

碳纳米管/聚苯胺二元复合材料研究进展

范友华 王 勇 邓腊云 康 地 陈泽君

(湖南省林业科学院林产工业研究所,长沙 410004)

摘 要 碳纳米管(CNT)/聚苯胺(PANI)(CNT/PANI)二元复合材料具有优异的综合性能。CNT/PANI 通常采用电化学法和化学法合成,采用化学法合成 CNT/PANI,最大的挑战是获得可处理的 CNT/PANI。综述了 CNT/PANI 的各种掺杂处理、反相聚合法和非原位聚合法,以及在化学传感器、电容器、电池、微波吸收和分离与纯化等领域的应用特性,以期 CNT/PANI 二元复合材料的开发提供借鉴。

关键词 碳纳米管,聚苯胺,二元复合材料,制备,应用

Review on the carbon nanotube/polyaniline binary composite

Fan Youhua Wang Yong Deng Layun Kang Di Chen Zejun

(Forestry Industry Research Institute, Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004)

Abstract Carbon nanotube (CNT)/polyaniline (PANI) (CNT/PANI) binary composites have excellent comprehensive properties, which are synthesized by electrochemical method and chemical method. The most challenge is to obtain processing CNT/PANI synthesized by chemical method. The doping methods, reverse phase polymerization and non in-situ polymerization of CNT/PANI binary composites, including their application in the fields of chemical sensors, capacitors, batteries, microwave absorption, separation and purification were reviewed, which will promote the development of CNT/PANI binary composites.

Key words carbon nanotube, polyaniline, binary composite, fabrication, application

2000 年的化学诺贝尔奖授予 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa,表彰他们在传导聚合物中的重大发现和革命性的创新^[1-3]。在传导聚合物中,科研人员更关注聚苯胺(PANI)和聚吡咯(PPy)这两种聚合物。在过去 30 多年,有超过 1 万篇论文报道了 PANI 的化学、物理和工程等方面的性能,这归因于其价格低廉、易于合成、良好的稳定性、高电子传导率和易掺杂/去掺杂等属性。

1991 年, Iijima 博士^[4]发现了碳纳米管(CNT),作为地球上有机碳的 4 种形态中的新型纳米材料。CNT 又称巴基管,是一种有特殊结构和性质的新型材料。单壁碳纳米管(SWCNT)是由单一石墨片组成,可以在两端用半富勒烯分子封闭。多壁碳纳米管(MWCNT)形如同心嵌套的多层石墨烯片构成,每层石墨烯片间距大致与范德瓦尔斯石墨界面 0.34nm 等距。CNT 以其良好的电子学、力学和化学等性能吸引了科研人员的极大关注,在全世界掀起了一股 CNT 的热潮。基于 PANI 与 CNT

均具有优异的电子传导性,科研人员对由其两组分构成的复合材料的协同效应表现出强烈的关注。笔者概述了 CNT/PANI 的合成方法,并讨论了 CNT/PANI 的应用特性,以期为其开发应用提供借鉴。

1 CNT/PANI 的制备

CNT/PANI 主要通过电化学法和化学法来制备。

1.1 电化学制备技术

1999 年, Downs 等^[5]首次通过电化学聚合法制备出 MWCNT/PANI 复合电极,与传统钼电极相比,聚合在 CNT 表面的 PANI 更易氧化,且在阳极氧化过程中产生更高的电流密度。这一成因归根于 CNT 电极表面 PANI 的无序拓扑结构和大的比表面积。在苯胺溶液中,分散均匀的 SWCNT 与苯胺通过电化学聚合,得到相容性较好的 SWCNT/PANI 复合材料。与纯 PANI 聚合物相比, SWCNT 和 PANI 之间的电荷转移促进了 PANI 链结构中氮原子的电子离域和质子化,增强了复合材料的电化

学活性和电导率^[6]。

1.2 无皂乳液聚合

无皂乳液聚合方法:在酸性水溶液中,以过氧化磷酸铵(APS)为氧化剂氧化苯胺单体聚合^[7]。通过化学改性,在 CNT 表面引入羧基或胺基^[8],以提高 CNT/PANI 复合材料之间的界面结合力。采用氧化胺苯基功能化的 CNT,苯胺在 CNT 表面发生阳离子聚合,从而生成 CNT/PANI 复合材料。CNT/PANI 的形貌与 CNT 的用量有关,复合材料中 MWCNT 的用量为 2.7%(wt,质量分数,下同)条件下,MWCNT/PANI 复合材料的表面形貌与单个 MWCNT 相似。当 MWCNT 用量达到 10%或超过 20%条件下,复合材料形成颗粒状形貌和连续的多孔状基质^[9]。

CNT 的存在增加了反应物的比表面积,充当着均相反应的催化剂。作为传导材料,调控苯胺与氧化剂之间的电子传导行为,明显加快了苯胺氧化聚合速率^[10]。

1.3 CNT-胶束杂化模板直接合成法

使用表面活性剂^[11-13]可以改善 CNT 在溶剂和聚合物中的分散性。与采用化学法改性 CNT 形成共价键不同的是,采用胶束杂化法可以完整保持 CNT 的共轭结构。当 CNT 分散在含有表面活性剂的水溶液中,表面活性剂疏水段有序朝向 CNT,而亲水段朝向溶液,单个纳米管(或小束)包覆在这种笼状结构中。苯胺进入 CNT-胶束复合模板内,引导 PANI 在 CNT 表面的生长。阴离子型表面活性剂^[11](十二烷基磺酸盐,SDS)、阳离子型表面活性剂^[12](如溴化十六烷基三甲铵,CTAB)、非离子型[聚(乙二醇)-单-对-壬基苯基醚、聚乙烯醇^[13]等]是制备 CNT-胶束复合模板常用的表面活性剂。通常,在 CNT/PANI 复合材料中,一般要除掉阳离子和非离子表面活性剂。研究发现,表面活性剂的类型对 SWCNT/PANI 复合材料的分子结构影响不大,而对其表面形貌具有极大的影响。采用 CTAB 为表面活性剂,SWCNT 和 PANI 经过反应形成带状网络结构,这种带状结构的形成归因于在 CTA 阳离子链段和 APS 阴离子间生成层状的介孔结构^[14]。

1.4 反相乳液聚合

采用油包水体系是合成 CNT/PANI 复合材料的路线之一。Kim 等^[7]将羧基化改性的 CNT(c-MWCNT)超声分散在含十二烷基苯磺酸(DBSA)的环己烷溶液中,并依次加入含苯胺和过硫酸铵(APS)的水溶液。c-MWCNT 与具有更强亲和力的

水结合转移到水相中。在 APS 的引发下,苯胺在水相中,DBSA 掺杂的 PANI 通过自由基偶联扩链,吸附在 c-MWCNT 表面。需要指出的是,介质的初始 pH 决定苯胺在不同介质中的分布,并影响材料的纳米结构形貌。在 pH>5 条件下,中性苯胺单体主要分布在有机相中,随着反应的进行,分散在溶液中颗粒表面沉积层越来越厚,沉积在 c-MWCNT 的 PANI 是高度有序的结构,而不是无规则聚集。

1.5 界面聚合

在有机/水相两相界面处发生聚合反应也是制备 CNT/PANI 复合材料的方法,一般而言,苯胺溶解在有机相中,而氧化剂溶解于水相。在界面聚合反应过程中,PANI 更趋向于形成纳米纤维,这主要归因于:(1)在有机/水相两相界面处水的介电常数降低,更有利于吩嗪核结构单元的形成^[15];(2)有机相中苯胺浓度的降低,将为成核堆叠创造条件。Vaidya 等^[16]采用 SDBS 或 SDS 加入到氯离子(Cl⁻)掺杂的 PANI 或通过离子聚合法制备的 SWCNT/PANI 复合材料时,反应体系发生了由水相向有机相转移的相位反演现象。表面活性剂末端与 SWCNT 间的疏水作用和 PANI 与活性剂头端的强作用力,共同维系着有机溶剂中三相体系的稳定。

1.6 非原位聚合

非原位聚合法通常将 PANI[聚苯胺翠绿亚胺碱(EB)和聚苯胺翠绿亚胺盐(ES)]及含 CNT 的溶液混合,以首选溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮,二甲基甲酰胺或 *N,N*-二甲基丙基脲等制备 CNT/EB 复合材料^[17]。Yan 等^[18]采用非原位水处理法合成 CNT/ES 复合材料,通过对 CNT 功能化处理引入如羧基亲水基团,或在 PANI 链上磺酸化^[19],改善其在溶液中的分散性。当 PANI 掺杂时,纳米尺寸结构的 PANI 对制备稳定的 ES 水溶胶至关重要。

此外,也有采用电纺、电泳法、原位聚合法以及阳极氧化光刻技术等方法制备 CNT/PANI 复合材料。

2 CNT/PANI 二元复合材料的应用

由于 CNT/PANI 二元复合材料合成简单,良好的可加工性能,并结合 CNT 的高强度、高导电性和大的比表面积的性能和 PANI 电导率范围广、易掺杂等特点,以期发挥复合材料的协同效应。

2.1 在化学成分检测领域的应用

CNT 掺杂的 PANI 复合材料成功应用于氨

气^[20]、脱氧核糖核酸^[21]、双酚 A^[22] 和胆固醇^[23] 等化学成分的检测。通过原位聚合法制备 MWCNT/PANI 氨气传感器,传感器的感应机制是由于氨气分子引起 ES 分子去质子化为 EB,从而导致传感器电阻增加^[20]。然而,这种传感器的不足之处是,当其他的待测气体也能引起 PANI 去质子化时造成假象,因此该类传感器的选择性有待提高。MWCNT/PANI 纳米棒修饰的石墨电极检测双酚 A 的线性动态浓度范围为 $1\sim 400\mu\text{mol}$,电极检出限为 10nmol ,灵敏度分别为纯 PANI 和 MWCNT 修饰的石墨电极的 2.5 和 1.4 倍^[22]。

2.2 在生物酶传感器领域的应用

导电 CNT/PANI 复合材料在电化学酶传感器领域得到了应用。酶的固定且不降低酶的活性是设计该类传感器的关键^[24]。采用 CNT/PANI 复合材料设计酶生物传感器,CNT 能增加酶的负载量,同时,CNT 在较低的电位可起催化作用,促进电化学反应间的电子转移,而 PANI 起到酶载体的作用。

利用交联剂,将生物酶固定在 CNT/PANI 复合材料表面,再修饰电极是制备生物传感器的常用方法。如采用层层自组装技术,组装出功能化的 MWCNT/PANI 多层膜,并成功应用于制备胆碱生物传感器。制备过程为:在玻璃碳(GC)电极表面,物理吸附 MWCNT 和电化学沉积 PANI,交替沉积 5 次,再电化学沉积 3 层 PANI,最后,通过牛血清白蛋白与戊二醛的交联作用,将胆碱氧化酶固定在电极表面,制备出胆碱氧化酶生物传感器^[25]。该生物传感器线性响应范围为 $1\times 10^{-6}\sim 2\times 10^{-3}$,线性相关系数达 0.997;响应时间为 3s;检出限($S/N=3$)为 $0.3\mu\text{mol}$;抗干扰性能表明该传感器在扩展的线性响应范围内均具有良好的重现性和稳定性。

CNT/PANI 复合材料高的比表面积,可为生物酶保持稳定的生物活性和抗流失的有利微环境。该材料也为非共价法固定酶提供了理想的载体。这种物理固定酶的方法不使用任何有毒性药物,从而使酶保持较高的生物活性。在 GC 电极表面采用电化学聚合法合成 MWCNT/PANI 膜,并成功将乙酰胆碱酯酶(AChE)固定在电极表面。制备的 GC/MWCNT/PANI/AChE 生物传感器适用方波伏安法测定西维因。AChE 生物传感器是通过西维因抑制酶的活性表现出对环境的响应,通过评价 AChE 与氯化乙酰胆碱间反应生成二硫二乙酰胆碱过程中氧化峰值的降低来推导西维因对酶活性的抑制作用。在这种复合生物传感器中,MWCNT 充当电化

学催化剂的作用,提高了电化学反应酶的产出^[24]。值得注意的是,该类传感器不使用任何交联剂,CNT/PANI 复合材料的三维结构为固定生物酶提供更多的微空间,同时,酶分子中的羧基与 PANI 链段上的胺基之间的相互作用,促进了酶在载体中的固定。

2.3 在电容器领域的应用

导电 CNT/PANI 复合材料在电化学电容储能领域展示出优异的应用潜能。与纯 PANI 的比电容相比,CNT 和 PANI 之间的强相互作用以及 CNT 在 PANI 中的掺杂效应提高了复合材料的比电容,CNT 不仅可提高 PANI 力学稳定性,也增加了电容器的循环稳定性。Gupta 等^[26]首次提出,采用掺杂 27%(wt,质量分数,下同)SWCNT 的 PANI 复合材料作为超级电容器的电极,其最高比电容可达 463F/g 。Zhou 等^[27]采用添加 8% SWCNT 制得 SWCNT/PANI 复合材料,其比电容达 312F/g 。尽管 SWCNT 比 MWCNT 在电子性能方面略胜一筹,但 SWCNT 更难纯化且价格偏高,因此选择 MWCNT 来制备超级电容器具有更好的产业化前景。科研人员研究了 MWCNT 掺杂不同价态[还原态聚苯胺(LB)、ES 和氧化态聚苯胺(PB)]的 PANI 复合电极的伪电容特性。对 LB、ES 和 PB 价态的 MWCNT 掺杂制得的 MWCNT/PANI 复合电极的比电容分别为 217F/g 、 328F/g 和 139F/g 。运用微电池测试了复合材料的电化学阻抗谱(EIS)。对 PB 态的 PANI/MWCNT 复合材料,电化学反应仅发生在 PANI 材料表面,从而解释了 PB 态的 PANI/MWCNT 复合材料具有较低的比电容^[28]。

2.4 在电池领域的应用

以离子液体为电解质溶液,采用电纺法制备的 CNT/PANI 复合纤维作为电池材料,在 CNT 用量为 0.25% 条件下,CNT/PANI 复合纤维的放电容量为 12.1mAh/g ^[29]。在燃料电池领域,CNT/PANI 复合材料也表现出高效的催化性能,如与纯 PANI 载体相比,单碳有机化合物在 CNT/PANI 复合材料上具有更强的电解氧化催化活性^[30]。微生物燃料电池(MFCs)是在电池材料表面,以微生物作为催化剂,将有机物和无机物直接转化为电流的新型电池。为了提高 MFCs 的输出功率,更多的研究集中在电极修饰和优化细菌接种量。Qiao 等^[31]评价了以 CNT/PANI 复合材料作为高功率 MFCs 的阳极材料,二元复合材料的协同效应增强了电催化活性,CNT 高的比表面积及增强的电子传导能力增

强了阳极电催化反应活性;而 PANI 连续基质为电子的连续传递提供了通道,增强了 MFCs 的输出功率。

2.5 在电磁波吸收领域的应用

电磁波吸收材料不仅材料的厚度可调控,同时其电导率、介电常数和磁导率也要具有可调性。因此,基于 CNT/PANI 复合材料兼具磁和介电性能,已应用于微波吸收体领域。在 2~18GHz 频率范围内,在低频区,MWCNT/PANI 复合材料的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')复合介电常数较小,该现象对以自由空间阻抗为参数设计微波吸收材料相匹配。低频段的高损耗因子[虚部(ϵ'')和实部(ϵ')比的正切值]结果表明,这类材料在微波吸收体领域具有较好的应用前景^[32]。Ting 等^[33]通过原位聚合法制备了 MWCNT/PANI 复合材料,并研究了在 2~18GHz 频段内,该复合材料在环氧树脂中的微波吸收性能。由于在 MWCNT-环氧树脂体系中掺杂了 PANI 组分,复合材料的介电常数和渗透率增加了,在微波强度小于 -10dB 条件下,通过调节复合材料中 PANI 含量从而增加材料的介电损耗来提高材料的微波吸收性能,通过调节样品的厚度达到控制微波频率最大损耗的强度和位置。

2.6 在净化与提纯领域的应用

MWCNT 的高吸附容量和可再生特点,以及 PANI 的磁性能,MWCNT/PANI 材料有望成为经济高效的重金属或含放射性核素的废水处理剂。Sheng 等^[34]采用等离子体辐照接枝聚合技术制备了 MWCNT/PANI 复合材料,并考察了在不同 pH、离子浓度和天然有机物浓度等影响因子对复合材料螯合吸附 Cu(II)性能的影响。Cu(II)的吸附行为与复合材料和离子之间的作用力无关,而受溶液的 pH 影响较大。在溶液的 pH 从 3 升至 7 的条件下,复合材料的吸附率从 0% 增加到 100%;热力学数据表明,吸附反应是自发的吸热反应。因此,提高温度有利于吸附过程,天然有机物的存在与溶液的 pH 密切相关,在低 pH 条件下,共存的天然有机物促进 Cu(II)的吸附过程;而在 pH>7.5 条件下,出现相反的吸附过程。

MWCNT/PANI 复合材料作为固相微萃取探针应用于化学物质的萃取。Khajeamiri 等^[35]采用循环伏安法在铂丝表面沉积 PANI 和 MWCNT/PANI 涂层,并考察了探针从氯仿溶液中提取棕榈酸和油酸的能力,分析结果表明,探针表面包覆了 MWCNT 掺杂的 PANI 涂层,探针的提取量增加了 6~12 倍。MWCNT 掺杂的聚合物,增加了材料的

比表面积,从而提高了探针的吸附能力。

2.7 在其他领域的应用

CNT/PANI 二元复合材料在传动器、金属防腐、电致变色、光学材料以及太阳能电池等领域,都有一定的应用前景。

3 结论

采用电化学法和化学法是制备 CNT/PANI 二元复合材料的方法,然而,采用化学法制备复合材料的最大挑战是原料在反应介质中的分散性问题,因此对 CNT 的可控功能化改性是提高其在反应介质及在 CNT/PANI 复合材料中的分散性的关键。采用反相乳液聚合法或非原位聚合法可制备出在有机相(N-甲基吡咯烷酮,四氢呋喃)中稳定分散的 CNT/ES 复合材料;通过对 CNT/PANI 材料中的苯环磺化处理、CNT 微束模处理、界面聚合、功能化 CNT 与 PANI 共价结合、ES 和 CNT 水溶胶间的静电作用,均可获得稳定的 CNT/ES 水分散体及其复合材料。

在金属基底表面合成 CNT/PANI 复合膜,采用电化学合成路线比化学法具有更好的优势。CNT 的功能化有助于提高 CNT/PANI 两种材料的界面性能,更重要的是,通过了解原材料间的界面性能可进一步了解其对复合材料的宏观性能的影响。需要指出的是,CNT 的异质属性是今后开发 CNT/PANI 复合材料的最大缺陷。因此,CNT 的可控合成和得到高纯化产物,将拓展其在传感器或超级电容器等新兴材料领域的应用。同时,CNT 在 CNT/PANI 复合材料中的特性可控将是今后的研究重点。

参考文献

- [1] Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel Lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40: 2574-2580.
- [2] MacDiarmid A G. Nobel Lecture: "synthetic metals": a novel role for organic polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 70(3): 701-722.
- [3] Heeger A J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 125: 2591-2611.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [5] Downs C, Nugent J, Ajayan P M, et al. Efficient polymerization of aniline at carbon nanotube electrodes[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11: 1028-1031.
- [6] Huang J E, Li X H, Xu J C, et al. Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films [J]. *Carbon*, 2003, 41(14): 2731-2736.

- [7] Kim D K, Oh K W, Kim S H. Synthesis of polyaniline/multi-wall carbon nanotube composite via inverse emulsion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part B (Polymer Physics)*, 2008, 46: 2255-2266.
- [8] Xu J, Yao P, Wang Y, et al. Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 20: 517-527.
- [9] Cabezas A L, Zhang Z B, Zheng L R, et al. Morphological development of nanofibrillar composites of polyaniline and carbon nanotubes[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160: 664-668.
- [10] Wei Z, Wan M, Lin T, et al. Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly process[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 136-139.
- [11] Jeevananda T, Siddaramaiah, Kim N H, et al. Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate[J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 2008, 19 (12): 1754-1762.
- [12] Zhang M, Su L, Mao L. Surfactant functionalization of carbon nano-tubes (CNTs) for layer-by-layer assembling of CNT multi-layer films and fabrication of gold nanoparticle/CNT nanohybrid[J]. *Carbon*, 2006, 44: 276-283.
- [13] Choi C S, Park S J, Choi H J. Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites and their electrorheological characteristics under an applied electric field[J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7(4): 352-355.
- [14] Zhang X, Zhang J, Liu Z, et al. Inorganic/organic mesostructure directed synthesis of wire/ribbon-like polypyrrole nanostructures[J]. *Chemical Communications*, 2004 (16): 1852-1853.
- [15] Sun X, Dong S, Wang E. Large scale, templateless, surfactant-less route to rapid synthesis of uniform poly(o-phenylenediamine) nanobelts[J]. *Chemical Communications*, 2004 (10): 1182-1183.
- [16] Vaidya S G, Rastogi S, Aguirre A. Surfactant assisted processable organic nanocomposite dispersions of polyaniline-single wall carbon nanotubes[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160: 134-138.
- [17] Ramamurthy P C, Harrell W R, Gregory R V, et al. Mechanical and electrical properties of solution-processed polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151: 502-506.
- [18] Yan X B, Han Z j, Yang Y, et al. Fabrication of carbon nanotube-polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11): 4125-4131.
- [19] Lin Y W, Wu T M. Synthesis and characterization of externally doped sulfonated polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69: 2559-2565.
- [20] Yun J, Im J S, Kim H I, et al. Effect of oxyfluorination on gas sensing behavior of polyaniline-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Surface Sciences*, 2012, 258: 3462-3468.
- [21] Yang T, Zhou N, Zhang Y, et al. Synergistically improved sensitivity for the detection of specific DNA sequences using polyaniline nanofibers and multi-walled carbon nanotubes composites[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24: 2165-2170.
- [22] Poorahong S, Thammakhet C, Thavarungkul P, et al. Amperometric sensor for detection of bisphenol a using a pencil graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes[J]. *Microchimica Acta*, 2012, 176: 91-99.
- [23] Dhand C, Ary S K, Datta M, et al. Polyaniline-carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor[J]. *Analytical Biochemistry*, 2008, 383(2): 194-199.
- [24] Cesarino I, Moraes F C, Machado S A S. A biosensor based on polyaniline-carbon nanotube core-shell for electrochemical detection of pesticides[J]. *Electroanalysis*, 2011, 23: 2586-2593.
- [25] Qu F, Yang M, Jiang J, et al. Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film[J]. *Analytical Biochemistry*, 2005, 344: 108-114.
- [26] Gupta V, Miura N. Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(4): 1721-1726.
- [27] Zhou Y K, He B L, Zhou W J, et al. Preparation and electrochemistry of SWNT/PANI composite films for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(7): 1052-1057.
- [28] Yoon S B, Yoon E H, Kim K B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for super capacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (24): 10791-10797.
- [29] Wang C Y, Mottaghitalab V, Too C O, et al. Polyaniline and polyaniline-carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1105-1109.
- [30] Shi J, Zhang Z Y, Hu Y Q, et al. Incorporation of 4-amino-benzene functionalized multi-walled carbon nanotubes in polyaniline for application in formic acid electrooxidation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117: 1815-1820.
- [31] Qiao Y, Li C M, Bao S J, et al. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1): 79-84.
- [32] Zhao D L, Zeng X W, Shen Z M. Synthesis of carbon nanotube/polyaniline composite nanotube and its microwave permittivity[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(8): 3878-3883.
- [33] Ting T H, Jau Y N, Yu R P. Microwave absorbing properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with various polyaniline contents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 258(7): 3184-3190.
- [34] Sheng G, Hu B. Role of solution chemistry on the trapping of radionuclide Th(IV) using titanate nanotubes as an efficient adsorbent[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 298: 455-464.
- [35] Khajeamiri A. Preparation of solid phase microextraction (SPME) probes through polyaniline multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) coating for the extraction of palmitic acid and oleic acid in organic solvents[J]. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2012, 11: 369-374.

收稿日期: 2017-06-17

修稿日期: 2018-07-09