

碳纳米管分散技术及其与聚合物、 硫化镉复合材料研究进展

罗 锋^{1,2,3}, 胡 涛^{1,2,3}, 李佩华³, 杨叶华³, 龚兴厚^{1,2,3}, 吴崇刚^{1,2,3}

(1. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

(2. 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心, 湖北 武汉 430068)

(3. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068)



吴崇刚

摘 要: 作为具有优异机械(强度、模量)与功能(电磁损耗、导热、导电、介电)性质的高比表面积一维纳米碳素材料, 碳纳米管(CNTs)通常与聚合物或以硫化镉(CdS)为代表的半导体复合以制得高性能或功能纳米复合材料。当以CNTs为主体、聚合物或CdS为改性剂时, 大多制备电磁波吸收或介电复合材料: 对于吸波材料, 有效的方法为将共轭聚合物或单晶CdS(均为半导体)包覆于CNTs管壁, 利用半导体的高传导损耗、偶极极化损耗及CNTs-半导体界面极化损耗三者的耦合来提高CNTs的吸波性能; 对于介电材料, 一般以低介电损耗极性聚合物基体有效分散CNTs, 由此在获得复合材料高介电常数的同时, 调控其介电损耗与击穿场强较纯CNTs分别显著降低与升高, 从而实现高的电荷储能密度。而当以聚合物或CdS为主体、CNTs为改性剂时: 若主体为普通聚合物, 则凭借CNTs机械或功能改性剂的体积分数效应, 可以制备高强高模、吸波、导热、导电及介电等复合材料; 若主体为共轭聚合物或CdS半导体, 则由于高比表面积导电CNTs对半导体强烈的光生

电子转移效应, 有利于制备高效光电(光伏、光致发光、光催化)复合材料。

关键词: 碳纳米管; 分散; 聚合物; 硫化镉; 复合材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)04-0288-09

Advances in Dispersion Technologies of Carbon Nanotubes and Its Composites with Polymer and Cadmium Sulfide

LUO Feng^{1,2,3}, HU Tao^{1,2,3}, LI Peihua³, YANG Yehua³, GONG Xinghou^{1,2,3}, WU Chonggang^{1,2,3}

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(3. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: As a high specific surface area, one-dimensional carbon nanomaterial with outstanding mechanical (strength, modulus, etc.) and functional (electromagnetic loss, heat conduction, electric conduction, dielectric, etc.) properties, carbon nanotubes (CNTs) are usually compounded with polymer or semiconductor, represented by cadmium sulfide (CdS), to prepare high-performance or functional nanocomposites. When CNTs are used as the host with polymer or CdS as the modifier, electromagnetic wave absorbing or dielectric composites are mostly prepared. For the preparation of the former, an effective method is to wrap CNTs with a conjugated polymer or monocrystalline CdS (either is a semiconductor), thereby improving the wave absorbing property of CNTs via a ternary coupling of the semiconductor's high conduction loss, its dipolar polarization loss, and the CNTs-semiconductor interfacial polarization loss. While, for the preparation of the latter, CNTs

are generally dispersed effectively in a low dielectric loss, polar polymer matrix to obtain a higher permittivity of the CNTs/polymer composite as well as to decrease its dielectric loss and increase breakdown field intensity significantly, thus to accomplish a high charge-energy storage density. Conversely, a polymer or CdS also is used as the host with CNTs as the modifier. Based on an ordinary polymer host, the composites with high strength and modulus, wave absorbing, heat conductive, electrically conductive and dielectric can be prepared by means of a volume fraction effect

收稿日期: 2017-02-15

基金项目: 人社部留学人员科技活动项目择优资助基金(人社厅函[2013]277号); 湖北工业大学海外高层次人才科研启动基金(湖工大[2005]2号)

第一作者: 罗 锋, 男, 1990年生, 硕士研究生

通讯作者: 吴崇刚, 男, 1974年生, 教授, 硕士生导师, Email: cgwu@mail.hbut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.04.06

of the CNTs mechanical or functional modifier incorporated. Nevertheless, a conjugated-polymer or CdS semiconductor host favors the preparation of photoelectronic (photovoltaic, photoluminescent, photocatalytic, etc.) composites with high efficiency due to strong photoelectrons transfer effect on semiconductor caused by the high specific surface area and conductivity of CNTs.

Key words: carbon nanotube; dispersion; polymer; cadmium sulfide; composite

1 前 言

自 Iijima^[1]首次发现并合成碳纳米管(CNTs)以来, CNTs的高电导率、大比表面积及一维纳米结构决定了其在力学^[2]、热学^[3]、光电子学^[4]及电磁学^[5]等方面具有卓越的物理性能与优异的化学稳定性,因而成为材料研究中的“明星”碳素材料。CNTs的结构可以看作是由一层(单壁碳纳米管, SWCNTs)或多层(多壁碳纳米管, MWCNTs)石墨片层按照一定的螺旋度卷曲而成, C-C间的结合方式为 sp^2 与 sp^3 杂化^[6]。由于CNTs的长径比极大(其径向长度一般在几纳米至几十纳米范围内, 而管长范围却为微米级), 因此具有超大的比表面积, 在光电纳米材料及量子点领域具有很高的应用潜能。然而, 鉴于其高比表面积的结构特点, 纯CNTs存在容易团聚难以分离、结构难以控制等问题, 不易实现工业化应用; 但当CNTs作为一个组分参与复合时, 其在静电放电元件、航空航天、能源及光催化等领域得到广泛应用^[7-9], 成为研究的热门与重点。其中, 对于CNTs/(聚合物或半导体)复合材料的研究异常活跃, 且大多集中于分析材料的复合形态对物理性能、光电效应或电磁波吸收特性等的影响^[10]。当与聚合物或以硫化镉(CdS)为代表的半导体量子点(或纳米晶体)复合时, CNTs存在主客体之分: 即作为主体研究对象, 以聚合物或CdS改善其在应用中的缺陷; 或作为客体材料充当助剂, 以改进聚合物或CdS的性能。尽管如此, CNTs在复合材料中仍然极易团聚在一起, 从而制约其纳米效应与功能性的发挥, 故解决CNTs的分散尤其是在溶液(或溶剂)中的分散问题, 成为全球范围内CNTs应用研究中亟待克服的首要技术难点。

2 碳纳米管的分散技术

CNTs一般由石墨片层卷曲而成。由于碳元素的化学稳定性及相对完整的管状结构, CNTs表面缺陷少且无活性基团, 在水、醇类、四氢呋喃等极性溶剂与苯、环己烷等非极性溶剂中的溶解性均较差。因此, CNTs跨数量级的长径比(管长为微米级、管径为纳米级)与超高的比表面积使其极易交织或团聚在一起而难以在溶液(或溶剂)中良好分散; 即使采用一定手段将其分散开来, 在短时间内易再次团聚而难以获得稳定存在的CNTs分散微区。目前常用的CNTs分散技术包括机械辅助分散法、表

面化学改性法及表面活性剂处理法等; 对于在溶液中分散效果的表征, 可以通过测量CNTs的紫外-可见光最大吸光度^[11-13]或分散液的粘度^[14]来实现。

2.1 碳纳米管的机械辅助分散

辅助CNTs分散的机械方法主要有机械搅拌、球磨及超声分散等。机械搅拌是最简单基础的方法, 其主要借助分散溶剂的剪切应力以初步打散CNTs宏观粉末, 对于(准)一维CNTs的分散效果几乎可以忽略不计。若对CNTs进行球磨处理, 可能不同程度地破坏其团簇而促进分散, 但球磨会切断CNTs、降低其长径比^[15, 16], 对物理机械性能有一定影响。黄民富等^[17]亦发现球磨工艺可以有效地打散CNTs团簇, 进而将其良好地分散于溶液中, 但未研究球磨对CNTs长度的损害。当然, 在对CNTs机械性能不作特别要求时, 球磨法不失为一种可行的分散方法。例如, Basariya等^[18]利用球磨法将CNTs分散后与铝合金复合, 所得复合材料的硬度与模量均较传统的铝合金增加了近2倍; Soares等^[19-21]在球磨CNTs过程中分别掺入吡啶类、季铵盐及三聚氰胺等氮源, 即得到分散性较好的N掺杂CNTs复合材料, 其在电容器领域极具应用潜力。

较机械搅拌与球磨而言, 超声分散为一种更高效的于溶液中原位分散CNTs的方法。超声波能够使溶液中生成的微气泡瞬间爆开, 产生高能量的冲击以撞开CNTs团簇, 同时超声波在溶液中的空化作用可以产生局部高温而破坏CNTs两两之间的范德华力, 两者联合促进了CNTs在溶液中的良好分散^[22, 23]。随着超声分散时间的延长, CNTs在溶液中的沉降时间增加、分散性能提高, 但超声时间过长也可能会沿管长方向剪断CNTs, 从而破坏其结构与物理性能^[24]。例如, 刘建平等^[25]以十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)作为分散剂, 发现当超声震荡时间超过45 min时, CNTs分散液能够长久(10个月以上)稳定存在而不发生沉降(如表1所示); 但该实验未探究超声时间对CNTs结构破坏程度的影响, 且CNTs分散浓度过低。王栋等^[26]利用光学显微镜观察到了超声震荡对CNTs在水中分散的促进作用, 但其检测手段过于粗略、简单, 未能深入分析超声分散CNTs的结构形态与分散状态。Bandyopadhyaya等^[27]将SWCNTs在阿拉伯树胶水溶液中超声分散, 得到了稳定的悬浮液, 该方法可能同样适用于MWCNTs。Koh等^[28]研究了超声震荡对SWCNTs

结构的破坏程度,发现只有短时间、低功率的超声震荡才能保持其平均长度不变。经过长时间(34 h)超声处理后,SWCNTs 的长度明显减小,若在此基础上增大超声功率,则其长度进一步减小;作者认为,SWCNTs 管壁可能存在缺损,超声处理引发其于管壁缺损处发生断裂。

表 1 十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB) 分散剂存在条件下超声震荡时间对 CNTs 在溶液中分散性能(沉降时间)的影响^[25]

Table 1 Effect of sonication time on the dispersity (sedimentation time) of carbon nanotubes (CNTs) suspended in solution in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) as the surfactant^[25]

CNTs/solution no.	Sonication time (min)	Sedimentation time (h, day or month)
1	15	1 h
2	30	6 days
3	45	> 10 months
4	60	> 10 months

2.2 碳纳米管的表面化学改性

通常, CNTs 的表面化学改性主要为对其管壁上的破损或缺陷处进行化学修饰。分散溶剂的极性不同,对 CNTs 的表面修饰要求也不同^[29]: 当溶剂为强极性时,可以利用高浓度强酸氧化腐蚀 CNTs 表面而共价引入羟基、羧基等强极性基团,使 CNTs 与溶剂因极性相似而相容,从而提高 CNTs 在溶液中的分散程度;当溶剂为弱(或非)极性时,则一般在 CNTs 表面接枝弱(非)极性聚合物分子链,使之与溶剂具有良好的相容性,且利用分子链包覆而产生的空间位阻效应抑制 CNTs 团聚,两者联合促进 CNTs 在溶液中的分散。例如,李洪胜等^[30]将 CNTs 经强酸羧化后再接枝聚合物链,结果揭示,该改性 CNTs 在四氢呋喃等弱极性溶剂中能够较好地分散。Ma 等^[31]利用扫描电镜观测表明, MWCNTs 的表面酸氧化处理提高了其在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 基体中的分散性能,这可能源于改性 MWCNTs 的表面强极性基团(羟基、羧基)与 PMMA 的弱极性侧酯基之间的氢键或高温酯交换反应改善了两者的相容性。

2.3 碳纳米管的表面活性剂处理

与机械辅助分散、表面化学改性均可能破坏 CNTs 结构不同,表面活性剂处理为一种表面修饰 CNTs 以促进其在极性溶剂(或基体)中良好分散的无损物理方法,能够有效地改善 CNTs 的导电性、吸附性等^[32-34], 因此成为 CNTs 改性研究的重点。表面活性剂分子一般由亲溶剂基团与疏溶剂基团两部分组成(其中,亲溶剂基团与溶剂接触、伸进溶剂中,而疏溶剂基团则被 CNTs 吸附、包覆于 CNTs 表面); 其通过静电排斥、位阻效应等使 CNTs 稳定

分散于极性溶剂中^[35]。表面活性剂的用量通常存在一个最佳值,即当其浓度增加至 CNTs 表面刚好被完全包覆时,分散效率最高,而浓度较之更低或更高均会降低分散效果^[36]。常用的表面活性剂主要包括十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)及聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)等,如图 1 所示^[37]。

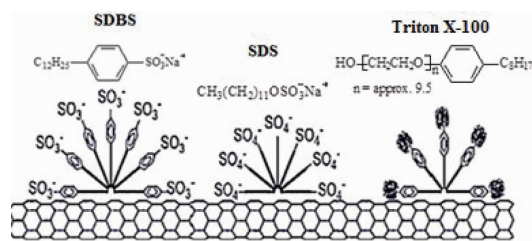


图 1 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)及聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)表面活性剂分别对 CNTs 在极性溶剂中的分散作用机理示意图^[37]

Fig. 1 Mechanism schematic of the dispersive interactions in a polar solvent between carbon nanotubes (CNTs) and surfactants of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), sodium dodecylsulfate (SDS), and poly(ethylene glycol) octylphenyl ether (TritonX-100)^[37]

例如, Bystrzejewski 等^[38]发现,若分别采用 SDBS 与 SDS 表面活性剂分散 CNTs 于水中,均可以得到稳定的分散液,且前者易分散直径小的 CNTs,而后者有效分散 CNTs 的直径范围更宽,似乎暗示后者(SDS)因不含苯撑的十二(碳)烷链段更柔顺而更易对 CNTs 进行有效包覆与分散。Pang 等^[39]借助实验研究结合分子动力学模拟表明,聚乙二醇七甲基-2-羟基乙基三硅氧烷醚表面活性剂能够有效地分散 CNTs 于水溶液中,其主要通过范德华力包覆在 CNTs 表面,利用空间位阻效应来实现稳定分散。罗健林与段忠东^[40]分别使用聚丙烯酸(PAA)、HTAB 及 TritonX-100 三种表面活性剂单独或组合使用以研究 MWCNTs 在水性体系里的分散性,发现当 PAA/TritonX-100 = 3/1(体积比)时分散效果最好,由此制备的 MWCNTs/水泥复合材料的电阻值最低,且电阻值的离散性最小。Baykal 等^[41]利用催化化学气相沉积法合成了 MWCNTs,发现分散于水中的共轭聚合物纳米颗粒可以起到类似表面活性剂分子的作用,将 MWCNTs 有效分散在水性介质中。Ham 等^[42]分别分析了不同溶剂与水性表面活性剂溶液中 SWCNTs 的分散状态与 Hansen 溶解度参数($\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$, 其中 δ_t 、 δ_d 、 δ_p 及 δ_h 分别为 Hansen (总)溶解度参数及其色散、极性与氢键分量)的关系,揭示 SWCNTs 的分散效果不取决于溶剂的 Hansen 溶解度参数或表面活性剂的亲水亲油平衡值,而取决于 Hansen 溶解度参数各个分量的分布比例。陈小华等^[14]通过监控

分散液的粘度变化来评价了 CNTs 在水中的分散状态, 发现 CNTs 经适量 HTAB 表面修饰后, 其水分散液的粘度明显降低, 表明 CNTs 在水中的分散性能显著提高。

3 碳纳米管与聚合物、硫化镉复合材料的性能

3.1 碳纳米管/聚合物/硫化镉复合材料

如图 2 所示, 在 CNTs/(极性) 聚合物/CdS 量子点 (或纳米晶体) 三元复合材料中: 聚合物基体起到分散与粘合的作用; 部分 CdS 通常化学吸附在 (改性) CNTs 的表面, 两者相互改性以促进彼此在聚合物基体中的分散; 同时, 剩余 CdS 可能经离子-偶极相互作用直接分散于基体中; 此外, 一些 CNTs 也可能未经 CdS 表面修饰而通过极性力或氢键直接分散于基体中。为了制备该类复合材料, 可以将 CNTs、聚合物及 CdS 直接三元复合, 但更多的是利用镉源前驱体与硫源前驱体之间的化学反应, 在 CNTs/聚合物复合材料中原位生成 CdS。在应用时, 一般以 CdS 或 CNTs 为功能主体、其它两组分为改性剂, 分别制备光电 (尤其光催化) 材料或电磁波吸收材料, 且其中聚合物基体多为生物高分子, 因此在光电、吸波、生物及其它相关领域呈现高应用价值^[43-46]。

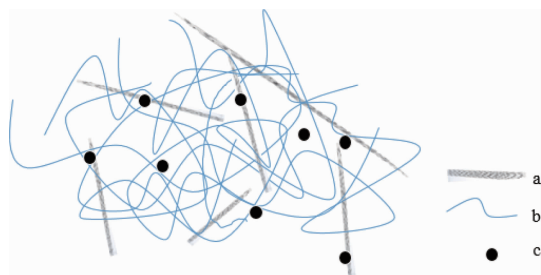


图 2 (改性)CNTs/(极性) 聚合物/CdS 量子点 (或纳米晶体) 三元复合材料的示意图(a、b 及 c 分别表示 CNTs、聚合物分子链及 CdS 纳米颗粒)

Fig. 2 Schematic of the ternary composites of (modified) carbon nanotubes, (polar) polymer and cadmium sulfide quantum dots (or nanocrystals) (a, b and c represent a carbon nanotube, a polymer chain and a cadmium sulfide nanoparticle, respectively)

例如, Zhu 等^[47]利用沉淀法将 CdS 纳米晶体原位沉积在 MWCNTs/交联壳聚糖复合材料中, 生成 MWCNTs/壳聚糖/CdS 复合材料, 其中交联壳聚糖主要起到分散介质及提供硫源的作用; 在日光灯照射下, 该三元复合材料有效光催化了 H_2O_2 对偶氮染色剂的氧化脱色, 且其在重复使用时仍保持了良好的光催化活性。这显然是利用了 CNTs 与壳聚糖客体联合改性 CdS 主体的高效光催化特性: CNTs 负载于壳聚糖基体中的分散即提高了吸附于

其上的 CdS 于基体中的分散, 且高比表面积 CNTs 经电子转移与散布促进了 CdS 光生电子-空穴 ($e^- - h^+$) 对的 (能级) 分离, 同时增加了光生电子 (e^-) 与 H_2O_2 、 O_2 等的反应面积; 而壳聚糖 (的 -OH、-NH₂ 等极性基团) 与 CdS 的偶极-离子相互作用可能使多余未吸附于 CNTs 表面的 CdS 更细致分散于壳聚糖基体中, 有利于增强 CdS 对光的感应。类似地, Tang 等^[48]通过逐层自组装的方法合成了 CNTs/脱氢酶/CdS 杂化生物传感器, 其中的 CdS 量子点表现出了较纯 CdS 更强的光电感应; 这同样是由于 CdS 更细致地分散于 CNTs 管壁上与脱氢酶基体中, 且吸附在 CNTs 表面的 CdS 接受光照后产生的光生 e^- 通过高比表面积 CNTs 进行电荷转移, 增加了光生 e^- 与脱氢酶的反应面积, 同时促进了 CdS 内部 e^- 光生速率的提高, 进而对脱氢酶的酶促反应起到了显著的催化作用。此外, Bera 等^[49]将 MWCNTs/CdS 杂化材料嵌入蚕丝蛋白中, 组成了具有良好生物相容性的三元复合材料; 其中, 在 MWCNTs 负载与蚕丝蛋白基体的耦合改性下, 由于 CdS 主体的光电增强效应造成的优异电荷储存能力, 使该材料应用于生物相容电子器件下一代柔性、稳定闪存装置成为可能。另一方面, 利用 CNTs 作为主体时的电磁波吸收功能, Wang 等^[50]制备了以石蜡为聚合物基体的 MWCNTs/CdS 复合材料, 其表现出较相同基体中 MWCNTs 更高的介电常数及更为优异的微波吸收特性: 与 MWCNTs 相比, 具有相同质量含量的 MWCNTs/CdS 的微波吸收提高了约 1~1.6 倍, 同时有效吸波的带宽增加了逾 1 GHz; 这些显然归因于 CdS 作为改性剂对 MWCNTs 吸波性能的提高, 其改性机理将在下文作详细描述。

3.2 碳纳米管/聚合物复合材料

1994 年, Ajayan 等^[51]首次报道了 CNTs/聚合物复合材料的合成, 此后国内外对于该类复合材料的研究逐步深入。根据主客体的不同, CNTs/聚合物复合材料可以分为两种类型。一类是以 CNTs 为主体、聚合物为分散 (改性) 剂修饰 CNTs 管壁, 以实现 CNTs 的良好分散^[52, 53], 从而充分发挥其电磁学、介电等各项性能^[32, 33, 54-56]。其中, 共轭聚合物 (半导体) 常用来吸附于 CNTs 表面以提高其电磁波吸收性能, 这可能主要源于前者作为“桥梁”的传导损耗、偶极极化损耗及两者界面极化损耗的联合贡献: 例如, 与纯 CNTs 相比, CNTs/聚苯胺 (PANI) 复合材料的复介电常数 (ϵ^*) 实部 (ϵ') 与虚部 (ϵ'') 在 2~18 GHz 频率范围内均变化更小, 且其介电损耗角正切值 ($\tan \delta$) 更高, 为一种更为优异的微波吸收材料^[57]; Pan 等^[58]将同时含有豆甾醇与特戊酸基团的聚乙炔衍生物包覆在 CNTs 管壁上, 合成了 CNTs/聚乙炔类杂化材料-除了聚乙炔传导损耗与 CNTs-聚乙炔界面极化损

耗外,两种基团的偶极极化损耗也可能有贡献,三者联合使该杂化材料表现出较纯 CNTs 更强的微波吸收特性及更低的红外线反射率;同理,在 Fe_3O_4 存在的条件下, Yang 等^[59]合成了 CNTs/聚吡咯复合材料,实验证实其亦表现出较 CNTs 更高的电磁波吸收效率。相反,若以低介电损耗极性聚合物(基体)改性(即分散)CNTs,则基于导电高分子复合材料的逾渗理论所造成的效应(即 CNTs 含量低于逾渗阈值时其介电损耗显著降低),可以获得介电性能较纯 CNTs 更优的复合材料:例如,Chen 等^[60]通过逐层(溶液)浇铸工艺制备了以氨基改性碳纳米管(NH_2 -MWCNTs)/聚酰亚胺(PI)复合材料为中心(夹)层、以 PI 为外层的柔性“三明治”状层合薄膜;由于高电容量 NH_2 -MWCNTs/PI 介电层被 PI 绝缘层夹在中间,该层合膜具有较纯 NH_2 -MWCNTs 更高的击穿电场强度与电荷储能密度。

另一类是以聚合物为主体、CNTs 为填充改性剂制备的高性能或功能复合材料。与传统金属或陶瓷材料相比,聚合物具有密度低、易成型及生物相容性好等一系列优势^[61, 62],但也存在强度低,导热、导电、介电性差,电磁屏蔽及光电效应弱等缺陷;当 CNTs 与之复合时,少量 CNTs 即能显著改善聚合物的发泡、机械、电磁学、热学、电学、介电及光电子学等性能^[63, 64],有效拓展了高分子材料在军工、航天、能源、催化及生物等领域的应用^[57, 65-68]。例如,① 发泡性能:Zeng 等^[69]利用 CO_2 发泡剂对 MWCNTs/PMMA 复合材料进行了发泡,发现 MWCNTs 作为成核剂有效促进了 PMMA 基体的发泡,形成较纯 PMMA 更均匀、细致的泡孔形态;若表面官能化 MWCNTs 提高其与 PMMA 基体的相容性,则其发泡成核效率进一步提高。② 机械与电磁学性能:贾志杰等^[70]在甲基丙烯酸甲酯(MMA)的链式聚合反应中原位加入 CNTs 进行复合,揭示随着 CNTs 含量的增加,所得 CNTs/PMMA 复合材料的机械强度升高;沈曾民等^[71]以 CNTs 填充改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)工程塑料,该复合材料的拉伸强度与杨氏模量均随着 CNTs 含量的增加而升高,但冲击韧性降低,且 CNTs 的加入使 ABS 基体具有一定的电磁波(微波)吸收特性。③ 热学性能:Zanotto 等^[72]将聚乙二醇(PEG)官能化的 MWCNTs 加入 MMA 单体中,在 MMA 聚合过程中经短波处理辅助分散原位制备了 MWCNTs/PMMA 复合材料,其中的 MWCNTs 使复合材料表现出纯 PMMA 所不具备的优异的导热性能。④ 电学性能:范凌云等^[73]研究了不同组成 MWCNTs/PMMA 复合材料的电性能,发现电导率随着 MWCNTs 体积分数的增加而升高,但高于 30% 后电导率不再明显变化;Curran 等^[74]研究表明,采用 CNTs/聚(1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基)(PPV)衍生物复合材料制造

的有机发光二极管(OLED)具有较纯 PPV 衍生物器件明显更佳的导电性。纯 PPV 衍生物的电导率极低,仅为 10^{-10} S/m ,而当加入适量 CNTs 后,复合材料的电导率急剧升高,甚至高达近 10^{-2} S/m (如图 3 所示);此外, Sun 等^[75]将聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)与 MWCNTs 复合并掺入 Ag 纳米片,制备了导电复合气凝胶,其中 MWCNTs 的存在导致 3D 导电网络结构的形成,使该复合材料在保持较低热导率的同时较 PEDOT:PSS/Ag 体系具有更高的电导率。⑤ 介电性能:Park 等^[76]于聚二甲基硅氧烷(PDMS)基体中掺入不同含量的 MWCNTs;当 MWCNTs 含量仅为 0.50wt% 时,由于导电高分子复合材料逾渗理论所造成的效应,该复合材料的介电常数即由纯 PDMS 的 3 增至 5,且弹性模量反而较纯 PDMS 低,因此有利于发挥其高电致应变的特性而用作介电弹性体材料。⑥ 光伏性能:封伟等^[77]在 CNTs 分散液中进行乳液聚合而原位制备了 CNTs/PANI 复合材料;经光电流谱分析发现,该材料在可见光区的光电导率较纯 PANI 提高了 3 个数量级,暗示 CNTs 与 PANI 相互作用而发生了强烈的光诱导电荷分离行为,即 CNTs 作为有效的电子受体材料显著提高了光伏电流强度。⑦ 光催化性能:同样在 CNTs/PANI 复合材料中,与 CdS(半导体)类似,当 PANI(p 型半导体聚合物)接受可见光照射时,其内部产生 $e^- \cdot h^+$ 对,且导带上的 e^- 可以轻易迁移到与 PANI 界面结合强的 CNTs 上,从而降低 PANI 能带上的 $e^- \cdot h^+$ 复合率,提高光催化效率^[78];然而,当 CNTs 浓度过高时,复合材料的光催化性能转而下降,作者解释这是由于 CNTs 之间的连接性增加,在体系中形

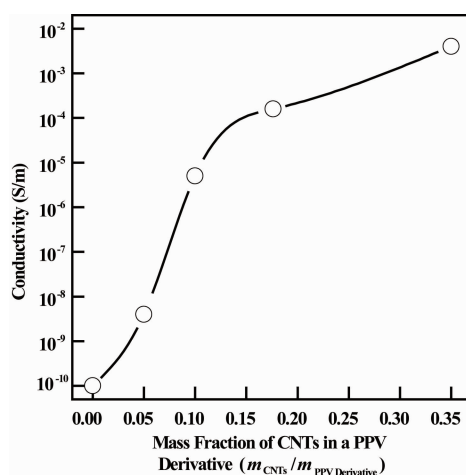


图 3 CNTs 含量对 CNTs/聚(1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基)(PPV)衍生物复合材料导电性能的影响^[74]

Fig. 3 Effect of the content of carbon nanotubes (CNTs) on the electrical conductivity of CNTs and poly(1,4-phenylene-1,2-vinylene) (PPV) derivative composites^[74]

成回路,造成部分光生 e^- 沿着 CNTs 迁移后又重新迁回到 PANI,从而增加了 $e^- \cdot h^+$ 复合几率所致,但笔者认为也应该与 CNTs 纯黑材料因团聚而导致的吸光度增强和光生 e^- 迁移能力减弱有关。③ 光致发光性能: Li 等^[65] 以四(4-氨基苯基)卟啉锌(ZnP)为引发剂、辛酸亚锡为催化剂,通过丙交酯的开环聚合而形成分子链中心含有荧光 ZnP 单元的四臂星形聚乳酸(PLA),再加入 CNTs 制得复合材料;由于 CNTs 有效转移了 PLA 中与之存在强 p-p 相互作用的 ZnP 共轭结构的光生 e^- ,导致能带上的 $e^- \cdot h^+$ 复合率降低,其伴随的荧光效应亦减弱,即 CNTs 对 PLA 造成一定程度的荧光淬灭,这在生物荧光标记领域具有潜在的应用价值。

3.3 碳纳米管/硫化镉复合材料

CNTs/CdS 复合材料主要通过水(溶剂)热法、沉淀法及溶胶-凝胶法等方法制备而成^[79-83],其典型形态为 CdS 通过原位合成而接枝或负载(吸附)于改性 CNTs 的管壁上,借此修饰 CNTs 以实现彼此相互改性^[84,85]。当以 CdS 为主体、CNTs 为改性剂时,CdS 作为一种典型的半导体材料,具有良好的光响应性及光生 $e^- \cdot h^+$ 对的强氧化还原能力^[86-88]。CdS 为直接带隙半导体,其价带上的 e^- 容易受光激发而跃迁至导带,产生能量更高的光生 e^- ,同时光生 e^- 又容易放出光子回到价带与正电 h^+ 复合,从而使半导体失活。当 CNTs 作为负载材料与 CdS 复合后,一方面可以提高 CdS 量子点(或纳米晶体)的分散性(增加其数量,增大其比表面积)^[89],进而增强 CdS 对光的感应,另一方面能够有效转移与散布 CdS 的光生 e^- ,从而降低 $e^- \cdot h^+$ 对的复合率^[90,91]、增大光生 e^- 的反应面积,进一步提高 CdS 的电子光生速率与氧化还原活性。因此,CNTs/CdS 复合材料呈现出较纯 CdS 量子点更为优异的光催化性能^[92]。例如,Huang 等^[93]分别将 CdS 与 MWCNTs/CdS、TiO₂ 与 MWCNTs/TiO₂、CdS-TiO₂ 与 MWCNTs/CdS-TiO₂ 对甲苯的光催化降解效率进行对比研究,发现前者均明显低于后者,且 MWCNTs/CdS-TiO₂ 复合材料的光催化活性最高;这很可能源于高比表面积的 MWCNTs 负载有效转移与散布了光生 e^- ,从而导致半导体中 $e^- \cdot h^+$ 对的分离速率加快、反应面积增加,同时 CdS 与 TiO₂ 半导体的耦合使用对光催化起到了协同作用。类似地,Huang 与 Gao^[94]利用二甲基亚砷同时作为分散介质与硫源原位合成并表征了 MWCNTs/CdS 异质结(复合材料),揭示其具有较纯 CdS 更优异的光电子学特性,在光催化还原 CO₂ 领域展现出良好的潜在应用价值。

图4及反应式(1)~(6)阐述了 MWCNTs/CdS 复合材料与 H₂O₂ 结合时对甲基橙(MO)的光催化氧化降解机理^[47]:①经模拟日光(hν)照射后,复合材料中的 CdS 在其激发价带(图4中的 VB2)产生了光生 $e^- \cdot h^+$ 对(式

(1));②受进一步光激发后,VB2 中部分 $e^- \cdot h^+$ 对的 e^- 越过禁带而跃迁到导带(图4中的 CB),且 CB 中的部分 e^- 由 CdS 半导体转移与散布至 MWCNTs 导体上,转而促进了 CB 中更多光生 e^- 的产生;③CB 中的高还原活性 e^- 在 CdS 和 MWCNTs 两者表面均可能与 H₂O₂ 反应生成 $\cdot OH$ 与 OH⁻(式(2)),其在 VB2 中对应的正电 h^+ 可能部分与生成的 OH⁻ 继续反应生成 $\cdot OH$ (式(3));④CB 中的 e^- 在 CdS 和 MWCNTs 表面还可能与 O₂ 反应生成过氧阴离子自由基(O₂^{·-})(式(4)),其在 VB2 中对应的 h^+ 则被 H₂O 捕获生成 $\cdot OH$ 与 H⁺(式(5)),进而 O₂^{·-} 与 H⁺ 反应生成 $\cdot OOH$ (式(6));⑤式(2)、式(3)和式(5)中反应生成的 $\cdot OH$ 自由基、式(6)中反应生成的 $\cdot OOH$ 自由基及式(3)反应剩余的 h^+ 均为强氧化剂,MWCNTs 的光生 e^- 转移作用导致 MWCNTs/CdS/H₂O₂ 体系中这些氧化剂的浓度均较对应 CdS/H₂O₂ 体系高,能够更显著降解甚至完全矿化 MO 有机染料。然而,值得注意的是,通常当 CNTs 含量适中时 CNTs/CdS 复合材料的光催化性能最佳。一方面,CNTs 作为负载提高了 CdS 的分散性及光敏性,且对光生 e^- 的转移与散布促进了 CdS 中 $e^- \cdot h^+$ 对的分离,增大了氧化还原反应的面积,因此提高了光催化活性(正效应);另一方面,CNTs 纯黑材料易吸收光能并转化为热能而耗散掉,降低 CdS 对光的吸收效率^[95],且过多 CNTs 易团聚而减弱对光生 e^- 的转移能力,或易相互连接形成光生 e^- 回路而增大 $e^- \cdot h^+$ 复合几率^[96],从而导致光催化活性降低(负效应)。

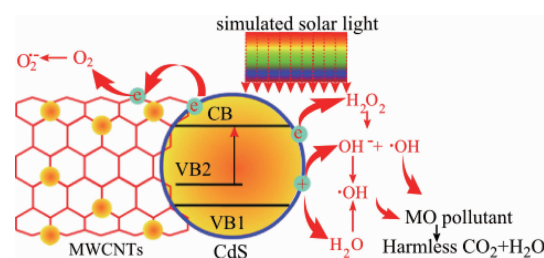
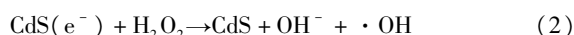


图4 模拟日光灯下多壁碳纳米管(MWCNTs)/硫化镉(CdS)复合材料结合双氧水(H₂O₂)水溶液对甲基橙(MO)有机染料的光催化氧化降解机理示意图^[47]

Fig. 4 Mechanism schematic of photocatalytic oxidativedegradation of a methyl orange (MO) organic dyestuff by a hydrogen peroxide (H₂O₂) aqueous solution in combination with a composite of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and cadmium sulfide (CdS) upon simulated solar light irradiation^[47]





当以 CNTs 为主体、CdS 为改性剂时, CNTs 因比表面积大、电磁损耗因子(损耗角正切值)较高而具有良好的微波吸收性能^[97, 98], 而单晶态的 CdS 半导体修饰在高电导率一维 CNTs 结构的管壁上, 作为具有高传导损耗的“桥梁”为 CNTs 之间的电子跳跃与迁移搭建了网络, 因此对 CNTs 的微波吸收可能起到促进作用。例如, Lu 等^[99]通过温和的溶液法(如图 5 所示)合成了多种不同“核-壳”结构的 MWCNTs/CdS 纳米材料(如 CdS 纳米晶包覆 MWCNTs、不同厚度的 CdS 纳米鞘包裹 MWCNTs 等): 对于 CdS 纳米晶包覆 MWCNTs 复合材料, 除了 CdS 半导体自身的高传导损耗与偶极极化损耗外, 在 CdS 与 MWCNTs 接口处存在丰富的界面极化, 且酸处理的 MWCNTs 的结构缺陷与表面(或内部)的-OH、-COOH 等官能团亦能引起偶极极化, 四者皆可提高电磁损耗, 从而使复合材料表现出较纯 MWCNTs 更为优异的微波吸收特性; 然而, 当 CdS 纳米鞘包裹 MWCNTs 时, 由于 CdS 鞘层显著阻碍了导电网络中邻近 MWCNTs 之间的电荷传导, 反而一定程度上削弱了复合材料的吸波性能。

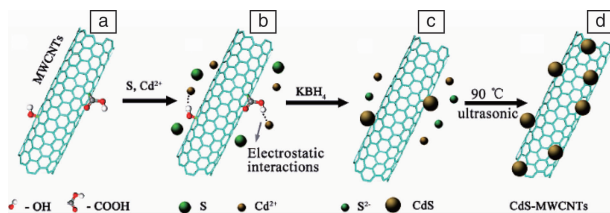


图 5 温和溶液法合成多壁碳纳米管(MWCNTs)/硫化镉(CdS)“核-壳”结构纳米复合材料的过程机理示意图^[99]

Fig. 5 Mechanism schematic of the synthetic process, by a mild solution method, of “core-shell” structure nanocomposites of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and cadmium sulfide (CdS)^[99]

4 结 语

作为一种高电导率、高长径比的新型一维纳米材料, CNTs 由于具有高比表面积而易交织或团聚在一起, 很难在溶液(或溶剂)中实现良好分散。目前, 促进其分散的有效方法主要包括超声震荡(动力学方法)、表面化学改性(热力学方法)及表面活性剂处理(热力学方法)等, 实际辅助分散手段往往涉及动力学与热力学方法的耦合使用。尽管如此, CNTs 于溶液中的分散状态仍难以达到人们期望的满意程度, 且其分散改性研究大多集中于极性溶剂介质中, 对于在非极性溶剂中的分散方法(如表面化学改性、表面分散剂处理等)则鲜见报道。较分散技术而言, 更大的难点在于如何使已分散开的 CNTs 稳定存在, 在较长时间内不重新发生团聚; 为此, 或可采用新思路如冷冻干燥技术, 使 CNTs 分散体

系“冻结”而处于亚稳态, 以缓解 CNTs 分散状态不稳定所带来的研究阻力。

当 CNTs 与聚合物或 CdS 复合时, 其在复合材料中的角色一般分为主体与改性剂两种情况。作为主体, 基于其高的比表面积、电导率及电磁损耗特性, CNTs 通常用作电磁波吸收材料或介电材料。对于 CNTs 吸波材料, 可以在保持 CNTs 逾渗通路(即高电磁损耗)的条件下, 加入适量普通聚合物基体分散 CNTs 以提高其介电常数, 同时可能伴随引入该聚合物的偶极极化损耗及其与 CNTs 的界面极化损耗。然而由于该低吸波聚合物基体对高吸波 CNTs 的显著稀释作用, 此 CNTs 改性技术往往对其吸波性能提高有限, 因此人们更多的是将少量共轭聚合物或单晶 CdS(两者均为半导体)修饰包覆于 CNTs 管壁上, 在促进 CNTs 分散的同时, 使之作为“桥梁”为 CNTs 之间的电子跳跃与迁移搭建除 CNTs 自身逾渗通路之外的新网络, 从而较普通聚合物基体而言额外利用半导体的高传导损耗更有效地增强了 CNTs 的微波吸收能力。对于 CNTs 介电材料, 常引入足量的低介电损耗极性聚合物基体对 CNTs 进行有效分散, 使 CNTs 含量稍低于其逾渗阈值, 从而在保持复合材料的介电常数较纯 CNTs 不明显减小的同时, 较纯 CNTs 显著降低其介电损耗、增大其击穿场强, 由此获得介电性能优良(即电荷储能密度高)的聚合物改性 CNTs。

另一方面, 当 CNTs 作为改性剂时, 基于其高的机械、电磁损耗、导热、导电、介电及比表面积特性, 既可以有效提高普通聚合物基体的发泡性能、强度与模量、吸波性能、热导率、电导率及介电性能等, 又能够显著改进共轭聚合物半导体或 CdS 半导体的光电性能, 如光伏性能的提高、光致发光(荧光)的部分淬灭及光催化性能的提高等。前者中除发泡性能的提高归因于 CNTs 的成核作用外, 其它性能的提高均源于 CNTs 作为机械或以上各种功能改性剂的体积分数效应; 后者中光伏性能的提高与荧光的淬灭分别源于高比表面积导电 CNTs 对半导体强烈的光生 e^- 转移作用所引发的能带 $e^- - h^+$ 对分离率的升高与复合率的降低, 而光催化性能的提高除了主要取决于该因素外, 还可能与高比表面积 CNTs 导致负载于其上的半导体颗粒的分散性增加(从而对光的感应程度提高)及散布于其上的光生 e^- 的氧化还原反应面积增大有关。

参考文献 References

- [1] Iijima S. *Nature*[J], 1991, 354(6348): 56–58.
- [2] Zhou O, Fleming R M, Murphy D W, *et al.* *Science*[J], 1994, 263(5154): 1744–1748.
- [3] Yi W, Lu L, Zhang D L, *et al.* *Physical Review B*[J], 1999, 59(14): R9015–R9018.
- [4] Sun W, Huang Z, Zhang L, *et al.* *Carbon*[J], 2003, 41(8): 1685

- 1687.
- [5] Eom J Y, Kwon H S. *ACS Applied Materials and Interfaces* [J], 2011, 3(4): 1015-1021.
- [6] Chae H G, Kumar S. *Science* [J], 2008, 319(5865): 908-909.
- [7] Barros E B, Jorio A, Samsonidze G G, et al. *Physics Reports* [J], 2006, 431(6): 261-302.
- [8] Ajayan P M, Tour J M. *Nature* [J], 2007, 447(7148): 1066-1068.
- [9] Xu Y, Zhang D, Cai J, et al. *Journal of Materials Science and Technology* [J], 2012, 28(1): 34-40.
- [10] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2000, 76(20): 2868-2870.
- [11] Wu Hongbo(吴洪波), Luo Shan(罗 珊), Qin Donghong(覃冬荪). *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2014, 42(5): 216-218.
- [12] Yu J, Grossiord N, Koning C E, et al. *Carbon* [J], 2007, 45(3): 618-623.
- [13] Wu Junqing(吴俊青), Yu Kejing(俞科静), Qian Kun(钱 坤), et al. *Engineering Plastics Application*(工程塑料应用)[J], 2015, 43(6): 11-15.
- [14] Chen Xiaohua(陈小华), Chen Chuansheng(陈传盛), Sun Lei(孙磊), et al. *Journal of Hunan University*(湖南大学学报)[J], 2004, 31(5): 18-21.
- [15] Pierard N, Fonseca A, Konya Z, et al. *Chemical Physics Letters* [J], 2001, 335(1-2): 1-8.
- [16] Yao Yunjin(姚运金), Zhang Suping(张素平), Yan Yongjie(颜涌捷). *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2006, 6(5): 832-840.
- [17] Huang Minfu(黄民富), Wei Jiaqi(魏嘉麒), Zeng Xiaoshu(曾效舒), et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(22): 35-38.
- [18] Basariya M R, Srivastava V C, Mukhopadhyay N K. *Materials and Design* [J], 2014, 64(9): 542-549.
- [19] Soares O S G P, Rocha R P, Gonçalves A G, et al. *Carbon* [J], 2015, 91(1): 114-121.
- [20] Soares O S G P, Gonçalves A G, Delgado J J, et al. *Catalysis Today* [J], 2015, 249(1): 199-203.
- [21] Soares O S G P, Rocha R P, Gonçalves A G, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2016, 192(5): 296-303.
- [22] Chen Beiming(陈北明), Yang De'an(杨德安). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(F05): 99-101.
- [23] Wang Baomin(王宝民), Han Yu(韩 瑜), Song Kai(宋 凯). *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 26(4): 23-25.
- [24] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. *Nature* [J], 1994, 372(6502): 159-162.
- [25] Liu Zongjian(刘宗建), Zhang Renyuan(张仁元), Mao Lingbo(毛凌波), et al. *Materials Research and Application*(材料研究及应用)[J], 2009, 3(4): 243-247.
- [26] Wang Dong(王 栋), Tian Hui(田 辉), Li Jianwei(李建伟). *Sci-Tech Information Development and Economy*(科技情报开发与经济)[J], 2009, 19(29): 141-142.
- [27] Bandyopadhyaya R, Nativ-Roth E, Regev O, et al. *Nano Letters* [J], 2002, 2(1): 25-28.
- [28] Koh B, Park J B, Hou X, et al. *Journal of Physical Chemistry B* [J], 2011, 115(11): 2627-2633.
- [29] Zhou Xiaoping(周小平), Yu Lamei(余腊妹), Guo Qiaohui(郭乔辉), et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2009, 37(6): 61-62.
- [30] Li Hongsheng(李洪胜), Feng Qingping(冯青平), Gao Yanfang(高彦芳), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报)[J], 2006, 1(4): 588-592.
- [31] Ma C, Zhang W, Zhu Y, et al. *Carbon* [J], 2008, 46(4): 706-710.
- [32] Gong X, Liu J, Baskaran S, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2000, 12(4): 1049-1052.
- [33] Cao Suzhi(曹素芝), Sun Xiaogang(孙晓刚), Li Jing(李 静), et al. *Plastics*(塑料)[J], 2008, 37(3): 42-44.
- [34] Moore V C, Strano M S, Haroz E H, et al. *Nano Letters* [J], 2003, 3(2): 1379-1382.
- [35] Yao Wu(姚 武), Chen Lei(陈 雷), Liu Xiaoyan(刘小艳). *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(5): 47-50.
- [36] Rastogi R, Kaushal R, Tripathi S K, et al. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2008, 328(2): 421-428.
- [37] Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences(中国科学院成都有机化学有限公司). 碳纳米管分散剂介绍和TNWDIS使用建议[EB/OL]. (2012-07-09)[2017-04-25]. <http://www.timesnano.com/show.php?prt=6,70&id=176>.
- [38] Bystrzejewski M, Huczko A, Lange H, et al. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2010, 345(2): 138-142.
- [39] Pang J, Xu G, Yuan S, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [J], 2009, 350(1): 101-108.
- [40] Luo Jianlin(罗健林), Duan Zhongdong(段忠东). *Fine Chemicals*(精细化工)[J], 2008, 25(8): 733-738.
- [41] Baykal B, Ibrahimova V, Er G, et al. *Chemical Communications* [J], 2010, (46): 6762-6764.
- [42] Ham H T, Choi Y S, Chung I J. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2005, 286(1): 216-223.
- [43] Zhu L, Meng Z, Cho K, et al. *New Carbon Materials* [J], 2012, 27(3): 166-174.
- [44] Chen L, Zhu J, Li Q, et al. *European Polymer Journal* [J], 2007, 43(11): 4593-4601.
- [45] Wang J, Liu G, Jan M R, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2003, 5(12): 1000-1004.
- [46] Kuljanin-Jakovljević J, Stojanović Z, Nedeljković J M. *Journal of Materials Science* [J], 2006, 41(15): 5014-5016.
- [47] Zhu H, Yao J, Jiang R, et al. *Ceramics International* [J], 2014, 40(2): 3769-3777.
- [48] Tang L, Zhu Y, Yang X, et al. *Biosensors and Bioelectronics* [J], 2008, 24(2): 319-323.
- [49] Bera S, Mondal S P, Naskar D, et al. *Organic Electronics* [J], 2014, 15(8): 1767-1772.
- [50] Wang X, Lu M, Cao W, et al. *Fabrication, Materials Letters* [J], 2014, 125(15): 107-110.
- [51] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. *Science* [J], 1994, 265(5176): 1212-1214.
- [52] Li Dongze(李东泽), Lu Xiuping(卢秀萍), Hu Jingwen(胡静雯), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(11): 11051-11055.

- [53] Tripathi G, Tripathi B, Vijay Y K, *et al.* *International Journal of Chemical Sciences*[J], 2011, 9(4): 1725–1730.
- [54] Tang B Z, Xu H. *Macromolecules*[J], 1999, 32(8): 2569–2576.
- [55] Zhang Zengfu(张增富), Luo Guohua(罗国华), Fan Zhuangjun(范壮军), *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2006, 22(3): 296–300.
- [56] Dang Z, Zheng M, Zha J. *Small*[J], 2016, 12(13): 1688–1701.
- [57] Zhao Donglin(赵东林), Zeng Xianwei(曾宪伟), Shen Zengmin(沈曾民). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2005, 54(8): 3878–3883.
- [58] Pan W, He M, Bu X, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28(12): 8601–8610.
- [59] Yang R B, Reddy P M, Chang C J, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 285(1): 497–507.
- [60] Chen Y, Lin B, Zhang X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(34): 14118–14126.
- [61] Pan Teng(潘 腾), Zhu Wei(朱 伟), Yan Chunze(闫春泽), *et al.* *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 2016, 32(3): 178–183.
- [62] Yang Liquan(杨立群), Yang Dan(杨 丹), Meng Shu(孟 舒), *et al.* *Contemporary Medicine*(当代医学)[J], 2009, 15(33): 16–18.
- [63] Zhang Wenfeng(张文锋), Zeng Baoqing(曾葆青), Zhao Yanheng(赵艳珩), *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2006, 37(7): 1118–1120.
- [64] Li J, Ma P C, Chow W S, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2007, 17(16): 3207–3215.
- [65] Li J, Song Z, Gao L, *et al.* *Polymer Bulletin*[J], 2016, 73(8): 2121–2128.
- [66] Huang Daqing(黄大庆), Ding Heyan(丁鹤雁), Liu Junneng(刘俊能). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2003, 34(2): 164–167.
- [67] Hu Hualin(胡华林), Peng Zhihua(彭志华), Xie Weiping(谢卫平), *et al.* *Journal of Southwest University for Nationalities*(西南民族大学学报)[J], 2017, 43(1): 82–88.
- [68] Li Y, Yu F, He W, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 132(1): 41234(1–8).
- [69] Zeng C, Hossieny N, Zhang C, *et al.* *Polymer*[J], 2010, 51(3): 655–664.
- [70] Jia Zhijie(贾志杰), Wang Zhengyuan(王正元), Xu Cailu(徐才录). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 1998, 13(6): 22–26.
- [71] Shen Zengmin(沈曾民), Yang Ziqin(杨子芹), Zhao Donglin(赵东林), *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2003, 20(2): 25–28.
- [72] Zanolto A, Luyt A S, Spinella A, *et al.* *European Polymer Journal*[J], 2013, 49(1): 61–69.
- [73] Fan Lingyun(范凌云), Shen Xiaodong(沈晓冬), Cui Sheng(崔升), *et al.* *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2006, 25(4): 24–26.
- [74] Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 1998, 10(14): 1091–1093.
- [75] Sun X, Wei Y, Li J, *et al.* *Science China Materials*[J], 2017, 60(2): 159–166.
- [76] Park I S, Kim K J, Nam J D, *et al.* *Polymer Engineering and Science*[J], 2007, 47(9): 1396–1405.
- [77] Feng Wei(封 伟), Yi Wenhui(易文辉), Xu Youlong(徐友龙), *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2003, 52(5): 1272–1277.
- [78] Wang X, Wang X, Zou W. *Journal of the Chinese Ceramic Society*[J], 2016, 44(1): 71–74.
- [79] Liu Y, Gao L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 91(2–3): 365–369.
- [80] Liu Meiyang(刘美英), Bai Dan(白 丹), Xu Zhiling(许志玲), *et al.* *Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J], 2011, 23(6): 735–738.
- [81] Li C, Tang Y, Yao K, *et al.* *Carbon*[J], 2006, 44(10): 2021–2026.
- [82] Cao J, Sun J, Hong J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2004, 16(1): 84–87.
- [83] Zhao Y, Liu H, Wang F, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2009, 182(4): 875–880.
- [84] Baviskar P, Chavan P, Kalyankar N, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(19): 7536–7539.
- [85] Wei X, Song X, Xu J, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 92(1): 159–163.
- [86] Nandakumar P, Vijayan C, Dhanalakshmi K, *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2001, 83(1–3): 61–65.
- [87] Zheng Lisi(郑立思), Feng Miao(冯 苗), Zhan Hongbing(詹红兵). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2012, 28(1): 208–212.
- [88] Wang X W, Liu G, Chen Z G, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2009, 11(6): 1174–1178.
- [89] Pawar A S, Garje S S, Revaprasadu N. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 183(1): 366–374.
- [90] Huang Lei(黄 垒), Peng Feng(彭 峰). *Industrial Catalysis*(工业催化)[J], 2007, 15(3): 5–11.
- [91] Fang S, Sun M, Zhou Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656(25): 771–776.
- [92] Chaudhary D, Khare N, Vankar V D. American Institute of Physics Conference Proceedings[C]. Melville, New York: American Institute of Physics, 2016, 050106(1–3).
- [93] Huang B, Yang Y, Chen X, *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2010, 11(9): 844–847.
- [94] Huang Q, Gao L. *Nanotechnology*[J], 2004, 15(12): 1855–1860.
- [95] Wang Li(王 丽), Wang Jian(王 剑), Zhao Jianghong(赵江红), *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 24(16): 177–179.
- [96] Peng T, Zeng P, Ke D, *et al.* *Energy and Fuels*[J], 2011, 25(5): 2203–2210.
- [97] Zhang H, Liu Z, Ma C, *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2002, 96(3): 289–295.
- [98] Jin Yulong(金宇龙), Dong Shengkui(董胜奎). *Materials Review*(材料导报)[J], 2015, 29(26): 19–22.
- [99] Lu M, Wang X, Cao W, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(6): 1–7.

(编辑 吴 锐 惠 琼)