

カーボンナノチューブの 立体構造異性体の分離技術

産業技術総合研究所

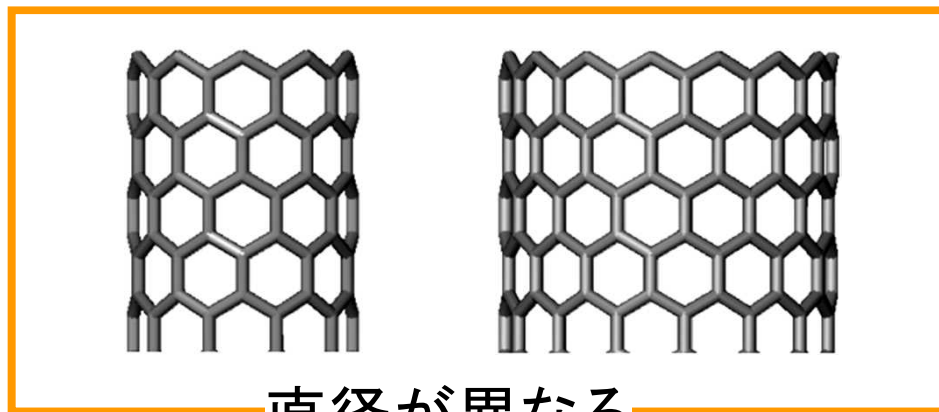
ナノ材料研究部門

CNT機能制御グループ

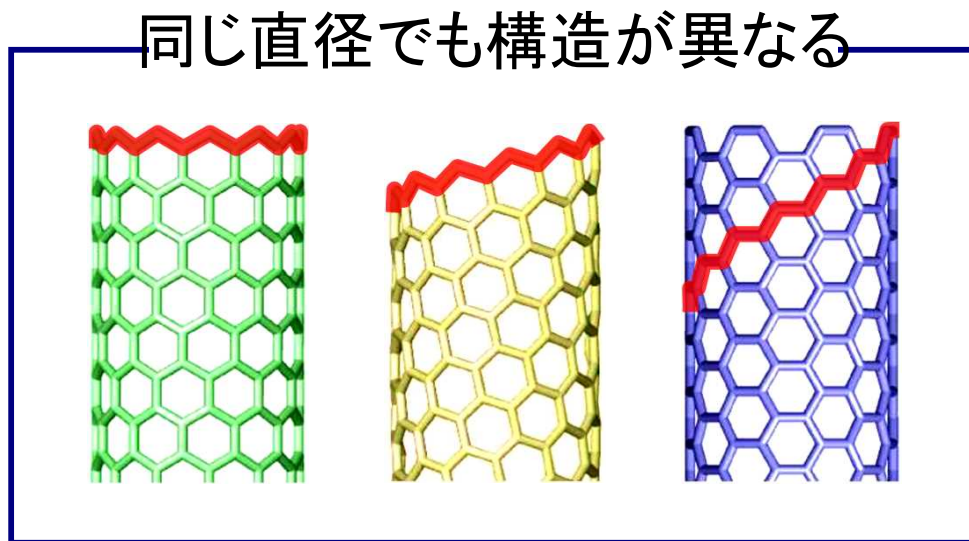
上級主任研究員 田中 丈士

2019年7月2日

カーボンナノチューブ (CNT) の構造と特徴



直径が異なる



同じ直径でも構造が異なる

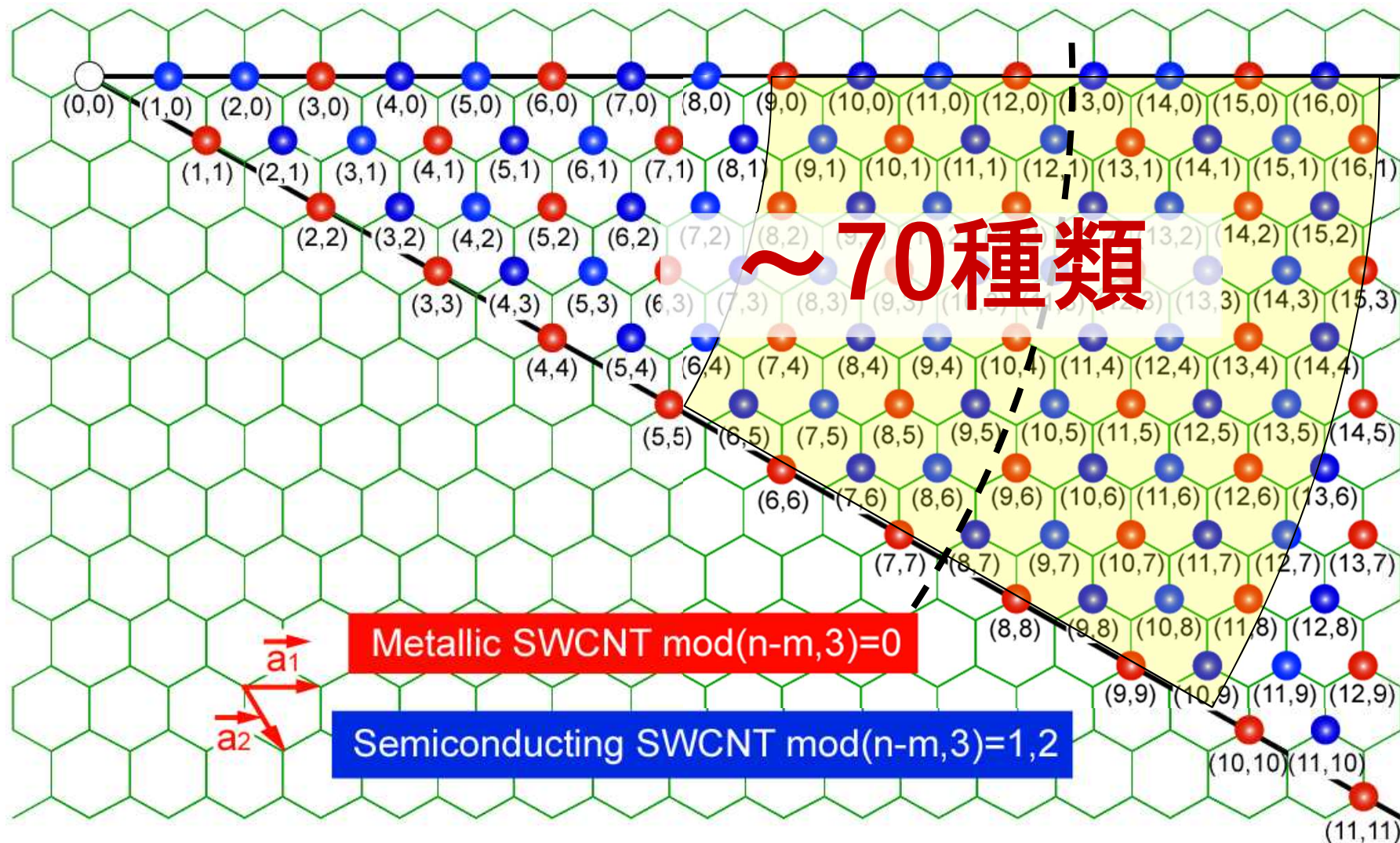
- ・細い: ~ 1 nm
- ・長い: $1 \mu\text{m} \sim \text{mm}$
- ・軽い: アルミニウムの半分
- ・強い: 引っ張り-鋼の10倍以上
しなやか
- ・高熱伝導性、耐熱性
- ・近赤外蛍光
- ・分子内包性
- ・単層/多層
- ・異なる 直径・カイラリティ

カイラリティにより
金属型・半導体型

金属型・半導体型のカーボンナノチューブ

多様な立体構造異性体

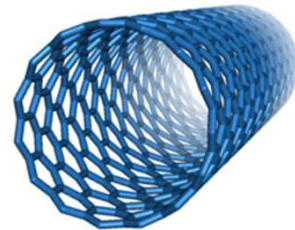
HiPco SWCNTs: 直径: 1.0 ± 0.3 nm



金属型・半導体型分離の必要性

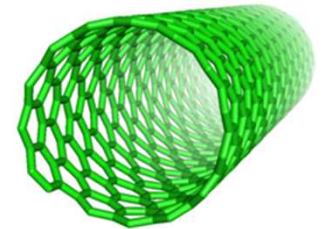
金属型ナノチューブ

- ・ 透明導電膜(希少金属代替)
- ・ 複合材(金属・ポリマー_{など})
- ・ ナノ配線
- ・ 導電性インク



半導体型ナノチューブ

- ・ ナノサイズデバイス(薄膜トランジスタ)
- ・ 非線形光学デバイス
- ・ 蛍光イメージング



優れた選択的合成法がない

金属型・半導体型分離が重要

金属型・半導体型/カイラリティ/鏡像体分離法

密度勾配超遠心分離

DNA分散-クロマトグラフィ

M. Hersam *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* 1 (2006) 60
R. Weisman *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 443

共役ポリマー抽出

M. Zheng *et al.*
Nature Mater. 2 (2003) 338, *Nature* 460 (2009) 250

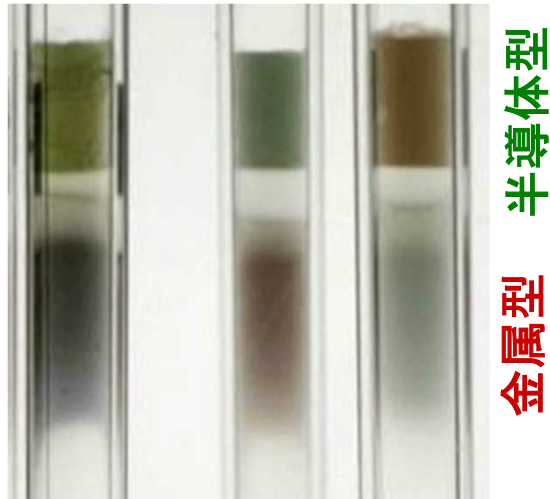
水性二層分離

R. Nicholas *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 640

M. Zheng *et al.*
JACS 135 (2013) 6822

ゲルを用いた金属型・半導体型CNTの分離

ゲル電気泳動



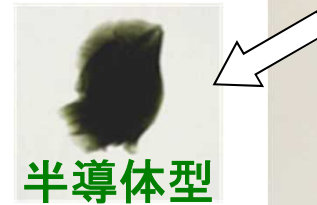
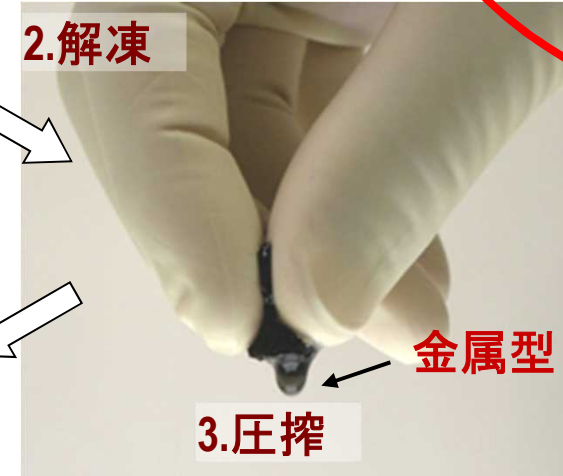
T. Tanaka et al., *APEX* (2008) 114001

凍結-解凍-圧搾

1.凍結



2.解凍

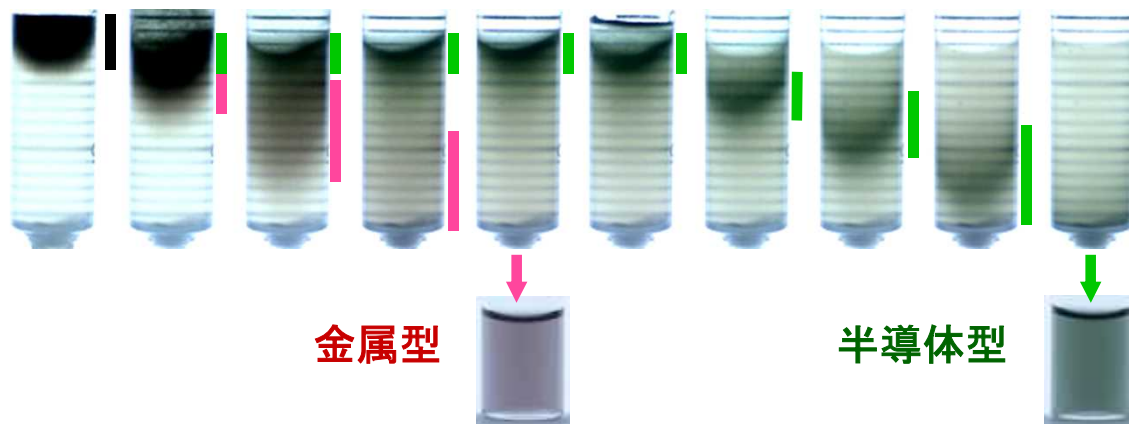


3.圧搾

独自技術

T. Tanaka et al., *Nano Lett.* (2009) 1497

カラムクロマトグラフィー



- 簡便
- 迅速
- 高収率

T. Tanaka et al., *APEX* (2009) 125002

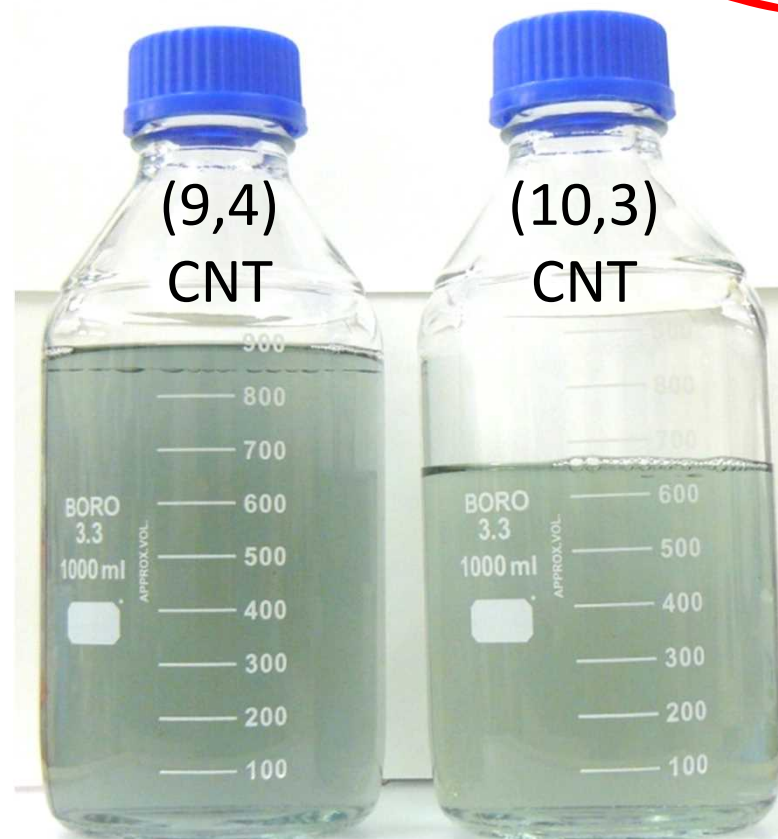
特5177623、特5177624、特5408588、特5594727

カイラリティ分離 (mgスケール)

クロマトグラフィ装置

分離溶液

独自技術



自動分離

900 mL

600 mL

Y. Yomogida *et al.*, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12056
X. Wei *et al.* *Nat. Commun.* 7 (2016) 12899

クロマトグラフィーによる分離

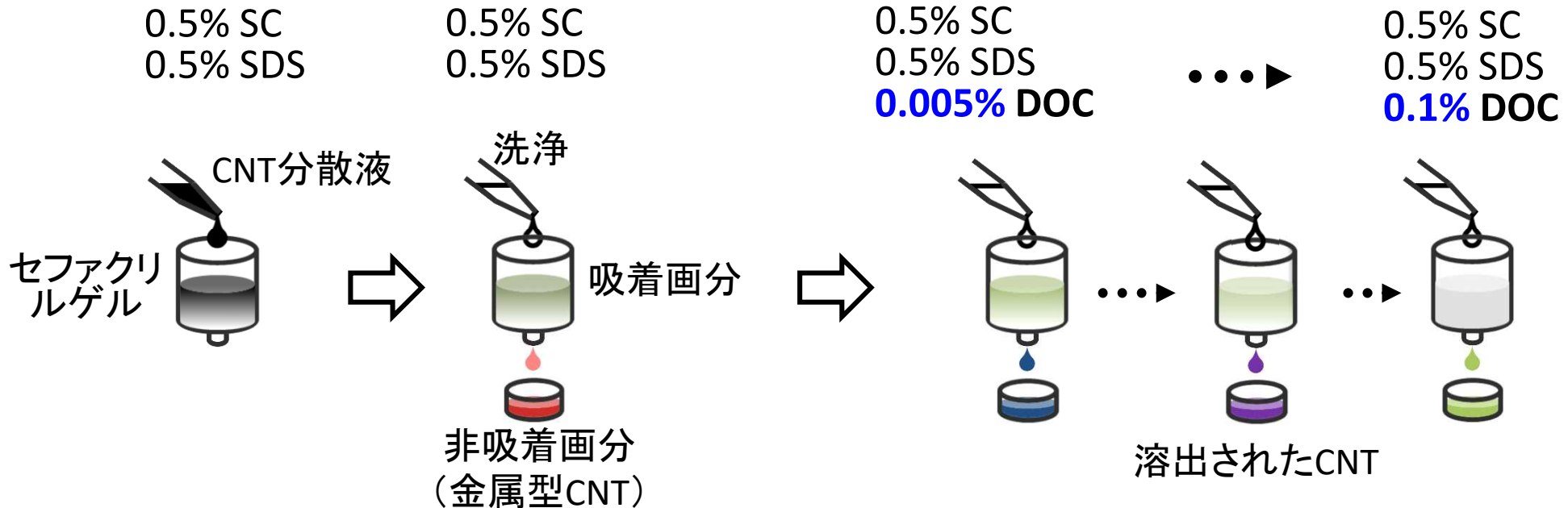
混合界面活性剤(SC/SDS/DOC)を用いた段階溶出

コール酸Na デオキシコール酸Na
ドデシル硫酸Na

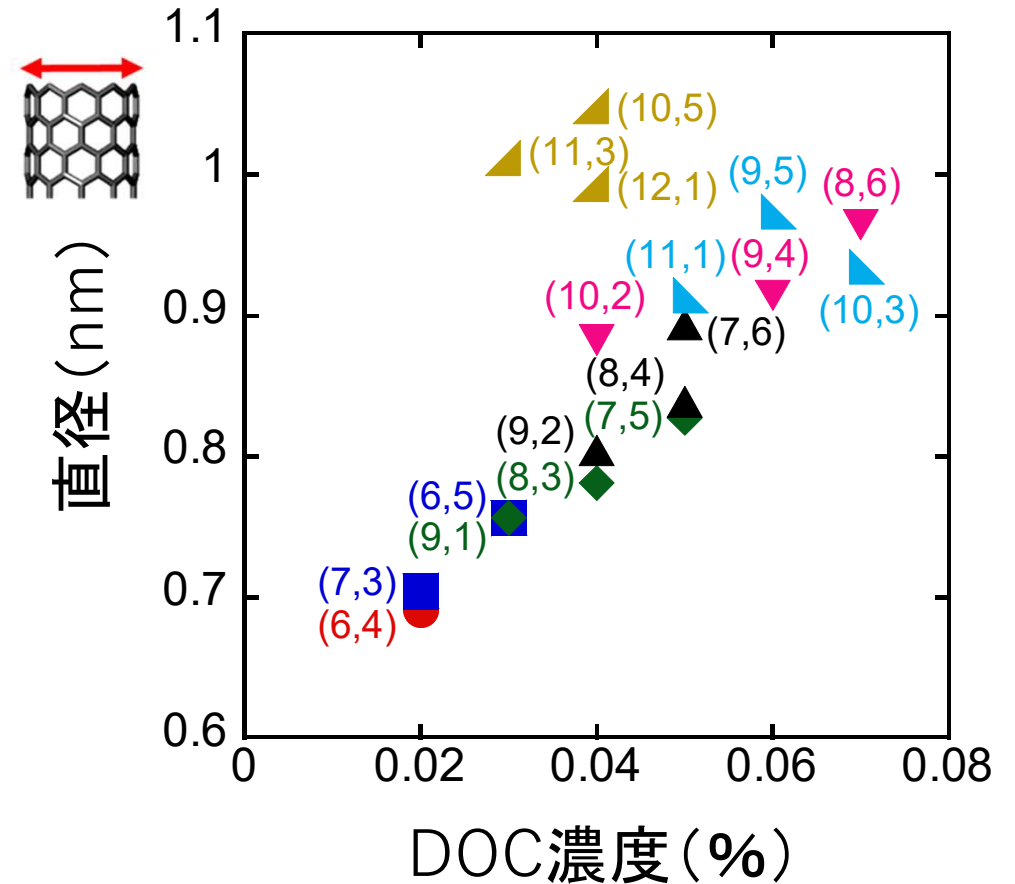
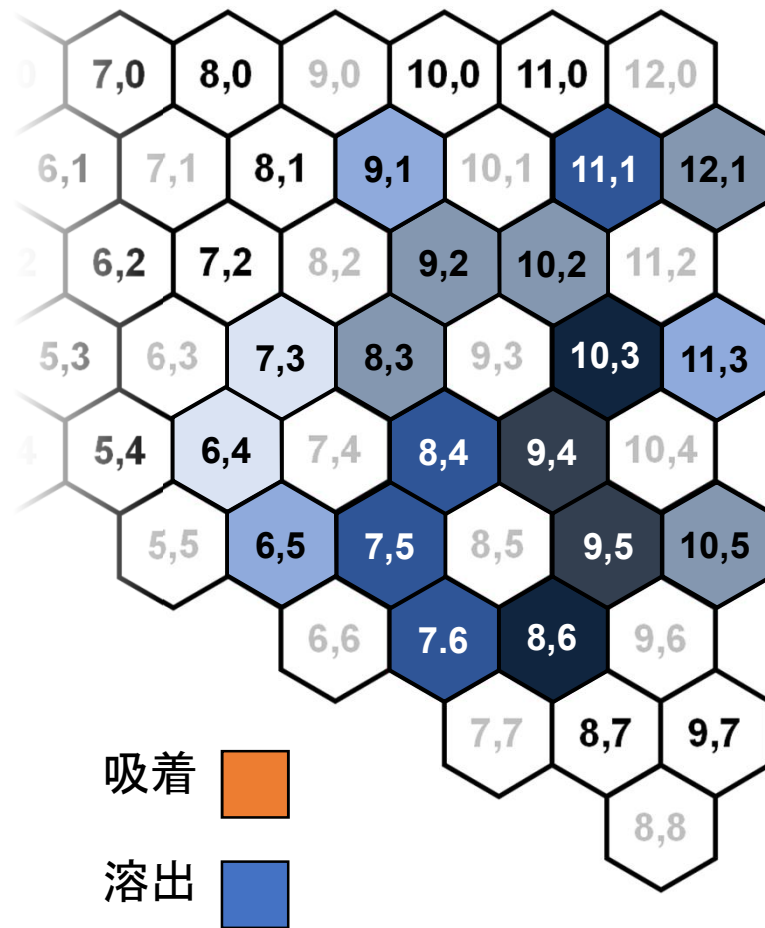
1. 吸着

2. 段階溶出

DOC濃度



分離される半導体型CNTの溶出順序



Y. Yomogida *et al.*, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12056

従来技術とその問題点

従来のSDS/SC/DOCを用いたカラムクロマトグラフィーでは、直径に依存した溶出が厳密でない



異なる直径のCNTが同時に溶出



単一構造のCNTが得られないカイラリティあり

新たな分離剤を探索

新技術の特徴・従来技術との比較

- 新たな分離剤を適用することで、従来技術の問題点であった、直径依存性の不正確さを改善することに成功
- 従来技術と組み合わせることで、特定の直径分布を持つすべてのカイラリティの半導体型CNTを分離・回収することが可能
- 本技術の適用により、目的の電気特性をもつ半導体型CNTが調製可能

想定される用途

- カーボンナノチューブ自体が高価であり、分離コストも上乘せされることから、少量高付加価値の用途開発が重要
- カーボンナノチューブの電気・熱・光・機械など優れた特性を生かした用途

用途開発例

- 近赤外蛍光バイオイメージング
高輝度、高速動画撮影可

Y. Yomogida *et al.*, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12056

- 室温単一光子放射
量子暗号通信に有望

X. He *et al.*, *Nat. Photonics* 11 (2017) 577



- ホルムアルデヒドセンサ
特異的、高感度、小型、連続測定可能

S. Ishihara, *et al.*, *ACS Sens.* 2 (2017) 1405



実用化に向けた課題

- 分離自体のスケールアップに関しては制約はないが、分離に先立つ分散液の調製（超音波破碎と超遠心分離）に課題
- 分散液の調製については、カーボンナノチューブの短小化や欠陥導入を防ぐことも良質の試料を得るために重要
- カーボンナノチューブの特性を利用したキラーアプリケーションの開発

企業への期待

- 分散液調製のスケールアップと低欠陥導入
- 本技術により、カーボンナノチューブの安価な分離・製造が可能
- 分離カーボンナノチューブを用いた用途開発を目指す企業との共同研究を希望

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称:

カーボンナノチューブの構造分離用水溶液
及び該水溶液を用いたカーボンナノチューブ
の分離回収方法並びに該方法により得られ
るカーボンナノチューブ

- 出願番号 : 特願2018-141827

- 出願人 : 産業技術総合研究所

- 発明者 : 蓬田陽平、田中丈士、片浦弘道

産学連携の経歴

- 2009年-2010年 化学系大企業A社と共同研究実施
- 2014年-2019年 化学系大企業B社と共同研究実施
(NEDO委託事業)
- 2014年-2020年 化学系大企業C社と共同研究実施

お問い合わせ先

産業技術総合研究所
イノベーション推進本部
ベンチャー開発・技術移転センター
技術移転マネージャー 今井 文一

TEL 029-862-6382

e-mail imai-fumikazu@aist.go.jp