

盐掺杂聚苯胺的研究进展

曹 慧,高肖汉,吕雪川*,伍家伟,范志平

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,辽宁抚顺 113001)

摘要:综述了碱金属盐、过渡金属盐以及季铵盐为掺杂剂掺杂聚苯胺的研究进展,总结了聚苯胺掺杂的研究现状,分析了其中存在的问题并展望了聚苯胺掺杂的研究方向。

关键词:聚苯胺;盐掺杂;研究进展

中图分类号:TQ316

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0014-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.005

Research progress of salts doped polyaniline

CAO Hui, GAO Xiao-han, LV Xue-chuan*, WU Jia-wei, FAN Zhi-ping

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning University of Petroleum Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Research progress about preparing doped polyaniline by alkali metal salts, transition metal salts and quaternary ammonium salts is reviewed. The research situation of doped polyaniline is summarized. The existing research problems are analyzed and the future research trend of doped polyaniline is also prospected.

Key words: polyaniline; salts doped; research progress

聚苯胺(PANI)因具有容易获得的原料、简单的合成方法和优异的热稳定性等诸多特性,在二极管、传感器、二次电池等方面有广泛的应用,并成为研究的热点^[1]。但是,本征态 PANI 不具有导电性,只能通过掺杂才能使其具有良好的电化学活性,掺杂是指掺杂剂与 PANI 之间通过电荷转移发生氧化还原反应的过程,掺杂的实质就是电荷转移^[2]。

聚苯胺掺杂可分为质子酸掺杂和氧化还原掺杂。质子酸掺杂只是在聚苯胺主链上引入质子,电子数目不会改变,但是主链上的电荷分布发生变化。氧化还原掺杂主要有 2 种类型,一种是 p 型掺杂(PANI 链被氧化),掺杂剂在反应中作电子受体,这种类型的掺杂剂主要有 FeCl₃ 等;另一种是 n 型掺杂(PANI 链被还原),掺杂剂在反应中为电子给体,这种类型的掺杂剂主要有 Na、K 等。

目前,已经研究的 PANI 掺杂主要有酸掺杂、盐掺杂、金属掺杂及金属氧化物掺杂等,其中,酸掺杂 PANI 的研究较多。近年来,掺杂酸主要有盐酸^[3]、氨基磺酸^[4]以及复合酸掺杂^[5]。质子酸掺杂会使 PANI 具有更高的导电性,但是稳定性较差,衰减较快^[6]。而用盐掺杂的 PANI 导电性能好,且稳定性好,衰减较慢。此外,盐掺杂的 PANI 不仅可以作电极材料,而且还可以作催化剂和防腐剂。尤其是过

渡金属离子掺杂的 PANI 能充分利用 PANI 和过渡金属离子二者互补的优异性能和纳米材料的特异性,获得具有协同效应及兼并二者特性的纳米纤维^[7]。

本文中就对盐掺杂聚苯胺复合材料的相关文献进行了总结。主要总结了碱金属盐、过渡金属盐和季铵盐作为掺杂剂掺杂 PANI 复合材料的研究进展及盐对复合材料的导电性影响的研究进展。

1 碱金属盐掺杂

1.1 锂盐

锂盐掺杂 PANI 复合材料作为超级电容器的电极,会使超级电容器的性能提高。毛定文等^[8]研究了以锂盐掺杂 PANI/活性炭为电极材料的电极性能。结果显示,比电容在未掺杂前为 372 F/g,掺杂后为 466 F/g,这说明掺杂使电极的比容量增加。此外,经过循环充放电 20 次后,电容量保留率高达 95.5%,说明电极稳定性好,这是由于锂盐的掺杂使 PANI 的电化学活性得到了提高。与此同时,整个体系的均匀性和流动性也提高了,从而改善了体系的电荷传输行为,使锂盐掺杂 PANI 复合材料的电容也得到提高。

Manuel 等^[9]研究了不同锂盐掺杂的 PANI。

收稿日期:2015-06-04;修回日期:2015-10-04

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21003069,21103078);辽宁石油化工大学环境科学与工程学科创新团队([2014]11号)

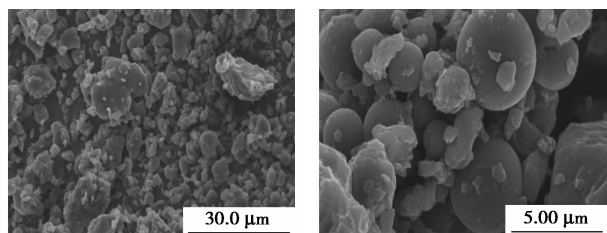
作者简介:曹慧(1989-),女,硕士生;吕雪川(1977-),女,博士,副教授,研究方向为新材料的热力学、新物质、热化学和热分析等,通讯联系人,024-56861711,xuechuanster@163.com。

PANI 薄膜掺杂 LiPF_6 和 LiClO_4 可用作室温锂电池的阴极活性材料。聚苯胺薄膜掺杂 LiPF_6 和 LiBF_4 可用作锂二次电池的聚合物电极。此外, LiPF_6 掺杂 PANI 的最初放电能力为 125 mAh/g, LiClO_4 掺杂 PANI 的最初放电能力为 112 mAh/g, 可见 LiPF_6 掺杂比 LiClO_4 掺杂拥有更高的放电能力。锂盐掺杂能使 PANI 的电化学性能提高。而且, 不同的锂盐掺杂会使 PANI 的电化学性能有不同程度的提高。

在碱金属盐掺杂 PANI 中, 锂盐掺杂是研究最多的。锂盐掺杂 PANI 的机理是锂离子通过与 PANI 亚胺氮原子之间的相互作用而发生掺杂反应。这种掺杂使 PANI 由致密的网状结构变为纳米级颗粒状结构, 这种结构有利于电荷的传输。这种掺杂产物能作电极材料, 从而提高 PANI 电极的稳定电位。可见锂盐掺杂 PANI 在电极材料方面具有广泛的应用前景。

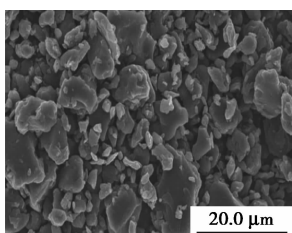
1.2 钠盐

邢永旭^[10]用界面聚合法合成了 PANI/SDS 复合材料。掺杂产物的结构、形貌和电导率是通过调整 SDS 的浓度来控制的, 掺杂 PANI 为球状结构, 研究发现, 在 SDS 浓度为 0.5 mol/L 时, 形貌相对规整, 如图 1 所示, 电导率也相对高一些。



(a) 0.2 mol/L

(b) 0.5 mol/L



(c) 1.0 mol/L

图 1 不同浓度 SDS 掺杂的聚苯胺扫描电镜

钟新仙等^[11]分别通过乳液聚合法制备了 PANI/十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、PANI/SDS、PANI/曲拉通(T-X100), 并运用多种方法分别对 3 种掺杂态 PANI 的电化学性能进行了检测。结果表明, 电极材料为 PANI-SDBS (393 F/g)、PANI-T-X100 (339 F/g) 的超级电容器的比电容均高于未掺杂 PANI 的比电容 (228 F/g)。PANI-SDBS 纳米纤

维材料之所以会拥有最高的比容量和好的循环性能, 是因为 PANI 掺杂后的表面积及空隙都增大, 且分散性最好。

Song 等^[12]通过简单的一步化学氧化法制得了 PANI/SDBS 超疏水材料。这种微观结构的掺杂态 PANI 材料具有疏水性的原因是, 两个亲水磺酸基与 PANI 主链上的亚胺基不仅存在静电引力, 还能形成磺酰胺键, PANI 主链之间又以氢键相互连接, SDBS 分子的疏水烷基有序排列朝向 PANI 主链外侧。

PANI/钠盐拥有比较大的比容量和非常好的循环性能, 因而, PANI/钠盐能作超级电容器的电极。此外, PANI/钠盐还可以作超疏水材料, 具有水溶性。可见, 钠盐掺杂 PANI 拥有其独特的性能。

1.3 钾盐

相对于锂盐和钠盐掺杂 PANI 来说, 钾盐掺杂 PANI 的研究比较少。He 等^[13]利用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为氧化剂和掺杂剂合成了铁氰化钾掺杂 PANI (FC-PANI)。近年来, 其他的铁氰化物掺杂 PANI 也受到了人们的关注^[14]。

碱金属盐掺杂 PANI 拥有比较高的比容量和非常好的循环性能, 因而, PANI/碱金属盐能作超级电容器的电极。其掺杂产物还需进一步地研究, 锂盐、钠盐和钾盐掺杂 PANI 具有广泛的应用前景。目前, 关于碱金属盐的研究不是很多, 还需要对各种碱金属盐进行深入地研究, 制得性能更好的聚苯胺复合材料。

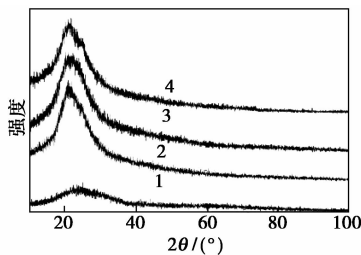
2 过渡金属盐掺杂

近几年来, 关于过渡金属盐掺杂 PANI 的研究越来越多, 这些盐的掺杂能提高 PANI 的电化学性能。可以掺杂 PANI 的过渡金属盐有很多种类型, 其中研究比较多的主要有过渡金属硫酸盐、过渡金属盐酸盐以及过渡金属其他类型的盐掺杂。

2.1 过渡金属硫酸盐

Xu 等^[15]通过循环伏安法(CV)合成了 PANI/ Cu^{2+} , 并分别利用多种方法测定了 PANI 和 PANI/ Cu^{2+} 的电化学性能。结果表明, 与纯聚苯胺相比, PANI/ Cu^{2+} 的比电容高达 618 F/g, 稳定性好。 Cu^{2+} 和 PANI 链上的亚胺 N 配位, Cu^{2+} 作为氧化还原反应的活性催化剂提高了 PANI 的电化学性能, 且 Cu^{2+} 与 PANI 之间存在 $\pi-\pi$ 相互作用, 提高了 PANI 上电子的离域作用, 从而增强了其导电性, 离子扩散的路径也随之缩短。徐惠等^[16]采用循环伏安法合成了 PANI/ Mn^{2+} , 并对其构成的电极进行了

电化学性能测试。结果表明, PANI/Mn²⁺ 放电比电容高达 859 F/g。这是因为 Mn²⁺ 的掺杂提高了 PANI 的比表面积, 使电解质与电极材料充分接触, 从而减小了电极材料的内阻, 提高了电子的传递速率和电化学活性。此外, 还对 PANI/0.4 mol/L Mn²⁺ 薄膜进行了 EDS 分析, 得到锰元素的质量分数为 54.06%。徐惠等^[17] 用界面聚合法合成了 PANI/Mn²⁺, 其比电容为 406 F/g, 并且对其进行了 XRD 分析(图 2), 结果发现, 与无掺杂 PANI 相比, 掺杂态 PANI 在 22° 处衍射峰比较强, 即掺杂提高了结晶度。掺杂的 Mn²⁺ 浓度分别为 0.2、0.4、0.6 mol/L, 其中, 浓度为 0.6 mol/L 时衍射峰最强, 即结晶度最高, 结晶度与掺杂态聚苯胺的导电性有关。与界面聚合法相比, 循环伏安法合成的掺杂产物的电化学性能更好。



1—PANI; 2—PANI/0.2 mol/L Mn²⁺;
3—PANI ANI/0.4 mol/L Mn²⁺; 4—PANI ANI/0.6 mol/L Mn²⁺

图 2 PANI 与 0.2、0.4、0.6 mol/L Mn²⁺ 掺杂 PANI 的 XRD 图谱

掺杂 PANI 的过渡金属硫酸盐主要有铜、镍和锰等的硫酸盐, 其中, PANI/Cu²⁺ 的比电容为 618 F/g, PANI/Ni²⁺ 薄膜的比电容为 658.3 F/g, PANI/Mn²⁺ 的比电容高达 859 F/g, 锰离子掺杂的 PANI 的电化学性能最好, 因此, 应进一步研究其他类型的锰盐掺杂 PANI。

2.2 过渡金属盐酸盐

方静等^[18] 运用化学聚合法合成了 ZnCl₂ 掺杂材料 PZn 和 FeCl₃ 掺杂材料 PFe, 其中本征态 PANI 与盐的摩尔比为 1/1, 分别采用多种测试方法对其电化学性能进行了研究。结果表明, 材料 PZn 的比电容较大(340 F/g), 循环性能较好。因此, PZn 适合作电极材料。在 FeCl₃ 和 ZnCl₂ 掺杂 PANI 的反应中, FeCl₃ 不仅与 PANI 发生氧化还原反应, 使苯环氧化成醌环, 还能与 PANI 链上的亚胺 N 掺杂。而 ZnCl₂ 与酸掺杂类似, 只与 PANI 链上的亚胺基掺杂。这 2 种盐的掺杂使 PANI 短棒之间形成孔洞, 使电解液得到充分浸润而提高其电化学电容性能。

王新生^[19] 研究了 ZnCl₂ 的掺杂量与苯胺量的摩尔比对 PANI 电导率的影响(如图 3 所示)。由图 3 可知, 当 ZnCl₂ 的掺杂量与苯胺量的摩尔比为 0.3 (即聚合时 ZnCl₂ 浓度为 0.03 mol/L) 时效果最好, 再增加 ZnCl₂ 的掺杂量, 电导率反而会下降, 说明加入适量的掺杂剂才能使掺杂更有效。

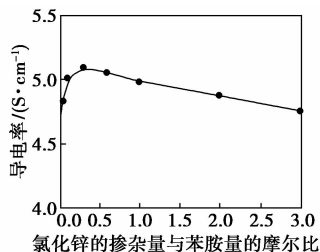


图 3 电导率随氯化锌的掺杂量与苯胺量的摩尔比的变化关系图

Li 等^[20] 采用循环伏安法合成了 H⁺ 和 Zn²⁺ 共掺杂的 PANI, 分别采用多种测试方法对其电化学性能进行了研究。结果表明, 共掺杂的 PANI 比只掺杂 H⁺ 的 PANI 的比电容更大。元素分析结果显示, 在 H⁺ 和 Zn²⁺ 共掺杂的 PANI 中, 含有质量分数 0.45% Zn。由此可见, 存在过渡金属离子掺杂 PANI, H⁺ 和 Zn²⁺ 共掺杂 PANI 的比电容为 738 F/g^[21]。Ghosh 等^[22] 通过原位氧化聚合法合成了 H⁺ 掺杂 PANI/多壁碳纳米管(MWCNTs), Fe³⁺ 掺杂 PANI/MWCNTs, H⁺、Fe³⁺ 共掺杂 PANI/MWCNTs, 并分别利用多种方法测定了 3 种材料的电化学性能。H⁺ 掺杂 PANI 比电容为 427 F/g, Fe³⁺ 掺杂 PANI 比电容为 445 F/g, 而共掺杂 PANI 作为超级电容器电极材料有最大的比电容 575 F/g。与单一掺杂剂掺杂的 PANI 相比, 共掺杂的 PANI 的电化学性能更好, 共掺杂将是今后 PANI 掺杂的重要研究方向。Xu 等^[23-24] 采用循环伏安法分别合成了 H⁺ 和 Fe³⁺ 共掺杂 PANI 与 H⁺ 和 Co²⁺ 共掺杂 PANI, 而且 PANI/0.2 mol/L Fe³⁺ 的比电容为 602 F/g, PANI/0.3 mol/L Co²⁺ 的比电容为 736 F/g。H⁺ 和过渡金属离子共掺杂 PANI 因其具有独特的优势而越来越受到人们的重视。

在盐掺杂反应过程中, CuCl₂ 和 FeCl₃ 既是 PANI 的氧化剂, 又是掺杂剂。一部分过渡金属离子使 PANI 链上的一部分苯环氧化成醌环而变成低价态, 另一部分与 PANI 上的亚胺氮作用形成配位键。

图 4 清晰地显示了聚苯胺的几种掺杂产物的扫描电镜图。

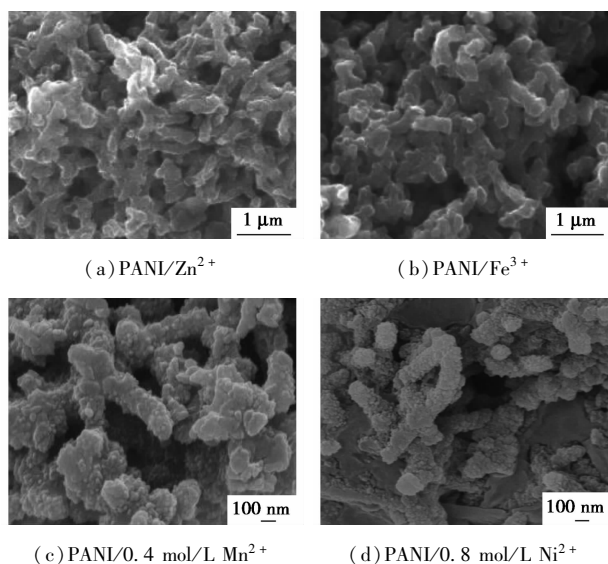


图 4 聚苯胺的几种掺杂产物的扫描电镜图

由图 4 可知,掺杂后的 PANI 呈短而粗的棒状,这是因为过渡金属离子与 PANI 上的亚胺氮进行络合,改变了 PANI 分子链的结构,使 PANI 的生长速度加快。此外,过渡金属离子与 PANI 之间有不同的配位方式^[25]:①链内连接-过渡金属离子与一条 PANI 链上的多个氮结合;②链间连接-过渡金属离子与多条 PANI 链上的氮结合,使 PANI 链互相缠绕,形成的网络结构更有利于电荷转移,因此过渡金属离子成为 PANI 分子之间互相连接的纽带,而且以颗粒的形式聚集在棒状表面,进而影响 PANI 的电容,如图 5 所示。

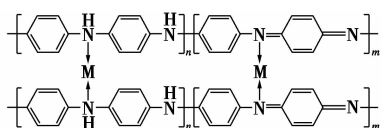


图 5 金属离子 [M = Ni(II), Co(II) 或 Fe(III)] 掺杂聚苯胺

研究发现,过渡金属盐掺杂能使 PANI 具有更好的电化学性能,如掺杂产物的比电容增大,稳定性提高。与过渡金属盐酸盐相比,过渡金属硫酸盐掺杂更具有优势。在目前所研究的过渡金属硫酸盐掺杂聚苯胺的实验中,PANI 的导电性能因不同的过渡金属离子掺杂而有不同程度地改变,目前,PANI/ Zn^{2+} 的电化学性能比较好。过渡金属盐除了硫酸盐和盐酸盐还有其他类型。

2.3 过渡金属其他类型的盐

Shit 等^[26] 合成了 PANI/ ZnS (质量分数约为 80%) 复合材料, ZnS 掺杂使 PANI 的导电性增加,这是因为在 PANI 和 ZnS 间存在电子相互作用,通过

给体和受体的形式在掺杂的 PANI 分子链与 ZnS 的硫原子之间形成界面的非键作用,而且 ZnS 浓度的增加会使这种作用增强。当 ZnS 的用量为 250 mg 时,电导率值最大为 $4.3 \times 10^{-5} S/cm$ 。

Wang 等^[27] 研究了 PANI/ MoS_2 的高导电性能,PANI 与 MoS_2 之间的夹层作用提高了 PANI/ MoS_2 的电导率和热稳定性。此外,PANI/ MoS_2 (质量分数为 38%) 电极的比电容接近 390 F/g。电导率随着 MoS_2 质量的增加而提高,而且 PANI/ MoS_2 纳米复合材料的电极还有快速充放电性能。

综上所述,碱金属离子和 Zn^{2+} 只与 PANI 链上的亚胺氮掺杂,不发生氧化还原反应。 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 既与 PANI 链上的亚胺氮掺杂,又与 PANI 发生氧化还原反应使苯环氧化成醌环,从而改变了 PANI 的 π 电子数量。因为过渡金属离子存在空 d 轨道 Fe^{3+} ($3d^5$)、 Co^{2+} ($3d^7$)、 Ni^{2+} ($3d^8$)、 Cu^{2+} ($3d^9$), PANI 存在 $-N=Q=N-$ 结构单元和 $-N-B-N-$ 结构单元(Q 为醌式结构,B 为苯式结构),N 原子上的孤对电子与过渡金属离子的部分空 d 轨道存在配位作用^[28]。过渡金属盐与 PANI 掺杂的机理是过渡金属离子提供空 d 轨道,亚胺氮 N 原子提供 1 对孤对电子,在金属离子与亚胺氮之间形成配位键。过渡金属离子在聚合物中既与 PANI 掺杂充当掺杂剂,过量的过渡金属盐又以结晶水合物的形式存在而充当杂质。因此,掺杂剂的用量要适当,不然会影响 PANI 的电化学性能。

目前,过渡金属盐掺杂 PANI 是研究最多的,但还有其他类型的盐掺杂,但是有关的研究相当少,比如季铵盐的掺杂。

3 季铵盐掺杂

季铵盐 $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ ($n = 10 \sim 18$) 可以作表面活性剂,将这种表面活性剂加入苯胺的聚合溶液后, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ 对其具有增溶作用,对其电聚合过程也有影响。季铵盐不仅能降低溶液的表面张力,还能通过改变苯胺的聚合条件来改变 PANI 电极的性能。

温柳青^[29] 分别利用电化学循环伏安法合成了四氯合金属季铵盐 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_2MCl_4$ ($M = Ni, Mn, Co, Cu$) 掺杂聚苯胺电极,通过分析其电化学行为、结构及形貌,发现 PANI/ $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_2CuCl_4$ 复合电极拥有最好的电容性能,初始比电容高达 379.6 F/g。由于过渡金属离子与 PANI 形成配位键,而且过渡金属离子与 PANI 链上的 N 原子配位,

使 PANI 的导电性增强,其中氯化金属盐效果最好,这是因为过渡金属离子又与氯离子形成配合物,使金属离子的掺杂更加稳定。

张淑英等^[30]分别利用循环伏安法制得了 $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]Cl$ ($n = 12, 14, 16, 18$) 掺杂的 PANI 修饰电极,利用各种方法比较系统地研究了这种电极的电化学性能。研究表明, PANI/ $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Cl$ 电极具有很大的比表面积和非常好的电容性能,掺杂前的电极比电容值为 199.0 F/g,掺杂电极的初始比电容高达 329.6 F/g,这是因为季铵盐的掺杂使 PANI 电极形成珊瑚状的多孔结构,这种结构能使电解液与电极材料充分接触,使电极活性物质得到充分利用,电阻也随之降低,进而使其导电性得到提高。而且,掺杂电极还拥有非常好的循环稳定性,循环 30 次后,电极的比电容仍高达 252.4 F/g。

聚苯胺/季铵盐电极拥有较大的比表面积、很好的电容性能和循环稳定性等优点。目前,相对于其他的盐掺杂来说,聚苯胺/季铵盐的研究比较少,因此,在这方面还有很大的研究空间。

4 结语

通过总结以多种盐为掺杂剂制备 PANI 复合材料的研究现状,得出以下结论:虽然不同的盐掺杂使 PANI 的导电性在一定的程度上有所提高,热稳定性也增强了,但还有很多问题需要解决。

(1) 掺杂机理的研究。通过研究不同掺杂剂在聚苯胺复合材料的作用机制,从分子结构水平上进行设计,从而合成出具有更高性能的化合物来作为 PANI 掺杂剂。

(2) 掺杂工艺的研究。掺杂工艺会直接影响到掺杂后聚苯胺的性能。通过深入探究影响聚苯胺掺杂的因素,如掺杂溶液的酸碱度、反应温度和反应时间、掺杂方法等,确定掺杂的最佳工艺,有利于掺杂聚苯胺材料的开发。

(3) 共掺杂剂的探索。在众多的研究中已经发现了助剂之间的相互作用,因此,在掺杂聚苯胺的探索中,应该进一步地研究 2 种或 2 种以上的同类或不同类掺杂剂对聚苯胺性能的作用。在确定的掺杂剂掺杂的条件下,采用不同的掺杂方法掺杂,寻找更好的掺杂方法来提高掺杂反应的掺杂率。

(4) 发展方向的探究。在碱金属盐、过渡金属盐和季铵盐 3 种盐为掺杂剂合成掺杂态 PANI 的研究中,碱金属盐掺杂 PANI 的最高比电容为

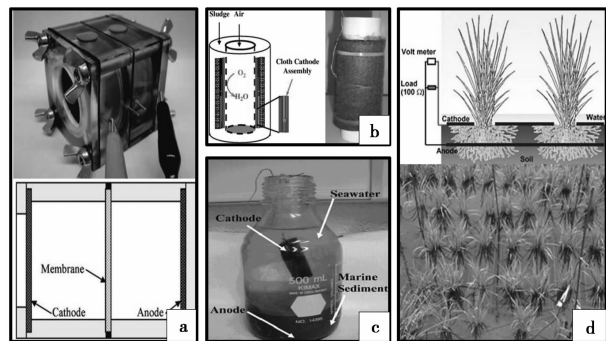
466 F/g,过渡金属盐掺杂 PANI 的比电容最高可达 859 F/g,季铵盐掺杂 PANI 的最高比电容为 379.6 F/g,发现过渡金属盐掺杂 PANI 的电化学性能相对比较好,因此,它的工业化应用前景比较广阔。

随着对掺杂聚苯胺研究的不断深入,这种独特的导电高分子材料必将展现出其独特的性能,而成为功能材料研究的一颗新星。

参考文献

- [1] Gordan C M. Recent advances in polyaniline research; Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications [J]. *Synthetic Metals*, 2013, 177(24): 1-47.
- [2] 吴丹,朱超,骥骥鹏,等. 聚苯胺的掺杂及其应用[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(9): 70-73.
- [3] Chutia P, Kumar A. Electrical, optical and dielectric properties of HCl doped polyaniline nanorods[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 436(1): 200-207.
- [4] Deep A, Saraf M, Neha, et al. Styrene sulphonic acid doped polyaniline based immunosensor for highly sensitive Impedimetric sensing of atrazine[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 301-306.
- [5] 王莉,邵二芬,杨小刚,等. 复合酸掺杂聚苯胺纳米纤维的制备及其性能研究[J]. *功能材料*, 2013, (s2): 307-310.
- [6] 徐惠,张宝骞,陈泳,等. 复合酸掺杂的聚苯胺对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *功能材料*, 2014, 45(22): 22046-22050.
- [7] 张俊龙. 过渡金属离子掺杂及 MnO₂ 复合聚苯胺的制备和性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2014.
- [8] 毛定文,田艳红. 掺锂聚苯胺/活性炭超级电容器电极材料的制备及电性能[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2007, 34(6): 612-615.
- [9] Manuel J, Kim J K, Matic A, et al. Electrochemical properties of lithium polymer batteries with doped polyaniline as cathode material [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(10): 2815-2818.
- [10] 邢永旭. 界面聚合法制备可控形貌聚苯胺及其性能研究[D]. 天津:天津大学, 2012.
- [11] 钟新仙,冯崎鹏,黄有国,等. 超级电容器用掺杂聚苯胺纳米材料的乳液聚合及电容性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(19): 2800-2803.
- [12] Song G P, Xia D X. One-Step Preparation of superhydrophobic polyaniline/sodium dodecylbenzenesulfonate composites[J]. *Wuli Hua-xue Xuebao*, 2014, 30(3): 583-588.
- [13] He S J, Wang Q Y, Yu Y Y, et al. One-step synthesis of potassium ferricyanide-doped polyaniline nanoparticles for label-free immunosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68: 462-467.
- [14] Baykal A, Gvnay M, Toprak M S, et al. Effect of ionic liquids on the electrical and magnetic performance of polyaniline-nickel ferrite nanocomposite [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(2): 378-382.
- [15] Xu H, Zhang J L, Chen Y, et al. Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Cu²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, 11(11): 5547-5552.

阳极室中进行降解,产生的质子通过质子交换膜到达阴极室,阴极一般暴露在空气中[图 2(a)]^[4]。目前 MFC 处理污水时的产电电压一般大于 200 mV,最大输出功率密度(P_{\max})从几十 mW/m^2 到几百 mW/m^2 变化,内阻从几十欧姆到几百欧姆变化,COD 去除率一般在 50% 以上。



(a)用于污水处理的 MFC;(b)用于污泥处理的 MFC;
(c)SMFC;(d)植物型 SMFC

图 2 基于 MFC 的去污产能装置

模拟污水中常以醋酸盐、葡萄糖、蔗糖等易降解有机物作为 MFC 燃料,一般能获得更好的产电效果。Tao 等^[5]利用双室 MFC 处理模拟废水(醋酸钠为燃料),模拟废水以间歇的方式进入阳极室,获得的 P_{\max} 为 $528 \text{ mW}/\text{m}^2$,COD 去除率为 79%,并且分析认为其中 74% 的去除率依靠阳极室微生物,5%

的去除率依靠阴极室微生物作用。在处理生活污水方面,Sudarsan 等^[6]研究了双室 MFC 处理旅店污水、制糖废水和乳液废水的产电情况,发现 3 种废水的产电电流分别是 0.64、0.54、0.34 mA,随后对盐桥中琼脂糖含量进行优化,发现最优琼脂糖质量分数为 10%,此时 P_{\max} 为 $230 \text{ mW}/\text{m}^2$,最大输出电流为 0.97 mA,最大输出电压为 0.95 V,BOD 去除率 92%,COD 去除率 75.5%。

单室 MFC 无阴极室,阴阳极距离减少,传质阻力小,内阻小。单室空气阴极 MFC 处理模拟污水 P_{\max} 可达到 $4\ 300 \text{ mW}/\text{m}^2$,COD 去除率达到 $93.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ^[7]。多重阳极单室 MFC 处理生活污水的研究发现,能够得到的 P_{\max} 为 $328 \text{ mW}/\text{m}^2$,最大电压为 0.58 V,COD 去除率最大能达到 94%,库伦效率可达 31.4%^[8]。工业废水种类繁多,不同种类的废水水质情况不一样,去污和产电效果也有差别,处理啤酒废水时 P_{\max} 可达到 $4.1 \text{ mW}/\text{m}^3$,COD 去除率超过 85%^[9]。处理炼油废水时 P_{\max} 可达 $280 \text{ mW}/\text{m}^2$,COD 去除率能达到 86%,其中溶解性 COD 去除率为 78%^[10]。

目前 MFC 研究主要是小试规模,反应器容积一般小于 1 L。Sekoai 等^[11]研究了半中试规模 MFC 处理城市固废发酵液运行到 60 h 时,MFC 的电压提升到 0.48 V, P_{\max} 为 $210 \text{ mW}/\text{m}^2$,COD 去除率 50.1%。

(上接第 18 页)

[16] 徐惠,张俊龙,陈泳,等. Mn^{2+} 掺杂聚苯胺的 electrochemical 制备及电容特性[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(10):23-27.

[17] 徐惠,张俊龙,陈泳,等. Mn^{2+} 掺杂聚苯胺的制备及其电容特性研究[J]. 功能材料,2014,45(7):7047-7050.

[18] 方静,崔沐,张治安,等. 过渡金属盐掺杂聚苯胺材料及电容行为研究[J]. 功能材料,2011,42(1):171-174.

[19] 王新生. 锌-锌离子掺杂聚苯胺二次电池[D]. 南京:南京工业大学,2008.

[20] Li J, Cui M, Lai Y Q, et al. Investigation of polyaniline co-doped with Zn^{2+} and H^+ as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(11/12):1228-1233.

[21] Xu H, Zhang J L, Lu H L, et al. Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Zn^{2+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. J Solid State Electrochemistry, 2014, 18(3):813-819.

[22] Ghosh D, Giri S, Mandal A, et al. H^+ , Fe^{3+} codoped polyaniline/MWCNTs nanocomposite: Superior electrode material for supercapacitor application[J]. Applied Surface Science, 2013, 276:120-128.

[23] Xu H, Wu J X, Li C L, et al. Investigation of polyaniline films doped with Fe^{3+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 165:14-21.

[24] Xu H, Wu J X, Li C L, et al. Investigation of polyaniline films doped with Co^{2+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Ionics, 2014, 21(4):1163-1170.

[25] 崔沐. 过渡金属离子掺杂聚苯胺材料制备及其电容特性研究[D]. 长沙:中南大学,2010.

[26] Shit A, Chatterjee S, Nandi A K. Dye-sensitized solar cell from polyaniline-ZnS nanotubes and its characterization through impedance spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(37):20079-20088.

[27] Wang J, Wu Z C, Hu K H, et al. High conductivity graphene-like MoS_2 /polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619:38-43.

[28] 陈春燕. 含过渡金属离子导电聚苯胺的合成表征及其性质研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2004.

[29] 温柳青. 四氯合金属季铵盐掺杂聚苯胺电极的电容性能及表征[D]. 石家庄:河北师范大学,2012.

[30] 张淑英,温柳青,武克忠. 季铵盐掺杂聚苯胺电极的电容性能[J]. 应用化学,2013,30(8):951-956. ■