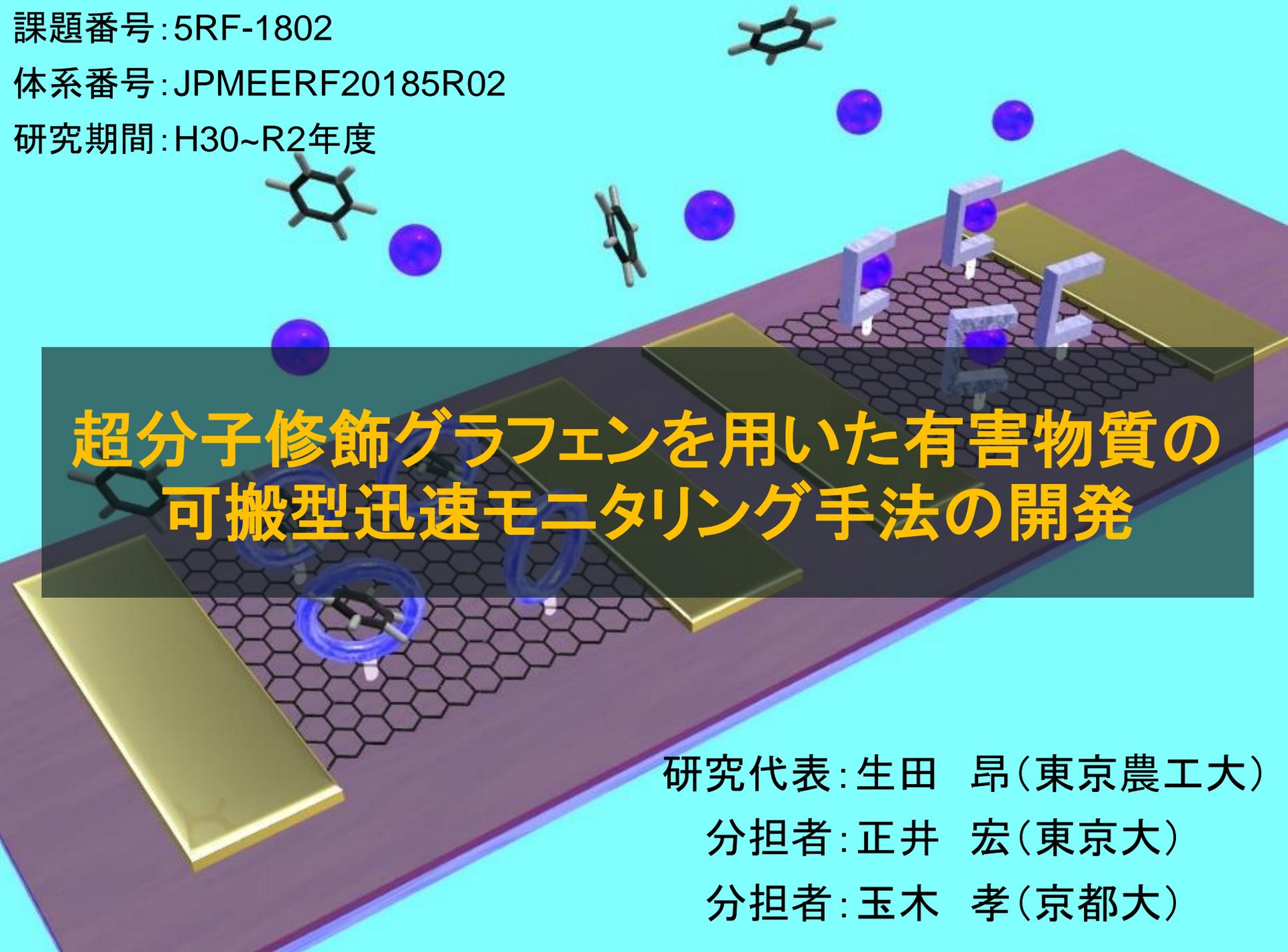


課題番号:5RF-1802

体系番号:JPMEERF20185R02

研究期間:H30~R2年度



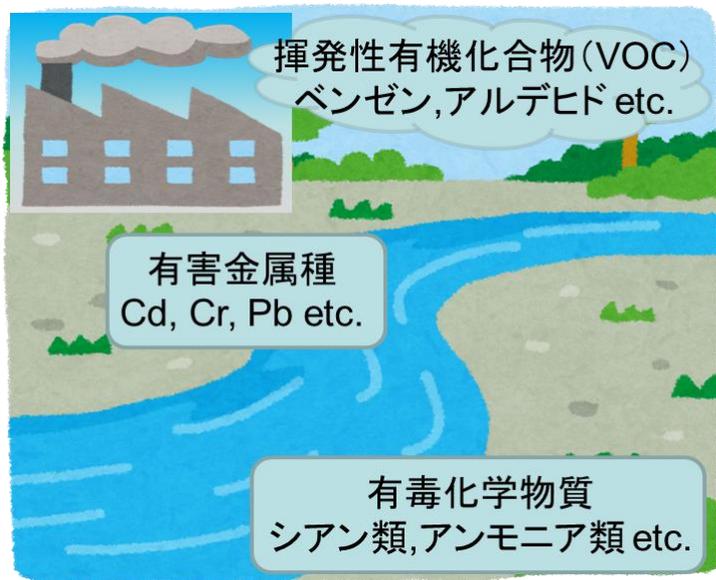
超分子修飾グラフェンを用いた有害物質の 可搬型迅速モニタリング手法の開発

研究代表:生田 昂(東京農工大)

分担者:正井 宏(東京大)

分担者:玉木 孝(京都大)

背景



採集・運搬



専門機関

測定前処理・分析



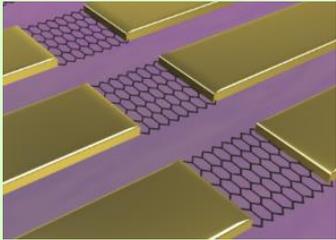
ガス・液体クロマトグラフィ、ICP発光分析
蛍光X線分光、原子吸光分析 etc.

- 大型・高消費電力
- 運搬・前処理が必要
- 分析の長期化
- オンサイト計測に不向き

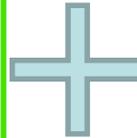
小型可搬型の環境センサデバイスの開発

提案するデバイス

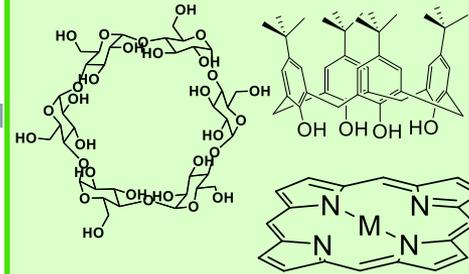
グラフェンFET



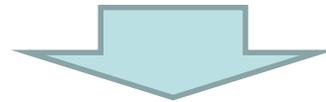
- ・高感度センサ
- ・リアルタイム計測
- ・微細化技術



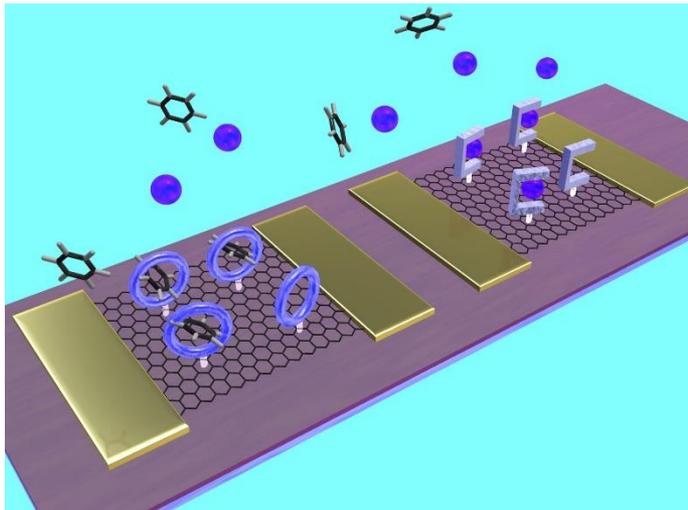
超分子



- ・特定物質と特異的に結合
- ・分子設計による結合能変化



超分子修飾グラフェンFETによる有害物質センサ



特徴

- ・高感度リアルタイム検出が可能
- ・分子設計により様々な化学種に対応可能
- ・半導体微細化技術により μm スケールでの検出素子のアレイ化が可能

本研究が環境計測にもたらすインパクト

現場



採集

運搬



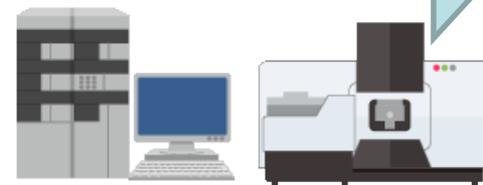
従来

専門機関

前処理

分析・評価

分離・濃縮



本研究



現場にて
採集・分析・評価

- ・ オンサイト測定可能
- ・ 専門知識によらず計測可能
- ・ 小型で低消費電力
- ・ 高感度計測

- ・ 企業・家庭等への普及
- ・ 離島・災害現場・国外における迅速な環境計測

有害物質のポータブル
センサの開発に繋がる

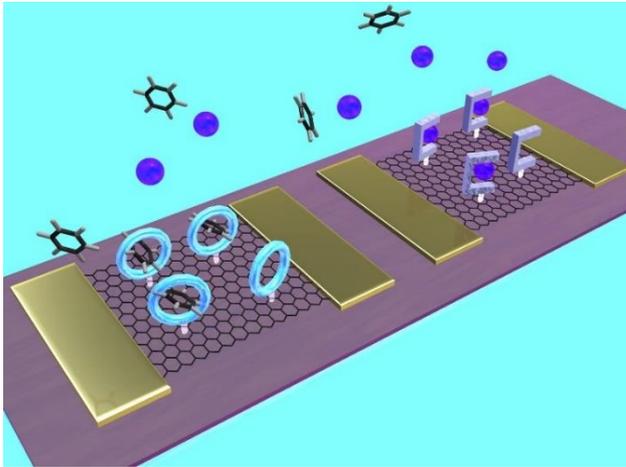
可搬型センサ



<http://www.horiba.com>

実現に向けた具体的な研究開発内容

超分子修飾グラフェンFETによる有害物質センサの開発



- 高感度検出の実現
ppt~ppbオーダーの物質検出
- 小型・低消費電力駆動
可搬サイズ・駆動電圧0.1V以下
- 同一手法による多種イオン・ガス種検出
ガス状態・溶液状態を問わない計測
- 分子の特異的検出
夾雑環境下におけるターゲット検出

ターゲット物質

ガス物質

酸性ガス 呼吸器疾患・大気汚染

→ NO_2 ・ SO_2

有機化合物(VOC・キラル体)

→ **ベンゼン**・溶液中有機物

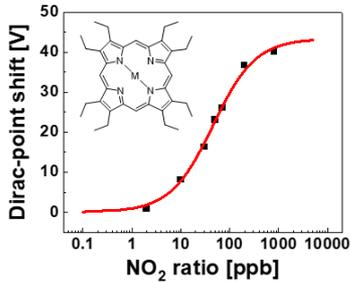
水中有害物質

重金属イオン 生態系汚染・健康被害

→ **銅**・鉛

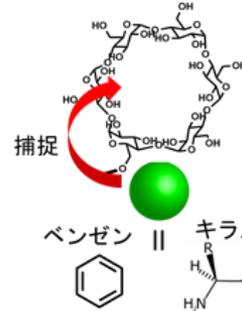
成果概要

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



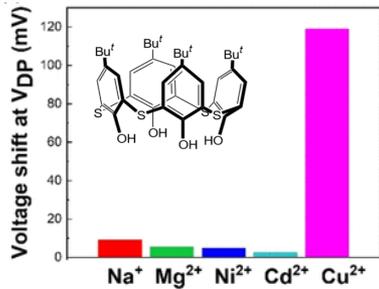
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



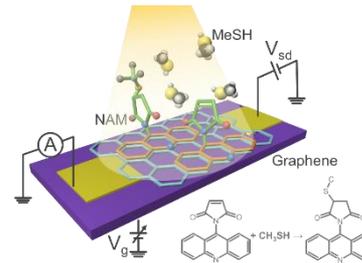
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



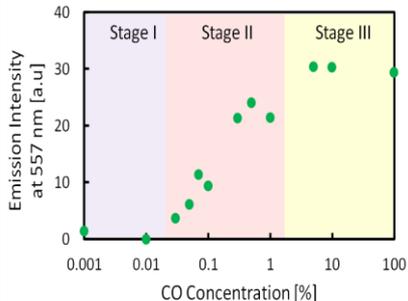
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



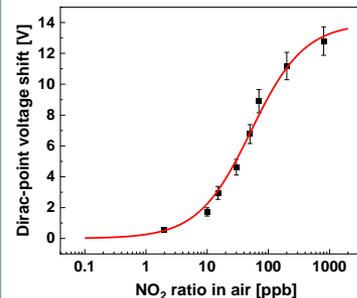
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



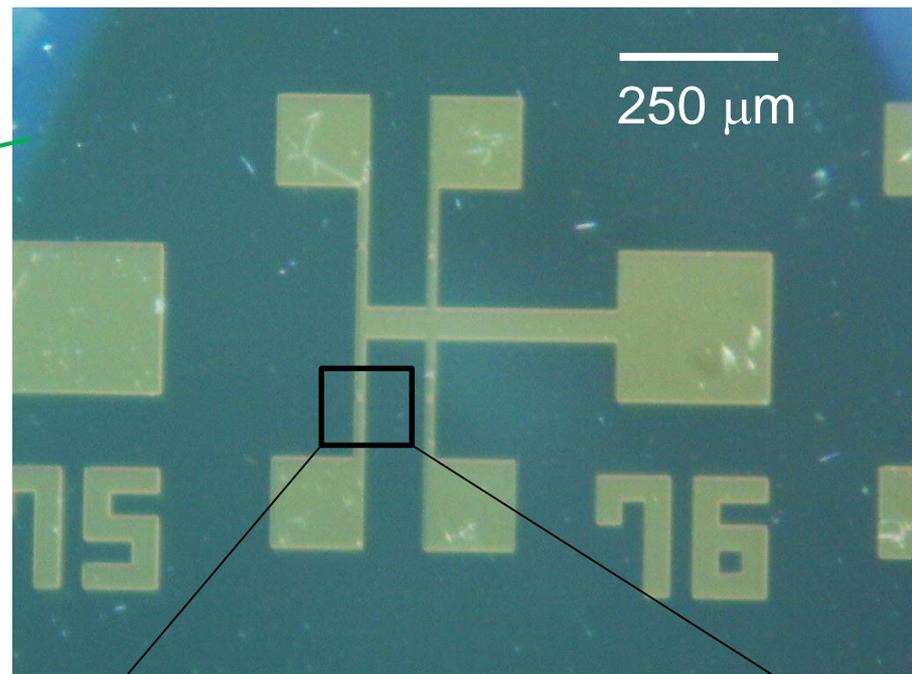
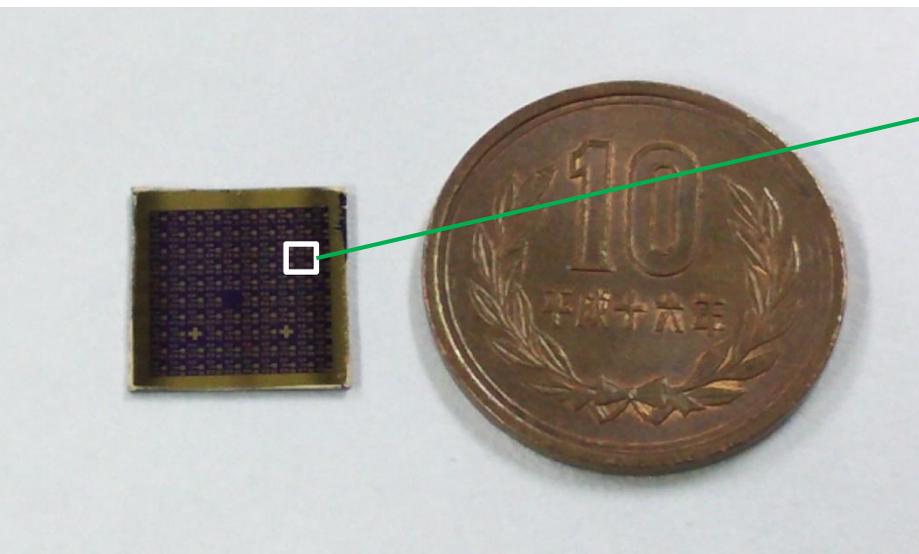
- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

6. 夾雑環境における分子検出



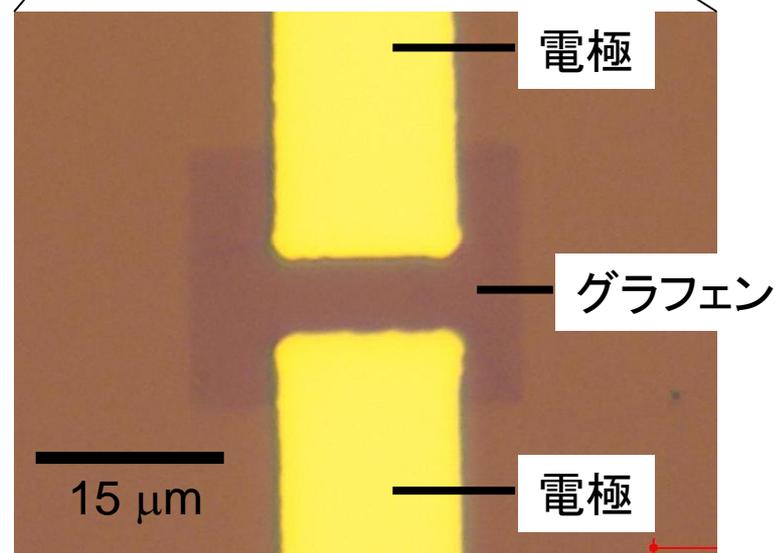
- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

作製したデバイスについて



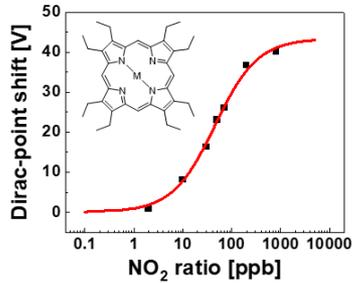
1 × 1 cm² にグラフェンFETを
4 × 100個集積して作製

グラフェン上に超分子を修飾し
ターゲット物質を導入し測定



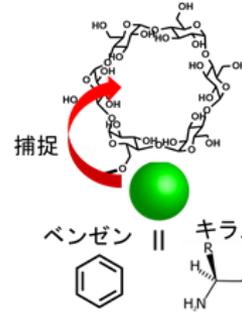
成果概要

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



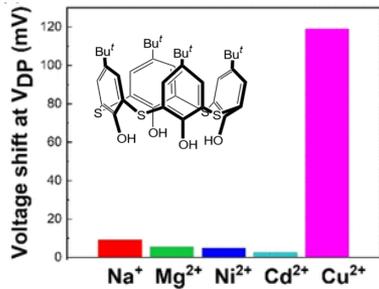
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



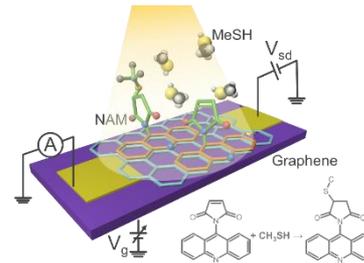
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



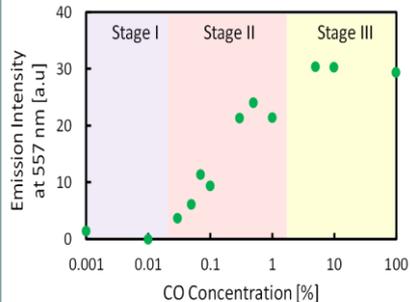
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



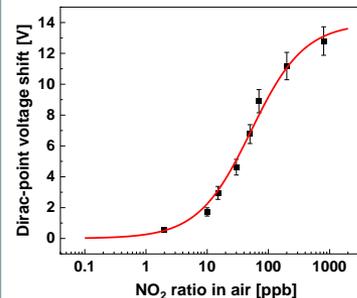
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

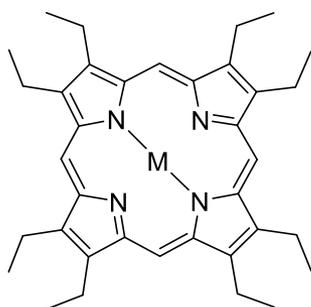
6. 夾雑環境における分子検出



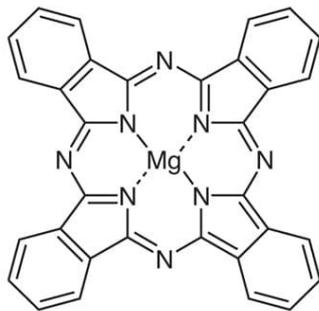
- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

研究成果 金属錯体を利用した無機酸性ガス検出

使用した分子について



ポルフィリン



フタロシアニン

特徴

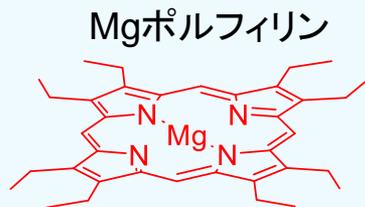
- ・ π 軌道を有した平面性の高い有機化合物
 - グラフェン上へ簡便に固定化可能
- ・生体内のヘモグロビンを構成する化合物
 - 無機系ガスに対し高い反応性を有している
- ・中心金属を様々に変化可能
 - 中心金属に依存したガス応答性への期待

ターゲット物質	環境規制値	測定方法
二酸化窒素(NO_2)	0.04 ppm	溶液導電率法又は紫外線蛍光法
二酸化硫黄(SO_2)	0.04~0.06 ppm	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

センサデバイス目標性能

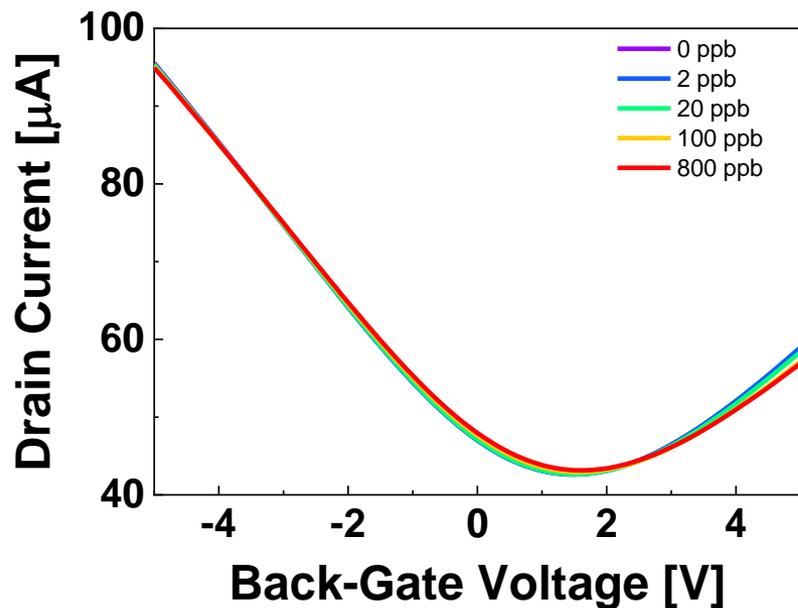
- ・ppb領域を定量可能なセンサの開発
- ・同一の測定方法による計測

研究成果 金属錯体を利用した無機酸性ガス検出



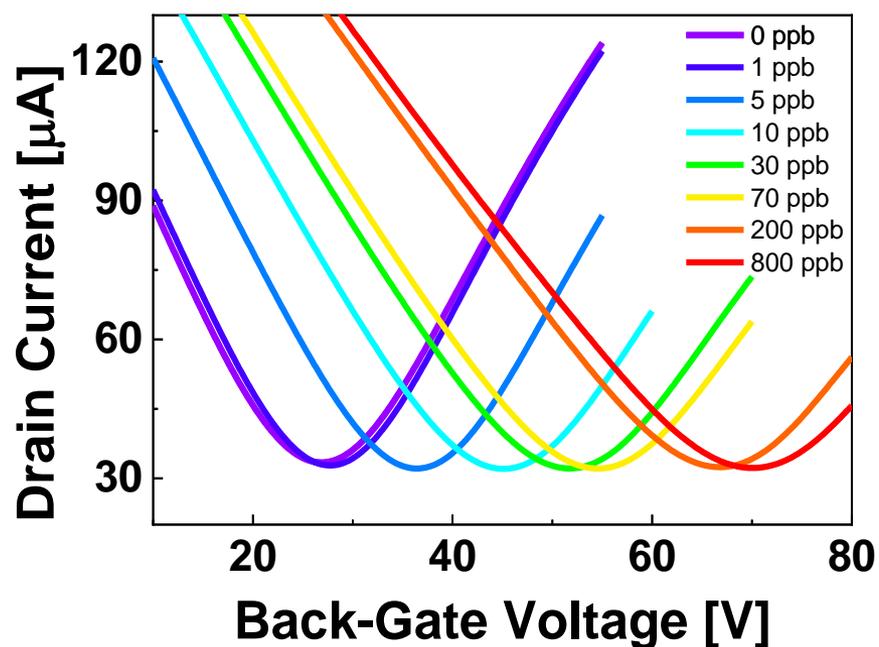
+ NO_2 (二酸化窒素)
* 環境基準 40~60 ppb

未修飾グラフェン



NO_2 濃度の増加に対して
特性変化なし

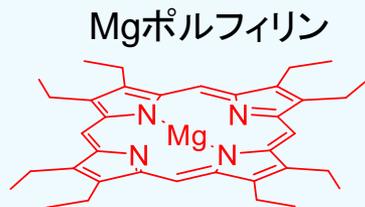
Mg-ポルフィリン修飾グラフェン



NO_2 濃度の増加に伴い
伝達特性が正方向へシフト

Mg-ポルフィリン修飾によるガス検出能の獲得

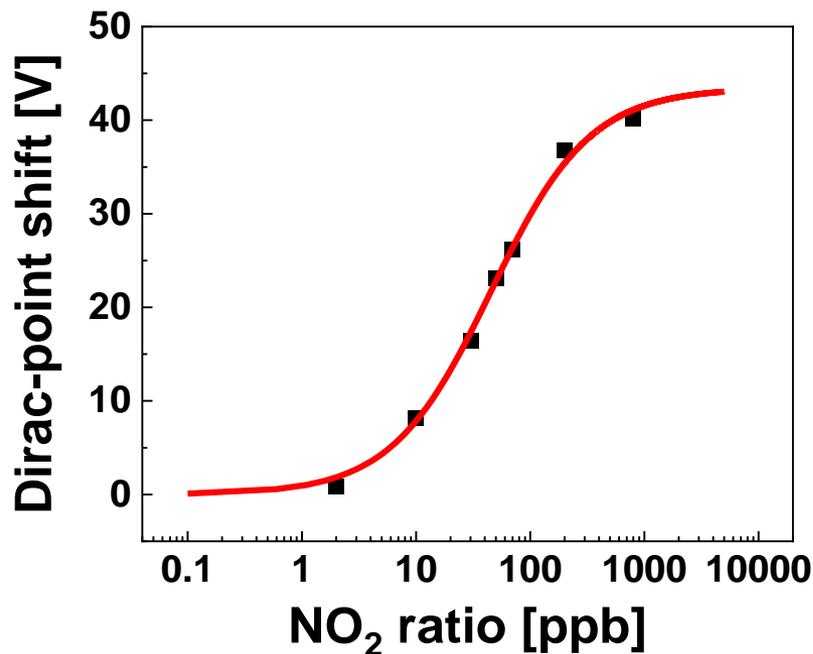
研究成果 金属錯体を利用した無機酸性ガス検出



NO_2 (二酸化窒素)

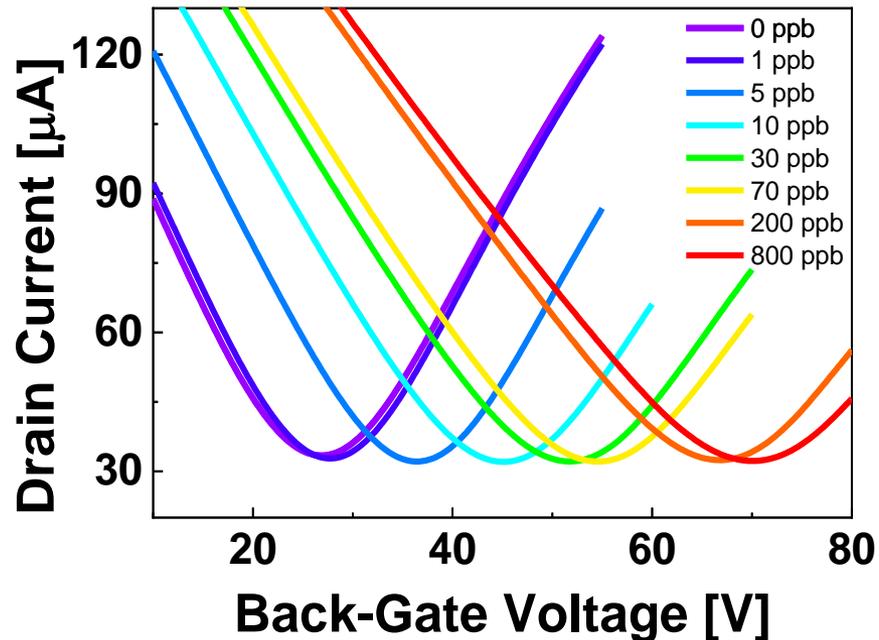
* 環境基準 40~60 ppb

NO_2 濃度依存性



環境基準近傍で高い定量性を有す

Mg-ポルフィリン修飾グラフェン



NO_2 濃度の増加に伴い
伝達特性が正方向へシフト

環境基準値近傍で NO_2 検出可能なセンサの実現

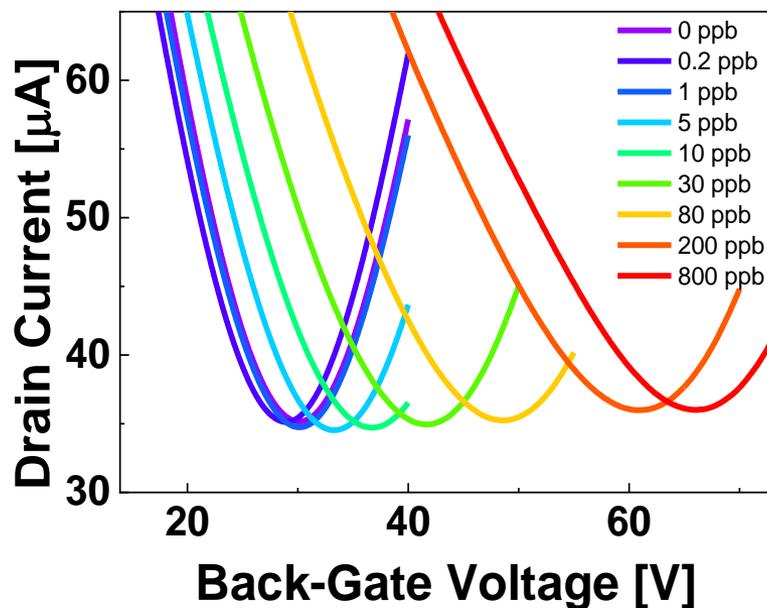
研究成果 金属錯体を利用した無機酸性ガス検出

Mgポルフィリン

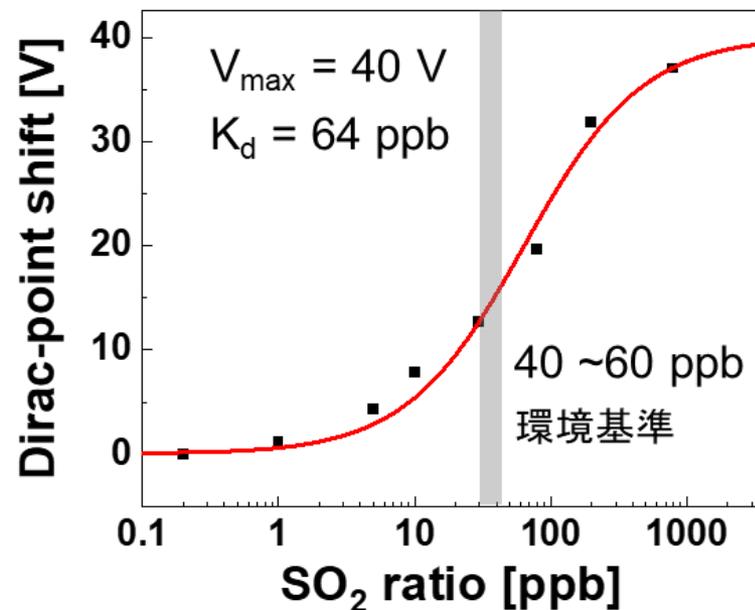


SO_2 (二酸化窒素)

* 環境基準 40~60 ppb



NO_2 と同様のシフトに正方向シフト

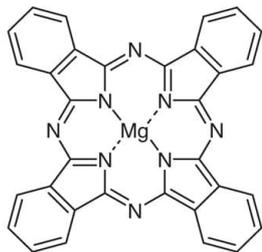


環境基準近傍で高い定量性を有す

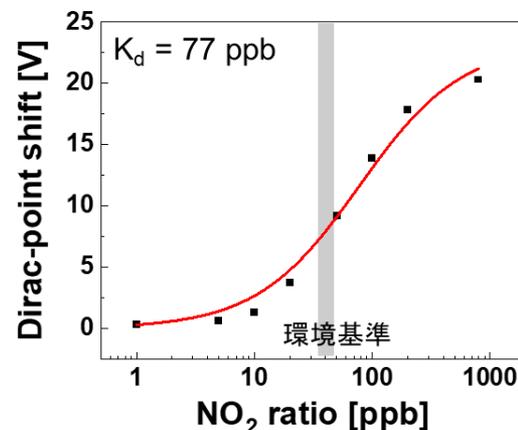
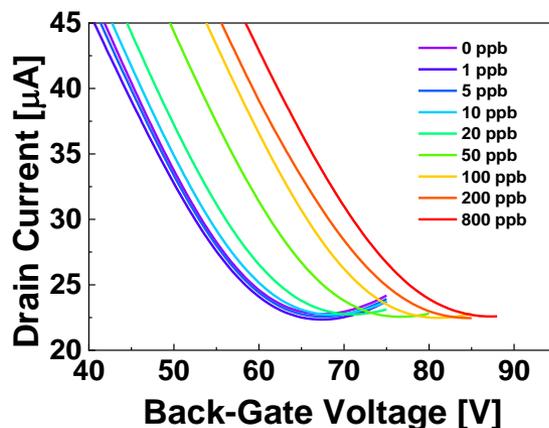
NO_2 , SO_2 ともに環境基準濃度で定量可能なデバイス

研究成果 金属錯体を利用した無機酸性ガス検出

使用分子
Mgフタロシアニン

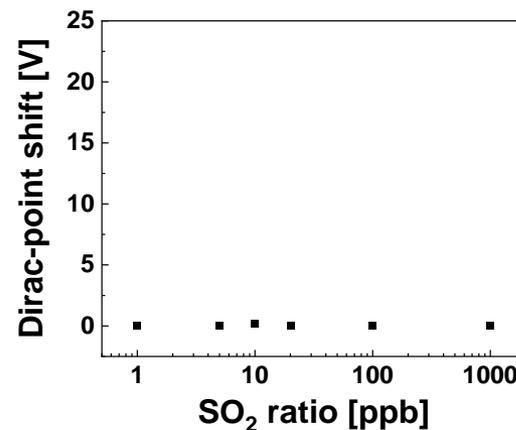
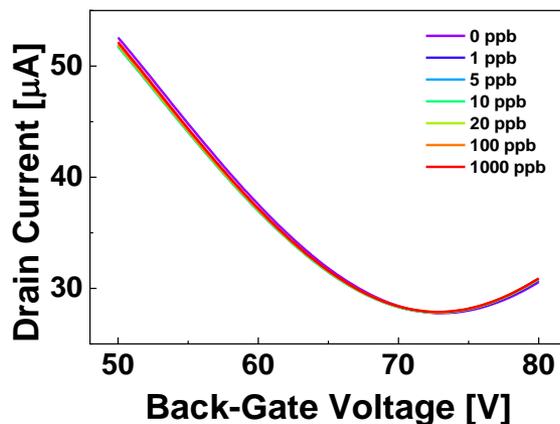


NO₂



ポルフィリンの場合と同様に
環境基準濃度近傍でNO₂を定量検出可能

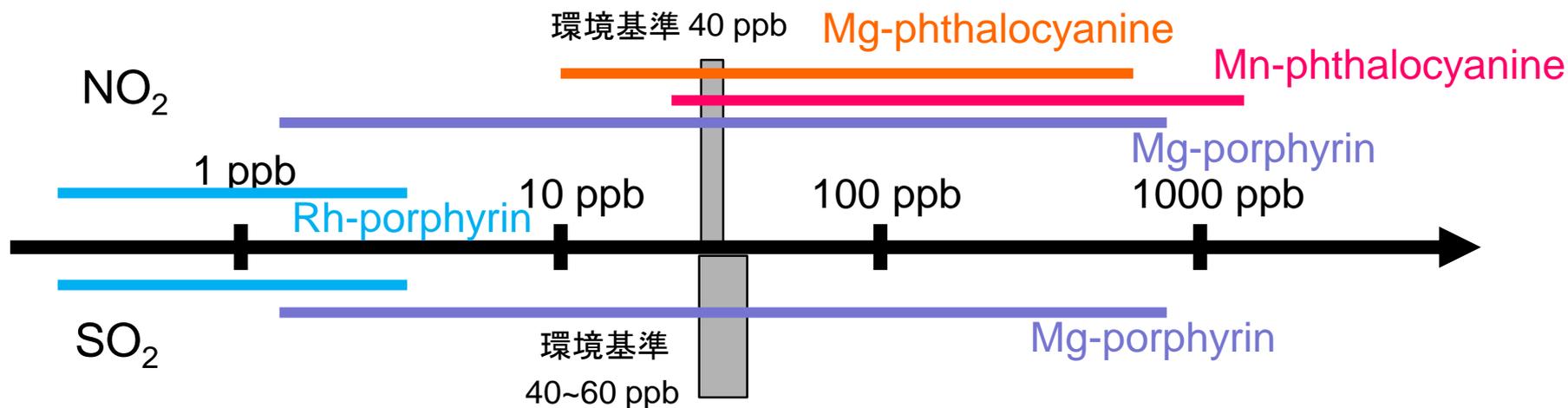
SO₂



SO₂に対して応答なし

➡ Mgフタロシアニン修飾によりNO₂に特異的応答が可能

酸性ガス応答性まとめ

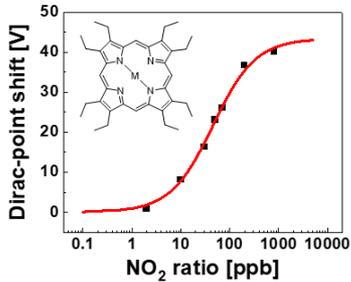


修飾分子	二酸化窒素(NO ₂)	解離定数	二酸化硫黄(SO ₂)	解離定数
Mgポルフィリン	検出可能 (1~1000 ppb)	45 ppb	検出可能 (1~1000 ppb)	64 ppb
Rhポルフィリン	検出可能 (0.010~5 ppb)	36 ppt	検出可能 (0.50~1 ppb)	28 ppt
Mgフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	77 ppb	応答無し	—
Mnフタロシアニン	検出可能 (10~1000 ppb)	120 ppb	応答無し	—
未修飾グラフェン	応答無し	—	応答無し	—

錯体の中心金属を変えることにより検出濃度領域・ガス種を変更可能

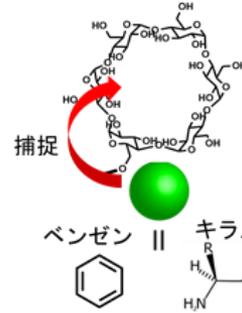
成果概要

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



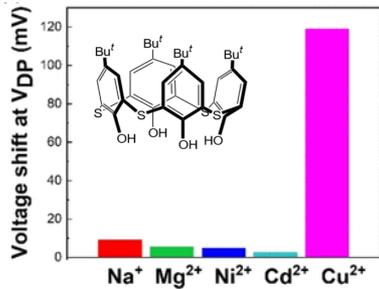
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



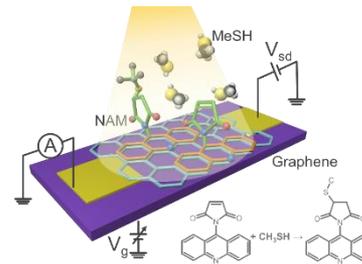
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



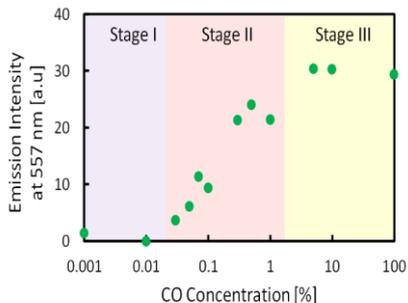
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



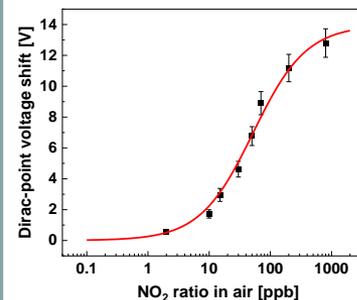
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

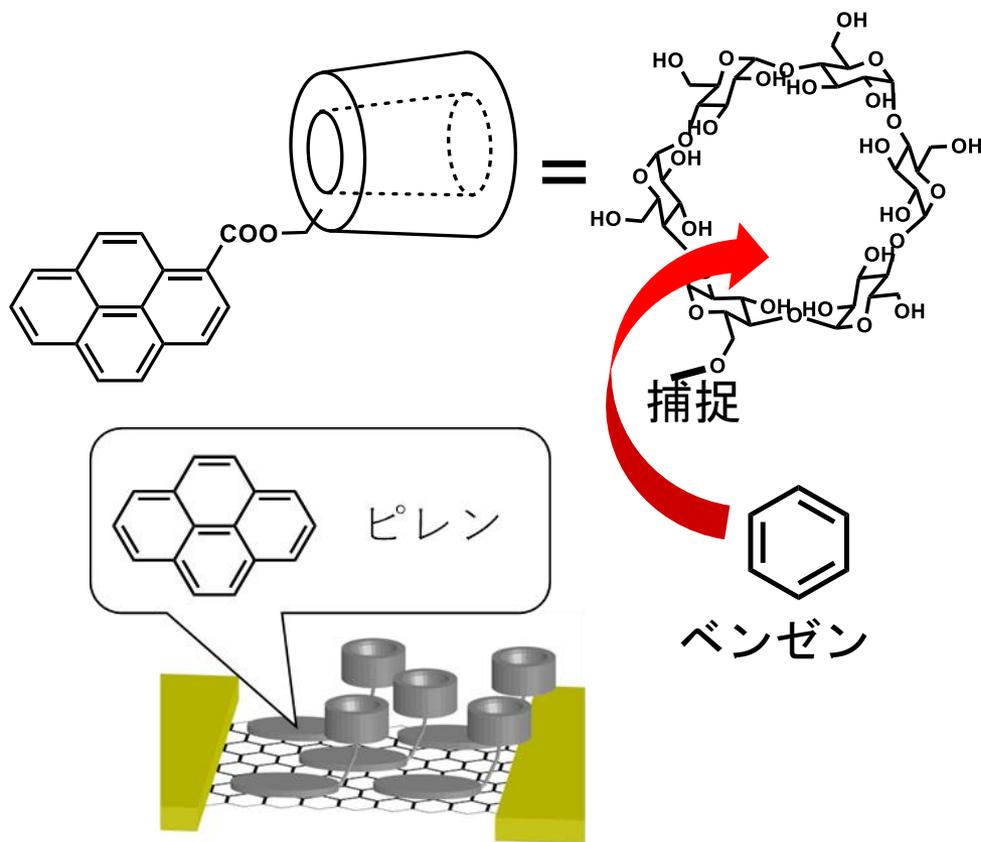
6. 夾雑環境における分子検出



- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

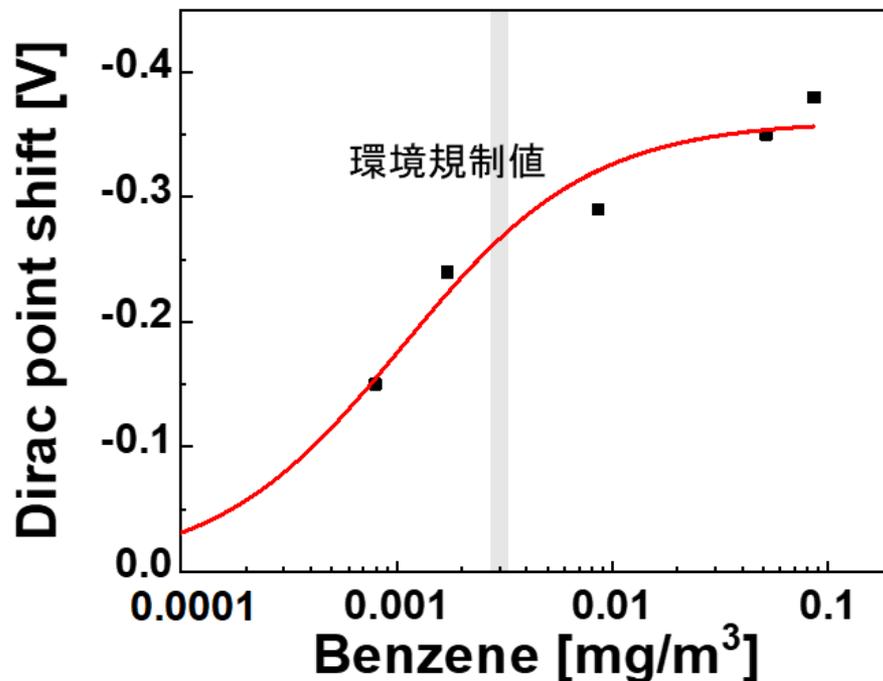
研究成果 ホスト-ゲスト相互作用を利用した有機物検出

使用分子: シクロデキストリン



環境規制値

* 年平均 0.003 mg/m^3 以下であること



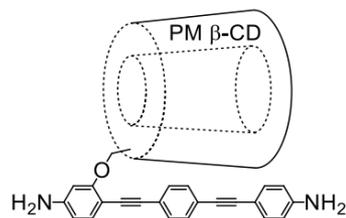
環境規制値近傍を定量可能なセンサの実証に成功

研究成果 ホスト-ゲスト相互作用を利用した有機物検出

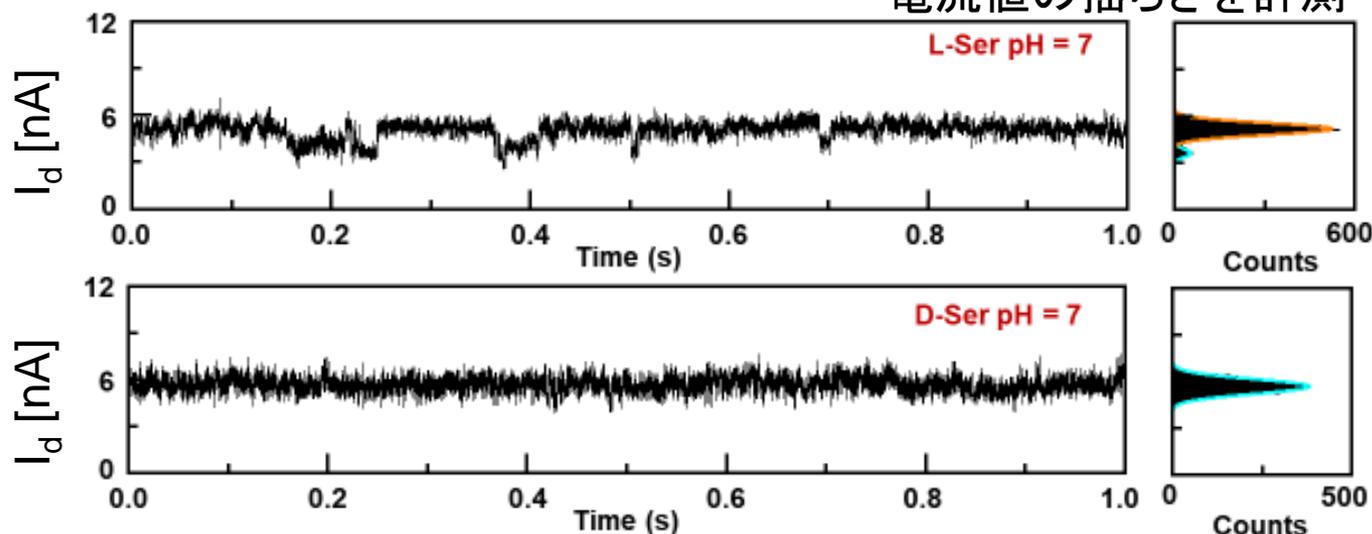
分子のキラリティー識別

使用分子: シクロデキストリン

Science Adv. 7, abe4365(2021)



電流値の揺らぎを計測



ターゲット使用分子
: (d) or (l)-セリン

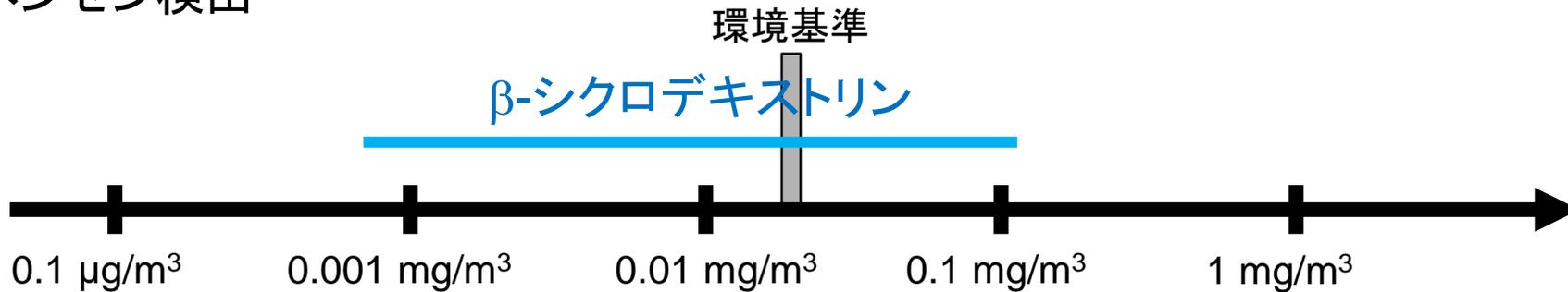
- l体のセリンでは電流揺らぎに2つのピークを観測
- d体のセリンでは電流揺らぎが1つのピークを観測

シクロデキストリンへの包接頻度による電流値揺らぎを観察可能

電流値揺らぎを評価することにより分子キラリティーを評価可能

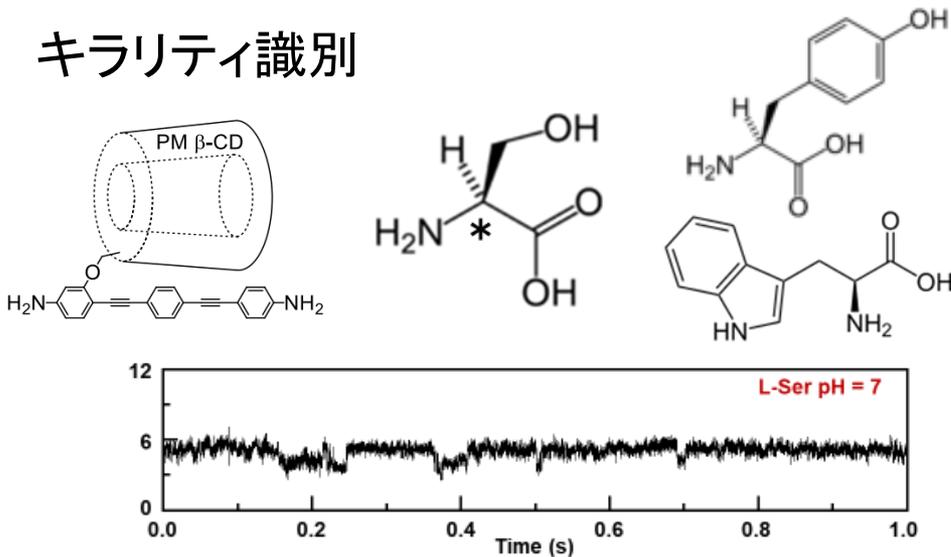
ホスト-ゲスト相互作用を利用した有機物検出まとめ

ベンゼン検出



環境規制値以下においても定量可能なセンサの開発に成功

キラリティ識別

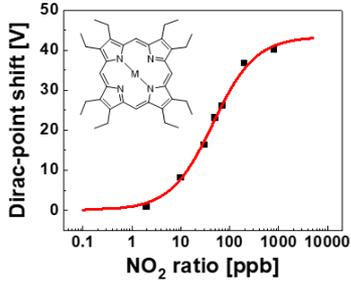


	τ_a (HA) (ms)	τ_d (HA) (ms)	I (HA) / I_0
L-Ala	0.25 ± 0.03	0.06 ± 0.01	1.05 ± 0.03
D-Ala	0.34 ± 0.04	0.27 ± 0.06	1.03 ± 0.06
L-Ser	2.00 ± 0.12	3.49 ± 0.20	1.33 ± 0.14
D-Ser	NA	NA	NA
L-Tyr	1.00 ± 0.08	0.39 ± 0.05	1.48 ± 0.12
D-Tyr	0.36 ± 0.04	0.85 ± 0.07	1.81 ± 0.32
L-Trp	1.07 ± 0.03	0.25 ± 0.04	1.39 ± 0.08
D-Trp	0.14 ± 0.02	0.32 ± 0.06	1.13 ± 0.03

シクロデキストリンを利用することにより分子キラリティを評価可能

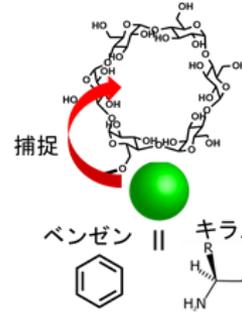
成果概要

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



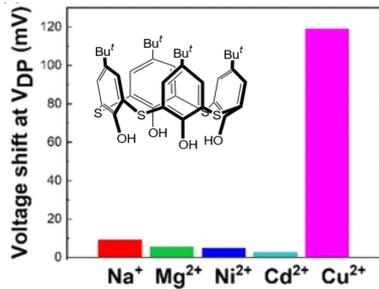
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



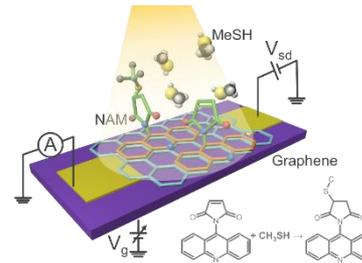
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



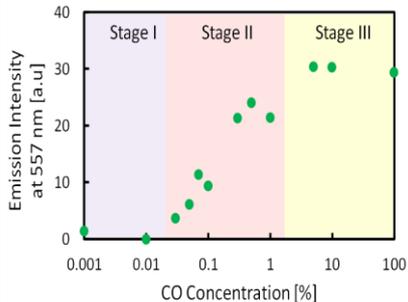
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



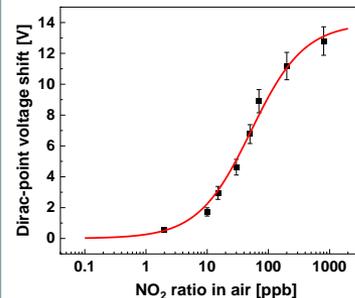
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



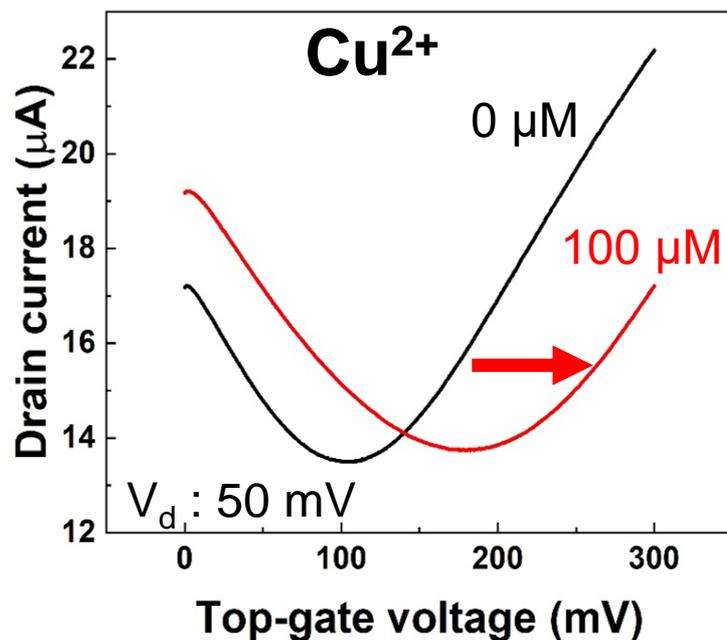
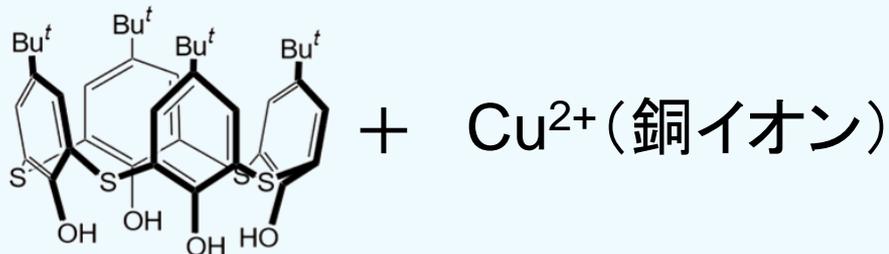
- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

6. 夾雑環境における分子検出



- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

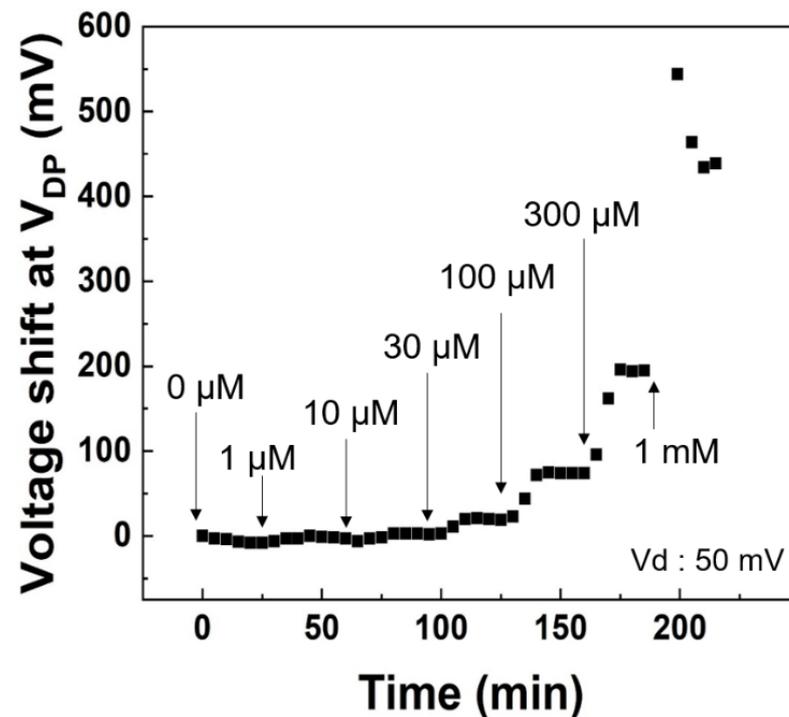
研究成果 環状分子を利用した重金属イオン検出



溶液: トリス-塩酸緩衝液(20 mM)

銅イオン: 硫酸銅

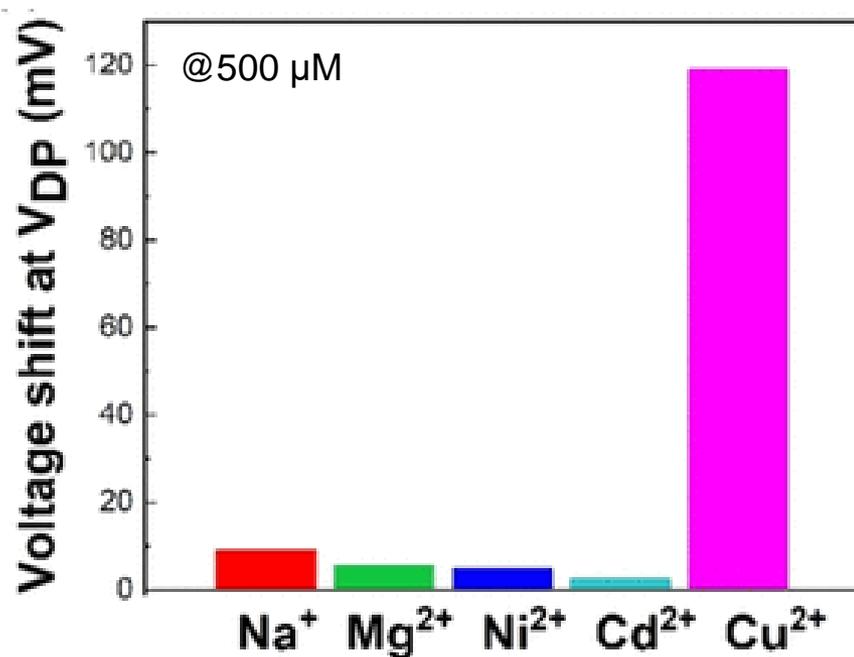
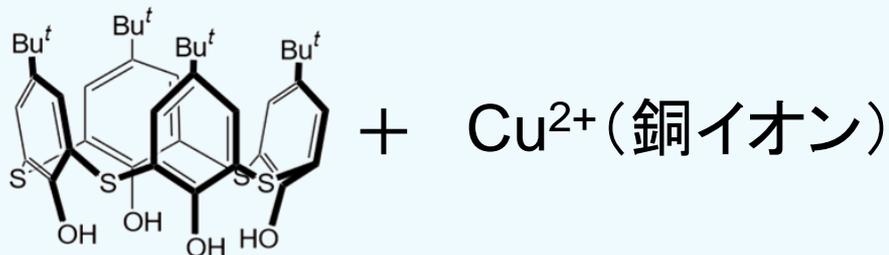
正方向へ80 mV程度シフト



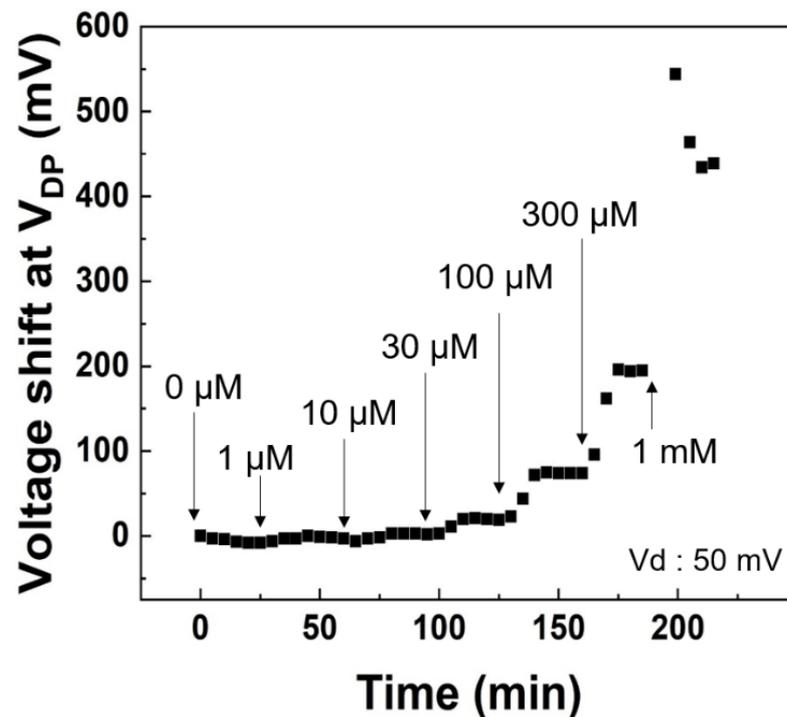
1 μM ~ 1 mM の範囲で
 Cu^{2+} の検出に成功

銅の環境基準値: 排水中3 mg/L (~48 μM) 以下

研究成果 環状分子を利用した重金属イオン検出



Cu²⁺に対して高い選択制

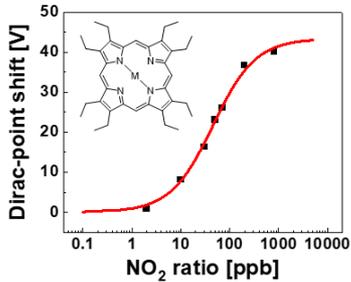


1 μM ~ 1 mM の範囲で
Cu²⁺の検出に成功

銅の環境基準値: 排水中3 mg/L (~48 μM) 以下

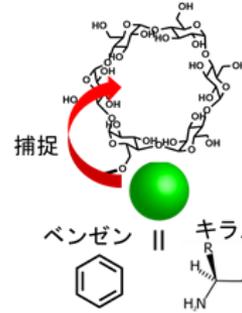
成果概要

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



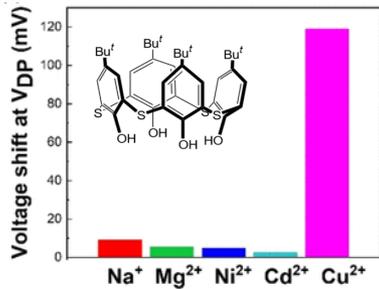
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



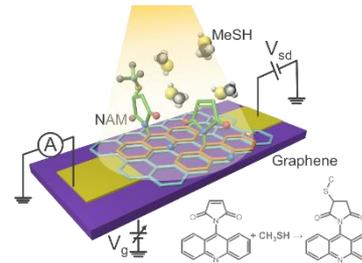
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



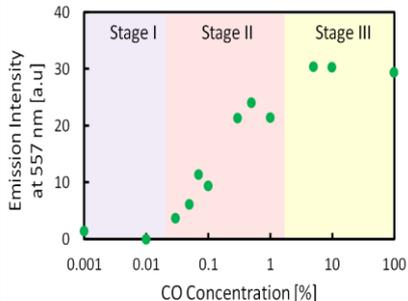
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



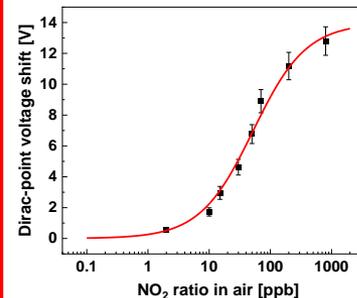
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

6. 夾雑環境における分子検出

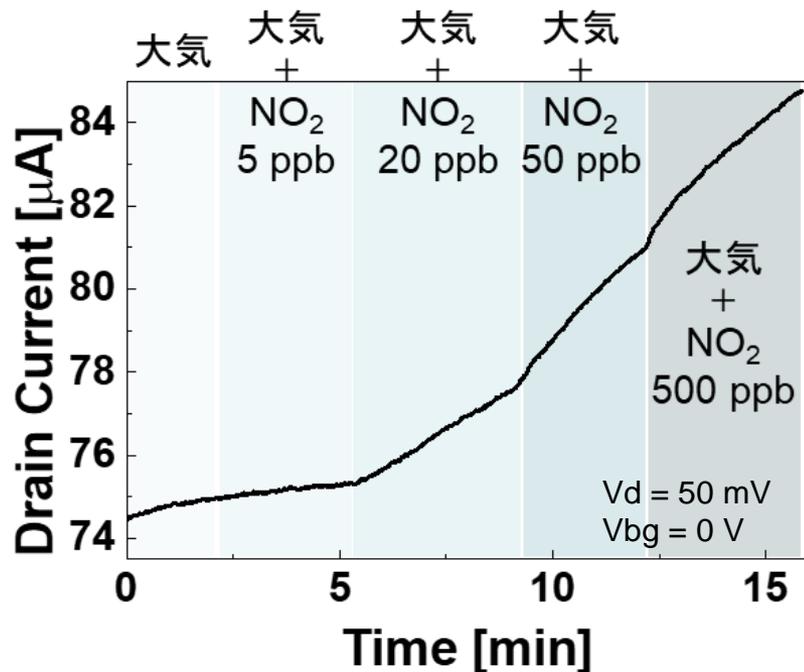


- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

研究成果 実環境におけるターゲット物質検出の実証

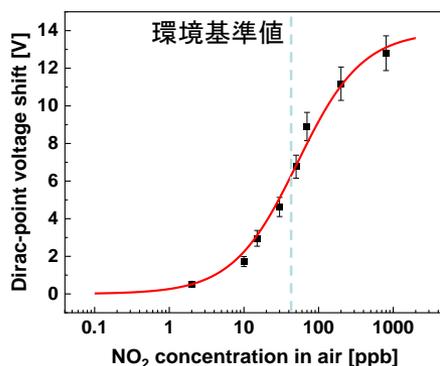
大気中におけるNO₂検出

使用分子: Mgポルフィリン



- ・ 大気中にNO₂を混ぜたものを導入すると電流値が上昇
→NO₂の吸着によるシフト
- ・ 環境基準値40 ppb近傍においても電流値変化を観測
→実用濃度でのリアルタイム計測に成功
- ・ 消費電力 ~ 50 mV × 80 μA = 4.0 μW
cf. 半導体ガスセンサ ~mW

cf. 大気中におけるNO₂検出(伝達特性評価)



環境基準値前後での大気中NO₂のリアルタイム検出を実証

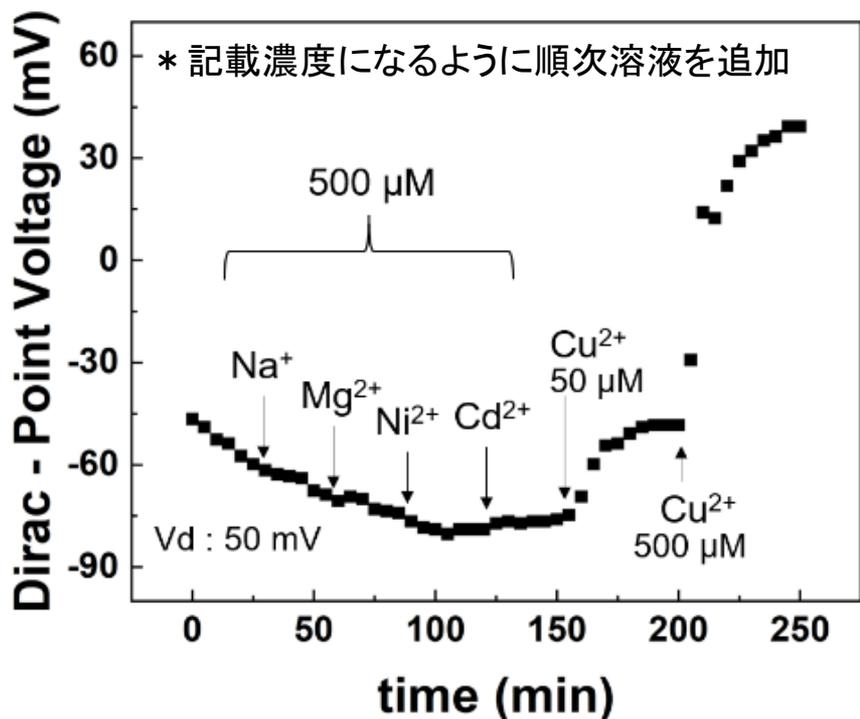
半導体ガスセンサより2桁以上の低消費電力を実現

研究成果 実環境におけるターゲット物質検出の実証

夾雑イオン存在下におけるCu²⁺検出

使用分子: チアカリックスアレーン

銅の環境基準値: 48 μM



- 500 μMのNa⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺滴下時には応答なし
- 一桁薄い50 μMのCu²⁺滴下時に明瞭な応答を観測



多種金属イオン夾雑下においても
Cu²⁺の選択的検出が可能

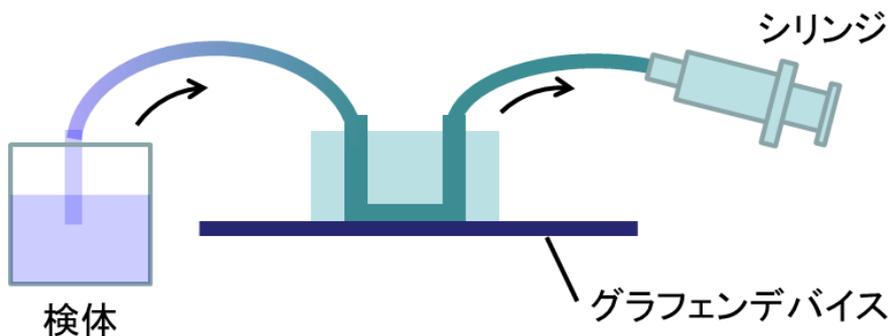
チアカリックスアレーン修飾グラフェンセンサの
水中銅イオン検出センサへの高いポテンシャルを確認

研究成果 実環境におけるターゲット物質検出の実証

水道水中におけるCu²⁺検出

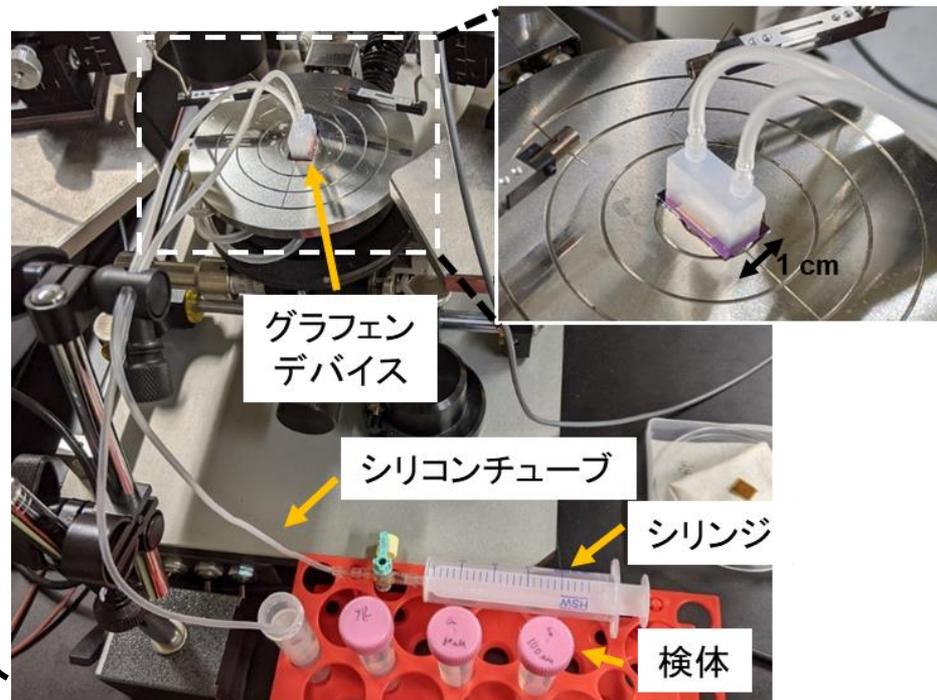
使用分子:チアカリックスアレーン

流路系を用いた測定



検体入りの遠沈管からシリンダーを使用し検体をグラフェンデバイス上に導入

→実際の測定環境における試料を現場で捕集し測定することを想定

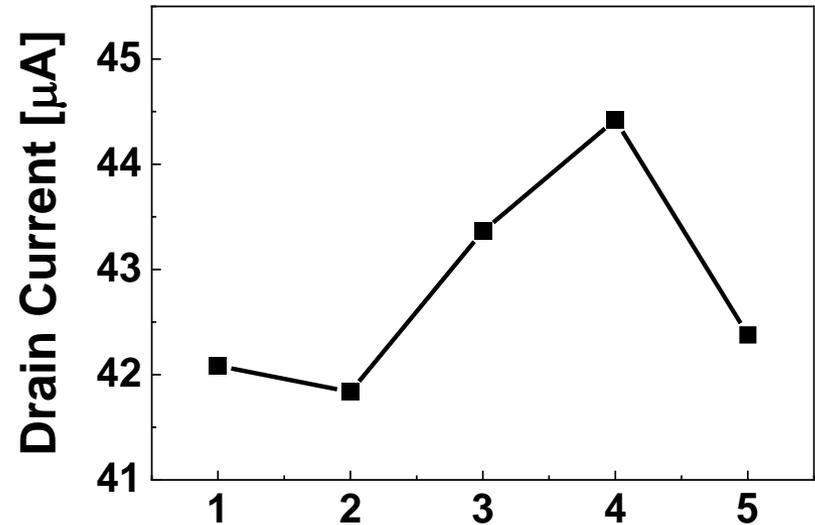
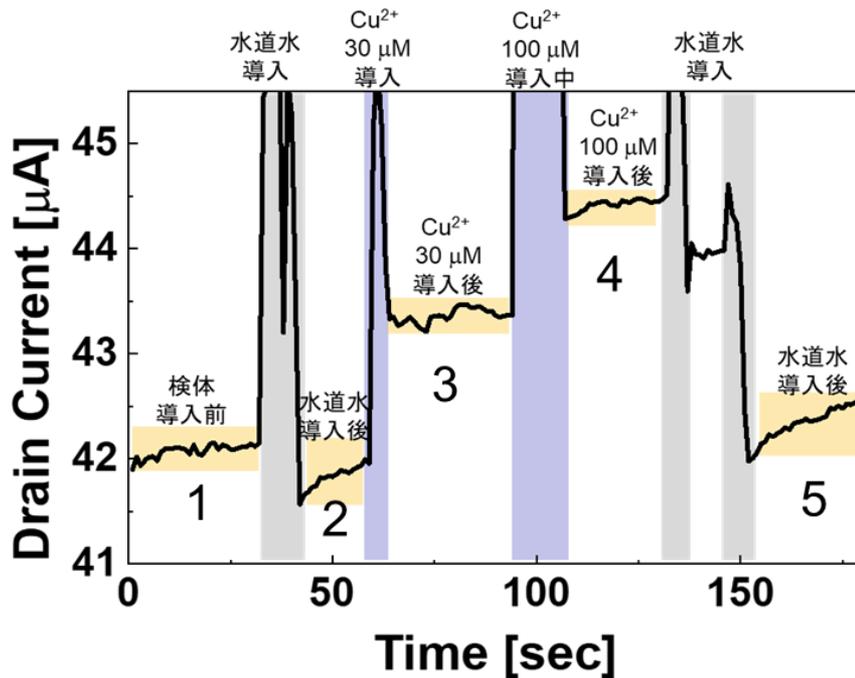


グラフェンデバイス上に流路機構を構築

検体 水道水

水道水 + Cu²⁺ (30 μM, 100 μM)

研究成果 実環境におけるターゲット物質検出の実証

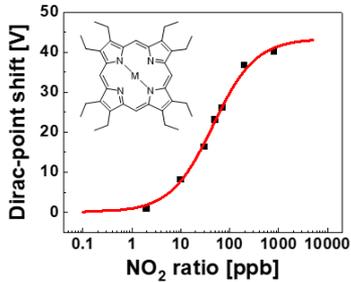


- 水道水導入前後(1→2)での明瞭な電流値の変化は見られない
→水道水中の不純物の物理吸着等によるシフト無し
- Cu²⁺導入後、濃度に応じた電流値の上昇を観察
→Cu²⁺検出に成功
- 測定後、水の導入により電流値が元に戻ることを確認
→吸着したCu²⁺が脱離可能(再利用)

水道水中における夾雑下でのCu²⁺の検出に成功

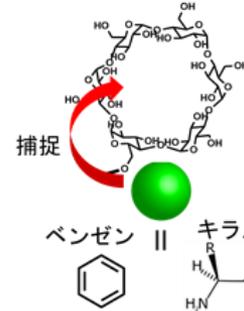
成果概要まとめ

1. 金属錯体修飾による酸性ガス検出



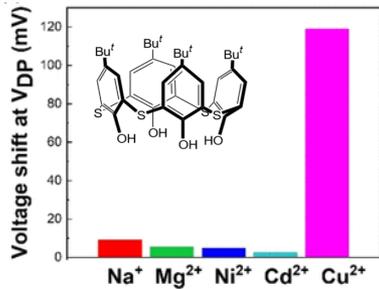
- 中心金属錯体に対応した応答性
- ppt~ppb~ppmの領域で定量可能なデバイスの実現

2. ホスト-ゲスト相互作用による分子検出



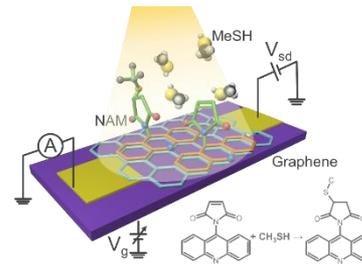
- 環境基準濃度近傍での分子検出
- 分子のキラリティー識別

3. 環状分子を利用した重金属イオン検出



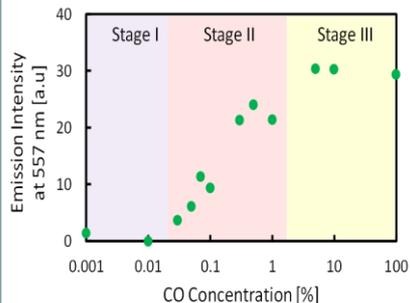
- 環境基準値近傍でCu²⁺検出に成功
- 選択的なCu²⁺検出の実現

4. 化学反応を利用した分子検出



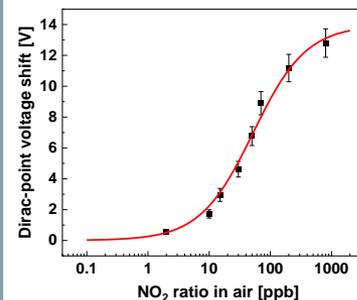
- ppbレベルでのメタンチオール検出
- 紫外線により反応制御可能

5. 高分子鎖の結合開裂を利用した分子検出



- %以下での低濃度一酸化炭素検出
- 反応速度論を利用したセンサ応答性制御

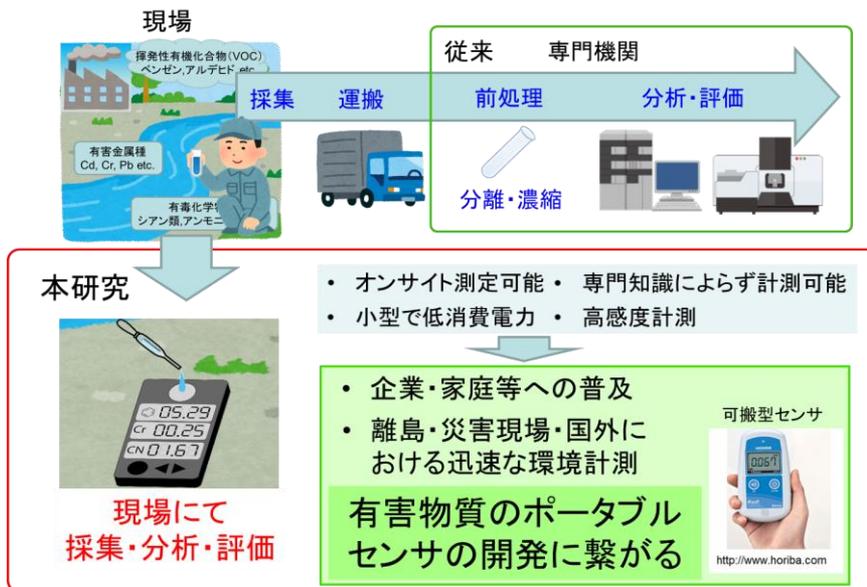
6. 夾雑環境における分子検出



- 大気下でのNO₂検出
- 夾雑イオン下でのCu²⁺検出
- 水道水中でのCu²⁺検出

環境政策等への貢献

超分子修飾グラフェンセンサが実現する高感度小型環境計測



- ・ 専門機関における高価・高度な分析装置が不要
- ・ 専門家によらない環境計測の実現
- ・ 有害物質の迅速な検出
- ・ センサ普及による有害物質の監視網の構築

従来技術では困難であったきめ細かな有害物質モニタリングの実現へ

SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS



SDGsの目標実現に対しても高い貢献度になると期待

研究成果の発表状況

査読論文: 14件

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) 他11件

特許出願: 1件

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

口頭発表: 16件 (国内学会13件、国際学会3件)

1. 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”
2. 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 他14件

「国民との科学・技術対話」の実施: 11件 + 研究室HPによる情報発信

本研究費の研究成果による受賞

1. 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