

激光功率对多壁碳纳米管形貌和连接的影响

袁艳萍^{1,2}, 尚奕彤^{2,3}, 陈继民^{1,2}

(1. 北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124; 2. 北京工业大学北京市数字化医疗 3D 打印工程技术研究中心, 北京 100124; 3. 北京工业大学机械工程与应用电子技术学院, 北京 100124)

摘要: 为了研究了多壁碳纳米管的连接和表面形貌变化, 利用 1 064 nm 光纤激光辐照多壁碳纳米管对其进行连接, 并通过扫描电镜观测其连接现象. 通过改变激光功率密度和辐照时间, 研究其对碳纳米管的连接效果及其表面形貌改变. 结果表明: 激光功率密度对多壁碳纳米管的表面形貌和连接质量均有影响; 当激光总功率密度约为 90 W/cm² 时, 可观测到碳纳米管的连接; 由于热累积效应, 当激光总功率密度较高时, 激光诱导孔洞结构和纳米粒子在碳纳米管的壁管上大量出现, 碳纳米管的长径比也严重下降, 这对碳纳米管的应用极其不利.

关键词: 激光技术; 多壁碳纳米管; 纳米连接; 扫描电镜

中图分类号: U 461; TP 308

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2016)10-1446-05

doi: 10.11936/bjtu2015120077

Effects of Laser Power on Nano-welding and Morphology Changes of Multi-walled Carbon Nanotubes

YUAN Yanping^{1,2}, SHANG Yitong^{2,3}, CHEN Jimin^{1,2}

(1. Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Engineering Research Center of 3D Printing for Digital Medical Health, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. College of Mechanical Engineering and Applied Electronics Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In this study, the nanoscale welding and morphology changes of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were focused experimentally. After 1 064 nm fiber laser irradiation, MWCNTs can be welded together, which was observed by scanning electron microscope (SEM). Effects of laser power density and irradiation time on the welding and morphology changes of MWCNTs were investigated. Experiments show that nanoscale welding is achieved at a total power density of 90 W/cm². Due to the thermal accumulation, holes and nanoparticles are induced during higher total power density irradiation and aspect ratios of MWCNTs are strongly reduced.

Key words: laser technology; multi-walled carbon nanotubes; nanoscale welding; scanning electron microscope

自 1991 年日本科学家发现碳纳米管 (carbon nanotubes)^[1] 以来, 碳纳米管因其优异而又独特的结构, 以及机械、电学、光学、热学和化学性能得到了广泛的关注和应用^[2-3], 主要包括: 激光器^[4]、医疗

保健^[5]、能源生产和储存^[6]、纳米光电子^[7]等. 而这些具有优异性能的碳纳米管要实现最终的器件化、功能化和实用化必须利用能量束对其形貌和结构进行必要的、有目的性、准确的可控纳米加工, 而且碳

收稿日期: 2015-12-30

基金项目: 北京市科技创新项目 (Z141100002814011); 中国博士后科学基金面上项目 (71101011201501)

作者简介: 袁艳萍 (1985—) 女, 讲师, 主要从事激光先进制造、激光微/纳加工方面的研究, E-mail: ypyuan@bjtu.edu.cn

纳米管的各项性能依赖于其自身的结构和表面形貌。随着科学技术的发展,微小化和集成化的高度需求不仅需要纳米材料和纳米装置进行表面形貌和结构的精确加工,而且迫切需要对纳米装置以及纳米材料进行组装和连接,这也是所有纳米材料应用的基础,碳纳米管也不例外。

对碳纳米管的形貌/结构改变及其连接不管在工程应用中还是学术研究过程中都具有及其重要的意义。而碳纳米管之间以及碳纳米管与其他材料之间的连接方法和技术正在研究,如电子束或者离子束辐照进行纳米连接^[8-9]和超声波焊接^[10]等等。这些技术均是基于复杂昂贵的设备与精确的定位技术才能实现。激光因其加工热影响区小且无接触无污染等独特的优势在碳纳米管加工领域内具有非常广泛的应用,可通过激光辐照碳纳米管可对其进行结构改变和表面形貌控制,如聚结^[11]、大分子的连接^[12-13]、排序^[13]、聚合^[14]、碳纳米管之间的连接^[15-17]、长径比改变^[18-20]等。激光辐照引起碳纳米管的结构变化形成原因也有大量的报道,如碳纳米管吸收激光能量,致使碳-碳化学键的断裂^[14]和石墨层的卷曲或连接致使纳米粒子的产生^[19]等。

相关的理论和实验研究表明:碳纳米管的表面形貌和结构的改变主要依赖于激光加工的参数,而通过调整激光参数进而改变或者调控多壁碳纳米管的表面形貌的相关研究仍需进一步探索,因此,本文通过光纤激光辐照多壁碳纳米管对其进行连接,并通过改变激光功率密度和辐照时间探索多壁碳纳米管的表面形貌变化,该技术有望为碳纳米管提供一种简单经济实用的连接方法。

1 实验过程

实验中所使用的多壁碳纳米管直径为 60 ~ 70 nm、长度为 5 ~ 7 μm ,该样品可通过化学气相沉积法进行制备^[21]。碳纳米管由于直径很小,表面能较高,使其易团聚。因此,在实验过程中利用 0.1% Tri-ton X-100 分散液对多壁碳纳米管进行分散,分散均匀后将溶液滴至基底玻璃片表面,静置风干。

实验过程中,使用 1 064 nm 连续光纤激光(IPG Photonics, YLR-100-SM-AC)进行辐照多壁碳纳米管,激光功率可调节范围为 1 ~ 100 W。在实验中激光功率密度为 30、45、90 W/cm^2 。激光的光斑直径约为 5 μm ,在实验过程中,采用离焦辐照的方式进行加工。实验中使用的样品放置在密封箱内,其保护气为氮气。

2 结果与讨论

未经激光辐照的多壁碳纳米管样品的扫描电镜图像如图 1 所示。可清晰地观察到:碳纳米管的管壁完整、光滑且均匀,几乎无缺陷和破坏;其直径为 60 ~ 70 nm;具有较大的长径比,在碳纳米管互相重叠搭接部分,图像清晰,能够透过上层纳米管观测到底层纳米管的管壁结构。

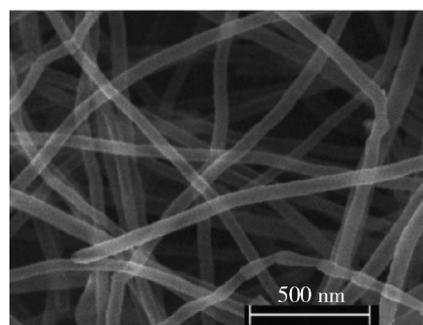


图 1 未经激光辐照的多壁碳纳米管扫描电镜图像
Fig. 1 SEM images of raw MWCNTs samples

经过功率为 30 W/cm^2 的激光辐照多壁碳纳米管样品的扫描电镜图像如图 2 所示。其中图 2(a) 的辐照时间为 3 s;图 2(b) 的辐照时间为 6 s。从图 2(a) 中可清晰地观测到:1) 管壁形貌与未经激光处理的样品管壁类似,均匀且无破坏现象;2) 多壁碳纳米管间外层管壁相互融合,搭接处的边界融为一体;3) 连接接头附近的多壁碳纳米管直径有一定改变。从图 2(b) 中可发现:1) 样品外观呈现出严重的破坏,管壁出现大量的孔洞;2) 在样品搭接处仍有连接现象的存在。

形成这种现象的原因如下:在激光辐照过程中,激光的能量首先由电子吸收,然后通过电子传递给碳原子,碳原子之间的相互碰撞会导致如管壁上的空穴对等辐照缺陷的产生。激光辐照 3 s 后,由于能量吸收导致温度上升并处在一个适宜的范围,使得辐照造成的外层碳-碳断键形成新的化学键^[14],进而在交叉的碳纳米管之间形成结构重组,形成新的石墨层^[17],进而达到碳纳米管之间的连接。而在激光持续辐照至 6 s 后,辐照能量的累积和断键的增多,使复杂缺陷结构的形成机会大大增加,如大型孔洞等,这些复杂结构致使碳纳米管之间仍然保持连接状态,但可能会使其形成的结构件或者装置的功能降低。

Kichambare 等^[14]利用 Nd:YAG 激光辐照碳纳米管,也观测到类似的实验现象,他们分析引起碳纳

米管结构变化的形成原因与本文实验分析结果一致. 研究结果发现: 激光功率为 30 W/cm^2 的 $1\ 064 \text{ nm}$ 激光辐照 3 s 可使碳纳米管之间形成较好的连接, 而辐照时间延长至 6 s 时, 易产生大量的缺陷结构产生, 但碳纳米管之间仍可形成连接.

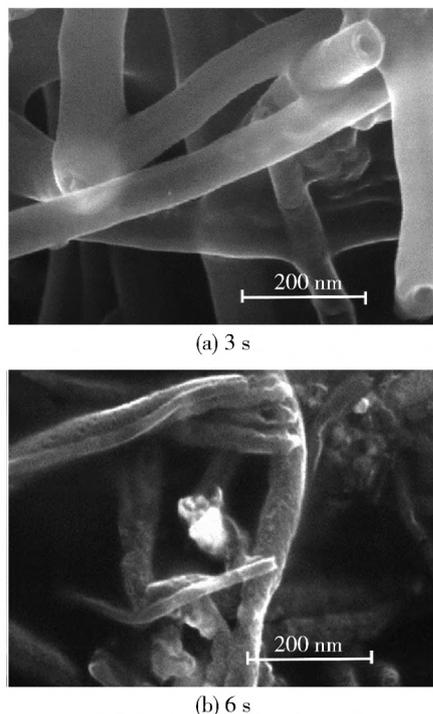


图2 功率密度为 30 W/cm^2 的激光辐照多壁碳纳米管扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of MWNTs samples after laser (30 W/cm^2 power density) irradiation

经过功率为 45 W/cm^2 的激光辐照多壁碳纳米管样品的扫描电镜图像如图3所示, 其中图3(a)的辐照时间为 2 s ; 图3(b)的辐照时间为 3 s . 对比观察图2(a)和图3(a)发现: 1) 碳纳米管的管壁均基本保持完整光滑, 也未发现破坏的痕迹; 2) 交叉的碳纳米管之间都形成连接. 但是图3(a)与图2(a)所示情况明显不同, 图3(a)中的碳纳米管发生了明显的弯曲. 因为激光功率密度的增加 (30 W/cm^2 增加至 45 W/cm^2) 使碳纳米管吸收的能量大大增多, 在断键缺陷的基础上形成五边形或者七边形等复杂缺陷结构, 其中五边形结构可使石墨层(连接碳纳米管的石墨层)形成正向弯曲, 七边形结构可使石墨层发生负向弯曲, 复杂结构的综合作用使碳纳米管发生严重弯曲^[22]. 从图3(b)中可发现: 1) 碳纳米管表面形成了明显的破坏, 尤其是管壁; 2) 形成了小型的孔洞结构, 但是碳纳米管之间仍然能够形成连接.

比较图2、3两种情况, 很容易发现: 激光功率密度和辐照时间对碳纳米管的连接及表面形貌均有很大的影响, 可通过改变激光功率和辐照时间对碳纳米管进行表面改性和结构调控.

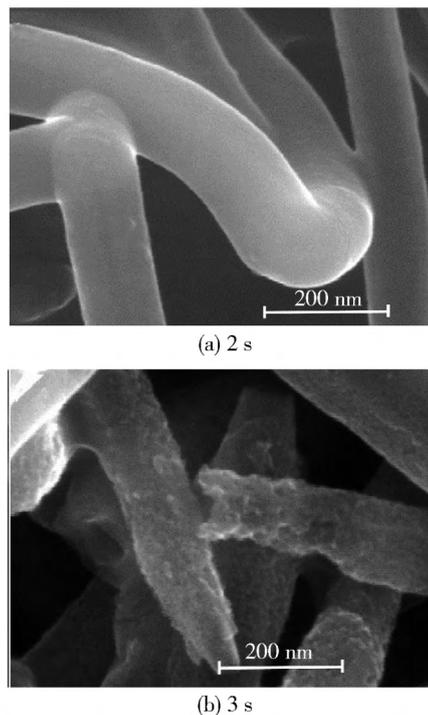


图3 功率密度为 45 W/cm^2 的激光辐照多壁碳纳米管扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of MWCNTs samples after laser irradiation with a power density of 45 W/cm^2

当激光功率密度增加至 90 W/cm^2 , 辐照时间减少至 $1 \sim 2 \text{ s}$ 便可以引起碳纳米管结构的改变. 经过功率为 90 W/cm^2 的激光辐照之后多壁碳纳米管样品的扫描电镜图像如图4所示, 其中图4(a)的辐照时间为 1 s , 图4(b)的辐照时间为 2 s . 从图4(a)可清晰地观测到碳纳米管的连接, 与图1相比, 不难发现碳纳米管也发生弯曲现象, 类似于图3(a)的碳纳米管的形貌改变. 从图4(b)中可清晰地观测到激光诱导产生的大型空洞和纳米粒子等, 与图1中未经激光辐照的碳纳米管样品相比, 经过 90 W/cm^2 光纤激光辐照 2 s 之后的样品长径比大大降低, 与图2(b)所示情况相似. 与经过 45 W/cm^2 光纤激光辐照 3 s 之后的样品(如图3(b)所示)相比, 样品有明显的断裂现象, 断裂现象的出现使碳纳米管样品长径比大大降低.

通过图2~4对比分析发现: 激光功率密度和辐照时间对多壁碳纳米管的表面形貌以及连接均有影响. 在激光功率密度较低的情况下, 易形成碳纳米

管之间的连接,且连接效果较好;在激光功率密度较高的情况下,易造成碳纳米管的弯曲,但仍可使其连接。此外,在激光总能量较低的情况下(见图 2(a)、图 3(a)和图 4(a)),易形成碳纳米管之间的连接,且对管壁结构的破坏很小;但引起的碳纳米管的结构变化不尽相同。其主要原因:较低的激光功率密度引起碳纳米管的局部温度变化及其梯度较小,且辐照时间相对变长有利于能量的传输和扩散。因此,碳-碳键的断裂数量及缺陷的多少均不相同,进而碳纳米管的表面形貌和连接均有明显区别。在激光能量较高的情况下,由于激光能量的累积,在碳纳米管表面易形成孔洞和长径比比小的结构,如纳米粒子等。

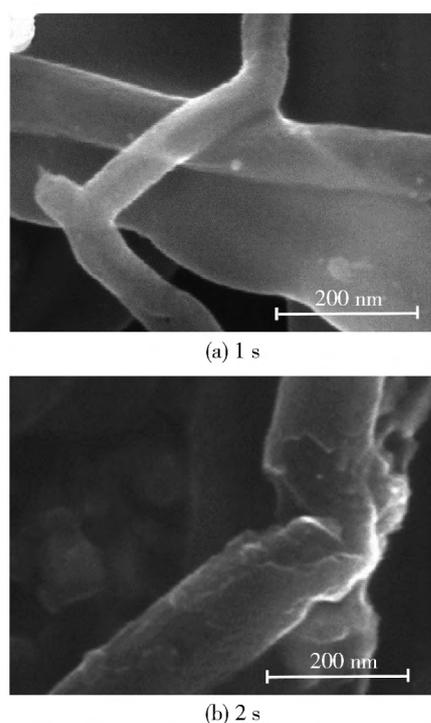


图 4 功率密度为 90 W/cm^2 的激光辐照多壁碳纳米管扫描电镜图像

Fig. 4 SEM images of MWCNTs samples after laser irradiation with a power density of 90 W/cm^2

3 结论

本文利用 1064 nm 的光纤激光辐照多壁碳纳米管对其进行连接,通过改变激光功率密度和辐照时间来探索其对多壁碳纳米管的表面形貌及连接质量的影响,并且通过扫描电镜对实验图像进行观察分析。实验结果表明:

1) 利用 1064 nm 光纤激光辐照多壁碳纳米管可实现其连接。

2) 在激光功率密度低的情况下,易形成碳纳米管之间的连接,且连接效果较好;在激光功率密度较高的情况下,易造成碳纳米管的弯曲,但仍可使其连接。

3) 总激光能量约 90 W/cm^2 时(如 30 W/cm^2 时辐照 3 s , 45 W/cm^2 时辐照 2 s , 90 W/cm^2 时辐照 1 s)能使多壁碳纳米管形成连接,但连接性能测试仍在研究当中。

4) 激光总能量过高,热累积效应导致碳纳米管的结构遭到严重的破坏,长径比严重降低,壁管出现孔洞等结构。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] 宋秋艳,陈根祥,谭晓琳,等. 基于单壁碳纳米管薄膜制备及其光学特性研究[J]. *激光技术*, 2014, 38(2): 181-185.
SONG Q Y, CHEN G X, TAN X L, et al. Preparation of single-walled carbon nanotubes film and its property [J]. *Laser Technology*, 2014, 38(2): 181-185. (in Chinese)
- [3] 严钢,刘之景,王克逸,等. 半导体单壁碳纳米管光电特性研究新进展[J]. *激光技术*, 2005, 29(2): 196-198.
YAN G, LIU Z J, WANG K Y, et al. Recent research progress of photoelectric characteristic of semiconducting single-walled carbon nanotubes [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(2): 196-198. (in Chinese)
- [4] 王勇刚,曲遵世,刘杰,等. 碳基吸收体被动锁模大功率皮秒激光器[J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0702001.
WANG Y G, QU Z S, LIU J, et al. High power picosecond lasers mode locked with carbon based absorbers [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(7): 0702001. (in Chinese)
- [5] DE VOLDER MICHAEL F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications [J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [6] EVANOFF K, KHAN J, BALANDIN A A, et al. Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(4): 533-537.
- [7] TSUKAGOSHI K, YONEYA N, URYU S, et al. Carbon nanotube devices for nanoelectronics [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2002, 323(1/2/3/4): 107-114.
- [8] GUO K W. A review of micro/nano welding and its future developments [J]. *Recent Pat Nanotechnol*, 2009, 3(1):

- 53-60.
- [9] KRASHENINNIKOV A V , NORDLUND K , KEINONEN J , et al. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B* ,2002 ,66(24) : 245403.
- [10] CHEN C X , LIU L Y , LU Y , et al. A method for creating reliable and low-resistance contacts between carbon nanotubes and microelectrodes [J]. *Carbon* , 2007 ,45(2) : 436-442.
- [11] TERRONES M , TERRONES H , BANHART F , et al. Coalescence of single-walled carbon nanotubes [J] , *Science* ,2000 ,288(5469) : 1226-1229.
- [12] STHAL H , APPENZELLER J , MARTEL R , et al. Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes [J] , *Phys Rev Lett* ,2000 ,85(24) : 5186.
- [13] CORIO P , SANTOS P S , PIMENTA M A , et al. Evolution of the molecular structure of metallic and semiconducting carbon nanotubes under laser irradiation [J]. *Chem Phys Lett* ,2002 ,360(5/6) : 557-564.
- [14] KICHAMBARE P D , CHEN L C , WANG C T , et al. Laser irradiation of carbon nanotubes [J]. *Mater Chem Phys* ,2001 ,72(2) : 218-222.
- [15] HU A , ZHOU Y , DULEY W W. Femtosecond laser-induced nanowelding: fundamentals and applications [J]. *Significance* ,2011 ,9: 10.
- [16] KIM S J , JANG D J. Laser-induced nanowelding of gold nanoparticles [J]. *Appl Phys Lett* , 2005 , 86 (3) : 033112.
- [17] 苏全双,陈继民,刘富荣. 1 064 nm 光纤激光辐照多壁碳纳米管的连接与破坏作用的研究[J]. *中国激光* , 2013 ,40: s103003.
- SU Q S , CHEN J M , LIU F R. Research on connection and destruction effect of multi-walled carbon nanotubes by 1 064 nm fiber laser irradiation [J]. *Chinese J Lasers* , 2013 ,40: s103003. (in Chinese)
- [18] LI Y B , WEI B Q , LIANG J , et al. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process [J]. *Carbon* ,1999 ,37(3) : 493-496.
- [19] MA R Z , WEI B Q , XU C L , et al. The morphology changes of carbon nanotubes under laser irradiation [J]. *Carbon* ,2000 ,38(4) : 636-638.
- [20] LI J X , FLORIAN B. The engineering of hot carbon nanotubes with a focused electron beam [J]. *Nano Lett* , 2004 ,4(6) : 1143-1146.
- [21] JOSE-YACAMAN M , MILI-YOSHIDA M , RENDON L , et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure [J]. *Appl Phys Lett* ,1993 ,62(2) : 202-204.
- [22] BANHART F. Irradiation effects in carbon nanostructures [J]. *Rep Prog Phys* ,1999 ,62: 1181-1221.

(责任编辑 杨开英)