

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出
平成21年度採択研究代表者

H25 年度
実績報告

松本泰道

熊本大学大学院自然科学研究科
教授

ナノシートから構築する高機能ナノ構造体

§1. 研究実施体制

(1)「松本」グループ

- ①研究代表者:松本 泰道 (熊本大学大学院自然科学研究科、教授)
- ②研究項目
 - ・酸化グラフェンの機能化
 - ・機能性層状ナノ複合体の構築と新ナノシートの合成

(2)「栗原」グループ

- ①主たる共同研究者:栗原 清二 (熊本大学大学院自然科学研究科、教授)
- ②研究項目
 - ・液晶中におけるナノシート等微小物体の光捕捉操作
 - ・ポリマー多層膜を用いたレーザー発振素子の外部刺激制御性評価
 - ・ナノシートとポリマーの複合化による EL 発光素子の開発

(3)「井原」グループ

- ①主たる共同研究者:井原 敏博 (熊本大学大学院自然科学研究科、教授)
- ②研究項目
 - ・NbO 系ナノシートへの DNA の化学修飾
 - ・酸化グラフェンナノシートへの DNA の化学修飾

(4)「坂田」グループ

- ①主たる共同研究者:坂田 眞砂代 (熊本大学大学院自然科学研究科、准教授)

②研究項目

- ・ナノシートの化学修飾

(5)「DOWA」グループ

- ①主たる共同研究者:田上 幸治 (DOWA エレクトロニクス株式会社、事業化推進室、
主席研究員)

②研究項目

- ・透明電極評価方法の確立
- ・グラフェン電極を用いた応用技術の検討

§ 2. 研究実施の概要

ナノシートおよびその層状体に関して松本チームでは主に以下の成果を得た。

1) 酸化グラフェン(GO)ナノシートとその層状体の解析と機能性

GOは極めて安価な天然グラファイトを出発材料として使用でき、簡単に多量な合成が可能なことから、世界中で基礎的研究だけでなく応用研究も盛んに行われている。GOには、多種多様な官能基が存在するため、極めて多様な機能性を示す一方、分析が容易ではない。以下に我々が得たいくつかの成果を報告する。

・GOのXPSによる解析に成功

GOの官能基や欠陥について定量分析に成功した。酸素官能基としては、COC(エポキシ)、COOH(カルボキシル基)、COH(水酸基)、CO(カルボニル基)、炭素の結合としては、C-C(sp³)、C=C(sp²)、CH(sp³)が存在する。GOを還元したrGOについては、熱還元とヒドラジン還元ではC=Cが増え、光還元と電気化学還元では、CHとC-Cが増えることを明らかにした。

・GOの高いプロトン伝導性

GOは多量のエポキシ基が存在し、そのために高いプロトン伝導を示す。シングルナノシートよりも多層膜が圧倒的に伝導度が高いため、プロトンは層間のエポキシ基を経てプロトンが流れていると結論できる。硫酸イオンを層間に含有させる事により高湿度で非常に高いプロトン伝導を示し、その値はナフィオンに相当する。

・ドライ鉛蓄電池の試作

鉛蓄電池の硫酸電解液の代わりにGO膜をプロトン伝導固体電解質として利用した酸化グラフェン鉛蓄電池(GOLB)を試作し、その性能を検討した。その結果、通常の鉛蓄電池とほぼ同様の性能を得た。このことから、近い将来、微小なポータブル型の鉛蓄電池が開発できることが分かった。

・GO膜への金属の浸透

GO膜に種々の金属をスパッタして金属膜を作製すると、それらの金属膜がGO膜へ浸透することを発見した。Ni, Ag, Cu, Feなどでは、湿度の高い状況で素早く膜内へ移動する。XPSなどの分析から、これらの金属は表面で酸化され、水和したイオンとして膜内へすばやく移動することが分かった。一方、AuやPtも移動するがその速度は著しく遅い。これらの金属は原子として膜内へ移動する。以上は全て室温で生じる現象であり、GO膜の層間が如何に特殊な状況にあるかが分かる。各種、イオンの分離・分析にGO膜が使用できる可能性がある。

・GO膜によるDNA分析

GO膜に蛍光物質が近づくと消光する。これを利用して、蛍光分子と結合したDNAを溶液中でGOに付着させると当然ながら発光しない。これに相補的DNAを液中加入すると、DNA同士は二重らせんを構成して、蛍光物質を持ったDNAがGOから離れる。その結果、発光が生じる事を確認した。結果として、GOはDNA分析に利用できることが分かった。

2) その他のナノシートの機能性

・赤外発光ナノシートの合成

金属酸化物ナノシートは、出発材料である層状化合物を剥離することで得られ、様々なイオンをドーピングすることにより、光学的特性、触媒活性、電気的特性を持つ材料を作製することが可能となる。ここでは、生体透過性や安全性が高い“生体の窓”とよばれる近赤外領域(800-1700nm)での励起-発光を示す材料を作製することを目的とし、Nd³⁺をドーピングさせた(La_{1-x}Nd_xNb₂O₇(x=0.027~0.3))ナノシートを合成した。本研究では、Nd³⁺の濃度を制御することにより、近赤外領域に発光を示すナノシートを世界で初めて開発した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

[松本グループ]

論文詳細情報

1. Takaaki Taniguchi, Kazuhiro Yamaguchi, Ayako Shigeta, Yuki Matsuda, Shinya Hayami, Tetsuya Shimizu, Takeshi Matsui, Teruo Yamazaki, Yukihiro Makinose, Nobuhiro Matsushita, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto, “Enhanced and Engineered d^0 Ferromagnetism in Molecularly-Thin Zinc Oxide Nanosheets”, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (25), 3140-3145 (2013) (DOI: 10.1002/adfm.201202704)
2. Shinya Hayami, Mohammad Razaul Karim, and Young Hoon Lee, “Magnetic Behavior and Liquid-Crystal Properties in Spin-Crossover Cobalt(II) Compounds with Long Alkyl Chains” (Review), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5-6, 683-696 (2013). (DOI: 10.1002/ejic.201201107)
3. Mohammad Razaul Karim, Kazuto Hatakeyama, Takeshi Matsui, Hiroshi Takehira, Takaaki Taniguchi, Michio Koinuma, Yasumichi Matsumoto, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Shin-Ichiro Noro, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa, and Shinya Hayami, “Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (22), 8097-8100 (2013). (DOI: 10.1021/ja401060q)
4. Yasumichi Matsumoto, Hikaru Tateishi, Michio Koinuma, Yuki Kamei, Chikako Ogata, Kengo Gezuhara, Kazuto Hatakeyama, Shinya Hayami, Takaaki Taniguchi, and Asami Funatsu, “Electrolytic graphene oxide and its electrochemical properties”, *J. Electroanal. Chem.*, 704, 233-241(2013). (DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.06.012)
5. Michio Koinuma, Hikaru Tateishi, Kazuto Hatakeyama, Shinsuke Miyamoto, Chikako Ogata, Asami Funatsu, Takaaki Taniguchi, and Yasumichi Matsumoto, “Analysis of Reduced Graphene Oxides by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Capacitance”, *Chem. Lett.*, 42 (8), 924-926(2013). (DOI: 10.1246/cl.130152)
6. Asami Funatsu, Michio Koinuma, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Yuki Okazawa, Yuko Fukunaga, Hikaru Tateishi, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, “Mass production of titanium oxide (Ti_2O_5 $^{2-}$) nanosheets using a soft, solution process”, *RSC Adv.*, 3 (44), 21343-21346(2013). (DOI: 10.1039/c3ra43730b)
7. Yukino Ikeda, Mohammad Razaul Karim, Hiroshi Takehira, Takeshi Matsui, Takaaki Taniguchi, Michio Koinuma, Yasumichi Matsumoto, and Shinya Hayami, “Proton Conductivity of Graphene Oxide Hybrids with Covalently Functionalized

- Alkylamines”, *Chem. Lett.*, 42 (11), 1412-1414(2013). (DOI: 10.1246/cl.130606)
8. Takahiro Togo, Manabu Nakaya, Kodai Shimayama, Masaaki Nakamura, Saliu Alao Amolegbe, Shinya Hayami, Ryotaro Yamaguchi, and Takayoshi Kuroda-Sowa “Crystal Structure and Spin-Crossover Behavior of Iron(III) Complex with Nitroprusside”, *Chem. Lett.*, 42 (12), 1542-1544(2013). (DOI: 10.1246/cl.130759)
 9. Takaaki Taniguchi, Hikaru Tateishi, Shinsuke Miyamoto, Kazuto Hatakeyama, Chikako Ogata, Asami Funatsu, Shinya Hayami, Yuki Makinose, Nobuhiro Matsushita, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto, “A Self-Assembly Route to an Iron Phthalocyanine/Reduced Graphene Oxide Hybrid Electrocatalyst Affording an Ultrafast Oxygen Reduction Reaction”, *Part. Part. Syst. Charact.*, 30 (12), 1063-1070(2013). (DOI: 10.1002/ppsc.201300177)
 10. Asami Funatsu, Takaaki Taniguchi, Yousuke Tokita, Tomoaki Murakami, Yuki Nojiri, and Yasumichi Matsumoto, “Nd³⁺-doped Perovskite Nanosheets with NIR Luminescence”, *Mater. Lett.*, 114, 29-33(2014). (DOI: 10.1016/j.matlet.2013.09.090)
 11. Chikako Ogata, Michio Koinuma, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Mohamad Zainul Asrori, Takaaki Taniguchi, Asami Funatsu, and Yasumichi Matsumoto, “Metal Permeation into Multi-layered Graphene Oxide”, *Scient. Rep.*, 4, 3647 (2014). (DOI:10.1038/srep03647)
 12. Hikaru Tateishi, Tsubasa Koga, Kazuto Hatakeyama, Asami Funatsu, Michio Koinuma, Takaaki Taniguchi, and Yasumichi Matsumoto, “Graphene Oxide Lead Battery (GOLB)”, *ECS Electrochem. Lett.*, 3(3), A19-A21(2014). (DOI: 10.1149/2.002403eel)

[栗原グループ]

論文詳細情報

1. Seiji Kurihara, Kazuhiro Ohta, Takahiro Oda, Ryo Izumi, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, and Sunnam Kim, “Manipulation and Assembly of Small Objects in Liquid Crystals by Dynamical Disorganizing Effect of Push-pull-azobenzene-dye”, *Sci. Rep.*, 3, 2167-1-2167-3(2013) (DOI: 10.1038/srep02167)
2. Yutaka Kuwahara, Mizuki Ueyama, Ryohei Yagi, Michio Koinuma, Tomonari Ogata, Sunnam Kim, Yasumichi Matsumoto, and Seiji Kurihara, “Enhancement of Alternating Current Electroluminescence Properties by The Addition of Graphene Oxide Nanosheets as Dielectric Materials”, *Mater. Lett.*, 108, 308-310(2013) (DOI: 10.1016/j.matlet.2013.07.038)
3. Yutaka Kuwahara, Mayuko, Kaji, Junko Okada, Sunnam Kim, Tomonari Ogata,

- and Seiji Kurihara, "Self-alignment and Photomechanical Properties of Alternative Multi-layered Films Containing Azobenzene Polymer Liquid Crystal and Polyvinyl Alcohol Layers", *Mater. Lett.*, 113, 202-205(2013) (DOI: 10.1016/j.matlet.2013.09.085)
4. Ryohei Yagi, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, Sunnam Kim, and Seiji Kurihara, "Fabrication of Multilayer Film Type Laser Devices Containing Azobenzene Polymer and Control of Polarized Laser Emission", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 583(1), 77-84(2013) (DOI:10.1080/15421406.2013.844291)
 5. Mohammad Kamruzzaman, Sun-nam Kim, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, and Seiji Kurihara, "Thermal and Photo Alignment Behavior of Polyethylene Imine Having Methoxy Substituent Azobenzene Side Chain Group", *Open J. Polym. Chem.* 3(4), 92-98(2013) (DOI:10.4236/ojchem.2013.34016)
 6. Sunnam Kim, Tomoaki Nakamura, Ryohei Yagi, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, Seiji Ujiiie, and Seiji Kurihara, "Photo-response Orientation Behaviors of Polyethylene Imine Backbone Structures with Azobenzene Side Chains", *Polym. Int.*, 63(4), 733-740(2014) (DOI: 10.1002/pi.4580)
 7. Sunnam Kim, Wataru Inoue, Satoshi Hirano, Ryohei Yagi, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, and Seiji Kurihara, "Synthesis and Optical Properties of Azobenzene Side Chain Polymers Derived from The Bifunctional Fumaric Acid and Itaconic Acid", *Polymer*, 55(3), 871-877(2014) (DOI:10.1016/j.polymer.2014.01.008)
 8. Ryohei Yagi, Hideki Katae, Yutaka Kuwahara, Sun-Nam Kim, Tomonari Ogata, and Seiji Kurihara, "On-Off Switching Properties of One-dimensional Photonic Crystals Consisting of Azo-functionalized Polymer Liquid Crystals Having Different Methylene Spacers and Polyvinyl Alcohol", *Polymer*, 55(5), 1120-1127(2014) (DOI:10.1016/j.polymer.2014.01.018)
 9. Sunnam Kim, Kensuke Kuroda, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, Ryohei Yagi, and Seiji Kurihara, "Study for Soluble and Low-refractive Index Hyperbranched Polymer Consisting of Fluoroadamantane", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (accepted).
 10. Su Ma, Yutaka Kuwahara, Hiroto Nagano, Nodoka Hatae, Tomonari Ogata, Sunnam Kim, and Seiji Kurihara, "Photo-controlled Manipulation of Micrometer-scale Objects on Polyethyleneglycol Thin Films with Azobenzene Compounds", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (accepted).
 11. Tomonari Ogata, Norio Hirakawa, Yuki Nakashima, Yutaka Kuwahara, and Seiji Kurihara, "Fabrication of Polymer/ZnS nanoparticle composites by matrix-mediated synthesis", *React. Func. Polym.*, (accepted).

[井原グループ]

論文詳細情報

1. Akika Futamura, Asuka Uemura, Takeshi Imoto, Yusuke Kitamura, Hirotaka Matsuura, Chun-Xia Wang, Toshiki Ichihashi, Yusuke Sato, Norio Teramae, Seiichi Nishizawa, and Toshihiro Ihara, “Rational design for cooperative recognition of specific nucleobases β -cyclodextrin-modified DNAs and fluorescent ligands on DNA and RNA scaffolds”, *Chem. Eur. J.*, 19, 10526–10535 (2013). (DOI: 10.1002/chem.201300985)
2. Hiroshi Shimada, Toshihiko Sakurai, Yusuke Kitamura, Hirotaka Matsuura, and Toshihiro Ihara, “Metallo-regulation of the bimolecular triplex formation of a peptide nucleic acid”, *Dalton Trans.*, 42, 16006-16013 (2013). (DOI: 10.1039/c3dt51386f)
3. Takaaki Miyahata, Yusuke Kitamura, Akika Futamura, Hirotaka Matsuura, Kazuto Hatakeyama, Michio Koinuma, Yasumichi Matsumoto, and Toshihiro Ihara, “DNA analysis based on toehold-mediated strand displacement on graphene oxide”, *Chem. Commun.*, 49, 10139-10141 (2013). (DOI: 10.1039/CCC45531A)
4. 北村裕介、井原敏博「金属錯体の特異的な形成及び相互作用を利用する新規核酸プローブの開発」*分析化学*, 62, 793-810 (2013). (DOI: 10.2116/bunsekikagaku.62.793)

[坂田グループ]

論文詳細情報

1. Masayo Sakata, Fumiya Kurogi, Koichi Kai, Masashi Kunitake, “Effect of adsorbent pKa, on selective removal of glucoamylase from unpasteurized sake materials”, *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.*, 36, 1478-1489 (2013). (DOI: 10.1080/10826076.2012.692145)
2. Masayo Sakata, Koji Uezono, Kasane Kimura, Masami Todokoro, “ γ -Cyclodextrin-polyurethane copolymer adsorbent for selective removal of endotoxin from DNA solution”, *Anal. Biochem.*, 443(1), 41-45 (2013). (DOI: 10.1016/j.ab.2013.08.010)

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	2	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	6	件
----	----	---	---