

· 综述 ·

## 聚吡咯基纳米线复合材料的制备及其性能研究进展

肖 钰<sup>1</sup> 孙万虹<sup>2\*</sup> 张 平<sup>1</sup> 李海玲<sup>2</sup>

(西北民族大学<sup>1</sup>化工学院<sup>2</sup>实验教学部 兰州 730030)

**摘要:** 聚吡咯(PPy)因溶解度低、加工性能差而限制了其开发应用。针对该问题, PPy复合材料的设计与研究备受关注。PPy纳米线作为一种导电聚合物, 因其独特的一维纳米结构、较大的比表面积和优异的电化学性能, 表现出广泛的应用潜力, 且其综合性能还可通过选择不同的合成方法、掺杂剂进一步优化。本文概述了PPy基纳米线复合材料的制备方法及其在不同领域的应用状况。PPy基纳米线复合材料的制备方法主要有化学氧化聚合法、电化学聚合法、模板法、一锅法等。PPy基纳米线复合材料的应用主要集中在吸波材料、电容器、传感器、催化剂、吸附材料和光热转换材料等领域。随着研究的不断深入和研究技术的更新, PPy基纳米线复合材料有望在更多领域发挥重要作用。

**关键词:** 聚吡咯纳米线; 聚吡咯制备; 聚吡咯复合材料

## Research Progress on the Preparation and Properties of Polypyrro-based Nanowire Composites

XIAO Yu<sup>1</sup>, SUN Wan-hong<sup>2\*</sup>, ZHANG Ping<sup>1</sup>, LI Hai-ling<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Chemical Engineering Institute, <sup>2</sup>Department of Experimental Teaching,  
Northwest Minzu University, Lanzhou 730030)

**Abstract:** Polypyrrole (PPy) has limited development and application due to its low solubility and poor processing performance. In response to this issue, the design and research of PPy composites have attracted considerable attention. As a conductive polymer, PPy nanowires exhibit broad application potential owing to their unique one-dimensional nanostructure, large specific surface area, and excellent electrochemical performance. Moreover, its comprehensive performance can be further optimized by selecting different synthesis methods and dopants. This review summarizes the preparation methods of PPy-based nanowire composites and their application status in different fields. The main preparation methods for PPy-based nanowire composites include chemical oxidation polymerization, electrochemical polymerization, template methods, and one-pot methods. The applications of PPy-based nanowire composites mainly focus on fields such as wave-absorbing materials, capacitors, sensors, catalysts, adsorption materials, and photothermal conversion materials. With the continuous deepening of studies and updates in research technologies, PPy-based nanowire composites are expected to play an important role in more fields.

**Keywords:** Polypyrrole nanowires; Polypyrrole preparation; Polypyrrole composites

引用: 肖钰, 孙万虹, 张平, 李海玲. 聚吡咯基纳米线复合材料的制备及其性能研究进展. 高分子通报, 2026, 39(2), 213–224.

Citation: Xiao, Y.; Sun, W. H.; Zhang, P.; Li, H. L. Research progress on the preparation and properties of polypyrro-based nanowire composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(2), 213–224.

2025-08-29 收稿, 2025-10-14 录用, 2026-01-04 网络出版

基金项目: 西北民族大学大学生创新创业训练计划项目(项目号 X202510742332)

\* 通信联系人: 孙万虹, E-mail: sunwh2004@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.248

聚吡咯(PPy)因原料易得、合成简便、环境稳定性优异、可通过掺杂实现导电性调节以及具有良好的生物相容性,而被广泛研究<sup>[1~5]</sup>。然而,天然合成的PPy存在杂质含量高、循环稳定性差和加工难度大等问题,在很大程度上制约了其在高性能器件中的应用。将吡咯聚合为PPy纳米线可增大其比表面积,提高电荷传输效率,调节电化学性能,因此,PPy纳米线的研究备受关注<sup>[6~8]</sup>。近年来,PPy基纳米线不同制备方法的探索使材料的结构控制更加精细,有助于进一步优化材料的电化学性、比表面积和电导率等性能。在应用方面,PPy基纳米线在吸波材料、电容器、传感器、催化剂、吸附和光热转换材料等领域展现出优异性能,随着研究的不断深入和研究技术的更新,有望在更多领域发挥重要作用。

## 1 PPy基纳米线复合材料的制备方法

PPy基纳米线合成方法的不同,使其在形貌、结构和性能方面表现出显著差异。目前已报道的PPy基纳米线的合成方法有化学氧化聚合法、电化学聚合法、模板法、一锅法等。

### 1.1 化学氧化聚合法

化学氧化聚合法通常以表面活性剂作为软模板,引导吡咯单体排列和聚合,再加入不同的氧化剂和掺杂剂,原位氧化聚合得到的PPy纳米线,其具有良好的基底兼容性和优异导电性。戴娃子等<sup>[9]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵(CATB)胶束为软模板、磷酸为掺杂剂,采用化学氧化法合成PPy纳米线。对其介电性能和吸波性能的研究表明,当

PPy纳米线涂层厚度为3 mm时,反射损耗在12.6 GHz处达到最小值-10.95 dB,在5~20 GHz频段内反射损耗均在-7.27 dB以下,表现出较好的宽频吸收特性。Liang等<sup>[10]</sup>以CATB为表面活性剂,过硫酸铵(APS)为氧化剂,通过化学氧化聚合制备了PPy纳米线,将一定量的PPy纳米线分散在CTAB或十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液中,在超声处理下,与单壁碳纳米管分散液混合制备了PPy纳米线/单壁碳纳米管复合薄膜,制备过程如图1所示。研究表明,该复合材料热电性能得以显著增强,且随着单壁碳纳米管含量的增加而提高。Hou等<sup>[11]</sup>以CTAB为软模板,氧化聚合制备了形态规则的PPy纳米线。研究表明,由于氢键、 $\pi$ - $\pi$ 和疏水相互作用,PPy纳米线可用作固相萃取的吸附剂。这是首次将片状PPy纳米线用作固相萃取材料来检测微量拟除虫菊酯。该提取过程具有更便捷、更简洁、无需离心等优点,有望成为检测复杂生物基质中拟除虫菊酯或其他种类农药的潜在工具。

可见,化学氧化聚合法优点在于工艺简单、成本低,适于规模化制备;单体在模板内原位氧化聚合,可兼容多种功能材料,实现性能协同;通过调节表面活性剂浓度、氧化剂比例等参数,可精确调控PPy的维度。在今后的研究中,探索生物基表面活性剂或绿色温和氧化剂是一项新的挑战。

### 1.2 电化学聚合法

电化学聚合法是一种低成本、操作简单且高度可重复的合成方法。该方法是通过施加外电场,在导电基底表面引发吡咯单体发生氧化聚合反应,从而在导电基底上原位沉积,形成PPy纳

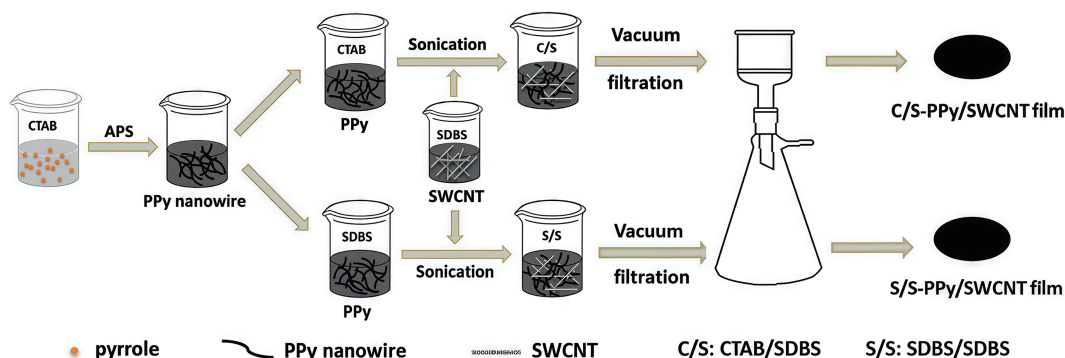


图1 聚吡咯纳米线/单壁碳纳米管纳米复合材料自支撑薄膜的制备<sup>[10]</sup> (2016 Elsevier 版权许可)

Figure 1 Preparation process for the PPy-nanowire/SWCNT nanocomposite free-standing films (Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright (2016) Elsevier)

米线。Ramírez等<sup>[12]</sup>采用电化学聚合方法,以介孔SiO<sub>2</sub>为模板,在工作电极上直接用PPy纳米线进行修饰。研究发现,该复合材料在充放电实验后的响应(电荷容量)比用块状PPy修饰的等效电极提高了约360倍。Wang等<sup>[13]</sup>通过在恒定电位下的玻碳电极表面电化学聚合吡咯制备PPy纳米线阵列。经4-臂聚乙二醇分子修饰后的聚乙二醇/PPy纳米线的抗污染性能可显著提高,聚乙二醇的引入不仅提高了其抗污染能力,且使其具有良好的生物相容性,结合PPy纳米线的高电活性和多功能性,为开发超灵敏电化学生物传感器提供了优良的基质。Liu等<sup>[14]</sup>采用电化学聚合制备PPy纳米线,再通过电沉积反应在PPy纳米线上修饰钴硒(CoSe)纳米颗粒得PPy@Co<sub>0.85</sub>Se纳米复合材料(图2)。硒纳米颗粒在PPy纳米线上均匀分散,能够丰富电活性位点、构建高效导电通道、加快电解质离子扩散速度并增强结构稳定性,从而显著提升PPy@Co<sub>0.85</sub>Se纳米复合材料的电荷存储性能。此外,所制备的PPy@Co<sub>0.85</sub>Se||N-CNTs超级电容器器件也表现出良好的能量存储性能,表明其在实际应用中具有广阔的前景。

电化学聚合法的优势主要在于低成本、操作简单、高度可重复;无需后处理,可直接在目标基底上沉积PPy,适用于微型器件集成。电化学聚合法的优势显著,主要体现为成本低廉、操作简便且重复性高;该方法无需后续处理,可直接在目标基底上沉积PPy,因此适用于微型器件的集成制备。与化学氧化聚合法相比,电化学聚合通常在水相或温和的有机溶剂中进行聚合反应,且无需使用强氧化剂,但该方法仍存在大面积均

匀沉积难以实现的短板,更适合实验室小规模制备,其规模化制备的相关技术仍有待进一步探索。

### 1.3 模板法

模板法因操作简便、反应条件温和、模板易移除而被广泛采用。模板法可以精确控制纳米线的直径和长度,还可以制备尺寸均一、取向性好的纳米线。李勃天等<sup>[15]</sup>以配位聚合物凝胶为模板,构筑均一的PPy纳米线网络,聚合后经简单处理除去模板,得到性能优异的PPy凝胶。结果表明,模板法合成的PPy凝胶为均一纳米线组成的三维网络结构,具有良好的力学性能、较大的比表面积及优异的电化学特性,在0.28 A·g<sup>-1</sup>电流密度下,比电容可达450 F·g<sup>-1</sup>,在2.8 A·g<sup>-1</sup>电流密度下,充放电1000次,比电容仍可保持88.6%。Salunke等<sup>[16]</sup>利用热蒸发技术将金种子层沉积在阳极氧化铝(AAO)模板上。以吡咯和高氯酸锂配制电解质溶液,在金种子层上沉积PPy得AuNPs/PPyNW传感器。研究发现,该传感器对溶液中砷(III)的检测在灵敏度、稳定性和较低的检出限方面都有显著提高。

模板法通过结构复制的方法,在导电聚合物纳米材料的制备中具有不可替代性,尤其适用于高比表面积、定向排列的功能材料合成。今后研究开发可生物降解或可回收模板(如纤维素、蛋白质),以及低成本模板规模化制备将是新的研究重点。

### 1.4 其他方法

除了上述介绍的几种常用方法外,还有原位聚合法、一锅法等。于俊等<sup>[17]</sup>采用高温热解法将三聚氰胺泡沫制成泡沫碳,通过原位聚合法制备泡沫碳/PPy(CF@PPy)复合载体,再用氨基硅烷偶

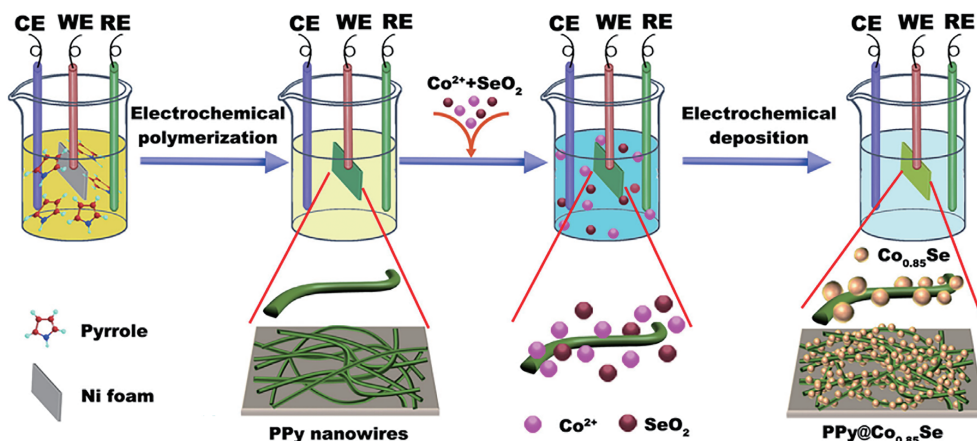


图2 PPy@Co<sub>0.85</sub>Se纳米复合材料的制备<sup>[14]</sup> (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 2 Fabricating PPy@Co<sub>0.85</sub>Se nanocomposites (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright (2022) Elsevier)

联剂修饰CF@PPy, 并通过浸泡法在其表面修饰金种子, 制备CF@PPy负载金纳米粒子催化剂, 最后, 通过化学还原法制备出多孔CF@PPy负载金纳米线催化剂。Peng等<sup>[18]</sup>通过一锅法合成了裸银纳米线气凝胶, 然后通过温和的溶液法在银纳米线气凝胶的纳米线表面沉积一层PPy保护层。研究表明, PPy将相邻的银纳米线紧密结合在一起, 提高了气凝胶的弹性和导电性。这种杂化气凝胶表现出卓越的电磁干扰屏蔽性能。

相比而言, 不同制备方法各有利弊: 化学氧化聚合法成本低、效益高, 操作简单且易行, 可用于大规模合成, 但在纳米线尺寸均一性及长径比控制上仍面临挑战。大规模制备中的传质、传热不均极易导致产物从纳米线向无规颗粒或团聚体转变。电化学法能实现形貌的精准控制, 生成的产物纯度高、导电性好, 但成本较高, 产量有限, 不适合大规模批量生产。模板法一般分为硬模板法和软模板法, 硬模板法需要模板的制备、预处理、聚合及模板的去除等多个步骤; 与硬模板组成不同, 软模板通常为易于去除的表面活性剂, 制备工艺更为简单, 但模板设计较为复杂。模板法可以实现形貌的精准控制, 但成本高、效益低、流程繁琐, 不适合大规模制备生产。

## 2 PPy基纳米线的应用

PPy纳米线是一种具有独特一维纳米结构的导电聚合物。它结合了PPy本身的优点以及纳米线的高比表面积等优势, 进一步提高了电导率、电极活性表面积和催化活性, 使其在吸波材料、

电容器、传感器、催化剂、吸附材料和光热转换等领域展现出显著潜力。

### 2.1 吸波材料

电磁辐射是一种无形的能量传输方式, 广泛存在于我们生活的环境中。随着科技的快速发展, 生活环境中的电子设备、电力系统、家用电器、工业生产等都会产生电磁辐射。这不仅会损害人体健康, 还会破坏环境造成日益严重的电磁污染问题。PPy是一种共轭导电聚合物, 分子链上的共轭 $\pi$ 电子体系具有离域性。在电磁场作用下, 自由载流子会发生迁移, 在这个过程中将电磁波的能量转换为热能而耗散。纳米线结构具有高长径比, 且可以提供较大的比表面积。PPy基纳米线复合材料有利于增强导电损耗能力和介电损耗, 可有效地将电磁能转化为热能。Liu等<sup>[19]</sup>提出了一种简便的氧化聚合-碳化策略, 合成了O、S、N共掺杂的碳平面螺旋结构(图3), 以螺旋状的CATB作为模板, 原位氧化聚合吡咯形成有序的PPy螺旋纳米线。该复合材料在700 °C下形成的碳平面螺旋体具有更宽的带宽(4.96 GHz)、更薄的样品厚度(1.4 mm)和更强的吸收能力( $\geq 35.44$  dB)。王依然等<sup>[20]</sup>采用低温聚合方法成功制备了PPy纳米线/石墨烯纳米复合材料。研究表明, 该复合材料在厚度2.0~5.0 mm范围内, 所有的最小反射损耗值均低于-20.0 dB, 远优于PPy纳米线和之前报道的石墨烯基材料。此外, 该复合材料的添加量只占总质量的5 wt%, 也远低于之前报道的石墨烯基材料。该研究结果可为轻质电磁波吸收材料的研制提供参考。

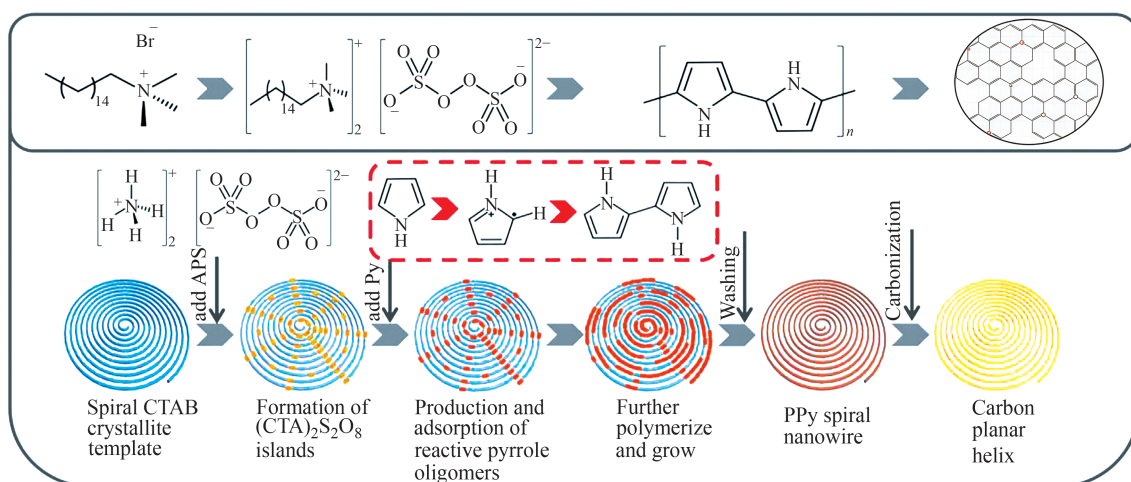


图3 手性碳平面螺旋(CPHs)的形成机制<sup>[19]</sup> (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 3 The formation mechanism of the CPHs (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright (2022) Elsevier)

## 2.2 电容器

电导率和电极负载对于电极材料来说非常重要,提高电导率能够增加活性材料的有效利用率。电极负载量受电极的表面积影响大,电极表面积的增加有助于提高比电容。PPy 可以作为一种赝电容材料,具有氧化还原可逆性好、电导率高、环境稳定性好以及易于合成等优点。纳米线是构建功能性纳米器件的理想构建单元,其内部通道结构能够高效传输电荷和激子<sup>[21]</sup>。由于其纳米结构相互缠绕,PPy 纳米线中形成了许多纳米间隙或孔隙,还形成了相对较大的表面积。

Yue 等<sup>[22]</sup>用两步电化学合成法在泡沫镍上直接生长了 PPy@磷化钴(CoP)核-壳异质纳米结构(CSHNs)。电化学研究表明,PPy@CoP 作为超级电容器电极的 CSHNs 具有更高的比容量(在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时为  $443 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ )和更好的循环性能(在  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下,经过 5000 次循环后仍保持 93% 的初始容量)。此外,以 PPy@CoP 为正极的混合超级电容器(HSC)装置在  $750 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  的功率密度下可实现  $38.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  的高能量密度。Li 等<sup>[23]</sup>以氮功能化石墨烯作为支撑材料,经电化学聚合合成了杂化 PPy/氮功能化石墨烯复合材料(图 4)。氮功能化石墨烯能够增强电荷存储能力和电导率。该 PPy<sub>10</sub>/NFG 电极在  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时表现出  $1058 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  的高比电容,具有出色的电化学速率性能和循环稳定性(10000 次循环后电容保持率为 88%)。Mao 等<sup>[24]</sup>设计了一种双增强导电结构,即在高

导电性的银纳米线(AgNW)上生长电化学活性的 Ni(OH)<sub>2</sub>,并进一步用高导电性的 PPy 包裹,形成同轴分层的 AgNW@Ni(OH)<sub>2</sub>@PPy 结构。所设计的 AgNW@Ni(OH)<sub>2</sub>@PPy 电极表现出卓越的比电容,在 2.6 A 电流下为  $3103.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且在 20000 次充放电循环后仍能保持 92.2%。基于 AgNW@Ni(OH)<sub>2</sub>@PPy 的全固态非对称超级电容器进一步被制备出来,其能量密度高达约  $121 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,且在 10000 次循环后仍能保持 97.4% 的电容。Wang 等<sup>[25]</sup>采用直接炭化法,以 PPy 纳米线为碳前驱体制备氮掺杂碳纳米线(CNW2-2)。CNW2-2 具有高氮含量(5.59%)和大比表面积( $405.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。在三电极体系中,双电层电容和赝电容的共同作用使 CNW2-2 表现出高电容、出色的倍率性能,在  $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时仍保持  $150 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,以及良好的循环稳定性,5000 次循环后电容保持率为 96.4%。

除了作为传统超级电容器的应用外,PPy 纳米线还可以作为柔性超级电容器材料。Chen 等<sup>[26]</sup>通过水热处理并随后进行 PPy 电化学沉积,成功制备了具有多孔核-壳结构的 PPy 纳米线阵列(图 5)。在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下,该电极的比容量达到  $155.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下达到  $138 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下经过 8000 次循环后,其容量保持率为 71%。这种柔性多孔的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PPy 纳米线阵列经过专门设计,具有高倍率性能和长期循环稳定性。

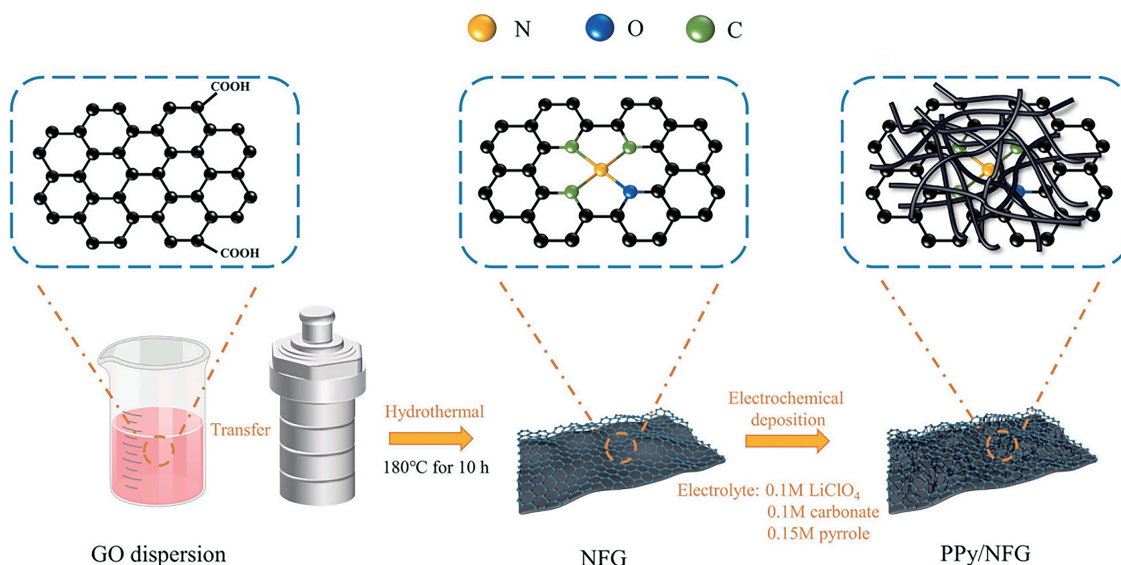


图 4 PPy/NFG 复合材料的合成<sup>[23]</sup> (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 4 Synthesis of the PPy/NFG composites (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright (2024) Elsevier)

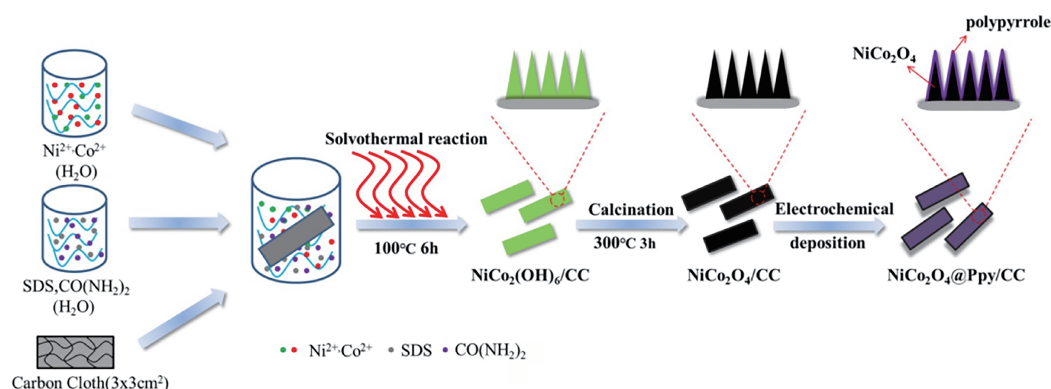


图5  $\text{NiCo}_2\text{O}_4@PPy/CC$  纳米线阵的合成过程<sup>[26]</sup> (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Synthesis process of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4@PPy/CC$  nanowire arrays (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright (2020) Elsevier)

### 2.3 传感器

在传感器应用方面,灵敏度是重要的因素之一。由于PPy在中性介质中具有电活性,因此适用于电化学生物传感器。PPy纳米线的电极表面积更大,扩散长度更短,具有更高的选择性和更快的反应性等特性。PPy纳米线可用于检测DNA、葡萄糖浓度、重金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 等)、农药等。van Hao等<sup>[27]</sup>在叉指式电极的Au表面,电化学合成直径为200 nm、长度为5 mm的PPy纳米线,随后用20 nm的Au纳米粒子对其进行修饰。电极表面用PPy纳米线和Au纳米粒子进行修饰后,提高了传感器性能。PPy纳米线可增加电极表面积,Au纳米粒子可提高对DNA探针分子的亲和力和探针表面的导电性。Wang等<sup>[28]</sup>采用化学氧化聚合法合成PPy纳米线,再通过超声混合法合成了PA/PPy NWs。该电化学传感器对 $\text{Cu}^{2+}$ 的测定表现出优异的选择性和稳定性。由于PPy和PA之间的协同作用使PA/PPy/GCE对 $\text{Cu}^{2+}$ 的检测表现出高度灵敏性,在 $10\sim 60\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内检测限为 $3.33\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。协同作用主要基于:PPy纳米线具有高比表面积与多孔结构,可提供吸附位点,而植酸分子含大量磷酸基团,能通过配位作用与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成稳定螯合物,且其极性基团可修饰PPy表面,大幅增加特异性吸附位点数量。植酸虽导电性弱,但通过与PPy分子链间的氢键、静电作用,能优化复合材料的电子传输通道,减少电荷转移阻力。这种协同作用使 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度变化更高效地转化为在伏安响应曲线上可检测的电流/电位信号,降低检测限、提升灵敏度。

此外,所得传感器在实际水样中对超痕量 $\text{Cu}^{2+}$ 的选择性和测定也表现出良好的电化

性能。Girija等<sup>[29]</sup>采用一种简便的化学方法将吡咯聚合形成ZIF-12@PPy复合材料,该复合材料修饰的玻碳电极提供了更好的电活性表面积( $24.5\times 10^{-3}\ \text{m}^2$ )。与其他镉离子传感器相比,ZIF-12@PPy修饰电极表现出较低检测限( $50\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、宽的线性范围、良好的稳定性和重复性,测定 $\text{Cd}^{2+}$ 机理如图6所示。

Duan等<sup>[30]</sup>结合水热生长和氧化剂诱导聚合,制备出了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@PPy$ 纳米线,并通过原位自组装技术在镍泡沫(NF)基底上生长出了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@PPy$ 纳米线。由于NF、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 和PPy的协同作用,即通过构建高效的“导电基底-活性层-导电修饰层”体系,填补界面电荷传输间隙,减少电子转移阻力,缩短电子传输距离,提升电子传输效率,从电子传输、物质扩散、稳定性三方面强化葡萄糖生物传感器性能。另外,NF的机械强度、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的化学稳定性、PPy的包覆层隔绝外界环境对 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的侵蚀,增强三者间的界面结合力,实现共同提升传感器的结构稳定性与化学稳定性,为检测提供可靠保障。因此,构建的葡萄糖生物传感器表现出优异的性能,同时还具有良好的重现性和稳定性。因此,NF/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4@PPy$ 检测电极在实际临床样本中测定葡萄糖浓度方面具有广阔的应用前景。Zhang等<sup>[31]</sup>以壳聚糖为模板,通过电化学方法制备了PPy纳米线,来检测吡虫啉农药。其具有较大的电活性表面积、优异的导电性和高稳定性。构建了基于壳聚糖/PPy纳米线阵列的双模式CC和CA生物传感器,其对血管紧张素转换酶的检测表现出超快速和超痕量的特点。壳聚糖/PPy纳米线独特的生物传感性能,如高灵敏度、宽线性范围、低检测限和快速检测时间,使双

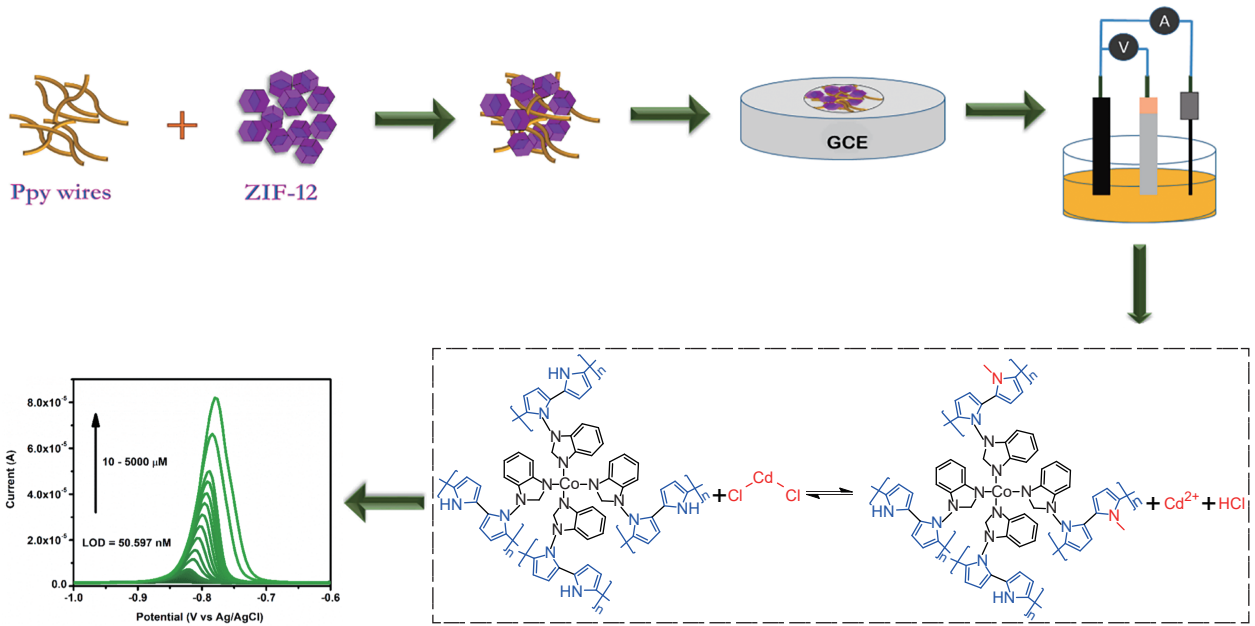


图 6 ZIF-12@PPy 修饰的玻碳电极测定Cd<sup>2+</sup>离子的图形说明<sup>[29]</sup> (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 6 Graphical Illustration for the determination of Cd<sup>2+</sup> ion using ZIF-12@PPy modified GCE (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright (2024) Elsevier)

模式生物传感器检测方法成为实际样品中农药残留检测的一种非常实用的方法。

除了传统的生物传感器外, PPy 纳米线还被用于可穿戴传感器的制备。Qing 等<sup>[32]</sup>通过在还原氧

化石墨烯(rGO)/棉@聚对苯二甲酸乙二醇酯(CPET)纤维上同时合成高度有序的PPy纳米线和多孔PPy微花, 首次获得了跨导高达43.18 ms的纤维状有机电化学晶体管(FOECT), 其组装过程如图7

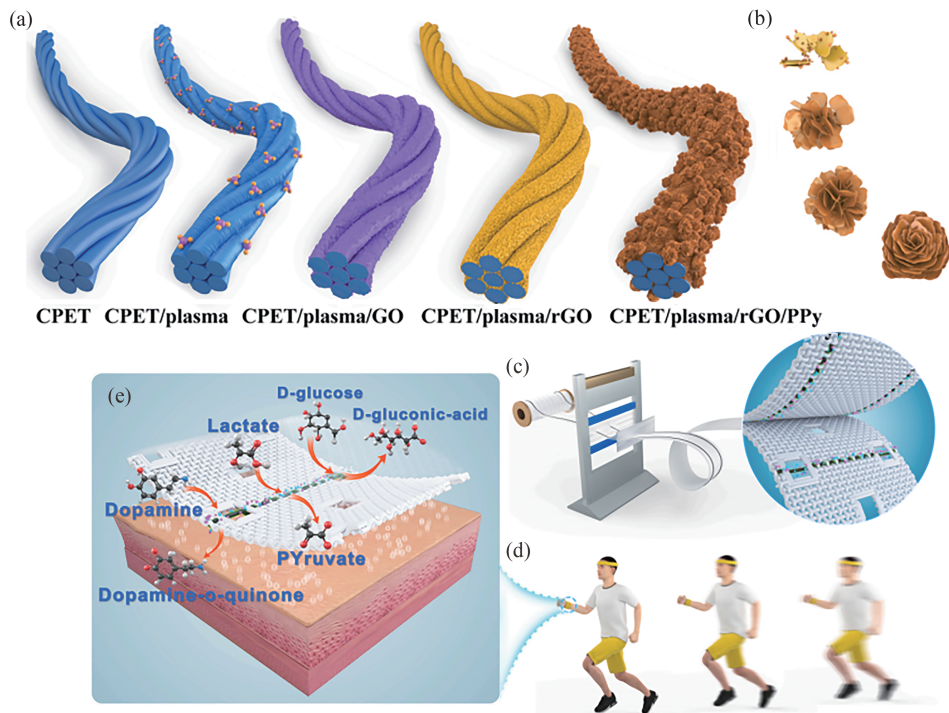


图 7 (a)纤维电极的制备流程图;(b)花状 PPy 的合成机制;(c) FOECTS 的组装过程;(d, e) FOECTS 的传感机制<sup>[32]</sup> (2023 Elsevier 版权许可)

Figure 7 (a) Fabrication flow chart of fiber electrode; (b) Synthesis mechanism of flower-like PPy; (c) FOECTS assembly process; (d, e) FOECTS sensing mechanisms (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2023) Elsevier)

所示。基于 CPET/血浆/rGO/PPy 的场效应晶体管对多巴胺、乳酸和葡萄糖的检测限可低至 1 nmol, 同时其灵敏度与最先进的有机电化学晶体管相当。该研究为大规模稳定制备 FOECT 提供了可行的策略, 并将推动个性化医疗保健汗液传感器的发展。Fu 等<sup>[33]</sup> 基于层层自组装技术, 将具有三明治堆叠结构的少层二维  $Ti_3C_2F_x$  和一维 PPy 纳米线转移到聚丙烯酸胶带上。一维 PPy 纳米线增强了应变传感器的界面黏附性和电子传输通道, 从而实现了高灵敏度和允许的检测范围(0%~50%)。该传感器具有高达 2950 的高灵敏度因子、高达 50% 的宽传感范围、0.1% 的低检测限、250 ms 的响应时间和 440 ms 的恢复时间, 具有良好的耐疲劳性和可靠的重复性(>1500 次循环)。此外, 实际应用表明, 在人体运动监测(大变形)和人体生理信号在线检测(微弱信号)方面具有潜在的应用价值。

#### 2.4 催化剂

PPy 具有可逆的氧化还原特性, 在催化过程中可以作为一个电子转移媒介, 促进了电子的快速转移, 从而提高催化活性。PPy 纳米线增大了比表面积, 暴露了更多的活性位点, 提高了催化效率。Han 等<sup>[34]</sup> 首次报道了一种具有垂直排列核-壳结构的材料(制备过程如图 8 所示), 其核为中空 PPy 纳米线, 壳层为掺钌的二硫化钼(Ru-doped  $MoS_2$ ) 纳米片, 作为碱性溶液中高效且超稳定的 HER 催化剂。该催化剂在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下仅需 37 mV 的过电位。此外, 在  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, 过电位为 157 mV, 且在 40000 次循环伏安法循环后几乎保持不变。在稳定性测试中, 其活性未见下降, 表明该催化剂具有长期的耐久

性。这将为制备具有高活性和稳定性的析氢反应催化剂提供了有用的策略。

#### 2.5 吸附材料

在工业领域, 有机大分子染料因其优异的着色性能, 被广泛应用于纺织、印染、造纸等行业, 用于纤维、皮革、塑料等基材材料的染色。然而, 这些染料在制备和使用过程中会产生大量难以生物降解的有机污染物。目前, 污水处理领域已发展出多种物理、化学和生物处理方法, 包括滤膜法、氧化还原法、吸附分离法、微生物综合治理等。其中, 吸附法因其成熟有效、操作简便等特点而得到广泛应用。Yan 等<sup>[35]</sup> 制备了一种超长聚吡咯纳米线涂层不锈钢网(PPy@SSM), 用于油水乳液的按需分离以及电沉积对染料的吸附研究。在染料吸附实验中, pH 值为 4 的 CGR 染料溶液和 pH 值为 8 的 RhB 染料溶液在吸附前后的照片和紫外-可见光谱如图 9 所示。且所制备的 PPy@SSM 在电场作用下可由超亲水性转变为疏水性至少 50 次, PPy@SSM 对水包油和油包水乳状液的分离效率高达 99.88%。由于其表面带有电荷、丰富的 PPy 芳香环和多孔结构, PPy@SSM 在不同的 pH 条件下也实现了对阳离子或阴离子染料的高效选择性吸附(高达 99.28%)。Hou 等<sup>[11]</sup> 通过氧化聚合法制备了聚吡咯纳米线, 采用分子动力学模拟研究了聚吡咯与拟除虫菊酯的吸附机制, 基于密度分析、分子识别分析和结合能, 范德华力被认为是拟除虫菊酯与 PPy 纳米线吸附的重要驱动力。6 种拟除虫菊酯的检测限(LOD)为 0.008~0.051 ng/mL, 定量限(LOQ)为 0.028~0.162 ng/mL, PPy 纳米线的相对标准偏差为 2.12%~5.09%, 6 种拟除虫菊酯的回收率在 76.9% 至 110.4% 之间。

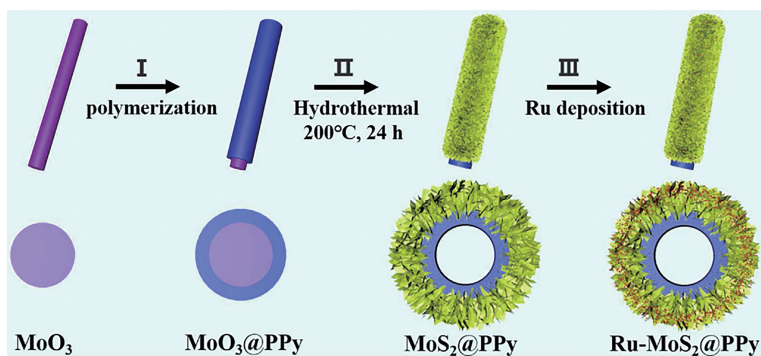


图 8 Ru-MoS<sub>2</sub>@PPy 分级纳米结构的合成过程<sup>[34]</sup> (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 8 Synthesis process of Ru-MoS<sub>2</sub>@PPy hierarchical nanostructures (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2022) Elsevier)

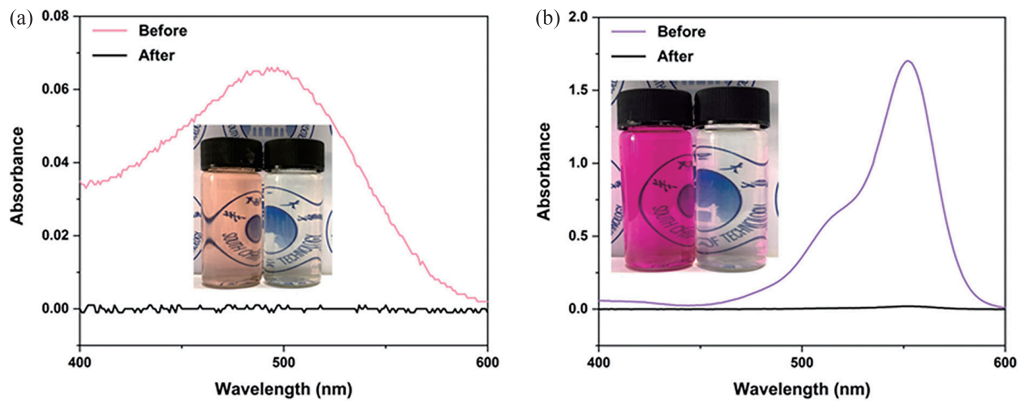


图9 pH=4和8时, PPy@SSM吸附前后CGR溶液(a)和RhB (b)的紫外-可见光谱<sup>[35]</sup> (2022 Elsevier 版权许可)

**Figure 9** UV-Vis spectra of CGR (a) and RhB (b) solutions before and after adsorbed by PPy@SSM at pH=4 and 8 (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright (2022) Elsevier)

## 2.6 光热转换

可切换的热-光-电特性对于许多技术而言至关重要,包括通信、传感以及太阳能蒸发器等。PPy作为一种导电聚合物,在提升光热转换性能方面发挥着关键作用。Ma等<sup>[36]</sup>创新性地直接使用CuO纳米线作为氧化剂,在泡沫Cu上引入一种新型的PPy原位生长策略,以催化PPy的界面聚合过程。这不仅增强了表面的亲水性,还促进了PPy与CuO之间的聚合物-无机(P-I)异质结的形成,显著提高了泡沫的光热转换能力。该蒸发器在 $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的太阳光照下,实现了每平方米每小时 $2.51 \text{ kg}$ 的惊人蒸发速率。所创新的合成方法、P-I异质结的光热优势以及ISVG在高效太阳能驱动蒸发方面的巨大潜力。Su等<sup>[37]</sup>巧妙地将轻质纳米膜与高弹性水凝胶相结合,并通过同轴静电

纺丝、液相聚合和环保的冻融循环方法,制备了“膜-水凝胶”双模块结构的PW/PPy/Pg@Ag复合材料,分别利用相变石蜡、PPy和银纳米线来收集热能、太阳能和压阻传感,热传导机制如图10所示。PPy分子链通过范德华力、静电作用与银纳米线表面紧密结合,不仅防止银纳米团聚,又能以薄膜或颗粒形式填充银纳米线之间的间隙,形成“银纳米线主通路+PPy辅助通路”的三维导电网络,通过二者的协同作用大幅降低电子传输阻力,增加了热传导路径和光热转换能力,并显著提高了PW/PPy/Pg@Ag的电导率(高达 $100 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ),特别是水凝胶底部的微阵列结构赋予其超高的压阻响应范围( $440.6 \text{ kPa}$ )。成功制备PW/PPy/Pg@Ag复合材料极大地启发了先进的双模块材料设计策略,并为设计同时能够附带热能、太阳能和电能

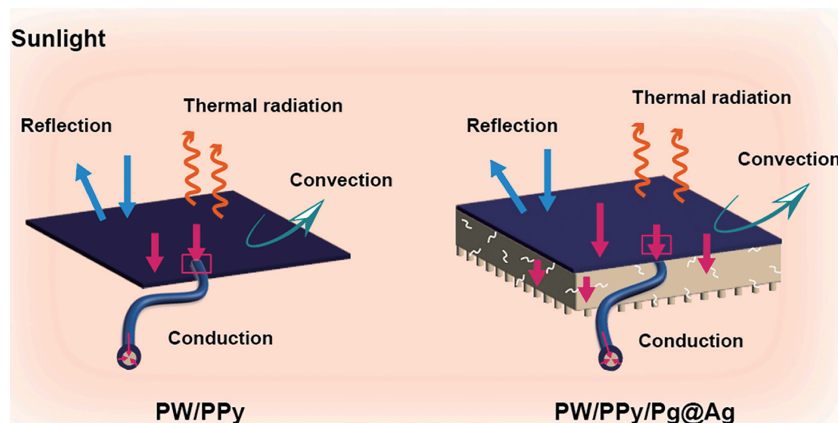


图10 PW/PPy和PW/PPy/Pg@Ag的热传导机制<sup>[37]</sup> (2024 Elsevier 版权许可)

**Figure 10** Thermal conduction mechanism of PW/PPy and PW/PPy/Pg@Ag (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2024) Elsevier)

的多功能电子设备拓展了思路。

### 3 结语与展望

PPy纳米线是一种极具潜力的导电聚合物,原料易得且合成简便,不仅环境稳定性优异,性能还可通过掺杂调节,同时具备良好生物相容性,在很多领域得到广泛应用。目前,PPy基纳米线复合材料相对成熟的合成方法有:化学氧化聚合法、电化学聚合法、模板法等,但几种合成方法在操作、成本、形貌、纯度、性能上各有千秋。PPy基纳米线复合材料已在吸波、电容、催化、传感、吸附、光热转换等方面均有广泛研究探索,表现出良好应用潜力。

但PPy基纳米线复合材料的制备和应用还存在一定的局限性,主要表现在:(1)PPy基纳米线在制备时,纳米线的直径、长度、形貌受合成方法影响大,难以实现高质量大规模生产;(2)PPy在电场或热作用下,掺杂离子易脱出,导致性能衰退;(3)PPy一维纳米线在弯曲或受力时更容易断裂,会限制其在柔性电子领域中的应用。

因此,将PPy基纳米线复合材料实现规模化实际应用仍面临诸多挑战。未来的研究可能集中在:(1)探索绿色规模化制备技术。目前制备方法或依赖昂贵模板、特殊基底,或纯度低、形貌控制受限,或存在纯化复杂、产率低等问题。无模板精准调控工艺、简化反应过程和装置、降低成本仍是面临的一大挑战;(2)优化复杂环境下复合材料的稳定性。在实际应用中,常面临高温、湿度大、腐蚀等情况,如何控制结构稳定,防止性能衰减,满足实际应用需求将是另一大难题;(3)跨领域应用的多功能材料设计。当前材料多聚焦单一性能,如能将光热、导电、力学、催化、吸附等两项或多项性能叠加,可拓展材料的应用范围。由此可见,未来如何克服PPy基纳米线存在的不足,实现上面提到的几点要求,仍然值得深入研究。

#### 参考文献

- 1 Tan, J. L.; Zhang, Z.; He, Y.; Yue, Q. H.; Xie, Z.; Ji, H. R.; Sun, Y. N.; Shi, W.; Ge, D. T. Electrochemical synthesis of conductive, superhydrophobic and adhesive polypyrrole-polydopamine nanowires. *Synth. Met.*, **2017**, 234, 86–94.
- 2 Jain, A.; Nabeel, A. N.; Bhagwat, S.; Kumar, R.; Sharma, S.; Kozak, D.; Hunjet, A.; Kumar, A.; Singh, R. Fabrication of polypyrrole gas sensor for detection of NH<sub>3</sub> using an oxidizing agent and pyrrole combinations: studies and characterizations. *Heliyon*, **2023**, 9(7), e17611.
- 3 Wang, Y.; Wang, H. H.; Zhang, W. J.; Fei, G. Q.; Shu, K. W.; Sun, L. Y.; Tian, S. Y.; Niu, H. Z.; Wang, M. X.; Hu, G. Y.; Duan, Y. H. A simple route to fabricate ultralong and uniform polypyrrole nanowires with high electrochemical capacitance for supercapacitor electrodes. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(2), 1254–1263.
- 4 Nguyen, V. A.; Nguyen, H. L.; Nguyen, D. T.; Do, Q. P.; Tran, L. D. Electrosynthesized poly(1, 5-diaminonaphthalene)/polypyrrole nanowires bilayer as an immunosensor platform for breast cancer biomarker CA 15-3. *Curr. Appl. Phys.*, **2017**, 17(11), 1422–1429.
- 5 Mahmoodian, M.; Hajihoseini, H.; Mohajerzadeh, S.; Fathipour, M. Nano patterning and fabrication of single polypyrrole nanowires by electron beam lithography. *Synth. Met.*, **2019**, 249, 14–24.
- 6 Xie, A. M.; Zhang, K.; Sun, M. X.; Xia, Y. L.; Wu, F. Facile growth of coaxial Ag@polypyrrole nanowires for highly tunable electromagnetic waves absorption. *Mater. Des.*, **2018**, 154, 192–202.
- 7 McCarthy, C. P.; Herdman, K. M.; Rooney, D.; Alcock-Earley, B.; Breslin, C. B. Electrochemical formation of *N*-substituted polypyrrole nanowires, microwires and open microtubes and their decoration with copper structures. *Synth. Met.*, **2021**, 280, 116881.
- 8 董常熠, 于德梅. 聚吡咯纳米材料在电磁吸波领域的研究进展. *化工新型材料*, **2025**, 53(5), 48–54.
- 9 戴娃子, 赵海涛, 王余莲. 聚吡咯纳米线的化学氧化法合成与性能研究. *沈阳理工大学学报*, **2022**, 41(6), 46–50.
- 10 Liang, L. R.; Chen, G. M.; Guo, C. Y. Enhanced thermoelectric performance by self-assembled layered morphology of polypyrrole nanowire/single-walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 129, 130–136.
- 11 Hou, Y. G.; Li, Y.; Huang, W. S.; Tsunoda, M.; Zhang, Y. X.; Xie, X.; Wang, R.; Li, L. S.; Hu, W. T.; Song, Y. T.; Luo, S. L. Synthesis of sheet-like polypyrrole nanowires for the microextraction of trace residues of pyrethroid pesticides in human plasma and molecular dynamics-aided study of adsorption mechanism. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1632, 461609.
- 12 Ramírez, A. M. R.; Gacitúa, M. A.; Ortega, E.; Díaz, F. R.; del Valle, M. A. Electrochemical *in situ* synthesis of polypyrrole nanowires. *Electrochem. Commun.*, **2019**, 102, 94–98.
- 13 Wang, J. S.; Hui, N. Electrochemical functionalization

- of polypyrrole nanowires for the development of ultrasensitive biosensors for detecting microRNA. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2019**, 281, 478–485.
- 14 Liu, A. F.; Tang, L.; Gong, L.; Wu, S. J.; Tang, J. X. Decorating cobalt selenide nanoparticles on polypyrrole nanowires as nanocomposite electrodes for hybrid supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, 923, 116734.
- 15 李勃天, 邵伟, 肖达, 周雪, 董俊伟, 唐黎明. 聚吡咯纳米线凝胶的模板制备及储能与电化学传感性能. *高等学校化学学报*, **2020**, 41(1), 183–190.
- 16 Salunke, R. S.; Nakate, Y. T.; Umar, A.; Nakate, U. T.; Ahmad, R.; Shirale, D. J. Anodic stripping voltammetry analysis of gold nanoparticles functionalized one-dimensional single polypyrrole nanowire for arsenic sensing. *Surf. Interfaces*, **2021**, 23, 100895.
- 17 于俊, 徐鑫磊, 刘振中, 应佳蕾, 陈瑛, 袁太阳. 多孔泡沫炭/聚吡咯负载金纳米线催化剂的制备及催化应用研究. *化工新型材料*, **2024**, 52(S1), 187–191.
- 18 Peng, F.; Zhu, W. B.; Fu, B. C.; Fang, Y.; Peng, Z. P.; He, J. J.; Chen, H. T.; Ji, H. J.; Hang, C. J.; Li, M. Y. Superelastic, highly conductive, and superhydrophobic silver nanowires@polypyrrole hybrid aerogels with outstanding electromagnetic interference shielding and Joule heating performance. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(47), 25887–25898.
- 19 Liu, M. M.; Yang, X. F.; Shao, W.; Wu, T.; Ji, R.; Fan, B. X.; Tong, G. X. Superior microwave absorbing properties of O, S, N codoped carbon planar helices via carbonization of polypyrrole spiral nanowires. *Carbon*, **2021**, 174, 625–637.
- 20 王依然, 陈玉金, 朱春玲. 聚吡咯纳米线/石墨烯复合材料的电磁波吸收特性. *中国科学(物理学、力学、天文学)*, **2017**, 47(12), 131–134.
- 21 Zhao, J. H.; Wu, J. P.; Li, B.; Du, W. M.; Huang, Q. L.; Zheng, M. B.; Xue, H. G.; Pang, H. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **2016**, 26(3), 237–242.
- 22 Yue, C. M.; Hu, B. Y.; Huang, W. J.; Liu, A. F.; Guo, Z. C.; Mu, J. B.; Zhang, X. L.; Liu, X. Y.; Che, H. W. Construction of polypyrrole nanowires@cobalt phosphide nanoflakes core-shell heterogeneous nanostructures as high-performance electrodes for supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, 899, 115656.
- 23 Li, J.; Feng, H. R.; Lin, H. G.; Lu, Z.; Lv, S. F.; Li, Y.; Xu, J. G.; Lin, D. H.; Xie, H. Q. Nanostructured polypyrrole nanowires/nitrogen-functionalized graphene composites for supercapacitor electrode. *J. Energy Storage*, **2024**, 75, 109605.
- 24 Mao, Y. Y.; Xie, J. Y.; Liu, H.; Hu, W. B. Hierarchical core-shell Ag@Ni(OH)<sub>2</sub>@PPy nanowire electrode for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitor. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126984.
- 25 Wang, B.; Qiu, J. H.; Feng, H. X.; Sakai, E.; Komiyama, T. Nitrogen doped carbon nanowires prepared from polypyrrole nanowires for potential application in supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, 775, 219–227.
- 26 Chen, J. D.; Ma, T. T.; Chen, M.; Peng, Z.; Feng, Z. W.; Pan, C. F.; Zou, H. B.; Yang, W.; Chen, S. Z. Porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ppy core-shell nanowire arrays covered on carbon cloth for flexible all-solid-state hybrid supercapacitors. *J. Energy Storage*, **2020**, 32, 101895.
- 27 Van Hao, P.; Xuan, C. T.; Thanh, P. D.; Thuat, N. T.; Hai, N. H.; Tuan, M. A. Detection analysis limit of nonlinear characteristics of DNA sensors with the surface modified by polypyrrole nanowires and gold nanoparticles. *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, **2018**, 3(2), 129–138.
- 28 Wang, N.; Dai, H. X.; Wang, D. L.; Ma, H. Y.; Lin, M. Determination of copper ions using a phytic acid/polypyrrole nanowires modified glassy carbon electrode. *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 76, 139–143.
- 29 Girija, S.; Karthika, S.; Wilson, J. ZIF-12 @ polypyrrole nanowires for selective detection of cadmium ions in water samples. *Results Chem.*, **2024**, 7, 101527.
- 30 Duan, X. X.; Liu, K. L.; Xu, Y.; Yuan, M. T.; Gao, T.; Wang, J. Nonenzymatic electrochemical glucose biosensor constructed by NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ppy nanowires on nickel foam substrate. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2019**, 292, 121–128.
- 31 Zhang, D. C.; Lang, X. D.; Hui, N.; Wang, J. S. Dual-mode electrochemical biosensors based on chondroitin sulfate functionalized polypyrrole nanowires for ultrafast and ultratrace detection of acetamiprid pesticide. *Microchem. J.*, **2022**, 179, 107530.
- 32 Qing, X.; Wu, J. M.; Shu, Q.; Wang, D.; Li, M. F.; Liu, D.; Wang, X. G.; Lei, W. W. High gain fiber-shaped transistor based on rGO-mediated hierarchical polypyrrole for ultrasensitive sweat sensor. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2023**, 354, 114297.
- 33 Fu, X.; Tong, H.; Wu, Y. T.; Zhang, K.; Sheng, X.; Douadji, L.; He, G. T.; Qiu, Z. C.; Zhou, B. P.; Kang, S.; Luo, J. L.; Pan, Z. W.; Lu, W. Q. Flexible sensors with a sandwich stack structure of few-layer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>x</sub>/polypyrrole nanowires for human motion detection and healthcare monitoring. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(10), 8772–8783.
- 34 Han, S. H.; Li, X. H.; Zeng, X. F.; Cao, D. P.; Chen, J. F. Ru-MoS<sub>2</sub>@PPy hollow nanowire as an ultra-stable catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2022**, 47(89), 37850–37859.
- 35 Yan, Y. Y.; Zhou, P. Z.; Zhang, S.; Yin, X. Y.; Zeng, X. J.; Pi, P. H.; Nong, Y. J.; Wen, X. F. Facile preparation of ultralong polypyrrole nanowires-coated membrane for

- switchable emulsions separation and dyes adsorption. *J. Water Process. Eng.*, **2022**, 49, 102942.
- 36 Ma, J. L.; Fang, H.; Du, L.; Du, J.; Wu, M.; Zhang, H.; Li, S. K.; Huang, F. Z. Efficient photothermal solar water evaporator featuring P-I heterogeneous interface via *in situ* PPy polymerization. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 199, 108958.
- 37 Su, W. Y.; Pang, Y.; Chang, Z. Y.; E, Y. Y.; Geng, F. L.; Yao, X.; Yuan, S. G.; Ma, M. G.; Ju, Y. S.; Wang, K.; Jiang, J. X. A “nanofiber membrane-microarray hydrogel” dual-module structure for thermal-solar-electric energy conversion. *Nano Energy*, **2024**, 123, 109408.