

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18714

研究課題名（和文）グラフェン界面における分子の結合開裂・形成反応活性化を基軸とした分子検出

研究課題名（英文）molecule detection with chemical reaction on graphene surface

研究代表者

生田 昂（Ikuta, Takashi）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：80805929

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）：本研究ではグラフェン上での化学反応を利用することにより官能基選択的にターゲット分子を検出することに成功した。また、光照射による化学反応の発生タイミングをコントロール可能であり、外場による検出開始タイミングを制御することにも成功した。本結果は、化学反応を利用することによりグラフェンセンサの高感度検出能を向上させるとともに、選択性も向上可能であり、更に検出タイミングの高い制御性という大きな利点を持ったセンサの実現に繋がる研究成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンセンサを社会実装するにあたり課題となる選択性と検出感度を飛躍的に向上させるため、官能基特異的に起きる化学反応に注目しグラフェン界面上で再現することにより溶液中でnMレベルでの生体由来物質の一つであるグルタチオンの検出に成功した。様々な評価により、高い選択性も有していることが分かり、実用的なセンサの要件の一つである選択性と感度を両立したセンサを実現した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully detected target molecules with functional group selectivity by utilizing chemical reactions on graphene. Additionally, we achieved control over the timing of chemical reactions induced by light irradiation, enabling us to regulate the detection initiation timing through external fields. These results indicate that using chemical reactions can enhance the high sensitivity detection capabilities of graphene sensors while also improving selectivity. Moreover, this research contributes to the development of sensors with significant advantages in terms of high controllability over detection timing.

研究分野：二次元材料

キーワード：グラフェン 分子検出 センサ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素原子からなる二次元材料であるグラフェンは、その表面感性から次世代のセンサの基幹材料として期待を集めている。特にグラフェンのセンサ応用では、既存の半導体プロセスから製作可能な電界効果トランジスタ(FET)での応用が検討されている。一般に高感度とされるグラフェンセンサであるが、グラフェン FET センサの超高感度化に向けて既存デバイスの検出限界をもたらす下記の二つの根本的要因に着目した。

1. 検出感度の限界

グラフェンセンサにおいて検出感度は、グラフェン上に展開する受容体部分とターゲット分子の結合能に依存する。一般に用いられるような分子間相互作用では、相互作用が小さく、検出濃度を低濃度領域に調整するのは原理的に難しい。

2. 検出対象の限界

分子間相互作用を利用する受容体の場合、選択制が小さく、特に官能基に特異的に検出するようなセンサの実現は困難である。

従って、これら 2 つの問題点の打開はグラフェンセンサを劇的に進化させる新機軸の創出につながるものの、その実現には従来法とは大きく異なる新検出機構の開発が必須である。

そこで本研究では、グラフェンが持つ微量検出能力を革新的に向上させるため、化学反応に基づく共有結合の開裂・形成過程に着目する。化学反応を電気や光といった外場によって制御することで、従来困難とされてきた ppt 以下の濃度領域において高い制御性を有した検出手法の確立を行う。グラフェン上に有機修飾を介して共有結合開裂・形成が可能な分子反応場を提供する。グラフェン上での電気・光による反応活性化を組み合わせることで、従来は捕捉困難であったターゲットに対しても高選択的な分子検出素子を実現する。このように、本概念はセンサの高感度化だけでなく、グラフェン界面と外場の協働効果による反応活性化という反応操作技術の創成を行う。

2. 研究の目的

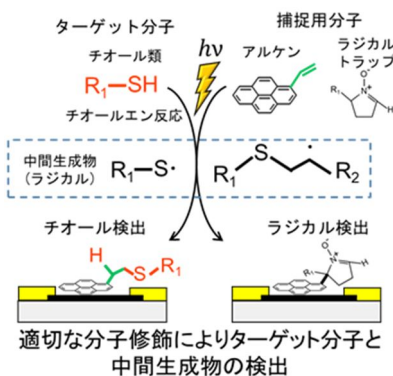
本研究では、グラフェン上での化学反応を利用することにより、従来のグラフェンセンサでは実現が困難であった高感度かつ高選択性を両立可能なセンサの開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、グラフェン FET 上に有機修飾を介して共有結合開裂・形成が可能な分子反応場を提供する。さらにこれまでの知見を元に、グラフェン上での電気・光による反応活性化を組み合わせることで、従来は捕捉困難であったターゲットに対しても高選択的な分子検出素子を実現する。

・光誘起を利用した分子検出技術の確立

光により化学反応を活性化し、極低濃度分子の特異的な検出を目指す。化学反応の光活性化は多くの例が知られるものの、半導体素子においては素子そのものが光を吸収・応答するため、光の活用が困難であった。一方グラフェンはバンドギャップが存在せず、紫外領域においても高い透過性と安定性を有しており液相系化学反応で用いられている光活性化を、素子に影響を与えずに純粋にグラフェン界面へと展開できるという優位性を持つ。本提案ではアルケン誘導体を界面に導入し、微量検出が求められるチオールに対して特異的な光誘起チオールエン反応を用いた検出素子の実現を目指す。



4. 研究成果

チオール-エン反応を利用した分子検出を行うため、N-(9-Acridinyl)maleimide (NAM)をグラフェン上に修飾してセンサを作製した。その後、室温において極微量のメタンチオールを含む窒素ガスを暴露することにより、センサのメタンチオールへの応答性を評価しました。その結果、作製したデバイスにおいて 10 ppb (ppb は十億分の一) という極微量にもかかわらず、伝達特性のシフトが観察された (図 1 左)。このシフトは紫外線照射下のみで起きていることが分かり、外場誘起によっておこるチオール-エン反応がグラフェン上で起きていると考えられる (図 2 右)。更にこの結果は、分子間相互作用を利用する分子吸着で捕捉する手法では困

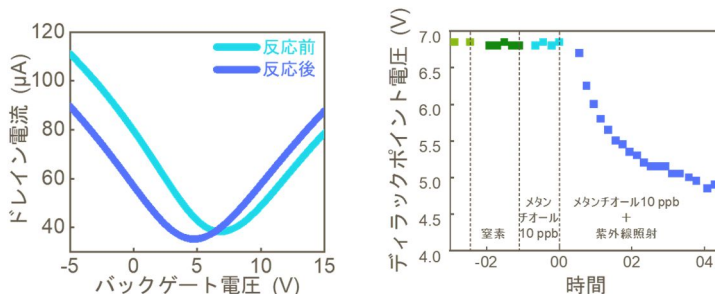


図 1 メタンチオール導入時の特性変化

難であった検出タイミングを外場誘起の化学反応を利用して制御することが可能であるということを示している。これは任意のタイミングでの計測が求められる実用的なセンサ応用への利点となる。そして、選択性確認のため他の有機分子を暴露した実験を行ったところ、メタンチオールに対し高い選択性を有していることが分かり、チオール-エン反応の高いターゲット特異性も再現することに成功した。

以上の結果から、本研究ではグラフェン上での化学反応を利用することにより官能基選択的にターゲット分子を検出することに成功した。また、光照射による化学反応の発生タイミングをコントロール可能であり、外場による検出開始タイミングを制御することにも成功した。本結果は、化学反応を利用することによりグラフェンセンサの高感度検出能を向上させるとともに、選択性も向上可能であり、更に検出タイミングの高い制御性という大きな利点を持ったセンサの実現に繋がる研究成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sakamoto Yuri, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo	4. 巻 5
2. 論文標題 Organic Molecular Detection without Debye-Length Limitation by Desorption of Receptor from the Surface of a Graphene Field-Effect Transistor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 15642 ~ 15650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.2c03705	査読の有無 有
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 Yoshii Tomoya, Nishitsugu Fuka, Kikawada Kazuki, Maehashi Kenzo, Ikuta Takashi	4. 巻 23
2. 論文標題 Identification of Cadmium Compounds in a Solution Using Graphene-Based Sensor Array	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1519 ~ 1519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s23031519	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Oketa Tomohiro, Ikuta Takashi, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun, Maehashi Kenzo	4. 巻 15
2. 論文標題 Effect of changing electronic states of molecules on frequency domain of graphene FETs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 045001 ~ 045001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac564d	査読の有無 有
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 Yoshii Tomoya, Takayama Ikumi, Fukutani Yosuke, Ikuta Takashi, Maehashi Kenzo, Yohda Masafumi	4. 巻 38
2. 論文標題 Development of an odorant sensor with a cell-free synthesized olfactory receptor and a graphene field-effect transistor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 241 ~ 245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-022-00073-y	査読の有無 有
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 Kawano Yutaro, Masai Hiroshi, Nakagawa Shintaro, Yoshie Naoko, Terao Jun	4. 巻 15
2. 論文標題 Effects of Alkyl Ester Chain Length on the Toughness of PolyAcrylate-Based Network Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2389 ~ 2389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym15102389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 生田 昂、桶田 知宏、正井 宏、玉木 孝、寺尾 潤、前橋 兼三
2. 発表標題 グラフェンデバイスにおける分子吸着による電流の周波数特性変化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔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
研究 分担者	正井 宏 (Masai Hiroshi) (70793149)	東京大学・大学院総合文化研究科・助教 (12601)	

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
---------	---------