

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

興味ある成果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。酸化グラフェンナノシートは比較的合成しやすく、グラフェンナノシートを作製する中間体に相当する。これまで、酸化グラフェンナノシートをヒドラジンや高温熱処理によって還元していたが、水素気流中 UV 照射で光還元できることを発見した。光パターンニングの可能性もある。
- 2) 酸化亜鉛ナノシートの合成に成功した。酸化亜鉛はワイドバンドギャップの紫外発光体やピエゾ効果を持つ多機能材料として有名であり、ナノドットやナノバーとして作製することで新たな応用が考えられてきたが、ナノシートに成功した事例はこれが最初である。今後その層間に機能性分子をインターカレートすることで新機能性層状物質を創製する。
- 3) 希土類酸化物ナノシートの合成に成功し、酸化チタン等のナノシートとの組み合わせで、エネルギー移動発光を示した。また、発光ナノシートの組み合わせから多色発光膜を作製することに成功した。
- 4) チタン系、ニオブ系ナノシートの一枚の誘電率の測定に成功し、これらが高い誘電率を示すことを発見した。
- 5) ナノシートへの化学修飾を行い、いくつか成功した。それを基に DNA 修飾や ポリマー多層膜の作製について実験的に検討した。

§ 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、教授)

②研究項目

- ・発光デバイスの構築と発光機構解明
- ・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、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

(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、准教授)

②研究項目

- ・NbO 系ナノシートの表面化学修飾法に関する基礎研究
- ・NbO 系ナノシートへの DNA の化学修飾法の検討

(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、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:松本 和幸(DOWA エレクトロニクス株式会社、所長)

②研究項目

- ・ナノシート研究に関する調査、準備

§ 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)

(松本グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 松本泰道)

松本グループでは、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うこととしている。本年度の半年で得られた成果を以下にまとめた。

1) 酸化グラフェンナノシートの光還元成功

酸化グラファイトをまず合成し、これを水溶液中で分散させながら酸化グラフェンナノシートを作る手法がある。この手法は、簡便であること、多量のナノシートが作れること、酸化グラフェンナノシートが親水性でマイナス電荷を持つことから層状体を容易に作れる可能性があることなど、大きな可能性が有る。しかしながら、酸化グラフェンナノシートは絶縁体である欠点がある。そのため、ヒドラジンや高温熱処理による還元が行われているが、さらにマイルドな条件で還元できる手法が強く求められている。そこで、水素中で UV 照射を行ったところ、完全ではないが、還元が進行することを発見した。Fig. 1 の XPS スペクトルから、光還元により、CO 基が特に還元されていることが分かる。それによって、伝導性が著しく高くなっていることも Fig. 2 より明らかである。この伝導性は一枚のナノシートについて Conductive AFM により測定した。また、一枚のナノシートの厚さは光還元により 1.5nm から 0.6nm まで薄くなることもわかった。これは、酸化グラフェンナノシートの表面に酸素や水酸基が結合しているためその厚さはグラフェンに比較して厚くなっているが、還元により酸素が除去されて薄くなったためである。このような光還元の発見は、酸化グラフェンの伝導性を光パターンニングできることを意味しており、グラフェンの応用的広がりをもたらすものである。

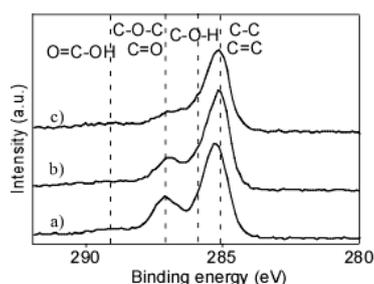


Figure 1. XPS spectra of C(1s) for the aggregated nanosheet samples: (a) graphene oxide nanosheet, (b) after photo-reduction in N_2 , and (c) after photo-reduction in H_2 .

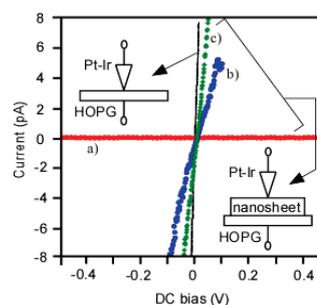


Figure 2. I-V curves of the single nanosheets: (a) graphene oxide nanosheet, (b) after photo-reduction in N_2 , and (c) after photo-reduction in H_2 . The conductivity increased by the UV photo-reduction, especially in H_2 . The graphene oxide nanosheet photo-reduced in H_2 (c) shows a semi-metallic behavior.

2) 酸化亜鉛ナノシートの合成に成功

酸化亜鉛はワイドバンドギャップ(3.3 eV)を持ち、高い励起子エネルギーを持っているため紫外光の強い発光を示す。また、ピエゾ効果を有するために様々な応用が期待されている。このような多機能性を持つ酸化亜鉛の機能を高めるために、それをナドットやナノバーにする取り組みも盛んである。本研究では、これをナノシート化してさらに機能性分子と組み合わせることにより、新機能性を付与する事を検討する。ソフト溶液プロセスと電気化学プロセスの両方からドデシル硫酸イオンが層間に入った層状物質を作り、それを剥離することに成功した²⁾。結果として酸化亜鉛や水酸化亜鉛ナノシートが得られた。今後は、層間に機能性分子をインターカレートし、新規な材料を創製する。

3) 希土類酸化物ナノシートの合成に成功

我々が開発したソフト溶液プロセス手法を用いて様々な希土類酸化物ナノシートの合成に成功

した。そのシートそのものは発光しないが、酸化チタン等との組み合わせによって、エネルギー移動発光を示すことを見いだした¹⁾。酸化チタン微粒子では発光しないことから、ナノシートで生成した電子-ホール寿命が長くなることが原因している。また、発光ナノシートの組み合わせから多色発光膜を作製することにも成功した。

4) チタン系、ニオブ系ナノシート一枚の高い誘電率の発見

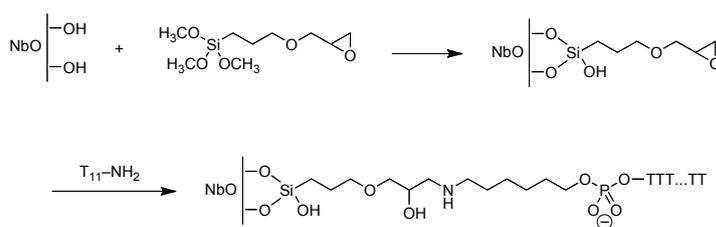
チタン系酸化物ナノシートでは、約 300 から 500 の高い誘電率が観察された。酸化チタンの誘電率が約 100 であることを考えれば数倍も大きい。一方、ペロブスカイト型ニオブ酸化物ナノシートでは数千の誘電率を示した。誘電率は周波数依存性もあるが、ないものもあり、この点の解明が必要である。高い誘電率は固体結晶からナノシートになることにより、結合が解き放たれることに起因すると考えられる。

(栗原グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 栗原清二)

栗原グループでは、ポリマー多層膜作製方法およびナノシート/有機材料複合体作製方法を検討している。

(井原グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 井原敏博)

NbO 系ナノシートの光触媒作用をバイオセンサーのシグナル増幅に利用したい。そのためには、ナノシートが刺激(特定の DNA やペプチド)に応答して電極に近づくための工夫、すなわち刺激に応答する分子をナノシート表面に化学修飾することが必要である。以下のスキームに示した反応により、NbO 表面にシランカップリング剤を用いてエポキシドグループを導入し、次いで DNA 末端に導入したアミンとの反応により DNA の化学修飾を試みた。緩衝剤、有機溶媒の影響等を種々検討し、ナノシートの凝集を抑えながら分子修飾反応を行うことの可能な条件を見つけることができた。



(坂田グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 坂田眞砂代)

本年度は、主に酸化チタン-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を行った。具体的には、バッチ法により、ナノシート懸濁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、沈殿物の XRD, XPS, PL 法などを用いた。その結果、一部のタンパク質等の生体関連物質は、酸化チタン-ナノシート表面へ吸着することがわかった。すなわち、シランカップリング剤等のスペーサ

一を介することなく、酸化チタン-ナノシート表面へ生体関連物質を直接に化学修飾が可能であることがわかった。

(DOWA グループ: DOWA エレクトロニクス株式会社 機能材料研究所 松本和幸)

ナノシートに関する文献を中心とした情報収集を行った。また、松本グループの指導を受け、ナノシート合成の為にインフラの整備、代表的なナノシート合成実習による合成手順や評価手順の確認など次年度に向けた準備を行った。更に、次年度の研究テーマとしてグラフェン、酸化チタンナノシートによる蓄電池、燃料電池関係の材料応用を検討する事とした。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

今年度は松本グループのみ

- ① 1) Shintaro Ida, Yuki Sonoda, Keita Ikeue, and Yasumichi Matsumoto,
“Drastic changes in photoluminescence properties of multilayer films composed of europium hydroxide and titanium oxide nanosheets”,
Chem. Comm., 46, 877-879 (2010). DOI: 10.1039/b917921f
- ② 2) Ozge Altuntasoglu, Yuki Matsuda, Shintaro Ida, and Yasumichi Matsumoto,
“Syntheses of Zinc Oxide and Zinc Hydroxide Single Nanosheets”,
Chem. Mater., in press.