

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.026

填充型导电高分子基气敏纳米复合材料研究进展

严磊¹, 郭怡¹, 杨丽菲¹, 吴青峰¹, 陈宇哲¹, 卞军¹, 蔺海兰¹, 王丽君¹, 鲁云²

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 千叶大学科学与工程学院机械工程系, 日本千叶 262-8522)

摘要: 简单介绍了填充型导电高分子基气敏纳米复合材料相对传统气敏材料的优势, 综述了近些年来对该复合材料的研究进展, 重点从导电逾渗理论和导电逾渗值方面进行综述, 并以炭黑填充体系、碳纳米管填充体系以及其它填充体系对该复合材料的研究现状进行了阐述。最后对填充型导电高分子基气敏纳米复合材料的发展趋势进行了展望, 指出降低导电逾渗值、构建完善的导电网络、提出更加完善和实用性广的逾渗模型, 以及提高复合材料气敏响应灵敏度和恢复能力将是今后的研究重点。

关键词: 气敏材料; 导电高分子; 纳米复合材料; 逾渗

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0150-05

Research Progress on Filled Conductive Polymer Gas Sensing Nanocomposites

Yan Lei¹, Guo Yi¹, Yang Lifei¹, Wu Qingfeng¹, Chen Yuzhe¹, Bian Jun¹, Lin Hailan¹, Wang Lijun¹, Lu Yun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. Department of Mechanical Engineering, School of Science and Engineering, Chiba University—262-8522, Japan)

Abstract: The advantages of filled conductive polymer based gas sensing nanocomposites over traditional gas sensing materials were introduced, the research progress of the composite in recent years, focusing on the theory and value of conductive percolation were summarized, and the research status of the composite with carbon black filling system, carbon nanotubes filling system and other filling systems were expounded. Finally, the development trend of the filled conductive polymer based gas sensing nanocomposites is prospected. It is pointed out that in the future, the research focus will be on reducing the value of conductive percolation, building a perfect conductive network, putting forward a more perfect and practical percolation model, and improving the gas sensing response sensitivity and recovery ability of the composites.

Keywords: gas sensing material; conductive polymer; nanocomposite; percolation value

随着现代工业的迅速发展, 挥发性有机气体 (VOC) 的大量排放已经给环境安全和人类健康造成了严重的危害, 如何监测和去除 VOC 气体已经成为人们关注的热点^[1]。其中, 气体传感器是监测 VOC 最有效的装置。

气敏材料是气体传感器的关键性元件^[2]。目前, 已经获得广泛研究的气敏材料主要包括单一无机半导体材料 (如 SnO₂ 等)、掺杂复合型半导体材料 (如 Pd-WO₃ 等)、导体和半导体组合材料 (如 MOS 场效应晶体管等)、导电高分子气敏材料 [如聚苯胺 (PANI)、聚吡咯等] 和填充型导电高分子

材料 [如聚合物/炭黑 (CB) 体系] 等。与传统的无机半导体材料相比, 填充型导电高分子基气敏纳米复合材料具有制备工艺简单、成本低、选择性好、工作温度低等诸多优点, 成为目前气敏材料的研究热点。通过在聚合物材料中填充导电填料 [如碳纳米管 (CNTs) 和 CB 等] 制备填充型导电高分子气敏复合材料是主要的研究方向。笔者综述了目前国内外关于填充型导电高分子基气敏纳米复合材料导电逾渗及主要的填充体系 (如 CB 体系、CNTs 体系等) 的相关研究进展, 并对研究现状和未来的研究趋势进行分析和展望。

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目 (Z2018088, Z2017070), 西华大学大健康促进中心开放课题基金项目 (DJKG2019-002), 西华大学 Interface 创新研究工作室重点建设项目, 创新创业环境下“大材料学科”专业综合改革与实践教学团队项目 (05050028), 西华大学 2020 年“西华杯”大学生创新创业项目 (自然科学类) (2020137)

通讯作者: 卞军, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail: bianjun2003@163.com

收稿日期: 2020-02-10

引用格式: 严磊, 郭怡, 杨丽菲, 等. 填充型导电高分子基气敏纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 150-154.

Yan Lei, Guo Yi, Yang Lifei, et al. Research progress on filled conductive polymer gas sensing nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 150-154.

1 导电高分子材料的逾渗研究

对导电高分子材料的逾渗相关研究主要集中于逾渗理论和逾渗值的研究。

1.1 导电逾渗理论

导电逾渗是指材料的导电性能随导电填料含量的增加呈现非线性的递增,当导电填料的含量达到某一临界值时,材料的电性能发生急剧变化,而在此值之后,导电性能变化幅度减小,甚至不再变化^[3],这一现象称为导电逾渗。导电逾渗值是研究导电高分子材料的重要指标,也是利用材料导电性能变化来指示材料气敏性能的重要指标。目前,众多学者通过对不同的复合体系进行了研究,所建立的导电逾渗理论模型多种多样,如从热力学方面建立的 Wessling 动态模型及 Nielsen 模型、从导电网络结构方面建立的 Bueche 模型和经典导电逾渗模型 Kirkpatrick-Zallen 模型等。这些模型均有各自的适用范围,因此还没有一个得到广泛认可的导电逾渗理论模型^[4]。

已有研究表明,导电高分子材料的逾渗与填料的形态和尺寸密切相关。I. Balberg 等^[5-6]提出,当填料接近理想圆柱体时,填料的长度、直径和复合材料的导电逾渗值有如下关系:

$$\delta \propto \frac{1}{V_{ex}} \quad (1)$$

$$V_{ex} = \frac{32\pi R}{3} \left[1 + \frac{3}{4} \times \frac{L}{R} + \frac{3 \sin \gamma}{8\pi} \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right] \quad (2)$$

式中: δ ——复合材料的导电逾渗值;

V_{ex} ——导电填料的排斥体积;

L, R ——分别为导电填料的长度和直径;

$\sin \gamma$ ——有关纤维在体系中取向程度的参数。

由式(1)和(2)可知,含大长径比的 CNTs 复合体系的导电逾渗值较低。

梁基照等^[3]在 Flory 的凝胶化理论和 Bueche 的无限网络模型的基础上,从导电粒子之间与其它粒子接触概率角度以及导电粒子的堆积情况(导电网络)建立了如式(3)所示的模型,并且用高密度聚乙烯(PE-HD)/CB 复合材料进行了验证,发现该模型与实际值高度吻合。

$$\varphi_c = \frac{\varphi_m}{f - \varphi_m} \quad (3)$$

式中: φ_c ——逾渗值;

φ_m ——导电粒子最大堆砌体积分数;

f ——导电粒子的配位数。

Sun Yao 等^[7]在 I. Balberg 等提出的针对单一碳系导电填料填充聚合物体系的逾渗理论——排除理论的基础上,建立了 2 种碳系导电填料填充聚合物体系的逾渗理论模型,如式(4)所示,熊卓越等^[8]在 Sun Yao 的基础上,提出了 3 种碳

系导电填料混杂填充聚合物共混体系的导电逾渗模型式,如式(5)所示:

$$\frac{m_A}{p_{C,A}} + \frac{m_B}{p_{C,B}} = 1 \quad (4)$$

$$\frac{m_A}{p_{C,A}} + \frac{m_B}{p_{C,B}} + \frac{m_C}{p_{C,C}} = X \quad (5)$$

式中: m_A, m_B, m_C ——分别为 3 种导电填料的添加量;

$p_{C,A}, p_{C,B}, p_{C,C}$ ——分别为 3 种导电填料在其所选择性分布的连续相聚合物中的逾渗值;

X ——修正值,其值与体系分布情况有关,当体系完全符合体积站效应时,其值为 0.7。

该团队通过研究 CB、聚团状碳纳米管(t-CNTs)和阵列碳纳米管(a-CNTs)三种导电填料混杂添加聚碳酸酯(PC)/苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)体系和 PC/聚苯醚(PPE)体系进行验证,发现模型具有一定的普适性和实用价值,同时该模型一定程度上能够预测 3 种导电填料填充聚合物共混体系的逾渗值。

1.2 导电逾渗值

填充型导电高分子基气敏纳米复合材料是将导电填料(如 CNTs、金属粒子、CB 等)填充到高分子基体中制备的功能型复合材料体系。体系的导电能力由导电粒子提供,而影响体系导电性的因素有很多,其中与复合体系的气敏性能密切相关的是复合体系的逾渗值。一般而言,逾渗值越低越好,所以如何降低复合体系的逾渗值是填充型导电高分子基气敏纳米复合材料研究的重点。李国杰^[9]以不同粒径的聚丙烯(PP)颗粒和 CNTs 复合制备了 PP/CNTs 复合材料,研究了复合材料的导电逾渗行为。发现随着 PP 粒径的增加,复合材料的逾渗值降低。因为小粒径的 PP 颗粒的比表面积较大,需要较多的 CNTs 去覆盖,逾渗值较高。并且大粒径 PP 颗粒制备的复合材料由于导电逾渗值较低,体系内部导电网络完善但薄弱,体系的温敏性能比小粒径 PP 颗粒制备的复合材料更好。Bao Yubin 等^[10]通过异质凝聚法制备了聚苯乙烯(PS)/CB 复合粒子,然后和 PC 粒子复合,制备出 PS/PC/CB 复合材料,由于 PS 和 PC 互补相容,迫使 CB 粒子分散在 PS 和 PC 界面处。当 PS 含量在 20%~50% 时出现逾渗行为,其原因在于体系内部 PS 和 PC 界面明显, CB 粒子优先分散在界面处,大大有利于体系网络结构的完善。胡小宁等^[11]将 CB 粒子分散在乙烯丙烯酸丁酯共聚物(EBA)/尼龙 6(PA6)不相容体系的界面处,降低了复合体系的导电逾渗值(5%)。S. D. Gaikwad 等^[12]通过不同的制备方法制备聚醚酮(PEK)/多层石墨烯或石墨纳米片(GNP)(厚度为 2~10 nm)复合材料,研究制备方法对复合材料的导电逾渗值的影响。该团队分别采用 3 种方法:方法一是采用热压法,即用行星磨机将 PEK 和 GNP 研磨成粉体,然后在 390℃,

60 MPa 条件下热压成型(自然冷却);方法二是采用冷压法,即在室温下,将球磨好的粉体材料在 350 MPa 压力下保压 10 min;方法三是先采用溶液法制备 PEK/GNP 粉体,然后再热压成型。经过电性能测试发现,方法三制备的复合材料的逾渗值在 2.0%~2.5% 之间,而方法一和方法二的逾渗值在 1.25% 左右。L. E. Levine 等^[13]采用热压法制备出一种具有隔离结构的导电复合材料。首先将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微粒和导电填料进行充分混合,然后在压力作用下将 PMMA 微粒压制成型,导电填料分布在 PMMA 微粒之间的缝隙处,制备成导电 PMMA 复合材料。虽然隔离结构赋予了导电复合材料优良的逾渗行为,但因导电粒子和基体间的结合力较差,复合材料的力学性能较差。谢苗苗^[14]采用原位聚合法将改性后的多壁碳纳米管(MWCNTs)均匀地分散在聚氨酯(PUR)基体中,复合材料的导电逾渗值达到 0.7%,且复合材料的其它性能(如力学性能、流变性能)也得到了提高。董先明等^[15]采用原位聚合法,研究了分子链柔性不同的聚合物基体对复合材料导电性能的影响。选取分子链柔性不同的三种聚合物:PMMA、聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)和聚甲基丙烯酸 2-乙基己酯(PEHMA)(三者分子链柔性顺序为:PEHMA > PBMA > PMMA),分别填充 CB,制备出 PMMA/CB、PBMA/CB 和 PEHMA/CB 三种导电复合材料,发现分子链柔性最低,即玻璃化转变温度(T_g)最高的 PMMA 基体的导电逾渗值最低。

2 填充型导电高分子基气敏纳米复合材料填充体系的研究

导电填料填充高分子基气敏纳米复合材料是近年来新出现的气敏材料,该材料具有制备成本低、气体响应度高、气体选择性强及使用条件广泛等优点,受到国内外研究人员的关注。

2.1 CB 填充体系

S. Ammu 等^[16]通过喷墨印刷法制备了纤维素/CNTs 导电高分子复合材料,气敏测试发现,其对有毒气体如氯气等有着较好的响应行为。虽然该材料具有较好的重复性与选择性,但其回复性与灵敏性较差,难以满足实际应用的要求。Li Junrong 等^[17]采用原位聚合法将乙炔处理后的 CB 与聚苯乙烯(PS)复合制备了 PS 基导电复合材料。该复合材料在 CB 体积分数为 3.3% 时达到逾渗值,同时复合材料对氯仿、苯、四氯化碳、丙酮等有机蒸汽具有良好的气敏响应性能。对气敏响应行为与 CB 含量的关系进行研究发现,当 CB 体积分数为 10% 左右,复合材料响应率出现最大值。经过动力学分析得出,当 CB 含量较低时,随基体膨胀导电网络破坏概率增大;当 CB 含量较高时,溶剂容易扩散,导致基体膨胀,两相竞争出现峰值关系。该复合材料对四氢呋喃(THF)、氯仿等有机蒸汽具有很好的响应性,达到 $10^3 \sim 10^6$,

对甲醇、乙醇等蒸汽几乎不具备响应性能。因为 THF、氯仿等能与 PS 分子链形成较强的相互作用,即 PS 能较容易地吸附此类溶剂,从而发生基体膨胀,破坏 CB 导电通路。A. Marquez 等^[18]将 CB 和石墨与聚丁二烯通过熔融共混法制备出复合材料。结果表明,该复合材料对二甲苯、苯、乙烷、四氢呋喃等蒸汽具有良好的响应性。随吸附蒸汽时间的延长,复合材料的电阻值呈指数变化,在吸附气体 1.5 min 后,材料的电导率降低了 30%。Hu Jiwen 等^[19]通过乳液聚合制备了含 CB 的水性聚氨酯(WPU)气敏复合材料。发现在低浓度苯、甲苯、二甲苯等蒸汽中,复合材料也有响应性。当 CB 含量仅为 3.5% 时,响应度随蒸汽浓度呈线性变化,但不同蒸汽有不同的线性,故可以凭借此现象来区别不同溶剂。同时经过高达 5000 次的重复性测试发现,复合材料响应性基本不变化,说明复合材料具有优异的气敏响应重复性。Chen Shiguo 等^[20]将乳化后的 CB 通过原位聚合法填充到 WPU 中,制备了 WPU/CB 气敏复合材料。结果表明,当 CB 含量为 0.7% 时即出现逾渗行为。复合材料对极性和非极性溶剂蒸汽均有响应,对氯仿蒸汽的响应度能达到 $10^4 \sim 10^5$,对乙醇蒸汽的响应度为 $10^3 \sim 10^4$ 。随着 CB 含量增加,复合材料会出现负蒸汽系数(NVC)到正蒸汽系数(PVC)转变过程,并从相似相容原理以及体积膨胀理论上解释了复合材料的气敏响应机理。

2.2 CNTs 填充体系

CNTs 对某些气体具有特殊的灵敏性。Zhou Chongwu 等^[21]发现,单壁碳纳米管(SWCNTs)可以检测和识别空气中的 NH_3 和 NO_2 。但是纯 CNTs 制作的气敏材料,由于造价昂贵,气敏恢复时间较长,难以广泛应用。而 CNTs 本身优异的热学、电学和力学性能适宜于做导电复合材料的导电填料,故以 CNTs 作为导电填料制备导电气敏复合材料得到各界关注。S. Sattari 等^[22]采用溶液共混复合法将羧基化改性后的 CNTs 和 PANI 进行复合制备了导电复合材料。实验结果表明,在甲烷气体氛围中,30 s 即出现响应行为。S. Badhulika^[23]等采用电聚合法,将掺杂聚 3,4-乙基二氧噻吩(PEDOT)的 SWCNTs 与 PS 复合制备气敏材料,该材料可在室温下检测体积分数为 8×10^{-5} 的 NH_3 ,该传感器对甲醇、乙醇和甲基乙基酮饱和蒸汽的检测限浓度分别为 1.3%、5.95% 和 3%。Li Yilong 等^[24]采用熔融共混法制备了聚乳酸(PLA)/PP/MWCNTs 复合材料,该材料的逾渗值为 0.5%~1%,通过气敏检测试验,该材料对二氯甲烷气体的响应度为 158.98 (PLA:PP=7:3),同时在经过 5 次吸附和解吸附试验(气体为二氯甲烷),发现该材料具有优异的重复响应能力。武泽润等^[25]使用静电纺丝技术将热塑性聚氨酯(TPU)制成电纺丝纤维膜,然后用喷涂技术在其上面喷涂上石墨烯(G)-

CNTs,制备出 TPU/G-CNTs 导电复合材料,并测试了材料的气敏性能。发现复合材料在丙酮蒸汽中具有高的灵敏度和响应性,其响应度达到 140。通过气敏稳定性测试发现,复合材料在连续 5 次吸附-解吸附过程中,响应度基本不变,具有较高的稳定性。何洪^[26]使用定向凝固干燥法制备出具有取向多孔结构的 WPU/CNTs 复合材料,气敏性能测试发现,复合材料的响应度与 CNTs 含量呈峰值依赖关系,CNTs 含量为 5.5% 的复合材料的气敏响应度最高。对苯、丙酮、四氢呋喃、三氯甲烷等有机溶剂进行气敏响应测试,发现复合材料有着良好的响应性能,在苯蒸汽中的响应度为 305,在氯仿蒸汽中的响应度为 176。Fan Qingqing 等^[27]利用 CNTs 悬浮液浸泡 TPU 丝,使 CNTs 粘附在 TPU 丝上,制备具有隔离结构的气敏复合材料。该复合材料在 CNTs 含量为 0.8% 时就可以达到复合体系的逾渗值,电导率为 10^{-4} S/cm,材料气敏响应时间为 2~20 s,具有良好的气敏性能。薛立娜^[28]采用原位聚合法,利用过硫酸胺调控,制备出具有多级结构的 PANI/CNTs 纳米复合材料,该复合材料能检测 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ (200 ppb~50 ppm) 浓度范围的 NH_3 ,且具有快速的响应时间 (85 s) 和恢复时间 (20 s)。笔者也在研究这一填充体系,在笔者的前期研究中^[29],采用溶液复合方法制备了 TPU/CNTs 导电纳米复合气敏材料,探索了 CNTs 的不同尺寸对复合材料气敏性能的影响,结果表明,长度长的 CNTs 制备的复合材料具有更加优越的气敏恢复性能。

CNTs 作为气敏纳米复合材料的导电填料,因其独特的结构和性能而具有独特的优势,但是 CNTs 易于团聚导致其分散能力较差。如何使 CNTs 在分子内部形成良好的分散,进一步降低逾渗值是该体系未来的研究重点。

2.3 其它填充体系

李一龙等^[30]通过熔融共混法制备了 CB/苧麻纤维 (RF)/PLA 三元复合材料并与 CB/PLA 二元复合材料进行对比。结果发现,在复合材料的气敏响应度、气敏循环稳定性等方面,三元复合材料均更加卓越。蓝艳等^[31]采用溶液-熔融共混法制备了 TPU/PP/G 三元复合材料,研究了复合材料的气敏响应性能,在二氯甲烷气体中的响应度为 15.22,在乙酸乙酯、二甲苯等气体中的响应度较低,展现出较高的气敏响应选择性,经过在乙酸乙酯气体中多次吸附与解吸附过程,复合材料表现出良好的稳定性能。张楠^[32]利用水热合成法,在还原氧化石墨烯 (RGO) 上沉积 Fe_2O_3 颗粒制备出 RGO/ Fe_2O_3 气敏材料,气敏性能测试结果显示,该材料在常温下对 NO_2 具有优异的响应性和灵敏度。业婧瑶等^[33]在氧化锌模板上制备出分级结构的聚丙烯腈 (PAN) 微球,并测试了材料的气敏性能。发现在室温下,氨气浓度为 10^{-4} (100 ppm) 时,复合材料的灵敏度为 157,是 PAN 的 18 倍,

说明该方法制备的材料具有更为卓越的气敏性能。J. H. Lee 等^[34]通过纺丝涂覆技术,将 6,13-双(三异丙基硅乙基)戊二烯和 PS 复合,制备出有机半导体填充聚合物气敏材料,并研究了该材料对 NO_2 气体的响应性能,实验结果表明,该材料对 NO_2 气体具有优异的响应性能, NO_2 气体浓度为 10^{-5} (10 ppm) 时就有响应行为,且重复性优异。Liu Hu 等^[35]通过溶液法制备了具有 NVC 现象的 TPU/G 复合材料,用多种有机蒸汽测试了该复合材料的气敏响应能力,其响应度分别为:环己烷 11.2,四氯化碳 8.96,丙酮 6.06,乙酸乙酯 5.11,并以基体膨胀理论解释了响应原因以及对不同蒸汽响应能力不同的原因。Zheng Nan 等^[36]通过气相分离和冷冻干燥法制备了具有多孔结构的聚醚砜 (PES)/GNP 复合材料,当 GNP 含量为 0.52% 时出现逾渗行为。通过气敏测试,发现复合材料对多种蒸汽均有响应能力(二氯甲烷 8.4×10^3 ,丙酮 5.6×10^2 ,四氢呋喃 10.3,乙醇 3.5),且复合材料的响应重复性良好。

3 结语

填充型导电高分子基气敏纳米复合材料作为新一代气敏材料的研究热点,具有工作条件低(常温下即可工作)、制造成本低、响应性高、选择性以及化学稳定性好等优点,有望取代传统气敏材料,是当前功能性材料的研究热点。但目前对此材料体系的研究深度还不够深入,体现在:(1)在导电逾渗理论方面,虽然有很多导电逾渗模型,但每种模型的适用局限性较大,且与实测值偏差较大;(2)在导电逾渗值方面,虽然从制备工艺、复合材料内部结构等方面均有一定研究,但是并不能较好地均衡在降低复合体系的逾渗值时同时确保复合材料的其它性能不受到较大损伤;(3)填充型导电高分子气敏复合材料的气敏性能基于复合材料的电性能变化,如何制备出既完善又容易被破坏和自修复的导电网络是该体系研究重点。无论是逾渗理论的探索、逾渗模型的建立还是对体系逾渗值的具体影响因素等方面,均需要社会各界更加深入的研究。(4)在复合材料的气敏性能方面,填充型导电高分子气敏复合材料的响应度虽然高,但是在灵敏性、恢复性能上仍然不如半导体气敏材料,而且对复合材料的气敏响应机理的研究不够深入。随着气敏传感领域的发展,对气敏材料的综合性能要求越来越高,填充型导电高分子气敏复合材料的研究也将会愈发深入,在平衡复合材料的逾渗值、气敏性及其它性能(如力学性能)等方面,更多更先进的技术也将不断出现。相信在不久的将来,填充型导电高分子气敏复合材料将得到更广泛的应用。

参考文献

[1] 刘云霞,等.化工进展,2005,24(6):612-618.

Liu Yunxia, et al. Chemical Industry and Engineering Progress,

- 2005, 24(6):612-618.
- [2] 宁文生,等.材料导报,2002,16(8):45-47.
Ning Wenshen, et al. Materials Review, 2002, 16(8):45-47.
- [3] 梁基照,等.华南理工大学学报:自然科学版,2007(8):80-82, 88.
Liang Jizhao, et al. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(8):80-82, 88.
- [4] 刘生丽,等.应用化工,2010(7):1 074-1 078.
Liu Shengli, et al. Applied Chemical Industry, 2010(7):1 074-1 078.
- [5] Balberg I, et al. Physical Review B, 1984, 30(7):3 933-3 943.
- [6] Florent D, et al. Acta Materialia, 2006, 54(11):2 923-2 931.
- [7] Sun Yao, et al. Macromolecules, 2009, 42(1):459-463.
- [8] 熊卓越,等.高等学校化学学报,2015,36(8):1 641-1 647.
Xiong Zhuoyue, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(8):1 641-1 647.
- [9] 李国杰.导电高分子复合材料的导电网络结构调控及外场响应性能研究[D].郑州:郑州大学,2017.
Li Guojie. Study on the structure control and field response of conductive polymer composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2017.
- [10] Bao Yubin, et al. Journal of Materials Science, 2012, 47(3): 1 289-1 295.
- [11] 胡小宁.特殊形态导电高分子复合材料PTC性能研究[D].洛阳:河南科技大学,2013.
Hu Xiaoning. Study on PTC properties of special conductive polymer composite[D]. Luoyang:Henan University of Science and Technology, 2013.
- [12] Gaikwad S D, et al. Diamond and Related Materials, 2018, 85:13-17.
- [13] Levine L E, et al. Applied Physics Letters, 2007, 90(1):doi: 10.1063 / 1.2425011.
- [14] 谢苗苗.聚合物/碳纳米管复合材料的制备及性能研究[D].重庆:西南大学,2018.
Xie Miaomiao. Preparation and properties of polymer / carbon nanotube composites[D]. Chongqing:Southwestern University, 2018.
- [15] 董先明,等.高分子材料科学与工程,2007(3):49-52.
Dong Xianming, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(3):49-52.
- [16] Ammu S, et al. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10):4 553-4 556.
- [17] Li Junrong, et al. Carbon, 2003, 41(12):2 353-2 360.
- [18] Marquez A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 66(12):2 221-2 232.
- [19] Hu Jiwen, et al. Materials Letters, 2004, 58(27):3 606-3 609.
- [20] Chen Shiguo, et al. Carbon, 2004, 42(3):645-651.
- [21] Zhou Chongwu, et al. Applied Physics Letters, 2000, 76(12): 1 597-1 599.
- [22] Sattari S, et al. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(4):1 761-1 764.
- [23] Badhulika S, et al. Talanta, 2014, 123(9):109-114.
- [24] Li Yilong, et al. Sensors & Actuators B:Chemical, 2018, 255: 2 809-2 819.
- [25] 武泽润,等.塑料工业,2018,46(9):111-114.
Wu Zerun, et al. China Plastics Industry, 2018, 46(9):111-114.
- [26] 何洪.取向多孔导电聚乙烯醇(聚氨酯)基复合材料的制备及气敏行为[D].重庆:重庆大学,2012.
He Hong. Preparation and gas sensing behavior of oriented porous conductive polyvinyl alcohol (polyurethane) matrix composite[D]. Chongqing:Chongqing University, 2012.
- [27] Fan Qingqing, et al. Sensors & Actuators B:Chemical, 2011, 156(1):63-70.
- [28] 薛立娜.用于环境有害气体检测及分离的纳米复合材料传感器研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Xue Lina. Study on nanocomposite sensors for the detection and separation of harmful gases in the environment[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [29] 严磊,等.工程塑料应用,2020,48(1):1-7.
Yan Lei, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):1-7.
- [30] 李一龙,等.化学推进剂与高分子材料,2014,12(6):85-88.
Li Yilong, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(6):85-88.
- [31] 蓝艳,等.现代塑料加工应用,2016,28(1):1-4.
Lan Yan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(1):1-4.
- [32] 张楠.石墨烯基纳米复合材料制备与气敏性能研究[D].秦皇岛:燕山大学,2016.
Zhang Nan. Preparation and gas sensing properties of graphene based nanocomposites[D]. Qinhuangdao:Yanshan University, 2016.
- [33] 业婧瑶.氧化锌为模板制备导电高分子聚合物及其气敏性能研究[D].北京:北京化工大学,2016.
Ye Jingyao. Study on the preparation of conductive polymer with zinc oxide as template and its gas sensing performance[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [34] Lee J H, et al. Scientific Reports, 2019, 9:doi:10.1038/s41598-018-36652-1.
- [35] Liu Hu, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4:4 459-4 469.
- [36] Zheng Na, et al. Composites Science and Technology, 2019, 184(16):1-8.