

| | | | |
|--|--|--|--|
| 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27年度 | 年度報告書 | 提出日 平成 年 月 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、疾病患者の呼気に含まれる疾病特有の化学物質を高感度かつ迅速に検知できる材料の創製を第一の目的として、層状無機化合物であるサポナイトや層状複水酸化物が有する2次元ナノ空間に分子吸着を制御する“吸着場”と吸着分子に応じた発光特性を示す“応答部位”からなる構造体を形成させた『層状無機/発光色素ハイブリッド』を創製し、この材料の湿度による影響の解明と吸着分子に対する発光特性の変化を詳細に研究する。また、透明導電膜として知られる Ga 添加 ZnO(GZO)薄膜についても分子センサーとしての利用の可能性を明らかにするために、水蒸気がこの膜の電気伝導性に与える影響及び薄膜に表面被膜を施した場合の効果について、その詳細を研究する。また同時に、医学部の教員の協力の下、特定疾患の患者から提供してもらった実際の呼気中にどんな化学物質が含まれるのかについて、詳細な調査研究も進める。</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) 藤村 卓也 (FUJIMURA, Takuya) 山田 容士 (YAMADA, Yasuji) 舩木 修平 (FUNAKI, Shuhei) 矢野 彰三 (YANO, Shozo) | 総合理工学研究科物理・材料科学領域・准教授 総合理工学研究科物理・材料科学領域・助教 総合理工学研究科物理・材料科学領域・教授 総合理工学研究科物理・材料科学領域・助教 医学部臨床検査医学講座・准教授 | プロジェクト総括、層状無機/色素複合発光材料の創製と分子検知特性評価 層状無機/色素複合薄膜の作製と分子検知特性評価 GZO 薄膜の作製と評価 GZO 薄膜への被覆とその評価 各種疾病罹患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 | | | |
| <p>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。</p> <p>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。</p> <p>※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。</p> | | | |
| 計画と達成目標 | | 達成状況と自己評価 | |
| 分子検知能を有する層状複水酸化物/発光性色素複合体の創製と評価 (笹井) ▶ 高相対湿度下でのアンモニアの高感度検知に向けた励起波長－蛍光波長－蛍光強度を変数した解析の実現 ▶ 複合体薄膜による検知の実現 | | (自己評価) B ・様々なアルキル鎖長のアルキルスルホン酸を共存させた層状複水酸化物/発光性色素複合体の相対湿度に対する発光挙動を明らかにした。また、相対湿度80%におけるアンモニアに対する応答についても調査した。 | |

| | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➢ 複合体製造法の確立 ➢ アウトリーチ・宣伝・普及活動 | <ul style="list-style-type: none"> ・共同研究者である米子高専（伊達・青木）の協力の下、前述の材料の膜化に成功し、良好な応答を示すとともにアルデヒドに対する応答が新たに明らかにした。 ・堀江化工(株)（江津市）により、層状複水酸化物/アルキルスルホン酸/発光性色素複合体は数グラムオーダーで製造できるようになった。 ・本年度2度のオープンセミナーを開催した。 |
| <p>粘土/色素分子複合透明薄膜の創製と分子検知能評価（藤村）</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 粘土ナノシート上における色素分子の高密度集積と光化学特性維持の実現 ➢ 粘土ナノシート/色素分子高密度集積膜の光物性に対する相対湿度の影響と解明 ➢ 集積膜中における分子検知メカニズムの解明 | <p>(自己評価) A</p> <ul style="list-style-type: none"> ・粘土ナノシートからなる薄膜に挿入時の溶媒組成などを調整することで、色素分子を高密度かつ無会合状態で挿入することに成功した。また、層間に挿入された色素は光化学的活性を維持していた。 ・金属ポルフィリン/粘土複合体膜の色調が相対湿度変化に対して可逆的に変化することを見出した。また、同複合体膜は特定の有機溶媒(アセトニトリル, DMF, DMSO など)蒸気存在下での色調変化も見出した。 |
| <p>GZO 導電膜による分子検知の実現（山田・船木）</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ GZO 導電膜表面への分子吸着が与える電気伝導性への影響の解明 ➢ 絶縁被膜を施したGZO 導電膜表面への分子吸着が与える電気伝導性への影響の解明 | <p>(自己評価) B</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分子検知の有無を調べる予備実験として、GZO 導電膜のアニール雰囲気に対する電気伝導性の変化を検討し、酸素濃度及び水分量に対し電気伝導性の応答があることを確認した。 ・雰囲気相対湿度を変化させながら GZO 導電膜の電気抵抗測定を行うことに成功し、高い相対湿度環境下で導電率が大きく変化することが明らかになった。また、アセトン及びアンモニアに対しても導電率の応答が確認された。 |
| <p>疾病－呼気内分子種・量の相関のスクリーニング（矢野）</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 各種疾病患者の呼気収集と成分分析 ➢ 呼気成分－疾病状態の相関解明 ➢ 疾病を診断するための検知対象の決定 | <p>(自己評価) B</p> <ul style="list-style-type: none"> ・研究計画について、島根大学医の倫理委員会に申請し、承認された。大学附属病院の外來通院中で血糖コントロールが不十分な糖尿病患者 10 人に研究について説明を行い、同意と呼気サンプルを得た。 |
| <p>(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ください。）</p> | |
| <p>●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</p> <p>(自己評価) B</p> <p>プロジェクトリーダーの笹井は本年度、アルキル鎖長の異なるアルキルスルホン酸(C_nS:ブタンスルホン酸(C4S)、ヘキサンスルホン酸(C6S)、オクタンスルホン酸(C8S)、デカンスルホン酸(C10S)、ドデカンスルホン酸(C12S))と発光色素である陰イオン性フルオロセイン(AFD)を層状複水酸化物と複合化した材料を創製し、この複合材料の発光特性に与える相対湿度の影響を明らかにした。また、同時にこの複合材料にアンモニアを作用させた場合の発光特性変化についても調査を進め、明らかにすることができた。共同研究先の米子高専が進めた薄膜による検討の結果、同等の特性を示す膜の作製方法が確立できた。また様々な蒸気を用いたスクリーニング実験の結果、呼気中の肺がんマーカー分子のひとつである可能性のあるアルデヒド類を検知できることを明らかにした。この結果は、当初予定していた糖尿病検知に加え、肺がんを中心とする呼吸器疾患の検知へ応用できる可能性を示唆するものである。また、協力企業である堀江化工(株)により、現時点で数グラムオーダーではあるが、おおよそ安定的に供給できる状況が確立できた。</p> <p>本年度より参加した藤村については、プロジェクトリーダーの研究グループに所属し、上記の研究に関わるとともに、陽イオン交換粘土であるサポナイトの層間にポルフィリン色素を高密度に複合化した膜の創製に成功するとともに、その膜の色調が明確な相対湿度応答を示すことを明らかにした。この成果は、プロジェクトリーダーが進める系とは異なる検知能を有する系として今後が期待できるものである。</p> <p>GZO 導電膜については、昨年度から引き続き、検知能を高めるために必要となる GZO 導電膜の高導電率化の研究を進めるとともに、雰囲気酸素濃度(窒素濃度)、湿度に対する GZO 導電膜の電気伝導性の応答の解明を進めた。GZO 導電膜の導電率を高める手法としてアニール処理が効果的であるが、アニール温度・時間を詳細に調整することで、さらなる高導電率化が可能であることを明らかにすることができた。それとともに、アニール雰囲気中の酸素濃度が高く(窒素濃度が低く)なるとともに、アニール後の GZO 導電膜の導電率が低下し、その低下は湿度が高いほど顕著になることが明らかとなった。さらに、GZO 導電膜表面への吸着分子を変化させながら電気抵抗をその場観察することに成功し、高湿度下において電気伝導性が著しく劣化することを明らかにすることができた。それとともに、水分の吸脱着</p> | |

にかかる大凡の時間についても知見を得ることができた。

疾病－呼気内分子種・量の相関のスクリーニングについては、島根大学病院での呼気収集の許可を得、呼気収集を行い、現在分析協力をお願いしている米子高専の青木教授所有のGC-MSを用いた前処理を含む分析条件については確立できているが、装置自体が不調のため分析が進んでいない状況である。装置の修理が終わり次第、分析を進め、まずは今回収集した糖尿病の罹患患者の呼気中の成分分析を行う予定である。

ここに示したようにおおむね当初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、プロジェクトリーダーである笹井を中心に個別で連携している状況である。一方で、成果については常に共有している。

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） | 9 |
| 学会発表（総件数） | 27 |
| 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ください。）

【笹井・藤村】

1. Date, Y.; Kagawa, Y.; Sasai, R.; Kohno, K.; Hino, E.; Fujii, T.; Aoki, K.; Oda, K. "Preparation and Characterization of Layered Double Hydroxide/Anionic Fluorescein Dye Hybrid Solid Thin Films with Luminous Properties," *Clay Sci.*, **2016**, *Just Accepted*.
2. Sato, N.; Fujimura, T.; Shimada, T.; Tani, T.; Takagi, S. "J-aggregate formation behavior of a cationic cyanine dye on inorganic layered material" *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 2902-2905.
3. Fujimura, T. Yoshida, Y.; Inoue, H.; Shimada, T.; Takagi, S. "Dense Deposition of Gold Nanoclusters Utilizing a Porphyrin/Inorganic Layered Material Complex as the Template" *Langmuir*, **2015**, *31*, 9142-9147.
4. Fujimura, T.; Ramasamy, E.; Ishida, Y.; Shimada, T.; Takagi, S.; Ramamurthy, V. "Sequential energy and electron transfer in a three-component system aligned on a clay nanosheet", **2016**. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, *in press*. (DOI:10.1039/c5cp06984j)

【山田・船木】

特になし

【矢野】

1. Tanaka KI, Kanazawa I, Miyakae H, Yano S, Amano C, Ishikawa N, Maruyama R, Sugimoto T: Vitamin D-Mediated Hypercalcemia in Multicentric Castleman's Disease. *J Bone Miner Metab*. In press
2. Yano S, Nagai A, Isomura M, Yamasaki M, Kijima T, Takeda M, Hamano T, Nabika T: Relationship between blood myostatin levels and kidney function: Shimane CoHRE Study. *PLoS One* 2015, 10 (10): e0141035. doi: 10.1371/journal.pone.0141035.
3. Yano S, Nabika T, Nagai A, Hamano T, Yamasaki M, Isomura M, Shiwaku K, Yamaguchi S, Yamaguchi T, Sugimoto T: Interrelationship between glucose metabolism and undercarboxylated osteocalcin: a cross-sectional study in community-dwelling population. *Asia Pac J Clin Nutr*. 2015, 24(3), 489-495.
4. Takeda M, Hamano T, Kohno K, Yano S, Shiwaku K, Nabika T: Association between Geographic Elevation, Bone Status, and Exercise Habit: Shimane CoHRE Study. *Int J Environ Res Public Health* 2015, 12 (7), 7392-7399; doi:10.3390/ijerph120707392.
5. Ito T, Takeda M, Hamano T, Kijima T, Yamasaki M, Isomura M, Yano S, Shiwaku K, Nabika T: Effect of salt intake on blood pressure in patients receiving antihypertensive therapy: Shimane CoHRE Study. *Eur J Int Med*. 2015 Nov 2. pii: S0953-6205(15)00342-8. doi: 10.1016/j.ejim.2015.10.013.

●学会発表（代表的なものを数件記入して下さい。）

【笹井・藤村】 国際会議：2件、国内学会：11件

【山田・船木】 国際会議：2件、国内学会：7件

【矢野】 国際会議：0件、国内学会：5件

以下、代表的なものを数件示す。

1. **Fujimura, T.**; Sasai, R.; Takagi, S. "Development of Chromic Hybrid Thin Film Composed of Magnesium Porphyrin and Inorganic Layered Material (Poster)," *The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PacifiChem2015)*, 2015.12.15.-20. @Honolulu, Hawaii, USA.

- 松井結女, 加川庸一, ○伊達勇介, 藤村卓也, 日野英彦, 藤井貴敏, 青木薫, 笹井亮, 「ガス吸着に伴う Mg/Al 系層状複水酸化物/フルオレセイン色素複合体薄膜の発光特性変化」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24-27. @早稲田大学西早稲田キャンパス
- Sugiura, R.**; Funaki, S.; Yamada, Y. “Annealing effect of Nb:TiO₂/Ga:ZnO film in air and vacuum atmosphere (Poster),” *The 9th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9)*, 2015.10.19.-21. @Tsukuba, Japan.
- 杉浦怜, 正力幹也, 船木修平, 山田容土, 「TiO₂:Nb/ZnO:Ga 積層膜に対する大気/真空アニールの効果」, 2015 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, 2015.8.1. @徳島大学

●特許出願

- 【笹井・藤村】特になし
 【山田・船木】特になし
 【矢野】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) | | | 配分額 |
| (2) 科研費以外の外部資金 | 受託研究 | | |
| | 共同研究 | | |
| | 寄附金・助成金 | 1 | 475 |
| | 合計 | 1 | 475 |

【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
 獲得なし

(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
 [1] 寄付金「層状無機化合物を用いたナノコンポジット材料に関する研究およびイオン伝導材料の研究」(日本触媒株式会社) (笹井亮) 475 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。)

●本プロジェクトに係るオープンセミナーを本年度2度、企画・開催した。

- 第2回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015～島根大学－首都大学東京合同光機能材料セミナー～, 日時: 2015年10月30日(金) 9:00～17:00, 会場: 島根大学総合理工学部1号館第3会議室, 主催: 本プロジェクト, ナノテクプロジェクトセンター
- 第3回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015～島根大学－信州大学－米子工業高等専門学校空間材料創出セミナー～, 日時: 2015年12月8日(火) 13:00～16:30, 会場: 島根大学総合理工学部1号館第3会議室, 主催: 本プロジェクト, ナノテクプロジェクトセンター, 信州大学工学部, 米子工業高等専門学校

●本プロジェクトの内容を以下の展示会に出展いたしました

- nano tech 2016 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 日時: 2016年1月27日(水)～29日(金), 会場: 東京ビッグサイト

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。)

本プロジェクトを遂行することで本年度以下のような成果を得た。

[1] 分子検知能を有する層状複水酸化物/発光性色素複合体の創製と評価 (笹井・藤村)

層状複水酸化物(LDH: $[Mg_3Al(OH)_6] \cdot X \cdot mH_2O$, X:陰イオン, m : 水和水数)の層間に陰イオン交換反応により陰イオン性フルオレセイン(発光性色素: AFD)とともにアルキル鎖長の異なるアルキルスルホン酸(ブタンスルホン酸(C4S)、ヘキサンスルホン酸(C6S)、オクタンスルホン酸(C8S)、デカンスルホン酸(C10S)、ドデカンスルホン酸(C12S))を複合化した材料を創製し、これらの発光特性に対する相対湿度の影響について調査した。その結果を Fig. 1 に示す。水分子の吸着挙動ならびに吸着に伴う発光特性変化がアルキル鎖長によって異なることが明らかとなった。この結果はこの複合体中でアルキルスルホン酸分子が吸着場形成という働きを担っていることを示すものであり、アルキルスルホン酸分子を他の様々な両親媒性分子に変えることにより分子吸着の選択性を付与できる可能性を示すものである。また一方、発光変化により吸着の有無および濃度を示すために共存させた AFD については、アルキル鎖長が長く疎水性が高くなると、複合化により発光性を示さないラクトン体として安定化されることが明らかとなった。この結果は、AFD が層空間の疎水性の度合いを示すことができることを示すものである。したがって、層空間に疎水性の異なる分子を吸着させた場合に、その疎水性に応じた発光応答を示すことができることを示すものである。腎臓・肝臓系の疾患患者の呼気に含まれることが期待できるアンモニアの吸着に対する発光強度の変化を、水に対して最も高い応答性を示した LDH/C8S/AFD 複合体について、相対湿度 80% の条件で測定した。昨年度の成果として LDH/C4S/AFD 複合体については、アンモニアの導入濃度の増加に伴う発光強度の増大が観測されたが、水分子の吸着に対する応答性が LDH/C4S/AFD 複合体よりも高かった LDH/C8S/AFD 複合体では、顕著な変化は観測できなかった。この結果は、吸着場を形成するアルキルスルホン酸のアルキル鎖長により分子吸着が大きく影響を受けるためと考えることができる。今後さらなる系の最適化は必要であるが、呼気中のアンモニアを検知するためには、LDH/C4S/AFD 複合体が最も感度が高いことが明らかとなった。

デバイス化に向けた取り組みとして共同研究先である米子工業高等専門学校青木薫教授・伊達勇介助教のグループとともに、昨年度より LDH/C4S/AFD 複合体薄膜の開発を進めてきた。水熱法とディップ法を組み合わせる方法により作製した硝酸イオン型 Mg/Al 系 LDH(Mg/Al = 2)に、浸漬法により C4S と AFD を複合化した膜について、様々な蒸気(水系: 水、アンモニア水、硝酸、無極性溶媒: ヘキサン、クロロホルム、極性プロトン性溶媒: メタノール、エタノール、極性非プロトン性溶媒: アセトニトリル、アセトン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)を暴露させた場合の発光変化を調査した結果を、Fig. 2 に示す。なおこのグラムの縦軸は、乾燥試料の発光強度に対する各蒸気暴露下での発光強度である。図からは溶媒の極性やプロトン性などの明確な相関は観測されず、発光増強・消光の法則はまだ明らかではないが、蒸気に応じた強度変化が観測できることが明らかとなった。この中で特に注目すべきは、シックハウス症候群の原因物質として知られるホルムアルデヒド、食道がんリスクのスクリーニングに利用できる可能性のあるアセトアルデヒドなどのアルデヒド類に対して応答性を示す点である。今後はさらに肺がん患者の呼気に含まれるといわれるノナナールに対する応答性を調査し、これらを検知することで呼気診断用素材としての可能性を明らかにする予定である。

本材料の製品化のために協力企業である堀江加工(株)(江津市)とともに粉体製造工程の確立に関して研究開発を進めてきた。その結果、昨年度の結果でアンモニア検知材としての高い可能性が明らかとなった LDH/C4S/AFD 複合体粉末に関しては、グラムオーダーの試料が安定的に供給できる体制が整った。一方で発光強度の増大を目的に AFD 導入量を増加させた系の製造にも今年度取り組んだ。現在若干の炭酸イオンの混入が認められるが、おおよそ目的物質の製造工程が確立できた。このようにグラムオーダーの試料製造が可能となったことから、発光材料を実用製品として利用する場合に必要な耐光性に関する試験を、本年度のアウトリーチ活動で協力関係の構築を開始した某顔料メーカーに依頼し、我々の素材の耐光性とそれの向上に関する研究を開始できつつある。

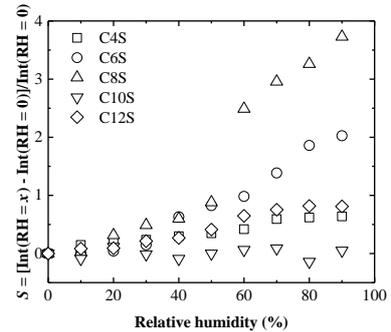


Fig. 1. 発光感度の相対湿度依存性

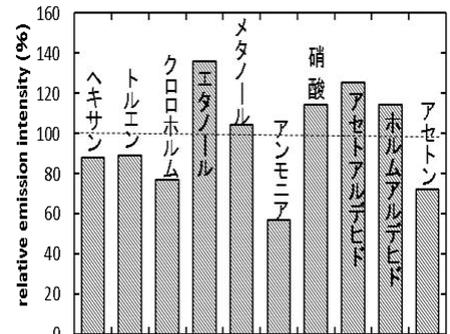


Fig. 2. 各種蒸気に対する応答性

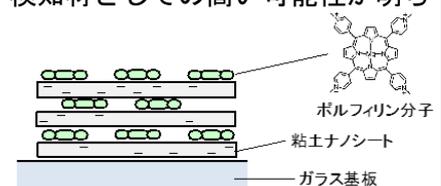


Fig. 3. 薄膜のイメージ図 (Side view)

[2] 粘土/色素分子複合透明薄膜の創製と分子検知能評価(藤村)

光物理化学特性により分子検知を行う場合、薄膜には目視で認識可能な色を示す必要があるため、高密度に色素分子を粘土層間に吸着させなければならない。ホスト材料である粘土鉱物(サポナイト)からなる薄膜をガラス基板上に作製し、その層間に種々の色素(ゲスト)分子をインターカレーション反応により挿入することで、ゲスト分子を高密度かつ無会合状態で層間に挿入することに成功した。平面状色素(ポルフィリン)分子を用いた系において、より詳細な光化学的挙動を調査した。ポルフィリン分子の吸収スペクトルは、溶液中のものと比較し、大幅に超波長シフトしていた。これはポルフィリン分子が層間に挿入されたことにより、分子の立体構造が変化したためと考えられる。さらに導波路直線二色性分光測定および XRD 測定より詳細な構造を検討した結果、薄膜中のポルフィリンは Fig. 3 に示すような配向が揃った状態(粘土ナノシートとポルフィリン分子が平行)であることが明らかとなった。

上記の手法により得られた複合体膜の機能性評価として、各相対湿度中における色調変化を検討した結果、相対湿度変化に対して、Fig. 4 に示すような応答を示すことが明らかとなった。また、応答の速度も非常に早く、外部環境変化に敏感に

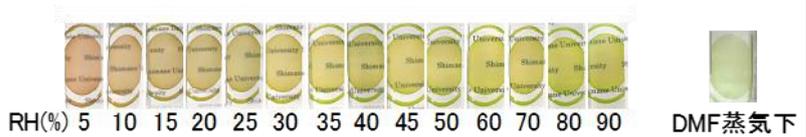


Fig. 4 各相対湿度における薄膜の色調変化(左)と DMF 蒸気下における薄膜の色調(右)

応答する材料の開発に成功した。この複合体膜は特定の有機溶媒(アセトニトリル、DMF、DMSO など)蒸気に対し、色調が大きく変化する事が明らかとなった。例として、DMF 蒸気下での薄膜の写真 Fig. 4 に示した。薄膜の色は相対湿度の場合とは異なり、淡緑色へと変化した。このような環境応答機構解明のために、各相対湿度下における層間距離を見積もった結果、相対湿度の増加に伴い層間距離が増大することが明らかとなった。また、同時に質量増加も観測されたことから、このような色調変化は、層間への分子吸着がきっかけとなると考えられる。これは色素のみでは観測されない現象であり、複合化が有効であることを示唆するものである。

以上より、多様な色素をゲストとして使用可能であり、光化学的活性を維持した薄膜作成手法の確立、特定分子に対し色調が変化する材料の創生およびそのメカニズム解明に成功したと考えている。

[3] GZO 導電膜による分子検知の実現 (山田・松木)

分子検知の有無を明らかにするために、管状炉に窒素(酸素分圧: 1.0 Pa)、酸素(酸素分圧: 1×10^5 Pa)、窒素-酸素混合(酸素分圧: 2×10^4 Pa)の乾燥ガス、及びバブリング装置を用いた湿潤ガスをフローしてアニールを施し、アニール後の GZO 導電膜の電気伝導性を評価したところ、Fig. 5 に示すように、アニール雰囲気中の酸素濃度が高く(窒素濃度が低く)になるとともに、アニール後の GZO 導電膜の導電率が低下することが明らかとなった。それとともに、湿度が高いほど、その導電率の低下が顕著になることも明らかにすることができた。また、室温下で段階的に湿度を変化させると、Fig. 6 に示すように、70%以上の高湿度環境下で GZO 導電膜の導電性が著しく劣化することを見出した。さらに、水分の吸着に要する時間は短時間であるが、脱着にはある程度長い時間が必要であることも確認することができた。

[4] 疾病-呼気内分子種・量の相関のスクリーニング (矢野)

昨年度より島根大学病院での疾病患者からの呼気収集の許可を得、呼気収集を進めてきた。一方で、島根大学には現存しない GC-MS 装置による分析を、協力先である米子工業高等専門学校の青木薫教授にお願いし、これまでに呼気中の化学物質の分析のための条件探索(前処理工程を含む)を行っていただいた。その結果、呼気中の化学物質を分析するための分析条件は整ったが、年度の後半から GC-MS 装置が原因不明の不具合(呼気分析を行ったことが原因ではない)を示したため、分析が進んでいないのが現在の状況である。現在、装置の修理を進めているとのことであるので、修理が終わり装置が安定的に稼働し次第、分析を進め、今回収集した糖尿病患者の呼気中の成分分析を行い、疾病と呼気中化学物質の相関関係を明らかにする予定である。

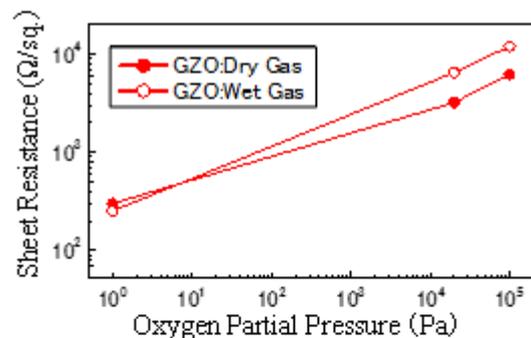


Fig. 5 酸素濃度を変化させた乾燥ガス、湿潤ガスでアニールした GZO 膜のシート抵抗

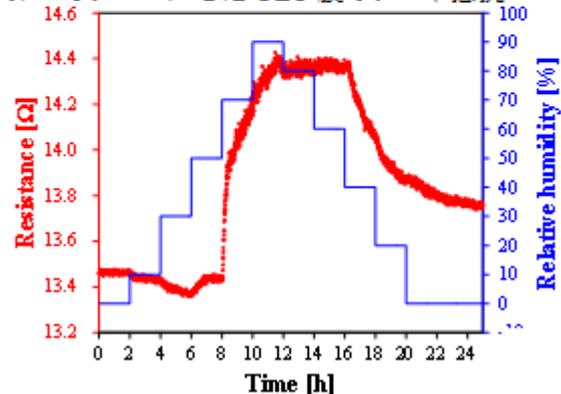


Fig. 6 湿度に対する GZO 膜の電気抵抗の変化

⑩研究終了後の展開（科研費などへの申請等）図などでわかりやすく示してください。

本年度末に研究機関を終えた後は期間中に得られた成果ならびに連携関係を継続しつつ、呼気診断に利用可能な素材およびデバイスの創出を目指した研究を加速させていく予定である。特に、医学部の矢野先生との間の連携関係は、ターゲット分子を決定する重要な連携成果となるので、米子工業高等専門学校による分析協力を含め、今後とも進めていく予定である。

本プロジェクトで得た成果については、随時学術論文・国内外の学会発表・各種展示会などで精力的に宣伝・普及活動に務める予定である。また、本プロジェクトのコンセプトの元開催した公開合同セミナー、特に信州大学工学部の岡田友彦准教授の研究室との合同セミナーについては、定例化すべく、まずは来年度 10 月に信州大学工学部にて開催する予定となっている。

産学連携に関しては、本プロジェクトを通して構築した堀江化工(株)（江津市）を中心に、耐光性蛍光顔料の開発に期待をしめしている某塗料メーカー（神奈川県）など、さらなるネットワークの拡大を目指す。このような産学連携を推進するための外部予算の獲得を、来年度より積極的に行うため、現在企業との協力関係構築をさらに加速させているところである。現状、次年度は JST のマッチングプランナー制度の利用等を考えている。

また、呼気検知の実現に必要な不可欠な基礎研究に関しては、科学研究費補助金、NEDO、環境研究総合推進費、JST や各種財団の研究助成などに加え、本プロジェクトの内容、特に層状無機/有機複合体に興味をもち、昨年度 3 ヶ月の博士学生を派遣してくれたスロバキア科学アカデミーの Prof. Czimerova, A.とは現在、JSPS の二国間プロジェクトの申請を含めた共同プロジェクト立ち上げの相談を進めており、国際的な広がりも含め、今後とも精力的に進めていく予定である。

