

# 碳纳米管-聚合物复合材料的研究进展\*

沈广霞 庄燕燕 林昌健\*\*

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 本文综述了两类碳纳米管-聚合物复合材料的制备方法,碳纳米管/复合材料的力学、光、电化学等性质,以及当前研究的焦点和存在的问题,侧重讨论碳纳米管与聚合物相互作用的机理,并展望两类复合材料的应用前景。

**关键词** 碳纳米管 聚合物 复合材料

**中图分类号**: TB383; O63 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2004)01-0021-05

## Advances in the Study of Carbon Nanotube-Polymer Composites\*

Shen Guangxia Zhuang Yanyan Lin Changjian\*\*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** A review on the fabrication and the properties of two types of carbon nanotube-polymer composites, such as the mechanical properties, nonlinear optical properties and conductivity is given in this paper. The study focus, as well as the defects about the composites have been mentioned. The interaction mechanism of carbon nanotubes-polymers is discussed and the application prospect of two types of composites is envisaged.

**Key words** carbon nanotubes; polymers; composites

### 一、引 言

自 Kuro 发现  $C_{60}$ <sup>[1]</sup> 和 Iijima 发现碳纳米管 (NTS)<sup>[2]</sup> 以来,有关碳纳米管制备、性质和应用的研究已成为国际上一个重要的研究热点,并已取得了显著进展。碳纳米管具有较高的长径比、较大的比表面积、优异的机械性能和独特的光电性质<sup>[3-6]</sup>,因而在新型复合材料、纳电子器件和光电池等高科技领域具有重要的应用前景<sup>[7]</sup>。

文献报道的碳纳米管-聚合物复合材料,依据主客体的不同可分为两类:第一类是以聚合物为主体,碳纳米管作为填充材料,主要是针对导电聚合材料,目的是为了改善导电聚合物的力学和导电等性质。导电聚合材料具有质轻、导电性能好、耐腐蚀等优点,是一类有很大发展前途的导电材料。到目前为

止,虽对导电聚合材料研究已逾十载,但其离大规模的应用还存在很大的差距,主要存在机械性能差、耐热性和导电性不理想等<sup>[8,9]</sup>,不能满足现实的需求。通常采用改善其性能的方法是填充炭黑<sup>[10]</sup>、碳纤维<sup>[11]</sup>、玻璃纤维<sup>[12]</sup>和金属纤维<sup>[13]</sup>等,其中以填充炭黑的导电聚合物材料最为普遍,但其缺点是前后处理比较繁杂、易团聚和机械性能差等,这就为新型导电炭黑的研制开发提出了新的要求<sup>[14]</sup>。碳纳米管独特的力学和电学性质可以弥补炭黑的不足,尤其是碳纳米管大规模生产的实现使其成为聚合物填充材料的首选,为未来复合材料的发展和广泛应用开辟了更为广阔的空间。一系列碳纳米管-聚合物的复合材料随之应运而生,与之相关的报道<sup>[15-20]</sup>很多,李贺等<sup>[21,22]</sup>就制备方法、存在的问题等方面进行了较为全面的综述。

收稿: 2002 年 12 月, 收修改稿: 2003 年 3 月

\*国家自然科学基金资助项目 (No. 20127302)

\*\*通讯联系人 e-mail: cjlin@xmu.edu.cn

另一类是以碳纳米管为主体,把聚合物修饰在碳纳米管壁上,以增加碳纳米管的溶解度,使碳纳米管的光电性质的应用和作为化学试剂在溶液中进行化学操纵得以实现<sup>[23-26]</sup>。虽然碳纳米管在可见到红外光范围内具有非线性光学性质,但是它在很多溶液中的溶解度很低,且不能稳定存在,从而使其应用受到限制。众所周知,许多化学反应是在液相中进行的,如果能够改善碳纳米管的溶解度,使碳纳米管可以参与液相化学反应,那么碳纳米管就能在色谱、电泳和生物化学等方面得到广泛的应用。聚合物具有易合成,易溶于大多数溶剂等特点,因此,在碳纳米管表面修饰一层聚合物不仅简单可行,而且可以增加碳纳米管的溶解度,进一步扩大了碳纳米管的用途。本文对两类碳纳米管-聚合物复合材料的制备、性质进行综述,侧重讨论碳纳米管与聚合物相互作用机理,并展望两类复合材料的应用前景。

## 二、碳纳米管-聚合物复合材料的制备方法

第一类碳纳米管-聚合物复合材料的制备方法主要有3种:液相共混、固相共融和原位复合方法,其中以共混法使用的较为普遍。第二类碳纳米管-聚合物复合材料的制备,仅采用共混的方法。下面对3种制备方法分别进行介绍:

### 1. 液相共混复合法 (solution mixing)<sup>[27-32]</sup>

将超纯碳纳米管和聚合物放入甲苯(环己烷、乙醇、氯仿等)溶剂中超声振荡,分散均匀后静置一段时间,采用喷涂、提拉等方法在不同的基体(如 Au、Ag、Cu 或 KBr、石英玻璃)上成膜,然后立即放在真空( $\sim 10^{-7}$  torr)干燥箱内干燥 24h。这种方法的优点是操作简单、方便快捷。当碳纳米管含量低( $< 5\%$ )时,碳纳米管镶嵌在聚合物的矩阵中,分散基本均匀,形成碳纳米管-聚合物复合膜,具有较高的硬度和热、电稳定性。其缺点是碳纳米管在复合材料中很难均匀分散,其取向性无法控制。为了解决这个问题,往往要对碳纳米管进行前处理,如加入表面活性剂,使碳纳米管表面带静电或表面形成一层亲水基团(如  $-\text{OH}$ )<sup>[33]</sup>。Shaffer<sup>[34]</sup>曾报道采用化学的方法对碳纳米管进行前处理,使碳纳米管表面带静电在溶液中均匀分散后,再与聚乙烯醇混合,制备碳纳米管/聚乙烯醇复合膜,碳纳米管均匀分散在聚乙烯醇的矩阵中,形成稳定的复合膜。

### 2. 固相共融复合法 (melt blending)<sup>[35]</sup>

新加坡国立大学 Jin 等人首次采用此方法合成了一系列的碳纳米管-聚合物复合膜。取一定量的

碳纳米管和纯净聚合物,不需要加入溶剂或活性剂,直接在高温(此温度下聚合物不会分解)下搅拌一段时间熔解混合,使碳纳米管在聚合物中分散均匀,然后在较高的温度下和 8—9 MPa 气压下压膜。优点主要是可以避免溶剂或表面活性剂对复合材料的污染,复合膜没有发现断裂和破损,但仅适用于耐高温、不易分解的聚合物。与液相共混同样,仍然存在碳纳米管均匀分散和碳纳米管取向不能确定等缺点。

### 3. 原位聚合法 (in situ polymerization)<sup>[36-39]</sup>

原位复合法可分为原位化学聚合法和原位电化学聚合法。原位化学聚合法是碳纳米管和聚合物单体混合,在引发剂的作用下,单体发生聚合,碳纳米管表面的  $\pi$  键参与链式聚合反应,混合液的粘度增大,完成由液态到固态的聚合反应。碳纳米管均匀地分散在聚合物的矩阵内,碳纳米管的加入不仅对链式聚合物的聚合过程和复合强度有很大影响,而且影响碳纳米管在聚合物中的分散度。清华大学的贾志杰<sup>[36-38]</sup>等认为碳纳米管加入聚合体系前,聚合反应的时间与碳纳米管在聚合物中的分散度成正比,基本呈单管分散。香港理工大学用苯乙炔在短的纳米管存在的条件下,采用原位聚合方法制得可溶性的聚乙炔(PAA)包于碳纳米管周围,增加了碳纳米管的可溶解性。这种碳纳米管/PAA 溶液在激光脉冲照射下显示与纯 PAA 不同的性能<sup>[39]</sup>。本研究小组曾采用电化学循环伏安法原位电聚合制备了碳纳米管/聚苯胺复合材料,碳纳米管在聚苯胺中分散均匀,聚合物的导电性与碳纳米管的加入量呈正相关,没有发现碳纳米管加入时间对聚合物性质有较大的影响,方法简便,无污染,有较好的发展前景。原位聚合最大的特点是可以避免前面两种方法可能引起的碳纳米管在聚合物体系中分散不均匀的现象,但是此方法制备的聚合物由于碳管的封端作用使制备的聚合物长链一般很短,分子量较小。碳管的取向问题仍没有得到解决。

## 三、碳纳米管与聚合物相互作用机理

在复合材料中,碳纳米管和聚合物之间的相互作用机理至今还不十分清楚,更没有一套成熟的理论来解释,目前主要采用拉曼光谱技术研究碳纳米管和聚合物之间的相互作用。法国学者 Stephan<sup>[40,41]</sup>研究小组对此问题作了较为系统的报道,他们研究了一系列的碳纳米管和聚合物形成的复合物材料。用 1 064 nm 波长的光激发,无论是碳

纳米管还是复合材料均可以看到碳纳米管不对称的驼峰,看不到聚合物的特征峰,可能是由于它们强度太低,驼峰的强度随碳纳米管的浓度增加而增加,且随着激光的强度增大而增大,但是总是小于碳纳米管峰的强度。表明这个驼峰是由于热辐射引起的,在激光辐射下,碳纳米管内积聚了大量的热能,在复合材料中,聚合物吸收部分热能,峰的强度减小。由于在合成碳纳米管过程中,无序的石墨结构和多孔碳同时产生,在 $1\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 出现碳纳米管特征峰,可能是由于无序石墨结构特征峰,也可能由于碳纳米管的缺陷或弯曲引起的。以碳纳米管-PMMA<sup>[41]</sup>为例,比较碳纳米管与复合材料的拉曼光谱变化,推测复合材料中碳纳米管与聚合物之间的相互作用机理,见下表。

表 1 碳纳米管与碳纳米管-PMMA 复合材料的拉曼特征峰  
Table 1 The Raman characteristic peaks of carbon nanotubes and carbon nanotubes-PMMA composites

wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )	SWNTS ( $\text{cm}^{-1}$ )	MWNTS-PMMA ( $\text{cm}^{-1}$ )	change ( $\text{cm}^{-1}$ )
100—200	159,163,168, 178,183 1270	164,167, 172,179,183 1275	blue shift: about 5 blue shift: about 5
1500—4650	1553,1568,1573	1553,1568,1573	reduction of $W_{1/2}$ : 4,3,1
2000—4000	2250—3750	2250—3750	intensity reduced

从表 1 可知,在碳纳米管光谱中,碳管团聚成束,特征峰红移至 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ ;在碳纳米管浓度较低的复合材料拉曼谱中,又蓝移到 $1\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 。他们认为在低碳纳米管浓度时,聚合物可以直接插入到碳纳米管束中,施加于碳纳米管的压力使振动频率增大,管束之间的距离增大,管束破坏,碳纳米管之间的作用力减小,与聚合物相互作用增强,称为碳纳米管浓度稀释现象。用此理论也可以解释低浓度的碳纳米管与聚合物复合时不会出现团聚现象,可以制备均一的复合材料的原因;在 $1\ 500—1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 中,相对于碳纳米管的拉曼光谱,出现了较大的变化,石墨型碳的  $E_{2g}$  振动峰大的驼峰,从 2D 转变为 3D 对称峰, $1\ 553$ 、 $1\ 568$ 、 $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$  随着碳纳米管的浓度增加,峰的位置没有明显的改变,但峰强度增强,峰面积增大,仍低于碳纳米管相应峰的强度和峰面积,同样说明了碳纳米管和聚合物之间存在相互作用。在低频 ( $100—200\ \text{cm}^{-1}$ ) 范围内,碳纳米管-

PMMA 复合材料的拉曼谱中,对低频峰分解可以观察到在  $164$ 、 $167$ 、 $172$ 、 $179$ 、 $183\ \text{cm}^{-1}$  碳纳米管呼吸模式  $A_{1g}$  形式峰,而碳纳米管相应的峰出现在  $159$ 、 $163$ 、 $168$ 、 $178$ 、 $183\ \text{cm}^{-1}$ ,向蓝移近  $5\ \text{cm}^{-1}$ ,强度也相应减小,碳纳米管直径大的出现在低波数区,向蓝移的也越多。可以推断在碳纳米管和聚合物复合时,对碳纳米管的直径具有一定的选择性。以色列的 Dalton<sup>[42]</sup> 等也报道了类似的现象,即聚合物能优先和直径在某一特定范围内的碳纳米管相互作用。

采用共混和共融方法制备的碳纳米管-聚合物复合材料中,多壁碳纳米管与聚合物相互作用的机理与上述类似。对于化学原位聚合方法制备的复合材料,一般认为,碳纳米管的大  $\pi$  键参与并干扰聚合反应,碳纳米管具有封端作用,阻止聚合物碳链的增长。因此,在化学原位聚合时碳纳米管加入时间不可太早,否则会影响聚合物的性质。但是在电化学原位复合时,没有发现类似的现象,碳纳米管在复合材料中含量可以高于 7% 以上。SEM 测试表明,碳纳米管包裹在聚苯胺内,分散均匀,且无团聚现象。其原因可能是因为苯胺电聚合的速度较快,扩散到电极表面的速度较慢,吸附在电极表面上的碳纳米管来不及参与聚合反应就被包裹在聚苯胺内,减少了对聚合物碳链增长的影响。由此可得到稳定的碳纳米管-聚合物复合材料。

## 四、碳纳米管-聚合物复合材料的性质及应用

### 1. 力学性能

碳纳米管具有独特的力学性能,理论上测定单壁纳米管的杨氏模量大约有  $1\ \text{TPa}$ ,采用多种方法测得多壁碳纳米管的杨氏模量为  $200—400\ \text{GPa}$ ,弯曲张力为  $14\ \text{GPa}$ ,抗扭曲张力为  $100\ \text{GPa}$ ,而且具有较高的硬度<sup>[43,44]</sup>等,可以作为下一代聚合物理想的填充材料。采用碳纳米管作为填充材料,复合材料的力学性能(如抗拉强度、冲击韧性、老化强度等)能得到相当程度的改进,热稳定性、硬度均大大提高。更有价值的是,Wood<sup>[45]</sup>发现若复合材料中填充的碳纳米管方向有序,碳纳米管的拉曼特征峰漂移程度与复合膜表面所受到的压力或拉力成正比,有望用这种复合材料制成纳米尺寸下的二维测力器,具有重要的实际意义。

### 2. 导电性质

导电聚合物材料具有重量轻、易加工成各种复杂的形状和尺寸、稳定性好以及电阻率在较大的范围内可以调节等特点,一直以来是研究的热点<sup>[46]</sup>。

目前,导电聚合物仍存在的导电性低、稳定性差等问题限制了其广泛的应用。自碳纳米管优良的电化特性<sup>[47]</sup>被发现以后,它就充当了填充材料,使复合

材料的导电性能、稳定性得到了较大的提高。根据文献报道与本研究小组的实验结果,一些碳纳米管-聚合物复合材料导电性的提高见下表:

表 2 碳纳米管/导电聚合物导电性能的提高

Table 2 Improvement of the conductivity of carbon nanotubes / conducting polymer composites

	PMMA/MWNTs	PPV/MWNTs	Pan/MWNTs	PcP/MWNTs
conductivity increase (magnitude of number)	3—4	8	3	5
preparation	<i>in situ</i> polymerization	solution mixing	<i>in situ</i> electro-chemical polymerization	solution mixing
references	[37]	[48]		[31]

从表中的数据可以清楚地看到,这些复合材料的导电性均大大提高,有望成为新一代导电聚合材料的主导,为导电聚合材料的广泛应用提供了广阔的前景。

### 3. 光电性质

碳纳米管具有独特光电性质<sup>[49]</sup>,但是由于它在许多溶剂中的溶解度小,使其的应用受到一定的限制。在碳纳米管外修饰聚合物膜已成为增加其溶解度的有效方法,而且聚合膜并不改变碳纳米管的光电性质<sup>[50—52]</sup>。一般采用波长为 532nm ns 的脉冲激光研究碳纳米管-聚合物复合材料的非线性光学特性。鉴于碳纳米管在可见到红外光区均具有非线性光学性质,复合材料在此范围内也具有非线性光学性质,而且此性质在空气中和激光照射下仍然很稳定,因而使用这种复合材料可以制备能防止高能激光辐射的光传感器的外壳。在 Curran<sup>[53]</sup> 等的报道中,把 PmPv 包裹在单壁碳纳米管外,可以增强 PmPv 发光强度和发光量,开辟了不破坏高分子聚合物化学组成即可使其发光性能增强的新的研究领域。聚合物发光器件中碳纳米管作为空穴注入合成的新一代材料(如 PECCP、EDCCP 等)已相继研制成功,作为有机光发射二极管(OLEDs),其性能及作用机理也已有报道<sup>[54, 55]</sup>。

## 五、展 望

随着电子信息技术的高速发展,电路的高度集成化对微电子元件的尺寸提出了更高要求,也使得以无机半导体晶体为材料的微电子元件已经有些捉襟见肘。人们最看重的是导电聚合物材料比较容易加工成型,成本较低,例如发光显示器、集成电路的制造也许都可以采用喷墨技术来解决;掺杂的聚苯胺已经用于电子线路的电磁屏蔽和腐蚀阻化剂;聚亚乙二氧基噻吩在用聚苯乙烯磺酸掺杂后用在照相

技术中作为防静电剂。因此,对聚合物性能的改进已经迫在眉睫。从上文分析可以看到,碳纳米管作为理想的填充材料,能有效地改进聚合物的力学性质和光、电性质,尤其对于导电聚合物来讲,提高其导电性和电、热稳定性,有望解决长期困扰导电聚合物材料不能得以广泛应用的问题。另外,在聚合物发光器件中则用碳纳米管作空穴注入电极材料使其成为无机半导体所无法替代的新一代材料<sup>[56]</sup>。另一方面,对于碳纳米管性质的开发和应用,采用聚合物修饰方法初步显示出优越性;碳纳米管溶解度的提高使碳纳米管在许多溶液中的操纵成为可能,其非线性光学特性在光电器件方面的应用展现出良好的前景。

目前这两方面的研究还处于初级阶段,研究的焦点主要是新材料的制备和性质测试等方面。该研究存在以下不足:(1)复合材料的制备方法虽然简单,但要制备均一性能的复合材料,碳纳米管在复合材料中取向性还不能成功控制,制备工艺还需进一步改进。利用电化学方法制备碳纳米管-聚合物复合材料已经显示了其优越性,这方面的研究工作正在开展。(2)复合材料中碳纳米管和聚合物之间的相互作用机理还未有成熟的理论来解释,需要大量的研究工作。(3)对于复合材料的应用开发,依然处在传统阶段,仍局限于碳纳米管或聚合物性能的改善及其应用,复合材料可能出现的新的性能尚待进一步探索。

### 参 考 文 献

- [1] Krotto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. Nature, 1985, 318: 162—165
- [2] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56—61
- [3] Heer W H de. Current Opinion in Solid and Materials Science, 1999, 4: 355—359
- [4] Barisci J N, Wallace G G, Banghman R H, et al. J. Electroanal. Chem., 2000, 488: 92—98

- [ 5 ] Ma R Z, Liang J, Wei B Q, et al. *J. Power Sources*, 1999, 84: 126—129
- [ 6 ] Kazaoui S, Minami N, Kataura H, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1201—1202
- [ 7 ] Derycke V, Martel R, Appenzeller J, et al. *Nano Letters*, 2001, 1(9): 453—456
- [ 8 ] 杨春晖 (Yang C H), 田雁晨 (Tian Y C). *塑料科技 (Plastics Sci. Technol.)*, 2001, 3: 31—33
- [ 9 ] Ahrensburg B W. *Kunststoffe, Composites Sci. Technol.*, 1990, 80(3): 21—26
- [ 10 ] Asada T. *Inter. Polym. Technol.*, 1987, 14: 7125—7130
- [ 11 ] Ruoff R S, Lorents D C. *Carbon*, 1995, 33(7): 925—931
- [ 12 ] Rezaifard A H, Bader M G, Smith P A. *Composites Sci. Technol.*, 1994, 52: 275—279
- [ 13 ] Hoeke Fr, Friedrich K, blumberg H, et al. *Composites Sci. Technol.*, 1995, 54: 317—324
- [ 14 ] 杜仕国 (Du S G), 李良春 (Li L C). *玻璃钢/复合材料 (Fiber Reinforced Plastics/ Composites)*, 1998, 4: 39—43
- [ 15 ] Ajayan P M. *Adv. Mater.*, 1995, 7: 489—497
- [ 16 ] Dani A, Ogale A A. *Composites Sci. Technol.*, 1994, 52: 275—278
- [ 17 ] Jim L, Bower C, Zhou O. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 1197—1202
- [ 18 ] Ajayan P M. *Science*, 1994, 265(26): 1212—1214
- [ 19 ] Coleman J N, Curran S, Dutton A B, et al. *Phys. Rev. B*, 1998, 58: R7492—R7295
- [ 20 ] Fan J, Wan M X, Zhu D B, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 1266—1267
- [ 21 ] 李贺 (He L), 刘白玲 (Liu B L), 高利珍 (Gao L Z) 等. *合成化学 (Chinese Journal of Synthesis Chemistry)*, 2002, 10: 197
- [ 22 ] 傅晶 (Fu J), 王世敏 (Wang S M). *胶体与聚合物 (Chinese Journal of Colloid and Polymer)*, 2002, 20(2): 37
- [ 23 ] Curran S, Ajayan P M, Blau W J, et al. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 1091—1094
- [ 24 ] Tang B Z, Xu H Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 2569—2574
- [ 25 ] O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, et al. *Chem. Phys. Mater.*, 2001, 342: 265—271
- [ 26 ] Jin Z X, Sun X, Xu G Q, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 318: 505—510
- [ 27 ] Romero D B, Carrard M, Heer W H de, et al. *Adv. Mater.*, 1996, 8: 899—904
- [ 28 ] Bower C, Rosen R, Jin L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 3317—3321
- [ 29 ] Fan J H, Wan M X, Zhu D B, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74: 2065—2074
- [ 30 ] Lefrant S, Baltog I, Chapelle M L de la, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 101: 184—187
- [ 31 ] Woo H S, Czerw R, Webster S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 1393—1402
- [ 32 ] Musa I, Baxendale M, Amaratunga G A J, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 1050
- [ 33 ] Gong X H, Liu J, Ruskaran S, Voise G Q, et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 1049—1053
- [ 34 ] Shaffer M S P, Windle A H. *Adv. Mater.*, 1999, 11: 937—941
- [ 35 ] Jin Z X, Pramoda K P, Xu G Q, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 337: 43—49
- [ 36 ] Jia Z J, Wang Z Y, Xu C L, et al. *Mater. Sci. Engine.*, 1999, 271: 395—400
- [ 37 ] 贾志杰 (Jia Z J), 王正元 (Wang Z Y), 徐才录 (Xu C L) 等. *材料开发与应用 (Development and Application of Materials)*, 1998, 13(6): 22—26
- [ 38 ] 贾志杰 (Jia Z J), 王正元 (Wang Z Y), 梁吉 (Liang J) 等. *材料工程 (Materials Engineering)*, 1998, 6: 3—7
- [ 39 ] Ron Dagnanic. *C & EN*, 1997, 77(23): 25
- [ 40 ] Stephan C, Nguyen T P, de la Chapelle M L, et al. *Synthetic Metals*, 2000, 108: 139—149
- [ 41 ] Chapelle M L de la, Stephan C, Nguyen T P, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 103: 2510—2518
- [ 42 ] Dalton A B, Blau W J, Chamber G, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1217—1226
- [ 43 ] Wagner H D, Lourie O, Feldman Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 188—196
- [ 44 ] Yu M F, Dyer M J, Skidmore G D, et al. *Science*, 2000, 287: 637—645
- [ 45 ] Wood J R, Wagner H D. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 10388—10397
- [ 46 ] 李宏健 (Li H J), 彭景翠 (Peng J C), 陈小华 (Chen X H) 等. *半导体学报 (Chinese J. Semiconductors)*, 2000, 21(6): 586—590
- [ 47 ] Yang Z H, Wu H Q. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 343: 235—240
- [ 48 ] Curran S, Ajayan P, Blau W, et al. *Adv. Mater.*, 2001, 62: 55—61
- [ 49 ] Sun X, Yu R Q, Xu G Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 3632—3637
- [ 50 ] Wood J R, Zhao Q, Wagner H D, et al. *Composites: Part A*, 2001, 32: 391—399
- [ 51 ] Jin Z X, Huang L, Goh S H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 332: 461—466
- [ 52 ] Dai L. *Radiation Phys. Chem.*, 2001, 62: 55—58
- [ 53 ] Curran S, Davey A P, Coleman J, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 103: 2559—2562
- [ 54 ] Dalton A B, Coleman J N, et al. *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, 2001, 144: 31—41.
- [ 55 ] Woo H S, Czerw R, Webster S, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 116: 369—372
- [ 56 ] 宋心琦 (Song X Q). *国外科技动态 (Recent Developments in Science and Technology Abroad)*, 2000, 11: 7—10