

石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及应用

郑 媛, 罗 静*, 刘晓亚

(食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 石墨烯/聚苯胺复合材料由于其优异的电学、热学、电化学性能和机械性能等特点, 吸引了研究者的广泛关注。本文对近几年来石墨烯/聚苯胺复合材料的发展状况进行了简单介绍, 首先总结了原位聚合法、界面聚合法、自组装法、溶液共混法等不同制备方法对石墨烯/聚苯胺复合材料结构和性能的影响。由于石墨烯/聚苯胺复合材料结合了石墨烯和聚苯胺两者的优点, 展现出更加优异的性能, 因此本文还对其在超级电容器、传感器、燃料电池、太阳能电池等方面的应用进行了详细介绍。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 复合材料; 超级电容器; 传感器

在过去的数十年中, 石墨烯复合材料作为一种新型的杂化材料, 受到了研究者的广泛关注, 与石墨烯复合的材料有金属纳米粒子、量子点、导电聚合物等^[1~8]。其中, 聚苯胺(PANI)是一种具有共轭分子结构的导电高分子材料, 具有价格低廉、良好的环境稳定性、优异的电活性等优点以及独特的掺杂/解掺杂特性^[9]。PANI独特的结构和性能使其具有广泛的应用, 如超级电容器、传感器、防腐材料和微波屏蔽等^[10~15]。但是, 聚苯胺机械性能较差, 导电率较小。将石墨烯与聚苯胺复合, 在一定程度上可以提高石墨烯的比表面积, 阻止石墨烯的团聚, 并且由于石墨烯与聚苯胺之间的协同作用, 复合材料的性能相对纯聚苯胺或石墨烯有较大程度的提高, 在传感器、超级电容器、太阳能电池等方面有更好的应用。

本文概述了石墨烯/聚苯胺复合材料的几种制备方法, 并对近几年来石墨烯/聚苯胺复合材料在超级电容器、传感器、太阳能电池等方面的应用进行了介绍。

1 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备

当分散液中存在石墨烯时, 由于苯胺分子与石墨烯之间可存在静电、 π - π 共轭和氢键相互作用, 聚苯胺更倾向于在石墨烯片层上生长^[16]。因此, 可以通过原位聚合、自组装、界面聚合、溶液共混等方法制备石墨烯/聚苯胺复合材料, 目前最常用的方法为原位聚合法。另外, 通过改变石墨烯的结构以及石墨烯表面官能团种类或者数目, 可进一步改善和提高复合材料的性能。

1.1 原位化学氧化聚合法

原位氧化聚合法是指将石墨烯与苯胺单体溶液混合, 单体分子插入到石墨烯片层间, 通过加入引发剂, 在石墨烯片层间引发苯胺的氧化聚合。本课题组利用聚苯乙烯磺酸(PSS)分散还原氧化石墨烯(RGO), RGO与PSS通过 π - π 共轭作用引入磺酸基, 苯胺通过电荷作用吸附在磺酸基周围, 加入过硫酸铵引发苯胺在RGO表面原位聚合, 制备石墨烯/聚苯胺(PANI/PSS-GR)复合材料^[17]。除了可以采用这种非共价作用修饰石墨烯, 改善石墨烯的分散性, Liu等^[18]利用对苯二胺和亚硝酸异戊酯对还原氧化石墨烯(RGO)进行胺基化改性, 在加入苯胺单体及氧化剂过硫酸铵(APS)之后, 石墨烯基面上的苯胺发生氧化聚合。通过调节胺基化石墨烯的浓度, 可制备不同形貌的石墨烯/聚苯胺(PAFG)复合材料。

Liu等^[19]通过改变石墨烯表面的官能团, 制备了四种功能化的石墨烯(如图1所示), 包括氧化石墨

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.003

收稿: 2016-10-21; 修回: 2017-02-16;

基金项目: 国家自然科学基金(51573072);

作者简介: 郑媛(1991—), 硕士研究生, 主要从事石墨烯-聚苯胺复合材料的制备及应用研究;

* 通讯联系人, E-mail: jingluo19801007@126.com.

烯(GO)、还原氧化石墨烯(G)、氨基化石墨烯(GN)、磺化石墨烯(GS),较为系统地研究了苯胺单体在不同官能团的石墨烯片层表面聚合生长情况。作者发现,石墨烯表面的功能基团对产物形貌和结构有着显著的影响,可以看到 PANI-G 的表面仅有不明显的突起;而 PANI-GN 的表面出现了交错的短 PANI 纳米棒;PANI-GO 的 PANI 纳米棒则变得更长;而在 GS 表面的 PANI 纳米棒则垂直有序生长;作者认为这些不同 PANI 纳米棒形貌的形成与聚合过程中的成核机理有关(见图 1)。石墨烯表面带质子的官能团促进了 PANI 的掺杂与解掺杂过程,为高性能石墨烯/聚苯胺纳米复合材料的实际应用提供了有效方法。

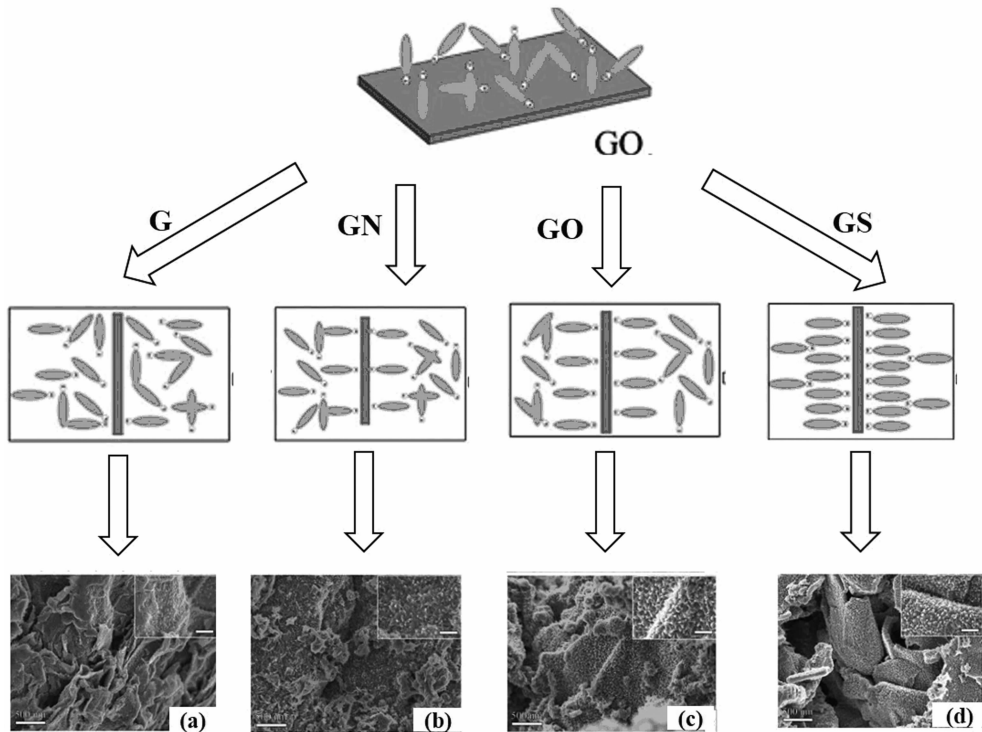


图 1 聚苯胺在四种含不同官能团的石墨烯的表面生长的示意图
(a) PANI-G,(b)PANI-GN,(c)PANI-GO,(d) PANI-GS。标尺:500nm。

Figure 1 Schematic illustration of growth formation process of PANI on the graphene surface based on four different functional groups
(a) PANI-G, (b) PANI-GN, (c) PANI-GO, (d) PANI-GS. Scale bar: 500nm.

1.2 原位电化学聚合

电化学聚合法也是制备石墨烯/聚苯胺复合材料最常用的方法之一,该方法一般不需要另外添加氧化剂,而且聚合时间较短。可以通过改变沉积时间得到不同形貌和结构的复合材料,例如,Zang 等^[20]首先通过气相化学沉积法(CVD)在铜网上制备得到织物状石墨烯(GWF),将 GWF 修饰在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜上作为工作电极,含有苯胺单体的盐酸溶液作为电解液,在一定的电压下沉积不同时间,即可得到不同形貌的复合材料(GWF+PANI),当聚合时间在 2min~15min 时,聚苯胺为带状,聚合时间增加至 30min 时,聚苯胺则为针状。

除了沉积时间,沉积电压和沉积基材等也对复合材料的形貌及结构和性能具有重要影响。Zhou 等^[21]采用电化学共沉积法制备三维多孔石墨烯/聚苯胺(rGO/PANI)复合材料。首先将三水高氯酸锂(LiClO₄·3H₂O)分散在 GO 水溶液中,然后与苯胺水溶液混合,除氧超声混合均匀后作为电沉积的电解液;金和铂片分别作为工作电极和对电极,通过循环伏安法在一定电压下即可得到多孔的复合材料;石墨

烯作为具有大比表面的导电基材,有效地提高了 PANI 的利用率,促进了电极中离子和电子的传输。

除了上述在常用的工作电极上进行沉积之外,在沉积过程中也可以直接利用石墨烯作为工作电极。Cong 等^[22]首先将 GO 水分散液和氢碘酸(HI)混合后涂覆在特氟龙基板上,高温下反应,从基板上剥离可得到石墨烯纸,将其直接作为工作电极,溶有苯胺的硫酸溶液作为电解质,沉积一定时间即可得到石墨烯-聚苯胺(graphene-PANI)复合纸。由于石墨烯纸的松散结构,苯胺的聚合反应不仅发生在复合纸表面,石墨烯层间也填充着 PANI。Xin 等^[23]在柔性石墨烯片(FGS)上通过电化学插层法制备得到自支撑的石墨烯(SSG),然后将 FGS-SSG 作为工作电极,在苯胺单体溶液中进行电聚合。SSG 作为导电通路,在电子从 PANI(电子给体)传输到 SSG(电子受体)和汇聚到 FSG(集流体)的过程中起着重要作用,它减小了离子和电子传输路径和接触电阻。一般来说,原位电化学的方法相对简单且条件易操控,可以通过控制聚合电压、时间、电解液等条件得到不同形貌及结构的复合材料,但是电化学法一般只能小批量生产,无法产业化。

1.3 界面聚合法

一般来说,界面聚合法操作简单、条件温和、无需模板,并且后处理简单。Domingues 等^[24]认为原位氧化聚合的方法制备石墨烯/聚苯胺复合材料虽然是目前最常用的方法之一,但是这种方法常常会产生难溶于水的固体,后处理麻烦。Mensing 等^[25]先通过电解剥离法制备石墨烯(SSG),水相为 SSG 及 APS 和盐酸,有机相则是分散有苯胺单体的氯仿,将两相混合,由于两相不互溶,聚合反应仅在两相界面之间发生,而聚苯胺在翠绿亚胺盐状态下具有亲水性,聚合的苯胺会逐渐迁移到水相中。聚苯胺的迁移行为阻止了聚苯胺的二次生长,因此可以得到纤维状结构聚苯胺修饰的石墨烯。

1.4 自组合法

自组装技术常被用于石墨烯/聚苯胺复合膜的制备。通过石墨烯和聚苯胺在电极(玻碳电极、氧化钨锡玻璃、金电极等)上的组装,可以简便高效地制备修饰电极材料,并直接用于性能测试或检测。本课题组将聚丙烯酸(PAA)修饰的石墨烯(PAA-Gr)与聚苯胺(PANI)在玻碳电极上进行层层自组装,制备了石墨烯/聚苯胺($\{PAA-Gr/PANI\}_n$)复合薄膜电极^[26];本课题组还利用聚苯乙烯磺酸(PSS)稳定的石墨烯片(PSS-GS)和聚苯胺(PANI)在氧化钨锡玻璃上层层自组装制备($PSS-GS/PANI\}_n$)多层膜,PSS 的加入不仅稳定了石墨烯片,而且促进了 PSS-GS 和 PANI 之间的静电相互作用,有利于 PSS-GS/PANI 多层膜的生长^[27]。但是,PAA 和 PSS 均是不导电的,不导电基元的引入在一定程度上影响了石墨烯的导电性^[28]。因此,可以引入带正电的离子液体,以离子液体修饰的石墨烯(IL-GR)和带负电的磺酸基改性聚苯胺(s-PANI)为组装单元,利用静电层层自组装技术在 ITO 电极上制备石墨烯/聚苯胺(IL-GR/s-PANI)_n复合薄膜,复合膜的性能得到了进一步提高^[29]。

除了二维膜材料,近几年有报道采用自组合法来制备三维石墨烯/聚苯胺空心微球。Liu 等^[30]将 GO 通过自组装包裹在二氧化硅(SiO_2)核上,带正电的苯胺单体通过静电作用吸附在 $GO@SiO_2$ 球上,加入 APS 使苯胺在球表面聚合生长,随后将 SiO_2 核刻蚀,即得到 $PANI@GO$ 空心球,外表面为带正电的 PANI,GO 通过静电自组装再次包裹在 $PANI@GO$ 外层,得到 $GO@PANI@GO$ 这样一种空心三明治结构。本课题组采用磺化的聚苯乙烯微球为模板,掺杂态的聚苯胺(PANI)和磺酸改性石墨烯(RGO)为组装单元,采用了层层自组装技术制备了不同厚度的聚苯胺/石墨烯复合实心微球($RGO-PANI\}_n@PS$),所得产物用四氢呋喃将聚苯乙烯微球溶解除去,得到了聚苯胺/石墨烯复合空心微球,如图 2 所示^[31]。

1.5 溶液共混法

一般来说,溶液共混法是制备石墨烯/聚苯胺复合材料中较为简单直接的方法,就是将石墨烯分散在溶剂中,通过溶剂的作用使聚苯胺插入到石墨烯的片层结构中,形成石墨烯/聚苯胺复合材料。然而,由于聚苯胺在许多溶剂中溶解性较差,且石墨烯极易发生团聚,直接物理共混制备存在一定的困难。Zhou 等^[32]将聚苯胺纳米纤维水分散液与氧化石墨烯溶液混合,得到一种石墨烯包裹的聚苯胺纳米纤维。Meriga 等^[33]利用氯磺酸对聚苯胺进行磺化,解决了聚苯胺溶解性差的缺点,将得到的磺化聚苯胺

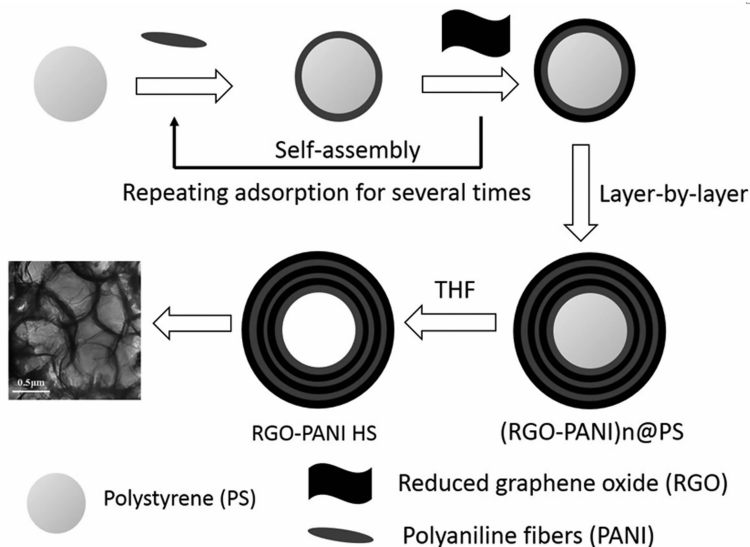


图 2 石墨烯-聚苯胺空心微球(RGO-PANI HS)的制备流程示意图

Figure 2 Schematic illustration of formation of the graphene-PANI hollow spheres (RGO-PANI HS)

(SPANI)分散在水中,再加入到 GO 水溶液中进行反应,然后用氨水将 GO 还原,即可得到 SPANI/RGO 复合材料。作者发现,复合材料在水中有较好的溶解性,并且石墨烯的加入弥补了聚苯胺因磺化而降低的电导率。

2 石墨烯/聚苯胺复合材料的应用

目前对于石墨烯与聚苯胺复合的研究已有了一定的报道,石墨烯改变了聚苯胺的机械性能、热稳定性、导电性等,同时聚苯胺的加入在一定程度上也改善了石墨烯的加工性能,充分利用石墨烯与聚苯胺之间的协同作用,可得到性能更为优异的石墨烯/聚苯胺复合材料。这些复合材料在超级电容器、传感器、太阳能电池等领域有着巨大的应用前景。

2.1 超级电容器

关于石墨烯/聚苯胺复合材料的应用,目前研究最为广泛的是超级电容器^[34]。超级电容器(Supercapacitor)是一种新型的储能元件。根据其储能机理,可以将超级电容器分为两类:双电层电容器和赝电容器^[35]。石墨烯是一种良好的双电层电极材料,具有较好的稳定性,但是双电层电容一般较小;聚苯胺则属于赝电容电极材料,具有较大的赝电容,但是聚苯胺的循环寿命和倍率性能较差^[36~37]。因此研究者们将石墨烯与聚苯胺复合,有效结合石墨烯双电层电容的稳定性和聚苯胺大的赝电容,得到性能更为优异的超级电容器电极材料^[38]。

刘天西课题组^[39]通过真空过滤的方法制备石墨烯和碳纳米管膜(GO-CNT),苯胺在 GO-CNT 复合薄膜上原位氧化聚合得到石墨烯-碳纳米管-聚苯胺(G-CNT-PANI)三元复合膜,纳米尺寸聚苯胺的引入极大地提高了 G-CNT-PANI 三元复合膜的电化学性能,其比电容为时为 $432 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),在电流密度增加至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其电容保持率达到了 69%,在循环 600 次后,仍保持初始比电容的 96%,表现出良好的大电流放电能力和循环稳定性。该课题组继续制备了一种三维结构的聚苯胺-石墨烯纳米带-碳纳米管(PANI-GNR-CNT)复合材料;3D 复合结构内的三维导电网络结构有效地提高了导电性;GNRs 或 GNR-CNT 的加入促进了电荷转移和离子传输,提高了聚苯胺复合电极的性能^[40]。将二维结构的石墨烯材料组装成三维结构的石墨烯-聚苯胺复合材料,超级电容器性能得到进一步提高^[41,42]。该课题组还通过层层自组装的方法,制备一种氮掺杂的石墨烯空心球(NGHS);空心纳米结构促进了电荷转移和

离子传输,而氮原子引入到石墨烯上则提高了电子迁移率;在两者协同作用下,以 NGHS 为电极材料的超级电容器表现出 $381\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$) 的高比电容^[43]。

郝青丽课题组^[44]制备了一种三元氮掺杂石墨烯/镍铁氧体/聚苯胺(NGNP)纳米复合材料,杂原子氮的引入,有效地提高了氮掺杂石墨烯(N-GE)的比电容。该课题组还通过在石墨烯片上引入杂原子硼,制备三明治夹心结构的聚苯胺/硼掺杂(PANI/BG)石墨烯复合材料;BG 为电荷的存储和运输提供了高速通道,PANI 膜则提供了快速、可逆的氧化还原反应和短的离子、电子传输路径;并且 BG 片缓冲了 PANI 在氧化还原反应过程中体积的膨胀和收缩产生的机械力,提高了 PANI/BG 电极的稳定性^[45]。除了可以通过这种引入杂原子来改变石墨烯表面官能团的方法提高复合材料的超级电容器性能,也可以通过改变石墨烯的结构来得到性能优异的复合材料。Gao 等^[46]制备了一种石墨烯纳米网(GNM),将聚苯胺(PANI)纳米棒修饰在石墨烯纳米网上,所制备的复合材料(GNM-PANI)具有优异的超级电容器性能。

2.2 传感器

最近的几十年来,基于导电聚合物的传感器开始成为研究热点,聚苯胺作为其中研究最为广泛的导电聚合物,被认为在传感器领域具有重要的潜在应用。石墨烯基纳米复合材料具有优异的电子传输特性和高电化学活性,为多种复合物的检测提供了传感平台。而石墨烯和聚苯胺的复合材料因具有优异的导电性、大的比表面积以及良好的生物相容性,在传感器方面具有极大的应用价值。

Feng 等^[47]将葡萄糖氧化酶(GOD)固定在电化学法制备的石墨烯-聚苯胺(GRA-PANI)纳米复合材料上,制备葡萄糖生物传感器。由于 GRA 的物理隔离特性和优异的导电性,以及与 PANI 的协同效应,传感器表现出优异的选择性,宽的线性范围($10.0\mu\text{M}\sim 1.48\text{mM}$),良好的重复性和再现性。Zheng 等^[48]制备了一种基于原生态石墨烯纳米片和聚苯胺(P/G_{ratios})复合物的无标记电化学 DNA 传感器;作者认为,石墨烯片层在 DNA 的水溶液中并不能很好地固定在电极上,影响了传感器的稳定性和测试结果的准确性,而聚苯胺的引入则可以将石墨烯片层“粘贴”在玻碳电极(GCE)上;通过改变石墨烯和聚苯胺的比例,可在浓度为 $0.01\text{pm}\sim 1\mu\text{m}$ 范围内对互补 DNA 进行检测;也可以通过改变聚苯胺占复合物比率来控制双链 DAN 的运动趋势;这为新型生物传感器的构建提供了帮助。

除了在生物传感器方面的应用,研究者们对石墨烯/聚苯胺复合材料在化学传感器方面的应用也进行了深入研究。Zhou 等^[49]制备了一种具有 3D 导电网络结构的聚苯胺@石墨烯/天然橡胶(PANI@rGO/NR)复合物,当 PANI@rGO/NR 浸入到有机溶剂中,比如甲苯,橡胶基质吸收有机溶剂分子,发生溶胀,连续的导电网络被打断,电阻率上升。Guo 等^[50]利用苯胺单体在还原氧化石墨烯(rGO)溶液中的聚合和同时在柔性 PET 膜上的沉积,制备了多层结构的纳米复合物(PPANI/rGO-FPANI),该纳米复合物组装而成的气体传感器在氨气(NH_3)浓度为 $100\text{ppb}\sim 100\text{ppm}$ 内具有良好的响应,快速的响应/恢复时间,在进行 1000 次弯曲/拉伸测试后,传感性能未发生明显变化。Zou 等^[51]则是将金属(Pd)掺杂的聚苯胺-石墨烯(PANI-rGO)膜用于检测氢气,介孔 PANI-rGO 大的比表面积有效地促进了氢气和传感界面的相互作用,可在室温条件下实现对氢气的快速响应。

2.3 燃料电池

石墨烯/聚苯胺复合材料因具有良好的导电性、机械强度、较高的化学稳定性以及生物相容性,是一种具有前景的燃料电池电极材料。

Hou 等^[52]在碳布(CC)表面修饰了电化学还原的氧化石墨烯(ERGNO)和聚苯胺(PANI),石墨烯不仅作为高效的导电支撑材料,而且为 PANI 提供了大的比表面积,促进了电荷转移效率和生物被膜载荷,PANI-ERGNO/CC 有效结合了 ERGNO 和 PANI 的优点,其作为燃料电池电极,功率密度最大可达 $1390\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$,是 CC 作为电极时的 3 倍左右。Yong 等^[53]利用化学气相沉积法(CVD)制备了一种三维结构的石墨烯/聚苯胺复合材料,复合材料的结构可以与细菌生物被膜更好地接触,促进了电子传输、提供了更多的导电通道,其作为燃料电池能量密度达到了 $768\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$,远大于传统的碳布(CC) ($158\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$)。

2.4 太阳能电池

石墨烯/聚苯胺复合材料具有的高导电性以及良好的电催化活性,作为太阳能电池电极材料已有研究报道。Wang 等^[54]通过苯胺单体在石墨烯分散液中的原位氧化聚合反应制备了石墨烯/聚苯胺复合材料,石墨烯表面紧密覆盖着聚苯胺纳米粒子,不仅提高了聚苯胺的电活性区域,而且也提高了复合材料的导电性,作为染料敏化太阳能电池的对电极材料时,表现出优异的电催化活性,在 AM1.5 模拟太阳光下($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$),电池的转化效率达到 6.09%,与 Pt 作为太阳能电池对电极时相当。

Wang 等^[55]采用两步法制备多孔石墨烯-聚苯胺(PANI-RGO)复合材料用于染料敏化太阳能电池(DSSC)。通过调节聚合前反应溶液的 pH,可以得到不同厚度的 PANI-RGO 膜。与 PANI 膜相比,PANI-RGO 膜具有更高的导电性,更大的电解质接触面积,使得 PANI-RGO 膜为电极的 DSSC 电荷转移电阻(R_{ct})降低,短路电流(J_{sc})有所提高,光电转化效率达到了 7.84%,与 Pt 对电极制备的电池效率相当(8.19%)。

为了促进聚苯胺(PANi)和石墨烯之间的电子转移,唐群委课题组^[56]通过回流工艺合成了石墨烯-聚苯胺复合物,将其作为 DSSCs 的对电极;在回流过程中,苯胺单体对石墨烯进行功能化并分散石墨烯,形成电子供体-受体复合物,PANi(—NH—)和石墨烯(—C≡)—之间的共价键促进了电子转移,导电性和电催化活性得到了提高,与纯 PANi 对电极(6.24%)和 Pt 对电极(6.52%)相比,石墨烯-聚苯胺复合物对电极的光电转换效率达到了 7.78%。该课题组还利用聚苯胺-石墨烯(PANi-G)和铂(Pt)水溶胶在掺杂氟的二氧化锡(FTO)导电玻璃上层层自组装,制备了多界面(PANi-G/Pt)_n电极,(PANi-10wt%G/Pt)₉ 多层电极光电转换效率达到了 7.45%^[57]。

2.5 其它应用

根据石墨烯和聚苯胺的特点,石墨烯/聚苯胺复合材料在电致变色器件^[58]、光催化^[59]、石墨烯锂电池^[60]、电磁屏蔽^[61]、吸附^[62]等方面的应用已有报道。

3 结论与展望

石墨烯与聚苯胺的结合有效地改善了石墨烯易团聚和聚苯胺导电性差的特点,两者之间的协同作用赋予复合材料更好的机械性能、电性能、电化学性能等。目前对于石墨烯/聚苯胺复合材料的应用研究才刚刚开始,主要集中在超级电容器和传感器,对于其它应用如太阳能电池、燃料电池、电致变色器件等方面的报道仍然较少,未来需要根据石墨烯/聚苯胺复合材料的特性拓宽其应用。尽管石墨烯具有高达 $2675\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比表面积^[63],但是并没有得到充分利用。目前关于石墨烯与聚苯胺复合的研究报道,在一定程度上提高了石墨烯的比表面积,阻止了石墨烯的团聚。但与石墨烯的理论比表面积相比,仍然有较大的差距。因此,制备高质量石墨烯/聚苯胺复合材料仍是未来研究的一个重点,随着研究的深入,具有优异性能的石墨烯/聚苯胺复合材料将在诸多领域有着广泛应用。

参考文献:

- [1] Xiang Q, Cheng B, Yu J. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(39): 11350~11366.
- [2] Luo J, Zhang N, Liu R, Liu X Y. RSC Adv, 2014, 4(110): 64816~64824.
- [3] Wu Z S, Zhou G, Yin L C, Ren W, Li F, Cheng H M. Nano Energy, 2012, 1(1): 107~131.
- [4] Yu K, Lu G, Mao S, Chen K, Kim H, Wen Z, Chen J. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(7): 2703~2709.
- [5] Alabadi A, Razzaque S, Dong Z, Wang W, Tan B. J Power Sources, 2016, 306: 241~247.
- [6] Cai X, Lim S H, Poh C K, Lai L, Lin J, Shen Z. J Power Sources, 2015, 275: 298~304.
- [7] Luo J, Jiang S, Zhang H, Jiang J, Liu X. Anal Chim Acta, 2012, 709: 47~53.
- [8] Luo J, Zhang N, Lai J, Liu R, Liu X. J Hazard Mater, 2015, 300: 615~623.
- [9] Jaymand M. Prog Polym Sci, 2013, 38(9): 1287~1306.
- [10] Luo J, Sun J, Huang J, Liu X. Chem Eng J, 2016, 283: 1118~1126.

- [11] Khuspe G D,Bandgar D K,Sen S,Patil V B. Synth Met,2012,162(21):1822~1827.
- [12] Yang X,Li B,Wang H,Hou B. Prog Org Coat,2010,69(3):267~271.
- [13] Luo J,Zhang H,Wang X,Li J,Wang F. Macromolecules,2007,40(23):8132~8135.
- [14] Lu Q,Zhao Q,Zhang H,Li J,Wang X,Wang F. ACS Macro Lett,2013,2(2):92~95.
- [15] Gao H,Lu Q,Liu N,Wang X,Wang F. J Mater Chem A,2015,3,7215.
- [16] Sun Y,Shi G. J Polym Sci Part B: Polym Phys,2013,51(4):231~253.
- [17] Luo J,Jiang S,Liu R,Zhang Y,Liu X. Electrochim Acta,2013,96:103~109.
- [18] Liu Y,Ma Y,Guang S,Ke F,Xu H. Carbon,2015,83:79~89.
- [19] Liu X,Zheng Y,Wang X. Chem-Eur J,2015,21(29):10408~10415.
- [20] Zang X,Li X,Zhu M,Li X,Zhen Z,He Y,Zhu H. Nanoscale,2015,7(16):7318~7322.
- [21] Zhou Q,Li Y,Huang L,Li C,Shi G. J Mater Chem A,2014,2(41):17489~17494.
- [22] Cong H P,Ren X C,Wang P,Yu S H. Energy Environ Sci,2013,6(4):1185~1191.
- [23] Xin G,Wang Y,Liu X,Zhang J,Wang Y,Huang J,Zang J. Electrochim Acta,2015,167:254~261.
- [24] Domingues S H,Salvaterra R V,Oliveira M M,Zarbin A J. Chem Commun,2011,47(9):2592~2594.
- [25] Mensing J P,Wisitsoraat A,Phokharatkul D,Lomas T,Tuantranont A. Composites Part B,2015,77:93~99.
- [26] 孙军,朱正意,赖健平,罗静,刘晓亚. 高等学校化学学报,2015,36(3):581~588.
- [27] Luo J,Chen Y,Ma Q,Liu R,Liu X. RSC Adv,2013,3(39):17866~17873.
- [28] Cong J,Chen Y,Luo J,Liu X. J Solid State Chem,2014,218:171~177.
- [29] Luo J,Chen Y,Ma Q,Liu R,Liu X. J Mater Chem C,2014,2(24):4818~4827.
- [30] Liu X,Wen N,Wang X,et al. ACS Sustainable Chem Eng,2015,3(3):475~482.
- [31] Luo J,Ma Q,Gu H,Zheng Y. Electrochim Acta,2015,173:184~192.
- [32] Zhou S,Zhang H,Zhao Q,Wang X,Li J,Wang F. Carbon,2013,52:440~450.
- [33] Meriga V,Valligatla S,Sundaresan S,Tonelli A E. J Appl Polym Sci,2015,132(45).
- [34] 陈仲欣,卢红斌. 高等学校化学学报,2013,34(9):2020~2033.
- [35] Wang G,Zhang L,Zhang J. Chem Soc Rev,2012,41(2):797~828.
- [36] Lu Y,Zhang F,Zhang T,Leng K,Zhang L,Yang X,Chen Y. Carbon,2013,63:508~516.
- [37] Liu H,Zhang W,Song H,Chen X,Zhou J,Ma Z. Electrochim Acta,2014,146:511~517.
- [38] Fan W,Zhang C,Tjiu W W,Pramoda K P,He C,Liu T. ACS Appl Mater Interfaces,2013,5(8):3382~3391.
- [39] Zhang C,Tjiu W W,Liu T. Polym Chem,2013,4(24):5785~5792.
- [40] Liu M,Miao Y E,Zhang C,Tjiu W W,Yang Z,Peng H,Liu T. Nanoscale,2013,5(16):7312~7320.
- [41] Kulkarni S B,Patil U M,Shackery I,Sohn J S,Lee S,Park B,Jun S. J Mater Chem A,2014,2(14):4989~4998.
- [42] Sha C,Lu B,Mao H,Cheng J,Pan X,Lu J,Ye Z. Carbon,2016,99:26~34.
- [43] Fan W,Xia Y Y,Tjiu W W,Pallathadka P K,He C,Liu T. J Power Sources,2013,243:973~981.
- [44] Wang W,Hao Q,Lei W,Xia X,Wang X. J Power Sources,2014,269:250~259.
- [45] Hao Q,Xia X,Lei W,Wang W,Qiu J. Carbon,2015,81:552~563.
- [46] Gao S,Zang P,Dang L,Xu H,Shi F,Liu Z,Lei Z. J Power Sources,2016,304:111~118.
- [47] Feng X,Cheng H,Pan Y,Zheng H. Biosens Bioelectron,2015,70:411~417.
- [48] Zheng Q,Wu H,Shen Z,Gao W,Yu Y,Ma Y,Ding K. Analyst,2015,140(19):6660~6670.
- [49] Zhou Z,Zhang X,Wu X,Lu C. Compos Sci Technol,2016,125:1~8.
- [50] Guo Y,Wang T,Chen F,Sun X,Li X,Yu Z,Chen X. Nanoscale,2016,8(23):12073~12080.
- [51] Zou Y,Wang Q,Xiang C,Tang C,Chu H,Qiu S,Sun L. Int J Hydrogen Energy,2016,41(11):5396~5404.
- [52] Hou J,Liu Z,Zhang P. J Power Sources,2013,224:139~144.
- [53] Yong Y C,Dong X C,Chan-Park M B,Song H,Chen P. ACS Nano,2012,6(3):2394~2400.
- [54] Wang G,Xing W,Zhuo S. Electrochim Acta,2012,66:151~157.
- [55] Wang Y S,Li S M,Hsiao S T,Yang S Y,Tien H W,Ma C C M,Hu C C. J Power Sources,2014,260:326~337.
- [56] He B,Tang Q,Wang M,Chen H,Yuan S. ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(11):8230~8236.
- [57] Yang P,Duan J,Liu D,Tang Q,He B. Electrochim Acta,2015,173:331~337.
- [58] Wu X,Zhang W,Wang Q,Wang Y,Yan H,Chen W. Synth Met,2016,212:1~11.
- [59] Ameen S,Seo H K,Akhtar M S,Shin H S. Chem Eng J,2012,210:220~228.
- [60] Li L,Ruan G,Peng Z,Yang Y,Fei H,Raji A R O,Tour J M. ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(17):15033~15039.

- [61] Ding X, Huang Y, Li S, Wang J. RSC Adv, 2016, 6(37):31440~31447.
- [62] Liu Y, Chen L, Li Y, Wang P, Dong Y. J Environ Chem Eng, 2016, 4(1):825~834.
- [63] Fan W, Zhang C, Tjiu W W, Pramoda K P, He C, Liu T. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(8):3382~3391.

Preparation and Applications of Graphene/Polyaniline Composite

ZHENG Yuan, LUO Jing* , LIU Xiao-ya

(The key laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education; School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In recent years, graphene/polyaniline composites have attracted increasing attention of owing to the advantages of their extraordinary electrical, thermal, electrochemical and mechanical properties. We review the recent advances in the preparation of graphene/polyaniline composite, including in-situ polymerization, interfacial polymerization, self-assembly approach and solution mixing, etc. Graphene/polyaniline composites combine the advantages of graphene and PANI, and hence show various enhanced properties, which pave the way for their potential applications in many fields. The applications of graphene/polyaniline composite in supercapacitors, sensors, fuel cells and solar cells are discussed in detail.

Key words: Graphene; Polyaniline; Composite; Supercapacitors; Sensors