

CNTs/RE-SAM 的制备及其吸收光谱分析

雷子恒, 王传英, 程先华

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

[摘要] 用混和酸对碳纳米管进行功能化处理,并配制稀土改性碳纳米管悬浮液,通过自组装技术在单晶硅表面制备稀土改性碳纳米管复合薄膜。XPS 和 SEM 检测结果表明:功能化处理后,碳纳米管表面含有羟基、羧基等官能团;稀土改性溶液中稀土的质量分数为 0.3% 时,对碳纳米管的改性效果最明显。从吸收光谱可以看出,稀土改性碳纳米管复合薄膜在紫外-可见光区域均有吸收,特征峰相对密集在紫外光区域,能够拓展晶体硅太阳能电池的光谱响应范围。

[关键词] 碳纳米管; 稀土; 功能化; 吸收光谱

[中图分类号] O484.4; TM914.4⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0060-03

Preparation and the Absorption Spectra of Rare Earth Treated Carbon Nanotubes Self-assembled Monolayers

LEI Zi-heng, WANG Chuan-ying, CHENG Xian-hua

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

[Abstract] Mixed acid was used to make the functionalization of carbon nanotubes (CNTs) and rare earth (RE) treated CNTs (CNTs/RE) suspension was prepared. CNTs/RE-self-assembled monolayers (CNTs/RE-SAM) was fabricated on the single-crystal silicon substrate by a self-assembling process. The testing results of XPS spectra and SEM images indicated that after CNTs was functionalized, it contained hydroxyl, carboxyl groups. The surface treatment effect of CNTs was most obvious when RE concentration was 0.3wt%. From the absorption spectra, we found that CNTs/RE-SAM had absorption in the ultraviolet-visible region, its absorption peaks were relatively in the ultraviolet region and the spectral response range of crystalline silicon solar cell was expanded.

[Key words] CNTs; rare earth; functionalization; absorption spectra

光伏能源使用清洁、可再生的太阳能,是最具吸引力的发电选择之一^[1]。晶体硅太阳能电池由于具有工艺比较成熟、效率较高等优点,一直占据光伏产业的主导地位,但与传统渠道获得的能量相比,尚无经济上的竞争性,因此必须提高光伏效率/成本比^[2]。刘志平^[3]在太阳能电池硅片表面制备双层氮化硅减反射膜;韩鹏等^[4]使用硅烷偶联剂提高晶体硅太阳能电池表面铝电极膜层的致密性,降低接触电阻。这些方法均能提高光伏效率/成本比。但是由于晶体硅对太阳光波长响应范围有限以及存在载流子的复合损失等,对晶体硅太阳能电池还需进行进一步研究^[5-6]。

碳纳米管 (CNTs) 具有独特的纳米一维结构,具备奇异的电学性质,由于尺寸远小于红外光及雷达波的

波长,因此对光波的透过率比常规材料要强得多,可大大减少光的反射,此外,它还具有优异的热性能和环境耐受力^[7-9]。这些性质可以用于提高太阳能电池的光电转换效率。但 CNTs 的高表面能使其易发生团聚,而且 CNTs 的亲水性和分散性差,很难与基底形成有效粘结,所以必须对其进行表面改性。

稀土 (RE) 元素具有典型的由电子结构 ($-4f^{0-14}$) 所决定的化学活性,在 H, O, N, C 等元素组成的复杂体系中,由于电子的交换及原子间的极化作用,稀土成为活性元素,可作为表面活化剂和浅层渗入元素^[10]。RE 溶液对 CNTs 改性处理的研究,除笔者所在项目组的报道^[11-12]外,尚未见到国内外有类似的专利和文献。文中在上一阶段研究的基础上,对 CNTs 进行功

[收稿日期] 2012-10-31; **[修回日期]** 2012-11-19

[基金项目] 国家自然科学基金 (50775139); 兰州化物所固体润滑国家重点实验室开放课题项目 (1103)

[作者简介] 雷子恒 (1989—), 男, 河南人, 硕士生, 主攻材料表面工程及摩擦学。

[通信作者] 程先华 (1961—), 男, 安徽人, 教授, 主要研究方向为纳米表面工程及摩擦学。

能化处理及稀土改性,并在具有 PN 结的单晶硅表面自组装稀土改性碳纳米管自组装膜(CNTs/RE-SAM),探讨了 CNTs/RE-SAM 的光吸收性能。

1 实验

1.1 碳纳米管的功能化处理及稀土改性

按 H_2SO_4 和 HNO_3 体积比 3 : 1 配制二者的混合酸,加入 CNTs,在 100 $^\circ\text{C}$ 超声处理 1 h,冷凝回流 24 h,再用去离子水离心洗涤至 $\text{pH}=7$,烘干,获得功能化的 CNTs。

将功能化的 CNTs 进行高能球磨,使之纯度高于 95%,长度在 0.5 ~ 2 μm 之间。配制以乙醇为溶剂的稀土改性溶液,组成(以质量分数计)如下:稀土化合物氯化镧 0.1% ~ 1.0%,乙醇 96.0% ~ 99.7%,乙二醇四乙酸 0.05% ~ 0.50%,氯化铵 0.1% ~ 1.0%,硝酸 0.02% ~ 0.50%,尿素 0.03% ~ 1.00%。在室温下,将 CNTs 浸入稀土改性剂中浸泡 2 ~ 4 h,过滤后烘干,将得到的改性 CNTs 按 0.5 mg/mL 加入有机离子型分散剂 N,N-二甲基甲酰胺中,用 120 W 超声波分散 1 h,得到稳定的 CNTs 悬浮液。

1.2 碳纳米管自组装膜的制备

将硅片切割成 0.5 cm×0.5 cm 的正方形,浸泡在王水中加热 2 h,自然冷却后取出,冲洗、干燥后浸入 piranha 溶液($V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 7 : 3$)中,于室温下处理 1 h,取出后用去离子水超声清洗,再放入防尘装置内,于烘箱中干燥。

将处理好的硅片浸入 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)溶液(100 mL 乙醇+5 mL 去离子水+5 mL APTES)中,超声处理 3 min,静置水解 0.5 h 后取出,用无水乙醇、去离子水依次洗涤,并使用高纯氮气吹干,置于 90 $^\circ\text{C}$ 烘箱内保温处理 90 min,得到表面组装有氨基硅烷薄膜(APTES-SAM)的硅片。将经过 APTES 修饰的硅片浸入三氯化磷溶液(300 mL 氰化甲烷+5.6 mL 三氯化磷+7.8 mL 2,3,5-三甲基吡啶)中,反应 2 h,之后用大量去离子水冲洗,并使用高纯氮气吹干,使 APTES-SAM 表面组装大量磷酸基团^[13],再放入 1.1 小节制备的 CNTs 悬浮液中,在 80 $^\circ\text{C}$ 静置 10 h 后取出,经大量去离子水冲洗、乙醇超声清洗、高纯 N_2 吹干,即得到 CNTs/RE-SAM。

1.3 表征方法

1) 用 JSM-6701F 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 CNTs/RE-SAM 的表面形貌。

2) 用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征功能化 CNTs 及 CNTs/RE-SAM 表面典型元素的化

学状态。

3) 用傅立叶红外光谱仪表征功能化 CNTs 的官能团。

4) 为作对比,使用功能化的 CNTs 按 1.2 小节的方法获得碳纳米管自组装膜(CNTs-SAM)。用紫外-可见分光光度计测定 CNTs-SAM 和 CNTs/RE-SAM 的吸收光谱,波长范围为 200 ~ 1000 nm。

2 结果与讨论

图 1a 为功能化 CNTs 的红外谱图,谱图中存在 O—H, C=O 和 C—O 的吸收峰^[14],表明 CNTs 经功能化处理后,表面含有羟基、羧基官能团。图 1b 为功能化 CNTs 的 XPS 能谱,可见在 533.2 eV 和 284 eV 处有 O1s 和 C1s 的吸收峰,可能为 C=O 和 C—OH,其中 O1s 的质量分数为 14.51%,C1s 的质量分数为 85.49%。

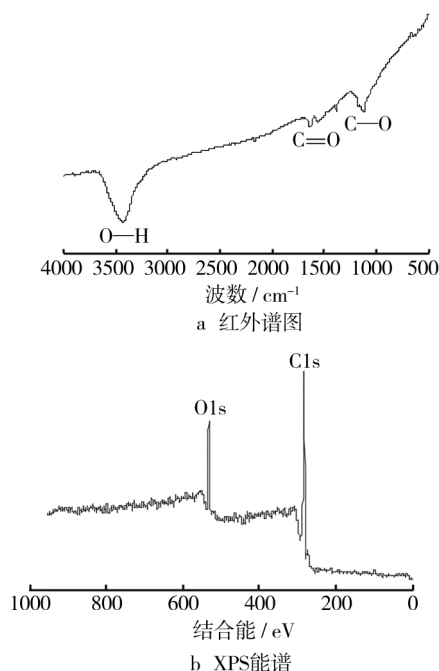


图 1 功能化 CNTs 的红外谱图及 XPS 能谱
Fig. 1 FTIR spectra and XPS spectra
of CNTs with functionalization

图 2a 为 CNTs/RE-SAM 的 XPS 能谱。533.2 eV 和 284 eV 处分别有 O1s 和 C1s 的吸收峰存在,可能为功能化 CNTs 中的 C=O 和 C—OH,说明基片表面组装了功能化的 CNTs;104.4 eV 存在 Si2p_{3/2} 的吸收峰,这是由于组装的分子膜厚度小,XPS 检测到了基片表面的硅元素;154 eV 处的 Si2s 吸收峰则来自于 APTES 薄膜中的 Si—O 键;401.2 eV 处出现的 N1s 吸收峰,属于质子化了的氨基^[15];838 eV 和 855 eV 处存在 La3d 的吸收峰。图 2b 为 La 的 XPS 分谱,855.17, 852,838,834.9 eV 处出现 La3d 的吸收峰,与 LaCl_3 中

位于 853.0 eV 和 856.7 eV 处的 La3d 吸收峰相比^[16], 自组装膜表面的 La3d 吸收峰发生了化学位移, 表明稀土元素 La 与 O 元素形成了 La-O 配合物, 并且已经成功地组装到基片表面。

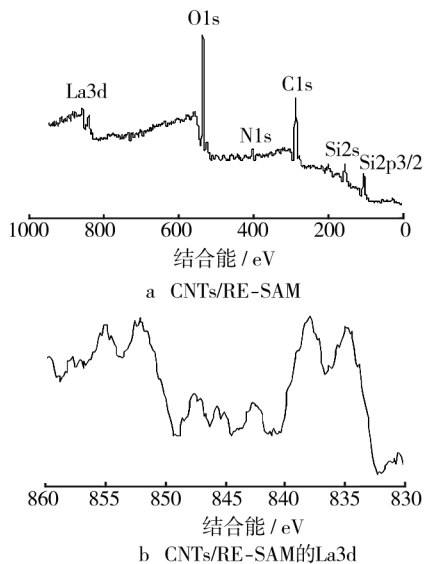


图2 CNTs/RE-SAM 的 XPS 能谱
Fig.2 XPS spectra of CNTs/RE-SAM

图3为通过不同浓度(以质量分数计)稀土改性溶液获得的 CNTs/RE-SAM 的 SEM 形貌。可以看出, 在单晶硅表面附着大量不规则排列的 CNTs, 表明 CNTs 已完全组装到单晶硅片表面。CNTs 经强酸功能化处理后, 长度变短, 表面缺陷增多, 表面化学活性增强, 更具亲水性、分散性, 因此更容易在反应过程中固定在基底之上。对比各形貌图可知, 稀土改性溶液中稀土化合物的质量分数为 0.3% (即 0.5 mg/mL) 时, 对 CNTs 的改性效果最明显。当无稀土或稀土元素含量较低时, 稀土原子活性中心在基片表面的覆盖率较低, 在没有稀土处理的区域, 基片表面吸附的 CNTs 在

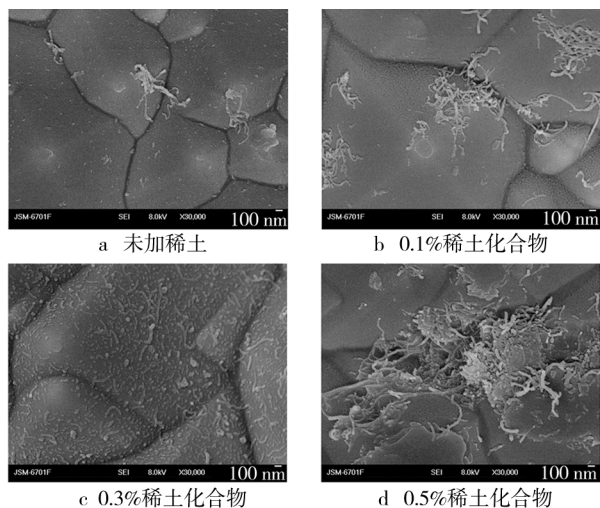


图3 CNTs/RE-SAM 的 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of CNTs/RE-SAM

经去离子水和乙醇冲洗时, 很容易被冲洗掉, 结果导致 CNTs 分布极不均匀, 改性效果不明显。当稀土元素含量过高时, 会有大量稀土原子及 CNTs 堆积在基片表面。

图4为 CNTs-SAM 及 CNTs/RE-SAM 的紫外-可见光谱, 可见二者在紫外-可见光区域均有吸收, 且从紫外光区到近红外光区, 吸收逐渐减小, 特征峰相对密集在紫外光区。从图4a可知, CNTs-SAM 在 319 nm 处有强的吸收; 从图4b可知, CNTs/RE-SAM 在 270 nm 处有强的吸收。这说明稀土改性处理使 CNTs 吸收带边发生“蓝移”现象, 即吸收峰向短波长移动。

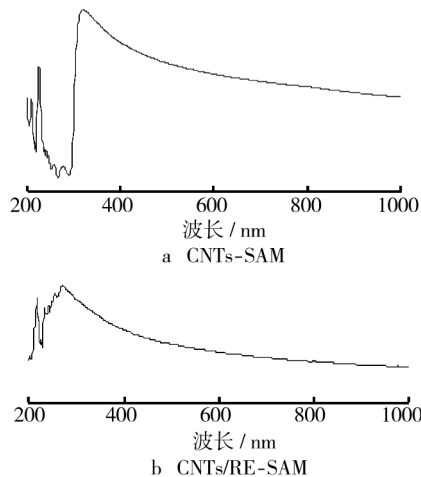


图4 CNTs-SAM 及 CNTs/RE-SAM 的紫外-可见光谱
Fig.4 UV-Vis spectra of CNTs-SAM and CNTs/RE-SAM

由于晶体硅的禁带宽度是一定的, 对于波长小于 400 nm 的光来说, 只有部分能量被硅材料吸收用于激发产生电子-空穴对, 其余的能量则通过晶格振动转换为热能。CNTs/RE-SAM 在晶体硅太阳能电池中则起到转光层的作用^[17], 使晶体硅太阳能电池的光谱响应变宽, 向紫外光区域扩展。

3 结论

- 1) 采用自组装技术, 在单晶硅表面成功制备了 CNTs/RE-SAM。稀土改性有利于 CNTs 的分散性, 能形成分布比较均匀的 CNTs 薄膜。
- 2) CNTs-SAM 及 CNTs/RE-SAM 在紫外-可见光区域均有吸收, 特征峰相对密集在紫外光区域, 并且稀土改性使自组装膜的吸收带边发生蓝移现象, 从而可使晶体硅太阳能电池的光谱响应变宽。

[参 考 文 献]

[1] ARCHER M D, HILL R. Photoconversion of Solar Energy, Vol. 1, Clean Electricity from Photovoltaics [M]. London, UK: Imperial College Press, 2001.

4 结语

文中提出的三维表面形貌分离方法,能够有效分离三维表面形貌中的表面粗糙度、表面波纹度和形状误差成分。不过,受加工因素、工作条件的影响,实际工件表面可能具有划痕、裂纹等奇异特征,这些对工件的工作性能具有较大影响,但这些奇异特征的分离表达,目前还没有有效的方法,需要进一步深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] JIANG J, SCOTT P J, WHITEHOUSE D J. Paradigm Shifts in Surface Metrology. Part I. Historical Philosophy [J]. Proceedings of the Royal Society, 2007, 463: 2049—2070.
- [2] JIANG J, SCOTT P J, WHITEHOUSE D J. Paradigm Shifts in Surface Metrology. Part II. The Current Shift [J]. Proceedings of the Royal Society, 2007, 467: 2071—2099.
- [3] 张静, 张浩. 三维表面测量中的高斯滤波快速算法 [J]. 工具技术, 2011, 45(9): 83—86.
- [4] ZENG W, JIANG X, SCOTT P J. Fast Algorithm of the Robust Gaussian Regression Filter for Areal Surface Analysis [J]. Measurement Science and Technology, 2010, 21: 1—9.
- [5] 张耕培, 崔长彩. 小波滤波在表面形貌评定和分析中的应用 [J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2010, 31(2): 141—144.
- [6] 朱健军, 刘泊. 小波理论在三维表面评定中的应用 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2008, 13(6): 83—86.
- [7] DO M N, VETTERLI M. The Contourlet Transform: an Efficient Directional Multiresolution Image Representation [J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2005, 14(12): 2091—2106.
- [8] CUNHA A L, ZHOU J P, DO M N. The Nonsubsampled Contourlet Transform: Theory, Design, and Applications [J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2006, 15(10): 3089—3101.
- [9] 刘志刚. 双层氮化硅减反射膜晶体硅太阳能电池的研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
- [10] JIANG Zhe, CHENG X H. Characterization and Tribological Investigation of Self-assembled MPTS-MPTES/RE Composite Films [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(3): 490—495.
- [11] 孙志永, 程先华. 稀土改性碳纳米管复合薄膜制备及其摩擦磨损性能 [J]. 上海交通大学学报, 2011, 45(9): 1310—1314.
- [12] 孙志永, 程先华. 硅基表面稀土改性碳纳米管/氨基硅烷自组装复合膜的摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2011, 31(2): 156—160.
- [13] LIU H W, BHUSHAN B. Investigation of Nanotribological Properties of Self-assembled Monolayers with Alkyl and Biphenyl Spacer Chains (Invited) [J]. Ultramicroscopy, 2002, 91(1): 185—202.
- [14] GANG Ke. A Novel Strategy to Functionalize Carbon Nanotubes with Cellulose Acetate Using Triazines as Intermediated Functional Groups [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(3): 775—782.
- [15] BIERBAUM K, KINZLER M, WÖLL Ch, et al. A Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si (100) [J]. Langmuir, 1995, 11(2): 512—518.
- [16] GU Qin-lin, CHENG X H. Tribological Behaviors of Lanthanum-based Phosphonate 3-aminopropyltriethoxysilane Self-assembled Films [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6800—6806.
- [17] 关跃, 卢咏来, 刘力, 等. 通过光波转换材料提高太阳能电池性能的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(7): 17—19.
- [18] CARRILLO-LOPEZ J, LUNA-LOPEZ J A, VIVALDO-DE la Cruz I, et al. UV Enhancement of Silicon Solar Cells Using Thin SRO Films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 100: 39—42.
- [19] 韩鹏, 张宏, 马亚红, 等. 硅烷偶联剂对太阳能电池铝浆性能的影响及分析 [J]. 电子元件与材料, 2010, 29(10): 49—51.
- [20] ALI A, GOUVEAS T, HASAN M A. Influence of Deep Level Defects on the Performance of Crystalline Silicon Solar Cells: Experimental and Simulation Study [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(10): 2805—2810.
- [21] VANNIKOV A V, GRISHINA A D, RYCHWALSKI R W. Nonlinear Optical and Photorefractive Properties of Polymer/Carbon Nanotube Composites [J]. Carbon, 2011, 49(1): 311—319.
- [22] DIAO P, LIU Z F. Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotubes by Chemical Assembly-methodology, Properties, and Applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(13): 1430—1449.
- [23] SHEARER C J, FAHY A, BARR M G, et al. Field Emission from Single-, Double-, and Multi-walled Carbon Nanotubes Chemically Attached to Silicon [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(4): 1—8.
- [24] MEVELLEC J Y, BERGERET C, COUSSEAU J, et al. Tuning the Raman Resonance Behavior of Single-walled Carbon Nanotubes via Covalent Functionalization [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(42): 16938—16946.

(上接第 62 页)