

# 聚苯胺/碳纳米管复合体的制备及其 三阶非线性光学性能研究\*

封 伟<sup>1)†</sup> 易文辉<sup>2)</sup> 冯奕钰<sup>1)</sup> 吴子刚<sup>1)</sup> 张振中<sup>1)</sup>

1) 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

2) 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2005 年 9 月 27 日收到, 2006 年 1 月 11 日收到修改稿)

通过原位吸附-受限生长聚合法成功制备了聚苯胺/碳纳米管(PANI/MWCNT)复合体. 红外光谱和拉曼光谱证实了在碳纳米管(MWCNT)表面的包覆层为聚苯胺(PANI). 紫外-可见吸收光谱表明随着 MWCNT 含量的增加 PANI 的吸收发生红移且强度提高. 扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察发现, PANI/MWCNT 复合体直径为 40—70nm, 其中 PANI 的包覆层厚度约为 15—20nm. 利用四波混频方法测试它们的三阶非线性光学系数, 结果发现 PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性光学系数比纯 PANI 大, 这说明在 MWCNT 与 PANI 之间形成了复杂的分子间  $\pi$ - $\pi$  电子非线性运动.

关键词: 碳纳米管, 聚苯胺, 复合体, 三阶非线性光学系数

PACC: 8160J, 7830L, 4265

## 1. 引 言

长期以来, 人们试图研制具有优良性能的全光器件, 以满足光信息处理和全光通讯的需要, 而制造全光器件的核心是合成制备具有强的三阶非线性和快的时间响应的非线性光学材料<sup>[1]</sup>. 碳纳米管自发现以来<sup>[2]</sup>, 因其具有独特一维分子结构, 有利于  $\pi$  电子沿管壁的方向流动, 与共轭高分子和富勒烯相比较, 碳纳米管的二阶超极化率有明显的提高, 且随着碳纳米管长度、直径和结构的不同有明显的变化等优点<sup>[3—6]</sup>而成为人们研究的热点. 碳纳米管不仅可以改善复合材料的力学性能<sup>[7]</sup>, 而且可以通过复合将不同材料的光学和电学性能<sup>[8]</sup>协同优化, 制备出理想的光学、电学综合器件<sup>[9, 10]</sup>.

共轭聚合物具有丰富的  $\pi$  电子共轭体系,  $\pi$  电子的离域化使得分子易于极化, 因此建立电荷移动而形成电偶极极化所需的时间很短, 且由于大  $\pi$  电子的畸变, 三阶非线性光学系数会增大, 这一体系已成为非线性光学材料研究的热点之一<sup>[11—15]</sup>. 其中导电聚苯胺(PANI)因其合成简单, 在空气中稳定性

好, 且具有可相互转换的不同的电子结构态, 并具有电学、光学及光电子学等许多优异特性, 因此在分子水平上制备 PANI 的各种聚集态已经受到该领域研究的广泛关注<sup>[16—18]</sup>.

将碳纳米管掺入共轭聚合物中, 会引起光电性能的改善. 但由于其分散性较差, 制成均匀的薄膜较困难, 因此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, 被认为是解决这一问题的有效途径<sup>[19, 20]</sup>.

本文利用原位吸附-受限生长聚合法制备了聚苯胺/碳纳米管(PANI/MWCNT)复合材料. 并用傅里叶红外光谱、拉曼光谱和紫外可见吸收光谱进行了表征, 通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察 PANI/MWCNT 复合体微观形貌与尺寸, 最后采用四波混频技术测试产物的三阶非线性光学系数.

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验原料

苯胺(An): 分析纯, 减压蒸馏; 过硫酸铵

\* 国家自然科学基金(批准号 50573057)与天津市应用基础研究基金(批准号 05YFJMJC08800)资助的课题.

† E-mail: weifeng@tju.edu.cn

( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 化学纯; N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 樟脑磺酸均为化学纯, 日本京都 Nacalai Tesque 公司; 多壁碳纳米管(MWCNT)由清华大学机械系提供。

## 2.2. 碳纳米管的纯化

将 2 g MWCNT 粗产品加入到 100 ml 硝酸/硫酸混合液(1:3)中, 磁力搅拌, 在 110℃ 下回流 4 h. 待无棕色气体冒出时结束反应, 所得黑色反应液用真空泵抽滤, 用去离子水冲洗至中性为止, 所得 MWCNT 中性悬浮液保存备用。

## 2.3. 聚苯胺/碳纳米管复合材料的合成

将纯化处理过的 MWCNT 悬浮液超声分散 20 min, 分别取 5 ml 与 10 ml 的 MWCNT 悬浮液, 加入到反应体系中, 反应体系由 0.37 g 苯胺、0.924 g 樟脑磺酸与 100 ml 去离子水配成, 将混合物置于冰水浴中, 开始搅拌. 然后称取 2.736 g 过硫酸氨溶于 40 ml 去离子水中, 将过硫酸氨溶液在 30 min 内缓

慢滴入上述反应体系中, 使苯胺开始聚合, 控制温度在 0—5℃, 继续反应 4 h. 待反应完毕后, 取反应液进行抽滤, 滤液为红色, 得到产物为黑色, 将产物洗至中性, 放入真空烘箱, 80℃ 下烘干 24 h 即得 MWCNT 含量为 3.5% 和 7% 的 PANI/MWCNT(聚苯胺/碳纳米管)复合体。

在这个过程中, PANI 存在基本掺杂形式——苯胺盐形式. 它的掺杂有两种结构共存, 即极化子形式与双极化子形式<sup>[21]</sup>, 如图 1 所示。

## 2.4. 聚苯胺/碳纳米管复合体薄膜的制备与测试

将产品溶于 NMP 中配制浓度为 0.01 g/ml 的溶液, 用旋涂法在石英玻璃上分别制备质量百分含量为 3.5% 和 7% 的 PANI/MWCNT 复合膜样品, 进行四波混频检测. 简并四波混频<sup>[22]</sup>(DFWM)测试采用标准后向式相位共轭简并四波混频系统, 激光器为美国光谱物理公司生产的 GCR-170 型 Nd:YAG 激光器(532nm, 8ns)。

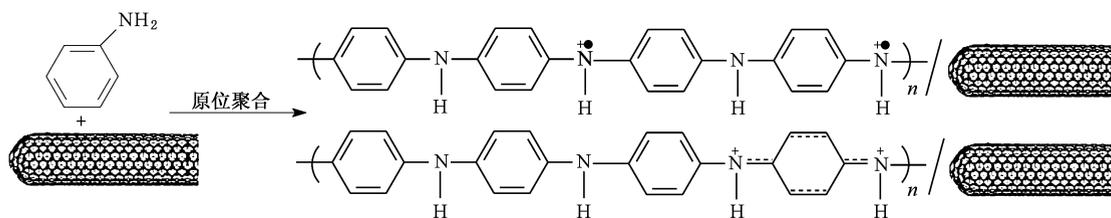


图1 原位聚合法制备 PANI/MWCNT 复合体示意图

## 2.5. 表征方法与仪器

红外光谱检测使用 PERKIN-ELMER 2002 红外光谱检测仪; 拉曼光谱检测使用仪器为 RFS100/S; 紫外可见光谱分析在瓦里安 CARY100 紫外—可见分光光度计上进行, 溶液为 DMF. 扫描电子显微镜测试使用 Philips XL-30 型, 透射电子显微镜为 TEM-100CX II 型。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 聚苯胺/碳纳米管复合体的红外光谱分析

图 2 为纯 PANI 和含 MWCNT 质量分数 3.5% 和 7% 的 PANI/MWCNT 复合体的红外光谱图, 其中  $3238\text{ cm}^{-1}$ ,  $1618\text{ cm}^{-1}$ ,  $630\text{ cm}^{-1}$  的峰是芳香环中 C—

H 和 C—C 的特征振动峰. 在  $3460\text{ cm}^{-1}$  附近的为 N—H 的伸缩振动吸收峰,  $1310\text{ cm}^{-1}$  附近的为芳族胺的 C—N 振动峰,  $1169\text{ cm}^{-1}$  是醌环 N=Q=N 中的双键振动峰. 与纯 PANI 图相比, 含有 MWCNT 的 PANI 谱图没有出现新的共价键生成, 说明 MWCNT 的加入并没有破坏 PANI 的结构; 但是峰的特征发生了一些变化: 由于引入碳纳米管一些特征峰的强度变弱, 形状变宽, 并且发生了位移, 例如代表掺杂态的醌环和苯环吸收峰  $1618\text{ cm}^{-1}$  和  $1169\text{ cm}^{-1}$  分别位移到  $1625$  和  $1157\text{ cm}^{-1}$ . 这些变化说明了聚苯胺的质子化掺杂效应。

从图上还可以看出, PANI 在  $3460\text{ cm}^{-1}$  附近的 N—H 伸缩振动吸收峰很强, 而含有 MWCNT 的 PANI 中则比较弱, 而且随 MWCNT 的含量增加而逐渐变弱. 这主要是因为苯胺的  $-\text{NH}_2$  和 MWCNT 的  $-\text{COOH}$  相互作用, 发生了从苯胺到 MWCNT 的质子

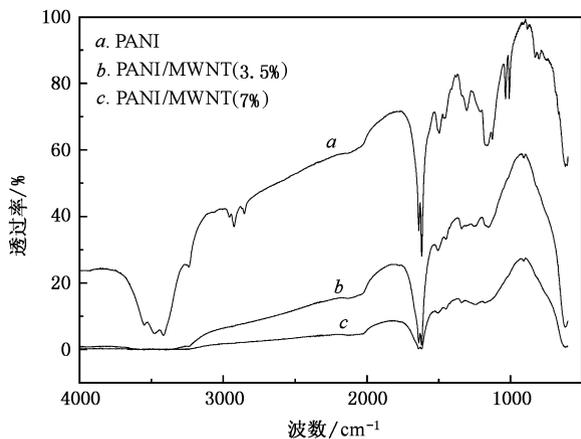


图2 PANI和 PANI/MWCNT复合体的红外谱图

传递现象,它们之间形成—COO—NH—,—COO—替代了苯胺基团中的氢原子,因此减弱了N—H的伸缩振动.与纯 PANI 红外谱图相比较,含有 MWCNT 的谱图中在  $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1157\text{ cm}^{-1}$ ,  $1625\text{ cm}^{-1}$  处的峰都有所减弱,且峰变宽,这主要是由于发生原位聚合,致使 PANI 包裹在 MWCNT 表面,由于 MWCNT 表面的限制作用使得 PANI 的分子振动有所减弱,且峰的强度随 MWCNT 含量的增多基本呈减小趋势.这种相互作用发生在 PANI 的醌式结构和 MWCNT 之间,最终会影响其电子传输性能.

### 3.2. 聚苯胺/碳纳米管复合体的拉曼光谱分析

图 3 给出了 MWCNT 和不同含量的 PANI/MWCNT 复合体的拉曼光谱图,使用  $532\text{ nm}$  激光线激发.图 3 曲线 *a* 可以看出 MWCNT 在  $1355\text{ cm}^{-1}$  和  $1590\text{ cm}^{-1}$  有两个振动峰,它们分别对应于石墨的芳香构型层平面上碳—碳间的振动(*G* 点)和石墨的

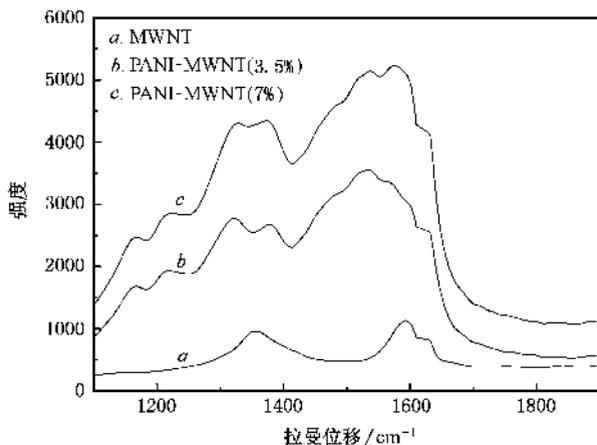


图3 MWCNT和 PANI/MWCNT复合体的拉曼谱图

晶粒尺寸、无序结构和缺陷所引起的振动(*D* 点).观察 PANI/MWCNT 复合体的拉曼谱图(图 3 曲线 *b* 和 *c*),可以看出聚苯胺的特征振动峰,在  $1183\text{ cm}^{-1}$  处为醌式环的 C—H 键振动,  $1248\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的 C—H 键振动,  $1339\text{ cm}^{-1}$  处为 C—N<sup>+</sup> 的伸缩振动,  $1492\text{ cm}^{-1}$  和  $1623\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的 C—C 伸缩振动.同时发现由于 PANI 包覆 MWCNT 后,除了峰的强度提高之外,随着 MWCNT 含量的增加, MWCNT 振动峰的特征逐渐体现出来,但由于受到 PANI 的包裹而不是太明显.

### 3.3. 聚苯胺/碳纳米管复合体的紫外—可见光谱分析

图 4 是 PANI 与含 MWCNT 质量分数 3.5% 和 7% 的 PANI/MWCNT 复合体的紫外—可见吸收光谱.由图 4 曲线 *a* 可以看到在 PANI 溶液吸收谱上有 2 个峰:  $315\text{ nm}$  和  $550\text{ nm}$ , 它们分别源自苯环上  $\pi-\pi^*$  电子跃迁和分子链内从苯环向苯醌的电子跃迁<sup>[23]</sup>.掺杂包括两步转变过程,即质子化形成不稳定的双极子与双极子分离成极子<sup>[24]</sup>.图 4 曲线 *b* 和 *c* 则是含 MWCNT 质量分数 3.5% 和 7% 的 PANI/MWCNT 复合体的紫外—可见吸收光谱.与 PANI 吸收谱相比较,此时代表苯环中  $\pi-\pi^*$  电子跃迁的  $315\text{ nm}$  处吸收峰发生红移至  $325\text{ nm}$ , 而代表苯醌中  $\pi-\pi^*$  电子跃迁的  $550\text{ nm}$  处吸收峰红移至  $575\text{ nm}$  和  $602\text{ nm}$ , 并且随着 MWCNT 含量的增加强度增大.这表明大尺寸的 MWCNT 作为掺杂剂有利于 PANI 分子链由缠结状态向伸展状态转化,结构缺陷减少,极子和电子离域化程度增加,从而极子带结构更分散,能隙降低,体现在吸收谱上则极子吸收峰变宽且

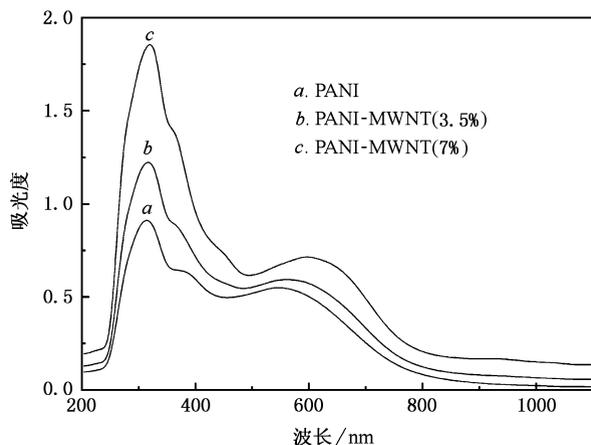


图4 PANI和 PANI/MWCNT复合体的紫外—可见光吸收光谱图

红移<sup>[25]</sup>.

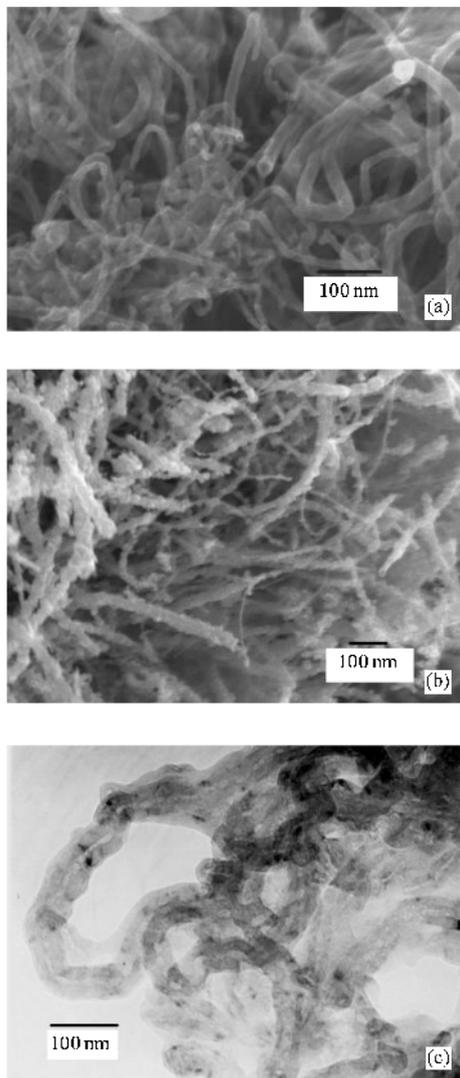


图5 MWCNT(a)和 PANI/MWCNT 复合体(b)的 SEM 图片以及 PANI/MWCNT 复合体的 TEM 图片(c)

### 3.4. 聚苯胺/碳纳米管复合体的形貌分析

图 5(a)、(b)和(c)分别是 MWCNT 和 PANI/MWCNT(7%)的扫描电子显微镜照片以及 PANI/MWCNT(7%)的场发射透射电镜照片。图 5(a)可以看出 MWCNT 呈缠绕的纤维状,直径范围在 10—30 nm,其表面比较光滑,少量附有剩余的催化剂以及金属杂质。图 5(b)是通过原位吸附-受限生长聚合而成的 PANI/MWCNT(7%)的 SEM 照片,从中可以看出 PANI/MWCNT 复合管的直径在 40—70 nm 范围,有明显的尺寸变化,管壁上覆盖了一层聚合物层且比较粗糙。PANI/MWCNT 复合管结构比较均一,管子表面的粗糙颗粒说明 MWCNT 被 PANI 包裹,形成

MWCNT 管壁外的聚合物层,包裹形成的厚度大约 15—20 nm。图 5(c)是 PANI/MWCNT(7%)的 TEM 照片,可以看到 PANI/MWCNT 复合体的层结构微观组织,最内层的为 MWCNT 中空管腔,在这层之外首先是 MWCNT 管壁层,之外是管壁上聚合的 PANI 层,可以看到该层微观组织呈现梯度有序,且其外壁明显不光滑,有颗粒状物附着,其厚度大约为 15 nm。造成 PANI/MWCNT 复合体微观组织不均一性的主要原因是在 PANI 聚合过程中 MWCNT 表面的限制与增长作用:在聚合初期,PANI 生长在 MWCNT 表面上,因而其微观结构具有一定的有序性,当 MWCNT 上形成一薄层 PANI 后,继续反应的产物将生长在该层上,因而有序性降低。

### 3.5. 聚苯胺/碳纳米管复合体的三阶非线性性能测试

采用四波混频的方法测量所得的 PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性光学系数的结果如表 1 所示。

表 1 PANI 和 PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性系数

| MWCNT 含量/%                | 0    | 3.5  | 7.0  |
|---------------------------|------|------|------|
| $\chi^{(3)}/10^{-10}$ esu | 1.19 | 1.74 | 4.75 |

从表中可知,PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性极化率比纯 PANI 提高很多。这说明 MWCNT 与 PANI 之间以及 MWCNT 之间的相互作用改善了材料的三阶非线性光学性质。当 MWCNT 的含量为 3.5%时,PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性与纯 PANI 相比有较为明显的增加,当 MWCNT 的含量达到 7%时,PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性光学系数大幅度增加。在 PANI/MWCNT 复合体中,MWCNT 和 PANI 之间以及 MWCNT 之间的  $\pi$ - $\pi$  电子相互作用使得电荷离域程度显著提高,由 Frenkel 激子极化偶合诱导的大的分子间  $\pi$ - $\pi$  电子非线性运动<sup>[26,27]</sup>就会导致材料的非线性光学效应提高。此外,MWCNT 之间形成的电荷隧穿效应对非线性光学系数的提高也起一定的作用。

## 4. 结 论

采用原位聚合法制备的聚苯胺/碳纳米管复合材料,通过紫外—可见吸收光谱、红外光谱及拉曼光谱分析表明,PANI 包裹在 MWCNT 表面。SEM 及 TEM 照片显示纯 MWCNT 的直径约在 10—30 nm,而合成的 PANI/MWCNT 复合材料的直径为 40—70

nm 厚度为 15—20 nm. 三阶非线性光学性能测试表明 PANI/MWCNT 复合体的三阶非线性光学系数比 PANI 提高很多, 主要是因为 MWCNT 和 PANI 之间形成了  $\pi$ - $\pi$  电子相互作用, 使得 Frenkel 激子极化偶

合诱导出大的分子间  $\pi$ - $\pi$  电子非线性运动. 此外, MWCNT 之间形成的电荷隧穿效应对非线性光学系数的提高也起一定的作用.

- [ 1 ] Shen Y Q , Fu X F , Ye P X , Yu Z H , Zhang Z X 1992 *Chin. Phys.* **11** 950
- [ 2 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 3 ] Margulis V I A , Gaiduk E A , Zhidkin E N 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 27
- [ 4 ] Xie R H , Jie J 1997 *Chem. Phys. Lett.* **280** 66
- [ 5 ] Xie R H , Wan X , Rao Q 1999 *Chem. Phys. Lett.* **313** 211
- [ 6 ] Xu Y , Xiong G G 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 330
- [ 7 ] Kumar S , Dang T D , Arnold F E , Bhattacharyya A R , Min B G , Zhang X F , Vaia R A , Park C , Adams W W , Hauge R H , Smalley R E , Ramesh S , Willis P A 2002 *Macromolecules* **35** 9039
- [ 8 ] Hassanien A , Gao M , Tokumoto M , Dai L 2001 *Chem. Phys. Lett.* **342** 479
- [ 9 ] Dalton A B , Byrne H J , Coleman J N , Curran S , Davey A P , McCarthy B , Blau W 1999 *Synth. Met.* **102** 1176
- [ 10 ] Curran S , Davey A P , Coleman J N , Dalton A B , McCarthy B , Maier S , Drury A , Gray D , Brennan M , Ryder K , de la Chapelle M L , Jomet C , Bernier P , Byrne H J , Carroll D , Ajayan P M , Lefrant S , Blau W 1999 *Synth. Met.* **103** 2559
- [ 11 ] An Z , Li Z J , Liu Y , Li Y C 2000 *Chin. Phys.* **9** 37
- [ 12 ] Wong K S , Han S G , Vardeny Z V 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1896
- [ 13 ] Sinclair M , McBranch D , Moses D , Heeger A J 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 2374
- [ 14 ] Li C , Liu C L , Li Q S , Gong Q H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **400** 569
- [ 15 ] Saricifici N S , Smilowitz L , Cao Y , Heeger A J 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 2664
- [ 16 ] Baumert J C , Bjorklund G. C , Jundt D H , Jurich M C , Looser H , Miller R D , Raboit J , Sooriyakumaran R , Swalen J D , Twieg R J 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 1147
- [ 17 ] Chen W C , Jenekhe S A , Meth J S , Vanherzeele H 1994 *J. Polym. Sci : Part B : Polym. Phys.* **32** 195
- [ 18 ] Maciel G S , de Araujo C B , Correia R R R B , de Azevedo W M 1998 *Opt. Com.* **157** 187
- [ 19 ] Yi W H , Feng W , Cao M , Wu H C 2004 *Polym. Adv. Tech.* **15** 431
- [ 20 ] Coleman J N , Dalton A B , Curran S , Rubio A , Davey A P , Drury A , McCarthy B , Lahr B , Ajayan P M , Roth S , Barklie R C , Blau W 2000 *Adv. Mater.* **12** 213
- [ 21 ] Louarn G , Lapkowski M , Quillard S , Pron A , Buisson J P , Lefrant S 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 6998
- [ 22 ] Feng W , Yi W H , Wu H C , Ozaki M , Yoshino K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 034301
- [ 23 ] Cao Y , Li S Z , Xue Z J , Guo D 1986 *Synth. Met.* **16** 305
- [ 24 ] Wan M X 1992 *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **30** 543
- [ 25 ] Shaijumon M M , Ramaprabhu S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 513
- [ 26 ] Spano F C , Mukamel S 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1197
- [ 27 ] Wang Z W , Liu C L , Liu Z G , Xiang H , Li Z , Gong Q H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 35

# In-situ polymerization and third-order nonlinear optical properties of polyaniline/carbon nanotube composite \*

Feng Wei<sup>1)†</sup> Yi Wen-Hui<sup>2)</sup> Feng Yi-Yu<sup>1)</sup> Wu Zi-Gang<sup>1)</sup> Zhang Zhen-Zhong<sup>1)</sup>

1) ( School of Materials Science and Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China )

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

( Received 27 September 2005 ; revised manuscript received 11 January 2006 )

## Abstract

The composites of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes ( PANI/MWCNT ) were prepared by electrostatic interaction between MWCNT and aniline via *in situ* polymerization. The results of Fourier transform infrared spectroscopy , Raman spectroscopy and ultraviolet-visible absorption spectroscopy indicated that aniline molecules were adsorbed and polymerized on the surface of MWCNTs. The composite dimensions were observed by scanning electron microscope and transmission electron microscope , the diameter of PANI/MWCNT was measured to be about 40—70 nm , and the thickness of the coated polyaniline was about 15—20 nm. Third-order optical nonlinear susceptibility of PANI/MWCNT composites were measured by degenerate four-wave mixing. The results showed that the resulting PANI/MWCNT composites exhibited larger third-order optical nonlinear susceptibilities than that of pure PANI , which can be ascribed to the  $\pi$ -electron coupling between the PANI and the MWCNTs.

**Keywords** : carbon nanotubes , polyaniline , composites , third-order optical nonlinear

**PACC** : 8160J , 7830L , 4265

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50573057 ) and the Tianjin Research Foundation for Basic Research , China ( Grant No. 05YFJMJC08800 ).

† E-mail : weifeng@tju.edu.cn