

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18868

研究課題名（和文）分子選択的捕捉・脱離部が集積化された堅牢な人工嗅覚センサ

研究課題名（英文）Robust Artificial Olfactory Sensor with Integrated Molecular Selective Capture and Release Devices

研究代表者

柳田 剛（Yanagida, Takeshi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：50420419

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は過酷な環境で長期間動作する人工嗅覚センサの創成を目的とした。分子認識能と堅牢性を両立させた単結晶金属酸化物界面の開発、分子選択的な捕集・脱離機能の実証、集積化センサ開発の観点から研究開発を行った。その結果、構造異性体を含むきわめて類似した構造の分子群を選択的に吸着し、かつその分子認識能が長期間保たれる界面材料の創製に成功した。さらに、分子吸着・脱離時の温度を変調することで、分子選択的な脱離挙動の実証にも成功した。また、1024個の堅牢な酸化スズ薄膜分子センサーからなるセンサアレイを開発し、揮発性有機分子の空間濃度分布を可視化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

堅牢な分子認識界面を有する金属酸化物ナノ構造体および集積化センサは、長期間のデータ取得とその機械学習によるビッグデータ解析を可能にする基盤技術であり、化学情報の活用に大きく貢献する。また、表面元素組成の制御による化学反応制御技術はセンサを高速に動作させるだけでなく、センサ表面の残留分子による特性の劣化を抑制させることにも寄与しており、分子センサや不均一触媒で本質的な課題となっている被毒の解決につながる有用な知見である。加えて、カチオン拡散による表面カチオン組成の精密制御は分子センサや触媒にとどまらずナノ構造金属酸化物の機能性を活用している幅広い分野に対して有用な波及効果の高い成果である。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop an artificial olfactory sensor capable of long-term operation in harsh environments. We conducted research and development from the perspectives of developing a single-crystalline metal oxide interface that balances molecular recognition capabilities and robustness, demonstrating molecular-selective capture and release functions, and developing integrated sensors. As a result, we succeeded in creating an interface material that selectively adsorbs molecules with similar structures, including structural isomers, and maintains this molecular recognition ability for a long period of time. Moreover, by modulating the temperature during molecule adsorption and release, we also succeeded in demonstrating molecule-selective release behavior. Additionally, we developed a sensor array consisting of 1024 tin oxide thin-film molecular sensors and visualized the spatial concentration distribution of volatile organic molecules.

研究分野：分子センサ

キーワード：金属酸化物ナノ構造体 分子センサ 単結晶金属酸化物成長制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りの様々な情報を“長期的”に計測し、サイバー空間に蓄積するセンサエレクトロニクスが新しい学術と産業をまさに今切り拓いている。堅牢(頑強)な“物理”センサがその研究の主流であるが、“化学”的な分子の多次元情報(揮発性ガス等)を長期的に“電気”識別する堅牢な分子センサエレクトロニクスは未だ極めて限定的である。長期的に化学的な分子情報を、分子識別デバイスを介して時空間情報としてデータ蓄積できれば、その学術的・社会的なインパクトや波及効果は計り知れない。本課題の本質的な難しさは、類似分子構造を有する多成分の揮発性分子群を長期間に渡って堅牢に識別する困難さにある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、独自の堅牢なナノワイヤ分子識別界面・ナノデバイス形成技術を発展させて、大気雰囲気・高温の過酷環境で長期間にわたって機能する堅牢な人工嗅覚センサを開発することである。この課題に対して3つのアプローチ(1. 堅牢かつ分子形状を認識する酸化ナノワイヤ界面の創製、2. 堅牢な分子捕集デバイスによる分子選択的な分子補足・脱離、3. 捕集部から選択的に熱脱離した分子群の集積化センサ電気識別)で取り組んだ。

3. 研究の方法

本提案研究手法は、研究代表者が独自に展開してきた、酸化ナノワイヤの結晶成長制御と堅牢な分子識別機能を持つナノワイヤ表面の形成技術、酸化ナノ構造をシリコン基板上でデバイス集積化する微細加工技術を駆使することによって達成される。本研究で提案したセンサ構造は、混合分子群の分析が可能である大型 GCMS の混合分子群の分離(GC)と分子の検出(MS)の相似構造をワンチップ上で実現する新しいセンサデバイス概念を提唱するものであり、多成分の揮発性分子群の堅牢な電気識別に挑戦するところに特徴がある。ナノワイヤ表面を分子識別酸化シェル層(堅牢性・分子選択性に影響を与えると想定される Zn, Co, Ti, W 系等:異なる蒸気圧・ルイス酸性)を、ターゲット分子を表面に固定化した状態で、ALD 法により原子層制御と共に形成する。呼気中の揮発性分子群をターゲットとして、官能基(アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミン)、分子量(～300)、構造異性体、芳香族を取り上げる。形成された表面の分子識別能と分子形状の差異・ナノワイヤ微細構造解析・分子分光結果との相関性を検証し、堅牢な分子認識能のメカニズムを探索する。温度変調の加速試験を用いて、分子脱離に必要な温度域における分子識別能の耐久性能を明らかにする。また、Si 基板上でナノワイヤ分子捕集部とセンサ部を集積素子化する形成プロセスと計測系をこれまでに確立してきた。本提案研究の核となる一連のプロセス(分子補足→熱脱離→センサ部電流検出)に関しては、混合分子群から狙いの希薄分子種の電流検出が可能であることを予備検討から確認している。ただし、プロセスの分子識別能設計には至っておらず、分子群の吸着・脱離・拡散挙動、捕集部・センサ部の時空間熱変動等を数値シミュレーションと構造解析・分光実験により検討し、混合分子群の分子識別機能を可能にする本質的な分子レベルのメカニズムとデバイス設計指針を構築する。

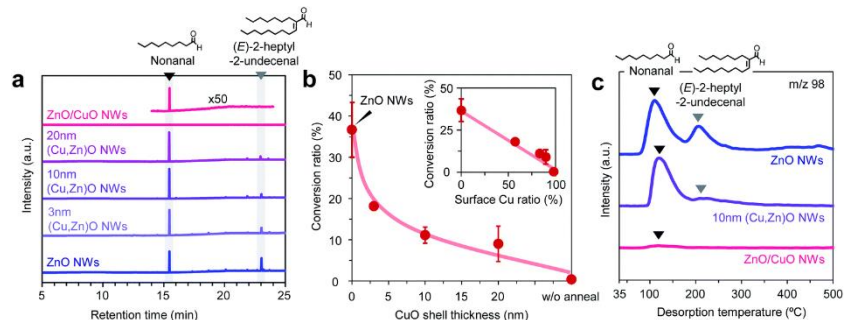
4. 研究成果

本研究課題で得られた成果のうち、酸化ナノワイヤ表面における金属カチオン種が分子吸着・脱離挙動に与える影響の解明について、以下に詳細を示す。

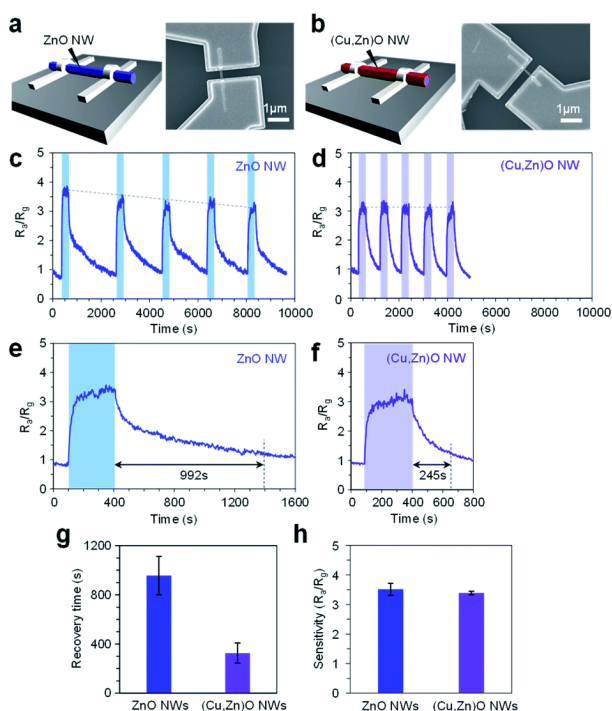
ナノスケールの金属酸化物表面における金属カチオンの組成は、不均一触媒や分子センサの特性に決定的な影響を与えることが知られている。これは、金属酸化物表面における複数のカチオン種と分子が連続的または同時に相互作用することで様々な化学反応経路が誘起されることに起因する。したがって、表面カチオンの組成が表面の分子挙動にどのような影響を与えるかを明らかにすることはきわめて重要である。しかしながら、マクロな形状を変えることなく表面の金属カチオン組成のみを変調することは難しく、表面カチオン組成の分子反応挙動に与える影響の理解は進んでいなかった。本研究では、カチオン拡散を用いてヘテロ構造金属酸化物ナノワイヤ表面におけるカチオン組成を系統的に変調することに成功した。モデルとして $ZnO/(Cu_{1-x}Zn_x)_0$ ヘテロ構造ナノワイヤを用いて、カチオン拡散により表面の Cu/Zn 比が広範囲に制御できることを示すとともに、カチオン組成が揮発性カルボニル化合物(ノナナール:バイオマーカー)の表面反応挙動にどのように影響するかを系統的に調査した。

単結晶 ZnO ナノワイヤを水熱合成法により基板上に成長し、その後 CuO シェル層をナノワイヤ表面に ALD 法により堆積することでヘテロ構造ナノワイヤを作製した。その後アニール処理を行うことで Zn および Cu 元素を相互拡散させ、金属酸化物ナノワイヤ表面のカチオン組成を制御した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から CuO が ZnO 表面にエピタキシャル成長して

いることを発見した。これらのヘテロ構造ナノワイヤに揮発性カルボニル化合物（バイオマーカー：ノナナル）を吸着させ、脱離分子をガスクロマトグラフ質量分析（GCMS）により解析したところ、表面のCu割合が増加するにつれてノナナルの吸着および二量化反応が阻害されることが明らかになった（右図）。これは、 Cu^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンが同程度のルイス酸性度を有することを考えると予想と反する結果である。CuOシェル層はZnO上でエピタキシャル成長していることから、表面で再安定となるCuO(111)面を形成していると考えられる。本研究ではCuO(111)面は配位飽和構造であることから、配位不飽和であるZnO(10-10)面（ナノワイヤ側面）に比べて表面吸着分子が不安定になり、結果的に吸着量や二量化が抑制されるモデルを提案した。さらに、密度汎関数法による吸着エネルギー計算および赤外分光法によるノナナル表面吸着状態の評価を行い、いずれも本モデルを支持する結果を得た。



さらに、本研究で実証したカチオン拡散による $\text{ZnO}/(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}$ ヘテロ構造ナノワイヤ表面のCu密度の精密制御技術とその分子吸着・表面反応に与える影響の知見を活用した分子センサの高機能化を実証した。本研究では、単結晶ZnOナノワイヤおよび $\text{ZnO}/(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}$ ヘテロ構造ナノワイヤを導電チャネルとするセンサデバイスをそれぞれ作製し、ノナナル暴露に対するセンサ応答（抵抗変化）を測定した。ノナナルの二量化反応（アルドール縮合反応）によって生成される二量体は金属酸化物表面に強く吸着していることから、一定脱離温度下での脱離に必要な時間がノナナルに比べて長くなることが分かっている。そこで、本研究で得た知見を元に $\text{ZnO}/(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}$ ヘテロ構造ナノワイヤ表面のCu密度を適切に制御することで、センサ応答（抵抗変化量）を損なうことなくセンサ応答の回復特性を大きく改善することに成功した（右図）。具体的には、センサの応答を維持したままノナナル暴露時のセンサ回復時間を1/3以下に短縮することができた。これは、ナノワイヤ表面の Cu^{2+} によりノナナルの二量化が阻害された結果、センサ表面からの分子の脱離が容易になった結果である。



本結果はセンサを高速に動作させるだけではなく、センサ表面の残留分子による特性の劣化を抑制させることにも寄与しており、分子センサや不均一触媒で本質的な課題となっている被毒の解決にもつながるきわめて有用な知見である。加えて、カチオン拡散による表面カチオン組成の精密制御はナノ構造体の形状を変化させることなく表面組成を系統的に変化させることができるため、分子センサや触媒にとどまらず、ナノ構造金属酸化物の機能性を活用している幅広い分野に対して有用な波及効果の高い成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Honda Haruka, Takahashi Tsunaki, Shiiki Yohsuke, Zeng Hao, Nakamura Kentaro, Nagata Shintaro, Hosomi Takuro, Tanaka Wataru, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Nagashima Kazuki, Ishikuro Hiroki, Yanagida Takeshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Impact of Lateral SnO ₂ Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 460 ~ 468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssensors.1c02173	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Wenjun, Nagashima Kazuki, Hosomi Takuro, Liu Jiangyang, Takahashi Tsunaki, Zhang Guozhu, Tanaka Wataru, Kanai Masaki, Yanagida Takeshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Core-shell Metal Oxide Nanowire Array to Analyze Adsorption Behaviors of Volatile Molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 424 ~ 427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220010	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Jiangyang, Nagashima Kazuki, Hosomi Takuro, Lei Wenjin, Zhang Guozhu, Takahashi Tsunaki, Zhao Xixi, Hanai Yosuke, Nakao Atsuo, Nakatani Masaya, Tanaka Wataru, Saito Hikaru, Kanai Masaki, Shimada Taisuke, Yasui Takao, Baba Yoshinobu, Yanagida Takeshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Water-Selective Nanostructured Dehumidifiers for Molecular Sensing Spaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sensors	6. 最初と最後の頁 534 ~ 544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssensors.1c02378	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Jiayang, Nagashima Kazuki, Nagamatsu Yuki, Hosomi Takuro, Saito Hikaru, Wang Chen, Mizukami Wataru, Zhang Guozhu, Samransuksamer Benjarong, Takahashi Tsunaki, Kanai Masaki, Yasui Takao, Baba Yoshinobu, Yanagida Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 The impact of surface Cu ²⁺ of ZnO/(Cu ¹⁺ /Zn ^x) ₀ heterostructured nanowires on the adsorption and chemical transformation of carbonyl compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5073 ~ 5081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc00729g	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------