

单壁碳纳米管膜及其三聚氰胺甲醛树脂复合材料的光电特性*

李振武†

(菏泽学院蒋震机电工程学院, 菏泽 274015)

(2013年10月24日收到; 2014年2月12日收到修改稿)

单壁碳纳米管能够强烈吸收光线, 尤其是在近红外区域, 并能将光能转换成热能. 同时, 单壁碳纳米管还具有相当大的将热能转换成电能的能力. 通过真空过滤方法, 将由化学气相沉积生成的单壁碳纳米管阵列制备成单壁碳纳米管膜. 根据研究的需要设计了一个简单的单壁碳纳米管膜光伏性质测试实验装置, 并在其两端成功地实现了由红外光转换为电压输出. 通过功能化步骤, 制备了单壁碳纳米管/三聚氰胺甲醛树脂复合材料膜, 实验结果表明该复合材料能产生符号相反的输出电压. 这预示着单壁碳纳米管及其三聚氰胺甲醛树脂复合材料在光电领域具有良好的应用前景.

关键词: 单壁碳纳米管, 三聚氰胺甲醛树脂, 复合材料, 光电特性

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.63.106101

1 引言

自从 Iijima^[1] 在 1991 年发现了碳纳米管以来, 因其具有独特的结构、优异的性能和巨大的应用价值, 碳纳米管一直是纳米材料研究领域的热点之一^[2-6]. 光电材料是指能将光信号转化为电信号或者将光能转化为电能的功能材料, 碳纳米管及其复合材料是一种优异的光电材料. 近年来的研究表明, 碳纳米管的掺杂对基体材料的光电性质有着显著的提高^[2,7,8]. 碳纳米管及其复合材料在光电领域中的潜在应用非常广泛, 包括太阳能电池、光电开关、光存储、光探测以及光催化合成等^[9-11].

碳纳米管能够强烈吸收光线, 尤其是近红外光, 同时可把光能转化为热能^[12-14], 其吸收范围从紫外到远红外, 吸收系数可高达 10^4 — 10^5 cm^{-1} , 该值比常见碲镉汞红外探测材料的吸收系数高出一个数量级以上^[12]. Mizuno 等^[14] 指出, 单壁碳纳米管阵列的光学性质与黑体的光学性质十分接

近. 当碳纳米管吸收红外光时, 由于其比热容很小 (约为^[15] 600 $\text{mJ/g}\cdot\text{K}$, 比水的比热容约小 1 个数量级), 用红外光照射时, 温度上升很高. 因此其能发出很大热量, 在临床医学上可用来杀死癌细胞^[13]. 另一方面, 单壁碳纳米管膜具有较高的 Seebeck 系数^[16], 即它有较强的将热能转化为电能的能力. 因此, 可以预期当用红外光照射单壁碳纳米管膜的一端时, 在照射端与非照射端之间会形成较大的温差, 进而形成较大的电势差.

通过真空过滤方法, 本文将由化学气相沉积生成的单壁碳纳米管阵列制备成单壁碳纳米管膜. 根据研究的需要设计了一个简单的单壁碳纳米管膜光伏性质测试实验装置, 利用近红外光照射单壁碳纳米管膜的一端, 而另一端不被照射, 两端之间存在较大的温差, 由于其热能转换成电能的能力很强 (正的 Seebeck 系数 60.4 $\mu\text{V/K}$), 膜两端产生了一个较大的输出电压. 更进一步, 将单壁碳纳米管与三聚氰胺甲醛树脂 (MF) 制备成功能化复合材料膜, 并按照上述方法, 得出该复合材料具有一个负的

* 山东省自然科学基金 (批准号: Y2008A16) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sdhzyylzw@sina.com

Seebeck 系数 ($-86.9 \mu\text{V}/\text{K}$), 从而也能产生较大的输出电压. 这预示着单壁碳纳米管膜以及单壁碳纳米管/MF 复合材料在光电领域具有良好的应用前景 [2,10,11]. 近期对碳纳米管及复合材料研究很多, 但至今为止对其光电性质的实际应用研究还未见有更多报道. 我们期望本文的工作能为新兴的柔性光电子材料领域有所贡献.

2 实验

2.1 主要试剂和仪器

本实验主要试剂有单壁碳纳米管、MF (分子量约为 2000) 和乙醇 (分析纯). 主要仪器有荷兰 FEI 公司生产的 Sirion200 型扫描电子显微镜、细胞粉碎仪 (功率为 800—1200 W); 美国 Keithley 公司生产的 2182 型纳伏表、德国 Optris 公司生产的 LS 型红外测温仪、美国 Coherent 公司生产的 09407F06 型光功率计、半导体二极管激光器.

2.2 样品制备

本文实验所用的单壁碳纳米管取自化学气相沉积而成的单壁碳纳米管阵列. 碳纳米管生长碳源为甲烷, 催化剂为铁, 衬底为硅片, 所得到的碳纳米管阵列中碳纳米管的直径约为 2 nm, 长度约为 0.36 mm. 单壁碳纳米管成束存在, 束直径约为 5—20 nm.

单壁碳纳米管膜制备方法如下: 首先从硅片上将由化学气相沉积生成的单壁碳纳米管阵列剥离, 放置于烧杯中, 并兑入适量酒精溶液. 使用 1000 W 细胞粉碎仪进行超声粉碎, 设定细胞粉碎仪的工作/间隙时间比为 1 : 1, 10 min 后可看到碳管悬浮于溶液中呈絮状. 然后将滤纸铺于平底漏斗上, 把絮状物真空抽滤成薄膜状. 最后从滤纸上把碳纳米管膜剥离. 制备得到单壁碳纳米管膜的扫描电子显微镜表面形貌如图 1 (a) 所示.

单壁碳纳米管/MF 复合材料膜改性制备基本过程如下: 首先配置密度为 0.1 g/mL 的 MF 丙酮溶液, 把纯单壁碳纳米管膜放置其中, 使用 1000 W 细胞粉碎仪超声粉碎, 设定粉碎仪的工作/间隙时间比仍为 1 : 1, 历时 5 min 超声粉碎后再在 MF 丙酮溶液中浸泡 12 h. 然后将滤纸铺于平底漏斗上, 把上述混合物真空抽滤成薄膜状, 并用丙酮冲洗数遍. 最后置于烘箱中将复合材料膜烘干. 制备得到

单壁碳纳米管/MF 复合材料膜的扫描电子显微镜表面形貌如图 1 (b) 所示.

从图 1 可以看出, 两种碳管膜的碳纳米管均形成网络状, 且大面积均匀连续. MF 能均匀包覆在单壁碳纳米管膜上. 通过测量可知, 未包覆 MF 的碳管膜的厚度约为 18 μm , 而包覆 MF 的碳管膜稍厚, 约为 20 μm . 由此可知, MF 包覆了单壁碳纳米管, 形成了单壁碳纳米管/MF 复合材料.

单壁碳纳米管膜光伏特性测试原理如图 2 所示. 碳纳米管膜剪裁成尺寸为 10 mm \times 2 mm 的矩形长条状, 两端放于支撑块上. 用银胶把电极与碳纳米管膜粘合. 半导体二极管激光器产生的红外光波长为 980 nm, 其照射范围的直径大约为 4 mm. 用纳伏表测量输出电压. 用红外测温仪检测温度数据, 红外测温仪的读取斑点非常靠近银胶电极, 直径约为 1 mm.

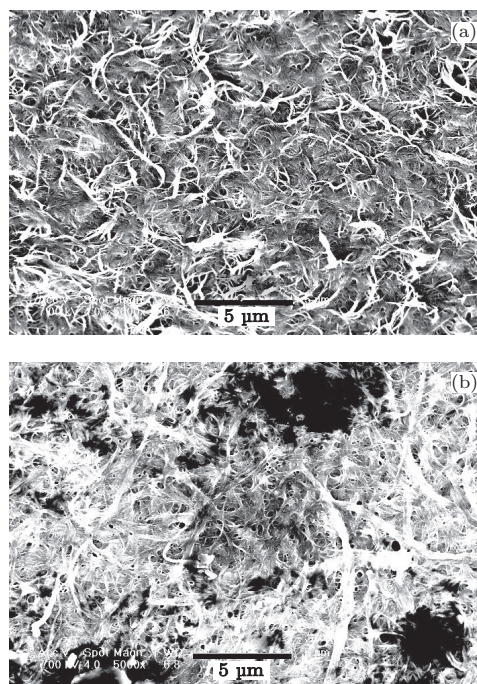


图 1 单壁碳纳米管膜和单壁碳纳米管/MF 复合材料膜的扫描电子显微镜表面形貌 (a) 单壁碳纳米管膜; (b) 单壁碳纳米管/MF 复合材料膜

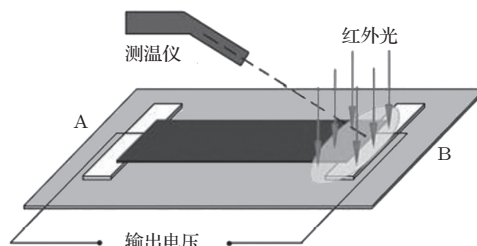


图 2 单壁碳纳米管膜光伏特性测量原理

测试单壁碳纳米管/MF 复合材料膜利用红外光产生热电效应的实验装置, 与单壁碳纳米管膜光伏性质测量实验装置完全相同.

3 实验结果及讨论

3.1 光电特性测试

3.1.1 单壁碳纳米管膜测试

图 3 给出了未包覆 MF 的单壁碳纳米管膜光伏特性测试结果. 从图 3(a) 可以看出, 我们在器件两端成功地实现了将红外光转换为电压 V_{AB} 输出, 并且输出电压与光照强度呈现出良好的线性关系. 此特性预示单壁碳纳米管膜材料将会在红外传感器应用方面具有良好的前景, 也可以看出材料对红外线的敏感性约为 $10.8 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. 从图 3(b) 可以看出, 在高温端(光照射端)材料温度随着光照强度的增加而呈线性增大, 而低温端(非光照射端)材料温度增加非常缓慢, 在测试范围内从 19.0°C 缓慢增加至 20°C . 图 3(c) 为输出电压随高温端与低温端的温差的变化. 从图 3(c) 可以看出, 输出电压与此温差具有良好的线性关系. 由公式 $S = \Delta V/\Delta T$, 我们可以计算出材料的 Seebeck 系数 S , 其中, ΔT 为高温端与低温端的温差, ΔV 为其对应的输出电压. 红外光在此温度区间内引起的 Seebeck 系数应为一定值, 根据图 3(c) 所示曲线的斜率计算得到其 Seebeck 系数为 $60.4 \mu\text{V}/\text{K}$. 此值与利用热接触加热得到的 Seebeck 系数 ($S \approx 60 \mu\text{V}/\text{K}$) 基本一致, 但比文献 [17, 18] 报道的值都要大. 上述测试结果表明, 利用红外光照射条状碳纳米管膜的一端, 就会在其两端产生一个较大温差, 从而产生一个较大的输出电压.

3.1.2 单壁碳纳米管/MF 复合材料测试

制备高 Seebeck 系数的 n 型碳纳米管膜是实现大电压输出的关键. 自然生长的碳纳米管由于氧气的吸附相当于空穴掺杂, 呈现 p 型导电特征, 而富含氨基的高分子材料(如聚乙烯亚胺)可以将碳纳米管由 p 型转换为 n 型 [19]. 这是由于氨基具有很高的施电子能力, 掩盖了由于氧气的吸附掺杂引起的空穴导电机理, 从而使得碳纳米管从空穴导电转变为电子导电. 本文基于上述思想, 采用工业上具有较好综合性能的富含氨基的 MF. 通过测试可知, 包覆 MF 的单壁碳纳米管膜具有很大的负 Seebeck

系数, 其测试实验装置与未包覆 MF 的单壁碳纳米管膜光伏性质测试的实验装置相同.

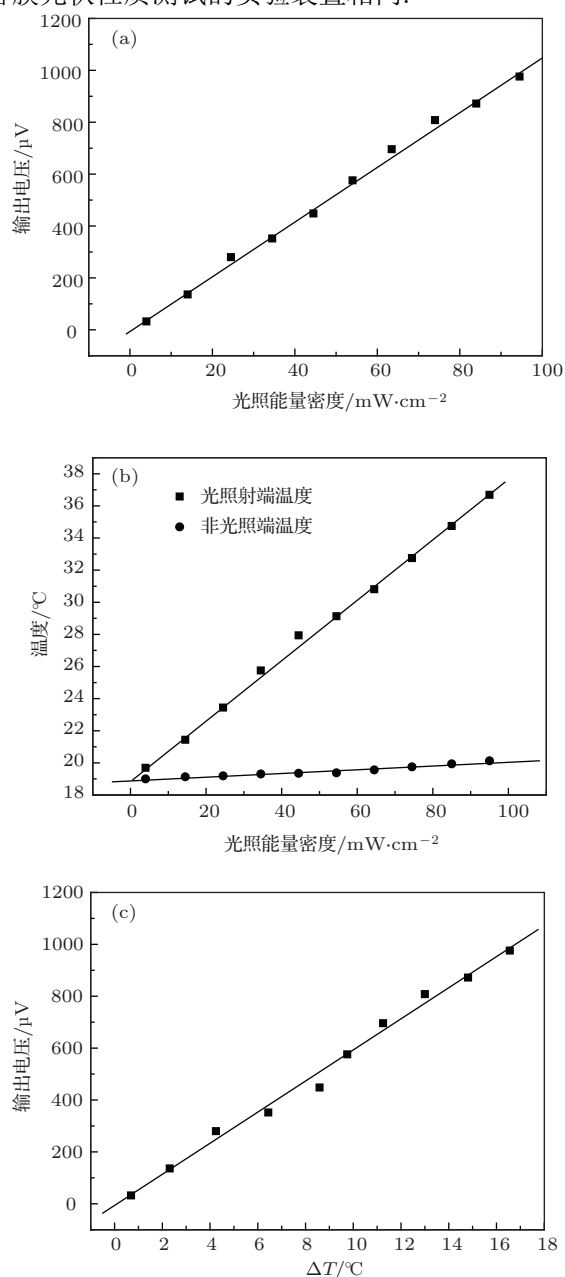


图 3 未包覆 MF 的单壁碳纳米管膜光伏特性测试结果 (a) 输出电压随光照强度的变化; (b) 光照射端和非光照射端的温度随光照强度的变化; (c) 输出电压随高温端与低温端的温差 ΔT 的变化

图 4 给出了包覆 MF 的单壁碳纳米管膜红外光伏性质测试结果. 图 4(a) 为输出电压 V_{AB} 随光照强度的变化, 两者具有良好的线性关系反映出 n 型导电特征. 从图 4(b) 可以看出, 测试材料两端温度的变化和未包覆 MF 的碳管膜的情形相似, 在高温端材料温度随着光照强度的增大呈线性增大, 而低温端材料温度增加非常缓慢. 由图 4(c) 可知, 输出电压与材料两端的温差表现出良好的

线性关系. 这说明包覆 MF 的单壁碳纳米管膜由红外光在此温度区间引起的 Seebeck 系数也可看作定值, 由图 4(c) 所示曲线的斜率可计算其 Seebeck 系数为 $-86.9 \mu\text{V}/\text{K}$. 此值要比未包覆 MF 的碳管膜的 Seebeck 系数大很多. 该结果表明, 包覆 MF 的单壁碳纳米管膜在热电领域会有更好的应用前景, 特别是在柔性场合的应用会更广泛. 同时我们还可以看出, 光照强度相同的情况下, 包覆 MF 的碳管膜的输出电压要比未包覆 MF 的碳管膜的输出电压略小, 且其红外线光电灵敏度约为 $6.9 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 小于未包覆 MF 的碳管膜的红外线光电灵敏度. 这主要是由于 MF 的掺入使得碳管膜的热容变大的缘故. 本文实验也证实了富含氨基的高分子材料能够将碳纳米管导电类型从空穴转变为电子^[19]. 近年来, 有不少研究表明, 在碳纳米管复合材料中经常发生碳纳米管和基体材料之间的电子转移, 从而造成基体材料物理性质的巨大变化^[2,7-11]. 这一现象也是近来碳纳米管研究的热点之一. 例如, 封伟等^[7]发现同样条件下碳纳米管-聚苯胺复合材料的光电流比纯聚苯胺的光电流大 3 个数量级, 他们将这一现象归因于在聚苯胺与碳纳米管的界面发生了光诱导电荷分离, 即受光激发电荷从聚苯胺传输到碳纳米管上.

3.2 热电效应分析

我们已对两种碳纳米管材料由红外光引起的热电效应进行了描述, 但目前对光电响应的起因仍存有争议, 有学者认为是光生电荷效应^[20-22], 也有认为是光致热效应^[12,23]. 例如, Itkis 等^[12]发现真空中在较低的红外光照强度下大面积悬空的单壁碳纳米管膜能产生很大光电流响应, 并且认为这是碳纳米管网络的光致热效应. Lien 等^[24]发现, 用绿光照射单壁碳纳米管膜与电极接触位置时能产生最大的光电响应, 由此认为这是由于在膜与电极交界处产生了光生电荷效应. 根据本文实验原理和机理, 通过对红外光引起的 Seebeck 系数的测量, 我们推断单壁碳纳米管膜光电响应的起因主要是光致热效应.

材料热电性质的一个重要参数是优质系数 ZT , $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中, S , σ , κ 和 T 分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和温度. 优质系数是通过 Seebeck 系数、电导率和热导率来表征的, 尺寸、取向、纯度以及表面吸附情况不同的单壁碳纳米管膜的 Seebeck 系数、电导率和热导率是不同的, 从

而优质系数也不同, 优质系数越高, 材料的性能越好, 而尺寸、取向、纯度以及表面吸附情况等是由生长环境所决定的. 本实验采用的碳纳米管为单壁碳纳米管阵列, 管径较小 (约为 2 nm), 半导体性能好, 有着较大的电导率和 Seebeck 系数, 缺陷较少, 因而其优质系数较大. 温度为 300 K 时, 通过实验测量得到未包覆 MF 的碳管膜沿膜的方向电导率为 $7.8 \times 10^3 \text{ S}/\text{m}$, 热导率为 $11.1 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 因此计算可得到其优质系数为 7.7×10^{-4} , 比前人报道的纯碳纳米管优质系数大很多 (约为 10^{-4})^[25], 也明显高于大部分共轭高分子材料的优质系数 (约为 10^{-4} — 10^{-3})^[26]. 碳纳米管高分子复合材料的电导率往往要比纯碳纳米管的电导率低很多, 这是因为高分子一般是绝缘体或者电导率较低的半导体^[27]. 这里, MF 是典型的绝缘体. 同样, 对于碳纳米管高分子复合材料, 碳纳米管与高分子之间存在巨大的界面热阻, 使得复合材料的热导率较纯碳纳米管的热导率有明显的下降^[27]. Seebeck 系数与材料的热电特性和接点所处的温度有关. 影响材料热电特性的因素有以下两方面: 一是载流子的能量和速度, 会对温差电动势造成影响; 二是声子的牵引, 声子在扩散过程中可与载流子碰撞并将能量传递给载流子, 从而加速了载流子的运动, 增加载流子在冷端的积累. Seebeck 系数越大, 材料的热电特性越好. 温度为 300 K 时, 本实验采用的包覆 MF 的碳管膜沿膜的方向电导率为 $9.1 \times 10^2 \text{ S}/\text{m}$, 热导率为 $2.4 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 通过优质系数计算公式可得其优质系数为 8.6×10^{-4} , 略高于未包覆 MF 纯碳纳米管薄膜的优质系数. 但碳纳米管膜的优质系数较目前商用的热电材料的优质系数 ($ZT \approx 1$) 要小得多, 因此其离商业应用的距离还不小. 我们希望未来的工作中采用化学改性等手段对碳纳米管的热电参数进行改善. 碳纳米管膜作为热电材料的独特优势在于可以大面积低成本制备和满足柔性场合的需求, 这两点是其他无机材料甚至高分子材料所不具备的.

用可见光代替红外光重复上述实验也得到了较为满意的结果. 近期我们曾看到有关报道, 如 St-Antoine 等^[23]指出波长为 544 和 685 nm 的可见光也可以对碳纳米管膜有很强的热效应; Ajayan 等^[28]报道在普通照相机的闪光灯下毛毡的单壁碳纳米管团甚至可以燃烧 (温度可达 600—700 °C). 受此启发我们将器件用日光测试, 可以看到其输出电压要略小于用纯红外光照射时的输出电压. 同时,

设想将单个器件通过大量组合和集成以得到更大的输出电压. 这些工作将有待于进一步研究. 同时, 我们期望这项工作可为太阳能电池的设计提供新的思路和方法.

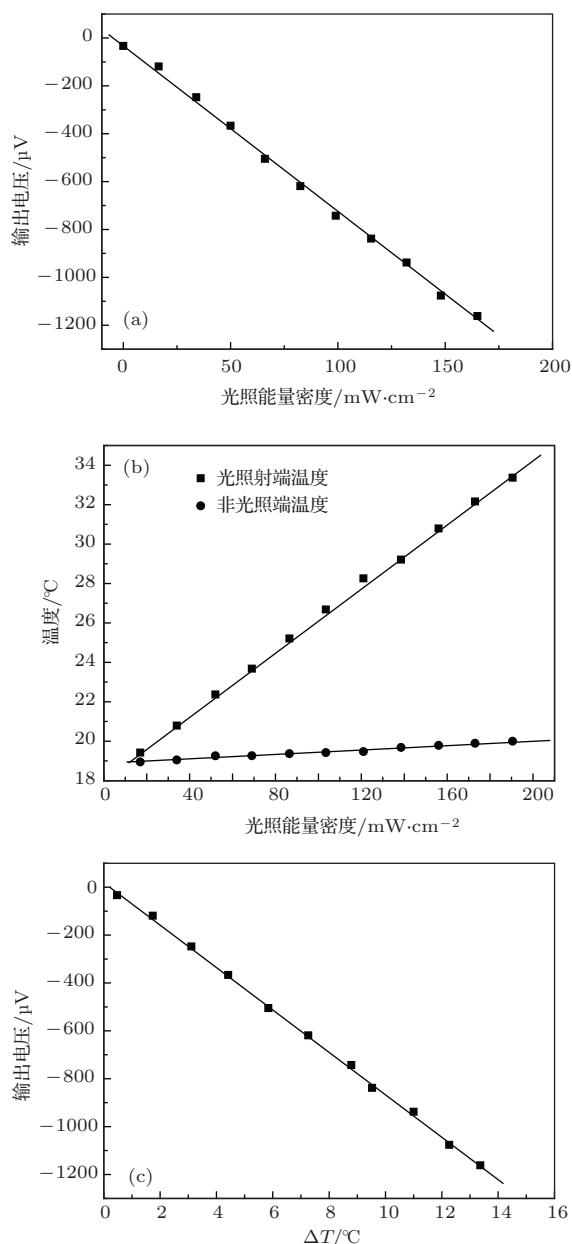


图4 包覆MF的单壁碳纳米管膜的红外光伏特性测试结果 (a) 输出电压随光照强度的变化; (b) 光照射端和非光照射端的温度随光照强度的变化; (c) 输出电压随高温端与低温端的温差 ΔT 的变化

4 结 论

根据单壁碳纳米管膜具有强烈的吸光性且可将光能转化为热能以及较高的 Seebeck 系数等特性, 我们设计了一个简单的光伏性质测量实验装置. 通过对两种材料光电特性的测试, 均证实了我

们的预期, 即利用红外光照射条状碳纳米管膜的一端, 将在其两端形成较大温差, 从而产生较大的输出电压. 通过研究器件的工作原理得出, 同时具备以下条件的材料都可以用于制备光致热电器件: 光吸收系数大且可将光能转化为热能、具有较大的 Seebeck 系数、具有较小的热容. 用可见光代替红外光重复实验也得到了较为满意的结果. 因此, 包覆 MF 的碳纳米管复合膜由于具有优良的光电特性而使其在光电领域具有良好的应用前景.

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Li Z W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016103 (in Chinese) [李振武 2012 物理学报 **61** 016103]
- [3] Li Z W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 096101 (in Chinese) [李振武 2013 物理学报 **62** 096101]
- [4] Feng D L, Feng Y H, Chen Y, Li W, Zhang X X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016501
- [5] Karimov K S, Chani M T S, Khalid F A, Khan A, Khan R 2012 *Chin. Phys. B* **21** 016102
- [6] Wu M H, Li X, Pan D, Liu L, Yang X X, Xu Z, Wang W L, Sui Y, Bai X D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 086101
- [7] Feng W, Yi W H, Xu Y L, Lian Y Q, Wang X G, Yoshino K 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1272 (in Chinese) [封伟, 易文辉, 徐友龙, 连彦青, 王晓工, 吉野胜美 2003 物理学报 **52** 1272]
- [8] Qu J R, Zheng J B, Wang C F, Wu G R, Wang X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 128801 (in Chinese) [屈俊荣, 郑建邦, 王春锋, 吴广荣, 王雪艳 2013 物理学报 **62** 128801]
- [9] Lai Y H, Lin C Y, Chen H W, Chen J G, Kung C W, Vittal R, Ho K C 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 9379
- [10] Zhang X R, Lin Y H, Zhang J F, He D Q, Wang D J 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 2733 (in Chinese) [张晓茹, 林艳红, 张健夫, 何冬青, 王德军 2010 物理化学学报 **26** 2733]
- [11] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元, 孔凡太, 胡林华, 史成武, 方霞琴, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [12] Itkis M E, Borondics F, Yu A, Haddon R C 2006 *Science* **312** 413
- [13] Chakravarty P, Marches R, Zimmerman N S, Swafford A D E, Bajaj P, Musselman I H, Pantano P, Draper R K, Vitetta E S 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 8697
- [14] Mizuno K, Ishii J, Kishida H, Hayamizu Y, Yasuda S, Futaba D N, Yumura M, Hata K 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 6044
- [15] Zhang S L, Xia M G, Zhao S M, Xu T, Zhang E H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 075415
- [16] Yu C, Shi L, Yao Z, Li D Y, Majumdar A 2005 *Nano Lett.* **5** 1842
- [17] Barisic N, Gaal R, Kezsmarki I, Mihaly G, Forro L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241403

- [18] Baxendale M, Lim K G, Amaratunga G A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12705
- [19] Shim M, Javey A, Kam N W S, Dai H J 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11512
- [20] Stokes P, Liu L W, Zou J H, Zhai L, Huo Q, Khondaker S I 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042110
- [21] Sarker B K, Arif M, Khondaker S I 2010 *Carbon* **48** 1539
- [22] Pradhan B, Kohlmeyer R R, Setyowati K, Owen H A, Chen J 2009 *Carbon* **47** 1686
- [23] St-Antoine B C, Menard D, Martel R 2009 *Nano Lett.* **9** 3503
- [24] Lien D H, Hsu W K, Zan H W, Tai N H, Tsai C H 2006 *Adv. Mater.* **18** 98
- [25] Zhan G D, Kuntz J D, Mukherjee A K, Zhu P, Koumoto K 2006 *Scripta Mater.* **54** 77
- [26] Levesque I, Gao X, Klug D D, Tse J S, Ratcliffe C I, Leclerc M 2005 *React. Funct. Polym.* **65** 23
- [27] Moniruzzaman M, Winey K I 2006 *Macromolecules* **39** 5194
- [28] Ajayan P M, Terrones M, de la Guardia A, Huc V, Grobert N, Wei B Q, Lezec H, Ramanath G, Ebbesen T W 2002 *Science* **296** 705

Opto-electronic properties of the single-walled carbon nanotube film and melamine formaldehyde resin composite*

Li Zhen-Wu[†]

(School of Jiang Zhen Mechanical and Electrical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

(Received 24 October 2013; revised manuscript received 12 February 2014)

Abstract

The single-walled carbon nanotube (SWCNT) can strongly absorb light, particularly in the near infrared region, and can convert it into thermal energy, while the SWCNT also has a great capacity of converting thermal energy into electrical energy. In this paper, by means of vacuum filtering, SWCNT film is prepared by SWCNT arrays generated by the chemical vapor deposition. A simple experimental device of SWCNT is designed and the conversion from the infrared light to voltage output is successfully achieved. The SWCNT/melamine formaldehyde resin composite film is prepared by the functional steps. The experimental results show that the composite material can produce an output voltage of opposite sign, which indicates that the SWCNT and melamine formaldehyde resin composite material have good application prospect in the field of photo-electrical applications.

Keywords: single-walled carbon nanotube, melamine formaldehyde resin, composite, photo-electronic properties

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.63.106101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2008A16).

† Corresponding author. E-mail: sdhxyzlw@sina.com