

聚苯胺-碳纳米管复合体的制备及其光响应*

封 伟¹⁾ 易文辉²⁾ 徐友龙²⁾ 连彦青¹⁾ 王晓工¹⁾ 吉野勝美³⁾

¹⁾(清华大学化工系高分子材料研究所 , 北京 100084)

²⁾(西安交通大学电子与信息工程学院 , 西安 710049)

³⁾(日本大阪大学电子工学吉野研究室 , 大阪 565-0871)

(2002 年 10 月 18 日收到 2002 年 11 月 26 日收到修改稿)

纳米尺寸导电材料对功能分子材料及分子器件的作用越来越显得重要 . 采用原位乳液聚合法制备聚苯胺-碳纳米管复合体 SEM 和 TEM 照片显示复合管的直径为 60—70nm 聚苯胺的包裹层厚度约 25—30nm.x 射线衍射及热分析表明纳米复合管的结晶性能增强 , 热稳定性得到提高 . 光电响应试验表明复合管的光吸收增强 , 光电流增大 , 说明聚苯胺-碳纳米复合管薄膜受光照射后发生了光诱导电荷分离现象 .

关键词 : 聚苯胺 , 碳纳米管 , 复合纳米管 , 光电流

PACC : 7860 7865T 7865V

1. 引 言

近年来由于导电聚合物复合物 (CPC) 在许多电子器件中 (如微电子、显示技术、电催化和传感器等) 有广泛应用 , 从而引起了人们的极大兴趣^[1-3] . 早期研究聚合物复合物的目的 , 主要是解决材料的导电性及机械性能^[4,5] . 随着研究的深入 , 最近发现这些聚合物复合物显示出一些新的性质 , 如电阻的正温度系数 (PTC) 、光敏性和压电性等等^[6-8] , 大大加速了这一领域的研究进展 .

碳纳米管由于其特有的机械和化学特性以及电子传输特性 , 近年来也成为有机碳材料研究的热点^[9,10] . 1991 年 Iijima 首次发现多层碳纳米管^[11] , 它由许多同轴中空单层碳纳米管组成 . 碳纳米管主要用于场发射^[12] 、锂离子电池^[13] 、氢存储^[14] 、高密度数据存储^[15] 等等 . 将碳纳米管掺入共轭聚合物中 , 会引起光电性能的改善^[16] . 但由于碳纳米管的分散性较差 (易团聚) , 目前尚无有效手段解决多层碳纳米管的分散性问题 , 所以难以加工成型制作器件 , 严重影响其应用 . 制备包覆的同轴共轭聚合物 / 碳纳米管复合体系 , 被认为是解决这一问题的有效途径 . 由于协同效应 , 这种包覆型同轴共轭聚合物 / 碳纳米管的复合物 , 能够将碳纳米管优异的光电性、机械性

能、热稳定性与共轭聚合物 (如可溶性聚苯胺、聚吩等) 优良的溶解性、成膜性、光电性能结合起来 , 得到综合性能优良的光电功能材料 , 进而制作各种光电功能器件 . Ago 等发现 , 聚对苯撑乙烯 / 碳纳米管复合物制备的光伏电池的光电转换量子效率达到 1.8% (2.9—3.2eV)^[17] . Curran 等发现 , 用聚对苯撑乙烯 / 碳纳米管复合物制备的 OLED , 比纯聚合物器件具有更低的电流密度和更好的热稳定性^[18] .

在众多聚合物中聚苯胺以其 1) 合成简单 , 2) 空气中较好的稳定性 , 3) 价格便宜 , 4) 具有电学和光伏性质等许多优异特性 , 而在这一领域中表现出极大优势^[19] . 通常共轭聚合物未掺杂时是处于半导体状态 , 如果受光的激发就表现出电子给体性质^[20,21] , 即电子被激发到反键 π^* 带 . 当我们使用带有电子受体的共轭分子来掺入聚合物而达到连续的电荷分离效果时 , 则要求在共轭聚合物骨架上因光诱导而产生的非线性激子 (如极化子) 具有较高的稳定性 . 一旦光激发电子被传输到聚合物受体单元时 , 就会导致共轭聚合物骨架上的阳离子自由基 (正极化子) 的离域性和稳定性增加 .

为了增强聚苯胺材料的电荷分离与传输特性 , 我们设想将聚苯胺包覆在碳纳米管外层 , 形成聚苯胺 - 碳纳米复合管材料 , 以期望提高聚苯胺的光响应 . 本文采用乳液分散原位聚合方法来制备聚苯胺 -

* 教育部留学回国人员基金 (批准号 2001345) 和国家自然科学基金 (批准号 50103005) 资助的课题 .

† 电话 010-62784561(0), 010-62792695(H), E-mail : weifeng@tsinghua.edu.cn

碳纳米管复合体(PANI-MWNT),对该复合物的光响应、电性能、光电响应以及分子形态进行详细研究.

2. 实验部分

2.1. 原材料及实验设备

苯胺(An):分析纯,减压蒸馏;过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$):化学纯;N-甲基-2-吡咯烷酮,十二烷基苯磺酸(DBSA)均为化学纯;酞菁镍、酞菁铁在430—460℃下真空升华纯化,其分子式如图1所示;石英基片清洗处理;己烯、NMP分析纯,日本京都Nacalai Tesque公司;iTO导电玻璃,电阻为 $10\Omega/\square$;铝升华纯,日本Nilaco株式会社;导电石墨胶为日本Acheson化学株式会社.

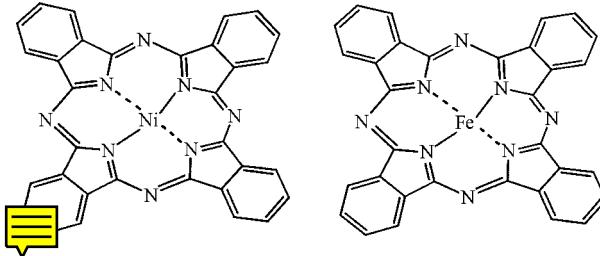


图1 铊菁镍、铊菁铁的化学分子结构式

2.2. CVD法碳纳米管的制备

将纯化过的金属酞菁和石英基片分别放在一只石英反应管中A和B位,如图2所示.石英管套在两个电子炉内腔中以获取不同的温度,A处用于蒸发源材料(金属酞菁),温度控制在360—380℃.B处用于加热基板,温度控制在700℃,在真空条件下采用CVD法反应进行2—3h可以看到在石英基板上有碳纳米管的生成,产率为45%—50%.

由于CVD法制备的产物中含有金属Ni,Fe,不定形碳和酞菁等有机杂质,所以将产物在2.6mol/L稀硝酸中回流以除去金属Ni,Fe及非结晶性碳.然后用氯仿洗涤以除去有机物杂质,精致后的产率约为40%.

2.3. PANI-MWNT的制备

将20mg的MWNT放入在15ml的0.1mol/L十二烷基苯磺酸溶液中,在超声波中振荡3h,然后将0.1g的苯胺溶解在10ml的0.1mol/L十二烷基苯磺酸溶液中,倒入MWNT悬浮液中充分超声分散1h,此时反应液呈白色乳液并带有分散均匀的MWNT黑色颗粒.由于碳纳米管不易分散,因此本合成过程

是在高频超声波反应装置下完成.待混合液分散均匀后将溶解在5ml的0.1mol/L十二烷基苯磺酸溶液中的过硫酸铵0.247g缓慢滴加到反应液中.在0℃条件下反应6h.聚合过程中反应液经历了白色、黄绿色和深绿色的变化.反应结束后将甲醇倒入反应体系进行破乳,产物进行过滤、洗涤,在真空条件下60℃干燥4h,得到PANI-MWNT复合体.

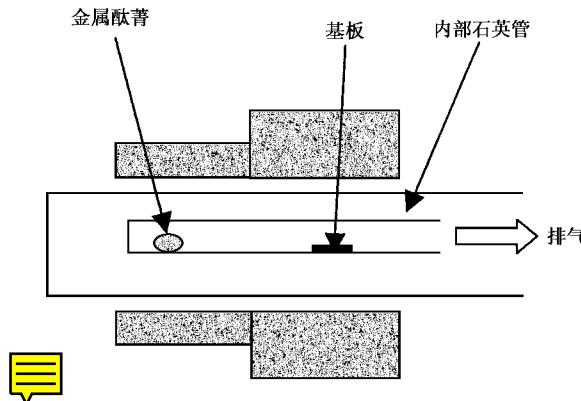


图2 CVD法制备碳纳米管装置示意图

2.4. 性能测试

将玻璃基片上的薄膜在丙酮与水混合液(体积比为50:50)中浸泡、剥离,然后真空干燥用于四探针法电导率的测量.

iTO导电玻璃上的薄膜在真空蒸镀机上蒸上铝电极,最后用导电石墨胶与导线铜丝连接,用于光电导率的测量.将导电玻璃用胶带掩膜保护后于浓盐酸中腐蚀30min后用水洗涤干净,再用乙醇和丙酮的混合液(体积比为1:2)在超声波中清洗30min.真空烘干,待用.将PANI-MWNT复合材料在1mol/L的 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 中搅拌2h去掺杂.过滤洗涤干燥后,将去掺杂的复合材料按浓度0.7mg/ml溶解于NMP中,经超声波振荡30min后,将溶液用旋转涂膜方法成膜于上述导电玻璃上,干燥后于真空蒸镀机上蒸上铝电极,然后用导电石墨胶与铜导线连接.光电测量是在真空恒温器中(真空间度为 $133.322 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)测量的.电流-电压特性采用Keithley617皮安培计测量.500W高强度氙灯作为紫外—可见光光源.样品对单色光源系统的光谱响应采用测量位于样品处带有紫外硅光二极管的标准谱来校正.

x射线衍射、扫描电镜照片、透射电镜照片的测量均采用石英玻璃上的薄膜.吸收光谱采用东芝UV330型UV-Vis吸收光谱仪测量(波长范围190—820nm);热失重分析(TGA)采用SEIKO I & E SSC/

STO 热控仪和 TG/DTA30 型热测仪 , 升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 大气下测量 ; x 射线衍射采用 RINT 的 x 射线衍射仪测量 ; 扫描电镜分析采用 Hitachi S - 2100A 型扫描仪 ; TEM 图像采用 Hitachi 8000 型透射电子显微镜 .

3. 结果与讨论

3.1. MWNT 及 PANI-MWNT 扫描电镜及透射电镜照片

图 3 显示了 CVD 法制备的碳纳米管及聚苯胺碳纳米管复合体的微观形貌 . 其中图 3(a) 是纯 MWNT 的 SEM 照片 , 图 3(b) 和 (c) 分别是 PANI-MWNT 复合体的 SEM 和 TEM 照片 . 从图 3(a) 可以看到 , MWNT 呈长的直纤维形状 , 直径约 10nm . 从 (b) 和 (c) 可以看到 , 在 PANI-MWNT 复合体系中 , 聚

苯胺将碳纳米管全部覆盖 , 在碳纳米管外壁形成一层聚合物层 . 包裹后的碳纳米管复合体直径约 $60\text{--}70\text{nm}$, 聚苯胺包裹层厚度约 $25\text{--}30\text{nm}$. TEM 照片更加明显地显示了这样的尺寸变化 , 从图 3(c) 还可以看到 PANI-MWNT 复合体的层结构微观组织 . 最内层的为碳纳米管层 , 其管壁光滑 . 在这层之外是首先聚合的聚苯胺层 , 可以看到该层微观组织较为有序 . 这层的壁厚大约为 20nm , 最外面的一层是微观组织有序性较差的聚苯胺层 , 这层厚度大约为 15nm . 且其外壁明显不光滑 . 造成 PANI-MWNT 复合体微观组织不均一性的主要原因 , 是在聚苯胺聚合过程中 MWNT 表面的限制与增长作用 . 在聚合初期 , 聚苯胺生长在 MWNT 表面上 , 因而其微观结构具有一定的有序性 ; 当 MWNT 上形成一薄层聚苯胺后 , 继续反应的产物将生长在该层上 , 因而有序性降低 .

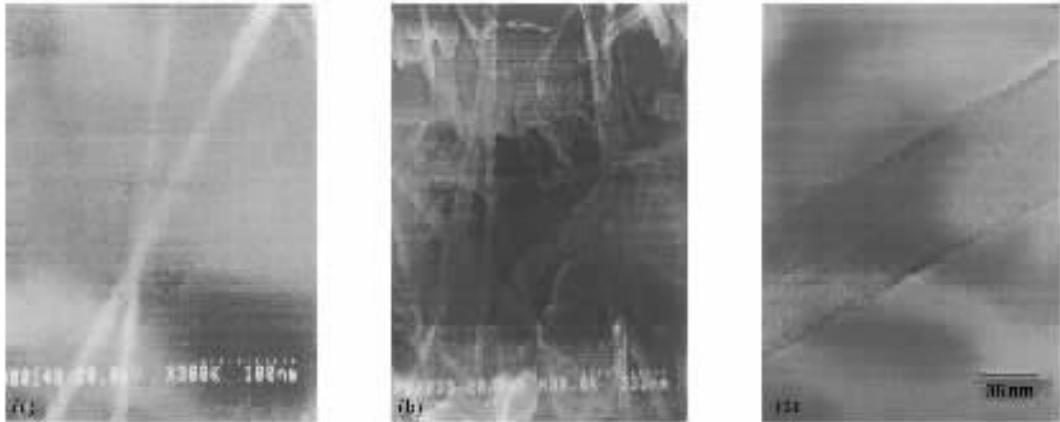


图 3 碳纳米管及聚苯胺碳纳米管复合体的微观形貌 (a) 是纯 MWNT 的 SEM 照片 (b) (c) 分别是 PANI - MWNT 复合体的 SEM 和 TEM 照片

3.2. x 射线衍射分析

图 4(a) (b) 和 (c) 分别为由酞菁镍制得的碳纳米管粗产品、纯化产品和聚苯胺 - 碳纳米管复合体薄膜的 x 射线衍射图样 . 在图 4(a) 中有三个衍射峰 , $2\theta = 26.35^{\circ}, 46.61^{\circ}$ 和 52.05° , 它们分别对应于多层碳纳米管 (MWNT) , Ni(111) 和 Ni(200) 的特征衍射峰 . 在经过纯化处理后的衍射图中只出现一个较强的 MWNT 衍射峰和一个极弱的 Ni(111) 衍射峰 , 说明杂质基本上被除去 . 在聚苯胺 - 碳纳米管复合体薄膜的衍射图中 , 除了由非晶聚苯胺形成的典型较宽范围的非晶衍射包外 , 在 $2\theta = 21.35^{\circ}, 23.88^{\circ}, 26.92^{\circ}, 38.48^{\circ}$ 和 47.74° 处出现了强度不等的衍射峰 , 其中 $2\theta = 26.92^{\circ}$ 为碳纳米管衍射峰 , 另外 4 个衍

射则是聚苯胺与碳纳米管相互作用而产生的晶化的 PANI 峰 , 说明复合体薄膜中由于碳纳米管的存在而导致其微观结构的改善 .

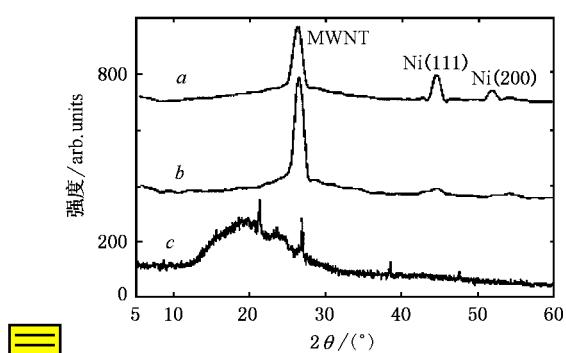


图 4 由 NiPc 制得的 MWNT 原始产品、纯化产品和 PANI-MWNT 复合体薄膜的 x 射线衍射图

3.3. PANI-MWNT 纳米复合管的热分解(TGA)曲线分析

图 5 中的曲线 1,2 和 3 分别为 MWNT ,PANI - MWNT 复合体以及聚苯胺的 TGA 曲线。由图 5 可以看到 MWNT 在空气中非常稳定 , 在 30—450℃ 之间几乎没有分解 , 而聚苯胺在大约 280℃ 温度时发生了 10% 的突然分解 , 这主要是由于掺杂剂 DBSA 的脱落所致^[22] , 随后在 280—600℃ 之间开始逐步失重 . 所有样品在 100℃ 以下的失重 , 是由于样品中存在少量水分子所致 . PANI-MWNT 纳米复合管在空气中则表现出好的稳定性 , 在 100—400℃ 温度范围内只有 10% 的失重 , 之后失重速率增加 . 纳米复合管的分解过程是受聚苯胺的失重所控制 , 在 560℃ 时材料的分解速率减慢 , 这可能是碳纳米管与聚苯胺之间存在一定的作用所致 . 可见碳纳米管的加入使得复合体薄膜的热稳定性改善了 .

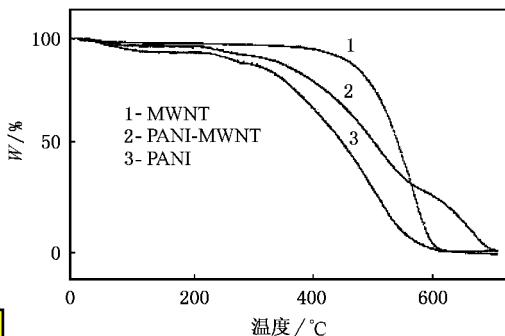


图 5 PANI-MWNT 的热失重曲线

3.4. UV-VIS 吸收光谱分析

图 6 中曲线 1,2 和 3 分别对应于本征态聚苯胺、由 NiPc 制得的 MWNT 以及 PANI-MWNT 复合体的吸收光谱曲线 .

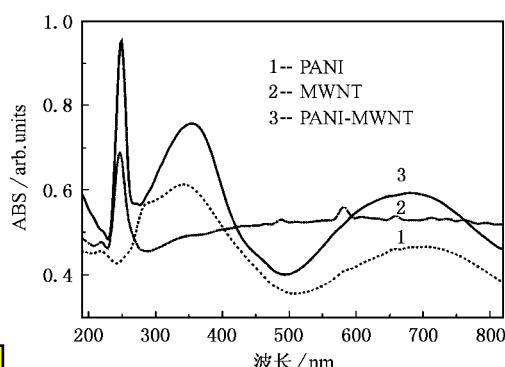


图 6 MWNT 及 PANI - MWNT 复合体的吸收光谱曲线

可以看到碳纳米管的吸收主要在紫外区 246nm ,而在可见光区内则为一个宽谱吸收 . 聚苯胺与碳纳米管复合后 ,除了出现碳纳米管紫外区 246nm 的强吸收外 ,对于聚苯胺分子链中的苯环和醌环 $\pi-\pi^*$ 激子跃迁的特征吸收峰 340nm 及 690nm 都相应的有所增强 ,尤其以 340nm 处的吸收变化最为明显 峰型由较宽的吸收转变为尖的强吸收 . 此外 ,690nm 处的吸收峰发生蓝移至 680nm ,这是因为聚合体系中 MWNT 表面的限制与增长作用 ,使得聚苯胺的分子链的共轭长度略有缩短 . 可以推断碳纳米管的加入使得复合体薄膜对光的吸收加强了 ,特别是紫外区的吸收 .

3.5. PANI-MWNT 纳米复合管的光电流谱分析

我们对本征态聚苯胺和聚苯胺碳纳米复合管薄膜进行了光电流谱的测试 . 结果见图 7. 图中曲线 1 和 2 分别是本征态聚苯胺和聚苯胺碳纳米复合管薄膜的光电流曲线 . 可以看到 经碳纳米管掺杂后聚苯胺在可见光区的光电导率增加了近 3 个数量级 , 达到了几十微安 . 这主要是由于在复合纳米管聚苯胺与碳纳米管之间存在大量给体/受体(D/A)界面面积 ,在整个薄膜中则形成了一定的具有相分离结构的互穿导电网络结构 ,这样就使得光诱导电荷分离现象在聚苯胺与碳纳米管之间发生 ,受光激发电荷从聚苯胺传输到碳纳米管上 ,而碳纳米管又是电子的良导体 ,因此聚苯胺碳纳米复合管薄膜在可见光范围内的光电导性能明显得到改善 .

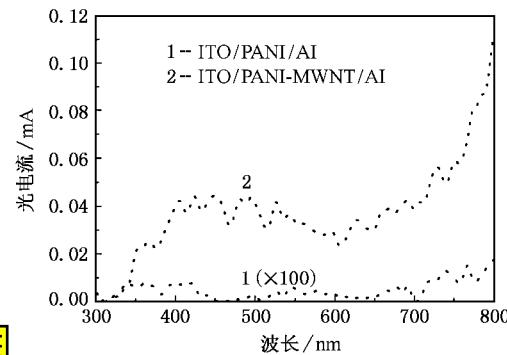


图 7 PANI-MWNT 的光电流谱图

4. 结 论

通过化学气相沉积法以金属酞菁为原材料制备了多层碳纳米管 . SEM 照片显示了所合成碳纳米管

直径在10nm左右,呈纤维状排列。制备了聚苯胺包覆的PANI-MWNT,TEM照片显示聚苯胺均匀的包覆在碳纳米管外面,包覆层厚度约为25—30nm。对PANI-MWNT复合纳米管的物理性质进行了研究,结果发现碳纳米管对改善导电聚合物的光响应及光电响应均有明显效果,PANI-MWNT复合纳米管的光电

流较纯聚苯胺提高了3个数量级,说明PANI与MWNT纳米管之间发生了光诱导电荷分离现象,MWNT纳米管在复合体中作为有效的电子受体材料贡献于光伏电流。PANI-MWNT复合纳米管的结晶性和热稳定性较本征态的聚苯胺有所改善。

- [1] Challier T and Slade R C T 1994 *J. Mater. Chem.* **4** 367
- [2] Armes S P , Gottesfeld S , Beery J G , Garzon F and Agnew S F 1991 *Polymer* **32** 2325
- [3] Wan M , Zhou W and Li J 1996 *Synth. Met.* **78** 27
- [4] Andretta A and Smith P 1993 *Synth. Met.* **55** 1017
- [5] Maeda S and Armes S P 1995 *Chem. Mater.* **7** 171
- [6] Heinze J 1990 *Tpo. Curr. Chem.* **152** 2
- [7] Yang Y and Heeger A J 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1245
- [8] Wada Y 1982 *Electronic properties of polymers* (Wiley , New York) 109
- [9] Williams O A , Whitfield M D , Jackman R B , Foord J S , Butler J E and Nebel C E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3460
- [10] Rinze A G , Hafner J H , Nikolaev P , Lon L , Kim S G , Tomanek D , Nordlander P , Colbert D T and Smalley R E 1995 *Science* **269** 1550
- [11] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [12] Fan S S , Chapline M G , Franklin N R , Tombler T W , Cassell A M and Dai H 1999 *Science* **283** 512
- [13] Che G , Lakshmi B B , Fisher E R and Martin C R 1998 *Nature* **393** 346
- [14] Dillon A C , Tones K M , Bekkedahl T A , Kiang C H. Bethune D S and Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [15] Liu X C , Si J H , Chang B H , Xu G , Yang Q G , Ye P X , Fan J H and Wan M X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 164
- [16] Yoshino K , Kajii H , Araki H , Sonoda T , Take H and Lee S 1999 *Fullerene Science and Technology* **7** 695
- [17] Ago H , Petritsch K , Shaffer M S P , Windle A H and Friend R H 1999 *Adv. Mater.* **11** 1281
- [18] Curran S A , Ajayan P M , Blau W J , Carroll D L , Coleman J N , Dalton A B , Davey A P , Drury A , McCarthy B , Maier S and Strevens A 1998 *Adv. Mater.* **10** 1091
- [19] Feng W , Sun E H , Fujii A , Wu H C , Niihara K and Yoshino K 2000 *Bulletin of The Chemical Society of Japan* **73** 2627
- [20] Feng W , Cao M , Wei W , Wu H C , Wan M X and Yoshino K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1157 [in Chinese] 封伟、曹猛、韦玮、吴洪才、万梅香、吉野胜美 2001 物理学报 **50** 1157]
- [21] Li H J , Peng J C , Qu S , Xia H and Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 430 [in Chinese] 李宏建、彭景翠、瞿述、夏辉、罗小华 2002 物理学报 **51** 430]
- [22] Feng W , Wei W , Wu H C 1999 *Chin. J. Chem. University* **20** 318 [in Chinese] 封伟、韦玮、吴洪才 1999 高等学校化学学报 **20** 318]

Synthesis of polyaniline-MWNT composite nano-tube and electrical and optical properties *

Feng Wei¹⁾ Yi Wen-Hui²⁾ Xu You-Long²⁾ Lian Yan-Qing¹⁾ Wang Xiao-Gong¹⁾ Katsumi Yoshino³⁾

¹⁾ Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

²⁾ School of Electronic & Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

³⁾ Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Osaka, Suita, Osaka 556-0871, Japan

(Received 18 October 2002; revised manuscript received 26 November 2002)

Abstract

A composite of polyaniline (PANI) encapsulating multi-wall carbon nanotube (MWNT) composite nanotube with nanometer size has been synthesized by in-situ emulsion polymerization. Nanotube dimensions have been measured and the nature of the association between the components have been observed using SEM and TEM techniques, the diameter of nanocomposite tube is about 60-70 nm. The improvement of thermal stability and crystallinity of nanocomposites have been evaluated by using TGA and XRD. The photoconductivity of PANI-MWNT composite nanotube has been enhanced markedly and discussed by taking the photoinduced charge transfer between PANI and MWNT into consideration.

Keywords : polyaniline, carbon nanotube, composite, photovoltaic

PACC : 7860, 7865T, 7865V

* Project supported by the Foundation for Overseas Returnee of Chinese Education Ministry (Grant No. 2001345) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50103005).