

令和元年6月6日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05895

研究課題名(和文) デンドリマーをモレキュラーグルーに用いたCNT/無機ハイブリッドの創製とその機能

研究課題名(英文) Dendritic molecular glue for fabrication of CNT/inorganic hybrids

研究代表者

田嶋 智之 (Tajima, Tomoyuki)

岡山大学・環境生命科学研究所・講師

研究者番号：90467275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：骨の構成物質であるヒドロキシアパタイト (HAp) は生体適合性を有し、人工骨、デンタルインプラント、細胞培養シートなど、生体材料開発(再生医療)の観点から注目を集めている。本研究では、1,10-ビス(デシロキシ)デカンをコアに有するデンドリマーをカーボンナノチューブに物理修飾したBuckypaperを作製し、その後、擬似体液中でHApとの複合化を行った。従来より、カーボンナノチューブのシート状材料は、その応用が期待されていたが、他の材料との親和性が低いため、化学修飾してカーボンナノチューブを傷つけることなく、他材料と複合化させる技術は極めて少なかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機材料と親和性の低いカーボンナノチューブに対し、温和、かつ簡単なプロセスで無機材料との複合化に成功した。デンドリマーは表面官能基密度が高く他材料との親和性を自由に制御できるため、他材料を容易に担持することが可能で、この手法は、カーボンナノチューブシートについても有効な手法であることを明らかとした。従来より、カーボンナノチューブのシート状材料は、その応用が期待されていたが、他の材料との親和性が低いため、化学修飾してカーボンナノチューブを傷つけることなく、他材料と複合化させる技術は極めて少なかった。

研究成果の概要(英文)：Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/dendrimer sheet scaffolds, i.e., dendrimers attached to the surface of MWCNT buckypaper, were fabricated, and a hydroxyapatite (HAp) coating prepared on dendrimer-modified buckypaper using an alternate soaking process (ASP) is described. The amount of the HAp that is retained on the surface of the MWCNT/dendrimer sheet scaffolds depends on the modification method; i.e., surface modification performed after the formation of the buckypaper is much more effective in producing MWCNT/HAp hybrid materials than surface modification prior to the formation of the buckypaper. Moreover, biomimetic crystallization of calcium phosphate on buckypaper in simulated body fluid (SBF) was carried out. TEM analysis of the resulting MWCNT/dendrimer sheet scaffolds revealed that the MWCNT backbone was covered with scalloped crystals.

研究分野：有機化学

キーワード：カーボンナノチューブ ヒドロキシアパタイト 擬似体液 デンドリマー 有機無機複合材料 ハイブリッド材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

骨の構成物質であるヒドロキシアパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は生体適合性を有し、人工骨、デンタルインプラント、細胞培養シートなど、生体材料開発 (再生医療) の観点から注目を集めている。自然界では、骨や歯は type I のコラーゲンナノファイバーと HAp のナノクリスタルが結合している。バイオミネラリゼーションによる骨の形成メカニズムでは、コラーゲンの繊維状マトリクスが形成し、そこに HAp をつくるミネラルが集積化され、HAp の核生成と結晶成長が進行し、骨が形成する。それゆえ、バイオミネラリゼーションを模倣した HAp ハイブリッドの合成が、生体適合性の新材料を開発する上で注目されている。

一方、カーボンナノチューブ (CNTs) は、優れた機械的強度、電気伝導性などの観点から注目されている。CNTs は、その物理的特性のみならず、HAp の結晶の核生成と結晶成長をするコラーゲンナノファイバーと大きさ形状が酷似している。そのため、CNTs 表面に -COOH など HAp との親和性を有する官能基を化学修飾した CNTs を用いた HAp との複合化が報告されている。特に、Bouropoulous らはクエン酸誘導体を化学修飾したシート状の CNTs (Buckypaper) を用いた  $\text{CaPO}_4$  の結晶化を報告しており、こうしたフィルム状の材料を用いたバイオミネラリゼーションは、体内に埋め込み可能な骨や歯などの自己修復シートとして、その応用が期待されている。しかし、CNTs の化学修飾は CNTs の物理的特性を低下させてしまう上に、化学修飾を用いたハイブリッド材料では、結晶化するのに必要な十分な有機官能基の数が少ないことから、温和な条件での複合化が困難であるといった問題があった。

本申請者の所属する研究グループでは、 dendrimer 型官能基をフラレンに導入した dendrimer (フラロデンドロン) と単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) との  $\pi-\pi$  相互作用を利用し、独自に同軸ケーブル状のナノ階層構造を有する SWCNT/フラロデンドロン超分子複合体を開発した。この複合体は SWCNTs 上にいない過剰量のフラロデンドロンを除くことができるくらい丈夫な複合体を形成していることを明らかとした。また、TEM や AFM の測定から、超分子複合体は、中心から SWCNT / フラレン / デンドロンというユニークな 3 層構造をとっていることを明らかとした。また、シェルの表面には無数の有機官能基が存在しているため、これらの官能基を無機材料との複合化の足場として、炭酸カルシウムとの複合化や、シリカ層の導入、さらにはシェル部へ機能性部位として白金錯体を導入することができることを明らかとしている。しかし、複合化できる CNT の種類が制限されており、様々な CNTs に対して適応できないという問題点もあった。

### 2. 研究の目的

- (1) 太い単層カーボンナノチューブに対し、ナノ多層構造を有する超分子複合体を構築するための分子技術の開発
- (2) カーボンナノチューブ超分子複合体と無機材料との融合による機能性分子の創製技術
- (3) カーボンナノチューブハイブリッドの機能探索

### 3. 研究の方法

#### (1) カーボンナノチューブ超分子複合体の分散技術の確立

グラフェン 1,10-ビス(デシロキシ)デカンをコアに持つ dendrimer (分散剤) を合成する。SWCNT を水中で混合し、超音波照射によって、同軸ケーブル構造を自己組織的に合成し、溶液中の CNT と相互作用していない分散剤を透析によって取り除き、精製する。Raman スペクトルや二次元蛍光スペクトルにより同軸ケーブル構造中の CNT を同定し、AFM、および TEM による構造確認を行い、TGA による CNTs の表面修飾率の決定する。

#### (2) カーボンナノチューブ/無機ナノハイブリッドの作製とその技術の確立

CNTs に対し、dendrimer を「分子のり」として、無機材料との複合化を行い、様々な機能性材料を合成し、カーボンナノチューブと無機材料の複合化に関する基盤技術の礎を確立させる。

#### (3) カーボンナノチューブハイブリッドの機能探索

### 4. 研究成果

#### (1) カーボンナノチューブ超分子複合体の分散技術の確立

dendrimer 型分散剤として図 1a にしめす dendrimer を合成した。アルキル鎖はグラフェンのようなベンゼン環シート上に吸着し配光することが知られており、アルキル部位は CNTs と相互作用するユニットとして、dendrimer の末端  $\text{CO}_2^-$  は水溶性を付与する部位として機能する。また、CNTs との相互作用点 1 点につき、無機材料と相互作用する有機官能基の数が多いため、無機材料と親和性、混和性の低い CNTs とをうまくつなげる「分子のり」として機能することが期待できる。

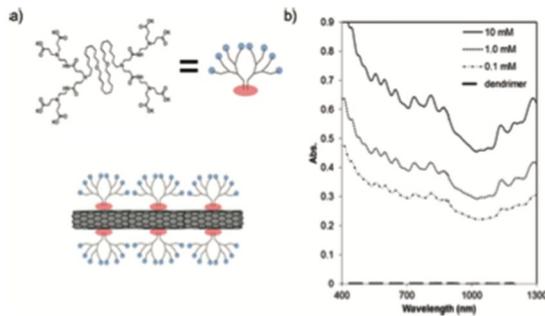


図 1

そこで、次に、SWCNTs と dendrimer の水溶液をねじ口試験管に入れ、超音波照射を行ったところ黒色の溶液を得た。遠心分離にて、分散していない CNT を取り除き、黒色透明の上澄み液を得た。この上澄み液を希釈した可視近赤外吸収スペクトルを図 1 b に示す。400-1300 nm に SWCNTs 由来の幅広い吸収が得られ SWCNTs に特有の吸収がみられ、dendrimer が分散剤として機能し、SWCNT に物理吸着していることが明らかとなった。また、興味深いことに、この dendrimer 型分散剤は、MWCNT

などの太いチューブに対しても効果的な分散剤として機能することを明らかとした。

## (2) カーボンナノチューブ/無機ナノハイブリッドの作製とその技術の確立

(1) の CNT/dendrimer 複合体は、CNT 表面を化学結合を介した化学修飾によって傷つけることなく、物理吸着により複合化している上に、CNTs との相互作用点 1 点につき、無機材料と相互作用する有機官能基の数が多いため、CNTs と親和性、混和性の低い無機材料とをうまくつなげる「分子のり」として機能することが期待できる。そこで次に無機材料との複合化として、貝や甲殻類の殻を構成する  $\text{CaCO}_3$  のバイオミネラル化を模倣した CNT/ $\text{CaCO}_3$  ハイブリッドの調整について検討した。

### ・CNT/ $\text{CaCO}_3$ ハイブリッドの調整

CNT/dendrimer 複合体の分散液に  $\text{CaCl}_2$  水溶液を加え、dendrimer 末端のカルボキシラートに  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを配位させた後、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  と一緒にデシケーター内に入れ、 $\text{CO}_2$  気相拡散法にて SWCNT/ $\text{CaCO}_3$  ハイブリッドの沈殿を得た。得られたハイブリッドは球状で、その表面はロンボヘドラルのユニットから構成されていた。また、このハイブリッドは MWCNTs を用いた際にも得られた(図 2)。

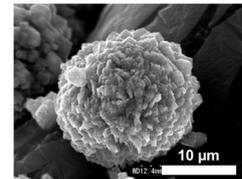


図 2

### ・CNT/ $\text{CaCl}_2$ ハイブリッドの調整

SWCNT/dendrimer 超分子複合体に  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを配位させるため加えていた  $\text{CaCl}_2$  水溶液の濃度を 100 倍にしたところ、沈殿が得られた。沈殿の SEM 像を図 3 に示す。興味深いことに、一方向に揃っているロープ状物質が観察できた。Raman 分光測定の結果、SWCNTs 特有の RBM、およびグラファイト骨格由来の G バンド、D バンドを確認した。また TEM 像より、ロープの中に SWCNTs と思われる物質を確認できたことから、SWCNTs の長軸方向に結晶が伸びていると考えられる。従って、SWCNTs に沿って、 $\text{CaCl}_2$  の結晶が伸び、ロープ状の SWCNT/dendrimer/ $\text{CaCl}_2$  ハイブリッドが生成していると示唆できる。同様の手順で MWCNTs/dendrimer 超分子複合体にも  $\text{CaCl}_2$  を加えたところ、ロープ状物質を得ることに成功した。CNT/ $\text{CaCl}_2$  ハイブリッドの調整で得られたロープ状のハイブリッドは Hap のバイオミネラル化による骨の形成メカニズムの観点から興味深い。

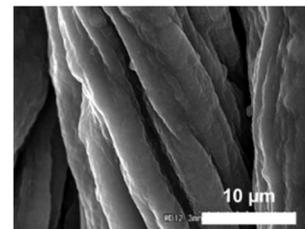


図 3

### ・CNT (Buckypaper)/HAp ハイブリッドの調整

Buckypaper は Oh らによって報告されている以下の方法で作製した。MWCNT (直径 20-40 nm, 長さ 1-2 μm, 30 mg) と *N*-メチル-2-ピロリドンをねじ口試験管に入れ、超音波照射を 4 時間行った。その後、メンブレンフィルターを用いて濾過し、Buckypaper を得た。次に、Buckypaper の表面に dendrimer を吸着させるために、Buckypaper を dendrimer 水溶液 (1.23 M, 3.1 mL) に浸し 13 時間静置した。その後、dendrimer で表面修飾した Buckypaper を、デシケーター内で 2 日間乾燥させた。また、dendrimer 修飾した BP の TGA 測定を行ったところ、200 - 450 °C に dendrimer 由来の重量減少が確認でき、約 13% の dendrimer が BP を修飾していることが分かった。次に、CNT/HAp ハイブリッドの作製を行った。まず、dendrimer 修飾した Buckypaper を  $\text{CaCl}_2$  水溶液 (0.2 M, 10 mL) と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液 (0.12 M, 10 mL) に交互に 30 分間浸漬し、浸漬するたびに水とアセトンで洗浄した。同様の操作を 5 サイクル繰り返した後、デシケーター内で 2 日間乾燥させ、CNT/HAp ハイブリッドを得た。また、CNT と HAp の複合

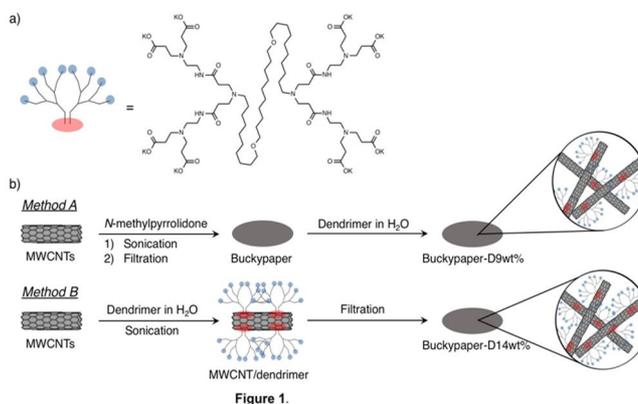


図 4

る、ハイブリッドの表面に Ca と P 元素の分布が確認でき、ハイブリッドの内部には C 元素の分布が確認出来た。また、Ca/P モル比が 1.56 であり、HAp の理論値である 1.67 に非常に近いことから得られたハイブリッドの無機物が HAp であることを確認した。これらの結果から、CNT/デンドリマー超分子複合体が足場となることで HAp 結晶生成を促し、CNT 上に数 $\mu\text{m}$  程度の HAp 層を有した CNT/HAp ハイブリッドが得られることがわかった。

次により生体内でのバイオミネラリゼーションについて検討するため、擬似体液 (SBF) 中でのアパタイト生成について検討した。デンドリマー修飾した Buckypaper (5.0 mg) と SBF (20 mL) をサンプル瓶に入れ、60°C で 14 日間結晶化を行った。14 日後、HAp 複合化を行った Buckypaper を取出し、水とアセトンで洗浄し、デシケーター内で 2 日間乾燥させ、CNT/HAp ナノハイブリッドを得た。TEM 観察の結果、CNT のナノファイバー上に HAp のナノクリスタルが結合しており(図 5)、自然界の骨や歯は type I のコラーゲンナノファイバーをマトリクスとした結晶核生成と結晶成長をすることから、デンドリマーを「分子のり」として CNT/無機材料の複合化技術は、生体適合性のハイブリット材料をつくる上で効果的であるということがわかった。



図 5

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 18 件)

- (1) Takumi Izawa, Vit Kalousek, Daiki Miyamoto, Noritake Murakami, Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Keita Ikeue, Takahiro Ohkubo, and Yutaka Takaguchi, Carbon-Nanotube-based photocatalysts for Water Splitting in Cooperation with  $\text{BiVO}_4$  and  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ , *Chem. Lett.* **2019**, 5, 410-413. DOI:10.1246/cl.180999 ( 査読有 )
- (2) Yutaka Takaguchi, Hideaki Miyake, Takumi Izawa, Daiki Miyamoto, Ryohei Sagawa, Tomoyuki Tajima, Molecular design of benzothiadiazole-based dyes for working with carbon nanotube photocatalysts, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2019**, in press. DOI:10.1080/10426507.2019.1603716 ( 査読有 )
- (3) Tomoyuki Tajima,\* Rai Sanda, Katsuya Nishihara, Hitoshi Shirai, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita and Yutaka Takaguchi\*, Disproportionation-induced solid-state fluorescence in 6,13-dihydropentacenes, *RSC Advances* **2019**, in press. DOI:10.1039/c9ra03297e ( 査読有 )
- (4) 三宅秀明, 田嶋智之, 高口 豊  
染色して使うカーボンナノチューブ光触媒  
*NEW DIAMOND*, **2019**, 35, pp 14-17. ( 査読無 )
- (5) 三宅秀明, 田嶋智之, 高口 豊  
カーボンナノチューブに内包させて用いる増感色素の開発  
*和光純薬時報*, **2019**, Vol.87, No.2, pp 2-5. ( 査読無 )
- (6) 田嶋智之, 高口 豊  
和題 太陽光の有効活用を指向したカーボンナノチューブ光触媒の開発  
英題 Development of Carbon Nanotube Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy  
*Journal of Japan Solar Energy Society*, **2018**, 44(1), 41-47. ( 査読無 )

化を確認するために、CNT/HAp ハイブリッドについて、サイクルごとに XRD 測定を行った。XRD 測定より、 $2\theta = 32^\circ$  に HAp の特徴的な回折ピークを確認した。サイクル数を増やすと HAp の回折ピークの強度が増加していき、HAp 層の厚みが増していることが確認できた。また、SEM 像からもサイクル数を増すごとに CNT が HAp で覆われている部分が増加していき、3 サイクル以上になると CNT の繊維構造が観察できないほど HAp が生成することが分かった。また、CNT/HAp ハイブリッドの断面について EDX mapping を行ったところ、

- (7) Kango Ishimoto, [Tomoyuki Tajima](#), Hideaki Miyake, Masahiro Yamagami, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, and Yutaka Takaguchi\* Photo-induced H<sub>2</sub> Evolution from Water via the Dissociation of Excitons in Water-Dispersible Single-Walled Carbon Nanotube Sensitizers, *Chemical Communications*, **2018**, 54, 393-396. DOI:10.1039/C7CC07194A ( 査読有 )
- (8) Noritake Murakami, Hideaki Miyake, [Tomoyuki Tajima](#), Kakeru Nishikawa, Ryutaro Hirayama, and Yutaka Takaguchi, Enhanced Photosensitized Hydrogen Production by Encapsulation of Ferrocenyl Dyes into Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 3821-3824. DOI:10.1021/jacs.7b12845 ( 査読有 )
- (9) [Tomoyuki Tajima](#), Haruko Goto, Masayasu Nishi, Takahiro Okubo, Yuta Nishina, Hideaki Miyake, and Yutaka Takaguchi, A Facile Synthesis of a SnO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Nano-Nano Composite and its Photoreactivity, *Materials Chemistry and Physics*, **2018**, 212, 149-154. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.03.046 ( 査読有 )
- (10) [Tomoyuki Tajima](#), Tomoaki Tanaka, Hideaki Miyake, Ill Kim, Chikara Ohtsuki, and Yutaka Takaguchi, Apatite coating on dendrimer-modified backpaper and the formation of nanoapatite on MWCNTs, *Polymer Journal*, **2018**, 50, 911-917. DOI:10.1038/s41428-018-0056-4 ( 査読有 )
- (11) Masahiro Yamagami, [Tomoyuki Tajima](#), Kango Ishimoto, Hideaki Miyake, Hiroyuki Michiue, Yutaka Takaguchi, Physical modification of carbon nanotubes with a dendrimer bearing terminal mercaptoundecahydrododecaborates (Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>S), *Heteroatom Chem*, **2018**, 29, e21467: 1-7. DOI:10.1002/hc.21467 ( 査読有 )
- (12) [Tomoyuki Tajima](#), Shoko Yamamoto, Yuta Sakamoto, Shoji Takagi, Toshitaka Nakaya, Yutaka Takaguchi, Asako Igashira-Kamiyama, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, Ligand Exchange Reaction of (Me<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>] with Diphenyl Diselenide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 384-386. DOI: 10.1246/bcsj.20160395 ( 査読有 )
- (13) Hideaki Miyake, [Tomoyuki Tajima](#), and Yutaka Takaguchi, Thiophene Derivatives Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 48-50. DOI: 10.1246/cl.160866 ( 査読有 )
- (14) Shunichi Nishimura, [Tomoyuki Tajima](#), Tatsuki Hasegawa, Yutaka Takaguchi, Yuya Oaki, Hiroaki Imai, Synthesis of poly(amidoamine) dendrimer having a 1,10-bis(decyloxy)decane core and its use in fabrication of carbon nanotube/calcium carbonate hybrids through biomimetic mineralization, *Canadian Journal of Chemistry*, **2017**, 95, 935-941. DOI:10.1139/cjc-2017-0022 ( 査読有 )
- (15) Noritake Murakami, Yuto Tango, Hideaki Miyake, [Tomoyuki Tajima](#), Yuta Nishina, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Yutaka Takaguchi, SWCNT Photocatalyst for Hydrogen Production from Water upon Photoexcitation of (8,3)SWCNT at 680-nm Light, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43445: 1-7. DOI: 10.1038/srep43445 ( 査読有 )
- (16) Kentaro Kubo, [Tomoyuki Tajima](#), Hitoshi Shirai, Takuya Nishihama, Yutaka Takaguchi, Self-assembly and fluorescence properties of [60]fullerene-pentacene mono adducts, *ChemistrySelects* **2017**, 8, 2452-2456. DOI: 10.1002/slct.201602074 ( 査読有 )
- (17) Kiki Kurniawan, [Tomoyuki Tajima](#), Yusuke Kubo, Hideaki Miyake, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Yutaka Takaguchi, Incorporating a TiO<sub>x</sub> shell in single-walled carbon nanotube/fullerodendron coaxial nanowires: increasing the photocatalytic evolution of H<sub>2</sub> from water under irradiation with visible light, *RSC Advances* **2017**, 7, 31767-31770. DOI: 10.1039/c7ra05412b ( 査読有 )
- (18) Kiki Kurniawan, Noritake Murakami, Yuto Tango, Takumi Izawa, Kakeru Nishikawa, Ken Watanabe, Hideaki Miyake, [Tomoyuki Tajima](#), Yutaka Takaguchi, H<sub>2</sub>-evolving SWCNT Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy, *Proceedings of the Nature Research Society*, **2017**, 1, 01004: 1-4. DOI: 10.11605/j.pnrs.201701004 ( 査読有 )

〔図書〕 ( 計 1 件 )

- (1) Yutaka Takaguchi, [Tomoyuki Tajima](#), Hideaki Miyake  
Hydrogen-Evolving CNT-Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy  
**2019**, pp 205-218. In: Nakashima N. (eds) Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches. Nanostructure Science and Technology. Springer, Cham DOI:10.1007/978-3-319-92917-0\_9

〔その他〕

報道等

- (1) 新エネルギー新聞 2017/5/1 付 第 5 面  
「CNT で光触媒の活性範囲拡大成功 人工光合成による水素製造技術に寄与」
- (2) 環境展望台 国内ニュース 2017/6/23 付  
「岡山大、TiO<sub>x</sub> で被覆したカーボンナノチューブの光触媒活性を解明」
- (3) 日経産業新聞 先端技術面 8 面 2017/7/7 付  
「高効率の光触媒を開発、岡山大、可視光で水素生成」
- (4) 新エネルギー新聞 2017/7/24 付 第 8 面

「CNT 光触媒の水素製造研究に成果」

(5) 岡山大学 SDGs: <http://sdgs.okayama-u.ac.jp/efforts/detail.php?seq=209>

(6) Chem-Station スポットライトリサーチ  
<https://www.chem-station.com/blog/2018/06/swcn.html>

(7) 日本経済新聞 地域経済 2018/7/21 付  
「光触媒で水素を効率生成 山口大や岡山大、有機色素を製品化」

(8) 岡山大学プレリリース 2018/3/22  
「カーボンナノチューブを有機色素で染めて使う新しい光触媒技術を開発」  
[https://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release\\_id532.html](https://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id532.html)

ホームページ等: <http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/organic/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究協力者

研究協力者氏名：高口 豊

ローマ字氏名：Yutaka Takaguchi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。