

激光轰击过程中纳米碳管复合光限幅材料组成及结构的演变研究

郑 婵, 甄 啸, 冯 苗, 詹红兵*

福州大学材料学院, 福建 福州 350002

摘 要 光限幅材料在激光轰击过程中的稳定性将在很大程度上决定其实用化价值。文章采用红外(IR)光谱、拉曼(Raman)光谱、透射电子显微镜(TEM)及孔结构分析等测试方法对纳米碳管(CNTs)复合光限幅材料在激光轰击过程中组成、结构的演变进行跟踪研究。结果表明,在强激光轰击下,复合体系中二氧化硅(SiO_2)基质的组成未发生显著改变且网络结构趋于完整,具有较好的稳定性。掺杂CNTs石墨化程度提高, SiO_2 凝胶玻璃基质对其起一定的保护作用。轰击过程产生的热效应使得 SiO_2 颗粒长大,由其堆积而成的孔随之增大。

主题词 纳米碳管; 复合光限幅材料; 组成; 结构; 激光轰击

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1794-04

引 言

纳米碳管(CNTs)是继 C_{60} 之后碳材料的又一重大发现,它可视为由二维石墨烯片层卷积而成,其理想结构是六边形碳原子网格围成的无缝中空管体,两端由半球形的大富勒烯分子罩住。CNTs的特殊结构使其具有优异的电学、力学、场发射及存储性能,可应用于电子、机械、医药、能源、化工等诸多高技术领域而成为物理、化学、材料、生物等学科的研究热点^[1-7]。

理论计算及初步研究表明,CNTs还具有较高的非线性光学系数,在水或乙醇等有机溶剂中具有良好的光限幅性能^[8-11]。但液相体系存在着难以器件化的局限,故CNTs在固相体系中的引入及其复合后性能的研究成为必要,尤其是CNTs在具有较高透明性和稳定理化性能的无机玻璃基质中的引入。但因CNTs在高温下极易氧化,难以采用传统的熔制法制备其复合无机玻璃,溶胶-凝胶法因其低温制备工艺而使这种复合在常温、常压成为可能。

我们在前期工作中采用溶胶-凝胶法成功制备了CNTs复合二氧化硅凝胶玻璃,证明其光限幅效应相对于CNTs液相体系有一定程度的提高,但对其在激光轰击下的稳定性尚未研究^[12]。而作为激光防护材料必须在强激光的连续轰击下工作,因此CNTs复合体系在此过程中组成和结构的演变将在很大程度上决定其实用化前景。为此,本文采用红外(IR)光谱、拉曼(Raman)光谱、透射电子显微镜(TEM)及孔

结构分析等测试方法对CNTs复合光限幅材料在激光轰击过程中组成、结构的演变进行了跟踪研究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

SiO_2 凝胶玻璃基质采用溶胶-凝胶法由正硅酸乙酯(TEOS)水解缩聚获得,先驱液中TEOS, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, H_2O 的摩尔数比为1:4:4。CNTs(纯度大于95%,由深圳纳米港有限公司提供)通过分散于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)进而引入先驱液中,DMF可以同时起到控制干燥助剂的作用,其体积为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的三分之二。为使复合凝胶玻璃在紫外-可见光区的线性透过率为70%,CNTs的掺杂量为每mol SiO_2 78mg CNTs。

依次量取TEOS, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和CNTs在DMF中的分散液,超声振荡5min使其混合均匀后加入水及催化剂,调节混合液的pH值为2。继续超声振荡30min,待TEOS充分水解缩聚后量取适量倒入有机培养皿中,室温陈化。经过数月时间,样品的失重已不明显,即成CNTs复合凝胶玻璃。样品呈浅黑色,表面平整光滑,无不均匀析出,厚度为1.7mm。

为跟踪研究CNTs复合凝胶玻璃在激光轰击过程中组成、结构的演变,对样品进行了激光轰击实验,采用的能量密度依次为5, 10及 $30\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$,轰击次数均为3次。

1.2 样品组成的表征

采用IR光谱与Raman光谱表征CNTs复合凝胶玻璃的

收稿日期: 2005-06-26, 修订日期: 2005-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50472001)和教育部科研重点支持项目(204070)资助

作者简介: 郑 婵,女,1979年生,福州大学材料学院博士研究生 * 通讯联系人

组成。其中 IR 光谱的测试采用美国 PE 公司 FTIR spectrometer spectrum 2000 型红外光谱仪。样品采用压片法制备,即将适量固体粉末样品与 KBr 在红外灯下研磨混合,于一定压力下保持若干分钟制成半透明薄片。Raman 光谱的测试采用 Nicolet 公司 Almega 型拉曼光谱仪进行,激光波长为 514 nm。实验时将样品磨至粉末状后放在单晶硅片上直接测量。

1.3 样品结构的表征

采用 TEM 与孔结构分析表征 CNTs 复合凝胶玻璃的结构。TEM 采用日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜,工作电压为 200 kV。将样品研磨至粉末状后超声分散于无水乙醇中,取少量覆盖在铜网膜上,待溶剂挥发后直接用于观察。孔结构分析采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010M 型比表面积、孔径测定仪,低温(77 K)氮气吸附法测试。测试前样品需在 120 °C 脱气 10 h。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 复合凝胶玻璃组成在激光轰击过程中的演变

图 1 为激光轰击后 CNTs 复合凝胶玻璃的 IR 光谱。因 CNTs 在红外光区没有明显的特征吸收,图 1 显示的实际上是 SiO₂ 凝胶玻璃基质的特征吸收。其中 465, 796 和 1 089 cm⁻¹处归属于 Si—O—Si 的特征吸收,970 cm⁻¹处归属于 Si—OH, 1 664 和 3 452 cm⁻¹对应于吸附水的吸收,746, 667 和 552 cm⁻¹为电子结构缺陷引起^[13]。由图可知,随着激光轰击能量密度的增加,水、Si—OH 及结构缺陷的吸收峰强度均逐渐减弱,说明 SiO₂ 凝胶玻璃基质网络渐趋完整,这是由于受激光轰击区域温度迅速升高所产生的热效应使复合体系中残余的水和醇迅速挥发及网络结构调整所致。同时, Si—O—Si 的特征峰无明显变化,说明在高功率脉冲激光轰击下 SiO₂ 基质的组成未发生明显改变,表明其作为 CNTs

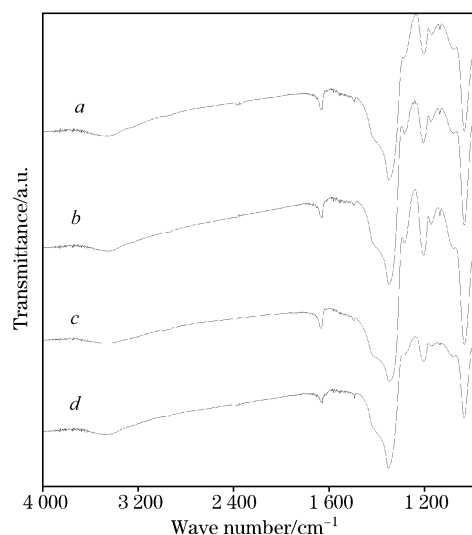


Fig. 1 IR spectral evolution of CNT/SiO₂ xerogel composites during the process of laser irradiation

a: Before laser irradiation; b: 5 J·cm⁻²;
c: 10 J·cm⁻²; d: 30 J·cm⁻²

的掺杂基质具有较好的抗激光轰击稳定性。

图 2 为激光轰击后 CNTs 复合凝胶玻璃的 Raman 光谱。因 SiO₂ 凝胶玻璃没有拉曼活性,故图 2 实际上反映的是掺杂 CNTs 的信息。CNTs 的 Raman 光谱主要有两个特征峰,其中 1 580 cm⁻¹(G 模)处为其主峰,1 350 cm⁻¹(D 模)处由 CNTs 中石墨晶格结构不完整以及管壁上吸附的纳米颗粒、无定型碳和其他纳米尺寸的微晶引起^[14, 14]。由图可见,轰击前复合凝胶玻璃的 D 模强度大于 G 模,说明掺杂 CNTs 中无序结构的碳较多;而轰击后 G 模大于 D 模,说明掺杂 CNTs 的石墨化程度提高。其原因在于受高能量密度激光轰击时样品的局部温度迅速升高,导致热稳定性较差的碳纳米颗粒、无定型碳等杂质被氧化而减少。而 CNTs 并未受到损伤,说明在强激光轰击下 SiO₂ 凝胶玻璃基质对其起到了一定的保护作用,为 CNTs 在高能量激光下光限幅性能的发挥奠定了物质基础。

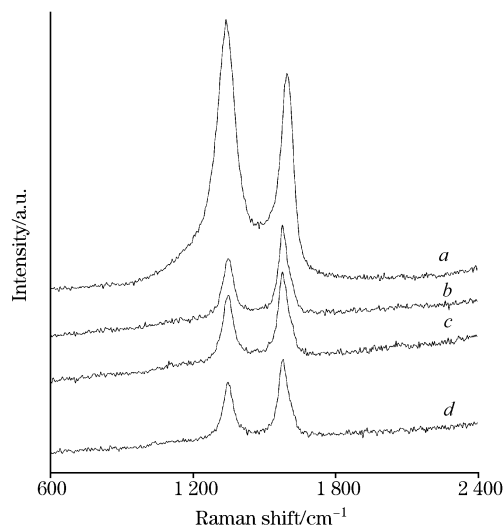


Fig. 2 Raman spectral evolution of CNT/SiO₂ xerogel composites during the process of laser irradiation

a: Before laser irradiation; b: 5 J·cm⁻²;
c: 10 J·cm⁻²; d: 30 J·cm⁻²

2.2 CNTs 复合凝胶玻璃结构在激光轰击过程中的演变

图 3 和图 4 分别为激光轰击后 CNTs 复合凝胶玻璃的 TEM 图像和孔径分布曲线。因掺杂 CNTs 的量较少且被 SiO₂ 凝胶玻璃基质所包裹,故图 3 和图 4 实际上反映的是 SiO₂ 凝胶玻璃基质的结构信息。经陈化和干燥后所得的复合体系中,由 TEOS 水解缩聚后所得的不同大小 SiO₂ 颗粒相互堆积而形成两级孔,其中一级集中在 8 nm,另一级弥散分布在 20~60 nm 区,颗粒间充满大量由 Si—OH 或 Si—OR 基团发生脱水或脱醇反应形成的水和乙醇等有机溶剂“弹性”分子。在激光轰击过程中,高能量激光与复合凝胶玻璃相互作用,后者吸收前者的能量并将光能转化为热能,使得复合凝胶玻璃的孔结构发生改变。图 3 和图 4 均表明,在较低能量密度下(10 J·cm⁻²之前),SiO₂ 颗粒及其堆积而成的孔无明显改变,其原因在于样品受激光轰击区域温度升高幅度有限,仅使颗粒间的水和乙醇挥发;而当能量密度达到

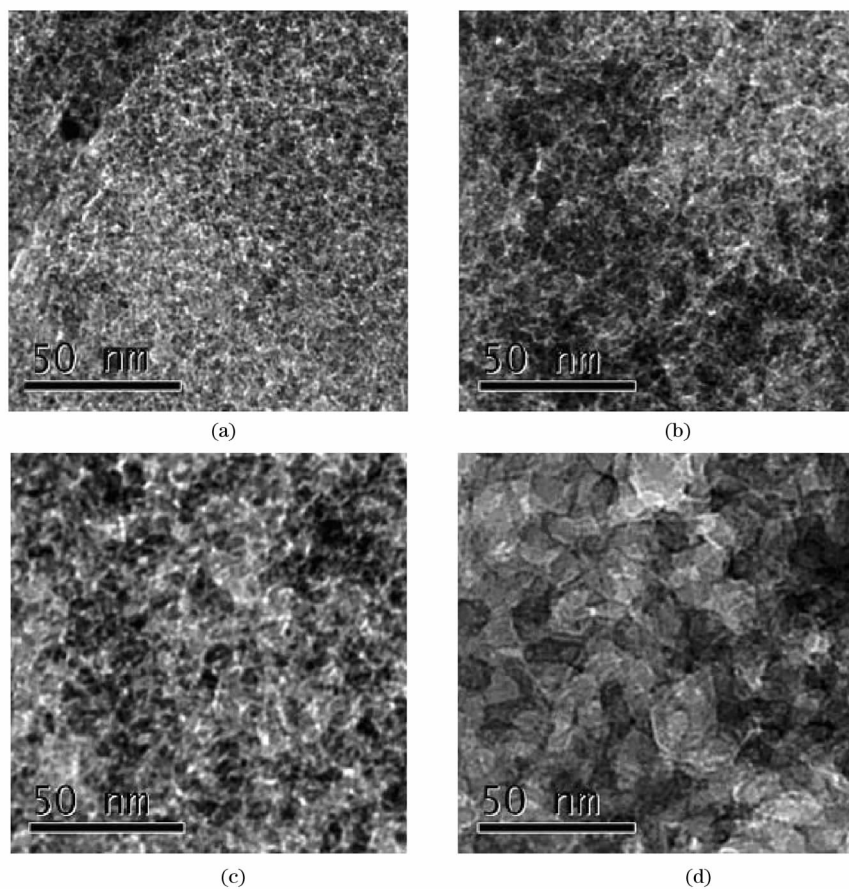


Fig. 3 TEM image evolution of CNT/SiO₂ xerogel composites during the process of laser irradiation

1: Before laser irradiation; 2: 5 J · cm⁻²; 3: 10 J · cm⁻²; 4: 30 J · cm⁻²

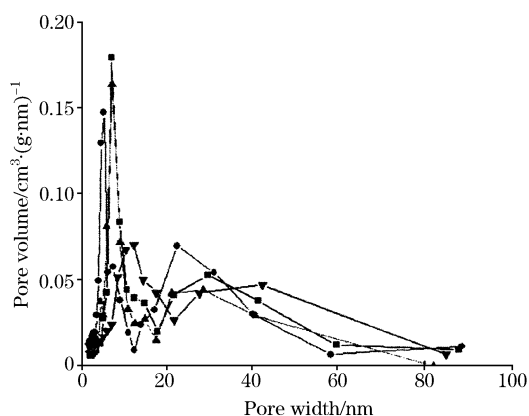


Fig. 4 Pore size distribution evolution of CNT/SiO₂ xerogel composites during the process of laser irradiation

30 J · cm⁻² 时, 样品受激光轰击区域温度迅速升高, 促使 SiO₂ 颗粒急剧长大, 其相应的凝胶孔也随之增大。

3 结 论

采用红外(IR)光谱、拉曼(Raman)光谱、透射电子显微镜(TEM)及孔结构分析等测试方法对 CNTs 复合光限幅材料在激光轰击过程中组成、结构的演变进行了跟踪研究。结果表明, 在强激光轰击下, 复合体系中 SiO₂ 基质的组成未发生显著改变且网络结构趋于完整, 具有较好的稳定性; 掺杂 CNTs 石墨化程度提高, SiO₂ 凝胶玻璃基质对其起到了一定的保护作用; 轰击过程产生的热效应使得 SiO₂ 颗粒长大, 由其堆积而成的孔随之增大。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56.
- [2] Tanaka K, Yamabe T, Fukui K. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [3] Thostenson T E, Ren Z F, Chou T W. *Composites Science and Technonlgy*, 2001, 61: 1899.
- [4] CHENG Hui-ming(成会明). *Preparation, Structure, Property and Application of Carbon Nanotubes(纳米碳管制备、结构、物性及应用)*. Beijing: Chemical Industry Publishing Company(北京: 化学工业出版社), 2002.
- [5] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, et al. *Nature*, 1996, 382(6586): 54.
- [6] Collins P G, Bradley K, Ishigami M. *Science*, 2000, 287: 1801.
- [7] WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong-rong, et al(吴小利, 岳 涛, 陆荣荣, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(10): 1595.
- [8] Wan Xianggan, Dong Jinming. *Physical Review B*, 1998, 58(11): 6756.
- [9] Milosevic I, Vukovic T, Dmitrovic S, et al. *Physica E*, 2002, 12: 745.
- [10] Sun X, Yu R Q, Xu G Q, et al. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(25): 3636.
- [11] Vivien L, Anglarel E, Riehl D, et al. *Chemical Physics Letter*, 1999, 312: 317.
- [12] Zhan Hongbin, Chen Wenzhe, Wang Minquan, et al. *Chemical Physics Letter*, 2003, 382(3-4): 313.
- [13] Venkateswara Bao A, Wagh P B, Haranath D, et al. *Ceramics International*, 1999, 25: 505.
- [14] WANG Yu-fang, CAO Xun-wei, LAN Guo-xiang(王玉芳, 曹学伟, 蓝国祥). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(2): 180.

Composition and Structure Evolution of Carbon Nanotube/Silica Xerogel Composites during the Process of Laser Irradiation

ZHENG Chan, ZHEN Xiao, FENG Miao, ZHAN Hong-bing*

College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract The composition and structure evolution of carbon nanotube (CNT)/silica xerogel composites during the process of laser irradiation was traced by infrared (IR) spectra, Raman spectra, transmission electronic microscope (TEM) and pore structure analysis. The results of IR and Raman spectra show that during the process of laser irradiation the compositions of the composites do not make any noteworthy changes, while the matrix silica network becomes perfect and the doped CNTs become more graphitized. TEM images and pore structure analysis show that the SiO₂ granules and the corresponding pore size increase after laser irradiation.

Keywords Carbon nanotubes(CNTs); Optical limiting composites; Composition; Structure; Laser irradiation

(Received Jun. 26, 2005; accepted Oct. 26, 2005)

* Corresponding author