

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. 研究実施体制

### (1) 中嶋グループ

① 研究代表者: 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) 中澤グループ

① 主たる共同研究者: 中澤 浩二 (北九州市立大学国際環境工学部、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) 川口グループ

① 主たる共同研究者: 川口 稔 (福岡歯科大学歯学部、講師)

## ② 研究項目

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

### §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)

#### (1) 中嶋グループ

##### プロジェクト A:

分光電気化学的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。H21年度に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。H22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.*, **132**, 13072–13077, 2010)。この成果を元に、H23 年度は、電気化学手法による SWNT バンドギャップ制御に関する研究を進めている。また、これまで、(n,m)SWNT 電子準位決定は、フィルム系で行なって来たが、H23年度は、水溶液系での(n,m)SWNT 電子準位を決定に関する研究を行ない、基本的には、フィルム系、溶液系とも類似の結果を示すことがわかった。本研究の「その場 PL 分光電気化学測定法」は非常にシンプルな計測手法であり、PL が検出できるすべての SWNT の電子状態を正確に評価できる。得られた成果はナノチューブ科学の基礎をなすとともに、SWNT を用いたナノデバイスの設計においても重要であり、CNT の基礎科学、物性解明とその応用に大きく寄与する。

##### プロジェクト B

プロジェクト B においては、基礎研究として SWNT カイラリティ認識、分離、および溶解カーボンナノチューブをボトムアップ的に組み上げた素材に基づいた新しいナノ複合材料を構築することを狙いとしている。SWNT は多種のカイラリティをもった混合物として合成される。これら混合物から所望の特性を持つ単一カイラリティの SWNT を分離することは、基礎科学的見地から興味深いだけでなく、高効率電子デバイスへの応用という観点からも急務である。SWNT の中でも半導体性のカイラリティのみを選択的に抽出できる可溶化剤として、ポリフルオレン(PFO)が知られている。本研究ではフルオレンポリマー骨格の精密設計により、これらが(n,m) SWNT カイラリティを認識・制御することができることを明らかにした。すなわち、PFO の側鎖が選択性に与える影響を検討するため、可溶化剤の骨格分子であるフルオレンの側鎖を、長鎖アルキル基ないしは嵩高い枝分かれ構造のアルキル基(2-メチルブチル基)に置換し、様々な混合比のコポリマーを新規に作製した。その結果、長鎖アルキル基は(7,6)のような高いカイラル角度を、嵩高いアルキル基は(10,3)などの中程度のカイラル角度の SWNT を選択的に認識し、混合比を変えることによって、SWNT のカイラリティに対する認識能に選択性を付与できることを見出した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2011)<sup>14)</sup>。こ

のように、可溶化剤の組成を系統的に変化させ、カイラリティ選択性への影響を明らかにしたことで、今後より戦略的な可溶化剤設計が可能になった。

また、可溶化剤のポリマー主鎖骨格を新規に設計・合成することにより、異なるカイラリティ認識能を導入した可溶化剤の創製にも成功した。中でも、可溶化剤の主鎖骨格に、フルオレンに加えて2,2'-ビピリジンを導入することによって得られたコポリマーPFO-BPyを用いると、PFOと同様に半導体性のSWNTだけを可溶化し、その中でも、(6,5)のカイラリティを持つものを97%という非常に高い選択性で抽出できるということを見出した(*Chem. Lett.*, 2011)<sup>15)</sup>。これは単純なPFOを用いた場合では、(9,7)のカイラリティに対して通常~90%という選択性を示すことと比べると、戦略的な分子設計によって、カイラリティ認識能を精密に制御できることを鮮明に示すことができたと言える。さらに、ここで得られたカイラリティ的に純度の高い(6,5)の半導体性SWNTを薄膜にし、トランジスタ特性についても検討した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2011)<sup>16)</sup>。

一方、低炭素社会構築のための基盤材料として、高効率燃料電池の開発に対する社会的要求は極めて大きい。本研究では、CNTを素材とした“リアルワールド”を視野に入れた新しい燃料電池の開発を目指している。まず、CNTをプロトン伝導性電解質であるポリベンズイミダゾール(PBI)で溶解し、さらにナノスケール被覆し、そこにPtを担持することで燃料電池触媒を作製した。この新たな3元系触媒を用いた燃料電池セルは、120°C無加湿条件下で出力密度140 mWcm<sup>-2</sup>(アノード:水素 100 mLmin<sup>-1</sup>、カソード:空気 200 mLmin<sup>-1</sup>)という極めて高い性能を示すことを見出した(*J. Mater. Chem.*, **21**, 1187-1190, 2011)。このような極めて優れた性能はCNTからなるナノファイバーメッシュ構造に由来するガス拡散性の向上や、理想的三相界面構造の形成による反応物質の速やかな移動が効いていると考察される。今後このような理想的なマクロ構造およびナノ構造を有するPEFCシステムの実証や解析を通して実用レベルに高めることが最終目標である。

PBIはプロトンのみならずアニオンドーピング可能な性質を利用することで、プロトンが移動する従来のPEFCと異なるアニオン型PEFCを作製し、250 mWcm<sup>-2</sup>(アノード:水素 1000 mLmin<sup>-1</sup>、カソード:空気 2000 mLmin<sup>-1</sup>)という高い出力密度を示す電池セルの作製に成功した。アニオン型PEFCにおいては非貴金属である銀やコバルト、ニッケルなどが触媒として使用可能である。今後、触媒の脱白金化に取り組む。

さらに、ピリジンユニットを導入したPBI(PyPBI)が遷移金属配位可能なことと、窒素を含有していることを利用し、PyPBI被覆CNTにコバルトイオンを配位させた後に600°Cで窒素中焼成することで窒素含有CNTを合成した。得られたPtフリーの窒素含有CNTは酸素還元活性を示し、PEFCカソード触媒として利用可能であることを見出した(*Chem. Comm.*, 2011)<sup>7)</sup>。

## 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特性解明を行っている。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効率的な放出の条件を探索している。

## (2) 中澤グループ

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  $\mu$ 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」では、CNT 固定化基板を用いた肝細胞の培養実験において、細胞同士が集合・凝集化したスフェロイド(球状組織体)を形成し、肝機能発現とその維持に優れることが明らかとなり、CNT はスフェロイド培養基材として利用できることを示した<sup>1)</sup>。また、近赤外光レーザー照射と顕微鏡電動ステージを組み合わせたシステムを作製し、CNT/アガロースゲル基板上に局所的なゾル化を誘導することによって、規則的な細胞接着部位を形成させる技術を確立した。この技術を利用することによって、円形状の HepG2 細胞パターン周囲にライン状の 3T3 細胞パターンを形成させ、細胞の機能発現が良好に維持されることを実証した。さらに CNT/アガロースゲル基板上での細胞接着部位の大きさは、ゲル厚み、CNT 濃度、近赤外光強度などによって任意に制御可能であることも示し、細胞マニピュレーションのための基盤技術はほぼ確立した。

「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と CNT を複合化したゲルに、ハロゲン光を照射することで、Eu<sup>3+</sup>の吸着能を変化させることが可能であった。光スイング抽出は光照射のオン・オフを繰り返すに対しても安定に吸着能が変化した。ゲルの組成を変化させて、吸着能の変化を検討することで、光照射に伴う吸着能の変化は、ゲルの体積および疎水性が影響していることを明らかにした<sup>2)</sup>。加えて、Eu<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>の混合金属系においては、光照射に伴い選択性が向上することも明らかにした。

## (3) 川口グループ

本研究がめざす分子ヒーターとしての SWNT/抗体複合体には、生体内で安定な分散性を維持するとともに標的組織(細胞)に対する選択結合性を有することが必要不可欠である。これまでの研究成果から酸処理した SWNT をさらに二本鎖 DNA で処理することによって疑似体液としての培地中やマウスの皮下埋入時に良好な分散安定性を示すことが明らかとなった。SWNT/抗体複合体は DNA で処理した SWNT に Streptavidin を結合させ、biotin 化抗体を結合させて調製する。標的ガン細胞としているマウスの舌ガン細胞である B16 細胞に対する特異抗体(TRP-1 抗体)を結合させた複合体を調製する前段階として、抗ヒト IgG 抗体を結合させたモデル複合体を調製して標的タンパクとの選択的結合性を評価したところ、良好な選択的結合性を発揮し、DNA で処理を行った場合も結合性に悪影響を及ぼさなかった。このように DNA で処理した SWNT/抗体複合体がスマート分子ヒーターのプラットフォームとして有効に機能することが示唆されたが、標的タンパクに対する選択的結合性は IgG 抗体単体に比べて低いことがわかった。そこでさらに選択的結合

性を向上させる目的で、biotin 化抗体のスペーサー分子長の影響について検討を行った。その結果、スペーサー分子の長さが 4Å～48Å の場合、分子長の長い方が複合体の結合性が向上する結果が得られた。このことから SWNT/抗体複合体の分子構造デザインの基本モデルが確立できた。以上の成果から、マウスの B16 細胞の特異抗原を標的とする坑 TRP-1 抗体複合体のマウス舌ガンモデルの病巣部注入をめざした複合体モデルの調製をすすめている。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. H. Koga, T. Fujigaya, N. Nakashima, K. Nakazawa, “Morphological and functional behaviors of rat hepatocytes cultured on single-walled carbon nanotubes”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **22**, 2071-2078,(2011) (DOI 10.1007/s10856-011-4394-4).
2. Shouhei Nishihama, Kayo Ohsawa, Yasushi Yamada, Kazuharu Yoshizuka, Tsuyohiko Fujigaya, and Naotoshi Nakashima, “Photo-Swing Extraction System for Lanthanide Separation by a Thermosensitive Polymer Gel Combined with Carbon Nanotubes”, *Reactive & Functional Polymers*, **72**, 142-147, (2012) (DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.12.001)
3. X.Yi, H. Ozawa, G.Nakagawa, T.Fujigaya, N. Nakashima, T. Asano, “Single-Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistor Fabricated Using Solution Prepared with 9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl-Bipyridine Copolymer, *Jap. J. Appl. Phys.* **50**, (2011) , art. no. 070207X.
4. Y. Nidome, Y. Nakamura, K. Honda, and N. Nakashima “Spectral Dependence of Gold Nanorods on the Optical Properties of Substrates and Adsorption of Polypeptides, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry*, **221**, 204-208 (2011).
5. T. Sada, T. Fujigaya, Y. Niidome, K. Nakazawa, Kohji, N. Nakashima, “Near-IR Laser-triggered Target Cell Collection Using a Carbon Nanotube-based Cell-cultured Substrate”, *ACS Nano*, **5**, 4414-4421. (2011)
6. Q. Liu, A. Ishibashi, T.Fujigaya, K. Mimura, T.Gotou, K. Uera and N. Nakashima, “Formation of self-organized graphene honeycomb films on substrates”, *Carbon*, **49**, 3424-3429 (2011).
7. T. Fujigaya, T. Uchinomi, K. Kaneko, N. Nakashima, “Design and synthesis of nitrogen-containing calcined polymer/carbon nanotube hybrids that act as a platinum-free oxygen reduction fuel cell catalyst”, *Chemical Communications*, **47**, 6843-6845 (2011).

8. Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, "Chirality-Dependent Changes in the Density of Single-walled Carbon Nanotubes Oxidized by Tetrachloroaurate", *Mol. Crystal Liquid Crystal*, **539**, 524-529 (2011).
9. J. Yoo, H. Ozawa, T. Fujigaya and N. Nakashima, "Evaluation of Affinity of Molecules for Carbon Nanotubes", *Nanoscale*, **3**, 2517-2522 (2011).
10. Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, "Thermodynamics of the Exchange of Solubilizers on Single-walled Carbon Nanotubes", *Chem. Lett.*, **40**, 730-732 (2011).
11. J. Yoo, T. Fujigaya, and N. Nakashima, "Facile Evaluation of Interactions between Carbon Nanotubes and Phthalocyanines Using Silica Spheres Coated with Ultrathin-layers of Single-walled Carbon Nanotubes", *Chem. Lett.* **40**, 538-539 (2011).
12. H. Ozawa, T. Fujigaya, S. Song, H. Suh, and N. Nakashima, "Different Chiral Selective Recognition/Extraction of (n,m)Single-Walled Carbon Nanotubes using Copolymers Carrying a Carbazole or Fluorene Moiety", *Chem. Lett.* **40**, 470-472 (2011).
13. M. Kawagutchi, 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*, **6**, 729-736 (2011).
14. H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, "A Rational Concept to Recognize/extract Single-walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2651-2657 (2011).
15. H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, and N. Nakashima, "One-pot Separation of Highly-enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer", *Chem. Lett.*, **40**, 239-241 (2011).
16. H. Ozawa, X. Yi, T. Fujigaya, Y. Niidome, T. Asano and N. Nakashima, "Supramolecular Hybrid of Gold Nanoparticles and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Wrapped by a Porphyrin-Fluorene Copolymer", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14771-14777(2011).
17. H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, "Supramolecular Hybrid of Metal Nanoparticles and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Wrapped by a Fluorene-Carbazole Copolymer", *Chem. Eur. J.* **17**, 13438-13444 (2011).
18. 内山 直行, 中嶋 直敏, "酸応答性カーボンナノチューブ分散剤のデザイン・合成とその特性", *高分子論文集*, **68**, 656-663 (2011).

19. Yi, G. Nakagawa, H.Ozawa, T. Fujigaya, N.Nakashima, T.Asano, “Ion Beam Bombardment Effect on Contacts in Solution-Processed Single-Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistor”, *Jap. J. Appl. Phys.* **50** (9 PART 1), art. no. 098003.
20. H. Ozawa,T. Fujigaya,Y. Niidome and N. Nakashima, “Effect of Backbone Chemical Structure of Polymers on Selective (n,m)Single-Walled Carbon Nanotube Recognition/Extraction Behavior”, *Chem. Asian. J.* **6**, 3281-3285 (2011).
21. T. Fukumaru, T. Fujigaya, and N. Nakashima, “Design and preparation of porous polybenzoxazole films using *tert*-butoxycarbonyl group as a pore generator and their application for patternable low-*k* materials”, *Polym. Chem.*, **3**, 369-376(2012).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6 件)