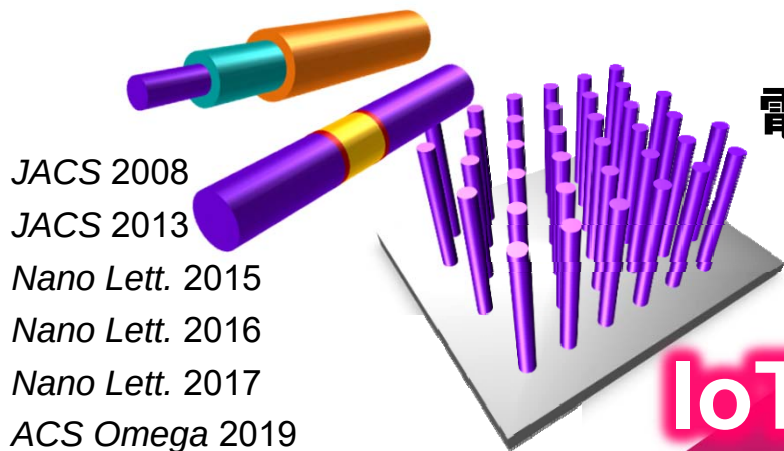


分子センシングの高速化へ 向けたナノ材料表面修飾技術

**九州大学 先導物質化学研究所
融合材料部門ナノ融合材料分野
准教授 長島 一樹**



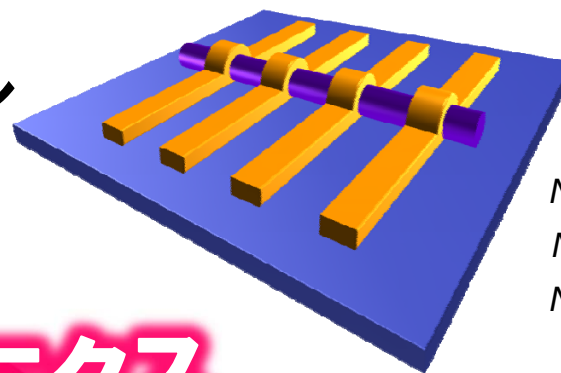
構造・機能設計



JACS 2008
JACS 2013
Nano Lett. 2015
Nano Lett. 2016
Nano Lett. 2017
ACS Omega 2019

電子・フォノン・イオン 輸送現象

ナノ機能物性探索

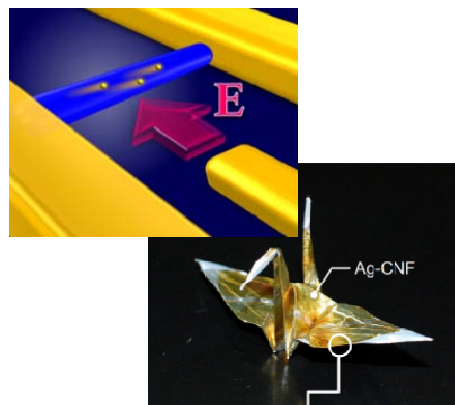


JACS. 2009
Nano Lett. 2010
Nano Lett. 2011
Nano Lett. 2012
Sci. Rep. 2014
Nano Lett. 2019

IoT エレクトロニクス

電子デバイス

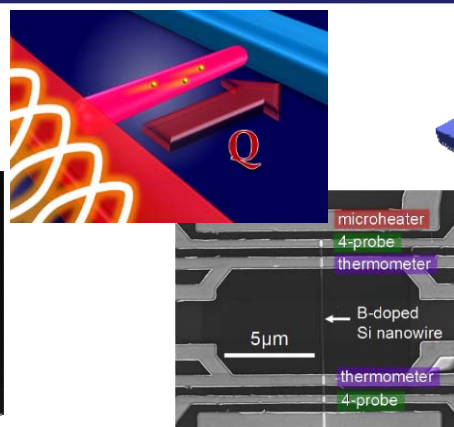
ナノワイヤメモrista
ナノペーパーメモリ



Nano Lett. 2010
Nano Lett. 2011
Nano Lett. 2012
Nano Lett. 2015
NPG A-Mater. 2016
JACS 2009
JACS 2010
JACS 2011
Sci. Rep. 2013
Sci. Rep. 2014

エネルギー変換

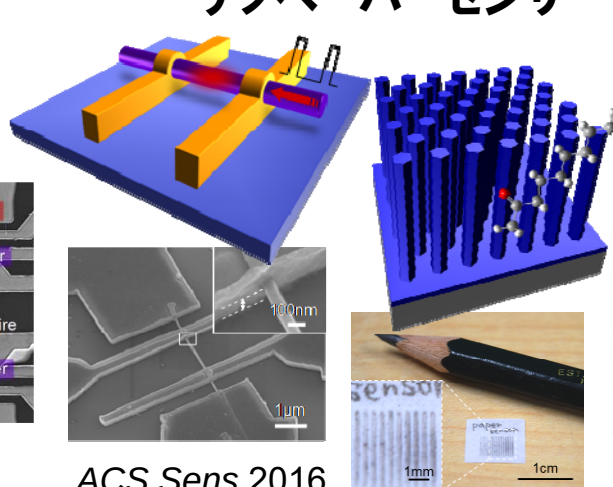
高効率熱電変換デバイス



JACS 2014
JAP 2018

分子認識センサ

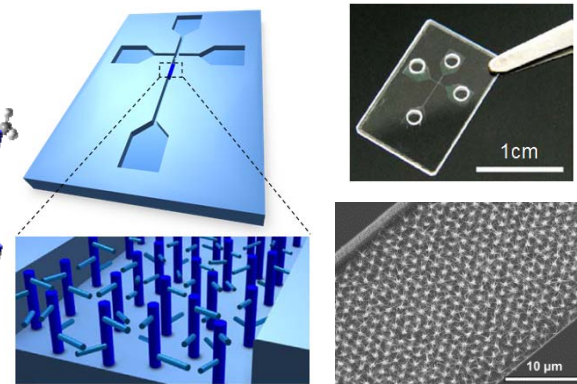
超省エネ分子センサ
ナノペーパーセンサ



ACS Sens 2016
ACS Sens 2017
Nano Lett. 2019
ACS API 2019

ナノバイオ分析

DNA/RNA/タンパク質/細胞・
細菌/エクソソーム分析



ACS Nano 2013
Sci. Rep. 2014
Sci. Rep. 2015
Science Adv. 2017
JACS 2017
ACS Sens. 2018
Lab Chip 2018
ACS Nano 2019

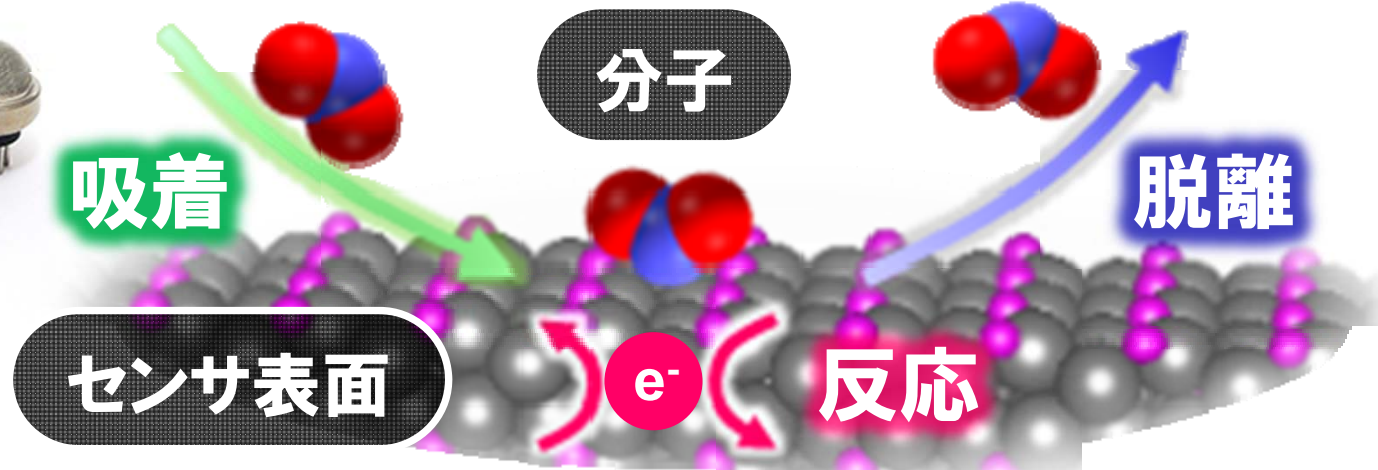


分子センサ(半導体)

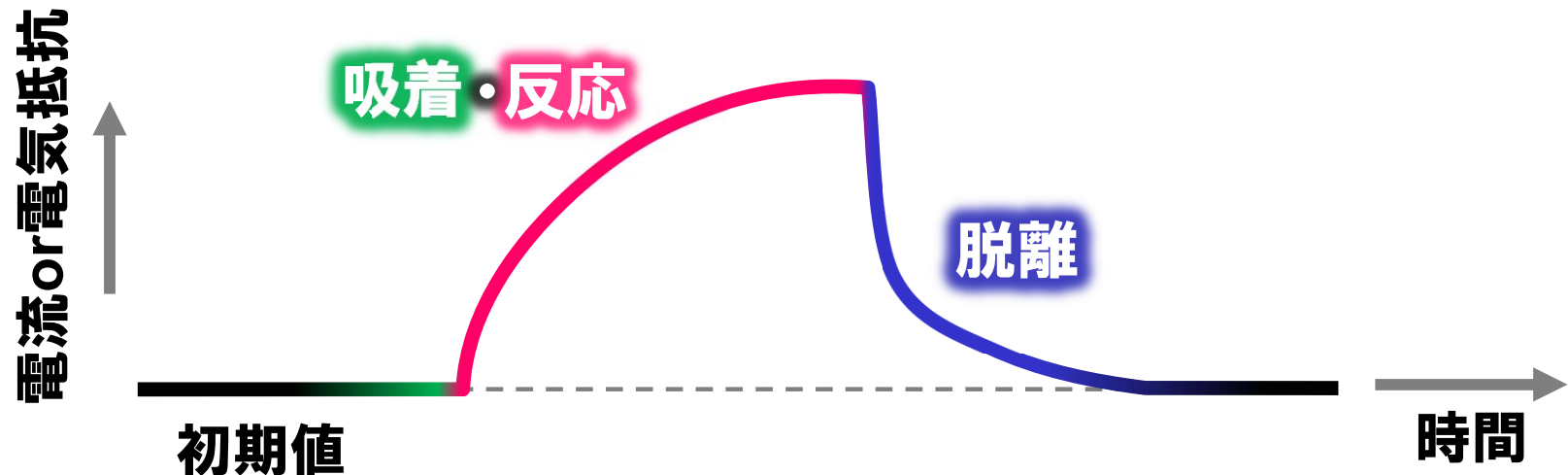
分子センシングの原理・特徴



<https://www.figarco.co.jp/product/>



吸着・反応→電気伝導の変化 脱離→初期化・回復



◆吸着・反応のしやすさ→応答速度・感度・選択性

◆脱離のしやすさ→初期化(回復)速度

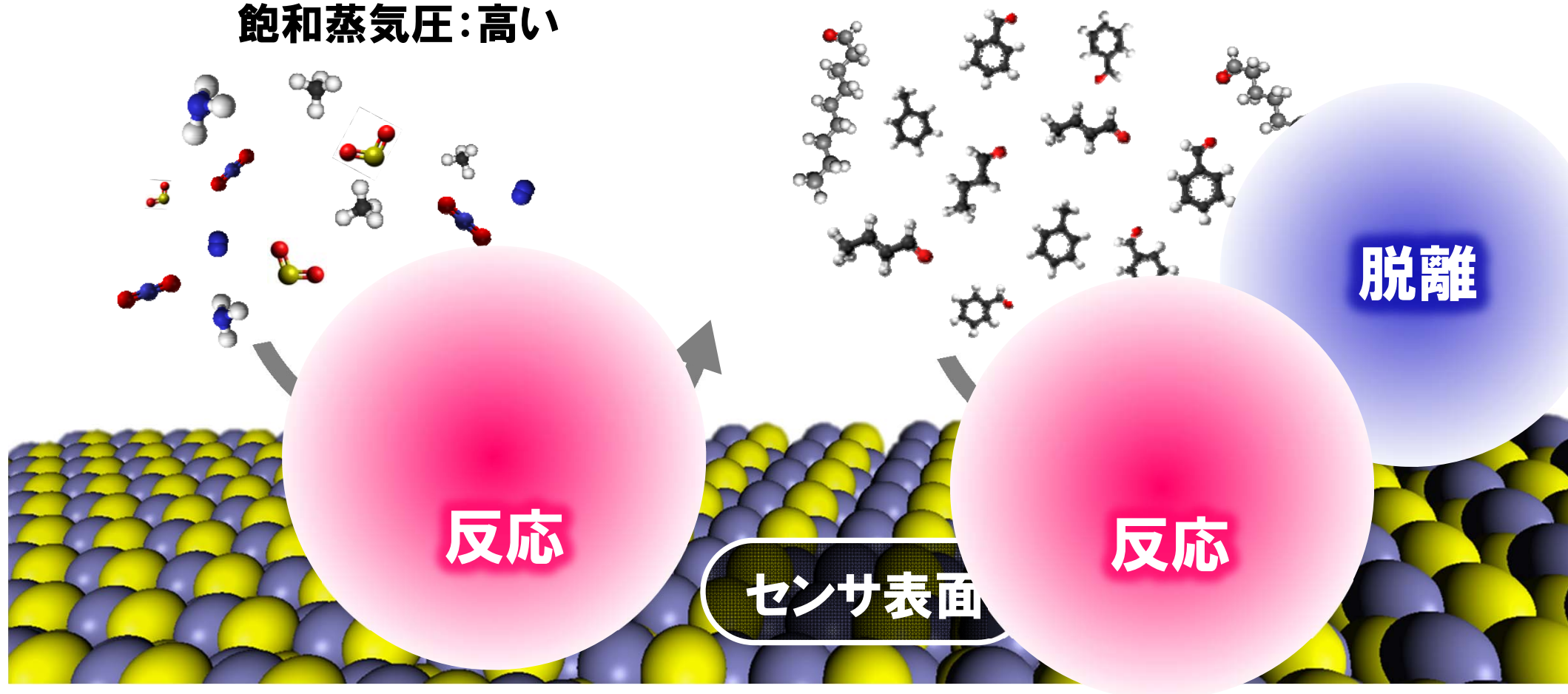
◆検出対象分子(無機ガス・揮発性有機化合物)

無機ガス・有機化合物(分子量 ≤ 50)

飽和蒸気圧: 高い

有機化合物(分子量 > 100)

飽和蒸気圧: 低い



分子量の大きい有機化合物の分子センシングにおいて
脱離プロセスが律速

➡ 分子吸着・反応・脱離現象の解明・設計 新技術説明会

New Technology Presentation Meetings!

[新技術の概要]

分子センシングにおいて初期化速度・性能劣化の支配要因となる①分子の多量化反応、②酸化反応を抑制するナノ材料表面分子修飾技術の開発に成功

[従来技術との比較]

センサ初期化・性能劣化抑制には

従来技術：作動温度の上昇・紫外光の導入が必要

本開発技術：設計された分子修飾のみで制御

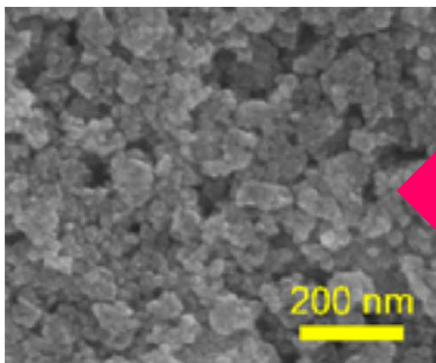
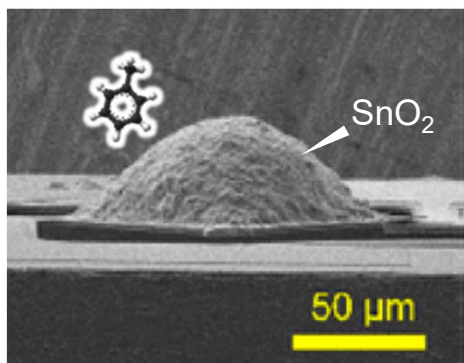
[想定される用途]

・健康モニタリング ・IoTセンサ ・触媒



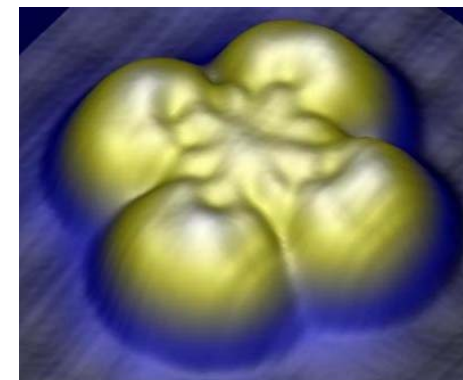
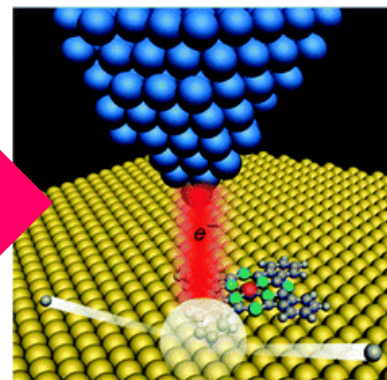
分子センサ (大気中)

希薄な分子の吸着状態評価が困難

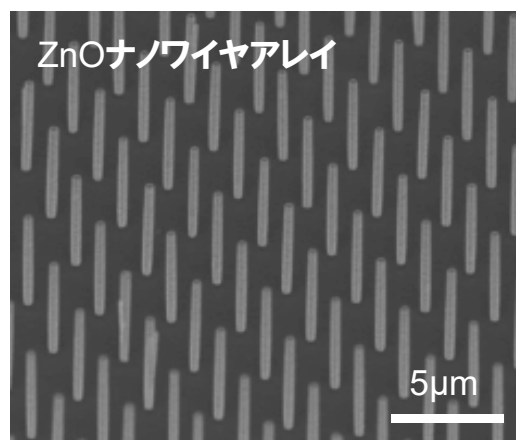
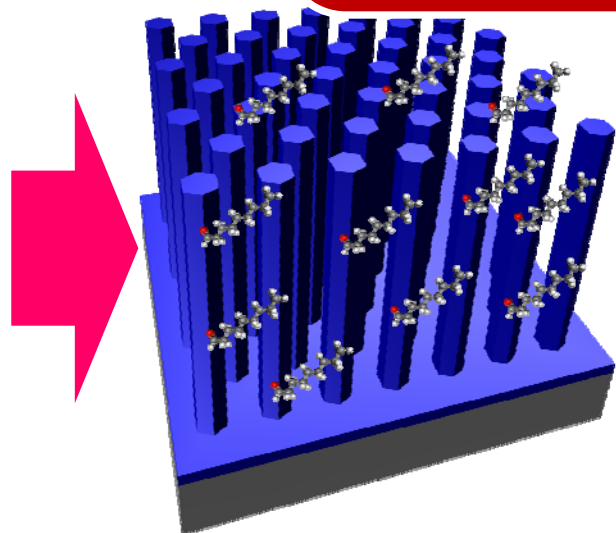
*Anal. Chem.* **90**, 11219 (2018)

表面化学(真空中)

実環境と吸着状態が異なる可能性

*Nat. Nanotechnol.* **10**, 259 (2015)*PCCP* **15**, 12428 (2013)**本研究の障壁: センサ実動環境における分子吸着・反応・脱離現象の評価**

単結晶ナノワイヤアレイ構造

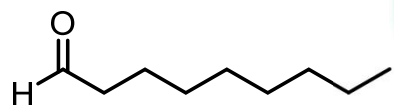


ZnOナノワイヤアレイ

本手法のメリット:

規定された巨大な結晶表面への
分子吸着による信号増幅効果大気環境下での分子
吸着・反応・脱離評価

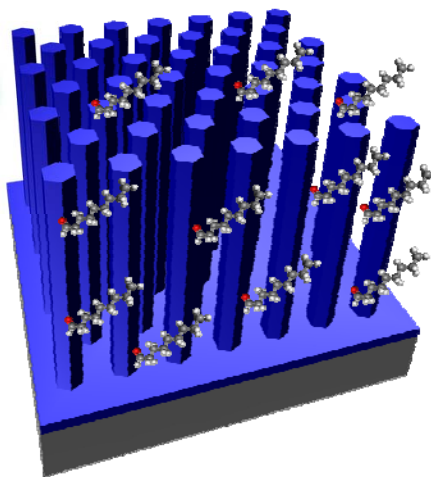
ノナール



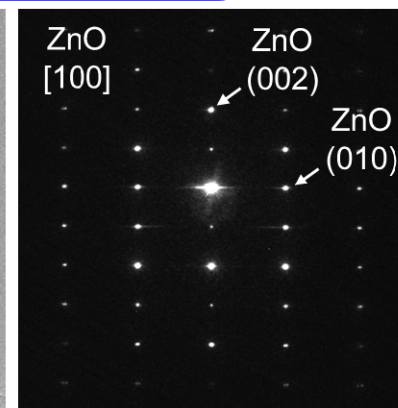
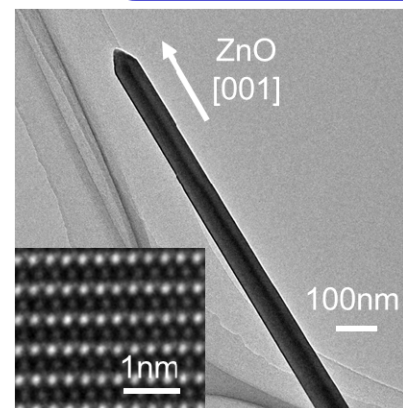
C9アルデヒド

呼吸中肺がん
/ストレスマーカー

吸着

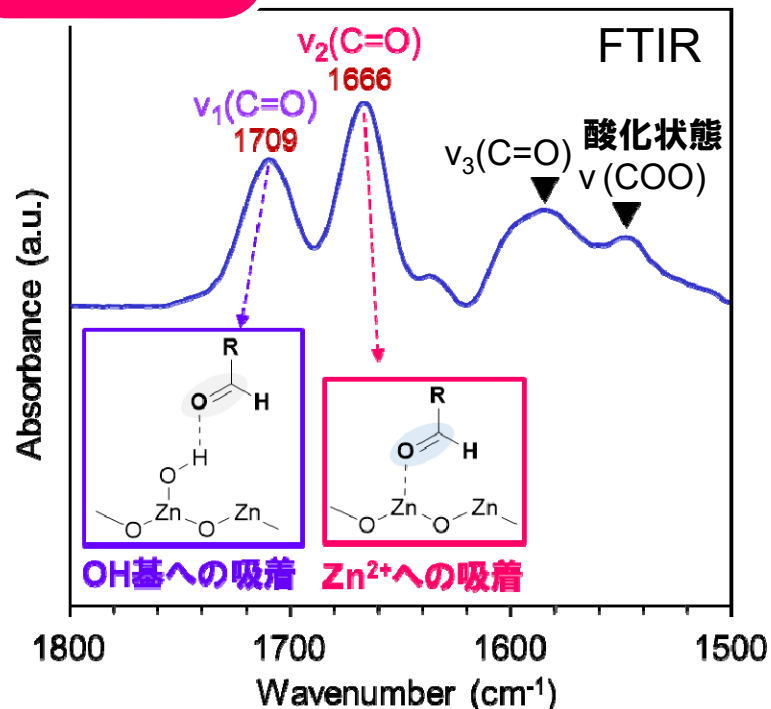


単結晶ZnOナノワイヤ



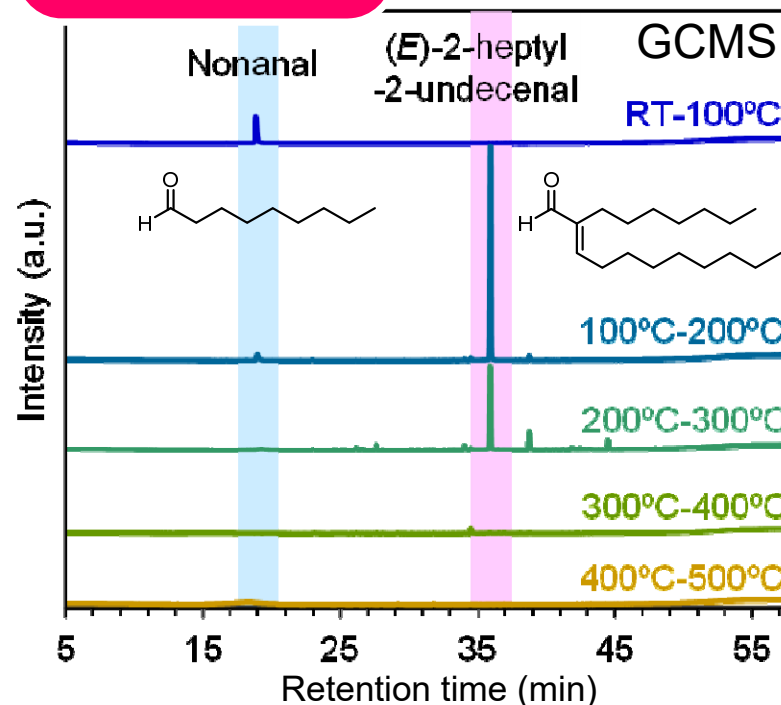
酸化反応

アルデヒド→カルボン酸



二量化反応

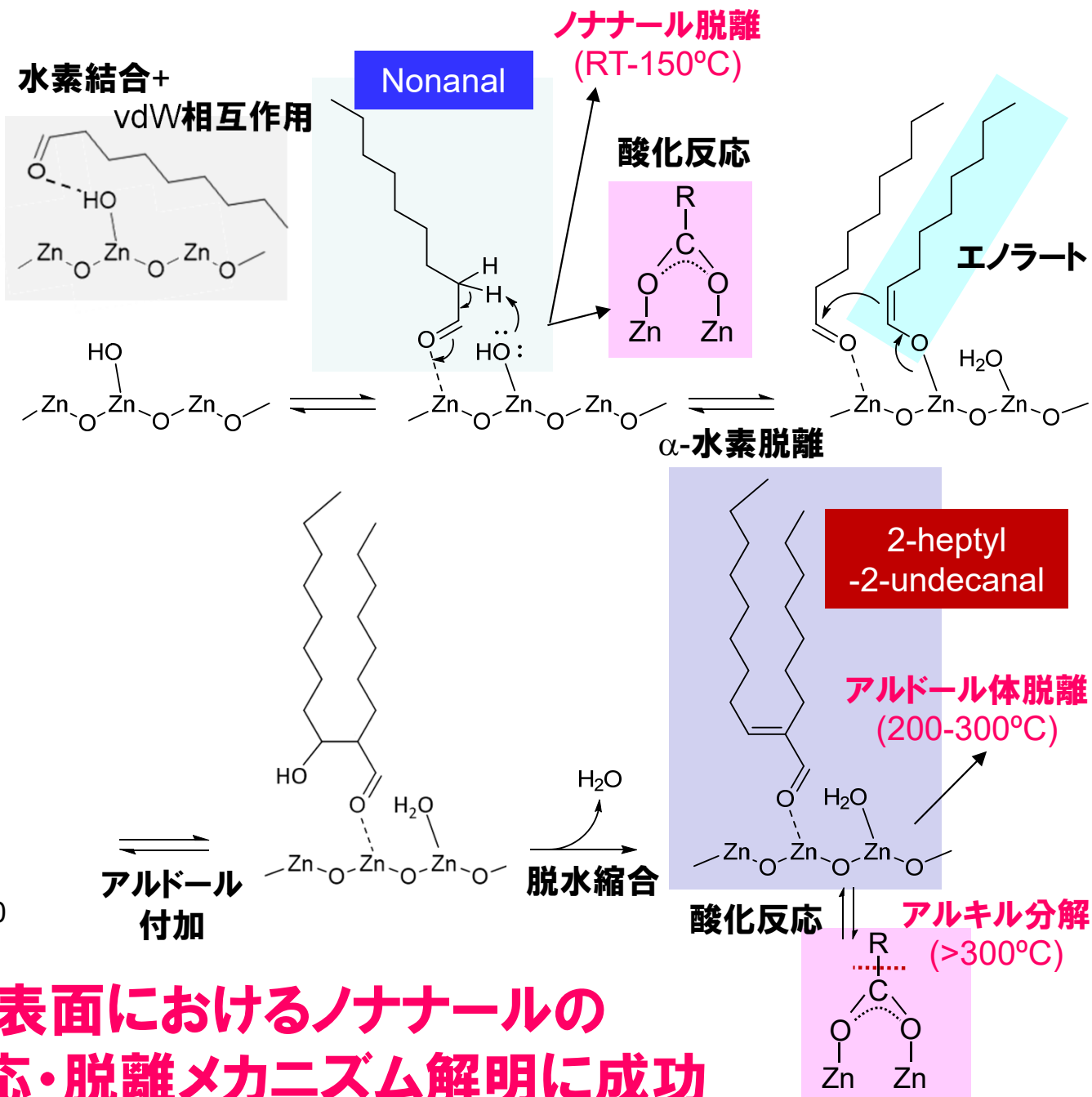
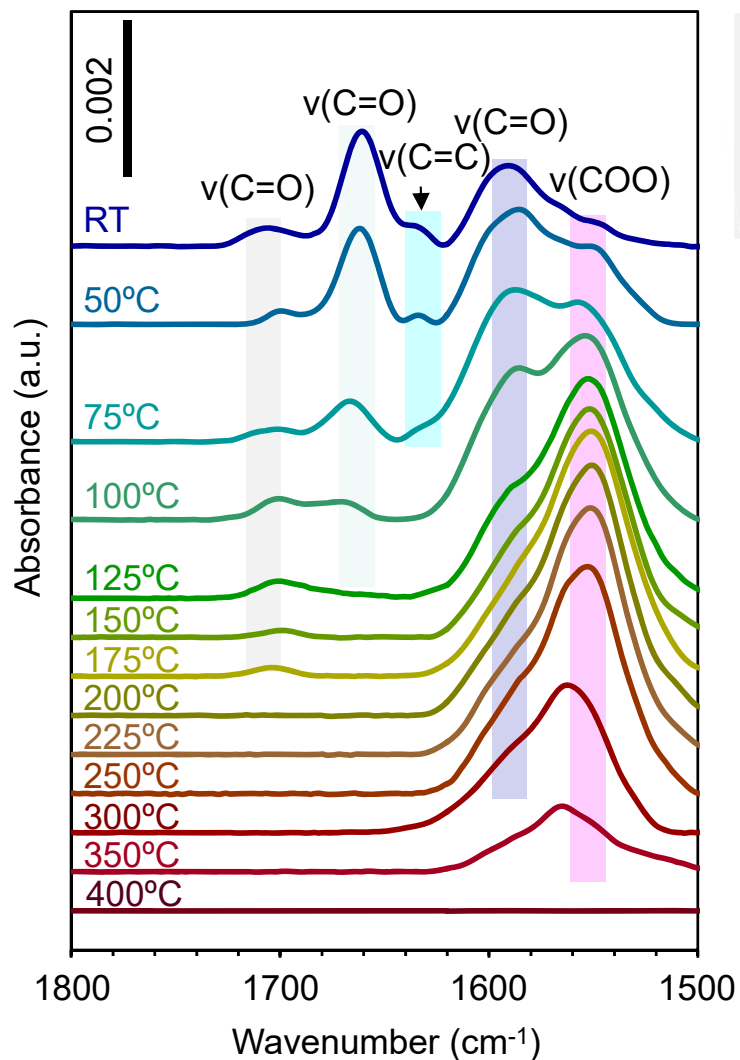
アルドール縮合反応



独自の方法によりセンサ材料表面における
分子吸着・反応・脱離現象の観測に成功

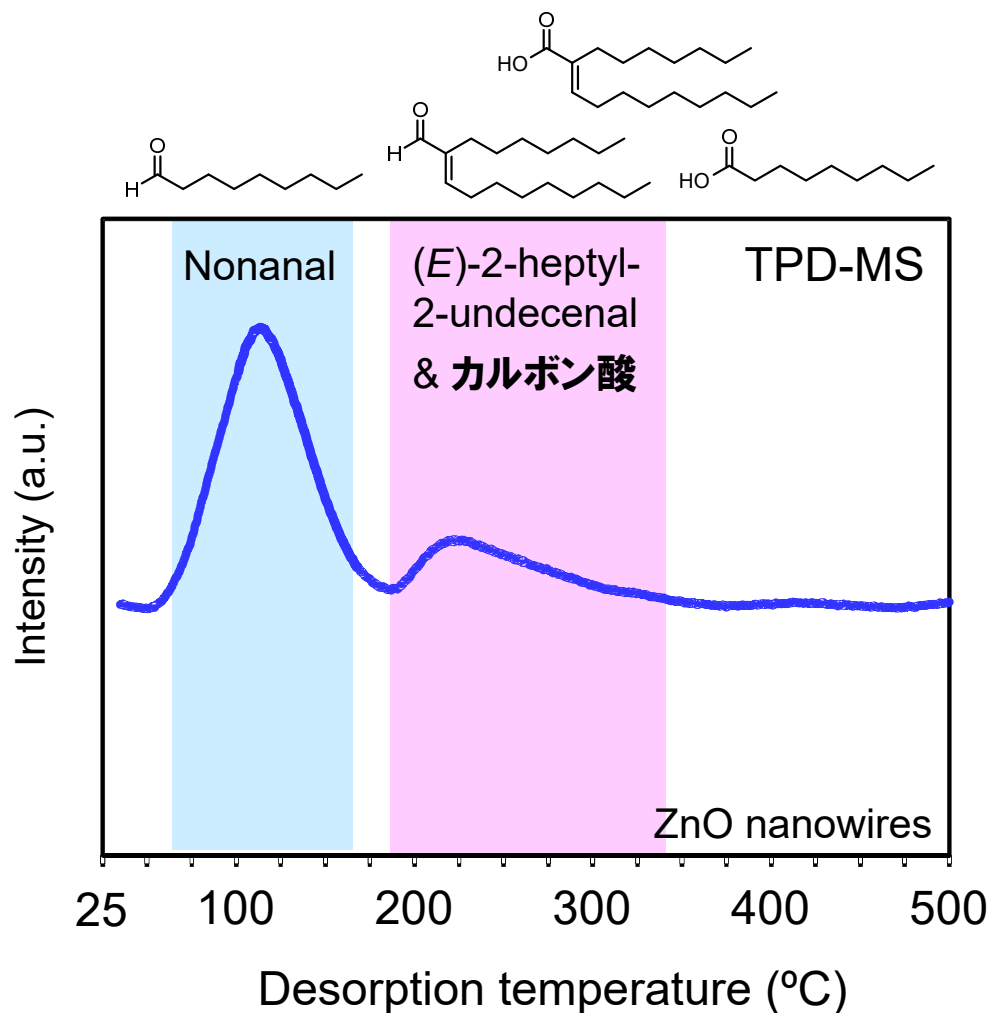
Nano Lett. **19**, 2443 (2019)

ノナナール吸着時のFTIRスペクトル



ZnO表面におけるノナナールの 吸着・反応・脱離メカニズム解明に成功

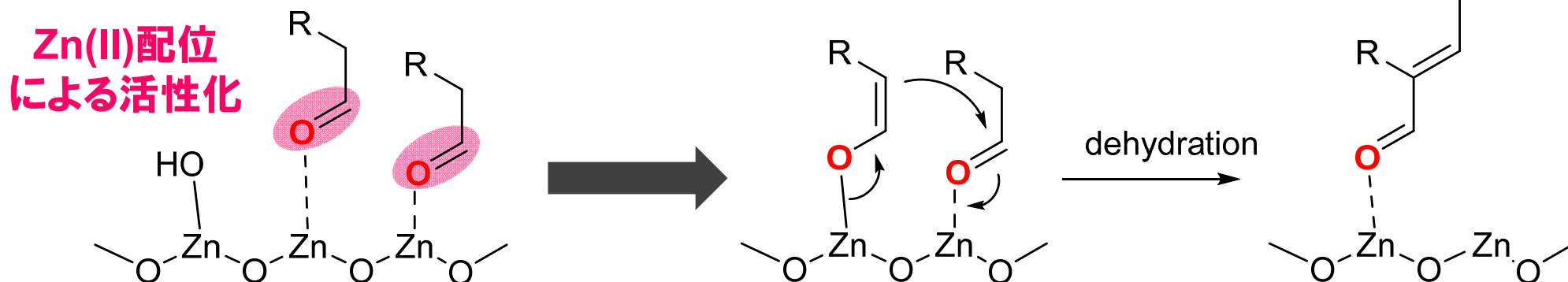
ノナール吸着後の分子脱離プロファイル(脱離温度評価)



高温(>300°C)まで吸着分子(二量体・カルボン酸)が残留

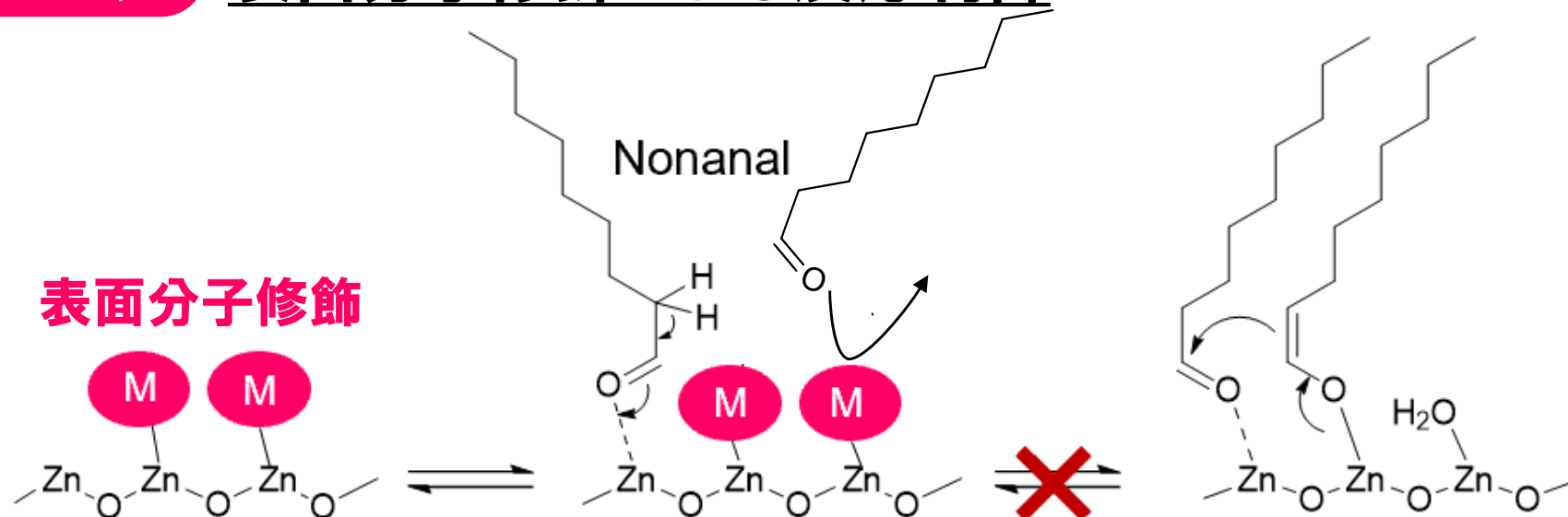
➡ **センサ初期化(回復速度)・劣化等への影響が示唆**

アルドール縮合反応(二量化反応)メカニズム



隣接する複数のZn(II)活性サイトへの配位に起因すると考えられる

アプローチ 表面分子修飾による反応制御



活性サイトの部分的修飾による二量化反応抑制は可能か？

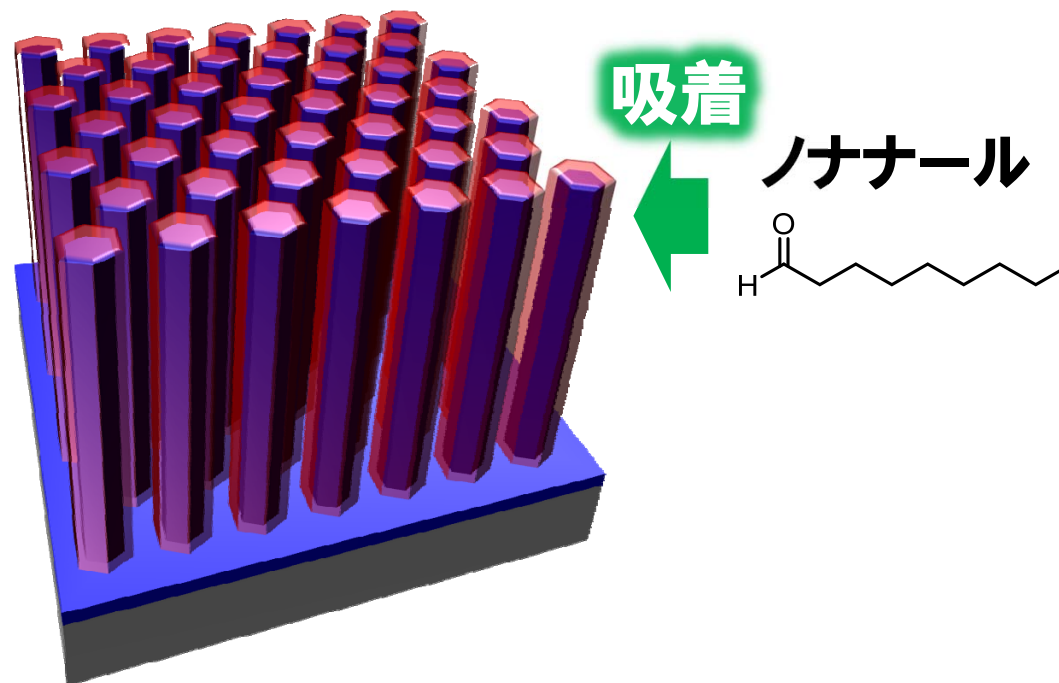
開発技術

表面反応制御へ向けた分子修飾技術

本開発技術のポイント

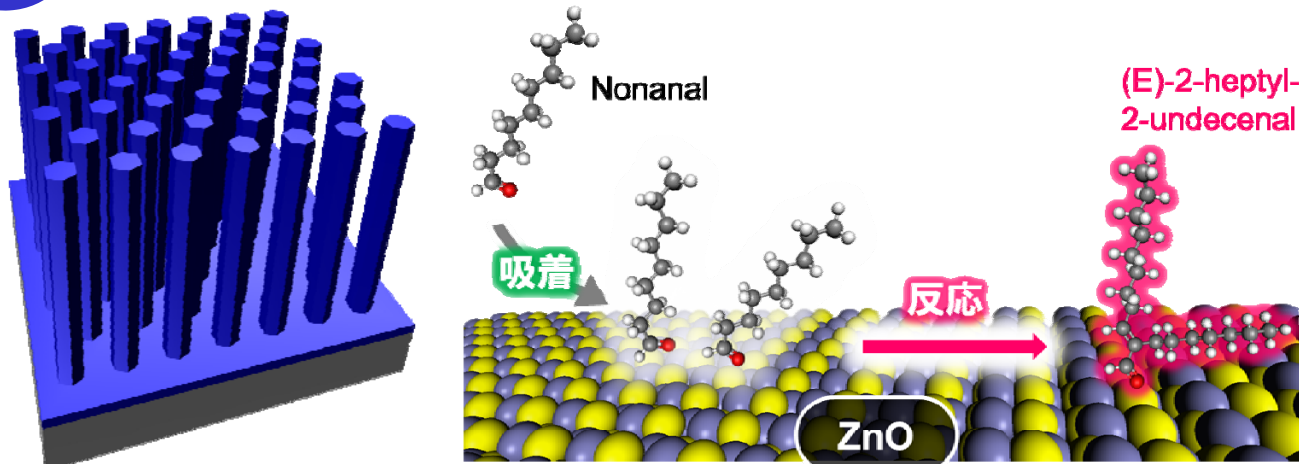
1. 不活性な頭部基
2. 立体障害が小さい
3. 活性サイトとの安定な結合

分子被覆ZnOナノワイヤ

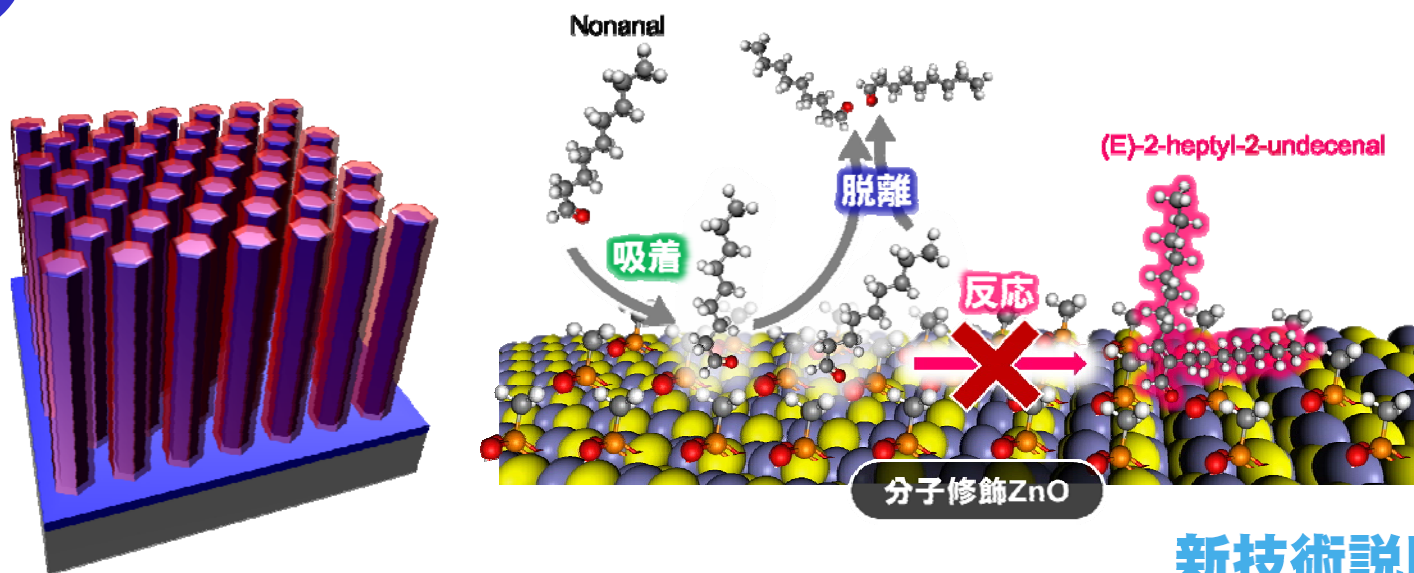


分子修飾によるZnO上のノナール表面反応制御

1 単結晶ナノワイヤによる分子吸着・反応メカニズム解明



2 メカニズムに基づく表面分子修飾・反応抑制



今後の技術的課題

- ・ 現在、開発分子修飾技術により、ナノ材料固体上での多量化反応・酸化反応の抑制に成功。しかし、**本技術の適用範囲・分子センシングメカニズムとの相関性**に関しては未解明な点が多い。
- ・ 今後、多種多様なナノ材料・修飾分子が及ぼす表面化学反応変調効果について実験データを取得し、包括的な知見の獲得を目指す。

[想定される用途]

分子量が大きい揮発性分子・酸化し易い分子と 関連した研究・産業分野

例)

- ・健康モニタリング

ノナナール・ベンズアルデヒド(癌マーカー)等
を検出するセンサ

- ・IoTセンサ

アルコール類・アルデヒド類・ケトン類などを検出
するプロセスモニタリングセンサ、環境センサ

- ・触媒

環境汚染有機化合物の浄化など

[従来技術のメリット]

紫外線照射不要、貴金属フリー、従来センサ・触媒作動
条件の低温化が可能、分子設計による機能付与(分子
選択性・極性など)

企業への期待

- ・ 開発技術の潜在的な適用範囲・拡張性は大きい
ため、ニーズに応じて研究を展開することが可能だ
と考えている。
- ・ ナノ材料自体の設計(構造・特性)も可能。
- ・ そのため、分子センサ・触媒等の分野のみならず、
多方面の企業からの共同研究提案やライセンス
契約に期待している。

本技術に関する知的財産権

**発明の名称: ガスセンサ用部材、ガスセンサ、
及びガスセンサ用部材の製造
方法**

出願番号: 特願2018-186420

出願人: 九州大学

**発明者: 柳田 剛, 長島 一樹, 高橋 綱己,
細見 拓郎, Guozhu Zhang**

お問い合わせ先

**九州大学学術研究・産学官連携本部
知的財産グループ**

TEL 092-802-5137

FAX 092-802-5145

e-mail transfer@airimaq.kyushu-u.ac.jp