

中嶋 直敏

九州大学大学院工学研究院・教授

「溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン」

## §1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトでは、本研究代表者が提案・展開してきた溶解カーボンナノチューブ(CNT)を素材とした次世代のナノカーボンハイブリッド高性能ナノ構造体の創出を目的に、研究を展開している。本研究により、透明導電性薄膜、無加湿燃料電池ナノ触媒、ナノ細線デバイス、アクチュエータ、MEMS バイオメディカル材料など、21 世紀の科学技術を支える画期的なナノ構造体を開発する。今年度の主な成果は次のようである。

- i) 18 種の螺旋度(カイラリティ)をもつ単層カーボンナノチューブ(SWNT)の電子準位を正確に決定し、これらに対するマイクロ環境効果の重要性を指摘した。
- ii) (6,5)SWNT の単離のメカニズムを明らかにした。
- iii) CNT/バイオハイブリッド材料の機能に関して、細胞との相互作用を評価した結果、CNT は細胞の機能発現や遺伝子発現を良好に維持することがわかり、優れたバイオマテリアルとなる可能性が示された。

これらの基礎成果は、次年度への展開の重要な基盤を与えるものである。

## §2. 研究実施体制

(1)九州大学グループ

- ① 研究分担グループ長:中嶋 直敏 (九州大学大学院工学研究院、教授)
- ② 研究項目
  - i) プロジェクト A:未解明な CNT 基盤特性の解明(SWNT 電子準位決定とバンドギャップ制御、CNT ナノ構造解析)
  - ii) プロジェクト B:ボトムアッププロセスにより創出した CNT ハイブリッド材料の機能開発(単一カイラリティ識別・単離、CNT 自己組織化膜、CNT 超分子ハイブリッド)
  - iii) プロジェクト C:トップダウン/ボトムアップ技術融合により構築した CNT デバイス開発

(次世代ナノリソグラフィーとの融合、光リソグラフィーとの融合、MEMS テクノロジーとの融合)

(2) 北九州市立大学グループ

- ① 研究分担グループ長: 中澤 浩二 (北九州市立大学国際環境工学部、准教授)
- ② 研究項目
  - i) 溶解 CNT マテリアルを利用した細胞マニピュレーション技術の開発  
マテリアル開発と細胞-マテリアル相互作用の解析  
細胞マニピュレーション技術の確立と性能評価
  - ii) 溶解 CNT マテリアルを利用した金属イオンの新規  $\mu$ TAS の開発  
光スイング抽出分離システムの開発  
金属イオンの  $\mu$ TAS の開発

(3) 福岡歯科大学グループ

- ① 研究分担グループ長: 川口 稔 (福岡歯科大学歯学部、講師)
- ② 研究項目
  - i) カーボンナノチューブ/抗体複合体による分子ヒーターの実験

### §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)

(1)「九州大学」グループ

**プロジェクト A:**

**テーマ A1:** 分光電気化学的な手法を駆使することで多種の(n,m)SWNT の電子準位を決定し、そのバンドギャップ制御を達成するのが最終目標である。昨年度、15種の(n,m)SWNT の電子準位を正確に求めることに成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 7665 (2009):VIP 論文に選定)。本年度は、これを進めて、トータル 18 種の(n,m)SWNT の電子準位を正確に求めた。さらに、電子準位に対する大きなマイクロ環境効果を見出し、電気化学手法で求めたバンドギャップと光学的手法で求めたバンドギャップの相関を解析した (*J. Am. Chem. Soc.*, 2010)。

**テーマ A2:** プローブ顕微鏡技術等を用いて溶解 SWNT のナノ構造を丹念に観察することでナノ構造を明らかとし、ナノ構造と機能性との相関を明らかにすることが最終目標である。昨年度、長さ分離オリゴ DNA/SWNT ハイブリッド分子プローブ顕微鏡解析と分光特性およびその安定性を評価した (*Nanoscale*, 2010)。今年度は、これを受けて、これらの分離 SWNT の蛍光寿命の長さ依存性を解析した。また、オリゴ DNA/SWNT ハイブリッドとがん細胞特性を持つポリマーとのハイブリッドを作製し、それらの構造についての基礎知見を得た。

## プロジェクト B

テーマ B1: 単一カイラリティまたは半導体性・金属性等の特定の物性をもつ SWNT の識別・単離することが最終目標である。昨年度、金属イオンと SWNT とのカイラリティ選択的反応を利用し SWNT 上に「重し」となる金属ナノ粒子を析出させ、密度勾配遠心法にて「重くなった」単一カイラリティ SWNT 分離という新しいコンセプトを達成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 5435-5438 (2009))。今年度は、DNA とコール酸ナトリウム可溶化 SWNT 系で置換挙動の詳細を調べ、置換挙動のカイラリティ依存性を明らかにした。

テーマ B2: 溶解 CNT から ITO に代わり得る透明導電性 CNT フィルムを作製するのが最終目標である。今年度、長さが異なる4種の SWNT を素材として、スプレー法で SWNT フィルムをガラス基板上に作製を試みたところ、長さが 100 $\mu\text{m}$  を超える SWNT のみが、自立透明 CNT フィルムを形成し、光透過率 90%、シート抵抗 210 オームを実現した (*J. Am. Chem. Soc.*, 2010)。

テーマ B3: ポリベンズイミダゾールで可溶化した CNT 複合体を素材とした、中温 (100-200 $^{\circ}\text{C}$ )、無加湿で作動する、次世代の燃料電池触媒の開発を目的として研究を行った。作製の複合体に白金 (直径 数 nm) を担持させた触媒を合成し、これが、120 $^{\circ}\text{C}$  無加湿で燃料電池触媒として作動することを見出した (*J. Mater. Chem.*, 2010)。

## プロジェクト C

本研究では近赤外光駆動 SWNT/ポリマー複合体を使った光駆動デバイス、および近赤外光駆動アクチュエーティング機能開拓等を最終目標とする。本年度は、サブマイクロスケールでの SWNT/高分子複合ゲルカプセルの作製に成功し、この特性解明を行っている。今後、作製した複合ゲルカプセル中の SWNT に薬剤 (抗がん剤等) を保持させ、近赤外光照射による薬剤の放出研究を行う。

### (2) 「北九州市立大学」グループ

北九州市立大学のグループでは、溶解 CNT と MEMS テクノロジーの融合技術として、「溶解 CNT マテリアルを利用した細胞マニピュレーション技術の開発」および「溶解 CNT マテリアルを利用した金属イオンの新規  $\mu\text{TAS}$  の開発」に取り組み、溶解 CNT を利用したバイオ系および分離分析系の新しい技術開発を進めている。

「細胞マニピュレーション技術」においては、新しい細胞培養マテリアルとして、コラーゲンゲルやアガロースゲル内に溶解 CNT を複合化した光応答性 CNT/ハイドロゲルを開発した。細胞接着性を有する CNT/コラーゲンゲルでは、近赤外光照射によってゾル化が誘導され、照射部位のみの細胞を選択的に剥離できることを見出した。また、細胞非接着性を有する CNT/アガロースゲルでは、近赤外光照射によるゾル化によって、照射部位のみに細胞接着面を形成させることに成功した。これらの結果より、開発した光応答性 CNT/ハイドロゲルは、細胞の選択的回収技術やマイクロパターンニング技術へ展開できる可能性が示された。

「金属イオンの新規  $\mu$ TAS」においては、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)にアシッドホスホキシエチルメタクリレートを複合化したゲルは 30~50°Cで緩やかに相変化に伴う体積変化が進行することを確認した。この体積変化に伴い、25°Cと50°Cにおける  $\text{Eu}^{3+}$ の吸着能は、50°Cにおいて高くなることが示された。また、この複合化ゲルに溶解CNTを分散性よく複合化することも可能となった。CNTを複合化したゲルは、ハロゲン光源からの光照射に応答し、光照射によるゲルの収縮が進行した。これに伴い、光応答による吸着能のコントロールが可能となった。現在、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)とアシッドホスホキシエチルメタクリレートの組成による体積変化の度合いおよび吸着能について最適化を進めている。

### (3) 福岡歯科大学グループ

福岡歯科大学グループは、酸処理したSWNTの生体内分散性を向上させるためのDNA処理と抗体を結合させたSWNT/抗体複合体の標的タンパクとの特異的結合性の評価を行った。

酸処理したSWNTは培地中で速やかに凝集するため、生体内での分散安定性に問題がある。そこで酸処理したSWNTを二重鎖DNAで処理したSWNT/DNAを調製したところ、培地中での分散安定性が飛躍的に改善された。そこで、このSWNT/DNAにアビジン-ビオチン反応によって抗ヒトIgG抗体を結合させたSWNT/DNA/抗体複合体を調製して、これを基本モデルとした標的タンパクとの特異的結合性の評価を行った。その結果、SWNT/DNA/抗体複合体は優れた選択的結合性を示し、その反応性はDNAで処理しないSWNT/抗体複合体と同程度であったことから、DNA処理が分散安定性向上に加えて複合体の反応性を阻害する因子とならないことが明らかとなった (*International J. Nanomedicine*, in press)。本年度の結果から、SWNT/DNA/抗体複合体の基本モデルが本研究で達成を目指すスマート温熱デバイスとなりうることが明らかとなった。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 9件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 3件)

#### ● 論文詳細情報

1. Q. Liu, T. Fujigaya, Tsuyohiko, H-M. Cheng, N. Nakashima, “Free-standing Highly-conductive Transparent Ultrathin Single-walled Carbon Nanotube Films”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16581-16586 (2010).
2. Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Yamamoto, N. Nakashima, Y. Kanemitsu, “Length-Dependent Photoluminescence Lifetimes in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12905-12908 (2010).

3. G. Nakamura, Y. Tanaka, Y. Niidome, and N. Nakashima, "Efficient Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Tea Solutions", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 3815-3821 (2010).
4. Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, "Strong Micro-Dielectric Environment Effect on the Band Gaps of  $(n,m)$  Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13072–13077 (2010).
5. Y. Yamamoto, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, "Fundamental properties of oligo double-stranded DNA/single-walled carbon nanotube nanobiohybrids", *Nanoscale*, **2**, 1767-1772 (2010).
6. T. Fujigaya, T. Morimoto, N. Nakashima, "Isolated Single-walled Carbon Nanotubes in a Gel as a Molecular Reservoir and Its Application to Controlled Drug Release Triggered by Near-IR Laser Irradiation", *Soft Matter*, **7**, 2647-2652 (2011).
7. K. Matsumoto, T. Fujigaya, K. Sasaki and N. Nakashima, "Bottom-up Design of Carbon Nanotube-based Electrocatalysts and their Application in High Temperature Operating Polymer Electrolyte", *J. Mater. Chem.*, **21**, 1187-1190 (2011).
8. T. Fujigaya, J-T. Yoo, and N. Nakashima, "A Method for the Coating of Silica Spheres with an Ultrathin Layer of Pristine Single-walled Carbon Nanotubes", *Carbon*, **49**, 468-474 (2011).
9. K. Matsumoto, T. Fujigaya, H. Yanagi and N. Nakashima, "Very-High-Performance Alkali Anion-Exchange Membrane Fuel Cells", *Adv. Functional Mater.*, **21**, 1089–1094 (2011).
10. Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, "Chirality-Dependent Changes in the Density of Single-walled Carbon Nanotubes Oxidized by Tetrachloroaurate", *Mol. Crystal. Liquid Crystal*, in press.
11. M. Kawaguchi, J. Ohno, A. Irie, T. Fukushima, J. Yamazaki, and N. Nakashima, "Dispersion stability and exothermal properties of DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes", *International J. Nanomedicine*, in press.
12. J-T. Yoo, H. Ozawa, T. Fujigaya and N. Nakashima, "Evaluation of Affinity of Molecules for Carbon Nanotubes", *Nanoscale*, in press.

#### (4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1件)
- ② CREST 研究期間累積件数 (国内 3件)