

PRESS RELEASE (2022/11/22)

カーボンナノチューブの近赤外発光の波長制御・高機能化技術を開発 -バイオイメージングや先端光科学技術の開発に期待-

ポイント

- ① 化学修飾により欠陥^{※1}導入を行ったカーボンナノチューブは近赤外発光を示し、さらなる高機能素子開発のために発光特性を決定づける欠陥構造を制御する技術開発が求められている。
- ② 本研究で従来技術よりも長波長化した発光を選択的に示す欠陥構造を形成させるための修飾分子の設計指針を開拓した。さらに本設計がクリックケミストリー^{※2}によって多様に分子を事後修飾できることを示した。
- ③ 今後、高深度・高分解能のバイオイメージングや医療センシング材料、通信帯域に対応した室温単一光子発生素子などの量子技術開発に貢献することが期待。

概要

炭素原子のみで構成されるカーボンナノチューブは、近赤外領域の発光を示す特性を有し、バイオイメージングや通信技術など先端光技術への応用が期待されています。一方で、一般にカーボンナノチューブの発光効率は低く（1%未満）、発光波長もチューブの構造で決定される制限がありました。最近、カーボンナノチューブに化学修飾を行い部分的な欠陥形成を行うことで、発光効率が向上し発光波長が変化した新たな欠陥発光を生み出せることがわかってきました。しかし、従来技術では修飾反応の違いによらず類似の発光特性が観測されており、さらなる光機能創出には欠陥構造を変化させて選択的に異なる発光波長を生み出すなどの新たな修飾技術を開発することが求められていました。

九州大学大学院工学研究院および九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I²CNER）の白木智丈准教授、藤ヶ谷剛彦教授、加藤幸一郎准教授および同大学工学府博士課程3年の余博達氏、修士課程の仲禎一氏、青木榛花氏(研究当時)、理化学研究所光量子工学研究センターの加藤雄一郎チームリーダー、山下大喜訪問研究員、藤井瞬基礎科学特別研究員(研究当時)らの研究グループは、修飾分子にナノチューブと相互作用をする部位を新たに導入する分子設計を開発し、従来技術よりも大きく長波長化させた欠陥発光を示す欠陥配置を選択的に形成させることに成功しました。さらに今回の設計では、クリックケミストリーという技術を使って、形成させた欠陥部位に選択的かつ高効率に別の分子を後修飾できることを明らかにしました。

今回の発見は、ナノチューブ上に任意の欠陥構造を形成させるという科学的に新しい手法を提供するだけでなく、近赤外光を利用した先端光科学技術の開発に貢献すると期待されます。

本研究成果は、2022年11月17日（木）に米国化学会の国際学術誌「ACS Nano」にオンライン掲載されました。



欠陥発光を示す修飾カーボンナノチューブの模式図

カーボンナノチューブの化学修飾に用いる分子の構造設計を基に長波長化した近赤外発光を示し、高輝度化や分子の後修飾が可能な修飾ナノチューブを開発

【研究の背景と経緯】

炭素原子のみで構成されるカーボンナノチューブ（図1）は、優れた機械的特性、電気・熱伝導、光学特性（近赤外域での光吸収・発光）など多様な機能性をもつナノ材料です。中でも、近赤外発光は生体への光透過性の高さや散乱が少ない領域の光であることから、バイオイメージングや通信技術など先端光技術への応用が期待されています。一方で、一般にカーボンナノチューブの発光効率は低く（1%未満）、発光波長もチューブの構造で決定される制限がありました。最近、カーボンナノチューブに化学修飾を行い部分的な欠陥形成を行うことで、発光効率が向上し発光波長が変化した新たな欠陥発光を生み出せることがわかってきました。本材料では、チューブ中の欠陥の配置を制御することが発光特性を制御する要因となりうるということが実験的にも理論的にも示されてきました。しかし、従来技術においては異なる修飾反応を用いた場合にも類似の発光特性が観測されていました。そのため、新規近赤外発光素子としてさらなる機能創出・性能向上を実現するためには、欠陥構造を変化させて選択的に異なる発光波長を作り出すなどの新たな修飾技術を開拓することが求められていました。

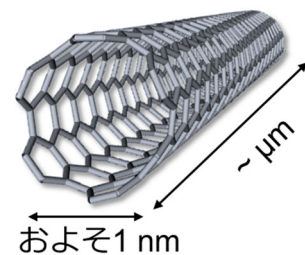


図1 カーボンナノチューブ（単層構造）の模式図

【研究の内容と成果】

カーボンナノチューブの化学修飾では、チューブ壁面を構成している炭素原子と分子が新たに結合を形成します。その際、カーボンナノチューブ中の炭素の状態変化（軌道の混成が sp^2 型から sp^3 型へと変換）が起きます。これにより、 sp^2 型炭素の連続構造で構成されていたナノチューブの壁の一部に混成の異なる sp^3 炭素が欠陥として導入されることになります。その結果、導入された欠陥によって、カーボンナノチューブの電子構造を変換することができ、発光性の新たな電子準位が形成されることで、上述の欠陥発光の機能が生み出されます。

最近の研究によって、欠陥発光の波長は化学修飾で導入された sp^3 炭素同士の隣接配置の相対的な位置の違いが重要な因子となることが示されてきました。しかしながら、通常異なる修飾反応を用いて修飾カーボンナノチューブを合成した場合も欠陥発光は類似の発光波長となっており、欠陥構造をより高度に制御するための化学修飾技術を開拓することが求められていました。当研究グループでは、修飾分子の分子設計をもとに修飾カーボンナノチューブを機能化させる研究を行ってきました。今回その基礎知見を応用して、修飾分子にカーボンナノチューブと積極的に相互作用する π 共役構造をもつ部位を置換基として導入することによって、従来観測されていた欠陥発光（今回主に用いたナノチューブでは約1140 nm）よりも大幅に長波長化した発光（1260 nm）を選択的に創出することに成功しました。さらに、種々の π 共役系構造をもつ置換基の作用を検討することで、本戦略が長波長の欠陥発光を生み出すための分子設計指針として一般性があることを示し、新たな欠陥構造制御技術を開拓することに成功しました。それ以外にも、その欠陥発光をより高輝度化（2.8倍）させることやクリックケミストリーを利用した欠陥部位への他の分子の後修飾（図3）が行えることを示

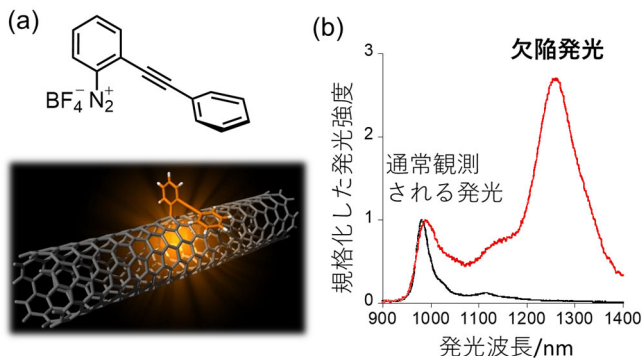


図2 (a)本研究で開発した修飾分子の化学構造例と修飾カーボンナノチューブの模式図。本修飾分子はナノチューブとの反応部位（図中 N_2^+ ）の隣接した位置に、相互作用部位となる π 共役系構造もつ部位を導入しています。(b)観測された近赤外発光スペクトル：未修飾カーボンナノチューブ（黒線）、修飾カーボンナノチューブ（赤線）。

し、今回開発した技術が欠陥発光特性を示す修飾カーボンナノチューブの高度な機能化を実現する新手法になることを明らかにしました。

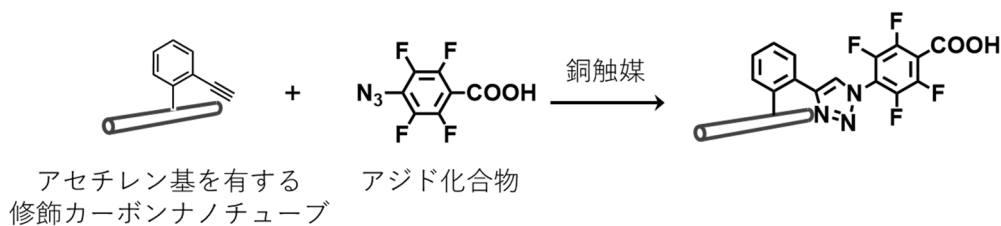


図3 クリックケミストリーを利用して行った本研究の修飾カーボンナノチューブへの後修飾反応。修飾カーボンナノチューブ上のアセチレン基を利用して銅触媒存在下でアジド化合物を反応させると、高効率・高選択的にアジド化合物由来の新しい分子構造をナノチューブ上の欠陥位置に導入することができます。

【今後の展開】

修飾カーボンナノチューブが示す欠陥発光は波長 1000 nm 以上の近赤外領域に現れ、様々な先端光科学技術への応用が期待されます。例えば、生体透過性の高い光領域として知られる生体第二・第三窓（それぞれ、1000～1350 nm と 1550～1870 nm が該当）と呼ばれる波長領域が利用できることで、生体深部かつ高解像度のバイオイメージングや医療診断のための光プローブ材料の開発が考えられます。これ以外にも、1250 nm 以上の通信帯域の光を用いて通信技術へ応用することできるため量子通信技術などの量子技術開発のための新素材として貢献できると考えられます。

【用語解説】

(※1) 欠陥

一般に無機半導体のような材料は、ある種の元素が周期的に規則正しく配列した結晶構造により形成されています。ここに、異種元素の導入や構成元素の欠損、また今回のように結合混成の変化が起きると、その部位が構造の欠陥となります。この欠陥導入によって、結晶構造の対称性や電子的特性の変化が起きることで、新たな機能が発現しうることから、新材料・高機能性材料の創出手段として注目されています。

(※2) クリックケミストリー

ベルトがバックルで“カチッ”と固定されるように、分子同士を高効率かつ高選択的に結合できる化学反応の総称。クリックケミストリーは 2022 年のノーベル化学賞を授与され、今後様々な分野への応用も期待されています。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費（JP22H01910, JP19H02557, JP20H02558, JP20J00817, JP22K14624, JP22K14625）、九州大学工学研究院工学研究新分野開拓助成、MEXT ナノテクノロジープラットフォーム事業の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：ACS Nano

タイトル： *ortho*-Substituted Aryldiazonium Design for the Defect Configuration-Controlled Photoluminescent Functionalization of Chiral Single-Walled Carbon Nanotubes

著者名： Boda Yu, Sadahito Naka, Haruka Aoki, Koichiro Kato, Daiki Yamashita, Shun Fujii, Yuichiro K. Kato, Tsuyohiko Fujigaya, Tomohiro Shiraki

D O I : 10.1021/acsnano.2c09897

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院工学研究院 准教授 白木 智丈 (シラキ トモヒロ)

TEL : 092-802-2841 FAX : 092-802-2841

Mail : shiraki.tomohiro.992@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

理化学研究所 広報室 報道担当

TEL : 050-3495-0247

Mail : ex-press@ml.riken.jp