

不同形貌聚苯胺的合成及其在电化学中的应用研究进展

王淑敏,高婷婷,刘蕊蕊,任义仙,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:综述了不同形貌聚苯胺(PANI)的合成及其在电化学中的应用研究进展,阐述了 PANI 形貌的分类及其制备方法,着重介绍了化学氧化聚合法合成不同形貌的 PANI,并讨论了苯胺的浓度、氧化剂的浓度、温度、pH 值、表面活性剂、掺杂剂等参数对 PANI 形貌的影响。此外,本文还概述了 PANI 在超级电容器、传感器、防腐材料等领域的应用。

关键词:聚苯胺;化学氧化聚合法;电化学

引言

聚苯胺(PANI)因其原料廉价易得、合成简便、比表面积大、比电容大和导电率高等优点,被认为是最有可能实现工业化生产的导电高分子材料,并在超级电容器^[1~8]、传感器^[9~12]、金属防腐蚀材料^[13,14]、电致变色智能窗^[15]等领域有着广阔的应用前景,是导电高分子聚合物研究的热点之一。近年来,对 PANI 形貌的研究较多,如纤维状、管状、球状、花状及复杂分层结构状 PANI 等。由于受苯胺(An)的浓度、氧化剂的浓度、温度、pH、表面活性剂和掺杂剂等参数的影响,合成 PANI 的形貌复杂多变,进而影响了其比表面积、导电率、比电容等性质的变化,从而限制了其应用领域^[16]。

与传统 PANI 的合成一样,PANI 纳米结构的合成主要分为化学氧化聚合法(包括硬模板法、软模板法)和电化学氧化聚合法。其中电化学氧化聚合法对合成条件要求苛刻,而且难以规模化生产;化学氧化聚合法合成过程较为简单,合成条件容易调节控制,易于实现工业化。本文主要阐述了近年来化学氧化聚合法合成的不同形貌 PANI 及其在超级电容器、传感器、防腐材料等领域的应用。

1 不同形貌 PANI 的合成

1.1 纤维状 PANI

PANI 纳米纤维的合成方法主要包括化学氧化聚合法中的界面聚合法、超声辐射聚合法和超重力化学氧化聚合法。

Li 等^[17]采用界面聚合法合成了直径在 100nm 左右且形貌均匀的 PANI 纳米纤维。通过控制 An 的浓度、过硫酸铵(APS)的浓度、温度等参数来调控 PANI 的形貌。当 An 的浓度从 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PANI 纳米纤维的形貌变化不明显且直径在 70nm 左右;当 APS 的浓度偏低时,活跃成核点不足将导致二次成核或生成颗粒,当 APS 的浓度偏高时,活跃成核点过多将聚集成珊瑚状;当温度在 0°C 时,得到团聚的 PANI 纳米纤维,当温度在 20°C 时,得到细长的 PANI 纳米纤维。与传统方法相比,界面聚合法合成的 PANI 具有明显的亲水性,如有产物生成便立即进入水相,阻止了 An 在前期生成的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.01.012

收稿:2015-03-22;修回:2015-04-27;

基金项目:国家自然科学基金(No. 51372124,51572134,51503108)资助,山东省自然科学基金项目(BS2015CL018);

作者简介:王淑敏(1989—),女,硕士研究生,研究方向为高分子基复合材料;

* 通讯联系人,Tel:0531-89631696;E-mail:guoweizhou@hotmail.com; gwzhou@qlu.edu.cn.

PANI 上的继续生长,进而控制了 PANI 的微观形貌和尺寸;因而成为合成更短 PANI 纳米纤维的一种更直接、有效的方法。

Li 等^[18]采用超声辐射聚合法合成了 PANI 纳米纤维,并通过控制超声辐射波的空化效应来调控 PANI 的形貌。实验研究表明,超声波空化效应带来的“热点效应”不仅能够加快聚合反应速率、促进均相成核,而且空化效应的单分散防止了 PANI 纳米纤维的团聚。与其它方法相比,超声辐射聚合法合成的 PANI 纳米纤维不需要单体低浓度或静态反应的体系。

Wu 等^[19~21]在旋转填充床(RPB)内、An 初始浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,采用超重力化学氧化聚合法合成了形貌均匀的 PANI 纳米纤维。实验结果发现,RPB 内的超重力场、剪切力加强了原材料混合、质量转移,并防止了产物团聚且得到形貌均匀的 PANI 纳米纤维;而在搅拌釜(STR)反应中合成了异相成核且形貌不均匀的 PANI 纳米颗粒。与其它方法相比,超重力化学氧化聚合法可有望实现 PANI 纳米纤维的工业化生产。

1.2 管状 PANI

PANI 纳米管的合成方法主要包括化学氧化法的硬模板法和软模板法,硬模板法具有强限域作用,容易通过调节和控制合成过程所用模板剂的形状和尺寸来制备不同形状和大小的纳米材料,从一定程度上来说,硬模板法实现了对纳米结构的有效控制。但硬模板法无法避免本体聚合,进而可能造成单体材料的浪费。

Paik 等^[22]以 ZnO 为硬模板,采用声化学法合成了 PANI 纳米管。Pan 等^[23]和 Chen 等^[24]都以 MnO_2 纳米管为硬模板,采用原位聚合法合成了 PANI 纳米管。与 ZnO 模板相比,通过简单控制 MnO_2 模板的形貌来调控 PANI 的形貌,而且加入的 MnO_2 模板会自发剥除,减少了其后续处理步骤。

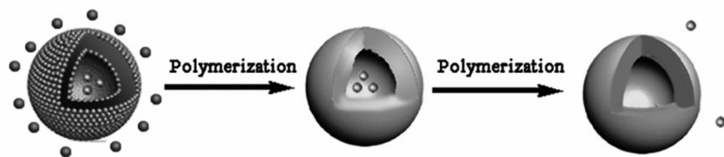
与硬模板法相比,软模板法在模板剂的存在下可实现 An 的可控自组装,进而通过氧化聚合得到 PANI,且模板剂易去除。Rana 等^[25]以丁烷四羧酸(BTCA)为软模板,合成了大量的且相对均匀的 PANI 纳米管;通过控制 $[\text{An}]/[\text{APS}]$ 的摩尔比来调控 PANI 的形貌,当 $[\text{BTCA}]/[\text{An}]$ 的摩尔比为 1 时,制备了团聚的 PANI,而其它的摩尔比都生成了 PANI 纳米管;PANI 纳米管合成的最佳摩尔比为 0.25,此时 PANI 纳米管的导电率最大且热稳定性高。Park 等^[26]以正磷酸为软模板,通过调控 An 的浓度合成了长为 415nm、宽为 55nm 的多孔 PANI 纳米管。Wu 等^[27]以苹果酸(CA)、丙酸(PA)、琥珀酸(SA)、酒石酸(TA)、柠檬酸(CA)等为掺杂剂和结构引导剂合成了 PANI 纳米管;当 $[\text{An}]/[\text{酸}]$ 的摩尔比为 4 时,比电容有最大值($658\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)。

1.3 球状 PANI

除了上述合成的纤维状或管状 PANI 外,通过控制 $[\text{氧化剂}]/[\text{An}]$ 的摩尔比、氧化剂的浓度、温度、pH、表面活性剂和掺杂剂等参数可调控合成球状 PANI。

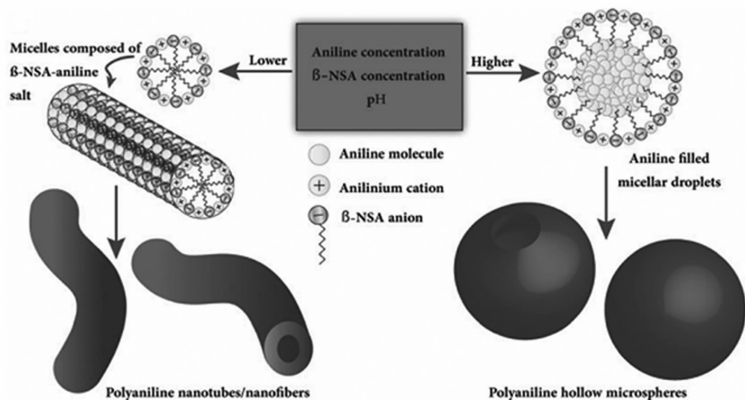
Zhang 等^[28]以铁氰化钾(Ⅲ)($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)为氧化剂、An 球形胶束为壳、An 液滴为核,采用 An 自组装法合成了 PANI 空心微球,其直径为 380~700nm,壳厚为 50~78nm,合成机理如图 1 所示。通过控制 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{An}]$ 的摩尔比来调控 PANI 的形貌。当 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{An}]$ 的摩尔比小于 1 时,形成形貌不规则的 PANI;当 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{An}]$ 的摩尔比大于 1 时,形成形貌均匀且分散的 PANI 空心球。与其它方法相比,这种方法避免了苛刻的后处理步骤,而且不需要特殊掺杂剂、有机溶剂、酸掺杂剂或碱溶剂等,只需延长其聚合时间,即可剥除 An 液滴模板。

Shi 等^[29]以氯金酸(HAuCl_4)为氧化剂,采用化学氧化聚合的软模板法合成了 PANI 纳米球。由于不同初始 pH 值控制 An 离子与分子的比例,影响了成核机理进而合成了不同 PANI 纳米结构。因此,通过控制初始 pH 值可调控 PANI 的形貌。当在强酸($\text{pH}<2$)条件下,An 完全质子化,均相成核占主导,形成均匀的 PANI 纳米纤维;当在温和酸($\text{pH}=2\sim4$)条件下,大部分 An 质子化且可溶性好,而中性 An 分子形成小纳米液滴,由于离域作用,中性 An 分子氧化且 An 离子参与其生长,从而形成 PANI 固体纳米球,且纳米球的直径随初始 pH 值的增加而减小;当在弱酸、中性($\text{pH}=5\sim7$)条件下,中性 An 分子占

图 1 PANI 空心微球的形成机理^[28]Figure 1 Proposed mechanism for formation of hollow microsphere polyaniline^[28]

主导,并形成大纳米液滴,聚合反应中,随 An 液滴外表面分子的消耗,液滴内表面分子扩散来继续聚合,从而形成 PANI 中空纳米球,且其直径随初始 pH 值的增大而增大。

类似地,Tavandashti 等^[16,30]以 β -奈磺酸(β -NSA)为表面活性剂和掺杂剂、APS 为氧化剂,在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 温度下,采用软模板(An 中性分子和 β -NSA 形成的 β -NSA-An 胶束)自组装法实现了 PANI 纳米管到纳米球的转变。采用乙醇或乙二醇为有机助溶剂来调控 PANI 的形貌,当有助溶剂时,制备了 PANI 纳米球;当无助溶剂时,制备了 PANI 纳米纤维或纳米管,且低浓度助溶剂不会形成 PANI 纳米球^[16];PANI 的制备机理如图 2 所示。

图 2 PANI 纳米管/纳米纤维和空心微球形成机理^[16]Figure 2 Schematic of the formation mechanisms of PANI nanotubes/nanofibres and hollow microspheres^[16]

1.4 花状 PANI

花状 PANI 主要包括叶状、花叶芋状、兰花状、玫瑰状 PANI,可采用化学氧化聚合法中的软模板法和溶剂热法合成。

Fan 等^[31]以七氟丁酸钠为软模板,采用一步聚合法合成了长为 $3\mu\text{m}$ 、宽为 $2\mu\text{m}$ 、厚为 100nm 的叶状 PANI,且纳米纤维交叉于其表面而形成具有微/纳结构的叶状 PANI;由于七氟丁酸钠具有低的表面张力,使合成的叶状 PANI 具有超疏水性。Peng 等^[13]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为软模板(花叶芋背面图案),在 PDMS 模板上涂覆 PANI 溶液并冷压,经加热并剥离 PDMS 模板得到花叶芋状 PANI。Sun 等^[32]以吉氨酸为掺杂剂,合成了具有超疏水性、分层结构的花状 PANI。通过控制吉氨酸的浓度来调控 PANI 的形貌;当吉氨酸的浓度从 $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,花状 PANI 的花瓣数增多;当吉氨酸的浓度增加到 $0.8\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,花状 PANI 的产率降低。

Zhu 等^[33]以 APS 为氧化剂、掺杂剂,在 80% 的相对湿度下,采用软模板法合成了三维玫瑰状 PANI。可通过控制相对湿度来调控 PANI 的形貌;当相对湿度在 25% 时,合成了不均匀的 PANI 纳米纤维且平均直径为 110nm ;当相对湿度在 $25\%\sim 40\%$ 时,纳米片和纳米纤维(直径为 90nm)共存;当相对湿度高达 60% 时,由二维纳米片自组装成三维玫瑰状(直径为 $2\mu\text{m}$);当相对湿度高达 80% 时,由二维纳米片(直径为 90nm)自组装成新型三维玫瑰状(直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$)。

Yang 等^[34]以对甲苯磺酸(p-TSA)为掺杂剂,以乙醇和水为共溶剂,采用溶剂热法合成了兰花状 PANI。通过控制反应温度和 $[p\text{-TSA}]/[\text{An}]$ 的摩尔比来控制 PANI 的形貌;当温度在 80℃ 下,PANI 初聚合,当温度在 25℃ 下,PANI 继续生长;当 $[p\text{-TSA}]/[\text{An}]$ 的摩尔比为 1/10、1/5、2/5、3/5 时,分别合成了叶状、兰花状、牡丹状、纱球状的 PANI(如图 3 所示):

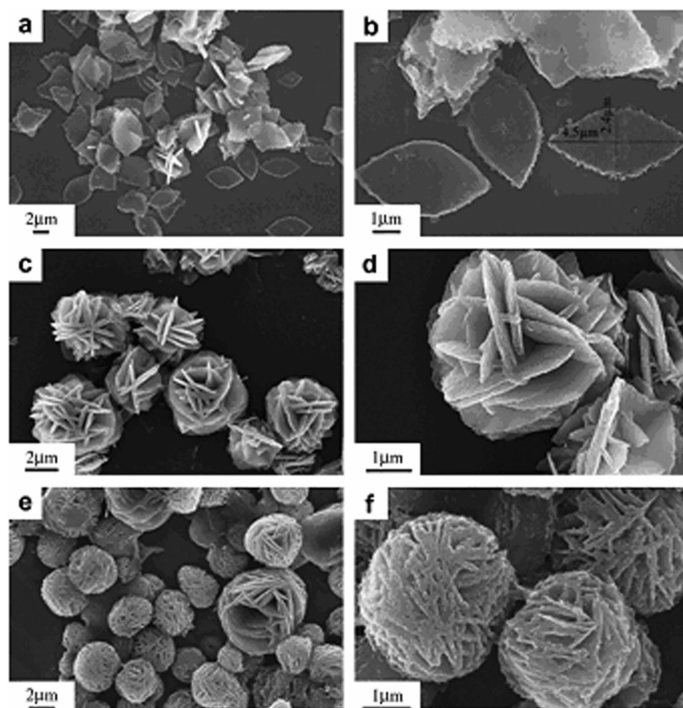


图 3 以不同 $[p\text{-TSA}]/[\text{An}]$ 的摩尔比合成 PANIs 结构的 SEM 图^[34]

Figure 3 SEM images of PANIs structures synthesized at different molar ratio of p-TSA/aniline;

(a and b) 1/10, (c and d) 2/5, (e and f) 3/5^[34]

1.5 复杂分层结构 PANI

除了纤维状、管状、球状、花状 PANI 外,文献中报道海胆状、核桃状、红毛丹果球状、蜈蚣状等复杂分层结构 PANI 也比较多。Yang 等^[35]和 Li 等^[36]都以聚苯乙烯(PS)为晶种、 Fe^{3+} 盐为氧化剂,采用晶种溶胀聚合法合成了海胆状 PS/PANI 复合微球。通过控制 Fe^{3+} 盐的浓度和 An 的浓度来调控 PANI 的形貌;当 Fe^{3+} 盐的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,微球团聚且其表面没有纳米纤维的存在;当 Fe^{3+} 盐的浓度为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,微球表面由短纳米纤维组成;当 Fe^{3+} 盐的浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,纳米纤维增长且合成海胆状 PANI(如图 4 所示);当 An 的浓度为 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,形成长为 $40\sim 60\text{nm}$ 的纳米纤维,随着 An 浓度的增加,纳米纤维的长度增加($50\sim 150\text{nm}$)且在微球表面形成短簇。

Zhu 等^[37]以氯化氢(HCl)气体为氧化剂、An/柠檬酸(CA)盐为模板,在有机溶剂中,采用气/固反应合成了核桃状 PANI。与传统化学氧化法相比,气/固反应是合成核桃状 PANI 的一种新颖、通用、有效的方法;而且在反应过程中,通入 HCl 气体/氨气(NH_3)能实现核桃状 PANI 的可逆脱掺杂。Zhu 等^[38]以全氟辛烷磺酸(PFOSA)为掺杂剂和软模板,采用 An 自组装法合成了超疏水性的红毛丹果球状 PANI。红毛丹果球状 PANI 的形成由两个自组装过程的协同作用来完成,其分别是由 PFOSA 球形胶束为中空球的软模板和 An-PFOSA 盐胶束为纳米纤维或纳米管的软模板。

除了以上化学氧化聚合法合成复杂分层结构 PANI 外,电化学沉淀法也可以合成复杂分层结构 PANI,如蜈蚣状。Molina 等^[39]采用电化学沉淀法中合成了蜈蚣状 PANI,可通过控制扫描速率来调控 PANI 的形貌。当扫描速率为 $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,形成纤维状、石笋状、珊瑚状等形貌的 PANI;当扫描速率

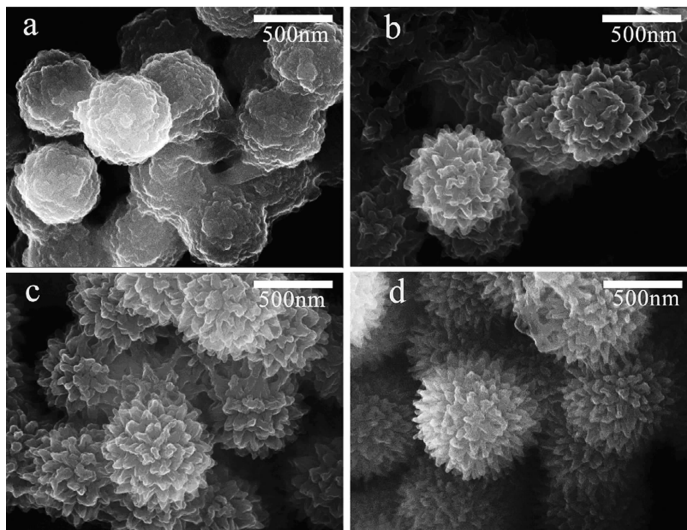


图 4 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 不同浓度时合成 PS/PANI 复合微球的 SEM 图:

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [35]

Figure 4 SEM images of PS/PANI composite microspheres synthesized by different $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ concentration:

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [35]

为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,形成球状 PANI;当扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,合成了蜈蚣状 PANI。

2 PANI 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好等优点而被广泛应用在超级电容器、传感器、防腐材料等领域中。

2.1 超级电容器

Kotal 等^[1]采用简单、新颖的共价键法合成了 PANI-碳纳米纤维复合材料(PANI-CNF)。由于 π -共轭结构的存在,PANI-CNF 复合材料在电化学领域表现出优异的性能,在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,含有 6%(wt)碳纳米纤维的复合材料的比电容高达 $557 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;2000 次充/放电后,电容保持率仍为 86%,显著提高了 PANI 用作超级电容器电极材料的循环稳定性。Chang 等^[4]采用仿生模板法合成了三维 PANI/多壁碳纳米管复合材料,具有优异的电化学性能。在充/放电测试中,当电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,三维 PANI/多壁碳纳米管复合材料的比电容高达 $535 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而且 PANI/多壁碳纳米管复合材料的电化学性能表现出比电容增加、电荷转移阻力降低、循环寿命增长的特点。Zhang 等^[8]在氧化石墨烯(GO)的酸性条件下,采用原位聚合法合成了石墨烯/PANI(G/PANI)纳米纤维复合材料。以 G 含量为 80%的复合材料有良好的电化学性,当在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流条件下,复合材料的比电容高达 $480 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 且具有良好的循环稳定性。Diggikar 等^[40]在草酸、 60°C 温条件下,采用原位聚合法合成了蜂窝状的还原氧化石墨烯/PANI(rGO/PANI)纳米纤维复合材料。与 Pt 电极相比,蜂窝状的 rGO/PANI 复合材料具有较高的比电容($470 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和导电率($204 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

2.2 传感器

Bang 等^[10]合成了 PANI-碳纳米管(PANI-CNT)复合薄膜,且可作为测辐射热近红外光谱(NIR)传感器。由于 PANI-CNT 复合材料中发热体大的碳纳米管和温度系数高的 PANI 电阻的协同作用,PANI-CNT 复合薄膜制备的 NIR 传感器比 PANI 薄膜或碳纳米管制备的 NIR 传感器增加了两个数量级的灵敏度。而 Paik 等^[22]研究了通过矩形中空 PANI 纳米管的物理性质(如晶体结构、导电性和介电性),证明其是一种特殊导电聚合物且其具有矩形中空核和表面是纳米结构,能应用在传感器上。

2.3 防腐材料

Peng 等^[13]采用纳米铸造技术合成了超疏水结构的 PANI,可应用在金属基质的防腐保护上,并提供了良好的腐蚀保护、良好的粘度和防尘作用。Chang 等^[14]报道了 PANI/G 复合材料(PAGCs)对钢有较好的防腐保护作用。这是由于 G 的分散性好、PANI 的矩形阵列增加了气体障碍,而分散弯曲度的增加,可有效防止 O₂ 和 H₂O 气体接触钢的基质表面而造成其生锈。

3 结论及展望

PANI 因其诸多优异的性能,如高电导率、高比电容、可加工性等,在超级电容器、传感器、防腐材料等方面有着广阔的应用前景。然而,不同形貌的聚苯胺因合成方法、比表面积不同而性质不同,PANI 形貌受到苯胺的浓度、氧化剂的浓度、温度、pH 值、表面活性剂、掺杂剂等参数的影响较大,可以通过适当调控制备出不同形貌的 PANI。因此,研究不同形貌 PANI 的制备方法,产物性质及其应用是当前的重点。

参考文献:

- [1] Kotal M, Thakur A K, Bhowmick A K. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(17): 8374~8386.
- [2] Wang H L, Hao Q L, Yang X J, Lu L D, Wang X. Electrochem Commun, 2009, 11(6): 1158~1161.
- [3] Tong Z Q, Yang Y N, Wang J Y, Zhao J P, Su B L, Li Y. J Mater Chem A, 2014, 2(13): 4642~4651.
- [4] Chang C M, Weng C J, Chien C M, Chuang T, Lee T, Yeh J, Wei Y. J Mater Chem, 2013, 1(46): 14719~14728.
- [5] Fan W, Zhang C, Tjiu W W, Pramoda K P, He C B, Liu T X. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(8): 3382~3391.
- [6] Tian Y Y, Cong S, Su W M, Chen H Y, Li Q W, Geng F X, Zhao Z G. Nano Lett, 2014, 14(4): 2150~2156.
- [7] Dhibar S, Bhattacharya P, Hatui G, Sahoo S, Das C K. ACS Sustainable Chem Eng, 2014, 2(5): 1114~1127.
- [8] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, Wu J S. Chem Mater, 2010, 22(4): 1392~1401.
- [9] Li C, Yan J, Hu X J, Liu T, Sun C H, Xiao S Z, Yuan J T, Chen P, Zhou S Y. Chem Commun, 2013, 49(11): 1100~1102.
- [10] Bang D, Lee J, Park J, Choi J, Chang Y W, Yoo K H, Huh Y M, Haam S. J Mater Chem, 2012, 22(7): 3215~3219.
- [11] Lin Q P, Li Y, Yang M J. Sens Actuators, B, 2012, 161(1): 967~972.
- [12] Talwar V, Singh O, Singh R C. Sens Actuators, B, 2014, 191: 276~282.
- [13] Peng C W, Chang K C, Weng C J, Lai M C, Hsua C H, Hsua S C, Hsua Y Y, Hunga W I, Weid Y, Yeh J M. Electrochim Acta, 2013, 95: 192~199.
- [14] Chang C H, Huang T C, Peng C W, Yeh T C, Lu H I, Hung W I, Weng C J, Yang T I, Yeh J M. Carbon, 2012, 51(14): 5044~5051.
- [15] Silva C H B, Galiote N A, Huguenin F, Teixeira-Neto E, Constantino V R L, Temperini M L A. J Mater Chem, 2012, 22(28): 14052~14060.
- [16] Tavandashti N P, Ghorbania M, Shojaei A. Polym Int, 2015, 64(1): 88~95.
- [17] Li R Q, Chen Z, Li J Q, Zhang C H, Guo Q. Synthetic met, 2013, 171: 39~44.
- [18] Li Y, Zheng J L, Feng J, Jing X L. Chem Pap, 2013, 67(8): 876~890.
- [19] Guo B C, Zhao Y B, Wu W, Meng H, Zou H K, Chen J F, Chu G W. Chem Eng Process, 2013, 70: 1~8.
- [20] Lu X W, Wu W, Chen J F, Zhang P Y, Zhao Y B. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(9): 5589~5595.
- [21] Zhao Y B, Wei H G, Arowo M, Yan X G, Wu W, Chen J F, Wang Y R, Guo Z H. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(2): 1498~1502.
- [22] Paik P, Manda R, Amgoth C, Kumar K S. RSC Adv, 2014, 4(24): 12342~12352.
- [23] Pan L J, Pu L, Shi Y, Song S Y, Xu Z, Zhang R, Zheng Y D. Adv Mater, 2007, 19(3): 461~464.
- [24] Chen W, Rakhi R B, Alshareef H N. J Mater Chem A, 2013, 1(10): 3315~3324.
- [25] Rana U, Chakrabarti K, Malik S. J Mater Chem, 2012, 22(31): 15665~15671.
- [26] Park K H, Kim S J, Gomes R, Bhaumik A. Chem Eng J, 2015, 260(15): 393~398.
- [27] Wu W L, Pan D, Li Y F, Zhao G H, Jing L Y, Chen S L. Electrochim Acta, 2015, 152(10): 126~134.
- [28] Zhang H M, Li Y P, Wang X H, L J, Wang F S. Polym, 2011, 52(19): 4246~4252.
- [29] Shi J H, Wu Q, Li R M, Zhu Y X, Qin Y J, Qiao C Z. Nanotechnology, 2013, 24(17): 175602~175609.

- [30] Tavandashti N P, Ghorbani M, Shojaei A. Polym, 2013, 54(21): 5586~5594.
- [31] Fan H S, Zhao N, Wang H, Li X F, Xu J. Mater Lett, 2012, 78: 42~45.
- [32] Sun J, Bi H. Appl Surf Sci, 2012, 258(10): 4276~4282.
- [33] Zhu Y, He H Y, Wan M X, Jiang L. Macromol Rapid Commun, 2008, 29(21): 1705~1710.
- [34] Yang M, Xiang Z J, Wang G. J. Colloid Interface Sci, 2012, 367(1): 49~54.
- [35] Yang M, Cao L J, Tan L. Colloids Surf, A, 2014, 441: 678~684.
- [36] Tan L, Cao L J, Yang M, Wang G, Sun D B. Polym, 2011, 52(21): 4770~4776.
- [37] Zhu Y, Li J M, Wan M X, Jiang L, Wei Y. Macromol Rapid Commun, 2007, 28(12): 1339~1344.
- [38] Zhu Y, Hu D, Wan M X, Jiang L, Wei Y. Adv Mater, 2007, 19(16): 2092~2096.
- [39] Molina J, del Rio A I, Bonastre J, Cases F. Synthetic met, 2010, 160(1/2): 99~107.
- [40] Diggikar R S, Late D J, Kale B B. RSC Adv, 2014, 4(43): 22551~22560.

Research Progress on Synthesis of Different Polyaniline Morphologies and its Electrochemical Applications

WANG Shu-min, GAO Ting-ting, LIU Rui-rui, REN Yi-xian, 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: In this paper, the research progress on synthesis and electrochemical applications of the different polyaniline (PANI) morphologies has been reviewed. The classifications and preparation methods of different shaped PANI have been expositied. And the chemical oxidation polymerization for preparing PANI was highlightly introduced in details. The effects of parameters such as concentration of aniline and oxidant, temperature, pH, surfactant and dopant on PANI morphologies have been discussed. The applications of PANI in supercapacitor, sensor and antirot material have also been summarized.

Key words: Polyaniline; Chemical oxidation polymerization; Electrochemistry