

密度勾配超遠心法によるカーボンナノチューブ選択単離

## **Selective Isolation of Carbon Nanotubes by Density Gradient Ultracentrifugation**

Density gradient ultracentrifugation (DGU) is considered one of the most effective, affordable, and scalable methods to sort single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Here we present a protocol using different surfactant agents to selectively isolate SWNTs with a chirality of (6,5) from pristine SWNTs synthesized by various methods: CoMoCAT (Co-Mo catalytic process), HiPCO (high pressure CO disproportionation), and ACCVD (alcohol catalytic chemical vapor deposition). Although different starting materials were used, highly-enriched (6,5) was obtained in each case. Furthermore, a colorful expansion of the dispersed SWNTs revealed selective enrichment of (6,5), (7,5) and (7,6) SWNTs in the topmost three layers. To explain these results we propose a possible wrapping morphology of surfactant around the SWNTs, and we believe that by further refinement and improvement of this process, more chiralities can be isolated through iterations or optimizing the experimental parameters.

趙 沛, エリック エイナルソン, 塩見 淳一郎, 丸山 茂夫

**Pei Zhao, Erik Einarsson, Junichiro Shiomi, Shigeo Maruyama**

東京大学工学系研究科機械工学専攻

(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

**Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo**

**(7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)**

## 1. はじめに

1993年に Iijima と Ichihashi<sup>1)</sup>によって発見されて以来、単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は優れた特性を有する画期的な物質として期待され、多岐に渡る新たな応用が有望視されている。SWNT はグラフェンをチューブ型に巻いた構造を有し、その螺旋構造はカイラル指数 (n, m) によって一義的に定義される。SWNT の物性で最も特徴的なのが、このカイラリティへの依存性であり、例えばカイラリティによって金属にも半導体にもなることが知られている。従って、カイラリティを制御した SWNT の合成方法の開発が重要な技術課題となる。

SWNT 合成方法の合成法としては、CoMoCAT (Co-Mo 触媒化学) 法<sup>2)</sup>、HiPCO (高圧一酸化炭素不均化) 法<sup>3)</sup>、ACCVD (アルコール触媒 CVD) 法<sup>4)</sup>等が広く用いられているが、単一のカイラリティ又は電気的特性を有する SWNT の合成が可能なものは未だになく、SWNT の潜在能力を十分に引き出せていないが現状である。

合成段階で特定のカイラリティや電気的特性を有する SWNT を作り分ける技術の開発が急がれる一方、合成後に SWNT を分離する技術<sup>5-18)</sup>の開発が近年進んでおり、これらによって得られた SWNT 試料を用いた様々な応用が報告されている。例えば、分離された半導体 SWNT は電界効果トランジスタ (FET)<sup>21-24)</sup>、または金属 SWNT は透明伝導膜<sup>25-27)</sup>、そして単一カイラリティの SWNT は様々な光物性の探求<sup>28-30)</sup>に使用されている。ここでの分離法の多くは、これまで微粒子や生体材料に対して用いられて来た方法を SWNT に適用したものであり、SWNT の幾何学的構造、電気的構造、分極率等に基づいている。この中でも、Arnoldら<sup>11)</sup>が開発した密度勾配超遠心 (density gradient ultracentrifugation, DGU) を用いた方法は、直径及

び電気的特性(金属・半導体)を対象とした分離に有効であるとされ, 実験的<sup>10-18)</sup>にも理論的<sup>19,20)</sup>にも高い選択性が確認されている。

生物学等で以前から使用されている分離法と同様に, 上記の DGU 法は界面活性剤を使用する<sup>31-33)</sup>。界面活性剤(sodium dodecyl sulfate, SDS; sodium deoxycholate, DOC; sodium cholate, SC; sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS 等)を用いることで, 合成後は束状態である SWNT を孤立分散することができる。つまり, SWNT が界面活性剤で包まれることで親水性になり, 水系溶媒に分散しやすくなる。同時に, 界面活性剤の SWNT への吸着(巻きつき方)が直径又はカイラル角に依存するため, SWNT のカイラリティ( $n, m$ )によって界面活性剤によってミセル化した SWNT の比重が異なる。従って, 密度勾配媒体の中に配置して超遠心を施すことによって, ミセル化した SWNT が等密度帯へ移動し分離される。図 1 にこの分離過程の模式図を示す。図のように, 分離された SWNT はそれぞれ可視域吸収帯が異なるため, 色の異なる層として現れる。

Arnold らは, DGU 分離法を用いて CoMoCAT 法やレーザ蒸発法で合成した SWNT の分離を行い, 分離した SWNT の 97%以上の直径が非常に狭い(0.02 nm 以内)直径帯に分布することを示した。さらに, 複数の界面活性剤(SC, SDS)を組み合わせることで, 凡そ半導体又は金属 SWNT からなる分散液を大量に抽出することに成功している<sup>11,13)</sup>。さらに, 2008 年には同グループにより直径の小さい金属 SWNT の分離が実現され, これを用いて作成された透明伝導膜の性能(透過率/電気伝導率)が可視域で 5.6 倍, 近赤外域では 10 倍程度改良されることが報告されている<sup>14)</sup>。一方 Yanagi ら<sup>16)</sup> は, それまでとは異なる界面活性剤(DOC, SC, SDS)を使用して分離した高純度金属 SWNT で三原色(シアン, マゼンタ, 黄色)の色素

を製造することに成功した. ここで, 各色の SWNT の平均直径はそれぞれ 1.34, 1.0, 0.84nm に対応する. また, 最近になって, Green らがカーボンナノチューブの層数<sup>17)</sup>(単層及び二層)又は鏡像異性体<sup>18)</sup>を対象とした分離を実現している.

DGU 法では, 密度勾配プロフィール及び界面活性剤の選択が結果に大きく影響する. 前者は界面活性剤によりミセル化した SWNT の密度勾配媒体中での移動度を決め, 後者は SWNT の長さ或いは構造と形成されるミセルのサイズの関係に影響する. 例えば, 界面活性剤の濃度を一定にし, イオディキサノール (OptiPrep, Sigma-Aldrich Co.) の密度勾配を 20%~40% から 0%~60% に変えると分離効率が全く違う結果が得られる. また, 各界面活性剤 (例えば, ベンゼン環を含む DOC と鎖構造の SDS) により SWNT に対するの巻きつき方も変化すると考えられる. しかし, 密度勾配プロフィールと界面活性剤に関しては数多くの組み合わせが存在するため, それらの役割はまだ解明されていない

本稿では, DGU 法を用いて(6,5)の単一カイラリティ SWNT を選択的に分離する方法を紹介する. また, パラメータを調節することにより虹のような7色のレインボー分散が得られることも示す. ここでは便宜上, 前者を「(6,5)分離」, 後者を「レインボー分離」と呼ぶことにする. さらに, これらの分離実験結果を基に, SWNT と界面活性剤の界面構造, 具体的には SDS の SWNT への巻きつき方及び DOC による選択性向上のカニズムに関して考察する.

## 2. 実験方法

## 2.1. SWNT 分散液の作成

まずは、D<sub>2</sub>O に DOC を 0.5%(w/v)加えた溶液に HiPCO 法, CoMoCAT 法, ACCVD 法で合成した SWNT を懸濁した. ここで, (6, 5)分離の場合は初期濃度を 1 mg/mL (HiPCO, CoMoCAT)及び 2mg/mL (ACCVD)とし, レインボー分離の場合は 0.5mg/mL HiPCO, CoMoCAT)及び 1.25 mg/mL (ACCVD)とした. 次に, 懸濁溶液にホーン型超音波処理(400 W)を 30 分間行った. その後, 固定角ローター超遠心機(S100AT, Hitachi-Koki)を用いて, 276,000g の超遠心処理を施し, 上部 8 割程度の上澄み液を分取した. 以上のプロセスによって, DOC でミセル化した SWNT の安定な孤立分散溶液が得られる. 最後に, イオディキサノール 60%(w/v)と SDS 2% (w/v)を有する溶液にこの分散液を同量加えることで, イオディキサノールと SDS の質量濃度がそれぞれ 30%と 1%の SWNT 分散溶液を得た.

## 2.2. 密度勾配超遠心法

まず, 質量濃度 20%~40%の密度勾配溶液を作成した. イオディキサノール 60%を蒸留水に加えた後, 1.5%の SDS を加える. この水溶液を超遠心用のロータ・チューブに入れ, 横向きにして 1 時間放置することで連続的な密度勾配が形成される.

次に, 注射器を用いて, 上述の密度勾配溶液に SWNT 分散溶液を注入し, スィングローター型超遠心機 (S52ST, Hitachi-Koki)を用いて, 197,000g (52,000rpm)で DGU を行った. 22 時間超遠心を施した後, 肉眼で色が識別できる層を 100 $\mu$ L のマイクロピペットで抽出し, 光学分光法に適した濃度まで界面活性剤入り D<sub>2</sub>O で希釈した(通常は7倍程度に希釈).

## 2.3. 分光測定による SWNT の評価

分離後の SWNT 試料の物性評価は, 非破壊計測法である分光手法

(吸収分光, 蛍光発光分光, ラマン散乱分光)を用いて行った. 吸収分光測定では, 紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)スペクトルへの H<sub>2</sub>O の影響を最小限にするため, H<sub>2</sub>O を 1%(v/v), DOC を 0.06%(w/v)及び, SDS を 0.5%(w/v) D<sub>2</sub>O に加え, 400 nm~1300 nm のベースラインスペクトルを測定した(Shimadzu UV-3150).

また, 蛍光励起分光(Photoluminescence Excitation spectroscopy, PLE)の場合は, 励起波長 675 nm~1150 nm のスペクトルを測定した(Fluorolog, Horiba Scientific). 励起波長を数 nm ずつ変えながら近赤外発光のスペクトルをとることで, 2次元 PLE マップを得ることが標準技術となっている. 2次元 PLE マップの各ピーク位置から吸収エネルギーと発光エネルギーを割り出し, 試料内に存在する半導体 SWNT の(n,m)を確認することが可能である.

ラマン分光法を行う際は, DGU 済みの分散液をガラス基板上に載せ, 80°Cで乾かした. そして, 顕微ラマン装置 (Seki Technotron STR250) を使用し, Ar レーザー (波長 488nm) 又は He-Ne レーザー (波長 633nm) により励起しラマン散乱スペクトルを測定した.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1. SWNT の単離

分離前の, CoMoCAT 法, HiPCO 法, ACCVD 法で合成した SWNT の分散液の PLE マップを図 2(a-c)に示す. ここで, SWNT の平均直径はそれぞれ約 0.8, 1.1, 1.1nm である. ACCVD 法と HiPCO 法の場合は, PLE マップの測定できる範囲 (励起波長は 550-850 nm, 発光波長は 900-1400 nm) では, 半導体ナノチューブに起因するピークの

数（カイラリティの数）は 10 を超える．また，図から (7, 5) , (7, 6) のピーク強度が大きいことが見て取れる．加えて，直径が最も小さい (6, 5) SWNT に対応するピークの強度が弱いことから，分離前の SWNT 試料の (6, 5) SWNT の割合が比較的小さいことが予測される．一方，CoMoCAT のカイラリティ分布は狭く，(6, 5) の比率が高いことが知られている．

上述の 3 種類の SWNT 試料に対して，第 2 章で述べた 2 種類の界面活性剤(DOC, SDS)を用いて(6,5)分離を行い，光吸収スペクトルを計測した．その結果得られた UV-Vis-NIR スペクトルを図 2(d-f)に示す．なお，図では，分離後の各層の吸収スペクトルに加えて，比較のために分離前(pristine)のスペクトルも一番上にプロットしてある．分離前のスペクトルは上述の PLE の結果と概ね一致するが，ACCVD 法で合成された SWNT のカイラリティ分布は HiPCO ナノチューブのそれよりも狭く，また前者の方が金属ピーク (400 nm~500 nm) の強度が弱いことが観察できる．

分離前と比較して，分離後の紫色の層（最上層）のスペクトルでは (6,5)SWNT に対応する 980 nm 辺のピークが支配的であることが確認できる．従って，(6,5)SWNT の単離が達成できていることが分かる．一方，他の層では明確な分離は見られない．また，紫色の層（最上層）の吸収スペクトルに見られる分離効果が SWNT 原料の種類に殆ど依存しないことも見て取れ，分離技術の汎用性を示唆している．

### 3.2. 分光法による分離効率に評価

ACCVD 法によって合成された SWNT にレインボー分離を施した

結果を図 3 に示す。DGU 後の SWNT 分散溶液が虹のように 7 色の層に分離されている様子が見られる。また、図 3 の I と II に、各層から得られた UV-Vis-NIR 吸収スペクトルと、DGU 分離前に測定したスペクトルを比較する。各層の可視域吸収ピーク ( $M_{11}$  及び  $E_{22}$ ) と SWNT のカイラリティを対応付けることができ、一番上の紫色の層（最上層）には (6, 5) が主に存在し、下への行くに連れて SWNT の平均直径が大きくなることが分かる。従って、密度勾配媒体の中での移動度は SWNT の直径に強く依存すると考えられる。なお、図には示さないが、HiPCO 法又は CoMoCAT 法によって合成された SWNT を使用しても同様の結果が得られた。

各層のカイラリティ分布を評価するべく、各層の PLE マップを測定した結果、合成された SWNT 試料から (6, 5)、また (7, 5)、(7, 6) が有効的に分離されていることが明らかになった。上層の 3 層の正規化した発光強度を図 4 に示す。ここで、Luo ら<sup>34)</sup>の量子効率の理論値に基づく計算方法を用いることによって、分離後の紫色の最上層の (6, 5) の純度は約 97% であり、分離前の (6, 5) SWNT の 50% が保持されていることが明らかになった。しかし、SWNT の直径が大きくなればなるほど、取り得る (n, m) が多くなるため単一カイラリティの分離率が下がると考えられる。

蛍光発光測定では、バンドギャップのない金属 SWNT は蛍光発光しないため、金属 SWNT に関する情報は得られない。一方で、光吸収測定を用いれば、金属 SWNT の第一 van Hove 特異点間の光学遷移エネルギー ( $M_{11}$ ) による吸収から情報が得られる。しかし、このピークは半導体の第二 van Hove 特異点間の遷移エネルギー ( $E_{22}$ ) と重



なることがあるため、区別するのが困難な場合がある。しかも、同ファミリー ( $2n+m=$ 定数) にある金属 SWNT の  $M_{11}$  は近い値を示すため、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルからでも金属のカイラリティを識別することは容易ではない。

そこで、より感度が高い共鳴ラマン分光による詳細な検証と行った。DGU の前後に行った共鳴ラマン分光 (Resonance Raman Spectroscopy, RRS) スペクトルを図 5b に示す。対応する PLE マップ (図 5a) より、(6, 5) SWNT が確かに主成分であることが示される一方、図 5b から比較的少量ではあるものの他のカイラリティも残っていることが分かる。励起波長 488 nm と 633 nm により測定した RRS スペクトルの  $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる RBM (Radial Breathing Mode) ピークを Kataura プロット (図 5c) と比較すると、先に PLE により単離を確認した (6, 5) に加えて、金属の (7, 4) SWNT と半導体の (7, 5) SWNT も存在することが分かる。光吸収のスペクトルにおいても (6, 5) 以外の SWNT に対応する弱いピークが見られるが、様々な励起波長により計測した RRS スペクトルを用いることで、より明確に観察される。DGU 分離法の評価には PLE や吸収スペクトルが用いられることが多いが、本結果は、ラマン分光法を組み合わせたより多角的な不純物評価法が必要であることを示唆している。

### 3.3. 界面活性剤の SWNT への吸着メカニズム

界面活性剤の吸着メカニズムを明らかにするべく、SDS の密度を変えて上述と同様の分離実験を行った。SDS の密度が 0%, 1%, 1.25%, 1.5% の密度勾配溶液を用いて分離実験を行った結果を図 6 に示す。その結果、

SDS を加えなかった場合(0%)は、分離効果は全く見られなかった。一方、有限の SDS の濃度では分離効果が顕著に現れ、濃度の上昇に伴い分離層の幅が広がる現象が観察された。以上から、界面活性剤の種類や濃度が分離効果に大きく影響することが示された。

以上の分離実験の結果から SWNT と界面活性剤間の相互作用について考察する。上述のように、DGU 分離法の効率は密度勾配プロフィールと界面活性剤の種類による決定される。この中で、本研究のように密度勾配プロフィール(20%~60%イオディキサノール)を一定に保ったまま界面活性剤の種類や濃度を変えることで、界面活性剤の浮力に与える影響に的を絞って検証することが可能となる。

図 6 に見られた界面活性剤の種類や濃度によって分離層の幅や位置が変化する要因の 1 つとして、界面活性剤の分子の長さの違い(SDS : 1.8 nm, DOC : 1.2 nm) が考えられる。つまり、界面活性剤分子の長さによってミセル化した SWNT のサイズが変わり、延いては密度が変化すると考えられる。しかし、DOC はベンゼン環を有するため SWNT との相互作用が SDS より強いことを念頭に置くと、DOC の方が安定して SWNT 上に吸着するはずであり、分子の長さの違いだけでは説明できない。以上を踏まえて、図 7 に示すような、界面活性剤の SWNT への吸着(巻きつき方)に関するモデルを考える。まず、SWNT と DOC の疎水基との相互作用により、DOC が SWNT に対して一定の角度で吸着する<sup>19)</sup>。次に、DOC が吸着していない SWNT 上の空いているサイトに SDS が吸着する。DOC によって SDS の吸着サイトが制限されることから、SDS は図 7(a)のようにランダムに吸着するのではなく、図 7(c)のように DOC と方向を揃え

て吸着する．ここで，SDS は DOC より直鎖で長いため，SDS の濃度に敏感に依存して SWNT ミセルが大きくなる．これと適切な密度勾配プロファイルと合わせることで，図 6 に見られる SDS 濃度の増加に伴う SWNT の移動度の増大が生じるものと考えられる．

#### 4. まとめ

密度勾配超遠心法は，SWNT のカイラリティ，直径，電気的特性，層数及び鏡像異性など，拡張性に優れた単離方法である．例えば，適切な密度勾配プロファイル，界面活性剤濃度の組み合わせによって高度に単離された (6, 5) SWNT が得られる．さらに，SWNT 試料の濃度を変えることによって，分離層が連続的に連なるような選択的分離にも変更でき，目的に沿ったパラメータの調節が可能である．また，本稿で紹介した界面活性剤の種類や濃度の影響に関する研究は，単離のメカニズムを司る SWNT と界面活性剤の相互作用の解明にも有用である．本研究で使用した方法は安価で簡便である上，既存の SWNT 処理プロセスとの互換性もあり，今後の SWNT の応用が進展への寄与が期待される．

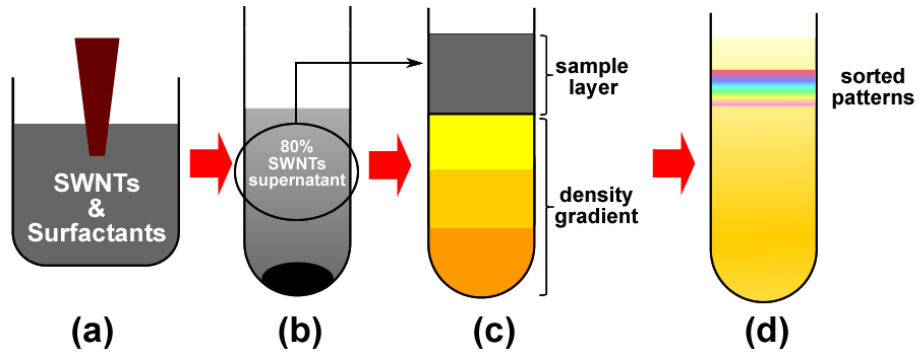
## 引用文献

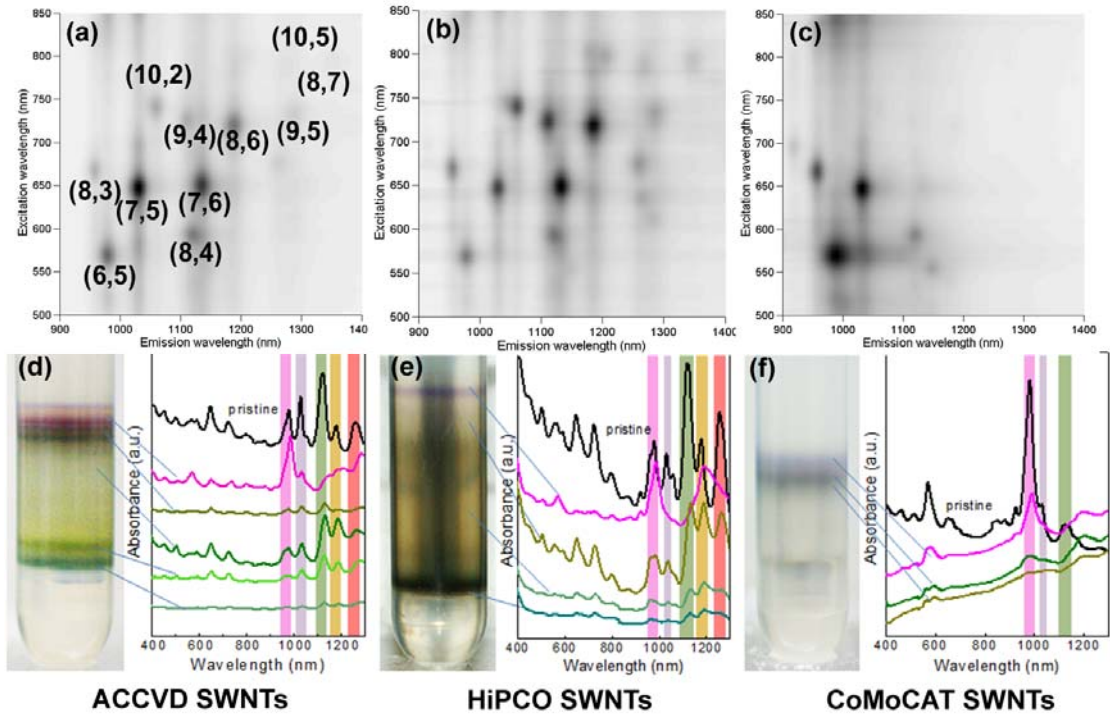
- 1) Iijima, S. and Ichihashi, T. : *Nature* **363**, 603 (1993).
- 2) The CoMoCAT process, <http://www.ou.edu/engineering/nanotube/> .
- 3) Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K., Rohmund, F., Colbert, D.T., Smith, K.A. and Smalley, R.E. : *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- 4) Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S. and Kohno, M. : *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- 5) Nish, A. and Nicholas R.J. : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3547 (2006).
- 6) Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z.R., Harwell, J.H., Balzano, L. and Resasco, D.E. : *J. Phys. Chem. B* **107**, 13357 (2003).
- 7) Nish, A., Hwang, J.-Y., Doig, J. and Nicholas, R.J. : *Nat. Nanotechnol.* **2**, 640 (2007).
- 8) Ju, S.-Y., Doll, J., Sharma, I. and Papadimitrakopoulos, F. : *Nat. Nanotechnol.* **3**, 356 (2008).
- 9) Zheng, M., Jagota, A., Strano, M.S., Santos, A.P., Barone, P., Chou, S.G., Diner, B.A., Dresselhaus, M.S., Mclean, R.S., Onoa, G.B., Samsonidze, G.G., Semke, E.D., Usrey, M. and Walls, D.J. : *Science* **302**, 1545 (2003).
- 10) Tu, X., Manohar, S., Jagota, A. and Zheng, M. : *Nature* **460**, 250 (2009).
- 11) Arnold, M.S., Green, A.A., Hulvat, J.F., Stupp, S.I. and Hersam, M.C. : *Nat. Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- 12) Hersam, M.C. : *Nat. Nanotechnol.* **3**, 387 (2008).
- 13) Arnold, M.S., Stupp, S.I. and Hersam, M.C. : *Nano Lett.* **5**, 713(2005).
- 14) Green, A.A. and Hersam M.C. : *Nano Lett.* **8**, 1417 (2008).
- 15) Niyogi, S., Densmore C.G. and Doorn, S.K. : *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1144 (2009).
- 16) Yanagi, K., Miyata, Y. and Kataura, H. : *Appl. Phys. Express* **1**, 034003

(2008).

- 17) Green, A.A. and Hersam M.C. : *Nat. Nanotechnol.* **4**, 64 (2009).
- 18) Green, A.A., Duch, M.C. and Hersam, M.C. : *Nano Res.* **2**, 69 (2009).
- 19) Arnold, M.S., Suntivich, J., Stupp, S.I. and Hersam, M.C. : *ACS Nano* **2**, 2291 (2008).
- 20) Nair, N., Kim, W.-J., Braatz, R.D. and Strano, M.S. : *Langmuir* **24**, 1790 (2008).
- 21) Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Phys.Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- 22) Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H. *Nature* **424**, 654 (2003).
- 23) Zhang, Z. Y.; Liang, X. L.; Wang, S.; Yao, K.; Hu, Y. F.; Zhu, Y. Z.; Chen, Q.; Zhou, W. W.; Li, Y.; Yao, Y. G.; Zhang, J.; Peng, L. M. *Nano Lett.* **7**, 3603 (2007).
- 24) Klinke, C.; Chen, J.; Afzali, A.; Avouris, P. *Nano Lett.* **5**, 555 (2005).
- 25) Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; et al. *Science* **305**, 1273 (2004).
- 26) Zhang, M.; Fang, S.; Zakhidov, A. A.; Lee, S. B.; Aliev, A. E.; Williams, C. D.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H. *Science* **309**, 1215 (2005).
- 27) Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M. *ACS NANO* **3**, 835 (2009).
- 28) Perebeinos, V.; Tersoff, J.; Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402 (2005) .
- 29) Jiang, J.; Saito, R.; Sato, K.; Park, J. S.; Samsonidze, Ge. G.; Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. *Phys. Rev. B* **75**, 035405 (2007).
- 30) Qiu, X.; Freitag, M.; Perebeinos, V.; Avouris, P. *Nano Lett.* **5**, 749 (2005).

- 31) Murakami, Y.; Lu, B.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Okubo, T.; Maruyama, S. *Phys. Rev. B* **79**, 195407 (2009)
- 32) Wang, H. and Hobbie, E. : *Langmuir* **19**, 3091 (2003).
- 33) O'Connell, M.J., Bachilo, S.M., Huffman, C.B., Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Rialon, K.L., Boul, P.J., Noon, W.H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R.H., Weisman, R.B. and Smalley, R.E. : *Science* **297**, 593 (2002).
- 34) Bachilo, S.M., Strano, M.S., Kittrell, C., Hauge, R.H., Smalley, R.E. and Weisman, R.B. : *Science* **298**, 2361 (2002).
- 35) Luo, Z., Pfefferle, L.D., Haller, G.L. and Papadimitrakopoulos, F. : *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15551 (2006).







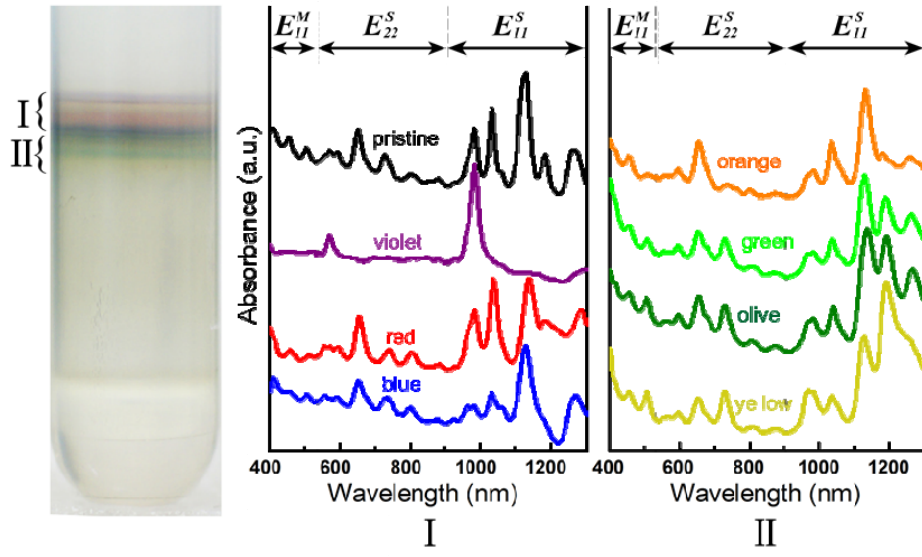
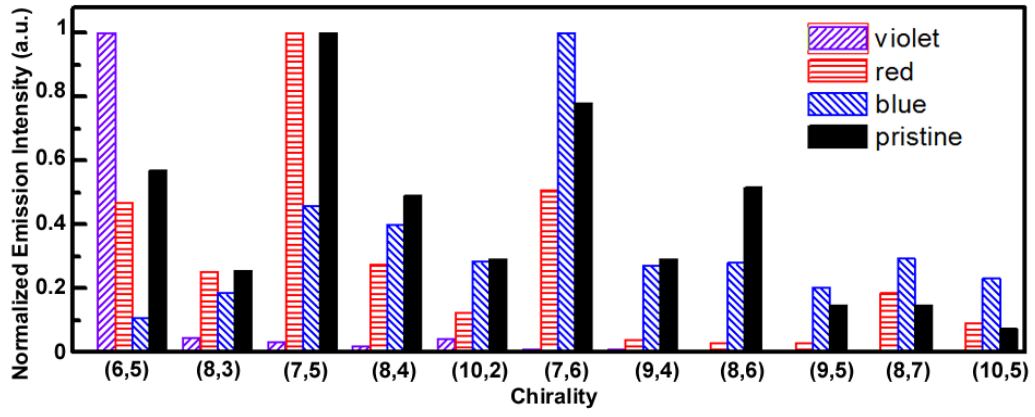


图 4



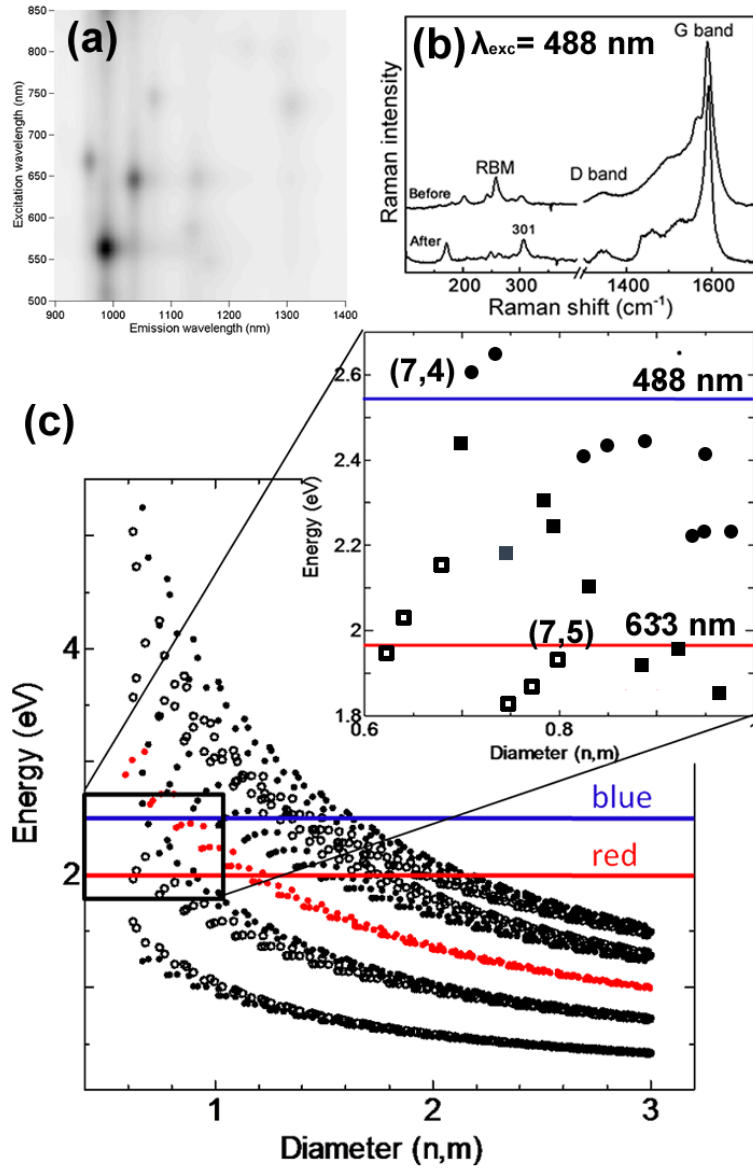


图 6

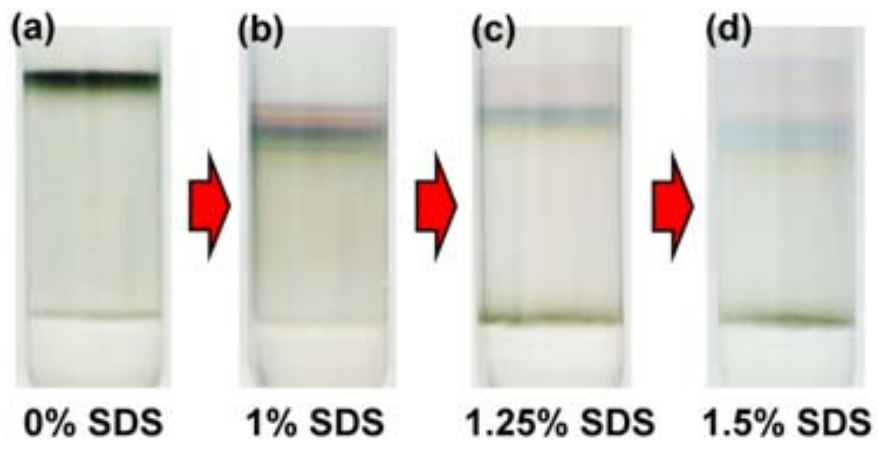
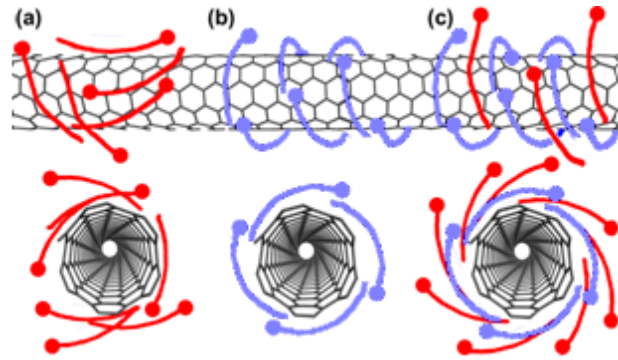


图 7



## 図表の説明

図 1 DGU 分離法の手順. (a)ホーン型超音波, (b)超遠心による孤立した SWNT の分取, (c)DGU 前の初期配置, (d)DGU 実行後に色別に分離された層.

図 2 3 種類の SWNT 原料からの (6, 5) SWNT (最上層) の選択的単離. (a-c) 分離前の試料の PLE マップ. (e-f)吸収スペクトルによる分離効果の評価.

図 3 左:DGU 分離法によって得られた ACCVD の 7 色のレインボー SWNT 分離. 右:各層の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル. (I)上部 3 層及び(II)下部 4 層のスペクトル.

図 4 紫, 赤, 青色の層に対応する正規化された発光ピーク値のカイラリティ依存性. 各層はそれぞれ(6, 5), (7, 5), (7, 6)SWNT に対応する. 比較のため分離前のピーク強度も表示する.

図 5 ACCVD 法によって合成された SWNT から単離された (6, 5) SWNT 分散液のスペクトル. (a) PLE マップ, (b) 共鳴ラマン分光 (励起波長 488, 633nm), (c) ラマンスペクトルに現れた不純物ピークと Kataura プロットとの対応.

図 6 SDS の濃度の DGU 分離への影響. (a) 0% (b)1% (c) 1.25% (d)

1.5%.

図 7 界面活性剤の種類に依存した SWNT への吸着構造のモデル.

(a) SDS のみ, (b) DOC のみ, (c) DOC の後に SDS を加えた場合.  
濃い (薄い) 色は SDS (DOC)を示す. 界面活性剤の疎水性のヘッド  
を丸で示す.