

快中子射线改善多壁碳纳米管结构缺陷

刘毅¹ 刘洋² 李丽平³ 王娟^{通讯作者¹}

1 西京学院 电子信息学院, 陕西西安, 710123;

2 西安冠能中子探测技术有限公司, 陕西西安, 710123;

3 北京市朝阳区外国语学校初中部物理组, 中国北京, 100101;

摘要: 本工作使用可控中子源 D-T 管发射出的快中子对多壁碳纳米管 (MWCNT)、羟基修饰的多壁碳纳米管 (MWCNT-OH) 以及羧基修饰的多壁碳纳米管 (MWCNT-COOH) 粉末样品分别进行辐照, 14MeV, 中子通量为, 辐照时间为 60 分钟。三种多壁碳纳米管的长度均为 4-6nm, 纯度>98%。对比分析辐照处理前后样品的拉曼光谱和 XRD 图谱, 获得快中子对不同自由基修饰的多壁碳纳米管的辐照效应。

关键词: 多壁碳纳米管; 快中子射线; 拉曼光谱; 中子辐照

DOI: 10. 69979/3041-0673. 25. 07. 001

引言

碳纳米管具有结构独特、机械性能好、电学性能优良、化学稳定性和高温热稳定性高等众多优点。特别是修饰改性后的碳纳米管显示出更独特的优势, 在纳米电子器件、复合材料、传感器、生物医学、农业基因工程、化学催化等诸多领域有着重要的应用前景, 已成为化学、材料和物理等领域中的研究重点。目前工业化碳纳米管产品的主流是多壁碳纳米管, 主要采用化学气相沉积法制备, 但是制成的碳纳米管石墨化程度差, 存在很多缺陷, 严重制约其优异性能的发挥。

为了提升多壁碳纳米管的性能, 扩展其在更多领域的实际应用, 学者们致力于研究提高碳纳米管石墨化程度并改善其结构缺陷的处理方法。发现高温退火可以有效改善碳纳米管的有序结构, 提高碳纳米管的性质, 并且可以纯化碳纳米管^[1]。然而, 高温退火处理方法存在升温速率慢、能耗高、费时等不足之处, 且所制备的碳纳米管产量较低, 不能够满足实际应用。因此, 探索一种低成本且可适合批量化生产的降低碳纳米管缺陷的处理方法具有非常可观的现实意义。

射线辐照对材料的结构和性能会产生影响。较多文献报道了关于大剂量的伽玛射线辐照造成碳纳米管结构缺陷增多的辐照损伤研究。然而, 值得关注的是, 学者 Safibonab 研究发现^[2], 与大剂量射线辐照相比, 使用 100kGy 剂量的伽玛射线辐照碳纳米管, 可以提高碳纳米管的石墨化程度和表面性能, 结构缺陷减少。这是由于辐照引起的退火效应有助于原子的重新排序, 从而

提高了 MWCNTs 的质量^[3]。辐照剂量不同, 射线对碳纳米管结构缺陷的影响不同。中子射线与伽马射线一样, 属于高能粒子流, 对材料具有辐照效应。然而, 不同的粒子束辐照样品的作用原理不同。伽马射线与碳纳米管相互作用的机制是发生了康普顿散射。而快中子辐照碳纳米管时, 高能量的快中子与碳纳米管材料的原子核之间发生了非弹性散射, 能量高的粒子将部分能量传递给能量低的粒子。这种碰撞改变了原子核的能级, 而总动能不守恒。因此, 作用机制不同, 辐照后产生的效果可能也会不同。

目前, 快中子对碳纳米管结构缺陷的影响研究相对较少, 通常都是关于大剂量的中子辐照环境对相关材料造成结构缺陷增大, 损伤增多等的内容。中子辐照能提高碳纳米管的石墨化程度还未见报道, 本文对此进行了深入探讨。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

多壁碳纳米管、羟基修饰的多壁碳纳米管、羧基修饰的多壁碳纳米管粉末购买自 XXX 公司, 纯度>98%, 管径为 4-10nm)。

1.2 中子辐照方法

分别称取 1g 未修饰基团的多壁碳纳米管粉末、1g 羟基修饰的多壁碳纳米管粉末和 1g 羧基修饰的多壁碳纳米管粉末, 分别单独置于洁净的敞口玻璃培养皿中; 然后, 将培养皿放在 D-T 中子管的正中央下方; 控制 D

-T 中子管, 产生能量为 14MeV 的快中子射线, 中子通量为 $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2/\text{s}$, 对每组样品分别持续辐照 60、90、120 分钟。

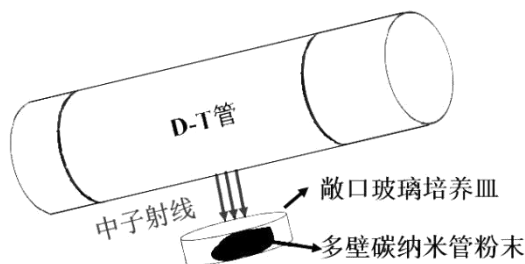


图 1 中子辐照示意图

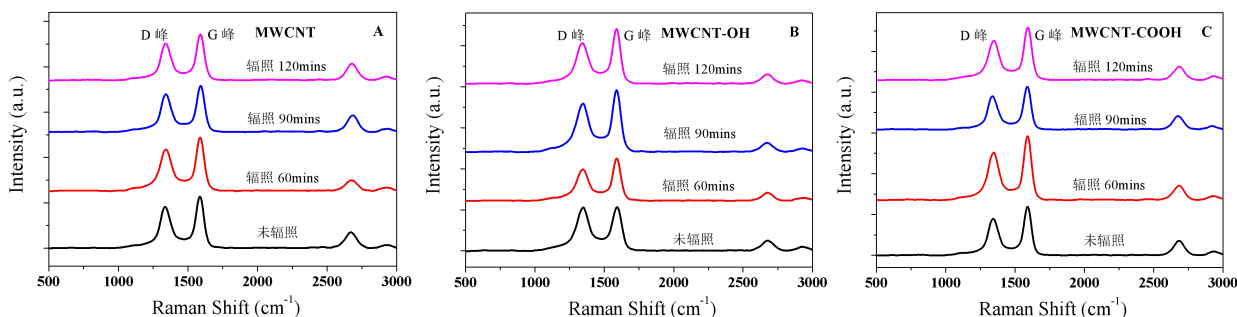


图 2 多壁碳纳米管辐照前后的拉曼光谱图

图 2 为样品辐照前后的拉曼光谱图, 在 1355 cm^{-1} 和 1601 cm^{-1} 处观察到与缺陷和石墨结构有关的峰, 分别是 D 峰和 G 峰, 在 2690 cm^{-1} 位置附件出现 2D 峰。D 峰代表碳原子为 sp^3 杂化状态, 是无序碳原子的特征峰, 表征碳纳米管的晶格无序化、空位缺陷等。G 峰是由碳原子的面内振动引起, 代表碳原子为 sp^2 杂化状态, 是有序晶体碳的特征峰。2D 峰是双声子共振二阶拉曼峰, 代表碳原子的层间堆垛方式。D 峰和 G 峰的强度之比 I_D/I_G , 可定量分析碳纳米管的缺陷密度。

拉曼光谱的相关数据见表 1, 可知经快中子辐照 1 小时后, MWCNT 的 D 峰位置没有发生变化, 而 MWCNT-OH 的 D 峰位置向波数低的方向偏移, MWCNT-COOH 的 D 峰位置则向波数高的方向偏移; 三种碳纳米管的 G 峰位置均

1.3 拉曼光谱和 XRD 测试

在室温下使用 SENTERRA 高分辨率光谱仪测量拉曼光谱, 激发光源为 532 nm 的 He-Ne 激光线, 激光器输出功率约为 5 mW , 扫描时间为 160 s 。

XRD 测试采用 XD-2X 射线衍射仪进行, 管压为 40 kV , 衍射角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$, $\text{CuK}(\lambda = 0.1541 \text{ nm})$ 辐射。

2 实验结果分析与讨论

2.1 拉曼光谱分析

没有发生变化。经辐照后, MWCNT 和 MWCNT-OH 的 I_D/I_G 值都减小了 0.022 , 而 MWCNT-COOH 的 I_D/I_G 值减少了 0.002 。说明在实验条件下, 快中子辐照并未增加碳纳米管的缺陷, 反而有减少缺陷的作用, 而且对多壁碳纳米管和羟基修饰的多壁碳纳米管的作用效果较明显。也说明羟基修饰的多壁碳纳米管没有改变快中子减少多壁碳纳米管缺陷的作用, 而羧基的存在一定程度上阻碍了这种作用。辐照后, MWCNT 和 MWCNT-OH 的 2D 峰位置都向波数低的方向偏移, 而 MWCNT-COOH 的 2D 峰位置向波数高的方向偏移。说明相同剂量的快中子辐照后, 羧基修饰的多壁碳纳米管会受到压力的作用, 而未修饰的多壁碳纳米管和羟基修饰的多壁碳纳米管都发生了形变。

表 1 拉曼光谱的 D 峰、G 峰位置以及 I_D/I_G 值

样品	D 峰位置 (cm^{-1})		G 峰位置 (cm^{-1})		I_D/I_G	
	未辐照	辐照	未辐照	辐照	未辐照	辐照
MWCNT	1354.79	1354.79	1601.64	1601.64	1.420	1.398
MWCNT-OH	1356.38	1354.79	1601.64	1601.64	1.420	1.398
MWCNT-COOH	1356.38	1357.96	1604.71	1604.71	1.395	1.393

2.2 XRD 光谱分析

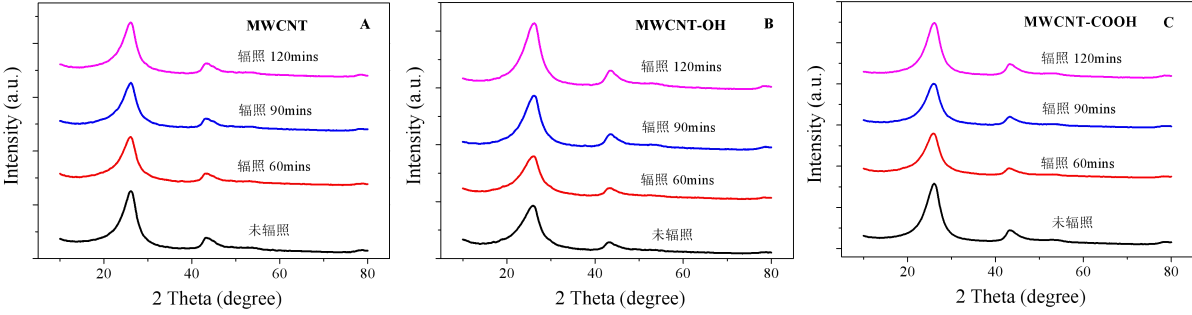


图 3 多壁碳纳米管辐照前后的 XRD 检测

XRD 用来测定多壁碳纳米管被中子照射后的结构性能和结构质量的变化。如图 3 所示，三种多壁碳纳米管在 26°和 43.3°附近处分别有衍射峰（002）和衍射峰（100）。辐照后，MWCNT 和 MWCNT-OH 的衍射峰（002）的强度增大，说明 MWCNT 和 MWCNT-OH 经快中子辐照处理后，结构质量变好。根据 Scherer’ s 公式可计算晶粒尺寸， $t = K\lambda/B\cos\theta$ ， λ 是入射辐射的波长（Cuka 波长为 0.15406nm，Cuka1 波长为 0.15418nm）， θ 是布拉格角，K 是常数，为 0.89，B 是衍射峰（002）的半高宽；通过

布拉格公式可计算层间距， $d = \lambda/2\sin\theta$ ；晶格参数 $a \cong 2d$ 。晶粒尺寸、层间距和晶格参数见表 2。经辐照后，MWCNT、MWCNT-OH 和 MWCNT-COOH 的晶格尺寸 t 都变小；MWCNT、MWCNT-OH 的 d002 值减小，MWCNT-COOH 的 d002 值增大，说明快中子辐照使 MWCNT 和 MWCNT-OH 的石墨化程度增强，有序结构的比例增大，但使 MWCNT-COOH 的石墨化程度减弱。T 大，说明组织结构大，石墨化程度高。

表 2 多壁碳纳米管的 X 射线衍射谱图的参数

样品	辐照时间 (min)	2 θ (°)		B (°) ± 0.05		d(A°)		a(A°)		t(A°)	
		未辐照	辐照	未辐照	辐照	未辐照	辐照	未辐照	辐照	未辐照	辐照
MWCNT	60		26.00	5.33 ± 0.05	5.19 ± 0.05	1.92	1.83	3.83	3.67	0.28	0.29
	90	25.96	26.02		5.15 ± 0.04		1.79		3.59		0.29
	120		26.02		5.07 ± 0.04		1.79		3.59		0.30
MWCNT-OH	60		26.02	7.00 ± 0.06	6.89 ± 0.05	2.01	1.79	4.02	3.59	0.21	0.22
	90	25.92	26.04		5.57 ± 0.04		1.76		3.52		0.27
	120		26.06		5.56 ± 0.04		1.72		3.45		0.28
MWCNT-COOH	60		25.92	5.19 ± 0.03	5.09 ± 0.04	2.06	2.01	4.12	4.02	0.28	0.29
	90	25.9	26.02		5.06 ± 0.03		1.79		3.59		0.30
	120		26.04		4.89 ± 0.03		1.76		3.52		0.31

3 结论

本文研究证实自产自销的 D-T 中子管发射出的 14MeV，通量为 $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ 的快中子射线，辐照多壁碳纳米管、羟基化和羧基化多壁碳纳米管 60-120 分钟，发现可减少多壁碳纳米管的结构缺陷，在一定程度上可以提高多壁碳纳米管的石墨化程度和结构质量，研究结果对快中子辐照降低缺陷的应用扩展具有良好的启示。

参考文献

[1]K. Behler, S. Osswald,H. Ye, etc., Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. Journal of Nanopartic

le Research,2006,8(5):615-625.
[2]B. Safibonab, A. Reyhani, A.N. Golikand, S. Z. Mortazavi, S. Mirershadi, M. Ghoranneviss, Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays, Appl. Surf. Sci.258(2011):766-773.
[3]B. Li, Y. Feng, K. Ding, G. Qian, X. Zhang, J. Zhang, The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes, Carbon, 2013, 60: 186-192.

通讯作者：王娟，副教授，研究方向：材料辐照改性与机理研究