

平成 21 年 5 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2005～2008

課題番号：17205014

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの溶媒への可溶化戦略と新機能開発

研究課題名（英文）Design of soluble carbon nanotubes and the development of their function

研究代表者

中嶋 直敏（NAKASHIMA NAOTOSHI）

九州大学・大学院工学研究院応用化学部門（分子）・教授

研究者番号：80136530

研究成果の概要：カーボンナノチューブが、多彩な芳香族分子（ポリマー、低分子）、DNA、飲料茶などにより溶媒中に可溶化されることを示すとともに、それらの電子状態、ナノ構造、従来にない光機能、触媒特性の開発、レーザー応答機能を明らかにした。さらに、新しい原理に基づき、ナノチューブのカイラリティ分離に成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	23,300,000	6,990,000	30,290,000
2006 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2007 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
総計	38,000,000	11,400,000	49,400,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：カーボンナノチューブ・ナノ構造・ナノインプリンティング・複合材料物性・ナノバイオ・近赤外吸収スペクトル・燃料電池触媒・光応答ゲル

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は強くバンドルしており、溶媒に不溶である。CNTのバンドルをほどこき、溶媒に溶かすことができればCNTの利用・応用は飛躍的に展開する。本申請者は、「CNTとの親和性が高い多核芳香族基をもつ低分子あるいはポリマーの物理吸着によりCNTが孤立溶解出来るのではないか」というアイデアで本研究を開始し、すでにこの基本コンセプトが正しいことを実証した。また、二重らせんDNAがCNTを可溶化することを世界に先駆けて発見した。これらの基本コンセプトは、世界に広く浸透し諸外国の論

文に引用されていき、「Soluble Carbon Nanotubes」というリサーチフロント（先端領域）を形成したことがThomson社の学術データベース解析から明らかになった。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブ(CNT)は強くバンドルしており、溶媒にまったく不溶である。CNTのバンドルをほどこき、溶媒に溶かすことができれば「カーボンナノチューブの化学」が展開できる。本申請者は、「CNTとの親和性が高い多核芳香族基を分子の物

理吸着による可溶化プラス機能化」というアイデアで本研究を開始し、すでにこの基本コンセプトが正しいことを実証した。また、二重らせんDNAがCNTを可溶化すること世界に先駆けて発見した。本研究では、これらの基礎的成果をふまえて、この新しい分野の世界の最先端研究を推進するため、以下のテーマに焦点を当て研究を展開している。

(i) 極めて効率的に単層CNT(SWNT)を分子溶解し、さらにCNT機能を制御出来る可能性がある新しい可溶化剤としての全芳香族CNT可溶化物質の開発

(ii) 新しいコンセプトの可溶化剤である“反応性CNT可溶化物質”の開発

(iii) 次世代のナノチューブ研究につながる金属性SWNTと半導体性SWNTのバルク分離への戦略的アプローチ

(iv) ナノバイオ分野への道を開くDNA-SWNT水溶液の特性・機能解明

3. 研究の方法

(1) 外部刺激によるSWNTの電子機能制御：孤立溶解SWNT・全芳香族ポリマー溶液(フィルム)系でのSWNTのバンドギャップの制御についての研究を展開する。もう一つは、光活性の多核芳香族基を分子設計・合成し、光照射によりポリマーのSWNTへの吸着力を制御し、これを利用しSWNTのバンドギャップを制御する。

(2) 反応性CNT可溶化剤のバイオ分野への応用：反応性可溶化ナノチューブへの近赤外パルスレーザー照射実験についての実験を展開する。

(3) 化学修飾を利用した金属性ナノチューブと半導体性ナノチューブの分離に関する研究を行う。

(4) CNTナノパターンニング：光硬化性芳香族可溶化剤により溶解されたSWNT溶液を用いて基板上にナノパターンニングを行い、得られたCNTナノパターンの構造を解析する。

(5) 多環芳香族ポリマー/SWNT複合体：新規多環芳香族ポリマー/SWNT複合体を作製し、その特性を調べる。さらに、それらの触媒機能を調べる。

(6) DNA/SWNTハイブリッド：フリーのDNAを含まないDNA/SWNTハイブリッドを

作製し、その特性を解明する。

(7) SWNTのカイラリティ分離：ナノメタルシンクという新しい手法によるSWNTのカイラリティ分離に関する研究を行なう。

(8) 研究の総括を行う。

4. 研究成果

(1) SWNTをポリマーで可溶化し、透明電極上にフィルムとして固定した。フォトムミネッセンス(PL)より、15種類のカイラリティをもったSWNTが孤立溶解していることがわかった。この修飾電極に外部から電位を印可して、PLの変化を測定したところ、PLが電位にตอบสนองして減少することを見いだした。PLの減少率に対して、ネルンストの式を用いて解析し、SWNTの酸化電位、還元電位、フェルミ準位を求めることが出来た。

(2) 反応性ポリマーを用いて、SWNTを可溶化した。この溶液に近赤外レーザーを照射し、照射に伴うSWNTの変化に対するSWNTのバンドギャップの変化を観測したが、照射に対する明確なバンドギャップ依存性は観測されなかった。

(3) 長鎖を有するベンゼンジアゾニウム2種を合成し、これらをミセルで可溶化したSWNTに添加し、金属性SWNTと半導体SWNTの速度論的分割に成功した。

(4) 光硬化性モノマーにSWNTを加え、高温での超音波照射によりSWNTを可溶化させた。これにUV照射により硬化させ、複合樹脂フィルムを作成した。このフィルムは高い伝導度を示すことがわかった。また、PDMSを用いて、SWNT/光硬化性モノマーへの光照射により、SWNTのナノインプリンティングが出来ることがわかった。

(5) 多環芳香族ポリマーであるポリベンズイミダゾール(PBI)がSWNTを孤立溶解する能力を持つことがわかった。次に多層カーボンナノチューブ(MWNT)を用いて、MWNT/PBI可溶化溶液を作成し、還元法により、MWNT表面に白金微粒子を作成した。このMWNT/PBI/Ptは、優れた電極触媒能を示すことがわかった。

(6) サイズ排除ゲルクロマトグラフィにより、フリーのDNAを含まないDNA/SWNTハイブリッドを作製し、これらの詳細な光特性を解析した。可視近赤外吸収スペクトルとPL

では、PL 応答挙動が異なることがわかった。また、これらのハイブリッドは、一ヶ月は安定で、ハイブリッドからの DNA の脱離はみとめられなかった。

(7)SWNT をミセルで可溶化して、これに金イオンを添加し、SWNT による還元により、金ナノ粒子が、SWNT のカイラリティに依存して形成することを見いだした。この溶液を密度勾配遠心分離により、(6,5)SWNT を選択的に分離出来ることを見いだした。

(8)

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 18 件)

Y. Kato, Y. Niidome, N.Nakashima, “Efficient Separation of (6,5)Single-Walled Carbon Nanotubes Using a “Nanometal Sinkers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. (査読有り)

T. Fujigaya, T. Fukumaru, N.Nakashima, “Evaluation of dispersion state and thermal conductivity measurement of carbon nanotubes/UV-curable resin nanocomposites” *Synth. Metals*, in press. (査読有り)

G. Nakamura, Y. Tanaka, Y.Niidome, and N. Nakashima, “Efficient Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Tea Solutions”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press. (査読有り)

M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, “Design of an Assembly of Polybenzimidazole, Carbon Nanotubes and Pt Nanoparticles for a Fuel Cell Electrocatalyst with an Ideal Interfacial Nanostructure”, *Small*, **5**, 735-740 (2009).

(査読有り)

N. Wakamatsu, H. Takamori, T. Fujigaya N. Nakashima, “Self-Organized Single-Walled Carbon Nanotube Conducting Thin Films with Honeycomb Structures on Flexible Plastic Films”, *Adv. Functional Mater.*, **19**, 311-318 (2009). (査読有り)

Y. Yamaguchi, N. Nakashima, “Single-walled Carbon Nanotube Modification on Photograft-polymerized Nafion Films via Covalent and Ionic Bonding”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 275-281(2009). (査読有り)

T. Fujigaya, T. Morimoto, Y. Niidome, and N. Nakashima, “Near-IR Laser-Driven Reversible Volume Phase Transition of Single-Walled Carbon Nanotubes/Poly(*N*-isopropylacrylamide) Composite gels”, *Adv. Mater.* **20**, 3610-3614 (2008). (査読有り)

Y. Noguchi, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, “Regulation of Near-IR Spectral Properties of Individually Dissolved Single-walled Carbon Nanotubes in dsDNA Aqueous Solutions”, *Chem. Eur. J.* **14**, 5966-5973 (2008). (査読有り)

T. Fujigaya, N. Nakashima, “Methodology for Homogeneous Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes by Physical Modification”, *Poly. J.* (Review article), **40**, 577-589 (2008). (査読有り)

M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, “Individual Dissolution of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Using Polybenzimidazole (PBI) and Effective Reinforcement of SWNTs/PBI Composite Films”, *Adv. Functional Mater.*, **18**, 1776-1782 (2008). (査読有り)

ⓐ T. Fujigaya, S. Haraguchi, T. Fukumaru, N. Nakashima, “Development of Novel Carbon Nanotubes/Photopolymer Nanocomposites with High Conductivity and Application to Nanoimprint Photolithography”, *Adv. Mater.* **20**, 2151-2155 (2008). (査読有り)

Y. Yamaguchi, S. Haraguchi, N. Nakashima, “Single-walled Carbon Nanotube Modification into a Photograft-polymerized Polymer Film via Polyion-complexation”, *Chem. Lett.*, **37**, 546-547 (2008).

Y. Noguchi, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, “Single-walled carbon nanotubes/DNA hybrids in water are highly stable”, *Chem. Phys. Lett.*, **455**, 249-251 (2008). (査読有り)

G. Nakamura, K. Narimatsu, Y. Niidome, N. Nakashima, “Green Tea Solution Individually Solubilizes Single-walled Carbon Nanotubes”, *Chem. Lett.*, **36**, 1140-1141 (2007). (査読有り)

H. Takamori, T. Fujigaya, Y. Yamaguchi, N. Nakashima, “Simple Preparation of Self-Organized Single-Walled Carbon Nanotubes with Honeycomb Structures”, *Adv. Mater.*, **19**, 2535-2539 (2007). (査読有り)

N. Nakashima, A. Fujigaya, “Fundamental and Applications of Soluble Carbon Nanotubes”, *Chem. Lett.*, **36**, 692-697 (2007). (査読有り)

H. Murakami, T. Nomura, T. Miyamoto and N. Nakashima, “Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes-solubilization and spectral behaviors-”, *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, **11**, 418-427 (2007). (査読有り)

S. Toyoda, Y. Yamaguchi, M. Hiwatashi, Y. Tomonari, H. Murakami, and N. Nakashima,

“Separation of Semiconducting-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes using a Long Alkyl-Chain Benzenediazonium Compound”, *Chem. Asian J.* 2, 145-149 (2007). (査読有り)

〔学会発表〕(計 20 件)

森本達郎、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「カーボンナノチューブ/高分子ゲル複合体の近赤外光誘起相転移」、日本化学会第89春季年会、日本大学(船橋市)、2009年3月30日

中嶋直敏・藤ヶ谷剛彦・若松信雄、「自己組織化による導電性カーボンナノチューブ八ニカムフィルムの形成」、日本化学会第89春季年会、日本大学(船橋市)、2009年3月28日

藤ヶ谷剛彦・岡本 稔・中嶋直敏、「カーボンナノチューブ・ポリベンズイミダゾール複合体からなる燃料電池触媒層の開発」、日本化学会第89春季年会、日本大学(船橋市)、2009年3月28日

加藤雄一、新留康郎、中嶋直敏、「カーボンナノチューブの密度勾配遠心によるカイラリティ分離」第36回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、名古屋市、2009年3月4日

家弓尚子、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「ディップペンナノリソグラフィーを用いたカーボンナノチューブ配線の作製法の開拓」、第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、2009年3月3日

岡本稔、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「ポリベンズイミダゾール被覆化カーボンナノチューブからなる新規燃料電池触媒の開発」、第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、2009年3月3日

森本達郎、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「カーボンナノチューブ/高分子ゲル複合体の近赤外光誘起相転移」、第36回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学(名古屋)、2009年3月2日

福丸貴弘、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、「共鳴ラマン分光法によるカーボンナノチューブ/UV 硬化性樹脂ナノコンポジットの分散性評価」、第 36 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学(名古屋)、2009年3月2日

Y. Tanaka, Y. Hirana, N. Nakashima, “Direct Determined Precise Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes”, 第36回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、名古屋市、平成21年3月2日

Nakashima, N. Nakashima, “Soluble Carbon Nanotubes-Fundamental and Applications-”, The 1st Kyushu University-G-COE and Max Plank Institute Joint Symposium, Potsdam, Germany, February 10, 2009.

Y. Tanaka, K. Hirayama, T. Fujigaya, Y. Niidome,

N. Nakashima, “Regulated Optical Properties of Single-walled Carbon Nanotubes via Redox Reaction”, Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2009, Nagasaki University, Nagasaki, January 27, 2009.

中嶋直敏、「カーボンナノチューブの可溶化デザイン 基礎と応用 —」, 08/02超分子研究会、2009、1.20、東工大(大岡山)

Naotoshi Nakashima, “Design of Novel Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites and Their Functions”, Oct. 21-23, 2008, 2008 Iketani Conference, Awajiyumebutai, Hyogo, Japan.

T. Morimoto, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, “Near-IR Laser-Driven Reversible Volume Phase Transition of Carbon Nanotubes / poly (N-Isopropylacrylamide) Composite Gel”, 2008 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science-214th ECS Meeting, Oct.12-17, 2008, Hawaii (USA)

N. Nakashima, Design of Novel Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites with High Conductivity, 2008 Yamada Conference, 2008.9.3 Hyogo, Japan.

N. Nakashima, Novel Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites with High Conductivity, 213th ECS Meeting, May 20, 2008, Phoenix, USA

中嶋直敏、「可溶化カーボンナノチューブを素材とするナノハイブリッド機能材料 創成」第 174 委員会委員総会、第 23 回研究会、2007.12.13 日 東京

N. Nakashima, Soluble Carbon Nanotubes, Malaysia-Japan International Symposium on Advanced Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 12-15 November, 2007

中嶋直敏、「可溶化カーボンナノチューブのデザイン」第 2 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2007.5.25、大阪

N. Nakashima “ Optical and Electrochemical Properties of Single-walled Carbon Nanotubes Individually Dissolved by Polyimides ” 211^h Electrochemical Society Meeting, 2007年5月10日、Chicago, USA,

〔図書〕(計 7 件)

中嶋直敏、藤ヶ谷剛彦, “カーボンナノチューブナノ複合体の構築”, “次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能”, 赤木和夫監修、シーエムシー出版、2009, pp407-413.

N. Nakashima, A. Fujigaya, H. Murakami, “Soluble Carbon Nanotubes”, in Chemistry of Carbon Nanotubes, eds, V. A. Basiuk, and E. V. Basiuk, American Scientific Publisher, California, 2008, pp.113-128 (Chapter 6).

中嶋直敏, “カーボンナノチューブの溶媒への可

溶化および機能化技術”、「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、260-271.

N. Nakashima, A. Fujigaya, H. Murakami, “Soluble Carbon Nanotubes”, in Chemistry of Carbon Nanotubes, eds, V. A. Basiuk, and E. V. Basiuk, American Scientific Publisher, California, 2008, pp.113-128 (Chapter 6).

中嶋直敏、高森久義”導電性カーボンナノチューブハニカムフィルム”, 先端技術協会監修、「シーエムシー出版、2008、pp.256-264.

中嶋直敏、カーボンナノチューブの溶媒への可溶化と機能化 化学的なアプローチ、「導電性材料大全集」, 技術情報協会、2007、pp.322-345.

中嶋直敏、”カーボンナノチューブの可溶化と機能化”、「炭素原料科学と材料設計 IX」, CPC 研究会、2007、pp.29-40.

〔産業財産権〕

出願状況（計4件）

名称：

発明者：中嶋直敏、藤ヶ谷剛彦

権利者：九州大学

種類：国際出願

番号：PCT / JP2008 / 003982

出願年月日：2008年12月25日

国内外の別：外国

発明者：中嶋直敏

権利者：九州大学

種類：国際出願

番号：PCT / JP2008 / 57670

出願年月日：2008年4月21日

国内外の別：外国

発明者：中嶋直敏

権利者：九州大学

種類：特願 2008-000215

番号：2008-000215

出願年月日：2007-124261

国内外の別：国内

発明者：藤ヶ谷 剛彦 中嶋 直敏 新留
康郎

権利者：九州大学

種類：特願

番号：2008-000215

出願年月日：2008年1月5日.

国内外の別：国内

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://nakashima.cstm.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 直敏 (NAKASHIMA NAOTOSHI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80136530

(2) 研究分担者

金子 賢治 (KANEKO KENJI)

九州大学・大学院・准教授

研究者番号：30336002

(3) 研究分担者

新留 琢郎 (NIIDOME TAKURO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20264210

(4) 研究分担者

村上 裕人 (MURAKAMI HIROTO)

長崎大学・工学部・准教授

研究者番号：30274624

(5) 研究分担者

出口 米和 (DEGUCHI YONEKAZU)

群馬工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号：20300535