

聚苯胺在高 pH 值溶液中的电化学活性

宋晔* 吕惠玲 胡颂伟 杨春艳 朱绪飞

(南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室 南京 210094)

摘要 由于聚苯胺(PANI)独特的质子酸掺杂机制, 其高 pH 值溶液中会发生去质子化过程, 导致失去导电性和电化学活性, 故普通 PANI 只有在酸性介质中($\text{pH} < 4$)才具有电化学氧化-还原活性, 这成为 PANI 应用的一大障碍. 为解决 PANI 在高 pH 值溶液中的“失活”问题, 人们提出了各种各样的方法. 从基于质子酸掺杂机理和基于电荷转移机理的两大解决途径入手, 就提高 PANI 在高 pH 环境中电化学活性的方法进行了系统综述, 重点评述了自掺杂、高分子酸掺杂和碳纳米管掺杂 PANI 的制备方法、电化学特性以及提高电化学活性的作用机制, 并指出了提高 PANI 高 pH 环境下的电化学活性所存在的难点及今后的研究方向.

关键词 聚苯胺; 电化学活性; 高 pH 值; 质子酸掺杂; 电荷转移

Electroactivity of Polyaniline in High pH Solutions

Song, Ye* Lv, Huiling Hu, Songwei Yang, Chunyan Zhu, Xufei

(Key Laboratory of Soft Chemistry and Functional Materials of Education Ministry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Generally, the redox activity of polyaniline (PANI) can only be retained in acidic media at $\text{pH} < 4$, because the occurrence of deprotonation of the nitrogen atoms in the PANI backbone at high pH values may result in the loss of conductivity and electroactivity in neutral or alkaline solutions. This high acidity requirement greatly limits its potential applications like biosensor, marine antifouling and anticorrosion, where neutral or alkaline environments must be faced. Much effort has been exerted in the development of approaches to overcome this issue. In summary, two principal strategies have been proposed to shift the electroactivity of PANI to a high pH environment. One is based on a mechanism of protonic acid doping, the other is based on a charge transfer process. The former is to introduce acidic groups into the PANI chains or PANI systems to hinder the deprotonation of its conducting form and thus to preserve its electroactivity at higher pH values. The main approaches to introduction of acidic groups include the sulfonation of the emeraldine base of PANI, the homopolymerization of aniline derivatives with acidic ionogenic groups or the copolymerization of aniline and aniline derivatives, and the formation of PANI complexes by doping with macromolecular acids. The latter is to use a hybrid film fabricated by incorporating conductive nanomaterials into a PANI matrix, which can improve the charge transfer rate across the PANI matrix and facilitate its redox processes. The development of PANI nanocomposites prepared by doping with carbon nanotubes, graphenes and Au nanoparticles, etc., falls into this category. This review article provides an overview of various approaches to preserve the electroactivity of PANI in high pH solutions on the basis of the two main strategies. Special emphasis is placed on the synthetic methods and electrochemical features for the self-doped, polymer acid-doped and CNT-doped PANIs, including their underlying mechanisms for achieving good electroactivity. The main challenges and future research directions in this field are also discussed.

Keywords polyaniline; electroactivity; high pH values; protonic acid doping; charge transfer

1 引言

在众多的导电聚合物中, 聚苯胺(PANI)由于其合成简便、单体价廉、可控的电导率、优良的环境稳定性、可加工性以及独特的电化学和光学性能而成为最受关注的本征导电聚合物之一, 在电化学储能^[1~4]、传感器^[5,6]、电致变色^[7]、发光二极管^[8]、存储器^[9]以及金属防腐和防污^[10]等领域有广阔的应用前景. 然而, 由于 PANI 独特的质子酸掺杂机制, 当 pH 值升高时其会逐渐

发生去质子化过程, 导致失去导电性和电化学活性^[11~13]. 因此, PANI 通常必须应用于酸性介质中($\text{pH} < 4$)^[13~16], 以保证足够的电化学氧化-还原活性. 但是这种高酸性环境的要求成了 PANI 材料的应用软肋, 例如在生物传感器、海洋防污防腐等应用场合, 就必须应用于高 pH 值的中性甚至碱性溶液中. 此外, 强酸性电解液腐蚀性强, 对于器件使用而言, 一旦泄露危害严重. 因此, 如何拓宽 PANI 的应用范围, 使其在高 pH 值溶液中保持电化学活性成为亟待解决且颇具挑战性的课题.

* E-mail: soong_ye@sohu.com

Received February 2, 2013; published May 16, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51077072, 61171043).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51077072, 61171043)资助.

同时, 对高 pH 值溶液中 PANI 的电化学活性研究, 也有助于对 PANI 复杂的、尚未认识清楚的氧化-还原反应机理的深入理解。

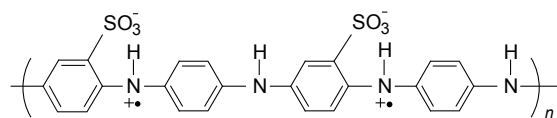
通常, PANI 在酸性溶液中的循环伏安(CV)曲线上会出现两对明显的氧化-还原峰, 电位低的第一对峰属于全还原态 PANI 到中间氧化态的翠绿亚胺盐(ES)的转变, 其峰电位与溶液 pH 值关系不大; 电位高的第二对峰则是 ES 到全氧化态的转变, 其峰电位依赖于 pH 值^[11,17,18]。有时在这两对峰之间还会出现一对较弱的氧化-还原峰, 一般认为是 PANI 降解产物造成的^[17~19]。当溶液 pH 值接近中性时, 则氧化-还原峰消失, 即失去电化学活性。目前国内外研究者主要采用两种途径来克服 PANI 在高 pH 环境下的“失活”问题, 其一是基于质子酸掺杂机理的方法: 向 PANI 体系中引入可电离出质子的功能基团, 使得在缺乏质子的高 pH 值溶液中, PANI 体系在局部环境中具有足够的质子, 以保持其电化学活性。其二是基于电荷转移机理的方法: 向 PANI 体系中引入诸如碳系纳米材料、贵金属纳米粒子等导电材料, 以促进其在氧化-还原过程中的电荷转移。本文从这两方面入手, 就提高 PANI 在高 pH 值溶液中电化学活性的方法进行系统综述, 并对今后的研究方向进行了展望。

2 基于质子酸掺杂机理的提高电化学活性方法

PANI 经质子酸掺杂后, 其电导率可提高十个数量级以上。这种质子酸掺杂, 本质上是一种分子内的氧化还原反应, 符合“四环苯醌变体”模型^[20]。由于 PANI 在电化学氧化-还原过程中涉及质子酸的掺杂和去掺杂, 一般认为其电化学活性必须在酸性环境中才能具备。从这个角度出发, 设法使 PANI 体系能在其局部环境中获得足够的质子以完成氧化-还原过程, 则能使 PANI 在高 pH 环境中保持电化学活性。基于这种思路, 人们开发了诸如 PANI 自掺杂和高分子酸掺杂等方法, 将 PANI 的电化学活性扩展至中性甚至碱性范围。

2.1 后处理反应或苯胺衍生物的均聚实现自掺杂

有关自掺杂的 PANI 已有相应的综述文章^[21], 故本文的重点放在其电化学活性方面。PANI 自掺杂的主要方式是: 含可电离的负电性的功能基团(通常是磺酸基团)直接连接在 PANI 主链的苯环上。为了实现这种自掺杂, 可对 PANI 进行后处理反应或利用苯胺衍生物的均聚实现。1990 年, Yue 等^[22]最先通过对 PANI 的后处理反应, 合成了这种自掺杂 PANI, 即苯环磺化的 PANI。他们将中间氧化态的 PANI 翠绿亚胺盐(EB)在室温下与发烟硫酸反应 2 h, 得到自掺杂 PANI(SPAN)。在这种 SPAN 结构中, 聚合物主链上一半的芳环含有磺酸基团, 这些磺酸基团对 PANI 链上的亚氨基进行掺杂, 形成自掺杂结构(图式 1), 因此无需外加质子酸掺杂即可导电。

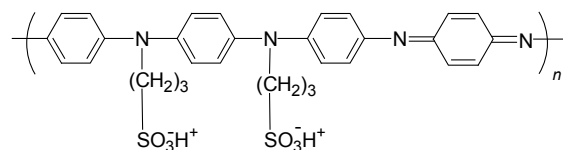


图式 1 SPAN 的化学结构^[22]

Scheme 1 Chemical structure for the SPAN^[22]

虽然这种 SPAN 的电导率与外加质子酸掺杂的 PANI 相比较低, 约为 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但其电导率在 $\text{pH} \leq 7$ 的范围内与 pH 值无关。另外, 这种 SPAN 可以很好地溶解于碱性稀溶液中, 而相应的 PANI 只能在其中转变成不溶的绝缘态^[22]。在随后的研究中, 他们发现这种 SPAN 在 1 mol/L HCl 中的 CV 曲线上, 和 PANI 一样也出现两对氧化-还原峰, 只是与 PANI 相比, 这两对氧化-还原峰靠得更近^[23]。

除带负电的功能基团直接连在 PANI 主链的苯环上的自掺杂方式外, 另一种自掺杂是磺酸基团通过 3~5 个亚甲基间隔基团连在 PANI 主链的氮原子上。引入带有柔性间隔基团的磺酸取代基(如丙烷磺酸和丁烷磺酸等), 主要是为了得到水溶性的导电态聚苯胺。例如, Chen 等^[24,25]通过对去质子化的 PANI(即 EB)进行烷烃磺化反应, 成功地得到了 N-位丙烷磺酸取代聚苯胺(PAPSAH), 是一种水溶性的 SPAN, 其结构式见图式 2。不过, PAPSAH 的电导率比盐酸掺杂的 PANI 低 2~3 个数量级, 而其电化学行为与上述苯环磺化的 SPAN 类似。



图式 2 PAPSAH 的化学结构^[24,25]

Scheme 2 Chemical structure for the PAPSAH^[24,25]

在 SPAN 的后续研究中, 人们开始关注其在中性或碱性溶液中的电化学活性问题。Yamamoto 等^[26]通过中和 2,3-二羧基苯胺上的羧基, 减小了羧基由于与氨基形成氢键而产生的位阻效应, 在非酸性条件下采用过硫酸钠氧化剂, 化学法聚合制备出 2,3-二羧基苯胺的齐聚物。这种齐聚物型的 SPAN 在 $\text{pH}=6.2$ 的溶液中, 仍有两对稳定的氧化-还原峰。其在接近中性条件下的电化学活性, 被认为是由分子链上具有的高密度羧基提供了质子化所需的质子源引起的。Li 等^[27]采用电化学方法先在铂片或 ITO 导电玻璃上聚合生成 PANI 膜, 然后将其与 12 mol/L 的硫酸溶液在 4°C 下反应 20 min, 得到与图式 1 结构类似的 SPAN 膜。原位可见光谱电化学法研究表明, 此膜的颜色在中性的 0.3 mol/L 硫酸钠溶液中仍能随外加电位而变化, 且其颜色发生变化的 pH 范围也比普通 PANI 大。另外, CV 测试表明, 此膜在非水溶液中也具有良好的电化学活性。

与大多数苯胺的电化学聚合在水溶液中进行不同, Sahin 等^[28]在氟磺酸的乙腈溶液中, 电化学合成了磺酸

基团自掺杂的 SPAN. 其中, 氟磺酸既是苯胺的磺化剂, 又是电聚合的支持电解质. 该法的优点是通过调节苯胺或氟磺酸的浓度, 可以很方便地控制 PANI 的磺化度. 实验表明, 这种 SPAN 膜在中性乙腈溶液(0.1 mol/L 的氟磺酸和 0.1 mol/L 的吡啶)中, 具有非常稳定的电化学活性; 在碱性乙腈溶液(0.1 mol/L 的氟磺酸和 0.15 mol/L 的吡啶)中, 同样具有一定的电化学活性. 而在类似的中性乙腈溶液中, 普通 PANI 则会在经过几个 CV 循环后完全失去电化学活性^[29].

2.2 苯胺与苯胺衍生物的共聚实现自掺杂

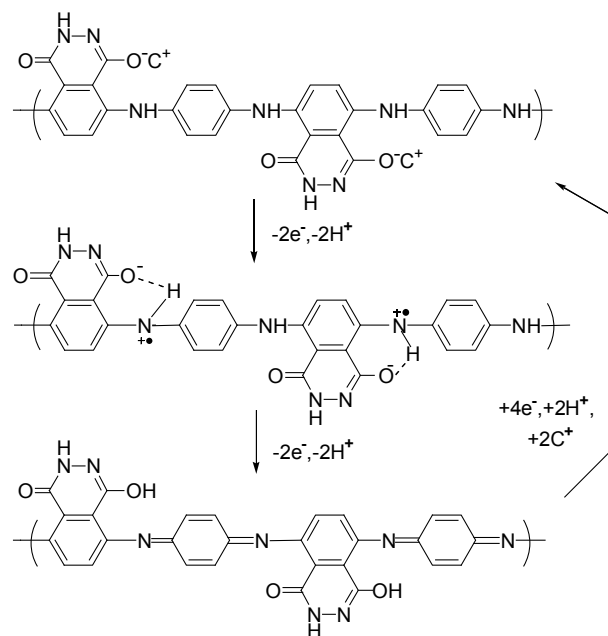
PANI 自掺杂最常用的方法是通过苯胺与苯胺衍生物的共聚实现. Karyakin 等^[30]利用邻-氨基苯甲酸(AA)、间-氨基苯甲酸(ABA)、间-氨基苯磺酸(ABS)等苯胺衍生物与苯胺共聚, 通过电化学聚合法制备了 SPAN. 他们发现, 对于羧基取代苯胺, 间位取代的苯胺(ABA)共聚物比邻位取代的苯胺(AA)共聚物在高 pH 条件下, 有更好的电化学活性. 而对于间位取代的苯胺, 磺酸基取代的苯胺可以得到比羧基取代的苯胺更加电化学稳定的 SPAN. Brett 等^[31]在后续实验中也得到类似的结果. CV 测试表明, ABS 与苯胺的共聚物的氧化-还原电化学活性可以扩展至 pH=10. 这比一般 PANI 具有电化学活性的 pH 值上限高 5. 考虑到羧基比磺酸基的酸性更弱, 故在中性溶液中聚合物链上 N 原子周围局部质子浓度, 对于羧基衍生物而言更高. 但对于磺酸基衍生物得到的共聚物, 其电化学活性却可以扩展至碱性. 因此, SPAN 的这种碱性条件下的电化学活性不能简单地用聚合物中 N 原子周围局部 pH 值的变化来解释.

Barbero 等^[32]在没有支持电解质的情况下, 利用邻-氨基苯磺酸(ASA)合成了 SPAN. 他们在 ASA 的水溶液(0.05 mol/L)中, 加入少量的苯胺(0.001 mol/L), 在无其他支持电解质条件下实现了电化学聚合法制备 SPAN 膜. 由于苯胺浓度可以比 ASA 的浓度低 100 倍以上, 故这种方法制备的 SPAN 具有很高的磺化度, 而且此膜在 0.1 mol/L LiClO₄ 乙腈溶液中也具有电化学活性.

在后续研究中, 许多研究者利用苯胺与氨基苯磺酸的共聚物实现 PANI 的自掺杂, 并对这类共聚物的电化学性能进行了系统研究. 所采用的氨基苯磺酸除了上面提到的 ASA 和 ABS 外, 还有苯胺-2,5-二磺酸^[33]等. 共聚物所采用的合成方法包括化学法和电化学法. 例如, Zhang 等^[34]通过电化学氧化法制备了苯胺与 ASA 的共聚物. 这种自掺杂的共聚物在中性甚至弱碱性介质中都具有良好的电化学活性, 可用于抗坏血酸的催化氧化. Sanchis 等^[35]采用化学氧化聚合法合成了一系列不同配比的苯胺分别与 ASA 和 ABS 的共聚物. 这些共聚物可溶于碱性溶液, 其溶解度取决于共聚物的组成, 随共聚物中苯胺组分的增加而减少. 这种 SPAN 共聚物在 pH=7.2 的溶液中仍具有良好的电化学响应, 是用于生物传感器的理想电极材料. Lukachova 等^[36]采用传统的化

学法合成了樟脑磺酸(CSA)掺杂的 PANI 以及苯胺与 ABS 的共聚物. 他们声称通过有机酸 CSA 外部掺杂 PANI, 也可以将 PANI 的电化学活性扩展至中性和碱性范围, 而具有自掺杂作用的共聚物并不能进一步扩展其电化学活性, 只是在中性溶液中长时间 CV 扫描时共聚物的电化学稳定性更好. 他们认为 CSA 掺杂的 PANI 在中性和碱性溶液中具有电化学活性, 是因为 CSA 是有机酸, 在水中的溶解性很差, 导致其在中性或碱性溶液中仍能保留在 PANI 膜上, 从而保持其电化学活性. 但 CSA 实际上是溶于水的有机酸, 因此上述解释并不能令人信服. 事实上, 他们的实验结果表明, CSA 掺杂 PANI 膜在 pH=7 的溶液中, 其阳极峰电流值在 CV 扫描至第 20 圈时已经降为第 2 圈的约 60%. 相比之下, SPAN 共聚物在相同情况下只下降至约 90%. 可见, CSA 掺杂 PANI 的这种电化学活性是不稳定的, 只有 SPAN 共聚物才能在高 pH 值下具有稳定可靠的电化学活性. 这也正是人们在生物传感器的应用研究中选择这类共聚物的原因之一^[34,35].

除氨基苯磺酸外, 人们还研究了苯胺与一些苯酚衍生物的共聚合成^[37~39], 得到的共聚物同样具有高 pH 条件下的电化学活性. 近年来, 又引入了一些新的共聚单体. Ferreira 等^[40,41]采用发光氨(3-氨基邻苯二甲酰肼)与苯胺在酸性溶液中进行电化学共聚, 得到的共聚物在弱碱性溶液中具有电化学活性. 他们认为, 共聚物中质子受主/施主基团—CO—NH—NH—CO—的存在是其保持电化学活性的关键. 他们提出了如图式 3 所示的共聚物在碱性条件下的氧化-还原过程.



图式 3 苯胺与发光氨共聚物的氧化-还原示意图^[41]

Scheme 3 Schematic illustration for redox process of P(Lum-Ani) films^[41]

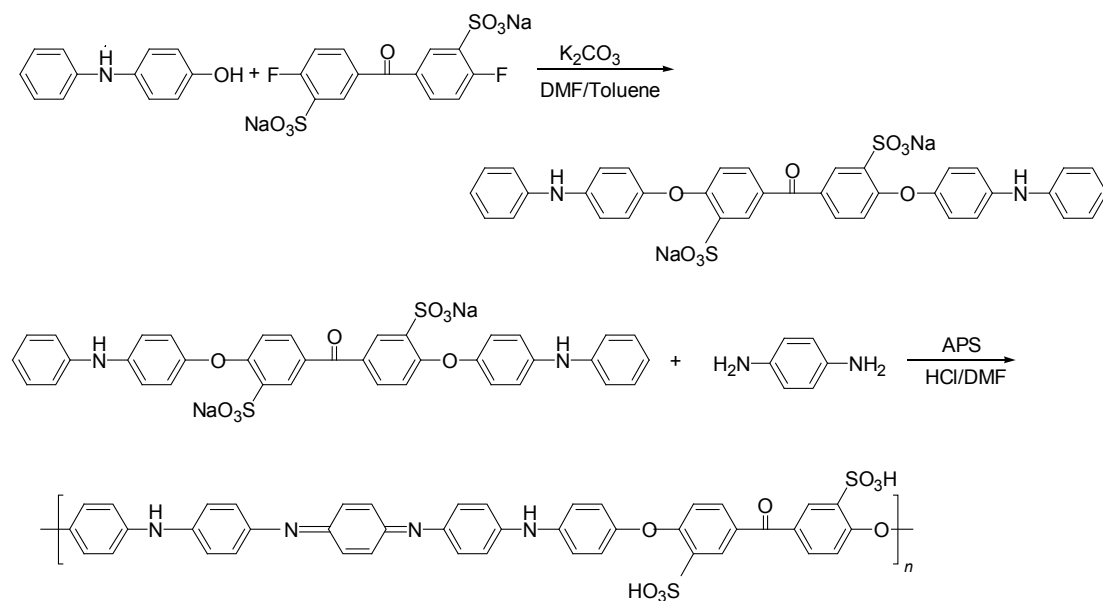
Liu 等^[42]利用对羟基二苯胺和磺化的 4,4'-二氟苯甲酮, 采用传统的芳香亲核取代反应制备了含磺酸基的新型单体, 并与对苯二胺通过氧化偶合反应聚合得到两者的共聚物, 单体和共聚物的合成过程参见图式 4. 为了考核共聚物的电化学活性, 他们对其在 pH 从 1 到 12 的 1 mol/L KCl 溶液中进行 CV 测试. 结果表明, 氧化-还原峰电流能够保持至 pH=12, pH=12 时的电流响应只减小到 pH=1 时的 1/5. 共聚物在碱性溶液的这种优良的电化学活性, 也被认为是由于共聚物中磺酸基团的引入阻碍了 PANI 导电态的去质子化而造成的.

2.3 高分子酸掺杂

一些高分子酸在溶液中能电离出氢离子, 故也能像普通小分子无机酸一样用于 PANI 的掺杂, 同时聚阴离子与 PANI 之间的相互作用比小分子酸阴离子的更强, 因此有关高分子酸(盐)与 PANI 复合物的研究很早就引起人们的关注. Asturias 等^[43]采用与合成盐酸掺杂的 PANI 类似的化学法, 在加入聚乙烯磺酸钠(PVS)的情况下, 制备了 PANI/PVS 的复合物. 其实验结果表明, PANI 中 PVS 聚阴离子的引入导致复合膜的导电性可扩展至 pH=9. 他们认为, 这是由于复合膜中大的聚阴离子的嵌入, 使得复合膜与电解液间 Donnan 电位增加, 改变了导电态 PANI 的表观 pK_a 值所造成的. Kuramoto 等^[44]也发现, 在 PVS 存在于苯胺单体溶液中的情况下, 聚苯胺的电化学聚合速率明显加快, 但所得到的 PANI 膜的电化学活性与不加 PVS 的相比并无太大区别. 这似乎与 Asturias 等的结果有矛盾. 此后的研究中, Bartlett 等^[45]采用电化学法在含聚苯乙烯磺酸钠(PSS, 分子量约为 70000)的苯胺酸性溶液中, 制备了 PANI/PSS 复合膜. 他们通过改变复合膜生长溶液中 PSS 的含量来调

整 PSS 聚阴离子嵌入 PANI 膜中的量. 结果表明, 对于低浓度 PSS 生长溶液所得到的 PANI 膜, 在中性溶液中没有所期望的电化学活性. 随着生长溶液中 PSS 浓度的增加, PANI 复合膜的电化学活性(用一定扫速下的阳极伏安电量表示)也逐步增加, 最后趋于一稳定值. 在 PSS 高浓度条件下, 可以认为 PANI 复合膜的掺杂阴离子几乎多为 PSS 聚阴离子. 此时, PANI/PSS 复合膜在中性甚至弱碱性(pH=8)溶液中, 保持有电化学活性, 并且在电化学 CV 测试中具有很好的稳定性. 另外, 随着溶液 pH 值的升高, 其氧化-还原峰位置向负电位偏移. 在后续研究中, Bartlett 等制备了不同聚阴离子掺杂的 PANI, 并探讨了这类材料在生物传感器方面的潜在应用价值^[45~47]. 需要指出的是, 他们在对 PANI/PVS 复合膜的研究中证实, 在中性缓冲溶液中只经过 3 圈 CV 扫描, 氧化-还原峰就显著下降, 这又与 Kuramoto 等的结论一致^[44]. Zhang 等^[48]利用多孔氧化铝模板制备了金纳米棒阵列, 然后在其表面电化学聚合一薄层 PANI/PSS 复合膜. 这种具有纳米结构的复合膜在中性缓冲溶液中具有准可逆的氧化-还原电化学活性和对还原型辅酶(NADH)氧化的电催化性能. 他们认为, 这得益于纳米阵列复合膜的大表面积和薄的膜层, 使得膜内电荷转移以及膜层与金纳米电极之间的电子转移过程能快速进行^[48]. 这一结果说明, 提高电荷转移速率对增强 PANI 电化学活性具有至关重要的作用.

除了上面提到的 PSS 和 PVS 聚磺酸(盐)外, 也有使用聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)(PAMPSA)作为掺杂剂, 以提高 PANI 的电导率以及在中性溶液中的电化学活性. 据报道, PANI/PAMPSA 复合膜在 pH 值高达 9 时仍能稳定地保持其电化学活性^[49,50].



图式 4 单体与共聚物的合成路线^[42]

Scheme 4 Synthesis of monomer and electroactive polymer^[42]

此外,聚丙烯酸(PAA)也常作为 PANI 的掺杂剂. Gupta等^[51]利用分子量2100的PAA,制备了可溶于水的 PANI/PAA 复合物,并以此复合物膜为电极组装了电化学电容器.虽然电容器的性能不佳,但其采用中性 0.5 mol/L NaClO₄ 溶液作为电容器电解液,突破了以往 PANI 用于电化学电容器只能利用酸性电解液的限制.最近, Homma 等^[52]在传统电化学聚合 PANI 电解液中加入不同含量的 PAA(分子量 250000),采用 CV 法制备出 PANI/PAA 复合膜.复合膜中 PAA 的含量可由聚合液中 PAA 的含量控制,而其形貌、电化学性能等和其中 PAA 的含量密切相关.复合膜中 PAA 的含量与膜的电导率之间的关系如表 1 所示.

表 1 PANI/PAA 膜的性能^[52]

Table 1 Characteristics of PANI/PAA films^[52]

PAA concentration in polymerization solution/ (mg·mL ⁻¹)	Characteristics of the films	
	PAA content/wt%	Conductivity/(10 ⁻² S·cm ⁻¹)
0	0	8.6
0.5	2.9	6.0
2.5	9.4	2.9
5.0	13.5	4.0
25.0	18.2	5.6

可见,复合膜的电导率和 PANI 的在同一个数量级,且与复合膜中 PAA 的含量几乎无关.这表明一定量的 PAA 的引入,并不会破坏 PANI 的导电通道^[52].另外, PAA 含量高于 14 wt%的复合膜在中性溶液中具有良好的电化学活性,这归因于 PAA 中羧基对 PANI 上 N 原子质子化的贡献.

由于掺杂态 PANI 实质上是聚阳离子,而高分子酸(盐)属于聚阴离子,因此对于上述 PANI/聚阴离子复合物,也可以通过基于静电吸附的层层组装技术(LBL)得到,尤其是对于超薄膜的制备.所以,大量的有关 LBL 法制备 PANI/聚阴离子多层复合膜报道也就不足为奇了^[53-57].例如, Tian 等^[54]利用 LBL 法制备了一系列与不同聚阴离子复合的 PANI 多层膜.所采用的聚阴离子有:磺化聚苯胺(SPANI), PAA, PVS 和 PSS.结果表明,这些多层复合膜(PANI/SPANI, PANI/PAA, PANI/PVS 和 PANI/PSS)在不同 pH 值溶液中的 CV 特性与前述自掺杂 PANI 的类似.它们在中性溶液中均表现出优良的电化学活性,在电位扫描过程中显示出良好的稳定性和可逆性,但它们对 NADH 氧化的电催化活性在相同条件下却有很大区别.其中 PANI/SPANI 比其他多层膜有更好的催化活性,这主要是因为 PANI 和 SPANI 单层都是电活性的,而其他三个多层膜体系仅有 PANI 单层是电活性的^[54].

最近, Hu 等^[56,57]利用低浓度聚合法合成了 PANI 纳米线,并将其用于 LBL 法组装纳米结构的 PANI 多层膜研究中.他们利用这种带正电的 PANI 纳米线,采用

LBL 技术先后与带负电的 PAA 和 PSS 包覆的多壁碳纳米管(MWCNT),分别组装了纳米结构的 PANI/PAA^[56]和 PANI/MWCNT/PSS^[57]多层膜.结果表明,这种纳米结构的 PANI 多层复合膜性质稳定,在较宽的 pH 范围内(约 9)保持了较好的电化学活性,此外其对 H₂O₂ 有着非常好的电催化活性,可用于 H₂O₂ 的电化学传感器.

3 基于电荷转移机理的提高电化学活性方法

由于 PANI 在高 pH 环境下会发生去质子化的脱掺杂过程,使其电导率大大降低,从而影响其在氧化-还原过程中的电荷转移,导致电化学活性下降.因此,向 PANI 体系中引入导电材料,可促进电荷转移过程,有可能使其在高 pH 环境下保持电化学活性.

3.1 碳纳米管(CNT)掺杂

由于 CNT 的许多优异性能,使得其与导电聚合物复合材料的研究,很早就引起了人们的重视.其中, CNT 与 PANI 的复合材料也受到广泛关注.早在 1999 年, Downs 等^[58]就在 MWCNT 电极上电化学沉积 PANI.结果发现,与电化学聚合 PANI 常用的 Pt 电极相比,在这种 MWCNT 电极上形成的 PANI 更易氧化,并在阳极化过程中产生更高的电流密度.从此, CNT 与 PANI 复合材料的研究引起人们的极大兴趣. Gao 等^[59]在合成定向 CNT 阵列的基础上,通过电化学聚合制备了 PANI 和聚吡咯等导电聚合物与 CNT 的共轴纳米线阵列.其中, PANI/CNT 的共轴纳米线阵列薄膜的电化学活性明显增强,其电导率比以同样条件沉积在金电极上的 PANI 高一个数量级. Cochet 等^[60]通过原位聚合过程制备了 PANI/MWCNT 的复合物.电导率测试表明,复合物的电导率也比纯 PANI 高一个数量级. Raman 光谱研究表明, PANI 的醌环与 CNT 之间通过电荷转移过程存在相互作用. 2002 年, Zengin 等^[61]明确提出了 CNT 掺杂 PANI 的概念.他们采用传统的化学氧化聚合法,在反应体系中加入一定量的 CNT,制备出 PANI/MWCNT 复合物.红外光谱和元素分析表明, π 键合的 CNT 表面与 PANI 共轭结构(特别是醌环)之间存在强烈的相互作用,这种相互作用增大了电子的有效离域程度,产生了与质子酸化学掺杂剂类似的功能.另外,复合物中的 Cl/N 比明显低于纯 PANI 中的值,说明 CNT 与掺杂剂 Cl⁻离子之间存在竞争关系, CNT 对 PANI 确实具有掺杂效应^[61].

在随后的研究中,许多研究者开始关注 CNT/PANI 这类复合物的电化学性能.大量的实验表明,无论采用何种制备方法(包括化学法^[62,63]、电化学法^[64,65]、电泳法^[66]和 LBL 法^[67]), CNT(包括单壁碳纳米管(SWCNT)和 MWCNT)的加入均能显著提高 PANI 在酸性溶液中的电化学活性,表现出明显的协同效应.有趣的是, CNT 与 PANI 的复合甚至能提高其在离子液体中的电化学活性^[68].然而,上述研究均未涉及 CNT/PANI 复合物在中性或碱性等高 pH 值溶液中的电化学活性问题. 2005 年,

Liu 等^[67]首次证实 PANI/CNT 多层复合膜, 在 pH=7.2 的中性溶液中仍保持电化学活性. 他们采用 LBL 法, 在功能化的金基片上交替浸泡 PANI 溶液和聚氨基苯磺酸(PABS)修饰的 SWCNT(PABS-SWNT)溶液各 15 min, 制备出 PANI/CNT 多层复合膜^[67]. 结果表明, 这种多层膜在中性溶液中具有稳定的电化学活性, 并且对 NADH 的氧化具有更高的电催化能力, 使其适用于 NADH 的探测和脱氢酶电化学生物传感器的开发. 不过, 由于使用的 CNT 经过 PABS 修饰, 这种多层膜的电化学活性能够扩展到中性条件的原因, 并不能确定只是 CNT 的作用, 因为如前所述 PABS 作为大分子酸也有类似效应.

2009 年, Zhou 等^[69]发现利用原态(即未加任何功能化的)SWCNT 掺杂 PANI, 可以将 PANI 的电化学活性扩展至中性甚至碱性溶液. 与大多数研究中 CNT/PANI 复合物的制备过程都有质子酸的参与不同, 他们是利用 EB 型 PANI 的 DMF 溶液, 实现和 CNT 的复合, 从而得到无质子酸参与的、CNT 单独掺杂的 PANI. 据此, 他们认为 CNT 是 PANI 的一种新型掺杂剂, 能够有效地保持 PANI 在中性和碱性溶液中的电化学活性. 而 CNT 对 PANI 的有效掺杂可能来源于两者之间的电荷转移相互作用. 值得一提的是, Dou 等^[70]通过原位聚合制备了双连续的互穿网络型 PANI 与介孔碳复合物, 甚至在 6 mol/L KOH 溶液中表现出一对稳定的氧化-还原峰, 可用于混合型电化学电容器的负极材料. 他们把这种如此高 pH 下的电化学活性也归结为 PANI 共轭结构与碳基体表面 π 键之间电子转移.

3.2 石墨烯掺杂

除 CNT 外, 其他碳系纳米材料如富勒烯^[71]、石墨烯纳米片^[72]、氧化石墨烯^[73]和石墨烯^[74-78]等也常被用作与 PANI 复合的材料. 但有关这些 PANI 复合材料的研究, 主要集中于如何提高其电导率或应用于电化学电容器电极材料, 很少有涉及其在高 pH 环境下的电化学活性问题. 最近, Coşkun 等^[74]采用化学法利用含有磺化石墨烯(SG)的聚合溶液, 合成了 PANI/SG 复合物. 他们测试了复合物在不同 pH 值溶液中的 CV 曲线, 结果表明在 pH 接近中性时仍能保持良好的电化学活性(图 1). 这可能是由于 SG 嵌入 PANI 中改变了其内部 pH 值, 从而起到质子化和掺杂的效果. 另外, 考虑到氧化石墨(GO)表面有高密度的羧基, 他们还以制备 PANI/SG 同样的条件制备了 PANI/GO 复合物用于对比实验. 结果发现, PANI/GO 复合物的 CV 曲线随着 pH 值的增加, 变得更显电阻性, 当 pH 值超过 4 时就很难分辨氧化-还原峰, 这被认为主要是由 GO 的绝缘性造成的.

对于前面提到的自掺杂、共聚法或高分子酸掺杂等得到的 PANI, 当提高其在高 pH 条件下的电化学活性的同时, 往往会降低其电导率, 使其应用受到限制. 但采用 SG 掺杂 PANI, 得到的 PANI/SG 复合物电导率约是纯 PANI 的 20 倍^[74]. 其电导率的大幅提高是由于石墨

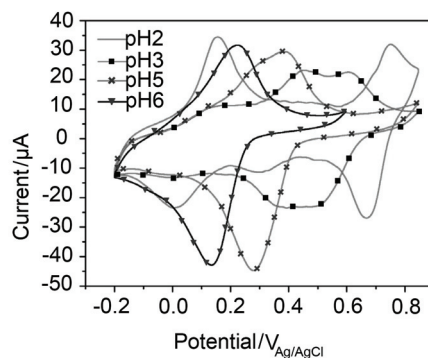


图 1 PANI/SG 复合膜在不同 pH 值电解液中的 CV 图^[74]

Figure 1 Cyclic voltammograms of PANI/SG at different pH electrolytes^[74]

烯片在 PANI 链之间起到架桥作用而引起的.

应该指出, 对于 PANI/SG 体系能够在接近中性溶液中具有电化学活性, SG 在其中所起的作用并不清楚. 也就是说, 究竟是磺酸基团的掺杂作用还是石墨烯本身大 π 共轭键的作用, 或是两者的协同效应, 目前还不能确认. 最近, 桑晓光等^[79]直接在石墨箔(GF)电极上, 采用电化学循环伏安法, 制备了 PANI 纳米纤维修饰 GF 电极, 发现 PANI/GF 修饰电极在中性溶液中有良好的电化学活性. 从这个结果及 Dou 等^[70]的结果看, 似乎石墨烯大 π 共轭键的作用对扩展 PANI 电化学活性更重要.

3.3 金纳米粒子复合

金纳米粒子(AuNP)由于具有独特的电催化活性, 在生物电化学领域有广泛的应用, 而其与 PANI 的纳米复合物因结合了两者的优点, 如: 大的表面积、高电导率和良好的生物相容性, 受到研究者的广泛关注, 其中大量的研究涉及 PANI/AuNP 在中性 pH 环境下的电化学活性问题. PANI 与 AuNP 比较常见的复合形式是核壳结构的纳米复合物, 例如以聚苯乙烯(PS)为核, PANI 和 AuNP 为壳的 PS/PANI/AuNP 纳米复合物^[80]; 或者以 AuNP 为核, PANI 为壳的 AuNP/PANI 纳米复合物^[81]; 或者是 PANI/AuNP 中空微球纳米复合物^[82]等. 这些 PANI/AuNP 纳米复合物, 由于 AuNP 的引入电导率明显提高, 促进了 PANI 的电荷转移过程, 其修饰电极均表现出在中性环境下的高电化学活性. 不过有报道表明^[83], AgCl/PANI 核壳结构纳米复合物也具有中性条件下的电化学活性. 但 AgCl 只是半导体, 并不能提高复合物的电导率, 因此, 也可能是核壳结构本身对其电化学活性的提高起关键作用. 这方面的机理还有待深入研究^[83].

另一种 PANI/AuNP 纳米复合物的制备方法是: 先用巯基琥珀酸^[84,85]或 2-巯基乙烷磺酸^[86]包覆 AuNP, 再利用 LBL^[84,85]或电化学 CV 法^[86]制备 PANI/AuNP 纳米复合物. 由于 AuNP 被羧基或磺酸基所改性, 使其能有效地掺杂 PANI, 从而使这类纳米复合物的电化学活性

可扩展至中性环境。此外,这方面的研究也有涉及 PANI 的三元复合物的,如 PANI/AuNP/PSS^[87] 和 CNT/PANI/AuNP^[88]。但这些 PANI 的三元复合物似乎并未显示出比二元复合物更好的电化学活性,且 AuNP 在其中的作用机制尚不清楚。

4 总结与展望

综上所述,目前主要有两大类方法可以提高 PANI 在高 pH 值溶液中的电化学活性:一是向 PANI 体系中引入可电离出质子的功能基团,使得在质子缺乏的高 pH 值溶液中, PANI 体系在局部环境中具有足够的质子,以保持其电化学活性。二是向 PANI 体系中引入诸如碳系纳米材料、贵金属纳米粒子等导电材料,以促进其在氧化-还原过程中的电荷转移,从而保证处于非导电态的 PANI 具有电化学活性。虽然这些方法能够有效地将 PANI 的电化学活性扩展至中性环境,有的甚至达到碱性,并成功地用于生物传感器、电化学电容器等领域,但仍存在诸多亟待解决的难题,例如:如何解决氧化-还原循环中的稳定性等技术问题以及多重氧化态 PANI 之间的转化机制、EB 态 PANI 具有电化学活性的机理等理论问题。另外,由于 PANI 在高电位下的过氧化行为也会导致其逐渐失去电化学活性,因此明确影响 PANI 过氧化降解电位的主要因素也是扩展其电化学活性需要考虑的问题。相信随着研究的深入,特别是对 PANI 在高 pH 环境下的氧化-还原机理的认识,以及新型掺杂剂和新型纳米复合材料及制备技术的发展,必将出现更多更好的扩展 PANI 电化学活性的方法。

作者简介



宋晔, 博士, 南京理工大学高分子材料与工程专业副教授。1994 年从西安交通大学硕士毕业后, 分配至南京理工大学从事教学科研工作至今。目前主要从事导电聚苯胺纳米结构制备及其电化学性能研究。

References

- [1] Wang, Y.-G.; Li, H.-Q.; Xia, Y.-Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2619.
- [2] Gowda, S. R.; Reddy, A. L. M.; Zhan, X.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3329.
- [3] Xue, M.; Li, F.; Zhu, J.; Song, H.; Zhang, M.; Cao, T. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1284.
- [4] Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1963.
- [5] Virji, S.; Huang, J. X.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 491.
- [6] Chang, Z.; Zhu, N. N.; Zhao, K.; Fan, H.; He, P. G.; Fang, Y. Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 135. (常竹, 祝宁宁, 赵琨, 樊浩, 何品刚,

- 方禹之, 化学学报, **2007**, *65*, 135.)
- [7] DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4799.
- [8] Wang, H.-L.; MacDiarmid, A. G.; Wang, Y.-Z.; Gebier, D. D.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1996**, *78*, 33.
- [9] Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B.; Yang, Y. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1077.
- [10] Wang, X.-H.; Li, J.; Zhang, J.-Y.; Sun, Z.-C.; Yu, L.; Jing, X.-B.; Wang, F.-S.; Sun, Z.-X.; Ye, Z.-J. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1377.
- [11] Huang, W.-S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, *82*, 2385.
- [12] Lindfors, T.; Sandberg, H.; Ivaska, A. *Synth. Met.* **2004**, *142*, 231.
- [13] Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111.
- [14] Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, K.; Kamisako, K. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *161*, 399.
- [15] Li, Y.; Yan, B.; Yang, J.; Cao, Y.; Qian, R. *Synth. Met.* **1988**, *25*, 79.
- [16] Yue, J.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *189*, 255.
- [17] Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Wei, Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5813.
- [18] Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139.
- [19] Jiang, L. F.; Song, Y.; Qi, W. X.; Lu, C.; Zhu, X. F. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *512*~*515*, 948.
- [20] Jing, X. B.; Wang, L. X.; Wang, X. H.; Geng, Y. H.; Wang, F. S. *Acta Polymerica Sinica* **2005**, (5), 655. (景遐斌, 王利祥, 王献红, 耿延候, 王佛松, 高分子学报, **2005**, (5), 655.)
- [21] Malinauskas, A. *J. Power Sources* **2004**, *126*, 214.
- [22] Yue, J.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2800.
- [23] Yue, J.; Wang, Z.-H.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2665.
- [24] Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7939.
- [25] Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10055.
- [26] Yamamoto, K.; Taneichi, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 6.
- [27] Li, C.; Mu, S. *Synth. Met.* **2004**, *144*, 143.
- [28] Şahin, Y.; Pekmez, K.; Yıldız, A. *Synth. Met.* **2002**, *129*, 107.
- [29] Pekmez, N.; Pekmez, K.; Yıldız, A. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 223.
- [30] Karyakin, A. A.; Strakhova, A. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371*, 259.
- [31] Brett, C. M. A.; Thiemann, C. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *538*-*539*, 215.
- [32] Barbero, C.; Kötz, R. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 577.
- [33] Tang, H.; Kitani, A.; Yamashita, T.; Ito, S. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 43.
- [34] Zhang, L. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 365.
- [35] Sanchis, C.; Salavagione, H. J.; Arias-Pardilla, J.; Morallón, E. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2978.
- [36] Lukachova, L. V.; Shkerin, E. A.; Puganova, E. A.; Karyakina, E. E.; Kiseleva, S. G.; Orlov, A. V.; Karpacheva, G. P.; Karyakin, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *544*, 59.
- [37] Liu, M.; Ye, M.; Yang, Q.; Zhang, Y.; Xie, Q.; Yao, S. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 342.
- [38] Mu, S. *Synth. Met.* **2004**, *143*, 259.
- [39] Milczarek, G. *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 123.
- [40] Ferreira, V.; Cascalheira, A. C.; Abrantes, L. M. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3996.
- [41] Ferreira, V.; Cascalheira, A. C.; Abrantes, L. M. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3803.
- [42] Liu, H.; Chao, D.; Liu, X.; Jia, X.; He, L.; Cui, L.; Yao, L.; Wang, C. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 725.
- [43] Asturias, G. E.; Jang, G. W.; MacDiarmid, A. G.; Doblhofer, K.; Zhong, C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1381.
- [44] Kuramoto, N.; Michaelson, J. C.; McEvoy, A. J.; Grätzel, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *21*, 1478.
- [45] Bartlett, P. N.; Wang, J. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4137.
- [46] Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Wallace, E. N. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1951.
- [47] Bartlett, P. N.; Wallace, E. N. K. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *486*, 23.
- [48] Zhang, M.; Yamaguchi, A.; Morita, K.; Teramae, N. *Electrochim. Commun.* **2008**, *10*, 1090.
- [49] Tarver, J.; Yoo, J. E.; Dennes, T. J.; Schwartz, J.; Loo, Y. L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 280.
- [50] Lyutov, V.; Tsakova, V.; Bund, A. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4803.
- [51] Gupta, B.; Prakash, R. *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.* **2009**, *29*, 1746.
- [52] Homma, T.; Kondo, M.; Kuwahara, T.; Shimomura, M. *Polymer*

- 2012, 53, 223.
- [53] Ram, M. K.; Salerno, M.; Adami, M.; Faraci, P.; Nicolini, C. *Langmuir* **1999**, 15, 1252.
- [54] Tian, S.; Baba, A.; Liu, J.; Wang, Z.; Knoll, W.; Park, M. K.; Advincula, R. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 473.
- [55] Chen, Y. H.; Wu, J. Y.; Chung, Y. C. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 22, 489.
- [56] Hu, Z.; Xu, J.; Tian, Y.; Peng, R.; Xian, Y.; Ran, Q.; Jin, L. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4056.
- [57] Hu, Z.; Xu, J.; Tian, Y.; Peng, R.; Xian, Y.; Ran, Q.; Jin, L. *Carbon* **2010**, 48, 3729.
- [58] Downs, C.; Nugent, J.; Ajayan, P. M.; Duquette, D. J.; Santhanam, K. S. V. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1028.
- [59] Gao, M.; Huang, S.; Dai, L.; Wallace, G.; Gao, R.; Wang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3664.
- [60] Cochet, M.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M. A.; Martínez, M. T.; Benoit, J. M.; Schreiber, J.; Chauvet, O. *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1450.
- [61] Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith, D. W.; Echegoyen, L.; Carroll, D. L.; Foulger, S. H.; Ballato, J. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1480.
- [62] Sivakkumar, S. R.; Kim, W. J.; Choi, J. A.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Kim, D. W. *J. Power Sources* **2007**, 171, 1062.
- [63] Zhou, Y.; Qin, Z.-Y.; Li, L.; Zhang, Y.; Wei, Y.-L.; Wang, L.-F.; Zhu, M.-F. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3904.
- [64] Huang, J.-E.; Li, X.-H.; Xu, J.-C.; Li, H.-L. *Carbon* **2003**, 41, 2731.
- [65] Zhang, J.; Kong, L.-B.; Wang, B.; Luo, Y.-C.; Kang, L. *Synth. Met.* **2009**, 159, 260.
- [66] Dhand, C.; Arya, S. K.; Singh, S. P.; Singh, B. P.; Datta, M.; Malhotra, B. D. *Carbon* **2008**, 46, 1727.
- [67] Liu, J.; Tian, S.; Knoll, W. *Langmuir* **2005**, 21, 5596.
- [68] Wang, C. Y.; Mottaghitalab, V.; Too, C. O.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G. *J. Power Sources* **2007**, 163, 1105.
- [69] Zhou, H.; Lin, Y.; Yu, P.; Su, L.; Mao, L. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 965.
- [70] Dou, Y.-Q.; Zhai, Y.; Liu, H.; Xia, Y.; Tu, B.; Zhao, D.; Liu, X.-X. *J. Power Sources* **2011**, 196, 1608.
- [71] Dai, L.; Lu, J.; Matthews, B.; Mau, A. W. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4049.
- [72] Ramana, G. V.; Padya, B.; Srikanth, V. V. S. S.; Jain, P. K.; Padmanabham, G.; Sundararajan, G. *Carbon* **2011**, 49, 5239.
- [73] Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1158.
- [74] Coşkun, E.; Zaragoza-Contreras, E. A.; Salavagione, H. J. *Carbon* **2012**, 50, 2235.
- [75] Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. *Nanoscale* **2010**, 2, 2164.
- [76] Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1392.
- [77] Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, 4, 1963.
- [78] Kumar, N. A.; Choi, H. J.; Shin, Y. R.; Chang, D. W.; Dai, L.; Baek, J. B. *ACS Nano* **2012**, 6, 1715.
- [79] Sang, X.-G.; Zeng, F.-W.; Liu, X.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, 33, 1312. (桑晓光, 曾繁武, 刘晓霞, 高等学校化学学报, **2012**, 33, 1312.)
- [80] Liu, Y.; Feng, X.; Shen, J.; Zhu, J.-J.; Hou, W.-J. *Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9237.
- [81] Yang, L.; Liu, S.; Zhang, Q.; Li, F. *Talanta* **2012**, 89, 136.
- [82] Feng, X.; Mao, C.; Yang, G.; Hou, W.; Zhu, J.-J. *Langmuir* **2006**, 22, 4384.
- [83] Feng, X.; Liu, Y.; Lu, C.; Hou, W.; Zhu, J.-J. *Nanotechnology* **2006**, 17, 3578.
- [84] Tian, S.; Liu, J.; Zhu, T.; Knoll, W. *Chem. Commun.* **2003**, 21, 2738.
- [85] Tian, S.; Liu, J.; Zhu, T.; Knoll, W. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4103.
- [86] Granot, E.; Katz, E.; Basnar, B.; Willner, I. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4600.
- [87] Tang, Y.; Pan, K.; Wang, X.; Liu, C.; Luo, S. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 639, 123.
- [88] Feng, X.; Li, R.; Ma, Y.; Fan, Q.; Huang, W. *Synth. Met.* **2011**, 161, 1940.

(Zhao, X.)