DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2019.08.013

进展评述

特殊微形貌聚吡咯的合成及吸附性能

赵旭阳 朱金薇 冯江涛* 延 卫
(西安交通大学能源与动力工程学院 西安 710049)

摘 要 本文综述了采用硬(软)模板法合成纤维状、管状、球状、多孔状和其他不同特殊微形貌的 PPy 及其复合材料的研究进展,并进一步分析了 PPy 及其复合材料不同形貌之间的差异,得出微形貌的差异可以影响材料性能的结论;简述了 PPy 复合材料在吸附领域的应用,介绍了不同微形貌 PPy 材料对于其吸附性能的影响,分析了特殊形貌 PPy 及其复合材料对染料、重金属等的优良吸附性能,指出 PPy 复合材料在吸附领域的巨大应用前景与商业价值。

关键词 聚吡咯 复合材料 特殊微形貌 合成 吸附

Synthesis and Adsorption Properties of Special Micro-Morphological Polypyrrole

Zhao Xuyang, Zhu Jinwei, Feng Jiangtao*, Yan Wei
(College of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract In this paper, the synthesis method of special micro-morphological PPy and its composites such as PPy/metal element, PPy/metal oxide, PPy/dyes and PPy/non-metal elements are summarized, and the differences in the morphology of PPy and its composites are analyzed. It was concluded that difference in micromorphology can affect the material properties. Current report on the application of PPy composites in the field of adsorption are briefly introduced, and the effects of different micro-morphologies on the adsorption properties are discussed. The excellent adsorption performance of PPy composites for dyes and heavy metals are also analyzed. The great application prospect and commercial value of PPy and its composites with special micromorphology in the field of adsorption is pointed out.

Keywords Polypyrrole, Composites, Micromorphology, Synthesis, Adsorption

近年来,有机聚合物及其二元或三元复合材料越来越受到人们的重视,由于这种材料展示出的优良性能,使其具有非常广阔的应用领域和巨大的商业价值[1]。其中,聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚乙炔和聚噻吩等有机聚合物已经成为导电高分子材料领域的研究热点[2,3]。具有碳碳单键和碳碳双键交错排列的杂环共轭型聚合物 PPy 具有成本低、易合成、导电性能好等优点[4,5]。但是,单纯的 PPy 不溶于水,密度较小,难以在水溶液中有效分散,导致其不能与反应物充分接触并反应,另外,机械延展性差、难以加工等不足都影响了 PPy 的实际应用[6]。

为了克服单一 PPy 的应用短板,使市场前景更为广阔,学者们将 PPy 与其他材料进行复合制备 PPy 复合材料,如 PPy/金属单质纳米复合材料[7]、PPy/无机化合物复合材料[8],目前常用的合成方法有电化学氧化法、化学氧化法等。关于 PPy 导电性能的研究已经很多,但是通过控制 PPy 的特殊微观形貌,并进而影响材料吸附性能的报道还比较少。本文以微观形貌为出发点,主要阐述了合成具有特殊微观形貌(如纤维状、管状、球状以及其他形貌) PPy 的不同方法;同时,介绍了形貌对 PPy 吸附性能的影响,并指出 PPy 及其复合材料在吸附领域的广阔应用前景。

* 联系人,冯江涛 男,副教授,主要从事新型吸附材料的设计合成与应用研究。E-mail: fjtes@xjtu.edu.cn
陕西省重点研发计划项目(2018SF-372)和中央高校基本科研业务费(1191329818)资助
2019-02-17 收稿,2019-06-03 接受

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1　特殊微形貌 PPy 的合成

1.1　纤维状 PPy 的合成

合成纤维状 PPy 材料常用的方法有硬模板和软模板法，采用的模板多为染料、有机物、金属氧化物等。Bober 等[9] 采用化学氧化法将吡咯与酸性蓝 25(AB25) 混合，以 AB25 为软模板、$FeCl_3$ 为氧化剂，得到了明显呈纤维状的 PPy，其电导率较传统菜花状 PPy 有了明显提升。Feng 等[10] 以酸性红 G(ARG) 作为软模版、$FeCl_3$ 作为氧化剂，采用化学氧化合成法合成了 PPy 纳米纤维，纤维直径在 100~910 nm 之间。

以有机物为模板合成 PPy/有机物复合材料的报道也很多，其中采用静电纺丝技术将有机物纺为纤维状模板而合成 PPy 复合材料的方法也经常被研究者采用。Zou 等[11] 将聚左旋乳酸(PLLA) 溶于二氯甲烷，采用静电纺丝技术纺出 PLLA 纤维，以纤维状 PLLA 为软模板、$FeCl_3$ 为氧化剂，加入吡咯和十二烷基苯磺酸钠(DBS)，合成了直径为 800nm 左右的纤维状 PLLA/PPy 复合材料。Ren 等[12] 首先将 $FeCl_3$ 溶解在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF) 和丙酮的混合物中，超声处理 30min，将聚偏氟乙烯(PVDF) 加入到上述溶液中，采用静电纺丝技术将混合溶液纺成 PVDF/$FeCl_3$ 纤维，以其为硬模板，通过气相聚合法在表面聚合一层直径为 409nm 左右的纤维状 PPy，最终制备出铁碳球掺杂的纤维状 PPy 复合材料(合成过程如图 1)。该种简单有效的方法合成的 PPy 复合材料拥有较好的催化性能。

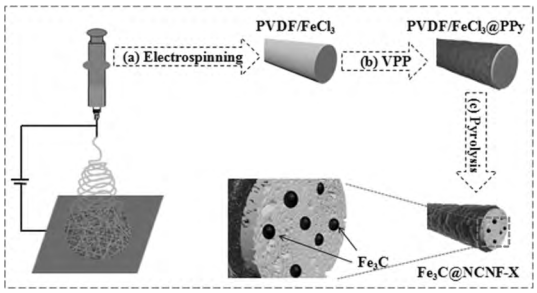

图 1　纤维状 PVDF/$FeCl_3$/PPy 的制备过程

Fig.1　Preparation procedure of fibrous PVDF/$FeCl_3$/PPy

另外，以有机物为软模版，采用原位化学氧化法也可以合成具有特殊微观形貌的纤维状 PPy 材料。Zhang 等[13] 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 作为胶束软模板，以 $FeCl_3$ 为氧化剂制备了 PPy 纳米线。结果表明，聚合温度、掺杂剂以及吡咯的浓度均会对产物的纳米结构产生明显影响。Zhan 等[14] 采用原位化学氧化法合成了含氰基磺化聚芳醚/PPy 核壳结构纳米纤维材料，直径在 500~600 nm 之间，对重金属 Cr(VI) 的吸附容量可达 165.3mg/g。Liu 等[15] 将 Py 在聚乙烯醇-乙烯共聚物纳米纤维织物上原位聚合，形成三维互连的 PPy 纳米纤维状复合电极材料。PPy 可以为纳米纤维骨架提供良好的导电作用，该复合材料可作为较理想的高性能柔性电极使用。He 等[16] 通过快速合成法分两步合成了 PPy/PANI 共聚物纳米纤维，第一步先将苯胺溶解于 HCl 和去离子水中，混匀搅拌得到 100~200 nm 左右的 PANI 纳米纤维，第二步加入 Py 单体和过硫酸铵(APS) 氧化剂，原位聚合氧化形成表面粗糙的 PPy/PANI 纳米纤维。

除了染料、有机物之外，也有以氧化物为模板合成纤维状 PPy/金属氧化物或 PPy/非金属氧化物复合材料的报道。Li 等[17] 将 $FeCl_3$ 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 溶解在乙醇和 DMF 混合液中，静电纺丝得到中空 Fe_2O_3 纳米纤维，以此作为硬模板，在模板内聚合成 PPy 纳米纤维，之后再用 HCl 将 Fe_2O_3 模板洗掉，得到单纯的纤维状 PPy(如图 2 所示)。将得到的纤维状 PPy 作为锂离子电池正极材料，具有较高的比容量。

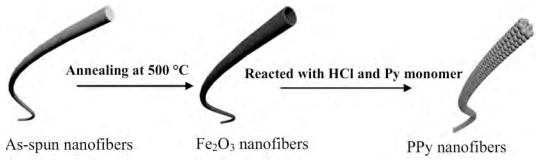

图 2　PPy 纳米纤维制备过程

Fig.2　Preparation procedure of PPy nanofibers

Ikegame 等[18] 将 PPy 紧密填充在硅酸盐纳米孔道中，再用包含 Py 的表面活性剂作为结构导向剂制备介孔 SiO_2，然后用这种介孔材料作模板制备出 PPy/SiO_2 纳米线。Liu 等[19] 在搅拌的条件下合成纤维状 PPy，之后将其与乙酸钴和乙醇混合，在剧烈搅拌条件下加入 APS，最终得到了纤维状 Co_3O_4/PPy，其直径为 60~80 nm。Zhan 等[20] 首先通过水热法在钛箔表面上生长出水草状的 Co_3O_4 纳米纤维阵列，然后以其为硬模板，以 APS 为氧化剂自组装合成了直径在 100~150 nm 的 Co_3O_4@PPy 纳米纤维阵列(合成过程如图 3 所示)。Jiang 等[21] 通过静电纺丝技术加上煅烧工艺制备出直径在 40~150nm 的 TiO_2/Fe_2O_3 纳米

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

纤维，以此纳米纤维为硬模板，用化学氧化法在其表面上包覆一层 PPy，制备了 $TiO_2/Fe_2O_3/PPy$ 纳米纤维状复合材料。

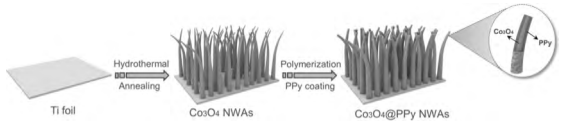

图 3 PPy/Co_3O_4 纳米纤维的制备过程

Fig.3 Preparation procedure of PPy/Co_3O_4 nanofibers

Yuan 等[22]以细菌纤维素(BC)为硬模板，首先在 BC 表面以 $FeCl_3$ 氧化聚合 Py，形成 PPy 包覆的包芯 BC 纳米纤维，第二步在 PPy/BC 纳米纤维表面沉积一层双金属氢氧化物 NiMn-LDH，以 NiMn-LDH/PPy/BC 作为阴极材料组装的超级电容器具有良好的稳定性和高能量密度。

综上所述，PPy 所展示出来的优势有合成简单、成本较低、导电性能好等。但是，在实际应用过程中，单纯的 PPy 还是有很多缺陷，比如常见的 PPy 都为粉末状，难以加工，所以 PPy 的二元或者三元复合材料的合成就成为学者们研究的热点。其中，纤维状形貌的 PPy 多采用硬模板法合成，形成核壳结构的复合材料，或者在中空模板内聚合填充再将模板洗掉。由于纤维可以提供阻力很小的纳米电子通道，形成一个连续的导电网络，并且展示出良好的循环稳定性，所以纤维状 PPy 大部分被应用于电化学领域。

1.2 管状 PPy 的合成

与纤维状微观形貌合成有所不同，管状 PPy 复合材料一般采用软模板法合成，之后将模板洗掉，最终得到中空管状微观形貌，或者在管状式的硬模板上合成 PPy，这样可以控制 PPy 的形貌。Kopecka 等[23]在甲基橙(MO)存在下将氧化剂 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 Py 混合，搅拌得产物，之后用丙酮进行索氏提取将 MO 洗掉得到中空管状 PPy。Hazarika 等[24]以樟脑磺酸(CSA)为掺杂剂和活性剂、APS 为氧化剂，在 0~5℃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 掺杂的管状 PPy，并且探究了 CSA/Py 比例与 PPy 管径的关系(如图 4 所示)。

Bagheri 等[25]将聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)溶解在三氟乙酸(TFA)中，将 0.05g $FeCl_3$ 和 Py 单体加入至混合液中搅拌 10h 左右，然后将 PVP 加入上述混合液中搅拌 0.5h，采用静电纺丝技术得到核壳结构的 PBT/PPy/PVP 复合材料，

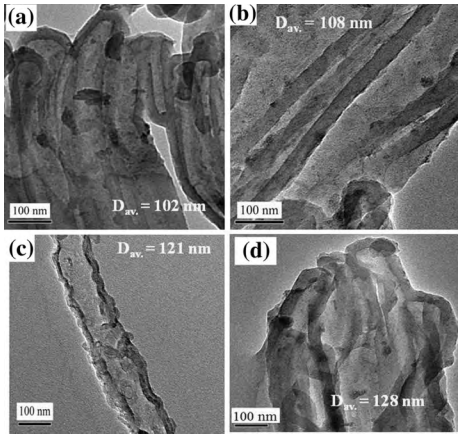

图 4 不同 CSA/Py 比例样品的 TEM 图

Fig.4 TEM image of different CSA/Py ratio samples

(a) 0.1:1; (b) 0.5:1; (c) 1:1; (d) 2:1

之后用双蒸馏水将 PVP 洗掉，得到了中空管状式的 PBT/PPy 纳米纤维。

采用金属氧化物为模板的合成方法较多。Cao 等[26]通过两步合成法首先在 ZnO 纳米阵列表面包覆一层 SnO_2，之后用 HCl 洗掉 ZnO，以得到的管状 SnO_2 为硬模板、APS 为氧化剂，用气相聚合法合成了直径 150nm 的核壳结构 PPy/SnO_2 纳米管，合成过程如图 5 所示。Zhang 等[27]以 MnO_2 纳米线为模板和氧化剂，引发 Py 原位聚合成 PPy/MnO_2 纳米管，得到了管状 PPy 复合材料。Jin 等[28]通过三步合成 $MnO_x/Fe_2O_3/PPy$ 三元复合材料，首先在高温高压下合成 MnO_2 纳米管，之后与蒸馏水和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 混合搅拌，制备了纳米管状 MnO_x/Fe_2O_3 二元复合材料，以其为硬模板、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为氧化剂，原位聚合制备了 $MnO_x/Fe_2O_3/PPy$ 三元复合材料。由于不同组分和导电 PPy 层的协同作用，该材料拥有优良的电化学性能。

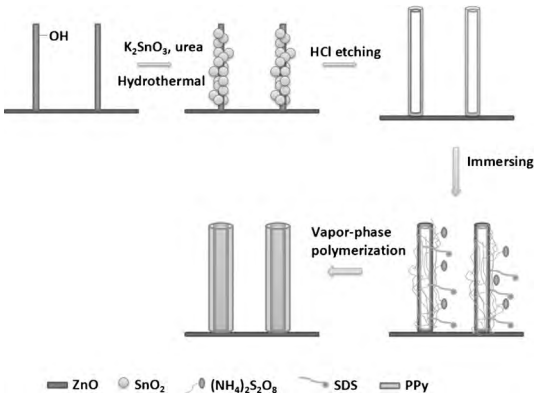

图 5 PPy/SnO_2 纳米管的制备过程

Fig.5 Preparation procedure of PPy/SnO_2 nanotubes

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Chen 等[29]采用原位氧化聚合法将 MoS_2 加入到含有 HCl 和乙醇的混合溶液中，超声后形成均匀悬浮液，在室温下搅拌并在悬浮液中加入对甲苯磺酸，随后，将 Py 单体加入到上述悬浮液中，在 0~5℃下搅拌，逐滴加入 APS 氧化剂，引发聚合反应，制备了三维管式 MoS_2/PPy 复合材料和颗粒状 MoS_2/PPy 复合材料。Pineda 等[30]使用电化学法，以 $HAuCl_4$ 和 H_2SO_4 为电解液，在 PPy 电极表面进行 Au 电沉积，合成了表面镶嵌 Au 纳米粒子的管径不均一的中空管式 PPy，并得出了聚合时间与形貌的关系。

Du 等[31]采用电化学氧化法合成了 PPy/TiO_2 和 PPy/TiN 复合材料，这两种复合材料都是以纳米管状的 TiO_2 或 TiN 为模板，采用伏安沉积法在工作电极 TiO_2 或 TiN 表面沉积管状 PPy，最终得到 PPy/金属氧化物复合材料。Zhang 等[32]采用原位氧化聚合法合成纳米管状 PPy/Au 和 PPy/Pt 复合材料。首先以 APS 为氧化剂，在纳米线状 MnO_2 模板表面包覆一层 PPy，MnO_2 也会发挥一定的氧化作用，最终溶解形成单独的纳米管状 PPy，之后在 PPy 表面进行改性形成 PPy/金属纳米粒子复合材料。

除了 PPy/金属化合物、PPy/金属纳米粒子复合材料之外，PPy/非金属复合材料也展示出良好的应用前景。Wei 等[33]在合成 PPy/S 复合材料时采用了两步合成法，首先以 MO 为软模版、$FeCl_3$ 为氧化剂合成管状 PPy，之后将样品超声溶解，在悬浮液中加入 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 和 HCl 进行搅拌，在 PPy 表面包覆硫层，形成 PPy/S 复合材料。他们认为，合成 PPy 过程中过剩的 Fe^{3+} 可以促进 PPy 表面硫层的形成。Qi 等[34]采用一种简单的方法合成石墨烯/PPy 纳米管，首先以 MO 为模板合成管状 PPy，之后在其表面包覆一层石墨烯，最终得到了拥有较强电容性能和良好循环稳定性的超级电容器，并且分析出石墨烯的作用不仅可以保护导电聚合物纳米结构而且还可以提供电子传输通道。Li 等[35]通过原位化学沉淀和化学氧化聚合法合成了 TAC/S/PPy 双导电层三元复合材料，首先以 MO 为模板化学氧化形成管状 PPy，之后在 900℃下热处理形成非晶形碳(TAC)，将 TAC 溶于水中超声形成悬浮液，加入 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 和 HCl 反应，最终以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为氧化剂，加入 Py 合成 TAC/S/PPy 三元复合材料。有 PPy 涂层保护的 TAC/S 电极材料不论是放电量还是循环稳定性都优于无 PPy 涂层的 TAC/S 电极材料，因为 PPy 可以抑制中间硫层的溶解并起到导电作用，所以该三元复合材料展示出广阔的应用前景。

综上所述，管状 PPy 的合成主要有两种模板法：一种是在纤维状载体上包覆一层 PPy，之后将模板洗掉，得到中空管状 PPy；另外一种是模板即为管状，之后在模板表面合成 PPy，形成二元或者三元复合材料。由于 PPy 拥有良好的导电性，所以在复合材料中不仅可以起到保护内层结构的作用，而且也可以增强材料电化学性能并提高稳定性。

1.3 球状 PPy 的合成

即使纤维状、管状 PPy 的导电率比较高，但是在实际应用时管状和纤维状也有不足之处：管状、纤维状的 PPy 复合材料对于某些模板的覆盖率不高，难以在其表面聚合从而影响材料性能。由于纳米球状 PPy 易于覆盖在模板表面的特殊性，该形貌也展示出良好的应用前景。Bober 等[36]用棉织品作为硬模板，将 Py 与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 混合搅拌之后，得到生长在棉织品表面的球状 PPy，其对棉织品表面的覆盖率比管状形貌高，因而极大地降低了棉织品的电阻，使球状与管状相比具有更高的导电性。Mosivand 等[37]采用超声电结晶的方法将两块铁电极放置在含有 Na_2SO_4 和 Py 的电解质中，聚合得到了平均粒径在 55nm 左右的球状 PPy。Shrestha 等[38]采用电化学聚合法，以 H_2SO_4 为电解液，使 Py-葡萄糖氧化酶(GOX)在铂(Pt)电极上聚合，制备了球状 PPy/GOX 复合材料。

除了用电化学法，还可采用传统的化学氧化法合成球状 PPy。Babayan 等[39]使用木屑为硬模板、$FeCl_3$ 为氧化剂，室温下聚合生成球状和纳米管状 PPy。结果表明，球状 PPy 的电导率比纳米管状的还要高。Lee 等[40]以 $FeCl_3$ 为氧化剂、PVP 为软模板，采用化学氧化法合成了不同直径的 PPy 纳米球。其不同直径是由于 PVP 和水的质量比不同所导致，PVP 与水的质量比为 3 和 1.5 所形成的纳米球直径分别为 60 和 100 nm。Sasso 等[41]研究了纤维素(NFS)与 PPy 复合材料的合成方法，将木聚糖微乳液与 Py 混合均匀，采用化学氧化法合成了球状形貌 PPy/NFS 复合材料，其拥有良好的导电性。Du 等[42]采用原位聚合法，以多孔硅空心球(PHSi)为硬模板，在模板

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表面包覆一层十二烷基硫酸钠(SDS),以 APS 为氧化剂在其表面氧化聚合一层 PPy,最终合成了 PPy@PHSi 复合材料(合成过程如图 6 所示)。

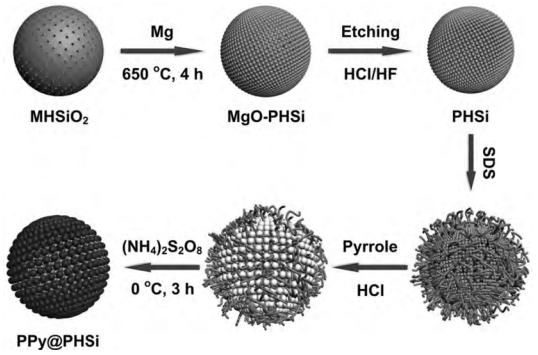

图 6 PHSi 与 PPy@PHSi 的制备过程

Fig.6 Preparation Procedure of PHSi and PPy@PHSi

以金属氧化物为模板合成球状 PPy 的报道也很多。如 Bai 等[43] 以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为前驱体溶液合成了直径 210nm 的球状 Fe_3O_4,然后以此为硬模板、APS 为氧化剂,采用超声辅助聚合法制备了核壳结构 Fe_3O_4@PPy 微球,再将 Fe_3O_4@PPy 微球与氧化石墨烯(GO)分散液混合后用水合肼还原得到 Fe_3O_4/PPy/rGO 球状复合材料(合成过程如图 7 所示)。该材料具有良好的亚甲基蓝(MB)吸附性能,并可通过外部磁场容易地与水分离。Kim 等[44] 首先合成中空球状的 SiO_2/TiO_2 模板,然后采用硬模板法和连续气相沉积法(VDP)制备了具有单一结构且形貌分布均匀的空心球状 SiO_2/TiO_2/PPy 三元纳米复合材料,该复合材料的电容量是单纯 TiO_2 电容量的 3 倍多。

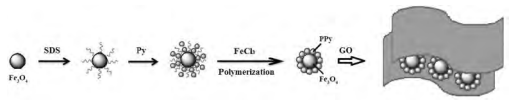

图 7 Fe_3O_4/PPy/rGO 的合成过程

Fig.7 Schematic diagram of synthesis procedure of Fe_3O_4/PPy/rGO

同样也有以无机复合物为模板合成球状 PPy 复合材料的报道。Li 等[45] 将 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 与 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液混合,用热溶剂法合成表面光滑的 Mn 掺杂 Fe_2O_3 纳米球,直径在 300~600 nm 之间。以此纳米球为硬模板、APS 为氧化剂,将 Py 聚合在模板表面,制备了 PPy 层厚度约为 50nm 的 Mn/Fe_2O_3/PPy 球状复合材料。

Ning 等[46] 报道了一种制备单分散 PPy 纳米球的方法。以甲酸钠和甲酸为前驱体溶液、APS 为氧化剂,加入 Py 单体冰浴反应 24h,之后干燥清洗得到直径在 110nm 左右的 PPy 纳米球(如图 8 所示)。Su 等[47] 以直径约为 130nm 的甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为软模版,分散于蒸馏水中,加入 Py 单体,以 $FeCl_3$ 为氧化剂,合成 PMMA/PPy 复合材料,之后将 PMMA 用丙酮洗掉,得到中空的 PPy 纳米球。

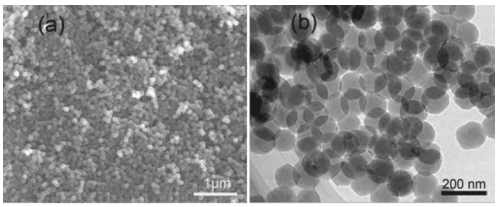

图 8 单分散 PPy 纳米球的 SEM(a)和 TEM(b)照片

Fig.8 SEM(a) and TEM(b) of monodisperse PPy nanospheres

综上所述,球形结构的 PPy 一般都是采用模板法原位聚合氧化在模板表面聚合一层 PPy,这样会形成颗粒状或者纳米球状形貌的 PPy 复合材料,而且在一些特定条件下,球形结构要比纤维或者管状形貌的应用效果更好。

1.4 多孔状 PPy 的合成

Abelow 等[48] 采用对甲苯磺酸铁溶液对阳极 Al_2O_3 表面进行处理,浸泡烘干之后将 Py 聚合在氧化剂涂层上,用丁醇和水清洗之后得到了纳米多孔膜。Aygun 等[49] 以聚苯乙烯(PS)球为软模板,采用电化学氧化法组装合成了多层、孔状的 PPy 材料。首先在 Au 电极表面生长一层薄膜 PPy,然后将 PS 球沉积在 PPy 薄膜上,在 PS 纳米球上再生长一层 PPy 薄膜,最后将 PS 溶解于甲苯中以形成多孔结构,合成过程如图 9 所示。

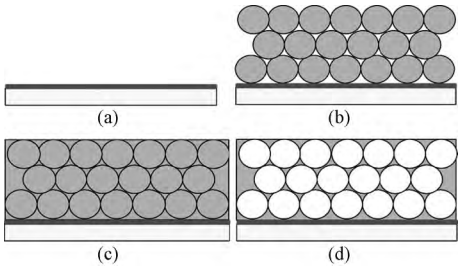

图 9 以 PS 球为软模板制备多孔 PPy

Fig.9 Preparation of porous PPy using PS sphere as soft template

Pirsa 等[50] 采用气相聚合法合成了 PPy-DS 多孔形貌的导电聚合物。首先将 SDS 和 $FeCl_3$ 混合摇晃之后两相分离制备 Fe-DS 氧化剂/掺杂剂,将该氧化剂/掺杂剂暴露在 Py 单体蒸气中进行化

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学氧化聚合，之后去离子水清洗，烘干得到表面多孔的 PPy-DS 材料。Hui 等[51] 采用原位电化学法，以热解石墨(HOPG)为模板，利用电解生成纳米气泡制备纳米多孔 PPy 薄膜。如图 10 所示，首先通过纳米银环氧树脂安装在匹配的钢垫片上形成 HOPG 电极，在 HOPG 基片周围电解稀 H_2SO_4 生成 H_2 纳米气泡，然后在纳米气泡周围聚合 Py，去除 H_2 纳米气泡后获得纳米多孔 PPy 薄膜。

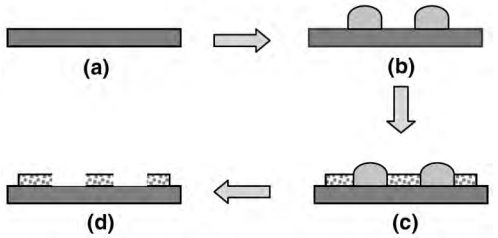

图 10 以 H_2 气泡为软模板合成 PPy 薄膜的示意图

Fig.10 Diagram of PPy thin films synthesized with H_2 bubbles as soft templates

Asghari 等[52] 在 Cu 板上用电沉积的方法沉积一层 Zn，合成 Cu-Zn 合金，将 Cu-Zn 涂层浸入 HCl 溶液中，由于 Zn 的浸出，形成了多孔 Cu 纳米涂层，用光滑多孔的 Cu 电极作为工作电极，Py、草酸、十二烷基苯磺酸(DBSA)作为电解质，采用电沉积的方法在电极表面聚合一层 PPy，制备了以 Cu 为基体的多孔 PPy 形貌复合材料。Purkait 等[53] 采用硬模板法在多孔金属 Au 的表面沉积 PPy 制备了一种 rGO/PPy/Au 的三元复合材料，可用于全固态柔性超级电容器。首先，由 Au-Ag 合金在浓 HNO_3 中溶解 Ag 生成多纳米孔径 Au 基体，在 Au/PET 模板上电解 GO 生长一层 3D rGO，之后在 3D rGO/Au 表面电沉积 PPy 层，制备出 PPy-3D rGO/Au 全固态复合电极材料，合成过程如图 11 所示。

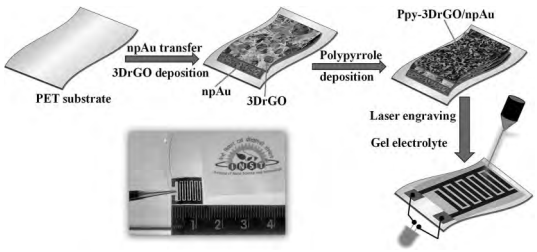

图 11 PPy-3DrGO/Au 全固态柔性超级电容器的制备过程

Fig.11 Fabrication procedure of PPy-3D rGO/Au all-solid-state flexible supercapacitors

综上所述，纳米多孔形貌 PPy 的合成多采用软模板法，即首先在模板表面以溶解或者掺杂的方式制成拥有多孔形貌的基体，之后在基体表面进行聚合反应，这样就形成了多孔形貌的 PPy 材料。

1.5 其他微观形貌的合成

除了以上常见的几种拥有特殊微形貌 PPy 外，学者们还研究了其他特殊微观形貌 PPy 的合成。冯江涛等[54] 将 α-环糊精(α-CD)和 ARG 混合搅拌均匀，以这种混合物为软模板、$FeCl_3$ 为氧化剂，合成了片状微纳米结构 PPy，其边长约 20μm。Wang 等[55] 通过原位聚合的方法，以纺织物为硬模板、NaCl 为电解液，以 GO 为掺杂剂通过电化学聚合法合成珊瑚状纳米 PPy。Khan 等[56] 将 MnO_2 与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 的混合溶液在 25℃下超声，之后将 Py 加入混合液氧化聚合，得到晶体状 PPy 材料。Shao 等[57] 首先在碳纳米管模板上沉淀一层 SnO_2，之后在这种双层棒状结构表面上包覆一层 PPy，形成三层棒状结构材料。该材料即使经过 30 次循环后，电容量仍保持在 400mA·h/g。

2 特殊微形貌 PPy 及其复合材料在吸附领域的应用

通过不同方法合成的具有特殊微观形貌 PPy，可以拥有较大的比表面积或较强的静电作用，这样对于特定的目标物会展示出良好的吸附性能。对于 PPy 及其复合材料在吸附领域的应用，学者们也进行了一些研究。

2.1 纤维状 PPy 的吸附应用

为了研究 PPy 复合材料对重金属阴离子的吸附效果，Wang 等[58] 采用静电纺丝技术和化学氧化法制备了聚丙烯腈/聚吡咯(PAN/PPy)核壳纳米纤维毡，最终证明该纳米材料对 $Cr_2O_7^{2-}$、MnO_4^- 等阴离子具有优异的吸附性能，对 Cr(VI)的最大吸附量可以达到 64.5mg/g，Mn(Ⅶ)的浓度可以从 227.8mg/L 降至 4.7mg/L。吸附作用主要为离子交换作用和氧化还原作用。

赵春霞等[59] 研究了由 PPy 和壳聚糖(CS)制备的复合纳米纤维电极对金属离子的吸附性能。结果表明，PPy/CS 复合材料的吸附量与电压和溶液初始浓度成正比，其对 Cu^{2+} 的饱和吸附量可达到 30.67mg/g，并且复合电极具有良好的再生性和稳定性，再生率可达 92%。

Wu 等[60] 以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂，采用电纺丝方法将 PPy 和聚醚砜(PES)电纺成平均直径为 410~540 nm 纳米纤维复合材料，将该材料用于吸附 Ag^+。由于纳米纤维膜具有较大的比表面积，Ag^+在 PES/PPy 纳米纤维膜上的最大吸附量为 35.7mg/g，静电纺丝膜可以多次再生和重复使用。

形貌的改变可以影响 PPy 对于染料的最大吸附量，Feng 等[61]用 α-CD/I_2 为软模板合成了直径 100~200 nm 的纤维状 PPy，通过与常规菜花状 PPy 吸附 ARG 比较发现，纤维状 PPy 对 ARG 的最大吸附量为 121.95mg/g，远大于菜花状 PPy 对 ARG 的最大吸附量 53.76mg/g。

2.2 管状 PPy 的吸附应用

Li 等[62]将管径 60~280 nm 的 PPy/V_2O_5 复合材料用于对 Cr(VI)离子的吸附，将粉末状的复合材料分散于 Cr(VI)溶液中，最终 PPy/V_2O_5 纳米管对 Cr(VI)的吸附容量达到 8.324mmol/g，与传统菜花状 PPy 对 Cr(VI)的吸附容量 3.763mmol/g 相比，该管状 PPy/V_2O_5 复合材料表现出更好的吸附性能。

姚荣胜等[63]以纳米凹凸棒为硬模板，在其表面原位聚合包覆一层 PPy，制备出 PPy/凹凸棒石纳米复合材料，并将其用于对阳离子红(X-GRL)的吸附。结果表明，PPy/凹凸棒石复合材料对 X-GRL 的最大吸附量为 113.63mg/g。

Wang 等[64]采用溶胶-凝胶法制备了 PPy/TiO_2 复合材料，SEM 表征显示该复合材料呈内径为 0.5~1μm 的空心管状结构，其对水杨酸的最大吸附容量可达 32.4mg/g。Xin 等[65]通过对 PPy 纳米管气凝胶的热解制备了以碳纳米管为骨架的三维结构 PPy，其对 MB、若丹明 B、刚果红和橙色 G 等染料的最大吸附量分别为 609、572、151、122 mg/g，比传统菜花状 PPy 的吸附量有较大的提升。这主要是由于三维结构的 PPy 以碳纳米框架为骨架，比表面积较大，增大了与染料的接触面积，所以吸附效果有明显提升。

2.3 球状 PPy 的吸附应用

罗佳佳等[66]以木质素为硬模板，通过原位聚合法合成了平均直径在 200nm 左右的木质素/聚吡咯(EHL/PPy)复合纳米粒子，该复合纳米粒子对 Ag^+的饱和吸附容量为 882mg/g。Maruthapandi 等[67]通过简单的化学氧化聚合法合成了典型球状形貌的 PANI 和直径在 20~60 nm 左右的球状 PPy，并且研究材料对 MB 的吸附性能，动力学和热力学研究表明，MB 在 PANI 和 PPy 上的吸附是自发和吸热的，其中 PPy 对于 MB 的最大吸附量为 19.31mg/g。

Mahlangu 等[68]将 Fe_3O_4 超声分散在去离子水中，然后将巯基乙酸(MAA)添加到分散液中，在 25℃下加入 Py，之后将氧化剂 APS 溶解于溶液中聚合 6h，得到 Fe_3O_4@PPy-MMA 复合材料，该磁性纳米复合材料对 Ag^+展现出良好的吸附性能。吸附等温线研究证实吸附过程是吸热的，最大吸附量为 806.45mg/g。

Thao 等[69]提出了特有的无支撑气/液界面聚合法，以 $FeCl_3$ 为氧化剂聚合 PPy/PANI 复合膜，并探究该材料对 Cr(VI)的吸附性能。首先将 $FeCl_3$ 溶液加入培养皿，并置于真空干燥箱中，Py 和苯胺置于附近，用泵将内部气体抽出以加速单体蒸发，2h 后在 $FeCl_3$ 表面会生成一层 PPy/PANI 复合膜，将其过滤、洗涤、干燥得到由球状 PANI 和 PPy 复合而成的 PPy/PANI 复合膜，其对 Cr(VI)的最大吸附量达到了 256.41mg/g。

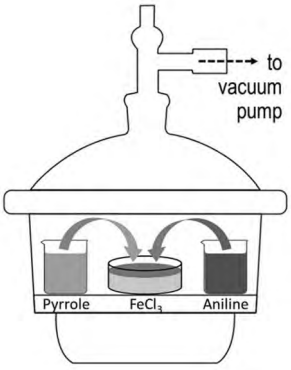

图 12 PPy/PANI 复合膜制备示意图

Fig.12 Schematic preparation of PPy/PANI composite films

2.4 多孔状 PPy 的吸附应用

Attia 等[70]使用固态气相聚合法(SVP)制备了纳米多孔 PPy。将 $FeCl_3$ 作为固体涂在玻璃基板上，然后将基质直接暴露于密闭的含有 Py 蒸气的环境中，氧化聚合之后清洗干燥，得到了 1.75~9.5 nm 级别的具有凹槽和毛孔 PPy 材料。该材料对 H_2 展示出良好的吸附性能，在 77K、9MPa 下，该材料展示出最大吸附性能，吸附量为2.2(wt)%。

Sun 等[71]采用自组装聚合法成功地制备了一种由金属有机骨架(MOF)材料衍生的纳米孔修饰的链状 Co/C/PPy 复合材料。将 ZIF-67 多面前驱体煅烧制备了多孔 Co/C 纳米粒子，ZIF-67

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

前驱体由沉淀法制备：$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 2-甲基咪唑溶解在甲醇中，之后搅拌、离心、清洗干燥得前驱体，最终以多孔 Co/C 纳米粒子为模板加入 Py、去离子水、乙醇的混合液中，加入氧化剂 $FeCl_3$ 氧化聚合得到多孔 PPy 复合材料。由于材料具有适当的阻抗匹配和高介电损耗，以及其独特的形貌可以对电磁波引起更多的反射和散射，它具有优异的电磁波吸附性能。结果显示，当 PPy 填料负载率为 10(wt)%时，在强度和带宽方面都能达到很好的电磁吸收性能，实现了-44.76dB 的最佳反射损耗值，并且有效带宽高达 6.56GHz。

Yuan 等[72] 以 SBA-15 为模板，PPy 为碳氮前驱体，KOH 为活化剂合成了氮掺杂多孔碳。将 SBA-15 和 $FeCl_3$ 溶解在 1mol/L HCl 溶液中，在 90℃下将 Py 蒸气添加到混合物中混合反应 2h，之后将获得的样品放入管式炉中，并在 Ar 下加热，以 5℃/min 的速率升高温度至 600~850 ℃范围内达到所需温度，所得样品用 HCl 和 HF 洗涤以去除 $FeCl_3$，用 KOH 进行活化得微/中孔多孔碳材料(过程示意如图 13 所示)。活化温度(600~850℃)和孔容量对 CO_2 的吸附有着较大影响，CO_2 吸附等温线表明在 298K 和 1bar 条件下，AC-800 样品的 CO_2 吸附量最佳，达到 110mg/g。

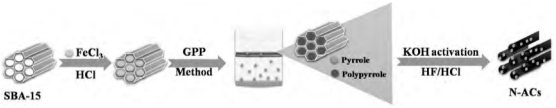

图 13 以 SBA-15 为模板合成的多孔 PPy 薄膜材料

Fig.13 Porous PPy film materials synthesized using SBA-15 as template

3 结语

PPy 与金属氧化物、染料、有机材料复合制备 PPy 复合改性材料是这几年的研究热点。改性之后的 PPy 拥有特殊的微观形貌、良好的导电性、较高的比表面积。PPy 及其复合材料已经在传感器、金属防腐、燃料电池、超级电容器和催化等领域有了广泛的研究和应用。但是不同结构、不同形貌与性能之间的联系还有待考究。鉴于 PPy 拥有良好的比表面积和经济性，以及展示出来的对于染料、重金属离子的良好吸附能力，它在吸附领域的应用有着十分广阔的拓展前景。尤其是将 PPy 与高比表面积的金属氧化物和碳材料复合的三元复合材料将成为今后的研究重点。

参 考 文 献

[1] M M Hasani-Sadrabadi, N Mokarram, M Azami et al. Polymer, 2011, 52(1): 1286~1296.

[2] T Hery, V B Sundaresan. Energy Environ. Sci., 2016, 9(8): 2555~2562.

[3] J Sun, Y Huang, C Fu et al. Nano Energy, 2016, 27: 230~237.

[4] E Stochmal, M Hasik, W Turek et al. Polym. Adv. Technol., 2011, 22(6): 1067~1077.

[5] D Luo, F Lin, W Xiao et al. J. Chin. Chem. Soc.-TAIP, 2016, 63(11): 902~908.

[6] J Ma, Q Xu, J Zhou et al. Colloid. Surf. B, 2013, 111: 257~263.

[7] S K Srivastava, S Senapati, S B Singh et al. RSC Adv., 2016, 6(114): 113424~113431.

[8] T Prasankumar, S Karazhanov, S P Jose. Mater. Lett., 2018, 221: 179~182.

[9] P Bober, Y Li, U Acharya et al. Synth. Met., 2018, 237: 40~49.

[10] J Feng, W Yan, L Zhang. Microchim. Acta, 2009, 166(3): 261~267.

[11] Y Zou, J Qin, Z Huang et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2016, 8(20): 12576~12582.

[12] G Ren, X Lu, Y Li et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2016, 8(6): 4118~4125.

[13] X Zhang, R Bai, Y W Tong. Sep. Purif. Technol., 2006, 52(1): 161~169.

[14] Y Zhan, X Wan, S He et al. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2018, 93(5): 1432~1442.

[15] Q Liu, B Wang, J Chen et al. Composites A: Appl. Sci. Manufact., 2017, 101: 30~40.

[16] K He, C Qin, Q Wen et al. J. Appl. Polym. Sci., 2018, 135(21): 6289.

[17] X Li, D Fang, Y Cao et al. J. Mater. Sci., 2016, 51(20): 9526~9533.

[18] M Ikegame, K Tajima, T Aida. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42(19): 2154~2157.

[19] L Liu, Y Hou, J Wang et al. Adv. Mater. Interf., 2016, 3(13): 1600030.

[20] L Zhan, H Chen, J Fang et al. Electrochim. Acta, 2016, 209: 192~200.

[21] Y Jiang, G Nie, M Chi et al. RSC Adv., 2016, 6(37): 31107~31113.

[22] Y Yuan, J Zhou, M I Rafiq et al. Electrochim. Acta, 2019, 295: 82~91.

[23] J Kopecká, D Kopecký, M Vrňata et al. RSC Adv., 2014, 4(4): 1551~1558.

[24] J Hazarika, A Kumar. J. Polym. Res., 2016, 23(5): 95.

[25] H Bagheri, O Rezvani, S Banihashemi. J. Chromatogr. A, 2016, 1434: 19~28.

[26] Z Cao, H Yang, P Dou et al. Electrochim. Acta, 2016, 209: 700~708.

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[27] J Zhang, Y Shi, Y Ding et al. Nano Lett., 2016, 16(11): 7276~7281.
[28] R Jin, Q Wang, H Li et al. Appl. Surf. Sci., 2017, 403: 62~70.
[29] Y Chen, W Ma, K Cai et al. Electrochim. Acta, 2017, 246: 615~624.
[30] E G Pineda, M J R Presa, C A Gervasi et al. J. Electroanal. Chem., 2018, 812: 28~36.
[31] H Du, Y Xie, C Xia et al. New J. Chem., 2014, 38(3): 1284~1293.
[32] J Zhang, X Liu, L Zhang et al. Macromol. Rapid Commun., 2013, 34(6): 528~532.
[33] W Wei, P Du, D Liu et al. Nanoscale, 2018, 10(27): 13037~13044.
[34] K Qi, R Hou, S Zaman et al. J. Mater. Chem. A, 2018, 6(9): 3913~3918.
[35] S Li, B Jin, H Li et al. J. Electroanal. Chem., 2017, 806: 41~49.
[36] P Bober, J Stejskal, I Šeděnková et al. Appl. Surf. Sci., 2015, 356: 737~741.
[37] S Mosivand, I Kazeminezhad. J. Mater. Sci: Mater. Electron., 2018, 29(14): 12466~12476.
[38] B K Shrestha, R Ahmad, S Shrestha et al. Sci. Rep., 2017, 7(1): 16191.
[39] V Babayan, N E Kazantseva, R Moučka et al. Cellulose, 2017, 24(8): 3445~3451.
[40] Y Lee, H Choi, M S Kim et al. Sci. Rep., 2016, 6: 19761.
[41] C Sasso, N Bruyant, D Beneventi et al. Cellulose, 2011, 18(6): 1455~1467.
[42] F H Du, B Li, W Fu et al. Adv. Mater., 2014, 26(35): 6145~6150.
[43] L Bai, Z Li, Y Zhang et al. Chem. Eng. J., 2015, 279: 757~766.
[44] J M Kim, Y S Huh, H J Kim et al. Chem. Eng. J., 2014, 237: 380~386.
[45] G Li, R Han, X Xu et al. RSC Adv., 2016, 6(53): 48199~48204.
[46] X Ning, W Zhong, S Li et al. Mater. Lett., 2014, 117: 294~297.
[47] D Su, J Zhang, S Dou et al. Chem. Commun., 2015, 51(89): 16092~16095.
[48] A E Abelow, K M Persson, E W H Jager et al. Macromol. Mater. Eng., 2014, 299(2): 190~197.
[49] A Aygun, J W Buthker, L D Stephenson et al. J. Electroanal. Chem., 2012, 684: 47~52.
[50] S Pirsa, N Alizadeh. IEEE Sens. J., 2011, 11(12): 3400~3405.
[51] F Hui, B Li, P He et al. Electrochem. Commun., 2009, 11(3): 639~642.
[52] E Asghari, H Ashassi-Sorkhabi, A Vahed et al. Thin Solid Films, 2016, 598: 6~15.
[53] T Purkait, G Singh, N Kamboj et al. J. Mater. Chem. A, 2018, 6(45): 22858~22869.
[54] 冯江涛，延卫. 高分子通报，2009，(10): 43~47.
[55] Y Wang, Y Zhang, W Zhong et al. J. Mater. Sci., 2018, 53: 8409~8419.
[56] H Khan, K Malook, M Shah. J. Mater. Sci-Mater. El., 2018, 29(11): 9090~9098.
[57] Q G Shao, W M Chen, Z H Wang et al. Electrochem. Commun., 2011, 13(12): 1431~1434.
[58] J Wang, C Luo, G Qi et al. Appl. Surf. Sci., 2014, 316: 245~250.
[59] 赵春霞，薛娟琴，张玉洁 等. 环境工程学报，2016，11: 6392~6396.
[60] J J Wu, H W Lee, J H You et al. J. Colloid. Interf. Sci., 2014, 420: 145~151.
[61] J Feng, J Li, W Lv et al. Synth. Met., 2014, 191: 66~73.
[62] S Li, X Lu, X Li et al. J. Colloid Interf. Sci., 2012, 378(1): 30~35.
[63] 姚荣胜，左士祥，王文娟 等. 化工新型材料，2012，40(5): 125~128.
[64] H Wang, X Liu, X Liu et al. Desalin. Water Treat., 2015, 54(12): 3291~3299.
[65] S Xin, N Yang, F Gao et al. Appl. Surf. Sci., 2017, 414: 218~223.
[66] 罗佳佳，吕秋丰. 高分子材料科学与工程，2015，31(2): 130~134.
[67] M Maruthapandi, V B Kumar, J H T Luong et al. ACS Omega, 2018, 3(7): 7196~7203.
[68] T Mahlangu, R Das, L K Abia et al. Chem. Eng. J., 2019, 360: 423~434.
[69] V D Thao, B L Giang, T V Thu. RSC Adv., 2019, 9(10): 5445~5452.
[70] N F Attia, S M Lee, H J Kim et al. Int. J. Energy Res., 2014, 38(4): 466~476.
[71] X Sun, X Lv, M Sui et al. Materials, 2018, 11(5): 1~12.
[72] H Yuan, B Jin, L Y Meng. Carbon Lett., 2018, 28(1): 116~120.

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net