

不同形貌聚苯胺-过渡金属氧化物复合材料的制备及其在电化学中的应用研究进展

官庆华,王淑敏,高婷婷,周国伟*

(山东省高校轻工精细化学品重点实验室,齐鲁工业大学化学与制药工程学院,济南 250353)

摘要:聚苯胺(PANI)与过渡金属氧化物(TMO)具有良好的物理和化学性质,但它们在很多领域的应用仍受到自身缺陷的限制。而 PANI 与 TMO 复合后形成的纳米复合材料,二者之间可产生协同及互补作用,能够有效地克服两种材料的缺陷、提高复合材料的电化学性能。本文综述了硬模板、软模板存在下管状、棒状、球状、纤维状、花状等不同形貌 PANI-TMO 纳米复合材料的制备,着重介绍了通过化学氧化聚合法在 TMO 表面聚合苯胺。还综述了不同形貌的纳米复合材料在超级电容器、锂离子电池、传感器等电化学领域的应用。

关键词:聚苯胺;过渡金属氧化物;复合材料;电化学

引言

聚苯胺(PANI)具有独特的可逆质子酸掺杂机制,是唯一能进行质子酸掺杂而非氧化还原掺杂的导电高分子,经掺杂后可具有导电性及电化学性能。经一定处理后,可制得各种具有特殊功能的材料,如可作为生物或化学传感器^[1~3]、催化剂^[4~7]。又由于其快速的氧化还原速率、较高的理论赝电容、较低的成本以及简单的合成工艺等特点被广泛用于电极材料^[8~11]、导电纤维^[12~14]、防腐材料^[15]、超级电容器^[16~21]等领域。

但是,PANI具有循环稳定性差、刚性大、难溶于常用的有机溶剂(如乙醇、丙酮等)、机械延展性差等缺陷,为进一步改善 PANI 的性能,研究者们将 PANI 与性能优异的材料进行复合形成 PANI 纳米复合材料,如 PANI/金属单质纳米复合材料、PANI/过渡金属氧化物纳米复合材料等。过渡金属氧化物(TMO)具有理论比电容高、电化学可逆性好、使用寿命长和环境友好等特点,但是其导电性差,大电流下电化学利用率低、倍率性能较差。为进一步改善 TMO 的性能,研究者们将其与 PANI 进行复合形成 PANI-TMO 纳米复合材料。与 PANI 复合后的纳米材料,不仅表现出 TMO 良好的电化学可逆性,而且 TMO 与 PANI 之间具有协同作用,使这种复合材料具有充-放电速率快、化学稳定性好、比电容高、突出的赝电容性能等优点^[8],在众多的纳米复合材料中脱颖而出。研究者们希望通过这种协同及互补作用,在综合导电高分子材料和纳米材料的优良特性的同时,克服传统单一材料存在的缺点与不足,得到具有高性能及多功能的先进材料,因此,这种纳米复合材料受到极大关注。本文主要综述了不同形貌 PANI 与 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 MoO_3 等 TMO 形成的纳米复合材料,其形貌主要有管状^[3, 4]、棒状^[22~27]、球状^[28~31]、纤维状^[12, 13, 32]、花状^[33~37],还综述了这种复合材料在超级电容器^[38~40]、锂离子电池^[8, 10, 11]、传感器^[3, 41]等电化学领域的应用。

1 不同形貌 PANI-TMO 的合成

1.1 管状 PANI-TMO

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.002

收稿:2017-06-19;修回:2018-02-05;

基金项目:国家自然科学基金(51372124,51572134)资助;

作者简介:官庆华,女,硕士研究生,研究方向为高分子基复合材料;

* 通讯联系人:周国伟,男,教授,主要研究高分子基复合材料的制备及应用。Tel:0531-89631696;E-mail:guoweizhou@hotmail.com; gwzhou@qlu.edu.cn.

PANI-TMO 纳米管的合成方法主要包括化学氧化原位聚合法中的硬模板法和软模板法。硬模板法对于制备特定形貌和大小的纳米材料具有较强的可控性。

Zhu 等^[3]首先通过水热法制备了 TiO₂ 纳米管(TiO₂NTs),然后以 TiO₂NTs 为硬模板,过硫酸铵(APS)为氧化剂,通过化学氧化聚合将苯胺(An)单体涂覆在 TiO₂NTs 上,再以 12-磷钨酸为还原剂,在 TiO₂NT-PANI 上沉积金纳米粒子(GNPs),制备了由 TiO₂NTs、PANI 和 GNPs 组成的新型三元管状 TiO₂NT-PANI-GNP 复合材料。TiO₂NTs 的直径为 5nm~8nm,GNPs 的粒径为 10nm~14nm。Vipin 等^[42]以过氧钼酸为钼源,以 FeCl₃·6H₂O 为氧化剂,合成了六方态 MoO₃ 纳米管,然后以 MoO₃ 纳米管为硬模板,APS 为氧化剂,将 An 单体聚合在 MoO₃ 纳米管表面得到了纳米管状 PANI@MoO₃ 复合材料,MoO₃ 纳米管表面的 PANI 壳的厚度由 An 与 APS 的摩尔比控制,当 An 与氧化剂的摩尔比为 1:1 时,管壁厚度约为 180nm,随着 An 与氧化剂的摩尔比增加,PANI 涂层由形状不规则的壳变为均匀光滑的层状结构。

而 Xu 等^[4]则以 ZnO 纳米棒为硬模板,Ce(NO₃)₃·6H₂O、H₂PtCl₆·6H₂O、An 为原料,通过电沉积,制备了 Pt/CeO₂/PANI/ZnO 纳米棒(NRAs),然后再用 NH₃·H₂O 溶液将 ZnO 模板去除,从而得到了 Pt/CeO₂/PANI 中空纳米管(THNRAs),其合成机理如图 1 所示。Pt/CeO₂/PANI THNRAs 的长度、直径、管壁厚、内径分别约为 1.5μm、400nm、40nm~60nm、300nm。

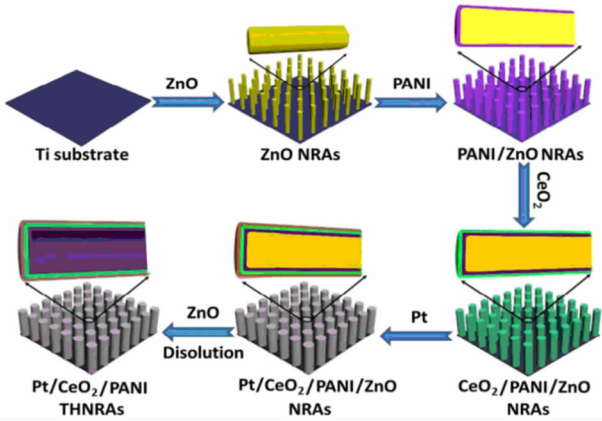


图 1 以 ZnO 为模板 Pt/CeO₂/PANI THNRAs 的合成机理^[4]

Figure 1 Synthesis mechanism of Pt/CeO₂/PANI THNRAs with ZnO as template^[4]

纳米管状材料具有小尺寸效应,并且比表面积较大,因而在电化学领域性能优异且得到广泛应用,采用硬模板法对材料的形貌和大小都具有可控性,但因为是中空管状结构,在与 An 复合时,易破坏原有的形貌,所以,应选择合适的聚合方法,且需要对 An 的加入量进行调控。

1.2 棒状 PANI-TMO

Zhang 等^[26]和 Cai 等^[27]均以 TiO₂ 纳米棒为硬模板,通过两步法制备了 TiO₂@PANI 棒状复合材料。不同的是,Zhang 等^[26]先通过水热法在氟掺杂氧化锡(FTO)底物上制备了 TiO₂ 纳米棒,然后再以 TiO₂ 纳米棒为模板,KMnO₄ 为氧化剂,通过化学氧化聚合在 TiO₂ 纳米棒表面聚合 An 单体合成了 TiO₂@PANI 棒状复合材料。TiO₂ 纳米棒直径为 180nm~250nm,PANI 壳的厚度为 45nm~50nm。Cai 等^[27]首先以钛正丁醇为原料,通过水热法在 FTO 玻璃基板上制备了 TiO₂ 纳米棒,然后再以 TiO₂ 纳米棒为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 为对电极,通过电化学聚合在 TiO₂ 纳米棒上沉积 PANI 膜,制备了 TiO₂@PANI 棒状复合材料。PANI 膜具有多孔结构,且膜的厚度约为 350nm。

与纳米管状材料相比,纳米棒状复合材料的比表面积相对较小,但其形貌容易控制,可直接以 TMO 为硬模板在其表面进行 An 的聚合,无论采用化学氧化聚合法还是电化学沉积法,PANI 膜都比较均匀且厚度可控。

1.3 球状 PANI-TMO

Azadeh 等^[31]首先将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇(EG),再加入乙酸钠(NaAc),通过溶剂热法合成了磁铁矿 Fe_3O_4 颗粒聚集成的微球。然后再以 Fe_3O_4 微球为硬模板, CuCl_2 为铜源,APS 为氧化剂,通过 An 的化学氧化原位聚合合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI-Cu}^{\text{II}}$ 球状复合材料。 Fe_3O_4 微球具有粗糙的表面,是由直径为 $15\text{nm} \sim 20\text{nm}$ 的小磁铁矿颗粒聚集而成的,其直径为 145nm ,在 Fe_3O_4 微球芯的外壳上可以观察到均匀 PANI 层,PANI 壳的平均厚度约为 25nm 。同样的,Zhang 等^[29]也是以 Fe_3O_4 球为硬模板,然后在 Fe_3O_4 球表面进行 PANI 和 MnO_2 涂层,合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MnO}_2$ 核-壳纳米复合材料。PANI 涂层的厚度随聚合时间的增加而增大,聚合时间从 0.5h 增加到 2h ,PANI 涂层厚度从 5nm 增加到 20nm 。 MnO_2 壳的涂层厚度约为 50nm 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MnO}_2$ 纳米球的直径约为 300nm ,这种纳米复合材料的表面积较大且具有分层结构。Kwon 等^[30]以聚苯乙烯(PS)纳米球为硬模板,在聚合 PANI 之前,先将氧化钌纳米颗粒(RuO_2 NPs)包覆在 PS 纳米球上,也就是将 RuO_2 NPs 也包裹在 H-PANI 纳米球中,合成了 $\text{PS}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ 复合材料。再将得到的 $\text{PS}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ 复合材料溶解在四氢呋喃(THF)中,得到了 RuO_2/PANI 核-壳空心球,其去除方法简单,且有效地增大了其表面积和孔隙率,其合成机理如图 2 所示。

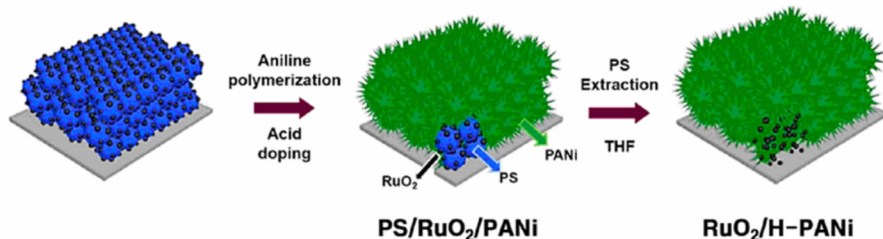


图 2 $\text{PS}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ 和 $\text{RuO}_2/\text{H-PANI}$ 合成机理图^[30]

Figure 2 Schematic diagram of synthesis of $\text{PS}/\text{RuO}_2/\text{PANI}$ and $\text{RuO}_2/\text{H-PANI}$ ^[30]

空心球状的纳米复合材料,与其它形貌相比,由于能提供更高的比表面积以及为离子和电荷提供更短的传输路径,因此在电极材料的应用上更具优势。正是利用这种优势,我们课题组以囊泡状 SiO_2 为硬模板^[43],APS 为氧化剂,在囊泡状 SiO_2 内表面聚合 An,然后使用 HF 刻蚀 SiO_2 ,合成囊泡状 PANI,最后将得到的囊泡状 PANI 与还原氧化石墨稀(rGO)复合,并应用在超级电容器领域:在 $1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下其初始比电容(C_{sp})为 $573\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,在循环 1000 次后 C_{sp} 保持率为 85.7% 。

1.4 纤维状 PANI-TMO

Lu 等^[32]通过电沉积法制备了具有特定面积容量和速率性能的高度有序的三维 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ 核-壳纳米纤维。PANI 均匀地涂覆在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维表面,其长度约为 375nm 。 Fe_2O_3 纳米纤维的直径约为 20.3nm ,PANI 壳的厚度约为 8.3nm 。Sajid 等^[13]以 KMnO_4 作为原料,过硫酸钾(KPS)为氧化剂,通过化学氧化原位聚合法制备了纤维状 PANI-MnO_2 纳米复合材料,最后将合成的纤维状 PANI-MnO_2 纳米复合材料用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液去处理,以中和剩余的酸,将 PANI-MnO_2 纳米复合材料转化为其翠绿亚胺碱形式。

与 Sajid、Lu 等不同的是,Xia 等^[44]是采用两步法合成的纤维状纳米复合材料,而且是在 PANI 上沉积 TMO。首先通过化学氧化原位聚合法在碳纤维布上制备了 PANI 纳米纤维,再通过电化学沉积法在 PANI 纳米纤维上沉积 RuO_2 超薄层,合成了纤维状 PANI-RuO_2 纳米复合材料, RuO_2 薄层厚度约为 5.2nm 。Amirtha 等^[45]以十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性剂,以 HCl 作为掺杂剂,通过 An 的原位聚合合成了纤维状纳米复合材料(PANI-ZnO NPs),该纳米复合材料的直径为 $25\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 。

纤维状纳米复合材料具有高比表面积、高长径比和高孔隙率等特点,通过 PANI 与 TMO 的复合,二者可产生协同作用,复合材料的 C_{sp} 远高于纯 PANI,还能有效改善其循环稳定性,因而在电化学领域具

有重要的研究价值。

1.5 花状 PANI-TMO

除了管状、棒状、球状、纤维状复合材料外,文献中还报道了花状的复合材料。花状复合材料主要包括叶状、花叶芋状、兰花状、玫瑰状,可采用化学氧化原位聚合法中的硬模板法和溶剂热法合成。

Mavundla 等^[36]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,APS 为氧化剂,通过水热法合成了花状 ZnO,再以花状 ZnO 为硬模板, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 为氧化剂,通过 An 的化学氧化原位聚合合成了蠕虫状 PANI,最后,将两者复合成 ZnO/PANI 纳米复合材料。花状 ZnO 具有垂直的花瓣和纳米片结构,花瓣的直径、厚度分别为 300nm~400nm、10nm~30nm,纳米片的厚度、长度分别为 30nm~50nm、230nm。蠕虫状 PANI 直径、长度分别约为 160nm、2 μm 。PANI 与 ZnO 复合后,其纳米复合材料的直径约为 232nm。Guo 等^[34]以碳球为模板,以钛酸四丁酯(TBT)为钛源,以 APS 为氧化剂,通过 An 的化学氧化聚合合成了花椰菜状 TiO_2 /PANI 纳米复合材料。 TiO_2 中空球直径、壳体厚度、腔体直径分别约为 200nm、60nm、80nm,并且球体表面有许多孔隙。经过 PANI 修饰后出现了均匀的花状结构,这种花状结构由 PANI 纳米片组成,厚度为 2 μm ~3 μm 。

Sun 等^[33]以 APS 为氧化剂,以草酸为掺杂剂,通过溶剂热法和原位聚合法在泡沫镍上合成了花状 PANI/NiO 纳米复合材料。花瓣的长度为 0.1 μm ~8 μm ,并且花瓣之间垂直相交。Niu 等^[37]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 KMnO_4 为氧化剂,通过水热法合成了花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -PANI-rGO 纳米复合材料。该材料由许多相互连接的花形颗粒组成,其中花形颗粒的平均直径为 2 μm ~3 μm 。花形颗粒表面又有许多花瓣组成,花瓣的平均长度约为 500nm。

花状纳米结构中由于组成花瓣结构的各组成单元彼此间具有高度特定的空间取向以及自相似的结构特征,PANI 与 TMO 之间又具有协同作用,所以花状复合材料不只是在电化学领域,在其它众多相关领域都具有重要的借鉴价值。

2 PANI-TMO 在电化学领域中的应用

PANI 因其比表面积大、比电容大、导电率高、可加工性能和化学稳定性能好等优点被广泛应用在电化学领域,又由于其独特的质子掺杂/去掺杂,用作电极材料的 PANI 可以提供高的比电容,然而纯 PANI 的导电性低、稳定性差。而 TMO 本身具有特殊的氧化还原性,并且化学稳定性好、导电性和电化学活性高、使用寿命长,与 PANI 复合后不仅表现出 TMO 自身的良好的导电性能,而且由于 PANI 与 TMO 之间具有协同作用,会使复合材料的电化学性能显著提高。因此,PANI-TMO 复合材料在超级电容器、锂离子电池、传感器等电化学领域的应用成为研究热点。

2.1 超级电容器

Kwon 等^[17]以 PS 球为硬模板制备中空球状 RuO_2 /PANI 复合材料,该结构显著增加了其比表面积和孔隙率,导致离子的有效扩散。 C_{sp} 可达到 1570F $\cdot\text{g}^{-1}$,高于 PANI 的 C_{sp} (1150F $\cdot\text{g}^{-1}$)。在扫描速率为 10mV $\cdot\text{s}^{-1}$ 时, C_{sp} 的保持率是扫描速率为 100mV $\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 77.6%。 RuO_2 覆盖的 PANI 电极的 C_{sp} 显著大于不含 RuO_2 的 PANI 电极的 C_{sp} ,并且 C_{sp} 可以通过改变被包裹的 RuO_2 纳米颗粒的量来控制。

Sanjoy 等^[18]采用软模板法合成的三元纳米棒状 rGO/ Fe_3O_4 /PANI(rGFP)复合材料,具有优异的电化学性能。在 1A $\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,三元 rGFP 纳米复合材料的 C_{sp} 达到 283.4F $\cdot\text{g}^{-1}$,功率密度为 550W $\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的最大能量密度为 47.7Wh $\cdot\text{kg}^{-1}$ 。复合材料显示出优异的循环稳定性,在经过 5000 次循环后,其电化学性能仍保持在 78% 以上。Asif 等^[38]在泡沫镍上合成的纳米管状氧化石墨烯(GO)-CNT- MnO_2 -PANI(GCM@PANI)复合材料,由于 PANI 纳米颗粒层与 CNT/ MnO_2 的协同作用,该纳米复合材料表现出优异的电化学性能,GCM@PANI 纳米复合电极在电流密度为 8A $\cdot\text{g}^{-1}$ 时表现出的 C_{sp} 为 3037F $\cdot\text{g}^{-1}$,而且还具有优异的循环稳定性,在经过 12000 次充放电循环后, C_{sp} 保持率为 83%,并且在电

流密度为 $20\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, C_{sp} 保持率为 84.6%。

Sun 等^[33]通过水热法和原位聚合法在泡沫镍上合成了花状 PANI/NiO 纳米复合材料,花瓣之间垂直相交,正是由于这种花状纳米结构,增大了电化学活性比表面积,并且还提高了孔隙率,因而在电流密度为 $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有较高的 C_{sp} ($2565\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)。当电流密度增加 10 倍时,其保持率为 70%,这种复合材料还具有优异的循环性能,在经过 5000 次循环后, C_{sp} 保持率为 100%。

由于管状和花状纳米复合材料具有的较大比表面积和空隙率使其在超级电容器的应用中表现出较高的 C_{sp} 和较好的循环稳定性,因此这种形貌的纳米复合材料在超级电容器方面具有可观的应用前景。

2.2 锂离子电池

传统的锂离子电池(LIB)通常将金属氧化物用作 LIB 的阳极,金属氧化物在 LIB 充放电期间体积膨胀,容易破碎。以金属氧化物作为硬模板,在表面聚合 PANI,可以缓解在充-放电循环期间遭受体积变化,提高电极的稳定性。同时,添加导电 PANI 层可以促进电子传输,防止活性材料的聚集,并保证所形成的固体电解质界面膜的稳定性。

Zhang 等^[8]通过溶剂热生长、电化学沉积两步法合成了纳米棒状石墨泡沫(GF)@ SnO_2 @PANI 复合材料,受益于具有大表面积和高导电性的 3D GF 的协同效应, SnO_2 NRAs 为电子和锂离子提供直接途径,并且导电 PANI 壳、不含粘合剂的 GF@ SnO_2 用于 LIB 的电极显示出高容量、优异的速率能力和良好的电化学稳定性。在 $500\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过 50 次循环后,实现 $540\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电容量。此外,电极在高达 $3\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度时具有优异的倍率性能,放电容量为 $414\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Zhang 等^[10]合成了一种由 PANI 和 GO 纳米片夹带的 TiO_2 纳米颗粒组成三层的混合纳米结构(PTG)。与纯 TiO_2 相比,PTG 的电化学性能明显改善,PTG 纳米复合材料是高效 LIB 有前途的阳极材料,与纯 TiO_2 比较,其具有快速充放电率(放电容量为 $149.8\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和高循环性能(在电流密度 $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下,经过 100 次循环后库仑效率为 99.19%)。

纳米棒状复合材料的放电容量、速率性能明显高于纳米片状复合材料,也说明纳米棒状结构的复合材料更适用于锂离子电池方面的应用,所以,在材料的选取时也应该考虑到材料形貌的影响。

2.3 传感器

Zhu 等^[3]通过化学氧化原位聚合法制备的新型三元管状 TiO_2 NT-PANI-GNP 复合材料,将乳酸脱氢酶和复合材料的混合物固定在氧化铟锡(ITO)电极上制备光电化学(PEC)传感器,由于 GNPs 的表面等离子体共振效应, PANI 的电致变色性能优异,导电性和复合材料的生物相容性好,灵敏度为 $0.0401\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$,检测限为 $0.15\mu\text{M}$,检测范围为 $0.5\mu\text{M}\sim 210\mu\text{M}$ 。通过将 PANI 与 TiO_2 结合可以显著提高 TiO_2 纳米材料的 PEC 性能, PANI 还可以通过吸附负电荷 AuCl_4^- 促进 GNPs 在 TiO_2 NTs 上的沉积。此外,高导电性的翠绿亚胺盐 PANI 能够提高 TiO_2 NTs 的电导率。Azadeh 等^[31]以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 为原料,以 APS 为氧化剂,通过化学氧化原位聚合法合成了球状 Fe_3O_4 /PANI- Cu^{II} 复合材料。一种基于 Fe_3O_4 /PANI- Cu^{II} 微球修饰碳离子液体电极的新颖、简单、灵敏且具有选择性的电化学传感器,用于测定地塞米松。用差动脉冲伏安法(DPV)定量测定地塞米松氧化活性, Fe_3O_4 /PANI- Cu^{II} 微球可显著加速电子传递速率,氧化峰电流与地塞米松的浓度呈线性关系,范围为 $0.05\text{mM}\sim 30\text{mM}$,检测限为 3.0nM 。

Bandgar 等^[46]通过静置聚合在底物聚对苯二甲酸乙二醇酯合成了 PANI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合氨气(NH_3)传感器。由于 PANI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 传感器的协同效应使其性能显著优于单一的 PANI 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 传感器,在含量为 100ppm 不同气体环境下, PANI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料传感器对 NH_3 有更好的选择性,响应性为 39%,稳定性为 74%。而且,传感器对低浓度(5ppm)的 NH_3 具有快速响应(27s)和非常短的恢复时间(46s),表明 PANI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 传感器非常灵敏。

PANI/TMO 复合材料能与一些气体(NH_3 、 SO_2 、 H_2S)、多巴胺或蛋白质发生氧化还原反应,因而被广泛应用于传感器领域。与其它形貌的复合材料相比,管状材料的灵敏度较高、检测限较低且检测范围

较大。

3 结 论

近年来 PANI 凭借其较高的导电性、比电容、比表面积和良好的循环稳定性在电化学领域得到广泛应用,不同形貌的 PANI 具有不同的电化学性能,PANI 的形貌受到模板形貌、An 浓度、氧化剂的浓度、温度、表面活性剂和酸碱度等参数影响较大,PANI 在溶解性、加工性等方面还存在一定的问题,因此常把 PANI 包覆在 TMO 表面生成一种纳米复合材料,这种纳米复合材料不仅能够结合两种材料的优点,而且可能还会表现出一些新的性质,从而提高其电化学性能。

参考文献:

- [1] Wu L L, Cui H C, Zhang H N. *J Mater Chem B*, 2016, 4(8):1520~1527.
- [2] Rahimi R, Ochoa M, Tamayol A, Khalili S, Khademhosseini A, Ziaie B. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(10):9015~9023.
- [3] Zhu J, Huo X H, Liu X Q, Ju H X. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(1):341~349.
- [4] Xu H, Wang A L, Tong Y X, Li G R. *ACS Catal*, 2016, 6(8):5198~5206.
- [5] Azadeh F, Reihaneh M, Mohsen S. *RSC Adv*, 2017, 7:11322~11330.
- [6] Ali M, Hamed M, Parisa R, Tooraj K. *RSC Adv*, 2016, 6:98777~98787.
- [7] Jin C J, Han J, Chu F Y, Wang X X, Guo R. *Langmuir*, 2017, 33(18):4520~4527.
- [8] Zhang F, Yang C K, Gao X, Chen S, Hu Y, Guan H Q, Ma Y R, Zhang J, Zhou H H. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(11):9620~9629.
- [9] Yang H X, Song T, Liu L, Devadoss A, Xia F, Han H, Park H, Sigmund W, Kwon K, Paik U. *J Phys Chem C*, 2013, 117(34):17376~17381.
- [10] Zhang F, Cao H Q, Yue D M, Zhang J X, Qu M Z. *Inorg Chem*, 2012, 51(17):9544~9551.
- [11] Zhang Z Y, Liang M Y, Liu X H, Zhao F, Wang B F, Li W j, Wang Q G. *RSC Adv*, 2015, 5(107):88419~88424.
- [12] Karpuraranjith M, Thambidurai S. *RSC Adv*, 2016, 6:40567~40576.
- [13] Ansari S A, Parveen N, Han T H, Ansari M O, Cho M H. *Chem Phys*, 2016, 18(13):9053~9060.
- [14] Baker C O, Huang X W, Nelson W, Kaner R. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(5):1510~1525.
- [15] Sarkar N, Sahoo G, Das R, Prusty G, Sahu D, Swain S K. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(11):2921~2931.
- [16] Lu L, Xie Y B. *New J Chem*, 2017, 41:335~346.
- [17] Kwon H, Hong D, Ryu I, Yim, S. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(8):7412~7423.
- [18] Mondal S, Rana U, Malik S. *J Phys Chem C*, 2017, 121(14):7573~7583.
- [19] Liu D, Du P C, Wei W L, Wang H X, Wang Q, Liu P. *Electrochim Acta*, 2017, 233:201~209.
- [20] Mousavi M F, Hashemi M, Rahmanifar M S, Noori S. *Electrochim Acta*, 2017, 228:290~298.
- [21] Bolagam R, Boddula R, Srinivasan P. *J Solid State Electr*, 2017, 21(5):1313~1322.
- [22] Mondal S, Rana U, Malik S. *J Phys Chem C*, 2017, 121(14):7573~7583.
- [23] Asif M, Tan Y, Pan L, Rashad M, Li J Y, Fu X, Cui R X. *Phys Chem*, 2016, 18(38):26854~26864.
- [24] Tang X, Jia R Y, Zhai T, Xia H. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(49):27518~27525.
- [25] Li H L, He Y, Pavlinek V, Cheng Q L, Saha P, Li C Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3(33):17165~17171.
- [26] Zhang L, Chen L, Qi B, Yang G C, Gong G. *RSC Adv*, 2015, 5(3):1680~1683.
- [27] Cai G, Tu J, Zhou D, Zhang G H, Xiong Q Q, Zhao X Y, Wang X L, Gu C D. *J Phys Chem C*, 2013, 117(31):15967~15975.
- [28] Ma Y, Qiao M T, Hou C P, Chen Y H, Ma M L, Zhang H P, Zhang Q Y. *RSC Adv*, 2015, 5(125):103064~103072.
- [29] Zhang J, Han J, Wang M G. *J Mater Chem A*, 2017, 5:4058~4066.
- [30] Kwon H, Hong D, Ryu I, Yim S. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(8):7412~7423.
- [31] Azadeh F, Reihaneh M, Mohsen S. *RSC Adv*, 2017, 7:11322~11330.
- [32] Lu X F, Chen X Y, Zhou W, Tong Y X, Li G R. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(27):14843~14850.
- [33] Sun B N, He X P, Leng X J, Jiang Y, Zhao Y D, Suo H, Zhao C. *RSC Adv*, 2016, 6(50):43959~43963.
- [34] Guo N, Liang Y M, Lan S, Liu L, Zhang J J, Ji G J, Gan S C. *J Phys Chem C*, 2014, 118(32):18343~18355.
- [35] Bera S, Naskar A, Pal M, Jana S. *RSC Adv*, 2016, 6(47):40854~40857.

- [36] Mavundla S E, Malgas G F, Motaung D E. Cryst Res Technol, 2012, 47(5):553~560.
- [37] Niu H H, Zhang S W, Ma Q, Qin S X, Wan L, Xu J Z, Miao S D. RSC Adv, 2013, 3(38):17228~17235.
- [38] Asif M, Tan Y, Pan L J, Rashad M, Li J Y, Fu X, Cui R X. Phys Chem, 2016, 18(38):26854~26864.
- [39] Lu X F, Chen X Y, Zhou W, Tong Y X, Li G R. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(27):14843~14850.
- [40] Ding Y B, Bai W, Sun J H, Wu Y, Mushtaque A M, Wang C, Liu C B, Huang Y, Geng J X. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(19):12165~12175.
- [41] Zhang Z H, Zhai S Y, Wang M H, He L H, Peng D L, Liu S L, Yang Y Q, Fang S M, Zhang H Z. Anal Methods-uk, 2015, 7(11):4725~4733.
- [42] Kumar V, Lee P S. J Phys Chem C, 2015, 119(17):9041~9049.
- [43] Zhang Y, Zhou G, Sun B, Zhao M, Zhang J, Chen F. Chem Commun, 2014, 50:2907~2909.
- [44] Xia C, Chen W, Wang X, Hedhili M N, Wei N, Alshareef H N. Adv Energy Mater, 2015, 5(8):1401805.
- [45] Anand A, Rani N, Saxena P, Bhandari H, Dhawan S K. Polym Int, 2015, 64(9):1096~1103.
- [46] Bandgar D K, Navale S T, Naushad M, Mane R S, Stadler F J, Patil V B. RSC Adv, 2015, 5(84):68964~68971.

Preparation of Polyaniline-transition Metal Oxide Composites with Different Morphologies and Its Applications in Electrochemistry

GONG Qing-hua, WANG Shu-min, GAO Ting-ting, ZHOU Guo-wei *

(Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) and transition metal oxide (TMO) have good physical and chemical properties, however, their applications in many areas are still subject to their own limitations. While the nanocomposites formed by PANI and TMO can bring synergistic and complementary effects, which can effectively overcome their own defects and improve the electrochemical properties of the composites. In this paper, the preparation of PANI-TMO nanocomposites with tubular, rod, spherical, fibrous and flower morphologies is reviewed, using hard template and soft template synthesis methods. A chemical oxidative method to polymerize aniline on the surface of TMO is reviewed emphatically. The applications of nanocomposites with a diversity of morphologies in the electrochemical fields, such as supercapacitor, lithium ion battery and sensor, are also summarized.

Key words: Polyaniline; Transition metal oxide; Composite material; Electrochemical properties