

不同形貌聚吡咯及其复合材料的合成与电化学应用研究进展

韩可慧¹, 李秀艳^{1,2}, 张志良¹, 周国伟^{1*}

(1. 山东省高校轻工精细化学品重点实验室, 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 济南 250353;

2. 潍坊科技学院化工与环境学院, 潍坊 262700)

摘要:聚吡咯(PPy)具有良好的电荷传输能力, PPy 与金属氧化物、硫化物复合材料具有优异的电化学性能。本文综述了硬模板、软模板存在下纤维状、管状、球状等不同形貌 PPy 的制备, PPy 与单金属/双金属氧化物、硫化物可构筑纤维状、管状、球状等不同形貌的复合材料, 着重介绍了化学氧化聚合法制备不同形貌的 PPy 及其复合材料。本文还概述了不同形貌的 PPy 及其与金属氧化物、硫化物复合材料在超级电容器、锂离子电池、传感器等电化学领域的应用。

关键词:聚吡咯; 复合材料; 化学氧化聚合法; 电化学

引言

聚吡咯(PPy)、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯撑和聚噻吩等是一类具有高导电性的有机聚合物, 已经成为材料学研究的热点^[1, 2]。其中, PPy 是由单双键构成的 π 键大分子链结构, 这种结构中的共轭结构使 PPy 具有良好的电荷传输能力^[3, 4], 被认为是最有可能实现工业化生产的导电聚合物^[5], 在电化学领域有着广阔的应用前景。由于受吡咯单体(Py)的浓度、氧化剂的浓度、温度、酸碱度、表面活性剂和掺杂剂等参数的影响, 合成 PPy 的形貌较多, 如有纤维状^[6~9]、管状^[10~13]、球状^[14, 15]等。PPy 形貌的不同导致了其比表面积、导电率、比电容等性质不同, 从而限制了其应用领域。与传统 PPy 的合成一样, PPy 纳米结构的合成方法主要分为化学氧化聚合法(硬模板法、软模板法)和电化学氧化聚合法。

虽然纯 PPy 具有比表面积大、比电容大、导电率高、可加工性能和化学稳定性能好等众多优点, 但是纯 PPy 刚性大, 难溶于常用的有机溶剂(如乙醇、丙酮等), 机械延展性差, 难以加工成所需要的产品等。因此, 为进一步改善 PPy 的性能, 研究者们将 PPy 与性能优异的材料进行复合形成 PPy 纳米复合材料, 如 PPy/金属单质纳米复合材料^[16]、PPy/金属氧化物纳米复合材料^[17~20]、PPy/无机物纳米复合材料^[21]、PPy/有机物纳米复合材料^[13]等。这些复合材料不仅表现出 PPy 良好的导电性能, 还可能会产生一些新的电化学性能。本文主要阐述了不同形貌 PPy 以及以金属氧化物为模板合成的 PPy 复合材料, 并用化学氧化聚合法合成不同形貌 PPy 及其金属复合材料在超级电容器^[22~25]、锂离子电池^[26~28]、传感器^[29~32]等领域的应用。

1 不同形貌 PPy 的合成

1.1 纤维状 PPy

Li 等^[33]以静电纺丝技术制备出内径约为 570nm 中空 Fe_2O_3 纳米纤维作为硬模板, 加入 HCl 不仅为 Py 聚合提供酸性环境而且可以将 Fe_2O_3 溶解为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 作为引发剂, 诱导 Py 在 Fe_2O_3 中空纳米纤维的内外表面上聚合成 PPy 纳米纤维。Ren 等^[34]在超声处理下将 FeCl_3 溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.01.004

收稿:2017-03-20;修回:2017-09-06;

基金项目:国家自然科学基金项目(51372124, 51572134), 潍坊市科技发展计划项目(2016GX061)资助;

作者简介:韩可慧(1991—), 女, 硕士生, 研究方向为高分子基复合材料;

* 通讯联系人:周国伟, 男, 教授, 主要研究高分子基复合材料的制备及应用。E-mail: gwzhou@glu.edu.cn, Tel: 0531-89631696.

(DMF)和丙酮的混合物中 0.5h 制备出 FeCl_3 溶液,然后将聚偏氟乙烯(PVDF)加入到所述溶液并搅拌至少 3h,形成均匀的混合溶液。然后,将混合溶液纺成 PVDF/ FeCl_3 纤维,以纤维状 PVDF@ FeCl_3 为硬模板,通过气相聚合法得到平均直径为 $409\pm 29\text{nm}$ 纤维状 PPy。

Bagheri 等^[6]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为软模板,以 $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂,通过化学氧化法合成了纤维状 PPy。Wu 等^[7]和 Li 等^[8]均在冰浴中以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)形成胶束聚集体为软模板、过硫酸铵(APS)为氧化剂,加入 Py 后,控制反应时间和温度制备了纤维状 PPy,其直径为 $60\text{nm}\sim 80\text{nm}$,发现纤维状 PPy 具有明显交联结构。Huang 等^[9]将聚左旋乳酸(PLLA)溶于二氯甲烷(DCM)和 DMF 的混合溶液中(体积比为 9 : 1),采用静电纺丝技术纺出 PLLA 纤维。以纤维状 PLLA 为软模板,以 FeCl_3 为氧化剂,加入 Py 和十二烷基苯磺酸钠(DBS),合成纤维状 PPy。

1.2 管状 PPy

Cao 等^[35]以 SnO_2 为硬模板、APS 为氧化剂、十二烷基磺酸钠(SDS)为掺杂剂,利用化学气相聚合法合成了直径为 150nm 、管壁厚为 20nm 的 PPy 纳米管。Dubal 等^[36]和 Zhang 等^[37]均以 MnO_2 为硬模板,采用原位聚合法合成了管状 PPy。与 SnO_2 模板相比,Dubal 等通过控制 MnO_2 的形貌来调控 PPy 的形貌,其机理如图 1 所示。由于 Py 的氧化电位约为 0.7V ,而 MnO_2 的氧化电位为 1.23V ,在热力学上 MnO_2 足以作为氧化剂聚合 Py,并且在酸性条件下 MnO_2 模板会自发剥除,减少了其后续处理步骤。

Hazarika 等^[10]以樟脑磺酸(CSA)为表面活性剂和掺杂剂,APS 为氧化剂,在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 温度下,采用软模板(Py 阳离子和 CSA 阴离子形成的 CSA-Py 胶束)自组装法合成了 CSA 掺杂管状 PPy,随着 CSA 和 Py 摩尔比的增加,PPy 纳米管的有效共轭长度、导电率、热稳定性、降解温度均增加。Li 等^[11]以 PVP 为软模板、甲基橙(MO)为稳定剂、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂,将 MO 引入到低浓度的 PVP 和 Py 的分散液中,胶体 PPy 颗粒的形态被成功地从球状转变为一维纳米管状,PPy 纳米管的平均粒径为 500nm ,分散指数约为 0.3,其电导率为 $1.54\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,比球状 PPy 高两个数量级。Wolfart 等^[12]和 Dubal 等^[13]均以苯磺酸钠为软模板、 FeCl_3 为氧化剂,合成管状 PPy。Wolfart 等合成的 PPy 纳米管的直径为 200nm ,Dubal 等合成的 PPy 纳米管的内径为 $80\text{nm}\sim 100\text{nm}$,外径为 $170\text{nm}\sim 190\text{nm}$ 。

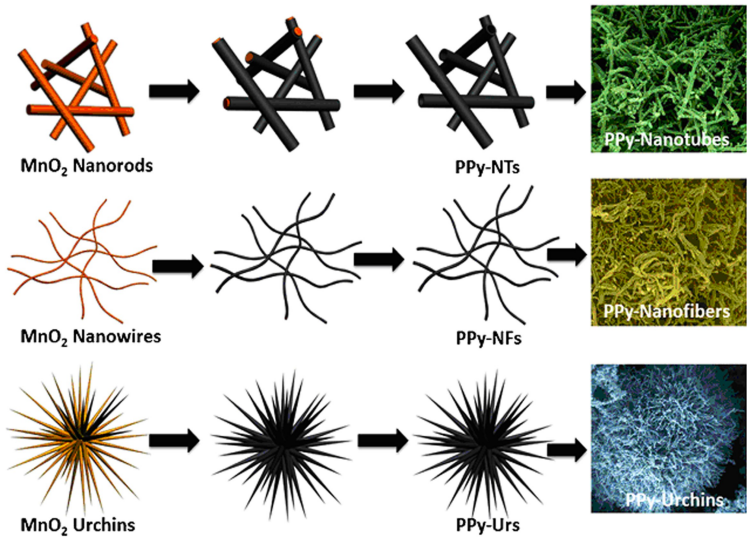


图 1 以不同形貌 MnO_2 为模板合成不同形貌 PPy 的机理图^[36]

Figure 1 Schematic illustration of steps involved in growth of PPy nanostructures by the tunable morphology of MnO_2 as reactive templates^[36]

1.3 球状 PPy

Lee 等^[14]以 FeCl_3 为氧化剂,采用化学氧化聚合的软模板法合成了不同直径的 PPy 纳米球。当

PVP 和水的质量比为 3:1 时合成的 PPy 纳米球直径为 60nm; 当 PVP 和水的质量比为 1.5:1 时获得合成的 PPy 纳米球直径为 100nm。Wang 等^[15]以 APS 为氧化剂, 采用化学氧化聚合的软模板法合成了直径为 400nm、壳厚度为 50nm 的 PPy 纳米空心球。Lee 等首先使用乳液聚合法合成了聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸丁酯-聚丙烯酸甲酯(PMMA-PBMA-PMAA)胶乳球, 胶乳为带负电荷的官能团可以作为疏水基团来吸附 Py, 采用化学氧化原位聚合法将 PPy 包覆在胶乳球表面, 最后在 DMF 溶液中将 PMMA-PBMA-PMAA 模板溶解, 达到聚合物相分离的目的。

2 PPy 复合材料

2.1 纤维状复合材料

Li 等^[38]将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在由乙醇、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 DMF 组成的混合溶液中, 磁力搅拌 12h 后, 采用静电纺丝技术制备了 SnO_2 纳米纤维; 接着以纤维状 SnO_2 为模板、APS 为氧化剂, 通过气相聚合法制备了 $\text{SnO}_2 @ \text{PPy}$ 纤维状复合材料。另外, $\text{SnO}_2 @ \text{PPy}$ 纤维状复合材料由于拥有 P/n 异质结构, 在传感领域表现出优异的性能。Jiang 等^[39]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、钛酸四丁酯和 PVP 溶解在乙醇、DMF 和乙酸混合溶液中, 在室温下剧烈搅拌, 形成均匀粘稠的溶液作为静电纺丝前体, 通过静电纺丝技术和煅烧工艺制备直径范围在 40nm~150nm 的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维; 以 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维为硬模板、 Fe_2O_3 为氧化剂, 通过调控搅拌温度、时间、水热温度、水热时间, 利用化学氧化原位聚合法在 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的表面上包覆 PPy, 制备了三元 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 纳米纤维状复合材料。

2.2 管状复合材料

Jin 等^[40]改进文献中制备管状 MnO_2 过程, 通过水热法、化学溶液法、退火工艺等三个步骤成功地制备了 $\text{MnO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管, 使用得到的 $\text{MnO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管作为模板、APS 为氧化剂, 通过化学氧化原位聚合法在 $\text{MnO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管表面聚合 PPy 得到 $\text{MnO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 管状复合材料。为了控制 PPy 层厚度, 在聚合过程中加入 0.3g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来抑制聚合, 制备了厚度均匀的 $\text{MnO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 管状复合材料。Yan 等^[41]以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体溶液, 通过水热法合成了管状 NiCo_2S_4 。以管状 NiCo_2S_4 为模板, 采用电化学沉积法在管状 NiCo_2S_4 表面沉积了几个纳米厚度的 PPy 膜, 并可以改变电沉积时间来改变 PPy 纳米管厚度, 制备了不同厚度的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{PPy}$ 管状复合材料。Wang 等^[42]以棒状 ZnO 为辅助模板, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体溶液, 通过水热反应、Ar 气中煅烧得到 Fe_2O_3 纳米管。以管状 Fe_2O_3 为模板, 通过调控聚合时间、 Fe_2O_3 与 Py 的摩尔比、反应温度, 采用气相聚合用 PPy 部分填充其孔, 制备了管状 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 复合材料, 其机理图如图 2 所示。Wang 等^[43]以管状 MoO_3 为模板、 FeCl_3 为氧化剂, 通过化学氧化原位聚合法合成管状 MoO_3/PPy 复合材料。

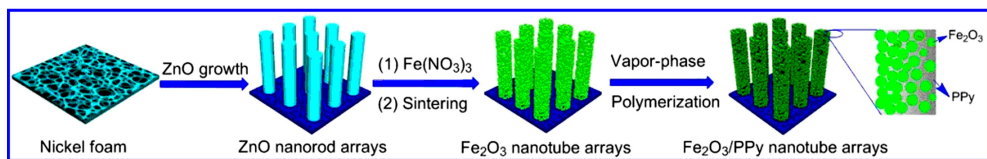


图 2 3D Fe_2O_3 纳米管阵列的构筑及 PPy 在 Fe_2O_3 纳米管介孔中的填充示意图^[42]

Figure 2 Illustration of fabrication of 3D Fe_2O_3 nanotube arrays and filling polypyrrole into the mesopores of Fe_2O_3 nanotubes^[42]

2.3 球状复合材料

Li 等^[44]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体溶液通过溶剂热法合成了表面光滑、直径在 300nm~600nm、壳的厚度为 50nm 的 Mn 掺杂 Fe_2O_3 纳米球。以 Mn 掺杂 Fe_2O_3 纳米球为硬模板、APS 为氧化剂, 通过调控搅拌时间、模板分散时间、Py 的量, 将 Py 聚合在球状 Fe_2O_3 表面, 制备了 Mn-

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 球状复合材料,通过测试发现这种复合材料比 $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_3$ 表面粗糙度明显增加,其中 PPy 层厚度约为 50nm。Wang 等^[45]在石墨烯表面以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体溶液合成了直径 210nm 的球状 Fe_3O_4 ,然后以球状 Fe_3O_4 为模板、APS 为氧化剂,通过控制溶液 pH、醇水比,采用超声辅助聚合法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 球状复合材料。Zhang 等^[46]以球形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ 为模板、 FeCl_3 为氧化剂,将 Py 通过化学氧化原位聚合反应合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{PPy}$ 球状复合材料,通过控制聚合条件、模板用量和 FeCl_3 的剂量,可以调控出电导率为 $17\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 53\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,磁化强度为 $2.18\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \sim 8.17\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 高性能的球状复合材料,其中 PPy 厚度为 48nm。Yuan 等^[27]使用水热法制备胶体 C 球作为模板,将其溶解在 SnF_2 溶液中,在 C 球表面生长了一层 SnO_2 ,最后煅烧除去 C 球,制备了 SnO_2 空心球。然后以 SnO_2 空心球为模板、APS 为氧化剂,采用化学氧化原位聚合法制备了 SnO_2/PPy 球状复合材料,其机理如图 3 所示。

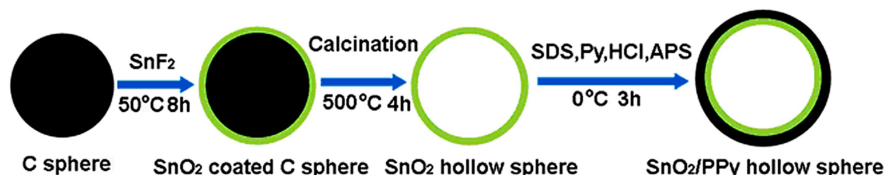


图 3 SnO_2/PPy 空心球的合成过程^[27]

Figure 3 Scheme of synthesis for the SnO_2/PPy hollow spheres^[27]

2.4 其它形貌复合材料

除了纤维状、管状、球状复合材料外,文献中还报道了叶状、笼状、囊泡状等形貌的复合材料。

Yin 等^[17]以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料合成了直径约为 15nm~260nm、厚度约为 10nm~30nm、长度达数百纳米表面光滑的叶状 CuO ,将合成的叶状 CuO 作为模板,在超声波处理下分散在含有 SDS 的水中,加入 Py 和 HCl 水溶液,随后逐滴加 APS 氧化剂。随着聚合时间的增加其粗糙度明显增加,当聚合时间为 1h 时,在 CuO 表面仅有 PPy 颗粒;当聚合时间为 2h,PPy 厚度为 5nm~25nm(平均值为 13nm);当聚合时间为 3h,PPy 的壳厚度增加至 8nm~45nm(平均值为 18nm)。

Sun 等^[18]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖为原料,以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率程序升温到 400°C ,煅烧 5h 得到 ZnFe_2O_4 双壳中空球。以 500nm~200nm 的 ZnFe_2O_4 双壳中空球为硬模板、 FeCl_3 为氧化剂,将蒸发后的 Py 在 ZnFe_2O_4 中空球的表面原位聚合成 PPy,合成了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @ \text{PPy}$ 复合材料。在气相聚合期间, ZnFe_2O_4 中空球的颜色从橙色逐渐变为黑色,表明 PPy 在表面上的成功涂覆,其合成机理如图 4 所示。

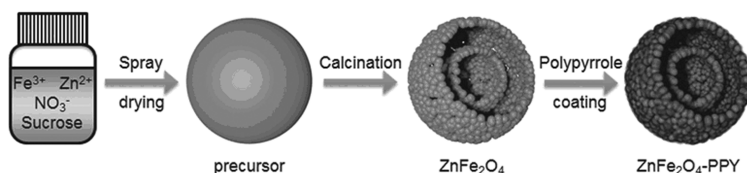
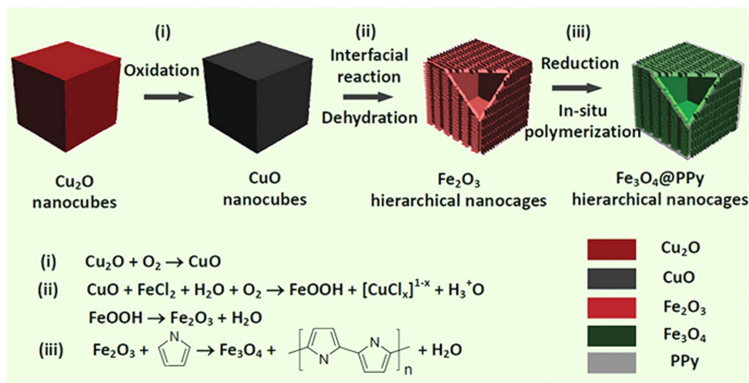


图 4 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @ \text{PPy}$ 复合材料的合成过程^[18]

Figure 4 Schematic illustration for the synthesis of pristine ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ ^[18]

Liu 等^[19]在室温条件下将 Cu_2O 纳米立方体通过共沉淀的方法氧化成 CuO 纳米立方体,用 CuO 纳米立方体作模板加入 FeCl_2 通过界面反应脱水分层形成 Fe_2O_3 纳米笼,加入 Py、 Fe_2O_3 为模板和氧化剂,合成分层次的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy}$,然后将其在 H_2 和 N_2 混合气中加热处理,得到中空的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy}$ 纳米笼,其机理如图 5 所示。

图 5 分级结构 Fe_3O_4 @PPy 纳米笼的合成过程示意图^[19]Figure 5 Schematic illustration of the formation process for hierarchical Fe_3O_4 @PPy nanocages^[19]

3 PPy 及其复合材料在电化学领域中的应用

3.1 超级电容器

PPy 及其复合材料具有高比电容、高导电率,被广泛应用于超级电容器的导电聚合物电极。

Wang 等^[15]在 HCl 、 50°C 温和条件下,采用化学氧化聚合的软模板法合成了球状氮掺杂石墨烯/PPy (NG/PPy) 纳米复合材料。氮掺杂石墨烯具有独特纳米结构,为中空球状 PPy 附着提供了巨大的区域,得到的三维纳米结构的复合材料具有较高的比表面积,并在电化学领域表现出优异的性能,在 $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,NG/PPy 复合材料比电容高达 $574\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,500 次充/放电循环后,电容的保持率仍为 90.1%。Wang 等^[22]以 CeO_2 为硬模板,采用化学氧化原位聚合法合成了 CeO_2 @PPy 纳米复合材料,在纯 PPy 的基础上,用对氨基苯甲酸、氨丙基三乙氧基硅烷制备出 P-CeO_2 @PPy 和 A-CeO_2 @PPy。将不同氮功能 CeO_2 @PPy 纳米复合材料作为超级电容器的电极材料,分别进行恒电流充/放电和循环伏安法测试,氮功能化的 CeO_2 @PPy 纳米复合材料具有显著增强的热稳定性和导电性,其比电容 $193\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,其中纯 CeO_2 的比电容仅为 $0.6\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,纯 PPy 的比电容为 $127\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, P-CeO_2 @PPy 表现出更高的比电容, A-CeO_2 @PPy 表现出更高的循环稳定性。Yang 等^[23]先采用水热法在泡沫 Ni 表面生长介孔 Co_3O_4 纳米片阵列,以 Co_3O_4 为硬模板,通过电沉积法在介孔 Co_3O_4 纳米片表面沉积上 PPy 而制备了 Co_3O_4 @PPy 核壳纳米片阵列的混合纳米材料电极。这种混合电极在 $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的比电容为 $2.11\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,比单纯的 Co_3O_4 电极的比电容增加 4 倍,并且 Co_3O_4 @PPy 混合电极(0.238Ω)的阻抗值显著低于 Co_3O_4 电极(0.319Ω)的阻抗值。此外, Co_3O_4 @PPy 混合电极还显示出良好的倍率性能(电流密度从 $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 初始比电容的保持率达到 65%)和优异的循环稳定性(经过 5000 次循环后比电容保持率可达 85.5%)。Zhang 等^[24]通过简单的自组装方式组装了低成本的不对称超级电容器: NiCo_2O_4 @ MnO_2 纳米片作为正极, MoO_3 @PPy 纳米带作为负极, Na_2SO_4 溶液作为电解液,在 1.6V 工作电压下显示出的能量密度为 $60.4\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,功率密度为 $2400\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$,在经过 10000 次循环后比电容保持率为 88.2%。Yan 等^[41]采用水热法在泡沫镍(NF)表面生长了 NiCo_2S_4 纳米管,用电沉积法在 NiCo_2S_4 纳米管表面沉积上 PPy 合成了分层 NiCo_2S_4 @PPy-50/NF 核-壳异质结构纳米管阵列。将合成的 NiCo_2S_4 @PPy-50/NF 作为正极,活性炭作为负组组装成不对称超级电容器,在 $5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,表现出 $97.37\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高比电容。此外,这种不对称的超级电容器的功率密度为 $120.19\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和能量密度为 $34.62\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,并且具有良好的循环稳定性(2500 个循环后比电容的保持率为 80.64%)。Dubal 等^[25]使用 PPy 纳米管作为正极和 N 掺杂碳纳米管(碳化 PPy 纳米管)作为负电极制备了非对称超级电容器。在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中管状 PPy 电极具有 $332\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,碳化 PPy

纳米管电极具有 $228\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容。这种不对称电池可有效提供 1.4V 的操作电压,其功率密度为 $7.75\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和能量密度为 $28.95\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,经过 2000 次循环具有 89.98%保持率。

3.2 锂离子电池

传统的锂离子电池通常将金属氧化物用作锂离子电池的阳极,金属氧化物在锂离子电池充放电期间体积膨胀,金属氧化物容易破碎,以金属氧化物作为硬模板,在表面聚合 PPy,可以缓解在充电-放电循环期间遭受体积变化,提高电极的稳定性。同时,添加导电 PPy 层可以促进电子传输,防止活性材料的聚集,并保证所形成的固体电解质界面膜的稳定性。

Xie 等^[26]以 MoS_2 为硬模板,合成了网状 MoS_2 -PPy-rGO 三元纳米复合材料,有利组合三维分层 rGO 骨架和原位形成的 PPy 使二者之间存在 π - π 共轭结构, MoS_2 -PPy-rGO 三元纳米复合材料在锂电测试表现出优异的性能,在 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,这个三元电极的初始放电容量为 $1428\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在循环 400 次后,仍保持 $1070\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。在 $2000\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及更高的电流密度下,具有 $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Yuan 等^[27]以 SnO_2 为硬模板,通过化学氧化原位聚合法在 SnO_2 空心球表面聚合 Py 制备了 SnO_2 @PPy 空心球。这种中空结构为电子快速的传输提供了路径,并减少循环过程中的体积变化,PPy 涂层不仅增加了 SnO_2 空心球的导电性,还有助于保持其结构稳固性,PPy 涂层和中空 SnO_2 球体之间的协同作用使这种结构具有优异的锂电性能:在 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环 600 次后仍具有高达 $899\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Jin 等^[28]以 MnCo_2O_4 为硬模板,通过化学氧化原位聚合法合成了介孔 MnCo_2O_4 @PPy 复合材料。该材料由具有相对高的比表面积 of 介孔纳米片组装,这有利于电化学反应。 MnCo_2O_4 @PPy 复合材料表现出比 MnCo_2O_4 更好的电化学性能:在 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,100 个循环后 MnCo_2O_4 @PPy 的放电容量为 $910\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,即使在 $2000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,放电容量在 50 次循环后仍保持在 $598\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Yu 等^[47]以 Fe_3O_4 纳米球为模板、通过化学氧化原位聚合法合成了具有 PPy 凝胶骨架的 3D 纳米结构导电聚合物凝胶,用作粘合剂材料和 3D 导电网络,从而确保电子传输到电极的每一部分,多孔结构还有助于离子传输通过基质。此外,聚合物凝胶可以在每个活性颗粒上形成均匀的涂层,这可以防止活性颗粒的聚集,坚固的凝胶框架还可以适应电化学反应期间的体积变化并保持电极的完整性,从而提高了锂离子电池的电化学性能,机理如图 6 所示。

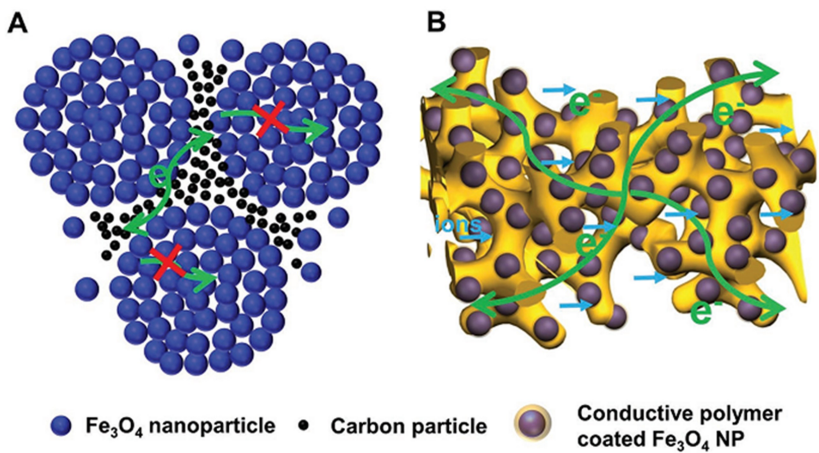


图 6 (A)传统的电极系统中,电极材料的瓶颈和不良接触可能会阻碍电子的有效传输并导致活性颗粒的聚集;
(B)导电聚合物凝胶框架构筑的 3D 网络有利于电子传输,多孔结构促进离子在混合凝胶电极中的传输^[47]

Figure 6 (A) In a traditional electrode system, bottlenecks and poor contacts may impede effective access to parts of the battery and aggregation of active particles occurs; (B) Conductive polymer gel framework constructs a 3D network for electron transport and a porous structure to facilitate the transport of ions in hybrid gel electrodes^[47]

3.3 传感器

PPy 能与一些气体(NH_3 、 SO_2 、 H_2S)、多巴胺或蛋白质发生氧化还原反应,因此 PPy 包覆型导电聚合物传感器领域应用广泛。

Wang 等^[45]在石墨烯表面以 Fe_3O_4 作为硬模板,用化学氧化聚合法合成球状的 P-TSA 掺杂的 PPy @ Fe_3O_4 /rGO 纳米复合材料,用于传感领域检测多巴胺,其检测范围为 $7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、检测限为 $2.33 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Jiang 等^[39]通过静电纺丝技术和化学氧化原位聚合法成功制备了具有良好形态的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 复合纳米纤维。与单独的 TiO_2 、 Fe_2O_3 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米纤维相比,制备的复合纳米纤维在乙酸盐缓冲溶液($\text{pH}=4.0$)中显示出更高的过氧化物酶样催化活性,这可能是由于复合纳米纤维组分之间的协同效应。这个过氧化物酶样催化反应提供了简单和准确测定 H_2O_2 ,检测限为 $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,线性检测范围为 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这种复合纳米纤维可以成为用于生物传感、医学诊断和环境监测的有用的人工过氧化物酶。

4 结论

近年来 PPy 凭借其较高的导电性、比电容、比表面积和良好的循环稳定性在电化学领域得到广泛应用,不同形貌的 PPy 具有不同的电化学性能,PPy 的形貌受到模板形貌、Py 浓度、氧化剂的浓度、温度、表面活性剂和酸碱度等参数影响较大,PPy 在溶解性、加工性等方面还存在一定的问题,因此常把 PPy 包覆在金属氧化物、硫化物表面生成一种复合材料,这种复合材料不仅能够结合两种材料的优点,而且还可能会表现出一些新的性质,从而提高其电化学性能。

参考文献:

- [1] Hery T, Sundaresan V B. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(8): 2555~2562.
- [2] Sun J F, Huang Y, Fu C X, Wang Z Y, Huang Y, Zhu M S, Zhi C Y, Hu H. *Nano Energy*, 2016, 27: 230~237.
- [3] Yuan T, Ruan J F, Zhang W M, Tan Z P, Yang J H, Ma Z F, Zheng S Y. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(51): 35114~35122.
- [4] Luo D W, Lin F, Xiao W D, Li Z J, Luo C Y, Li X. *J Chin Chem Soc-taip*, 2016, 63(11): 902~908.
- [5] Xu J, Palumbo A, Xu W, Yang E H. *J Phys Chem B*, 2016, 120(39): 10381~10386.
- [6] Bagheri H, Rezvani O, Banihashemi S. *J Chromatogr A*, 2016, 1434: 19~28.
- [7] Liu L L, Hou Y Y, Wang J, Chen J, Liu H K, Wu Y P, Wang J Z. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3(13): 1600030~1600039.
- [8] Li H P, Wang Z, Zhang Y G, Wang X, Zhao Y, Maximov M Y, Ji P G, Yin F X. *Russ J Appl Chem*, 2016, 89(8): 1336~1340.
- [9] Zou Y W, Qin J B, Huang Z B, Yin G F, Pu X M, He D. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(20): 12576~12582.
- [10] Hazarika J, Kumar A. *J Polym Res*, 2016, 23(5): 95~103.
- [11] Li Y, Bobera P, Apaydinc D H, Syovyd T, Sariciftic N S, Hromadkova J R, Sapurina I, Trchova M, Stejskal J. *Synth Met*, 2016, 221: 67~74.
- [12] Wolfa F, Dubal D P, Vidotti M, Pedro G R. *RSC Adv*, 2016, 6(18): 15062~15070.
- [13] Dubal D P, Chodankar N R, Caban-Huertas Z, Wolfart F, Vidotti M, Holze R, Lokhande C D, Gomez-Romero P. *J Power Sources*, 2016, 308: 158~165.
- [14] Lee Y, Choi H, Kim M, Noh S, Ahn K J, Im K, Kwon O S, Yoon H. *Sci Rep*, 2016, 6: 19761~19769.
- [15] Wang Z B, Zhang C L, Xu C, Zhu Z Q, Chen C N. *Ionics*, 2017, 23(1): 147~156.
- [16] Srivastava S K, Senapati S, Singh S B, Raul P K. *RSC Adv*, 2016, 6(114): 113424~113431.
- [17] Yin Z G, Fan W B, Ding Y H, Li J X, Guang L H, Zheng Q Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(3): 507~517.
- [18] Sun X R, Zhang H W, Zhou L, Huang X D, Yu C Z. *Small*, 2016, 12(27): 3732~3737.
- [19] Liu J, Xu X J, Hu R Z, Yang L C, Zhu M. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(13): 1600256~1600262.
- [20] Thuy C T T, Jung J H, Thogiti S, Jung W S, Ahn K S, Kim J H. *Electrochim Acta*, 2016, 205: 170~177.
- [21] Cui S Q, Yang L C, Wang J, Wang X L. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 233: 337~346.
- [22] Wang X, Wang T M, Liu D, Guo J S, Liu P. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(4): 866~874.
- [23] Yang X J, Xu K B, Zou R J, Hu J Q. *Nano-Micro Lett*, 2016, 8(2): 143~150.
- [24] Zhang S W, Yin B S, Liu C, Wang Z B, Gu D M. *Chem Eng J*, 2017, 312: 296~305.

- [25] Chen Z, Yu D S, Xiong W, Liu P P, Liu Y, Dai L M. *Langmuir*, 2014, 30(12), 3567~3571.
- [26] Xie D, Wang D H, Tang W J, Xia X H, Zhang Y J, Wang X L, Gu C D, Tu J P. *J Power Sources*, 2016, 307: 510~518.
- [27] Yuan J J, Chen C H, Hao Y, Zhang X K, Zou B, Agrawal R, Wang C, Yu H J, Zhu X R, Yu Y, Xiong Z Z, Luo Y, Li H X, Xie Y M. *J Alloy Compd*, 2017, 691: 34~39.
- [28] Jin R C, Meng Y F, Ma Y Q, Li H H, Sun Y X, Chen G. *Electrochim Acta*, 2016, 209: 163~170.
- [29] Miodek A, Mejri N, Gomgnimbou M, Sola C, Korri-Yousoufi H. *Anal Chem*, 2015, 87(18): 9257~9264.
- [30] Kim S G, Lee J S, Jun J, Shin D H, Jang J. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(10): 6602~6610.
- [31] Xu Q, Li M X, Yan P, Wei C Z, Fang L L, Wei W, Bao H, Xu J, Xu W L. *Org Electron*, 2016, 29: 107~113.
- [32] Hou W J, Xiao Y M, Han G Y, Zhou H H. *Electrochim Acta*, 2016, 190: 720~728.
- [33] Li X J, Fang D, Cao Y H, Luo Z P, Jiang M, Xu W L, Xiong C X. *J Mater Sci*, 2016, 51(20): 9526~9533.
- [34] Ren G Y, Lu X Y, Li Y N, Zhu Y, Dai L M, Jiang L. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(6): 4118~4125.
- [35] Cao Z Z, Yang H Y, Dou P, Wang C, Zheng J, Xu X H. *Electrochim Acta*, 2016, 209: 700~708.
- [36] Dubal D P, Caban-Huertas Z, Holze R, Gomez-Romero P. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 346~354.
- [37] Zhang J, Shi Y, Ding Y, Zhang W K, Yu G H. *Nano Lett*, 2016, 16(11): 7276~7281.
- [38] Li Y, Ban H T, Yang M J. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 224: 449~457.
- [39] Jiang Y Z, Nie G D, Chi M Q, Yang Z Z, Zhang Z, Wang C, Lu X F. *RSC Adv*, 2016, 6(37): 31107~31113.
- [40] Jin R C, Wang Q Y, Li H H, Ma Y Q, Sun Y X, Li G H. *Appl Surf Sci*, 2017, 403: 62~70.
- [41] Yan M L, Yao Y D, Wen J Q, Long L, Kong M L, Zhang G G, Liao X M, Yin G F, Huang Z B. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(37): 24525~24535.
- [42] Wang Z, Pan Q. *Chem Electro Chem*, 2016, 3(9): 1407~1414.
- [43] Wang F, Liu Z, Wang X, Yuan X, Wu X W, Zhu Y S, Fu L J, Wu Y P. *J Mater Chem A*, 2016, 4(14): 5115~5123.
- [44] Li G A, Han R, Xu X, Ren M. *RSC Adv*, 2016, 53(6): 48199~48204.
- [45] Wang Y, Zhang Y, Hou C, Liu M Z. *Microchim Acta*, 2016, 183(3): 1145~1152.
- [46] Zhang Y J, Zhang Z M, Xu S C, Yu L G, Tang Q W. *RSC Adv*, 2016, 6(49): 6623~6630.
- [47] Shi Y, Zhang J, Bruck A M, Zhang Y M, Li J, Stach E A, Takeuchi K J, Marschilok A C, Takeuchi E S, Yu G H. *Adv Mater*, 2017, 29, 1603922~1603929.

Progress on Preparation and Electrochemical Applications of Polypyrrole and Its Composites with Different Morphologies

HAN Ke-hui¹, LI Xiu-yan^{1,2}, ZHANG Zhi-liang¹, ZHOU Guo-wei^{1*}

(1. *Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China*; 2. *School of Chemical Engineering and Environment, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China*)

Abstract: Polypyrrole (PPy) has good charge transport properties and PPy composites with metallic oxides or sulfides have excellent electrochemical properties. The latest development in preparing different morphologies of PPy and its composites are reviewed in this paper, including hard template and soft template methods. PPy and single metallic/bimetallic oxides or sulfides can be built into different forms of composite materials such as fibrous, tubular, spherical structures. The chemical oxidative polymerization of different morphologies of PPy and its composites are emphasized in this paper. Recent developments on PPy-based composites for various electrochemical applications, including supercapacitors, lithium ion batteries and sensors, are also discussed.

Key words: Polypyrrole; Compound material; Chemical oxidative polymerization; Electrochemical properties