

プログラム名：進化を超える極微量物質の超迅速多項目センシングシステム

PM名：宮田令子

プロジェクト名：

委 託 研 究 開 発

実施状況報告書（成果）

平成 28 年度

研究開発課題名：

ナノワイヤによる生体分子解析技術の開発

研究開発機関名：

国立大学 九州大学 先導物質化学研究所

研究開発責任者

柳田 剛

## I 当該年度における計画と成果

### 1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

金属酸化物ナノワイヤ構造体を用いた分子捕捉・濃縮デバイスの原理実証として、極低濃度ターゲット分子の選択的な濃縮効果の実証、及び捕捉・濃縮部とセンサ部を一体化したセンシングシステムの構築・動作実証を目標とする。濃縮効率の目標値は100倍以上、選択的濃縮では3成分混合系においてターゲット成分の濃縮が他成分の2倍以上になることを目指す。捕捉・濃縮部とセンサ部が一体化したセンシングシステムでは、センサ単体による検出感度限界の打破を目標とする。

### 2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

#### 2-1 進捗状況

担当研究課題は「超高感度有害分子センシングシステムの開発」を最終目標としている。これを実現するため、極微量揮発性有機化合物を混合成分から効率よく捕捉・濃縮するデバイスの開発が重要である。本年度は、1) 微細流路中にナノワイヤ及び加熱機構を導入した分子捕捉・濃縮デバイスにより極低濃度のターゲット分子に対する捕捉・濃縮効果を検証し、2) 捕捉・濃縮部とセンサ部が一体化したセンシングシステムの構築・動作実証を行った。上記に加え、捕捉・濃縮部における分子識別可能性の探索として、3) 分子脱離パターンによる3成分混合系の識別性能の検証、4) 超高分解能分子識別であるターゲット分子と炭素1個のみ異なる分子種の識別、及び分子内官能基位置が異なる分子種の識別の検証、5) 分子記憶界面を利用したターゲット分子の構造識別の検証を行った。

#### 2-2 成果

##### 【加熱機構を有する分子捕集・濃縮デバイスを用いた極低濃度のターゲット分子の濃縮】

「超高感度有害分子センシングシステムの開発」が目標とするデバイスは、流路内のガスフロー環境下における極低濃度のマーカー化合物の検出を目指している。そこで、流路内に加熱機構及びナノワイヤを導入した分子捕集・濃縮デバイスにより極低濃度 Nonanal (10ppb) の濃縮効果を検証し、当初の目標値を大幅に超える約1000倍の濃縮効率を実証した。

##### 【捕捉・濃縮部とセンサ部が一体化したセンシングシステムの構築・動作実証】

超高感度有害分子センシングシステムの実現にはこれまで原理実証を行ってきた分子捕捉・濃縮デバイスとセンシングデバイスの融合が不可欠である。そこで分子捕捉・濃縮デバイス及びセンシングデバイスを流路内に実装した一体化センシングシステムをパナソニックと共同で構築し、動作実証を行った結果、センサ単体では検出不可能であった極低濃度の Nonanal (10ppb) の電氣的検出が可能となり、超高感度有害分子センシングシステムの原理実証に成功した。(図1)

##### 【分子脱離パターンによる3成分混合系の識別】

分子捕捉・濃縮デバイスにおける分子識別能の付与は、開発するセンシングシステムの分子識別能を飛

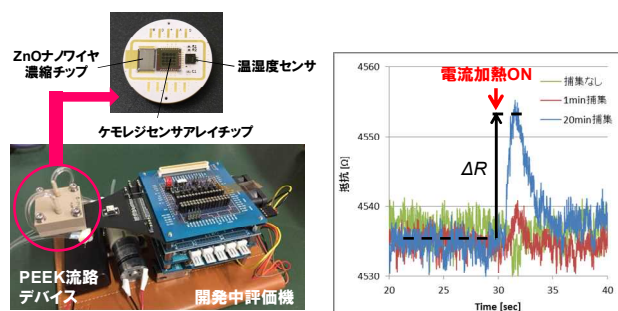


図 1 捕捉・濃縮部とセンサ部が一体化したセンシングシステム (左) と 10ppb Nonanal に対するセンサ抵抗変化の捕集時間依存性 (右)

躍的に向上させる可能性を秘めている。そこで、前年度までに VOC の捕集において選択性が確認されている 8 種類の無機酸化物で表面コーティングされたナノワイヤを用いて、GCMS から得られる分子脱離パターンを介した 3 成分混合系(Nonanal、Pyrrole、Benzaldehyde)の識別性能に関する検証を行った。それぞれの無機酸化物修飾ナノワイヤから得られた単成分系、2 成分・3 成分混合系の分子脱離パターンにより主成分分析を行った結果、3 成分混合系においても分子識別が可能であることを見出した (図 2)。本成果に関してパナソニックと共同で特許出願を行った。

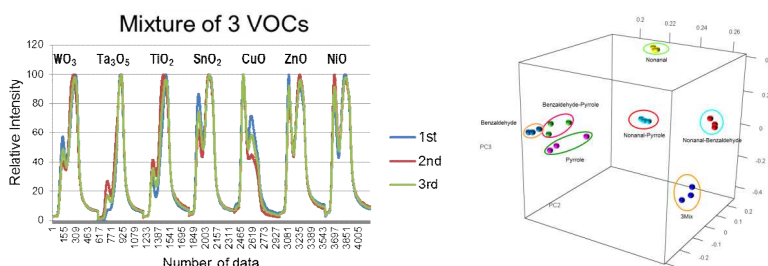


図 2 3 成分混合系の分子脱離パターン (左) と主成分分析結果 (右)

### 【超高分解能分子識別性能の検証】

上記分子捕捉・濃縮デバイスによる分子識別能限界の探索として、酸化亜鉛(ZnO)ナノワイヤを用いて従来センサ原理では識別が極めて困難な炭素数が 1 個だけ異なる分子種(Octanal(C8)、Nonanal(C9)、Decanal(C10))の識別、及び分子内官能基位置が異なるケトン分子(2-Nonanone、3-Nonanone、4-Nonanone、5-Nonanone)の識別に関する検証を行った。その結果、前者では炭素 1 個の違いにより生じる分子全体の僅かな反応性の差異により、後者では ZnO ナノワイヤ上における分子の吸着構造の違いにより生じる表面化学反応の差異に伴い各分子で異なる分子脱離温度が得られることを GCMS 及び偏光多角入射赤外分光法 (pMAIRS) を用いて明らかにし、分子脱離温度の差異を利用した超高分解能分子識別の実現可能性を実証することに成功した (図 3)。本成果に関して特許出願を行った。

### 【分子記憶界面を利用したターゲット分子の構造識別】

分子捕捉・濃縮デバイスによる分子識別において、単一の分子吸着サイトを介した方法論では多岐に渡る分子構造を識別することは極めて困難である。そこで、九大都甲研と共同で無機酸化物のゾル-ゲル反応過程でターゲット分子を導入することにより分子骨格情報を材料中に記憶させ、これをナノワイヤ

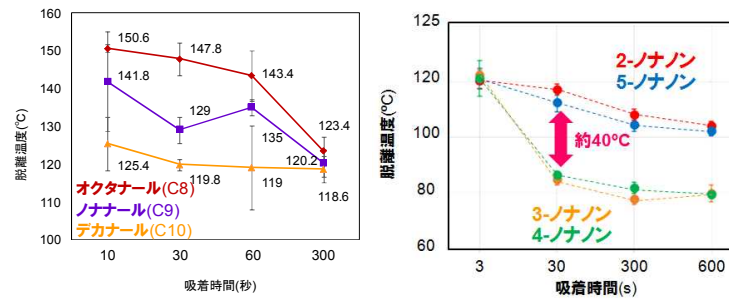


図3 ZnO ナノワイヤ表面を介したアルデヒド分子における炭素1個の差異の識別（左）とケトン分子における分子内官能基位置の識別（右）

表面上にコーティングすることにより分子記憶界面を構築した。その結果、ターゲット分子として用いた Benzaldehyde に加え、類似構造を有する Toluene、同官能基を有し分子構造が異なる 3-methyl-2-butenal、Hexanal、Propanal から成る多成分混合系において、ターゲット分子である Benzaldehyde 及び類似構造を有する Toluene が選択的に捕捉・濃縮されること、更に分子脱離温度の差異を介したターゲット分子の単離が可能であることを見出した。

【まとめ】

今回の研究結果により、金属酸化物ナノワイヤ構造体を用いた分子捕捉・濃縮デバイス、及びセンシング部との融合による超高感度有害分子センシングシステムの原理実証に成功した。更に、分子捕捉・濃縮デバイスによる分子識別の可能性を示唆する結果を得た。

2-3 新たな課題など

今期の検討の結果、超高感度有害分子センシングシステムの原理実証に成功したが、未知の多成分混在系バックグラウンドとなる様々な環境下における本システムの動作信頼性は現在未確認である。来期は極低濃度のターゲット分子を含む多成分混在系であるヒトの呼気を用いてターゲット分子の選択的捕捉・濃縮効果の検証を行う。また、分子捕捉・濃縮デバイスによる分子識別の設計指針構築へ向けて、ナノワイヤ表面における分子吸着・反応・脱離メカニズムの解明を目指す。

3. アウトリーチ活動報告

行ったアウトリーチ活動は無い。