

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220602

研究課題名(和文) 完全制御カーボンナノチューブの物性と応用

研究課題名(英文) Physical Properties and Applications of Fully Structure Controlled Carbon Nanotubes

研究代表者

片浦 弘道 (Kataura, Hiromichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・首席研究員

研究者番号：30194757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 170,900,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブは、炭素6員環の並び方の異なる様々な構造が混ざって合成される。本研究では界面活性剤の働きに注目し、多種構造の混合物から金属型と半導体型を分離すると同時に、6員環の配列が右巻き・左巻きを含めて全く同じ単一構造の半導体型ナノチューブを、効率良く、高純度に、そして大量に、自動分離する新しいクロマトグラフィー技術を開発した。この新技術で分離した単一構造ナノチューブを用い、円二色スペクトルからそれぞれの構造の詳細なバンド構造を実験的に初めて明らかにした。また、マウスの褐色脂肪組織を選択的に蛍光造影する、ナノチューブの新機能を見出した。

研究成果の概要(英文)：Single-wall carbon nanotubes are synthesized as mixture of various structures with different arrangement of carbon six-membered rings. In this research, focusing on the function of surfactants, we have developed a new method for separating metal type and semiconductor type from mixtures of various structures. At the same time, this method can automatically sort the semiconductor type to exactly the same six-membered ring arrangement including right- and left-handedness, with high efficiency, high purity, and large scale. Using a single structure nanotube separated by this new method, detailed electronic band structure of each structure was first experimentally revealed from the circular dichroism spectrum. We also found a new function of nanotubes that enable selective fluorescent imaging of mouse brown adipose tissue.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 分離技術 半導体 スペクトロスコピー

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (Single-Wall Carbon Nanotube: 以下 SWCNT) は、グラフェンを筒状に丸めた構造を持つ。この丸め方により 6 員環の並び方が変化するが、その並び方をカイラル指数と呼ばれる二つの整数の組 (n,m) で表現する。SWCNT は高いキャリア移動度を持つとともに、半導体型の場合は直径に反比例するバンドギャップが開くため、高性能電子材料として期待されている。しかし、類似の直径であってもカイラル指数 (n,m) が異なる同素体が多種存在し、構造によって電子構造が半導体から金属まで大きく変化することが、応用上も基礎物性研究上も大きな問題となっている。SWCNT の構造を完全に制御して合成する手法は存在せず、得られる SWCNT は、多種の構造体の混合物となる。混合物では単結晶を作製できず、精密 X 線構造解析はいまだに実現していない。理論計算が予言する魅力的な物性を実証できていない原因の一つに、この構造制御の困難さがある。合成時に構造を制御できない以上、単一構造 SWCNT を得るには、混合物から構造分離するしかない。しかし既存の手法ではこれも容易ではない。例えば、各 SWCNT の構造に適した塩基配列を持つ DNA を合成し、それを分散剤として SWCNT を水中に分散し、さらにイオン交換クロマトグラフィーで特定の物を抽出するという、高価な材料を用いた複雑な工程が必要であり、分離コストが高だけでなく、極微量の試料しか得られない。そのため、単結晶を作製する事は極めて困難で、これまで成功例が無い。特に 6 員環の並び方がらせん型になる SWCNT では、同じ電子構造に対し右巻きと左巻きの 2 種類の構造 (エナンチオマー) が存在し、それも含めた完全な構造分離はさらに困難となる。この現状を打破し、SWCNT の本来備える魅力的な物性の実証およびその高度な応用の展開のためには、既存の手法の純度・効率をはるかに超える新たな分離精製技術の開発と、それを用いた単一構造 SWCNT の大量分離の実現、そしてさらにその応用展開の実例を示す必要がある。

2. 研究の目的

(1) 単一構造分離技術開発

本提案では、これまでに開発した独自のカラムクロマトグラフィー法をベースに、単一構造 SWCNT を高純度で大量に分離する技術開発を行う。分子の大きさで分離するサイズ排除クロマトグラフィーを用いれば、長さ分離も可能であり、SWCNT のすべての構造パラメータを制御した、「完全制御 SWCNT」が実現できる。カラムクロマトグラフィーでは、カラムサイズを大きくすれば簡単にスケールアップが可能であり、産業応用につながることも容易である。将来的には、単一構造 SWCNT 製造販売の事業化も期待され、誰でも単一構造 SWCNT を安価に入手可能とな

り、基礎研究や応用展開が飛躍的に進展することが期待される。

(2) 単一構造 SWCNT による物性研究

新たに開発する分離・精製手法を用いて、単一構造 SWCNT を大量に作製し、それをベースに基礎物性研究、応用研究を展開する。天然のデキストランを架橋したゲルをカラム担体とすることで、世界で初めて単一構造エナンチオマーの大量分離を実現できると期待される。その純度評価も誰も成功していないため、世界に先駆けた純度評価手法確立を目指す。完全制御 SWCNT が実現すれば、それを規則正しく配列させることにより、単結晶作製が可能になる。単結晶を利用した精密 X 線構造解析により SWCNT の構造パラメータの導出を目指す。例えば、様々な構造を持つ SWCNT のバンド構造は、第一原理計算により理論的には得られているが、実験的にその詳細を調べた例は無い。SWCNT 単結晶の実現は、これらの実験的研究を一気に加速できる可能性を秘めている。本研究では、SWCNT 物性研究の基礎固めを行い、SWCNT の真の物性理解をすすめる。

(3) 単一構造 SWCNT の応用

大量の単一構造 SWCNT の分離精製が可能になれば、単一構造半導体 SWCNT インクを利用した高度デバイス応用が期待できる。全く同じ構造の SWCNT から構成される薄膜は、これまでの混合物による薄膜とは本質的に異なり、桁違いに高性能を示す事が、すでに米国のグループにより指摘されている。SWCNT 間の接合はトンネル接合であるが、電子構造が異なれば、そこに必ず何らかの障壁が生じる。したがって、高純度の単一構造半導体の薄膜であれば、障壁の効果を最小限に抑えた高速トランジスタや、有機薄膜太陽電池のチャネル層への利用、さらに進めてオール SWCNT 太陽電池などの応用が期待される。

一方、SWCNT は、近赤外域で高効率の蛍光を示す数少ない材料の一つであることが知られている。近赤外光は、光ファイバーの損失が少ないことから、長距離光通信に使われる。また、生体内を造影する用途にも使われている。これら、近赤外光の応用において、単一構造に分離した SWCNT は極めて有用であると考えられる。本計画では、SWCNT の近赤外蛍光の応用を目指す。

3. 研究の方法

(1) 単一構造 SWCNT 分離技術の開発

ここで用いるゲルカラムクロマトグラフィーでは、界面活性剤の SWCNT への選択的吸着と SWCNT とゲルの疎水性相互作用の二つの組み合わせで分離が生じると考えられている。しかし界面活性剤の働きは複雑で十分に理解されていない。そこで、界面活性剤と SWCNT との相互作用を詳細に解析し、分離手法の改良を行う。また、ゲルについても、従来他用途用の市販ゲルを使用してきた

が、SWCNT 分離用に最適化したゲルの設計試作を目指す。

(2) エナンチオマー分離とその評価

使用するゲルは天然デキストランを原料とするため、キラル分離の機能を有する。そのため、ゲルと SWCNT との相互作用により SWCNT の右巻き・左巻き(エナンチオマー)分離が期待できる。まず円二色性(CD)スペクトルをインラインで測定可能な液体クロマトグラフィー装置を導入し、分離条件検討を行う。一方、2本の SWCNT を真空中で1000 以上の高温にすると融合して新たな1本の SWCNT ができるが、その構造は、原料となった2種のカイラル指数の和になるという理論計算がある。単一構造エナンチオマーを用いて実験する事で、その検証を行う事が可能になるとともに、その結果からエナンチオマー純度を評価することが可能となると期待される。

(3) 単一構造 SWCNT の物性と応用

得られた単一構造 SWCNT を用いて、単結晶を作製することにより、これまで成しえなかった精密構造解析をはじめとする基礎物性解析が可能になる。まず単結晶作製を目指す。また、単一構造 SWCNT による近赤外蛍光を用いた生体内造影技術の開発や、薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池のチャンネル層への応用を目指す。

4. 研究成果

(1) 単一構造 SWCNT の分離法の開発

これまで、デキストランを架橋したハイドロゲル(市販品:セファクリル)粒子にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液に分散した SWCNT を作用させると、半導体型 SWCNT のみがゲルに吸着するという現象を利用した独自の分離技術を開発してきた。本研究課題開始当初は、SWCNT 分散液を過剰投入する手法で構造分離を行っていたが、この手法では、常に過剰量の SWCNT を必要とするため、原料に少量しか含まれない構造体の分離は困難であった。そこで、SDS 以外の界面活性剤も利用した新たな分離法の開発に着手した。SWCNT に対して高い分散性を示すコール酸ナトリウム及びその誘導体群を対象として SWCNT との相互作用を調べたところ、これらの界面活性剤が SWCNT を構造選択的に分散する機能を有し、その選択性が界面活性剤分子の疎水性と相関していることを見出した。この新たな知見に基づき、SDS にコール酸誘導体の中で最も高い疎水性を有するデオキシコール酸ナトリウム(DOC)と、親水性の高いコール酸ナトリウム(SC)を組み合わせた3元系界面活性剤を用いて、DOC の濃度を少しずつ増やしながらか半導体型 SWCNT を溶出させる、段階溶出法を考案し、これまで分離できなかった新たな構造体の高純度分離を実現した。この分離法では、界面活性剤の選択分散能を利用しているため、SWCNT の過剰投入は不要であり、

極微量の構造体の分離も可能になった。また、大量に含まれる構造体を一気に分離することも容易になった。さらに、この手法はコンピュータ制御による自動分離が可能である。手作業が主体の他の分離法に比べ、産業レベルでの分離に向けて大きなアドバンテージとなっている。この手法の特長をまとめると、

スタート物質に含まれる多種の SWCNT から、構造の異なる SWCNT を順番に取り出して行くため、基本的にロスが無く、材料を無駄にしない。また、単一構造分離に至らなかった、高純度半導体の混合構造体や金属型も無駄なく回収することができる。分離プロトコルは原料の SWCNT の種類に依存しないため、どんな製法の SWCNT でも同じ手法で分離可能。独自試薬・独自装置が不要で、市販装置・試薬で自動化が可能であり、誰でも同じ分離を再現できる。カラムサイズを大きくするだけで、容易にスケールアップが可能であるなどの点が挙げられる。これら全ての長所を実現しているのは、現在この分離手法だけであり、確実に世界トップの分離技術を開発できたと自負している。この手法の優位性はこれまで少量しか得られなかった(9,4)型 SWCNT の大量分離で実証された。(図1)[論文]また、世界で初めて、(6,5)型の単一構造 SWCNT エナンチオマーのパッキーペーパー作製に成功した。(図2)[論文]

本研究課題では、新手法で分離したこれらの SWCNT を用いて物性研究及び応用研究を行うとともに、他の研究機関へ試料提供を行い、共同研究を行った。

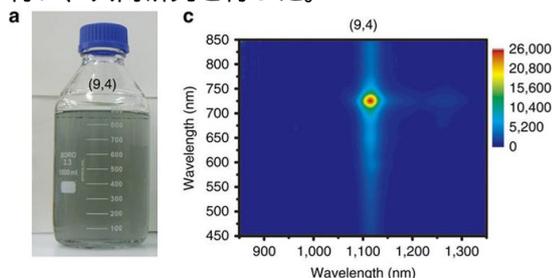


図1 大量分離された(9,4)SWCNT とその蛍光マップ(縦軸:励起波長、横軸発光波長)

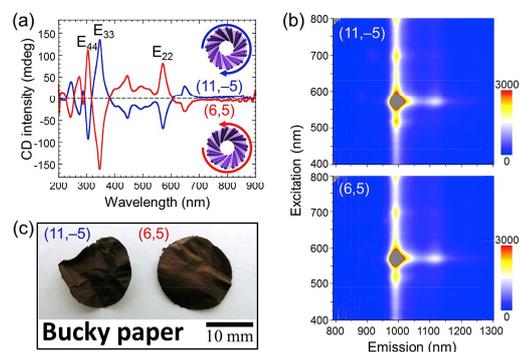


図2 分離された(6,5)型とそのエナンチオマーの(11,-5)。(a)CD スペクトル (b)蛍光マップ (c)パッキーペーパーの写真

(2) 単結晶作製に向けた取り組み

単一構造分離が可能になったことから、単結晶育成に挑戦した。その結果、rice 大から報告された低速ろ過法により、良好な配向膜が得られた。配向薄膜を原子間力顕微鏡で観察した結果を図3に示す。SWCNTは、(10,3)型のエナンチオマーである。矢印の方向に配向している様子がわかる。しかし、丸印のように一部配向が乱れている部分もある。さらに、フィルター全体のマクロなスケールでは、配向方向が一致しないという問題点が残った。精密X線解析に用いるには、さらに厚みを持たせる必要があることから、単結晶育成は今後の課題として残された。

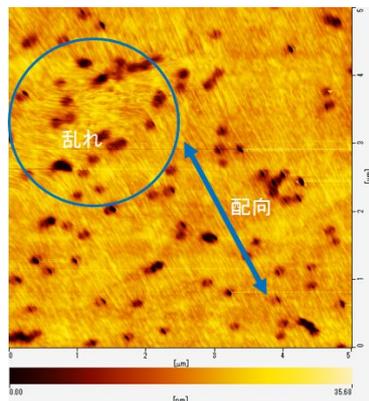


図3 ろ過法で作製した(10,3)型エナンチオマー薄膜の原子間力顕微鏡像。ポリカーボネートフィルターを直接観察。黒い点はフィルターの穴の部分。

(3) SWCNTのエキソンバンド構造解析

以前の過剰投入法と新規開発の段階溶出法を組み合わせることにより、エナンチオマー分離純度を高め、12種類の高純度単一構造SWCNTエナンチオマー試料を作製した。単一構造エナンチオマーの光吸収スペクトルは、右巻きも左巻きも全く同一だが、図2(b)に示す様に、円二色性(CD)スペクトルの符号は反対になる。このような広い波長領域のCDスペクトルの測定は世界初であり、これまで詳細な解析は無かった。図4左上に示すように、CDピークの数、光吸収のピークの数よりも多く、明らかに選択測が異なっていることから、東北大学の齋藤理一郎先生の理論計算の助けを借りて、12種類の単一構造SWCNTエナンチオマーのCDピークの完全同定に挑戦した。その結果、CDはSWCNTの3次元構造由来であり、SWCNT軸に平行な偏光成分と垂直な偏光成分の両方の光学遷移が観測されることが分かった。これらをすべて同定することにより、SWCNTのエキソンバンド構造を得ることに成功した。その結果、これまで第一原理計算で予測されていた価電子帯と伝導帯の非対称性を実験的に初めて導出することに成功した。さらに、実験で得られた12種類のSWCNTの結果を半経験則を用いて拡張し、未測定

についても、網羅的にバンド構造を予測することに成功した。結果を図4に示す。この成果は、Nature Communicationsに掲載された。[論文]

さらに、エナンチオマーの純度評価のため、3(2)で示した高温での融合反応を試みたが、残留界面活性剤のため、融合反応の効率が低く、純度評価は困難であった。そこで代案として、光学活性の高い分散剤である、flavin mononucleotideでSWCNTを分散したところ、右巻きと左巻きで光学遷移のピーク波長が大きく異なることを見出し、それを利用してCD値からエナンチオマー純度を導出することに世界で初めて成功した。純度とCD値の関係を図4右上に示す。[論文] この論文は、J. Am. Chem. Soc.に掲載され、スポットライトに選出された。

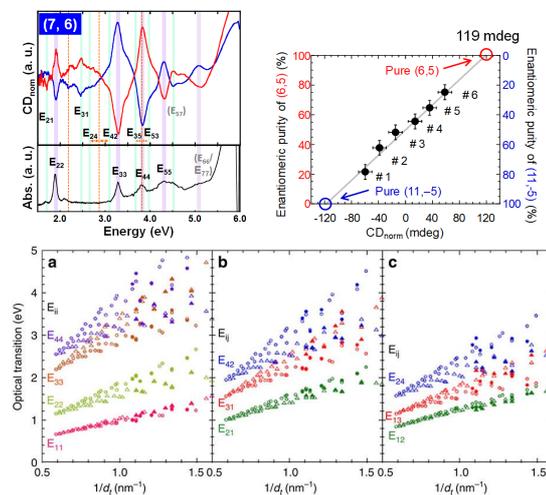


図4 (左上) 得られたCDスペクトルと光吸収スペクトルの比較。(下)CD解析の結果をもとに、網羅的に予測したSWCNTのバンド間遷移エネルギー。(右上) 新たな純度評価法で得られた、CD値とエナンチオマー純度の関係。(11,-5)は(5,6)と等価で(6,5)のエナンチオマー。

(4) 褐色脂肪組織(BAT)の選択造影

半導体型SWCNTは、近赤外光波長域に強い蛍光を示す希少な材料としても知られている。近赤外光は生体の透過性が高いため、小動物の体内器官の造影に有効である。SWCNT分散液をマウスの尾静脈から注入した後、赤色光を照射しながら近赤外カメラで観察すると、SWCNTが血管内で近赤外蛍光を発することから、高感度で血管造影する事が可能である。この手法では、SWCNTの第2バンドの波長の光を照射して電子を励起し、第1バンドでの再結合発光を観察するが、(9,4)型の半導体SWCNTは、第2バンドが波長725nm、第1バンドが1115nmとなるため、血液の吸収スペクトルで最も吸収の少ない二つの「透明窓」波長である730nmと1100nmにほぼ一致する。そこで、(1)で示した大量分離の(9,4)型SWCNTを生体親和性の高いリン脂質ポリエチレングリコール

(PLPEG)で分散して、マウス尾静脈に注入し、近赤外観察を行った。その結果、未分離のSWCNTを使う場合に比べ、約100倍明るく観察できることがわかった。この感度アップにより、尾静脈への注入量を大幅に減らす事が可能になり、動物の負担を大きく低減可能になった。この負担軽減によるマージンを利用して、繰り返しSWCNTを投与することによる体内動態の経過観察も可能になった。この成果は、Nature Communication誌に掲載された。[論文]

さらに継続して血管造影の研究を行ったところ、血管内のSWCNTがマウスの褐色脂肪組織(BAT)に選択的に滞留し、BATを選択的に蛍光観察できることを新たに見出した。その結果を図5に示す。BATとは、脂肪組織ではあるが、糖や脂肪を燃焼して熱を産生する特殊な機能を有する組織であり、幼児の体温維持の役を担っていることで知られている。成人においてのBATの存在、機能については最近研究が進められているホットな領域である。BATの活性化を制御できれば、運動することなしに糖や脂肪を燃焼させて熱に変えることが可能となり、近年問題となっているメタボリックシンドロームの治療に役立つ可能性が高い。しかし、これまで実験用のマウスのBATを外から観察する事が極めて困難であった。唯一、陽電子消滅とX線CTを融合させたPET-CTが有効であるが、放射性同位体を使う大がかりな装置であり、実験室で簡便に使用することができなかった。今回、SWCNTを使った近赤外造影で褐色脂肪組織の造影が容易になったことで、簡単に動的観察が可能になったほか、解剖後の組織の顕微鏡観察も可能になり、ミクロなメカニズム解明にも有効な手法となった。今後BATの機能解析が進めば、メタボリックシンドローム治療薬の開発に大きく貢献できるものと期待される。このSWCNTに見出された新たな機能は、特許申請して権利を確保するとともに、プレスリリース[その他]を行い、論文はScientific Reportsに掲載された。[論文]

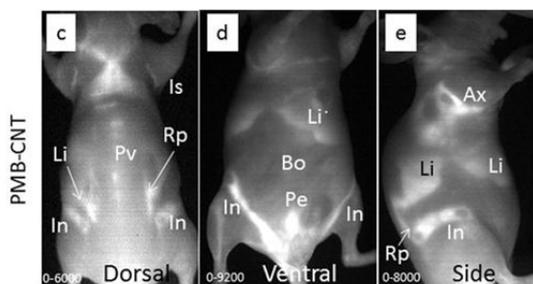


図5 SWCNTで蛍光染色されたマウスの褐色脂肪組織(BAT)

(5) 国内外との共同研究

産総研内部での共同研究[論文]だけでなく、分離したSWCNT試料を配布し、広く共同研究を展開した。米国立スアラモス研究所

とは、主に暗号化通信に有効なシングルフォトン生成に関する研究を共同で進め、単一構造SWCNTを用いて長距離光通信波長である1.55 μ mで、室温におけるシングルフォトン生成に成功した。この成果はNature Photonicsに掲載された。[論文]

NIMSとの共同研究では、有害ガスセンサー材料の開発を共同で行い、ホルムアルデヒドを繰り返し高感度で検出する材料およびシステムの構築に成功した。この成果は、2報の論文に発表するとともに、NIMS・産総研共同でプレスリリースを行った。[その他]反響は大きく、企業から多数の問い合わせを受けている。2020年の東京オリンピックまでに毒ガスセンサーを実現するために、引き続き共同研究を進めている。

(6) 若手育成

本研究課題で雇用した2名のポスドクは本研究での成果により各種学会賞を受賞したほか、大学助教(任期付き)及び国立研究所研究員(任期無し)のアカデミックポジションを獲得した。

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32件)

R. Senga, T. Pichler, Y. Yomogida, T. Tanaka, H. Kataura, and K. Suenaga, "Direct Proof of a Defect-Modulated Gap Transition in Semiconducting Nanotubes",

Nano Lett., (2018) accepted. 査読有
DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01284

X. Wei, T. Tanaka, T. Hirakawa, M. Tsuzuki, G. Wang, Y. Yomogida, A. Hirano, H. Kataura, "High-yield and high-throughput single-chirality enantiomer separation of single-wall carbon nanotubes"

Carbon **132** (2018) pp. 1-7. 査読有
DOI: 10.1016/j.carbon.2018.02.039

X. Wei, T. Tanaka, T. Hirakawa, Y. Yomogida, and H. Kataura, "Determination of Enantiomeric Purity of Single-Wall Carbon Nanotubes using Flavin Mononucleotide",

J. Am. Chem. Soc. **139** (2017) 16068-16071 査読有
DOI: 10.1021/jacs.7b09142

X. He, N.F. Hartmann, X. Ma, Y. Kim, R. Ihly, J.L. Blackburn, W. Gao, J. Kono, Y. Yomogida, A. Hirano, T. Tanaka, H. Kataura, H. Htoon, and S.K. Doorn, "Tunable room-temperature single-photon emission at telecom wavelengths

from sp^3 defects in carbon nanotubes",
Nat. Photon. **11** (2017) pp. 577 - 582.
査読有

DOI:10.1038/nphoton.2017.119

M. Yudasaka, Y. Yomogida, M. Zhang, T. Tanaka, M. Nakahara, N. Kobayashi, Y. Okamatsu-Ogura, K. Machida, K. Ishihara, K. Saeki, H. Kataura, "Near-Infrared Photoluminescent Carbon Nanotubes for Imaging of Brown Fat",

Sci. Reports **7** (2017) 44760 査読有.
DOI: 10.1038/srep44760

X. Wei, T. Tanaka, Y. Yomogida, N. Sato, R. Saito, and H. Kataura, "Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra",

Nat. Commun. **7** (2016) 12899. 査読有

DOI: 10.1038/ncomms12899

Y. Yomogida, T. Tanaka, M. Zhang, M. Yudasaka, X. Wei, and H. Kataura, "Industrial-scale separation of high-purity single-chirality single-wall carbon nanotubes for biological imaging",

Nat. Commun. **7** (2016) 12056. 査読有

DOI: 10.1038/ncomms12056

[学会発表](計 96 件)

Hiroichi Kataura, "Large Scale Separation of Single Chirality single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography", Invited talk, Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16), University of Vienna, Austria (2016).

[産業財産権]

○出願状況(計 2 件)

名称: 単層カーボンナノチューブ

発明者: 湯田坂雅子、蓬田陽平、張民芳、田中丈士、片浦弘道

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2017-068481

出願年月日: 2017/03/30

国内外の別: 国内

名称: 単層カーボンナノチューブを含む熱発生脂肪組織造影剤

発明者: 湯田坂雅子、蓬田陽平、田中丈士、

片浦弘道、張民芳

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2015-194606

出願年月日: 2015/09/30

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/h-kataura/Kiban-S-2013.html>

プレスリリース

2017/10/23, NIMS、産総研共同

「ホルムアルデヒドの発生を繰り返し検知できる小型センサーを開発」

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20171023/pr20171023.html

2017/03/21, 産総研、国際医療研究センター、北海道大学、東京大学共同

「脂肪を燃焼させる褐色脂肪組織を簡便な装置でリアルタイム可視化」

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20170321/pr20170321.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

片浦 弘道 (KATAURA, Hiromichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・首席研究員

研究者番号: 30194757

(2)研究分担者

田中 丈士 (TANAKA, Takeshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・上級主任研究員

研究者番号: 30415707

藤井 俊治郎 (FUJII, Shunjiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 80586347

平野 篤 (HIRANO, Atsushi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 90613547