

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-42956

(P2010-42956A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 O 1 F	4 D O 7 7
B O 1 J	13/00	(2006.01)	B O 1 J	13/00	B	4 G O 6 5
B O 1 F	17/52	(2006.01)	B O 1 F	17/52		4 G 1 4 6
B O 1 F	17/00	(2006.01)	B O 1 F	17/00		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-207851 (P2008-207851)	(71) 出願人	504171134
(22) 出願日	平成20年8月12日 (2008.8.12)		国立大学法人 筑波大学
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1
		(74) 代理人	100106611
			弁理士 辻田 幸史
		(74) 代理人	100087745
			弁理士 清水 善廣
		(74) 代理人	100098545
			弁理士 阿部 伸一
		(72) 発明者	白木 賢太郎
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
			大学法人筑波大学内
		(72) 発明者	赤坂 健
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
			大学法人筑波大学内

最終頁に続く

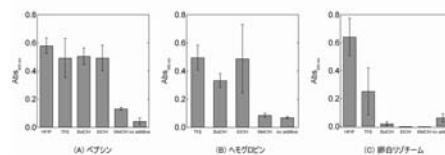
(54) 【発明の名称】 水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法

(57) 【要約】

【課題】 水系媒体中へのカーボンナノチューブの効果的な分散方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法は、タンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とするものである。本発明によれば、タンパク質を用いた水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法において、カーボンナノチューブの分散量を容易に高めることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法であって、タンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

タンパク質の濃度を $0.01 \text{ mg/mL} \sim 10 \text{ mg/mL}$ とすることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

アルコールの濃度を $10 \text{ mM} \sim 500 \text{ mM}$ とすることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

アルコールがハロゲン原子を含むアルコールであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

カーボンナノチューブ分散水系溶液の製造方法であって、水系媒体中においてタンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とする方法。

【請求項 6】

水系媒体中にカーボンナノチューブとともにタンパク質とアルコールを含んでなることを特徴とするカーボンナノチューブ分散水系溶液。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水系媒体中へのカーボンナノチューブの効果的な分散方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは 1991 年の発見以来、機械的特性、熱特性、電気的特性などの点において非常に注目されてきた。しかしながら、カーボンナノチューブは水系媒体中に分散させようとしても凝集することがその応用への障壁となっていた。カーボンナノチューブの凝集の主因は、カーボンナノチューブ間の非共有結合であり、具体的にはファンデルワールス力、 π - π スタッキング、疎水性相互作用などが挙げられる。カーボンナノチューブの特性は凝集することで著しく低下する。そのため、カーボンナノチューブを水系溶媒中に分散させる方法がこれまでに各種提案されてきた。そのひとつとして、共有結合を利用してカーボンナノチューブを化学修飾する方法がある。しかしながら、共有結合を利用したカーボンナノチューブの化学修飾は、その特性を劣化させる原因になる。従って、水系媒体中にカーボンナノチューブを分散させる際には、共有結合を利用しない方法で行うことが望ましい。このような方法の代表例として、界面活性剤の存在下でカーボンナノチューブを分散させる方法が知られている。

30

40

【0003】

近年、バイオマテリアルやドラッグデリバリーシステムなどにおけるカーボンナノチューブの利用が注目されてきており、このような分野での利用に向けて、水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法として、生体分子を用いた方法が着目され、特許文献 1 では生体分子として卵白タンパク質を用いる方法が提案されている。このようなタンパク質を用いた方法は、バイオセンサーなどのバイオマテリアルにカーボンナノチューブを利用する際に有効であることが期待される。しかしながら、カーボンナノチューブ間の相互作用は強く、そのためタンパク質を用いただけでは、当該相互作用を十分に弱めることができず、その結果として、水系媒体中に分散させることができるカーボンナノチューブの量には限界があることが本発明者らの研究により明らかとなった。

50

【特許文献1】特開2007-161570号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで本発明は、タンパク質を用いた水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法において、カーボンナノチューブの分散量を高める方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記の点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、タンパク質を用いて水系媒体中にカーボンナノチューブを分散させる際、系中にアルコールを存在させることで、カーボンナノチューブの分散量を容易に高めることができることを知見した。

【0006】

上記の知見に基づいてなされた本発明の水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法は、請求項1記載の通り、タンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とする。

また、請求項2記載の方法は、請求項1記載の方法において、タンパク質の濃度を0.01mg/mL～10mg/mLとすることを特徴とする。

また、請求項3記載の方法は、請求項1記載の方法において、アルコールの濃度を10mM～500mMとすることを特徴とする。

また、請求項4記載の方法は、請求項1記載の方法において、アルコールがハロゲン原子を含むアルコールであることを特徴とする。

また、本発明のカーボンナノチューブ分散水系溶液の製造方法は、請求項5記載の通り、水系媒体中においてタンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とする。

また、本発明のカーボンナノチューブ分散水系溶液は、請求項6記載の通り、水系媒体中にカーボンナノチューブとともにタンパク質とアルコールを含んでなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、水系媒体中へのカーボンナノチューブの効果的な分散方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散方法は、タンパク質とアルコールの存在下でカーボンナノチューブを分散させることを特徴とするものである。

【0009】

本発明の適用対象となるカーボンナノチューブは、主に炭素原子で構成される中空部材として当業者に認識されているものであればどのようなものであってもよく、具体的には単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes: SWNTs)や多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes: MWNTs)などが挙げられる。

【0010】

本発明において用いることができるタンパク質としては、特許文献1に記載の卵白タンパク質(卵白リゾチーム)の他、例えばNepal et al. Small 2007 3: 1259-1265に記載のヒストン、ヘモグロビン、ミオグロビン、オボアルブミン、ウシ血清アルブミン、トリプシン、グルコースオキシダーゼや、ペプシンなどが挙げられる。タンパク質は単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。系中におけるタンパク質の濃度は0.01mg/mL～10mg/mLが望ましく、0.1mg/mL～5mg/mLがより望ましい。濃度が低すぎるとカーボンナノチューブの分散量が少なくなってしまうといった恐れがある一方、濃度が高すぎると共存するアルコールによってその一部または全部が変性

10

20

30

40

50

したり沈殿したりしてしまうといった恐れがある。

【0011】

本発明において用いることができるアルコールとしては、メタノール、エタノール、*i*s o - プロパノール、*n* - ブタノールなどの一般式： ROH （ R は炭素数1～18の直鎖または分岐鎖のアルキル基である）で表されるアルコールが挙げられるが、望ましいアルコールとしては、水系媒体中におけるタンパク質のカーボンナノチューブの分散作用に対してより効果的に機能するハロゲン原子を含むアルコールが挙げられる。ハロゲン原子を含むアルコールとしては、例えば前出の一般式： ROH における R で表されるアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子に置換されたアルコールが挙げられ、具体的には2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロパノール、2 - プロモエタノール、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールなどが挙げられる。アルコールは単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。系中におけるアルコールの濃度は10 mM～500 mMが望ましく、150 mM～350 mMがより望ましい。濃度が低すぎるとカーボンナノチューブの分散量を高める効果が発揮されないといった恐れがある一方、濃度が高すぎると共存するタンパク質の一部または全部を変性させたり沈殿させたりしてしまうといった恐れがある。

10

【0012】

本発明における水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散は、例えば水系媒体中にタンパク質とアルコールを存在せしめた後、過剰量のカーボンナノチューブを添加し、5～35 で1分間～1時間超音波処理することで行うことができる。この際、必要に応じて、水系媒体のpHを、系中に存在せしめるタンパク質の等電点から少なくとも3以上離れるように酸またはアルカリを用いて調整することが望ましい。タンパク質の等電点付近のpHでは、タンパク質の表面電荷が小さいため、カーボンナノチューブの分散作用が低いからである。超音波処理を行った後、遠心分離を行えば、カーボンナノチューブ分散水系溶液をその上澄み液として得ることができる。こうして得られたカーボンナノチューブ分散水系溶液は、タンパク質と高度に分散したカーボンナノチューブを多量に含む複合材料として、バイオマテリアルやドラッグデリバリーシステムなどの分野において利用することができる。

20

【0013】

なお、本発明において、水系媒体とは、50重量%～100重量%の水と0重量%～50重量%の水溶性有機溶媒とからなる媒体を意味する。水溶性有機溶媒としては、メタノールやエタノールなどのアルコールの他、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。水系媒体としてアルコールを含む水を用いた場合、そこにタンパク質とカーボンナノチューブを添加することで、本発明を実施することができる。必要に応じて、水系媒体には緩衝剤や防腐剤などの添加剤が含まれていてもよい。

30

【実施例】

【0014】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定して解釈されるものではない。

40

【0015】

実施例：

（実験方法）

50 mMのクエン酸・リン酸緩衝液、250 mMのアルコール、1.0 mg/mLのタンパク質を含有する10 mLの溶液（pH 3.4の溶液とpH 6.5の溶液の2種類）に、十分量の単層カーボンナノチューブ（Carbon Nanotechnologies社製）を添加し、ボルテックスミキサー（Vortex Genie 2, Scientific industries社製）で攪拌した後、20 で15分間超音波処理を行った（装置：UT-250S, Sharp社製）。その後、再び溶液をボルテックスミキサーで攪拌した後、再度、20 で15分間超音波処理を行った。溶液を室温で1時間放置した後、25 で30分間遠心分離（40,000 g）を行い（装置：

50

SRX-201, TOMY社製)、その上澄み液のVis-NIR吸収スペクトルを測定することで(装置:UV-3150, SHIMADZU社製)、上澄み液中のカーボンナノチューブの分散量を評価した(n=3)。なお、この実験においては、アルコールとして、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)、n-ブタノール(BuOH)、エタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)を用いた。また、タンパク質として、ペプシン(ブタ由来、pIは約1)、ヘモグロビン(ウシ由来、pIは約6.5)、卵白リゾチーム(ニワトリ由来、pIは約11)を用いた。また、比較対照として、アルコールを添加しないこと以外は上記と同様の実験を行った(n=3)。

(実験結果)

10

タンパク質としてペプシンを用いた場合、溶液のpHが3.4であるとカーボンナノチューブの分散が行えなかったが、溶液のpHが6.5では効果的に行うことができ、いずれのアルコールを添加した場合においても、アルコールを添加しない場合に比較して、カーボンナノチューブの分散量を大いに高めることができた(図1(A)参照、吸光度は600nm、“no additive”はアルコールを添加していない対照群(以下同じ))。一方、タンパク質としてヘモグロビンを用いた場合、溶液のpHが3.4ではカーボンナノチューブの分散を効果的に行うことができ、とりわけ2,2,2-トリフルオロエタノール、n-ブタノール、エタノールを添加した場合において、アルコールを添加しない場合に比較して、カーボンナノチューブの分散量を大いに高めることができたが(図1(B)参照、吸光度は900nm)、溶液のpHが6.5であるとカーボンナノチューブの分散が行えなかった。また、タンパク質として卵白リゾチームを用いた場合、溶液のpHが3.4ではカーボンナノチューブの分散を効果的に行うことができ、とりわけ1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノールを添加した場合において、アルコールを添加しない場合に比較して、カーボンナノチューブの分散量を大いに高めることができたが(図1(C)参照、吸光度は600nm)、溶液のpHが6.5であるとカーボンナノチューブの分散が行えなかった。以上の結果から、用いるタンパク質とアルコールの組み合わせを適宜選択し、タンパク質の等電点を考慮して溶液のpHを適切に調整することで、好適なタンパク質とアルコールの組み合わせと溶液のpHを設定することにより、タンパク質だけを用いる場合に比較して、水系媒体中へのカーボンナノチューブの分散量を大いに高めることができることがわかった。

20

30

【0016】

参考例:

実施例1において得られた、タンパク質としてペプシンを用いた場合のpHが6.5のカーボンナノチューブ分散液、タンパク質としてヘモグロビンを用いた場合のpHが3.4のカーボンナノチューブ分散液、タンパク質として卵白リゾチームを用いた場合のpHが3.4のカーボンナノチューブ分散液のそれぞれに対し、塩酸または水酸化ナトリウムを添加することでそのpHを変化させた後、遠心分離(18,000g)を行い、実施例と同様に、その上澄み液のVis-NIR吸収スペクトルを測定することで、上澄み液中のカーボンナノチューブの分散量を評価した(n=1)。結果をそれぞれ図2(A)~(C)に示す。図2から明らかなように、用いたタンパク質の等電点付近ではカーボンナノチューブの分散量は少なく、等電点から離れるにつれて分散量が高まった。以上の結果から、用いるタンパク質とアルコールの組み合わせの適切な選択と、溶液のpHの変更により、水系媒体中においてカーボンナノチューブの分散制御が行えることがわかった。

40

【産業上の利用可能性】

【0017】

本発明は、水系媒体中へのカーボンナノチューブの効果的な分散方法を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

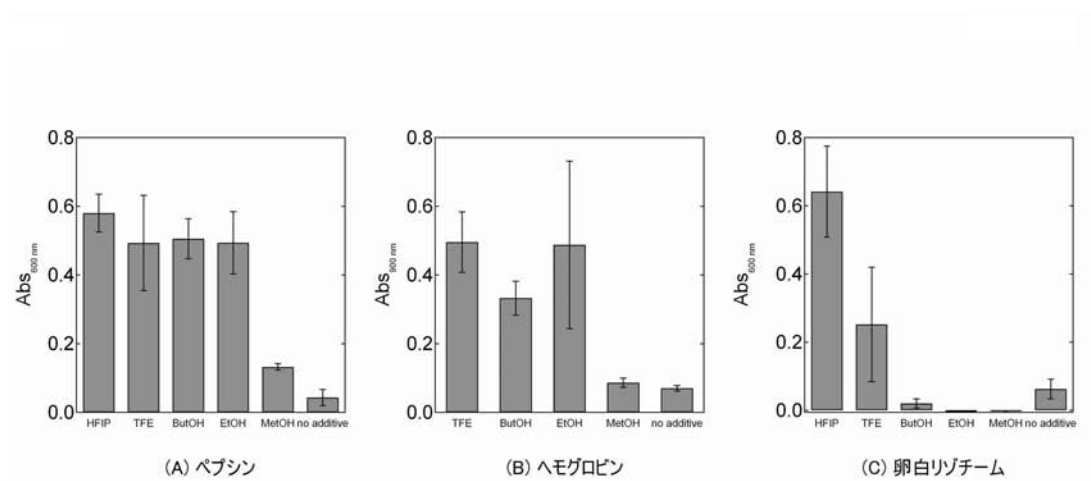
【図1】実施例における、タンパク質を用いて水系媒体中にカーボンナノチューブを分散

50

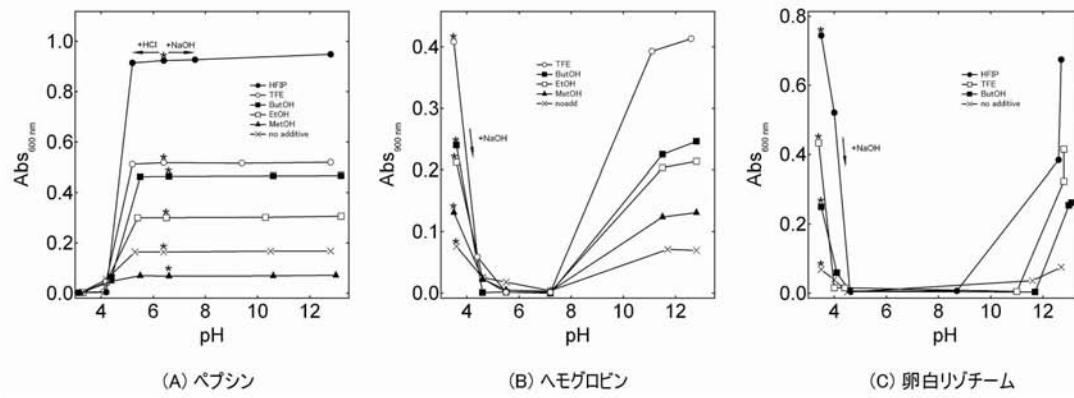
させる際の、カーボンナノチューブの分散量に対するアルコールの添加効果を示すグラフである。

【図2】参考例における、pHの値とカーボンナノチューブの分散量の関係を示すグラフである。なお、グラフ中の“*”は塩酸や水酸化ナトリウムの代わりに水を添加した溶液である。

【図1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 篤

茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内

(72)発明者 前田 優

東京都小金井市貫井北町 4 - 1 - 1 国立大学法人東京学芸大学内

F ターム(参考) 4D077 AB01 AC05 BA07 DC02Y DC12Y DC72Y DD62Y

4G065 AB03X AB03Y AB19X AB29Y BA07 BB06 CA11 EA01

4G146 AA12 AB06 AD17 CB10 CB16 CB19 CB35