

* 专题评述 *

三氟化硼乙醚及其混合电解质中导电
高分子的电化学合成*

鲁戈舞 陈凤恩 吴旭峰 石高全**

清华大学化学系, 北京 100084

摘要 电化学沉积是制备导电高分子材料的有效途径。三氟化硼乙醚(BFEE)溶液用作电化学聚合芳香性化合物的电解质能有效地降低单体的氧化聚合电位, 制得各种高性能导电高分子材料。文中综述了十多年来在BFEE及其混合电解质溶液体系中导电高分子电化学合成的研究进展, 并介绍了在该体系中制备的各种导电高分子的应用前景。

关键词 三氟化硼乙醚 电化学聚合 导电高分子 芳香性化合物

导电高分子材料既具有金属或半导体的导电性又具有高分子材料的质轻与可加工性能, 同时他们还具有独特的氧化还原活性和光、电性能。因此, 他们被称为第四代高分子^[1]。这类材料可望用于制作各种微电子器件、光学器件、医学诊断器件、传感器件以及电化学驱动器件等^[2-7]。本征型导电高分子具有离域的共轭长链结构, 可以通过化学或电化学聚合方法合成。化学聚合一般制得的是粉末状产物, 而电化学沉积常常是制备薄膜材料的有效途径^[8,9]。电化学聚合所用的单体一般是芳香性化合物, 如: 苯、萘、吡咯、噻吩等。它们在中性电解质, 如乙腈中的氧化聚合电位比较高, 从而需要用贵金属或石墨作为工作电极^[10,11]。再者高的氧化聚合电位常常导致电解质的分解和产物的过氧化, 造成链结构缺陷^[12]。因此, 寻找温和的电化学合成体系有利于获得高性能导电高分子材料。1987年, 日本的Katsumi Yoshino等在BFEE和硝基苯的混合电解质中电化学聚合得到高电导率, 能带为2.1 eV的聚对苯膜^[13]。而1993年我们发现纯BFEE溶液

能用作电解聚合萘的电解质, 并能有效地降低该单体的聚合电位^[14,15]。从此, 开始了在这一体系中的导电高分子的电化学合成研究。本文将综述多年来这一方面的研究进展。

1 杂环芳香性聚合物

三氟化硼乙醚(BFEE)溶液是一种强Lewis酸, 常常被用作有机合成的催化剂。BFEE在乙醚中以极性分子 $[(C_2H_5)_3O^+] BF_4^-$ 形式存在^[16]。同时在溶液中存在的少量水分也能与BFEE溶液配合生成 $H^+[BF_3OH]^-$ ^[17], 从而使该溶液具有离子导电性。但是, 新蒸馏的BFEE的电导率较低, 约 $960 \mu S/cm$ ^[18]。陈化溶液和添加少量的强酸能大大提高该电介质的电导率。例如添加5%(体积分数)的三氟乙酸使该电解质的电导率提高到约 $3500 \mu S/cm$ 。BFEE电解质的电化学窗口很宽, 在-3到+4 V范围内具有电化学稳定性。许多芳香性单体在其中具有良好的溶解性, 特别是三氟化硼分子与芳香性单体的共轭 π 键具有强的相互作用, 从而能活化单

2005-05-10 收稿, 2005-06-28 收修改稿

* 国家自然科学基金资助(批准号: 20374034, 50225311)

** 通讯作者, E-mail: gshi@mail.tsinghua.edu.cn

体,使其氧化聚合电位下降.例如:噻吩在中性电解质乙腈中的聚合电位高于 1.7 V (vs Ag/AgCl),而在新鲜的BFEE溶液中的聚合电位只有约 1.0 V ^[19].这使得噻吩可以在低电位下电解聚合,避免了电解质的分解,也大大降低了氧化降解聚噻吩的可能性.因此,可以获得高性能的聚噻吩膜.例如:在该体系中用不锈钢片作工作电极 1.3 V 电解噻吩得到的 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚聚噻吩膜的抗张强度高达 130 MPa ^[20],并且这一薄膜具有金属光泽和良好的柔韧性,可以被任意折叠或裁剪成各种形状.而在乙腈溶液中得到的往往是粉末状薄膜,强度很低.

另外,噻吩的低聚合电位也使各种较活泼的金属铝,镍,半导体硅片,不锈钢等可作为工作电极.这一方面降低了薄膜的制作成本,另一方面克服了聚噻吩在铂、金电极表面黏附太强,不易被无损剥离的缺陷.当聚噻吩膜很薄时(小于 $1\text{ }\mu\text{m}$),该薄膜表面非常平整,且具有一定的结晶性^[21].随着膜厚的增加,膜表面粗糙程度增加,缺陷增多,从而其表面的疏水性增加^[22].但是,在该体系中导电高分子膜能生长到近 $500\text{ }\mu\text{m}$ 厚而保持很好的力学性能^[23].最近,2,6-二特丁基吡啶被用作质子捕捉剂添加到BFEE溶液中能进一步提高聚噻吩薄膜的性能.在保持其优异力学性能的同时使其电导率从约 50 S/cm 提高到 1000 S/cm 以上^[24].Raman光谱和导电性测量表明聚噻吩膜是各向异性的,聚合物链上的噻吩环平躺在电极的表面^[25].Raman光谱,电化学和紫外-可见光谱研究表明:在电化学沉积过程中聚噻吩膜的掺杂程度随着膜厚的增加而增加^[26].这一事实在聚吡咯和聚苯合成体系中也得到了证实^[27,28].

在纯的BFEE溶液中各种噻吩衍生物被成功地聚合成膜.这些单体包括:3-烷基噻吩^[29,30],3-卤代噻吩^[31],3-苯基或2-苯基噻吩^[32,33],苯并噻吩^[34]等.在这些单体中,烷基取代基有利于降低聚合电位,而吸电子的卤代基团使噻吩环的聚合电位升高.因此,3-卤代噻吩很难在中性电解质中聚合.而在BFEE溶液中,这类单体能被氧化聚合.添加少量超强酸如浓硫酸,三氟乙酸能进一步降低噻吩及其衍生物的聚合电位^[35,36].这一方面是由于酸的加入能提高电解质的电导率,从而降低聚合时所需要克服电解液的电压降,同时强酸能与单体形成 π

配合物,进一步降低了单体的聚合电位.但是,过多的强酸会导致工作电极附近的质子浓度过高,从而使聚合过程中单体阳离子脱质子耦合变得困难,阻碍聚合反应的进行.因此,对于特定的聚合体系,有一个最佳的强酸含量.红外光谱研究表明在纯BFEE溶液中电解合成的聚噻吩链平均具有80个重复单元,比在乙腈溶液中制得聚噻吩的分子量高一倍.类似的聚合物有聚(3-烷基噻吩)和聚(3-卤代噻吩).而聚苯并噻吩,聚(2-苯基噻吩)以及聚(3-苯基噻吩)具有部分可溶解性.可溶部分具有较小的分子量,但能发出强的蓝色荧光.高强度聚噻吩薄膜可用作导电高分子纳米管壁.用多孔氧化铝作为模板在纯BFEE溶液中电解聚合噻吩得到了高度取向的聚噻吩微米/纳米管阵列^[7],该纳米管壁光滑而无明显缺陷(图1).在直径为 20 nm 的纳米管中聚噻吩分子链具有一定的取向性^[7].

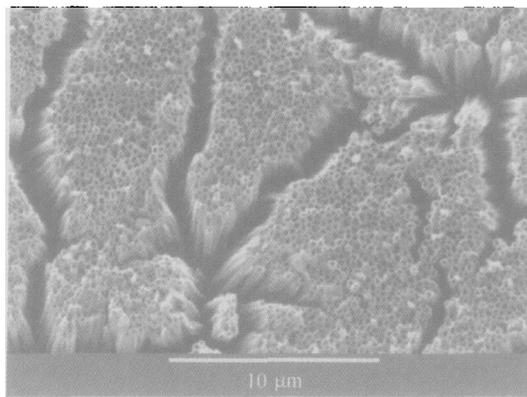


图1 直径为 200 nm 的聚噻吩纳米管阵列的扫描电子显微镜照片

吡咯,咪喃等杂环芳香性化合物不能在纯BFEE溶液中稳定存在,三氟化硼与这些杂环芳香性化合物具有强的相互作用,使单体易于开环分解和被 O_2 氧化成黑色粉末.用乙醚稀释BFEE溶液能降低该电解质的Lewis酸性,从而咪喃能在这一混合溶剂中聚合生成高质量的膜^[37].最近我们在BFEE与特丁醇以及聚乙二醇齐聚物的混合电解质中合成了高性能的聚吡咯膜,该膜抗张强度达到 65 MPa ,电导率可高达 100 S/cm ^[38].BFEE和乙腈混合溶液也被用作噻吩电化学聚合的电解液合成了导电聚噻吩^[39,40].

2 非杂环芳香性聚合物

聚苯是结构最为简单的导电高分子之一。处于氧化态的聚苯具有中等的电导率，而处于还原态的聚苯具有优异的热稳定性。但是，与聚吡咯、聚噻吩等杂环导电高分子相比，关于聚苯的报道很少。这主要是因为合成这一材料的条件复杂，成本较高^[41]。聚苯常常是用化学方法合成，而电化学合成得到的也通常是粉末状的产物^[42]。然而，我们发现在 BFEE 溶液中可以方便地电化学合成出高强度聚苯^[43]。其电导率为 $2.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，抗张强度约为 60 MPa，杨氏模量达 $1.2 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$ 。在 BFEE 溶液与浓硫酸的混合电解液体系中，苯的聚合电位进一步降低，聚合物的分子量得到了提高^[44]。然而，在该体系中合成出的材料性能变差，主要是由于浓硫酸的强氧化性给聚合物带来了大量的结构缺陷。如果将浓硫酸换成没有氧化性的三氟乙酸，聚合物的各种性能得到了大幅度的提高。例如聚苯膜的抗张强度达到了 80 MPa^[45,46]。在该体系中甲苯也能被成功地聚合^[47]。在含有十二烷基苯磺酸钠的 BFEE 与三氟乙酸混合电解质中，能生长出高度取向的聚苯纳米管^[48]。在该体系中十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂形成的胶束可作为聚合物生长的模板。

在 BFEE 溶液中电解合成的聚萘和聚(β -萘磺酸)是棕黑色粉末，所得到的材料没有任何强度^[14,15,49]。聚(β -萘磺酸)可溶于极性溶剂，将其溶液涂布干燥后可形成透明的韧性膜。凝胶色谱测得其分子量低于 1000。聚萘可部分溶解，其可溶部分分子链含有 2—6 个链节，是强的蓝色发光体^[50]。而不可溶部分链长大于 6 个链节，具有高的热稳定性，其分解温度高于 500 °C。聚蒽的性质和聚萘类似^[51]，而聚苝却不同。和在其他体系中一样，在 BFEE 体系中电化学合成的导电高分子一般是非晶材料，但聚苝却是高度结晶的纳米片¹⁾。在用光刻技术制得的图案化微电极上能电化学沉积出聚苝纳米片网络¹⁾。该纳米结构网络可用于模拟神经记忆系统。因为导电高分子的导电态和绝缘态分别代表

信息记录与消除两种状态，而纳米尺度的导电网络形成了高密度的记忆网络。利用模板法能够电合成出聚苝纳米线，该纳米线能在不同波长的激发光下发出蓝、绿、红三种颜色的荧光^[52]。苝丁酸也能在 BFEE 溶液中电解聚合。该聚合物与碳纳米管管壁有很强的大 π 键相互作用，因此电解含有碳纳米管与苝丁酸的 BFEE 溶液能够得到聚苝丁酸(见图 2)覆盖的碳纳米管复合材料^[53]。

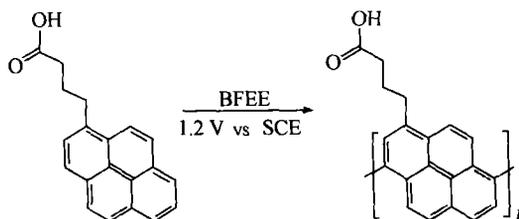


图 2 α -苝丁酸的电化学聚合的示意图

3 各种导电高分子的应用

在 BFEE 溶液中制备的各种高性能导电高分子材料有着广泛的应用前景。由于该电解质能够大大降低噻吩的聚合电位，因此聚噻吩能够成功地沉积在无机半导体硅片上。n-型掺杂的聚噻吩膜与 p-型硅片可用来制备有机/无机异质结^[54]。全有机的导电高分子异质结可以通过连续沉积两种或两种以上导电高分子形成层状复合物制得^[55]。各种导电高分子 Fermi 能级的差异使这种异质结具有良好的整流效应。用模板技术电化学合成可以制备导电分子纳米管异质结阵列^[56]。这种异质结由于具有大的结点界面面积和优异的导电性能而具有比薄膜异质结更优异的整流特性。而具有高比表面的纳米管阵列膜具有高的双电层电容量，其电容量约是普通薄膜的 30 倍^[7]。高强度的聚噻吩材料被用于研制高性能电化学驱动器。将高强度聚噻吩膜嵌入到两层聚吡咯膜之间所形成的三层夹心式驱动器比普通的导电高分子驱动器有更强的驱动能力，更快的驱动速度和更高的驱动效力^[57](图 3)。在 BFEE 与特定醇与聚乙二醇混合电解质体系中，利用模板法制得的聚吡咯纳米线

1) Lu G W, Qu L T, Shi G Q. Electrochemical fabrication of neuron-type networks based on crystalline oligopyrene nanosheet. *Electrochimica Acta* (In press)

阵列具有高的导电性和结构规整性. 用这一材料制作的场效应管具有低的发射电压和高的发射电流. 在三氯化硼体系中制得的聚噻吩, 聚甲基噻吩, 聚溴噻吩等表面光滑, 在通常的电解液中能被稳定地氧化还原 240—1300 次. 这些薄膜被氧化和还原时明显地在蓝色和红色间转变, 因此可以用于制作高性能的电致变色器件^[58]. 在二氯甲烷与 BFEE 形成的混合电解质中电化学聚合噻吩衍生物也能得到高性能的电致变色薄膜^[59].

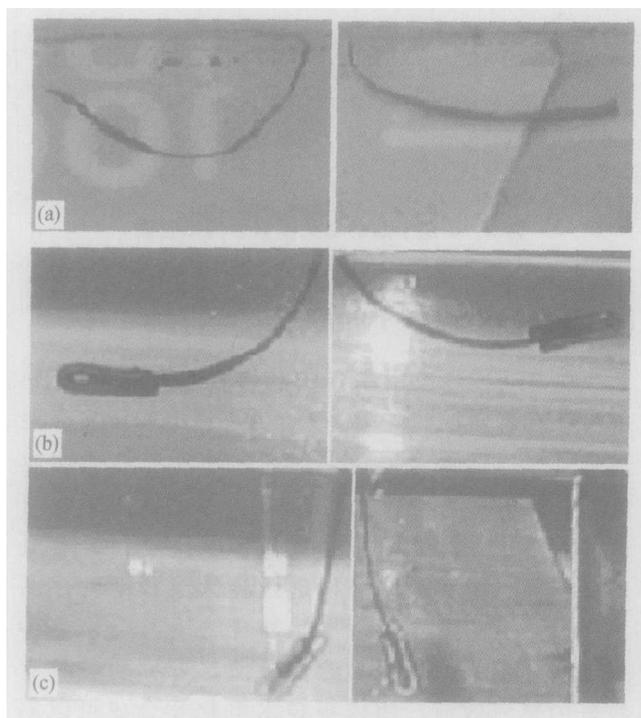


图3 聚噻吩膜增强的驱动器

(尺寸: 10 mm × 1 mm × 0.04 mm, 重量: 0.4 mg)

(a) 自由负荷 10 mg; (b) 没有聚噻吩膜增强的驱动器(尺寸: 10 mm × 1 mm × 0.05 mm, 重量: 0.4 mg); (c) 负荷 10 mg 时的驱动照片. 左: 驱动电位 = -1 V; 右: 驱动电位 = 1 V^[57]

4 展望

综上所述, 三氯化硼乙醚溶液及其混合电解质是一种性能优异的电解聚合各种芳香族单体的介质. 这一电解聚合体系的发现与推广应用为制备各种新型导电高分子材料提供了一个方便、快捷的途径. 因此, 合成各种芳香性化合物然后尝试在该电解质中电解聚合是一个重要的研究课题. 虽然人们至今对该体系已经有了系统、深入的研究, 但是认

识还远远不够. 特别是对单体的分子结构与最终聚合物膜性能的关系还不十分了解, 对在该体系中电化学生长的膜的形貌控制以及纳米结构生长的机理还有待进一步研究. 开发在该体系中电化学生长的导电高分子膜的应用, 使这些材料产品化将是一个研究重点. 初步的研究结果已经显示出这类材料的优良特性和重要的应用前景. 因此, 我们相信将来一定会利用这些材料开发出性能优异的微电子器件, 如: 快速、高效和长寿命的驱动器件, 高效有机太阳能电池, 有机电化学变色器件等.

参 考 文 献

- 1 MacDiarmid A G. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(14): 2581—2590
- 2 Wang J Z, Zheng Z H, Li H W, et al. Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. *Nature Mater*, 2004, 3 (3): 171—176
- 3 Nagai H, Segawa H. Energy-storable dye-sensitized solar cell with a polypyrrole electrode. *Chem Commun*, 2004, (8): 974—975
- 4 Forzani E S, Zhang H Q, Nagahara L A, et al. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. *Nano Lett*, 2004, 4 (9): 1785—1788
- 5 Martin C R, Kohli P. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nature Review Drug Discovery*, 2003, 2 (1): 29—37
- 6 Jager E W H, Smela E, Inganäs O. Microfabricating conjugated polymer actuators. *Science*, 2000, 290 (5496): 1540—1545
- 7 Fu M X, Zhu Y F, Tan R Q, et al. Aligned polythiophene micro- and nanotubes. *Adv Mater*, 2001, 13 (24): 1874—1877
- 8 Bernier P, Lefrant S, Bidan G (Eds). *Advances in Synthetic Metals*. Amsterdam: Elsevier, 1999
- 9 Li H H, Shi G Q, Ye W, et al. Polypyrrole carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64 (11): 2149—2154
- 10 Skotheim T A (Ed). *Handbook of Conducting Polymers*. New York: Marcel Dekker, 1986
- 11 Nalwa H S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. New York: Wiley, 1996
- 12 Gratzl M, Hsu D F, Riley A M, et al. Electrochemically deposited polythiophene. 1. Ohmic drop compensation and the polythiophene paradox. *J Phys Chem*, 1990, 94 (15): 5973—5981
- 13 Ohsawa T, Yoshino K. Electrochemical polymerization of benzene utilizing boron trifluoride ethylether complex. *Synth Met*, 1987, 17, 601—606
- 14 石高全, 薛奇, 李邨, 等. 聚噻吩在三氯化硼乙醚溶液中的电

- 化学聚合. 高等学校化学学报, 1993, 14: 1469
- 15 Shi G Q, Xue G, Li C, et al. Layered poly(naphthalene) films prepared by electrochemical polymerization. *Polym Bull*, 1994, 33(3): 325—329
- 16 Eley D D. In: Plesh P H (Ed.), *Chemistry of Cationic Polymerization*. New York: MacMilland, 1963
- 17 Topchiev A V, Zavgorodnii S V, Paushkin Y M. *Boron Fluoride and Its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry*. New York/Paris: Pergamon Press, 1959
- 18 Xu J K, Shi G Q, Xu Z J, et al. Low potential electrochemical polymerization of 3-chlorothiophene in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid. *J Electroanal Chem*, 2001, 514(1-2): 16—25
- 19 Li C, Shi G Q, Xue G, et al. High-quality polythiophene films prepared by electropolymerization of thiophene in BF_3 -ethyl ether solution. *J Polym Sci Polym Phys*, 1995, 33 (16): 2199—2203
- 20 Shi G Q, Jin S, Xue G, et al. A conducting polymer film stronger than aluminum. *Science*, 1995, 267(5200): 994—996
- 21 Li C, Shi G Q, Liang Y Q, et al. Crystalline polythiophene film prepared by electrochemical polymerization of thiophene at a nickel electrode. *Polymer*, 1997, 38(26): 6421—6422
- 22 Zhang Z P, Qu L T, Shi G Q. Fabrication of highly hydrophobic surfaces of conductive polythiophene. *J Mater Chem*, 2003, 13 (12): 2858—2860
- 23 Li C, Shi G Q, Liang Y Q, et al. High-strength metallic plastic sheet prepared by electrochemical polymerization of thiophene on stainless steel. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68 (6): 1027—1029
- 24 Jin S, Cong S X, Xue G, et al. Anisotropic polythiophene films with high conductivity and good mechanical properties *via* a new electrochemical synthesis. *Adv Mater*, 2002, 14 (20): 1492
- 25 Jin S, Xue G. Interaction between thiophene and solvated Lewis acids and the low-potential electrochemical deposition of a highly anisotropic conducting polythiophene film. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5753—5757
- 26 Shi G Q, Xu J K, Fu M X. Raman spectroscopic and electrochemical studies on the doping level changes of polythiophene films during their electrochemical growth processes. *J Phys Chem B*, 2002, 106 (2) : 288—292
- 27 Chen F E, Shi G Q, Fu M X, et al. Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film. *Synth Met*, 2003, 132 (2) : 125—132
- 28 Liu C, Chen F E, Zhang J X, et al. Raman spectroscopic studies on electrosynthesized polyaniline film. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19 (9) : 810—814
- 29 Chen F E, Shi G Q, Zhang J X, et al. Raman spectroscopic studies on the structural changes of electrosynthesized polythiophene films during the heating and cooling processes. *Thin Solid Films*, 2003, 424 (2) : 283—290
- 30 Zhou L, Gao Z Q, Huang H. Poly-3-octylthiophene films with ultra high tensile strength and flexibility. *Mater Lett*, 1998, (4—5)37: 182—186
- 31 Zhou L, Shi G Q. Electrochemical synthesis of free-standing poly(3-bromothiophene) films. *Synth Met*, 1997, 87 (3) : 193—195
- 32 Zhang Z P, Shi G Q. Electrochemical polymerization of 3-phenylthiophene. *J Electroanal Chem*, 2004, 569 (2) : 197—202
- 33 Zhang Z P, Shi G Q, Wu X F, et al. Electropolymerization of 2-phenylthiophene. *Acta Polym Sin*, 2004, 1: 140—144
- 34 Wang F, Shi G Q, Chen F E, et al. Electrochemical polymerization of thianaphthene. *J Electroanal Chem*, 2001, 510 (1—2) : 29—34
- 35 Li C, Shi G, Liang Y. Low potential electrochemical polymerization of benzene in a composite electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid. *J Electroanal Chem*, 1998, 455 (1—2) : 1—4
- 36 Xu J K, Shi G Q, Zhang J X, et al. Electrochemical polymerization of thianaphthene in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203 (16) : 2385—2390
- 37 Wan X B, Yan F, Jin S, et al. Low potential electrochemical synthesis of polyfuran and characterization of the obtained free-standing film. *Chem Mater*, 1999, 11 (9) : 2400—2407
- 38 Xu J K, Shi G Q, Qu L T, et al. Electrosynthesis of high quality polypyrrole films in isopropyl alcohol solution of boron trifluoride diethyl etherate. *Synth Met*, 2003, 135 (1—3) : 221—222
- 39 Li X H, Li Y F. Electrochemical preparation of polythiophene in acetonitrile solution with boron fluoride-ethyl ether as the electrolyte. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 940—946
- 40 Li X H, Li Y F. Electropolymerization of thiophene in acetonitrile with boron trifluoride-ethyl ether as supporting electrolyte. *Synth Met*, 2003, 135 (1—3) : 215—216
- 41 Goldenberg L M, Lacaze P C. Anodic synthesis of poly(*p*-phenylene). *Synth Met*, 1993, 58 (3) : 271—293
- 42 Kovacic P, Kyriakis A. Polymerization of benzene to *p*-Polyphe-nyl by aluminum chloride-cupric chloride. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 454—458
- 43 Li C, Shi G Q, Liang Y Q. Electrochemical synthesis of free-standing poly(*para*-phenylene) films in composite electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and sulfuric acid. *Synth Met*, 1999, 104 (2) : 113—117
- 44 Li C, Shi G Q, Liang Y Q, et al. High-quality poly(*p*-phenylene) film prepared by electrochemical polymerization of benzene at a stainless steel electrode. *Polymer*, 1997, 38 (20) : 5023—5026
- 45 Shi G Q, Li C, Liang Y Q. High-strength conducting polymers prepared by electrochemical polymerization in boron trifluoride

- diethyl etherate solution. *Adv Mater*, 1999, 11(13): 1145—1146
- 46 Li C, Chen F, Shi G Q, et al. Electrosynthesis of free-standing poly(para-phenylene) films in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid on stainless steel electrode. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(11): 2462—2466
- 47 Li E H, Shi G Q, Hong X Y, et al. Electrochemical polymerization of toluene in the mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(1): 189—195
- 48 Huang Z M, Shi G Q, Zhang J X, et al. Template-free electrosynthesis of aligned poly(p-phenylene) microtubules. *Chinese Sci Bull*, 2003, 48(5): 434—436
- 49 Huang Z M, Shi G Q, Qu L T, et al. Electrochemical polymerization of beta-naphthalene sulfonic acid in the mixed electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid. *J Electroanal Chem*, 2003, 544: 41—46
- 50 Zhang J X, Liu C, Shi G Q, et al. Theoretical and experimental studies on the Raman spectra of electrosynthesized polynaphthalene. *J Polym Sci Polym Phys*, 2005, 43(2): 241—251
- 51 Fan B, Qu L T, Shi G Q. Electrochemical polymerization of anthracene in boron trifluoride diethyl etherate. *J Electroanal Chem*, 2005, 575(2): 287—292
- 52 Qu L T, Shi G Q. Crystalline oligopyrene nanowires with multicolored emission. *Chem Commun*, 2004, (24): 2800—2801
- 53 Wu X F, Shi G Q. Synthesis of carboxyl-containing conducting polymer and non-covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1833—1837
- 54 Shi G Q, Yu B, Xue G, et al. Electrochemical fabrication of a p-type silicon-polythiophene p-n junction diode. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, (22): 2549—2550
- 55 Wan X B, Lu Y, Liu X R, et al. Low potential electropolymerization of anisotropic conductive polythiophene films and fabrication of electrical devices. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(2): 99—111
- 56 Fu M X, Chen F, Zhang J X, et al. Electrochemical fabrication of aligned microtubular heterojunctions of poly(p-phenylene) and polythiophene. *J Mater Chem*, 2002, 12(8): 2331—2333
- 57 Han G Y, Shi G Q. Conducting polymer electrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and polypyrrole. *Sens Actuators B*, 2004, 99(2—3): 525—531
- 58 Alkan S, Cutler C A. High-quality electrochromic polythiophenes via $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ electropolymerization. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(4): 331—336
- 59 Coskun Y, Cirpan A, Toppare L. Conducting polymers of terephthalic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl) ester and their electrochromic properties. *Polymer*, 2004, 45(15): 4989—4995

2006年度国家自然科学基金项目指南：重点项目

工程与材料科学部

根据自然科学基金委的定位、工程与材料科学部的学科发展战略规划以及“十一五”期间重点项目资助经费的情况，工程与材料科学部2006年度拟资助重点项目38项，经费7000万元，平均资助强度180万元/项。

1 材料科学一处

- (1) 超高温金属间化合物结构材料的本征脆性及强韧化
- (2) 新型金属储氢材料及其储氢机理
- (3) 镁基合金相图、合金热力学模型及合金化原理
- (4) 亚稳金属材料中的基本科学问题探索，自由申请领域
- (5) 多功能复合金属材料中的关键科学问题，自由申请领域

拟从领域1—5中选出对领域内容有整体思路的重点项目4—5项予以资助。

2 材料科学二处

- (1) 超高温陶瓷相图、材料制备、微结构控制的研究
- (2) 硅基电致发光材料相关基础问题研究
- (3) 可降解生物活性陶瓷或骨组织再生修复材料关键科学问题的研究（下转第20页）