

手性聚苯胺纳米纤维的电化学制备

翁少煌², 周剑章¹, 林仲华¹, 林新华²

(1. 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

2. 福建医科大学药学院药物分析学系, 福州 350004)

摘要 采用恒电位电聚合法制备了樟脑磺酸(CSA)掺杂的旋光异构性聚苯胺(PANI)纳米纤维. 用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和圆二色光谱(CD)对PANI纳米纤维的形貌和光学性质进行表征, 结合电聚合溶液胶束平均粒径和 ζ 电位的测定, 研究了具有旋光异构性PANI纳米纤维的形成机理和具有增强旋光异构性的原因. 所制备的PANI纳米纤维具有无双螺旋结构, 其形貌不随着苯胺浓度的改变而变化. 不同手性樟脑磺酸掺杂制备的PANI纳米纤维具有镜像对称的旋光异构性, 且具有较高的椭圆偏振率. 这种手性PANI纳米纤维的颜色和旋光性均可通过化学掺杂/去掺杂或电化学掺杂改变氧化还原态而呈现可逆变化.

关键词 电聚合; 聚苯胺纳米纤维; 手性; 圆二色光谱; 旋光异构性

中图分类号 O646

文献标识码 A

doi: 10.7503/cjcu20120239

由于纳米结构聚苯胺(PANI)在光电子器件、化学或生物传感器、分子器件以及能源等领域具有特殊的应用前景, 因此其合成和性质研究受到越来越广泛的关注^[1]. 通常纳米结构聚苯胺采用硬模板法、软模板法和无模板法制备. Martin等^[2,3]采用聚碳酸酯多孔膜为模板采用硬模板法合成了一维PANI纳米管和纳米线; 我们课题组^[4,5]利用阳极氧化铝模板(AAO)结合电化学方法制备PANI纳米点和纳米线; 万梅香等^[6]利用表面活性剂形成胶束的特点, 通过使用不同配比的具有掺杂酸和表面活性剂双亲性质的有机功能酸, 以软模板法制得不同内径和管壁的PANI纳米管. 近年来, 无模板法制备纳米结构PANI引起了人们的更多关注. 特别是Kaner课题组^[7]发明的两相法合成PANI纳米纤维和快速混合法制备PANI纳米纤维的方法, 为PANI纳米纤维的批量生产提供了可能.

具有特殊光学性质特别是旋光异构性的PANI纳米纤维在材料科学^[8]、化学生物纳米传感器^[9]、手性识别和分离^[10]及光电子器件等领域具有特殊的应用前景. 通过化学法和电化学法调整PANI掺杂态、氧化还原态和旋光异构性, 对于拓展手性PANI纳米纤维在纳米光电子开关、存储器、光学和变色器件等领域的应用具有重要价值, 因此, 发展简便的、新的具有高旋光性的可调控手性聚苯胺纳米纤维具有重要意义. Yang等^[11]首先采用手性的焦谷氨酸诱导制备了具有手性特征的PANI纳米管, Li等^[12]最先在苯胺寡聚体存在的情况下制备了樟脑磺酸(CSA)诱导的具有手性螺旋结构的PANI纳米纤维; Yan等^[13]首次用SEM观察到采用不同手性CSA诱导制备的PANI具有相对应的左旋和右旋取向的纳米纤维结构. 电化学方法也可以制备具有手性的PANI^[14-18], 特别是Li等^[14]在苯胺寡聚体存在的情况下, 利用高浓度CSA诱导制备了具有高摩尔椭圆率的PANI薄膜电极, 并认为如果没有苯胺寡聚体, 直接电聚合制备的PANI没有旋光性. 最近, 我们利用电化学方法直接电聚合制备了具有明显螺旋结构的PANI纳米纤维, 而且通过化学掺杂/去掺杂方法以及电化学方法调节螺旋状PANI纳米纤维可逆性颜色变化和旋光异构性变化^[19]. 但所制备的螺旋状PANI纳米纤维的椭圆偏振率较低(只有几十毫度), 限制了旋光性材料的应用. 本文通过改变溶液中CSA和苯胺单体的浓度, 在不存在苯胺寡聚体的情况下, 采用恒电位电聚合方法制得了具有高旋光异构性的PANI纳米纤维, 并研究了其

收稿日期: 2012-03-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21021002)、福建省自然科学基金(批准号: 2011J05023)和福建医科大学博士启动基金(批准号: 2010BS006)资助.

联系人简介: 周剑章, 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米与生物电化学研究. E-mail: jzzhou@xmu.edu.cn

形成机理和旋光异构性增强的原因. 采用化学法和电化学法调整其掺杂态和氧化还原态, 研究了 PANI 纳米纤维的颜色和旋光异构性的变化.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺经减压蒸馏精制后使用; 盐酸, 分析纯; (1S) -(+) -樟脑-10-磺酸 (*D*-CSA), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司. (1R) -(-) -樟脑-10-磺酸 (*L*-CSA), 分析纯, Alfa Aesar 化学仪器公司. 氧化铟锡导电玻璃 (ITO), 厦门爱特欧公司, 面电阻为 25 ~ 35 Ω/cm^2 . 所有溶液均用 Millipore 纯净水配制.

CHI630B 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司), 采用三电极体系, 工作电极为 ITO 电极, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 日本 Hitachi 公司的 S-4800 场发射扫描电子显微镜; Philips 公司的 FEI Technai 30 型透射电子显微镜; 美国 Varian 公司的 Cary 5000 紫外-可见分光光度计, 采用固体透射模式; 日本 JASCO Corporation 的 J-810 spectropolarimeter 圆二色光谱(CD); 美国 Brookhaven 公司的粒度分布和 Zeta 电位分析仪.

1.2 实验过程

1.2.1 化学法制备 CSA 掺杂的 PANI 纳米纤维 配制 1 mL 的 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA, 0.2 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA 和 0.5 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA, 然后在室温下搅拌 1 h, 在不断搅拌的条件下, 加入与苯胺单体相同摩尔量的 1 mL 过硫酸铵(国药集团化学试剂有限公司) 溶液, 室温下搅拌反应 20 h, 用超纯水和无水乙醇多次清洗, 真空干燥得到 *D*-CSA 掺杂的 PANI. 用 SEM 观察其形貌.

1.2.2 电沉积制备手性 PANI 纳米纤维 电解液由苯胺和 CSA 组成: 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA, 0.2 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA, 0.5 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA, 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *L*-CSA. 以 ITO 作为工作电极, 分别控制电位为 0.75, 0.80 和 0.85 V, 冰浴温度下恒电位电沉积 300 s, 制备 CSA 掺杂的 PANI 纳米纤维. 由 *D*-CSA 掺杂的 PANI 命名为右旋 PANI(*D*-PANI), 由 *L*-CSA 掺杂的 PANI 命名为左旋 PANI(*L*-PANI). 采用恒电位阳极氧化聚合 PANI, 电解液的温度用冰浴控制. 恒电位之前在扫描电位 -0.2 ~ 0.9 V 之间, 以 100 mV/s 扫描速度扫描 1 个循环后, 控制电位为 0.9 V 电聚合到一定电量, 电量通常控制为 1.6 mC/cm². 聚合完毕, 用水淋洗, 真空干燥 2 h.

1.2.3 电沉积制备右旋 PANI 纳米纤维的化学和电化学调节 *D*-PANI 分别用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L 氨水溶液进行化学掺杂和去掺杂, 并测定紫外-可见吸收光谱(UV-Vis) 和圆二色(CD) 光谱. 在 0.1 mol/L HCl 溶液中分别控制电位为 0.9, -0.2 和 0.45 V(*vs.* SCE), 进行电化学掺杂态调节.

2 结果与讨论

2.1 手性 PANI 纳米纤维的形貌与形成机理

图 1 是在 *D*-CSA 和 *L*-CSA 浓度为 1 mol/L, 苯胺浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L 时制备的 PANI 纳米纤维的 SEM 照片. 可以看出, PANI 均表现出比较均匀的纳米纤维形貌. PANI 纳米纤维的长度分布于几百纳米到数微米之间, 直径为 50 ~ 100 nm. 不同苯胺浓度下得到的纳米纤维的直径差别不大. 从高倍数的 SEM 照片[图 1(B), (D), (F), (H)]可以看出, 所有的 PANI 纳米纤维表面没有呈现螺旋结构, 且不同手性 CSA 诱导的 PANI 纳米纤维的形貌相似, 与文献[19]报道的 *D*-CSA 诱导制备的 PANI 纳米纤维为右手螺旋取向, *L*-CSA 诱导制备的为左手螺旋取向不同.

化学法制备 CSA 掺杂 PANI 纳米纤维^[13] 或纳米管^[20] 的机理为: CSA 具有强酸性和双亲性质(亲水的 -SO₃H 基团和疏水的 C₁₀H₁₅O-基团), 因此溶液中 CSA 与苯胺形成 CSA⁻/HAN⁺ 盐; 由于 CSA 的双亲性, CSA⁻/HAN⁺ 盐会形成胶束. 胶束是由苯胺阳离子和 CSA⁻ 形成的双电层界面, 苯胺会分布在胶束周围. 当加入氧化剂氧化聚合, 苯胺会沿着已形成的胶束界面聚合而形成特定的纳米结构, 并随着 [CSA]/[An] 的改变而变化. 当 [CSA]/[An] 较小 (<1) 时, 得到的是纳米管; 而 [CSA]/[An] 较大 (>5) 时, 形成的通常是纳米纤维^[13, 20]; 当 [CSA]/[An] > 20 时, 能够得到双螺旋的 PANI 纳米纤维^[13]. 但是, 我们发现采用电化学方法制备 CSA 掺杂 PANI 纳米纤维并不遵循上述规律, 即影响 PANI

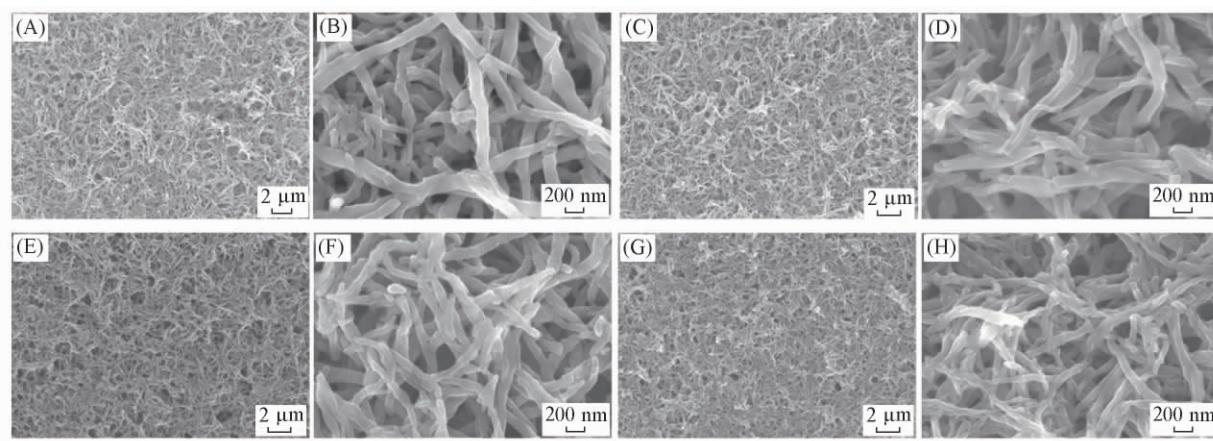


Fig. 1 SEM images(A , C , E , G) and high resolution of images(B , D , F , H) of *D*-PANI(A—F) and *L*-PANI(G , H)

(A , B) 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution; (C , D) 0.2 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution; (E , F) 0.5 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution; (G , H) 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *L*-CSA solution. The potential was set at 0.9 V(*vs.* SCE) .

纳米纤维形貌的主要因素是 CSA 的浓度,而非 [CSA] / [An] 的比值. 根据图 1 的结果,控制 CSA 浓度为 1 mol/L, 改变苯胺的浓度,通过电化学方法制备 CSA 掺杂 PANI 纳米纤维均无双螺旋结构; 当提高 CSA 浓度至 2 mol/L 后,可以得到双螺旋结构(如图 2 所示) .

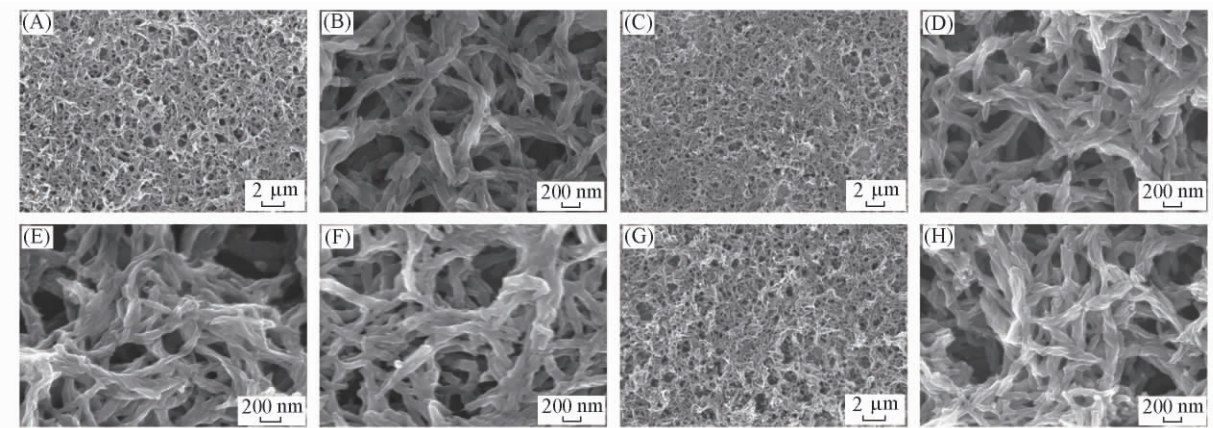


Fig. 2 SEM images(A , C , E , G) and high resolution of images(B , D , F , H) of potentiostatic electropolymerization *D*-PANI(A—F) and *L*-PANI(G , H)

(A , B) 0.1 mol/L ANI + 2 mol/L *D*-CSA solution; (C , D) 0.2 mol/L ANI + 2 mol/L *D*-CSA solution; (E) 0.05 mol/L ANI + 2 mol/L *D*-CSA solution; (F) 0.5 mol/L ANI + 2 mol/L *D*-CSA solution; (G , H) 0.1 mol/L ANI + 2 mol/L *L*-CSA solution. The potential was set at 0.9 V(*vs.* SCE) .

而作为对照实验,在同样前驱体条件下采用化学法制备 CSA 掺杂的 PANI 纳米纤维(如图 3 所示),当 [CSA] / [An] 较高[图 3(A)]时有少量的螺旋状纤维结构(图中画圈部分),比值较低[图 3(B)

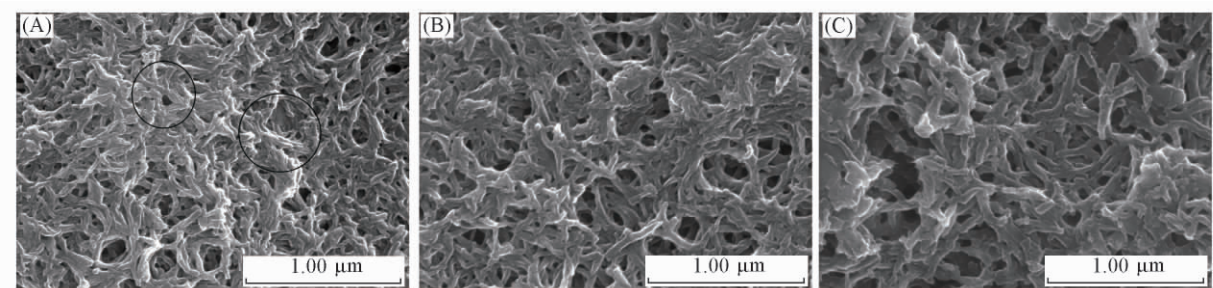


Fig. 3 SEM images of *D*-PANI nanofibers prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution(A) , 0.2 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution(B) and 0.5 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution(C) with chemical method

和(C)]时,纳米纤维几乎不表现出螺旋状结构,这与文献[13]报道的结果一致. 根据上述讨论可以推测,采用电化学方法制备的 CSA 掺杂 PANI 纳米纤维是否具有螺旋结构不是取决于 $[CSA]/[An]$ 的比值,而主要决定于 CSA 的浓度.

表 1 列出了 1 和 2 mol/L CSA 和 0.1 mol/L 苯胺溶液形成的胶束粒径和 ζ 电位. 可以看出,当 CSA 浓度为 2 mol/L 时,苯胺-CSA 溶液形成较大的胶束,且其大小为 1 mol/L CSA 下形成胶束的 2 倍.

ζ 电位的差异说明 CSA^-/HAN^+ 形成的胶束之间静电力的强弱. 当 CSA 浓度为 2 mol/L 时, ζ 电位较小,说明其静电排斥力较小,即已形成的直线型 PANI 链之间排斥力较小,容易发生链与链之间的缠绕而形成螺旋结构^[13,19];

当 CSA 为 1 mol/L 时, ζ 电位较大,说明其静电排斥力较大,即直线型的 PANI 链之间的排斥力较大,抑制了链与链之间的进一步缠绕而难以形成螺旋结构. 另外,电聚合氧化电流曲线(图 4) 也表明,当 CSA 浓度为 1 mol/L,控制电位大于 0.75 V 时, PANI 是一个均相成核及快速生长的过程. 当设定电沉积为较高电位 (>0.75 V) 时,可以提高 PANI 的生长速度,有利于获得纳米纤维结构,但同时应避免过高电位造成的过度氧化. 在 0.75, 0.80, 0.85, 0.90 V 电位下聚合的 PANI 纳米纤维形貌基本一致(图 5). 因此,本文设定在电位 0.9 V 下进行恒电位聚合制备 PANI 纳

Table 1 Average diameter of micelles and ζ -potential of different solutions

Solution	Diameter/nm	ζ potential/mV
0.1 mol/L aniline + 2 mol/L D-CSA	3176	-1.05
2 mol/L D-CSA	—	71.77
0.1 mol/L aniline + 1 mol/L D-CSA	1400	-14.55
1 mol/L D-CSA	—	75.91

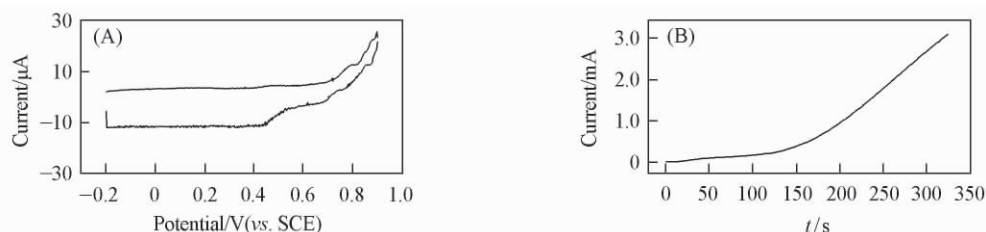


Fig. 4 Cyclic voltammograms of ITO electrode in 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L D-CSA solution (scan rate = 100 mV/s) (A) and anodic current as a function of deposition time for PANI growth at 0.9 V (B)

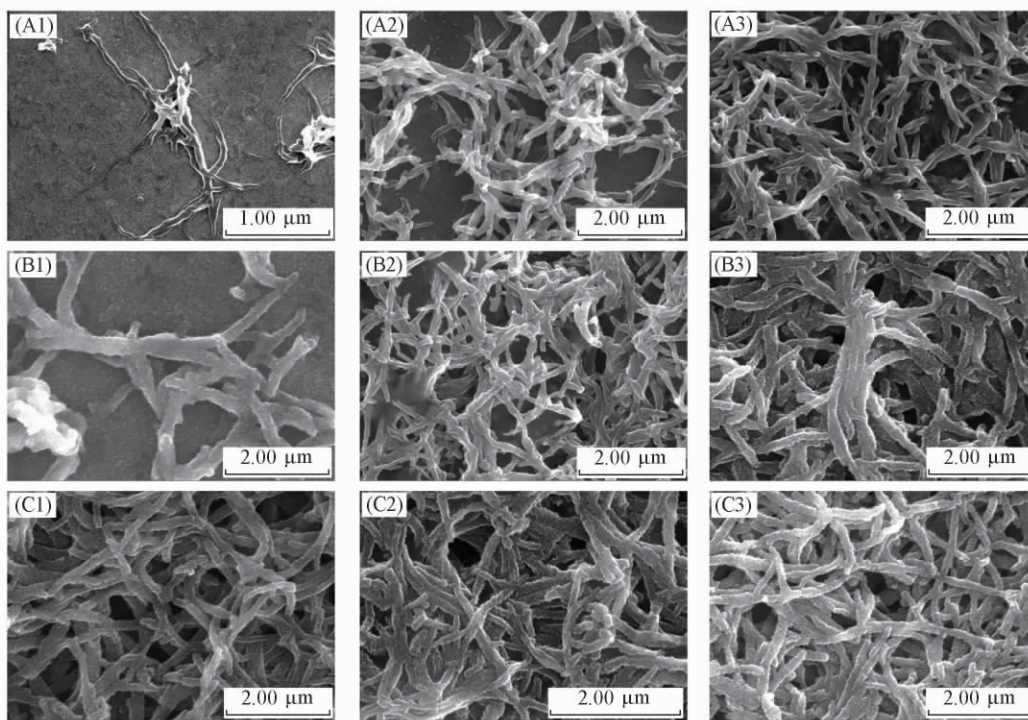


Fig. 5 SEM images of electrodeposited D-PANI nanofibers from different solutions of 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L D-CSA (A1—A3), 0.2 mol/L ANI + 1 mol/L D-CSA (B1—B3) and 0.5 mol/L ANI + 1 mol/L D-CSA (C1—C3) at different set potentials at 0.75 V (A1—C1), 0.80 V (A2—C2) and 0.85 V (A3—C3)

米纤维 [图 4 (B)]。

CSA 结构的双亲性和不同浓度下 $\text{CSA}^-/\text{HAN}^+$ 形成的胶束之间存在的差异, 使得 $\text{CSA}^-/\text{HAN}^+$ 形成的胶束在聚合过程中表现出不同静电力、氢键作用和 π -折叠作用, 促使不同浓度下电聚合制备 CSA 诱导的 PANI 纳米纤维在形貌上产生差异。

2.2 手性 PANI 纳米纤维的光学特性

图 6 为 0.1 ~ 1 mol/L CSA 制备的 *D*-PANI 和 *L*-PANI 的 CD 和 UV-Vis 光谱。可以看出, PANI 纳米

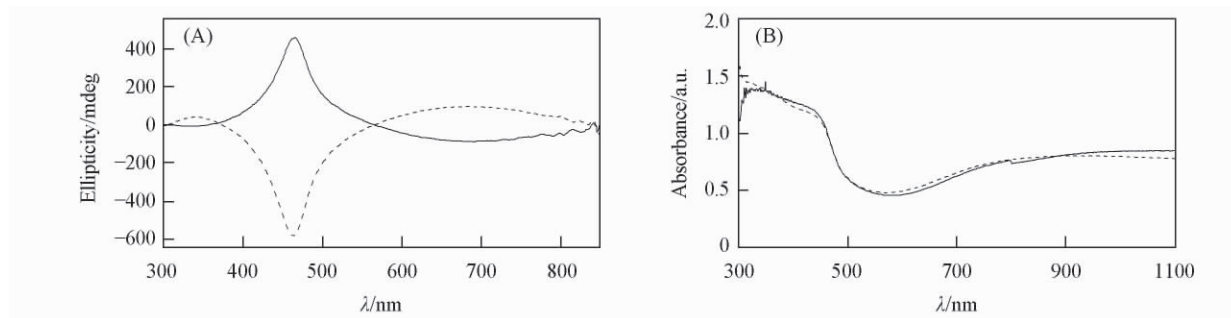


Fig. 6 CD (A) and UV-Vis (B) spectra of *D*-PANI (dash dot line) and *L*-PANI (solid line) prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA and 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *L*-CSA, respectively

纤维表现出典型的掺杂态 PANI 的 UV-Vis 吸收特征, 其中 340 nm 的吸收峰属于苯环间的 π - π^* 跃迁吸收, 而 450 和 800 nm 的吸收峰属于掺杂态 PANI 的极化子吸收。从图 6 (A) 可以看出, 电聚合制备的 *D*-PANI 和 *L*-PANI 在波长大于 300 nm 范围内表现出镜像对称的圆二色吸收图。 *D*-CSA 和 *L*-CSA 只在 290 nm 处表现出镜像对称的吸收 (图 7), 说明 *D*-PANI 和 *L*-PANI 的旋光异构吸收是由 PANI 本身的手性特征引起的, 分别主导右手和左手方向的旋光取向。 *D*-PANI 在 340 nm 处出现正 Cotton 效应, 460 nm 附近出现负 Cotton 效应, 在 700 nm 附近宽峰出现正 Cotton 效应, 而 *L*-PANI 与其成镜像关系。与文献 [19] 相比, 本文采用电聚合制备的 PANI 纳米纤维的旋光异构性强度有了很大提高, 提高了近 10 倍 (最大可达 580 mdeg)。对于其旋光异构的增强效果, 推测其旋光异构性不是由于螺旋形貌引发的^[13, 19], 而是由电聚合过程中 PANI 的分子链结构在 CSA 诱导作用下具有的特定手性取向, 从而具有更强的旋光异构性^[12]。进一步利用 TEM 观察手性 PANI 纳米纤维的形貌, 如图 8 所示。可见, *D*-PANI 和 *L*-PANI 具有尺寸均匀的纳米纤维结构, 无螺旋结构, 但是纤维表面不光滑, 有明显的粗糙条纹, 这可能是由于 PANI 链的电聚合生长过程中存在 CSA^- 的手性结构诱导, PANI 分子链表现出很强的特定手性取向, 使得所制备的 PANI 纳米纤维具有典型的手性特点, 而且旋光异构性增强^[12, 13]。

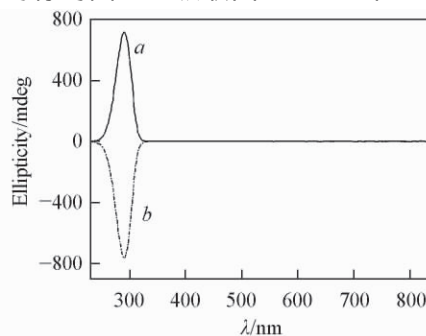


Fig. 7 CD spectra of *D*-CSA (a) and *L*-CSA (b) in aqueous solution (0.01 mol/L)

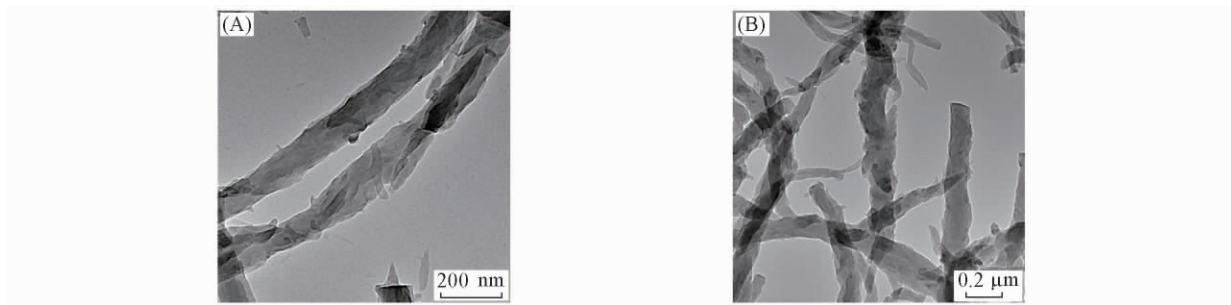


Fig. 8 TEM images of *D*-PANI (A) prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution and *L*-PANI (B) prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *L*-CSA solution

此外,对比了不同苯胺浓度对手性 PANI 纳米纤维旋光性的影响. 图 9 为 1 mol/L *D*-CSA 浓度下,不同苯胺浓度制备 *D*-PANI 的 CD 谱图. 可以看出,不同条件下制备的 *D*-PANI 表现出相同的圆二色吸收方向,说明了 *D*-PANI 的手性决定于掺杂酸的手性. 对比在 460 nm 的 CD 谱,发现不同的苯胺浓度下得到 *D*-PANI 的圆二色吸收强度有所差异,特别是苯胺浓度在 0.5 mol/L 的条件下,其强度较小,而苯胺浓度在 0.2 和 0.1 mol/L 的情况下,其圆二色吸收强度差异不大. 可能是苯胺与手性掺杂剂 CSA 之间的氢键和离子相互作用在形成 PANI 链时起了很重要的协助作用^[9,16,17],苯胺浓度不同时掺杂剂诱导所形成 PANI 链的旋光异构性也有所不同.

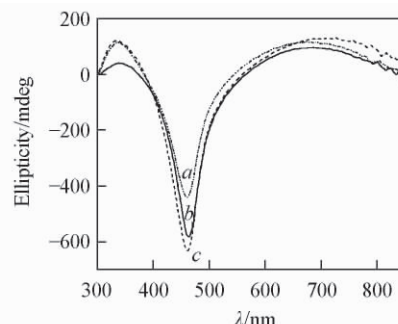


Fig. 9 CD spectra of *D*-PANI prepared in 1 mol/L *D*-CSA with different aniline concentrations
a. 0.5 mol/L; b. 0.1 mol/L; c. 0.2 mol/L.

电化学方法制得的 PANI 可以通过化学反应、外加电极电位等方法改变聚苯胺的掺杂态(氧化还原态). 手性聚苯胺纳米纤维同样具有可调节的光学特性(手性和紫外-可见吸收). 图 10 是 0.1 mol/L 苯胺单体制得的 *D*-PANI 在不同掺杂态下的 UV-Vis 和 CD 谱图. 电聚合制得的 PANI 纳米纤维为绿色,用 0.1 mol/L 氨水浸泡后,迅速变成蓝色,进一步采用 0.1 mol/L HCl 处理,掺杂去掺杂态的 PANI 纳米纤维,其颜色可逆地变成绿色. PANI 纳米纤维随着掺杂态变化,其 UV-Vis 和 CD 谱也随之发生可逆改变. 从图 10(A) 的 UV-Vis 光谱可见,当 *D*-PANI 用 0.1 mol/L 氨水浸泡去掺杂,其吸收峰表现出典型的 Emeraldine base(EB) 态 PANI 的 350 和 660 nm 吸收^[21],CD 谱[图 10(B)]在 330,400,530 和 770 nm 处具有较强的圆二色光谱吸收并且与 UV-Vis 光谱相匹配,说明了去掺杂态的 PANI 纳米纤维的手性仍然得到保留. 去掺杂态的 PANI 纳米纤维没有不对称碳原子,手性的保留说明了 PANI 纳米纤维的强旋光异构性是由于 CSA 诱导的 PANI 分子链结构的特定手性折叠引起的. 当去掺杂态的 *D*-PANI 用 HCl 再次掺杂后,其颜色和光学性质又恢复为原先的 *D*-PANI,如图 10 所示.

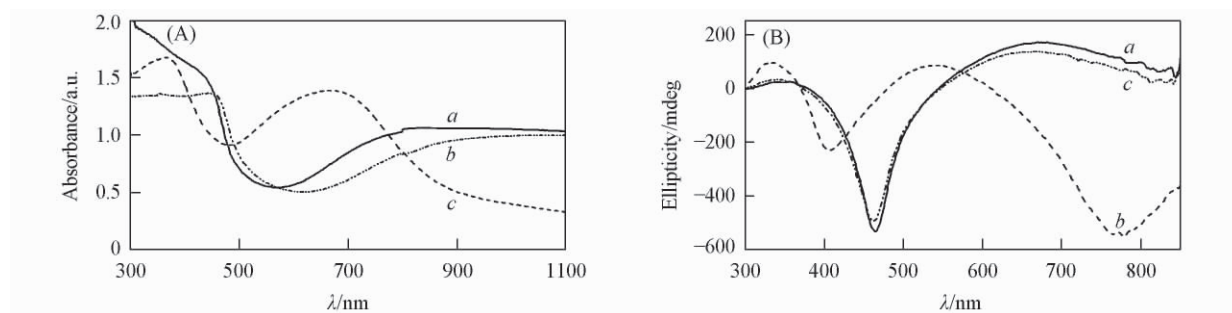


Fig. 10 UV-Vis (A) and CD (B) spectra of as-prepared *D*-PANI (a), dedoped *D*-PANI (b) by 0.1 mol/L ammonia and redoped *D*-PANI (c) by 0.1 mol/L HCl (*D*-PANI prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L *D*-CSA solution)

a. Original; b. redoped; c. dedoped.

图 11 是 *D*-PANI 在 0.1 mol/L HCl 溶液中通过电化学掺杂的不同氧化还原态的 CD 和 UV-Vis 图. 从图 11(A) 可见,不同氧化还原态的 *D*-PANI 纳米纤维均保持了手性特征. 氧化态 *D*-PANI 纳米纤维变成紫色,其 UV-Vis 光谱[图 11(B)]也从半氧化还原态的 430 和 790 nm 分别蓝移至 325 和 590 nm; 相似地,氧化态 PANI 的 CD 光谱[图 11(A)]从位于 462 和 680 nm 的半氧化还原态的 CD 光谱分别蓝移至 360 和 510 nm,并且在 315 和 720 nm 出现新的吸收峰,这与 UV-Vis 光谱吻合^[22,23]. 此外,电化学调节的还原态 *D*-PANI 纳米纤维变成浅黄色,其 UV-Vis 吸收谱[图 11(B)]除了出现归属于苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收的 350 nm,也在 450 nm 处出现归属于极化子吸收的弱肩峰,这是因为电化学极化得到的还原态中仍然会有部分半氧化态的 PANI^[24,25]. 从图 11(A) 可见,还原态的 *D*-PANI 纳米纤维在 340,390 和 450 nm 处出现 CD 谱带,340 和 390 nm 归属于还原态的 PANI 在 350 nm 处苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁双激子偶

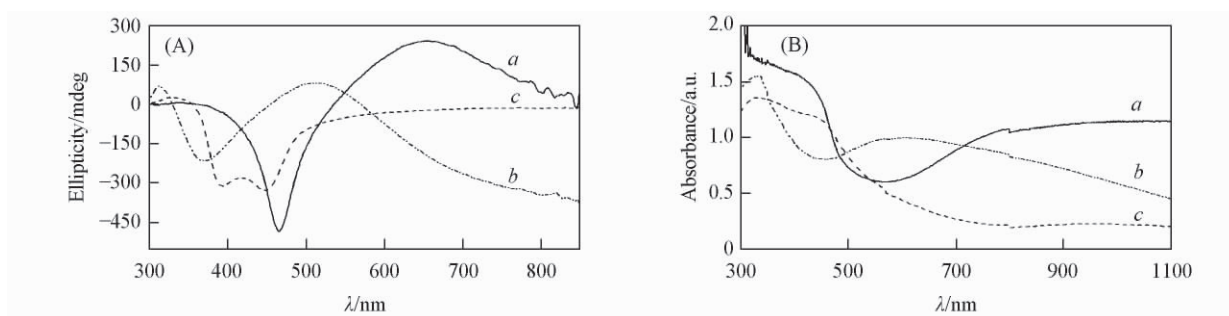


Fig. 11 CD (A) and UV-Vis (B) spectra of different oxidized state D-PANI prepared from 0.1 mol/L ANI + 1 mol/L D-CSA solution

a. Mid-oxidized; *b.* oxidized; *c.* reduced.

合的 CD 吸收谱带^[22, 23]。通过电化学控制调节不同的氧化态, PANI 纳米纤维保持了其手性结构, 而且其 CD 谱带随着电位的变化而可逆变化。

3 结 论

应用恒电位电沉积法在不需要苯胺寡聚体条件下简便地制备了具有高椭圆偏振率的手性 PANI 纳米纤维。结果表明, 当掺杂酸 CSA 浓度为 1 mol/L 时, 所得 PANI 纳米纤维尺寸较均一, 形貌结构不随苯胺单体浓度的变化而变化; 螺旋结构的产生是由 CSA 的浓度决定的。采用化学掺杂/去掺杂或电化学控制电位调节 PANI 不同氧化还原态, PANI 纳米纤维的颜色和圆二色吸收均会随之发生可逆变化。PANI 纳米纤维的强手性特点以及可控易调节的光学性质在纳米光电子检测与存储器件中具有重要的潜在应用价值。

参 考 文 献

- [1] Li D., Huang J. X., Kaner R. B. Acc. Chem. Res. [J], 2009, **42**(1): 135—145
- [2] Parthasarathy R. V., Martin C. R. Nature [J], 1994, **369**: 298—301
- [3] Liang W., Martin C. R. J. Am. Chem. Soc. [J], 1990, **112**(26): 9666—9668
- [4] WENG Shao-Huang(翁少煌), ZHOU Jian-Zhang(周剑章), WEN Li(文莉), QI Li(齐丽), CAI Cheng-Dong(蔡成东), YAO Guang-Hua(姚光华), LIN Zhong-Hua(林仲华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(11): 2179—2181
- [5] QI Li(齐丽), ZHOU Jian-Zhang(周剑章), CAI Cheng-Dong(蔡成东), YAO Guang-Hua(姚光华), LIN Zhong-Hua(林仲华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(3): 562—564
- [6] Wan M. X. Macromol. Rapid Commun. [J], 2009, **30**(12): 963—975
- [7] Li D., Kaner R. B. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(3): 968—975
- [8] Yashima E., Maeda K. Macromolecules [J], 2008, **41**(1): 3—12
- [9] Huang J. Y., Wei Z. X., Chen J. C. Sens. Actuators B [J], 2008, **134**(2): 573—578
- [10] Huang J. X., Egan V. M., Guo H. L., Yoon J. Y., Briseno A. L., Rauda I. E., Garrell R. L., Knobler C. M., Zhou F. M., Kaner R. B. Adv. Mater. [J], 2003, **15**(14): 1158—1161
- [11] Yang Y. S., Wan M. X. J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**: 897—901
- [12] Li W. G., Wang H. L. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(8): 2278—2279
- [13] Yan Y., Yu Z., Huang Y. W., Yuan W. X., Wei Z. X. Adv. Mater. [J], 2007, **19**(20): 3353—3357
- [14] Li W. G., Wang H. L. Adv. Funct. Mater. [J], 2005, **15**(11): 1793—1798
- [15] Majidi M. R., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G. Polymer [J], 1994, **35**(14): 3113—3115
- [16] Norris I. D., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G. Macromolecules [J], 2000, **33**(9): 3237—3243
- [17] Pornputtkul Y., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G. Macromolecules [J], 2006, **39**(17): 5604—5610
- [18] Zhang X. T., Song W. H. Polymer [J], 2007, **48**(19): 5473—5479
- [19] Weng S. H., Lin Z. H., Chen L. X., Zhou J. Z. Electrochimica Acta [J], 2010, **55**(8): 2727—2733
- [20] Zhang L. J., Wan M. X. Nanotechnology [J], 2002, **13**: 750—755
- [21] Masters J. G., Ginder J. M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J. J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**(6): 4768—4778
- [22] Su S. J., Kuramoto N. Macromolecules [J], 2001, **34**(21): 7249—7256

- [23] Su S. J. , Kuramoto N. . Chem. Mater. [J] , 2001 , **13**(12) : 4787—4793
- [24] McCall R. P. , Ginder J. M. , Leng J. M. , Ye H. J. , Manohar S. K. , Masters J. G. , Asturias G. E. , MacDiarmid A. G. , Epstein A. J. . Phys. Rev. B [J] , 1990 , **41**(8) : 5202—5213
- [25] ZHOU Jian-Zhang(周剑章) , WENG Shao-Huang(翁少煌) , LIN Zhong-Hua(林仲华) . Journal of Electrochemistry(电化学) [J] , 2009 , **15**(3) : 241—244

Electrochemical Preparation of Chiral Polyaniline Nanofibers

WENG Shao-Huang² , ZHOU Jian-Zhang^{1*} , LIN Zhong-Hua¹ , LIN Xin-Hua²

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface , Department of Chemistry ,
College of Chemistry and Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , China;

2. Department of Pharmaceutical Analysis , Faculty of Pharmacy , Fujian Medical University , Fuzhou 350004 , China)

Abstract Chiral polyaniline(PANI) nanofibers were synthesized *via* facilely potentiostatic electropolymerization method without template in the presence of (1S) -(+) -camphor-10-sulfonic acid(*D*-CSA) or (1R) -(-) -camphor-10-sulfonic acid(*L*-CSA) as the dopant. The morphology and optical property of chiral PANI nanofibers were characterized with scanning electron microscopy(SEM) , transmission electron microscopy(TEM) , UV-Vis spectrum(UV-Vis) and circular dichroism(CD) . Combined with the average diameter of micelles and *zeta*-potential of different deposition solutions , the formation mechanism and the enhanced optical activity of the optical PANI nanofibers were studied. The morphology of PANI nanofibers without the helical structure was consistent with the change of the concentration of aniline in the deposition solution when the concentration of CSA was 1 mol/L. Furthermore , the chiral PANI nanofibers induced by different chiral CSA exhibited mirror-imaged circular dichroism spectra with high ellipticity , indicating the stereochemical selectivity of the molecular structure of PANI chain in the electrodeposited process. The colors and optical activities of the chiral PANI nanofibers not only can be kept with the chemical dedoping/redoping treatment , but also can reversibly varied with the different oxidized forms which were controlled *via* electrochemical route.

Keywords Electropolymerization; Polyaniline (PANI) nanofiber; Chiral; Circular dichroism spectrum; Stereochemical selectivity

(Ed. : S , Z)