

「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

H23 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

- ・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
- ・ナノシート/有機材料複合体の材料設計と基礎的特性評価

### (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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(松本グループ)

松本グループでは、種々のナノシートの合成とそれらの機能評価を行った。本年度得られた成果を以下に示す。

### 1) 酸化グラフェン(GO)ナノシート

本年度得られた優れた成果は、水中で紫外線光照射を行う事により、還元された GO(rGO)と同時にナノポアーが生成したこと、その rGO が強磁性を示すことの発見、さらにはその反応機構を明らかにしたことである。

これまで、水素や窒素中で光照射することで導電性が飛躍的に上昇した rGO を創り出すことに成功していた。その GO が光電気化学的に応答することから、水中に分散した GO ナノシートが光触媒として水を分解する可能性があった。まず、水中分散した GO に光照射したところ、水素は発生したが酸素は発生しなかった。そこで、二酸化炭素の発生を分析したところ、水素の発生量よりも飛躍的に多くの二酸化炭素が発生していることをつきとめた。すなわち、酸化グラフェンの酸素官能基が光照射により水と反応しながら二酸化炭素に分解し、結果として還元が進行している。その結果、ナノポアーが生成し、そのエッジの炭素が触媒点となり、水を還元し、水素を発生しているのである。

このようにして作製した rGO の AFM や TEM 観察により、多数の 10~50nm サイズのナノポアーが生成していることを確認した。この rGO の磁性を SQUID で観察したところ、室温でさえ強磁性を示したのである。これまでの理論的研究から、グラフェンのエッジにおいてジグザグエッジで水素が結合している場合には、強磁性を示すことが予言されており、今回得られた結果は、生成したナノポアーに生成したジグザグエッジに基づいているものと判断される。実際、出発材料である GO では反磁性しか示さないし、ヒドラジン還元では常磁性しか示さない。

以上をまとめると、水中光照射による GO の rGO への還元プロセスの特徴は、ナノポアーの生成を伴うと言う点、さらにはそれにより室温でも強磁性を示すと言う点である。

さらに、光照射と同時に電解(光電気化学プロセス)を行う事により、短時間で rGO に変化する

ることを見いだした。例えば、単に水中での光照射だけでは、還元が進行するためには数時間の照射時間が必要であるが、光電気化学プロセスでは 1 時間以内で明らかに還元が進行する。特に、水中にわずかなヒドラジンが添加されていれば、還元はより早く進行する。通常、このような条件ではヒドラジンによる還元は進行しないので、光電気化学プロセスの特徴とも言えよう。

## 2) その他のナノシートとそれらの層状体

### ・酸化セリウム層状体

これまで、酸化セリウム層状体を新規に作製してきたが、溶液の pH が高い条件では酸化セリウムを挟んでドデシル硫酸(DS)イオンが層状体を形成することが明らかとなった。この物質は 60%程度の量子効率を有しており、酸化セリウムの励起と発光スペクトルと一致した。このように高い量子効率をもたらした要因は、DS イオンと酸化セリウムとの界面に存在する  $Ce^{3+}$  イオンとの相互作用に基づくものと考えられた。一方、pH をそのままの状態では  $Ce^{4+}$  イオンと DS イオンが相互作用しても層状体が形成するがその場合には、Ce イオンと硫酸イオンとが結合した一種の塩の状態でも層状体を形成している。この状態でもセリウムの強い紫外光発光が観察され、量子効率はさらに高まり 90%に近いことが見いだされた。この層状体は水によく溶け、乾燥すると膜状になることから、薄膜の紫外線発光体として応用が可能である。

### ・酸化亜鉛層状体

$Zn^{2+}$  イオンを含有する水溶液で DS イオンを含有するものを電解還元すると、ZnO ナノシートと DS イオンからなる層状体が形成する。この層状体は、室温でも強磁性を示すことが明らかとなった。同時に、磁場を高くすると反磁性へ転換し、磁場を弱めると可逆的に強磁性へもどる特性がある。なぜこのような特性が生じるのか、解明には至っていない。

### ・酸化アルミニウムナノシート

ベータアルミナを強酸のもとで、層間のナトリウムイオンとプロトンとをイオン交換したものをホルムアミド中で剥離した。その結果、ある程度の量のアルミナナノシートを得ることに成功し、現在論文作成中である。課題は、ナノシート表面の原子レベル観察が成功するかどうかである。このナノシートの誘電率測定には成功していない。

### ・その他のナノシートや層状体の合成

酸化鉄、酸化銅、白金などのナノシートや層状体の合成にある程度成功している。

(栗原グループ)

## 1) ポリマー多層膜作製法の検討

発光ナノシートを用いたレーザー発振素子のための光共振器として、ポリマー多層膜を作製した。スピニング法により屈折率が異なる 2 種類のポリマーを交互に積層した。このとき、反射効率(発振効率)を向上させるように膜作製条件(ポリマーの屈折率差に対応した膜厚制御および膜層数)を最適化した。また、レーザー色素を含有させたポリマー多層膜を作製して、多層膜構造を光共振器としたレーザー発振挙動を評価した。作製した色素含有多層膜から色

素発光に基づいたレーザー発振を確認した。

## 2) ナノシート/有機材料複合体作製法の検討

原子移動ラジカル重合(ATRP)活性基を修飾した酸化グラフェンナノシート共存下において、メタクリル酸メチルの重合反応を行なうことにより、酸化グラフェン/ポリメタクリル酸メチル(GO/PMMA)複合体を作製した。GO添加量の調整手法の検討を行なった。

### (井原グループ)

23年度は、酸化グラフェン(GO)、および還元処理した酸化グラフェン(rGO)表面へのDNAの修飾法の検討、および固定化DNAのハイブリダイゼーションについて検討した。

本実験系では、化学修飾時のGO、およびrGOの凝集を防ぎながら、DNAを共有結合により表面に固定化しなければならない。この2点をいずれも確実にするために、まず、rGO類似の表面構造を持つと考えられるHOPG上へのDNAの化学修飾を検討することで、後者、すなわち化学修飾反応のみを検討することにした。今回は、PTCA(ペリレン四酢酸)をDNA修飾の足がかりとした。まず、劈開直後のフレッシュなHOPG電極上にPTCA溶液をのせることでPTCA修飾HOPGを得た。この電極に対し、DCC/NHS法、WSC/sulfoNHS法、またはDSC法などにより、表面のカルボン酸を活性エステル化し、これに末端アミノ修飾DNAをカップリングさせることでアミド結合を介したDNAの固定化を行った。固定化にはフェロセン修飾DNA(Fc-DNA)を用いた。電気化学計測を行った結果、フェロセンの酸化に基づくシグナルが観測され、DNAをHOPG上に修飾できたことがわかった。

次に、同じケミストリーをGO系に適用した。まず、PTCA存在下、GOを還元処理(光還元、またはヒドラジン還元)した。その結果、PTCAがあることで、生成するrGOの凝集を著しく抑制できることがわかった。このことは、PTCA由来のカルボン酸の導入により、静電反発により(あるいは表面の親水化により)rGO同士の凝集が抑制されたためと考えられる。AFMによる観察により、PTCA修飾rGOはよく分散していることがわかった。このrGOに対し、WSC/sulfoNHS法によりアミノ修飾DNAを固定化した。処理後、XPSにより、rGO表面にP( $P_{2p}$ )が導入されたことがわかり、DNAの固定化を示唆していた。

### (坂田グループ)

本年度は、酸化グラフェンナノシート表面のアミノ化および生体関連物質の化学修飾法の確立を試みた。

#### 1) アミノ化酸化グラフェンナノシートの合成とその応用

- バッチ法により、ナノシート分散水溶液中にジアミノエタンを添加することにより、酸化グラフェンのエポキシ基を開環させてアミノ化できることがわかった。アミノ化の確認は、元素分析、FTIR および AFM 観察等により行った。
- 同アミノ化ナノシートは、DNAなどの負に帯電する生体高分子と相互作用することが分かった。

## 2) 酸化グラフェン-ナノシートへの酵素の固定化とその応用

- 酸化グラフェン-ナノシート分散液に、カルボジイミドを添加し、ナノシート表面のカルボン酸を活性エステル化させることにより、トリプシンなどの酵素タンパク質を共有結合させることができた。
- トリプシンのナノシート表面への化学修飾の確認は、化学的には FT-IR 法により行い、生化学的には酵素活性定量により確認できた。

(DOWA グループ)

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整備を進めた。実際に、グラフェンを用いた透明導電膜を作製し、塗膜抵抗、光透過率測定、膜形状の評価を開始した。

また、グラフェン電極を用いた他の応用技術の検討も行った。松本グループが新規に作製したグラフェン電極は、従来の方法で作製した電極に比べて進歩性があることを確認した(特許準備中)。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

[松本グループ]

- 1) Shintaro Ida, Keisuke Yamada, Takuya Matsunaga, Hidehisa Hagiwara, Yasumichi Matsumoto, and Tatsumi Ishihara, "Preparation of p-Type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Photocathodes for Producing Hydrogen from Water", *J. Am. Chem. Soc.*, 22 (10), 17343-17345 (2010). (DOI: 10.1021/ja106930f)
- 2) Shintaro Ida, Keisuke Yamada, Takuya Matsunaga, Hidehisa Hagiwara, Tatsumi Ishihara, Takaaki Taniguchi, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto, "Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  and n-type  $\text{ZnO}$ ", *Electrochem.*, 79 (10), 797-800 (2011). (DOI:なし)
- 3) Asami Funatsu, Shintaro Ida, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, "Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions adsorbed on oxide nanosheets", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84 (8), 867-872 (2011). (DOI: 10.1246/bcsj.20110011)
- 4) Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, Shintaro Ida, Shinya Hayami, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Yusuke Watanabe, and Satoru Amano, "Photoreaction of Graphene Oxide Nanosheets in Water", *J. Phys. Chem. C*, 115 (39), 19280-19286 (2011). (DOI: 10.1021/jp206348s)
- 5) Takaaki Taniguchi, Yuki Sonoda, Makoto Echikawa, Yusuke Watanabe, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto,

“Intense Photoluminescence from Ceria-Based Nanoscale Lamellar Hybrid”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2), 1010-1015 (2012). (DOI: 10.1021/am201613z)

[栗原グループ]

- 1) Masaki Moritsugu, Takeru Ishikawa, Tetsuro Kawata, Tomonari Ogata, Yutaka Kuwahara, and Seiji Kurihara, “Thermal and Photochemical Control of Molecular Orientation of Azo-Functionalized Polymer Liquid Crystals and Application for Photo-Rewritable Paper”, *Macromol. Rapid Commun.*, 32(19), 1546-1550 (2011). (DOI: 10.1002/marc.201100244) Back Cover に採用
- 2) Mohammad Kamruzzaman, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, Seiji Ujiie, and Seiji Kurihara, “Synthesis, Characterization and Thermal and Photo Alignment Behavior of Polyethylene Imines Having Butyl Substituent Azobenzene Side Chain Group”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 550(1), 134-148 (2011). (DOI: 10.1080/15421406.2011.600610)
- 3) Mohammad Kamruzzaman, Tomonari Ogata, Yutaka Kuwahara, Seiji Ujiie, and Seiji Kurihara, “Substituent Effects on Thermal and Photo Alignment Behavior of Polyethylene Imines Having Azobenzene Side Chain Groups”, *Polym. Int.*, 60, 730-737 (2011). (DOI: 10.1002/app.33138)
- 4) Mohammad Zahangir Alam, Akihisa Shibahara, Tomonari Ogata, and Seiji Kurihara, “Synthesis of azobenzene-functionalized star polymers via RAFT and their photoresponsive properties”, *Polym.* 52(17), 3696-3703 (2011). (DOI: 10.1016/j.polymer.2011.06.035)

[井原グループ]

- 1) Toshihiro Ihara, Yusuke Kitamura, Yusuke Tsujimura, and Akinori Jyo, “DNA Analysis Based on the Local Structural Disruption to the Duplexes Carrying Luminous Lanthanide Complex”, *Anal. Sci.*, 27, 585-590 (2011). (DOI: 10.2116/analsci.27.585) Front Cover に採用, Hot article に選出
- 2) Toshihiro Ihara, Tsugutoshi Wasano, Ryuta Nakatake, Pelin Arslan, Akika Futamura, and Akinori Jyo, “Electrochemical Signal Modulation in Homogeneous Solution Using the Formation of an Inclusion Complex between Ferrocene and  $\beta$ -cyclodextrin on a DNA Scaffold”, *Chem. Comm.*, 47, 12388-12390 (2011). (DOI: 10.1039/c1cc15365j)

[坂田グループ]

- 1) Masayo Sakata, Kana Yoshimura, Itsumi Sakamoto, Masami Todokoro, and

Masashi Kunitake, “Selective Removal of Endotoxin from a DNA Solution by Cross-linked Cyclodextrin Beads”, Anal. Sci., Vol. 27, pp. 213-216 (2011). (DOI: 10.2116/analsci.27.213)

**(3-2) 知財出願**

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)