

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0210-04

# 紫外激光辐照对碳纳米管形态的影响

张 勇, 龚 涛, 刘文今, 钟敏霖, 吴德海

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

**摘要** 采用波长为 355 nm 的紫外激光对双壁碳纳米管(DWNTs)长丝进行了辐照实验并用扫描电镜、透射电镜和拉曼光谱进行了检测。在紫外激光作用下,随着激光能量不同,双壁碳纳米管长丝内发生了一定的形态变化。入射激光能量为  $10^3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$  数量级时双壁碳纳米管长丝中的变化最为明显。当入射激光能量在此数量级以下时,双壁碳纳米管中的结构变化较小,主要出现了一些团聚的铁颗粒;激光能量达到该数量级时,产生了大量铁颗粒,部分双壁碳纳米管转化为碳纳米葱;激光能量超过此数量级时,铁颗粒减少而碳纳米葱增多,尺寸增大。

**关键词** 激光技术; 紫外激光; 双壁碳纳米管; 形态变化

**中图分类号** TN253 **文献标识码** A

## Influence of Ultraviolet Laser Irradiation on the Morphology Change in Carbon Nanotubes

ZHANG Yong, GONG Tao, LIU Wen-jin, ZHONG Min-lin, WU De-hai

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Double-walled carbon nanotubes (DWNTs) are irradiated by ultraviolet laser. Scanning electronic microscope, transmission electronic microscope and Raman spectroscopy are used to detect the morphology change in the DWNTs. It was found that carbon onions and Fe particles formed after laser irradiation. The morphology and component of these particles are dependent on the laser energy input. As energy input increased from  $10^0 \sim 10^7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$ , carbon onions keep growing, while size of Fe particles firstly grows and then reduces with the turning point at  $10^3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$ .

**Key words** laser technique; ultraviolet; double-walled carbon nanotube; morphology change

### 1 引 言

碳材料存在着很多同素异形体,如石墨、金刚石、 $\text{C}_{60}$ 和碳纳米管<sup>[1]</sup>等。在一定的条件下,这些同素异形体之间可以发生转换。将炭隔绝空气加热 2000 °C 以上可以转变为石墨,而在超高压条件下,石墨可以转变为金刚石。碳—碳键是自然界中已知的最强的化学键之一,打开碳—碳键需要很高的能量。采用高能源照射打开碳—碳键,使碳原子进行重新排列,从而形成新的结构,是人们普遍采用的方法。

激光作为一种高能源,已在科学研究中广泛使用。用  $\text{CO}_2$  激光照射含有催化剂颗粒的石墨棒,可

以产生碳纳米管<sup>[2]</sup>。碳纳米管可以看成是由石墨层片卷曲而成的同心管状结构,具有较大的长径比,其稳定性不如石墨。Wei 等<sup>[3]</sup>将碳纳米管置于铁基体上用  $\text{CO}_2$  激光进行表面处理时发现,在  $\text{CO}_2$  激光作用下,碳纳米管可以转化成金刚石,纳米颗粒以及其他一些结构。而在合适的激光参数下,碳纳米管经过激光处理后也可能不发生任何改变,同时夹杂于碳纳米管产物中的非晶碳<sup>[4]</sup>和催化剂颗粒<sup>[5]</sup>则被去除。由于手性的不同所产生的碳纳米管的选择性破坏也已有报道<sup>[6]</sup>。由此可见,碳纳米管在激光作用下的行为是随着激光参数的变化而变化的。在以前面所提

**基金项目:** 国家自然科学基金(50475013)和高等学校博士学科点专项科研基金(20060003071)资助课题。

**作者简介:** 张 勇(1981—),男,湖北武汉人,博士研究生,主要从事激光处理碳纳米材料方面的研究。

E-mail: yongzhang03@mails.thu.edu.cn

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

E-mail: liuwjdme@mails.thu.edu.cn

的研究中均发现,激光功率密度是影响碳纳米管结构变化的主要因素。当功率密度较小时,碳纳米管可能不发生任何变化,也可能熔合在一起;当功率密度较大时,碳纳米管可能变成其他结构,甚至被烧损。

双壁碳纳米管(DWNTs)是碳纳米管的一种,可以看成是最少层数的多壁碳纳米管,但同时其直径接近单壁碳纳米管,故而双壁碳纳米管的特性介于多壁碳纳米管和单壁碳纳米管之间,同时也具有一些不同这二者的性质。

本文采用波长为 355 nm 的紫外激光对双壁碳纳米管长丝进行了辐照,研究了不同激光参数作用时双壁碳纳米管的结构变化。

## 2 实验方法

实验中所用的双壁碳纳米管长丝采用卧式浮动催化裂解法制取<sup>[7]</sup>。将二茂铁和少量硫(铁与硫的原子比为 100:12)溶于二甲苯中,配成浓度为 0.1g/mL 的溶液。将该溶液通过毛细管输入到石英管中,采用流量分别为 500 sccm 和 2000 sccm 的氢气和氩气作为载气。反应区温度为 1180 °C。采用该方法制得的产物为双壁碳纳米管长丝和双壁碳纳米管薄膜。图 1 是双壁碳纳米管束顶端的高分辨透射电镜(HRTEM)照片。从图中可以清楚地看到双层的管壁结构。

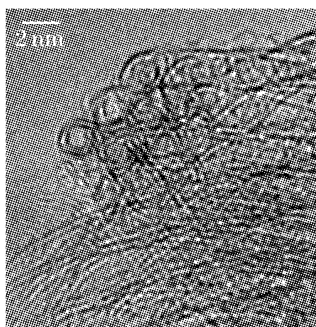


图 1 双壁碳纳米管的高分辨透射电镜照片

Fig. 1 HRTEM image of a DWNTs bundle tip

实验所用的激光系统为 Lambda Physik 公司制造的三倍频脉冲Nd:YAG激光器,其输出波长为

355 nm。实验中,激光光斑直径为 4 mm,扫描速度为 3 mm/s,沿双壁碳纳米管长丝的方向扫描 10 遍。整个实验在氩气保护下进行。激光功率密度变化范围从  $10^0 \sim 10^4$  W/cm<sup>2</sup>,由于该激光系统的输出功率与脉冲频率相关,所以采用线能量来表征激光的输出。经过反复实验,发现双壁碳纳米管对某些激光参数较为敏感,具体见表 1。

表 1 激光功率参数

Table 1 Laser parameters in our experiment

Sample	Power /mW	Frequency /Hz	Energy input /( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{mm}$ )
1	1	1	$7.96 \times 10^0$ *
2	40	75	$7.96 \times 10^3$
3	2000	2500	$1.33 \times 10^7$

\* 此时的扫描速度为 1 mm/s。

## 3 结果及讨论

图 2 是双壁碳纳米管经过激光辐照前后的扫描电镜(SEM)照片。从图 2 可以看出,经过激光辐照后,双壁碳纳米管长丝内部的形貌发生了改变。部分双壁碳纳米管未见明显变化,部分双壁碳纳米管的形态已发生明显改变。原始的长丝中,管束缠绕处存在着夹杂物,为非晶碳和催化剂颗粒团聚在一起而成[图 2(a)];样品 1 中,存在着大量的白色颗粒,其尺寸明显大于原始态产物中的夹杂物,如图 2(b)所示;样品 2 中,白色颗粒的数量进一步增多,且尺寸增大,双壁碳纳米管隐约可见;样品 3 中,同样也存在着大量的颗粒。对图 2(c)中的颗粒进行能谱分析后发现,颗粒大部分为铁颗粒,是激光处理过程中催化剂颗粒(铁)发生熔合所形成的,故而其尺寸比原始的催化剂颗粒要大。而对图 2(d)中的颗粒进行能谱分析后发现,当中存在部分铁,其他大量的颗粒为碳元素组成。从形态上看,这些颗粒多为球形,表面光滑,不是非晶碳,而是在激光作用下由双壁碳纳米管转化而成的碳纳米葱。

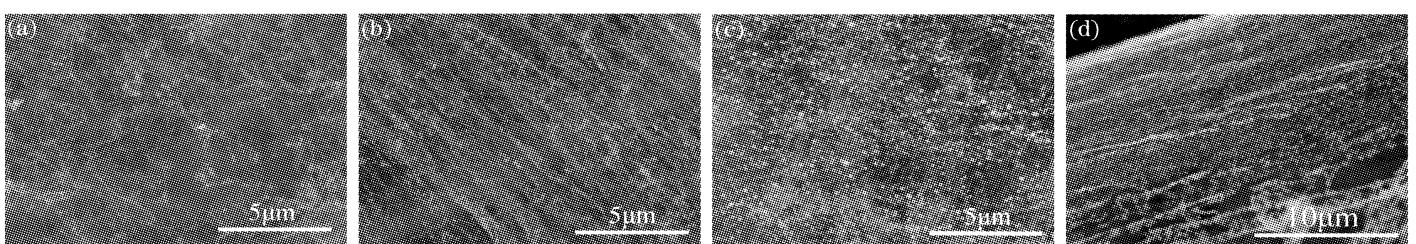


图 2 激光辐照前后双壁碳纳米管长丝中的形态变化。(a)激光辐照前;(b)样品 1;(c)样品 2;(c)样品 3

Fig. 2 Morphology change in DWNTs strand before (a) and after UV laser irradiation, sample 1(b), 2 (c) and 3 (d)

为了对样品形貌做进一步分析,进行了透射电镜(TEM)观察,如图3。图3(a)中的黑色颗粒为铁颗粒,其中部分铁颗粒的外表面还包裹着非晶碳,部分表面光滑,无包裹层,说明在铁颗粒熔合的过程中,与其混杂的非晶碳得到了一定的去除。图3(b)中的黑色颗粒为铁颗粒,其直径明显大于图3(a)中

的铁颗粒,大部分在150~200 nm左右,且表面光滑。与碳纳米葱(图中白色箭头所示)相比,由于铁的原子序数大,其衬度要明显高于前者。图3(c)中的颗粒是碳纳米葱,多为团聚状,其中较大的碳纳米葱的平均直径约为100 nm,而铁颗粒则较少且尺寸较小。这与前面扫描电镜下观察的结果是一致的。

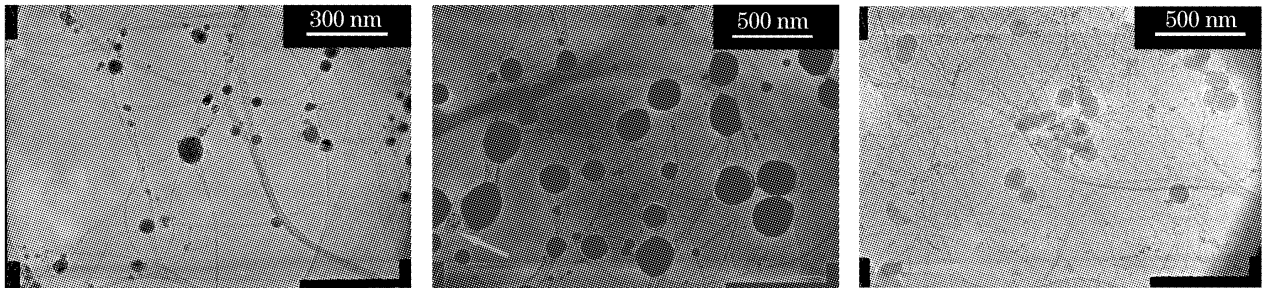


图3 激光辐照前后双壁碳纳米管长丝中的形态变化(透射电镜照片)。(a) 样品1; (b) 样品2; (c) 样品3

Fig. 3 Morphology change in DWNTs strand before and after UV laser irradiation (TEM image)

经过以上分析后可以发现,双壁碳纳米管长丝经过紫外激光辐照后,其内部形态的变化是与激光的线能量密切相关的。当激光能量很小时( $7.96 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$ ),变化不是特别明显;当激光能量增大到 $7.96 \times 10^3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$ 时,产生了较多的颗粒状物质,且主要为铁颗粒,较少的部分是碳纳米葱;而当激光能量增大到 $1.33 \times 10^7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$ 时,产生了大量的碳纳米葱,其尺寸要远大于激光能量小时所产生的碳纳米葱。随着激光能量的增加,碳纳米葱的直径也随之增加,而铁颗粒的尺寸则经历了先增大后减小的过程。

另外,由于拉曼光谱能够直接反映碳纳米管的结构信息,对激光辐照后的样品也进行了拉曼光谱分析。图4所示的是双壁碳纳米管原丝和样品3的拉曼光谱。波数在 $400 \text{ cm}^{-1}$ 以内的峰值对应着碳纳米管的环呼吸振动模(RBM),可以直接计算出双

壁碳纳米管的直径。图4(b)中,可以清楚地分辨出环呼吸振动模峰,同时,从环呼吸振动模峰的波数值来看,激光处理前后略有变化,但不明显,说明激光处理后还大量存在着双壁碳纳米管,这与电镜结果相符。原丝中位于1319.8和1589.4的两个峰分别为缺陷峰(D峰)和石墨峰(G峰),是碳纳米管的特征峰。对比图4(a)和图4(b),激光处理后D峰变化不明显,而G峰发生了一定的位移。对于其他样品,D峰与G峰均发生了位移。这是由于新生成了碳纳米葱,其石墨片层结构和缺陷程度与碳纳米管存在差异,从而对样品的拉曼光谱产生了影响。同时,G峰强度与D峰强度的比值 $I_G/I_D$ 可以用来定性表征样品的晶化程度。 $I_G/I_D$ 越大,样品的晶化程度越好。激光处理前后 $I_G/I_D$ 的值分别为44.2和48.7,表明经过紫外激光辐照后,样品仍具有很好的晶化程度。

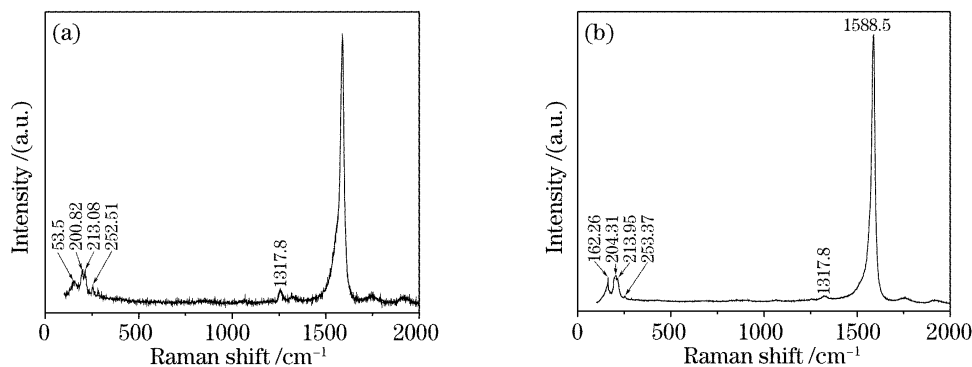


图4 激光辐照前后双壁碳纳米管长丝的拉曼光谱。(a) 原丝; (b) 样品3

Fig. 4 Raman spectra of DWNTs strand before and after UV laser irradiation. (a) as-prepared DWNTs; (b) sample 3

## 4 结 论

1) 在紫外激光作用下,双壁碳纳米管长丝内部发生了形态变化,部分双壁碳纳米管转化成了碳纳米葱,原始的铁催化剂颗粒的形状也发生了改变;

2) 随着激光线能量的增加,所生成的碳纳米葱的直径也随之增大,而铁颗粒的尺寸则先增大后减小,当线能量为  $7.96 \times 10^3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{mm}$  时达到最大值。

**致谢** 感谢韦进全博士在成文过程中的讨论与帮助。

## 参 考 文 献

1 Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**(7): 56~58

- 2 Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev *et al.*. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, **273**(5274): 483~487
- 3 B. Wei, J. Zhang, J. Liang *et al.*. Carbon nanotubes transfer to diamond by laser irradiation [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**(5): 402~403
- 4 Xiaodong Bai, Dan Li, Dong Du *et al.*. Laser irradiation for purification of aligned carbon nanotube films [J]. *Carbon*, 2004, **42**(10): 2125~2127
- 5 J. S. Kim, K. S. Ahn, C. O. Kim *et al.*. Ultraviolet laser treatment of multiwall carbon nanotubes grown at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(10): 1607~1609
- 6 Houjin Huang, Rynichiro Maruyama, Kazuhiro Noda *et al.*. Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(14): 7316~7320
- 7 Jinqun Wei, Bin Jiang, Dehai Wu *et al.*. Large-scale synthesis of long double-walled carbon nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(26): 8844~8847