

Table 1. Theoretical and measured shrinkage factor of the microdroplet for different formulation conditions (1 % w/v PVA).

Stirring rate / duration	C_p , % w/v	α_t	α_m
8000rpm / 3min	1.0	5.092	4.50-5.10
1400rpm / 5min	2	4.062	3.47-3.85
11000rpm / 2min	0.5	6.407	5.26-5.75
	2.5	3.766	3.75-3.85
	5.0	3.007	2.85-3.07

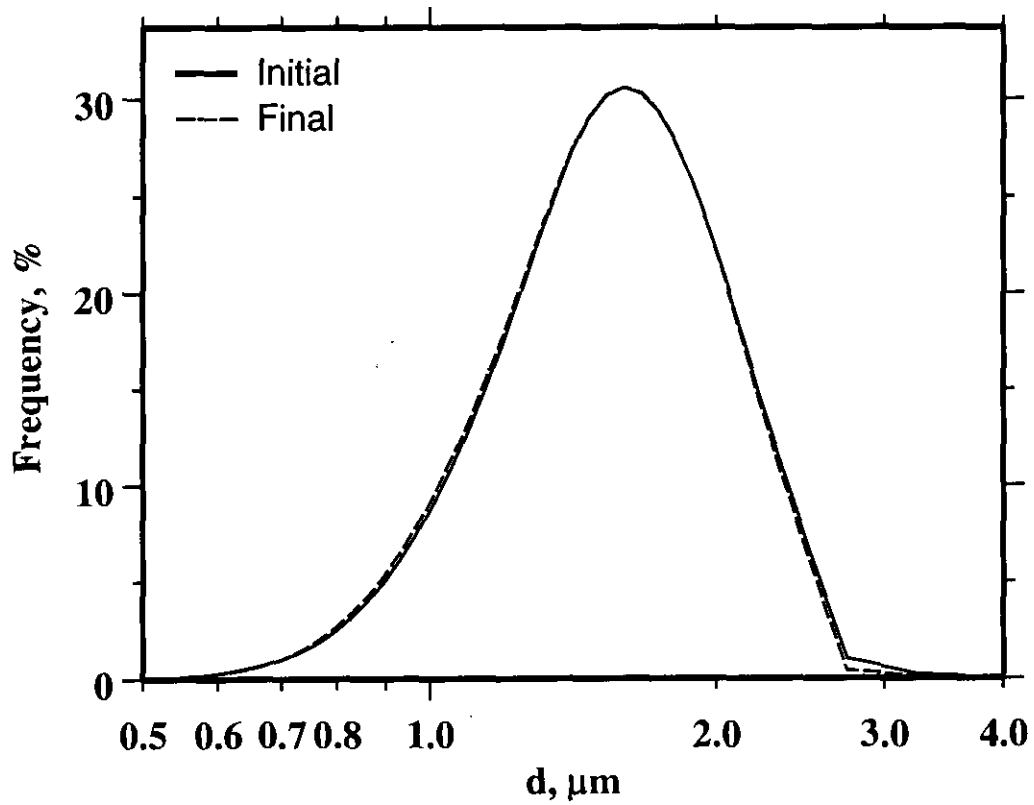


Fig.2 Particle size distribution of the initial emulsion, and that of the final emulsion. 1% w/v PGLA; 1% w/v PVA; 11000rpm, 2 min.

**Table 2. Calculated average microdroplet diameter for different polymer concentrations.
(1 % w/v PVA, 11.000rpm, 2min)**

Polymer concentration, %w/v	Mean particle diameter, μm	Maximum shrinkage factor	Mean droplet diameter, μm
0.5	1.11	6.407	7.1
1	1.36	5.092	6.9
2.5	1.89	3.766	7.1
5.0	2.60	3.007	7.8

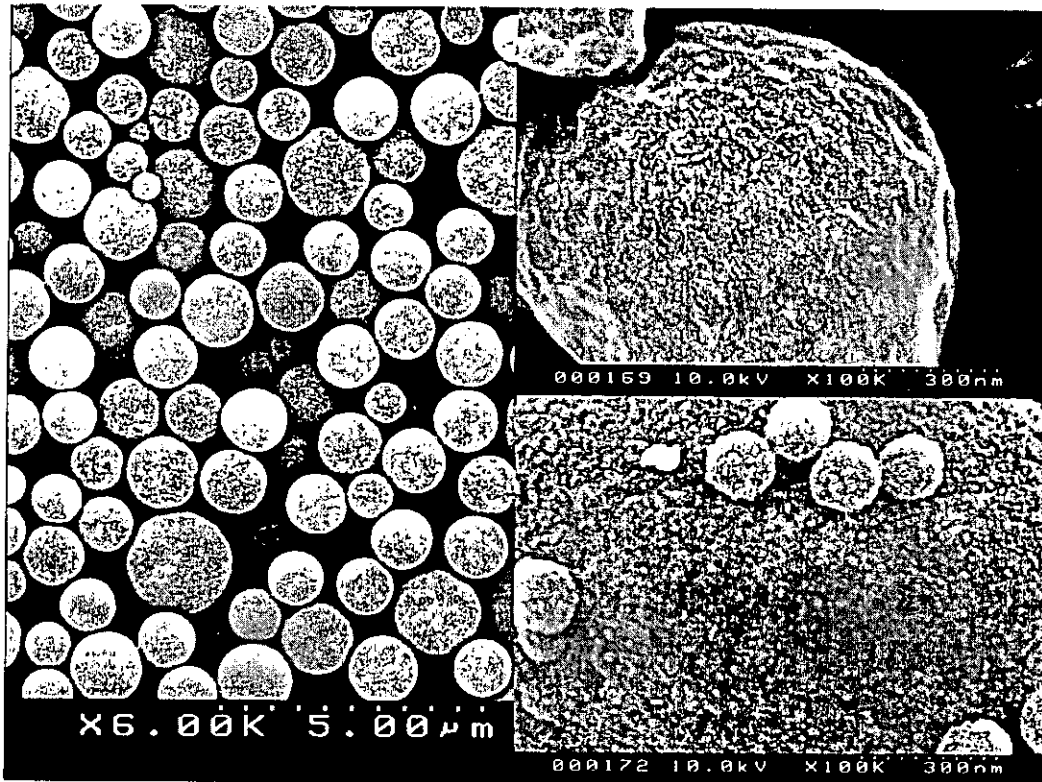


Fig. 3. SEM micrographs of PLGA microparticles (a) low magnification; (b) high magnification. 5% w/v PLGA, 5% w/vPVA 11000rpm, 2 min.

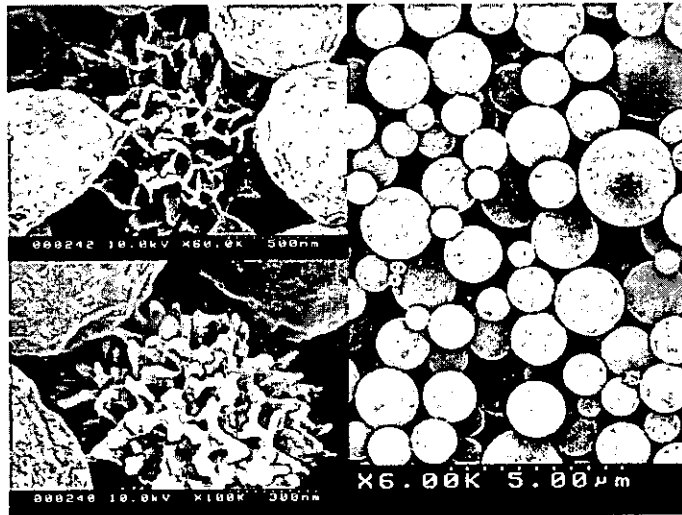


Fig4. a.



Fig4.b.

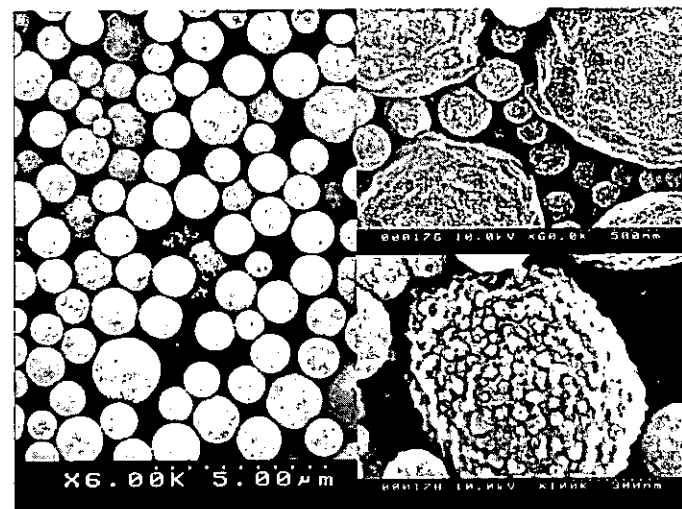


Fig4.c

Fig 4. SEM micrographs of PLGA microparticles
a. 1% w/v PGLA, 5% w/v PVA, 11000rpm, 2 min;
b. 5% w/v PGLA, 1% w/v PVA, 8000rpm, 3min
c. 0.5% w/v PGLA, 1% w/v PVA, 8000rpm;

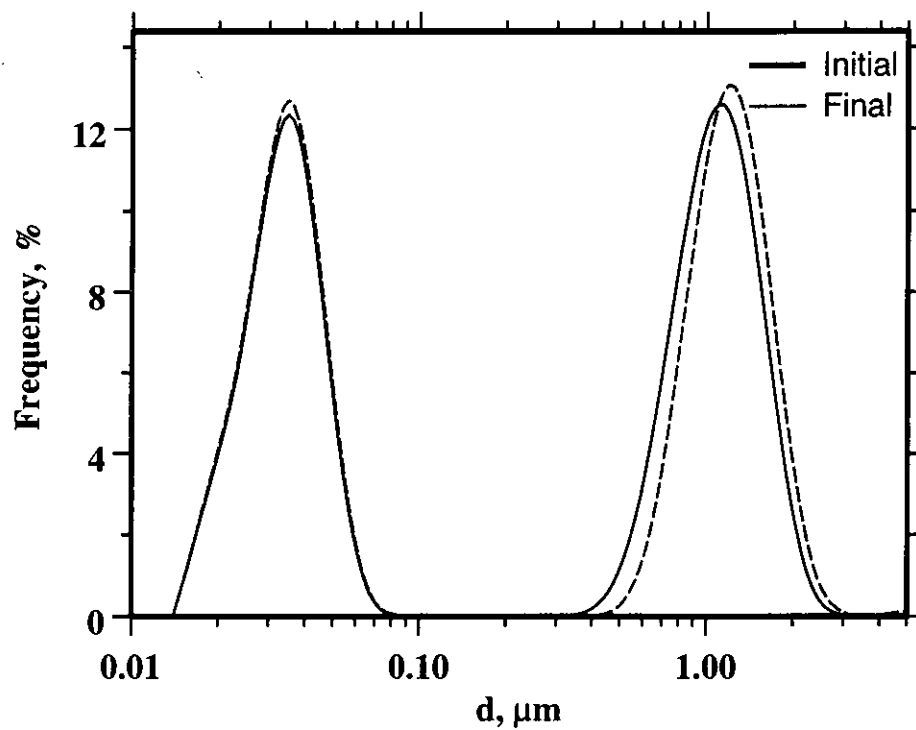


Fig. 5. Size distribution of the initial emulsion and that of the final PLGA microparticles, after centrifugation. 1% w/v PLGA, 5% PVA, 11000rpm, 2 min

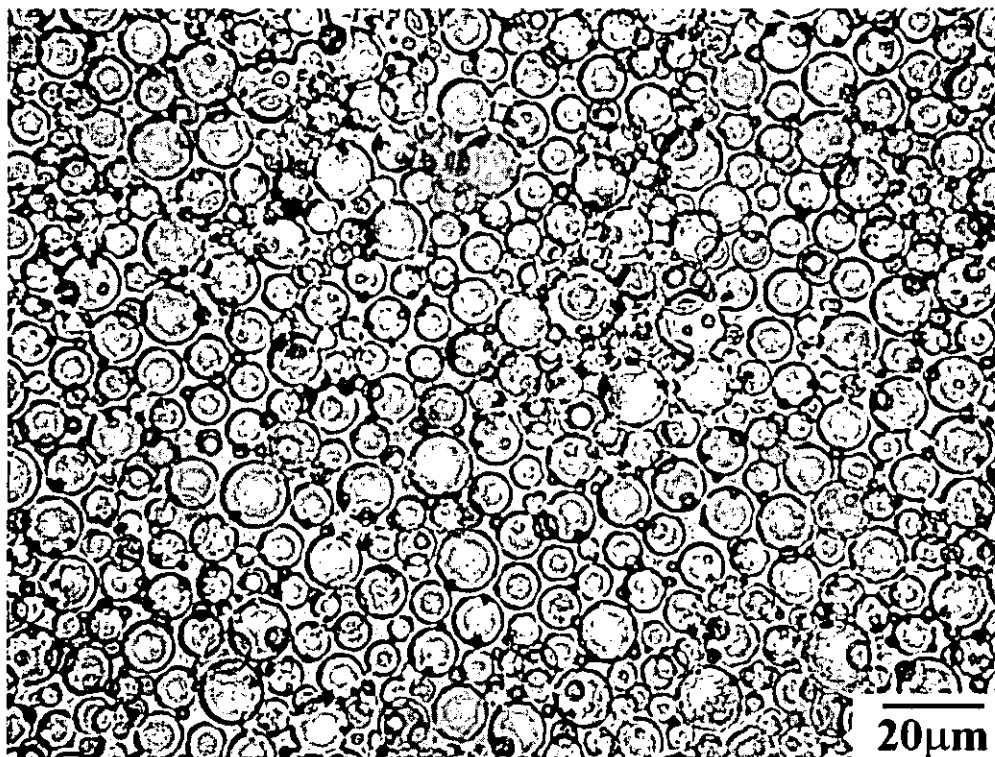


Fig 6. W_1/O emulsion micrograph. 500µL W_1 in 5mL of 5% w/v PLGA; 20000rpm, 2 min.

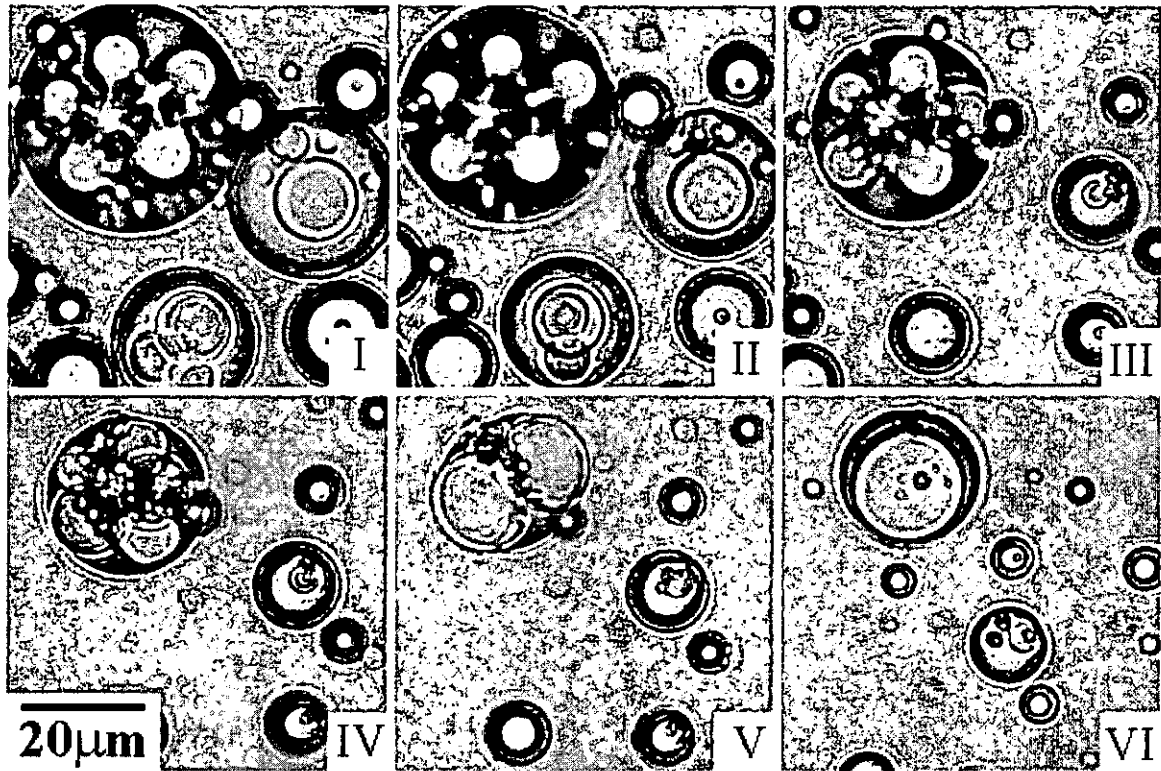


Fig 7. Picture sequence of the initial $W_1/O/W_2$ droplet transformation. 5% w/v PLGA, 1% w/vPVA, 1400rpm.

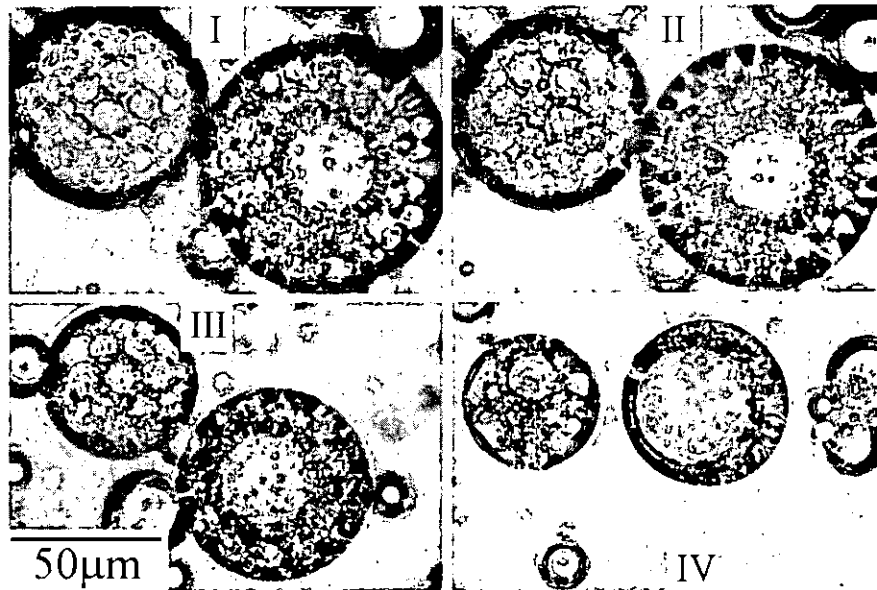


Fig. 8a

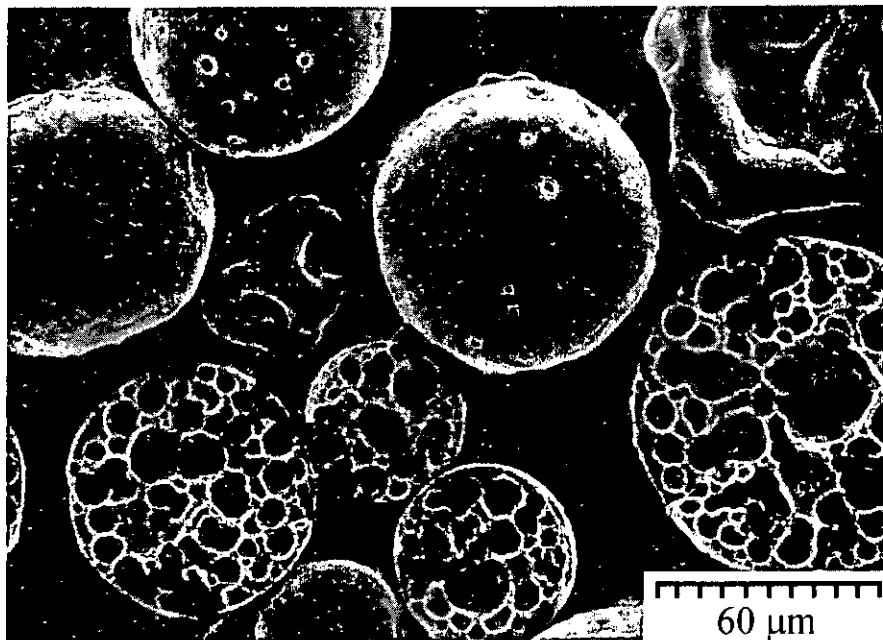


Fig. 8b

Fig 8 Picture sequence of the initial $W_1/O/W_2$ droplet transformation(a) SEM micrograph of the particle morphology (b). 10% w/vPLGA, 1% w/vPVA, 500rpm

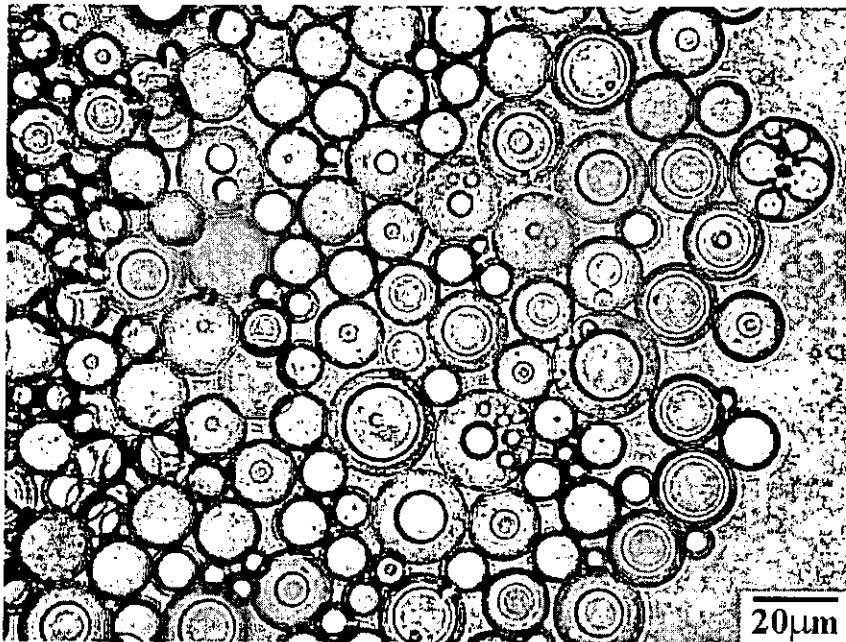


Fig. 9. a.

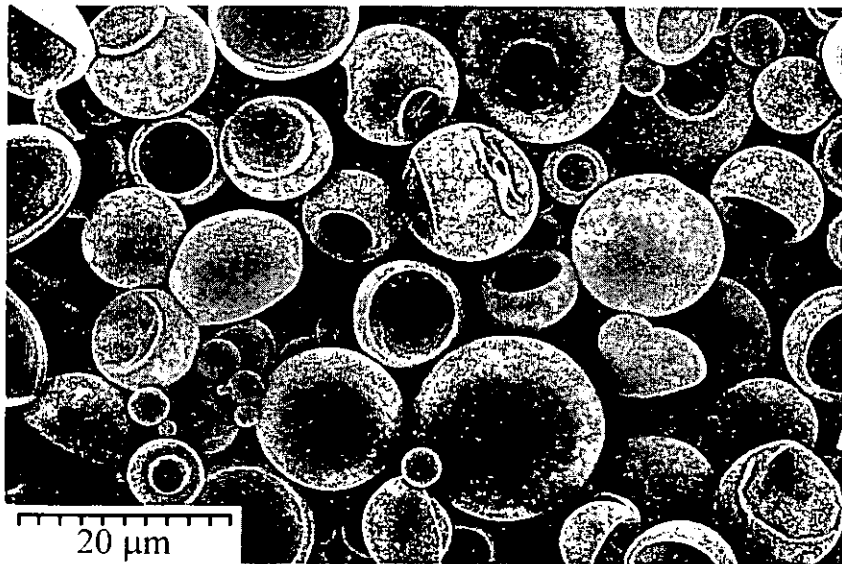


Fig. 9. b.

**Fig. 9. Initial $W_1/O/W_2$ microdroplets (a) and final microparticle SEM micrograph (b).
5% w/v PLGA, 1% w/v PVA 8000rpm, 3min**

厚生労働科学研究費補助金（萌芽的先端医療技術推進研究事業）
分担研究報告書

X線を用いたナノクラスターキャラクタリゼーション手法の開発研究

分担研究者 巨理文夫 北海道大学歯学研究科教授
研究協力者 朝倉清高 北海道大学触媒化学研究センター教授

研究要旨 X線を用いたナノレベル分析手法の開発に取り組んでいる。一つはEXAFSと呼ばれる手法であり、ナノクラスターの構造解析を行った。もう一つはEXPEEMと呼ばれる新しいタイプの電子顕微鏡であり、ナノ領域の化学分析を可能にする。また、最後に新しい顕微分光法であるXANAMについても述べる。

A. 研究目的

ナノチューブ、ナノ微粒子の生体適合性を調べ、DDSや組織代替材料に応用するためには、こうした微粒子の構造を生体環境またはそれに近い環境で調べる必要がある。この目的を達成するためには、透過力の大きな光であるX線が有効である。X線は内殻の電子を励起できるだけの十分なエネルギーを持つ光である。内殻電子は元素固有の束縛エネルギーで原子に結合しているため、X線の波長を掃引したり、飛び出てきた光電子の運動エネルギーを調べることで、元素の種類を特定し、その電子状態や周辺構造を調べることができる。こうした手法を用いてナノ粒子の構造解析やナノ領域の化学反応を追跡するための以下の3手法開発に取り組んでいる。

B1. 研究方法 EXAFS法によるナノチューブ中の金属触媒の構造解析

X線のエネルギーを掃引して、その吸収スペクトルを測定すると、特定のエネルギー位置でX線吸収係数が急激に増大する吸収端が現れる。この吸収端より高エネルギー側に現れる振動構造がEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれるものである。この振動構造は、光電子として放出された内殻光電子が周辺原子により

散乱され、干渉しあうことで現れる。この振動構造をフーリエ変換すると、動径分布関数に対応するものを与え、周辺原子までの結合距離や周辺原子の種類や配位数を決定することができる。我々は、合金ナノクラスターの構造をこの手法で調べた。EXAFS分光法は、ナノ超微粒子構造解析手法として、広く使われている。とくに、2元系合金ナノクラスターでは、それぞれの吸収端より構造解析を行うことができるため、他の手法では得られないような合金ナノクラスターの内部構造を知ることができる。これまで、合金ナノ粒子の内部構造として、一方の成分が表面に出るcore-shell構造、二つの元素がランダムに混じり合うランダム合金構造が提案され、その2種類に分類されることが多かった。EXAFSを詳細に解析すると、それ以外にも同種成分どうしが集まり、ミクロクラスターを構成し、さらにそれが集まってナノクラスターを作るcluster-in-cluster構造や異種金属どうしがよりあつまるheterobondphilic構造などが存在することが示される。本稿では、こうした新しい合金ナノクラスターに関して報告する。

実験は高エネルギー物理学研究機構放射光実験施設BL12CおよびBL10Bにおいて行った。X線の検出は、電離箱（透過法）

を用いて行った。

C1. 研究成果

2 Cluster-in-Cluster構造 PtPdナノクラスター

PtとPdの塩を混ぜて、還元するとPtPdのナノクラスターを得ることができる。一般には、PtとPdの合金微粒子では、昇華熱の大きなPtがcore、Pdがshellになるcore-shell構造を作るとされている。

EXAFSからPtやPd周りのPtやPdそれぞれの配位数をもとめることができる。その結果を表1に示す。特定成分の全配位数が小さいというCore-shell構造の特徴も見ることができない。また、どの組成においても同種の配位数が異種間の配位数より大きい。これらの配位数における特徴は、同一成分がまず寄り集まり、さらに大きなクラスターを作るcluster-in-cluster構造により説明することができる。こうしたcluster-in-cluster構造を作る要因として、PdとPtの還元反応の早さや熱力学的な還元されやすさの差が上げられる。すなわち、PdはPtより還元反応が早く進行し、最初にPdが還元される。Pdのナノクラスターができるとそれが触媒になり、Ptが還元されはじめるが、Ptと一緒にPdが還元されると、熱力学的に安定なPtイオンによりPdは再びイオン化されるため、両者の合金はできにくいものと解釈される。

3. heterobondphilic構造 CuPdナノクラスター

一方CuとPdのナノクラスターでは、全く反対の傾向が観測される。すなわち、表2に示すとおり、異種結合の配位数が同種結合の配位数よりも大きい。これは、CuとPdが強い結合をつくるため、異種結合が優先的に生成する合金ナノクラスター、すなわちheterobondphilic CuPtナノクラスターができたためであると考えられる。

E1. 結論

EXAFSは、ナノクラスター特にその合金ナノクラスターの構造を原子レベルで調べることができ、Cluster-in-cluster構造やheterobondphilic構造など新しいナノクラスター構造を提案できた。

B2. 実験方法—EXPEEM法の開発

EXPEEM(energy filtered X-ray photoemission electron microscopy)法は、ミクロンからナノの領域における元素分析能をもち、非破壊性も高いという特徴を有する。さらに、ガス共存下でのin-situ分析も可能である。われわれは、光軸が直線上になるWien filterをエネルギー

分析器として持つEXPEEM装置を開発した。(図1) Wien filter中では、電場Eと磁場Bを直交して存在する空間をもつ。この空間を電子が走ると、電場と磁場からお互いに反対向きの力を受ける。磁場から受けるローレンツ力は、電子の速度に比例することから、特定の運動エネルギーを持つものだけが直進する。この直進した電子を選別することで、電子の運動エネルギー分析し、表面の化学マッピングが可能となる。

C2. 実験結果

放射光を用いて、我々は、Au/Taの元素分解能を1-2 μm という空間分解能をもつ光電子放出顕微鏡像を高エネルギーX線領域ではじめて測定することができた。図2に光電子の運動エネルギーを分析したEXPEEM像を示す。EXPEEM像を示す。Ta基板に50 μm 周期で10 μm 四方の領域にAuを蒸着したものをサンプルとした。2300 eVという高エネルギーのX線を照射して、Auの3dおよびTa 3dの光電子を選別した。その結果、図2に示すようにAu3dを用いて結像すると、Auが明るく観測され、Ta 3dを結像すると、Taが明るく見える。すなわち、異なる運動エネルギーを選別することで、元素ごとにコントラストを得ることができ、軟X線領域において、元素選別PEEM (EXPEEM)を実現した。

D2. 考察

これまで、Wien filterを用いたEXPEEMは感度が小さく、実用化は難しいと考えてきたが、本研究によりその可能性が示された。現在さらに、Wien filterの高感度化の取り組みを続けている。

E2. 結論

X線を用いたnmオーダーの元素マッピングを可能とするEXPEEM法を開発した。より高い感度を目指した改良を今後行う。

B2. 実験方法—XANAM法の開発

NC-AFM法は、表面の原子分解能像を与える手法であり、ポリマーや絶縁体にも適応可能な手法である。ところが、表面の元素の分布に関しては、通常得ることが難しい。元素分解能を得るためには、表面との相互作用が変化することが必要であるが、表面との主な相互作用の要因として、最近表面とNC-AFMチップ先端の共有結合力が重要な役割を果たすと言われている。化学結合は、HOMOとLUMOが関与するものであり、これらの軌道の電子密度を元素や化学状態にしたがって外部から制御できれば、原子間力を元素や化学状態ごとに人為的に変化させ、元素分析、化学分析能を非接触原子間力顕微鏡に持たせることができると考えられる。すなわち波長可変X線を用いて、元素固有の結合エネルギーを持つ内殻電子をLUMOへ励起することで、元素や化学状態に応じて、原子間力を制御できる可能性がある。この原理の妥当性をしらべるため、Si基板上にAu薄膜を蒸着し、X線を照射しながら、力の定数の変化を調べた。

C3 結果

その結果、Au薄膜上にNCAFM探針先端をおいたときにのみ、Au L3吸収端と同じエネルギーをもつX線により、原子間力が変化を示した。また、Auの存在しないSi表面上では、X線に対して、力の定数の変化がない。

D. 3考察

以上の結果より、X線を併用しながら、NC-AFMを掃引することで、表面元素の原子レベル分布を出ることができると期待される。

F. 健康危険情報

本研究において、特記する健康危険情報はない。

G. 研究発表

1) K. Asakura, "Recent development in the in-situ XAFS and related work for the characterization of catalysts in Japan.", *Cataly. Surv. Asia*, 7,177-182(2003).

- 2) Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, W.-J. Chun and K. Asakura, "Three-dimensional local structure analysis of Cu species on TiO₂(110) surface studied by polarization-dependent total reflection fluorescence X-ray absorption fine structure(PTRF-XAFS)", *J.Phys.Chem.*, 107,12917-12929(2003).
- 3) S. Suzuki, Y. Ohminami and K. Asakura, "Well-defined inhomogenous catalysts-their reactivity and characterization", *Petrotec*, 26,206-210(2003).
- 4) S. Suzuki, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, M. M. Shoaib, M. Ichikawa and K. Asakura, "The first observation of a non-contact AFM image of MoO₃(010) on an atomic level", *Chem.Lett.*, 32,1098(2003).
- 5) T. Tsutsumi, Y. Ohminami, K. Asakura, H. Yasufuku, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa, "Observation of Energy-filtered Images and Energy Dispersive images of Au/Ta photoelectron by EXPEEM with a Wien Filter Type Energy Analyzer", *表面科学*, 24,509-511(2003)
- 6) T. Kawai, S. Sato, W. J. Chun, K. Asakura, K. K. Bando, T. Matsui, Y. Yoshimura, T. Kubota, Y. Okamoto, Y. K. Lee and S. T. Oyama, "In situ XAFS studies on the structure of nickel phosphide catalyst supported on K-USY", *Chem.Lett.*, 32,956-957(2003).
- 7) S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen and K. Asakura, "Control of reactivity in C-H bond breaking reactions on oxide catalysts: Methanol oxidation on supported molybdenum oxide", *Journal of Physical Chemistry B*, 107,1845-1852(2003).

2. 学会講演

- 1) H.Kwawai, S.Sato, W.-J.Chun, K.Asakura, K.-K.Bando, T.Matsui, Y.Yoshimura, T.Kubota, Y.Okamoto, Y-K. Chen, T.S.Oyama, "In-situ X-ray Absorption Fine Structure Studies on the Structures of NiP₂ in USY Zeolite", 18th North American Meeting of Catalysis, Mexco Cancun, 2003/6/5/
- 2) 朝倉清高, "放射光によるナノチューブ観察", 日本顕微鏡学会第59回学術講演会, 札幌, 2003/6/9

- 3) K.Asakura, H. Niimi, T.Tsutsumi, H.Matsudaira, T.Kawasaki, S.Suzuki, W.-J. Chun, M.Kato, Y.Kitajima and Y.Iwasawa, "Recent Progresses in an Energy-Filtered High Energy X-ray Photoemission Electron Microscopy Using a Wien Filter Type Energy Analyzer", ACSIN, Nara, 2003/11/20
- 4) 新美 大伸 (北大触セ) 嘉藤誠 (JEOL) 堤 哲也 (北大触セ) 田 旺帝 (北大触セ) 鈴木 秀士 (北大触セ), "多極子フィルター型イメージング光電子分光器の開発", 第64回応用物理学学術講演会, 福岡大学, 2003/8/30
- 5) W.-J. Chun C.-R. Bian S. Suzuki L. Ping K. Asakura, "Heterobondphilic structure of the PVP-Stabilized Cu/Pd Nanoclusters", XAFS12, Malmo, 2003/6/24
- 6) W. -J. Chun K. Ijima Y. Ohminami S. Suzuki K. Asakura, "Debye-Waller Factor Calculation of α -MoO₃ by Equation-of-Motion Method", XAFS12, Malmo, 2003/6/26
- 7) Kaoru Ijima, Yuichiro Koike, Wong-Jae Chun, Kiyotaka Asakura, Masaharu Nomura, Yasuhiro Tanizawa, Takafumi Shido and Yasuhiro Iwasawa, "Polarization Dependent XAFS Studies on a Low Coverage of Ni at the α -Al₂O₃(0001) Surface." XAFS12, Malmo, 2003/6/26
- 8) T. Kawai, S.Sato, W.-J. Chun, K. Asakura, K. K. Bando, Y. Yoshimura, T. Kubota, T. Okamoto, Y.-K. Lee, and S. T. Oyama, "In situ XAFS Studies on the Structure of Nickel Phosphide Hydrodesulfurization catalysis supported on USY Zeolite", XAFS12, Malmo, 2003/6/26
- 9) 堤 哲也, 安福 秀幸, 新美 大伸, 松平 宣明, 田 旺帝, 朝倉 清高 (北大触セ) 嘉藤誠, 境悠治, 北島義典, 岩澤康裕 "EXPEEM法の開発と表面化学マッピングの可能性", 第92回触媒討論会, 徳島, 2003/9/18
- 10) 田 旺帝, 居島 薫, 大南 祐介, 鈴木 秀士, 朝倉 清高, "EM法による単結晶 α -MoO₃の温度変化偏光EXAFS解析", 第92回触媒討論会, 徳島, 2003/9/18
- 11) 鈴木 秀士, 大南 祐介, 堤 哲也, M.M.M. Shoaib, 朝倉 清高, "NC-AFMによるMoO₃(010)表面の原子レベル構造観察", 第92回触媒討論会, 徳島, 2003/9/18
- 12) 河合寿秀・佐藤慎祐・田旺帝・朝倉清高・阪東恭子・松井高史・葭村雄二・久保田岳志, 岡本康昭, Yong-Kul Lee, S. Ted Oyama, "In situ XAFSを用いたNi₂P/KUSY触媒の脱硫反応条件下における構造研究", 第92回触媒討論会, 徳島, 2003/9/18
- 13) 河合寿秀, 朝倉清高, C. Sergeant, M. Vesvres, M. Pravikoff, G. Deves, M. Simonoff, K. Guerman, C. Hennig, T. Reich, "XAFS法を用いた小麦中のTc化合物の構造研究", 第6回XAFS討論会, 千葉大学, 2003/9/25
- 14) 谷沢靖弘, 田 旺帝, 朝倉清高, 紫藤貴文, 岩澤康裕, "偏光全反射蛍光XAFS法によるTiO₂(110)表面上のCuクラスターの立体構造解析", 第6回XAFS討論会, 千葉大学, 2003/9/26
- 15) 小池祐一郎, 居島 薫, 藤川敬介, 田 旺帝, 朝倉清高, 岩澤康裕, "偏光全反射蛍光XAFS法を用いたTiO₂(110)上の低担時量におけるNiの三次元構造解析", 第6回XAFS討論会, 千葉大学, 2003/9/26
- 16) 藤川 敬介, 鈴木 秀士, 朝倉 清高, "TiO₂(110)表面上におけるNiクラスターのSTM観察", 第23回日本表面科学会, 早稲田大学, 2003/11/26
- 17) 松平 宣明, 大南 祐介, 堤 哲也, 鈴木 秀士, 田 旺帝, 吉富敦司, 武笠幸一, 永瀬雅夫, 朝倉 清高, "表面規整された酸化物モデル触媒の作製", 第23回日本表面科学会, 早稲田大学, 2003/11/26
- 18) 堤 哲也, 新美 大伸, 松平 宣明, 川崎貴博, 朝倉 清高, 安福 秀幸, 嘉藤誠, 北島義典, 岩澤康裕, "アンジュレータ-放射光を用いたEXPEEMによるTa₃d光電子エネルギー選別像の観察", 第17回放射光学会, つくば, 2004/1/9

表 1 PtPdのEXAFSより求めた配位数

Pd/Pt比	吸収端	結合	実測	Random	合金	Core-shell	cluster-in-cluster
4/1	Pd	Pd-Pd	6.9	7.5	7.7	8.2	
		Pd-Pt	1.4	1.9	1.1	1.2	
	Pt	Pt-Pd	6.1	7.5	4.5	4.7	
		Pt-Pt	4.1	1.9	7.5	5.2	
2/1	Pd	Pd-Pd	6.2	6.3	6.3	6.9	
		Pd-Pt	2.8	3.1	1.9	2.4	
	Pt	Pt-Pd	5.0	6.3	3.8	4.7	
		Pt-Pt	5.7	3.1	8.2	5.0	
1/1	Pd	Pd-Pd	5.1	4.7	4.5	5.6	
		Pd-Pt	4.4	4.7	3.0	3.7	
	Pt	Pt-Pd	3.2	4.7	3.1	3.7	
		Pt-Pt	6.5	4.7	8.3	5.9	
1/2	Pd	Pd-Pd	5.2	3.1	3.0	5.0	
		Pd-Pt	5.8	6.3	3.8	4.7	
	Pt	Pt-Pd	2.7	3.1	1.9	2.4	
		Pt-Pt	5.6	6.3	8.9	6.9	

表 2 CuPd の EXAFS より求めた配位数

Cu/Pd比	吸収端	結合	実測	Core-shell	random alloy	heterobond-philic
4:1	Cu K	Cu-Cu	6.0(0.5)	5.0	6.2	6.1
		Cu-Pd	1.8(0.4)	1.8	1.6	1.8
	Pd K	Pd-Cu	7.2(0.4)	7.3	6.2	7.0
		Pd-Pd	0.8(0.4)	4.7	1.6	0.7
3:2	Cu K	Cu-Cu	3.9(0.4)	3.6	4.7	3.2
		Cu-Pd	3.8(0.4)	2.6	3.1	4.2
	Pd K	Pd-Cu	5.5(0.5)	3.9	4.7	6.3
		Pd-Pd	2.2(0.5)	6.2	3.1	2.2
1:1	Cu K	Cu-Cu	2.8(0.5)	3.1	3.9	2.7
		Cu-Pd	5.0(0.5)	3.0	3.9	5.1
	Pd K	Pd-Cu	5.1(0.4)	2.9	3.9	5.1
		Pd-Pd	2.8(0.3)	6.6	3.9	2.7
1:4	Cu K	Cu-Cu	0.8(0.6)	0.9	1.6	0.7
		Cu-Pd	7.0(1.0)	4.5	6.2	7.0
	Pd K	Pd-Cu	1.8(0.4)	7.4	1.6	1.8
		Pd-Pd	6.0(0.4)	1.1	6.2	6.1

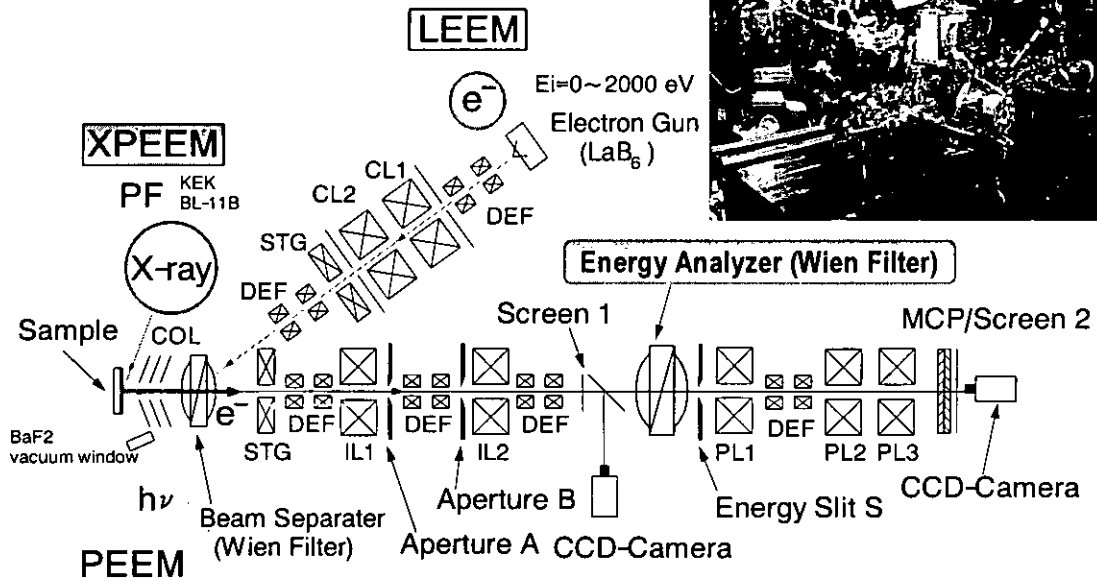


図1 EXPEEM装置の概念図

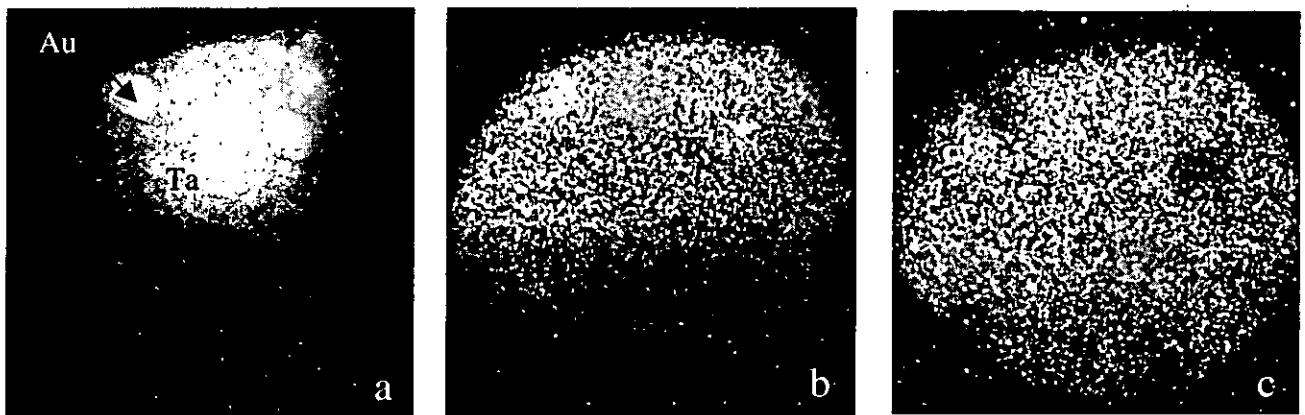


図2 PFで取得したEXPEEM像：それぞれ、0eV付近の2次電子(a)、Au_{3d_{5/2}}光電子(b)、Ta 3d_{5/2}光電子(c)を選別し、結像した。像のため込み時間は10 sec(a), 60 min(b), 30 min(c)である。光子エネルギーは2380 eVである。

分担研究報告書

バイオ応用を目指した水溶化カーボンナノチューブ・ナノファイバーのサイズ制御、及び磁性ナノ粒子に関する研究

分担研究者 田路和幸 東北大学大学院環境科学研究科 教授

研究要旨 本研究班では、カーボンナノチューブ・ナノファイバーなどの特異形状炭素物質、及び磁性ナノ粒子を生体材料（臓器）、HIV、癌治療、遺伝子治療のベクターとして応用するために、カーボンナノチューブ（Carbon Nanotubes: CNTs）・ナノファイバー（Carbon Nanofibers: CNFs）の水溶化、磁性ナノ粒子の合成を行ってきた。これらを細胞内に導入するためには、細胞内に適したサイズに制御することが必要である。今回、強酸化剤である硫酸と硝酸の混合液中にナノチューブ・ナノファイバーを入れ、超音波照射することで、CNTs や CNFs が短く切断され、水溶化されることを見出した。また、様々なサイズのメンブランフィルターによる濾過により、サイズの揃ったナノチューブ・ナノファイバーを分離することができた。一方、磁性ナノ粒子は医療応用も数多く検討されてきている。磁性ナノ粒子を医療分野で用いる上での大きな利点は、位置検出が可能、外部からの誘導が可能、表面積が大きい、表面に物質を吸着できる、などが考えられる。医療応用に際して磁性ナノ粒子合成段階においての粒子径、粒度分布制御技術が必要不可欠であり、様々な材料の磁性ナノ粒子を合成することが重要である。今回は、共沈法や酸化法によるマグネタイト粒子径の制御と、ポリオールを用いたコバルト粒子径の制御を行い、医療応用のための磁性ナノ粒子の合成を行った。さらに、センチネルリンパ節検出法への磁性ナノ粒子の適応が可能であるか検討した。

1. 切断ナノチューブの表面改質とサイズ分離

A. 研究目的

これまでに CNTs は電気物性、熱伝導性、吸着特性、機械的強度において優れた特性を示しており、SPM の探針、フラットパネルディスプレイの電子源、電池電極、センサー、ガス吸蔵媒体、複合強化材料など、広範囲の分野で応用

研究が行われている。しかし、CNTs の中空を利用した「薬剤の生体内輸送と放出」などのバイオナノテクノロジーの応用はあまり進んでいない。その理由は、CNTs が長く、グラファイトの化学的性質に酷似しているため、CNTs の水溶化が困難であることによる。それゆえ、CNTs の水溶化、CNTs の長さを制御することは CNTs の生体応用の第一段階であると言える。本研究では、水へ分散させた切断 CNTs（強酸

下における超音波処理法)を用いて、その表面改質、CNTsのサイズ分離を行うことを目的とした。CNTsの表面改質には湿式オゾン処理を用いて行った。幾つかのオゾンとCNTsの反応に関する報告があるが、オゾンと反応させることでCNTsに酸素とのエポキシド結合ができると言われている。今回、CNTsの表面改質を行う目的は2つある。一つは、切断CNTsとは異なる表面構造を持たせることで、生体親和性にどう影響してくるかを調べることである。もう一つは、今後さらにCNTsへ生体物質や置換基などの修飾を考えた場合、CNTsに酸素を導入しておくことで、CNTs酸化物から置換反応が進行し、生体物質などの化学修飾の手助けとなるのではないかと考えている。本研究では、溶媒中にオゾンを吹き込むことでCNTsとの反応を検討した。また、溶媒とオゾンの反応も考慮するために、数種類の溶媒でのオゾン処理を行い、比較検討した。

切断されたCNTsは長さにバラツキがあり、結晶の良くない位置で切断が行われるため、長さの揃ったCNTsを得ることはできない。今後、応用するにあたって、目的に応じた長さのCNTsが必要になってくると予想される。そのため、CNTsの性質を揃えるという目的で、CNTsのサイズ分離は必要であると考えた。また、CNTsの長さ依存による生体親和性がどのように変化するかを調べる必要もある。CNTsのサイズ分離については、クロマトグラフィーを用いた方法が報告されている。この方法では、長さが揃ったCNTsを得ているが、CNTsによりカラム内が詰まり、一度に大量のCNTsを処理できないなどの問題もあり、効率が悪い。そこで本研究では、CNTsのサイズ分離には、ポアサイズの揃ったフィルターを用いて濾過することで、長さの揃ったCNTsを得ることを試みた。CNTsの形態は走査形電子顕微鏡(scanning electron microscope; SEM)、透過形電子顕微鏡(transmission electron microscope; TEM)、X線回折測定(X-ray diffraction; XRD)を用いて調べ

た。CNTsに付加された置換基はフーリエ変換赤外分光測定(fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)で調べ、CNTsサンプル中に含まれる元素はTEMに装備しているエネルギー分散型X線分析(energy disperse X-ray analysis; EDX)によって調べた。

B. 研究方法

-CNTsの表面改質-

湿式オゾン処理におけるフローチャートを図1に示す。今回、表面改質を行うにあたって、2種類のナノチューブを準備した。一つは、強酸下における超音波処理法によって得られた切断ナノチューブ(以下cut_acid_tubeと呼ぶ)である。もう一つは、cut_acid_tubを470℃で30分間、燃焼酸化させたナノチューブ(以下cut_bake_tubeと呼ぶ)である。それぞれのナノチューブと溶媒の組み合わせは、(1)cut_acid_tubeとエタノール、(2)cut_acid_tubeと水、(3)cut_acid_tubeと四塩化炭素、(4)cut_bake_tubeとエタノール、(5)cut_bake_tubeと水、(6)cut_bake_tubeと四塩化炭素の6通りの組み合わせを考えた。ナノチューブを5mgに対して溶媒は100mlにして、超音波照射を1時間行い、分散させた。分散させた試料は、オゾン発生装置(SO-03UN03:東急車輛製造株式会社)を用いて、オゾン濃度が0.5 mmol/minとなるように調整し、1時間のオゾンバブリングを行った。処理後、メンブランフィルター(孔径0.1μm)を用いて濾過を行い、試料を回収・乾燥させた。

-遠心分離・フィルター濾過を用いた切断ナノチューブのサイズ分離-

図2に切断ナノチューブのサイズ分離のフローチャートを示す。切断ナノチューブ20mgをエタノール400mlに超音波照射を1時間行うことで分散させた。分散液を遠心分離(5000G、1時間)することにより、ナノチューブの凝集体および長いナノチューブを沈殿させた。上澄みのみを回収し、これをポアサイズの揃ったポ

リカーボネイトメンブレンフィルター(PC フィルター、孔径：1.2 μm)で濾過を行った。フィルター上に残留した試料は、超音波照射によりエタノールに再度分散させ、濾過を行った。濾液に色が付かなくなるまで、この処理を繰り返した。1.2 μm -PC フィルターを通過した試料に対して、0.8 μm -PC フィルターを用いて濾過を行い、その濾液を 0.4 μm -PC フィルターを用いて濾過を行った。すべての分離操作で生じる濾液は、色がつかなくなるまで、濾過を繰り返した。

-評価装置-

SEM 観察は Hitachi S-4100 Scanning Electron Microscope を用い、加速電圧 5kV で行った。TEM 観察では、加速電圧 200kV の Hitachi HF-2000 FIELD EMISSION Transmission Electron Microscope を用いた。EDX は NORAN VANTAGE を装備した透過形電子顕微鏡内で測定した。FT-IR 測定は Thermo Nicolet Avtar 360 を用い、KBr に試料を混ぜて透過法によって測定した。X 線回折測定は Cu の特性 X 線 (波長 0.154 nm) を装備した Rigaku の粉末 X 線回折装置を用い、ガラス製の XRD ホルダーに試料を詰めて行った。

C. 研究結果と考察

-CNTs の表面改質-

図3に湿式オゾン処理後のIR分析の結果を示す。(3) cut_acid_tube と四塩化炭素の組み合わせは、ナノチューブがガラス容器の側面に貼り付いてしまい、超音波照射をしても分散させることができなかつたため、オゾン処理対象外とした。IR 分析におけるピークは、O-H の振動 (3400 cm^{-1} 付近)、C-H 伸縮振動 (2900 cm^{-1} 付近)、C=O 伸縮振動 (1700 cm^{-1} 付近)、C=C 伸縮振動 (1500 cm^{-1} 付近)、C-OH 面角振動 (1400 cm^{-1} 付近)、C-O 伸縮振動、C-CO-C 伸縮振動または C-O-C のエポキシド結合 (1200~1000 cm^{-1} 付近) を示している。cut_bake_tube の IR スペクトル

を見ると、cut_acid_tube で強く観測されていたピークがなくなっており、精製したナノチューブと同様のスペクトルが観測された。(1) cut_acid_tube とエタノール、(6) cut_bake_tube と四塩化炭素の組み合わせでの IR スペクトルを見ると、1200~1000 cm^{-1} 付近のピークが2つにスプリットして観測された。このことから、ナノチューブにエポキシド結合が生じていることがわかる。(1) cut_acid_tube とエタノール、(2) cut_acid_tube と水の組み合わせでの IR スペクトルを見ると、C=C 伸縮振動 (1500 cm^{-1} 付近) とその他のピークの強度比は、cut_acid_tube で観測されていたピーク強度比と比較して低くなっており、ナノチューブの置換基が減少していることがわかる。(4) cut_bake_tube とエタノール、(5) cut_bake_tube と水の組み合わせでの IR スペクトルは、cut_bake_tube のスペクトルと比較すると、ほとんど変化がなく、オゾンとの反応が起こっていないことがわかる。

(3) cut_acid_tube と四塩化炭素においてナノチューブが分散しなかつた要因として、cut_acid_tube が親水性なのに対して、四塩化炭素は疎水性であるため、溶媒中に分散できず、ガラス表面の親水基とナノチューブが吸着してしまったためと考えられる。cut_bake_tube の IR スペクトルでは、燃焼酸化する前に観測されていたピーク (ヒドロキシル基、カルボキシル基由来の O-H の振動：3400 cm^{-1} 付近、C=O 伸縮振動：1700 cm^{-1} 付近、C-OH 面角振動：1400 cm^{-1} 付近、C-O 伸縮振動：1200~1000 cm^{-1} 付近、および C-H 伸縮振動：2900 cm^{-1} 付近) がなくなっており、熱エネルギーによりほとんどの置換基が脱離していると予想される。(1) cut_acid_tube とエタノール、(6) cut_bake_tube と四塩化炭素においては、エポキシド結合が生成されており、オゾン処理前後でナノチューブの表面構造が変化していると考えられる。ナノチューブ (cut_acid_tube または cut_bake_tube) と水の組み合わせ[条件(2)、(5)]では、オゾンの水への溶解度が非常に低いため、ナノチューブとオゾン