

文章编号: 1001-4888(2014)03-0257-08

原位微拉曼测试技术在碳纳米管纤维 和薄膜材料力学性能研究中的应用*

李秋^{1,2}, 仇巍², 邓卫林², 亢一澜²

(1. 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津职业技术师范大学, 天津 300222;

2. 天津市现代工程力学重点实验室, 天津大学, 天津 300072)

摘要: 利用宏观应力联合原位微拉曼测试技术对双壁碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)纤维和薄膜材料的力学性能进行了实验分析,探讨了拉伸加载期间纤维和薄膜内 CNT 的载荷响应及其与宏观力学性能的关联,揭示了两种材料力学性能差异性的微观机理。实验分析表明, CNT 纤维和薄膜的拉伸变形呈现弹性、强化和损伤断裂三个阶段,但其内的 CNT 只发生弹性变形,没有塑性形变,且没有明显的损伤或键的断裂,纤维和薄膜呈现阶段性拉伸变形的原因可归结为滑移。纤维的弹性模量显著高于薄膜,是薄膜的 4.7 倍,原因是弹性阶段纤维中 CNT 的轴向伸长对宏观应变的贡献较大。纤维和薄膜的拉伸强度相差较小,原因是强化阶段薄膜内不断有大量 CNT 进入承载队伍,这也使得薄膜具有比纤维更高的韧性。

关键词: 碳纳米管纤维/薄膜; 微拉曼光谱; 力学性能

中图分类号: O348.1

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-14-028

0 引言

碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)纤维和薄膜是单纯由 CNT 组装而成的具有多尺度结构的新材料^[1,2],具有诸如制造航空航天电子器件^[3]、大面积电致变色智能窗户^[4]和人工肌肉^[5]等广泛的应用前景。深刻认识 CNT 纤维和薄膜材料的力学性能是实现这些应用的重要保障。

CNT 纤维和薄膜是典型的多尺度结构材料,包括纳观尺度的 CNT 结构和微观尺度的 CNT 束网络结构,其力学性能与不同尺度结构的载荷响应密切相关。目前针对 CNT 纤维和薄膜材料力学性能的主要测量方法主要包括拉伸实验法、电子显微镜观测法和微拉曼光谱法等。例如,Cheng 等将单壁 CNT 薄膜捻成不同转数的长绳,通过拉伸实验得出了加捻可以提高材料强度的结论^[6];Wu 等研究了拉伸应变率和测量长度对 CNT 纤维拉伸强度的影响^[7];类似的还有 Beyerlein 等^[8]和 Zu 等^[9]的工作。拉伸实验法可直接测得材料的宏观力学性能,但是无法反映材料微纳尺度的力学行为。电子显微镜观测法可以获得直观的 CNT 束网络结构的形态信息,可直接或作为辅助手段用于 CNT 纤维^[10]和薄膜^[11]的失效机理研究。由于分辨率的局限,电镜观测法一般无法定量给出材料内部 CNT 的变形信息。

微拉曼光谱技术是近些年发展起来的一种新的微纳尺度实验力学测试技术,具有无损、非接触、空间分辨率高($\sim 1\mu\text{m}$)、可实现对本征^[12,13]和非本征^[14-16]应力定量测量等特点。由于 CNT 的拉曼光谱敏感于应变^[17],微拉曼光谱技术目前已被用于 CNT 复合材料的载荷传递^[18]、以 CNT 为传感介质的应

* 收稿日期: 2014-02-20; 修订日期: 2014-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11302149, No. 11272232)和天津市应用基础与前沿技术计划(No. 14JJCQNJC05500)

通讯作者: 李秋,博士,主要从事微拉曼测试技术和微纳米材料力学性能研究。E-mail: qiuli_tj@aliyun.com

变/应力分布测量^[19,20]、CNT 纤维和薄膜的微观结构变形监测^[21]等的研究中。这些研究显示,CNT 的变形直接影响材料更高尺度结构的载荷传递效率及性能。因此,纳观 CNT 的载荷响应及其对材料宏观力学性能的影响是深刻认识 CNT 纤维和薄膜材料力学性能必须解决的问题。

本文针对上述问题,以双壁 CNT 纤维和薄膜材料为研究对象,将拉伸实验法与微拉曼光谱法原位结合,通过拉伸实验记录材料的应力—应变曲线,通过原位微拉曼光谱监测材料拉伸过程中与宏观力学行为实时对应的 CNT 的变形信息,以探讨 CNT 的载荷响应及其与材料宏观力学性能的关联,据此研究了两种材料力学性能差异性的微观机理。

1 宏观应力联合原位微拉曼测试实验

1.1 微拉曼力学测量的基本原理

微拉曼力学测量是以拉曼效应为基础的一种光谱学测量方法。一定频率的入射光与被测物中的声子相互作用而发生能量交换,从被测物散射出的拉曼散射光包含了物质晶格振动能级的信息,晶格的变化(如变形、缺陷等)会影响晶格振动,从而引起拉曼光谱特征峰频移的变化。因此通过检测被测物拉曼光谱的变化可实现力学量的测量。

使用微拉曼光谱法进行 CNT 基材料力学测量的基础是,单根 CNT(拉曼光谱如图 1 所示)的高频拉曼峰(D、G、G')的频移与其轴向应变呈负的线性关系^[17]:当 CNT 承受轴向拉伸应变时,谱峰向低频移动;当 CNT 承受轴向压缩应变时,谱峰向高频移动。其中 G'峰对轴向变形最为敏感^[17],因此本文着重对 CNT 纤维和薄膜的 G'峰进行测量与分析。

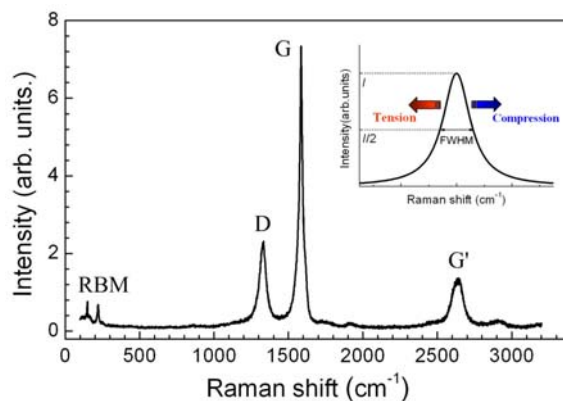


图 1 CNT 的典型拉曼光谱。插图显示 CNT 受轴向拉伸和压缩应力时谱峰的移动方向

Fig. 1 Typical Raman spectroscopy of a CNT. Inset shows the expected movement direction of the peak with axial tensile and compressive stresses

1.2 CNT 纤维和薄膜材料

实验使用的 CNT 纤维和薄膜材料通过化学气相沉积过程制备。溶有少许二茂铁和噻吩的液体碳源和氢混合注入高温反应器,反应器中形成 CNT 气相流,在气相流中 CNT 组装形成连续的聚集体,将聚集体直接收集起来可得到 CNT 薄膜,将聚集体进行水致密化后再收集则得到 CNT 纤维,更详细的信息可参阅文献^[22]。图 2(a)和(b)分别为 CNT 纤维和薄膜的光学照片。纤维的直径为 150 μm 左右;薄膜呈透明状,厚度约 400nm。纤维和薄膜均由沿长度方向取向的双壁 CNT 束构成,如图 2(c)和(d)所示,纤维中取向 CNT 束的比重较大,非取向的 CNT 束嵌接在取向 CNT 束之间;薄膜中取向 CNT 束的比重较小,与非取向 CNT 束形成网格结构。图 2(e)为一个双壁 CNT 束端部的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)照片,可以看到,束中的双壁 CNT 由于直径较大(8~10nm)而截面塌陷。

1.3 宏观应力联合原位微拉曼测试实验

CNT 纤维和薄膜的宏观应力联合原位微拉曼测试在 Renishaw InVia 拉曼光谱系统下完成。如图 3 所示,使用放置在拉曼测试平台上的精密微加载装置对试样施加沿其长度方向的单轴拉伸载荷。

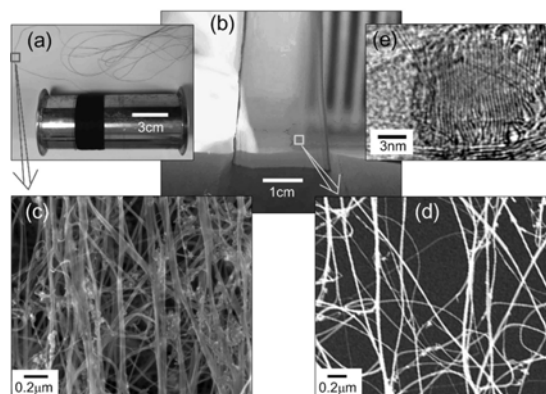


图2 (a) CNT纤维的光学照片;(b) CNT薄膜的光学照片;(c) CNT纤维表面的SEM照片;(d) CNT薄膜表面的SEM照片;(e) CNT束端部的TEM照片

Fig. 2 (a) An optical photo of the CNT fiber, (b) An optical photo of the CNT film, (c) A SEM image observed on the CNT fiber surface, (d) A SEM image observed on the CNT film surface, (e) A TEM image of the end of a CNT bundle.

该装置具有精度为 $10\mu\text{m}$ 的螺旋位移加载系统和精度为 1mN 的微力测量系统,可实时显示试样拉伸过程中的应力值与应变值。试样首先被粘在中心镂空的纸卡片上,然后随卡片一起安装在微加载装置上。试样的测量长度为 5mm ,平均应变加载速率为每分钟 0.7% 应变。试样拉伸直至断裂期间的原位微拉曼数据的采集使用 632.8nm He-Ne 激光光源;背向散射;双偏振模式,入/散射光的偏振方向与试样长度方向一致; 50 倍物镜;线聚焦,样品表面的光斑呈 $2\times 50\mu\text{m}^2$ 的矩形。

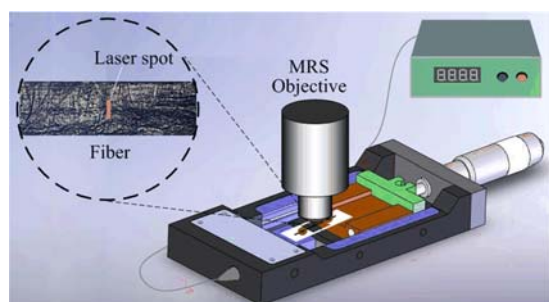


图3 宏观应力联合原位微拉曼测试实验示意图
Fig. 3 Schematic of macroscale stress test coupled with in situ micro-Raman spectroscopy

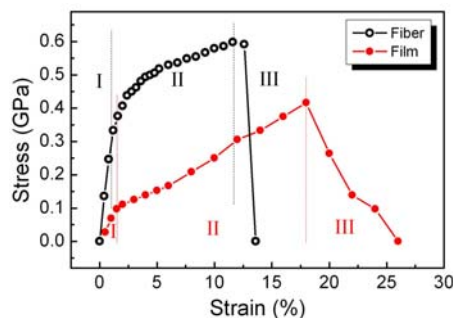


图4 典型的CNT纤维和薄膜的拉伸应力随应变的变化
Fig. 4 Typical tensile stress as a function of applied strain for the CNT fibers and films

2 结果与讨论

2.1 CNT纤维与薄膜的力学性能

实验获得典型的CNT纤维和薄膜的拉伸名义应力—名义应变曲线如图4所示。由图可见,纤维和薄膜的应力随应变的变化呈现相似的三阶段特征:在拉伸变形的初始阶段,应力随应变线性增大,随后发生屈服,应力增长变得缓慢,直至纤维或薄膜出现损伤,应力开始下降。因此纤维和薄膜的整个拉伸过程可分为弹性I(纤维应变小于 1% ,薄膜应变小于 1.5%)、强化II(纤维应变约为 $1\%\sim 11.5\%$,薄膜应变约为 $1.5\%\sim 18\%$)和损伤断裂III(纤维应变大于 11.5% ,薄膜应变大于 18%)三个阶段。为了进行比较,考虑到纤维和薄膜内含有大量空隙,在拉伸应力与力学性能的计算中,本文根据扫描电子显微镜照片估算得到纤维和薄膜中CNT的体积分数分别约为 50% 和 10% ,由此得到纤维和薄膜的有效杨氏模量分别为 31.2GPa 和 6.7GPa ,有效屈服极限($\sigma_{0.2}$)分别为 0.28GPa 和 0.11GPa ,有效强度极限分别为 0.6GPa 和 0.42GPa 。此外,纤维和薄膜的断裂应变分别为 13.6% 和 26% 。可见,本文研究的CNT纤维和薄膜材料虽然由同种方法制备,二者的力学性能却存在较大差异:纤维的弹性模量显著高

于薄膜,是薄膜的4.7倍;强度极限与薄膜相差较小,是薄膜的1.4倍;韧性则低于薄膜,其断裂应变约为薄膜的1/2。

2.2 拉曼 G'峰形貌及全谱形信息

CNT纤维和薄膜在无应力和最大应力处的典型的拉曼 G'峰如图5所示,均为单峰。Young等^[18]曾测得双壁CNT的G'峰包含两个组分:源于内壁的低频G'₁组分和源于外壁的高频G'₂组分。为什么本文实验中没有观察到G'峰包含两个组分?分析其原因应该是,在我们的实验材料中构成纤维和薄膜的双壁CNT的直径很大(8~10nm),分别来自内外壁的两个G'峰组距离非常近,难以分辨。具体而言,根据碳纳米管G'峰位置 $\omega_{G'}$ 与其直径 d_t 之间的关系式 $\omega_{G'}(\text{cm}^{-1}) = \omega_0 + \beta/d_t(\text{nm})$ ^[23](其中 ω_0 和 β 分别是二维石墨的G'峰位置和直径相关系数),取 $\beta = -35.4\text{cm}^{-1}\text{nm}$ ^[23]、CNT的内外壁间距为0.34nm(图2(e)),由最小的双壁CNT直径计算,得到来自同一个碳管内外壁的两个G'峰组分的最大间距为 0.38cm^{-1} 。另外,构成纤维和薄膜的双壁CNT的直径大小在8~10nm范围内连续分布,分别来自大直径碳管内壁和小直径碳管外壁的G'峰组部分交叠在一起,也使得两个G'峰组分难以分辨。

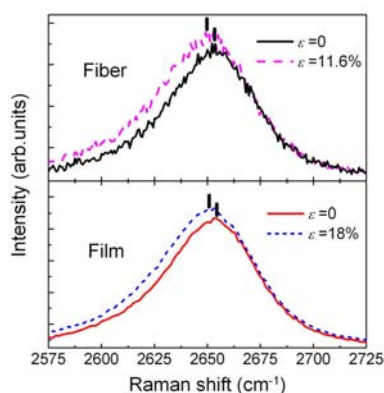


图5 CNT纤维和薄膜在无应力和最大应力下的典型拉曼 G'峰

Fig. 5 Typical G' Raman peak for unstressed and max-stressed fiber and film

图5显示,拉伸载荷作用下CNT纤维和薄膜拉曼G'峰的频移发生了向低波数的移动,并且半高宽和峰强增大了。除了频移,半高宽和峰强的变化是否反映材料内CNT的变形状态呢?实际上,拉曼谱峰的频移、半高宽和峰强(以下简称为拉曼全谱形信息)的变化均能给出材料受载后其内CNT变形演化过程的丰富信息。原因是,拉曼实验获得的是微米尺度测点内所有碳管拉曼散射信息的叠加结果,其中,谱峰的频移是测点内各碳管拉曼频移的统计平均,反映各CNT的平均受力大小,半高宽则显示CNT材料受力的均匀性,峰强反映CNT沿激光偏振方向的顺向程度。图6给出了全谱形信息与CNT受力关系的示意图:如果测点内所有碳管的受力相同,它们各自的频移改变量相同,谱峰的宽度不发生变化(图6(a));反之,如果测点内碳管的受力大小不均,其各自频移量不同,谱峰会增宽(图6(b));当测点内碳管均沿激光偏振方向排布,测得的谱峰较强(图6(a));当测点内碳管沿激光偏振方向的顺向度分散,测得的谱峰则较弱(图6(c))。此外,拉曼D峰与G峰的积分强度比(I_D/I_G)可以反映CNT的缺陷情况, I_D/I_G 越大,缺陷密度越高^[24-26]。

2.3 纤维和薄膜力学性能差异的微观机理分析

CNT纤维和薄膜拉伸期间拉曼G'峰频移、半高宽随应变变化的具体信息如图7(a)、(b)所示。G'峰频移、半高宽随应变的变化与宏观应力具有相似的阶段性特征。

在弹性阶段I中,G'峰的频移变化与应变呈线性关系,纤维和薄膜的变化率分别为每1%应变 -2.2cm^{-1} 和 -0.6cm^{-1} ,表明弹性阶段纤维中CNT的轴向伸长对宏观应变的贡献比薄膜大,这使得纤维的弹性模量比薄膜高。分析原因可能是弹性阶段主要由取向CNT束承担载荷,而纤维中取向CNT束的比重大于薄膜的缘故。G'峰半高宽在此阶段随拉伸应变不断增大,显示了纤维和薄膜应力的不均匀分配,而且,G'峰的增宽几乎全部来自低波数一侧(见图5),这种不对称的增宽说明材料中有一些CNT没有参与承载。这是非取向CNT束未承载或承载较小的证据。

在强化阶段II中,G'峰频移的增长率小于弹性阶段,表明纤维和薄膜屈服后CNT自身的轴向伸长开始减小。纤维和薄膜拉伸过程中G'峰频移随应力的变化如图7(d)所示,频移始终随应力线性减小,表明CNT始终是弹性变形,没有塑性形变。通过实验过程中对D峰与G峰的监测发现,D峰与G峰的积分强度比 I_D/I_G 未随拉伸加载发生变化,例如图7(e)为CNT纤维在0、1%、5.2%和13.6%(试样断裂)应变时的拉曼光谱,在不同应变时 I_D/I_G 的值几乎相同,表明在纤维和薄膜拉伸至断裂过程中,其内的CNT没有发生明显的损伤或键的断裂。因此,纤维和薄膜的屈服可归结为滑移,这与Zhang

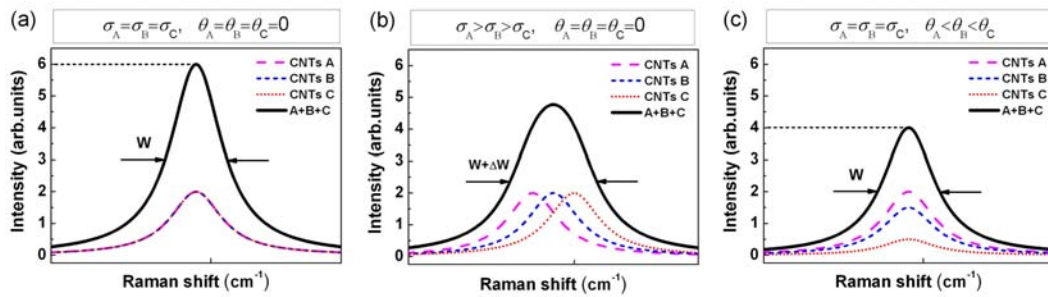


图 6 拉曼全谱形信息随 CNT 受力均匀性和顺向程度不同的示意图。其中 σ 为碳管的轴向应力, θ 为碳管轴向与入/散射激光偏振方向的夹角, w 为拉曼峰的半高宽。(a) 测点内各碳管受力相同且轴向与激光偏振方向一致, 测得的谱峰强并且窄; (b) 测点内碳管受力大小不均, 测得的谱峰较宽; (c) 测点内的碳管沿激光偏振方向的顺向度分散, 测得的谱峰强度较小

Fig. 6 Schematic of the relationship between the full peak shape Raman information and the stress on CNTs, where σ is the axial stress of CNT, θ is the angle between the CNT axial direction and incident/scattering laser polarization direction, w is the full width at half-maximum (FWHM) of Raman peak. (a) The measured peak is strong and narrow when each CNTs have the same stress, and CNT axes are consistent with the laser polarization direction. (b) The measured peak is broad when distribution of load on the CNTs is non-uniform. (c) The measured peak intensity is small when CNTs have poor aligning along the laser polarization direction.

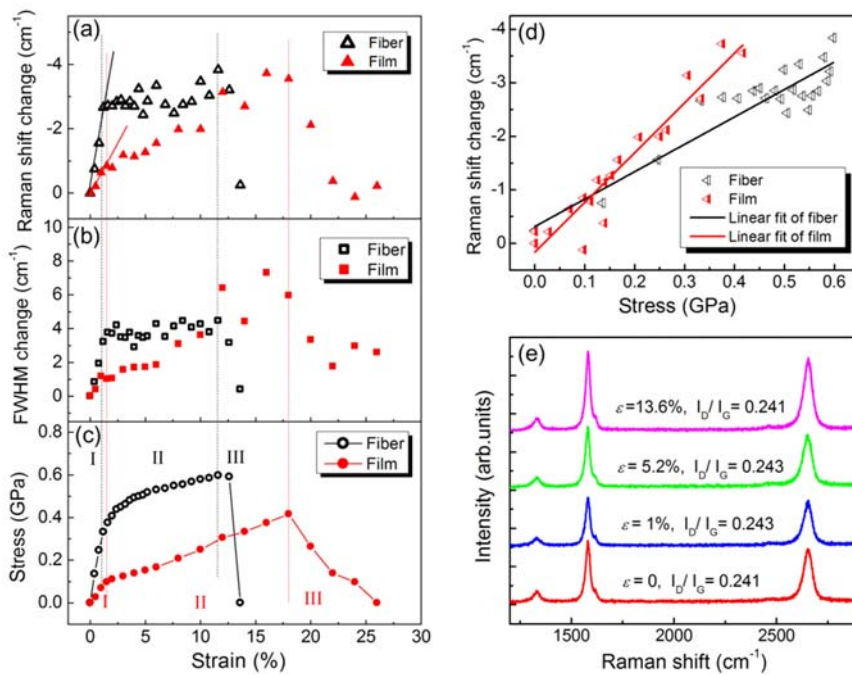


图 7 CNT 纤维和薄膜拉伸过程中 G' 峰信息的变化。(a) G' 峰频移的改变量随应变的变化; (b) G' 峰半高宽的改变量随应变的变化; (c) 宏观应力随应变的阶段性变化; (d) G' 峰频移的改变量随应力的变化; (e) CNT 纤维不同应变状态下的典型拉曼光谱, 积分强度 I_D 和 I_G 根据 D 和 G 峰下的面积计算

Fig. 7 The change of the G' peak information for a strained CNT fiber and film. (a) The Raman shift change of G' peak as a function of applied strain. (b) The FWHM change as a function of applied strain. (c) The staged change of the macroscopic stress with the strain. (d) The Raman shift change of the G' peak as a function of stress. (e) Typical Raman spectra for a CNT fiber with different strain. Integrated intensities I_D and I_G are calculated using the area under the peaks D and G respectively.

等^[10]在低应变率下对 CNT 纤维拉伸破坏机理的研究结果相一致。滑移的发生是由于应力超过了

CNT束间的界面剪切极限^[27]。

此阶段,纤维和薄膜的 G' 峰半高宽随拉伸应变的变化规律明显不同。纤维的 G' 峰半高宽变化很小,薄膜的则不断增大,加上此阶段薄膜的 G' 峰频移持续增大,表明在强化阶段薄膜中不断有大量CNT进入承载队伍,这使得薄膜具有较高的应变硬化模量,并且减慢了薄膜的破坏进度。因此,虽然薄膜的弹性模量比纤维低很多,但强度却与纤维相差不大,而且具有更高的韧性。

整个拉伸加载期间纤维和薄膜的拉曼 G' 峰积分强度随应变的变化如图8所示,二者的差异暗示两种材料具有不同的内部几何变形机理,即不同的CNT束网络结构变形方式。拉伸期间,纤维 G' 峰积分强度不断增大,表明纤维内CNT逐渐向加载方向顺向,且在纤维断裂后仍保持着这种顺向状态,纤维的CNT束网络结构变形是不可恢复的。而薄膜的 G' 峰强度首先随拉伸应变增大,在薄膜出现损伤后,又逐渐恢复到了加载前的初始值,表明薄膜的CNT束网络结构变形是可恢复的。在纤维拉伸变形的强化阶段,发生滑移的取向CNT束产生塑性大变形^[28];与其相嵌接的非取向CNT束逐渐向加载方向顺向,在纤维断裂后因受滑移CNT束的制约而不能恢复至初始状态。对于薄膜,一旦CNT束间发生滑移,应力迅速由其周围的CNT束网格承担,亦即不同的CNT束网格交替承担载荷,从而避免了单个网格发生过大的变形,因此薄膜破坏后除破坏点附近以外的CNT束网格均可恢复至初始状态。

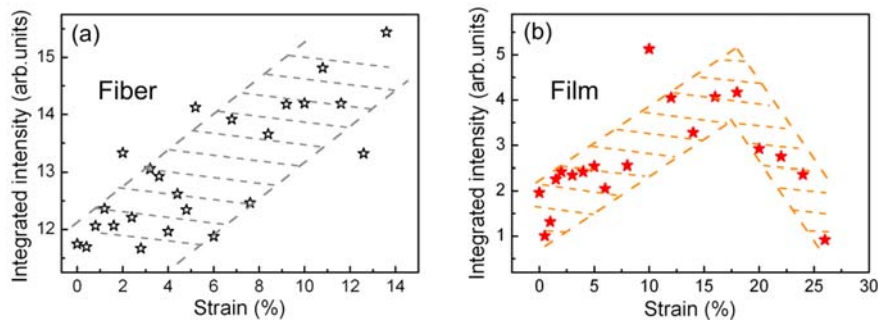


图8 CNT纤维(a)和薄膜(b)的 G' 峰积分强度随应变的变化

Fig. 8 The integrated intensity of the G' peak as a function of applied strain for a CNT fiber (a) and film (b)

3 结论

本文利用宏观应力联合原位微拉曼测试技术对双壁CNT纤维和薄膜材料的力学性能进行了实验分析与表征。采用专门研制的加载测量装置在拉曼环境下实时测定纤维和薄膜材料的宏观拉伸应力—应变曲线,同时同步测量材料拉伸变形至损伤破坏过程中的拉曼全谱形信息,探讨了纤维和薄膜拉伸加载期间其内CNT的载荷响应及其与宏观力学性能的关联,揭示了两种材料力学性能差异性的微观机理。

研究表明,CNT纤维和薄膜的拉伸变形呈现弹性、强化和损伤断裂三个阶段,纤维的弹性模量显著高于薄膜,是薄膜的4.7倍,原因是弹性阶段纤维中CNT的轴向伸长对宏观应变的贡献较大。纤维和薄膜的拉伸强度相差较小,原因是强化阶段薄膜内不断有大量CNT进入承载队伍,这也使得薄膜具有比纤维更高的韧性。尽管纤维和薄膜的宏观变形呈现三个不同的阶段,但其内部的CNT只发生弹性变形,没有塑性形变,并且没有明显的损伤或键的断裂,纤维和薄膜阶段性变形的原因可归结为滑移。

该研究同时表明包括拉曼频移、半高宽和峰强在内的拉曼全谱形数据提供了CNT变形响应、顺向程度以及损伤程度的丰富信息,宏观应力联合全谱形的原位微拉曼光谱测试技术能够同步给出材料宏观应力及与其相对应的微观力学行为特征,是一种研究材料力学性能微观机理的有效的实验力学测量手段。

致谢: 作者感谢国家自然科学基金(No. 11302149, No. 11272232)和天津市应用基础与前沿技术(No. 14JCQNJC05500)的资助,并感谢天津大学李亚利教授提供CNT纤维和薄膜实验材料。

参考文献:

- [1] Lu W, Zu M, Byun J H, et al. State of the art of carbon nanotube fibers: opportunities and challenges [J]. *Adv Mater*, 2012, 24:1805–1833.
- [2] Hu L, Hecht D S, Gruner G. Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications [J]. *Chem Rev*, 2010, 110 (10):5790–5844.
- [3] Natnael B, Colin C Y, Dmitri E T, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity [J]. *Science*, 2013, 339:182–186.
- [4] Wang F H, Mikhail E I, Elena B, et al. Charge-compensated, semiconducting single-walled carbon nanotube thin film as an electrically configurable optical medium [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7:459–465.
- [5] Ali E A, Jiyoung O, Mikhail E K, et al. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles [J]. *Science*, 2009, 323:1575–1578.
- [6] Cheng T W, Hsu W K. Winding of single-walled carbon nanotube ropes; An effective load transfer [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90:123102.
- [7] Amanda S W, Xu Nie, Matthew C H, et al. Strain rate-dependent tensile properties and dynamic electromechanical response of carbon nanotube fibers [J]. *Carbon*, 2012, 50(10):3876–3881.
- [8] Beyerlein I J, Porwal P K, Zhu Y T, et al. Scale and twist effects on the strength of nanostructured yarns and reinforced composites [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20:485702.
- [9] Zu M, Li Q W, Zhu Y T, et al. The effective interfacial shear strength of carbon nanotube fibers in an epoxy matrix characterized by a microdroplet test [J]. *Carbon*, 2012, 50(3):1271–1279.
- [10] Zhang Y N, Zheng L X, Sun G Z, et al. Failure mechanisms of carbon nanotube fibers under different strain rates [J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2887–2893.
- [11] Sharali M, Harald R, Frank H, et al. Failure mechanism of free standing single-walled carbon nanotube thin films under tensile load [J]. *Phys. Chem Chem Phys*, 2004, 6:3540–3544.
- [12] Kang Y L, Qiu Y, Lei Z K, et al. An application of Raman spectroscopy on the measurement of residual stress in porous silicon [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2005, 43(8):847–855.
- [13] Li Q, Qiu W, Tan H Y, et al. Micro-Raman spectroscopy stress measurement method for porous silicon film [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010, 48(11):1119–1125.
- [14] Lei Z K, Kang Y L, Qiu Y, et al. Experimental study of capillary effect in porous silicon using micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction [J]. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21(7):1377–1380.
- [15] Lei Z K, Wang Q, Qiu W. Micromechanics of fiber-crack interaction studied by micro-Raman spectroscopy: Bridging fiber [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2013, 51(4):358–363.
- [16] 雷振坤, 王权, 仇巍等. 单纤维与裂纹交互微力学: 完整粘接纤维 [J]. *实验力学*, 2013, 28(1):49–55 (Lei Zhenkun, Wang Quan, Qiu Wei, et al. Micromechanics of Single Fiber-Crack Interaction: Completely Bonded Fiber [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2013, 28(1):49–55 (in Chinese))
- [17] Cronin S B, Swan A K, Unlu M S, et al. Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(3):035425.
- [18] Cui S, I A Kinloch, Young R J, et al. The effect of stress transfer within double-walled carbon nanotubes upon their ability to reinforce composites [J]. *Adv Mater*, 2009, 21:3591–3595.
- [19] Zhao Q, Wagner H D. Two-dimensional strain mapping in model fiber-polymer composites using nanotube Raman sensing [J]. *Composites Part a—Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34(11):1219–1225.
- [20] Qiu W, Li Q, Lei Z K, et al. The use of a carbon nanotube sensor for measuring strain by micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2013, 53:161–168.
- [21] Ma W J, Liu L Q, Yang R, et al. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers [J]. *Adv Mater*, 2009, 21:603–608.
- [22] Zhong X H, Li Y L, Liu Y K, et al. Continuous multilayered carbon nanotube yarns [J]. *Adv Mater*, 2010, 22 (6):692–696.
- [23] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes [J]. *Phys Rep*, 2005,

409:47—99.

- [24] Cronin S B, Swan A K, Unlu M S, et al. Measuring the uniaxial strain of individual single-wall carbon nanotubes: resonance raman spectra of atomic-force-microscope modified single-wall nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93 (16):167401.
- [25] Murakami T, Sako T, Harima H, et al. Raman study of SWNTs grown by CCVD method on SiC [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 464-465:319—322.
- [26] Lachman N, Bartholome C, Miaudet P, et al. Raman Response of carbon nanotube/pva fibers under strain [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(12):4751—4754.
- [27] Deng W L, Qiu W, Li Q, et al. Multi-scale experiments and interfacial mechanical modeling of carbon nanotube fiber [J]. *Experimental Mechanics*, 2014, 54(1):3—10.
- [28] Li Q, Wang J S, Kang Y L, et al. Multi-scale study of the strength and toughness of carbon nanotube fiber materials [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 549:118—122.

On the Application of In-situ Micro-Raman Spectroscopy in Study of Material Mechanical Properties of Carbon Nanotube Fiber and Film

LI Qiu^{1,2}, QIU Wei², DENG Wei-lin², KANG Yi-lan²

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Experimental analysis of material mechanical properties of double-walled carbon nanotube (CNT) fibre and film was conducted by means of in-situ micro-Raman spectroscopy combined with macroscale stress testing. CNT load response and its relation with macroscale mechanical properties during tensile loading of fiber and film were explored. Microscopic mechanism which causes mechanical property differences between fiber and film was revealed. Experimental analysis demonstrates that although the macroscale mechanical response of both CNT fiber and film may be divided into 3 stages as elastic stage, strengthening stage and damage-fracture stage, but there is only elastic deformation inside CNT without plastic deformation and obvious damage or bond breaking. The staged mechanical response of fiber and film can be attributed to slippage. Young's modulus of fiber is significantly higher than that of film, former is 4.7 times higher than latter. This can be attributed to the greater contribution of CNT axial extensions in fiber to macroscale strain. There is little difference in tensile strength of fiber and film, due to continuous involving of a large amount of CNT film in load bearing during strengthening stage.

Keywords: Carbon nanotube fiber/film; micro-Raman spectroscopy; mechanical properties