



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월27일

(11) 등록번호 10-1333936

(24) 등록일자 2013년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) B82Y 5/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2007-7022583

(22) 출원일자(국제) 2006년03월06일

심사청구일자 2011년03월04일

(85) 번역문제출일자 2007년10월02일

(65) 공개번호 10-2007-0116847

(43) 공개일자 2007년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/007863

(87) 국제공개번호 WO 2006/096613

국제공개일자 2006년09월14일

(30) 우선권주장

60/658,502 2005년03월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030013245 A

US20010050219 A1

US20030199100 A1

US20040245088 A1

전체 청구항 수 : 총 37 항

(73) 특허권자

노오쓰웨스턴 유니버시티

미국 일리노이 60208 에반스톤클라크 스트리트
633

(72) 발명자

허삼, 마크

미국 일리노이주 60201 에반스턴 링컨우드 드라이
브 2750

스터프, 사무엘, 아이.

미국 일리노이주 60611 시카고 #2802 멜라웨어 플
레이스 57 이.

아놀드, 마이클, 에스.

미국 일리노이주 60062 노스브룩 손우드 레인
1936

(74) 대리인

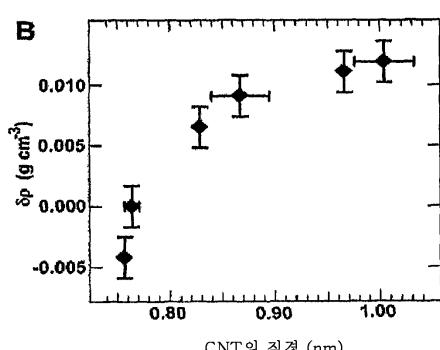
양영준, 양영환

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 밀도 구배에 의한 탄소 나노튜브 분리

(57) 요약

본 발명은 밀도 구배 매질 중에서 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)의 조성물 및 표면 활성 성분들을 원심분리하는 것을 이용하여, 키랄형 및/또는 직경으로 SWNT들을 분리하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4B

특허청구의 범위

청구항 1

밀도 구배를 포함하는 유체 매질을 제공하고;

단일벽 탄소 나노튜브 및 하나 이상의 표면 활성 성분의 혼합물을 포함하는 조성물과 상기 매질을 접촉시키고, 이때 상기 혼합물은 일정 범위의 나노튜브 직경, 키랄형(chirality) 및 전자적 유형 중 적어도 하나를 포함하고;

상기 구배를 따라 상기 혼합물을 나노튜브 직경, 키랄형 및 전자적 유형 중 적어도 하나에 따라 분리시키기에 적어도 부분적으로 충분한 회전 속도 및 시간 중 적어도 하나로 상기 매질과 상기 조성물을 원심분리시키는 것을 포함하는, 단일벽 탄소 나노튜브를 분리시키기 위해 밀도 구배를 이용하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노튜브가 최대 20 Å의 직경 치수를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 치수가 7 Å 내지 10 Å 범위인 것인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 치수가 12 Å 내지 15 Å 범위인 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 계면활성제인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 조성물이 보조 계면활성제를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 단일 사슬 DNA, 콜린산의 염 및 상기 염의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 $d(GT)_n$ 사슬로부터 선택되고, 여기서 n은 15와 35 사이의 정수인 것인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 콜레이트, 데옥시콜레이트, 타우로데옥시콜레이트 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 매질이 다수의 수성 요오딕사놀 농도를 포함하고, 상기 구배는 일정 범위의 농도 밀도를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 유체 매질이 수성의 비이온성 유체 매질인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 접촉이 원심분리 동안에 상기 구배의 불변 지점에서 이루어지고, 상기 불변 지점은 상기

나노튜브 조성물의 부력 밀도(buoyant density)와 동일한 밀도를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 하나 이상의 분리 분획을 단리하는 것을 포함하며, 상기 분획 각각은 상기 구배와 등밀도성인 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 나노튜브가 고압 일산화탄소 공정, Co-Mo 촉매 공정, 및 레이저 어블레이션(laser ablation) 공정으로부터 선택되는 공정에 의해 제조된 것이고, 상기 나노튜브의 길이는 상기 제조 공정에 의해 결정되는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 반복되는 분리를 포함하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 하나 이상의 상기 반복되는 분리가 그 이전의 분리 중 하나에서 표면 활성 성분, 매질, 매질 밀도 구배 및 매질 pH 중 적어도 하나를 변화시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

밀도 구배를 포함하는 유체 매질을 제공하고;

단일벽 탄소 나노튜브 및 하나 이상의 표면 활성 성분의 혼합물을 포함하는 조성물과 상기 매질을 접촉시키고, 이때 상기 혼합물은 일정 범위의 나노튜브 직경을 포함하고;

상기 구배를 따라 상기 혼합물을 분리시키기에 적어도 부분적으로 충분한 회전 속도 및 시간 중 적어도 하나로 상기 매질과 상기 조성물을 원심분리시키고;

상기 매질로부터 상기 혼합물의 나노튜브를 직경에 따라 선택적으로 분리시키는 것

을 포함하는, 단일벽 탄소 나노튜브를 직경에 따라 분리시키는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 분리된 나노튜브를 분광광도법으로 확인하고, 상기 확인은 상기 나노튜브의 흡수 스펙트럼과 기준 스펙트럼을 비교하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 분리된 나노튜브를 형광측정법으로 확인하고, 상기 확인은 상기 나노튜브의 방출 스펙트럼과 기준 스펙트럼을 비교하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 분리된 나노튜브의 직경이 구배 밀도에 따라 증가하는 것인 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 분리된 나노튜브가 하나 이상의 키랄형을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 나노튜브가 둘 이상의 키랄형을 포함하며, 반복되는 분리를 포함하여 상기 구배를 따라 상기 키랄 나노튜브를 분배(partition)하는 것인 방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 반복되는 분리를 포함하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 하나 이상의 반복되는 분리가 그 이전의 분리 중 하나에서 표면 활성 성분, 매질, 매질 밀도 구배 및 매질 pH 중 적어도 하나를 변화시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

제17항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 계면활성제인 방법.

청구항 26

제17항에 있어서, 상기 유체 매질이 수성의 비이온성 유체 매질인 방법.

청구항 27

유체 밀도 구배 매질; 및 하나 이상의 표면 활성 성분 및 다수의 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물 을 포함하며, 상기 나노튜브는 일정 범위의 직경, 키랄형 및 전자적 유형 중 적어도 하나를 포함하는 것인, 단일벽 탄소 나노튜브를 분리하기 위한 장치.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 나노튜브가 최대 20 Å의 직경 치수를 포함하는 것인 장치.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 나노튜브가 7 Å 내지 15 Å 범위의 직경 치수를 포함하는 것인 장치.

청구항 30

제27항에 있어서, 상기 유체 밀도 구배 매질이 수성의 비이온성 유체 매질인 장치.

청구항 31

제27항에 있어서, 상기 유체 밀도 구배 매질이 다수의 수성 요오딕사놀 농도를 포함하는 것인 장치.

청구항 32

제27항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 단일 사슬 DNA, 콜린산의 염 및 상기 염의 조합으로부터 선택되는 것인 장치.

청구항 33

제27항에 있어서, 상기 표면 활성 성분이 계면활성제인 장치.

청구항 34

제33항에 있어서, 보조 계면활성제를 포함하는 장치.

청구항 35

제27항에 있어서, 상기 나노튜브 중 일부가 상기 장치로부터 선택적으로 분리되는 것인 장치.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 나노튜브가 다른 나노튜브 부분의 치수와 0.6 Å 이상 차이나는 치수를 포함하는 것인 장치.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 나노튜브가 한 키랄형으로 되어 있는 것인 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 출원은 2005년 3월 4일에 출원된 선행 미국 가출원 No. 60/658,502로부터의 우선권 이점을 청구하고 있으며, 상기 출원은 전체로서 본원에 의해 참고문헌으로 포함된다.

[0002] 미국 정부는 모두 노스웨스턴 대학(Northwestern University)에 제공된 미국 국립 과학 재단으로부터의 기금 No. DMR-0134706 및 No. EEC-0118025 및 에너지부로부터의 기금 No. DE-FG02-00ER45810/A001에 따라 본 발명에 대한 특정 권리들을 갖는다.

배경 기술

[0003] 분자 전자공학, 광-전자공학 및 생물학적 감지 분야에 있어서, 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)를 다량으로 이용하는 것은 물리적 구조, 전자적 유형, 및 밴드 갭이 동일한 SWNT들을 필요로 할 것이다. 현재의 합성 방법들은 상이한 물리적 구조 및 전기적 성질을 갖는 나노튜브들의 혼합물을 제조하기 때문에, 이러한 일차원적인 재료들을 제조 후 분리하기 위한 방법의 개발이 필요하다. 이러한 목적에 대하여, 조절된 전기적 파괴, 이중전기영동, 및 어떠한 유형의 나노튜브와도 선택적으로 반응하는 화학적 잔기들을 사용하여 금속성 SWNT로부터 반도체성(semiconducting) SWNT를 분리하는 데 있어서의 진전이 보고되었다.

[0004] SWNT는 다양한 분리 기법, 예를 들어 음이온 교환 매질, 나노튜브-측벽의 양성자화 및 오존화, 및 탄소 나노튜브의 광-유도 산화와 연결되어 사용되어 왔다. 하지만, 그러한 절차들은 나노튜브를 화학적으로 또는 구조적으로 변형시켜, 그의 특성 및 유용성을 훼손할 위험이 있다. 따라서, 효율적이고 경제적인 분리 방법에 대한 검색은 당업계에서 여전히 남아있는 과제이다.

[0005] <발명의 요약>

[0006] 상기에 비추어 보았을 때, 본 발명의 한 가지 목적은 탄소 나노튜브들을 분리하고, 그에 따라 상기 개관한 것들을 포함하는 선행 기술의 다양한 결점 및 단점들을 극복하는 것과 관련된 하나 이상의 방법 및/또는 시스템을 제공하는 것이다. 당업자는 본 발명의 하나 이상의 측면들이 특정 목적들을 만족시킬 수 있는 반면에, 하나 이상의 다른 측면들은 특정의 다른 목적들을 만족시킬 수 있다는 것을 이해할 것이다. 각각의 목적은 모든 면에 있어서, 본 발명의 모든 측면에 동일하게 적용되지 않을 수 있다. 따라서, 하기 목적들은 본 발명의 임의의 한 측면에 관해서 선택적으로 이해될 수 있다.

[0007] 본 발명의 한 가지 목적은 공유 나노튜브 변형이 있거나 없는, 하나 이상의 분리 방법들을 제공하는 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 직경 또는 길이 치수에 무관하게, 다양한 나노튜브 제조 기법에 상용성이 있고, 그에 따라 실제적인 크기 규모에서의 나노튜브 분리를 가능케 하는 방법 및 관련 시스템을 제공하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 기존의 자동화와 결합되어 사용될 수 있고, 상업적으로 유용한 양의 제조하기 위해 확장될 수 있는 그러한 분리 방법 및 시스템을 제공하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적, 특징, 및 이점들은 요약 및 특정 실시태양에 대한 하기 설명들로부터 명백할 것이며, 탄소 나노튜브의 제조 및 특성 및 관련 분리 기법에 관하여 지식있는 당업자에게 쉽게 명백할 것이다. 그러한 목적, 특징, 장점 및 이점들은 수반하는 실시예, 데이터, 도면 및 그로부터 단독으로 도출되거나 본원에 포함된 참고문헌들을 고려하여 도출되는 모든 합리적인 추론과 함께 고려하였을 때, 상기로부터 명백할 것이다.

[0011] 부분적으로, 본 발명은 밀도 구배를 사용하여 탄소 나노튜브들을 분리하는 방법에 관한 것일 수 있다. 그러한 방법은 밀도 구배를 포함하는 유체 매질을 제공하고; 그러한 매질과 직경 및/또는 키랄형(chirality)이 다양한 탄소 나노튜브들의 혼합물, 및 하나 이상의 표면 활성 성분들을 포함하는 조성물을 접촉시키고; 매질 구배를 따라 나노튜브 혼합물을 분리하는데 적어도 부분적으로 충분한 시간 및/또는 회전 속도로 매질 및 조성물을 원심 분리하는 것을 포함할 수 있다. 그러한 방법은 나노튜브 직경 및/또는 키랄형에 있어서 제한되지 않는다. 특정 실시태양에서, 단일벽 나노튜브들은 독립적으로 최대 약 20 Å의, 또는 그 이상의 직경 치수들을 가질 수 있다. 이와는 무관하게, 특정 실시태양에서는, 직경들이 약 7 내지 약 10 Å 범위일 수 있지만, 다른 특정 실시태양에서는 직경들이 약 12 내지 약 15 Å 범위일 수 있다.

[0012] 탄소 나노튜브는 본 발명을 인지하는 당업자에 의해 이해되는 종류의 표면 활성 성분과의 조성물로 제공될 수 있다. 일반적으로, 그러한 성분은 특정 유체 매질과 결합되어, 나노튜브 응집을 감소시키는 기능을 할 수

있다. 특정 실시태양에서, 그러한 성분은 넓은 범위의 단일 사슬 DNA 성분들로부터 선택될 수 있다. 특정의 다른 실시태양들에서, 그러한 성분은 하나 이상의 콜린산의 염 및 그의 조합들로부터 선택될 수 있다. 전자에 관해서, 그러한 성분은 d(GT)_n 사슬로부터 선택될 수 있으며, 여기서 n은 약 15와 약 35 사이의 정수일 수 있지 만, 이에 제한되지는 않는다. 후자에 관해서, 그러한 성분은 콜레이트, 데옥시콜레이트, 타우로데옥시콜레이트 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0013] 본 발명에 유용한 유체 매질은 어느 정도 적어도 부분적인 분리를 방해하는 탄소 나노튜브 응집에 의해서만 제한된다. 따라서, 수성 및 비수성 유체는 본원에서 설명되는 분리 기법에 사용하기 위한 밀도 구배를 매질에 제공하도록 일정 범위의 농도들에 걸쳐서 상기 유체에 가용성이거나 분산성이 임의의 물질과 결합되어 사용될 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 그러한 물질은 이온성 또는 비이온성일 수 있으며, 그의 비제한적인 예에는 각각, 무기 염 및 알코올이 포함된다. 특정 실시태양에서, 하기에 보다 완전히 예시되는 바와 같이, 그러한 매질은 일정 범위의 수성 요오딕사놀 농도 및 상응하는 농도 밀도들의 구배를 포함할 수 있다. 마찬가지로, 하기에 예시되는 바와 같이, 본 발명의 방법은 원심분리 구획의 길이 및/또는 원심분리 각에 영향받는 구배 기울기 (slope)에 의해 영향받을 수 있다.

[0014] 매질의 정체 또는 밀도 구배에 무관하게, 조성을 접촉은 원심분리 전에 구배 내 임의의 지점에서 또는 그 위에서 상기 언급한 하나 이상의 나노튜브 조성을 도입시키는 것을 포함할 수 있다. 특정 실시태양에서, 그러한 조성을 원심분리 과정에 걸쳐서 실질적으로 불변일 수 있는 구배를 따라 특정 위치에서 도입될 수 있다. 하기에 보다 완전히 설명되는 이유들로 인해, 그러한 불변 지점은 유리하게는, 거기에 도입되는 나노튜브 조성물(들)의 부력 밀도에 대략 해당하는 밀도를 갖도록 결정될 수 있다.

[0015] 충분한 원심분리 후에, 매질 또는 나노튜브 혼합물을 적어도 한 분획은 매질로부터 분리될 수 있으며, 그러한 분획(들)은 구배를 따라 특정 지점에서 등밀도일 수 있다. 단리된 분획은 해당하는 치수 또는 화학적 특성에 의해 확인하였을 때, 당업계에 공지된 하나 이상의 기법에 의해 제조된 나노튜브에 해당할 수 있다. 이와는 무관하게, 임의의 그러한 매질 및/또는 나노튜브 분획이 후속 정제 또는 분리를 위해 사용되거나, 임의적으로 다른 유체 매질에 재도입될 수 있다. 따라서, 본 발명의 그러한 방법은 반복되는 분리들을 포함할 수 있다. 특정 실시태양에서, 매질 조건 또는 파라미터들은 서로 다른 분리들에 있어서 일정하게 유지될 수 있다. 하지만, 특정의 다른 실시태양에서는, 하나 이상의 반복되는 분리는 하나 이상의 앞선 분리들에 관해서, 하나 이상의 파라미터, 예를 들어(단, 비제한적임) 표면 활성 성분(들), 매질의 정체, 매질 밀도 구배 및/또는 매질 pH를 변화시키는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 부분적으로, 본 발명은 또한 단일벽 탄소 나노튜브를 직경에 의해 분리하는 방법에 관한 것일 수 있다. 그러한 방법은 밀도 구배를 포함하는 유체 매질을 제공하고; 상기 매질과, 직경이 상이한 단일벽 탄소 나노튜브들의 혼합물 및 하나 이상의 표면 활성 성분을 포함하는 조성을 접촉시키고; 구배를 따라 혼합물을 분리하기에 적어도 부분적으로 충분한 시간 및/또는 회전 속도로 매질과 조성을 원심분리하고; 매질로부터 나노튜브 혼합물의 적어도 한 그룹 또는 일부를 직경에 의해 선택적으로 분리하는 것을 포함할 수 있다. 본원의 다른 부분에서 보여지는 바와 같이, 선택적으로 분리된 나노튜브는 분광광도법 및/또는 형광측정법으로 확인될 수 있으며, 그러한 확인은 상응하는 기준 스펙트럼에 대해서 흡수 및/또는 방출 스펙트럼을 비교하는 것을 포함한다.

[0017] 나노튜브의 직경 치수는 구배 밀도 및 그에 따른 그의 위치에 따라 증가한다. 선택적으로 분리된 그러한 나노튜브는 하나 이상의 키랄형을 포함할 수 있다. 그러한 나노튜브가 2 이상의 키랄형을 포함하는 경우, 선택 단계는 구배를 따라 키랄형들을 추가로 분배(partition)하기 위하여, 본원의 다른 부분에서 보여지는 바와 같은 반복되는 분리를 포함할 수 있다. 그렇게 함에 있어서, 하나 이상의 그러한 분리는 하나 이상의 앞선 분리들에 비해, 표면 활성 성분, 매질의 정체, 매질 밀도 구배, 및/또는 매질 pH를 변화시킴으로써 달라질 수 있다.

[0018] 부분적으로, 본 발명은 또한 탄소 나노튜브를 분리하는 시스템에 관한 것일 수 있다. 그러한 시스템은 유체 밀도 구배 매질, 및 하나 이상의 표면 활성 성분 및 일정 범위의 키랄형들 및/또는 직경 치수들을 포함하여 매질의 구배를 따라 위치하는 탄소 나노튜브들을 포함하는 조성을 포함할 수 있다. 직경 치수는 나노튜브 제조에 사용되는 합성 기법에 의해서만 제한된다. 비제한적으로, 직경 치수는 4 Å 미만, 또는 약 4 Å 내지 약 7 Å, 또는 4 Å 내지 약 15 Å, 또는 15 Å 초과의 범위일 수 있다. 마찬가지로, 그러한 시스템 중의 나노튜브는 키랄형에 의해 제한되지 않는다. 비제한적으로, 그러한 키랄형은 본원에서 논의되는 임의의 하나 또는 조합으로부터 선택될 수 있다. 이와는 무관하게, 유체 밀도 구배 매질 및 하나 이상의 표면 활성 성분 (보조계면활성제의 존재 또는 부재)은 본원의 다른 부분에서 논의되는 고려사항들에 비추어 선택될 수 있다.

[0019] 특정 실시태양에서, 그러한 시스템의 나노튜브는 직경, 예를 들어 본원에서 설명되는 기법을 사용하여 비교하였

을 때, 해당하는 제조 공정 및/또는 상업적인 공급원에 해당할 수 있는 직경에 따라 선택적으로 분리될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 분리된 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일벽 나노튜브이지만 제한적이지는 않음)는 약 7 Å 내지 약 15 Å 범위의 직경을 갖고, 그러한 직경으로 확인될 수 있다. 비제한적으로, 본 발명의 사용을 통해 이용가능한 선택성은 약 0.6 Å 미만의 직경만큼 상이한 탄소 나노튜브들의 분리에 의해 나타내어질 수 있다. 추가 지표로서, 그러한 직경 범위 내의 나노튜브들은 실질적으로 하나(n, m)의 키랄형 또는 (n, m) 키랄형들의 혼합물일 수 있다(여기서 n 및 m 은 나선 중심을 나타냄).

발명의 상세한 설명

[0038]

본 발명의 특정 실험들을 예시하기 위하여, 밀도 구배 초원심분리를 사용하여 밀도 및/또는 키랄형에 의한 SWNT들의 등밀도 분리 작업을 보였다. 이점은 밀도 구배 초원심분리의 확장가능한 특성과 민감성에 관한 것이다. 추가의 고려사항으로서는, 그러한 플랫폼에 독특한 전자적, 광학적 및 기계적 특성을 상당히 저하시킬 수 있는 탄소 나노튜브의 공유 변형이 존재하지 않는다. 이극성 전계 효과 트랜지스터와 같은 전자 및 광전자 장치의 생성과 관련된 크기 규모의, 길이가 약 0.1 내지 약 1 μm 인 대표적인 SWNT들의 분리가 설명되었지만, 밀도 구배 원심분리가 다른 비관련 분야에 있어서 보다 큰 분자량에 대해 점점 더 효율적이라는 것이 밝혀졌기 때문에 보다 긴 나노튜브들의 (직경 및/또는 키랄형에 의한) 등밀도 분리 또한 이용가능하다.

[0039]

SWNT들의 단리에 있어서, 단일 사슬 DNA는 요오딕사놀 수용액과 같은 밀도 구배 매질 중에서 SWNT를 분산시키는 효율 및 그의 안정성으로 인해 계면활성제로서 사용될 수 있다. DNA 랩핑된 SWNT는 문헌 절차를 따라, HiPCO (고압 일산화탄소) 또는 CoMoCAT(Co-Mo 촉매) 공정 중 어느 하나에 의해 제조되는 나노튜브를 사용하여 제조된다. 문헌 [M. J. O'Connell et al, Science 297, 593 (2002)]; 및 [S. M. Bachilo et al, J. Am. Chem. Soc. 125, 11186 (2003)] 참조. 요오딕사놀(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, Inc.))의 수성 희석액을 밀도 구배 매질로서 사용하고, pH 8.5로 완충시켰다(20 mM 트리스 (히드록시메틸) 아미노메탄). 초기 밀도 구배는 1.5 mL 의 25% ($p=1.14 \text{ g mL}^{-1}$) 및 40% w/v ($p=1.21 \text{ g mL}^{-1}$) 또는 1.0 mL 의 25%, 32.5% ($p=1.17 \text{ g mL}^{-1}$), 및 40% w/v 요오딕사놀 중 어느 하나를 적층시킴으로써 생성하고, 대략 선형의 구배를 확산을 통해 형성시켰다(도 1A 참조). 나노튜브는 확산 후에 구배 꼭대기에 후속적으로 적층시키거나(도 1B), 확산 전에 32.5% 층 중에 포함시켰다(도 7 참조). 나노튜브 분리 도중에, 요오딕사놀 매질 또한 재분포되었으며, 밀도 구배의 기울기는 시간에 따라 증가하였다(도 1A).

[0040]

174,000 g에서 밀도 구배 중에서의 SWNT의 침강을 초원심분리 후 3, 7, 8.75 및 10.5 시간에 모니터링하였다(도 1B - 1F). 초기에는, SWNT가 고밀도 쪽으로 이동하고, 그의 공간적 분포는 넓어졌다(도 1B - 1C). 나중에는, 침강이 느려지고, SWNT들이 단리 정도 및 물리적 구조에 따라 구배 중에서 해당하는 등밀도점을 향해 수렴하였다(도 1D - 1F). 10.5 시간 후, SWNT들은 3개의 구별되는 그룹들로 분리되었다.

[0041]

도 2A는 이러한 3개의 구별되는 그룹들의 사진이며, 이들은 또한 SWNT들을 초기에 구배의 중심에 위치시킨 경우에도 형성되었다(도 7 참조). 제1 그룹($1.11\text{-}1.17 \text{ g cm}^{-3}$)은 상이한 색상의 예리한 밴드들로 분할되는 단리된 나노튜브들을 제공하였다. HiPCO 물질에 있어서, 저밀도부터 고밀도로, 이들 밴드들은 자주색, 녹색, 그리고 오렌지색으로 나타났다(도 2A). CoMoCAT 물질의 경우에도 이들 밴드들이 형성되었지만, 비교해 보면, 꼭대기 밴드는 다른 것들보다 상당히 더 진했다. 두 물질 모두에 있어서, DNA 랩핑된 SWNT를 초기 가공하는 동안의 초음파 강도 또는 시간이 증가함에 따라, 이들 유색 밴드들은 보다 진해지고, 보다 농축되었다. SWNT들은 길이에 있어서, 약 0.1 내지 약 1 μm 로 달라졌다(도 2B). 제2 그룹($> 1.17 \text{ g cm}^{-3}$)은 회색의 무색상이었고, 보다 큰 밀도(밴드 없음)에서 넓게 분포된 SWNT들로 이루어져 있다. 마지막 그룹은, 펠렛이 원심분리 튜브의 바닥에 형성되었으며(도 2A), DNA로 싸인 나노튜브 용액을 큰 응집체 및 불용성 물질을 제거하기 위해 원심분리하기 전에 먼저 정제하는 경우에는 형성되지 않았다(도 1B - 1F).

[0042]

상이한 색상의 밴드들이 형성된 것은 나노튜브들이 전자적 또는 물리적 구조에 의해 분리되었다는 것을 강하게 시사한다. DNA 랩핑된 SWNT의 분리를 보다 정량적으로 특성화하기 위해서, 구배를 원심분리 후에 25 μl 분획들로 분획화하였다. 각 분획의 광학 흡수 스펙트럼을 측정하여, 반도체성 SWNT의 상이한 키랄형들의 분포를 밀도의 함수로서 특성화하고, 구체적으로 문헌에 따라, 문헌 값들과 비교하기 위해, 900-1340 nm 범위에서 반도체성 튜브의 1차 광학 전이(E_{11s})를 조사하였다. (광학 흡수 스펙트럼은 금속성 나노튜브의 특성화에는 보다 덜 적합하며, 상기 나노튜브는 전형적으로 보라색 및 자외 영역의 보다 높은 에너지에서 보다 넓은 전이를 갖는다). 유색 밴드를 함유하는 영역으로부터의 분획들에 있어서, 상이한 반도체성 키랄형으로부터의 상대적 흡수율 세기는 밀도에 따라 달라진다(도 3A-3B). 이 영역 내의 보다 작은 밀도에서, 보다 짧은 파장에서 1차 광학 전이를

갖는 나노튜브의 농도 및 흡수율 세기는 증강되었다. 이러한 증강은 밀도가 증가함에 따라 보다 긴 파장으로 이동하였다.

[0043] 이와는 대조적으로, 무색상의 제2 그룹에서는, 상이한 반도체성 키랄형으로부터의 흡광도 세기는 밀도에 따라 달라지지 않았다. 대신에, 밀도 구배 중 이 영역에서, 1차 전이로 인한 광학 흡수 스펙트럼 중의 피크들이 보다 낮은 에너지로 이동하였고, 넓어졌다(도 3C). 관찰된 적색-이동 및 피크의 넓어짐이, 증가된 요오딕사놀 농도의 효과가 아니라는 것을 확실하게 하기 위하여, 단리된 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼의 불변성을 60% w/v 이하의 요오딕사놀 용액 중에서 확인하였다($\rho = 1.32 \text{ g ml}^{-1}$).

[0044] 원심분리 후 10.5 시간에서의 구배 중 밀도의 함수로서의 직경이 상이한 나노튜브들의 분포를 E_{11s} 전이에 상응하는 광학 흡광도 중 6개의 피크를 사용하여 정량화하였다. 도 4A에는, 실시예 4를 참고하여, 흡광도 중 각 피크의 진폭이 밀도에 대해 플롯팅되어 있다. 각 분포는 거의 평균 밀도를 중심으로 하고 있으며, 상기 평균 밀도는 파장이 증가함에 따라 보다 높은 밀도로 이동한다. CoMoCAT 방법에 의해 제조되고, 문헌과 일치하는 SWNT에 있어서, 이러한 흡수율 피크들 각각은 튜브들 중 어느 하나 또는 두 키랄형에 주로 해당한다(하기 표 1).

표 1

근 IR 흡수율 피크

λ_{11s} (nm)	키랄형	직경 (Å)
929	(9,1)	7.57
991	(6,5), (8,3)	7.57, 7.71
1040	(7,5)	8.29
1134	(8,4), (7,6)	8.40, 8.95
1199	(8,6)	9.66
1273	(9,5), (8,7)	9.76, 10.32

[0046] CoMoCAT 방법에 의해 제조된 DNA 랩핑된 SWNT 단리물에 대한 근 IR에서의 6개의 광학 흡광도 피크 각각을 주로 반도체성 SWNT의 어느 하나 또는 두 키랄형으로부터의 공명 1차 광학 전이에 대해 지정하였다. 문헌 [S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11186-11187 (2003)] 참조.

[0047] 도 4B에는, 평균 밀도가 이들 피크들 중 각각에 대한 평균 직경에 대해 플롯팅되어 있다. 평균 밀도는 직경에 따라 일정하게 증가하며, 가장 큰 밀도 변화는 가장 작은 직경에서 나타난다. 표 1에 열거된 6개의 광학 전이 중 세 가지는 2개의 상이한 나노튜브 키랄형들로부터 유래한다. 이러한 이중 피크의 선 모양에서 가능한 변이로부터 나타나는 오차를 설명하기 위해서, 2개의 키랄형들의 직경의 차이를 포함하는 오차 막대를 도 4B의 직경-치수에 포함시켰다.

[0048] 밀도 구배 중에서 입자들을 분리하는 것은 침강 계수 또는 부력 밀도의 차이로 인해 가능할 수 있다. 이러한 경우에, SWNT를 유색 밴드들로 조직화하는 것은 나노튜브들 사이에서 침강 속도의 차이가 가장 두드러지는 경우 같은 원심분리 시간 때문에 관찰되지 않으며(도 1C), 직경에 의한 분리는 침강 계수보다는 부력 밀도의 차이에 의해 유도된다고 결론내려질 수 있다. (당업계의 기타 분리 기법들을 사용하여 상관된 길이 의존성이 보여진 것을 이해하기 위하여, 원자힘 현미경법을 사용하여 몇 가지 분획들로부터 단리된 나노튜브들을 특성화하였다. 실시예 17 참조. 길이 의존성은 관찰되지 않았으며, 이는 부력 밀도에 있어서의 차이가 나노튜브 직경의 차이를 직접적으로 가져온다는 것을 뒷받침한다.)

[0049] 랩핑되지 않은 공동 있는 실린더로서 나노튜브를 처리한 단순하고 기하학적인 모델을 사용하면, 나노튜브 부피당 고유 질량(intrinsic mass)이 $3.1 \text{ D}^{-1} \text{ g cm}^{-3} \text{ nm}$ 로서, 직경 D에 따라 반비례적으로 달라지는 것으로 예상된다(실시예 5 참조). 직경과의 반비례 관계는 실험적으로 관찰된 것과 반대되며, 밀도를 심하게 과대평가하며, 단일 사슬 DNA의 음전하를 띠고, 고도로 수화된 당-포스페이트 골격의 큰 영향을 과소평가한다. 임의의 이론이나 작동 방식에 제한되지 않으면서, 수화된 DNA를 나타내는 일정한 두께(~ 2-3 nm)의 캡슐화되는 층을 포함시킴으로써, DNA-SWNT 복합체의 부력 밀도는 실험적으로 관찰된 크기($1.11\text{-}1.17 \text{ g cm}^{-3}$)로 감소되고, 직경에 따라 밀도가 증가하는 보다 정확한 경향이 만들어진다. 다시, 비제한적으로, 그러한 경향은 나노튜브 직경이 증가함에 따라 감소하는 노출된 나노튜브 부피에 대한 외부의 캡슐화된 층의 부피(두께는 일정함)의 비를 고려함으로

써 정성적으로 이해될 수 있다. 따라서, 보다 직경이 큰 나노튜브는 보다 작은 것보다 비교적 덜 수화된다.

[0050] 회색의 무색상 영역 중의 SWNT는 다발로 응집되거나, 단리될 수 있지만 유색 밴드를 형성하는 것들보다는 더 적은 DNA에 의해 랩핑될 수 있다. SWNT 다발은 나노튜브-물 계면에서 결합된 수화의 효과를 감소시키는, 감소된 표면적-대-부피 비로 인해서 개개의 나노튜브보다 더 큰 부력 밀도로 침강될 것으로 예상된다. 보다 적은 DNA로 덮히게 되면 결합된 수화를 감소시키고, 또한 보다 큰 부력 밀도를 야기할 것이다. 다발 중의 SWNT의 광학 전이는 다발의 금속성 부분에서의 전자-비편재화 및 빠른 비-발광(non-radiative) 재조합으로 인해 넓어지고, 적색-이동할 것으로 예상된다. 유사하게, 적색-이동 및 넓어짐은 또한, 나노튜브 표면에 대한 매우 극성이고 비결합된 물의 접근성을 향상시킴으로써 DNA 덮힘이 감소된 경우에도 예상된다. 결과적으로, 감소된 DNA 덮힘 및 SWNT 응집 모두는 도 3C에서 보여지는 광학 흡수 스펙트럼에 대한 신뢰성 있는 설명을 제공한다.

[0051] 도 4B로부터, 밀도 구배 원심분리는 평균적으로 직경이 보다 작은 나노튜브(8 Å)의 보다 적은 키랄형들을 제조하는, CoMoCAT 방법에 의해 성장시킨 것들과 같은, 직경이 보다 작은 나노튜브들을 분리하는데 가장 효과적인 것으로 보여진다. 도 5는 CoMoCAT 방법에 의해 제조된 SWNT들의 흡수 스펙트럼을 비교한다. 분리 후, 주로 (9,1), (6,5) 및 (8,3) 키랄형들(직경 7.57 Å, 7.57 Å, 7.82 Å)의, 직경이 7.6 Å에 가까운 SWNT의 좁은 분포가 증강되었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 929 및 991 nm에서의 흡광도의 진폭은 분리 후, 각각 5.3 및 3.5 배로 증강되었다. 이와는 대조적으로, 직경이 보다 큰 나노튜브의 키랄형들(구체적으로, (7,5), (8,4), (7,6), (8,6), (9,5) 및 (8,7) 키랄형)의 농도는 상당히 덜 증폭되었다. 이러한 증강 및 구체적으로, 직경이 단 0.7 Å 만큼 상이한 (6,5) 및 (7,5) 키랄형 사이의 분리는 밀도 구배 원심분리의 고도의 선택성을 보여준다.

[0052] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 수성 요오덕사놀은 통상적이고, 널리 사용되는 비이온성 밀도 구배 매질이다. 하지만, 당업자들 각각에 의해 또한 이해되는 바와 같이, 우수한 효과를 갖는 다른 매질이 사용될 수 있다. 보다 일반적으로는, 선택한 유체 또는 용매 중에 안정하거나, 가용성이거나, 분산성이 임의의 물질 또는 화합물이 밀도 구배 매질로서 사용될 수 있다. 일정 범위의 밀도들은 그러한 물질 또는 화합물을 상이한 농도로 유체 중에 용해시킴으로써 형성될 수 있으며, 예를 들어, 밀도 구배는 원심분리 튜브 또는 구획 중에 형성될 수 있다. 보다 실제적으로, 매질 선택에 관하여, 탄소 나노튜브는 또한, 관능화 여부에 관계 없이, 유체/용매 또는 얻어지는 밀도 구배 내에서 가용성이거나 안정하거나, 분산성이어야 한다. 마찬가지로, 실제적인 측면에서, 선택한 용매 또는 유체 중에서의 그러한 물질 또는 화합물의 한계 가용도에 의해 결정되는, 구배 매질의 최대 밀도는 적어도, 특정 매질에 대한 특정 탄소 나노튜브의 부력 밀도만큼은 커야 한다.

[0053] 따라서, 본 발명에 관해서, 단일벽 탄소 나노튜브가 안정하다면, 즉 유용한 분리를 어느 정도 방해할 정도로 응집되지 않는다면, 임의의 밀도 구배 매질이 사용될 수 있다. 요오덕사놀 대신에 사용될 수 있는 것에는 무기 염(예를 들어, CsCl, Cs₂SO₄, KBr 등), 다가 알코올(예를 들어, 수크로스, 글리세롤, 소르비톨 등), 다당류(예를 들어, 폴리수크로스, 텍스트란 등), 요오덕사놀을 비롯한 기타 요오드화 화합물(예를 들어, 디아트리조에이트, 니코덴츠 등) 및 콜로이드성 물질(예를 들어, 퍼콜이지만 이에 한정되지는 않음)이 포함되지만, 이들에 한정되지는 않는다.

[0054] 그러한 한 가지 매질은 완전히 만족스럽지는 않는 것으로 보였지만, 적어도 조사된 특정 조건 하에서는, 적합한 밀도 구배 매질을 선택하기 위한 한 가지 고려사항을 예시한다. 예를 들어, DNA로 랩핑된 단일벽 탄소 나노튜브의 분리는 요오덕사놀 및 CsCl을 포함하는 수성 밀도 구배 매질 중에서 시도되었다. 하지만, 사용된 특정 조건 하에서, 나노튜브들은 응집되는 것으로 관찰되었고, 이는 아마도 비교적 고농도의 세슘 및 염소 이온에 의해 유도된 정전기적 스크리닝 효과 때문일 것이다. 이와는 대조적으로, 비이온성 요오덕사놀 단독을 사용한 경우에는 응집이 관찰되지 않았다.

[0055] 본원에 설명된 앞선 결과 및 기타 결과들에도 불구하고, 본 발명의 방법은 이온성 밀도 구배 매질의 사용을 포함하도록 확장될 수 있다. 하지만, 나노튜브가 안정할지라도, 그러한 매질은 전형적으로, 높은 수 친화성 및 물삼투압농도를 가지며, 이는 나노튜브와 그와 관련된 표면 활성 성분들의 탈수를 야기할 수 있으며, 분리에 영향줄 수도 있고, 그렇지 않을 수도 있는 보다 큰 유효 부력 밀도를 야기할 수 있다.

[0056] 적합한 밀도 구배 매질을 선택함에 있어서 고려될 수 있는 다른 파라미터들에는 확산 계수 및 침강 계수가 포함되며(비제한적임), 이를 모두는 초원심분리 동안에 얼마나 빠르게 구배가 재분포되는지를 결정할 수 있다. 일반적으로, 구배가 얇을수록, 보다 큰 확산 계수 및 보다 작은 침강 계수가 바람직하다. 예를 들어, 퍼콜은 다른 매질에 비해 비교적 수 친화성이 낮은 비이온성 밀도 구배이다. 하지만, 이는 높은 침강 속도와 작은 확산 계수를 갖기 때문에, 빠른 재분포 및 급격한 구배를 야기한다. 비용이 다른 고려사항이 될 수 있지만, 본 발명의 방법은 매질이 반복해서 재활용되고 재사용될 수 있기 때문에 그러한 우려를 완화시키는 경향이 있다. 예를

들어, 수성 요오덕사놀이 다른 밀도 구배 매질에 비해 비교적 비싸지만, 여러 분리 시스템에 잇따라서 재사용하기 위하여 재활용될 수 있으며, 요오덕사놀은 고수율로 효율적으로 회수된다.

[0057] 밀도 구배 초원심분리는 또한, 다른 계면활성제로 캡슐화된 SWNT를 분리하는데 거의 동등한 효과로 사용되었다. 많은 계면활성제들이 단일 사슬 DNA보다 비용이 매우 적게 들기 때문에, 그러한 변형법은 경제적으로 유리할 수 있다. 예를 들어, 100 g 규모의 시그마-알드리치(미주리주 세인트루이스)로부터의 콜린산나트륨(98% 순도, \$ 0.62/g)과 알파-DNA(Alpha-DNA)(캐나다 몬트리올)로부터 제공된 가장 큰 규모(150 mg 규모, 순도는 98%보다 훨씬 낮음)로 제조된 d(GT)₂₀ 서열의 단일 사슬 DNA(\$ 2242.80/g)을 비교하는 경우, 그 차이는 현저하다. 본 방법(들)에 의한 성공적인 분리는 콜린산의 염과 같은 계면활성제, 예를 들어 콜린산나트륨, 데옥시콜린산나트륨, 및 타우로데옥시콜린산나트륨을 사용하여 얻어졌다. 밀도 구배 중에서의 분리는 또한, 본 발명을 인지한 당업자에게 공지되어 있을 다른 계면활성제를 사용하여 얻어진다.

[0058] 키랄형 분리와 같은 다른 실시태양들에서, 밀도 구배 원심분리는 여러번 반복될 수 있으며, 그에 의해 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 분리의 정도가 반복할 때마다 개선될 수 있다. 예를 들어, 원치 않는 키랄형의 제거는 연속적으로 반복되는 밀도 구배 원심분리에 의해 이루어질 수 있다. 뿐만 아니라, SWNT를 캡슐화하는 계면활성제는 반복되는 사이에 변형되거나 변화될 수 있으며, 밀도와 물리적 구조 및 전자적 구조 사이의 관계가 계면활성제/캡슐화 층의 함수로서 변화할 것이기 때문에, 이는 보다 추가적인 분리 정제를 가능케 한다.

[0059] 본 발명을 예시하기 위하여, DNA 랩핑된 SWNT를 직경으로 분리하는 것을 요오덕사놀의 밀도 구배를 이용하여 증명하였다. 원심분리 동안에, 단리된 DNA 랩핑된 SWNT들은 밀도 구배 중에서 유색 밴드($1.11 - 1.17 \text{ g cm}^{-3}$)들로 분리되었다. 비관능화된 SWNT들에 대해 예상한 것과는 반대의 경향으로, DNA 랩핑된 SWNT의 측정 밀도는 나노튜브의 직경이 증가함에 따라 증가하였다. 이 방법은 HiPCO 및 CoMoCAT 방법 모두에 의해 성장된 $0.1 - 1 \mu\text{m}$ 길이의 나노튜브들에 성공적으로 적용되었으며, 크기에 따라 외부 관능화 또는 표면의 상대적 수화가 달라지는 다른 나노구조들을 분리하는데에 쉽게 적용될 수 있다. 밀도 구배 초원심분리를 사용하여 직경으로 SWNT들을 분리하는 것은 매우 확장가능하고, 자동화가능한 방법이며, 이는 응집되고 단리된 SWNT들을 분리하는데 이미 사용된 장비를 사용한다. 이 방법은 (다른 분리 기법들과 함께 사용될 수 있음) 다량의 나노튜브계 기기를 생성하는데 직경, 키랄형, 및 전자적 밴드 캡에 있어서 균일한 나노튜브 집단이 필요할 분자 전자공학, 광전자공학, 및 생물학적 감지 분야에 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

실시예

[0060] 하기 비제한적인 실시예 및 데이터들은 탄소 나노튜브 분리를 위한 밀도 구배 매질의 제조 및 사용을 포함하는 본 발명의 방법 및/또는 시스템에 관한 다양한 측면 및 특성을 예시하며, 그의 확인은 본원에 설명된 종류의 분광학 기법들을 사용하여 이루어질 수 있다. 선행기술과 비교하였을 때, 본 방법 및 시스템은 놀랍고도 그로부터 예상할 수 없고, 그와 상반되는 결과 및 데이터들을 제공한다. 본 발명의 유용성이 몇 가지 방법 및 그와 함께 사용될 수 있는 밀도 구배 매질 및 표면 활성 성분들을 사용함으로써 예시되지만, 당업자들은 본 발명의 권리범위와 동등한 다른 다양한 매질 및 표면 활성 성분들로 거의 동등한 결과들이 얻어질 수 있다는 것을 이해 할 것이다.

실시예 1

SWNT의 단리

[0063] 공지된 문헌 방법을 변형함에 있어서, 1 mg의 원 SWNT를 0.1 M NaCl 및 1 mg ml^{-1} 의 단일 사슬 DNA의 수용액 중에 분산시켰다(문헌 [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.; Walls, D. J. Science 2003, 302, 1545-1548]을 또한 참조, 상기 문헌은 전체로서 참고문헌으로 본원에 포함되어 있음). HiPCO 및 CoMoCAT 방법에 의해 제조한 원 SWNT는 각각, 카본 나노테크놀로지스(Carbon Nanotechnologies, Inc.) 및 사우스웨스트 나노테크놀로지스(Southwest Nanotechnologies, Inc.)로부터 구입하였다. 표준 텔염에 의해 정제한 단일 사슬 DNA (GT)₂₀은 알파 DNA(캐나다 온타리오)로부터 구입하였다. SWNT의 응집체 및 다발은 배쓰(bath) 초음파기(모델 3510, 브랜슨(Branson)) 또는 용액 내에 침지된 원추형 확장부(tapered extension)와 커플링된 호른(horn) 초음파기(소닉 디스멤브레이터(Sonic Dismembrator) 550, 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific))를 사용하여 분열시켰다. 배쓰 및 호른 초음파 처리 시간은 0 내지 90분 범위이

었다. 초음파 처리 후, $40 \mu\text{l}$ 또는 $439 \mu\text{l}$ 의 1 mg ml^{-1} 용액을 각각, 유색 분리의 디지털 이미지를 획득하거나, 분획화 및 이어지는 광학 흡수 스펙트럼의 특성화를 위해서 밀도 구배 중에서 분리하였다.

[0064] 실시예 2

[0065] 밀도 구배의 확산

[0066] 상이한 요오딕사놀(도 6) 희석액들을 적층한 후에, 대략 선형의 구배가 확산을 통해 형성될 수 있도록, 원심분리 튜브를 60분 동안 $\sim 85^\circ$ 로 기울였다.

[0067] 실시예 3

[0068] 밀도 구배의 분획화

[0069] 초원심분리 후, 변형된 베크만(Beckman) 분획 회수 시스템을 사용하여 상향 대체 기법에 의해 구배를 분획화하였다([J. M. Graham, Biological centrifugation (BIOS Scientific Publishers, Limited, ebrary, Inc., 2001), pp. 210]). 플루오리너트(Fluorinert) FC-40($p \sim 1.85 \text{ g ml}^{-1}$, 시그마-알드리치)을 수-불흔화성 대체 매질로서 사용하고, 이를 25 또는 $100 \mu\text{l}$ 의 스텝으로 22-케이지 스테인레스 스틸 튜브를 통해 0.5 ml 분 $^{-1}$ 의 속도로 모터 제어되는 주사기 펌프(PHD 2000, 하바드 어페러투스(Harvard Apparatus, Inc.))로 원심분리 튜브의 바닥으로 도입시켰다. 밀도 구배의 밀도 프로파일을 측정하기 위해, $100 \mu\text{l}$ 분획을 수집하고, 보정된 마이크로피펫 및 전자 저울을 사용하여 각 분획의 공지된 부피의 질량을 측정함으로써, 각 분획의 밀도를 $\pm 1\%$ 의 오차 내에서 측정하였다. 구배 중 위치의 함수로서 밀도 구배 중 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여, 밀도 구배를 $25 \mu\text{l}$ 분획들로 파스(parse)하였다. 첫 번째 구배를 f1으로 번호매기고, 각 분획을 구배의 꼭대기로부터 아래로 번호매겼다. 파스 후, 가시광선 및 근 IR에서 캐리(Cary) 500 분광광도계(바리안(Varian, Inc.))를 사용하여 광학 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여 각각의 $25 \mu\text{l}$ 분획을 $850 \mu\text{l}$ 부피로 희석하였다.

[0070] 당업자가 이해하는 바와 같이, 다양한 다른 분획화 기법들이 나노튜브 분리를 지속하면서 원심분리 후에 사용될 수 있다. 그러한 기법들에는 흡입(메니스커스(meniscus) 또는 텐스 엔드 퍼스트(dense end first)의 방식으로), 상향 대체, 튜브 천자, 튜브 슬라이싱, 구배 가교 및 이어지는 추출, 및 퍼스톤 분획화가 포함된다.

[0071] 실시예 4

[0072] 백그라운드 제거

[0073] 측정한 광학 흡수 스펙트럼으로부터 천천히 변화하는 백그라운드 흡광도 효과를 제거하기 위해, 괴장에 대한 측정한 광학 흡광도의 도함수를 사용하고(도 8), 2개의 가정을 세웠다. 첫째, SWNT의 일차 광학 전이의 선 형상은 비어의 법칙(Beer's law)에서 예상되는 바와 같이, 농도에 관해서 일정하다고 가정하였다. 일정한 선 형상은 도함수가 흡광도 진폭에 직접적으로 비례할 것이라는 것을 의미한다. 이 경우, 상대적 흡광도 진폭은 도함수를 사용하여 측정될 수 있다. 둘째, 백그라운드 흡광도(잔류 탄소질 불순물, π -플라스몬의 공명의 꼬리 및 이탈 공명, 인접 흡광도 피크로부터)는 일차 광학 전이 근처에서의 변이와 비교하였을 때 괴장에 관하여 천천히 변화한다고 가정하였다(문헌 [J. S. Lauret et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003)], [T. Hertel, R. Fasel, G. Moos, Appl. Phys. A 75, 449 (2002)], [R. Saito, H. Kataura, Topics in Applied Physics 80, 213 (2001)]). 단리된 반도체성 SWNT의 일차 광학 전이의 선 폭이 비교적 좁은 약 25 meV 로 측정되었으므로, 이는 합리적인 가정이다(문헌 [M. J. O'Connell et al., Science 297, 593 (JuI 26, 2002)], [M. S. Arnold, J. E. Sharping, S. I. Stupp, P. Kumar, M. C. Hersam, Nano Lett. 3, 1549 (2003)], [M. S. Arnold et al., Proc. of SPLE 5359, 376 (2004)]). 나아가, 본원에서 연구된 6개의 전이들 사이의 간격은 25 meV 보다 상당히 더 크다(표 1). 천천히 변화하는 백그라운드는 백그라운드 흡광도의 도함수가 충분히 작고, 무시될 수 있다는 것을 의미한다. 괴장에 관한 백그라운드 흡광도의 작은 선형 변이를 더욱 제거하기 위하여, 광학 흡광도에 있어서 각 피크의 왼쪽 및 오른쪽에 대한 도함수의 최대 절대값을 평균내었다. 흡광도 진폭으로서의 이 평균값은 도 4에 나타나 있다.

[0074] 실시예 5

[0075] 부력 밀도 모델

[0076] SWNT의 부력 밀도를 표현하는 단순한 모델은 상기에 제시된 바와 같으며, 이 부분에서 보다 구체적으로 더욱 설명된다(도 9를 또한 참조). 직경이 D인 SWNT의 질량은 표면적과 그레핀의 시트 밀도 p_s 를 곱한 것으로서 나타

낼 수 있다. DNA 랩핑 및 관련된 수화를 설명하기 위해서, 일정 두께 t 및 밀도 ρ_{ext} 의 외부 층을 포함시켰다. 따라서, 랩핑되고 수화된 나노튜브의 부피당 질량은 하기로 나타내어진다.

$$\rho_{NT} := \frac{\rho_s \pi D + \rho_{ext} \pi \left(\left(\frac{D}{2} + t \right)^2 - \frac{D^2}{4} \right)}{\pi \left(\frac{D}{2} + t \right)^2}$$

[0077]

[0078] 진공 중 SWNT에 있어서($t=0$, $\rho_{ext}=0$), 이 수학식은 하기와 같이 단순화됨으로써, 부력 밀도가 직경에 반비례한다.

$$\rho_{NT} := \frac{4 \rho_s}{D}$$

[0079]

[0080] 이러한 단순식 하에서, 부력 밀도는 직경이 증가함에 따라 감소하며, 이는 본원의 실험적 관찰과 상충된다. 나아가, 예상 ρ_s 가 $7.663 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-3}$ 인 그래핀 시트에 있어서는, 부력 밀도가 $3.1 \text{ D}^{-1} \text{ g cm}^{-3} \text{ nm}^{-3}$ 으로 주어지며, 이는 SWNT 밀도의 측정값을 상당히 과대평가하는 것이다.

[0081]

DNA 랩핑 및 수화 층을 고려함으로써, 부력 밀도는 실험적으로 관찰된 크기로 감소된다. DNA 랩핑되고 수화된 SWNT에 대한 부력 밀도가 1.15 g cm^{-3} 이고, ρ_{ext} (요오딕사놀 중의 유리 DNA의 부력 밀도 측정값(S2))에 대한 상부 경계가 1.12 g cm^{-3} 이라고 가정하는 것은 외부 두께 t 가 3 nm 라는 것을 의미한다. 하지만, 단일 사슬 DNA가고 종횡비의 SWNT의 표면 상에서 연장된 형태로 되기 때문에, 보다 작은 ρ_{ext} 이 합리적일 수 있다. ρ_{ext} 가 1.08 g cm^{-3} 이라고 가정하면, t 는 2 nm 로 감소한다. 나아가, 이러한 외부의 수화된 층을 포함시킴으로써, 직경이 증가함에 따라 부력 밀도가 증가하는 경향은 또한, 본원의 실험에서 사용된 것들의 범위 내의 직경을 갖는 SWNT들과 일치한다($0.76 - 1.03 \text{ nm}$ - 표 1). 직경에 대한 부력 밀도의 도함수는 하기와 같이 나타내어 진다.

$$-\frac{4(D\rho_s - 2\rho_st + \rho_{ext}Dt)}{(D+2t)^3}$$

[0082]

[0083] 따라서, 부력 밀도는 직경이 하기와 같이 나타내어지는 임계 직경 D_{max} 까지 증가함에 따라 증가한다.

$$\frac{2\rho_st}{\rho_s + \rho_{ext}t}$$

[0084]

[0085] ρ_s 가 $7.663 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-3}$ 이고, ρ_{ext} 가 1.08 g cm^{-3} 이며, t 가 2 nm 인 경우, 예상 D_{max} 는 1.11 nm 이다. ρ_{ext} 가 1.12 g cm^{-3} 이고, t 가 3 nm 인 경우, 1.05 nm 의 보다 작은 D_{max} 가 예상된다.

[0086]

실시예 6

[0087]

콜레이트 계면활성제의 사용을 보이기 위하여, 단일벽 탄소 나노튜브를 초음파 처리를 통해 이들 계면활성제 용액의 부피 당 1-5 중량%로 ml 당 최대 1 mg의 농도에서 분산시켰다. 그리고 나서, 불용성 물질 및 조절 응집체를 22°C 에서 14분 동안 벡만-코울터(Beckman-Coulter) TLA 100.3 회전자에서 54 k rpm으로 초원심분리하여 제거하였다. 이러한 초원심분리 후에, 상등액을 경사분리하고, 밀도 구배 중에서의 분리를 위해 보관하였다.

[0088]

원칙적으로, 밀도 구배 원심분리를 구현하기 위해서 임의의 회전자 기하구조가 사용될 수 있지만, 계면활성제 캡슐화된 SWNT를 분리하는 데에는 2개의 구체적인 원심분리 회전자는 유형이 우수한 효과를 갖고 사용된다. 첫 번째 유형의 원심분리 회전자는 고정각 벡만-코울터 TLA 100.3 회전자이고, 두 번째는 벡만-코울터 SW41 스윙-버켓 회전자이다. 밀도 구배는 상이한 밀도의 용액들을 원심분리 튜브 내로 직접 적층시키고, 구배가 거의 선형인 공간 분포로 확산되기를 기다림으로써 형성된다. 개별 층들은 다양한 비로 계면활성제 용액과 밀도 구배 매질을 혼합시킴으로써 형성되고, 일부 경우에 있어서는 각 층은 일정한 pH로 완충된다. 옵티프렙(Optiprep) (물 중 60% w/v 요오딕사놀)을 밀도 구배 매질로 사용하였다. 계면활성제로 캡슐화시킨 SWNT를 적어도 한 층 내로 혼합시킴으로써, 밀도 구배 내로 혼입시킬 수 있었다.

- [0089] 콜린산나트륨, 테옥시콜린산나트륨, 및 타우로데옥시콜린산나트륨으로 캡슐화된 SWNT들의 성공적인 분리가 TLA 100.3 회전자에서 보여졌다. TLA 100.3 회전자에 대한 구배는 3 층으로부터 형성되었으며, 각각은 부피가 1 ml 이었다. 바닥으로부터 꼭대기까지 구배는 요오딕사놀 부피 당 40 중량%, 20 중량%, 그리고 5 중량%이었다. 계면활성제로 캡슐화된 SWNT를 층 부피 당 20 중량% 또는 5 중량% 내에 포함시켰다. 수직축으로부터 ~75°로 원심분리 튜브를 기울이면서 1시간 동안 확산시켜, 원심분리 전에 거의 선형의 밀도 구배를 얻었다. 64 krpm에서 9시간 동안 22°C에서 원심분리한 후에, DNA 랩핑된 SWNT에 대해 상기 설명된 바와 같이, 원심분리 튜브를 베만 원추형 캡을 사용하여 상향 대체 기법을 이용하여 분획화시켰다.
- [0090] 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT의 성공적인 분리는 SW41 원심분리 회전자에서도 보여졌다. SW41 회전자에 대한 구배는 6 층으로부터 형성되었으며, 각각은 부피 및 요오딕사놀 농도에 있어 다양하였다. 2개의 약간 상이한 구배들이 구현되었다. 첫 번째 유형의 구배에서는, 꼭대기부터 바닥까지 부피가 2.185, 2.185, 2.185, 0.875, 1.785, 및 1.785 ml이고, 요오딕사놀이 10.62, 14.00, 17.36, 19.72, 21.77 및 24.52 % w/v인 층들을 사용하였다. 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT를 부피가 0.875 ml인 층 중에 포함시켰다. 두 번째 유형의 구배에서는, 꼭대기부터 바닥까지 부피가 2.535, 2.535, 2.535, 0.875, 1.260, 및 1.260 ml이고, 요오딕사놀이 10.89, 14.79, 18.69, 21.31, 22.96, 24.9% w/v인 층들을 사용하였다. 여기에서도, 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT들을 부피가 0.875 ml인 층 중에 포함시켰다. 적층한 후, 요오딕사놀의 공간 분포가 거의 선형이 될 때까지 18시간 동안 튜브를 수직으로 세워두었다. 40 krpm에서 24.5 시간 동안 22°C에서 원심분리한 후, 원심분리 튜브를 피스톤 그레이디언트 프랙셔네이터(Piston Gradient Fractionator)(모델 152, 바이오콤프 인스트루먼츠(BioComp Instruments, Inc.); 캐나다 뉴브런스윅)를 사용하여 분획화시켰다.
- [0091] 전자적 구조 및 물리적 구조에 의한 유사한 분리는 양 구배 모두에 대해 관찰되었다(도 10 참조). 분리는 다양한 범위의 구배 매질, 기울기, 밀도 오프셋, 원심분리 속도, 원심분리 온도, 및 구배 중 탄소 나노튜브의 초기 공간적 위치에 걸쳐서 가능하다.
- [0092] 분획화 후, 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 분리는 분리된 분획들의 광학 특성을 측정함으로써 분석한다. 수집한 분획들을 0.8-1.0 ml 부피로 희석하고, 본원의 다른 부분에서 설명되는 바와 같이, 광학 분광광도법 또는 형광측정법을 사용하여 연구하였다.
- [0093] 실시예 7
- [0094] 본 실시예의 결과는 여러 번의 반복된 초원심분리를 하였을 때 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 SWNT들의 분리가 개선되었음을 성공적으로 보여준다. SWNT들을 콜린산나트륨으로 캡슐화하고, TLA 100.3 및 SW41 회전자 모두에서 여러 번 반복하였다. 상기 설명한 바와 같이 한 번의 분리 반복 후, 물리적 구조 및 전자적 구조로 농축된 특정 탄소 나노튜브 분획을, 첫 번째 구배와 동일한 두 번째 밀도 구배에 포함시켰다. 동일한 원심분리 및 분획화 파라미터들을 두 번째 반복에서 사용하였다. 도 11A-B를 참고하여, 분리는 2번의 반복 각각에 있어서 개선되었으며, 이는 이 과정이 특정 분리 또는 정제를 위하여 원하는 만큼 많은 반복수로 반복될 수 있다는 것을 보여준다.
- [0095] 보다 구체적으로, 도 11A 및 11B를 참고하여, TLA 100.3 회전자에서의 두 번째 분리 반복 후에 광학 흡수 스펙트럼을 취하였다. 첫 번째 반복 전의 초기 CoMoCAT 물질의 흡수 스펙트럼을 도 10A에 도시하였다. 한 번의 분리 반복 후의 2개의 상이한 분획들(f16 및 f20)을 도 10C에 도시하였다. 그리고 나서, 한 번의 반복 후의 f16 분획을 두 번째 밀도 구배에서 추가로 정제하였다. 얻어진 개선된 스펙트럼을 도 11A에 도시하였다. (A)에서, (6,5) 키랄형과 같이 가장 작은 직경을 갖는 나노튜브가 농도에 있어서 더욱 농축된 반면, 보다 큰 과장에서 일차 광학 전이를 갖는 보다 큰 직경의 나노튜브는 농도가 감소하였다. 뿐만 아니라, 밀도 구배 중에서 한 번의 원심분리 반복 후의 분획 f20을 두 번째 밀도 구배에서 추가로 정제하였다. 얻어진 개선된 스펙트럼을 도 11B에 도시하였다. (B)에서, (6,5) 키랄형(본래 CoMoCAT 물질에서 우세했음)이 대부분 제거된 반면, 보다 큰 직경에서의 키랄형들이 증강되었다.
- [0096] CoMoCAT 방법에 의해 제조되고, SW41 회전자를 사용한 밀도 구배에서의 분리 후에 콜린산나트륨에 의해 분산된 SWNT의 형광 방출/여기 맵을 도 11C-F에 나타내었다. (C) 초기 CoMoCAT 물질. (D) 한 번의 분리 반복 후의, (6,5) 키랄형에 거의 동등한 직경(7.6 Å)을 갖는 SWNT의 선택. (E) 두 번째 분리 반복 후의, (6,5) 키랄형의 재선택. 이 도면에서, (6,5) 키랄형(7.6 Å)이 우세하다는 것은 명백하다. (7,5) 키랄형은 거의 완전히 억제되었다(8.2 Å). (8,3) 키랄형(7.7 Å) 및 (9,2) 키랄형(8.0 Å)은 여전히 뚜렷하다. (F) (D)에 도시된 물질에 대한 두 번째 분리 반복 후의, 두 번째 반복에서의 (7,5) 키랄형의 선택. (E) 및 (F)에 도시된 분획들은 동일한 밀도 구배로부터 유래되었지만, 분획 (F)는 (E)보다 더 큰 밀도에서 수집하였다. (F)에서는 (7,5) 키랄형

이 우세하였다. 추가의 밀도 구배 초원심분리 반복은 개선된 분리를 가능케 할 것이다.

[0097] 실시예 8

한 번의 반복 후에 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 분리의 질을 개선시키기 위해, 보다 얇은 밀도 구배를 사용하였다. 초원심분리 동안에, 요오딕사놀이 원심분리장(centrifugal field)에서 원심분리 튜브의 바닥을 향해 재분포되므로, 요오딕사놀 구배는 시간에 따라 급격해진다. TLA 100.3 회전자로 가능한 것보다 얇은 밀도 구배를 얻기 위해서, 보다 긴 원심분리 튜브 및 SW 41 회전자를 사용하였다. SW 41 원심분리 튜브의 중심부(바닥과 꼭대기 사이의 중간)에서의 밀도 구배의 기울기는 40 krpm, 22°C에서 최대 30시간의 초원심분리 동안에 비교적 변화하지 않고 남아있을 것이다(도 12). SW 41 및 TLA 100.3 원심분리 튜브를 사용하는 경우의 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 분리의 질에 있어서의 차이를 각각, 도 10D 및 또 10C에 나타내었다.

[0099] 대표적인 회전자 기하구조는 도 12A에 나타내었으며, 이는 백만으로부터 상업적으로 입수가능하다. 도 12B는 TLA 100.3 회전자에서 초원심분리하는 동안의 요오딕사놀의 재분포를 정량화한 실험 데이터를 보여준다. 밀도 구배의 급격함은 초원심분리 후 최초 3.5 시간 내에 모든 공간적 위치에서 증가한다. 40 krpm, 22°C에서의 0, 6, 12, 18, 24 및 30시간 동안의 요오딕사놀 재분포의 예측을 도 12C에 나타내었다. 원심분리 튜브의 중앙부의 밀도 구배 영역은 얕게 남았다(도면 중에서 사각형 표시되고 라벨링됨). (이 예측을 위해 람(Lamm)식을 수치적으로 계산하였다. 백만 XL-A 초원심분리를 사용하여, 각각 확산 계수, 침강 계수 및 요오딕사놀의 비부피(specific volume)에 상응하는 파라미터 D_idx, s_idx, 및 phi_idx를 측정하였다. 요오딕사놀의 점도(eta)는 요오딕사놀의 농도의 함수이며, 점도 및 농도의 관계는 제조자로부터의 옵티프렙에 대한 제품 정보에 포함된 점도 데이터로부터 결정되었다.) TLA 100.3 회전자에 비해, SW41 회전자를 사용한 개선된 분리의 예들은 각각, 도 10D 및 10C에 도시되어 있다.

[0100] 실시예 9

[0101] SWNT를 랩핑하는데 사용된 DNA 사슬을 변화시킴으로써, 밀도 구배 중에서 물리적 구조 및 전자적 구조에 의해 분리시킬 수 있다. 상기에서 설명되는 바와 같이, d(T)₃₀ 및 d(C/T)₆₀ 뿐 아니라, d(GT)₂₀의 단일 사슬 DNA 서열이 사용될 수 있으며, 여기서 C/T는 각각의 염기가 C 또는 T인 랜덤한 서열을 나타내며, 합성된 세트 중의 각 사슬은 랜덤하게 상이함). 두 경우 모두에서, 분리의 질은 d(GT)₂₀에 비해 감소하였다(도 13A). 상이한 길이의 d(GT)_n(여기서, n은 5, 10, 20 또는 30) 또한 조사하였다. 물리적 구조 및 전자적 구조에 의한 최적의 분리는 n이 30일 때 관찰되었으며, 분리의 질은 n이 감소함에 따라 감소하였고(도 13B), 이는 d(GT)_n 사슬의 길이가 증가함에 따라 분리가 보다 양호한 양(positive)의 경향을 나타낸다.

[0102] 실시예 10

[0103] 분광광도법을 사용하여 분리된 분획들을 분석을 보충하기 위해서, 형광 여기-방출 스캔을 사용하였다. 바칠로(Bachilo) 및 공동연구자들에 의해 보여진 바와 같이, SWNT를 광학적으로 흥분시키고, 여기 광장을 변화시킴으로써, 분리된 SWNT의 특정 분획의 키랄형(n,m) 구성을 보다 양호하게 결정할 수 있다(문헌 [S. M. Bachilo et al Science 298, 2361-2366 (2002)]). 도 11C-F에는, 형광 강도가 분리된 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT의 다양한 분획들에 대한 방출 및 여기 광장에 대해 플로팅되어 있다.

[0104] 실시예 11

[0105] 초원심분리 전에 불변 지점에서 SWNT들을 적층하고, 불변 지점의 밀도를 SWNT의 부력 밀도에 맞춤으로써 단 3.5 시간 안에 분리를 달성하였다. 밀도 구배가 보다 급격해지더라도 시간에 따라 밀도가 거의 일정하게 유지되는 원심분리 튜브 중의 공간 지점이 있는데, 이를 본원에서는 불변 지점이라고 부른다(도 14A). 초원심분리 전에 이 불변 지점에 SWNT들을 도입시키고, 불변 지점의 밀도를 SWNT의 부력 밀도에 맞춤으로써, SWNT가 그의 등밀도 지점에 도달하도록 침강되어야 하는 거리가 최소화되며, 이는 전자적 구조 및 물리적 구조에 의한 보다 빠른 분리를 가능케 한다(도 14B). TLA 100.3 회전자에서 d(GT)₂₀-SWNT를 사용함으로써 그러한 효과는 성공적으로 보여지며, 이러한 개념은 캡슐화 층에 관계없이 적용될 것이다. SWNT의 부력 밀도는 캡슐화 층의 함수이고, 밀도 구배는 부력 밀도 및 불변 지점에서의 초기 밀도가 실질적으로 들어맞도록 오프셋되어야 한다. 하지만, 불변 지점의 공간적 위치가 구배의 점도에 따라 달라질 것이기 때문에, 불변 지점은 약간 이동될 것이다. 그럼에도 불구하고, 캡슐화 층에 관계없이 효과는 동일할 것이다.

[0106] 실시예 12

- [0107] 밀도 구배 중에서 계면활성제 캡슐화된 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)의 상이한 키랄형들 사이의 상대적 분리는 구배의 pH를 변화시키거나, 보조 계면활성제를 사용함으로써 조정될 수 있다.
- [0108] 도 15A-C를 참고하면, 이들 플롯들은 분리 후 구배 내의 밀도의 함수로서의 SWNT의 특정 키랄형들의 농도를 도시한다. (6,5), (7,5) 및 (9,5)/(8,7) 키랄형들이 왼쪽으로부터, 하기 캡슐화제/조건의 경우에 대해 분획의 함수로서 플로팅되어 있다: (A) 콜린산나트륨, 완충액 없음, (B) 콜린산나트륨, 20 mM 트리스 완충액, pH ~ 8.5, (C) 보조 계면활성제로서 나트륨 도데실 슬레이트을 첨가한 콜린산나트륨(중량 기준으로 ~ 1:4 SDS:Na콜레이트). 20 mM 트리스 완충액을 첨가하여 pH를 증가시킴으로써, (7,5) 키랄형을 보다 낮은 분획 번호 및 보다 낮은 부력 밀도로 이동시켰다(B). 나트륨 도데실 슬레이트와 같은 보조 계면활성제를 첨가함으로써, (7,5) 및 (9,5)/(8,7) 키랄형들을 보다 큰 밀도로 이동시켰다. 따라서, 분리 조건을 조정함으로써, 구체적인 (n,m) 키랄형들의 단리가 최적화될 수 있다. ((9,5)/(8,7) 키랄형들은 1270 nm 근방에서의 일차 광학 전이의 겹침으로 인해 함께 플로팅된다.) (밀도는 분획 #가 증가함에 따라 증가한다.)
- [0109] 실시예 13
- [0110] 레이저 어블레이션에 의해 성장시킨 SWNT 또한, 밀도 구배 중에서 전자적 구조 및 물리적 구조에 의해 분리될 수 있다. HiPCO 또는 CoMoCAT 방법에 의해 성장시킨 SWNT(직경 7-10 Å)와는 다르게, 레이저 어블레이션에 의해 성장시킨 SWNT는 전형적으로 직경이 더 크다(~12-15 Å). 본 실시예의 결과는 본 방법이 큰 직경 범위의 나노튜브에 확장될 수 있다는 일반성을 보여준다.
- [0111] 도 16의 사진을 참고하면, 밀도 구배 중에서의 원심분리 후에, 레이저 어블레이션에 의해 성장시킨튜브(CNI Inc., 평균 직경 10-16 Å)는 밀도에 의해 다양한 색상의 밴드들로 분리되며, 이는 전자적 구조에 의한 분리를 시사한다. 광학 흡수 스펙트럼에서, 분획 #과 밀도(분획 #가 증가함에 따라 밀도가 증가함)에 있어 다양한 피크들의 강도의 차이는 또한, 레이저 어블레이션에 의해 성장시킨 SWNT가 전자적 구조에 의해 분리되고 있음을 보여준다.
- [0112] 데이터들은 또한, 밀도 구배 중에서 금속성 SWNT 및 반도체성 SWNT 사이의 분리가 가능하다는 것을 보여줄 수 있다. 일차 금속성 전이(E_{11}^{m})는 500-800 nm 사이에서 시각적으로 보여질 것이라고 여겨진다. 그렇다면, 이는 금속성 SWNT가 f32 중에 존재하지만, f20과 f26에서는 제거되었음을 나타낸다. 확인을 위해 라만 분광법을 측정하였다. (반도체성 SWNT에 대한 이차 및 삼차 전이는 각각, 800-1200 nm(E_{22s}) 및 400-800 nm(E_{33s})로부터 확인하였다. 반도체성 SWNT에 대한 일차 전이(E_{11s})는 보다 높은 과정에 존재하며, 물 흡수로 인해 측정될 수 없었다.) 이와는 무관하게, 상이한 색상의 많은 밴드들을 갖는 사진 및 분획 #에 따라 달라지는 광학 흡수 스펙트럼은 레이저 어블레이션에 의해 성장시킨 SWNT 또한 밀도 구배 중에서 전자적 구조에 의해 분리될 수 있음을 보여준다.
- [0113] 실시예 14
- [0114] 원형 이색성(CD)(왼쪽 꼬임 및 오른쪽 꼬임 방향의 원형으로 편광된 빛의 광학 흡광도의 차이)을 콜린산나트륨 계면활성제를 사용하여 밀도 구배 중에 분리된 계면활성제 캡슐화된 SWNT에 대해 측정하였다. 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT의 CD 시그널은 밀도에 따라 달라졌다. CD 시그널은 밀도 구배 중에서 분리되지 않은 대조군 용액에서 측정된 것보다 훨씬 강했고, 이는 콜린산나트륨과 같은 키랄 계면활성제의 사용이 키랄형이 동일한 (n,m) 왼쪽 꼬임 SWNT 및 오른쪽 꼬임 SWNT 사이의 분리를 가능하게 할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0115] 실시예 15
- [0116] 밀도 구배 중에서 콜린산나트륨 캡슐화된 SWNT를 연속적으로 분리함으로써, 특정의 목표 키랄형의 SWNT의 단리 정도가 개선된다. 도 18을 참고하면, 2개의 별도의 실험들이 3번의 원심분리 반복 후의 (6,5) 및 (7,5) 키랄형의 단리를 보여준다. 제1 및 제2 주기에서는, 완충액이나 보조 계면활성제가 이용되지 않았다. 제3 주기에서는, 20 mM 트리스 완충액을 (6,5) 및 (7,5) 키랄형 및 보다 큰 직경들(도 10B에서 (9,5)/(8,7) 키랄형들에 대해 관찰된 것과 밀도 분포가 유사함) 사이의 분리를 개선시키기 위해 첨가하였다.
- [0117] 실시예 16
- [0118] 밀도 구배 원심분리 후에 SWNT의 분획들로부터 계면활성제 및 매질을 제거하기 위한 당업계에 공지된 많은 방법들이 사용될 수 있다. 매질, 밀도 구배 또는 분리 회수에 무관하게, 탄소 나노튜브는 추가의 사용 또는 특성화를 위해 단리될 수 있다. 그러한 한 가지 방법에서, 분획화된 계면활성제 캡슐화된 SWNT를 계면활성제 또는 밀

도 구배 매질에 결합하는 것보다 더 강하게 SWNT에 결합하는 관능화된 기재 상에 침착시켰다. 보다 구체적으로, 관능화된 Si(111) 기재를 3-아미노프로필트리에톡시실란(APS)과 함께 본래의 SiO₂ 산화물로 캡핑시켰다. 밀도 구배 원심분리 후의 계면활성제 캡슐화된 SWNT 한 방울(나트륨 도데실 슬레이트 부피 당 2 중량%로 희석됨)을 APS 관능화된 기재 상에 침착시켰다. 물 중에서 기재를 세정한 후, 계면활성제 또는 밀도 구배 매질을 갖지 않는 표면 상에서, 노출된 나노튜브를 관찰하였다(원자힘 현미경 사용). 높이를 분석함으로써, 나노튜브가 노출되어 있음을 확인하였고, 이는 계면활성제 또는 밀도 구배 매질이 없는 SWNT의 공지된 값들과 일치하였다.

[0119] 다른 단리 방법으로는 하기가 포함된다: (1) 투석: 나노튜브의 문자량(>>10,000 달톤)과 계면활성제 및 밀도 구배 매질의 문자량(예상 문자량 ~ 1,000 달톤) 사이에서 컷오프를 갖는 투석 막을 사용함으로써, 계면활성제와 밀도 구배 매질을 제거할 수 있다. (이 방법은 산업적으로 확장된다). (2) 여과: SWNT의 길이보다 짧은 기공 크기를 갖는 막 필터를 사용함으로써, 막 상에서는 나노튜브를 "포획"하면서, 계면 활성제 및 밀도 구배 매질을 막을 통해 통과시킬 수 있다. 물/용매를 이용하여 막 상에 포획된 나노튜브들을 연속적으로 세정함으로써, 모든 계면활성제 및 밀도 구배 매질을 궁극적으로 제거한다. (이 방법 또한 산업적으로 확장된다.) 그리고 나서, 나노튜브는 추가의 가공/적용을 위해 필터로부터 제거된다.

[0120] 실시예 17

[0121] 원자힘 현미경(AFM)을 사용하여, 분리된 HiPCO-성장 SWNT의 길이를 특성화하였다. 분리 및 분획화 후, 25 μl 분획의 분리된 SWNT 각각을 805 μl 0.1 M NaCl 및 20 μl 1 M 트리스(트리스(히드록시메틸)아미노메탄)으로 희석시켰다. 그리고 나서, 20 μl의 각 희석된 분획을 10 μl의 20 mM NiCl₂ 및 10 μl의 탈이온수와 혼합하였다. 5-10 μl의 이 혼합물을 120초 동안 새로 절단한 운모 상에 침착시키고 나서, N₂ 공기 4 건(gun)을 사용하여 송풍시켰다. 잔류 요오딕사놀 및 염을 제거하기 위해, 각각의 샘플을 그 후, 30초 동안 200 m¹의 탈이온수 중에 세정하였다. 분획 66, 70, 72 및 82(표시되지 않음)의 (6 μm)² 영역을 영상화하였다(CP 리서치(Research), 간헐 접촉 방식, 1024 x 1024 해상도). 분명하게 나노튜브가 아닌 표면 상의 물체(75 nm보다 짧거나, 종횡비가 3:1 보다 적은 물체)는 무시하였다. 길이를 측정할 수 없을 정도로 교차된 나노튜브 또한 무시하였다.

[0122] 전체, 305, 584, 442 및 58개의 나노튜브를 각각, 분획 66, 70, 72 및 82로부터 분석하였다. 길이의 평균 및 표준 편차를 표 2에 정리하였다.

표 2

[0123] 길이 데이터

D	평균 길이	표준 편차
f66	262 nm	238 nm
f70	272 nm	280 nm
f72	311 nm	290 nm
f82	252 nm	281 nm

[0124] 본 발명의 원리가 구체적인 실시태양과 관련되어 설명되었지만, 이들 설명들은 예시적으로만 첨가된 것이고, 어떠한 방식으로도 본 발명의 권리범위를 제한하고자 의도된 것이 아니라고 분명하게 이해되어야 한다. 예를 들어, 본 발명의 보다 넓은 측면과 일치하도록, 그러한 방법은 이용가능한 금속성 탄소 나노튜브의 분리에 보다 구체적으로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1A는 원심분리 전과 후의 밀도 구배 프로파일이다. 원심분리 동안에, 요오딕사놀은 재분포되었다. 도 1B 내지 1F는 초원심분리 전과 초원심분리 후 3.5, 7, 8.75 및 10.5 시간의 밀도 구배에서의 SWNT 침강을 보여준다. 초기에는, 나노튜브가 구배의 꼭대기에서 출발하여, 침강 속도를 달리하면서, 보다 높은 밀도를 향해 아래로 이동하였다. 7시간 후에, SWNT들은 구배 중에서 해당하는 등밀도점들로 수렴하기 시작하였다. 밀도에 따라 분리하기 전에 큰 응집체 및 불용성 물질은 제거하였다. 도 2A에서와는 대조적으로, 원심분리 튜브의 바닥에는 펠렛이 형성되지 않았다. 얻어지는 SWNT 분포의 광학 밀도가 유사해지도록 각 부분에서 사용한 SWNT들의 초기 농도를 조정하였다. 부분 C 및 D에 사용한 SWNT들의 밀도는 각각, 부분 B, E, 및 F에 사용한 것보다 4배 및 2배이었다.

- [0021] 도 2A는 원심분리한 지 10.5시간 후에 관찰한 SWNT들의 세 영역의 근접 사진이다. 여기에서는, HiPCO로 성장시킨 SWNT가 도시되었다. (i) 상이한 색상의 밴드들로 분할된 단리된 SWNT($1.11\text{--}1.17 \text{ g cm}^{-3}$). 상이한 색상의 관찰은 SWNT들이 물리적 또는 전자적 구조에 따라 분리되었다는 것을 강하게 시사한다. DNA 랩핑(wrapping)된 SWNT를 제조하는 동안 초음파 시간 또는 강도를 증가시키면, 유색 밴드가 더 진해지고, 보다 농축된다. (ii) 보다 높은 밀도에서의 회색의 무색상인 넓게 분포된 SWNT($> 1.17 \text{ g cm}^{-3}$). (iii) 응집체 펠렛 및 불용성 물질. 분리 전에 응집체 및 불용성 물질을 수성 나노튜브 분산액으로부터 제거한 경우에는, 영역 iii은 형성되지 않는다(도 1에서 관찰된 바와 같음). 도 2B는 등밀도 분리 후 SWNT들의 대표적인 비접촉 방식의 원자힘 현미경도이다. HiPCO 공정에 의해 성장시킨 (A)의 부분 i의 녹색 밴드(도 3A로부터의 분획 70)로부터의 SWNT를 새로 철단된 운모 기재 상으로 침착시켰다. 나노튜브는 길이가 $0.1\text{--}1 \mu\text{m}$ 로 다양했다.
- [0022] 도 3은 분리 및 분획화 후의 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼이다. 도 3A 및 3B는 각각, HiPCO 및 CoMoCAT로 성장시킨 SWNT를 사용한 유색 밴드로부터의 분획들의 스펙트럼(각각에 있어서 가장 낮은 번호의 분획으로부터 출발하여 1로부터 연속적으로 번호 매겨질 수 있음)을 도시하고 있다. 보다 짧은 파장에서는 반도체성 SWNT의 광학 전이로 인한 흡광도가 보다 낮은 밀도의 초기 분획에서 최대화되었는데 반해, 보다 긴 파장에서의 흡광도는 보다 큰 밀도에서 최대화되었다. 도 3A에서, 일차 및 상응하는 이차 광학 전이는 (*), (#)로 표시되었으며, 그 후 (&)는 밀도 증가에 따라 최대화되었다. 도 3C에서는, 회색의 무색상 밀도 구배 영역으로부터의 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼(여기에서도, 분획에 따라 번호 매겨질 수 있음)이 적색 이동하였고, 넓어졌다. 여기에서는, HiPCO로 성장시킨 SWNT가 도시되었다.
- [0023] 도 4는 $174,000 \text{ g}$ 에서 10.5 시간 동안 원심분리한 후의 밀도의 함수로서의 반도체성 SWNT의 분포이다($\delta p=0$ 은 $p=1.13\pm0.02 \text{ g cm}^{-3}$ 에 해당). 도 4(A)는 밀도의 함수로서의 흡수율의 진폭이다. 보다 짧은(보다 긴) 파장에서의 일차 광학 전이를 갖는 반도체성 SWNT(가장 짧은 파장으로부터 1로부터 연속적으로 번호 매겨질 수 있음)는 대략 보다 작은(보다 큰) 밀도에 분포된다. 도 4(B)에서는 각각의 분포가 최대화된 밀도가 표 1로부터의 해당하는 나노튜브의 평균 직경에 대해 플롯팅되어 있다. 관찰된 밀도는 직경에 따라 일정하게 증가함으로써, 밀도의 가장 큰 변화는 가장 작은 직경의 나노튜브들 사이에서 관찰된다.
- [0024] 도 5는 밀도 구배 원심분리를 사용하여 직경이 7.6 \AA 인 SWNT를 선택하기 전(점선)과 선택한 후(실선)의, CoMoCAT에 의해 제조된 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼이다. 분리 후, SWNT의 (9,1), (6,5), 및 (8,3) 키랄형의 농도는 증가하였지만(직경 $7.57, 7.57, 7.71 \text{ \AA}$), (7,5), (8,4), (7,6), (8,6), (9,5) 및 (8,7) 키랄형의 농도는 인지될 만큼 증폭되지 않았다(별표로 표시됨).
- [0025] 도 6은 SWNT의 등밀도 분리를 위한 밀도 구배 매질을 제공하는데 사용된 화합물인 요오딕사놀의 구조이다.
- [0026] 도 7은 $174,000 \text{ g}$ 에서 0, 3.5, 7, 8.75 및 10.5 시간 동안 초원심분리한 후의 32.5% (w/v) 층에 초기 분산된 DNA 랩핑된 SWNT를 갖는 층 분리된 40/32.5/25% (w/v) 요오딕사놀 단계 구배 중의 SWNT의 분포 사진이다(이 도면은 도 1B-1F와 동일함). 밀도 구배의 중심에서 초기 시작하였음에도 불구하고, DNA 랩핑된 SWNT는 여전히, 밀도 구배 중에서 도 1-2에서와 같은 밀도로 수렴하였다.
- [0027] 도 8(A)는 분리 및 분획화 후의 유색 밴드 영역으로부터 CoMoCAT로 성장시킨 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼이고, 도 8(B)는 동일한 광학 흡수 스펙트럼의 도함수($d\alpha/d\lambda$)이다(부분 A의 데이터는 도 3B에 나타난 것과 동일함). 반도체성 SWNT의 1차 광학 전이($900\text{--}1340 \text{ nm}$)에 기인한 흡광도의 각 피크에 대한 도함수의 최대 및 최소 진폭(부분 B)을 상대 흡광도 진폭을 결정하는데 사용하였다. 도함수를 사용함으로써, 오프셋 및 천천히 변화하는 백그라운드의 효과가 최소화되었다(여기에서도, 스펙트럼은 가장 낮은 번호의 분획으로부터 시작하여 연속적으로 번호 매겨질 수 있음).
- [0028] 도 9는 수화되고 관능화된 SWNT의 부피 당 질량을 결정하기 위한 단순 모델에 대한 개략도이다. D는 나노튜브의 직경이고, t는 수화된 관능화 층의 두께이고, ρ_{ext} 는 수화된 관능화 층의 밀도이며, ρ_s 는 하나의 그래핀(graphene) 층(SWNT의 표면)의 시트 밀도이다.
- [0029] 도 10(A)는 CoMoCAT 방법에 의해 성장시키고, 밀도 구배 중에 분리하기 전에 2% (w/v) 콜린산나트륨 중에 분산시킨 SWNT의 광학 흡수 스펙트럼이다. 도 10(B)는 TLA 100.3 회전자에서 분리한 후의 분포(도함수 방법¹을 사용하여 측정함)이다. 도 10(C)는 TLA 100.3 회전자에서의 분리한 후의 스펙트럼이다. 도 10(D)는 SW 41 회전자에서 분리한 후의 스펙트럼이다. 도 10(E)는 SW 41 회전자에서 분리한 후의 분포((n,m) 키랄형의 광학 전이에 대해 발표된 값들을 사용하여 측정된 흡광도 스펙트럼을 음이 아닌 최소자승법으로부터 결정함)이다. (여기

에서도, 각각의 도면 중의 스펙트럼은 가장 짧은 파장 또는 가장 낮은 번호로 시작하여 연속적으로 번호 매겨질 수 있음).

[0030] 도 11A 및 11B는 2개의 상이한 번호의 반복 분리 후에 취해진 광학 흡수 스펙트럼이며, 이들은 스펙트럼 향상 및 개선된 분리를 보여준다. 도 11C-11F는 일련의 반복 분리 후에 취해진 형광 방출/여기 맵이며, 이들은 개선된 키랄형 분리를 보여준다.

[0031] 도 12는 대표적인 회전자 제품 기하구조(A) 및 밀도 구배 매질의 재분포를 예시하는 관련 실험 데이터(B)이다 (여기에서도, 플롯들은 가장 짧은 기간 등으로 시작하여 연속적으로 번호 매겨질 수 있음).

[0032] 도 13(A)는 TLA 100.3 회전자 및 절차를 사용하여 밀도 구배 중에서 DNA 랩핑된 SWNT의 전자적 구조 및 물리적 구조의 분리를 보여준다. (GT)₂₀에 비해, $d(T)_{30}$ 및 $d(C/T)_{60}$ 단일 사슬 DNA를 사용한 경우, 분리의 질은 감소하였다. 도 13(B)는 n 이 5, 10, 20, 30인 $d(GT)_n$ 을 사용한 경우의 분리이다. n 이 30일 때 분리는 가장 우수하였고, n 이 감소할수록 질은 감소하였다(여기에서도, 스펙트럼은 가장 낮은 번호로부터 연속적으로 번호 매겨질 수 있음).

[0033] 도 14A는 불변 지점에서 초기에 시당된 나노튜브를 이용한, 시간에 걸친 밀도 구배/요오덕사놀 농도의 재분포를 보여준다. 도 14B에서는, TLA 100.3 회전자에서 64 krpm, 22°C에서 단 3.5시간의 초원심분리 후에, DNA 랩핑된 SWNT($d(GT)_{20}$)가 전자적 구조 및 물리적 구조에 의해 분리되었으며, 이는 분포 곡선(도함수 방법을 사용하여 결정됨) 및 원심분리튜브 중에 시작적으로 보이는 유색 벤드에 의해 뒷받침된다 (여기에서도, 플롯 및 스펙트럼은 가장 짧은 기간 또는 번호로부터 연속적으로 번호 매겨질 수 있음).

[0034] 도 15는 분리 후 구배 내에서의 밀도의 함수로서의 구체적인 나노튜브 키랄형의 농도(왼쪽으로부터 번호매겨질 수 있음), 및 매질 pH의 변화, 계면활성제 및 보조계면활성제의 첨가에 따른 데이터 이동을 보여주는 도식적 플롯이다.

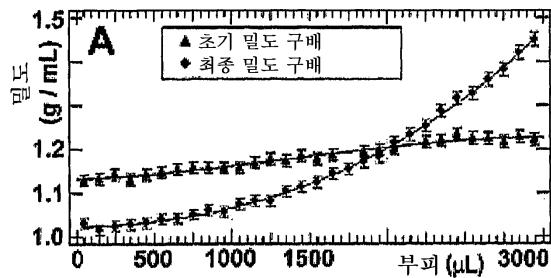
[0035] 도 16은 레이저 어블레이션(laser ablation)으로부터 제조된 나노튜브의 밀도 구배 및 상응하는 전자적 구조에 의한 분리를 보여주는 광학 흡수 스펙트럼(가장 낮은 번호로부터 연속적으로 번호 매겨질 수 있음)을 보여주는 사진이다.

[0036] 도 17은 콜린산나트륨과 같은 키랄형 계면활성제를 사용하여 두 성분 (및 출발 물질 3)을 분리(가장 낮은 번호로부터 연속적으로 1 및 2로 번호 매겨질 수 있음)하기 위한 기초를 나타내는 왼쪽 꼬임 및 오른쪽 꼬임 CD 시그널 사이의 흡수율에 있어서 나노튜브들의 차이를 보여주는 원형 이색 스펙트럼이다.

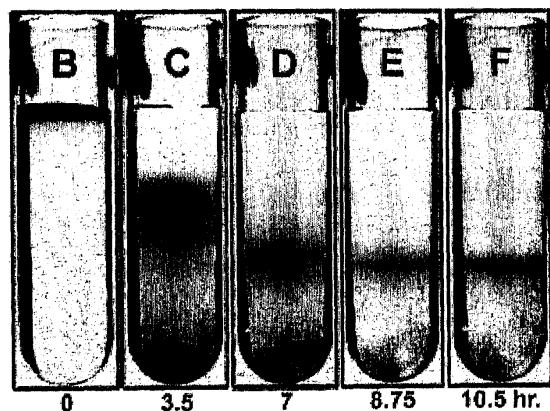
[0037] 도 18은 기준이 되는, 꼭대기(6,5) 및 바닥(7,5) 키랄형 나노튜브의 개선된 분리를 보여주는 연속 형광 방출/여기 맵이다.

도면

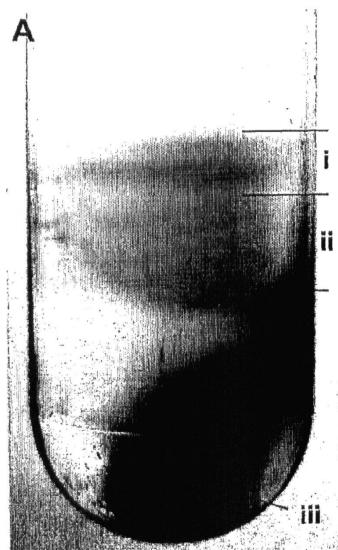
도면1A



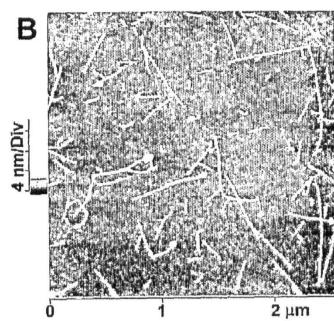
도면1B-1F



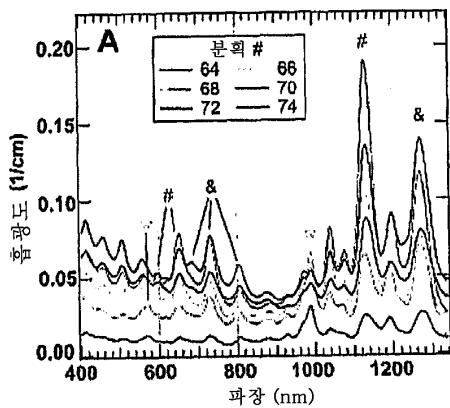
도면2A



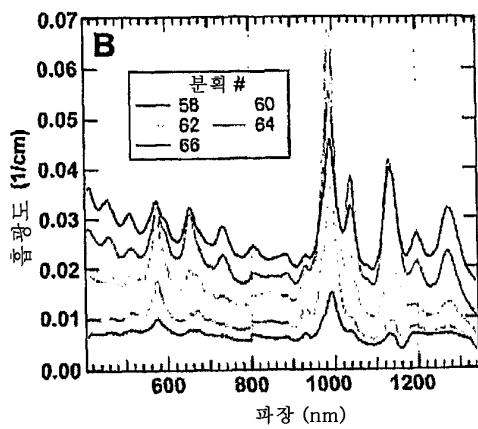
도면2B



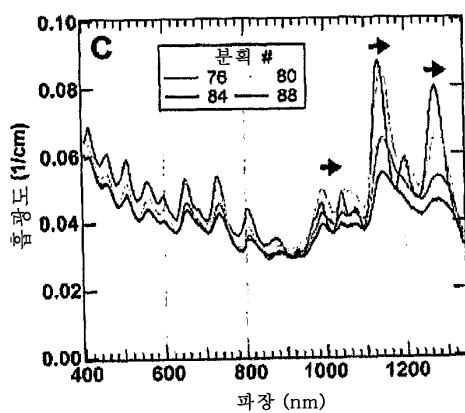
도면3A



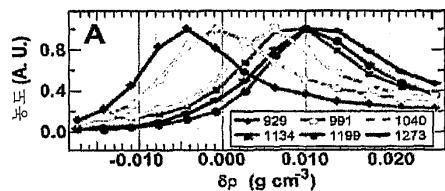
도면3B



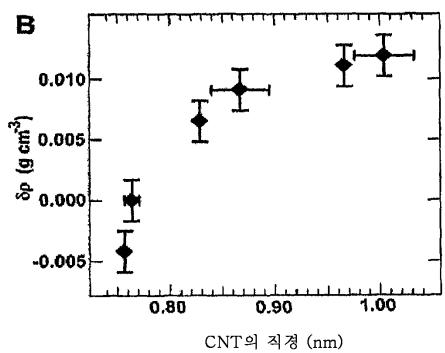
도면3C



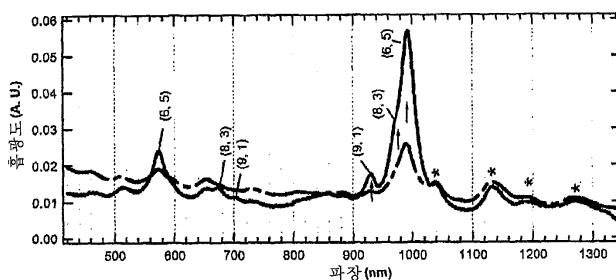
도면4A



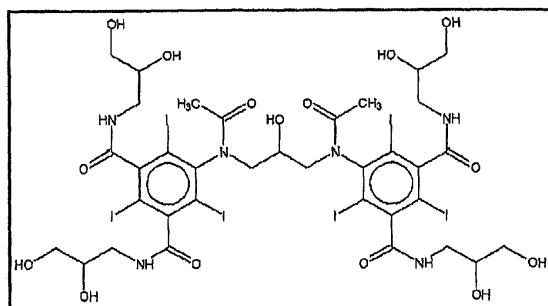
도면4B



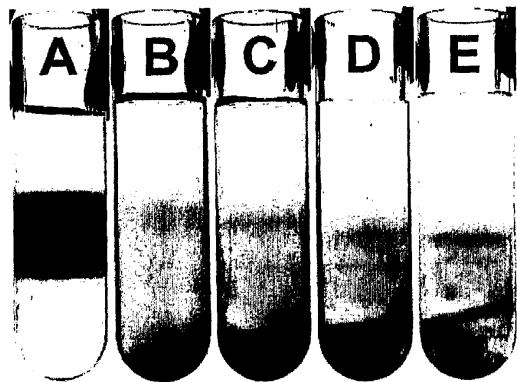
도면5



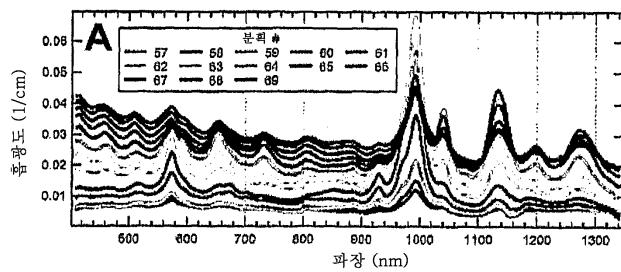
도면6



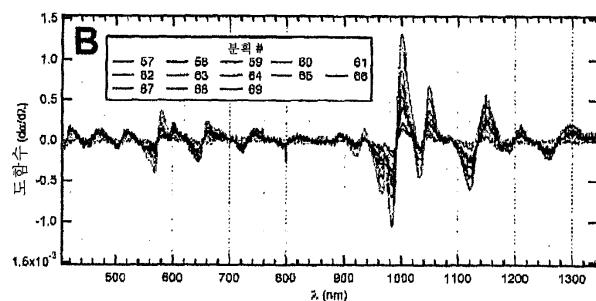
도면7



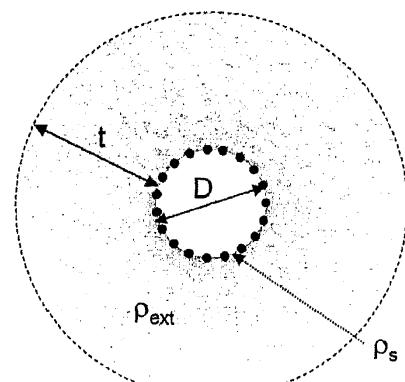
도면8A



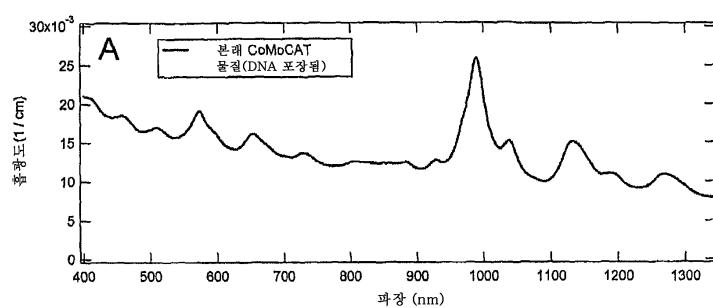
도면8B



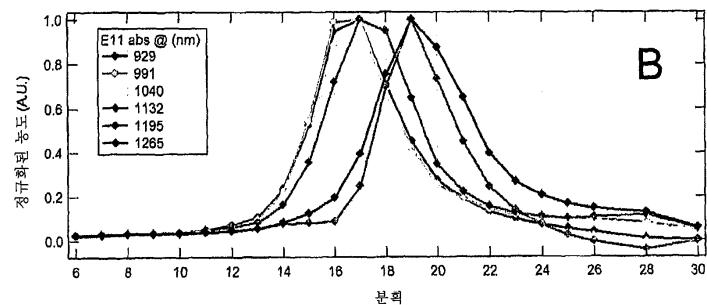
도면9



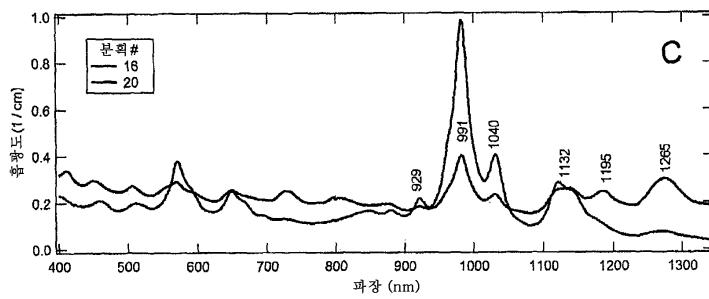
도면10A



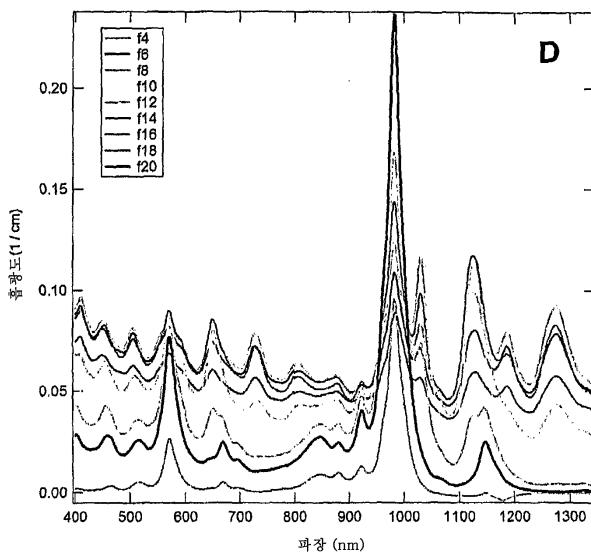
도면 10B



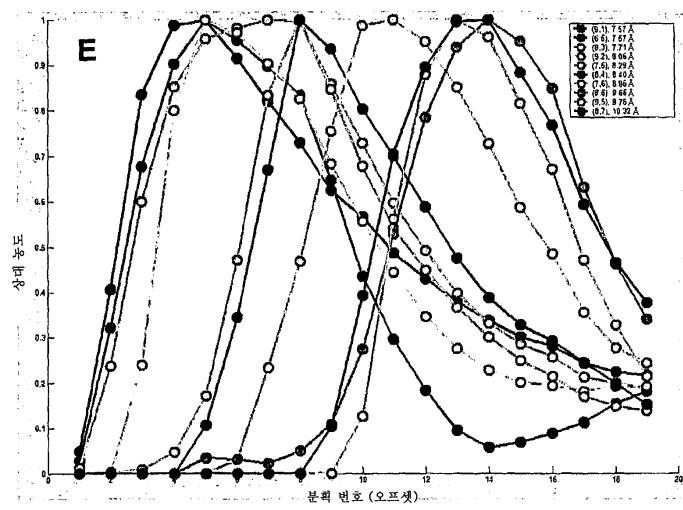
도면10C



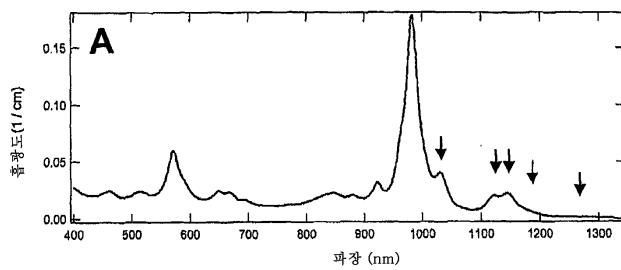
도면10D



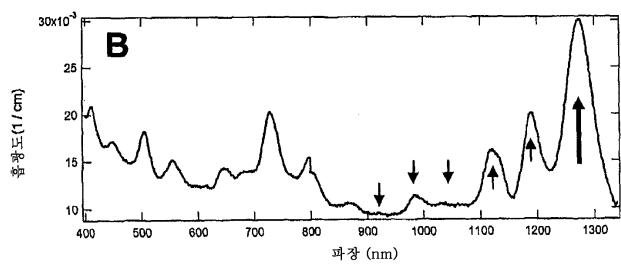
도면10E



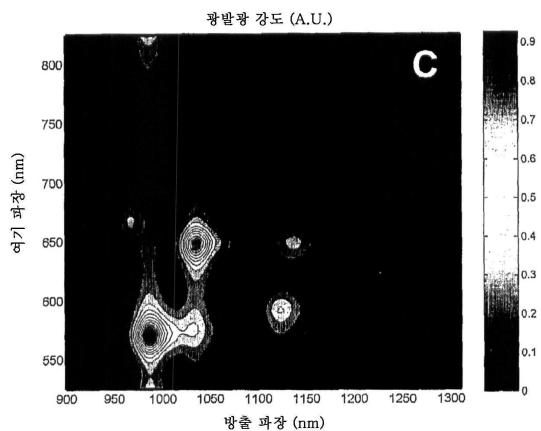
도면11A



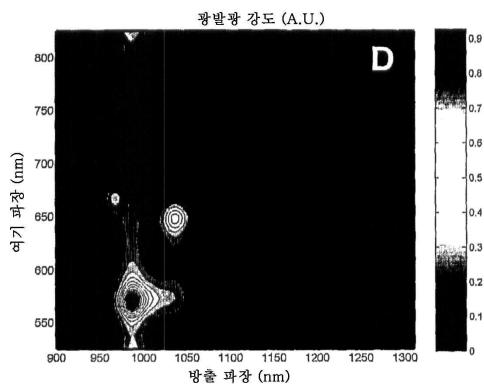
도면11B



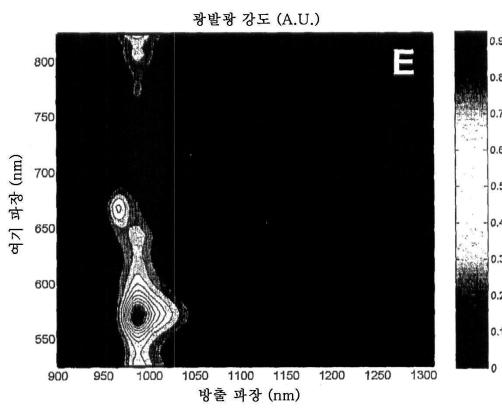
도면11C



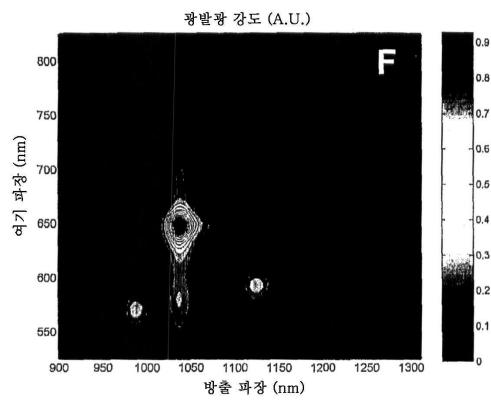
도면11D



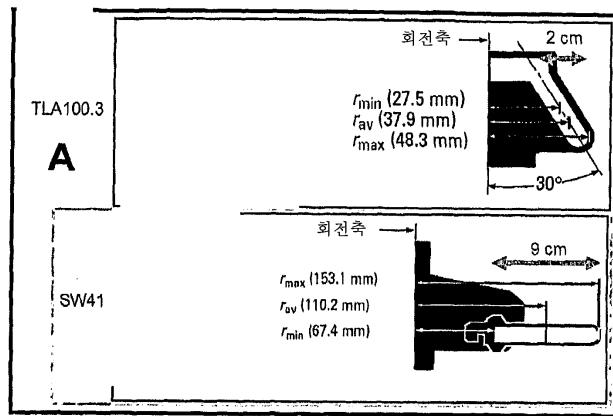
도면11E



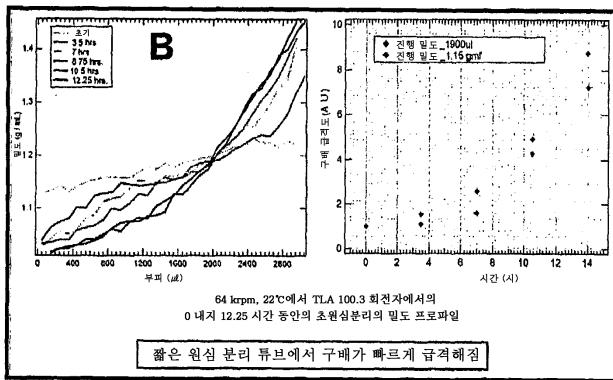
도면11F



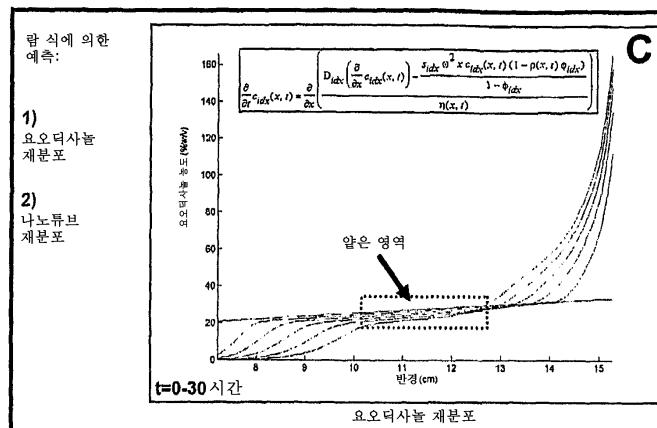
도면12A



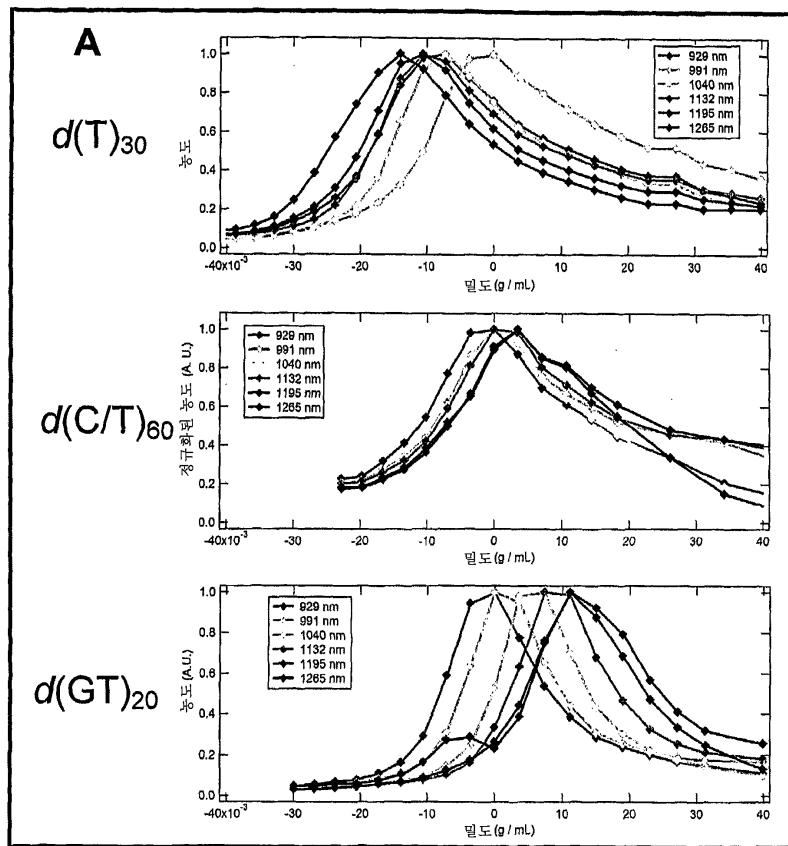
도면12B



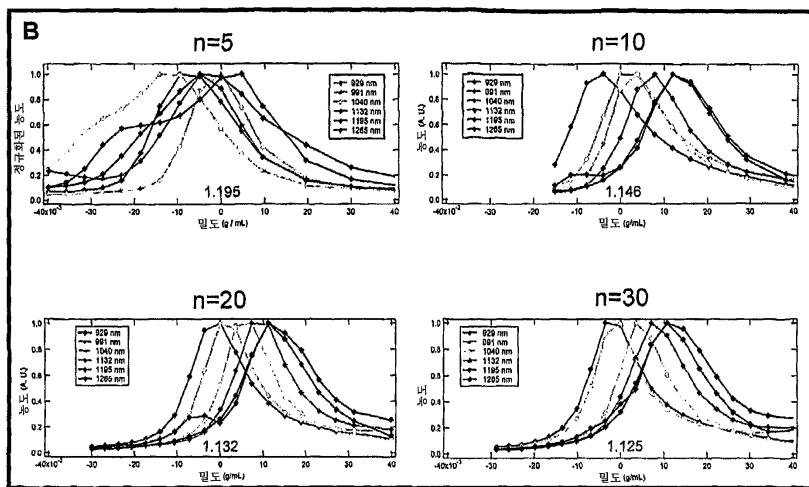
도면12C



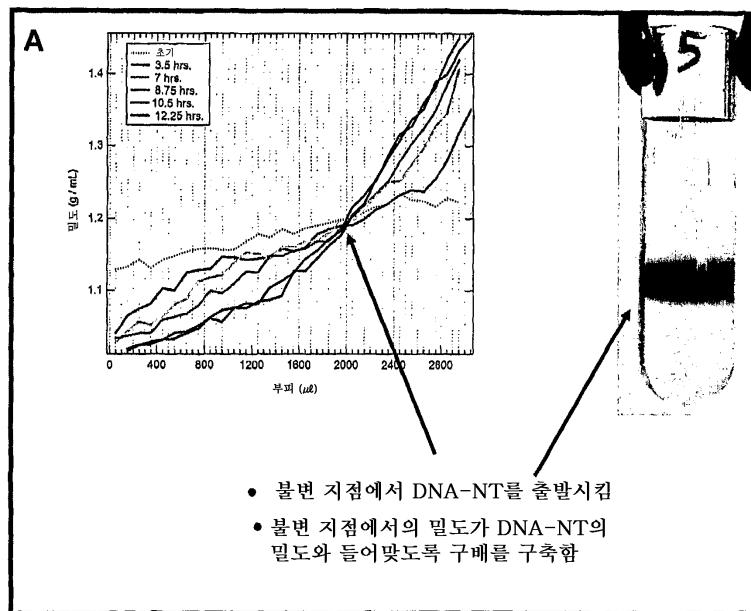
도면13A



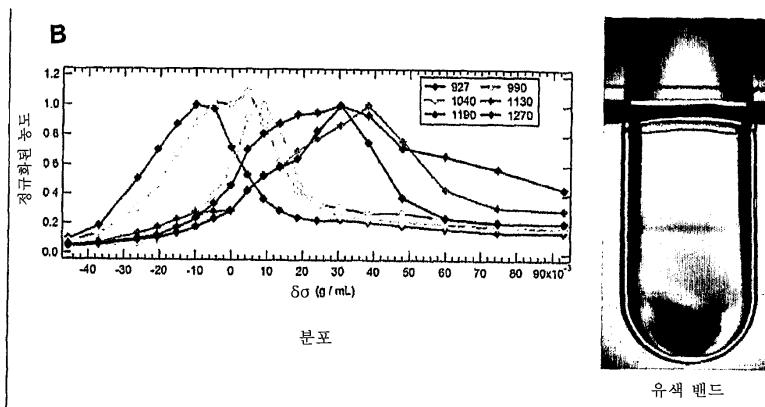
도면13B



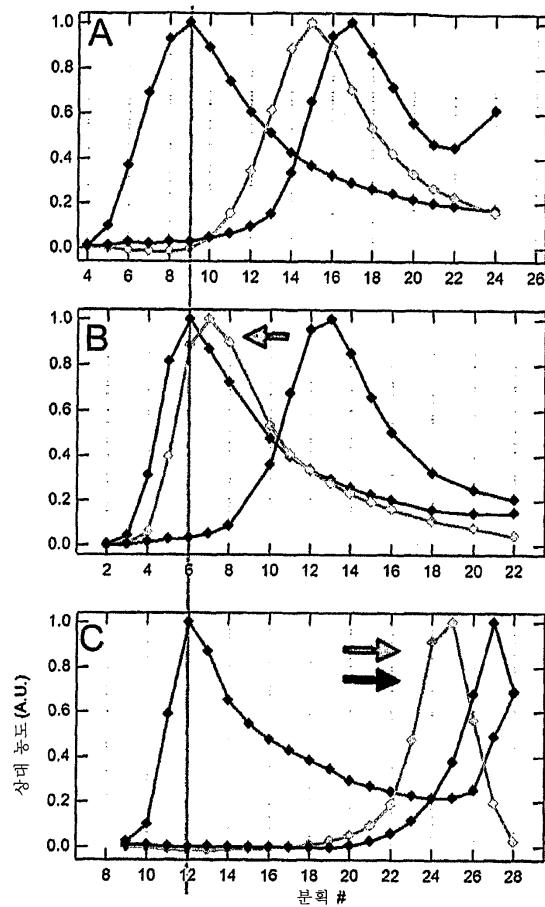
도면14A



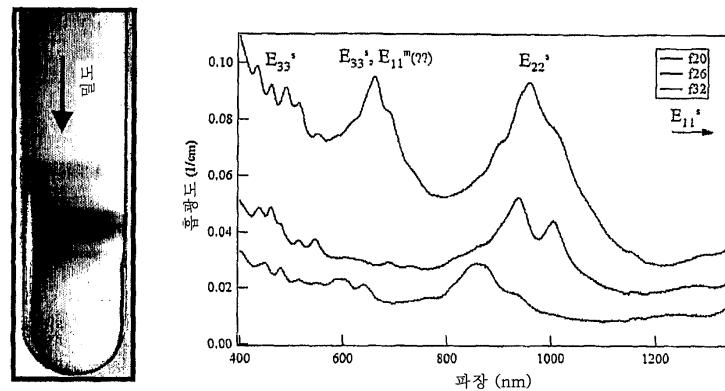
도면14B



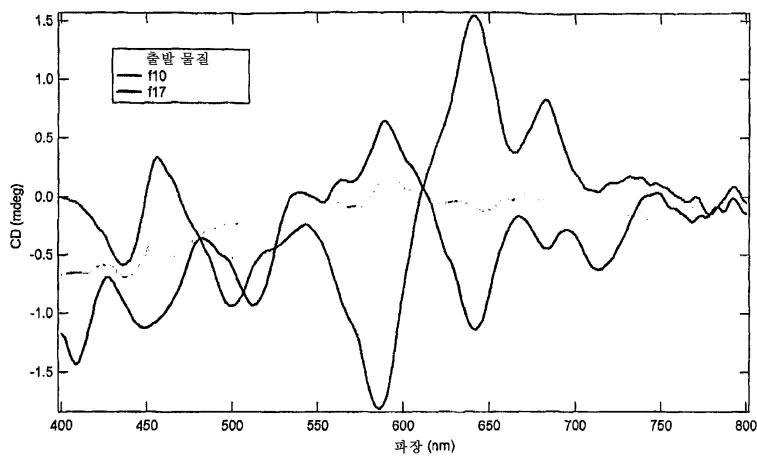
도면15



도면16



도면17



도면18

