

碳纳米管的多光谱兼容衰减特性研究

肖婷¹, 杨河林^{1*}, 张国平¹, 雷丽文², 曾繁清³

1. 华中师范大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430079
2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070
3. 武汉大学电子信息学院, 湖北 武汉 430072

摘要 重点研究碳纳米管的紫外-可见-红外多光谱兼容衰减特性。在傅里叶变换红外光谱、紫外-可见光谱分析、激光散射、电子显微镜(SEM)等现代分析技术的基础上阐述了碳纳米管的添加剂、质量浓度、结构与多光谱兼容衰减特性的密切联系,并探讨了调控多光谱衰减的新原理和新技术。结果表明,不同结构和浓度的碳纳米管流体的紫外-可见光谱差别很大。质量浓度为 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,粒径为 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 的碳纳米管样品在 265 nm 紫外衰减的消光系数为 $7.825 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,透光度为 4.4% ,紫外吸收光谱衰减为 90% 以上。验证了样品吸光度和碳纳米管的质量浓度是线性相关的。该碳纳米管在红外光谱范围的兼容衰减特性良好,碳纳米管薄膜厚度为 0.1 mm 时,测量光路中碳纳米管的质量为 0.349 mg ,粒径为 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 碳纳米管与液体石蜡复合样品在 $4.0 \sim 6.25 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \sim 16.7 \mu\text{m}$ 红外吸收光谱衰减在 90% 以上。

关键词 碳纳米管;多光谱衰减;紫外兼容衰减;消光系数

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-1022-04

引言

在过去的10年中我们经历了碳纳米管的制备和合成技术的显著进步^[1-3]。碳纳米管的有些独特的性质比如说它们的力学特征即杨氏模量和抗张强度,场致效应,纳米管内储氢等都将有潜在的应用^[4-6]。据报道 Srinivasan 研制出由低密度和垂直排列的纳米管的覆盖物能吸收 99.9% 的入射光源^[7]。

碳纳米管由于独特的光学特性和潜在的应用价值而备受关注^[8]。现代光电技术的前沿应同时具备红外、激光与可见光等探测手段,因此多波段隐身兼容成为现代光电技术发展的必然趋势。紫外光波段与其他光波段兼容的光电技术研究是材料研究新的发展方向,所以纳米材料的紫外-可见-红外光谱兼容衰减的系统研究对制备“薄、轻、宽、强”的屏蔽材料意义重大。多光谱光电无源干扰技术中,通过采用无源干扰材料或器材,改变目标的电磁波吸收、散射特性,降低目标和背景的电磁波反射或辐射差异来实施对光电侦察和光电精确制导系统干扰。

本文重点是研究纳米材料的紫外光谱与其他光谱的兼容

衰减特性,探索能够实现多光谱大幅度衰减的新技术、新方法和新材料。基于紫外可见光谱分析,激光散射和电子显微镜的现代分析技术,本文探索了紫外衰减的基本规律在纳米科技和纳米技术方面的应用。此外,本文比较了不同分散剂的表面活化作用,研究了碳纳米材料在紫外光波段的衰减特性,探讨了调控多光谱衰减的新原理和新技术。该研究在薄层涂料伪装技术、光电假目标技术、遮障伪装技术及抗激光攻击致盲技术等光电无源干扰技术中有广泛的应用前景。

1 实验方法与检测技术

1.1 实验方法

材料的红外吸收是由分子能级从低能态跃迁到高能态而表现出的吸收作用,吸收衰减在本质上是使分子的内能状态发生变化。压片法适用于研究固态材料,但是对于气态和液态分布的流散性材料却不适用。本文在实验测量中采用了一种快速检测分析碳纳米管质量消光系数的实验方法。该方法将微粒均匀分散在某种溶剂中制成悬浊液,对悬浊液的吸收光谱进行测试,通过分析和计算求出粒子在测试波段的质量消光系数。将待测材料均匀地分散在有机溶剂中形成悬浊

收稿日期: 2009-03-12, 修订日期: 2009-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 A3 前瞻计划项目(50821140308)资助

作者简介: 肖婷,女,1985年生,华中师范大学物理科学与技术学院硕士研究生 e-mail: xiao850331@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: hlyang@phy.ccnu.edu.cn

液,溶剂在被测波段内无特征吸收峰且与材料不发生反应。碳纳米管的多光谱的强兼容衰减特性的研究中,采用薄膜制样技术将碳纳米管在液体石蜡混合流体配制了0.1 mm厚的不同浓度的液膜试样。多波段红外辐射计采用的光学器件为带通滤光片,主要使用的是CaF₂和KBr。

1.2 实验检测分析仪器

紫外-可见光谱190~900 nm测量采用Varian-cary-5000紫外-可见-近红外分光光度计(美国Varian公司)和UV-240型紫外-可见-近红外分光光度计(日本岛津公司);为了深入探索碳纳米管的衰减特性的兼容性,采用MICOLET-5700型傅里叶变换红外光谱仪测量碳纳米管的红外(2.5~25 μm)光谱;实验样品量10⁻⁴ g,电光天平准确称量(AL104,梅特勒-托利多仪器上海有限公司);超声波清洗器(KQ118,昆山市超声仪器有限公司)用来分散碳纳米管。

1.3 实验试剂与样品

实验样品用量在10⁻³~10 mg。溶液紫外光谱测量中,使用石英比色皿(光程10 mm)为样品池;试剂有双蒸水、分析纯液体石蜡、分析纯无水乙醇、OP乳化剂(C₃₄H₆₂O₁₁,密度1.1~1.3 g·mL⁻¹)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)等。

1.4 碳纳米管的表面活性剂

表面活性剂对碳纳米管分散作用是很多应用的关键步骤^[9]。碳纳米管之间由于范德华力作用而产生了团簇,纳米颗粒的团簇效应限制了碳纳米管的应用^[10-13]。表面活性剂在界面的聚集行为有助于提高固体在不同介质里的分散稳定性^[14, 15]。表面活性剂的浓度和作用力的变化对碳纳米管流体的相行为起着关键作用^[16]。近年来发展起来的非共价法分散碳纳米管^[17, 18]特别是以表面活性剂^[18-21]、聚合物^[22]或者天然大分子作为分散剂阻止碳纳米管的聚集备受关注^[23, 24]。

实验过程中对比了SDBS, HTAB和OP乳化剂的分散效果。将称量后的碳纳米管样品溶解于不同溶剂中,加入适量分散剂,超声波作用下碳纳米管与不同的表面活性剂分散在水中。通过记录分散的碳纳米管溶液的保存时间和离心时间观察其分散性,并采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对分散效果进行分析和表征。研究结果表明HTAB是本实验最理想的添加剂。

2 实验测量与分析

2.1 碳纳米管紫外-可见光谱测量与分析

紫外-可见光谱测量是利用物质的分子或离子对某一波长范围的光的吸收作用,对物质进行定性分析、定量分析、结构分析。测量范围为190~900 nm覆盖了从紫外光波段到近红外光波段,碳纳米管的电子跃迁类型为π→π*。实验测量采用紫外-可见光谱分析仪在室温状态下(20 ℃)测量碳纳米管溶液吸收光谱。图1是不同粒径碳纳米管溶液在0.04 g·L⁻¹的吸收光谱。

在纳米尺度范围,根据Mie散射理论可知紫外吸收衰减与碳纳米管的结构紧密相关。图1的结果表明,粒径为30~

50 nm的碳纳米管试样在200~400 nm的紫外光谱段吸收衰减最强。在紫外光区域,吸收衰减最强的并不是粒径最小或最大的碳纳米管。由图中数据可知,该样品的质量浓度0.04 g·L⁻¹时,在265 nm处吸光度值大于3,在紫外-可见光波段的吸收衰减大于90%。为了验证碳纳米管浓度对吸光度的影响,原溶液按照一定的比例被稀释成不同浓度。图2是粒径为30~50 nm的碳纳米管溶液试样在不同质量浓度时样品的吸收光谱。图3给出了特定波长处碳纳米管粒径为30~50

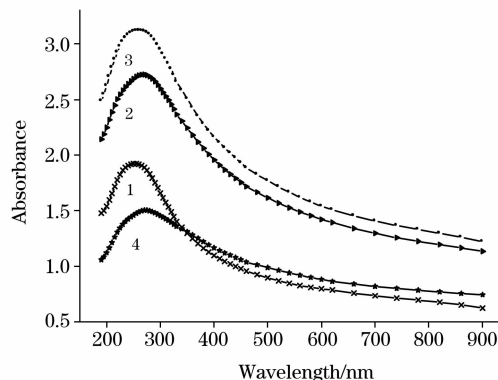


Fig. 1 Absorption spectra of CNTs with different radius

1: 10~20 nm; 2: 20~30 nm; 3: 30~50 nm; 4: >50 nm

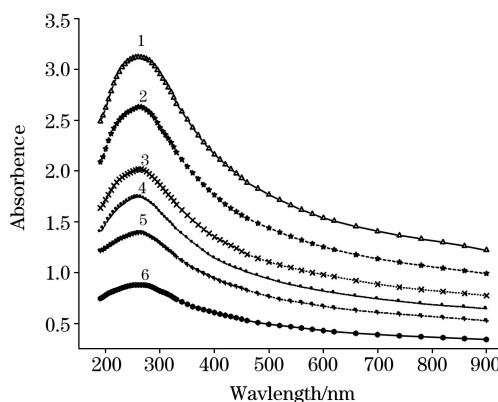


Fig. 2 Absorption spectra of 30~50 nm CNTs solution samples in different mass concentrations

1: 0.04 g·L⁻¹; 2: 0.032 g·L⁻¹; 3: 0.024 g·L⁻¹; 4: 0.02 g·L⁻¹; 5: 0.016 g·L⁻¹; 6: 0.01 g·L⁻¹

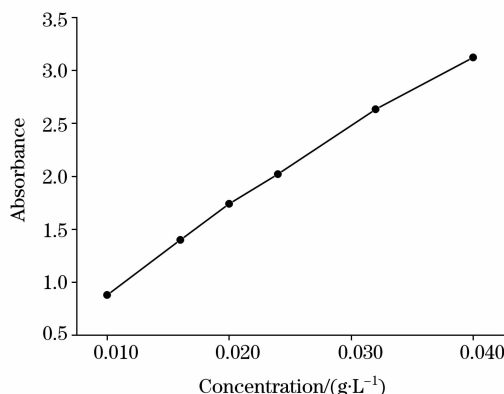


Fig. 3 Linear correlation of the absorbance with concentrations of 30~50 nm CNTs in 265 nm

nm 的样品的吸光度与浓度的线性关系。

结果表明,浓度最高的样品的紫外吸收衰减最强。假设温度是常数,消光与辐射强度和碳纳米管的质量浓度是线性和不相关的^[25-27]。Lambert-Beer 定律表明吸光度是由在比色皿的光线路径内纳米材料的总量决定的。图 3 结果阐述了本实验的准确性,辐射吸收量可以用多种方式衡量。例如,消光系数是用来衡量每单位浓度的吸光度。粒径为 30~50 nm 碳纳米管溶液试样浓度为 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,典型波长处的消光系数和透过率见表 1。结果表明,在特定波长处消光系数都大于 $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,紫外-可见光谱的吸收峰位于 265 nm 处。在样品质量浓度很低的情况下,石英容器的光程差为 10 mm,质量浓度为 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,光穿过吸收物的透光度都在 5% 左右。

Table 1 Extinction coefficients of the 30~50 nm CNTs solution sample

波长/nm	消光系数/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	透过率
230	7.625	0.047
250	7.805	0.044
265	7.825	0.044
270	7.803	0.044
280	7.725	0.046
300	7.350	0.053

2.2 碳纳米管多光谱兼容测量与分析

量子尺寸效应使碳纳米管的电子能级发生分裂,分裂的能级间隔有些正处于红外波段的能量范围内。当碳纳米管的尺寸与相关波的波长或磁场穿透深度相等或更小时,晶体周期性边界条件将被破坏,导致材料的一些性能发生异常,从而使研制多波段兼容特性成为吸波材料的前沿。对同种碳纳米管的中红外区($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$)吸收光谱测量采用美国热电尼高力 NICOLET-5700 型傅里叶变换红外光谱仪。粒径为 30~50 nm 碳纳米管样品,采用薄膜制样技术配制了 0.1 mm 厚试样,其中碳纳米管和石蜡的质量百分比为 97.2%,测量光路中相应碳纳米管试样的重量为 0.349 mg。红外光波段粒径为 30~50 nm 碳纳米管薄膜的红外光谱衰减特性如图 4 所示。

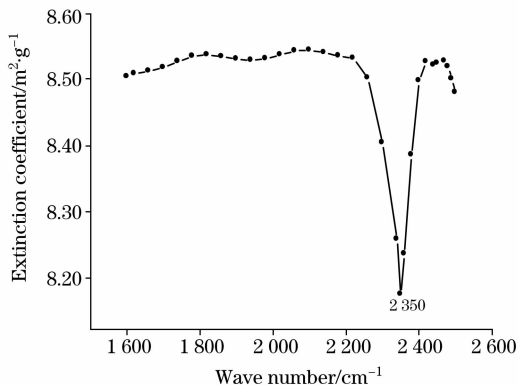


Fig. 4 Extinction coefficient of the 30~50 nm CNTs film in 4.0~6.25 μm

由图 4 结果可知,在波数为 2350 cm^{-1} 时,碳纳米管的红外吸收光谱的消光系数最小,为 $8.195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过 Lambert-Beer 定律计算可知,在 $4.0 \sim 6.25 \mu\text{m}$ 红外光波段的全部衰减都在 90% 以上。图 5 是粒径为 30~50 nm 的碳纳米管的碳纳米管薄膜在 $7.0 \sim 16.7 \mu\text{m}$ 的红外光波段消光系数随波数变化的曲线图。

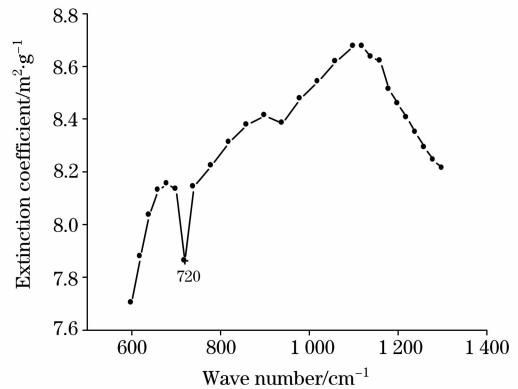


Fig. 5 Extinction coefficient of the 30~50 nm CNTs film in 7.0~16.7 μm

由图 5 结果可知,在波数为 720 cm^{-1} 时,红外吸收光谱的峰值为 $7.863 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过计算可知,碳纳米管薄膜样品在 $4.0 \sim 6.25 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \sim 16.7 \mu\text{m}$ 范围内透过率极低。如果增大试样的质量浓度,衰减会大幅度增强。

3 结论与讨论

本文在碳纳米管的紫外可见光谱衰减的基础上,研究纳米复合材料试样制备技术和多光谱衰减特性检测技术。在此基础上分析了分散均匀和稳定性较强的测试样品的紫外光谱衰减特性和多光谱兼容衰减特性,并对紫外光谱衰减特性及其与材料含量和微粒尺度的关系进行了讨论。对 UV-Vis-IR 光谱衰减理论与实验结果进行综合分析,探讨了多光谱兼容强衰减的作用机理。本文结果为纳米材料的多光谱无源光电对抗技术应用开发提供了实验和理论依据。

碳纳米管的多光谱兼容衰减特性描述如下:半径为 30~50 nm 的碳纳米管在 200~400 nm 的紫外光谱段衰减最强。质量浓度为 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,粒径为 30~50 nm 碳纳米管的紫外光谱的衰减最强消光系数为 $7.825 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,通过理论计算 200~400 nm 的紫外光谱段衰减了 90% 以上的人射光。本文以 Lambert-Beer 定律为基础,验证了吸光度与比色皿的光线路径内碳纳米管的质量浓度线性相关。

对同种碳纳米管材料在红外光谱段的兼容衰减特性分析表明,碳纳米管薄膜厚度为 0.1 mm 时,其中碳纳米管和石蜡的重量百分比为 97.2%,测量光路中碳纳米管的质量为 0.349 mg,粒径为 30~50 nm 碳纳米管复合样品在 $4.0 \sim 6.25 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \sim 16.7 \mu\text{m}$ 红外吸收光谱范围衰减了 90% 以上的人射光强度。通过比较紫外可见和红外吸收光谱的衰减特性,发现在分散均匀且用量较少的情况下,碳纳米管在多个光谱波段有传统隐身材料无法比拟的衰减特性。

参 考 文 献

- [1] Ljima S. *Nature*, 1991, 354(3): 56.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, 358(6383): 220.
- [3] Lin Y, Rao A M, Sadanadan B, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(6): 1294.
- [4] Poole Jr C P, Owens F J. *Introduction to Nano-Technology*. New Jersey: John Wiley, 2003. 103.
- [5] Ajayan P M. In *Nanostructured Materials and Nanotechnology*. San Diego: Academic Press, 2000. 329.
- [6] Dai L. *Carbon Nanotechnology*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [7] Srinivasan C. *Current Science*, 2008, 94(8): 974.
- [8] QIU Xue-qiong, WU Hui-xia, TONG Rui, et al(邱雪琼, 吴惠霞, 童睿, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(7): 1449.
- [9] Glory J, Mierczynska A, Pinault M, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, 7(10): 3458.
- [10] Sun Y P, Fu K F, Lin Y, et al. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35(12): 1096.
- [11] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer Walt A, et al. *Science*, 2002, 297: 787.
- [12] Bandow S, Rao A M, Williams K A, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(44): 8839.
- [13] Dalton A B, Stephan C, Coleman J N, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(43): 10012.
- [14] Lee B I, Rives J P. *Colloids Surf.*, 1991, 56: 25.
- [15] Singh B P, Menchavez R, Takai C, et al. *Colloid Interf. Sci.*, 2005, 291: 181.
- [16] Hertel T, Hagen A, Talalaev V, et al. *Nano Lett.*, 2005, 5: 511.
- [17] Vaisman L, Wagner H D, Marom G, et al. *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, 2006, 128: 37.
- [18] Bonard J M, Stora T, Salvétat J P, et al. *Adv. Mater.*, 1997, 9: 827.
- [19] O'Connell M J, Bachilo S M, Huffman C B, et al. *Science*, 2002, 297: 593.
- [20] DOU Wen-ling, XIN Xia, XU Gui-ying(窦文龄, 辛霞, 徐桂英). *Acta Phys.-Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2009, 25(2): 382.
- [21] Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, et al. *Science*, 2003, 301: 1519.
- [22] Moore V C, Strano M S, Haroz E H, et al. *Nano Lett.*, 2003, 3(10): 1379.
- [23] Grunlan J C, Liu L, Kim Y S. *Nano Lett.*, 2006, 6: 911.
- [24] Zhu J, Yudasaka M, Zhang M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 11317.
- [25] Lucas M, Young R J. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(10): 2135.
- [26] Johns C A, Macka M, Haddad P R. *LC-GC Europe*, 2003, 16(5): 290.
- [27] Colvero C P, Cordeiro M C R, Von Der Weid C P. *Electronics Letters*, 2005, 41(10): 1.

Investigation on Multiband Attenuation Compatibility of Carbon Nanotubes

XIAO Ting¹, YANG He-lin^{1*}, ZHANG Guo-ping¹, LEI Li-wen², ZENG Fan-qing³

1. College of Physical Science and Technology, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

3. School of Electronic Information, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract The present investigation was focused on how to realize the attenuating compatibility of the electromagnetic defilade material in UV-Vis-Infrared band. Optical spectra of CNTs was investigated on the basis of analytical technologies such as Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Vis spectrophotometer, laser scattering, and electron microscopy. It was demonstrated that the multi-band attenuation characteristic of CNTs is effectively associated with additives, concentrations and configurations. The measured sample with a concentration of $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, in which the radius of CNTs was 30-50 nm, bore the maximum value of the extinction coefficient of $7.825 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ at the point of 265 nm. Meanwhile, this kind of CNTs presents outstanding unified attenuation properties in infrared wave band. when the thickness of the CNTs film is 0.1 mm and the total mass of CNTs is 0.349 mg in optical path. Especially, the unified attenuation goes beyond 90% in 4.0-6.25 and 7.0-16.7 μm .

Keywords Carbon nanotubes; Multi-band attenuation; UV-Vis attenuation compatibility; Extinction coefficient

* Corresponding author

(Received Mar. 12, 2009; accepted Jun. 16, 2009)