

島根大学研究機構 戦略的研究推進センター 『萌芽研究部門』	平成26年度	年度報告書		提出日 平成27年2月9日
① プロジェクト名	多機能ナノメソ空間材料創出プロジェクト			
② プロジェクトリーダー	笹井 亮	所属	総合理工学研究科	
		電子メール	rsasai@riko.shimane-u.ac.jp	
③ プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください。)				
<p>本プロジェクトでは、島根県でも産出する層状粘土の一種であるセリサイトに加え、比較的簡単な合成により得られるナノメソサイズの空間を有する素材の表面や空間を改質することにより多機能化素材の研究開発を進めるとともに、得られた多機能化素材を用いた医療用簡易診断デバイスの実現を目指す。ここで示した目標の実現のために、呼気中の特定化学物質の濃度変化を精密に検知できる素材の開発を目指し、特定の分子の吸着により高感度で発光変化を示す層状無機/発光性色素ナノハイブリッドや、細孔制御された多孔性被膜を施した Ga 添加 ZnO (GZO) 薄膜などの創製および特定分子吸着のための制御因子の解明について研究を進める。この研究成果に基づき、糖尿病、高アンモニア血症検査などの代謝内科学分野や有機溶媒吸入の検査など法医学分野で利用可能な実用デバイスの実現を目指す。同時に、呼気中の化学成分と疾患との相関関係に関する調査研究をも進める。</p>				
④ プロジェクトのメンバー及び役割				
氏名	所属(職)	本年度の役割分担		
(プロジェクトリーダー) 笹井 亮 (SASAI, Ryo)	総合理工学研究科物理・材料科学領域・准教授	プロジェクト総括、層状複水酸化物/界面活性剤/発光性色素の創製と分子検知特性評価		
山田 容士 (YAMADA, Yasuji)	総合理工学研究科物理・材料科学領域・教授	GZO 薄膜の作製と評価		
船木 修平 (FUNAKI, Shuhei)	総合理工学研究科物理・材料科学領域・助教	GZO 薄膜の作製と評価		
矢野 彰三 (YANO, Shozo)	医学部臨床検査医学講座・准教授	各種疾病罹患者の呼気収集と呼気中成分との相関関係の解明		
⑤ (1) 本年度の研究計画目標の達成状況及び自己評価				
(本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください。また、その達成目標の項目ごとにその達成状況を記入し、以下の基準に従って自己評価して下さい。)				
A : 目標以上に成果をあげた。 B : ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている。 C : 計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である。D : 年度末までに目標達成は不可能である。 自己評価が B 以外の場合には、その原因についても記載して下さい。2~3月に行う計画のため未執行の場合には評価を空欄にして下さい。)				
計画と達成目標		達成状況と自己評価		
[1] 分子認知能を有する層状複水酸化物/発光性色素の創製 (笹井) 1.高湿度下での NH ₃ ・アセトンの高感度検知の実現 2.分子検知用ペレットの製造方法の確立		(自己評価) B 層状複水酸化物/界面活性剤/色素複合体の高湿度下 (80%以上) でアンモニアおよびアセトン吸着および発光特性変化を測定できた。 ペレットに関しては現在、検討中であるが、薄膜生成について		

3.層状複水酸化物/界面活性剤/発光性色素複合素材の工業的製造法の確立

は代表者の共同研究者である米子高専の青木らが作製を確立済。複合体の製造を堀江化工(株)に取り組んでもらっている。

[2] 分子検知能を有する GZO 薄膜の創製 (山田・船木)

- 1.GZO 薄膜の電気伝導特性に対する湿度の影響の解明
- 2.湿度影響抑制のための被覆の最適化

(自己評価) B

作製条件の異なる GZO 薄膜への水分子の吸着量測定を行った。測定条件の精査は必要であるが、測定可能であることが明らかにできた。
上記水分子の吸着量測定を Nb ドープ酸化チタン被覆 GZO 薄膜についても適用する予定。

[3] 疾病一呼気内分子種・量の相関のスクリーニング (矢野)

- 1.糖尿病患者の呼気収集と精密成分分析
- 2.肝臓機能障害患者の呼気収集と精密成分分析
- 3.腎臓機能障害患者の呼気収集と精密成分分析

(自己評価) B

島根大学大学病院の患者の方から呼気提供を受けることができるように手続きを完了した。
収集した呼気に関して、現在共同研究者の米子高専の青木らに GC-MS 測定による含有化学物質の同定および定量分析を進めている。

(2) プロジェクト全体の自己評価 (プロジェクト全体としての達成目標から、今年度の研究成果がこれまでの経過・成果にもとづいてどの段階にあるのかを明示して下さい。また、各グループ間での連携状況についても記入して下さい。)

●プロジェクト全体評価(自己評価) プロジェクト全体としての達成目標に対する今年度の研究成果の達成状況について (自己評価) B

代表者らの作製する層状複水酸化物/界面活性剤/発光性色素複合体が高湿度下でアンモニアやアセトン吸着し、それに応じた応答を示すことが明らかとなった。今後は感度などを詳細に決定していく必要がある。GZO 薄膜に関しては、湿度条件調整下での水吸着実験が実施できることが明らかとなった。呼気中化学物質と疾病との相関関係の解明に関しても、島根大学病院での呼気収集の許可が得られ、第 1 回の呼気収集を完了し、現在分析協力をお願いしている米子高専の青木教授の研究室にて分析条件の決定を進めているところであり、今後有効なデータが蓄積でき、検知ターゲットとする分子を特定できるものと期待している。

さらにこれに加えて、代表者が開発している複合素材については、将来の実用化を見据えて、工業的に製造が可能かどうかの取り組みを堀江化工(株)と共同で進めており、試料の提供とその試料の分析・評価を進めている。

このようにおおむね当初の計画に沿った研究が遂行できていると考えている。

●各グループ間またはメンバーとの連携状況

メンバー間での連絡・連携については、代表者の笹井を中心に個別に連携を取っている状況である。特に [3] の研究成果が出た段階では、[1] [2] の材料によるターゲット分子の検知を試みる。

⑥ 公表論文、学会発表など (当該研究に関連した本年度の公表論文、学会発表、特許申請の件数を一覧表に記入して下さい。発明等に関しては、差し支えない範囲で記載して下さい。)

論文掲載 (総件数)	2
学会発表 (総件数)	9
特許出願 (総件数)	0

【内訳】

●論文 (年度末までに発行される学術雑誌等(紀要も含む)に掲載が確定しているものも含め、代表的なものを10件程度選んで記入して下さい。)

1. 「高輝度発光性を示す層状無機/発光色素ナノハイブリッドの創製とその環境応答性」, 笹井亮, 粉体工学会誌, 2014, 57(9), 37-42.
2. 「イオン交換性層状粘土~機能性色材の基材としての利用~」, 笹井亮, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 2014, 87(2), 54-58.

●学会発表 (代表的なものを数件記入して下さい。)

1. 笹井亮, 「発光固体材料による特定分子の吸着検知とその応用 (招待講演)」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム 特定セッション「セラミックスセンサの新展開~メディカル・ヘルスケア・環境応用に向けて~」, 2014/09/09-11, @鹿児島大学郡元キャンパス
2. Sasai, R.; Naito, A.; Yamamoto, S.; Date, Y.; Aoki, K.; Oda, K. "Research and Development of Layered Inorganic/Luminous Dyes Hybrid Molecular Sensing Materials (Invite)," The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014/08/24-30, @Fukuoka University, Fukuoka, Japan.

3. ○伊賀圭輔, 笹井亮, 「層状複水酸化物/発光色素/アルキルスルホン酸複合体の作製と発光特性評価 (ポスター)」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 2014. 11. 15. @島根大学松江キャンパス
4. ○横田知弥, 笹井亮, 「陽イオン交換性粘土/発光色素/アルキルトリメチルアンモニウム複合体の作製と発光特性評価 (ポスター)」, 日本セラミックス協会中国四国支部第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 2014. 11. 15. @島根大学松江キャンパス
5. ○長澤政儀, 伊達勇介, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, 「ゾルゲル法により作製した層状複水酸化物への発光色素および界面活性剤の導入 (口頭)」, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 2014. 11. 08. -09. @山口大学吉田キャンパス
6. ○加川庸一, 伊達勇介, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, 「発光色素/Mg-Al 型層状複水酸化物複合薄膜の作製と発光特性評価 (口頭)」, 2014 年日本化学会中国四国支部大会, 2014. 11. 08. -09. @山口大学吉田キャンパス
7. ○伊達勇介, 加川庸一, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, 「Mg/Al 系層状複水酸化物薄膜の作製と界面活性剤および色素の複合化 (ポスター)」, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 3 回サマーセミナー, 2014. 09. 02. -03. @佐渡島開発総合センター

●特許出願

特になし

⑦ 外部資金獲得状況 (当該プロジェクトに関連した外部資金について一覧の各項目に総件数, 金額を記入して下さい。)

■外部資金獲得状況一覧		件数	金額(千円)
(1) 科研費 (配分額は間接経費を含む)		0	配分額 0
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	0	0
	共同研究	0	0
	寄附金・助成金	0	0
	合計	0	0

【一覧内訳】

(1) 科研費 (科目ごとに, テーマ, 研究者, 金額をそれぞれ列挙してください。)

(例) 基盤(A)「研究テーマ」(研究者:○○)○○千円

(2) その他外部資金 (一覧の項目別に, テーマ, 研究者, 金額を列挙してください。)

(例) 受託研究「研究テーマ」(事業名)(研究者)○○千円

⑧ その他特筆すべき成果 (受賞, シンポジウムの開催, 産学連携・地域連携に関する各種見本市, 展示会への出展等も含む。)

〔受賞〕

特になし

〔シンポジウムの開催〕

1. 島根大学ナノプロジェクトセンターオープンセミナー (第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014) を開催。(2014/04/18 島根大学総合理工学部 1 号館 2 階第 3 会議室)
2. 島根大学研究機構戦略的研究推進センター萌芽研究部門研究プロジェクト「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」主催の「層状化合物を用いた機能性空間創製に関する討論会 (島根大-米子高専-信州大共同セミナー)」(第 3 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014-3) を開催。(2014/07/03 島根大学総合理工学部 1 号館 2 階第 3 会議室)
3. 島根大学研究機構戦略的研究推進センター萌芽研究部門研究プロジェクト「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」主催の「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクトキックオフ講演会」(第 4 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014) を開催。(2014/07/25 島根大学総合理工学部 3 号館 2 階多目的ホール)

〔産学連携・地域連携に関する各種見本市〕

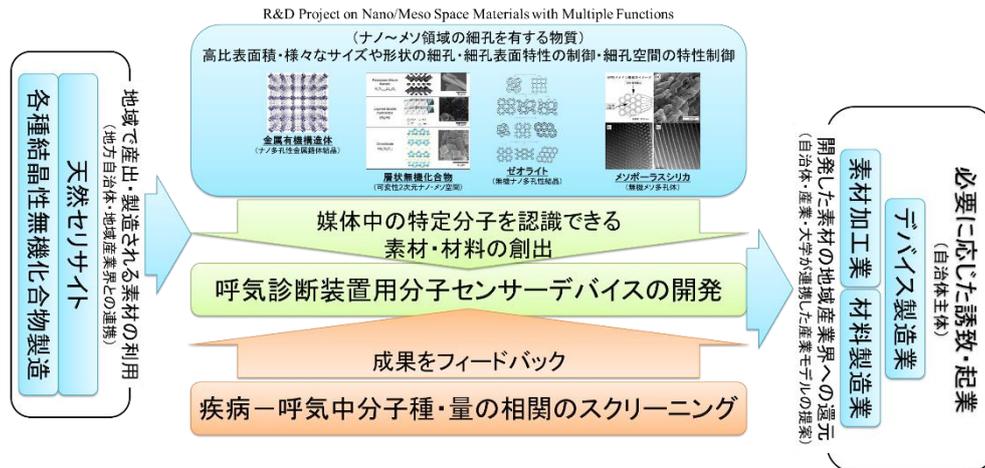
1. 堀江化工(株)(島根県江津市)との共同研究開始(層状複水酸化物/界面活性剤/発光性色素複合体の工業的製造法の確立に向けた取り組み)

〔展示会への出展等〕

1. Nano Tech 2015 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議にポスターを出展。(2015/01/28-30 東京ビッグサイト東 4~6 ホール&会議棟)

⑨ 本年度の主要な研究成果 (図、表、ポンチ絵などを多用して、2ページ以内にわかりやすくまとめてください。)

多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト



[1] 分子認知能を有する層状複水酸化物/発光性色素の創製 (笹井)

陰イオン交換特性を有する層状複水酸化物 (LDH) の層間に陰イオン交換反応を利用して界面活性剤であるブタンスルホン酸 (C4S) と陰イオン性フルオレセイン発光性色素 (AFD) を導入して得られた複合粉末 (LDH/C4S/AFD) について、水、アンモニア、アセトンの吸着及びそれに伴う発光特性変化を調査した。その結果を Fig. 1 および 2 に示す。水分子の吸着は、低相対湿度および高相対湿度で急激な変化が観測されるが、

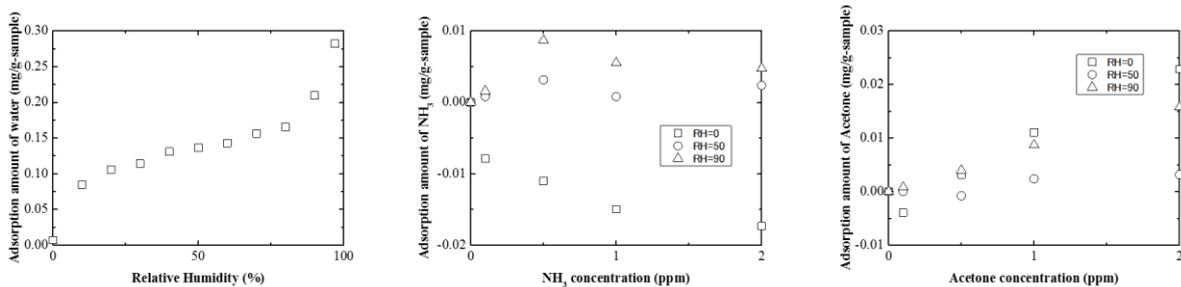


Fig. 1. 単位試料質量あたりの水分子(左図)、アンモニア(中央図)およびアセトン(右図)の吸着量。

10～80%で大きな吸着は示さないことが明らかとなった。アンモニアに関しては相対湿度によって異なる吸着挙動を示し、高相対湿度域でより多くのアンモニア吸着が観測されることが明らかとなった。これは呼吸診断への応用という観点では有意な結果である。またアセトンに関しては、相対湿度によらずアセトンの空間濃度に応じた吸着量の増加が観測された。これらの結果から、吸着した分子が AFD の発光特性に影響を与えれば、センサーとしての利用が可能となる。Fig. 2 の右図に示すように相対湿度の変化に伴い、層間に水が

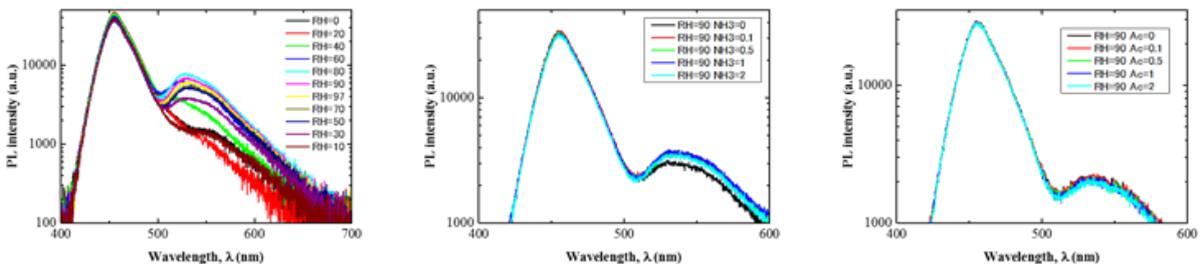


Fig. 2. 発光スペクトル。励起波長：455 nm。水分子(左図)、アンモニア(相対湿度：90%、中央図)およびアセトン(相対湿度：90%、右図)。

吸着することで、AFD の分子構造が変化し発光特性が変化することがわかった。このことは、LDH/C4S/AFD が相対湿度を感知できることを示している。中央図に示すようにアンモニアの場合、相対湿度 90%という呼吸に近い状態で、アンモニア濃度の増加に伴い発光強度が増加することが明らかとなった。これは LDH/C4S/AFD が高湿度下においてアンモニアを定量的に検知できることを示すものである。一方で、アセトンについては、スペクトル変化がほとんど観測されなかったため、LDH/C4S/AFD はアセトン検知材料としての能力は無いと考えられ、アセトン検知能を発現させるための材料改変が必要であることが明らかとなった。

このような特性を示す LDH/C4S/AFD のデバイス化のために、共同研究先の米子高専の伊達勇介助教と共に、薄膜化法の確立に向けた研究を進めている。Fig. 3 に Sol-Gel 法と水熱処理を組み合わせた方法で作製した LDH/C4S/AFD 固体膜の概観と水蒸気暴露の前後における発光の様子を示す。固体膜自体の透明性については、

今後向上させる必要があるが、水蒸気の暴露前後で発光状態に明確な変化が観測されたことから、この固体膜は LDH/C4S/AFD 粉末と同等の特性を有することが期待できる。今後、アンモニアやアセトンに対する検知能を確認する必要がある。

本材料を将来的に製品化するためには、LDH/C4S/AFD 素材の工業的な製造が必要となる。そこで研究代表者は、島根県内の無機製品製造業者である堀江化工(株)(島根県江津市)に、材料製造に関する情報を共有し、粉体製造のスケールアップ化に関する検討を進めている。これまでに、Fig. 4 に示すように、XRD、FT-IR および発光特性は研究室で作

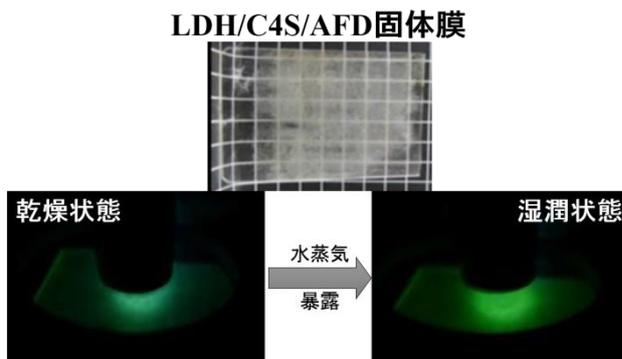


Fig. 3. 作製した LDH/C4S/AFD 固体膜の概観と、水蒸気暴露前後の発光状態。

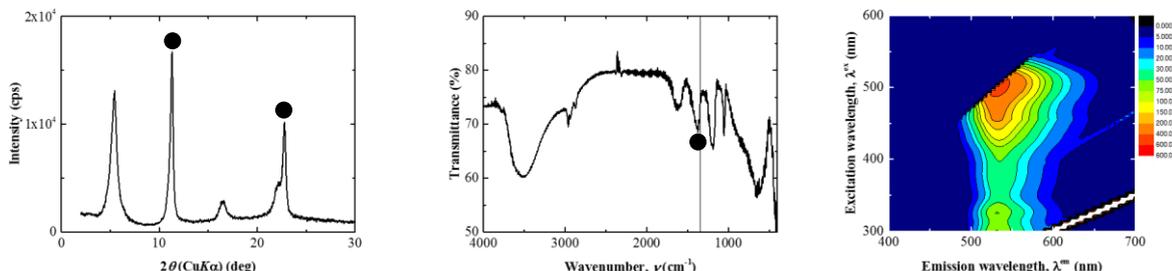


Fig. 4. 堀江化工(株)が製造した LDH/C4S/AFD 粉末の XRD パターン (左図)、FT-IR スペクトル (中央図)、3D 蛍光スペクトル (右図)。

製した粉体を含むものであるが、一部原料として用いた LDH が残存しており (左図および中央図の●印)、製造方法の工夫がさらに必要である。一方で発光特性については、ほぼ同等の特性を示しているが、今後湿度、アンモニア、アセトンに対する応答性を確認していく必要がある。

[2] 分子検知能を有する GZO 薄膜の創製 (山田・船木)

In フリー透明導電膜候補である Ga 添加 ZnO の電気伝導性への相対湿度の影響を明らかにするために、マグネトスパッタ法で作製した Ga 添加 ZnO 膜への水分子の吸着現象について、様々な相対湿度下での測定を行った。この膜の電気伝導性への相対湿度の影響については定性的には明らかになっているが、膜厚が薄い等が問題となり、現在の装置では有意な吸着量を定量することはできなかった。現在、測定に供する薄膜の数を増やすなどの対策を行い、水分子の吸着量の定量化を進めている。これと同時に、相対湿度を精密に制御した状態での Ga 添加 ZnO 薄膜の電気伝導測定を四端子法で測定するための、測定セルと測定用プログラムの開発を進めている。本報告書提出時点では、セルおよびプログラムはほぼ完成しており、鋭意装置・システムの調整を進め、年度内には目的の測定ができる環境が整う予定である。また同時に、分子検知機能をも高めるために必要となる電気伝導性の優れた Ga 添加 ZnO 薄膜の作製手法の開発として、成膜後のアニール温度で電気伝導性を制御し、必要とされる分解能に応じた試料の作製が可能となった (Fig. 5)。

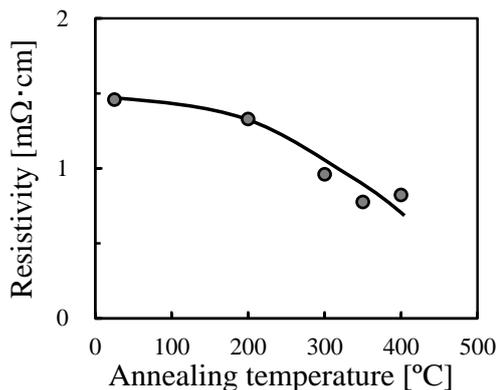


Fig. 5 アニール温度による電気抵抗率の変化

[3] 疾病—呼気内分子種・量の相関のスクリーニング (矢野)

疾病—呼気内分子種・量の相関を明らかにするために、本年度はまず島根大学医学部附属病院で様々な疾病患者から呼気を回収するための手続きを進め、島根大学医の倫理委員会の承認を得た (研究等管理番号: 20140924-1、通知番号: 第 1657 号、研究課題名: 呼気分析の新規デバイス開発と臨床応用)。現在、健常者の呼気を用いて共同研究先である米子工業高等専門学校の青木薫教授に、GC-MS による分析のための諸条件の確定と分析を進めてもらっている。分析条件を確定した後、透析を含む慢性腎不全あるいは血糖コントロールの不十分な 2 型糖尿病患者から第一回の収集を行い、収集した呼気と健常者の呼気と青木薫教授による分析結果とを統計的に比較し、本年度中に第一弾の結果がでることになっている。

