

doi:10.3788/gzxb20174610.1029001

基于多角度动态退偏振光散射的短碳纳管测量

曹坤武, 杨晖, 陈晓荣, 刘宏业, 范彦平, 郑刚

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘 要: 基于多角度动态退偏振光散射的短碳纳米管测量方法, 通过对不同散射角度下测得的结果进行线性拟合, 减少了角度不准确产生的误差, 改善了测量系统的重复性. 研究了多角度动态光散射测量短碳纳米管基本原理, 搭建实验测量系统, 并基于光子计数卡以 LabVIEW 为平台开发了信号采集和处理系统, 采用标准短碳纳米管溶液对本测量方法进行了标定测试. 在散射角为 90° 、 100° 、 110° 、 120° 、 130° 和 150° 下对标准短碳纳米管样品的直径和长度进行了测量, 并且将测量结果与单角度 (90°) 测量法进行了比较. 实验结果表明: 直径和长度的多角度动态退偏振光散射法测量重复性误差分别为 6.27% 和 6.36%, 小于单角度测量法的重复性误差 (13.22% 和 12.45 %).

关键词: 颗粒测量; 光散射; 动态光散射; 退偏振光; 多角度; 短碳纳米管; 长径比

中图分类号: TN247; O436.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)10-1029001-6

Measurement of Short Carbon Nanotubes Based on Multi-angle Dynamic Depolarized Light Scattering

CAO Kun-wu, YANG Hui, CHEN Xiao-rong, LIU Hong-ye, FAN Yan-ping, ZHENG Gang
(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A measurement method of short carbon nanotubes by multi-angle depolarized dynamic light scattering is developed to reduce the measurement error from the inaccuracy of the scattering angle by linear fitting of the results at different angles. And the reproducibility of the measurement system is improved by this new method as well. The principle of multi-angle dynamic light scattering measurement of short carbon nanotube is studied, and an experimental measurement system is set up. The signal collecting and processing system is developed by LabVIEW based on a photon counting. The Calibration test is carried out by standard short carbon nanotubes suspensions. The measurement results of the diameter and the length of the samples at 90° , 100° , 110° , 120° , 130° and 150° are compared with that at the single angle (*i.e.* 90°). It shows that the repeatability error of the diameter and the length measured by the multi-angle depolarized dynamic light scattering method are 6.27 % and 6.36 % respectively, and better than those of the single angle method (*i.e.* 13.22 % and 12.45 %).

Key words: Measurement of particle size; Light scattering; Dynamic light scattering; Depolarized light; Multi-angle; Short carbon nanotube; Aspect ratio

OCIS Codes: 290.5850; 290.5855; 290.1990; 120.5820

0 引言

碳纳米管自被发现以来, 以其优异的特性成为很多研究领域的热点, 尤其是复合材料领域. 一般合成的碳纳米管比较长、相互缠绕且难以分散, 严重限制了碳纳米管在可控自组装、复合材料制备、能源催化及药物

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 11572201, 91634202) 和上海市教育委员会科研创新项目 (No. 15ZZ072) 资助

第一作者: 曹坤武 (1993-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为纳米颗粒测量. Email: 1034343130@qq.com

导师 (通讯作者): 杨晖 (1981-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电精密测试技术. Email: yanghui@usst.edu.cn

收稿日期: 2017-04-11; 录用日期: 2017-06-22

<http://www.photon.ac.cn>

载体等方面的进一步研究与应用^[1].短碳纳米管在溶剂中具有良好的分散性,增强了电气、光学、机械、热学等性能^[2],被广泛应用于电池电极、催化剂、储氢材料等复合材料中.短碳纳米管的这些特性与其直径和长度有着密切联系,比如:纳米流体导热性能和短碳纳米管的长度有关^[3];短碳纳米管的长度和分布决定了热导增强纳米管复合材料的热导率^[4].因此,对短碳纳米管的直径和长度的测量方法进行研究是具有重要意义.

目前,对短碳纳米管的测量主要采用显微成像法和共聚焦拉曼光谱测量法.显微镜成像是通过成像直接观察碳纳米管的形貌和尺寸,这种方法存在样品制备复杂、操作技术要求高、测量速度慢、以及价格昂贵等问题,因此不适合工业应用.共聚焦喇曼光谱测量法是研究碳纳米管微观结构的常用方法,可以用于测量纳米管直径^[5],但喇曼光谱法不能测量短碳纳米管的长度.

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)技术是一种可快速、准确地测量溶液或者悬浮液中生物分子和纳米颗粒的流体力学半径的方法^[6-9],然而传统的动态光散射法只是对偏振方向上散射光进行测量,得到颗粒平动系数,再计算出颗粒直径,但该技术无法测量短碳纳米管的长度.动态退偏振光散射(Dynamic Depolarized Light Scattering, DDLS)技术是近年来新出现的一种可测量颗粒二维信息的新方法,2000年,Lehner等实现了基于动态退偏振光散射技术对棒状颗粒的测量,实验结果显示颗粒长径比越大,退偏振散射光信号越弱,信噪比越大,测量结果误差越大^[10];2003年,Lima等用动态退偏振光散射方法测量了棒状和棉花纤维素纤维,实验结果显示对长径比72.5的海鞘纤维素纤维,由于信噪比较低,实验测量结果误差大于20%^[11];2009年,Hofmann等采用退偏振动态光散射的方法研究亚微米级的颗粒群的扩散特性,并且证明了相对显微镜法,退偏振动态散射光可以反映最真实的扩散特性^[12];2015年,M.Zimbone等采用退偏振动态光散射的方法对纳米银片长宽进行测量,在实验中使用数字相关器对信号进行处理,实验误差得到提高,误差范围在10%以内^[13].目前,动态退偏振光散射法一般是在单一角度下测量短碳纳米管,然而由于退偏振散射光极其微弱,受噪声干扰比较强,导致测量的实验重复性误差较大(10%左右).因此,动态退偏振光散射法在测量短碳纳米管上受到一定的限制.由于不同粒度的颗粒在不同散射角度下散射特性不同,多角度测量可以获取更多的颗粒粒径的信息.因此,多角度测量方法在测量多峰分布的颗粒系中得到了很好的应用.1987年,Cummins和Staples采用两个散射角度的动态光散射技术,并反演出了双峰分布颗粒粒度分布,证明了多角度动态光散射技术比单角度测量技术在反演双峰粒度分布具有明显优势^[14].1994年Wu等提出了一种光强限制的多角度光子相关光谱数据分析方法,获得了比单一角度动态光散射更准确的颗粒粒度分布^[15];2012年,刘晓艳、申晋等分别对不同单峰和双峰模拟分布的颗粒采用1、3、6和9个散射角度测量进行颗粒粒度分布反演,验证了测量结果的准确性与散射角度数量有关^[16].

在动态退偏振光散射技术中,由于单峰分布棒状颗粒(如短碳纳米管)的光强自相关函数衰减线宽跟散射矢量的平方存在线性关系,并且线性程度与短碳纳米管的平动系数和转动系数相关,根据这种特殊的关系,本文将多角度测量方法与动态退偏振光散射技术结合,对短碳纳米管的散射光进行测量,通过线性拟合分析得到短碳纳米管的转动系数和平动系数,进而计算出短碳纳米管的直径和长度.最后将结果与单角度动态退偏振光散射法对比验证.

1 基本原理

实验原理见图1,垂直方向的偏振激光经过透镜聚焦在样品池中,经过含有短碳纳米管的样品溶液发生散射.由于光在发生散射时只有很少部分光子的振动方向与入射方向垂直,退偏振散射光的光强比偏振散射光光强要弱很多.对于微弱光信号的采集,实验采用光子计数技术.在散射角 θ 处,散射光经过小孔,由沃拉斯顿棱镜将散射光分为偏振方向相互垂直的两束散射光(偏振方向与入射光相同的是偏振散射光 I_{VV} ,偏振方向与入射光垂直

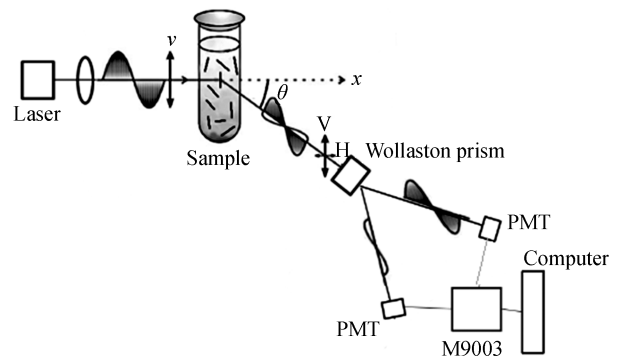


图1 实验原理

Fig.1 Schematic diagram of experiment

的是退偏振散射光 I_{VH}).光电倍增管分别将两束散射光信号转换成电脉冲信号.光子计数器对电脉冲信号计数,根据计数值计算偏振散射光与退偏振散射光的自相关函数,进而求出短碳纳米管的直径和长度.

散射光强的时间自相关函数 $g(\tau)$ 表达形式为

$$g(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t-\tau)dt = \langle n(t) \rangle \langle n(t-\tau) \rangle \quad (1)$$

式中, τ 为相关时间, $I(t)$ 和 $I(t-\tau)$ 分别是 t 时刻和 $t-\tau$ 时刻的散射光光强, $n(t)$ 和 $n(t-\tau)$ 是两时刻的光子计数器对散射光子的计数值.

在稀溶液中,短碳纳米管的偏振散射光光强自相关函数 $g_{\text{VV}}(\tau)$ 与退偏振散射光的光强自相关函数 $g_{\text{VH}}(\tau)$ 是一个指数衰减函数

$$\begin{cases} g_{\text{VV}}(\tau) = 1 + \exp(-2\Gamma_{\text{VV}}\tau) \\ g_{\text{VH}}(\tau) = 1 + \exp(-2\Gamma_{\text{VH}}\tau) \end{cases} \quad (2)$$

式中, Γ_{VV} 是偏振散射光光强相关函数的衰减速率, Γ_{VH} 是退偏振散射光光强相关函数的衰减速率. Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 与碳纳米管的平动系数 D_{T} 与转动系数 D_{R} 之间关系为

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{VV}} = D_{\text{T}}q^2 \\ \Gamma_{\text{VH}} = D_{\text{T}}q^2 + 6D_{\text{R}} \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中, q 为散射矢量,其计算表达式为

$$q = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0 \quad (4)$$

式(4)中, n 为溶液的折射率, λ_0 为入射光波长, θ 为散射角.

对于一定直径和长度的短碳纳米管,根据式(3)中 q^2 和 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 函数关系式可知, q^2 和 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 满足一个特定的线性关系,通过分析这种线性关系,容易得到短碳纳米管的平动系数 D_{R} 和转动系数 D_{T} .因此,在多个不同的散射角度 θ 下,测量短碳纳米管的偏振散射光信号 I_{VV} 与退偏振散射光信号 I_{VH} ,可以得到对应散射角度下的 Γ_{VV} 和 Γ_{VH} .通过线性拟合方法分析 q^2 和 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 的线性关系,得到短碳纳米管的平动系数 D_{R} 和转动系数 D_{T} .对于各向异性刚性、长径比为 20~50 之间的短碳纳米管,可以根据式(5)、(6)中平动系数 D_{R} 和转动系数 D_{T} 与短碳纳米管的直径 d 和长度 L 的关系,可以求出 d 和 L .

$$D_{\text{R}} = \frac{3k_{\text{B}}T \ln(L/d)}{\pi\eta_{\text{s}}L^3} \left[\ln\left(\frac{2L}{d}\right) + \ln 2 - 1 \right] \quad (5)$$

$$D_{\text{T}} = \frac{k_{\text{B}}T \ln(L/d)}{3\pi\eta_{\text{s}}L} \left[\frac{(L/d)^2 (\ln(L/d))^2}{(L/d)^2 (\ln(2L/d) + \ln 2 - 1) + 0.651((\ln(L/d))^2)} \right] \quad (6)$$

式(5)、(6)中 k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, η_{s} 是分散介质的粘度系数.

2 实验系统

2.1 实验样品

颗粒样品为 NTP 公司直径在 40~60 nm 之间、长度小于 5 μm 、纯度大于 95% 的标准短碳纳米管.将短碳纳米管颗粒样品滴入到稀释瓶中,然后用量筒测量出需要的蒸馏水,最后加入定量的蒸馏水稀释得到所需浓度的溶液,实验用短碳纳米管浓度大约为 2%.

2.2 硬件系统

实验系统如图 1,光源选用波长为 532 nm、功率为 100 W、偏振比 $>100:1$ 、功率稳定性 $<1\%$ (10 h) 的半导体激光器(Diode Pumped Solid State laser, DPSS).采用了日本滨松公司型号为 H8259-1 的光电倍增管模块(Photo Multiplier Tube, PMT), H8259-1 暗计数的最大值和典型值分别为 200 cps (Count per Second) 和 80 cps,对于波长 532 nm 的散射光信号, H8259-1 的计数灵敏度为 $3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{pW}^{-1}$.针对光电倍增管 H8259-1 输出脉冲为 30 nm,选择滨松公司的光子计数器 M9003,其门控时间为 50 nm.实验全程在暗室中进行,以减少杂散光的干扰.系统原始数据的测试精度主要由系统噪声决定,包括 PMT 暗噪声和杂散光.实际测量中,在加入待测短碳纳米管前,测量当前 PMT 计数值作为系统噪声,本系统的噪声值约为 200cps.

2.3 软件系统

实验基于 LabVIEW 平台开发了光子计数测量系统,软件流程图见图 2.首先根据实验的要求,在软件系统中设置光子计数器基本参数,如:门控时间、测量通道选择、数据长度等.设置完成后,开始采集信号.采集结束后,软件通过调用动态链接库从计算机内存中读取光子计数器对散射光信号的计数值并显示在主界面中.通过选择保存,可以保存计数值便于后续 Matlab 处理分析.

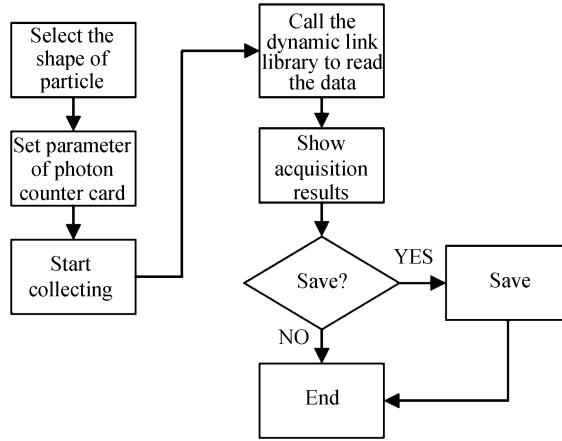


图 2 软件流程

Fig.2 The flow chart of software

3 数据及分析

图 3 是散射角 θ 为 90° 时,短碳纳米管的偏振散射光光强自相关函数 $g_{VV}(\tau)$ 与退偏振散射光的光强自相关函数 $g_{VH}(\tau)$ 的对数曲线图.根据式 (1),利用采集得到的偏振散射光和退偏振散射光计数值计算出 $g_{VV}(\tau)$ 和 $g_{VH}(\tau)$,并对 $g_{VV}(\tau)$ 和 $g_{VH}(\tau)$ 指数拟合得到衰减速率 Γ_{VV} 和 Γ_{VH} .从图 3 可以看出, $g_{VH}(\tau)$ 的衰减速率比 $g_{VV}(\tau)$ 的衰减速率快,这一结果和式 (3) 一致,因为 Γ_{VV} 是由短碳纳米管的平动系数 D_T 大小决定, Γ_{VH} 是由短碳纳米管的转动系数 D_R 和平动系数 D_T 共同决定.

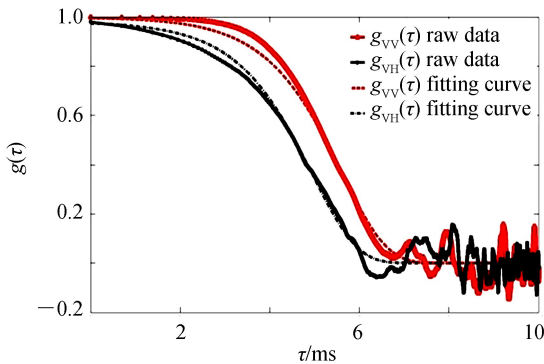


图 3 散射角为 90° 光强自相关函数对数曲线

Fig.3 The polarized(VV) and depolarized(VH) intensity autocorrelation at a scattering angle $\theta=90^\circ$

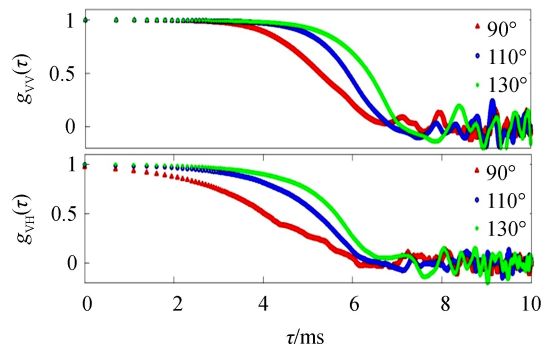
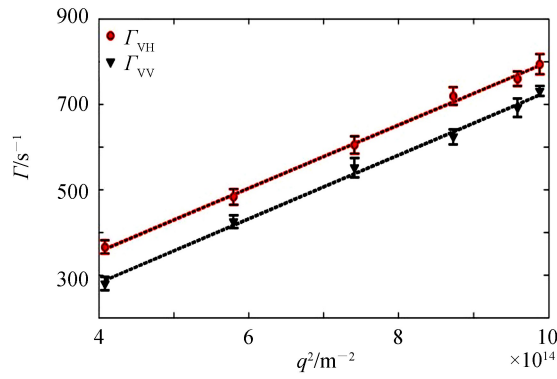


图 4 不同角度下的偏振散射光和退偏振散射光光强自相关函数对数曲线

Fig.4 The polarized(VV) and depolarized(VH) intensity autocorrelation at different scattering angles

图 4 是散射角在 90° 、 110° 和 130° 下,偏振散射光光强自相关函数 $G_{VV}(\tau)$ 与退偏振散射光的光强自相关函数 $G_{VH}(\tau)$ 的对数曲线图,从图 4 可以看出,当散射角 θ 不同时, $G_{VV}(\tau)$ 和 $G_{VH}(\tau)$ 的衰减快慢也不一样.因为当 D_T 和 D_R 一定时, Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 与 q^2 有着线性关系.随着散射角度 θ 变化,散射矢量 q 发生改变,从而 Γ_{VV} 和 Γ_{VH} 也随着发生变化.

图 5 是在散射角为 90° 、 100° 、 110° 、 120° 、 130° 和 140° 下, q^2 与 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 的线性拟合图,从图 5 可以发现,两条拟合曲线的斜率几乎一样, q^2 与 Γ_{VH} 的拟合曲线在上方.因为式 (3) 可以看出, q^2 与 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 的函数的斜率是一样,其大小等于平动系数 D_T ; q^2 与 Γ_{VH} 的拟合曲线在 y 轴上的截距等于转系数 D_R .从线性拟合

图5 Γ_{VV} 、 Γ_{VH} 与 q^2 关系Fig.5 Γ_{VV} and Γ_{VH} versus q^2 plot of short carbon nanotube obtain form VV and VH

图可以很快得到平动系数 D_T 和转动系数 D_R .再根据式(5)和式(6),计算得到短碳纳米管的直径 d 和长度 L .

重复10次测量实验,记录每次测量长度的和直径 L ,根据颗粒粒度测量的国标计算实验重复性误差 $R^{[17-18]}$ 为

$$R = \frac{S_{N-1}}{\langle x \rangle} \times 100\% \quad (7)$$

式中, N 为实验次数, $\langle x \rangle$ 为平均值, S_{N-1} 为标准偏差.

对样品溶液从多角度和单角度动态退偏振光散射(散射角为 90°)测量,测量结果见表1.

表1 多角度与单角度(90°)的实测结果Table 1 The result of Multi-angle and Singleangle(90°)

No.	Multi-angle Length/ μm	Diameter/nm	Single angle(90°) Length/ μm	Diameter/nm
1	1.25	39.11	1.66	39.11
2	1.12	42.72	1.32	58.23
3	1.37	43.48	1.23	41.36
4	1.42	42.25	1.61	60.34
5	1.29	45.17	1.18	38.12
6	1.30	41.53	1.31	42.56
7	1.32	38.94	1.52	57.63
8	1.28	42.51	1.19	39.89
9	1.31	37.98	1.63	57.50
10	1.37	37.25	1.68	61.23
Average value	1.30	41.11	1.43	49.60
Repeatability error	6.27%	6.36%	13.22%	12.45%

由于退偏振散射光信号非常微弱,受杂光干扰影响大,再者光电倍增管属于光电器件,工作时会产生暗电流,导致光信号转成电信号时掺杂了噪声,从而产生实验误差.在退偏振动态光散射法中,需要测量散射角度大小,对于单角度测量,测量角度误差对实验结果影响不可忽视.由于,对多角度中根据散射适量与散射光信号自相关函数的线性关系,通过线性拟合方法可以很大程度的减少角度误差对实验结果的影响.从表1中可以看到,多角度动态退偏振光散射法重复性误差在6%左右,明显低于单角度(散射角为 90°)测量的重复性误差.实验结果证明了采用多角度动态退偏振光散射法明显优于单角度动态退偏振光散射法.

4 结论

本文介绍了多角度动态退偏振光散射法基本原理,通过实验对直径范围为 $40\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 、长度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的标准短碳纳米管进行测量.实验结果证明:采用多角度动态退偏振光散射法对两个参数测量的重复性误差分别为6.23%和6.36%,这一结果明显优于单角度动态退偏振光散射法,证明了多角度动态退偏振光散射技术是一种快速、有效的短碳纳米管测量方法.

参考文献

- [1] 郑东东. 化学法截短碳纳米管及其作为锂离子电池负极材料的研究[D]. 中国科学院大学, 2013.
- [2] WU Zhuang-chun, CHEN Zhi-hong, DU Xu, *et al.* Transparent, conductive carbon nano-tube films[J]. *Science*, 2004, **305**(5688): 1273-1276.
- [3] CHEN Li-fei, XIE Qing-hua. Effect of carbon nanotube length on thermal conductivity of nanofluid[C]. Proceedings of the Academic Conference on heat and mass transfer in Chinese society of Engineering Thermophysics in 2008, 2009.
陈立飞, 谢清华. 碳纳米管长度对纳米流体导热性能的影响 [C]. 中国工程热物理学会 2008 年传热传质学学术会议论文集, 2009.
- [4] PULICKEL M, AJAYAN, JAMES M, *et al.* Nanotube composites[J]. *Nature*, 2007, **447**(28): 1066-1068.
- [5] HIURA H, EBBESEN T, TANIGAKI K, *et al.* Raman studies of carbon nanotubes[J]. *Nchemical Physics Letters*. 1993, **202**(202): 509-512.
- [6] 杨丽燕. 基于纳米颗粒动态光散射技术的离子与小分子的检测研究[D]. 湖南大学, 2012.
- [7] WANG Peng-jie, JIAN Shu-yu, WANG Chen-yuan, *et al.* Effect of different pre-treatment methods on size determination of casein nanoparticles by dynamic light scattering[D]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, **31**(14): 298-302.
王鹏杰, 简澍瑜, 王辰元, 等. 不同前处理条件对动态光散射检测酪蛋白胶束粒径的影响 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(14): 298-302.
- [8] YANG Hui, ZHENG Gang, WANG Jing-ya. Measurement of nano-particles by dynamic light scattering based on spectral estimation[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2010, **18**(9): 1997-2001.
杨晖, 郑刚, 王静雅. 用动态光散射现代频谱估计法测量纳米颗粒[J]. 光学精密工程, 2010, **18**(9): 1997-2001.
- [9] YANG Yi-feng, YANG Hui, ZHENG Gang, *et al.* Backscattering spectroscopy for sizing spherical sub-micron particles [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1652-1656.
杨依枫, 杨晖, 郑刚, 等. 用于亚微米颗粒测量的后向散射光谱法[J]. 光子学报, 2011, **40**(11): 1652-1656.
- [10] LEHNER D, LINDNER H, GLATTER O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rodlike particles using depolarized dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(4): 1689-1695.
- [11] LIMA M, WONG J, PAILLET M, *et al.* Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers[J]. *Langmuir* 2003, **19**(1), 24-29.
- [12] HOFFMANN M, Wagner CS, HARNAU L, *et al.* 3D brownian diffusion of submicron-sized particle clusters[J]. *ACS Nano*, 2009, **3**: 3326 - 3334.
- [13] ZIMBONE M, MESSINA E, COMPAGNINI G, *et al.* Resonant depolarized dynamic light scattering of silver nanoplatelets[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, **17**: 402.
- [14] CUMMINS P, STAPLES E. Particle size distributions determined by a multiangle analysis of photon correlation spectroscopy data[J]. *Langmuir*, 1987, **3**(6): 1109 - 1113.
- [15] WU C, UNTERFORSTHUBER K, LIKE D, *et al.* Determination of particle size distribution by the analysis of intensity-constrained multi-angle photon correlation spectroscopic data [J]. *Particle & Particle System Characterization*, 1994, **11**: 146-149.
- [16] LIU Xiao-yan, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* Angular dependence of dynamic light scattering[J]. *Acta Optical Sinica*, 2012, **32**(6): 0629001.
刘晓艳, 申晋, 朱新军, 等. 动态光散射技术的角度依赖性[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0629002.
- [17] 中华人民共和国国家标准. 粒度分析光子相关光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [18] TIAN Hui-xin, PENG Xiao, ZHU Xin-jun, *et al.* Soft sensing of particle size distribution in dynamic light scattering measurement[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, **24**(11): 2814-2820.
田慧欣, 彭晓, 朱新军, 等. 动态光散射颗粒分布软测量[J]. 光学精密工程, 2016, 24(11): 2814-2820.