

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.004

聚苯胺复合材料及电化学特性研究进展

张红艳¹, 黄 惠¹, 付仁春¹, 郭忠诚²

(1 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2 昆明理工恒达科技有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 聚苯胺有诸多优点, 如良好的导电性和环境稳定性, 但其缺点是机械加工性能差, 限制了它的应用与推广。复合改性技术是聚苯胺优化其性能克服其缺点的有效途径。结合导电聚苯胺与有机、无机材料复合的研究进展, 综述了聚苯胺复合材料的制备方法, 并针对各种聚苯胺复合材料的电化学性能进行了介绍。

关键词: 聚苯胺; 复合材料; 电化学特性

中图分类号: TB333.2

文献标识码: A

Research Progress on Polyaniline Composite and Its Electrochemical Properties

ZHANG Hong-yan¹, HUANG Hui¹, FU Ren-chun¹, GUO Zhong-cheng²

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China; 2. Kunming Hendera Science and Technology Co. Ltd, Kunming, Yunnan 650106, China)

Abstract: Polyaniline has many advantages, such as good conductivity and environmental stability, but the difficulties in mechanical modification restrict its application and popularization in many areas. Composite modification technology, such as change the composition, can effectively optimize the processing properties of Polyaniline. This paper describes the progress on synthesis of polyaniline with organic or inorganic composite materials. And also the preparing methods of polyaniline composites were summarized, what's more, the electrochemical performance of polyaniline composites were introduced.

Keywords: polyaniline; composites; electrochemical properties

引 言

聚苯胺(PANI)是一种高共轭电子结构的导电高分子(导电性可以改变),具有特殊掺杂机制,经掺杂后聚苯胺复合材料集合了基材和聚苯胺的优异性能,而且有足够的机械强度,甚至可以代替某

些金属。聚苯胺原料具有廉价易得、合成简便、耐高温及环境稳定性好等优点,是最有工业化应用前景的导电高分子材料,也是当今科学研究的热点之一^[1-2]。但聚苯胺后期的加工成型难度大,限制了其实际应用的范围与推广,复合改性技术可有效改善它的加工性能,进而不断拓宽导电聚苯胺的应用

收稿日期: 2013-08-01

修回日期: 2013-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助(50974065 和 51004057); 云南省自然科学基金和云南省自然科学基金重点项目(2011FZ031)

领域。王彦鹏等^[3]采用溶胶-凝胶法和乳液聚合法制得具有核-壳结构的 PANI/CeO₂ 纳米复合材料。研究显示,该材料是 CeO₂ 为核, PANI 为壳包覆在 CeO₂ 纳米粒子的表面,且 PANI/CeO₂ 材料的热稳定性明显高于纯聚苯胺。Mohammad 等^[4]采用反相乳液聚合法制得 PANI/TiO₂ 复合材料,研究该复合材料显示,它的直径在 50 ~ 200 nm 范围内,和纯聚苯胺相比电导率稍有减小,但是热稳定性确有大的提高。基于国内外的研究报道,本文综述了近年来聚苯胺/无机、聚苯胺/聚合物复合材料的制备方法和电化学性能,并介绍了聚苯胺应用的进展情况。

1 聚苯胺复合材料制备方法

1.1 电化学聚合法

电化学聚合是用电位差作为反应驱动力,推动反应聚合,直接在电极表面形成导电聚合膜。电化学聚合法主要有恒电压聚合、循环伏安聚合和恒电流聚合等。姚素薇等^[5]通过双脉冲电位沉积的方法制备 PANI/Ni 复合材料电极,该电极在模拟氯碱工业的电解液中析氢性能。研究显示,在 0.1 A/cm² 电流密度下,复合电极析氢电位比 Ni 电极降低 350 mV,并且复合电极性能较稳定,可用于氯碱工业活性阴极。王宏智等^[6]用电化学法制备了石墨烯/聚苯胺复合材料。研究显示,该材料在电流密度为 500 mA/g 和 1000 mA/g 时,比电容分别为 352 F/g 和 315 F/g,经过 1000 次充放电后容量保持率只降低了 10%,明显大于聚苯胺的比电容。

1.2 共聚法

共聚通常采用化学共聚的方法,制得同时具有聚苯胺和聚合物性能的复合材料。Oyama^[7]将聚苯胺和聚有机二硫化物共聚的复合材料作为电池正极材料,可作为 Li⁺ 储存器,具有很高比容量。Yamaguchi 等^[8]将苯胺与环氧乙烷共聚,得到力学和导电性能俱佳的复合膜。

1.3 表面吸附聚合法

表面吸附聚合是以绝缘聚合物为基材,在其上吸附可形成导电聚合物的单体,并使之能够在基材上聚合,进而获得导电复合材料。Gregory^[9]用表面吸附聚合对尼龙 6、尼龙 66 和涤纶纤维或纺织品进行实验研究,使苯胺单体在纤维基表面氧化聚合,这样聚苯胺可均匀地沉积在纤维表面,形成良好而

致密的膜。研究显示,复合聚苯胺后的纤维强度变化不大。以低密度聚乙烯粉末为基材复合聚苯胺后,对该复合粉末热压加工后,可得 1 mm 左右的复合薄膜,该膜电导率可达 4.1 S/m,拉伸强度为 12 MPa。

2 聚苯胺复合材料的电化学性能

2.1 聚苯胺/氧化物复合材料

近些年来研究者们热衷于导电高分子材料的研究,特别是导电高分子与无机粒子复合更是引起关注,其中聚苯胺/无机氧化物复合材料研究取得了相当可观的成果。Ballav^[10]在钒酸铵和硫酸氧化体系中,分别制备聚吡咯/三氧化钨和聚苯胺/三氧化钨复合材料。研究显示,聚吡咯/三氧化钨和聚苯胺/三氧化钨复合材料的电导率分别为 0.1 和 1.0 S/m,表明聚苯胺/三氧化钨导电性显著优于聚吡咯/三氧化钨。王文军等^[11]对 MnO₂-PANI、过硫酸铵(APS)-阳极泥-PANI、APS-PANI 三种复合材料的电化学性能进行了研究。研究显示,不同氧化剂合成 PANI 的稳定性、氧化还原性和导电性都呈现 MnO₂ > APS-阳极泥 > APS,说明氧化剂的选用对 PANI 电催化活性影响较大,其中 MnO₂ 是一种较为理想的氧化剂。李发闯^[12]在对 PANI/Co₃O₄ 复合材料的研究中表明,Co₃O₄ 的加入可以提高 PANI/Co₃O₄ 复合材料导电性,其中 PANI/Co₃O₄ (5%) 电导率最高为 4.56 S/cm;同时加入适量 Co₃O₄ 能够提高 PANI 在硫酸铜电解液中的催化活性,随着 Co₃O₄ 质量分数的增多,材料耐蚀性明显提高。Abaci 等^[13]研究在硫酸溶液体系中的 PANI/TiO₂ 复合材料电化学性能和光谱性能。研究显示,在酸性环境中制备的复合材料电化学性能比在中性环境中制备电催化活性要好;复合材料的阻抗随苯胺含量增加而增加,但随 pH 增大而逐渐减小;导电性随 pH 增大逐渐增强。

Elzanowska^[14]先在 Ir 表面氧化制备 IrO_x 膜,后在其孔隙中电沉积 PANI,成功的制备了 PANI/IrO_x 复合薄膜。研究显示,该复合膜具有高的电荷密度和电荷转移速度快。Huang 等^[15]在对 PANI/ZrO₂ 复合材料的研究显示,随着 ZrO₂ 质量分数的增加电导率随之增加,但是当质量分数超过 15% 后,电导

率反而减小,说明适当 ZrO_2 加入可提高 PANI/ ZrO_2 复合材料导电性。Zou 等^[16] 采用循环伏安法,在苯胺和氧化钨溶液中电沉积合成 PANI/ WO_3 复合材料。研究显示,该复合材料在 $-0.5 \sim 0.7 \text{ V}$ 范围内电容性能较好;在 0.128 A/dm^2 电流密度下,比电容 168 F/g ,能量密度 33.6 Wh/kg 和 PANI (17.6 Wh/kg) 相比提高了 91%;在模拟电容器中, 53 Wh/kg 功率下, 1.2 V 的电压范围内,用 PANI 和 PANI/ WO_3 分别作为阳极和阴极,得其比电容 48.6 F/g ,能量密度 9.72 Wh/kg ,其中能量密度是 PANI 膜的两倍左右。

2.2 聚苯胺/金属复合材料

金属纳米材料具有尺寸小、表面效应好等物理化学性能。金属间的化合又以其种类繁多,具有较大的理论容量,可避免由于氧造成的不可逆氧化,使得它们与聚苯胺的复合膜在电池材料方面的应用受到关注。在聚合物/金属膜修饰电极中,聚合物膜通常是作为助催化剂,聚合物通过与主催化剂(即金属微粒)相互作用,来改变它们的电子性质、结构和分散度等。

张君燕等^[17]通过原位聚合法制备 PANI/Ni 复合材料并对其研究。结果显示,当 $m(\text{Ni}) : m(\text{PANI})$ 为 0.25 时,复合材料的导电性和屏蔽性能最好,电导率达 92.575 S/cm ,在所测频率内屏蔽效能达 70 dB 多,且 60% 左右是吸收损耗的。Cai 等^[18]通过化学法合成 PANI/Si 复合材料。研究显示, PANI/Si 复合材料和纳米 Si 相比,循环稳定性有明显的提高,这可能是由于纳米 Si 的低团聚性、巢穴状结构聚苯胺的高电子传导性和体积缓冲效应所致。Olad 等^[19]采用化学聚合(聚苯胺的制备)和溶液混合(PANI/Zn 的制备)法制备了 PANI/Zn(锌的平均粒径为 $60 \mu\text{m}$)膜和 PANI/Zn(锌的平均粒径为 35 nm)纳米膜,并研究了 Zn 含量与它们的电导率和防腐性能之间的关系。研究显示, Zn 含量与 PANI/Zn 膜和 PANI/Zn 纳米膜的电导率和防腐性都成正比的关系,但 PANI/Zn 纳米膜的电化学性能和防腐性能都比普通的 PANI/Zn 膜好。宁晓辉等^[20]采用脉冲电流法,在一定条件下电解合成纳米纤维结构聚苯胺膜,该膜有较大的比表面积和较好的电荷传递能力。用这种纳米纤维结构聚苯胺作为载体,负载 Pt-Ru 催化剂,制得纳米纤维聚苯胺/

Pt-Ru 复合电极,研究该电极对甲醇电催化氧化性能。实验结果显示,1) 纳米纤维 PANI/Pt-Ru 复合电极在甲醇中的电催化活性优于相同条件下制备的纳米纤维 PANI/Pt 复合电极;2) 纳米纤维 PANI/Pt-Ru 复合电极具有较好的长期工作能力,在直接甲醇燃料电池中具有极大的应用价值。

2.3 聚苯胺/碳化合物复合材料

碳化合物具有硬度高、密度低、化学稳定性好、膨胀系数低和与金属具有相似的表面电子结构等优点,近年来它的合成和应用引起人们关注。

黄惠等^[21]通过在合成 PANI 过程中加入 WC,使苯胺单体的聚合在 WC 的表面受限生长,形成了以 WC 为核 PANI 为壳的核-壳复合材料, PANI/WC 复合材料可望作为电极材料。研究显示, PANI/WC 中氮原子的质子化程度明显高于 PANI 中氮原子的质子化程度,说明 WC 颗粒的加入,能提高聚苯胺掺杂程度,使 PANI 分子链规整排布,有利于电子在分子链上和链间传输,从而提高电导率^[22]。李具康^[23]对 PANI/ B_4C 复合材料进行研究。结果显示,与掺杂态 PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5$ -磺基水杨酸(SSA)相比, PANI/ B_4C 复合材料电导率由 25.69 S/cm 提高到 35.63 S/cm ,复合材料热稳定性也大幅提高。

2.4 聚苯胺/碳复合材料

碳材料具有环境和化学稳定性高、导电性好等优点,在电子器件、催化载体和储氢材料等领域具有很大应用潜力,近年来它的合成和应用引起研究者的极大兴趣。Ghanbari 等^[24]采用电化学法合成聚苯胺/石墨(G)膜,该膜在 Zn-PANI/G 二次电池中用作活性阴极,电池在 6 A/m^2 的恒电流下充放电。研究显示, Zn-PANI/G 放电容量最大可达 142.4 Ah/kg ,经 200 次的充放电后,其库仑效率为 97% ~ 100%,它的中点电压和比能量则分别为 1.14 V 和 162.3 Wh/kg 。Yan 等^[25]通过原位聚合的方法合成聚苯胺/纳米石墨片/碳纳米管复合材料(PANI/GNS/CNT),该复合材料在 6 mol/L KOH 溶液中的比电容为 1035 F/g ,较 PANI/GNS 复合材料的比电容(1046 F/g)略小,而较纯 PANI 和 PANI/CNT 复合材料的比电容(115 F/g 和 780 F/g)要高;在掺杂和脱掺杂的过程中, CNT 可使电极保持高的

导电性,还可提高电极的机械强度,因此少量 CNT (1%) 的加入,可明显地提高 PANI/GNS/CNT 复合材料的循环稳定性。在循环 1000 次的情况下, PANI/GNS/CNT 复合材料的电容量降低 6%,而 PANI/GNS 和 PANI/CNT 则分别降低 52% 和 67%。房晶瑞等^[26]采用循环伏安法合成聚苯胺/活性炭(AC)复合电极。研究显示,该电极在酸性溶液中的电容性较好,比电容达 545 F/g,和 AC 电极相比提高 78%。晁单明等^[27]采用原位化学氧化法合成 PANI/CNT 复合材料,电导率达 2.5 S/cm,且电导率与纳米管量成正比。

2.5 聚苯胺/聚合物复合材料

不少研究表明,以聚苯胺为载体,将具有催化活性的聚合物掺杂其中,可增大膜导电性,并且还可以调制聚合物的氧化还原点位窗口,提高其催化活性及催化选择性。将具有催化活性的聚合物与聚苯胺共聚,聚合物与聚苯胺分子链键合,不仅可提高膜导电性和催化活性,还可保持自身的氧化还原活性、改变产物的活性电位范围和实现选择性催化等特点。王孝华^[28]采用共聚法制备了聚苯胺/聚乙烯醇复合材料。研究显示,该复合材料的电导率达 13.2 S/cm,最大拉伸强度是 60.8 MPa。李瑞琦等^[29]采用原位聚合法制得聚苯胺/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料。研究显示,该物质的电导率达 0.012 S/cm,热稳定性明显高于聚苯胺。温时宝等^[30]采用原位聚合法制备聚苯胺/聚酰亚胺/聚苯胺三层复合膜。研究显示,该复合膜的外观优异,且电导率达 100 S/cm,在有机电子器件领域有颇大的应用前景。陈贻焯等^[31]在液体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和聚丁二烯(LPB)溶液中聚合苯胺,得到 SBS/LPB/PAN 的导电复合橡胶,其电导率达 8.5 S/m。1987 年 Bridgestone 公司和 Seiko 电器公司合作研发了导电聚合物锂电池,表面吸附法制备的 Li/LiClO₄-PC/PANI(锂/氯酸锂-丙烯碳酸酯/聚苯胺)电池能量密度可达到 0.379 Wh/g,并作为商品投放市场。Tsutsumi 等^[32]将聚苯胺-聚[苯乙烯磺酸-甲氧基-低聚(乙二醇)酯](PANI/PSSA-co-MOEGA)复合材料作为负极材料比只用聚苯胺膜表现出更好的可循环性。

总之聚苯胺无论与聚合物、金属粉末、无机氧化物、碳材料还是无机盐复合,都使聚苯胺能够工业化的最有效的方法。通过选择不同的、适合的物质与聚苯胺复合后制备材料,得到的这种新型材料综合了基材的独特性能和聚苯胺的导电性能。聚苯胺通过复合,可简化其产品后处理工序,减少资源消耗,进而降低生产成本,同时也可减少环境的污染。现如今已有部分功能性聚苯胺复合材料商业化,且呈现出美好的前景。

3 展望

近几十年来,有关导电高聚物-聚苯胺的基础研究和应用研究取得了一些重要成果。但目前还尚未实现大规模市场化,事实上实现这一过程是一个相当复杂的过程。由于它的可加工性、环境稳定性都不是很好,还有较难合成结构均一的聚苯胺复合材料等缺点,更是限制它的使用范围。但是如今随着经济的快速发展,实验条件的改善,国内外大批的科学家依据聚苯胺的诸多优异性能(如好的导电性、可逆的氧化还原性、催化性能及质子交换性质等,而其中最重要的要属它的导电性和电化学性能)通过大量的实验,采用各种物理化学方法对聚苯胺进行性能的研究与复合改性,并取得了极大成就。如当今除对聚苯胺抗静电作用、电磁波屏蔽作用和好的电容性能等性质的应用外,还针对发光二极管的光电性质和防腐涂层的氧化还原性质等领域也相对的展开了研究与应用,这更是将聚苯胺推向商业化生产的有效动力。还有聚苯胺自身优良的光学、电化学性能,可使它在今后的高科技应用领域中(比如分子电路、光电池、发光二极管、电子膜和光控开关等)取得更广阔和优越的商业市场。

参考文献

- [1] Armes S P, Miller J F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate [J]. Synthetic Metals, 1988, 22(4): 385-393.
- [2] 黄维垣, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 204-207.
- [3] 王彦鹏, 赵红晓, 任莉君, 等. CeO₂/聚苯胺纳米复合材料的合成与表征 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(3):

- 37-39.
- [4] Karim M R ,Lim K T ,Lee M S ,et al. Sulfonated polyaniline-titanium dioxide nanocomposites synthesized by one-pot UV-curable polymerization method[J]. *Synthetic Metals* 2009 ,159(3-4) : 209-213.
- [5] 姚素薇,刘春松,张卫国,等. 双脉冲电沉积制备 Ni-聚苯胺复合电极及其析氢性能的研究[J]. *电镀与涂饰*, 2006 ,25(2) : 1-4.
- [6] 王宏智,高翠侠,张鹏,等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2013 ,29(1) : 117-122.
- [7] Oyama N ,Hatozaki O. New composite cathodes for lithium rechargeable batteries[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2000 ,349(1) : 329-334.
- [8] Yamaguchi I ,Yasuda T ,Yamamoto T. Ring-opening graft copolymerization of epoxide with polyaniline: Chemical properties and lithium ionic conductivity of the copolymer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2001 ,39(18) : 3137-3142.
- [9] Gregory R V ,Kimbrell W C ,Kuhn H H. Electrically conductive non-metallic textile coatings[J]. *Journal of Industrial Textiles* ,1991 ,20(3) : 167-175.
- [10] Ballav N ,Biswas M. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃ [J]. *Materials Letters* , 2006 ,60(4) : 514-517.
- [11] 王文军. 电积锌阳极泥氧化合成聚苯胺的性质研究[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士论文, 2012: 12.
- [12] 李发闯. 电积铜用聚苯胺/四氧化三钴复合阳极的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士论文, 2011: 11.
- [13] Abaci S ,Nessark B ,Boukherroub R ,et al. Electrosynthesis and analysis of the electrochemical properties of a composite material: Polyaniline + titanium oxide [J]. *Thin Solid Films* 2011 ,519(11) : 3596-3602.
- [14] Elzanowska H ,Miasek E ,Birss V I. Electrochemical formation of Ir oxide/polyaniline composite films[J]. *Electrochimica Acta* 2008 ,53(6) : 2706-2715.
- [15] H Huang , Guo Z C ,Zhu W ,et al. Preparation and characterization of conductive polyaniline/zirconia nanoparticles composites[J]. *Advanced Material Research* 2011 , 221: 302-307.
- [16] B Zou X ,Liang Y ,Liu X X ,et al. Electrodeposition and pseudocapacitive properties of tungsten oxide/polyaniline composite[J]. *Journal of Power Sources* 2011 ,196(10) : 4842-4848.
- [17] 张君燕,晋传贵,许智超. 镍/聚苯胺复合材料的制备及其性质[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2013 ,30(1) : 38-41.
- [18] Cai J J ,Zuo P J ,Cheng X Q ,et al. Nano-silicon/polyaniline composite for lithium storage [J]. *Electrochemistry Communications* 2010 ,12(11) : 1572-1575.
- [19] Olad A ,Barati M ,Shirmohammadi H. Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: Investigation of zinc particle size and distribution effect[J]. *Progress in Organic Coatings* 2011 ,72(4) : 599-604.
- [20] 宁晓辉. 聚苯胺基金属纳米复合材料的电化学制备与应用研究[D]. 湖南: 湖南大学硕士论文, 2006: 11.
- [21] 黄惠,徐金泉,郭忠诚. 聚苯胺/碳化钨导电复合材料的合成[J]. *功能高分子学报* 2009 ,3(2) : 22.
- [22] 苏碧桃,敏世雄,余世雄,等. 导电聚苯胺纳米管的界面合成[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2006 ,42(14) : 67-72.
- [23] 李具康. 锌电积用聚苯胺/碳化硼阳极材料制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士论文, 2011: 3.
- [24] Ghanbari K ,Mousav M F ,Shamsipur M ,et al. Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery [J]. *Journal of Power Sources* 2007 ,170(2) : 513-519.
- [25] Jun Yan ,Tong Wei ,Zhuangjun Fan ,et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources* 2010 ,195(9) : 3041-3045.
- [26] 房晶瑞,王玮,鲍玉胜,等. 聚苯胺修饰活性炭电极电化学性能[J]. *功能材料* 2007 ,38(4) : 1312-1315.
- [27] 晁单明,陈靖禹,卢晓峰,等. 高分子量聚苯胺/碳纳米管复合材料的合成与表征[J]. *高等学校化学学报* 2005 ,26(11) : 2176-2178.
- [28] 王孝华. 聚苯胺-聚乙烯醇复合膜的制备及其力学性能[J]. *石油化工* 2009 ,38(11) : 1235-1238.
- [29] 李瑞琦,张密林. 原位化学氧化聚合制备 PANI/PMMA 导电复合膜[J]. *塑料工业* 2009 ,37(10) : 16-18.
- [30] 温时宝,张如根,孙雷丽,等. 原位聚合沉积制备聚苯胺/聚酰亚胺/聚苯胺复合膜[J]. *塑料*, 2009 ,39(6) : 47.
- [31] 陈贻焱,尹五生,张书香,等. SBS/LPB/PAn 导电橡胶复合物[J]. *高分子材料科学与工程* 2000 ,16(1) : 77-79.
- [32] Tsutumi H ,Fukuzawa S ,Ishikawa M ,et al. Polyaniline-poly [p-styrene sulfonic acid-co-methoxy-oligo (ethylene glycol) acrylate] composite electrode for all-solid-state rechargeable lithium battery [J]. *Journal of Electrochemical Society* ,1995 ,142(9) : 168-170.