

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215672号  
(P5215672)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

F 1

C01B 31/02 101F

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2007-558318 (P2007-558318)  
 (86) (22) 出願日 平成18年3月6日 (2006.3.6)  
 (65) 公表番号 特表2008-531460 (P2008-531460A)  
 (43) 公表日 平成20年8月14日 (2008.8.14)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/007863  
 (87) 國際公開番号 WO2006/096613  
 (87) 國際公開日 平成18年9月14日 (2006.9.14)  
 審査請求日 平成21年3月4日 (2009.3.4)  
 (31) 優先権主張番号 60/658,502  
 (32) 優先日 平成17年3月4日 (2005.3.4)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500041019  
 ノースウェスタン ユニバーシティ  
 アメリカ合衆国 イリノイ 60208,  
 エヴァンストン, クラーク ストリー  
 ト 633  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 裕男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治  
 (74) 代理人 100119013  
 弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】密度勾配によるカーボンナノチューブの分離

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単層カーボンナノチューブの単分散の組成物を提供する方法であって、  
 ナノチューブ組成物と接触している流体媒体を遠心分離するステップと、  
 該ナノチューブ組成物を、分離された単層カーボンナノチューブの二つ以上の有色帯域  
 に分離するステップと、  
 少なくとも一つの有色帯域を該流体媒体から単離するステップとを含み、  
 該流体媒体は密度勾配を有し、  
 該ナノチューブ組成物は、少なくとも一つの表面活性成分と、単層カーボンナノチューブの混合物とを含み、

該単層カーボンナノチューブの混合物は、ある範囲のナノチューブ径、キラリティおよび電子的構造のうちの少なくとも一つを有し、そして

該二つ以上の有色帯域の各々が、分離された単層カーボンナノチューブを含み、該単層カーボンナノチューブは、ナノチューブ径、キラリティおよび電子的構造のうちの少なくとも一つにおいて単分散である、方法。

## 【請求項 2】

前記単層カーボンナノチューブの混合物が高圧一酸化炭素法、CO-Mo触媒法およびレーザーアブレーション法から選択される方法によって作製され、該単層カーボンナノチューブは、該作製工程によって決定されるある範囲の直径を有する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記少なくとも一つの表面活性成分が一本鎖DNAである、請求項1に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記少なくとも一つの表面活性成分が界面活性剤である、請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記少なくとも一つの表面活性成分がコール酸塩、デオキシコール酸塩、タウロデオキシコール酸塩およびその組み合わせから選択されるコール酸の塩である、請求項1に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記少なくとも一つの表面活性成分が、界面活性剤および共力剤を含む、請求項1に記載の方法。 10

**【請求項 7】**

前記少なくとも一つの表面活性成分が、コール酸ナトリウムおよびドデシル硫酸ナトリウムを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記二つ以上の有色帯域が、前記分離された単層カーボンナノチューブの、ナノチューブ径、キラリティおよび電子的構造のうちの少なくとも一つの差に基づく色の違いを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記二つ以上の有色帯域の各々における前記分離された単層カーボンナノチューブが、 20  
0.7 未満異なる直径を有する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記二つ以上の有色帯域の各々における前記分離された単層カーボンナノチューブが、 0.6 未満異なる直径を有する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記二つ以上の有色帯域の各々における前記分離された単層カーボンナノチューブが、一つの電子的構造のものである、請求項1に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記二つ以上の有色帯域の各々における前記分離された単層カーボンナノチューブが、 30  
一つのキラリティを有する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記接触させるステップ、遠心分離するステップおよび単離するステップを、前記二つ以上の有色帯域のうちの少なくとも一つを使用して反復するステップを含む請求項1に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記接触させるステップ、遠心分離するステップおよび単離するステップを反復するステップが、先行分離のいずれか一つから少なくとも前記表面活性成分、前記流体媒体、前記密度勾配および該流体媒体のpHのうちのいずれか一つを変更させることを含む請求項13に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記少なくとも一つの表面活性成分を前記分離された単層カーボンナノチューブから除去して、未加工の単層カーボンナノチューブを提供するステップを含む、請求項1に記載の方法。 40

**【発明の詳細な説明】****【背景技術】****【0001】**

本願は、2005年3月4日に出願された、先願である仮出願番号60/658,502から優先権の利益を主張する。この仮出願の全体は、本明細書中に参考として援用される。

**【0002】**

10

20

30

40

50

米国政府は、ノースウェスタン ユニバーシティに対する米国科学財団からの許可番号 D M R - 0 1 3 4 7 0 6 および E E C - 0 1 1 8 0 2 5、ならびにエネルギー省からの許可番号 D E - F G 0 2 - 0 0 E R 4 5 8 1 0 / A 0 0 1 に従って、本発明に対してある程度の権利を有する。

### 【0003】

#### (発明の背景)

分子電子工学、オプトエレクトロニクスおよび生物学的感知分野における大量の単層カーボンナノチューブ(SWNT)の利用には、同一の物理的構造、電子種類および帯域ギャップを有するSWNTが要求される。現在の合成方法では、異なる物理的構造および電子特性を有するナノチューブの混合物を作製するため、それら一次元物質の作製後の分離方法を開発することが必要となる。本目的に対し、半導体性SWNTから金属性SWNTの分離において、制御的電気破壊、誘電泳動およびナノチューブのいずれかの種類と選択的に反応する化学的成分を用いた進展が報告されている。10

### 【0004】

SWNTは、陰イオン交換媒体、ナノチューブ側壁のプロトン化およびオゾン化、カーボンナノチューブの光誘起酸化等の種々の分離技術と併用されている。しかし、該手段によって、ナノチューブが化学的または構造的に変更されるため、特性および効用が損なわれる危険が伴う。従って、効率的かつ経済的分離方法の追求は、当技術分野において継続的懸念を残したままである。20

### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0005】

#### (発明の要旨)

上記を考慮して、本発明は、カーボンナノチューブの分離に関する一つ以上的方法および/またはシステムを提供し、上記に概説したものを含め、従来技術の種々の欠陥および短所を克服することを目的とする。本発明の一つ以上の局面が特定の目的に合致すると同時に、一つ以上の他の局面が特定の他の目的に合致しうることは当業者に理解される。各目的は、すべての点において、本発明のあらゆる局面に同等に適用されない場合がある。従って、以下の目的は、本発明のいずれか一つの局面に対し代替的に捉えることができる。30

### 【0006】

本発明の目的として、ナノチューブの共有結合修飾を用いた、または用いない一つ以上の分離方法を提供することが挙げられる。

### 【0007】

また、本発明の別の目的として、直径または長さを問わずナノチューブを分離する方法および関連システムを提供し、種々のナノチューブ作製技術との互換性を有し、実用的サイズ規模で分離させることも挙げられる。

### 【0008】

さらに、本発明の別の目的として、従来の自動化システムと併用し、商業的に有益な量の作製へと拡張可能な該分離方法およびシステムを提供することも挙げられる。40

### 【0009】

本発明の他の目的、特徴および優位性は、要旨および下記の特定の実施形態の説明から明白であり、カーボンナノチューブの作製および特性並びに関連分離技術の当業者には容易に理解されるであろう。該目的、特徴、利点および優位性は、付随の実施例、データ、図、および単独または本明細書に組み込まれる参考文献を考慮して得られるあらゆる妥当な推論と併せて、上記から明白となるであろう。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0010】

一部において、本発明は、密度勾配を使用してカーボンナノチューブを分離する方法に関し得る。該方法は、密度勾配を有する流体媒体を提供する手段と、様々な直径および/50

またはキラリティを有するカーボンナノチューブ混合物および一つ以上の表面活性成分を含む組成物を、該媒体に接触させるステップと、媒体勾配に沿ってナノチューブ混合物を分離することを少なくとも部分的に満足する時間および／または回転速度で媒体および組成物を遠心分離するステップとを包含し得る。該方法は、ナノチューブ径および／またはキラリティに限定されない。特定の実施形態において、単層ナノチューブは、単独で最大約20あるいはそれ以上の直径を有することができる。上記にかかわらず、特定の実施形態においては、約7～約10まで寸法が変化し得、その他の特定の実施形態においては、約12～約15まで寸法が変化し得る。

#### 【0011】

本カーボンナノチューブは、本発明に精通する当業者によって理解される性質の表面活性成分を有する組成物として提供可能である。一般に、該成分は、特定の流体媒体と運動して機能し、ナノチューブの凝集を軽減することができる。特定の実施形態において、該成分は、広範囲に及ぶ一本鎖DNA成分から選択可能である。その他の特定の実施形態において、該成分は、一つ以上のコール酸塩およびその組み合わせから選択可能である。前者において、該成分は、d(GT)<sub>n</sub>鎖から選択可能であり、nは、限定されないが約15～約35の整数であり得る。後者において、該成分は、コール酸塩、デオキシコール酸塩、タウロデオキシコール酸塩およびその組み合わせから選択可能である。

10

#### 【0012】

本発明に有益な流体媒体は、少なくとも部分分離を除く範囲で、媒体中のカーボンナノチューブの凝集によってのみ制限される。従って、水性流体および非水性流体は、本明細書中に記載の分離技術で使用される密度勾配を媒体に提供するための濃度範囲において、流体中で溶解または分散可能ないかなる物質とも、制限なく併用することができる。該物質は、イオンであっても非イオンであってもよく、これらの非限定的な例としては、それぞれ無機塩類およびアルコール類が挙げられる。特定の実施形態において、以下により全体的に説明されるように、該媒体は、種々の水性イオジキサノール濃度および対応する濃度密度勾配を含むことができる。同様に、以下に説明されるように、本発明の方法は、遠心分離機の区画の長さおよび／または遠心分離角の影響に伴い、勾配の傾斜によって影響を受ける可能性がある。

20

#### 【0013】

媒体の同一性または密度勾配にかかわらず、組成物の接触は、遠心分離前に、勾配上または勾配内のいずれかの点に、一つ以上の上記ナノチューブ組成物を導入するステップを包含し得る。特定の実施形態において、該組成物は、遠心分離過程において実質上不動である勾配沿いの点に導入可能である。以下により全体的に記載する理由によって、該不動位置を有利に決定し、そこに導入されるナノチューブ組成物の浮遊密度にほぼ相当する密度を有するようにすることができる。

30

#### 【0014】

十分な遠心分離によって、媒体またはナノチューブ混合物の少なくとも一画分を媒体から分離させることができ、該画分は、勾配沿いのある位置において等密度となる。単離された画分は、当技術分野で周知の一つ以上の技術によって作製されるナノチューブに相当し、それらに対応する寸法または化学的特性によって同定することができる。上記にかかわらず、いかなる該媒体および／またはナノチューブ画分も使用でき、その後の精製あるいは分離のために随意で別の流体媒体を再導入することも可能である。従って、本発明の該方法は、反復分離を含むことができる。特定の実施形態において、媒体条件またはパラメータを、一分離毎に維持することができる。しかしながら、その他の特定の実施形態においては、少なくとも一つの反復分離が、一つ以上の先行分離に対し表面活性成分の同一性、媒体の同一性、媒体密度勾配および／または媒体pH等を含むがそれに限定されない一つ以上のパラメータの変化を含むことができる。

40

#### 【0015】

一部において、本発明は、直径別に単層カーボンナノチューブを分離する方法にも関し得る。該方法は、密度勾配を有する流体媒体を提供するステップと、直径にばらつきがあ

50

る単層カーボンナノチューブ混合物および少なくとも一つの表面活性成分とを含む組成物を前記媒体に接触させるステップと、勾配に沿って混合物を少なくとも部分的に分離するのに十分な時間および／または回転速度で媒体および組成物の遠心分離を行うステップと、媒体からナノチューブ混合物の少なくとも一グループまたは一部を直径別に選択的に分離するステップとを包含し得る。本明細書中のいずれかにおいて説明されるように、選択的に分離されたナノチューブは、分光光度法および／または蛍光光度法によって同定でき、該同定は、それぞれ対応する基準スペクトルとの吸光度および／または発光スペクトルとの比較を含む。

#### 【0016】

ナノチューブの直径寸法は、勾配密度およびその位置に伴って増加する。選択的に分離されたナノチューブは、キラリティを少なくとも一つ含むことができる。該ナノチューブがキラリティを少なくとも二つ含む場合は、本明細書のいずれかにおいて説明されるよう 10 に、該選択は反復分離を含み、勾配に沿ってキラリティを更に分割することができる。その場合、先行分離の表面活性成分、媒体同一性、媒体密度勾配、および／または媒体 pH のうちの一つ以上を変更することによって、少なくとも該分離の一つを変化させることができる。

#### 【0017】

一部において、本発明は、カーボンナノチューブの分離システムに関し得る。該システムは、流体密度勾配媒体と、少なくとも一つの表面活性成分と、種々のキラリティおよび／または直径寸法を含み、媒体の勾配に沿って位置付けられたナノチューブを有するカーボンナノチューブとを含む組成物とを備えることができる。直径寸法は、ナノチューブ作製において使用される合成技術によってのみ制限される。直径寸法は、限定されないが、約 4 以下、約 4 ~ 約 7 、乃至約 15 、あるいはそれ以上の範囲とすることができる。同様に、該システムのナノチューブは、キラリティによって制限されない。該キラリティは、限定されないが、本明細書中に記載のいずれか、あるいはいずれの組み合わせからも選択可能である。上記にかかわらず、流体密度勾配媒体および一つ以上の表面活性成分は、共力剤の有無に関係なく、本明細書中のいずれかに記載される考慮点を参照して選択可能である。 20

#### 【0018】

特定の実施形態において、該システムのナノチューブは、直径別に選択的に分離することができ、該直径は、本明細書中に記載の技術を使用した比較によって、それぞれの作製過程および／または商業的供給源に対応させることができる。従って、本発明（限定されないが、単層ナノチューブ）によって分離されたカーボンナノチューブは、約 7 ~ 約 15 の範囲の直径であり、それによって同定されることができる。本発明の使用を通して利用可能な選択性は、限定されないが、直径約 0.6 以下の異なるカーボンナノチューブの分離によって示唆される。更なる示唆として、該直径範囲内のナノチューブは、実質上一つのキラリティ (n, m) またはキラリティ (n, m) 混合物であってもよく、n および m は、キラル中心を指す。 30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

##### (特定の実施形態の詳細な説明)

本発明の特定の実施形態を説明するために、本例における直径および／またはキラリティ別 SWNT の等密度分離を、密度勾配超遠心分離を使用して実証した。有益性は、密度勾配超遠心分離の拡張可能な性質および感度に関する。更なる考慮点として、基板に特有の電子的、光学的および機械的特性を大幅に低下させることができ可能なカーボンナノチューブの共有結合修飾はない。長さ約 0.1 μm ~ 約 1 μm で、両極性電界効果トランジスタ等の電子および光電子装置の製造に関連するサイズ規模の代表的 SWNT の分離について実証したが、密度勾配遠心分離は、分子量が高い程益々効率的となることがその他の非関連分野でも証明されており、より長いナノチューブの等密度分離（直径および／またはキラリティ別）も利用可能である。 40

## 【0020】

SWNTの単離に対し、一本鎖DNAを界面活性剤として使用可能である(SWNTの分散における効率性およびイオジキサノール水溶液等の密度勾配媒体中での安定性がある)。DNA内包SWNTは、HiPCO法(高圧一酸化炭素)またはCoMoCAT(Co-Mo触媒)法のいずれかによって作製されたナノチューブを使用して、以下の文献の手順に従って調製された。M. J. O'Connell et al., Science 297, 593 (2002) およびS. M. Bachilo et al., J. Am. Chem. Soc. 125, 11186 (2003)を参照。イオジキサノール水性希釈剤(Sigma-Aldrich, Inc.)を、密度勾配媒体として使用し、pH 8.5に緩衝した(20 mMトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン)。初期密度勾配は、25%( $p = 1.14 \text{ g mL}^{-1}$ )と体積当たりの重量40%( $p = 1.21 \text{ g mL}^{-1}$ )のイオジキサノール1.5 mL、あるいは25%、32.5%( $p = 1.17 \text{ g mL}^{-1}$ )および体積当たりの重量40%のイオジキサノール1.0 mLのいずれかを層状にすることによって作製し、拡散を通してほぼ線状の勾配を形成させた(図1A参照)。その後ナノチューブは、拡散後勾配上部に層化(図1B)されるか、あるいは拡散前に32.5%層に包含された(図7参照)。ナノチューブ分離の間、イオジキサノール媒体も再分布し、密度勾配の傾斜も経時的に増加した(図1A)。

## 【0021】

密度勾配(174,000 g)中のSWNTの沈殿を、超遠心分離3、7、8.75および10.5時間後に測定した(図1B~F)。当初SWNTは、より高密度へ移動し、その空間分布を拡大した(図1B~C)。その後、沈殿が減速し、分離度および物理的構造によって、SWNTは勾配中のそれぞれ等密度点に収束した(図1D~F)。10.5時間後、SWNTは3つの異なるグループへ分離した。

## 【0022】

図2Aは、それら3つの異なるグループの写真であり、SWNTが当初勾配中心部に配置された例でもある(図7参照)。第一グループ( $1.11 \sim 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ )では、異なる色の帯域に明確に分裂した単離ナノチューブが得られた。HiPCO法において、低密度から高密度にかけて、該帯域が紫、緑そしてオレンジとして出現した(図2A)。CoMoCAT法においても、該帯域は形成されたが、上部帯域は、他に比べ大幅に暗くなった。両法において、DNA内包SWNTの初期処理中の超音波処理の強度または時間の増加に伴って、該有色帯域はより濃く、濃縮された。SWNTは、長さ約 $0.1 \mu\text{m}$ ~約 $1 \mu\text{m}$ 変動した(図2B)。第二グループ( $> 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ )は、より高密度で、灰色と無色の広分布SWNT(分染なし)であった。最終グループとして、遠心分離管の底に沈殿物が形成されたが(図2A)、DNA内包ナノチューブ溶液を遠心分離前にまず精製し、大きな凝集体および不溶性物質を除去した際は形成されなかった(図1B~F)。

## 【0023】

異なる色の帯域の形成は、ナノチューブが電子的または物理的構造別に分離されたことを強く示唆した。DNA内包SWNTの分離をより定量的に特徴付けるために、遠心分離後、勾配を $25 \mu\text{L}$ 画分へ分画した。密度の関数としての半導体性SWNTの異なるキラリティ分布を特徴付けるために、各画分の光学吸収スペクトルを計測し、特に、文献毎および文献値との比較用に900~1340 nmの半導体性チューブの一次光学遷移( $E_{1s}$ )を検証した(光学吸収スペクトルは、一般的に青紫色および紫外線中でより高いエネルギーでより広範に遷移する金属ナノチューブの特性解析にはあまり適していない)。有色帯域を含む領域からの画分に対し、異なる半導体性キラリティからの吸収の相対振幅は、密度に伴い変動した(図3A~B)。本領域内においては、密度が小さい程、より短い波長での一次光学遷移からの吸収振幅とそれを有するナノチューブ濃度は増大した。該増大は、密度の増加に伴い、より長い波長へと偏移した。

## 【0024】

対照的に、第二の無色グループにおいては、異なる半導体性キラリティからの吸収振幅

は、密度に伴い変動しなかった。代わりに、密度勾配の本領域では、一次遷移による光学吸収スペクトルのピークは、より低エネルギーへ偏移し、拡大した(図3C)。観測された赤方偏移および拡大が、上昇したイオジキサノール濃度による影響ではないことを保証するため、分離SWNTの光学吸収スペクトルの不变性を、体積当たりの重量最大60%のイオジキサノール溶液( $= 1.32 \text{ g m L}^{-1}$ )中で確認した。

#### 【0025】

遠心分離10.5時間後の勾配中の密度の関数として異なる直径を有するナノチューブの分布を、 $E_{11s}$ 遷移に対応する光学吸収の6つのピークを使用して定量化した。図4Aでは、実施例4を参照して、吸収の各ピークの振幅を、密度に対してグラフで表している。各分布は、ほぼ平均密度に集中しており、波長の増加に伴い、より高密度へと偏移する。CoMoCAT法により作製され、文献と一致するSWNTに対し、吸収の各ピークは、チューブのキラリティの主に1つまたは2つのいずれかに相当する(以下の表1参照)。

#### 【0026】

#### 【表1】

表 1. 近赤外領域の吸収ピークの帰属

$\lambda_{11s}$ (nm)	キラリティ	直径 (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

単離DNA内包SWNT(CoMoCAT法によって作製)に対する近赤外領域の光学吸収における6つの各ピークは、半導体性SWNTのキラリティの主に1つまたは2つのいずれかからの一次光学共鳴遷移に帰属されている。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)参照。

#### 【0027】

図4Bでは、平均密度が、ピークのそれぞれの平均直径に対し、グラフで示されている。平均密度は、最小直径で生じる密度中の最大変化を有する直径に伴い、単調に増加する。表1中の6つの光学遷移のうち3つは、ナノチューブの異なる2つのキラリティに由来する。これら二重ピークの線形上の潜在的偏差から生じる誤差の説明として、2つのキラリティの直径の差を計測し、誤差バーが図4Bの直径寸法に含められている。

#### 【0028】

密度勾配中の粒子の分離は、沈殿係数または浮遊密度における偏差から生じる可能性がある。本例では、ナノチューブ間の沈殿速度差が最も顕著であった時(図1C)、短い遠心分離時間では、SWNTの有色帯域への編成は観測されず、直径別分離が沈殿係数ではなく浮遊密度差によって生じたと結論づけられる(当技術分野におけるその他の分離技術によって証明されている相関的長さ依存性を理解するため、原子間力顕微鏡法を使用して、いくつかの画分から分離されたナノチューブの特性を分析した。実施例17参照(ナノチューブの直径差の直接的結果としての浮遊密度の偏差を立証するような長さ依存性は、観測されなかった)。

#### 【0029】

非内包中空円柱としてナノチューブを処理した簡単な形状モデルを使用することによっ

10

20

30

40

50

て、ナノチューブの体積当たりの固有質量は、直径 D ( $3 \cdot 1 D^{-1} \text{ g cm}^{-3} \text{ nm}$ ) と反比例して変動することが予測された（実施例 5 参照）。直径との反比例関係は、実験的観測結果とは反対のものであり、密度を著しく過大評価し、マイナス電気を帯び、高次に水和された、一本鎖 DNA の基幹である糖リン酸の大きな影響を強調している。一つの理論または作用様式に制限されることなく、水和 DNA を表す一定の厚さ（約 2 ~ 3 nm）を有する封緘層を含むことによって、DNA-SWNT 錯体の浮遊密度は、実験的に観測された振幅（ $1.11 \sim 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ ）へと減少し、直径に伴い増加する密度のより正確な傾向が見られる。また、外部封緘層（一定の厚さ）の体積率をナノチューブ径の增加に伴う未加工のナノチューブ体積減少に考慮することによって、限定されないが、該傾向を定性的に理解することができる。従って、より大きな直径を有するナノチューブは、より小さい直径に比べ相対的にほとんど水和されない。10

#### 【0030】

灰色と無色の領域中の SWNT は、束状に凝集させてもよく、または有色帯域を形成する DNA よりも少ない DNA 別に分離（内包したまま）させてもよい。SWNT 束は、減少した表面積対体積率のため、個々のナノチューブよりも浮遊密度が大きい方へ沈殿すると予想され、ナノチューブ水界面での束縛水和の影響を軽減する。被覆率が低い DNA は、束縛水和を軽減し、より大きい浮遊密度をもたらす可能性がある。束状の SWNT の光学遷移は、束の金属部分中の電子非局在化および高速非発光性再結合によって、赤方偏移し、拡大するものと予想される。同様に、高極性非束縛水のナノチューブ表面への高度な近接性によって、被覆率が減少した DNA の場合においても赤方偏移および拡大が予想される。その結果、DNA の減少被覆率および SWNT 凝集は、図 3 C に示される光学吸収スペクトルに対し説得力のある説明となる。20

#### 【0031】

図 4 B から、密度勾配遠心分離は、CoMoCAT 法で作製されたより小さい直径のナノチューブ等の分離において最も効果的であると考えられ、ナノチューブキラリティが少數であり、平均的に直径が小さい（8）。図 5 は、CoMoCAT 法によって作製された SWNT の吸収スペクトルを比較したものである。分離後、主としてキラリティ（9, 1）、（6, 5）および（8, 3）（直径 7.57、7.57、7.82）の直径 7.6 に近い SWNT の狭分布は、向上した。図 5 に示されるように、929 および 991 nm での吸収振幅は、分離後それぞれ因数 5.3 および 3.5 によって増大した。対照的に、より大きい直径を有するナノチューブのキラリティ濃度（特にキラリティ（7, 5）、（8, 4）、（7, 6）、（8, 6）、（9, 5）および（8, 7））は、ほとんど認め得るほどに增幅しなかった。該増大および特に僅か 0.7 直径が異なるキラリティ（6, 5）および（7, 5）間の分離は、密度勾配遠心分離の高選択性を実証する。30

#### 【0032】

当業者には既知のように、水性イオジキサノールは一般的に広く使用される非イオン密度勾配媒体である。しかしながら、当業者に既知のその他の媒体も効果的に使用することも可能である。より一般的には、選択される流体または溶液中で、安定性溶解性あるいは分散性のあるいかなる物質もしくは化合物も、密度勾配媒体として使用可能である。種々の密度は、異なる濃度で流体中の該物質または化合物を溶解させることで生成され、密度勾配は、例えば、遠心分離管または区画において形成させることができる。より実用的には、媒体の選択に関して、カーボンナノチューブ（官能化されたかを問わず）は、流体 / 溶媒中においても溶解性、安定性または分散性があり、もしくは密度勾配を生じされなければならない。同様に、実用的観点から、勾配媒体の最大密度は、選択された溶媒または流体中の該物質または化合物溶解限度によって決定されるように、特定の媒体用の特定のカーボンナノチューブの浮遊密度と少なくとも同程度でなければならない。40

#### 【0033】

従って、本発明においては、いかなる密度勾配媒体も使用可能であるが、単層カーボンナノチューブが安定性を有していることを条件とする。つまり、有益な分離を妨げる程に凝集がされてはならない。イオジキサノールの代替物として、無機塩類（CsCl、Cs50

$\text{SO}_4^2-$ 、 $\text{KBr}$ 等)、多価アルコール類(ショ糖、グリセロール、ソルビトール等)、多糖類(ポリスクロース、デキストラン等)、イオジキサノールに添加されるその他のヨード化合物(ジアトリゾアート、ニコデンズ等)およびコロイド物質(パーコール等であるが、それに限定されない)を含むがそれに限定されない。

#### 【0034】

少なくとも特定の観察条件下では、完全に満足できるとは言えない該媒体が1つ確認されたが、適切な密度勾配媒体の選択の際の一つの考慮点を示している。例として、DNA内包单層カーボンナノチューブの分離を、イオジキサノールおよびCsClを含む水性密度勾配媒体中で試みた。しかしながら、採用した特定の条件下では、ナノチューブが凝集することが観測され、おそらくセシウムおよび塩化物イオンの相対的高濃度によって誘発される静電遮蔽効果によると考えられる。対照的に、非イオンイオジキサノールを単独で使用した場合は、凝集は観測されなかった。10

#### 【0035】

先行結果および本明細書中に記載の他の結果にかかわらず、本発明の方法は、イオン密度勾配媒体の使用を含む範囲まで拡張可能である。しかしながら、ナノチューブが安定していても、一般的に該媒体は水の親和性および浸透圧が高く、ナノチューブおよび関連表面活性成分の脱水をもたらし、分離への影響を及ぼす場合もあり、及ぼさない場合もあるが、より大きな効果的浮遊密度につながる可能性がある。

#### 【0036】

適切な密度勾配媒体の選択の際に考えられる他のパラメータには、限定されないが、拡散係数および沈殿係数が含まれ、両係数によって勾配が超遠心分離中に再分布される速さを決定できる。一般に、より浅い勾配に対しては、拡散が大きく、沈殿係数が小さくなることが望ましい。例えば、パーコールは、非イオン密度勾配媒体であり、他の媒体と比較し、相対的に水の親和性が低い。しかしながら、沈殿率が大きく、かつ拡散係数が小さく、迅速な再分布および急勾配がもたらされる。コストがもう一つの考慮点となり得るが、本発明の方法は、媒体を繰り返し再利用および再使用できるため、その懸念を緩和するよう配慮してある。例えば、水性イオジキサノールは、他の密度勾配媒体と比較して相対的に高価であるが、1つの分離システムから次のシステムへと再使用するために、イオジキサノールを効率的に高収率で再生し、再利用可能である。20

#### 【0037】

また、密度勾配超遠心分離も、他の界面活性剤封緘SWNTと同程度の分離効果で使用された。多くの界面活性剤は、一本鎖DNAよりも数桁も値段が安く、その変動性は経済的に有意となり得る。その違いは大きくなる。例えば、Sigma-Aldrich社(ミズーリ州セントルイス)製の100g単位で相場\$0.62/gのコール酸塩ナトリウム(純度98%)と、\$2242.80/gで販売されているAlphal-DNA社(カナダ国モントリオール)製の最大規模で作製されるd(GT)<sub>20</sub>配列の一本鎖DNA(150mg単位、純度98%を大幅に下回る)を比較すると、その差は大きい。本発明の方法による分離は、コール酸塩ナトリウム、デオキシコール酸塩ナトリウムおよびタウロデオキシコール酸塩ナトリウムを含むコール酸塩等の界面活性剤を使用することによって、分離が成功している。密度勾配中の分離は、他の界面活性剤を使用しても達成されることは、本発明に精通する当業者には知られていることである。30

#### 【0038】

他の実施形態において、キラリティの分離等、密度勾配遠心分離は、複数回反復を伴うことができ、それによって物理的および電子的構造別の分離度が、反復毎に向上される。例えば、好ましくないキラリティの除去は、継続的に密度勾配遠心分離を繰り返すことで達成される。また、SWNT封緘界面活性剤は、反復間で修正または変更可能であり、分離を更に精製することもでき、密度と物理的および電子的構造間の関係は、界面活性剤/封緘層の関数に伴い変動する。40

#### 【0039】

本発明の説明のために、直径別DNA内包SWNTの分離をイオジキサノールの密度勾50

配を使用して実証した。単離DNA内包SWNTは、遠心分離の間に、密度勾配中の有色帯域(1.11~1.17 g cm<sup>-3</sup>)に分割された。非官能化SWNTに対する予想とは反する傾向において、DNA内包SWNTの測定密度は、ナノチューブ径の増加に伴い増大した。本方法は、両HiPCO法およびCoMoCAT法によって作製された長さ0.1 μm~1 μmのナノチューブへの適用においても成功し、外部官能化または表面の相対水和がサイズに伴い変動するその他のナノ構造の分離にも適用可能であると考えられる。密度勾配超遠心分離を使用した直径別SWNTの分離は、凝集および単離SWNTの分離において既に採用されている装置を使用して、高次に拡張および自動化可能な工程である。本方法(おそらく、分離用のその他の技術と連動して使用される)は、キラリティおよび電子的帯域ギャップにおいて単分散であるナノチューブの群が、ナノチューブをベースとする装置の大量生産に必要とされる分子電子的、光電子的および生物学的感知分野に反響を及ぼすことが見込まれる。

#### 【実施例】

##### 【0040】

###### (発明の実施例)

以下の非限定的実施例およびデータは、本発明の方法および/またはシステムに関連する種々の局面および特徴(カーボンナノチューブ分離のための密度勾配媒体の調製および使用を含む)を説明しており、本明細書中に記載の種類の分光技術を使用して利用可能なことも確認される。従来の技術と比較して、本方法およびシステムは、驚くべき意外な正反対の結果およびデータを提示している。本発明の実用性が、いくつかの方法の使用と本例で使用され得る密度勾配媒体および表面活性成分を通して説明されているが、本発明の範囲に相応する種々のその他の媒体および表面活性成分でも同程度の結果を得ることができることは、当業者には明らかである。

##### 【0041】

###### (実施例1)

###### (SWNTの単離)

既知の文献方法の変更において、1 mgの未加工SWNTを、0.1 M NaClおよび1 mg mL<sup>-1</sup>一本鎖DNAの水溶液中に分散させた(本明細書中全体に参照として組み込まれている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も参照)。HiPCO法およびCoMoCAT法によって作製された未加工のSWNTは、Carbon Nanotechnologies, Inc.およびSouthwest Nanotechnologies, Inc.からそれぞれ購入した。標準的脱塩によって精製された一本鎖DNA(GT)<sub>20</sub>は、AlphadNA社(カナダ国オンタリオ)から購入した。凝集および束状SWNTは、浴槽超音波処理機(Branson社製3510型)、または溶液中に浸漬された先細の拡張部に連結されたホーン超音波処理機(Fisher Scientific社製Sonics Dismembrator 550)を使用して破壊した。浴槽およびホーン超音波処理時間は、0~90分とした。超音波処理後、40 μLまたは439 μLいずれかの1 mg mL<sup>-1</sup>溶液を、有色分離のデジタル画像撮影のため、または光学吸収スペクトルの分画およびその結果生じた特性解析のため、それぞれ密度勾配中に分離させた。

##### 【0042】

###### (実施例2)

###### (密度勾配の拡散)

異なるイオジキサノール(図6)希釈を層化させた後、ほぼ線状の勾配を拡散によって形成させるため、60分間遠心分離管を85度まで傾けた。

10

20

30

40

50

## 【0043】

(実施例3)

(密度勾配の分画)

超遠心分離後、改良した Beckman 画分回復システムを使用した上方転移術によって勾配を分画した (J. M. Graham, Biological centrifugation (BIOS Scientific Publishers, Limited, ebrary, Inc., 2001), pp. 210)。フロリナート FC - 40 (p 約  $1.85 \text{ g mL}^{-1}$ 、Sigma-Aldrich, Inc.) を、水非混和置換媒体として使用し、22口径のステンレス製の管を通して速度  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  で、 $25 \mu\text{L}$  または  $100 \mu\text{L}$  ずつモーター制御注射器ポンプ (PHD 2000, Harvard Apparatus, Inc.) によって遠心分離管の底に導入した。密度勾配の密度分布を測定するため、 $100 \mu\text{L}$  画分を収集し、目盛付きマイクロピペットおよび電子天秤を使用して既知の各画分の体積を集結させ、誤差  $\pm 1\%$  の範囲内で各画分の密度を測定した。勾配中の位置の関数としての密度勾配中の SWNT の光学吸収スペクトルを計測するため、密度勾配を  $25 \mu\text{L}$  画分に解析した。各画分は、一次勾配を  $f_1$  として、勾配の上から下へ番号を付与された。解析後、各  $25 \mu\text{L}$  画分を体積  $850 \mu\text{L}$  へ希釈し、Cary 500 分光光度計 (Varian, Inc.) を使用して、可視および近赤外領域の光学吸収スペクトルを測定した。

## 【0044】

当業者には知られているように、ナノチューブ分離を維持しながら、遠心分離後に、種々のその他の分画技術を使用することも可能である。該技術には、勾配の吸引 (メニスカスまたは高密度端から)、上方転移、チューブ穿刺、チューブスライス、架橋およびそれに続く抽出およびピストン分画を含む。

## 【0045】

(実施例4)

(バックグラウンド減算)

測定した光学吸収スペクトルから徐々に変動するバックグラウンド吸収の効果を減算するため、波長に対して測定した光学吸収の導関数を使用し (図 8)、2つの仮説を立てた。1つ目は、ベールの法則から予測されるように、SWNT の一次光学遷移の線形は、濃度に対して不变であると仮定された。不变の線形は、導関数が吸収振幅に正比例することを含意する。本例では、相対的吸収振幅を、導関数を用いて測定することができる。2つ目は、バックグラウンド吸収 (残留炭素不純物、プラズモン共鳴の最終部、および非共鳴の近傍吸収ピークから) が、一次光学遷移の近傍の偏差と比較して、波長に対して徐々に変動すると仮定された (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))。単離された半導体性 SWNT の一次光学遷移の線幅の測定結果は相対的に狭いことから (約  $25 \text{ meV}$ )、本仮定は合理的である (M. J. O'Connell et al., Science 297, 593 (July 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))。更に、本例で研究された 6 つの遷移間の間隔は、 $25 \text{ meV}$  を大幅に上回る (表 1)。徐々に変動するバックグラウンドは、バックグラウンドの吸収導関数が十分小さく、除外しえることを含意する。波長に対するバックグラウンド吸収の小線状偏差を更に除去するため、導関数を用いて光学吸収の各ピークの左右の最大絶対値を平均化した。吸収振幅としての本平均値を、図 4 に示す。

## 【0046】

20

30

40

50

(実施例 5 )

(浮遊密度モデル)

S W N T の浮遊密度を説明する簡単なモデルを上記に示し、更に詳細について本例で説明する(図9参照)。直径DのS W N T 質量は、表面積とグラフェン<sub>s</sub>のシート密度を乗じることで示される。DNA内包および関連水和を求めるために、外部層の一定の厚さtおよび密度<sub>e x t</sub>を含む。従って、内包および水和ナノチューブの体積当たりの質量は、以下の式で表される。

【0047】

【数1】

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

10

真空中のS W N T (t = 0, <sub>e x t</sub> = 0)に対しては、浮遊密度が直径に反比例するよう、本式を以下に簡素化する。

【0048】

【数2】

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

20

本簡素化に基づいて、直径の増加に伴い、浮遊密度が減少し、実験的観測と矛盾することになる。更に、予想値<sub>s</sub> 7.663 × 10<sup>-8</sup> g cm<sup>-2</sup>を有するグラフェンシートに対しては、浮遊密度は、3.1 D<sup>-1</sup> g cm<sup>-3</sup> nmで示され、S W N T 密度の測定値を大幅に過大評価される。

【0049】

DNA内包および水和層を求めるために、浮遊密度を実験的に観測された振幅に減少させた。DNA内包および水和S W N Tに対し、浮遊密度1.15 g cm<sup>-3</sup>とし、<sub>e x t</sub>(イオジキサノール(S2)中のDNA非含有測定浮遊密度)に対し、上限1.12 g cm<sup>-3</sup>と仮定すると、外部の厚さtは3 nmであると暗示される。しかしながら、一本鎖DNAは、高アスペクト比を持つS W N T表面上の伸張配座中に押し込められるため、

<sub>e x t</sub>が小さい方が合理的となり得る。<sub>e x t</sub>を1.08 g cm<sup>-3</sup>と仮定すると、tは2 nmに減少する。更に、本外部水和層を含有させることで、直径の増加に伴い浮遊密度が増大する観測傾向も、実験中で使用された範囲内の直径を有するS W N Tに匹敵する(0.76 - 1.03 nm(表1))。直径に対する浮遊密度の導関数は、以下の式で表される。

【0050】

【数3】

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

30

従って、臨界直径D<sub>m a x</sub>までの直径の増加に伴い浮遊密度増大し、以下の式で表される。

【0051】

【数4】

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

<sub>s</sub>が7.663 × 10<sup>-8</sup> g cm<sup>-2</sup>、<sub>e x t</sub>が1.08 g cm<sup>-3</sup>およびtが2 n

40

50

$m$  の場合は、 $D_{max}$  は 1.11 nm であると予想される。また、 $e_x t$  が 1.12 g cm<sup>-3</sup> および  $t$  が 3 nm の場合は、 $D_{max}$  は 1.05 nm とより小さくなることが予想される。

#### 【0052】

##### (実施例 6)

コール酸塩界面活性剤の使用を説明するため、単層カーボンナノチューブを最大 1 mg / mL の濃度で、体積当たりの重量 1 - 5 % の界面活性剤水溶液中に超音波処理によって分散させた。溶解性物質および粗大凝集体は、Beckmann-Coulter 社製 TLA 100.3 ローターを用いて、54 k rpm で超遠心分離（摂氏 22 度で 14 分）させ、除去した。本超遠心分離後、浮遊物を移し、密度勾配中の分離用に保存した。

10

#### 【0053】

原則として、いかなるローター形状でも使用し、密度勾配遠心分離を実施することが可能であるが、界面活性剤封緘 SWNT の分離に対し良い効果が期待される特定の 2 種類の遠心分離機ローターを使用した。1つ目の遠心分離ローターは、固定角 Beckmann-Coulter 社製 TLA 100.3 ローター、2つ目は、Beckmann-Coulter 社製 SW 41 スwing 型ローターである。密度勾配は、直接遠心分離管に異なる密度の水溶液を層化させ、勾配がほぼ線状空間分布状に分散するのを待つことで形成させる。それぞれの層は、種々の比率の界面活性溶液および密度勾配媒体を混合することで形成され、一部の例では、各層が一定の pH で緩衝された。オプテプレップ（体積当たりの重量 60 % のイオジキサノール水溶液）を密度勾配媒体として使用した。界面活性剤封緘 SWNT を、少なくとも 1 層に混合して、密度勾配中に組み込まれるようにした。

20

#### 【0054】

コール酸塩ナトリウム、デオキシコール酸塩ナトリウムおよびタウロデオキシコール酸塩ナトリウム封緘 SWNT の成功分離例を、TLA 100.3 ローターで実証した。TLA 100.3 ローターでは、勾配は体積中各 1 mL の 3 層から形成された。底部から上部まで、勾配は、イオジキサノール体積当たりの重量 40 %、20 % および 5 % であった。界面活性剤封緘 SWNT は、層体積当たりの重量 20 % または 5 % のいずれかに含まれた。垂直から 75 度まで遠心分離管を 1 時間傾け拡散することで、遠心分離前に、ほぼ線状密度勾配がもたらされた。64 k rpm で遠心分離（摂氏 22 度で 9 時間）後、上述の Beckmann 円錐キャップを使用した上方転移術を用いて、DNA 内包 SWNT のために遠心分離管を分画した。

30

#### 【0055】

コール酸塩ナトリウム封緘 SWNT の成功分離例も、SW 41 遠心分離機ローターを用いて実証された。SW 41 ローターでは、勾配は、6 層から形成され、それぞれ体積およびイオジキサノール濃度において可変であった。2つの僅かに異なる勾配を実施した。1 つ目の勾配では、上部から底部にかけて体積当たりの重量 10.62、14.00、17.36、19.72、21.77 および 24.52 % のイオジキサノール中 2.185、2.185、2.185、0.875、1.785 および 1.785 mL の層を使用した。コール酸塩ナトリウム封緘 SWNT を、体積中 0.875 mL の層に含有させた。二つの勾配では、上部から底部にかけて体積当たりの重量 10.89、14.79、18.69、21.31、22.96、24.9 % のイオジキサノール中 2.535、2.535、2.535、0.875、1.260 および 1.260 mL の層を使用した。また、コール酸塩ナトリウム封緘 SWNT を、体積中 0.875 mL の層に含有させた。層化後、イオジキサノール空間分布がほぼ線状になるまで、チューブは 18 時間立った状態のままであった。40 k rpm で遠心分離（摂氏 22 度で 24.5 時間）後、Piston Gradient Fractionator (BioComp Instruments, Inc. 社製 152 型、カナダ国ニューブランズウィック）を使用して、遠心分離管を分画させた。

40

#### 【0056】

電子的および物理的構造別の同様の分離が、両勾配に対して観測された（図 10 参照）

50

。分離は、勾配中のカーボンナノチューブの勾配媒体、傾斜、密度オフセット、遠心分離速度、遠心分離温度および初期空間的位置の広範囲に及び利用可能である。

#### 【0057】

分画後、物理的および電子的構造別分離を分析し、分離された画分の光学特性を計測する。収集された画分は、体積0.8 - 1.0mLに希釈し、本明細書中のいずれかに記載の光学スペクトル法または蛍光光度法を使用して分析した。

#### 【0058】

##### (実施例7)

本実施例の結果によって、超遠心分離を複数回反復させることで向上した物理的および電子的構造別SWNT分離の実証を成功させる。SWNTをコール酸塩ナトリウムで封緘し、TLA100.3およびSW41ローターの両方において複数回反復を実証した。上記の分離を1回反復させた後、物理的および電子的構造別に濃縮されたカーボンナノチューブの特定の画分を、一次勾配と等しい二次密度勾配中に含有させる。2回目の反復時には、遠心分離および分画用の同パラメータを使用した。図11A～Bを参照すると、2回の反復のそれぞれにおいて分離は向上し、本過程は、特定の分離または精製に、所望のとおり何回でも反復を繰り返すことが可能であることが実証される。

10

#### 【0059】

より具体的には、図11AおよびBを参照して、TLA100.3ローターにおいての2回目の分離反復後、光学吸収スペクトルを分析した。1回目の反復前の当初のCoMoCAT物質の吸収スペクトルを、図10Aに示す。1回目の分離反復後の2つの異なる画分(f16およびf20)を図10Cに示す。1回目の反復後の画分f16を、更に二次密度勾配中で精製した。結果として向上されたスペクトルを、図11Aに示す。(A)では、キラリティ(6,5)等の最小直径を有するナノチューブの濃度が更に増加される一方、より長い波長での一次光学遷移を伴うより大きい直径ナノチューブの濃度は減少する。また、密度勾配中での1回の遠心分離反復後の画分f20を、二次密度勾配中で更に精製した。結果として向上されたスペクトルを、図11Bに示す。(B)では、キラリティ(6,5)(CoMoCAT原物質中で優性)のほとんどが除去された一方、より大きい直径でのキラリティは向上された。

20

#### 【0060】

CoMoCAT法によって作製され、分離離後コール酸塩ナトリウムによってSW41ローターを使用して密度勾配中に分散させたSWNTの蛍光発光/励起マップを、図11C～Fに示す。(C)CoMoCAT原物質。(D)1回の分離反復後、キラリティ(6,5)の直径(7.6オングストローム)に匹敵するSWNTを選択。(E)2回目の分離反復後、キラリティ(6,5)を再度選択。本図において、キラリティ(6,5)(7.6オングストローム)は優性であることは明白である。キラリティ(7,5)は、ほぼ完全に抑制された(8.2オングストローム)。更に、キラリティ(8,3)(7.7オングストローム)およびキラリティ(9,2)(8.0オングストローム)は、依然明確である。(F)2回目の(D)に記載の物質への分離反復後、2回目の反復中にキラリティ(7,5)を選択。同一密度勾配に由来する(E)および(F)に記載の画分であるが、(F)は(E)よりも大きい密度で収集された。(F)では、キラリティ(7,5)が優性。密度勾配超遠心分離の更に反復することによって、分離を向上させることが可能となる。

30

#### 【0061】

##### (実施例8)

反復1回後の物理的および電子的構造別分離の質向上のため、浅めの密度勾配を採用した。超遠心分離中、イオジキサノールが遠心力場における遠心分離管底へ向け再分布される時間に伴い、イオジキサノール勾配はより急傾斜となる。TLA100.3ローターによって見込まれる密度勾配よりも浅めの勾配を得るため、より長めの遠心分離管およびSW41ローターを使用した。SW41遠心分離管中心部での密度勾配の傾斜(下部および上部の中間)は、超遠心分離(40k rpm、摂氏22度)最大30時間まで相対的に変

40

50

更されないままとなる(図12)。SW41およびTLA100.3遠心分離管を使用した際の物理的および電子的構造別分離品質における差異は、図10Dおよび図10Cでそれぞれ実証される。

#### 【0062】

B e c k m a n 社から市販されている代表的ローター形状を、図12Aに示す。図12Bは、TLA100.3ローターでの超遠心分離中のイオジキサノールの再分布を定量化する実験データを示す。密度勾配の傾斜は、超遠心分離から最初の3.5時間の間、全ての空間位置で増加する。超遠心分離(40k rpm、摂氏22度)0、6、12、18、24および30時間のイオジキサノール再分布の予測を、図12Cに示す。遠心分離管中心の密度勾配領域は、浅いままである(図中の四角およびラベル表示箇所)。(L a m m の式によって、数値として本予測が解決された。拡散係数、沈殿係数およびイオジキサノールの特定体積にそれぞれ相当するパラメータ $D_{idx}$ 、 $s_{idx}$ および $\rho_{hi}$  $i_{dx}$ は、B e c k m a n 社製XL-A超遠心分離を使用して決定した。イオジキサノール(エータ)粘度は、イオジキサノール濃度の関数であり、粘度および濃度間の関係は、生産者からのオプティプレップ製品情報に含まれる粘度データによって決定した。) SW41ローターを使用して向上した分離の実施例を、TLA100.3ローターと比較し、図10Dおよび10Cにそれぞれ示す。

#### 【0063】

##### (実施例9)

SWNT内包のために使用されるDNA鎖の変動によって、密度勾配中の物理的および電子的構造別分離は影響を受ける可能性がある。上記のように、 $d(T)_{30}$ および $d(C/T)_{60}$ に加え一本鎖DNA配列 $d(GT)_{20}$ を使用することができ、C/Tとは各基のCまたはTいずれかの無作為配列を示し、合成群中の各鎖は無作為に異なる。両例において、分離品質は $d(GT)_{20}$ と比較し減少した(図13A)。また、異なる長さの $d(GT)_n$ ( $n = 5, 10, 20$ または30)も分析した。物理的および電子的構造別光学分離は、 $n = 30$ に対して観測され、 $n$ の減少に伴い分離品質は下降し(図13B)、 $d(GT)_n$ 鎖の長さの増加に伴いより良い分離が得られる肯定的傾向が示唆された。

#### 【0064】

##### (実施例10)

スペクトル法を使用した分離画分の分析を補足するため、蛍光励起発光スキャンを使用した。光学的にSWNTを励起し、励起波長を変動させることで、B a c h i l o らによつて実証されるように、分離SWNTの特殊画分のキラル( $n, m$ )構成をより良い決定を行うことが可能となる(S. M. B a c h i l o et al., Science 298, 2361-2366(2002))。図11C~Fでは、分離されたコール酸塩ナトリウム封緘SWNTの種々の画分の蛍光強度を発光および励起波長に対して示す。

#### 【0065】

##### (実施例11)

僅か3.5時間での分離は、超遠心分離前に不動点上でSWNTを層化させ、SWNTの浮遊密度に対する不動点の密度を合致させることで達成された。遠心分離管中に、密度勾配の傾斜が急になつても、経時的に密度がほぼ一定のままの空間点がある(以下、不動点という)(図14A)。超遠心分離前にSWNTを本不動点へ導入し、不動点の密度をSWNTの浮遊密度に合致させることで、SWNTがそれぞれの等密度点に達するための沈殿間隔は最小化され、電子的および物理的構造別より高速の分離を可能とする(図14B)。該効果の実証は、TLA100.3ローターでの $d(GT)_{20}$ -SWNTを使用して成功され、その概念は、封緘層にかかわらず適用可能である。SWNTの浮遊密度は、封緘層の関数であり、密度勾配は、不動点での浮遊密度および初期密度が実質的に合致するよう補正されなければならない。しかしながら、不動点の空間位置は勾配の粘度に依存するため、不動点は、僅かに偏移される。それでもなお、封緘層にかかわらずその効果は

10

20

30

40

50

同じであるべきである。

**【0066】**

(実施例12)

密度勾配中の界面活性剤封緘単層カーボンナノチューブ(SWNT)の異なるキラリティ間の相対的分離は、勾配のpHを変更、共界面活性剤を使用して調整可能である。

**【0067】**

図15A～C中の座標は、分離後の勾配内の密度の関数としてのSWNTの特定のキラリティ濃度を示す。以下の封緘剤/条件の場合の画分の関数として、キラリティ(6,5)、(7,5)および(9,5)/(8,7)が、左から座標で示されている。(A)コール酸塩ナトリウム、緩衝剤なし。(B)コール酸塩ナトリウム、トリス緩衝剤20mM、pH～8.5。(C)共力剤としてドデシル硫酸ナトリウム(約1:4 SDS:NaCholate重量比)添加コール酸塩ナトリウム。トリス緩衝剤を20mM添加しpHを増加させることで、キラリティ(7,5)は、より低い画分数および浮遊密度へと移動する(B)。ドデシル硫酸ナトリウム等の共力剤を添加することによって、キラリティ(7,5)および(9,5)/(8,7)は、より高密度へと移動する。従って、分離条件を調節することによって、特定のキラリティ(n,m)の分離が最適化される(キラリティ(9,5)/(8,7)は、1270nm近傍の一次光学遷移が重複しているため、一緒に座標で示されている)(画分番号の増加に伴い密度が増加する)。

**【0068】**

(実施例13)

20

レーザーアブレーションによって作製されたSWNTも、密度勾配中で電子的および物理的構造別に同様に分離可能である。HiPCO法またはCoMoCAT法によって作製されたSWNT(直径7～10)と異なり、レーザーアブレーションによって作製されたSWNTは一般的に直径が大きい(約12～15)。本実施例の結果は、本方法の一般性がより大きな直径範囲のナノチューブへ拡張可能であることを示す。

**【0069】**

図16の写真を参照すると、密度勾配中の遠心分離後、レーザーアブレーションによって作製されたチューブ(CNI Inc.、平均直径10～16)は、種々の色の帯域に、密度別に分離しており、電子的構造別分離が示唆される。光学吸収スペクトルにおいて、画分番号および密度の種々のピーク強度における偏差(画分番号の増加に伴い密度が増加する)によっても、レーザーアブレーションによって作製されたチューブが電子的構造別に分離されることを示唆する。

30

**【0070】**

また、データによっても、密度勾配中の金属製および半導体性SWNT間の分離が可能であることが示唆される。一次金属遷移(E<sub>1,1</sub>m)は、500～800nm内で可視的であると考えられる。その場合、金属性SWNTはf32に存在するが、f20およびf26では除去されることが示唆される。ラマン分光法によって、確認のため測定することができる(半導体性SWNTの二次および三次遷移は、それぞれ800～1200nm(E<sub>2,2</sub>s)および400～800nm(E<sub>3,3</sub>s)であると同定される。半導体性SWNT(E<sub>1,1</sub>s)の一次遷移は、より長い波長で行われ、水分吸収によって計測不能である)。上記にかかわらず、異なる色の様々な帯域の写真および画分番号に伴い変動する光学吸収スペクトルは、レーザーアブレーションによって作製されたSWNTも、密度勾配中で電子的構造別に分離され得ることを示唆する。

40

**【0071】**

(実施例14)

円二色性(CD)(左右の円偏光の光学吸収における差異)を、コール酸塩ナトリウム界面活性剤を使用して密度勾配中に分離させた界面活性剤封緘SWNTで計測した。コール酸塩ナトリウム封緘SWNTのCDシグナルは、密度に伴い変動する。CDシグナルは、密度勾配中で分離されていない対照溶液中で計測されたものに比べ非常に強く、コール酸塩ナトリウム等のキラル界面活性剤の使用によって、同キラリティ(n,m)の左およ

50

び右巻き SWNT 間の分離を可能となることが示唆される。

#### 【0072】

##### (実施例15)

密度勾配中でコール酸塩ナトリウム封緘 SWNT を連続的に分離させることによって、SWNT の特定の対象キラリティの分離度を向上させる。図18を参照すると、2つの分離実験によって、遠心分離を3回反復後のキラリティ(6,5)および(7,5)の単離が示されている。1回目および2回目では、緩衝剤または共力剤は使用しなかった。3回目では、トリス緩衝剤20mMを添加し、キラリティ(6,5)および(7,5)とより大きな直径間の分離を向上させた(図10Bのキラリティ(9,5)/(8,7)で観測された密度分布に類似)。

10

#### 【0073】

##### (実施例16)

密度勾配遠心分離後のSWNTの画分から界面活性剤および媒体を除去するために、当技術分野において既知の多くの方法が使用可能である。媒体、密度勾配または分離数にかかわらず、カーボンナノチューブを更なる使用または特性解析のために単離可能である。該方法の一つとして、分画された界面活性剤封緘 SWNT は、官能基上に体積され、界面活性剤または密度勾配媒体との結合よりもより強固に SWNT と結合する。より具体的には、官能化 Si(111) 基は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)を含む天然 SiO<sub>2</sub> 酸化物によって、キャッピングされる。微量の遠心分離後密度勾配の界面活性剤封緘 SWNT (ドデシル硫酸ナトリウム体積当たりの重量2%に希釈)が、APS 官能基上に体積された。基質を水で灌いだ後、界面活性剤または密度勾配媒体なしで、未加工ナノチューブを、表面上で観測した(原子間力顕微鏡法を使用)。ナノチューブは、高さの分析によって、未加工であると確認され、界面活性剤または密度勾配媒体のない SWNT の既知の値と一致した。

20

#### 【0074】

その他の分離方法には、以下を含む。(1)透析法。ナノチューブ分子量(>>10,000ダルトン)と界面活性剤および密度勾配媒体(推定分子量約1,000ダルトン)間に限界値を有する透析膜を使用して、界面活性剤および密度勾配媒体の除去が可能である(本方法は、産業用として計測されている)。(2)濾過。SWNT 径よりも膜孔サイズが小さい薄膜フィルターを使用して、界面活性剤および密度勾配媒体を被膜に通過させることで、被膜上のナノチューブを「キャッチ」することが可能である。被膜上で収集したナノチューブを水/溶媒で継続して灌ぐことで、すべての界面活性剤および密度勾配媒体が最終的に除去される(本方法も、産業用として計測されている)。更なる処理/適用として、ナノチューブをその後濾紙から除去する。

30

#### 【0075】

##### (実施例17)

原子間力顕微鏡法(AFM)を使用して、HiPCO法によって作製された分離 SWNT 径の特性を分析した。分離および分画後、分離 SWNT の各 25 μL 画分を、805 μL 0.1M NaCl および 20 μL 1M トリス(トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン)で希釈した。その後、各希釈画分 20 μL を、10 μL の 20 mM NiCl<sub>2</sub> および 10 μL の脱イオン水と混合した。5~10 μL の本混合物を、新たに劈開された雲母基板上 120 秒間体積させ、N<sub>2</sub> 空気銃を使用して吹き飛ばした。残留イオジキサノールおよび塩を除去するため、各試料は、その後 200 mL の脱イオン水で 30 秒間灌いだ。画分 66、70、72 および 82(図示せず)の 2 領域(6 μm)を、撮像した(CP Research、間欠接触モード、解像度 1024 × 1024)。明確にナノチューブであることが不明な表面上の物体(75 nm 以下の物体またはアスペクト比 3:1 以下)は除外した。長さが特定できないほど交差するナノチューブも除外した。全体として、ナノチューブ 305、584、442 および 58 を、それぞれ画分 66、70、72 および 82 から分析した。長さの平均および標準偏差を、表 2 に示す。

40

#### 【0076】

50

【表2】

表2.長さデータ

D	平均長	標準偏差
f66	262 nm	238 nm
f70	272 nm	280 nm
f72	311 nm	290 nm
f82	252 nm	281 nm

本発明の原理を特定の実施形態に関連させて説明したが、当然のことながら、本説明は一例として加えられており、本発明の範囲を何ら限定するものではない。例えば、より広範囲の本発明の局面と一致させ、該方法をより具体的に、利用可能な金属カーボンナノチューブの分離に適用させててもよい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0077】

【図1】(A)遠心分離前後の密度勾配の分析結果。遠心分離の間、イオジキサノールは再分布された。(B~F)超遠心分離3.5、7、8.75および10.5時間前後の密度勾配中のSWNTの沈殿。当初、ナノチューブは勾配頂点から開始し、沈殿率を変化させながら、より高密度へと下方へ移動した。7時間後、SWNTは、勾配中の対応する等密度点へと集束し始めた。大規模な凝集体および不溶性物質は、密度別に分離前に除去された。図2Aとは対照的に、遠心分離管の底に沈殿物は形成されなかった。各部分で使用されたSWNTの初期濃度は、結果として生じるSWNT分布の光学密度が同様となるよう調節された。CおよびD部で使用されたSWNT濃度は、それぞれB、E、F部で使用された濃度の4倍と2倍であった。

【図2】(A)遠心分離10.5時間後に観測されたSWNTの3領域の拡大写真。本例では、HiPCO(高圧一酸化炭素)法で作製されたSWNTを用いた。(i)異なる色の帯域に分割された単離SWNT( $1.11 \sim 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ )。異なる色の観測結果によって、SWNTが物理的または電子的構造別に分離されたことが強く示唆された。DNA内包SWNTの調製中の超音波処理時間または強度の増加に伴い、有色帯域はより濃く、より濃縮された。(ii)より高密度の灰色と無色の広分布SWNT( $> 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ )。(iii)凝集体および不溶性物質の沈殿物。凝集体および不溶性物質が分離前にナノチューブの分散液から除去される場合、(図1で観測されたように)領域(iii)は形成されない。(B)等密度分離後のSWNTの代表的非接触モード原子間力顕微鏡写真。(A) i部の緑色帯域からHiPCO法で作製されたSWNT(図3Aの画分70)は、新たに劈開された雲母基板上に堆積した。ナノチューブの長さは、0.1から1μmに変動した。

【図3】分離および分画後のSWNT光学吸収スペクトル。(A)および(B)は、それぞれHiPCOおよびCoMoCAT法で作製されたSWNTを用いた、有色帯域からの画分のスペクトルを示す(それぞれ最小番号の画分を1として順に番号を付与)。より短い波長での半導体性SWNTの光学遷移による吸光度は、より低密度での初期画分中において最大化された一方、より長い波長での吸光度は、より高密度で最大化された。(A)では、(\*)、(#)そして(&)の印を付けた一次およびそれに付随する二次光学遷移が、密度の増加に伴い最大化された。(C)密度勾配の灰色で着色されていない領域から

10

20

30

40

50

の SWNT の光学吸収スペクトル（画分毎に番号を振られている）は、赤方偏移し、拡大した。本例では、HiPCO 法によって作製された SWNT を示す。

【図 4】遠心分離（174,000 g）10.5 時間後の密度の関数としての半導体性 SWNT の分布（ $p = 0$  は、 $p = 1.13 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$  に相当する）。（A）密度の関数としての吸収振幅。より短い（より長い）波長で一次光学遷移（最短波長を 1 として順に番号を付与）を有する半導体性 SWNT は、より小さい（より大きい）密度で分布する。（B）各分布が最大化される密度は、表 1 の対応するナノチューブの平均直径に対し表されている。観測された密度は、密度中の最大変化が最小直径のナノチューブ間で観測されるように、直径に伴い単調に増加する。

【図 5】密度勾配遠心分離を使用して直径 7.6 の SWNT を選択する前（点線）後（実線）の CoMoCAT 法によって作製された SWNT の光学吸収スペクトル。分離後、SWNT キラリティ（9,1）、（6,5）および（8,3）の濃度は上昇した一方（直径 7.57, 7.57, 7.71）、キラリティ（7,5）、（8,4）、（7,6）、（8,6）、（9,5）および（8,7）の濃度は認め得る程には振幅しなかった（星印）。

【図 6】イオジキサノール（SWNT の等密度分離の際に密度勾配媒体を提供するために使用される化合物）の構造。

【図 7】32.5%（体積当たりの重量）層中に当初分散された DNA 内包 SWNT を有する超遠心分離（174,000 g）0, 3.5, 7, 8.75, 10.5 時間後の層状 40 / 32.5 / 25%（体積当たりの重量）イオジキサノールの段階的勾配中の SWNT の分布写真（本図は、図 1 B ~ F に類似）。密度勾配中央から当初開始したにもかかわらず、図 1 ~ 2 に示すように、DNA 内包 SWNT は、密度勾配中の同密度に依然集束した。

【図 8】（A）は、分離および分画後の有色帯域から CoMoCAT 法で作製された SWNT の光学吸収スペクトルであり、（B）は、同光学吸収スペクトルの導関数（ $d\alpha/d\lambda$ ）（A 部のデータは、図 3 B のデータと等しい）。半導体性 SWNT（900 ~ 1340 nm）の一次光学遷移による吸収の各ピークの導関数（B 部）の最大および最小振幅を使用し、相対振幅吸収を決定した。導関数の使用により、オフセットおよび緩徐変動バックグラウンドの影響が最小化された（スペクトルは、最小番号の画分から順に番号を付与）。

【図 9】水酸化および官能化 SWNT の体積当たりの質量を決定するための簡易モデルの概略図。D はナノチューブの直径、t は水和官能基層の厚さ、 $\rho_{ext}$  は水和官能基層の密度、 $\rho_s$  はグラフェン一層のシート密度（SWNT 表面）。

【図 10 A】（A）CoMoCAT 法で作製され、密度勾配中での分離前にコール酸塩ナトリウム体積当たりの重量 2% 中に分散された SWNT の光学吸収スペクトル。

【図 10 B】（B）TLA 100.3 ローター（導関数法<sup>1</sup>を使用して決定）での分離後の分布。

【図 10 C】（C）TLA 100.3 ローターでの分離後のスペクトル。

【図 10 D】（D）SW41 ローターでの分離後のスペクトル。

【図 10 E】（E）SW41 ローターでの分離後の分布（キラリティ（n, m）の光学遷移用の既報値を使用し、測定吸収スペクトルの非負数最小二乗法によって決定）（各図中のスペクトルは、最短波長または最小画分番号から順に番号を付与）。

【図 11 A】（A および B）スペクトルの増大および向上した分離を示す、二つの異なる画分の反復分離後の光学吸収スペクトル。

【図 11 B】（A および B）スペクトルの増大および向上した分離を示す、二つの異なる画分の反復分離後の光学吸収スペクトル。

【図 11 C】（C ~ F）向上したキラル分離を示す、一連の反復分離時の蛍光発光 / 励起マップ。

【図 11 D】（C ~ F）向上したキラル分離を示す、一連の反復分離時の蛍光発光 / 励起マップ。

10

20

30

40

50

【図11E】(C～F)向上したキラル分離を示す、一連の反復分離時の蛍光発光／励起マップ。

【図11F】(C～F)向上したキラル分離を示す、一連の反復分離時の蛍光発光／励起マップ。

【図12A】代表的ローター製品の形状(A)。

【図12B】密度勾配媒体の再分布を示す関連実験データ(B)(最短時間等から順に番号を付与)。

【図12C】記載なし。

【図13A】(A)TLA100.3ローターおよび手順を用いた密度勾配中のDNA内包SWNTの電子的および物理的構造別の分離。分離の質は、 $d(T)_{3,0}$ および $d(C/T)_{6,0}$ 一本鎖DNAを使用した場合、 $(GT)_{2,0}$ に比べ低下する。  
10

【図13B】(B) $d(GT)n$ ( $n = 5, 10, 20, 30$ )を使用した場合の分離。分離は、 $n = 30$ の時最高となり、 $n$ の減少に伴い質は低下する(スペクトルは、最短波長から順に番号を付与)。

【図14A】(A)当初不動点に播種されたナノチューブの経時的密度勾配／イオジキサノール濃度の再分布。

【図14B】(B)僅か3.5時間の超遠心分離(64krpm、摂氏22度、TLA100.3ローター)後、DNA内包SWNT( $d(GT)_{2,0}$ )は、分布曲線(導関数法によって決定)および遠心分離管中の可視有色帯域からも明らかかなように、電子的および物理的構造別に分離された(座標およびスペクトルは、最短時間または波長から順に番号を付与)。  
20

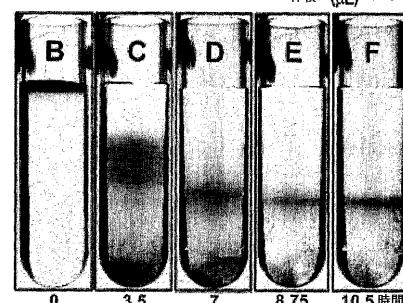
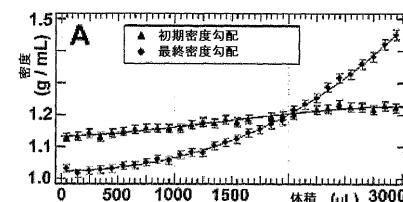
【図15】分離時の勾配内の密度の関数としての特定のナノチューブキラリティ濃度(左から番号を付与)と、媒体pH、界面活性剤および共力剤の追加に伴うデータ変動を示すグラフ図。

【図16】レーザーアブレーションによって調製されたナノチューブの密度勾配を示す写真と、対応する電子的構造別の分離を示唆する光学吸収スペクトル(最小画分番号から順に番号を付与)。

【図17】左右円偏光シグナル間の吸収におけるナノチューブ別の差異を示す円二色性スペクトルであり、コール酸塩ナトリウム等のキラル界面活性剤を用いた二つの該成分(出発物質3)の分離基質(最小画分番号から順に1から2と番号を付与)を表す。  
30

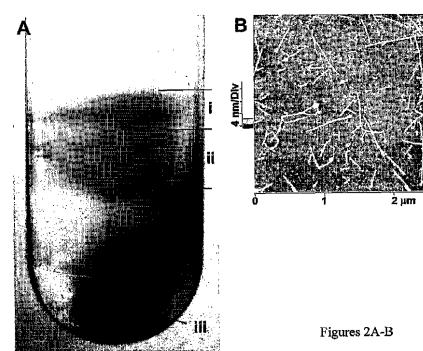
【図18】向上した分離を示す連続的蛍光発光／励起マップ(上部(6,5)および下部(7,5)のキラルナノチューブ参照)。

【図1】



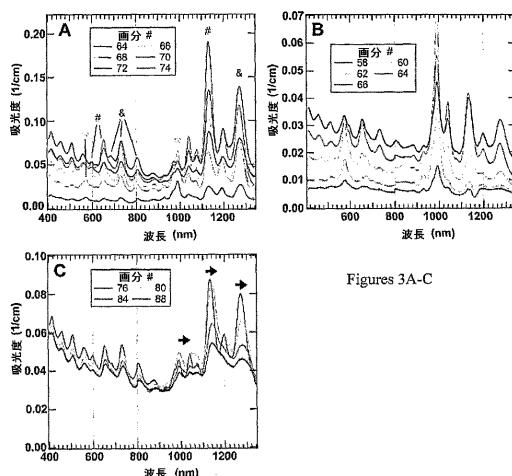
Figures 1A-F

【図2 A - B】



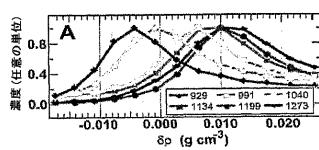
Figures 2A-B

【図3】

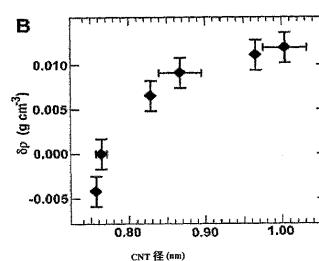


Figures 3A-C

【図4】



Figures 4A-B



【図6】

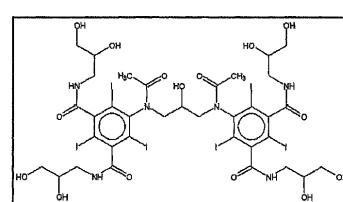


Figure 6

【図5】

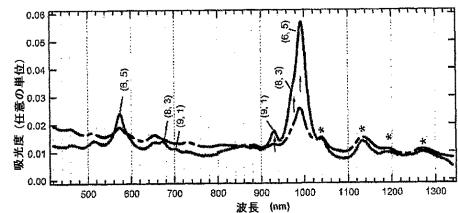
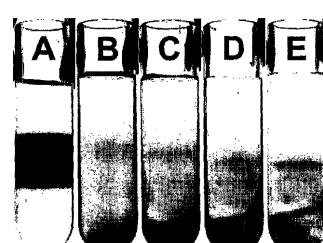


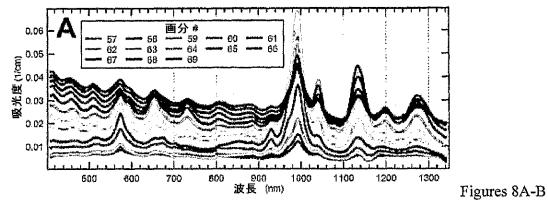
Figure 5

【図7 A - E】

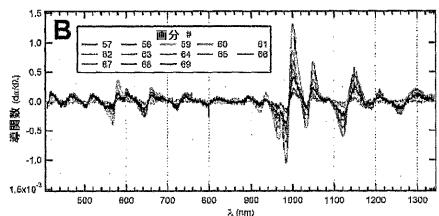


Figures 7A-E

【 四 8 】



## Figures 8A-B



【図9】

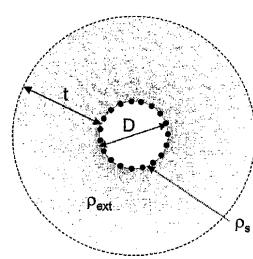
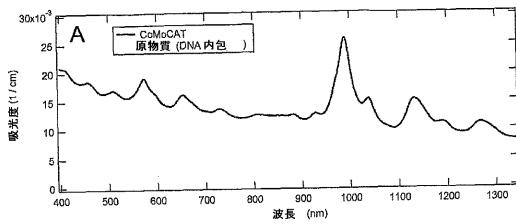
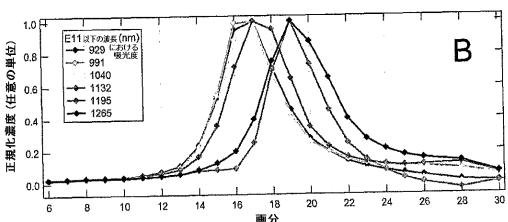


Figure 9

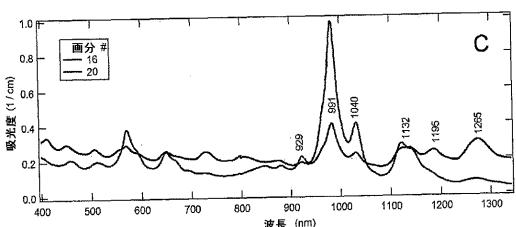
【図10A】



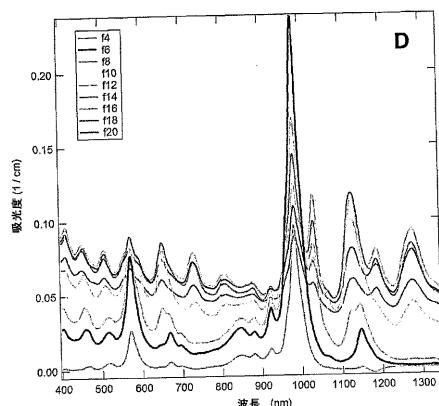
【図10B】



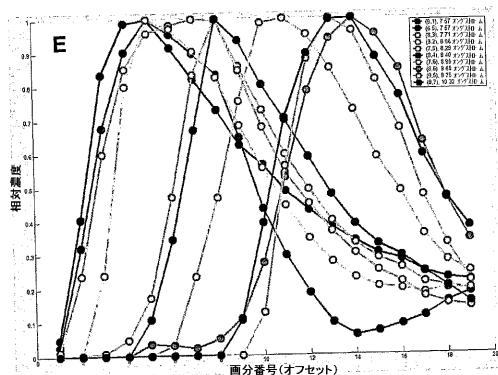
【図10C】



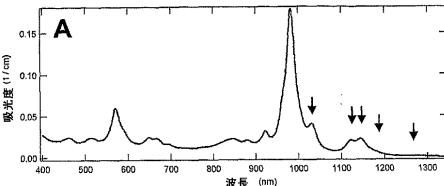
【図10D】



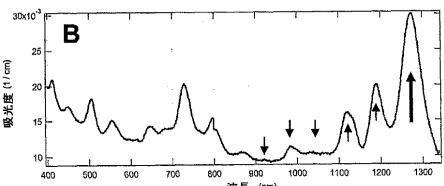
【図10E】



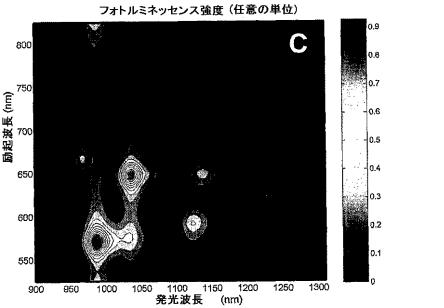
【図11A】



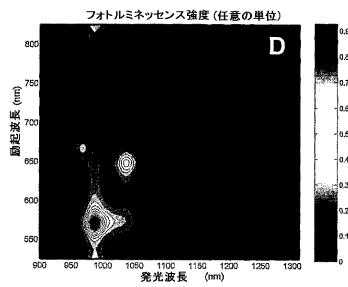
【図11B】



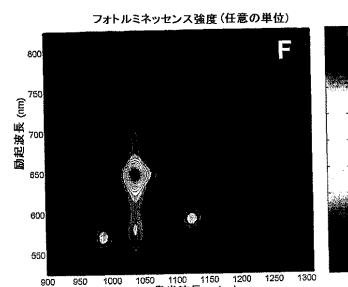
【図11C】



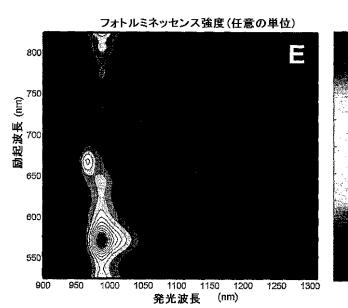
【図 11 D】



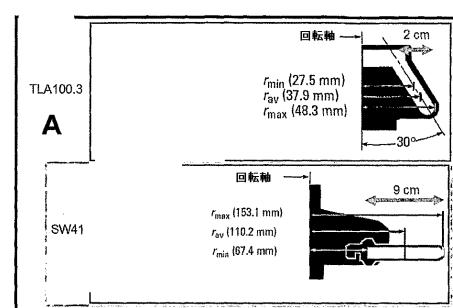
【図 11 F】



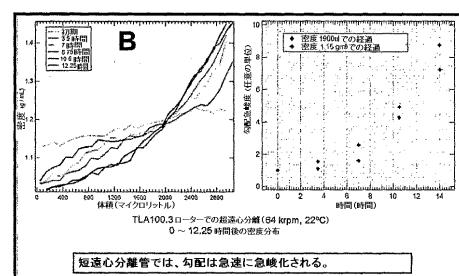
【図 11 E】



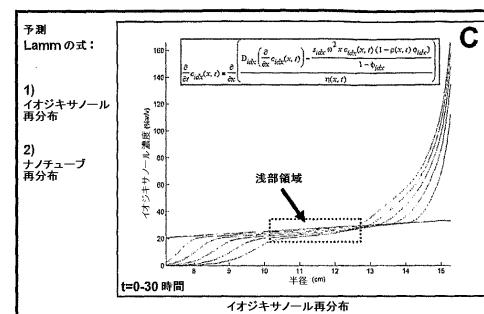
【図 12 A】



【図 12 B】



【図 12 C】



【図 13 A】

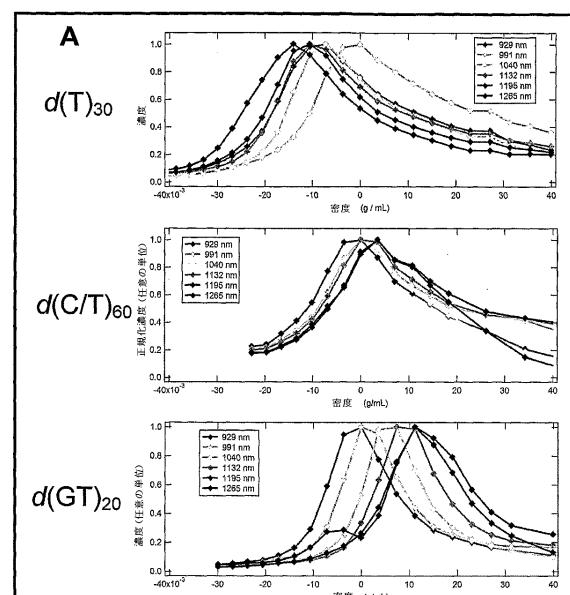


Figure 13A

【図 13B】

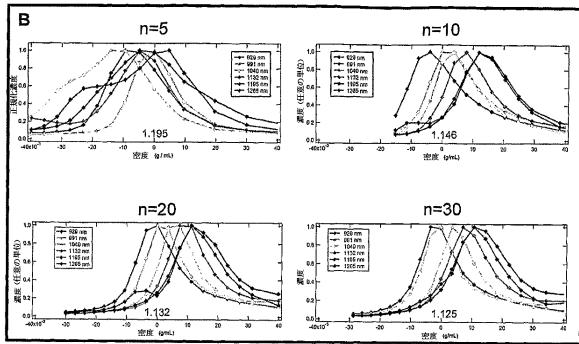


Figure 13B

【図 14A】

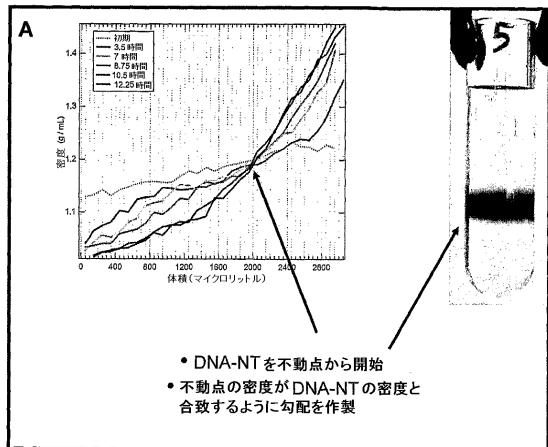
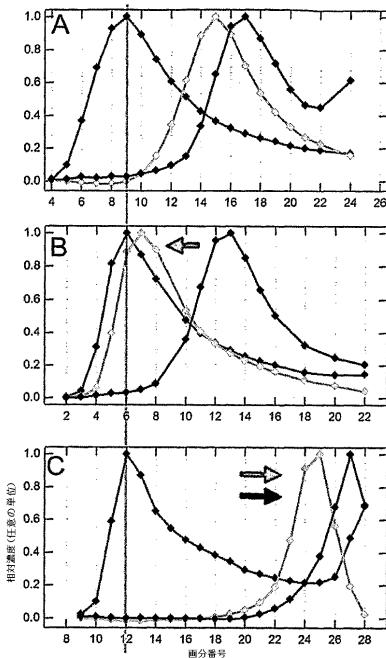


Figure 14A

【図 15】



Figures 15A-C

【図 14B】

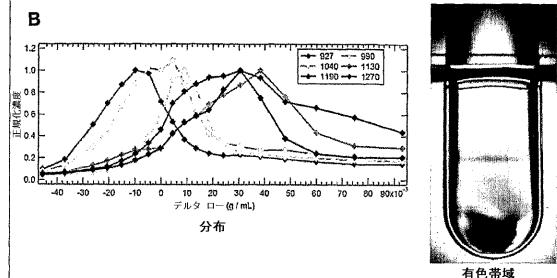


Figure 14B

【図 16】

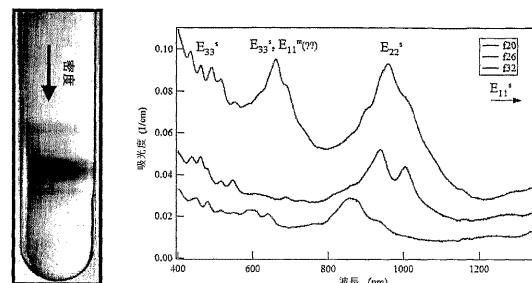


Figure 16

【図 17】

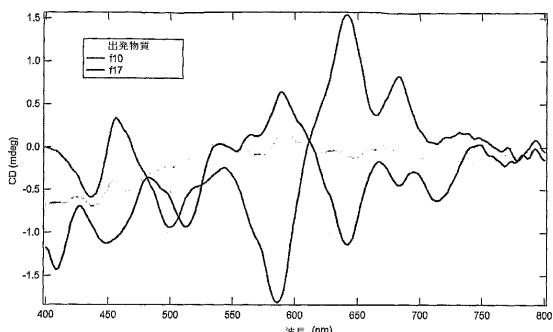


Figure 17

【図18】

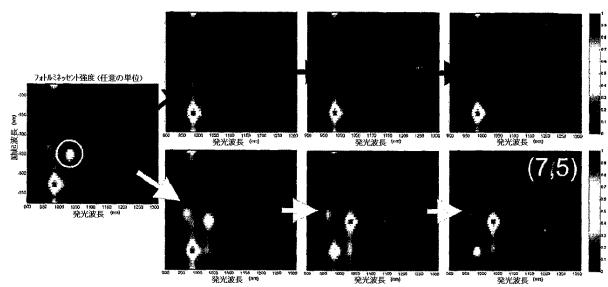


Figure 18

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハーサム , マーク

アメリカ合衆国 イリノイ 60201 , エバンストン , リンカンウッド ドライブ 275  
0

(72)発明者 スタッップ , サミュエル アイ .

アメリカ合衆国 イリノイ 60611 , シカゴ , イー . デラウェア ブレイス 57 ,  
ナンバー 2802

(72)発明者 アーノルド ,マイケル エス .

アメリカ合衆国 イリノイ 60062 , ノースブルック , ソーンウッド レーン 1936

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 國際公開第2003/084869 (WO , A1 )

特開2003-128406 (JP , A )

特開2004-210608 (JP , A )

國際公開第2004/048255 (WO , A1 )

米国特許出願公開第2003/0168385 (US , A1 )

特開2001-348215 (JP , A )

特開2003-095626 (JP , A )

特表2007-519594 (JP , A )

國際公開第2002/023177 (WO , A1 )

國際公開第2002/023178 (WO , A1 )

國際公開第2004/108591 (WO , A1 )

菅井 俊樹 , DNA を用いたカーボンナノチューブのカイラリティー選別法 , 化学と工業 , 2004年 6月 1日 , 第57巻、第6号 , 第622ページ

Debjit CHATTOPADHYAY, et al. , A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes , Journal of the American Chemical Society , 2003, Vol. 125, No.11 , pp.3370-3375

Kenzo MAEHASHI, et al. , Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method , Applied Physics Letters , 9 August 2004, Vol.85, No.6 , pp.858-860

Daniel A. HELLER, et al. , Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes , Journal of the American Chemical Society , 2004, Vol.126, No.44 , pp.14567-14573

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01B 31/00 - 31 / 36

S c i e n c e D i r e c t

J S T P l u s ( J D r e a m I I )

C i N i i