文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム

平成 27 年度 「秀でた利用 / 大成果」









北海道大学

微細構造解析プラットフォーム

複合金属酸化物ナノワイヤの合成と構造解析

Ultrathin inorganic molecular wire based on transition metal oxygen octahedra

ユーザー氏名: 定金正洋 Masahiro Sadakane (広島大学 Hiroshima Univ.), 村山徹 Toru Murayama (首都大学東京 Tokyo Metropolitan Univ.), Zhang Zhenxin (神奈 川大学 Kanagawa Univ.), 上田渉 Wataru Ueda (神奈川大学 Kanagawa Univ.)

実施機関担当者:坂口紀史 Norihito Sakaguchi(北海道大学 Hokkaido Univ.)

Key Words Inorganic molecular wire, Transition metal oxide, Crystalline

概要 / Overview

全て無機物で構成され、遷移金属酸化物からなる分子状ナノワイヤの集合体結晶およびナノワイヤの合成 に成功し、構造解析を行った。このナノワイヤは、Mo(VI)とTe(IV)またはSe(IV)からなり、 { $(NH_4)_2[XMo_6O_{21}]$, (X = TeまたはSe)と表される。この分子状ナノワイヤは、1.2 nm幅であった。このような無機物の分子状ナノワイヤは他にほとんど例がなく、注目すべき新しい材料と考えられる。

The development of metal oxide-based molecular wires is of great importance in the fundamental research and practical application. However, examples of these materials are rare. Here, we report an all-inorganic transition metal oxide molecular wire prepared by disassembly of the corresponding crystals. The wires are comprised of molybdenum(VI) with either tellurium(IV) or selenium(IV): $\{(NH_4)_2[XMo_6O_{21}]\}_n$ (X = tellurium(IV) or selenium(IV)). The ultrathin molecular nanowires with widths of 1.2 nm grow to micrometer-scale crystals. The crystals can be disassembled into individual molecular wires through cation exchange and subsequent ultrasound treatment.

ナノワイヤ集合体の結晶構造解析 Structure characterization

Structure characterization

結晶構造 Crystal structure

ナノワイヤ集合体の単結晶構造解析を行ったところ、ナノワイ ヤは6個のMo-O八面体ユニットの中心にTeまたはSeが位置し、 積層構造を有していた。そのナノワイヤが規則的に集積し結晶 構造を構成していた(Fig. 1)。

Single crystal analysis showed six Mo-O octahedra surrounded one Te or Se ion in *a-b* plane, which formed a unit. The hexagonal units stacked along *c* axis to form a nanowire. The nanowires further packed parallel to form the material.



Figure 1. a), b) Hexagonal unit, c) single molecular wire, and d) crystal structure

TEM observation

実際に、側面方向および断面方向のTEM観察においても、上述した集積構造を有することが示された。

The nanowire array can be observed by TEM (Figure 2). Owing to the crystal orientation, it was easy to observe the packing of Mo-Te oxide nanowire along c direction and the packing of Mo-Se oxide nanowire in a-b plane.



Figure 2. a) TEM of Mo-Te oxide b) TEM of Mo-Se oxide

分子状ナノワイヤ Molecular wire isolation

◆て無機物から成る分子状ナノワイヤは、その集合体である酸 化物結晶の紛体(Fig. 3b)から容易に得られる。まずMo-Te複合 酸化物結晶をプロトン交換し、続いて超音波処理を行った(Fig. 3a)。得られたナノワイヤをTEM、AFMで観測を行ったところ、 ナノワイヤは1.2 nm幅であり、構造解析から得られた値と一致 する結果となった(Fig. 3c-f)。

Mo-Te oxide was readily to be isolated to form small particle even single nanowires of Mo-Te oxide by proton exchange and ultrasound. After proton-exchange, open gaps formed in the crystals. After ultrasound treatment, ultrathin nanowires were observed in TEM. AFM image and line profile showed that the thickness of an obtained material was ca. 1.2 nm, indicating that an isolated individual nanowire was obtained.



Figure 3. a) isolation process for obtaining single molecular wrie, b) SEM of H-exchanged Mo-Te oxide, c) TEM of Mo-Te oxide molecular wire, d) AFM of the molecular wire, e) line profile analysis, and f) proposed structures.

Nature Communications 6 (2015) 8731 に掲載



Name: 定金正洋(広島大学)、村山 徹(首都大学東京)、上田 渉(神奈川 大学)、坂口紀史(北海道大学) e-mail: sadakane09@hiroshima-u.ac.jp, murayama@tmu.ac.jp, uedaw@kanagawa-u.ac.jp, sakaguchi@eng.hokudai.ac.jp





日本原子力研究開発機構

微細構造解析プラットフォーム

水加ヒドラジン酸化免媒の in-situ XAFS 解析 In-situ XAFS study for hydrazine electrooxidation catalysts ユーザー氏名:坂本友和 Tomokazu Sakamoto,岸浩史 Hirofumi Kishi,山口進 Susumu Yamaguchi,田中裕久 Hirohisa Tanaka (ダイハツ工業株式会社 Daihatsu Motor) 実施機関担当者:松村大樹 Daiju Matsumura,田村和久 Kazuhisa Tamura,西畑保雄 Yasuo Nishihata (日本原子力研究開発機構 JAEA) ▶ Key Words

概要 / Overview

Contact

エネルギー密度の高い液体燃料として、水加ヒドラジン(N₂H₄・H₂O)を燃料として使用し、<u>電極触媒材料として貴重な貴金属資源を使わない</u>アニオン形燃料電池自動車を産官学の連携で開発してきた。燃料電池の出力と耐久性の向上を両立するためには、電極上での素反応の理解が重要である。本研究では「insitu XAFS」手法を用いて反応中の電極触媒の電子状態等を解析し、理論計算と相関を確認しながら水加ヒドラジン酸化反応のメカニズムを検討した。

We have developed direct hydrazine hydrate type anion exchange membrane fuel cell vehicles (AEMFCVs) <u>using non-PGM</u> (<u>non-platinum group metal</u>) <u>catalysts</u> by industrial - academic - government cooperation. Hydrazine hydrates are considered liquid chemical substances of high energy density. Understanding the mechanism of hydrazine electrooxidation reaction on a catalyst surface is critically important for the design and deployment of hydrazine hydrate-based fuel cell technology in realistic environment. Based on XAFS experiments and DFT calculations, we propose a possible reaction mechanism for catalyzed hydrazine electrooxidation on a catalyst surface.





Name:坂本友和(ダイハツ工業株式会社)、西畑保雄(日本原子力研究開発機構) e-mail:tomokazu.sakamoto@dk.daihatsu.co.jp, yasuon@spring8.or.jp





微細加エプラットフォーム



概要 / Overview

光波長測定装置用、小型波長掃引光源モジュールの一部として、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)基板を用いた、 光センシング用音響光学波長可変フィルタ(Acoust-Optic Tunable Filter, AOTF)を作製し、AOTF上の櫛 歯電極に印加する周波数に応じてシャープな波長が選択的に出力出来る事を確認した。手のひらサイズの 光源モジュールも試作し、評価試験を進めている。

An Acoust-Optic Tunable Filter (AOTF) for wavelength tunable light source, wavelength monitoring system has been successfully fabricated on a LiNbO_3 substrate. By changing the frequency of RF signal at the comb electrode on the AOTF, wavelength tuning of the output light has been successfully demonstrated. This AOTF embedded in a miniature palmtop-size light source module is now under evaluation.

ニオブ酸リチウムウェハーにTi膜をパターニングし、その後、酸化拡散炉にてTi光導波路を形成、さらにTi光導波路上に櫛歯電極を形成した。これらのウェハからAOTFチップの切り出しを行い、光源モジュールを作製した(図1)。またAOTFチップ上に形成されているTi光導波路に光を加え、櫛歯電極にRF信号を印加することで特定波長が得られるか確認を行った。印加する周波数に応じてシャープな波長が選択的に出力出来る事を確認した(図2)。また作製した光源モジュールを用いて光波長測定装置の試作を行った。試作品にはフィールドにおける試験を見据えたインフラ健全度監視に適した測定装置の仕様(サンプリング周波数、測定精度、使用温度範囲等)を盛り込んだ。現在、測定性能に関わる評価試験を進めている。





179MHz 175MHz

177MHz

183MHz

181MHz

0.120

図1 試作した光源モジュール。今回作製した音響光学波長可 変フィルタ(Acoust-Optic Tunable Filter, AOTF)チップが中央に 搭載されている。 図2 試作したAOTFチップによる光波長可変フィルタの特性。 AOTFチップ上に形成した櫛歯電極に印加する高周波信号の周 波数により、シャープな波長が選択的に出力できることが確認 できた。

本開発は、関東経済産業局の平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業における、「光波長測定装置用、小型波長掃引光源モジュールの開発」の一部としても行った。



171MHz

173MHz



早稲田大学

微細加エプラットフォーム

マイクロ流体有機ELの作製と電界発光特性

Development of microfluidic organic light-emitting devices

ユーザー 氏 名 :安達千波矢 Chihaya Adachi (九州大学 Kyushu Univ.)

実施機関担当者:水野潤 Jun Mizuno, 笠原崇史 Takashi Kasahara, 小林直史 Naofumi Kobayashi, 桑江博之 Hiroyuki Kuwae, 庄子習一 Shuichi Shoji (早稲田大学 Waseda Univ.)

Key Words

Microfluidic OLEDs, Liquid organic semiconductor, Microfluidics

概要 / Overview

液体有機半導体による有機ELは、従来の固体有機ELと異なる新たな形態を持つ光源として期待されている。我々はこれまでに、液体有機半導体の集積化・制御を目的としマイクロ流体技術と液体有機ELを融合させたマイクロ流体有機ELを提唱した。本研究では次世代ディスプレイ実現に向け、MEMS微細加工技術と自己組織化膜を用いた異種材料接合技術によって、集積化マイクロ流路構造を有し、可視光領域を幅広くカバーするマイクロ流体白色有機ELデバイスを開発した。

A liquid organic light-emitting diodes (OLEDs) which uses an liquid organic semiconductors (LOSs) as the emitting layer has been increasing interest for novel organic electronic devices. Previously, microfluidic OLEDs that combined liquid-OLEDs with microfluidic technologies was proposed in order to integrate LOSs on a single chip and utilize liquid features. Here, we demonstrated a novel microfluidic white OLED (microfluidic WOLED) based on integrated sub-100-µm-wide microchannels. The fabricated device exhibited white electroluminescence, which broadly covered the visible light spectrum, via simultaneous greenish-blue and yellow emissions. The proposed device has potential applications in future flexible liquid-based displays.

次世代ディスプレイにむけたマイクロ流体白色有機EL Microfluidic white OLED for next generation display technology



● マイクロ流体有機ELデバイスの特徴

液体有機ELに、これまで化学・生化学分野で発展しMEMS技術によって作 製されるマイクロ流路システムを融合した。流路への液体の注入により発光 層が高真空プロセスを用いずに容易に形成できる。また、流体制御特徴を活 かすことで、一つの基板上での種類の異なる液体材料の集積化が可能となる。



● コンセプト

・数10 μm幅の微細マイクロ流路を集積化させたストライプ構造

・青緑色と黄色の液体発光材料をストライプ流路に交互に注入

・電圧印加により青緑色と黄色の同時EL発光

可視光領域を幅広くカバーするマイクロ流路からの白色発光 White EL emission covered the visible light spectrum



作製したマイクロ流体白色有機ELデバイス



マイクロ流体白色有機ELの(a)ELスペクトルと(b)CIE値

Reference: N. Kobayashi, et al., Scientific Reports., 5 (2015) 14822.



微細マイクロ流路に交互に青緑

色及び黄色の有機液体半導体材 料を注入することで、可視光領

域を幅広くカバーした白色EL発 光が実現できることを示した。

自由に形状が変形できる液体材

料を用いることで、従来の固体

有機半導体薄膜を用いた有機EL

デバイスとは異なる特徴を有す

る、新しいディスプレイや照明

への応用が期待される。今後は



TFA誘導体



・TFA誘導体化により熱分解は防止され、また、両ジアステレオ マーのピークは良好に分離された



エチルフェニデート イソプロピルフェニデートメチルナフラ

Forensic Sci. Int., 251(2015)e15-e17.

K. Tsujikawa, Y.T. Iwata, M. Inoue, S. Higashibayashi, H. Inoue,

Reference

Contact



分子・物質合成プラットフォーム

溶出順序を自在に反転できるキラル固定相の開発

Development of chiral stationary phases capable of reversible switching of the elution order

ユーザー氏名 :前田勝浩 Katsuhiro Maeda,下村昂平 Kohei Shimomura,井改知幸 Tomoyuki Ikai,石立涼馬 Ryoma Ishidate,加納重義 Shigeyoshi Kanoh (金沢大学 Kanazawa University)

実施機関担当者 : 八島栄次 Eiji Yashima (名古屋大学 Nagoya University)

Key Words Helical polymer, Chiral stationary phase, Switching

概要 / Overview

固体状態でらせんの巻き方向を反転させることが可能なポリアセチレン誘導体の合成に成功し、本特性を 利用してエナンチオマーの溶出順序を自在に反転(スイッチング)できる高速液体クロマトグラフィー (HPLC)用のキラル固定相の開発に世界で初めて成功した。さらに、「側鎖構造の化学修飾」および 「化学結合による担体への固定化」によって、多種多様なキラル化合物を光学分割可能な高性能かつ高い 耐久性を兼ね備えた実用的なキラルカラムの創製が可能であることを実証した。溶出順序を自在に反転で きる本カラムは、キラル化合物の大量分取に特に最適であり、産業分野への応用が期待できる。

We developed an unprecedented switchable chiral column for HPLC, in which the elution order of enantiomers is switched at will, on the basis of reversible switching and subsequent memory of macromolecular helicity in polyacetylenes by sequential treatment with chiral alcohols in the solid state. In addition, modification of the pendants and immobilization onto silica support provided highly efficient and durable columns capable of resolving various racemates. The elution order switchable chiral column is particularly suitable for preparative resolution and their practical application in industrial fields has been expected.

固体状態でのらせん構造制御とその応用 Helicity control in the solid state and its application

ポリアセチレンの側鎖にビフェニル基を導入した新規ポリアセチレン(poly-A)を合成し(図1a)、固体状態で光学活性アルコール(1)と相互作用させることによって、ポリマー主鎖に一方向巻きのらせん構造が誘起されるだけでなく、一旦誘起されたらせん構造が光学活性アルコールを除去した後も記憶として保持されることを見出した(図1b)。さらに、対掌体で処理することで、らせんが反転することも明らかにした。



Reference: Chem. Lett. 2015, 44, 946.





図2. (a) (S)-1 または (b) (R)-1 を用いて一方向巻きらせん構造を反転・記憶 したpoly-Aによるrac-2の光学分割結果.

分子設計に基づいたカラム性能の向上 Improvement in column performance by molecular design

- 水素結合を介した相互作用が期待できる極性官能基(X)を側鎖に 導入したpoly-Bが、多種多様なキラル化合物に対して極めて高い 光学分割能を有することを明らかにした(図3)。
- ポリマーをシリカゲル担体上に化学結合を介して固定化することにより、カラムの耐久性が飛躍的に向上し、溶出順序の反転が繰り返し可能な実用性の高い「化学結合型キラルカラム」の開発に成功した。

産業分野への波及効果 Ripple effect in industrial fields

キラルカラムを用いたHPLCによる光学分割により市場に供されている医薬品の売上高は約6,000億円にも達しており(2008年)、今後さらに増えることが予想される。目的とする高付加価値キラル化合物群の迅速な分離と供給には、溶出順序の制御が極めて重要であるが、これを可能にするキラル材料・技術はこれまでに皆無であった。固体状態でらせんの向きを自在に制御可能な本キラルカラムにより、キラル物質の格段に効率的な分離と創製プロセスの開発が可能となり、キラル 生理活性物質を扱う産業分野への多大な貢献が期待できる。





使えるナノテク 装置とエキスパートの全国ネットワーク ~1000台以上の最新機器とノウハウを提供~

Advanced Characterization 微細構造解析 lanotechnology Platform プラットフォーム

主要研究設備

マルチビーム超高圧電子顕微鏡、収差補正分 析電子顕微鏡、単原子分析電子顕微鏡、陽電 子プローブマイクロアナライザー装置、軽元素対応 型超高分解能走查透過型電子顕微鏡、反応 科学走查透過電子顕微鏡、極低温高分解能 透過電子顕微鏡、超高圧電子顕微鏡、放射光 SPring-8ビームライン、電子分光型高圧電子 顕微鏡



主要研究設備

電子ビーム露光装置、ステッパー、スパッタ装置 RIE (Reactive Ion Etching) 装置、CVD 装置、収束イオンビーム装置、レーザー加工装置、 膜特性計測·分析装置、形状計測装置、表面 計測装置(SEM等)



主要研究設備

Canotech Japan

エリアから探す

地営をクリックすると、 そのエリアで取り込み後席した 共同局数のページが表示されます。

*7# *8E

01948223 X m/ 0 01948243 711 SX 0

0日 →近後

研究分野から探す

■ 説練加工 ■ 分子・物料合成

研究機関から探す

- 北京並大方
- 竹橋和学校総大方
> 開北大学
> 物件,村村研究編構
> 正常知道理由研究所
> 世際大学
> 世際大学
- 世際大学
- 「福大学

核磁気共鳴装置、光分析装置、質量分析 ・その他材料評価、バイオ用光学顕微鏡、 バイオ評価、真空成膜装置や薄膜/ナノ調製加 工、化学材料合成・素子作成、バイオ調製、 透過型電子顕微鏡(TEM)、表面分析(走查 電子顕微鏡(SEM)/EDX/EPMA、電子分光 (XPS/UPS/AES))、X線回折装置、走査型 トンネル顕微鏡(STM)/原子間力顕微鏡 (AFM)

354年日 (ナノアクノロク・プラトラオーム) 6一年ムレモ、自由な正年公の454

192

+2.80

▶東北

> II W



敞細構造解析

プラットフォーム 10機関

センタ ■事業全体の調整・推進

Phone: 029-859-2777