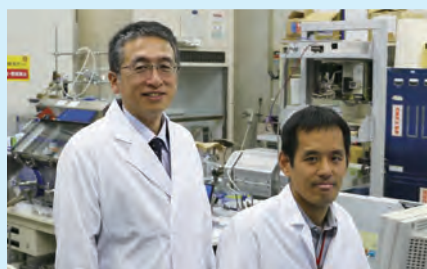


【受賞論文】

Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography

H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura: *Nature Communications*, 2, 309 (2011)

単一構造半導体型 CNT の分離と応用の研究



【受賞者】

ナノシステム研究部門

劉 華平 (当時在籍)

西出 大亮 (当時在籍)

田中 文士 (写真右)

片浦 弘道 (写真左)

期待のナノ材料

単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は炭素原子が六角形に並んだシートが丸まったホースの様な中空の繊維で、直径が数ナノメートル (1ナノメートルは1ミリメートルの100万分の1) のナノ材料です (図1)。SWCNT は極めて高い電子・正孔移動度、高電流耐性、高い機械的強度など優れた特性を多数もつため、折り曲げることのできる電子デバイスや、超高精細で高速な電子回路といった次世代電子デバイスの材料としての利用が期待されています。

SWCNT は炭素原子の並び方 (構造) により、金属的な性質を示すものと半導体的な性質を示すものがあり、さらに、半導体型のSWCNTでも構造によっ

て異なる電気特性 (バンドギャップ) をもつことが知られています。現在のSWCNTの合成方法では、金属型や半導体型、単一構造のSWCNTを選択的に大量に合成する方法がありませんでした。産総研では、ゲルを用いて大量の金属型と半導体型のSWCNTを分離する技術を開発してきました。この論文ではこれを発展させて、ゲルを充填した多段カラムにSWCNTの分散液を注ぐだけで、電気的性質の異なる単一構造の半導体型SWCNTを分離できる手法を報告しました。

単一構造半導体型 SWCNT の新規分離法

これまでに開発した金属型・半導体型SWCNTの分離手法は、多糖のゲルのビーズを詰めた容器 (カラム) に界面活性剤でSWCNTを分散させた水溶液を注ぐと、半導体型のSWCNTがゲルに吸着し、吸着しない金属型SWCNTと分離するというものでした^[1]。

しかしこの方法では、さまざまな種類の半導体型SWCNTを構造ごとに分離することは困難でした。通常、カラムを用いた分離の精度を高めるには、カラムに添加する試料の量を少なくしたり、カラムの長さを延ばしたりしますが、この研究では全く逆の発想で、少量のゲルに対して大量の試料を添加 (オーバーロード) すると特定の構造の半導体型SWCNTだけが吸着すること

を発見しました^[2]。さらに、複数のカラムを直列につなぐことにより、一度に何種類もの構造の異なる半導体型SWCNTを得ることに成功しました (図2)。1番上のカラムには最もゲルに吸着しやすい構造の半導体型SWCNTだけが吸着して、残りが2段目のカラムに注ぎ込まれます。2段目のカラムには、1段目のカラムに吸着しなかったSWCNTの中で最も吸着しやすい (つまり2番目に吸着しやすい) 構造の半導体型SWCNTが吸着します。このようにして、1段目には1番吸着しやすい半導体型SWCNT、2段目には2番目に吸着しやすい半導体型SWCNTという順番でそれぞれのカラムに順番に吸着す



図1 カーボンナノチューブの構造と特徴

ることになります。この分離法を二回繰り返すことで、最終的に13種類の単一構造半導体型SWCNTの分離に成功しました(図3)。

SWCNTは炭素からなる「煤(すす)」で、多様な構造を含む混合物の状態では黒色をしています。単一構造にまで分離すると多様で鮮やかな色を示します。この分離法で使用する分散剤は安価で、ゲルカラムは繰り返し使用でき、自動化が可能な分離手段であるため、低コストで大量に分離することができます。

さらに進んだ分離法の開発

上記分離法の開発の後、さらに分離法の改良を進め、分離時の温度が重要であることを明らかにしました(図4)^[3]。温度を低温にすると、特定の構造をもつ単一構造の半導体型SWCNTのみがゲルに吸着するようになります。先述の分離法と異なりこの分離法では、大量のSWCNT試料をカラムに添加する必要が無く、オーバーロード法に比べて高純度の単一構造SWCNTが得られるというメリットがあります。

さらに最近では、オーバーロード法や温度調節による分離で、鏡像関係(右手と左手のように鏡で映した関係で、互いには重ねあわせることができない)の単一構造SWCNTを得ることに成功しました(図5)^[4]。これにより、完全に単一な構造をもつSWCNTを得ることができ、SWCNTの基礎研究と応用開発がさらに進むことが期待できます。

今後さらに簡便に高純度の構造分離したSWCNTを大量に得られる手法の開発と、分離したSWCNTを用いた応用開発を推進していきたいと考えています。

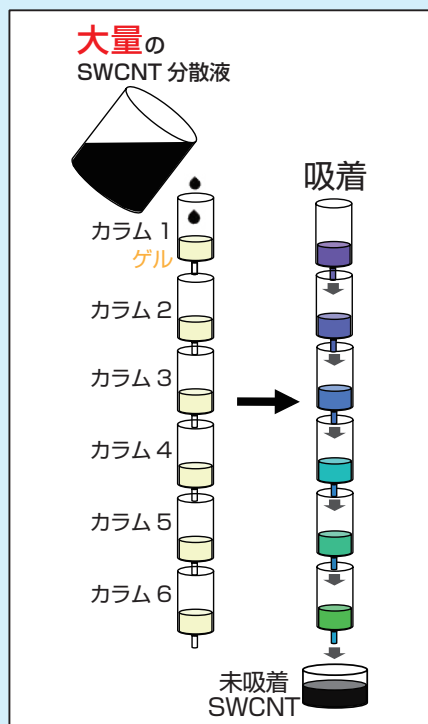


図2 多段カラムを用いた半導体型SWCNTの構造分離の模式図
少量のゲルに対して、大量のSWCNT試料を添加する点が重要。



図3 今回の手法によって市販のSWCNTから分離した13種類の単一構造半導体型SWCNTの分散液と軸方向からみた分子モデル図
図中の数字(n,m)は、SWCNTの構造を表す指数。

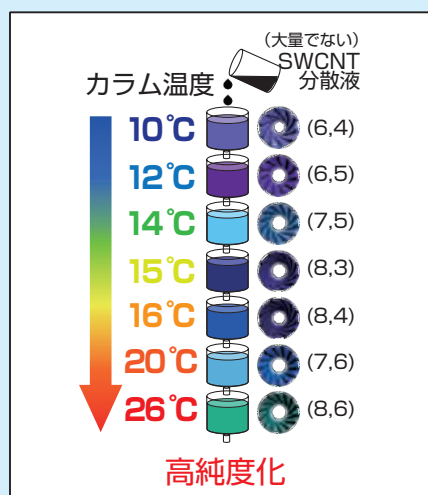


図4 温度制御による単一構造半導体型SWCNTの分離の模式図
この分離では大量のSWCNT試料は不要。

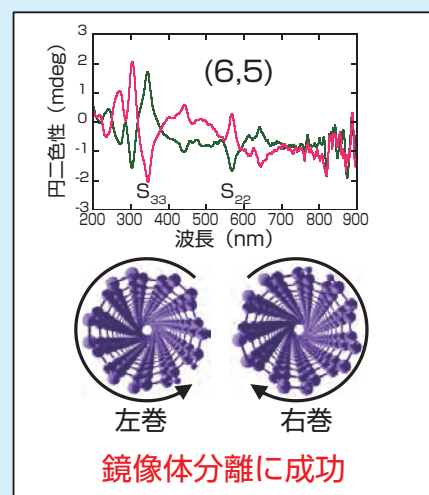


図5 SWCNTの鏡像体分離
鏡像体は円二色性スペクトル測定により区別でき、互いに正負が反転したピークを示す。

参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*: *Appl. Phys. Express*, 2, 125002-1-3 (2009).
- [2] H. Liu *et al.*: *Nature Commun.*, 14, 309-1-8 (2011).
- [3] H. Liu *et al.*: *Nano Lett.*, 13, 1996-2003 (2013).
- [4] H. Liu *et al.*: *Nano Lett.*, 14, 6237-6243 (2014).