

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0201-05

薄膜卷覆法连接双壁碳纳米管长丝接头的激光强化

龚涛, 张勇, 刘文今, 韦进全, 王昆林, 吴德海, 钟敏霖

(清华大学机械工程系先进材料成型制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 在已有的薄膜卷覆法连接一维双壁碳纳米管(DWNT)长丝的基础上,对连接接头进行了激光强化的实验研究。研究表明,在对接头通过一定强度电流的条件下,利用激光辐照的能量作用,可以使接头处的碳纳米管长丝之间在原来单纯的物理结合(即主要靠范德华力结合)的基础上,通过长丝内双壁碳纳米管管束之间的融合作用形成一定形式的C-C键结合,从而显著提高接头的强度。激光处理之后,接头的最高拉伸强度由处理前的189.5 MPa提高到335.6 MPa。

关键词 激光技术; 碳纳米管; 连接; 强化; 拉伸强度

中图分类号 TN253 **文献标识码** A

Laser Irradiation Reinforcement of the Joint Made by Bandaging Macro-Sized Double-Walled Carbon Nanotube Strands with Double-Walled Carbon Nanotube Films

GONG Tao, ZHANG Yong, LIU Wen-jin, WEI Jin-quan, WANG Kun-lin,
WU De-hai, ZHONG Min-lin

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Ministry of Education, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Based on the connection of macro-sized (centimeters long) double-walled carbon nanotube (DWNT) strands by bandaging their overlapped ends with DWNT films, the joint was reinforced through a current-assisted laser irradiation method. During the laser process, the structural transformation of the DWNT bundles inside the joint provided C-C bonds between the strands, which increased the strength of the joint. Tensile tests indicated that the joints reinforced by laser had relatively higher tensile strength with a maximum value of 335.6 MPa than that of the original ones (maximum value was 189.5 MPa).

Key words laser technique; carbon nanotube; connection; reinforcement; tensile strength

1 引言

碳纳米材料的研究是二十一世纪纳米科学发展中的热点之一,而碳纳米管由于其所具有的独特的力学^[1~4]和电学^[5,6]等性能,使得人们对于它在很多领域的潜在应用都产生了极大的兴趣。然而,由于大多数的碳纳米管产物只具有微观尺寸,这给碳纳米管的实际应用带来了很大的困难。因此,如何制备出具有宏观尺寸的碳纳米管结构,在宏观尺度下发挥碳纳米管的优异性能,是碳纳米管应用的关键技术之一。一

维碳纳米管宏观体的制备主要有两种方法:1)从制备着手,通过新的制备工艺和选择优化的工艺参数来直接制备出一维碳纳米管宏观体,目前采用氢电弧法^[7]和CVD法^[8,9]已经可以直接制备出厘米长度的单壁和双壁碳纳米管长丝;2)采用后处理的方法,即通过一定的手段将碳纳米管有序排列并使其首尾相连,组装成具有一定长度的一维碳纳米管宏观体。有纺丝法^[10~12]和流场排序法^[13,14]等。

尽管在一维碳纳米管宏观体的制备方面已经取

基金项目: 国家自然科学基金(50475013)及国家纳米科学中心资助课题。

作者简介: 龚涛(1979—),男,湖南张家界人,博士研究生,主要从事激光加工及碳纳米材料方面的研究。

E-mail: gongtao98@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 刘文今(1945—),男,湖南洞口人,教授,博士生导师,主要从事激光加工与成形制造方面的研究。

E-mail: liuwjdme@tsinghua.edu.cn

得了长足的进展,但是仍然存在着一些突出的问题: 1) 由于受工艺条件的限制,目前无法获得任意长度的一维碳纳米管宏观体;2) 目前制备出的一维碳纳米管宏观体只是简单的一维结构,如何制备出具有特殊结构要求(比如直径、性能局部变化)的一维碳纳米管宏观体,以及如何把一维碳纳米管宏观体组装成更加复杂的二维和三维结构,仍然是亟待解决的难题。

在以前的研究工作中,利用润湿的双壁碳纳米管薄膜在干燥过程中的收缩特性,采用薄膜卷覆的方法对双壁碳纳米管长丝进行连接,形成了具有优异电学性能和一定连接强度的接头。本文的研究工作是在这种物理结合(主要是范德华力作用)的基础上,在通电的条件下利用激光辐照的能量作用,在接头处形成一定形式的化学键结合(C—C键),从而提高接头的结合强度。

2 实验方法

2.1 材料

实验中所用的双壁碳纳米管长丝和薄膜采用文献[9]中所描述的方法进行制备,产物的长度约为10~30 cm。由于产物中双壁碳纳米管长丝的产率很低,在实验中所用的碳纳米管长丝是采用与制备双壁碳纳米灯丝^[15]类似的方法,用双壁碳纳米管薄膜制备出来的。在制备的过程中将双壁碳纳米管薄膜沿生长方向分离成长条,以确保制备出的长丝中碳纳米管束具有较好的排列[图1(g)]。用于包覆的双壁碳纳米管薄膜在使用前用H₂O₂进行72 h的纯化处理,并用去离子水洗净[图1(h)和(i)所示的就是纯化处理过的双壁碳纳米管薄膜的扫描电镜高分辨透射电镜照片]。薄膜的厚度为0.5~10 μm。

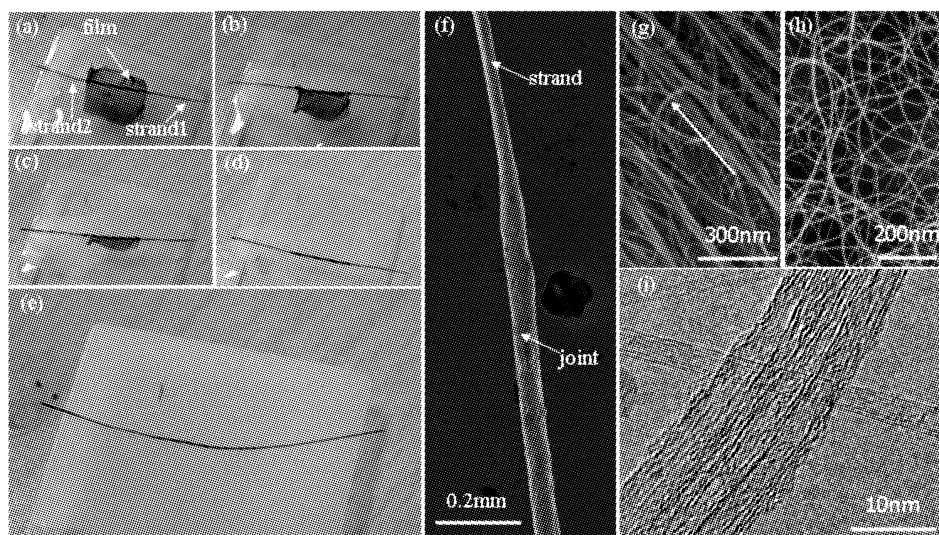


图1 (a)~(e) 包覆工艺的过程示意图; (f) 连接之后接头的宏观形貌; (g) 长丝中碳纳米管束的排列; 双壁碳纳米管薄膜的(h)扫描电子显微镜和(i)高分辨率透射电子显微镜照片

Fig. 1 (a)~(e) main stages of the bandaging process; (f) SEM image of the joint; (g) SEM image of the strand showing the orientation of DWNT bundles in it; (h) SEM and (i) HRTEM image of purified DWNT film

2.2 卷覆连接工艺

图1(a)~(e)所示的是采用的薄膜卷覆连接工艺的过程示意图。首先将双壁碳纳米管薄膜在去离子水中铺展开,用载玻片捞取。将两根双壁碳纳米管长丝的端部在薄膜上按搭接位置放好,首先用一侧的薄膜覆盖搭接的端部,然后逐渐卷起薄膜直到搭接的部分被完全包覆。等到薄膜上的水分完全蒸发之后,薄膜在表面张力的作用下会发生强烈收缩,从而把两根长丝的端部紧密地固定在一起形成连接。

2.3 接头的激光强化处理

接头的激光强化处理在如图2所示的真空装置中进行,装置的真空度为 10^{-3} Pa。实验中所用的激

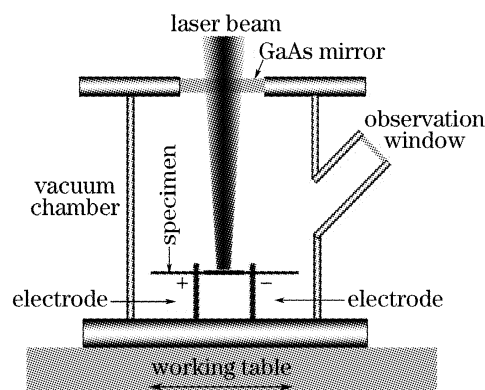


图2 激光处理接头的实验装置示意图

Fig. 2 Experimental set-up of the laser irradiation process
光器为25 W的封离型连续二氧化碳激光器,光斑

大小为 2 mm。在激光处理时,在接头中通入电流密度为 10^4 A/cm^2 的直流电流,利用电流的能量作用来增加碳原子的活性,从而增强激光处理的效果。采用线扫描的方式对激光光斑接头进行处理,扫描速度为 0.5 mm/s,处理时间为 5~30 min。

2.4 激光处理后接头的检测方法

采用 Instron 3365 拉伸实验机对接头的力学性能进行检测,检测前将长丝两端粘在硬纸片上以便于装卡。拉伸试样的标距长度为 3 cm,直径范围为 50~100 μm ,拉伸速率为 1 mm/min。在 Renishaw 2000 型拉曼光谱仪上对激光处理之后接头的拉曼光谱进行检测,分析激光处理后接头处碳纳米管的结构转变。同时,在高分辨透射电镜(JEOL JEM-2011)上对结构转变进行观察。

3 实验结果与讨论

3.1 激光处理后接头的力学性能

图 3 所示的是激光处理前后薄膜卷覆法连接双壁碳纳米管长丝接头的工程应力应变曲线,并与原始长丝的工程应力应变曲线进行对比。从图 3 中可以看出,未经激光处理的接头,在同样的应力作用下,其应变值要远远大于原始长丝。这主要是因为采用薄膜卷覆法连接的接头,其本质是一种物理结合,结合的强度主要由长丝之间以及长丝与薄膜之间的“摩擦力”(决定于管束之间的范德华力)来提供,因此结合强度相对较弱。在拉伸的过程中,接头的位移中有相当一部分是靠长丝之间的滑移来提供的,而不仅靠长丝的变形,这样计算出来的应变自然会大于仅靠变形提供位移的原始长丝。然而,对于激光处理之后接头,在同样的应力作用下,其应变只是稍大于原始长丝,而且在拉伸起始的阶段,其应变与原始长丝差不多完全一样,根据这段计算出来的弹性模量

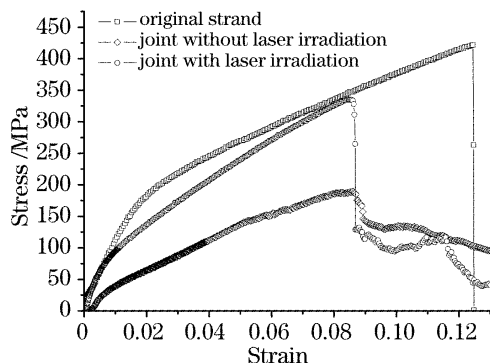


图 3 激光处理前后接头以及原始长丝的工程应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of the original strand and the joint with and without laser irradiation

(11.8 GPa)也几乎与原始长丝一样。这说明接头处的结合已经不完全是管束间范德华力的结合。

图 4 所示为是采用薄膜卷覆法连接的接头强度随激光辐照时间的变化情况。当激光辐照时间从 0 增长到 10 min 时,接头的平均强度也从 160.8 MPa 增加到 241.9 MPa,接头的最大强度则从 189.5 MPa 增加到 335.6 MPa,已经接近所用原始长丝的强度。而当激光辐照时间过长时($t=30 \text{ min}$),接头强度则会显著降低(平均强度为 149.4 MPa),甚至低于激光处理之前的平均强度。

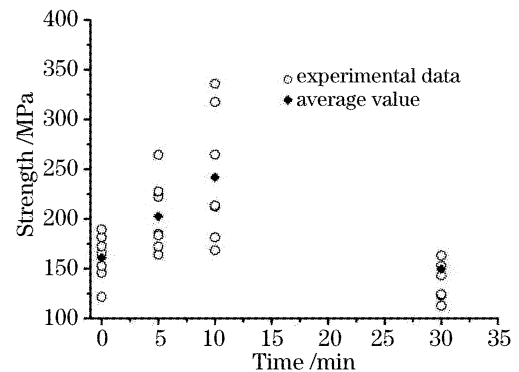


图 4 接头强度随激光辐照时间的变化

Fig. 4 Strength dependence of the joint on irradiation time

从以上的检测结果中可以看出,在一定的工艺条件下,激光处理可以显著提高接头的力学性能。

3.2 接头激光强化的机制研究

双壁碳纳米管性能的改变往往与其结构密切相关。因此从研究激光辐照后接头处碳纳米管的结构变化入手,来研究接头激光强化的机制。

3.2.1 激光处理后接头的拉曼光谱分析

双壁碳纳米管的结构可以由其拉曼光谱中的三种特征峰来表征:位于约 1590 cm^{-1} 处的 G 峰,位于大约 1320 cm^{-1} 处的 D 峰,以及位于 $100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的环呼吸振动模式(即 RBM 峰)。G 峰主要对应于构成双壁管管壁的石墨片层结构,而 D 峰的产生则与双壁管上存在的缺陷有关。因此通常用 G 峰和 D 峰的强度比 $I(G)/I(D)$ 来表征双壁碳纳米管的晶化程度,晶化程度越高,则比值越大。此外,通过对环呼吸振动模式峰的分析 and 计算,还可以推测出双壁碳纳米管的管径分布情况,管径和环呼吸振动模式峰的位置通常存在对应关系

$$D = 232.1/\omega_R, \quad (1)$$

式中 D 表示双壁碳纳米管的直径(内径或者外径),而 ω_R 为环呼吸振动模式峰的拉曼位移。

图 5 所示为经不同时间激光处理后接头的拉曼光谱。从图 5(a)中可以看出,随着激光处理时间的

增长,位于 280 cm^{-1} 和 253 cm^{-1} 处的环呼吸振动模式峰强度不断降低,最终完全消失。根据(1)式可以计算出对应于这两个峰的双壁碳纳米管的管径分别为 0.83 nm 和 0.91 nm ,并且为双壁碳纳米管的内径。因此,上述两个环呼吸振动模式峰的消失,说明这两种内径较小的双壁碳纳米管由于其结构的相对不稳定性,在处理过程中容易通过管壁的完全或者部分融合而逐渐消失,这与双壁碳纳米管高温处理时的现象非常类似^[16,17]。除此之外,其他环呼吸振动模式峰的位置在处理之后也有所偏移,说明对应的双壁碳纳米管的管径也发生了变化,这也可能是由于双壁碳纳米管的局部融合造成的。

除了环呼吸振动模式峰的变化外,在激光处理之后,接头处双壁碳纳米管的 G 峰和 D 峰也发生了明显的变化。从图 5(b)中可以看到,随着处理时间的增长,G 峰的强度不断降低,而且 $I(G)/I(D)$ 的比值也从处理前的 $28.7(t=0)$ 减小到 $12.4(t=30\text{ min})$ 。这说明由于双壁管之间发生了融合,在碳原子的重组过程中不可避免地引入了缺陷,这使得处理之后局部碳纳米管的晶化程度有所下降。

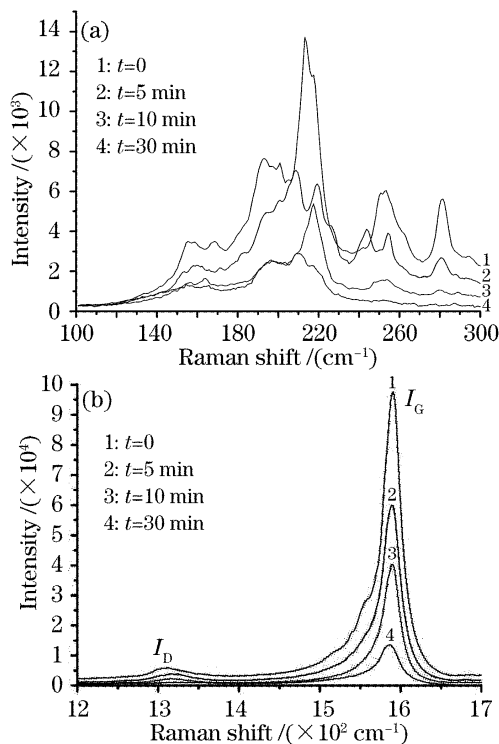


图 5 激光辐照不同时间后接头的(a) RBM 峰及 (b) G 峰和 D 峰

Fig. 5 Raman spectra of the joints under laser irradiation of different time show the difference of both (a) RBM peaks and (b) G and D peaks

3.2.2 激光处理后接头处碳纳米管的结构变化

从对激光处理后接头的拉曼光谱分析可以看

出,在激光处理之后接头处的双壁碳纳米管发生了明显的结构转变。这种结构转变可以通过对接头处双壁碳纳米管的透射电镜观察来证实。

图 6(a)和(b)分别为激光处理前后的接头处碳纳米管的透射电镜照片。通过对比可以发现,一部分双壁碳纳米管束在激光处理之后通过管壁的融合作用形成了多壁碳纳米管[图 6(a)中箭头 A 所示],还有一些则只是管束外层的双壁碳纳米管通过融合形成了一些多壁的石墨片层,而内部仍然保持了双壁碳纳米管的形态[图 6(a)中箭头 B 所示]。在激光处理过程中形成的多壁碳纳米管中,有一些的直径要明显大于原始的双壁碳纳米管束的直径。这说明这些多壁碳纳米管不仅可以由一根双壁碳纳米管束转变形成,也可以由彼此靠近的多根双壁碳纳米管束相互融合产生。

根据一些已经报道的研究结果^[16,17],双壁碳纳米管束的融合过程首先发生在相互靠近的双壁碳纳米管的外层之间,并且首先通过融合形成一些大直径的双壁或者单壁碳纳米管。然后,这些大直径的

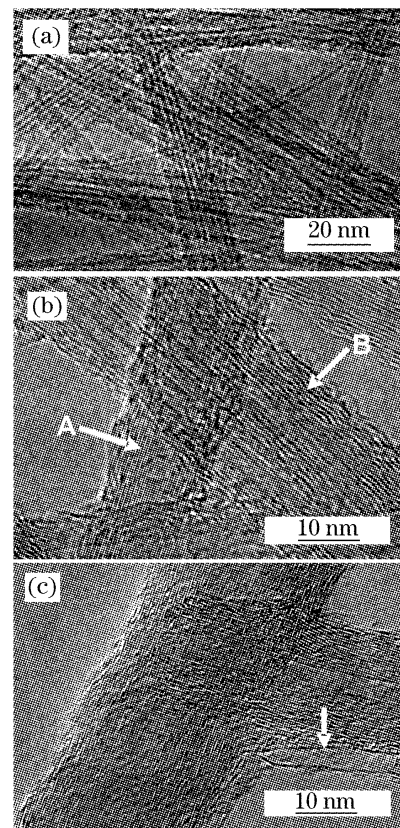


图 6 (a) 激光处理之前的双壁碳纳米管;(b) 激光处理之后通过双壁碳纳米管融合形成的多壁碳纳米管;(c) 在转变过程中形成的单壁碳纳米管结构

Fig. 6 Structure transformation from (a) DWNT bundles to (b) mutiwall carbon nanotubes after processing. (c) The single-walled structures created during coalescence sometimes remained after transformation

双壁或者单壁碳纳米管在能量的作用下分解成一些细小的石墨片,并通过这些石墨片的重新结合组成新的石墨片层,从而形成多壁碳纳米管的管壁。在转变后形成的多壁碳纳米管中,有时还可以发现一些转变过程中形成的单壁碳纳米管结构的痕迹[图 6(c)中箭头所示]。

3.2.3 接头激光强化机制分析

综合上述拉曼光谱分析以及透射电镜观察的结果可以发现,激光处理之后的接头,其内部的双壁碳纳米管结构发生了明显的变化。这种变化与接头强度的提高有着直接的关系。

未经激光处理之前,接头的强度主要依靠管束之间的范德华力来提供,这是一种比较弱的结合力。而激光处理之后,接头的强度得到了提高,这就意味着管束之间除了范德华力之外,又产生了某种其他形式的结合,即形成了 C—C 键的结合。这是因为双壁碳纳米管的结构转变,其实质是碳原子的活化和重新组合,也就是旧的 C—C 键的破坏以及新的 C—C 键的形成。在这个过程中,不同的碳纳米管之间通过碳原子的重新组合形成 C—C 键的结合是完全可能的,许多双壁碳纳米管融合形成一根多壁碳纳米管就是这样一个过程。正是由于长丝内部管束之间 C—C 键的形成,使得接头的结合强度得到了提高。而随着激光辐照时间的增加,形成 C—C 键数量的不断积累,结合的强度也会逐渐提高。但当辐照时间过长的时候,由于能量积累过大,碳纳米管的结构被破坏,使得接头的强度反而降低。

此外,通过对工艺参数的控制,可以在保持接头大部分双壁碳纳米管结构不变的情况下,使管束之间形成原子结合,从而在提高强度的同时保证接头的综合性能。比如,可以通过控制电流密度,使得管束只有在相互接触的地方才发生结构转变,因为管束之间接触的地方电阻比较大,电流的热效应更加明显。

4 结 论

1)采用激光处理之后,薄膜卷覆法连接接头的拉伸强度显著提高,平均强度从 160.8 MPa 增加到 241.9 MPa,最大强度则从 189.5 MPa 增加到 335.6 MPa,且随着辐照时间的增加而增加。但当激光辐照时间过长时,强度反而降低。

2)对激光处理之后接头的拉曼光谱分析表明,在电流辅助的激光能量作用下,双壁碳纳米管之间

发生融合,并且在一定程度上降低晶化程度。

3)对激光处理之后接头的高分辨透射电镜分析发现,一些双壁碳纳米管管束已经通过管壁融合完全或者部分转变成多壁碳纳米管。

4)激光处理后接头强度的增加是由于碳纳米管管束之间在原有的范德华力结合基础上,通过结构转变成了一些 C—C 键结合,从而提高了接头的强度。

参 考 文 献

- 1 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, **381**(6584): 678~680
- 2 Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, Charles M. Lieber. Nanobeam mechanics; elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997, **277**: 1971~1975
- 3 Salvétat J. P., G. Andrew D. Briggs, Jean-Marc Bonard *et al.*. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(5): 944~947
- 4 Yu M. F., Lourie O., Mark J. Dyer *et al.*. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. *Science*, 2000, **287**: 637~640
- 5 A. Yu Kasumov, R. Deblock, M. Kociak *et al.*. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 1999, **284**: 1508~1511
- 6 Z. K. Tang, L. Y. Zhang, N. Wang *et al.*. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2001, **292**: 2462~2465
- 7 C. Liu, H. M. Cheng, H. T. Cong *et al.*. Synthesis of macroscopically long ropes of well-aligned single-walled carbon nanotubes [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **12**(16): 1190~1192
- 8 H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu *et al.*. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands [J]. *Science*, 2002, **296**: 884~886
- 9 Jinqian Wei, Bin Jiang, Dehai Wu *et al.*. Large-scale synthesis of long double-walled carbon nanotubes [J]. *J. Phy. Chem. B*, 2004, **108**: 8844~8846
- 10 Jiang K. L., Li Q. Q., Fan S. S. Spinning continuous carbon nanotube yarns [J]. *Nature*, 2002, **419**: 801
- 11 Mei Zhang, Ken R. Atkinson, Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology [J]. *Science*, 2004, **306**: 1358~1361
- 12 Ya-Li Li, Ian A. Kinloch, Alan H. Windle. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis [J]. *Science*, 2004, **304**: 276~278
- 13 B. Vigolo, A. Penicaud, C. Claude *et al.*. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes [J]. *Science*, 2000, **290**: 1331~1334
- 14 Yan-Hui Li, Cailu Xu, Bingqing Wei. Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 483~485
- 15 Jinqian Wei, Hongwei Zhu, Dehai Wu. Carbon nanotube filaments in household light bulbs [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(24): 4869~4871
- 16 M. Endo, H. Muramatsu, Hayashi F. *et al.*. Atomic nanotube welders; boron interstitials triggering connections in double-walled carbon nanotubes [J]. *Nano. Lett.*, 2005, **5**(6): 1099~1105
- 17 Morinobu Endo, Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu *et al.*. Coalescence of double-walled carbon nanotubes; Formation of novel carbon bicables [J]. *Nano. Lett.*, 2004, **4**(8): 1451~1454