

碳纳米管的放射性材料填充

吴胜伟 郭金学 李玉兰 黄旋 李文新

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 开口纯化后的碳纳米管(CNTs)用放射性(^{125}I)NaI 和($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃溶液进行了浸泡、洗涤和洗脱研究,用高分辨透射电镜(HREM)和X射线散射能谱(EDS)对CNTs的填充情况进行了表征;使用放射性同位素示踪技术确定了CNTs内部样品的填充量。结果显示用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。实验表明,放射性核素示踪技术能有效地应用于CNTs的填充、释放等行为的研究。

关键词 碳纳米管, 填充, (^{125}I)NaI, ($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃

中图分类号 O615.12

自1991年Iijima发现碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)^[1]以来, CNTs以其优异的电学、力学等性能深受国际科学界的关注,很快成为研究最多的纳米材料。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。Ajayan和Iijima^[2]在真空照射粘有金属Pb的CNTs,发现有金属填充现象, Ajayan等^[3]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,但它们的填充效率都很低。在电弧放电法或化学气相沉积(CVD)法制备CNTs时,将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^[4-6],但此法对填充材料的种类和熔点限制较大。Tsang等^[7]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^[8]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。我们用放射性材料对CNTs进行了填充,并用高灵敏的放射性示踪技术,初步研究了CNTs的填充情况。

CNTs使用的是中国科学院上海原子核研究所核分析技术研究室CVD法制备的多壁碳纳米管(MWNTs),其直径在二三十纳米,长度为十几到几十微米。CNTs先在水酒精中超声以除去粘附在上面的催化剂颗粒,烘箱中烘干后放在圆底烧瓶中加浓HNO₃在140℃油浴中回流4.5h氧化开口^[7],然后用去离子水洗涤样品直到洗涤液呈中性,置于真空干燥箱中干燥24h。干燥后的样品放在密封试

管中抽真空,然后分别往试管中注入放射性(^{125}I)NaI和($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃溶液,超声,静置过夜。

注入(^{125}I)NaI的CNTs依次用去离子水进行洗涤离心,每次离心后用NaI(Tl)型闪烁γ计数器分别测量离心液和下部固相样品的放射性计数率。实验结果显示,离心液中的计数率开始剧烈下降,然后平缓减少,最后看不到明显变化。提示,浸泡(^{125}I)NaI的CNTs表面吸附有大量的(^{125}I)NaI,并且很容易用离心洗涤除去。而样品中剩下的不易被洗除的放射性可能就是填充在CNTs内的(^{125}I)NaI所致。然后,在此CNTs样品中加入1mL生理盐水搅拌均匀浸泡,每隔数小时对样品离心分离,分别测量离心液和下部固相样品的放射性计数率,实验持续3d。浸泡结果表明,离心液中的计数率随时间的延长缓慢地增加,说明CNTs内部的(^{125}I)NaI以缓慢的速率释放出来。

对注入($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃的CNTs样品,用相同的方法研究了其在CNTs中的填充行为,只是离心洗涤液和浸泡液都使用的是1%的NaNO₃溶液。浸泡释放实验显示,和(^{125}I)NaI情况不同,浸泡液中 $^{110}\text{Ag}^m$ 的计数率基本不变,表明CNTs中的($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃在碳管内部相当稳定,比(^{125}I)NaI更不易释放出来。

为证明上述实验中放射性的(^{125}I)NaI和($^{110}\text{Ag}^m$)AgNO₃确实填充到CNTs内部,我们用非放射性的AgNO₃和NaI溶液在相同实验条件下做了对照实验。高分辨透射电镜(HREM)显示CNTs内部确有黑色线状晶体填充物,并呈规则的衍射条纹,

国家自然科学基金资助项目(19975066)和中国科学院知识创新工程方向性项目

第一作者:吴胜伟,男,1975年8月出生,1998年7月毕业于西安建筑科技大学材料系,现为中国科学院上海原子核研究所博士生,专业为纳米材料与医用材料

收稿日期:2002-10-29,修回日期:2003-04-11

CNTs 表面则没有看到任何残留的 AgNO_3 或 NaI 。X 射线散射能谱 (EDS) 表明, 填充物分别为 AgO 和 Ag 的共晶体及 NaI 晶体。由于 AgNO_3 见光易分解, 在样品制作及测试的过程中, AgNO_3 分解为 AgO , 而 EDX 显示的填充物为 AgO 和 Ag 的共晶体, 可能是由于填充到 CNTs 内部的部分 AgO 被还原为 Ag 所致。根据填充前($^{110}\text{Ag}^m$) AgNO_3 溶液的比活度及填充离心洗涤后 CNTs 固体的比活度, 估算 CNTs 的填充量为 $m(\text{AgNO}_3):m(\text{CNTs})=0.55:1$ 。

本工作用放射性(^{125}I) NaI 和($^{110}\text{Ag}^m$) AgNO_3 溶液对氧化开口的碳纳米管进行了浸泡、洗涤和洗脱研究, HREM 观察和 EDS 研究显示, 用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。实验表明, 放射性核素示踪技术能有效地应用于 CNTs 的填充、释放等行为的研究。进一步的实验正在进行中。

致谢 感谢中国科学院物理研究所解思深研究员在热 CVD 生长碳纳米管的指导和帮助; 以及复旦大

学国家微电子材料与元器件微分析中心在 HREM 实验中给予的帮助与方便。

参考文献

- 1 Iijima S. Nature, 1991, **354**:56—58
- 2 Ajayan P M, Iijima S. Nature, 1993, **361**:333—334
- 3 Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, *et al.* Nature, 1993, **362**:522—525
- 4 Yosida Y, Oguro I. Appl Phys Lett, 1996, **68**:258—259
- 5 Sinha A K, Hwang D W, Hwang L P. Chem Phys Lett, 2000, **332**:455—460
- 6 Ajayan P M, Colliex C, Lambert J M, *et al.* Appl Phys Lett, 1994, **72**:1722—1725
- 7 Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, *et al.* Nature, 1994, **372**:159—162
- 8 陈贵如, 徐才录, 毛宗强, 等. 科学通报, 1999, **44**:1154—1157
CHEN Guiru, XU Cailu, MAO Zongqiang, *et al.* Chinese Science Bulletin, 1999, **44**:1154—1157

Filling carbon nanotubes with radioactive solution

WU Shengwei GUO Jinxue LI Yulan HUANG Xuan LI Wenxin

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Opened carbon nanotubes (CNTs) were immersed in radioactive (^{125}I) NaI and ($^{110}\text{Ag}^m$) AgNO_3 solutions, and then washing and elution were carried out. Observation with high-resolution electron microscopy (HREM) and X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) revealed that the soluble inorganic salt could be filled into CNTs by using the simple method described in this paper. The results indicate that radioactive tracing is an effective technique to study the filling and release behaviors of of CNTs.

Key words Carbon nanotubes, Filling, (^{125}I) NaI , ($^{110}\text{Ag}^m$) AgNO_3

CLC O615.12