

## 【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 (2018～2020)

研究代表者 生田 昂（東京農工大学）

### 1. 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。

### 2. 研究の進捗状況

サブテーマ①では、デバイス作製プロセスを従来の作製手法からプロセス中のダメージが低減可能な有機半導体作製プロセスの一種であるボトムコンタクト法を採用することにより、グラフェンデバイスの高性能化およびバラツキの低減に成功している。また、サブテーマ②、③の進捗も踏まえ当初 2 年目に予定していた無機系有害物質の検出の実証を前倒しで行い、酸性有害ガスである  $\text{NO}_2$  および  $\text{SO}_2$  の ppb オーダでの犬種に成功した。さらに VOC に関し、ベンゼンと高い結合能を有するシクロデキストリンをグラフェン上に修飾することにより環境基準以下でのベンゼンガスの検出に成功した。これらのことから、当初計画から遅れなく進んでいると考えている。

サブテーマ②では、二酸化窒素や二酸化硫黄を選択的に認識する金属ポルフィリン錯体の合成に成功し、そのデバイス化に成功した。研究当初に合成した金属ポルフィリン錯体はセンシング応答性が低いものであったが、他サブテーマであるデバイス測定および界面制御に関する各サブテーマと綿密に議論を繰り返した結果、高感度で有害物質を検出可能な金属ポルフィリン錯体を見出すことに成功した。加えて、新たに VOC を検出する分子のモデル化合物として、完全メチル化シクロデキストリンとピレンが連結した分子の合成にも成功した。従って、当初計画の進捗はおおむね達成されており、一部では当初予定以上の進展が見られたと言える。

サブテーマ③では、金属ポルフィリンとグラフェンのハイブリッドデバイスについて、当初の予定通り AFM を用いた表面観察を行うことで、表面状態に対する評価を行った。その結果、広い範囲にわたって比較的平坦な表面をとる修飾方法が見つかり、デバイス作成手法に関しては確立できたと考えている。一方、当初の予定では、CV によるグラフェンへの修飾状態の評価を予定していたが、デバ

イス能の向上を最優先に考え、DFT 計算を用いた検出メカニズムの考察を行った。その結果、相互作用エネルギーの大きさと有害ガス検出能に相関が見られた。これにより、より高い検出能を有する金属ポルフィリンの選択が可能になったと考えており、当初の予定とは異なるが、本研究全体に対しては十分な進捗具合であると考えている。

以上のことから、各サブテーマともに各自の内容および相互連携が確実に取れており、進捗として当初の計画以上の進捗で達成目標の実現ができており順調に研究が進んでいるものと考えられる。

### 3. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

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、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> やベンゼンなどを中心とした有害物質の ppb オーダ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  $\mu$ W オーダ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。

### 4. 委員の指摘及び提言概要

興味深い研究である。様々な利用可能性があり得るので、ターゲットを明確にして、その場合の利用法を開発するのが有用であると思われる。このような機構のデバイスの特性を把握するための基礎研究として意義があると判断する。環境センサとするのが最適かも含めた検討も期待する。

超分子修飾グラフェンは素材として興味深いのが、環境には様々な物質が存在しており、選択性をどのように担保するかを検討する必要がある。複数の化学物質が共存している時の選択性について検討を進めていただきたい。ターゲットとするガスに特異的であるということが明確でないといふ。

### 5. 評点

総合評点：A