律型機能性材料の創成が期待される。

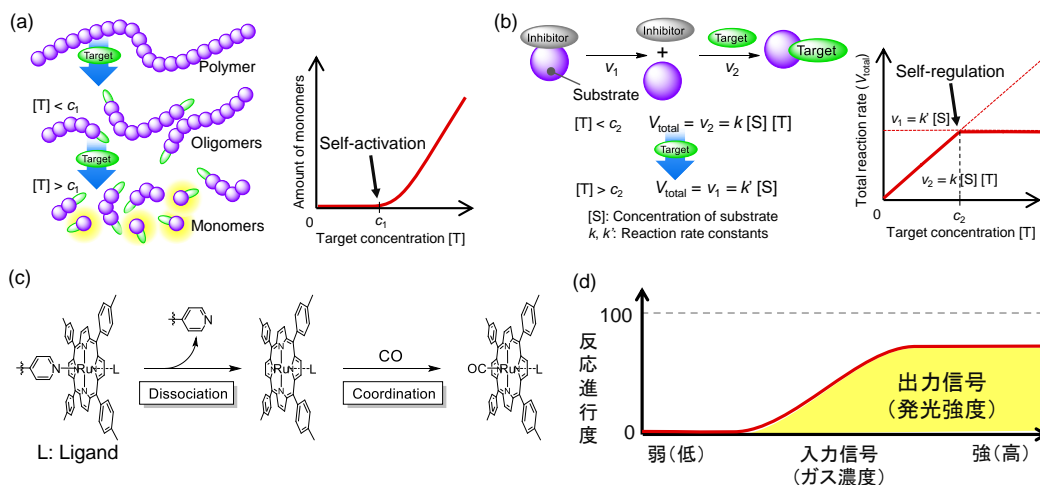


図2.3 一酸化炭素ガスの濃度に対する二段階応答変調の概念と原理 (a) 低濃度側の制御原理 (b) 高濃度側の制御原理 (c) ルテニウムポルフィリン錯体における配位子交換反応機構 (d) 二段階変調応答における入力信号強度(ガス濃度)と出力強度(発光強度)の関係性

(d) 金属フタロシアニン錯体における二酸化窒素選択的検出

有害物質である無機酸性ガスの捕捉分子として、金属ポルフィリン錯体の類縁体である金属フタロシアニン錯体に着目し、その合成を行った。フタロシアニン錯体の合成は、フタロニトリルを金属錯体中で反応させることで行った。フタロシアニン錯体の中心金属としては、マグネシウム、ニッケル、銅、マンガンを選択し、中心金属の異なるフタロシアニン錯体を系統的に得ることに成功した（図 2.4(a)）。

種々のフタロシアニン錯体をグラフェンデバイス上に修飾し、二酸化窒素ガスあるいは二酸化硫黄ガスを作用させた場合のディラックポイントシフトを比較した。マンガンフタロシアニンおよびマグネシウムフタロシアニン錯体はポルフィリン錯体と同様、微量濃度においても二酸化窒素に対しては明瞭なシフトが観測された。その一方で、フタロシアニン錯体がポルフィリン錯体に比べて特異的な点として、マンガンフタロシアニン錯体は二酸化硫黄に対して応答性を示さなかった。この点は、二酸化窒素および二酸化硫黄の両方に応答性を示した金属ポルフィリン錯体に比べて対照的であり、両者を同時測定することで無機酸性ガス中から二酸化窒素と二酸化硫黄を識別した検出の可能性を示唆している。従って、金属フタロシアニン錯体が環境中における微量無機酸性ガスの特定・定量を行う上での捕捉分子として、有用であることが示された。

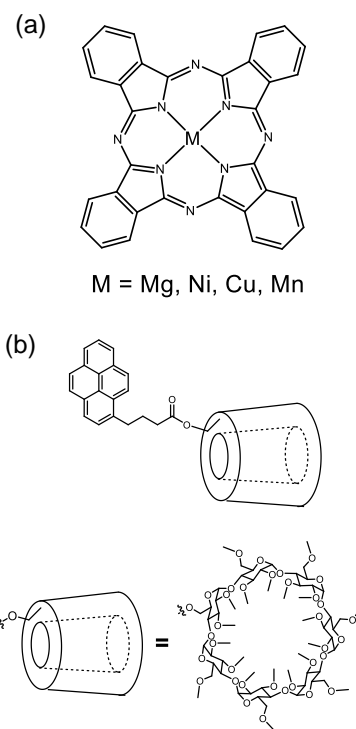


図2.4 (a) 金属フタロシアニン錯体の構造式 (b) ピレン担持メチルシクロデキストリンの構造式

(e) 揮発性有機化合物 (VOC) を認識する超分子の合成

揮発性有機化合物を認識する超分子修飾グラフェンデバイスを作成するために、超分子とグラフェン基板との接合部位となるピレン誘導体との連結反応を行った。初めに、シクロデキストリンの有するヒドロキシル基のうち1つのみを選択的にトシル化した後に、残存したヒドロキシル基を全てメトキシ基に変換した 6-*o*-モノトシル-メチル化βシクロデキストリンを合成した。続いて、超分子構造であるシクロデキストリン誘導体をグラフェン界面に接合するために、グラフェンとの接合部位として作用することが知られているピレン誘導体との連結反応を行った（図 2.4(b)）。得られた超分子を用いて、サブテーマ①によるデバイス作成ならびにベンゼンに対する応答性測定の結果、ピレン担持シクロデキストリンはグラフェン基板上に修飾し、かつベンゼンに対して応答するデバイスであることが明らかとなった。

(f) 重金属イオンを認識する超分子の合成

有毒金属イオンを高選択的に捕捉する超分子として、クラウンエーテル誘導体やカリックスアレーン誘導体など、酸素や硫黄などのヘテロ原子が複数導入された配位性環状分子に着目した。特にクラウンエーテル誘導体は、種々の金属イオンとの会合性が知られているものの、グラフェンとの接合部を持たないため、グラフェンデバイス上への導入が困難であった。そこで、鉛イオンとの結合で知られるクラウンエーテル誘導体に対してピレン部位と接合することで、ピレン担持クラウンエーテル誘導体を合成した。得られた超分子をグラフェンデバイス上に実装したところ、鉛イオンに対して 20 μM 以降で高い定量性を有していることが明らかとなった。

(g) シクロデキストリンを用いたキラル化合物の認識²⁾

超分子が高度な分子認識を示す一例として、環状ホスト分子として知られるβシクロデキストリン類縁体を共役骨格と接合し、グラフェンナノ電極を用いたデバイスにおけるキラル認識センサとしての性能を探索した。共役骨格の中でも伝導性に優れたフェニレンエチニレン骨格に対して、メチル化βシクロデキストリン (PM β-CD) を接続したセンサ分子をグラフェン電極に接合し、電気的特性のモニタリングを行った（図 2.5(a)）。キラル物質の一例としてアミノ酸を選択し、そのD体・L体の水溶液を中性条

件で作用させたところ、両者が異なる電気特性を示すことが明らかとなった。アラニンにおいてはL体とD体で差が小さかったものの、特にセリンにおいては、L体においては包接に伴う電流値変化が観測

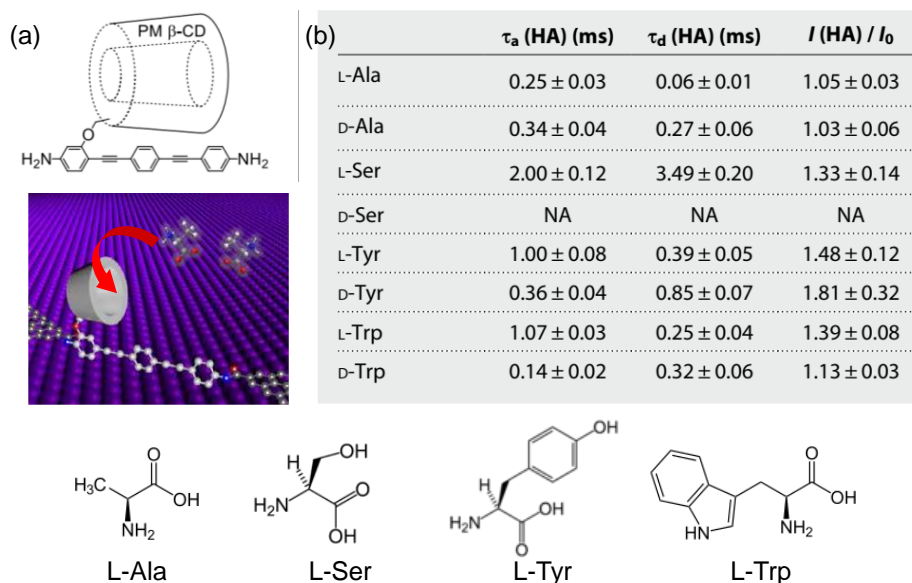


図2.5 (a) キラル化合物検出に用いたシクロデキストリン誘導体の構造式とアラニンを例としたキラル認識の概念図 (b) 各種アミノ酸のL体とD体を水溶液中で作用させた際の検出電流値(I)とそのダイナミクス(τ)に関する一覧表

された一方で、D体では電流値変化が観測されず、D体とL体に大きな差がみられた。トリプトファンにおいても、L体がD体に比べて比較的大きな電流値を与えた(図2.5(b))。化学物質において、そのキラリティが環境・人体への有害性を左右する例が多く知られている中、電氣的にキラリティを識別するデバイスは数少ない。本系はグラフェンデバイスと超分子の融合によって、物質のキラリティを電氣的に区別する先駆的な例として位置付けられ、キラリティに基づく有害物質の識別・定量可能なデバイスへの応用が期待される。

5. 研究目標の達成状況

本研究では、様々な超分子を合成し、グラフェンデバイス上における有害物質捕捉分子として評価した。類縁体に対する系統的な探索や、分子骨格に対して合成化学的に修飾することで、標的物質に対する選択性や感度の向上に成功した。

具体的には、(i) 窒素酸化物、硫黄酸化物などの無機酸性ガスとしては、上記(a), (b), (d)に示すように、無機酸性ガスを環境基準値近傍で定量可能なマグネシウムオクタエチルポルフィリン錯体や、同様の濃度領域にて二酸化窒素を識別可能なマンガンフトロシアニン錯体、さらには既存デバイスでは検出困難なpptオーダーを検出するロジウムポルフィリン錯体などの開発に成功した。加えて、超分子に基づく多種多様な相互作用・反応を利用することで、(ii) ベンゼン、ヘキサン等の揮発性有機化合物(VOC)としては、(e)に示すようなベンゼンに対する検出や、サブテーマ①(iv)に示すようなベンゼンチオール検出を達成した。(iii) 銅、カドミウム、鉛などの有害重金属イオンとしては、(f)およびサブテーマ①(v)に示すような銅イオン、鉛イオンを検出する超分子を探索し、センサデバイスとしての性能向上に貢献した。

さらに加えて、計画当初は想定していなかった新たな成果として、(c)に示すように、一酸化炭素ガス濃度を2段階で識別し自動的に応答性が変調する新しいセンシング応答機構の開発や、(g)に示すようなシクロデキストリンのキラリティを持つ空孔を利用して、キラル化合物の立体異性体を電流値として識別することに成功した。これらはいずれも超分子に特有の検出メカニズムであり、無機材料などを利用した従来型センサでは実現困難な原理・現象である。特に、化学物質においてキラリティが環境・人体への有害性を左右する例が多く知られているものの、電氣的にキラリティを識別するデバイスは数少

ない。従って本研究によって、超分子修飾グラフェンデバイスが単なる有害物質検出装置の小型化・高感度化にとどまらず、従来のセンシングデバイスでは実現不可能レベルの高度な応答性制御や、高度なターゲット識別能力を付与できると期待される。これらの結果は、環境中の有害物質をモニタリングするためのデバイスとして、超分子によって修飾されたグラフェンデバイスの高い潜在能力を示している。以上のことから、研究計画はおおむね達成されており、一部においては当初の想定を上回る成果を得たと言える。

6. 引用文献

- 1) Hiroshi Masai, Takuya Yokoyama, Hiromichi V. Miyagishi, Maning Liu, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji and Jun Terao: Nat. Commun. 11, 408 (2020)
- 2) Zihao Liu, Xingxing Li, Hiroshi Masai, Xinyi Huang, Susumu Tsuda, Jun Terao, Jinlong Yang and Xuefeng Guo: Science Advances, 7, abe4365 (2021)

II-3 超分子とグラフェンのハイブリッドデバイスの評価

国立大学法人京都大学大学院

工学研究科

玉木 孝

[要旨]

本サブテーマでは、有毒ガス・有害金属イオン等を選択的に検出できる超分子修飾グラフェンデバイスについてその構造や検出メカニズムを理解するため、走査型プローブ顕微鏡や量子化学計算等を用いた解析を行った。また、デバイスのアレイ化におけるデータ解析手法について、機械学習を用いた検討を行った。

1. 研究開発目的

- (1) グラフェンへの超分子修飾状態の解析
- (2) 金属錯体分子修飾デバイスによる酸性ガス検出センサのメカニズム解明
- (3) 夾雑環境におけるアレイ化デバイスの信号解析手法の開発

2. 研究目標

超分子修飾グラフェンデバイスにおけるハイブリッド方法の探索やデバイスの動作メカニズムの解明を目指す。ハイブリッド方法に関しては、(i)原子間力顕微鏡 (AFM) や走査型トンネル顕微鏡 (STM)を用いた表面観測による修飾状態の評価を行う。また、デバイスの動作メカニズムを理解するため、(ii)量子化学計算 (DFT計算) などを用いた検出対象分子の配位状態の評価及び検出原理の解明を目指す。デバイスのアレイ化に際しては、(iii)機械学習などを用いたデータ解析の検討を行う。

3. 研究開発内容

本提案で開発する超分子修飾グラフェンデバイスの性能を評価するため、以下の通りの検討を行った。

(1) 走査型プローブ顕微鏡を用いた超分子修飾グラフェンデバイスの表面観察

グラフェンデバイス上への超分子の修飾状態について、走査型プローブ顕微鏡を用いて直接観測することで修飾状態の評価を行った。原子間力顕微鏡 (AFM) による検討では、グラフェンデバイス上に金属ポルフィリンを修飾させ、表面観察を実施した。走査型トンネル顕微鏡 (STM) による検討では、グラフェンと同様の表面構造を有する高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上に金属ポルフィリンを修飾し、表面における分子配列に関する知見を得た。

(2) 電気化学測定による超分子の表面修飾量の定量的評価

グラフェンデバイス上にどの程度の超分子がグラフェン上に乗っているのかは重要な要素である。分子の表面修飾量を測定する方法として、電気化学的手法が挙げられる。本項目では、フェロセンを持つピレンアンカー分子をグラフェンと同様の表面構造を有する高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上に修飾し、サイクリックボルタモグラム測定にて酸化還元反応をモニターすることで表面修飾率を算出した。

(3) 密度汎関数理論 (DFT) 計算による超分子グラフェンデバイスの検出メカニズムの解明

超分子修飾グラフェンデバイスにおける有毒ガス・有害金属イオン等の検出メカニズムに関して考察を行うために、DFT計算を実施した。(i)金属ポルフィリン修飾グラフェンデバイスによる酸性ガス検出については、ガス分子がどのように金属中心に配位しているのか、その最適構造を計算し、相互作用エネルギーを指標として検出メカニズムに対する考察を行った。(ii)Mnフタロシアニンにおける特異な移動度の変化については、DFT計算で得られた分子軌道の違いを基に考察を行った。(iii)また、チオール

エン反応を用いたメタンチオール検出についても、DFT計算によって考察を行った。

(4) 機械学習を用いたデバイスアレイの解析手法の検討

複数種の超分子修飾グラフェンデバイスをアレイ化することで、様々な有毒ガス又は有害金属イオンを含む複雑な夾雑系の分析が可能であると期待される。そのような複雑系において得られる情報を解析するために、機械学習を用いた予備検討を行った。

4. 結果及び考察

(1) AFMやSTMを用いた超分子修飾グラフェンデバイスの表面観察

(i) AFMを用いた超分子修飾グラフェンの表面状態評価

超分子修飾グラフェンの応答メカニズムについて理解を深めるため、AFMを用いてデバイスの表面状態の評価を行った。まず、グラフェン上にMgポルフィリンを修飾した場合の表面像を図3.1に示す。分子の修飾は、金属ポルフィリンを溶かしたジクロロメタン溶液 (0.5 mM) にグラフェン基板を1時間浸漬させた後、乾燥させることで分子修飾を行った。デバイス表面は広い範囲にわたって比較的平坦な状態であり、例えばグラフェン表面上で結晶化・凝集化したりせず、均一な膜を形成している様子が確認された。

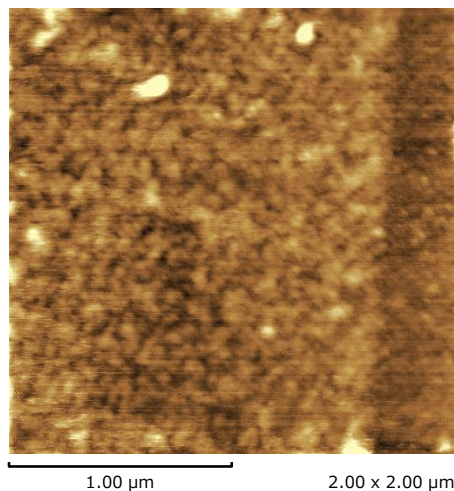


図3.1. Mgポルフィリンを修飾したグラフェンデバイスのAFM像

(ii) STMを用いた超分子修飾グラフェンのSAM膜観測

超分子修飾グラフェンデバイスの表面構造について、より詳細にその構造を明らかにするためにSTMを用いた分子膜観察を行った。まず、正井(サブテーマ2)が合成したフリーベースポルフィリンC14TPP(図3.2)について自己組織化単分子膜(SAM膜)観測を行った。この分子はグラフェンと同様の表面構造を有するHOPG上でラメラ構造をとることが知られている¹⁾。C14TPP(8 mg)をフェニルオクタン(1 mL)に溶解し、HOPG上にドロップキャストした後、ホットプレート上で40度、5分間アニーリングした。そのあと、室温まで放冷し、STM測定を行った。探針としてはタングステンワイヤーを用いた。その結果、図3.3に示すようなラメラ構造のSAM膜を観測することに成功した。測定されたラメラ構造の間隔はおよそ4 nmであり、文献で得られている4.3 nmという値と近いものであった¹⁾。

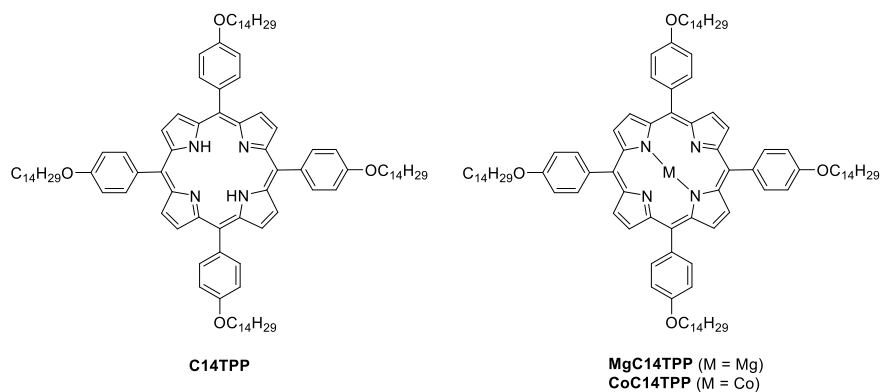


図3. 2. STM測定に用いたポルフィリンの構造式

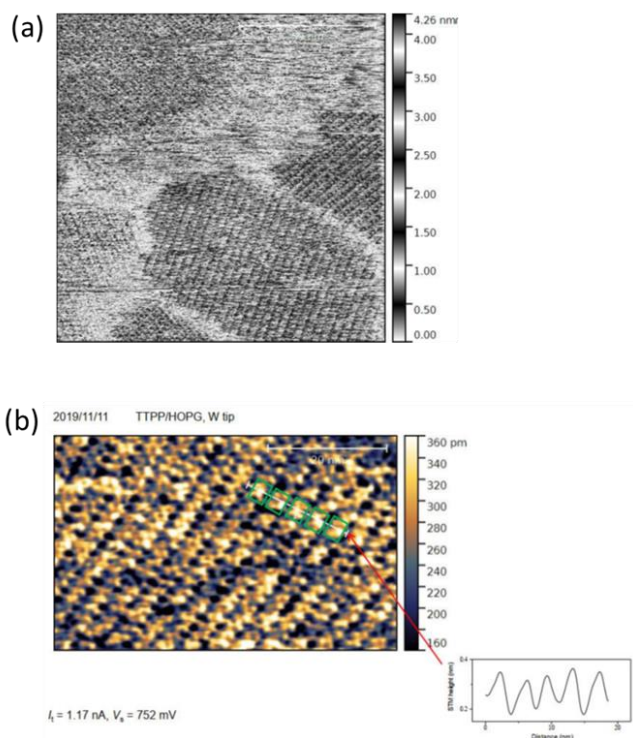


図3. 3. (a)HOPG上におけるC14TPPのSAM膜のSTM像と(b)その一部を拡大したものとびラメラ構造のラインプロファイル

続いて、検出ガスの選択性を付与するために中心金属としてMgとCo導入したポルフィリンについてもSTMを用いたSAM膜の観察を行った。なお、これらの金属ポルフィリンのSAM膜については報告例はなかった。上記のフリーベース体の時と同様の条件にてサンプル調製を行い、STM測定を行った結果を図3. 4に示す。Mg体及びCo体についても、ラメラ構造を観測することに成功した。つまり、MgC14TPP及びCoC14TPPについても、HOPG上においてフリーベース体と同様のSAM膜を形成することが明らかとなった。

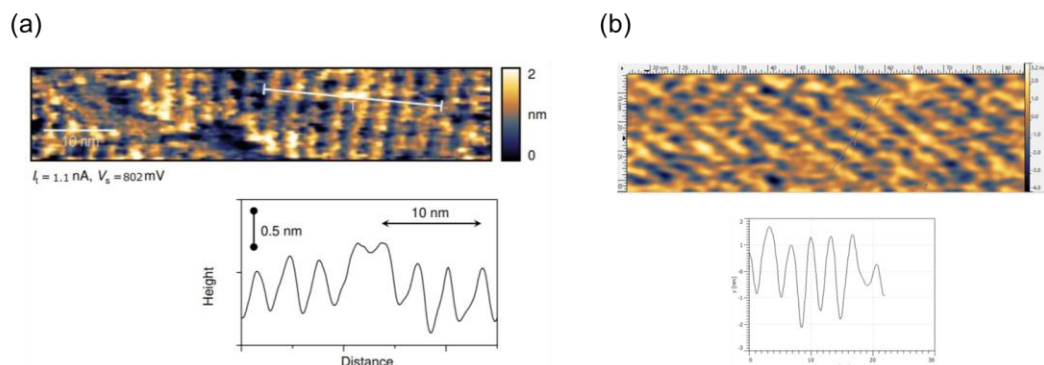


図3.4. HOPG上の(a)MgC14TPP及び(b)CoC14TPPのSAM膜のSTM像とラインプロファイル

以上のように、金属ポルフィリンにおいても、HOPG上でラメラ構造のSAM膜を形成することが確認され、同様の表面構造を有するグラフェン上においても同様の構造を有するものと考えられる。また、DFT計算において想定した、ポルフィリン平面に対して垂直にガス分子が配位する構造は、グラフェン上のSAM膜における構造として可能性が十分に高いことが確かめられた。

(2) 電気化学測定による超分子の表面修飾量の定量的評価

本提案のグラフェンデバイス进行评估するにあたり、グラフェン上にどれくらいの量の分子が修飾されているのか定量的に調査することは重要である。そのような分子の表面修飾量を算出する手法の一つとして、電気化学測定が挙げられる。つまり、表面上の分子の酸化還元反応で使用される電子数を定量することによって、単位面積あたりに存在する分子の量を知ることが可能である。今回、ホストゲスト相互作用を利用した有機物検出センサで使用しているピレンアンカーを有する超分子の表面修飾量について検討を行った。

まず、ピレンマレイミド溶液をHOPG電極表面上にドロップキャストし、表面修飾を行った。続いて、末端にフェロセン部位を有する長鎖アルキルチオール溶液をドロップキャストし、UV照射することでチオール-エン反応を進行させた。このフェロセン修飾HOPGについて、サイクリックボルタモグラムを測定した結果を図3.5に示す。電圧をスイープする過程でフェロセンの酸化還元反応に由来するピークが可逆的に再現よく確認された(図3.5)。このピークの面積から酸化還元反応で使用された電子数が算出され、その結果、表面修飾密度は $0.16\sim 0.36$ 個/ nm^2 であることが明らかとなった。これは、 $2\sim 3$ nm四方に分子が一つ存在する程度の密度であり、十分に分子が修飾されていると判断できた。

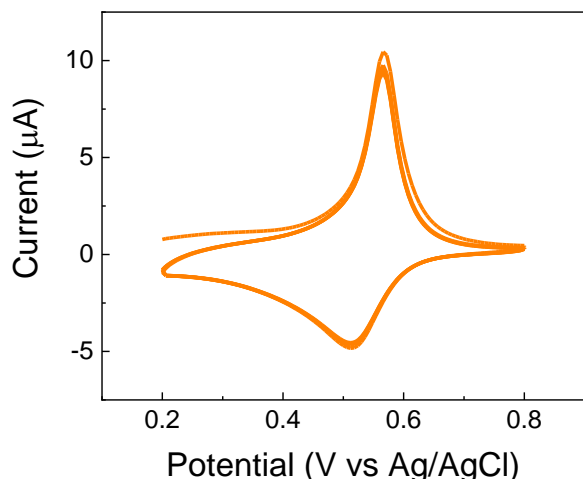


図3.5. ピレンアンカーを有するフェロセン分子を修飾したHOPG電極を用いた場合のサイクリックボルタモグラム

(3) DFT計算による超分子グラフェンデバイスの検出メカニズムの解明

(i) DFT計算による金属ポルフィリンと酸性ガス分子の相互作用評価

生田（サブテーマ1）が測定した金属ポルフィリン修飾グラフェンにおけるNO₂及びSO₂に対する応答が何に起因するのかについて、DFT計算を用いて検証を行った。具体的には、各種金属ポルフィリンに対してNO₂及びSO₂が金属中心に配位した状態について、分散力補正されたDFT法であるB3LYP+D3 (BJ)法を用いて量子化学計算を行った。

対象としたガス分子は実測に用いたNO₂とSO₂、ポルフィリンの中心金属は実測したMg、Ni、Cu、申請時点で測定する予定であったZnとした。配位構造については、NO₂の場合窒素原子で配位した状態と酸素原子で配位した状態の両方について構造最適化を試みた（図3.6）。SO₂に対しても同様の計算を試み

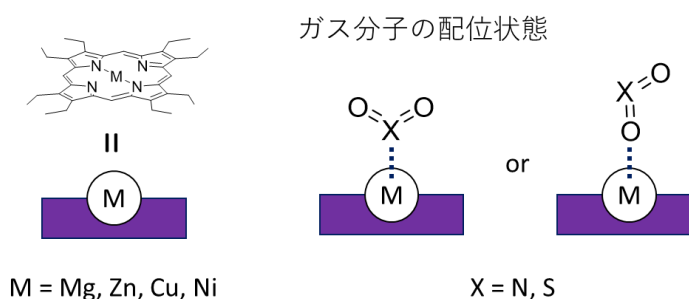


図3.6. DFT計算にて最適化を行ったガス分子の配位状態の概略図

た。各配位状態において得られた相互作用エネルギーを表3.1にまとめた。中心金属がMg及びCuでNO₂が配位する場合、窒素原子で配位した場合は構造が収束して安定構造が得られた一方、酸素原子で配位した場合には構造が収束しなかったため、そのため、計算上収束しない配位構造は不安定であり、窒素原子が配位した構造が優位であると考えられる。MgポルフィリンにSO₂が配位する場合、硫黄原子で配位した時の相互作用エネルギーよりも酸素原子で配位した時の相互作用エネルギーが十分に小さいため、安定な配位構造は酸素原子で配位した構造であることが考えられる。それ以外の中心金属に対するガス分子の配位構造については、相互作用エネルギーの差が大きく変わらない（室温のエネルギー＝0.026 eV）ため、どちらの配位構造も取りうると考えられる。このように相互作用エネルギーを考慮することで、各金属ポルフィリンにおける配位構造に関する知見を得ることができた。

表3.1. 量子化学計算により算出された各ガス分子が金属ポルフィリンに配位した時の相互作用エネルギー

中心金属	配位する分子	配位する元素	相互作用エネルギー	中心金属	配位する分子	配位する元素	相互作用エネルギー
Mg	NO ₂	N	-0.251	Cu	NO ₂	N	-0.231
		O*				O*	
	SO ₂	S	-0.447		SO ₂	S	-0.457
		O	-0.642			O	-0.420
Zn	NO ₂	N	-0.222	Ni	NO ₂	N*	
		O	-0.226			O	-0.038
	SO ₂	S	-0.441		SO ₂	S	-0.476
		O	-0.482			O*	

* これらの配位状態については修飾した構造が得られなかった。

Niポルフィリンを用いたNO₂検出について、NO₂がNiに酸素原子で配位した場合の相互作用エネルギー(-0.038 eV)は測定温度が室温であることを考えると非常に低いものとなっている。実際、生田(サブテーマ1)の測定結果を見ると、Niポルフィリン修飾グラフェンデバイスにおいてはNO₂を検出できていない。一方、MgポルフィリンとNO₂の相互作用エネルギーは室温と比べて十分に大きく、実際にガス分子の検出に成功している。このことから、ガス検出能と相互作用エネルギーには相関があることが示唆される。更に、MgポルフィリンとNO₂、SO₂それぞれの相互作用エネルギーを比較してみると、NO₂と窒素原子で配位した場合には-0.25 eV、SO₂と酸素原子で配位した場合には-0.64 eVである。生田(サブテーマ1)が測定して得られたLangmuirモデルにおける結合解離定数はNO₂の場合で17.2 ppb、SO₂の場合で0.5 ppbであった。つまり、相互作用エネルギーが大きいほうが、より低い濃度域まで検出することが可能であることが示唆される。以上のように、超分子修飾グラフェンデバイスにおいて、超分子と検出対象分子の相互作用エネルギーが低く、強く相互作用する場合のほうが高い検出能を有するということが考えられる。

(ii) MnフタロシアニンのNO₂応答に対する考察

生田(サブテーマ1)の検討で、金属フタロシアニン(Metal = Mg, Mn, Cu, Co, Pd, Ni)を修飾したグラフェンデバイスのNO₂に対する応答を検討した結果、ほとんどの金属種で移動度は低下するか変化しないという結果が得られた一方、Mnフタロシアニンのみが優位に移動度の上昇が確認された。これに対して、なぜMnフタロシアニンのみが異なる傾向を示したのかについて、量子化学計算を用いたアプローチで考察を行った。その結果、他の金属フタロシアニンではフロンティア軌道が完全にフタロシアニン骨格に存在していた一方、ハイスピン状態のMnフタロシアニン分子ではわずかに金属中心にフロンティア軌道が見られた。この違いが移動度の変化に影響を及ぼしていることが示唆されるが、より詳細に議論するためには、NO₂の影響やグラフェンの影響を含めた考察が不可欠である。

(iii) 反応性分子検出における理論計算

反応性分子を利用した分子検出におけるグラフェンの電子状態を評価するため、密度汎関数法による計算を行った。本研究では、密度汎関数法による計算は、Quantum Espressoパッケージに実装されている一般化勾配近似法(GGA-PBE)とファンデルワールス(vdW)補正法(vdW-df2-cx)を用いた方法で行った。また、汎関数としてVanderbiltのウルトラソフト擬ポテンシャルを利用し、運動エネルギーのカットオフは、波動関数が35Ry、電荷密度が250Ryです。7×7のスーパーセルにNAMおよびNAM-MeSH分子を加え、9×9×1のk-pointを用いて計算を行った。

図3.7に密度汎関数法により計算されたprojected density of state(PDOS)を示す。グラフェン上へ

の反応性分子(NAM)の修飾によりグラフェンのPDOSが正方向にシフトしているという結果が得られた。さらに、反応性分子とメタンチオールが反応した際には、シフトしたPDOSが負方向へのシフトを起こし、元のPDOSとほぼ同様の値となっている。これらの結果は、グラフェン上にNAMを修飾した際及び、メタンチオールを検出した際の伝達特性変化と一致しており、サブテーマ①で実験的に得られた結果は、密度汎関数法による計算と反しない結果となった。

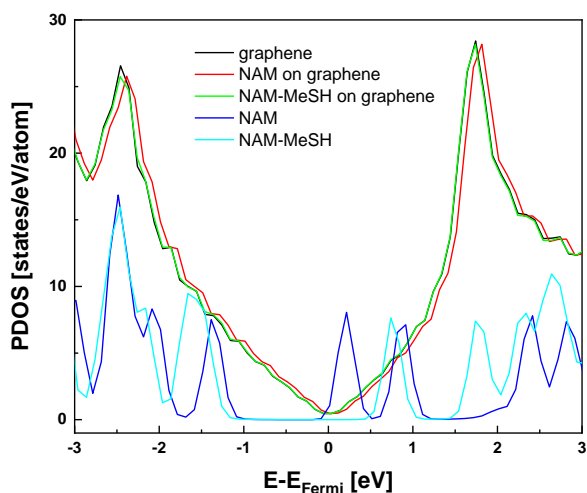


図 3.7. 反応分子修飾前後及び反応後におけるグラフェン及び反応性分子の部分状態密度

(4) 機械学習を用いたデバイスアレイの解析手法の検討

本研究における超分子修飾グラフェンデバイス(センサ)は、使用する超分子によって検出対象の分子を異なる相互作用で検出することで選択的を獲得している。それらの多彩な選択性を有するデバイスをアレイ化することで実環境に近い夾雑系に対しての有毒ガス又は有害金属イオンのモニタリングが可能になると期待される。センサをアレイ化する場合、特にFET構造を有しているため、そのセンサの数に応じて測定装置(測定チャンネル)を増やす必要があるが、センサの数が多くなりすぎると物理的なボトルネックとなることが想定される。ここで、各センサのシグナルを一括で取得し、その一つのシグナルから各センサの応答を抽出することができれば、一つの測定装置で十分に大きなセンサアレイの動作が可能となると思われる。これにより、大幅な装置の小型化や消費電力の削減等が期待され、さらに優れた可搬型センサデバイスの実現につながる。

本研究では、アレイ化したデバイスからの応答を一つのシグナルに変換した後にそれぞれの要素を抽出する試みとして、機械学習を用いた次のような検討を行った。アレイ化した複数のデバイスの応答を線形結合することで一つのシグナル(結合応答)とし、この結合応答を入力、あるデバイスに対する係数 c_i を出力(正解ラベル)としてニューラルネットワーク(NN)モデルによる教師あり学習を実施した(図 3.8)。ここで、各デバイスの応答は実験における実測値ではなく、それを模倣するように疑似的に生成した1次元ベクトルデータとした。この場合、教師あり学習に必要なデータベース(結合応答と係数 c_i)は演算処理で容易に大量に構築することが可能である。

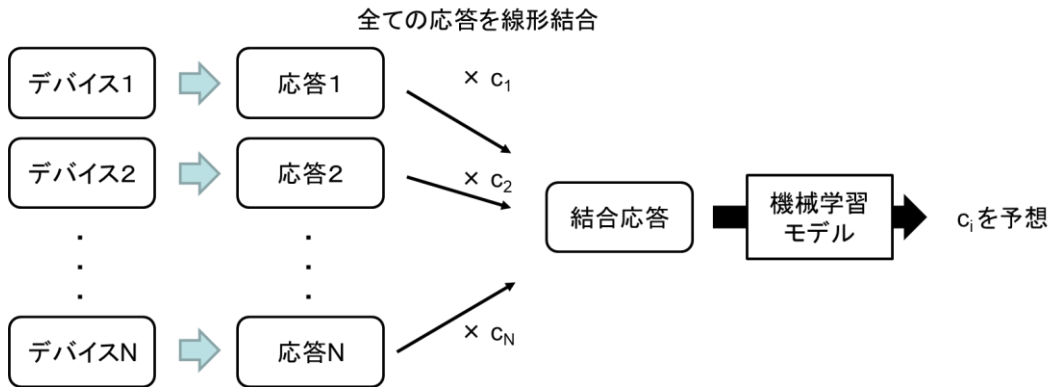


図3.8. 機械学習モデルを活用したデバイス応答の解析

アレイ化するデバイスの数を10個と想定して、10通りの1次元ベクトルデータを生成した後、合計10000個の結合応答を生成した。その結合応答のうち、8割(8000個)をトレーニングデータ、2割(2000個)をテストデータとしてNNモデルを用いて学習させた結果を図3.9に示す。NNモデルによる予測値は真の値と非常に良い一致を示した。決定係数(R2)は1であり非常に高い精度で結合応答から、ある係数 c_i を予測することが可能であることが明らかとなった。

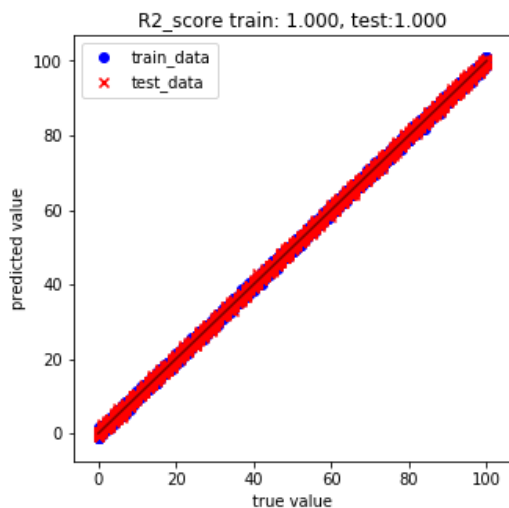


図3.9. ニューラルネットワーク (NN) モデルを用いた場合の係数予測の結果。横軸が真の値、縦軸がNNモデルによる予測値であり、対角線上近いほど正しく予測で来ていることを示す。

以上の結果を踏まえると、夾雑系において存在するあらゆる検出対象に対するデバイス応答が個別に明らかになっていれば、それらの応答を線形結合し、同様に機械学習モデルを学習させることで、アレイ化したデバイスの結合応答から各デバイスの応答を抽出することが可能であると期待される。

5. 研究目標の達成状況

(i) 原子間力顕微鏡 (AFM) や走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた表面観測による修飾状態の評価を行う。

- AFMを用いた超分子修飾グラフェンデバイスの表面観測を行い、平坦な構造を有していることを明らかにした。

- ・STMを用いたHOPG上の金属ポルフィリンのSAM膜観察を行うことで、すでに報告されているフリーベース体だけでなく、Mg体やCo体でも同様のラメラ構造を取っていることを明らかにした。
- ・電気化学測定により、ピレンアンカーを有する超分子の表面修飾密度を定量的に得た。

以上、超分子修飾グラフェンの表面状態の評価に関しては、計画通りの進捗となった。

(ii)量子化学計算（DFT計算）などを用いた検出対象分子の配位状態の評価及び検出原理の解明を目指す。

- ・金属ポルフィリンによる酸性ガスの検出メカニズムについて、B3LYP+D3(BJ)法を用いた量子化学計算を行い、ガス分子の配位構造と相互作用エネルギーの相関に対する考察を行った。
- ・Mnフタロシアニンの特異的な移動度の変化について、DFT計算による考察を行った。
- ・チオール-エン反応を利用したガスセンサの検出メカニズムについて、DFT計算による考察を行った。

以上、量子化学計算を用いた検出メカニズムの考察については、計画通りの進捗となった。

(iii)機械学習などを用いたデータ解析の検討を行う。

- ・模擬的なデータを用いた検証ではあるが、アレイ化したデバイスからの応答を一つのシグナルとした場合に、機械学習モデルを用いることでその一つのシグナルから各デバイスの応答を抽出することに成功した。

以上、機械学習を用いたデータ解析について、より具体的な解析方法を実証できた点では非常に良い進捗であった。

6. 引用文献

- 1) Wang, H.; Wang, C.; Zeng, Q.; Xu, S.; Yin, S.; Xu, B.; Bai, C. Surface and Interface Analysis 2001, 32, 266-270

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) Yuki Takagiri, Takashi Ikuta and Kenzo Maehashi: ACS omega, 5, 877-881 (2020) (IF:2.87)
- 2) Ryo Nozaki, Takashi Ikuta, Kinuko Ueno, Kaori Tsukakoshi, Kazunori Ikebukuro and Kenzo Maehashi: Phys. Status Solidi B, 257, 1900376/1-6 (2020) (IF:1.48).

【サブテーマ2】

- 1) Zihao Liu, Xingxing Li, Hiroshi Masai, Xinyi Huang, Susumu Tsuda, Jun Terao, Jinlong Yang and Xuefeng Guo: Science Advances, 7, abe4365 (2021) (IF:13.1).
- 2) Hiromichi V. Miyagishi, Hiroshi Masai and Jun Terao: Chem. Asian J., 15, 1890-1895 (2020) (IF:4.06).
- 3) Hiroshi Masai, Takuya Yokoyama, Hiromichi V. Miyagishi, Maning Liu, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji and Jun Terao: Nat. Commun. 11, 408 (2020) (IF:12.1).
- 4) Go M. Russell, Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Polym. Chem. 10, 5280-5284 (2019) (IF:5.34).
- 5) Saqura Ishino, Soutaro Shimada, Hiroshi Masai and Jun Terao: Tetrahedron Lett., 61, 152061 (2020) (IF:2.28).
- 6) Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Chem. Eur. J., 26.3385-3389 (2020) (IF:4.86).
- 7) Hiromichi V. Miyagishi, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai and Jun Terao: Molecules, 24, 1301 (2019) (IF:3.31).
- 8) Hiroshi Masai and Jun Terao: Bull. Chem. Soc. Jpn., 92, 529-539 (2019) (IF:4.49).
- 9) Sheng-Ying Chou, Hiroshi Masai, Susumu Tsuda, and Jun Terao: Chem. Asian J., 14, 1667-1671 (2019) (IF: 4.06)
- 10) Yusuke Chiba, Yuki Oka, Hiroshi Masai, Wakana Matsuda, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji and Jun Terao: Chem. Commun., 55, 6755-6758 (2019) (IF:6.00)
- 11) Hiroshi Masai, Maning Liu, Yasuhiro Tachibana, Susumu Tsuda, and Jun Terao: J. Org. Chem., 85, 5, 3082-3091 (2020) (IF:4.34)
- 12) Go M. Russell, Hiroshi Masai and Jun Terao: Mater. Lett. 247, 182-184 (2019) (IF:3.20)

【サブテーマ3】

- 1) Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Chem. Eur. J., 26.3385-3389 (2020) (IF:4.86).
- 2) Go M. Russell, Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki and Jun Terao: Polym. Chem. 10, 5280-5284 (2019) (IF:5.34).
- 3) Hiromichi V. Miyagishi, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai and Jun Terao: Molecules, 24, 1301 (2019) (IF:3.31).

<査読付論文に準ずる成果発表>

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

- 1) 中西竜大・生田昂・前橋兼三、第68回応用物理学会春季学術講演会（2021）、Mnフタロシアニン修飾GFETのガス応答性
- 2) Yuri Sakamoto, Takashi Ikuta, and Kenzo Maehashi, 32nd Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2019) Oct. 28 - 31, Hiroshima, Japan: ‘Detection of Methanethiol at Low Concentration by Chemical Reactions on Graphene FET’, 31A-8-2
- 3) 高桐 佑貴、生田 昂、前橋 兼三、第80回応用物理学会秋季学術講演会 2019年9月「金属イオンの選択的検出に向けたチアカリックスアレーン吸着グラフェンセンサの開発」 18a-E202-7
- 4) 坂本 優莉、生田 昂、前橋 兼三、第80回応用物理学会秋季学術講演会 2019年9月「グラフェンFETを用いたチオールガス検出の高感度化」 18p-E308-10
- 5) 中西 竜大、生田 昂、前橋 兼三、第80回応用物理学会秋季学術講演会 2019年9月「金属フタロシアニン修飾グラフェンFETのガス応答性」 18p-E308-12
- 6) Yuki Takagiri, Takashi Ikuta, and Kenzo Maehashi, 2019 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2019), Sept. 2-5, Nagoya University, Aichi, Japan “Heavy-Metal-Ion Sensor Using Graphene Field-Effect Transistor Decorated with Thiocalix[4]arene”, D-3-03
- 7) 生田 昂、玉木 孝、正井 宏、寺尾 潤、前橋 兼三：第78回応用物理学会秋季学術講演会（2018）「超分子修飾グラフェンFETを用いた高感度ガス検出」
- 8) T. Ikuta, Y. Sakamoto, H. Masai, T. Tamaki, K. Maehashi: International Congress on Pure & Applied Chemistry, Langkawi, Malaysia, 2018 (invited) “Chemical Sensors using Graphene Device with Nanoparticles and Supramolecules”
- 9) 高桐 佑貴、生田 昂、前橋 兼三：第66回応用物理学会春季学術講演会（2019）「チアカリックスアレーン機能化グラフェンFETによる重金属センサの開発」

【サブテーマ2】

- 1) 島田聡太郎・宮岸拓路・正井宏・寺尾潤、日本化学会第101春季年会（2021）、[1]ロタキサン構造を用いたソルバトフルオロクロミック材料の光物性制御
- 2) 金子隆・ラッセル豪マーティン・正井宏・寺尾潤、日本化学会第101春季年会（2021）、光重合と光加工を両立したゲル材料の創製
- 3) 中川智稀・石野さくら・稲森大貴・正井宏・寺尾潤、日本化学会第101春季年会（2021）、ピレン包接[3]ロタキサンにより架橋したゲルのサーモクロミック発光特性に及ぼす環動効果
- 4) 島田聡太郎、原田涼佑、正井宏、寺尾潤、日本化学会第100春季年会 2020年3月「[1]-ロタキサン型Ni(II)サレン錯体の酸刺激に対する被覆効果」 4B6-12

- 5) 宮岸 拓路・正井 宏・寺尾 潤、日本化学会第100春季年会 2020年3月「連結型ロタキサン構造の立体障害を利用したスチルベン誘導体の光異性化制御」3B7-45
- 6) 正井 宏、横山琢也、寺尾 潤：第35回シクロデキストリンシンポジウム(2018)「被覆型白金アセチリドポリマーを用いた塩化水素ガスの固体発光センサの開発」
- 7) 宮岸拓路・玉木孝・正井宏・寺尾潤、第99回春季年会(兵庫)(2019)「スピロピランを主鎖に含む被覆型分子ワイヤの合成とその物性」

【サブテーマ3】

- 1) 生田 昂、玉木 孝、正井 宏、寺尾 潤、前橋 兼三：第78回応用物理学会秋季学術講演会(2018)「超分子修飾グラフェンFETを用いた高感度ガス検出」
- 2) T. Ikuta, Y. Sakamoto, H. Masai, T. Tamaki, K. Maehashi: International Congress on Pure & Applied Chemistry, Langkawi, Malaysia, 2018 (invited) “Chemical Sensors using Graphene Device with Nanoparticles and Supramolecules”

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 東京農工大学オンラインオープンキャンパス (2020年11月15日、参加者約50名)にて研究内容紹介
- 2) nano tech 2020 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、アカデミアポスターセッション出展、東京ビックサイト、2020/1/29~31、小間番号：2W-L35-03、「グラフェンFETを利用した有害物質センサ」
- 3) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2019年6月15日、参加者約40名)にて研究内容紹介
- 4) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2019年8月4日、参加者約400名)にて研究内容紹介
- 5) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2019年11月10日、参加者約200名)にて研究内容紹介
- 6) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2018年6月23日、参加者約40名)にて研究内容紹介
- 7) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2018年8月4日、参加者約400名)にて研究内容紹介
- 8) 東京農工大学ペアレンツデー 学生保護者向け研究室公開 (2018年10月20日、参加者約20名)にて研究内容紹介
- 9) 東京農工大学オープンキャンパス 一般向け研究室公開 (2018年11月10日、参加者約200名)にて研究内容紹介
- 10) 研究室ホームページ (<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/>)にて、研究目的、研究内容、研究成果の発信を継続的に行った。

【サブテーマ2】

- 1) 正井 宏 他 東京大学駒場祭 一般向け研究紹介企画 「ナノスケール輪っか分子の世界」 (2018年11月23日~25日)にて、研究内容の展示・解説。研究内容に関係する体験実験を行った。展示物に対する見学者数を除いた、双方向型コミュニケーションによる体験型実験の参加者数は約1000人。なお、駒場祭来場者約120000人(2018年)のうち、学術企画棟への来場者数は約12000人であった。

- 2) 研究室ホームページ (<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/>) にて、研究目的、研究内容、研究成果の発信を継続的に行った。

【サブテーマ3】

- 1) 玉木 孝 他 東京大学駒場祭 一般向け研究紹介企画 「ナノスケール輪っか分子の世界」 (2018年11月23日～25日) にて、研究内容の展示・解説。研究内容に関する体験実験を行った。展示物に対する見学者数を除いた、双方向型コミュニケーションによる体験型実験の参加者数は約1000人。なお、駒場祭来場者約120000人(2018年)のうち、学術企画棟への来場者数は約12000人であった。
- 2) 研究室ホームページ (<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/>) にて、研究目的、研究内容、研究成果の発信を継続的に行った。
- 3) 研究室ホームページ (<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/orgsyn-lab/index.php?orgsyn-lab>) にて、研究目的、研究内容、研究成果の発信を継続的に行った。

(4) マスコミ等への公表・報道等>**【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

シクロデキストリン学会 奨励賞、シクロデキストリン学会、2020年9月3日、正井 宏

IV. 英文Abstract

Development of Portable Sensing System for Toxic Chemicals Using Supramolecule-modified Graphene

Principal Investigator: Takashi IKUTA

Institution: Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo,
JAPAN

Tel: +81-42-388-7221 / Fax: +81-42-388-7221

E-mail: ikuta@go.tuat.ac.jp

Cooperated by: the University of Tokyo, Kyoto University

[Abstract]

Key Words: Graphene, Supramolecule, Sensor, Environmental measurement, Trace detection, Gas detection, Metal ion detection, Host-guest interaction, Field-effect transistor, Volatile organic compound

The trace detection of harmful chemicals through small sensors is essential for air quality measurement and the health field with the desired selectivity and quantitativity near the environmental standard concentration. In this study, we developed a sensor that hybridizes supramolecular and graphene with the aim of creating a small device that detects harmful chemicals. We have succeeded in developing a device capable of selectively detecting acid gases such as nitrogen dioxide and sulfur dioxide and heavy metal ions such as copper ions by appropriately modifying supramolecular molecules. Each device can be quantified near the environmental standard concentration, and has high potential for environmental measurement. We successfully demonstrated the quantitative detection of NO₂ in air using the Mg-porphyrin-modified graphene field-effect transistors (FETs), which is near the environmental standards. Moreover, in the measurement of Cu²⁺ ions, the signal was obtained using thiacalix[4]arene (TCA) immobilized on graphene field-effect transistors only when Cu²⁺ ions are introduced in the buffer solution despite it containing other metal ions, including those of Na⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺.

In conclusion, these results show the superiority of the supramolecule-modified graphene sensors for environmental measurement.