

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620206

研究課題名(和文)リコンフィギュアラブルかつ電氣的な特性チューニングが可能な分子認識材料の創成

研究課題名(英文)Development of reconfigurable and electrically-tunable molecular recognizing material

研究代表者

林 健司 (Hayashi, Kenshi)

九州大学・システム情報科学研究院・教授

研究者番号：50202263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：化学センサデバイスにおいて分子認識材料の制御性と開発効率を飛躍的に高めるために、リコンフィギュアラブル(初期化・再設定能)性を有し、分子認識特性の電氣的制御・チューニングが可能な分子電子デバイスを作製することを目的とした。用いた材料は圧電性材料であるPVDFとフォロクロミック材料であるスピロピランとアゾベンゼンで、これらのスマート材料と分子鑄型ポリマとの複合材料により分子認識特性を電圧や光照射により制御可能なセンサ材料を実現した。このような特性制御可能な分子認識デバイスによって、数多くの化学物質に対し柔軟な分子認識機能を付与し、極めて高い効率で化学物質をセンシングできるデバイスが実現できる。

研究成果の概要(英文)：In order to dramatically increase the controllability and development efficiency of molecular recognition materials for chemical sensor devices, smart materials were examined to have reconfigurable (initialization / re-setting capability), electrical control and tuning of molecular recognition properties to create molecular electronic devices. The used materials were PVDF which is a piezoelectric material, and spiropyran and azobenzene which are photochromic materials which can control molecular recognition characteristics by voltage application and light irradiation on composite material with molecular recognizing structure (molecular imprinted polymer) in these smart materials. With the developed materials capability of controlling the molecular recognizing properties, it is possible to realize a device capable of imparting a flexible molecular recognition function to numerous chemical substances and sensing chemical substances with extremely high efficiency.

研究分野：センサ工学と電子物性材料

キーワード：化学センサ リコンフィギュアラブル スマート材料 強誘電体 フォトクロミック 匂いセンサ ガスセンサ 分子鑄型ポリマ

## 1. 研究開始当初の背景

分子認識型化学センサは医療、食品、セキュリティ、環境、防災など、我々の安全と安心に関わる重要で広範な分野への応用が可能である。その必要性からこれまでに多くの化学センサの研究・開発が行われてきたが、極めて多数の化学物質を高い感度で検出、識別できる生物の免疫系や嗅覚に匹敵する人工のセンシングシステムは存在しなかった。一方、生物の典型的な化学物質受容システムである嗅覚では匂い受容体のゆるやかな分子認識能により、似通った分子プロファイルを持つ複数の化学物質を受容する事が分かっている。このような柔軟な分子認識能力によって、膨大な種類の化学物質構造情報を検知するシステムを生物は有している。

研究代表者は嗅覚の生理学的知見に基づいた化学センサの開発に注力してきた。例えば、嗅覚の受容体タンパク質の特定認識部位のアミノ構造を模倣した人工匂い受容ペプチドナノレセプタを作成し、導電性ポリマナノファイバとのカップリングにより、高感度かつ特異選択性を有する化学センサを実現した。また、匂いのクラスタセンシングモデルを参照し、分子プロファイルを識別できる分子インプリント(分子鋳型)ポリマ-分子フィルタ(MIPF)の作成およびこの材料に基づいたクラスタセンシングシステムの開発に成功した。しかし、これらの分子認識部の設計・作成の拡張性が高い化学センサにおいても、膨大な化学物質に対応できる柔軟で特性制御が可能なセンサデバイスの実現は難しい。

分子認識特性を制御する事で生物の分子認識能力に匹敵する化学センサ技術の開発は、幅広い分野において応用が期待されている。しかし、現在の分子認識型化学センサはセンシング材料の固定的な分子認識能力にセンサの分子選択性が制限されているため、化学センサの開発効率が非常に低いという現状がある。本研究は、そのような分子認識材料の制御性と開発効率を飛躍的に高めるために、リコンフィギュラブル(初期化・再設定能)性を有し、分子認識特性の電氣的制御・チューニング(最適化)が可能な分子電子デバイスを作成することにある。このような作成後の特性制御が可能な分子認識デバイスによって、数多くの化学物質に対し柔軟な分子認識機能を付与し、極めて高い効率で化学物質をセンシングできるデバイス基礎技術の創成に挑戦する。

## 2. 研究の目的

本研究は受容認識の基本構造を分子電子デバイス化し、柔軟で拡張性が高い分子認識型化学センサを実現する基盤技術の創成を目指した。そのために、まずターゲット分子に応じた分子認識能のリコンフィギュラブル性能(初期化・再設定能)を有する認識能を検討した。さらに、外部刺激に応答する

スマート材料としてピエゾ有機材料、液晶エラストマ、分子アクチュエータ、フォトクロミック分子、フォトポラライズブル分子、フォトメカニカル分子等の材料に注目し、分子インプリント分子認識材料と組み合わせ、外部刺激(電場、光、温度など)への応答性を持つ分子インプリント材料の宿主微細構造の外部刺激制御性により、ターゲット分子に対する分子認識能力を微調整し、柔軟なターゲット分子チューニングが可能な材料と制御方法を検討し、最適な分子認識ポテンシャルを引き出す事を試みる(図1)。膨大な種類の化学物質に対しこのような柔軟な分子認識材料によって、高効率な分子認識分子電子デバイスを創成する技術に挑戦する事を目的として研究を行った。

### 外部刺激: 圧力・温度・光・電圧

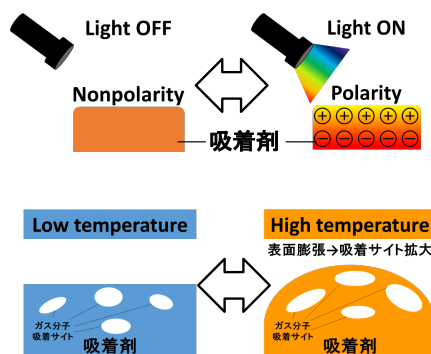


図1 外部刺激により分子認識特性を制御できるセンサ材料コンセプト

## 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために次の要素技術について研究開発を行った。

- ・リコンフィギュラブル性・電場応答性・光応答性を有する分子認識材料・導入構造の決定
- ・分子認識材料の初期化・分子認識能の再学習方法の検討・開発
- ・外部刺激(電場、光)応答構造を導入した分子インプリントポリマ宿主構造の作製
- ・リコンフィギュラブル性と電場・光制御による分子認識能力の可変性の確認

以上の研究課題について材料レベルから分子認識部位の作製を行い、分子認識電子デバイスの創成と分子認識ツールの開発に取り組んだ。

## 4. 研究成果

本研究では研究目的に従って、分子鋳型材料の分子認識特性の電場制御性、光制御性について研究を行い、次の成果を得た。

まず、初年度では電氣的な制御が可能な材料として、圧電性を有する強誘電ポリマである PVDF (PolyVinylidene DiFluoride) を選択し、分子鋳型ポリマ (molecular imprinted

polymer; MIP) を作製した. また, 鋳型を形成していないポリマ (NIP) を作製し, 分子鋳型化を行う雰囲気下に置くことで, この材料の分子認識特性を初期化・再構成 (リコンフィギュア) できることを確認した. さらに, 圧電性を利用し, 高電圧を印加することで認識できる分子サイズを変化させることができることを確認した.

第二年度は, 光により極性を変更できるフォトクロミック材料であるスピロピラン, およびアゾベンゼンを混合したポリマフィルムを作製し, 密度や表面極性を光制御できることを確認した. その上で, 作製したフィルムの分子吸着特性が光照射に依る表面極性や密度により変化し, 光制御可能な分子認識材料を実現できることを確認した.

最終年度では, 光機能性材料を導入し, 光照射による極性制御および分子受容サイトのサイズ制御を行った. このようなスマート材料により, 本研究が目的としているリコンフィギュアラブル性と制御性・チューニング能力が達成できる. スマート材料としてアゾベンゼンとスピロピランを用い, 分子鋳型ポリマ材料に導入し, 分子鋳型の分子認識能力の制御が可能かどうかを調査した. その結果, 光照射により光透過スペクトルの変化と表面極性の変化を確認し, 光機能性材料が分子鋳型膜に導入できたことを確認した. また, 光照射による表面極性変化に伴い, 認識可能な分子の極性の大小による可逆的な応答性が変化することを確認した. さらに, 光照射による光機能性材料の分子形状の変化に伴う分子鋳型で形成された分子認識サイトの形状が変化し, 検知可能な分子を調整できることを確認した. 以上, 制御性を有する分子認識材料を開発できたことは, 化学センサデバイスの開発効率を高めることができる極めて有用かつ重要な成果である.

以下, 電場応答性を持つ分子認識材料と光応答材料を用いた分子認識材料による化学センサに関する研究成果についてそれぞれ詳細に説明する.

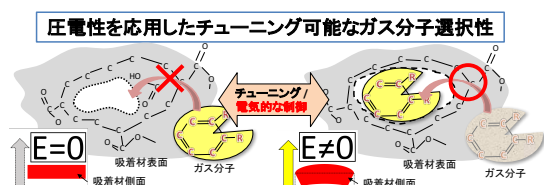


図2 圧電材料 (強誘電体) を用いた分子鋳型材料の電圧に依る吸着サイト制御の概念図

・分子認識材料の応答特性の電場制御

電場により構造変化を生じる材料として有機強誘電体を選択した. 有機強誘電体は電場によりその結晶構造を変化させ, 分子の配向性が変わる. 選択した材料は PVDF (PolyVinylidene DiFluoride) であり, PVDF は電場印加により分子中の双極子の配向分極を起こすことができる. 電場応答性を持つ

には PVDF は  $\beta$  型の結晶構造を持つことが必要であり, 本研究ではまず,  $\beta$  型ポリマフィルムを作製する事を試みた. その結果, PMMA (Poly-methyl methacrylate) を DMF 溶媒中で PVDF 混合し, 製膜し, メルト-クエンチ処理を施すことで  $\beta$  型フィルムを得られることを確認した. 図3に PVDF のみのフィルムと PMMA を混合したフィルムをメルト-クエンチ処理したものについて FT-IR スペクトルを示す.  $\beta$  型由来のスペクトルから PMMA 混合により  $\beta$  型が 40%から 74%に増加することを確認した.

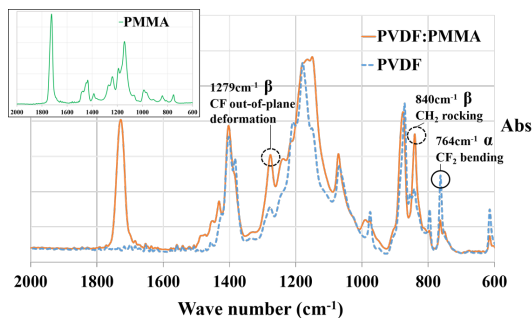


図3 メルト-クエンチ処理した PVDF フィルム (点線) と PVDF-PMMA フィルム (実線) の FTIR スペクトル

この PVDF-PMMA フィルムの表面にガス透過性を有する Au マイクロホール電極を製膜した. この電極はポリスチレンマイクロビーズをキャストし, Au 膜をスパッタにより製膜し, マイクロビーズを除去することで作製した. まず, PVDF の電圧印加により生じる結晶構造変化により, 分子吸着性が変化するかを確認したところ, 印加する方向の履歴シークエンス (上向きを連続, 上向き下向きを交互など) によりベンズアルデヒド, アセトフェノン,  $\alpha$ -クレゾールなどのガス分子の吸着量が変化することを確認した.

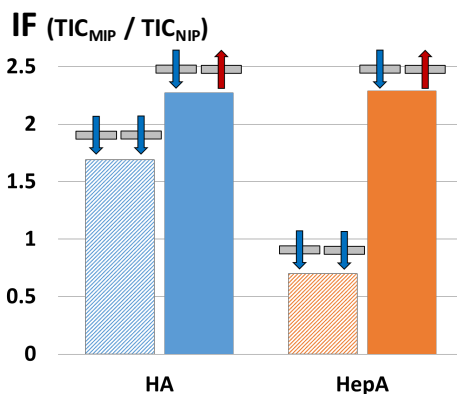


図4 ヘキササン酸 (HA) -MIP とヘプタン酸 (HepA) -MIP の吸着特性. 縦軸は GC-MS ガス吸着量の MIP/NIP 規格化値 (IF:imprint factor). 図中の矢印は材料に印加した電場の向き.

次に、フィルムに分子鋳型構造を作り込み、その分子認識特性の電場印加による変化を調査した。PMMAは分子鋳型ポリマ材料であり、脂肪酸などをテンプレートとした分子認識部をそのポリマ構造内に形成することができる。本研究ではPVDFの電場による構造変化によりPMMAの分子鋳型部位をチューニングした。図4にGC-MSを用いたガス吸着量による分子認識特性の評価を示す。ヘキサン酸、あるいはヘプタン酸をテンプレート材料として作製したMIPフィルムへのガス吸着量とテンプレート材料を混合せずに作製したNIPフィルムへのガス吸着量をGC-MSにより定量し、吸着量(GC-TIC値)を規格化したIF(imprint factor)値を指標とした。IF値の評価結果より、MIP特性が変化することが分かる。これはPVDFの電メカ特性によりフィルムの構造が変化し、MIPの吸着サイトのサイズが変化し、分子認識特性が制御可能である事を示している。つまり、MIPの吸着特性のリコンフィギュラブル性を確認できた。

PVDF-PMMAフィルムのMIP化はガス雰囲気中で行った。すなわち、PVDF-PMMAフィルムをアセトンを含む高濃度テンプレートガス中に置き、ポリマ中にテンプレートガスを浸透させ、MIP化を行った。この操作はMIPフィルムの初期化・再学習に相当している。つまり、テンプレートガスが雰囲気ガスに存在しなければフィルムはNIPとなり、テンプレートを雰囲気ガスに入れることテンプレート分子に対応したMIPに再構成する(学習する)ことが可能であることを示すものである。

・分子認識材料の応答特性の光制御

光照射により材料物性が変わるフォトメカニカル材料としてアゾベンゼンを、極性が変わるフォロポライザブル材料としてスピロピラン(SP)を選択した。これらはフォトクロミック材料であり、光照射により光吸収特性が変化する。このフォトクロミック材料をMIPフィルムに混合することで、MIPフィルムの分子認識特性を光制御(図5)できるかを確認した。

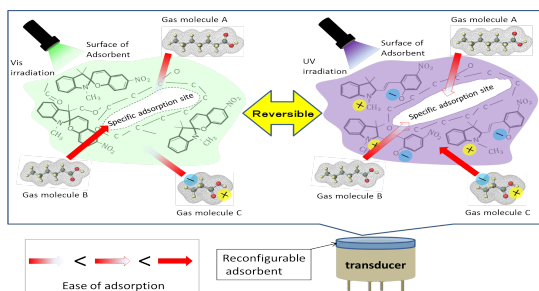


図5 フォトクロミック材料を混合したMIPフィルムの分子認識特性の光制御の概念図

まず、SP-PMMAフィルムのガス吸着特性がUV-Vis光照射により変化するかを確認した。スピロピランはUV照射により紫色のメロシ

アニンに変化し、可視光照射により透明なスピロピランに構造変化する。メロシアニン構造は極性が強く、すなわち光照射によりポリマフィルムの極性を変化させることが可能である。図6に示すように光照射によりプロピオン酸の吸着量が可逆的に変化し、吸着特性を光制御できることを示している。また、この吸着特性変化はフィルムの極性変化により生じていることを接触角測定により確認した。

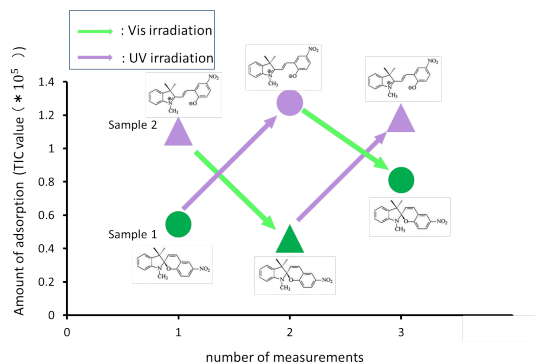


図6 UV-Vis光照射によるプロピオン酸ガス吸着量の可逆的变化

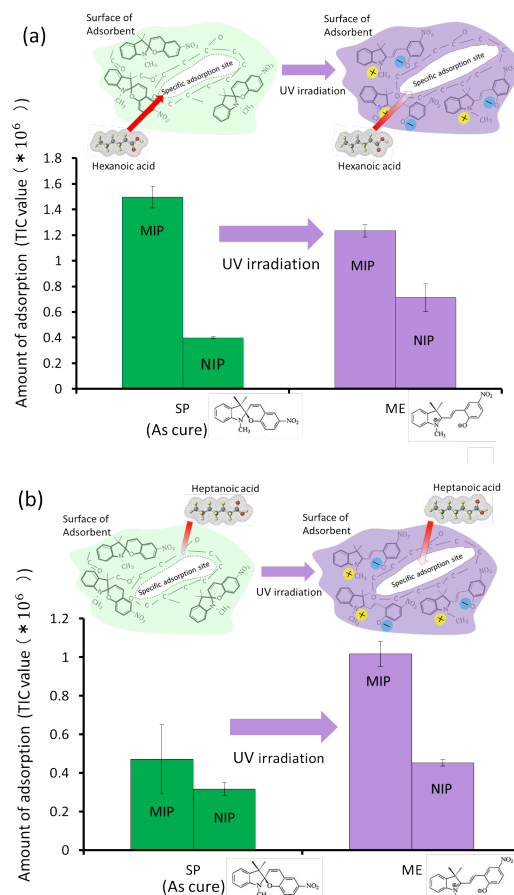


図7 光照射に依るヘキサン酸MIPフィルムのガス吸着特性変化

次にSP-PMMAフィルムをヘキサン酸ガスによりMIP化し、そのガス吸着特性を光により制御できるかを確認した。その結果、図7に



示すように UV 照射によりテンプレートガスであるヘキサン酸の吸着量が減少し、ヘプタン酸の吸着量が増加した。これは MIP 構造中に存在する特異吸着サイトが照射により変化し、分子認識特性が変化することを示すものである。これらの結果はガスセンサの分子認識材料の分子認識特性、つまりガス選択性を照射により制御できることを示唆している。フォトメカニカル材料であるアゾベンゼン-PMMA フィルムについても同様に照射によりガス吸着特性を変化させることが可能であった。アゾベンゼンについては構造変化により密度変化が期待され、分子認識サイトのサイズ変化が分子認識特性の変化を引き起こしていると考えられる。

以上の結果はフォトポラライズブル材料を用いた MIP フィルムにより分子認識 MIP フィルムの極性を光制御し、フォトメカニカル材料による構造変化に依る分子認識サイトのサイズを光制御できることを示唆するものであり、ガスセンサの分子認識特性を光制御が可能であることを示す。

以上の通り、スマート材料(刺激応答材料)を用いることでセンサ特性を動的に制御可能な材料の開発を行った。開発された特性制御性(リコンフィギュラブル)を持つ材料を用いたセンサを構築することで、センサ特性を測定対象に合わせたチューニング、初期化、様々な測定対象分子に対する動的な特性制御によるセンサ情報の取得が可能となり、化学センサの開発効率を飛躍的に高めることができる基礎技術を実現することができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) 中西慶伍, 山下誠一, 佐々文洋, 林健司, 光極性変化材料によるガス吸着特性の制御, 電気学会研究会資料 CHS16-018, 2016
- 2) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体のガス分子吸着特性の制御, 電子情報通信学会技術研究報告, IEICE-MBE2015-93, 2015

[学会発表] (計 9 件)

- 1) Keigo Nakanishi, Fumihiko Sassa, Kenshi Hayashi, Photo-tunable molecular recognizing smart material for gas sensing, Transducers' 17, 2017. 6
- 2) 中西慶伍, 佐々文洋, 林健司, 光極性変化吸着剤によるガス分子選択性の制御, 応用物理学九州支部学術講演会, 2016. 12
- 3) 中西慶伍, 山下誠一, 佐々文洋, 林健司, 光極性変化材料によるガス吸着特性の制御, 電気学会 E 部門総合研究会, 2016. 6
- 4) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体のガス分子吸着特性の制御, ME とバイオサイバネティクス研究会, 2016. 1
- 5) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体吸着剤のガス分子選択性の制御, 応用物理学

九州支部学術講演会, 2015. 12

6) Seichi Yamashita, Chuanjun Liu, Kenshi Hayashi, Investigation of control gas adsorption properties of piezo electrical polymer blends, ACCS 2015, 2015. 11

7) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体を用いた分子インプリント吸着剤の作成とその評価, 電気錠関係学会九州支部連合大会, 2015. 9

8) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体のガス分子吸着特性の制御, 電気学会全国大会, 2015. 3

9) 山下誠一, 劉傳軍, 林健司, 有機強誘電体を用いたガスセンサの分子吸着特性の制御, 応用物理学九州支部学術講演会, 2014. 12

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://o.ed.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 健司 (Hayashi, Kenshi)

九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・教授

研究者番号 : 50202263

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

劉 傳軍 (Liu, Chuanjun)

九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・助教

研究者番号 : 70599654

(平成 28 年まで)

### (4) 研究協力者

なし