

综 述

导电聚合物微米/纳米管的研究进展

丁书江, 延 卫^{*}, 卢正险

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

摘要:介绍了模板及非模板法制备导电聚合物微米/纳米管的基本合成方法;详细地分析了影响导电聚合物微米/纳米管形成的因素;对导电聚合物微米/纳米管的特性及影响因素进行了讨论。

关键词:导电聚合物;微米管;纳米管

前言

自从第一个导电高分子掺杂聚乙炔(Polyacetylene)被发现以来^[1],导电高分子就以其所特有的特殊结构和优异的物理化学性能使它在能源、光电子器件、信息、传感器、分子导线和分子器件,以及电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上有着广泛、诱人的应用前景。因此,导电高分子自发现之日起就成为材料科学的研究热点。由于聚合物材料的性质与其形貌间有着密切的关系,因此有关不同形貌的导电高分子的研究受到人们的广泛关注。目前人们已合成了一系列微球状^[2]、纤维状^[3~6]、管状^[7,8]的导电高分子材料,其中由于导电聚合物的微米或者纳米管具有类似金属的传导率,并且可以应用于分子线和分子器件^[7],因此有很好的应用前景。本文介绍了模板及非模板法制备导电聚合物微米/纳米管的基本合成方法;分析了影响聚合物微米/纳米管形成的因素;总结了导电聚合物微米/纳米管的特性及影响因素。

1 导电聚合物微米/纳米管的基本合成方法

1.1 模板制备法

从化学的观点考虑,高的分子有序性意味着聚合物有较少的耦合-中断缺陷点位;高的超分子有序性则意味着聚合物长链是结构有序和结晶化的。因此如果制得的聚合物有高的分子和超分子有序性,则其电子电导率就高。模板合成提供了一个提高材料的有序性和电导率的有效方法。如聚吡咯、聚苯胺等导电聚合物,采用电化学氧化或化学(氧化剂)氧化聚合^[7]。通过控制聚合的时间,可以得到不同壁厚的空心的纳米管;若长时间聚合,聚吡咯纳米管最终会封闭形成实心的纳米纤维。一般情况下,模板合成产物优先形成纳米管,后形成纳米线或纳米柱。因为单体是可溶性的,而聚合物完全不溶,对于聚合物和孔壁之间的相互作用就有个增溶(剂)分力;同时聚合物是阳

作者简介:延卫,32岁,博士,副教授。1997年6月毕业于南开大学高分子所,获高分子化学与物理专业博士学位。1999年5月至2000年6月在台湾新竹交通大学应化系做博士后,主要研究方向为导电高分子材料及新能源开发与利用。

^{*} 通讯联系人。

离子的,孔壁上有阴离子点位,它们之间又存在静电吸引力,因此,聚合物优先在孔壁上成核并生长,称为“分子锚”^[8]。这种分子锚概念为模板合成聚合物纳米管提供了一个基本方法。由于这些纳米结构外表面的聚合物是有序的,聚合链是长而直的,因此模板合成的聚合物纳米管、纳米纤维有较高的电导率,这已被电镜(TEM)观测和偏振红外吸收光谱(PIRAS)所证明^[9]。

1.1.1 模板合成中采用的模板 在模板聚合中,通常采用的模板有聚合物刻蚀膜、多孔氧化铝膜及其它一些模板材料。

聚合物刻蚀膜(polymeric track-etch membrane)是由聚碳酸酯或聚酯制备并具有微米或纳米级孔径的聚合物多孔过滤膜。其生产过程通常是用核裂变碎片轰击无孔基膜使产生“击痕”,再用化学法把这些击痕腐蚀成孔。它的孔洞呈随机分布,孔密度较低,约为 10^9 个孔/ cm^2 ,孔径最小可达 10nm 左右。此外,胶体分子团(micelle)以及一些胺类化合物和膦酸盐等表面活性剂分子通过自组装(self-assembly)形成规则的超分子结构,也经常被当作模板应用于微(介)孔材料合成中。但是,用这种模板有以下的缺点:(a)合成的高分子微米管非常脆弱且长度不超过 $20\mu\text{m}$;(b)由于孔洞走向呈随机分布,因此无法制备很好的微米管阵列。

多孔氧化铝膜是在酸性溶液中由金属铝经过电化学阳极氧化制备而成^[10]。这种膜含有孔径大小一致、排列有序、分布均匀的柱状孔,且不同于由径迹蚀刻制得的聚合物膜,氧化铝多孔膜中孔径小且柱状孔并不倾斜,因而孔与孔之间独立,不会因孔的倾斜而发生孔与孔交错现象。实验室可制备一定孔径的氧化铝膜^[11],孔径大小分布在 $5\sim 200\text{nm}$ 的范围内,甚至可以更小,孔率高达 10^{11} 个/ cm^2 ^[12],所用氧化铝膜的厚度在 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。孔率越高,合成的纳米材料的量就越大。

Tonucci 等^[13]近来介绍了一种纳米槽排列的玻璃膜,其孔径小到 33nm ,孔密度可达 3×10^{10} 个/ cm^2 ;Beck^[14]等已制备了一种新的微孔离子交换树脂,利用此材料作模板可以合成纳米尺寸的纤维状聚苯胺和石墨^[15,16];Douglas 等^[17]已表征出由细菌衍生的蛋白质中存在纳米大小的孔、这种蛋白质可以用作生物模板;Clark 和 Ghadiri^[18]已制备出纳米管状多肽;Ozin^[19]和 Schollhorn^[20]论述了可以作模板的纳米孔固体材料。这些都为纳米管材料的合成提供了新的模板。

1.1.2 模板聚合具体方法 利用模板法可以合成具有管状结构和纤维状结构的纳米材料,模板在合成中仅起一种模具作用,材料的形成仍然要利用常用的化学反应来合成,模板聚合中主要采用电化学合成和化学聚合两种方法。

1.1.2.1 化学方法 将模板插入到含有要聚合的单体和引发剂的溶液中,在膜孔中就能形成所需要的纳米聚合物材料,这种方法已用来合成导电聚合物。Martin 等^[21~26]制备导电高分子纳米管采用的就是化学聚合的方法。Duchet 等^[27]用商业的聚碳酸酯膜(PTM)作为模板采用化学的方法合成出了 PPy(聚吡咯)的纳米管。推测形成纳米管的原因有两个,一是初步形成的 PPy 链对孔壁的吸附。在聚合的过程中,形成了 PPy 的阳离子聚合物,而经过化学刻蚀形成的径迹——刻蚀模板的孔壁上具有很多阴离子电位。因此,不断增加的聚阳离子 PPy 链和负电荷孔壁的静电吸引导致了 PPy 对孔壁的吸附;二是因为反应物的扩散被模板表面形成的 PPy 层所阻断,因此形成的是纳米管,而不是纳米线。化学方法示意图如图 1 所示。

1.1.2.2 电化学方法 通过离子喷射或热蒸发使高分子或 Al_2O_3 膜表面及膜孔孔壁上涂上一层金属薄膜,用此膜作阴极,经电化学还原使要制备的材料沉积在金属膜上^[28]。利用电化学技术在模板合成法中可以制备导电聚合物纳米线状或管状结构材料,如聚吡咯(PPy),聚苯胺(PANi),聚 3-甲基噻吩等^[29,30]。当这些聚合物在径迹蚀刻的聚碳酸酯膜孔中沉积时,聚合物在膜孔的孔壁上优先成核并生长,其结果是可通过控制聚合时间制得不同内径的管状或实心线状纳米聚合物材料。至

于聚合物优先在孔壁上成核和生长的原因已文献报道^[17]。以合成 PANi 纳米管为例, 电化学合成的流程示意图如图 2 所示。

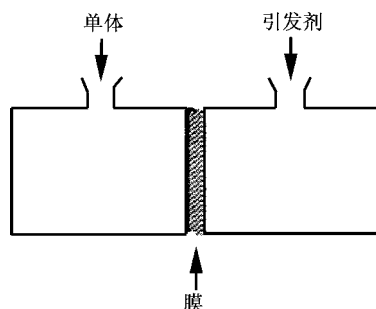


图 1 导电聚合物纳米管化学模板聚合方法示意图

Figure. 1 Chemical template-synthesis of conducting polymer nanotube

电化学合成与化学合成方法相比有以下的优点:

(a)管子的增长速率和管子的长度都很容易控制;

(b)聚合物在膜孔的孔壁上优先成核并生长, 其结果是通过控制聚合时间制得不同内径的管状或实心线状纳米聚合物材料。

1.2 非模板聚合方法

最近, 万梅香等^[31~37]采用了 β -萘磺酸(β -NSA)作为掺杂剂, 过硫酸铵作为氧化剂, 在不使用模板的情况下合成了聚苯胺(PANi)微管。其合成机理如图 3 所示。

万梅香等对非模板聚苯胺微管的形成机理进行了深入

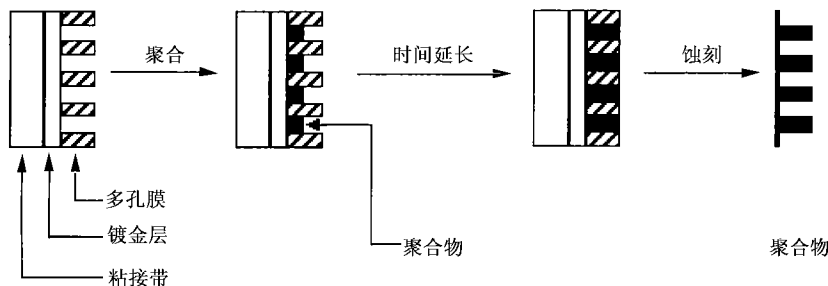


图 2 导电聚合物纳米管的电化学模板聚合示意图

Figure. 2 Electrochemical template-synthesis of conducting polymer nanotube

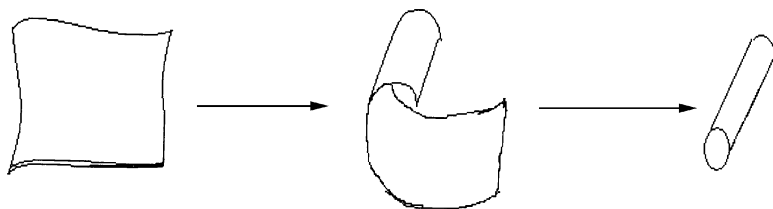


图 3 非模板法合成聚合物微米管的形成机理

Figure 3 Formation mechanism of polymer nanotube synthesized by template-free method

的研究, 结果表明 NSA 或者苯胺盐的自组装形成了微观结构的中间体, 起到了超分子模板和自组装剂的作用。以下的证据为机理的确定提供了依据机理: 第一, 苯胺盐是针状的新貌, 最终的 PANi-NSA 为管状的形貌, 二者形貌相似; 第二, PANi-NSA 的 X 射线的分散图包括了所有苯胺/NSA 的衍射峰; 第三, 类模板模型的理论数值与苯胺/NSA 盐 X 射线图的结果极其符合。不同的反应阶段, 反应产物呈现不同的形貌也证明了以上的机理。

聚吡咯微米管也可以通过非模板聚合的方法合成获得^[38~41]。但其形成的机理与聚苯胺微米管的不同。区别在于, 苯胺中的 N 原子是 sp^3 杂化的并且有一个不共用的电子对, 而吡咯中的 N

原子是 sp^2 杂化的,没有一个共用的电子对。因此,吡咯不能形成盐。吡咯单体是酸性的,在聚吡咯微管形成中, β -NSA 是一种助水溶剂和表面活性剂,它能够增加有机化合物的水溶性。因此,吡咯可以溶解于 β -NSA 溶液中。当 β -NSA 的浓度很低的时候,吡咯在 β -NSA 的水溶液中的溶解性也很低,导致了产物 PPy-NSA 的粒状形态。随着浓度的增加,吡咯单体的溶解度也随之增加,因此,管状的 PPy-NSA 很容易在这样的 β -NSA 媒介中形成。

与“模板聚合”方法相比,万梅香等所采用的方法更为简便,但是,用该方法所得到的微管的重现性和规整性仍需进一步改善。同时,在测量电导率时,由于模板聚合形成的纳米管不是单独的,而是管子一端连接在一起,形成了类似于“刷子”的形状,所以测得的电导率偏大。而非模板聚合得到的管子是各自独立的,可以得到比较准确的电导率的均值。

2 影响聚合物微米/纳米管形成的因素

2.1 模板聚合条件下,影响聚合物微米/纳米管形成的因素

2.1.1 模板种类以及孔径大小的影响 Duchet 等^[27] 研究发现用市售的 PTM 膜作为模板,所合成的 PPy 管并不是圆柱形的,而是中间的直径要比两端的直径大,同时在表面上可以清晰的看到一些条纹。这是由所采用的 PTM 膜的晶形结构决定的,晶形部分比无定形部分的刻蚀率低,导致了在 PTM 膜的晶形部分出现了条纹。另外,他们还给出了 PTM 的孔径分别是 40nm 和 1000nm 的情况下合成的 PPy 纳米管的照片。从中可以看到,在 PTM 孔径为 1000nm 的情况下,合成的 PPy 管子很硬,形成了类似于刷子状的形态;而当在 PTM 孔径为 40nm 时,合成的 PPy 管子变得柔韧,并且在模板溶解掉后,管子“卧”于基质表面。这说明模板孔径大小对所合成的聚合物纳米/微米管的大小和机械强度均有影响。

傅明笑等^[42] 以氧化铝作为模板合成了聚噻吩微米/纳米管,并发现它们能均一而紧密地附着在金箔上。聚噻吩管的排列与取向性大大优于以前报道的所有微米管。这主要是由于氧化铝薄膜模板具有比聚碳酸酯薄膜模板更为均一的孔洞和更高的孔洞密度所致。

2.1.2 模板聚合反应中反应条件的影响 在 Duchet^[27] 的报道中,他们考察了化学聚合方法条件下,聚合时间(最长时间达 16h)和单体的浓度(最大 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和氧化剂的浓度(最大 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)对 PPy 管形成的影响,发现增加反应时间和增加单体和氧化剂的浓度,可以使纳米管的厚度增加。Zhitaruk 等^[43] 对吡咯的化学模板聚合的动力学进行了研究,发现 PPy 进入不同 PTM 模板的产率与模板的孔洞性质有关。在接近最大产率之后,聚合的速率只有初始聚合速率的 1/500 左右(对于 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 的孔径,初始的速率和接近产率最大值之后的聚合速率分别是 2.3% 和 $5\times 10^{-3}\%$ /min)。在孔径范围在 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 之间的模板中的初始聚合速率是最大的,孔径尺寸大于或者小于 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 这个范围的模板中的聚合速率都要比这个值小。可能的原因是在具有上述孔径的模板中聚合时,能够获得最高反应物扩散速率、最佳吡咯分子的吸附和聚合效果或者是预聚物种。目前,上述哪个因素为主导因素还不清楚。

Demoustier-Champagne 等^[44] 对电化学模板聚合中反应条件对聚合的影响进行了研究。考察了电化学生成方法,单体浓度,电介质性质和浓度对在 PTM 孔洞中进行的吡咯的电化学聚合的影响。

为了使单体和电介质能够均匀地进入孔洞,他们采用的不是通常的计时电流法,而是采用脉冲技术。结果表明产物的形貌并不改变,而且两种情况下纳米管有着相似的厚度。这说明单体和电解质向孔洞的扩散不是管子形成的关键因素,至少对在孔径等于或者大于 200nm 的模板中合成的纳米管的形貌不是关键的影响因素。

他们采用电荷测量的方法对 PPy-ClO₄ 和 PPy-聚-4-磺酸钠苯乙烯(NaPPS)电化学合成进行了动力学研究。发现在恒定的极化电压下,单体或者电解质浓度的增加会增加聚合速率。恒定电势(0.8V)条件下,在水溶液中对 PPy-ClO₄ 在 PTM 孔洞中进行电化学合成,反应速率遵循下面的经验动力学公式:

$$R_p \propto [\text{Pyrrole}]^{0.34} [\text{ClO}_4^-]^{0.83} \quad (R_p \text{ 为反应速率})$$

同时对形貌的影响因素进行了考察。改变吡咯的浓度(0.05 到 0.35 mol·L⁻¹)或者改变电解质的浓度(0.01 到 1 mol·L⁻¹)都可以获得与初始条件(Pyrrole=0.1 mol·L⁻¹, ClO₄⁻=1 mol·L⁻¹)相同厚度的 PPy 纳米管。然而改变用于电化学合成 PPy 的电解质的性质(如采用聚阴离子 NaPPS 而不是小尺寸阴离子 ClO₄⁻)可以获得更厚的 PPy 纳米管。目前其他的合成参数和模板孔径尺寸对 PPy 的增长的影响还在进一步研究。

2.2 非模板聚合中,影响管子形成的因素分析

2.2.1 主链和掺杂剂以及掺杂程度对管形成的影响 万梅香等^[33]报道了采用 PANi、聚邻-甲基苯胺(POT)和 PPy 作为聚合物链,HCl、HBF₄、β-NSA 和 *d*-葡萄糖作为 PANi 的掺杂剂,β-NSA 作为 PPy 的掺杂剂来合成导电聚合物微管的方法,并且,考察了主链和掺杂剂对管子的影响。

掺杂剂方面,只有 NSA 可以合成出较好的管状产物,其它的都不能合成出管状的产物,说明是 NSA 促进了微米管的形成。另外,掺杂剂的浓度也影响着产物的形态,以 PPy-NSA 为例,在 [Py]=0.53 mol·L⁻¹ 的情况下,分别考察 [NSA]=0.17 mol·L⁻¹, 0.34 mol·L⁻¹, 0.57 mol·L⁻¹ 的情况下合成的管子的形貌。在 NSA 浓度为 0.17 mol·L⁻¹ 的情况下合成的产物是典型的粒状,但有形成管状的迹象;在浓度为 0.34 mol·L⁻¹ 的情况下合成的产物有管状的形态,也有粒状形态;在浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 时,完全形成表面光滑的管子^[42]。

主链方面,对于 PPy-NSA,微管最终闭合形成固体的纤维。与之相反,PANi-NSA 和 POT-NSA 管子即使在很长的聚合时间之后仍然不封闭。FTIR 表明,合成的聚合物链与常规的模板方法合成的聚合物链相同。但是,它们的结晶度却受到聚合物主链结构、掺杂剂种类和掺杂程度的影响。PANi-NSA 和 POT-NSA 的微米管有很高的结晶性,而 PPy-NSA 微米管是无定形的^[37]。

2.2.2 合成方法的影响 该小组对比了两步法(第一步先合成中性态的聚苯胺,第二步通过浸泡或者研磨的方法对第一步的产物通过有机功能酸进行掺杂,来制备有机功能酸掺杂聚苯胺)和原位掺杂法(通过一步反应制备有机功能酸掺杂聚苯胺的方法,有机功能酸的作用是充当掺杂剂,并同时提供中性聚苯胺反应所需的 pH 值)合成的导电高分子。研究发现,两步法合成的高分子只能是粒状的形态,而原位掺杂的方法可以形成微米管,说明原位掺杂聚合是很有效的方法^[41]。

2.2.3 氧化剂和溶剂的影响 万梅香等分别采用 FeCl₃ 作氧化剂和甲醇作溶剂通过原位聚合的方法制备导电聚合物,结果表明采用以上的氧化剂和溶剂不能制得管状的结构。只有在过硫酸铵(APS)和水分别做氧化剂和溶剂的情况下可以合成出聚合物微米管^[41],说明 APS 和水对微管的形成有很大的影响。

2.2.4 反应条件的影响 不同的反应条件制备的管子内径有所不同。万梅香等在掺杂剂为 NSA,氧化剂为 APS 0℃下制备的 PPy 管子 90%以上内径都在 100nm 左右,然而在 25℃下制备的管子内径达到了 400nm。可见温度不同,合成的管子的内径也不同,温度高,管子的内径较高。给定温度情况下,PPy 管子的内径随着 NSA 的浓度增加而增加。例如,大多数 PPy 微管在 NSA 的浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时内径小于 25nm,当 NSA 的浓度变为 0.57 mol·L⁻¹ 时,PPy 微管的内径增至约 100nm^[40]。

反应的时间对管子的形成也有影响。当反应时间为 1 h 的时候,观察到的 PANi-NSA 形貌是小粒状的;当反应时间延长到 5h 的时候,PANi-NSA 形貌增长为片状,直至管状;8h 之后,形成了明显的管子结构。

3 影响导电性的因素

Duchet 等^[27]考察了模板聚合法合成的 PANi 纳米管的外径和导电率的关系。他们发现当纳米管直径减小到一定数值后,其电导率大幅上升。采用化学方法合成的 PANi 管子,在直径小于 100nm 的情况下,其电导率由 $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到 $130 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而在直径大于 200nm 的情况下,电导率基本保持在 $3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,不再随纳米管管径的改变而改变。通过电化学方法合成的 PANi 纳米管也有相似的性质,当直径小于 80nm 以下,电导率随着管径的减小而增大,从不到 $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到 $87.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当直径大于 80nm 以后,电导率则保持在 $3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。PPy 导电纳米管也有类似的性质^[32]。这是由于直径越小,PANi 的取向度越高,因而导电率也越高。聚合物的增长是沿着管壁紧密而有序地堆积着的,因此沿着聚合物的骨架有很少的缺陷,可以使得电子能够很好的迁移。直径越小的管子就会有更高的规整聚合物的比例,因此展现出更高的电导率。

在非模板聚合中,室温下聚合物微管的电导率在 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 到 $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间变化,这主要依赖于掺杂剂种类和掺杂水平的高低而定^[37]。当掺杂剂为 β -萘磺酸时,掺杂度(摩尔百分数)为 0.41,电导率为 $4.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;掺杂剂为 2,4-二硝基苯酚-7-磺酸时,掺杂度(摩尔百分数)为 0.53,电导率为 $2.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

4 展望

导电聚合物微米/纳米管是导电高聚物研究的热点。导电聚合物管状结构有以下优点:规整性较高,电导率也比粒状形态的高。同时,导电聚合物微米/纳米管目前还存在一些缺点,如导电聚合物微米/纳米管的强度,长度都有待提高,这些因素都制约着纳米管器件的发展。因此以后的重点和方向是提高导电聚合物微米/纳米管的强度、长度,并使之器件化,对其形成机理及控制方法的研究也有待进一步加强。

参考文献:

- [1] Shirakawa H, Louis E J, Mediamid A G, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1977, 16; 578.
- [2] Banerjee P, Mandal B M. Synth Met, 1995, 74; 257.
- [3] Osterholm J E, Cao Y, Klavetter F. Polymer, 1994, 35(13); 2902.
- [4] Osterholm J E, Cao Y, Klavetter F. Synth Met, 1993, 55~57; 1034.
- [5] Wang J H, Yang S C. Synth Met, 1989, 29; 271.
- [6] Andretta A, Heeger A J, Smith P. Poly Commun, 1990, 31; 275.
- [7] Parthasarthy R V, Martin C R. Nature, 1994, 369; 298.
- [8] Martin C R. Adv Mater, 1991, 3(9); 457.
- [9] Menon V P, Lei J T, Martin C R. Chem Mater, 1996, 8(9); 2382.
- [10] Velev O D, Tessier P M, Lenhoff A M, et al. Nature, 1999, 401(6753); 548.
- [11] Brunlik C J, Menon V P, Martin C R. Mater Res, 1994, 9(5); 1174.
- [12] Menon V P, Martin C R. Anal Chem, 1995, 67(13); 1290.
- [13] Tonucci R J, Justus B L, et al. Science, 1992, 258; 783.

- [14] Beck J S, Vartuli J C, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114, 10834.
- [15] Wu C, Bein T. Science, 1994, 264, 1757.
- [16] Wu C, Bein T. Science, 1994, 266, 1013.
- [17] Douglas K, Devaud G, et al. Science, 1992, 257, 642.
- [18] Clark T D, Ghadiri M R. J Am Chem Soc, 1995, 117, 12364.
- [19] Ozin G A. Adv Mater, 1992, 4, 612.
- [20] Schollhorn R. Chem Mater, 1996, 8, 1747.
- [21] Lei J, Cai Z, Martin C R, et al. Synth Met, 1992, 46, 53.
- [22] Cai Z, Lei J, Martin C R, et al. Chem Mater, 1991, 3, 960.
- [23] Martin C R. Science, 1994, 266, 1961.
- [24] Martin C R. Chem Mater, 1996, 8, 1739.
- [25] Hulteen J C, Martin C R, General A. Mater Chem, 1997, 7, 1075.
- [26] Cepak V M, Martin C R. Chem Mater, 1999, 11, 1363.
- [27] Duchet J, Legras R, Demoustier-Champagne S. Synth Met, 1998, 98, 113.
- [28] Brumlik C J, Martin C R, et al. Anal Chem, 1992, 64, 1201.
- [29] Penner R M, Martin C R. Electrochem Soc, 1986, 133, 2206.
- [30] VanDyke L S, Martin C R. Langmuir, 1990, 6, 1123.
- [31] Huang J, Wan M. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 1999, 37, 151.
- [32] Huang J, Wan M. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 1999, 37, 1277.
- [33] Li W, Wan M. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 1999, 71, 615.
- [34] Wan M, Huang J, Shen Y. Synth Met, 1999, 101, 708.
- [35] Wan M, Li J. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 2000, 38, 2359.
- [36] Wan M, Liu J, Qiu H, et al. Synth Met, 2001, 119, 71.
- [37] Qiu H, Wan M. Macromolecules, 2001, 34, 675.
- [38] Shen Y, Wan M. Synth Met, 1998, 96, 127.
- [39] Shen Y, Wan M. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 1999, 37, 1443.
- [40] Liu J, Wan M. Materials, 2001, 11, 404.
- [41] Liu J, Wan M. Synth Met, 2001, 124, 317.
- [42] Fu M, Zhu Y, Tan R, et al. Adv Mater, 2001, 13, 1874.
- [43] Zhitariuk N I, Moél A Le, Mermilliod N, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1995, 105, 204.
- [44] Demoustier-Champagne S. Eur Polym, 1998, 34, 1767.

Development of Conducting Polymer Microtubes/nanotubes

DING Shu-jiang, YAN Wei^{*}, LU Zheng-xian

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this article, we reviewed the basic synthesis methods of conducting polymer microtubes/nanotubes; the factors which effect the formation of the conducting polymer microtubes/nanotubes were detailedly analyzed; the properties and effect factors of conducting polymer microtubes/nanotubes were discussed briefly.

Key words: Conducting polymer; Microtube; Nanotube