

## 超遠心機によるカーボンナノチューブの分離に関する動向

分離用超遠心機 CP-WX シリーズ / P40ST 形スイングロータ / P50VT2 形パーティカルロータ

1991 年に飯島博士によって発見されたカーボンナノチューブは話題の新素材として、近年特に注目を集めています。そして、このカーボンナノチューブの分野における遠心分離技術は、液体に懸濁したカーボンナノチューブ試料に含まれる無定形炭素や触媒金属などの夾雑物の除去法として用いられていました。例えば 1993 年 2 月に出願された特許<sup>1)</sup>では「回転数 500rpm から 50,000rpm、遠心時間は 30 分から 96 時間の間で行った。」とあり、500rpm、30 分の遠心分離では無定形炭素が沈殿として分離され、1,000rpm、30 分の遠心分離では粒子径 20nm 以下のナノ粒子とそれよりも大きなナノチューブに分離できたとあります。



図1 単層カーボンナノチューブのモデル例

しかし、近年、数万 rpm、数十万 g での分離について報告され、特に生化学の分野では広く用いられている密度勾配液を使用した密度勾配遠心法による新しい分離法が報告されています。ここではこの分野では新しい技術である密度勾配遠心法を含めた遠心法による単層カーボンナノチューブの精製について紹介します。

### 1. 密度勾配液を使用していない例

カーボンナノチューブの分離・精製において密度勾配液を使用していない超遠心分離については 2002 年に Michael J. O'Connell らによって報告された "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes"<sup>2)</sup> が著名です。これはラウリル硫酸ナトリウム (SDS) を使用して懸濁した単層カーボンナノチューブ (SWNTs) を重水中で遠心 (122,000xg、4 時間) するとシングルバンドルの SWNTs は沈降せずに上清中に残り分離できた、というものです。重水の密度が 1.1g/cm<sup>3</sup> であるのに対し、シングルバンドルの SWNTs の密度は 1.0g/cm<sup>3</sup>、7 本のバンドルを持つものは 1.2g/cm<sup>3</sup> と計算されるため遠心してもシングルバンドルは沈降しない、というものです。超遠心機を使用し、単に

金属触媒あるいは凝集塊などの不純物との分離だけでなく、SWNTs を構成している成分を比較的簡単な遠心法で更に分離するという斬新なものです。

### 3.2 密度勾配液を使用した分離例

密度勾配液を使用した分離例としては、2005 年に Michel S. Arnold らによって報告された “Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients”<sup>4)</sup> にヨウ素を含有する非イオン性の密度勾配媒体である Iodixanol を用いた分離例をみることができます。ここでは一本鎖 DNA を用いて分散させた SWNTs を 174,000xg で 3.5 時間、7 時間、8.75 時間、10.5 時間、それぞれ遠心し 7 時間以上でバンドの位置が変わらないため、沈降平衡状態にあるとし、その密度が 1.11 ~ 1.17g/cm<sup>3</sup> に色のついた画分が得られ、その中で 1.13 ± 0.02g/cm<sup>3</sup> の密度の部分に半導体性の SWNTs が分離された、というものです。

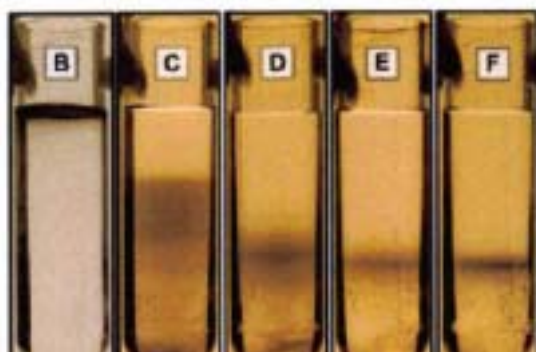


図2 密度勾配液を使用した分離例(1)<sup>4)</sup>

更にその翌年、2006 年に同じく Michel S. Arnold らによって報告された “Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation”<sup>5)</sup> では分散剤としての界面活性剤に胆汁酸に由来するコール酸ナトリウム (CS) が使用され、金属性 SWNTs と半導体性 SWNTs が超遠心機用スイングロータで Iodixanol を用いた密度勾配遠心法で分離されたというものです。このとき、半導体性 SWNTs は分離層の上層(低密度側)に分布し、金属性 SWNTs は下層(高密度側)に分布すると報告しており、その上層の密度は約 1.08g/cm<sup>3</sup> と報告されています。

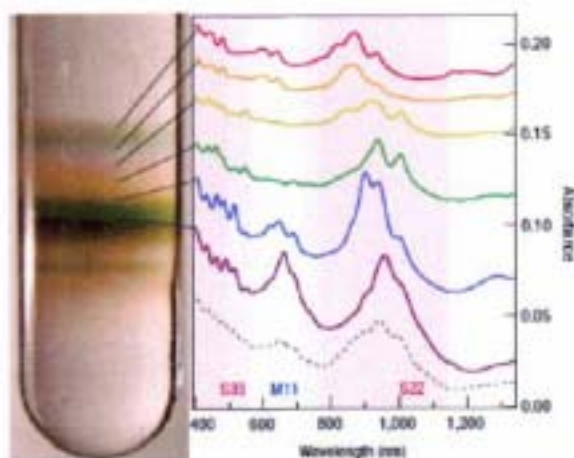


図3 密度勾配液を用いた分離例(2)<sup>5)</sup>

更に、柳(現、首都大学東京)らによって 2008 年に報告された "Optical and Conductive Characteristics of Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes with Three Basic Carbon; Cyan, Magenta, and Yellow"<sup>6)</sup>では太さの異なる 3 種類の SWNTs から青色、赤色、黄色と色合いの違う金属性 SWNTs を分離しています。しかもデオキシコール酸ナトリウム(DOC)、SDS、CS の3種類の界面活性剤における組成の違いにより遠心分離結果が異なるという、非常に興味深い報告も行っています。遠心分離条件は超遠心機用スイングロータを用い、288,000xg、約 18 時間で、密度勾配液として Iodixanol を用いて分離しています。更に興味深いことは、金属性 SWNTs と半導体性 SWNTs のバンド形成位置であります。先の Michel S. Arnold らの報告<sup>5)</sup>では半導体性 SWNTs が金属性 SWNTs よりも上層、つまり低密度側に分離帯を形成しているのに対し、この柳らの報告<sup>6)</sup>では金属性 SWNTs の方が半導体性 SWNTs よりも上層に分離帯を形成しており、浮遊密度の逆転が起こっていることです。このことは金属性および半導体性 SWNTs の浮遊密度に対する影響は、SWNTs の基本的な性質の違いよりも界面活性剤による影響の方が大きいことを示唆しています。

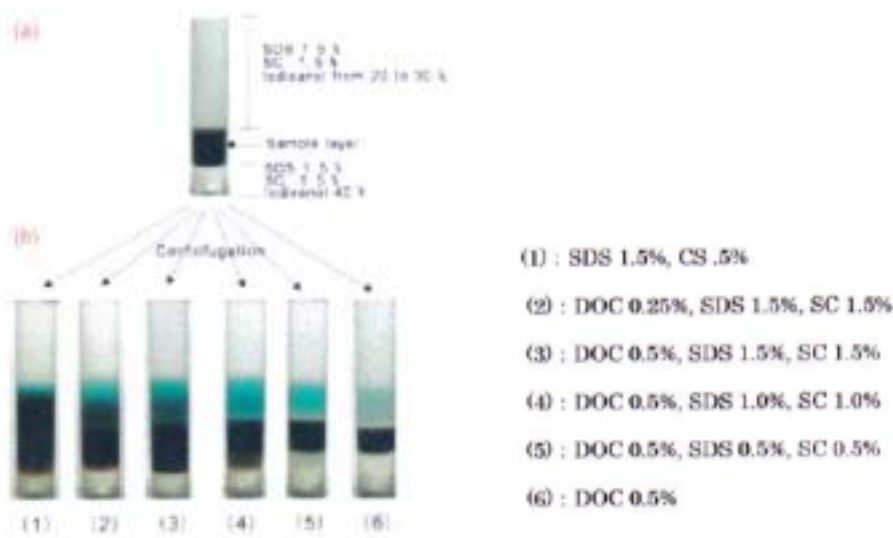


図4 界面活性剤の組成と分離結果の検討<sup>6)</sup>

また一方、柳らは同じく 2008 年に密度勾配液として最も一般的で安価なショ糖を用いた分離を "Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes by using Sucrose as a Gradient Medium"<sup>7)</sup>で報告しています。ここでは SWNTs のショ糖密度勾配での分離における界面活性剤の組成の最適化だけでなく、遠心分離における温度条件の最適化についても言及しています。更に分離に使用したロータはパーティカルロータであり、スイングロータと同様な容量の遠心管であっても 8 本を同時に遠心することができ、密度勾配媒体の安価さと相まってより実用化への方向が示されたものと期待されます。遠心条件は 402,000xg、20 時間とスイングロータに Iodixanol を用いた場合に比べ、高遠心加速度でありながらスイングロータの場合と大差ない遠心時間となっているのは、密度の高い状態でのショ糖溶液の粘度の高さに起因しているものと考えられます。

このように SWNTs の密度勾配分離については、遠心加速度と遠心時間だけでなく、密度勾配媒体、分散剤として用いる界面活性剤の種類と組成、遠心分離の温度などの要素が絡み合う非常に興味あるものとなっています。今後、更に金属性 SWNTs および半導体性 SWNTs の効率的分離に向けて

の検討がなされるものと期待されます。なお、詳細は下記文献を参照下さい。

## 文献

- 1) 特願平 5-14387、(1993 年)
- 2) 野田春彦 訳、“密度勾配遠心法”(生化学実験法7)、東京化学同人、(1978 年)、p.36
- 3) O'Connell, M. J. et al. Science **297**, 593 (2002).
- 4) Arnold, M. S. et al. Nano Letters, **5**, 713 (2005).
- 5) Arnold, M. S. et al. Nature Nanotechnology, **1**, 60 (2006).
- 6) Yanagi, K. et al. Appl. Phys. Express, **1**, 034003 (2008).
- 7) Yanagi, K. et al. J. Phys. Chem. C, **112**, 18889 (2008).

## 装置



本資料に関するお問い合わせは日立工機(株)のホームページ  
(<http://www.hitachi-koki.co.jp/contact/>) からお願い致します。

【製造・販売・保守】

 日立工機株式会社

**URL** <http://www.hitachi-koki.co.jp/himac/>

首都圏地区 (甲信越を含む)	〒108-6020 東京都港区港南 2-15-1 (品川インターシティ A 棟)	03-5783-0614
北海道地区	〒004-0053 札幌市厚別区厚別中央三條 1-2-20	011-896-1748
東北地区	〒984-0002 仙台市若林区卸町東 3-3-36	022-288-0435
中部地区	〒451-0051 名古屋市西区則武新町 1-32-16	052-533-0522
関西地区 (中国・四国・京都を含む)	〒663-8243 西宮市津門大筒町 10-20	0798-23-4125
九州地区	〒813-0062 福岡市東区松島 4-8-5	092-622-4025