

## 聚苯胺及其复合材料的制备及应用研究进展

吴红娥<sup>1,2</sup>, 费广涛<sup>1</sup>, 高旭东<sup>1</sup>, 郭霄<sup>1</sup>, 宫欣欣<sup>1</sup>, 马晓丽<sup>1</sup>, 王庆<sup>1</sup>, 许少辉<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院 固体物理研究所, 安徽 合肥 230031; 2. 安徽工程大学 化学与环境工程学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 针对聚苯胺具有良好的应用前景和商业价值的现状,对聚苯胺及其复合材料的制备方法进行综述,包括化学氧化聚合法、电化学氧化聚合法、酶催化聚合法、乳液聚合法、原位聚合法和光诱导聚合法等;根据聚苯胺具有较强的导电性能、优良的环境稳定性、可调节的氧化态等特点,介绍聚苯胺及其复合材料在吸附材料、传感器、超级电容器、太阳能电池、电磁屏蔽材料及发光二极管等领域中的应用。指出聚苯胺作为一种重要的导电高分子聚合物,未来的研究重点是通过可控的合成方法与无机半导体粒子形成复合材料,利用聚苯胺的能量传递作用增强无机半导体材料的荧光性能等。

**关键词:** 导电高分子聚合物; 聚苯胺; 复合材料

**中图分类号:** TB44

**文献标志码:** A

**引用格式:**

吴红娥, 费广涛, 高旭东, 等. 聚苯胺及其复合材料的制备及应用研究进展[J]. 中国粉体技术, 2023, 29(5): 70-80.

WU H E, FEI G T, GAO X D, et al. Research progress on preparation and application of polyaniline and its composite materials [J]. China Powder Science and Technology, 2023, 29(5): 70-80.

## Research progress on preparation and application of polyaniline and its composite materials

WU Honge<sup>1,2</sup>, FEI Guangtao<sup>1</sup>, GAO Xudong<sup>1</sup>, GUO Xiao<sup>1</sup>,  
GONG Xinxin<sup>1</sup>, MA Xiaoli<sup>1</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>, XU Shaohui<sup>1</sup>

(1. Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** In view of the current situation of polyaniline with good application prospects and commercial value, the preparation methods of polyaniline and its composite materials were reviewed, including chemical oxidative polymerization, electrochemical oxidative polymerization, enzyme-catalyzed polymerization, emulsion polymerization, in-situ polymerization, photo-induced polymerization and so on. According to the characteristics of polyaniline such as strong electrical conductivity, excellent environmental stability and adjustable oxidation state, the applications of polyaniline and its composite materials in the fields of adsorption materials, sensors, supercapacitors, solar cells, electromagnetic shielding materials and light-emitting diodes were introduced. The focus of future research about polyaniline will be to form composites with inorganic semiconductor particles through controllable synthesis methods because of polyaniline as an important conductive polymer. The energy transfer of polyaniline can be used to enhance the fluorescence properties of inorganic semiconductors.

**Keywords:** conductive polymer; polyaniline; composite materials

收稿日期: 2023-04-29, 修回日期: 2023-08-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51971210。

第一作者简介: 吴红娥(1982—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为光电材料。E-mail: hongewu@ahpu.edu.cn。

通信作者简介: 费广涛(1962—), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 研究方向为光电材料。E-mail: gtfei@isspac.cn。

导电高分子聚合物因具有特殊的结构和优异的物理化学性能而成为材料科学的研究热点,是重要的新型功能材料之一,在许多领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。1976年,日本、美国的化学家和物理学家们发现,用碘掺杂聚乙炔能使聚乙炔由绝缘体变为导体,且随着掺杂过程的进行,聚乙炔薄膜逐渐呈现出金属光泽,这标志着导电聚合物的诞生,由此他们在2000年获得诺贝尔化学奖,充分肯定了导电高分子聚合物所具备的重要科学意义<sup>[2]</sup>。随后,科研工作者们不断探索研究导电高分子聚合物的结构及导电机理,相继合成出聚苯胺(polyaniline, PANI)、聚吡咯(polypyrrole, PPy)、聚噻吩(polythiophene, PTh)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)等诸多导电高分子聚合物。

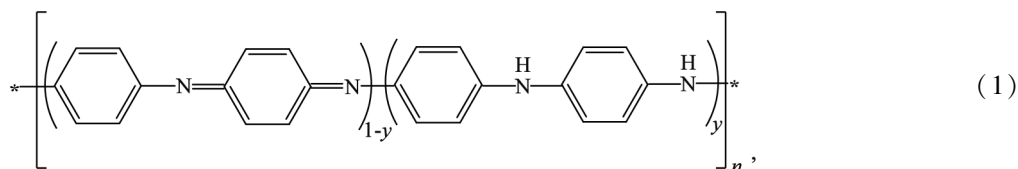
聚苯胺是导电高分子聚合物之一,是由共轭 $\pi$ 键构成的、经化学或电化学的方式进行掺杂后由绝缘体转变为半导体或导体的一类有机物<sup>[3]</sup>。聚苯胺的合成原料低廉易得,合成工艺简单易操作,且具有特有的质子酸掺杂能力、氧化-还原能力、可调的电导能力、较强的化学和环境稳定性等优点,被认为是最具实际应用前景的一种导电高分子聚合物<sup>[4-8]</sup>。唐劲松等<sup>[9]</sup>于1987年研究聚苯胺的合成、结构、性能及相关应用,推动了聚苯胺在各领域的产业化应用的发展进程;于永涛等<sup>[10]</sup>通过将铁氧体与聚苯胺复合,提高了材料的介电性能和磁性能,改善了吸波材料的阻抗匹配,提高了复合材料的吸波性能;Albdiry等<sup>[11]</sup>将功能化石墨烯和碳纳米管与聚苯胺复合,提高了放电时间、比电容及功率密度,使之可应用于超级电容器;岳美辰<sup>[12]</sup>构建了具有优异3D打印性能、兼具弹性和传感功能的聚苯胺复合水凝胶,并应用于柔性传感器;Liu等<sup>[13]</sup>采用ZnO和氧化石墨烯复合聚苯胺,得到具有良好光吸收率及热稳定性能的水刺黏胶聚苯胺的复合纤维材料,应用于催化降解环境废水中有机污染物。通过研究聚苯胺的结构及导电机理,合成的二元、三元等复合材料被应用于废水处理<sup>[14-16]</sup>、光电显示<sup>[17-18]</sup>及医疗健康<sup>[19]</sup>等领域。聚苯胺作为导电高分子聚合物被广泛应用于各领域,显示出强大的应用前景和商业应用价值。

本文中介绍了聚苯胺的结构,总结近年来不同结构的聚苯胺及其复合材料的制备方法,综述其在各领域的应用进展,并展望导电高分子聚合物聚苯胺未来的发展方向。

## 1 聚苯胺及其复合材料的制备

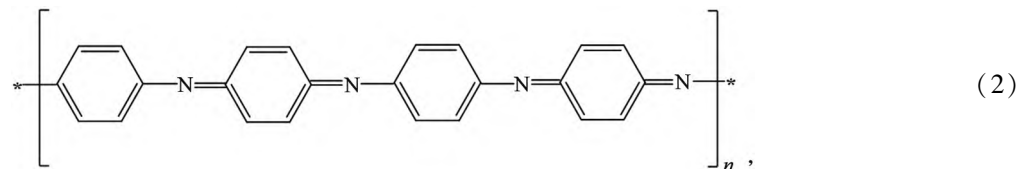
### 1.1 聚苯胺的结构式

聚苯胺是由具有共轭 $\pi$ 电子结构所组成的聚合物<sup>[20]</sup>,常见的是一种头尾连接的苯-醌式结构单元共存的PANI模型,通式为

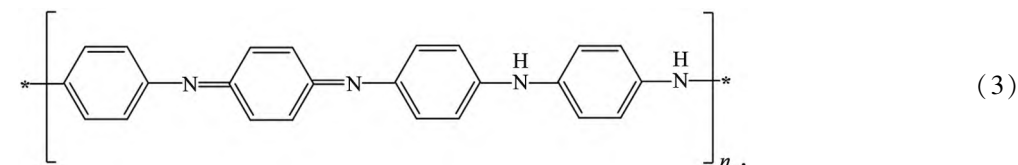


式中, $y$ 代表PANI的氧化还原程度,取值范围为 $[0,1]$ , $y$ 值不同,PANI的结构、组分、颜色和电导率各不相同。

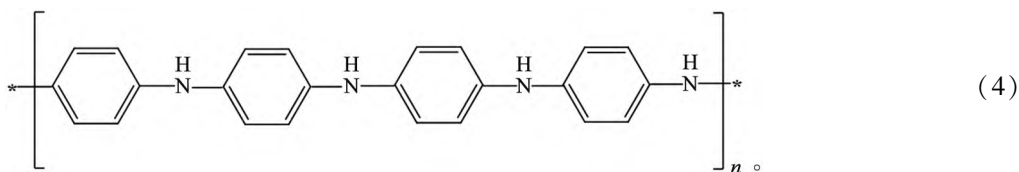
$y=0$ 时,PANI表现为完全氧化态(PB),为苯-醌交替结构。PB的结构式为



$y=0.5$ 时,PANI又完全对应中间氧化态(EB)。EB的结构式为



当  $y=1$  时, PANI 呈现完全还原态(LEB), 为全苯式结构。LEB 的结构式为



LEB 和 PB 都是绝缘体。EB 虽然也是绝缘体, 但经过质子酸掺杂后可以变成导体。与 EB 不同, LEB 和 PB 则不能经过质子酸掺杂变成导体。此外, 这 3 种状态之间可以通过氧化还原反应相互转换。

## 1.2 制备方法

制备聚苯胺及其复合材料的方法有很多, 最常见的主要是化学氧化聚合法以及电化学氧化聚合法。近年来, 酶催化聚合、乳液聚合、原位聚合和光诱导聚合等制备方法也被广泛采用。

### 1.2.1 化学氧化聚合法

化学氧化聚合法是指在酸性介质条件下, 苯胺单体被氧化成苯胺阳离子  $C_6H_5NH_2^+$  自由基, 这种自由基又与苯胺单体发生亲核取代反应, 从而引发链增长释放大量的热, 最终得到掺杂态 PANI 的方法。在此过程中, 单体浓度、反应介质的酸度、氧化剂的种类、氧化剂的浓度及反应温度等是聚苯胺生成过程中的重要影响因素。

目前, 常见的氧化剂有过硫酸铵、重铬酸钾、过氧化氢、三氯化铁等, 此外, 还有过渡金属复合物, 如  $Mn(III)$ 、 $Mn(IV)$ 、 $Mn(VII)$ 、 $Cu(II)$  等; 有一些贵金属复合物, 如  $Au(III)$ 、 $Pt(IV)$  等; 有一些复合型氧化剂, 如  $FeCl_3-H_2O_2$ 、 $KIO_3-NaClO$  等; 有氧化还原酶、辣根过氧化酶等<sup>[21]</sup>。

质子酸也是影响聚苯胺导电性的重要因素, 一方面能给聚合反应提供酸性环境; 另一方面又作为掺杂剂掺杂进入聚苯胺主体骨架之中, 赋予聚苯胺一定的导电性能。常用的质子酸有无机酸(盐酸、硫酸和高氯酸等)和有机酸(十二烷基苯磺酸、樟脑磺酸、乙酸和甲酸等)。性能需求不同, 选取的掺杂剂即质子酸也各不相同。

反应温度也是影响聚苯胺分子量、结晶性和电学性质的重要因素。在强酸性条件下, 低温有利于分子量大、结晶性能好的聚苯胺生成; 而温度过高反而会发生暴聚, 易引起降解<sup>[22-23]</sup>。

化学氧化聚合法的最大的优点是操作简单, 工艺要求不高, 成本低廉, 适用于大规模生产, 但反应中有其他试剂残留, 影响聚苯胺的性能。

### 1.2.2 电化学氧化聚合法

电化学氧化聚合法是指在外加电场条件下, 苯胺单体在电极表面沉积合成聚苯胺。在此聚合过程中, 苯胺单体的聚合受电解质种类、pH、电极材料、苯胺单体浓度等因素影响, 尤其是受 pH 的影响。通常电化学聚合在  $pH \leq 3$  下进行; 当  $pH > 3$  时, 铂电极上得到的聚苯胺无电活性。

使用电化学氧化聚合法合成聚苯胺的优点较多: 合成中可使用通用设备; 反应过程温和易控制; 实验中无需加入氧化剂, 产品纯度高; 电化学聚合和电化学掺杂可一步完成等。美中不足的是生产成本较高, 产量较小, 难于实现大规模生产。

### 1.2.3 酶催化聚合法

PANI 酶催化聚合法通常是以辣根过氧化酶(horseradish peroxidase, HRP)为催化剂, 在  $H_2O_2$  存在的条件下, 反应过程中得到的  $R\cdot$  自由基相互反应形成二聚体, 通过氧化链增长反应最终合成 PANI 聚合物的方法。Nabid 等<sup>[24]</sup>通过酶催化聚合法, 在 pH 为 4 的水溶液中, 以 HRP 为催化剂, 以  $H_2O_2$  为氧化剂, 在室温条件下制备出纯的 PANI 及功能化的 PANI-MWCNT 复合材料。

酶催化聚合法是一种新型的 PANI 合成方式, 可以在温和的反应条件(压力、温度及酸碱度等)下进行, 节省能耗, 减少了副反应的发生, 同时能保持化合物的其他化学反应活性; 酶催化具有较高的选择性和高效性, 能制备出具有高度规整结构的高分子聚合物或功能性高聚物, 然而, 酶催化聚合法仅适用于小规模生产, 酶催化活性的强弱依赖于反应条件, 如温度的改变等, 此外, 酶可能留在最终产物中, 需要进一步纯化, 并且酶的成本也比较高。

#### 1.2.4 乳液聚合法

PANI 乳液聚合法是将苯胺单体分散在载体水中形成一个相对稳定的乳液相,加入引发剂引发苯胺聚合的合成方法。在制备过程中,加入表面活性剂可以提升乳液的稳定性。Ge 等<sup>[25]</sup>采用乳液聚合法在不同酸性条件下制备了 PANI 纳米纤维;Han 等<sup>[26]</sup>采用硅镁土( attapulgite, ATP)颗粒作为固体稳定剂,利用 Pickering 乳液聚合法制备了 PANI-ATP 复合颗粒材料。

乳液聚合法的优点是整体反应速率较快,聚合产率较高,生成的聚苯胺产物分子量高,溶解性好。乳液聚合法的缺点是产品中存在副产物,PANI 不能被直接利用进行后续操作,必须加入丙酮破乳,通过反复洗涤分离出杂质,得到较为纯净的聚苯胺后才能进行下一步操作。

#### 1.2.5 原位聚合法

原位聚合法是把反应性单体(或其可溶性预聚体)与催化剂全部加入分散相(或连续相)中发生聚合的反应。Zhao 等<sup>[27]</sup>以苯胺为单体,以三氟乙酸为质子酸,在氧化石墨烯(graphene oxide, GO)片表面原位聚合成具有独特结构和电容特性的 GO-PANI 复合材料,GO-PANI 合成示意图<sup>[27]</sup>如图 1 所示。采用原位聚合法制备的复合材料被组装成对称的全固态超级电容器,具备很好的超级电容行为,循环 2 000 次后电容保留率高达 91.3%。

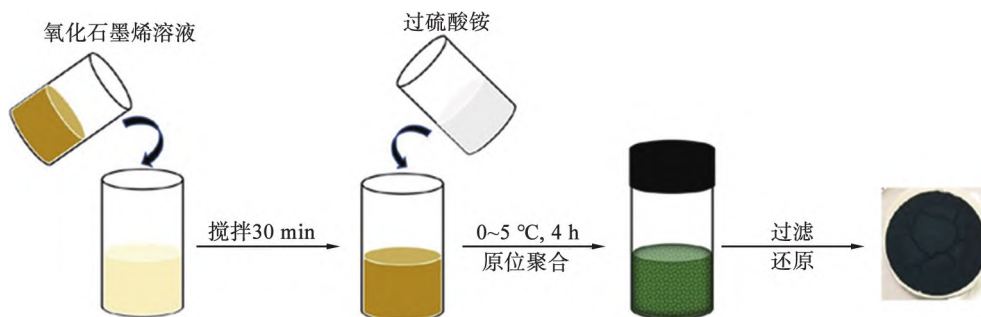


图 1 GO-PANI 合成示意图<sup>[27]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of GO-PANI synthesis

原位聚合法的优点是保持了粒子的纳米特性,同时又实现了粒子的均匀分散,从而形成带有弹性包覆层的核壳结构的纳米粒子。虽然有机聚合物的存在,提高了材料与有机相的亲和力,但是,在反应中可能会有一些反应物未能完全参与反应,使得聚合程度不高,影响了最终产品的性能。

#### 1.2.6 光诱导聚合法

光诱导聚合法主要包括光催化作用进行光聚合和光激发单体本身生成导电聚合物 2 种方式,但 PANI 的光诱导聚合主要还是通过光激发聚苯胺单体合成聚苯胺<sup>[20]</sup>。Chauhan 等<sup>[28]</sup>在  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{2+}$  体系中,利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  发生反应形成自由基,在持续光照条件下光诱导氧化聚合生成二聚体,二聚体继续被  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{2+}$  与其他苯胺分子进一步氧化反应形成三聚体、四聚体,最终生成 PANI。

与传统 PANI 制备方法相比,光诱导聚合反应是一种低能量的反应,反应速度快,价格低廉,环保友好,且能适合工业规模生产,然而,通过该技术制备聚苯胺的相关研究却较少见,合成机理尚不明确。

## 2 聚苯胺及其复合材料的应用

聚苯胺作为一种导电高分子材料,对环境有优良的稳定性,本身具有可调节的不同的氧化态,可通过掺杂或去掺杂对其导电性进行控制,又易于合成且成本低廉,具有广阔的应用前景。

### 2.1 吸附材料

伴随着人类社会的迅速发展,排放的工业废水以及废渣数量越来越多,对人们的健康造成了巨大的负面影响。PANI 纳微结构由于具有制备简单、廉价、比表面积大等优点,被广泛应用于处理一些环境污染物,如有毒重金属  $\text{Cr(VI)}$ 、有机染料甲基橙等。

Guo 等<sup>[5]</sup>在低温水溶液中,采用二价铜盐催化自组装法一步合成了空心核-壳纳微球状结构的



PANI 空心球, 用来吸附水中的甲基橙, 吸附容量达到 384.62 mg/g。随后 Wu 等<sup>[6]</sup>采用简单的苯胺单体聚合成中空 PANI 纳微球, 用来吸附废水中的重金属 Cr(VI) 离子, PANI 中空球去除 Cr(VI) 的示意图<sup>[6]</sup>如图 2 所示, 在 pH 为 3 的酸性环境中, Cr(VI) 离子吸附容量达到 127.88 mg/g, 用酸处理后, PANI 纳微球的去除能力能恢复至初始状态, 实现了资源的循环再利用。由于 PANI 纳微小球不太容易从水中分离, Guo 等<sup>[4]</sup>利用磁性物质  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在其纳米颗粒表面进行氧化聚合, 就可得到 PANI 包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的核-壳结构的复合磁性材料, 该材料具有很好的 Cr(VI) 离子去除能力, 在实际应用过程中容易回收。

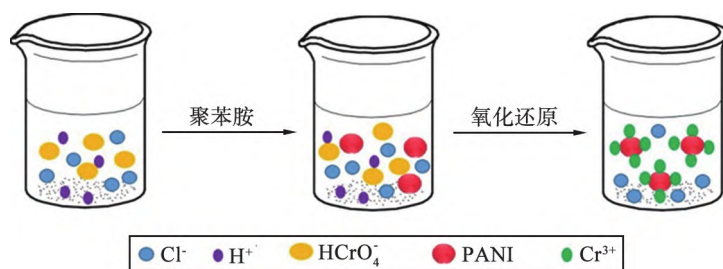


图 2 PANI 中空球去除 Cr(VI) 的示意图<sup>[6]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of Cr(VI) removal by hollow PANI sphere

PANI 作为吸附材料的机理, 在于 PANI 自身具有较大的比表面积, 可吸附大量的 Cr(VI) 离子, 这些 Cr(VI) 离子在酸性介质条件下发生氧化还原反应, 转为低毒的 Cr(III) 离子吸附在 PANI 纳微材料表面, 从而达到了去除 Cr(VI) 离子的目的。

## 2.2 传感器

传感器是指能探测到周围特定信号的变化和存在的装置。聚苯胺在室温下可与许多化学物质发生反应, 通过掺杂和去掺杂作用实现绝缘体和导体之间的转变, 因而被用来制造高选择性、高灵敏度及重现性好的化学与生物传感器。

研究发现, PANI 的纳米结构不同, 响应物质也不相同。具有纳米纤维结构的 PANI 可用来识别胂、盐酸、氨和甲醇等<sup>[29]</sup>。2012 年, Anu-Prathap 等<sup>[30]</sup>利用电化学聚合法制备 PANI 薄膜, 可以将可降解的大肠杆菌固定在 PANI 薄膜上; 通过大肠杆菌在 PANI 微环境中重组使得林丹快速地选择性降解, 并伴有盐酸生成; 用脉冲安培法监测其电导率的变化, 发现聚苯胺对检测微环境中释放的  $\text{H}^+$  离子具有优异的灵敏度, 从而实现 pH 传感。

2013 年, Chen 等<sup>[31]</sup>在热塑性良好的 PE-co-GMA 纤维膜上原位生长了 PANI 纳米纤维, 形成具有超大活跃表面区域的高孔隙网络结构的复合膜材料, 这种大尺度自立膜材料可以通过一种简单的方法制成电阻传感器, 组装的传感器在低检出限域量级范围内对  $\text{NH}_3$  具有超高的敏感性良好的重现性。2017 年, Sonker 等<sup>[32]</sup>通过化学聚合法在康宁玻璃衬底上合成了 PANI- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米复合薄膜。

PANI 因其良好的导电性和柔性性能被用于柔性应变传感器。Gong 等<sup>[33]</sup>采用电沉积方式获得了具有高耐受应变能力的 PANI-PDMS 膜材料, 并用此材料组装了应变传感器, 该传感器在外加电压为 1 V 时, 电流达到毫安级别, 当弯曲率达到 50% 时压阻系数高达 54, 说明传感器反应迅速而持续性良好。

PANI 又因具有良好的环境稳定性、生物相容性以及氧化或酶还原反应的电子转移性能而被用作生物传感器。Palsaniya 等<sup>[34]</sup>采用原位聚合法制备了分散性能良好的 PANI 多晶复合材料作为电极材料, 其电催化活性电极制作示意图以及其循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 反应曲线如图 3 所示, 葡萄糖氧化酶被固定在活性电极材料上, 通过安培计测量可知, 葡萄糖敏感度高达  $486 \mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mM})$ ; PANI 多晶复合材料具备高的热稳定性和电化学活性, 是很好的酶促葡萄糖生物传感器。Rebelo 等<sup>[35]</sup>通过三步反应, 制备了由双层导电聚合物 PVAN-PANI 修饰具有纳米网络结构的细菌纤维素 (BC) 的 BC-PVAN-PANI 复合材料, 并用以构建电化学生物传感器, 用来分析和检测生物分析物及其结构。

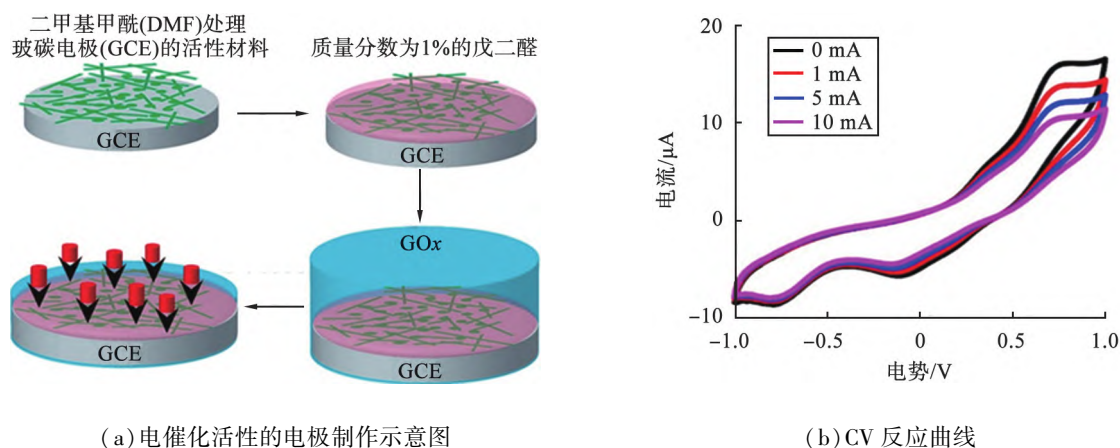


图3 PANI 电极材料的电催化活性的电极制作示意图及其 CV 反应曲线<sup>[34]</sup>

Fig.3 Electrode fabrication diagram and CV response curve of electrocatalytic activities of PANI telectrode materials

### 2.3 超级电容器

能源的存储和消耗问题是人们当前关注的热点。超级电容器是一种可以存储更大能量的电容器。近年来,为了满足便携式和可穿戴电子产品的日益增长的需求,柔性、轻薄和高性能的超级电容器引起了研究热潮。具有大面积、大体积电容量的柔性超级电容器在一定程度上能满足可穿戴和便携式电子设备的需求。

PANI 因其理论电容量大、掺杂和去掺杂能力强且可逆、形貌结构可控、对环境的负面影响弱等优点而成为性能优越的电极材料。Park 等<sup>[36]</sup>报道了一种具有高度有序的纳米柱阵列的大型柔性 3D 聚苯胺纳米网膜超级电容器,这种 3D 多孔的 PANI 纳米网络膜在电压变化速率为 10 mV/s 的条件下单位面积电容为 303 mF/cm<sup>2</sup>,在电压变化速率为 10~1 000 mV/s 时电容保留率为 73%,循环 10 000 次以上时电容保留率仍达 98.9%。Ding 等<sup>[37]</sup>采用自组装的方式组装了聚苯胺和纳米碳复合水凝胶(PCR),再将 PCR 和还原氧化石墨烯(RGO)作为正负极组装全固态超级电容器,该柔性全固态电容器在功率密度为 364.93 W/kg 时,能量密度高达 31.32 W·h/kg,循环 1 000 次后电容保留率仍约 94%。

PANI 或者 PANI 复合材料,具有较大比表面积三维网络结构,能提供更多的离子可接近的活性中心和较短的离子扩散距离,并在电化学反应中增强了机械耐受性,使得所制备的聚苯胺纳米电极具备较大的电容。

### 2.4 太阳能电池

太阳能电池是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。PANI 因具有易合成、导电性能和稳定性良好、成本低等优点而被用在太阳能电池中。2011 年,Tai 等<sup>[38]</sup>通过苯胺单体的原位聚合得到 PANI,制备成厚度为 250 nm 的透明的 PANI 薄膜对电极,该 PANI 薄膜具有纳米级孔径,对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的催化活性比铂电极(Pt)对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的催化活性要高,并且在可见光区域有极佳的透光性能,因此被用来组装成染料敏化太阳能电池,基于透明 PANI 对电极的染料敏化太阳能电池的原理示意图如图 4 所示。2018 年,Kumar 等<sup>[39]</sup>组装了 FTO-TiO<sub>2</sub>-CdS-PANI-PGE-Pt 结构(FTO 为含氟导电玻璃,PGE 为聚合物凝胶电极)的硫化镉(CdS)量子点敏化的太阳能器件,其示意图如图 5 所示,PNAI 薄层插入 CdS 量子点和聚合物凝胶电解质之间,使得 CdS 的导带能级和磺化的聚氨基的低分子轨道(LUMO)能级不匹配,从而限制电子传输,有利于空穴向 Pt 电极传输。

2020 年,Aldainy 等<sup>[40]</sup>通过低温溶液工艺,获得了由木质素磺酸(lignosulfonic acid,LS)、PANI 及樟脑磺酸接枝(camphorsulfonic acid,CAS)的导电聚合物 LS-PANI-CSA,将其作为倒置的单阴阳离子 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,并以此传输层组装钙钛矿太阳能电池器件,LS-PANI-CSA 作为空穴传输层能进一步制作成大面积或柔性基底的高质量钙钛矿薄膜太阳能电池和其他的电子器件。2022 年,Mabrouk 等<sup>[41]</sup>利用成本低且导电性能较好的 PANI 用于倒置钙钛矿太阳能电池中,基

于 PANI 的钙钛矿太阳能电池的能量转化效率为 16.94%, PANI 的较低的功函数提高了空穴传输层-钙钛矿界面层的空穴提取,从而提高了效率。

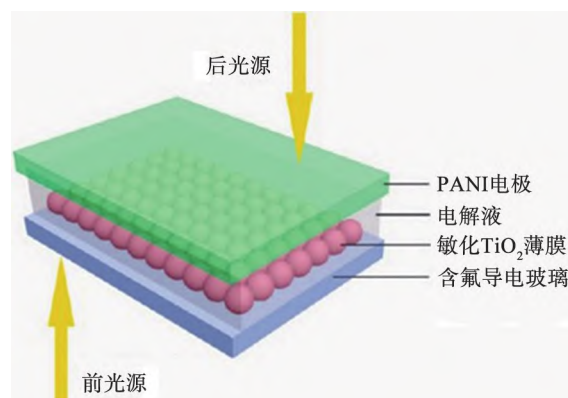


图 4 基于透明 PANI 对电极的染料敏化太阳能电池的原理示意图<sup>[38]</sup>

Fig.4 Schematic illustration of dye-sensitized solar cells based on transparent PANI counter electrode

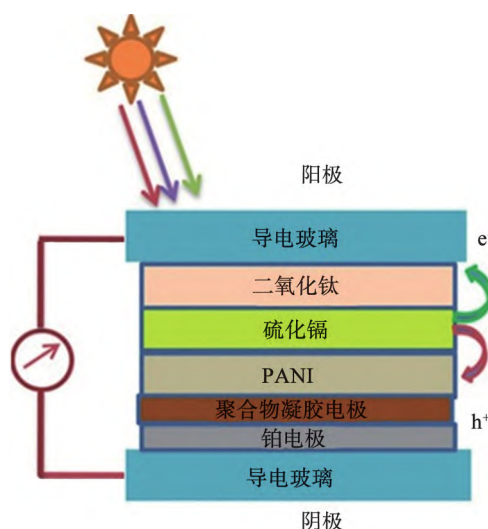


图 5 CdS 量子点敏化的太阳能电池示意图<sup>[39]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of solar cells sensitized by CdS quantum

## 2.5 电磁屏蔽材料

随着电子技术的飞速发展,广泛使用的电子和通信设备产生强烈的电磁辐射,电磁辐射不仅妨碍电气元件和敏感电子设备的功能和性能,而且对人类健康也有负面影响,被称为第四类地球环境污染<sup>[42-43]</sup>,因此电磁干扰(EMI)屏蔽应运而生。电磁干扰屏蔽是指用一种材料作为电磁辐射的盾牌,用来阻挡电磁辐射,以降低电磁辐射对电子设备及人体的辐射影响。电磁干扰屏蔽的性能主要取决于其内在的导电性、复介电常数、复磁导率、纵横比、导电填料的分散、分布和含量等。

聚苯胺是一种典型的本质导电聚合物,因其简单的合成、可调谐的电导率、低密度、低成本、优越的环境及热稳定性能而被用作电磁屏蔽材料。Zhang 等<sup>[44]</sup>采用一步原位合成法合成了具有核-壳结构的 BF(蔗渣纤维)-PANI 复合材料,导电率达到  $(2.01 \pm 0.29) \text{ S/cm}$ ,在厚度仅为 0.4 mm 时在  $x$  波段(频率为 8.2~12.4 GHz)时的电磁屏蔽效能值达到 28.8 dB,显示了很好的电磁屏蔽性能;改变苯胺单体和 BF 的含量可以调节 BF-PANI 复合材料的组分、微观结构及介电参数,从而可以改变复合材料的导电率及电磁屏蔽性能,优化材料的电磁屏蔽效果。

2019 年,Zhang 等<sup>[45]</sup>采用经过碱处理的天然棉花纤维(NaCF)作螺旋形模板,通过原位聚合技术将压实的 PANI 簇接枝在 NaCF 表面,形成三维螺旋结构的具有优良电磁屏蔽性能的 NaCF-PANI 复合材料,电磁屏蔽效能值达到 48.83 dB,NaCF-PANI 复合材料的屏蔽机理如图 6 所示。



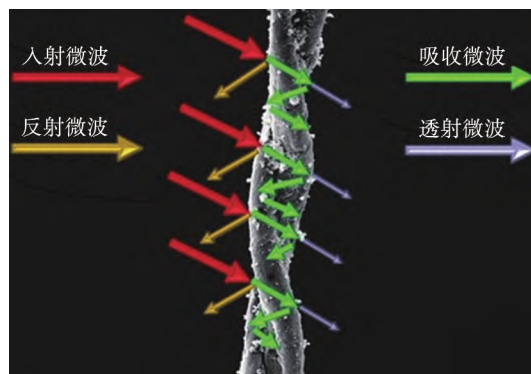
图6 NaCF-PANI的电磁屏蔽原理<sup>[45]</sup>

Fig.6 Schematic EMI shielding mechanism of NaCF-PANI

2022年, Li等<sup>[46]</sup>通过高效的真空过滤辅助喷涂方法将过渡金属氧化物(MXene)片和PANI纳米线覆盖在棉花纤维(CF)基底表面, 组装成层状结构的PANI-MXene-CF复合材料(PMCF), PMCF电磁屏蔽效能值达到54 dB。

当微波辐射到PANI复合材料上时, 由于反射损耗较小, 大部分的微波进入材料内部, 又因介电和电导率的差异, 在电场作用下一些极化子-双极化子被捕获在复合材料表面, 形成大量的偶极中心, 从而提高了PANI复合材料的微波吸收能力。PANI复合材料大多呈螺旋结构, 这种结构起到小镜子的作用, 可以多重反射从而增强了电子屏蔽性能。

## 2.6 发光二极管

发光二极管(LEDs)是一种被封装胶密封的将电能转化为光能的电致发光半导体器件, 因其光电转换效率高、能耗低、使用寿命长且绿色环保而成为21世纪最主要的固态照明光源。

PANI在掺杂酸的情况下存在共轭 $\pi$ 电子体系, 具有较大的电导率, 因而被应用于电致发光材料中。Langer等<sup>[47]</sup>将对甲苯磺酸(PTSA)掺杂PANI形成PANI-PTSA杂化材料, 该材料在有水存在的条件下会发生快速能量转移, 电子和声子被平行激发, 从而发射出不同波长范围的光, 最强发射光波长位于750 nm处, 而干燥的PANI-PTSA样品的发光峰位于850 nm处。Wang等<sup>[48]</sup>发现通过共同自组装的方式将聚集诱导发光分子四苯乙烯(TPE)封装在聚苯胺的螺旋微纤维中, PANI虽不是发光团, 但能将手性转移给发光分子TPE。由于掺杂-去掺杂过程中分子链的距离发生改变, 聚苯胺纤维发生手性可逆而产生电化学的可逆的偏振光致发光, 因此有望应用于没有磁场存在下的旋转LEDs中。

席燕燕等<sup>[49]</sup>研究发现PANI对纳米CdS光致发光有增强效应, 认为PANI一方面能将吸收的能量传递给CdS, 实现能量传递, 使得CdS荧光增强; 另一方面, PANI与CdS复合, 形成核-壳结构, 使得电子和空穴被限制, 减少了无辐射表面态复合等损耗, 从而增强荧光。

## 3 结论与展望

聚苯胺自身性能优异, 成本低廉又易于合成, 有优良的环境稳定性, 具有可自身调节的不同氧化态, 还能通过掺杂或去掺杂实现导电性的自由切换。本文中介绍了聚苯胺的结构式, 概括了聚苯胺及其复合材料常见的制备方法, 总结了各种制备方法的优缺点, 综述了聚苯胺及其复合材料在吸附材料、传感器、超级电容器、太阳能电池、电磁屏蔽及发光二极管等领域的应用进展, 具体结论如下。

1) 聚苯胺是由共轭 $\pi$ 键构成的聚合物, 具有头尾连接的苯-醌式结构。

2) 聚苯胺及其复合材料常见的制备方法有化学氧化聚合法、电化学氧化聚合法、酶催化聚合、乳液聚合、原位聚合和光诱导聚合等。不同制备方法可以得到不同形貌结构的聚苯胺及其复合材料。

3) 聚苯胺及其复合材料的形貌结构不同, 其应用不同, 分别可以作为吸附性能良好的吸附材料、灵敏度优异的传感器、高电容的超级电容器、太阳能电池的空穴传输层、高性能的电磁屏蔽材料以及具有可逆的圆偏振光致发光材料。



4) 聚苯胺作为一种重要的导电高分子聚合物,未来的研究重点是通过可控的合成方法与无机半导体粒子形成复合材料,利用聚苯胺的能量传递作用增强无机半导体材料的荧光性能等。

#### 参考文献(References):

- [1] XIANG Q, YAN R W, GAO G Q, et al. Electrooxidation of methanol on PANI-CeO<sub>2</sub>@Pt catalysts[J]. Chemistry Select, 2022, 7(45): e202203391.
- [2] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene[J]. Journal of the Chemical Society: Chemical Communications, 1977, 16: 578-80.
- [3] 赵晓明, 孙嘉瑞. 导电聚苯胺的研究进展及其在纺织领域的应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2018, 35(1): 153-158.  
ZHAO X M, SUN J R. Research progress of conductive polyaniline and its application in textile field[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(1): 153-158.
- [4] GUO X, FEI G T, SU H, et al. High-performance and reproducible polyaniline nanowire-tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1608-1613.
- [5] GUO X, FEI G T, SU H, et al. Synthesis of polyaniline micro-nanospheres by a copper(II)-catalyzed self-assembly method with superior adsorption capacity of organic dye from aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(24): 8618.
- [6] WU H E, WANG Q, FEI G T, et al. Preparation of hollow polyaniline micro-nanospheres and their removal capacity of Cr(VI) from wastewater[J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1): 401.
- [7] 杨杰, 葛雅婕. 导电聚苯胺高分子聚合物在抗静电腈纶中的应用[J]. 炼油与化工, 2011, 22(1): 55-56.  
YANG J, GE Y J. Application of conductive polyaniline polymer in antistatic acrylic fiber[J]. Refining and Chemical Industry, 2011, 22(1): 55-56.
- [8] DUAN X, DUAN Z, ZHANG Y, et al. Enhanced NH<sub>3</sub> sensing performance of polyaniline via a facile morphology modification strategy[J]. Sensors and Actuators: B. Chemical, 2022, 369: 132302.
- [9] 唐劲松, 王宝忱, 王佛松. 聚苯胺的合成、结构、性能及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1987, 1: 5-14.  
TANG J S, WANG B C, WANG F S. The synthesis structure properties and application of polyaniline[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1987, 1: 5-14.
- [10] 于永涛, 刘元军. 原位聚合法制备铁氧体/聚苯胺吸波复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(5): 90-99.  
YU Y T, LIU Y J. Research progress in preparation of ferrite-polyaniline absorbing composites by in situ polymerization[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(5): 90-99.
- [11] ALBDIRY M, AL-NAYILI A. Ternary sulfonated graphene-polyaniline-carbon nanotubes nanocomposites for high performance of supercapacitor electrodes[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80(8): 8245-8258.
- [12] 岳美辰. 3D打印构建聚苯胺复合水凝胶及其力敏传感性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.  
YUE M C. Study on the construction of polyaniline composite hydrogel by 3D printing and its force sensing properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [13] LIU S, HU J Y, WU D S, et al. Preparation of spunlaced viscose PANI-ZnO-GO fiber membrane and its performance of photocatalytic decolorization[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51(S5): 7359S-7373S.
- [14] SAMADI A, XIE M, LI J L, et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129425.
- [15] KANDPAL R, SHAHADAT M, ALI S W, et al. Material specific enrichment of electroactive microbes on polyaniline-supported anodes in a single chamber multi-anode assembly microbial fuel cell[J]. Material Research Bulletin, 2023, 157: 111983.
- [16] YU L, LI D, XU Z Y, et al. Polyaniline coated Pt-CNT as highly stable and active catalyst for catalytic hydrogenation reduction of Cr(VI)[J]. Chemosphere, 2022, 310: 136685.
- [17] 姚茜, 刘莉, 孟凡帝, 等. 酸掺杂聚苯胺在轻合金防腐涂层中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(10): 58-62.  
YAO Q, LIU L, MENG F D, et al. Progress on acid doped PANI applied in light alloy anticorrosive coating[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(10): 58-62.
- [18] HASSEN M M, IBRAHIM I M, ABDULLAH O G, et al. Improving photodetector performance of PANI nanofiber by adding

- rare-earth  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. *Applied Physics A: Materials*, 2023, 129(2): 135.
- [19] XU L, LIU C, MA X, et al. Two-birds-one-stone: flexible PANI film with bionic microstructures for multifunctional sensing of physical and chemical stimuli[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138820.
- [20] 贾艺凡, 刘朝辉, 廖梓珺, 等. 导电聚苯胺的聚合方法及应用研究进展[J]. *材料开发与应用*, 2016, 31(1): 96-104.
- JIA Y F, LIU Z H, LIAO Z J, et al. Progress in preparation and performance of conducting polyaniline[J]. *Development and Application of Materials*, 2016, 31(1): 97-104.
- [21] 胡洪超, 舒绪刚, 崔英德. 聚苯胺的合成及机理研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(S1): 195-201.
- HU H C, SHU X G, CUI Y D. Progress in synthesis and mechanism of polyaniline[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(S1): 195-201.
- [22] MATTOSO L H C, MACDIARMID A G, EPSTEIN A J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline)[J]. *Synthetic Metals*, 1994, 68(1): 1-11.
- [23] STEJSKAL J, RIEDE A, HLAVAT D, et al. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline[J]. *Synthetic Metals*, 1998, 96(1): 55-61.
- [24] NABID M R, SHAMSIANPOUR M, SEDGHI R, et al. Enzyme-catalyzed synthesis of conducting polyaniline nanocomposites with pure and functionalized carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2012, 35(9): 1707-1712.
- [25] GE C Y, YANG X G, LI C, et al. Synthesis of polyaniline nanofiber and copolymerization with acrylate through in situ emulsion polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(1): 627-635.
- [26] HAN W J, PIAO S H, CHOI H J. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline@ attapulgit nanoparticles via pickering emulsion polymerization[J]. *Materials Letters*, 2017, 204: 42-44.
- [27] ZHAO Z Y, LIU Z H, ZHONG Q S, et al. In situ synthesis of trifluoroacetic acid-doped polyaniline-reduced graphene oxide composites for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8774-8785.
- [28] CHAUHAN N P S, JANGID N K, PUNJABI P B. Synthesis and characterization of conducting polyanilines via catalytic oxidative polymerization[J]. *International Journal of Polymer Materials and Polymeric Biomaterials*, 2013, 62(10): 550-555.
- [29] BEYGISANGCHIN M, ABDUL RASHID S, SHAFIE S, et al. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films: a review[J]. *Polymers*, 2021, 13(12): 2003.
- [30] ANU-PRATHAP M U, CHAURASIA A K, SAWANT S N, et al. Polyaniline-based highly sensitive microbial biosensor for selective detection of lindane[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(15): 6672-6678.
- [31] CHEN S, SUN G. High sensitivity ammonia sensor using a hierarchical polyaniline-poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) nanofibrous composite membrane[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(14): 6473-6477.
- [32] SONKER R K, YADAV B C. Development of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PANI nanocomposite thin film based sensor for  $\text{NO}_2$  detection[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 77: 276-281.
- [33] GONG X X, FEI G T, FU W B, et al. Flexible strain sensor with high performance based on PANI-PDMS films[J]. *Organic Electronics*, 2017, 47: 51-56.
- [34] PALSANIYA S, NEMADE H B, DASMAHAPATRA A K. Mixed surfactant-mediated synthesis of hierarchical PANI nanorods for an enzymatic glucose biosensor[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4): 647-656.
- [35] REBELO A R, LIU C, SCHAFER K H, et al. Poly(4-vinylaniline)-polyaniline bilayer-functionalized bacterial cellulose for flexible electrochemical biosensors[J]. *Langmuir*, 2019, 35(32): 10354-10366.
- [36] PARK S H, JEONG J M, KIM S J, et al. Large-area and 3D polyaniline nanoweb film for flexible supercapacitors with high rate capability and long cycle life[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7746-7755.
- [37] DING J N, CHEN P, CHEN X L, et al. Self-assemble strategy to fabricate high polyaniline loading nanocarbon hydrogels for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(4): 3766-3776.
- [38] TAI Q D, CHEN B L, GUO F, et al. In situ prepared transparent polyaniline electrode and its application in bifacial dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3795-3799.
- [39] KUMAR S, MAURYA I C, PRAKASH O, et al. Functionalized thermoplastic polyurethane as hole conductor for quantum dot-sensitized solar cell[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(9): 4641-4650.

- [40] ALDAINY G A, WATANABE F, KANNARPADY G K, et al. Optimizing lignosulfonic acid-grafted polyaniline as a hole-transport layer for inverted  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells[J]. ACS Omega, 2020, 5(4): 1887–1901.
- [41] MABROUK S, GURUNG A, BAHRAMI B, et al. Electrochemically prepared polyaniline as an alternative to Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) for inverted perovskite solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(8): 9351–9360.
- [42] SUN J, SHEN Y, HU X S. Polyaniline-flower-like CuS composites with improved electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Polymer Bulletin, 2017, 75(2): 653–667.
- [43] HU X S, SHEN Y, LU L S, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of ternary PANI-CuS-RGO composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(9): 6865–6872.
- [44] ZHANG Y, QIU M N, YU Y, et al. A novel polyaniline-coated bagasse fiber composite with core-shell heterostructure provides effective electromagnetic shielding performance[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9(1): 809–818.
- [45] ZHANG Y, YANG Z J, WEN B Y. An ingenious strategy to construct helical structure with excellent electromagnetic shielding performance[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(11): 1900375.
- [46] LI D Y, LIU L X, WANG Q W, et al. Functional polyaniline-mxene-cotton fabrics with acid-alkali-responsive and tunable electromagnetic interference shielding performances[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2022, 14(10): 12703–12712.
- [47] LANGER J J, RATAJCZAK K, FRACKOWIAK E, et al. Water-induced tuning of the emission of polyaniline LEDs within the NIR to vis range[J]. ACS Omega, 2021, 6(50): 34650–34660.
- [48] WANG C C, LIU L, WANG J Y, et al. Electrochemically switchable circularly polarized photoluminescence within self-assembled conducting polymer helical microfibers[J]. Journal of American Chemical Society, 2022, 144(43): 19714–19718.
- [49] 席燕燕, 周剑章, 张彦, 等. 聚苯胺对纳米 CdS 的光致发光增强效应[J]. 高等学校化学学报, 2004, 12: 2322–2326.
- XI Y Y, ZHOU J Z, ZHANG Y, et al. Enhanced photo-luminescence effect of nano-CdS in the nano-CdS/PANI composite films by PANI[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 12: 2322–2326.

(责任编辑:刘鲁宁)