

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.004

酸掺杂聚苯胺改善储氢复合膜的电化学性能

刘菲, 赵彦亮, 邓奕明, 马靖毅, 程晶晶

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要: 通过化学氧化聚合法原位合成掺杂态聚苯胺, 在合成过程中利用聚苯胺将硅基纳米片(SNS)包覆制备聚苯胺包覆 SNS, 而后将聚苯胺包覆 SNS 负载在复合纤维纸基底上制得储氢复合膜, 探讨了聚苯胺质量分数对复合膜结构、形貌和电化学性能的影响。结果表明, 聚苯胺包覆 SNS 主要以珊瑚状的颗粒和部分线型结构均匀沉积在复合膜内部植物纤维和粉煤灰纤维的表面, 掺杂态聚苯胺大 π 键上的自由电子与被吸附氢原子 s 层的单个电子以共价键的形式结合, 显著增大了复合膜的氢扩散能力。掺杂态聚苯胺在复合膜内的植物纤维与粉煤灰纤维之间穿插, 显著改善了纤维之间的界面, 提高了复合膜的拉伸强度。当聚苯胺质量分数达到 30% 时, 复合膜的氢扩散系数达到 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 拉伸强度达到 0.7 MPa。实验证明, 掺杂态聚苯胺改善储氢复合膜具有优异的氢扩散能力和强度, 该策略通过聚苯胺实现了储氢材料 SNS 与基底的组装, 显示了该复合膜在储能复合器件领域的潜在应用。

关键词: 聚苯胺; 硅基纳米片; 储氢复合膜; 氢扩散能力; 强度

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0026-08

Acid doped polyaniline improves electrochemical properties of hydrogen storage composite membranes

LIU Fei, ZHAO Yanliang, DENG Yiming, MA Jingyi, CHENG Jingjing

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract : Doped polyaniline was in-situ synthesized by chemical oxidation polymerization, during the synthesis process, polyaniline coated silicon-based nanosheets (SNS) were prepared by coating SNS with polyaniline, and then the polyaniline coated SNS was deposited on composite fiber paper substrate for preparing hydrogen storage composite membranes. The effects of content of polyaniline on the structure, morphology and electrochemical properties of the composite membranes were investigated. The results show that the polyaniline-coated SNS are uniformly deposited on the surface of plant fiber and fly ash fiber in the composite membranes with coral-like particles and partial linear structure. The single electron in the s-layer of adsorbed hydrogen atom is combined with the free electron in the doped polyaniline large π bond in the form of covalent bond, which significantly increases the hydrogen diffusion ability of the composite membranes. Moreover, the doped polyaniline particles intersperse between the plant fibers and the fly ash fibers in the composite membranes, which significantly improves the interface between the fibers and improves the tensile strength of the composite membranes. When the content of polyaniline is 30 wt%, the maximum hydrogen diffusion coefficient reaches $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and the tensile strength reaches 0.7 MPa. Experiments show that the prepared hydrogen storage composite membrane has excellent hydrogen diffusion ability and strength. This strategy can realize the assembly of hydrogen storage material SNS and substrate through polyaniline, which shows the potential application in the field of energy storage composite devices.

Keywords : polyaniline ; silicon-based nanosheets ; hydrogen storage composite membrane ; hydrogen diffusion capacity ; strength

“双碳”目标成为全社会共同关注的热点, 氢能作为公认的清洁能源, 是未来我国能源结构中重要

的组成部分, 对构建未来我国高效的能源体系, 助力实现碳达峰、碳中和目标具有重要意义^[1-3]。储氢

基金项目: 太原工业学院引进人才科研资助项目(2023KJ017)

通信作者: 刘菲, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为复合纳米材料、储氢材料的研究与应用

收稿日期: 2024-10-10

引用格式: 刘菲, 赵彦亮, 邓奕明, 等. 酸掺杂聚苯胺改善储氢复合膜的电化学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12): 26-33.

LIU Fei, ZHAO Yanliang, DENG Yiming, et al. Acid doped polyaniline improves electrochemical properties of hydrogen storage composite membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 26-33.

作为氢能发展与应用的关键技术之一,是制约氢能产业化发展的关键因素^[4-6]。当前,氢能储存的方式主要为高压气态储氢、低温液态储氢、有机液体储氢以及固态材料储氢4种方式^[5-7]。其中,高压气态储氢技术相对成熟,是目前我国最常用的储氢技术。该技术具有成本低、能耗小、脱氢容易、工作条件范围宽的特点,但是体积储氢密度比较小、安全隐患大。低温液态储氢技术具有很高的体积能量密度,储存效率高,但液化过程耗电量大(约15 kWh/kg),储存成本相对较高。有机液体储氢通过氢气与有机液体反应生成氢化物来实现储氢,具有高储氢安全性。然而,放氢过程较慢且容易产生副反应,导致氢气纯度降低。固态材料储氢通常是利用吸附作用储存氢气,具有安全性好、单位运输量大的优点,但存在储氢密度不高、易脱附等问题,需要进一步优化吸附剂的性能以适应实际应用需求。

储氢复合膜是一类用于储存和释放氢气的薄膜材料,其中聚合物基复合材料储氢膜(聚合物储氢复合膜)具备高储氢容量、快速吸放氢动力学以及良好的稳定性,在氢能储存和运输中展现出独特的优势和巨大的发展潜力。常见的聚合物储氢复合膜内部具有固有的微孔结构,微孔提高了比表面积,能够提供大量的吸附位点,并且通过在聚合物基体中添加纳米尺度的储氢材料,如碳纳米管或金属络合氢化物,可以提高材料的储氢容量和吸放氢动力学;也可以通过设计多层复合结构,在不同层之间实现功能的梯度分布,如在表层使用高吸附性能的材料,而在内层使用高强度的材料,从而综合提高整体储氢性能。

硅基纳米片(SNS)是一种与石墨烯结构相似的二维纳米材料,由硅原子组成的片层结构,比表面积大、分子量小,表面吸附位点丰富,具有吸附储存氢气的潜在能力^[7-11]。聚苯胺是由对苯二胺和醌二亚胺组成的长链共轭高分子,许多研究采用各种酸制备掺杂聚苯胺,将聚苯胺与纳米材料进行复合制备功能复合材料获得广泛关注^[12-14],尤其是将聚苯胺与膨胀石墨、石墨烯、碳纳米管等二维、三维材料进行包覆或复合,在吸附^[15-16]、防腐涂层^[17-18]、电化学储能^[19-20]等方面取得了很多研究成果。聚苯胺本身虽无储氢能力,但其优越的导电性和抗腐蚀性可以有效提高储氢材料的电化学性能^[21-23]。李国辉等^[24-25]将聚苯胺负载在AB3型储氢合金电极和

$\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 的表面,电极的最大放电比容量、动力学性能和循环稳定性均得到很大的提高。王北平等^[26]采用超声辅助法在合金 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ 表面沉积聚苯胺,放电容量和循环性能受聚苯胺浓度的影响较大,循环稳定性得到了较显著提升。

粉煤灰是一种工业废弃物,将其制成的纤维掺加在复合膜中可以增强膜的循环寿命^[27-31]。笔者采用粉煤灰/植物纤维纸作为储氢复合膜的基底,通过化学氧化聚合法制备掺杂态聚苯胺,将SNS组装在基底上,得到聚苯胺包覆SNS修饰粉煤灰/植物纤维纸的储氢复合膜,旨在利用掺杂态聚苯胺导电性好、合成简便、稳定性高的特点,增加基底的氢扩散能力,增强SNS与基底的结合力,提高基底强度,探讨不同的聚苯胺沉积量对复合膜储氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

粉煤灰纤维:长度为0.48 mm,直径为4.36 μm ,厦门榕兴纸业制造有限公司;

植物纤维:工业级,厦门榕兴纸业制造有限公司;

羧甲基纤维素(CMC):工业级,太原市晋亿化工厂;

苯胺、氢氧化钠(NaOH)、无水甲醇、无水乙醇、硅烷偶联剂(KH550):分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

过硫酸铵:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

浓硫酸、浓盐酸:分析纯,西陇科学股份有限公司;

十二烷基苯磺酸钠(SDBS):分析纯,上海阿达玛斯科技有限公司;

CaSi_2 , SnCl_2 :分析纯,德国默克集团。

1.2 主要仪器及设备

磁力搅拌器:ZNCL-DLS 140*140,上海锦赋实验仪器设备公司;

电子天平:FA2004B,上海菁溇仪器公司;

鼓风干燥箱:DHG-9145A,上海一恒科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-60200,上海锦赋实验仪器设备公司;

电动搅拌机:WB-2000,常州润华电器公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9145A,上海齐欣科学仪器有限公司;

超声波清洗器:SB-100D,上海科导超声仪器公司;

循环水式多用真空泵:SHZ-DIII,郑州市亚荣仪器公司;

手动抄片机:ZT6-0A,兴平市中通试验装备有限公司;

标准纤维解离器:ZT16-00,兴平市中通试验装备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本电子株式会社;

X 射线衍射(XRD)仪:TD-3700,丹东通达科技公司;

电化学工作站:CHI660E,上海辰华仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:KYKY3800,兴平市中通试验装备有限公司;

拉力试验机:LLJ-03,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 SNS 的制备

称取 NaOH 纯化后的 CaSi_2 粉末 0.2 g,置于浓度为 0.1 mol/L 的 SnCl_2 的甲醇溶液中,加入表面活性剂 SDBS 0.03 g,搅拌 2 min 使其混合均匀,在 60 °C 下恒温水浴 24 h。反应完全后,用无水甲醇、5% 甲醇的盐酸溶液离心反复洗涤 3 次,真空干燥 24 h,得到 0.2 g SNS。重复制备多次,备用。

1.3.2 酸掺杂聚苯胺的原位制备

按照表 1 所示配方,制备聚苯胺包覆 SNS 产物 1[#],2[#]和 3[#]。首先称取 0.4,0.6,0.8 g 的 SNS,分别置于 3,6,9 g 苯胺溶液中,分别加入 150 mL 稀盐酸配置成溶液 A、溶液 B 和溶液 C。将溶液超声分散 15 min,倒入三颈烧瓶水浴加热,温度控制在 30 °C 以下,搅拌速度 200 r/min。按照反应条件中氧化剂过硫酸铵与苯胺质量比为 1.25:1,量取过硫酸铵 3.75,7.5,11.25 g,用盐酸分别配置溶液至 50 mL,缓慢滴加进入溶液 A、溶液 B 和溶液 C,之后再反应 12 h。待溶液颜色由透明无色到蓝色直到变为蓝绿色,对

表 1 聚苯胺包覆 SNS 样品主要成分含量

Tab. 1 Contents of main components of polyaniline coated

SNS samples		
Samples	SNS mass/g	Aniline mass/g
0 [#]	1	0
1 [#]	0.4	3
2 [#]	0.6	6
3 [#]	0.8	9

反应后的产物用稀盐酸离心洗涤 2 次,再用去离子水洗涤 2 次,最后用无水乙醇洗涤 2 次至上层清液 pH=7,抽滤后在鼓风干燥箱中 60 °C 干燥 12 h,得到在 SNS 表面原位生长的墨绿色聚苯胺。

1.3.3 储氢复合膜的制备

选用硅烷偶联剂 KH550 为改性剂、乙醇为溶液,将粉煤灰纤维倒入 KH550 乙醇溶液中进行改性。采用抄纸器成纸法抄造 2.5 g 纸张,首先将植物纤维用纤维解离器进行解离,设置转速为 10 000 r/min,解离 10 min,加入改性好的粉煤灰纤维再解离 5 min。称取由步骤 1.3.2 制得的聚苯胺包覆 SNS 1 g (其中,0[#]样品 SNS 在复合膜中的质量分数为 30%,1[#],2[#]和 3[#]样品中聚苯胺在复合膜中的质量分数分别为 20%,30% 和 40%),溶于 45 mL 去离子水中,再加入 5 mL 的 CMC 溶液超声分散,加入前述解离好的纸浆混合均匀,然后用抄片机抄片成纸,放入鼓风干燥箱中 60 °C 烘干,得到储氢复合膜。

1.4 测试与表征

采用 XRD 仪对样品的组成进行测定,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,连续扫描范围为 5°到 80°。

采用 SEM 观察样品的微观形貌,选择 FTIR 仪分析样品表面官能团,扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} 。

剪取两片直径为 26 mm 的泡沫镍,夹住复合膜和铜丝极耳,用压片机在 6 MPa 的压力下加压 30 s,制成直径为 16 mm 的储氢复合膜工作电极。电化学氢扩散试验装置如图 1 所示。将制备好的工作电极圆片夹在双电解池中间,采用 Pt 电极为对电极,饱和氧化汞电极为参比电极。测氢端连接阳极室,用电化学工作站开启恒电位极化,阳极室的电解质为浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,阴极室的电解质为浓度 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液。渗氢端连接 CHI660S 型恒流电源,为试验装置提供充氢电流。

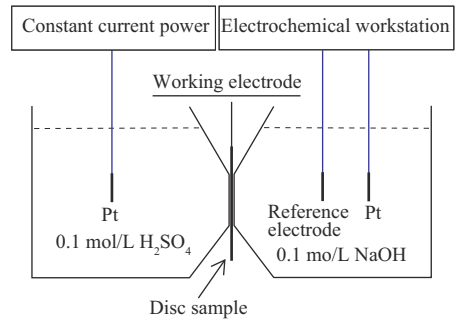


图 1 电化学氢扩散试验装置

Fig. 1 Electrochemical hydrogen diffusion test device

拉伸性能参照 GB/T 1040.3-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 储氢复合膜的结构与形貌

2.1.1 XRD 分析

图2为纯SNS以及不同含量聚苯胺包覆SNS的XRD图谱。由图2看出,0[#]样品SNS的衍射峰呈漫衍射峰型,峰型宽化;样品1[#],2[#]和3[#]在15°,20°和25°处出现较为明显的衍射峰,这3个峰对应于聚苯胺的不同晶面,说明在质子酸掺杂聚苯胺时,质子酸解离的氢离子使分子链上亚胺中的氮原子发生质子化反应,生成荷电元激发态极化子,形成类“季铵盐”晶体,可以很大程度改善和提高聚苯胺的结晶性,因而在XRD图谱中出现较强衍射峰,并且随着聚苯胺含量的增加,结晶度逐渐增大。聚苯胺的取向有序性,加强了分子链间作用力,正电荷离域转移至共轭 π 键,可以使复合膜导电性得到增强。

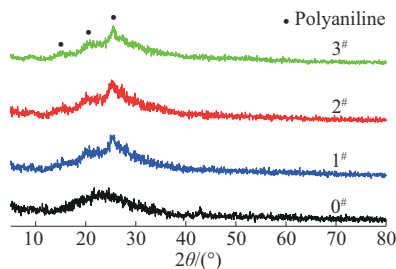


图2 SNS及不同含量聚苯胺包覆SNS的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of SNS and polyaniline coated SNS with different polyaniline contents

2.1.2 形貌分析

图3为复合膜基底、SNS及1[#],2[#]和3[#]样品修饰复合膜的表面形貌。通过观察图3a可以发现,基底中植物纤维和粉煤灰纤维交错排列,粉煤灰纤维表面光滑,长径比较大,植物纤维形状宽扁,长度较长,与粉煤灰纤维呈经纬状编织,构成了相互穿插的基底结构。SNS(图3b)粒径大小较均匀,颗粒呈现明显的层状结构。1[#]样品修饰复合膜(图3c)表面沉积的聚苯胺包覆SNS主要位于基底中的植物纤维上,而粉煤灰纤维表面几乎没有,这是由于植物纤维的表面含有大量的碳氧官能团,而粉煤灰纤维表面活性位点较少,聚苯胺包覆SNS沉积时优先选择在植物纤维的表面。从图3d的放大观察结果可以发现,实验制备的聚苯胺包覆SNS整体呈现为颗粒堆积的珊瑚状结构,这是由于掺杂态聚苯胺氧化程度大,分子链间作用较大导致的,这与已报道的

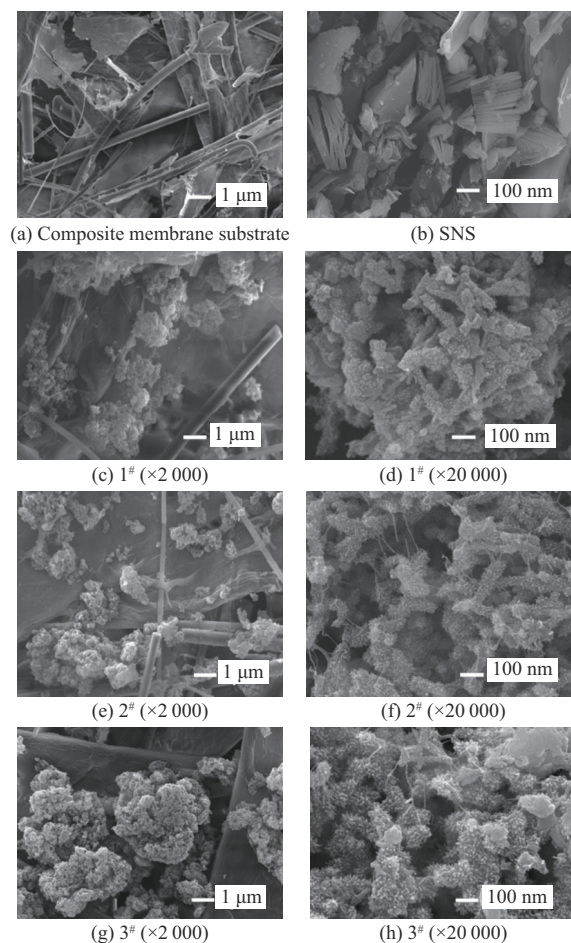


图3 复合膜基底、SNS及1[#],2[#]和3[#]样品修饰复合膜的表面微观形貌

Fig. 3 Surface micromorphology of composite membrane substrate, SNS and composite membranes modified by 1[#], 2[#] and 3[#] samples

质子酸掺杂聚苯胺的形态一致^[32]。在2[#]样品修饰复合膜(图3e)的表面可以观察到,聚苯胺包覆SNS的沉积量增多,在植物纤维和粉煤灰纤维表面都有沉积,说明随着沉积量的增大,聚苯胺包覆SNS在优先选择植物纤维表面沉积后,会选择粉煤灰纤维表面的活性位点进行沉积。从高倍率SEM照片(图3f)中可以看到,整体颗粒仍堆积呈珊瑚状,但是出现了部分线型结构的产物。从3[#]样品修饰复合膜(图3g)中可以观察到,在基底表面出现了大量的大颗粒堆积,团聚现象严重,从高倍率SEM照片(图3h)中可以观察到颗粒出现连片的情况,说明聚苯胺含量进一步增大后,产物生长呈现片状结构。但是由于聚苯胺的堆积和含量较多,SNS已被聚苯胺颗粒完全包覆,在SEM中观察不到,说明聚苯胺与SNS实现了充分的原位结合。

2.1.3 FTIR 分析

图4为SNS、聚苯胺和1[#],2[#]和3[#]样品的FTIR谱

图。从图4可以看出,聚苯胺在 1570 cm^{-1} 处为醌环伸缩振动吸收峰, 1500 cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动吸收峰,大约在 1100 cm^{-1} 处的特征峰对应于掺杂后的质子化过程引起的C—H面内弯曲振动,大约在 880 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 处的特征峰对应于苯环上的C—H平面外弯曲振动和芳环弯曲振动。从SNS的谱图可看出,在 800 cm^{-1} 和 1052 cm^{-1} 处的特征峰对应于Si—O, 920 cm^{-1} 和 2135 cm^{-1} 处的特征峰属于Si—H官能团,含氧硅氧烷的特征峰出现在 2250 cm^{-1} 处^[33]。 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 样品在 1570 、 1500 、 1100 、 880 、 580 cm^{-1} 处出现了聚苯胺的特征吸收峰,在 1052 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 出现了SNS的特征吸收峰,说明聚苯胺包覆SNS制备成功。

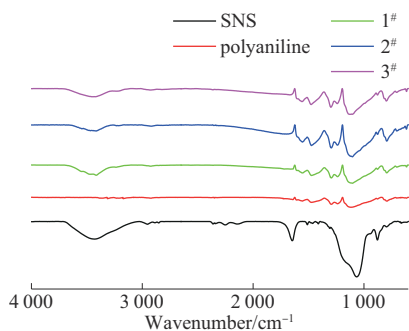


图4 SNS、聚苯胺及 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 样品的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of SNS, polyaniline and $1^{\#}$, $2^{\#}$ and $3^{\#}$ samples

2.2 复合膜电化学测试结果与分析

采用图1所示电化学工作站配合Devanathan-Stachurski双电解池体系测定电化学性能,通过电流(I)-时间(t)曲线,计算氢扩散系数 D ,考察材料的储氢性能。

菲克第一定律和菲克第二定律见式(1)和式(2)。

$$I_{\max} = -FD \frac{c_1 - c_0}{\Delta x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

式中: $I_{\max}$ 为扩散通量; F 为法拉第常数; D 为氢扩散系数; c_1 为任一扩散处的浓度; c_0 为在扩散起始浓度; Δx 为扩散路径的长度; $\frac{\partial C}{\partial t}$ 为浓度随时间的变化率; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为浓度梯度。

在氢渗透曲线中,由菲克定律可以得到 $I_p/I_{p\max} = 0.6$, I_p 为扩散电流, $I_{p\max}$ 为最大电流值,通过计算可以得到 I_p , I_p 在图中对应的时间为迟滞时间 t_L 。氢扩散系数 D 的计算公式为 $D = L^2/6t_L$, L 为试样的厚度,相

应的,可以计算出氢扩散系数 D 。

图5为 $0^{\#}$ 、 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 样品修饰复合膜的电化学测试曲线。各复合膜的电化学测试数据和氢扩散系数 D 计算结果见表2。从表2可以看出,只负载

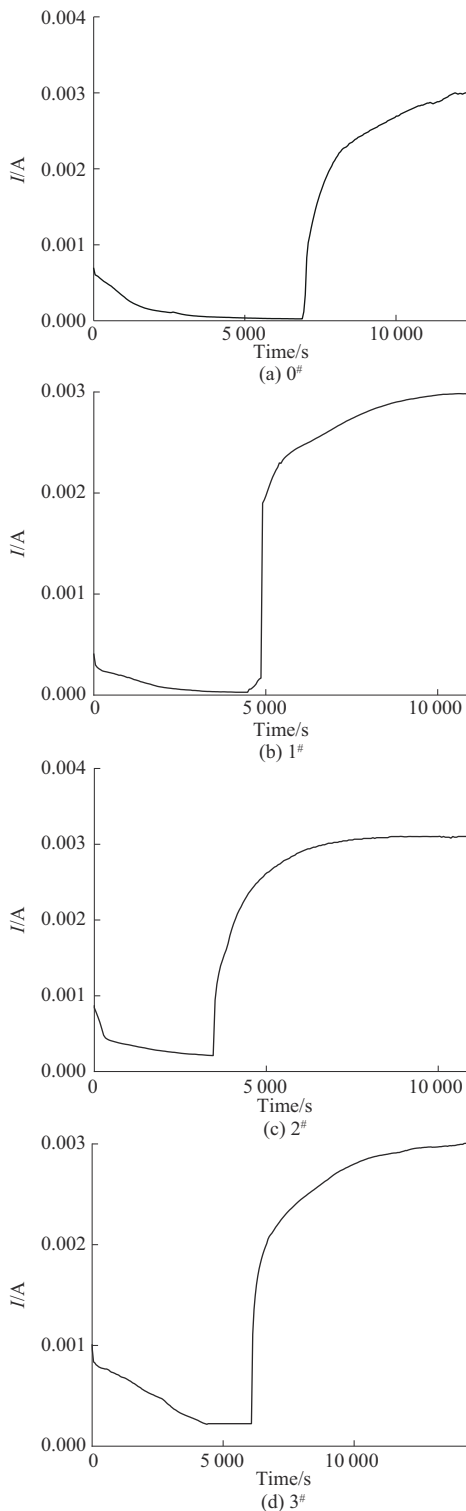


图5 $0^{\#}$ 、 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 样品修饰复合膜的电化学测试曲线

Fig. 5 Electrochemical test curves of composite membranes modified by $0^{\#}$, $1^{\#}$, $2^{\#}$ and $3^{\#}$ samples

表2 0[#],1[#],2[#]和3[#]样品修饰复合膜的电化学测试数据及氢扩散系数
Tab. 2 Electrochemical test data and hydrogen diffusion coefficient of composite membranes modified by 0[#],1[#],2[#] and 3[#] samples

Items	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$I_{\text{pmax}}/\text{mA}$	3.0	2.8	3.1	2.9
I_p/mA	1.8	1.68	1.86	1.7
L/mm	0.42	0.42	0.42	0.42
$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	7.03×10^{-8}	2.4×10^{-7}	9.2×10^{-6}	1.6×10^{-6}

SNS的复合膜的氢扩散系数比较小,说明其电化学储氢性能较差。在基底表面沉积了聚苯胺包覆SNS的样品1[#],2[#],3[#]后,复合膜的氢扩散系数均有增大,说明聚苯胺和SNS的沉积对基底的电化学性能整体都有所提升。其中1[#]样品修饰复合膜中聚苯胺包覆SNS的沉积量较少,从前述的图3c和图3d可以看出,聚苯胺包覆SNS只在基底中植物纤维的表面有部分沉积,而在粉煤灰纤维上几乎没有沉积,但是仍然将基底的氢扩散系数提高了一个数量级。2[#]样品修饰复合膜中聚苯胺质量分数增加到30%,氢扩散系数达到了 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,这说明聚苯胺包覆SNS的沉积物显著增大了基底的氢扩散能力,这是因为聚苯胺质量分数为30%时,聚苯胺均匀沉积在植物纤维和粉煤灰纤维上,能够将氢分子吸附在分子链上,由于受共轭大 π 键上电子及轨道的共同影响,氢分子会慢慢解离,氢原子上s层的单个电子会和大 π 键上的自由电子形成类似于共价键的形式,同时掺杂态的聚苯胺大 π 键上的自由电子数大量增加,表明聚苯胺的负载可以显著增强复合膜的氢吸附能力^[34]。

另外,SNS本身具有片层结构和较大的比表面积,通过聚苯胺将SNS在基底表面进行组装,可以显著增加氢的吸附位置,因此可以有效提高基底的氢扩散能力^[35]。但是当聚苯胺质量分数达到40%后(3[#]样品修饰复合膜),氢扩散系数出现了减小,结合图3g和图3h可以推测其原因是大量团聚的聚苯胺颗粒影响了电子的扩散。

2.3 复合膜拉伸强度测试结果与分析

在进行氢扩散的过程中,复合膜强度是考察膜材循环稳定性的一项重要指标。对4个样品修饰复合膜采用拉伸试验测定拉伸强度,结果如图6所示。由图6看出,0[#]样品修饰复合膜的拉伸强度为0.4 MPa;当聚苯胺质量分数达到20%时(1[#]),复合储氢膜的拉伸强度达到了0.5 MPa;当聚苯胺质量分数达到30%时(2[#]),复合膜的拉伸强度达到了0.7 MPa,而3[#]样品修饰复合膜的拉伸强度为0.6 MPa。

总体来看,聚苯胺包覆SNS在基底表面沉积后,复合膜的强度均有所增强。这是因为大量的聚苯胺颗粒在植物纤维与粉煤灰纤维之间穿插,可以改善基底中纤维间的界面,增强纤维间的结合力,提高整体强度。尤其是2[#]样品的聚苯胺质量分数达到30%,聚苯胺颗粒之间有部分形成了线状的纤维结构,增强了基底的强度,但是当聚苯胺含量继续增大时,大量的颗粒堆积在植物纤维和粉煤灰纤维表面,加重了纤维间的界面问题,造成强度降低。

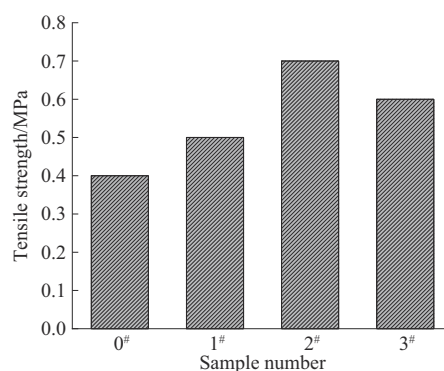


图6 0[#],1[#],2[#]和3[#]样品修饰复合膜的拉伸强度

Fig. 6 Tensile strength of composite membranes modified by 0[#],1[#],2[#] and 3[#] samples

3 结论

(1)基于聚苯胺的电学特性制备了一系列掺杂态聚苯胺包覆SNS修饰粉煤灰/植物纤维基底的储氢复合膜。

(2)掺杂态聚苯胺包覆SNS在粉煤灰/植物纤维基底的表面可以成功沉积,并且随着聚苯胺含量不同,在植物纤维和粉煤灰纤维表面的沉积量不同。当聚苯胺质量分数为30%时,聚苯胺以珊瑚状的颗粒均匀沉积在植物纤维和粉煤灰纤维的表面,且部分呈线状结构。

(3)聚苯胺包覆SNS在基底表面的沉积可以显著提高复合膜的储氢能力,氢扩散系数最大可以提高两个数量级,其中3[#]样品修饰复合膜(聚苯胺质量分数为30%)的氢扩散系数最大,达到了 $9.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这表明聚苯胺包覆SNS的负载可以显著增强复合膜的氢吸附能力。

(4)聚苯胺包覆SNS沉积在基底的表面,大量的聚苯胺颗粒和部分线型结构的聚苯胺在植物纤维与粉煤灰纤维之间穿插,可以改善纤维之间的界面,尤其是当聚苯胺质量分数达到30%时,改善效果最为显著。但是当聚苯胺含量进一步增大时,大量颗粒堆积在基底纤维之间,加重界面问题,引起

复合膜拉伸强度下降。

参考文献

- [1] AZIZ M. Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety[J]. *Energies*, 2021, 14(18). DOI:10.3390/en14185917.
- [2] ABDIN Z, ZAFARANLOO A, RAFIEE A, et al. Hydrogen as an energy vector[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120. DOI:10.1016/j.rser.2019.109620.
- [3] 蒲亮,余海帅,代明昊,等.氢的高压与液化储运研究及应用进展[J]. *科学通报*, 2022, 67(19):2 172–2 191.
- PU Liang, YU Haishuai, DAI Minghao, et al. Research progress and application of high-pressure hydrogen and liquid hydrogen in storage and transportation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(19):2 172–2 191.
- [4] KANG D, YUN S, KIM B K. Review of the liquid hydrogen storage tank and insulation system for the high-power locomotive[J]. *Energies*, 2022, 15(12). DOI:10.3390/en15124357.
- [5] ISHIMOTO Y, VOLDUND M, NEKSÅ P, et al. Large scale production and transport of hydrogen from Norway to Europe and Japan: Value chain analysis and comparison of liquid hydrogen and ammonia as energy carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58):32 865–32 883.
- [6] QIU Y N, YANG H, TONG L G, et al. Research progress of cryogenic materials for storage and transportation of liquid hydrogen[J]. *Metals*, 2021, 11(7). DOI:10.3390/met11071101.
- [7] CHEN S, CHEN Z, XU X Y, et al. Scalable 2D mesoporous silicon nanosheets for high-performance lithiumion battery anode[J]. *Small*, 2018, 14(12). DOI:10.1002/sml.201703361.
- [8] LIU F, ZHAO Y L, HOU H, et al. Synthesis of silicon-based nanosheets decorated with Pd/Li particles with enhanced hydrogen storage properties[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4:1 343–1 353.
- [9] AN Y L, TIAN Y, WEI C L, et al. Scalable and physical synthesis of 2D silicon from bulk layered alloy for lithium-ion batteries and lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13 690 – 13 701.
- [10] WU W C, AO Z M, WANG T, et al. Electric field induced hydrogenation of silicene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16:16 588–16 594.
- [11] LIU J J, YANG Y, LYU P B, et al. Few-layer silicene nanosheets with superior lithium -storage properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30. DOI:10.1002/adma.201800838.
- [12] 林伟,刘江晴,罗静.基于植酸掺杂聚苯胺的光热自修复防腐涂层[J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(6):1–10.
- LIN Wei, LIU Jiangqing, LUO Jing. Photothermal self-healing and anti-corrosion coating based on phytic acid-doped polyaniline[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(6):1–10.
- [13] 吴涛,缪东校,祁冠杰,等.原位聚合法制备无机盐掺杂聚苯胺棉织物及其光电热性能研究[J/OL]. *化工新型材料*, 2024: 1 – 8[2024-11-26]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2357.tq.20240822.1102.005>.
- WU Tao, MIAO Dongxiao, QI Guanjie, et al. Inorganic salt-doped PANI cotton fabrics and their photoelectric and thermal properties were prepared by in-situ polymerization[J/OL]. *New Chemical Materials*, 2024: 1 – 8[2024-11-26]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2357.tq.20240822.1102.005>.
- [14] 王超然.聚苯胺复合材料的制备与吸附性能研究[D].淮南:安徽理工大学, 2024.
- WANG Chaoran. Study on preparation and adsorption properties of polyaniline composites[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2024.
- [15] 周鑫艳,王月.聚苯胺包覆碳点功能化CoMn₂O₄去除废水中U(VI)的性能与机制[J/OL]. *复合材料学报*, 2024: 1–13[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240910.005>.
- ZHOU Xinyan, WANG Yue. Adsorption performance and mechanism of U(VI) removal from wastewater by polyaniline-coated and carbon dot functionalized CoMn₂O₄[J/OL]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024: 1 – 13[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240910.005>.
- [16] 刘富晨,陶玉仑,孙宇,等.聚苯胺@膨胀石墨复合材料的吸附性能研究[J/OL]. *化学试剂*, 2024: 1–6[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0340>.
- LIU Fuchen, TAO Yulun, SUN Yu, et al. Adsorption properties of polyaniline @ expanded graphite composites[J/OL]. *Chemical Reagents*, 2024: 1–6[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0340>.
- [17] 李红玲,郎五可.环境友好防腐材料-聚苯胺纳米复合材料的制备及其研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44(4):874–882.
- LI Hongling, LANG Wuke. Environmentally friendly anticorrosive materials preparation and research progress of polyaniline nanocomposites[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2024, 44(4):874–882.
- [18] 杨小刚,孔明洁,赵家玉,等.硫酸二次掺杂聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料制备及其防腐性能[J/OL]. *复合材料学报*, 2024: 1–13[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240420.001>.
- YANG Xiaogang, KONG Mingjie, ZHAO Jiayu, et al. Preparation and anti-corrosion properties of sulfuric acid secondary doped polyaniline/graphene/carbon nanotube composites[J/OL]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024: 1–13[2024-11-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240420.001>.
- [19] 贾梦圆. Sn/rGO(PANI)复合材料制备及储锂性能研究[D].阜新:辽宁工程技术大学, 2023.
- JIA Mengyuan. Preparation and lithium storage performance of Sn/rGO(PANI) composites[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2023.
- [20] 刘霖鑫.三维微通道石墨烯纸的制备与储能性能研究[D].青岛:青岛大学, 2023.

- LIU Linxin. Preparation and energy storage properties of three dimensional microchannel graphene paper[D]. Qingdao: Qingdao University, 2023.
- [21] 孙岩. 钴硫合金复合材料的制备及电化学储氢性能的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2023.
- SUN Yan. Preparation and electrochemical hydrogen storage performance of cobalt sulfur alloy composites[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2023.
- [22] MATSUURA H, TANIKAWA T, TAKABA H, et al. Direct hydrogen production from alcohol using pulse-electron emission in an unsymmetrical electric field[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 229(1/4): 63–66.
- [23] PANELLA B, KOSSYKH L, DETTLAFF-WEGLIKOWSKA U, et al. Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 151(3): 208–210.
- [24] 李国辉, 黄红霞, 王新颖. 聚苯胺对 AB3 型储氢合金电极的电化学性能影响[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(5): 68–70.
- LI Guohui, Huang Hongxia, Wang Xinying. Influence of polyaniline on electrochemical property of AB3 type hydrogen storage alloy[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(5): 68–70.
- [25] 李国辉, 黄红霞, 王新颖, 等. 聚苯胺对 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 储氢合金电化学性能的影响[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2016, 44(6): 44–48.
- LI GuoHui, HUANG Hongxia, WANG Xinying, et al. Effect of polyaniline on electrochemical properties of the hydrogen storage alloy of $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2016, 44(6): 44–48.
- [26] 王北平, 马金福, 邹忠利, 等. 导电聚苯胺对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ 储氢合金电化学性能的影响[J]. *稀土*, 2018, 39(4): 43–49.
- WANG Beiping, MA Jinfu, ZOU Zhongli, et al. Effects of conductive polyaniline on electrochemical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ hydrogen storage alloy[J]. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(4): 43–49.
- [27] 吕檬夷, 苏秀霞, 郑小鹏. 无机纤维在造纸工业中的应用[J]. *纸和造纸*, 2014, 5(10): 62.
- LYU Mengyi, SU Xiuxia, ZHENG Xiaopeng. Application of inorganic fiber in papermaking industry[J]. *Paper and Paper Making*, 2014, 5(10): 62.
- [28] 张泽武, 陈建定, 吴秋芳, 等. 粉煤灰超细纤维的耐腐蚀性能[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(2): 400–404.
- ZHANG Zewu, CHEN Jianding, WU Qiufang, et al. Anti-corrosion performance of superfine fly ash fiber[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2010, 10(2): 400–404.
- [29] 马讯. 粉煤灰纤维改性及其造纸中纸张抗张强度增强的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- MA Xun. Research on modification of fly ash fibers and enhancement of tensile strength of paper made from fly ash fibers[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [30] 吕檬夷. 粉煤灰/煤矸石纤维的软化及其对纸张性能影响的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- LYU Mengyi. Study on softening of fly ash/coal gangue fiber and its effect on paper properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2017.
- [31] 杜海顺, 司传领, 陈晓倩, 等. 粉煤灰纤维在造纸中的应用及研究进展[J]. *中国造纸*, 2015, 34(8): 57–61.
- DU Haishun, SI Chuanling, CHEN Xiaolian, et al. Research progress of fly ash fiber application in papermaking[J]. *China Pulp and Paper*, 2015, 34(8): 57–61.
- [32] 高晓梅, 吕涛, 刘展晴. 不同酸掺杂对聚苯胺的结构和形貌的影响[J]. *应用化工*, 2012, 41(11): 2 022–2 027.
- GAO Xiaomei, LYU Tao, LIU Zhanqing. Structure and morphology of polyaniline influenced by different acid doped[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(11): 2 022–2 027.
- [33] RYAN B J, HANRAHAN M P, WANG Y. Silicene, siloxene, or silicane? Revealing the structure and optical properties of silicon nanosheets derived from calcium disilicide[J]. *Chemical Materials*, 2020, 32(2): 795–804.
- [34] 付志兵. 聚苯胺制备和改性及其与氢相互作用研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2009.
- FU Zhibing. Research on the preparation and modification of polyaniline and its interaction with hydrogen[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2009.
- [35] 刘菲. 硅基纳米片储氢复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- LIU Fei. Study on preparation and properties of silicon-based nanosheets hydrogen storage composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.