

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651122

研究課題名（和文）ゲルを用いた金属型カーボンナノチューブの単一構造分離

研究課題名（英文）Single structure separation of metallic carbon nanotubes using gel

研究代表者

田中 文士（TANAKA TAKESHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長

研究者番号：30415707

研究成果の概要（和文）：

金属型の単層カーボンナノチューブの構造分離では、初発材料に半導体型カーボンナノチューブと分離した金属型カーボンナノチューブを用い、長いゲルカラムを使用することにより、異なる構造の金属型カーボンナノチューブを分離することに成功した。分離原理については、100種類を超える界面活性剤のスクリーニングから、分離に使用可能な界面活性剤の共通点と特性を見出し、また、金属型と半導体型のカーボンナノチューブのゲルに対する相互作用を熱力学的視点から解明した。

研究成果の概要（英文）：

Chirality separation of metallic single-wall carbon nanotubes was succeeded by using long gel column and metallic carbon nanotubes pre-separated from semiconducting ones as a starting material. From the screening of 100 kinds of surfactants, common feature of surfactants that can be used for metal/semiconductor separation was clarified. The interaction between gel and metallic or semiconducting nanotubes were investigated from the view point of thermodynamics.

交付決定額

（金額単位：円）

交付決定額	直接経費	間接経費	合計
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ、ゲル、分離、金属型

1. 研究開始当初の背景

| 単層カーボンナノチューブはグラフェン

シートが筒状に閉じた、直径が約 1 nm で長さが数  $\mu\text{m}$  にもなるナノワイヤーである。構造（カイラリティ）によって金属的にも半導体的にもなる上、優れた特性（強靱、高電流密度、高移動度、高熱伝導性など）を持つが、現存の合成法では金属型と半導体型の混合物しか得られない。提案者はバイオテクノロジーの分離法を単層カーボンナノチューブに応用し、大量生産にも適用可能な極めて優れた金属型・半導体型単層カーボンナノチューブの分離法を開発した。さらに、独自に開発したマルチカラムオーバーローディング法（直列に連結したカラムに大過剰の試料を投入する分離方法、図 1）を用いて、単一構造の半導体型単層カーボンナノチューブを得られるまでになっていた。提案者らの結果も含めてこれまでに単一構造の単層カーボンナノチューブを分離したという報告がいくつかあるが、非常に興味深いことに、単一構造の金属型単層カーボンナノチューブを単離したという報告は存在せず、得られるものは半導体型単層カーボンナノチューブに限られていた。提案者は従来の分離とは逆に、金属型単層カーボンナノチューブがゲルに吸着するという特異な条件を発見した。

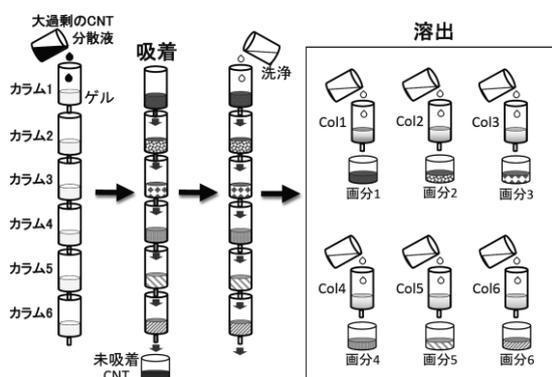


図 1 マルチカラムオーバーローディング法による単一構造半導体型単層カーボンナノチューブの分離。

## 2. 研究の目的

本提案では、提案者が見出した独創的な新規分離現象を元に、世界的にも前例の無い、単一構造の金属型単層カーボンナノチューブを分離する方法の確立、を第 1 の目標とする。その他、ゲルを用いた金属型・半導体型単層カーボンナノチューブの分離原理解

明、得られた単一構造金属型単層カーボンナノチューブの詳細な解析、を行う。

## 3. 研究の方法

単一構造金属型単層カーボンナノチューブの分離法の確立

これまでゲルを用いた分離法では、金属型単層カーボンナノチューブはゲルに吸着せず、半導体型単層カーボンナノチューブのみがゲルに吸着して分離されていた。また提案者らは、半導体型単層カーボンナノチューブの吸着条件や溶出条件を厳密に制御することによって、異なる直径、あるいは単一カイラリティの半導体型単層カーボンナノチューブを得ることに成功している。本研究では、提案者が独自に見出した、これまでの分離とは逆の「金属型単層カーボンナノチューブがゲルに選択的に吸着」する条件を元に、単層カーボンナノチューブの吸着と溶出を厳密に制御することで、単一構造の金属型単層カーボンナノチューブの分離を実現する。

分離の条件検討は、カラム法を基本に行う。方針としては、通常のカラム分離で行われる、単体に吸着した物質の溶出条件を変えて回収する方法、に加えて、提案者らが独自に開発した、マルチカラムオーバーローディング法、の 2 方向から検討する。マルチカラムオーバーローディング法では単一構造の半導体型単層カーボンナノチューブの分離に成功しており、金属型単層カーボンナノチューブの分離にも期待がおける。逆転現象の発見からまだ日も浅く、基本的な条件検討を行っていない状況にある。まずは、基本的な条件検討（吸着液と溶出液の界面活性剤や塩の種類と濃度、pH、ゲルの種類など）を検討する。これまでの分離の経験から、単層カーボンナノチューブの純度、孤立性、長さなどの他、分離溶液の pH などが、分離に影響を及ぼすことがあることが分かっており、これらのパラメータに注意を払い条件検討を行う。

分離した金属型単層カーボンナノチューブのカイラリティ純度に関しては、光吸収スペクトルにより簡易的な評価を行い、より詳細な解析には、ラマンスペクトル測定により行う。

## 4. 研究成果

平成 23 年度は、単一構造の金属型単層カーボンナノチューブを得ることを目的に実験を行った。単層カーボンナノチューブをカラムに吸着させたのち段階溶出方法と、大量の単層カーボンナノチューブ分散液を直列に連結したカラムに投入することによる分離を行ったが、顕著な分離を認めることが出来なかった。一方で、デオキシコール酸で分散した単層カーボンナノチューブを用いて、ゲルに対する吸着と脱着により、単層カーボンナノチューブとその他不純物（アモルファスカーボンなど）を分離できることを見出した。興味深いことに、分離した金属型単層カーボンナノチューブを出発材料にして、このデオキシコール酸を用いた系で分離を行うと、金属型単層カーボンナノチューブとその他不純物の分離に加えて、分離前後で金属型単層カーボンナノチューブのカイラリティ分布が変化することを明らかにした。本手法を最適化することで、単一構造の金属型単層カーボンナノチューブの取得に繋がる可能性がある。また、金属型・半導体型分離が可能な新たなゲルと界面活性剤の組合せも見出した。

一方、ゲルを用いた金属型・半導体型単層カーボンナノチューブの分離原理解明に関する研究も行った。これまでに行ってきた金属型・半導体型単層カーボンナノチューブの分離に使用出来る界面活性剤のスクリーニングを行った結果の解析から、コール酸やデオキシコール酸の様な平面状分子で単層カーボンナノチューブに面で強固に結合し、非常に高い分散能を持つ界面活性剤と異なり、ドデシル硫酸ナトリウムを筆頭とする分離に使用可能な直鎖アルキルの疎水基をもつイオン性界面活性剤は、単層カーボンナノチューブに対する親和性があまり高くなく、そのあまり高くない分散能が金属型と半導体型の単層カーボンナノチューブの違いを見分けることを可能としているというモデルを導いた。

平成 24 年度は、金属型単層カーボンナノチューブの構造分離を行うことを目的に実験を行った。前年度に段階溶出による方法と、単層カーボンナノチューブ分散液を過剰投与することによる競争的吸着による分離を行ったが顕著な分離を認めることが出来なかったため、今年度は、長いカラム (60 cm) を用いて、クロマトグラフィーシステムにより溶出液組成を厳密に制御することで、分離の改善を試みた。分離用試料にはあらかじめ金属型単層カーボンナノチューブを分離精製したものを用いた。濃縮した金属単層カー

ボンナノチューブ試料を少量添加し、長いカラムを通過する間に分離が生じた。その結果、光吸収スペクトルで明らかに単層カーボンナノチューブ組成の異なるものが分画された (図 2)。ラマン分光によっても、異なる金属型単層カーボンナノチューブが分離されていることが確認された。分離されてくる順序には一定の法則性があるようであった。分離された試料を再分離すること、あるいは、さらに長いカラムを用いることによって、分離精度の向上と単一構造金属型単層カーボンナノチューブが期待できる。

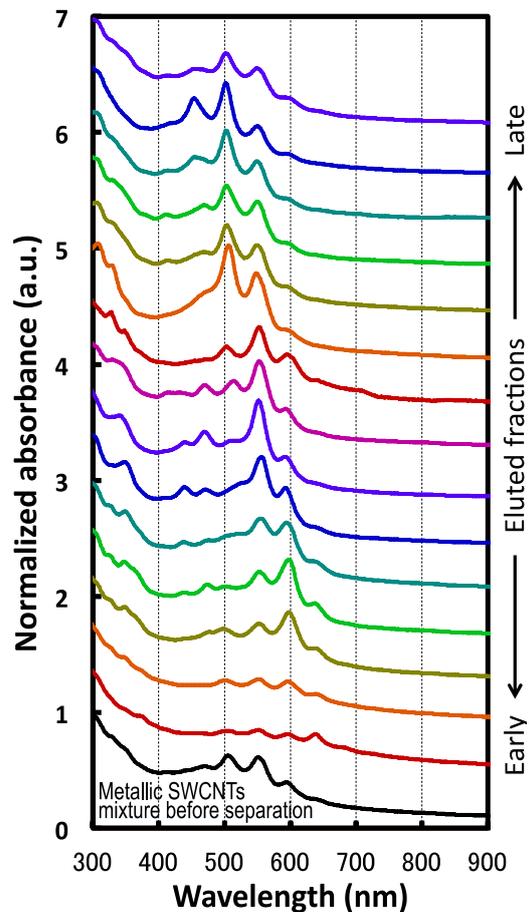


図 2 長カラムを用いて分離された金属型単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル。最下段 (黒線) は分離に用いた金属型単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル。

一方、ゲルを用いた金属型・半導体型単層カーボンナノチューブの分離原理解明に関する研究も行った。分離精製した金属型と半導体型単層カーボンナノチューブのそれぞれについて、ゲルに対する吸着を定量的に解

析した。その結果、単層カーボンナノチューブとゲルの相互作用は Lungmuir の吸着等温式に従うこと、その吸着はエントロピー駆動であること、金属型と半導体型の単層カーボンナノチューブとゲルの吸着定数が異なる結果分離されることを見出した。本成果は、金属型と半導体型の単層カーボンナノチューブとゲルとの相互作用を熱力学的視点から世界で初めて示したものであり、海外著名雑誌 (ACS Nano, impact factor =11.4) に掲載された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① “Thermodynamic determination of the metal/semiconductor separation of carbon nanotubes using hydrogels”, Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka\*, and Hiromichi Kataura, ACS Nano, 6, pp. 10195-10205, (2012)、査読有  
DOI: 10.1021/nm303985x
- ② “Purification of single-wall carbon nanotubes by controlling the adsorbability onto agarose gels using deoxycholate”, Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura, The Journal of Physical Chemistry C, 116, pp. 9816-9823, (2012)、査読有  
DOI: 10.1021/jp301380s
- ③ “Discovery of Surfactants for Metal/Semiconductor Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes via High-Throughput Screening”, Takeshi Tanaka\*, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura, Journal of the American Chemical Society, 133, pp. 17610-17613, (2011)、査読有  
DOI: 10.1021/ja208221g
- ④ “Adsorbability of Single-Wall Carbon Nanotubes onto Agarose Gels Affects the Quality of the Metal/Semiconductor Separation”, Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura, The Journal of Physical Chemistry C, 115, pp. 21723-21729, (2011)、査読有  
DOI: 10.1021/jp207786g

- ⑤ “From metal/semiconductor separation to single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes using gel”, Takeshi Tanaka\*, Huaping Liu, Shunjiro Fujii, and Hiromichi Kataura, Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, 5, pp. 301-306, (2011)、査読有  
DOI: 10.1002/pssr.201105289

[学会発表] (計2件)

- ① “ゲルをもちいたSWCNTsの半導体・金属分離の原理：熱力学的解析”、平野 篤、田中 丈士、片浦 弘道、2012年・秋季<第73回>応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区 (愛媛)、2012年09月12日
- ② “Gel separation of single-wall carbon nanotubes: From metal/semiconductor separation to single-chirality separation”、田中 丈士、片浦 弘道、Crystal & Graphene Science Symposium-2012 (招待講演)、アメリカ、ボストン、2012年09月05日

[その他]

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/tanaka-t/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 丈士 (TANAKA TAKESHI)

独立行政法人産業技術総合研究所

ナノシステム研究部門

ナノ炭素材料研究グループ 研究グループ長

研究者番号：30415770