

「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

H24 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

(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: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、種々のナノシートおよび層状体の合成とそれらの機能評価を行った。本年度得られた主な成果を以下に示す。

1) 酸化グラフェン(GO)ナノシート

・電解酸化によって作製した酸化グラファイト(多層 GO)に関する研究

各種グラファイト電極(グラシーカーボン(GC)電極、HOPG 電極)を純水中、高電圧で電解酸化することにより酸化グラファイト GO を得ることができた。その XPS 分析からハマー法によって作製した酸化グラファイトとほぼ同じ組成であることを明らかにした。電圧により、容易に酸化度を制御することができた。これを電解還元する事により、還元した酸化グラファイト rGO を得た。GC, GO, rGO の電気化学二重層容量を測定することにより、rGO は GC や GO に比べて大きな容量を持っていた。また、HOPG に作製した rGO の容量は GC とほぼ同じ容量を示し、グラファイトのエッジよりも表面の官能基が重要であることを示唆している。rGO のグラムあたりの容量は、6000F/g と理論容量 500F/g の 10 倍になった。rGO の高い容量は表面に生成した CH 基に基づく。また、電解で作製した rGO は酸素還元電極触媒として高い活性を有しているが、酸素還元反応は主に 2 電子反応で、過酸化水素が生成物となった。この表面に酸化鉄や酸化コバルトを生成させると 4 電子反応に近づき、活性も大幅に増大した(論文投稿中)。

・酸化グラフェンと金属錯体ハイブリッド体の作製と機能評価

酸化グラフェンとハイブリッドできそうな種々の金属錯体の合成と機能評価を行った^{2,3,4,5,6,7,8}。現在酸化グラフェンとのハイブリッド体を構築している⁶。特に酸化グラフェンと鉄フタロシアニン錯体を混合し、還元する事により、酸素還元触媒活性の高い電極を作製することができた(特許 3、論文投稿中)。この場合、錯体はモノレイヤーに近い状態で GO に結合することが重要である。中心の鉄イオンは GO の酸化物イオンと結合する。これを還元する事により、直接に炭素と鉄は結合するようになり、かつ鉄は還元されて2価になる。このようにして作製した錯体/rGO ハイブリッド電極の活性は、有名な Pt/C 電極触媒より高く、非貴金属電極触媒では最高の活性を示した。

・光還元反応による感応基の変化と電子伝導性、プロトン伝導性

GO の光還元によって、各官能基がどのように変化するか追跡した。その結果、光照射時間と共に、エポキシ基が消滅し、水酸基が増加する事が見られた。当然の事として、酸素含有量は減少する。同時に電子伝導性も追跡した。その結果、酸素含有量が約 25%程度以下になると電子伝導性は増加した。これは GO の中に π 共役系のドメインが生成することによる。一方、GO の低湿度での高いプロトン伝導性が発見された。このプロトン伝導性は表面に生成しているエポキシ基による物

である。このようにして、光照射により、電子伝導体やプロトン伝導体へ制御することが可能になる¹⁾。

・酸化グラフェン燃料電池(GOFC)

酸化グラフェンのプロトン伝導性を利用する事により、これを固体電解質とした燃料電池 GOFC を構築することができる。水素と酸素の電極触媒として両面に白金をスパッタしたものでその特性を測定すると低湿度や低温(20°C)で 10mA/cm² 程度の電流が得られ、作動することが確認された。今後電極と電解質の界面の構造が改良されれば GOFC の実用化も夢ではない(特許 No.2)。

2) その他のナノシートとそれらの層状体

・酸化亜鉛層状体

Zn²⁺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。昨年度までは、そのメカニズムが明らかでなかったが、発光スペクトルの変化から、それが ZnO 層と DS 体の界面で相互作用する部分に、酸素欠陥(O[•])が生じており、それが互いに相互作用し強磁性を示すようになったことが明らかとなった。このように層状体の界面は特殊な機能を有している場合があり今後の新たな研究の場となろう⁸⁾。

(栗原グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 栗原清二)

1) 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

・サーモトロピック液晶におけるナノシート等微小物体の光捕捉操作

光応答性が異なる数種のアゾ分子およびアゾポリマーとナノシート(酸化グラフェン、発光性金属酸化物ナノシート、マイカ)を複合化した外部刺激応答性アゾ分子/ナノシート複合体を作製した。これらの複合体について、サーモトロピック液晶中での光刺激による運動挙動(光捕捉操作)を評価した結果、任意の場所へのナノシートの集合操作が可能であった。

2) 複合体の光機能性評価と光物性制御

・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

ポリグリシジルアクリレートを母材とした酸化グラフェン/ポリマー複合体における EL 素子について、作製条件と誘電率または EL 発光強度との相関を評価した結果、より低い温度での溶媒留去・アニリングにより作製した素子はより高い誘電率と EL 発光の増強を示すことが示唆された*(論文投稿中)。また、EL 素子に適用可能な発光性ナノシートの開発と EL 素子への導入を検討した。発光性ナノシートからの PL は確認できた一方で、現段階で EL 発光は確認できなかった。

・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

ナノシート含有ポリマー複合レーザー素子開発のために、レーザー発振素子の発振部となるポリ

マー多層膜ミラーを作製した。このとき、ポリマーの一部にアゾ部位を導入することにより、外部刺激に応答してレーザー発振の On-Off および偏光性が制御可能となる素子の開発を目指している。発光体として有機色素を用いた素子を作製したところ、レーザー発振挙動が観測された。

(井原グループ:熊本大学大学院自然科学研究科 井原敏博)

24年度は、酸化グラフェン(GO)上でのDNAのハイブリダイゼーションを利用したバイオセンシングに関する基礎的検討を行った。幾つかの系を想定しているが、いずれの系においても、GO上で配列特異的にハイブリダイズして二本鎖がGOを離れ、DNAに修飾した発光体の発光がオンになる。その際、DNA鎖の交換、あるいは発光シグナル発生の過程が繰返す仕組みを導入することでシグナル増幅を意図している。そこで、1)GO上でのハイブリダイゼーションと2)増幅の二つの過程について、反応条件の検討を行った。

1)1本鎖DNAはGOに非常に強く吸着するが、2本鎖になるとGOへの吸着は弱くなる。この性質を利用したバイオセンシングが既に幾つか報告されているが、本系では末端に長い1本鎖を突出させた2本鎖DNAをGO上に吸着させ、鎖交換反応を利用することにした。従来型の、GOからの脱着を利用する方法では、疎水的な塩基が多い場合など非常に剥がれにくく、分析対象の配列を選ぶことがあった。これに対して、GO上での鎖交換反応を利用する方法では、効率が高く、また反応も従来型に比べて速いことが明らかになった。

2)2つの増幅系の検討を行っている。一つ目の系では、DNAの骨格中に光により切断を受けるユニットを導入した。ここでは、強い消光作用を持つGOとの距離が離れてはじめて反応することを期待している。すなわち、切断部位を持つDNAとターゲットDNAがハイブリダイズして二本鎖を形成し、これがGOから離れると照射している光によってこのDNAが切断され、二本鎖の安定性が落ちるので二本鎖は解離し、ターゲットはまたGO上の光切断性のDNAとの相互作用にまわるができる。光切断活性を持つDNAの合成に成功し、切断条件を検討し、数分の光照射で切断可能であることがわかった。次に、フルオレセインの還元型の前駆体であるフルオレシンの自己増幅型の酸化反応を利用したシグナル増幅系の検討を行った。エオシン修飾DNAをGO上に固定化しておき、消光させておくと、上記配列特異的なGOからの脱離によりはじめてフルオレシン酸化の光触媒としてはたらくことを期待している。一旦フルオレセインが生成するとこれが(生成物が)自己触媒的にフルオレシンの酸化反応の触媒としてはたらく。条件検討の結果、フルオレセインが増幅する条件を見出すことができた。

今後は上記の系をGO上で組み合わせて高感度なバイオセンサーを構築する。

(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)

本年度も引き続き、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することにより、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: DOWA エレクトロニクス株式会社 機能材料研究所 田上幸治)

- 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、成膜方法の検討を行った。得られた膜の光透過率は90%以上となり、透明電極としては十分な特性が得られた。塗膜と基板の密着強度が課題。
- グラフェン電極を用いた他の応用技術の評価も行った。新たに導入した電気化学セルを用いて測定した結果、松本グループが新規に作製したグラフェン電極は高い電気容量をしめし、スーパーキャパシタ用の電極として使用できる可能性がある事がわかった。

§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. Michio Koinuma, Chikako Ogata, Yuki Kamei, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Yusuke Watanabe, Takaaki Taniguchi, Kengo Gezuhara, Shinya Hayami, Asami Funatsu, Masayo Sakata, Yutaka Kuwahara, and Yasumichi Matsumoto, “Photochemical Engineering of Graphene Oxide Nanosheets”, *J. Phys. Chem. C*, 116 (37), 19822–19827 (2012). (DOI: 10.1021/jp305403r)

2. Takaaki Taniguchi, Makoto Echikawa, Yuki Naito, Hikaru Tateishi, Asami Funatsu, Chikako Ogata, Yukihiro Komatsubara, Nobuhiro Matsushita, Michio Koinuma, and Yasumichi Matsumoto, “Ce-surfactant Lamellar Assemblies with Strong UV/Visible Emission and Controlled Nanostructures”, *J. Mater. Chem.*, 22 (38), 20358–20362 (2012). (DOI: 10.1039/c2jm33265e)
3. Yasuka Komatsu, Kazuya Kato, Yuuki Yamamoto, Hidenobu Kamihata, Young Hoon Lee, Akira Fuyuhiko, Satoshi Kawata, and Shinya Hayami, “Spin-Crossover Behaviors Based on Intermolecular Interactions for Cobalt(II) Complexes with Long Alkyl Chains”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 16, 2769–2775 (2012). (DOI: 10.1002/ejic.201101040)
4. Young Hoon Lee, Emi Kubota, Akira Fuyuhiko, Satoshi Kawata, Jack M. Harrowfield, Yang Kim and Shinya Hayami, “Synthesis, structure and luminescence properties of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 4'-terphenylterpyridine”, *Dalton Trans.*, 41(35), 10825–10831 (2012). (DOI: 10.1039/c2dt31245j)
5. Young Hoon Lee, Mohammad Razaul Karim, Yukino Ikeda, Tetsuya Shimizu, Satoshi Kawata, Akira Fuyuhiko, and Shinya Hayami, “Tris-Alkoxyphenylterpyridine Cobalt(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic and Mesomorphic Behaviors”, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 23 (1), 186–192 (2013). (DOI: 10.1007/s10904-012-9729-1)
6. Mohammad Razaul Karim, Hideaki Shinoda, Mina Nakai, Kazuto Hatakeyama, Hidenobu Kamihata, Takeshi Matsui, Takaaki Taniguchi, Michio Koinuma, Keita Kuroiwa, Mohamedally Kurmoo, Yasumichi Matsumoto, and Shinya Hayami, “Electrical Conductivity and Ferromagnetism in a Reduced Graphene-Metal Oxide Hybrid”, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (3), 323–332 (2013). (DOI: 10.1002/adfm.201201418)
7. Emi Kubota, Young Hoon Lee, Akira Fuyuhiko, Satoshi Kawata, Jack M. Harrowfield, Yang Kim, and Shinya Hayami, “Synthesis, structure, and luminescence properties of arylpyridine-substituted terpyridine Zn(II) and Cd(II) complexes”, *Polyhedron*, 52, 435–441 (2013). (DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.054)
8. 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 d⁰ Ferromagnetism in Molecularly-Thin Zinc Oxide Nanosheets”, *Adv. Funct. Mater.*, (in press). (DOI: 10.1002/adfm.201202704)

栗原グループ

9. Tomonari Ogata, Ryohei Yagi, Nozomi Nakamura, Yutaka Kuwahara, and Seiji Kurihara, “Modulation of Polymer Refractive Indices with Diamond Nanoparticles for Metal-Free Multilayer Film Mirrors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (8), 3769–3772 (2012).

(DOI: 10.1021/am300895s)

10. 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.* accepted.

井原グループ

11. 井原敏博、北村裕介 「スプリット型プローブの協同的錯体形成を利用する DNA の認識及び検出」 *分析化学*, 61, 193-206 (2012). (DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.193)
12. Yusuke Kitamura, Shikinari Yamamoto, Yuka Osawa, Hirotaka Matsuura, Toshihiro Ihara, “Versatile Allosteric Molecular Devices Based on Reversible Formation of Luminous Lanthanide Complexes”, *Chem. Commun.*, 49, 285-287 (2013). (DOI: 10.1039/c2cc36979f)
13. Yusuke Nakamura, Yoko Taruno, Masashi Sugimoto, Yusuke Kitamura, Hoi Ling Seng, Siew Ming Kong, Chew Hee Ng, Makoto Chikira, “The DNA Binding Site Specificity and Antiproliferative Property of Ternary Pt(II) and Zn(II) Complexes of Phenanthroline and N,N'-ethylenediaminediacetic acid”, *Dalton Trans.*, 42, 3337-3345 (2013). (DOI: 10.1039/c2dt32709k)

坂田グループ

14. Masayo Sakata, Asami Funatsu, Shohei Sonoda, Tatsuya Ogata, Takaaki Taniguchi, and Yasumichi Matsumoto, “Immobilization of Trypsin on Graphene Oxide Nanosheets for Increased Proteolytic Stability”, *Chem. Lett.*, 41 (12), 1625-1627 (2012). (DOI: 10.1246/cl.2012.1625)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数 (国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数 (国内 4 件)