



低能量离子束轰击对碳纳米管中杂质的去除

蔡冬清^a 吴正岩^{a*} 吴林^a 吴跃进^a 朱剑豪^b 余增亮^a

(^a 中国科学院等离子体物理研究所离子束生物工程学重点实验室 合肥 230031;

^b 香港城市大学物理与材料科学系 香港)

摘要 采用低能量离子束对碳纳米管进行轰击。扫描电子显微镜测试表明,离子束轰击可以方便地去除碳纳米管中的杂质,拉曼光谱结果显示离子束轰击没有对碳纳米管造成明显损伤。以尿素作为杂质添加到碳纳米管中,经离子束轰击后发现尿素消失,说明离子束对杂质的去除机制为其溅射效应。

关键词 离子束轰击,杂质去除,碳纳米管

中图分类号:O629.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)08-0987-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90675

碳纳米管(CNT)由于其优异的机械性能、导电性以及热学性能,在很多领域获得应用^[1-2]。在碳纳米管制备过程中,容易残留的杂质包括无定形碳、催化剂以及其它在合成过程中产生无用物质^[3-4]。这些杂质不仅影响CNT的性能也限制了CNT的更广泛应用,因此发展高效的杂质去除技术,对于CNT的实际应用具有重要的意义。截至目前,碳纳米管的杂质去除方法主要是利用碳纳米管与杂质之间的物理、化学等方面的差异来达到提纯目的,总的可以归为两类:物理纯化法和化学纯化法^[5]。前者主要包括:离心和微孔过滤、空间排阻色谱法;后者主要包括:气相氧化法、液相氧化法、电化学氧化法以及插层氧化法等。它们虽然获得了不同程度的效果,但是均存在着较大的缺陷:对种类繁多的杂质缺乏普适性,且在杂质去除过程中容易对碳管的单壁造成损伤^[6-9]。为了达到较好的提纯效果,一般均采用多种提纯方法结合进行的提纯路线。本文采用低能量离子束轰击碳纳米管,发现离子束轰击对碳纳米管中的杂质具有较好的去除效果。该方法易于操作,并且对碳纳米管没有造成明显损伤,为碳纳米管杂质去除提供一种新的思路和办法。

尿素(天津化学有限公司),分析纯,无需纯化直接使用。碳纳米管(美国SES Research, catalog 900-1301-1G),参数:外径<2 nm;长度5~15 μm;纯度(质量分数):碳纳米管>90%,其中单壁碳纳米管>50%,灰<2%,无定形碳<5%。Sirion200型场发射扫描电子显微镜(美国FEI Co.);LabRamHR型激光共焦显微拉曼光谱仪(法国JY公司);LEIBBE离子注入机^[10](中国科学院离子束生物工程学重点实验室自主研发),结构如图1所示。

将碳纳米管放入去离子水中并以120 r/min搅拌5 min,然后将该悬浊液超声1 h。取0.2 mL悬浊液均匀涂布于盖玻片上并在-20℃下冻干,制成CNT的待测样品。

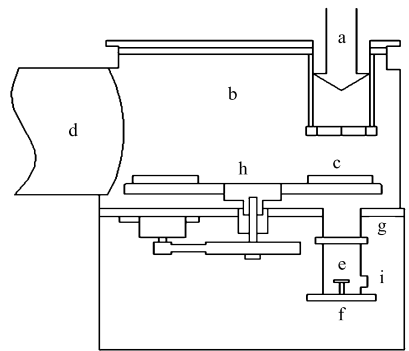


图1 离子注入机简图

Fig.1 Schematic diagram of ion beam bombardment facility (LEIBBF)

- a. ion beam; b. main chamber;
c. rotating wheel for loading samples; d. main vacuum system;
e. small chamber; f. pre-pump for small chamber;
g. isolating valve; h. rotating plate; i. pre-pump for small chamber

0.6 g 尿素、0.2 g 碳纳米管以及 40 mL 去离子水混合均匀配置成悬浊液,超声 2 h 后,取 0.2 mL 悬浊液均匀涂布于盖玻片上在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻干,制成尿素/CNT 复合物样品。

离子束注入机采用双潘宁离子源,可引出 H、He、N 和 Ar 等离子,引出流强 5 mA,束斑直径 16 cm,均匀性 90%,离子束能量范围为 5 ~ 40 keV。样品经受剂量为 $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm²、能量为 20 keV 的低能量氮离子束轰击。

结果与讨论

未经离子束轰击的 CNT 样品的扫描电子显微镜照片(图 2a)显示,灰和无定形碳等杂质镶嵌在 CNT 样品的多孔网络中,如箭头所示。然而,样品在经过剂量为 $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm²、能量为 20 keV 的低能量氮离子束轰击后,大部分的杂质消失,可以清楚地观察到 CNT 组成的多孔网络结构(图 2b),其可能原因是镶嵌在多孔网络中的灰质、无定形碳等杂质已被离子束溅射剔除。

有机小分子比无机大分子具有更高的离子束溅射率,不论物理溅射还是化学溅射^[10-11]。因此对于 CNT 样品而言,灰质、无定形碳等杂质的离子束溅射率比 CNT 高,从而使它们很容易被离子束从 CNT 样品中溅射剔除。为进一步证明离子束的溅射效应是其杂质去除的主要机理,将溅射率高于 CNT 的尿素(实验及重量计算结果表明,经过剂量为 $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm²、能量 20 keV 的低能量氮离子束轰击,尿素溅射率为 67.8%,而 CNT 溅射率仅为 17.3%)与 CNT 混合制成尿素/CNT 复合物,使 CNT 体系中杂质含量大幅增加,以利于更清晰地观察离子束的溅射效应。尿素/CNT 复合物的微观形貌见图 2c。从图中可以看出,尿素存在于 CNT 的空隙中,如箭头所示。在尿素的包覆下,CNT 的微观形貌不能清晰地显示。由于尿素的溅射率高于 CNT,因此在低能量离子束的轰击下,尿素可较容易被离子束溅射去除。图 2d 显示,尿素/CNT 复合物在经相同条件的低能量氮离子束轰击后,尿素等大量杂质被去除,剩下的 CNT 的微观形貌可以被清晰地观察到,从而证明离子束的溅射效应是杂质去除作用的主要机理。

通过比较被低能离子束处理前后的 CNT 的拉曼光谱如图 3 所示。由图 3 可知,低能量氮离子束轰击对 CNT 没有造成明显的损伤。光谱数据显示,

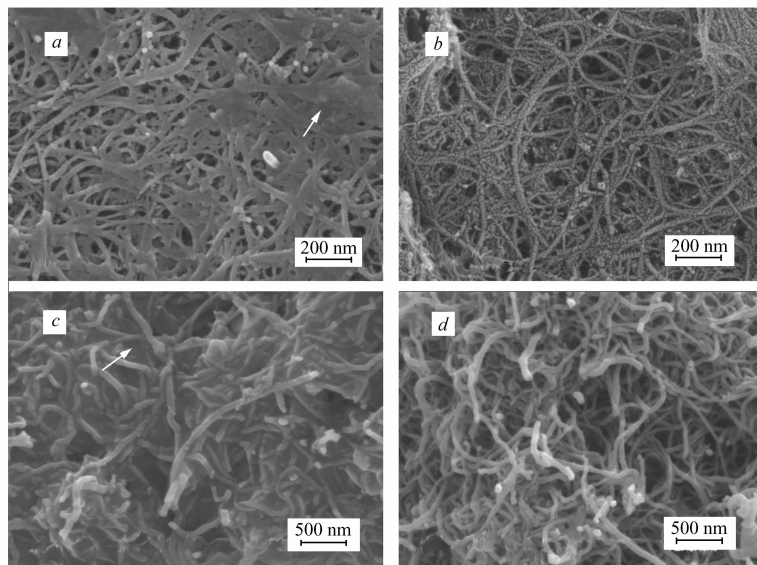


图 2 扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of (a) CNT without irradiation, (b) CNT irradiated by ion beam of N^+ at a dose of $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm² with 20 keV, (c) urea/CNT composite without irradiation and (d) urea/CNT irradiated by ion beam of N^+ at a dose of $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm² with 20 keV

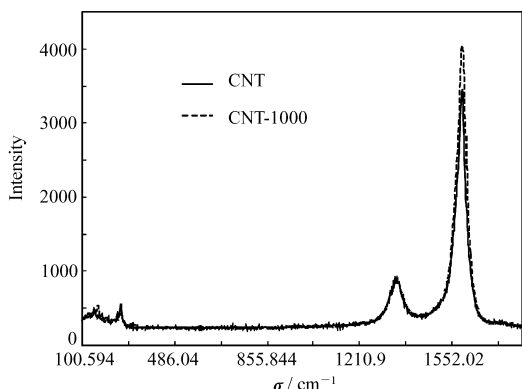


图 3 碳纳米管拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of CNT without irradiation (marked as CNT) and CNT irradiated by ion beam of N^+ at a dose of $1000 \times 2.5 \times 10^{13}$ ions/cm² with 20 keV (marked as CNT-1000)

离子束轰击前后 CNT 的特征峰没有发生明显变化,主要特征峰均相互吻合并且在轰击后没有新的吸收峰产生,这说明离子束轰击没有对 CNT 造成明显损伤^[12~14]。

离子束对碳纳米管的杂质去除作用主要体现在化学溅射和物理溅射效应:前者的主要机理是在离子束连续轰击下,杂质变成许多小的碎片并被真空泵抽走;后者的主要机理是大剂量的离子束轰击产生的高温从而导致的挥发效应^[15,16]。与现有技术相比,该技术具有简单易行且对碳纳米管没有明显损伤的特点,可以作为一种新的碳纳米管提纯方法。

参 考 文 献

- 1 Iijima S. *Nature*[J],1991,**354**(6348):56
- 2 Deheer W A,Bacsa W S,Chatelain A,Gerfin T,Humphreybaker R,Forro L,Ugarte D. *Science*[J],1995,**268**(5212):845
- 3 Thien-Nga L,Hernadi K,Ljubovic E,Garaj S,Forro L. *Nano Lett*[J],2002,**2**(12):1349
- 4 Dillon A C,Gennett T,Jones K M,Alleman J L,Parilla P A,Heben M J. *Adv Mater*[J],1999,**11**(16):1354
- 5 CAO Qing(曹清),CHEN Zhao-Yong(陈召勇),LI Yan-Rong(李言荣),DENG Xing-Wu(邓新武),CAI Di(蔡帝). *Electron Compon Mater*(电子元件与材料)[J],2004,**9**(23):37
- 6 Zimmerman J L,Bradley R K,Huffman C B,Hauge R H,Margrave J L. *Chem Mater*[J],2000,**3**(5):1361
- 7 Georgakilas V,Voulgaris D,Vazquez E,Prato M,Guldi D M,Kukovecz A,Kuzmany A. *J Am Chem Soc*[J],2002,**124**(48):14318
- 8 Hou P X,Bai S,Yang Q H,Liu C,Cheng H M. *Carbon*[J],2002,**40**:81
- 9 Chen X H,Chen C S,Chen Q,Cheng F Q,Zhang G,Chen Z Z. *Mater Lett*[J],2002,**57**:734
- 10 Feng H Y,Yu Z L,Chu P K. *Mater Sci Eng R-Reports*[J],2006,**54**(3-4):49
- 11 YU Zeng-Liang(余增亮). *Introduction to Ion Beam Biotechnology(离子束生物技术引论)*[M]. Newyork(纽约): Springer Publishing Company(斯普林格出版社),2006:45
- 12 Monthieux M,Smith B W,Burteaux B,Clay A,Fischer J E,Luzzi D E. *Carbon*[J],2001,**39**(8):1251
- 13 Dhriti Nepal,Dong Sik Kim,Kurt E. *Geckeler Carbon*[J],2005,**43**:660
- 14 Konstantin B Shelimov,Rinat O Esenaliev,Andrew G Rinzler,Chad B Huffman,Richard E Smalley. *Chem Phys Lett*[J],1998,**282**:429
- 15 Metenier K,Bonnamy S,Beguina F,Journet C,Bernier P,de La Chapelle M L,Chauvet O,Lefrant S. *Carbon*[J],2002,**40**(10):1765
- 16 Terrones M,Terrones H,Banhart F,Charlier J C,Ajayan P M. *Science*[J],2000,**288**(5469):1226

Removal of Impurities in Carbon Nanotubes by Low Energy Ion Beam Irradiation

CAI Dong-Qing^a, WU Zheng-Yan^{a*}, WU Lin^a, WU Yue-Jin^a, CHU Paul K^b, YU Zeng-Liang^a

(^aKey Laboratory of Ion Beam Bioengineering, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

^bDepartment of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract Ion beam bombardment was used to bombard the carbon nanotubes. Scanning electron microscopy photographs indicate that ion beam bombardment can eliminate the impurities conveniently. On the other hand, Raman spectra analysis results show that ion beam bombardment do not cause obvious damages on carbon nanotubes. Urea added to carbon nanotubes as an impurity disappears after being irradiating, indicating that the main mechanism of the impurities removal by ion beam is sputtering effect.

Keywords ion beam bombardment, impurity removal, carbon nanotubes