

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年11月27日 (27.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/143281 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 7/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059327
- (22) 国際出願日: 2008年5月21日 (21.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-134274 2007年5月21日 (21.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE

AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

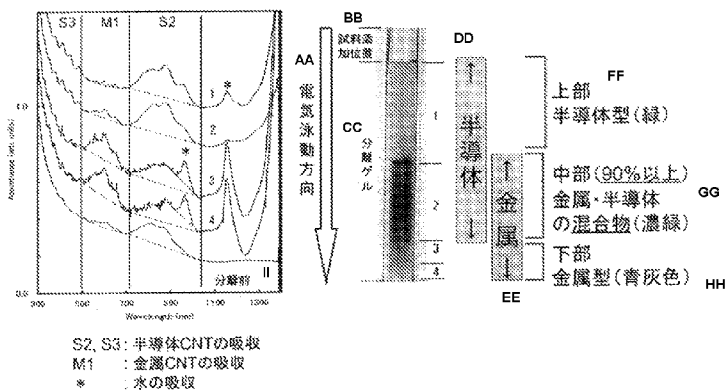
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 丈士 (TANAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片浦 弘道 (KATAURA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 金 赫華 (JIN, Hehua) [CN/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 宮田 耕充 (MIYATA, Yasumitsu) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY EFFICIENT CARBON NANOTUBE SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの高効率分離法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for separating carbon nanotube into metallic carbon nanotube and semiconductor carbon nanotube, which are contained in the carbon nanotube, by gel electrophoresis. The carbon nanotube separation method has a step of carrying electricity to a carbon nanotube sealed gel wherein the carbon nanotube is dispersed in a gel. By this method, the metallic CNT and the semiconductor CNT contained in the CNT can be separated and refined from the CNT easily in a short time by a large quantity with excellent efficiency by using low-cost equipment and the simple step. Furthermore, the scale can be easily increased and the CNT can be separated extremely advantageously from an industrial point of view.

(57) 要約: カーボンナノチューブをゲル電気泳動法により、それに含まれる金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとに分離する方法であって、ゲル中にカーボンナノチューブを分散させたカーボンナノチューブ封入ゲルを通電する工程を備えたカーボンナノ

チューブの分離方法。この分離方法によれば、安価な設備と簡便な工程により、金属型CNTと半導体型CNTを含むCNTから

[続葉有]



つくば市東 1-1-1 中央第 4 独立行政法人産業
技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

カーボンナノチューブの高効率分離法

技術分野

[0001] 本発明は、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ(CNT)から両者を効率的に分離する方法に関する。

背景技術

[0002] CNTはその電気的特性や機械的強度など優れた性質を持ち、究極の新素材として研究開発が精力的に行われている。このCNTは、レーザー蒸発法、アーク放電法、及び化学気相成長法(CVD法)などの種々の方法で合成されている。しかし、現状ではいずれの合成方法を用いても、金属型CNTと半導体型CNTの混合物の形態でしか得られていない。実使用においては、金属型もしくは半導体型のいずれか一方の性質のみを用いることが多いため、CNT混合物から金属型、あるいは半導体型のCNTのみを分離精製するための研究はCNTの実使用の観点から極めて重要なものとされている。

[0003] これまでに、金属型のCNTと半導体型のCNTを分離したという報告はあるが、大量生産に適応できるようなものは今のところ存在しない。例えば、界面活性剤で分散したCNTを微小電極上で誘電泳動する方法(非特許文献1)や、溶媒中でアミン類を分散剤に用いる手法(非特許文献2, 3)、過酸化水素によって半導体型CNTを選択的に燃やす方法(非特許文献4)などが存在するが、いずれも金属型CNTのみしか得ることができない上に、回収率が低いという問題点がある。

[0004] また、界面活性剤で分散したCNTを、密度勾配超遠心分離法により、金属型-半導体型CNTに分離する方法があるが(非特許文献5)、超遠心分離機という非常に高価な機器や、12時間にもわたる分離時間を必要とし、また、機器の大型化に限界があり大量の試料を処理できないといった難点があった。

[0005] さらに、CNTを非イオン性の界面活性剤で分散させた後、その溶液に直流電界をかけて金属型CNTを陰極側に移動させ、半導体型CNTを陽極側に残留させる方法が存在する(非特許文献6, 7)。しかしながら、分散能が低い非イオン性の界面活性

剤を使用する必然性があり回収率が悪く、分離時間も18時間と非常に長く、また、自由溶液中で行う電気泳動であるため、分離したものを精度良く回収することが困難であるという難点があった。

[0006] また、界面活性剤で分散したCNT溶液のpHやイオン強度を調節することで、CNTの種類によって異なる程度のプロトン化を生じさせ、電場をかけることで金属型と半導体型とを分離しようとする報告があるが(特許文献1)、この方法では、分離に先立って、懸濁したナノチューブ混合物のpHやイオン強度を、強酸を用いて前処理する工程を必要とし、またそのための厳密な工程管理を余儀なくされる上、最終的には金属型と半導体型のCNTの分離は達成されていない。

[0007] 非特許文献1:Advanced Materials 18, (2006) 1468-1470

非特許文献2:J. Am. Chem. Soc. 127, (2005) 10287-10290

非特許文献3:J. Am. Chem. Soc. 128, (2006) 12239-12242

非特許文献4:J. Phys. Chem. B 110, (2006) 25-29

非特許文献5:Nature Nanotechnology 1, (2006) 60-65

非特許文献6:第32回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集p136, 3P-7(2007年2月15日、名城大学、愛知)

非特許文献7:2007年春期 第54回応用物理学関係連合講演会講演予稿集No.3p1593, 27p-ZR-1(2007年3月27日、青山学院大学、神奈川)

特許文献1:特表2005-527455号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、安価な設備と簡便な工程により、金属型CNTと半導体型CNTを含むCNTから両者を短時間で大量に効率良く分離精製することができ、かつスケールアップも容易な工業的に極めて有利なCNTの分離方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、金属型CNTと半導体型CNTの混合物の分離方法と電気泳動法の関係について長年弛まぬ研究を進めた結果、これらの混合物の分離にあつては、意外にも、分離すべきCNTが「液体」中に分散した状態ではなく、あらかじめ「ゲル」

の中にCNTを分散させたものを準備し、その状態で通電すると金属型CNTのみが泳動され、半導体型CNTは泳動されずその場に滞留することから、これらの混合物が効率よく分離されることを見出した。

本発明はかかる新規な知見に基づいてなされたものである。

すなわち、この出願によれば、以下の発明が提供される。

〈1〉分離用容器内に電気泳動用媒体を入れる工程と、

前記分離用容器内にカーボンナノチューブ封入ゲルを入れる工程と、

前記電気泳動用媒体とカーボンナノチューブ封入ゲルを入れた分離用容器に通電する工程と、

前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、半導体型カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混在領域と、分離用媒体中に金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、

前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
を備えるカーボンナノチューブ分離方法。

〈2〉分離用容器内に電気泳動用媒体を入れる工程と、

前記分離用容器内にカーボンナノチューブ封入ゲルを入れる工程と、

前記電気泳動用媒体とカーボンナノチューブ封入ゲルを入れた分離用容器に通電する工程と、

前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、半導体型カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混在領域と、分離用媒体中に金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、

前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
を備えるカーボンナノチューブ分離方法。

〈3〉前記電気泳動用媒体は、ゲルである事を特徴とする〈1〉又は〈2〉に記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈4〉前記電気泳動は、前記分離液が電気泳動方向以外の側面が緩衝液などの外界から隔離された状態で行われることを特徴とする〈1〉又は〈2〉に記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈5〉前記カーボンナノチューブを分散させたカーボンナノチューブ封入ゲルは、界面活性剤を含むことを特徴とする〈1〉又は〈2〉に記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈6〉前記界面活性剤は、陰イオン界面活性剤であることを特徴とする〈5〉記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈7〉前記陰イオン界面活性剤が、アルキル硫酸塩、コール酸ナトリウム、又はアルキル硫酸塩とコール酸ナトリウムとの混合物であることを特徴とする〈6〉記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈8〉前記アルキル硫酸塩が、ドデシル硫酸ナトリウム又はテトラデシル硫酸ナトリウムであることを特徴とする〈7〉記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈9〉〈1〉又は〈2〉に記載のカーボンナノチューブ分離方法によって作成された金属型カーボンナノチューブ。

〈10〉〈1〉又は〈2〉に記載のカーボンナノチューブ分離方法によって作成された半導体型カーボンナノチューブ。

〈11〉カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中

の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを備え、

前記半導体型カーボンナノチューブ領域と前記混在領域と前記金属型カーボンナノチューブ領域とが電気泳動方向に配設されているカーボンナノチューブ分離用容器。

〈12〉カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを備え、

前記半導体型カーボンナノチューブ領域と前記金属型カーボンナノチューブ領域とが電気泳動方向に配設されているカーボンナノチューブ分離用容器。

〈13〉前記金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域は、前記ゲル中の金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとの割合と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとの割合とがほぼ等しいことを特徴とする〈11〉記載の分離用容器。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、安価な設備と簡便な工程により、金属型CNTと半導体型CNTを含むCNTから両者を短時間で大量に効率良く分離精製することができる。

また、本方法はスケールアップも容易であるため工業的に極めて有利なCNTの分離方法といえることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]CNT溶液(Laser-CNT(細)、SDS)の電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図2]CNT封入ゲル(実施例1)(Laser-CNT(細)、SDS)の電気泳動の連続写真と模式図

[図3]CNT封入ゲル(実施例1)(Laser-CNT(細)、SDS)の電気泳動後のゲル写

真とその光吸収スペクトル

[図4]CNT封入ゲル(実施例2) (Laser-CNT(太)、SDS)の電気泳動の連続写真と模式図

[図5]CNT封入ゲル(実施例2) (Laser-CNT(太)、SDS)の電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図6]CNT封入ゲル(実施例3) (Laser-CNT(太)、SDS-SC)の電気泳動の連続写真と模式図

[図7]CNT封入ゲル(実施例3) (Laser-CNT(太)、SDS-SC)の電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図8]CNT封入ゲル(実施例4) (HiPco-CNT、SDS-SC)の電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図9]CNT封入ゲル(実施例5) (Laser-CNT(細)、STS)電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図10]CNT封入ゲル(実施例6) (Laser-CNT(細)、SC)電気泳動後のゲル写真とその光吸収スペクトル

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明者等は、金属型CNTと半導体型CNTを含むCNT混合物からそれぞれを分離する方法について検討するに当たり、初めに、CNT分散液に対して、ゲル電気泳動法による分離を試みたところ、金属型CNTと半導体型CNTが分離されることを確認した(図1)。ゲルの上部には、半導体型CNTが分離され、一方、泳動先端部に近い下部には金属型CNTが分離された。しかしながら、中部には初発の試料のおよそ90%以上のCNTが金属型・半導体型のCNTの混合物として分離されず存在していた。

更に、その分離効率を高めるため鋭意検討したところ、たとえばドデシル硫酸ナトリウム(SDS)で分散したCNTをゲル中に封入した(SDSで分散したCNTと溶かしたアガロースゲルを混合した後、冷やして固めた)試料に対して電気泳動を行うと、半導体型CNTは最初に封入したゲル中に留まり、金属型CNTのみが泳動されることを見出した(実施例1、図2)。このような現象はこれまでに報告されていない画期的なも

のである。この知見を利用することにより、CNT混合物から金属型CNTと半導体型CNTを高い回収率で非常に効率よく分離することができ、スケールアップも容易に行えることから、金属型・半導体型CNTを大量生産することが可能となる。

- [0013] CNT分散液の調製工程で用いられるカーボンナノチューブは特に制限されず、金属型カーボンナノチューブ(金属型CNT)と半導体型カーボンナノチューブ(半導体型CNT)を包含するCNTであれば、その製法、直径、長さあるいは構造(単層、多層)を問わず、いずれのものも分離の対象とすることができる。

アーク放電法により得られるCNTは、一般的に、単層CNT、アモルファスカーボン、金属触媒などが含まれるとされ、このようなCNTの市販品としては、CarboLex-A P(CarboLex社)が挙げられる。

また、レーザー蒸発法により得られるカーボンナノチューブ(Laser-CNT)は、一般的に、単層CNT、アモルファスカーボン、金属触媒などが含まれるとされる。

化学気相成長法により得られるカーボンナノチューブは、一般的に、単層CNT、アモルファスカーボン、金属触媒などが含まれるとされ、このようなカーボンナノチューブの市販品としては、HiPco-CNT(CNI社)が挙げられる。

- [0014] 一般的に、CNTの構造は(n, m)という2つの整数の組からなるカイラル指数により一義的に定義される。本発明でいう、金属型CNTと半導体型CNTとは、カーボンナノチューブをその電氣的性質から分けたものであり、金属型CNTは、カイラル指数が $n-m=(3の倍数)$ となるものであり、半導体型CNTは、それ以外の $(n-m=3の倍数でない)$ ものと定義される(非特許文献8)。

非特許文献8: 齋藤理一郎、篠原久典 共編「カーボンナノチューブの基礎と応用」
培風館

- [0015] 本発明方法により、カーボンナノチューブを金属型と半導体型に分離するにあたっては、まず、界面活性剤などを含む適当な溶媒にCNTを混入し、分散可溶化させて、長時間安定に存在させておくことが肝要である。

ここで、用いる溶媒としては、たとえば、水が最も好ましく使用される。

- [0016] 界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤のいずれもが使用できるが、陰イオン界面活性剤、殊

に、アルキル硫酸塩系で炭素数が10～14のもの、特に炭素数12(ドデシル硫酸ナトリウム(SDS))や炭素数14(テトラデシル硫酸ナトリウム(STS))や、コール酸ナトリウム(SC)などが好ましい。これらの界面活性剤は混合して使用することができ、また、他の界面活性剤と併用することもできる。併用される界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤の他、高分子ポリマー、DNA、タンパク質などの分散剤でも良い。

[0017] また、上記分散液の可溶化や静置安定性を高めるために、超音波処理などを施しておくことがこのましい。

このような方法により、分散液中のカーボンナノチューブの濃度を1 μ g/ml～10mg/ml好ましくは0.1mg/ml～1mg/mlとすることができる。

[0018] CNT封入ゲルを調製する工程としては、界面活性剤などで分散したCNT溶液(CNT分散液)とアガロースなどのゲルの溶解液を混合した後、冷却しゲル化する方法以外に、図1に示したようにゲルにCNT分散液を電氣的に導入する方法や、CNT分散液とアクリルアミドなどを混合し、重合開始剤の添加によりゲル化する方法、乾燥したゲルにCNT分散液を浸透させる方法、前もって作成したゲルの片方の面をCNT分散液に浸し、反対側の面に何重にも重ねたペーパータオルを置くことで、毛細管現象を利用してCNTをゲルに浸透させる方法、などが考えられるが、他の手法を使用しても差し支えない。

CNT封入ゲルのゲル濃度については、使用するCNTの種類や濃度、使用するゲルの種類などによって異なるが、通常、ゲル濃度は終濃度で0.01%～25%とするのがよい。

[0019] また、カーボンナノチューブ封入ゲルに使用するゲルの種類としては、従来公知の、たとえばアガロースゲル、アクリルアミドゲル、デンプンゲル等の高分子ゲルを用いることができる。

[0020] CNT封入ゲルの調製で、CNT分散液とアガロースゲルの溶解液を混合、冷却し、ゲル化する際の冷却条件は、室温(15～25℃)での自然冷却でも良い。

[0021] 本手法ではCNTをゲルに封入した後に電圧を印加することで、金属型CNTのみをゲルから除くことができる。電気泳動用媒体としては、ゲルや溶液などを使用するこ

とができる。たとえば、CNT封入ゲルを、別に準備した分離ゲルと接触させて、その方向に電気泳動することで、CNT封入ゲルから出た金属型CNTを分離ゲル中で分子量の大きさに従って分離することができる。また、CNT封入ゲルを溶液中に固定して泳動すれば、金属型CNTを溶液中に回収することが可能で、さらに、CNT封入ゲルをフィルター上に設置し、泳動を行うことで金属型CNTをフィルター上に回収することも可能であるほか、他の手法を使用しても差し支えない。

[0022] 通電条件は、印加電圧の大きさは状況に応じ選択すれば良いが、たとえば、直流で10～100V程度でも良い。また、泳動温度についても状況に応じ選択すれば良いが、たとえば、15～30℃程度でも良い。

[0023] また、上記通電工程においては、従来ゲル電気泳動法で使用されている泳動装置や緩衝液がそのまま適用される。

電気泳動装置としては、ディスク型、サブマリン型、スラブ型など従来公知の何れでも使用することができる。

[0024] また、泳動用緩衝液としては、酸性から塩基性までの様々なpHの緩衝液を使用することができる。たとえば、TB緩衝液(50mMトリスヒドロキシメチルアミノメタン、48.5 mM ホウ酸(pH8.2))や、TAE緩衝液(40mM トリスヒドロキシメチルアミノメタン、20mM 酢酸、1mM エチレンジアミン四酢酸(pH8.0))などを用いることができる。また、必要に応じ、緩衝液には、界面活性剤などを添加してもよい。

[0025] [CNT分散溶液の調製]

合成されたCNTは、金属型と半導体型の両方のCNTを含む数十から数百本の束(バンドル)になっており、金属型と半導体型のCNTを分離するに先立って、一本ずつに孤立した状態にする必要がある。

そこで、金属型・半導体型CNT混合物に界面活性剤などの分散剤を含む溶液を加え、十分に超音波処理を行い、分散・孤立化させる。この分散溶液には、孤立化CNTと、孤立化できずにバンドルを形成したままのCNT、合成副産物であるアモルファスカーボンや金属触媒などが含まれる。

超音波処理後の分散液を遠心分離にかける事により、バンドルしているCNTやアモルファスカーボン、金属触媒は沈殿し、界面活性剤とミセルをなした孤立CNTを上

清に回収できる。この溶液が電気泳動に使用する試料となる。

[0026] [CNT封入ゲルの調製]

CNTをゲル中に分散させた状態の「CNT封入ゲル」は、CNT分散溶液と、熱で溶解したアガロースゲル溶液とを混合し、自然冷却してゲル化することで調製できる。また、図1に示したようにゲルにCNT分散液を電氣的に導入することでも調製できる。CNT封入ゲル中の緩衝液や界面活性剤は適当な緩衝液や界面活性剤を含む溶液に浸漬することで置換することができる。CNT封入ゲルはガラス管などの中に前もって作成した分離用ゲルの上に直接CNT分散液と溶解アガロースゲル溶液の混合物を添加してゲル化しても良いし、別の容器で前もって調製したCNT封入ゲルを分離ゲル上に設置しても良い。

[0027] [電気泳動]

電気泳動用緩衝液としては、TBの他の緩衝液を使用することも可能である。必要に応じ、緩衝液には界面活性剤などを添加してもよい。電場の制御法としては、定電圧、定電流のどちらでも問題なく、また、高分子DNAを分離する時に使用されるような一定間隔で電場の方向を変えて泳動するパルスフィールド電気泳動法を適用することも可能である。

通常、ゲル電気泳動では分子量の大きさに分離することができることから、本発明では、適当なゲル濃度の分離ゲルを用いれば、金属型と半導体型のCNTを分離すると同時に、金属型CNTを長さ、あるいは太さで分離することも可能である。

[0028] [光吸収スペクトル測定]

金属型・半導体型CNTの比率を見積もるために紫外－可視－近赤外光吸収スペクトル測定を利用する。図1のLaser－CNT(細:直径 1.2 ± 0.1 nm)を用いた時の結果を例として説明すると、M1と呼ばれる吸収波長帯(およそ500－700nm)は金属型CNTに、S2(およそ700－1050nm)とS3(およそ500nm以下)という2つ吸収波長帯は半導体型CNTに由来する。ここではM1とS2のピークの大きさの比率から金属－半導体の比率を見積もる。測定するCNTの平均直径によって吸収波長帯(M1、S2、S3)は変化し、細くなるにつれて短波長側に、太くなるにつれて長波長側にシフトしていく。

測定方法は、泳動後のゲルを切り出した後に適当な溶液で希釈してから溶かして測定しても良いし、ゲルをそのまま測定に用いても良い。ガラス管などの容器のまま測定を行うことも可能であり、リアルタイムで測定をすることも可能である。金属型と半導体型の吸収波長帯は、使用するCNTの直径分布から見積もることができる。

[0029] 以上の如く、本発明によれば、安価な設備と簡便な工程により、金属型CNTと半導体型CNTを含むCNTから両者を短時間で大量に効率良く分離精製することができる。

また、本方法はスケールアップも容易であるため工業的に極めて有利なCNTの分離方法といえることができる。

実施例

[0030] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

[0031] 実施例1

[Laser-CNT(細)の調製]

平均粒径5ミクロンの高純度グラファイト粉末に、ニッケル酸化物およびコバルト酸化物の粉末をモル濃度比それぞれ0.6%ずつ混合し、均一に混ぜ合わせたものを、フェノール樹脂でロッド状に整形固化させ、それを1200°Cで2時間、不活性ガス中で焼結したものをターゲットとした。このターゲットをアルゴンガス760Torrの雰囲気を満たした石英管中に置き、アルゴンガスを毎分100cc程度流しながら、石英管全体を1050°Cまで加熱した。ターゲット表面に450mJ/pulseのNd:YAGレーザー光を照射し、炭素およびニッケルおよびコバルトを蒸発させた。これらが電気炉内で凝集し形成された単層カーボンナノチューブが石英管内に付着したものを回収し、原料試料とした。原料試料を、過酸化水素濃度15%の水に分散し、100°Cで2時間環流し、その後塩酸で触媒金属を除去し、精製されたLaser-CNT(細:直径 1.2 ± 0.1 nm)を得た。

[CNT分散液の調製]

0.6mgのLaser-CNT(細:直径 1.2 ± 0.1 nm)に、2%SDS水溶液(2ml)を加えた。その溶液をチップ型超音波破碎機(VP-15、タイテック社製、チップ先端径:3mm)を用いて、超音波処理した。その際、容器は氷水中で冷却しながら、出力2で、

0.7秒on－0.3秒offを繰り返して合計5.7時間(合計on時間、4時間)の条件で行った。超音波処理後の分散液を遠心分離(16,000×g、15時間、25℃)にかけた後、上清を回収した。この溶液には、界面活性剤によって孤立分散しているCNTが多く含まれる。

[CNT試料封入用ゲル溶液の調製]

0.8%低融点アガロース含む2倍濃度のTB緩衝液を電子レンジで完全に溶かしたものを、サンプル分離用ゲルの上にCNT試料封入ゲルを流し込んで固化させる直前に準備する。

[CNT試料をあらかじめゲルに封入したゲル電気泳動]

ゲル電気泳動装置にはアトー社製のディスクゲル電気泳動装置を使用した。ディスクゲル電気泳動とは、電気泳動方向以外の側面が緩衝液などの外界から隔離された状態で行われることを特徴とする電気泳動である。電気泳動のサンプル分離用ゲル(0.4%低融点アガロース、超音波分散に用いた10分の1の濃度の界面活性剤[ここでは0.2%SDS]、TB緩衝液)は長さ10cm、外径7mm、内径5mmのガラス管中に作製する。次に、上記のCNT分散液と電子レンジで直前に溶かしたCNT試料封入用ゲル溶液を、それぞれ等量ずつ手早く混合し、ゲル化する前にサンプル分離用ゲルの上にピペットを使用して流し込む。次に流し込んだ混合液がゲル化するまで室温で30分程度放置冷却する。その後、泳動用緩衝液には超音波分散に用いた10分の1の濃度の界面活性剤(ここでは0.2%SDS)を含むTB緩衝液を用いて、陰極から陽極方向に、50Vで60分間電気泳動を行った。その様子を図2に示す。CNT封入ゲルを電気泳動の初めの試料に用いると、ゲル電気泳動開始前(0分)から、15分後にはCNT封入ゲル中にあった一部のCNTは移動し分離ゲルに入っていくが、CNT封入ゲル中に留まったままのCNTも存在した。30分後には、移動できるCNTはすべて分離ゲルに入り、一方で、CNT封入ゲル中で電気泳動されないCNTが存在した。これらの色合いは全く異なり、CNT封入ゲル中のものは緑色で、分離ゲルに入ったものは青みを帯びた灰色であった。この緑色は半導体型のLaser-CNT(細)に、青灰色は金属型のLaser-CNT(細)に特徴的な色である。

[光吸収スペクトル測定]

電気泳動後のゲルはガラス管から取り出し、適当な位置で切断した。各ゲル片に2% SDS溶液を加え、湯せんで溶かした後、紫外可視近赤外分光光度計(島津 SolidSpec-3700)を使用して光吸収スペクトルを測定した。電気泳動後の写真と光吸収スペクトルの結果を図3に示す。

CNT封入ゲル中に留まったCNTのスペクトル(1)から、金属型CNTの吸収(M1)はほとんどないが半導体型CNTの吸収(S2)は非常に強く、半導体型CNTが非常に高い純度で分離されたことがわかる。逆に泳動先端に近い部分(4)では、分離前の試料に比べて半導体型CNTの吸収(S2)が減少する一方で、金属型CNTに由来する吸収(M1)が顕著に増加しており、金属型CNTを効率良く分離できたことが知見できる。中間部の(2)や(3)の部分はスペクトルを見ると分離前の試料と大差のない金属型と半導体型の混合物であるが、写真の色の薄さから見て、その量は非常に少ない。つまり、最初に電気泳動に供した試料のうちの大部分(少なくとも90%以上)が、半導体型と金属型に分離された(1)と(4)の画分に存在していることが分かる。以上の結果は、本手法を用いると非常に高い回収率で純度の高い金属型・半導体型CNTを分離回収できることを示している。

[0032] 実施例2

[Laser-CNT(太)の調製]

実施例1の[Laser-CNT(細)の調製法]のCNT合成時の温度1050℃を1250℃に変更する以外は同様の手順で実験を行い、Laser-CNT(太:直径 1.4 ± 0.1 nm)を得た。

得られたLaser-CNT(太)を用いて、実施例1と同様の実験を行った。電気泳動時のゲルの様子を図4に示す。太さの異なるCNTでは、金属型と半導体型で吸収波長が異なるため、見た目の色が変わる。ゲル電気泳動開始前(0分)から、15分から30分後にはCNT封入ゲル中にあった一部のCNTは移動し分離ゲルに入っていくが、CNT封入ゲル中に留まったままのCNTも存在した。45分後には、移動できるCNTはすべて分離ゲルに入り、一方で、CNT封入ゲル中で電気泳動されないCNTが存在した。これらの色合いは全く異なり、CNT封入ゲル中のものはピンク色で、分離ゲルに入ったものは緑色を帯びた灰色であった。このピンク色は半導体型のLaser

—CNT(太)に、緑灰色は金属型のLaser—CNT(太)に特徴的な色である。電気泳動後のゲルの写真と光吸収スペクトルの結果を図5に示す。この場合でも実施例1の時と同様に、試料封入ゲル中に留まったCNT(1)では半導体型CNTの強い吸収(S2)が見て取れ、半導体型CNTが分離できた。逆に泳動先端部(4)では(M1)の吸収が増加しており、金属型CNTが分離できた。中間部の(2)や(3)の部分はスペクトルを見ると分離前の試料と大差のない金属型と半導体型の混合物であった。

[0033] 実施例3

実施例2と同様の実験を、界面活性剤として2%SDSの代わりに、1.2%SDS—0.8%コール酸ナトリウム(SC)の混合液を用いて分散した実験を行った。電気泳動時のゲルの様子を図6に示す。ゲル電気泳動開始前(0分)から、15分後にはCNT封入ゲル中にあった一部のCNTは移動し分離ゲルに入っていくが、CNT封入ゲル中に留まったままのCNTも存在した。30分後には、移動できるCNTはすべて分離ゲルに入り、一方で、CNT封入ゲル中に電気泳動されないCNTが存在した。これらの色合いは全く異なり、CNT封入ゲルのものはピンク色で、分離ゲルに入ったものは緑色を帯びた灰色であった。このピンク色は半導体型のLaser—CNT(太)に、青灰色は金属型のLaser—CNT(太)に特徴的な色である。電気泳動後のゲルの写真と光吸収スペクトルの結果を図7に示す。この場合でも実施例1や実施例2と同様に、CNT封入ゲル中に留まったCNT(1)では半導体型CNTの強い吸収(S2)が見て取れ、半導体型CNTが分離できた。逆に泳動先端部(4)では(M1)の吸収が増加しており、金属型CNTが分離できた。中間部の(2)はシグナル強度が弱く、スペクトルを得ることができなかった。

[0034] 実施例4

上記の実施例1と同様の実験を、CNTとしてHipco—CNT(直径 1.0 ± 0.3 nm)を用い、界面活性剤に、2%SDSの代わりに1.2%SDS—0.8%SCの混合液を用いて行った。電気泳動後のゲルの写真と光吸収スペクトルの結果を図8に示す。Hipco—CNTの場合でも、試料封入ゲル(1)では金属型CNTの吸収(M1)が減少し、半導体型CNTの吸収(S2)が増加していた。一方、分離ゲルに入ったCNT(3~6の画分)では、分離前の試料と比べて半導体型CNTの吸収(S2)に対する金属型C

NTの吸収(M1)が増加していた。つまり、HiPco-CNTでも半導体型CNTと金属型CNTの分離ができた。(2)の画分はシグナル強度が弱く、スペクトルを得ることができなかった。

[0035] 実施例5

上記の実施例1と同様の実験を、界面活性剤に、2%SDSの代わりに2%テトラデシル硫酸ナトリウム(STS)を用いて行った。本実験においては、低温ではSTSが析出するため、超音波破碎処理は氷冷せずに、水冷で行い、遠心分離の際の温度は40度に変更して、残りの条件は同様にして行った。電気泳動後のゲルの写真と光吸収スペクトルの結果を図9に示す。STSを用いた場合においても、試料封入ゲル(1)に半導体型CNTが、分離ゲル中の(3)に金属型CNTが分離できた。

[0036] 実施例6

上記の実施例1と同様の実験を、界面活性剤に、2%SDSの代わりに4%SCを用いて行った。電気泳動後のゲルの写真と光吸収スペクトルの結果を図10に示す。SCを用いた場合においては、試料封入ゲル(1)に半導体型CNTの割合が高くなり、一方、分離ゲル中の(2)と(3)に金属型CNTの割合が高くなり、特に泳動先端に近い(3)において顕著な増加が観察できた。界面活性剤にSCを単独で用いても、半導体型と金属型のCNTを分離精製できることを示している。

なお、上記実施例1～6のいずれにおいても、電気泳動後のガラス管に入った状態のゲル中のCNTの光学測定は、ゲルを一度溶液に溶かしてから測定する上記の方法の他に、ゲルを溶かさずにガラス管のまま直接計測することも可能であった。

請求の範囲

- [1] 分離用容器内に電気泳動用媒体を入れる工程と、
前記分離用容器内にカーボンナノチューブ封入ゲルを入れる工程と、
前記電気泳動用媒体とカーボンナノチューブ封入ゲルを入れた分離用容器に通電する工程と、
前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、半導体型カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混在領域と、分離用媒体中に金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
を備えるカーボンナノチューブ分離方法。
- [2] 分離用容器内に電気泳動用媒体を入れる工程と、
前記分離用容器内にカーボンナノチューブ封入ゲルを入れる工程と、
前記電気泳動用媒体とカーボンナノチューブ封入ゲルを入れた分離用容器に通電する工程と、
前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、半導体型カーボンナノチューブと金属型カーボンナノチューブとの混在領域と、分離用媒体中に金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
前記カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が

大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、
を備えるカーボンナノチューブ分離方法。

- [3] 前記電気泳動用媒体は、ゲルである事を特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [4] 前記電気泳動は、前記分離液が電気泳動方向以外の側面が緩衝液などの外界から隔離された状態で行われることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [5] 前記カーボンナノチューブを分散させたカーボンナノチューブ封入ゲルは、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分離方法。
。
- [6] 前記界面活性剤は、陰イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項5記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [7] 前記陰イオン界面活性剤が、アルキル硫酸塩、コール酸ナトリウム、又はアルキル硫酸塩とコール酸ナトリウムとの混合物であることを特徴とする請求項6記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [8] 前記アルキル硫酸塩が、ドデシル硫酸ナトリウム又はテトラデシル硫酸ナトリウムであることを特徴とする請求項7記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [9] 請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分離方法によって作成された金属型カーボンナノチューブ。
- [10] 請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分離方法によって作成された半導体型カーボンナノチューブ。
- [11] カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを備え、
前記半導体型カーボンナノチューブ領域と前記混在領域と前記金属型カーボンナ

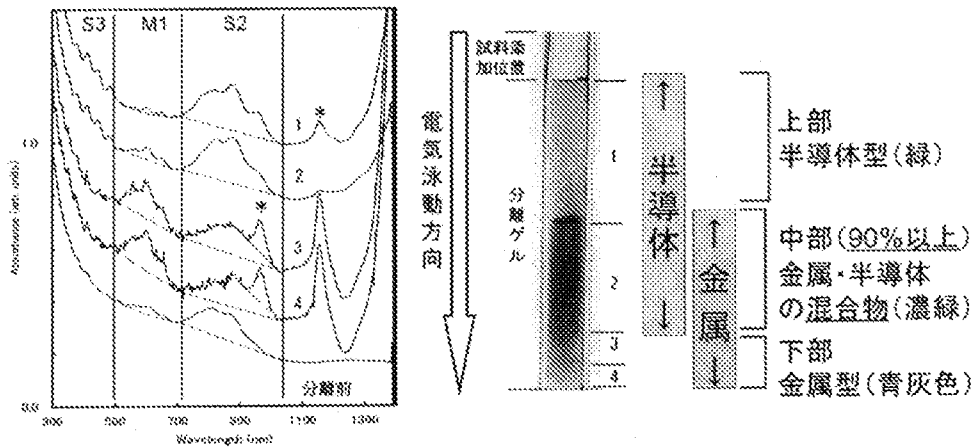
ノチューブ領域とが電気泳動方向に配設されているカーボンナノチューブ分離用容器。

- [12] カーボンナノチューブ封入ゲル中に電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、カーボンナノチューブ封入ゲル中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より分離媒体中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が大きい金属型カーボンナノチューブ領域とを備え、

前記半導体型カーボンナノチューブ領域と前記金属型カーボンナノチューブ領域とが電気泳動方向に配設されているカーボンナノチューブ分離用容器。

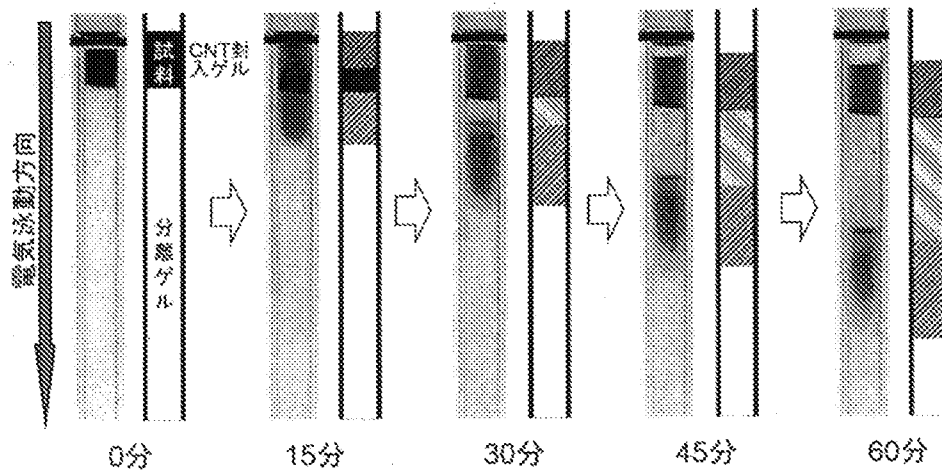
- [13] 前記金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域は、前記ゲル中の金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとの割合と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとの割合とがほぼ等しいことを特徴とする請求項11記載の分離用容器。

[図1]



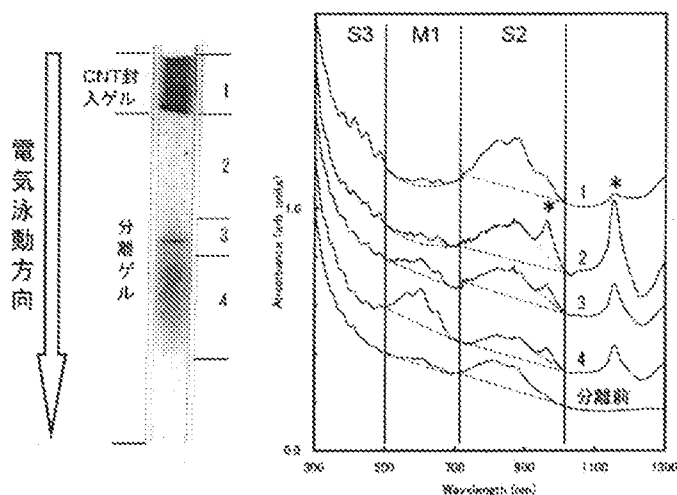
S2, S3: 半導体CNTの吸収
 M1 : 金属CNTの吸収
 * : 水の吸収

[図2]



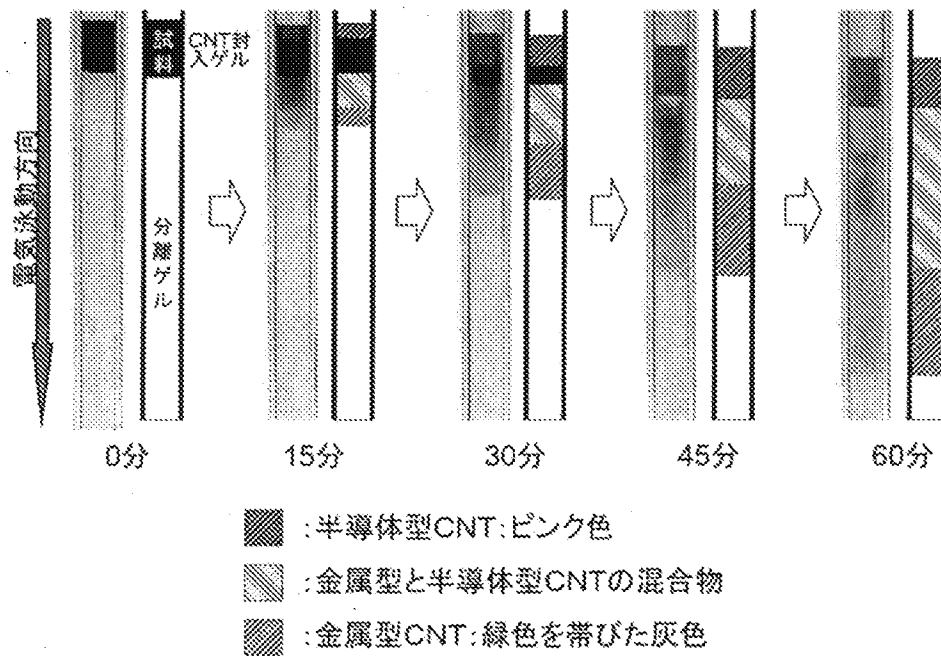
■ : 半導体型CNT: 緑色
 ■ : 金属型と半導体型CNTの混合物
 ■ : 金属型CNT: 青みを帯びた灰色

[図3]

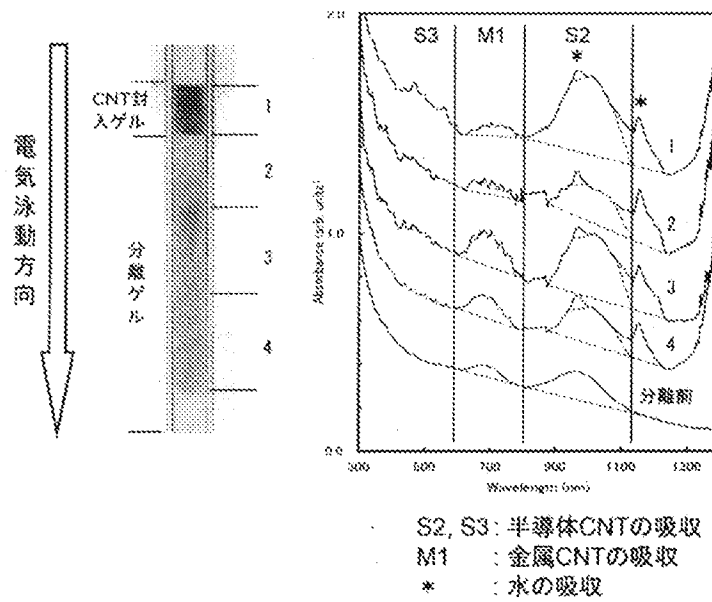


S2, S3: 半導体CNTの吸収
 M1 : 金属CNTの吸収
 * : 水の吸収

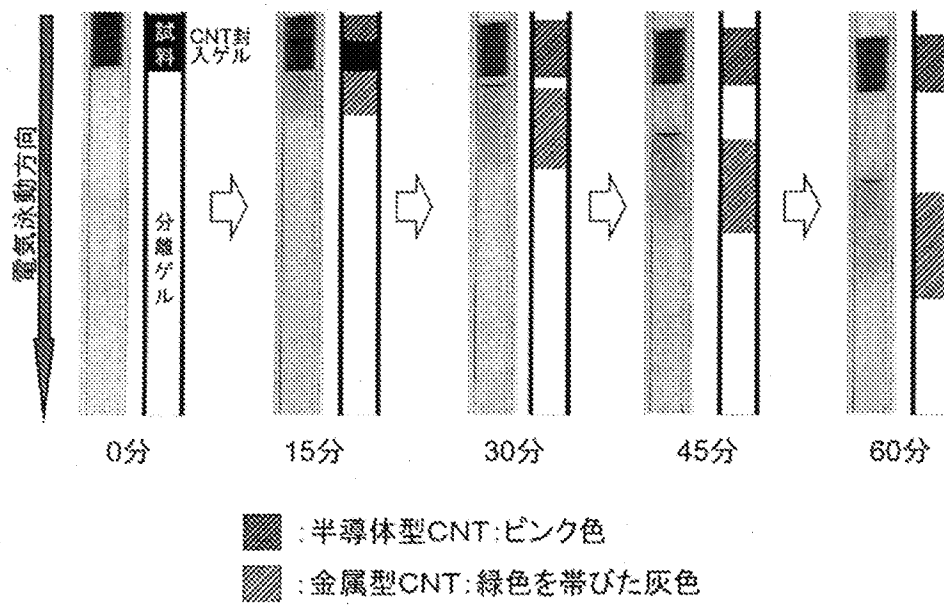
[図4]



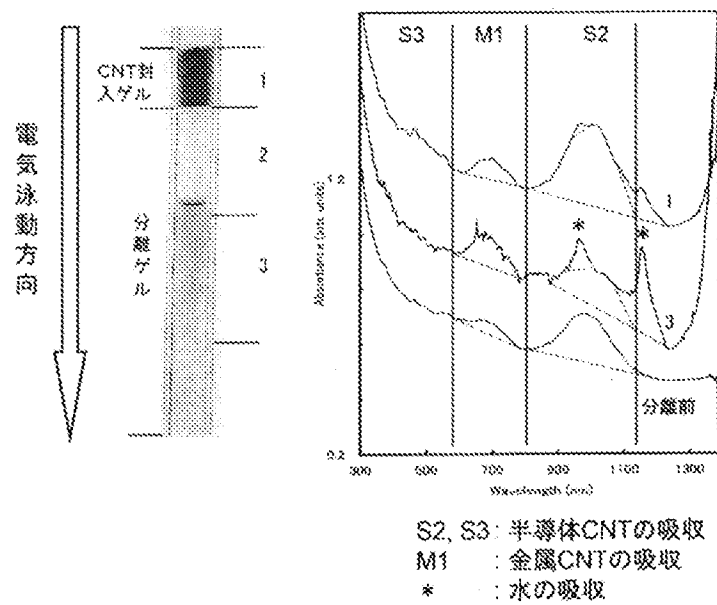
[図5]



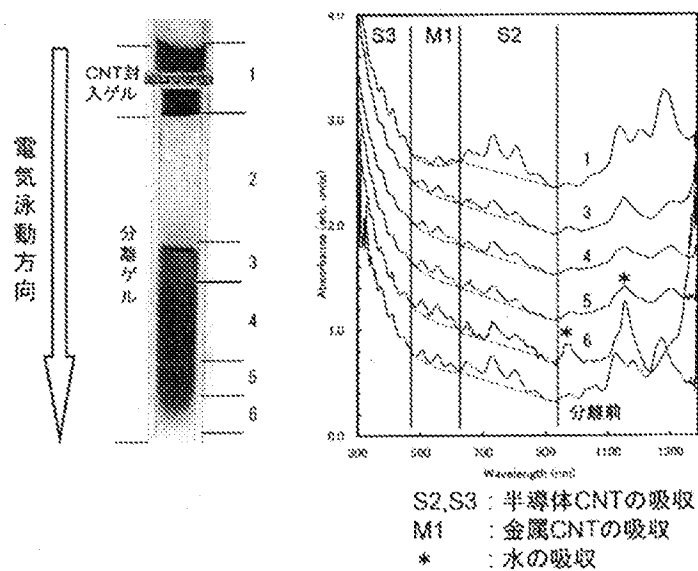
[図6]



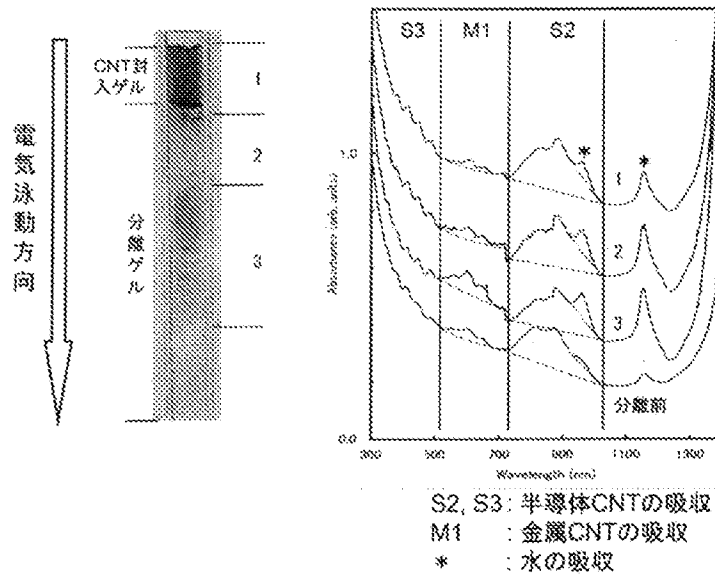
[図7]



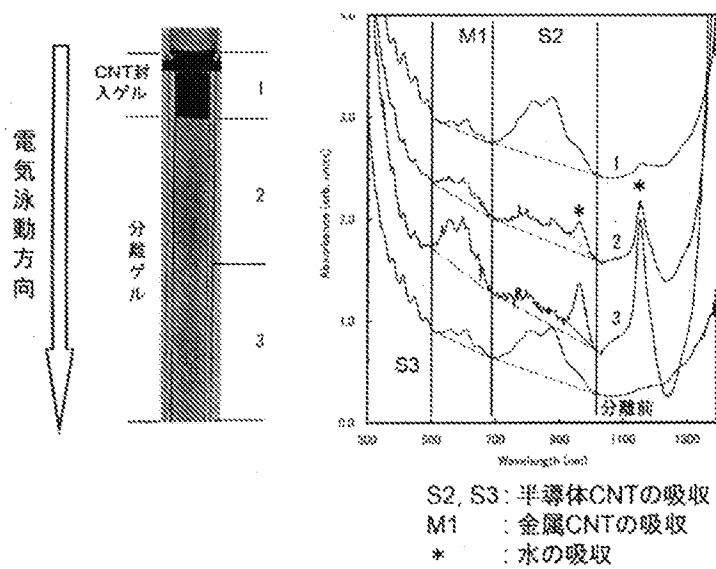
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B7/00(2006.01) i, C01B31/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B7/00, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/013788 A1 (University of Tsukuba), 09 February, 2006 (09.02.06), Par. Nos. [0041] to [0101] & KR 10-2007-0049116 A	9-10
X	JP 2005-194180 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), Par. Nos. [0010] to [0028] & US 2005/0214198 A1 & EP 1550635 A1 & KR 10-2005-0071757 A	10
Y	JP 2005-095806 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), Claims; Par. Nos. [0014] to [0052] (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2008 (17.06.08)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2008 (24.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Dai 53 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, The Japan Society of Applied Physics, 2006, separate Vol.1, page 524	1-13
Y	Langmuir, American Chemical Society, 2007.03, Vol.23, pp.4749-4752	1-13
Y	Chem. Mater., American Chemical Society, 2007.03, Vol.19, pp.1571-1576	1-13
Y	JP 01-126537 A (Shimadzu Corp.), 18 May, 1989 (18.05.89), Claims; page 1, lower right column, line 19 to page 2, lower left column, line 18 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C25B7/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C25B7/00, C01B31/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CA (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2006/013788 A1（国立大学法人筑波大学）2006.02.09, 段落【0041】－【0101】 & KR 10-2007-0049116 A		9-10
X	JP 2005-194180 A（三星電子株式会社）2005.07.21, 段落【0010】－【0028】 & US 2005/0214198 A1 & EP 1550635 A1 & KR 10-2005-0071757 A		10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 7 . 0 6 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 6 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 市枝 信之 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4 E 3 5 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-095806 A (三洋電機株式会社) 2005. 04. 14, 特許請求の範囲、段落【0014】－【0052】 (ファミリーなし)	1-13
Y	第53回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 社団法人 応用物理学会, 2006, 第1分冊, p. 524	1-13
Y	Langmuir, American Chemical Society, 2007. 03, Vol. 23, pp. 4749-4752	1-13
Y	Chem. Mater., American Chemical Society, 2007. 03, Vol. 19, pp. 1571-1576	1-13
Y	JP 01-126537 A (株式会社島津製作所) 1989. 05. 18, 特許請求の範囲、1頁右下欄19行－2頁左下欄18行 (ファミリーなし)	1-13