

聚苯胺/碳纳米管复合材料的研究进展

赵春雷,王 锐,官 红,姜 恒*

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺 113001)

摘要:聚苯胺(PANI)作为一种研究最广泛的导电高分子材料,具有高导电性及良好的氧化还原性。但 PANI 具有的共轭离域结构使其难溶于有机溶剂,在中性和碱性环境中电导性差,应用受到制约。将具有优异电学性能、导热性能、光学性能和机械性能的碳纳米管(CNTs)与 PANI 复合,克服 PANI 的结构缺陷,充分发挥二者的协同作用,可有效提高电容和循环稳定性。综述了近年来国内外有关 PANI/CNTs 复合材料的制备方法,如化学氧化聚合法和电化学聚合法等,详细介绍了 PANI/CNTs 复合材料在超级电容器、电化学分析与电池及传感器等方面的应用研究进展,并根据 PANI 和 CNTs 性能特点,对复合材料的应用和发展进行展望。

关键词:聚苯胺;碳纳米管;研究进展

引言

导电聚合物 PANI,因其高导电性及良好独特的氧化还原行为受到广泛关注,并在传感器^[1~3]、电容器^[4~6]、燃料电池^[7]、柔性电子器^[8]、太阳能电池^[9]等多个领域具有潜在的应用前景。然而,PANI 共轭离域结构使其难溶于有机溶剂,在中性和碱性环境下电导性差,应用受到制约^[10]。基于这一现状,很多研究学者通过复合改性途径来解决这一问题。在众多与聚苯胺复合的材料中,碳纳米管(CNTs)由于具有优异的电学、导热性能、独特的光学性能和机械性能(高的柔性)而被频繁利用^[11]。在 PANI/CNTs 复合材料中,PANI 作为很好的电子给予体,同时 CNTs 作为很好的电子接受体,通过 PANI 的—NH—与 CNT 的—C= 之间形成 π - π 共轭结构有利于电子的转移,从而明显降低了 CNTs 和 PANI 之间的界面能^[12],促进 PANI 的溶解性,有效地提高了 PANI 的电容和循环稳定性。因此,聚苯胺/碳纳米复合材料成为近年研究非常普遍的导电复合材料^[13]。

本文综述了近年关于 PANI/CNTs 复合材料的制备方法及应用研究进展,根据该复合材料的性能特点进行了展望。

1 PANI/CNTs 复合材料的制备

1.1 化学氧化原位聚合法

Liu 等^[14]以 3:1 的 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸为酸性介质,用二氧化锰和硫酸铵作为氧化剂,通过氧化原位聚合法,制备了核壳结构的 PANI/MWCNTs 复合材料。利用循环伏安、交流阻抗等电化学测试显示,复合材料在 100 次充放电后,还原态和氧化态的 PANI/MWCNTs 容量保持率分别为初始电容量 76.75% 和 86.04%,比容量分别为 $181.8\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $135.1\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$;酸改性后的 CNTs 表面具有丰富的含氧基团,结果表明 MWCNTs 不仅增强 PANI 在酸性介质中的导电性,而且显著改善 PANI 的溶解性能,使其具有更高的比容量、更稳定的循环能力和更好的充放电能力,比纯 PANI 相更适合作为锂电池负极材

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.014

收稿:2017-09-19;修回:2017-12-09;

基金项目:辽宁省自然科学基金项目资助(201202122);

作者简介:赵春雷(1992-),男,硕士研究生,E-mail: 18337174392@163.com;

* 通讯联系人:姜恒(1967-),男,博士,教授,主要从事绿色化学与催化方面的研究。Tel:02456860790,E-mail: hjjiang78@hotmail.com.

料。Singu 等^[15]在 MWCNTs 和二氧化钛 (TiO_2) 悬浮液中,通过氧化原位聚合法制备了 PANI/MWCNTs 复合材料,SEM 形貌分析表明,棒状纳米纤维(直径在 20nm~60nm)结构的 PANI 和纳米微球颗粒的 TiO_2 均匀覆盖在带状的 MWNTs 上; TiO_2 和 MWCNTs 具有良好的协同作用,增强 PANI 的稳定性和提高了电解液-电极表面的电子传输效率;电分析测试发现,该复合材料电极的比容量为 $270\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于纯的 MWNTs 和 PANI 电极的比容量(分别为 $30\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $210\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)。Deng 等^[16]用两步法合成聚苯胺基氮掺杂碳纳米管复合材料 PANI-NCNTs,首先通过化学氧化原位聚合法,用过硫酸铵氧化苯胺制备聚苯胺前驱体,然后在不同温度 (600°C , 700°C , 800°C , 900°C) 下炭化活化。在碱性介质中, 700°C 炭化活化制备的 PANI-NCNTs 含有较多的吡啶氮和石墨氮,可提供更多的氧化还原活性位点,能够增强固-液界面间的电子传输速率,故表现出最佳的电催化性能、稳定性和良好的甲醇穿越电阻。Arulmani 等^[17]在软模板两亲性三嵌段共聚物存在下,通过化学原位氧化聚合法制备了须状 PANI@CNT 复合材料。其中,CNT 充当电极界面上电子和离子快速转移的通道。电化学分析测试发现,由于较好的电荷存储容量、快速的响应速度和可持续的循环性能,PANI@CNT 电极表现出优异的电学性能,比容量最大可达 $348.9\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,分别是纯 CNT 和纯 PANI 比容量的 2.7 和 1.5 倍。Elnaggar 等^[18]通过化学氧化原位聚合法制备了掺杂 MWCNTs 的 PANI 复合材料:PANI-MWCNTs。红外测试发现,掺杂后的 PANI 谱峰红移,表明 PANI 和 MWCNTs 间存在电荷转移,Roman 谱图证明 MWCNTs 与 PANI 间存在强的 π - π 电子相互作用,PANI 共轭结构中的电子得到转移,因而复合材料的导电性、稳定性得到增强。

除了氧化原位聚合法外,通过悬浮液和界面原位聚合法也可以制备纳米结构的复合材料。Golikand 等在超声波作用下,采用悬浮液原位聚合法制备了 PANI/CNTs 复合材料,其中,CNTs 良好的导电性和较大的比表面积使该复合材料成为优良的电容器材料,与 PANI 间形成的 π - π 共轭结构促进电解液与电极表面间的电子转移^[19],采用循环伏安、交流阻抗等电化学测试发现,PANI/CNTs 复合电极的电导率明显高于 PANI,比容量高达 $3450\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Mariano 等在室温下用界面聚合法合成了 PANI/CNTs 复合材料,SEM 形貌表征发现,PANI 与 CNTs 聚合后,形貌发生了变化。PANI 表面被管状的碳纳米管覆盖,形成交联互错的网络结构,电化学测试显示,由于 CNTs 的高宽比,当在垂直电场的作用下时,靠近尖端的电场放大,从而增强交叉电场垂直分量影响下的载流子的注入,显著改善 PANI 导电性能,复合材料的电容量是纯 PANI 的 3 倍^[20]。

1.2 电化学原位聚合法

电化学聚合法通常是在含有苯胺和碳纳米管溶液中,通过电化学沉积法制备 PANI/CNTs 复合材料。

Shih 等通过电化学沉积法在氟掺杂氧化锡底板上制备 PANI/MWCNTs 复合膜对电极。循环伏安测试发现,短路电流密度和断路电压均与氧化还原电对有密切关系;交流阻抗谱显示,电极表面的电荷传递电阻与 PANI 薄膜电阻成线性关系,MWCNTs 的存在有效降低传质阻力,比单独以 PANI 为电极的电荷传输效率显著提高^[21]。Liu 等在多壁碳纳米管存在下,以 N_2S 为前体和高效还原剂,用温和的水热、包覆法制得 S-rGO/CNTs 复合膜,再通过电沉积法修饰上 PANI,制得三明治结构的 S-rGO/CNTs/PANI 复合膜。CNTs 排列均一, π - π 相互作用促进 PANI 共轭结构中电子的转移,增强复合材料的导电性^[22]。

1.3 其它合成方法

除了上述方法外,还可以静电纺丝技术制备 PANI/CNTs 复合材料。Asiri 等通过静电纺丝技术制备了 PANI-聚乙烯醇(PVA)/MWCNTs 碳纳米纤维。SEM 形貌分析发现,该碳纳米纤维表面光滑,平均直径在 60nm~100nm。电化学分析测试发现,由于 CNTs 良好的特性及其三维多孔结构,该纳米复合电极表现出很好的电荷转移行为,基于 PANI-PVA-MWCNTs 的葡萄糖氧化酶电极对葡萄糖表现出很好的电催化活性,最大的电流密度可达 $7.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明该复合材料可作为一种有潜力的生物燃料电池阳极材料^[23]。

2 PANI/CNTs 复合材料的应用研究

2.1 PANI/CNTs 复合材料在超级电容器领域的应用研究

作为近年国内外新能源研究热点之一,超级电容器具有的应用和市场极其广泛。发挥 CNTs 与 PANI 间的协同作用,可以显著提高电容器的电学性能。

Xu 等利用化学氧化原位聚合法制备了掺杂了金纳米颗粒定向修饰的 PANI/CNTs 复合材料:PANI@Au@CNTs。其中的 CNTs 增强了该复合电极的电导性,弥补了电极尺寸的负面影响,增强 PANI 在酸性介质中的稳定性。用缠绕两层 PANI@Au@CNTs 纱线制备的灵巧线性超电容器表现出极好的电化学特性,总容量可达 $6\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上;将 PANI@Au@CNTs 纱线缠绕到橡胶弹性纤维制备的高度可伸缩的超电容器在 1000 次拉伸、释放后容量仍保持在 95% 以上^[24]。

为了制得高性能的固态超级电容器,Hosseini 等在氧化石墨烯(GO)/多壁碳纳米管(MWCNTs)基底上通过化学氧化原位聚合法合成了 PANI/MWCNTs 复合材料,当合成过程中苯胺浓度为 0.5M 时,得到的复合材料具有较高的电流密度和比电容,其在固态超级电容器和三电极系统中的比容量分别为 $383.25\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $527.5\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,基于此复合材料的 Nafion 金属固态超级电容器功率密度更是高达 $1777.4\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这主要归因于基底材料表面存在较多的含氧基团,GO-MWCNTs 间的共轭结构,增强了 PANI 的电子转移和亲水能力,提高电荷在电极表面-电解液间的传输速度^[25]。同时,为了获得电容保持性能优异的固态柔性超级电容器,Li 等首先通过化学气相沉积法、还原反应和电沉积法制得掺杂了 Fe_3O_4 的 CNTs-PANI 复合膜材料, Fe_3O_4 和 CNTs 良好的协同作用增强了 PANI 复合材料的导电性和结构稳定性,基于此膜电极的固态柔性超级电容器具有 $28.0\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的比能量密度和 $5.3\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的比功率密度,电化学性能远超其它柔性电容器。该电容器循环稳定性较好,10000 次充放电后,电容仅有 3.6% 的损失,使用寿命较长^[26]。此外,混合电容器结合了双电层电容器循环使用寿命长和法拉第电容器高比电容的优点。利用静电纺丝和点喷雾技术制备的基于 PANI/CNTs 复合材料的混合电容器,电极比表面积大,在电流密度为 $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容高达 $235\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,并且在 1000 次充放电后,比电容仍占初始电容的 84%,显著高于其它固体混合电容器^[27]。

2.2 PANI/CNTs 复合材料在电化学分析、电池及传感器领域的应用研究

把 PANI/CNTs 复合修饰电极应用到电化学分析中,能实现对微量药物的快速分析与检测,检测限低,反应灵敏、迅速。Kalambate 等在 GNS 和 MWCNT 存在时通过氧化原位聚合法制备 GNS-MWCNT-PANI 复合材料,基于此材料的碳糊修饰电极传感器,用于对叔丁喘宁(TBS)和愈创甘油醚(GF)的同时检测,表现出极好的电化学响应信号,对 TBS 和 GF 的检测范围分别为: $2.0\times 10^{-8}\text{M}\sim 8.0\times 10^{-5}\text{M}$ 和 $6.0\times 10^{-8}\text{M}\sim 8.0\times 10^{-5}\text{M}$,检测限分别可达 $5.83\times 10^{-9}\text{M}$ 和 $7.03\times 10^{-9}\text{M}$,该传感器对 TBS/GF 二元体系的检测及定量控制,具有很高的灵敏度、稳定性、选择性,应用前景较广^[28]。Jasim 将苯胺吸附到细菌纤维素(BC)上,然后通过化学氧化原位聚合制备 BC/PANI 复合材料,通过超声共聚制备了 BC/PANI/SWCNTs 复合膜材料,不同 SWCNTs 浓度影响 PANI 复合材料的导电性。形貌分析显示,SWCNTs 均匀分散在 PANI 复合物中。PANI 和 SWCNTs 共轭作用导致 BC 的降解温度从 232°C 分别增加到 260°C (BC-PANI)、 302°C (BC-PANI-SWCNTs-I, SWCNTs 浓度为 $0.05\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 310°C (BC-PANI-SWCNTs-II, SWCNTs 浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),而导电性分别增加到 $1.04\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $4.64\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.41\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[29]。为了将 PANI/CNTs 应用到电池材料中,Deng 等先通过改良 Hummers 法制备氧化石墨烯,再通过化学氧化原位聚合法合成 MWCNTs-PANI 复合物,通过简单的自组装制备了 MWCNTs-PANI-G 复合材料,再采用液态浸渗法制备了 S@MWCNTs-PANI-G 复合材料,将其应用到锂硫电池中。形态分析显示,68% 的 S@MWCNTs-PANI-G 复合材料表现出较好的电化学特性,首次放电容量高达 $1290\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在电流密度为 $330\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、充放电 100 次后,容量保持

率仍可达 $784\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这主要归结为两方面, MWCNTs-PANI-G 独特的结构, 使其具有较高的电子和离子导电性, 以及能够限制锂硫化物与活性物质的接触^[30]。

传感器的使用价值在生产实践中的作用越来越重要, 为了制得反应更灵敏、检测限更低的生物传感器, Su 等在多壁碳纳米管(MWCNTs)分散液中, 通过化学氧化原位聚合法制备巯基化凝血酶适体/多壁碳纳米管/聚苯胺(TTA/MWCNTs/PANI)修饰电极传感器, 用于检测凝血酶, 检测限可达 80fM , 在 $25\text{mV}\sim 50\text{mV}$ 存在明显的对称氧化还原吸收峰, 为凝血酶电化学响应信号。循环伏安法、SEM、紫外-可见光谱分析显示, 该凝血酶修饰电极传感器具有灵敏性高、选择性强、重现性高的特点^[31]。PANI/CNTs 复合材料还可以应用到对有机挥发性气体检测的气敏传感器中, Xue 等将过硫酸铵加入含 CNTs 的苯胺溶液用于 PANI 的化学氧化聚合以及同时生成复合膜, 制备的层状 PANI/CNTs 纳米颗粒网络膜, 用于组装的气体传感器, 在 200ppb 到 50ppm 的范围内对 NH_3 响应非常灵敏, 响应时间仅为 85s 。该气体传感器室温即可操作, 对 NH_3 的响应灵敏度和选择性都高于其它挥发性有机化合物^[32]。

2.3 PANI/CNTs 复合材料的其它应用研究

PANI/CNTs 复合材料在吸附、合成及金属防腐蚀材料中也得到广泛的应用。Ansari 等通过原位氧化聚合及接枝法制备了对甲苯磺酸-PANI/氧化石墨烯-碳纳米管($p\text{TSA-PANI@GO-CNTs}$)复合材料, SEM、TEM、XRD、XPS 等一系列表征显示复合碳材料的成功制备, 将 $p\text{TSA-PANI@GO-CNTs}$ 用于对 Cr(IV) 和刚果红(CR)的吸附发现, 吸附过程主要受 pH、吸附质初始浓度、时间和温度的影响, 最佳吸附出现在温度为 30°C 的酸性条件下, 表明高度功能化的 PANI 基复合碳材料对多组分污染体系处理效果显著较好^[33]。Hajipour 等通过原位聚合法并在超声搅拌下合成 $\text{Cu(II)-MWCNTs-PANI}$ 碳纳米复合材料。TEM、TGA 等表征显示, $\text{Cu(II)-MWCNTs-PANI}$ 循环性好, 可重复使用, 热稳定性强, 作为合成非对称硫化物的绿色、高效原料, 产率较大, 官能化范围广^[34]。在醇酸树脂上通过原位氧化聚合法合成 PANI/MWCNTs 复合材料, 电化学分析显示 PANI 对钢铁表面具有屏蔽覆盖及钝化作用, PANI 基底中的 MWCNTs 具有封装作用, 能够隔离腐蚀离子, 显著削弱钢铁的腐蚀, 破坏腐蚀环境, 对钢铁产生良好的保护作用^[35]。

3 结论与展望

随着对 PANI/CNTs 复合材料的不断深入研究, 未来 PANI/CNTs 复合材料的研发将主要关注以下两个方面: (1) 优化制备方法, 提高 CNTs 与 PANI 间的相容性, 改善 CNTs 的分散性, 进而制备 CNTs 加入量少且能保持较高功率和比电容的 PANI/CNTs 复合材料; (2) 通过定量分析, 研究 CNTs 对 PANI 复合材料电性能的影响规律, 探讨多元组分下 CNTs 与 PANI 间的协同作用机理。此外, PANI/CNTs 复合材料在超级电容器领域的应用需要向实际方向迈进, 不断改进制备工艺, 降低研制成本。同时, 随着 PANI/CNTs 复合材料修饰电极研究的不断深入, 其在电化学分析与电池及传感器方面的应用将成为新的研究热点。总之, 将 PANI/CNTs 复合材料的研究与实际应用相结合, 争取将其商业化、实用化。

参考文献:

- [1] Das J, Sarkar P. RSC Adv, 2016, 6(95): 92520~92533.
- [2] Zhuang X, Tian C, Luan F, Chen L. RSC Adv, 2016, 6(95): 92541~92546.
- [3] Guo Y, Wang T, Chen F, Sun X, Li X, Yu Z, Wan P, Chen X. Nanoscale, 2016, 8(23): 12073~12080.
- [4] Hudak N S, Schlichting A D, Eisenbeiser K. J Electrochem Soc, 2017, 164(4): 691~700.
- [5] Malik R, Zhang L, Mcconnell C, Schott M, Hsieh Y Y, Noga R, Alvarez N T, Shanov V. Carbon, 2017, 116, 579~590.
- [6] He X, Sun B, Gao B, Pang A, Suo H, Zhao C. J Electroanal Chem, 2017, 792: 88~94.
- [7] Elouarzaki K, Holzinger M, Goff A, Thery J, Marks R S, Cosnier S. J Mater Chem A, 2016, 4(27): 10635~10640.
- [8] Rehim M A, Youssef A M, Alsaied H, Turkey G, Aboaly M. RSC Adv, 2016, 6(97): 94556~94563.
- [9] Gao M J, Li L P, Qiu J X, Zhang X T, He X C, Lv S S, Ma X F, Li G. Mater Sci Forum, 2017, 898: 2286~2293.

- [10] Wang J, Li B, Ni T, Dai T, Lu Y. *Compos Sci Technol*, 2015, 109: 12~17.
- [11] Kumar G S, Vishnupriya D, Joshi A, Datar S, Patro T U. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(31): 20347~20360.
- [12] Sarvi A, Sundararaj U. *Macromol Mater Eng*, 2014, 299(8): 1013~1020.
- [13] Li Y, Chen C. *J Mater Sci*, 2017, 52(20): 12348~12357.
- [14] Liu P, Han J J, Jiang L F, Li Z Y, Cheng J N. *Appl Surf Sci*, 2017, 400: 446~452.
- [15] Singu B S, Male U, Srinivasan P, Yoon K R. *J Industr Eng Chem*, 2017, 49: 82~87.
- [16] Deng H, Li Q, Liu J, Wang F. *Carbon*, 2017, 112: 219~229.
- [17] Arulmani S, Wu J J, Anandan S. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 737~747.
- [18] Elnaggar E M, Kabel K I, Farag A A, Al-Gamal A G. *J Nano Chem*, 2017, 7(1): 75~83.
- [19] Golikand A N, Bagherzadeh M, Shirazi Z. *Electrochimica Acta*, 2017, 247: 116~124.
- [20] Mariano L C, Souza V H R, Kowalski E L, Rocco M L, Aldo Z, Marjolein K, Roman L S. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 314~324.
- [21] Shih Y C, Lin H L, Lin K F. *J Electroanal Chem*, 2017, 794: 112~119.
- [22] Liu D, Du P, Wei W, Wang H, Wang Q, Liu P. *Electrochimica Acta*, 2017, 233: 201~209.
- [23] Asiri A M. *J Electroanal Chem*, 2017, 789: 181~187.
- [24] Xu J, Ding J, Zhou X, Zhang Y, Zhu W, Liu Z, Ge S, Yuan N, Fang S, Baughman R H. *J Power Sources*, 2017, 340: 302~308.
- [25] Hosseini M G, Shahryari E. *J Solid State Electr*, 2017: 1~16.
- [26] Li J, Lu W, Yan Y, Chou T. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 11271~11277.
- [27] Chen T L, Elabd Y A. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 65~72.
- [28] Kalambate P, Rawool C R, Srivastava A K. *New J Chem*, 2017, 41: 7061~7072.
- [29] Jasim A, Ullah M W, Shi Z, Lin X, Yang G. *Carbohydr Polym*, 2017, 163: 62~69.
- [30] Deng H, Yao L, Huang Q A, Su Q, Zhang J, Zhang F, Du G. *RSC Adv*, 2017, 7(16): 9819~9825.
- [31] Su Z, Xu X, Xu H, Zhang Y, Li C, Ma Y, Song D, Xie Q. *Microchimica Acta*, 2017, 184(6): 1677~1682.
- [32] Xue L, Wang W, Guo Y, Liu G, Wan P. *Sens Actuat B: Chem*, 2017, 244: 47~53.
- [33] Ansari M O, Kumar R, Ansari S A, Ansari S P, Barakat M A, Alshahrie A, Cho M H. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 496: 407~415.
- [34] Hajipour A R, Jajarmi S, Khorsandi Z. *Appl Organomet Chem*, 2017, 31: 3697~3703.
- [35] Farag A A, Kabel K I, Elnaggar E M, Algamal A G. *Corros Rev*, 2017, 35(2): 85~94.

Research Progress of Polyaniline/Carbon Nanotube Composites

ZHAO Chun-lei, WANG Rui, GONG Hong, JIANG Heng*

(College of Chemical and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: As one of the most widely studied conductive polymer, Polyaniline (PANI) has high conductivity and good redox property. But its conjugated delocalization structure make it difficult to dissolve in the organic solvent and the conductivity will become poor under neutral and alkaline environment, which restrict its application. Carbon nanotubes (CNTs) have been frequently applied with excellent electrical, thermal properties, optical properties and unique mechanical properties. The combination of CNTs and PANI will overcome the defects of PANI itself by utilizing the synergistic effect of the two, which effectively improves its capacity and cyclical stability. The preparation processes of polyaniline/carbon nanotube composites using chemical oxidation polymerization, electrochemical polymerization and etc were summarized. Applications of the composites in supercapacitor, electrochemical analysis, batteries, sensors and etc were introduced particularly. The future applications and development in PANI composites were outlooked according to the properties of PANI and CNTs.

Key words: Polyaniline; Carbon nanotube; Research progress