

戦略的創造研究推進事業
発展研究（SORST）

研究終了報告書

研究課題

「カーボンナノチューブの特異な吸着現象
- 水素吸蔵とバイオナノテクノロジーへの応用 - 」

研究期間：平成15年 1月 1日～
平成20年 3月31日

研究代表者氏名 飯島澄男
(所属、役職)(名城大学、教授)

1. 研究課題名

「カーボンナノチューブの特異な吸着現象」 - 水素吸蔵とバイオナノテクノロジーへの応用 -

2. 研究実施の概要

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は炭素のみからなるグラフェン1枚が作る円筒状物質であり、その直径がナノメートルオーダーという極微小直径であるにもかかわらず機械的に強く、通常環境 (空気中、室温) において安定で、取り扱い容易という稀有な材料である。以前の国際共同研究事業「ナノチューブ状物質プロジェクト」(H10~H14) で発見した単層カーボンナノホーン (SWNH) もSWNT同様グラフェン1枚からなる円筒状物質である。SWNHは、太さ2~5nm、長さ40~50nmで、SWNTよりやや直径が大きく、長さはかなり短い。SWNTは、数10本が束状に集合するのに対して、SWNHは2000本程度が集まり、直径100nm程度の球状体を形成している。SWNHは、グラファイトのCO₂レーザー照射により得られる。作製が容易であるため発見当初より大量生産が見込まれたが、実際、現在、日産1kgの大量生産が可能となっている。製造に際し、金属触媒を使用しないので、得られたSWNHは金属を含まず、金属除去のための精製が不要という利点がある。

本SORSTプロジェクトでは、前国際共同研究事業「ナノチューブ状物質プロジェクト」に引き続き、カーボンナノチューブ状物質、特にSWNH、の特異な吸着性質を詳細に研究し、水素吸蔵やバイオ応用探索研究を進めた。

水素吸蔵やバイオ応用研究では、SWNHの内部空間や開孔縁の化学的構造を利用するために、SWNHの開孔法などに関して詳細に検討した。前プロジェクトでは、未処理の閉じたSWNHの比表面積が約300m²/gであるのに対して、酸化により開孔したSWNH (SWNHox) の比表面積は、1400~1600m²/gにまで増加することを明らかにした。ところが、孔サイズの制御、開孔処理過程における屑炭素混入、開孔部の官能基種類の制御などといった課題が未解決であった。そこで、本プロジェクトでは、孔サイズの制御を精密に行えるのみならず、屑炭素混入をも防げる酸化法として、低速酸化法を開発した。また、いったん開けた孔を縮小することで、孔サイズを制御するには、希ガス雰囲気中で加熱処理が有効であることをも明らかにした。孔縁の官能基の制御に関しては、化学反応に有用なカルボキシル基を増やすために、光照射過酸化水素処理法を提案し、その有効性を明らかにした。逆に、カルボキシル基を減らすには、SWNHoxを、希ガス中400 程度での加熱が有効であることなども明らかにすることができた。このようなSWNHやSWNHoxの基礎研究成果を基に以下に紹介するSWNH材料の応用研究を行った。

SWNHやSWNHoxの水素吸蔵実験では吸蔵量が1%以下と少ないことが確認されたため、SWNHにPtとEuを共担持してメタン水蒸気改質を行い、水素発生を試みた。その結果、350 という低温で水素発生を確認することができた。これは、凹凸の激しい表面を持つSWNH集合体が独特の触媒担持機能を発揮することを暗示している。

一般にドラッグデリバリーシステム (DDS) では、薬剤を病巣に選択的に送達するために、標的作用をどのように発揮させるかが重要になる。ドラッグキャリアーのサイズが100~200nmである場合、ガンに対して受動的標的効果をもつことが知られている (EPR効果とよばれている)。SWNH集合体サイズは、このサイズに近いので、SWNHやSWNHoxは、抗がん剤キャリアーとして有望であると考えられる。そこで、本プロジェクトでは、SWNHやSWNHoxを使ったDDSの構築を試みた。SWNHあるいはSWNHoxを用いて、薬剤担持、担持薬剤の放出速度制御、標的分子や親水性を増すための分子の付加、核磁気共鳴撮像 (MRI)、毒性などに関して研究を行った。薬剤担持では、SWNHやSWNHoxの外壁に薬剤分子を付着させることは容易であったものの、SWNHoxに内包させるのは簡単ではなかったため、薬剤分子が熱に弱いことを考慮し、室温・液相内包法を確立させた。DDS応用のためには、担持薬剤はSWNHやSWNHoxから徐放される必要があるが、SWNH やSWNHoxにとって薬剤を徐放させることは、比較的容易であった。外壁に薬剤担持する場合には、薬剤とグラフェンとの相互作用が強いものを選ぶため、薬剤放出は必然的に遅くなった。また、薬剤を内包する場合は、薬剤がSWNHox内のナノ空間に束縛されるため、固有的に徐放されることがほとんどであった。SWNHox内部からの徐放には、開孔部にフタの役割をする分子を付加あるいは付着させて、放出速度制御することも可能であった。次に、生体内で使用することを考慮すると、SWNHやSWNHoxの疎水的性質

は、親水性に変換することが好ましいと考えられ、そのために、ペプチド、たんぱく質、ポリエチレングリコールなどを外壁に担持または孔縁に化学結合させた。こうして親水性を増したSWNHやSWNHoxを用いると、細胞内への取り込みを調べることができるので、詳細に検討したところ、修飾分子と細胞種の組み合わせにより、細胞内への取り込みに差異が認められた。また、生体内のどこにDDSが到達したかを明らかにする手段として、本プロジェクトでは、MRIを選び、まず、MRIマーカーであるマグネタイトナノ粒子をSWNHoxに担持する方法を開発した。マグネタイトナノ粒子を担持したSWNHoxをマウスの尾静脈から投与し、MRI撮像した結果、SWNHoxは腎臓や脾臓に存在することを確認できた。このようにして、SWNHoxには、DDS構築に必要な多くの要素機能を容易に付加できることがわかった。

SWNHox-DDSの利点は、上述したような要素機能が、同時搭載できる、したがって、多機能化が可能である点にある。例えば、SWNHoxに抗がん剤を担持させ、癌細胞内に取り込まれやすいようにSWNHoxを修飾することができる。実際にそのようはSWNHox - DDSをつくると、細胞内で抗がん剤が放出され、少量の薬剤で抗がん効果を挙げることができた。この「少量でも効く」効果は、動物実験(腫瘍内直接投与)でも確認することができ、SWNHやSWNHoxをDDS応用する際の利点のひとつであることを見出した。SWNHoxを用いると少量でも効果的である理由として、SWNHoxが腫瘍組織に滞留するため、薬剤が高効率で腫瘍に供給されることと、SWNHox自身が薬剤効果を持つことなどがあげられる。

多機能SWNHox-DDSとして、ZnPc-SWNHox-BSA複合系をも検討した。ZnPc(亜鉛フタロシアニン)は光線力学治療剤としては有望ではあるものの、非水溶性であるために使いにくく、実際には使われていない。BSA(bovine serum albumin)は、水溶性たんぱく質であり、SWNHoxに付加することでSWNHoxの親水性を増すことができる。ZnPc-SWNHox-BSAの光線力学治療効果を細胞試験で確認したところ、ZnPc-SWNHox-BSAは癌細胞にとりこまれ、光照射により癌細胞を殺し、しかも、その効果は、ZnPcをそのまま用いたときより高かった。また、動物実験(腫瘍内直接投与)においても、同様の効果が確認された。したがって、ZnPcに限らず、疎水的で扱いにくい薬剤は、SWNHoxを用いると、比較的使いやすくすると期待できる。

上述のように、SWNHやSWNHoxを用いたDDSでは、複合化・多機能化の自由度が高いなどDDSのキャリアーとして利点が多い。そこで、将来の実用化に備え、SWNH、SWNHox、化学修飾SWNHoxなどの毒性をも調べることにした。すでに、動物試験により、肺への吸入や皮膚・粘膜接触による毒性が発現しないことがわかっていたので、本プロジェクトでは、DDS応用など生体内で用いることを考慮し、SWNH、SWNHox、およびその誘導体をマウス尾静脈から投与して毒性を調べた。尾静脈投与後、数週間から6ヶ月間にわたって経過観察し、また、臓器の組織学的観察を行った結果、やはり、毒性の発現は見られず、かつ、マウスの体重は順調に増加した。したがって、SWNH、SWNHoxおよび、その誘導体の短期毒性がないことはあきらかである。

本プロジェクトにおけるSWNHやSWNHoxのDDS応用や触媒担持、ガス吸着研究は直径100nm程度のSWNH球状集合体を用いて行われたが、将来的には、100nm以下のサイズも得られることが、SWNHやSWNHoxの応用範囲を広げるために必要である。そこで、本プロジェクトでは、まず、集合体サイズを小さくすることを試みた結果、20~30nm程度の大きさにまで分解できることがわかった。また、生成法や生成条件を検討し、集合体サイズを50nmまで小さくすることも可能であった。しかし、こうして得た小さい集合体の収量は少なく、将来、改良する必要がある。また、10nm程度あるいはそれ以下の小さい集合体は、得られておらず、そうしたものを得るための、解体法や生成法の検討も必要である。

以上、本プロジェクトでは、SWNHやSWNHoxの特異な吸着現象を活かしたユニークな応用が可能であることを確認した。特に、DDS応用では、多機能搭載が可能であることはSWNHoxの強みであり、それにより、薬剤を効果的に作用させえた点が重要であった。

上述の研究は概ね以下に述べるような役割分担で行われた。

マテリアルグループは、本プロジェクトの中心グループであり、研究の大半を本グループに集中させた。ここでは、ナノホーンの構造制御、生成、分離、開孔、化学修飾に関する研究を行い、さらに、プロジェクト後半では、主にDDS用にSWNHやSWNHoxの複合系を作製し、その抗癌効果などを細胞実験により調べた。さらに、それらを用いた動物実験をバイオグループと共同して行った。また、毒性試験のための試料調整を行い、毒性試験を専門業者に依頼し、結果を検討した。

物性評価グループでは、 H_2/D_2 分離、SWNHやSWNHoxのキャパシタへの応用研究、SWNHoxへのマグネタイト担持法開発などを行った。また、吸着測定や分光学的測定により、SWNHとSWNHoxの構造的特徴を明らかにした。

バイオグループでは、ペプチド、ポリマー、薬剤、およびそれらの化合物をマテリアルグループが作製したSWNHoxに担持し、その効果を細胞や動物実験により調べた。マテリアルグループの作製した標的分子担持SWNHoxの細胞試験や抗がん剤担持SWNHoxと薬剤分子担持SWNHox複合系のマウス試験を行った。また、SWNHoxの生体親和性増進と標的作用を実現すべく研究を進めた。

3. 研究構想

研究開始時、本プロジェクトでは、カーボンナノチューブ状物質の特異な吸着特性を詳細に研究し、水素吸蔵やバイオ応用を目指すという目標を設定した。カーボンナノチューブ状物質として、当初SWNTとSWNHを検討したが、生成量が多くて純度が高いSWNHを主な研究対象として選択し、研究をすすめた。

SWNHoxの水素吸蔵に関しては、物性評価グループの詳細な測定と検討により、水素吸蔵量が1%未満と少なく、当初の期待を実現することは困難であった。しかし、水素は、燃料電池の原料として有望であり、エネルギー問題や環境問題に対処するためにも必要である。よって、触媒担持SWNHを用いて、メタンの水蒸気分解により、水素発生させることをめざすという方針に変更し、興味ある結果を得ることができた。

SWNHoxが特異な吸着現象を示すことを発展させて、物性評価グループでは、 H_2/D_2 分離を実現させた。また、SWNHoxを用いたキャパシタでは、SWNHox内部壁も使われていることがわかり、大容量キャパシタへの手がかりを示すことができた。物性評価グループでは、こうした特異性をもたらすSWNHやSWNHoxの構造的特徴を、電気伝導性測定、ガス吸着測定、分光学的測定を通して明らかにした。

SWNH-DDSは、当初予測していた通り、多くの成果を得ることができた。マテリアルグループでは、開孔・内包・化学修飾から細胞試験、毒性試験にわたる広範な研究を行い、SWNHやSWNHoxを用いたDDS構築の容易さ、特異性、有用性を明らかにすることができた。バイオグループと共同で行った動物実験から、少量の薬剤を用いても抗がん効果がよく現れる点と、SWNHやSWNHox自体も薬剤効果を発揮するという点がSWNH-DDSあるいはSWNHox-DDSの利点であることがわかった。更に、こうした利点を活用するために、SWNHやSWNHoxへの多機能搭載・複合化が容易な点もSWNHやSWNHoxを用いる利点であった。

バイオグループでも、SWNH-DDS構築を目指し、マテリアルグループから得たSWNHやSWNHoxに対して、物理的あるいは化学的修飾を施し、細胞・動物実験をおこない、良好な結果を得た。SWNHoxを用い、抗炎症剤や抗癌剤のDDS応用可能性を検討し、さらに、SWNHoxの生体親和性増進と標的作用を実現すべく研究を進めた。

4. 研究実施内容

4.1 マテリアルグループ

(1) 実施の内容

SWNHをドラッグデリバリーシステム(DDS)に応用することを目指し、SWNHの開孔制御、物質(薬剤)内包と放出特性、水溶液中での分散、化学修飾、などの基礎的事項を検討し、その結果を基にSWNH-DDSを作製した。SWNH-DDSの効果を細胞試験と動物実験により確認して好結果を得ることができた。また、SWNHとその誘導体の毒性が極めて低いことを細胞実験と動物実験を通して明らかにした。以下にその詳細を紹介し、SWNH-DDSが有望であることを示した。SWNHがDDS応用に適すように、ナノホーン集合体サイズの制御や集合体の分割、あるいは、グラファイト質粒子不純物とその除去方法についても検討した。ところで、開孔SWNHにEuとPtを担持し、得られたEuPt/SWNHを用いてメタンの水蒸気改質を行ったところ水素が大量に発生した。こうした結果の詳細を以下に紹介する。

(a) 開孔ナノホーンの構造

ナノホーンは前プロジェクト (ICORP、Nanotubelite プロジェクト、代表飯島澄男) において、1988年に発見された比較的新しい炭素ナノ材料である。ナノホーンは、グラファイト一枚からなる閉じたチューブ (直径 2~5nm、長さ 40~50nm) であり、通常、約 2000本がほぼ放射状に集まって直径 100nm 程度の概球状形集合体を形成している (図 1-1)。球状集合体は個々のナノホーンに分解しないため、ナノホーン同士が共有結合を介して部分的に融合して球状集合体を形成していると考えられている。ナノホーンの開孔は酸化処理により可能であることが、ガス吸着測をとおして明らかにされていたが、“孔”そのものがどのような形態でどこにあるかについては不明であった。本プロジェクトでは、酸化処理開孔ナノホーン (SWNHox) の孔を透過電子顕微鏡観察した結果、孔は SWNHox の先端のみならず、壁の凹凸部分にも開いていることがわかった (図 1-2)。酸素雰囲気中 570℃ 10 分で開孔した場合、孔のサイズ分布は図 2 の右グラフのようになっており、1~2nm の孔が多いことがわかる。また、1nm 程度の孔は先端に多く、2nm 程度あるいはそれ以上のサイズの孔は側壁に多いこともわかった。

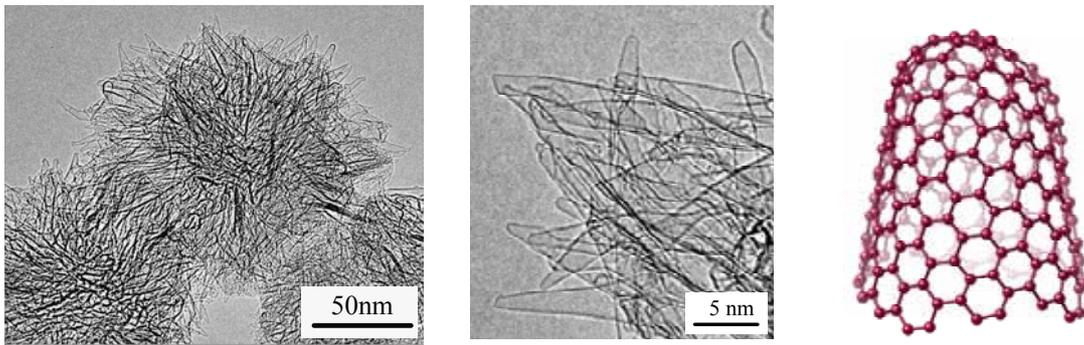


図 1-1 ナノホーンの透過電子顕微鏡写真とナノホーン先端の CG 図。

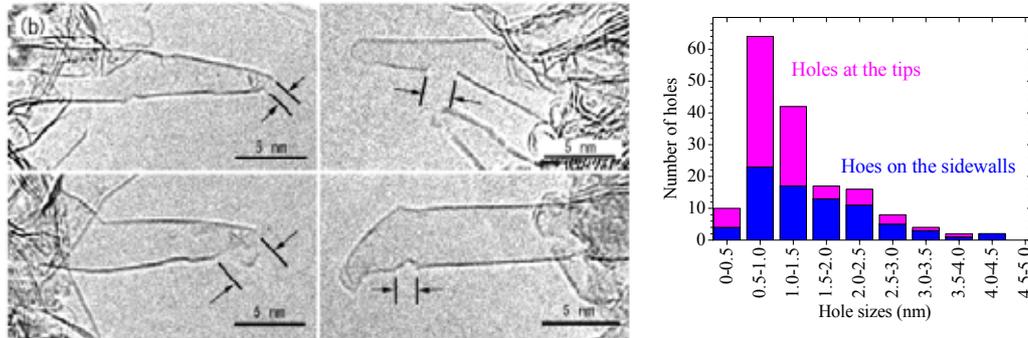


図 1-2 開孔ナノホーンの透過電子顕微鏡写真と孔サイズの分布

(b) 開孔と閉孔

酸素中での加熱により開孔可能であることと、酸素中での酸化時間と酸化温度により孔のサイズと数の制御が可能であることは知られていたが、詳細に検討されていなかった。精密に開孔制御できるように、電気炉を改良したところ、得られた SWNHox の比表面積は、図 1-3a のようになった。酸化温度の上昇と共に比表面積が増加し、孔の数と大きさが酸化温度とともに増加する様子をよく反映していた。開孔が行き過ぎると、SWNHox のチューブ状部分が燃焼し、比表面積は減少した。このように開孔制御性は改良できたが、酸素酸化では、酸化速度が速いために、得られた SWNHox に炭素屑が混入することが多く、問題であった。そこで、乾燥空気中 1 l/min にて目標温度 (450~600℃) まで昇温し、ただちに自然放冷するという低速酸化法 (Slow Combustion, SCOx) を考案・適用して開孔したところ、得られた SWNHox の炭素屑量は非常に少なくなった。更に、化学修飾に適する官能基 (-COOH) が孔縁に多数生産できる開孔法として、過酸化水素を用いた酸化、特に、光照射をしつつ過酸化水素を用いての酸化が効果的であることを明らかにした。この方法を特に LAOx (Light assisted oxidation) 法、と名づけた。LAOx、過酸化水素酸化、SCOx で得られた SWNHox の IR スペクトル、昇温質量分析法 (TPD-MS)、熱重量分析 (TGA) の結果を図 1-3b に示す。

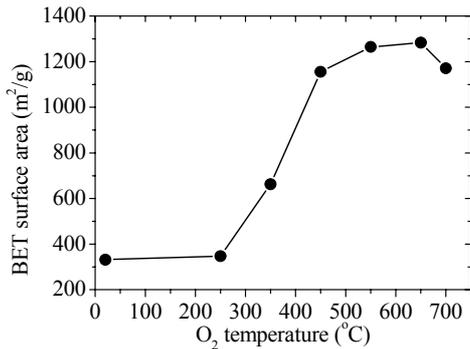


図 1-3a 酸素中の酸化時間を 15 分程度として開孔した SWNHox では、酸化温度上昇に伴い表面積が増加した。これは、酸化温度上昇とともに、孔の数と大きさが増えたことを示している。

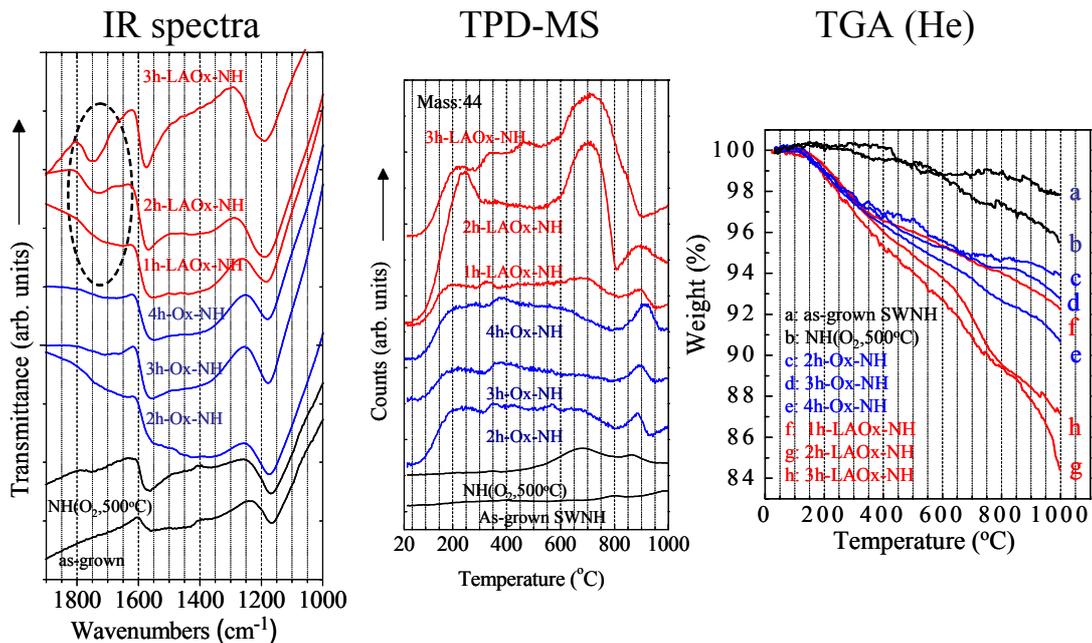


図 1-3b LAOx(赤)、過酸化水素酸化(青)、SCOx(黒)により得た SWNHox の赤外吸収 (IR) スペクトル、昇温質量分析 (TPD-MS)、熱重量分析 (TGA)。カルボキシル基に特徴的な C=O 伸縮振動が IR スペクトルの 1750cm^{-1} にみられ、カルボキシル基の熱分解による CO_2 発生が TPD-MS の 400 以下に現れた。カルボキシル基分解による重量減少が TGA にも現れている。LAOx 法、過酸化水素、SCOx の順位カルボキシル基数が多いことがわかる。

開孔径の制御の別法として、開いた孔を小さくするかあるいは閉じてしまうことも可能であることを見出した。その方法は簡単で、SWNHox を不活性ガス中で熱処理するというものである。熱処理前後でのガス吸着量を測定して、孔の閉じ具合を推定した。図 1-4a に 1200 Ar 中での熱処理後の SWNHox (HT-SWNHox) の 77K における窒素吸着量測定を行った結果を示す。SWNHox の先端の孔は熱処理により閉じるが、側壁の孔は、閉じ難いことが明らかとなった。また、1200 加熱時間を変えると、図 1-4b に示したように、孔の大きさが 0.7-0.9nm 程度の場合、孔は、数分間加熱で急速に閉じたあと、再び開孔し、その後ゆっくり閉じるといった複雑なプロセスを経ることがわかった。このような閉-開-閉というような複雑な挙動は、最初の速い閉孔過程において孔縁の酸素含有置換基が関与すると考えると説明可能であった。最初の孔のサイズが 0.7-0.9nm より大きい場合と小さい場合ではこのような複雑な挙動は示さなかったが、これも、閉孔過程において孔縁の酸素含有置換基が関与すると考えると理解できた。

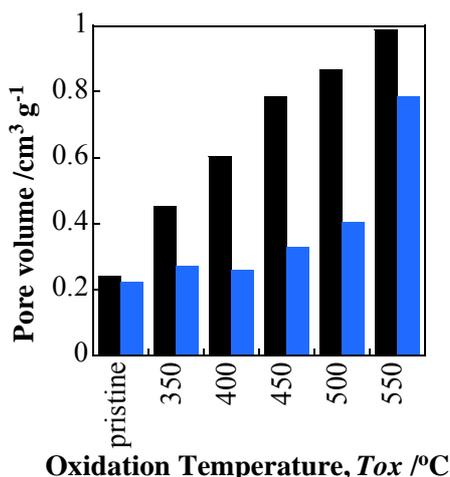


図 1-4a 異なる酸化温度で開孔した SWNHox の pore volume。Pore volume は、77K の窒素吸着測定より算出した。SWNHox の pore volume は T_{ox} 上昇とともに、増加している。しかし、1200 にて 3 時間加熱処理したあとの pore volume は、 T_{ox550} の SWNHox 以外は小さく、その値は、開孔処理しないときの pore volume に近い。これより、孔が加熱により閉じたことがわかる。また、 T_{ox550} の SWNHox では、あまり pore volume が減少していないので、1200 熱処理で閉じない孔があることを示唆している。1200 熱処理で閉じる孔は、SWNHox の先端にある孔で、閉じない孔は、SWNHox の側壁にある孔であると解釈できる。

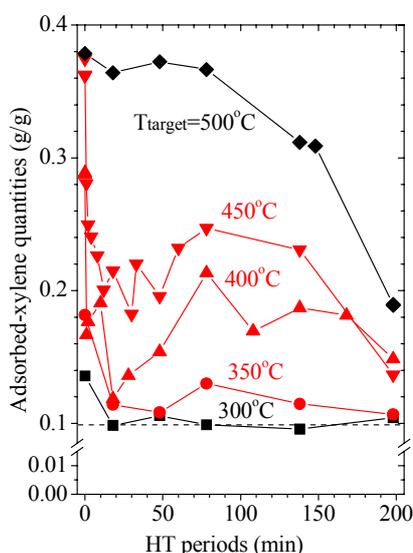
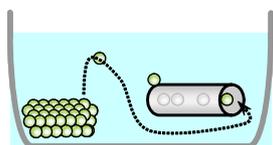


図 1-4b 1200 で熱処理した SWNHox のキシレン吸着量の熱処理時間依存性。赤線で示した SWNHox では、先端に開いた孔サイズが 0.7-0.9nm と予測され、その孔は、1200 熱処理で閉-開-閉という複雑な現象を示した。

(c) 内包と放出

多くの薬剤分子が高温で不安定なため、SWNHox の内部に薬剤分子を内包するに際して、昇華法が適用できない。本プロジェクトでは、室温液相条件下で内包する方法 (Nano-extraction ; 図 1-5, Nano-condensation, Nano-precipitation ; 図 1-5) を確立した。Nano-extraction 法により、デキサメタゾン@SWNHox、Pt@SWNHox、ZnPc@SWNHox などを作製し、Nano-precipitation 法により、 C_{60} @SWNHox や CDDP@SWNHox (CDDP: cisplatin) などを作製した。

● Nano-Extraction



● Nano-precipitation



図 1-5 室温液相条件下で SWNHox 内に分子などを内包する方法。Nano-extraction 法では薬剤の溶液と SWNHox を混合するだけで薬剤が SWNHox に内包される。この方法は分子とグラファイトとの親和性が強いときに有効である。Nano-precipitation 法では、薬剤の溶液と SWNHox を混合し、溶媒を蒸発させる。この方法は、分子とグラファイトとの親和性が低くても適用できる。

分子が内包されていることを TEM 観察により確認し、さらに、内包物質の状態や分布を X 線エネルギー分散スペクトル (EDX) や電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を測定して調べた。一例として、抗がん剤であるシスプラチン ($Pt(NH_3)_2Cl_2$, CDDP) の SWNHox へ

の内包(CDDP@SWNHox)について説明する。CDDP@SWNHox は、CDDP 溶液(溶媒:DMF、水、など)に SWNHox を分散させて、窒素気流中で溶媒を蒸発させて得た。CDDP@SWNHox の CDDP 量は、TGA や原子吸光(AAS)分析により計測し、10~50%と判明した。溶媒や CDDP の溶液中濃度を選択することにより内包 CDDP 量が制御できた。CDDP@SWNHox の TEM 写真(図 1-6)では、CDDP クラスタが SWNHox 内に多数入っていることがわかる。Z-コントラストイメージでは、CDDP の Pt が明るい粒子として見えていた。また、EDX や EELS 測定により塩素や Pt の存在を確認できたため、CDDP がその分子構造を保ったまま SWNHox 内に内包されていることがわかった(論文投稿準備中)。CDDP 内包の際に、水を溶媒として用いた場合には、塩素が CDDP から失われアコ錯体になっているという危惧があったが、こうした測定により、CDDP 構造が保たれていることが保証された。

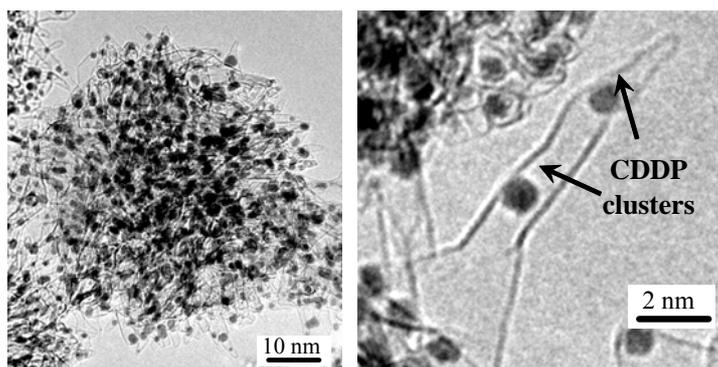


図 1-6 CDDP@SWNHox の電子顕微鏡写真。黒く見えている粒子は CDDP のクラスター。クラスターのサイズは、2nm 程度のものが多い。

SWNHox 内に内包された分子は、SWNHox から PBS 中などで徐放され、SWNHox の DDS 応用にとって好ましいことがわかった。徐放の様子を CDDP@SWNHox を例にとって示す。CDDP@SWNHox の PBS 分散液を透析膜シリンダーに入れて、その透析膜シリンダーを更に PBS 中に入れると、SWNHox から放出された CDDP が透析膜を通して外側 PBS 溶液に出てくる。その量を AAS 測定により見積もった結果、CDDP が SWNHox から徐放されることがわかった(図 1-7)。CDDP@SWNHox の抗癌作用をパイオグループとともにマウス実験にて確認した結果、CDDP そのものより抗がん効果が高く、少量でも効果的であることが確認された(論文投稿準備中)。

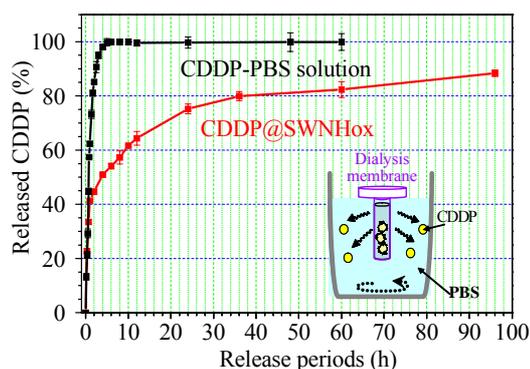


図 1-7 CDDP - PBS 溶液を透析膜シリンダーに入れて PBS 中に放置すると、CDDP は、数時間以内にほとんど全量が透析膜シリンダーの外側に出てしまう。しかし、CDDP-SWNHox を用いると、約 90%の CDDP が透析膜シリンダー外に出るのに約 100 時間かかる。これは、CDDP が SWNHox から徐放されていることを示している。透析膜シリンダー外の CDDP 量は、AAS 測定により求めた。

(d) プラグ効果

SWNHox の孔にフタをすることで、内包薬剤の放出を制御することを試みた。CDDP@SWNHox の場合、フタをすることで、CDDP 徐放速度が遅くなり、CDDP50%放出に要する時間を数倍に伸ばすことができた(論文投稿準備中)。

(e) 化学修飾

開孔処理しない SWNH に対しては、液体アンモニア中にて NaNH_2 と反応させることによりアミノナノホーンを得ることができた。SWNHox では、開孔部を利用して様々な分子を付加することができた。酢酸 Gd のメタノール溶液に、SWNHox を分散し、攪拌後、メタノールで洗浄することで、酢酸 Gd の 1 分子あるいは数分子を SWNHox の開孔部にトラップする

ことができた(図 1-8)。このような結果から、SWNHox の孔は、孔サイズに応じた分子を捕獲することが可能であると予想される。SWNHox の孔縁にあるカルボキシル基を用いた化学修飾の一例として、たんぱく質 BSA(bovine serum albumin) を付加した結果を紹介する。BSA は分子量約 6 万、1 分子が丸まったときの大きさが 3-6nm 程度のたんぱく質である。BSA のアミノ基と SWNHox のカルボキシル基を反応させ、アミド結合を介して BSA を SWNHox に付加した(図 1-9、IR スペクトル、TEM 像)。SWNHox と異なり、SWNHox-BSA は水溶液によく分散し(図 1-9、写真)、動的光散乱(DLS)測定により、多くの SWNHox-BSA 集合体が単分散していると推測された(図 1-9、粒径分布)。

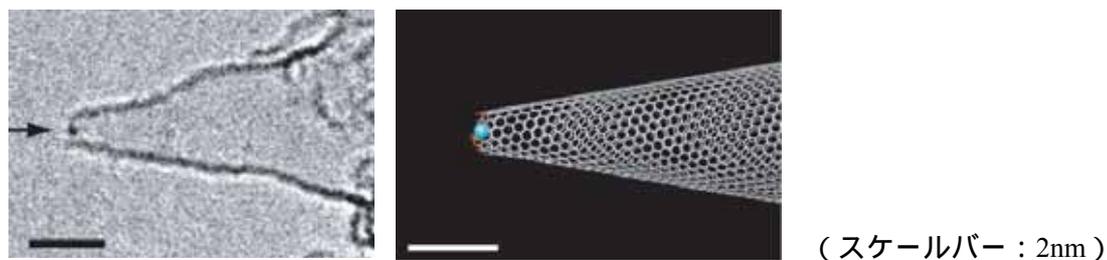


図 1-8 先端開孔部に Gd 化合物 1 分子をトラップした SWNHox の TEM 像とそのモデル図。(スケールバー：2nm)

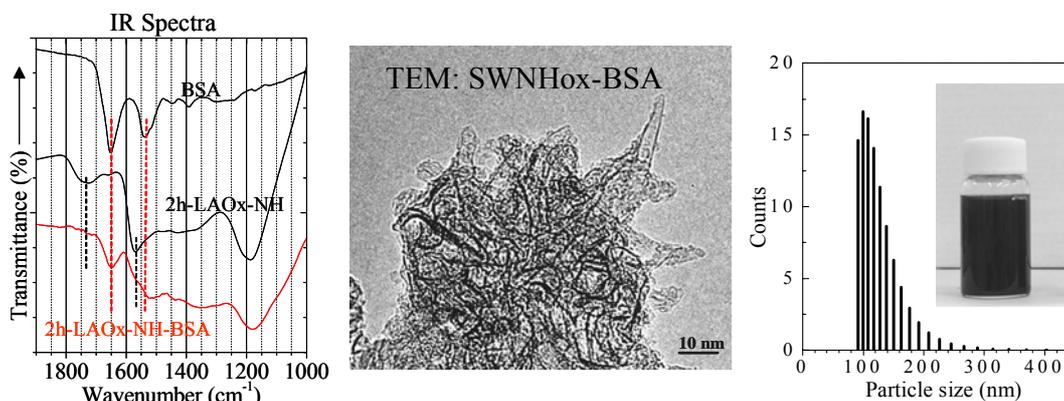


図 1-9 IR スペクトル：SWNHox では、カルボニル結合特有の振動吸収帯(1750cm^{-1})がみられるが、SWNHox - BSA では、ほぼ消えている。一方で BSA に特徴的な振動吸収帯は、SWNHox-BSA のスペクトルにははっきりと見られ、SWNHox-BSA が得られていることがわかる。TEM 像：SWNHox に BSA (電子ビームにより損傷受けている可能性ある)が付着していることがわかる。写真と粒径分布：PBS 中に分散させた SWNHox-BSA は写真にみられるようによく分散していた。DLS 測定により約 100nm 径の粒子が多いので、SWNHox-BSA が単分散している可能性が高い。

SWNHox-BSA が水溶液によく分散したので、SWNHox-BSA とヒト肺がん細胞(H460)との相互作用を調べた。その結果、ほとんどすべての細胞が SWNHox-BSA を内部に取り込むことを確認した(図 1-10 上段、図 1-11)。細胞培養温度を 4 に下げたところ、細胞内への SWNHox-BSA 取り込みが見られなかった(図 1-10 下段)。細胞内への SWNHox-BSA 取り込みがエンドサイトーシスという機構(細胞膜が異物を包み込むようにして細胞内に小胞体を作る)によっていることが示唆された。同様な細胞内の取り込み機構は、アミノナノホーンや PEG-DXR 担持 SWNHox (PEG:ポリエチレングリコール, DXR:ドキシソルピシ、抗がん剤)に対しても確認された。

さらに発展させて BSA に癌標的分子を付加すると、正常細胞に比べてがん細胞は、SWNHox を細胞内部に取り込みやすくなることも、確認できた(論文投稿準備中)。このように、SWNHox や SWNHox は、化学修飾が容易であり、したがって、親水性増加や癌標的作用付加など、様々な機能を搭載することが可能であることがわかった。

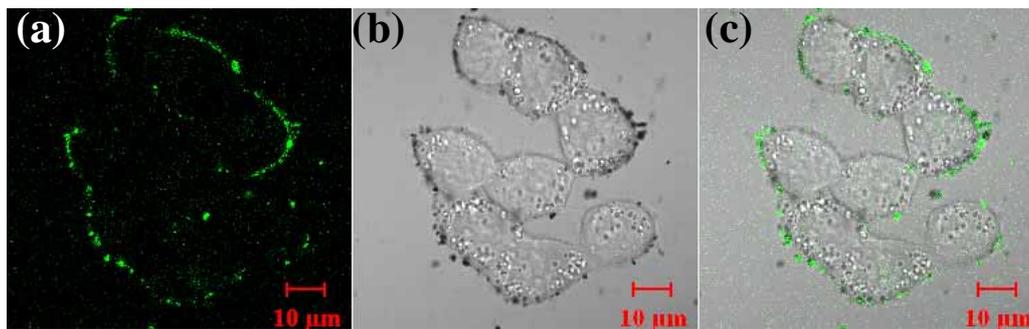
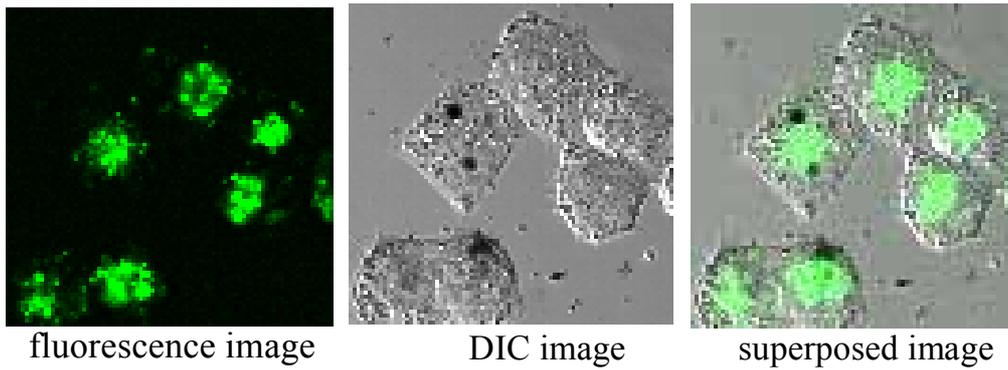


図 1-10 上段：培養温度 37 °C。SWNHox - BSA を取り込んだヒト肺がん細胞 H460 のレーザー共焦点顕微鏡写真。左から蛍光像、微分干渉像、両者の重ねあわせ像。BSA には Alexafluoro488 が付加してあるので、SWNHox-BSA は、緑色に見えている。下段：培養温度 4 °C。SWNHox-BSA は細胞内にとりこまれず、細胞表面に付着していた。

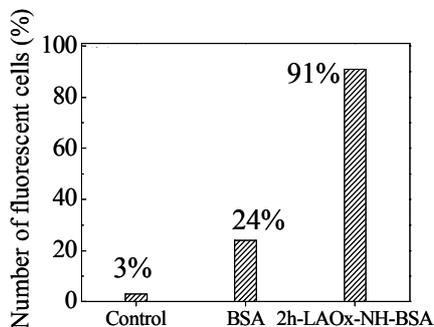


図 1-11 フローサイトメトリーを用いて計測した細胞数。91%の細胞が SWNHox-BSA を取り込んだ。これにより、SWNHox-BSA が細胞に取り込まれやすいことがわかる。BSA だけでは 24%の細胞しか取り込まなかった。

(f) SWNHox の生体内分布観察

SWNH や SWNHox の生体内分布を調べることは、毒性検査や生体内での DDS 利用にとって重要である。特に、後者では非侵襲的に観察できる核磁気共鳴撮像法 (MRI) などが適当であると考え、実際に MRI にて SWNHox を観察できるように、マグネタイトナノ粒子を SWNHox に担持する (Mag-SWNHox) 方法を開発した。それは、酢酸鉄を SWNHox 内に内包させ、Ar ガス中で 400 °C に加熱するというもので、簡単に Mag-SWNHox が得られた (図 1-12)。Mag-SWNHox をマウス尾静脈から入れて、実際に MRI 測定を行った結果を図 1-13 に示す。投与後 2 時間で、腎臓と脾臓部分のイメージが暗くなったため、少なくともこの 2 臓器には、Mag-SWNHox が存在していることがわかる。

SWNHox 内に金属化合物を内包させてから孔を加熱閉鎖させたものを作成し、それを、マウス尾静脈から投与して、数日後に取り出して、各臓器のマーカ金属量を測定することで、SWNH の体内分布を定量化できた (論文投稿準備中)。

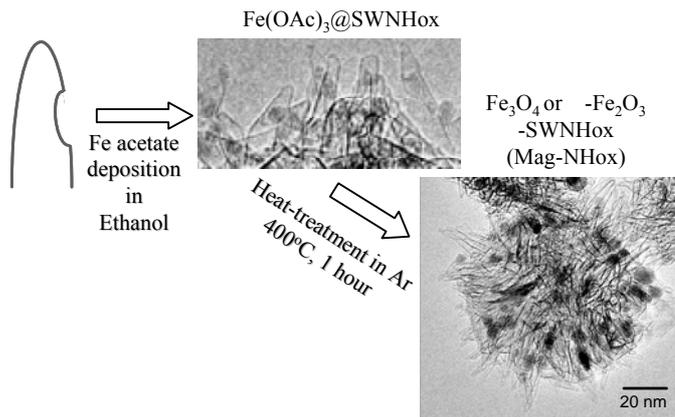


図 1-12 マグネタイトナノホーン (Mag-SWNHox) の作成方法と中間体および得られたものの電子顕微鏡写真。

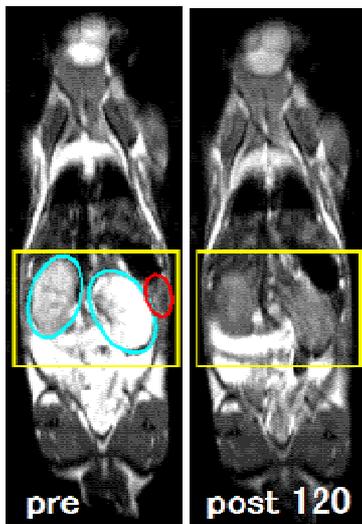


図 1-13 マウスの尾静脈から Mag-SWNHox を投与する前と投与後 2 時間たって撮影した MRI 像。腎臓(青囲み)と脾臓(赤囲み)が暗くなったため、これらの臓器に Mag-SWNHox が存在していることがわかる。SWNHox は PBS 中に分散し、その濃度は 0.5 mg/cm^3 であった。Dose 量は 0.5 cm^3 ($\sim 6 \text{ mg/kg}$) であった。この Dose 量は、 $\text{LD50} > 8 \text{ mg/kg}$ より少ない。

(g) ZnPc-SWNHox-BSA 複合系の抗がん効果

SWNHox 内に ZnPc を内包させ、その後 BSA を付加して、ZnPc-SWNHox-BSA 複合系を作成した。ZnPc は、光線力学治療に好ましい光感剤とされているものの、水に溶解しないため、そのままでは治療薬としては使えないといわれている。そこで、われわれは、ZnPc を SWNHox に内包させて、SWNHox に BSA を付加して水溶性を持たせることで光線力学治療につかえるかどうかを検討した。実験結果は良好で、ZnPc-SWNHox-BSA は、比較的良好に水溶液に分散し、細胞試験では、細胞内に取り込まれた後に、光照射すると細胞死が確認され、その、死んだ細胞数は、ZnPc をそのまま用いた場合より多かった。同様の結果がマウス試験 (腫瘍直接投与) でも確認された。(論文投稿中)。抗がん剤には、ZnPc のように疎水的なものも多く、その使用は困難であるが、SWNH や SWNHox を用いると、比較的使いやすくなると期待される。

(h) 毒性評価

動物試験により毒性を調べた。これまで、SWNH が大気中に飛散した場合を想定し、気管内投与 (ラットのオス、SWNH は Tween80/saline に分散、ラット体重 SWNH あたりの投与量: 17.3 mg/kg) による検査がなされ、投与後、半年経過してから解剖し、組織学的検査がおこなわれた。その結果、SWNH の黒色色素沈着などがみられていたものの、炎症など病的変化が無く、毒性が極めて低いことが明らかになった。また、皮膚、粘膜等への影響も調べられており、いずれの試験においても毒性は見出されなかった。(この試験は NEDO-NEC の費用でおこなわれ、試験結果の検討を JST で行い論文として発表した。)本プロジェクトでは、DDS 応用を考慮し、SWNH、SWNHox、SWNHox-BSA、アミノナノホーンを静脈投与し (マウスのオス、マウス体重あたりの SWNH または SWNHox 相当投与量: 6 mg/kg)、2 週間、4 週間、

26 週間、外見を観察し、体重測定をおこなった後、解剖し臓器の組織学的検査をおこなった。外見に異常は現れず、体重も順調に増加した。また、組織学的検査からは、SWNH およびその誘導体由来の色素沈着がみられたものの、病的変化はみられなかった。半年の経過を見ると、肺のマクロファージに取り込まれたアミノナノホーン、SWNHox、SWNHox-BSA は、この順によくクリアーされ、肺から他の臓器へ移動したことがわかる。この結果は、生体内でのナノホーン移動・分布が化学修飾により影響を受けることをも示している（論文投稿中）。また、マーカー付 SWNH を静脈注射し数週間観察したところ、数 10% が体外に排出されている可能性を示唆していた（論文準備中）。

(i) SWNH 集合体のサイズ制御と分離

SWNH 集合体のサイズを小さくすることで DDS 応用がより容易になることが考えられるので、作成法を検討した。密閉空気中でアーク放電により SWNH を作成すると、直径 50nm 程度の集合体サイズが得られる事がわかった。また、SWNH を界面活性剤とよく混合し、遠心分離すると、上澄みに 80nm 程度のものが得られることもあきらかとなった(図 1-14a, b)。この上澄みの中には、SWNH が配向をそろえて 20~30nm の集合体となっているものがしばしば見られた(図 1-14c)。

このように、今後、SWNH の作成方法や集合体分割法を検討することで、DDS のみならず、様々な応用に適した小さい集合体を得られるようになると思われる。

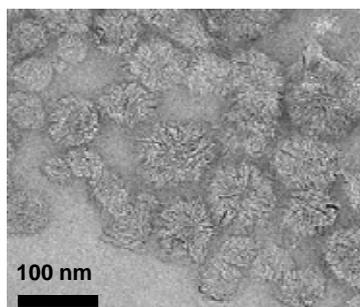
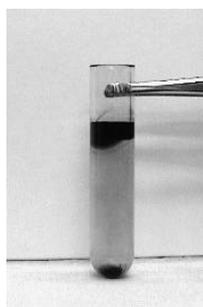


図 1-14a SWNH を界面活性剤(SDS)水溶液と混合し、超音波をかけて分散させた後、遠心分離をおこなうと、上澄みの上層黒色部に精製 SWNH が得られる（左図）。その TEM 写真（右図）から、ナノホーンの個々の球状集合体が分離している様子がわかる。収率は 30~50% であった。

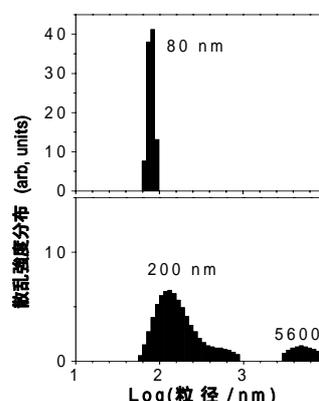


図 1-14b 図 1-14a の上澄み黒色部の SWNH の粒径分布(上グラフ)と比較のために遠心分離する前の粒径分布(下グラフ)を示す。粒径分布は光散乱測定により計測した。平均粒径は 80nm 程度に低下した。遠心分離により小さい粒子が上澄みに選別されたことがわかる。

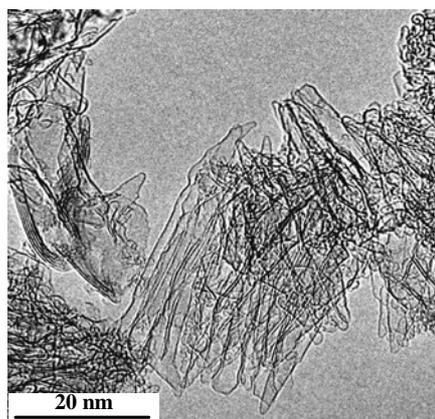


図 1-14c 図 1-14a の上澄みに含まれていたサイズが 20~30nm の SWNH 集合体。

(j) GG ボールとその除去

SWNH は、不純物として、数マイクロメートルの大きさのグラファイト粒子(図 1-15a, b) を 5~10% 含む。これを GG ボール(Giant graphitic ball)と名づけた。GG ボールは、燃焼温度が SWNH より高いため燃焼により除去することができない。しかし、GG ボールは、SWNH よりサイズも密度も大きいいため、重力沈降法により分離・徐放できることがわかった。この方

法では、SWNH を溶媒によく分散し、1 日程度放置すると、上澄みに GG ボールがない SWNH が得ることができる。

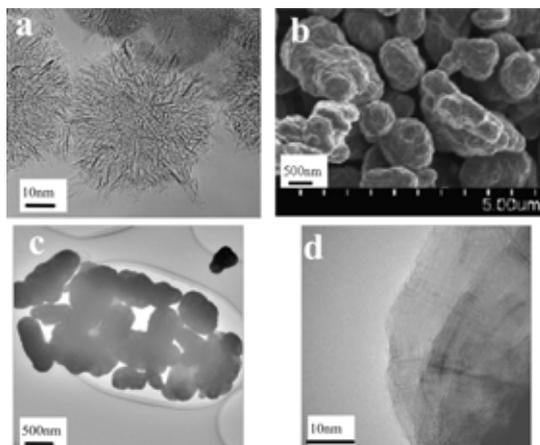


図 1-15a SWNH の TEM 像(a)。SWNH の TGA 測定(酸素中)を 690 で止めて得た不純物 GG ボールの SEM 写真(b)と TEM 写真(c, d)。グラファイト特有の層状構造が見えている(d)。

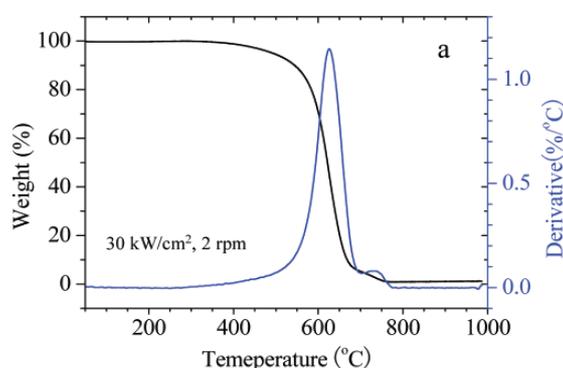


図 1-15b 純度約 95%の SWNH の TGA 結果。700 以下では、主に SWNH が燃焼し、700 以上では、GG ボールが燃焼している。

(k) EuPt/SWNH を用いたメタンの水蒸気改質による水素発生

Pt と Eu を SWNH に共担持したものを加熱し、メタンと水蒸気を導入すると、水素が発生する。この際に特徴的なのは、加熱が 350 程度でも水素が発生する点で、そのときの発生水素量は市販の触媒を 800 程度に加熱した場合と同程度かそれ以上であった。また、メタンの水蒸気改質では CO の発生を伴うが、EuPt/SWNH を用いた場合には、CO 発生はなく、かわりに CO₂ が発生した。低温であることと、発生 CO 処理系が不要なため、メタンの水蒸気改質装置を作る際に低コスト化が期待できる。

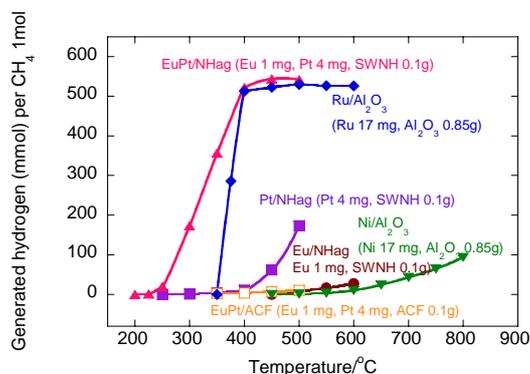


図 1-16 Pt と Eu を担持した SWNH ((EuPt/NHag) を用いると低温でもメタンの水蒸気改質がおり、水素が発生する。他の合金、Eu あるいは Pt を SWNH に担持した場合には低温での水素発生はみられなかった。市販の Ni/Al₂O₃ を用いた触媒と比べても、EuPt/SWNH による水素発生量が多い。縦軸の水素発生量は、最終放出ガス(水素、メタン、CO、CO₂)中の水素量である。水素発生量 15% (150 mmol 相当) より大きい領域が実用化の目安である。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

DDS 研究数の変化を見ると図 1-17 のように、ここ数年、研究の勢いが止まっていることがわかる。これは、新たな有望キャリアが最近提案されていないことを示していると思われる。一

方、ナノマテリアル DDS、ナノ粒子 DDS、ナノチューブ DDS を調べてみると、件数は少ないものの、徐々に増加する傾向を示しており、ナノメディスン研究が盛んに行われている傾向と一致している。ナノチューブやナノ粒子の DDS 研究数が少ないのは、ナノチューブやナノ粒子の供給量が少ないことを反映している可能性が高い。特にナノチューブの場合には、適した原料の入手や作成が困難であるため、ナノ粒子にくらべて、DDS 研究が少ないと思われる。また、ナノチューブやナノ粒子では、毒性や体外排出を危惧し、DDS キャリアとしては、不相当と考える傾向があるのも、研究件数がすくない原因かもしれない。しかし、件数は少ないものの、ナノ粒子やナノチューブの研究数は順調に増加しており、研究が進むにつれて、将来的には、このような無機ナノマテリアルを用いた DDS 応用の重要性が認識されるようになると思われる。また、ナノ粒子やナノチューブをキャリアとして使うことにより、薬剤の患部への高い送達率が可能になるかもしれない。

国外（アメリカ、ヨーロッパ、中国）では、ナノチューブを用いた DDS 研究が進んでいるが、それらの研究進捗状況は、本研究とあまり変わらない。

他の DDS キャリアと比べた場合、表 1 に示したように、ナノホーンやナノチューブは、多機能搭載に適している点が、他の DDS キャリアと大きく異なっており、この点は、DDS 構築の際に非常に有利である。更に、ナノホーンとナノチューブを比較すると、ナノチューブは、直径が細いため、薬剤の内包に適さないが、ナノホーンでは直径が比較的大きく、有利である。ナノホーンでは、集合体が 100nm 程度であるため、腫瘍組織に対する受動的標的作用が備わっているが、ナノチューブでそのような効果をもたらすのは、容易ではない。ナノチューブではそれ自身が特徴的な光学の特長を持つため生体内にあるときの検出が比較的容易であるが、ナノホーンでは、マーカーを付加する必要がある。

ナノホーンやナノチューブには、このように一長一短あるが、多機能搭載により送達率が向上し、薬剤放出制御可能となり、血中滞留時間の制御も可能となれば、それらをキャリアとして用いた DDS が実際に使われるようになるであろう。また、体外排出と毒性の研究がさらに進めば、実際に使われる可能性は更に高まると考えられる。

	標的作用		内包・担持		担持体の薬効	徐放制御	多機能搭載	生体親和性	生体内分解・排出
	受動的	能動的	方法	種類					
ナノホーン									
ナノチューブ									
リポソーム									
高分子ミセル									
ナノ粒子									

表 1 ナノホーンやナノチューブを用いた DDS の特徴を他のキャリアを用いた DDS と比較した。ナノホーンやナノチューブ DDS は、多機能搭載が他のキャリアに比べて容易である。

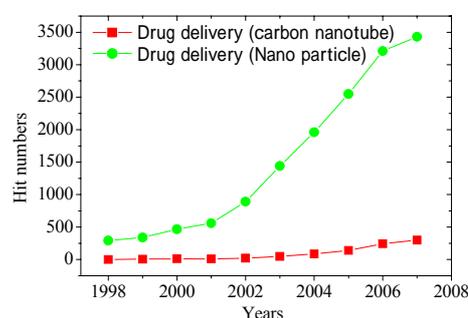
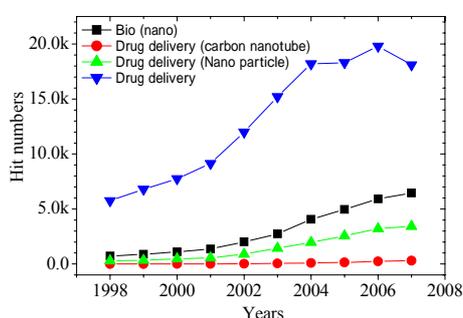


図 1-17 Google Scholar で検索した資料数。DDS 全般の資料数はここ数年横ばい状態であるが、カーボンナノチューブ（SWNT と多層カーボンナノチューブを含む）やナノ粒子を用いた DDS 研究の資料数は増加し、それは、ナノバイオ研究数の増加と同調している。

4.2 物性評価グループ

(1) 実施の内容

SWNHox 水素吸蔵量は期待したほど大きくはなかった(1%以下)が、水素吸蔵以外に、SWNHox は興味深いガス吸着挙動を示すことを明らかにした。H₂の量子半径が D₂量子半径より大きい。そのため、SWNHの先端でしか吸着が起こらないといわれる 10⁻⁷MPa 以下の低圧では、H₂/D₂ 吸着モル数比が 0.8~0.74 になり、D₂の方がより多く SWNH 先端に吸着されることをみだした(図 2-1a, b)。これにより、SWNHox を用いた D₂濃縮の可能性を示すことができた。

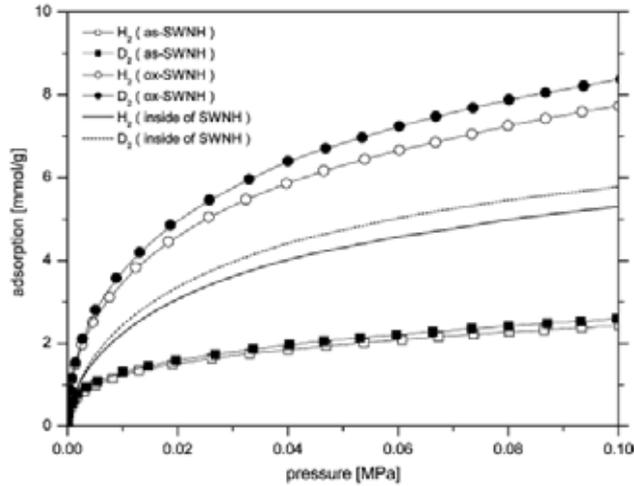


図 2-1a SWNH あるいは SWNHox への H₂ と D₂の吸着等温線。SWNHox への吸着量から as-SWNH への吸着量を引いて、SWNHox 内部への吸着量を見積もった。

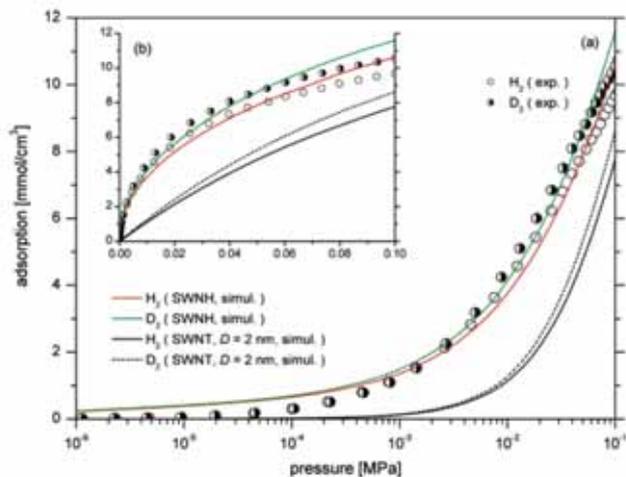


図 2-1b 77K における H₂ と D₂の等温吸着線。円は、SWNHox 内部での吸着量の実験値。4つの線は、モデル SWNH とモデル SWNT に対して量子効果をいれて計算した等温吸着曲線。

様々な触媒を担持した結果、Pt や Pd を担持すると、水素添加触媒として作用し、その際、従来のものに比べて、使用中に Pd や Pt が、触媒担持体から剥離しないという利点があった。また、SWNHox をもちいて電気二重層キャパシタをつくと、SWNHox 内部に電解質が入り、キャパシタ容量が増加することを明らかにした(図 2-2)。

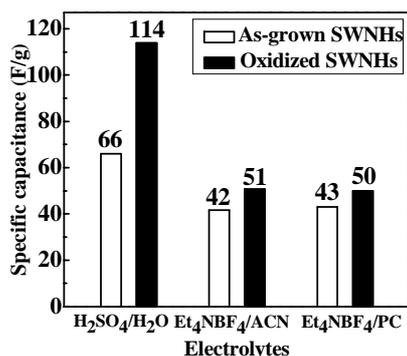


図2-2 SWNHとSWNHoxの電気二重層キャパシタ容量。SWNHoxのキャパシタ容量は、用いた電解質イオンのサイズが小さいと大きくなった。この結果は、SWNHoxの孔を通して内部にイオンが入り込み、キャパシタ容量増大に寄与していることを示唆している。

SWNH や SWNHox をペレット状に圧縮整形し、電気伝導度の温度依存性やガス吸着依存性を調べた。ガス吸着、熱重量分析、ラマンスペクトルを測定し、SWNH の開孔処理に伴う不純物や構造欠陥の変化を調べて、開孔機構を明らかにした。また、XPS 測定により、SWNH が C=C 以外に C-C からも構成されていることを明らかにした(図 2-3、表 1)。

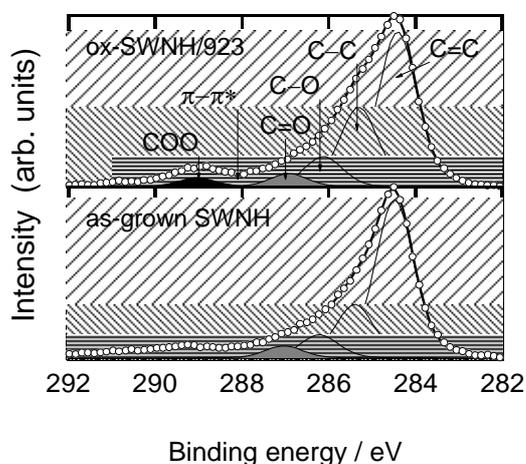


図 2-3 SWNH と SWNHox の C1s の XPS データを解析した結果。酸化処理により COO 結合を構成している C が増えた。C=C/C-C を他の炭素化合物と比べた結果。C-C の比率が SWNT に比べて多いことがわかる。

sample	XPS		Raman spectra
	C=C/C-C	C/O atomic ratio	G/D ratio
HOPG	6.2	19	∞
HiPCO-SWNT	5.9	40	6.5
LA-SWNT	4.6	13	8.7
as-grown SWNH	2.9	10	1.1
ox-SWNH/923	1.9	5.9	0.7
C ₆₀		19	∞
diamond	0.11	7.7	0

表 1 SWNH と SWNHox の C1s の XPS データを解析した結果から、C=C/C-C を見積もった。C-C の比率が SWNT に比べて多いことがわかる。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

国内外で研究が進んでいる CNT では、先端や側壁の構造欠陥が少なく、それらのもたらす現象を解明しにくい。同じくグラフェン 1 枚で構成されている SWNH では、先端や側壁の構造欠陥が多く、したがって、SWNH を用いると、こうした構造的欠陥に起因する現象を調べやすい。規則的な構造を持たない SWNH は、基礎的研究に適した素材とはいえないとみなされがちであるが、グラフェンの構造欠陥がどのような現象をもたらすかを調べるには適していた。本研究で得られた成果は、CNT でも同様と予測されるため、CNT 全般にわたり、その基礎研究や応用研究に有用であると考えられる。

4.3 バイオ応用グループ

(1) 実施の内容

抗炎症剤デキサメタゾン (DEX) を SWNHox に内包させ、さらに、内包させた DEX が PBS や倍地中などで徐放されることを明らかにした。細胞実験をとおして、徐放された DEX が骨芽細胞の成長を促す効果をもつことを確認した(図 3-1)。こうした研究は、SWNHox の DDS 応用に向けた研究の最初のものであった。

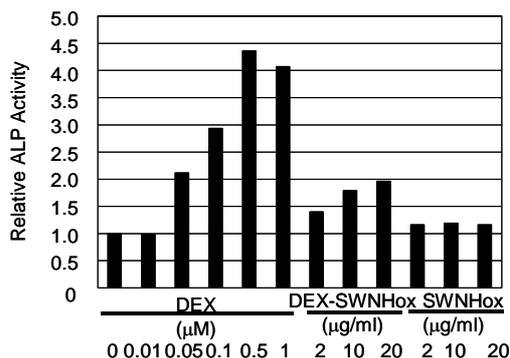


図 3-1 SWNHox から放出された DEX が骨芽細胞の分化を促進させているのが、骨芽細胞の成長に伴って血中に流出することが知られているアルカリフォスファターゼ (ALP) 量の増加によりわかる。

SWNHox の親水性を高めるとともに抗がん剤担持も行うために、ポリエチレングリコールと芳香族環を持つ抗癌剤ドキソルビシン (DXR) を化合させて、PEG-DXR を作成し、SWNHox に担持させた(図 3-2)。PEG-DXR/SWNHox を用いた細胞試験では、細胞内取り込みが、細胞の種類と SWNHox の修飾によって変わることが示された(図 3-3)。動物実験からは、PEG-DXR の抗腫瘍効果が、SWNHox に担持されるとより効果的になることがわかり、SWNHox の DDS としての有用性を示していた(図 3-4)。また、腫瘍に局所投与したにもかかわらず、SWNHox がリンパや臓器にも拡散していた。それらの分布の時間依存のなかでも、腎臓において、SWNHox 量が減っていたことは注目すべき結果である(図 3-5) (論文投稿中)。CDDP@SWNHox や ZnPc-SWNHox-BSA の動物実験は、マテリアルグループと共同でおこなわれた。

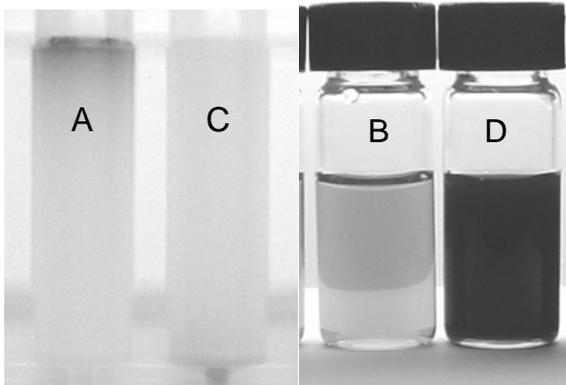


図 3-2 PEG が親水性であるために PEG-DXR-SWNHox は水溶液に均一分散した。その水溶液をカラムに通すと、カラム内には PEG-DXR-SWNHox があまり残らず(C)、ほとんど溶出した(D)。PEG-DXR を付加しないと SWNHox は、水溶液に分散しにくく、大部分がカラム上部に残留(A)し、カラムを通過しなかった(B)。

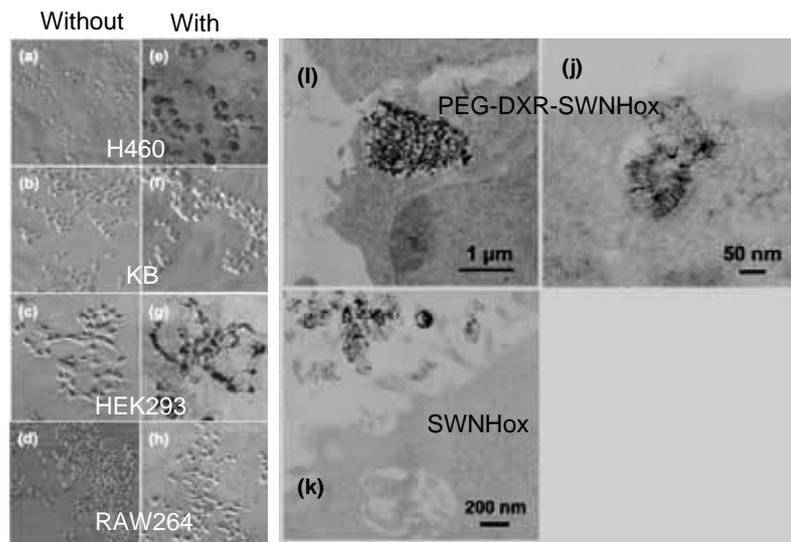


図 3-3 (a)-(h): PEG-DXR-SWNHox を入れた培養液 (With) と入れない培養液 (Without) を用いて様々な種類の細胞を 24 時間培養した結果、H460 や HEK293 では細胞内に取り込まれたが、KB と RAW264 細胞には取り込まれなかった。細胞と SWNHox の相互作用は、細胞株種や SWNHox の化学修飾により影響を受けていた。(i)-(k): 透過電子顕微鏡写真。H460 が SWNHox を細胞内に取り込んだ場合(i, j)と取り込んでいない(k)場合。

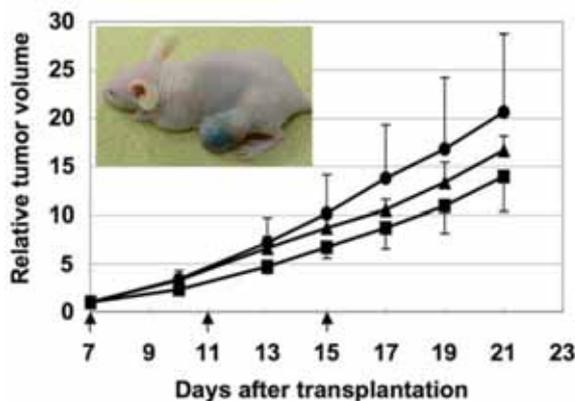


図 3-4 BALB/c ノードマウス皮下に移植した腫瘍内に PEG-DXR-SWNHox を局所投与 (7, 11, 15 日) した結果、腫瘍サイズ増加が抑えられた。生理食塩水投与 (●) や PEG-DXR 投与 (▲) に比べて、PEG-DXR-SWNHox 投与 (■) では、腫瘍サイズ小さい。挿入写真: PEG-DXR-SWNHox を腫瘍に投与したマウス。PEG-DXR-SWNHox が腫瘍全体にいきわたって、黒くなっていた。

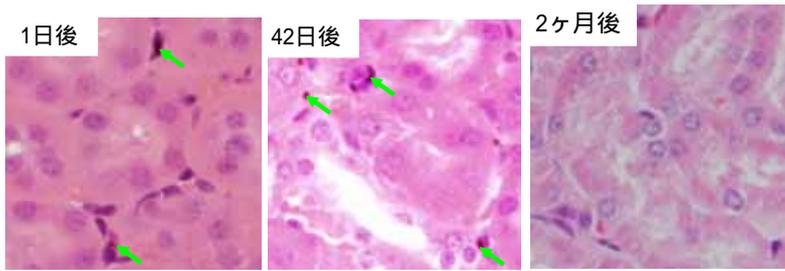


図 3-5 PEG-DXR-NHox を皮下移植腫瘍に直接投与後の腎臓組織の光学顕微鏡写真。矢印でしめしたナノホーンのかたまりが、時間とともに減少している。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

バイオ応用グループは、マテリアルグループと共同で進めてきたため、結果を共有する部分が多く、本節の内容は、マテリアルグループの当該節に順ずる。

5 . 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

カーボンナノチューブ (CNT:SWNT と多層カーボンナノチューブを含む) やナノ粒子との比較 (図 1-17) とその考察は上述した。ここでは、CNT のセンサー応用と DDS 応用を比較してみる。CNT のセンサー応用は盛んに研究されていて、なかでも、バイオセンサー応用研究が多いことが図 5-1 より読み取れる。例えば、CNT に抗体をつけたものを用いて FET (電解効果トランジスタ) 素子を作ると、抗原の検出感度が数桁改善されるなどといった成果が報告されている。図 1-17 右グラフと図 5-1 を比較すると、バイオセンサー研究に比べて、DDS 研究はかなり少ないようである。このような差は、DDS が体内使用を前提としていることが多く、そのため実用化のめどが立ちにくいといった事情がある反面、センサー応用では、体外での使用が主であるため、比較の実用化に適していることを反映していると思われる。しかし、本プロジェクトの成果は、SWNH や SWNHox が DDS によく適した物質であり、また、従来の DDS がない特徴も備えていることを明確にした。本プロジェクトの成果は、今後、SWNH のみならず、CNT の DDS 研究の発展を促す契機になると期待される。

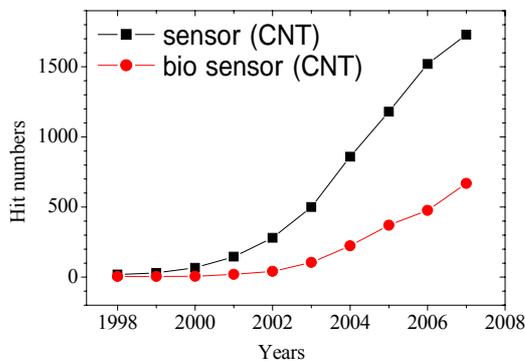
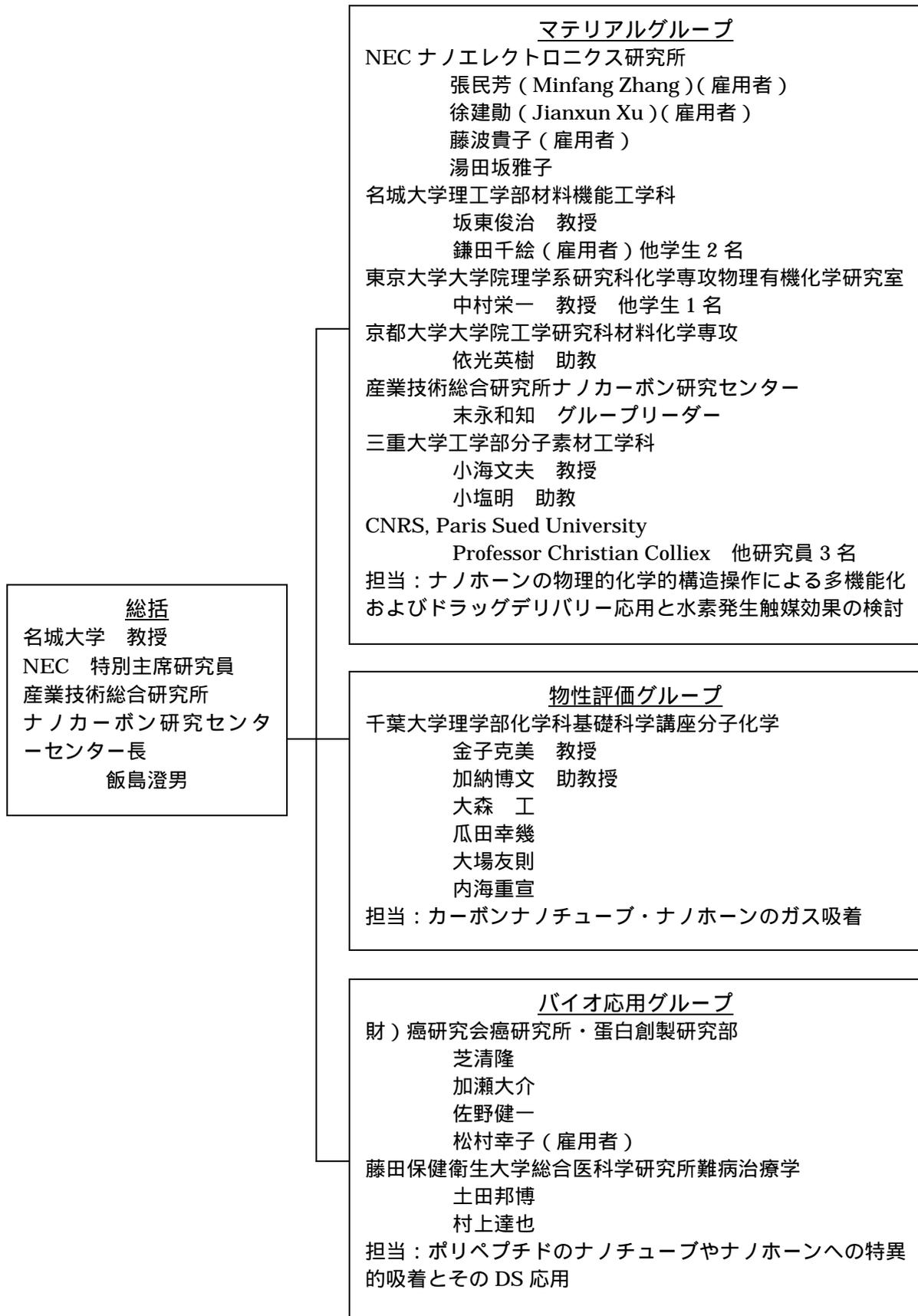


図 5-1 Google Scholar で検索した CNT センサーと CNT バイオセンサーを扱っている資料件数。

6. 研究実施体制

(1) 体制



(2) メンバー表

マテリアルグループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
飯島澄男	名城大学 NEC ナノエレクトロニクス研究所 AIST ナノカーボン研究センター	教授 特別主席研究員 センター長	総括	H15年1月～ H20年3月
湯田坂雅子	NEC ナノエレクトロニクス研究所	主任研究員	NT, NH 製造, 特性評価	H15年1月～ H20年3月
張民芳	派遣先 (NEC)	JST 研究員	NT 製造, 精製, 構造評価	H15年1月～ H20年3月
宮脇仁	派遣先 (NEC)	JST 研究員	NT, NH 製造, 特性評価	H15年3月～ H20年1月
安嶋久美子	派遣先 (NEC)	JST 研究員	NT 製造, 精製, 構造評価	H15年4月～ H19年11月
范晶	派遣先 (NEC)	JST 技術員	NT, NH 製造, 特性評価	H15年4月～ H19年12月
徐建勳	派遣先 (NEC)	JST 研究員	NT, NH 製造, 特性評価	H18年7月～ H20年3月
村田克之	派遣先 (NEC)	JST 研究員	NH のガス吸着	H15年1月～ H17年3月
橋本大佑	派遣先 (NEC)	JST 研究補助員	NT, NH 製造, 特性評価	H15年1月～ H15年4月
粕谷陽子	派遣先 (NEC)	JST 研究補助員	NT, NH 吸着特性評価	H15年1月～ H15年1月
入江路子	NEC ナノエレクトロニクス研究所	派遣社員	NT, NH 製造, 特性評価および雑務処理	H19年12月～ H20年3月
A. Maigne	派遣先 (NEC) (ENS Cachan)	PD(JSPS 特別研究員)	NT の構造解析	H15年1月～ H18年12月
G. Pagona	派遣先 (NEC) (*Univ. of Crete)	Ph. D	NH の化学修飾	H19年9月～ H19年10月
坂東俊治	名城大学理工学部材料機能工学科	教授	NT, NH 電子物性	H15年1月～ H20年3月
平原佳織	名城大学理工学部材料機能工学科	研究員	NT, NH の TEM 構造観察	H15年1月～ H17年8月
田村豪主	名城大学理工学部材料機能工学科	大学院生	NH の修飾, 評価	H16年4月～ H20年3月
山口貴司	名城大学理工学部材料機能工学科	大学院生	NH の修飾, 評価	H17年4月～ H20年3月
稲垣貴之	派遣先 (名城大学)	大学院生	研究データ収集、解析、WS 補助業務	H18年11月～ H18年11月
原田学	派遣先 (名城大学)	大学院生	研究データ収集、解析、WS 補助業務	H18年11月～ H18年11月
鎌田千絵	派遣先 (名城大学)	JST 研究補助員	NH の評価および雑務処理	H15年1月～ H20年3月
中村栄一	東京大学理学系研究科化学専攻	教授	NT, NH の修飾	H15年1月～ H20年3月
磯部寛之	東京大学理学系研究科化学専攻	准教	NT, NH の修飾	H15年1月～ H19年5月
田中隆嗣	東京大学理学系研究科化学専攻	大学院生	NT, NH の修飾	H17年4月～ H20年3月

依光英樹	京都大学工学研究科材料化学専攻	助教	NT, NH の修飾	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
末永和知	産業技術総合研究所ナノボーン研究センター	主任研究員	STEM, EELS 構造観察	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
畠賢治	産業技術総合研究所ナノボーン研究センター	主任研究員	NH の製造・修飾、および観察	H17 年 4 月 ~ H20 年 3 月
橋本綾子	産業技術総合研究所ナノボーン研究センター	JSPS 研究員	TEM, EELS 構造観察	H15 年 1 月 ~ H17 年 3 月
小海文夫	三重大学工学部分子素材工学科	教授	NT, NH 製造	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
小塩明	三重大学工学部分子素材工学科	助教	NT, NH 製造	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
C. Colliex	CNRS, Paris Sud Univ.	Professor	STEM, EELS 構造観察	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
O. Stephan	CNRS, Paris Sud Univ.	Researcher	STEM, EELS 構造観察	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
M. Kociak	CEA Saclay	Researcher	TEM による輸送特性観察	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
A. Gloter	CNRS, Paris Sud Univ.	Researcher	STEM, EELS 構造観察	H16 年 4 月 ~ H20 年 3 月

物性評価グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
金子克美	千葉大学理学部化学科	教授	NH のガス吸着	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
加納博文	千葉大学理学部化学科	准教	NH のガス吸着	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
田中秀樹	派遣先 (千葉大学)	JST 研究員	NH のガス吸着	H15 年 4 月 ~ H18 年 3 月
瓜田幸幾	千葉大学理学部化学科	大学院生	NH のガス吸着	H15 年 1 月 ~ H17 年 3 月
大場友則	千葉大学理学部化学科	大学院生	NH のガス吸着	H15 年 1 月 ~ H17 年 3 月
内海重宣	千葉大学理学部化学科	大学院生	NH のガス吸着	H15 年 1 月 ~ H19 年 3 月

バイオ応用グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
芝清隆	(財)癌研究会癌研究所 蛋白創製研究部	部長	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
松村幸子	派遣先 (癌研)	JST 研究員	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H17 年 4 月 ~ H20 年 3 月
朱 进	派遣先 (癌研)	JST 研究員	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H15 年 1 月 ~ H17 年 2 月
加瀬大介	(財)癌研究会癌研究所 蛋白創製研究部	研究員	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H15 年 1 月 ~ H17 年 3 月
佐野健一	(財)癌研究会癌研究所 蛋白創製研究部	研究員	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H17 年 4 月 ~ H20 年 3 月

村上達也	藤田保健衛生大学総合 医科学研究所	助教	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H15 年 1 月 ~ H20 年 3 月
土田邦博	藤田保健衛生大学総合 医科学研究所	教授	NT, NH のポリペプチドの 特異吸着	H17 年 9 月 ~ H20 年 3 月

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H16 年 12 月 25 日 ~ 12 月 26 日	NHWS2004 (ナノ ホーンワークシ ョップ 2004)	日本科学未来館	70 名	NT と比較しても、産業・応用の 可能性が極めて高いにもかかわらず、NH の研究を行っている研 究者は非常に少ない。発表の場も 極めて少ない為、意見交換がなさ れない現実を打破すべく行った、 非常にホットなワークショップ であった
H18 年 11 月 19 日 ~ 11 月 20 日	NHWS2006 (ナノ ホーンワークシ ョップ 2006)	日本科学未来館	70 名	NHにおけるさまざまな応用可能 性の活性化を目指して、意見交換 を行った

(2) 招聘した研究者等

氏名(所属役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Georgia Pagona (Univ. of Crete, Ph.D)	Crete 大学での実験テーマは CNH の化 学修飾であり、良質な研究成果を挙げ ているので、共同で実験を行うことは 両者に取り大変有益であったため	NEC ナノエレクトロ ニクス研究所	H19 年 09 月 17 日 ~ 10 月 10 日

8. 発展研究による主な研究成果

(1) 論文発表(英文論文 91 件 邦文論文 11 件)

1. 村田克之, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “メタンを高密度で貯蔵する能力のあるカーボンナノホーン”, *工業材料*, vol. **51** No. **4**, 77-80 (2003).
2. Masako Yudasaka, Toshinari Ichihashi, Daisuke Kasuya, Hiromichi Kataura, Sumio Iijima, “Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns by heat treatment”, *Carbon*, vol. **41**, 1273-1280 (2003).
3. Shunai Che, Kristina Lund, Takashi Tatsumi, Sumio Iijima, Sang Hoon Joo, Ryong Ryoo, Osamu Terasaki, “Direct observation of three dimensional mesoporous structure by scanning electron microscopy (SEM): SBA-15 silica and CMK-5 carbon”, *Angewandte Chemie*, vol. **42**, 2182-2185 (2003).
4. Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Sumio Iijima, “Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation”, *Chemical Physics Letters*, vol. **374**, 132-136 (2003).
5. Elena Bekyarova, Katsumi Kaneko, Masako Yudasaka, Daisuke Kasuya, Sumio Iijima, Ana Huidobro, Francisco Rodriguez-Reinoso, “Controlled opening of single-wall carbon nanohorns by heat treatment in carbon dioxide”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **107**, 4479-4484 (2003).
6. Elena Bekyarova, Katsuyuki Murata, Masako Yudasaka, Daisuke Kasuya, Sumio Iijima, Hideki

- Tanaka, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, "Single-wall nanostructured carbon for methane storage", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **107**, 4681-4684 (2003).
7. Masako Yudasaka, Kumiko Ajima, Kazutomo Suenaga, Toshinari Ichihashi, Ayako Hashimoto, Sumio Iijima, "Nano-extraction and Nano-condensation for C₆₀ incorporation into single-wall carbon nanotubes in liquid phases", *Chemical Physics Letters*, vol. **380**, 42-46 (2003).
 8. 糟屋大介, 湯田坂雅子, "カーボンナノチューブの生成と応用", *炭素*, vol. **207**, 87-93 (2003).
 9. 糟屋大介, 湯田坂雅子, "カーボンナノチューブの生成と応用", *炭素原料科学と材料設計 V*, p. 32-41 (2003).
 10. Fumiyuki Nihey, Hiroo Hongo, Yukinori Ochiai, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Carbon-nanotube field-effect transistors with very high intrinsic transconductance", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **42**, L1288-L1291 (2003).
 11. 吉武務, 糟屋大介, 久保佳実, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "CO₂ レーザーアブレーション法を用いたカーボンナノホーンの生産技術開発", *レーザー学会誌*, vol. **10**, 208-210 (2003).
 12. Fumio Kokai, Kunimitsu Takahashi, Daisuke Kasuya, Atsuko Nakayama, Yoshinori Koga, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Laser vaporization synthesis of polyhedral graphite", *Applied Physics A*, vol. **77**, 69-71 (2003).
 13. Jin Zhu, Daisuke Kase, Kiyotaka Shiba, Daisuke Kasuya, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Binary nanomaterials based on nanocarbons: A case for probing carbon nanohorns' biorecognition properties", *Nano Letters*, vol. **3**, 1033-1036 (2003).
 14. Jin Zhu, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Daisuke Kasuya, Sumio Iijima, "A surface modification approach to the patterned assembly of single-walled carbon nanomaterials", *Nano Letters*, vol. **3**, 1239-1243 (2003).
 15. Hiroo Hongo, Fumiyuki Nihey, Toshinari Ichihashi, Yukinori Ochiai, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Support materials based on converted aluminum films for chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, vol. **380**, 158-164 (2003).
 16. Kazuyuki Takai, Meigo Oga, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yoshimasa Ohki, Akira Taomoto, Kazutomo Suenaga, Sumio Iijima, "Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects", *Physical Review B*, vol. **67**, 214202 (2003).
 17. K. Kimura, N. Ikeda, Yusei Maruyama, Toshiya Okazaki, Hisanori Shinohara, Shunji Bandow, Sumio Iijima, "Evidence for substantial interaction between Gd ion and SWNT in (Gd@C₈₂)@SWNT peapods revealed by STM studies", *Chemical Physics Letters*, vol. **379**, 340-344 (2003).
 18. 糟屋大介, 湯田坂雅子, "単層ナノチューブとナノホーンの生成機構: 金属を使わずに SWNT を作ることは可能か?", *日本結晶成長学会誌*, vol. **30**, 291-299 (2003).
 19. Jin Zhu, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "A catalytic chemical vapor deposition synthesis of double-walled carbon nanotubes over metal catalysts supported on a mesoporous material", *Chemical Physics Letters*, vol. **380**, 496-502 (2003).
 20. Shunji Bandow, Tatsuki Hiraoka, Takashi Yumura, Kaori Hirahara, Hisanori Shinohara, Sumio Iijima, "Raman scattering study on fullerene derived intermediates formed within single-wall carbon nanotube: from peapod to double-wall carbon nanotube", *Chemical Physics Letters*, vol. **384**, 320-325 (2004).
 21. Minfang Zhang, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Diameter enlargement of single-wall carbon nanotubes by oxidation", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 149-153 (2004).
 22. Kumiko Ajima, Masako Yudasaka, Kazutomo Suenaga, Daisuke Kasuya, Takeshi Azami, Sumio Iijima, "Materials storage mechanism in porous nanocarbon", *Advanced Materials*, vol. **16**, 397-401 (2003).
 23. Y. Hattori, H. Kanoh, F. Okino, H. Touhara, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Direct thermal fluorination of single wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 9614-9618 (2004).
 24. K. Murata, A. Hashimoto, M. Yudasaka, D. Kasuya, K. Kaneko, S. Iijima, "The use of charge transfer to enhance the methane-storage capacity of single-walled, nano-structured carbon", *Advanced Materials*, vol. **16**, 1520-1522 (2004).
 25. D. Kase, John L. Kulp, M. Yudasaka, John Spencer Evans, S. Iijima, K. Shiba, "Affinity selection of peptide phage libraries against single-wall carbon nanohorns identifies a peptide aptamer with conformational variability", *Langmuir*, vol. **20**, 8939-8941 (2004).
 26. A. Hashimoto, H. Yorimitsu, K. Ajima, K. Suenaga, H. Isobe, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, E. Nakamura, "Selective deposition of a gadolinium (III) cluster in a hole opening of

- single-wall carbon nanohorn”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **101**, 8527-8530 (2004).
27. T. Ohba, T. Omori, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Interstitial nanopore change of single wall carbon nanohorn assemblies with high temperature treatment”, *Chemical Physics Letters*, vol. **389**, 332-336 (2004).
 28. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Jing, S. Iijima, “Fe-Sapphire and C-Fe-Sapphire interactions and their effect on the growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. **4**, 1-5 (2004).
 29. R. Yuge, T. Ichihashi, Y. Shimakawa, Y. Kubo, M. Yudasaka, S. Iijima, “Preferential deposition of Pt nanoparticles inside single-walled carbon nanohorns”, *Advanced Materials*, vol. **16**, 1420-1423 (2004).
 30. C-M. Yang, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Microporosity development of single-wall carbon nanohorn with chemically-induced coalescence of the assembly structure”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 17775-17782 (2004).
 31. J. Zhu, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, “Dispersing carbon nanotubes in water: A noncovalent and nonorganic way”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 11317-11320 (2004).
 32. J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, “Solvent effects on hole-edge structure for single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 10732-10735 (2004).
 33. J. Fan, M. Yudasaka, Y. Kasuya, D. Kasuya, S. Iijima, “Influence of water on desorption rates of Benzene adsorbed within single-wall carbon nanohorns”, *Chemical Physics Letters*, vol. **397**, 5-10 (2004).
 34. T. Murakami, K. Ajima, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Drug-Loaded carbon nanohorns: Adsorption and release of dexamethasone In vitro”, *Molecular Pharmaceutics*, vol. **1**, 399-405 (2004).
 35. H. Tanaka, H. Kanoh, M. El-Merraoui, W. A. Steele, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Quantum effects on hydrogen adsorption in internal nanospaces of single-wall carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 17457-17465 (2004).
 36. M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, “Production of large-diameter single-wall carbon nanotubes by adding Fe to a NiCo catalyst in laser ablation”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, 12757-12762 (2004).
 37. T. Ohkubo, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Konishi, H. Sakai, M. Abe, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Fujikawa, K. Kaneko “EXAFS study of electrolytic nanosolution confined in interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn colloids”, *Physica Scripta*, vol. **T115**, 685-687 (2005).
 38. G. Chen, C. A. Furtad, S. Bandow, S. Iijima, P. C. Eklund, “Anomalous contraction of the C-C bond length in semiconducting carbon nanotubes observed during Cs doping”, *Physical Review B*, vol. **71**, 045408 1-6 (2005).
 39. S. Bandow, T. Yamaguchi, S. Iijima, “Magnetism of adsorbed oxygen on carbon nanohorns”, *Chemical Physics Letters*, vol. **401**, 380-384 (2005).
 40. M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, “Dissociation of electrolytes in a nano-aqueous system within single wall carbon nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **109**, 6037-6039 (2005).
 41. E. Bekyarova, A. Hashimoto, M. Yudasaka, Y. Hattori, K. Murata, H. Kanoh, D. Kasuya, S. Iijima, K. Kaneko, “Palladium nanoclusters deposited on single-walled carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry B Letters*, vol. **109**, 3711-3714 (2005).
 42. M. Yudasaka, J. Fan, J. Miyawaki, S. Iijima, “Studies on adsorption of organic materials inside thick carbon nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **109**, 8909-8913 (2005).
 43. H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Quantum effects on hydrogen adsorption on single-wall carbon nanohorns”, *Journal of American Chemical Society*, **127**, 7511-7516 (2005).
 44. J. Fan, M. Yudasaka, D. Kasuya, T. Azami, R. Yuge, H. Imai, Y. Kubo, S. Iijima, “Micrometer-sized graphitic balls produced together with single-wall carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 10756-10759 (2005).
 45. C-M. Yang, H. Noguchi, K. Murata, M. Yudasaka, A. Hashimoto, S. Iijima, K. Kaneko, “Highly ultramicroporous single-walled carbon nanohorn assemblies”, *Advanced Materials*, **17**, 866-870 (2005).
 46. K. Murata, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “High-density of methane confined in internal nanospace of single-wall carbon nanohorns”, *Carbon*, **43**, 2817-2833 (2005).
 47. J. Zhu, M. Yudasaka, M. Zhang, J. Fan, D. Kasuya, S. Iijima, “Directed assembly of nanostructured carbon materials on to patterned polymer surfaces”, *Applied Physics A*, **81**, 449-452 (2005).

48. K. Sano, K. Ajima, K. Iwahori, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Yamashita, K. Shiba, "Endowing a feritin-like cage protein with high affinity and selectivity for certain inorganic materials", *Small*, **1**, 826-832 (2005).
49. T. Ohba, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Quasi one-dimensional nanopores in single-wall carbon nanohorn colloids using grand canonical monte carlo simulation aided adsorption technique", *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8659-8662 (2005).
50. S. Utsumi, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn", *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 14319-14324(2005).
51. R. Yuge, M. Yudasaka, J. Miyawaki, Y. Kubo, T. Ichihashi, H. Imai, E. Nakamura, H. Isobe, H. Yorimitsu, S. Iijima, "Controlling the incorporation and release of C₆₀ in nanometer-scale hollow spaces inside single-wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 17861-17867 (2005).
52. K. Ajima, M. Yudasaka, T. Murakami, A. Maigne, K. Shiba, S. Iijima, "Carbon nanohorns as anticancer drug carriers", *Molecular Pharmaceutics*, **2**, 475-480 (2005).
53. K. Murata, M. Yudasaka, S. Iijima, "Hydrogen production from methane and water at low temperature using EuPt supported on single-wall carbon nanohorns", *Carbon*, **44**, 818-820 (2006).
54. M. Zhang, M. Yudasaka, J. Miyawaki, J. Fan, S. Iijima, "Isolating single-wall carbon nanohorns as small aggregates through a dispersion method", *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 22201-22204 (2005).
55. K. Kobayashi, S. Hironaka, A. Tanaka, K. Umeda, S. Iijima, M. Yudasaka, D. Kasuya, M. Suzuki, "Additive effect of carbon nanohorn on grease lubricant properties", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **48**, 121-126 (2005).
56. A. Tanaka, K. Umeda, M. Yudasaka, M. Suzuki, T. Obana, M. Yumura, and S. Iijima, "Friction and wear of carbon nanohorn-containing polyimide composites", *Tribology Letters*, **19**, 135-142 (2005).
57. 湯田坂雅子, 村上達也, 安嶋久美子, 宮脇仁, 芝清隆, 飯島澄男, "カーボンナノチューブとカーボンナノホーンの DDS 応用", *PHARM TECH Japan* 「DDS 研究の現状と将来展望」, vol. **21**, 176-180 (2006).
58. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, K. Ajima, K. Murata, S. Iijima, "Control of Hole Opening in Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Using Oxygen", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 1587-1591 (2006).
59. N. Tagmatarchis, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, "Functionalization of carbon nanohorns with azomethine ylides: Towards solubility enhancement and electron-transfer processes", *Small*, **2**, 490-494 (2006).
60. H. Imai, P.K. Babu, E. Oldfield, A. Wieckowski, D. Kasuya, T. Azami, Y. Shimakawa, M. Yudasaka, Y. Kubo, S. Iijima, "13C NMR spectroscopy of carbon nanohorns", *Physical Review B*, **73**, 125405 (2006).
61. M. Jinno, Y. Ando, S. Bandow, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, "Raman scattering study for heat-treated carbon nanotubes: The origin of ~1855 cm⁻¹ Raman band", *Chemical Physics Letters*, **418**, 109-114 (2006).
62. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Imai, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, "Synthesis of ultrafine Gd₂O₃ nano-particles inside single-wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 5179-5181 (2006).
63. 湯田坂雅子, 村上達也, 安嶋久美子, 宮脇仁, 芝清隆, 飯島澄男, "カーボンナノチューブとカーボンナノホーン", *NEW Diamond 80 号*, vol. **22**, 23 (2006).
64. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, J. Miyawaki, S. Iijima, "Effect of functional groups at hole edges on cisplatin release from inside single-wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 5773-5778 (2006).
65. S. Utsumi, K. Urita, H. Kanoh, M. Yudasaka, K. Suenaga, S. Iijima, K. Kaneko, "Preparing a magnetically responsive single-wall carbon nanohorn colloid by anchoring magnetite nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7165-7170 (2006).
66. 芝清隆, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "新規ナノ粒子による薬物担体", *日本臨床*, vol. **64**, 239-246 (2006).
67. 村上達也, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, "カーボンナノ化合物とペプチド・人工タンパク質複合体素材の開発と DDS への利用", *Bio Industry* 「マテリアルサイエンスで活躍するタンパク質/part2」, vol. **22**, 28-33 (2005).
68. M. Zhang, M. Yudasaka, Y. Miyauchi, S. Maruyama, S. Iijima, "Changes in the fluorescence spectrum of individual single-wall carbon nanotubes induced by light-assisted oxidation with

- hydroperoxide”, *Journal of the Physical Chemistry B*, **110**, 8935-8940 (2006).
69. T. Murakami, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Solubilization of single-wall carbon nanohorns using a PEG-Doxorubicin conjugate”, *Molecular Pharmaceutics*, **3**, 407-414 (2006).
 70. K. Urita, S. Seki, S. Utsumi, D. Noguchi, H. Kanoh, H. Tanaka, Y. Hattori, Y. Ochiai, N. Aoki, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Effects of gas adsorption on the electrical conductivity of single-wall carbon nanohorns”, *Nano Letters*, **6**, 1325-1328 (2006).
 71. G. Pagona, N. Tagmatarchi, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, “Cone-end functionalization of carbon nanohorns”, *Chemistry of Materials*, **18**, 3918-3920 (2006).
 72. K. Ajima, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, “Optimum hole-opening condition for cisplatin incorporation in single-wall carbon nanohorns and its release”, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 19097-19099 (2006).
 73. I. Petsalaki, G. Pagona, G. Theodorakopoulos, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Unbalanced strain-directed functionalization of carbon nanohorns: A theoretical investigation based on complementary methods”, *Chemical Physics Letters*, **429**, 194-198 (2006).
 74. H. Isobe, T. Tanaka, R. Maeda, E. Noiri, N. Solin, M. Yudasaka, S. Iijima, E. Nakamura, “Preparation, characterization, functionalization and biological assay of water-soluble, transition-metal free carbon nanotube aggregates”, *Angewandte Chemie*, **45**, 6676-6680 (2006).
 75. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Electronic interplay on illuminated aqueous carbon nanohorns-porphyrin ensembles”, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 20729-20732 (2006).
 76. C-M. Yang, Y-J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns”, *Journal of American Chemical Society*, **129**, 20-21 (2006).
 77. T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, S. Iijima, “Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts”, *Nature Nanotechnology*, **1**, 131-136 (2006).
 78. J. Fan, M. Yudasaka, R. Yuge, D. N. Futaba, K. Hata, S. Iijima, “Efficiency of C₆₀ incorporation in and release from single-wall carbon nanotubes depending on their diameters”, *Carbon*, **45**, 722-726 (2007).
 79. J. Miyawaki, R. Yuge, T. Kawai, M. Yudasaka, S. Iijima, “Evidence of thermal closing of atomic-vacancy holes in single-wall carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1553-1555 (2007).
 80. A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima, “Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10-12 (2007).
 81. J. Miyawaki, M. Yudasaka, R. Yuge, S. Iijima, “Organic-vapor-induced repeatable entrance and exit of C₆₀ in/from single-wall carbon nanohorns at room temperature”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9719-9722 (2007).
 82. R. Yuge, M. Yudasaka, J. Miyawaki, Y. Kubo, H. Isobe, H. Yorimitsu, E. Nakamura, S. Iijima, “Plugging and unplugging holes of single-wall carbon nanohorns”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 7348-7351 (2007).
 83. G. Pagona, G. Rotas, I.D. Petsalaskis, G. Theodorakopoulos, J. Fang, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Soluble functionalized carbon nanohorns”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**, 3468-3472 (2007).
 84. S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Direct evidence on C-C single bonding in single-wall carbon nanohorn aggregates”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5572-5575 (2007).
 85. T. Azami, D. Kasuya, T. Yoshitake, Y. Kubo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima, “Production of small sized single-wall carbon nanohorns by CO₂-laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere”, *Carbon*, **45**, 1364-1369 (2007).
 86. G. Pagona, J. Fan, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Aqueous carbon nanohorn-pyrene-porphyrin nanoensembles: Controlling charge-transfer interactions”, *Diamond and Related Materials*, **16**, 1150-1153 (2007).
 87. Atula S.D. Sandanayaka, Georgia Pagona, Jing Fan, Nikos Tagmatarchis, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Yasuyuki Araki, “Photoinduced electron-transfer processes of carbon nanohorns with covalently linked pyrene chromophores: Charge-separation and electron-migration systems”, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2540-2546 (2007).
 88. T. Matsumura, H. Tanaka, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, “Magnetism of organic radical molecules confined in nanospace of single-wall carbon nanohorn”, *Journal of Physical*

- Chemistry C*, **111**, 10213-10216 (2007).
89. Y. Tao, D. Noguchi, C-M. Yang, H. Kanoh, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, "Conductive and mesoporous single-wall carbon nanohorn/organic aerogel composites", *Langmuir*, **23**, 9155-9157 (2007).
 90. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, G. Charalambidis, A.G.Coutsolelos, B. Boitrel, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, "Covalent functionalization of carbon nanohorns with porphyrins: nanohybrid formation and photoinduced electron and energy transfer", *Advanced Functional Materials*, **17**, 1705-1711 (2007).
 91. S. Matsumura, K. Ajima, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, "Dispersion of cisplatin-loaded carbon nanohorns with a conjugate comprised of an artificial peptide aptamer and polyethylene glycol", *Molecular Pharmaceutics*, **4**, 723-729 (2007).
 92. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, A. Maigne, J. Fan, G.C. Papavassiliou, I.D. Petsalakis, B.R. Steele, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, O. Ito, "Photoinduced electron-transfer on aqueous carbon nanohorn-pyrene-tetrathiafulvalene architectures", *Chemistry -A European journal*, **13**, 7600-7607 (2007).
 93. M. Zhang, M. Yudasaka, K. Ajima, J. Miyawaki, S. Iijima, "Light-assisted oxidation of single wall carbon nanohorns for abundant creation of oxygenated groups that enable chemical modifications with proteins to enhance biocompatibility", *ACS Nano*, **1**, 265-272 (2007).
 94. 湯田坂雅子, 飯島澄男, "カーボンナノホーンとカーボンナノチューブ", *遺伝子医学 MOOK 別冊「絵で見てわかるナノDDS」*, 170-175 (2007).
 95. T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, "Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity", *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 1330-1334 (2008).
 96. Jin Miyawaki, Masako Yudasaka, Takeshi Azami, Yoshimi Kubo, Sumio Iijima, "Toxicity of single-walled carbon nanohorns", *ACS Nano*, **2**, 213-226 (2008).
 97. G. Rotas, A. S. D. Sandanayaka, N. Tagmatarchis, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, "TerpyridineCu II-carbon nanohorns: metallo-nanocomplexes for photoinduced charge-separation", *Journal of American Chemical Society*, DOI: **10.1021/ja077090t** (2008).
 98. R. Yuge, M. Yudasaka, A. Maigne, M. Tomonari, J. Miyawaki, Y. Kubo, H. Imai, T. Ichihashi, S. Iijima, "Adsorption phenomena of tetracyano-p-quinodimethene on single-wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry C*, DOI: **10.1021/jp710873p** (2008).
 99. N. Karousis, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, "Decoration of carbon nanohorns with palladium and platinum nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, **in press**.
 100. V. Krungleviciute, M. M. Calbi, J. A. Wagner, A. D. Migone, M. Yudasaka, S. Iijima, "Probing the structure of carbon nanohorn aggregates by adsorbing gases of different size", *Journal of Physical Chemistry*, **in press**.
 101. 松村幸子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, "第30章:カーボンナノチューブでつくるメディカル・デバイス", *バイオナノプロセッシング*, 印刷中.
 102. J. Fan, R. Yuge, J. Miyawaki, T. Kawai, S. Iijima, M. Yudasaka, "Close-open-close evolution of holes at the tips of conical graphenes of single-wall carbon nanohorns", *Journal of Physical Chemistry*, **accepted**.

(2) 口頭発表

学会

国内 153 件, 海外 81 件

その他

国内 0 件, 海外 0 件

1. Daisuke Kase, Jin Zhu, Daisuke Kasuya, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Kiyotaka Shiba, "Isolation of peptide-phages that specifically bind to carbon nanohorn", *Molecular display: The chemistry set for proteins and small molecules (Massachusetts, USA)*, May 12, 2003.
2. Daisuke Kase, Jin Zhu, Daisuke Kasuya, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Kiyotaka Shiba, "Toward development of nano-materials composed of artificial protein and nano-carbon", *IEEE-Nano2003 (San Francisco, USA)*, August 11, 2003.
3. 平原佳織, 坂東俊治, Mathieu Kociak, 飯島澄男, "直径 0.7nm 以下のカーボンナノチューブの電子回折", *日本顕微鏡学会第 59 回学術講演会 (札幌)*, 6 月 7 日, 2003.
4. 橋本綾子, 末永和知, 依光英樹, 磯部寛之, 中村栄一, 糟屋大介, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "ナノカーボン表面に化学修飾された金属クラスターの検出 -原子レベルの元素マッピング", *日本顕微鏡学会第 59 回学術講演会 (札幌)*, 6 月 7 日, 2003.
5. *招待 Sumio Iijima, "Nanocarbon materials and their adsorption properties of gas and biomolecules", *The first international congress on bio-nanointerface (ICBN2003) (市ヶ谷)*, 5 月 23 日, 2003.
6. Masako Yudasaka, "Quantitative analysis of single-wall carbon nanotubes", *Workshop on purity and dispersion measurement issues in single wall carbon nanotube materials (Gaithersburg, USA)*, 5 月 27 日, 2003.
7. 湯田坂雅子, 范晶, 粕谷陽子, 本郷廣生, 飯島澄男, "単層カーボンナノチューブの CVD 生成における基板依存性", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
8. 村田克之, 加納博文, 金子克美, 糟屋大介, 橋本綾子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "ランタニドをドープした単層炭素ナノホーンのメタン吸着", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
9. *招待 飯島澄男, "カーボンナノチューブの現状と今後", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
10. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, 末永和知, 糟屋大介, 筋丈史, 飯島澄男, "SWNH 中の C₆₀ 分子結合", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
11. 朱進, 湯田坂雅子, 糟屋大介, 飯島澄男, "A surface modification approach to the patterned assembly of carbon nanohorns", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
12. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 糟屋大介, 筋丈史, 飯島澄男, "熱安定カーボンナノホーンのアルコール処理の影響", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
13. 張民芳, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "光照射による Hipco カーボンナノチューブの酸化(2)", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
14. 范晶, 湯田坂雅子, 糟屋大介, 筋丈史, 飯島澄男, "The structure change of single-wall carbon nanohorns studied by Thermo Gravimetric Analysis method", *第 25 回フラーレンナノチューブシンポジウム (淡路夢舞台国際会議場)*, 7 月 23 日, 2003.
15. Katsuyuki Murata, Hideki Tanaka, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Daisuke Kasuya, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, "Single-wall carbon nanohorn assembly as a potential applicant for hydrogen and methane storage", *International conference "Nanomaterials and Nanotechnologies" (NN2003) Crete (Greece)*, August 30, 2003.
16. Hideki Tanaka, Katsuyuki Murata, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, "Adsorption of hydrogen isotopes and nitrogen on single-wall carbon nanohorn assemblies", *The 39th IUPAC congress and 86th conference of the canadian society for chemistry (Canada)*, August 10, 2003.
17. 田中秀樹, 村田克之, 加納博文, 金子克美, 糟屋大介, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "単層カーボン

- ナノホーンへの水素同位体吸着”, 第56回コロイド及び界面化学討論会(徳島), 9月8日, 2003.
18. 瓜田幸幾, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “Single wall carbon nanohorn の CO₂ 吸着における電気伝導度変化”, 第56回コロイド及び界面化学討論会(徳島), 9月8日, 2003.
 19. 田中秀樹, 加納博文, 金子克美, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “水素同位体のポアフィリングに対する量子 GCMC シミュレーション”, 第17回日本吸着学会(岐阜), 9月26日, 2003.
 20. ***招待** S. Iijima, “Use of the large surface areas of carbon nano-materials for molecule adsorption”, 第76回日本生化学大会(横浜), October 15, 2003.
 21. S. Iijima, “Discovery of carbon nanotubes”, *The 7th International conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures*, November 19, 2003.
 22. S. Iijima, “Toward industrial application of carbon nanotube”, *The 10th international display workshops (Fukuoka)*, December 3, 2003.
 23. 村上達也, 芝清隆, “骨形成誘導人工サイトカイン創製の試み”, 第25回バイオマテリアル学会(大阪), 12月16日, 2003.
 24. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, 末永和知, 糟屋大介, 筋丈史, 飯島澄男, “Materials storage mechanism in porous nano-carbon”, 第26回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(岡崎), 1月7日, 2004.
 25. 張民芳, 湯田坂雅子, 宮内雄平, 丸山茂夫, 飯島澄男, “Selective removal of SWNTs of certain diameter assisted with light irradiation”, 第26回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(岡崎), 1月7日, 2004.
 26. 橋本綾子, 末永和知, Alexandre Gloter, 瓜田幸幾, 飯島澄男, “Direct observation of graphite network in nano-carbon materials”, 第26回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(岡崎), 1月7日, 2004.
 27. 朱進, 湯田坂雅子, 張民芳, 糟屋大介, 飯島澄男, “Surface assembly of dispersed carbon nano-materials”, 第26回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(岡崎), 1月7日, 2004.
 28. Jin Zhu, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Daisuke Kasuya, Sumio Iijima, “Controlled assembly of dispersed carbon nano-materials onto dielectric surfaces”, *Annual APS March Meeting 2004 (Canada)*, March 22, 2004.
 29. Minfang Zhang, Masako Yudasaka, Yuhei Miyauchi, Shigeo Maruyama, Sumio Iijima, “Diameter-selective removal of SWNTs by light-assisted oxidation”, *Annual APS March Meeting 2004 (Canada)*, March 22, 2004.
 30. Masako Yudasaka, Kumiko Ajima, Kazutomo Suenaga, Toshinari Ichihashi, Ayako Hashimoto, Sumio Iijima, “Fullerene incorporation into SWNTs in liquid-phase at room temperature”, *Annual APS March Meeting 2004 (Canada)*, March 22, 2004.
 31. Fang Jin, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Sumio Iijima, “Evaluation method for accessibility to hollow space of carbon nanotubes”, *Annual APS March Meeting 2004 (Canada)*, March 22, 2004.
 32. Masako Yudasaka, Fang Jin, Sumio Iijima, “Growth of single-wall carbon nanotubes on Fe-Sapphire by CVD”, *Anaheim National Meeting (ACS Spring Meeting) (USA)*, March 28, 2004.
 33. Kumiko Ajima, Masako Yudasaka, Kazutomo Suenaga, Daisuke Kasuya, Takeshi Azami, Sumio Iijima, “Fullerene storage mechanism into single-wall carbon nanotubes and nanohorns”, *Anaheim National Meeting (ACS Spring Meeting) (USA)*, March 28, 2004.
 34. Jin Miyawaki, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, “Control of hole-edge reactivity of single-wall carbon nanotubes”, *Anaheim National Meeting (ACS Spring Meeting) (USA)*, March 28, 2004.
 35. Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Sumio Iijima, Yuhei Miyauchi, Shigeo Maruyama, “Light-assisted oxidation for diameter-selective removal of SWNTs”, *Anaheim National Meeting (ACS Spring Meeting) (USA)*, March 28, 2004.
 36. 相宮拓司, 福島孝典, 相田卓三, 滝川敏算, 稲辺保, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “イオン性液体からなるソフトハイブリッド(1): カーボンナノクラスターとの複合ゲル・プラスチック”, 日本化学会第83春季年会(関西学院大学, 西宮), 3月26日, 2004.
 37. 磯部寛之, 依光英樹, 橋本綾子, 安嶋久美子, 末永和知, 宮脇仁, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “単層カーボンナノホーン開口部を利用した GD(III) クラスターの分子プログラム”, 日本化学会第83春季年会(関西学院大学, 西宮), 3月26日, 2004.
 38. D. Kase, J. L. Kulp, III, J. Zhu, M. Yudasaka, J. S. Evans, S. Iijima, K. Shiba, “Identification and characterization of the peptide aptamer for single-wall carbon nanohorns”, *NT'04 Nanotube2004 (Mexico)*, 7月20日 (2004).

39. “Light-assisted oxidation for selective removal and remaining of of SWNTs”, M. Yudasaka, M. Zhang, Y. Miyauchi, S. Maruyama, S. Iijima, *NT'04 Nanotube2004 (Mexico)*, 7月20日 (2004).
40. K. Ajima, T. Murakami, M. Yudasaka, S. Iijima, “Titration and precipitation methods for large-scale preparation of platinum-compound@SWNHs”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
41. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, “Single-wall carbon nanohorns: "Nano-scale reaction chamber"”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
42. M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, “Dissociation of ionic salts in nano-aqueous system in SWNTs”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
43. R. Yuge, M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Kubo, S. Iijima, “Incorporation of C₆₀ molecules inside SWNHs in liquid phase using nano-precipitation method”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
44. T. Murakami, K. Ajima, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Biological application of carbon nanohorns in drug delivery system”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
45. D. Kase, J. L. Kulp, III, J. Zhu, M. Yudasaka, J. S. Evans, S. Iijima, K. Shiba, “Characterization of a peptide aptamer that was selected against single-wall carbon nanohorns”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
46. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, T. Kawai, Y. Miyamoto, S. Iijima, “Preferential removal of the deepest adsorption sites of single-wall carbon nanohorns”, *第27回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (東京大学)*, 7月29日 (2004).
47. 村田克之, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “Single-wall carbon nanohorn を用いた Pt 粒子のサイトとサイズを制御した生成”, *コロイド及び界面化学討論会 (山口東京理科大学)*, 9月10日 (2004).
48. *招待 S. Iijima, “Controlled growth of nano-carbon materials and their applications”, *1st Japan Korea symposium on carbon nanotubes (Korea)*, 10月14日 (2004).
49. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, “Effect of surface states of single-wall carbon nanohorns on deposition of gadolinium compounds”, *ISNC2004 (信州大学)*, 11月15日 (2004).
50. 田中秀樹, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 加納博文, 金子克美, “炭素材料への水素同位体吸着と量子効果”, *炭素材料学会 (高知市文化プラザ)*, 12月1日 (2004).
51. 内海重宣, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “炭層カーボンナノホーンの細孔構造発達機構の解明とその特性”, *炭素材料学会 (高知市文化プラザ)*, 12月1日 (2004).
52. Rejifu Abudureyimu, 加納博文, 田中秀樹, 内海重宣, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “炭層カーボンナノホーンの水蒸気賦活”, *炭素材料学会 (高知市文化プラザ)*, 12月1日 (2004).
53. M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, “光照射化学処理による孤立単層カーボンナノチューブのスペクトル変化”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
54. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, T. Murakami, K. Shiba, S. Iijima, “Anticancer drugs incorporation in single-wall carbon nanohorns”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
55. J. Fan, M. Yudasaka, D. Kasuya, T. Azami, R. Yuge, H. Imai, Y. Kubo, S. Iijima, “Structure Curiosity of Micrometer-Sized Graphitic Balls”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
56. K. Murata, M. Yudasaka, J. Fan, S. Iijima, “Purification and Hole Opening of Carbon Nanotubes with Water and CO₂”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
57. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, “Thermal closing of small-sized holes of single-wall carbon nanohorns deduced from N₂ adsorption and Gd acetate deposition phenomena”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
58. M. Yudasaka, J. Fan, J. Miyawaki, S. Iijima, “Adsorption states of organic materials inside single-wall carbon nanohorns”, *第28回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学)*, 1月7日 (2005).
59. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, T. Murakami, K. Shiba, S. Iijima, “Drugs incorporation in

- single-wall carbon nanohorns”, *APS March Meeting (USA ロサンゼルス)*, 3月21日 (2005).
60. A. Maigne, A. Gloter, K. Ajima, K. Murata, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, “Single-wall carbon nanohorn structure and distribution of incorporated materials”, *APS March Meeting (USA ロサンゼルス)*, 3月21日 (2005).
 61. T. Murakami, K. Ajima, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Drug-loaded single-wall carbon nanohorns: adsorption and release of dexamethasone in vitro”, *APS March Meeting (USA ロサンゼルス)*, 3月21日 (2005).
 62. M. Yudasaka, J. Fan, J. Miyawaki, S. Iijima, “Incorporation and release of materials into/from nanohorns used as drug delivery systems”, *APS March Meeting (USA ロサンゼルス)*, 3月21日 (2005).
 63. R. Yuge, M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Kubo, S. Iijima, “C₆₀-incorporated carbon nanohorns: Control of filling and releasing”, *APS March Meeting (USA ロサンゼルス)*, 3月21日 (2005).
 64. J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, “溶媒選択によるナノチューブ状炭素材料の反応性制御”, *日本化学会第85春季年会 (神奈川大学)*, 3月26日 (2005).
 65. Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, M. Yudasaka, S. Iijima, “フッ素修飾カーボンナノホーンのリチウム一次電池特性およびフッ素修飾開口カーボンナノホーンの構造と性質”, *日本化学会第85春季年会 (神奈川大学)*, 3月26日 (2005).
 66. 宮本淳一, 加納博文, Rejifu Abudureyimu, 内海重宣, 田中秀樹, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “薬品担持賦活による炭層カーボンナノホーンの構造変化とキャラクタリゼーション”, *日本化学会第85春季年会 (神奈川大学)*, 3月26日 (2005).
 67. 村田克之, 湯田坂雅子, 金子克美, 飯島澄男, “金属塩を担持した single-wall carbon nanohorn への水素及びメタン吸着”, *日本化学会第85春季年会 (神奈川大学)*, 3月26日 (2005).
 68. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, S. Iijima, “Adsorption states of organic materials inside single-wall carbon nanohorns”, *NT'05 Nanotube2005 (Sweden)*, 6月26日 (2005).
 69. M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, “SWNT fluorescence spectrum changes induced by light-assisted oxidation”, *NT'05 Nanotube2005 (Sweden)*, 6月26日 (2005).
 70. ***招待** M. Yudasaka, “Recent progress in growth and application of carbon nanotubes and nanohorns”, *IWFAC'2005 7th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters (Russia)*, 6月27日 (2005).
 71. ***招待** 糟屋大介, 湯田坂雅子, “カーボンナノチューブ・ナノホーンの生成”, *オルガノテクノ2005 (東京ビッグサイト)*, 7月4日 (2005).
 72. 村上達也, 范晶, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, “高分散型カーボンナノホーンの調製と抗癌剤の担持”, *第21回日本DDS学会 (長崎ハウステンボス)*, 7月22日 (2005).
 73. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, K. Ajima, S. Iijima, “Control of hole opening of SWNTs and SWNHs with oxygen”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 74. M. Zhang, M. Yudasaka, J. Miyawaki, J. Fan, S. Iijima, “Purification and dispersion of single-wall carbon nanohorns”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 75. K. Ajima, M. Yudasaka, K. Shiba, S. Iijima, “Analysis of drug-release kinetics from SWNHs for purification and determination of loaded quantities”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 76. K. Murata, M. Yudasaka, S. Iijima, “Hydrogen storage by carbonaceous materials having slit-like and cylindrical pores”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 77. A. Maigne, K. Ajima, A. Gloter, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, “Topology of single-wall carbon nanohorns (SWNHs) aggregates”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 78. M. Jinno, Y. Ando, X. Zhao, S. Bandow, K. Hirahara, A. Koshio, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, “Raman scattering study on multiwalled carbon nanotubes prepared by DC arc discharge in hydrogen gas: Part2”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).
 79. R. Yuge, M. Yudasaka, J. Miyawaki, T. Ichihashi, H. Imai, Y. Kubo, S. Iijima, “Adsorption of TCNQ on the outside surface of single-wall carbon nanohorn aggregates”, *第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学)*, 7月25日 (2005).

80. M. Yudasaka, "Application of single-wall carbon nanohorns", 第29回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (京都大学), 7月25日 (2005).
81. 湯田坂雅子, 芝清隆, 飯島澄男, "ナノホーンのドラッグキャリアーへの応用", 第43回茅コングress (ハケ岳ロイヤルホテル), 8月21日 (2005).
82. *招待 M. Yudasaka, "Recent progress in growth and application of carbon nanotubes and nanohorns", 11th Asian Chemical Congress (Seoul), 8月24日 (2005).
83. 田中秀樹, 加納博文, 小平哲也, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, "ナノ空間における分子の量子的挙動", 第58回コロイド及び界面化学討論会 (宇都宮大学), 9月8日 (2005).
84. 伊藤努武, 瓜田幸幾, Elena Bekyarova, 橋本綾子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, 加納博文, "金属を分散した単層カーボンナノホーンの表面活性", 第58回コロイド及び界面化学討論会 (宇都宮大学), 9月8日 (2005).
85. 土屋秀介, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 田中秀樹, 加納博文, 金子克美, "単層カーボンナノホーン集合体の圧縮処理による細孔構造変化", 第19回日本吸着学会研究発表会 (京都大学), 9月29日 (2005).
86. 大木裕司, 野島由雄, 出沼賢, 沖野不二雄, 東原秀和, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "フッ素修飾カーボンナノホーンの ESR スペクトル, 構造と性質", 第29回フッ素化学討論会 (富山国際会議場), 11月1日 (2005).
87. *招待 J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, "Application of single-wall carbon nanohorns", International Workshop on Frontier Science and Technology of Nanoporous Systems2 (Chiba), 11月25日 (2005).
88. *招待 M. Yudasaka, "Application of single-wall carbon nanohorns", 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes (Matsushima), 11月27日 (2005).
89. 野島由雄, 大木裕司, 出沼賢, 沖野不二雄, 東原秀和, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "フッ素修飾カーボンナノホーンの構造と性質", 第32回炭素材料学会 (信州大学), 12月7日 (2005).
90. 関伸弥, 瓜田幸幾, 田中秀樹, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, "ガス吸着に伴う単層カーボンナノホーンの電気伝導度変化", 第32回炭素材料学会 (信州大学), 12月7日 (2005).
91. 松村卓, 李海順, 田中秀樹, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, "単層カーボンナノホーンの有機ラジカル分子の磁性", 第32回炭素材料学会 (信州大学), 12月7日 (2005).
92. 村上達也, 范晶, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, "新奇ナノ粒子カーボンナノホーンへの抗癌剤の担持", 第28回日本分子生物学会年会 (福岡), 12月7日 (2005).
93. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Imai, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, "In vivo magnetic resonance imaging of single-wall carbon nanohorns through labeling with magnetite nanoparticles", 第30回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学), 1月7日 (2006).
94. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, J. Miyawaki, S. Iijima, "Structure of hole edges of single-wall carbon nanohorns and its influence on cisplatin release", 第30回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学), 1月7日 (2006).
95. J. Fan, M. Yudasaka, R. Yuge, D. N. Futaba, K. Hata, S. Iijima, "Incorporation and release of C₆₀ in/from single-wall carbon nanotubes with large diameters", 第30回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学), 1月7日 (2006).
96. T. Azami, D. Kasuya, T. Yoshitake, Y. Kubo, M. Yudasaka, S. Iijima, "Large Scale Production of Carbon Nanohorns with High Purity", 第30回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学), 1月7日 (2006).
97. H. Touhara, H. Arikai, Y. Nojima, F. Okino, Y. A. Kim, M. Endo, S. Kawasaki, H. Kataura, M. Yudasaka, S. Iijima, "Fluorination of Carbon Nanotubes, Structures and Properties", 第30回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (名城大学), 1月7日 (2006).
98. 湯田坂雅子, "カーボンナノホーンのドラッグキャリアー応用の可能性", 分子研研究会「第1回ナノメディスン討論会」(岡崎), 2月12日 (2006).
99. T. Murakami, J. Fan, H. Sawada, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Tsuchida, K. Shiba, "Water-dispersed carbon nanoparticles and their potential applications to drug carriers", 第4回ナノテクノロジー総合シンポジウム (東京ビッグサイト), 2月20日 (2006).
100. J. Miyawaki, M. Yudasaka, H. Imai, H. Yorimitsu, H. Isobe, E. Nakamura, S. Iijima, "In vivo MRI of single-wall carbon nanohorns through magnetite nanoparticle attachment", APS March Meeting (ボ

- ルチモア), 3月13日 (2006).
101. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, アランメニエ, 村上達也, 芝清隆, 飯島澄男, “抗癌剤内包単層カーボンナノホーン”, 第53回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工大), 3月22日 (2006).
 102. 張民芳, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “光増感剤 ZnPc 担持ナノホーンの DDS 応用可能性”, 第53回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工大), 3月22日 (2006).
 103. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 今井英人, 依光英樹, 磯部寛之, 中村栄一, 飯島澄男, “Fe₃O₄ ナノ粒子ラベルによるカーボンナノホーンの生体内MRI”, 第53回応用物理学関係連合講演会 (武蔵工大), 3月22日 (2006).
 104. *招待 湯田坂雅子, “カーボンナノホーンのドラッグキャリアー応用の可能性”, 電子情報通信学会総合大会 (国士舘大学), 3月26日 (2006).
 105. 松村幸子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, “ペプチドアプタマーを用いた炭素ナノ化合物の機能化”, 日本化学会第86春季年会 (日本大学), 3月27日 (2006).
 106. 松村卓, 李海順, 田中秀樹, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “ナノ細孔中の有機ラジカル分子の磁性”, 日本化学会第86春季年会 (日本大学), 3月27日 (2006).
 107. 関伸弥, 瓜田幸幾, 田中秀樹, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “極性分子吸着に伴う単層カーボンナノホーンの電気伝導度変化”, 日本化学会第86春季年会 (日本大学), 3月27日 (2006).
 108. 田中隆嗣, 磯部寛之, 前田るい, 野入英世, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 中村栄一, “化学修飾したカーボンナノホーンの単粒子分散とその細胞内動態”, 日本化学会第86春季年会 (日本大学), 3月27日 (2006).
 109. G. Pagona, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Functionalization of carbon nanohorns”, *ChemOnTubes; International Meeting on the Chemistry of Nanotubes: Science and Applications (France)*, 4月5日 (2006).
 110. *招待 S. Iijima, “Recent development of carbon nano-technology”, *Materials Research Society Spring Meeting 2006 (San Francisco)*, 4月20日 (2006).
 111. *招待 M. Yudasaka, “Large scale production of single-wall carbon nanohorns and their application to biology and others”, *Carbon Nanotube Europe 2006 (Belgium)*, 4月25日 (2006).
 112. *招待 S. Iijima, “Nanotechnology and nanocarbon materials”, *Nanotechnology in Northern Europe (Helsinki, Finland)*, 5月16日 (2006).
 113. *招待 飯島澄男, “ナノカーボン材料とバイオテクノロジー”, 日本歯科保存学会 2006 年度春季学術大会 (神奈川県民ホール), 5月25日 (2006).
 114. A. Maigne, K. Ajima, A. Gloter, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, “Aggregates of single-wall carbon nanohorns (SWNHs): from structure to filling properties”, *CIMTEC2006; International Conference on Modern Materials & Technologies (Sicily)*, 6月4日-9日 (2006).
 115. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, K. Ajima, K. Murata, S. Iijima, “Control of hole opening of SWNTs and SWNHs with oxygen”, *CIMTEC2006; International Conference on Modern Materials & Technologies (Sicily)*, 6月4日-9日 (2006).
 116. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, T. Murakami, K. Shiba, S. Iijima, “Carbon nanohorns as anticancer drug carriers”, *CIMTEC2006; International Conference on Modern Materials & Technologies (Sicily)*, 6月4日-9日 (2006).
 117. T. Murakami, J. Fan, H. Sawada, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Tsuchida, K. Shiba, “Water-dispersed carbon nanohorns as a potential drug carrier for cancer chemotherapy”, *20th IUBMB International Congress of Biochemistry and Molecular Biology (京都国際会議場)*, 6月18日 (2006).
 118. M. Zhang, M. Yudasaka, A. Maigne, S. Iijima, “Zinc Phthalocyanine incorporation into single-wall carbon nanohorns for photodynamic therapy”, *NT'06; Seventh International Conference on the Science and Application Nanotubes (長野)*, 6月18日-23日 (2006).
 119. S. Matsumura, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Application of peptide aptamer to functionalization of single-wall carbon nanohorns”, *NT'06; Seventh International Conference on the Science and Application Nanotubes (長野)*, 6月18日-23日 (2006).
 120. M. Yudasaka, K. Ajima, T. Murakami, J. Miyawaki, K. Murata, N. Tagmatarchis, K. Shiba, Y. Kubo, S. Iijima, “Single-wall carbon nanohorns for various applications”, *NT'06; Seventh International Conference on the Science and Application Nanotubes (長野)*, 6月18日-23日 (2006).
 121. H. Touhara, Y. Ohki, K. Denuma, Y. Nojima, F. Okino, M. Yudasaka, S. Iijima, “Fluorine storage by single-wall carbon nanohorns”, *NT'06; Seventh International Conference on the Science and Application Nanotubes (長野)*, 6月18日-23日 (2006).

122. N. Tagmatarchis, G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, M. Yudasaka, S. Iijima, "Functionalization of carbon nanohorns with azomethine ylides: Towards solubility enhancement and electron-transfer processes", *ICSM2006; The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (Dublin, Ireland)*, 7月2日-7日 (2006).
123. ***招待** M. Yudasaka, "Large scale production of single-wall carbon nanohorns and their application to biology and others", *ICCE-14; Fourteenth International Conference on Composites/Nano Engineering (Colorado, USA)*, 7月2日-8日 (2006).
124. 松村幸子, 南澤宝美后, 加瀬大介, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, "モチーフ・プログラミングによるナノ炭素化合物の機能化と DDS への利用", *第22回日本Drug Delivery System学会 (国際交流会館, 東京)*, 7月7日-8日 (2006).
125. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, アランメニエ, 村上達也, 芝清隆, 飯島澄男, "抗癌剤内包単層カーボンナノホーン", *第22回日本Drug Delivery System学会 (国際交流会館, 東京)*, 7月7日-8日 (2006).
126. 南澤宝美后, 松村幸子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, "水溶液系でのカーボンナノホーンの化学化合物吸着特性", *第22回日本Drug Delivery System学会 (国際交流会館, 東京)*, 7月7日-8日 (2006).
127. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 今井英人, 依光英樹, 磯部寛之, 中村栄一, 飯島澄男, "磁気ナノ粒子ラベルによる単層カーボンナノホーンの生体内MRI", *第22回日本Drug Delivery System学会 (国際交流会館, 東京)*, 7月7日-8日 (2006).
128. J. Fan, M. Yudasaka, R. Yuge, A. Maigne, S. Iijima, "Size effect of nanowindows on incorporation and release of C₆₀ in/from single-wall carbon nanohorns", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
129. K. Ajima, M. Yudasaka, S. Iijima, "Optimum oxidation condition to open holes on single-wall carbon nanohorns for CDDP incorporation and release", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
130. M. Zhang, M. Yudasaka, A. Maigne, S. Iijima, "Single-wall carbon nanohorns carrying a photosensitizer of zinc phthalocyanine for photodynamic therapy", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
131. J. Miyawaki, M. Yudasaka, R. Yuge, S. Iijima, "Organic-vapor stimulated reversible incorporation and exit of C₆₀ in/from single-wall carbon nanohorns", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
132. T. Murakami, J. Fan, H. Sawada, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Tsuchida, K. Shiba, "Solubilization of single-wall carbon nanohorns with an anticancer drug-polymer conjugate", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
133. S. Matsumura, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, "Modification of the surfaces of single-walled carbon nanohorns using a conjugate between polyethylene glycol and a peptide aptamer, NHBP-1", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
134. R. Yuge, M. Yudasaka, H. Yorimitsu, Y. Kubo, S. Iijima, "Release-control of C₆₀ polyamine-plugs on nanohorn holes", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
135. T. Yamada, K. Hata, A. Maigne, M. Yudasaka, D. N. Futaba, M. Yumrua, S. Iijima, "The Effect of water in super-growth chemical vapor deposition", *第31回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (三重大学)*, 7月12日-14日 (2006).
136. 東原秀和, 大木裕司, 出沼賢, 野島由雄, 沖野不二雄, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "単層カーボンナノホーンによるフッ素の吸蔵と放出", *日本学術振興会フッ素化学第155委員会 (京都)*, 7月20日-21日 (2006).
137. ***招待** S. Iijima, "Nano-Material research learning from mineralogy", *IMA2006(神戸)*, 7月28日 (2006).
138. A. Ciungu, B. Buller, B. U. Rao, U. D. Venkateswaran, V. Krungleviciute, A. D. Migone, M. Yudasaka, S. Iijima, "Raman scattering and gas adsorption studies on single-wall carbon nanohorns", *International Conference on High Pressure Semiconductor Physics (Barcelona, Spain)*, 7月31日 (2006).
139. A. Maigne, K. Ajima, A. Gloter, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, "Filling properties of aggregate of single-wall carbon nanohorns studied by electron energy loss spectroscopy and electron microscopy", *The 16th International Microscopy Congress (札幌)*, 9月3日 (2006).

140. 田中秀樹, J. C. Dore, A. C. Hannon, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 加納博文, 金子克美, 飯島澄男, “単層カーボンナノホーンへのメタン吸着”, 第59回コロイドおよび界面科学討論会(北海道大学), 9月13日(2006).
141. 内海重宣, 阿部正彦, 酒井秀樹, 加納博文, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 金子克美, “酸化処理された単層カーボンナノホーンの分光学的構造研究”, 第59回コロイドおよび界面科学討論会(北海道大学), 9月13日(2006).
142. N. Tagmatarchis, G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, M. Yudasaka, S. Iijima, “Soluble functionalized carbon nanohorns in donor-acceptor nanoensembles”, *ECS Meeting; 210th Meeting of the Electrochemical Society (Cancun, Mexico)*, 10月29日-11月3日(2006).
143. S. Matsumura, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Modification of the surfaces of single-walled carbon nanohorns using a conjugate between polyethylene glycol and a peptide aptamer, NHBP-1”, 第43回ペプチド討論会/第4回ペプチド工学国際会議(パシフィコ横浜), 11月5日(2006).
144. 大木裕司, 野島由雄, 出沼賢, 沖野不二雄, 東原秀和, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “カーボンナノホーンのフッ素化とフッ素貯蔵特性”, 第30回フッ素化学討論会(鳥取), 11月8日-9日(2006).
145. M. Yudasaka, S. Iijima, “DDS application of single-wall carbon nanohorns”, *Nanobio-Tokyo 2006 (東京大学)*, 12月4日(2006).
146. K. Ajima, M. Yudasaka, A. Maigne, T. Murakami, K. Shiba, S. Iijima, “Single-wall carbon nanohorns as cisplatin carriers”, *Nanobio-Tokyo 2006 (東京大学)*, 12月4日(2006).
147. 沖野不二雄, 森井正人, 太田雄喜, 橋本美紀子, 祢津高志, 高橋秀剛, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “ナノホーンをフィラーとしたゴム複合体の作製および機械的特性”, 第33回炭素材料学会(北海道大学), 12月6日(2006).
148. 東原秀和, 出沼賢, 大木裕司, 沖野不二雄, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “単層カーボンナノホーンによるフッ素貯蔵”, 第33回炭素材料学会(北海道大学), 12月6日-8日(2006).
149. *招待 S. Iijima, “Science and Technology of Nano Carbon Materials”, *The 21st Century COE-RCMS Int. Conf. on Education and Creation Molecular Functions (名古屋大学)*, 1月10日(2007).
150. J. Miyawaki, M. Yudasaka, T. Azami, Y. Kubo, S. Iijima, “Toxicological study of single-wall carbon nanohorns”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
151. J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki, R. Yuge, T. Kawai, S. Iijima, “Closing rates of holes in single-wall carbon nanohorns at various heating temperature”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
152. J. Xu, M. Yudasaka, S. Iijima, “Streptavidin-modified single wall carbon nanohorns”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
153. M. Zhang, M. Yudasaka, K. Ajima, S. Iijima, “Light-assisted oxidation of single-wall carbon nanohorns for biological uses”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
154. K. Ajima, M. Yudasaka, S. Iijima, “Effect of solvents on CDDP incorporation into SWNHs”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
155. S. Matsumura, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Shiba, “Drug-loaded single-wall carbon nanohorns dispersed with a polyethylene glycol-peptide conjugate”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
156. 村上達也, 澤田浩秀, 三浦誓子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 土田邦博, “抗癌剤担持カーボンナノホーンの薬理評価”, 日本薬学会第127年会(富山), 3月28日-30日(2007).
157. R. Yuge, K. Murata, M. Yudasaka, Y. Kubo, T. Yoshitake, S. Iijima, “Hydrogen production by steam reforming of methane at low temperature using EuPt catalyst supported on single-wall carbon nanohorns”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
158. T. Azami, R. Yuge, D. Kasuya, T. Yoshitake, Y. Kubo, M. Yudasaka, S. Iijima, “Production of single-wall carbon nanohorns with high purity”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日-15日(2007).
159. T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D. N. Futaba, J. Miyawaki, M. Yudasaka, M. Yumura, S. Iijima, “Super-growth single-wall carbon nanotube forest: An ideal graphene surface material with a surface area over 1200 m²/g”, 第32回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学), 2月13日

- 日-15日 (2007).
160. ***招待** S. Iijima, “Atomic structures of carbon nanotubes and their modifications revealed by ultra-high resolution TEM”, *JSPS/DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular Materials with Designed Functions (Pune, India)*, 2月27日 (2007).
 161. J. Miyawaki, M. Yudasaka, R. Yuge, S. Iijima, “Organic-vapor-induced repeatable movements of C₆₀ in/from single-wall carbon nanohorns at room temperature”, *APS March Meeting 2006 (コロラド)*, 3月6日-8日 (2007).
 162. M. Zhang, M. Yudasaka, K. Ajima, S. Iijima, “Light-assisted oxidation of single-wall carbon nanohorns for enhancing bio-compatibility”, *APS March Meeting 2006 (コロラド)*, 3月6日-8日 (2007).
 163. M. Yudasaka, J. Miyawaki, R. Yuge, T. Kawai, J. Fan, S. Iijima, “Thermal-closing of holes put in single-graphene sheets of carbon nanotubes depending on its curvatures”, *APS March Meeting 2006 (コロラド)*, 3月6日-8日 (2007).
 164. ***招待** S. Iijima, “Science and Technology of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *IWEPNM2007 (Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materias) (Kirchberg, Austria)*, 3月15日 (2007).
 165. 田中秀樹, J. C. Dore, A. C. Hannon, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 加納博文, 金子克美, 宮原稔, “単層カーボンナノホーンに吸着したメタンの凝固挙動”, *化学工学会第72年会(京都大学)*, 3月19日-21日 (2007).
 166. 松村幸子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 芝清隆, “DDSキャリアとしての単層カーボンナノホーン分散化と薬剤担持”, *日本化学会第87春季年会(関西大学)*, 3月25日-28日 (2007).
 167. ***招待** S. Iijima, “Carbon nanotubes from science to technology”, *15th International conference on Microscopy of Semiconducting Materials (Cambridge, U.K.)*, 4月3日 (2007).
 168. H. Tanaka, J.C. Dore, A.C. Hannon, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Miyahara, “Freezing of methane in carbon nanopore”, *FOA9; 9th International conference on Fundamentals of Adsorption (Sicily, Italy)*, 5月20日(2007).
 169. T. Itoh, K. Urita, E. Bekyarova, M. Arai, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ohba, K. Kaenko, H. Kanoh, “Adsorption and catalytic activities of palladium nanoclusters-tailored single wall carbon nanohorns”, *FOA9; 9th International conference on Fundamentals of Adsorption (Sicily, Italy)*, 5月20日(2007).
 170. Y. Aoki, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Nanopore structure and surface reactivity of palladium dispersed single wall carbon nanohorn”, *FOA9; 9th International conference on Fundamentals of Adsorption (Sicily, Italy)*, 5月20日(2007).
 171. S. Utsumi, H. Kanoh, M. Abe, H. Sakai, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, “Spectroscopic study on nature of carbon structure of porosity-controlled single-wall carbon nanohorn”, *FOA9; 9th International conference on Fundamentals of Adsorption (Sicily, Italy)*, 5月20日(2007).
 172. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 筋丈史, 久保佳実, 飯島澄男, “カーボンナノホーンの毒性学的評価”, *ナノ学会第5回大会(つくば)*, 5月21日(2007).
 173. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “単層カーボンナノホーンのドラッグキャリアーへの応用を目的とした抗がん剤ナノホーンの作製とその評価”, *ナノ学会第5回大会(つくば)*, 5月21日(2007).
 174. Jing Fan, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Ryota Yuge, Takazumi Kawai, Sumio Iijima, “Closing rates of holes in single-wall carbon nanohorns at various heating temperature”, *ナノ学会第5回大会(つくば)*, 5月21日(2007).
 175. 張民芳, 湯田坂雅子, 安嶋久美子, Alan Maigne, 飯島澄男, “Single wall carbon nanohorns carrying photosensitizing drugs for photodynamic therapy”, *ナノ学会第5回大会(つくば)*, 5月21日(2007).
 176. ***招待** S. Iijima, “Carbon nanotubes: Fundamentals and applications”, *Royal Society Meeting on Carbon-based electronics: fundamentals and device applications (London, U.K.)*, 5月22日 (2007).
 177. ***招待** S. Iijima, “Carbon nanotubes and high resolution electron microscopy”, *Bodo von Borries Lecture (Tubingen, Germany)*, 5月23日 (2007).
 178. 安嶋久美子, 村上達也, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “シスプラチン内包カーボンナノホーンの抗癌効果増大を目的とした内包法の検討と in vitro, in vivo 試験”, *第23回日本DDS学会(熊本)*, 6月14日(2007).
 179. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 村上達也, 安嶋久美子, 澤田浩秀, 土田邦博, 飯島澄男, “癌細胞ター

- ゲッティングを目指したカーボンナノホーンの葉酸ラベル”, 第23回日本DDS学会 (熊本), 6月14日(2007).
180. 村上達也, 澤田浩秀, 三浦誓子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 土田邦博, “抗癌剤担持水溶性カーボンナノホーンの薬理評価”, 第23回日本DDS学会 (熊本), 6月14日(2007).
181. M. Zhang, M. Yudasaka, K. Ajima, Alan Maigne, S. Iijima, “Single wall carbon nanohorns carrying photosensitizing drugs for photodynamic therapy”, *Eighth International conference on the Science and Application of Nanotechnology (NT07) (Brazil)*, 6月24日(2007).
182. Jing Fan, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Ryota Yuge, Takazumi Kawai, Sumio Iijima, “Closing rates of holes in single-wall carbon nanohorns”, *Eighth International conference on the Science and Application of Nanotechnology (NT07) (Brazil)*, 6月24日(2007).
183. *招待 S. Iijima, “Science and Nanotechnology of Carbon nanotubes”, *International conference on "Advances in Petrochemicals and Polymers" (Bangkok, Thai)*, 6月27日(2007).
184. *招待 S. Iijima, “Nano-carbon materials: their fundamentals and various applicatinos including nano -biotechnology-”, *International conference on Materials for Advanced Technologies 2007 (Singapore)*, 7月6日(2007).
185. Jing Fan, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Ryota Yuge, Takazumi Kawai, Sumio Iijima, “Close-open-close evolution of holes in single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
186. Jin Miyawaki, Tatsuya Murakami, Masako Yudasaka, Kumiko Ajima, Minfang Zhang, Hirohide Sawada, Kunihiro Tsuchida, Sumio Iijima, “Folate-receptor mediated uptake of single-walled carbon nanohorns by cultured cancer cells”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
187. Kumiko Ajima, Masako Yudasaka, Tatsuya Murakami, Minfang Zhang, Sumio Iijima, “Modification of cisplatin-iincorporated single-wall carbon nanohorns to release cisplatin slowly”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
188. M. Zhang, M. Yudasaka, K. Ajima, J. Miyawaki, S. Iijima, “Construction of ZnPc-Nanohorn-Protein Nanohybrid for Photodynamic Therapy”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
189. Jianxun Xu, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Sumio Iijima, “SWNH-streptavidin: an effective anticancer drug delivery system”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
190. T. Yamaguchi, S. Bandow, M. Yudasaka, S. Iijima, “Electron microscopy study of nanohorn tip structure damaging with hydrogen peroxide treatment”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
191. *招待 S. Iijima, “Carbon nanotubes research at AIST/Research Center for Advanced Carbon Materials: from basic to industrial applications”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
192. G. Tamura, S. Bandow, M. Yudasaka, S. Iijima, “Ultracentrifugal separation of single-wall carbon nanohorns”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
193. Ryota Yuge, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Tsutomu Yoshitake, Sumio Iijima, “Preparation of subnanometer-sized Pt particles using single-wall carbon nanohorns”, 第33回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム (九州大学), 7月11日(2007).
194. F. Okino, T. Isshiki, M. Hashimoto, M. Morii, Y. Ota, T. Netsu, H. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, “Preparation and mechanical properties of rubber composites filled with carbon nanohorns”, *Carbon 2007 Conference (Seattle, USA)*, 7月15日(2007).
195. 湯田坂雅子, 飯島澄男, “カーボンナノホーンのDDS応用”, 第4回「ナノトキシコロジーアセスと微粒子・ナノチューブのバイオ応用」研究会 (江戸川区、タワーホール船堀), 8月1日(2007).
196. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “カーボンナノホーンの毒性評価とDDS応用”, 第4回「ナノトキシコロジーアセスと微粒子・ナノチューブのバイオ応用」研究会 (江戸川区、タワーホール船堀), 8月1日(2007).
197. *招待 飯島澄男, “ナノテクとカーボンナノチューブの未来”, 日本化学会 第5回化学イノベーションシンポジウム (名古屋市公会堂, 名古屋市), 8月4日(2007).
198. *招待 S. Iijima, “Electron microscopy of carbon nanotubes: Nanoscience, nanotechnology and

- nano-biotechnology”, XVII National Electron Microscopy Congress (Eskisehir, Turkey), 8月26日-29日(2007).
199. *招待 S. Iijima, “Science and Nanotechnology of nano-carbon materials”, *Trends in Nanotechnology (TNT2007) (San Sebastian, Spain)*, 9月3日-7日(2007).
 200. 宮脇仁, 村上達也, 湯田坂雅子, 張民芳, 澤田浩秀, 土田邦博, 飯島澄男, “葉酸ラベルによるカーボンナノホーンのヒト癌細胞への特異的取り込み”, *日本化学会第1回関東支部大会 (首都大学東京)*, 9月27日(2007).
 201. 岡崎俊也, 飯泉陽子, 張民芳, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “水溶液中における C₆₀ および C₇₀ の一重項酸素発生能の評価”, *日本化学会第1回関東支部大会 (首都大学東京)*, 9月27日(2007).
 202. 張民芳, 湯田坂雅子, 安嶋久美子, 宮脇仁, 飯島澄男, “光増感剤 ZnPc 担持カーボンナノホーンの合成とその光線力学治療への応用可能性”, *日本化学会第1回関東支部大会 (首都大学東京)*, 9月27日(2007).
 203. K. Kaneko, T. Ohba, C. Yang, Y. Tao, S. Gotovac, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Konishi, T. Fujikawa, H. Kanoh, “Structure of molecules and ions confined in carbon nanospaces”, *212th meeting of the Electrochemical Society (Washington D.C., USA)*, 10月7日(2007).
 204. *招待 宮脇仁, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “Application of single-wall carbon nanohorns and their toxicities”, *IUPAC 3rd Int'l Symp. on Novel Materials and Synthesis & 17th Int'l Symp. on Fine Chemistry and Functional Polymer (上海)*, 10月17日(2007).
 205. 出沼賢, 服部義之, 沖野不二雄, 東原秀和, 湯田坂雅子, 飯島澄男, “単層カーボンナノホーンのフッ素貯蔵特性”, *第31回フッ素化学討論会 (青森文化センター)*, 10月25日(2007).
 206. *招待 M. Yudasaka, J. Miyawaki, T. Murakami, J. Xu, K. Ajima, M. Zhang, K. Tsuchida, S. Iijima, “DDS application of single-wall carbon nanohorns”, *4th Korea-Japan symposium on Carbon Nanotubes (関西セミナーハウス, 京都)*, 10月29日(2007).
 207. *招待 S. Iijima, “Toward commercial applications of carbon nanotubes”, *Nano-Forum 2007 (Chonju, Korea)*, 10月31日(2007).
 208. Jing Fan, Masako Yudasaka, Jin Miyawaki, Ryota Yuge, Kumiko Ajima, Katsuyuki Murata, Takazumi Kawai, Sumio Iijima, “Control of hole opening in SWNHs and hole closing process by heat treatment”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 209. 安嶋久美子, 湯田坂雅子, 村上達也, 飯島澄男, “シスプラチン内包ナノホーンの DDS 応用”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 210. 張民芳, 湯田坂雅子, 安嶋久美子, アランメニエ, 飯島澄男, “Fabrication of ZnPc-Nanohorn-Protein Drug Delivery System for Photodynamic Therapy”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 211. 徐建勳, 湯田坂雅子, 張民芳, 安嶋久美子, 飯島澄男, “Antibody-directed targeting drug-delivery using single wall carbon nanohorns”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 212. 松村幸子, “ナノホーン特異吸着ペプチドを用いた DDS 応用”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 213. 飯島澄男, “ナノカーボン材料の DDS (Drug Delivery System) 応用を目指して”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 214. 宮脇仁, 湯田坂雅子, 今井英人, 依光英樹, 磯部寛之, 中村栄一, 飯島澄男, “ナノホーンの体内動態観察法”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 215. 宮脇仁, 村上達也, 湯田坂雅子, 安嶋久美子, 張民芳, 澤田浩秀, 土田邦博, 飯島澄男, “リガンド付加ナノホーンの癌細胞ターゲティング効果”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 216. 宮脇仁, 湯田坂雅子, あざみ丈史, 久保佳実, 飯島澄男, “ナノホーンの生体無害性”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 217. 湯田坂雅子, 飯島澄男, “ナノホーンの DDS 応用”, *JST-SORST フォーラム 2007 (日本科学未来館, 台場)*, 11月22日(2007).
 218. 村上達也, 澤田浩秀, 三浦誓子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 土田邦博, “局所投与用ドラッグキャリアとしてのカーボンナノホーン”, *第29回日本バイオマテリアル学会 (大阪)*, 11月25日(2007).
 219. Jianxun Xu, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, Sumio Iijima, “SWNH-streptavidin: an effective anticancer drug delivery system”, *2007 MRS Fall Meeting (Boston, USA)*, 11月26日(2007).

220. Takashi Yamaguchi, Shunji Bandow, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Opening and controlling the nano-windows on the carbon nanohorns by the treatment in hydrogen peroxide", *2007 MRS Fall Meeting (Boston, USA)*, 11月26日(2007).
221. Georgia Pagona, Sofia Sotiropoulou, Carl A. Batt, Alan Maigne, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Nikos Tagmatarchis, "Carbon nanohorn-ferrocene hybrids: Synthesis, characterization and photoelectron properties for applications in energy conversion schemes", *2007 MRS Fall Meeting (Boston, USA)*, 11月26日(2007).
222. *招待 Sumio Iijima, "Single-walled carbon nanotubes: synthesis, modification and characterizations", *2007 MRS Fall Meeting (Boston, USA)*, 11月26日(2007).
223. 岡本実, 服部義之, 沖野不二雄, 東原秀和, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "開口カーボンナノホーンのフッ素処理による構造変化と電気二重層キャパシタ特性", *第34回炭素材料学会年会(ビーコンプラザ別府)*, 11月28日(2007).
224. A. Matsuoka, Y. Matsuda, A. Nakahira, T. Kubo, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Tsuchiya, "Search for an in vitro screening method for biological safety evaluation of nanomaterials", *日本環境変異原学会第36回大会/第1回アジア環境変異原学会(北九州国際会議場, 小倉市)*, 11月29日(2007).
225. 村上達也, 澤田浩秀, 三浦誓子, 湯田坂雅子, 飯島澄男, 土田邦博, "抗癌活性を有するナノ粒子カーボンナノホーンの in vitro および in vivo 機能評価", *BMB2007(パシフィコ横浜, 横浜)*, 12月11日(2007).
226. *招待 飯島澄男, "カーボンナノチューブの原子構造", *東京工業大学 21COE プログラム「量子ナノ物理学」第3回公開シンポジウム(五反田ゆうぼうと, 五反田)*, 12月20日(2007).
227. 湯田坂雅子, "カーボンナノホーンとカーボンナノチューブの DDS 応用", *日本学術振興会「未踏・ナノデバイステクノロジー第151委員会」研究会(KKR 逗子, 逗子)*, 2月1日(2008).
228. J. Miyawaki, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, "Intravenous toxicity of single-walled carbon nanohorns", *第34回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学)*, 3月3日(2008).
229. M. Zhang, M. Yudasaka, T. Murakami, K. Ajima, A.D. Sandanayaka, O. Ito, K. Tsuchida, S. Iijima, "Anti-cancer effect of ZnPc-nanohorn-protein in vivo", *第34回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム(名城大学)*, 3月3日(2008).
230. M. Yudasaka, M. Zhang, K. Ajima, J. Miyawaki, T. Murakami, K. Tsuchida, S. Iijima, "Application of nanohorns to anti-cancer drug carriers", *APS March Meeting 2007 (New Orleans, U.S.A.)*, 3月10日(2008).
231. J. Xu, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, "Docetaxel-loaded nanohorn-streptavidin-antibody for anti-cancer drug delivery", *APS March Meeting 2007 (New Orleans, U.S.A.)*, 3月10日(2008).
232. V. Krungleviciute, A. D. Migone, M. Yudasaka, S. Iijima, "Adsorption of neon and tetrafluoromethane on carbon nanohorn aggregates: differences in specific surface area values", *APS March Meeting 2007 (New Orleans, U.S.A.)*, 3月10日(2008).
233. M. Zhang, M. Yudasaka, T. Murakami, K. Ajima, A.D. Sandanayaka, O. Ito, K. Tsuchida, S. Iijima, "ZnPc-nanohorn-protein for cancer phototherapy", *日本化学会第88回春季年会(立教大学, 池袋)*, 3月26日(2008).
234. 飯泉陽子, 岡崎俊也, 張民芳, 湯田坂雅子, 飯島澄男, "水溶性 C₆₀ および C₇₀ フラーレンの一重項酸素発生能と光毒性作用との関連性", *日本化学会第88回春季年会(立教大学, 池袋)*, 3月26日(2008).

(3) 特許出願 (SORST 研究の成果に関わる特許 (出願人が JST 以外のものを含む))

	件数
国内出願	25
海外出願	10
計	35

- 名称:「光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法」
 発明者: 飯島澄男, 湯田坂雅子, 張民芳
 出願人: 科学技術振興機構, 日本電気株式会社
 国内出願番号: 特願 2003 - 000718
 PCT 出願番号: PCT/JP03/04182

国内出願日：2003年1月6日

PCT出願日：2003年4月1日

2. 名称：「単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法」
発明者：飯島澄男, 村田克之, 金子克美, 湯田坂雅子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2003 - 174016
PCT出願番号：PCT/JP2004/007848
国内出願日：2003年6月18日
PCT出願日：2004年5月31日
3. 名称：「パターン配列化カーボンナノ物質構成体およびその製造方法」
発明者：飯島澄男, 朱進, 張民芳, 湯田坂雅子
出願人：科学技術振興事業団, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2003 - 276335
EPC出願番号：EPC出願 No.04745618.1(1637223)
国内出願日：2003年7月17日
PCT出願日：2004年5月31日
4. 名称：「ゲスト分子の単層カーボンナノチューブへの内包のためのナノ抽出法ならびにナノ凝縮法」
発明者：飯島澄男, 安嶋久美子, 湯田坂雅子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2003 - 200742
国内出願日：2003年7月23日
5. 名称：「炭素材料含有ポリイミド複合材料とその製造方法」
発明者：田中章浩, 梅田一徳, 鹿又美紀彦, 飯島澄男, 湯村守雄, 湯田坂雅子
出願人：産業技術総合研究所, 科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2004 - 120932
国内出願日：2003年4月15日
6. 名称：「薬物カーボンナノホーン複合体とその製造方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 安嶋久美子, 村上達也, 芝清隆
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2004 - 139247, 特願 2005 - 051816
国内出願日：2004年5月7日, 2005年2月25日
7. 名称：「金属担持炭素材料の製造方法」
発明者：飯島澄男, 村田克之, 湯田坂雅子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2004 - 236195
国内出願日：2004年8月13日
8. 名称：「吸着剤」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫, 高橋邦充, ジェイムズ・アデレーネ・ニーシャ
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社, 産業創造研究所
国内出願番号：特願 2004-250220
国内出願日：2004年8月30日
9. 名称：「造影剤」
発明者：飯島澄男, 宮脇仁, 湯田坂雅子, 中村栄一, 磯部寛之, 依光秀樹, 今井英人
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2004-374878
PCT出願番号：PCT/JP2005/024003

- 国内出願日：2004年12月24日
PCT出願日：2005年12月21日
10. 名称：「カーボン物質の加工方法」
発明者：飯島澄男, 村田克之, 湯田坂雅子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2005-001865
国内出願日：2005年1月16日
11. 名称：「メタン水蒸気改質用触媒とその製造方法ならびにこれを用いた水素の製造方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 村田克之
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2005-193649
PCT出願番号：PCT/JP2006/313073
国内出願日：2005年7月1日
PCT出願日：2006年6月30日
12. 名称：「ナノ炭素担持体とその製造方法ならびにその DDS 薬剤」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 村上達也, 芝清隆
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2005-194385
PCT出願番号：PCT/JP2006/313074
国内出願日：2005年7月1日
PCT出願日：2006年6月30日
13. 名称：「単層カーボンナノチューブの製造装置」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫, 高橋邦充, 熊谷幹郎, 坂東俊治, 末永和知
出願人：科学技術振興機構, センターサントルナショナルドラルシエルシュ, 飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫
国内出願番号：特願 2005-198132
国内出願日：2005年7月6日
14. 名称：「吸着材」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫, 高橋邦充, 熊谷幹郎, 坂東俊治, 末永和知, クリスチャン・コリエックス
出願人：科学技術振興機構, センターサントルナショナルドラルシエルシュ, 飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫, 高橋邦充, 熊谷幹郎, 坂東俊治, 末永和知
国内出願番号：特願 2005-198133
国内出願日：2005年7月6日
15. 名称：「カーボンナノホーン構造体並びにその内在有機物の放出を制御可能とする組成物とその方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 安嶋久美子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2006 - 001896
PCT出願番号：PCT/JP2007/050080
国内出願日：2006年1月6日
PCT出願日：2007年1月9日
16. 名称：「発光性カーボンナノホーン構成体と光線力学治療抗癌剤」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 張民芳, 宮脇仁
出願人：科学技術振興機構
国内出願番号：特願 2006-023799
国内出願日：2006年1月31日

17. 名称：「カーボンナノホーン担持体とカーボンナノチューブの合成方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 宮脇仁
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2006-023800
PCT 出願番号：PCT/JP2007/051438
国内出願日：2006 年 1 月 31 日
PCT 出願日：2007 年 1 月 30 日
18. 名称：「カーボンナノホーン複合体及びその作製方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 黒島貞則, 宮脇仁, 弓削亮太
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2006 - 024415
国内出願日：2006 年 2 月 1 日
19. 名称：「キャップ効果を備えた物質内包カーボン複合体及びその製造方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 宮脇仁, 弓削亮太, 依光英樹, 磯部寛之, 中村栄一
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社, 東京大学
国内出願番号：特願 2006-174226
国内出願日：2006 年 7 月 17 日
20. 名称：「ナノチューブ内外への物質搬送方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 宮脇仁
出願人：産業技術総合研究所, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2006 - 190920
国内出願日：2006 年 7 月 11 日
21. 名称：「グラファイト質カーボンナノ材料の開孔方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 張民芳
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2006-312272
国内出願日：2006 年 11 月 17 日
22. 名称：「カーボンナノホーン内包物質の放出制御方法と物質内包カーボンナノホーン」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 安嶋久美子
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2007-181468
国内出願日：2007 年 7 月 10 日
23. 名称：「カーボンナノホーン」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 宮脇仁, 徐建勳
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2007-248261
国内出願日：2007 年 9 月 25 日
24. 名称：「ナノ炭素担持体の製造方法とその方法で製造されたナノ炭素担持体を用いたその DDS 薬剤」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 村上達也, 芝清隆
出願人：科学技術振興機構, 日本電気株式会社
国内出願番号：特願 2007-506393
国内出願日：2007 年 10 月 6 日
25. 名称：「グラファイト質カーボンナノ材料の開孔方法および開口への酸素含有基導入方法」
発明者：飯島澄男, 湯田坂雅子, 張民芳

出願人：科学技術振興機構、日本電気株式会社
PCT 出願番号：PCT/JP2007/072326
国内出願日：2007 年 11 月 16 日

(4) その他特記事項

1. 取材：Nanowerk (<http://www.nanowerk.com/>),
カーボンナノホーンの超常磁性磁気ナノ粒子でのラベル法を開発し、生体内 MRI 観察に成功した。またラベル化ナノホーンの低毒性も確認された。この簡便なラベル法は他のナノチューブにも応用が可能であり、ナノチューブの毒性評価やバイオ応用研究に大いに役立つと期待される。4 月 19 日(2006).
2. 取材：日本経済新聞,
カーボンナノホーンの超常磁性酸化鉄ナノ粒子でのラベル法を開発し、生体内 MRI 観察に成功した。またラベル化ナノホーンの低毒性も確認された。この簡便なラベル法は他のナノチューブにも応用が可能であり、ナノチューブの毒性評価やバイオ応用研究への大きな寄与が期待される。8 月 3 日(2006).
3. 取材：日本経済新聞,
カーボンナノホーンをアミノ化し、水溶性を増し、単分散させることに成功した。またその細胞毒性がないことを証明した。この成果によりアミノ化ナノホーンがさまざまナノチューブの毒性評価に際し、標準物質となりうることを提案。9 月 8 日(2006).

9 . 結び

カーボンナノチューブが日本で発見され 17 年が経つ。この物質について多くの研究が世界規模で行われてきた。研究は多岐に渡りメソスコピック物理のような基礎研究からナノテクノロジーとしての産業応用、最近新たに台頭した“グラフェンヘン物理”など、カーボンナノチューブの研究は活発に進行中である。

一方、本プロジェクトでは、カーボンナノチューブの仲間であるカーボンナノホーンの利用開発の可能性について検討した。カーボンナノホーンは既に終了した JST-ICORP の研究成果として発見された新炭素物質で、単層カーボンナノチューブに匹敵する大きな比表面積、球状形態、金属不純物を含まない、さらに、ある程度の量産化が確立されているなどの特徴を有するため、カーボンナノチューブでは実施が難しいと思われる研究分野、特に原子・分子吸着に関わる用途開発を研究目標に定めた。当初想定された水素吸着に関する研究は慎重な実験の結果、水素吸蔵材料としては不十分であることが判明されたので取り止めることとし、本プロジェクト中間評価以後はバイオテクノロジーの一端である DDS に集中した研究が行われた。

この分野ではキャリアーとして有機超分子構造体、リポソーム、 dendrogram、ナノダイヤモンド粒子などいくつかの材料が検討されているが、リポソームを中心とした両親媒性物質が主流である。カーボンナノチューブやナノホーンをドラッグキャリアーとする研究は全く視点の異なる独創的アプローチであり、当然のことであるが既存の研究は皆無の状況であった。その意味で、本プロジェクトの後半の活動はゼロからの出発ということになった。われわれの目標は明確で、カーボンナノホーンが DDS のドラッグキャリアーとしての可能性の有無を検討することにあった。結論は本報告書に示したように他のキャリアー材料には見られない極めて興味ある機能を有することが明らかになった。例えば、光線力学療法に検討されている ZnPc はナノホーンに担持することにより可溶になることが示された。ただし実用の DDS 開発に際しては、ナノホーンが極めて安定な構造体であるため生体内に投入後分解し難いため、粒子サイズのさらなる微小化などいくつかの課題が残されている。実際の製薬開発には長い開発期間を要することはよく知られたことであり、その意味において、本プロジェクトで得られた成果は DDS 応用の可能性を示すものでありさらなる検討が望まれところである。

本プロジェクトに参画した研究者はポストドクが中心となって実施されたが、博士前期課程修了者も重要な戦力となった。特筆すべきは本プロジェクトの研究成果を基に学位論文をまと

め2名の若い博士授与者が出たことであろう。

上述したように本プロジェクトは日本で発見されたカーボンナノホーンの応用研究のひとつである DDS キャリアーとしての可能性を検討した。全く新しい材料を用いて前例のない DDS への応用に関わる基本課題を探索し多くの成果を得たことは有意義であった、と自己評価できるであろう。研究プロジェクトは極めて独創的であり、現時点では競合する研究グループも殆どなく、本プロジェクトの終了を機会に、その成果を世界に向け発信しこの分野の研究の大きな流れになることを期待したい。