

• 研究简报 •

浓硫酸掺杂的单壁碳纳米管透明膜的制备及其导电性能

石香蓉^{1,2}, 张静娴^{1,2}, 刘佳鸿¹, 孙 静¹

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所 四川 成都 610041; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 以浓硫酸(S)为掺杂剂,通过超声法制备了S掺杂的单壁碳纳米管(SWCNTs/S)。用羧甲基纤维素钠(CMCNa)对其进行分散,分散液经线棒涂布法制得SWCNTs/S/CMCNa透明导电膜(F)。用TGA和XPS研究了掺杂前后SWCNT的分散性和导电性变化。结果表明,S掺杂使SWCNTs具有更好的分散性和透明导电性。当S的用量为5 wt%时所制备的F在透光率80%时,其方块电阻为 $858 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$,较未掺杂S的F($1264 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)下降了 $406 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 。

关键词: 透明导电膜; 单壁碳纳米管; 掺杂; 浓硫酸; 制备; 导电性能

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-4511(2014)04-0554-04

Preparation and Conductivities of Single Walled Carbon Nanotube Films Doped by Concentrated Sulfuric Acid

SHI Xian-grong^{1,2}, ZHANG Jing-xian^{1,2}, LIU Jia-hong¹, SUN Jing¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Purified single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) were firstly sonicated in concentrated sulfuric acid(S) to obtain doped SWCNTs/S. SWCNTs/S were dispersed in solution of sodium carboxymethyl cellulose(CMCNa) and conductive films(F) were obtained by mayer rod coating method. Effects of different doping condition on the dispersibility and conductivities of SWCNTs were investigated. The doped SWCNTs were characterized by thermal gravimetric analysis(TGA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and Raman spectroscopy. The results showed that SWCNTs were doped successfully and doped SWCNTs contained 5 wt% sulfuric acid. Doped SWCNTs showed better dispersibility and conductivity than undoped SWCNTs.

Keywords: transparent and conductive film; single-walled carbon nanotubes; doping; concentrated sulfuric acid; preparation; conductivity

单壁碳纳米管(SWCNTs)长径比大、电学和机械性能优异^[1-4],是制备柔性导电膜的优良材料之一。掺杂是一种提高SWCNTs导电膜透明性和导电性的有效手段,其机理是:掺杂剂通过提高SWCNTs的载流子密度和降低SWCNTs之间的接

触电阻来提高导电性。Geng^[5]等首次研究发现用硫酸和硝酸浸泡SWCNTs导电膜,在去除分散剂同时,对SWCNTs具有掺杂作用,使导电膜的导电性大大提高;Sreekumar^[6]和Hecht^[7]等将SWCNTs在超强酸(发烟硫酸、氯磺酸)中搅拌,得到超

* 收稿日期: 2013-08-16; 修订日期: 2014-06-10

基金项目: 国家科学技术部重大科学研究计划项目(2011CB932604); 中国科学院“西部之光”人才培养计划联合学者项目

作者简介: 石香蓉(1986-),女,苗族,湖南湘西人,硕士研究生,主要从事碳纳米管透明导电薄膜的研究。

通信联系人: 孙静,研究员, E-mail: sunjing@cioc.ac.cn

强酸/SWCNTs 分散液; 分散液经抽滤法制备了目前文献报道透明导电性最好的 SWCNTs 导电膜, 其良好的导电性仍是基于超强酸对 SWCNTs 的强掺杂效应。由此可见, 强酸对 SWCNTs 确有较强掺杂效果, 但成膜后进行强酸掺杂会破坏基材结构, 而以超强酸为介质的 SWCNTs 分散液具有强腐蚀性, 不能满足应用要求。

本文在文献^[6-7]方法的基础上加以改进。以浓硫酸(S)为掺杂剂, 通过超声法制备了 S 掺杂的单壁碳纳米管(SWCNTs/S, 简称 D)。用羧甲基纤维素钠(CMCNa)对其进行分散, 分散液经线棒涂布法制得 SWCNTs/S/CMCNa 透明导电膜(简称 F)。用 TGA 和 XPS 研究了掺杂前后 SWCNT 的分散性和导电性变化, 并对掺杂结构进行了表征。

该方法既避免了强酸对基材的破坏, 也避免了超强酸/SWCNTs 分散液直接成膜, 适合大面积生产, 能满足应用要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

KQ-1000DB 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; Scientz-IIID 型超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; SC-3614 型低速离心机, 科大创新股份有限公司中佳分公司; AFA-II 型自动涂膜器, 上海普申化工机械有限公司。

SWCNTs(纯度 > 95%, 外径 < 2 nm, 长度 5 μm ~ 30 μm), 自制; SWCNTs-CO₂H(纯度 > 90%,

外径 < 2 nm, 长度 5 μm ~ 30 μm), 自制; 98% 浓硫酸, 分析纯, 广东金华大化学试剂有限公司; 冰醋酸, 分析纯, 广东金华大化学试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; CMCNa, 分析纯, Mw = 90 000, Sigma Aldrich。

1.2 制备

(1) D_iⁿ 的制备

在三颈瓶中依次加入浓硫酸 50 mL 和 SWCNTs 75 mg, 搅拌均匀后密封。于 25 °C(浴温)超声 6 h(每超声 1 h, 取出搅拌 30 min)。搅拌下将其滴入冰醋酸(200 mL)中, 滴毕, 倒入大量水中进行稀释, 过滤, 滤饼用去离子水洗涤至中性得 SWCNTs/S₆⁵⁰(简称 D₆⁵⁰)。

改变 S 的用量(n)和掺杂时间(t), 用类似的方法制备 D_iⁿ(表 1)。

(2) 分散液(E_iⁿ)的制备

将 CMC 112 mg 用水(65 mL)溶解, 搅拌下加入 D_iⁿ 75 mg, 置超声波细胞粉碎机中于 650 W 超声 25 min(每超声 5 min, 取出在冰水中冷却, 取出少量分散液滴加到清水中观察分散效果), 离心(4000 rpm) 1 h, 收集上层分散液得 E_iⁿ。

沉淀干燥到恒重, 用热分析仪测出其在 450 °C 的残重作为 SWCNTs/S 或 SWCNTs 的含量, 计算出未分散 SWCNTs 的重量(m), 分散前 SWCNTs 的重量(M), 由此计算 E₀ⁿ 中 SWCNTs 的质量浓度和收率{收率/% = [(M - m) / M] × 100}。

表 1 D_iⁿ 的制备条件

Table 1 Preparation conditions of D_iⁿ

D _i ⁿ	D ⁰	D ₃ ³⁰	D ₆ ³⁰	D ₁₂ ³⁰	D ₃ ⁵⁰	D ₆ ⁵⁰	D ₁₂ ⁵⁰	D ₃ ¹⁰⁰	D ₆ ¹⁰⁰	D ₁₂ ¹⁰⁰
S/mL	0	30	30	30	50	50	50	100	100	100
t/h		3	6	12	3	6	12	3	6	12

表 2 D_iⁿ 的分散性比较

Table 2 Comparison of dispersibility of D_iⁿ

D _i ⁿ	D ⁰	D ₃ ³⁰	D ₆ ³⁰	D ₁₂ ³⁰	D ₃ ⁵⁰	D ₆ ⁵⁰	D ₁₂ ⁵⁰	D ₃ ¹⁰⁰	D ₆ ¹⁰⁰	D ₁₂ ¹⁰⁰
超声时间/min ^a	40	25	25	25	25	25	25	25	25	25
质量浓度/mg · mL ^{-1b}	0.98	1.07	1.07	1.14	1.08	1.12	1.08	1.09	1.11	1.13
收率/% ^c	82.76	90.34	90.56	91.45	90.94	94.61	91.51	90.56	92.05	93.17

^a 探头超声时间; ^b SWCNTs 分散液的质量浓度; ^c 离心后 SWCNTs 的收率

表3 F_i^n 的方块电阻
Table 3 Sheet resistances of F_i^n

F_i^n	F^0	F_3^{30}	F_6^{30}	F_{12}^{30}	F_3^{50}	F_6^{50}	F_{12}^{50}	F_3^{100}	F_6^{100}	F_{12}^{100}
方块电阻(T% = 80%) / $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	1 264	1 150	1 120	1 064	1 035	858	1 063	1 120	1 058	1 108
方块电阻(T% = 88%) / $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	2 406	2 354	2 306	2 187	2 098	1 756	2 056	2 286	2 156	2 359
方块电阻(T% = 94%) / $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	6 874	6 054	5 874	5 047	4 698	3 168	4 589	5 268	4 956	6 088

(3) F_i^n 的制备

用 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)溶液调节 E_0^n 的表面张力至 $(34 \pm 0.5) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。取少量 E_i^n 于 PET 基材(A4 纸大小)一端,用 $40 \mu\text{m}$ 的辊棒进行涂膜,置 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥得 F_i^n 。

1.3 性能测定

采用热重分析仪、表面元素分析仪及拉曼光谱仪对 D^0 和 D_i^n (掺杂后 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干成粉末)进行表征;采用电子扫描显微镜(SEM)对 D^0 和 F_i^n 形貌进行表征;采用数字式直流电桥测试 F_i^n 的方块电阻;采用光电雾度仪测试 F_i^n 的透光率(基材透光率为 88% ,文中的透光率均除去了基材)。

2 结果与讨论

2.1 掺杂前后 SWCNTs 分散性变化

表 2 为 D_i^n 实现良好分散所需超声时间。由表 2 可知,未掺杂硫酸的 SWCNTs(即 D^0) 40 min 超声后分散均匀,而 D_i^n 则只需超声 25 min 。由此可知,掺杂处理可缩短 SWCNTs 的分散时间。此外,对比表 2 中 D_i^n 的质量浓度和收率, D_i^n 的质量浓度和收率均高于 D^0 约 10% 左右,其中 D_6^{50} 具有最高的质量浓度和收率。

图 1 是 F^0 和 F_6^{50} 的 SEM 图片。从图 1 上可看出, F^0 中存在较大管束,而 F_6^{50} 中管束较小且分布均匀,说明掺杂使 SWCNTs 更容易均匀分散。

综合表 2 和图 1 的结果说明: D_i^n 比 D^0 具有更好的分散性。

2.2 SWCNTs 掺杂前后透明导电性比较

表 3 是在 80% , 88% 和 94% 透光率下 F_i^n 的方块电阻。通过比较可知,同样透光率下, F_i^n 的方块电阻值均小于 F^0 。表明浓硫酸水浴超声处理提高了 SWCNTs 的透明导电性,其中 F_6^{50} 的方块电阻值最小。

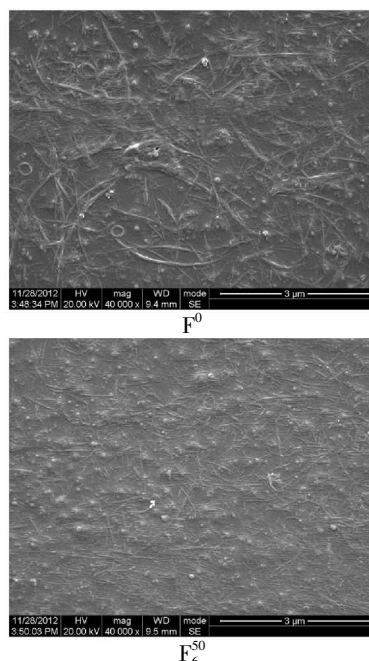


图 1 F^0 和 F_6^{50} 的 SEM 图片

Figure 1 SEM photographs of F^0 and F_6^{50}

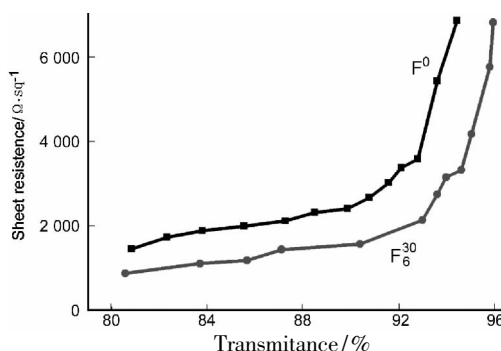


图 2 F^0 和 F_6^{50} 的方块电阻与透光率关系图

Figure 2 Sheet resistance versus transmittance for F^0 and F_6^{50}

图 2 进一步比较了 F^0 和 F_6^{50} 的方块电阻值随透光率变化图。从图 2 看出,在同样透光率下, F^0 和 F_6^{50} 的方块电阻值下降了 32% 左右。

通过 2.1 和 2.2 可得出最佳掺杂条件为 D_6^{50} , 即 75 mg SWCNTs 在 50 mL 浓硫酸中水浴超声 6 h 。

2.3 D_1^n 的表征

D^0 , D_6^{50} 和 SWCNTs- CO_2H 在 $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的热失重数据分别为 $0\text{ wt}\%$, $5\text{ wt}\%$ 和 $0\text{ wt}\%$; 在 $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的热失重数据分别为 $100\text{ wt}\%$, $95\text{ wt}\%$ 和 $100\text{ wt}\%$ 。由此可知, D^0 和 SWCNTs- CO_2H 均在 $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 间完全失重; 而 D_6^{50} 除了在 $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 失重 $95\text{ wt}\%$ 处, 在 $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 间还有 $5\text{ wt}\%$ 的失重。因 SWCNTs- CO_2H 在 $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 间未出现失重, 说明 SWCNTs 中的含氧基团不在此温度范围失重。同时, 浓硫酸的分解温度约 $360\text{ }^\circ\text{C}$, 由此, 我们推测 D_6^{50} 在 $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重是由 SWCNTs 中硫酸分子的分解所致; D_6^{50} 中成功掺杂了 $5\text{ wt}\%$ 的硫酸分子。

图3是 D^0 和 D_6^{50} 的拉曼光谱。从图3可看出, D_6^{50} 的 RBM 模和 G 模的吸收强度较 D^0 的强度变弱, 峰形变窄。 D^0 的 G 峰在 1589 cm^{-1} 处, 而 D_6^{50} 的 G 峰在 1595 cm^{-1} 处, 向高波数方向移动 6 cm^{-1} , 与文献^[6,8-9]报道的 SWCNTs 经掺杂之后的表征结果相符, 也说明本实验掺杂成功。图中 D_6^{50} 的 D 峰微弱, 与 D^0 相比强度变化不明显, 表明该掺杂条件下, 浓硫酸对 SWCNTs 的结构无明显破坏作用。

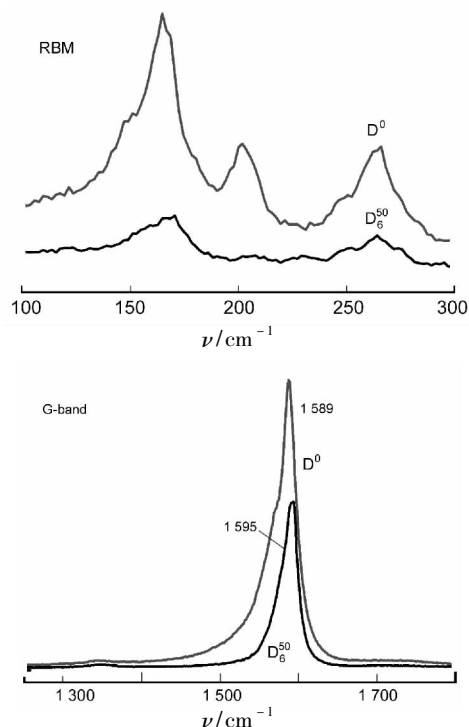


图3 D^0 和 D_6^{50} 的拉曼光谱

Figure 3 Raman spectra of D^0 and D_6^{50}

D^0 与 D_6^{50} 的 XPS 能谱结果为: D^0 中 C, O 和

S 的含量分别为 96.62% , 3.68% 和 0 ; 而 D_6^{50} 则分别是 95.56% , 4.05% 和 0.39% 。由此可见, D^0 不含硫元素, 而 D_6^{50} 的硫元素含量仅为 0.39% , 与其失重结果 ($5\text{ wt}\%$ 硫酸分子) 有较大偏差。鉴于 XPS 这种表面测试手段, 表征深度仅为 3 nm , 我们推测大部分的硫酸分子进入了 SWCNTs 管束内部。

3 结论

在浓硫酸中通过水浴超声法实现了浓硫酸对 SWCNTs 的掺杂, 掺杂提高了 SWCNTs 的分散性和导电性。通过本方法掺杂可使 SWCNTs 导电膜的方块电阻下降 32% 左右。硫酸分子掺杂量约 $5\text{ wt}\%$, 且大部分在 SWCNTs 管束内部。

参考文献

- [1] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, **381**: 678 - 680.
- [2] Kasumov A Y, Khodos II, Ajayan P M, et al. Electrical resistance of a single carbon nanotube [J]. Europhysics Letters, 1996, **34**: 429 - 434.
- [3] Frank S, Poncharal P, Wang Z L, et al. Carbon nanotube quantum resistors [J]. Science, 1998, **280**: 1744 - 1746.
- [4] Durkop T, Getty S A, Cobas E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2004, **4**: 35 - 39.
- [5] Geng H Z, Kim K K, So K P, et al. Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, **129**: 7758 - 7761.
- [6] Sreekumar T V, Liu T, Smalley R E, et al. Single-wall carbon nanotube films [J]. Chemistry of Materials, 2003, **15**: 175 - 178.
- [7] Hecht D S, Heintz A M, Risser S, et al. High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid [J]. Nanotechnology, 2011, **22**: 1088 - 1092.
- [8] Liu W B, Pei S F, Cheng H M, et al. Additive-free dispersion of single-walled carbon nanotubes and its application for transparent conductive films [J]. Adv Funct Mater, 2011, **21**: 2330 - 2337.
- [9] Hennrich F, Krupke R, Kappes M M, et al. The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, **111**: 1932 - 1937.