

中嶋 直敏

九州大学大学院工学研究院・教授

溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン

§ 1. 研究実施体制

(1)「中嶋」グループ

- ① 研究代表者: 中嶋 直敏 (九州大学大学院工学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・プロジェクト A: 未解明な CNT 基盤特性の解明 (SWNT 電子準位決定とバンドギャップ制御、CNT ナノ構造解析)
 - ・プロジェクト B: ボトムアッププロセスにより創出した CNT ハイブリッド材料の機能開発 (単一カイラリティ識別・単離、CNT 自己組織化膜、CNT 超分子ハイブリッド)
 - ・プロジェクト C: トップダウン/ボトムアップ技術融合により構築した CNT デバイス開発 (次世代ナノリソグラフィーとの融合、光リソグラフィーとの融合、MEMS テクノロジーとの融合)

(2)「中澤」グループ

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

(3)「川口」グループ

- ① 主たる共同研究者: 川口 稔 (福岡歯科大学歯学部、講師)
- ② 研究項目
 - ・カーボンナノチューブ/抗体複合体による分子ヒーターの実験

§ 2. 研究実施内容

(1) 中嶋グループ

プロジェクト A:

分光電気化学的手法を駆使することで多種の(n,m)SWNT の電子準位を決定し、そのバンドギャップ制御を達成するのが最終目標である。H21年度に15種の(n,m)SWNTの電子準位を正確に求めることに成功し、H22年度は、これを進めて、トータル18種の(n,m)SWNTの電子準位を正確に求めた。さらに、電子準位に対する大きなマイクロ環境効果を見出し、電気化学手法で求めたバンドギャップと光学的手法で求めたバンドギャップの相関を解析した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2010)。この成果を元に H23 年度は、水溶液系での(n,m)SWNT 電子準位を決定に関する研究を行ない、基本的には、フィルム系、溶液系とも類似の結果を示すことがわかった。H24 年度においては本 CREST 研究において確立した「その場近赤外分光電気化学測定」を駆使することで SWNT の電子準位には溶媒の誘電率や分極率といったパラメータが大きく関与していることを突き止めた。また、「その場近赤外分光電気化学測定」により世界で初めて正および負の電荷を持つトリオンが室温で SWNT に存在することを発見した。これらの成果はナノチューブ科学の基礎をなすとともに、SWNT を用いたナノデバイスの設計においても重要であり、CNT の基礎科学、物性解明とその応用に大きく寄与する。

プロジェクト B

プロジェクト B においては、基礎研究として SWNT カイラリティ認識、分離、および溶解カーボンナノチューブをボトムアップ的に組み上げた素材に基づいた新しいナノ複合材料を構築することを狙いとしている。SWNT は多種のカイラリティをもった混合物として合成される。これら混合物から所望の特性を持つ単一カイラリティの SWNT を分離することは、基礎科学的見地から興味深いだけでなく、高効率電子デバイスへの応用という観点からも急務である。SWNT の中でも半導体性のカイラリティのみを選択的に抽出できる可溶化剤として、ポリフルオレン(PFO)が知られている。H24 年度においてはポリフルオレンを高度にデザインすることにより金属ナノ粒子を SWNT に沿って配置した超構造体をデザイン合成した。さらにそれを素材として TFT デバイスを作成し、その輸送特性が、金属ナノ粒子により制御出来ることを見出した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2012)。また、バルキーなキラルピナフトール基をもつポリフルオレンポリマーをデザイン、合成し、これを用いて、SWNT のエナンチオ分離に成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2012)。

溶解 CNT を基盤とする燃料電池触媒の実用化に対して H24 年度は「耐久性の大幅な向上」を達成し、着実な前進を達成している。すでに CNT をプロトン伝導性電解質であるポリベンズイミダゾール(PBI)でナノスケール被覆し、そこに Pt を担持する新規燃料電池触媒を用いた燃料電池動作の報告を行ってきた(*J. Mater. Chem.* 2011)。H24 年度においては、これまで従来使用される酸ドーパントであるリン酸が漏出による劣化をもたらすという最新の報告を受け、高分子酸であるポリビニルホスホン酸(以下 PVPA)をドーパントとして用いた。その結果、H23 年度において開発した燃料電池セルと比較し、活性は保ったまま耐久性を4倍も向上することが明らかとなった。H23

年度において報告した燃料電池セルは既に市販セルの5倍も耐久性が高かったことから、H24年度の成果はリアルワールドの実現を強くバックアップするものである (Scientific Report, submitted)。リアルワールドへの最終段階として同様の性能をこれまでの10分の1の白金量で得る必要がある。この目標の実現が最終的なゴールである。

プロジェクトC

本研究では近赤外光駆動 SWNT/ポリマー複合体を使った光駆動デバイス、および近赤外光駆動アクチュエーティング機能開拓等を最終目標とする。これまで、SWNT 表面を高分子ゲルでナノコーティングした SWNT/高分子複合ゲルカプセルの作製に成功していた。H24年度においては、これまで評価を困難にしていた SWNT と複合化されていないゲルカプセルの除去法を確立した。これにより SWNT/高分子複合ゲルカプセルのみの精密評価が可能になり、SWNT 表面における薬剤保持状態観察、物質移動モニタリングまで可能になった(論文作成中)。近赤外光照射による薬剤の効率的な放出の条件を探索している。高分子ゲル構造にターゲット部位なども組み込み、腫瘍集積機能なども付与する。

(2) 中澤グループ

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

「細胞マニピュレーション技術」では、近赤外 (NIR) 光レーザーに高感度に応答する薄膜状の CNT 複合化アガロースゲル基板を開発し、NIR 照射による局所的なゾル化の誘導によって任意に細胞接着部位を形成できる細胞のライブパターンニング技術を確立してきた。今回、NIRの照射角度や照射強度・時間、CNT濃度を最適化することによって、5~100 μ m 範囲で細胞接着部位を自由に制御することに成功した。さらに、この成果を利用して、培養基板上で1細胞の遊走性を制御できることや複数の細胞を任意かつ段階的にパターンニングできることを実証し、本技術の有効性を示した。また、本技術の発展型として、数 mm の厚みを持つ CNT 複合化アガロースゲル基板を開発し、NIR 照射による局所的なゾル化を誘導することによって、ゲル基板上に数百ミクロンスケールの規則的な微細構造を作製できるライブファブリケーション技術を確立した。例えば、この技術を利用してマイクロウェル構造を設けた培養基板で細胞を培養した場合、細胞はその構造に応じたマイクロ組織体へと成長したことから、本手法がマイクロ組織体の新しい形成手法として利用できる可能性が示された。

「金属イオンの新規 μ TAS」においては、平成 23 年度までに金属イオンに対するリガンドをポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)と共重合し、分子ヒーターである CNT を固定化することで、光照射のオン・オフにより金属イオンの吸着量を制御可能である光スイング抽出システムを開発した。一方で、光スイング抽出システムによる金属イオンの吸着量の差は小さく、光スイングのみで金

属イオンの定量的な吸着－脱着は困難であった。平成 24 年度では、光スイングによる定量的な金属イオンの吸着－脱着が可能となる分離材料の開発を行った。その結果、架橋しないリニアな PNIPAM に金属イオンのリガンド(アシッドホスホキシエチルメタクリレートあるいはアクリル酸)を固定化した分離材料を用いることにより、PNIPAM の相変化に伴う金属イオンの吸着－脱着がほぼ定量的に進行することを見いだした。現在、本分離材料に光応答性を付与する手法について研究を進めている。

(3) 川口グループ

川口グループは単層カーボンナノチューブ(SWNT)の光熱転換作用を応用した新規免疫療法の開発をめざす基礎的研究を行っている。具体的には標的のガン細胞に結合した後に体外から照射された近赤外線による温熱発現によってガン細胞を変成・壊死に導くスマート分子ヒーターの開発である。この目的のために、生体内導入後に安定な分散性を維持し、かつ標的であるガン細胞に選択的に結合する SWNT/抗体複合体の調製をめざしている。

今年度はカーボンナノチューブと抗体の複合体の基本モデルとして調製した抗ヒト IgG を結合させた複合体とヒト IgG の特異的結合性を QCM や ELISA で評価した^{1,2)}。その結果、複合体が標的タンパクと良好な選択的結合性を示すとともに、生体内分散性を向上させる目的で SWNT 表面を DNA で処理した場合においても結合性に影響を及ぼさないことが明らかとなった。さらにモデル複合体の分子構造と結合性を詳細に検討した結果、SWNT と抗体との長さ(スペーサー長)が結合性に影響することを見だし、より効率的な結合性を達成できる基本モデル構造を確立することができた。この結果を踏まえてガン細胞特異抗原(TRP-1)に対する抗体を結合した複合体を合成した。

分散安定性を向上させた SWNT 複合体をマウスの舌内に注入すると、組織内で凝集反応を起こさないために 1 週間程度で光学顕微鏡で観察できなくなる。この状態でも近赤外線照射によって温熱発現がみられるため、標的組織内には複合体が存在していることが予想される。この点を確認するために、組織を免疫染色して観察したところ、SWNT の存在が間接的に証明されたことから、摘出組織を溶解してラマン分光分析を行って SWNT の存在を確認する実験を行った。その結果 SWNT の存在を示すピークが観察され、複合体の組織内分布を確認することができた。来年度は複合体とガン細胞抽出タンパクとの結合性を確認し、最終的に温熱効果を検証する。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. T. Fukumaru, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Macromolecules*, “Extremely High Thermal Resistive Poly(p-phenylene benzobisoxazole) with Desired Shape and

- Form from a Newly Synthesized Soluble Precursor”, *Macromolecules.*, 2012, 45, 4247-4253.
2. Y. Hamasaki, N. Nakashima, Y. Niidome, “Electrochemical Deposition of Silver on Gold Electrodes in the Presence of Halogen Ions”, *Chem. Lett.*, 2012, 41, 9, 962-964.
 3. T. Fujigaya, N. Nakashima, “Soluble Carbon Nanotubes and Nanotube-Polymer Composites”, *J. Nanoscience Nanotechnol.*, 2012, 12, 1717-1738.
 4. Q. Liu, T. Fujigaya, N. Nakashima "Graphene unrolled from 'cup-stacked' carbon nanotubes" *Carbon*, 50, 5421-5428 (2012).
 5. J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14461-14466 (2012).
 6. K. Akazaki, F. Toshimitsu, H. Ozawa, T. Fujigaya, N. Nakashima, "Recognition and One-pot Extraction of Right- and Left-handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers" *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 12700-12707 (2012).
 7. . Kato, A. Inoue, Y. Niidome, N. Nakashima, "Thermodynamics on Soluble Carbon Nanotubes: How Do DNA Molecules Replace Surfactants on Carbon Nanotubes?" *Sci. Rep.* 2012, 2, art. No. 733.
 8. Y. Tsuru, N. Nakashima, Y. Niidome "Optical properties of Au/Ag core/shell nanorods on glass and ITO substrates", *Opt. Commun.*, 16, 3419-3422 (2012).
 9. Y. Hirana, Y. Niidome, N. Nakashima "Effect of Charge of a Matrix Polymer on the Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2012, 85 (12), pp. 1262–1267
 10. M. Kawaguchi, J. Yamazaki, J. Ohno, T. Fukushima, “Preparation and binding study of a complex made of DNA-treated single-walled carbon nanotubes and antibody for specific delivery of a “molecular heater” platform”, *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 4363-4372, 2012.
 11. T. Fujigaya, N. Nakashima, “Fuel Cell Electrocatalyst Using Polybenzimidazole-Modified Carbon Nanotubes As Support Materials”, *Adv. Mater.* , 25, 1666-1681 (2013). (Press Release from Kyushu University)
 12. T. Fujigaya, C.R. Kim, K. Matsumoto, N. Nakashima, “Effective Anchoring of Pt-Nanoparticles onto Sulfonated Polyelectrolyte-Wrapped Carbon Nanotubes for Use as a Fuel Cell Electrocatalyst”, *Poly. J.* , 45, 326-330 (2013).
 13. H. Koga, T. Sada, T. Fujigaya, N. Nakashima, K. Nakazawa, “Tailor-made cell patterning using a near-infrared-responsive composite gel composed of agarose and carbon nanotubes”, *Biofabrication*, Vol.5, 015010, 2013 (doi:10.1088/1758-5082/5/1/015010)

14. Y. Hamasaki, N. Nakashima, Y. Niidome "Effects of Anions on Electrochemical Reactions of Silver Shells on Gold Nanorod" J. Phys. Chem. C, Article ASAP ccepted.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 8 件)