

碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的制备及其微波介电特性研究*

赵东林 曾宪伟 沈曾民

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,
碳纤维及复合材料研究所,北京 100029)

(2004 年 12 月 10 收到,2005 年 2 月 1 日收到修改稿)

用原位乳液聚合在碳纳米管表面包覆聚苯胺,制备出了碳纳米管/聚苯胺一维纳米复合管.复合管的直径为 50—80 nm,聚苯胺包覆层的厚度为 20—30 nm.聚苯胺在碳纳米管表面以层状和枝晶状两种形态生长.研究了碳纳米管/聚苯胺复合管在 2—18 GHz 的微波介电特性.与纯碳纳米管相比,碳纳米管/聚苯胺复合管的介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 在 2—18 GHz 随频率变化较小,在低频波段介电常数值较小,作为微波吸收剂容易实现与自由空间的阻抗匹配,而且它的介电损耗角正切 ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) 较高,是一种很好的微波吸收剂.

关键词:碳纳米管,聚苯胺,微波介电特性,微波吸收剂

PACC: 7720, 7740, 4170

1. 引言

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来^[1],碳纳米管引起人们的广泛关注,成为化学、物理和材料等科学领域的研究热点.制备碳纳米管的方法主要有石墨电弧法(又称直流电弧法)、催化裂解法、激光蒸发石墨棒法、热解聚合物法、火焰法、离子(电子束)辐射法、电解法、模型碳化等,其中以 Fe、Co、Ni 等金属为催化剂,催化裂解碳氢化合物制备碳纳米管的方法,使碳纳米管的工业化生产成为可能.碳纳米管多种多样的形状和结构,使其具有许多潜在的应用价值,如用于材料的增强、一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂、扫描隧道显微镜和原子力显微镜的探头等.碳纳米管具有管径小、长径比大的特点,直径在几十纳米以内,管的轴向长度为微米至厘米量级,是目前最细的纤维材料.这种结构使得碳纳米管具有优异的力学性能和独特的电学性能.实验表明,单根多层碳纳米管杨氏模量平均为 1.8 TPa,弯曲强度达 14.2 GPa^[2],由于碳纳米管是具有中空结构的一维材料,利用碳纳米管的毛细现象可以将某些元素填入碳纳米管内部,制成具有特殊性能的一维量子线^[3-5].总之,碳纳米管的制备及其性

能研究已有很多报道.近年来有关碳纳米管复合材料的研究则成为碳纳米管应用研究的热点之一.

在众多聚合物中聚苯胺(PANI)由于合成简单、空气中较好的稳定性、价格便宜、耐高温及抗氧化性能良好,并有较高的电导和潜在的溶液、熔融加工可能性,易成膜且膜柔软、坚韧和具有优良的电致变色性等优点,在日用商品及高科技等领域有着广泛的应用前景.聚苯胺的种种特性使其在电池、金属防腐、印刷、军事等领域具有极诱人的应用前景,被认为是最有希望在实际中得到应用的导电聚合物.利用聚苯胺吸收微波的特性,法国将其应用于隐形潜艇.聚苯胺还可用作防静电及电磁屏蔽材料、发光二极管、光学器件及非线性光学器件^[6,7].把聚苯胺包覆在碳纳米管表面,有望制备出性能更加优异的纳米复合管^[8-10].本文用原位合成法在碳纳米管表面包覆了聚苯胺,制备出碳纳米管/聚苯胺纳米复合管,并对其结构及微波介电特性进行了研究.

2. 实验

2.1. 碳纳米管的制备

用竖式炉流动法,以二茂铁为催化剂,硫为助催

*北京市科技新星计划(批准号:H020821280120)和中国博士后科学基金(批准号:2001030521)资助的课题.

化剂,苯为碳源制备碳纳米管,反应温度为 1100—1200 °C.用 JEOL JEM-1200EX 型透射电子显微镜 (TEM) (工作电压为 100 kV) 研究碳纳米管的微观结构.

2.2. 碳纳米管的表面处理

用沸点回流法对碳纳米管进行表面处理.取适量碳纳米管放入单口烧瓶中,加入浓硝酸,在沸腾状态下冷凝回流,对碳纳米管进行纯化及表面活化处理,反应数小时.再经过滤、洗涤,得到处理后的碳纳米管.

2.3. 碳纳米管/聚苯胺一维纳米复合管的原位合成

将适量经表面处理的碳纳米管放入盛有去离子水的三口烧瓶中,高速搅拌一段时间.取适量苯胺溶解在 50 ml 去离子水中,用 HCl 调节 pH = 1—2,加入三口烧瓶中充分搅拌均匀.取适量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,用去离子水配成 50 ml 溶液,控制苯胺与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的摩尔比为 1:1.在冰水浴条件下向苯胺和碳纳米管的混合溶液中缓慢滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液,使之在 0 °C 条件下反应 30 min.反应结束后把产物进行过滤、洗涤,在真空条件下干燥,得到碳纳米管/聚苯胺纳米复合管.

2.4. 微波介电常数的测量

用同轴线法测量碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管在 2—18 GHz 频率范围的介电常数,所用网络分析仪的型号为 HP8720C.碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管介电常数测试样品的制备过程如下:把碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管均匀分散在熔化的石蜡中,然后把处于液态的石蜡和碳纳米管及碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的混合物浇注到铜质环形标准法兰中,固化后连同法兰一起测试它们与石蜡复合体的介电常数,以消除由试样与法兰之间的缝隙产生的测试误差.碳纳米管的含量为 5 wt%,碳纳米管/聚苯胺纳米复合管与石蜡复合体中保持碳纳米管所占的含量仍为 5 wt%.

3. 结果和讨论

3.1. 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的微观结构

图 1 为制备的多壁碳纳米管 TEM 照片,碳纳米管的外径为 20—50 nm,内径为 10—30 nm,长度为

50—1000 μm .图 2 为碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 TEM 照片.从图 2 可以看出,在碳纳米管/聚苯胺纳米复合管中,聚苯胺将碳纳米管完全包覆,在碳纳米管表面形成一聚苯胺包覆膜,复合管的外径为 50—80 nm,聚苯胺包覆层的厚度为 20—30 nm.聚苯



图 1 碳纳米管的 TEM 照片

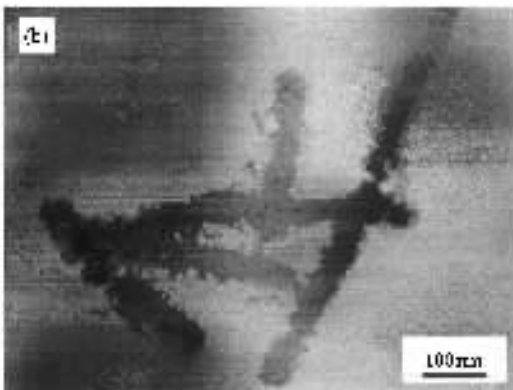
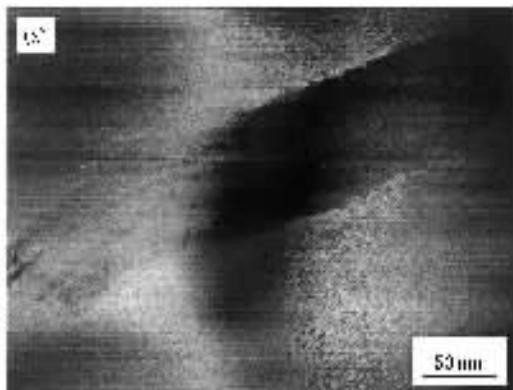


图 2 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 TEM 照片 (a) 层状生长, (b) 枝晶状生长

胺在碳纳米管表面有两种生长形态,一种以层状生长(图 2(a)),一种以枝晶状生长(图 2(b)),聚苯胺结晶程度较高,这可以在 x 射线衍射(XRD)谱上得到证实.

3.2. 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 XRD 分析

图 3 为碳纳米管、碳纳米管/聚苯胺纳米复合管和聚苯胺的 XRD 谱,图中曲线 a、曲线 b 和曲线 c 分别是对应于碳纳米管、碳纳米管/聚苯胺纳米复合管和聚苯胺的 XRD 谱.经过纯化处理后碳纳米管的衍射图在 $2\theta = 25.20^\circ, 42.56^\circ$ 处出现一个较强的衍射峰和一个弱的衍射峰,分别对应于石墨的(002)面和(100)面.在碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 XRD 谱中,在 $2\theta = 14.92^\circ, 20.27^\circ$ 处出现了强度不等的衍射峰,它们对应于聚苯胺的结晶峰,说明纳米复合管中聚苯胺里存在一定比例的晶态成分,与其他研究者的结果有所不同,多数研究结果表明这个部位为非晶包^[7-10].

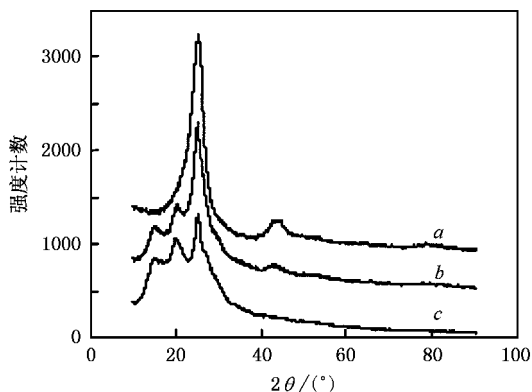


图 3 碳纳米管(曲线 a)、碳纳米管/聚苯胺纳米复合管(曲线 b)和聚苯胺(曲线 c)的 XRD 谱

3.3. 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的红外光谱分析

图 4 为经硝酸表面处理后的碳纳米管、聚苯胺和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的红外光谱分析图.从图 4 可以看出,经硝酸处理后碳纳米管表面出现了羧基($-\text{COOH}$)的峰, 1727.20 cm^{-1} (曲线 a).在碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的红外谱中(曲线 b), 505.73 cm^{-1} 峰是芳环的弯曲振动峰, 879.98 cm^{-1} 和 1110.41 cm^{-1} 峰分别是苯环的面外和面内弯曲振动特征吸收谱带,且 879.98 cm^{-1} 峰处只有一个峰,说明苯胺的聚合是对位聚合, 1297.62 cm^{-1} 峰是芳香胺 $\text{Ar}-\text{N}$ 的吸收所致, 1481.58 cm^{-1} 峰是苯式结构

$\text{N}-\text{Ar}-\text{N}$ 的特征吸收振动, 1564.12 cm^{-1} 是醌式结构 $\text{N}=\text{Ar}=\text{N}$ 的特征吸收振动.从图 4 可以看到,在碳纳米管/聚苯胺纳米复合管样品中,含有聚苯胺基本官能团所特有的吸收峰.

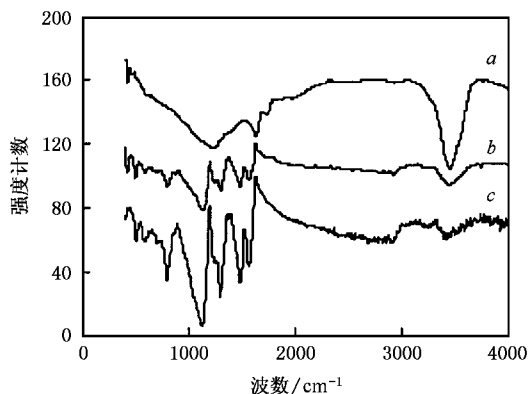


图 4 处理后的碳纳米管(曲线 a)、碳纳米管/聚苯胺纳米复合管(曲线 b)和聚苯胺(曲线 c)的红外光谱图

3.4. 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的微波介电特性

微波与凝聚态物质之间的作用可以用复介电常数 ϵ^* ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, ϵ' 为复介电常数的实部, ϵ'' 为虚部)和复电导率 σ^* 来描述,复电导率的实部 $\sigma'(\omega)$ 与复介电常数虚部 $\epsilon''(\omega)$ 之间的关系为

$$\sigma'(\omega) = \omega\epsilon''(\omega),$$

其中 ω 为电磁波的角频率^[11-18].研究者多采用把待测样品与石蜡混合,测试复合体的电磁参数^[13-16].

由于碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺复合管为纳米态,比表面积非常大,很难压实,所以无法准确测量纯碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺复合管的微波介电常数.本文研究了碳纳米管和碳纳米管/聚苯胺复合管与石蜡复合体的微波介电特性.图 5、图 6 和图 7 分别给出上述两种纳米材料的介电常数 ϵ' 、 ϵ'' 和介电损耗角正切($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$)在 2—18 GHz 随频率 f 的变化曲线.可以看出,在 2—18 GHz 随频率的增加,碳纳米管的 ϵ' 和 ϵ'' 逐渐减小, $\tan\delta$ 有所增加但变化幅度不大.与碳纳米管相比,碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 ϵ' 、 ϵ'' 变化幅度不大,但 $\tan\delta$ 逐渐增大.由 $\sigma'(\omega) = \omega\epsilon''(\omega)$ 可知, ϵ'' 与导电率密切相关,碳纳米管表面包覆聚苯胺后,由于掺杂离子 Cl^- 的作用,使得聚苯胺分子链中醌式结构的电子云密度下降,其键力常数下降,产生诱导效应.同时由于掺杂的作用,分子链中的电子、电荷的离域化增强,形成共振结构,使得 $\text{C}=\text{N}$ 的双键性质有所减弱,产生

共轭效应. 在电磁波交变电场的作用下, 极化弛豫所引起的介电损耗增大, 这是碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 ϵ'' 和 $\tan\delta$ 增大的主要原因.

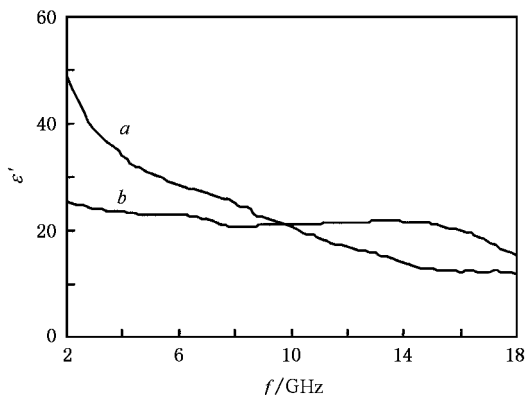


图5 碳纳米管(曲线 *a*)和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管(曲线 *b*)与石蜡复合体的 ϵ'

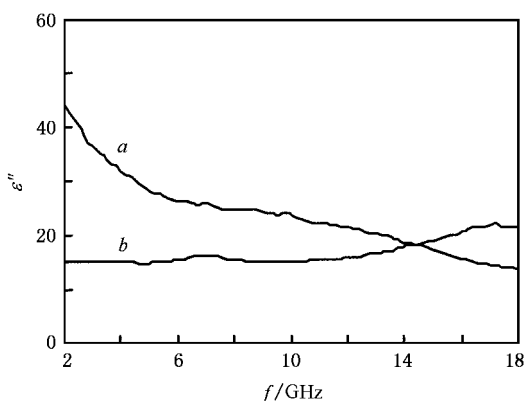


图6 碳纳米管(曲线 *a*)和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管(曲线 *b*)与石蜡复合体的 ϵ''

Stonier^[19]对吸波材料的工作原理进行了分析总结, 认为雷达波首先通过阻抗为 Z_0 的自由空间传输, 然后投射到阻抗为 Z_1 的介电或磁性介质表面并产生部分反射, 其反射系数 R 由下式得出:

$$R = \frac{1 - Z_1/Z_0}{1 + Z_1/Z_0},$$

式中

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}},$$

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}}.$$

这里 ϵ 和 μ 分别为复介电常数和复磁导率, 微波吸收性能主要由材料的 ϵ 和 μ 决定. 为了达到无反射

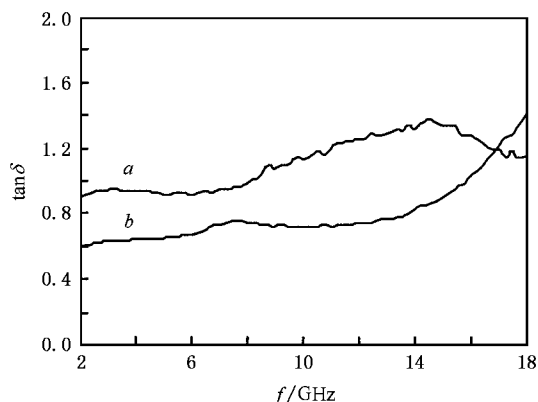


图7 碳纳米管(曲线 *a*)和碳纳米管/聚苯胺纳米复合管(曲线 *b*)与石蜡复合体的 $\tan\delta$

的目的, R 必须为零, 即满足 $Z_0 = Z_1$, 或 $\mu_1/\epsilon_1 = \mu_0/\epsilon_0$. 因此理想的吸波材料应该 $\epsilon_1 = \mu_1$, 而且 μ 值应尽可能的大, 以便达到最薄层的最大吸收. 但令人遗憾的是在微波波段 ϵ_1 一般不接近 μ_1 , 因此必须对吸波材料进行优化设计, 才能达到好的吸波效果. 通过控制吸波材料的组成(介电或磁性)和厚度、损耗因子和阻抗以及内部光学结构, 可以实现单一窄频、多频和宽频吸波. 吸波材料的 ϵ 和 μ 可以通过吸波材料各组分的类型和体积分数进行优化设计, 获得所需要的复介电常数和复磁导率^[19-23]. 本文的研究结果表明, 碳纳米管表面包覆聚苯胺之后, 在 2—18 GHz 的介电常数发生了较大的变化, 为吸波材料的结构设计提供了更多的候选材料, 为多频和宽频吸波打下基础.

4. 结 论

1) 用原位乳液聚合在碳纳米管表面包覆聚苯胺, 制备出了碳纳米管/聚苯胺一维纳米复合管. 复合管的直径为 50—80 nm, 聚苯胺包覆层的厚度为 20—30 nm. 聚苯胺在碳纳米管表面以层状和枝晶状两种形态生长.

2) 与纯碳纳米管相比, 碳纳米管/聚苯胺复合管的 ϵ' 和 ϵ'' 在 2—18 GHz 随频率变化较小, 在低频波段介电常数值较小, 作为微波吸收剂容易实现与自由空间的阻抗匹配, 而且它的 $\tan\delta$ 较高, 是一种很好的微波吸收剂.

3) 碳纳米管表面包覆聚苯胺后, 由于掺杂离子 Cl^- 的作用, 使得聚苯胺分子链中醌式结构的电子云密度下降, 其键力常数下降, 产生诱导效应. 同时

由于掺杂的作用,分子链中的电子、电荷的离域化增强,形成共振结构,使得 C=N 的双键性质有所减弱,产生共轭效应.在电磁波交变电场的作用下,极

化弛豫引起介电损耗增大,这是碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的 ϵ'' 和 $\tan\delta$ 增大的主要原因.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M *et al* 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Ajayan P M, Iijima S 1993 *Nature* **361** 333
- [4] Guerret C, Bouar L Y, Loseau A 1994 *Nature* **372** 761
- [5] Ajayan P M, Stephan D, Redlich P *et al* 1995 *Nature* **375** 564
- [6] Ma L, Tang Q 2002 *J. Chongqing University* **25** 124 (in Chinese)
[马 利、汤 琪 2002 重庆大学学报 **25** 124]
- [7] Xu J, Luo J L, Chen Z J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 947 (in Chinese)
[许 杰、雒建林、陈兆甲等 2003 物理学报 **52** 947]
- [8] Fang W, Bai X D, Lian Y Q *et al* 2003 *Carbon* **41** 1551
- [9] Feng W, Yi W H, Xu Y L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1272 (in Chinese)
[封 伟、易文辉、徐友龙等 2003 物理学报 **52** 1272]
- [10] Yang J, Shen Z M, Xiong T 2003 *New Carbon Mater.* **18** 95 (in Chinese)
[杨 杰、沈曾民、熊 涛 2003 新型炭材料 **18** 95]
- [11] Jonscher A K 1983 *Dielectric Relaxation in Solids* (London : Chelsea Dielectric Press) p138
- [12] Mouchon E, Colomban P 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 323
- [13] Dionne G F, Fitzgerald J F, Aucoin R C 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 1708
- [14] Bober K, Giles R H, Waldman J 1997 *Inter. J. Infrared Millim. Waves* **18** 101
- [15] Zhao D L, Zhao H S, Zhou W C 2001 *Physica E* **9** 679
- [16] Zhao D L, Zhou W C, Wan W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2471 (in Chinese)
[赵东林、周万城、万 伟 2001 物理学报 **50** 2471]
- [17] Li J D, Chen M, Fang C D *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 721 (in Chinese)
[李景德、陈 敏、方传代等 1999 物理学报 **48** 721]
- [18] Cao W Q, Li J D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1634 (in Chinese)
[曹 万强、李景德 2002 物理学报 **51** 1634]
- [19] Stonier R A 1991 *SAMPE J.* **27** 9
- [20] Zhao D L, Zhou W C 2002 *Acta Mater. Comp. Sin.* **19** 65 (in Chinese)
[赵东林、周万城 2002 复合材料学报 **19** 65]
- [21] Zhao D L, Lu Z M, Shen Z M 2004 *Acta Mater. Comp. Sin.* **21** 54 (in Chinese)
[赵东林、卢振明、沈曾民 2004 复合材料学报 **21** 54]
- [22] Zhao D L, Shen Z M 2001 *New Carbon Mater.* **16** 1 (in Chinese)
[赵东林、沈曾民 2001 新型炭材料 **16** 1]
- [23] Zhao D L, Shen Z M, Chi W D 2001 *New Carbon Mater.* **16** 66 (in Chinese)
[赵东林、沈曾民、迟伟东 2001 新型炭材料 **16** 66]

Synthesis of carbon nanotube/polyaniline composite nanotube and its microwave permittivity^{*}

Zhao Dong-Lin Zeng Xian-Wei Shen Zeng-Min

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Reactions of Ministry of Education ,
Institute of Carbon Fiber and Composites , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China*)

(Received 10 December 2004 , revised manuscript received 1 February 2005)

Abstract

A carbon nanotube/polyaniline composite nanotube with a diameter of 50—80 nm has been prepared. The carbon nanotubes encapsulated by polyaniline (PANI) with a thickness of 20—30 nm have been synthesized by in-situ emulsion polymerization. The microwave permittivity of the carbon nanotube/polyaniline composite nanotubes has been investigated in the frequency range of 2—18 GHz. The real part (ϵ') and imaginary part (ϵ'') of the complex permittivity of carbon nanotube/polyaniline composite nanotube change little , as compared with those of carbon nanotubes at frequencies 2—18 GHz. The ϵ' and ϵ'' of the carbon nanotube/polyaniline composite nanotube are small at low frequencies , which make it easy to match the impedance of free-space in the design of microwave absorbing materials. The dissipation factor $\tan\delta$ (ϵ''/ϵ') of carbon nanotube/polyaniline composite nanotube is high. So the carbon nanotube/polyaniline composite nanotube is a good microwave absorbent.

Keywords : carbon-nanotubes , polyaniline , microwave permittivity , microwave absorbent

PACC : 7720 , 7740 , 4170

^{*} Project supported by the Science and Technology Nova Program of Beijing , China (Grant No. H020821280120) and the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 2001030521).