

MWCNTs は直流アーク放電法によって合成した。MWCNTs は陰極堆積物中の柔らかい黒色の針状物質に含まれる。陰電極には直径 40 mm、厚さ 15 mm のグラファイトプレートを、陽電極には直径 10 mm のグラファイト棒を用いた。以下に MWCNTs の合成方法を述べる。

- ① チェンバーを 1 Pa まで真空引きし、炭素棒を接触させ、150 A の直流で 5 分間ベーキングを行い、炭素棒の不純物を飛ばす。その後、もう一度真空引きを行い、He ガスで 350 torr に満たす。
- ② He ガスを満たした後、直流電流 100 A、電圧 17.5 V、電極間 1 mm に保ちながらアーク放電を行い、陰極堆積物を合成する。
- ③ 合成された陰極堆積物を半分に割り、中にある柔らかい針状物質を取り出す。

カーボンナノチューブの生成状況は、日立 S-4100 走査形電子顕微鏡 (SEM)、日立 HF-2000 透過形電子顕微鏡 (TEM) により評価した。

### C. 研究結果

図 1-1 に高速道路型 SWCNTs を合成したススの SEM 像を示す。合成されたマット状のスス中に繊維状物質が確認された。また、粒子状の副生成物も多数存在していることが分かった。

図 1-2 に高速道路型 SWCNTs を合成したススの TEM 像を示す。繊維状物質は高速道路型 SWCNTs の形態を持つことを確認した。SWCNT の 1 本 1 本が独立で存在せず、数本が寄り集まって束になって生成していた。副生成物の微粒子は、金属微粒子、金属を内包したグラファイトカプセル、グラファイト、アモルファスカーボンであることを確認した。

図 1-3 は、ウニ型 SWCNTs ススの SEM 像である。丸い微粒子の集合体が観察され、この微粒子がウニ型 SWCNTs であると考えられる。図 1-4 にウ

ニ型 SWCNTs ススの TEM 像を示した。チューブは 1 本ではなく、5-6 本から構成される束状で伸びており、その長さは 50nm から 100nm と高速道路型 SWCNTs と比べて非常に短かった。チューブの直径は 1.4nm から最大直径 2.2nm まで観察され、先端は閉管していた。ウニ型 SWCNTs はセリウム炭化物から短い SWCNTs が伸びている形状のもの、セリウム炭化物から SWCNTs が伸びずに、チューブが寄り集まって、花びらのような形状のもの (図 1-5) と 2 通りのものが合成されていた。

合成された陰極堆積物の概観は陽極炭素棒と同程度の直径を持った長さ 20mm の円柱状であった。周辺部分は金属光沢をした黒鉛で、中心部分は黒色の針状黒鉛物質が筋状に成長していた。黒色の針状黒鉛物質の SEM 像を図 1-6 に示す。この部分は崩れやすく、その表面に繊維状物質の合成が確認できた。また、繊維物質の他にナノからマイクロオーダーの副生成物が合成されており、繊維物質は副生成物と絡まって合成されている部分も確認できた。図 1-7 は陰極堆積物中の MWNTs の TEM 像である。繊維物質はグラフェンシートが幾層にも重なった MWCNTs であることを確認した。MWCNTs の形態は、外径 20-40 nm、内径 1.5-5 nm で、長さは数  $\mu$  - 数十  $\mu$  m で直線状であった。その他の副生成物は、主にグラファイト、グラファイトカプセルであることがわかった。

### D. 考察

本研究で使用したアーク放電法は、触媒金属を使うことで SWCNTs が合成できることを確認した。触媒金属の種類を替えることによって高速道路型 SWCNTs やウニ型 SWCNTs などのように直径や長さの異なる SWCNTs、すなわち異なるナノスペースを持つチューブを合成できた。図 1-2、図 1-4 にも示されているように、SWCNT 1 本 1 本は約 1 nm の直径を持つチューブである。1 本の比表面積は非常に大きく、表面エネルギーが大きいいため、1 本独立では存在できず、束状になって安定化していると考えら

れる。一方、金属触媒ないアーク放電では、陰極堆積物の中に MWCNTs を合成できることを確認した。このようにアーク放電法は、様々な炭素物質を合成でき、生体応用に可能な特異な構造をもつ炭素材料を合成する有効手段の一つであると思われる。

## E. 結論

ナノスペースを持つ様々な炭素物質をバイオテクノロジーに応用するために、アーク放電法を用いて「高速道路型 SWCNTs」、「ウニ型 SWCNTs」、「MWCNTs」などの様々な形態を所有するカーボンナノチューブの合成技術を確立した。

## 2. 高速道路型 SWCNTs の高純度精製技術の開発

### A. 研究目的

アーク放電法で合成された高速道路型 SWCNTs 含むススには、アモルファスカーボン、カーボンナノカプセル、グラファイト、金属微粒子などの副生成物が存在する。したがって、生体に SWCNTs を応用するためには、これらの副生成物を除去してやらなければならない。本研究では、湿式酸化、沈降分離、酸処理を行うことによって、アモルファスカーボン、グラファイトカプセル、グラファイト、金属微粒子を除去し、SWCNTs の高純度精製を試みる。

### B. 研究方法

本実験では、アーク放電法によって合成した高速道路型 SWCNTs を含むススを精製出発物として用いた。陰極には直径 10 mm のグラファイトロッドを、陽極には Fe/Ni 金属の濃度が約 5.0 atm.% の直径 6 mm のグラファイト棒を用いた。アーク放電は He ガス 100 torr、放電電流 70 A で行った。

この合成したサンプルに対して、次に示す処

理を行った。

1. 還流装置を用い、サンプル 1g を 20% の過酸化水素水 750 mL に入れ、100°C で 6 時間加熱し、スス中のアモルファスカーボンを湿式酸化させる。
2. 残ったススを蒸留水中で超音波照射を行い、均一分散させ、沈降分離を行う。この段階でナノカプセルやグラファイトを除去する。
3. その後、約 6M の HCl でススを洗い、金属微粒子を溶解し除去する。

SWCNTs の精製状況は、日立 S-4100 走査形電子顕微鏡 (SEM)、日立 HF-2000 透過形電子顕微鏡 (TEM)、Jobin-Yvon T64000 ラマン散乱分光測定器により評価した。

### C. 研究結果

本実験に使用した高速道路型 SWCNTs ススの SEM 像を図 2-1 に示す。アーク放電法によって合成されたススには、SWCNTs の他に様々な副生成物が存在している。このススに対して、20% の過酸化水素水で 6 時間還流を行ったススの SEM 像を図 2-2 に示す。図 2-1 と比較すると、SWCNTs の表面に付着している不純物が取り除かれ、SWCNTs の輪郭が鮮明に観察される。これは過酸化水素水により、スス中のアモルファスカーボンが酸化されたことを示している。また、ラマン測定からも SWCNTs の濃度が高くなっていることを確認した。

次に沈降分離を行い、さらに酸処理を行った後のススの SEM 像と TEM 像をそれぞれ図 2-3、2-4 に示す。これらの図から、スス中の不純物がほぼ取り除かれ、SWCNTs が精製されたことが分かる。精製された SWCNTs の表面には不純物が少なく、綺麗な表面であった。

### D. 考察

大気雰囲気中、オープンによって、SWCNTs を取り囲んでいるアモルファスカーボンを燃焼酸化させる方法では、大量のアモルファスカーボンを均一に燃やすことが困難である。困難で

ある原因は、試料全体に熱が均一に加わらないことと、酸素分子が試料内に拡散しにくく、表面だけが燃焼酸化されることによる。本精製法は、過酸化水素水中で均一に SWCNTs ススを分散させて、満遍なく大量のアモルファスカーボンを酸化させることができる。これによって、大量の試料を精製でき、SWCNTs の精製方法がスケールアップできることを示唆している。また、過酸化水素の濃度を変えることによって、酸化速度を制御できるメリットもあると考えられる。

## E. 結論

本研究では、高速道路型 SWCNTs を生体に応用するために、湿式酸化、沈降分離、酸処理を行って高速道路型 SWCNTs の高純度精製を試みた。湿式酸化処理を行うことによって、スス中の大量にあるアモルファスカーボンを均一に酸化・除去することができた。このウェットプロセスによって、大量の高速道路型 SWCNTs が高純度精製できることを確認した。

## 3. MWCNTs の高純度精製技術の開発

### A. 研究目的

アーク放電法で合成される MWCNTs は陰極堆積物の中に合成されるが、副生成物としてグラファイト片やカーボンナノ粒子が多数合成される。MWCNTs を生体に応用するため、これらの副生成物を取り除き MWCNTs の精製することは必要不可欠である。これまでに MWCNTs の精製法は、酸化法、遠心分離法などがある。主に使われている精製方法は酸化法で、グラファイト片を MWCNTs からうまく分離していないため、グラファイト片を燃焼する間に、MWCNTs がどんどん燃焼し、短くなることが問題とされている。このような損失を防ぎ、MWCNTs の回収率を向上するためには MWCNTs とグラファイト片を分離することが

非常に重要であると考えられる。本研究では、湿式粉碎、水熱処理、遠心分離、燃焼酸化を用いて、MWCNTs の大量精製技術を開発することを目的とした。

### B. 研究方法

MWCNTs は直流アーク放電法によって合成した。陰電極には直径 40mm、厚さ 15mm のグラファイトプレートを、陽電極には直径 10mm のグラファイト棒を用いた。チャンバーを 1Pa まで真空引きし、炭素棒を接触させ、150A の直流で 5 分間ベーキングを行い、炭素棒の不純物を飛ばした。その後、もう一度真空引きを行い、He ガスで 350Torr に満たした。放電は直流電流 100A、電圧 17.5V、電極間 1mm に保ちながら陰極堆積物を合成した。合成された陰極堆積物を半分に割り、中にある柔らかい針状物質を取り出し、それを精製の出発物とした。MWCNTs の精製手順を以下に示す。

1. 合成した陰極堆積物を半分にカットし、中にある針状堆積物を取り出す。
2. 針状堆積物は瑪瑙乳鉢で細かく粉碎し、蒸留水を数 mL 入れ、湿式粉碎を 1 時間行う。
3. 湿式粉碎物をフラスコに移し、1 時間超音波処理を行う。超音波後、37 $\mu$ m のフルイでろ過する。
4. 次に (3) のろ液を環流装置により、水熱処理を 12 時間行う。
5. その後、0.1 v/v% になるように界面活性剤を入れる。
6. 1 時間超音波照射し、チューブを分散させる。
7. 超音波分散させた分散液を 10000g、15 分間遠心分離、数 $\mu$ m のグラファイト片を沈降させる。
8. 分散液を 0.1 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、界面活性剤を洗い流すために、数回蒸留水でケーキをすすぐ。その後、ただちにケーキをエタノールが入った白金るつばに入れ、分散させる。

9. 次に大気圧、60℃でエタノールを蒸発させ、最後に大気圧、750℃、15分間でカーボンナノ粒子を燃焼させる。

MWCNTsの精製状況は、日立 S-4100 走査形電子顕微鏡 (SEM)、日立 HF-2000 透過形電子顕微鏡 (TEM)、Jobin-Yvon T64000 ラマン散乱分光測定器により評価した。

### C. 研究結果

合成された陰極堆積物をカットすると、中心部分は黒色の針状黒鉛物質が筋状に成長していた。この部分は崩れやすく、その表面に繊維物質が合成されておりことが確認できた。繊維物質の他にナノからマイクロオーダーの副生成物が合成されていた。図 3-1 は繊維物質の TEM 像で、MWNTs であることが確かめられた。

図 3-2 は湿式粉碎後のポアサイズ 37  $\mu\text{m}$  のふるいを通したろ液の SEM 像である。MWCNTs が濃縮され、チューブに 1-3  $\mu\text{m}$  オーダーのグラファイト片、カーボンナノ粒子が付着していることがわかる。ケーキには、わずかに MWCNTs が観察されるが、ほとんどのものが数 10  $\mu\text{m}$  以上のグラファイト片の凝集体であった。

ふるいを通したろ液に水熱処理を施した試料には、カーボンナノ粒子、 $\mu\text{m}$  オーダーのグラファイトが混在していた。水熱処理を施す前後で大きく違うところは、黒色物質がより水になじみ易くなり、分散性が良くなったことが挙げられる。また、TEM 像から、MWCNTs の先端の格子像がはっきりと観察され、MWCNTs の先端が水熱処理によって破壊されないことを確認した。

図 3-3 は遠心力 10000g で遠心分離した上澄みの TEM 像である。カーボンナノ粒子と MWCNTs がそれぞれ凝集している部分が多数観測された。MWCNTs に付着していたカーボンナノ粒子が脱離し、MWCNTs とナノ粒子がそれぞれ別に凝集したと考える。10000g の遠心分離により、MWCNTs と数  $\mu\text{m}$  オーダーのグラファイトの分離が促進しており、数  $\mu\text{m}$  オーダーのグラファイト片を分離することができた。

973K、大気中で 15 分間燃焼酸化した試料の SEM 像を図 3-4 に示す。カーボンナノ粒子がほぼ完全に燃焼酸化され、MWCNTs が高純度に精製されていることを確認した。図 3-5 は大気中、973K、15 分間燃焼させた試料の TEM 像である。この図からも、カーボンナノ粒子が取り除かれ、MWCNTs のみが得られていることが明らかである。MWCNTs の先端は燃焼酸化により、開いていることがわかる。

### D. 考察

炭素材料の燃焼酸化は、炭素と酸素の発熱反応によって二酸化炭素が発生する反応である。炭素材料の形状によって燃焼酸化速度が変化する。すなわち、ナノサイズの炭素物質は比表面積が大きくなるため、炭素が酸素と反応する場が多くなるため、燃焼酸化速度も大きくなる。この精製方法での重要な点は、燃焼酸化速度の遅い大きなグラファイトを取り除くことである。1  $\mu\text{m}$  以上の大きなグラファイトが混在する状態で燃焼酸化すると、グラファイトが酸化し終わった時に、すでに MWCNTs は燃えてなくなってしまう。すなわち、MWCNTs はグラファイトの燃焼酸化速度より速いことが分かった。したがって、燃焼酸化速度の遅い大きなグラファイトを取り除いた後に、比表面積の大きいカーボンナノ粒子を燃焼させ、高純度の MWCNTs が得られる。

一方、大きなグラファイトを取り除く際に、湿式粉碎を加えることで、多量の MWCNTs が大きいグラファイト片から効率よく分離され、MWCNTs の回収率を上げることができ、有効な手段であることを確認した。溶液中での粉碎は、回転によるせん断力が MWCNTs の絡んだグラファイト片に作用して分離する効果があると考えられる。

### E. 結論

湿式粉碎、水熱処理を用いて精製し、MWNTs の大量精製を目的とした。結果、この精製法を使うことにより、ほとんどのグラファイト片、

アモルファスカーボン、カーボンナノ粒子を取り除き、高純度の MWNTs を精製することができた。

#### 4. カーボンナノチューブの長さ制御 -長さ制御の現状と攻略法-

##### 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 の長さを制御すること、すなわち短く切断することは CNTs の水溶化の第一段階であり、短い CNTs に置換基などを修飾することにより CNTs の水溶化が可能になり、生体分野の発展に大きな効果をもたらすと考える。したがって、第一段階の短い CNTs が如何に表面のきれいな素性の良い CNTs でなくてはならないとは言うまでもない。

##### CNTs 切断技術の現状

現在まで、CNTs の切断技術は 5 つの報告があり、それぞれの方法に長所、短所がある。

4-i STM 切断法 Au 基板に分散させた SWCNTs と STM チップの間にパルス電圧を印加させ、繰り返すことにより、チューブを切断する。チューブの切断したい場所を選ぶことが可能であるため、長さを揃えることが可能であるが、収率は非常に低い。

4-ii 強酸下における超音波処理法 CNTs を濃硫酸と濃硝酸の混液中で、50℃に保ちながら

超音波照射を行う。強酸によるナノチューブネットワークの破壊と、超音波で生じる局所的な高温、高圧によるエネルギーを利用する。ナノチューブは切断されるが、壁が到る所で損傷しており、ナノチューブネットワークが壊れている。

4-iii フッ素化ナノチューブの加熱によるフッ化炭素脱離法 フッ素化させた SWCNTs を高温にすることによって、フッ素とナノチューブの炭素を  $CF_4$  や  $COF_2$  として分解させ、ナノチューブを短くする。最小 20nm の長さまで短くすることができる。切断後のチューブは AFM、Raman で観察されているが、Raman スペクトルからは、D バンドの増加、ブロードした G バンドと RBM バンドが現れており、フッ素化したチューブが現存している可能性が強い。

4-iv ポールミリング粉砕法 SWCNTs を瑪瑙ポットに入れ、瑪瑙ボールでミリングする。瑪瑙ボールの衝突エネルギーによってチューブを切断する。チューブの側面も破壊され、ナノチューブネットワークが壊れる。

4-v ナノメカニカルカット法 0.1  $\mu\text{m}$  の粒径をもつダイヤモンド微粒子で覆われているディスクを 2 枚用意し、ダイヤモンド微粒子の面を少し隙間をあけて向かい合わせる。その隙間に SWCNTs を分散させたエタノールをしみ込ませ、溶媒が乾燥するまで機械的に擦り合わせる。この方法はダイヤモンド微粒子とナノチューブ衝突、せん断力を利用した機械的な切断である。得えられた SWCNTs はちぎれているが、ナノチューブの壁も損傷されている。

以上のように、切断処理する際にナノチューブの壁も損傷を受け、非常に表面状態の汚いチューブで得られるのが現状である。また、ナノチューブの切断は未処理ナノチューブのカーボンネットワークの完全性に大いに関係する。特に乱層構造をもつ CVD 法で合成された MWCNTs は切断もされるが、壁の損傷も激しいので注意が必要である。

## 長さ制御の攻略法

上記の切断処理では、表面状態の非常に汚いチューブとなる。このようなチューブではナノチューブの利点を有効的に利用できない。我々は、綺麗な表面を維持したナノチューブの切断方法を目指し、高速回転分散器を用いたナノチューブの長さ制御を試みる。

(1) 高速回転分散器を用いたナノチューブの切断 回転翼と静翼をもつバッチ式の高速回転分散器は、大きな回転速度により、処理対象物は分散ヘッドに軸流として自動的に吸引され、さらに回転翼、静翼装置のスロットを抜けて放射状の動きが加えられる。加速に伴い大きな力が加わるため、処理対象物には非常に大きなせん断力と推進力がかかる(図4-1)。ナノチューブにせん断力、推進力、およびスロットを抜ける放射方向への推進力を作用させることによってチューブを切断する。回転翼と静翼は非接触であるので、不純物が生じることはない。

(2) 高速回転分散器によるウニ型 SWCNTs の分解 (1)の方法はナノチューブを切断するために、せん断応力を用いて行う方法である。これに対して、短い SWCNTs がウニのように集まって成長している「ウニ型 SWCNTs」をせん断力によりバラバラにさせることによって、短いチューブが得られる可能性もある。

これらの方法には、回転速度、回転時間、溶媒種、ナノチューブの前処理(ナノチューブへの欠陥挿入など)のパラメータがあり、最適条件を見つけ出す必要がある。本研究は攻略法(1)の高速回転分散器を用いたナノチューブ切断の予備実験について得られた情報を報告する。

## B. 研究方法

ナノチューブは、NanoLab 社の CVD 法で合成された純度 80 %、直径 20-40 nm、長さ 5-20  $\mu\text{m}$  の MWCNTs を使用した。分散溶媒は、エタノール(特級) 100 mL に MWCNTs を 10 mg 入れ、

超音波照射を 10 分間行った。その後、分散器に取り付け、約 25000 rpm で 15 分間回転させた。

処理後の試料は、日立 S-4100 走査形電子顕微鏡 (SEM) と日立 HF-2000 透過形電子顕微鏡 (TEM) でナノチューブの切断状況を観察した。

## C. 研究結果

図 4-2 はエタノール分散液での分散器処理後の MWCNTs の SEM 像である。ナノチューブは長いが、ところどころに先端が観察される割合が多くなっていた。図 4-3 にエタノール分散液での分散器処理後の MWCNTs 先端の TEM 像を示す。明らかにナノチューブ軸に対して垂直方向に切断された像が観察された。これは高速回転分散器から生じるせん断力と推進力によるものと考えられる。この結果から、高速回転分散器によって、ナノチューブを切断できることを確かめた。

## D. 考察

今回の実験では、分散器ヘッドの周りだけが、回転翼、静翼装置に吸い込まれ、上部の分散液は下部のほうへ対流する効率が悪く、試料全体が効率よく回転翼、静翼装置に吸い込まれていなかった。このため、ナノチューブの切断効率が低下したと考えられる。上部層の分散液を下部の分散ヘッドに吸い込ませる工夫が必要である。また、ナノチューブの切断効率は回転翼、静翼で生じるせん断勾配とせん断フィールドに留まる滞在時間の積で決まる。滞在時間は分散溶媒の粘度に依存し、粘度が高すぎても流れが出来ず、低すぎてもせん断力の効力が落ちる。今回は粘性が 1.19 mPa s (at 293 K) のエタノールを使用した。粘性の異なる溶媒での実験、および回転時間の延長も必要である。

## E. 結論

CNTs 長さ制御の現状とその攻略法を述べた。現状で使われているナノチューブの切断方法は

表面が汚く、多くの欠陥がある。これに対して、ナノチューブにせん断力、推進力、およびスロットを抜ける放射方向への推進力を作用させることによってチューブを切断する高速回転分散器法と、「ウニ型 SWCNTs」をせん断力によってバラバラにさせ、短いナノチューブを得る方法を提案した。本研究では高速回転分散器法によるナノチューブの切断予備実験を行い、エタノール分散中の MWCNTs を切断できることを TEM で確認した。今後、回転速度、回転時間、溶媒種、ナノチューブの前処理などの最適条件を見つけ出す予定である。

## 5. 水溶化フラーレンの合成と異性体分離への試み

### A. 研究目的

フラーレンが発見されて以来、さまざまな研究が行われてきた。中でも、フラーレンに化学修飾を施すことによって水溶性を持たせることにより、生物や医学の分野での応用が期待されるようになった。例えば、HIV 抑制剤、制癌剤や遊離基の化学的除去能力としての応用が考えられている。また放射性金属元素を内包したフラーレンを水溶化させることによって放射線追跡子（ラジオトレーサー）としての利用や、水溶化された Gd 内包フラーレンを磁気共鳴画像（MRI）の造影剤として用いることにより従来の造影剤（Gd 錯体）よりも強いコントラストを得られることが報告されており特に興味深い。

Chiang らや北澤らによって水溶化フラーレン ( $C_{60}(OH)_n$ ) の合成が報告されている。また、我々はフラーレン酸化物をスターティングマテリアルとして水酸化物イオンの求核付加反応によるフラーレン二量体酸化物の合成法を開発している。この方法を応用してフラーレンに水酸基を導入することができれば、フラーレンに水溶性を持たせることができるのではないかと考えた。

また、 $C_{60}(OH)_n$  には水酸基の数が異なる異性体が存在すると考えられる。詳細なキャラクタリゼーションを行うためには水溶化フラーレンの分離・精製が必要である。一般にフラーレンの分離には高速液体クロマトグラフィー（HPLC）が用いられてきたが、これまでのフラーレン化学では主に有機溶媒系であり、水系においてはあまり分離技術の蓄積がない。そこで HPLC による水溶化フラーレンの分離についても検討していく必要がある。

### B. 研究実験

水溶化フラーレンの合成は、まず  $C_{60}$  トルエン溶液に酸素を送り込みながら紫外線を照射することでフラーレン酸化物を作製する（最近では UV 酸化の代わりにオゾンジェネレータを用いたオゾン酸化を行っている）。この処理は沈殿物が生成するまで続け、その沈殿物は濾過により回収した。次に、その沈殿物に対して pH13 以上の NaOH 溶液中で 12 時間水熱処理を行った。不溶成分は濾過により除去し、得られた溶液中に含まれる Na イオンはイオン交換樹脂を用いて取り除き、水溶化フラーレンを得た。

合成した水溶化フラーレンの異性体分離には HPLC を用いた。展開溶媒は水/アセトニトリル = 1:1 とし、カラムは Wakosil II 5C18HG ODS カラムを用いて分離を試みた。

### C. 実験結果

図 5-1 に合成した水溶化フラーレンの質量分析及び赤外線吸収スペクトルの結果を示す。質量分析からは  $C_{60}$  のピークが強く観測された。また IR スペクトルから、O-H 振動モード（3400 $cm^{-1}$  付近）、C-O 伸縮振動モード（1200~1000  $cm^{-1}$  付近）、C=O 伸縮振動モード（1700  $cm^{-1}$  付近）が観測された。しかし、 $C_{60}$  の振動モードはまったく観測されなかった。

図 5-2 には、水溶化フラーレンの異性体分離を行った際の HPLC チャートを示す。チャートからは実に多くのピークが観測された。図に示

した部分の分取を行い、質量分析を行った。

## D. 考察

水中に  $C_{60}$  が存在することから水溶化フラーレンの合成に成功したと考えられる。IR スペクトルから水酸基が存在するため、 $C_{60}$  に水酸基が付加することで水溶化したと考えられる。

HPLC により分離を試みた結果、分離種からは質量スペクトルにおいて  $C_{60}$  のピークが観測された。このことから HPLC による異性体分離は可能であると考えられる。

## E. 結論

我々の研究室で開発されたフラーレン二量体酸化物の合成法を応用することで、水溶化フラーレンの合成に成功した。また、合成した水溶化フラーレンの異性体分離は、HPLC を用いることでその可能性を示唆した。

## 6. 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、生体親和性は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られる。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 6 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 7 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ランフィルター (PC フィルター、孔径: 1.2μm) 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 8 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 (3400cm<sup>-1</sup> 付近)、C-H 伸縮振動 (2900cm<sup>-1</sup> 付近)、C=O 伸縮振動 (1700cm<sup>-1</sup> 付近)、C=C 伸縮振動 (1500cm<sup>-1</sup> 付近)、C-OH 面角振動 (1400cm<sup>-1</sup> 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 (1200~1000cm<sup>-1</sup> 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 $\text{cm}^{-1}$  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 $\text{cm}^{-1}$  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った要因として、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 $\text{cm}^{-1}$  付近、C=O 伸縮振動: 1700 $\text{cm}^{-1}$  付近、C-OH 面角振動: 1400 $\text{cm}^{-1}$  付近、C-O 伸縮振動: 1200~1000 $\text{cm}^{-1}$  付近、および C-H 伸縮振動: 2900 $\text{cm}^{-1}$  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いため、ナノチューブとオゾンの反応が起こりにくいと考えられる。しかし、置換基とオゾンは反応し、ナノチューブから置

換基が脱離したと予想される。これは、ナノチューブの精製にオゾンを利用した報告があり、オゾンによりアモルファスカーボンなどの不純物が酸化・分解され、ナノチューブが精製されると報告されている。このことは、オゾンがナノチューブの置換基を脱離させた原因の裏付けになると考えられる。エタノールの場合[条件(1)、(4)]、cut\_acid\_tube にはエポキシド結合が生成したが、cut\_bake\_tube では生成されなかった。これは、オゾンがエタノールとの反応にほとんど消費されてしまい、酸化力が弱まったため、置換基の存在しない cut\_bake\_tube にはオゾンが反応せず、エポキシド結合が生成されなかったと考えられる。また、cut\_acid\_tube の場合は、置換基が存在することで、その部分が反応点となり、エポキシド結合が生成されたと考えられる。四塩化炭素[条件(6)]の場合、四塩化炭素へのオゾンの溶解度は、水と比較すると約 10 倍の差があり非常に高い値を持っているため、ナノチューブ表面にエポキシド結合が生成されたと考えられる。

#### -フィルター濾過を用いた切断 CNTs のサイズ分離-

図 9 に遠心分離による沈殿物および上澄みの SEM 像を示す。沈殿物の SEM 像を見ると、ナノチューブの凝集体、長いから短いあらゆる長さのナノチューブが観察された。上澄みの SEM 像を見ると、長いナノチューブはあまり観察されず、ほとんどのナノチューブの長さは、1.0  $\mu\text{m}$  以下と短いものが多く観察された。

図 10 にそれぞれの PC フィルター上における残留物の SEM 像、ナノチューブの長さ分布、および 0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター通過物の SEM、TEM 像を示す。それぞれの SEM 像を見ると、1.2  $\mu\text{m}$ 、0.8  $\mu\text{m}$  のフィルター上には、短いナノチューブも観測されるが、ある程度の長さを持ったナノチューブが観察された。0.4  $\mu\text{m}$  のフィルター上では、ほとんどのナノチューブはかなり短く、サイズも揃っているのが観察された。

一方、0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルターを通過したものは、ナノチューブがほとんど観察されず、何らかの凝集体がほとんどであった。TEM 像をみると、アモルファス状の炭素物質が観察された。それぞれのフィルターで得た試料において、SEM 観察から得られたナノチューブの長さ分布を棒グラフにし、Gauss 関数分布による平均長さを見積もると、1.2  $\mu\text{m}$ -PC フィルター上では、フィルターのポアサイズよりも短いナノチューブが多く、平均長さは 670nm であった。0.8  $\mu\text{m}$ -PC フィルター上でも同様で、平均長さは 545nm で短いナノチューブが多い。0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター上では、ナノチューブの長さ分布が狭く、平均長さは 220nm のサイズの揃ったナノチューブが多いのがわかる。

図 11 にそれぞれの PC フィルター上における残留物および 0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター通過物の IR スペクトルを示す。IR 分析におけるピークは、O-H の振動 ( $3400\text{cm}^{-1}$  付近、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近)、C-H 伸縮振動 ( $2900\text{cm}^{-1}$  付近)、C=O 伸縮振動 ( $1700\text{cm}^{-1}$  付近)、C=C 伸縮振動 ( $1500\text{cm}^{-1}$  付近)、C-OH 面角振動 ( $1400\text{cm}^{-1}$  付近)、C-O 伸縮振動または C-CO-C 伸縮振動 ( $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$  付近) を示している。PC フィルター上の残留物の IR スペクトルを見ると、検出されたピークから、カルボキシル基とヒドロキシル基が付加していることがわかる。各ピークの強度比は短いナノチューブが最も高く、長いナノチューブが低いことから、付加している官能基の数が異なることがわかる。このことから、ナノチューブの長さにより、表面構造が異なることがわかる。0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター通過物の IR スペクトルは、他のスペクトルは異なり、ピークの本数がかなり多く、複雑なスペクトルとなっている。

表 1 に切断ナノチューブのサイズ分離におけるそれぞれの処理での収率を示す。遠心分離による沈殿物が 40%以上を占め、かなりのナノチューブ量がこの処理により取り除かれていることがわかる。また、一番収率が良かったのは、0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター上に残留したものであり、

その収率は 27%であった。

ナノチューブのサイズ分離には、遠心分離とフィルター分離を組み合わせて行ったが、遠心分離による沈殿物量が 40%以上を占めており、その中には短いナノチューブも観察されたことから、今回用いた遠心力が大きすぎたと考えられる。遠心力をもう少し抑えることで収率をもっと上げることができると考えられる。それぞれのフィルター上で採取したナノチューブの平均長さは、670nm、545nm、220nm となり、フィルターによるサイズ分離が成功していると考えられる。しかし、1.2  $\mu\text{m}$ 、0.8  $\mu\text{m}$  フィルターでは、ナノチューブの長さ分布が広く、短いナノチューブも多く観察されていた。これは、短いナノチューブが優先的にフィルター上に吸着し、残留してしまうためではないかと考えられる。IR スペクトルからも、サイズ分離したナノチューブは長さによりスペクトルが異なっていることから、ナノチューブの表面構造が異なり、0.4  $\mu\text{m}$  フィルター上のナノチューブは、付加している官能基の数が多く、優先的にフィルターに吸着するのではないかと考えられる。実際に、図 7 のフィルターの SEM 像を見ると、短いナノチューブのみがフィルター上に残留しているのが観察され、このことを裏付ける結果なのではないかと考えられる。サイズ分離による収率が最も高かったのは、0.4  $\mu\text{m}$ -PC フィルター上に残留した試料であり、収率が 27%と他のものと比べても非常に高い値であった。このことから、強酸下における超音波処理法によるナノチューブの切断が非常に効率良く行われていると考えられる。

#### D. 結論

ナノチューブの表面改質、サイズ分離を行った。ナノチューブの表面改質には、湿式オゾン処理を用いることにより、ナノチューブ表面にエポキシド結合を導入することができ、処理前の試料とは異なる表面構造を持たせることに成功した。オゾン処理の際に、ナノチューブの置

換基が減少する傾向が見られたが、これはオゾン酸化による置換基の分解によって起こった現象であると考えられる。このことから、オゾンにはナノチューブの表面を綺麗にする効果もあると推測される。ナノチューブのサイズ分離には、遠心分離とフィルター分離を併用することで行った。その結果、平均 670nm、545nm、220nm の長さを持つナノチューブの分離に成功した。収率に関しては、平均長さ 220nm のものが非常に多く、ナノチューブが効率良く切断されていることがわかる。また、ナノチューブの長さにより異なる表面構造を持っていることを IR スペクトルから確認した。

## 7. バイオ用カーボンナノファイバーの開発

### A. 研究目的

近年、フラーレン (fullerenes)、カーボン CNTs (carbon nanotubes; CNTs)、カーボンナノファイバー (carbon nanofibers; CNFs) などの  $sp^2$  混成軌道で結合された籠状構造を持つ炭素物質が電界電子放出源、複合材料、電池電極などの機能性炭素材料として期待されている。とりわけ、炭素 2 重結合からなる円筒構造に由来する高強度、高弾性率を持つ CNTs の機械特性は、歯根や骨などに代替材料として生体材料分野で興味を持たれており、また、CNTs や CNFs が持つナノサイズの空間と大きな比表面は、「遺伝子導入のためのベクター」、「インターカレーションによる生体過剰イオンの除去」、「機能性糖鎖の吸着」などのナノサイズのキャリアを用いたドラッグターゲットングに使われる機能としても注目されている。

炭素材料を生体材料に応用する試みは、グラファイトが高血栓性に優れていることから始まり、その後、主に炭素繊維強化炭素複合材料 (carbon fiber-reinforced carbon composite; C/C composite) を使った人工心臓弁、人工関節、骨

固定具、人工歯根材などを中心に研究されてきた。歯根などのバルクサイズで応用する炭素材料の場合は生体親和性があると報告されているが、ナノサイズの炭素材料を生体に応用する場合には、形状やサイズによる生体適合性を調べなければならない。よって、CNTs、CNFs の生体適合性を調べるためには、それらが水に分散・可溶化することが必須であり、また細胞に取り込まれる大きさにしなければならない。CNTs の水溶化では、グラファイトシートが円筒状に繋ぎ目のない構造を持つことによりグラファイトエッジが露出されず、親水基を付加させるサイトがないために水溶化が困難であること、また水溶化させる界面活性剤は生体内の反応に影響を与え、起こっている反応事象を複雑化するために使用することができないことなどが問題となっている。一方、コーン状グラフィンを重ねた構造を持つ繊維状の CNFs はコーンの端にグラフィンのエッジが存在するため、多くの親水基や特異的な官能基を付加することができる。また、それぞれのコーンは結合力の弱いファンデルワールス結合であり、コーンを切り離すことによって CNFs を切断し、CNFs のサイズを制御することも可能である。

本研究では、CNFs の親水化向上のため、酸化力の強い硫酸と硝酸の混液で CNFs のエッジを酸化し、親水基を付加させた。また、同時に超音波照射を行うことで CNFs の切断を行った。CNFs 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。CNFs 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、CNFs 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

### -CNFsの合成・精製-

コーン状グラフィンを重ねた構造を持つ CNFs は、化学気相蒸着法 (chemical vapor deposition; CVD) により Ni 触媒を用いて合成した。Ni 触媒を入れたアルミナポートを石英管に入れ、水平型管状炉に配置した。Ni 触媒は 10% の H<sub>2</sub>/He ガスで 600°C、2 分間還元処理を行い、この後、管状炉を 600°C に保持したまま、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (4:1) の混合ガスを導入し、4 時間反応させた。上記で合成した CNFs 300 mg を大気中、773 K で 90 分間燃焼した後、燃焼物を 6M-HCL 100 mL に入れ、333 K で 12 時間静置させ Ni 金属微粒子を除去した。この溶液をろ過し、ろ過物を 6M-HNO<sub>3</sub> 100 mL に入れ、333 K で 12 時間静置させた。再度、この溶液をろ過し、ろ過物を大気中、333K で 24 時間乾燥させた。

### -CNFsの表面改質・切断処理-

精製した CNFs 100 mg を濃硫酸 (95%) : 濃硝酸 (60%) = 3 : 1 (v/v %) の混合液 100mL に入れ、超音波照射 (200 W、39 kHz) を行った。超音波照射時間による CNFs への置換基付加と切断効果を調べるために、照射時間は 2 時間、4 時間、6 時間行った。照射後、ポアサイズ 0.1 μm の PTFE メンブランフィルターでろ過を行い、ろ液が中性になるまで蒸留水でよく洗浄した。洗浄後、ろ過物は大気中、333 K、24 時間以上乾燥させた。

### -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

図 12 (a)、(b) は CNFs の精製後の SEM 写真と TEM 写真である。未精製 CNFs に観察される少量のアモルファスカーボンは取り除かれ、CNFs が高純度で精製されていることが観察された。形状は曲がりくねった繊維状であり、直径 25 nm – 200 nm、長さ 100 nm – 5.0 μm と広範囲に渡って分布していることがわかった。図 12 (c) の高分解 TEM 写真から観察されるように、CNFs はコーン形をしたグラフィンを繊維軸に沿って重なった構造を持ち、コーンのエッジ部分が繊維軸を頂点にして円錐方向にむき出しになっている。コーングラフィン間の面間隔は約 0.34 nm であり (図 12 (c) の挿入図)、コーンの円錐角は 60° から 120° と様々で、その円錐角は Ni 触媒の形状に依存している。図 12 (d) は精製後の CNFs の TEM-EDX スペクトルである。Al、Cu の検出は TEM サンプルホルダーと Cu 製 TEM グリッドから由来するものである。サンプルからは C と O が検出され、Ni が検出されないことから Ni 触媒金属は取り除かれていることがわかる。

図 13 (a)、(b)、(c) は精製 CNFs を濃硫酸 : 濃硝酸 = 3 : 1 (v/v %) 混合液中で、それぞれ 2 時間、4 時間、6 時間の超音波照射を行った後の SEM 写真である。2 時間、4 時間、6 時間超音波処理した CNFs の平均長さは 1.5 μm、800 nm、400 nm であり、超音波照射時間が長くなるにつれて、CNFs の長さが短くなっている。また、未処理 CNFs の長さ分布に比べて、処理後の CNFs は長さ分布のパラッキ度が小さくなっており、超音波照射時間により長さ制御が可能であることがわかった。

図 14 は精製 CNFs を濃硫酸 : 濃硝酸 = 3 : 1 (v/v %) 混合液中で超音波照射を行った後の

XRD パターンである。未精製の CNFs では  $2\theta = 26.0 \text{ deg.}$  にコーン状グラファイトの(002)面の回折ピークと、 $2\theta = 44.5 \text{ deg.}$  と  $2\theta = 51.8 \text{ deg.}$  に(111)面と(200)面の Ni の回折ピークが観測された。 $2\theta = 26.0 \text{ deg.}$  から見積ったコーン状グラファイトの面間隔は  $0.342 \text{ nm}$  であり、グラファイトの面間隔  $0.335 \text{ nm}$  より広いことがわかる。この理由は CNFs を構成するコーングラフィンの円錐角やコーングラフィンのカイラリティーが異なることで、上下のグラフィン間での炭素原子の位置が本来のグラファイトの規則正しい位置からずれが生じているためである。一方、精製 CNFs では  $2\theta = 26.0 \text{ deg.}$  に(002)面の回折ピークが強く現れており、Ni の回折ピークは観測されない。Ni が除去されていることがわかる。強酸中で超音波処理を行ったサンプルの(002)面の回折ピークは超音波照射時間が長くなるにつれて、低次側の方にシフトしており、(002)面の面間隔は  $0.348 \text{ nm}$  (2 時間)、 $0.3556 \text{ nm}$  (4 時間)、 $0.366 \text{ nm}$  (6 時間)と最大  $0.018 \text{ nm}$  の増加が観測された。超音波照射後のサンプルの面間隔は「硫酸、硝酸分子のコーン状グラファイトへの挿入」あるいは「酸化されたコーン状グラファイト層間の乱れ」の可能性がある。一方、超音波照射時間が長くなるにつれ、回折ピークがブロードしていることから、グラファイト結晶子が微細化されており、コーン状ナノファイバーが短くなっていることが読み取れる。このことは SEM 観察の結果と一致している。通常、濃硫酸：濃硝酸=3：1(v/v %)混合液中に浸されるグラファイトは、硫酸、硝酸分子がグラファイト層の第 1 ステージに挿入されて、面間隔が約 3 倍に膨張することが知られている。このような現象を考慮すると、CNFs の切断は湾曲した部分の大きい面間隔をもつ部分に強酸のインターカレントが挿入され、層間が開き、層間の相互作用が弱くなった状態に超音波照射されることによって、層がバラバラに剥離して水中に分散すると推測される。

図 15 は強酸混合液中で 2 時間超音波照射を行

った切断 CNFs の水溶液(濃度  $10 \text{ mg L}^{-1}$ )の 2 時間放置した写真である。2 時間超音波照射を行った切断 CNFs は平均の長さ  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$  であるが、非常によく水に分散している。図 16 は濃硫酸：濃硝酸=3：1(v/v %)混合液中で超音波照射を行った CNFs の赤外吸収スペクトルである。 $1584 \text{ cm}^{-1}$  付近に観測される吸収はグラフィン面内の炭素二重結合の伸縮振動であり、すべての CNFs の赤外吸収スペクトルに現れている。IR によるグラファイトに付加されている官能基の定性は難しく複雑であるが、強酸中で超音波照射を 2 時間、4 時間、6 時間行った試料では、水酸基(-OH)が付加したグラフィンの炭素-酸素結合(C-OH)の伸縮振動( $1240 \text{ cm}^{-1}$ )、水酸基(-OH)が付加したグラフィンの面内変角振動( $1400 \text{ cm}^{-1}$ )、カルボキシル基(-COOH)の炭素-酸素 2 重結合(C=O)の伸縮振動( $1720 \text{ cm}^{-1}$ )の吸収スペクトルと同定された。これらの吸収スペクトルから、濃硫酸と濃硝酸による酸化剤によって、コーン状グラファイトのエッジが酸化され、親水基が CNFs のエッジに付加されていることが示唆される。

#### D. 結論

CNFs の親水化向上のため、濃硫酸と濃硝酸の混合液中で CNFs のエッジを酸化し、水酸基、カルボキシル基を付加させることで、水溶化 CNFs を調製した。同時に強酸中の超音波照射を行うことによって CNFs を切断した。切断された CNFs の長さは 2 時間、4 時間、6 時間の超音波処理に対して、 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $800 \text{ nm}$ 、 $400 \text{ nm}$  と短くなり、超音波照射時間によって長さ制御が可能であることがわかった。我々は、CNFs をナノバイオマテリアルとして利用するために、一段階で簡便に調製できる「CNFs の切断と水溶化」技術を確立した。

## 8. 酸化磁性ナノ粒子の合成と医療応用の検討 -センチネルリンパ節検出法への磁性ナノ粒子の適応の検討-

### A. 研究目的

MFH における腫瘍細胞への分散性の向上や粒子の発熱効率の向上、ドラッグデリバリーにおける磁性ナノ粒子への薬剤の吸着、標的部位への誘導、薬剤放出位置の検出、医用ビーズのスクリーニング速度の向上などが望まれている。それぞれの応用に対して、磁性ナノ粒子の最適材料、最適粒子径、粒度分布の許容範囲が存在すると考えられるが、これまで医療応用のために粒子径、材料、粒度分布などの検討を行っている報告は少ない。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。

本研究では、医療応用に用いるための磁性ナノ粒子を合成することを目的とした。共沈法によりマグネタイト粒子径を制御した。また、粒子径、粒度分布を制御したコバルトフェライトを酸化法により合成した。酸化法を用いることによりマグネタイトの粒子径、粒度分布も制御可能であると考えられる。また、金属磁性ナノ粒子の医療応用検討のためポリオールを用いて粒子径を制御したコバルト粒子を合成した。センチネルリンパ節は、病巣から最初に転移が起るとされるリンパ節のことである。手術において、病巣だけでなく転移が見られるリンパ節についても摘出することが重要である。現在は色素法、アイソトープ法、これら2つの併用法がセンチネルリンパ節の検出法として知られている。しかし、色素法においては着色物質の移行の判断が難しく、色素法による検出の豊富な経験が必要である。アイソトープ法においては、核医学検査室をもつ施設でしか用いる事ができない。そこで特別な施設を必要とせず、かつ経験によらない客観的な判断を行えるセンチネルリンパ節検出法が望まれている。そこで磁性ナノ粒子

を用いたセンチネルリンパ節検出方法として、粒子径 100nm のマグネタイトを用いた研究が報告されている。

我々は、最適なリンパ節移行性マグネタイト粒子径についての検討を行う。本研究では、粒子径 40nm のマグネタイトを用いて、リンパ節への移行性について検討した。

### B. 磁性ナノ粒子の合成

#### -共沈法-

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を  $2\text{M HCl}$  にて、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を蒸留水にて溶解し 2 液を混合する。混合液と同量の  $5\text{M NaOH}$  水溶液を  $500\text{rpm}$  で攪拌し、混合液を一気に添加する。合成される粒子の平均粒子径は  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のモル比によって変化する。反応プロセスが水溶液中で進行し簡便であるため、最も一般的なマグネタイト粒子の合成法である。図 17 にモル比を変化させたマグネタイトの SEM 写真を示す。

#### -酸化法-

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いてモル比  $\text{Fe}/\text{Co}=2$  に調整し、酸化剤である  $\text{KNO}_3$  と  $\text{NaOH}$  水溶液中に溶解したのち加熱攪拌する。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$  濃度を変化させて、粒子径を制御した(図 18)。

#### -ポリオールプロセス-

テトラエチレングリコール (TMEG) に  $\text{Co(II)Acetate Tetrahydrate}$  を溶解し、 $200^\circ\text{C}$  にて 30 分間加熱攪拌することによりコバルト粒子の合成を行った。核生成速度を速め粒子径を小さくするために白金を添加した。 $\text{Co(II)Acetate Tetrahydrate}$  濃度、白金添加量を変化させることにより粒子径を制御したコバルト粒子を合成した(図 19)。

### C. センチネルリンパ節検出法への磁性ナノ粒子の適応実験

共沈法により合成したマグネタイト粒子を検

出剤として用いた。粒子材料、粒子径による移行性の検討を行うため、界面活性剤は使用しなかった。マグネタイト 5.01mg を PBS(-)(Wako chem. Dulbecco's PBS pH=7.4)100  $\mu$ l に添加し超音波処理を 10 分間行い分散させた後、麻酔下のマウス(BALB nu-nu 生後 10~12 週)の盲腸壁(図 20)に注入し、30 分後に盲腸、センチネルリンパ節を切除した。切除した盲腸、リンパ節を標本にして顕微鏡観察を行った。

#### D. 研究結果と考察

マグネタイト注入 30 分後の盲腸、センチネルリンパ節の組織観察写真を図 20 に示す。図 15 (a)から盲腸壁に、図 21 (b)、(c)からセンチネルリンパ節にマグネタイト粒子が存在することが観察された。この観察結果から、マグネタイト粒子 40nm 程度のものはリンパ管を通してリンパ節に移行することがわかった。しかし、観察により確認できた粒子量は非常に少なかった。この原因として盲腸壁は非常に薄いため、壁内に注入することが非常に難しく、注入時に盲腸内部に磁性ナノ粒子がもれ出てしまったため、盲腸壁に注入できた磁性ナノ粒子量がもともと少なかったのではないかと考えられる。

しかし、注入量が少ないにも関わらず、リンパ節への移行が認められたことから、共沈法により合成した粒子径 40nm 粒子がリンパ節へ移行することが確認された。

#### E. 結論

共沈法、酸化法、ポリオール法などの粒子合成方法を用いることで、材料、粒子径もさまざまな磁性ナノ粒子の合成が可能である。これらの磁性ナノ粒子により医療分野への適応を検討する際に選択肢が増加すると考えられ、さらなる応用範囲の広がり、高性能化が期待できる。今回の研究においては、共沈法合成マグネタイトをセンチネルリンパ節検出剤として用いたが、酸化法により粒子径を調整したマグネタイトを合成することにより、マグネタイト粒子径によ

るリンパ節移行性の検討が可能となる。また、コバルト粒子の粒子径制御が可能となったことから、各粒子径における生体適合性試験などを行い、医療への応用について検討できる。

### 9. 磁性流体ハイパーサーミアの理論的検討と磁性流体ハイパーサーミアへの適応を目指した磁性ナノ粒子の合成

#### A. 研究目的

近年、磁性ナノ粒子を用いた、MRI の造影剤、ウイルスや DNA の濃縮・分離、ドラッグデリバリー、ハイパーサーミアなど、数多くの応用が検討されているが、特に磁性流体ハイパーサーミア (Magnetic Fluid Hyperthermia; MFH) についての検討が盛んに行われている。MFH は、腫瘍細胞を加温して死滅させるという癌治療法の一つである。磁性ナノ粒子が生体内で凝集しないように表面修飾を施し、それを血管などから体内に注入し、外部磁場により目的とする腫瘍細胞に誘導する。その後、腫瘍細胞に磁性ナノ粒子を分散させ、十分な磁場強度と周波数の交流磁場を印加することにより、粒子の発熱を引き起こす。

MFH の利点は、1) 外部磁場により目的部位までの誘導が可能、2) 磁性を用いた位置検出が可能、3) 磁性粒子を発熱体として用いるため、体内の深部であっても磁性粒子の存在する部位のみを加熱することが可能、などが挙げられる。もっとも大きな利点は、3) に示したように磁性粒子が存在する部分のみを加熱できる、つまり腫瘍細胞のみに磁性粒子を分散させることができれば、健康な細胞に悪影響を与えることなく、腫瘍細胞のみの局部加熱が可能である。一方、腫瘍細胞を十分に加熱することが可能な量の磁性粒子を腫瘍細胞内に分散できるかが課題となる。

さらなる MFH の発展のためには、MFH に最



も適したフェライト粒子の物性を知る必要がある。しかしこれまで MFH の検討が多くなされてきた中で、MFH に最適なフェライト粒子の物性について十分な議論はされていない。

本研究では、フェライト粒子の発熱機構、発熱容量の理論式を用いて、周波数、粒子径、磁氣的物性の影響を検討し、MFH に最適なフェライト粒子の種類、物性について検討を行った。

理論式により求められたフェライト粒子に必要とされる物性を満たす粒子の合成を行った。さらに、交流磁場発生装置として、周波数を 200kHz - 600kHz の間で 1kHz 刻みに調節できる装置の設計を行い、本装置を用いて磁性流体の発熱測定を行った。

## B. 研究方法

### —MFH の理論解析—

磁性ナノ粒子は、単磁区構造で界面活性剤により液体中に分散しており、渦電流による発熱は、粒子が小さいため無視できると仮定した。交流磁場を印加した際の発熱量を理論的に計算し、周波数、粒子径の影響を検討した。本計算式は、Rosensweig らの論文を参照した。

### —マグネタイト粒子の作製とサイズ分級—

MFH の実用化のためには、低粒子濃度で高発熱効率の磁性流体が必要不可欠である。そのため、直径 8 nm 以下の粒子の除去、11-13 nm 粒子を主とした磁性流体の製造が必要となる。直径 11-13 nm 程度のマグネタイトを得るには、共沈法が最も適していたため、共沈法にて合成を行った。また、マグネタイト合成段階では、直径数 nm 程度の違いを持つ粒子を得ることは難しいため、マグネタイト粒子合成後にサイズ分級を行った。

500 ml ビーカーに 27% アンモニア水 200 ml を入れ、攪拌機にてよく攪拌しながら、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の 0.5 mol/l 水溶液と  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 1 mol/l 水溶液を 100 ml ずつ用いて作製した 200 ml の混合

液を一気に添加し、10 分間攪拌を継続した。マグネタイト粒子重量に対して 30 wt.% のオレイン酸ナトリウムを添加した後、90 °C にて 1 時間加熱攪拌をした。加熱攪拌終了後、磁石の上に静置して粒子を沈降させた後、上澄みの電気伝導率が 0.1 mS/m 以下となるまで蒸留水にて洗浄を行い、余計なオレイン酸を除去した。洗浄後、上澄みを除去しイソパラフィン系溶剤を適量添加して、100 °C にて体積変化が起こらなくなるまで加熱攪拌を行い、磁性流体を合成した。上記に示した方法を用いて製造した磁性流体に対して、アセトンを添加することにより、粒子表面のオレイン酸の長さを調整して、サイズ分級を行った。磁性流体にアセトンを適量添加し、マグネット上に静置した。30 分後、上部の磁性流体を抜き取ることにより直径 8 nm 以下の粒子を除去した。

### —交流磁場発生装置を用いた実験—

MFH の理論式を用いて得られた解析結果と実際にマグネタイト粒子を用いて発熱量を測定した結果の比較を行うことは必要不可欠である。そこで、交流磁場発生装置の設計を行った。周波数は、人体への影響を考慮して 200kHz - 600kHz の範囲で調整できるものにした。本装置を用いて、磁性流体の発熱測定を行った。

### —実験装置—

装置全体を図 21 に示す。装置は、RF Power Amplifier (GRF5052S Astech)、Matching Box (T020-323A Thamway)、Signal Generator (8684C Hewlett Packard)、Wattmeter (Bird Electronic) と交流磁場発生部分のコイルで構成されている。コイルは、内径 50 mm であり、直径 4 mm の銅管が 21 回巻いてある。また、コイル自体の発熱を防ぐため、銅管内部に冷却水を流す。周波数は 200kHz から 600kHz まで 1kHz 刻みで調節でき、出力は 200 W である。

### —実験方法—

磁性流体 6ml を直径 10mm ガラス製の試験管に入れ、コイル中央に固定した後、任意の周波数にて磁性流体の温度上昇を測定した。温度測定には、アルコール温度計を用いた。粒子濃度の調製は、ベース液を用いて粒子濃度 40.3wt.%、飽和磁化 275G の磁性流体を希釈する方法を用いた。

### —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。

## C. 研究結果と考察

### —単磁区粒子の緩和によるエネルギー損失—

単位体積あたりの緩和による力の散逸は以下のように表される。

$$P = f\Delta U = \mu_0 \pi \chi'' f H_0^2$$

$\mu_0$  : 真空の透磁率  $M$  : 磁化  $\Delta U$  : 内部エネルギーの増加分  $f$  : 周波数

$H_0$  : 交流磁場の振幅  $\omega$  : 磁場の角振動数  
 $t$  : 時間

磁性流体の磁化率は以下のように示される。

$$\chi = \chi' - i\chi'' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}$$
$$\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\xi} \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right), \quad \xi = \frac{\mu_0 M_d H V_M}{kT}$$
$$\chi_i = \frac{\mu_0 \phi M_d^2 V_M}{3kT}, \quad V_M = \frac{4\pi R^3}{3}$$

$V_H = (1 + \delta/R)^3 V_M$   $\phi$  : 固体の体積比  
 $M_d$  : 磁化  $V_M$  : 粒子の体積

$V_H$  : 界面活性剤層を含んだ粒子の体積  $\tau$  : 緩和時間

### —緩和機構—

単磁区粒子の緩和機構には、Brown 緩和と

Néel 緩和の 2 つの緩和機構が存在する。Brown 緩和は、粒子自身の回転による緩和機構であり、Néel 緩和は、粒子内部の磁気モーメントの回転による緩和機構である。粒子直径が大きい場合には緩和時間の長い Brown 緩和が支配的となるが、粒子径が減少することにより、緩和時間のより短い Néel 緩和が支配的になる。

### —各因子の計算結果—

図 22 にフェライト粒子の発熱率と粒子径について示す。発熱率は以下のように示される。

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{P}{c}$$

$\Delta t$  : 交流磁場印加時間 (s)、 $\Delta T$  : 発熱量 (K)、  
 $c$  : 比熱 (J/(kg · K))

Fig. 2 より各フェライト粒子の発熱率が粒子径に大きく依存していることがわかる。マグヘマイト粒子の発熱率が最も大きくなっているが、磁性ナノ粒子を体内に注入する際に、水や PBS (生理食塩水) などへ分散させ、磁性流体として用いることが望まれるため、粒子直径 15 nm 以上の磁性ナノ粒子では分散が不可能であるため使用できない。マグネタイト粒子は、その生体適合性がすでに認められており、発熱量も 11-13 nm の粒子直径において、コバルトフェライト、バリウムフェライトに比べて非常に大きいことから、MFH には 11-13 nm のマグネタイトが最も適している。また、マグネタイト粒子において、直径 8 nm 以下の粒子は発熱にほとんど関係しておらず、直径 8-15 nm 程度の粒子のみが発熱に関係していることがわかった。

### —サイズ分級—

図 23(a)にサイズ分級前、(b)にサイズ分級後の試料の TEM 写真を示す。サイズ分級前の試料は、直径 4 nm から 20 nm 程度の粒子を含んでいる。サイズ分級後の試料では、8 nm 以下の粒子を削除することができ、直径 9 nm から 20 nm 程度の粒子を含んでいる。サイズ分級を行うことにより、理論計算から発熱に貢献しない

と考えられる直径 8 nm 以下のマグネタイト粒子を除去することに成功した。

#### －交流磁場発生装置を用いた磁性ナノ粒子の発熱実験－

図 24(a)に粒子濃度を変化させた場合、(b)に粒度分布を変化させた場合の温度測定結果を示す。(a)において、粒子濃度が高いときは、3 分間の交流磁場印加にて 50 °C 前後の発熱が確認できた。また、粒子濃度の低下による発熱量の減少が確認できた。(b)において、サイズ分級を行う前の粒子は、粒子濃度が低いため発熱がほとんど起こらなかった。一方、サイズ分級を行い 8 nm 以下の粒子を除去した磁性流体については、粒子濃度が同じにもかかわらず高い発熱が確認された。サイズ分級前の磁性流体では、8 nm 以下の粒子が全体の粒子数に対して約 30%程度、サイズ分級後の磁性流体では、約 3.4%含まれている。

#### D. 結論

理論式を用いて MFH に適した磁性ナノ粒子の検討を行った。緩和機構、発熱量などの検討を行った結果、11-13nm のマグネタイトを用いた場合の発熱量が最も高くなることがわかった。また、マグネタイト粒子の直径によって発熱量が大きく異なり、直径 8nm 以下の粒子では発熱がほとんど起こらないことがわかった。

理論式の結果を確認するために、マグネタイト粒子のサイズ分級を行い、8nm 以下の粒子を除去した磁性流体を作製した。

さらに交流磁場発生装置の設計を行い、これを用いて磁性流体の発熱を確認した。サイズ分級を行った磁性流体と行わなかった磁性流体の測定結果を比較すると、8nm 以下の粒子は発熱に関与していない可能性が非常に高いことがわかった。

#### F. 研究発表

##### 1. 平成 14 年度 論文発表

1. A. Kasuya, C. Milczarek, I. Dmitruk, Y. Barnakov, R. Czajka, O. Perales, X. Liu, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Ogawa, T. Arai, T. Hihara, K. Sumuyama “Size- and Shape-controls and Electronic Functions of Nanometer-scale Semiconductors and Oxides” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 202, 291 (2002).
2. O. P. Perez, H. Sasaki, A. Kasuya, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Chattopadhyay “Production of Monodispersed Particles by using Effective Size Selection” *Journal of Applied Physics*, 9, 6958 (2002).
3. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Chattopadhyay “Grain Size Effect on the Neel Temperature and Magnetic Properties of Nanocrystalline NiFeO<sub>4</sub> Spinel” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 238, 281 (2002).
4. K. Shinoda, T. Arai, H. Ohshima, B. Jeyadevan, A. Muramatsu, K. Tohji, E. Matsubara “Local Atomic Structure and Electronic State of ZnS Films Synthesized by using CBD Technique” *Materials Transactions*, 43 1512 (2002).
5. T. Kudo, Y. Akimoto, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, T. Nirazawa, M. Waelchli “Characterization and Structures of dimeric C<sub>70</sub> oxides, C<sub>140</sub>O, Synthesized with Hydrothermal Treatment” *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 4383 (2002).
6. H. Sasaki, O. P. Perez, B. Jeyadevan, K. Tohji, A. Kasuya “Size Selection of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and their Magnetic Properties” *Journal of the Japan Society of Powder and Powder and Powder Metallurgy*, 49, 135 (2002).
7. B. Jeyadevan, A. Hobo, O. P. Perez, C. N.

- Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, A. Kasuya  
 “Solution Synthesis of Nanocrystalline Core-shell Structure NiCo Particles” *Journal of the Japan Society of Powder and Powder and Powder Metallurgy*, 50, 107 (2002).
8. B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, O. P. Perez, K. Shinoda, K. Tohji, A. Kasuya “Auxiliary Aqueous Solution Processes for the Synthesis of Cobalt Ferrite with High Coercivity at Room Temperature” *Journal of the Japan Society of Powder and Powder and Powder Metallurgy*, 50, 114 (2002).
2. 平成 14 年度 学会発表
    1. 佐藤義倫、小川貴之、前田 豊、若原孝次、赤阪 健、本宮憲一、篠田弘造、B. Jeyadevan、田路和幸、粕谷厚生、仁科雄一郎、“ウニ型 SWCNTs の電界電子放出特性”、第 23 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集、P33 宮城県、松島町 2002
    2. 秋本結輝、大島仁志、篠田弘造、B. Jeyadevan、田路和幸、松本高利、長島雲平、“水溶化フラーレンを利用した ZnS 微粒子の作製”、第 23 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集、P79 宮城県、松島町 2002
    3. 八久保鉄平、佐藤義倫、B. Jeyadevan、田路和幸、“ナノ炭素素材による CdS 光触媒の活性向上”、資源・素材 2002 要旨集、P211 (2002)
    4. 浦川 潔、B. Jeyadevan、C. N. Chinnasamy、保々 旭、篠田弘造、田路和幸、“強磁性 FePt ナノ粒子の低温合成に関する研究”、資源素材学会 東北支部秋季大会要旨集、P16 (2002)
    5. B. Jeyadevan、O. P. Perez、C. N. Chinnasamy、篠田弘造、田路和幸、粕谷厚生、“構造およびサイズ制御された Co 微粒子の作製および磁気特性”、第 26 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P1 (2002)
  3. 平成 15 年度 論文発表
    1. B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi “Direct Synthesis of fct-FePt Nanoparticles by Chemical Route” *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, L350-L352 (2003).
    2. B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji “Towards Direct Synthesis of fct-FePt Particles by Chemical Route” *J. Appl. Phys.* 93, 7574-7576 (2003).
    3. C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji “Polyol Process Derived CoPt Nanoparticles: Structural and Magnetic Properties” *J. Appl. Phys.* 93, 7583-7585 (2003)
    4. B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji “Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid” *J. Appl. Phys.* 93, 8450-8452 (2003).
    5. H. Ye, Q. Zhang, F. Saito, B. Jeyadevan, K. Tohji, M. Tsunoda “Method for the synthesis of CrO<sub>2</sub> at ambient pressure and temperature” *J. Appl. Phys.* 93, 6856-6858 (2003).
    6. C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, Oscar Perales-Perez, K. Shinoda, and K. Tohji “Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio” *Journal of Colloid and Interface Science* 263, 80-83 (2003).
    7. C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus and A. Narayanasamy “Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles” *Appl. Phys Lett.* 83, 2862 (2003).
    8. 荒井 健男, 田路 和幸 “ナノテクノロジーを利用したストラティファイド光触媒の調