

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550160
 研究課題名 (和文) ペプチドピンセットによるカーボンナノチューブの直径識別システムの構築
 研究課題名 (英文) Development of diameter-sorting system for carbon nanotubes using peptide tweezers
 研究代表者
 小野 慎 (ONO SHIN)
 富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・准教授
 研究者番号：10214181

研究成果の概要：カーボンナノチューブの電子デバイスへの応用を促進するため、ナノチューブを水中に可溶化するペプチドとチューブの直径を識別するペプチド分子ピンセットを設計し、ナノチューブを直径ごとに識別するシステムを構築することが目的である。本研究期間内で、(1)可溶化ペプチドによるナノチューブの識別の検討、(2)直径を識別するペプチドピンセットの設計、(3)ナノチューブの直径識別の検討、の3項目を行なった。その結果、可溶化ペプチドの設計には成功し、ナノチューブの精製手段を確立できた。一方、ナノチューブの直径を識別するピンセット分子の設計には改善の余地が残った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・生体関連化学

キーワード：カーボンナノチューブ、可溶化、直径識別、ペプチド、分子ピンセット

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは機械的強度、耐熱性、熱伝導性に優れ、特にその電気的特性から日本発のナノレベルでの電子材料として注目され期待されている。しかし、期待される電界効果トランジスター、電界放出ディスプレイなどへの応用は試みられているものの、予想される性能は発揮されていない。その大きな理由の一つに、カーボンナノチューブの不均質性の問題がある。

カーボンナノチューブの不均質性は、その直径、層の数、長さ、螺旋度 (カイラリティ

一) の点で多様性があることに起因している。特に直径を狭い範囲で自在にコントロールすることは今なお困難である。このようにカーボンナノチューブを性質ごとに選別する技術開発が急務となっている。この選別のためには、ナノチューブを水や有機溶媒に可溶化する必要がある。

さらに次の問題として、ナノチューブ表面の可溶化剤を除去する方法が必要になる。電子材料としての用途には、表面に不純物が無いことが必須条件になる。現在の単純な可溶化方法では不完全なため、カーボンナノチュ

ープの電子材料としての応用展開は進まず、現在ナノチューブの応用への興味は急激に低下しつつある。

2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブを水に可溶化できるペプチドとナノチューブの直径を識別するペプチド分子ピンセットを設計し、これら2種ペプチドをナノチューブに作用させることで、ナノチューブを可溶化しつつ直径ごとに識別するシステムを構築することを目的としている。具体的には、下記の点を本研究期間内に検討することを計画した。

- (1) 可溶化ペプチドによってナノチューブの選別が可能か否か
- (2) 直径識別ペプチドピンセットによってナノチューブの直径識別が可能か否か
- (3) どのようにして直径識別されたナノチューブを分離するか

3. 研究の方法

(1) 親水性、疎水性、鎖長、フェニル基の数が異なる両親媒性オリゴペプチドを12種合成し、それらのナノチューブ可溶化能を可視紫外線吸収スペクトル法によって調べた。

まずペプチド水溶液を調製し、これにナノチューブを加えて超音波処理後、遠心分離をして上澄み部分を回収する。この上澄み部分がナノチューブ分散液となり、種々の分析に用いた。図1にその分散手順を示す。

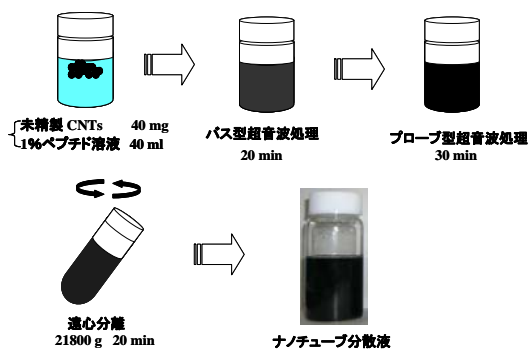


図1 ナノチューブの分散手順

(2) 特定の直径を持つナノチューブと選択的に結合することによって、直径識別可能と考えられる直鎖状ペプチドを設計して合成した。このピンセット分子にはCysを配置して、ジスルフィド架橋で環状になるように設計した。

(3) 設計した直鎖ペプチドをナノチューブに作用させ、直径を識別できるか否かを可視紫外線吸収スペクトルで観察した。さらに、ナノチューブの選別に利用されているゲルろ過カラム法とアガロースゲル電気泳動法に、

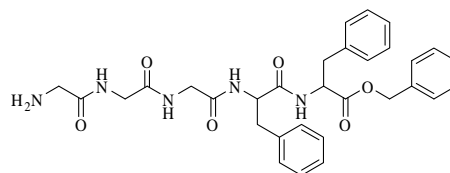


図2 ナノチューブ可溶化ペプチド

本研究で設計した可溶化ペプチドを応用して、ナノチューブが直径によって選別されるか否かを、走査型電子顕微鏡観察・ラマンスペクトル法によって検討した。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブを水中に分散させるペプチドには、やはり両親媒性の付与は不可欠と考えられた。すなわち、ペプチド分子中に疎水性部分と親水性部分をもたせて両親媒性を付与すると、SDSやコール酸のようにナノチューブのミセル化ができると予想した。20種類のアミノ酸の中から、カーボンナノチューブと一番相互作用するのに適している疎水性アミノ酸と考えられるのは、ベンゼン環を側鎖に含むフェニルアラニン (Phe) と予想し、一方親水性部分には特別な官能基を含まないグリシン (Gly) を選択した。

合成した12種のペプチドの中で、図2に示すように、Glyを3残基、Pheを2残基含むペプチド誘導体が高いナノチューブ可溶化能を示し、さらにペプチドの回収もメタノール等を加えることによって比較的容易に

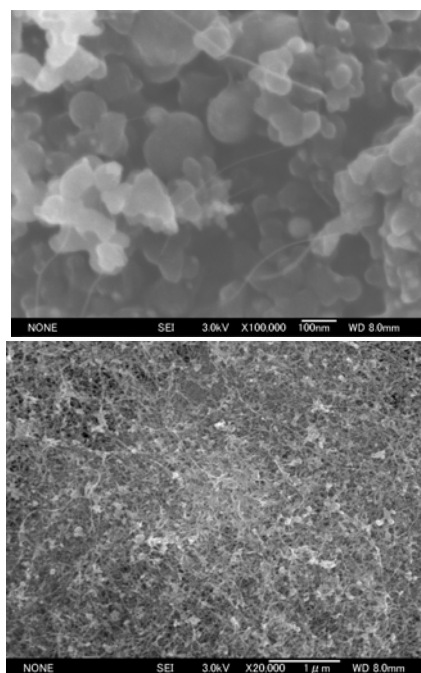


図3 精製前(上)と精製後(下)のナノチューブの走査型電子顕微鏡観察

できることも判明した。

これを利用して、不純物を含むナノチューブ試料から、高純度のナノチューブを精製する方法を確立した。図3には、精製前後の走査型電子顕微鏡像を示している。精製前のナノチューブには、たくさんのアモルファスカーボン（写真中の球形の成分）が観察されたが、精製後にはほとんど観察されなかった。

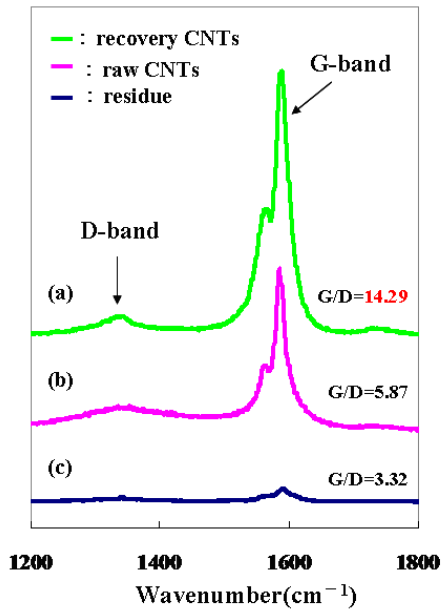


図4 精製後のナノチューブのラマンスペクトル

次に、両試料のラマンスペクトルを測定して比較すると、ナノチューブの損傷の程度を示すG/D比の増加が見られた。図4に見られるように、精製前のナノチューブのG/D比は5.9（赤紫のスペクトル）であったが、精製後には14.3（緑のスペクトル）になった。これはアモルファスカーボンが減少したこと、ナノチューブ表面の損傷が起らなかったことを示している。

さらに、ナノチューブの精製の程度を評価するために、熱分析を行なった。図5には、

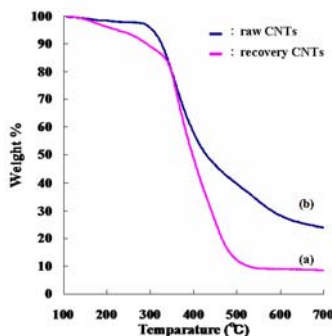


図5 精製ナノチューブの熱重量分析

精製前（青の曲線）と精製後（赤の曲線）のナノチューブの熱重量変化を示している。精製前では、400°Cを超えてもなお重量減少が続き、20-30%の残留物があることがわかる。一方、精製後では500°Cより高温の領域には重量減少は認められない。また、残留物は10%程度に減少している様子がわかる。この結果から、可溶化ペプチドによってかなり精製が進んだことが明らかになった。

この方法はナノチューブ表面を傷つけることなく、不純物を除去できることから、今後のナノチューブの応用のために有効と考えられる。興味あることに、この方法によって精製されたナノチューブでは、金属性と半導体性を示すものの比率が変化している様子が観測されたため、検討を継続している。

(2)分子ピンセットの設計においても、ナノチューブへの吸着にはPhe残基を用い、ペプチドの両末端に配置したCysの間にジスルフィド架橋を作らせて環状になるように設計した。この環状ペプチドの鎖長がナノチューブの外周に相当すると推測し、これに適する外周をもつナノチューブだけに分子ピンセットが結合し、その後選別に利用できると考えた。

固相法によって合成した分子ピンセットを用いて、ナノチューブの分散を試みたが、十分な分散能力は観察されなかった。次に可溶化ペプチドで分散したナノチューブに、分子ピンセットを作用させた。しかしながら、現在のところ、直径選別に有効と考えられる現象は得られていない。可溶化ペプチドとピンセット分子のナノチューブへの吸着能力の制御が重要と思われた。また、設計したペプチド分子ピンセットではナノチューブの直径方向に作用させることが困難であり、有効な直径識別が観察されなかったことも考えられる。

(3)次に、ナノチューブの選別に利用されているゲルろ過カラム法とアガロースゲル電気泳動法に、設計した可溶化ペプチドを応用して、ナノチューブが直径によって選別されるか否かを検討した。可溶化ペプチドによって得られたナノチューブ分散液をゲルろ過カラムに供すると、多くのナノチューブ成分はゲルろ過材に吸着したが、一部は溶出されたため、その成分を集めて吸収スペクトル・ラマンスペクトル・走査型電子顕微鏡観察で物性を調べた。

その結果、明確な直径の変化は見られなかった。アガロースゲル電気泳動法によっても同様に検討したが、やはり直径による選別は達成できなかった。しかしどちらの方法でも、可溶化ペプチドによって分散したナノチューブを部分的に選別することができること

がわかり、ゲル中にナノチューブを識別する仕掛けを構築できれば、目的の選別が可能になると考えられる。現在、可溶化ペプチドを数種類用いる方法や他の分散剤との混合系による検討を継続している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Purification of Carbon Nanotubes by Amphiphilic Oligopeptides.
Shinya Masuhara, Atsushi Yamamoto, Yousuke Miura, Yasushi Maeda, Shin Ono, Peptide Science 2007, 451-454 (2008). 査読無
- ② アミノ酸によるカーボンナノチューブの分散性向上
小野慎, 多賀史彦, 古川善啓, 川端亮作, Material Stage, 印刷中, 査読無

[学会発表] (計 6 件)

- ① 増原真也, 山本淳, 小野慎, 前田寧, 両親媒性オリゴペプチドによるカーボンナノチューブの精製 (2), 第 57 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2008 年 11 月 15 日, 福井大学
- ② 増原真也, 前田寧, 日高貴志夫, 宮本博光, 小野慎, 単層カーボンナノチューブと両親媒性オリゴペプチドの相互作用, 第 3 回バイオ関連化学合同シンポジウム, 2008 年 9 月 20 日, 東京工業大学
- ③ 小野慎, 山本淳, 増原真也, 三浦陽介, 前田寧, 日高貴志夫, 宮本博光, 両親媒性オリゴペプチドのカーボンナノチューブとの相互作用, 第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2008 年 3 月 5 日, 名城大学
- ④ 増原真也, 山本淳, 三浦陽介, 前田寧, 小野慎, 両親媒性オリゴペプチドを利用したカーボンナノチューブの精製, 第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2008 年 3 月 4 日, 名城大学
- ⑤ 増原真也, 山本淳, 三浦陽介, 小野慎, 前田寧, 両親媒性オリゴペプチドを用いたカーボンナノチューブの精製, 第 56 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2007 年 11 月 18 日, 北陸先端科学技術大学院大学
- ⑥ 増原真也, 山本淳, 三浦陽介, 前田寧, 小野慎, 両親媒性オリゴペプチドを用いたカーボンナノチューブの精製, 第 44 回日本ペプチド討論会, 2007 年 11 月 8 日, 富山国際会議場

[図書] (計 1 件)

- ① カーボンナノチューブ分散剤として利用可能なペプチドの設計と分散技術, 小野慎, 釜堀政男, 日高貴志夫, 古川善啓, 川端亮作, カーボンナノチューブの精製・前処理と分散・可溶化技術, 技術情報協会, 2009 年, 146-157

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 慎 (ONO SHIN)
富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・
准教授
研究者番号: 10214181

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

日高貴志夫 (HIDAKA KISHIO)
(株)日立製作所・日立研究所材料研究所・
主任研究員