

功能化聚吡咯纳米复合材料的应用研究进展

郭 宁

(天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘 要: 导电聚合物的功能化掺杂改性可提高其多方面性能, 扩大应用范围。本文主要介绍了聚吡咯(PPy)具备的开关、电学、力学、光学等多种物理化学性质, 并综述了聚吡咯纳米复合材料在柔性电子器件、传感器、超级电容器、光电器件、生物医学等领域的应用研究进展, 还提出明确物质的微观形态结构与宏观性质二者之间更直接、更本质的联系对研发新材料、开发新功能、设计新产品具有重要意义。

关键词: 聚吡咯 纳米复合材料 掺杂改性 应用前景

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1006-334X(2019)03-0028-07

聚合物因具有可在分子水平上进行设计和组装的特性而被广泛研究。导电聚合物是一类人工合成的有机导电高分子, 主要包含聚苯胺、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯连同各类衍生物^[1-3], 分子内存在共轭大 π 键, 通常具有良好的光学、电学性能^[4-6]。聚吡咯作为其中的一种, 具备质量轻、光电性能优异、容易制备、易掺杂和去掺杂、稳定等优点^[7], 占据诸多研究领域。但由于本征态的聚吡咯只具备半导体的性质, 导电性较差; 且其不熔不溶, 分散性较差^[8]。通常对聚吡咯进行化学或电化学掺杂从而达到功能化改性的目的^[9-10], 制备的功能化聚吡咯纳米复合材料可广泛应用于电子器件、超级电容器、光电器件、吸附、防腐、传感器、生物医学工程等众多领域^[11-14]。

1 聚吡咯概述

吡咯为含有C、H、N元素的五元杂环分子, 结构式见图1。聚吡咯在通常状态下为无定型的黑色固体, 经吡咯单体进行电化学氧化或化学氧化聚合^[15-16]制得。

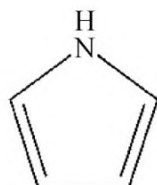


图1 吡咯单体结构式

吡咯聚合时存在三种连接方式: $\alpha - \alpha$ 连接, $\alpha - \beta$ 连接, $\beta - \beta$ 连接。聚合以 $\alpha - \alpha$ 连接为主, 但也存在其余两种方式^[17-18]。吡咯以 $\alpha - \alpha$ 连接聚合的机理如图2所示, 一分子吡咯被氧化失一个

电子, 同时成为阳离子自由基, 当存在两个时, 其发生偶合反应, 脱掉两个质子变成吡咯二聚体; 二聚体再被氧化, 若其与另一分子吡咯发生偶合反应将生成三聚体, 与二聚体反应则生成四聚体; 形成的多聚体继续被氧化, 互相之间发生偶合反应, 最终生成聚吡咯高聚物^[19]。

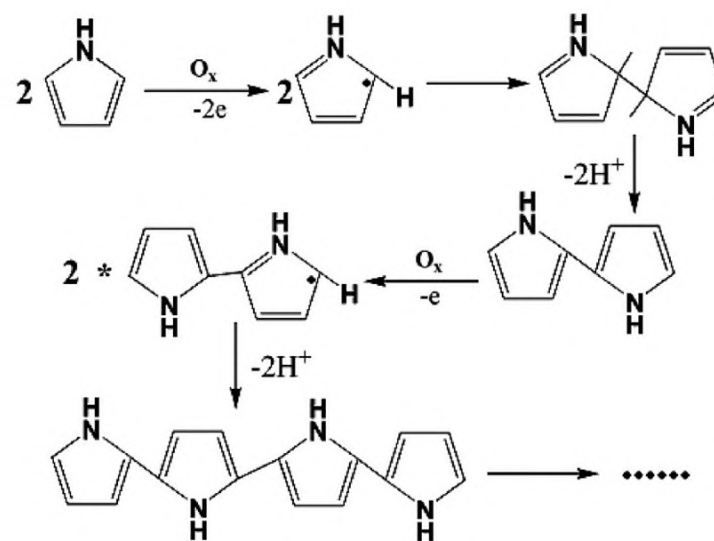


图2 吡咯聚合机理图

2 聚吡咯的性质

2.1 导电性能

PPy同时含有C-C键与C=C键, 并且为单双键交替的结构, 如图3所示, 共轭双键中的两个 π 电子可以在聚吡咯分子的任意碳碳键上存在, 并且可沿整条聚合物分子链进行传递。当外界给予电刺激时, 组成 π 键的电子受到扰动, 如同金属导体内部的自由电子一般, 沿着分子链快速移动, 因此聚吡

收稿日期: 2019-06-17

作者简介: 郭宁(1998—), 女, 山东青岛人, 在读本科生, 研究方向为碳纳米复合透明导电薄膜、导电聚合物等。

咯具导电性^[20]。

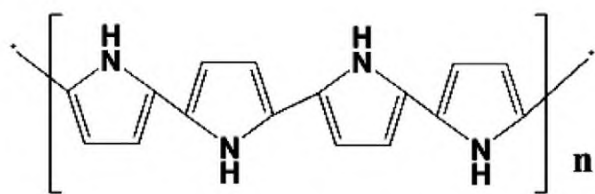


图3 聚吡咯的分子结构示意图

共轭聚合物的本征态通常为半导体或者绝缘体,掺杂后容易导电。掺杂分为P型(空穴)掺杂和N型(电子)掺杂。在P型掺杂情况下,主要是空穴作为载流子传输电荷;而N型掺杂情况下,主要是自由电子作为载流子导电。在掺杂的半导体中,载流子的浓度取决于杂质的掺入浓度,因此聚吡咯的导电性主要受掺杂剂及掺杂浓度的影响^[21]。

2.2 开关性能

聚吡咯的开关性能指其受到外界电刺激时表现出不同的电性能,如图4所示,通过PPy的氧化态和还原态的循环可实现这一过程^[26]。

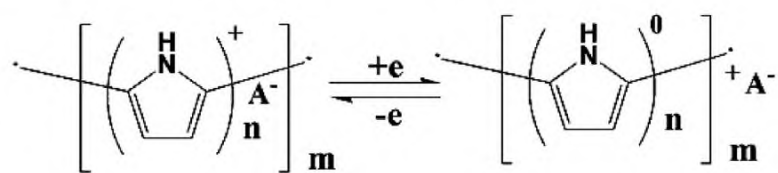


图4 聚吡咯“开关性能”机理图

该过程伴随着电荷从导电聚合物中可逆地引入或者除去,当“开关”由氧化态转变为还原态,PPy的电导率随之降低。Visy等^[22]研究发现:在脱水环境下,PPy的电位变化与反离子的性质有关,进而影响其“开关性能”。另外,单体的性质^[23]、电极的尺寸^[24]等也会影响PPy的“开关性能”。

2.3 离子交换性质

给予电位控制的情况下,聚吡咯膜内的离子将与周围与其接触的离子进行传输交换^[25],实质上是聚吡咯膜在进行掺杂和去掺杂。这种电位刺激/化学性质的变化行为就是聚吡咯的离子交换特性。

合成过程中掺杂反离子的大小和电荷数量、膜的制备条件、支持的电解质溶液等因素均影响PPy的离子交换性质^[26]。通常来说,小体积、带电少的离子更易进行氧化还原掺杂。

2.4 力学性能

研究发现制得的高导电PPy膜的力学性能在一个很宽的范围内变动。降低聚合的反应温度,PPy膜的力学性能会有所提高。

Hagiwara等^[27]观察到聚合温度降低时,PPy·ClO₄和PPy·PF₆膜的断裂伸长变大。改变聚合反应的电流密度和施加的电压,PPy膜的力学性质也

将不同。Hagiwara及其工作者们^[28]发现随电压升高,聚吡咯膜的断裂伸长增加。此外,在对聚吡咯薄膜做机械拉伸时,观察到比较大的序度,PPy在拉伸过程中的取向是沿着拉伸方向的。

从已有的研究来看,力学性能和聚合物结构之间的关系尚不明确。在分子水平上对聚合物结构和性能的关系作进一步的分析,仍是未来的研究重点。

3 聚吡咯纳米复合材料的应用

3.1 在电子器件领域的应用

PPy经功能化掺杂后,其电化学性质具备良好的应用性能,可用于电子器件领域。黄文靖等^[29]的自组装聚合法用来制备多层负载可操控、高导电性的木质素磺酸/聚吡咯柔性导电纸。图5展示了木质素磺酸/聚吡咯柔性导电纸的制备机理,其中木质素磺酸作为分散剂和掺杂剂参与聚合反应,其三维网状结构以及自身具备的防水性和抗氧化性使导电纸具有较高的稳定性;同时它还作为一种黏合剂用来增强PPy和纸纤维间的黏附力。通过与原位聚合法比较发现,该方法制得的导电纸具有更高的导电能力和电荷负载量,并且电导率随组装的层数增加呈递增趋势,当层数达6之后,增长趋势变缓。

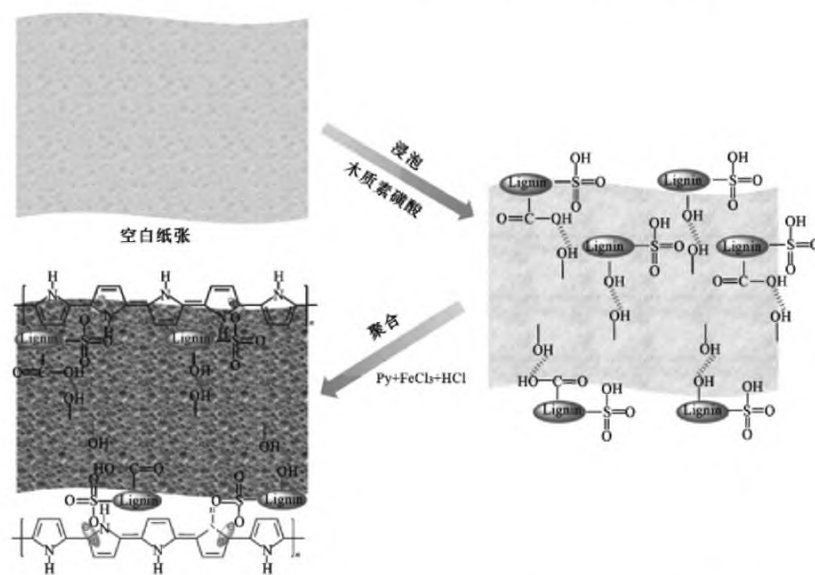


图5 木质素磺酸/聚吡咯柔性导电纸的形成机理

导电织物的温度随施加电压的变化而变化,具有快响应与可控温的优点,有望用作智能加热服装材料。Blasdel等^[30]以电纺尼龙-6(Nylon-6)作为膜式衬底,将多壁碳纳米管(MWCNTs)真空过滤到尼龙支架上,Py气相聚合到MWCNTs功能化的尼龙纳米纤维上,制成具有热电阻特性的织物检测器,图6为该热传感器的响应示意图。

后振中等^[31]以OP10为长链表面活性剂,通过界面自组装的聚合方法制备了电学、化学性能优异且比表面积大的分级多孔PPy膜。OP10可改变聚

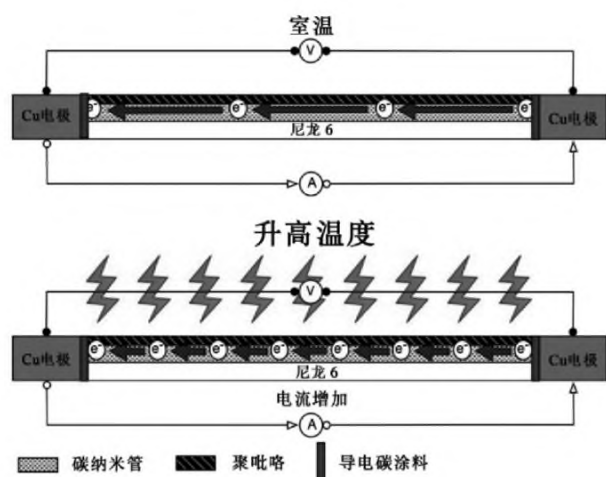


图6 热传感器响应示意图

合物的微观形貌,而分子结构几乎没有改变,图7为添加不同OP10质量的PPy膜的微观形貌比较图,容易看出加入OP10量为0.02 g的聚吡咯膜(PPy-3)可自组装聚合成分级多孔结构。具备该结构的PPy膜具有较大的总孔体积与总表面积,可作为电极材料使用。

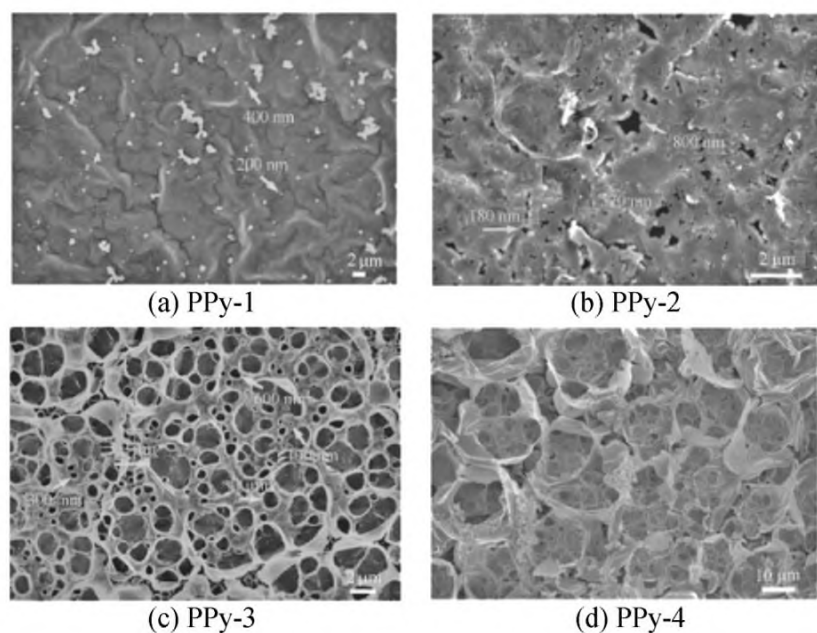


图7 界面生长聚吡咯膜的SEM图

Arulraj等^[32]以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,羧基接枝的功能化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)为载体,利用电化学法辅助制成了具有高比电容和极低电荷转移电阻的PPy/SDS/f-MWCNTs复合膜。随着f-MWCNTs含量的增加(0.1~0.3),复合材料的电容逐渐增大。改性后的PPy/SDS/f-MWCNTs复合材料可在水介质中检测亚硝酸盐的含量。Dai等^[33]采用原位氧化聚合的方法制备了聚吡咯/还原氧化石墨烯(PPy/rGO)纳米复合材料,并用静电吸附法将带负电荷的植酸(PA)分子吸附在PPy/rGO纳米复合材料的表面,使之功能化,从而制成一种可用于重金属离子检测的电化学传感器。

3.2 在生物医学工程领域的应用

聚吡咯具有很好的环境稳定性与生物相容性,

另外在其性质方面,对电化学信号的敏感性使其在有效成分提取和检测、药物的可控释放、电化学信号检测、人造骨等生物医学工程领域上得到了广泛的应用。

肖镇昆等^[34]将PPy/rGO复合材料添加到低温相 β -TCP制备的骨水泥(CPC)固相中,探究发现CPC的抗压能力随着复合材料添加量的增多而下降,导电能力随添加量增多而提高。导电性CPC可应用到骨修复上,通过对损伤骨外加电刺激促进骨组织的生长修复,缩短愈合时间、加快了治疗速度。

Dalkiran等^[35]首先制备了 Co_3O_4 /MWCNTs/CS纳米复合材料,将其包覆在玻璃碳电极(GCE)表面,采用戊二醛交联法将半乳糖氧化酶(GaOx)固定在电极表面,如图8所示,制备了具有检测限低,重复性好,响应时间短等优点的半乳糖生物传感器,其线性工作范围宽,可用于检测不同物种的生物信号。

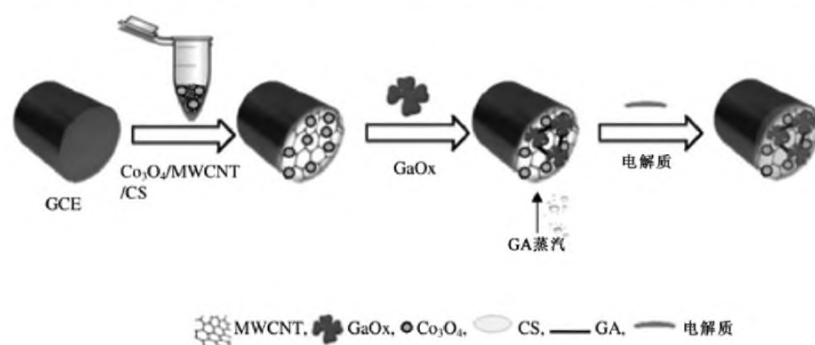


图8 半乳糖生物传感器制备过程示意图

Akhtar等^[36]利用酸功能化的氧化石墨烯(fGO)与聚吡咯和壳聚糖(CS)复合制备了一种高灵敏度电化学检测过氧化氢的fGO/PPy/CS纳米复合材料。

王力等^[37]采用微机电系统加工技术(MEMS)制成了通道神经微电极阵列芯片,并采用计时电压的电化学方法在芯片上聚合成PPy/GO复合材料。如图9所示,通过扫描电镜图可以看出片层的GO和球状的PPy颗粒在神经微电极阵列上定向聚合而成。利用伏安扫描法确定最佳电沉积条件,PPy/GO修饰了的神经微电极阵列具有高的循环伏安响应灵敏度,可用于检测神经电信号和化学信号。

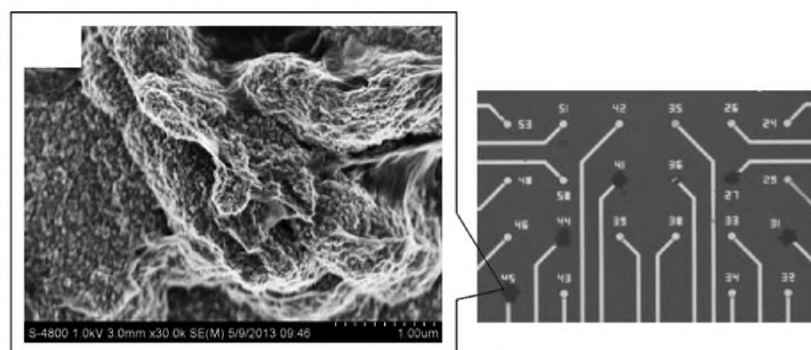


图9 神经微电极上制备的PPy/GO电镜图

Ahmad 等^[38]采用两步环保制法制得具有良好磁性能的羧基功能化聚吡咯纳米复合粒子。首先以 FeCl₃ 为氧化剂在不同稳定剂存在条件下化学聚合得到 PPy/ γ -Fe₂O₃ 纳米复合粒子。然后在 PPy/ γ -Fe₂O₃ 纳米复合粒子存在下,和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在水中乳液共聚合的方法制得羧基功能电磁聚吡咯纳米复合聚合物颗粒,可用于药物或生物分子的固定和电刺激药物传递系统。

朱文静等^[39]首先制备了 PPy 纳米粒,将其外部包裹一层介孔二氧化硅 (MSN) 壳,吸附载和厚朴酚 (HK) 得到 PPy@MSN-HK。MSN 壳层主要是改善 PPy 的载药能力。测试发现,该材料具备良好的光热效应,同时 PPy 具备较好的光声成像能力,可提供新的给药策略,有望应用于肿瘤的光热治疗。表 1 总结了 PPy 与不同物质复合的复合材料具备的性能特点,根据复合材料各自的优势特点,将其应用于生物医学领域的不同方面。

表 1 PPy 的复合材料在生物医学方面的应用		
复合材料	主要特点	应用
GO/PPy 泡沫状复合材料	吸附性	药物的检测与分析
PPy/PDA 复合材料	生物活性	活性骨移植材料
PPy/PB 复合材料	电子传输效率高	电化学检测
rGO/PPy/CPC 复合材料	导电性、生物相容性	骨修复材料
PPy@MSN-HK 复合材料	导电性、光声成像能力	肿瘤光热治疗
fGO/PPy/CS 复合材料	电化学检测电流灵敏性	过氧化氢传感器
rGO/PPy 复合材料	响应灵敏度高、阻抗较低	神经双模信号的检测

3.3 在超级电容器领域的应用

聚吡咯纳米复合材料的比电容很大,加以改性的聚吡咯可以表现出优异的充放电能力和倍率性能,在超级电容器的应用上极具竞争力。韩永芹等^[40]利用氧化石墨烯 (GO) 带有的官能团作为“种子模板”使 PPy 长出的片状形貌,采用原位聚合法在 -10℃ 的低温下制备出具片层微结构的 PPy/GO 复合材料。该复合材料具有较高的储电能力 (电流密度为 1 A/g 时,比电容达 319 F/g)。李亚捷等^[41]采用化学氧化聚合法,制备出具有三维纳米多孔结构的电化学性能优异的聚吡咯/硝酸活化碳气凝胶纳米复合材料。PPy 和硝酸活化碳气凝胶的比例为 1:1 时,复合材料达到较高的比电容为 336 F/g,2 000 次循环实验后,保持为初始电容值的 91%,可

用作优异的超级电容器电极材料。

方振斌等^[42]首先利用水热法制备了氮功能化的石墨烯 (NG),进而通过原位聚合的方法合成了氮掺杂的石墨烯/聚吡咯 (NG/PPy) 复合材料。得到 NG/PPy 质量比为 1:20 的投料是最佳的。0.1 A/g 的电流密度,复合材料的比电容可达到 421 F/g;循环 1 000 次实验结果表明其循环稳定性较好,比热容维持为初始值的 92.4%。陈楠楠等^[43]对吡咯进行聚合、一步碳化-活化制备了氮、磷双掺杂的具有分级结构的多孔碳 (A-ZO) 材料,制备示意图见图 10。经活化后碳材料的比表面积高达 1 433 m²/g,孔的总体积为 0.96 cm³/g,加以氮/磷官能团协同作用,该材料表现出较高的储电能力和优异的倍率特性。

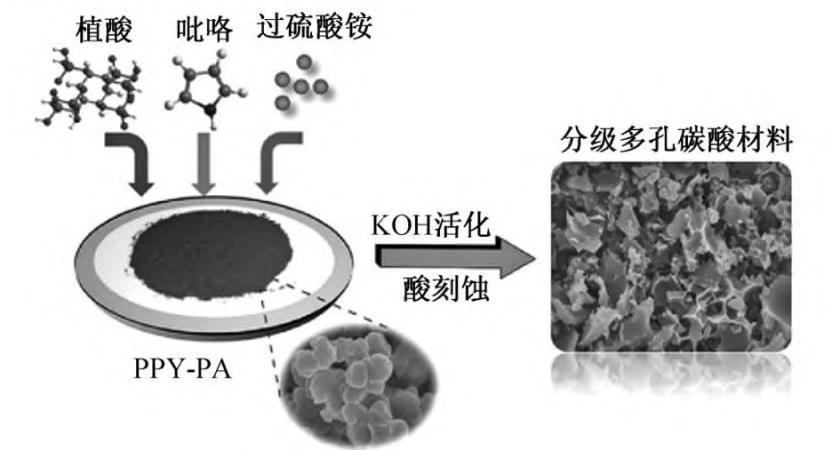


图 10 A-ZO 制备示意图

李阳等^[44]研究出了一种聚吡咯/石墨烯复合水凝胶,首先利用软模板法,使 PPy 呈现出纳米管状形貌,再通过水热法将其和 GO 作为前驱物制备三维 PPy/GO 复合水凝胶。其电流密度为 20 A/g 时,比电容大于 400 F/g。图 11 为添加 GO 质量为 PPy 的 67% (a) 和加 GO 质量为 PPy 的 40% (b) 复合水凝胶的承重情况,石墨烯的存在使得水凝胶能够快速分散外力,具有较高的力学强度,有望用于制作性能更优异的超级电容器。

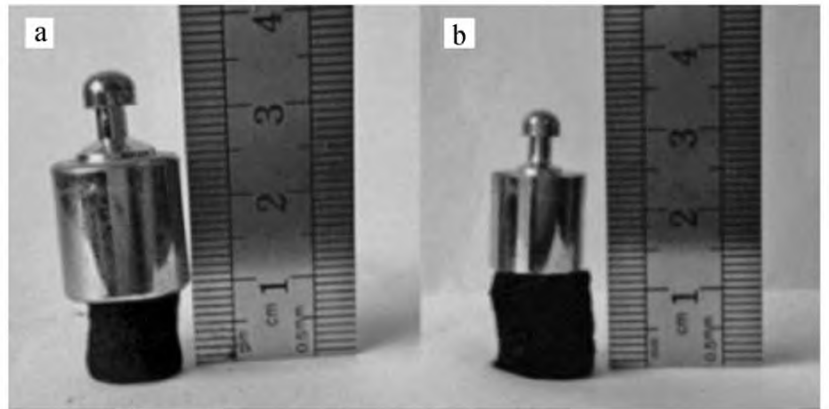


图 11 复合水凝胶承受砝码的照片

陈泳等^[45]分别以 H₂SO₄ 和 HNO₃ 为聚合电解液,采用伏安循环法聚合掺杂质子酸的 PPy。PPy/

HNO₃具有珊瑚状结构,疏松多孔;PPy/H₂SO₄则呈现出菜花状结构。性能测试发现电流密度 5 mA/cm²时,PPy/H₂SO₄的比电容达到 596 F/g,1 000 次循环后比电容仍保持为初始值的 95.9%,显示出较强的储电能力。

表 2 用于超级电容器的几种聚吡咯复合材料的性能比较

材料名称	材料性能		
	电流密度 /(A·g ⁻¹)	比电容 /(F·g ⁻¹)	循环实验比 电容保持
聚吡咯/氧化石墨烯复合材料	1	319	/
木质素磺酸钠/聚吡咯复合材料	1	346.8	/
质子酸掺杂聚吡咯	5	596	/
聚吡咯/硝酸活化碳气凝胶纳米复合材料	1	336	2 000 次 91.0%
氮掺杂石墨烯/聚吡咯复合材料	0.1	421	1 000 次 92.4%
聚吡咯/石墨烯复合水凝胶	20	>400	1 000 次 95.9%

表 2 总结了一些性能表现优异的聚吡咯纳米复合材料的性能参数^[40~45]。比较来看,质子酸掺杂和石墨烯复合的聚吡咯纳米材料具有出色的电学及化学性能。现在已经研究出的许多功能化的聚吡咯复合材料在超级电容器的应用上已经表现出非常优异的性能。

3.4 在光电器件领域的应用

聚吡咯具有良好的光电特性,可应用于电致发光、电致变色器件,也可用作光催化剂、光感材料和荧光传感器。薛守庆等^[46]在 ZnSO₄ 溶液中以 (NH₄)₂S₂O₈ 为氧化剂,合成一次掺杂的聚吡咯/聚噻吩(PPy/PTh) 复合材料;而后再放入 ZnSO₄ 溶液中进行二次掺杂,在不锈钢表面进行成膜。结果发现,二次掺杂的复合膜具有更加致密的结构、更少的膜缺陷、更加均匀的膜表面、更强的容纳电荷能力、更大的比电容,其光电性能得到很大的提升,可用于制作光电器件。

张阁等^[47]采用水热法将七钼酸铵制成六方相氧化钼(h-MoO₃),并采用浆料法制备了 h-MoO₃ 变色薄膜,恒压电聚合法制成 PPy 薄膜,最终将两个薄膜进行组装,制得纳米 h-MoO₃/PPy 复合变色器件。该变色器件的着色和褪色时间短,分别为 35 s 和 22 s;其在波长为 481 nm 的吸收峰强度变化较大,有着明显的对比度。聚吡咯及其衍生物在光性能上表现优异,但其与纳米材料复合物的协同作用应进

一步提高,从而更加广泛地应用于各个领域。

3.5 在其他领域的应用

Bhowmick 等^[48]采用声化学的路线快速制备了均匀的 Fe₃O₄ 纳米粒子,随后将其表面包覆冠醚功能化的聚吡咯。测试表明,所合成的纳米复合材料易于在外加磁场中分离并除去水溶液中的重金属离子 Cu(II)。

张兰河等^[49]以吡咯(Py)为单体,还原氧化石墨烯(rGO)作为掺杂物质,水性环氧树脂(EP)作为成膜物质,将原位聚合法进行改进,从而制备了新型的 rGO/PPy/EP 防腐涂料。其中石墨烯作为聚合的模板;rGO/PPy 复合物利用水合肼进行还原。图 12 展示了 rGO/PPy/EP 防腐涂料阻水阻氧的防腐路径,测试发现 rGO/PPy 添加到水性环氧树脂中能够降低涂层中电荷的转移,从而增强其抗腐蚀性能。此外,涂料所具备的环境友好性和结构稳定性也有利于其推广使用。

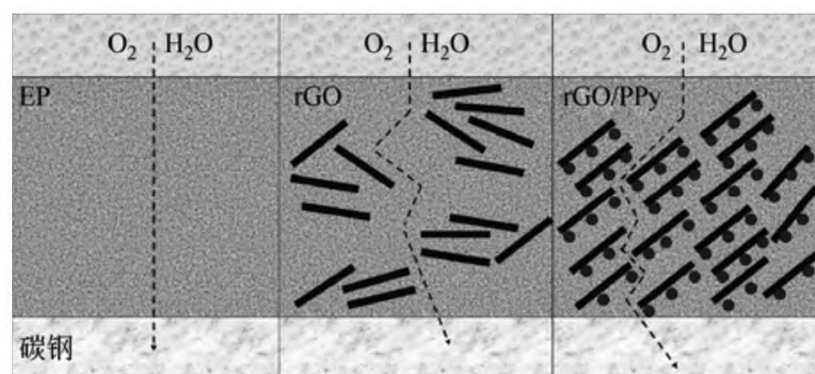


图 12 rGO/PPy/EP 防腐涂料阻水阻氧示意图

刘元军等^[50]以 FeCl₃ 为氧化剂,盐酸为掺杂剂,采用原位聚合法在聚酯纤维上制备出了聚吡咯/聚酯纤维复合材料。经测试发现该材料具备优异的吸波性能。

Guo 等^[51]采用表面引发聚合法制备了聚吡咯功能化磁铁矿(Fe₃O₄-PPy) 增强环氧基纳米复合材料。PPy 包覆磁性纳米粒子的阻磁效果较好,复合材料具备良好的电磁波吸收性能,因此可用于磁性传感器、信息储存等领域。

4 结 语

综上所述,聚吡咯具有良好的电学、磁学、光学性能及稳定、易制备等优点,将其进行功能化掺杂改性后制备聚吡咯纳米复合材料,从而具备大比表面积、高比电容量等优异性能,可用于超级电容器领域;附加的机械性能可用于力学传感器;良好的生物相容性和电化学信号敏感性可用于生物医学工程领域。

聚吡咯纳米复合材料具有分子水平上的可设计性,但其微观结构对宏观性能的影响机理尚须明确。例如管状、纤维状、球状等不同形貌的聚吡咯与纳米线、纳米管、纳米片、纳米纤维等不同结构的纳米粒子进行复合时,可能存在的包覆、嵌入、螺旋交联等微观结合状况对材料的宏观性能有何不同影响。掌握其影响机理,结合现代工程技术手段,可实现微观设计、预测性能、最终一次生产,从而在未来新材料和新性能的研发领域做出重大突破。

参考文献:

- [1] Laforgue A, Simon P, Sarrazin C, et al. Polythiophene-based supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1-2):142-148.
- [2] Bhadra S, Singha N K, Khastgir D D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(3):1900-1904.
- [3] Berlin A, Vercelli B, Zotti G. Polythiophene-and Polypyrrole-based Mono-and Multilayers[J]. *Polymer reviews*, 2008, 48(3):493-530.
- [4] Yuan T, Ruan J, Zhang W, et al. Flexible Overoxidized Polypyrrole Films with Orderly Structure as High-Performance Anodes for Li-and Na-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51):35114-35122.
- [5] Pron A, Rannou P. Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(1):135-190.
- [6] Wang X, Yang C, Liu P. Well-defined polypyrrole nanoflakes via chemical oxidative polymerization in the presence of sodium alkane sulfonate[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(10):1448-1450.
- [7] Berlin A, Zotti G. Self-assembly of mono-and multilayers of polyconjugated conducting polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(7):301-318.
- [8] Stochmal, E S, Edyta A, Hasik M, et al. Preparation and characterization of polypyrrole with dispersed metallic rhodium particles[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(6):1067-1077.
- [9] Chronakis I S, Grapenson S, Jakob A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties[J]. *Polymer*, 2006, 47(5):1597-1603.
- [10] Kang H C, Geckeler K E. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive[J]. *Polymer*, 2000, 41(18):6931-6934.
- [11] Macdiarmid A G, Epstein A J. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers, Synth[C]// *Images of the Twenty-First Century. Annual International Engineering in Medicine and Biology Society. IEEE*, 1991:1299.
- [12] Liu J, Wan M. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors[J]. *Journal of Polymer Science, Part A (Polymer Chemistry)*, 2000, 38(15):2734-2739.
- [13] Mária O, Miroslava T, Jana K, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 138(3):447-455.
- [14] Attia M F, Azib T, Salmi Z, et al. One-step UV-induced modification of cellulose fabrics by polypyrrole/silver nanocomposite films[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 393:130-137.
- [15] Li Y, He G. Effect of preparation conditions on the two doping structures of polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 1998, 94(1):1-129.
- [16] Li H, Shi G, Ye W, et al. Polypyrrole-carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 64(11):2149-2154.
- [17] Yurtsever M, Yurtsever E. Structural studies of polypyrroles: I. An ab-initio evaluation of bonding through α and β carbons[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 98(3):221-227.
- [18] Malitesta C, Losito I, Sabbatini L, et al. New findings on polypyrrole chemical structure by XPS coupled to chemical derivatization labelling[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, 76:629-634.
- [19] Rodriguez L, Scharifker B R, Mostany J. In situ FTIR study of redox and overoxidation processes in polypyrrole films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 491(1):117-125.
- [20] 陈泳. 化学氧化聚合法制备聚吡咯及其应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [21] 敬松. 导电性高分子的大量合成[J]. *化工新型材料*, 1991(05):25-29.
- [22] Visy C, Lukkari J, Pajunen T, et al. Spectroelectrochemical study of the anion effect on the transient redox behavior of poly(N-methylpyrrole) in anhydrous acetonitrile[J]. *Synthetic Metals*, 1990, 39(1):61-67.
- [23] Diaz A F, Castillo J I, Kanazawa K K, et al. Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, 133(2):233-239.
- [24] Andrieux C P, Audebert P, Hapiot P, et al. Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1991, 95(24):10158-10164.
- [25] 蔡本慧, 曹雷, 王肇君. 导电聚合物聚吡咯的制备、性质及其应用[J]. *化工科技市场*, 2010, 33(05):11-16.
- [26] 华莱士. 导电活性聚合物[M]. 北京: 科学出版社, 2007:83-93.
- [27] Osagawara M, Funahashi K, Demura T, et al. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching[J]. *Synthetic Metals*, 1986, 14(1):61-69.
- [28] Funahashi M, Kohda H, Hori O, et al. Potentiating effect of morphine upon d-methamphetamine-induced hyperthermia in mice. Effects of naloxone and haloperidol[J]. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 1990, 36(2):345-350.
- [29] 黄文靖, 丁子先, 邱学青, 等. 自组装聚合法制备木质素磺酸/

- 聚吡咯柔性导电纸[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(11): 2601-2610.
- [30] Blasdel N. Fabric nanocomposite resistance temperature detector [J]. *Sensors Journal*, 2015, 15:300-306.
- [31] 后振中, 彭龙贵, 李颖, 等. 分级多孔聚吡咯膜的界面自组装合成与电化学电容性[J]. *化工学报*, 2018, 69(09): 4121-4128.
- [32] Arulraj A D, Sundaram E, Vasantha V S, et al. Polypyrrole with functionalized multi wall carbon nanotubes hybrid nanocomposite: A new and efficient nitrite sensor[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42:3748-3757.
- [33] Dai H, Wang N, Wang D, et al. An electrochemical sensor based on phytic acid functionalized polypyrrole/graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299:150-155.
- [34] 肖镇昆, 于浩然, 吴涛, 等. 石墨烯/聚吡咯的添加对磷酸钙骨水泥结构与性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(12): 2598-2603.
- [35] Dalkiran B, Esra E P, Kiliç E. Electrochemical biosensing of galactose based on carbon materials: graphene versus multi-walled carbon nanotubes [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2016, 408:4329-4339.
- [36] Akhtar M. Functionalized graphene oxide-polypyrrole-chitosan (fGO-PPy-CS) modified screen-printed electrodes for non-enzymatic hydrogen peroxide detection[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19:334.
- [37] 王力, 蒋庭君, 石文韬, 等. 聚吡咯氧化石墨烯修饰的神经微电极阵列[J]. *电子科技大学学报*, 2015, 44(04): 623-626.
- [38] Ahmad H. Novel carboxyl functional spherical electromagnetic polypyrrole nanocomposite polymer particles with good magnetic and conducting properties[J]. *Polymer International*, 2016, 65: 1179-1186.
- [39] 朱文静, 张良珂. 载和厚朴酚介孔二氧化硅包覆聚吡咯纳米粒的制备研究[J]. *中草药*, 2018, 49(09): 2057-2062.
- [40] 韩永芹, 郭义, 申明霞, 等. 片状聚吡咯/氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能[J]. *功能材料*, 2015, 46(04): 4046-4050.
- [41] 李亚捷, 倪星元, 沈军, 等. 聚吡咯/硝酸活化碳气凝胶复合材料在超级电容器中的应用[J]. *功能材料*, 2013, 44(12): 1750-1754.
- [42] 方振斌, 鞠兆岩, 张翔, 等. 氮掺杂石墨烯/聚吡咯复合物及其电容性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(05): 810-814 + 833.
- [43] 陈楠楠, 季辰辰, 李志伟, 等. 氮/磷双掺杂聚吡咯基多孔碳的制备和电容特性[J]. *功能材料*, 2018, 49(10): 10176-10183 + 10189.
- [44] 李阳, 邱唯楚, 蔡卓, 等. 聚吡咯/石墨烯复合水凝胶的制备与性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2018, 40(05): 530-533.
- [45] 陈泳, 李娟娟, 郝蓉蓉. 两种质子酸掺杂聚吡咯电化学性能的比较[J]. *兰州理工大学学报*, 2018, 44(05): 69-74.
- [46] 薛守庆, 薛兆民. 二次掺杂聚吡咯/聚噻吩膜的制备及其光电性能[J]. *发光学报*, 2016, 37(09): 1124-1129.
- [47] 张阁, 张文治, 王素敏. 氧化钼/聚吡咯复合膜的制备及变色性能研究[J]. *西安工业大学学报*, 2018, 38(01): 1-6 + 13.
- [48] Bhowmick A. Polypyrrole-Coated Magnetite Fe₃O₄ Nanoparticles Containing an Anthraquinone Crown Ether Macrocyclic Used for the Extraction of Cu(II) Ion from Water[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2016, 37:235-239.
- [49] 张兰河, 李佳栋, 刘春光, 等. 新型石墨烯/聚吡咯水性防腐涂层的制备及性能[J]. *化工进展*, 2017, 36(12): 4562-4568.
- [50] 刘元军, 刘国熠, 赵晓明. 聚吡咯/聚酯纤维复合材料吸波性能的探讨[J]. *材料科学与工艺*, 2017, 25(04): 31-37.
- [51] Guo J, Song H, Liu H, et al. Polypyrrole-interface-functionalized nano-magnetite epoxy nanocomposites as electromagnetic wave absorber with enhanced flame retardancy [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 5:5334-5344.

Progress in the application of functionalized polypyrrole nanocomposites

Guo Ning

(School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Functionalized doping modification of conductive polymers can improve their multi-faceted performance and expand the range of applications. This paper mainly introduced the various physical and chemical properties of polypyrrole (PPy), such as switch, electricity, mechanics and optics. Then we reviewed the application of polypyrrole nanocomposites in flexible electronic devices, sensors, supercapacitors, optoelectronic devices, biomedicine and other fields. It also proposed that a clearer and more essential link between the microscopic morphological structure and the macroscopic nature of matter was of great significance for the development of new materials, the development of new functions, and the design of new products.

Key words: polypyrrole; nanocomposite; doping modification; application prospect