

# 单壁碳纳米管的 $\gamma$ 辐射剪切与光声效应

孙浩, 余健开, 马南茹, 魏少强, 戴耀东\*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏南京 210016)

**摘要:** 系统研究了在硫酸溶液中用  $\gamma$  辐射法剪切单壁碳纳米管, 初步探索了在激光以及  $\gamma$  射线照射下的水溶液中单壁碳纳米管的光声效应, 并对辐射剪切单壁碳纳米管的机制进行了讨论。用透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)以及拉曼光谱对短单壁碳纳米管进行分析和表征。结果表明:  $\gamma$  辐射和硫酸氧化作用在剪切碳管的过程中存在协同效应, 得到的短碳纳米管的平均长度为 200~400 nm, 在水中可稳定分散 1 周; 辐射剪切在碳纳米管外侧及端帽处引进—OH、—COOH 等官能团。另外, Q 开关脉冲激光照射下的单壁碳纳米管在溶液中会发生强光声效应, 相比而言, 当照射碳管的光子能量达到  $\gamma$  光子能量时碳管的光声效应非常微弱。

**关键词:** 单壁碳纳米管;  $\gamma$  辐射; 剪切; 光声效应

中图分类号: JL12 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931(2011)04-0474-05

## $\gamma$ Radiation Cutting and Photoacoustic Effect of Single-Walled Carbon Nanotubes

SUN Hao, YU Jian-kai, MA Nan-ru, WEI Shao-qiang, DAI Yao-dong\*

(College of Material Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The cutting of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with  $\gamma$  radiation in the presence of sulfuric acid was researched systemically. The photoacoustic effect of SWNTs caused by laser and  $\gamma$  radiation in aqueous solution was initially investigated. Moreover, the proposed mechanism for the cutting process of SWNTs was also analyzed. The short SWNTs were characterized and analyzed with transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and Raman spectroscopy. Results indicate a synergetic effect between the  $\gamma$  radiation and sulfuric acid oxidation on the cutting of SWNTs. The resulted short nanotubes have a length distribution of 200-400 nm. Moreover, it can be uniformly dispersed in water for one week. The cutting approach induces the production of a certain number of —OH, —COOH functional groups on the short SWNTs. In

收稿日期: 2010-03-01; 修回日期: 2010-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81071256); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2008400)

作者简介: 孙浩(1986—), 男, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 辐射防护及环境保护专业

\* 通信作者: 戴耀东, 电话: 13601585069, E-mail: yd\_dai@sina.com

addition, SWNTs irradiated by Q switch pulsed laser will occur a large photoacoustic effect in the solution, while SWNTs irradiated by  $\gamma$  exist a much weaker photoacoustic effect.

**Key words:** single-walled carbon nanotubes;  $\gamma$  radiation; cutting; photoacoustic effect

自从碳纳米管被发现以来,已在很多领域引起广泛关注<sup>[1]</sup>。尽管碳纳米管有很多独特的机械、物理和化学特性<sup>[2]</sup>,但制备的碳纳米管其长度通常在  $\mu\text{m}$  范围且缠绕团聚成束。而在 nm 器件以及生物应用方面,通常需要长度在 nm 尺度的碳管<sup>[3-4]</sup>,所以,碳纳米管的剪切短化非常必要。

碳纳米管剪切短化的方法包括热氧化、机械剪切、液相以及固相氧化等<sup>[5-8]</sup>。这些方法均不同程度地存在可控性差、效率低和产率低等问题。为克服以上问题,Peng 等<sup>[9]</sup>通过  $\gamma$  射线辐照的方法剪切多壁碳纳米管,在常温常压下将多壁碳纳米管浸入硫酸中通过  $\gamma$  辐照实现对多壁碳纳米管的切割。然而,单壁碳纳米管(SWNTs)结构缺陷与多壁碳纳米管相比较少<sup>[10]</sup>,用  $\gamma$  射线辐照能否切割单壁碳纳米管,尚未得到证实,且碳管的剪切机理未详细讨论。另外,Kang 等<sup>[11]</sup>研究了 Q 开关脉冲激光照射下 SWNTs 在水中的巨大光声效应。然而,高能量的  $\gamma$  光子能否同样引起单壁碳管的光声效应还未见报道。若能将引发其发生光声效应的光子能量提高至  $\gamma$  光子的量级,将会大幅开拓 SWNTs 的应用。

本工作系统研究在硫酸溶液中用  $\gamma$  辐射的方法剪切 SWNTs,初步探索在激光以及  $\gamma$  射线照射下水溶液中 SWNTs 的光声效应。用透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)以及拉曼光谱对剪切后 SWNTs 进行分析与表征,对辐射剪切 SWNTs 的机制进行讨论。最后用拉曼光谱对不同能量光子照射下的 SWNTs 的结构变化进行分析与比较。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

单壁碳纳米管,深圳纳米港有限公司,纯度 90% 以上,平均长度为 5~15  $\mu\text{m}$ ;浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),分析纯,南京化学试剂有限公司。

透射电子显微镜(TEM),JEM-4000EX;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),NICOLET

NEXUS870;紫外可见分光光度计(UV-Vis),PERKIN-ELMER  $\lambda$ -17;拉曼光谱仪,JY HR800;台式离心机,TGL-16G;超声波细胞粉碎器,KS-150;Q 开关脉冲激光,ES1064;  $2.59 \times 10^{16}$  Bq  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  放射源;电子天平,JA1203A;真空干燥箱,MBE-6020。

### 1.2 辐射剪切 SWNTs

取 3 份 15 mg 的 SWNTs,分别加入 10 mL 0.5、3、5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,超声 1 h 使碳管分散均匀。将碳纳米管分散液在  $2.59 \times 10^{16}$  Bq  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  放射源下以 3 kGy/h 的剂量率进行辐照,照射剂量分别为 100、150、200 kGy。所有过程均在常温常压下进行。

在剪切后的碳纳米管分散液中加入蒸馏水超声,在 15 000 r/min 转速下离心 10 min 后,倒出上层清液,加满蒸馏水,重复上述过程,直到洗液 pH 呈中性。

### 1.3 SWNTs 光声效应

将一定量在 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中于 100 kGy 辐照的 SWNTs 分散在去离子水中,然后多次离心过滤去除游离的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,超声振荡至碳管均匀分散在去离子水中。稳定分散的碳管分别用激光(波长 1 064 nm,功率 800 mW/cm<sup>2</sup>,频率 2 000 Hz)和  $\gamma$  射线( $2.59 \times 10^{16}$  Bq  $^{60}\text{Co}$  源,剂量率 3 kGy/h)照射 2 h。辐照后,离心取出碳管并干燥至恒重。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 SWNTs 剪切过程

#### 1) TEM 分析

图 1 为剪切前后 SWNTs 的 TEM 照片。原始 SWNTs(图 1a)弯曲缠绕在一起,其中含有一定的无定形碳,长度平均为  $\mu\text{m}$  级别。当原始 SWNTs 照射剂量为 100 kGy 后(图 1b),碳管的长度未发生明显变化,碳管中的无定形碳减少。当原始 SWNTs 在室温下 3 mol/L 硫酸中浸泡 1 周后(图 1c),碳管的团聚现象得到一定改善,其长度无明显变化。因此,单一的  $\gamma$  射线辐照或在硫酸中浸泡均不能有效地剪切

SWNTs。相比之下,当原始 SWNTs 在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中辐照 100 kGy 后,得到的短碳纳米管的平均长度为 200~400 nm(图 1d,e)。这说明, $\gamma$  射线辐照与硫酸氧化在剪切碳管的过程中具有协同效应,辐照产生的羟基和硫酸的氧化双重作用是剪切 SWNTs 的主要原因,它们共同作用剪切了 SWNTs。

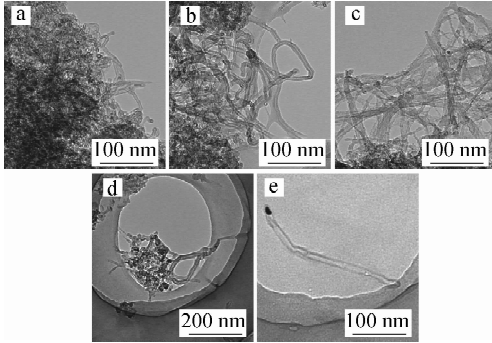


图 1 剪切前(a)、后(b~e)SWNTs 的 TEM 照片  
Fig. 1 TEM images of raw SWNTs (a) and short SWNTs (b-e)

## 2) FT-IR 分析

图 2 为剪切前后 SWNTs 的 FT-IR 光谱。在 SWNTs 红外光谱中,出现的 3 427, 2 920, 2 846, 1 648, 1 150, 1 052  $cm^{-1}$  分别对应于 O—H, C—H, C=O, C—O 的特征吸收峰<sup>[8]</sup>。而 1 582  $cm^{-1}$  处的吸收峰是芳香环结构的骨架振动,它反映碳纳米管中石墨结构的存在<sup>[12]</sup>。由曲线 a 中 3 427, 2 920, 2 846, 1 150  $cm^{-1}$  处的吸收振动峰可知,原始 SWNTs 有一定数量的 O—H 官能团、C—H 键、C=O 官能团,这主要是在碳纳米管的合成过程中产生的<sup>[9]</sup>。对比原始 SWNTs(图 2a)和短 SWNTs(图 2b、c、d)红外谱图可知,3 427, 1 648 以及 1 150  $cm^{-1}$  处的振动吸收峰增强,说明剪切后的 SWNTs 的 O—H、C=O、C—O 官能团增多,其中 O—H 特征振动峰强度增强明显,C=O 特征振动峰强度增强较弱,这表明剪切过程中的 C—H 键大部分被氧化成 C—OH 而非—COOH。当照射剂量为 100 kGy 时,随硫酸浓度的增加(0.5, 3 mol/L)(图 2b、c),SWNTs 的官能团 O—H、C=O 及芳香环的骨架振动吸收峰(3 427, 1 648 和 1 582  $cm^{-1}$ )强度无明显变化,

C—O 振动吸收峰(1 150  $cm^{-1}$ )强度略微增强;当硫酸浓度为 3 mol/L 时,随照射剂量的增加(100, 200 kGy)(图 2c、d),C—O 振动吸收峰(1 150  $cm^{-1}$ )强度略有增强,其他吸收峰强度无明显变化,这说明在辐照剪切过程中,酸浓度和照射剂量的增加会导致碳管外壁及端帽处 C—OH 官能团增多。

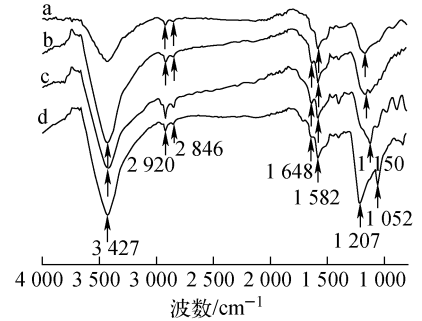


图 2 原始 SWNTs 以及短 SWNTs FT-IR 谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra of raw and short SWNTs

- a——原始 SWNTs;  
b——在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中辐照 100 kGy 的短 SWNTs;  
c——在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中辐照 100 kGy 的短 SWNTs;  
d——在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中辐照 200 kGy 的短 SWNTs

## 3) 拉曼分析

拉曼光谱用来研究短 SWNTs 的振动属性以及石墨层结晶度。图 3 为 SWNTs 剪切前后的拉曼光谱。1 580  $cm^{-1}$  处的峰对应高度结晶的石墨结构  $E_{2g}$  模式,1 350  $cm^{-1}$  处的峰对应碳管的缺陷、无序的石墨结构以及无定形碳<sup>[13-14]</sup>。原始 SWNTs 的  $I_D/I_G$  为 0.15(图 3a),在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中辐照 100 kGy 后 SWNTs 的  $I_D/I_G$  为 0.27(图 3b)。 $I_D/I_G$  的增加表明在硫酸溶液中通过  $\gamma$  辐射法制备的短碳管其石墨结构受到了一定的损伤,这与 FT-IR 中分析的结果相一致。

## 4) 分散性分析

剪切所得的短 SWNTs 在水中的分散性与原始 SWNTs 相比得到了一定程度的提高。图 4 为原始碳管和制备的短碳管在水中超声 2 min 后的分散情况。0.2 mg/mL 原始单壁碳管水溶液在 10 min 后出现团聚沉淀现象,然而,制备的短单壁碳管在水中可稳定均匀分散 1 周末出现团聚沉淀。可能原因为:1) 剪切后

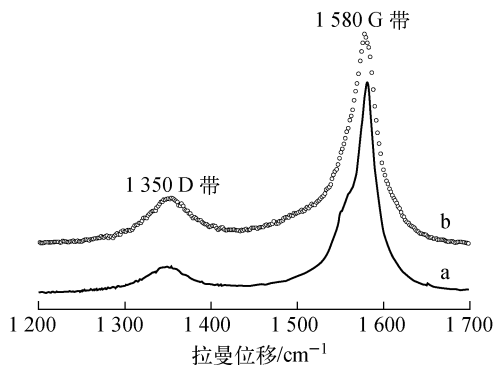


图3 SWNTs 剪切前后的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of raw SWNTs and short SWNTs

a——原始 SWNTs;

b——在 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中辐照 100 kGy 剪切后的 SWNTs

的 SWNTs 长度较原始碳管短,不易缠绕和团聚;2) 连接在碳管外壁的一OH 和一COOH 官能团提高了短单壁碳管的水溶性。

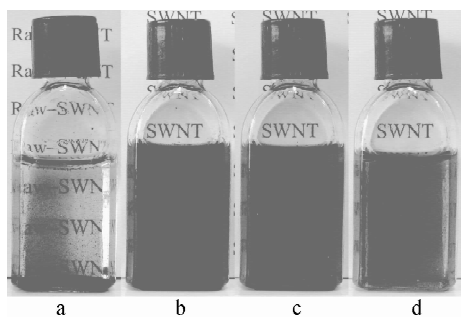


图4 SWNTs 在水中的分散情况

Fig. 4 Dispersibility of SWNTs in water

a——0.2 mg/mL 原始碳纳米管;

b——0.2 mg/mL 短碳纳米管;

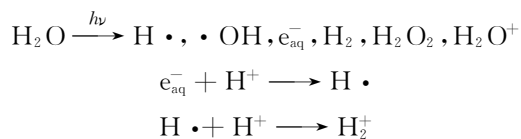
c——0.1 mg/mL 短碳纳米管;

d——0.05 mg/mL 短碳纳米管

### 5) 剪切机理分析

图5为单壁碳纳米管剪切机制示意图。

H<sub>2</sub>O 被  $\gamma$  辐射激发分解,其反应为:



因强酸溶液中有大量 H<sup>+</sup>, 强还原剂 H $\cdot$  和 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 会被去除。然后,作为强氧化剂的  $\cdot\text{OH}$  氧化 SWNTs 的 C—C 键并使 SWNTs 侧壁上形成缺陷(图 5b)。接着硫酸与  $\cdot\text{OH}$  在缺陷

处发生反应,继续扩大了缺陷的范围(图 5c)。最终,SWNTs 在  $\gamma$  辐射和硫酸氧化的协同作用下被剪切(图 5d)。在剪切过程中, $\gamma$  辐照产生的羟基和硫酸的氧化双重作用导致形成了短 SWNTs。另外,断裂的 C—C 键会进一步被氧化为 C—OH 并最终在短 SWNTs 的侧壁上形成—OH 基团。同时,发现很少有一COOH 形成,这是因为 C—OH 向 COOH 的进一步氧化时,被 H<sub>2</sub>O 分解得到的 H $\cdot$  所抑制。

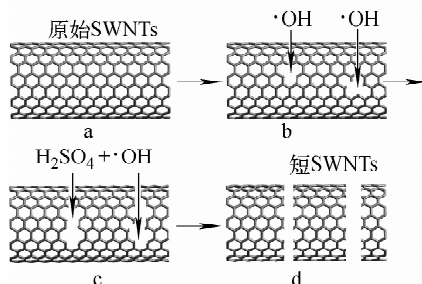


图5 辐射剪切碳管示意图

Fig. 5 Scheme for radiation cutting of carbon nanotubes

a——原始 SWNTs;b——碳纳米管侧壁上首先形成缺陷;

c——在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和  $\cdot\text{OH}$  氧化作用下碳管缺陷进一步扩大;

d——长碳管被完全剪断得到的短碳管

## 2.2 SWNTs 光声效应

Q 开关脉冲激光照射下的 SWNTs 在溶液中会发生巨大的光声效应。这一光声效应会引起 SWNTs 爆炸,在爆炸过程中 SWNTs 的石墨片层结构会被破坏并重建,生成一定的无定形碳<sup>[11]</sup>。通过拉曼光谱可研究碳管的结构,反映碳管是否发生光声效应。图 6 所示为激光及  $\gamma$  射线照射前后 SWNTs 的拉曼光谱。1 580 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应高度结晶的石墨结构 E<sub>2g</sub> 模式,1 350 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应碳管的缺陷、无序的石墨结构以及无定形碳。原始 SWNTs 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 为 0.15(图 6a),剪切后的短 SWNTs 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 为 0.27(图 6b),I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 的增加归因于剪切后碳管管壁及端帽处有新官能团生成,碳管的石墨结构有一定损伤。短 SWNTs 在溶液中受到激光照射时发生光声效应<sup>[11]</sup>,其 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 增加至 0.42;而短 SWNTs 在溶液中受到<sup>60</sup>Co 衰变产生的  $\gamma$  射线照射后,其 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 仍为 0.27,即碳管结构未发生变化。通过照射前后 SWNTs 拉曼谱的分析,当照射碳管的光子能量达到  $\gamma$  光

子的能量时碳管的光声效应非常微弱,这是由于光声效应可能具有能级效应,相比激光脉冲, $\gamma$ 射线在单位时间内在碳纳米管上的能量沉积密度可能低得多,对于 Q 开关脉冲激光和  $\gamma$  射线与 SWNTs 相互作用的机制仍需进一步研究。

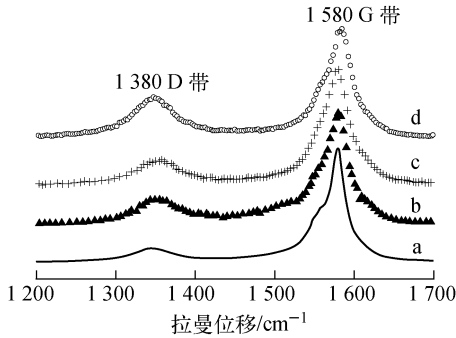


图6 SWNTs 拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of SWNTs

- a——原始 SWNTs; b——在 3 mol/L  $H_2SO_4$  中  
辐照 100 kGy 剪切后的短 SWNTs;  
c—— $\gamma$  射线照射 2 h 后的短 SWNTs;  
d——Q 开关脉冲激光照射 2 h 后的短 SWNTs

### 3 结论

本工作系统研究了在  $H_2SO_4$  溶液中用  $\gamma$  辐射法剪切 SWNTs, 初步探索了在激光及  $\gamma$  射线照射下水溶液中 SWNTs 的光声效应。用透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱以及拉曼光谱对短 SWNTs 进行了分析与表征, 并对辐射剪切 SWNTs 的机制进行了讨论; 用拉曼光谱对不同能量光子照射下的 SWNTs 结构变化进行了分析。结果表明:  $\gamma$  辐射和硫酸氧化作用在剪切碳管的过程中存在协同效应, 得到的短碳纳米管的平均长度为 200~400 nm; 辐射剪切法在碳纳米管外侧及端帽处引进了 -OH、-COOH 等官能团。另外, Q 开关脉冲激光照射下的 SWNTs 在溶液中会发生强光声效应, 而当照射碳管的光子能量达到  $\gamma$  光子能量时碳管的光声效应非常微弱。制备的短单壁碳管在水中可稳定分散 1 周, 这种分散性较好的短 SWNTs 可广泛应用于生物领域。

### 参考文献:

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.

[2] DAI H. Carbon nanotubes: Opportunities and challenges[J]. Surf Sci, 2002, 500(1-3): 218-241.

[3] LIU J, RINZLER A G, DAI H, et al. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, 280 (5367): 1 253-1 256.

[4] COLEMAN J N, KHAN U, GUN'KO Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes[J]. Adv Mater, 2006, 18(6): 689-706.

[5] GU Z, PENG H, HAUGE R H, et al. Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination[J]. Nano Lett, 2002, 2(9): 1 009-1 013.

[6] KANG Z H, WANG E B, MAO B D, et al. Controlled cutting carbon nanotube with polyoxometalates assisted renewable method[J]. Mater Lett, 2006, 60(17-18): 2 266-2 269.

[7] KUKOVECZ A, KANYO T, KONYA Z, et al. Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2005, 43(5): 994-1 000.

[8] TSANG S C, CHEN Y K, HARRIS P J F, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. Nature, 1994, 372(10): 159-162.

[9] PENG J, QU X X, WEI G S, et al. The cutting of MWNTs using gamma radiation in the presence of dilute sulfuric acid[J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2 741-2 744.

[10] DAENEN M, DE FOUW R D, HAMERS B, et al. The wondrous world of carbon nanotubes [M]. Netherlands: Eindhoven University of Technology, 2003: 4-10.

[11] KANG B, DAI Y D, CHANG S Q, et al. Explosion of single-walled carbon nanotubes in suspension induced by a large photoacoustic effect[J]. Carbon, 2008, 46(2): 978-981.

[12] SINNOTT S B, ANDREWS R, QIAN D, et al. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 1999, 315(1-2): 25-30.

[13] MOON J M, AN K H, LEE Y H, et al. High-yield purification process of single-walled carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(24): 5 677-5 681.

[14] TRAN N E, LAMBRAKOS S G. Purification and defect elimination of single-walled carbon nanotubes by the thermal reduction technique[J]. Nanotechnology, 2005, 16(6): 639-646.