

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600033

研究課題名(和文)水中におけるカーボンナノチューブと糖の新規吸着反応メカニズム

研究課題名(英文) Mechanism of adsorption of carbon nanotubes onto sugar in aqueous solutions

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水溶液中のみで観察される「カーボンナノチューブ(CNT)と糖分子の吸着反応」という新規物性の全容解明に挑戦した。ドデシル硫酸ナトリウムで分散したCNTは、酸化状態において、糖に対する吸着力の低下を示した。分子動力学シミュレーションから、CNTが正に荷電するとCNT表面のドデシル硫酸ナトリウムの吸着密度が増加することが明らかになり、これらの物性がバンドギャップ依存的なCNTと糖の吸着反応の原因であることが示唆された。水溶液中では溶存酸素とプロトンがCNTの酸化還元反応に関与してバンドギャップ依存的な吸着が起こると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the redox chemistry of carbon nanotube (CNTs) was examined in the presence of surfactants. Redox reactions of the SWCNTs were observed in the presence of sodium dodecyl sulfate, which was associated with the adsorption of CNTs onto polysaccharide gels. Molecular dynamics simulations were performed for investigating the assembly of the surfactant molecules around a CNT. The positively charged SWCNT as a model of the oxidized SWCNT showed an increase in the number of the surfactant molecules around the SWCNT. This result is consistent with the experimental phenomena in which more oxidized SWCNTs, i.e., narrower-band gap SWCNTs, have less affinity for polysaccharide.

研究分野：物理化学、熱力学、蛋白質科学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、チューブの巻き方によって、電子エネルギーのバンドギャップが異なるという、ユニークな物性を有している。現在、このバンドギャップを利用した新しい分子認識法など、CNT への分子吸着の応用研究が盛んに行われている。2011 年以降、水溶液中での CNT に対する糖分子の吸着力が CNT のバンドギャップに依存するという新しい現象が、我々を含め、立て続けに発見され、CNT の新規物性として注目されている (図 1)。これまでに、この物性を理解するための現象論的な研究は活発に報告されているが、その根本原理の解明には至っていない。

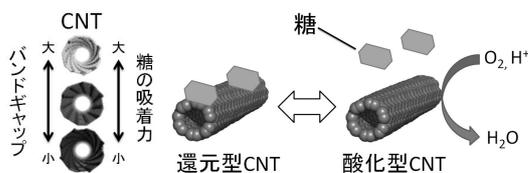


図 1 CNT のバンドギャップと糖の吸着力の関係。O<sub>2</sub> と H<sup>+</sup> が媒介する CNT の酸化還元反応と糖の吸着反応。酸化した CNT は電子を奪われて、正に荷電する。

### 2. 研究の目的

当該研究では、上記のような水溶液中でのみ観察される「CNT と糖分子の吸着反応」という新規物性の全容解明に挑戦する。CNT と糖分子のこのような特異的な吸着が水溶液中でのみ観察されることから、我々は最近、糖分子の吸着原理は、溶存酸素とプロトンが媒介する CNT の酸化還元反応にあるという仮説に至った (図 1)。この仮説が正しければ、水中の CNT はバンドギャップが小さいほど酸化 (荷電) しやすく、電荷の発生によって糖の吸着力が変化するはずである。当該研究では、この仮説の実証に挑戦し、従来の CNT の分子吸着の概念にはない、水中の分子 (溶存酸素とプロトン) が関与する反応機構の存在を示す。本仮説を実証できれば、糖分子だけでなく、糖構造を含有する生体分子など、様々な糖をターゲットとする CNT の基礎物性研究が飛躍的に進展し、その原理を利用した高次の応用研究の創発にも多大に貢献できる。

### 3. 研究の方法

CNT と糖分子の吸着現象が、溶存酸素とプロトンが媒介する酸化還元反応を利用した複合的な反応であることを実証するために、酸化剤の添加による糖への CNT の吸着量変化を分光学的に定量した。また、CNT の荷電状態 (酸化状態) によって吸着力が変化する仕組み (分子機構) を明らかにするために、分子動力学シミュレーションを利用した。なお、CNT は不溶性であるため、実験を行うためには CNT を分散させる必要がある。当該研究

では、糖への CNT の吸着力における界面活性剤の構造依存性を明らかにするために、図 2 に示す 3 種類の陰イオン性界面活性剤を用いた。

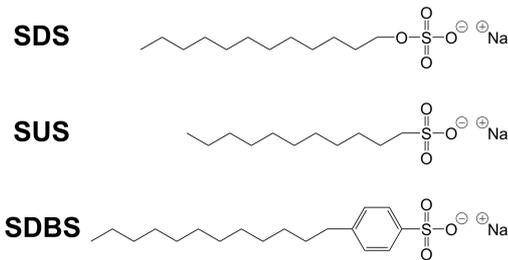


図 2. 当該研究で使用した界面活性剤の化学構造。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、1-ウンデカンスルホン酸ナトリウム (SUS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)。

### 4. 研究成果

(1) 界面活性剤で分散した CNT を各種酸化剤 (K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> (IV)、NaClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) で酸化させた際の CNT の吸光度変化を図 3 に示す。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) および 1-ウンデカンスルホン酸ナトリウム (SUS) で分散した CNT は酸化剤により容易に酸化する一方で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) で分散した CNT は酸化が抑制された。pH の低下による CNT の酸化 (溶存酸素とプロトンが媒介する酸化) でも同様の結果が得られた。さらに、還元剤 (トリス (2-カルボキシエチル) ホスフィン塩酸塩 (TCEP)、ジチオスレイトール (DTT)) を添加したところ、SDS および SUS 溶液中における CNT の吸光度の回復が観察され、還元反応が観察された (図 4)。これらの結果から、SDS および SUS の溶液中で観察された CNT の酸化反応は可逆的であることがわかった。以上のように、界面活性剤の種類

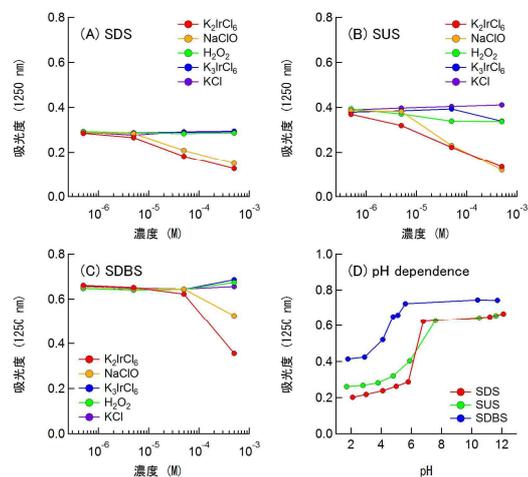


図 3. 各界面活性剤溶液中での酸化剤の添加または pH 変化による CNT の 1250 nm での吸光度変化。

によって、CNT の酸化反応の反応性が大きく変化することが明らかになった。

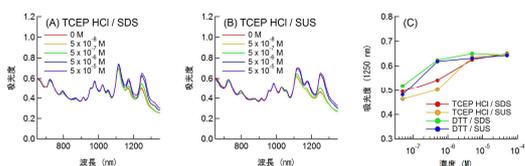


図4 (A,B) SDS および SUS 溶液中での還元剤の添加による CNT の吸収スペクトルの変化。(C) 1250 nm の吸光度の還元剤濃度依存性。

(2) CNT と糖の相互作用を調べるために、多糖ゲルを充填させたカラムへ CNT を流したところ(図5) SDS または SUS の溶液中では、金属型の CNT が多糖ゲルに吸着せず流れ、半導体型の CNT は多糖ゲルに吸着する傾向にあることが明らかになった。一方で、SDBS を用いた場合には、全ての CNT が未吸着画分として回収された。これらの結果は、SDS および SUS の分子が半導体型の CNT よりも金属型の CNT に対してより多く吸着し、SDBS は金属型と半導体型の両方の CNT に対して強く吸着することを示唆している。金属型の CNT は一般に半導体型の CNT に比べて酸化されやすいため、以上の結果は CNT の酸化反応によって CNT の表面の SDS および SUS の吸着密度が変化することで、CNT と多糖ゲルの相互作用が変化することを示唆している。

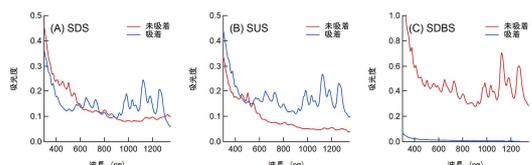
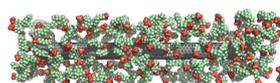


図5 各界面活性剤で分散させた CNT 分散液を多糖ゲルが充填されたオープンカラムへ流した際の未吸着画分(赤)と吸着画分(青)の吸収スペクトル。(A) SDS、(B) SUS、(C) SDBS。

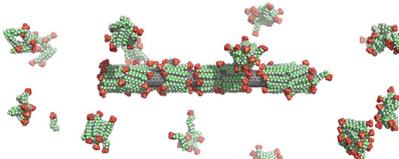
(3) CNT の酸化による界面活性剤の構造変化を検証するために、分子動力学シミュレーションを行った。図6 A は SDS を CNT の周囲に配置した始状態(0 ns)を示している。図6 B-D に示すように、100 ns 後には CNT の表面に界面活性剤が吸着することが明らかになった。とりわけ SDBS は密に CNT の表面上に吸着したことから、SDBS のこのような吸着特性が CNT の酸化の抑制に働いていることが示唆された。

(4) CNT の周囲の SDS の構造を非荷電の CNT と正に荷電した CNT で比較したところ、荷電した CNT の表面上では SDS の吸着量が増加し、同様の現象が SUS においても観察

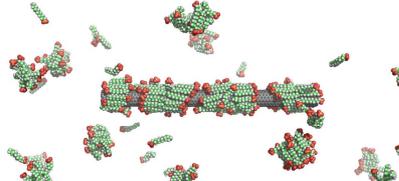
(A) SDS (0 ns)



(B) SDS (100 ns)



(C) SUS (100 ns)



(D) SDBS (100 ns)

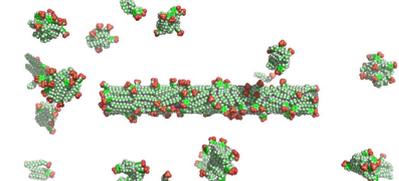


図6 CNT の周辺に配置した各界面活性剤の分子動力学シミュレーション。SDS の始状態(0 ns)の構造(A)および100 ns 後の各界面活性剤の構造(B-D)。

された(図7)。正に荷電した CNT は酸化状態にある CNT を再現していると考えられるため、これらの結果から、酸化した CNT の表面には界面活性剤が密に吸着すると考えられ、その結果、酸化状態にある CNT が多糖ゲル表面に吸着せず流れてくると考えられる。一方で、SDBS は非荷電の CNT にも密に吸着するため、酸化状態に関係なく CNT の親水性を高めると考えられ、その結果、SDBS 溶液中では CNT の酸化状態に関係なくすべての CNT が多糖ゲルから溶出すると考えられる。

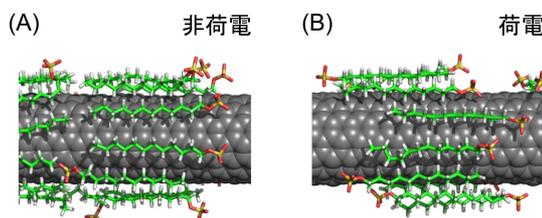


図7 分子動力学シミュレーションにより明らかになった CNT 表面上に吸着した SDS の構造。(A) 非荷電の CNT、(B) 正に荷電した CNT。

(5) 当該研究で示したように、CNT という人工物が糖分子という天然化合物と独特な相互作用をするという現象は、偶然でありながらも興味深く、その裏にある基礎的な物理現象の理解は、基礎物性研究の発展だけでなく、それを応用した技術発展にも有用であると考えられる。「糖」という化学構造は、単に単糖や多糖に含まれるだけでなく、デオキシリボ核酸 (DNA) やリボ核酸 (RNA)、糖タンパク質など生体分子の化学構造の中に多様に含まれる。したがって、当該研究で得られた糖分子と CNT の相互作用に関する基礎知見は、バイオテクノロジーなどの研究分野にも利用できると思われる。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表](計3件)

平野篤、Redox-dependent separation of single-wall carbon nanotubes in hydrogels、第48回フラレン・ナノチューブ・グラフィック総合シンポジウム、2015年2月22日、東京大学(東京都・文京区)

平野篤、Mechanism of band-gap dependent adsorption of single-wall carbon nanotubes onto hydrogels、Ninth International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes、2015年6月28日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

平野篤、Control of interactions between single-wall carbon nanotubes and hydrogels using redox reagents、The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes、2015年6月29日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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