

機関番号	82626
研究種目	若手研究(A)
研究期間	2009~2010
課題番号	21681016
研究課題名(和文)	ゲルを用いた金属・半導体型カーボンナノチューブの分離原理の完全解明
研究課題名(英文)	Elucidation of separation mechanism of metallic and semiconducting 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・主任研究員
	研究者番号: 30415770

研究成果の概要(和文): ゲルを用いた金属型・半導体型カーボンナノチューブ(CNT)の分離原理の解明のための研究を進めた。その結果、金属型CNTと半導体型CNTでそのゼータ電位が異なり、その差異がゲルを用いた金属型・半導体型CNTの分離に影響を与えている可能性が示唆された。また、他のグループの主張するバンドルサイズの違いではなく、選択的な相互作用に起因することを確認した。

研究成果の概要(英文): The studies on the separation mechanism between metallic and semiconducting carbon nanotubes (CNTs) using gel were conducted. From the analyses, it was suggested that metallic and semiconducting CNTs shows the different zeta potentials each other. It was confirmed that the separation was caused by selective adsorption but not by selective bundling.

## 交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,200,000	4,860,000	21,060,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,600,000	6,810,000	26,780,000

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、分離、金属、半導体、アガロース、ゲル

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、発見以来、究極の新素材として研究開発が精力的に行われてきた。特に、構造(直径やカイラリティ(らせん度))によって金属的にも半導体的にもなることから、枯渇が心配されるインジウム代替の透明導電膜や、次世代半導体

デバイス、非線形光学素子への応用などに大きな期待が寄せられている。しかし、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。上記の応用を実現するためにはCNTの金属・半導体分離精製が不可避であるが、安価で効率の良い分離法が存在しないため、CNTの応用を阻む最大の障害の1つと

なっていた。

一方、研究代表者は生体分子を CNT の分離精製に利用する研究を行うなかで、生体高分子の分離手法の 1 つであるアガロースゲル電気泳動法により、金属型と半導体型の CNT を分離できることを発見した。特に、CNT 試料をあらかじめゲルの中に封入した「CNT 含有ゲル」に対して電気泳動を行うと、分離効率が劇的に改善することを発見した。つまり、半導体型 CNT は試料添加位置から移動せず、金属型 CNT のみが泳動されるという非常に奇妙な現象が起こり、試料のすべてが金属型と半導体型に分離されることになる。さらに研究を進めた所、このゲルを用いた分離には、電場が必須ではないことを明らかにした。例えば、CNT 含有ゲルを適当な溶液に浸しておく、金属型 CNT がゲルから溶出し、半導体型 CNT はゲル中に残り、分離される。これらの分離は、特定の界面活性剤とゲルの組み合わせを用いた時のみに認められた。

考えられる分離モデルは、金属型と半導体型の CNT では SDS とアガロースに対する親和性が異なり、半導体型 CNT はアガロースに吸着する一方で、金属型 CNT は SDS と安定なミセルを成して遊離の状態が保たれる。その結果、電場や拡散などによって金属型 CNT-SDS 複合体が溶出し、ゲルに付着した半導体型 CNT と分離される、というものである。しかしながら、この分離モデルは現象論から得られた、あくまでも「推測」である。金属型・半導体型 CNT の SDS やアガロースに対する親和力の測定例は無く、さらに、金属型 CNT と半導体型 CNT のどういった違いが分離現象の生じる原因となっているのかは、不明であった。

## 2. 研究の目的

上述のアガロースゲルを用いた金属型・半導体型 CNT の分離法は、非常に簡便に高収率で大量分離が可能である。しかしながら、いったいどのような原理で分離されているかは不明である。そこで本研究では、アガロースゲルを用いた金属・半導体 CNT の分離原理の完全解明を目的とする。具体的には、金属・半導体型 CNT の各種分子に対する親和性の解析や表面電位の測定などから、それぞれの CNT が持つ性質の本質的な差異を解明する。本研究は、分離した金属・半導体 CNT を十分量調製できるからこそ実施できるものであり、新現象や新概念の発見も期待でき

る。

## 3. 研究の方法

ゲルを用いた分離法によって非常に簡便に金属型・半導体型 CNT が得られるが、純度は金属型で 70%、半導体型で 95%程度である。実験の目的に応じ、高純度の CNT 試料が必要になるため、新たに開発したゲルカラムクロマトグラフィー法などを用いて高純度の金属型・半導体型 CNT を取得する。

金属型と半導体型 CNT に対する界面活性剤 (SDS) とアガロースの相互作用を水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いて定量的に測定する。QCM のセンサー基板上に、分離精製した金属型 CNT または半導体型 CNT を固定し、それぞれに対して、SDS またはアガロースの結合・解離定数を測定する。最終的に、金属・半導体 CNT に対する SDS ・アガロースの相互作用の大小関係の知見を得て、分離モデルの正否を解明する。

先述の分離モデルの正否に関わらず、アガロースゲルによる金属・半導体 CNT の分離は、界面活性剤とアガロースに対する各 CNT の疎水性相互作用の違いにより生じていると考えられる。この差異は、各 CNT の表面状態の違い、特にその電気的な状態に起因すると考えられる。そこで、金属型 CNT と半導体型 CNT それぞれの持つ表面電位 (ゼータ電位) を明らかにすることを目的に実験を進める。具体的には、分離後の金属型・半導体型 CNT の表面を覆っているイオン性界面活性剤を電荷を持たない別の界面活性剤と置換し、そのゼータ電位を測定する。

## 4. 研究成果

まず、実験用いる試料として、高純度の金属型・半導体型カーボンナノチューブ (CNT) の調整法の確立を行った。新たに開発したカラムを用いた分離法を用いて、異なる条件での分離を組み合わせることで、金属型・半導体型ともに純度が 99%程度の CNT を得る系を確立した。

水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いた、金属型・半導体型 CNT とアガロース・界面活性剤 (SDS) の相互作用解析を行うための、センサーチップ上に CNT を固定化する方法を検討した。CNT 分散液を直接基板に

滴下・乾燥した場合には、CNT が凝集して均一にならないため、測定値が大きくばらつく結果となった。そこで、CNT を固定化する前に、センサーチップ上の表面処理を行った後、CNT を堆積させると非常に均一性の高い膜が形成され、測定精度が大幅に改善することを見いだした。

まずはじめに、CNT 自体のゼータ電位測定を行うための条件検討を行った。上記の方法で調整した高純度分離 CNT を様々な分散剤で分散したものを調製する。CNT 自体のゼータ電位の情報を得るために、分離に用いたイオン性の界面活性剤を非イオン性の界面活性剤に置換した後にゼータ電位測定を行った。本測定においても結果のばらつきが認められた。分散剤の交換が不十分であると、分離試料調製時の分散剤の残留分がゼータ電位測定に影響を与えることや、再現性のある測定のためには、測定前に超音波処理を施し、十分分散した状態にする必要があることなどが明らかとなった。以上の点を考慮した上で複数種類の非イオン性界面活性剤を試した結果、未分離 CNT、分離半導体型 CNT、分離金属型 CNT のゼータ電位に相関関係があることが判明した。この結果から、ゲルを用いた金属型・半導体型 CNT の分離において、金属型と半導体型の CNT のゼータ電位の差異が CNT と界面活性剤の相互作用に影響を与え、金属型と半導体型の CNT でゲルに対する吸着力が異なることとなり、結果的に金属型と半導体型の CNT が分離される可能性が示唆された。

ゲルを用いた金属型と半導体型 CNT の分離機構について、ドイツのカップス教授らのグループは、バンドルサイズの違い（金属型 CNT は孤立分散する一方で、半導体型 CNT はバンドルを形成し、それらがゲルの分子ふるい効果で分離されるというもの）によると主張している。この主張に対して、ゲルビーズと CNT 分散液を混合するバッチ法でも分離が可能であることを改めて確認した（右上図）。この結果は、金属型・半導体型 CNT の分離が、バンドルの大きさによって成されているのではなく、金属型と半導体型 CNT でゲルに対する親和性が異なることによる選択的な吸着（半導体型 CNT が優先的に吸着し、金属型 CNT は吸着されない）が原因となっていることを示している。

今後は、本研究で得られた結果を論文にまとめ、発表する予定である。

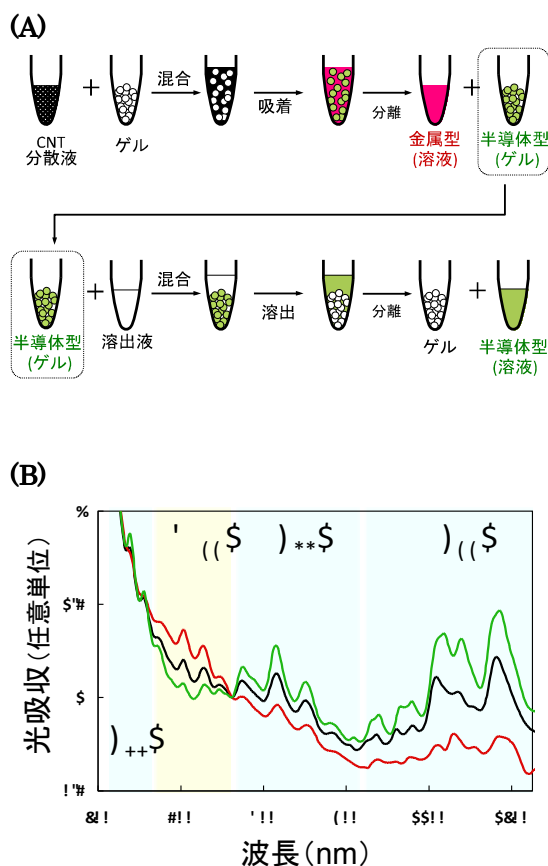


図 (A) バッチ法によるゲルビーズを用いた金属型・半導体型 CNT の分離の模式図。

(B) バッチ法で分離した CNT 溶液の光吸収スペクトル。赤線：非吸着（金属）画分、緑線：吸着（半導体）画分、黒線：分離前 CNT 溶液。M<sub>11</sub> は金属型 CNT に由来する光吸収、S<sub>11</sub>、S<sub>22</sub>、S<sub>33</sub> は半導体型 CNT に由来する光吸収。

## 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 4 件）

- ① “Metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes by selective adsorption and desorption for agarose gel”, 田中 文士、卜部 泰子、西出 大亮、劉 華平、西山 聡子、浅野 敏、片浦 弘道, PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS, 247-11-12, pp. 2867-2870, (2010)、査読有
- ② “Sorting single-wall carbon nanotubes combining gel chromatography and density-gradient

ultracentrifugation”,西出 大亮、劉 華平、**田中 文士**、片浦 弘道、PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS, 247-11-12, pp.2746-2749, (2010)、査読有

- ③ “Embedding of single-wall carbon nanotubes into nanopores of porous alumina by electrophoresis”, 倉島 優一、Shouta Shimada, **田中 文士**、Shinsaku Hagiwara片浦 弘道、榊原 陽一 Microelectronic Engineering, 87, pp.2746-2749, (2010)、査読有
- ④ “PERIPUTOS: Purity evaluated by Raman intensity of pristine and ultracentrifuged topping of single-wall carbon nanotubes”, 西出 大亮、宮田 耕充、柳 和宏、**田中 文士**、片浦 弘道、PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS, 246-11-12, pp.2728-2731, (2010)、査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 卜部 泰子、**田中 文士**、片浦 弘道、Effect of pH and NaCl Concentration on Metal/Semiconductor Separation of Carbon Nanotubes using Gel、第 39 回 フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、愛知県、名古屋市
- ② **【招待講演】 田中 文士**、ゲルを用いた金属型・半導体型カーボンナノチューブの簡便な分離、電子情報通信学会・電子デバイス研究会 特別ワークショップ、2011 年 3 月 7 日、東京都、秋葉原
- ③ **【招待講演】 田中 文士**、博士の就職活動と研究課題設定 -異分野融合研究のススメ-、岡山大学 第 3 回 自然科学研究科 キャリアサポートセミナー、2010 年 10 月 22 日、岡山県、岡山市
- ④ **田中 文士**、卜部 泰子、西出 大亮、片浦 弘道、アガロースゲルを用いた金属/半導体カーボンナノチューブの分離のための界面活性剤のスクリーニング、2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 15 日、長崎県、長崎市
- ⑤ **【受賞講演】 田中 文士**、金 赫華、宮田 耕充、片浦 弘道、High-Yield Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis、2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 15 日、長崎県、長崎市
- ⑥ **田中 文士**、卜部 泰子、西出 大亮、片浦 弘道、Screening of Surfactants for Metallic/semiconducting Separation of

Carbon Nanotubes、第 39 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010 年 9 月 5 日、京都府、京都市

- ⑦ **【招待講演】 田中 文士**、カーボンナノチューブと生物工学、生物工学若手研究者の集い 夏のセミナー、2010 年 7 月 4 日、岡山県、倉敷市
- ⑧ **【招待講演】 田中 文士**、片浦 弘道、Simple Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel、The 1st China-Japan Young Scientist Forum、2010 年 6 月 20 日、中国、厦門
- ⑨ **【招待講演】 田中 文士**、金属型、半導体型カーボンナノチューブの簡易選別、平成 22 年度 第 1 回 カーボンナノ材料研究会、2010 年 6 月 7 日、大阪府、大阪市
- ⑩ **【招待講演】 片浦 弘道、田中 文士**、劉 華平、宮田 耕充、藤井 俊治郎、西出 大亮、柳 和宏、馮 叶、松石 清人、真庭 豊、High Efficiency Metal-Semiconductor Separation of SWCNTs、MRS 2010 spring meeting、2010 年 4 月 8 日、米国、サンフランシスコ

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：カーボンナノチューブのより簡便な分離回収方法

発明者：**田中 文士**、劉 華平、片浦 弘道  
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所  
種類：特許

番号：特願 2010-139405

出願年月日：2010 年 6 月 18 日

国内外の別：国内

名称：カーボンナノチューブのより簡便な分離回収方法

発明者：**田中 文士**、劉 華平、片浦 弘道  
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所  
種類：特許

番号：61/344281

出願年月日：2010 年 6 月 22 日

国内外の別：外国 (米国)

[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・主任研究員  
研究者番号：30415770

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：