

导电聚吡咯的研究

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:介绍了1995年获国家自然科学基金二等奖项目“导电聚吡咯的研究”(主要完成人:钱人元、李永舫、毕先同、裴启兵、鄢宝珍)的主要研究成果以及获奖后的研究新进展,涉及的研究内容包括导电聚吡咯的电化学聚合过程和机理、导电聚吡咯的结构、稳定性、电化学性质以及导电聚吡咯复合材料的制备等。

关键词:导电聚吡咯;导电聚合物;电化学聚合;电化学性质;掺杂结构

1977年, Heeger, MacDiamid 和白川英树等发现,五氟化砷或碘掺杂的聚乙炔膜具有金属导电性,电导率达 10^3 S/cm ,这一发现打破了聚合物通常为绝缘体的传统观念,引发出一系列相关导电聚合物结构和性质的有趣的基础科学问题,又加之导电聚合物在化学电源的电极材料、修饰电极和酶电极、电色显示、静电屏蔽等方面广阔的应用前景,因而激发了世界范围内导电聚合物的研究热潮。最早发现的导电聚乙炔在空气中很不稳定,这限制了它的应用。1979年,美国 IBM 公司的 Diaz 等在乙腈电解液中铂电极上电化学氧化聚合制备出电导率高达 100 S/cm 的导电聚吡咯(PPy)膜^[1]。其后又相继发现了导电聚苯胺和聚噻吩等导电聚合物。导电聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等在空气中具有较好的稳定性,所以引起了导电聚合物研究工作者的注意。

在导电聚乙炔被发现之后,钱人元等依据多年有机导体和高分子的研究经验,很快就投入到了这一研究领域中,开展了导电聚乙炔的合成和性能表征研究,成为国际上最早开展导电聚合物研究的几个小组之一。本项目立项在1980年代中期,对当时已开展研究的几个导电聚合物体系进行了比较,认识到导电 PPy 具有空气稳定性好、易于电化学制备成膜、无毒等优点,所以选择了导电 PPy 作为研究对象。

当时 PPy 的电化学制备文献报道主要是在有机电解液中进行,但实际上,吡咯的氧化聚合电位在 0.7 V (vs. SCE) 左右,完全可以在水溶液中进行电化学聚合。从环境和应用的角度考虑,水溶液将更为重要,因此本项目选择吡咯在水溶液中的电化学聚合、PPy 在水溶液中的电化学性质作为主要研究方向。PPy 不溶不熔,结构问题是一个研究难点,本项目研究开始时对其了解甚少,因此本项目也把 PPy 的结构作为一个研究重点。另外,从开发应用考虑,单一的 PPy 膜机械强度不够,所以又把制备和研究具有高力学强度的 PPy 复合膜作为一个研究方向。

本项目主要研究了吡咯在水溶液中电化学聚合反应条件和聚合反应机理、PPy 的链结构特征、PPy 在水溶液中的电化学特性以及导电 PPy 复合膜的制备和结构等基础科学问题。1995年获奖之后,又在吡咯电化学聚合反应机理和聚合反应动力学方程、非离子表面活性添加剂的影响、溶剂对聚合过程的影响、导电 PPy 在有机电解液中的电化学反应机理及其电化学过氧化反应机理等方面取得了一系列新的成果。

1 吡咯电化学聚合条件的研究

PPy 可通过吡咯的化学或电化学氧化聚合来制备,其中化学氧化聚合得到的一般为粉末样品,而电化学聚合则可直接得到导电 PPy 薄膜。

电化学聚合是通过控制电化学氧化聚合条件(含吡咯单体的电解液支持电解质和溶剂,聚合电位、电流和温度等)在电极上沉积导电 PPy 膜^[2]。进行电化学聚合的电极可以是各种惰性金属电极(如铂、金、不锈钢、镍等)以及导电玻璃、石墨和玻碳电极等。

本项目的研究重点放在吡咯在水溶液中的电化学聚合上,系统地研究了水溶液中支持电解质阴离子

对吡咯电化学聚合过程以及对制备的 PPy 膜形貌、密度和电导的影响(见表 1)^[3]。我们还研究了水溶液 pH 值对吡咯电化学聚合的影响,发现在缓冲溶液中,pH>4 时吡咯就不能聚合,合适的 pH 范围为 2≤pH ≤3.5。^[4]在这些研究的基础上,采用不锈钢电极,在 0.1 mol/L 吡咯、0.2 mol/L 对甲苯磺酸(TsOH)水溶液中电化学氧化聚合得到了电导率 10² S/cm、抗拉模量 1.8 GPa、抗拉强度 50 MPa、面积 100 cm² 的大面积导电聚吡咯薄膜。^[5]

表 1 水溶液中支持电解质阴离子对制备的聚吡咯膜电导和密度的影响^{*}
Table 1 Effect of electrolyte anions on the conductivity and density of as-prepared PPy films

支持电解质	聚吡咯膜的性质		
	电导率/(S•cm ⁻¹)	真实密度/(g•cm ⁻³)	表观密度/(g•cm ⁻³)
HClO ₄	20~30	1.575	0.52
NaBF ₆	12	1.540	0.38
KPF ₆	12	1.549	0.46
TsOH	60~200	1.368	1.24
TsONa	60~200	1.364	1.25
NaNO ₃	4~30	1.516	1.25
H ₂ SO ₄	10	1.532	1.26
Na ₂ SO ₄	15~20	1.524	1.27

^{*} 电化学聚合温度为 20℃

在 1995 年获奖之后,作者又在吡咯电化学聚合条件的研究中取得了一些新的成果,主要包括(1)使用非离子表面活性剂添加剂,在水溶液中电化学聚合制备出表面非常光滑、高电导和高力学强度的导电 PPy 薄膜^[6],其中使用非离子表面活性剂 OP10 作为添加剂,制备的 PPy 膜拉伸强度达 127 MPa^[6a],迄今仍为 PPy 力学强度文献报道的最高值;(2)研究了电解液溶剂对吡咯电化学聚合过程的影响,发现溶剂给电子性(DN)越低,得到的 PPy 膜电导和力学强度越好(见表 2)^[7]。吡咯聚合电解液所用溶剂的 DN 值应在 20 以下。

表 2 电解液溶剂 DN 对制备的聚吡咯膜电导的影响
Table 2 Effect of solvent donor number of the electrolyte on the conductivity of the as-prepared PPy films

溶剂	DN [*]	聚吡咯(PPy)膜的电导/(S•cm ⁻¹)			
		PPy(BF ₄ ⁻)	PPy(ClO ₄ ⁻)	PPy(NO ₃ ⁻)	PPy(TsO ⁻)
DMSO	29.8	7×10 ⁻⁶	—	1×10 ⁻⁶	—
DMF	26.6	1×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁶	0.008
TBP	23.7	—	1	—	—
TMP	23.0	1.0	20	—	0.09
THF	20.0	—	31	—	—
H ₂ O	18.0	8.4	34	2	79
PC	15.1	67	55	3	90
CH ₃ NO ₂	2.7	69	56	—	—

^{*} DN:Doner Number, DN 越大,亲核性越强,即碱性越强。

最近,作者通过化学氧化聚合还制备出珊瑚形貌的导电聚吡咯纳米线以及纳米线网络结构,这种聚吡咯的粉末压片电导达到 43 S/cm^[8]。

2 吡咯电化学聚合反应机理的研究和聚合反应动力学方程

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
根据吡咯氧化聚合的特点,很自然地会想到阳离子自由基聚合机理^[9]。按照这种机理,吡咯单体首先被氧化成阳离子自由基,两个阳离子自由基偶合,同时脱掉两个质子形成二聚体。二聚体又可被氧化

成阳离子自由基并与其它阳离子自由基偶合而使聚合链增长,如此继续下去形成聚吡咯共轭链。形成的聚吡咯链同时又会被氧化成对阴离子掺杂状态。

阳离子自由基机理虽然可以解释一些实验现象,但对水溶液 pH 值的影响不能很好解释。钱人元等通过定量滴定证实了每一吡咯单元聚合时要放出两个 H^+ , 通过在聚合电解液中加入 H^+ 捕捉剂 2, 5-二叔丁基吡啶和在 $pH > 7$ 缓冲溶液中聚合的方法,发现如果在聚合反应进行时立刻消除 H^+ , 聚合反应即被抑止。据此他提出了吡咯电化学聚合前必先经过一质子化步骤的机理^[4a]。这种首先质子化的机理除可解释 pH 值对吡咯聚合过程的影响外,还可解释 PPy 链上普遍存在的过剩氢问题,以及存在质子酸掺杂结构等实验现象。

后来,作者又深入研究了电解液阴离子种类和浓度对吡咯电化学聚合过程的影响^[10],以及阴离子浓度对聚合反应速度的影响,提出了阴离子参与吡咯电化学聚合过程的机理^[11]。这一机理认为,在电化学聚合时,吡咯单体首先与电解液阴离子竞争吸附到电极上,吸附的吡咯单体(Py)再被氧化成阳离子自由基($Py^{\cdot+}$)并同时与阴离子(A^-)结合形成中性的离子对($Py^+ \cdot A^-$),然后两个离子对偶合脱去两个阴离子和两个质子形成吡咯二聚体,二聚体再氧化成阳离子自由基并与阴离子结合成离子对,再相互偶合使聚吡咯链增长,继续氧化和偶合而得到长的聚吡咯共轭链,形成的聚吡咯链同时被氧化成氧化掺杂结构。这一机理可以充分解释电解液阴离子对吡咯电化学聚合过程的影响,并且避免了原来的阳离子自由基机理存在的相互偶合时的静电排斥问题。

作者在阴离子参与的电化学聚合反应机理的基础上,又进一步推导出了吡咯电化学聚合反应的动力学方程^[11]:

$$i = \frac{K[Py][A^-]}{1 + K_p[Py] + K_A[A^-]} \quad (1)$$

式中 i 为反应电流(反应速率), $[Py]$ 、 $[A^-]$ 分别为吡咯单体和阴离子的浓度, K 为反应速度常数, K_p 和 K_A 分别为吡咯和阴离子的吸附常数, K 、 K_p 、 K_A 都应是电位和温度的函数。在阴离子浓度很低、使得 $K_A[A^-]$ 远小于 $(1 + K_p[Py])$ 时, (1) 式可以简化为 $i = K[Py][A^-]/(1 + K_p[Py])$, 即反应电流与电解液阴离子浓度成正比; 在电解液阴离子浓度很高、使 $K_A[A^-]$ 远大于 $(1 + K_p[Py])$ 时, (1) 式可以简化为 $i = K[Py]/K_A$, 即反应电流与阴离子浓度无关。这两种极端情况下给出的反应电流与电解液中阴离子浓度的关系与实验结果相符合,说明了(1)式的合理性。

3 聚吡咯的链结构和电导机理的研究

对于硝酸根掺杂的导电聚吡咯[PPy(NO_3^-)], 根据其在不同 pH 值水溶液中处理前后的元素分析、高温电导、热重分析、可见-近红外吸收光谱和电化学测量的结果,作者提出 PPy 除存在一般的氧化掺杂结构外,还存在质子酸掺杂结构(见图 1)^[12], 这种结构是在吡咯单元的 β -C 上发生质子化, 质子所带的正电荷转移到聚吡咯主链上并伴随对阴离子掺杂。根据还原态吸收光谱,推算出 PPy 的共轭链长度为 4~5 个吡咯单元^[13]。提出了 PPy 主链是共轭吡咯环链段与可以内旋转的聚吡咯链段的嵌段聚合物链结构的看法,并解释了其光谱性质^[14]。根据 PPy 碱处理后的电导和光谱变化,提出发生部分对阴离子与 OH^- 交换的观点^[15]。研究了 PPy 电导和温差电动势(Thermopower)的温度依赖性,对电导机理提出了扩展的变程跳跃(VRH)模型^[16]。测量了导电 PPy 膜的交流阻抗,发现了其低频下的电感效应^[17]。

作者还发现了导电 PPy 的电场诱导电导增加的现象,并且这一现象与对阴离子特性密切相关^[18]。

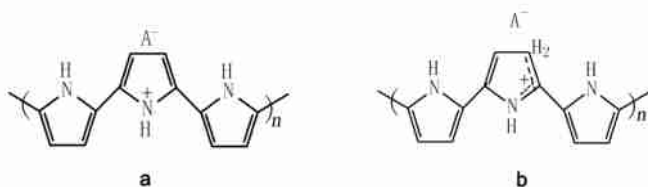


图 1 导电聚吡咯的两种掺杂结构

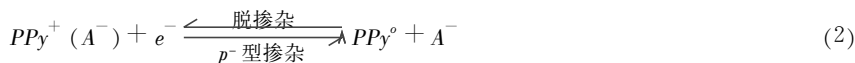
(a) 共轭链氧化对阴离子掺杂结构; (b) 质子酸掺杂结构。

Figure 1 Two doping structures of conducting polypyrrole

(a) the counter-anion doping structure with the oxidation of the conjugated chain; (b) protonic acid doping structure.

4 聚吡咯电化学性质的研究

导电 PPy 的许多可能的应用领域,包括电极材料、修饰电极和酶电极、电色显示等,都与其电化学性质密切相关,因此作者从一开始就把研究导电 PPy 的电化学性质作为研究重点。PPy 室温下的稳定状态是其 *p*-型掺杂导电态,所以,PPy 的电化学性质主要是指其 *p*-型掺杂态的还原(脱掺杂)和再氧化(掺杂)特性。一般地,这一反应可表示为:



其中 $PPy^+(A^-)$ 代表对阴离子 A^- 掺杂的氧化态(*p*-型)聚吡咯, PPy^0 (代表中性态(本征态)聚吡咯。

作者通过电化学循环伏安法、原位光谱电化学方法、电化学石英晶体微天平(EQCM)和电化学交流阻抗等方法,系统地研究了导电 PPy 的这一还原和再氧化过程与 PPy 膜制备条件、对阴离子的类型、电解液的种类等的关系。

4.1 水溶液中的电化学性质

作者的研究结果表明,导电 PPy 在水溶液中电化学还原和再氧化过程的机理和可逆性与其对阴离子类型和水溶液 pH 值密切相关^[12a, 19]。在弱酸性水溶液中,当对阴离子及水溶液中支持电解质阴离子均为 NO_3^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 等球形、较小的阴离子时,反应过程可逆,反应机理可用反应式(2)描述。其循环伏安图如图 2 中曲线(b)所示,在 0.3~−0.9 V vs. SCE 范围内有一对较宽的还原和再氧化电流峰。在中性水溶液中,在同样 0.3~−0.9 V vs. SCE 电位范围内出现两个还原电流峰,如图 2 的曲线(a)所示。作者通过电化学原位吸收光谱^[12a]和 EQCM 测量^[19b]证实这两个还原过程分别与 PPy 的两种掺杂结构相对应,其第一步还原对应于 PPy 的氧化掺杂结构的还原过程,机理可用(2)式描述,第二步还原则对应于质子酸掺杂结构的还原过程,其反应机理为电解液阳离子的嵌入:



作者发现,PPy 在酸性水溶液中也存在对应于两种掺杂结构的两个还原和再氧化过程,只不过在酸性水溶液中这两步还原过程的电流峰弥合在了一起。图 3 的电化学原位吸收光谱可以清楚地说明这两步电化学还原过程^[12a],电位从 0.3V 降到 −0.3 V, 530 nm 左右的吸收峰变化不大,而主要是近红外吸收随电位的降低而下降,当电位低于 −0.3V 之后,530 nm 左右的峰随电位的进一步降低而迅速下降。作者还通过电化学交流阻抗方法研究了 PPy 在酸性水溶液中的电极反应动力学特性,PPy(Cl^-) 在 pH=3, 0.5mol/L KCl 水溶液中,0.1V vs. SCE 电位下的交换电流密度为 1.15mA/cm², 对阴离子在 PPy 膜中的表观扩散系数为 $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[20]。

在碱性水溶液中,作者发现 PPy 膜本身的掺杂结构不稳定,其掺杂阴离子会发生与亲核性很强的 OH^- 离子的交换,然后电化学还原和再氧化将伴随 OH^- 的脱掺杂和再掺杂^[15, 19b]。但是,如果水溶液碱性太强,或者是浸泡时间太长,将会发生聚吡咯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和丧失。

作者还研究了 PPy 在水溶液中过氧化降解反应,发现电位超过 0.5 V vs. SCE 后 PPy 将发生不可逆的氧化降解反应,使其失去导电性和电化学活性。这一氧化降解反应与溶液 pH 值有关,在碱性水溶液中更容易发生,发生氧化降解反应的电位随溶液 pH 值的增加(碱性增强)而降低,认为可能是水溶液氧化产生的原子氧引起了导电 PPy 的氧化降解反应^[21]

4.2 有机电解液中的电化学性质

早期研究 PPy 膜在有机电解液中的电化学性质时,人们常常观察到一个有趣的现象,就是在有机电

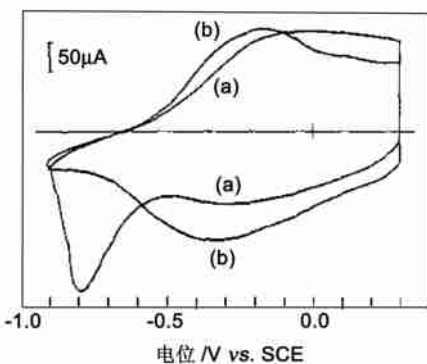


图 2 PPy(NO_3^-) 在 0.5 mol/L $NaNO_3$ 水溶液中循环伏安图

(a) 中性(pH7)水溶液; (b) 酸性(pH3)水溶液; 扫描速度 20mV/s。

Figure 2 Cyclic voltammograms of PPY(NO_3^-) in 0.5 mol/L $NaNO_3$ aqueous solution (a) in neutral solution; (b) in pH³ acidic solution. Potential scan rate: 20mV/s

解液中制备的 PPy 膜, 放在乙腈或碳酸丙烯酯(PC) 等有机电解液中进行电化学循环伏安扫描时, 其循环伏安图第一次还原时存在一较高的过电位, 直到 -0.6V vs. SCE 左右才出现还原电流, 然后电流快速上升, 在 -0.8V 左右出现一个强的还原电流峰, 再氧化及第二次以后的还原和再氧化与酸性水溶液中的循环伏安图类似, 并且具有很好的可逆性(见图 4)^[22]。这一现象一直未能得到很好的解释。后来作者通过测量电化学原位吸收光谱和 PPy 膜氧化还原前后的体积变化, 发现 PPy 膜第一次还原后发生了膨胀^[22], 成功地解释了这一现象, 认为 PPy 在有机电解液中第一次还原时, 由于对阴离子脱掺杂的扩散系数很小和阴离子进入电解液的溶剂化能较大, 很难脱掺杂而进入有机电解液中, 结果要到较负的电位发生类似反应(3)的溶剂化阳离子的掺杂, 同时溶剂分子随之进入 PPy 膜, 使膜中对阴离子的扩散系数大大增加, 从而使以后的再氧化和还原过程变得可逆。

5 导电聚吡咯的离子交换特性、电极电位特性和稳定性

研究了 PPy 膜中对阴离子与溶液阴离子的交换特性, 发现当 PPy 膜中对阴离子为 Cl^- , NO_3^- 或 ClO_4^- 时, 会发生与溶液阴离子 Cl^- 或 NO_3^- 的自发可逆交换, 并且离子交换后 PPy 的电子结构和电导率基本不变^[23]。

研究了 PPy 膜在水溶液中的电极电位与溶液 pH 值和电解液浓度的关系^[24], 测得 $\text{PPy}(\text{NO}_3^-)$ 电极在 $\text{pH}=2$, 1 mol/L NaNO_3 水溶液中的电极电位为 0.35 V vs. SCE 左右, 它随溶液 pH 值的增加而下降, 斜率为 -40 mV/pH , 还发现中性缓冲溶液中电极电位与硝酸根浓度的关系符合 Nernst 方程。这为聚吡咯用于 pH 和阴离子传感器奠定了基础。

通过测量可见—近红外吸收光谱和电导测量等手段考察了 PPy 在水溶液中的稳定性, 发现氧化掺杂态 PPy 在酸性溶液中稳定; 在中性和碱性溶液中, PPy 链中的质子酸掺杂结构将发生去质子化而脱掺杂; 在碱性溶液中, 掺杂对阴离子发生与溶液 OH^- 离子的交换, 使其电导率降低约 4 个数量级。发现还原后的中性 PPy 很不稳定, 会自发地被氧化到氧化掺杂状态。通过对 PPy 在水溶液中的氧化还原电位和水溶液中存在的氧化还原对的标准氧化还原电位进行比较, 根据电化学原理, 解释了 PPy 的这些稳定性特征^[25]。

6 导电聚吡咯复合材料的制备、结构和性质

因为 PPy 不溶不熔, 并且一般方法制备的导电 PPy 力学性能较差, 这限制了它的应用。如能将它的导电性与尼龙等聚合物的高柔韧性和高力学性能相结合, 将可得到广泛应用。为此, 本项目对导电 PPy 复合材料的制备、结构和性能进行了研究, 成功地制备了导电聚吡咯/尼龙等复合材料, 获得了国家专

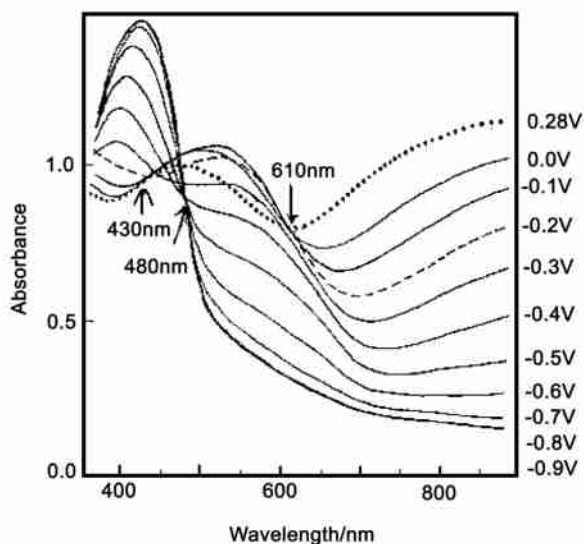


图 3 $\text{PPy}(\text{NO}_3^-)$ 在 $\text{pH}=3$, 0.5 mol/L NaNO_3 水溶液中不同电位下的吸收光谱

Figure 3 In-situ absorption spectra of $\text{PPy}(\text{NO}_3^-)$ in $\text{pH}=3$, 0.5 mol/L NaNO_3 aqueous solution at different potentials

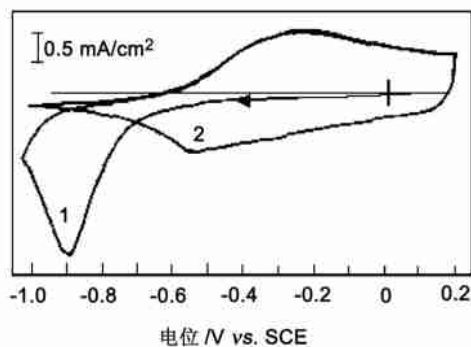


图 4 $\text{PPy}(\text{ClO}_4^-)$ 在 $0.5\text{ mol/L NaClO}_4\text{PC}$ 电解液中的循环伏安图, 图中数字为扫描循环次序

Figure 4 Cyclic voltammograms of $\text{PPy}(\text{ClO}_4^-)$ in $0.5\text{ mol/L NaClO}_4\text{PC}$ solution, the numbers in the figure indicate the sequence of the potential scan

利^[26]。

研究了导电聚吡咯/尼龙 66 复合膜的结构特征^[27],发现复合 PPy 后使得尼龙 66 的结晶度和结晶完整性大大增加,复合膜表面的 PPy 具有网状结构,其网眼大小为 40~300 nm,网中为高度结晶的尼龙 66,复合膜还提高了原基体尼龙 66 的杨氏模量。

还研究了 PPy 与一些其它基质聚合物(弹性体、结晶性聚合物及液晶性聚合物)的复合材料^[28]。与聚氨酯弹性体进行复合时,发现吡咯与掺杂剂需要通过溶胀的聚氨酯到达电极表面进行一层层叠加的氧化聚合,提出扩散作用是决定反应进程的基础,PPy 在基质中呈网状排列。聚吡咯与结晶性聚己内酰胺复合,得到了具有聚己内酰胺的力学性能和高电导率(119 S/cm)的导电复合膜。制得导电聚吡咯 Kevlar 纤维,具防静电吸微波功能。将改性 Kevlar 与 PPy 复合后,其链的柔韧性得到改进,且其热稳定性高于 500℃,得到耐高温的导电复合材料。

7 成果的意义和影响

本项目在导电聚吡咯的研究方面迄今已发表研究论文 60 多篇,在相关中文和英文专著中写有 3 个章节,研究成果在国内外同行中产生了重要影响:发表论文已被他人引用 760 多次,在相关学术专著被引用 10 多次,应邀为《电化学》杂志“中国电化学研究工作介绍”专栏撰写了本项目研究成果的综述文章^[29]。冯新德院士在为《化学通报》“庆祝建国 50 周年”所写的专题文章“我国高分子化学研究 20 年来的进展概要”中曾将本项目的研究成果作为我国导电聚合物研究重要进展之一进行了介绍^[30]。本项目成果也多次在国际英文专著中被提及和介绍,比如:对于作者提出的导电聚吡咯的两种掺杂结构,Su-Moon Park 在“Handbook of Organic Conductive Polymers”(John Wiley & Sons Ltd., 1997, New York)第 3 卷第九章第 446 页在描述导电聚吡咯的掺杂结构时写道:“Even more interesting results were reported by Li and Qian, who identified two chemically different counter-anion doping sites formed during the doping reactions of PPy in aqueous media. These two sites are the positively charged conjugated chain (site 1) and the protonated pyrrole units (site 2), respectively, ...”。对我们使用非离子表面活性剂 OP10 添加剂制备出高力学强度 PPy 膜,P. Chandrasekhar 在“Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach”(Ashwin-Ushas Corp., 1999, Freehold, NJ, USA)一书第 383 页写道:“Ouyang et al. found in recent work that the quality of PPy films can be improved greatly when pyrrole is electropolymerized from aqueous solutions containing nonaphenyl polyethyleneoxy(10) ether. Properties such as the tensile strength improved from 27.8 MPa to 127 MPa using this additives, ...”

总之,本项目在导电聚吡咯的制备、结构和性质等方面取得了系统性的研究成果,这些成果发展了导电聚合物电化学聚合和电化学性质的理论,阐明了吡咯电化学聚合过程的机理和导电聚吡咯电化学氧化还原过程的机理以及导电聚吡咯的掺杂结构特征,对于发展导电聚合物的相关理论和开发导电聚合物的应用都具有重要的意义。

致谢:感谢国家自然科学基金委员会对本项目的支持(基金号:28670097,29070184,29474182,20004010)。

参考文献:

- [1] Fiaz A F, Kanazawa K K, Gardini G P. J Chem Soc, Chem Commun, 1979, 635.
- [2] (a) Li Y F. in Polymers and Organic Solids, (Edited by Lianghe Shi, Daoben Zhu), Beijing: Science Press, 1997, 228. (b) Li Y F. Current Trends in Polymer Science, 2002, Vol. 7, 101.
- [3] Qian R Y, Qiu J J. Polym J, 1987, 19, 157.
- [4] (a) Qian R Y, Pei Q B, Huang Z T. Makromol Chem, 1991, 192, 1263; (b) Pei Q B, Qian R Y. J Electroanal Chem, 1992, 322, 153.
- [5] 贝建中,钱元元.功能高分子学报,1991,4,320.
- [6] (a) Ouyang J Y, Li Y F. Polymer, 1997, 38, 3997; (b) Li Y F, Ouyang J Y. Synth Met, 2000, 113, 23.
- [7] Ouyang J Y, Li Y F. Polymer, 1997, 38, 1971.
- [8] He C, Li Y F. Synth Met, 2003, 139, 539.
- [9] Genies E M, Bidan G, Diaz A F. J Electroanal Chem, 1983, 149, 101.

- [10] (a) Li Y F, Fan Y F. *Synth Met*, 1996, 79; 225; (b) Li Y F, Yang J. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65; 2739.
- [11] Li Y F. *J Electroanal Chem*, 1997, 433; 181.
- [12] (a) Li Y F, Qian R Y. *J Electroanal Chem*, 1993, 362; 267; (b) Li Y F, Qian R Y, Imaeda K, Inokuchi H. *Polym J*, 1994, 26; 535; (c) Li Y F, Ouyang J Y, Yang J. *Synth Met*, 1995, 74; 49. (d) Li Y F, He G F. *Synth Met*, 1998, 94; 127.
- [13] Qian R Y, Li Y F, Yan B Z, Zhang H M. *Synth Met*, 1989, 28; C51.
- [14] Qian R Y. "On the macromolecular chain structure of conducting polypyrrole", in "Conjugated Polymers and Related Materials, the Interconnection of Chemical and Electronic Structure" (Edited by Salameck W R, et. al.), Chapter 12, Oxford Science Publications, Oxford, 1993, pp. 161-169.
- [15] Li Y F, Qian R Y. *Synth Met*, 1988, 26; 139.
- [16] Shen Y Q, Carniero K, Qian R Y, Qiu J J. *Synth Met*, 1987, 18; 77.
- [17] Li Y F, Qian R Y. *Synth Met*, 1993, 55-57; 3637.
- [18] Ouyang J Y, Li Y F. *Synth Met*, 1995, 75; 1.
- [19] (a) Li Y F, Qian R Y. *Synth Met*, 1989, 28; c127. (b) Li Y F, Liu Z F. *Synth Met*, 1998, 94; 131.
- [20] Li Y F, Qian R Y. *Synth Met*, 1994, 64; 241.
- [21] Li Y F, Qian R Y. *Electrochim Acta*, 2000, 45; 1727.
- [22] Li Y F. *Electrochim. Acta*, 1997, 42; 203.
- [23] Pei Q B, Qian R Y. in *Polymers and Biomaterials*, (Edited by Feng H, Han Y, Huang L.), Elsevier Science, 1991, pp. 195-200.
- [24] Pei Q B, Qian R Y. *Electrochim. Acta*, 1992, 37; 1075.
- [25] Li Y F, Qian R Y. *Synth Met*, 1993, 53; 149.
- [26] 钱人元,陈雨萍,何嘉松,吴美琰,丘金金.CN,861 013 891, 1986.
- [27] Chen Y P, Qian R Y, Li G, Li Y. *Polym Commun*, 1991, 32; 189.
- [28] (a) Bi X T, Pei Q B. *Synth Met*, 1987, 22; 145; (b) 宝净生,韩宝珍,毕先同. *高分子学报*, 1987, 376; (c) Bi X T, Pei Q B, Li Y F. *Chin J Polym Sci*, 1988, 6; 377; (d) Zhang G P, Peng G, Bi X T, *Synth Met*, 1993, 55-57; 1123; (e) Bao J, Xu C, Cai W, Bi X T. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52; 1489.
- [29] 李永舫. *电化学*, 2004, 10; 369.
- [30] 冯新德. *化学通报*, 1999, 10; 1.

Studies on Conducting Polypyrrole

LI Yong-Fang

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

Abstract: The main achievements of the project "Studies on Conducting Polypyrrole" (which won The Second Degree National Award on the Natural Sciences in 1995) and the recent development of the research after 1995 were introduced. The related contents include the electrochemical polymerization processes and mechanism, structures, stability and electrochemical properties of conducting polypyrrole, as well as the preparation of conducting polypyrrole composite materials.

Key words: Conducting polypyrrole; Conducting polymers; Electrochemical polymerization; Electrochemical properties; Doping structures