

(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  
WO 2008/143279 A1

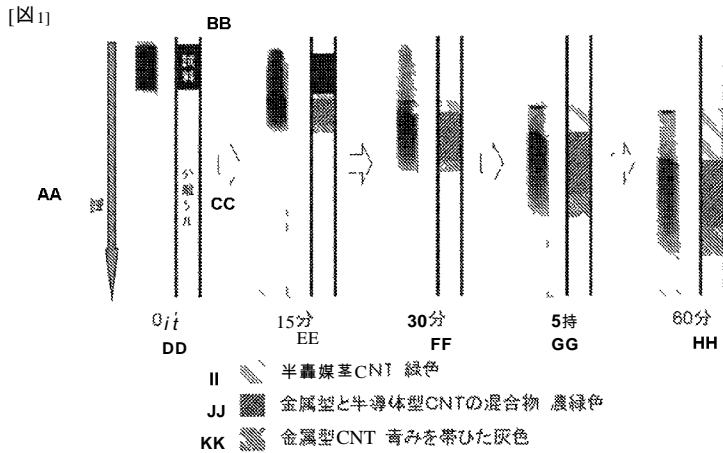
- (51) 国際特許分類:  
C25B 7/00 (2006.01) COIB 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059322
- (22) 国際出願日: 2008年5月21日(21.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権一タ:  
特願2007-134236 2007年5月21日(21.05.2007) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL 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

- (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,

[ 続葉有 ]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの分離法



- AA ELECTROPHORESIS DIRECTION
- BB SAMPLE
- CC SEPARATING GEL
- DD 0 MINUTE
- EE 15 MINUTES
- FF 30 MINUTES
- GG 45 MINUTES
- HH 60 MINUTES
- II SEMICONDUCTOR CNT: GREEN
- JJ MIXTURE OF METALLIC CNT AND SEMICONDUCTOR CNT: DARK GREEN
- KK METALLIC CNT: BLUISH GRAY

(57) Abstract: Carbon nanotubes, including metallic carbon nanotubes and semiconductor carbon nanotubes, are separated into the metallic carbon nanotubes and the semiconductor nanotubes by gel electrophoresis. From the CNTs, which include the metallic CNTs and the semiconductor CNTs, the metallic CNTs and the semiconductor CNTs are efficiently separated and refined in a short time by large quantity by means of low cost equipment and a simple process. The scale can be easily increased, and the CNTs can be separated extremely advantageously in the industrial point of view.

(57) 要約: カーボンナノチューブをゲル電気流動法により、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に分離する。この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で、工業的に極めて有利にCNTを分離することができる。



WO 2008 / 14 279 A1



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.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, EL, ES, 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).

(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), -x-ラシT (AM, AZ, BY,

添付公詞書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

### カーボンナノチューブの分離法

#### 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はその電气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絶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、大呈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呈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 p136-137  
p-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.3 p1593, 27p-ZR-1(2007年3月27日、青山学院大学、神奈川県)

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] すなわち、この出願によれば、以下の発明が提供される。

(1) 分離用容器内に分離用ゲルを入れる工程と、

前記分離用容器内にカーボンナノチューブを分散させた分散液を入れる工程と、

前記分離用ゲルとカーボンナノチューブ分散液を入れた分離用容器を通電する工程と、

前記分離用ゲル中に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、金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、

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、分散液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高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〉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)記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈3〉前記カーボンナノチューブを分散させた分散液は、界面活性剤を含むことを特徴とする(1)記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈4〉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(3)記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈5〉前記陰イオン界面活性剤が、ドデシル硫酸ナトリウム、コール酸ナトリウム、又はドデシル硫酸ナトリウム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(4)記載のカーボンナノチューブ分離方法。

〈6〉〈1〉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。

〈7〉〈1〉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。

〈8〉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、分散液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高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。

(9) 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、分散液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(8)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、ゲルを用いるので、電気泳動による分離後のCNT試料を安定した状態で扱え、精度良く分離や回収を行うことが可能であり、また、金属型と半導体型の分離のみならず、ゲルの分子ふるい効果によって長さや直径などの差違による分離を同時に行うことも可能である。

さらに、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](実施例1)のCNT(Laser-CNT(細)、sDS-SC)の電気泳動の連続写真と模式図

[図2]電気泳動後(実施例1)のCNT(Laser-CNT(細)、sDS-SC)のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図3]電気泳動後(実施例2)のCNT(Laser-CNT(細)、sDS)のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図4](実施例3)のCNT(Laser-CNT(太)、sDS-SC)の電気泳動の連続写真と模式図

[図5]電気泳動後(実施例3)のCNT(Laser-CNT(太)、sDS-SC)のゲル写真と

その光吸収スペクトル

[図6]電気泳動後(実施例4)のCNT(L<sub>aser</sub>-CNT(細)、sC)のゲル写真とその光吸収スペクトル

[図7]電気泳動後(実施例5)のCNT(HiPco-CNT、sDS)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] 本発明の金属型CNTと半導体型CNTを含むCNTからそれぞれのCNTを分離する方法は、ゲル電気泳動法を用いたことを特徴とする。

ゲル電気泳動装置それ自体は、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。

また、電気泳動用のゲルとしては、従来公知のもの、たとえばアガロースゲル、アクリルアミドゲル、デンプンゲルなどの高分子ゲルを用いることができる。

この場合、ゲル中の高分子ゲルの濃度はたとえば通常タイプのアガロースゲルで0.1～2.0wt/vol%とすることができる。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。

また、泳動用緩衝液としては、酸性から塩基性まで様々なpHの緩衝液を使用することができる。好ましくは、TB緩衝液(50mMトリスヒドロキシメチルアミノメタン、48.5mM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。

[0013] 泳動温度は状況に応じ選択すれば良いが、たとえば、15～30°C程度でも良い。また、印加電圧の大きさについても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。

[0014] つぎに、本発明で分離対象となるカーボンナノチューブについて説明する。

本発明では、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)を包含するカーボンナノチューブであれば、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。

[0015] このようなカーボンナノチューブとしては、アーク放電法、レーザー蒸発法や化学気相成長法などの種々の方法で得られるものが包含される。

アーク放電法により得られるカーボンナノチューブは、一般的に、卓層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、CarboLex-AP (CarboLex社) が挙げられる。

また、レーザー蒸発法で得られるカーボンナノチューブは、一般的に、卓層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、卓層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。

[0016] 一般的に、CNTの構造は  $(n, m)$  という2つの整数の細か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気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(非特井文献8)。

非特井文献8 幣藤理一郎、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

[0017] 本発明方法により、カーボンナノチューブをケル電気体動法により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カーボンナノチューブを混入し、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。

[0018] 用いられる溶媒としては、たとえば、水が最も好ましく使用される。

[0019] 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のもの(トテンル硫酸ナトリウム(SDS))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かでき、また、他の界面活性剤と併用することかできる。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。

[0020] 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すことがこのましい。

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はg/ml ~10mg/ml好ましくは0.1mg/ml ~1mg/mlとすることができる。

[0021] [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<sup>7</sup>刊、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と、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形成した孤立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。

[0022] [ゲルの作製]

ゲルには、アガロースのほか、アクリルアミドやデンプンなどの高分子を使用することができ、その濃度も適宜変更できる。ゲルは、熱による融解後に冷却する方法、又は、重合開始剤を加える方法などによって作製される。通常、ゲル電気泳動では分子呈の大きさで分離することができることから、本発明では、適当なゲル濃度を用いれば、金属型と半導体型のCNTを分離すると同時に、CNTの長さ、あるいは太さの分離を行うことも可能である。

[0023] [電気泳動]

電気泳動用緩衝液としては、TBやTAEの他の緩衝液を使用することも可能である。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。

[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2のLaser－CNT(細:直径1.2 $\mu$ m)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)の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、泳動後のゲルを適当な溶媒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。

[0024] 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、ゲルを用いるので、電気泳動による分離後のCNT試料を安定した状態で扱え、精度良く分離や回収を行うことが可能であり、また、金属型と半導体型の分離のみならず、ゲルの分子ふるい効果によって長さや直径などの差違による分離を同時に行うことも可能である。

さらに、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

[0025] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

[0026] 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℃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 $\mu$ m、0.1nm)を得た。

#### [CNT分散液の調製]

0.6mgのLaser-CNT(細:直径1.2 $\mu$ m、0.1nm)に、1.2%SDS-0.8%SCの混合物の水溶液(2ml)を加えた。その溶液をチップ型超音波破砕機(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、マイクロチューブ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(16,000Xg、15時間、25°C)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。得られた上清に終濃度が1%となるようにシヨ糖(50%水溶液)を添加し、電気泳動用の試料とした。

#### [ゲル電気泳動]

電気泳動用のゲル(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0.12%SDS、0.08%SC)、TB緩衝液)は長さ10cm、外径7cm、内径5cmのガラス管中に作製した。アトー社製のディスクゲル電気泳動装置で、泳動用緩衝液に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0.12%SDS、0.08%SC)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。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。電気泳動時のゲルの様子を図1に示す。電気泳動開始前(0分)から、15分後には一部のCNT試料がゲルの中に入っているのが分かる。泳動開始30分後には、CNT試料はほぼすべてゲル中に入り、色合いから、大きく分けて3つの部分に分

類てきた。試料不加位置から最も近い緑色の部分と、中ほどの濃緑色の部分、休動先端の肯みを帯びた灰色の部分である。これら3つの部分は、さらに45分、60分と休動を続けると、その領域を広げながら休動されていった。緑色の部分に圧目すると、濃緑色の部分にあった一部のCNTが休動されなくなり、ほとんど動かなくなるのが観察てきた。

#### [光吸収スペクトル側定]

電気休動後のケルはカラス管から取り出し、適当な位置で切断した。各ケル片に2% SDS水溶液を加え、湯せんで溶かした後、紫外可視近赤外分光光度計(島佳 SolidSpec-3700)を使用して光吸収スペクトルを側定した。電気休動後の写真と光吸収スペクトルの結果を図2に示す。電気休動で分離する前の分散液の吸収スペクトルと比較すると、目視で緑色が確認てきた部分の吸収スペクトル(1)は、半導体型CNTに対応するS2の吸収が顕著に増加する一方で、金属型CNTに対応するM1の吸収が減少していた。庄に休動先端に近い部分(3、4)では、半導体型CNTに由来するS2の吸収が減少し、金属型CNTに対応するM1の吸収が増加していた。中間の濃緑色の部分(2)は、分離前の試料と金属型と半導体型の比率はほとんど変わっていなかった。

以上の結果をまとめると吹の様になる。特定の界面活性剤を用いた本ケル電気休動法では、半導体型CNTは電気休動されなくなる結果、試料不加位置に近い部分でその割合が多くなる。一方、休動先端部分では金属型CNTの割合が多くなり、中央部分では電気休動前の試料と同程度の割合となる。このような現象はこれまでに報告例がなく、本手法は、既存の金属型・半導体型CNT分離法とは全く異なる、新規な原理に某ついたものである。

#### [0027] 実施例2

実施例1と同様の実験を、界面活性剤として1.2% SDS-0.8% SCの混合物の代わりに2% SDSを使用して行った。電気休動後のケルの写真と光吸収スペクトルの結果を図3に示す。実施例1の結果と同様に、ケルの上端に近い部分(1)に半導体型CNTが、休動先端に近い部分(3、4)に金属型CNTが分離された。中央部(2)は分離前の試料と同程度の比率であった。

## [0028] 実施例3

## [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105°Cを125°Cに変更する以外は同様の手順で実験を行った、Laser-CNT(太:直径1.4 $\mu$ m、0.1nm)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、見た目の色が変化する。電気泳動開始前(0分)から、15分後には一部のCNT試料がゲルの中に入っているのが分かる。泳動開始30分後には、CNT試料はほぼすべてゲル中に入り、色合いから、大きく分けて3つの部分に分類できた。試料添加位置から最も近い赤茶色の部分と、中ほどの濃緑色の部分、泳動先端の青緑色の部分である。これら3つの部分は、さらに45分、60分と泳動を続けると、その領域を広げながら泳動されていった。赤茶色の部分に注目すると、濃緑色の部分にあった一部のCNTが泳動されなくなり、ほとんど動かなくなるのが観察できた。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5に示す。太いLaser-CNTを用いた時も、細いLaser-CNTを用いた時と同様に、ゲルの上端に近い部分(1)に半導体型CNTが、泳動先端に近い部分(3、4)に金属型CNTが分離された。中央部(2)は分離前の試料と同程度の比率であった。

## [0029] 実施例4

実施例1と同様の実験を、界面活性剤として1.2%SDS-0.8%SCの混合物の代わりに4%SCを使用して行った。また、超音波処理時のLaser-CNT(細)の濃度を1mg/mlとし、電気泳動のゲルと緩衝液には0.2%SCを添加した。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6に示す。電気泳動で分離する前の分散液の吸収スペクトルと比較すると、目視で緑色が確認できたゲル上半分の吸収スペクトル(1)は、金属型CNTに対応するM1の吸収が減少する一方で、半導体型CNTに対応するS2の吸収が増加していた。逆に泳動先端に近い部分(2)では、半導体型CNTに由来するS2の吸収が減少し、金属型CNTの吸収(M1)が増加していた。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。

[0030] 実施例5

実施例1と同様の実験を、Laser-CNT(細)の代わりにHiPco(登録商標)-CNT(直径1.0 $\mu$ 0.3nm)を用いて行った。超音波分散に用いる界面活性剤溶液を1%SDSもしくは1.2%SDS-0.8%SCとして、電気泳動用のゲルと緩衝液にはTB緩衝液の代わりにTAE緩衝液を使用し、界面活性剤は添加しなかった。1%SDSを用いた際の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。電気泳動で分離する前の分散液の吸収スペクトルと比較すると、目視で緑色が確認できたゲル上半分の吸収スペクトル(1)は、金属型CNTに対応するM1の吸収が減少する一方で、半導体型CNTに対応するs2の吸収が顕著に増加していた。逆に泳動先端に近い部分(2)では、半導体型CNTに由来するs2の吸収が減少していた。この結果はHiPco(登録商標)-CNTを用いても、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。図示しないが、界面活性剤に1.2%SDS-0.8%SCの混合物を用いた時の結果も同様であった。

なお、上記実施例1～5における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。

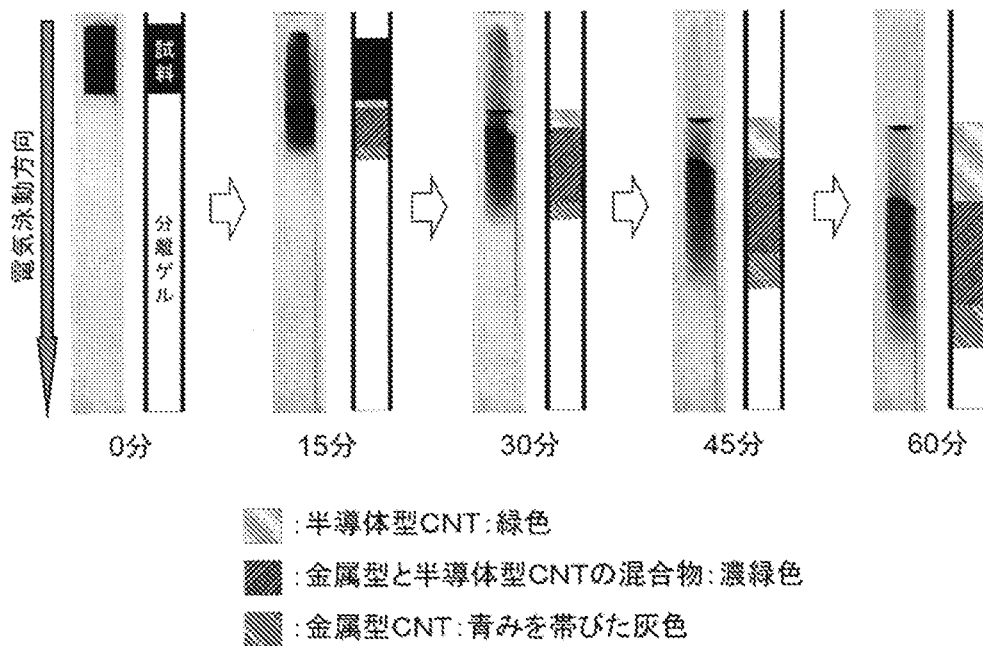
## 請求の範囲

- [1] 分離用容器内に分離用ゲルを入れる工程と、  
前記分離用容器内にカーボンナノチューブを分散させた分散液を入れる工程と、  
前記分離用ゲルとカーボンナノチューブ分散液を入れた分離用容器を通電する工程と、  
前記分離用ゲル中に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、金属型カーボンナノチューブ領域とを形成する工程と、  
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、分散液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高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] 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記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [3] 前記カーボンナノチューブを分散させた分散液は、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [4] 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3記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [5] 前記陰イオン界面活性剤が、ドデシル硫酸ナトリウム、コール酸ナトリウム、又はドデシル硫酸ナトリウム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4記載のカーボンナノチューブ分離方法。
- [6] 請求項1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。
- [7] 請求項1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。

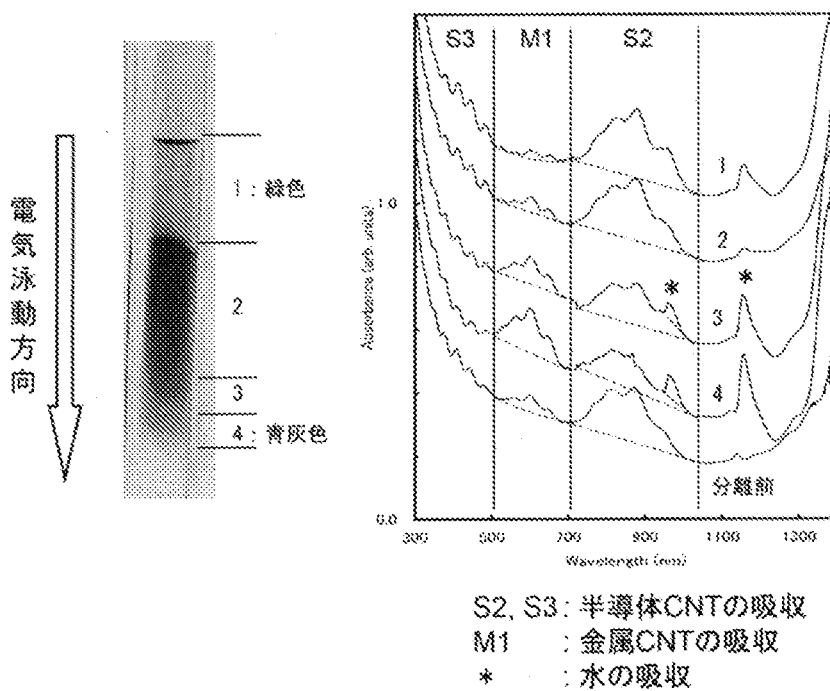
- [8] 電気泳動により移動せず静止した状態の半導体型カーボンナノチューブ領域と、金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域と、分散液中の半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合より半導体型カーボンナノチューブに対する金属型カーボンナノチューブの割合が高い金属型カーボンナノチューブ領域とを備え、前記半導体型カーボンナノチューブ領域と前記混在領域と前記金属型カーボンナノチューブ領域とが電気泳動方向に配設されているカーボンナノチューブ分離用容器。
- [9] 前記金属型カーボンナノチューブと半導体型カーボンナノチューブとが混在している混在領域は、分散液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8記載の分離用容器。



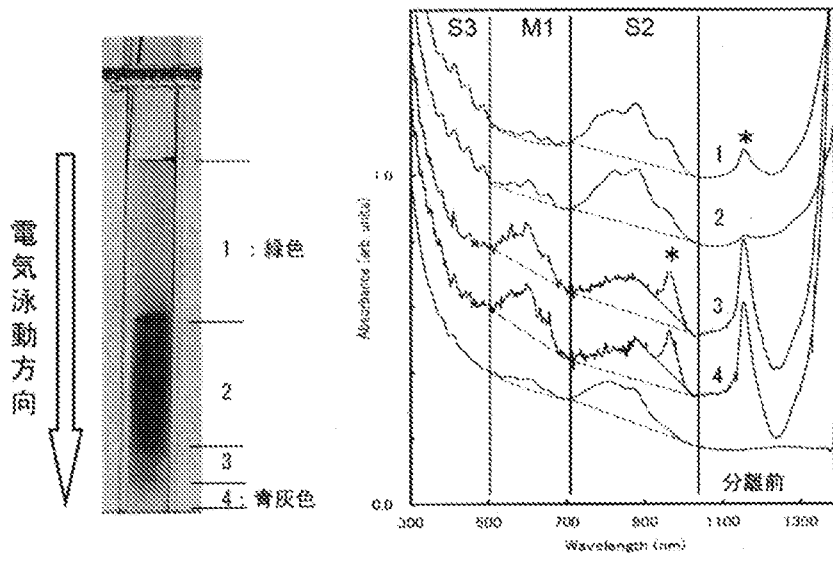
[図1]



[図2]

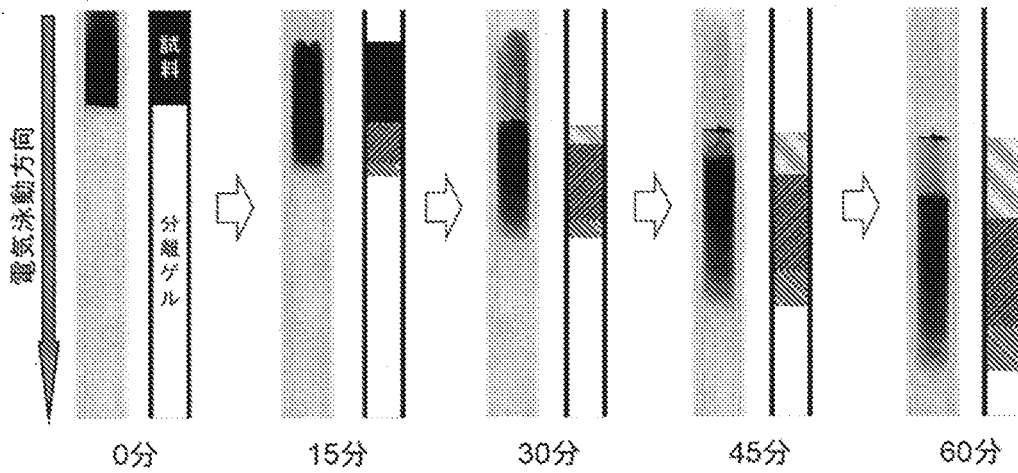


[図3]



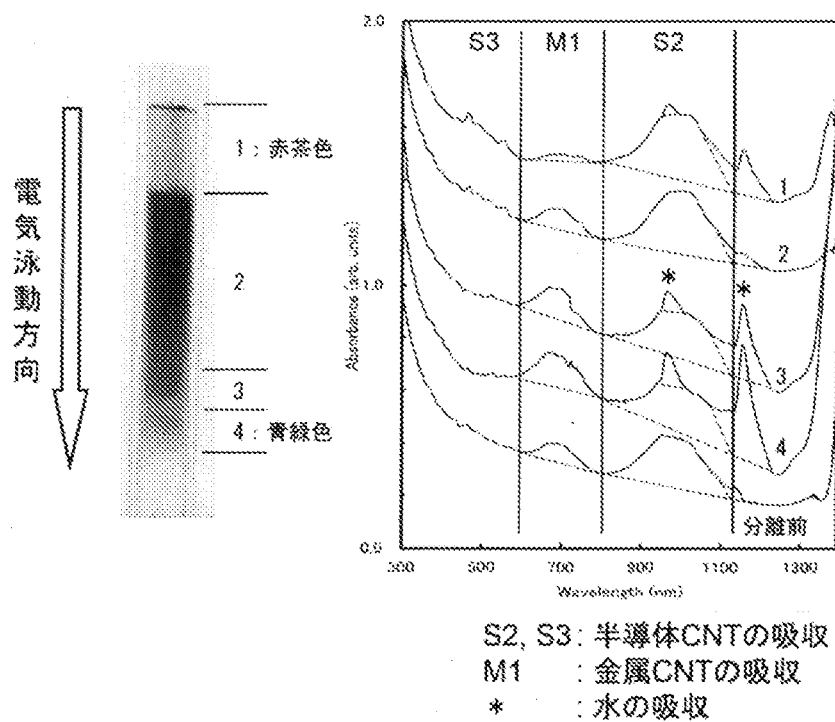
S2, S3: 半導体CNTの吸収  
 M1: 金属CNTの吸収  
 \*: 水の吸収

[図4]

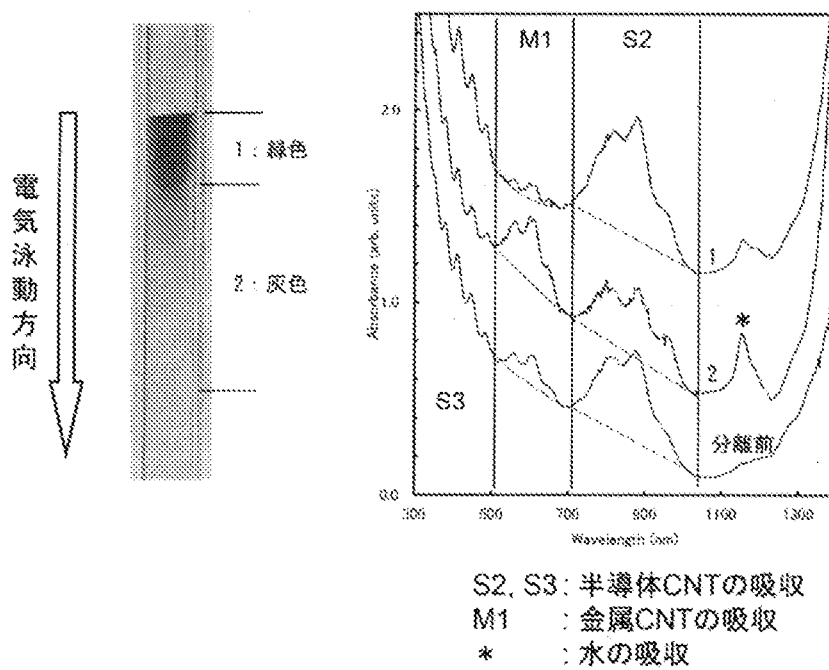


半導体型CNT: 赤茶色  
 金属型と半導体型CNTの混合物: 濃緑色  
 金属型CNT: 青緑色

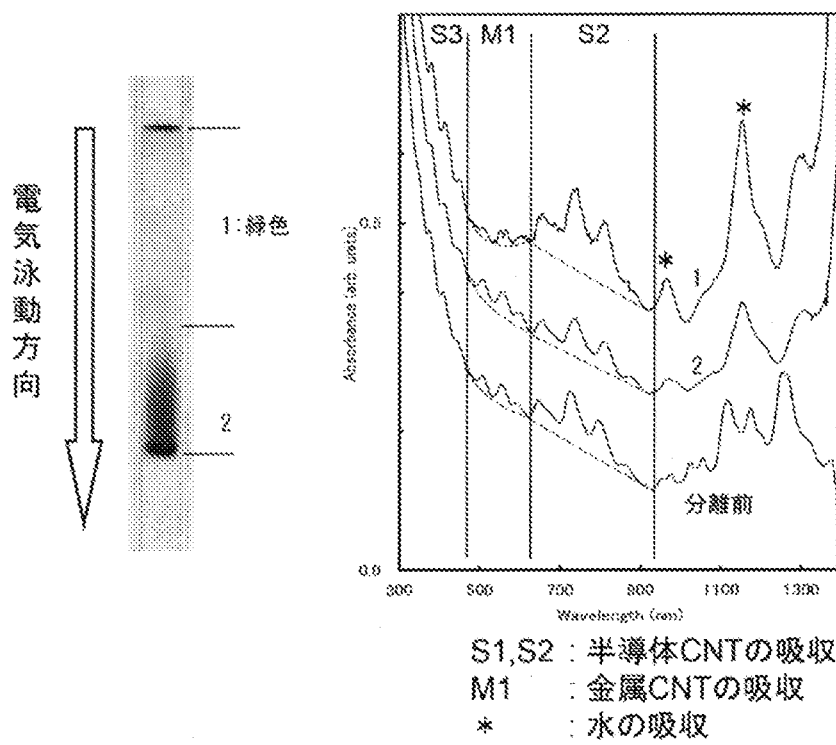
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059322

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	6 - 7
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	7
Y	JP 2005-095806 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), Claims; Par. Nos. [0014] to [0052] (Family: none)	1 - 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		"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
"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	"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
"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	"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
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" 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 01 July, 2008 (01.07.08)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059322

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	The 53rd Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, The Japan Society of Applied Physics, 2006, separate Vol.1, page 524	1 - 9
Y	Langmuir, American Chemical Society, 2007.03, Vol. 23, pp. 4749-4752	1 - 9
Y	Chem. Mater., American Chemical Society, 2007.03, Vol. 19, pp. 1571-1576	1 - 9

<p>A 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int Cl C25B7/00 (2006. 01) i, C01B31/02 (2006. 01) i</p>														
<p>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 (IPC))                  IntCl C25B7/00 C01B31/02</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2008年													
日本国実用新案登録公報	1996-2008年													
日本国登録実用新案公報	1994-2008年													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると再められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー</th> <th>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</th> <th>関連する 清木の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>wo 2006/013788 A1 (回立大学法人筑波大学) 2006.02.09, 段落 [0041] - [0101] &amp; KR 10-2007-0049116 A</td> <td>6-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-194180 A (三兄電子株式会社) 2005.07.21, 段落 [0010] - [0028] &amp; US 2005/0214198 A1 &amp; EP 1550635 A1 &amp; KR 10-2005-0071757 A</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>			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 清木の範囲の番号	X	wo 2006/013788 A1 (回立大学法人筑波大学) 2006.02.09, 段落 [0041] - [0101] & KR 10-2007-0049116 A	6-7	X	JP 2005-194180 A (三兄電子株式会社) 2005.07.21, 段落 [0010] - [0028] & US 2005/0214198 A1 & EP 1550635 A1 & KR 10-2005-0071757 A	7			
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 清木の範囲の番号												
X	wo 2006/013788 A1 (回立大学法人筑波大学) 2006.02.09, 段落 [0041] - [0101] & KR 10-2007-0049116 A	6-7												
X	JP 2005-194180 A (三兄電子株式会社) 2005.07.21, 段落 [0010] - [0028] & US 2005/0214198 A1 & EP 1550635 A1 & KR 10-2005-0071757 A	7												
<p>訂 C欄の続きにも文献が列挙されている。 デ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>IA」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</td> <td>IT」国紳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</td> </tr> <tr> <td>IE」国際出願日前の出願または特許であるが 国紳出願日以後に公表されたもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>IL」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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>I&amp;J 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>rpj 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	IA」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	IT」国紳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	IE」国際出願日前の出願または特許であるが 国紳出願日以後に公表されたもの	「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	IL」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)	「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	IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&J 同一パテントファミリー文献	rpj 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
IA」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	IT」国紳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													
IE」国際出願日前の出願または特許であるが 国紳出願日以後に公表されたもの	「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													
IL」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)	「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													
IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&J 同一パテントファミリー文献													
rpj 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日                  17. 06. 2008</p>	<p>国際調査報告の発送日                  01. 07. 2008</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/JP)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>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</p>	<p>4E 3548</p>												

C (続き) 関連するS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)	1-9
Y	第53回応用物理学関係厘合備員会講演予稿集, 社団法人 応用物理学学会, 2006, 第1分冊, p. 524	1-9
Y	Langmuir, American Chemical Society, 2007.03, Vol. 23, pp. 4749-4752	1-9
Y	Chem. Mater., American Chemical Society, 2007.03, Vol. 19, pp. 1571-1576	1-9