

Symposium | Medium and Long-Term Program : Future technologies created by low-dimensional nanomaterials

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏢 A1433(1433, Bldg. 14 [3F])

[A1433-2pm] Future technologies created by low-dimensional nanomaterials

Chair, Symposium organizer: Minoru Osada, Shinya Hayami

高度IT機器に代表されるように、我々の社会を支えている多くのテクノロジーは、新材料の発見、開発により実現しており、材料技術の発展は人類に多大な恩恵をもたらしてきた。しかしながら、従来材料を用いた電子・エネルギーデバイスの開発は、性能、資源消費などの観点から限界が近づいており、新材料革命世代に突入している。こうした技術革命の実現には、低次元マテリアルとその特異機能の活用が重要であり、新しい化学的合成戦略が必要となる。本企画においては、低次元マテリアルの合成、集積、物性、デバイスに関わる第一線研究者を招き、低次元マテリアルの未来像について議論する。

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:40 PM JST | 4:00 AM - 4:40 AM UTC

[A1433-2pm-01]

Science of 2.5 dimensional materials: Frontier of materials science and advanced applications

○Hiroki Ago¹ (1. Kyushu University)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 2:20 PM JST | 4:40 AM - 5:20 AM UTC

[A1433-2pm-02]

Robust Artificial Olfactory Devices via Low Dimensional Nanomaterials

○Takeshi Yanagida^{1,2} (1. The University of Tokyo, 2. Kyushu University)

🇯🇵 Japanese

2:20 PM - 3:00 PM JST | 5:20 AM - 6:00 AM UTC

[A1433-2pm-03]

Molecular Nanodevices Based on Single-Molecule Junctions

○Tomoaki Nishino¹ (1. Tokyo Tech.)

🇯🇵 Japanese

3:00 PM - 3:40 PM JST | 6:00 AM - 6:40 AM UTC

[A1433-2pm-04]

Future materials created by 2D inorganic nanosheets

○Minoru Osada¹ (1. Nagoya University)

2. 5次元物質が拓く新たな学術と先端応用 (九大グローバルイノベーションセンター・九大院総理工) ○吾郷 浩樹

Science of 2.5 dimensional materials: Frontier of materials science and advanced applications
(Global Innovation Center (GIC) and Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University) ○Hiroki Ago

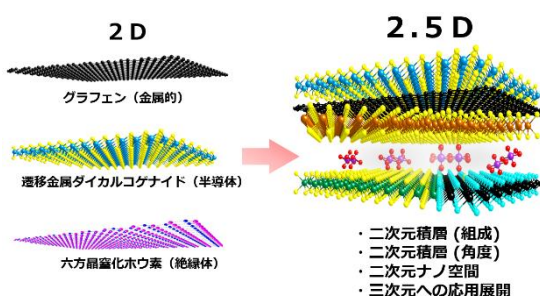
Recently, 2D materials have attracted great interest with the strong expectation of future electronic applications, such as logic circuits, sensors, and flexible devices. In addition, integration of multiple 2D materials, such as vertical and in-plane heterostructures, and 2D nanospace formed between 2D materials offer new opportunities to explore materials science and engineering. We call this new science as “2.5D materials” and have started the KAKENHI project. Here, I will introduce our research activities based on this 2.5D materials concept.

Keywords : 2.5D materials; graphene, chemical vapor deposition; 2D nanospace; transistors

物質中で最高のキャリア移動度を示すグラフェンをはじめとして、遷移金属ダイカルコゲナイド、六方晶窒化ホウ素など様々な二次元物質が大きな注目を集め、新たな物理、化学、応用に関する研究が世界中で活発に展開されている。原子レベルの薄さにもかかわらず、大気中でも安定で、リソグラフィなどデバイス作製が可能というのも大きな魅力である。最近では、ツイスト二層グラフェン

における超伝導の発現や、積層系で生じるモアレポテンシャルに閉じ込められた励起子の特異的な振る舞いなど、複数の二次元物質が織りなすユニークな現象がより一層興味を集めている。このような背景の下、我々は二次元物質のもつ組成や角度の自由度、層間の二次元ナノ空間等の研究を通じて社会につなげることを目的に、2021年9月から学術変革領域研究(A)「2.5次元物質科学：社会変革を目指した物質科学のパラダイムシフト」を推進している[1, 2]。本講演ではこの領域が目指すところやこれまでの活動について紹介する。

次に、我々の研究に関する以下に挙げるいくつかのトピックスを、「2.5次元物質」の観点から紹介する。二層グラフェンの合成 [3, 4]、その層間の二次元ナノ空間への金属塩化物やアルカリ金属のインターカレーションと特異的な新規構造の発見 [5-7] について述べる。その後、グラフェンの移動度を向上させるための多層の六方晶窒化ホウ素 (hBN) のCVD成長 [8]、さらにUV光で粘着力が変化する機能性テープを用いた新たな二次元物質の転写法 [9] について説明する。



[1] <https://25d-materials.jp/>

[2] H. Ago et al., *Sci. Tech. Adv. Mater. (STAM)*, **2022**, 23, 275.

[3] Y. Takesaki et al., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4583.

[4] P.-S. Fernández et al., *ACS Nano* **2020**, 14, 6834.

[5] Y.-C. Lin et al., *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2105898.

[6] Y. Araki et al. *ACS Nano* **2022**, 16, 14075.

[7] Y.-C. Lin et al., *Nat. Commun.* in press.

[8] S. Fukamachi et al., *Nat. Electron.* **2023**, 6, 126.

[9] M. Nakatani et al., submitted.

低次元ナノマテリアルが実現する堅牢な人工嗅覚デバイス

(東大院工¹, 九大先導研²) ○柳田 剛^{1,2}、高橋綱己¹、細見拓郎¹、田中航¹、劉江洋¹
Robust Artificial Olfactory Devices via Low Dimensional Nanomaterials (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Takeshi Yanagida^{1,2}, Tsunaki Takahashi¹, Takuro Hosomi¹, Wataru Tanaka¹, Jiangyang Liu¹

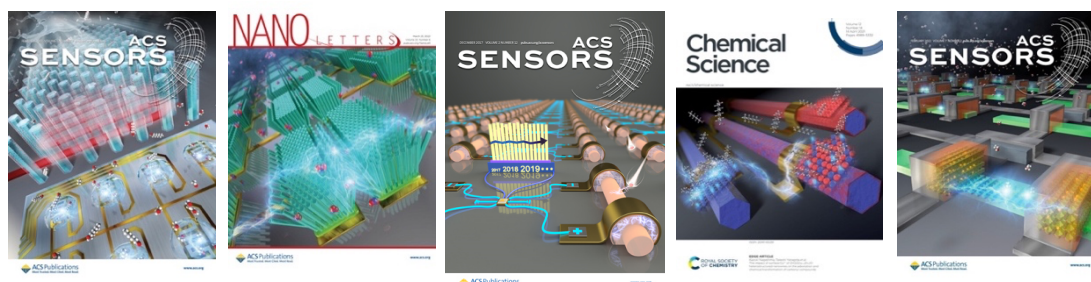
Low dimensional materials have proven their unique and useful properties and functionalities for various device applications. One of interesting features in such low dimensional materials is the significant amplification of interactive events with surrounding molecules on surfaces due to the high surface/volume ratio. Here, I report robust artificial olfactory devices utilizing low dimensional metal oxide nanomaterials. In nature, biological olfactory systems (e.g. olfactory receptors) are highly sophisticated, and can discriminate various odor molecules with similar structural isomers in a wide concentration range. However, such biological olfactory systems have faced their limitations for artificial olfactory sensor electronics, because of their inherent vulnerability. Thus, it has been a long-standing scientific issue in material chemistry to design robust but molecular selective odor sensing and artificial olfactory systems using robust materials. In this talk, I will present some recent progress of my research group on robust odor sensing and artificial olfactory devices by designing low dimensional metal oxide nanostructures and their interfaces.¹⁻⁷⁾ I will also discuss that weak van der Waals interactions between hydrophobic aliphatic alkyl-chains and hydrophilic metal oxide nanostructured surfaces, which have been highly underestimated as interactions during molecular sensing, play an important role on robust electrical sensing on metal oxide sensor surfaces.

Keywords : *Low Dimensional Metal Oxides; Artificial Olfactory Devices; Surface Chemistry on Metal Oxides; Robust Molecular Recognition; van der Waals Interactions*

本シンポジウムの趣旨でもあるように、低次元ナノマテリアルならではの様々な機能特徴的なナノデバイスや素子へと発展・展開することは興味深い研究テーマである。低次元ナノマテリアルならではの特徴として、その高い比表面積を介してナノ構造表面における周辺分子群との相互作用が電流やその他の物性値として容易に抽出・検出可能であることが挙げられる。人工嗅覚システムへの低次元ナノマテリアルの展開はその際たる例であり、現在世界で熾烈な研究開発競争が繰り広げられている。生物の嗅覚システム（嗅覚受容体）は極めて洗練されており、幅広い濃度範囲で類似の構造異性体を持つ様々な匂い分子群を識別しているが、その材料脆弱性のために堅牢な人工嗅覚センサとしての展開には本質的な限界が存在し、堅牢かつ分子選択的な匂い検知および人工嗅覚システムを設計することは重要な課題として顕在化していた。本講演では、金属酸化物ナノマテリアルを活用した堅牢な人工嗅覚デバイスに関する我々の最新の研究成果について報告する。¹⁻⁷⁾ 特に従来研究では過小評価されてきた疎水性脂肪族アルキル鎖と親水性金属酸化物ナノ構造表面との間のファンデルワールス相互作用が堅牢な人工嗅覚センサ構築に重要な役割を果たすことについて幾つ

かの研究例を示しながら紹介する。

- 1) Nanoscale Thermal Management of Single SnO₂ Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor, *ACS Sensors*, 1, 997 (2016).
- 2) Rational Method to Monitor Molecular Transformations on Metal Oxide Nanowire Surfaces, *Nano Letters* 19, 2443 (2019).
- 3) Thermally Robust and Strongly Oxidizing Surface of WO₃ Hydrate Nanowires for Electrical Aldehyde Sensing with Long-Term Stability, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 5815 (2021).
- 4) Impact of Surface Cu²⁺ of ZnO/(Cu_{1-x}Zn_x)O Heterostructured Nanowires on Adsorption and Chemical Transformation of Carbonyl Compounds, *Chemical Science*, 12, 5073 (2021).
- 5) Edge-Topological Regulation for in Situ Fabrication of Bridging Nanosensors, *Nano Letters*, 22, 2569 (2022).
- 6) Water-Selective Nanostructured Dehumidifier for Molecular Sensing Space, *ACS Sensors*, 7, 534 (2022).
- 7) Impact of Lateral SnO₂ Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array, *ACS Sensors*, 7, 460 (2022).



単分子接合を用いた分子ナノデバイス開発

(東工大¹) ○西野 智昭¹

Development of Molecular Nanodevices Based on Single-molecule Junctions (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomoaki Nishino¹

Single-molecule junctions consist of a single molecule bridging a tiny gap between metal electrodes (Fig. 1) and can be regarded as novel one-dimensional materials. Single-molecule junctions exhibit a variety of unique electronic properties due to their low dimensionality, the electronic structure of the molecules and the two molecule/electrode interfaces in close proximity. Therefore, single-molecule junctions can be utilized for nanoelectronic devices and are expected to become a promising building block in molecular electronics. On the other hand, since the electron transport properties of single-molecule junctions reflect the chemical structure of the molecules composing the junctions, they can be used for sensing applications, and various single-molecule detection methods have been developed.

In this talk, we will present our recent results on the exploration of single-molecule junctions for the realization of molecular nanodevices. For example, we have developed single-molecule transistors and self-restoring single-molecule devices based on intermolecular interactions for electronic device applications. We also report on the detection of single biomolecules such as glucose and phosphorylated peptides for sensing applications.

Keywords : *Single Molecule; Scanning Tunneling Microscope; Molecular Electronics; Biosensors, Bioelectronics*

単分子接合は金属電極間の微小な間隙を単一分子が架橋した構造体を有し (Fig. 1), 現在では種々の手法により信頼性良く形成することが可能であり新たな低次元物質とみなすことができる. 単分子接合はその低次元性, 分子の電子構造, および近接した2つの分子/電極界面の存在によって特異な物性が多彩に発現する. そのため, 微小電子素子としての応用が提案され, 単分子接合は分子エレクトロニクスにおける主要な構成要素になるものと期待されている. 一方, 単分子接合の電気伝導特性は接合を構成する分子の化学構造を反映することから, センサ応用が可能であり様々な単分子検出法が開発されている.

本発表では, 分子ナノデバイス実現に向けた単分子接合の機能開拓に関して我々の最近の成果を紹介する. その例として電子素子応用では, 単分子トランジスタや分子間相互作用を利用した自己修復型単分子素子の開発が挙げられる. また, センサ応用としてグルコースやリン酸化ペプチド等の生体分子単分子検出法について報告する.

References. S. Fujii *et al. Nat. Comm.* **2017**, *8*, 15984. T. Harashima *et al. Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5762. T. Harashima *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17449. T. Nishino *et al. Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5212.

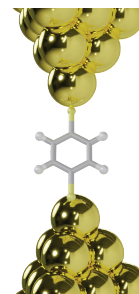


Fig. 1. Schematic of a single-molecule junction.

無機ナノシートでつくる未来材料

(名大未来研¹⁾) ○長田 実¹

Future materials created by 2D inorganic nanosheets

(¹IMaSS, Nagoya University) ○Minoru Osada¹

Two-dimensional (2D) nanosheets, which possess atomic or molecular thickness and infinite lateral lengths, have been emerging as important new materials because of their intriguing physical and chemical properties distinct from those of their bulk counterparts. In particular, the development of graphene has opened new possibilities of isolating and exploring the fascinating properties of 2D nanosheets of other layered compounds. 2D inorganic nanosheets are one of important targets in this regard due to their diversity in chemical compositions, structures and functionalities beyond graphene. Here, we present recent progress made in the synthesis, assembly and properties of 2D inorganic nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic and energy applications.

Keywords : *Inorganic nanosheets; Tailored synthesis; Controlled assembly*

層状化合物の単層剥離により得られる2次元物質(ナノシート)は、原子レベルの薄さと2次元ナノ構造に起因した高い電子移動度、柔軟性、透明性、高耐熱性など、従来のバルク材料とは異なる機能の発現が期待され、次世代の電子材料、エネルギー分野での応用が期待されている。我々のグループでは、多彩な機能を有する遷移金属酸化物を対象に、ナノシートの精密合成と機能創製の研究に取り組み、新物質合成、物性開拓、高次構造体構築、電子材料応用などの研究を推進してきた。無機ナノシートの新展開として、剥離ナノシートのテラメイド合成と鋳型合成法がある。特に、鋳型合成法は無機ナノシートの物質・機能拡張に有効である。従来、ナノシートの合成には、層状化合物の剥離手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状化合物には適用できず、得られる材料、機能は限定されていた。この課題に対し、我々は無機ナノシートの厚み、組成、構造を精密に制御して合成する鋳型合成法を開発し、従来合成が困難であった非層状酸化物や金属のナノシート化に成功した¹⁻³⁾。さらに、ナノシートの精密集積⁴⁾により、界面構造と電子状態を精密に制御した多層膜や超格子を作製することで電磁気物性の人工的制御を実現し、高機能蓄電デバイス、人工強誘電体、近赤外反射日射遮蔽膜など、数多くの革新的機能やデバイスの開発に成功した^{5,6)}。本講演では、我々のグループにおける最近の研究例を取り上げ、無機ナノシートの精密合成とその応用について紹介したい。

1) E. Yamamoto *et al.*, *Small* **2023**, *19*, 2300022.

2) K. Hagiwara *et al.*, *Adv. Electron Mater.* **2023**, *9*, 2201239.

3) S. Ando *et al.*, *ACS Nano* **2023**, doi.org/10.1021/acsnano.3c07861.

4) Y. Shi *et al.*, *ACS Nano* **2020**, *14*, 15216; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 22737.

5) H.-J. Kim *et al.*, *Nano Lett.* **2023**, *23*, 3788.

6) H. Tsunematsu *et al.*, *ACS Nano* **2023**, *17*, 11396.