

生体分子の分離法でカーボンナノチューブを分離

— 大量・安価な金属型・半導体型CNTの生産を目指して —

田中 丈士*、片浦 弘道

カーボンナノチューブ (CNT) には金属型と半導体型が存在し、その優れた電氣的性質を応用するには、2者を分離する必要がある。産業応用に向けては、大量・安価な分離法が求められる。我々は、生体分子の分離法を応用することにより、CNTの新規分離法を開発することに成功した。アガロースゲルを用いた電気泳動に始まり、最終的にはカラムを用いて大量・安価な分離を達成し、試料提供も開始した。直列カラムへのCNTの過剰投入による単一構造半導体型CNTの分離法も開発した。また、本論文では研究を効果的に進めるための、特許出願、成果発表、予算申請のタイミングの要点についても論じた。

キーワード: カーボンナノチューブ、金属型・半導体型、分離、ゲル、生体分子

Separation of carbon nanotubes (CNTs) by the separation method for biomolecules

– Towards large-scale, low-cost separation of metallic and semiconducting CNTs –

Takeshi TANAKA* and Hiromichi KATAURA

There are two types of carbon nanotubes (CNTs): metallic and semiconducting. To exploit their superior electric properties, mixtures of these two types of CNTs should be separated. For industrial applications, a large-scale, low-cost separation method is required. We successfully developed novel separation methods for CNTs by applying separation methods for biomolecules. We first applied agarose gel electrophoresis, and finally achieved large-scale, low-cost separation by the column method. Using this method, we provided separated CNT samples. A separation method for single structure semiconducting CNTs was also developed by overloading CNTs into tandemly arranged multi-columns. The point of timing of patent application, publication of research results, and budget application to carry out this research effectively is also presented in this paper.

Keywords: Carbon nanotubes, metallic/semiconducting, separation, gel, biomolecules

1 はじめに

1.1 背景: CNTのエレクトロニクス応用への期待と課題

カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) は炭素原子が六角形に繋がったシートを筒状に丸めて閉じた構造をもち、直径が数ナノメートルから数十ナノメートル (nm: mm の 100 万分の 1) で、長さはマイクロメートルを超える非常に細くて長い物質である (図 1)。1991 年に、当時の NEC 基礎研究所の飯島 (現: 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター長) によって、CNT が同軸で何層にも重なった「多層 CNT」が電子顕微鏡観察により見いだされた^[1]。その後、1993 年には、一層からなる CNT 「単層 CNT」が見いだされた^{[2][3]}。CNT の研究は、その分子構造が比較的単純なこともあり、理論計算の研究も精力的に行われてきた。その計算から、CNT は炭素原子のみからなる物質でありながら、非常に優れた特性、例えば、アルミニウムより軽く低密度でありながら、銅の 10 倍

以上の強度、銅よりも高い電気伝導性を有する他、高熱伝導性、高熱安定性、高化学安定性等といった、多様な特性を示すことが予想された。また、炭素原子の配列 (構造) によって、金属的・半導体的な振る舞いをすることも理論計算により予測された^[4]。上述のように、CNT は極めて

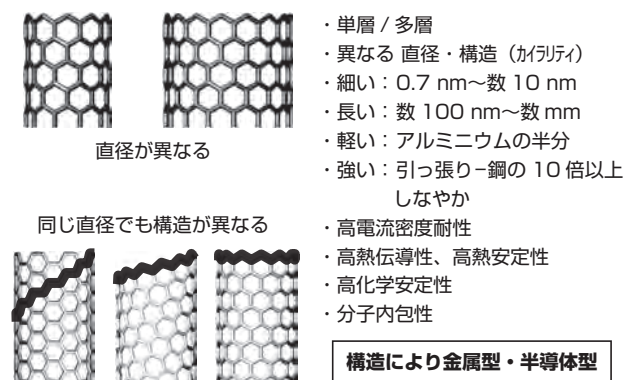


図 1 CNT の構造と特徴

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 〒 305-8562 つくば市東 1-1-1 中央第 4
Nanosystem Research Institute, AIST Tsukuba Central 4, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8562, Japan * E-mail: tanaka-t@aist.go.jp

Original manuscript received September 3, 2012, Revisions received October 31, 2012, Accepted November 22, 2012

優れた可能性を秘めたナノ材料であることから、これまでの材料では成し得なかった新たな応用への期待が高まっている。特に、エレクトロニクス応用に目を向けると、金属型 CNT は、薄膜にすると、既存の透明導電膜のように希少金属を必要とせず、高い機械的強度によって折り曲げることも可能な透明導電膜に利用できる。半導体型の CNT は高速動作するトランジスタを塗布型で簡単に作製することが可能で、この場合もまた、透明でフレキシブルなものを作ることができる。しかし、CNT のエレクトロニクス応用を実現する上での障害がある。それは、既存の一般的な CNT の合成方法では、金属型 CNT のみ、あるいは半導体型 CNT のみを選択的に合成できず、金属型と半導体型の混合物（通常、金属型：半導体型 = 1 : 2 の割合）としてしか得られないことである。そこで、金属型と半導体型の CNT の分離の研究が重要になってくる。

1.2 目標：大量・安価な分離CNTの供給

金属型 CNT と半導体型 CNT は、ともに炭素原子のみからなるシートが丸まった様に疎水的な表面をもつ物質で、見かけ上は大きな差異が認められずに区別が非常に困難である。また、合成後の CNT は非常に強固な束を形成しており、各 CNT を 1 本 1 本バラバラにして分散することが困難であることも、分離研究を大きく阻害していた。理論研究により金属型と半導体型の CNT が予想^[4]されてから 10 年以上の年月を経て、少しずつ金属型・半導体型 CNT の抽出や分離等の研究が報告されるようになってきた^{[5][10]}。例えば、選択的酸化^[5]、誘電泳動^[6]、アミンを用いた抽出^[7]、ポリマーを用いた抽出^[8]、DNA 分散とクロマトグラフィー分離^[9]、密度勾配超遠心分離法^[10]等である。これらは、(1) 金属型 CNT か半導体型 CNT の片方を選択的に壊すことによって、他方を得る「選択的破壊」、(2) 金属型あるいは半導体型 CNT の片方を選択的に取り出す「選択的抽出」、(3) 金属型 CNT と半導体型 CNT を分離し、両方の CNT を回収する「分離」、に大きく分けることができる。これらの中で、2006 年に Hersam らの報告した密度勾配超遠心分離を用いた手法^[10]は、純度の高い金属型と半導体型の CNT を得ることができる画期的な方法であった。しかし、超遠心分離機は非常に高価で、大量処理には向いておらず、分離時間も長い（12 時間）等、改善すべき点もあった。特に、分離した金属型および半導体型 CNT を産業利用するにあたっては、安価で大量に分離された CNT が求められる。大量生産することにより低コスト化を図ることも可能であるが、まず大量に処理できる必要がある。少量の試料で実施できる研究もあるが、大量になれば研究自体を進めることができないうものもある。そこで、分離した金属型および半導体型 CNT を

大量に安価に供給できる手法の開発を目的とし、CNT の分離の研究を行うこととした。

2 目的を実現するためのシナリオ

2.1 生体分子分離法をCNTへ適用（異分野融合）

上述の密度勾配超遠心分離法は、元々生命科学の分野で多用されている手法であり、DNA の抽出等に利用されている。また、DNA を用いて CNT を分散したものをカラムクロマトグラフィーにかけることで、金属型と半導体型の CNT を分離する手法^[9]でも比較的優れた成果が得られていた。このように、ナノ材料である CNT の分離では、生体分子の分離法あるいは生体分子自体を用いた分離で良い結果が得られていた。著者の田中は、元々、生化学を専門としており、DNA やタンパク質等といった生体分子の分離精製に精通していた。現在の産業技術総合研究所に入所した際に、異分野融合（バイオテクノロジーとナノテクノロジー）の研究を進めるポジションに就いたため、入所後、新たな研究課題を模索していた。その中で、CNT はさまざまな太さ・長さ・異なる電気特性をもつ混合物であり、その分離が非常に重要な課題であることを、片浦から知ったことをきっかけに、CNT の分離の研究を共同で行うこととなった。固体分光学や材料科学を専門とする物理系のバックグラウンドをもつ片浦と、生物系の田中が協力することで、異分野融合の研究が開始されたのである。分野が異なると、使う言葉や常識が大きく異なり、意思の疎通を上手くはかれないこともあるが、互いに全く異なる視点をもち、その結果、想像もしなかったアイデアが出ることもあり、それが研究を良い方向へ推し進める原動力となった。異分野の研究者の共同研究が始点となり、以降、金属型と半導体型 CNT の分離法として、アガロースゲル電気泳動^[11]、ゲルを用いるが電場を用いない分離（例：凍結-解凍-圧搾法ほか）^[12]、カラム法^[13]の順に研究は進み、さらに、マルチカラムを用いた単一構造半導体型 CNT の分離^[14]にまで発展した（図 2）。これらはいずれも第 1 種基礎研究に分類されるが、低コスト・大量分離に適したカラム法で、実際に大量の CNT を分離する第 2 種基礎研究も進め、現在では、分離した金属型および半導体型 CNT の試料提供を行うまでになっている。以降、分離法開発の詳細について、順に説明する。

2.2 ゲルを用いた独自の分離法の発見（ゲル電気泳動）

ゲルを用いた CNT の分離の研究を開始する以前は、生体分子であるタンパク質の持つ分子認識能を利用した CNT の分離を試みていた。ただ、この方法は結果が出るまで時間が掛かる上、なかなか良い成果のあがらない日々が続いていた。そのような中、密度勾配超遠心分離を用い

た金属型と半導体型 CNT の分離が報告された^[10]。金属型と半導体型の CNT が僅かな密度差で分離できるのであれば、電荷の差でより簡単に分離できるに違いないとの考えから、それまで行っていたタンパク質を用いた分離の研究は中断して、ゲル電気泳動による分離の研究を開始した。生物系の実験では、DNA の分離にアガロースゲル電気泳動、タンパク質の分離にアクリルアミドゲル電気泳動が多用されるが、CNT の太さ・長さが DNA と似通っているため、アガロースゲル電気泳動を CNT の分離に適用した。ちなみにアガロースゲル電気泳動は、生物系の大学では学生実験でも行われる非常に簡単で、ありふれた分離手法である。ただし CNT の分離には、通常サブマリン型のゲル電気泳動（5～10 mm 厚のゲルを泳動用緩衝液中に沈め、ゲルに開けた小さな穴に 10～20 μl のサンプルを注入し分離する手法）ではなく、DNA の分離では一般的ではないガラス管中のアガロースゲルを用いた電気泳動法を適用した。この方法では、サブマリン型のゲル電気泳動の 10 倍以上のサンプルを供することができるため、僅かな差異も検出しやすくなる。そして、歯磨き粉やシャンプーにも用いられている一般的な界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) を分散剤に用いて CNT の分散液を調製し、ガラス管を用いたアガロースゲル電気泳動に供すると、金属型と半導体型の CNT を分離できることを見いだした (図 3a)^[11]。泳動先端と後端に金属型 CNT と半導体型 CNT がそれぞれ分離された。この方法は、非常に安価な設備で、1 時間程度で分離できる優れた手法である。ただ、収率があまり高くなく、中央部分に 8 割程度の CNT が分離されず残存するという問題点があった。

元々、アガロースゲル電気泳動は DNA を長さの違いで分離する手法であり、上述のゲル電気泳動法では、CNT の長さ分布が金属型・半導体型分離に悪影響を与えていると考えられた。この問題点を解決するために異なる分離条件を組み合わせて電気泳動を行う 2 次元電気泳動を適用した。2 次元電気泳動は、細胞や組織の全タンパク質を一

挙に分離するプロテオーム解析で用いられる手法である。1 回目の等電点の違いで分離したゲルを、2 回目の分子量の違いで分離する電気泳動の試料とし、1 回目の泳動方向と直角の方向に 2 回目の泳動を行うことで、一度のゲル電気泳動では分離できなかったタンパク質も分離することができる。CNT の分離では、まず、コール酸ナトリウムを分散剤に用いたアガロースゲル電気泳動で長さ分離を行い、その後、ゲル中で界面活性剤を SDS に置換してから 2 回目の電気泳動（金属型・半導体型分離）を行った。すると、半導体型 CNT は始めのゲルから移動せずに金属型 CNT のみが移動して分離するという、奇妙な現象が起きた。ゲル中で SDS に置換するのではなく、始めから CNT の SDS 分散液と溶かしたアガロースゲルを混合・ゲル化させた「CNT 含有ゲル」を電気泳動の試料に用いても、同じ現象が再現することを確認した (図 3b)。試料に CNT 分散液を用いた場合に比べ、「CNT 含有ゲル」を用いた電気泳動では、収率がほぼ 100 % と劇的に改善する他、分離純度も改善し、分離時間も 30 分以内に短縮され、非常に効率の良い分離法である。これは、ゲル電気泳動で金属型と半導体型の CNT を効率よく分離した初めての報告である^[11]。以上の分離は、特定のゲルと界面活性剤の組み合わせ、つまりアガロースと SDS を用いた時にのみ認められる特異な現象であり、以下、2.3、2.4 に示す分離法においても、非常に重要な組み合わせである。

2.3 より簡便、大量、安価な分離法への改良（電場を用いない分離）

CNT 含有ゲルを用いた電気泳動では、半導体型 CNT は全く移動せず金属型 CNT のみが泳動されるという非常に奇妙な現象が起きた。金属型と半導体型という電気的性質の異なる CNT なので、電場が重要な役割を果たしてい

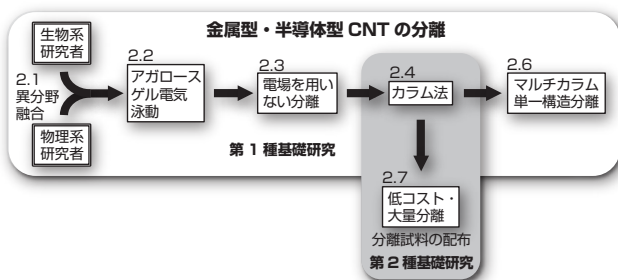


図2 大量・安価な金属型・半導体型 CNT の分離法開発のシナリオ

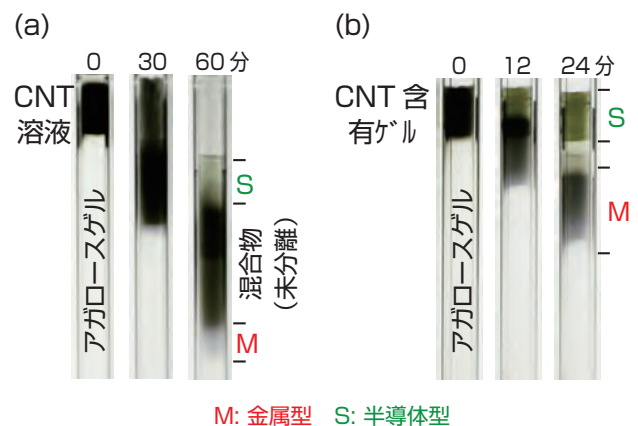


図3 アガロースゲル電気泳動による金属型・半導体型 CNT の分離 (a: 溶液試料、b: ゲル試料) CNT は分離前の混合物の状態では黒色をしているが、金属型と半導体型で光の吸収波長が異なるため、分離されるとそれぞれ異なる色を呈する。

る可能性も考えられた。そこで電場の必要性を調べるために、電場を用いずに分離が起こるかどうかを調べた。結論として電場は必要ないことが判明した。例えば、CNT 含有ゲルを単に SDS 水溶液に浸漬しておくだけで、金属型 CNT がゲルから溶出し、ゲルに残る半導体型 CNT と分離できた。また、CNT 含有ゲルをそのまま遠心分離にかけて、金属型 CNT を含む溶液を絞り出して分離することもできた。分離された半導体型 CNT で作製したトランジスタを解析した結果、電気特性からも分離を確認できた^[15]。

ところで、アガロースゲル電気泳動で分離した DNA をゲルから回収する方法に、凍結-解凍-圧搾法というものがある^[16]。この手法は、非常に簡便であるが DNA の回収率があまり高くなく、生物の実験現場では陳腐な手法となっている。しかし、全く異なる物理分野の研究者の視点から見ると、「手で搾るだけ」の分離は想像もしない高いインパクトがあるということで、この凍結-解凍-圧搾法を CNT の金属型・半導体型分離に適用した。凍結解凍後の CNT 含有ゲルを手で搾ると、金属型 CNT を含む溶液がゲルから絞り出され、半導体型 CNT を含むゲルの残渣と簡単に分離できた(図4)。家庭用の冷凍庫さえあればできる、非常に簡便な金属型・半導体型 CNT の分離法である。この結果を前面に出してまとめた「電場を用いない簡便な分離法」の論文は、有名国際誌に掲載された^[12]。これも、ある分野ではありふれた手法であるが、他分野からの視点があるインパクトの大きさを見いだしたという、異分野融合の成果の良い例といえる。

また、CNT の SDS 分散液とアガロースゲルのビーズを混合すると、半導体型 CNT はゲルに選択的に取り込まれ、溶液中に残る金属型 CNT と分離することができた(バッチ分離法)。このことは単純であるが、分離原理を考察する上で非常に重要なことを示している。それは、半導体

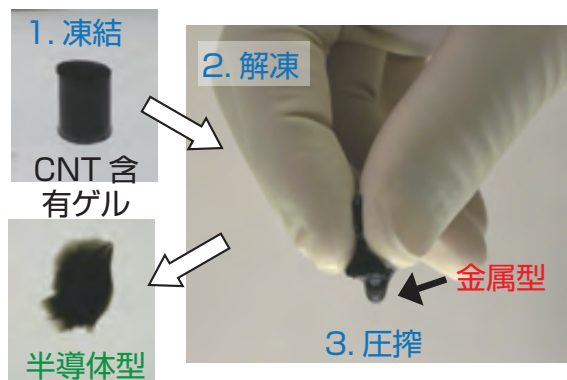


図4 CNT含有ゲルの凍結-解凍-圧搾による金属型・半導体型CNTの分離

型 CNT がゲルへ選択的に吸着するということである。当初、CNT と DNA のサイズの類似性からアガロースゲルを選択したが、アガロースゲルのもつ網目構造の大きさにはあまり意味はなく、SDS を用いた際の選択的な吸着作用が最も重要なのである。この偶然に見つかった、アガロースゲルと SDS という組み合わせによって、金属型・半導体型 CNT の分離が達成されている。ゲル電気泳動では試料を CNT 含有ゲルにすることで分離効率が大きく改善したが、分離のために CNT 含有ゲルが必須である訳ではない。CNT 含有ゲル調製時にアガロースは溶解しており、CNT と相互作用できる領域が大幅に増加する結果、分離が改善されたと考えている。CNT 分散液を用いるバッチ分離法でも、ゲルビーズのサイズを小さくして表面積を大きくすると、分離時間は短縮し、結合容量も大幅に増加して、分離が大幅に改善する。

2.4 カラム分離法

アガロースゲルを用いた金属型・半導体型 CNT 分離の最終形は、カラム分離である(図5)。これは、先述の CNT 分散液とゲルビーズを混合して行うバッチ分離が可能であれば、カラムを用いて連続的に分離することが可能であるという考えから行った。ここで用いるカラム分離用のアガロースゲルビーズは、元々、生体分子のタンパク質の分離を目的に作られたビーズであり、ここでも田中のバックグラウンドである生化学研究の経験が生かされた。アガロースゲルビーズを充填したカラムに CNT の SDS 分散液を注入すると、半導体型 CNT はゲルに吸着されるが、金属型 CNT は未吸着画分として回収される。ゲルに吸着した半導体型 CNT は、異なる種類の界面活性剤を含む溶出液を流すと溶液状態で回収される。分離純度も改善する他、半導体型 CNT からのゲルの除去も必要なくなり、使用したゲルを繰り返し利用することも可能となる。また、クロマ

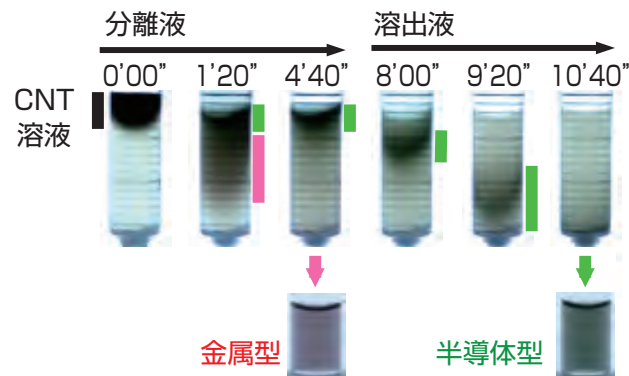


図5 アガロースゲルビーズを用いたカラムによる金属型・半導体型CNTの分離

CNT の直径が異なると金属型(あるいは半導体型)CNT でも吸収波長帯が変化するため、図3、4のCNTとは色が異なる。

トグラフィーの手法は、大型化や自動化に適しており、金属型・半導体型 CNT の低コスト・大量生産に最も適した手法である^[13]。

2.5 研究推進戦略（知財、成果発表のタイミング、研究資金の獲得）

ここまで、研究の展開について述べてきたが、ここで少し話を変えて、知財・成果発表・研究資金の獲得の進め方について論じる（図6）。簡便で効率の良いゲル電気泳動による金属型・半導体型 CNT の分離法を発見し、インパクトのあるこの成果を研究者としては早く発表したいという気持ちはあったが、すぐに成果発表というわけにはいかなかった。ゲル電気泳動による分離手法はあまりに簡便で、高価な装置も必要としないため、公表してしまうと、後発の研究者に先を越されることを危惧したからである。そこで、ゲル電気泳動による分離の発見からしばらくは、外部発表は行わずに水面下で研究を継続した。ゲル電気泳動分離に関するまとまった実験データが得られた時点で、まず特許出願を行い、一方で、電場を用いない分離が可能であることを確認した。研究を加速するためには、研究資金を得る必要があるが、元々生物分野での研究経験のみで CNT の研究業績もない者の予算申請が採択されるのはなかなか難しい。図6には示していないが、実際、ゲル電気泳動の分離の発見直後に予算申請を行ったが、不採択に終わっている。そこで、特許公開までにはまだ半年以上あったが、ゲル電気泳動の成果を学会発表するのに合わせ、プレス発表を行い広く成果を周知した。プレス発表の反応は上々で、一般紙を含む複数の新聞記事にも取り上げられ

た他、多くの企業からも相談を受けた。実は、このプレス発表のタイミングは、その少し前に申請した外部予算の審査の時期と合致するように設定したものであり、そのおかげもあってか、若手としては比較的大型の予算で採択された。重要なことは、この時点ではプレス発表、学会発表、予算申請書のいずれにも、実験の鍵となる条件は公開しなかったことである。2008年初頭の当該予算申請は、すでに電場を用いない分離法の最終形であるカラム分離による大量・低コスト分離を研究課題としていた。同年の夏から秋にかけては、ポスター受賞や電場を用いない分離の最初の学会発表も行い、広く成果の周知を行った結果、資金提供型の共同研究契約の締結と、分離原理解明に向けた新たな外部予算の獲得にも成功し、研究の進捗をさらに加速することができた。ゲル電気泳動の詳細を記載した最初の論文^[11]は、特許出願から1年半後の特許公開と同時期となった。このあたりの進め方は、すでに知財やプレス発表等の経験が豊富な片浦のアドバイスが非常に参考になった。

2.6 単一構造半導体型CNTの分離

これまで、金属型と半導体型の CNT の分離について述べてきたが、半導体型の CNT といっても、厳密に分類するとさまざまな構造のものがあり、個々の構造によってバンドギャップという電気的な性質が異なるものの混合物である。半導体的な性質を利用した CNT の応用では、完全に均質なバンドギャップを要求するものもあることから、単一構造の半導体型 CNT の分離も重要な課題であった。アガロースゲルを用いたカラム分離で、半導体型 CNT の溶

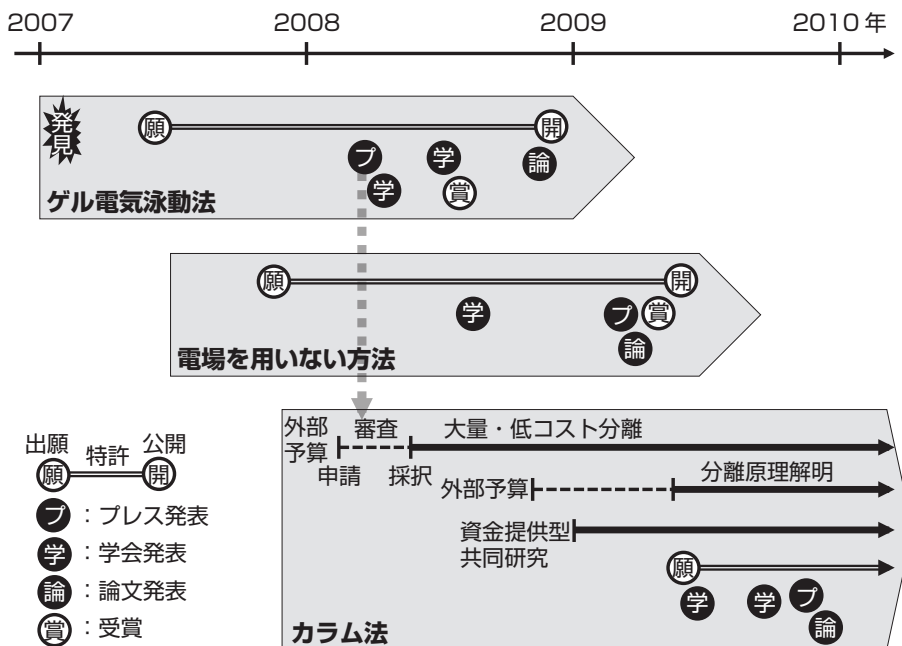


図6 ゲルを用いた金属型・半導体型 CNT 分離の発見から研究を効率的に進めるための知財戦略、成果発表のタイミングと予算獲得

出条件を段階的に変化させることで、異なる種類の半導体型 CNT を大まかに分離することには成功していた^{[17][18]}。しかし、分離精度に限界があり、さらに精度の高い分離法が求められていた。Zhengらは DNA で分散した CNT をクロマトグラフィーで分ける手法を進展させ、特定の配列を持つ DNA を用いることで、単一構造の半導体型 CNT を分離することに成功した^[19]。それまでに、12 種類もの単一構造の CNT を高純度で分離した例はなく、極めて画期的な報告であった。ただ、高価な合成 DNA が必要で、また、CNT の混合物から 1 種類の CNT を抽出する方法であるため、効率もあまり高いものではなく、改善の余地は残っていた。そのような中、アガロースと同様に多糖からなるセファクリルという市販のゲル（このゲルも本来、生体分子の分離用に開発されたものである）を用いたカラム分離で単一構造の CNT を分離できることを見いだした^[14]。ゲルに対する CNT 分散液の添加量を検討する中で、大量の試料をカラムに投入した時に、限られた種類の CNT のみがゲルに吸着し、分離されたのである。通常、カラム分離で純度を向上させるには、添加する試料の量を減らしたり、カラムを長くしたりするが、ここでは全く逆の発想で、大過剰の試料を少量のゲルに添加することによって CNT の構造分離の高純度化を達成した。大量の CNT 分散液をカラムに投入すると、異なる種類の CNT 間で競争的な吸着が起こる結果、最も吸着力の強い種類の CNT のみがゲルに吸着するのである。直列に配置した複数のカラムを用いれば、一度に複数の吸着力の異なる半導体型 CNT を分離できた（図 7）。重要な点は、この手法は高価な試薬を必要とせず、CNT の混合物から何種類もの構造の異なる CNT を得ることが可能であり、カラム法なので、大量・低コストの分離に適しているということである。図 7 に示したように、最終的に鮮やかな色の異なる 13 種類の単一構造半導体型 CNT を分離することに成功した^[14]。

2.7 金属型・半導体型分離のスケールアップ

ここまでの研究は、新現象の発見や新たな分離法の開発といった、基礎的な知見を得ることが目的の第 1 種基礎研究であった。ここでは、大量・安価な分離した金属型および半導体型 CNT の供給の実現を目指した、製品化研究の 1 段階前の第 2 種基礎研究にあたる、分離のスケールアップと低コスト化の研究を進めた。すでに密度勾配超遠心分離法で分離された金属型と半導体型の CNT が市販されているが、ゲルカラム分離法によって処理量を 10 倍、100 倍に増やすことを目的とした。試薬を安価なものに代替し、新たなゲルを開発することで、分離材料コストを大幅に下げることが成功した。分離のスケールアップも行い、現在では、図 5 の数千倍の容量のカラムを大型のクロマトグラ

フィー装置に接続して分離を行っている。分離のスケールアップだけでなく、分離に用いる CNT 分散液の大量調製に関する研究も進めた。分離は何の問題もなくスケールアップとハイスループット化を実現し、日産 1 g の金属型および半導体型 CNT を分離できる系を確立した。分離 CNT は、技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構から、サンプル試料として配布を開始した。これにより、「分離した金属型および半導体型 CNT を世に出す」という当初の目標を達成することができた。

3 今後の課題・展開

3.1 大量・長尺・低欠陥CNT分散法

カラム分離では、すでに日産 1 g の処理量を実現しており、分離自体はスケールアップさえすれば、日産 100 g の分離でも可能な状況にある。今や問題は「分離」ではなく、「CNT 分散液」の調製がスループットのボトルネックとなっている。また、分散処理によって CNT の欠陥導入や切断が生じ、CNT の持つ優れた特性が損なわれるという大きな問題もある。いかに CNT に欠陥を入れずに、切らず（長尺）に、かつ大量に分散液を調製するか、その方法を確

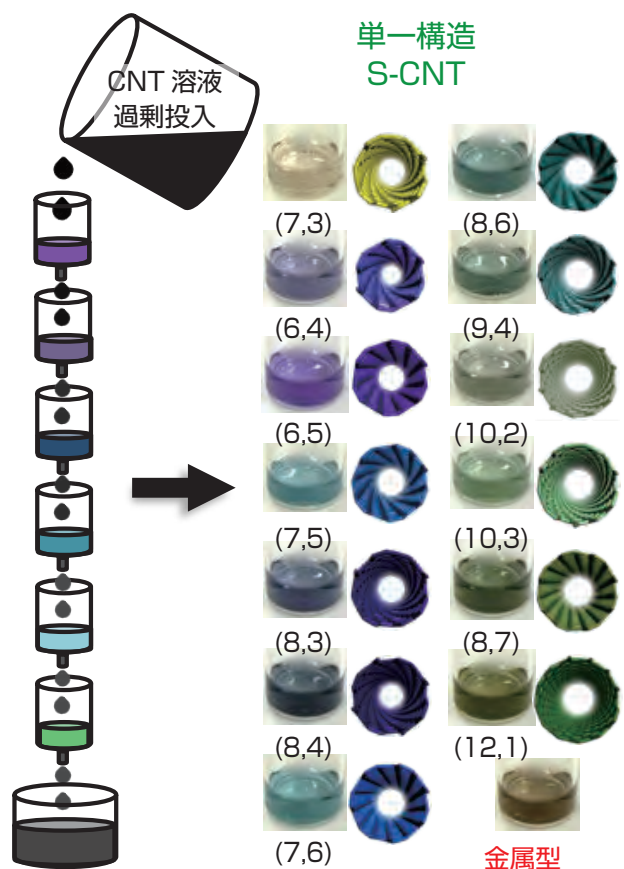


図 7 マルチカラム法による単一構造半導体型 CNT の分離模式図（左）と分散液（右）
図中の (n,m) の数字は CNT の構造を表す指数。単一構造の半導体型 CNT にまで分離されると鮮やかな色を呈する。

立することは非常に重要な課題であり、その問題解決に向けた研究を現在進めている。

3.2 CNTの特性を引き出したデバイスの開発

この研究を開始した当初の「分離CNTを世に出す」という目標は、技術研究組合からの試料提供という形で達成することができた。現状ですでに、日産1gという処理量も達成しており、日産10g、100gといった目標も実現可能な範疇に入ってきている。これにより、CNTの基礎・応用研究の両面から貢献できるようになってきたものの、有望な用途を生み出すことができなければ、大量のCNTを分離しても何の役にも立たないことになる。他にない材料を準備できれば、おのずと応用用途が出てくるという安易なものではなく、既存の物より優れた特性を示すことができなければ、なかなか次のステップに進むことは難しい。現在は、「分離CNTを世に出す」だけではなく、分離CNTの優れた特性を引き出したデバイスの開発という新たな目標も設定し、研究を推進している。

3.3 分離原理の解明

ゲルを用いた金属型CNTと半導体型CNTの分離は、ゲルにアガロースあるいはセファクリルを、分散剤にSDSを用いたときに、半導体型CNTが選択的にゲルに吸着することにより生じる。アクリルアミドゲルの他、アガロースと同様に多糖であるデンプンやゲランガムのゲルを用いても、分離は確認できなかった^{[11][12]}。特定のゲルと分散剤の組み合わせの時に、金属型CNT・半導体型CNT・ゲル・SDSの四者の相互作用の微妙なバランスによって、選択的な吸着が生じるものと考えている。最近、SDS以外にも分離に用いることのできる界面活性剤を大規模スクリーニングから見だし、その共通する構造から、適度な分散性を持つ界面活性剤が分離に使用できると示唆された^[20]。つまり、分散性の高い界面活性剤（コール酸やデオキシコール酸等）は金属型・半導体型の区別なく両方のCNTを安定に分散して分離を生じないが、SDSのような適度な分散性を持つ（あまり分散性の高くない）界面活性剤では、金属型CNTと半導体型CNTの微妙な違いを区別し、半導体型CNTのゲルへの選択的吸着を生じさせ、分離に至るというものである。しかし、金属型CNTと半導体型CNTの、どのような違いによって分離がなされているのかという、根本的な分離原理は未解明であり、今後の課題である。

3.4 安全性

ナノ材料は近年新たに合成されたものが多く、その歴史も浅いことから、安全性の評価が充分でないものも多い。昨今の情勢から、新材料の使用を開始する前に、まずその安全性を確保しておくことが求められており、ナノ材料の代表ともいえるCNTも例外ではない。現在、多くの研究

機関によりその安全性に関わるデータの取得が試みられているが、完全な理解には時間を要する。用途開発と安全性評価の研究は共に進めていく必要がある。

4 まとめ

アガロースゲルを用いた安価で大量生産が可能な金属型および半導体型CNTの分離法を開発することに成功した。また、セファクリルゲルを用いた単一構造半導体型CNTの大量分離法も開発した。金属型と半導体型CNTの大量分離を実際に行い、試料提供を開始した。これらの分離法はいずれも産総研オリジナルの手法であり、異分野の研究者による共同研究の結果生み出されたものである。研究を効果的に遂行するためには、予算獲得と知財戦略、成果発表のタイミングを総合的に判断して進めることが重要である。CNTの産業応用実現には、用途開発が欠かせない。大量安価な分離した金属型および半導体型CNTにより、用途開発を加速し、CNTの産業応用実現に貢献していきたい。

謝辞

ここで紹介した研究の一部は、NEDO産業技術研究助成事業、JSPS科研費、JST CREST、NEDO低炭素社会を実現する革新的CNT複合材料開発プロジェクトの資金援助により得られた成果である。

参考文献

- [1] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi: Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603-605 (1993).
- [3] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605-607 (1993).
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: Electronic structure of chiral graphene tubules, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2204-2206 (1992).
- [5] Y. Miyata, Y. Maniwa and H. Kataura: Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide, *J. Phys. Chem. B*, 110, 25-29 (2006).
- [6] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen and M. M. Kappes: Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Science*, 301, 344-347 (2003).
- [7] Y. Maeda, S. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, T. Wakahara, Y.F. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, J. Lu, X.W. Zhang, Z.X. Gao, Y.P. Yu, S. Nagase, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, H. Tokumoto and R. Saito: Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10287-10290 (2005).
- [8] A. Nish, J.Y. Hwang, J. Doig and R. J. Nicholas: Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 640-646 (2007).

- [9] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson and N. G. Tassi: DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes, *Nat. Mater.*, 2, 338-342 (2003).
- [10] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp and M. C. Hersam: Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nat. Nanotechnol.*, 1, 60-65 (2006).
- [11] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata and H. Kataura: High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis, *Appl. Phys. Express*, 1, 114001-114003 (2008).
- [12] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and H. Kataura: Simple and scalable gel-based separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 9, 1497-1500 (2009).
- [13] T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide and H. Kataura: Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel, *Appl. Phys. Express*, 2, 125002-125004 (2009).
- [14] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka and H. Kataura: Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography, *Nature Commun.*, 2, 309, (2011).
- [15] S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and H. Kataura: Performance enhancement of thin-film transistors by using high-purity semiconducting single-wall carbon nanotubes, *Appl. Phys. Express*, 2, 071601-071603 (2009).
- [16] D. Tautz and M. Renz: An optimized freeze-squeeze method for recovering long DNA from agarose gels, *Anal. Biochem.*, 132, 14-19 (1983).
- [17] H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe and H. Kataura: Diameter-selective metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes by agarose gel, *J. Phys. Chem. C*, 114, 9270-9276 (2010).
- [18] T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide, H. Liu, S. Asano, S. Nishiyama and H. Kataura: Metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes by selective adsorption and desorption for agarose gel, *Phys. Status Solidi B*, 247, 2867-2870 (2010).
- [19] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota and M. Zheng: DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes, *Nature*, 460, 250-253 (2009).
- [20] T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide and H. Kataura: Discovery of surfactants for metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes via high-throughput screening, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 17610-17613 (2011).

執筆者略歴

田中 丈士 (たなか たけし)

2002年3月京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻博士課程修了、工学博士。日本学術振興会特別研究員を経て、2005年1月産業技術総合研究所入所。2010年1月より同ナノテクノロジー研究部門主任研究員、2011年11月よりナノシステム研究部門ナノ炭素材料研究グループ長。専門：生化学、微生物学、カーボンナノチューブの分離と応用。この論文では、主にゲルを用いた金属型・半導体型CNTの分離と本文の執筆を担当。



片浦 弘道 (かたうら ひろみち)

1987年3月筑波大学大学院工学研究科博士課程修了、博士(工学)。同年4月東京都立大学理学部助手。2004年4月産業技術総合研究所入所。2005年1月より同ナノテクノロジー研究部門自己組織エレクトロニクス研究グループ長、2011年10月よりナノシステム研究部門上席研究員。専門：固体分光学、材料科学。研究課題：カーボンナノチューブの合成、精製、分離、応用。この論文では、主にゲルを用いた単一構造半導体型CNTの分離とCNTの電気特性評価を担当。



査読者との議論

議論1 異分野融合の思考過程

質問(清水 敏美:産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野、三石 安:産業技術総合研究所つくばセンター)

全く異分野の研究者がそのコミュニティでは非常識な(気づかないことが多い)試行を行った結果、セレンディピティ的に画期的な発見に出会うことがあります。当該研究を成功裡に導いた大きな要因は、生化学の領域で普通に使用されているDNA等の生体分子の分離・精製手法を、ナノ炭素材料であるカーボンナノチューブに適用した異分野融合の思考過程だと思います。そこで、今回の論文のシナリオ構成では、解決すべき課題に対して既存のさまざまな要素技術をどう評価し、どれを選択してどう組み立てたかという思考過程を十分に整理して記述してもらいたいと思います。

回答(田中 丈士)

電気泳動を選択した理由は、密度勾配遠心分離でわずかな密度の違いで分離ができるのであれば、電荷の差でより簡単に分離できると考えたからです。DNAとCNTのサイズが同程度であることから、DNAの分離に多用されるアガロース電気泳動を選択しましたが、結果はゲルの網目サイズは重要ではなく、偶然選択したアガロースとSDSの組み合わせが分離に重要であることを見だしました。つまり、当初考えていた見通しと異なるが、優れた結果が得られたということになります。ご指摘いただいたように、どのような思考過程で研究方針を組み立てたかについてより詳細に記述するよう努めました。

議論2 要素技術

質問(清水 敏美)

要素技術の統合に関連して、後半のアガロース電気泳動法→カラム法→マルチカラム法といった研究の進め方はライフ分野ではそれほど特別なステップアップとは思いません。しかし、試料としてカーボンナノチューブを用いた場合、DNAでは考えられない特有の困難な点があったと推察します。もし事例があれば、ぜひ追記をお願いします。場合によっては、新たな要素技術になるかも知れません。その結果、後半の要素技術統合に関しても単なる生化学的研究手法に留まらないことを読者にアピールできると思います。

回答(田中 丈士)

ゲルを用いた金属型・半導体型CNTの分離の研究におけるブレークスルーには、アガロースゲルとSDSの組み合わせの発見、CNT含有ゲルによる収率改善、試料の過剰投入による構造分離の発見、等があげられます。

議論3 ゲル材料の横展開

質問(清水 敏美)

生体分子の分離においては、アガロースゲルの他にポリアクリルアミドゲルも多用されています。ゲル材料の最適化の中で、ゲル材料を横展開する試みはなかったのでしょうか。

回答（田中 丈士）

アガロースゲルの特徴は、網目構造が非常に大きいことです。この大きな網目構造によって、生体分子の中でも巨大分子である DNA のゲル電気泳動による分離が可能となります。CNT のサイズは太さ・長さともに DNA と似通っているため、CNT の分離にもアガロースゲルを用いました。一方、タンパク質の分離に多用されるアクリルアミドゲルの網目は比較的小さく、CNT のように非常に大きなものはゲルのネットワークを通り抜けにくくなります。実際、アクリルアミドゲルを用いた電気泳動も行いましたが、分離は起きませんでした。しかし、このように当初はアガロースゲルの網目の大きさに注目しましたが、実際には網目の大きさは分離の本質ではなく、特定のゲルと分散剤の組み合わせを用いた時の半導体型 CNT とゲルの特異的相互作用が重要であることが判明しました。実際、カラム分離では、アガロース濃度が高く網目構造が密なゲルビーズを用いても、CNT はゲルビーズの表面に吸着することで分離されます。ただし、このような高濃度ゲルでは、吸着部分が表面に限られるため、ゲルへの吸着量は少なくなります。

議論4 分離メカニズム

質問（清水 敏美）

思いがけない結果が再現性よく出ること何らかの科学的根拠があるはずですが、分離のメカニズムに関して科学的な記述も加味していただければ論文の価値が高まるものと思います。

回答（田中 丈士）

分離メカニズムに関しては、より詳細な記述を 2.3、3.3 に追加しました。ただ、現象としては、特定のゲルと分散剤の組み合わせの際

に生じる、ゲルと半導体型 CNT の選択的吸着によるものと分かっていますが、その分離を生じさせる根本的な原理については未解明であり、今後の重要な課題であると認識しています。

議論5 スケールアップ

質問（清水 敏美）

カーボンナノチューブの日産量が多層から単層の種類によって大きく異なりますが、数百グラムからトンオーダーになっている現在、分離・精製工程においても例えば、キログラム以上のオーダーを求められると思います。その意味で、現状のさらに 1000 倍以上のスケールアップは可能でしょうか。それとも、金属型および半導体型の精製カーボンナノチューブは 1 グラムオーダーで産業ニーズを満足するのでしょうか。スケールアップに関する産業および社会ニーズを記述してください。

回答（田中 丈士）

3.1 項に記述しました様に、カラム分離自体のスケールアップには限界はなく、現状の 1000 倍以上の分離も可能と考えています。分散液の調製がスルーブットのボトルネックとなっていますが、その向上を目指した研究も進めています。ただ、3.2 項に記述したように、用途開発が進まなければ大量に分離しても使い道がないということになりかねません。用途によって使用量は変わってくるため、今のところ、どれだけのスルーブットが必要となるかは明らかではありませんが、これまでよりも大量・安価な分離した金属型および半導体型 CNT は用途開発を加速することは間違いないものと考えています。関連する記述を「4 まとめ」の項に追加しました。