

琼脂糖凝胶电泳法分离金属性和半导体性单壁碳纳米管

朱胜男¹ 张 静^{1,2} 李清文² 李红波² 金赫华² 宋启军^{*1}

¹(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214000)

²(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215125)

摘 要 琼脂糖凝胶电泳(AGE)是实现金属性单壁碳纳米管(m-SWCNTs)和半导体性单壁碳纳米管(s-SWCNTs)低成本、规模化分离的有效技术之一。本研究利用琼脂糖凝胶电泳分离单壁碳纳米管。通过紫外-可见-近红外吸收光谱和拉曼光谱对色谱带进行分段表征,发现电泳中迁移的最快的部分 m-SWCNTs 含量最高。考察了琼脂糖的浓度对 SWCNTs 中 m-SWCNTs 分离的影响。结果表明:高的琼脂糖浓度有利于 m-SWCNTs 的富集,可以通过扩大电荷密度带来的迁移速率的差异来使 SWCNTs 中的 m-SWCNTs 得到更有效的分离。

关键词 单壁碳纳米管; 琼脂糖凝胶电泳; 紫外-可见-近红外吸收光谱; 拉曼光谱

1 引 言

单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)具有独特的结构和优异的电学、力学和热力学性能,在电子器件、碳纳米管增强复合材料、生物医学和军事等领域有着广阔的应用前景^[1~3]。但是,现有的制备手段得到的 SWCNTs 几乎都是其金属性单壁碳纳米管(Metallic single-walled carbon nanotubes, m-SWCNTs)和半导体性单壁碳纳米管(Semiconducting single-walled carbon nanotubes, s-SWCNTs)的混合物,这在一定程度上限制了 SWCNT 基于其单一电学性质的应用。例如,纳米电路的导线需要 m-SWCNT^[4],而纳米级的场效应晶体管则需要 s-SWCNT, m-SWCNT 的存在会阻碍电子转换效应,从而使整个 FET 的性能降低^[5]。因此分离出具有单一性能的 SWCNTs 具有重要意义。目前已有分离技术包括:等离子体化学气相沉积法^[6]、交流电泳分离法^[7]、超高速离心法^[8]、选择性破坏法^[9]和生物法^[10]等。但这些技术普遍存在成本高、耗时和制备量小等缺点。

Tanaka 等采用琼脂糖凝胶电泳法(AGE)实现了对 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离^[11~14]。该方法简单、成本低,且有望实现规模化,可同时获得 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs,但是分离纯度不佳。

AGE 技术对 SWCNTs 的分离非常依赖于分散剂的种类以及凝胶体系的选择。十二烷基硫酸钠(SDS)分散的 SWCNTs 表现出极好的分离结果,这是由于 SDS 分散的 s-SWCNTs 表面吸附了较少的 SDS 分子,与琼脂糖之间具有较大的亲和力;而 m-SWCNTs 吸附的 SDS 分子相对较多,与琼脂糖的作用力相对较弱。因而在电场力作用下,表面带有大量负电荷的 m-SWCNTs 很容易摆脱琼脂糖凝胶的束缚而发生迁移,从而实现 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离。本研究考察了影响分离纯度的若干因素。结果表明,加入无机盐对 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 表面吸附性质影响很大^[15],而且不同种类的琼脂糖凝胶也会对 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离产生相应的影响。凝胶强度为 2500 g/cm²(1.5%)的琼脂糖分离 m-SWCNTs 的纯度最高^[16]。在此基础上,本研究选用分离效率较高的高凝胶强度电泳特制琼脂糖(Nacalai, tesque, Agarose),考察了不同浓度的琼脂糖对 SDS-SWCNTs 分离的影响。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Misonix XL2000 超声波细胞破碎仪、Atto AE-6540 凝胶电泳设备、Allegra X-22R 多功能台式高速离心机、Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计(PerkinElmer 公司); Labram HR800 激光共聚焦拉曼光谱仪。

2012-04-06 收稿; 2012-07-02 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20903069, 21175060)资助项目

* E-mail: qsong@jiangnan.edu.cn

SDS(99% ,Sigma-Aldrich 公司) 配成 2%(w/w) 水溶液。纯化后的 HiPCO 单壁碳纳米管粉末(批号 P027 ,Carbon Nanotechnologies, Inc. TX); 高凝胶强度的电泳特制琼脂糖(Agarose) 。10×TB 缓冲液(50 mmol/L 三羟甲基氨基甲烷和 48.5 mmol/L 硼酸 ,pH 8.2) ,使用时稀释 10 倍 ,即为 1×TB 缓冲液 ,稀释 5 倍即为 2×TB 缓冲液。

2.2 实验方法

溶液制备: 用 2%(w/w) SDS 配制 0.3 g/L SWCNTs 溶液 ,采用超声波细胞破碎仪在 40 W 下超声 2 h ,离心(20000×g 6 h 20 ℃) ,取上清液 ,得到 SDS-SWCNTs 分散液 ,待用。将 2%(w/w) 和 1×TB 缓冲液与琼脂糖混合 ,分别配成 0.2%、0.4%、0.6% 和 0.8% (w/w) 的琼脂糖溶液 ,待用。用 2×TB 缓冲液配制 0.8% (w/w) 琼脂糖溶液。配制 2%(w/w) SDS 的 1×TB 缓冲液 ,作为电泳液 ,待用。

对电泳中 m-SWCNTs 的扩散带分段表征: 将 0.4% (w/w) 琼脂糖溶液在熔融状态下快速注入到玻璃管(内径为 5 mm) 中 ,室温下冷却 ,形成凝胶柱(空白柱) 。将上述用 2×TB 缓冲液配制成的 0.8% (w/w) 琼脂糖溶液 ,在熔融状态下与 SDS-SWCNTs 分散原液(300 μL) 等体积混合 ,混匀后迅速加入到玻璃管中使其冷却成凝胶状(样品柱) ,待凝胶完全形成后将样品柱与空白柱对接置于同一玻璃管中。用含 0.2% (w/w) SDS 的 1×TB 缓冲液作为电泳液进行凝胶电泳实验 ,电泳时间 40 min ,电压 50 V。电泳结束后 ,将富集了 m-SWCNTs 的凝胶段分成 5 等分 ,每段切下一小部分 ,分别放在硅片上干燥 ,记录 633 nm 激发波长下 100 ~ 3000 cm⁻¹ 范围的拉曼光谱 ,剩余部分分别置于 1.5 mL 离心管中 ,加入 1% (w/w) SDS 溶液稀释至 1 mL ,烘箱中 90 ℃下加热溶解 ,记录 300 ~ 1400 nm 波长范围的吸收光谱。

不同浓度的琼脂糖凝胶对 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离: 以相同方法制空白柱 ,使琼脂糖的质量分数分别为 0.2% ,0.4% ,0.6% 和 0.8% ,样品柱与上述样品柱完全相同。待凝胶完全形成后将样品柱与空白柱对接置于同一玻璃管中。用含 0.2% (w/w) SDS 的 1×TB 缓冲液作为电泳液进行凝胶电泳实验 ,电泳时间 40 min ,电压 50 V。电泳结束后 ,将富集了 m-SWCNTs 的凝胶段分成 3 等份 ,用同样方法进行拉曼和吸收光谱的表征。

3 结果与讨论

3.1 电泳中 m-SWCNTs 扩散现象的研究

在琼脂糖凝胶电泳分离 SDS-SWCNTs 的过程中 ,s-SWCNTs 留在凝胶中不动 ,而 m-SWCNTs 从凝胶中向阳极移动 ,实现分离。实验结束时发现 ,m-SWCNTs 在向阳极移动时最终会扩散成一个比初始样品凝胶柱宽的色谱带 ,并且色谱带呈现出不同的颜色。出现色谱带显然是由于 SWCNTs 在电场中的泳动速率不同产生的。影响电泳速率的因素主要有颗粒的性质、电场强度、溶液性质、电渗、焦耳热、筛孔等。对于 SDS-SWCNTs 分离体系而言 ,电场强度是一定的 ,同一根分离柱电渗、焦耳热和筛孔是相同的 ,溶液性质也是相同的 ,那么发生扩散的原因就归结为颗粒的性质。对于 SDS-SWCNTs ,其不同的性质主要体现在颗粒所带电荷量 ,因为 SWCNT 本身是不带电的 ,颗粒的带电情况主要取决于 SWCNT 表面堆积的带负电的 SDS 胶束的密度。电泳中表现出来的 SDS-SWCNTs 迁移速率的差异是由不同 SWCNTs 表面堆积的 SDS 胶束密度不同引起的。通过对电泳分离后的 m-SWCNTs 进行分段表征可以了解 SDS 在 SWCNTs 表面的堆积情况 ,如图 1a。掌握 SDS 分散的 SWCNTs 在电泳中的迁移速率 ,对有效提高 m-SWCNTs 的分离效率具有重要意义。

作为一维纳米材料 ,碳纳米管的态密度(DOS) 与能量的函数是不连续的 ,具有强且尖锐的范霍夫奇点 ,一维态密度的电子跃迁使得碳纳米管具有光学性质。不同直径、手性或电子结构的碳纳米管其范霍夫奇点间的能量不同。由于 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 具有不同的电子态密度 ,导致它们在吸收光谱中产生不同的吸收带: (1) M₁₁ 金属峰^[17] ,500 ~ 700 nm; (2) S₂₂ 半导体峰^[18] ,700 ~ 1000 nm。因此 ,吸收光谱常被用于定量确定 SWCNTs 中 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离^[19]。

将 m-SWCNTs 扩散成的色谱带分成 5 段 ,逐一进行紫外-可见-近红外吸收光谱表征 ,结果如图 1b。与分离前原始分散液相比 ,经 AGE 分离后的 m-SWCNTs 各段凝胶吸收光谱中 M₁₁ 金属峰强度均有增强; S₂₂ 半导体峰强度明显减弱 ,并且 5 段凝胶表现出不同的强度变化。即经过电泳分离后下层凝胶中富集了 m-SWCNTs ,而且 m-SWCNTs 含量从 1 到 5 段依次增加。为了更好地比较 5 段中 m-SWCNTs 含量的差异 ,通过对 M₁₁ 和 S₂₂ 吸收带中所含吸收峰的积分面积估算分离后 m-SWCNTs 的含量^[20]。依据

以下公式

$$R_{\text{m-SWCNTs}} = I_{\text{M11}} / (I_{\text{M11}} + I_{\text{S22}}) \quad (1)$$

其中, $R_{\text{m-SWCNTs}}$ 为 m-SWCNTs 的含量, I_{M11} 和 I_{S22} 分别是基线扣除后 M_{11} 和 S_{22} 曲线下方的积分面积计算, 结果见表 1。

由表 1 可见, 1~5 段中 m-SWCNTs 含量呈增加的趋势, 在电泳中迁移最快的这部分碳纳米管中 m-SWCNTs 的含量最高, 迁移最慢的部分 m-SWCNTs 的含量最低。

进一步对 5 段凝胶进行拉曼光谱表征, 结果如图 2。箭头表示 1~5 段中 195 cm^{-1} 处的 SWCNTs 含量依次增加的趋势。从位于低频区附近的径向呼吸模 (RBM) 峰的分布情况可见, 195 cm^{-1} 对应的是整个样品中波数最低的这部分碳管。根据 SWCNTs 的直径与拉曼的频移成反比^[21], 也就是说, 低波数的峰对应的是粗管径的碳管, 即 5 段中含有粗管径的 m-SWCNTs 最多。

表 1 SWCNTs 形成的色谱带分段后各段中 m-SWCNTs 的含量

Table 1 Content of five fractions of m-SWCNTs

名称 Name	原始 Original	第 1 段 1-section	第 2 段 2-section	第 3 段 3-section	第 4 段 4-section	第 5 段 5-section
m-SWCNTs 含量 (%) Content of m-SWCNTs	28.4	44.7	50.1	53.2	58.9	61.2

综合吸收光谱和拉曼光谱的结果可以得出: 粗管径的 m-SWCNTs 表面 SDS 胶束堆积密度最高, 在 AGE 中迁移最快, 并且电泳中迁移最快的这部分碳管的 m-SWCNTs 含量最高。

3.2 不同浓度的琼脂糖对 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 的分离

在分离不同 DNA 时, 选择琼脂糖凝胶的浓度是至关重要的。因为 DNA 在琼脂糖凝胶中的迁移速率与琼脂糖浓度的对数呈线性关系, 即琼脂糖的浓度很大程度上会影响颗粒在凝胶电泳中的迁移速率。因此, 通过改变琼脂糖的浓度可以调控 SWCNTs 在电泳中迁移速率的差异。在前期实验的基础上, 选择了 4 个不同浓度 (0.2%、0.4%、0.6% 和 0.8% (w/w)) 的琼脂糖凝胶对 SWCNTs 进行凝胶电泳分离, 结果如图 3, SDS-SWCNTs 在不同浓度的琼脂糖中迁移速率有明显的差别: 随着琼脂糖浓度增高, SDS-SWCNTs 在琼脂糖中的迁移速率变慢, 并且从凝胶中迁移出来形成色谱带的 m-SWCNTs 扩散的色谱带也逐渐变窄。这是由于琼脂糖的浓度改变导致了凝胶网孔的发生改变, 低浓度的琼脂糖凝胶形成较大的孔径, 而高浓度的琼脂糖凝胶形成较小的孔径。SDS-SWCNTs 的迁移速率跟凝胶的孔径成反比, 凝胶的网孔越小, SDS-SWCNTs 的迁移速率越慢。但是, 小的凝胶网孔有利于拉开 SDS-SWCNTs 表面电荷密度差异的距离, 使电荷密度大的迁移更快, 电荷密度小的迁移更慢。为了进一步分析不同浓度的琼脂糖对分离 SDS-SWCNTs 产生的差异, 本实验将分离后 m-SWCNTs 形成的色谱带分成 3 段, 分别进行表征。

采用紫外-可见-近红外吸收光谱对分离结果进行表征, 图 4a 给出的是经 0.2%、0.4%、0.6% 和 0.

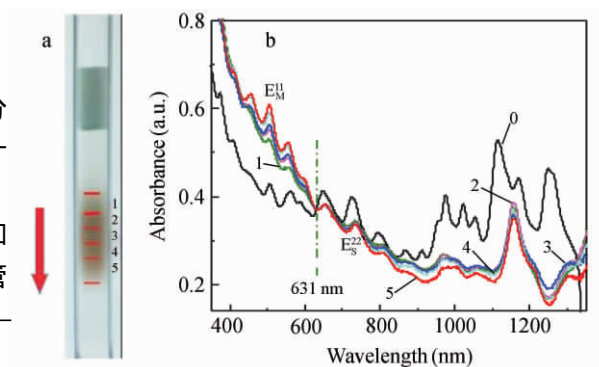


图 1 电泳中 m-SWCNTs 的扩散现象: (a) m-SWCNTs 分成 5 段的光学照片; (b) 5 段 m-SWCNTs 的紫外-可见-近红外吸收光谱, 曲线在 631 nm 处归一化

Fig. 1 Separation of SWCNTs dispersed in gel by agarose gel electrophoresis (AGE): (a) Photographs of five fractions of separated m-SWCNTs; (b) UV-vis-NIR absorption spectra of five fractions of separated m-SWCNTs (normalized at 631 nm)

0: Original dispersion; 1. 1st fraction; 2. 2nd fraction; 3. 3rd fraction; 4. 4th fraction; 5. 5th fraction.

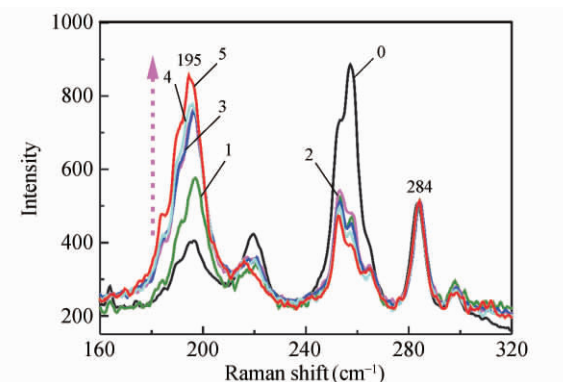


图 2 5 段 m-SWCNTs 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of five fractions of m-SWCNTs

0: Original dispersion; 1. 1st fraction; 2. 2nd fraction; 3. 3rd fraction; 4. 4th fraction; 5. 5th fraction.

8% 的琼脂糖凝胶分离后富集的 m-SWCNTs 被切割的第 3 段, M_{11} 峰强度随着琼脂糖浓度的增加而增大, 说明第 3 段凝胶中 m-SWCNTs 的含量也是逐渐增加的。通过对 M_{11} 和 S_{22} 吸收带中所含吸收峰的积分面积估算分离后每段中 m-SWCNTs 的含量, 计算方法同 3.1 节, 结果见表 2。由表 2 可见, 同一浓度的琼脂糖分离的 SWCNTs, 1~3 段 m-SWCNTs 的含量依次增加, 对于每个浓度的琼脂糖规律相同; 对于不同浓度的琼脂糖分离后的相同段, 1 段和 2 段没有体现出 m-SWCNTs 随琼脂糖浓度变化的趋势, 3 段中 m-SWCNTs 的含量随琼脂糖的浓度增加而增大。

表 2 不同浓度的琼脂糖凝胶对 AGE 法分离 SWCNTs 后各段 m-SWCNTs 的含量

Table 2 Content of segmented m-SWCNTs after AGE separation by various concentrations of agarose

m-SWCNTs 含量(%) Content of m-SWCNTs	0.2% 琼脂糖 0.2% agarose	0.4% 琼脂糖 0.4% Agarose
第 1 段 1-section	47.3%	47.8%
第 2 段 2-section	52.8%	54.2%
第 3 段 3-section	54.3%	60.9%

从拉曼光谱(图 4b) 也可见, 不同浓度琼脂糖分离后, 第 3 段中 m-SWCNTs 的含量随琼脂糖的浓度增加而增大, 且 195 cm^{-1} 处粗管径的 SWCNTs 含量依次增加, 如图 4b 箭头所示。

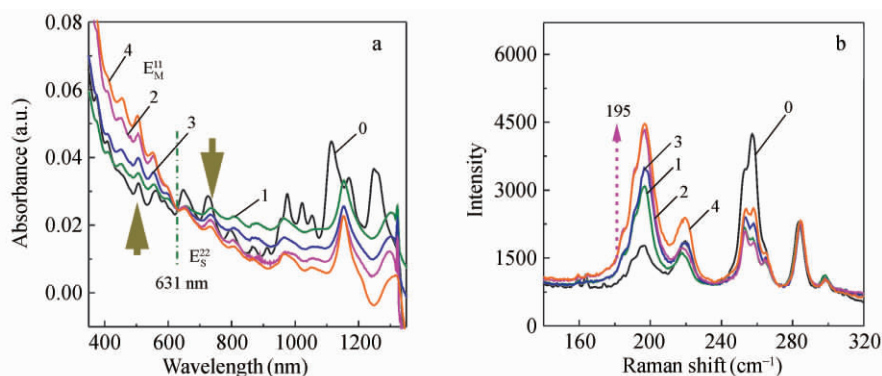


图 4 不同浓度的琼脂糖凝胶对 AGE 法分离 SWCNTs 中 m-SWCNTs 第 3 段凝胶的光谱表征 (a) 紫外-可见-近红外吸收光谱, 曲线在 631 nm 处归一化; (b) 拉曼光谱

Fig. 4 Optical spectra of third fractions of m-SWCNTs after AGE separation (a) UV-vis-NIR absorption spectra (normalized at 631 nm); (b) Raman spectra

琼脂糖浓度 (Concentration of agarose): 0: Original dispersion; 1: 0.2%; 2: 0.4%; 3: 0.6%; 4: 0.8%.

综合紫外-可见-近红外吸收光谱和拉曼光谱可知: 随着琼脂糖浓度的升高, 走在最前面的 m-SWCNTs 含量也升高。也就是说, 琼脂糖凝胶浓度的提高对 m-SWCNTs 的富集是有利的, 0.8% (w/w) 琼脂糖凝胶可分离出 69.2% 的 m-SWCNTs, 浓度高于 0.4% (w/w) 的 4 种琼脂糖凝胶的分离纯度 (39.53%、52.77%、51.05% 和 47.51%)^[16]。由 3.1 节可知, 粗管径的 m-SWCNTs 表面 SDS 胶束堆积密度最高, 在电泳中迁移最快, 这为解释高的琼脂糖浓度有利于 m-SWCNTs 的富集提供了依据: 高浓度的琼脂糖形成较小的孔径, SDS-SWCNTs 在电泳中受到更大的阻力, 这使得电荷密度小的 SDS-s-SWCNTs 迁移得更慢, 电荷密度大的 SDS-m-SWCNTs 在电场作用下迁移得更快, 从而产生了以上结果。因此, 可以通过进一步地扩大这种电荷密度带来的迁移速率的差异来使 SWCNTs 中的 m-SWCNTs 得到更有效的分离。虽然 AGE 法一次分离 SWCNTs 的量较小 ($300\text{ }\mu\text{L} \times 0.3\text{ g/L} = 0.09\text{ mg}$), 尚不及离心分离法。例如 Tanaka 等用 400 mL 琼脂糖凝胶一次可离心分离 10 mg SWCNTs, 是 AGE 法的上千倍^[13]。但是 AGE 技术的优势在于可实现连续化分离, 是产业化批量分离 SWCNTs 最具潜力的技术之一。

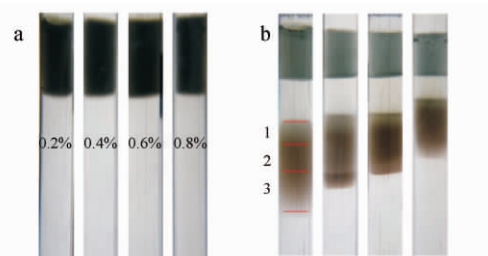


图 3 不同浓度的琼脂糖凝胶对 AGE 法分离 m-SWCNTs 和 s-SWCNTs 结果的光学照片 (a) 分离前 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 分别为电泳空白柱的琼脂糖浓度, 4 根柱中样品柱是相同的; (b) 分离后, 1、2、3 表示将扩散的 m-SWCNTs 部分分成 3 份

Fig. 3 Photographs of the separation of SWCNTs

in different concentrations of agarose gel (a) before AGE separation by various concentrations of agarose gel and (b) three fractions divided from m-SWCNTs after AGE separation by various concentrations of agarose gel

4 结 论

利用琼脂糖凝胶电泳技术,将 SWCNTs 进行了分离。对其中的 m-SWCNTs 分段进行了紫外-可见-近红外吸收光谱和拉曼光谱表征。发现电泳中迁移最快的部分 m-SWCNTs 的含量最高,这是由于 Hipco 法生长的 SWCNTs 中 m-SWCNTs 都是粗管径的,其表面 SDS 胶束堆积密度比细管径的 s-SWCNTs 要高,使之在电泳中迁移较快。考察了琼脂糖的浓度对 SWCNTs 中 m-SWCNTs 分离的影响,发现提高琼脂糖浓度有利于 m-SWCNTs 的富集,原因是高浓度的琼脂糖形成较小的孔径,SDS-SWCNTs 在电泳中受到更大的阻力,使得电荷密度大的 SDS-m-SWCNTs 在电场作用下迁移得相对更快。故可以通过扩大电荷密度带来的迁移速率的差异来使 SWCNTs 中的 m-SWCNTs 得到更有效地分离。本研究为提高 AGE 法分离 m-SWCNTs 的纯度提供了有效方法,同时也有助于分离机理的探究,对此种分离技术进行了重要补充。

References

- 1 Wu Z C, Chen Z H, Du X, Logan J M, Sippel J, Nikolou M, Kamaras K, Reynolds J R, Tanner D B, Hebard A F, Rinzler A G. *Science*, **2004**, 305(5688): 1273-1277
- 2 SUN Bin-Jie, WANG Ya-Nan, SHAO Nan, HU Xin-Fang, OUYANG Jin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37: D027
孙斌杰,王亚男,邵娜,胡昕芳,欧阳津. *分析化学*, **2009**, 37: D027
- 3 QI Yu-Bing, LIU Ying, SONG Qi-Jun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(7): 1053-1057
齐玉冰,刘瑛,宋启军. *分析化学*, **2011**, 39(7): 1053-1057
- 4 Yao Z, Kane C L, Dekker C. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84(13): 2941-2944
- 5 Wind S J, Appenzeller J, Martel R, Derycke V, Avouris P. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80(20): 3817-3819
- 6 Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, Wang J H, Bush P, Siegel M P, Provencio P N. *Science*, **1998**, 282(5391): 1105-1107
- 7 Krupke R, Hennrich F, Löhneysen H V, Kappes M M. *Science*, **2003**, 301(5631): 344-347
- 8 Green A A, Hersam M C. *Nano Lett.*, **2008**, 8(5): 1417-1422
- 9 Huang H J, Maruyama R, Noda K, Kajiura H, Kadono K. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(14): 7316-7320
- 10 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(5650): 1545-1548
- 11 Tanaka T, Urabe Y, Nishide D, Kataura H. *Appl. Phys. Express*, **2009**, 2(12): 125002/1-125002/3
- 12 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, Kataura H. *Appl. Phys. Express*, **2008**, 1(11): 114001/1-114001/3
- 13 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, Fujii S, Nishide D, Kataura H. *Phys. Status Solidi B*, **2009**, 246(11-12): 2490-2493
- 14 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, Fujii S, Suga H, Naitoh Y, Minari T, Miyadera T, Tsukagoshi K, Kataura H. *Nano Lett.*, **2009**, 9(4): 1497-1500
- 15 WEN Xiao-Nan, ZHANG Jing, GU Wen-Xiu, JIN He-Hua, LI Hong-Bo, LI Qing-Wen. *Acta. Phys. Chim. Sin.*, **2010**, 26(10): 2757-2762
温晓南,张静,顾文秀,金赫华,李红波,李清文. *物理化学学报*, **2010**, 26(10): 2757-2762
- 16 ZHANG Jing, WEN Xiao-Nan, LI Hong-Bo, JIN He-Hua, SONG Qi-Jun, LI Qing-Wen. *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(11): 2190-2195
张静,温晓南,李红波,金赫华,宋启军,李清文. *高等学校化学学报*, **2010**, 31(11): 2190-2195
- 17 O'Connell M J, Bachilo S M, Huffman C B, Moore V C, Strano M S, Haroz E H, Rialon K L, Boul P J, Noon W H, Kittrell C, Ma J P, Hauge R H, Weisman R B, Smalley R E. *Science*, **2002**, 297(5581): 593-596
- 18 Kataura H, Kumazawa Y, Maniwa Y, Umezumi I, Suzuki S, Ohtsuka Y, Achiba Y. *Synthetic Met.*, **1999**, 103(1-3): 2555-2558
- 19 Ding L, Tselev A, Wang J Y, Yuan D N, Chu H B, McNicholas T P, Li Y, Liu J. *Nano Lett.*, **2009**, 9(2): 800-805
- 20 Miyata Y, Yanagi K, Maniwa Y, Kataura H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(34): 13187-13191
- 21 Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H J. *Nature*, **2003**, 424(6949): 654-657

Separation of Metallic Single-walled Carbon Nanotubes and Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes by

Agarose Gel Electrophoresis

ZHU Sheng-Nan¹, ZHANG Jing^{1,2}, LI Qing-Wen², LI Hong-Bo², JIN He-Hua², SONG Qi-Jun^{*1}

¹ (School of Chemistry and Material Engineering , Jiangnan University , Wuxi 214000 , China)

² (Functional Nanomaterials Group , Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics ,
Chinese Academy of Sciences , Suzhou 215125 , China)

Abstract The agarose gel electrophoresis(AGE) is one of the low-cost , large scale technologies for the separation of metallic single-walled carbon nanotubes(m-SWCNTs) and semiconducting single-walled carbon nanotubes(s-SWCNTs) . The separated m-SWCNTs are divided into several parts and characterized by the UV-visible-near infrared absorption spectrum and the Raman spectrum respectively. The results show that the moieties with the fastest electrophoresis migration rate contain more m-SWCNTs. Furthermore , the effects of different agarose concentrations on the separating efficiencies of SWCNTs are investigated. It is found that higher concentration of agarose gel is beneficial to the enrichment of the m-SWCNTs and the separating efficiency of the m-SWCNTs could be realized by increasing the charge density on the surface of the SWCNTs.

Keywords Single-walled carbon nanotube; Agarose gel electrophoresis; Ultraviolet-visible-near infrared absorption spectrum; Raman spectrum

(Received 6 April 2012; accepted 2 July 2012)