

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. 研究実施の概要

平成22年度における成果において、興味あるものの順に以下に示した。

- 1) 酸化グラフェンナノシートの光還元成功し、詳しいメカニズムについて明らかにした。酸化グラフェンは合成しやすく水中に分散するために取り扱いが容易であるが、絶縁体であるために還元によって伝導性を高める必要が有る。我々は、紫外光によって室温でも容易に還元が生じることを発見し、それが主にエポキシ基の還元に基づくことを明らかにした。さらに光パターンニングに成功した。
- 2) 酸化グラフェンの光電気化学特性について調べ、光応答することを発見した。光応答は、酸化グラフェン内に存在する絶縁部分の酸化物領域の中に生成している環状共役系のドメインに基づいていると考えられる。酸化還元反応によって、カルボニル基が生成していることが判明し、光電気化学反応にこの基が重要に関係していると判断される。
- 3) 酸化亜鉛ナノシートからなる層状体において、層間に存在する分子によって、磁性が大きく変化することを発見した。ドデシル硫酸イオンを含む層状体では強磁性が出現し、オレイン酸の場合には強磁性に加えて反磁性が出現した。前者では多量の酸素空孔が生じていると考えられる。強磁性半導体への新たな旅立ちとなる成果である。
- 4) 酸化アルミニウムナノシートの合成に成功した。ベータアルミナのナトリウムをプロトン交換し、エチルアミン水溶液中で剥離した。高絶縁・高誘電率の超薄膜材料として有用となる。
- 5) 酸化セリウムのナノシートの合成に成功した。ソフト溶液プロセス法により、層状体を得、その後剥離溶液で剥離に成功した。超活性触媒としての可能性がある。
- 6) チタン酸バリウムのナノシートの合成に成功した。層間分子を含むチタン酸バリウム層状体を水溶液中で剥離したが、部分的にナノシートが得られた。超薄膜誘電体としての可能性が有る。

§ 2. 研究実施体制

- (1) 松本グループ

①. 研究分担グループ長: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. 研究分担グループ長: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

- ・ポリマー多層膜作製法の検討
- ・ナノシート/有機材料複合体作製法の検討
- ・PL とレーザー発振評価

(3)井原グループ

①. 研究分担グループ長: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. 研究分担グループ長: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. 研究分担グループ長: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

- ・ナノシートの機能評価準備
- ・グラフェン、酸化亜鉛ナノシートの合成法習得

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

種々のナノシートの合成と修飾、ナノシートそのものの特性評価、ナノシートと機能分子からなる層状体の構築とその特性評価を行い、本年度は、次の成果が得られた。

1) 酸化グラフェンナノシート:

- 酸化グラフェンのシンプルな光還元成功し、詳しいメカニズムについて明らかにした。酸化グラフェンは合成しやすく水中に分散するために取り扱いが容易であるが、絶縁体であるために還元によって伝導性を高める必要が有る。我々は、紫外光によって室温でも容易に還元が生じることを発見し、それが主にエポキシ基の還元に基づくことを明らかにした。酸化物系の官能基の中でもエポキシ基が特に伝導性に関係しており、一方これは不安定な状態でナノシート表面に結合している。従って、より容易に光により外れて共役系の sp^2 結合炭素を生み出す。この部分は伝導のポイントになっており、還元によりこの間の電子のホッピングが生じて伝導性を高める。伝導性の測定には、C-AFM によるナノシートの断面方向の伝導性と楕形電極によるナノシート平行方向の伝導性を調査した。いずれの場合にも伝導性は 10^6 程度向上し、水素および窒素中いずれの場合とも同程度の伝導性の向上があることから、水素による影響はない。さらに光パターンングに成功し、光が照射された伝導性の部分と陰の伝導性の低い部分を作ることができる。伝導性の部分は疎水性であり、一方絶縁体の部分は親水性であることから、これらの性質を有効活用できるナノシートとして応用可能である。
- 酸化グラフェンの光電気化学特性について調べ、光応答することを発見した。光電流としてはアノード電流として大きくカソード電流としては小さいことから、n型半導体に近いと判断できる。約 450nm 付近より短波長で光応答することから、光還元の場合と同様に、酸化グラフェン内に存在する絶縁部分の酸化物領域の中に生成している環状共役系のドメインが重要に寄与していると考えられる。酸化還元の反応によって、カルボニル基が生成していることが判明し、光電気化学反応にこの基が重要に関係していると判断される。UPS の結果から、この酸化グラフェンは n 型的であり、バンドギャップは約 2.6eV、伝導帯の下からフェルミエネルギーまでが 0.6 eV と判断される。光カソード電流と光アノード電流の変曲点はフラットバンドに近いものであり、それから見積もられるバンドの位置は、水分解の光触媒として作動できると判断できる。次年度には、これについて詳しく研究する。
- 酸化グラフェンへコバルトイオンを吸着させたものは、還元により低温で強磁性体へ変化しており、二つの機構が考えられた。一つは還元により酸素官能基が少なくなりそこに吸着したコバルトイオンが互いに相互作用するというものである。もう一方は、伝導性が増した酸化グラフェンが基板としてパイ電子が流れやすくなり、これによってコバルトイオンの磁性間相互作用を増すというスピントロニクス考え方である。これについては今後深く研究する必要があるが、後者であるなら新しい酸化グラフェンスピントロニクスの世界が生まれることになる。

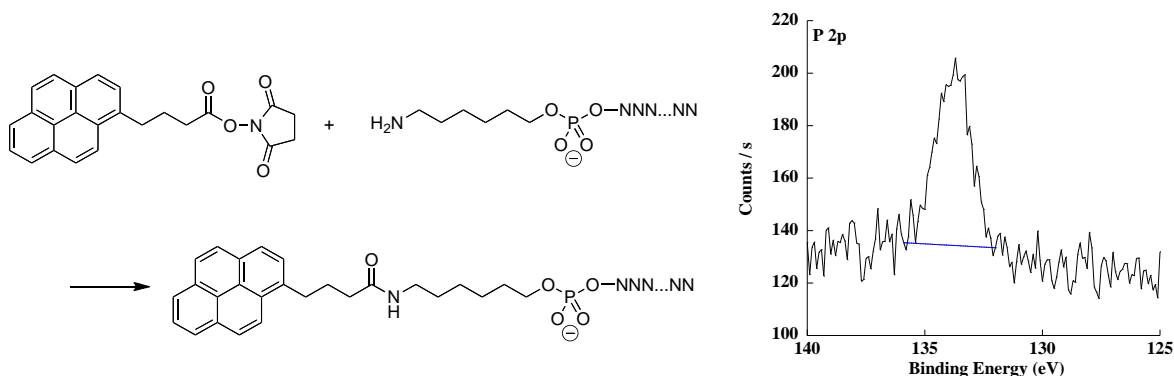
2) 酸化亜鉛ナノシート

酸化亜鉛ナノシートからなる層状体において、層間に存在する分子によって、磁性が大きく変化することを発見した。一般に酸化亜鉛はスピンを持っておらず反磁性体のはずであるが、最近酸

化亜鉛に酸素空孔を作ることで、強磁性体になることが発見されている。電気化学方法によって合成した、酸化亜鉛ナノシートをホスト層とするドデシル硫酸イオンを含む層状体では非常に明確な強磁性が出現した。これは、弱い緑の PL を示しており、ホスト層の酸化亜鉛が多量の酸素空孔を有していることを意味している。一方オレイン酸の場合には弱い強磁性に加えて反磁性が出現した。この場合には、紫外光での強い発光が観察されており、空孔や欠陥が少ない材料と考えることができる。また、オレイン酸の場合には、強磁場で常磁性/反磁性転移が観察されており、層間分子による磁性への強い影響が認められる。新しい ZnO 磁性半導体の世界が広がっている。

- 3) 酸化アルミニウムナノシートの合成に成功した。Na⁺ベータアルミナのナトリウムを酢酸水溶液中で 150°C, 4 時間の水熱処理することによりプロトン交換し、その後、エチルアミン(C₂H₇N₂)、トリエチルアミン(C₆H₁₅N)、テトラブチルアミン(C₁₂H₂₇N)、ホルムアミド(CHNO₃)水溶液中での剥離を試みた。その結果、ホルムアミドを用いた場合、厚さが約1nm かつ原子レベルで平滑なナノシートが得られることが明らかとなった。この厚さはベータアルミナ中のスピネルアルミナ層によく対応しており、また電子線解析によりナノシートはスピネルアルミナ構造であることも明らかにした。これらの結果からベータアルミナからスピネルアルミナナノシート層を単層剥離できたと結論できる。
- 4) 酸化セリウムナノシート層状体の合成に世界で初めて成功した。ソフト溶液プロセス法により、酸化セリウムナノシート/ドデシル硫酸イオンからなる層状体を合成し、それらの剥離にも成功した。XRD、TEM、AFMを層状体の結晶構造と形状を評価に加え、分光法(XPS、Raman 散乱、蛍光分光)により、得られた層状体中のナノシートはホタル石型 CeO₂ 構造であること、Ce³⁺と酸素欠損を高濃度に含んでいることが明らかとなり、優れた触媒活性が期待される。
- 5) チタン酸バリウムのナノシートの合成に成功した。層間分子を含むチタン酸バリウム層状体を水溶液中で剥離したが、部分的にナノシートが得られた。超薄膜誘電体としての可能性が有る。

6) 酸化グラフェン(GO)表面への DNA の修飾法の検討を行った。DNA 末端にピレン(下図左)を化学修飾し、ピレンとGO表面の疎水相互作用に基づくスタッキングによりDNAが特異的に修飾されることを期待した。塩濃度等の修飾条件を検討した結果、修飾操作を施したGOのXPSには修飾前には見られなかった P2p のシグナルを明瞭に観測することができた(下図右)。



7) 前年度の酸化チタン-ナノシート表面への生体関連物質の化学修飾法の確立に関する基礎実験結果をもとに、生体関連物質のナノシートへの交互積層を試みた。具体的には、バッチ法により、ナノシート分散水溶液中に生体関連物質を添加することにより、ナノシート表面に対する生体関連物質の吸着挙動について評価した。生体関連物質のナノシート表面への吸着の確認は、バッチ処理後の上澄みのタンパク質の濃度測定(UV 法、BCA キット法)、DNA の濃度(蛍光法)沈殿物の XRD、ISP、AFM 法などを用いた。

- ①. バッチ法により、酸化チタン-ナノシート表面へカチオン性タンパク質を直接吸着させた後、さらに DNA を吸着させるとナノシート沈殿物が生じた。得られた沈殿物は、積層していることが確認できた。
- ②. バッチにより、酸化チタン-ナノシート表面へポリエチレンイミンなどの合成ポリカチオンと DNA の交互積層を同様なバッチ法により試みたが、沈殿物は生じるが、交互積層は生じなかった。
- ③. LB 法により、カチオン性タンパク質と DNA を積層させた酸化チタン-ナノシートの発光強度を測定したところ、未修飾のナノシートに比べ、10 倍以上の発光強度を示した。

8) ナノシートの特徴と各種デバイスの必要特性を検討した。その結果、太陽電池やディスプレイ等に使用される透明電極が有望デバイスの一つであると考え、成膜方法や評価方法の検討を行った。また、ナノシートの合成法を工業的観点から検討する為、グラフェンと酸化亜鉛ナノシートの合成を行った。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ①. 発表総数(発行済:国内(和文) 2件、国際(欧文) 7件)
- ②. 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 2件、国際(欧文) 1件)

● 論文詳細情報

[松本グループ]

1. Ozge Altuntasoglu, Yuki Matsuda, Shintaro Ida, and Yasumichi Matsumoto, “Syntheses of Zinc Oxide and Zinc Hydroxide Single Nanosheets”, *Chem. Mater.*, 22 (10), 3158-3164 (2010). DOI: 10.1021/cm100152q
2. Yasumichi Matsumoto, Masato Morita, Su Yeon Kim, Yusuke Watanabe, Michio Koinuma, and Shintaro Ida, “Photoreduction of graphene oxide nanosheet by UV-light illumination under H₂”, *Chem. Lett.*, 39 (7), 750-752 (2010). DOI: 10.1246/cl.2010.750
3. Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, Su Yeon Kim, Yusuke Watanabe, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, and Shintaro Ida “Simple Photoreduction of Graphene Oxide Nanosheet under Mild Conditions” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(12), 3461-3466, (2010). DOI: 10.1021/am100900q

[栗原グループ]

1. Kausar, H. Nagano, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Kurihara, “Photocontrolled manipulation of microscale object: rotational or translational”, *Chem. Eur. J.*, 17, 508-515 (2011).
2. M. Moritsugu, S-N. Kim, S. Kubo, T. Ogata, T. Nonaka, O. Sato, S. Kurihara, “Photoswitching properties of photonic crystals infiltrated with polymer liquid crystals having azobenzene side chain groups with different methylene spacers”, *React. Func. Polym.*, 71, 30-35 (2011)
3. M. Kamruzzaman, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Ujiie, S. Kurihara, “Synthesis, thermal, and photo alignment behavior of polyethylene imines having nitro substituent azobenzene side chain group”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 950-959 (2011)
4. M. Kamruzzaman, T. Ogata, Y. Kuwahara, S. Ujiie, S. Kurihara, “Substituent effects on thermal and photo alignment behavior of polyethylene imines having azobenzene side chain groups”, *Polym. Int.*, (in press) DOI: 10.1002/pi.2997

5. 栗原清二, 「光応答性フォトニック結晶」, 『CSJ カレントレビュー第7号 高分子と光が織りなす新機能・新物性』, (in press).

[井原グループ]

1. P. Arslan, A. Jyo, T. Ihara, “Reversible Circularization of an Anthracene-modified DNA Conjugate through Bimolecular Triplex Formation and Its Analytical Application”, *Org. Biomol. Chem.*, 8, 4843-4848 (2010). DOI: 10.1039/C0OB00282H Front Cover に採用
2. 井原敏博, 「協同的分子認識に基づく核酸プロービング」, 『未来材料』, 10, 10-18 (2010).
3. 井原敏博, 「核酸上でのデザインされた特異的反応およびその分析化学的応用」, 『生体機能関連化学部会レター』, 25, 3-7 (2010).
4. 井原敏博, 「DNA とカチオンの特異な相互作用」, 『CSJ カレントレビュー第6号 核酸化学のニュートレンド』, (in press).

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願内訳(国内 1件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1件)