

# 导电聚合物的电化制备和电化性质研究

## ——中国科学院有机固体重点实验室导电聚合物电化研究工作简介(I)

李永舫\*

(中国科学院化学研究所有机固体重点实验室, 北京 100080)

**摘要:** 简要介绍本研究组自上世纪 80 年代以来在导电聚合物的电化制备和电化性质研究中取得的一些主要成果, 包括吡咯电化聚合条件的影响、电化聚合反应机理及其反应动力学、导电聚吡咯的两种掺杂结构及其两步电化氧化还原过程和电化过氧化的机理、导电聚苯胺的电化性质、导电聚合物稳定性的电化解释等等。

**关键词:** 导电聚合物; 聚吡咯; 电化制备; 电化性质

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

自 1977 年发现导电聚乙炔<sup>[1]</sup>以来, 导电聚合物以其新颖的物理、化学性能和广阔的应用前景而备受物理学、化学和材料科学家的关注<sup>[2~4]</sup>。常见的导电聚合物除聚乙炔外, 还有聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩及聚对苯撑乙烯 (PPV) 等等, 其可能的应用包括化学电源电极材料、电色显示、修饰电极和酶电极、固体电容器、聚合物发光电化池 (LEC) 等诸多领域, 这些应用都与导电聚合物的电化性质密切相关。另外, 电化氧化聚合又是制备导电聚合物薄膜的一种主要方法。因此, 电化研究成为导电聚合物研究的一个非常重要的方面。本研究组 (电子聚合物研究组) 从上世纪 80 年代起在钱元元先生的领导下开展导电聚合物的电化研究, 取得了一系列成果, 其中“导电聚吡咯的研究”1995 年获国家自然科学二等奖<sup>[5]</sup>, 近年来又将研究领域扩展到了 LEC 和聚合物太阳能电池。

### 1 导电聚合物的电化制备

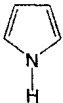
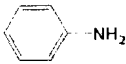


大多数导电聚合物都可以通过其单体的氧化聚合来制备, 其中最有代表性的是聚吡咯<sup>[6~8]</sup>。不同单体的氧化聚合电位有很大不同 (见表 1), 吡咯和苯胺的聚合电位低于酸性水溶液的氧化分解电位, 所以在水溶液中就可以电化聚合, 而噻吩和苯的聚合电位高于 1.5 V (如无特别说明, 以下电极电位值均为 vs. SCE), 其电化聚合必须在非水电解液中进行。

收稿日期: 2004-05-16, 修订日期: 2004-07-26

\*通讯联系人: Tel: (86-10) 62536989, E-mail: liyf@ccas.ac.cn

国家自然科学基金 (28670097, 29070184, 29474182, 20004010) 资助

表 1 几种单体的氧化聚合电位及其聚合产物的电导率  
 Tab. 1 Electropolymerization potentials of several monomers and the conductivity of the corresponding conducting polymers

Monomers	Molecular structure	Electropolymerization potential/V (vs. SCE)	Conductivity of the <i>p</i> -doped polymers / S · cm <sup>-1</sup>
Pyrrole		0.6 ~ 0.8	1 ~ 200
Aniline		0.7 ~ 0.9	1 ~ 50
Thiophene		1.6 ~ 1.8	1 ~ 100
Benzene		2.0 ~ 2.2	0.1 ~ 10

Electrolyte: 0.1 mol/L monomer, 0.1 ~ 0.5 mol/L Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) acetonitrile solutions

由电化学聚合得到的导电聚合物,其结构和电导(率)与聚合条件密切相关,而聚合条件的影响又取决于聚合反应机理,所以,有关电化学聚合过程的研究主要集中在聚合反应机理的探讨和聚合条件的优化上.本研究组是国际上最早开展吡咯电化学聚合研究的几个群体之一,近20年来先后就各种聚合条件的影响<sup>[9~18]</sup>、吡咯电化学聚合反应机理和聚合反应动力学<sup>[19]</sup>等进行了深入的研究,最近又开展了噻吩在离子液体<sup>[20]</sup>和含三氟化硼-乙醚的乙腈电解液<sup>[21,22]</sup>中的电化学制备的研究.下面主要介绍吡咯电化学聚合的研究成果.

## 1.1 导电聚吡咯的电化学制备

### 1) 导电聚吡咯的掺杂结构

一般认为,导电聚吡咯(PPy)呈共轭链被氧化对阴离子掺杂结构(结构1,图1a).作者等通过大量研究表明,PPy除了这种掺杂结构外,还存在一种质子酸掺杂结构(结构2,图1b)<sup>[17,23,25]</sup>.结构2也可以看成是PPy的一种结构缺陷,与结构1相比,其所占比例越高,PPy的电导越低,并且力学强度也越差.



图 1 PPy 的两种掺杂结构:(a)掺杂结构 1,(b)掺杂结构 2

Fig. 1 Two doping structures of PPy: (a) Doping structure 1; (b) Doping structure 2

### 2) 支持电解质阴离子的影响

研究表明<sup>[9]</sup>,随着聚合电解液支持电解质阴离子的不同,得到的 PPy 膜电导率变动在  $1 \sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  之间,相差可达 1~2 个数量级.一般情况下,在强酸酸根并且是体积大的一价阴离子或者表面活性剂阴离子的电解液中,制得的 PPy 膜电导较高.阴离子浓度以  $0.2 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  较为适宜<sup>[10,16,17]</sup>,若浓度低于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,得到的 PPy 膜电导将较低.

实验还发现<sup>[13]</sup>,如果电解液中存在两种支持电解质阴离子,则吡咯的电化学聚合过程存在二者的竞争掺杂现象,表明电解液的阴离子参与了电化学聚合.

### 3) 电解液溶剂和水溶液 pH 值的影响

吡咯的聚合过程是先氧化成阳离子自由基,进而由阳离子自由基发生偶合反应而聚合的,因此,电解液溶剂的亲核性(即 DN (Donor number) 值)势必对聚合过程有重要影响.研究<sup>[12,14]</sup>发现,溶剂的 DN 值越低(亲核性越弱),制备的 PPy 膜电导和力学强度越高.

水的 DN 值为 18,其亲核性较强,但可以通过调节 pH 值来控制其亲核性. Wernet 等<sup>[26]</sup>认为,吡咯聚合水溶液适宜的 pH 值为  $2 \sim 5.5$ . 钱人元等<sup>[27]</sup>发现,在缓冲溶液中,  $\text{pH} > 4$  时吡咯就不能聚合,合适的 pH 范围为  $2 \sim 3.5$ . 如果 pH 值太低,即酸性太强,则易生成吡咯的低聚物,制备的 PPy 膜电导也会下降<sup>[9]</sup>.

### 4) 表面活性剂添加剂的影响

实验表明,从含有  $\text{TsO}^-$  等表面活性剂阴离子的水溶液中制备的 PPy 膜,其电导率高、力学强度好,如果同时使用非离子表面活性剂作添加剂,更可得表面非常光滑、高电导和高力学强度的导电 PPy 膜<sup>[15,18]</sup>. 例如以非离子表面活性剂  $\text{OP}_{10}$  (苯环对位分别被  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ —和  $-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$  所取代)作添加剂,通过聚合条件的优化,在对甲苯磺酸钠水溶液中制备出了拉伸强度达 127 MPa 的 PPy 膜<sup>[15]</sup>,这一力学强度迄今仍是文献报道的最高值.

温度对聚合过程的影响是较低温度下聚合产物电导较高<sup>[17]</sup>. 此外,对反应体系施加适当强度的超声波处理也可以改善产物 PPy 膜的电导和力学强度<sup>[11]</sup>.

## 1.2 吡咯电化学聚合反应机理和聚合反应动力学

### 1) 阴离子参与的阳离子自由基聚合机理

根据吡咯氧化聚合的特点,Genies 等首先提出了阳离子自由基聚合机理<sup>[28]</sup>. 该机理可解释电解液阴离子、溶剂等对聚合过程的影响,但未能满意说明水溶液 pH 值的影响,并存在阳离子自由基偶合时的静电斥力问题. 钱人元等发现,如果于吡咯的聚合过程中加入质子捕捉剂,则聚合反应立即停止,据此提出了吡咯单体首先质子化的阳离子自由基聚合机理<sup>[27]</sup>. 该机理除可解释 pH 值对吡咯聚合过程的影响外,还可解释聚吡咯链上普遍存在的过剩氢问题,以及存在质子酸掺杂结构(见图 1b)等实验现象. 但对于阴离子竞争掺杂、阴离子浓度的影响等仍不能给出满意的说明.

大量实验表明,阴离子事实上参与了吡咯的聚合过程<sup>[13]</sup>. Zotti 等<sup>[29]</sup>认为,在吡咯电化学聚合过程中,阳离子自由基可能先与阴离子形成中性离子对,然后离子对再相互偶合而形成聚合物链. 作者在此基础上,进一步提出了阴离子参与的吡咯电化学聚合机理<sup>[19]</sup>,认为:(a) 吡咯单体首先吸附到电极上;(b) 吸附在电极上的吡咯分子被氧化成阳离子自由基并同时与溶液阴

离子络合形成离子对;(c)两个离子对偶合脱掉两个质子和两个阴离子形成吡咯的二聚体;(d)二聚体再被氧化并与溶液阴离子络合形成二聚体与阴离子的离子对,之后,依此重复偶合而使聚合物链不断增长.这一机理可解释所有已观察到的实验现象,并且避免了阳离子自由基偶合时的斥力问题.

## 2) 电化学聚合反应动力学公式

依据上述聚合反应机理,作者导出了吡咯电化学聚合反应的动力学方程<sup>[19]</sup>,步骤如下:

基本假定

( ) 吡咯单体在电极上的吸附处于平衡状态.



( ) 电极上发生溶液中阴离子与吡咯单体的竞争性吸附.

( ) 反应的控制步骤为吸附在电极表面的吡咯单体的氧化.



以上假定的依据是:整个聚合过程中,吡咯单体的氧化电位最高(聚合程度越高,氧化电位越低),所以式(2)当成为反应的控制步骤,从而也就可以认为单体在电极上的吸附(式(1))处于平衡状态.再者,吡咯的电化学聚合是在 +0.6 ~ 0.8 V 下进行的,于此正电位下,阴离子必然会参与电极上的竞争吸附.

由假定( )、( ),利用 Langmuir 吸附等温式,则电极上被吸附的吡咯分子浓度  $x$  可表示为:

$$x = \frac{K_p [\text{Py}]}{1 + K_p [\text{Py}] + K_a [A^-]} \quad (3)$$

再根据假定( ),聚合反应电流  $I$  应与式(2)的反应速率成正比:

$$I = r_2 = k_2 x [A^-] \quad (4)$$

$$\text{故: } I = K k_2 \frac{K_p [\text{Py}] [A^-]}{1 + K_p [\text{Py}] + K_a [A^-]} \quad (5)$$

$$\text{或: } I = \frac{K [\text{Py}] [A^-]}{1 + K_p [\text{Py}] + K_a [A^-]} \quad (6)$$

其中  $K = K' k_2 K_p$ ,下面分别讨论电解液中阴离子浓度的两种极端情况:

( ) 阴离子浓度很低,达到  $K_a [A^-] \ll 1 + K_p [\text{Py}]$ ,如是,则式(6)分母

$1 + K_p [\text{Py}] + K_a [A^-] \approx 1 + K_p [\text{Py}]$ ,故得:

$$I = \frac{K_p [\text{Py}] [A^-]}{1 + K_p [\text{Py}]} \quad (7)$$

此情况下反应电流与阴离子浓度成正比.

( ) 阴离子浓度很高,达到  $K_a [A^-] \gg 1 + K_p [\text{Py}]$ ,式(6)分母可略去  $1 + K_p [\text{Py}]$ ,得:

$$I = \frac{K [\text{Py}] [A^-]}{K_a [A^-]} = \frac{K [\text{Py}]}{K_a} \quad (8)$$

此时反应电流达到饱和,不再随阴离子浓度的增加而变。

以上结果与实验观察到的事实完全符合<sup>[19]</sup>,同时说明文献<sup>[19]</sup>提出的吡咯氧化聚合反应机理可以成立。

## 2 导电聚合物的电化学性质

聚吡咯和聚苯胺是氧化掺杂导电态可稳定存在的最具代表性的导电聚合物,本研究组应用各种电化学手段分别对导电聚吡咯<sup>[23,30~39]</sup>、聚(N-甲基吡咯)<sup>[40,41]</sup>和聚苯胺<sup>[42,43]</sup>的电化学性质作了深入的研究,并依据电化学热力学对几种导电聚合物的稳定性进行了解释<sup>[44]</sup>。

### 2.1 聚吡咯的电化学特性

PPy 的稳定状态是氧化(p-型)掺杂状态,其 p-型掺杂态的还原(脱掺杂)和再氧化(掺杂)反应一般可表示为:



其中  $\text{PPy}^+(\text{A}^-)$  代表对阴离子  $\text{A}^-$  掺杂的氧化态聚吡咯,  $\text{PPy}^0$  代表中性态聚吡咯。

研究表明,导电 PPy 的这一还原和再氧化过程的机理与其反应的可逆性以及 PPy 膜的制备条件<sup>[33,39]</sup>、对阴离子的类型<sup>[33]</sup>、电解液的种类<sup>[23,34,36,38]</sup>等密切相关。本研究组围绕这一研究取得的主要成果有:发现 PPy 在水溶液中存在对应于两种掺杂结构的两步电化学还原过程,通过原位光谱电化学和电化学石英晶体微天平(EQCM)等实验手段阐明了该两步还原反应的机理<sup>[23,30,33,37]</sup>及 PPy 在有机电解液中第一次还原时存在的过电位现象<sup>[38]</sup>;研究和阐明了 PPy 在水溶液中的电化学过氧化过程及其反应机理<sup>[38]</sup>。此外,还通过电化学交流阻抗法揭示了  $\text{PPy}(\text{NO}_3^-)$  的电化学反应动力学特性<sup>[35]</sup>,提出一种测量导电聚合物循环伏安曲线的原位光谱电化学方法<sup>[31]</sup>,并研究了杂多酸阴离子掺杂 PPy 的电化学催化特性<sup>[45]</sup>。

#### 1) 水溶液中的电化学性质

在弱酸性水溶液中,当对阴离子及支持电解质阴离子均为  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  等较小球形的阴离子时,则其反应过程是可逆的,反应机理可用式(9)描述。其循环伏安图在 0.3 ~ - 0.8 V 范围内有一对较宽的还原和再氧化电流峰。而在中性水溶液中,对于同一电位区间出现两个还原电流峰<sup>[23,33]</sup>,分别与 PPy 两种掺杂结构的还原过程相对应<sup>[23,37]</sup>。

在碱性水溶液中,PPy 膜的对阴离子会发生与亲核性很强的  $\text{OH}^-$  离子交换,其后的电化学还原和再氧化伴随  $\text{OH}^-$  的脱掺杂和再掺杂<sup>[30,37]</sup>。但如果水溶液碱性太强,或者是浸泡时间太长,将引起 PPy 共轭链结构的降解和破坏,导致其导电性和电化学性质的降低乃至丧失。

水溶液中,当 PPy 所处电位超过 0.5 V 时就会发生不可逆的氧化降解反应,使其共轭链结构遭到破坏,失去导电性和电化学活性<sup>[38]</sup>。这一氧化降解反应的电位随溶液 pH 值的增加(碱性增强)而降低,表明在碱性水溶液中 PPy 更容易发生氧化降解反应。实验发现,发生氧化降解的电位与水溶液电解产生氧的电位相一致,并且氧化降解之后 PPy 的红外光谱上出现了羰基的吸收峰,据此可认为,这是水溶液电解产生的氧导致了 PPy 的氧化降解反应<sup>[38]</sup>。

#### 2) 有机电解液中的电化学性质

如果把在乙腈或碳酸丙烯酯(PC)等有机电解液中制备的 PPy 膜,再置于此类有机电解液

中作循环伏安扫描,便将得到如图 2(虚线)所示的循环伏安曲线<sup>[36]</sup>. 由图可见,其第 1 周扫描直到 - 0.6 V 左右才出现较强的还原电流,然后于 - 0.8 V 附近出现一个强的还原电流峰,其后的再氧化以及第 2 周之后的还原和再氧化则与酸性水溶液中的循环伏安曲线类似,并且反应具有很好的可逆性. 这是一个非常有趣的现象,引起了不少研究者的注意,但都未能给出满意的解释. 作者根据电解液中水含量对这一现象的影响、第 1 周还原和再氧化后 PPy 膜体积和形貌的变化以及原位光谱电化学测量成功地说明了这一现象<sup>[36]</sup>.

依图 2,实验发现若于电解液中添加 5 % 的水,则其第 1 周扫描时原先出现在 - 0.8V 附近的还原峰正移并增强(见图 2 实线),亦即其过电位明显减弱. 又因为在水溶液中 PPy(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PC)的循环伏安扫描完全不出现这一过电位现象,故可认为上述过电位的产生当与 PPy 还原时脱掺杂的对阴离子之溶剂化过程或电解液中溶剂化阳离子的嵌入有关. 实验中同时发现,PPy 膜第 1 周还原和再氧化后还发生了膨胀. 作者认为,这是由于在有机电解液中 PPy 膜对阴离子的脱掺杂能及其溶剂化能大于溶剂化阳离子的嵌入能,所以其第 1 周循环伏安扫描出现了大的过电位并在 - 0.8V 附近发生溶剂化阳离子的嵌入反应,导致 PPy 膜发生膨胀,并促成其后的对阴离子掺杂和脱掺杂变得更加容易,从而使第 2 周以后的扫描显示出可逆的循环伏安曲线.

### 2.2 聚苯胺的电化学性质

聚苯胺(PAn)因其制备简单(可通过化学氧化聚合批量生产)、成本低廉、稳定性好、可制备成导电 PAn 溶液等突出优点而成为最有应用前景的导电聚合物之一. 导电 PAn 在碱性和中性水溶液中会发生脱质子化而脱掺杂,从而失去电化学活性,因此,其电化学性质一般是在酸

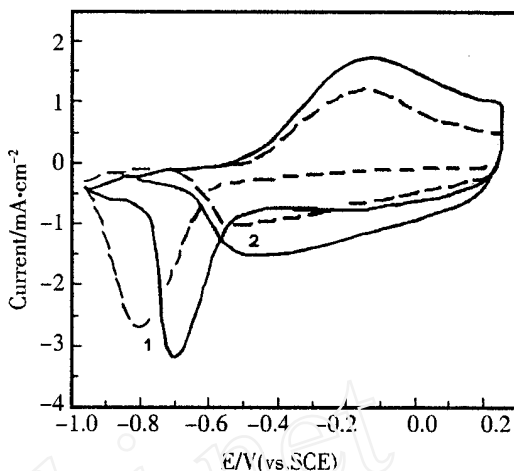


图 2 PPy(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PC)在 0.4 mol/L NaClO<sub>4</sub> PC 电解液中(虚线)和在含 5% 水的该电解液中(实线)的循环伏安曲线,图中数字为扫描循环次序

Fig. 2 Cyclic voltammograms of PPy(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PC) in 0.4 mol/L NaClO<sub>4</sub> PC solution (broken line) and in the solution containing 5% water (solid line)

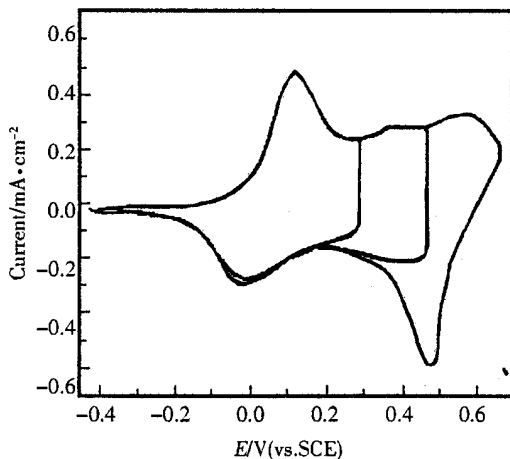


图 3 PAn(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)在 pH 1.5, 1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 水溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of PAn(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in pH 1.5, 1 mol/L NaNO<sub>3</sub> aqueous solution scan rate: 40 mV/s

性水溶液中进行研究. 作者应用循环伏安法和电化学原位吸收光谱研究了聚苯胺的电化学氧化还原过程, 阐明了其电化学过程的机理<sup>[42]</sup>.

图 3 为硝酸根掺杂的导电聚苯胺[ $\text{PAn}(\text{NO}_3^-)$ ]电极在 pH 1.5, 1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  水溶液中的循环伏安曲线<sup>[42]</sup>, 其于 -0.5 ~ 0.7 V 电位区间内出现 3 对氧化还原峰, 根据  $\text{PAn}(\text{NO}_3^-)$  原位吸收光谱和碱处理后吸收光谱的变化, 以及各氧化还原峰的面积大小, 可以认为: 从 -0.4 至 0.28 V, 中性态 PAn 被氧化成 *p*-型掺杂态导电 PAn; 过了 0.3 V, 氧化掺杂态 PAn 被进一步氧化, 使苯式结构被氧化转变为醌式结构并发生脱掺杂. 与 PPy 和聚噻吩等相比, 0.3 V 以上的氧化反应是 PAn 所特有的电化学特性, 这与其特殊结构有关.

就导电 PAn 的 3 对氧化还原峰而言, 其图 3 居中的那对峰之出现其实与苯胺的某种中间态过氧化结构有关<sup>[46]</sup>, 如果电化学聚合制备 PAn 的电位超过 0.8 V, 或者是循环伏安扫描电位超过 0.8 V, 都会导致居中的这对氧化还原峰的产生. 倘若将聚合电位或者扫描电位都控制在 0.8 V 以下, 则其循环伏安曲线就只显示两对氧化还原峰, 而没有中间的这对峰.

## Studies on the Electrochemical Preparation and Electrochemical Properties of Conducting Polymers —Brief Introduction to the Research Work of Electrochemistry of Conducting Polymers in CAS Key Laboratory of Organic Solids(I)

LI Yong-fang

(CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Conducting polymers have drawn much attention since the discovery of conducting polyacetylene in 1977, due to the novelty and curiosity of their structure and properties as well as their promising applications in many aspects. Among the studies of conducting polymers, the electrochemical preparation and electrochemical properties of conducting polymers are of special importance, because the electropolymerization is a main method for preparing conducting polymer films and the electrochemical properties are the basis for their applications in the fields of electrode materials for batteries, electrocatalysis, electrochromic display, etc. We are one of the earliest research groups in the world to perform the studies of electrochemistry of conducting polymers. Starting from 1980s, we mainly studied the electrochemical polymerization processes of pyrrole and the electrochemical properties of conducting polypyrrole. The main achievements we obtained are as follows:

In the studies on the electropolymerization processes of pyrrole: 1) An anion-participated

electropolymerization mechanism of pyrrole was proposed and a kinetic equation of the electropolymerization was firstly deduced based on the mechanism; 2) Smooth, flexible and strong conducting polypyrrole (PPy) films (tensile strength reaches 127 MPa) were prepared electrochemically in aqueous solution by adding non-ionic surfactant OP<sub>10</sub>; 3) Effects of the electropolymerization conditions (anions, solvents, pH values of the electropolymerization solutions, and the polymerization current, potential and temperature etc.) on the conductivity and mechanical strength of the as-prepared PPy films were investigated and optimized systematically. It was found that surfactant anions with concentration higher than 0.1 mol/L, low DN (donor number) solvent, acidic aqueous solution, lower temperature, appropriate current (~ 1 mA/cm) are the optimized conditions for the electropolymerization of highly conductive and flexible and strong PPy films. 4) A proton-acid doping structure was proposed and confirmed in the PPy prepared electrochemically, in addition to the doping structure with its oxidized conjugated chain.

In the studies on the electrochemical properties of PPy: 1) Two redox processes of PPy corresponding to its two doping structures were observed, and the mechanisms of the electrochemical redox processes in aqueous and organic solutions were studied and elucidated by means of cyclic voltammetry, spectroelectrochemical measurement, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) etc; 2) The over-potential phenomenon in the first cycle of the cyclic voltammograms of PPy prepared and measured in organic solutions was investigated and elucidated. 3) The electrochemical overoxidation degradation of PPy in aqueous solutions was studied. It was found that the overoxidation potential depends on the pH values of the aqueous solutions, the higher the pH value is, the lower the overoxidation potential will be. The mechanism of the overoxidation was proposed to be related to the oxygen produced by the electrolysis of the aqueous solutions.

In addition, the stabilities of conducting polymers in aqueous solutions and in air were elucidated from the electrochemical point of view, and the electrochemical properties of polyaniline (PAn) were also studied and the mechanisms of the redox processes of PAn were elucidated by spectroelectrochemical measurement.

**Key words:** Conducting polymers, Polypyrrole, Electrochemical preparation, Electrochemical properties

## References:

- [1] Chiang C K, Fincher Jr. C R, Park Y W, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene[J]. Phys. Rev. Lett., 1977, 39: 1 098.
- [2] Pei Q B(裴启兵), Yang Y(杨阳), Li Y F(李永舫). Conjugated Polymers and Their Electroluminescent Devices, in "Recent Developments of Overseas Polymer Science", Chapter 9 (He T B, Hu H J, edited) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 140~164 (in Chinese).
- [3] Li Y F(李永舫). Conducting Polymers and Their Applications: Topics from the 2000 Nobel Prize of Chemistry, in "Collection of the Speeches of Famous Specialists and Scholars in Beijing Normal University", Edited by Jiang L, Yang Z F[M]. Beijing: People's Press, 2002. 233~244 (in Chinese).



- [4] Li Y F(李永舫), Conducting polymers[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14:207.
- [5] Qian R Y(钱人元)、Li Y F(李永舫). Studies on conducting polypyrrole[J]. Bull. NSFC, 1996, 3: 212.
- [6] Diaz A F, Kanazawa K K, Gardini G P. Electrochemical polymerization of pyrrole[J]. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 635.
- [7] Li Y F. Electrochemical Preparation of Conducting Polypyrrole Films, in "Polymers and Organic Solids" [M]. Beijing: Science Press, 1997. 228~244.
- [8] Li Y F. Electrochemical preparation of conducting polymers, Current trends in polymer science[J]. Research Trends, India, 2002, 7: 100 - 111.
- [9] Qian R Y, Qiu J J. Electrochemically prepared polypyrrole from aqueous solutions[J]. Polym. J., 1987, 19:157.
- [10] Shen Y Q, Qiu J J, Qian R Y, et al. Structure and amounts of counter ions in polypyrrole films prepared from aqueous solutions of sodium tosylate[J]. Makromol. Chem., 1987, 188: 2 041.
- [11] Yang J, Li Y F. Effect of ultrasonic wave on the electropolymerization of pyrrole[J]. Chin. J. Polym. Sci., 1996, 14: 270.
- [12] Ouyang J Y, Li Y F. Preparation and characterization of flexible polypyrrole nitrate films[J]. Synth. Met., 1996, 79: 121.
- [13] Li Y F, Fan Y F. Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions[J]. Synth. Met., 1996, 79: 225.
- [14] Ouyang J Y, Li Y F. Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as - prepared polypyrrole films[J]. Polymer, 1997, 38: 1 971.
- [15] Ouyang J Y, Li Y F. Great improvement of polypyrrole films prepared electrochemically from aqueous solutions by adding nonaphenol polyethyleneoxy(10) ether[J]. Polymer, 1997, 38: 3 997.
- [16] Li Y F, Yang J. Effect of electrolyte concentration on the properties of the electro - polymerized polypyrrole films[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65: 2 739.
- [17] Li Y F, He G F. Effect of preparation condition on the two doping structures of polypyrrole[J]. Synth. Met., 1998, 94: 127.
- [18] Li Y F, Ouyang J Y. Effect of nonionic surfactant additives on the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions[J]. Synth. Met., 2000, 113: 23.
- [19] Li Y F. Effect of anion concentration on the kinetics of electrochemical polymerization of pyrrole[J]. J. Electroanal. Chem., 1997, 433: 181.
- [20] Shi J H, Sun X, Yang C H, et al. Electrochemical synthesis of polythiophene in an ionic liquids[J]. Chin. Chem. Lett., 2002, 13: 306.
- [21] Li X H, Li Y F. Electropolymerization of thiophene in acetonitrile with boron trifluoride - ethyl ether as supporting electrolyte[J]. Synth. Met., 2003, 137: 215.
- [22] Li X H, Li Y F. Electrochemical preparation of polythiophene in acetonitrile solution with boron fluoride - ethyl ether as electrolyte[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 90: 940.
- [23] Li Y F, Qian R Y. On the nature of redox processes in the cyclic voltammetry of polypyrrole in aqueous solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 1993, 362: 267.
- [24] Li Y F, Qian R Y, Imaeda K, et al., Behavior of the high temperature conductivity of polypyrrole nitrate films[J]. Polymer Journal, 1994, 26: 535.
- [25] Li Y F, Ouyang J Y, Yang J. Two doping structures and structural anisotropy revealed by the mass loss and shrinkage of polypyrrole films on alkali treatment[J]. Synth. Met., 1995, 74: 49.
- [26] Wernet W, Monkenbush M, Wegner G. On structure and properties of polypyrrole alkylsulfonates[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 118: 193.

- [27] Qian R Y, Pei Q B, Huang Z T. The role of  $H^+$  ions in the electrochemical polymerization of pyrrole[J]. Makromol. Chem. , 1991 , 192 : 1 263.
- [28] Genies E M, Bidan G, Diaz A F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole film [J]. J. Electroanal. Chem. , 1983 , 149 : 101.
- [29] Zotti G, Schiavon G, Zecchin S, et al. Anion assisted anode coupling of 2,2'-bipyrrrole. Role of tosylate anion in the electrochemical synthesis of polypyrrole[J]. Chem. Mater. , 1995 , 7 : 1 464.
- [30] Li Y F, Qian R Y. Studies on the compensation of conducting polypyrrole by NaOH solution[J]. Synth. Met. , 1988 , 26 : 139.
- [31] Li Y F, Qian R Y. Spectroelectrochemical analysis of cyclic voltammetric behavior of polypyrrole[J]. Acta Phys. Chem. Sinica , 1988 , 4 : 454.
- [32] Qian R Y, Li Y F, Yan B Z, et al. Electrochemical aspects of polypyrrole[J]. Synth. Met. , 1989 , 28 : c 51.
- [33] Li Y F, Qian R Y. Effect of anion and solution pH on the electrochemical behavior of polypyrrole in aqueous solution[J]. Synth. Met. , 1989 , 28 : c 127.
- [34] Yan B Z, Yang J, Li Y F, et al. Cyclic voltammetry of polypyrrole in anhydrous acetonitrile solutions[J]. Synth. Met. , 1993 , 58 : 17.
- [35] Li Y F, Qian R Y. Studies on the electrode kinetics of polypyrrole in aqueous solutions by ac impedance measurement[J]. Synth. Met. , 1994 , 64 : 241.
- [36] Li Y F. On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions [J]. Electrochimica Acta , 1997 , 42 : 203.
- [37] Li Y F, Liu Z F. Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the two reduction processes of conducting polypyrrole nitrate films in aqueous solutions[J]. Synth. Met. , 1998 , 94 : 131.
- [38] Li Y F, Qian R Y. Electrochemical over-oxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solution[J]. Electrochim. Acta , 2000 , 45 : 1 727.
- [39] Li Y F, Deng B H, He G F, et al. Two reduction processes of conducting polypyrrole tosylate film in aqueous solutions[J]. J. Appl. Polym. Sci. , 2001 , 79 : 350.
- [40] Ouyang J Y, Li Y F. Influence of the doped counteranions on the penetration of  $H^+$  cations through poly (N - methylpyrrole) [J]. J. Appl. Polym. Sci. , 1996 , 59 : 1 827.
- [41] Ouyang J Y, Li Y F. Anion dominated electrochemical process of poly (N - methylpyrrole) [J]. J. Appl. Polym. Sci. , 1996 , 61 : 1 487.
- [42] Li Y F, Yan B Z, Yang J, et al. Spectroelectrochemical studies of polyaniline[J]. Synth. Met. , 1988 , 25 : 79.
- [43] Yan B Z, Yang J, Li Y F, et al. Electrochemical adsorption of hydrogen and various ions on polyaniline film, reaction concerning the first pair of cyclic voltammetric peaks[J]. Synth. Met. , 1991 , 44 : 189.
- [44] Li Y F, Qian R Y. Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view[J]. Synth. Met. , 1993 , 53 : 149.
- [45] Wang P, Li Y F. Electrochemical and electrocatalytic properties of polypyrrole film doped with heteropolyanions[J]. J. Electroanal. Chem. , 1996 , 408 : 77.
- [46] Genies E M, Lapkowski M, Penneau J F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak[J]. J Electroanal. Chem. , 1988 , 249 : 97.