

「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 20 年度採択研究代表者

平成 21 年度
実績報告

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。これまでの主な成果は次のようである。

- i) 15 種のカイラリティをもつ単層カーボンナノチューブ (SWNT) の電子準位を決定した。
- ii) (6,5)SWNT の単離に成功した。
- iii) 導電性のハニカム構造をもつ SWNT 薄膜を作成した。
- iv) 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、教授)
- ② 研究項目

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)

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)

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、准教授)

② 研究項目

「MEMS テクノロジーとの融合」

(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 μ 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 μ 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、助教)

② 研究項目

ガン抗体を結合した SWNT スマート分子ヒーターによる抗ガン免疫療法の開発

§ 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)

本研究では、以下の 3 つのプロジェクトを行なっている。

プロジェクトA:未解明なCNT基盤特性の解明

(テーマ A1:SWNT 電子準位決定とバンドギャップ制御、テーマ A2:CNT ナノ構造解析)

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

(テーマ B1:単一カイラリティ識別・単離、テーマ B2:CNT 自己組織化膜、テーマ B3:CNT 超分子ハイブリッド)

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

(テーマ C1:次世代ナノリソグラフィーとの融合、テーマ C2:MEMS テクノロジーとの融合)

九州大学グループの成果を次に示す。

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 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ことが最終目標である。本年度においては溶解 SWNT 分散液から透明電極上に孤立溶解 SWNT フィルムを修飾することに成功し、得られる SWNT 発光スペクトルを分光電気化学により精査した。それによりカイラリティごとの酸化・還元挙動を追跡することが可能になり、その解析から 15 種のカイラリティの SWNT 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)。

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に関する知見ライブラリーを構築することが最終目標である。当該年度においては長さごとに分けたオリゴ 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(投稿中)。

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 を識別・単離することが最終目標である。本年度においては金属イオンと 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(あるいは更に小さいクラスター)を自己組織化的に析出させ、密度勾配遠心法による「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の確立という本年度目標を達成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 5435-5438 (2009))。

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ことが最終目標である。本年度においてはスプレー塗布した SWNT フィルムが目標値を超える光透過率 80%、シート抵抗 210 オームを実現した。さらに、このフィルムは自己自立性を有した CNT 超薄膜であることが明らかとなった。

プロジェクトC

テーマ C1: 次世代ナノリソグラフィーとの融合により CNT 集積回路作製の方法論を確立することが最終目標である。本年度においてはプローブ顕微鏡リソグラフィーによりシリコン基板上への CNT 触媒粒子(コバルト)のパターンニングが可能であることを示した。

テーマ C2: (iii) ソフトゲルアクチュエータへの応用:

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人工筋肉、および近赤外光駆動ナノバルブ等のアクチュエーティング機能開拓を最終目標とする。本年度は、目標であるポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)/SWNT 複合体ゲルとアクリルアミドからなる 2 層ゲルフィルムとをイオン液体中で光照射に応答して運動させることに成功した。

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 μ 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、CNT-細胞間相互作用の評価および細胞培養用 CNT/ポリマーゲルの作製を実施した。CNT 固定化基板を新たに作製し、ラット肝細胞・3T3 細胞 (マウス線維芽細胞株)・HepG2 細胞 (ヒト肝ガン細胞株) との相互作用を評価した結果、CNT 自身は細胞毒性を示さないが、CNT 固定化密度に依存して細胞接着性が低下することや時間経過に伴って細胞挙動が変化することを明らかにした。また、新しい細胞培養用マテリアルとして、CNT/pNIPAAm/pAAm 複合ゲルおよび CNT/コラーゲン複合ゲルを作製した。現在、開発した複合ゲルの光応答性や細胞培養評価に取り組んでいる。

「金属イオンの新規 μ TAS」においては、金属抽出剤である 2 種類の酸性有機リン系化合物 (大八化学工業製、MR-200 および PC-88A) を複合化した熱応答性ゲル (ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)/金属抽出剤) を調製し、希土類金属である Eu^{3+} の熱スイング抽出特性について検討を行った。末端にアクリレートを有する MR-200、および有さない PC-88A 共に、熱スイング抽出特性を示し、PNIPAM の LCST 以下の 25°C において抽出能が高く、LCST 以上の 40°C において抽出能が低い結果となった。これより、さらに CNT を複合化し、光照射による CNT の光熱変換を利用できれば、CNT/PNIPAM/抽出剤複合ゲルによる光スイング抽出システムが創成できる可能性が示された。現在、CNT を添加しない系での熱スイング抽出の最適化、および CNT を添加したゲルの調製について取り組んでいる。

福岡歯科大学グループは、酸処理により可溶化した SWCNT の標的ガン細胞に対する細胞毒性およびガン特異抗体との結合方法について検討を行った。

可溶化 SWCNT と特異抗体の複合体を標的ガン細胞に結合させて温熱療法を行う場合、SWCNT 自体の細胞毒性を評価する目的で培養後の細胞に培地中濃度が $0.5\sim 0.01\text{mg/ml}$ となるように添加し、細胞活性を測定した。その結果、標的細胞であるマウスの悪性黒色腫 B16 細胞、HeLa 細胞およびマウス繊維芽細胞 (PMEF 細胞) に対して培地中の SWCNT 濃度が 0.01 mg/ml 以下では細胞毒性が認められなかった。

SWCNT と抗体複合体の調製に関しては、可溶化した SWCNT にストレプトアビジンを結合させ、ビオチン化した特異抗体を反応させて調製した。調製スキームは水晶発振子マイクロバランス法により解析し、反応条件の検討を行った。調製した SWCNT/抗体複合体の標的タンパクに対する特異的結合性を検討する目的で、抗ヒト抗体を結合させた複合体をモデル複合体として調製し、ヒト IgG に対する結合性を ELISA 法で検討した。その結果、複合体は濃度依存的な特異的結合性を示し、標的タンパクに対する特異的結合性を有することが確認できた。現在、生体中での複合体の分散性をより向上すべく可溶化方法などについて検討を進めている。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

1. Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, S. Saito, N. Nakashima, “Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (*n,m*) Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7655-7659 (2009) DOI: 10.1002/anie.200902468
2. T. Fujigaya, Y. Tanaka, N. Nakashima, “Soluble Carbon Nanotubes and Application to Electrochemistry” (invited review article), *Electrochemistry*, **78**, 2-15 (2010).
3. Y. Tanaka, K. Hirayama, Yasuro Niidome, Naotoshi Nakashima, “Determination of electronic states of individually dissolved (*n,m*) single-walled carbon nanotubes in solution”, *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 114-117 (2009) DOI: 10.1016/j.cplett.2009.09.086
4. T. Fujigaya, M. Okamoto, N. Nakashima, “Design of an Assembly of Pyridine-containing Polybenzimidazole, Carbon Nanotubes and Pt Nanoparticles for a Fuel Cell Electrocatalyst with a High Electrochemically Active Surface Area”, *Carbon*, **47**, 3227-3232 (2009) DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.038
5. Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, “In Situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry of (*n,m*)Single-walled Carbon Nanotubes with Nine Different Chiral Indices” *Chem. Lett.*, **38**, 864-865 (2009).
6. Y. Kato, Y. Niidome, and N. Nakashima, “Efficient Separation of (6,5)Single-Walled Carbon Nanotubes Using a “Nanometal Sinkers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5435-5438 (2009) DOI: 10.1002/anie.200900651
7. T. Fujigaya, T. Fukumaru, N. Nakashima, “Evaluation of dispersion state and thermal conductivity measurement of carbon nanotubes/UV-curable resin nanocomposites” *Synth. Metals*, **159**, 827-830 (2009) DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.01.019
8. M. Okamoto, T. Fujigaya, and N. Nakashima, “Design of an Assembly of Polybenzimidazole, Carbon Nanotubes and Pt Nanoparticles for a Fuel Cell Electrocatalyst with an Ideal Interfacial Nanostructure”, *Small*, **5**, 735-740 (2009) DOI: 10.1002/sml.200801742
9. N. Wakamatsu, H. Takamori, T. Fujigaya, N. Nakashima, “Self-Organized Single-Walled Carbon Nanotube Conducting Thin Films with Honeycomb Structures on Flexible Plastic Films”, *Adv. Functional Mater.*, **19**, 311-318 (2009) DOI: 10.1002/adfm.200801241
10. Y. Yamaguchi, N. Nakashima, “Single-walled Carbon Nanotube Modification on Photograft-polymerized Nafion Films via Covalent and Ionic Bonding”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 275-281 (2009) DOI: 10.1166/jnn.2009.J063

(4-2) 知財出願

① 平成 21 年度特許出件数(国内 2 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)