

聚苯胺微/纳米结构及其应用

朱英¹, 万梅香^{2*}, 江雷^{1,2*}

(1. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191;

2. 中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190)

摘要: 导电聚合物微/纳米结构保留了轻质、类金属电导率和可逆化学和电化学特性, 又具有纳米材料的高比表面积、尺寸和量子效应, 它在电子器件、储能器件、传感器件等领域具有广泛的应用前景。其中, 由于聚苯胺的制备方法简单、原料易得和独特的质子酸掺杂和脱掺杂机制, 使聚苯胺微/纳米结构的可控制备及其应用研究已成为当前导电聚合物研究的热点之一。本文结合我们课题组近年来在导电聚苯胺微/纳米结构可控制备、协同效应实现多尺度和多功能化、电学性能的纳米效应及其机理等方面的研究成果, 介绍和评价聚苯胺微/纳米结构的制备方法及其在能量存储、传感和生物等领域的最新研究进展。

关键词: 聚苯胺; 微/纳米结构; 模板; 无模板; 协同效应; 多功能

导电聚合物是一类具有 π - π 共轭键的高分子材料。它的最大特点是通过化学和电化学掺杂, 其电导率可在绝缘体-半导体-金属态($10^{-10} \sim 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)很宽的范围内可逆性转变, 这是目前任何材料所无法比拟的^[1]。导电聚合物微/纳米结构既保留了其轻质、柔性、高电导率和可逆的物理化学性能, 又具有纳米材料的高比表面积、尺寸和量子效应等特点, 在电致发光^[2]、太阳能电池^[3,4]、场效应晶体管^[5]、二次电池^[6,7]、驱动器^[8,9]、传感器^[10-12]、防腐^[13,14]、电磁屏蔽^[15,16]、微波吸收^[17,18]、生物^[19-22]等领域显示出重要的技术应用前景。在众多的导电聚合物中, 导电聚苯胺(PANI)由于其具有结构多样性、独特的质子酸掺杂机制、良好的稳定性以及可逆的氧化还原等特性, 已被公认为是最有规模工业化应用前景的导电聚合物^[23,24]。近年来, 导电聚苯胺微/纳米结构的研究发展迅速, 成为纳米材料领域的研究前沿之一。

聚苯胺主要采用化学和电化学法聚合法制备, 而聚苯胺微/纳米结构的制备需借助模板法^[25-28]、无模板法^[29-31]、界面聚合法^[32,33]、种子法^[34]、稀溶液法^[35]、超声辐射法^[36]、静电纺丝技术^[37,38]等实现。所谓模板法, 就是以具有某些特殊形貌的材料作为反应器或聚合的模板, 制备具有相对应形貌的目标材料的方法。模板法的特点是尺寸可控性好、应用范围广、容易实现微/纳米结构的有序化。但是, 由于模板的使用, 使制备过程变得繁琐复杂, 并且模板的去除, 不仅增加处理步骤, 还会对产物的形貌和结构造成破坏。1998年, 中国科学院万梅香研究小组^[39,40]提出了一种“无模板法”制备导电聚合物微/纳米结构, 并提出“胶束软模板”的自组装机理。该机理是指掺杂剂、单体和掺杂剂/单体盐或超分子所形成的“胶束”(Micelles)在聚合过程中起“软模板”作用, 通过氧化聚合反应自组装形成导电聚苯胺微/纳米结构。特别是, 利用“胶束软模板”的多样性和竞争性与自组装驱动力(氢键、 π - π 相互作用、范德华力和疏水/亲水等)的协同效应, 实现多尺度微/纳米结构的导电聚苯胺的制备^[24]。聚苯胺微/纳米所体现出的尺寸效应和量子效应, 以及与其它纳米材料产生的纳米尺度复合, 使其具有独特的电学、光学、磁学等性能, 因此在二次电池、生物和化学传感、生物医药等领域有着重要的应用前景。本文结合课题组近年来在导电聚苯胺微/纳米结构方面的研究, 详细介绍导电聚苯胺微/纳米结构制备、功能化研究方面在国内外的最新研究结果以及在新材料领域应用的最新研究进展。

收稿: 2011-08-19; 修回: 2011-08-26;

基金项目: 973计划(2007CB936403, 2010CB934701), 国家自然科学基金(20974006), 北京市自然科学基金((20974006), 新世纪优秀人才支持计划(NECT-08-0030), 中央高校基本科研业务费专项资金(YWF-10-01-B16), 教育部博士点基金(201046059)资助;

作者简介: 朱英, 教授、博导, 主要从事导电聚合物功能纳米材料的研究。E-mail: zhuying@buaa.edu.cn;

*通讯联系人; E-mail: w anm x@iccas.ac.cn; jianglei@iccas.ac.cn.

1 聚苯胺微/纳米结构的制备方法

聚苯胺微/纳米结构的制备主要有模板法、无模板法、界面聚合法、种子法、乳液法、静电纺丝等多种方法。不同的制备方法不仅有各自的优点和局限性,而且所得到的导电聚苯胺的微/纳米结构和性能也有所不同。目前,传统模板法、无模板法、界面聚合法等在制备导电聚合物纳米材料方面有了新的突破。

1.1 模板法

模板法是以具有某些特殊形貌的材料作为反应器或聚合的模板,制备具有相对应形貌的目标纳米材料的方法。由于模板法具有尺寸可控、易实现微/纳米结构有序化的优点,受到科学家的普遍关注。目前,多孔阳极氧化铝(AAO)、径迹刻蚀聚碳酸酯、介孔材料、光子晶体、纳米纤维等都被作为硬模板已用于制备导电聚苯胺微/纳米结构。Martin 等^[41]最早采用多孔 AAO 模板成功地制备了导电聚苯胺纳米线和纳米管。Drury 等^[42]在含银离子和苯胺的酸性电解质溶液中,以 AAO 为模板,电化学聚合得到了 Ag/PANI 纳米线。在聚合反应中,因苯胺被氧化聚合,而硝酸银同时被还原,因此银对苯胺的聚合具有催化作用(见图 1a)。采用 AAO 模板,除了制备一维纳米材料外,还可以制备导电聚合物核-壳结构和金属-导电聚合物分段结构的纳米复合材料^[43,44]。如 Whitesides 等^[43]利用 AAO 模板,制备了具有 PANI-Au 核-壳结构的纳米管和 Au-PANI 和 Ni-Au-PANI 分段结构的纳米管。通过调节聚合时间、聚合速度和溶液的 pH 值,可控制 Au 壳和 Au 纳米段的长度(见图 1b、c)。此外, Xu 等^[45]将以 AAO 模板制备的阵列 PANI 纳米管为二级模板,电沉积制备了金属 Co 纳米线填充在 PANI 纳米管中的复合纳米材料。该材料最大的特点是 PANI 的壳可以防止金属纳米线氧化,从而改善了金属在空气中的稳定性。

Wolfbeis 等^[46]以不同尺寸的聚苯乙烯荧光小球为模板,过硫酸铵为氧化剂氧化制备了具有 pH 响应的光学传感特性的聚苯胺荧光小球。Xia 等^[47]以磺化的聚苯乙烯小球为模板,三氯化铁为氧化剂,将 PS 小球用四氢呋喃溶解后,得到尺寸均一的聚苯胺空心小球(见图 1d)。PS 小球上的磺化基团能与苯胺单体产生静电作用,有利于聚苯胺在 PS 小球表面的形成。Jones Jr. 等^[48]以电纺聚 L-丙交酯(PLA)纳米纤维为模板,在盐酸水溶液介质中,进行苯胺原位化学氧化聚合,得到 PANI/PLA 纤维;再经过在惰性气氛中加热除去 PLA 纳米纤维模板,可进一步得到聚苯胺微管(见图 1e)。Li 等^[49]采用原位聚合法制备了 V_2O_5 @PANI 核壳结构的纳米带(见图 1f)。该制备方法是在盐酸溶液中,将纯斜方晶系 V_2O_5 纳米带与苯胺发生聚合反应得到。反应体系的 pH 值对保持 V_2O_5 纳米带结构起重要作用,有利于 V_2O_5 @PANI 核-壳结构的形成。

此外,液晶分子、胶束、乳液等可作为软模板用于制备导电聚合物微/纳米结构。Yan 等^[50]采用丁二酸二异辛酯磺酸钠反相六角形液晶为软模板,电化学聚合物制备了直径约为 50~70nm 长度为几个微米的聚苯胺纳米线。Guo 等^[51]采用双亲性三嵌段共聚物(F27)的分子链为 PANI 纳米纤维和纳米管的诱导剂,制备了由聚苯胺纳米纤维和纳米管构成的类叶子结构的聚苯胺(见图 1g),其聚苯胺纳米结构的自组装行为依赖于表面能与空间效应。Kuila 等^[52]采用超分子自组装的嵌段共聚物作为苯胺聚合的骨架,在透明 ITO 基底上制备了直径为 10nm 的聚苯胺纤维阵列结构。该纳米材料显示出独特的电化学性能,在超级电容器等储能材料领域具有重要的应用价值。Xue 等^[53]以水合十二烷基磺酸钠(SDSn)微晶为模板,通过化学氧化聚合得到了螺旋形的聚吡咯和聚苯胺(见图 1h)。氧化剂过硫酸铵有强烈趋势诱导水合 SDSn 微晶螺旋位错结构的形成,低聚苯胺吸附在微晶位错上形成导电聚合物螺旋结构。Jayakannan 等^[54,55]以两性掺杂酸的分子胶束为模板,通过乳液聚合、界面聚合法可以制备形貌、大小、有序性等可控的聚苯胺纳米结构。Li 等^[56]将聚苯乙烯-乙烯基吡咯烷酮嵌段共聚物(PS-*b*-P2VP)的胶束旋涂(spin coating)在基底上作为模板,采用电化学聚合法得到多孔的聚苯胺纳米纤维阵列膜,其机理是由于 P2VP 在选择性醋酸溶剂中溶胀,导致嵌段共聚物膜多孔的形成,为聚苯胺的取向生长提供了多孔的模板。

此外,由于生物分子(如病毒、DNA 分子等)所具有的独特静电作用和形貌特征,生物分子也被用于模板制备微纳米结构的导电聚合物。此外,生物分子还赋予导电聚合物的生物活性的功能,在生物传感领域显示出独特应用价值。Wang 等^[57]采用烟草花叶病毒(TMV)为模板,在聚苯胺乙烯磺酸(PSS)存在

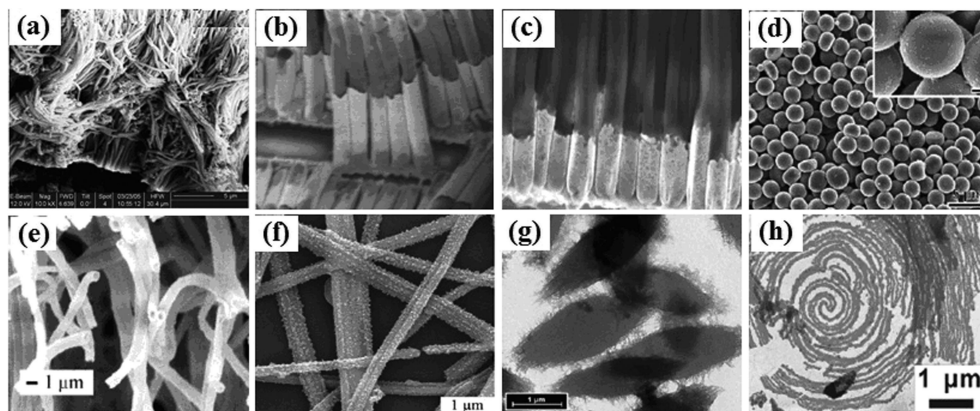


图 1 以模板法制备的导电聚苯胺微/纳米结构

(a) 聚苯胺纳米线^[42]; (b) PANI-Au 核-壳结构^[43]; (c) Au-PANI 分段结构^[43]; (d) 聚苯胺空心球^[47];
(e) 聚苯胺纳米管^[48]; (f) V_2O_5 @PANI 纳米纤维^[49]; (g) 类叶子结构聚苯胺^[51]; (h) 聚苯胺螺旋纳米结构^[53]

Figure 1 PANI micro/nanostructures prepared by a template method

(a) PANI nanowires^[42]; (b) PANI-Au core-shell structures^[43]; (c) Au-PANI segmented structures^[43];
(d) PANI hollow spheres^[47]; (e) PANI nanotubes^[48]; (f) V_2O_5 @PANI nanofibers^[49];
(g) leaf-like PANI nanostructures^[51];
(h) PANI spiral nanostructures^[53]

下,用过硫酸铵作为氧化剂,采用氧化聚合法制备了高长径比、高分散的水溶性聚苯胺纳米线。高负电荷的 PSS,增加了聚苯胺纳米线的水溶性。此外,他们^[58]还采用噬菌体 M13 为模板,同样以 PSS 为掺杂剂,制备了水溶性的 PANI/M13 复合纳米线。该方法主要是利用 M13 表面的氨基与羧基形成衍生物,以改善与苯胺结合的能力,利于生成聚苯胺复合纳米线。Schuster 等^[59]利用酶引发聚合,得到了苯胺低聚物。由于取向的苯胺单体与双螺旋 DNA 分子的碱基通过共价键结合,使该苯胺低聚物保持了 DNA 分子的双螺旋结构。该方法为利用序列可控的 DNA 分子制备电性能可调的纳米材料提供了新的途径。Nickels 等^[60]采用 DNA 分子作为模板,通过原位聚合直接合成了聚苯胺纳米线。我们课题组^[61]在含 DNA 的溶液中,用 $FeCl_3$ 为氧化剂,在不外加任何其它掺杂剂的条件下,制备得到聚苯胺纳米纤维,研究表明 DNA 分子可为掺杂剂和模板。Wang 等^[62]用细菌纤维素为模板,采用化学氧化聚合法得到聚苯胺/纤维素复合膜。细菌纤维素与纤维素具有一样的直链多糖结构,因此在酸性条件下,细菌纤维素主链上的羟基改善了其相容性。由于纤维素的纤维直径约为 10~100nm,具有非常好的机械性能(杨氏模量为 20.8GPa,抗张强度为 357.3MPa),因此极大地改善了聚苯胺复合薄膜的机械性能。

石墨烯是一种以 sp^2 杂化的碳原子组成的六角形蜂巢晶格的平面薄膜,由于其具有独特的热学、电学和机械性能而成为研究热点^[63~65]。最近,石墨烯和氧化石墨烯也被用于导电聚合物微/纳米结构的制备。Saha 等^[66]将苯胺与氧化石墨采用原位氧化聚合法,得到了单晶聚苯胺生长在石墨烯表面的 P-N 结。该 P-N 结呈现高的整流效率。这种超级的电子性能主要源于高结晶性聚苯胺的优化生长以及石墨烯与聚苯胺晶格结构的匹配。Huang 等^[67]在氧化石墨和苯胺单体混合溶液中,采用循环伏安法一步制备了石墨烯和 PANI 复合薄膜。该复合薄膜具有层状结构,并显示出高表面积、高电导率、好相容性、快速的氧化还原特性。

模板法最大优点是尺寸和结构可控,但是模板的去除会破坏产物的微/纳米结构。因此,开发新型的模板法,简化模板的去除过程,将为模板法制备纳米材料带来新的机遇。我们课题组^[68]以八面体 Cu_2O 作为模板、过硫酸铵为氧化剂,通过化学氧化聚合得到了聚苯胺的空心八面体结构,如图 2a、b 所示。研究表明,在苯胺氧化过程中,八面体的 Cu_2O 同时被过硫酸铵氧化为溶于水的 Cu^{2+} ,免除了去除模板的复杂过程。Shi 等^[69]以隐钾锰矿型 $\beta-MnO_2$ 纳米结构作为模板和氧化剂,在酸性条件下氧化聚合得到了聚苯胺空心纳米管。SEM 研究表明,空心聚苯胺纳米管保持了与 $\beta-MnO_2$ 相同的结构,如图 2c、d 所示。其

中, $\beta\text{-MnO}_2$ 在酸性条件下作为苯胺的氧化剂参与反应, 而本身又被还原为 Mn^{2+} 离子进入溶液。此外, Li 等^[70] 也采用多级结构的 MnO_2 为反应性模板, 在酸性条件下氧化聚合苯胺, 得到球形壳和立方壳结构的聚苯胺纳米结构, 如图 2e、f 所示。此外, 我们^[71] 开发了苯胺/掺杂酸盐为模板制备聚苯胺微纳米结构的新方法。我们将苯胺和柠檬酸(CA)溶解在可挥发性的溶剂中, 通过控制溶剂的挥发得到具有大量褶皱的类大脑沟回结构的苯胺/柠檬酸盐。再通过气固相反应氧化得到了具有相似类脑结构的导电聚苯胺, 如图 2g、f 所示。该类脑结构中褶皱的平均直径 140~170nm, 沟回的深度约为 200nm。该种特殊的微/纳米结构由于具有高比表面积, 对外界刺激产生快速的响应, 有望在纳米器件、传感器等领域得到广泛应用。

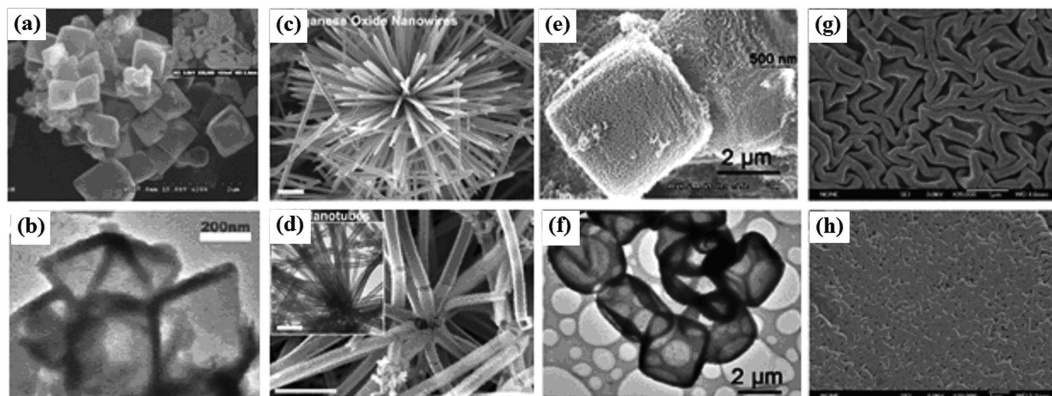


图 2 反应性模板制备的聚苯胺微/纳米结构: (a-b) Cu_2O 的八面体模板和聚苯胺八面体空心结构^[68]; (c-d) 隐钾锰矿型 $\beta\text{-MnO}_2$ 模板和 PANI 纳米管^[69]; (e-f) 聚苯胺空心方壳结构的 SEM 和 TEM 图^[70]; (g-h) 苯胺/柠檬酸盐和聚苯胺沟回结构^[71]

Figure 2 PANI micro/nanostructures prepared by using reactive templates: (a-b) octahedral Cu_2O crystal as a hard-template, and prepared octahedral-structured PANI^[68]; (c-d) Cryptomelane-phase manganese oxide template and PANI nanotubes^[69]; (e-f) SEM and TEM images of PANI cubic shells^[70]; (g-h) brain-like nanostructured aniline/citric acid salt as a template, and obtained brain-like nano-structured PANI^[71].

1.2 无模板自组装

我们课题组^[29, 39] 在无任何外模板的条件下, 采用传统的化学氧化聚合的方法首次制备了 β -萘磺酸($\beta\text{-NSA}$)掺杂的导电聚苯胺纳米管(PANI- $\beta\text{-NSA}$)。与传统的模板方法相比, 该方法具有简单、廉价和自主知识产权的特色。研究表明, PANI- $\beta\text{-NSA}$ 纳米管的直径和室温电导率随着 $\beta\text{-NSA}$ 与苯胺单体摩尔比的降低而降低, 并采用动态光散射技术验证了在制备 PANI- $\beta\text{-NSA}$ 纳米管的反应液中存在胶束, 发现胶束的尺寸随 $\beta\text{-NSA}/\text{Aniline}$ 摩尔比的增加而增加。依此, 我们提出“胶束软模板”的物理模型解释了“无模板法”制备聚苯胺纳米管的自组装机理。此外, 改变掺杂剂结构, 如无机酸^[39] (HCl 、 H_2SO_4 、 HBF_4 、 H_3PO_4)、磺化的超支化聚酰胺-胺聚合物^[72] ($\text{PAMAM4.0}[\text{naphthyl}(\text{SO}_3\text{H})_2]_{24}$)和磺化碳纳米管^[73] ($\text{MWNT-(OSO}_3\text{H)}_n$)等, 均能得到相应的聚苯胺纳米纤维和纳米管, 如图 3a-f 所示。此外, 我们^[40] 在静态的反应条件下, 采用“无模板法”也成功地自组装出手性樟脑磺酸(D-CSA)掺杂的聚苯胺的支化微/纳米管。除纳米管以外, 采用无模板法也成功地得到 $\beta\text{-NSA}$ 和水杨酸(CA)掺杂的聚苯胺空心微球^[74, 75], 典型的无模板法自组装聚苯胺微/纳米结构的 SEM 如图 3g 和 h 所示。这些结果充分证实我们发明的无模板法, 是自组装导电聚苯胺微/纳米结构的简单、廉价、普适、有效的方法。

我们进一步发现, 胶束的形貌和尺寸依赖掺杂剂的结构和聚合条件, 表明“胶束软模板”的可调性将弥补“无模板法”可控性的先天不足。在实验中, 我们^[74, 75] 也发现通过控制聚合反应温度、单体和掺杂酸的摩尔比, 可以实现聚苯胺微球和纳米管之间的转化。另外, 研究^[76, 77] 还发现改变掺杂剂的分子结构或烷基($-\text{CH}_2-$)链长也可调节聚苯胺纳米结构的尺寸。特别地, 我们^[78] 在无任何酸性掺杂剂存在的条件下, 采用兼具氧化和掺杂双重功能的氧化剂自组装系列聚苯胺纳米线, 其直径随氧化剂的氧化/还原电

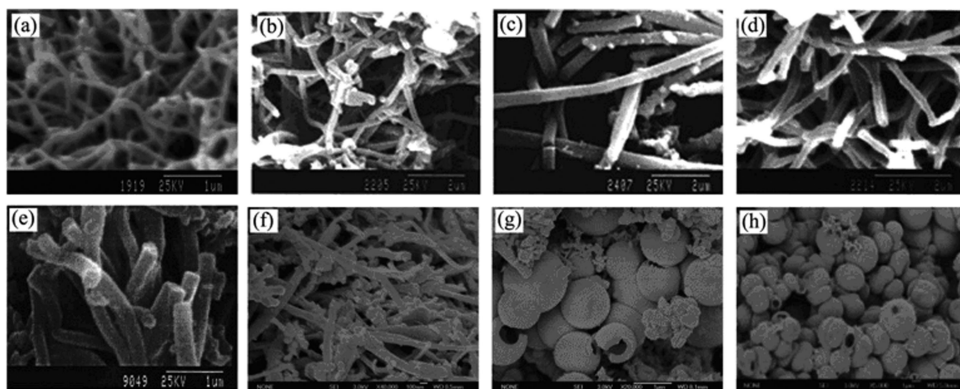


图 3 “无模板法”自组装导电聚苯胺微/纳米结构

(a) β -NSA 掺杂的纳米管^[39]; (b-d) HCl、H₂SO₄、H₃PO₄ 掺杂的纳米管^[30]; (e-f) PAMAM4-[naphthyl(SO₃H)₂]₂₄和 MWNT-(OSO₃H)_n 掺杂的聚苯胺纳米纤维^[72, 73]; (g-h) β -NSA 和 CA 掺杂的聚苯胺空心微球^[74, 75]

Figure 3 PANI micro/nanostructures prepared by a template-free method

(a) PANI- β -NSA nanotubes^[39]; (b-d) PANI-HCl, PANI-H₂SO₄ and PANI-H₃PO₄ nanotubes^[30];
(e-f) PAMAM4-[naphthyl(SO₃H)₂]₂₄-PANI^[72] and MWNT-(OSO₃H)_n-PANI nanotubes^[73];
(g-h) PANI- β -NSA^[74] and PANI-CA hollow microspheres^[75].

位的降低而减小, 呈现尺寸效应, 并总结了直径与氧化剂氧化/还原电位的经验公式, 为尺寸可控的导电聚合物纳米结构的自组装开辟了新途径。该方法省去了酸性掺杂剂, 进一步简化了“无模板法”, 成为目前最廉价、最简单的自组装导电聚苯胺纳米结构的方法。我们也进一步证实了简化模板法自组装导电聚苯胺微/纳米结构的普适性^[79, 80]。

Epstein 等^[81]通过碳化的再生纤维素多孔膜为渗透膜制备聚苯胺, 在渗透膜外侧的水相可得到聚苯胺纳米纤维, 并通过控制多孔膜的孔径可以得到尺寸可控的聚苯胺纳米纤维。Wang 等^[82]以对甲苯磺酸为掺杂剂, 过硫酸铵为氧化剂, 在乙醇和水的复合溶剂体系, 制备了直径约为 5~30 μ m 海胆结构的聚苯胺微球, 其微球表面是由直径为 30nm、长度约为 1 μ m 的聚苯胺纤维构成。研究发现, 复合水体系的中乙醇与水的含量, 直接影响产物的微/纳米结构。Travas-Sejdic 等^[83]以不同的氨基酸为掺杂剂、过硫酸铵为氧化剂, 无模板法制备了聚苯胺纳米管。Li 等^[84]以硫酸铵为氧化剂将苯胺和间-氨基苯磺酸共聚, 形成自掺杂的聚苯胺微/纳米结构(包括微球、阵列的珠链和纳米管), 研究表明苯胺和间-氨基苯磺酸的摩尔比、单体的浓度、单体和氧化剂的摩尔比均影响自掺杂聚苯胺的微/纳米结构。Manohar 等^[85]在高离子强度的 NaCl/HCl/H₂O₂ 体系下, 以 H₂O₂ 为氧化剂, 制备了室温电导率约为 1~5S $\cdot$ cm⁻¹的低聚苯胺和聚苯胺纳米纤维, 并发现低聚苯胺对氧化性气体(NO₂)具有可逆的传感特性。

由于阵列微/纳米结构的高度取向性, 使得阵列微纳米结构材料在微电子、半导体器件、能量存储、传感、光伏电池等领域具有重要的技术应用前景。其中, 阵列微/纳米结构的导电聚苯胺在集成封装器件中所显示出高性能, 而备受关注。通常阵列聚苯胺微/纳米结构的制备主要采用模板法。最近, 无模板自组装阵列结构的制备也取得了一定的进展。如 Liu 等^[86]在高氯酸电解质溶液中, 采用无模板的多步恒电流电化学法, 制备了高度取向的聚苯胺阵列纳米线, 其制备机理和聚苯胺纳米纤维阵列如 4a 图所示。负载了六氰合铁离子的聚苯胺纳米线, 可用于 H₂O₂ 化学传感器。研究表明, 催化还原电流随 H₂O₂ 的注入量的增加而增加。Wu 等^[87]采用无模板法, 以过硫酸钾为氧化剂, 在苯胺的 HCl 溶液中, 先 80 $^{\circ}$ C 高温反应 10min, 然后在 0 $^{\circ}$ C 左右静置聚合和生长 10h, 自组装得到具有高度取向的导电聚苯胺片和纤维结构。Sun 等^[88]在钝化的金基底表面通过湿化学法制备了阵列聚苯胺纳米纤维。该方法是先采用 4-氨基硫酚修饰金基底, 以过硫酸铵为氧化剂、酒石酸为掺杂剂, 无模板自组装形成纤维直径约 100nm、高度约为 600nm 的聚苯胺纳米纤维阵列, 如图 4b 所示。

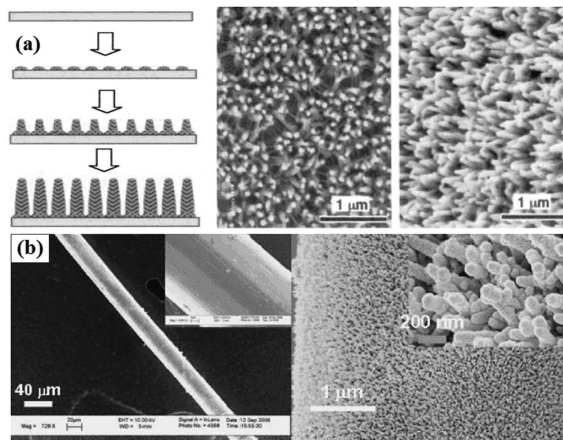


图 4 (a) 无模板制备阵列结构的成核和生长机理、导电聚苯胺纳米线阵列的 SEM 图^[86];

(b) 湿化学法制备的聚苯胺纳米纤维阵列^[88]

Figure 4 (a) Schematics of the nucleation and growth for template-less self-assembly of oriented PANI nanowires, SEM images of oriented PANI^[86]; (b) SEM image of aligned PANI nano-fiber array by a wet chemical process^[88].

1.3 其它方法

除以上常用的模板、无模板自组装法制备导电聚苯胺微/纳米结构外,界面聚合法、种子法、静电纺丝等微加工也是制备聚苯胺微/纳米结构常用的方法。

界面聚合法,是采用两个互不相容的溶剂形成的两相,而聚合反应只发生在两相的界面上,自组装制备纳米结构。由于界面聚合法具有操作容易、反应条件温和、设备简单等特点,引起了人们越来越多的重视。Kaner 等^[32]是最先将界面聚合法用于导电聚苯胺纳米结构的制备。他们将掺杂酸和氧化剂溶于水,苯胺溶于有机相溶剂中(CCl_4 、苯、甲苯或 CS_2),然后在有机溶液和水溶液表面形成互不相容的两相界面,利用有机-水界面制备了聚苯胺纳米纤维。所得的聚苯胺纤维对氨气、氯化氢气体具有高度的传感特性。此外,他们^[33]还详细研究了界面聚合法制备聚苯胺纳米纤维的聚合机理和普适性,研究发现掺杂酸(有机酸和无机酸)和有机溶剂种类影响聚苯胺纤维的尺寸和形貌。Mataui 等^[89]首次采用界面法制备了单晶聚苯胺纳米针,该纳米针具有 $63\text{nm} \times 12\text{nm}$ 的米粒结构。与其它界面聚合法不同的是,该界面聚合法的特点是由于降低了单体和氧化剂溶液的浓度,而延长界面结晶的时间,从而为形成单晶提供了条件。通过隧道扫描显微镜对聚苯胺纳米针的电学性能研究,表明这些单晶聚苯胺纳米针具有毫秒级快速响应的电导开关特性。Gong 等^[90]采用界面控制法制备了 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 掺杂的阵列聚苯胺带,其中掺杂剂 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 提供了与水分子间强相互作用,界面上有序的水分子层对聚苯胺有序结构的形成起着重要的作用。Arbin 等^[91]利用水-甲苯界面聚合法,一步合成了透明导电的碳纳米管/聚苯胺复合自支撑膜(CNT/PANI)。该方法是将碳纳米管和苯胺分散的甲苯体系,然后加入含过硫酸铵的 H_2SO_4 水溶液。在磁搅拌的条件下,保持在两相的界面上进行反应,得到透明的支撑薄膜。薄膜的颜色和透明度随苯胺含量的变化而改变。具体制备过程示意图和自支撑薄膜的 SEM 和 TEM 如图 5 所示。Metson 等^[92]采用降低溶液 pH 值的方法,在盐酸溶液中通过苯胺氧化聚合在空气/液体界面制备了自支撑的聚苯胺薄膜。该薄膜的形成主要基于在空气/液体界面取向分布的水分子和苯胺分子与氢键形成的协同作用。研究发现,产物的结构与掺杂酸的性质无关,而与溶液的 pH 值有关。

静电纺丝法(Electro-spinning technology)是通过在聚合物溶液或熔体中施加高压静电场下的喷射制备聚合物纤维的技术,其纤维的直径在 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ 之间。近年来,静电纺丝技术被用于导电聚苯胺纳米纤维的制备。由于聚苯胺的溶解度较小,采用单独的静电纺丝法很难直接制备本征的导电聚苯胺纳米结构。但是,静电纺丝法是制备聚苯胺复合纳米结构的有效方法。如 MacDiarmid 等^[37]以聚苯胺和聚氧乙烯(PEO)的混合溶液,采用静电纺丝的技术制备 PANI/PEO 纳米纤维。我们课题组^[38]将聚苯乙烯与聚苯胺溶解在氯仿制成混合溶液,通过静电纺丝技术制备了具有类荷叶结构的超疏水的导电聚苯胺纳米结

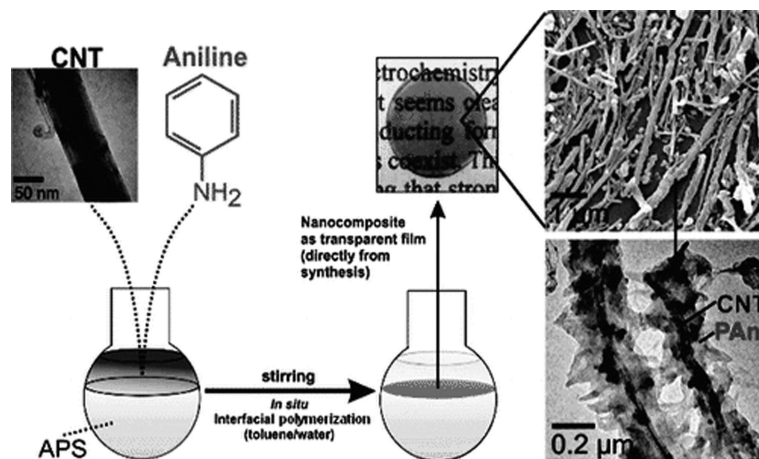


图 5 界面聚合法制备聚苯胺/碳纳米管透明自支撑膜的制备过程, 以及纤维膜的 SEM 和 TEM 图^[91]

Figure 5 Schematics of synthesis and deposition, and SEM and TEM images of CNT/PANI free-standing film prepared by an interface polymerization method^[91].

构薄膜。该薄膜显示出对酸、碱等腐蚀性溶液的超疏水特性。在耐腐蚀的自清洁涂层、抗静电涂层等具有重要的技术应用价值。这里值得一提的是 Cárdenas 等^[93]以丙酮为凝固浴收集和本征态聚苯胺溶液为纺丝液, 采用静电纺丝技术制备了纯的导电聚苯胺纤维。

超声辅助法是在非均相的固/液界面, 利用高能超声制备微/纳米结构的方法。Malta 等^[36]在结晶 V_2O_5 和苯胺存在下, 一步超声合成了 V_2O_5 /PANI 纳米线, 其纤维直径约 30nm、长度约为 5~10 μ m, 复合纳米线的电导率为 $0.8 S \cdot cm^{-1}$ 。该反应特点是苯胺单体插入无机基质与其氧化聚合同时进行。

种子法就是利用有机、无机或生物纳米纤维为种子, 用于聚苯胺微/纳米结构的制备。Manohar 等^[34]分别以直径为 50nm 的聚苯胺纳米纤维、直径约为 20nm 的单壁碳纳米管、直径为 12nm 的六肽纳米纤维、直径约为 15nm 的 V_2O_5 纳米纤维为种子, 获得了直径约为 20~60nm 的聚苯胺纳米纤维。研究发现, 种子法制备的聚苯胺纳米纤维在导电性和电化学活性方面与传统方法制备的聚苯胺粉末没有大的差别, 但是电容值却有显著的不同。如种子法制备的纳米纤维的比电容为 $133 F \cdot g^{-1}$, 而非种子法制备的纳米纤维聚苯胺仅为 $33 F \cdot g^{-1}$ 。

稀溶液法也被用于制备导电聚苯胺微/纳米结构。这种方法的特点是不需要任何外加模板, 只需要苯胺单体在稀溶液下进行聚合。例如, Epstein 等^[33]采用稀溶液法制备了直径在 20~250nm 范围的聚苯胺的纳米线。Guo 等^[94]在稀十二烷基磺酸钠溶液中, 氧化聚合苯胺得到长方形的聚苯胺亚微米管, 其结构的大小和均匀性依赖苯胺浓度、氧化剂和苯胺的摩尔比。

2 聚苯胺微/纳米结构的多功能化

聚苯胺微/纳米结构的多功能化, 是实现其技术应用的关键。基于“胶束软模板”的多样性、竞争性和可调性, 巧妙协同分子间的相互作用力(氢键、 π - π 键、超疏水等)、模板法的可控性和无机纳米粒子的优异功能, 可构建全新的组装技术, 有望实现聚苯胺纳米结构的多尺度和多功能化。特别是具有光、电、磁和生物活性等多种功能的聚苯胺微/纳米结构的研究, 逐渐成为材料领域的又一研究热点。

2.1 电-磁功能的聚苯胺微/纳米结构

由于电-磁功能化的微/纳米结构的导电聚合物在电磁屏蔽、微波吸收、电池、传感器等领域的广泛应用。因此对具有导电、磁性的复合纳米材料的设计和可控制备引起了人们的极大兴趣。我们课题组^[95~97]在电-磁功能的聚苯胺微/纳米结构的制备、结构-性能及其机理等方面开展了大量的研究。例如, 以 H_3PO_4 为掺杂剂^[95], 通过无模板法制备了含 Fe_3O_4 或 $\gamma-Fe_2O_3$ 的电-磁功能的聚苯胺纳米管(PANI- Fe_3O_4 和 PANI- $\gamma-Fe_2O_3$), 如图 6a-c 所示为得到的 PANI- $\gamma-Fe_2O_3$ 磁性聚苯胺纳米纤维 TEM 图的和磁

滞回线;发现电-磁功能的导电聚苯胺纳米管的电-磁性能依赖复合物中的磁纳米粒子含量,即磁性能随磁含量的增加而线性增加,电学性能却随磁性纳米粒子含量的增加而降低。特别以三氯化铁为氧化剂^[96],采用一步法成功实现了电-磁功能的聚苯胺纳米纤维的制备。该方法首先将苯胺单体溶解在氨水溶液中,然后滴加三氯化铁和二氯化铁的混合溶液。在碱性溶液中产生磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的同时,苯胺在三氯化铁氧化剂条件下逐渐被氧化,同时释放出 H^+ ,使碱性溶液的 pH 值逐渐下降,得到具有导电和磁性的聚苯胺纳米纤维。我们^[97]还利用“胶束软模板”与球形羟基铁氧体的“协同效应”成功自组装具有“核-壳”结构和电-磁双功能的聚苯胺微/纳米结构。发现复合微/纳米结构的磁性能随磁含量的增加而增加,与主链结构无关,但电导率-羟基铁的含量,出现极大值,结果如图 6d-f 所示。这一性质不同于常规的电-磁复合物电导率随磁含量的增加而减小的规律。这是因为羟基铁氧体微球表面上的导电聚合物纳米结构大大地降低了磁微球之间的接触电阻所致。

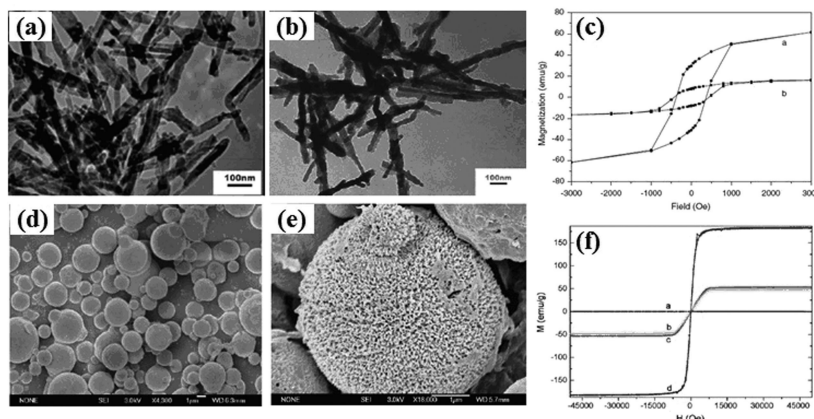


图 6 (a-c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、PANI- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 聚苯胺纳米纤维 TEM 图的和磁滞回线^[95];

(d-f) 球形羟基铁氧体和聚苯胺-羟基铁氧体 SEM 图和磁滞回线^[97]

Figure 6 (a-c) TEM image and the magnetic hysteresis loop of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PANI- $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composites^[95];

(d-f) SEM image and the magnetic hysteresis loop of hydroxyl iron $\text{Fe}(\text{OH})_3$, PANI- $\beta\text{-NSA}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ composites^[97].

Xu 等^[45]以多孔氧化铝为模板法,制备了钴纳米线填充的导电聚苯胺纳米管。研究表明,该纳米复合材料的矫顽力(H_c)和剩磁比(M_r/M_s)与外加磁场方向与纳米管膜的夹角有关。当外加磁场平行于该阵列纳米管膜时,剩余磁化强度最大;而当外加磁场垂直于该膜时,矫顽力最大。Chen 等^[98]首先在纯化的碳纳米管表面通过 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的共沉淀制备 Fe_3O_4 纳米粒子-碳纳米管。透射电镜研究发现大量的 Fe_3O_4 纳米粒子负载在碳纳米管表面。然后通过苯胺的原位聚合制备了聚苯胺包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子-碳纳米管复合材料。该复合材料表现出超顺磁性。重要的是,该复合材料的表面的聚苯胺通过电化学掺杂固定生物分子,可以用于生物传感器。Sugha 等^[99]在聚羟基铁阳离子插层粘土存在下,进行苯胺原位乳液聚合得到了无机-有机杂化的聚苯胺-聚羟基铁-粘土三元体系复合材料(PPIC)。结构研究发现,形成的聚苯胺-羟基铁微/纳米球形颗粒嵌入在纳米粘土层中。该 PPIC 复合材料具有优异的导电性、响应的磁性、热稳定性,并可溶解于大部分的有机溶剂,有望在电磁屏蔽、化学传感器等领域具有重要的技术应用前景。

2.2 电-疏水功能的聚苯胺微/纳米结构

浸润性(wettability)是固体表面的一个重要特征,它是由其表面的化学组成和微观几何结构共同决定的。超疏水(与水的接触角大于 150°)和超亲水(与水的接触角小于 5°)的表面在减阻、防污、防雾、自清洁、微流体器、可控的药物传输、生物分离等具有广泛的应用前景,尤其外场(如紫外光照射、电场、磁场、热等)调控固体表面的浸润性引起科学家的关注。超疏水或超亲水功能的导电聚合物纳米结构成为功能纳米材料研究的新课题。

我们课题组^[100]采用“胶束软模板”与氢键相互作用的“协同效应”,以全氟辛磺酸(PFOSA)为掺杂剂、三氯化铁为氧化剂,无模板自组装类红毛丹的聚苯胺空心微球。该球具有外表粗糙、内壁光滑的空心

球结构。球的平均直径约为 840nm, 球的表面有许多纤维, 纤维的平均直径约为 20nm, 纤维的长度约为 120nm, 类似于红毛丹结构。该类红毛丹 PANI 空心微球的静态接触角为 162.6° , 导电率为 $9.6 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表现出超疏水特性和导电性。深入的研究发现红毛丹聚苯胺空心微球的形成是由两个自组装过程的协同效果: 一个是全氟辛磺酸胶束为球形聚苯胺的形成提供软模板; 另一个是苯胺/全氟辛磺酸形成的盐为纤维的胶束软模板(见图 7a、b)。此外, 我们^[101, 102]采用全氟癸二酸(PFSEA)作为掺杂剂, 过硫酸铵为氧化剂, 通过控制苯胺单体的浓度、苯胺和掺杂酸的摩尔比, 也得到了空心方盒结构和空心蒲公英结构, 如图 7c-f 所示。研究表明, 氢键、疏水力与胶束软模板的协同作用, 是三维聚苯胺微/纳米结构形成的主要因素。三维的聚苯胺空心方盒子结构和三维空心蒲公英结构与水的接触角分别为 152.3° 和 151.7° , 表现出超疏水特性, 可连续浮在水面几个星期, 表现出稳定的超疏水性能。

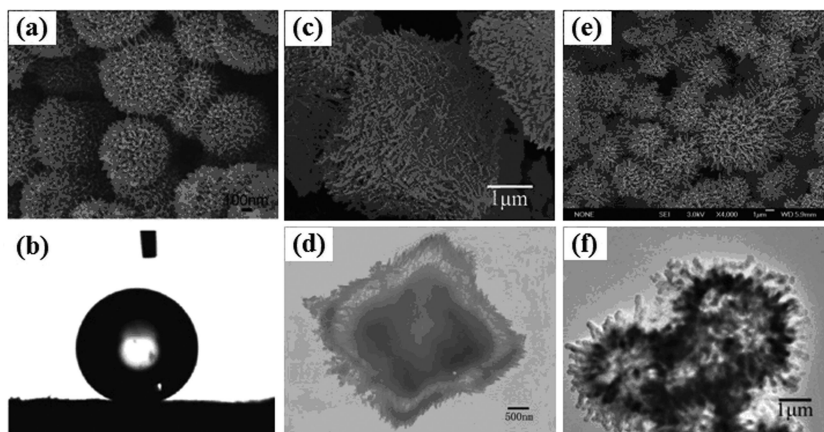


图 7 超疏水导电聚苯胺微纳米结构

(a-b) PFOSA 掺杂的聚苯胺空心红毛丹结构与水与其接触角图^[100]; (c-d) PFSEA 掺杂的聚苯胺空心方盒结构 SEM 和 TEM^[101]; (e-f) PESEA 掺杂的聚苯胺蒲公英结构的 SEM 和 TEM 图^[102]

Figure 7 Superhydrophobic PANI micro/nanostructures

(a-b) Rambutan-like PANI-PFOSA hollow spheres, and shape of a water droplet on the surface of PANI hollow spheres^[100]; (c-d) SEM and TEM images of box-like PANI micro/nanostructures^[101]; (e-f) SEM and TEM images of dandelion-like PANI micro/nanostructures^[102].

Epstein 等^[103]采用稀溶液聚合法, 在导电基底(ITO、硅片、镀金玻璃)和非导电基底上通过化学氧化聚合物制备了聚苯胺纳米纤维阵列。纤维顶端的直径在 10~40nm, 长度在 70~360nm 之间。聚苯胺纳米纤维阵列显示出超亲水特性, 其纳米纤维可用于 DNA 分子的固定。当聚苯胺纳米纤维用 CF_4 或 CHF_3 等离子处理后, 却显出与水的接触角大于 175° 的超疏水特性。Zhang 等^[104]制备了具有导电性和超疏水特性的类荷叶结构的聚苯胺薄膜。该方法是首先在 Ti/Si 基底上制备了阳极氧化铝(AAO), 并以该 AAO 为模板, 通过电化学制备聚苯胺纳米线, 然后脱除 AAO 模板, 在 Ti/Si 基底上得到纳米线顶端团聚的类荷叶结构。该类荷叶结构的表面显示出导电性和超疏水特性, 特别是对酸性和碱性溶液中也显示出超疏水特性。

2.3 光-电功能的聚苯胺纳米结构

在功能化导电高聚物方面, 具有光-电功能的导电高聚物成为了当前的研究热点之一。我们课题组^[105]以手性的 S、R-焦谷氨酸(PCA)为掺杂剂, 通过无模板成功地自组装了电-光活性的聚苯胺纳米管。该纳米管内径约为 50~130nm、外径约为 80~220nm, 聚苯胺纳米管的室温电导率约为 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。圆二色谱(CD)显示 S、R-焦谷氨酸(PCA)为掺杂剂的聚苯胺具有正负科顿(Cotton)效应, 表明纳米结构中聚苯胺主链是螺旋结构。我们^[106]采用手性樟脑磺酸(D-CSA 或 L-CSA)为掺杂剂、过硫酸铵为氧化剂, 无模板自组装形成了具有手性特性的导电聚苯胺纳米管, 表明“胶束软模板”与手性掺杂的诱导协同效应是自组装手性聚苯胺纳米结构的有效方法。特别是, Wei 等^[107]以手性樟脑磺酸(D-CSA 或 L-CSA)为掺杂剂, 自组装了具有单一手性螺旋结构的聚苯胺纳米纤维, 研究发现樟脑磺酸的分子手

性决定了聚苯胺手性螺旋构象和纳米纤维的手性螺旋方向,进一步表明手性掺杂剂的诱导可实现手性从聚合物的构象传递和放大到纳米结构,为可控的手性纳米结构的自组装开辟了新途径,如图 8 所示。此外,Wei 等^[108]在螺旋聚苯胺纳米纤维的制备基础上,在手性樟脑磺酸掺杂剂的条件下,通过苯胺与其衍生物的共聚改变了聚苯胺纳米纤维的手性螺旋方向。基于理论计算和实验结果表明间位甲基的位阻效应可导致苯胺与其衍生物的共聚物的构象相对于聚苯胺发生反转,并将聚合物手性构象的反转传递到纳米结构中,导致纳米结构的螺旋方向发生反转。Song 等^[109]在少量碳纳米纤维存在下,以手性樟脑磺酸为掺杂剂,通过溶液法制备了有立体选择性的手性碳纳米纤维/聚苯胺复合纳米纤维。Kuramoto 等^[110]以手性聚合物软骨素磺酸(CHS)为掺杂剂,制备了螺旋的超分子聚苯胺及其衍生物复合材料。研究表明,PANI-CHS 的手性主要是 CHS 诱导而产生。将 PANI-CHS 脱掺杂后,再用 D-CSA 和 L-CSA 分别进行二次掺杂。但二者的 CD 谱没有发现明显的差别,表明 CHS 与 PANI 分子间的配位作用稳定了分子手性,并抵御了外消旋作用。

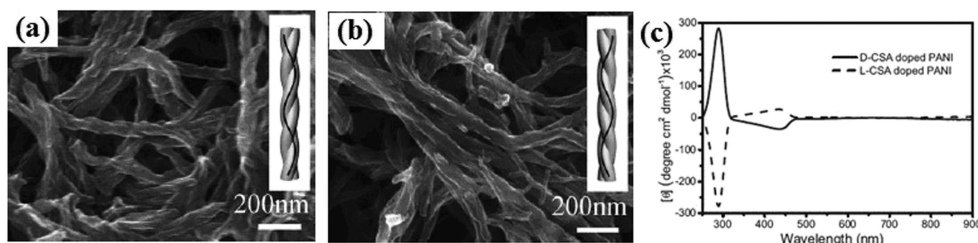


图 8 掺杂剂为 D-CSA 和 L-CSA 的单一手性螺旋结构的聚苯胺纳米纤维的 SEM 和 CD 谱图^[107]
Figure 8 SEM images of helical PANI nanofibers obtained using (a) D-CSA as a dopant and (b) L-CSA as a dopant; (c) the corresponding CD spectra of the helical PANI nanofibers^[107].

3 聚苯胺微/纳米结构的纳米效应和应用研究

纳米材料的新奇现象和优异的功能源自纳米材料的高比表面、尺寸和量子效应。这些效应被统称为“纳米效应”。因此挖掘导电聚合物纳米结构的“纳米效应”,并实现其在技术上的应用成为纳米材料领域的研究热点。导电聚苯胺纳米结构的“纳米效应”及其在超级电容器、传感器、浸润性开关、生物细胞检测、生物燃料电池、致动器等技术领域已有显著的进展。

3.1 聚苯胺纳米结构电学性能的纳米效应

我们采用四探针方法系统研究了“无模板法”自组装导电聚苯胺微米/纳米结构的室温电导率及其电导率-温度依赖性,发现室温电导率在 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内,依赖于主链结构、掺杂剂性质、聚合方法和合成条件,尤其电导率依赖掺杂剂的浓度和掺杂剂与单体摩尔比^[29, 30, 72];电子传导特性呈现半导体特性,并服从 Mott 的变程跳跃(VRH)模型^[30, 31],结果如图 9a 和 b 所示。聚苯胺纳米结构的半导体特性来自纳米管或纳米纤维间的接触电阻,表明传统的压片电导率的测量方法掩盖了纳米结构的本征电学和电子传导性能。为此,我们首次^[111]提出测量单根导电聚合物纳米结构的本征电学性能的设计,并与中国科学院物理所的陈兆甲教授合作,采用聚焦离子束沉积的微电极四探针法测量了单根聚苯胺纳米管的电学性能,发现单根纳米管的电导率要比其压片电导率高 1~2 个数量级;电导率随纳米结构尺寸的减少而增加,呈现电导率的尺寸效应;但电导率-温度依赖性仍然呈现半导体特性,并服从 VRH 模型(见图 9c 和 d)。单根纳米结构的电学性能的研究结果为深入研究导电聚合物纳米结构的本征电学性及其导电机理和“纳米效应”奠定了基础。

3.2 微/纳米导电聚苯胺超级电容器

导电聚苯胺作为一种超级电容器电极材料,具有质轻、价格低廉、电导率高以及可以通过多种方式合成的优点。但是导电聚苯胺膜的电容容量不仅较理论预测值有较大的差距,而且充放电过程中的不稳定性限制了其技术应用。有序纳米结构阵列的高比表面积和优化的离子扩散通道的特性,可开发高性能的超级电容器等电化学储能器件。Zhang 等^[112]在海藻酸钠存在下,用过硫酸铵为氧化剂,通过化学氧化聚合

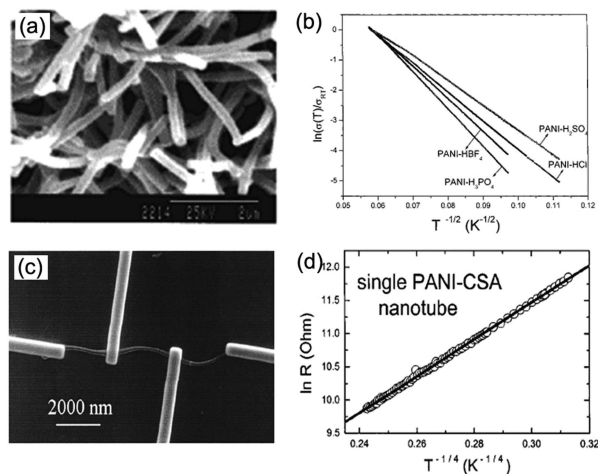


图 9 (a) H₃PO₄ 掺杂的 PANI-聚苯胺纳米管的 SEM 图; (b) 不同无机酸掺杂的导电聚苯胺微/纳米结构电导率与温度的关系^[30]; (c) 单根导电 PANI-CSA 的纳米管的电极的 SEM 图; (d) 单根的 PANI-CSA 纳米管的电导率与温度的关系。^[111]

Figure 9 (a) SEM image of PANI-H₃PO₄ nanotubes synthesized by a template-free method; (b) temperature dependence of conductivity for PANI nanotubes doped with different inorganic acids^[30]; (c) SEM image of a single PANI-CSA nanotube attached on Pt microelectrodes; (d) temperature dependence of resistance for a single PANI-CSA nanotube^[111].

制备了多孔的聚苯胺/海藻酸钠纳米纤维(直径约为 50 ~ 100nm)。电化学性能测试显示该纤维具有优异的比电容(2093F·g⁻¹)以及长的循环使用寿命。这些优异的电化学性能主要来自于海藻酸钠分子与聚苯胺链的分子间相互作用,增大了电极与电解液的接触,缩短了电子传输和电解液离子的路径。Yushin 等^[113] 制备了爆轰纳米金刚石和洋葱状碳嵌入式聚苯胺复合纳米材料。该复合材料在 1M H₂SO₄ 的电解质的两电极法的研究结果发现在循环 10000 次后的比电容增加到 640F·g⁻¹。Wei 等^[114] 发展了一种简便、高有序导电聚合物的纳米线的制备方法,采用无模板电化学方法制备了直径大约 50nm 的聚苯胺的纳米线阵列。该聚苯胺纳米线阵列具有优异的离子扩散性能导致其比电容值接近理论极限的比电容值(950F·g⁻¹),结果如图 9a-c 所示。另外,这种纳米结构阵列通过化学或电化学聚合方法可在不同基底上制备,为高性能电极材料的设计提供了巨大的空间。Maier 等^[115] 在多级块体的多孔碳(HPCM)上,用恒电位的聚合方法制备聚苯胺电极。在 HPCM 上的聚苯胺活性物质的活性具有极高的稳定性,其主要归因于 HPCM 骨架。在功率密度为 0.47kW·kg⁻¹ 和能量密度为 300W·h·kg⁻¹ 下,该电极的比电容值高达 2200F·g⁻¹。Shi 等^[116] 将聚苯胺纳米纤维与石墨烯混合、真空过滤制备了石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合膜。该电极具有稳定的机械性能和高的柔韧性。如含 44% 石墨烯的复合膜导电性比纯聚苯胺纳米纤维高 10 倍。基于该薄膜的超级电容器在 0.3A·g⁻¹ 的放电率时,其比电容达到 210F·g⁻¹,结果如图 9d-f 所示。

3.3 微/纳米聚苯胺的传感器

由于导电聚合物是一类被广泛研究的传感器材料。当与被检测物反应时,导电聚合物的离域共轭键的化学结构会发生变化,导致导电聚合物的电导率发生变化。大量的研究表明,导电聚苯胺纳米材料可用于化学和生物传感。

Star 等^[117] 采用化学原位聚合法,在 1-苊基磺酸修饰的单壁碳纳米管(SWNTs)表面进行苯胺的原位组装,制备了壳层厚度可控的 SWNT/PANI 核-壳结构的复合纳米纤维。由于 SWNT 与聚苯胺的巧妙结合使 SWNT 核与聚苯胺壳之间产生了独特的电子相互作用,而这一化学行为使其在气体探测产生正协同效应。SWNT/PANI 复合纤维对氨气、硫化氢、乙酸以及胂等具有快速的响应特性,可最为上述气体的传感器。Chowdhury 等^[118] 以樟脑磺酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,自组装制备了聚苯胺纳米线。

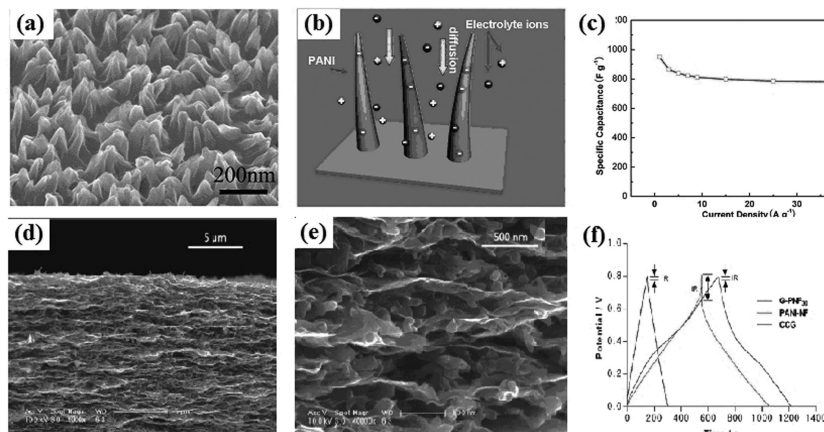


图 10 (a-c) PANI 阵列纳米纤维 SEM 图、在 PANI 阵列纳米线中离子扩散示意图、不同电流密度下的比电容曲线^[114]; (d-f) 石墨烯/聚苯胺纳米材料的电镜图和相关超级电容器的恒电流充放电曲线图^[116]

Figure 10 (a-c) SEM image of PANI nanowires arrays schematic of the optimized ion diffusion path in nanowires arrays and specific capacitance in different current densities^[114]; (d-f) SEM images of graphene/polyaniline nanofibers, and galvanstatic charge/discharge curves of the super-capacitors^[116].

将聚苯胺纳米线与 Ni 纳米颗粒混合 1h, 得到含 Ni 的聚苯胺复合纳米线。在香烟烟气的条件下, 该复合纳米线的交流阻抗值减小四倍, 表明可用于香烟烟气的探测。进一步的交流阻抗研究表明, CO₂ 对阻抗的影响可以忽略, 而 CO 减小了一半阻抗, 表明香烟烟气中的 CO 是阻抗响应的因数之一。此外, 香烟烟气中的芳香族化合物和尼古丁与复合纤维中的 Ni 形成了结合点, 导致可移动载流子的增加, 而减小了交流阻抗。Al-Mashat 等^[119] 在石墨烯的溶液中, 以过硫酸铵为氧化剂, 制备了石墨烯/聚苯胺复合纳米纤维。该复合材料与纯的石墨烯和聚苯胺相比, 对 H₂ 具有优异的传感性能。Niu 等^[120] 以氧化石墨烯 (GO) 为模板, 通过苯胺的氧化聚合制备了聚苯胺微米片, 循环伏安法和积分脉冲伏安法测试显示 GO/PANI 具有电活性, 可被作为电催化剂用于抗坏血酸、多巴胺和尿酸的同时测定。Zhang 等^[121] 采用水热合成制备了天冬氨酸掺杂的聚苯胺四角星形结构, 研究发现氨基酸的溶度对产物的形貌极为敏感。该特殊结构的聚苯胺对多巴胺的传感显示出极高的电化学活性。

3.4 聚苯胺纳米结构的浸润性开关

目前聚苯胺的传感器原理是基于质子酸掺杂和碱脱掺杂导致电学性能发生绝缘体-导体的可逆变化。我们^[122, 123] 根据低表面能材料和微/纳米结构共存, 是超疏水表面的两个要素的原理, 并利用电-疏水功能的聚苯胺纳米结构的掺杂/脱掺杂过程伴随超疏水/超亲水的可逆变化, 提出基于掺杂/脱掺杂诱导浸润性变化构筑浸润性开关的新思路。例如, 我们^[123] 利用聚苯胺对 pH 敏感和可逆的氧化/还原特性, 采用电纺技术制备了聚苯胺/聚丙烯腈同轴纳米纤维的酸/碱和氧化/还原双向响应的浸润性开关。它呈现 pH 值响应的超疏水/超亲水的可逆转化, 并对不同 pH 值显示不同的浸润特性(在酸性溶液中为疏水、在纯水中为超疏水性、在强碱条件为超亲水)。该同轴纳米纤维在过硫酸铵氧化剂和亚硫酸钠还原剂中的浸润性也发生可逆转化。此外, 我们^[123] 基于聚酯纤维织物的微/纳米结构和柔软性的特点, 以聚酯纤维织物为基底, 全氟辛磺酸为掺杂剂, 采用苯胺原位聚合得到超疏水的导电织物。在氨气气氛中, 当聚苯胺发生掺杂/脱掺杂的可逆变化时, 织物伴随超疏水/超亲水的可逆转化, 呈现快速的浸润性的变化, 如图 12a-c 所示。导电-超疏水织物的柔软性和微/纳米结构的高比表面积, 有望开发灵敏、高效的氨气传感器。

Berggren 等^[124] 报道了由固体电解质与电化学活性的导电聚苯胺相结合构成的电浸润开关。主要利用导电聚苯胺在电化学氧化还原作用下形成不同的氧化态和还原态, 实现导电聚合物表面浸润性的控制。在平滑的玻璃表面上制备的十二烷基苯磺酸掺杂的 PANI 的呈现双稳态的电浸润开关。绿色掺杂态 PANI 膜的接触角为 $28 \pm 2^\circ$, 被氧化后其接触角增加到 $37 \pm 2^\circ$, 而被还原后其接触角减少为 $9 \pm 2^\circ$ 。

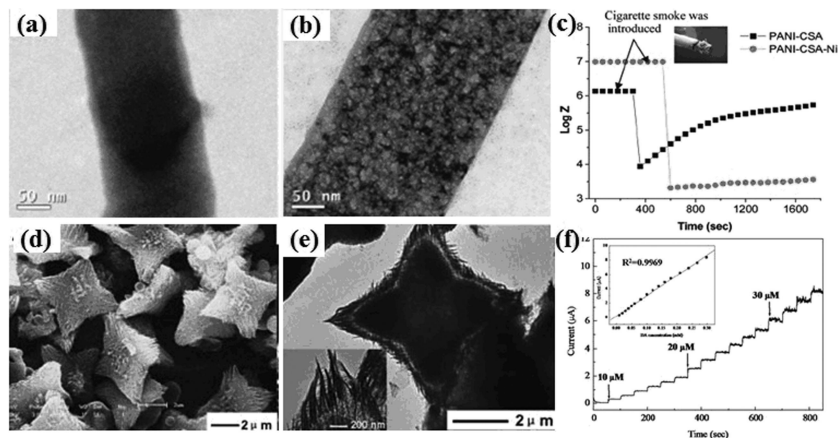


图 11 (a-c)聚苯胺纳米线和含 Ni 的聚苯胺纳米线的 SEM 图、在烟气中 PANI-Ni 纳米线的阻抗的对数值随时间的变化关系图^[118]; (d-f) 四角星形聚苯胺(TS-PANI)纳米结构的 SEM 和 TEM 图、在连续施加多巴胺情况下 TS-PANI 改性碳电极的电流变化曲线^[121]

Figure 11 (a-c) SEM images of PANI nanowires and PANI-Ni nanowires, log impedance versus time plot of the PANI-Ni nanowires; (d-f) SEM and TEM images of tetragonal star-like PANI (TS-PANI) microstructures, amperometric current responses of TS-PANI modified carbon electrode for successive addition of dopamine^[121].

Yan 等^[125]在含苯胺和全氟辛磺酸(PFOSA)的丙烯腈-水电解质溶液中,电化学聚合了超疏水的导电聚苯胺薄膜。该薄膜是聚苯胺螺旋的亚微米纤维构成。他们认为由于 PFOSA 长链之间强的疏水和亲油作用的驱动自组装形成超分子手性,其中电解质中少量的水,对聚苯胺螺旋结构形成具有关键作用。重要的是,在全氟辛基磺酸四乙基铵的电解质溶液中,该超疏水聚苯胺薄膜在电化学氧化和还原下,可以实现超疏水与超亲水的可逆转化,如图 12e-f 所示。

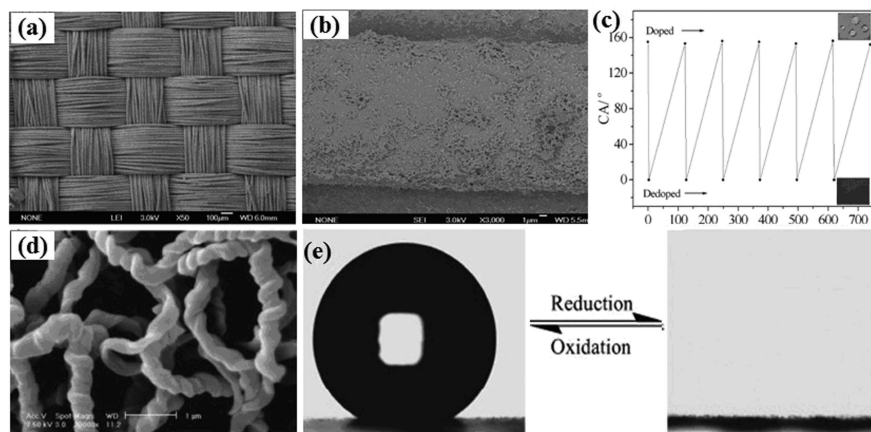


图 12 (a-c)聚苯胺包覆的聚酯纤维导电织物的 SEM 图,酸碱响应的浸润性转化曲线^[123]; (e-f) 螺旋结构导电聚苯胺 SEM 图,电化学氧化还原的浸润性变化图^[125]

Figure 12 (a-c) SEM images of PANI-coated fabric, pH-responsive wettability conversion^[123]; (e-f) SEM image of the helical PANI fibers, electrical potential induced wettability conversion^[125].

3.5 聚苯胺纳米结构用于生物细胞检测

基于导电聚苯胺质子酸掺杂和碱脱掺杂、以及可逆氧化还原反应导致电学、表面电荷等性能的可逆变化,在 B 型肝炎表面抗原(HBsAg)的电化学阻抗免疫测定、细胞消融剂等生物医药方面也显示出极大的应用前景。如 Zhu 等^[126]采用电化学聚合物制备了离子液体(IL)掺杂的三维多孔反蛋白石结构的聚苯胺薄膜,然后将金纳米粒子通过静电吸附到聚苯胺薄膜的表面上(AuNP/IL-PANI)。由于金纳米粒子优异的化学稳定性、导电性和生物相容性可用于生物分子的固定。该复合薄膜可用于 HBsAg 的电化学

交流阻抗谱免疫传感器。研究表明,电子转移阻抗的增加与 HBsAg 浓度的对数成正比。Haam 等^[127] 在盐酸溶液中,以过硫酸铵为氧化剂制备了掺杂态聚苯胺(ES)纳米颗粒,然后用氢氧化钠水溶液将掺杂态聚苯胺脱掺杂得到本征态聚苯胺(EB)。采用微乳液法,用聚乙烯醇硬脂酸覆盖于疏水的本征态聚苯胺(EB-PANPs)上。PANPs 溶液体系的稳定性和近红外吸收性能依赖于细胞内环境的 pH 值和存在的氧化性物种。体内和体外实验研究表明,该 EB-PANPs 可与细胞内质子或氧化性物种产生生物掺杂,成为掺杂态的聚苯胺(ES-PANPs),使其在 810nm 产生较强吸收,表现出对癌细胞具有光热消融的作用,具体的实验机理如图 13 所示。Li 等^[128] 制备了辣根过氧化物酶-金纳米粒子-聚苯胺纳米线生物膜(HRP-Au NPs-PANI),通过在该生物膜上增强的蛋白直接电子传递,原位监测肌肉萎缩。研究表明,每个肌肉萎缩细胞释放出的细胞外 H_2O_2 分子是正常细胞的 2.7 倍。

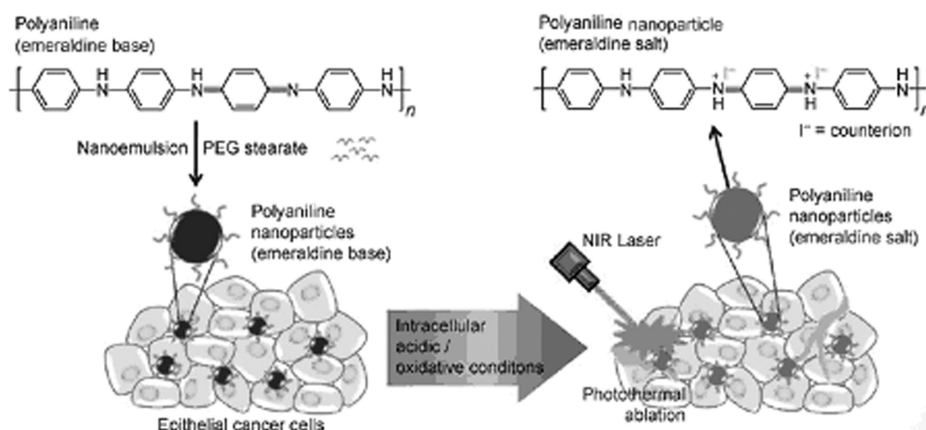


图 13 基于聚苯胺纳米粒子(PANPs)的有机光热试剂的制备及其用近红外激光照射
光热消融表皮癌细胞的应用示意图示^[127]

Figure 13 Schematic illustration of the preparation of organic photothermal agents based on PANI nanoparticles and their application for the photothermal ablation of epithelial cancer cells by NIR laser irradiation^[127].

3.6 聚苯胺纳米结构用于生物燃料电池

近年来,聚苯胺独特的分子结构的多样性和可逆的氧化/还原特性已被用于制备生物燃料电池的电极材料。新加坡南洋理工大学的 Li 等^[129] 在含锐钛型 TiO_2 纳米结构的溶液体系中,以过硫酸铵为氧化剂,制备了 PANI/ TiO_2 复合纳米材料。它已被用于大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)生物燃料电池的正极。由于复合纳米材料含有多孔的网状结构,具有高的比表面积。研究表明,当用含 30% (wt) PANI 的 PANI/ TiO_2 复合材料为正极时,燃料电池的功率密度为 $495 mW/m^2$,比报道的相同类型的燃料电池功率密度要大 1 倍,结果如图 14 所示。Hashimoto 等^[130] 在氧化锡导电玻璃(ITO)表面电化学制备了聚苯胺纳米线网络。研究表明,在希瓦氏菌燃料电池中,聚苯胺纳米线作为正极、空气电极作为负极,短路电流密度为 $2.5 mA \cdot cm^{-1}$ 、最大功率密度 $230 \mu W \cdot cm^{-1}$ (填充因子, 16%),比平滑的聚苯胺正极相比增加了 2 倍。该网络结构的聚苯胺纳米线电极在细菌燃料电池中是电子的有效收集体。

3.7 聚苯胺微/纳米结构的致动器

导电聚合物在掺杂/脱掺杂过程中伴随着对离子(counter-ions)的进与出,引起体积的变化。因此导电聚合物与柔性塑料组成的双层结构,在掺杂/脱掺杂的过程中会发生弯曲。这是导电聚合物构筑人工肌肉和微机械驱动器的原理。Kaner 等^[131] 在樟脑磺酸掺杂剂、过硫酸铵为氧化剂条件下,制备了聚苯胺纳米纤维。研究发现,将导电聚苯胺纳米纤维暴露在闪光灯下,闪光的能量具有局部加热的效果,可以使受光照的导电聚苯胺纳米线发生交联,使其表面形成连续的膜,而未被光照纤维材料(下面的纳米材料)不会发生胶联,形成不对称结构的块体聚苯胺。当质子酸掺杂时,疏松多孔的纳米纤维结构由于发生掺杂反应而体积迅速膨胀,导致聚苯胺块体向致密膜的方向弯曲,表现出优异的致动性能。Opris 等^[132] 制备了高击穿电压的介电弹性体驱动器,他们是采用二乙烯基苯(DVB)微乳液聚合进行 PANI 粒子的包

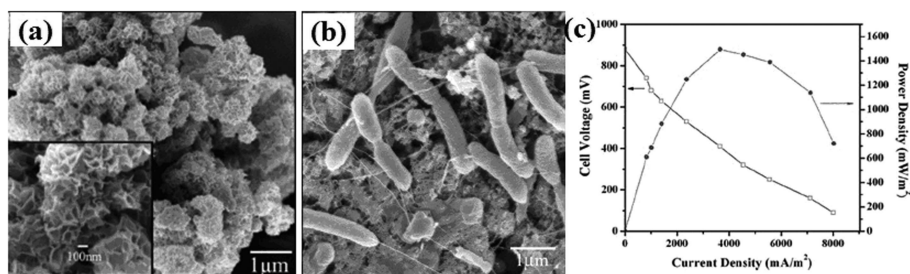


图 14 (a) TiO_2/PANI 纳米复合材料的 SEM 图; (b) 大肠杆菌粘附在 TiO_2/PANI 电极表面;
(c) TiO_2/PANI 为正极的燃料电池的输出功率和极化曲线图^[129]

Figure 14 (a) SEM image of PANI/ TiO_2 composite; (b) SEM image of *Escherichia coli* cells adhered on PANI/ TiO_2 electrode surface; (c) power output and polarization curve of MFC with PANI/ TiO_2 composite anode^[129].

覆,得到的复合粒子作为高介电常数填充剂填充到聚二氧乙烷(PDMS)基质中,最终得到复合材料。复合材料的介电常数增加了三倍多,击穿电压强度增大到 $50\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 。

4 结语

如前所述,导电聚苯胺微/纳米结构保留了其体材料的制备简单、廉价、结构多样化、独特的质子掺杂机制、可逆的掺杂/脱掺杂和氧化/还原性能,又具有纳米材料的高比表面积、尺寸和量子效应,在超级电容器、传感器、浸润性开关、生物细胞检测、生物燃料电池和致动器等技术领域呈现诱人的应用前景。但要真正实现上面的技术应用,聚苯胺微/纳米结构无论在制备技术、有序、多尺度、多功能化和纳米效应的挖掘及其技术应等方面仍然面临挑战。首先,尽管硬模板法、软模板法、电纺技术、微印刷技术等已被广泛用于导电聚苯胺微/纳米结构的制备。但是,每种方法都有自身的优点和局限性。探索简单、廉价、普适、可控和可产业化的自组装导电聚苯胺微/纳米结构的技术及其机理研究仍然是该领域的基本科学问题,尤其大面积、多层次组装结构的可控制备是实现导电聚苯胺技术应用的关键。

其次,导电聚苯胺纳米结构的功能或效应不仅决定于其本身的分子结构,还与分子链聚集的高级结构有关。基于“胶束软模板”的多样性、竞争性和可控性,巧妙利用分子间的相互作用(氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用、范德华力、疏水/亲水等)的自组装多尺度纳米结构的驱动力、模板法的可控性和无机纳米粒子的独特功能之间的协同效应,实现纳米结构的有序化、多尺度和多功能化,是实现导电聚苯胺纳米结构在技术应用的关键。特别是,纳米材料的物理性能不同于其体材料源自纳米材料的高比表面积、尺寸和量子效应。因此挖掘和开发“纳米效应”诱导的新奇现象和优异性能,并实现多尺度微/纳米结构的技术应用,是导电聚苯胺微/纳米结构的最终研究目标。

参考文献:

- [1] MacDiarmid A G. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2581 ~ 2590
- [2] Chaudhuri D, Sama D D. *Chem Comm*, 2006, 2681 ~ 2683
- [3] Kim H-S, Wamser C C. *Photochem Photobiol Sci*, 2006, 5: 955 ~ 960
- [4] Michel M, Ettingshausen F, Scheiba F, Wolz A, Roth C. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 3796 ~ 3801
- [5] Shkunov M, Simms R, Heeney M, Tierney S, McCulloch I. *Adv Mater*, 2005, 17: 2608 ~ 2612
- [6] Sivakkumar S R, Oh J-S, Kim D-W. *J Power Sources*, 2006, 163: 573 ~ 577
- [7] Ghanbari K, Mousavi M F, Shamsipur M. *Electrochimica Acta*, 2006, 52: 1514 ~ 1522
- [8] Lu W, Smela E, Adams P, Zuccarello G, Mattes B R. *Chem Mater*, 2004, 16: 1615 ~ 1621
- [9] Spinks G M, Mottaghitab V, Bahrami-Samani M, Whitten P G, Wallace G G. *Adv Mater*, 2006, 18: 637 ~ 640
- [10] Forzani E S, Zhang H, Nagahara L A, Amlani I, Tsui R, Tao N. *Nano Lett*, 2004, 4: 1785 ~ 1788
- [11] Kanungo M, Kumar A, Contractor A Q. *Anal Chem*, 2003, 75: 5673 ~ 5679
- [12] Huang J, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *Chem Eur J*, 2004, 10: 1314 ~ 1319
- [13] Yeh J-M, Liou S-R, Lai C-Y, Wu P-C. *Chem Mater*, 2001, 13: 1131 ~ 1136

- [14] Alam J, Riaz U, Ahmad S. *Polym Adv Technol*, 2008, 19; 882 ~ 888
- [15] Hoang N H, Wojkiewicz J-L, Miane J-L, Biscarro R S. *Polym Adv Technol*, 2007, 18; 257 ~ 262
- [16] Tang X, Yang Y. *Appl Surf Sci*, 2009, 255; 9381 ~ 9385
- [17] Phang S W, Tadokoro M, Watanabe J, Kuramoto N. *Polym Adv Technol*, 2009, 20; 550 ~ 557.
- [18] Jadhav S V, Puri V. *Synth Met*, 2008, 158; 883 ~ 887
- [19] Abidian M R, Ludwig K A, Marzullo T C, Martin D C, Kipke D R. *Adv Mater*, 2009, 21; 3764 ~ 3770
- [20] Martin D C. *Nat Mater*, 2007, 6; 626 ~ 627
- [21] Higgins T M, Moulton S E, Gilmore K J, Wallace G G, Panhuis M. *Soft Matter*, 2011, 7; 4690 ~ 4695
- [22] Lin X, Wei Z, Wan M. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 341; 1 ~ 11
- [23] Wan M. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30; 963 ~ 975
- [24] Wan M. *Adv Mater*, 2008, 20; 2926 ~ 2932
- [25] Cao Y, Mallouk T E. *Chem Mater*, 2008, 20; 5260 ~ 5265
- [26] Wu C-G, Bein T. *Science*, 1994, 264; 1757 ~ 1759
- [27] Martin C R. *Science*, 1994, 266; 1961 ~ 1966
- [28] Martin C R. *Chem Mater*, 1996, 8; 1739 ~ 1746
- [29] Wei Z, Zhang Z, Wan M. *Langmuir*, 2002, 18; 917 ~ 921
- [30] Zhang Z, Wei Z, Wan M. *Macromolecules*, 2002, 35; 5937 ~ 5942
- [31] Wei Z, Wan M, Lin T, Dai L. *Adv Mater.*, 2003, 15; 136 ~ 139.
- [32] Huang J, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 314 ~ 315
- [33] Huang J, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126; 851 ~ 855
- [34] Zhang X, Goux W J, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126; 4502 ~ 4503
- [35] Rong N R, Epstein A J. *Adv Mater*, 2005, 17; 1679 ~ 1683
- [36] Malta M, Silva L H, Galembeck A, Korn M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29; 1221 ~ 1225
- [37] Norris I D, Shaker M M, KO F K, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2000, 114; 109 ~ 114
- [38] Zhu Y, Zhang J, Zheng Y, Huang Z, Feng L, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2006, 16; 568 ~ 574.
- [39] 万梅香, 申有青, 黄洁. 中国专利, ZL. 9810099165 1998
- [40] Wei Z, Zhang L, Yu M, Yang Y, Wan M. *Adv Mater*, 2003, 15; 1382 ~ 1385
- [41] Parthasarathy R V, Martin C R. *Chem Mater*, 1994, 6; 1627 ~ 1632
- [42] Drury A, Chaure S, Kröll M, Nicolosi V, Chaure N, Blau W J. *Chem Mater*, 2007, 19; 4252 ~ 4258
- [43] Lahav M, Weiss EA, Xu Q, Whitesides G M. *Nano Lett*, 2006, 6; 2166 ~ 2171;
- [44] Callegari V, Demoustier-Champagne S. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32; 25 ~ 34
- [45] Cao H, Xu Z, Sang H, Sheng D, Tie C. *Adv Mater*, 2001, 13; 121 ~ 123
- [46] Pringsheim E, Zimin D, Wolfbeis O S. *Adv Mater*, 2001, 13; 819 ~ 822
- [47] Bai M-Y, Cheng Y-J, Wickline S A, Xia Y. *Small*, 2009, 5; 1747 ~ 1752
- [48] Dong H, Prasad S, Nyame V, Jones Jr. W E. *Chem Mater*, 2004, 16; 371 ~ 373.
- [49] Li G, Zhang C, Peng H, Chen K. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30; 1841 ~ 1845
- [50] Huang L, Wang Z, Wang H, Cheng X, Mitra A, Yan Y. *J Mater Chem*, 2002, 12; 388 ~ 391
- [51] Han J, Song G, Guo R. *Adv Mater*, 2007, 19; 2993 ~ 2999
- [52] Kuila B K, Nandan B, Böhme M, Janke A, Stamm M. *Chem Commun*, 2009; 5749 ~ 5751
- [53] Wang Y, Chen W, Zhou D, Xue G. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210; 936 ~ 941
- [54] Anilkumar P, Jayakanan M. *Macromolecules*, 2007, 40; 7311 ~ 7319
- [55] Anilkumar P, Jayakanan M. *Macromolecules*, 2008, 41; 7706 ~ 7715
- [56] Li X, Tian S, Ping Y, Kim D H, Knoll W. *Langmuir*, 2005, 21; 9393 ~ 9397
- [57] Niu Z, Liu J, Lee L A, Bruckman M A, Zhao D, Koley G, Wang Q. *Nano Lett*, 2007, 7; 3729 ~ 3733
- [58] Niu Z, Bruckman M A, Harp B, Mello C M, Wang Q. *Nano Res*, 2008, 1; 235 ~ 241
- [59] Datta B, Schuster G B, McCook A, Harvey S C, Zakrzewska K. *J Am Chem Soc*, 2006, 128; 14428 ~ 14429
- [60] Nickels P, Dittmer W U, Beyer S, Kotthaus J P, Simmel F C. *Nanotechnology*, 2004, 15; 1524 ~ 1529
- [61] Li X, Wan M, Li X, Zhao G. *Polymer*, 2009, 50; 4529 ~ 4534
- [62] Hu W, Chen S, Yang Z, Liu L, Wang H. *J Phys Chem B*, 2011, 115; 8453 ~ 8457
- [63] Wang Y, Tong S W, Xu X F, Özyilmaz B, Loh K P. *Adv Mater*, 2011, 23; 1514 ~ 1518
- [64] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2006, 442; 282 ~ 286.

- [65] Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, Dai H. *Nature Technology*, 2008, 3: 538 ~ 542
- [66] Majumdar D, Baskey M, Saha S K. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1277 ~ 1283
- [67] Feng X-M, Li R-M, Ma Y-W, Chen R-F, Shi N-E, Fan Q-L, Huang W. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2989 ~ 2996
- [68] Zhang Z, Sui J, Zhang L, Wan M, Wei Y, Yu L. *Adv Mater*, 2005, 17: 2854 ~ 2857.
- [69] Pan L, Pu L, Shi Y, Song S, Xu Z, Zhang R, Zheng Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 461 ~ 464.
- [70] Fei J, Cui Y, Yan X, Yang Y, Wang K, Li J. *ASC NANO*, 2009, 3: 3714 ~ 3718
- [71] Zhu Y, Li J, Wan M, Jiang L, Wei Y. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1339 ~ 1344
- [72] Qiu H J, Wan M X. *Macromolecules*, 2001, 34: 675 ~ 677.
- [73] Wei Z, Wan M, Lin T, Dai L. *Adv Mater*, 2003, 15: 136 ~ 139
- [74] Wei Z, Wan M. *Adv Mater*, 2002, 14: 1314 ~ 1317
- [75] Zhang L, Wan M. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 815 ~ 820
- [76] Zhang L, Long Y, Chen Z, Wan M. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 693 ~ 698
- [77] Zhang Z, Wan M, Wei Y. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1100 ~ 1104.
- [78] Ding H, Wan M, Wei Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 465 ~ 469.
- [79] Ding H, Shen J, Wan M, Chen Z. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 864 ~ 871
- [80] 何海勇, 朱英, 李昕, 王启宝, 万梅香, 江雷. *高分子学报*, 2008, 12: 1172 ~ 1175
- [81] Chiou N-R, Lee L J, Epstein A J. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2085 ~ 2089.
- [82] Wang J, Wang J, Wang Z, Zhang F. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 604 ~ 608
- [83] Zhang L, Peng H, Zujovic Z D, Kilmartin P A, Travas-Sejdic J. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 1210 ~ 1217
- [84] Li G, Zhang C, Peng H, Chen K, Zhang Z. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1954 ~ 1958.
- [85] Surwade S P, Agnihotra S R, Dua V, Manohar N, Jain S, Ammu S, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12528 ~ 12529
- [86] Liu J, Lin Y, Liang L, Voigt J A, Huber D L, Tian Z R, Coker E, McKenzie B, Modermott M J. *Chem Eur J*, 2003, 9: 605 ~ 611
- [87] Tang Q, Wu J, Sun X, Li Q, Lin J, Huang M. *Chem Commun*, 2009, 2166 ~ 2167
- [88] Sun Q, Bi W, Fuller T F, Ding Y, Deng Y. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1027 ~ 1032
- [89] Nuraje N, Su K, Yang N, Matsui H. *ACS NANO*, 2008, 2: 502 ~ 506
- [90] Ma H, Luo Y, Yang S, Li Y, Cao F, Gong J. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 12048 ~ 12053
- [91] Salvatierra R V, Oliveira M M, Zarbin A J G. *Chem Mater*, 2010, 22: 5222 ~ 5234
- [92] Zujovic Z D, Metson J B. *Langmuir*, 2011, 27: 7776 ~ 7782
- [93] Cárdenas J R, Franc M G O, Vasconcelos E A, Azevedo W M, Silva Jr E F. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40: 1068 ~ 1071
- [94] Zhou C, Han J, Guo R. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 5014 ~ 5019
- [95] Zhang Z, Wan M, Wei Y. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2827 ~ 2832
- [96] Zhang Z, Deng J, Shen J, Wan M, Chen Z. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 585 ~ 590
- [97] Li X, Shen J, Wan M, Chen Z, Wei Y. *Synth Met*, 2007, 157: 575 ~ 579
- [98] Liu Z, Wang J, Xie D, Chen G. *Small*, 2008, 4: 462 ~ 466
- [99] Reena V L, Pavithran C, Venna V, Sudha J D. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2578 ~ 2585
- [100] Zhu Y, Hu D, Wan M, Jiang L, Wei Y. *Adv. Mater*, 2007, 19: 2092 ~ 2096
- [101] Zhu Y, Li J, Wan M, Jiang L. *Polymer*, 2008, 49: 3419 ~ 3423
- [102] Zhu Y, Li J, Wan M, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 239 ~ 243
- [103] Chiou N-R, Lu C, Guan J, Lee L J, Epstein A J. *Nature Nanotechnology*, 2007, 147: 1 ~ 3
- [104] Qu M, Zhao G, Cao X, Zhang J. *Langmuir*, 2008, 24: 4185 ~ 4189
- [105] Yang Y, Wan M. *J Mater Chem*, 2002, 4: 897 ~ 901
- [106] Zhang L, Wan M. *Thin Solid Films*, 2005, 477: 24 ~ 31
- [107] Yan Y, Yu Z, Huang Y, Yuan W, Wei Z. *Adv Mater*, 2007, 19: 3353 ~ 3357
- [108] Yan Y, Deng K, Yu Z, Wei Z. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2003 ~ 2006
- [109] Zhang X, Song W, Harris P J F, Mitchell G R, Bui T T T, Drake A F. *Adv Mater*, 2007, 19: 1079 ~ 1083
- [110] Yuan G-L, Kuramoto N. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1744 ~ 1751
- [111] Long Y, Chen Z, Wang N, Ma Y, Zhang Z, Zhang L, Wan M. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1863 ~ 1865
- [112] Li Y, Zhao X, Xu Q, Zhang Q, Chen D. *Langmuir*, 2011, 27: 6458 ~ 6463
- [113] Kovalenko I, Bucknall D G, Yushin G. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3979 ~ 3986
- [114] Wang K, Huang J, Wei Z. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 8062 ~ 8067
- [115] Fan L-Z, Hu Y-S, Maier J, Adelman P, Smarsly B, Antonietti M. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3083 ~ 3087
- [116] Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G. *ACS NANO*, 2010, 4: 1963 ~ 1970

- [117] Ding M, Tang Y, Gou P, Reber M J, Star A. *Adv Mater*, 2011, 23: 536 ~ 540
- [118] Chowdhury D. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 13554 ~ 13559
- [119] Al-Mashat L, Shin K, Kalantar-zadeh K, Plessis J D, Han S H, Kojima R W, Kaner R B, Li D, Gou X, Ippolito S J, Wlodarski W. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16168 ~ 16173
- [120] Bao Y, Song J, Mao Y, Han D, Yang F, Niu L, Ivaska A. *Electroanalysis*, 2011, 23: 878 ~ 884
- [121] Jin E, Lu X, Bian X, Kong L, Zhang W, Wang C. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3079 ~ 3083
- [122] Zhu Y, Feng L, Xia F, Zhai J, Wan M, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1135 ~ 1141
- [123] Zhu Y, Li J, He H, Wan M, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2230 ~ 2236
- [124] Isaksson J, Tengstedt C, Fahlman M, Robinson N, Berggren M. *Adv Mater*, 2004, 16: 316 ~ 320
- [125] Xu L, Chen Z, Chen W, Mulchandani A, Yan Y. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 832 ~ 838
- [126] Li X-H, Dai L, Liu Y, Chen X-J, Yan W, Jiang L-P, Zhu J-J. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3120 ~ 3128
- [127] Yang J, Choi J, Bang D, Kim E, Lim E-K, Park H, Suh J-S, Lee K, Yoo K-H, Kim E-K, Huh Y-M, Haam S. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 441 ~ 444
- [128] Guo C X, Zheng X T, Ng S R, Lai Y, Lei Y, Li C M. *Chem Commun*, 2011, 47: 2652 ~ 2654
- [129] Qiao Y, Bao S-J, Li C M, Cui X-Q, Lu Z-S, Guo J. *ACS Nano*, 2008, 2: 113 ~ 119
- [130] Zhao Y, Watanabe K, Nakamura R, Mori S, Liu H, Ishii K, Hashimoto K. *Chem Eur J*, 2010, 16: 4982 ~ 4985
- [131] Baker C O, Shedd B, Innis P C, Whitten P G, Spinks G M, Wallace G G, Kaner R B. *Adv Mater*, 2008, 20: 155 ~ 158
- [132] Mollberg M, Crespy D, Rupper P, Nüesch F, Manson J-A E, Löwe C, Opris D M. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3280 ~ 3291

Self-assembled Polyaniline Micro/ nanostructures and Their Applications

ZHU Ying¹, WAN Mei-xiang^{2 *}, JIANG Lei^{1, 2 *}

(1 *School of Chemistry and Environment, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191;*

2 *Center of Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: Micro/ nanostructures of conducting polymers not only have the metallic conductivity, and reversible chemical and electrochemical properties and physical properties upon a novel doping/de-doping process, while processing qualities of conventional polymers, but they also have characteristics of nano-materials in general that lead to a large variety of applications especially in light-emitting and electronic devices, chemical sensors, separation membranes, and antistatic coatings. Micro/nano-structured polyaniline (PANI) has attracted a great deal of interest in recent years because of its low cost, ease of preparation, unique chemical and physical properties controlled by the oxidation and protonation state, and excellent environmental stability. Therefore, the controlled synthesis, multifunctional properties created by a cooperation effect and applications of PANI micro/nanostructures has become one of the hot topics in the area of nano-materials. In the review, the latest advances of synthesis, properties, and applications of the PANI micro/nanostructures and related materials are presented based on our research achievements of polyaniline micro/nanostructures self-assembled by a template-free method.

Key words: Polyaniline; Micro/nanostructures; Template; Template-free; Cooperation effect; Multifunction