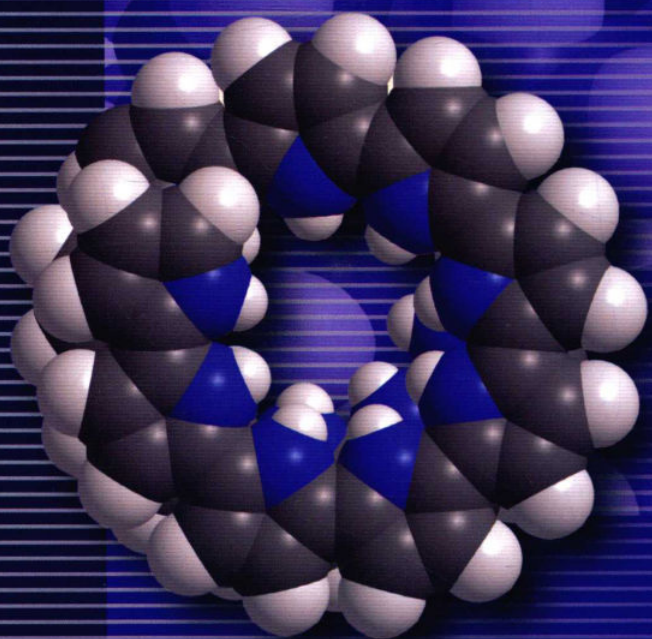


电活性功能材料的 制备及应用

马旭莉 著



DIANHUOXING GONGNENG CAILIAO
DE ZHIBEI JI YINGYONG



化学工业出版社

电活性功能材料的 制备及应用

马旭莉 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分4章,包括电活性功能材料的制备技术、典型重金属 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 离子的选择性去除、双金属氢氧化物/氧化物基等赝电容性能、高分子导电聚合物赝电容性能、氧化物或者金属掺杂碳化物等催化制氢和制氧性能等内容,较系统地介绍有机、无机、有机/无机杂化等各类电活性功能材料的制备方法及其在对废水中重金属离子去除、超级电容器以及电解水制氢等方面的开发与应用,具有较强的指导性和实用性。

本书可供从事电活性功能材料领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校环境化学工程、能源化学工程以及相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

电活性功能材料的制备及应用/马旭莉著. —北京:化学工业出版社, 2019.5

ISBN 978-7-122-34434-2

I. ①电… II. ①马… III. ①电化学-功能材料-材料制备 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第086908号

责任编辑:张艳

装帧设计:王晓宇

责任校对:刘颖

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张12 字数209千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

I 序 I



本人于 2002 年得到国家留学基金委资助, 赴美国华盛顿大学 D. T. Schwartz 教授课题组做访问学者, 有机会接触到电活性功能材料, 至今从事相关领域的研究工作已近十八年。通过从最初的无机电控离子交换材料铁氰化镍, 到有机导电高分子, 再到有机/无机杂化材料的系统研究, 对电活性功能材料的认识不断加深。电活性功能材料是一类电子-离子的混合导体, 因其能够实现电子、离子的同步传导, 使该类材料具备了特殊的电化学性能, 被广泛应用于电催化、二次储能电池以及电化学传感器等诸多领域。

本课题组多年来重点关注电活性功能材料在电控离子交换领域的应用研究, 同时积极探索了该类材料在电化学传感器、超级电容器、二次储能电池、电解水制氢等其他领域的应用。电控离子交换法是一种新型高效的离子选择性分离技术, 通过电位驱动实现目标离子的选择性吸附分离与脱附再生, 具有绿色环保、稳定性高、可适用极低浓度的含离子溶液体系等诸多优点, 在重金属污水处理、高盐废水资源化利用、循环水软化、盐湖提锂等领域具有广泛的应用前景。近年来, 通过与美国华盛顿大学、加拿大滑铁卢大学、加拿大西安大略大学以及日本弘前大学北日本新能源研究所等单位的长期国际合作交流, 在国家重点研发计划、科技部中日政府间国际科技合作专项、国家自然科学基金等资助下, 从电控离子交换到电控离子选择渗透膜分离技术的开发, 克服了该领域的多项难题, 获得了一系列研究进展。目前, 已针对包括锂、铯、镍、铜、铅、钇、碘、溴、氯根、高氯酸根等不同目标离子, 合成出具有特异性识别能力的电活性离子交换功能材料; 开发了新型的单极脉冲电沉积(聚合)技术、原位脱除印迹离子技术; 探索了有机导电高分子/无机固体酸杂化体系中特有的质子内部自交换机制; 设计出多种电控离子交换膜及电控离子选择渗透膜分离装置; 发明了具有高效节能的“自电再生”式电控离子交换集成系统; 通过细

致深入的科学研究，为该技术的工业化应用和推广提供了扎实的理论基础。

本书作者 2004 年加入课题组进行博士学习和长期研究，重点研究电活性功能材料对重金属离子选择性分离性能，2015—2016 年赴日本弘前大学北日本新能源研究所做访问学者，开展了超级电容器以及电解水制氢等方面的研究。本书着重介绍了本课题组开发的单极脉冲电沉积（聚合）技术在电活性功能材料可控制备领域的研究工作，以及电活性功能材料在重金属离子选择性去除、超级电容器、电解水制氢等方向的应用，具有较强的系统性和实用性，对从事该领域的科研工作人员有较高的参考价值。

郝晓刚

太原理工大学教授，博导

I 前言 I



电活性功能材料 (electroactive functional material, EFM) 是一类电子-离子的混合导体, 既能传递电子又能传递离子。将其沉积在电极表面或导电基体上构成外部电路 (电子导体) 与溶液 (离子导体) 之间的媒介, 通过电位调节可以控制其氧化/还原状态转换, 实现充放电过程。为维持电活性功能材料的电中性, 所转移的电荷通过离子的置入和释放得到补偿。该类材料在离子选择性电极、电活性离子交换膜、生物/电化学传感器、电催化以及二次电池等新技术领域有着广阔的应用前景, 特别是基于电活性功能材料发展起来的新型电化学控制离子交换技术 (electrochemically switched ion exchange, ESIX)、电化学超级电容器 (electrochemical supercapacitor, ESC) 和电解水制氢等在应对日益突出的环境和能源问题时, 展现出独特的技术优势。

材料的结构决定其性能。电活性功能材料的优良性能主要取决于其微观结构, 在保证电子导电性的同时, 尽可能多地暴露可靠的活性位点, 供离子快速地置入与释放。一般而言, 决定电活性功能材料结构和性能的根本因素是选择适宜的合成方法。因此, 研究合成方法对电活性功能材料结构和性能的影响规律是该领域的热点之一。此外, 电活性功能材料的种类是决定其性能和用途的另一重要因素, 常见的电活性功能材料主要包括各种新型碳材料、有机导电高分子聚合物、无机变价金属化合物等。其中碳材料化学性质比较稳定、导电性好, 但离子交换容量较低; 导电高分子材料具有赝电容特性, 离子交换容量高, 但稳定性较差; 金属变价化合物同样具有赝电容特性, 表现出较高的离子交换容量, 但存在酸碱适应性较差、电阻较大等问题; 有机/无机复合 (杂化) 电活性功能材料通过协同优化改善其结构和机械性能, 显示出快速的离子传递能力和良好的化学稳定性等。近年来, 关于新型复合电活性材料的研发备受关注, 为高性能 EFM 的开发提供了一条重要的思路, 并成为该领域的又一研究热点。

本书汇集近五年课题组及作者在日本弘前大学北日本新能源研究所留学

访问期间的研究成果，以围绕解决环境和新能源问题所需电活性功能材料的制备和应用为主线，结合国内外相关参考文献及本课题组的科研特色，较系统地介绍有机、无机、有机/无机杂化等各类电活性功能材料及其制备方法，与其在废水中重金属离子去除、超级电容器以及电解水制氢等方面的开发与应用，重点介绍了本课题组研发的单极脉冲电沉积（聚合）技术可控制备特定结构电活性功能材料的新方法，同时提出了一些新的电活性材料的设计思路和解决问题的机制。全书共分四章，详细介绍了电活性功能材料的制备技术、典型重金属 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 离子的选择性去除、双金属氢氧化物/氧化物基等赝电容性能、高分子导电聚合物赝电容性能、氧化物或者金属掺杂碳化物等催化制氢和制氧性能，具有较强的指导性和实用性，可供从事电活性功能材料领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供科研院所、高等学校环境化学工程、能源化学工程以及相关专业师生参阅。

本书研究工作得到了国家自然科学基金（No. 21776191、No. 21476156、No. 21276173）、山西省重点研发计划国际科技合作项目（No. 201803D421094）等项目以及日本产学共同研究项目（No. Sendai-2014-1）的支持。在本书的写作过程中，罗晋花、郝晓琼、李春成、杜晓、李修敏参与了相关工作，郝晓刚、官国清、薛春峰老师给予了指导，靳彤彤、房小繁等参与了图表校核。全书由马旭莉统稿、定稿。

限于作者水平有限和时间紧凑，不妥和疏漏在所难免，恳请专家、学者和工程技术人员批评指正。

马旭莉

2019年4月

I 目录 I



第 1 章 电活性功能材料及其特色合成	001
1.1 电活性功能材料	001
1.1.1 无机电活性功能材料	001
1.1.2 有机电活性功能材料	007
1.1.3 有机@无机杂化电活性功能材料	011
1.2 电活性功能材料的特色制备	013
1.2.1 单极脉冲法制备电活性功能材料	013
1.2.2 双极脉冲法制备电活性功能材料	015
1.2.3 恒电位法制备电活性功能材料	016
1.2.4 恒电流法制备电活性功能材料	016
1.2.5 循环伏安法制备电活性功能材料	017
1.2.6 水热法制备电活性功能材料	017
参考文献	017
第 2 章 电活性功能材料在重金属离子去除中的应用	025
2.1 引言	025
2.2 电活性层状固体质子酸/有机物材料对重金属离子的选择性去除	028
2.2.1 电活性功能材料 PANI/ α -SnP 对重金属离子 Ni^{2+} 的选择性去除	028
2.2.2 电活性功能材料 PAY/ α -SnP 对重金属离子 Pb^{2+} 的选择性去除	034
2.2.3 电活性功能材料 PEDOT/ α -ZrP 对重金属离子 Pb^{2+} 的选择性去除	039
2.3 介孔分子筛/有机物电活性功能材料的重金属离子去除	045
2.3.1 电活性功能材料 HZSM-5/PANI/PSS 对重金属离子 Pb^{2+} 的选择性去除	045
2.3.2 电活性功能材料 SBA-15/PANI/PSS 对重金属 Pb^{2+} 的选择性去除	052
参考文献	061
第 3 章 电活性功能材料的超级电容器性能	065
3.1 引言	065
3.2 层状结构双金属氢氧化物电活性功能材料在超级电容器中应用	067
3.2.1 碳纸基体 NiCo-LDHs 固态柔性超级电容器性能	068
3.2.2 泡沫镍基体 CoMn-LDHs 纳米片不对称超级电容器性能	077

3.2.3 碳纤维基体 CoAl 双金属氢氧化物全固态柔性超级电容器性能	086
3.3 导电聚合物电活性功能材料在超级电容器中应用	092
3.3.1 高稳定性 PPy 电活性功能材料的电容器性能	092
3.3.2 以 MOF 为模板的多孔 PANI 电活性功能材料的电容器性能	098
3.4 其他电活性功能材料在超级电容器中的应用	103
3.4.1 树枝状纳米 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 电活性功能材料及其超级电容器性能	103
3.4.2 NiHCF-NCs/CFs 电活性功能材料的电容器性能	109
参考文献	114

第 4 章 电活性功能材料的电催化制氢、制氧

4.1 引言	123
4.2 电解水原理	124
4.2.1 析氢反应机理	124
4.2.2 析氧反应机理	126
4.3 Co 基电活性功能材料在电解水制氧的应用	127
4.3.1 电活性功能材料 Co_3O_4 电催化制氧	128
4.3.2 海葵状电活性功能材料 $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电催化制氧	133
4.3.3 核壳结构 $\text{CuO}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 电活性功能材料的电催化制氧	137
4.3.4 核壳结构 $\text{CuO}@\text{Fe-Co}_3\text{O}_4$ 电活性功能材料电催化制氧	144
4.4 Ni 基材料在电解水制氧中的应用	151
4.4.1 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{NiFe-LDHs}$ 电活性功能材料电催化制氧	151
4.4.2 原位插层 NiFe-LDHs 电活性功能材料的催化制氧	158
4.5 电解水制氢	163
4.5.1 Ag 掺杂 Mo_2C 电活性功能材料催化制氢	164
4.5.2 Mn 掺杂 CoP 电活性功能材料的电催化制氢	169
参考文献	174

第 1 章

电活性功能材料及其特色合成

1.1 电活性功能材料

电活性功能材料是电子-离子的混合导体,能同时传导电子和离子^[1,2];当其在电化学氧化或还原状态间转换时,可从溶液中可逆地置入和释放离子,呈现导电特征;而当其处于完全氧化或完全还原状态时,呈现绝缘体特征^[3]。由于电活性功能材料独特的电控离子交换性能,使其被广泛应用于离子交换^[4,5]、电催化^[6]、离子选择性电极^[7]、电容器^[8]、传感器^[9]、二次电池^[10]等不同领域。常规的电活性功能材料根据材料属性可以分为无机电活性功能材料、有机电活性功能材料和有机/无机杂化电活性功能材料。近年来,不同特性电活性功能材料的合成、结构、性能及应用已成为国际研究热点。

1.1.1 无机电活性功能材料

1.1.1.1 普鲁士蓝及其类似物

普鲁士蓝(Prussian blue, PB)是一种过渡金属氰化物,分子式 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 或 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 又名亚铁氰化铁、柏林蓝、中国蓝等。1704年,一名德国染料工人首次无意间合成了颜色鲜艳、着色能力强的普鲁士蓝,并将其广泛地应用于颜料、油漆、蜡笔等领域^[11]。1977年, Buser 对普鲁士蓝进行了 XRD (X射线衍射) 测试,分析得出了普鲁士蓝的结构^[12]。普鲁士蓝是一种典型的混合态无机化合物,具有三维网状并类似于分子筛的立方框架结构,其晶体结构示意图如图 1-1 所示。晶胞中同时包含二价铁和三价氧化态铁,两者交替排列于面心立方晶格中,并与氰根键—CN—相互连接。每个三价铁离子被氮原子环绕,而二价铁离子被碳原子环绕。结构中间有空位,钾离子或水分子可以位于其中,晶格半径为 0.16nm ^[13]。

普鲁士蓝类似物与普鲁士蓝结构类似，其分子通式为 $APR(CN)_6 \cdot yH_2O$ ，其中，A 代表碱金属离子，如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等，P 代表二价过渡金属离子，如 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等，R 代表三价过渡金属离子，如 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Pt^{3+} 、 Mn^{3+} 等^[14]。当 R 为 Fe 时的普鲁士蓝类似物称为金属铁氰化物 (metal hexacyanoferrate, MHCF)，常见的 MHCF 有铁氰化镍、铁氰化铜、铁氰化钴等。在 MHCF 的制备过程中，通过掺杂结构类似的金属离子，可以实现双金属铁氰化物的合成。目前为止，已经合成的双金属铁氰化物有 $NiFeHCF$ ^[15]、 $CuCoHCF$ ^[16]、 $CoFeHCF$ ^[17]、 $FeMnHCF$ ^[18]、 $CoMnHCF$ ^[19] 等。相比于单金属普鲁士蓝类似物，双金属铁氰化物可以通过调配不同金属的比例，进而优化晶格尺度，改善离子交换性能和稳定性。

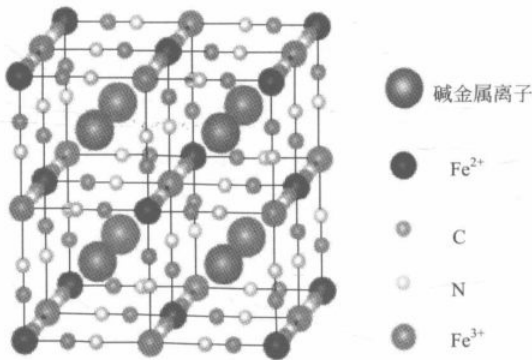


图 1-1 普鲁士蓝晶体结构

普鲁士蓝及其类似物均具有较好的氧化还原特性、稳定性、电致变/显色、离子吸附分离、电储能、电催化等性能^[20]。可应用于碱金属离子的离子选择性测定、各种光学传感器、磁性材料、电化学分析器、电色器件和固态可充放电电池等诸多领域。十几年来，本课题组一直致力于普鲁士蓝类似物在传感器、离子吸附分离、超级电容器中的研究。

1.1.1.2 层状双金属氢氧化物

层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是水滑石和类水滑石的总称^[21]。1842 年，Hochstetter 最早发现天然镁铝黏土矿物；1942 年，Feitknecht 首次人工合成层状双金属氢氧化物；1969 年，Allmann 首次测定确认层状双金属氢氧化物是单晶结构。二十世纪末，科学家们充分揭示了其层状晶体结构和组成的多变性^[22]。层状双金属氢氧化物是一类层状阴离子化合物，又称层状阴离子黏土材料。其结构示意图如图 1-2 所示，由带正电荷的层板和层间

阴离子组成。其中，带正电荷的层板由八面体连接而成，羟基位于八面体的顶点，金属原子位于中心，层板与阴离子之间靠氢键结合^[23]。

LDHs 的化学通式是： $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，其中， M^{2+} 和 M^{3+} 是层板上带正电的金属阳离子， A^{n-} 是层间阴离子， m 是水分子数， x 是 M^{3+} 与 $(M^{2+} + M^{3+})$ 的离子数比，当 x 在 0.2~0.4 之间时，得到的 LDHs 纯度最高，在不破坏晶体结构的情况下，层间水分子可以去除^[24]。

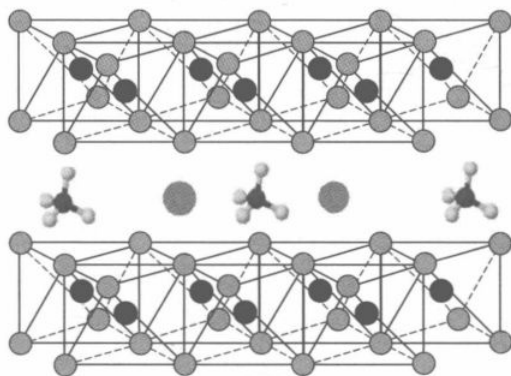


图 1-2 层状双金属氢氧化物的晶体结构

层状双金属氢氧化物具有以下特性：①层间阴离子具有可交换性：LDHs 层间阴离子与层板间存在的氢键作用力比较弱，层间的阴离子可与溶液中其他阴离子进行交换（层间阴离子交换的过程也被称为插层），从而得到新 LDHs。②LDHs 具有记忆效应：在高温下煅烧后，其层板结构被破坏，形成了复合金属氧化物（LDO），但当将生成的 LDO 加入含某种阴离子溶液中时，LDO 通过与溶液中的阴离子重建形成新的层状双金属氢氧化物，该过程被称为 LDHs 的记忆效应。③具有酸碱可调性：LDHs 的层间含有较多的羟基以及阴离子，可通过改变层间的羟基及阴离子的化学组成和活化条件来增减其酸碱性。④组成和结构的多变性：LDHs 的种类繁多，化学组成不固定，调控不同的金属元素、层间阴离子、金属离子比例、晶体大小等都可以制备出具有不同物化性质的 LDHs。此外，LDHs 的层板间距会对其物化特性造成很大的影响，可以在有机溶剂中对其剥层，从而获得高分散的 LDHs 纳米片。

由于结构特殊、组成多样、比表面积大、结晶度好等特点，层状双金属氢氧化物（LDHs）已被广泛应用于许多重要领域，例如催化、电化学、聚合、磁化、光化学和生物医学等。具体如下：①催化方面：LDHs 可作为有机分子反应中加氢、重整、裂解、缩聚以及聚合等一系列反应的多功能催化材料。具有易分

离, 腐蚀性小, 易再生, 环境污染低等优点。②电化学方面: 由于其特殊的层状结构、稳定性和组成可调等特点, 可将其用于电极材料或者电催化反应。③LDHs 的层状结构决定它具有较大的比表面积, 加之表面活性中心的作用, 容易接受客体分子, 因此 LDHs 可以用作吸附剂。层间阴离子具有可交换性, 高价阴离子容易插入到层间, 而低价阴离子容易被置换出来。LDHs 的离子交换性能与阴离子交换树脂相似, 但与阴离子交换树脂相比, 其离子交换容量相对较大。LDHs 的离子交换性能也高于阳离子黏土。④医药方面: LDHs 具有良好的生物相容性, 可以将药物分子引入 LDHs 层间, 形成药物分子或离子插层的 LDHs, 可用于治疗胃炎、胃溃疡、十二指肠溃疡等常见疾病。⑤光学方面: 可以通过选择层间阴离子以及控制层间阴离子密度, 使 LDHs 的红外辐射能力得以精准控制, 得到具有超高、超低红外辐射率的材料。

1.1.1.3 金属氧化物

金属氧化物是指氧元素与一种金属化学元素组成的化合物。与氢氧化物相比, 大多数的过渡金属氧化物具有丰富的价态和价电子构型, 表现出较好的导电性, 属于半导体材料^[25], 也是一种具有较好发展潜力的电极材料。过渡金属氧化物中, 部分金属原子带正电荷, 使它们表现出与金属离子、金属原子相似的性质, 因此在磁、光电、电化学等诸多领域发挥出极其重要的作用。在各种过渡金属氧化物中, RuO_2 具有良好的导电性、高稳定性和理论比电容高 (理论比电容 $1360\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$) 的特点, 被广泛认为是最有潜力的材料之一, 但其对环境有害且价格昂贵等缺点限制了其商业化的应用。因而, 科研人员们转而研究一种替代品, 其中, 针对氧化锰、氧化钴等的研究较为广泛。

氧化锰因其具有价格低廉、储量丰富、环境友好、制备工艺较简单、多种氧化价态、电位窗口较宽、良好的电容特性 (理论比容量高达 $1100 \sim 1300\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26,27]) 等诸多优点, 被认为是极具潜力的一种电极材料^[28,29], 在近几年来得到了快速的发展。 MoO_2 赝电容能量存储机制主要是发生可逆的氧化还原反应, 其中包括电解液中阳离子或者质子的交换、不同氧化态之间的转变: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{6+}/\text{Mn}^{4+}$ ^[30]。此外, 不同制备条件合成的氧化锰形貌结构不同, 其电容性能也不同。以 MoO_2 为例, MoO_2 的晶型结构分为一维、二维、三维排列结构, 不同的晶型结构的电荷存储的能力大有差别。

氧化钴是一种重要的电极材料, 具有较好的环境友好特性和法拉第电容特性。其中, Co_3O_4 价格低、环境友好、理论容量高、具有较好的可逆性, 是一种很有前景的电活性功能材料。 Co_3O_4 为 P 型半导体, 具有尖晶石结构。

Co_3O_4 之前的研究主要在磁性材料方向的应用,近年来,不同形貌结构的 Co_3O_4 , 如纳米线^[31]、纳米片^[32]、纳米管^[33]、中空结构等结构分别开发和制备,用于超级电容器、电催化等方向应用。

此外,二元氧化物体系电极材料因其具有多种氧化态、高比电容和高能量密度而备受关注,如 Ni-Mn ^[34]、 Mn-Fe ^[35]、 Ni-Co ^[36-38] 等二元氧化物体系。研究表明,当两种过渡金属元素在主层板结合时,会受到两种金属成分的共同作用,使得二元体系氧化物具有比一元体系更高的导电率和更高的比电容。三维层状多孔结构的二元氧化物电极材料具有更加充足的表面电活性成分且利于氧化还原反应中电子的转移。其中,如 NiCo_2O_4 的结构为 Co_2O_4 中的一个 Co 原子被 Ni 原子取代而形成的二元金属氧化物材料,具有与 Co_2O_4 相同的尖晶石结构,但其比 NiO 和 Co_2O_4 的电导率高出两个数量级。 NiCo_2O_4 的氧化还原反应也较为活泼,是一种具有潜力的超级电容器与电催化电极材料。

1.1.1.4 固体质子酸层状材料

具有层状结构的固体质子酸是一种多功能电活性材料,其中磷酸锆和磷酸锡化合物是两种典型的代表。1950年,在美国橡树岭国家实验室首次发现了磷酸锆^[39]。1964年, Clearfield^[40] 等通过溶胶凝胶法合成了层状的 α -磷酸锆 (α -ZrP), 并揭示了层状结构的排列及层间距的大小^[41]。 α -ZrP 的晶胞参数为 $a=9.06\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$), $b=5.297\text{\AA}$, $c=15.414\text{\AA}$, 是单斜晶晶体, 结构如图 1-3 所示, 每一层锆原子处于同一个平面, P-OH 基团伸向层间, 其中 O 与水

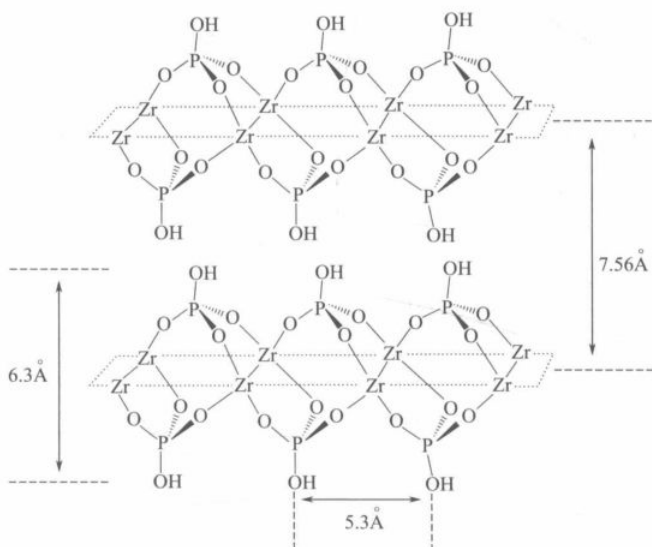


图 1-3 α -ZrP 的结构示意图

分子中的 H 形成氢键，水分子中另一个 H 与另一层同样结构的 O 形成氢键，通过范德华力与片状的 α -ZrP 连接形成层状结构。层间的 P-OH 作为 α -ZrP 离子交换的活性位点，氢质子可以与其他阳离子进行交换，因此，被称作固体质子酸层状材料。

磷酸锆因其特殊的固体质子酸结构，广泛应用于以下领域：① 电化学领域： α -ZrP 是一种优良的离子交换质子传导材料，其羟基的质子氢可以在层间自由移动。可用于制备离子选择性电极^[42]、离子交换膜^[43]、电池材料^[44]等；② 催化领域： α -ZrP 作为一种固体酸催化剂，其层状空间可以作为催化反应器，通过插层、柱撑等方法可以调节层间距的大小，引入不同的活性物质或反应物质，制备不同用途的催化剂或者催化剂载体^[45]；③ 离子交换剂： α -ZrP 是一种良好的无机阳离子交换剂，与有机离子交换树脂相比， α -ZrP 具有良好的热稳定性和抗辐射性，可被用于吸附对树脂污染比较严重的重金属离子^[46]以及核反应废水中的 Cs^+ ^[47]。 α -ZrP 作为一种离子吸附剂，主要依靠层间的 P-OH，在吸附阳离子的同时有等量的 H^+ 释放，高结晶度的 α -ZrP 含有更多的 P-OH 吸附活性基团，具有更大的离子交换容量；④ 生物领域： α -ZrP 可以固定血红蛋白、细胞素、溶菌酶以及药物抗体，可以作为生物分子的载体^[48]。

α -磷酸锡 (α -SnP) 在结构上与 α -ZrP 类似，也是一种典型的层状结构磷酸盐。如图 1-4 所示，每个 P 原子周围有四个 O 原子以正四面体的结构排布，P-O 的距离在 $1.533 \sim 1.545 \text{ \AA}$ 之间，所有的氧原子两端均分别连接 P 和 Sn 原子， α -SnP 的结构可以看成由 SnO_3 和 PO_4 多面体交替排布构成。L. Szirtes^[49] 的工作进一步证明了 α -SnP 中，每个 Sn 原子与三个 PO_4 相连接， PO_4 结构有两个氧原子 (O_2 和 O_3) 暴露在层与层之间没有与 Sn 连接，另外两个 O 原子 (O_1 和 O_4) 与 P、Sn 两种原子以 Sn-O-P-O-Sn 的结构循环链接，特殊的层状结构决定其有较好的离子交换容量、催化活性、质子导电率，同样受到了广泛的关注。

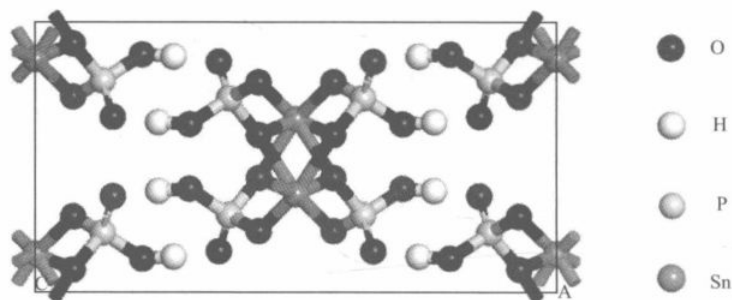


图 1-4 α -SnP 的分子结构

α -ZrP 与 α -SnP 的插层、剥层及水解反应：插层是指在不破坏其层状结构的情况下，一些小的极性分子通过吸附、嵌入、柱撑的方式进入层间，通常认为该过程是可逆的。而剥层是插层的极限状态，随着层间的客体分子越来越多，而层间的范德华力越来越小，在外力的作用下层状结构被打开，形成单一的纳米片，最后得到了透明的胶体溶液。当层状磷酸盐在水相中进行剥层时，磷酸基团会在层状磷酸盐的边缘部分被羟基取代而发生了水解反应。其水解的主要原因是由于其每层边缘的磷酸基团易受到溶液中的羟基攻击，并且其过程是可逆的，而且层状磷酸盐的水解过程通常是不完全的，越小的晶体则更容易水解。

L. Y. Sun^[50]等人结合 XRD 研究了剥层剂与磷酸盐的浓度比对层状磷酸盐插层/剥层程度的影响，当剥层剂四丁基氢氧化铵（TBAOH）与 α -ZrP 的浓度比为 0.1 : 1 和 0.2 : 1 时，大部分 α -ZrP 在仍然保持原来状态的基础上， TBA^+ 插入 α -ZrP 层间边缘部分。当浓度比增加为 (0.3~0.5) : 1 时，更多的 TBA^+ 插入 α -ZrP 层间，并且会吸附在 α -ZrP 夹层空间两边，这种不稳定的双层结构很容易因为 TBA^+ 的静电排斥而分离，达到部分剥层状态，并且随着剥层剂的增加越来越多的部分被剥层，但是仍然有部分 α -ZrP 维持原来状态。当浓度比增加到 (0.6~0.7) : 1 时， TBA^+ 完全插入 α -ZrP 层间，并且大部分 α -ZrP 层达到剥层状态。继续增加剥层剂（ $\text{TBA} + \text{OH}$ ）与 α -ZrP 的浓度比达到时 0.8 : 1 时， α -ZrP 被完全剥离。

α -SnP 作为一种层状固体酸，极易与其他胺类发生插层反应。 α -SnP 与烷基胺类以每个 P-OH 官能团与一个胺类分子反应作为最大的反应比例，对于大多数胺类，磷酸基团上的氧质子转移到胺基团的过程，通常伴随着插层过程。

1.1.2 有机电活性功能材料

有机电活性功能材料主要以导电聚合物为主，是一种人工合成的类似金属导体的有机材料，同时保留了高分子聚合物的机械性能、分子可设计性、结构多样性和易合成等特点，弥补了金属加工温度高、密度大、易腐蚀等缺点。1977 年，首次发现电导率约为 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的聚乙炔经过氧化/还原和离子掺杂后，其电导率可以提升至 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[51]。近年来，研究目标主要集中在聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、酸性黄及其衍生物。它们均具有良好的导电性，可逆的氧化还原性能、质子掺杂和脱掺杂性能。

有机电活性功能材料在氧化还原过程中的导电机理主要基于两方面：①具备单双键交替的共轭结构，引入电荷传递所需的载流子时，通过部分氧化（p 掺杂）引入电子受体，或者通过部分还原（n 掺杂）引入电子施主作为电荷传递的

载流子；②离子掺杂后，聚合物主链上会产生载流子（包括孤子、极化子和双极化子），并通过载流子在离域高分子主链上进行移动，实现电荷传递^[52]。因为导电聚合物的导电性主要是由于共轭体系中的离域电子可以在聚合物链内、链间或者域间自由传递，其电导率会受到其极化长度、共轭长度、掺杂程度、分子取向、结晶度、纯度等的影响。有机电活性功能材料中，共轭链上的每一个碳原子为 sp^2 杂化，三个杂化过的 δ 键同相邻的原子相连、相互交叠，使电子在共轭链方向上形成离域，从而为电子的移动提供了有效的通道。

1.1.2.1 聚苯胺

聚苯胺 (polyaniline, PANI)，史称苯胺黑，是典型的导电聚合物之一。聚苯胺具有价格低廉、聚合方法简单、环境中化学性能稳定、理论比电容值极高（高达 $2000F \cdot g^{-1}$ 以上）、掺杂/脱掺杂机理简单等众多优势备受关注，也是目前导电聚合物中的一种热点材料。其结构如图 1-5 所示，聚苯胺中苯式/醌式结构单元共存，总体上可视为由还原态对苯二胺（—B—NH—B—NH—）和氧化态醌二亚胺（—B—NH=Q=N—）两部分构成，其中，B 指苯环，Q 指醌环^[53-54]， n 代表聚苯胺的聚合度，用来衡量聚苯胺分子大小， y 值代表聚苯胺的氧化还原程度（ $0 < y < 1$ ）。 $y=0$ 时，对应着紫色的全氧化态的全醌式结构聚苯胺（PB）； $y=1$ 时，对应着黄色的全还原态的全苯式结构聚苯胺（LB）；全还原态和全氧化态都为绝缘态； $0 < y < 1$ 时，对应着中间氧化态聚苯胺，分子中出现苯醌的不同程度的交替； $y=0.5$ 时，苯醌之比为 3 : 1，对应着墨绿色的半氧化半还原态的掺杂态聚苯胺（EB），具有最强的导电性^[55]。三种状态可通过氧化还原反应相互转换。聚苯胺的导电率也可以通过掺杂率和氧化程度控制，当氧化程度一定时，导电率与掺杂态密切相关，随着掺杂率的提高，导电率不断增大。

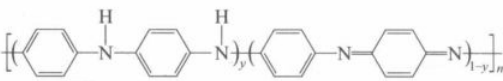


图 1-5 聚苯胺的结构示意图

PANI 具有良好的导电性、可逆的氧化还原性、质子掺杂和脱掺杂性、合成简单、优良的稳定性，分子结构容易修饰、物理和化学性质可通过氧化态和还原态灵活调控等诸多特点，在离子交换、超级电容、光电转换、防腐、磁电等领域都有潜在的应用前景^[56-58]：①导电性：PANI 是一种 p 型半导体，大多数的载荷子是有孔隙的，其中离域的键对导电性有关键的作用；②离子交换性