

纳米结构聚苯胺的合成及性质

张 艳, 孙培培, 蒋晓青

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 结合最新研究现状, 简述了纳米结构聚苯胺的结构、掺杂特点及性质, 并详细介绍了具有纳米结构聚苯胺的合成方法. 采用化学合成和电化学合成方法均可成功制备纳米级导电聚苯胺粒子. 化学合成法主要包括各种软、硬模板法以及非模板合成法. 值得指出的是非模板合成法中的界面聚合及快速混合反应法是获得大量的、形貌及尺寸可控的、高品质纳米结构聚苯胺的简易新方法.

[关键词] 导电高分子, 纳米结构, 聚苯胺, 合成, 性质

[中图分类号] O 621.3 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)02-0041-07

Synthesis and Properties of Polyaniline With Nanostructure

Zhang Yan, Sun Peipei, Jiang Xiaqing

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

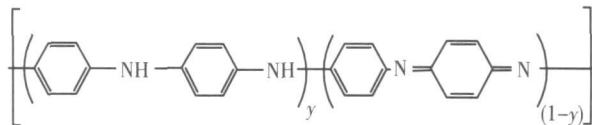
Abstract Based on the newest research of polyaniline, this paper summarizes the structures, properties, doping properties of nano-structured polyaniline, and especially introduces the different synthesizing methods in detail. Conducting polyaniline with nanostructure can be successfully synthesized by both chemical and electrochemical routes. Chemical route includes various hard or soft template synthesizing approaches and template-free methods. It deserved to be pointed out the interfacial polymerization and rapid-mixed reaction are new and facile template-free approaches to obtain large scale and high-quality nano-structured polyaniline with controllable morphologies and sizes.

Key words conducting polymers; nanostructure; polyaniline; synthesis; properties

20 世纪 70 年代后期, 具有导电性能的掺杂聚乙炔^[1]的发现打破了高分子是绝缘体的传统观念, 产生了以共轭高分子为基础的导电高分子学科. 自此, 各种导电高分子材料(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)被大量合成并深入研究, 进而应用于高新技术领域. 在这些导电高聚物中, 聚苯胺又以其原料价廉易得、合成简单、良好的稳定性及较高的导电性等优点而备受关注^[2-3]. 近年来, 对纳米结构聚苯胺, 包括聚苯胺纳米纤维^[4]、纳米棒^[5]、纳米管^[6]等的研究已成为导电高分子研究的热点之一. 本文就国内外聚苯胺的研究现状, 概述了聚苯胺的结构、掺杂, 着重介绍了纳米结构聚苯胺的合成方法及其优异特性.

1 聚苯胺的结构

1987 年, MacDiarmid 提出了聚苯胺的苯式—醌式共存的模型^[7], 其化学结构表示如下:



其中, y 值用于表征聚苯胺的氧化程度. 根据 y 值的不同, 聚苯胺存在多种形式, 如: 当 $y = 1$ 时的还原态聚苯胺 (Leucoemeraldine LE), 此分子结构中不存在醌式结构; 当 $y = 0$ 时的氧化态聚苯胺 (Pernigraniline

收稿日期: 2008-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20773066, 20772057) 资助项目.

通讯联系人: 蒋晓青, 教授, 研究方向: 材料物理化学. E-mail: jiangxiaqing@njnu.edu.cn

PB), 此分子结构中不存在苯式结构; 当 $y = 0.5$ 时的本征态聚苯胺 (Emeraldine, EB), 此分子结构中既有苯式结构又有醌式结构^[8]. y 值大小受聚合时氧化剂种类、浓度等条件影响. 还原态与氧化态聚苯胺均为绝缘体, 而本征态聚苯胺通过质子酸掺杂后具有电导性.

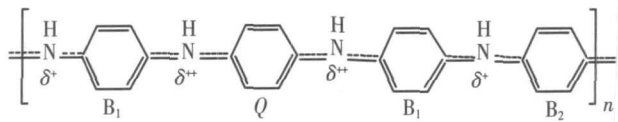
2 聚苯胺的掺杂

在半导体化学中, “掺杂”是指在纯净的无机半导体材料中加入少量具有不同价态的第二种物质, 从而改变半导体材料中的空穴和自由电子的分布状态. 但导电聚合物的“掺杂”不同于无机半导体的“掺杂”. 在掺杂实质方面, 无机半导体为原子的替代和镶嵌, 而导电聚合物的掺杂则常伴随着氧化还原过程. 对于无机半导体, 掺杂剂可以嵌入到其晶格中; 而导电高分子经掺杂后主链会发生变形和位移, 但是掺杂离子不能嵌入主链中去, 只能存在于高分子链与链之间. 无机半导体掺杂后形成电子和空穴两种载流子; 而对于导电高分子, 目前广为接受的载流子形式有孤子 (soliton)、极子 (polaron)、双极子 (bipolaron)、 π -dimer 等, 这些载流子与高分子链上共轭 π -电子紧密相关, 而掺杂离子是作为对离子存在的.

从掺杂量上来看, 导电聚合物的掺杂量很大, 而无机半导体的掺杂量极低, 仅为万分之几. 另外, 在导电聚合物中存在脱掺杂过程, 掺杂/脱掺杂过程是可逆的, 而无机半导体通常无法实现可逆的脱掺杂^[9].

2.1 聚苯胺的质子酸掺杂

聚苯胺与质子酸反应, 电导率大大提高, 再与碱反应则又变为绝缘状态, 这即为质子酸掺杂和反掺杂. MacDiarmid^[10]提出了当用质子酸进行掺杂时, 亚胺基 ($-N=$) 上的氮原子优先发生质子化, 酸中的氢质子与氮原子结合形成价电子离域到大分子结构中形成共轭大 π 键, 使聚苯胺的电导性能提高. 为了解释聚苯胺质子酸掺杂产物的结构, 景遐斌等^[11]提出了“四环苯醌变体模型”, 化学式表示如下:



该模型由 3 种芳环和两个氮原子组成, 质子上的正电荷离域到聚苯胺的共轭链上, 质子酸中的阴离子成为对阴离子处于 Q 附近.

2.2 聚苯胺的其他掺杂

聚苯胺除了质子酸掺杂外, 还可以进行“光诱导掺杂”、“离子注入掺杂”及“电化学掺杂”等. 光诱导掺杂又称“光助氧化掺杂”, 是在特定波长的光照射下, 使某物质释放质子作为聚苯胺的掺杂剂进行反应. 研究表明, 该掺杂是聚苯胺涂层在金属表面能发挥防腐作用的原因之一. Li 等^[12]已通过紫外光加速 VC-MAC (Vinylene Chloride and Methyl Acrylate) 释放质子完成了聚苯胺的光诱导掺杂. 而使用“离子注入掺杂”将 K^+ 离子注入全氧化态聚苯胺中可以发生还原掺杂, 离子注入区呈现 n 型半导体特性. 当有 40 keV K^+ 离子束注入后, 聚苯胺薄膜的电导率随着剂量的增加而迅速增加^[13]. 在电极表面发生的共轭聚合物的掺杂为电化学掺杂. 通过改变电极电位使涂覆在电极表面的聚合物膜与电极之间发生电荷转移, 即可完成掺杂过程. 电化学掺杂可以实现许多化学掺杂法无法实现的掺杂反应, 也可以通过控制聚合物与电极之间的电位差来改变掺杂程度, 且掺杂与脱掺杂是一个完全可逆的过程, 该过程中无需除去任何化学产物^[9].

3 纳米结构聚苯胺的合成方法

纳米结构聚苯胺的合成根据在反应过程中是否使用模板, 一般可以分为“模板合成”和“非模板合成”. 由于在反应中使用模板的可溶性不同, 又可将模板合成分为“软模板合成”和“硬模板合成”. 虽然模板合成是制备一维纳米结构聚苯胺的常用方法, 但由于操作繁琐、产量有限且需要分离模板等不足, 激发了研究者探索无模板合成纳米结构聚苯胺的热情, 已先后研究出界面聚合法、快速混合反应、超声波参与合成等不依赖于任何模板或表面活性剂即可完成反应的方法.

3.1 硬模板合成

在反应体系中加入沸石^[14]、多孔膜^[15]、多孔氧化铝膜^[16-18]等作为模板, 使聚合反应发生在模板孔洞中, 实现微米/纳米结构有序排列的方法叫做硬模板合成. 例如 Wu 等^[14]选用六边形硅铝酸盐分子筛

MM-41 为模板, 吸附苯胺后浸入盐酸与过硫酸铵的混合液中, 反应制得了具有良好导电性的纳米结构聚苯胺。另外, Wang 等^[16]以平均孔径为 200 nm 的 AAO (Anodic Aluminum Oxide) 为模板, 先浸入预冷却的含苯胺的盐酸溶液中, 再加入含有过硫酸铵的盐酸溶液, 反应合成了结构规整的有序聚苯胺纳米纤维。

硬模板合成可以通过调节模板的孔洞尺寸来改变得到产物的直径及长度, 可控性较好, 但由于需要分离模板以及在分离时可能会破坏聚合物的纳米结构或形成额外的共聚结构而限制了其应用。

3.2 软模板合成

向反应体系中加入表面活性剂^[19-21]、液态结晶^[22]、脱氧核糖核酸 (DNA)^[23] 等结构导向分子参与聚苯胺的自组装, 从而得到纳米结构聚苯胺的方法叫做软模板合成, 也称自组装方法。Wan 等在此方面进行了大量的研究, 提出了自组装合成纳米结构聚苯胺的方法, 并指出在聚合过程中, 掺杂酸作为掺杂剂与苯胺单体作用, 且无需除去。苯磺酸^[24]、樟脑磺酸^[25]、水杨酸^[26] 等有机酸已被成功引入反应体系聚合得到了纳米结构聚苯胺。

对比硬模板合成, 该方法在反应中不必使用硬模板来实现产物纳米结构的有序排列, 反应结束后更不必除去所加入的自组装导向分子, 便可简单有效的合成出纳米结构聚苯胺。所使用苯胺单体的浓度、苯胺与氧化剂的比例及所选用的软模板等反应条件的不同均会影响一维纳米结构聚苯胺的形成。一般加入低浓度的苯胺倾向于形成纳米管^[27]或纳米纤维^[28], 高浓度的苯胺反应后形成颗粒状聚苯胺。但是该方法在反应中需要使用结构相对复杂、体积相对“庞大”的特殊功能性掺杂剂, 可能会影响产物的结构及性能, 且不利于大规模的合成。

3.3 界面聚合法

所谓界面聚合, 即聚合物在互不相溶的水相/有机相两相体系的静态界面上发生一系列的反应^[29]。Huang 等从尼龙的合成这一典型界面合成的例子得到启发, 并通过仔细观察用化学氧化聚合生成的聚苯胺产物的 SEM (Scanning Electron Microscope) 图, 发现有少量的纳米纤维存在, 于是推断聚苯胺在反应的最初阶段生成的应该是纳米纤维, 这些纳米纤维周围为未反应的苯胺单体和氧化剂, 随着反应的继续进行, 先生成的纳米纤维为聚苯胺的二次生长提供了生长核, 最终形成了不规则的颗粒状产物。针对这一发现, Huang 等^[30]采用界面聚合法做为抑制聚苯胺二次生长的有效途径。将苯胺单体溶于一个有机溶剂中 (如四氯化碳、苯、甲苯、二硫化碳等), 氧化剂过二硫酸铵溶于酸性溶液中 (如盐酸、硫酸、高氯酸等), 在有机相和水相之间形成界面。由于单体只在界面上与氧化剂接触并发生聚合反应, 且在界面形成的纳米纤维具有亲水性, 能迅速离开界面扩散至水相, 这样就远离了发生反应的界面, 避免了二次生长并有利于新的纳米纤维在界面上生成, 从而制得了具有良好纳米纤维结构的聚苯胺^[4, 31]。

Goe 等^[32]用界面法合成纳米结构聚苯胺时, 发现在不同的时间生成了不同尺寸和形态的产物, 指出虽然界面合成反应均生成一维纳米结构聚苯胺, 但反应时间不同会显著影响获得产物的形貌, 在实验中用 SEM 和 TEM (Transmission Electron Microscope) 等手段验证了反应 24 h 后得到的产物显示出良好的纳米纤维结构。另外, 生成的纳米纤维的尺寸和均一性受到所加入的酸及其浓度的影响, 用盐酸、樟脑磺酸、高氯酸、其他酸 (包括硝酸、硫酸、4-甲苯磺酸) 掺杂制得的纳米纤维平均直径分别为 30 nm、50 nm、120 nm、30~50 nm^[30]。在强酸如盐酸和樟脑磺酸掺杂下, 酸的浓度越低, 最终产物中纳米纤维结构的聚苯胺含量越少。在中强酸和弱酸 (如酒石酸) 掺杂下即使酸的浓度很大时也只产生纳米纤维和颗粒混合的聚苯胺。因此, 可以得出高浓度的强酸有利于聚苯胺纳米纤维的生成^[33]。

通过界面法合成的纳米结构聚苯胺由于具有良好的孔隙结构和较大的比表面积等优点, 为传感器的制造提供了许多新的可能^[34]。

3.4 快速混合反应

界面反应只是简单的将初生成的纳米纤维结构聚苯胺与其二次生长分开, 而通过在反应初始阶段就将反应物完全消耗的方法可以更为简便地制得纯的纳米纤维结构聚苯胺, 即“快速混合反应”——将含有氧化剂过硫酸铵的盐酸溶液, 全部快速地倒入苯胺单体溶液中, 使它们快速混合, 并进行反应^[31]。在聚合的开始, 氧化剂分子与其周围的苯胺单体快速聚合形成纳米纤维而被完全消耗, 由于缺少反应物从而抑制了聚苯胺的二次生长。

快速混合反应在不同的温度下均产生纳米纤维结构产物。聚合时所使用溶剂的极性影响生成物的形

貌. 强极性溶剂与聚合物作用, 形成良好的一维纳米纤维产物, 而在弱极性溶剂中, 聚合物自身的相互作用较强易形成不理想的致密的共聚物^[33]. 水被证明是合成聚苯胺纳米纤维的最好溶剂^[31].

Epstein 等^[35]用浓度足够低的苯胺单体进行普通氧化还原反应也制备出了聚苯胺的纳米纤维, 这与上述方法通过抑制二次生长, 得到纳米纤维结构聚苯胺有着相通的机理.

与界面聚合法相比较, 快速混合反应同样可以在不同的反应物浓度、不同温度及不同掺杂酸的条件得到纳米结构聚苯胺, 且合成更为简便. 只是在反应中, 单体的浓度不宜过高、时间不宜过长, 否则会发生纳米纤维的团聚. 快速混合反应机理的研究进一步解释了纳米纤维产物尺寸、性状的不同, 对于合成其他纳米结构导电聚合物提供了重要的启示.

3.5 电化学聚合法

上述方法均利用了反应体系中化学聚合法得到纳米结构聚苯胺, 若在聚合反应中引入电能, 也可使苯胺在阳极上聚合直接生成粘附于电极表面的聚苯胺薄膜或沉积于电极表面的聚苯胺粉末, 这就是近几年发展起来的电化学聚合法. Li 等^[36]利用三步电化学沉积法, 得到了排列有序, 直径小于 100 nm 的聚苯胺纳米阵列. 在反应开始, 采用较大电流密度, 产生沉积于电极表面的聚苯胺成核点, 然后分两步降低采用的电流密度, 在这些成核点上便沉积出了粒径均匀的纳米结构聚苯胺. Tang 等^[37]利用脉冲恒电位法 (pulsed potentiostatic method) 也合成出了聚苯胺纳米粒子. 在反应的三电极体系中, Ag/AgCl 电极做参比电极, 铂电极为对电极, 高度有序的热解石墨为工作电极, 插入到苯胺 (1 mmol/L) 和高氯酸 (1 mol/L) 混合液中, 电压由 -0.2 V 升至 +0.9 V, 进行 10~100 ms 的脉冲极化后再降回 -0.2 V, 重复 3 次便得到了纳米结构聚苯胺.

电化学聚合法设备简单, 条件可控, 可一步完成掺杂, 只是由于受到电极面积的限制, 不利于大量生产.

3.6 其他聚合方法

除了上述几种生成纳米纤维结构聚苯胺的方法外, 已报道的还有在反应中联合使用软模板与硬模板的方法^[38]以及种子聚合法^[39]. 前者在实验中是将作为硬模板的氧化铝浸入到已加入的软模板——萘磺酸的苯胺溶液中后再放入氧化剂. 所使用的软硬模板的不同会影响聚苯胺纳米纤维和纳米管的形成, 通过改变聚合时间可大致调控纳米尺寸的大小. 后者是在化学氧化聚合时加入少量纳米纤维物质 (如 20 nm 的碳纳米管或 15 nm 的 V_2O_5 纳米纤维) 作为“种子”, 利用其诱导作用合成纳米纤维聚苯胺.

在反应体系中引入射线辐照及超声波等均有助于产生纳米纤维聚苯胺. Li^[40] 等人在聚合时利用“光辅助装置”, 在紫外光的照射下, 合成了纳米结构聚苯胺. Jing^[41, 42] 等人在普通聚苯胺合成中引入了超声手段也成功制备了聚苯胺纳米纤维.

4 纳米结构聚苯胺的性质

4.1 导电性质

纳米结构聚苯胺属于共轭高分子材料, 其共轭链上的 π 电子较为活泼, 易离域形成自由电子, 且分子链间和链内 π 电子轨道重叠, 可以形成导电能带作为自由电子转移和跃迁的通道, 因而具有导电性.

Long 等^[43, 44]对聚苯胺纳米管的导电机制进行了深入的研究, 指出变程跳跃机制 (variable range hopping model) 与隧道穿透机制 (tunneling model) 共同作用于传导过程. 即在纳米管中, 载流子的传导是变程跳跃起主要作用, 其传导受费米能级附近的定域态之间的电子跳跃控制, 而在纳米管之间载流子的传导是隧道穿透机制起主要作用, 是电子传导的过程.

聚苯胺纳米纤维、纳米管、纳米棒等具有与用普通方法制备的无规则颗粒状聚苯胺相同的主链结构, 但却具有不同的性能. Martin 等^[45]对聚苯胺的纳米管电导率进行了研究, 认为由于聚苯胺纳米管的分子结构更规整、排列更有序, 其电导率更高. 且随着聚苯胺纳米结构的直径增大, 其电导率会减小^[46]. 这是因为随着直径的增大, 在纳米管中分子链中有序排列层比例减少, 则相应的电导率便随之降低^[47]. Long 等^[48, 49]对纳米结构聚苯胺进行了大量的实验, 研究表明, 通过提高反应时质子酸的酸性和浓度等手段, 直接或间接的增大聚苯胺主链上的极化子密度也能减小产物的电阻率. 苏碧桃等^[6]测定了磷酸掺杂的聚苯胺纳米管的电导率为 0.35 S/m, 比本征态聚苯胺的电导率提高了约 6 个数量级, 但由于所测样品为压制

的聚苯胺粉末,其管间存在绝缘空隙,导致了所测数值远低于单根聚苯胺纳米管的电导率。

4.2 光谱特性

苏碧桃等^[6]对合成的聚苯胺纳米管进行了光谱特征分析.通过对比磷酸掺杂的聚苯胺与本征态聚苯胺的红外光谱图,可以看出,质子酸掺杂后,分子链上产生了诱导效应及其共轭效应,两种效应一起作用使基团振动频率下降,吸收峰向低波数方向移动,且醌式结构的 $C=C$ 振动吸收峰位移较大,说明质子酸主要掺杂于醌式氮原子上.由其紫外吸收光谱图可知,对比本征态聚苯胺,酸掺杂制得的纳米结构聚苯胺对应于分子链上 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰发生红移,说明聚苯胺纳米管中分子排列更规整有序,相邻分子间有较强的作用.陈挺等^[50]对用快速反应制备得到的纳米结构聚苯胺也进行了红外和紫外光谱分析,其数据也说明了这一变化趋势。

4.3 表面积

纳米结构聚苯胺的表面积随着纳米纤维直径的减小而增大.高氯酸、樟脑磺酸及盐酸掺杂的聚苯胺纤维平均直径分别为 120 50 30 nm,其 BET 表面积分别为 37.2 49.3 54.6 m²/g^[30]。

5 结 语

纳米结构聚苯胺作为具有多孔性、小尺寸、大表面等诸多优异性能的一种新型导电高分子材料,在科学研究及实际应用中引起了人们的广泛兴趣.其结构、合成、性能等方面已被研究,但在控制其纳米粒径及加工性等方面还需要做进一步的探索.随着人们认识水平及研究开发技术水平的提高,纳米结构聚苯胺必将在其应用领域发挥更大的作用。

[参考文献] (References)

- [1] Shirakawa H, Louie J, Macdiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers halogen derivatives of polyacetylene $(CH)_x$ [J]. Chem Commun, 1977, 16: 578-580
- [2] 陆 珉, 吴益华, 姜海夏. 导电聚苯胺的特性及应用 [J]. 化工新型材料, 1997, 25(11): 16-20
Lu M in, Wu Y ihua, Jiang H aik ia. Properties and applications of conducting polyaniline [J]. New Chemical Materials, 1997, 25(11): 16-20 (in Chinese)
- [3] 马 利, 汤 琪. 导电高分子材料聚苯胺的研究进展 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2002, 25(2): 124-127.
Ma Li, Tang Qi. Research development of the conductive polymer materials-PAN [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2002, 25(2): 124-127. (in Chinese)
- [4] Huang J X, Villar J S, Weiller B H, et al. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(2): 314-315.
- [5] Hatano T, Takeuchi M, Ikeda A, et al. New morphology-controlled poly(aniline) synthesis using an ionic porphyrin aggregate as a template [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 314-315
- [6] 苏碧桃, 佟永纯, 白 洁, 等. 导电聚苯胺纳米管的界面法合成 [J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2006, 42(5): 68-71.
Su B itao, Tong Yongchun, Bai J ie, et al. Preparation of conductive polyaniline nanotubes by interfacial polymerization [J]. Journal of Northwest Normal University: Natural Science Edition, 2006, 42(5): 68-71. (in Chinese)
- [7] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers [J]. Synth Met, 1987, 18(1/3): 285-290
- [8] Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. Progress of Polymer Science, 1998, 23(2): 277-324.
- [9] 吴 丹, 朱 超, 强骥鹏, 等. 聚苯胺的掺杂及应用 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 70-73.
Wu Dan, Zhu Chao, Qiang Jipeng, et al. Doping and application of polyaniline [J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(11): 70-73. (in Chinese)
- [10] Chiang J C, Macdiarmid A G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime [J]. Synth Met, 1986, 13: 193-205.
- [11] 景遐斌, 王利祥, 王献红, 等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用 [J]. 高分子学报, 2005(5): 655-663.
Jing Xia bin, Wang Lixiang, Wang Xianhong, et al. Synthesis, structure, properties and applications of conducting polyaniline [J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(5): 655-663. (in Chinese)

- [12] Li S Z, Wan M X. Photo-induced doped polyaniline by the vinylidene chloride and methyl acrylate copolymer as photo acid generator[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1997, 15: 108-113.
- [13] 林森浩, 荣廷文, 万洪和, 等. 聚苯胺薄膜的离子束效应[J]. 高分子学报, 1994(1): 48-54.
Lin Senhao, Rong Tingwen, Wan Honghe, et al. Ion beam effects in polyaniline films[J]. Acta Polymerica Sinica, 1994(1): 48-54. (in Chinese)
- [14] Wu C G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host[J]. Science, 1994, 264(5166): 1757-1759.
- [15] Martin C R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures[J]. Acc Chem Res, 1995, 28: 61-68.
- [16] Wang C W, Wang Z, Li M K, et al. Well-aligned polyaniline nano-fibril array membrane and its field emission property[J]. Chem Phys Lett, 2001, 341(5/6): 431-434.
- [17] Wang Z, Chen M A, Li H L. Preparation and characterization of uniform polyaniline nano-fibrils using the anodic aluminum oxide template[J]. Mater Sci Eng A, 2002(328): 33-38.
- [18] Yang S M, Chen K H, Yang Y F. Synthesis of polyaniline nanotubes in the channels of anodic alumina membrane[J]. Synth Met, 2005, 152: 65-68.
- [19] Yu L, Lee J, Shin K W, et al. Preparation of aqueous polyaniline dispersions by micellar-aided polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 1550-1555.
- [20] Li G C, Zhang Z K. Synthesis of dendritic polyaniline nanofibers in a surfactant gel[J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2683-2685.
- [21] Zhang X Y, Manohar K. Polyaniline nanofibers: chemical synthesis using surfactants[J]. Chem Commun, 2004(20): 2360-2361.
- [22] Huang L M, Wang Z B, Wang X L, et al. Polyaniline nanowires by electropolymerization from liquid crystalline phases[J]. J Mater Chem, 2002(12): 388-391.
- [23] Ma Y F, Zhang J M, Zhang G J, et al. Polyaniline nanowires on Si surfaces fabricated with DNA templates[J]. J Am Chem Soc, 2004(126): 7097-7101.
- [24] Wei Z X, Zhang Z M, Wan M X. Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes[J]. Langmuir, 2002, 18(3): 917-921.
- [25] Wei Z X, Zhang L J, Yu M, et al. Self-assembling sub-micrometer-sized tube junctions and dendrites of conducting polymers[J]. Adv Mater, 2003, 15(16): 1382-1385.
- [26] Zhang L J, Wan M X. Self-assembly of polyaniline from nanotubes to hollow microspheres[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(10): 815-820.
- [27] Yang Y S, Wan M X. Chiral nanotubes of polyaniline synthesized by a template-free method[J]. J Mater Chem, 2002, 12(4): 897-901.
- [28] Kan J Q, Lv R G, Zhang S L. Effect of ethanol on properties of electrochemically synthesized polyaniline[J]. Synth Met, 2004, 145(1): 37-42.
- [29] Wittebecker E L, Morgan P W. Interfacial polycondensation I[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34(4): 521-529.
- [30] Huang J X, Kaner R B. A general chemical route to polyaniline nanofibers[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(3): 851-855.
- [31] Huang J X, Kaner R B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 5817-5821.
- [32] Goel S, Gupta A, Singh K P. Optical studies of polyaniline nanostructures[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 443: 71-76.
- [33] Huang J X, Kaner R B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline[J]. Chem Commun, 2006(4): 367-376.
- [34] Virji S, Huang J X, Kaner R B, et al. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms[J]. Nano Letters, 2004, 4(3): 491-496.
- [35] Chiu N R, Epstein A J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization[J]. Adv Mater, 2005, 17(13): 1679-1683.
- [36] Liu J, Lin Y H, Liang L, et al. Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: a new approach for oriented nanostructures[J]. Chemistry European Journal, 2003, 9(3): 605-611.
- [37] Tang Z Y, Liu S Q, Wang Z X, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles[J]. Electrochem Commun, 2000, 2: 32-35.
- [38] Qiu H J, Zhai J, Li S H, et al. Oriented growth of self-assembled polyaniline nanowire arrays using a novel method[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(12): 925-928.

- [39] Zhang X Y, Goux W J, Manohar S K. Synthesis of polyaniline nanofibers by “ nanofiber seeding” [J]. J Am Chem Soc 2004, 126(14): 4 502-4 503
- [40] Li J, Tang H Q, Zhang A Q, et al. A new strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures from nanofibers to nanowires[J]. Macromolecular Rapid Communications 2007, 28 740-745.
- [41] Jing X L, Wang Y Y, Wu D, et al. Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation[J]. Rapid Communication 2006, 44(2): 1 014-1 019
- [42] Jing X L, Wang Y Y, Wu D, et al. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers[J]. Ultrasonics Sonochemistry 2007 14(1): 75-80
- [43] 龙云泽,郑 萍,张志明,等. 萘磺酸掺杂对纳米管结构聚苯胺低温电阻率的影响 [J]. 物理学报, 2002, 51(9): 2 090-2 095.
Long Yunze, Zheng Ping, Zhang Zhiming, et al. Low temperature resistivity of conducting nanotubular polyaniline doped with naphthalene sulfonic acid[J]. Acta Physica Sinica 2002, 51(9): 2 090-2 095. (in Chinese)
- [44] Long Y Z, Chen Z J, Zheng P, et al. Low-temperature resistivities of nanotubular polyaniline doped with H_3PO_4 and β -naphthalene sulfonic acid[J]. J Appl Phys 2003 93(5): 2 962-2 965.
- [45] Martin C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach[J]. Science 1994, 266(5193): 1 961-1 966
- [46] Delvaux M, Duchet J, Stavaux P Y, et al. Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline micro- and nano-tubules[J]. Synth Met 2000 113(3): 275-280
- [47] Spatz J P, Lorenz B, Weishaupt K, et al. Observation of crossover from three- to two-dimensional variable-range hopping in template-synthesized polypyrrole and polyaniline[J]. Phys Rev B 1994, 50(20): 14 888-14 892
- [48] 龙云泽,陈兆甲,张志明,等. 纳米管结构聚苯胺的电阻率和磁化率 [J]. 物理学报, 2003, 52(1): 175-179.
Long Yunze, Chen Zhaojia, Zhang Zhiming, et al. Resistivity and magnetic susceptibility of nanotubular polyaniline doped with protonic acids[J]. Acta Physica Sinica 2003 52(1): 175-179. (in Chinese)
- [49] Long Y Z, Chen Z J, Wan N L, et al. Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids[J]. Physica B 2003, 325 208-213.
- [50] 陈 挺,杨小刚,朱 平,等. 硫酸体系中快速反应制备聚苯胺纳米结构的研究 [J]. 化工技术与开发, 2008, 37(4): 4-7.
Chen Ting, Yang Xiaogang, Zhu Ping, et al. Synthesis of polyaniline nanostructures by rapid-mixed reaction method in H_2SO_4 solution[J]. Technology and Development of Chemical Industry 2008, 37(4): 4-7. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]