窒化ホウ素ナノチューブの水中分散と機能化

澤田 敏樹¹・板東 義雄²・Dmitri Golberg²・芹澤 武^{1*}

Dispersion and Functionalization of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Solution

Toshiki SAWADA¹, Yoshio BANDO², Dmitri GOLBERG² and Takeshi SERIZAWA^{1*} (¹ Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan. ² International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.) serizawa@polymer.titech.ac.jp

One-dimensional inorganic nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs) are of intense scientific and technological interest due to their excellent physicochemical properties and potential applications. Because of strong van der Waals interactions and hydrophobic effects between sidewalls of the nanotubes, pristine nanotubes generally form bundled structures. This makes inorganic nanotubes difficult to incorporate into materials where individual nanotubes are required without damaging their properties. Inspired by recent successful isolation followed by functionalization of CNTs through various methods, dispersion of BNNTs towards applications has been developed via covalent and noncovalent approaches. Especially, wrapping of BNNTs by water-soluble synthetic polymers and biomolecules through weak interactions resulted in well dispersed BNNTs in aqueous solution without any changes in original physicochemical properties for biomedical applications. The nanohybrids composed of BNNTs and the polymers/biomolecules will open attractive opportunities for nanoscience and nanotechnology for next-generation hybrid materials.

(Received on August 29, 2015)

Key Words : Boron Nitride Nanotube, Nanomaterial, Dispersion, Synthetic Polymer, Biomolecule

1. 緒 言

近年、ナノチューブやナノワイヤー、ナノロッドといった一次元構造をもつナノマテリアルが、その一次元構造に起因する優れた物理化学的特性から広く注目を集めている¹⁾。一次元ナノマテリアルの特性は量子サイズ効果や高い比表面積に由来し、一般的なバルクマテリアルとは全く異なる性質を示す。そのため、一次元ナノマテリアルは高効率なエネルギー変換デバイスや環境に優しい技術のような新しいナノシステムを確立するための重要な素材となることが強く期待されている。中でも、カーボンナノチューブ (CNT) は代表的な一次元ナノマテリアルとして広く知られており、優れた電子的、光学的、熱的、機械的性質から様々な分野への応用を目指した研究が様々推進されている²⁾。構造的には、二次元炭素ナノマテリアルである炭素原子一層の厚さのグラフェンを一方向に巻き上げた構造をしており、その巻き上げる方向に

依存してその電気的性質が大きく変化することが知られている³⁾。CNTは自身の疎水性の高さに加え、側壁間の強いファンデルワールス相互作用により調製直後のCNTはバンドル化している。そのため、CNTの水や有機溶媒に対する分散性は低く、近年でも応用を妨げる原因となっており問題となっている。それらを解決するため、CNT側壁を様々な手法により修飾して機能化し、水や有機溶媒への分散性を向上させる研究が報告されている^{4,5)}。

一方で、同じ一次元のチューブ構造をもつ無機ナノマテリアルとして、CNTの炭素原子を窒素とホウ素で置換したアナログ構造をもつ窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) も近年注目を集めている。BNNTは1994年には理論的にその存在が予測され、1995年には実験的にその存在が報告された。CNTと比較して、BNNTは構造や直径に依存することなく5.5 eVの電子的バンドギャップをもち、化学的にも、熱や酸化条件でもより安定であることから、高

い耐候性をもつナノコンポジット材料やドラッグデリバリーのようなバイオメディカル材料としての応用が期待されている⁶⁾。しかしながら、BNNTはCNTと同様に疎水性の高い側壁をもち、ファンデルワールス相互作用を駆動力として互いに凝集してバンドル化することが知られている。そのため、BNNTもあらゆる溶媒に対して分散せず、CNTの場合と同様に応用する際の妨げとなっている⁷⁾。そのため、様々なアプローチにより疎水的なBNNT側壁を機能化し、水や有機溶媒といった望みの溶媒に対する分散性を向上させることが強く求められている。BNNTの合成と比較して、CNTの合成はより早く確立されたこともあり、CNTを共有結合により様々な分子で修飾する手法や、非共有結合的なラッピングにより機能化する手法は確立されつつある。しかしながらBNNTでは、高純度なBNNTを合成する有効な手法が確立されておらず、研究の発展が妨げられていた。数年前に、グラムスケールで高純度なBNNTを合成する手法が確立して以降、BNNTに関する研究の発展は飛躍的に向上したものの、BNNTの合成ならびに精製は、CNTと比較すると依然として困難であるのが現状である⁸⁾。そのため、BNNTに関する多くの研究は多層BNNTを用いて遂行されており、多層BNNTを効率良く溶媒に分散できる手法も報告されている。純度良く単層BNNTを得ることは多層BNNTと比較すると実験室スケールであっても困難である。単層ならびに多層BNNTのサイズや性質はそれぞれ異なっているものの、最外層の側壁の基本的な構造は同一である。そのため、多層BNNTを機能化するためのアプローチは単層BNNTにも適用できるものと期待される。

2. BNNTを機能化するためのアプローチの概観

2.1 共有結合を介した機能化

BNNT側壁を機能化する場合、主として三つのアプローチが可能である (Figure 1)。まず一つめの機能化アプローチは、BNNTの合成過程における不完全な結晶成長や合成後の激しい酸化処理によって生じる、アミノ基に代表されるBNNT側壁の欠陥を介した共有結合的な修飾である。また、ホウ素もしくは窒素化学を利用し、BNNTがもつホウ素もしくは窒素サイトを利用して共有結合的に修飾する手法も知られている。例えば、ZhiらはBNNTを100℃で120時間還流することにより得られる欠陥をもつBNNTのアミノ基と塩化ステアロイルを反応させる手法を展開している⁸⁾。得られる修飾BNNTはクロロホルム、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトン、トルエン、エタノールといった溶媒に対して分散性を示す。また、アミノ基末端のポリ (エチレングリコール) をBNNT側壁の欠陥のホウ素原子と反応させる手法や⁷⁾、BNNTを70℃で12時間熱処理し、直ちに数分間超音波照射することで

Figure 1 Schematic representation of dispersion and functionalization of bundled BNNT with different approaches.

BNNT側壁のホウ素原子がルイス酸として働き、様々なルイス塩基と反応させる手法⁹⁾、またBNNTの成長過程においてフッ素原子を共存させることで窒素原子にフッ素原子が共有結合的にドーピングされることでBNNTをフッ素化させる手法¹⁰⁾などが知られている。また、BNNTを水-ジメチルスルホキシド (DMSO) 混合溶媒中でオートクレープ処理することで、BNNT側壁のB-N結合にDMSOが環化付加した後に加水分解されることでB-N結合が開裂してBNNTがピーリングされることや¹¹⁾、アンモニア水中でBNNTを超音波照射することでアンモニアがホウ素原子にルイス酸として配位し、BN結合が加水分解されることでBNNTが短くなったり開裂したりすることなども報告されている¹²⁾。我々も最近、様々なアルコール中でBNNTに超音波照射することにより、窒化ホウ素ナノリボン (BNNR) が生成することを明らかにしている¹³⁾。この際、メタノールからヘキサノールまでのアルキル鎖長の異なる溶媒を用いたが、透過型電子顕微鏡 (TEM) ならびに原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した結果、アルコール鎖長が長い程効率的に加アルコール分解が起き、効率的にBNNRが生成することがわかった (Figure 2a-c)。また、赤外吸収 (IR) 測定の結果、得られたBNNRはB-O-C結合ならびにO-B-O結合を新たに持つことがわかり、BNNT側壁が加アルコール分解された結果としてBNNRが生成しているものと推察される。密度汎関数理論 (DFT) を用いたエネルギー計算の結果も、アルキル鎖長が長い程効率的に反応が進行することを支持しており、超音波照射環境においてアルコールの水酸基がBN結合に配位した後に、加アルコール分解が起きているものと考えられる (Figure 2d)。共有結合的にBNNTを機能化する最大の利点は、形成する化学結合が極めて安定であり、永続的であることである。しかしながら、当然ではあるが同時に最表面や側壁の構造に代表される初期の結晶構造や特性が変化し、結果としてBNNT固有の優れた特性が失われる可能性も併せもつといえる。

2.2 非共有結合を介した分散と機能化

一方で、 π 電子相互作用 (孤立電子対- π 相互作用) や

Figure 2 (a,b) TEM images of peeled BNNTs produced in propanol (a) and butanol (b). (c) The magnified image of framed region in (b). (c) Speculated mechanism for sonication-assisted alcoholysis of BNNT side walls in alcohols. Reproduced with permission from D. Kim *et al.*, *Chem. Commun.* **51**, 7104 (2015), Royal Society of Chemistry.

疎水性効果などを利用して非共有結合的にBNNTを高分子や生体分子でラッピングして分散するアプローチでは、よりマイルドにBNNTを機能化することができる (Figure 1). π 共役系高分子であるポリ[*m*-フェニレンビニレン-*co*-(2,5-ジオクトキシ-*p*-フェニレンビニレン)] (PmPV) がBNNTの非共有結合的なラッピングに利用できることが2005年に初めて報告され、PmPVでラッピングされたBNNTはクロロホルム、*N,N*-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランに分散し、水やエタノールには分散しないことが報告されている¹⁴⁾。他の高分子を用いた多くのアプローチも報告されており、それによりBNNTを有機溶媒へと分散させることには成功しているものの、水中での分散は依然として困難であった。BNNTの応用において大きく期待されている生物医学的な応用のためには、水中での分散は必須であるにもかかわらず、その達成例は少ないのが現状である。Zhiらは一重鎖DNAによりBNNTをラッピングすることで、BNNTが水中で安定に分散することを報告している¹⁵⁾。また、特定のレセプターに結合する糖からなる両親媒性のデンドリマーでBNNTをラッピングできることも報告されている。この際デンドリマーの末端にはピレンが導入されており、 π 電子相互作用の利用によりBNNTとの強い相互作用を獲得している。このシンプルな糖デンドリマーで機能化されたBNNTは、糖を介してタンパク質や細胞と特異的に相互作用することができ、バイオセンシングやバイオイメージングにBNNTが利用できる可能性が示されている¹⁶⁾。ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸四カリウム塩 (PTAS) がもつペリレンの π 電子を利用してPTASによりBNNTをラッピングす

ることができ、豊富なカルボキシ基により多様な金属イオンと相互作用できる^{17, 18)}。このPTASでラッピングしたBNNTを1180 °Cまで熱処理すると炭素ドーピングしたBNNTへと変換され、優れた半導体特性を示すことも報告されている¹⁹⁾。BNNTは高い耐熱性をもつため、ラッピング後に熱処理することで、ラッピングした分子のみを変換できる点も有用である。また、他のアプローチとして有機低分子や無機ナノ粒子をBNNT内部に入れる修飾も達成されている²⁰⁻²³⁾ (Figure 1)。上述した通り、これまでに共有結合ならびに非共有結合によりBNNTを修飾して分散させ、機能化できることが明らかになりつつあるが、BNNTは高い潜在応用性をもつことから、依然としてより多くのアプローチが求められており、今後も多様な機能化が達成されるものと期待される。

3. 非共有結合を利用したBNNTの水中分散ならびに機能化

BNNTの一次元構造ならびに優れた化学的な安定性から、熱伝導性向上のためのコンポジット材料や²⁴⁾、ドラッグデリバリーシステム (DDS)²⁵⁾、核磁気共鳴画像 (MRI) 法²⁶⁾、ホウ素中性子補足療法²⁷⁾といったナノバイオ材料としての利用が展開されてきた。BNNT側壁間の強いファンデルワールス相互作用ならびに疎水性効果により、調製直後の段階からBNNTはバンドル化した状態で存在しており、これによりあらゆる溶媒に対してBNNTは分散しない。しかしながら、特に生物医学的な応用を考えると、緩衝液のような水環境で良好に分散することが必須である。また、生物学的な機能を新たにBNNTに付与することも必要であり、BNNTの生体適合性を向上させることも重要となる。ナノバイオ材料としてBNNTを応用するためには、BNNT固有の性質を損なうことなく水中でBNNTを非共有結合的にラッピングし、幅広い機能を導入することが効果的であり、実際に様々な分子やアプローチによる機能化が達成されている。

3.1 合成高分子によるBNNTの非共有結合的な機能化

上述の通り、芳香族ユニットをもつ合成高分子はBNNT側壁と π 電子相互作用することができる。高分子溶液とBNNTを混合し、超音波照射するだけで高分子にラッピングされたBNNTが得られ、遠心分離により分散しなかったBNNTを除去するだけで、単一の分散液を得ることができる。PmPVを用いたBNNTの分散に端を発し、様々な合成高分子がBNNTを分散させるために利用されてきた。多くの高分子がBNNTを機能化させるための分散剤としてはたらくことが報告されているが、高分子とBNNTとの相互作用はまだ十分に理解はされていない。我々は、BNNTを水中に分散させるための分散剤としてポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) 誘導体 ((-) PPP)、ポリ(*p*-キシレンテトラヒドロチオフエン塩酸塩) (PXT)、

Figure 3 Chemical structures of water-soluble synthetic polymers used for dispersion of BNNTs.

ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム) (PSS), ポリ(ビニルスルホン酸ナトリウム) (PVS), ポリ(アクリル酸ナトリウム) (PAA) といった構造の異なる水溶性高分子を用い (Figure 3), それらの分散能を検討している²⁸⁾. それら高分子の中では (-) PPP が最も高い BNNT 分散能を示し, 広い π 共役系をもつ高分子がより効果的に BNNT と相互作用し, 分散剤として機能することを見出した. 一方で, (-) PPP に次ぐ BNNT 分散能をもつ PXT はシンプルな熱処理により PPV へと変換できることが知られている. PXT でラッピングされた BNNT を用いてフィルムを調製し, その後熱処理することで, 超純水を用いた静的接触角は 137° から 151° へと上昇し, BNNT を含む超疎水性フィルムを調製することもできた (Figure 4). 高分子と BNNT との相互作用は DFT 計算からも検討されており, モノマーの構造と BNNT の直径が相互作用の強度に影響するものの, 温度の影響はごくわずかであることが見出されている²⁹⁾. 興味深いことに, BNNT と高分子との相互作用は構造の類似した CNT との相互作用よりも強い傾向があり, BNNT が高機能性高分子コンポジット材料を構築するための優れた担体として働くことを示している.

3.2 生体分子による BNNT の非共有結合的な機能化

多様な合成ポリマーが BNNT を分散させるための機能化剤として利用できることが明らかになっているが, 合成高分子の生体適合性は一部を除いて明らかにはなっていない. 生物医学応用を考えた場合, 他の分子によるラッピングを検討する必要がある. そのため, 構造ならびに機能の多様性が高い生体分子は, 多くの場合が水溶性であることから, BNNT を水中に分散させて機能化するための分子として高い注目を集めている³⁰⁾. 生体由来の分子は生体適合性が高く, 特別な合成を必要としない点でも魅力的である. さらに, 生体分子は抗原-抗体, タンパク質 (あるいはペプチド) -タンパク質, 核酸-核酸, 核酸-タンパク質のように分子それぞれが特定の分子と特異的に相互作用する点も有用である. 実際に, 様々な生体分子の特性や

Figure 4 (a) Schematic representation of PXT into PPV on BNNTs through thermal process. (b, c) Scanning electron microscopy images of PXT-(b) and PPV-(c) functionalized BNNTs coated on silicon wafer substrates. Insets represent water droplets for static contact angle measurements. (d) Optical photograph of water droplets on films superhydrophobic PPV-functionalized BNNTs. Reproduced with permission from Z. Gao *et al.*, *Polym. J.* **45**, 567 (2013), Nature Publishing Group.

自己組織化能を利用する研究は, マテリアル化学の分野でも広く展開されている. さらに CNT の分散や機能化に多様な生体分子が利用できることを考えると, CNT と類似した構造をもつ BNNT でも, 同様に様々な生体分子が分散や機能化に利用できることが期待される.

3.2.1 ペプチドによる BNNT の水中分散

生物医学的な応用のためには, BNNT を水中に良く分散させることが必須である. ペプチドはそのアミノ酸配列 (一次配列) に応じて様々な機能をもつことが知られており, ある配列のペプチドは π - π スタッキングならびに疎水性効果を適切に利用することで, CNT の疎水的な側壁と良く相互作用することが報告されている³¹⁾. BNNT と CNT の構造の類似性を考えると, ペプチドが BNNT 側壁と同様に相互作用して BNNT を分散させることが期待できる. 我々は, 既に CNT に結合することが報告されている B3 ペプチド (配列: His-Trp-Ser-Ala-Trp-Trp-Ile-Arg-Ser-Asn-Gln-Ser) が, π 電子相互作用ならびに疎水性効果により BNNT と相互作用するものと期待した.

BNNT を B3 ペプチド溶液と混合し, 超音波照射した後, 遠心処理により分散しなかった BNNT を除去し, 上清に含まれる分散した BNNT を回収して特性評価した³²⁾ (Figure 5a). AFM 観察の結果, B3 ペプチドでラッピングされた BNNT は極めて良く分散していることがわかった (Figure 5b). 分光学的な解析から, B3 ペプチドと BNNT は π 電子相互作用を介して結合していることが示唆された. また B3 ペプチドのコンホメーション解析の結

Figure 5 (a) Optical photograph of water dispersion of B3 peptide-functionalized BNNTs. (b) AFM image of the B3 peptide-wrapped BNNTs on mica. Reproduced with permission from Z. Gao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4976 (2010), American Chemical Society.

果、溶液中では α ヘリックス構造を形成していることがわかり、B3ペプチドに多く含まれる芳香族アミノ酸(Trp)を適切に配置することでBNNTと相互作用しているものと考えられる。このペプチド修飾したBNNTはその高い分散性と固有の性質から、電子的、光学的、生物学的といった広い分野において利用できることが期待される。

3.2.2 DNAによるBNNTの水中分散と液晶材料としての応用

マテリアル科学において、高濃度のBNNT分散液を自在に調製することは、プロセスの可能性を増大させることができるため重要である。DNAは生体分子の中でも優れた特性をもつ代表的な生体分子の一つである。DNAはその構造から、 π 電子相互作用や疎水性効果によりBNNTと十分強く相互作用することが期待できる。Zhiらは、27塩基と比較的短い一本鎖DNAとBNNTとを混合して超音波照射し、効率的に高濃度BNNT分散液を調製した¹⁵⁾。シンプルな濾過プロセスによりBNNT分散液はネマチック液晶状態へと変化し、TEM観察からも良く配向していることが明らかになった。分光学的な解析から、 π 電子相互作用によりDNAとBNNTとが相互作用していることが示唆され、結果として高い分散性を獲得しているものと考えられる。溶液中ならびにバルクでのBNNTの自己組織化や相挙動を明らかにすることは、特に液晶を利用したマテリアル創製のためには重要であるが、DNAでラッピングしたBNNTの配向性はBNNT濃度や濾過プロセスにより制御することができ、新たなバイオデバイス素材としての応用が期待される。

3.2.3 フラビンモノヌクレオチドによるBNNTの水中分散と可視光発光マテリアルとしての応用

ペプチドやDNAといった生体分子がBNNTと相互作用できることが明らかになったものの、それら生体分子とBNNTとの相互作用は依然として複雑であり、現状では完全に理解することは困難である。この問題を解決するため、我々は芳香族をもつシンプルな構造をもつ分子量の小さな生体分子を適用することを考えた。フラビンモノヌクレオチド(FMN)はビタミンB2の誘導体であり、イソアロキサジン環とリン酸部位からなる(Figure 6a)。同様の

手法で超音波照射して得られたBNNTとFMNからなる混合物は、水中で安定に分散するFMNラッピングされたBNNTであることがわかった(Figure 6b)³³⁾。吸収スペクトル解析の結果、この場合も同様に π 電子相互作用が効果的に働いていることが示唆された。光学測定の結果、FMN-BNNTのナノハイブリッドは紫外光照射下では緑色に蛍光発光することがわかった。さらに、この蛍光の強度は広いpHや温度条件下で安定であることも明らかとなった。この蛍光発光するナノハイブリッドマテリアルは、生体システムでのイメージングや局所環境での検出といった、ナノスケールのバイオマーカーやバイオセンサーとして利用できることが期待される。

3.2.4 ヌクレオチドを介したBNNTの水中分散と量子ドットによる機能化

BNNT固有の蛍光は深紫外域にあるため、未修飾のBNNTそのものの蛍光を生物医学分野で応用することは困難である。DNAやRNAを構成するヌクレオチドは生化学において重要な分子ユニットであり、その構造は前述したFMNに類似していることから、ヌクレオチドもBNNTと相互作用することが期待される。中でも、グアノシン5'ーリン酸(GMP)は硫化カドミウムからなる量子ドット(CdS QD)と相互作用し、GMPでキャッピングされたCdS QD(CdS/GMP)を形成することが報告されている³⁴⁾。CdS/GMPはBNNTより広い可視光領域に蛍光を示すことから、BNNTをCdS/GMPで修飾できれば、BNNTを機能化するための優れた手法となると考えられる。

BNNTを分散させるためのヌクレオチドとして、我々はアデノシン5'ーリン酸(AMP)、アデノシン5'二リン酸(ADP)、アデノシン5'三リン酸(ATP)、GMP、アノシン5'二リン酸(GDP)、アノシン5'三リン酸(GTP)、ウリジン5'ーリン酸(UMP)、シチジン5'ーリン酸(CMP)、グアノシンを検討し、そのBNNT分散能を定量的に評価し

Figure 6 (a) Chemical structure of FMN. (b) Dispersion of FMN-wrapped BNNTs in aqueous solution under daylight and UV light (c) AFM image of FMN-wrapped BNNTs. Reproduced in part with permission from Z. Gao *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 627, (2011), American Chemical Society.

た³⁵⁾。その結果、モノヌクレオチドの分散能の序列は GMP > AMP $\approx$ UMP > CMPであった。また、モノヌクレオチドの分散能は他のヌクレオチドより高かった。高分解能 (HR) TEM 観察の結果、GMP をリンカーとして CdS により BNNT を修飾できていることがわかった (Figure 7)。さらなる光学的な特性解析の結果、この CdS/GMP@BNNT ナノハイブリッドは可視光領域に新たな蛍光を示すことがわかり、QD で機能化した BNNT が生物医学分野での応用に利用できる可能性を示した。

3.2.5 天然多糖を介した BNNT の水中分散とタンパク質による機能化

上述した検討から、ペプチド、DNA、FMN、ヌクレオチドが BNNT 側壁を修飾できる分散剤として機能することが明らかとなった。しかしながら、それら分子はいずれも正確な合成を要する。生体分子による BNNT の機能化をより促進するためには、天然由来の多糖のように安価に入手でき、高い生体適合性をもつ分子で BNNT を分散することが望ましい。我々は、天然多糖の中でも、分岐した複雑な構造をもつアラビアガム (GA) を用いた BNNT の機能化を検討した³⁶⁾。GA は高い水溶性をもち、また簡便にポスト機能化することもでき、GA をナノサイエンスやナノテクノロジーの分野に利用する研究は現在始まったばかりである。GA を用いてもバンドル化した BNNT を水中に分散させることに成功し、さらにストレプトアビジン (SAv)、リゾチーム (Lyz)、ウシ血清アルブミン (BA)、イムノグロブリン G (IgG) といった機能性タンパク質と BNNT 上の GA との静電的相互作用により、BNNT を機能化することができた (Figure 8)。BNNT 上に集積したタンパク質を利用することにより、BNNT を基にしたバイオデバイス素材として利用する重要な最初のステップとなる

ものと考えられる。

4. ま と め

BNNT の側壁はファンデルワールス相互作用ならびに疎水性効果により調製直後からバンドル化しており、応用の妨げとなってきた。共有結合により BNNT に新たな官能基や分子を導入する手法や、非共有結合により穏やかに BNNT を修飾する手法などにより BNNT を安定に分散させ、機能化へと導く研究が展開されてきた。本総説では、様々な手法による BNNT の機能化について解説した。特に、高分子あるいは生体分子による非共有結合的な BNNT ラッピングは、BNNT に高い分散性や新たな特性を付与できることを示した。いずれの場合においても、 π 電子相互作用ならびに疎水性効果を適切に利用することで、それら分子と BNNT 側壁が相互作用していることが示唆されている。さらにそれら分子で機能化された BNNT は、実際に超疎水性表面や可視光領域の蛍光発光、量子ドット修飾、タンパク質の固定化といった様々な応用が達成されている。高分子や生体分子による BNNT の表面修飾は、ドラッグや遺伝子のデリバリー、組織工学、ガンの治療、神経生物学といった生物医学分野における幅広い応用を可能とし、BNNT をナノバイオマテリアルとして利用する重要なキーステップである。BNNT の応用は着実に発展してはいるが、実際に実現するためにはさらなる研究を要する。BNNT の表面の機能化ならびに生物医学的な応用については理解が不十分な点も多く、毒性や生

Figure 7 (a) AFM image of GMP-modified BNNTs. (b) AFM image of GMP-capped CdS QDs. (c) AFM image of CdS/GMP@BNNT. (d) HR-TEM image of the nanohybrids. Inset shows the magnified image of squared region. Reproduced with permission from Z. Gao *et al.*, *Soft Matter* 7, 8753 (2011), Royal Society of Chemistry.

Figure 8 (a, b) AFM image of GA-wrapped BNNTs. (c-f) AFM images of protein-functionalized BNNTs. SAv (c), BSA (d), Lyz (e), and IgG (f) were utilized as functional proteins. Reproduced with permission from Z. Gao *et al.*, *RSC Adv.* 2, 600 (2012), Royal Society of Chemistry.

体適合性を詳細に理解する必要がある, また *in vitro* の実験のみならず *in vivo* での実験も十分に遂行される必要がある. BNNT の優れた特性や高い潜在応用性を考えると, 今後も様々な研究が行われ, 分野が発展することは疑いようがない. 様々な分子により BNNT を分散・機能化し, 幅広い分野において BNNT を応用することで, この一次元ナノマテリアルが新たなナノサイエンスやナノテクノロジーを切り拓くことが期待される.

謝辞

本総説では主に高正宏博士(現ボルドー大学), 金徳恩博士(現蔚山科学技術大学校)らが精力的に研究した成果をまとめた. ここに謝意を表する.

References

- 1) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H.: *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003)
- 2) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; Heer, W. A.: *Science*, **297**, 787 (2002)
- 3) Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C.: *Nature*, **391**, 59 (1998)
- 4) Zhao, Y. L.; Stoddart, J. F.: *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1161 (2009)
- 5) Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D.: *Chem. Rev.*, **110**, 5366 (2010)
- 6) Chen, Y.; Zou, J.; Campbell, S. J.; Caer, G. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2430 (2004)
- 7) Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Tang, C.; Honda, S.; Sato, K.; Kuwahara, H.; Golberg, D.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7932 (2005)
- 8) Golberg, D.; Bando, Y.; Huang, Y.; Terao, T.; Mitome, M.; Tang, C.; Zhi, C. Y.: *ACS Nano*, **4**, 2979 (2010)
- 9) Pal, S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R.: *J. Mater. Chem.*, **17**, 450 (2007)
- 10) Tang, C.; Bando, Y.; Huang, Y.; Yue, S.; Gu, C.; Xu, F.; Golberg, D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6552 (2005)
- 11) Lee, C. H.; Xie, M.; Kayastha, V.; Wang, J.; Yap, Y. K.: *Chem. Mater.*, **22**, 1782 (2010)
- 12) Lin, Y.; Williams, T. V.; Xu, T.-B.; Cao, W.; Elsayed-Ali, H. E.; Connell, J. W.: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2679 (2011)
- 13) Kim, D.; Nakajima, S.; Sawada, T.; Iwasaki, M.; Kawauchi, S.; Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; Serizawa, T.: *Chem. Commun.*, **51**, 7104 (2015)
- 14) Zhi, C.; Bando, Y.; Tang, C.; Xie, R.; Sekiguchi, T.; Golberg, D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15996 (2005)
- 15) Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Wang, W.; Tang, C.; Kuwahara, H.; Golberg, D.: *Chem. Asian J.*, **2**, 1581 (2007)
- 16) Chen, X.; Wu, P.; Rousseas, M.; Okawa, D.; Gartner, Z.; Zettl, A.; Bertozzi, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 890 (2009)
- 17) Wang, W.; Bando, Y.; Zhi, C. Y.; Fu, W.; Wang, E.; Golberg, D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8144 (2008)
- 18) Gou, G.; Pan, B.; Shi, L.: *ACS Nano*, **4**, 1313 (2010)
- 19) Mickelson, W.; Aloni, S.; Han, W.; Cumings, J.; Zettl, A.: *Science*, **300**, 467 (2003)
- 20) Han, W.; Kohler-Redlich, P.; Ernst, F.; Rühle, M.: *Chem. Mater.*, **11**, 3620 (1999)
- 21) Golberg, D.; Xu, F. -F.; Bando, Y.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **76**, 479 (2003)
- 22) Tang, C.; Bando, Y.; Golberg, D.; Ding, X.; Qi, S.: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6539 (2003)
- 23) Golberg, D.; Bando, Y.; Kurashima, K.; Sato, T.: *J. Nanosci. Nanotech.*, **1**, 49 (2001)
- 24) Bansal, N. P.; Hurst, J. B.; Choi, S. R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 388 (2006)
- 25) Ciofani, G.: *Expert Opin. Drug Deliv.*, **7**, 889 (2010)
- 26) Calucci, L.; Ciofani, G.; De Marchi, D.; Forte, C.; Menciassi, A.; Menichetti, L.; Positano, V.: *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2561 (2010)
- 27) Menichetti, L.; De Marchi, D.; Calucci, L.; Ciofani, G.; Menciassi, A.; Forte, C.: *Appl. Radiat. Isotopes*, **69**, 1725 (2011)
- 28) Gao, Z.; Fujioka, K.; Sawada, T.; Zhi, C.; Bando, Y.; Golberg, D.; Aizawa, M.; Serizawa, T.: *Polym. J.*, **45**, 567 (2013)
- 29) Nasrabadi, A. T.; Foroutan, M.: *J. Phys. Chem. B*, **114**, 15429 (2010)
- 30) Wang, X.; Liu, L. -H.; Ramström, O.; Yan, M.: *Exp. Biol. Med.*, **234**, 1128 (2009)
- 31) Wang, S.; Humphreys, E. S.; Chung, S.-Y.; Delduco, D. F.; Lustig, S. R.; Wang, H.; Parker, K. N.; Rizzo, N. W.; Subramoney, S.; Chiang, Y.-M.; Jagota, A.: *Nat. Mater.*, **2**, 196 (2003)
- 32) Gao, Z.; Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; Serizawa, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4976 (2010)
- 33) Gao, Z.; Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; Serizawa, T.: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 627 (2011)
- 34) Kumar, A.; Kumar, V.: *Inorg. Chem.*, **48**, 11032 (2009)
- 35) Gao, Z.; Sawada, T.; Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; Serizawa, T.: *Soft Matter*, **7**, 8753 (2011)
- 36) Gao, Z.; Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; Komiyama, M.; Serizawa, T.: *RSC Adv.*, **2**, 6200 (2012)

芹澤 武; 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻(〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-H121)教授, 博士(工学). 平成8年, 東京工業大学大学院生命理工学研究科バイオテクノロジー専攻修了博士(工学)取得. 専門は, 生体高分子.

Dmitri Golberg; 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)(〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1)MANA主任研究者, Ph.D.平成2年, Bardin Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow. 専門は, ナノマテリアル, ナノテクノロジー, 電子顕微鏡.

板東 義雄; 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)(〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1)MANA最高運営責任者, 理学博士. 昭和50年, 大阪大学大学院理学研究科無機及び物理化学専攻博士課程修了理学博士取得. 専門は, ナノマテリアル, ナノテクノロジー, 電子顕微鏡.

澤田 敏樹; 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻(〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-H121)助教, 博士(工学). 平成22年, 東京工業大学大学院生命理工学研究科生物プロセス専攻修了博士(工学)取得. 専門はソフトマテリアル, 生体高分子.