

文章编号 : 0253-9950 (2004) 04-0225-05

同位素示踪法在碳纳米管填充释放行为研究中的应用

吴胜伟¹, 刘士远², 郭金学¹, 李 燕¹, 李玉兰¹, 李文新¹

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 第二军医大学 附属长征医院, 上海 200003

摘要: 应用同位素示踪技术, 以¹¹⁰Ag^m-AgNO₃ 溶液填充、NaNO₃ 或 HNO₃ 溶液洗涤氧化开口后的碳纳米管 (CNTs), 研究了填充物¹¹⁰Ag^m-AgNO₃ 在水溶液中从碳纳米管中的释放情况; 用高分辨透射电镜 (HREM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线能量色散谱 (EDS) 对 CNTs 的填充情况进行了表征; 根据放射分析测量结果计算了 CNTs 腔内部样品的填充量。结果表明, CNTs 腔内有银材料填充并且在水溶液中不会释放出来; 示踪技术能有效地应用于 CNTs 的填充、释放等行为的研究及材料填充量的定量测定。

关键词: 碳纳米管; 填充; 释放; 同位素示踪技术

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A

碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 自发现以来, 以其优异的力学、电学等性能引起了国际科学界的广泛关注^[1~3]。CNTs 具有奇异的中空结构及管层结构, 对其进行填充和掺杂, 可显示一些优异的性能, 成为最近 CNTs 研究的一个热点^[4~10]。在用电弧放电法或化学气相沉积 (CVD) 法制备 CNTs 时, 将需填充的金属混合在催化剂里, 可生成中空结构中负载有金属或金属碳化物的 CNTs^[6,7], 但此法对填充材料的种类和熔点限制较大。Ajayan 等^[8]加热低熔点金属 Bi 与 CNTs 的混合物, 将熔融后的 Bi 填充到 CNTs 内; Ajayan 和 Iijima^[9]在真空中用电子束照射粘有金属 Pb 的 CNTs, 发现有金属 Pb 的填充, 但 Bi 和 Pb 的填充效率都很低。Tsang 等^[10]在用浓 HNO₃ 对 CNTs 氧化开口的同时加入 Ni(OH)₂, 样品经高温还原后有 60%~70% 的 CNTs 填充有 NiO。陈贵如等^[11]发现在 N₂ 或 H₂ 环境下高温分解氯铂酸, 在 CNTs 内部有 Pt 填充, 而 CNTs 表面也有纳米级的 Pt 颗粒吸附。

本文采用¹¹⁰Ag^m-AgNO₃ 溶液对 CNTs 进行填充, 并用同位素示踪技术研究 CNTs 的填充过程

以及填充物在溶液中的释放行为, 同时利用此方法定量确定 CNTs 中填充材料的质量, 为 CNTs 的修饰研究提供一种新的有效方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

碳纳米管 (CNTs), 中国科学院上海应用物理研究所核分析技术实验室制备; ¹¹⁰Ag^m-AgNO₃, 购自中国原子能科学研究院同位素研究所; 其余化学试剂均为国产分析纯或化学纯。

超声波清洗器, 上海杰理科技有限公司; 95-1 型磁力搅拌器, 上海司乐仪器厂; DZF-6021 型真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; TDL-40B 型台式离心机, 上海华亭科学仪器厂; 油式真空泵, 上海华琦科学仪器有限公司; NaI(Tl) 阱型探测器, 中国科学院上海应用物理研究所科盛仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米管的纯化与开口 往实验室制备的 CNTs 中加入无水酒精, 超声, 取出上层 CNTs 的絮状物, 再往原来的烧杯中加入无水酒精继续

收稿日期: 2003-08-21; 修订日期: 2004-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10275086); 中国科学院知识创新重要方向性项目及上海市科委基金资助项目 (0249NM275)

作者简介: 吴胜伟 (1975—), 男, 河南罗山人, 博士研究生, 纳米材料与生物医用材料专业。

超声,重复上述操作,直至催化剂颗粒上没有黑色物质吸附。然后将絮状的 CNTs-酒精混合物放在烘箱中干燥 24 h。

往干燥后的 CNTs 中加入浓 HNO_3 ,在 140 油浴中加热 4.5 h,上设冷凝管回流^[10]。冷却后用去离子水洗涤,离心,直至洗涤液呈中性。然后放在真空干燥箱中干燥 24 h,取出后研碎,称重备用。

1.2.2 碳纳米管的填充 取 15 mg 纯化开口后的 CNTs 于测量管中,抽真空,并注入 1 mL 一定活度的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液,超声,静置过夜。分别用 1 mL 10 g/L NaNO_3 和 2 mol/L HNO_3 多次洗涤,离心。然后用 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 阱型闪烁 γ 计数器分别测量每次离心洗涤后的上清液和下层 CNTs 的计数率。整个操作均在室温下进行。

取 1 mL 1 mol/L AgNO_3 溶液,用上述方法对 CNTs 进行填充,将洗涤后的样品进行高分辨透射电镜(HREM)、X 射线能量色散谱(EDS)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析,以确定 CNTs 内部有无材料填充。

1.2.3 碳纳米管填充物在溶液中的释放行为 填充有 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 的 CNTs 样品在洗涤后加入 1 mL 去离子水,振荡,隔一段时间离心分离,测量上清液的放射性计数率。每次测量后的上层清液回注到固体 CNTs 样品中,搅拌振荡均匀,进行下次实验。如此反复进行,实验共持续 3 d。

1.2.4 碳纳米管填充量的确定 取 25 μL 一定活度的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液,加入到 1 mL 1 mol/L AgNO_3 溶液中,组成浸泡液,测量其放射性计数率。称取 30 mg 经过纯化开口后的 CNTs,按 1.2.2 中的最佳填充条件对其浸泡、洗涤,最后测量 CNTs 的计数率。由加入的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液的活度和最后固相 CNTs 的活度,计算 CNTs 填充的 AgNO_3 量。

2 结果和讨论

2.1 碳纳米管的纯化和开口

实验所用 CNTs 为实验室用化学气相沉积(CVD)法制备的多壁碳纳米管,生长所得的 CNTs 附着在催化剂颗粒上。取部分 CNTs 样品进行扫描电镜(SEM)观察,其直径为 20 ~ 30 nm,长度为十几到几十微米。CNTs 中有少许杂质,

并且大部分 CNTs 的管口是封闭的,因而在填充之前必须先经过纯化、开口处理。

由于本实验所用 CNTs 的密度与金属催化剂颗粒相比要小得多,在用酒精超声的过程中,密度较小的 CNTs 与酒精溶液形成絮状物悬浮在烧杯上部,而密度较大的金属催化剂颗粒则沉在烧杯底部。在多次超声后,CNTs 基本上从金属催化剂颗粒上完全脱附。

CNTs 是由片层石墨沿定轴卷曲而成的中空管状结构,其管壁由碳的六元环组成,性质非常稳定,不易被氧化。而 CNTs 的两端则由碳的五元环构成,化学性质活泼,很容易被浓 HNO_3 高温氧化除去而开口。

2.2 碳纳米管的填充行为

2.2.1 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 在 CNTs 中的填充 CNTs 样品在 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液中浸泡后,分别用 10 g/L 的 NaNO_3 和 2 mol/L 的 HNO_3 两种溶液洗涤,结果示于图 1。从图 1(a)看出,经 10 g/L NaNO_3 溶液多次洗涤后,上清液的放射性活度降低了约二个数量级,并且不再有明显变化。说明,在 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液中浸泡后,CNTs 表面吸附了大量的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$,并且比较容易洗涤除去。表明,表面吸附的物质与 CNTs 壁间主要以物理吸附为主,吸附力较弱,而 CNTs 中剩下的即是不易被洗除的,填充到 CNTs 内部的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 。

从图 1(b)可见,用 2 mol/L 的 HNO_3 溶液洗涤时,液相和固相计数率的降低较用 10 g/L NaNO_3 溶液洗涤要迅速得多。在稀 HNO_3 溶液洗涤 5 次后,固相的计数率降到只有最初的 20%;而用 10 g/L NaNO_3 溶液同样洗涤 5 次后,固相的计数率却仍高达最初的 71%。经 2 mol/L HNO_3 溶液多次洗涤后,CNTs 的计数率最后也停留在一个相对较低的水平。

使用稀 HNO_3 溶液洗涤时,固相计数率的降低较用 10 g/L NaNO_3 溶液洗涤迅速,这主要是由于稀 HNO_3 能溶解 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$;另一方面,在用上述方法对 CNTs 进行浸泡时,会有物质填充到其空腔内,用 HNO_3 溶液洗涤时,由于其能溶解部分填充到管内的 AgNO_3 或分解后的 AgO ,也使得固相的计数率最后停留在较低的水平。

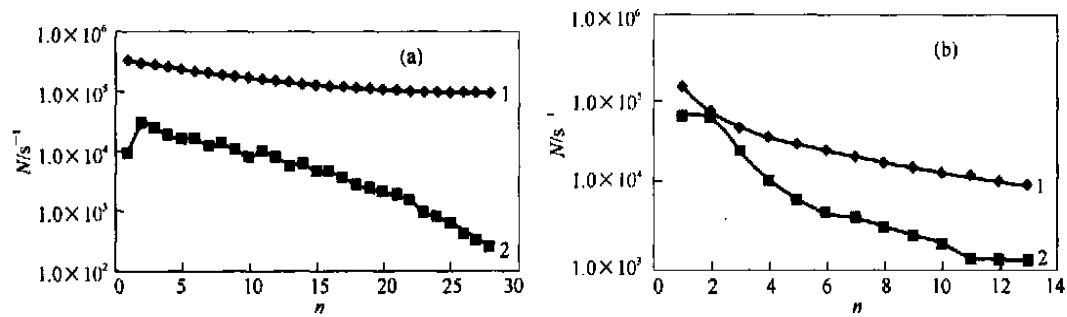


图 1 10 g/L NaNO₃ 溶液和 2 mol/L HNO₃ 溶液的洗涤结果
Fig. 1 Washing results of 10 g/L NaNO₃ and 2 mol/L HNO₃
1——固相(Solid phase), 2——液相(Liquid phase),
(a)——10 g/L NaNO₃, (b)——2 mol/L HNO₃

2.2.2 CNTs 填充 AgNO₃ 后的表征 在 AgNO₃ 溶液中浸泡的 CNTs,经多次洗涤后的表面形貌 SEM 图示于图 2。从图 2 可看出,经多次洗涤后,吸附在 CNTs 管壁上的 AgNO₃ 很容易被洗涤除去, CNTs 管壁上基本没有 AgNO₃ 吸附。说明 AgNO₃ 与管壁之间的结合力很弱,没有与管壁发生化学吸附或化学反应,而只是结合力很弱的物理吸附。

对洗涤后的 CNTs 进行高分辨透射电镜 (HREM) 分析,结果示于图 3。由图 3 可见, CNTs 的管腔内有黑色的连续准一维纳米线。对在 AgNO₃ 溶液中浸泡后的 CNTs 进行 X 射线能量色散

谱 (EDS) 分析,结果发现, CNTs 管内银与氧的原子数之比为 3.5 : 1,这与 AgNO₃ 见光易分解有关。在样品制作及测试过程中,部分 AgNO₃ 分解为 AgO,实验结果所显示的 Ag,可能是填充到 CNTs 内部的 AgO 又被还原为 Ag。

对填充 AgNO₃ 的 CNTs 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析,结果示于图 4。根据图 4 中衍射峰的强度,经检索可知, CNTs 中有晶体银存在,说明 CNTs 中的填充物为 Ag。AgNO₃ 见光分解为 AgO,由于 CNTs 管腔中强还原气氛^[10,12], AgO 又被还原为 Ag。

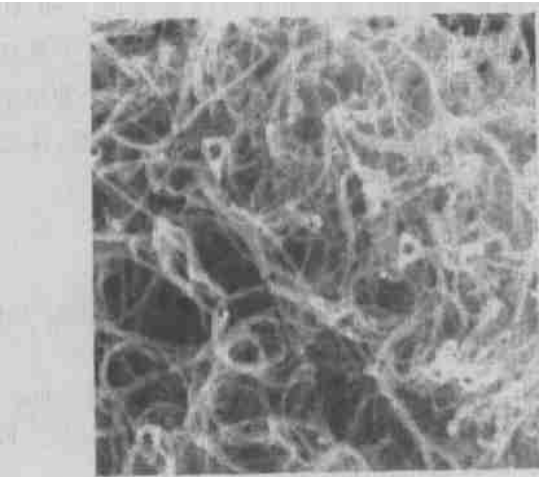


图 2 填充有 AgNO₃ 的 CNTs 洗涤后的表面形貌 SEM 图
Fig. 2 SEM micrograph of the surface of CNTs filled with AgNO₃

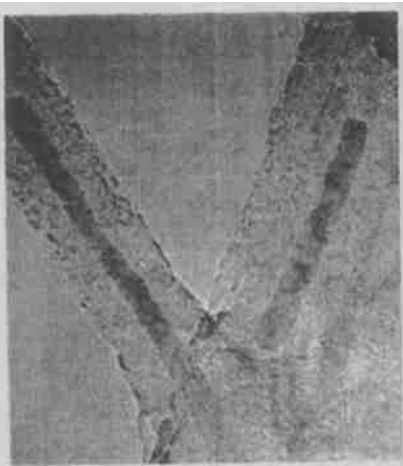
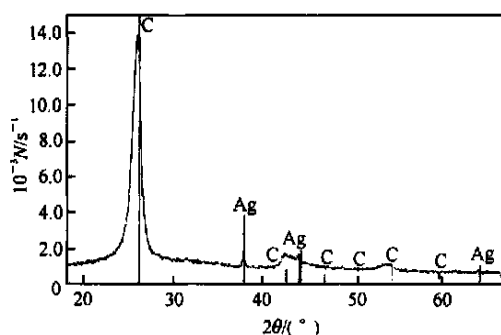
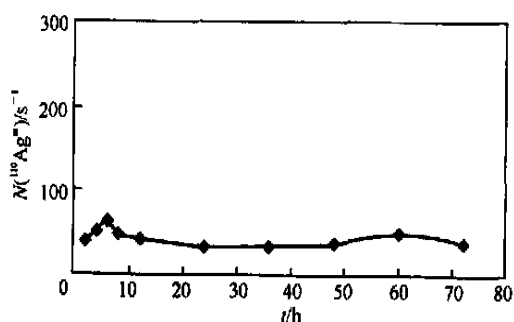


图 3 填充有 AgNO₃ 的 CNTs 的 HREM 图
Fig. 3 HREM micrograph of CNTs filled with AgNO₃

图 4 填充有 AgNO_3 的 CNTs 的 XRD 图Fig. 4 XRD spectrum of CNTs filled with AgNO_3

2.3 CNTs 填充物在溶液中的释放

将填充有 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 的 CNTs 样品洗涤后置于去离子水中, $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 的释放情况示于图 5。从图 5 看出, 浸泡液中 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 的计数率在 3 d 中始终保持较低水平, 并基本不变。表明, 填充到 CNTs 中的 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 在碳管内部很稳定。从前面实验的 XRD 与 EDS 结果可看出, 对于 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液, 填充到 CNTs 内的物相为 Ag, 它不溶于水, 因而当填充有 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 的 CNTs 浸泡在去离子水中时, 管内的物质不会溶解释放。

图 5 填充有 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 的 CNTs 在去离子水中的释放Fig. 5 Release of filled $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ from CNTs with elapsed time

2.4 CNTs 中材料填充量的测定

由于实验中, $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液的浓度保持不变, 根据加入 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ 溶液的浓度和填充洗涤后 CNTs 的计数率, 可计算得到填充到每毫克 CNTs 中的 AgNO_3 为 0.55 mg。

虽然 CNTs 在填充后具有许多潜在的应用, 但由于填充到纳米管腔中材料的量很难确定而影响了它的发展。在 CNTs 基储氢材料的研究中,

对于 CNTs 中储氢量的报道存在非常大的差别^[5,13], 其原因之一就是没有一个统一的测量储氢量的方法。因而发展一种能方便确定 CNTs 中材料填充量的方法是重要而迫切的。本实验采用同位素示踪法测量 CNTs 中材料的填充量, 操作简便, 能定量确定填充材料的质量。通过对填充量的测量, 能方便地评价填充的效果, 还能间接地研究 CNTs 的结构、在溶液中的分散情况等等。

3 结 论

(1) 用放射性核素 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 研究了 AgNO_3 溶液对氧化开口的碳纳米管的浸泡、洗涤和洗脱过程, 经 HREM 观察和 EDS、XRD 研究表明, 本工作所采用的简单水溶液浸泡技术能将水溶性无机盐材料填充到 CNTs 中空结构内。

(2) AgNO_3 溶液在填充到 CNTs 后, 管内的填充物在水溶液中很稳定, 基本不会从管中释放出来。

(3) 同位素示踪技术能有效地应用于 CNTs 的填充、释放行为以及与此有关的 CNTs 管内化学的研究, 并且能用于定量确定 CNTs 中样品的填充量。

致谢: 实验中得到了中国科学院上海应用物理研究所朱自远研究员和朱德彰研究员的鼓励和关心; 中国科学院上海应用物理研究所核分析技术研究室提供了实验用 CNTs 并完成了 SEM 实验; HREM 实验与 XRD 实验分别得到了复旦大学国家微电子材料与元器件微分析中心和华东理工大学分析测试中心提供的帮助与方便, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58.
- [2] Lourie O, Cox D M, Wagner H D. Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81: 1 638 ~ 1 641.
- [3] Serrice R F. Superstrong Nanotubes Show They Are Smart, Too [J]. Science, 1998, 281: 940 ~ 942.
- [4] Yuan H J, Xie P, Xiang J, et al. Transport Property Investigation of Pure and Aurdoped Carbon Nanotubes [J]. Solid State Commun, 2001, 119: 573 ~ 577.
- [5] Chen P, Wu X, Lin J, et al. High H_2 Uptake by Alkali-

- doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures [J]. Science, 1999, 285:91 ~ 93.
- [6] Yosida Y, Oguro I. Magnetic Phase Transition in CeC_2 Crystals Encapsulated in Carbon Nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68:258 ~ 259.
- [7] Sinha A K, Hwang D W, Hwang L P. A Novel Approach to Bulk Synthesis of Carbon Nanotubes Filled With Metal by a Catalytic Chemical Vapor Deposition Method [J]. Chem Phys Lett, 2000, 332:455 ~ 460.
- [8] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, et al. Opening Carbon Nanotubes With Oxygen and Implications for Filling [J]. Nature, 1993, 362:522 ~ 525.
- [9] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity-induced Filling of Carbon Nanotubes [J]. Nature, 1993, 361:333 ~ 334.
- [10] 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, 372:159 ~ 162.
- [11] 陈贵如,徐才录,毛宗强,等. 碳纳米管上的沉积铂[J]. 科学通报,1999,44:1 154 ~ 1 157.
- [12] Sloan J, Novotny M C, Bailey S R, et al. Two Layer 4 4 Co-ordinated KI Crystals Grown Within Single Walled Carbon Nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 2000, 329:61 ~ 65.
- [13] Yang R T. Hydrogen Storage by Alkali-doped Carbon Nanotubes-revisited [J]. Carbon, 2000, 38:623 ~ 641.

Application of Isotope Tracer Technique on the Study of the Filling and Release Behavior of Carbon Nanotubes

WU Sheng-wei¹, LIU Shi-yuan², GUO Jin-Xue¹, LI Yan¹, LI Yu-lan¹, LI Wen-xin¹

1. Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003, China

Abstract: The behaviors of washing and release of $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ from carbon nanotubes (CNTs), following soak of opened CNTs in $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}\text{-AgNO}_3$ solutions are investigated with the isotope tracer technique. The filled CNTs samples are characterized by HREM, SEM, XRD and EDS. The amount of filled materials is also estimated by the isotope tracer technique. It shows that there are silver materials filled in the CNTs and would not release from the cavities. The results indicate that radioactive tracer is an effective and powerful technique to be applied into study of filling and release behaviors of CNTs as well as estimating the amount of filled materials.

Key words: carbon nanotubes; filling; release; isotope tracer technique