

聚苯胺及其伪装应用研究进展

Progress in research of polyaniline and its application in camouflage

赵 亮¹, 李晓霞^{1,2}, 郭宇翔¹, 马德跃¹

(1 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037;

2 安徽红外与等离子体重点实验室, 合肥 230037)

ZHAO Liang¹, LI Xiao-xia^{1,2}, GUO Yu-xiang¹, MA De-yue¹

(1 State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China; 2 Anhui Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma, Hefei 230037, China)

摘要: 导电高分子聚苯胺(PANI)因其独特的掺杂机制和多样化的结构特征,而表现出一系列特殊的光、电等物理性能; PANI 容易与其他有机或无机材料复合的特点,使它的功能与用途更加丰富广泛。因此, PANI 一直是导电聚合物研究的热点。本文综述了近些年国内外关于 PANI 的合成、性能表征及其改性等方面的研究进展;随后重点分析了 PANI 在可见光、红外、雷达波等频段特性研究;最后,展望了 PANI 通过在分子结构设计、纳米材料复合、器件结构等方面研究及改进,解决实用中柔韧性、兼容性、寿命、功耗等方面难题,将会在光学自适应伪装、多频段复合隐身伪装等智能伪装领域发挥重要作用。

关键词: 导电聚合物;聚苯胺;改性;电致变色器件;伪装

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001580

中图分类号: TN29 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)03-0042-08

Abstract: Polyaniline (PANI) is a kind of conductive polymer, which has some special optical and dielectrical properties due to its specific doping mechanism varied structures. PANI also is easy to combine with other organic or inorganic materials, which extends its function and application. Therefore, PANI is always the research focus of conductive polymers. In this paper, the research progress in the synthesis, characterization, and modification of PANI were reviewed; Then the the characteristics of PANI in the visible, infrared and radar waves were analyzed. At last, PANI research and improvement in molecular structure design, nanomaterial composite, device structure were forecasted, to solve practical difficulties in flexibility, compatibility, longevity, power consumption. The PANI will play an important role in the field of intelligent camouflage such as optical adaptive camouflage and multi-band composite stealth camouflage.

Key words: conductive polymer; polyaniline; modification; electrochromic device; camouflage

导电聚苯胺(PANI)作为一种典型的导电聚合物,因其具有多样化的结构,较高的电导率,独特的掺杂机制,并且原料易得、合成方法简单、环境稳定性好,成为导电聚合物研究的热点,被广泛应用于光学、电学、磁学等领域。本征型 PANI 具有 π 电子共轭结构,但其导电性、稳定性、加工性等性能较差,需通过改性满足 PANI 材料在具体应用中的要求。研究人员一方面通过掺杂、改进合成工艺、复合其他材料等手段^[1-3]改变提升 PANI 性能;另一方面也可通过对材料的分子结构进行设计,引入一些特殊的结构达到特定要求^[4]。

近些年,国内外在 PANI 合成、改性及其结构和特性等方面的深入探索,使其功能与用途更加丰富广泛,在能源^[5]、传感器^[6]、显示^[7]、军事伪装^[8]等多个领域展示出巨大的应用潜力。PANI 作为高分子电致变色材料,在可见光、红外波段光学特征随电压动态变化的特性,可用于光学伪装领域;同时,它又是一种有效的吸波材料,具有吸收波段宽、质轻的特点, PANI 在军事伪装隐身领域被美、英、法等军事工业强国高度重视和大力研究。

本文首先综述了国内外关于 PANI 在制备、改性

等方面研究状况,再针对其在伪装应用方面的性能研究进行概述,最后探讨了 PANI 在军事伪装应用的前景。

1 PANI 制备

PANI 的性能主要取决于其化学组成和分子结构,规整的 PANI 分子结构是一种头-尾连接的线型高分子,分子链的缺陷越少,性能越好。伴随着 PANI 化学组成和分子结构的改变,其微观形貌、电导率、光学性能、吸波性能等均随之变化^[9-11],而 PANI 的化学组成与分子结构很大程度上依赖于合成方法。

PANI 的合成是利用苯胺单体在一定的反应体系中经过聚合反应来实现的。合成方法大体上可分为化学氧化聚合法^[12]、电化学聚合法^[13]、模板聚合法^[14]、酶催化聚合法^[15],其中,化学氧化聚合与电化学聚合法是比较常用的两种合成方法。

1.1 化学氧化聚合法

化学氧化聚合法是利用氧化剂作为引发剂,在酸性介质中使苯胺单体(ANI)发生氧化聚合,第一阶段生成二聚物,第二阶段进入链增长期,生成聚合物沉淀,放出大量热。这种方法适用于制备大量的 PANI,具有能耗低、成本低的特点^[16]。

研究表明,化学氧化聚合过程中,氧化剂和掺杂酸对产物的分子链结构、掺杂度、结晶度等有着重要影响,其选择对最终产物性能有着决定性作用。常见氧化剂为过硫酸铵(APS)^[17]、Fe 盐类^[18];掺杂酸多为盐酸、硫酸以及樟脑磺酸(CSA)^[19]、十二烷基苯磺酸(DBSA)等^[20]。

氧化剂对苯胺的化学氧化聚合速率及产物形态和性能有着重要影响。目前,采用在传统单一氧化剂基础上发展起来的复合氧化剂成为化学氧化聚合法制备 PANI 的一种趋势。例如,采用 Fe^{2+} /APS 作为复合氧化剂时^[21], Fe^{2+} 与 APS 反应生成的激进硫酸根可加快苯胺的聚合反应,用开路电位法监控该反应过程得到的电压-时间曲线如图 1 所示。图中高电位阶段为苯胺氧化聚合阶段,可看出 Fe^{2+} 的存在明显提高了聚合速率。相对于传统的化学聚合得到的 PANI 大部分是不规则的颗粒聚合物,此类方法得到的产物具有规整的纳米结构,物理、电化学等性能更好。

马利等^[22]在合成 PANI 时,使用 FeCl_3 /APS 复合氧化剂, FeCl_3 水解后产生质子酸,使苯胺聚合过程掺杂程度增大,所得 PANI 直径变小、结晶性变高,分子链结合能力更强,促使 PANI 产物具有更好的导电性与热稳定性,是一种比较理想的氧化剂;在 PANI 化学

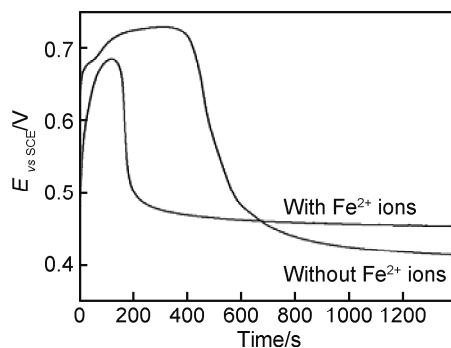


图 1 聚合电压-时间关系曲线

Fig. 1 Potential-time profile of aniline polymerization

氧化聚合过程中,通过二次掺杂有机质子酸,较大尺寸的阴离子连接到高分子骨架,PANI 以伸展链构象存在,提升了产物对微波的介电损耗,在 9.3GHz 处吸收性能良好^[23]。

化学氧化聚合法制备 PANI 的过程简单,但也存在一些不足,如聚合过程中因使用氧化剂,导致产物纯度下降,反应条件不易精准控制与重复再现等。

1.2 电化学聚合法

电化学聚合法是在含苯胺单体的电解质溶液中,选择适当的电化学体系,使苯胺单体在阳极表面发生氧化聚合反应沉积生成 PANI,该方法聚合反应迅速,所得产物纯度较高。

电化学聚合过程中,电极、聚合电压、聚合时间、电解质溶液及其 pH 等均是影响产物性能的主要因素。电化学聚合法可分为恒电位法、恒电流法、循环伏安法和脉冲恒电位法。电化学聚合多采用三电极体系,主要由电解液、工作电极、对电极、参比电极和电化学工作站组成。

Kellenberger 等^[24]利用循环伏安法在表面钝化的铌电极表面聚合制备了 PANI 薄膜,钝化的铌电极表面覆盖一层疏水性氧化铌,有利于苯胺的吸附、聚合与 PANI 纳米纤维的生成,薄膜的厚度线性可控。图 2 为扫描电镜下的 PANI 薄膜形态,是一种纤维网状结构,PANI 纤维分散均匀,表面光滑、分枝较少,网状纤维结构的薄膜相对于颗粒状薄膜具有更好的电荷存储能力与离子传输性能。

在电化学聚合制备 PANI 时,通过向电解液中引入 Zn^{2+} ,可以提升电聚合速率,得到导电性较好的 PANI 薄膜,当薄膜较薄时还具有二极管的整流效应^[25]。

电化学聚合法的反应条件简单,且易于精准控制,实验的重现性好,但所需设备较复杂,适用于合成小批量的 PANI。

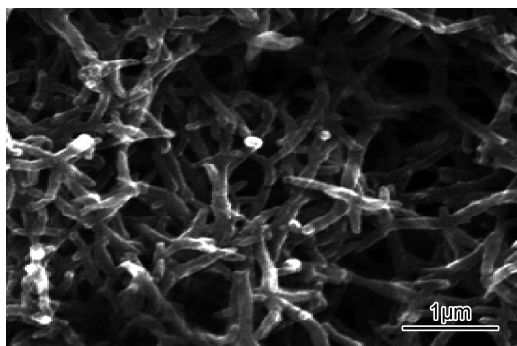


图2 电极表面聚合的 PANI 薄膜微观形貌

Fig. 2 SEM image of polyaniline film polymerized on electrode surface

1.3 新型合成方法

为获得性能更加多样化的 PANI, 科研人员探索了许多新的合成途径。梁飞跃等^[26]以 SiO_2 光子晶体为模板, 将 PANI 包覆在模板上, 形成 SiO_2 -PANI 复合电致变色材料。光子晶体模板结构的引入, 使电荷脱出更高效, 改善了 PANI 色彩饱和度和对比度较低的问题, 还缩短了变色响应时间; 徐飞等^[27]利用漆酶催化合成 PANI 时, 可直接利用空气中 O_2 作为氧化剂, 获得的产物掺杂率达 0.47, 产率为 80.2%。

PANI 的巨大应用潜力将催生适合大规模制备、反应条件易于精准控制、产物性能多样且稳定的合成方法。

2 PANI 的改性

本征态 PANI 无论是在光、电、磁、加工性等方面均很难达到实用要求, 因此, 需要针对不同用途对 PANI 进行改性处理。目前, 对 PANI 的改性主要集中在分子结构、化学组成、微观结构等方面^[28]。通过改变制备工艺或与其他材料复合, 满足 PANI 改性需求。相对于功能单一的 PANI 材料, 与其他高分子^[29]、无机材料^[30]、碳纳米材料^[31-32]形成复合材料或组合, 形成的 PANI 复合材料, 在功能上更加多样, 在使用寿命上更加持久。

2.1 共聚改性

PANI 在聚合反应过程中可通过共聚反应, 引入一些特殊的功能团, 达到某些特定性能, 共聚反应提供了通过改性制备既定性能导电聚合物的一种方式。如苯胺与间甲基苯胺共聚引入甲基, 聚合物呈短纤维状, 改变了 PANI 的分子链、聚集态结构和导电率; 苯胺与吡咯共聚制备的共聚物空心微球, 结构不同于它们各自的均聚物, 热性能良好, 并对银离子有较强吸附性, 可用于污水处理^[33-34]。

Tang 等^[35]将丙烯酰胺 (AM) 与苯胺共聚, 得到 PANI/PAM 导电复合凝胶。PANI/PAM 复合材料结合了 PAM 多孔结构与 PANI 晶体结构, 两种分子的相互作用, 使复合产物导电性更好, 且在酸性、中性条件下有较强稳定性。共聚改性可根据需求, 定向改变产物性能, 是一种高效、准确的改性途径。

PANI 作为一种防腐材料, 具有独特的防腐性能, 但分子间作用力大, 难溶难分散, 为改善 PANI 用于防腐时的分散性、成膜性, 将苯胺与丙烯酸酯共聚改性。丙烯酸酯不仅具有防腐蚀性, 还具有较好成膜性, 二者之间形成稳定的化学键结合。共聚产物改善 PANI 成膜性, 降低金属腐蚀电流密度, 提高腐蚀电位, 充分发挥综合防腐蚀性能^[36]。

2.2 与无机材料复合改性

PANI 与无机材料的复合改性, 是无机材料在聚合过程中直接与基体结合, 复合材料因兼具聚合物与无机粒子各自优点, 并赋予材料在一些电学、磁学、微波吸收等方面新的特性, 成为关注热点。目前, 主要集中在与纳米金属颗粒、金属氧化物粒子的复合。如 PANI 引入银纳米颗粒, 制备的复合材料电导率可达 95.89 S/m ^[37]; 与 MoO_3 、 Al_2O_3 等复合可制备出热稳定性良好, 并具有较高光催化活性的复合材料。

Belkacem 等^[38]利用对甲苯磺酸掺杂得到 PANI, 将其与 Fe_3O_4 颗粒作为填料, 以环氧树脂 (EP) 为基体, 复合得到了一种新型吸波材料。具有规则晶相结构的 Fe_3O_4 与 PANI 复合后, 导致很强的界面极化, 提高了复合材料的介电常数与磁导率, 增强了其对电磁波的磁损耗与介电损耗, 所制备的含 PANI 与 10% (质量分数) Fe_3O_4 的复合材料在 12~18GHz 频段具有比较理想的吸波性能。

PANI 可作为一种电致发光材料, 与无机材料 ZnO 纳米线复合, 综合 PANI 空穴传输特性与 ZnO 纳米线的光学活性。PANI 中掺入 ZnO 纳米线, 形成一种渗透网状结构, 在小的局部形成类似于量子阱的电子结构, 能有效限制电子与空穴, 提高电子与空穴复合形成激子概率, 抑制 PANI 非辐射衰减, 此外, PANI 包覆纳米线具有较快发光响应速率, 在柔性光电器件方面的应用极具潜力^[39]。

2.3 碳系纳米材料复合改性

PANI 与碳系纳米材料复合改性是当前研究的热点, 碳系纳米材料包括纳米碳纤维、石墨烯、碳纳米管等。碳系纳米材料一般都具有优异的电学、热学、光学及力学性能, 与 PANI 复合后可显著改变复合薄膜微观形貌、纳米结构, 提升复合薄膜的电学、电化学等方面性能, 具有很好的应用前景。

PANI 与石墨烯(Gr)层层自组装制备复合薄膜,应用于检测过氧化氢的电化学传感器。薄膜结合了 Gr 比表面积大的特点与 PANI 较好电子传导性能,二者紧密接触形成三维导电网络,提高薄膜的电子传输速度,对发生在薄膜表面的氧化还原反应起到较好的催化作用,降低了对过氧化氢的检测下限^[40]。

纯 PANI 用于电致变色器件(ECD)时,着色效率较低;用于电化学电池时,在多次循环使用后将失去电荷存储能力。Wei 等^[41]通过在氧化石墨薄膜电极上电化学聚合得到 PANI,将氧化石墨(GO)引入到 PANI 基体中,形成纳米复合材料。氧化石墨与 PANI 基体的相互作用,使该复合材料发生电致变色反应时,着色效率达 $59.3\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$;用于电化学电池时,由于氧化石墨的框架作用阻止了 PANI 充放电过程中剧烈膨胀与萎缩,可在充放电循环千次后仍具有 60% 以上的电化学能存储能力。

Xiong 等^[42]将 PANI 与富勒烯共价连接。富勒烯具有电子受体与高导电性,可阻止相分离和降低 PANI 的禁带宽度,与 PANI 复合产物的形态结构疏松,同时增强了材料的电子、离子传导性,提升了电化学稳定性与光学调制幅度,可用于组装高性能的 ECD。

目前,对 PANI 的改性研究着力于提升其电学、磁学、光学及加工性能等方面。通过广泛的改性实验研究,探索 PANI 变性机理,总结出材料改性方法与规律,而后可根据需求定向改性,这对解决 PANI 各类实际应用中的一问题有着重要意义。

3 PANI 的伪装应用

PANI 用于电致变色器件时,具有较宽的调制光谱范围与较大的调制幅度;其复合材料用于吸波涂层时,具有吸收波段宽、效果好、自身质量轻的特点。PANI 这些特性在智能伪装隐身领域具有较大的应用潜力,吸引许多国家对其在伪装应用方面进行探索。

3.1 光学伪装应用

PANI 可作 ECD 的电致变色层,当器件外加电压在 $-0.4\sim 1.8\text{ V}$ 之间循环变化时,PANI 颜色在浅黄色—黄绿色—绿色—蓝色之间循环可逆变化。PANI 类似于其他导电高分子,可以通过改变分子主链结构、引入显色基团等方式来拓宽其变色范围,达到多色显示的目的^[43-44];或者以 PANI 作为其他电致变色材料的对电极组装成 ECD,完成多色显示^[45]。当 ECD 用于自适应光学伪装时,可通过电压驱动,使器件显示出

与周围环境类似主色,达到与变化环境的动态融合,降低被发现概率。

PANI 电致变色过程通常在酸性条件下进行,酸性电解液会腐蚀 ECD 的导电电极,从而影响器件的整体性能。Wang 等^[46]通过共聚反应,在 PANI 分子结构中引入低聚苯、偶氮苯、磺酸盐基团,低聚苯与磺酸盐的自掺杂效应,使 PANI 可以在酸性、中性甚至碱性条件下工作,避免使用酸性电解液对 ECD 电极的腐蚀;同时低聚苯与偶氮苯两个变色基团的互补作用,增加了电致变色的颜色种类,低聚苯的引入还提升了 PANI 的溶解性与成膜性。

Sydorov 等^[47]采用 PANI 与三甲基噻吩(P3MT)研制了互补型 ECD,P3MT 在氧化、还原状态下分别呈红色与深蓝色,PANI 与 P3MT 两个工作电极颜色叠加,可完成红、绿、蓝三基色显示,为开发多色显示的 ECD 提供了可能,其器件结构如图 3 所示。

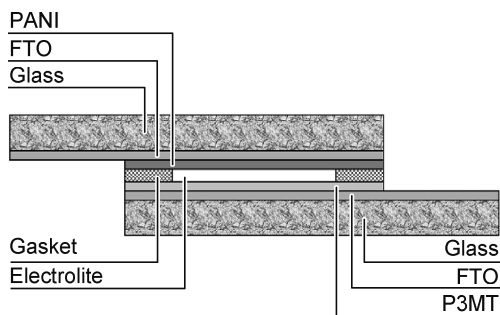


图 3 PAN/P3MT 互补型电致变色器件结构
Fig. 3 Scheme of complementary PAN/P3MT ECD-cell

Kang 等^[48]提出 PANI-PEDOT 有机组合体系,成功将 PEDOT 引入到 PANI 基 ECD 中。PEDOT 具有较窄的禁带宽度与较低的氧化还原电势,并且具有良好的加工性。利用两种高分子材料的相互作用,PANI-PEDOT 薄膜在 580nm 处对比度可提高 6%~72%,器件响应时间缩短到 160ms 左右。

PANI 基 ECD 用于光学伪装时,还需要拓展器件的颜色范围,以适应多样的战场环境;需要提升器件的响应速率,使基于 ECD 的伪装对变化的环境做出快速高效的响应;同时,基于 PANI 的 ECD 用于伪装时,对器件的使用寿命、稳定性、柔韧性等方面均有较高的要求。

3.2 红外伪装应用

随着对 PANI 研究的深入,人们发现它在红外波段也具有电致变“色”性能,即可通过外加电压的变化控制其红外反射率和发射率^[49]。将具有这种性能 PANI 基 ECD 用于动态红外迷彩时,可以通过改变外加电压控制目标各部分的表面发射率,进而改变目标

原有热特征,在热图像中形成热迷彩,分割、歪曲目标红外特征,来隐藏目标特征或降低不同伪装态红外图像之间相关度(相似度低于识别判定的下限),从而使红外跟踪系统丢失目标^[50]。

李华等^[51]以 PANI 薄膜修饰有孔镀金电极为工作电极,PANI 薄膜修饰镀金电极为对电极,中间为凝胶状电解质,经封装组成柔性电致变发射率器件。当外加电压发生变化时,PANI 薄膜的掺杂程度改变,对红外的吸收改变,从而控制工作电极的发射率,该器件在 8~12 μm 范围发射率变化如图 4 所示,平均变化幅度为 0.23,响应时间在秒级。该器件还具有一定的颜色记忆效应,当撤掉外加电压时,器件的颜色能够保持一段时间,这种记忆特性将大大减少器件在工作态时的功耗,降低自身整体的红外辐射。

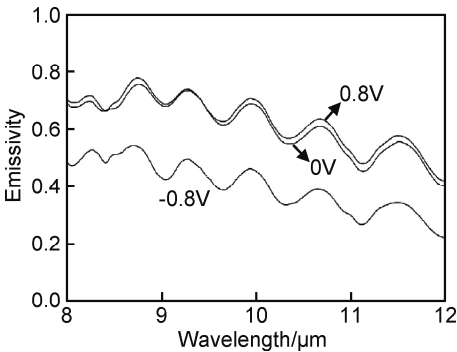


图 4 器件在不同外加电压下的发射率变化曲线
Fig. 4 Emissivity curves of PANI-ECD under different applied voltages

为拓展 PANI 在红外波段的性能,Tong 等^[52]将苯胺与二苯胺(DPA)按照不同比例进行共聚反应,得到的 PANI(ANI9-co-DPA1)在近红外波段具有透过率、发射率、反射率可调的性质,其中在近红外区域的光学对比度最大达到 67%,且 PANI 薄膜电化学性能稳定。

PANI 在红外波段发射率动态可调性能用于红外伪装及动态红外迷彩,还需要提高发射率的变化幅度,并且降低器件本身工作时的红外特征,以达到更好的伪装效果。目前 PANI 基 ECD 电致变发射率性能经循环使用后,衰减较明显,其使用寿命还有待进一步提高。

3.3 作为雷达吸波材料的隐身应用

掺杂态 PANI 电导率变化范围很宽,表现出动态微波吸收特性,在微波场中能够产生较大的电损耗; PANI 具有较高的自旋密度,对电磁波同时也表现出一定的磁损耗;且 PANI 相对于其他吸波材料,本身的质量很轻、易于成膜。

PANI 单一材料用于吸波,其吸波效率较低,不能

很好地满足实际应用中的需求。近些年,人们尝试以 PANI 为基体复合磁性纳米材料、金属纳米颗粒、碳纳米材料等,制备成新型吸波材料,由于 PANI 与这些纳米材料之间存在相互协同作用,使电、磁极化同时存在,表现出电磁吸波效果明显、吸收频带宽的特性,成为国内外的研究热点^[53-55]。

Aphsteguy 等^[56]以磁性 Fe_3O_4 为内核,在其表面通过聚合反应包覆 PANI,形成核-壳结构的复合材料,同时提高了材料的电损耗与磁损耗,并拓宽了其吸收频带,发现 PANI/ Fe_3O_4 复合材料吸波性能明显好于未复合的单一组分。

同时,在碳纳米管(CNT)等碳系材料表面聚合 PANI 生成复合吸波材料的方法也引起人们广泛关注。CNT 的多重散射效应及量子隧道效应是主要的吸波通道,PANI 的加入及其与 CNT 相互作用促进电子非定域位有效程度,提升 PANI 分子链的导电性,使复合材料的介电损耗相对于单一材料明显提升,在 2~18GHz,20~40GHz 频段具有良好的吸波效果^[57]。

此外,为扩展 PANI 基吸波材料的种类,发掘出更多性能优越的 PANI 基复合吸波材料,Liu 等^[58]尝试将多类纳米材料共同复合,例如将 Co_3O_4 、还原氧化石墨烯与 PANI 复合,所制备的吸波薄膜厚度 3mm 时,在 6.3GHz 处最大反射损耗达 -32.6dB,并在较宽频段范围内,反射损耗都在 -10dB 以下。

4 结束语

PANI 凭借优异的电学、电化学、光学、电磁吸波等性能,是目前最有希望被广泛应用的导电高分子聚合物。伴随对 PANI 和多种类型 PANI 复合材料制备方法,以及它们在光、电、磁等方面性能研究的更加深入,未来 PANI 将可以大规模制备,制备成本更低廉,并兼具多重功能,在高技术领域会得到更多应用。

PANI 应用于智能伪装材料,有效地将变色、吸波性能结合于一体,实现可见光、红外、雷达波波段等多频段隐身,是未来的发展趋势。PANI 在伪装领域应用尚停留在理论验证阶段,距离装备化阶段仍有一段距离,需克服多种难题。通过对 PANI 分子结构设计、与纳米材料复合、器件结构等方面的研究与改进,是解决基于 PANI 的伪装器件在实用中柔韧性、兼容性、寿命、功耗等方面难题的主要途径。PANI 在可见光、红外、雷达波等多波段伪装方面应用潜力的极大发挥,将会不断推动新型伪装技术的发展。

参考文献

[1] 王孝华.不同酸掺杂聚苯胺的性能研究[J]. 涂料工业,2010,40

- (3):45-47.
- WANG X H. Research on properties of different acid-doped polyanilines [J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(3):45-47.
- [2] 陆敏,沈冬梅,徐娜,等. 不同工艺对 PANI/PAA 复合薄膜电致变色性能影响[J]. 精细化工, 2012, 29(8):729-733.
- LU M, SHEN D M, XU N, et al. Influence of synthetic method on the electrochromic properties of PANI/PAA composite films [J]. Fine Chemicals, 2012, 29(8):729-733.
- [3] WEI H, ZHU J, WU S, et al. Electrochromic polyaniline/graphite oxide nanocomposites with endured electrochemical energy storage [J]. Polymer, 2013, 54: 1820-1831.
- [4] HUANG L M, CHEN C H, WEN T C. Development and characterization of flexible electrochromic devices based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)-poly(styrene sulfonic acid) [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51:5858-5863.
- [5] ABDULALMOHSIN S, LI Z, MOHAMMED M, et al. Electrodeposited polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites for solar cell applications [J]. Synthetic Metals, 2012, 162:931-935.
- [6] BANG D, CHANG Y W, PARK J, et al. Fabrication of a near-infrared sensor using a polyaniline conducting thin film [J]. Thin Solid Films, 2012, 520:6818-6821.
- [7] CHOU J C, LIU C Y, YANG C J, et al. Electrochromic characteristics of polyaniline and poly(3-methyl-thiophene) thin films for display [J]. Journal of Display Technology, 2015, 11(5):443-449.
- [8] YANG C C, GUNG Y J, SHIH C C, et al. Synthesis, infrared and microwave absorbing properties of $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaTiO}_3)/\text{polyaniline}$ composite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323:933-938.
- [9] BORAH R, BANERJEE S, KUMAR A. Surface functionalization effects on structural, conformational, and optical properties of polyaniline nanofibers [J]. Synthetic Metals, 2014, 197:225-232.
- [10] OYHARÇABAL M, OLINGA T, FOULC M P, et al. Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites [J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 107-112.
- [11] MONTAZAMI R, JAIN V, HEFLIN J R. High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid) [J]. Electrochimica Acta, 2010, 56:990-994.
- [12] 张可青,张新荔. 化学氧化聚合法合成高导电率聚苯胺研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(8):27-29.
- ZHANG K Q, ZHANG X L. Research progress of chemical oxidative polymerization of polyaniline with high electrical conductivity [J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8):27-29.
- [13] SHABANI-NOOSHABADI M, MOLLAHOSEINY M, JAFARI Y. Electropolymerized coatings of polyaniline on copper by using the galvanostatic method and their corrosion protection performance in HCl medium [J]. Surface and Interface and Analysis, 2014, 46(7):472-479.
- [14] NEVES S, SANTOS R F, GAZOTTI W A. Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers [J]. Thin Solid Films, 2004, 460:300-305.
- [15] 曾家豫,周思彤,廖世奇,等. 辣根过氧化物酶催化水溶性聚对苯二胺-对氨基苯磺酸的合成及表征 [J]. 化学通报, 2010(1):44-50.
- ZENG J Y, ZHOU S T, LIAO S Q, et al. Synthesis and characterization of water-soluble polyaniline by HRP- catalyzed polymerization between p-phenylenedia-mine and p-aminobenzen sulfonic acid [J]. Chemistry, 2010(1):44-50.
- [16] MAYRA G, BLUMA G, SOARES R, et al. Facile method for synthesis of polyaniline/silica hybrid composites by simultaneous sol-gel process and “*in situ*” polymerization of aniline [J]. Original Paper, 2012, 63:373-381.
- [17] 卢文华,李定国,熊杰,等. 化学氧化法合成聚苯胺的导电性与产率研究 [J]. 材料开发与应用, 2012(6):30-35.
- LU W H, LI D G, XIONG J, et al. Conductivity and yield of polyaniline synthesized by chemical oxidative method [J]. Development and Application of Materials, 2012(6):30-35.
- [18] 丁杭军,杨槐,杨洲. 不同铁盐氧化掺杂导电聚苯胺纳米结构的合成及性能研究 [J]. 高分子学报, 2014(4):551-556.
- DING H J, YANG H, YANG Z. Synthesis and properties of polyaniline nanostructures using different ferric salts [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(4):551-556.
- [19] KAHOI P K, SATHEESH K K. Effect of dopants on electron localization length in polyaniline [J]. Syth Met, 2003, 139(2): 191-200.
- [20] 张爱波,刘刚,薛艳丽,等. 盐酸与 DBSA 共掺杂聚苯胺修饰碳纳米管性能的研究 [J]. 材料导报, 2011, 25(12):52-55.
- ZHANG A B, LIU G, XUE Y L, et al. Characteristics of the carbon nanotube coated with polyaniline doped with hydrochloric acid and dodecylbenzene sulfonic acid [J]. Materials Review, 2011, 25(12):52-55.
- [21] LI G C, ZHANG C Q, XUE Y L, et al. Rapid polymerization initiated by redox initiator for the synthesis of polyaniline nanofibers [J]. Polymer, 2010, 51:1934-1939.
- [22] 马利,黎小锋,罗来正. FeCl_3/APS 复合氧化剂对乳液法制备聚苯胺电化学性能及其结构的影响 [J]. 功能材料, 2011, 42(7): 1257-1260.
- MA L, LI X F, LUO L Z. Effects of FeCl_3/APS composites oxidant on electrochemical properties and structure of polyaniline prepared by emulsion polymerization [J]. Function Materials, 2011, 42(7):1257-1260.
- [23] 颜海燕,陈卫星,寇开昌. 质子酸掺杂聚苯胺的电磁参数及吸波性能研究 [J]. 西安工业大学学报, 2011, 31(7):630-633.
- YAN H Y, CHEN W X, KOU K C. Research on electromagnetic parameters and microwave absorbing properties of polyaniline doped with proton acid [J]. Journal of Xi'an Technological University, 2011, 31(7):630-633.
- [24] KELLENBERGER A, PLESU N, MIHALI T L, et al. Synthesis of polyaniline nanostructures by electrochemical deposition on niobium [J]. Polymer, 2013, 54: 3166-3174.
- [25] YAN G, XU J Q. Electrochemical polymerization and electric property of polyaniline [C/OL] // International Conference on

- Information Science and Technology. IEEE, doi: 10.1109/ICIST.2011.5765066.
- [26] 梁飞跃,李昕,赵宁,等. SiO₂@PANI 光子晶体的制备及电致变色性能研究[J]. 高分子学报,2014(6):860-864.
LIANG F Y, LI X, ZHAO N, et al. Preparation and electrochromic properties of SiO₂@PANI photonic crystals [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(6):860-864.
- [27] 徐飞,贾红华,尹将来,等. 乳液法制备高掺杂率导电聚苯胺[J]. 化工新型材料,2014(8):40-42.
XU F, JIA H H, YIN J L, et al. Synthesis of high-doping conducting polyaniline by emulsion polymerization [J]. New Chemical Materials, 2014(8):40-42.
- [28] BORAH R, KUMAR A, KUMAR M D, et al. Surface functionalization-induced enhancement in surface properties and biocompatibility of polyaniline nanofibers [J/OL]. RSC Advances,2015,5(60): doi: 10.1039/C5RA01809A.
- [29] CHOU J C, LIU C Y, LIAO Y H, et al. Electrochromic characteristics of polyaniline and poly(3-methyl-thiophene) thin films for display [J]. Journal of Display Technology, 2015, 11(5):443-449.
- [30] JING H X, LI Q L, YE Y, et al. Preparation and microwave adsorption properties of core-shell structured barium titanate/polyaniline composite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 332: 10-14.
- [31] BANG D, LEE J, PARK J, et al. Effectively enhanced sensitivity of a polyaniline-carbon nanotube composites thin film bolometric near-infrared sensor [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 22(7):3215-3219.
- [32] REMYAMOL T, HONEY J, PRAMOD G. Grafting of self assembled polyaniline nanorods on reduced graphene oxide for nonlinear optical application [J]. Synthetic Metals, 2013, 185: 38-44.
- [33] 颜海燕,寇开昌. 共聚法引入甲基对聚苯胺结构及电导率的影响[J]. 材料导报,2013, 27(5):1-4.
YAN H Y, KOU K C. Influence of methyl introduced by copolymerization on structure and conductivity of polyaniline [J]. Materials Review, 2013, 27(5):1-4.
- [34] 吕秋丰,张佳音,何志伟. 苯胺与吡咯共聚物空心球的自组装制备及性能[J]. 高分子学报,2012(3):299-306.
LV Q F, ZHANG J Y, HE Z W. Self-assembly preparation and properties of poly(aniline-co-pyrrole) hollow spheres [J]. ACTA POLYMERICA SINICA, 2012(3):299-306.
- [35] TANG Q W, WU J H, SUN H, et al. Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure [J]. Carbohydrate Polymers, 2008,74:215-219.
- [36] 李玉峰,王迪,童丽萍,等. 丙烯酸酯-苯胺共聚乳液的制备及防腐性能[J]. 功能高分子学报,2013, 26(3):55-60.
LI Y F, WANG D, TONG L P. Preparation of acrylate-aniline copolymerization emulsion and its anticorrosion properties [J]. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(3):55-60.
- [37] 李芝华,李璐杰,林伟. 银/聚苯胺纳米复合材料的制备及其表征[J]. 中南大学学报,2014, 45(6):1784-1789.
LI Z H, LI J J, LIN W. Preparation and characterization of Ag/polyaniline nanocomposite [J]. Journal of Central South University, 2014, 45(6):1784-1789.
- [38] BELKACEM B, JEAN L W, NOUREDDINE E K, et al. Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/magnetite fillers with improved microwave absorption properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012,527: 137-144.
- [39] 贺英,潘照东,张瑶斐,等. 聚苯胺/ZnO 纳米线薄膜材料作为发光层的柔性光电器件及其发光机理[J]. 发光学报,2012, 33(2):201-205.
HE Y, PAN Z D, ZHANG Y F, et al. Photo-and electro-luminescence of PANI/ZnO nanowire film for light-emitting layer of flexible optoelectronic devices [J]. Chinese journal of luminescence, 2012, 33(2):201-205.
- [40] 孙军,朱正意,赖健平,等. 层层自组合法制备石墨烯/聚苯胺复合薄膜及在传感器中的应用[J]. 高等学校化学学报,2015,36(3):581-588.
SUN J, ZHU Z Y, LAI J P, et al. Layer-by-layer assembled graphene/polyaniline nanocomposite film and applied in electrochemical sensing [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015,36(3):581-588.
- [41] WEI H G, ZHU J H, WU S J, et al. Electrochromic polyaniline/graphite oxide nanocomposites with endured electrochemical energy storage [J]. Polymer, 2013, 54: 1820-1831.
- [42] XIONG S X, YANG F, DING G Q, et al. Covalent bonding of polyaniline on fullerene: enhance electrical, ionic conductivities and electrochromic performances [J]. Electrochimica Acta, 2012,67:194-200.
- [43] GAUPP C L, REYNOLDS J R, WELSH D M, et al. Multichromic copolymers based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxy-thiophene))-N-alkylcarbazole derivatives [J]. Macromolecules, 2003, 36:6305-6311.
- [44] ASIL D, CIHANER A, ALGI F, et al. A novel conducting polymer based on terthienyl system bearing strong electron-withdrawing substituents and its electrochromic device application [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008,87:618-625.
- [45] DELONGCHAMP D M, HAMMOND P T. Multiple-color electrochromism from layer-by-layer-assembled polyaniline/Prussian blue nanocomposite thin films [J]. Chemistry of Materials,2004,16:4799-4804.
- [46] WANG S T, CHAO D M, BERDA E B, et al. Multicolor electrochromic performance of electroactive poly(amic acid) containing pendant oligoaniline, azobenzene, and sulfonic acid groups [J]. Electrochimica Acta, 2013,89:594-599.
- [47] SYDOROV D, DUBORIZ L, PUD A. Poly(3-methylthiophene)-polyaniline couple spectroelectrochemistry revisited for the complementary red-green-blue electrochromic device [J]. Electrochimica Acta, 2013,106:114-120.
- [48] KANG J H, OH Y J, HWANG S J, et al. Electrochromic device of PEDOT-PANI hybrid system for fast response and high optical contrast [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,

- 2009,93:2040-2044.
- [49] CHANDRASEKHAR P, ZAY B J, MCQUEENEY T, et al. Physical, chemical, theoretical aspects of conducting polymer electrochromics in the visible, IR and microwave regions [J]. Synthetic Metals, 2005, 155: 623-626.
- [50] 周红, 李晓霞, 徐英, 等. 动态变形伪装对红外导引头探测距离的影响[J]. 红外技术, 2005, 27(1):29-33.
ZHOU H, LI X X, XU Y, et al. Influence of dynamic distortion camouflage on detecting range of infrared imaging guidance head [J]. Infrared Technology, 2005, 27(1):29-33.
- [51] 李华, 谢凯, 盘毅, 等. 聚苯胺电致变发射率器件的制备及性能研究[J]. 红外技术, 2009, 31(4):228-231.
LI H, XIE K, PAN Y, et al. Preparation and properties of variable emissivity electrochromic device based on polyaniline [J]. Infrared Technology, 2009, 31(4):228-231.
- [52] TONG Z Q, LV H M, ZHAO J P, et al. Near-infrared and multicolor electrochromic device based on polyaniline derivative [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(8):1040-1051.
- [53] XU F F, MA L, HUO Q S, et al. Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 374:311-316.
- [54] WU X M, QI S H, DUAN G. Polyaniline/graphite nanosheet, polyaniline/Ag/graphite nanosheet, polyaniline/Ni/graphite nanosheet composites and their electromagnetic properties [J]. Synthetic Metals, 2012, 162: 1609-1614.
- [55] WU K H, TING T H, WANG G P, et al. Synthesis and microwave electromagnetic characteristics of bamboo charcoal/polyaniline composites in 2-40GHz [J]. Synthetic Metals, 2008, 158:688-694.
- [56] APHESTEGUY J C, DAMIANI A, DIGIOVANNI D, et al. Microwave absorption behavior of a polyaniline magnetic composites in the X-band [J]. Physica B, 2012, 407:3168-3171.
- [57] TING T H, JAU Y N, YU R P. Microwave absorbing properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with various polyaniline contents [J]. Applied Surface Science, 2012, 258:3184-3190.
- [58] LIU P B, HUANG Y, WANG L, et al. Preparation and excellent microwave absorption property of three component nanocomposites: polyaniline-reduced graphene oxide- Co_3O_4 nanoparticles [J]. Synthetic Metals, 2013, 177:89-93.
-
- 收稿日期:**2016-12-30;**修订日期:**2018-10-14
- 通讯作者:**赵亮(1990—),男,硕士,主要从事聚苯胺光电功能材料的研究工作,联系地址:北京市海淀区马连洼街道东北旺路 103 号院 (100193), E-mail: kobepya@163.com;李晓霞(1969—),女,教授,博士,主要研究光电技术及光电功能材料的研究工作,联系地址:安徽省合肥市黄山路 460 号光电系 601 教研室(230037), E-mail: lxxhong@yahoo.com.cn
- (本文责编:解 宏)