カーボンナノチューブ分散技術総論

中 嶋 直 敏・白 木 智 丈

Solubilization Technologies of Carbon Nanotubes

Naotoshi NAKASHIMA and Tomohiro SHIRAKI (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)

Carbon nanotubes (CNTs) have been central materials in the field of nanotechnology and nano-materials science due to their remarkable physical, physicochemical, thermal, mechanical and electrical properties. One of the key issues in the utilization of such seminal materials for basic researches together with the material applications is to develop a methodology to solubilize/disperse them in solvents since as-synthesized CNTs form tight bundled structures due to their strong van der Waals interaction (0.9 eV/nm) and are insoluble in many solvents. Solubilization/dispersion techniques can be categorized mainly into two methods, namely, 'chemical' and 'physical' modification. Solubilization/dispersion of CNTs based on the physical adsorption of dispersant molecules possesses several advantages such as the ease of preparation process and maintaining the intrinsic CNT properties, which show sharp contrast with the chemical modification. In this review article, general strategies for CNT solubilization as well as the applications of solubilized CNTs are described.

(Received on September 2, 2015)

Key Words : Carbon Nanotubes, Solubilization, Physical Modification, Interaction, Selective Sorting, Semiconducting, Metallic

1. はじめに—カーボンナノチューブの基本特性—

カーボンナノチューブ (CNT) はグラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしており、単層カーボンナノチューブ (SWNT)、2層カーボンナノチューブ (DWNT)、多層カーボンナノチューブ (MWNT) に分類される (図1)。SWNTは直径0.5～数nm, MWNTは5～100 nmである。長さは一般的には数百nm～数百 μ mであり、様々な直径、長さ分布をもつ混合物として得られる。

SWNTの巻き方を「カイラリティ」と呼ぶ¹²⁾。SWNTの電気物性、光学物性はカイラリティの違いにより異なる

ためにベクトル表示を用いて区別する。SWNTの展開図において原点 (基準点) と重なる点を決めることにより、一義的にSWNTのタイプを決める。ベクトル表示で、aベクトルとbベクトルを定義し、そのSWNTを (n, m) SWNTと2つの数字列を用いて表記する。この (n, m) をカイラル指数と呼ぶ。巻き方や直径は、カイラリティの違いにより異なる。n-mが3の倍数の時SWNTは金属性を、それ以外は半導体性を示す。 (n, n) のSWNTをアームチェア型、 $(n, 0)$ をSWNTをジグザグ型、それ以外のSWNTは、らせん型 (キラ型) である。

CNTは直径が数nmで、長さが数マイクロメートルに

中嶋 直敏：九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡744) 教授。昭和55年3月、九州大学大学院工学研究科博士課程単位修得退学。昭和55年4月、九州大学工学部助手。昭和57年5月、九州大学工学部助教授。昭和62年5月、長崎大学工学部助教授。平成5年4月、長崎大学工学部教授。平成13年4月、長崎大学大学院生産科学研究科物質科学専攻教授。平成16年4月、九州大学大学院工学研究院 教授。専門は、ナノカーボン科学、超分子科学。

白木 智丈：九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 (分子) (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744) 助教。博士 (工学)。平成20年、九州大学大学院工学府物質創造工学専攻卒業。専門は、高分子化学、超分子化学。

図1 CNTの構造 (上) SWNT, (中) DWNT, (下) MWNT

表1 CNTの特性

	SWNT	MWNT	比較物質
ヤング率 [GPa]	1000	270 - 950	180 - 240 (鋼鉄)
引張強度 [GPa]	13 - 53	11 - 150	0.38 - 1.55 (鋼鉄)
破断点伸度 [%]	16	15.6 - 17.5	15 - 50 (鉄鋼)
熱伝導率 [W/mK]	3000		420 (銀)
密度 [g/cm ³]	1.3 - 1.5	1.8 - 2.0	0.9 - 1.5 (高分子)
比表面積 [m ² /g]	1900 (開端前) 2700 (開端後)	直径に依存	1000 - 3500 (活性炭)

及ぶため、アスペクト比（～数千）が極めて大きく、特異な π -共役多環縮合構造により突出した機械的強度、電気伝導度、熱伝導度、光特性を有する（表1）。炭素のみから構成されるために比重は1.3～2.0 g/cm³程度と鋼の～1/5と非常に軽い。これらCNT一本における優れた物性を効率的に新規材料に反映させ、実用化につなげることがCNT研究で重要である。

CNTの極めて大きな魅力の一つが、その優れた機械的強度である。SWNTでおおよそ弾性率1 TPa、引っ張り強度13 - 53 GPa、破断点伸度16%、MWNTで弾性率270 - 950 TPa、引っ張り強度11 - 150 GPa、破断点伸度16%である。これらの値は表1に示すように金属材料と比較して優れており、「史上最強」の物質である。同じカーボン系材料として、近年急速に普及が進展している炭素繊維（カーボンファイバー）の物性値（弾性率：900 GPa、引っ張り強度：6.4 GPa、破断点伸度：2.2%）より圧倒的に優れている。

熱伝導度は、CNTが金属材料を凌駕する物性の一つである。円筒構造という特徴的な構造から、熱伝導のキャリアであるフォノンの散乱が抑制され、一次元構造上を長距離にわたって熱を伝播させることができ、SWNT、

MWNTともに1本単独では3,000 W/mKの熱伝導性を示す（理論値6,000 W/mK）。

CNTは共役系高分子であり、その発達した π 共役により吸収が赤外波長域まで拡張している。SWNT一本一本は特長ある光吸収挙動を示す。SWNTは一次元形状のためにバンド構造が量子化したファンホープ特異点と呼ばれる状態密度が特異的に高いバンド構造を示す。

2. CNT可溶化の重要性

CNTは突出した特性、機能をもつ1次元導電性分子ナノワイヤーであるが、固体状態では強い π - π 相互作用やファンデアワールス力により束（バンドル）構造体を形成し、水や汎用の溶媒には分散困難である。水や有機溶媒中での超音波照射により分散できるが、超音波照射を止めると、すぐさまバンドル状態に戻る。CNTを溶媒に分散可能にするためにはCNTの溶媒和を手助けする「可溶化剤」が必要になる。これによりCNTの利用、応用は飛躍的に広がる。CNTの可溶化はCNTの基礎研究、応用研究へのキーサイエンス・テクノロジーである¹⁻⁹⁾。

3. 化学修飾可溶化（共有結合による可溶化処理）

溶媒和を可能にする官能基を共有結合的にCNT表面に導入する手法が化学修飾可溶化である。これまでに多彩な化学修飾法が報告されている（詳細は文献1-8を参照して頂きたい）。共有結合による化学修飾は、修飾の度合いにもよるが、CNTを形成する結合を切断するのでCNTがもつ本来の性質が失われる可能性があるので留意が必要である。

最も一般的な手法は、CNTの強酸処理による表面酸化である。強酸（H₂SO₄/HNO₃ = 3/1 v/v, 40 - 70 °C）中でCNTに超音波照射を行うと、カルボン酸が導入された酸化CNTが合成できる。導入されたカルボン酸は水への親和性を高め（特にpH 5以上）、水への分散を容易にするとともに、これを利用して様々な置換基をCNTに導入できる。

4. 物理修飾可溶化（非共有結合による可溶化）

4.1 概要

非共有結合的な可溶化分子の導入方法としては、疎水性相互作用を利用する手法と、正味の引力的相互作用を用いて吸着させるアプローチに大別される。前者による可溶化は「ミセル可溶化」、後者は「物理吸着可溶化」である。それらの特徴を表2にまとめた。

4.2 低分子系CNT可溶化剤

種々の界面活性剤、例えばドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム（SDBS）、膜タンパク質可溶化剤として知られているコール酸ナトリウム

表2 物理修飾によるCNT可溶化の分類と特徴

可溶化剤	低分子系		ポリマー系	
可溶化手法	ミセル (水系)	物理吸着	ミセル	物理吸着
分子間相互作用	疎水性相互作用	π - π , CH- π , ファンデルワールス相互作用	疎水性相互作用	π - π , CH- π , ファンデルワールス相互作用
代表的な分子	界面活性剤分子	ピレン, ポルフィリン, コレステロール	高分子電解質, 両親媒性ブロック共重合体	DNA, 糖, 芳香族ポリマー, 共役系ポリマー
特徴	除去可能 大過剰必要	除去困難	効率的な可溶化可能 除去困難	

(SC), デオキシコール酸ナトリウム (DOC) などのステロイド系界面活性剤などがミセル可溶化剤としてよく使われる。これらのミセル水溶液中にSWNT (固体) を入れ、超音波照射 (バス型あるいはチップ型), 次に超遠心機による不溶部の分離によりSWNT溶解・分散溶液が得られる。一般に $100000 \times g$ 以上での超遠心操作で、孤立溶解SWNTが調製できる。可溶化のメカニズムとして、超音波照射により界面活性剤分子がCNTバンドル内に入り込み、ジッパーを外すようにバンドルをほぐし、界面活性剤が形成するミセルの疎水性内部空間にCNTが内包され、孤立溶解が達成される, というモデルが受け入れられている。

筆者らは多環芳香族基を有する有機分子が π - π 相互作用により強くCNT表面に物理吸着し、優れたCNT可溶化剤となると考えた。すなわち, 図2に示すように, 「多環芳香族基に極性基を連結すれば水中での可溶化が, 疎水基を連結すれば有機溶媒での可溶化が可能となる」というコンセプトを提案した¹⁰⁾。このコンセプトの実証のために,

図2 多環芳香族基をもつ分子によるカーボンナノチューブ可溶化のイメージ

図3に示すように, ベンゼン, ナフタレン, フェナンスレン, ピレンをCNT吸着ユニットとし, 極性基としてアンモニウム塩を連結した化合物を合成し, これらを用いて水中でのSWNT可溶化能を検証した。その結果フェニル基, ナフチル基をもつ化合物は可溶化を示さず, フェナンスレンを持つ化合物はわずかに可能化能を示し, ピレンをもつアンモニウム化合物はSWNTを非常によく溶解することを見出し, 提案のコンセプトが正しいことを示した。その後, 多彩な化学構造を持つピレン誘導体が合成され, CNT可溶化に利用されている。その効率的な吸着ゆえ可溶化のみならず, 金属ナノ粒子やタンパク質などをCNTに担持する際のリンカー分子としてもピレン誘導体は多く利用されている。多核芳香族では, アントラセン, ターフェニル, ペリレンなどの誘導体もCNTを可溶化する。

筆者らは巨大 π 系分子であるポルフィリンも物理吸着可溶化ユニットとして有効であることを世界に先駆けて報告した (図4)¹¹⁾。ポルフィリンは光合成中心を担う色素とであり, 電気化学や光化学の分野において膨大な研究が行われている機能性分子である。半導体性SWNTとの組み合わせは多くの光誘起電子移動の研究へと展開した。

低分子系の可溶化剤は, CNT上に吸着している可溶化分子と, バルク溶液中で遊離の状態にある可溶化分子とが動的な平衡状態にある。したがって透析操作で遊離の可溶化分子を除去するとバンドル化によりCNTが析出する。

4.3 高分子系CNT可溶化剤

高分子系の可溶化剤も低分子系と同様にミセル可溶化剤と物理吸着可溶化剤に分類できる¹⁻⁸⁾。ミセル可溶化剤としては疎水性ユニットと親水性ユニットからなるブロック共重合体が報告されている。例えばポリスチレン (PS) - ポリアクリル酸 (PAA) ブロック共重合体 (PS-PAA) によるCNTの水分散系では疎水性PS部をCNT側に, 親水性PAA部を水溶液側に向けることでミセル可溶化が生じる。多くのブロック共重合体によるCNT分散が報告されているが, 疎水性ユニットとしてはPSが, 親水

図4 SWNT可溶化を報告した最初のポルフィリンの化学構造式

図3 アンモニウムブロマイド (水溶性基) をもつ種々の多環芳香族化合物

性ユニットとしてはポリエチレンオキシド (PEO) 部位をもつものが多い。

物理吸着可溶化剤としては主鎖や側鎖が物理吸着性を示す高分子が用いられる。代表的なものとしては主鎖が π - π 相互作用により吸着するポリパラフェニレンビニレン誘導体などの共役系高分子や主鎖のCH- π 相互作用が重要な役割を果たすカルボキシメチルセルロースやキトサン、ゼラチンが知られている。また側鎖が物理吸着する高分子系可溶化剤としてはピレンやアントラセンなどの芳香族ユニットを導入したペンダント型共重合ポリマーが、有機溶媒中でSWNTを孤立溶解させる能力を有する。高分子系物理吸着可溶化剤の場合、多点でCNT表面と相互作用するために、バルク中に遊離している可溶化剤との交換が遅くなる。後述するDNAにおいては交換が極めて起こりにくく、遊離したDNAが存在しない状態であっても可溶化が達成できる。これらの事実は、高分子可溶化剤とCNTが安定な複合体を生成していることを示し、これまでに多彩な高分子/CNT複合体の応用研究が行われている。

筆者らはスーパーエンジニアリングプラスチックである機能性高分子の中から高分子系可溶化剤を探索し、高分子/CNT複合体の高機能化に関する研究を展開している¹⁻⁸⁾。ポリベンズイミダゾール (PBI) は耐熱性高分子であり、ポリイミド (PI) は、電子材料用部材として実用化されている高分子である。図5に示したスルホン酸塩型全芳香族PI (PI-1) は、ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの溶媒中でSWNTを極めて高効率に可溶化する (可溶化量はポリイミド1 mgで3 mgのSWNTを可溶化できる)。このような高濃度において溶液はゲル化するが、孤立溶解SWNTとはほぼ同じピークをもった近赤外吸収スペクトルを示す。PBIもSWNTを完全に孤立状態までバンドルを解いて可溶化できる。PI/CNT複合体からは超高強度材料が、PBI/CNT複合体からはエネルギー材料の創製が期待できる。

4.4 DNA/RNAによるCNT可溶化

CNT科学において大きな研究領域を形成している高分子系可溶化剤があり、それがDNAである。2003年に筆者ら¹²⁾は二本鎖DNAが (図6)、また、ほぼ同時にZhengら¹³⁾は一本鎖DNAがSWNTを溶液中に安定に分散させることを見出し、この複合材料は多くの分野で注目を集めている。一本鎖DNAとCNTは、DNA塩基との π - π 相互作用やNH- π 、CH- π 相互作用により吸着していることが計算解析から提案された。二本鎖DNAでは、超音波

処理の際に部分的に解けたDNA鎖の塩基対とSWNTによる π - π 相互作用や、二本鎖DNAの主溝とSWNTの相互作用により可溶化が進行すると推定される。DNA/CNT複合体に関しては、これまでに細胞取り込みやドラッグデリバリーシステムなどのバイオ応用を中心として多くの報告がある。DNAによるCNT可溶化は極めて安定で、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により存在する過剰なDNA (フリーDNA) とDNA/SWNT複合体を分離し、単離したフリーのDNAを含まないDNA/SWNT複合体の安定性をSECに再度注入するという手法で評価した実験で、単離後1ヵ月後においても複合体からのDNAの解離は見られなく、10量体程度のオリゴDNAで充分安定なハイブリッドを形成することがわかった。こうした高い複合化安定性は、CNTのバイオ分野への応用に重要である。

この吸着特性を利用して我々は、DNAとの置換反応のサーモダイナミクス (熱力学) パラメーターの算出に成功してきた¹⁴⁾。

5. 半導体性SWNTと金属性SWNTの分離

一層のSWNTは、半導体性SWNTと金属性SWNTの混合物であり、これらの特性は大きく異なるので、利用分野が異なる。従って、これらの分離が重要となる。分離法として、i) 化学反応を利用した分離法、ii) ブレークダウン法、iii) クロマトグラフィー法、iv) 密度勾配超遠心分離 (DGU) 法、v) 分子認識法、およびvi) 動的超分子の利用による分離、が挙げられる¹⁻⁹⁾。

i) は、金属性SWNTと半導体性SWNTの化学反応性の違いを利用したものである。ii) は、電極間にSWNTを配置し過電流を流すことで金属性SWNTを選択的に「焼き切る」方法である。iii) は、ゲルクロマトグラフィーを利用した分離である。産総研の片浦らは、アガロースゲル電気泳動 (これはDNAの分離に利用されている方法) で、金属性SWNTと半導体性SWNTの分離が可能であることを示した¹⁵⁾。後に電場印加なしでアガロースゲルを「絞る」だけでも金属性SWNT溶液が得られることが報告された。彼らはこの方法を発展させ、アガロースゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによる半導体性・金属性SWNTの分離を開発し (図7a) 大量分離への道を拓いた。iv) の密度勾配超遠心分離法 (DGU法) は、密度勾配によって試料の沈降速度の差を拡大させ、あるいは遠心力と

図5 PBI (左) とPI-1 (右) の化学構造式

図6 DNA/SWNT複合体の模式図

浮力とがつりあう密度が同じ場所に粒子のバンドを作ることによって、分離を行う方法であり (図7b), HersamらはこれをCNT分離に応用した¹⁶⁾。現在ではこの方法で分離されたそれぞれのSWNTが市販されている。現在DGU法は、その高い分離能から多くの研究者に注目され利用されているが、不純物として密度勾配用試薬であるiodixanol (コストも高い) を含み、精製が必要という欠点がある。

v) の分子認識法を用いた分離は、SWNT可溶化剤の「分子認識」を利用するものである。2007年に選択的可溶化能をもつ高分子が2つのグループからほぼ同時に報告された¹⁷⁻¹⁸⁾。どちらもポリフルオレン (polyfluorene; PFO) やPFO交互共重合ポリマー (図8a) が半導体性SWNTのみを可溶化するという報告であった。これらは、半導体性SWNTの高選択的可溶化を示す最初の論文であり、非常にセンセーショナルであった。選択性発現メカニズム、すなわちなぜ半導体SWNTのみを認識、溶解するのか謎が多い点にさらに研究者の好奇心を集め、次々と選択性を示す新たなPFO交互共重合体が報告された (図8b)。筆者らはPFOランダム共重合体 (図8c) においても選択性を確認し、共重合比によってもカイラリティ分布が変化することを報告した¹⁹⁾。PFOによる選択的可溶化には強い溶媒依存性があり、芳香族溶媒であるトルエン、キシレンおよびそれらの類縁体を溶媒として用いた時は選択性が見られる。ただし、収率は極めて低く、大量分取には

不向きである。それでも純度の高さは魅力的で、金属性SWNTの混入のために阻まれていたSWNTの半導体デバイス開発への道を開いたといえる。例えば、半導体性SWNTは高いオン/オフ比と移動度をもつ電界効果型トランジスタ (FET) の作製へ有望な材料であることが知られており、オン/オフ比 $>10^5$ と非常に大きい。筆者らは、金属ナノ粒子を担持可能なチオール基やポルフィリン基をもつPFO共重合体を合成し (図8d)、金属ナノ粒子をSWNTの長さ方向に沿って配列できることを示した²⁰⁾。これらを用いて作製したFETは、オン/オフ比が $\sim 10^5$ で、デバイスの移動特性は、金属ナノ粒子の有無で変化することを報告した。ArnoldらはPFO/半導体性SWNTを太陽電池に組み込むことで近赤外光からのエネルギー取り出しに成功した²¹⁾。これにより従来の色素では回収できなかった近赤外領域の太陽光エネルギーを回収できることを示した。応用はFETにとどまらない。今後の展開が期待できる。

vi) は、筆者らが最近開発した「可溶化剤フリーの高効率分離法」である²²⁾。分子設計の指針として、第一に半導体性選択性を付与すること、第二に可溶化剤が除去可能であること、そして第三に可溶化剤の再利用を達成することを目的とした (図9)。分子デザインとしては、アルキル側鎖を9,9'-位にもつフルオレンの2,7-部位に、金属配位部位として1,10-フェナントロリンをSonogashiraカップリングで π 共役を保ちつつ導入することで半導体選択性を狙っ

図7 半導体性/金属性SWNT分離操作のスキーム (概念図)

(a) クロマトグラフィー法を使った分離法, (b) DGU法にもとづく分離法

図8 半導体性SWNT 選択的可溶化能を有するPFOと共重合体

た. ここでは, 超分子ポリマーの最終的な形状を直線型とする. 最大の特徴である可溶化剤の除去は, 超分子の可逆な結合の利用という特徴に基づいた単純明快な手法である. ここでは, フェナントロリンの窒素原子を酸添加によりプロトン化することで, 超分子ポリマーの解離を行った. トリフルオロ酢酸を用い, 配位子に対して過剰量の酸添加を行ったところ, 速やかに黒い沈殿が生成し, これを濾過および洗浄することで, 可溶化剤を除去した半導体性SWNTを固体として得られる. 剥離された可溶化剤については, 配位子を中和し, 簡単に再生することができ, そのまま新たな可溶化実験に利用することができる.

半導体性SWNTの選択的な可溶化法とそれに引き続く可溶化剤の除去方法の確立は, 実用的な視点から見ても, SWNTの半導体デバイス応用への道を開いたといえる. 超分子化学的手法の導入は, 半導体性SWNTの化学的精製にとどまらず, バラエティ豊かな金属錯体のもつ配位構造を利用した, 精密なカイラリティ認識能制御の可能性を示したものである.

6. ま と め

CNTの溶媒(溶剤)への可溶化, 機能化研究が始まり, 約15年が経過し, この間に研究はめざましく進展した. 可溶化(分散)CNT(CNTインク)は, CNTの応用展開の鍵を握っており, 既存の複合材料では到達できない物性・機能を示す新しいナノ複合材料を創製する²³⁻²⁶⁾. 少量のCNT添加でも導電性の付与や機械的強度の増大した多岐にわたるナノ複合材料が創製できる. CNTを材料とした燃料電池触媒への応用展開も進展しており²⁴⁻²⁶⁾, 透明導電性CNTフィルムも実用化/市場展開が進行中である. 可溶化を基盤とした金属性SWNTと半導体SWNTの利用により, 更なる高機能化, 高性能化がデザインでき, デバイス分野でのブレークスルーが期待できる.

可溶化CNTは, CNTの基礎科学に於いても重要である. なぜなら, 可溶化CNTの利用により, 個々のカイラリティのSWNTの電子準位(酸化電位, 還元電位, フェルミ準位, 仕事関数)を精密に決定できるからである. さらに, 正及び負のトリオン(電荷を持ったエキシトン)の存

図9 超分子型可溶化剤を用いたSWNTの半導体性カイラリティ選択的可溶化のサイクル

在も可溶化CNTの利用により明らかになった。

このように、CNTは、溶媒への分散／溶解により、実に多彩な分野への応用、用途展開が可能であり、実用化へ向けた研究は、今後ますます加速すると思われる。

Reference

- 1) Nakashima, N.; Fujigaya T.: *Chem. Lett.*, **36**, 692-697 (2007)
- 2) Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *Poly. J.* (Review article), **40**, 577-589 (2008)
- 3) Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *J. Nanoscience Nanotechnol.* **12**, 1739-1747 (2012)
- 4) Nakashima, N.: "Takanhoukouzoku Bunshi niyoru Kabonnanotyubu no Kayouka Kinouka", "Kogyouyou Tanso Zairyo, Nano Kabon Zairyo no Hyomensyori", (in Japanese) Gijyutu Jyohou kyokai ed., Tokyo, pp.89-95 (2011)
- 5) Nakashima, N.; Fujigaya T.: "Kabon Nanotyubu Gurafen", Saisentan Zairyo Sisutemu, Ist, Society of Polymer Science Japan ed., Kyoritu Syuppan, Tokyo (2012)
- 6) Nakashima, N. ed.: "Kabon Nanotyubu Gurafen Bunsan Gijyutu no Kougyouka to Kinoutenkai", S&T Publishing, Tokyo, PP.1-133 (2014) Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 024802-024823 (2015)
- 7) Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 024802-024823 (2015)
- 8) Nakashima, N.: "Takanhoukouzoku Bunshi niyoru Kabonnanotyubu no Kayouka Kinouka Denkaishitu heno Ouyou", "Doudensei Fira, Douden Jyozai no bunsansei koujou, Hyouka, Ouyou", Gijyutuj Jyohou kyokai ed., Tokyo, pp.269-273 (2015)
- 9) Toshimitsu, F.; Nakashima, N.: "Koujyundo Handoutaisei Kabon Nanotyubu no Kourituteki Bunri -Dainamiku Tyobunshi Haii Kabaku ni Motozuita Bunrizai no Kaihatsu-", Kagaku, Kagaku Dojin, **70**, 41-44 (2015)
- 10) Nakashima, N.; Tomonari, Y.; Murakami, H.: *Chem. Lett.*, **31**, 638-639 (2002)
- 11) Murakami, H.; Nomura, T.; Nakashima, N.: *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 481-485 (2003)
- 12) Nakashima, N.; Okuzono, S.; Murakami, H.; Nakai T.; Yoshikawa, K.: *Chem. Lett.*, **32**, 456-457 (2003)
- 13) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke Ellen, D.; Diner Bruce, A.; McLean

Robert, S.; Lustig Steve, R.; Richardson Raymond E.; Tassi Nancy, G.: *Nat. Mater.*, **2**, 338-342 (2003)

- 14) Kato, Y.; Inoue, A.; Niidome, Y.; Nakashima, N.: *Sci. Rep.*, **2**, article number: 733 (2012)
- 15) Tanaka, T.; Jin, H.; Miyata, Y.; Kataura, H.: *Appl. Phys. Express*, **1**, 1140011-1140013 (2008)
- 16) Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C.: *Nat. Nanotech.*, **6**, 60-65 (2006)
- 17) Nish, A.; Hwang, J.-Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J.: *Nat. Nanotech.*, **2**, 640-646 (2007)
- 18) Chen, F.; Wang, B.; Chen, Y.; Li, L.-J.: *Nano Lett.*, **7**, 3013-3017 (2007)
- 19) Ozawa, H.; Fujigaya, T.; Niidome, Y.; Hotta, N.; Fujiki, M.; Nakashima, N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2651-2657 (2011)
- 20) Ozawa, H.; Yi, X.; Fujigaya, T.; Niidome, Y.; Asano T.; Nakashima, N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14771-14777 (2011)
- 21) Bindl, D. J.; Wu, M.-Y.; Prehn, F. C.; Arnold, M. S.: *Nano Lett.*, **11**, 455-460 (2010)
- 22) Toshimitsu, F.; Nakashima, N.: *Nat. Commun.*, **5**, 5041 (2014)
- 23) Fukumaru, T.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *Sci. Rep.*, **5**, art no. 7951 (2015)
- 24) Berber, M. R.; Fujigaya, T.; Sasak, K.; Nakashima, N.: *Sci. Rep.*, **3**, art. no. 1764 (2013)
- 25) Hafez, I. H.; Berber, M. R.; Fujigaya, T.; Nakashima, N.: *Sci. Rep.*, **4**, art no.6295 (2014)
- 26) Yang, Z.; Nakashima, N.: *Sci. Rep.*, **5**, art no. 12236 (2015)

日本語表記参考文献

- 4) 中嶋直敏：「多環芳香族分子によるカーボンナノチューブの可溶化機能化」, "工業用炭素材料, ナノカーボン材料の表面処理", 技術情報協会編, pp.89-95 (2011)
- 5) 中嶋直敏, 藤ヶ谷剛彦：カーボンナノチューブ・グラフェン, 最先端材料システム第1巻, 高分子学会編, 共立出版 (2012)
- 6) 中嶋直敏, 監修：カーボンナノチューブ・グラフェン分散技術の工業化と機能展開, S&T出版, pp.1-133 (2014).
- 7) 中嶋直敏：「多環芳香族分子によるカーボンナノチューブの可溶化, 機能化, 電解質等への応用」, "導電性フィラー, 導電助剤の分散性向上, 評価, 応用", 技術情報協会, pp.269-273 (2015)
- 9) 利光史行, 中嶋直敏：高純度半導体性カーボンナノチューブの高効率分離－ダイナミック超分子配位化学に基づいた分離剤の開発－, 化学, 化学同人, **70**, 41-44 (2015)