

导电聚苯胺基 复合阳极材料的制备

DAODIAN JUBEN'AN JI
FUHE YANGJI CAILIAO DE ZHIBEI

黄惠 郭忠诚 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

导电聚苯胺基 复合阳极材料的制备

黄惠 郭忠诚 著

北 京

冶金工业出版社

2016

内 容 提 要

本书系统地介绍了导电聚苯胺基复合阳极材料的制备方法、表征、性能以及相关基础理论,并重点介绍了导电聚苯胺基复合阳极材料在溶液体系中的电化学特征。全书共分为5章,包括绪论、聚苯胺/无机复合材料的制备技术、聚苯胺/无机复合阳极的制备工艺及电化学性能、聚噻吩及聚苯胺复合材料的制备技术和碳纤维/聚苯胺/ CeO_2 /WC复合材料的制备技术。

本书可供化工、材料和湿法冶金领域从事科研、生产及产品开发技术人员参考,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚苯胺基复合阳极材料的制备/黄惠,郭忠诚
著.—北京:冶金工业出版社,2016.1

ISBN 978-7-5024-7105-7

I. ①导… II. ①黄… ②郭… III. ①导电聚合物—
苯胺—阳极—高分子材料—复合材料—制备 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 314579 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7105-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2016 年 1 月第 1 版,2016 年 1 月第 1 次印刷

148mm×210mm;7.625 印张;223 千字;231 页

32.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

导电聚苯胺具有多重导电态和独特的掺杂机制,这使得聚苯胺具有优异的性能。导电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,都是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。

本书重点介绍了聚苯胺/无机复合材料、聚苯胺/无机复合阳极、聚噻吩及聚苯胺复合材料和碳纤维/聚苯胺/ CeO_2 /WC复合材料的制备方法、表征和性能。第1章介绍了聚苯胺基复合材料的发展现状、制备方法及应用领域。第2章以碳化钨、碳化硼、二氧化钛、四氧化三钴无机固体微粒为对象,分别介绍了聚苯胺/无机复合材料制备技术、聚合机理和性能影响因素。第3章以聚苯胺/碳化钨复合材料为对象,介绍加工过程中各种因素对力学和电性能的影响;同时,也介绍对比了聚苯胺/碳化钨、聚苯胺/碳化硼、聚苯胺/二氧化钛和聚苯胺/四氧化三钴复合阳极的电化学特性。第4章介绍了聚噻吩及聚苯胺复合材料的制备方法、聚合机理和性

能影响。第5章介绍了碳纤维/聚苯胺/ CeO_2 /WC复合材料的制备方法和性能影响。本书是在作者近7年指导研究生的研究成果和作者部分博士论文的基础上,参考国内外大量的文献资料,编写而成的,希望对相关行业的科技工作者有一定的参考价值。

本书第1章、第4章由郭忠诚编写,第2章、第3章和第5章由黄惠编写,全书最后由黄惠统稿。编写过程中参考了一些他人的著作、文章,在此一并向其作者和出版者表示感谢。

导电聚苯胺基复合阳极材料研究发展迅速,由于编者水平有限,书中不妥之处恳请读者和专家批评指正。

作 者
2015年9月

目 录

1 绪论	1
1.1 聚苯胺基复合材料的发展现状	1
1.1.1 聚苯胺/金属复合材料	1
1.1.2 聚苯胺/金属氧化物复合材料	3
1.1.3 聚苯胺/碳基复合材料	5
1.1.4 聚苯胺/聚合物复合材料	6
1.1.5 其他聚苯胺复合材料	7
1.2 聚苯胺基复合材料的制备方法	8
1.2.1 原位聚合法	8
1.2.2 溶胶-凝胶法	9
1.2.3 电化学聚合法	10
1.2.4 共混法	11
1.2.5 自组装法	12
1.3 聚苯胺基复合材料的应用	13
1.3.1 电催化材料	13
1.3.2 电极材料	13
1.3.3 磁性材料	14
1.3.4 传感器	15
1.3.5 其他应用	15
参考文献	16
2 聚苯胺/无机复合材料的制备技术	22
2.1 聚苯胺/二氧化钛复合材料的制备技术和性能	23
2.1.1 PANI/TiO ₂ 复合材料制备工艺	23
2.1.2 PANI/TiO ₂ 复合材料的制备工艺研究	24
2.1.3 PANI/TiO ₂ 复合材料的结构及表面形貌	28

2.1.4	PANI/TiO ₂ 稳定性研究	34
2.1.5	PANI/TiO ₂ 复合材料的形成机理	35
2.2	聚苯胺/碳化钨复合材料的制备技术和性能	38
2.2.1	PANI/WC 复合材料的制备工艺	38
2.2.2	PANI/WC 复合材料的制备工艺研究	39
2.2.3	PANI/WC 复合材料的结构及表面形貌	43
2.2.4	PANI/WC 复合材料的稳定性	51
2.2.5	PANI/WC 复合材料的形成机理	52
2.3	聚苯胺/B ₄ C 复合材料的制备技术和性能	54
2.3.1	PANI/B ₄ C 复合材料制备工艺	54
2.3.2	PANI/B ₄ C 复合材料的制备工艺研究	54
2.3.3	PANI/B ₄ C 复合材料的结构及表面形貌	58
2.3.4	PANI/B ₄ C 复合材料的稳定性	63
2.3.5	PANI/B ₄ C 复合材料的形成机理	65
2.4	聚苯胺/Co ₃ O ₄ 复合材料的制备技术和性能	65
2.4.1	PANI/Co ₃ O ₄ 复合材料制备工艺	65
2.4.2	PANI/Co ₃ O ₄ 复合材料的制备工艺研究	66
2.4.3	PANI/Co ₃ O ₄ 复合材料的结构及表面形貌	72
2.4.4	PANI/Co ₃ O ₄ 复合材料的稳定性	74
2.4.5	PANI/Co ₃ O ₄ 复合材料的形成机理	75
	参考文献	76
3	聚苯胺/无机复合阳极的制备工艺及电化学性能	78
3.1	聚苯胺/无机复合阳极的成型工艺	78
3.1.1	制备工艺	79
3.1.2	模压条件	80
3.1.3	成型因素的影响	82
3.2	聚苯胺无机复合阳极的抗氧化性	89
3.2.1	PANI/WC 阳极的抗氧化性实验	89
3.2.2	聚苯胺及无机复合阳极的氧化动力学研究	89
3.3	聚苯胺/无机复合阳极的耐腐蚀性分析	91

3.3.1	硫酸体系	91
3.3.2	盐酸体系	92
3.3.3	氢氧化钠体系	94
3.4	聚苯胺/无机复合材料的电化学性能研究	95
3.4.1	电化学稳定性	95
3.4.2	电化学阻抗谱分析	98
3.4.3	阳极的电阻与频率的关系	108
3.5	聚苯胺/碳化硼复合材料的电化学性能研究	109
3.5.1	PANI/B ₄ C 耐蚀性分析	109
3.5.2	PANI/B ₄ C 复合阳极极化曲线	113
3.5.3	PANI/B ₄ C 复合阳极材料的循环伏安和电化学 稳定性	115
3.5.4	交流阻抗分析	116
3.6	聚苯胺/四氧化三钴复合材料的电化学性能研究	117
3.6.1	PANI/Co ₃ O ₄ 复合阳极耐蚀性分析	117
3.6.2	交流阻抗分析	119
3.6.3	PANI/Co ₃ O ₄ 复合阳极的电化学稳定性	122
3.7	聚苯胺/无机复合材料的电催化活性	123
3.7.1	结构因素对电催化活性的影响	124
3.7.2	能量因素对电催化活性的影响	126
	参考文献	129
4	聚噻吩及聚苯胺复合材料的制备技术	131
4.1	PEDOT 的制备技术	132
4.1.1	复合氧化剂中两组分含量对 PEDOT 性能的影响 ..	134
4.1.2	复合氧化剂用量对 PEDOT 性能的影响	136
4.1.3	乳化剂 CTAB 用量对 PEDOT 性能的影响	137
4.1.4	乳化剂 SDBS 用量对 PEDOT 性能的影响	139
4.1.5	复合乳化剂中两组分含量对 PEDOT 性能的影响 ..	140
4.1.6	单体 EDOT 浓度对 PEDOT 性能的影响	142
4.1.7	复合酸掺杂剂用量对 PEDOT 性能的影响	143

4.1.8	PEDOT 的结构和形貌分析	145
4.2	PEDOT/PANI 复合材料的制备技术	147
4.2.1	单体 An 加入时间对 PEDOT/PANI 性能的影响	147
4.2.2	氧化剂 APS 用量对 PEDOT/PANI 性能的影响	150
4.2.3	复合乳化剂中两组分摩尔比对 PEDOT/PANI 性能的影响	152
4.2.4	复合乳化剂用量对 PEDOT/PANI 性能的影响	154
4.2.5	单体 An 浓度对 PEDOT/PANI 性能的影响	157
4.2.6	复合掺杂剂两组分含量对 PEDOT/PANI 性能的影响	159
4.2.7	复合掺杂剂用量对 PEDOT/PANI 性能的影响	161
4.2.8	PEDOT/PANI 复合材料结构与表观形貌分析	163
4.3	PANI/PEDOT 复合材料的制备技术	165
4.3.1	单体 EDOT 加入时间对 PANI/ PEDOT 性能的影响	165
4.3.2	氧化剂 APS 用量对 PANI/ PEDOT 性能的影响	168
4.3.3	复合乳化剂中两组分含量对 PANI/ PEDOT 性能的影响	170
4.3.4	复合乳化剂用量对 PANI/ PEDOT 性能的影响	172
4.3.5	单体 EDOT 浓度对 PANI/ PEDOT 性能的影响	174
4.3.6	复合掺杂剂用量对 PANI/ PEDOT 性能的影响	176
4.3.7	PANI/PEDOT 复合材料结构与表观形貌分析	178
4.4	聚苯胺复合阳极材料的结构与性能	181
4.4.1	结构分析与形貌分析	182
4.4.2	热稳定性分析	185
4.4.3	电化学特性分析	187
4.4.4	复合材料聚合机理探讨	192
	参考文献	195
5	碳纤维/聚苯胺/CeO ₂ /WC 复合材料的制备技术	197
5.1	杂化型 CeO ₂ /WC 复合材料的制备及性能研究	197

5.1.1	CeO ₂ /WC 复合粉及阳极的制备方法	197
5.1.2	CeO ₂ /WC 复合粉的电化学性能	198
5.1.3	形貌和成分分析	202
5.2	PANI/CeO ₂ /WC 复合材料的制备及性能研究	207
5.2.1	PANI/CeO ₂ /WC 复合材料及阳极的制备	208
5.2.2	CeO ₂ /WC 复合粉与苯胺的配比选择	208
5.2.3	聚合时间的选择	212
5.2.4	聚苯胺基复合材料物相及结构分析	215
5.3	碳纤维/PANI 复合材料的制备及性能研究	217
5.3.1	碳纤维/PANI 复合材料及阳极的制备	217
5.3.2	碳纤维和苯胺投放比选择	218
5.3.3	PVP 浓度选择	222
5.3.4	聚合时间选择	225
	参考文献	228
	附录 主要缩写符号及单位	231

1 绪 论

1.1 聚苯胺基复合材料的发展现状

聚苯胺 (PANI) 分子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特点, 是最有工业化应用前景的导电高分子材料之一。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和推广, 复合改性技术可有效改善聚苯胺的加工性能, 进而不断拓展导电聚苯胺的应用。

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, 都是能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, 且呈现出美好的应用前景。

1.1.1 聚苯胺/金属复合材料

纳米金属材料具有表面效应和小尺寸效应等特殊的物理化学性能, 因此聚苯胺与纳米金属材料的复合得到广泛的关注。Marianna Gniadek^[1]研究了通过两相界面反应制备 PANI/Ag 和 PANI/Au 复合材料, 两相分别为硝酸苯和水, 苯胺单体溶入硝酸苯, Ag^+ 和 Au^{3+} 离子加入水溶液中作为氧化剂。结果表明在复合材料中, Au 和 Ag 微晶的生成明显不同, Au 晶体的平均粒径为 20 ~ 25nm, 而 Ag 的平均粒径较大。Cai Jiejian^[2]采用化学合成法制备 Si/PANI 复合材料,

其中 PANI 为巢状结构, Si 为纳米级。结果显示与纳米 Si 相比, Si/PANI 复合材料的循环稳定性有很大的提高, 其原因为巢状结构 PANI 的体积缓冲效应、高的电子传导性和纳米 Si 的低团聚性。John M. Kinyanjui^[3] 分别采用化学氧化和电化学方法合成出 PANI/Pt 复合材料, 表明金属粒子直接影响聚合物的质子酸掺杂和氧化状态, 其中电化学方法更宜控制 Pt 粒子的尺寸。

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等, 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、分散度等。

张君燕等^[4]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 Ni 与 PANI 的质量比为 0.25 时, 复合材料的导电性和屏蔽性能最好, 电导率达 92.575S/cm, 在所测频率内屏蔽效能达 70 多分贝, 且 60% 左右是吸收损耗的。向军^[5]通过乳液聚合法制备出纳米硅表面包覆聚合物 PANI 的 Si/PANI 复合物作为锂离子电池的负极材料, 研究显示复合负极材料制备过程中硅/苯胺质量比为 1:2, 负电极片制备过程中复合负极材料/导电剂(Super p)/黏结剂(羧甲基纤维素钠, CMC)的比例为 85:5:10 且采用 pH=3 的柠檬酸/氢氧化钾缓冲液作为调浆溶剂时, 所制备复合负极材料表现出高的比容量和良好的循环性能, 经 20 次循环后可逆容量仍为 1013mA·h/g。同时硅纳米颗粒外包覆的碳薄层, 可有效防止纳米硅活性体团聚和缓解硅在循环过程中的体积效应, 进一步提高复合材料的循环稳定性。Olad^[6]等采用化学聚合(聚苯胺的制备)和溶液混合(PANI/Zn 的制备)法制备了 PANI/Zn(锌, 锌的平均粒径为 60 μ m)膜和 PANI/Zn(锌的平均粒径为 35nm)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要比普通的 PANI/Zn 膜好。宁晓辉等^[7]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, 来负载 Pt - Ru (铂 - 钌) 催化剂, 制得纳米纤维聚苯胺/Pt - Ru 复合电极, 研究该电极对甲醇的电催化氧化性能, 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。

1.1.2 聚苯胺/金属氧化物复合材料

近年来, 聚苯胺/金属氧化物的研究取得了很大的进展, 并应用于诸多领域。Souhila Abaci^[8]研究了 PANI/TiO₂ 复合材料在 H₂SO₄ 溶液中的电化学和光谱的性能, 研究表明酸性溶液中制备的复合材料电化学性能比中性溶液中制备的优越。复合材料膜的阻抗随着苯胺含量的增加而增大, 然而随着 pH 值增大, 其阻抗减小从而导电性增强。Nirmalya Ballav^[9]在钼酸铵/H₂SO₄ 氧化体系中制备 PANI/MoO₃ 和 PPY/MoO₃ 复合材料, 研究表明 1000℃ 范围内的热力学稳定性如下: MoO₃ > PANI/MoO₃ > PPY/MoO₃, 在复合材料中与 PANI 或 PPY 相互作用的 MoO₃ 的晶型结构保持不变, PANI/MoO₃ 和 PPY/MoO₃ 复合材料的电导率分别为 10⁻²S/cm 和 10⁻³S/cm。

F. J. Anaissi^[10]研究了新型三元复合材料 PANI/皂土 - 氧化钒的制备和性能, 复合材料通过苯胺加入层状皂土 - 氧化钒基体内氧化聚合制备。研究表明该复合材料在水和普通有机溶剂中保持稳定, 并具有高的电导率; PANI 复合到皂土 - 氧化钒 (BV) 基体中, 引起 450nm 处电荷转移峰衰减和 650nm 处电荷转移峰增强; 在 PANI/皂土 - 氧化钒插层状复合材料中, PANI 链的排布与皂土 - 氧化钒基体层面平行, 其中插层型聚合物可以起到稳固 BV 骨架的作用; 在 BV (PANI)_{0.7} 中, PANI 可以显著地提高 BV 基体的导电性和电荷容量, 然而随着 PANI 的大量增加, 其导电性和电荷容量会显著下降。H. Elzanowska^[11]首先在 Ir 表面制备 IrO_x 膜, 然后在其空隙中电沉积 PANI, 成功制备出 PANI/IrO_x 复合膜, IrO_x 的多孔结构在 PANI 制备过程中也起到模板作用, 研究表明该复合膜具有高的内部空隙度和

电荷密度、与众不同的电致变色性能和快的电荷转移速度。

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。Wang 等^[12]开发了一种新的方法以 $\text{Mo}_3\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 杂化纳米线为前驱体可控合成 MoO_x /聚苯胺有机无机杂化材料,根据反应体系 pH 值的不同可以得到不同的形貌:pH 值为 2 时得到的是长为几微米、宽为 80 ~ 150nm 的纳米线;pH 值为 2.5 ~ 3.5 时得到的是纳米管,大小与纳米线差不多,但为中空结构,管壁厚度为 20 ~ 40nm;pH 值为 1 时得到直径为 400 ~ 600nm 红毛丹型纳米颗粒等。三种形貌的 MoO_x /PANI 杂化材料都具有较高的室温电导率, MoO_x /PANI 纳米线的电导率为 $9.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,纳米管和红毛丹型纳米颗粒的电导率分别为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,但是前驱体的电导率却只有 $2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$,表明导电高分子能显著增加这类纳米材料的电导率。王文军等^[13]对 MnO_2 (二氧化锰) - PANI、APS (过硫酸铵) - 阳极泥 - PANI、APS - PANI 三种复合材料的电化学性能进行了系统研究,研究显示,不同氧化剂合成 PANI 的稳定性、氧化还原性、导电性都呈现 $\text{MnO}_2 > \text{APS} - \text{阳极泥} > \text{APS}$,说明氧化剂的选用对 PANI 电化学性能影响较大,其中 MnO_2 是一种较为理想的氧化剂。李发闯等^[14]在对 PANI/ Co_3O_4 (四氧化三钴) 复合材料的研究中表明, Co_3O_4 的加入可以提高 PANI/ Co_3O_4 复合材料导电性,其中 PANI/ Co_3O_4 (质量分数为 5%) 电导率最高为 4.56 S/cm;同时加入适量 Co_3O_4 能够提高 PANI 在硫酸铜电解液中的催化活性,随着 Co_3O_4 加入量的增多,材料耐蚀性明显提高。王丽等^[15]采用模板自组装技术以氧化亚铜为模板制备了聚苯胺/二氧化钛 (PANI/ TiO_2) 复合材料,研究结果表明:聚苯胺的复合使得聚苯胺/二氧化钛的粒径均比纯二氧化钛的有所增大,但随着苯胺用量的增大,粒径呈减小的趋势。可见光催化复合材料降解苯酚的研究表明,聚苯胺复合有利于光催化效率的提高,复合材料的光催化性能随着苯胺含量的增加呈现先升高后降低。

曾宪伟等^[16]用水解沉淀法合成了纳米 FeO 粒子,并在其悬浮液中原位包覆 PANI,制备出纳米 PANI/FeO 复合粒子;其达到了医学

上定向集热治疗肿瘤用热籽的发热要求；与纳米 FeO 粒子相比，复合粒子的发热曲线较平稳，升温易于控制，可以减少对健康细胞的损伤，有望提高生物相容性。Huang^[17]等在对 PANI/ ZrO_2 （二氧化锆）复合材料的研究显示：随着 ZrO_2 量的增加电导率随之增加，但是当加入量（质量分数）超过 15% 后，电导率反而减小，说明适当的 ZrO_2 加入量可提高 PANI/ ZrO_2 复合材料导电性。Zou^[18]等采用循环伏安法，在苯胺和氧化钨溶液体系中电沉积合成 PANI/ WO_3 （氧化钨）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 $1.28\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下，比电容为 $168\text{F}/\text{g}$ ，能量密度为 $33.6\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，与 PANI ($17.6\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$) 相比提高了 91%；在模拟电容器中， $53\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 功率下， 1.2V 的电压范围内，用 PANI 和 PANI/ WO_3 分别作为阳极和阴极，得其比电容为 $48.6\text{F}/\text{g}$ ，能量密度为 $9.72\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，其中能量密度是 PANI 膜的两倍左右。

1.1.3 聚苯胺/碳基复合材料

近年来，碳材料的合成和应用引起人们的关注，在催化载体、储氢材料、电子器件等领域具有很大的潜力。Yan Jun^[19]通过原位聚合法制备纳米片石墨烯/碳纳米管/聚苯胺（GNS/CNT/PANI），在 $6\text{mol}/\text{L}$ KOH 溶液中，GNS/CNT/PANI 复合材料的比电容为 $1035\text{F}/\text{g}$ ，比 GNS/PANI 复合材料比电容 $1046\text{F}/\text{g}$ 略小，而纯 PANI 和 CNT/PANI 复合材料分别为 $115\text{F}/\text{g}$ 和 $780\text{F}/\text{g}$ ；在掺杂和去掺杂过程中，CNT 可以保持电极高的导电性并提高电极机械强度，因此加入少量 CNT（1%），可以明显提高 GNS/CNT/PANI 复合材料的循环稳定性，循环 1000 次后，电容量仅降低 6%，与之相比，GNS/PANI 和 CNT/PANI 复合材料分别降低 52% 和 67%。房晶瑞^[20]采用循环伏安法在活性炭电极（AC）聚合导电 PANI，制备出 PANI 修饰活性炭复合电极（PANI/AC），研究表明，在硫酸介质中，PANI/AC 复合电极表现出较好的电容特性，比电容可以达到 $545\text{F}/\text{g}$ ，较 AC 电极提高 78%，而且不同电流密度下的比电容较 AC 电极平均提高了 89%。

Ghanbari^[21]等采用电化学法合成聚苯胺/石墨（Graphite）膜，

该膜在 Zn - PANI/G 二次电池中用作活性阴极, 电池在 0.6 mA/cm 的恒电流下充放电。研究显示 Zn - PANI/G 放电容量最大可达 $142.4 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$, 经 200 多次的充放电后, 其库仑效率为 $97\% \sim 100\%$, 它的中点电压和比能量则分别为 1.14 V 和 $162.3 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 。晁单明等^[22]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。

另外, 碳化物具有硬度高、密度低、化学稳定性好、膨胀系数低、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^[23]通过在合成 PANI 过程中加入 WC (碳化钨), 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。研究结果显示 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^[24]。李具康等^[25]对 PANI/B₄C (碳化硼) 复合材料进行研究, 结果显示与掺杂态 PANI - H₂SO₄ + SSA (5 - 磺基水杨酸) 相比, PANI/B₄C 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。

1.1.4 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, 可增大膜的导电性, 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、实现选择性催化等。将 PANI 与加工性能相对较好的聚合物, 如聚乙烯醇 (PVA)、聚苯乙烯 (PS)、聚酰亚胺 (PI)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等复合, 可以在保留高电导率的同时, 改善材料的机械加工性能。PVA 分子链上含有大量羟基, 分子链间易形成氢键, 具有较高的机械强度和韧性, 力学性能良好。王孝华^[26]以 PVA 为基质材料, 使苯胺在其溶液中聚合, 制备了 PANI/PVA 复合膜,

并考察了其力学性能。所得的盐酸掺杂的 PANI/PVA 复合膜的电导率为 13.2 S/cm。最大拉伸断裂强度为 60.8 MPa。冯晓苗等^[27]采用聚苯乙烯胶体粒子为模板。制备了磺化聚苯乙烯/PANI (PSS/PANI) 核壳型纳米复合材料。普通 PANI 只能在酸性条件下 (一般是 pH 值小于 4 时) 才具有氧化还原活性^[28], 而 PSS/PANI 提高了电活性范围。在中性条件下也具有一定的氧化还原能力, 这样就拓宽了其在生物传感器领域的应用前景。另外, 还可利用电纺技术制备具有荷叶结构的 PANI/PS 复合膜^[29]。这种复合膜在强酸强碱类的腐蚀性或强氧化性溶液中仍表现出稳定的超疏水性和导电性, 是一种具备自洁效应的新型材料。这也为进一步拓宽导电高分子的应用打下了基础。聚酰亚胺 (PI) 具有优良的耐高低温、耐腐蚀、电绝缘、高尺寸稳定和介电常数等性能, 适合作为研制薄膜电容器的介质基材^[30]。利用原位聚合沉积, 以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为空间稳定剂, HCl 为介质酸和掺杂剂, 可以在 PI 膜表面制备高导电 PANI 层, 形成 PANI/PI/PANI 三层复合膜^[31]。复合膜表面 PANI 层外观质量优异, 电导率达 100 S/cm, 有望制作有机介质电容器及其他有机电子或光电子器件。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 有着优异的光学性能。在可见光区具有很好的透明性和光致发光性。将 PANI 与 PMMA 复合, 得到的 PANI 以互穿网络结构分散在 PMMA 基体中。随着 PMMA 含量增大, 复合物的光致发光强度增加。复合后, 还可很好地改善 PANI 的力学性能和加工性能。

1.1.5 其他聚苯胺复合材料

曲远方等^[32]利用化学原位复合法合成 PANI/BaTiO₃ 复合材料, 采用 SEM、FTIR 等方法对 PTC 材料分析表征。结果表明 BaTiO₃ 颗粒与聚苯胺界面间存在 O—N 的氢键作用使得 PANI/BaTiO₃ 复合材料中聚苯胺的稳定性得到很大提高。阎莉莉等^[33]以聚苯乙烯磺酸为掺杂剂, 插层原位聚合制得水分散性聚苯胺/蒙脱土 (MMT) 复合材料, 利用 FTIR、SEM、TGA 等对其表征, 并测试了变温电导率。结果表明, MMT 以剥离的片层结构存在于聚苯胺基体中, 该复合材料有很好的热稳定性和稳定的变温电导率。范颖等^[34]在水中以 Y₂O₃