

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157338 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 20/34* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058538
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (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 2013-064895 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 劉 華平(LIU Huaping); 〒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). 田中 文士

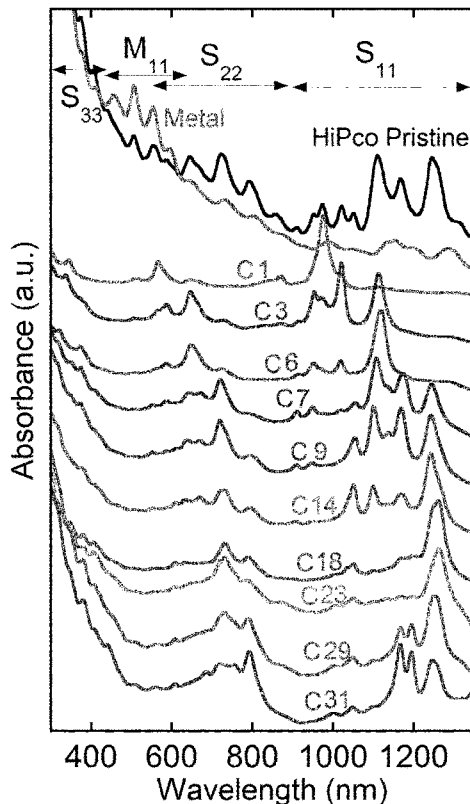
(TANAKA Takeshi); 〒3058562 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片浦 弘道(KATAURA Hiromichi); 〒3058562 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: SEPARATION AND RECOVERY METHOD FOR CARBON NANOTUBES HAVING OPTICAL ACTIVITY AND CARBON NANOTUBES HAVING OPTICAL ACTIVITY

(54) 発明の名称: 光学活性をもつカーボンナノチューブの分離回収方法及び光学活性をもつカーボンナノチューブ



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for separating, with good precision, CNT having optical activity with a single (n, m); and optically active carbon nanotubes obtained thereby. A plurality of gel-packed columns are connected in series, an excess amount of carbon nanotube dispersion is passed through the columns, carbon nanotubes having specific optical activity are adsorbed in each column, and carbon nanotubes having optical activity and a specific structure are separated out with precision by elution by respective eluents.

(57) 要約: 単一の(n, m)で、かつ光学活性をもつCNTを精度良く分離する方法とそれにより得られる光学活性なカーボンナノチューブを提供することを目的とするものであって、ゲルを充填したカラムを複数直列に接続し、過剰量のカーボンナノチューブ分散液を通過させ、それぞれのカラムに特定の光学活性をもつカーボンナノチューブを吸着させ、それらを各々溶出液によって溶出することにより、光学活性と特定の構造をもつカーボンナノチューブを高精度で分離する。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光学活性をもつカーボンナノチューブの分離回収方法及び光学活性をもつ
カーボンナノチューブ

技術分野

[0001] 本発明は、光学活性をもつカーボンナノチューブを、ゲルを用いて効率的に分離する方法とそれにより得られる光学活性をもつカーボンナノチューブに関する。

背景技術

[0002] 単層カーボンナノチューブ(CNT)は光学特性や電気的特性、機械的強度などに優れた性質を持ち、究極の新素材として研究開発が精力的に行われている。CNTは炭素原子が六角形に並んだグラフェンシートを継ぎ目なく丸めた構造を持っており、その丸める方向と太さによって構造の異なるものができる。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る。現状ではいずれの合成方法を用いても、多種多様な異なる構造を持つ混合物の形態でしか得られない。CNTは構造の違いによって電氣的な性質が異なり、導体にも半導体にもなり、半導体のCNTでも構造が異なるとバンドギャップが異なる。CNTのエレクトロニクス応用のためには、電氣的な性質が均質なものが求められることから、金属型と半導体型のCNTの分離や、単一構造のCNTの分離は、次世代エレクトロニクスを実現する重要な課題として活発に研究されている。

[0003] CNTの構造は (n, m) と言う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($n \geq m$)。しかし、この (n, m) は鏡像関係にある光学活性なCNTを考慮しておらず、通常、鏡像関係にあるCNTを区別していない。ちなみに、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 $n - m = (3 \text{ の倍数})$ 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1)。

[0004] 単一構造のCNTを分離した研究はこれまでもいくつかあるが、単一構造といっても実際には、鏡像関係にあるような光学活性をもつCNTも分離したという研究は限られている。光学活性も考慮した完全に単一な構造のCNTは、既存のCNTの応用と全く異なる新規用途に繋がる非常に重要な物質となるが、これまでに優れた分離方法が存在せず、新たな手法が強く望まれていた。

[0005] これまでに報告されているCNTの光学分割法は、いずれも産業的に光学活性なCNTを生産する上で問題を含んでいる。問題点は以下のようにまとめることができる。

(1) 光学活性を持つが多様な (n, m) のCNTの混合物であること、(2) 高価な設備や薬品を必要とすること、(3) 大量処理ができないこと、(4) 長時間を要すること、(5) 複雑な工程を経るため自動化ができないこと、(6) 光学活性をもつ分散剤を使用する必要があること、などである。

[0006] 例えば、光学活性をもつピンセット状の分子を合成し、その分子を用いてCNTを分散することで、光学活性をもつCNTを選択的に抽出して分離する方法(非特許文献2～6)があるが、これらは、前記問題点の中でも、光学活性をもつ特別な分子を別々に合成する必要がある、コストや大量処理の点に問題がある。特に、(非特許文献2～5)の方法では、得られるCNTが光学活性は持つが多様な (n, m) のCNTの混合物であるという問題点が解決されていない。

[0007] 光学活性なポリマーを合成し、そのポリマーを用いてCNTを分散することで、光学活性をもつCNTを選択的に抽出し分離する方法(非特許文献7)があるが、これも同様に、光学活性をもつ特別な分子を別々に合成する必要がある、コストや大量処理の点に問題があるほか、得られる光学活性なCNTが、おもに $(7, 5)$ と $(6, 5)$ のCNTの混合物であるという問題点が解決されていない。

- [0008] 生体分子であるフラビンモノヌクレオチドを用いてCNTを分散することで、光学活性をもつCNTを選択的に抽出し分離する方法(非特許文献8)があるが、生体由来で非常に高価であり、コストや大量処理の点に問題があるほか、得られる光学活性なCNTが多様な(n, m)のCNTの混合物であるという問題点が解決されていない。
- [0009] 光学活性をもつ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、CNTを光学分割する方法がある(非特許文献9, 10)。この方法では超遠心分離機という非常に高価な機器を用いること、超遠心分離操作が長時間を要すること、超遠心分離機自体の大型化は限界があり、並列して超遠心分離機を複数設置することとなり、自動化などの処理が難しいことといった問題点があった。
- [0010] また、上述したいずれの分離法も光学活性な分散剤を必須としており、CNTの光学活性を利用する際に、その分散剤を除去する操作が必要となる点が問題であった。
- [0011] 前記したとおり、従来の方法は、いずれも前記した問題点を克服できるものになっておらず、新しい考え方に基づく単一構造で光学活性をもつCNTを分離する方法の開発が望まれていた。
- [0012] 本発明者らは、従来の方法とは相違する新規な金属型CNT及び半導体型CNT分離方法に着手し、以下の発明を完成させた(特許文献1～4)。その発明は、特定の種類の分散剤とゲルの組み合わせを用いたとき、半導体型CNTを選択的にゲルに吸着させることが可能となり、金属型CNTと分離できるというものである。分離においては、電気泳動(特許文献1、2)や、遠心分離や凍結圧搾、拡散、浸透など(特許文献3、4)によって、ゲルに吸着した半導体CNTと未吸着のCNTを分離する。これらの方法は、金属型CNTと半導体型CNTの両方が得られる上に、高い回収率で、短時間で分離が可能で、なおかつ、安価な設備で、大量処理や分離の自動化も可能であり、工業的に金属型・半導体型CNTを大量生産する上で非常に優れたものである。

[0013] さらに、本発明者らは、少量のゲルに対して大過剰のCNT分散液を作用させることによって、金属型と半導体型のCNTの分離に加えて、単一の(n, m)の構造をもつ半導体型CNTを分離する方法を発明した(特許文献5)。この発明も、高収率、短時間、安価な設備で、簡便に、大量処理、自動処理も可能な方法であり、工業的に単一の(n, m)をもつ半導体型CNTを大量生産する上で極めて優れた手法である。

[0014] しかしながら、これら特許文献1～5のゲルを用いたCNTの分離法においては、金属型と半導体型CNTの分離や単一の(n, m)をもつ半導体型CNTの分離には成功していたが、CNTの光学分割については検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特許第5 1 7 7 6 2 3号公報

特許文献2：特許第5 1 7 7 6 2 4号公報

特許文献3：国際公開WO 2 0 0 9 / 0 7 5 2 9 3号パンフレット

特許文献4：特開2 0 1 1 - 1 9 5 4 3 1号公報

特許文献5：国際公開WO 2 0 1 1 / 1 0 8 6 6 6号パンフレット

非特許文献

[0016] 非特許文献1：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、p 8～22

非特許文献2：Nature Nanotechnology 2, (2007) 361-365

非特許文献3：J. Am. Chem. Soc. 129, (2007) 15947-15953

非特許文献4：ACS Nano. 2, (2008) 2045-2050

非特許文献5：Org. Biomol. Chem., 10, (2012) 5830-5836

非特許文献6：J. Am. Chem. Soc. 132, (2010) 10876-10881

非特許文献7：J. Am. Chem. Soc. 134, (2012) 12700-12707

非特許文献8：J. Am. Chem. Soc. 134, (2012) 13196-13199

非特許文献9：Nano Res 22, (2009) 69-77

非特許文献10 : Nature Nanotechnology 5, (2010) 443-450

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、光学活性な分散剤を用いることなく、単一の (n, m) で、かつ光学活性をもつCNTを精度良く分離する方法とそれにより得られる光学活性なカーボンナノチューブを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは上記課題を解決するため検討を重ねたところ、少量のゲルに対して大過剰のCNT分散液を作用させる分離により、光学活性の異なるCNTを分離できることを見いだした。また、本発明者らは、好ましくは、少量のゲルに対して大過剰のCNT分散液を作用させる分離により、まず試料中に含まれる (n, m) CNTの種類を減らした後、そのCNTの種類が減った試料を再度同様の分離を繰り返すことにより、光学活性の異なるCNTを分離できることも見出した。

本発明の分離法においては、光学活性をもつ分散剤を用いることなく光学活性の異なるCNTを分離できるものであるが、その理由として、分離に用いるゲル担体が光学活性をもつ多糖であることから、ゲルがCNTの (n, m) の構造の違いに加えて、光学活性の異なるCNTに対して異なる相互作用を示す結果、高度なCNTの光学分割が達成されているものと考えている。このように、ゲルの光学活性を利用して、光学活性の異なるCNTを分離したという報告はこれまでになく、本発明は極めて独創的な発明であるといえる。さらに、カラム分離を適用することが可能であることから、大量処理や分離の自動化も可能であり、異なる光学特性をもつCNTを工業的に低コストで大量生産する上で非常に優れたものとなる。

[0019] 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> 光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法であって、

ゲルに対して、該ゲルが吸着することができるカーボンナノチューブの量を超える量のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ分散液を作用させて、ゲルに対して吸着力の強い、光学活性を持つカーボンナノチューブを該ゲルに吸着させる工程と、

吸着力が弱く未吸着の、前記の光学活性とは異なる光学活性を持つカーボンナノチューブを分離する工程と、

前記分離後のゲルに溶出液を作用させて、ゲルに吸着したカーボンナノチューブを取り出す工程と、

を備えることを特徴とする光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法。

<2> 前記ゲルはカラムに充填されていることを特徴とする<1>に記載のカーボンナノチューブの分離回収方法。

<3> 光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法であって、

ゲルを充填したカラムを n 段直列して備え($n \geq 2$ 、 n は自然数)、第 n 段目のカラムのゲルにカーボンナノチューブが吸着するまで、第1段目のカラムにカーボンナノチューブ分散液を作用させることにより、 n 段の各カラムのゲルに1番目から n 番目までの吸着力が強いカーボンナノチューブを吸着させる工程と、

すべてのカラムのゲルに吸着しない吸着力の弱いカーボンナノチューブを含む溶液を分離する工程と、

各カラムのゲルに吸着した n 種類の吸着力の異なるカーボンナノチューブを取り出す工程と、

を備えることにより、 n 個のカラムのゲルに吸着した、光学活性が異なる n 種類のカーボンナノチューブと、これらの光学活性とは異なる光学活性を持つゲルに未吸着のカーボンナノチューブとを得ることを特徴とする光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法。

<4> <1>~<3>のいずれかに記載の分離回収方法で得られる光学活性を有するカーボンナノチューブであって、(5, 4)、(7, 6)、(9, 4)、(8,

6)、又は(8, 7)のいずれか1つを主成分とするカイラル指数を有することを特徴とするカーボンナノチューブ。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、特別な試薬や装置を必要とせずに、光学活性が異なる単一の(n, m)からなるCNTを分離することが可能となる。最も安価な界面活性剤の1つであるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)と繰り返し使用できるゲル、自動化と大型化が可能な分離装置により、極めて低コストでハイスループットな(短時間で大量の)分離を簡単に実現できる。SDSのように光学活性を持たない分散剤だけで分離が可能であり、分散剤を除去せずとも光学活性をもつCNTの特性を損なうことなく応用に用いることも可能である。

光学活性を持つゲルは固相であるので、分離したCNT試料溶液へのゲル混入の心配をする必要もない。カラムを用いた連続分離のほか、バッチ式の分離に適用することも可能である。直列カラムを用いれば、異なる光学活性をもつCNTを一度に複数種、高い精度で得ることもできる。実際、これまでに他の方法で分離できていなかった、(7, 6)、(9, 4)、(8, 6)、(8, 7)の光学活性CNTは、本発明で初めて分離された。このように本発明は、光学活性が異なる単一の(n, m)CNTを分離することができる、非常に実効性の高い方法といえることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]光学分割前の予備分離を行った試料の光吸収スペクトル。

[図2a]光学分割後の試料(C o l. 1 ~ 9)の光吸収スペクトルであり、上段は予備分離後の試料(C 1)の光吸収スペクトル。

[図2b]光学分割後の、(7, 3)CNT(C o l. 1, 2)の円二色性スペクトル(上段、中段)と対応する光吸収スペクトル(下段)。

[図2c]光学分割後の、(6, 4)CNT(C o l. 3, 4)の円二色性スペクトル(上段、中段)と対応する光吸収スペクトル(下段)。

[図2d]光学分割後の、(6, 5)CNT(C o l. 5 ~ 7)の円二色性スペクトル(上段、中段)と対応する光吸収スペクトル(下段)。

[図3]光学分割した(7, 5)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

[図4]光学分割した(7, 6)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

[図5]光学分割した(8, 4)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

[図6]光学分割した(9, 4)CNTの光吸収スペクトル(左)と円二色性(CD)スペクトル。

[図7]光学分割した(8, 6)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

[図8]光学分割した(8, 7)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

[図9]光学活性を示さない(6, 5)CNTを試料に用いて、再度光学分割を行った時の、分離前のCDスペクトル(上段)と分離後のCDスペクトル(下段)。

[図10]光学分割した(5, 4)CNTの光吸収スペクトルと円二色性(CD)スペクトル。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本発明において分離される「光学活性を持つ」CNTとは、円二色性スペクトル測定で光学活性を示し、なおかつ、光吸収スペクトルから単一または限定された種類の(n, m)からなるCNTであることが確認されたものである。従って、このような分離後の光学活性を持つCNTは、光学活性も考慮した単一構造からなるものは勿論、特定の構造として2種以上の複数種のものが抽出された混合物であってもよい。また、このような特定の光学活性を持つCNTが選択的に分離回収されたことが上記のような測定に基づいて識別し得る範囲内において、他の任意の構造のものを若干量含む混合物であってもよい。

[0023] 本発明は、様々な (n, m) のCNTを含む混合物(以下単にCNTとも言う)だけでなく、限定された種類の (n, m) のCNTを含む混合物や、単一の (n, m) からなるCNTも分離の対象とする。また、完全に等量の鏡像体を含む光学不活性なラセミ体のほか、鏡像体を任意の比率で含むCNTの混合物も分離の対象にできる。本発明は、これらの様々なCNTの混合物から光学活性の異なるCNTを分離する方法に関するものである。

[0024] 本発明の光学活性の異なるCNTを分離する方法は、後述のようにして得られるCNT分散液を、カラムに充填したゲルに過剰量添加することにより、強い吸着力をもつ光学活性なCNTを分離精製するというものである。

本発明の方法において、分離する試料が様々な (n, m) CNTを含む混合物である場合には、少量のゲルに対して大過剰のCNT分散液を作用させる分離により、まず試料中に含まれる (n, m) CNTの種類を減らした後、そのCNTの種類が減った試料を再度同様の分離を繰り返すことにより光学活性の異なるCNTを分離するのが好ましい。

[0025] ここでいうCNT分散液の過剰量とは、カラムに充填したゲルに対するカーボンナノチューブの吸着容量よりも多い量のことである。つまり、カラムに投入するCNTの量を増やしていった時に、本来ゲルに吸着することができCNTが、本来ゲルに吸着することができないCNTと同様にカラムに吸着できずに、溶出してしまう量のことである。CNTをカラムに投入した時に、カラムに充填したゲルに吸着せずに回収されたCNTを、再度、新たに準備した同様のカラムに投入した際に、カラムに充填したゲルに吸着するCNTが残っている状態になる時、最初にカラムに投入したCNTの量が過剰量ということになる。

[0026] カラムに充填したゲルに対して過剰量のCNT分散液を作用させた時に、特定の光学活性を持つCNTのみが結合する原理は、次の様に考えられる。カラムに充填したゲルに対して過剰量のCNT分散液をカラムに投入すると、様々な種類のCNTのうち、ゲルに対して吸着力の強い特定の光学活性なCNTが吸着力の弱いものよりも優先的に吸着していき、吸着力の弱いCNT

Tはゲルに吸着できずに排出される。その結果、ゲルに吸着したCNTの種類は吸着力の強い特定の光学活性なものに限定され、特定の種類のCNTのみを得ることができる。

[0027] さらに、同様のカラムを何段も直列に接続して、カラムに充填したゲルに対して過剰量のCNT溶液を添加して分離を行うと、光学活性の異なる複数種類のCNTを一度に分離することが可能となる。つまり、1番初めのカラムに最も強い吸着力をもつ光学活性なCNTが吸着し、2番目のカラムには最初のカラムに吸着しなかったCNTの中で最も強い吸着力をもつ光学活性なCNTが吸着し、あとはその繰り返しで、3番目、4番目、5番目・・・のカラムの順に、吸着力の強い順番に異なる光学活性をもつCNTが結合して、結果的に、特定の光学活性をもつCNTを同時に分離できる。

[0028] 分離に使用するカーボンナノチューブは、製造方法や形状(直径や長さ)あるいは構造(単層、二層など)などについて問題とされることなく、いずれも本発明の分離の対象とすることができる。

[0029] [CNT分散液の調製について]

合成されたCNTは通常、様々な構造のCNTを含む数十から数百本の束(バンドル)になっている。CNTの光学分割に先立って、一本ずつに孤立した状態のCNTとして分散可溶化して、長時間安定に存在させておくことが肝要である。

そこで、CNTの混合物を、分散剤として界面活性剤を添加した溶液に加え、十分に超音波処理を行うことにより、CNTを分散・孤立化させる。この分散処理を施した液には、分散・孤立化したCNTと、分散・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。

超音波処理後に得た分散液を遠心分離機より遠心分離することにより、バンドルのままのCNTやアモルファスカーボン、金属触媒は沈殿し、一方、界面活性剤とミセルをなした孤立CNTは上清として回収できる。得られた上清がCNTの分離に使用する試料となる。

[0030] CNT分散液の調製に用いる溶媒としては、水が最も好ましい。この点からCNT分散液の調製には水が使用される。

[0031] 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。ゲルを用いたCNTの光学分割では、光学活性をもつ分散剤を使用する必要はない。

陰イオン界面活性剤では、アルキル硫酸系で炭素数が10～14のものや、ドデカンスルホン酸、ドデカノイルサルコシン、ドデカン酸、コール酸などが好ましい。両性界面活性剤では、n-ドデシルホスホコリンなどが好ましい。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。界面活性剤などの分散剤の濃度については、使用するCNTの種類や濃度、使用する分散剤の種類などによって異なるが、例えば、終濃度で0.01%～25%とすることができる。

[0032] この方法により、分散液中のCNTの濃度を $1\mu\text{g/ml}$ ～ 10mg/ml 、好ましくは、 0.1mg/ml ～ 1mg/ml とすることができる。試料の添加量は、試料に含まれる被分離物の種類、数及びその組成比率等によっても変わってくるが、たとえば、ゲル担体の結合容量に対して数倍から数十倍量とすることができる。

[0033] [用いるゲルについて]

使用するゲルは、従来公知の糖質系のゲルである、デキストラン系ゲル(セファクリル：アリルデキストランとN, N'-メチレンビスアクリルアミドのホモポリマー、GEヘルスケア社)、アガロースゲル、デンプンゲルなどである。また、これらゲルの混合物、あるいは、これらゲルの構成成分や他の物質の混合物や化合物からなるゲルであってもよい。

ゲル濃度については、例えば、終濃度で0.01%～25%とするのがよい。

[0034] [分離について]

本発明の分離はカラム法に限定されるものではなく、例えば、大過剰のCNT分散液に少量のゲルを添加して、吸着力の強い物質のみをゲルに吸着させて分離回収するというような、バッチ法にも適用できる。

[0035] カラムを用いた分離では、カラムへの送液は、オープンカラムを用いて溶媒の重力落下で送液する方法の他、密閉したカラムにポンプで溶液を送液する方法などが適用できる。ポンプを用いた分離では、流速をあげて大量処理を行うことも可能である。クロマトグラフィー装置を用いた自動分離も可能である。

直列に連結したカラムを用いた場合でも、カラムの前後に適当なバルブを配置することによって、分離の全行程を自動化することも可能である。

[0036] 結合力が弱く、ゲルに吸着しにくいCNTの場合には、分離に用いる溶液の分散剤の濃度を変化させることなどによって吸着力を高めることで、分離が可能となる。

[0037] ゲルに吸着したCNTを回収するための溶出液として、界面活性剤など分散剤を含む溶液を用いることができる。

[0038] CNTの(n、m)についての情報を得るために紫外－可視－近赤外光吸収スペクトル測定を利用する。

HiPco法で合成したCNT(HiPco-CNT、直径 1.0 ± 0.3 nm)を用いた時の結果を例として説明する。

図1は、後述する実施例1において、光学分割前の予備分離を行った試料の光吸収スペクトルを示す図である。

図中、 M_{11} と呼ばれる吸収波長帯(およそ450－650 nm)は、金属型CNTによるものである。 S_{11} (およそ900 nm以上)、 S_{22} (およそ650－900 nm)と S_{33} (およそ450 nm以下)という3つ吸収波長帯は、半導体型CNTによるものである。これらの吸収波長帯はCNTの直径分布と相関があり、直径分布が広くなると吸収波長帯も広くなる。

未分離のHiPco-CNT(分離前の試料)では、いくつかのピークが認

められ、 S_{11} 、 S_{22} 、 M_{11} 、 S_{33} の吸収波長帯がそれぞれ少しずつ重なっている。

これに対し、特定の一種類の (n, m) の半導体CNTは、 S_{11} 、 S_{22} 、 S_{33} (E_{11} 、 E_{22} 、 E_{33} も同義)にそれぞれ1つずつ特徴的なピークをもつことから、試料中に含まれる (n, m) の種類が少なくなると、どの (n, m) が含まれているかの情報を得ることができるようになる。図1のC1～C31(各カラムに吸着したCNTを回収した試料、抜粋)の画分ではピークの数分離前のものに比べて減少しており、各画分には限定された (n, m) のCNTしか含んでいないことが分かる。

しかし、光吸収スペクトルでは、光学活性に関する詳細な情報は得ることが出来ない。

[0039] 光学活性の情報を得るには、円二色性分散計をもちいて円二色性スペクトル(CDスペクトル)を測定する。光学活性がないものは、全波長に渡って構造のない平坦なスペクトルになるが、光学活性を示すものでは、正や負のピークが観測される。先述の光吸収スペクトルのデータと合わせると、どの (n, m) のCNTに由来する円二色性であるかが分かる。

例えば、図2dは、後述する実施例1における、 $(6, 5)$ CNTについての光学活性をもつCNTの分離の結果であるが、図2d下段の光吸収スペクトルの E_{22} 、 E_{33} のピーク位置と同じ位置にCDスペクトルにもピークが認められた(図2d上段、中段)。このことから、光学活性な $(6, 5)$ CNTの分離が確認できる。C o l . 5、6とC o l . 8、9ではピークの正負が反対であることから、それぞれ異なる光学活性をもつCNTが分離されたことが分かる。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明がこれに制限されるものではない。

[0041] 〈実施例1〉

本実施例においては、予備分離で試料中に含まれる (n, m) CNTの種類

を減らし、その試料を用いて、単一の(n, m)でなおかつ光学活性をもつCNTを分離した。

[0042] [CNT分散液の調製]

100mg分のHipeco-CNT(NanoIntegriss社、化学気相成長法で合成されたCNT、直径 1.0 ± 0.3 nm)に、2%SDS水溶液(100ml)を加えた。その溶液をチップ型超音波破碎機(ソニファイアー、ブランソン社製、チップ先端径：0.5インチ)を用いて、冷水中で冷却しながら、出力30W/cm²で9時間超音波処理した。超音波処理によって得られた分散液を、超遠心分離(289,000×g、15分)にかけた後、上清を90%回収した。この溶液をCNT分散液とした。

[0043] [予備分離]

ゲルビーズ(セファクリルS-200HR、GEヘルスケア社)をカラム担体に用いた。長さ8cm、内径1.5cmのプラスチックシリンジの出口に綿を詰めたものに、1.4ml分のゲルビーズを充填したカラムを準備した。同様のカラムを6つ垂直ならべた直列カラムを準備し、一番上のカラムから純水を滴下しすべてのカラムを純水で平衡化した後、2%SDS水溶液で平衡化した。

次に、5mlの前記CNT分散液(0.15ml/ml)を一番上のカラムに添加した。その後、2%SDS水溶液を添加し、ゲルに吸着しないCNTを一番下のカラム出口から回収した。溶液が無色透明になるまでカラムを洗浄した。その後、各々のカラムを分離して、それぞれのカラムに吸着しているCNTを5%SDS水溶液で溶出して回収し、それぞれC1～C6画分とした。

前記一番下のカラム出口から回収した、ゲルに吸着できなかったCNTを含む溶液は、純水で希釈してSDS濃度を1.5%に調整し、1.5%SDSで平衡化した直列カラムを用いて同様の分離を行った。それぞれのカラムから回収した画分をC7～C12とした。1.5%SDSでゲルに吸着出来なかったCNTを含む溶液を、再度、1.5%SDSで平衡化した直列カラムを用い

て同様の分離を行った。それぞれのカラムから回収した画分をC 1 3～C 1 7とした（一番下のカラムからはCNTは回収されなかったため、この時点ではC 1 8画分はない）。さらに、1.5%SDSでゲルに吸着せず回収されたCNT溶液は、SDS濃度を1%に変更し、同様の分離を3回繰り返した。得られた画分をC 1 8～C 3 1とした。1%SDSでもゲルに吸着しなかったCNT溶液は、未吸着画分として回収した。

得られた各画分の光吸収スペクトルを図1に示す。

[0044] [光吸収スペクトル]

CNTの光吸収スペクトルは、半導体型であれば、長波長側から S_{11} 、 S_{22} 、 S_{33} という吸収ピークが、金属型であれば、 S_{22} と S_{33} の間のあたりに、 M_{11} というピークが観測される。これらの吸収ピークは直径によってピークの波長が異なり、直径の大きなCNTであれば長波長側、直径の小さなCNTであれば短波長側へとシフトする。合成されたCNTは、様々な種類・直径のCNTの混合物であり、光吸収スペクトルはこれら混合物のピークの重ねあわせとなって観測される。

図1の光吸収スペクトル測定の結果を見ると、分離前のCNT(Pristine)ではいくつものピークが認められるが、カラムに吸着・溶出したもの(C 1～C 3 1)は、 S_{11} 、 S_{22} 、 S_{33} 領域のピークの数分離前のものに比べて減少しているのが見て取れる。これは、予備分離によって、各画分には限定された (n, m) のCNTしか含んでいないことを示している。

[0045] [光学活性をもつCNTの分離]

予備分離で得られた、 (n, m) の種類が限定されたCNTを用いて、光学活性をもつCNTの分離を行う。分離法としては、上記と同様に直列カラムを用いた方法を用いる。

一例として、予備分離で得られたC 1を分離試料に用いた時の結果を、図2 a～図2 dを用いて、詳しく説明する。

5%SDS溶液で回収したC 1画分を純水で希釈して、SDS濃度を2%に合わせて、直列カラム分離を行った。図2 aに、分離前と分離後の各画分(

C o l . 1 ~ 9) の光吸収スペクトルを示す。C o l . 1, 2 は (7, 3) CNT、C o l . 3, 4 は (6, 4) CNT、C o l . 5 ~ 9 は (6, 5) CNT を主要産物として含むことが分かった。それぞれの画分について、円二色性スペクトルを測定した。

[0046] 図 2 d に、(6, 5) CNT に対応する C o l . 5 ~ 9 の結果をまとめた。

(6, 5) CNT に特有の E_{22} 、 E_{33} の光吸収ピークが出る波長(図 2 d 下段)に対応して、C o l . 5 から C o l . 9 になるにつれて、 E_{22} では負から正へと、 E_{33} では正から負へとピークが変化していることが分かる(図 2 d 上段、中段)。つまり、光学活性な (6, 5) CNT が分離されたことを示している。C o l . 5 ~ 9 の中間にあたる C o l . 7 では、 E_{22} 、 E_{33} に光吸収スペクトルではピークが認められるが円二色性スペクトルではピークは認められないため、(6, 5) CNT は鏡像体が同量含まれるラセミ体として存在していることを示している。

[0047] 図 2 c に、(6, 4) CNT に対応する C o l . 3, 4 の結果をまとめた。

(6, 4) CNT では、C o l . 3 の円二色性スペクトルで E_{11} 、 E_{22} 、 E_{33} に対応する部分に共にピークが認められ、鏡像体の片方が増えていることが分かった(図 2 c 上段)。

また、C o l . 4 では、 E_{22} 、 E_{33} に対応する部分とはずれた位置に、前述の C o l . 5 における (6, 5) CNT の E_{22} に相当するピーク ($E_{22}@ (6, 5)$ と表記) 及び E_{33} に相当するピーク ($E_{33}@ (6, 5)$ と表記) が認められ、共存する (6, 5) CNT の影響が大きく、(6, 4) CNT の鏡像体分離の判断が難しかった(図 2 c 中段)。

[0048] 図 2 b に、(7, 3) CNT に対応する C o l . 1, 2 の結果をまとめた。

(7, 3) CNT では、C o l . 1 に E_{22} と E_{33} に対応する部分に共に負のピークが認められ、鏡像体の片方が僅かに増えていることが分かった。

[0049] 以下、同様にして得られた、(7, 5)、(7, 6)、(8, 4)、(9, 4)、(8, 6)、(8, 7) CNT の光学活性な鏡像異性体の光吸収スペクトルと円二色性スペクトルを、図 3 ~ 8 に示す。各図において、上段が光吸収スペクトル

ルであり、その下に、円二色性(CD)スペクトルである。比較のため、各CDスペクトルの下に対応する波長範囲の光吸収スペクトルを表示してある。CDスペクトルで、 E_{22} のピークが正になるものをM@(n, m)、負になるものをP@(n, m)と表記した。

図7、8に示すように、(8, 6)CNT及び(8, 7)CNTは、片方の鏡像体が濃縮されたものしか得られていない。

これらの光学分離されたCNTのうち、図4に示す(7, 6)の光学活性をもつCNT、図6に示す(9, 4)の光学活性をもつCNT、図7に示す(8, 6)の光学活性をもつCNT、及び図8に示す(8, 7)の光学活性をもつCNTは、これまでに報告例のない世界で初めて分離されたものである。

[0050] <実施例2>

本実施例では、前述の実施例1のC o l. 7で得られた光学不活性な(6, 5)CNTをもちいて、再度、前項[0045]に記載と同様の分離を行うことにより、光学分割を試みた。

結果を図9に示す。図中、上段が分離前であり、下段が分離後である。

図9から明らかなように、光学不活性なCNTを用いて、再度同様な分離を行うことにより、光学活性なCNTを分離することができた。

[0051] <実施例3>

本実施例では、CNTの分散条件、及び分離パラメータを最適化することにより、予備分離なしに、(5, 4)CNTの光学分割を行った。

[0052] [CNT分散液の調製]

CNT分散液の調製条件を、SDS濃度を2.75%、超音波処理時間を20時間、超遠心分離条件を(210, 000×g、2時間)に変更した以外は、実施例1と同様にしてCNT分散液を調製した。

[0053] [分離]

2.75%のSDS水溶液で平衡化した2mlのゲルを充填したカラムを4本直列に並べ、一番上のカラムから80mlのCNT分散液を添加した。

次に2.75%SDS水溶液を一番上のカラムに添加し、ゲルに吸着しない

CNTを洗浄した後、各々のカラムを分離して、それぞれのカラムに吸着しているCNTを5 mlの5% SDS水溶液で溶出して回収した。

回収したCNT溶液を濃縮するために、それぞれのカラムから回収した5% SDS水溶液を混合し、水で希釈してSDS濃度を2.5%にあわせた後、2.5% SDSで平衡化した1 mlのゲルを含むカラムに吸着させ、1 mlの5% SDSで溶出し回収した。

得られたCNTの光吸収スペクトルと円二色性スペクトルの結果を図10に示す。図から明らかなように、条件を最適化することにより、予備分離なしに、光学活性な(5, 4)CNTを分離することができた。

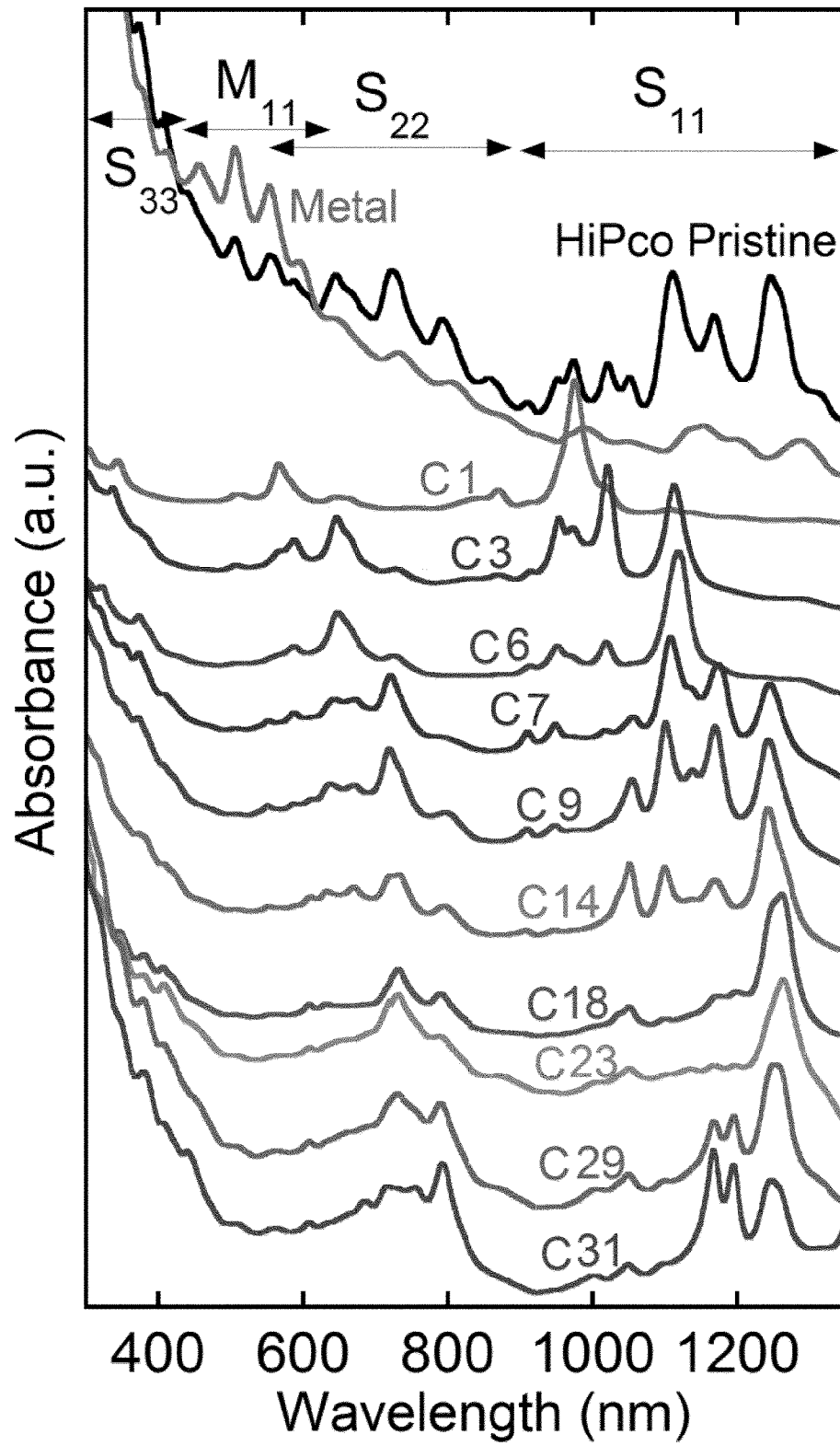
請求の範囲

- [請求項1] 光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法であって、
ゲルに対して、該ゲルが吸着することができるカーボンナノチューブの量を超える量のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ分散液を作用させて、ゲルに対して吸着力の強い、光学活性を持つカーボンナノチューブを該ゲルに吸着させる工程と、
吸着力が弱く未吸着の、前記の光学活性とは異なる光学活性を持つカーボンナノチューブを分離する工程と、
前記分離後のゲルに溶出液を作用させて、ゲルに吸着したカーボンナノチューブを取り出す工程と、
を備えることを特徴とする光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法。
- [請求項2] 前記ゲルはカラムに充填されてい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の分離回収方法。
- [請求項3] 光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法であって、
ゲルを充填したカラムを n 段直列して備え($n \geq 2$ 、 n は自然数)、
第 n 段目のカラムのゲルにカーボンナノチューブが吸着するまで、第1段目のカラムにカーボンナノチューブ分散液を作用させることにより、 n 段の各カラムのゲルに1番目から n 番目までの吸着力が強いカーボンナノチューブを吸着させる工程と、
すべてのカラムのゲルに吸着しない吸着力の弱いカーボンナノチューブを含む溶液を分離する工程と、
各カラムのゲルに吸着した n 種類の吸着力の異なるカーボンナノチューブを取り出す工程と、
を備えることにより、 n 個のカラムのゲルに吸着した、光学活性が異なる n 種類のカーボンナノチューブと、これらの光学活性とは異なる光学活性を持つゲルに未吸着のカーボンナノチューブとを得ることを特徴とする光学活性の異なるカーボンナノチューブの分離回収方法

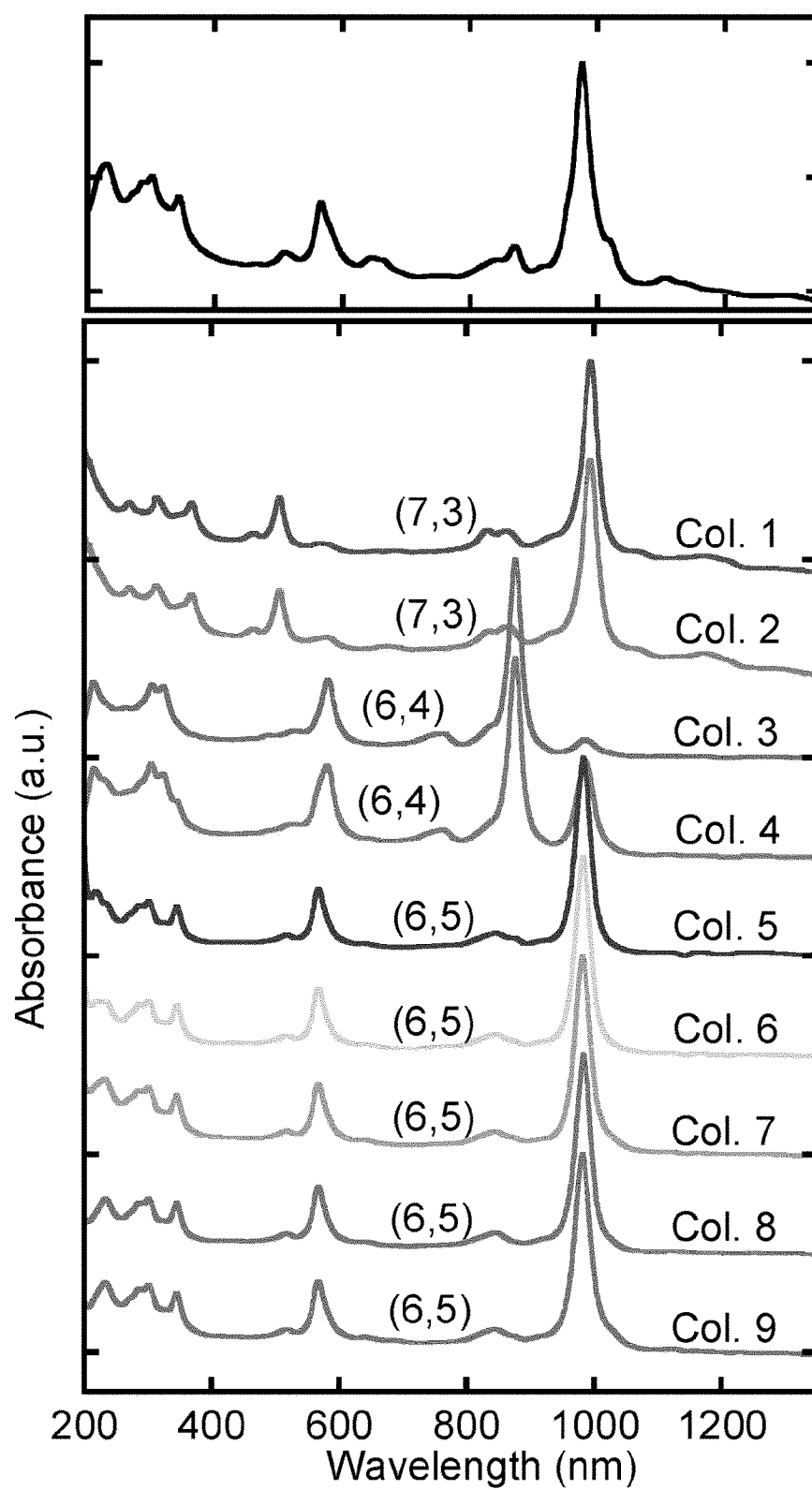
。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の分離回収方法で得られる光学活性を有するカーボンナノチューブであって、(5, 4)、(7, 6)、(9, 4)、(8, 6)、又は(8, 7)のいずれか1つを主成分とするカイラル指数を有することを特徴とするカーボンナノチューブ。

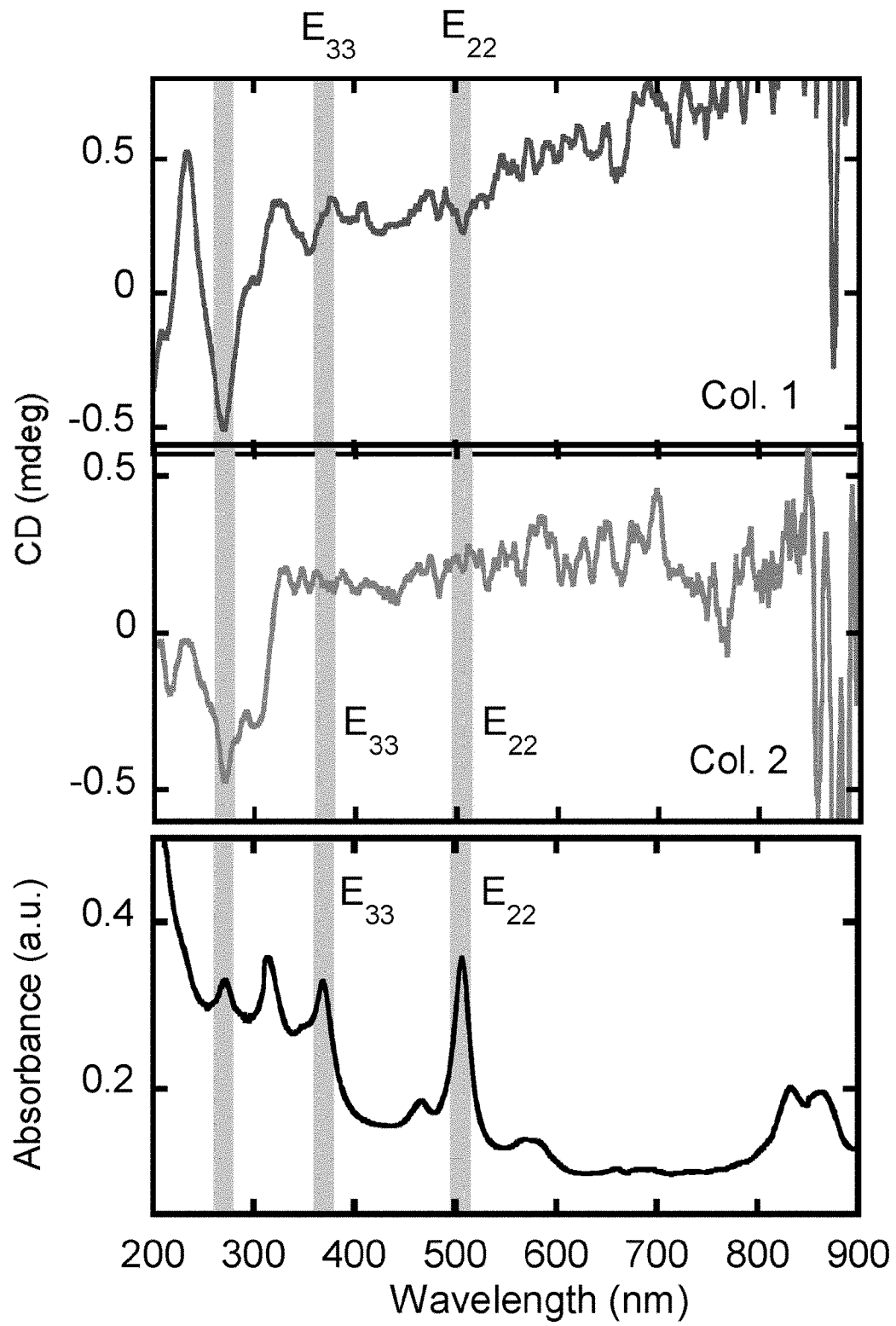
[図1]



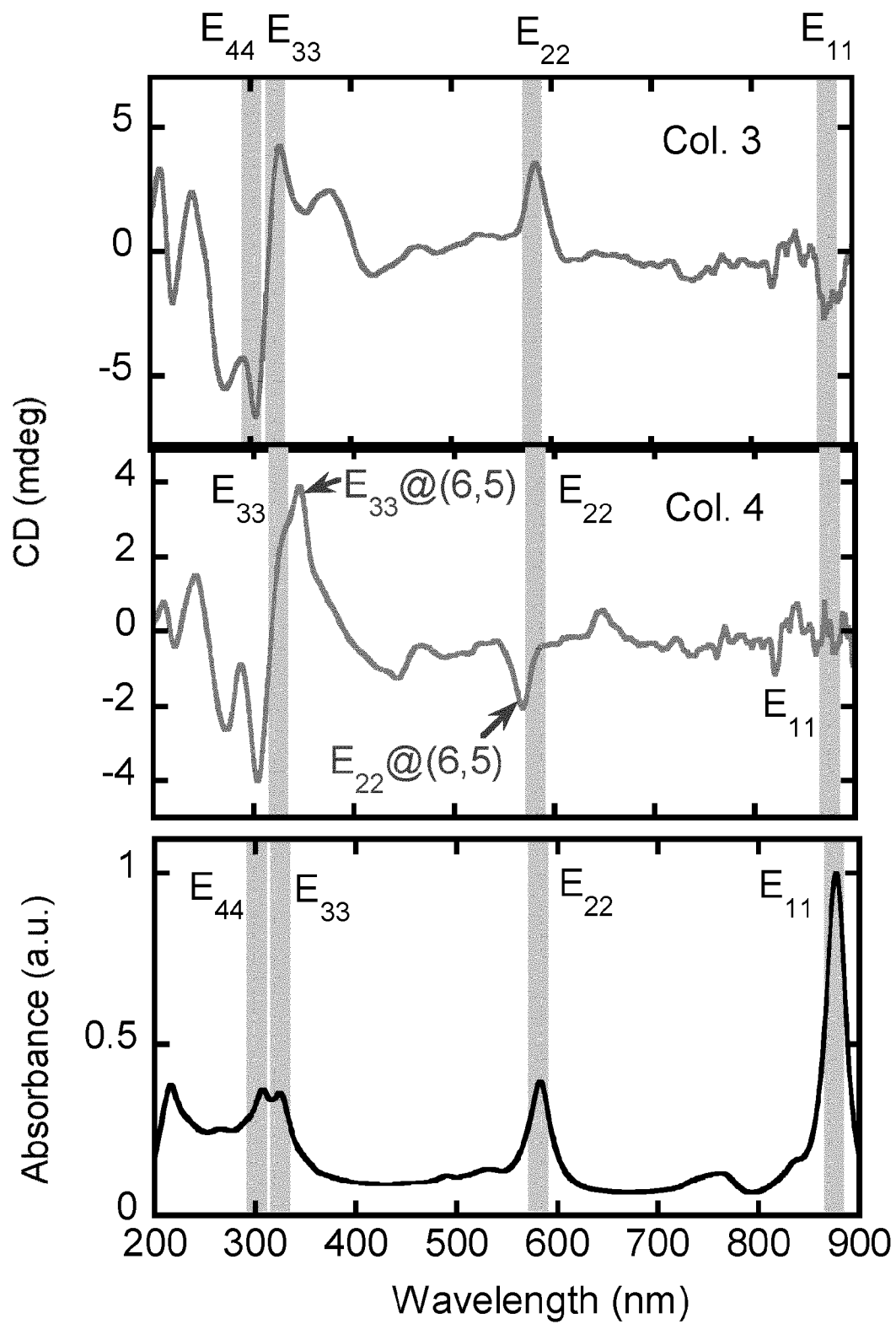
[図2a]



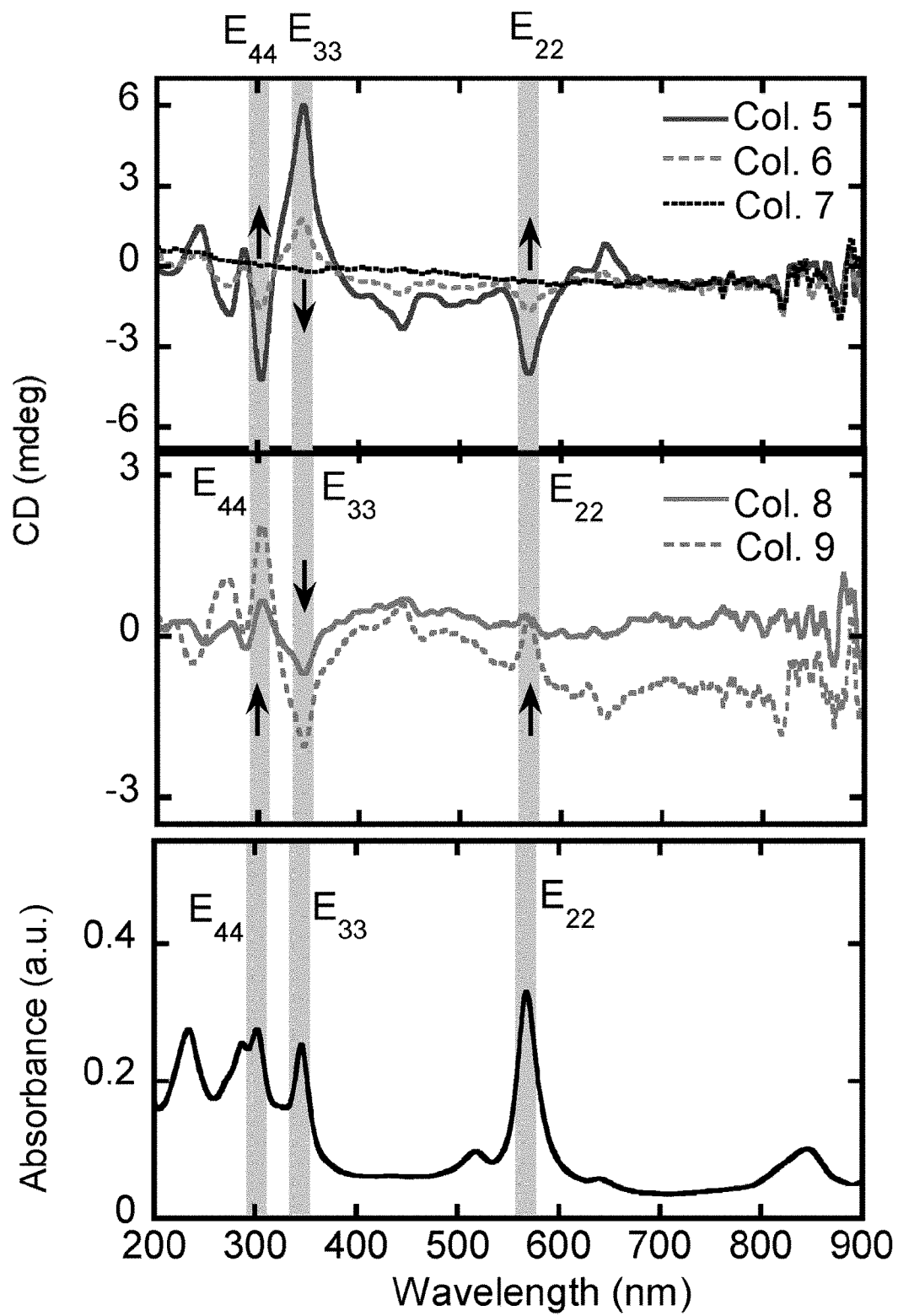
[図2b]



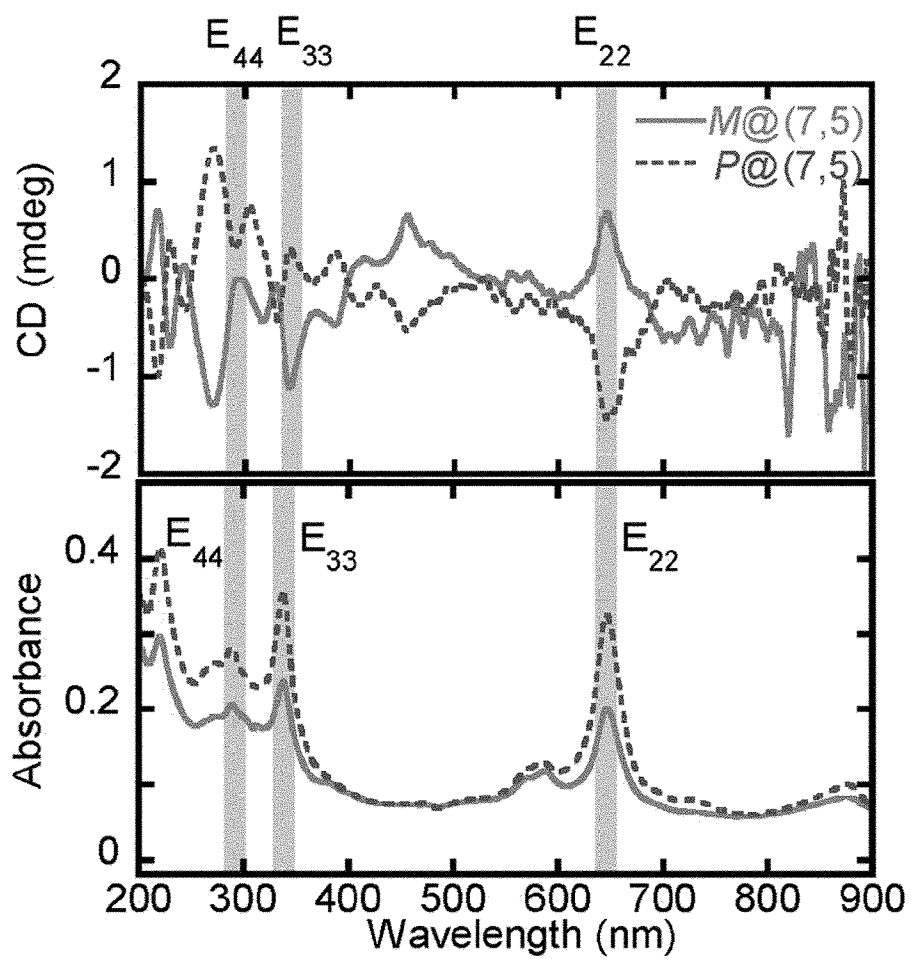
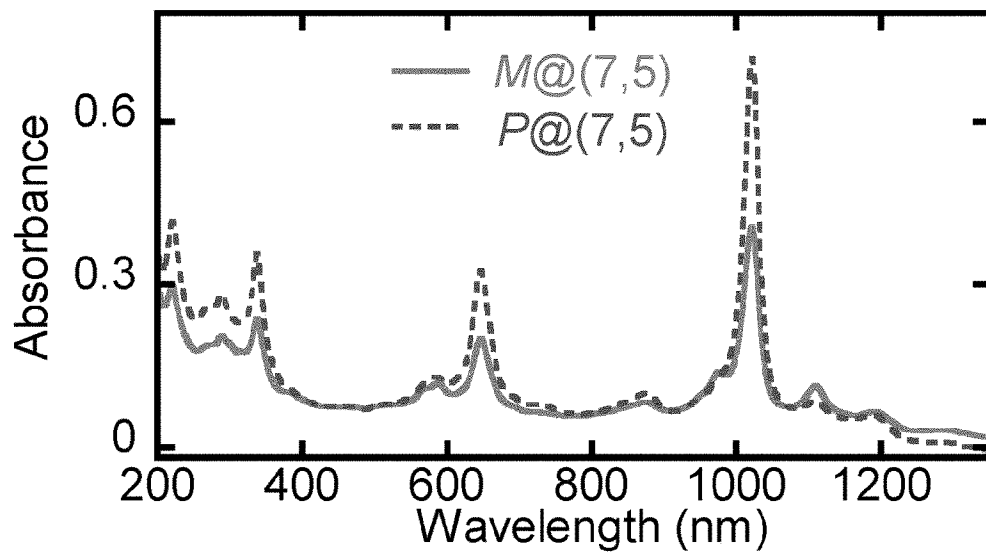
[図2c]



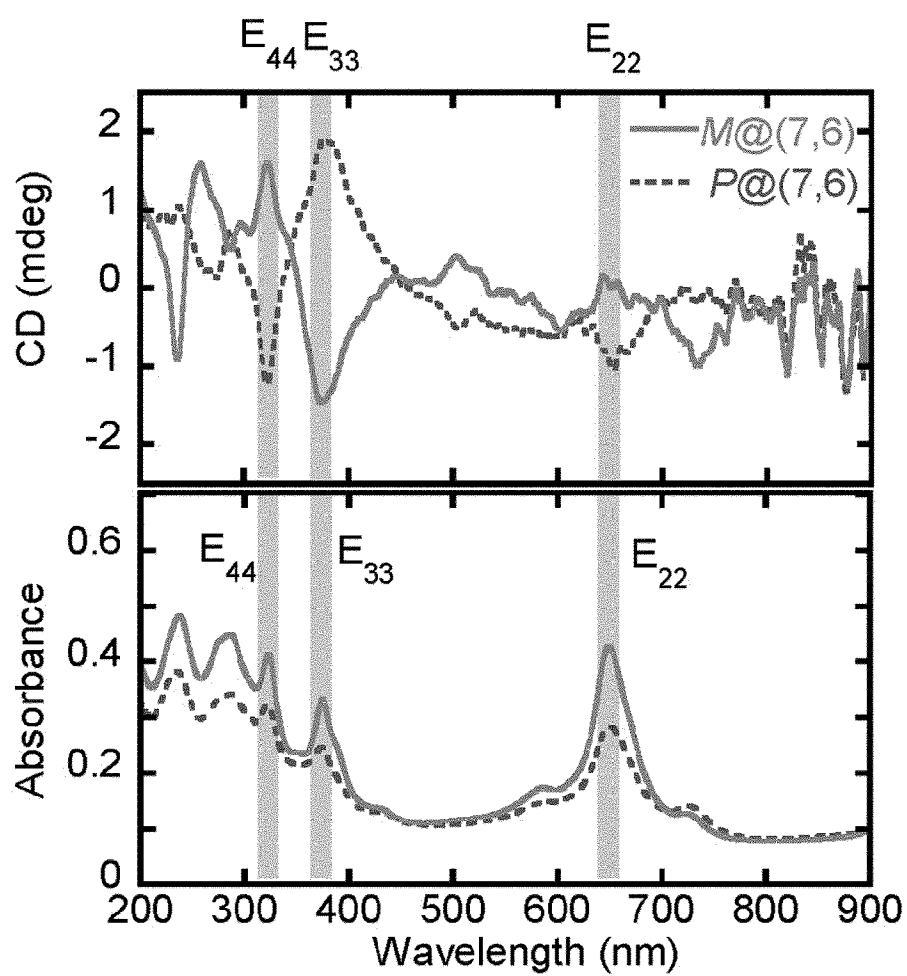
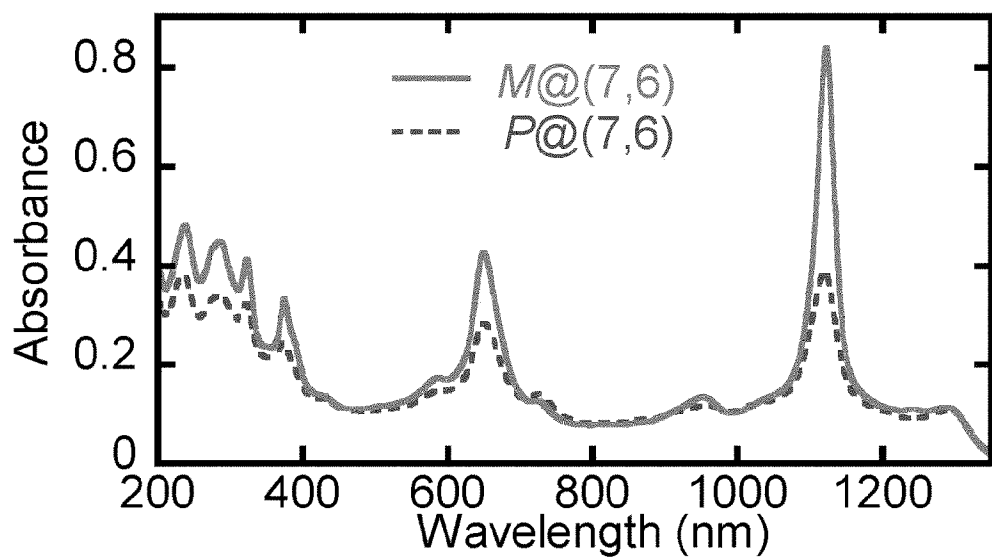
[図2d]



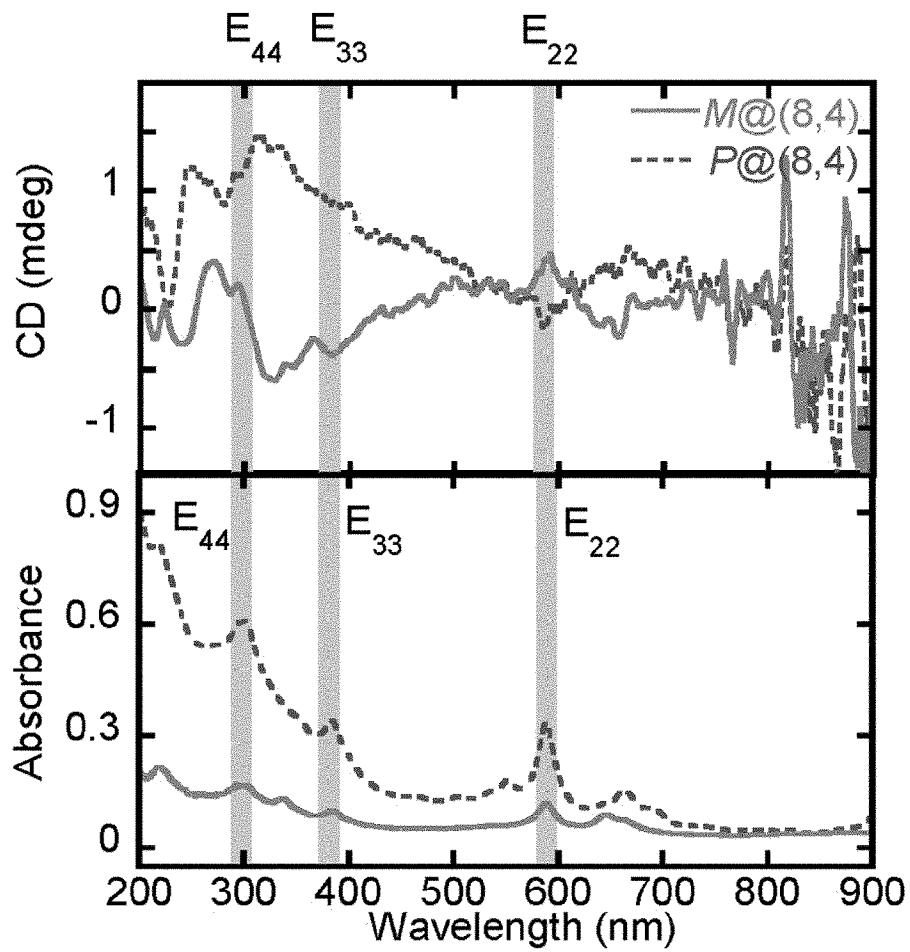
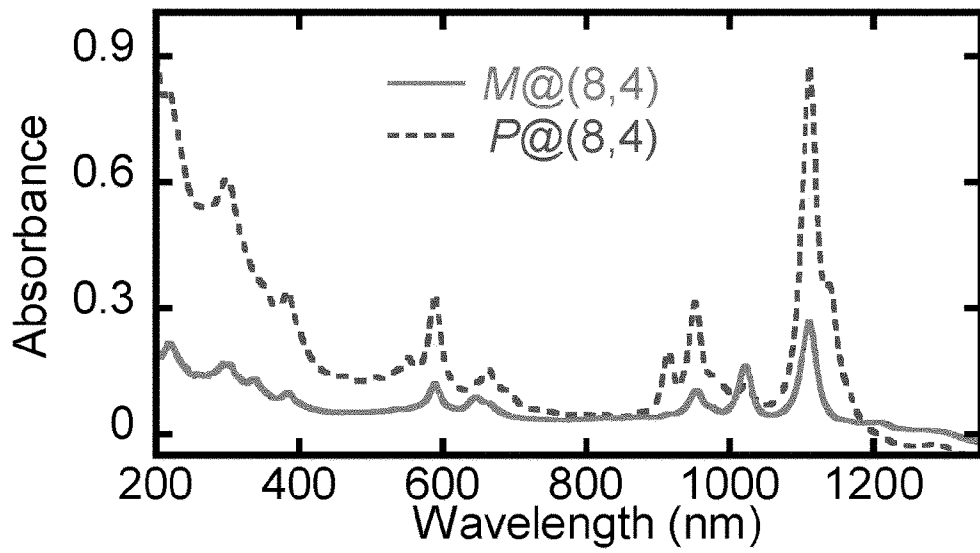
[図3]



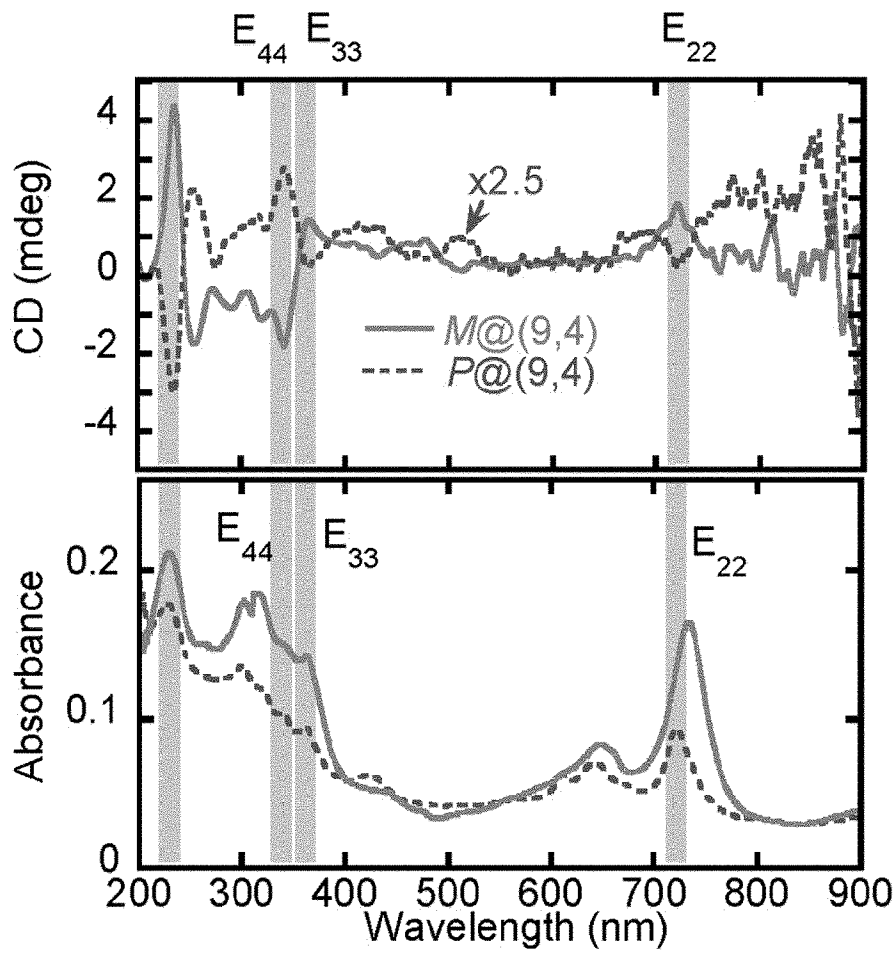
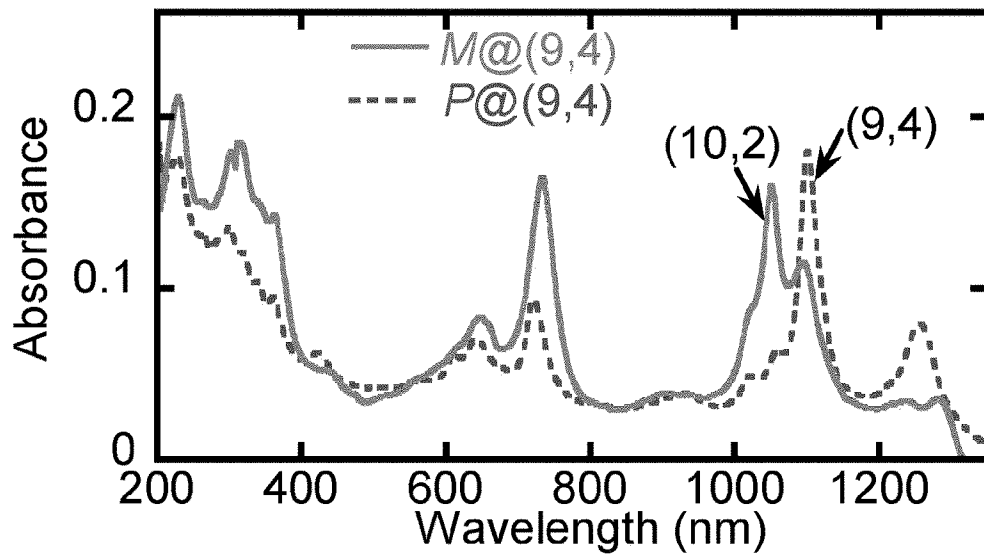
[図4]



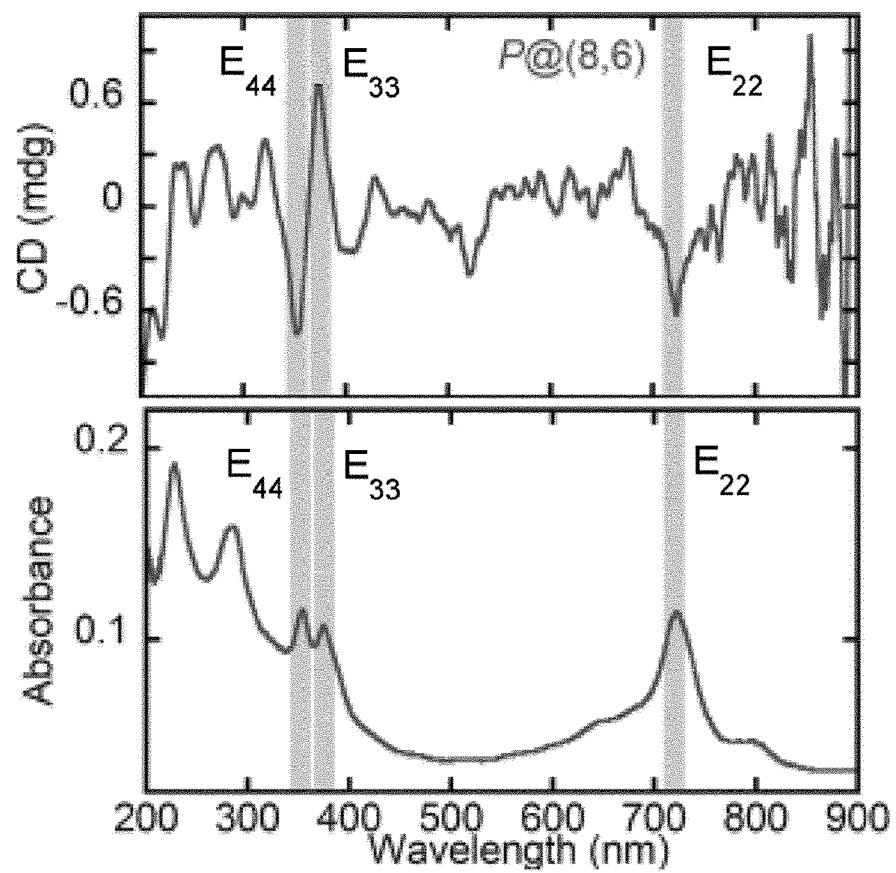
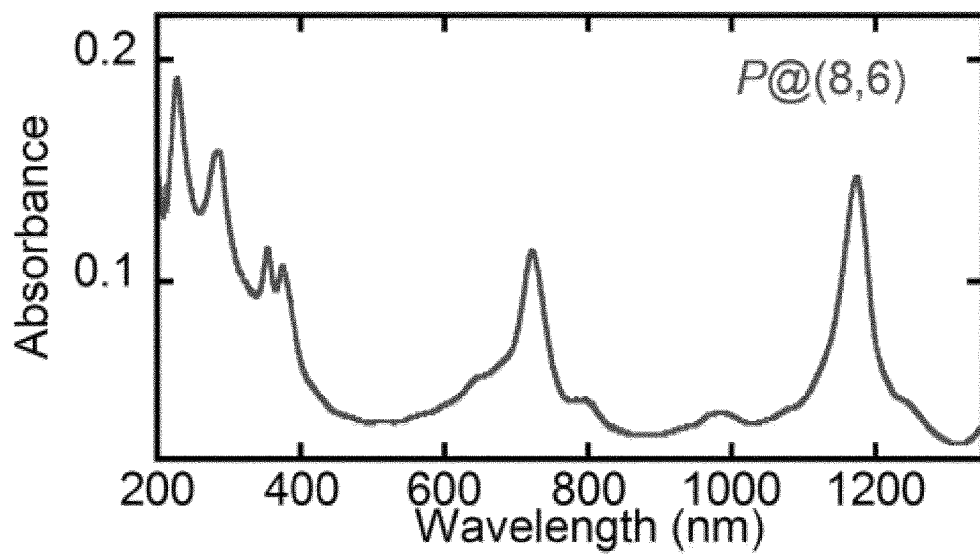
[図5]



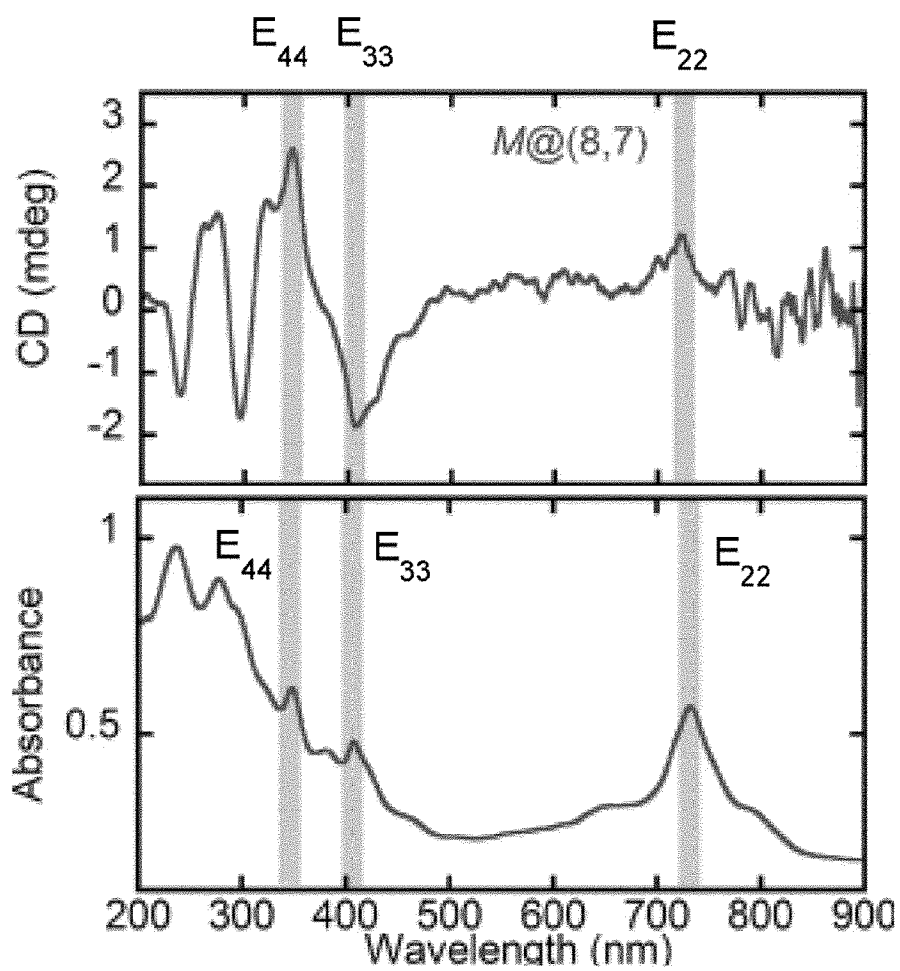
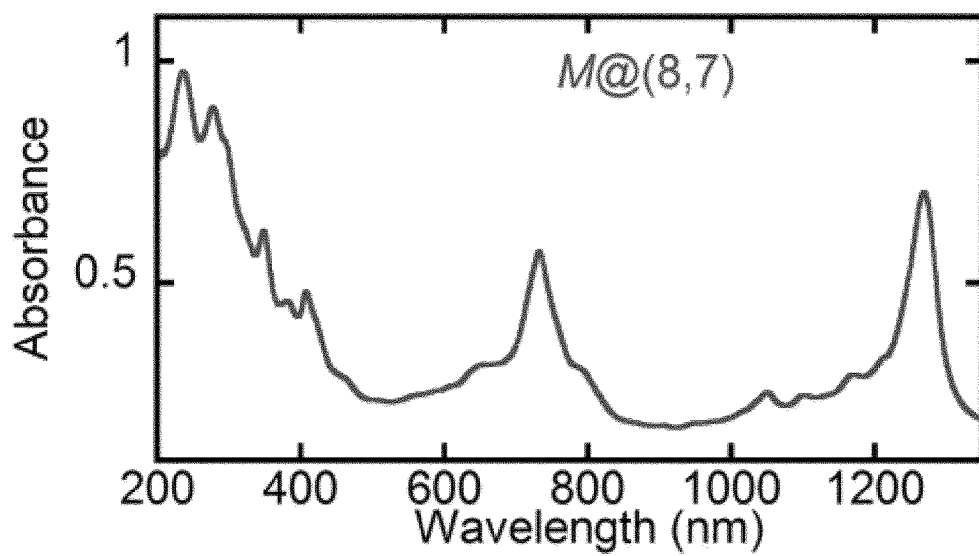
[図6]



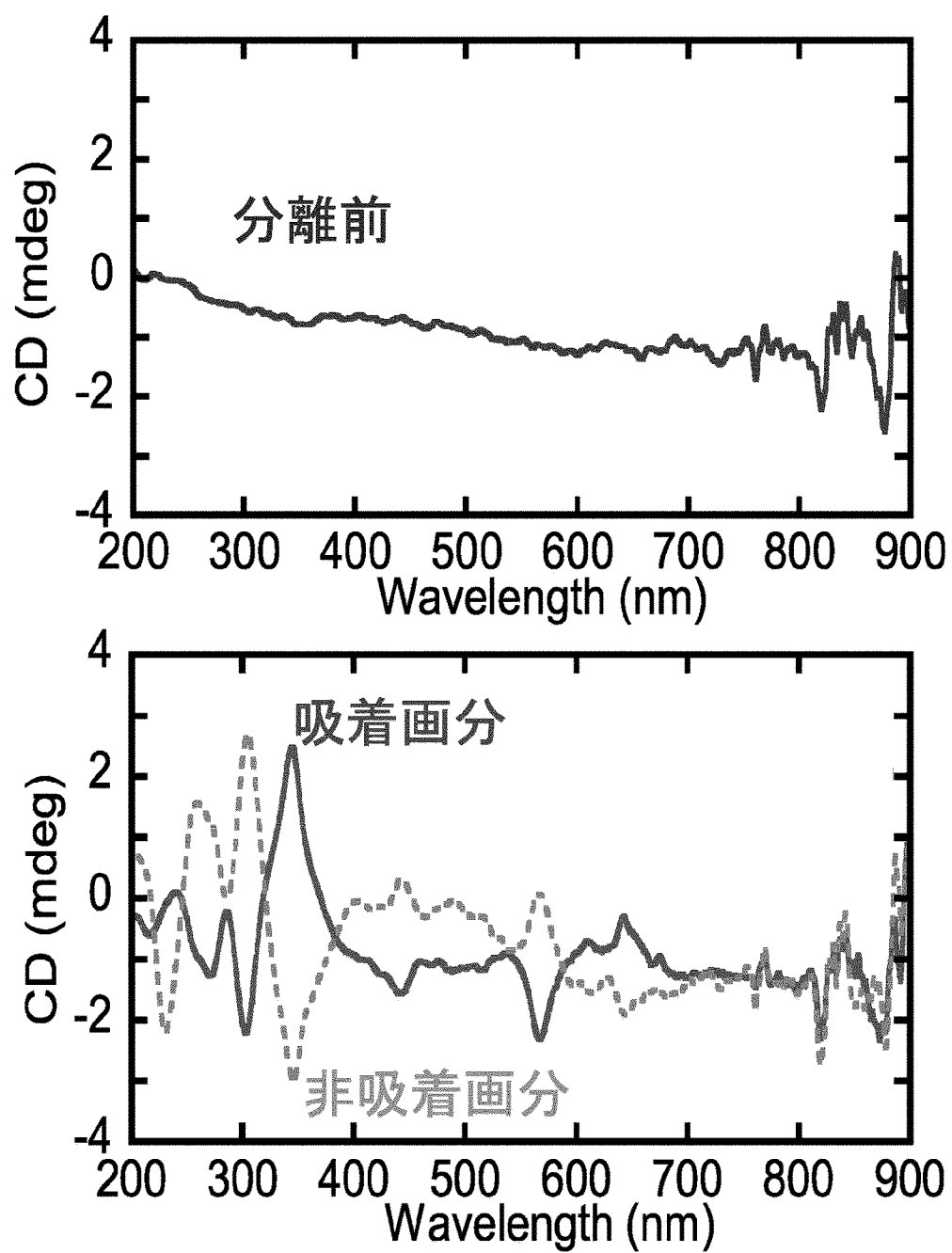
[図7]



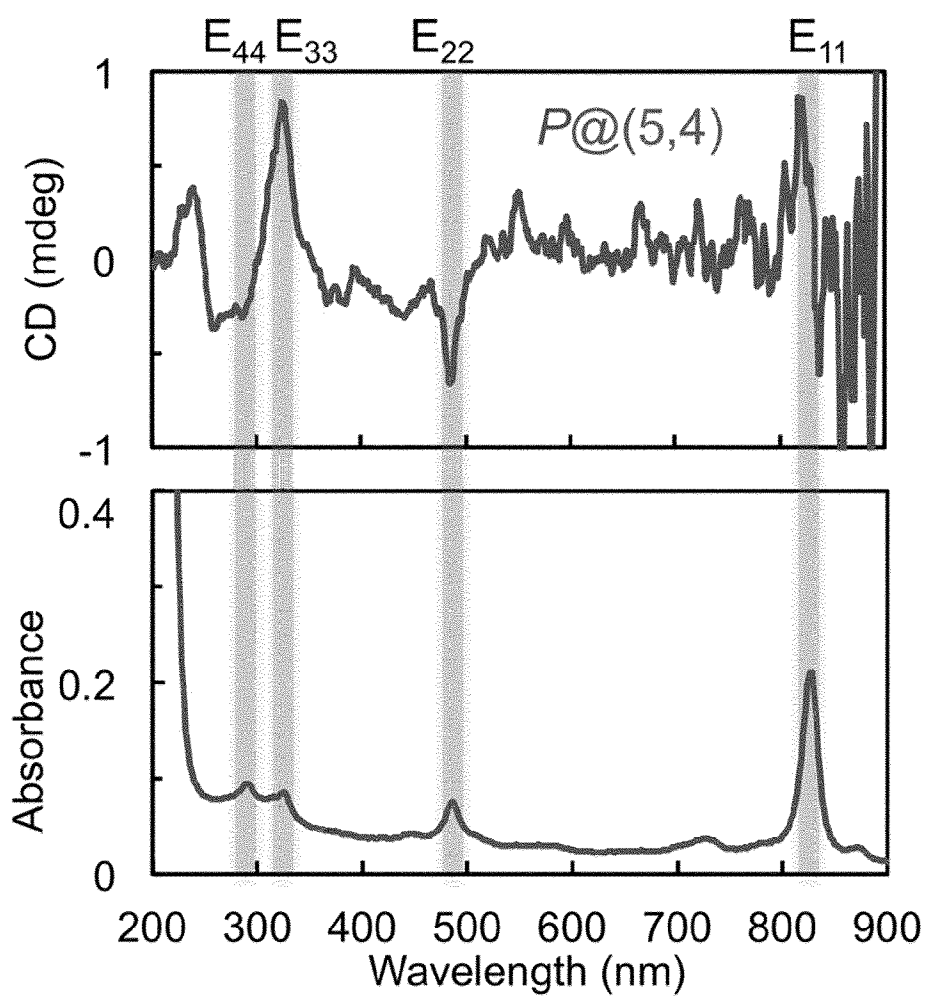
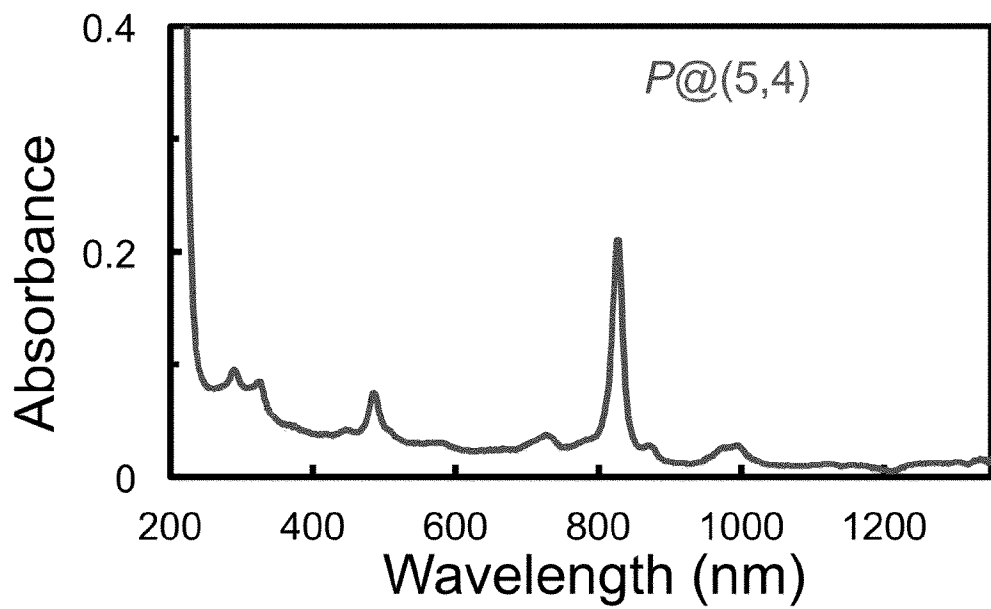
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/34(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)

C01B31/00-31/36, B01J20/28, B01J20/34

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/108666 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; Mode for carrying out the Invention; examples & JP 2011-184225 A & US 2013/0052120 A1 & CN 102781829 A & KR 10-2013-0006607 A	1-4
X	Hiromichi KATAURA, "Separation and optical evaluation of single-wall carbon nanotubes", Oyo Butsuri, 10 December 2009 (10.12.2009), vol.78, no.12, pages 1128 to 1134	1-3

☒ 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
24 June, 2014 (24.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TANAKA, T. et al., "Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel", Dai 37 Kai Fullerene-Nanotubes General Symposium Koen Yoshishu, 01 September 2009 (01.09.2009), page 22	1-3
X	Takeshi TANAKA et al., "Agarose Gel o Mochiita Kinzokugata Handotaigata Carbon Nanotube no Renzoku Hanpuku Bunri", Dai 57 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 03 March 2010 (03.03.2010), 18p-TD-6	1-3
X	JP 2012-051765 A (Nagoya University), 15 March 2012 (15.03.2012), examples (Family: none)	4
A	JP 2011-195431 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text & US 2011/0280791 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/34(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. C01B31/00-31/36, B01J20/28, B01J20/34

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 請求項の番号
X	WO 2011/108666 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.09.09, 請求の範囲, 発明を実施するための形態, 実施例 & JP 2011-184225 A & US 2013/0052120 A1 & CN 102781829 A & KR 10-2013-0006607 A	1-4
X	片浦弘道, 単層カーボンナノチューブの分離技術と分光評価, 応用物理, 2009.12.10, Vol. 78 巻, No. 12, pp. 1128-1134	1-3

☒ 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

の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

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 請求項の番号
X	TANAKA, T. et al., “Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel”, 第 37 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, 2009.09.01, p. 22	1-3
X	田中丈士 他, アガロースゲルを用いた金属型・半導体型カーボンナ ノチューブの連続・反復分離, 第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2010.03.03, 18p-TD-6	1-3
X	JP 2012-051765 A (国立大学法人名古屋大学) 2012.03.15, 実施例 (ファミリーなし)	4
A	JP 2011-195431 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.10.06, 全文 & US 2011/0280791 A1	1-4