中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 11 期: 1619 ~ 1636
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 纪念徐光宪院士诞辰100周年专刊

单壁碳纳米管的双水相分离

吕敏[1,3], 李彦[2*]

1. 北京大学深圳研究院, 深圳 518057;
2. 北京分子科学国家研究中心, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871;
3. 深港产学研基地, 深圳 518057
*通讯作者, E-mail: yanli@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-21; 接受日期: 2020-08-27; 网络版发表日期: 2020-10-22
深圳市科技计划项目(编号: JCYJ20170817113121505)、科技部国家科技重大专项(编号: 2016YFA0201904)、国家自然科学基金(编号: 21631002)、深圳市海外高层次人才创新创业专项资金(编号: KQTD20180411143400981)和北京分子科学国家研究中心(编号: BNLMS-CXTD-202001)资助项目

摘要 单壁碳纳米管的本征性质由其手性决定, 高性能器件、成像等应用均要求使用性质一致的碳纳米管, 而商业化样品通常是由各种不同手性的单壁纳米管组成的混合物, 因此, 需要对其进行分离. 双水相分离法作为一种分离单壁碳纳米管的新兴技术, 分离结果稳定可靠, 不需要复杂的设备, 具有简捷、高效、易扩大规模的特点. 本文重点介绍了表面活性剂-碳纳米管和DNA-碳纳米管的双水相分离, 通过讨论表面活性剂浓度、盐浓度、pH等分离条件对分离的影响, 分析单壁碳纳米管的双水相分离机理. 本文还比较了表面活性剂-碳纳米管和DNA-碳纳米管双水相分离的特点并对未来碳纳米管双水相分离领域可能的研究方向进行了探讨.

关键词 单壁碳纳米管, 双水相, 分离, 手性

1 引言

1993年, 日本科学家Iijima等[1]在高分辨电子显微镜下观察到了单壁碳纳米管(以下简称单壁碳管), 直接促进了碳纳米管科学的发展. 单壁碳管可以看作是由单层石墨烯卷曲而成的无缝中空管状结构, 不同的卷曲矢量对应了不同结构或不同手性的单壁碳管.

单壁碳管的本征性质由其手性直接决定, 高性能单壁碳管器件[2~4]、高分辨率生物成像[5]及窄带单光子发射[6]等高端应用要求使用性质一致的甚至是单手性的单壁碳管. 近年来, 单壁碳管的手性可控制备[7~11]与单壁碳管的手性分离技术[12~20]逐渐完善, 使得单手性单壁碳管的应用成为可能. 目前, 能够大批量提供的商业化的单壁碳管样品依然以体相的粉末样品为主. 单壁碳管粉末样品通常是由各种不同手性单壁碳管组成的混合物, 因此单壁碳管的分离具有重要意义.

时至今日, 研究人员通过离子交换色谱[20~23]、密度梯度离心[19,24,25]、凝胶色谱[18,26,27]、选择性分散[28,29]和双水相分离[17,30]等方法, 实现了单壁碳管不同层次的分离. 作为分离单壁碳管的一种新兴技术, 基于双水相体系的分离方法具有以下优点: (1) 在合适的实验条件下, 可分离得到特定手性甚至特定旋光

引用格式: Lyu M, Li Y. Sorting of single-wall carbon nanotubes by aqueous two-phase systems. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1619–1636, doi: 10.1360/SSC-2020-0144

© 2020 《中国科学》杂志社

性的单壁碳管, 涵盖整个手性角范围和各种导电类型; (2) 同时适用于表面活性剂分散的单壁碳管(表面活性剂-单壁碳管)和DNA分散的单壁碳管(DNA-单壁碳管), 对小直径和大直径单壁碳管均表现出稳定的手性和金属性/半导体性分离; (3) 分离实验易于放大且分离结果不受分离规模的影响, 采用逆流色谱法[31,32]可实现自动化分离; (4) 分离过程不依赖于复杂昂贵的仪器, 主要受不同溶剂化能量的差异驱动.

本综述首先简要介绍了单壁碳管的结构和分散、分离概况以及双水相的形成、相图等基本知识, 之后重点介绍了单壁碳管双水相分离方法的进展. 由于表面活性剂-单壁碳管和DNA-单壁碳管的分离策略及双水相体系略有不同, 我们将两个体系分开介绍, 便于了解分散剂、盐、pH值等分离条件的选择对双水相分离的影响. 最后, 我们还比较了两个分散体系在双水相分离中的特点并对未来单壁碳管双水相分离可能的研究方向进行了讨论.

1.1 单壁碳纳米管的结构

单壁碳纳米管的结构可视为由单层石墨烯按一定方向卷曲而成的一维无缝中空管状结构. 卷曲方向不同时, 得到的单壁碳管结构不同. 如图1(a)所示, 可用卷曲矢量$\mathbf{C_h}$(**OA**)定义单壁碳管的结构, 卷曲矢量$\mathbf{C_h}=n\mathbf{a_1}+m\mathbf{a_2}$, $\mathbf{a_1}$和$\mathbf{a_2}$分别为石墨烯的两个基矢, 二者夹角为120°, n和m为自然数, (n,m)被称为单壁碳管的手性指数. 单壁碳管的手性角θ为$\mathbf{C_h}$与$\mathbf{a_1}$的夹角, 由手性指数可得到$\theta=\tan^{-1}[\sqrt{3}m/(2n+m)]$、直径$d_t=C_h/\pi=\sqrt{3(m^2+n^2+mn)}\,a_{CC}/\pi$, 式中碳碳键键长$a_{CC}$=0.142 nm. 根据手性角$\theta$的不同可将单壁碳管大致分为三类: θ=30°的单壁碳管为扶手椅型(armchair); θ=0°的单壁碳管为锯齿型(zigzag); θ介于0°和30°之间的单壁碳管为螺旋型(图1(b)).

单壁碳管的电子能带结构(图2(b))可以从石墨烯的能带结构(图2(a))推导出来. 根据$n-m$能否被3整除可判断单壁碳管是金属型还是半导体型: $n-m$可被3整除的是没有带隙的金属型单壁碳管(金属管, M); $n-m$不能被3整除的是存在带隙的半导体型单壁碳管(半导体管, S).

由单壁碳管的能带结构(图2(b))可进一步得到单壁碳管的电子态密度(图2(c)). 在单壁碳管的电子态密度中, 导带和价带上分别存在一系列态密度极大值点, 称为范霍夫奇点. 在常规偏振条件下, 即入射光偏振方向平行于单壁碳管的管轴时, 跃迁选律要求电子在对

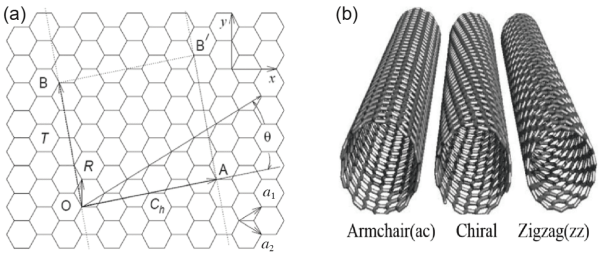


图 1 (a) 单层石墨烯卷曲形成单壁碳管的示意图[33]; (b) 单壁碳管. 从左至右依次是$n=m$, θ=30°的扶手椅型(armchair)单壁碳管; 螺旋型单壁碳管, $\theta\in(0°, 30°)$; m=0, θ=0°的锯齿形型(zigzag)单壁碳管[34]

Figure 1 (a) Schematic of a single-layer graphene rolled up to form SWCNT [33]. (b) SWCNTs. From left to right are armchair SWCNTs ($n=m$ and θ=30°), chiral SWCNTs ($\theta\in(0°, 30°)$) and m=0, θ=0° zigzag SWCNTs [34].

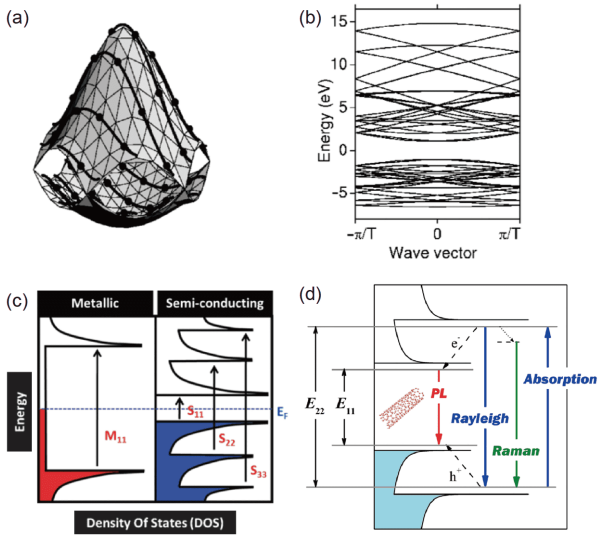


图 2 (a) 石墨烯能带结构. 加粗黑线为单壁碳管简约波矢在石墨烯能带上的投影[35]; (b) 由(a)图的能带结构通过区域折叠形成的单壁碳管能带图[36]; (c) 金属管和半导体管的电子态密度(DOS)图. 红色为金属管, 蓝色为半导体管; 范霍夫奇点之间选律允许的电子激发由黑色箭头表示[37]; (d) 单壁碳管的基本光物理过程示意图[38] (网络版彩图)

Figure 2 (a) The constant energy contours for the conduction and valence bands of a 2D graphene layer in the first Brillouin zone [35]. (b) Band diagram for the (4,2) nanotube [36]. (c) Schematic of electronic density of states (DOS) of metallic (red) and semiconducting (blue) SWCNTs [37]. Electron excitations allowed by the selection rules between van Hoff singularities are indicated by the black arrow. (d) Schematic of the basic photophysical process of SWCNTs [38] (color online).

称性相同的能级之间跃迁(图2(c)中黑色箭头所示的跃迁), 其跃迁能记为E_{ii}. 目前, 单壁碳管主要的光谱表征手段有紫外可见近红外吸收光谱、拉曼光谱、荧光光谱和瑞利散射光谱等, 光谱数据反映了单壁碳管的管径、缺陷、电子跃迁能等信息, 它们对应的光物理过程如图2(d)所示.

1.2　单壁碳管的分散

由于单壁碳管管壁间存在很强的范德华作用, 粉末样品中单壁碳管主要以聚集的管束(bundle)形式存在, 因此, 实现单壁碳管分离的先决条件是将它单根分散于溶液中. 通过超声, 在分散剂的作用下可以将单壁碳管分散成单根管.

如图3所示, 这5类分散剂都能够不同程度地分散单壁碳管[39]. 它们分别是以*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为代表的有机溶剂; 以脱氧胆酸钠(DOC)、胆酸钠(SC)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙二醇叔辛基苯基醚(Triton)等为代表的表面活性剂; 以DNA为代表的生物分子; 以聚(9,9-二辛基芴) (PFO)为代表的聚合物分子; 以及一些芳香性的化合物分子.

1.3　双水相体系简介

早在1896年, Beijiernick[40]发现将明胶和琼脂(或明胶与可溶性的淀粉)的水溶液混合可得到浑浊的溶液, 静置后溶液可分为两相, 上相富含明胶, 下相富含琼脂(或淀粉). 通过后续研究, 人们发现两种不同的高分子溶液混合后分相是一种很普遍的现象(图4[41]中红色方格所示). 当高分子浓度超过一定阈值时, 由于它们的亲疏水性不同, 溶液会自发地形成由更疏水的上相和更亲水的下相组成的体系. 通常用两种高分子"不相容"来表明它们的溶液混合后可以分相的特性. 两种"不相容"的高分子溶液混合后形成的互不相容的两相称为双水相.

双水相体系的相图可用于明确地描述双水相体系并确定处于平衡态时两相的组成. 图5为一个典型的由P、Q两种高分子化合物和水形成的双水相体系的相图示意图, 图中横、纵坐标分别表示Q和P的质量百分比浓度. 将相图分为两个区域的曲线称为双节点曲线

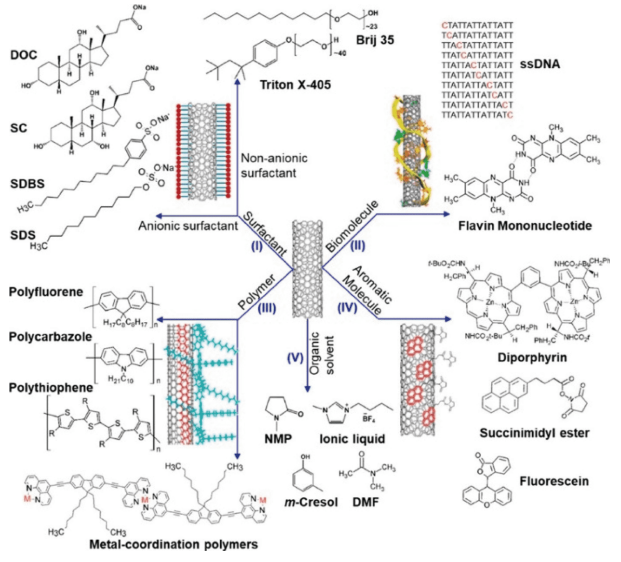
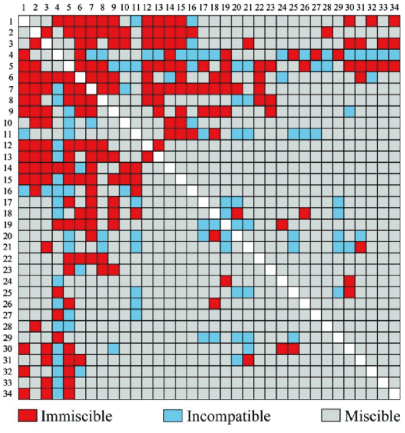


图 3　可分散单壁碳管的分散剂及溶剂总结[39] (网络版彩图)

Figure 3　Summary of dispersants and solvents used for dispersing SWCNT [39] (color online).



polymers and surfactants

1	polyacrylamide	18	dextran sulfate
2	Ficoll	19	poly(diallyldimethyl ammonium chloride)
3	dextran	20	poly(styrenesulfonic acid)
4	poly(acrylic acid)	21	poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)
5	poly(methacrylic acid)		
6	poly(ethylene glycol)	22	1-*O*-octyl-β-D-glucopyranoside
7	poly(2-ethyl-2-oxazoline)	23	carboxy-polyacrylamide
8	polyethyleneimine	24	(hydroxypropyl)methyl cellulose
9	poly(vinyl alcohol)	25	alginic acid
10	hydroxyethyl cellulose	26	sodium cholate
11	polyallylamine	27	sodium dodecyl sulfate
12	3-[(3-cholamidopropyl)dimethylammonio]-1-propanesulfonate	28	methyl cellulose
		29	diethylaminoethyl-dextran
13	Pluronic F68	30	poly(propylene glycol)
14	Triton X-100	31	polyvinylpyrrolidone
15	Tween 20	32	*N*,*N*-dimethyldodecylamine *N*-oxide
16	Brij 35	33	nonylphenol polyoxyethylene 20
17	chondroitin sulfate A	34	Zonyl

图 4　34种化合物水溶液彼此形成的两组分混合物的相分离情况(灰色方格-混溶; 蓝色方格-形成沉淀或凝胶; 红色方格-不混溶, 形成两相)[41] (网络版彩图)

Figure 4　Phase separation in two-component mixture of aqueous solutions formed between 34 polymer (or surfactant) solutions (gray-miscible; blue-incompatible, formation of precipitation or gel; red-immiscible, phase separation) [41] (color online).

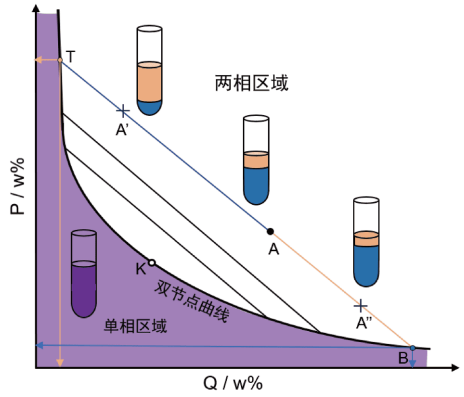


图 5 P和Q两种高分子形成的双水相体系的相图示意图(网络版彩图)

Figure 5 Schematic phase diagram of an ATP system made of water and polymers P and Q (color online).

(binodal curve), 所有位于双节点曲线以上区域内的点(如A', A"等)所代表的混合溶液都会分相; 相反, 所有位于双节点曲线之下的点所代表的混合溶液都不能分相. 曲线上的空心点K为体系的临界点. 此外, 处于双节点曲线上的任何一个点所代表的溶液组成均为溶液分相的临界条件, 即为准临界点.

假定混合液的组成可用相图中A点表示, 处于平衡状态时, 它的上相和下相的组成可分别用图中的点T和点B表示. B和T称为节点, 它们均位于双节点曲线上, 连接上下相组成的线段BT称为节点线. 处于同一个节点线上的任何点(如A、A'和A")所代表的双水相体系, 它的上相和下相的成分都是固定的(分别由T点和B点表示), 变化的是它们的上、下相的体积比. 对于A点所表示的双水相体系, 它的上、下相的体积比等于线段AB长度与线段AT长度的比值.

物质在两相间的不均匀分配是双水相分离的基础. Albertsson[42]最早系统地研究了双水相体系的性质及其在分离领域的应用, 总结了高分子相对分子质量、高分子亲疏水性以及温度等因素对分相及分离的影响, 系统研究了多种生物大分子在双水相体系中的分离[42~45]. 双水相体系的主要成分(~80%)是水, 因此它具有良好的生物相容性. 由于其高效、高选择性、易于扩大规模[46]且可与其他仪器联用的特点, 时至今日, 双水相体系已广泛应用于细胞[47]、病毒[48]、蛋白[48~51]、核酸[52]等物质的分离.

双水相体系的上、下相亲疏水性不同的特点, 为单壁碳管的分离提供了基础. 不同结构的单壁碳管和分散剂形成的复合物, 由于其亲疏水性的不同会在上、下相中产生不同的分配, 这与许多分离方法(如色谱、萃取等)的基本原理类似. 通过对单壁碳管在双水相中的分离条件进一步优化, 许多实验室都利用双水相体系对单壁碳管实现了不同程度的分离. 根据分散单壁碳管所用的分散剂, 我们将单壁碳管的双水相分离分为两类: 表面活性剂-单壁碳管体系和DNA-单壁碳管体系.

2 表面活性剂-单壁碳管分散体系的双水相分离

2013年, 受到高分子和单壁碳管相互作用的研究[53]以及生物大分子在双水相体系中分离研究[42]的启发, Khripin等[30]发现双水相体系可用于分离单壁碳管. 他们将单壁碳管分散在SC中, 当分散液与聚乙二醇(PEG)和葡聚糖(DX)以及适量SDS混合后, 发现单壁碳管会在PEG/DX双水相(图6(a))的上、下相间产生自发且稳定的分配.

直径分布不同的单壁碳管在体系中的分配呈现不同的规律. 直径分布在0.6~1.0 nm的CoMoCAT单壁碳管显示出明确的基于直径的分配(图6(b)). 直径较小的单壁碳管(如(6,4))处于亲水性相对更强、DX富集的下相; 而直径较大的单壁碳管(例如(7,5)和(8,4)), 则处于亲水性相对更弱、PEG富集的上相. 直径分布在1.2~1.5 nm的电弧放电法制备的大直径单壁碳管在体系中表现出明显的金属性/半导体性(金/半)分离(图6(c)), 金属管分配于下相, 半导体管分配于上相.

加入更高浓度的单壁碳管分散液(图6(d))或使用更大的分离容器(图6(e))均可扩大分离的规模, 且保持几乎相同的分离结果. 如图6(f)所示, 经过多步分离可以进一步提高半导体管的纯度. 相较于一步分离, 经两步分离后, 金属管在M_{11}区域(550~800 nm)的吸收特征显著降低. 在经三步和四步分离的样品中, 吸收光谱几乎无法检测到金属管的存在.

推测得到的如图6(g)所示的单壁碳管溶剂化自由能$\Delta G(n,m)$与单壁碳管直径的关系可以解释实验中观察到的两种直径分布的单壁碳管在体系中不同的分配特点: 在小直径范围(I)内, 不同直径单壁碳管之间的$\Delta G(n,m)$之差掩盖了金属管和半导体管之间的$\Delta G(n,m)$之差, 因此单壁碳管直径的不同对分配起主导作用, 实

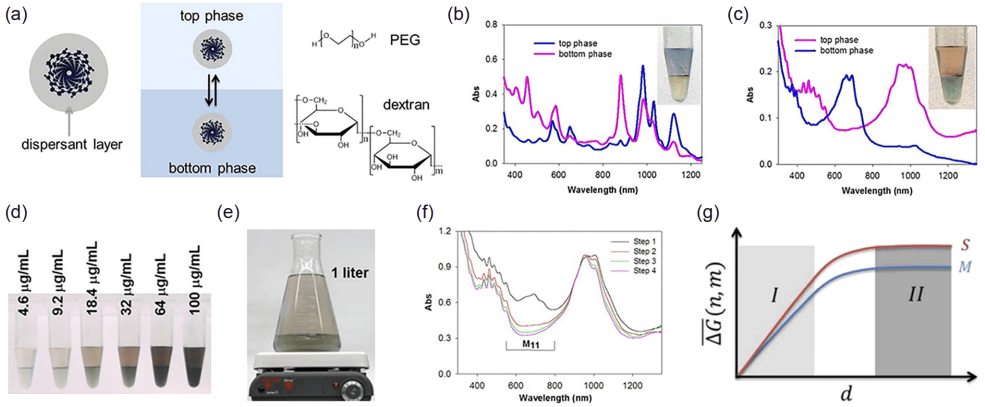


图 6　(a) 表面活性剂-单壁碳管分散结构示意图、PEG/DX双水相体系上相为PEG富集, 下相为DX富集; (b) CoMoCAT单壁碳管在体系中分配的光学图片以及上相和下相的吸收光谱; (c) 电弧放电方法制备的单壁碳管在体系中的分配的光学图片以及上相和下相的吸收光谱; (d) PEG/DX双水相体系中单壁碳管浓度不同时, 上、下两相间分配结果的光学图片; (e) 分离规模为1 L时, 单壁碳管在上、下两相分配的光学图片; (f) 经四步分离分别得到的半导体单壁碳管的吸收光谱; (g) 单壁碳管溶剂化自由能与直径的关系[30] (网络版彩图)

Figure 6　(a) Schematic of surfactant-SWCNTs complex and PEG/DX aqueous two-phase (ATP) system, whose top phase and bottom phase are PEG-rich and DX-rich, respectively. (b) Partition of small-diameter CoMoCAT SWCNTs and absorption spectra of SWCNTs from top and bottom phase. (c) Partition of large-diameter arc-discharge SWCNTs and absorption spectra of SWCNTs from top and bottom phase. (d) Picture showing the partition of SWCNTs in PEG/DX ATP system at different SWCNT concentration. (e) The partition of SWCNTs in PEG/DX ATP system when the scale is 1 L. (f) Absorption spectra of semiconducting-enriched SWCNTs obtained by four-step separation. (g) The relationship between solvation free energy of SWCNTs and its diameter [30] (color online).

验结果主要呈现基于直径的分离; 在大直径范围(II)内, 情况恰好相反, 金属性、半导体性的不同对分配起主导作用, 实验结果主要呈现金/半的分离.

此后, 研究人员对于表面活性剂-单壁碳管在双水相中分离的条件和影响因素进行了细致研究, 认识到不同表面活性剂在不同结构单壁碳管表面的竞争吸附对分离结果至关重要. 表面活性剂-单壁碳管在双水相中分离的大多都是通过调控表面活性剂在不同单壁碳管表面的竞争吸附实现的. 根据调控竞争吸附的方式, 我们将这些分离大致分为4类: (1) 调控表面活性剂的浓度; (2) 调控体系中的盐浓度; (3) 调控体系的氧化还原条件; (4) 调控pH值, 控制体系中某种或某些表面活性剂的质子化. 通过单独或联合使用这几种分离思路, 研究人员相继在双水相体系中分离得到多种单手性单壁碳管. 在这一部分, 我们根据不同研究工作对这四种分离思路的应用分别进行了介绍.

2.1　表面活性剂浓度的调控

对复合表面活性剂体系中不同表面活性剂浓度的控制是表面活性剂-单壁碳管双水相分离的前提. 调控表面活性剂浓度的分离策略需在分离过程中不断改变表面活性剂浓度以调控它们在不同结构单壁碳管表面的竞争吸附. 其他三种分离策略通常建立在恒定的表面活性剂浓度基础上进行, 但也必须在合适的表面活性剂浓度的范围, 它们才能发挥相应的分离效果.

Fagan等[16]发现, 表面活性剂的种类和浓度对于单壁碳管在PEG/DX双水相中的分配和分离结果有很大的影响. 对于CoMoCAT单壁碳管, 控制DOC浓度恒定(0.0225%), SDS浓度由0.25%逐步提高至1.1%, 单壁碳管会根据管径由大到小依次分配至上相(图7(a~c)), 可实现管径分离. 当DOC浓度恒定为0.04%, SDS浓度逐渐由0.65%增加至1.7%, 各种手性单壁碳管分配至上相的顺序如图7(j)所示, 大致为: (7,5)-(8,4)-(6,6)、(7,5)-(7,6)-(9,2)、(5,4)-(8,3)-(7,4)、(6,5)-(7,4)和(6,4)-(7,3)-(5,5). 相反, 控制SDS浓度恒定(0.08%), 将DOC浓度逐步降低(从0.1%至0.005%), 也可实现类似的管径分离((图7(d~f))). 当复合表面活性剂选用SDS/SC时, 保持SC浓度恒定(0.08%), 提高SDS浓度(从0.5%至1.1%), 可实现金/半分离(图7(g~i)).

将以上的SDS/DOC与SDS/SC复合表面活性剂体系结合, 可使图7(j)中红色文本标注的金属管与黑色文本标注的半导体管分离开, 实现管径分离和金/半分离的结合. 基于此策略, 经6~10步的多步分离可得到多种单一手性高度富集的单壁碳管(图7(k)).

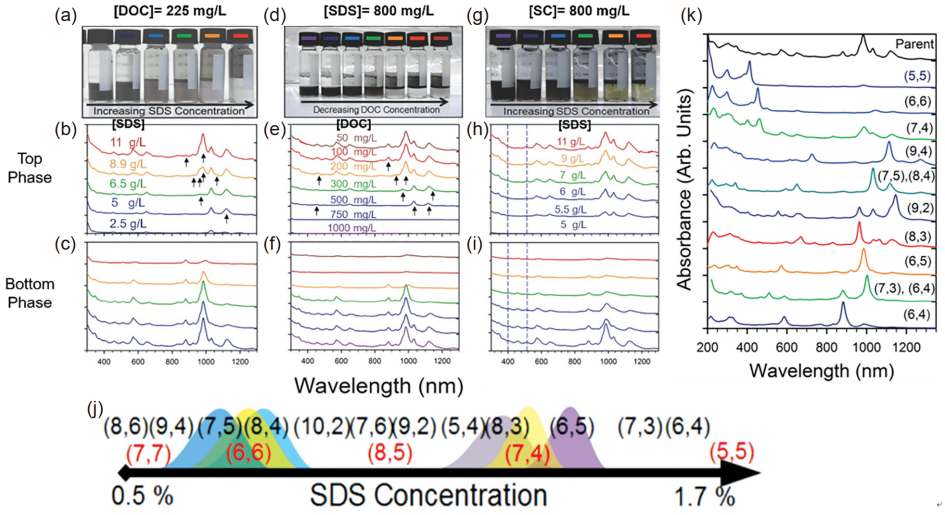


图 7 DOC浓度固定, 提高SDS浓度(浓度值标注于(b)图中各谱线的上方), (a) CoMoCAT SG65i在PEG/DX双水相中的分配情况; (b) 不同SDS浓度下, 分配于上相中的单壁碳管的吸收光谱; (c) 不同SDS浓度下, 分配于下相中的单壁碳管的吸收光谱. SDS浓度固定, 降低DOC浓度(浓度值标注于(e)图中各谱线的上方); (d) CoMoCAT SG65i在PEG/DX双水相中的分配情况; (e) 分配于上相中的单壁碳管的吸收光谱; (f) 分配于下相中的单壁碳管的吸收光谱; SC浓度固定, 提高SDS浓度(浓度值标注于(h)图中各谱线的上方); (g) CoMoCAT SG65i在PEG/DX双水相中的分配情况; (h) 分配于上相中的单壁碳管的吸收光谱; (i) 分配于下相中的单壁碳管的吸收光谱; (j) DOC浓度恒定为0.04%, SDS浓度逐渐由0.65%增加至1.7%, 各种手性单壁碳管分配至上相的顺序; (k) 结合金/半分离和管径分离得到的多种单手性富集单壁碳管[16] (网络版彩图)

Figure 7 When DOC concentration is fixed at 225 mg/mL, SDS concentration is increased from 2.5 to 11 g/L, (a) the partition of SWCNTs in PEG/DX ATP system, absorption spectra of SWCNTs from top phase (b) and bottom phase (c) under different SDS concentration. When SDS concentration is fixed at 800 mg/mL, DOC concentration is decreased from 1000 to 50 mg/L, (d) picture showing the partition of SWCNTs in PEG/DX ATP system, absorption spectra of SWCNTs from top phase (e) and bottom phase (f) under different DOC concentration. When SC concentration is fixed at 800 mg/mL, SDS concentration is increased from 5 to 11 g/L, (g) picture showing the partition of SWCNTs in PEG/DX ATP system, absorption spectra of SWCNTs from top phase (h) and bottom phase (i) under different SDS concentration. (j) The order of various SWCNTs partitioned to the top phase while DOC concentration is fixed at 0.04% and SDS concentration is increased from 0.65% to 1.7%. (k) Single chirality enriched SWCNTs obtained by combining diameter sorting and S/M sorting [16] (color online).

此后, 这一分离方法也被应用于大管径单壁碳管的分离[54]. 大直径单壁碳管的分离难度远大于小直径单壁碳管, 主要体现在以下4个方面: (1) 随着管径增大, 同样直径区间内(±x nm范围)的单壁碳管种类越多, 每种手性单壁碳管在最终分散液中的浓度降低, 且不同手性之间性质的差异减小, 难以分离; (2) 经验表明, 大直径单壁碳管粉末样品中能够被分散的单壁碳管更少[12], 导致了分散液的最终浓度较低, 不利于分离; (3) 随着管径的增加, S_{11}对应的吸收峰出现在>1400 nm的位置, 与水的吸收重叠, 表征困难; (4) 许多大直径单壁碳管的吸收峰不在可见光波段范围内或处于其边缘[55], 基于人眼在分离过程中对颜色的分辨很难判断分离是否成功进行.

Fagan等[54]将单壁碳管超声分散、离心去除分散液中的非单壁碳管杂质和较大的管束, 再经过速率区带离心, 去除小bundle、去除打结的单壁碳管和缺陷管、并将两端开口的和未开口的单壁碳管分开. 之后, 对分散液进行金/半分离(此分离方法将在2.3节中详细介绍), 再维持恒定的DOC浓度、梯度增加SDS浓度实现管径分离, 对大直径单壁碳管进行精细的结构分离.

图8(a~d)所示是金属型和半导体型PT (plasma torch)单壁碳管分离得到各馏分的光学图像和吸收光谱. DOC浓度恒定为~0.045%时, 大管径单壁碳管在低浓度的SDS条件下即可被洗脱, 与此前<1 nm管径范围单壁碳管的洗脱顺序类似.

DOC浓度为~0.045%时, 经拟合可得, 不同手性单壁碳管的管径与SDS洗脱浓度大致符合D(nm)=0.284/(SDS(%))+0.48的关系(绿色曲线). 假设: (1) 实验中SDS的最小浓度梯度可控制在0.01%, 且(2) 直径分辨率>0.05 nm时才能够分离得到单手性单壁碳管, 根据拟合公式, 可推测此条件下能够分离的直径最大的单手性单壁碳管的管径大约为1.62 nm.

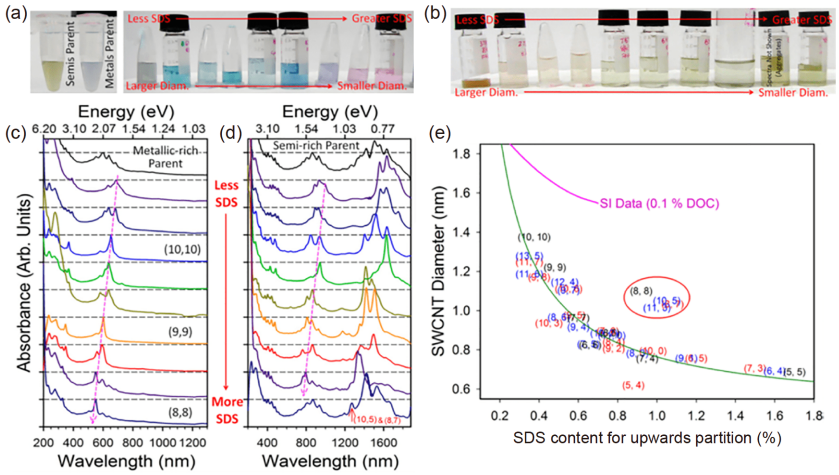


图 8　(a) 半导体型和金属型PT(plasma torch)单壁碳管及金属型PT单壁碳管分离的光学图片; (b) 半导体型PT单壁碳管分离的光学图片; (c) 金属型PT单壁碳管分离得到各馏分的吸收光谱; (d) 半导体型PT单壁碳管分离得到各馏分的吸收光谱; (e) 各手性单壁碳管在DOC浓度为0.045%时由下相分配至上相时所需SDS浓度与管径的关系(绿色曲线)以及当DOC浓度提高至0.1%时它们之间可能的关系(粉色曲线)[54] (网络版彩图)

Figure 8　(a) Picture of semiconducting/metallic PT(plasma torch) SWCNTs and the sorting process of metallic PT SWCNTs. (b) The sorting process of semiconducting PT SWCNTs. Absorption spectra of each fractions obtained during the sorting of (c) metallic PT SWCNTs and (d) semiconducting PT SWCNTs. (e) The relationship between the required SDS concentration for SWCNT of certain chirality partition from bottom phase to top phase and its diameter when the DOC concentration is 0.045% (green curve) and the possible relationship when the DOC concentration is increased to 0.1% (pink curve) [54] (color online).

更大直径的FCCVD单壁碳管的管径分离结果表明, 增加DOC浓度可拓宽调控SDS/DOC浓度的管径分离方法的适用范围. 粉色曲线为DOC浓度提高至0.1%时, 不同手性单壁碳管的管径与SDS洗脱浓度可能的关系. 相比于绿色曲线, 粉色曲线的斜率减小, 可分离的单手性单壁碳管的直径极限也会得到相应的拓宽.

此后, 其他课题组基于SDS/SC和SDS/DOC复合表面活性剂体系使用类似的策略, 也实现了单壁碳管的分离[56,57]. 根据单壁碳管的近红外荧光随表面活性剂浓度的变化, 可快速确定某种手性单壁碳管的分配条件[58]. 此外, 将维持DOC浓度恒定、梯度增加SDS浓度的分离策略与逆流色谱(CCC)结合, 研究人员实现了单壁碳管的自动化分离[31,32].

2.2　盐浓度调控

盐的存在会显著影响单壁碳管在双水相中的分配行为. 维持体系中表面活性剂浓度恒定, 加入合适浓度的盐, 可简化双水相分离的步骤, 在有限分离步数内快速分离得到目标结构的单壁碳管.

Subbaiyan等[59]发现, 1.04% DOC中分散的单壁碳管(215 μL)与含有0.406% SC、0.925% SDS和0.118% NaCl的PEG/DX(11.7%/4.06%) STOCK1双水相(4080 μL)以及425 μL水混合, 得到(6,5)富集的下相, 再将此下相与等体积的含有0.0399% DOC和1.52% SDS的PEG/DX (12.2%/1.96%) STOCK2双水相的上相混合, 通过两步分离得到高纯度的(6,5), 且该方法对于多种商业化的单壁碳管均适用(图9(a, b)).

经第一步分离后, 管径>0.76 nm的单壁碳管都分配至上相(图9(c)). 第一步分离后得到的下相再经第二步分离(SP2), 分配至下相($SP2_B$)中的单壁碳管主要是(6,4)和(7,3), 分配至上相($SP2^T$)中的是纯度较高的(6,5)(图9(b, d)). 第一步分离的直径窗口为0.747 nm, 第二步分离的直径窗口为0.696 nm. 此分离条件对(6,5)的选择性很高, 即使从HiPco164.4这种(6,5)富集度很低的单壁碳管样品中都能分离得到(6,5)高度富集的上相($SP2^T$).

在第一步分离中, NaCl的加入有助于使大直径单壁碳管分配至上相, 但这一作用与NaCl的浓度不敏感(图9(e)). 在第二步分离中, NaCl的加入与否以及加入浓度对分离结果几乎没有影响.

改变并优化两步分离中的复合表面活性剂组成, 此分离方法可被拓展应用于(7,5)碳纳米管的分离(图9(f)).

Wei等[60]发现, 使用SDS/SC复合表面活性剂, 当

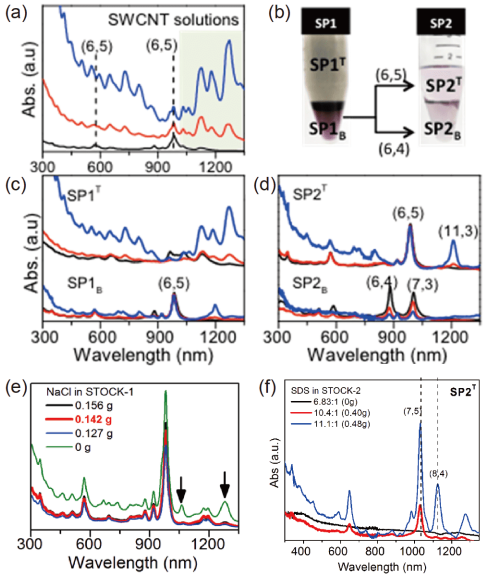


图 9 (a) HiPco 164.4、HiPco195.2和CoMoCAT SG65i单壁碳管分散液(1.04% DOC)的吸收光谱; (b) CoMoCAT SG65i单壁碳管分散液的第一、二步分离; (c) 经第一步分离得到的上、下相的吸收光谱; (d) 经第二步分离得到的上、下相的吸收光谱; (e) NaCl浓度不同时, 分配于上相的单壁碳管的吸收光谱; (f) SDS浓度不同时, 经第二步分离后分配于上相的单壁碳管的吸收光谱[59] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Absorption spectra of HiPco 164.4, HiPco195.2 and CoMoCAT SG65i SWCNTs dispersion in 1.04% DOC. (b) Picture of the first-step and second-step separation of CoMoCAT SG65i SWCNTs. (c) Absorption spectra of SWCNTs from the top and bottom phase after first-step separation. (d) Absorption spectra of SWCNTs from the top and bottom phase after second-step separation. (e) Absorption spectra of SWCNTs from the top phase of the first-step separation at different NaCl concentration. (f) Absorption spectra of SWCNTs from the top phase of second-step separation at different SDS/DOC ratio [59] (color online).

PEG/DX体系中存在KSCN时, 经一步分离可在上相得到(9,8)高度富集的单壁碳管(图10(b)和(c)). 提高KSCN浓度对去除金属管和小直径单壁碳管(如(6,5))有明显的作用(图10(d)), 且表面活性剂在金属管外壁的包覆结构更容易受KSCN的影响, 其次是小直径管, 最后是大直径管.

对分离前后单壁碳管分散液的激发-发射荧光二维谱和吸收光谱(图10(a~c))分峰计算可得到, 分离前后样品中(9,8)单壁碳管在半导体管以及在所有单壁碳管中的含量由29%和18%提升至88.4%和84.2%.

以上研究表明, 特定种类盐的加入可提高管径分离的效果, 使快速地通过有限步分离得到特定手性的单壁碳管成为可能. 除此之外, 加盐还可以提高金/半分离的效果. 在最早双水相分离单壁碳管的研究[30]中已报道NaSCN浓度对金属管和半导体管在双水相中分配系数的影响. 如图11(a)所示, NaSCN的加入会同时降低金属管和半导体管在双水相体系中的分配系

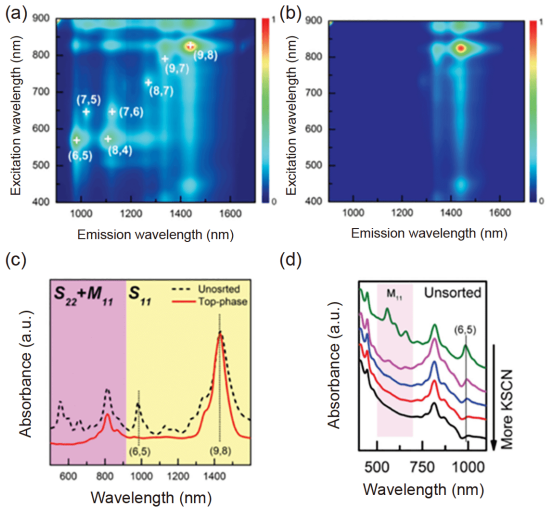


图 10 分离前(a)和分离后(b)单壁碳管的激发-发射荧光二维谱; (c) 分离前后单壁碳管的吸收光谱; (d) 不同KSCN浓度时, 上相中分离得到的单壁碳管的吸收光谱[60] (网络版彩图)

Figure 10 Photoluminescence excitation spectra of SWCNTs dispersion (a) before and (b) after separation. (c) Absorption spectra of SWCNTs dispersion before and after separation. (d) Absorption spectra of SWCNTs from the top phase at different KSCN concentration [60] (color online).

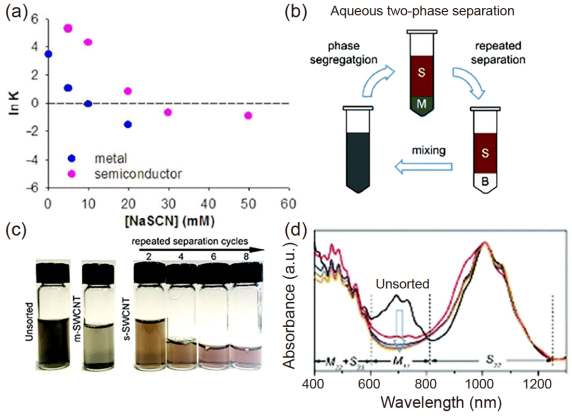


图 11 (a) 金属管和半导体管在PEG/DX双水相体系中分配系数与NaSCN浓度的关系[30]; (b) PEG/DX双水相体系中多步金/半分离示意图; (c) 经多步分离得到的半导体管; (d) 经不同步数分离得到的半导体管的吸收光谱[61] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The relationship between partition coefficient of metallic/semiconducting SWCNTs and NaSCN concentration in PEG/DX ATP system. (b) Schematic illustration of multi-step S/M sorting. (c) Picture and (d) absorption spectra of multi-step S/M sorting result [61] (color online).

数. 一定浓度范围(~10 mM)内, NaSCN的加入在极大地减少上相中单壁碳管浓度的同时依然会在上相中保留较多的半导体管, 可提高上相中半导体管的纯度. 此后的研究工作[16]中也曾提及, 在SDS/SC复合表面活性剂体系的金/半分离过程中, NaSCN的加入可以提高金/半分离结果的重复性. Wei等[61]也报道, 在SDS/SC复合表面活性剂体系中, 加入KSCN时, 可对单壁碳管进行金/半分离. 如图11(b)所示, 半导体管富集的单壁碳管分配于上相, 将下相替换为成分相同但不含单壁碳管的空白下相后, 再次进行分离可进一步提高上相中半导体管的纯度(图11(c)). 如图11(d)所示, 随着分离步数的增加, 金属管的吸收光谱在M_{11}区的吸收峰不断降低. 对半导体管S_{22}区域与金属管M_{11}区域的峰面积积分表明, 经过4步金/半分离后, 半导体管的纯度由83.53%提升至98.86%, 继续增加分离次数可将半导体管纯度进一步提升至99.47%~99.56%.

2.3　氧化还原性调控

Khripin和Fagan等[16,30]曾注意到在双水相体系中, 温度对分离结果尤其是金/半分离效果有明显的影响, 只有在很窄的温度区间内才能得到较好的金/半分离结果. 在PEG/DX双水相体系中, 随着温度升高, 金属管和半导体管的分配系数K均增大(图12(a)), 他们认为这是由于温度的降低导致表面活性剂从单壁碳管表面脱附, 单壁碳管暴露出更多的疏水表面因此更倾向于分配至亲水性相对更弱的PEG富集上相. 此后许多实验结果均表明, 控制温度有助于提高双水相分离的效果. Subbaiyan等[62]发现, 当温度由7℃升高至50℃时, 下相中分配的单壁碳管不仅浓度更低而且其中管束含量也更少, 吸收光谱的谱峰更尖锐(图12(b)). 对于(9,8)的分离(图12(c)), 随着温度由5℃升高至25℃, 分配至上相的单壁碳管逐渐增多, 且金属管含量逐渐增加, 半导体管/金属管的比例减小, 综合考虑半导体管/金属管比例以及产率, (9,8)分离的最佳温度条件为5℃. 使用SDS/SC复合表面活性剂分散单壁碳管, 温度对分配于上相中的碳管的半导体富集程度有影响, 温度越低(9℃)时, 上相中半导体管的纯度越高(图12(d)).

Gui等[63]通过在双水相分离过程中直接加入氧化剂或还原剂发现, 氧化剂或还原剂的加入会显著调控单壁碳管在体系中的分配. 如图13(a)所示, 表面活性剂条件为0.9% SC+0.4% SDS, 中性条件下, 所有单壁碳管几乎都分配于上相; 氧化条件(2 mM NaClO)和还原条件(200 mM $NaBH_4$)下, 所有单壁碳管均分配于下相; 半氧化条件下(0.5 mM NaClO), 金属管和半导体管分别分配于下相和上相中; 半还原条件下(70 mM $NaBH_4$), 与半氧化条件相反, 金属管和半导体管分别分配于上相和下相中.

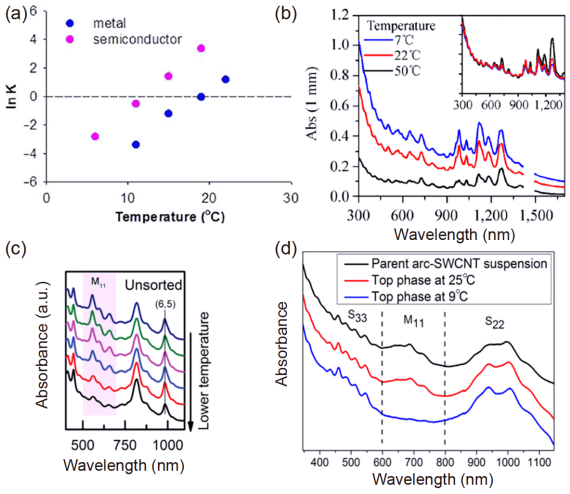


图 12　(a) PEG/DX双水相体系中, 金属管和半导体管的分配系数与温度的关系[30]; (b) 不同温度条件下, 下相中分离得到的单壁碳管的吸收光谱[62]; (c) 不同温度时, 上相中分离得到的(9,8)富集单壁碳管的吸收光谱[60]; (d) 不同温度时, 分配于上相中的单壁碳管的吸收光谱[57] (网络版彩图)

Figure 12　(a) The relationship between the partition coefficient of semiconducting SWCNTs and metallic SWCNTs and temperature [30]. (b) Absorption spectra of SWCNTs separated from the bottom phase under different temperature conditions [62]. (c) Absorption spectra of (9,8)-enriched SWCNTs separated from the top phase under different temperature conditions [60]. (d) Absorption spectra of SWCNTs separated from the top phase under different temperature conditions [57] (color online).

基于氧化剂对单壁碳管在双水相中分配的影响, 可设计如图13(b)所示的实验步骤, 实现基于带隙大小的单壁碳管分离: (1) 将单壁碳管分散液与双水相溶液混合, 加入足量的NaClO, 使单壁碳管充分氧化, 保持所有单壁碳管分配于下相; (2) 重复多次涡旋混合双水相体系, 利用PEG温和的还原性, 降低氧化剂的氧化能力, 使体系变为半氧化的状态, 部分大带隙的半导体管由于被还原分配至上相; (3) 移去上相并加入空白上相, 继续分离, 体系氧化性进一步降低, 带隙较窄的半导体管也被还原而分配至上相; (4) 重复步骤(2)~(3), 直至所有单壁碳管都从上相中被提取出. 分离得到的金属管、小带隙和大带隙的单壁碳管如图13(b)所示,

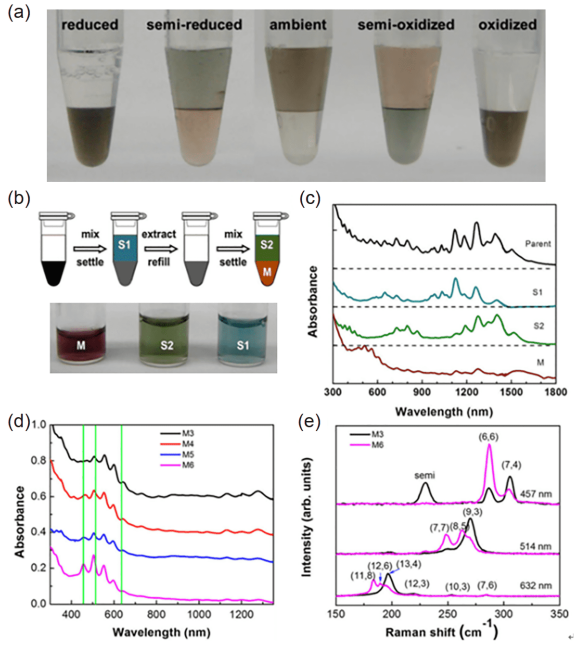


图 13 (a) 不同氧化还原条件下单壁碳管在双水相中分配的光学图片; (b) 基于初始条件为氧化状态下设计的分离步骤示意图以及分离得到的金属管、小带隙和大带隙的单壁碳管的光学图片; (c) 分离得到的金属管、小带隙和大带隙的单壁碳管的吸收光谱; 分离得到的不同结构的金属管的吸收光谱(d)和拉曼光谱(e)[63] (网络版彩图)

Figure 13 (a) The partition of SWCNTs in ATP system under different redox conditions. (b) Schematic of the separation strategy designed based on the initial condition in the oxidized state and the pictures of the separated metallic SWCNTs, small-bandgap and large-bandgap SWCNTs. (c) Absorption spectra of separated metallic SWCNTs, small-bandgap and large-bandgap SWCNTs. (d) Absorption spectra and (e) Raman spectra of separated metallic SWCNTs [63] (color online).

图13(c)为对应的吸收光谱.

对下相中金属管富集的单壁碳管继续分离同样可使小管径、准金属管先分配至上相, 大管径、扶手椅型金属管后分配至上相(图13(d, e)). 这是首个可对金属管进行精细结构分离的方法.

此前SDS/SC体系的金/半分离的分离结果受温度、pH值和盐含量的影响很大. 氧化剂的加入拓宽了金/半分离的温度窗口(15~30℃都适用), 提高了分离方法的可靠性. 此前的金/半分离可能是由于溶液中的溶解氧导致. 温度可能是通过改变溶液中溶解氧的氧化能力, 影响单壁碳管与表面活性剂分子的相互作用, 改变表面活性剂在单壁碳管外壁的包覆结构, 影响表面活性剂-单壁碳管复合物与周围溶剂的相互作用, 进而影响分离结果.

2.4 pH值调控

Turek等[56]曾报道过在不同pH条件下, 分离得到的单壁碳管的管径分布不同, 但是对pH影响的规律及机理并没有明确的讨论. 2019年, Li等[14]发现, 在PEG/DX双水相体系中, 表面活性剂浓度分别为0.5% SDS/0.05% DOC时, 通过不断加入0.5 M HCl, 单壁碳管会依据管径由大到小依次分配至上相中.

经筛选得到最佳的表面活性剂条件为0.05% DOC/0.5% SDS. 在此条件下, 分离步骤如图14(a)所示: (1) 加入一定量的HCl, 使大于某一直径的单壁碳管都分配至上相, 取出上相(T1); (2) 将下相B1与空白上相混合, 再加入一定量的HCl, 同样使大于某一直径的单壁碳管分配至上相(T2); (3) 取出上相(T2), 与空白下相混合, 加入NaClO, 使金属管分配至上相, 半导体管保留于下相中. 第一步和第二步HCl的加入量分别为4.0和5.0 μL, 再经过一步金/半分离, 在B3和T3中可得到高纯度的(6,5)和(7,4) (图14(b)). 对不同的单壁碳管优化各步骤中加入的HCl的量, 在不改变双水相体系中高分子(PEG和DX)以及SDS和DOC表面活性剂总体浓度的前提下, 在1~3步之内即可分离得到高纯度的单手性单壁碳管, 图14(c)为它们的吸收光谱.

SDS/DOC复合表面活性剂体系具有如下特点: (1) SDS/DOC复合表面活性剂体系中, 由于SDS和DOC对于不同管径的单壁碳管的包覆具有不同的倾向(SDS倾向于包覆大管径而DOC倾向于包覆小管径), 因此在SDS/DOC表面活性剂浓度恒定的情况下, 不同管径单壁碳管表面的DOC和SDS的包覆情况不同; (2) SDS和DOC具有不同的pK_a (SDS 1.9; DOC 6.58), 因此, 少量HCl的加入会使DOC最先质子化, 从单壁碳管表面脱附形成聚集体; (3) SDS包覆的单壁碳管相对于DOC包覆的单壁碳管亲水性更弱, 所以SDS包覆的单壁碳管更倾向于分配于PEG/DX的上相.

实验选择的初始表面活性剂条件足以使所有单壁碳管均分配于下相, 此时所有单壁碳管表面的DOC密度均足以使它们分配于下相(图15). 少量HCl的加入使DOC从被其包覆密度最小的大直径管上优先脱附, 大直径管形成被SDS更高密度包覆的相对疏水的结构, 当单壁碳管上的DOC密度降低至不足以使其维持在下相时, 则分配至上相, 因此大直径单壁碳管会最先分配至上相.

此后, Li等[12]使用内嵌烷烃的单壁碳管, 将此方法

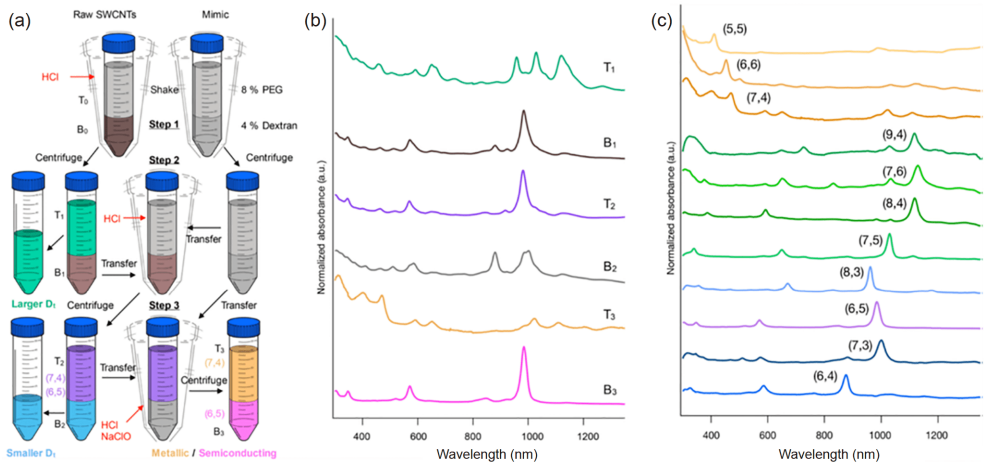


图 14　(a) 分离步骤示意图; (b) 分离过程中的各相的吸收光谱证明此方法可分离(6,5)和(7,4); (c) 分离得到的11种单手性高度富集的单壁碳管的吸收光谱[14] (网络版彩图)

Figure 14　(a) Scheme of separation experiment. (b) The absorption spectra of each fraction in the separation process prove that this method can separate (6,5) and (7,4). (c) Absorption spectra of 11 single-chirality highly enriched SWCNTs obtained through acid addition ATP separation [14] (color online).

拓展应用于大直径单壁碳管(电弧放电法单壁碳管等)的分离. 相比于内部未填充任何分子的中空单壁碳管以及内嵌水分子的单壁碳管, 内嵌$C_{16}H_{34}$的单壁碳管($C_{16}H_{34}$@SWCNTs)的分离结果最佳. 这可能是由于内嵌$C_{16}H_{34}$的单壁碳管周围化学环境更均一, 使分离窗口变窄, 更有利于分离. 内嵌水分子的单壁碳管, 内部可能存在水合氢离子、溶解氧等物种或阳离子(Na^+等), 这些不均匀的填充可能影响表面活性剂在外壁的包覆, 使表面活性剂在某一手性单壁碳管外壁的包覆情况不均一, 使分离结果变差.

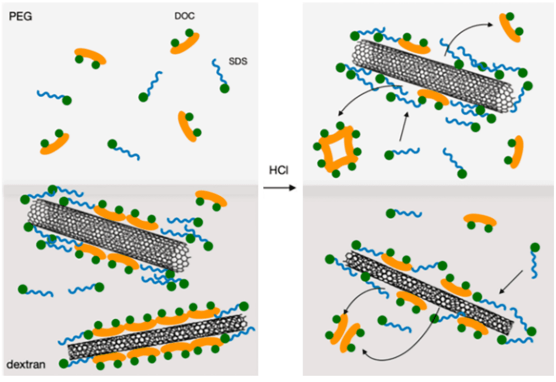


图 15　分离机理示意图: PEG/DX双水相体系中, 在SDS和DOC总体浓度不变时, HCl的加入使单壁碳管由下相分配至上相[14] (网络版彩图)

Figure 15　Schematic of separation mechanism: in PEG/DX ATP system, when the global concentration of SDS and DOC is fixed, the addition of HCl causes SWCNTs partitioning from the bottom phase to the top phase [14] (color online).

借鉴此前工作的研究思路[14], 对表面活性剂条件优化后得到最佳表面活性剂浓度为0.15% DOC/0.225% SDS/0.9% SC. 如图16(a)所示, 在此条件下, 加

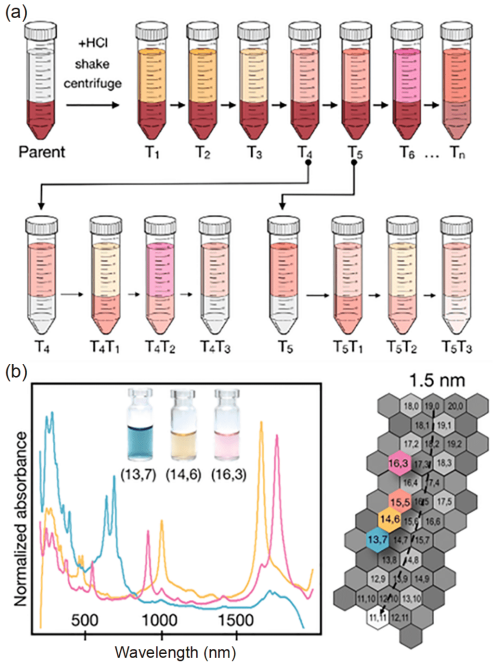


图 16　(a) 多步分离示意图; (b) 分离得到的单手性高度富集的(13,7)、(14,6)和(16,3)的吸收光谱[12] (网络版彩图)

Figure 16　(a) Schematic of multi-step separation. (b) The absorption spectra of fractions highly enriched in (13,7), (14,6) and (16,3) obtained after separation. [12] (color online).

入HCl, 单壁碳管会不断分配至上相, 取出含有单壁碳管的上相, 将空白的上相与下相混合, 再加入HCl, 可对单壁碳管进行连续的多步分离(第一级). 当分配至上相中的单壁碳管需要进行进一步分离时, 将其与空白的下相混合, 再根据单壁碳管的分配进行分离(第二级). 根据此方法, 经多步分离, 可得到单手性高度富集的(13,7)、(14,6)、(15,5)和(16,3) (图16(b)).

综合以上文献报道的实验结果, 表面活性剂-单壁碳管体系中, 这四种分离策略适用的体系及主要效果可总结于表1中.

3 DNA-单壁碳管分散体系的双水相分离

单链DNA(以下简称为DNA)早在2003年就被Zheng等[22,23]发现可用于稳定地分散单壁碳管. 由于DNA的碱基与单壁碳管外壁的π-π相互作用, DNA可在单壁碳管外壁形成稳定的螺旋形包裹结构, 并且包裹结构的构型主要取决于DNA序列及单壁碳管的手性[20]. 通过对DNA序列的系统筛选, 基于离子交换色谱, Zheng等[20,64,65]实现了单壁碳管的结构分离, 得到多种单手性单壁碳管.

基于双水相的分离方法很快被用于分离DNA-单壁碳管[17]. 表面活性剂-单壁碳管体系的分离研究基本都是基于PEG/DX双水相体系. 不同于此, DNA-单壁碳管体系最初主要基于PEG/PAM (PAM, 聚丙烯酰胺)和(PEG+PEG-DA)/DX (PEG-DA, 聚乙二醇二胺)双水相体系, 分离得到了多种单手性单壁碳管. 分离得到的单壁碳管手性、所用DNA序列以及使用的双水相体系汇总于表2中. 分离步骤与表面活性剂-单壁碳管体系类似(图16(a)), 首先将单壁碳管与双水相混合, 根据单壁碳管的分配(有时需要在体系中加入相应的调节剂如PVP或NaSCN等调控DNA-单壁碳管在体系中的分配), 选择相应的上相或下相进行后续分离.

之后, 通过对300多个DNA序列的系统筛选, Ao等[15]分离得到了多达23种单一手性的单壁碳管, 覆盖了几乎所有的手性角范围和导电性类型. 它们的吸收光谱如图17(b)所示, 其中11种单手性样品的光学图片如图17(c)所示. 圆二色谱(图17(a))表明, 在分离得到的这些样品中, 都具有一定的对映异构体富集.

此前在PEG/DX体系中仅分离得到少数几种单手性单壁碳管, 其中有几种还需要与PVP/DX和PEG/PAM联用才可分离. Lyu等[13]发现, PEG和DX的平均相对分子质量对DNA-单壁碳管在其中的分配有很大影响. 在不同平均相对分子质量的PEG和DX组成的双水相体系中筛选得到最佳的PEG和DX相对分子质量分别为1.5和250 kDa. 在PEG1.5 kDa/DX250 kDa体系中, 使用相应的DNA序列可得到与PEG/PAM中相同的分离结果.

在此体系中, 通过多步分离, 首次从单个DNA-单壁碳管分散液(TCT CCC TCT CCC TCT-SG65i)中分离出(7,3)、(6,5)、(7,4)和(10,0)四种单手性单壁碳管. 如图18(a)所示, 分离过程中的2T、10T和13B中分别含

表 1 四种分离策略适用的体系及分离效果

Table 1 The corresponding systems and main effects of the four separation strategies

策略	适合体系	分离效果
表明活性剂浓度的调控	SDS/DOC	管径分离
	SDS/SC	金/半分离
盐浓度调控	SDS/SC	简化分离步骤, 提高分离的可靠性
氧化还原性调控	SDS/SC	金/半分离
pH值调控	SDS/DOC	管径分离
	SDS/SC/DOC	分离大直径单壁碳管

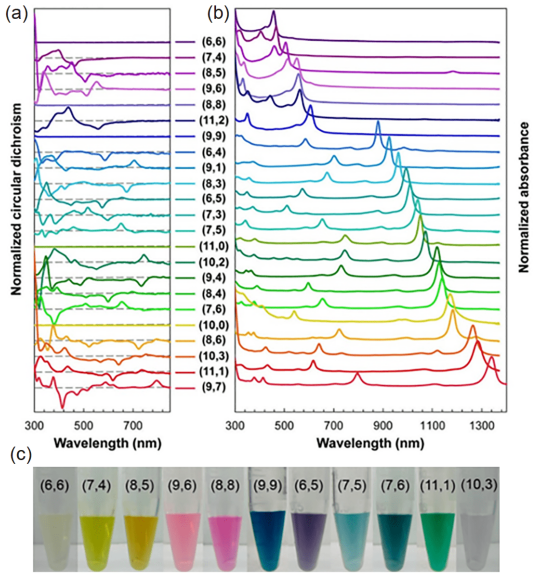


图 17 分离得到23种单手性单壁碳管的圆二色谱(a)和吸收光谱(b); (c) 11种单手性单壁碳管溶液[15] (网络版彩图)

Figure 17 (a) Circular dichroism and (b) absorption spectra of 23 SWCNTs sorted by ATP systems. (c) Optical picture of 11 single-chirality SWCNTs solutions [15] (color online).

表 2　分离得到的15种单手性单壁碳管的手性、对应的DNA序列、产率和对应双水相体系

Table 2　The chirality, corresponding DNA sequence, yield and ATP system used for sorting 15 single-chirality SWCNTs

手性 (*n*,*m*)	DNA序列	产率 (mass %)	ATP体系
(5,5)	$(GT)_{20}$	0.5	PEG/PAM
(7,4)	$(GT)_{20}$	0.4	
(8,4)	$(GT)_{20}$	2.7	
(7,5)	$(TATT)_3T$,$(GTT)_3G$	4.9	
(6,5)	$(TAT)_4$, $(TCG)_{10}$, $(TCG)_4TC$	10.0	
(9,1)	$(GTC)_2GT$	1.6	
(6,4)	$(GTC)_2GT$	4.7	
(5,5)	$(CGT)_3C$	0.6	(PEG+PEG-DA)/DX
(6,6)	$(GTT)_3G$, $A(TTAA)_3T$	1.7	
(7,4)	$(TCG)_4TC$, $(GTC)_3$, $(CCG)_4$	1.6	
(5,4)	$(CGT)_3C$	0.3	
(6,5)	$(TCG)_4TC$, $(CCG)_2CC$	11.0	
(7,5)	$(ATT)_4$	6.0	
(7,6)	$(GTT)_3G$, $(GTC)_2$	0.7	
(8,3)	$(TTA)_3TTGTT$	2.6	
(8,4)	$(TATT)_2TAT$	1.5	
(10,0)	$(TTA)_3TTGTT$	0.7	
(9,2)	$(TGT)_4T$	1.1	
(10,2)	$(AC)_{20}$	1.4	PVP/DX
(8,3)	$(TCG)_4TC$	1.2	combination of PVP/DX and PEG/DX
(7,3)	$(TTA)_4TT$	2.0	combination of PVP/DX and PEG/DX

有单手性的(7,3)、(7,4)和(10,0), 6T经过进一步提纯可得到单手性的(6,5), 图18(b)为它们的吸收光谱. 将图18(a)中的吸收光谱转化为二维的形式(图18(c))可清楚地看到各手性单壁碳管的洗脱顺序.

$(ATT)_4$序列制备的单壁碳管分散液可在此体系的下相(11B)中分离得到单手性的(7,5) (图18(d)). 使用C富集序列(如GC_{11}、C_{12}等)在较低pH的条件下制备分散液, 还可在此体系分离单手性的丰度极低的锯齿型(11,0)型单壁碳管(图18(e)). 可能是由于低pH条件下, 质子化的胞嘧啶(C)碱基间彼此形成氢键从而对(11,0)形成更有效的包裹, 有利于(11,0)型单壁碳管的分离.

DNA-单壁碳管体系中单壁碳管的分离, 不论是通过离子交换色谱还是双水相体系, 主要都是基于对DNA序列的筛选. 特定序列DNA与特定手性单壁碳管的识别相互作用首次在2009年[20]被明确提出. 它的核心内容是特定序列的DNA只在特定手性的单壁碳管外壁形成有序的包裹结构. 在离子交换色谱中, 此复合物和其他复合物(同一DNA与其他手性单壁碳管形成的复合物)与色谱柱的相互作用不同, 进而得以分离; 在双水相中, 此复合物结构与其他复合物结构的水合能明显不同, 它们在双水相的上相和下相间的分配不同, 因此得以分离. 这一模型得到了分离、光谱[66,67]和分子动力学模拟[68~70]研究的支持.

此前, 在PEG/PAM体系中, 大部分单壁碳管都是从双水相分离过程中的最初上相和最终下相中分离提纯得到. $(GT)_{20}$分散的单壁碳管是最典型的一个例子, 通过多步分离在最初的上相及最终的下相中分别得到(8,4)和(7,4)[17]. Zheng[71]提出用溶剂化能谱来解释双水相分离的结果. 假定某个DNA序列能够在某种手性的单壁碳管周围形成具有有序包裹结构的复合物, 且这一复合物的溶剂化能刚好位于所有复合物的最亲水端或最疏水端. 此时, 在溶剂化能谱中, 该复合物的附近只会存在更疏水或更亲水的结构, 与其他复合物的溶剂化能分布重叠的概率更小, 因此更容易被分离出来.

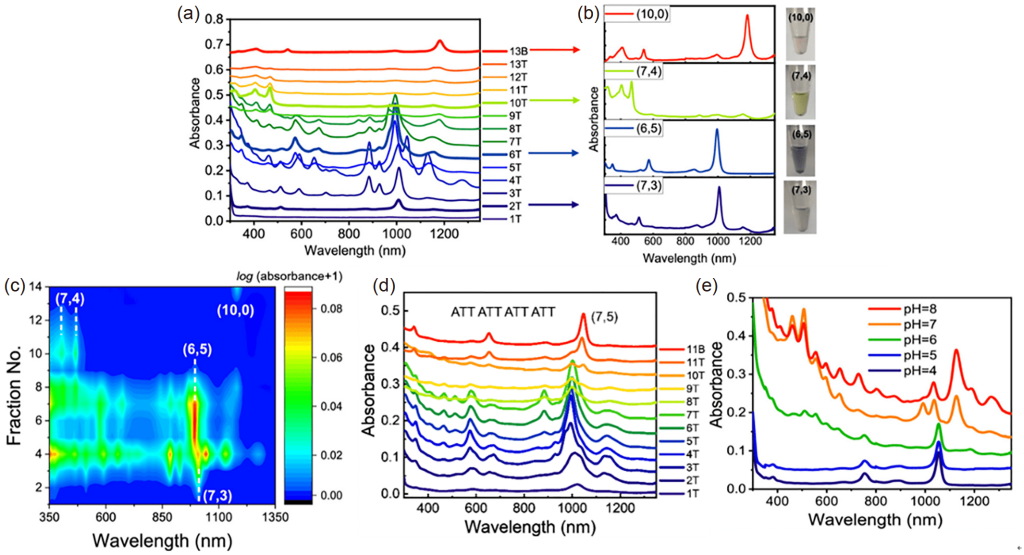


图 18 (a) TCT CCC TCT CCC TCT-SG65i分散液在PEG1.5 kDa/DX250 kDa中分离得到的各个上相及最终下相的吸收光谱; (b) 由2T、6T、10T和13B得到的单手性(7,3)、(6,5)、(7,4)和(10,0)的吸收光谱; (c) (a)的二维形式; (d) $(ATT)_4$-SG65i分散液在PEG1.5 kDa/DX250 kDa中的分离; (e) 不同pH条件下GC_{11}-EG150x分散液在PEG1.5 kDa/DX250 kDa中分离得到的上相[13] (网络版彩图)

Figure 18 (a) The absorption spectra of each fraction obtained after loading TCT CCC TCT CCC TCT-SG65i dispersion in PEG1.5 kDa/DX250 kDa ATP system. (b) The absorption spectra of single-chirality (7,3), (6,5), (7,4) and (10,0) obtained from 2T, 6T, 10T and 13B fraction respectively. (c) Contour plot of the spectra shown in part (a). (d) The sorting of $(ATT)_4$-SG65i dispersion in PEG1.5 kDa/DX250 kDa ATP system. (e) Absorption spectra of the first top fraction obtained at different pH conditions after loading GC_{11}-EG150x dispersion in PEG1.5 kDa/DX250 kDa ATP system [13] (color online).

PEG1.5 kDa/DX250 kDa体系中由单一分散液分离得到4种不同的单手性单壁碳管的实验结果表明, 只要DNA与某种单壁碳管形成的复合物在溶剂化能谱中与其他复合物重叠的概率较低, 则这种单壁碳管物种应是可被分离的, 不必满足其溶剂化能的分布需位于能谱的极端这一条件.

Lyu等[13]结合溶剂化能谱[71]和双水相体系的分离窗口解释了DNA-单壁碳管的手性分离过程. 图19为某一DNA-单壁碳管分散液对应的溶剂化能谱的示意图. 如图所示, 在特定序列DNA分散的单壁碳管溶液中, DNA与不同手性的单壁碳管形成的复合物具有不同的溶剂化能量分布. 由于特定序列的DNA在特定手性单壁碳管上的包裹可能存在多种结构, 因此这种分布存在一定的展宽(由某个复合物的溶剂化能分布的半峰高宽δE表示). 有序的DNA包裹结构会使复合物的溶剂化能量分布变窄, 与其他复合物溶剂化能分布重叠的概率降低, 使其更容易被分离. 只要这种DNA-单壁碳管复合物的溶剂化能分布与其他分布重叠较少, 它就是可被分离的, 而并不一定要位于溶剂化能谱的两个极端之一.

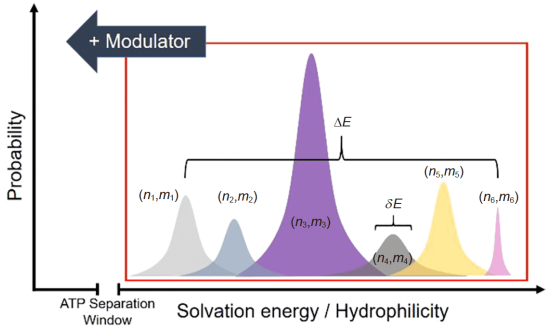


图 19 DNA-单壁碳管的分离过程的示意图[13] (网络版彩图)

Figure 19 Schematic of the sorting process of DNA-SWCNTs [13] (color online).

在特定的分散条件下, 某个DNA-单壁碳管分散液中, DNA与不同手性单壁碳管形成的复合物的溶剂化能分布范围是ΔE, 该DNA与某种手性单壁碳管形成的复合物的溶剂化能分布的半峰高宽是δE, $<\delta E>$为不同复合物的溶剂化能分布的平均半峰高宽. 在这样的实

验条件下，可定义此序列对单壁碳管的分辨能力: $R=\Delta E/(<\delta E>)$.

通过溶剂化能谱可以解释基于DNA的单壁碳管的分散和分离实验. 首先, 在一定分散条件下, 使用特定DNA序列分散单壁碳管粉末将产生特定的溶剂化能分布. 双水相的分离窗口由双水相体系的内在参数(如体系的连接线长度、形成两相的聚合物的性质、浓度等)定义. 如果所有DNA-单壁碳管复合物的溶剂化能均分布于该分离窗口的右侧(更亲水侧), 分散液与双水相混合、再分相后, 所有复合物都会分配于下相中; 如果所有分布均位于该窗口的左侧(更疏水侧), 分散液与双水相混合、再分相后, 所有复合物都分配于上相中; 如果某个复合物的溶剂化能分布与分离窗口部分重叠, 则此复合物将在上相和下相之间分配.

实验经验表明, 在PEG1.5 kDa/DX250 kDa体系中, DNA-单壁碳管分散液中各复合物的溶剂化能分布基本都位于其分离窗口的右侧. 当分散液与双水相混合、再分相后, 单壁碳管都位于体系的下相中. 通过添加调节剂(如PVP等), DNA-单壁碳管复合物变得更疏水, 所有的溶剂化能分布均往左侧(更疏水侧)移动. 虽然PVP可能与不同DNA-单壁碳管复合物具有不同的相互作用, 但是PVP加入的量通常较少, 对不同复合物溶剂化能的相对分布以及双水相体系分离窗口的影响可以忽略不计. 因此, PVP的加入将使所有的溶剂化能分布整体往左侧(更疏水侧)移动. 当DNA-(n_1,m_1)复合物的溶剂化能的分布开始跨越分离窗口时, 部分(n_1, m_1)单壁碳管将分配到上相, 此时上相中得到的是单手性的(n_1,m_1)单壁碳管. 继续添加PVP, 单壁碳管会不断地分配到上相中, 直到最后下相中只含有单手性的(n_6, m_6)单壁碳管, 分离实验得以完成.

4　总结与展望

DNA-单壁碳管和表面活性剂-单壁碳管在双水相体系中的分离结果总结于表3中. 表中可见, 由DNA分散体系分离得到的单壁碳管手性种类要多于表面活性剂分散体系. DNA-单壁碳管双水相分离的优势是: (1) 庞大的DNA库使得以多种构型包覆并分散单壁碳管成为可能; (2) 特定序列DNA与特定手性单壁碳管存

表 3　单壁碳管的双水相分离结果总结

Table 3　Summary of the sorting result by ATP extraction

分散体系	DNA-SWCNT						表面活性剂-SWCNT	
双水相体系	PEG/PAM		(PEG+PEG-DA)/DX		PEG/DX		PEG/DX	
碳管手性	金属管	半导体管	金属管	半导体管	金属管	半导体管	金属管	半导体管
	(5,5)	(6,4)	(5,5)	(5,4)	(7,4)[a)b)]	(7,3)[b)]	(5,5)	(6,4)
	(7,4)	(7,3)	(7,4)	(6,5)	(6,6)[a)]	(6,5)[b)]	(6,6)	(7,3)
	(8,5)	(9,1)	(6,6)	(8,3)	(9,6)[a)]	(10,0)[b)]	(8,8)	(6,5)
	(9,9)	(6,5)		(10,0)	(8,8)[a)]	(7,5)[b)]	(9,9)	(8,3)
		(8,3)		(9,2)			(10,10)	(7,5)
		(7,5)		(7,5)			(13,7)	(8,4)
		(8,4)		(8,4)				(7,6)
		(11,0)		(7,6)				(9,4)
		(10,2)						(9,8)
		(7,6)						(16,3)
		(11,1)						(14,6)
		(9,4)						
		(10,3)						
		(8,6)						
		(9,7)						

a) 在PEG6 kDa/DX70 kDa中分离得到; b) PEG1.5 kDa/DX250 kDa中分离得到

在特异性相互作用, 可形成有序、可被分离的复合结构. 某些序列的选择性极强, 甚至可以分离出样品中丰度极低的锯齿型单壁碳管; (3) 特定DNA-单壁碳管分散液的稳定性很高, 多种双水相体系都可以用于对其进行分离. 虽然分离结果好, 但是DNA-单壁碳管体系主要受制于以下因素: (1) 庞大DNA库为分离带来无限可能的同时也为DNA序列的筛选带来负担, 盲目的筛选会导致成功率很低; (2) 筛选需基于分离实验的结果, 分散液制备以及光谱表征过程会耗费大量时间; (3) DNA的成本远高于常见的表面活性剂, 大规模制备、分离的成本高.

表面活性剂-单壁碳管双水相分离的优势是: (1) 分散液可批量制备, 适于大规模分散和分离; (2) 已发展出稳定可靠的直径和金/半分离方法, 适于对单壁碳管的结构进行初步分离; (3) 适于对大直径单壁碳管进行分离, 尤其是对于内嵌烷烃分子的大直径单壁碳管. 表面活性剂-单壁碳管双水相分离受限于: (1) 不同表面活性剂-单壁碳管复合物的结构区分度较小, 分离的分辨率不高; (2) 分离基于多种表面活性剂在单壁碳管外壁的竞争吸附, 依赖于对分离条件的筛选, 对实验操作要求高; (3) 分散液在双水相中的稳定性较低, 尤其是DOC浓度较低时; (4) 适于分离的双水相体系目前仅有PEG/DX.

相比于其他分离方法, 双水相分离方法具有简单、易扩大规模且分离结果稳定可靠的优点. 时至今日, 在双水相体系中分离得到的单手性单壁碳管种类已远超其他分离方法, 足以说明双水相分离方法的优越性. 但是, 单壁碳管的双水相分离中仍存在许多问题值得继续研究: (1) 表面活性剂-单壁碳管体系中通常使用SDS/SC/DOC复合表面活性剂. 对其他表面活性剂的筛选可能进一步改善此体系的分离效果, 提高分散液在双水相体系中的稳定性; (2) PEG和DX的相对分子质量对DNA-单壁碳管的分离结果有明显影响. 在表面活性剂-单壁碳管体系中, 对PEG和DX的相对分子质量进行筛选, 有可能得到更好的分离结果; (3) 由单个DNA-单壁碳管分散液分离得到四种单手性单壁碳管表明, 对DNA序列的进一步筛选有望得到分辨能力更强的序列, 实现从单个DNA-单壁碳管分散液中分离得到更多种甚至所有手性的单壁碳管; (4) 通过表面活性剂/DNA交换[72], 将表面活性剂分散体系及DNA分散体系中单壁碳管的分离方法结合, 在实现大规模、低成本地制备单壁碳管分散液的同时得到良好的分离结果. 有研究发现部分经交换得到的DNA-单壁碳管的分离结果无法与直接超声的分离结果维持一致[73], 因此表面活性剂/DNA交换方法还需进一步优化.

参考文献

1 Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603–605
2 Liu L, Han J, Xu L, Zhou J, Zhao C, Ding S, Shi H, Xiao M, Ding L, Ma Z, Jin C, Zhang Z, Peng LM. *Science*, 2020, 368: 850–856
3 Hills G, Lau C, Wright A, Fuller S, Bishop MD, Srimani T, Kanhaiya P, Ho R, Amer A, Stein Y, Murphy D, Arvind D, Chandrakasan A, Shulaker MM. *Nature*, 2019, 572: 595–602
4 Shulaker MM, Hills G, Patil N, Wei H, Chen HY, Wong HSP, Mitra S. *Nature*, 2013, 501: 526–530
5 Yomogida Y, Tanaka T, Zhang M, Yudasaka M, Wei X, Kataura H. *Nat Commun*, 2016, 7: 12056
6 Saha A, Gifford BJ, He X, Ao G, Zheng M, Kataura H, Htoon H, Kilina S, Tretiak S, Doorn SK. *Nat Chem*, 2018, 10: 1089–1095
7 Zhang S, Kang L, Wang X, Tong L, Yang L, Wang Z, Qi K, Deng S, Li Q, Bai X, Ding F, Zhang J. *Nature*, 2017, 543: 234–238
8 Yang F, Wang X, Si J, Zhao X, Qi K, Jin C, Zhang Z, Li M, Zhang D, Yang J, Zhang Z, Xu Z, Peng LM, Bai X, Li Y. *ACS Nano*, 2017, 11: 186–193
9 Yang F, Wang X, Li M, Liu X, Zhao X, Zhang D, Zhang Y, Yang J, Li Y. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 606–615
10 Yang F, Wang X, Zhang D, Qi K, Yang J, Xu Z, Li M, Zhao X, Bai X, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8688–8691
11 Yang F, Wang X, Zhang D, Yang J, Luo D, Xu Z, Wei J, Wang JQ, Xu Z, Peng F, Li X, Li R, Li Y, Li M, Bai X, Ding F, Li Y. *Nature*, 2014, 510: 522–524
12 Li H, Gordeev G, Garrity O, Peyyety NA, Selvasundaram PB, Dehm S, Krupke R, Cambré S, Wenseleers W, Reich S, Zheng M, Fagan JA, Flavel BS. *ACS Nano*, 2020, 14: 948–963
13 Lyu M, Meany B, Yang J, Li Y, Zheng M. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 20177–20186

14 Li H, Gordeev G, Garrity O, Reich S, Flavel BS. *ACS Nano*, 2019, 13: 2567–2578
15 Ao G, Streit JK, Fagan JA, Zheng M. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16677–16685
16 Fagan JA, Khripin CY, Silvera Batista CA, Simpson JR, Hároz EH, Hight Walker AR, Zheng M. *Adv Mater*, 2014, 26: 2800–2804
17 Ao G, Khripin CY, Zheng M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10383–10392
18 Liu H, Nishide D, Tanaka T, Kataura H. *Nat Commun*, 2011, 2: 309
19 Ghosh S, Bachilo SM, Weisman RB. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 443–450
20 Tu X, Manohar S, Jagota A, Zheng M. *Nature*, 2009, 460: 250–253
21 Zheng M, Semke ED. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6084–6085
22 Zheng M, Jagota A, Strano MS, Santos AP, Barone P, Chou SG, Diner BA, Dresselhaus MS, Mclean RS, Onoa GB, Samsonidze GG, Semke ED, Usrey M, Walls DJ. *Science*, 2003, 302: 1545–1548
23 Zheng M, Jagota A, Semke ED, Diner BA, McLean RS, Lustig SR, Richardson RE, Tassi NG. *Nat Mater*, 2003, 2: 338–342
24 Arnold MS, Green AA, Hulvat JF, Stupp SI, Hersam MC. *Nat Nanotech*, 2006, 1: 60–65
25 Arnold MS, Stupp SI, Hersam MC. *Nano Lett*, 2005, 5: 713–718
26 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, Fujii S, Suga H, Naitoh Y, Minari T, Miyadera T, Tsukagoshi K, Kataura H. *Nano Lett*, 2009, 9: 1497–1500
27 Moshammer K, Hennrich F, Kappes MM. *Nano Res*, 2009, 2: 599–606
28 Ju SY, Doll J, Sharma I, Papadimitrakopoulos F. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 356–362
29 Nish A, Hwang JY, Doig J, Nicholas RJ. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 640–646
30 Khripin CY, Fagan JA, Zheng M. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6822–6825
31 Stefansson S, Lazo-Portugal R, Ahn S, Knight M. *ACS Omega*, 2017, 2: 1156–1162
32 Zhang M, Khripin CY, Fagan JA, McPhie P, Ito Y, Zheng M. *Anal Chem*, 2014, 86: 3980–3984
33 Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. *Phys Rep*, 2005, 409: 47–99
34 Hirsch A. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1853–1859
35 Saito R, Dresselhaus GS, Dresselhaus MS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998
36 Samsonidze GG, Saito AR, Jorio DA, Pimenta EMA, Souza Filho EAG, Grüneis FA, Dresselhaus DG, Dresselhausa MS. *J Nanosci Nanotech*, 2003, 3: 431–458
37 Hodge SA, Bayazit MK, Coleman KS, Shaffer MSP. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4409–4429
38 Zhang D, Yang J, Li Y. *Small*, 2013, 9: 1284–1304
39 Yang F, Wang M, Zhang D, Yang J, Zheng M, Li Y. *Chem Rev*, 2020, 120: 2693–2758
40 Beijerinck M. *Zentral Bakteriol Parasiten Infektionskrankheiten*, 1896, 2: 679–699
41 Mace CR, Akbulut O, Kumar AA, Shapiro ND, Derda R, Patton MR, Whitesides GM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9094–9097
42 Albertsson PÅ. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*. New York: Wiley-Interscience, 1971
43 Albertsson PÅ. *Nature*, 1958, 182: 709–711
44 Albertsson PÅ. *Biochim Biophys Acta*, 1958, 27: 378–395
45 Albertsson PÅ. *Nature*, 1956, 177: 771–774
46 Hart RA, Lester PM, Reifsnyder DH, Ogez JR, Builder SE. *Bio/Technology*, 1994, 12: 1113–1117
47 SooHoo JR, Walker GM. *Biomed Microdev*, 2009, 11: 323–329
48 Liu C, Kamei DT, King JA, Wang DIC, Blankschtein D. *J Chromatography B-Biomed Sci Appl*, 1998, 711: 127–138
49 Asenjo JA, Andrews BA. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 8826–8835
50 Hachem F, Andrews BA, Asenjo JA. *Enzyme Microbial Tech*, 1996, 19: 507–517
51 Cascone O, Andrews BA, Asenjo JA. *Enzyme Microbial Tech*, 1991, 13: 629–635
52 Matos T, Johansson HO, Queiroz JA, Bulow L. *Sep Purif Tech*, 2014, 122: 144–148
53 Khripin CY, Arnold-Medabalimi N, Zheng M. *ACS Nano*, 2011, 5: 8258–8266
54 Fagan JA, Hároz EH, Ihly R, Gui H, Blackburn JL, Simpson JR, Lam S, Hight Walker AR, Doorn SK, Zheng M. *ACS Nano*, 2015, 9: 5377–5390
55 Fagan JA. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 3307–3324
56 Turek E, Wasiak T, Stando G, Janas D. *Nanotechnology*, 2018, 29: 405704
57 Eremina VA, Obraztsov PA, Fedotov PV, Chernov AI, Obraztsova ED. *Phys Status Solidi B*, 2017, 254: 1600659

58 Sims CM, Fagan JA. *Carbon*, 2020, 165: 196–203
59 Subbaiyan NK, Cambré S, Parra-Vasquez ANG, Hároz EH, Doorn SK, Duque JG. *ACS Nano*, 2014, 8: 1619–1628
60 Wei L, Liu B, Wang X, Gui H, Yuan Y, Zhai S, Ng AK, Zhou C, Chen Y. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500151
61 Wei L, Flavel BS, Li W, Krupke R, Chen Y. *Nanoscale*, 2017, 9: 11640–11646
62 Subbaiyan NK, Parra-Vasquez ANG, Cambré S, Cordoba MAS, Yalcin SE, Hamilton CE, Mack NH, Blackburn JL, Doorn SK, Duque JG. *Nano Res*, 2015, 8: 1755–1769
63 Gui H, Streit JK, Fagan JA, Hight Walker AR, Zhou C, Zheng M. *Nano Lett*, 2015, 15: 1642–1646
64 Tu X, Hight Walker AR, Khripin CY, Zheng M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12998–13001
65 Tu X, Zheng M. *Nano Res*, 2008, 1: 185–194
66 Zheng Y, Bachilo SM, Weisman RB. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 1952–1955
67 Roxbury D, Tu X, Zheng M, Jagota A. *Langmuir*, 2011, 27: 8282–8293
68 Roxbury D, Mittal J, Jagota A. *Nano Lett*, 2012, 12: 1464–1469
69 Roxbury D, Jagota A, Mittal J. *J Phys Chem B*, 2012, 117: 132–140
70 Roxbury D, Jagota A, Mittal J. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13545–13550
71 Zheng M. *Top Curr Chem (Z)*, 2017, 375: 13
72 Streit JK, Fagan JA, Zheng M. *Anal Chem*, 2017, 89: 10496–10503
73 Yang Y, Sharma A, Noetinger G, Zheng M, Jagota A. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 9045–9055

Sorting of single-wall carbon nanotubes by aqueous two-phase systems

Min Lyu[1,3], Yan Li[2*]

[1] *Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057, China*
[2] *Beijing National Laboratory for Molecular Science, Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*
[3] *PKU-HKUST ShenZhen-HongKong Institution, Shenzhen 518057, China*
**Corresponding author (email: yanli@pku.edu.cn)*

Abstract: All intrinsic properties of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) are directly determined by their chirality. Commercially available SWCNTs powder samples are usually mixtures of various chiralities. High-performance carbon nanotube devices, sensing, imaging and other applications require the use of SWCNTs with consistent properties, which imposes requirements on the structural sorting of SWCNTs. As an emerging technology for sorting SWCNTs, the aqueous two-phase (ATP) extraction method exhibits stable and reliable sorting results. It is simple, efficient, and easy to scale up and does not require complicated equipment. This review focused on the aqueous two-phase sorting of surfactant-SWCNTs and DNA-SWCNTs. By explaining the effects of dispersant, salt, pH and other sorting conditions on sorting result, the sorting mechanism of aqueous two-phase extraction of SWCNTs are explained. In the end, the characteristics of the aqueous two-phase extraction of DNA-SWCNTs and surfactant-SWCNTs are compared, followed by the discussion of its possible research directions in the future.

Keywords: single-wall carbon nanotubes, aqueous two-phase, sorting, chirality

doi: 10.1360/SSC-2020-0144