



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101171372 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200680015296. 8

(22) 申请日 2006. 03. 06

(30) 优先权数据

60/658, 502 2005. 03. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/007863 2006. 03. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02006/096613 EN 2006. 09. 14

(73) 专利权人 西北大学

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 马克·海尔森 塞缪尔·I·斯图普

迈克尔·S·阿诺德

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51) Int. Cl.

D01F 9/12 (2006. 01)

C01B 31/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0199100 A1, 2003. 10. 23, 全文.

US 2004/0245088 A1, 2004. 12. 09, 全文.

US 2001/0050219 A¹, 2001. 12. 13, 全文.

CN 1405083 A, 2003. 03. 26, 全文.

审查员 刘丹

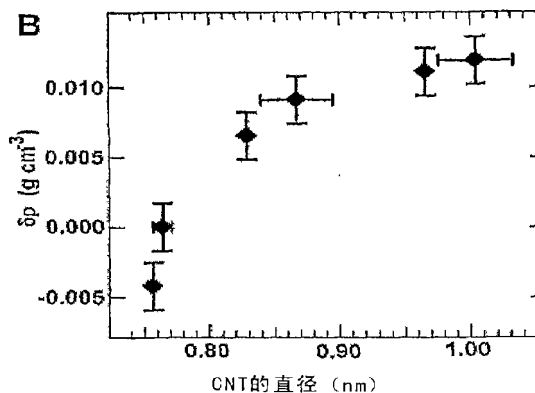
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 20 页

(54) 发明名称

在密度梯度中分离碳纳米管的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过手性和 / 或直径分离单壁碳纳米管 (SWNT) 的方法, 这通过将 SWNT 和表面活性组分的组合物在密度梯度介质中进行离心来实现。



1. 一种利用密度梯度分离单壁碳纳米管的方法,所述方法包括:
提供一种水性非离子流体介质,所述介质具有密度梯度;
将所述介质与一种包括单壁碳纳米管混合物和至少一种表面活性组分的组合物进行接触,所述混合物包括的直径和 (n, m) 手性的其中至少一个在一定范围内;
实施下述操作中的至少一种,以便至少部分地足以使所述混合物沿着所述梯度分离开,所述操作包括将所述介质和所述组合物离心一定时间和以一定转动速率离心所述介质和所述组合物。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述纳米管具有至多 $20\text{\AA}$ 的直径尺寸。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述尺寸的范围为 $7\text{\AA}$ 到 $10\text{\AA}$ 。
4. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述尺寸的范围为 $12\text{\AA}$ 到 $15\text{\AA}$ 。
5. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述表面活性组分选自单链 DNA、胆酸盐和其组合。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述表面活性组分选自序列为 $d(\text{GT})_n$ 链的单链 DNA,其中, n 是 15 到 35 的整数。
7. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述表面活性组分选自胆酸盐。
8. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述表面活性组分选自脱氧胆酸盐。
9. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述表面活性组分选自牛磺脱氧胆酸盐。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述介质包括多个水性碘克沙醇浓度,并且所述梯度包括在一定范围内的浓度密度。
11. 如权利要求 10 所述的方法,其中,所述梯度的斜度随离心室的长度变化。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在所述离心过程中,在所述梯度中基本上不变的点进行所述接触,所述不变点的密度为所述纳米管组合物的浮力密度。
13. 如权利要求 1 所述的方法,还包括将至少一个分离级分进行离析,每个所述级分与所述梯度等密度。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其中,所述纳米管通过选自以下方法组的方法进行制备:高压一氧化碳方法、Co-Mo 催化方法和激光消融方法,且所述纳米管的长度由所述制备方法决定。
15. 如权利要求 1 所述的方法,包括反复分离。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其中,至少一个所述反复分离步骤包括:使所述表面活性组分、所述介质、所述介质密度梯度和介质 pH 的其中至少一个与先前分离步骤的其中一个不同。
17. 一种通过直径分离单壁碳纳米管的方法,所述方法包括:
提供一种水性非离子流体介质,所述介质具有密度梯度;
将所述介质与一种包括单壁碳纳米管混合物和至少一种表面活性组分的组合物进行接触,所述混合物包括在一定范围内的纳米管直径;
实施下述操作中的至少一种,以便至少部分地足以使所述混合物沿着所述梯度分离开,所述操作包括将所述介质和所述组合物离心一定时间和以一定转动速率离心所述介质和所述组合物;和
通过直径使所述混合物的纳米管与所述介质选择分离。
18. 如权利要求 17 所述的方法,其中,所述分离的纳米管通过分光光度法进行识别,所

述识别包括：将所述纳米管的吸收谱图与参照谱图进行比较。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其中，所述分离的纳米管通过荧光测定法进行识别，所述识别包括：将所述纳米管的发射谱图与参照谱图进行比较。

20. 如权利要求 17 所述的方法，其中，所述分离的纳米管的直径随着梯度密度的增加而增加。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中，所述分离的纳米管包括至少一种 (n, m) 手性。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中，所述纳米管包括至少两种 (n, m) 手性，所述方法包括反复分离步骤，以沿着所述梯度区分所述 (n, m) 手性纳米管。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中，至少一个反复分离步骤包括：使所述表面活性组分、所述介质、所述介质密度梯度和介质 pH 的其中至少一个与先前分离步骤的其中一个不同。

24. 一种用于分离单壁碳纳米管的系统，所述系统包括：一种水性非离子流体密度梯度介质；和包含至少一种表面活性组分和多种单壁碳纳米管的组合物，所述纳米管具有 (n, m) 手性和直径尺寸，所述纳米管沿着所述介质的梯度定位。

25. 如权利要求 24 所述的系统，其中，所述纳米管包括的 (n, m) 手性和直径尺寸的其中至少之一在一定范围内。

26. 如权利要求 24 所述的系统，其中，所述纳米管包括范围为 $7\text{ \AA}$ 到 $15\text{ \AA}$ 的直径尺寸。

27. 如权利要求 26 所述的系统，其中，所述纳米管包括至少一种 (n, m) 手性。

28. 如权利要求 24 所述的系统，其中，所述介质包括多个水性碘克沙醇的浓度。

29. 如权利要求 24 所述的系统，其中，所述表面活性组分选自单链 DNA、胆酸盐和其组合。

30. 如权利要求 29 所述的系统，还包括辅助表面活性剂。

31. 如权利要求 24 所述的系统，其中，所述纳米管的一部分从所述系统中选择性地分离出来，所述纳米管包括范围为 $7\text{ \AA}$ 到 $15\text{ \AA}$ 的直径尺寸。

32. 如权利要求 31 所述的系统，其中，所述纳米管的尺寸与其它纳米管部分尺寸的差异为至少 $0.6\text{ \AA}$ 。

33. 如权利要求 32 所述的系统，其中，所述纳米管具有一种 (n, m) 手性。

在密度梯度中分离碳纳米管的方法

[0001] 本发明要求于 2005 年 3 月 4 日递交的在先临时申请 60/658,502 的优先权,该申请通过引用全文插入此处。

[0002] 根据 National Science Foundation 对西北大学的资助 DMR-0134706 和 EEC-0118025 和 Department of Energy 对西北大学的资助 DE-FG02-00ER45810/A001,美国政府对本发明享有某些权利。

背景技术

[0003] 在分子电子、光电子和生物传感领域中大量使用的单壁碳纳米管 (SWNT) 需要 SWNT 具有相同的物理结构、电子类型和能带差。由于目前的合成方法制备的纳米管的混合物具有各种各样的物理结构和电子性质,因此需要开发一种方法对这些一维材料进行后分离。迄今为止,已经报道了利用可控电击穿、介电泳和与任一类型的纳米管进行选择反应的化学基团 (chemical moieties),将半导体性 SWNT 与金属性 SWNT 进行分离的方法。

[0004] SWNT 已与各种分离技术结合使用,这些分离技术包括阴离子交换介质、对纳米管侧壁进行的质子化和臭氧化、和对碳纳米管进行的光诱导氧化。然而,这些方法从化学上或结构上对纳米管进行了改性,损害了其性质和其实用性。因此,本领域仍然关注寻找一种经济有效的分离方法。

发明内容

[0005] 根据前述,本发明的目的在于提供一种或更多种与碳纳米管分离相关的方法和/或系统,从而克服以上所概括的现有技术中的各种缺陷和不足。本领域技术人员将理解到,本发明的一个或多个方面可以满足某些目的,而一个或多个其它方面可以满足某些其它目的。无论从哪方面来说,各个目的不应等同地应用到本发明的各个方面。同样地,以下目的可以根据本发明的任意方面在可供选择的方案中被认识到。

[0006] 本发明的一个目的在于,提供一种或更多种对进行共价改性或未进行共价改性的纳米管进行分离的方法。

[0007] 本发明的另一个目的在于,提供一种用于纳米管分离的方法和相关系统,而不管纳米管的直径或长度尺寸,从而该方法与各种纳米管生产技术相互兼容,得到一种具有实用性的分离方法。

[0008] 本发明的另一目的在于,提供这样一种方法和系统,该方法和系统可以与现有的自动化方法结合使用,并且可以适应商业规模的生产。

[0009] 本发明的其它目的、特征和优点由发明内容和以下某些实施方式的描述可以明显地得到,并且对于具有碳纳米管生产、性质和相关分离技术知识的领域中的技术人员也是容易理解的。由上述内容本身或与本文所引用的参考文献结合的上述内容以及相伴随的实施例、数据、附图和所有由此得到的合理推论可以明显地得到上述目的、特征和优点。

[0010] 部分地,本发明涉及一种利用密度梯度分离碳纳米管的方法。所述方法包括:提供一种具有密度梯度的流体介质;将上述介质与一种组合物进行接触,该组合物包括具有各

种不同直径和 / 或手性的碳纳米管的混合物, 和一种或更多种表面活性成分; 将上述介质和组合物离心一定时间并且 / 或者以一定转动速率进行离心, 至少部分地足以使纳米管混合物沿着介质梯度进行分离。这种方法对纳米管的直径和 / 或手性没有限制。在某些实施方式中, 单壁纳米管可以独立地具有至多约 20 Å 或更大的直径。不管这一点, 在某些实施方式中, 直径的范围可以为约 7 Å 到约 10 Å, 而在另外一些实施方式中, 直径的范围可以为约 12 Å 到约 15 Å。

[0011] 碳纳米管可以被置于具有表面活性组分的组合物中, 本发明领域中的技术人员可以认识到上述表面活性组分的种类。一般而言, 上述组分可以与特定的流体介质一起起作用, 以减少纳米管的聚集现象。在某些实施方式中, 上述组分可以选自大范围内的单链 DNA 组分。在某些其它实施方式中, 上述组分可以选自一种或更多种胆汁酸的盐和其组合。关于前一种 DNA 组分, 该组分可以选自 $d(GT)_n$ 链, 其中, 不作为限制条件, n 可以是约 15 到约 35 的整数。关于后一种胆酸盐, 该组分可以选自胆酸盐、脱氧胆酸盐、牛磺脱氧胆酸盐和其组合。

[0012] 本发明可用的流体介质仅仅受碳纳米管在其中聚集的限制, 其程度为排除至少部分分离的情况。因此, 没有任何限制, 水性和非水性流体可以在一定的浓度范围内与任何在其中可溶或可分散在其中的物质结合使用, 为介质提供在本文中所描述的分离技术中使用的密度梯度。上述物质可以是离子性或非离子性的, 上述物质的非限制性例子分别包括无机盐和醇。在某些实施方式中, 上述介质可以包括一系列的水性碘克沙醇 (iodixanol) 的浓度和相应的浓度密度的梯度, 以下将更充分进行阐述。同样地, 本发明的方法可能受梯度斜度 (gradient slope) 的影响, 该梯度斜度受离心室的长度和 / 或离心角度的影响。

[0013] 不管介质的特性或密度梯度如何, 使组合物进行接触的操作可以包括: 在离心前, 将一种或更多种上述纳米管组合物在梯度液的任意点附近或任意点上引入。在某些实施方式中, 上述组合物可以沿着梯度在一定位置上被引入, 该位置在离心过程中可以基本不变。由以下充分说明的理由, 可以有利地测定上述不变点, 该不变点的密度约相当于引入梯度液中的纳米管组合物的浮力密度。

[0014] 在充分离心后, 至少介质或纳米管混合物的一个级分可以从介质中分离出来, 该级分在沿着梯度的一个位置上是等密度的。该分离的级分对应于通过本领域公知的一项或更多项技术制造的纳米管, 其通过相应的尺寸或化学特性进行识别。不管这一点, 任意介质和 / 或纳米管级分, 可以用于随后的精制或分离, 或可选被再次引入另一种流体介质中。因此, 本发明的方法可以包括反复分离。在某些实施方式中, 由一个分离步骤到另一个分离步骤, 介质的条件或参数可以保持不变。然而, 在某些另外的实施方式中, 至少一个反复分离步骤可以包括, 使一个或更多个如下参数与先前分离步骤的一个或更多个参数不同, 参数例如, 但不限于, 表面活性组分的特性、介质特性、介质密度梯度和 / 或介质 pH。

[0015] 部分地, 本发明还涉及了, 通过直径分离单壁碳纳米管的方法。所述方法包括: 提供一种具有密度梯度的流体介质; 将上述介质与一种组合物进行接触, 该组合物包括具有各种不同直径的单壁碳纳米管的混合物, 以及至少一种表面活性组分; 将上述介质和组合物离心一定时间并且 / 或者以一定转动速率进行离心, 至少部分地足以使混合物沿着梯度进行分离; 并且, 将至少一批或一部分纳米管混合物与介质通过直径进行选择分离。如本文

它处所表明的,经选择分离的纳米管可以通过分光光度测定法和 / 或通过荧光测定法进行识别,这种识别方法包括,将吸收光谱和 / 或发射光谱分别与相应的参照光谱进行比较。

[0016] 纳米管的直径尺寸沿着梯度密度和它们所处的位置而增加。这些经选择分离的纳米管可以包括至少一种手性。在上述纳米管包括至少两种手性的情况下,选择操作可以包括,如本文它处所表明的,进行反复分离,以使手性沿着梯度进一步分离。当这样分离时,至少一个分离步骤可以通过如下方法来变化:使表面活性组分、介质特性、介质密度梯度和 / 或介质 pH 其中的一个或更多个与先前分离步骤中的一个或更多个参数不同。

[0017] 部分地,本发明还涉及了一种用于分离碳纳米管的系统。该系统可以包括:一种流体密度梯度介质和如下组合物,该组合物包括至少一种表面活性组分和具有一定范围的手性和 / 或直径尺寸的碳纳米管,其中,所述纳米管沿着介质的梯度定位。直径尺寸仅仅受纳米管制备过程中所用的合成技术的限制。不作为限制条件,直径尺寸的范围为小于或约 $4 \text{ \AA}$ 到约 $7 \text{ \AA}$,或到 $15 \text{ \AA}$ 或更大。同样地,该系统中的纳米管不受手性的限制。不作为限制条件,该手性可以选自本文所述任意一种手性或组合。不管这一点,考虑到本文它处所讨论的,可以选择一种流体密度梯度介质和一种或更多种具有或不具有辅助表面活性剂的表面活性组分。

[0018] 在某些实施方式中,上述系统中的纳米管可以通过直径进行选择分离,与本文所述其它技术比较起来,上述直径分离方法相当于另一种制造方法和 / 或商业信息。因此,根据本发明分离的碳纳米管(不作为限制条件,例如单壁纳米管)可以具有约 $7 \text{ \AA}$ 到约 $15 \text{ \AA}$ 的直径,并且可以通过具有约 $7 \text{ \AA}$ 到约 $15 \text{ \AA}$ 范围内的直径进行识别。不作为限制条件,如下结果指出了,通过使用本发明实现了选择性分离:将直径差异小于约 $0.6 \text{ \AA}$ 的碳纳米管分离出来了。正如进一步所指出的,在上述直径范围内的纳米管基本上具有一种 (n, m) 手性或 (n, m) 手性的混合物,其中, n 和 m 表示手性中心。

附图说明

[0019] 图 1(A) 离心前后的密度梯度图。在离心过程中,碘克沙醇重新分布。(B-F) 在超速离心以前和超速离心 3.5 小时、7 小时、8.75 小时和 10.5 小时后,SWNT 在密度梯度中的沉降。最初,从梯度顶部开始,纳米管以不同沉降速率向下向较高密度处运动。在 7 小时后,SWNT 开始汇聚到它们在梯度中相应的等密度点处。在通过密度进行分离以前,除去大块聚集体和不可溶物。与图 2A 形成对照,在离心管底部没有形成小球。调整用于各个部分的 SWNT 的初始浓度,以使所得分布的 SWNT 的光学密度是类似的。C 和 D 部分的 SWNT 所用的浓度分别为 B、E 和 F 部分所用浓度的 4 倍和 2 倍。

[0020] 图 2(A) 在离心 10.5 小时后观察到的 SWNT 三个区域的近摄照片。在这种情况下,描述了一种经 HiPCO 生长的 SWNT。(i) 经离析的 SWNT,该 SWNT 分成具有不同颜色的条带 ($1.11\text{--}1.17\text{gcm}^{-3}$)。观察到不同颜色,这一点有利地表明了 SWNT 通过物理或电子结构分离。在制备经 DNA 包裹的 SWNT 过程中,色带随着超声时间或强度的增加变得更深且更浓。(ii) 灰色、无色,在较高密度 ($> 1.17\text{gcm}^{-3}$) 下,宽分布的 SWNT。(iii) 聚集的小球和不溶物。在分离前,将聚集物和不溶物从纳米管的水性分散液中除去,不会形成区域 iii(如图 1 中观察到的)。(B) 在等密度分离后,具有代表性的 SWNT 的非接触模式原子力显微图。将通

过 HiPCO 方法生长的、来自 i 部分 (A) 的绿色带 (图 3A 的级分 70) 的 SWNT 沉积在新鲜剥离的云母基板上。纳米管的长度在 $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$ 之间变化。

[0021] 图 3 在分离且分级后 SWNT 的光吸收谱图。(A) 和 (B) 分别表示使用 HiPCO 和 CoMoCAT 生长的 SWNT, 来自不同色带的级分光谱图 (从各个 SWNT 中最小编号的级分开始由 1 进行连续编号)。在较短波长处, 半导体性 SWNT 发生光跃迁 (optical transition) 的吸收在较低密度的初始级分中取最大值; 而在较长波长时, 吸收在较高密度的级分中取最大值。在 (A) 中, 一级和二级光跃迁用 (*) 和 (#) 表示, 随着密度的增加, (&) 表示最大。(C) 密度梯度的灰色、无色区域的 SWNT 的光吸收谱 (同样可以通过级分编号) 发生红移且变宽。该实例描述了经 HiPCO 生长的 SWNT。

[0022] 图 4 在 $174000g$ 下离心 10.5 小时后半导体性 SWNT 的分布与密度的函数关系 ($\delta p = 0$ 相当于 $p = 1.13 \pm 0.02\text{gcm}^{-3}$)。(A) 吸收振幅是密度的函数。具有一级跃迁的半导体性 SWNT (从最短波长开始由 1 进行连续编号) 在较短 (较长) 波长时分布在较低 (较高) 密度处。(B) 由表 1 可知, 在各个分布最大处的密度对相应纳米管的平均直径进行作图。所观察到的密度随直径单调增加, 结果观察到, 在两个最小直径的纳米管之间, 密度变化最大。

[0023] 图 5 在利用密度梯度离心对直径 $7.6\ \text{\AA}$ 的 SWNT 进行精选以前 (虚线) 和以后 (实线) 通过 CoMoCAT 方法制备的 SWNT 的光谱图。分离后, SWNT 的 (9,1), (6,5) 和 (8,3) 手性的浓度增加 (直径为 $7.57, 7.57, 7.71\ \text{\AA}$), 而 (7,5), (8,4), (7,6), (8,6), (9,5) 和 (8,7) 手性的浓度并未明显增加 (用星号标记)。

[0024] 图 6 为 SWNT 的等密度分离提供密度梯度介质的化合物碘克沙醇的结构。

[0025] 图 7 SWNT 的分布图: 在分层的 $40/32.5/25\%$ (w/v) 碘克沙醇梯度的梯度液中, 经 DNA 包裹的 SWNT 最初分散在 32.5% (w/v) 层中, 在 $174000g$ 下超速离心 $0.3.5.7.8.75$ 和 10.5 小时。(该图与图 1B-F 类似)。尽管在密度梯度的中心处开始, 但如图 1-2 所示, 经 DNA 包裹的 SWNT 仍汇聚到密度梯度液的同一密度处。

[0026] 图 8 (A) 经 CoMoCAT 生长的 SWNT 在分离且分级后色带区域的光吸收谱图, 和 (B) 同一光吸收谱的导数谱 (derivative, $d\alpha/d\lambda$) (部分 A 中的数据与图 3B 中的数据相同)。由于半导体性 SWNT 发生一级光跃迁 ($900\text{--}1340\text{nm}$), 因此围绕吸收谱中每个峰导数 (部分 B) 的最大振幅和最小振幅用于确定相对振幅吸收。通过使用导数图, 使偏移和缓慢变化的背景的影响最小化。(同样, 光谱从最小编号的级分开始连续编号)。

[0027] 图 9 示意性地表示测定每体积经水合且经官能化的 SWNT 的质量的简单模型。D 是纳米管的直径, t 是经水合官能化层的厚, ρ_{ext} 是经水合官能化层的密度, ρ_s 是一层 graphene 层 (SWNT 的表面) 的面密度。

[0028] 图 10 (A) 通过 CoMoCAT 方法生长、并分散在 2% w/v 胆酸钠中的 SWNT 在密度梯度中进行分离以前的光吸收谱图。(B) 在 TLA 100.3 转子中分离以后的分布图 (利用导数方法¹测定)。(C) 在 TLA 100.3 转子中分离以后的光谱。(D) 在 SW41 转子中分离以后的光谱。(E) 在 SW41 转子中分离以后的分布图 (利用已公开的 (n,m) 手性的光跃迁值, 由经测定的吸收谱图的非负最小平方拟合方程确定)。(同样, 各个图中的光谱从最短波长或最小级分号开始连续编号)。

[0029] 图 11 (A 和 B) 在进行反复分离后两个不同的级分的光吸收谱图, 该谱图表明了光谱增强且分离被改善了; (C-F) 在一系列反复分离后的荧光发射 / 激发图, 该图表明了手性

分离改善了。

[0030] 图 12 典型的转子产品几何图 (A) 和相应的实验数据 (B), 上述结果表明, 密度梯度介质重新分布了。(同样, 该图从最短的持续时间开始连续编号)。

[0031] 图 13 (A) 利用 TLA 100.3 转子在密度梯度中通过电子结构和物理结构对经 DNA 包裹的 SWNT 进行分离。与 $(GT)_{20}$ 相比, 当利用 $d(T)_{30}$ 和 $d(C/T)_{60}$ 单链 DNA 时, 分离质量降低。(B) 使用 $d(GT)_n$, 其中, $n = 5, 10, 20$ 和 30 进行分离。当 $n = 30$ 时, 分离最佳, 并且随着 n 的降低, 分离质量降低。(同样, 光谱从最短波长开始连续编号)。

[0032] 图 14 (A) 密度梯度 / 碘克沙醇的浓度随时间重新分布, 纳米管在不变点开始结种。(B) 仅在 22°C 、 64krpm 下 TLA 100.3 转子中超速离心 3.5 小时后, 经 DNA 包裹的 SWNT ($d(GT)_{20}$) 已经通过电子结构和物理结构分离, 以分布曲线 (利用导数方法确定) 和在离心管内可见的色带为证。(同样, 图和谐图从最短的持续时间或波长开始连续编号)

[0033] 图 15 曲线图表示在分离过程中, 特定的纳米管手性 (可以从左面编号) 的浓度与梯度中的密度的函数关系, 并且数据随着介质 pH、表面活性剂和辅助表面活性剂的添加的变化而发生移动。

[0034] 图 16 表示由激光消融制备的纳米管的密度梯度的照片和光吸收谱 (该谱图从最小级分号开始连续编号), 其表明: 可以通过相应的电子结构进行分离。

[0035] 图 17 为圆形二色性谱图, 表示在左手和右手 CD 信号的纳米管吸收谱的差异, 指出了利用如胆酸钠的手性表面活性剂将上述两种组分 (及原料, 3) 进行分离的基础 (从最小级分号开始由 1 和 2 连续编号)。

[0036] 图 18 连续的荧光发射 / 激发图, 该图表示改善了对所参照的、顶部 (6,5) 和底部 (7,5) 的手性纳米管进行的分离。

具体实施方式

[0037] 在本发明的某些具体实施方式中, 表明了利用密度梯度超速离心, 通过直径和 / 或手性对 SWNT 进行等密度分离。密度梯度超速离心法可缩放性好且很灵敏, 这些都是有益的。正如进一步所考虑到的, 该方法没有对碳纳米管进行共价改性, 因为这种共价改性可以使其独有的电子、光学和机械性质严重恶化。该方法可以对具有约 0.1 到约 $1\mu\text{m}$ 的长度 (用于制造例如双级场效应晶体管的电子和光电子器件的尺寸) 的典型 SWNT 进行分离, 但也可以对较长的纳米管进行等密度分离 (通过直径和 / 或手性), 因为已经表明了在其不相关的领域中密度梯度离心法对较高分子量也非常有效。

[0038] 由于单链 DNA 分散 SWNT 的有效性和其在例如碘克沙醇水溶液的密度梯度介质中的稳定性, 因此它可以被用作离析 SWNT 的表面活性剂。经 DNA 包裹的 SWNT 通过下述文献方法, 使用 HiPCO (高压一氧化碳) 或 CoMoCAT (Co-Mo 催化剂) 制备的纳米管来进行制备。参见, M. J. O'Connell 等的 Science 297, 593 (2002); S. M. Bachilo 等的 J. Am. Chem. Soc. 125, 11186 (2003)。碘克沙醇 (Sigma-Aldrich Inc.) 的水溶液被用作密度梯度介质, 并被缓冲至 pH 为 8.5 (20mM 三 (羟甲基) 氨基甲烷)。初始的密度梯度液通过如下方法制备: 将 1.5mL 25% ($\rho = 1.14\text{g/mL}^{-1}$) 和 40% w/v ($\rho = 1.21\text{g/mL}^{-1}$) 或 1.0mL 25%、32.5% ($\rho = 1.17\text{g/mL}^{-1}$) 和 40% w/v 的碘克沙醇进行分层, 通过扩散形成近似线性的梯度 (见图 1A)。在扩散后, 将纳米管在梯度液的顶部分层 (图 1B); 或在扩散前, 将纳米管包括在 32.5% 层

中（见图 7）。在纳米管的分离过程中，碘克沙醇介质也重新分布，并且密度梯度的斜度随时间增加（图 1A）。

[0039] 在 174000g 下超速离心 3、7、8.75 和 10.5 小时后，监测 SWNT 在密度梯度中的沉降（图 1B-F）。开始时，SWNT 向较高密度处移动，并且它们的空间分布变宽（图 1B-C）。后来，沉降变慢，并且取决于 SWNT 的离析度和物理结构，SWNT 向着其在梯度中各自的等密度点汇聚（图 1D-F）。10.5 小时后，SWNT 分离成三个明显不同的组。

[0040] 图 2A 是上述三个明显不同组的照片，对于 SWNT 首先被放置在梯度中心的情况，也可以形成三个明显不同的组（见图 7）。第一分组（ $1.11\text{--}1.17\text{gcm}^{-3}$ ）提供的经离析的纳米管已经分成具有不同颜色的锐带。对于 HiPCO 物，密度从小到大，这些条带表现为紫色、绿色和桔色（图 2A）。对于 CoMoCAT 物，也形成上述条带，但比较来看，顶部的条带比其它条带明显要深。对于上述两种物质，通过在初始处理经 DNA 包裹的 SWNT 的过程中增加超声强度或时间，这些色带变得更深且更集中。SWNT 的长度在 0.1 到 $1\mu\text{m}$ 之间变化（图 2B）。第二分组（ $> 1.17\text{gcm}^{-3}$ ）是灰色、无色的，并由在较大密度处具有宽分布的 SWNT 组成（没有条带）。在离心管底部形成的小球（图 2A）是最后的分组，但将经 DNA 包裹的纳米管溶液在离心前首先进行纯化以除去大聚集体和不溶物后，就不会形成上述小球了（图 1B-F）。

[0041] 形成了不同颜色的条带意味着，纳米管通过电子或物理结构进行了分离。为了进一步在数量上表征经 DNA 包裹的 SWNT 的分离，将梯度液在离心后分级成 $25\mu\text{L}$ 的各个级分。测量各个级分的光吸收谱图，以表征不同手性的半导体性 SWNT 的分布与密度的函数关系，具体地，为了与文献值进行比较，该谱图检测了半导体性纳米管在 900–1340nm 范围内的一级光跃迁（ E_{11s} ）。（光吸收谱不适于表征金属性纳米管，该金属性纳米管在紫色光和紫外线中在较高能级时具有较宽的跃迁）。对于由含有色带的区域得到的级分，不同半导体性手性得到的吸收相对值随着密度发生变化（图 3A-B）。在这个区域的较低密度处，具有一级光跃迁的纳米管在较短波长的吸收值和浓度增强了。随着密度的增加，这种增强转向较长波长。

[0042] 相反地，在第二无色分组中，不同半导体性手性的吸收值不会随着密度变化。而是，在密度梯度的这个区域内，在光吸收谱中一级跃迁形成的峰向较低能级处移动并变宽（图 3C）。为了确认所观察到的红移和变宽不是碘克沙醇浓度增加的结果，证实了在高达 60% w/v 碘克沙醇（ $\rho = 1.32\text{g mL}^{-1}$ ）溶液中经离析的 SWNT 的光吸收谱图不变。

[0043] 在离心 10.5 小时后，不同直径的纳米管的分布与在梯度液中密度的函数关系用在光吸收谱图中相当于 E_{11s} 跃迁的六个峰进行量化。在图 4A 中，参照实施例 4，吸收谱图中每个峰的振幅对密度作图。每个分布围绕平均密度的中心，随着波长增长，向较高密度移动。对于通过 CoMoCAT 方法制备的并与文献报道一致的 SWNT，在吸收谱中的各个峰主要对应于一种或两种手性的纳米管。（见，下表 1）。

[0044] 表 1 近红外吸收峰的指认

[0045]

$\lambda_{11s}(\text{nm})$	手性	直径 ($\text{\AA}$)
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] 在经离析的、通过 CoMoCAT 方法制备的经 DNA 包裹的 SWNT 的近红外光吸收谱中，六个峰中每个都被认为是共振峰和主要由一种或两种手性的半导体性 SWNT 的一级光跃迁。参见, S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco 和 R. B. Weisman 的 J. Am. Chem. Soc, 125, 11186-11187 (2003)。

[0047] 在图 4B 中, 对上述各个峰用平均密度对平均直径作图。平均密度随直径单调增加, 在最小直径处, 密度变化最大。列于表 1 中的六个光跃迁中的三个来自两种不同手性的纳米管。为了说明由这些线型双峰中可能的变化所造成的误差, 图 4B 的直径 - 尺寸图中包括误差范围, 该误差范围表示两个手性的直径之间的差异。

[0048] 颗粒在密度梯度中发生分离是由沉降系数或浮力密度的不同造成的。在这种情况下, 当纳米管之间的沉降速率的不同最为显著时, 进行短时间离心不会观察到 SWNT 组装成色带 (图 1C), 由此可以推断出, 通过直径进行分离的驱动力是浮力密度的不同, 而非沉降系数的不同。(应理解到, 本领域中的其它分离技术具有相关的长度依赖性, 原子力显微镜被用于表征由数个级分离析的纳米管。参见, 实施例 17。未观察到长度依赖性, 这表明浮力密度的变化是纳米管直径不同的直接结果。)

[0049] 使用一个简单的几何模型, 将纳米管处理成打开的中空圆柱体, 每体积纳米管的固有质量随着直径 D 发生反向变化, 为 $3 \cdot 10^{-1} \text{gcm}^{-3} \text{nm}$ 。(参见, 实施例 5)。这种与直径的反向关系与实验所观察到的结果相反, 对密度的影响估计过高并且强调了带负电的、高水合的单链 DNA 糖 - 磷酸酯主链的显著影响。不局限于任何理论或操作模型, 通过包含恒定厚度 ($\sim 2\text{-}3\text{nm}$) 表示经水合 DNA 的胶囊层, DNA-SWNT 复合物的浮力密度降至实验所观察到的量级 ($1.11\text{-}1.17 \text{gcm}^{-3}$), 得到更确切的密度随着直径增加的趋势。而且, 不作为限制条件, 考虑厚度恒定的外封装层的体积与单纯纳米管的体积的比, 随着纳米管直径的增加而减小, 可以定性地理解这种趋势。因此, 具有较长直径的纳米管与具有较短直径的纳米管相比与水结合较少。

[0050] 在灰色、无色区域中的 SWNT 可以聚集成一束或可以离析, 包裹该 SWNT 的 DNA 比包裹那些形成色带的 SWNT 的 DNA 要少。由于表面 - 体积比减小了, 因此预期与单个纳米管相比 SWNT 束沉积到较大浮力密度处, 这减少了在纳米管 - 水界面上键合水合作用的影响。DNA 覆盖率较低将减少键合水合作用, 还导致浮力密度更大。由于 SWNT 束的金属性部分中电子离域且非辐射重组较快, 因此该束中的 SWNT 的光跃迁发生红移且变宽。类似地, 在降低 DNA 覆盖率的情况下, 由于提高了高极性的游离水对纳米管表面的可及性 (accessibility), 也会使光跃迁发生红移且变宽。因此, DNA 覆盖率的降低和 SWNT 的聚集可用于解释图 3C 中所示的光吸收谱。

[0051] 由图 4B 可知,密度梯度离心方法在分离具有较小直径的纳米管时是最有效的,例如由 CoMoCAT 方法制备的纳米管,它们具有较少的手性,平均直径较小 ($8 \text{ \AA}$)。图 5 比较了通过 CoMoCAT 方法制备的 SWNT 的吸收谱图。分离后,使手性主要为 (9,1)、(6,5)、(8,3) (直径为 $7.57 \text{ \AA}$ 、 $7.57 \text{ \AA}$ 和 $7.82 \text{ \AA}$)、直径接近 $7.6 \text{ \AA}$ 的 SWNT 的窄分布增强了。如图 5 所示,分离后,在 920 和 991nm 处的吸收振幅分别提高了 5.3 和 3.5 倍。相反地,具有较大直径的纳米管的手性(具体为 (7,5)、(8,4)、(7,6)、(8,6)、(9,5) 和 (8,7) 手性)浓度仅略有增强。这种增强表明了密度梯度离心方法具有很高的选择性,尤其是直径差仅为 $0.7 \text{ \AA}$ 的 (6,5) 和 (7,5) 手性之间进行的分离更表明这一点。

[0052] 正如本领域技术人员所认识到的,水性碘克沙醇是一种普通且常用的非离子性密度梯度介质。然而,本领域技术人员也可以认识到,也可以使用起到良好作用的其它介质。更一般地,在所选择的流体或溶剂中可稳定存在、可溶或可分散的任何材料或化合物可以用作密度梯度介质。通过将上述材料或化合物以不同浓度溶于流体中可以形成一定的密度范围,例如在离心管或离心室中,从而形成密度梯度。更实用地,关于介质的选择,不论碳纳米管是否被功能化,其应当可溶、可稳定或可分散在流体/溶剂中或所形成密度梯度中。同样地,由上述实用观点出发,梯度介质的最大密度应当至少与特定碳纳米管在特定介质中的浮力密度一样大,上述梯度介质的最大密度由材料或化合物在所选择的溶剂或流体中的溶解极限来决定。

[0053] 因此,关于本发明,可以使用任何密度梯度介质,条件是单壁碳纳米管在一定程度上是稳定的,即,不会聚集到阻碍分离的程度。碘克沙醇的替代物包括,但不限于,无机盐(例如, CsCl 、 Cs_2SO_4 、 KBr 等)、多元醇(例如,蔗糖、丙三醇、山梨醇等)、多糖(例如,聚蔗糖、右旋糖苷等)、除碘克沙醇以外的其它碘化化合物(例如, diatrizoate、Nycodenz 等)和胶状材料(例如,但不限于, Percoll)。

[0054] 表明上述一种介质至少在特定的检测条件下不会令人完全满意,但上述介质为选择合适的密度梯度介质提供了一条思路。例如,将经 DNA 包裹的单壁碳纳米管进行分离可以试图在包括碘克沙醇和 CsCl 的水性密度梯度介质中进行。然而,在上述特定条件下,观察到纳米管聚集在一起,推测原因在于,铯离子和氯离子的浓度相对较高造成静电屏蔽效应。相反,仅仅使用非离子性碘克沙醇没有观察到聚集现象。

[0055] 尽管前述内容和本文所述其它结果,本发明的方法还是可以延伸至包括离子性密度梯度介质的用途。问题在于,尽管纳米管很稳定,但是这种离子性介质通常具有较强的亲水性和水渗透压,这可能造成纳米管和其相关表面活性组分脱水,并可能导致浮力密度更有效,从而可能会影响也可能不会影响分离。

[0056] 在选择合适的密度梯度介质时考虑的其它参数包括,但不限于,扩散系数和沉降系数,上述两个参数可以确定在超速离心过程中梯度如何快速地重新分布。一般而言,对于较缓梯度,需要扩散系数较大且沉降系数较小。例如,percoll 是一种相对于其它介质具有相对较小亲水性的非离子性密度梯度介质。然而,它具有较高的沉降速率和较小的扩散系数,这使得重新分布较快且梯度清晰。同时成本是另一个考虑因素,本发明的方法往往减轻了这方面的忧虑,介质可以重复回收且重复使用。例如,虽然水性碘克沙醇与其它密度梯度介质相比相对昂贵,但它可以被重复利用,该碘克沙醇以高收率有效回收,从而在一个分离

系统中使用后在另一分离系统中重复使用。

[0057] 密度梯度超速离心法也可以用于分离经其它表面活性剂封装的 SWNT, 同样具有相当的效果。因为许多表面活性剂的成本远低于单链 DNA 成本, 因此这种变化在经济上是有利的。当将例如来自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) 的胆酸钠 (以 100g 规模提供, 报价为 \$0.62/g, 纯度为 98%) 与来自 Alpha-DNA (Montreal, Canada) 生产的序列为 d(GT)₂₀ 的单链 DNA (以最大规模 150mg 提供, 报价为 \$2242.80/g, 纯度远小于 98%) 进行比较时, 差异是显著的。利用如胆酸盐 (包括, 胆酸钠、脱氧胆酸钠和牛磺脱氧胆酸钠) 的表面活性剂, 通过本发明的方法成功实现了分离。在密度梯度中进行分离还可以利用其它表面活性剂来实现, 在本发明领域中的技术人员会认识到这一点。

[0058] 在另一实施方式中, 例如手性的分离, 密度梯度离心可以包括多步反复步骤, 从而采用重复步骤可以提高通过物理和电子结构进行分离的程度。例如, 通过连续重复进行密度梯度离心可以实现将不希望的手性除去。另外, 在反复过程中, 可以将封装 SWNT 的表面活性剂进行修正或变化, 这甚至可以进一步提高分离, 因为密度与物理和电子结构之间的关系可以作为表面活性剂 / 封装层的函数进行变化。

[0059] 举例说明本发明, 利用碘克沙醇密度梯度, 将经 DNA 包裹的 SWNT 通过直径进行分离。在离心过程中, 经离析的 DNA 包裹的 SWNT 在密度梯度液中分成不同色带 (1.11-1.17gcm⁻³)。与非官能化的 SWNT 所期望的趋势相反, 经 DNA 包裹的 SWNT 的测定密度随着纳米管直径的增加而增加。该方法已经成功用于通过 HiPCO 和 CoMoCAT 方法生长的、长 0.1-1 μm 的纳米管, 并且还可用于分离其它纳米结构, 其中, 外部官能化或表面的相对水合作用随着尺寸发生变化。利用密度梯度超速离心通过直径对 SWNT 进行分离是一种可高度规模化和自动化的方法, 该方法使用那些已用在分离聚集的和离析的 SWNT 的设备。预计该方法 (可与其它分离技术组合使用) 对分子电子、光电子和生物传感领域将发生影响, 在上述领域中, 需要大量直径、手性和电子带隙单一的纳米管, 以生产大量以纳米管为基体的器件。

[0060] 实施例

[0061] 以下非限制性实施例和数据说明了与本发明的方法和 / 或系统相关的各个方面和各个特征, 包括用于碳纳米管分离的密度梯度介质的制备方法和用途, 利用本文所述种类的光谱技术对上述分离进行确认。与现有技术相比, 本发明的方法和系统提供的结果和数据是令人惊讶的、预料不到的且是相反的。虽然通过使用多种方法和可以在本发明中使用的密度梯度介质和表面活性成分来说明本发明的实用性, 但本领域技术人员将理解到, 采用各种其它介质和表面活性组分也可得到相当的结果, 这与本发明的范围是相称的。

[0062] 实施例 1

[0063] SWNT 的离析

[0064] 在已知文献的修正方法中, 将 1mg SWNT 原料分散在 0.1M NaCl 和 1mg mL⁻¹ 单链 DNA 水溶液中。(参见, 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, 这些文献通过引用全文插入此处)。通过 HiPCO 和 CoMoCAT 方法制备的 SWNT 原料分别购自 Carbon Nanotechnologies Inc. 和 Southwest Nanotechnologies Inc.。通过标准化脱盐纯化的单链 DNA (GT)₂₀ 购自

Alpha DNA (Ontario, Canada)。利用浴式超声仪 (型号 3510, Branson) 或带有锥形伸长装置的角色式超声仪 (Sonic Dismembrator 550, Fisher Scientific) 来破坏 SWNT 的聚集体和 SWNT 束, 其中, 上述锥形伸长装置浸没到溶液中。浴式和角色式超声仪的超声时间为 0 到 90 分钟。超声后, 为了获取有色的分离过程的数字图象或对光吸收谱图进行分级和表征, 分别将 40 μL 或 439 μL 的 1mg mL^{-1} 溶液在密度梯度液中进行分离。

[0065] 实施例 2

[0066] 密度梯度液的扩散

[0067] 在将不同的碘克沙醇 (图 6) 稀释液分层后, 将离心管倾斜至约 85 度保持 60 分钟, 以通过扩散形成近似线性的梯度。

[0068] 实施例 3

[0069] 密度梯度液的分级

[0070] 在超速离心后, 梯度液利用经改进的 Bechman 级分回收系统通过向上置换技术 (upward displacement technique) 对梯度进行分级。(J. M. Graham, Biological centrifugation (BIOS Scientific Publishers, Limited, ebrary, Inc., 2001) 210 页)。Fluorinert FC-40 ($\rho \sim 1.85\text{g mL}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Inc.) 用作与水不可混溶的置换介质, 该介质, 以 25 或 100 μL 的步长穿过 22 规格的不锈钢管, 通过马达控制的注射泵 (PHD 2000, Harvard Apparatus, Inc.) 以 0.5mL min^{-1} 的速度, 被引入离心管底部。为了测定密度梯度液的密度图, 收集 100 μL 的各个级分, 并通过如下方法测量各个级分的密度, 误差为 $\pm 1\%$; 利用已校准的微量吸液管和电子天平, 对已知体积的各个级分进行称重。为了测定在密度梯度液中的 SWNT 的光吸收谱图与在梯度液中的位置的关系, 密度梯度液被分解成 25 μL 的各个级分。各个级分从梯度液顶部向下进行编号, 第一梯度液的编号为 f1。分解后, 将每个 25 μL 的级分稀释至体积为 850 μL , 用于采用 Cary 500 光谱仪 (Varian, Inc.) 在可见光和近红外光处测量光吸收谱图。

[0071] 正如本领域技术人员理解到的, 在进行离心且保持纳米管分离后, 可以使用各种其它分级技术。所述技术包括, 吸引术 (首先从半月板或致密端)、向上置换术、管式刺孔 (tube puncture)、管式切片 (tubeslicing)、使梯度液交联随后进行萃取和活塞式分级。

[0072] 实施例 4

[0073] 背景扣除

[0074] 为了从测定的光吸收谱图中扣除缓慢变化的背景吸收谱图的影响, 使用经测定的光吸收谱图对波长的导数谱 (图 8), 并设定两个假设。首先, 正如 Beer 法则所期望的, 假设 SWNT 的一级光跃迁的线型不随浓度发生变化。线型不变暗示着, 导数与吸收的振幅直接成比例。在这种情况下, 吸收谱的相对振幅可以利用导数谱测量。第二, 假设与在一级光跃迁附近的变化相比, 背景吸收谱图 (来自残余的含碳杂质、 π -等离子体共振和非共振的尾部、邻近吸收峰) 相对于波长发生缓慢变化。(J. S. Lauret 等的 Phys. Rev. Lett. 90 (2003); T. Hertel, R. Fasel, G. Moos 的 Appl Phys. A75, 449 (2002); R. Saito, H. Kataura 在 Applied Physics 中的论文 80, 213 (2001))。这个假设是合理的, 因为已测定经离析的半导体性 SWNT 的一级光跃迁的线宽相对窄, 约 25 meV。(M. J. O'Connell 等的 Science 297, 593 (2002 年 7 月 26 日); M. S. Arnold, J. E. Sharping, S. I. Stupp, P. Kumar, M. C. Hersam 的 Nano Lett. 3, 1549 (2003); M. S. Arnold 等的 Proc. of SPIE 5359, 376 (2004))。而且, 本文中所研究的六

个跃迁之间的间隔明显大于 25meV (表 1)。背景变化缓慢意味着,背景吸收的导数很小可以被忽略。为了进一步消除背景吸收对波长的线性变化,将光学吸收谱中对每个峰左侧和右侧导数的最大绝对值进行平均。图 4 提供了作为吸收振幅的该平均值。

[0075] 实施例 5

[0076] 浮力密度模型

[0077] 上面提出了描述 SWNT 的浮力密度的简单模型,此处进一步详细解释(参见图 9)。可以以表面积乘以 graphene 层面密度 ρ_s 的形式给出直径为 D 的 SWNT 的质量。为了说明 DNA 的包裹和缔合水合作用,引入了恒定厚度为 t 和密度为 ρ_{ext} 的外层。因此,每体积经包裹且经水合的纳米管的质量为:

$$[0078] \quad \rho_{NT} := \frac{\rho_s \pi D + \rho_{ext} \pi \left(\left(\frac{D}{2} + t \right)^2 - \frac{D^2}{4} \right)}{\pi \left(\frac{D}{2} + t \right)^2}$$

[0079] 对于在真空 ($t = 0$, $\rho_{ext} = 0$) 中的 SWNT,上述表达式简化为:

$$[0080] \quad \rho_{NT} := \frac{4 \rho_s}{D}$$

[0081] 结果浮力密度与直径成反比。在上述简化式中,浮力密度随着直径的增大而减小,这与我们的实验观察相矛盾。而且,当 graphene 面的 ρ_s 为 $7.663 \times 10^{-8} \text{gcm}^{-2}$ 时,浮力密度为 $3.1 \text{D}^{-1} \text{gcm}^{-3} \text{nm}$,这明显高于 SWNT 密度的测定值。

[0082] 通过解释 DNA 包裹和水合层,浮力密度减小至实验观察到的量级。假设对于经 DNA 包裹且水合的 SWNT 的浮力密度为 1.15gcm^{-3} 且上部被键合的 ρ_{ext} 为 1.12gcm^{-3} (在碘克沙醇 (S2) 中游离 DNA 的测定浮力密度),这暗示了外层厚度 t 为 3nm。然而,因为单链 DNA 被迫形成高长径比 SWNT 表面上的伸展构象中,所以较小的 ρ_{ext} 是合理的。假设 ρ_{ext} 为 1.08gcm^{-3} , t 减小至 2nm。另外,通过包括这个外部水合层,所观察到的浮力密度随直径增加而增加的趋势也与我们实验中所用直径范围 (0.76–1.03nm,表 1) 的 SWNT 相匹配。浮力密度相对于直径的导数表达式为:

$$[0083] \quad - \frac{4(D\rho_s - 2\rho_s t + \rho_{ext} D t)}{(D + 2t)^3}$$

[0084] 因此,浮力密度随直径的增加而增加,直径至多增至临界直径, D_{max} , 由下式给出:

$$[0085] \quad \frac{2\rho_s t}{\rho_s + \rho_{ext} t}$$

[0086] 当 $\rho_s = 7.663 \times 10^{-8} \text{gcm}^{-2}$, $\rho_{ext} = 1.08 \text{gcm}^{-3}$, $t = 2 \text{nm}$ 时,预计 D_{max} 为 1.11nm。当 $\rho_{ext} = 1.12 \text{gcm}^{-3}$, $t = 3 \text{nm}$ 时,预计 D_{max} 较小为 1.05nm。

[0087] 实施例 6

[0088] 为了说明胆酸盐表面活性剂的用途,将单壁碳纳米管以至多 1mg/mL 的浓度通过超声分散在这些表面活性剂的 1–5% 重量每体积的溶液中。然后,通过在 22°C、54krpm 下在 Beckman-Coulter TLA100.3 转子中超速离心 14 分钟除去不溶物和粗聚集物。在上述超速离心后,轻轻倒出上层清液并保存,以在密度梯度液中进行分离。

[0089] 原则上,可以使用具有任何几何形状的转子进行密度梯度离心,但使用两种特定类型的离心转子用于分离经表面活性剂封装的 SWNT,得到良好的效果。第一种类型的离

心转子是固定角度的 Beckman-Coulter TLA100.3 转子,第二种类型是 Beckman-Coulter SW41 摇摆式转子。通过如下方法形成密度梯度液:将不同密度的溶液在离心管中直接分层,并等待梯度液扩散形成近似线性空间分布。通过如下方法形成各单层:将表面活性剂溶液和密度梯度介质以各种比例进行混合;在一些情况下,各层进行缓冲,使 pH 恒定。Optiprep (60% w/v 的碘克沙醇水溶液) 用作密度梯度介质。通过表面活性剂封装的 SWNT 所被混入至少一层中,结果该 SWNT 可以引入密度梯度液中。

[0090] 在 TLA100.3 转子中成功分离了经胆酸钠、脱氧胆酸钠和牛磺脱氧胆酸钠封装的 SWNT。用于 TLA100.3 转子的梯度液为三层,每层体积为 1mL。从底部到顶部,梯度液为 40%、20% 和 5% 重量每体积的碘克沙醇。经表面活性剂封装的 SWNT 包含在 20% 重量每体积或 5% 重量每体积的层中。在离心前,同时将离心管在与竖向成 $\sim 75^\circ$ 的位置倾斜扩散 1 小时得到近似线性的密度梯度液。如上所述经 DNA 包裹的 SWNT,在 22°C 、64krpm 下离心 9 小时后,将离心管使用 Beckman 锥帽利用向上置换术进行分级。

[0091] 在 SW41 离心转子中也成功地分离了经胆酸钠封装的 SWNT。用于 SW41 转子的梯度液由六层形成,各层的体积和碘克沙醇的浓度是变化的。采用两种略有不同的梯度液。在第一种类型的梯度液中,从顶部到底部各层在 2.185、2.185、2.185、0.875、1.785 和 1.785mL 体积中使用 10.62、14.00、17.36、19.72、21.77 和 24.52% w/v 的碘克沙醇。经胆酸钠封装的 SWNT 包含在体积为 0.875mL 的层中。在第二种类型的梯度液中,从顶部到底部各层在 2.535、2.535、2.535、0.875、1.260 和 1.260 体积中使用 10.89、14.79、18.69、21.31、22.96、24.9% w/v 碘克沙醇。经胆酸钠封装的 SWNT 也包含在体积为 0.875 mL 的层中。分层后,试管被竖直静置 18 小时,直到碘克沙醇的空间分布为近似线性。在 22°C 、40krpm 下离心 24.5 小时后,将离心管使用活塞室梯度分级仪 (Piston Gradient Fractionator) (型号 152, BioComp Instruments, Inc. New Brunswick, Canada) 进行分级。

[0092] 对于两种梯度液,观察到通过电子和物理结构完成了类似的分离 (见图 10)。在宽范围内的梯度介质、斜度、密度补偿、离心速度、离心温度和碳纳米管在梯度液中的初始空间位置都可实现分离。

[0093] 分级后,通过测量已分离级分的光学性质对通过物理和电子结构的分离进行分析。如本文它处所述,将收集的级分稀释至体积为 0.8–1.0mL,并利用光学分光光度测定法或荧光测定法进行研究。

[0094] 实施例 7

[0095] 这个实施例的结果成功地表明了,进行多次反复超速离心,改进了通过物理和电子结构进行的 SWNT 分离。SWNT 通过胆酸钠封装,多次反复分离在 TLA100.3 和 SW41 转子中进行。如上述,在一个反复分离后,碳纳米管结构和电子结构富集的特定级分包含在与第一梯度液相同的第二密度梯度液中。在第二次反复中,使用的离心和分级参数相同。参照图 11A–B,2 个反复中的各个分离被改善了,这表明,该方法可以重复进行许多次前述的反复,从而进行特定分离或精制。

[0096] 更具体地,参照图 11A 和 B,光吸收谱图是在 TLA100.3 转子中第二次反复分离后测定的。图 10A 为在第一次反复以前,初始 CoMoCAT 物的吸收谱图。图 10C 为在一个反复分离后两个不同级分 (f16 和 f20) 的谱图。然后,将一次反复分离后的级分 f16 在第二密度梯度液中进一步纯化。所得改善的谱图为图 11A。在 (A) 中,具有最小直径 (例如, (6,

5) 手性) 的纳米管的浓度被进一步提高了,而在较长波长处具有一级光跃迁的较长直径的纳米管的浓度被降低了。另外,将在密度梯度液中一次反复离心后的级分 f20 在第二密度梯度液中进一步纯化。所得改善的谱图为图 11B。在 (B) 中,在初始 CoMoCAT 物中占主导的 (6,5) 手性大部分已被除去了,而在较大直径处的手性被增强了。

[0097] 图 11C-F 表示通过 CoMoCAT 方法制备的、通过胆酸钠分散的 SWNT 利用 SW41 转子在密度梯度液中分离后的荧光发射 / 激发图: (C) 初始 CoMoCAT 物。(D) 在一次反复分离后,选择的 SWNT 的直径与 (6,5) 手性相当 (7.6 埃)。(E) 在第二次反复分离后,再次选择的 SWNT 的直径与 (6,5) 手性相当。在图 (E) 中, (6,5) 手性 (7.6 埃) 占主导很明显。(7,5) 手性 (8.2 埃) 已被几乎完全压制住了。而 (8,3) 手性 (7.7 埃) 和 (9,2) 手性 (8.0 埃) 仍很明显。(F) 在对 (D) 中所示的材料进行第二次反复分离后,选择第二次反复中的 (7,5) 手性。(E) 和 (F) 中所示的级分来自同样的密度梯度液,但收集到的 (F) 级分的密度大于 (E) 级分的密度。在 (F) 中, (7,5) 手性占主导。进一步反复进行密度梯度超速离心应当能够改善分离效果。

[0098] 实施例 8

[0099] 为了改善一次反复后通过物理和电子结构进行分离的质量,使用较缓 (shallower) 的密度梯度液。在超速离心过程中,碘克沙醇随时间变得更陡,因为在离心场中碘克沙醇向离心管底部重新分布。为了使密度梯度液较采用 TLA100.3 转子所用的密度梯度液缓,使用更长的离心管和 SW41 转子。SW41 离心管中心处 (底部和顶部的中间) 的密度梯度液的斜度在 22°C、40krpm 下超速离心至多 30 小时仍保持相对不变 (图 12)。图 10D 和图 10C 分别表示了利用 SW41 和 TLA100.3 离心管通过物理和电子结构进行分离的质量差异。

[0100] 图 12A 表示购自 Beckman 的转子的典型几何形状。图 12B 表示,在 TLA100.3 转子中进行超速离心过程中,对碘克沙醇重新分布定量的实验数据。在开始 3.5 个小时的超速离心过程中,密度梯度液的陡度在整个空间位置增加。图 12C 是,在 40krpm、22°C 下超速离心 0、6、12、18、24 和 30 小时后,碘克沙醇重新分布的预测图。处于离心管中心的密度梯度液的区域仍很缓 (用方框来标记并在图中标注)。(Lamm 方程在数字上解答了这个预测。参数 D_{idx} 、 s_{idx} 和 ϕ_{idx} 利用 BeckmanXL-A 超速离心机来测定,上述参数分别为扩散系数、沉降系数和碘克沙醇的比体积。碘克沙醇的粘度 (η) 是碘克沙醇浓度的函数,粘度和浓度的关系由粘度数据测定,该数据包含在 Optiprep 制造商提供的产品信息中。) 图 10D 和 10C 分别表示利用 SW41 转子相对于 TLA100.3 转子改进分离的例子。

[0101] 实施例 9

[0102] 在密度梯度液中通过物理和电子结构的分离受包裹 SWNT 的 DNA 链变化的影响。如上述,除了 $d(T)_{30}$ 和 $d(C/T)_{60}$ (其中, C/T 表示对于各个碱基 C 或 T 无规排列) 以外,可以使用 $d(GT)_{20}$ 序列的单链 DNA,其中,在合成集合中的每条链是无规变化的。与采用 $d(GT)_{20}$ 相比,上述两种情况的分离质量较低 (图 13A)。还检测了具有不同长度的 $d(GT)_n$,其中, $n = 5, 10, 20$ 或 30 。观察到通过物理和电子结构进行分离, $n = 30$ 最佳,并且分离质量随 n 减小而降低 (图 13B),这表明 $d(GT)_n$ 链的链长逐渐增长对于获得良好的分离具有积极意义。

[0103] 实施例 10

[0104] 为了利用分光光度测定法分析分离级分,使用荧光激发 - 发射扫描。Bachilo 和他

的同事指出,通过光学激发 SWNT 并改变激发的波长,可以更好的测定分离 SWNT 的特定级分中手性 (n, m) 的构成。(S. M. Bachilo 等的 Science 298, 2361-2366 (2002))。在图 11C-F 中,对于分离的经胆酸钠封装的 SWNT 的各个级分,荧光强度对发射波长和激发波长作图。

[0105] 实施例 11

[0106] 通过如下步骤可以在仅仅 3.5 小时内实现分离:在超速离心以前将 SWNT 在不变点进行分层;使不变点的密度与 SWNT 的浮力密度相匹配。离心管中存在这样一个空间点,在该点中,密度随时间保持近似恒定,即使密度梯度变得更陡也是如此,此后该点被称为不变点(图 14A)。通过在超速离心以前将 SWNT 引入不变点并使不变点的密度与 SWNT 的浮力密度相匹配,SWNT 发生沉降到达等密度点的距离是最短的,这使得通过电子和物理结构进行分离更快(图 14B)。在 TLA 100.3 转子中使用 d(GT)₂₀-SWNT 成功实现了上述结果,不论封装层如何,这种想法应当是可应用的。SWNT 的浮力密度是封装层的函数,并且密度梯度液进行补偿,结果在不变点浮力密度和初始密度基本上匹配。然而,由于不变点的空间位置依赖于梯度液的粘度,因此不变点会略微发生移动。虽然如此,不管封装层如何,效果应当是相同的。

[0107] 实施例 12

[0108] 将密度梯度液中具有不同手性的经表面活性剂封装的单壁碳纳米管(SWNT)进行相对分离可以通过如下方法调节:改变梯度液的 pH 或使用辅助表面活性剂。

[0109] 参照图 15A-C,这些图描述了分离后具有特定手性的 SWNT 在梯度液中的浓度与密度的函数关系。在采用如下封装剂/分离条件的情形下,从左侧开始分别为 (6,5)、(7,5) 和 (9,5)/(8,7) 手性对级分的函数关系图:(A) 胆酸钠,没有缓冲;(B) 胆酸钠,20mM Tris 缓冲液, pH ~ 8.5;(C) 胆酸钠,添加十二烷基硫酸钠作为辅助表面活性剂 (~1:4 SDS:胆酸钠,以重量计)。通过添加 20mM 的 Tris 缓冲液来提高 pH, (7,5) 手性向较低级分号和较低浮力密度 (B) 移动。通过添加例如十二烷基硫酸钠的辅助表面活性剂, (7,5) 和 (9,5)/(8,7) 手性向较高密度移动。因此,通过调节分离条件,特定 (n, m) 手性的离析可以达到最佳。(由于 (9,5)/(8,7) 手性的一级光学跃迁在 1270nm 附近重叠,因此上述两个手性一起作图)。(密度随着级分号 # 增加而增加)。

[0110] 实施例 13

[0111] 通过激光消融生长的 SWNT 也可以在密度梯度液中通过电子和物理结构进行分离。与通过 HiPCO 或 CoMoCAT 方法生长的 SWNT (直径 7-10 Å) 不同,激光消融生长的 SWNT 通常直径较大 (~12-15 Å)。这个实施例的结果表明,本发明方法具有一般性,可以扩展到具有加大直径范围的纳米管。

[0112] 参照图 16 照片,在密度梯度液中离心后,激光消融生长的纳米管 (CNI Inc., 平均直径 10-16 Å) 通过密度分离成各种颜色的条带,这表明通过电子结构进行了分离。在光吸收谱图中,各峰的强度随着级分号和密度(密度随着级分号增加而增加)发生变化,这也表明了,激光消融生长的 SWNT 通过电子结构进行分离。

[0113] 数据还表明,金属性 SWNT 和半导体性 SWNT 也可以在密度梯度液中分离。据称一级金属跃迁 (E_{11}^M) 在 500-800nm 之间可见。如果是这样的话,这表明金属性 SWNT 存在于 f32 中,且从 f20 和 f26 中除去。可以测定拉曼光谱进行确认。(半导体性 SWNT 的二级和三极

跃迁分别在 800–1200nm(E_{22s}) 和 400–800nm(E_{33s}) 识别。半导体性 SWNT 的一级跃迁 (E_{11s}) 在较高波长处,且由于水吸收不可测定)。不管怎样,许多不同颜色条带的照片和随级分号发生变化的光吸收谱图表明了,激光消融生长的 SWNT 也可以在密度梯度液中通过电子结构进行分离。

[0114] 实施例 14

[0115] 测定利用胆酸钠表面活性剂在密度梯度液中进行分离的经表面活性剂封装的 SWNT 的圆形二色性谱图 (CD) (左手和右手圆形偏振光的光吸收谱图的差异)。胆酸钠封装的 SWNT 的 CD 信号随密度发生变化。其 CD 信号比未在密度梯度液中进行分离的对照溶液的 CD 信号要强,这表示,使用例如胆酸钠的手性表面活性剂可以使具有相同手性 (n, m) 的左手和右手 SWNT 发生分离。

[0116] 实施例 15

[0117] 通过将经胆酸钠封装的 SWNT 在密度梯度液中进行连续分离,改善了对特定的目标手性的 SWNT 的分离程度。参照图 18,两个分离实验表明,在三次反复离心后,手性 (6,5) 和 (7,5) 发生了离析。在第一和第二循环中,没有使用缓冲液或辅助表面活性剂。在第三循环中,添加了 20mM Tris 缓冲液,以改善手性 (6,5) 和 (7,5) 之间和较大直径之间的分离 (该种情况的密度分布与所观察到的图 10B 中 (9,5)/(8,7) 手性的密度分布类似)。

[0118] 实施例 16

[0119] 在进行密度梯度离心后,本领域中已知的许多方法可用于从 SWNT 级分中除去表面活性剂和介质。不论介质、密度梯度液或分离次数,碳纳米管可以被离析出来,并进一步使用或表征。在一种上述方法中,将分级的经表面活性剂封装的 SWNT 沉积在官能化的衬底上,该衬底键合 SWNT 的强度要高于它们键合表面活性剂或密度梯度介质的强度。更具体地,官能化的 Si (111) 衬底被带有 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 的天然二氧化硅覆盖。将一滴在密度梯度液中离心后的经表面活性剂封装的 SWNT (稀释至 2% 重量每体积十二烷基硫酸钠) 沉积到经 APS 官能化的衬底上。在水中冲洗衬底后,观察到纳米管表面没有表面活性剂或密度梯度介质 (用原子力显微镜观察)。通过分析纳米管的高度可以识别其是裸露的,上述高度与已知的没有表面活性剂或密度梯度介质的 SWNT 的高度值相符。

[0120] 其它分离方法包括:(1) 透析。通过使用截断分子量位于纳米管分子量 (远大于 10000 道尔顿) 和表面活性剂、密度梯度介质分子量 (大概分子量为 ~ 1000 道尔顿) 之间的透析膜,可以除去表面活性剂和密度梯度介质 (这种方法是工业规模的);和 (2) 过滤。通过使用孔尺寸小于 SWNT 长度的膜过滤器,可以在膜上“捕捉”到纳米管,同时使表面活性剂和密度梯度介质穿过膜。通过用水 / 溶剂连续冲洗被捕捉到膜上的纳米管,所有表面活性剂和密度梯度介质最终被除去 (这种方法也是工业规模的)。然后从过滤器中取出纳米管,进一步加工 / 应用。

[0121] 实施例 17

[0122] 原子力显微镜 (AFM) 用于表征分离的采用 HiPCO 生长的 SWNT 的长度。在分离且分级后,将每 25 μL 分离的 SWNT 的级分采用 805 μL 的 0.1M NaCl 和 20 μL 的 1M Tris (三 (羟甲基) 氨基甲烷) 进行稀释。然后,将 20 μL 各个稀释级分与 10 μL 的 20mM NiCl_2 和 10 μL 的去离子水进行混合。将 5–10 μL 的混合物沉积在新鲜剥离的云母上 120 秒,然后用 N_2 气枪吹四下。为了除去残余的碘克沙醇和盐,将每个样品在 200mL 的去离子水中冲洗

30 秒。在级分 66、70、72 和 82 的 $(6\ \mu\text{m})^2$ 面积上成像 (CPResearch, 断续接触模式, 分辨率 1024×1024)。忽略表面上不明显是纳米管的物体 (短于 75nm 或具有小于 3 : 1 长径比的物体)。由于相互交叉使得其长度无法测定的纳米管也被忽略。总的来说, 对级分 66、70、72 和 82 分别分析了 305 个、584 个、442 个和 58 个纳米管。长度的平均值和标准偏差列在表 2 中。

[0123] 表 2 长度数据

[0124]

D	平均长度	标准偏差
f66	262nm	238nm
f70	272nm	280nm
f72	311nm	290nm
f82	252nm	281nm

[0125] 尽管结合具体实施方式说明了本发明的原理, 但应当清楚地认识到, 这些描述仅通过实例进行说明, 并不意味着以任何方式限制本发明的范围。例如, 作为本发明更宽的方面, 该方法可以更具具体地应用到分离可得的金属性碳纳米管。

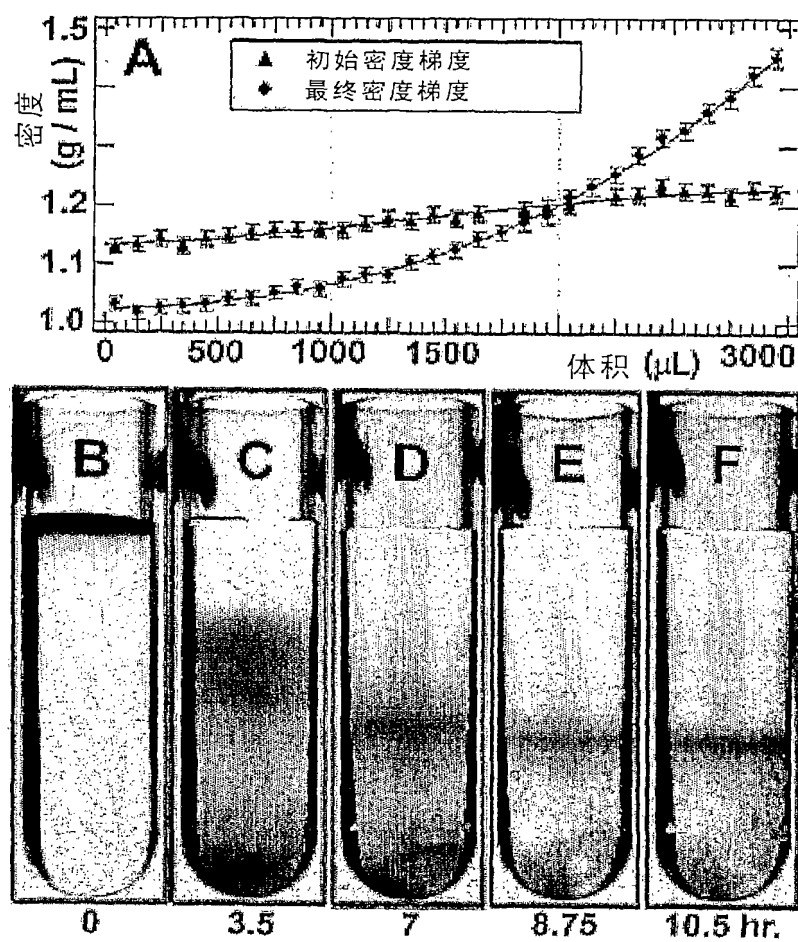


图1A-F

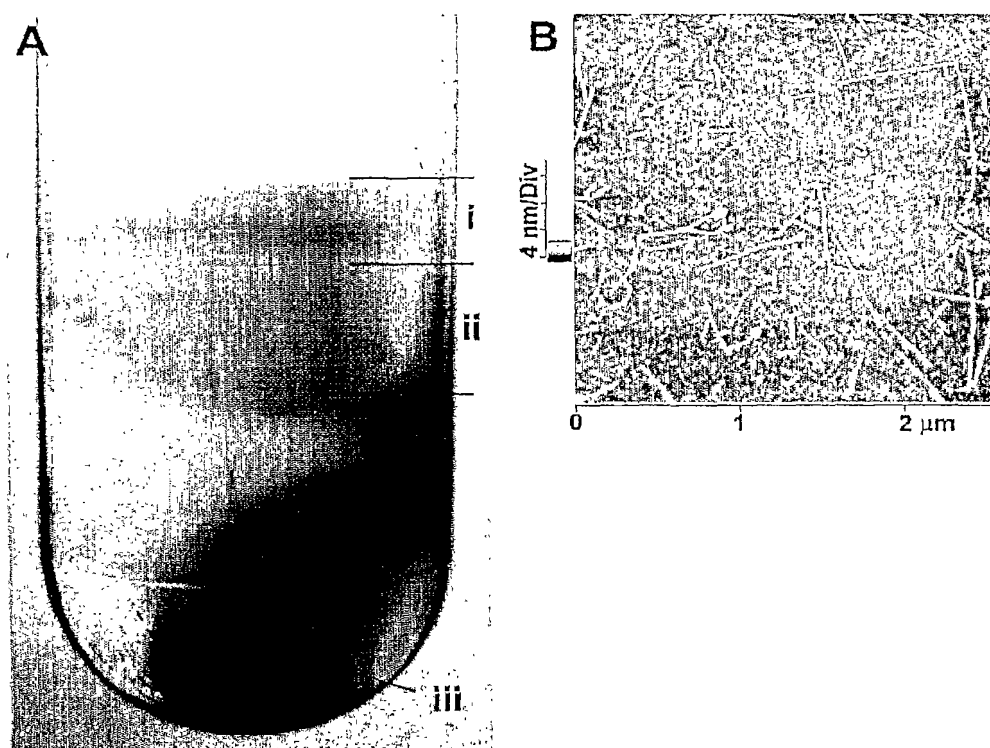


图2A-B

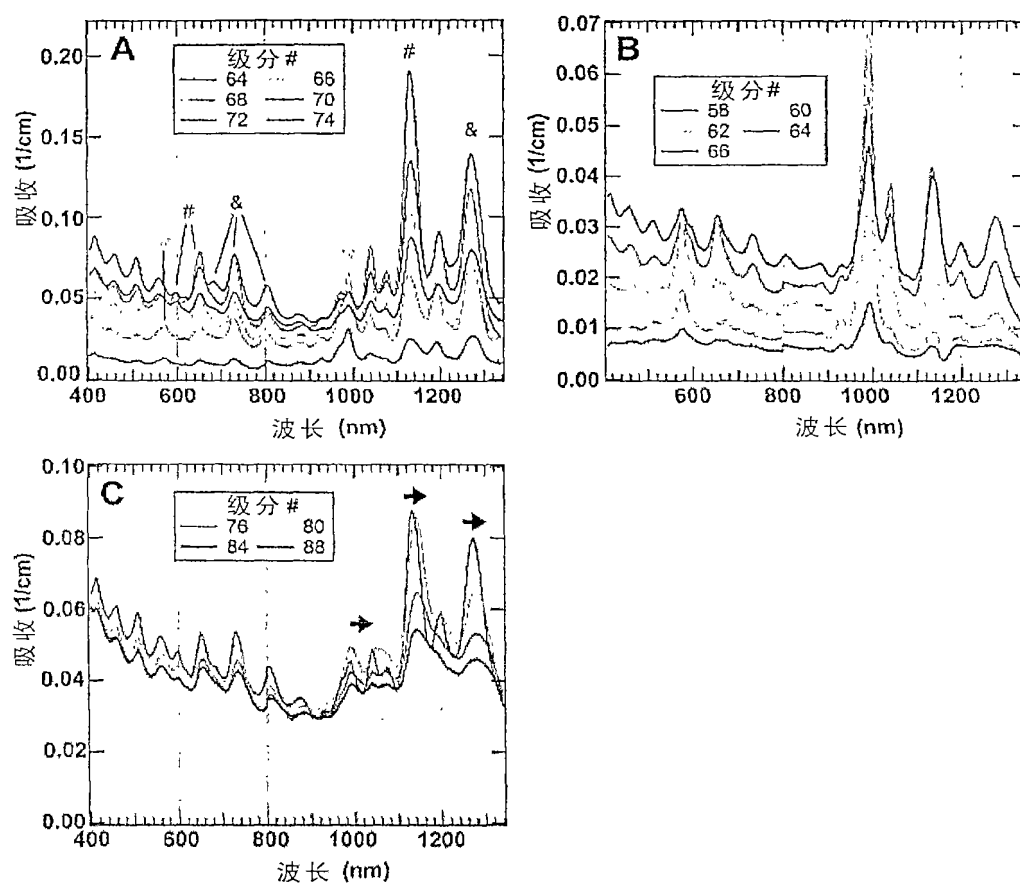


图3A-C

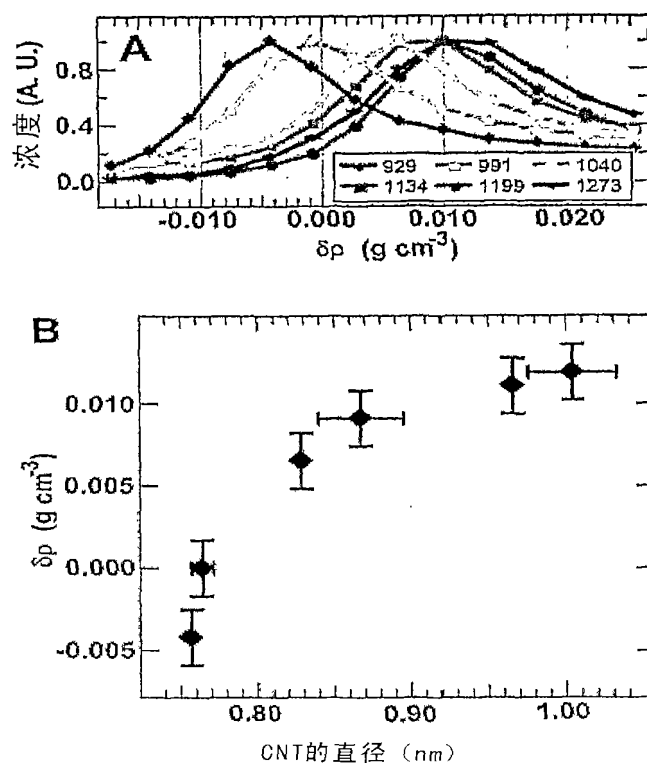


图4A-B

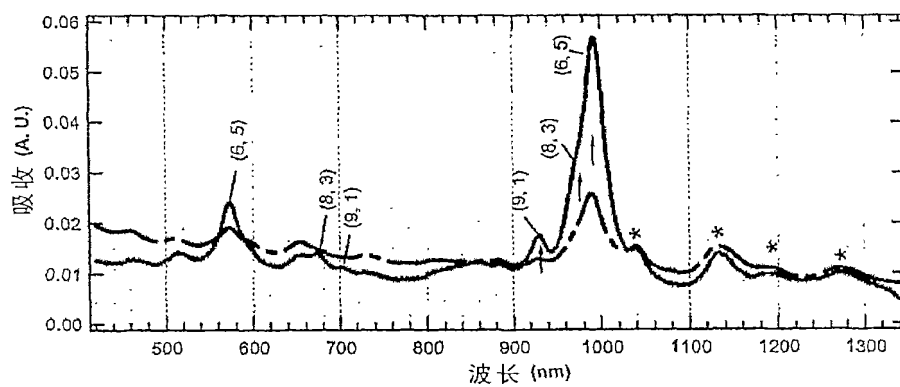


图5

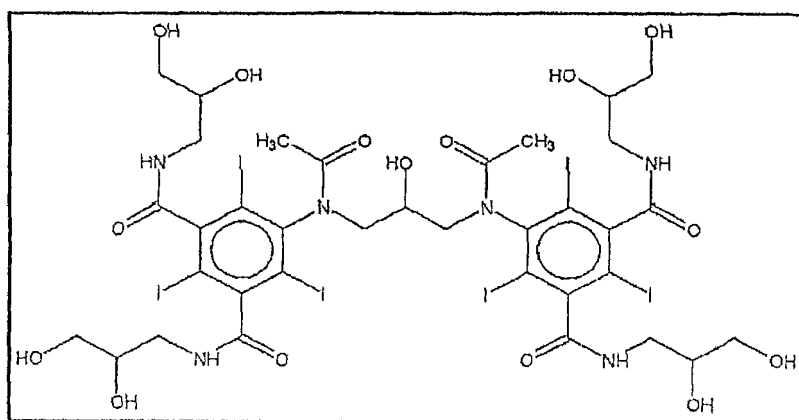


图6

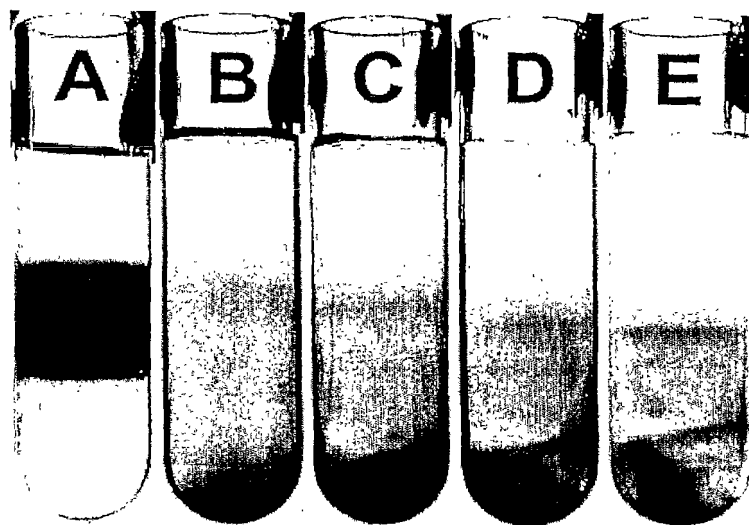


图7A-E

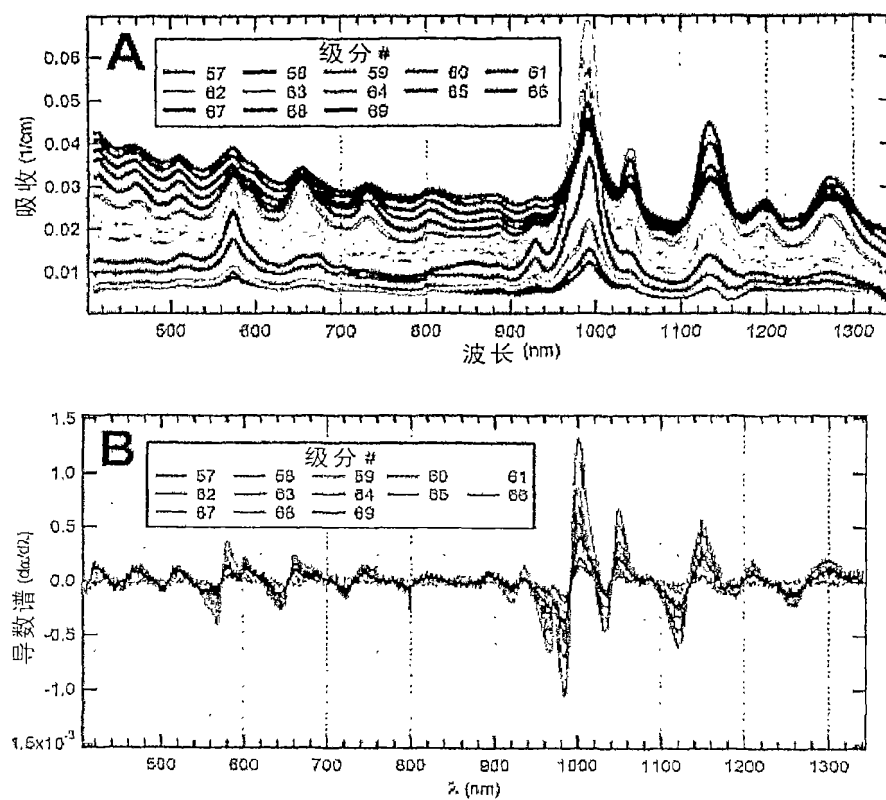


图8A-B

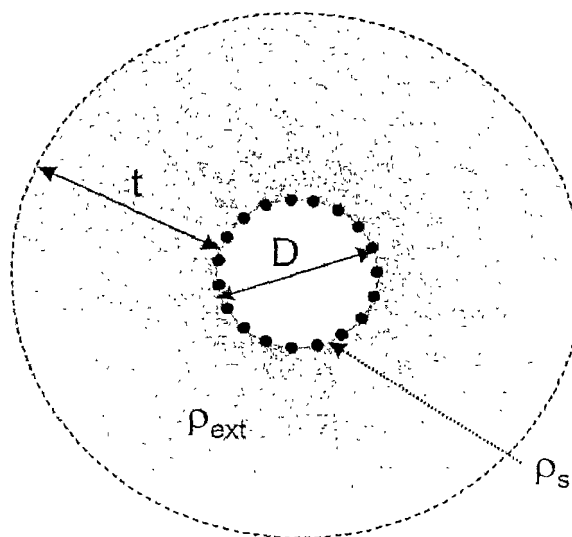


图9

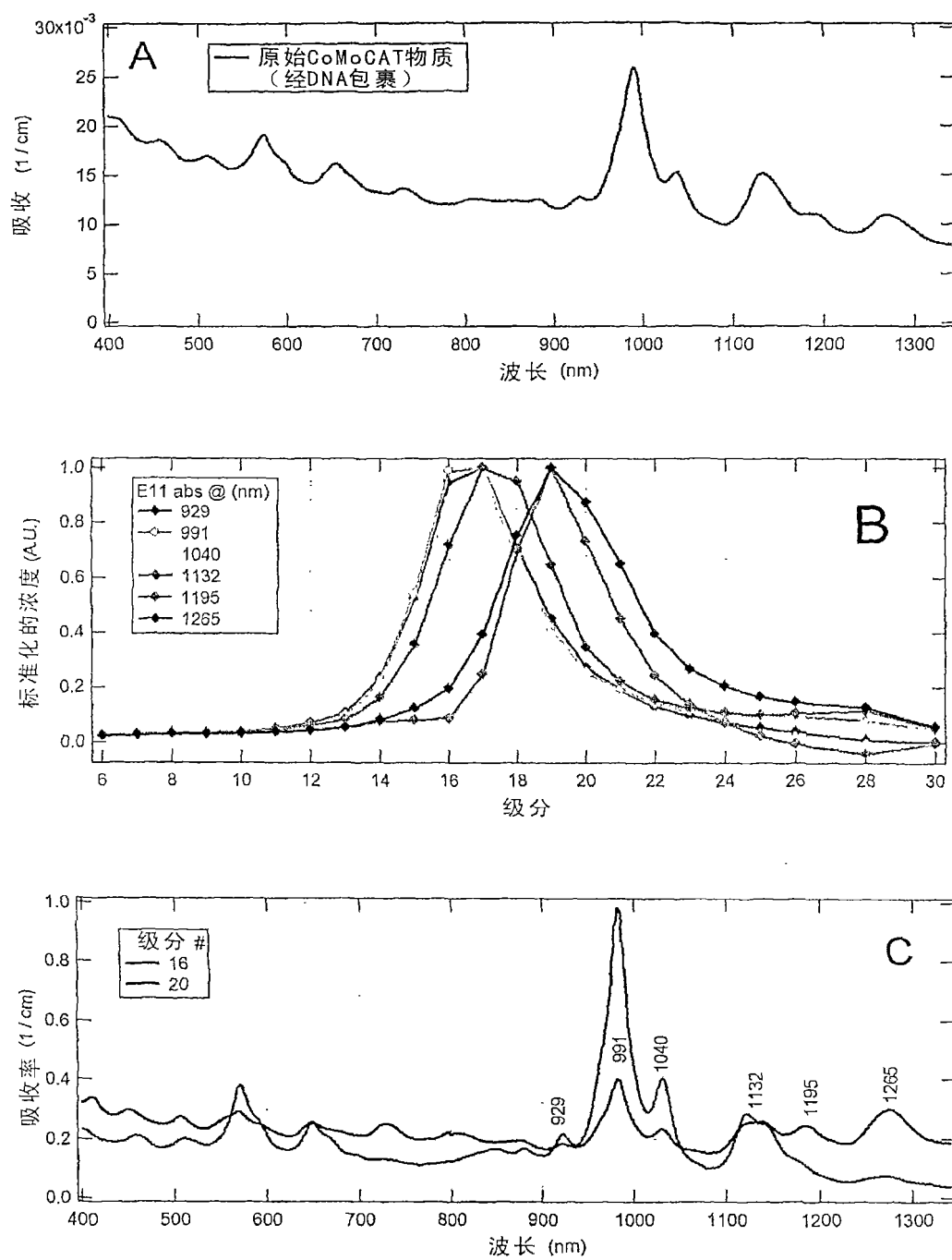


图10A-C

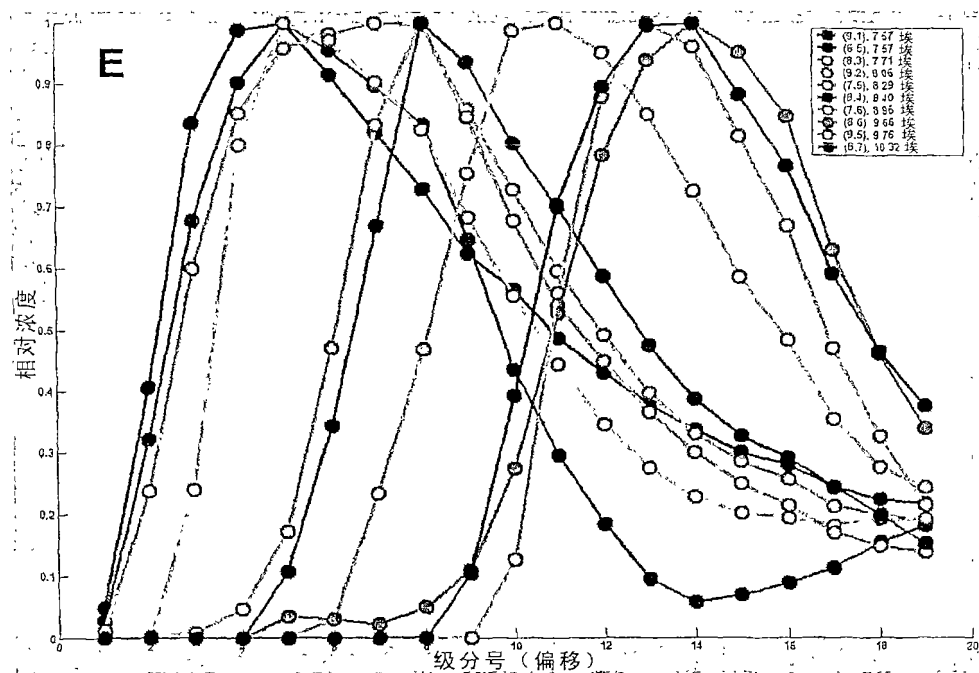
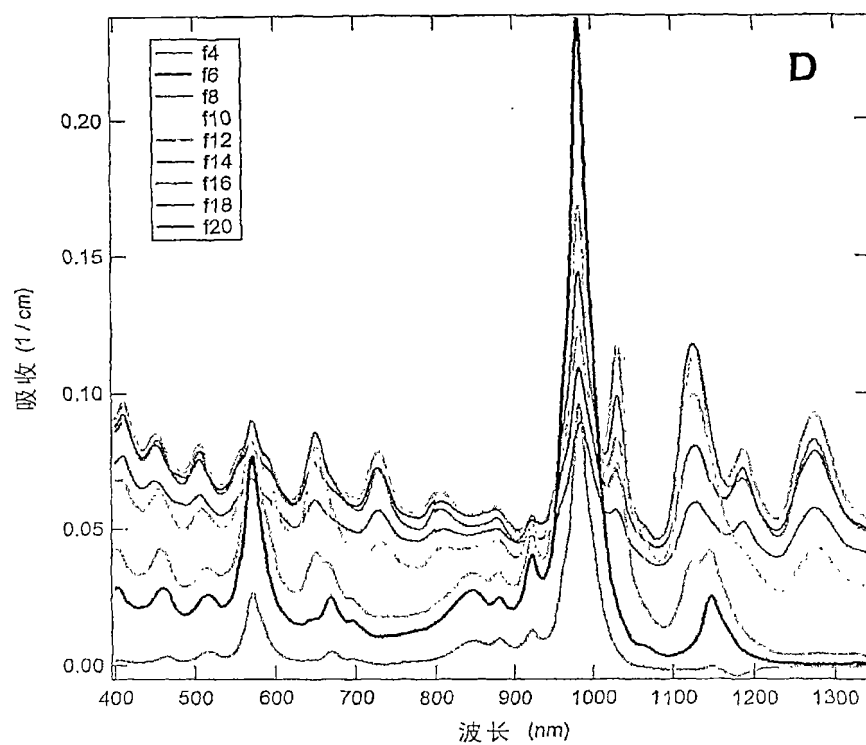


图10D-E

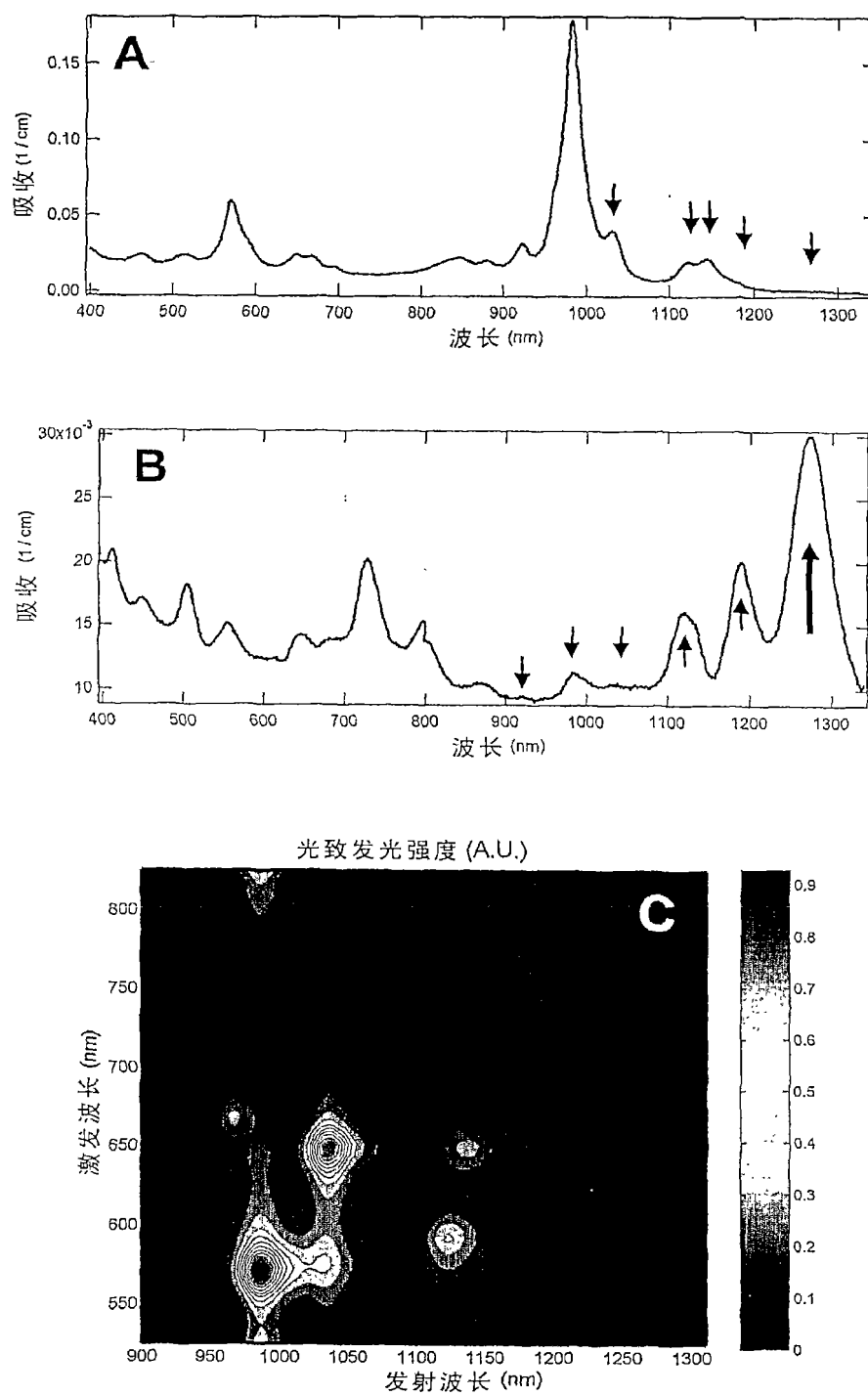


图11A-C

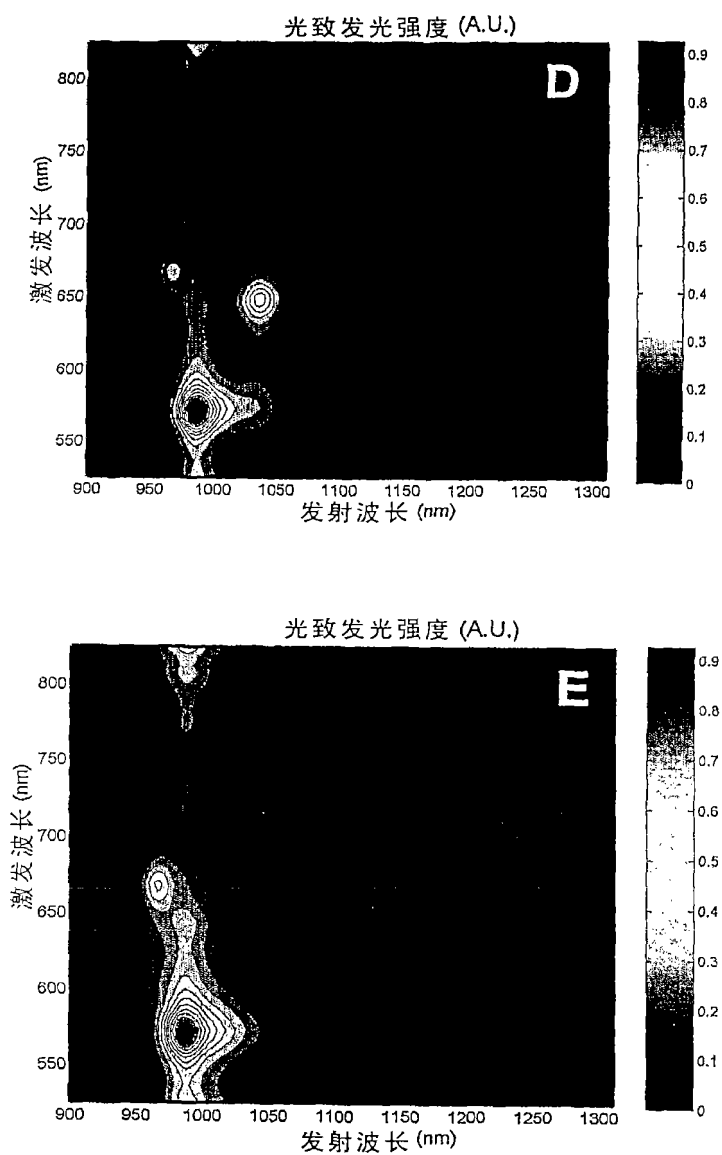


图11D-E

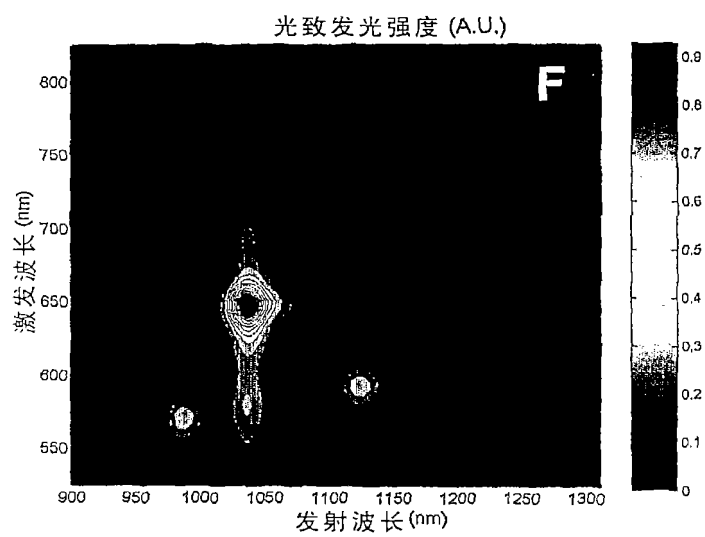


图 11F

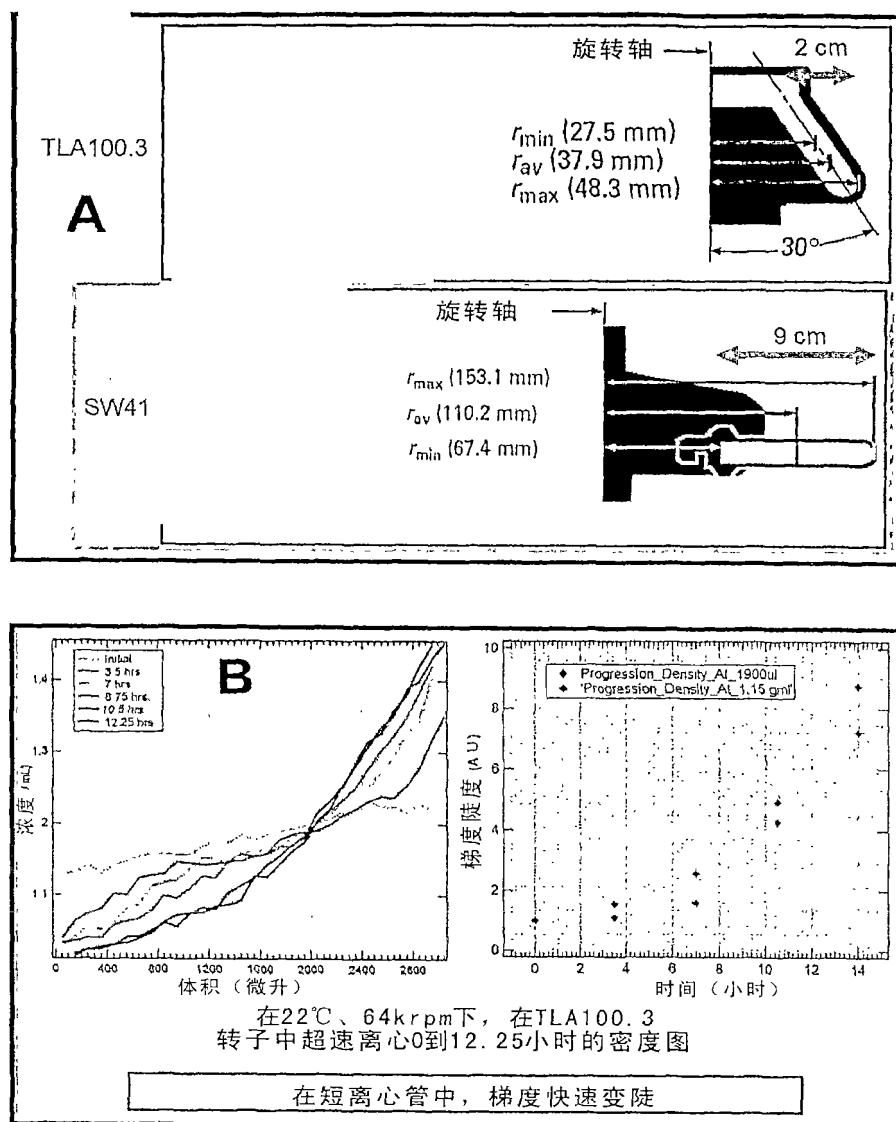


图12A-B

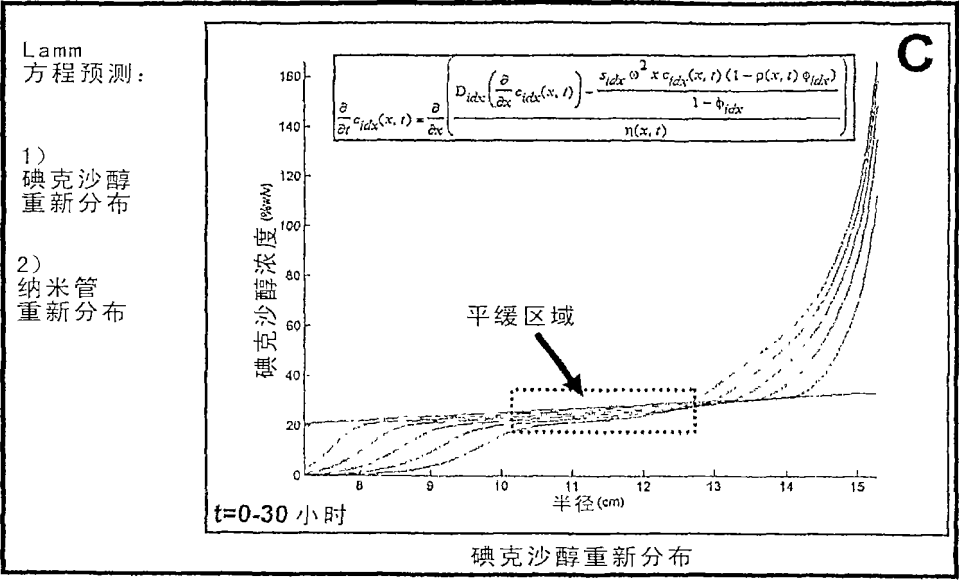


图12C

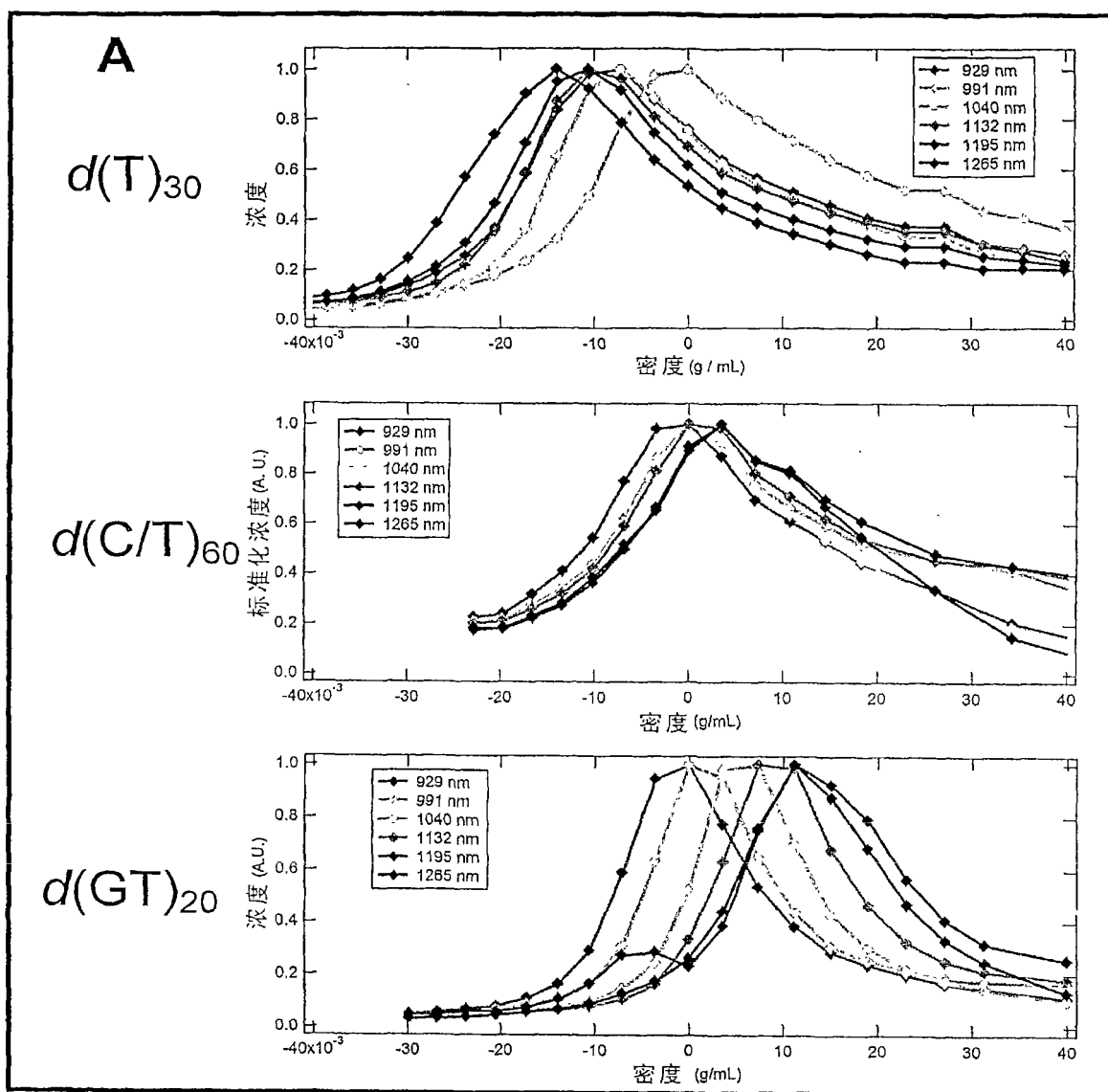


图13A

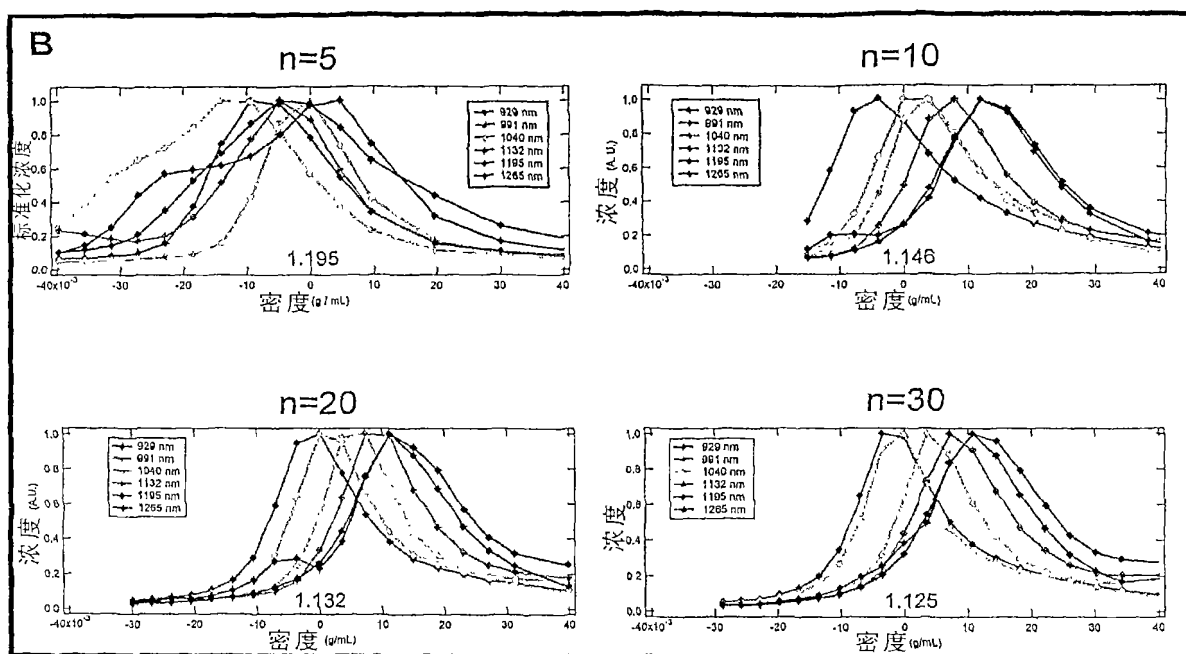


图13B

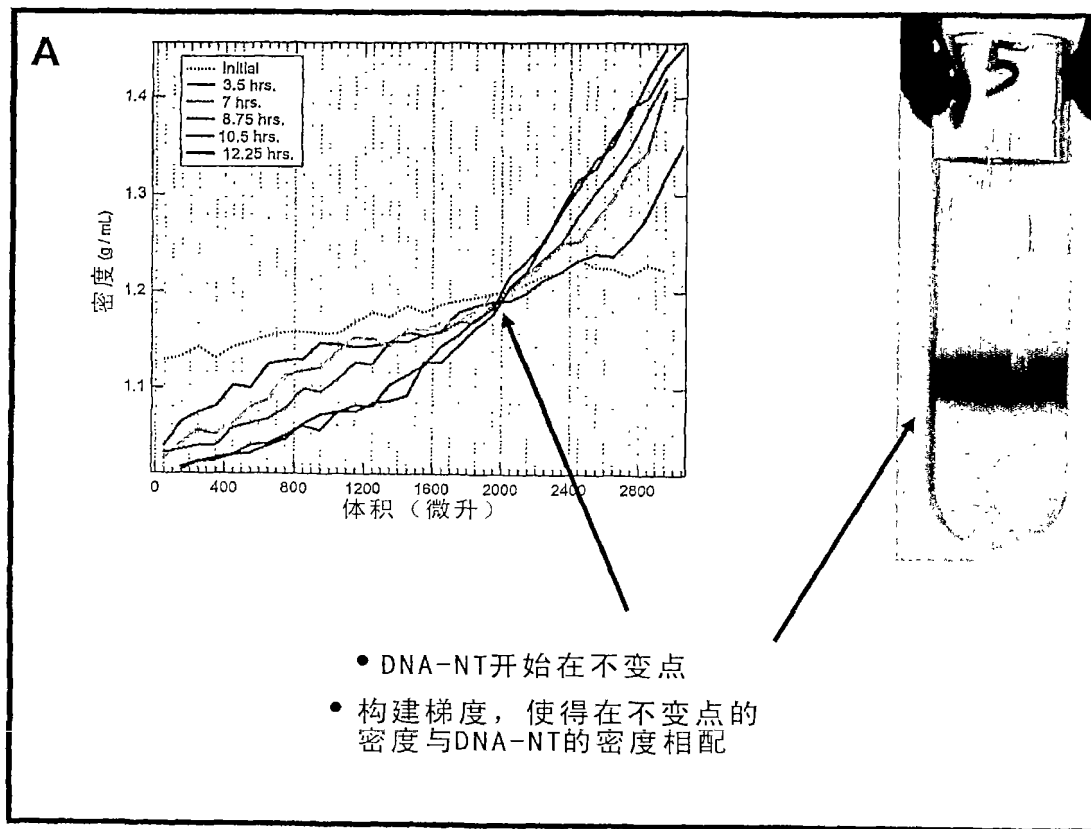


图14A

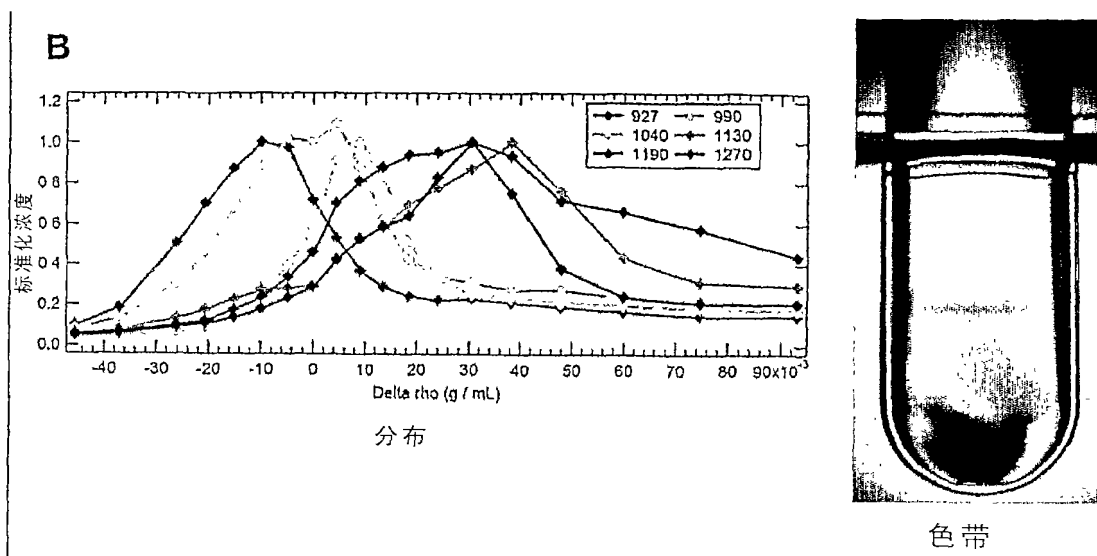


图14B

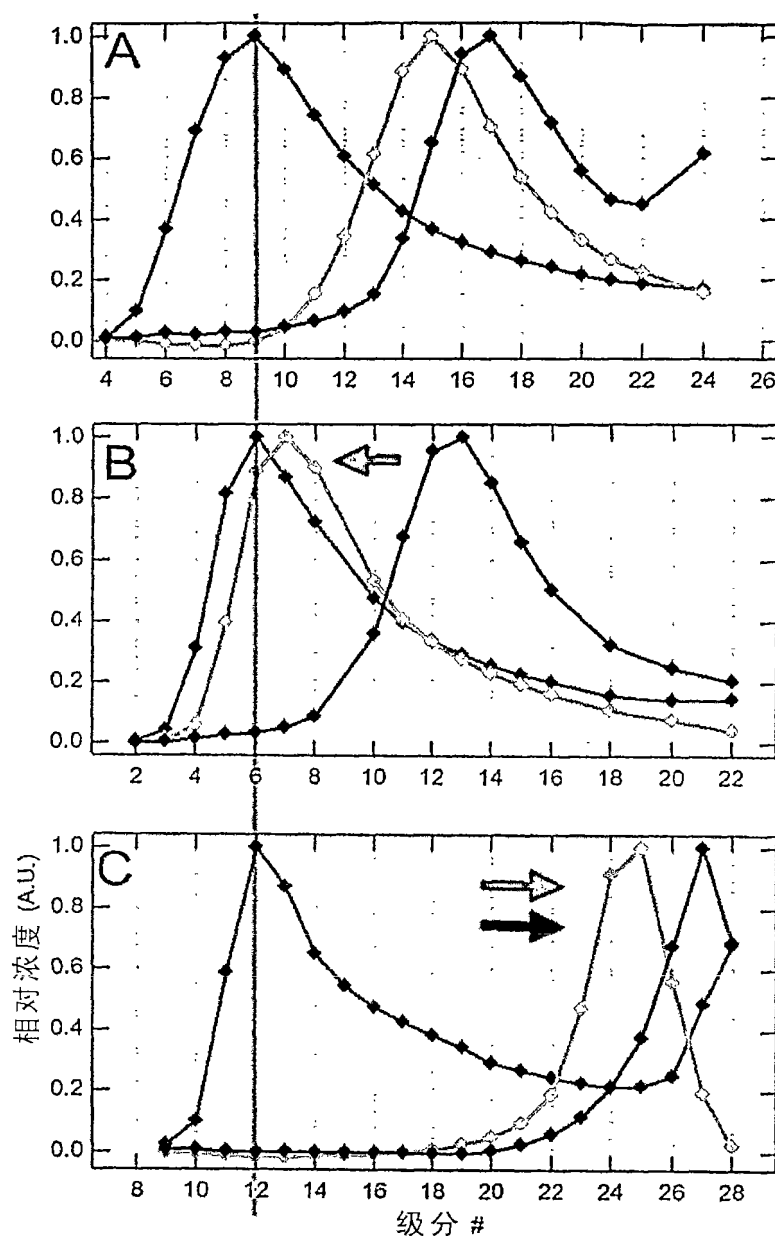


图15A-C

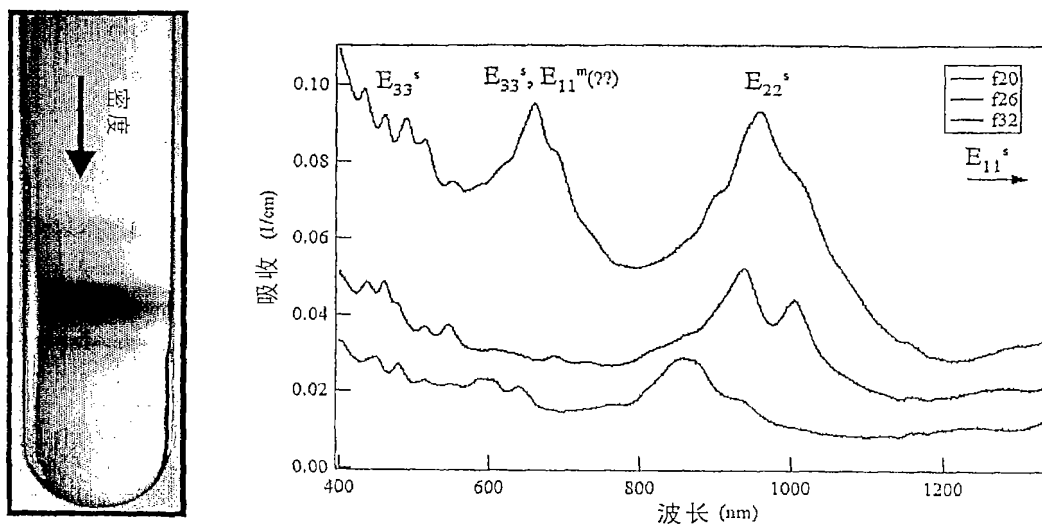


图16

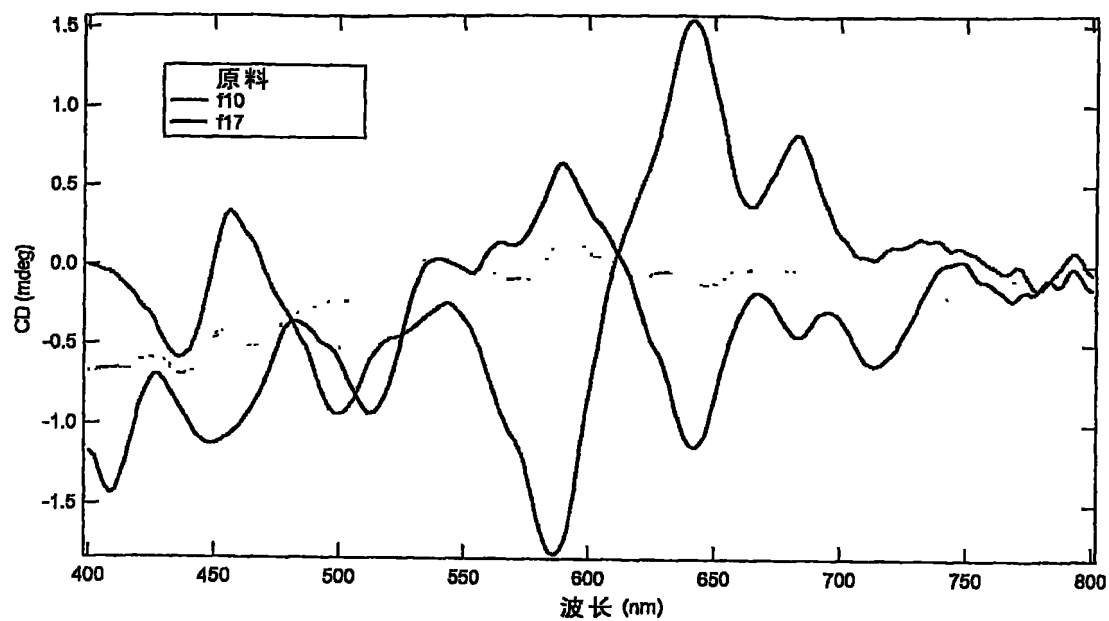


图17

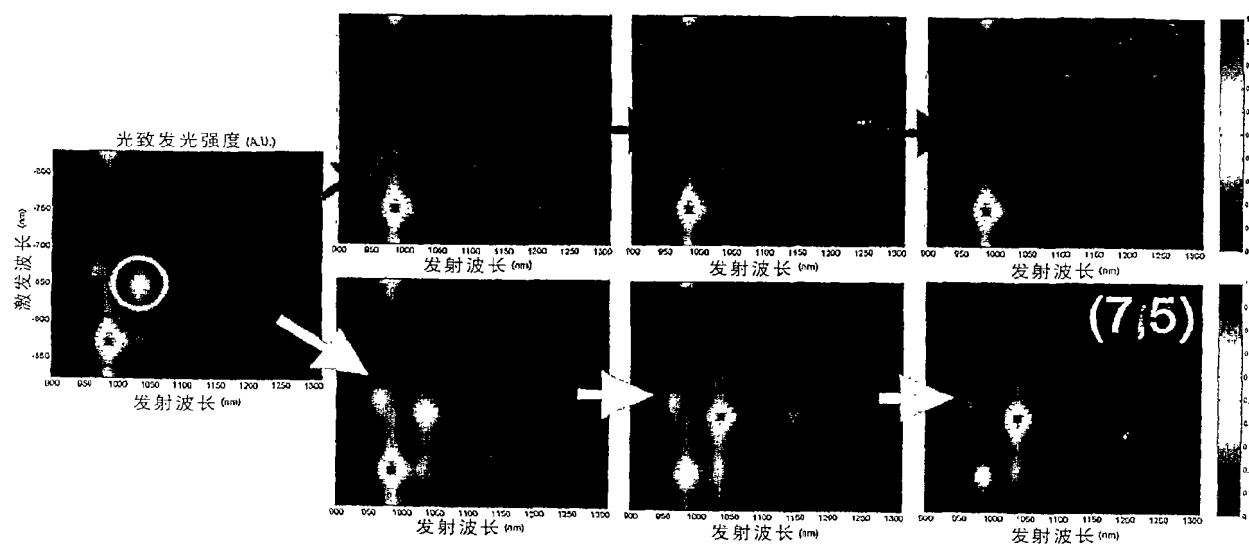


图18