

## 激光能量密度对原位生成纳米石墨的影响

刘孝谦<sup>1,2</sup>, 骆芳<sup>1,2,3\*</sup>, 杜琳琳<sup>1,2</sup>, 陆潇晓<sup>4</sup>

(1. 浙江工业大学 激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310014;  
2. 浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310014; 3. 浙江工业大学 之江学院,  
浙江 杭州 310024; 4. 杭州电子科技大学 材料与环境工程学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 研究了直径尺度为 50  $\mu\text{m}$  的片状石墨, 在不同激光能量密度的辐照下, 原位生成纳米粒状石墨的微观结构及形貌, 初步探讨了激光辐照参数与微米石墨原位生成纳米石墨之间的规律。采用高分辨透射电镜(HRTEM)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对制备的纳米石墨的晶体结构及显微形貌进行了测试、分析。试验结果表明: 在激光能量密度为 5.00  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  时, 试样由微米片状石墨原位生成分散性较好的、平均粒径为 245 nm 的球状石墨; 在激光能量密度提高到 6.25  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  时, 样品原位生成双向生长的椭球状石墨, 有团聚现象产生, 平均粒径为 240 nm; 在激光能量密度达到 12.50  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  时, 微米片状石墨转变成大量的球状石墨, 平均粒径为 61.5 nm; 在激光能量密度继续增加到 13.75  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  时, 产物呈现小颗粒附着在大颗粒上的现象, 粒径范围为 150~500 nm, 平均粒径达 280 nm。

**关键词:** 纳米石墨; 激光辐照; 晶体结构; 微观形貌

**中图分类号:** TB383 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0506004

## Effects of laser energy density on in situ formation of nano-graphite

Liu Xiaoqian<sup>1,2</sup>, Luo Fang<sup>1,2,3\*</sup>, Du Linlin<sup>1,2</sup>, Lu Xiaoxiao<sup>4</sup>

(1. Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;  
2. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou 310014, China;  
3. College of Zhijiang, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310024, China;  
4. School of Materials and Environment Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The microstructure and morphology of nano-granular graphite in situ formed on 50  $\mu\text{m}$  flake micro-graphite irradiated by different energy density laser were investigated. The rules between process parameters of laser irradiation and in situ formation of nano-graphite on micro-graphite were preliminarily discussed. The morphology and microstructure of samples were studied by scanning electron microscope (SEM), and the crystallinity and microstructure of samples were studied by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that the flake micro-graphite is changed into a large number of spheroidal graphite whose average size is 245 nm when the power density is 5.00  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ . When the laser energy density reaches to 6.25  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ , the

收稿日期: 2018-12-10; 修订日期: 2019-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(51271170)

作者简介: 刘孝谦(1991-), 男, 硕士生, 主要从事激光复合表面改性技术方面的研究。Email: 346195493@qq.com

通讯作者: 骆芳(1966-), 女, 教授, 博士, 主要从事激光复合表面改性技术方面的研究。Email: luofang@zjut.edu.cn

spherical graphite whose average size is 240 nm with agglomerate phenomenon is found. After the laser energy density increases to 12.50 kJ/cm<sup>2</sup>, samples present as form of spherical particle whose average size is 61.5 nm. When the power density is 13.75 kJ/cm<sup>2</sup>, the irradiated resultants of flake micro-graphite show a phenomenon that small particles attach to large particles, the size of irradiated resultants have a large range from 150 nm to 280 nm.

**Key words:** nano-graphite; laser irradiation; crystal structure; microscopic morphology

## 0 引言

纳米碳材料一直是材料学界研究的重点和热点。如：碳纳米管、石墨纳米锥、碳纳米胶囊、碳纳米针、碳纳米纤维等，在化工、电子、机械、生物传感、医疗等领域具有非常广泛的发展前景<sup>[1-2]</sup>。石墨除了具有导电和润滑性外，纳米石墨还具有比表面积大、宏观量子隧道效应、量子尺寸效应、表面效应以及小尺寸效应等特征，可作为功能材料、添加剂、制导干扰剂、贮氢材料等。目前，传统方法制备纳米碳材料的成本很高<sup>[3]</sup>，同时制备产物存在团聚、粒度不均匀、性能不稳定等问题<sup>[4]</sup>。如 Welhama 等<sup>[5]</sup>利用滚筒球磨机研磨石墨，获得片层厚度小于 20 nm 石墨。该法制备的产物杂质较多，纯度低。文潮等<sup>[6]</sup>调节混合炸药的成分改变爆轰体系的压力、温度，引爆药柱后获得纯度较高、粒径分布在 1~60 nm 之间的纳米石墨。爆轰法虽然生产效率较高，产物纯度较高，但工艺复杂，操作不易控制，同时具有危险性。Chen 等<sup>[7]</sup>通过超声波粉碎法获得了直径为 13 μm，厚度范围为 10~100 nm 石墨片，厚度平均是 52 nm，但该法制备产率较低，制备过程能耗大。陈国华等<sup>[8]</sup>使用氨水、HNO<sub>3</sub> 和 HCl 作为电解质制备直径分布 100~200 nm 范围内，厚度为 2 nm 的纳米石墨薄片。该法虽然易于操作，干净安全，但产量少速度慢，还可能存在废液污染。陈岁元等<sup>[9]</sup>利用 YAG 脉冲激光辐照放置水里的石墨靶体，制备了以晶体和无定形两种形态存在的球形纳米石墨粉，其粒径在 20~50 nm。但脉冲激光制备法<sup>[9-10]</sup>必须在液相环境中进行，产物形态不易控制。连续光纤激光不但拥有其工艺参数易调<sup>[11]</sup>、实验重复性好<sup>[12]</sup>及扫描路径可控等优点，还兼具激光作为一种清洁、高效能源的优势<sup>[13]</sup>，可以简单方便地将激光束导入到特殊环境(如真空、高温高

压或其他气相)中和材料作用，且不引入其他杂质。如孙华军等<sup>[14]</sup>研究了激光辐照对 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 非晶态薄膜的电/光性质的影响，杜传梅等<sup>[15]</sup>采用飞秒激光烧蚀氯金酸水溶液成功制备金纳米粒子，而采用连续光纤激光辐照微米石墨片原位生成纳米石墨的文献未见报道。

文中在前期制备碳纳米纤维的基础上，采用振镜式连续光纤激光器，针对预置于镍基板上的微米石墨片原位生成纳米石墨颗粒的微观结构变化及其规律进行研究。

## 1 试验装置及方法

试验采用波长为 1 060~1 090 nm，频率为 20 kHz 具有振镜扫描系统的 IPG 500 W 连续光纤激光器，选取激光焦距为 301 mm，光斑大小固定为 120 μm。图 1 是激光辐照试验的装置简图。参考制备碳纳米材料的相关参考文献[31-32]，以镍作为催化剂，因此，选用尺寸为 100 mm×80 mm×2 mm 的镍板作为基体材料，其上预置片状微米石墨，厚度达到 300 μm，并将其置于密闭反应室的平台上，采用 Ar 气作为保护气体，道间距取 0.2 mm，单道扫描，对微米石墨片进行激光辐照。采用蔡司场发射扫描电镜(ΣIGMA)观察样品表面微观形貌。利用荷兰 Philips-FEI 公司 300 kV 高分辨透射电子显微镜(Tecnai G2 F30

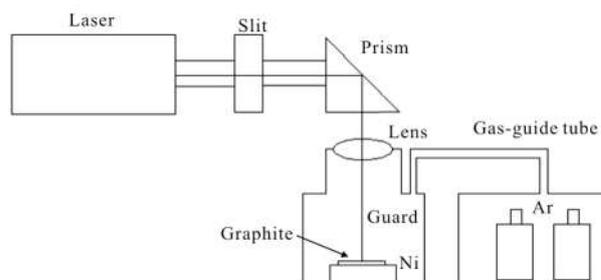


图 1 激光器辐照装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of laser irradiation equipment

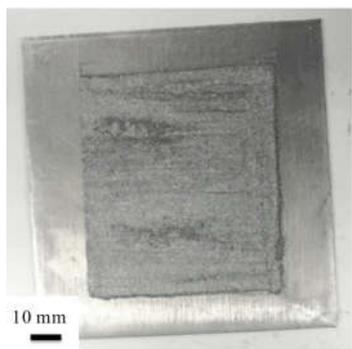
S-Twin) 获取样品微区的晶体结构及形态。依靠荷兰 PNAlytical 公司 X 射线衍射仪 (X' Pert PRO) 对样品进行物相检索及分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 原始微米石墨片的显微结构及形貌

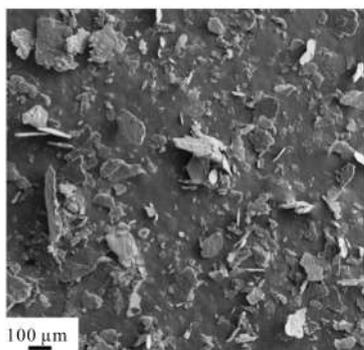
图 2(a) 为原始微米石墨片预置在镍基板上的宏观形貌图, 激光辐照区不大于铺粉面积。微米石墨的平均尺寸为 50 μm 左右, 图 2(b) 为其放大尺寸的典型 SEM 图, 可以看出微米石墨在激光辐照前大部分为片层状结构。

图 2(c) 为原始试样的高分辨透射电镜(HRTEM) 图, 可以清晰地看出其是由很多片层构成。图 2(d) 为 A 区域的更高倍数 HRTEM 图, 发现短而有序的条纹形貌。图 2(d) 右下角为该区域的电子衍射花样图, 其由不同直径的圆环组成, 并在不同的圆环上有明暗斑点, 证明测试区具有不同的晶面; 标出其斑点对应的晶面指数为(110)和(100)晶面, 此测试区域为晶体结构。



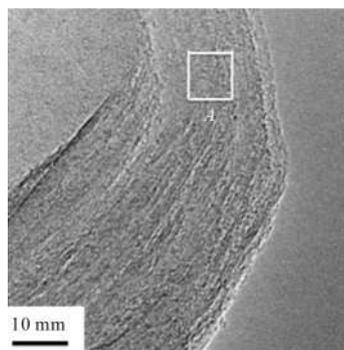
(a) 样品宏观形貌图

(a) Macroscopic morphology of samples



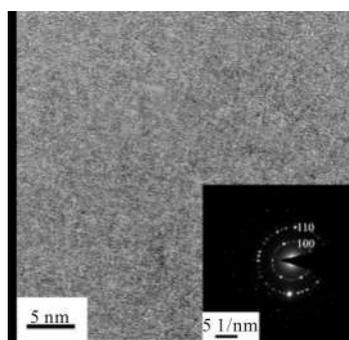
(b) 原始微米石墨粒子 SEM 形貌

(b) SEM morphology of original micro-graphite particles



(c) 原始微米石墨 HRTEM 形貌图

(c) HRTEM micromorphology of original micro-graphite



(d) 微米石墨的微观形貌

(d) Microscopic morphology of micro-graphite

图 2 原始样品的宏观形貌及晶体结构分析

Fig.2 Analysis of the macroscopic morphology and crystal structure of the original sample

### 2.2 激光能量密度对产物形貌及其粒径的影响分析

激光对材料的辐照差异可以利用激光能量密度来衡量, 表示为:

$$P_s = \frac{P}{dV} \quad (1)$$

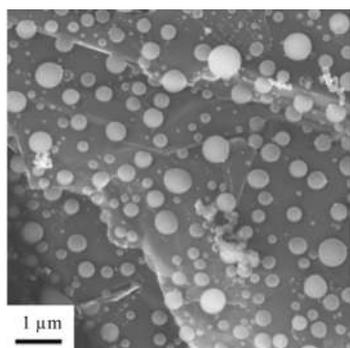
式中:  $P_s$  为激光能量密度大小,  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ ;  $P$  为激光功率,  $\text{W}$ ;  $d$  为激光光斑直径大小,  $\text{cm}$ ;  $V$  为激光扫描速度,  $\text{cm}/\text{s}$ 。由公式(1)可得在激光扫描速度一定的条件下, 激光功率的变化正比于激光能量的输出大小。以 20  $\text{mm}/\text{s}$  为恒定值, 在其他条件不变的情况下, 选择能量密度为 5.00  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ , 即激光功率为 120  $\text{W}$  时, 对试样进行激光辐照。图 3 为受激光能量密度 5.00  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  辐照后的试样分析, 从图 3(a) 的典型 SEM 形貌图可以明显地看出辐照后产物为分散性较好的球状, 其位于微米片的表面。图 3(c) 是图 3(b) 选区 B 的 HRTEM 图, 显示区域晶格条纹不太明显, 结合其右下角插图选区电子衍射花样图, 散漫的光晕表

明此区域的样品以非晶的形式存在。即该激光能量密度下辐照产物为非晶固态,拥有各向同性微结构,也就有各向同性表面能。而热力学指出任何材料或系统在最低吉布斯自由能状态时最稳定,因此,沉积的固体纳米粒子,由于从微米石墨片转变成纳米粒子具有较大的表面能,因此处于热力学非稳态或亚稳态。在单个非晶纳米结构水平上,为了减少各向同

性材料的总表面积,总是形成球状减少总表面能<sup>[16]</sup>,如图 3(a)所示。其粒径多数在 150~400 nm,平均尺寸为 245 nm,如图 5(a)所示。

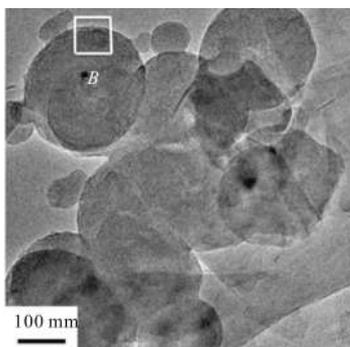
球状石墨生成原因可能是由于当微米石墨片受到激光辐照之后,石墨片表面受辐照区快速升温达到石墨气化温度,当反应室内的石墨蒸气浓度超过平衡浓度时,即达到了过饱和状态,拥有高吉布斯自由能,反应室的总吉布斯自由能通过形成固体石墨颗粒的方式来减少。而吉布斯自由能的减少恰恰是石墨颗粒生成的驱动力<sup>[16]</sup>。

当激光能量密度为 6.25 kJ/cm<sup>2</sup> (激光功率增加到 150 W)时,足够大的活化能作用于制备过程,由于其表面能较高,大多通过表面吸附或结合成更大的结构来降低总表面能,因此随着激光能量密度的提高,之前生成的纳米球形石墨有聚集、叠加发生团聚或形成较大的颗粒。典型的 SEM 形貌图(4(a))可以明显看出辐照后生成的椭球形颗粒产物分布在微米片上,并且出现大量聚集、叠加现象。图 4(c)为图 4(b)中 C 区域的 HRTEM 图,可清晰地看出椭球状纳米石墨,按照晶粒生长动力学分析,生成椭球状



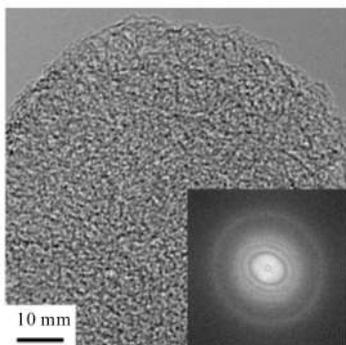
(a) SEM 形貌

(a) SEM morphology



(b) HRTEM 微观形貌

(b) HRTEM micromorphology

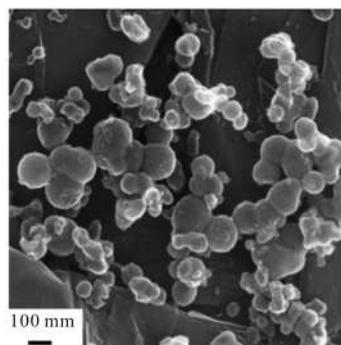


(c) 选区的 HRTEM

(c) Selected area HRTEM

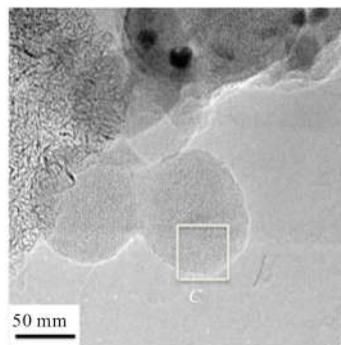
图 3 受激光能量密度 5.00 kJ/cm<sup>2</sup> 辐照后的试样分析

Fig.3 Analysis of irradiated sample irradiated by laser energy density 5.00 kJ/cm<sup>2</sup>



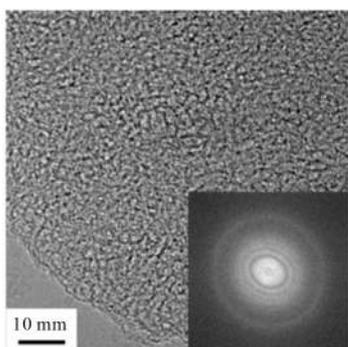
(a) SEM 形貌

(a) SEM morphology



(b) HRTEM 微观形貌

(b) HRTEM micromorphology



(c) 选区的 HRTEM

(c) Selected area HRTEM

图 4 受激光能量密度 6.25 kJ/cm<sup>2</sup> 辐照后的试样分析

Fig.4 Analysis of irradiated sample irradiated by laser energy density of 6.25 kJ/cm<sup>2</sup>

石墨的原因可能是激光定向往复扫描后,之前生成的球形纳米石墨,其受辐照表面较未辐照区活性更高,开始沿着散热方向生长造成的。图 4(c)插图对应的选区电子衍射花样图呈现暗淡的光晕,显示此区域的物质以非晶的形式存在。由粒径统计图 7(b)得出,其粒径范围大多数位于 150~200 nm 和 250~300 nm 之间,最小尺寸达 50 nm 左右,其平均尺寸为 240 nm。

图 5(a)为激光能量密度 12.50 kJ/cm<sup>2</sup>(激光功率 300 W)时典型的 SEM 形貌图,从中发现辐照后片状微米石墨转变成大量类球形颗粒。同时,激光功率的提高,为微米石墨的更多气化提供了更多的热效应,使反应室内的片状石墨气化,并达到过饱和状态,使得反应室拥有高吉布斯自由能,而单位体积的吉布斯自由能变化  $\Delta G_v$  依赖于石墨蒸气的浓度:

$$\Delta G_v = \frac{-kT}{\Omega \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)} = \frac{-kT}{\Omega \ln(1+\sigma)} \quad (2)$$

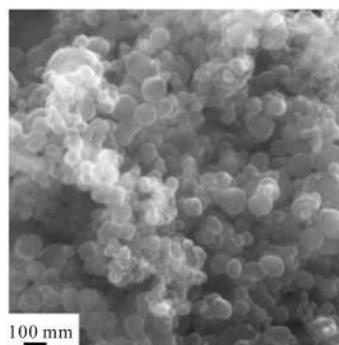
式中:  $C$  为石墨蒸气浓度;  $C_0$  为平衡浓度或溶解度;  $\Omega$  为原子体积;  $\sigma$  为过饱和度。临界半径  $r^*$  和临界自由能  $\Delta G^*$  分别定义为:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^2}{3(\Delta G_v)} \quad (4)$$

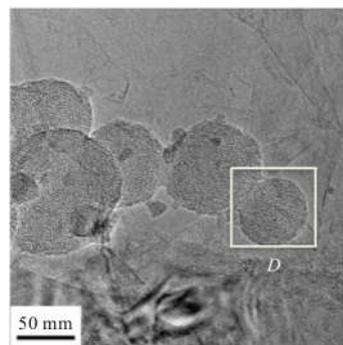
式中:  $\Delta G_v$  是单位体积的吉布斯自由能变化;  $\Delta G^*$  是形核过程中必须克服的能垒;  $r^*$  代表稳定的球形晶核的最小尺寸。为减小临界尺寸和自由能,需要提高

吉布斯自由能的变化  $\Delta G_v$ , 减小新相的表面能  $\gamma$ , 公式 (2) 表明  $\Delta G_v$  可通过增加反应体系的过饱和度  $\sigma$  而得到提高。而激光的能量密度提高到 12.50 kJ/cm<sup>2</sup> 后,可极大地增加反应室内的石墨蒸气过饱和度,且饱和度会随温度的降低而提高。同时,激光辐照试样后体系因 Ar 保护气促进其快速冷却,进一步增大反应体系的过饱和度,导致临界尺寸变小,激光扫描



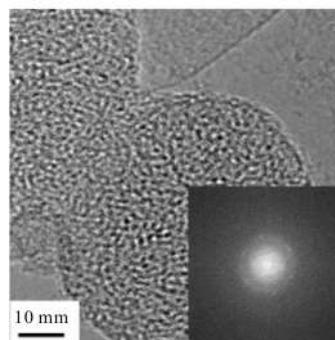
(a) SEM 形貌

(a) SEM morphology



(b) HRTEM 微观形貌

(b) HRTEM micromorphology



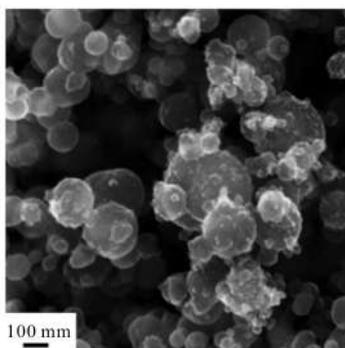
(c) 选区的 HRTEM

(c) Selected area HRTEM

图 5 受激光能量密度 12.50 kJ/cm<sup>2</sup> 辐照后的试样分析  
Fig.5 Analysis of irradiated sample irradiated by laser energy density of 12.50 kJ/cm<sup>2</sup>

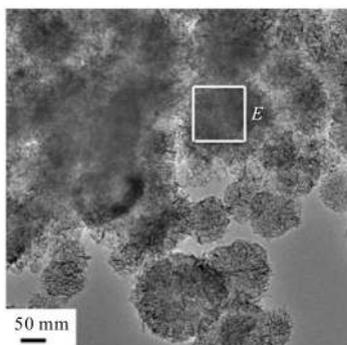
后,受辐照区域的微米石墨因快速冷却沉积形成大量的纳米颗粒,沉积在基板表面<sup>[16]</sup>。同时,先辐照区域又会受到激光扫描时热量的扩散,当其温度达到转变温度时,造成先前未转变的微米石墨发生变化,形成堆积。图 5(b) 的 HRTEM 图清楚地显示了互相叠合的现象。从图 5(b)中 D 区域的放大倍数 HRTEM 图 5(c)中,可以看出激光辐照后的产物呈现类球形颗粒状,并且有晶格条纹出现。对照其选区电子衍射花样图,呈现环状分布的斑点衍射花样表明,此区域中部分颗粒状物质已晶化。经过粒径测试后,由柱状图 7(c)显示颗粒粒径主要分布在 60~70 nm 之间,其平均尺寸为 61.5 nm。

当激光能量密度继续增大为 13.75 kJ/cm<sup>2</sup>(激光功率增大到 330 W)时,典型的 SEM 形貌见图 6(a)。可以看出,随着激光能量密度的增加,微米石墨受激光辐照的扫描区域与两侧热影响区形成明显的温度梯度环境,使得先形成的纳米石墨在随后的激光能量下聚集长大,造成产物粒径有大有小,跨度比较大,因为纳米粒子的尺寸分布非常依赖于晶核的后续生长。激光能量密度高达 13.75 kJ/cm<sup>2</sup> 时,石墨蒸



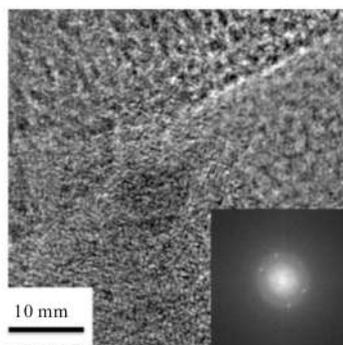
(a) SEM 形貌

(a) SEM morphology



(b) HRTEM 微观形貌

(b) HRTEM micromorphology

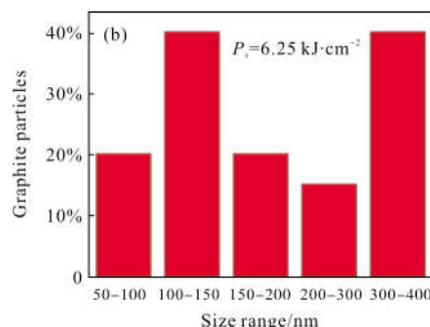
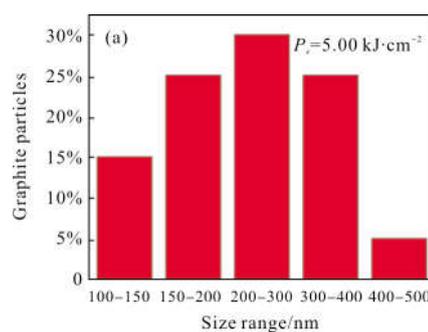


(c) 选区的 HRTEM

(c) Selected area HRTEM

图 6 受激光能量密度 13.75 kJ/cm<sup>2</sup> 辐照后的试样分析  
Fig.6 Analysis of irradiated sample irradiated by laser energy density of 13.75 kJ/cm<sup>2</sup>

气浓度被快速提高到非常高的过饱和状态,然后又快速下降到最小的成核浓度以下。低于这个浓度,不会有新核产生,然而已经形成的晶核将持续生长到浓度降到平衡浓度为止。同时,先前生成的小颗粒会在能量的持续作用下,形成较大颗粒以致发生微熔现象,形成粘结。在 HRTEM 图 6(b)上也可清晰地观察到明显的晶化现象。图 6(c)是图 6(b)中 E 区域的 HRTEM 图,显示辐照产物表面呈现规则条纹。图 6(c)中的插图为其选区电子衍射花样图,呈现明显的光斑状态,表明产物以晶体状态存在。从图 7(d)可知产物粒径范围跨度比较大,最小尺寸 150 nm 左



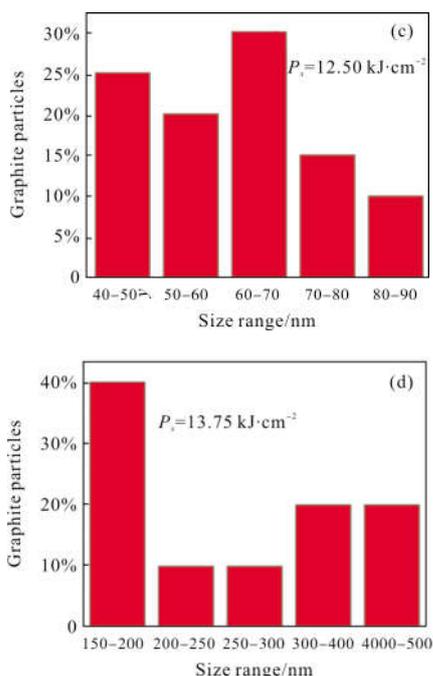


图 7 受不同能量密度激光辐照后的试样粒径分析  
Fig.7 Size analysis of sample by laser irradiation with different energy densities

右,平均尺寸达 280 nm。

### 2.3 不同激光能量密度辐照产物的 X 射线衍射 (XRD)对比分析

为了对激光辐照产物转变做进一步分析,进行了 XRD 测试。如图 8 所示,其中最下方是原始石墨的 XRD 图谱,其晶型的主峰  $2\theta=26.60^\circ$  与标准石墨  $2\theta=26.38^\circ$  的衍射峰相吻合,利用布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  确定衍射面(002)的晶面间距为 0.34 nm,可以判定为石墨。从图中发现,  $54.79^\circ$  衍射峰尖锐,且主峰 C(002)峰形窄而尖锐,表明原始石墨结晶度较好,石墨在生长过程中有序度高,证明原始石墨为

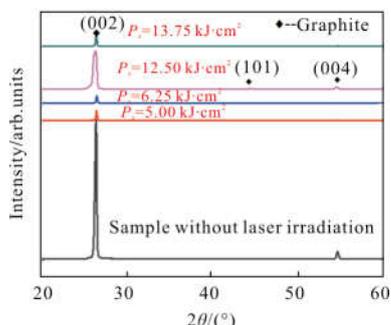


图 8 受不同能量密度激光辐照后的试样 XRD 分析  
Fig.8 XRD analysis of sample by laser irradiation with different energy densities

晶体结构。如表 1 所示,受能量密度  $5.00 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  的激光辐照后,其衍射半高宽缩小,说明微米石墨片在激光辐照下厚度变厚,开始朝粒状方向转变。

表 1 不同能量密度激光辐照后的试样 XRD 衍射半高宽对比

Tab.1 Comparison of XRD FWHM of sample by laser irradiation with different energy densities

$P_s$	$2\theta$	FWHM
0	26.5	0.18
5.00	26.5	0.13
6.25	26.5	0.15
12.50	26.1	0.23
13.75	26.5	0.16

当激光能量密度为  $6.25 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时,其衍射半高宽与能量密度  $5.00 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时类似,继续由片状石墨向粒状方向转变;当激光能量密度增加到  $12.50 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时,从其 XRD 图谱发现衍射半高宽比较宽,粒径比较小,由之前的图 7 粒径测试及电镜分析已证明产物达到纳米级。表明随着激光能量密度的提高,石墨气化过程吸收的能量增加,而多次扫描造成的热影响,使之前未转变的微米石墨,因加热气化后快速冷却沉积大量的纳米颗粒,造成纳米颗粒层层堆积。同时,除了(002)晶面,还存在(101)、(004)晶面。当激光能量密度增加到  $13.75 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时,(101)、(004)晶面的衍射峰完全消失,石墨主峰 C(002)峰强度进一步降低,同时其衍射半高宽缩小,表明粒径变大了。因为激光能量密度为  $13.75 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时,能量密度过高,造成之前生成的纳米小颗粒长成大颗粒,并发生粘结现象,衍射半高宽的缩小也印证这点。在石墨试样 XRD 衍射峰中,只有石墨的谱线,没有发现其他的金属谱线,说明制备的石墨产物中无镍元素存在,没有发现镍元素的金属谱线。

### 3 结论

(1) 采用激光辐照预置在镍基板上的  $50 \mu\text{m}$  片状石墨,随着激光能量密度逐渐增大时,微米石墨的显微形貌慢慢由尺寸较大的片层状向尺寸较

小的球形颗粒状、椭球状和类球形颗粒状方向转变。

(2) 当激光能量密度为  $5.00 \text{ kJ/cm}^2$  时, 转变产物由片状变为平均直径  $245 \text{ nm}$  的球形颗粒, 分散性较好, 无粘结现象; 当激光能量密度提高到  $6.25 \text{ kJ/cm}^2$  时, 生成平均直径  $240 \text{ nm}$  椭球状石墨产物; 在激光的能量密度增加至  $12.50 \text{ kJ/cm}^2$  时, 可以获得大量的、较均匀的球状纳米石墨颗粒, 平均粒径为  $61.5 \text{ nm}$ 。在激光的能量密度增加到  $13.75 \text{ kJ/cm}^2$  时, 片状微米石墨受激光辐照后, 产物呈现小颗粒附着在大颗粒上的现象, 生成的产物粒径范围较大, 最小粒径大约为  $150 \text{ nm}$ , 平均粒径达  $280 \text{ nm}$ 。

(3) 从激光能量密度增加角度和 XRD 图谱对比上看, 激光能量密度从  $5.00 \text{ kJ/cm}^2$  增加到  $6.25 \text{ kJ/cm}^2$  过程中, 辐照产物衍射半高宽都比较宽, 表明石墨由片状向粒状方向转变, 激光能量密度增加到  $12.50 \text{ kJ/cm}^2$  时, 衍射半高宽比较宽, 粒径比较小, 已达到纳米级, 能量密度提高到  $13.7 \text{ kJ/cm}^2$  后, 因能量密度过高, 使得之前生成的纳米颗粒继续吸收能量长成大颗粒, 并发生粘结现象。

#### 参考文献:

- [1] Yang Hua, Cao Yang, He Junhui, et al. Research progressing graphene-based infrared photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(11): 110003. (in Chinese)
- [2] Kirgiz M S. Advancements in mechanical and physical properties for marble powder-cement composites strengthened by nanostructured graphite particles [J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 92: 223-234.
- [3] Sun Guilei. Preparation methods, mechanism and development of application of nano-graphite [J]. *Development and Application of Materials*, 2011, 26(4): 77-81. (in Chinese)
- [4] Du Shiguo, Shi Dongmei. The liquid phase synthesis technology of nanoparticles [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2000, 18(1): 46-48. (in Chinese)
- [5] Welham N J, Berbenni V, Chapman P G. Effect of extended ball milling on graphite [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2003, 349(1-2): 255-263.
- [6] Wen Chao, Jin Zhihao, Guan Jinqing, et al. Preparation of nano-graphite powder by explosive detonation method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(6): 628-631. (in Chinese)
- [7] Chen G, Weng W, Wu D, et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique[J]. *Carbon*, 2004, 42(4): 753-759.
- [8] Chen Guohua, Wu Dajun, Ye Wei, et al. The stripping effect of electrochemical intercalation layer on the stone and molite [J]. *New Carbon Materials*, 1999, 14(4): 59-62. (in Chinese)
- [9] Chen Suiyuan, Dong Weiguo, Liu Changsheng, et al. Preparation nano-graphite by pulsed laser deposition in liquid [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2002, 23(11): 1079-1082. (in Chinese)
- [10] Xing Xiao, Wang Wenjun, Li Shuhong, et al. Properties of  $\text{TiO}_2$  films deposited by pulsed laser deposition [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(2): 0207001. (in Chinese)
- [11] Huang Yijie, Gao Xiangdong, Lin Shaoduo. Influences of laser welding parameters on mechanical properties of polymethyl methacrylate and stainless-steel joints [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1202006. (in Chinese)
- [12] Liu Jiahe, Zhu Haihong, Hu Zhiheng, et al. Control of elevated edge in selective laser melt molding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1202007. (in Chinese)
- [13] Sun Chuguang, Liu Junhuan, Chen Zhiyong, et al. Titanium alloy laser cladding preparation of low silicon content of bioceramic coating on [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(3): 0306003. (in Chinese)
- [14] Sun Huajun, Hou Lisong, Wu Yiqun, et al. Laser induced change in the electrical and optical properties of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(6): 1111-1114. (in Chinese)
- [15] Du Chuanmei, Lv Lianghong, Zhang Mingxu. Preparation of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in chloroauric acid trihydrate aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(8): 0803003. (in Chinese)
- [16] 杜传梅, 吕良宏, 张明旭. 飞秒激光烧蚀氯金酸水溶液制备金纳米粒子[J]. *中国激光*, 2017, 44(8): 0803003.
- [16] Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications [M]. Beijing: Higher Education Press, 2012. (in Chinese)