

· 综述 ·

石墨烯/聚吡咯复合材料与电化学应用研究进展*

陈南 胡悦 赵扬 曲良体**

(光电转换材料北京市重点实验室 北京理工大学化学学院 北京 100081)

摘 要 石墨烯由于其特殊的单原子层结构决定了其具有丰富而新奇的物理化学性质. 在发现后的短短十年间, 已在物理学、化学、材料科学与工程等领域产生了重要的影响, 成为备受瞩目的国际研究前沿和热点. 在石墨烯的研究和应用中, 最重要的问题就是如何实现其可控制备, 组装及功能化应用. 近年来, 包括本课题组在内的国内外很多研究人员一直在积极探索石墨烯及其功能复合物的制备及应用新途径, 其中石墨烯与导电高分子聚吡咯(PPy)的复合是研究的重要内容之一, 并且取得了一系列有价值的研究成果. 本文对石墨烯/PPy 复合结构的可控制备进行了系统的归纳与总结, 也讨论了其在催化、驱动器、超级电容器和传感器等电化学应用领域的最新进展, 并对相关领域的发展趋势做了展望.

关键词 石墨烯, 聚吡咯, 可控制备, 应用

石墨烯是拥有 sp^2 杂化轨道的二维碳原子晶体, 是目前世界上最薄的单原子厚度的材料. 石墨烯拥有许多非凡的特性, 它不仅有优异的电学性能^[1~6], 室温下电子迁移率^[7]可达 $200000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$, 质量轻, 导热性好 ($5000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$)^[8,9], 比表面积大 ($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)^[10], 杨氏模量 (1100 GPa)^[11] 和断裂强度 (125 GPa)^[12] 等力学性能^[12~16] 也可与碳纳米管相媲美, 而且还具有一些独特的性能, 如量子霍尔效应, 量子隧穿效应^[17,18] 等.

近十年来, 研究人员已经在石墨烯的制备方面取得了大量的进展, 石墨烯材料的制备方法已报道的有: 机械剥离法^[19]、化学氧化法、晶体外延生长法、化学气相沉积法^[20,21]、有机合成法和碳纳米管剥离法等. 石墨烯制备技术的不断完善, 为基于石墨烯的基础研究和应用开发提供了原料保障.

石墨烯在基体中分散性差也给研究人员对其进一步研究和应用造成了极大的困难. 为了能够让石墨烯充分发挥自身的优良性质, 必须对石墨烯进行有效的可控制备及功能组装. 通过合理改进石墨烯制备条件, 引入一些新组分, 官能团等, 或者改变石墨烯材料的结构, 赋予石墨烯新

的性质, 将石墨烯与其他功能材料复合, 才能够有效的拓展和增强其应用价值. 借助不同组分间的协同作用, 同时也可以改善石墨烯的电学, 化学和电化学性质, 拓展和增强石墨烯的电化学效应, 为获得新型高效的材料提供一个崭新的平台.

功能化后的石墨烯复合材料可以体现出突出的物理性质与各种优异的性能, 极大地鼓舞了越来越多的研究人员去积极探索石墨烯新结构及其复合材料, 以及其中的物理内涵与性能. Toyota 等开拓的聚合物复合材料的研究领域为材料科学的发展提升到了一个更新的平台^[22]. 尤其是使用聚合物材料在加入基底材料之后产生的独特性能^[16,23~25], 使得含有聚合物的复合材料在汽车、航空、建筑和电子工业等诸多领域发挥出巨大的作用^[26,27].

导电聚合物等高分子材料具有优异的结构和物理化学性能, 使其从发现起就成为材料科学领域的一个研究重点. 导电聚合物已经在半导体材料、电磁材料、传感器、能源、光电器件和生命科学等诸多领域有了很大的应用价值^[28~30]. 聚吡咯(PPy)是导电聚合物的典型代表, 它具有合成方便, 不需要强酸强碱环境, 电聚合电位低, 空气

* 石墨烯/高分子复合材料专辑; 2014-02-18 收稿, 2014-03-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21325415, 21174019, 21301018, 51161120361)、北京理工大学基础研究基金(基金号 20121942008)和英东教育基金(基金号 131043)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lqu@bit.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.14047

稳定性好,机械耐受性良好,生物相容性高,成本较低,导电性,光电性,热电性较好等优点,是一种总体性能理想的导电高聚物.然而 PPy 溶解性和加工性能都相对比较差,从而限制了它的广泛应用.为此,研究人员通常通过 PPy 与无机物复合进行改性以获得独特的应用价值^[31~33].目前,已经有许多关于 PPy/碳基材料复合双组份甚至多组分^[34,35]材料的报道,例如可以作为超级电容器电极材料的碳基 PPy/碳纳米管(CNTs)复合物^[36],用于高效率染料敏化太阳能电池的 PPy/石墨薄片复合材料等^[37].研究表明,PPy/碳基纳米材料中的碳原子具有局部网络传导结构,电子可以通过隧道效应来增加导电性,其热稳定性和导电性等性质比 PPy 更好^[38],因此 PPy/碳基复合材料引起了人们极大的研究兴趣.而相对于 CNTs 和石墨薄片等碳基材料,石墨烯与 PPy 的复合,与单组份的石墨烯和 PPy 相比,无特定形貌的石墨烯/PPy 复合材料在机械,电学,传感器,超级电容器材料等诸多领域已经表现出优良的性能,目前,国内外石墨烯/PPy 复合材料相关研究报道已经很多^[39~49],但是从石墨烯/PPy 复合材料形貌控制制备及其在电化学应用领域的研究综述还处于空白,在石墨烯和石墨烯复合材料的相关研究已取得突破性进展的今天,这方面研究尤其值得关注.

要实现石墨烯复合材料的高性能的应用,必须实现对其形貌和组成的控制制备.因此,石墨烯复合材料可控制备与功能组装具有非常重要的意义,是基础研究和应用开发的基础.综合各种材料的优缺点,取长补短,实现便捷,绿色,可控制备石墨烯/PPy 复合材料是目前石墨烯复合材料研究中重点要考虑的.

1 石墨烯/PPy 复合材料的制备

1.1 石墨烯/PPy 复合纤维结构

新型的石墨烯纤维正受到越来越多人的关注.二维的石墨烯纳米片提供了基本的结构单元直接组装成宏观可见的一维的石墨烯纤维^[50~52].通过简单的空间限域水热方法可以组装出宏观的长度和尺寸可控的柔性一维石墨烯纤维,如果在石墨烯纤维制备中引入其他组分,例如 Fe_3O_4 颗粒或 TiO_2 纳米颗粒,得到的将是具有磁性的或者光响应的石墨烯纤维^[53].但由于单组份的石墨烯尺寸和形状不规则,通过对石墨烯纤维进行

复合改性,可以得到具有独特性能的石墨烯基复合材料^[54].例如,Zou 等利用不锈钢丝作为模板采用电化学聚合方法,在不锈钢丝上获得了含有石墨烯与聚吡咯(PPy)包覆的复合纤维^[55].此外,Wang 等利用石墨烯纤维与聚吡咯(GF/PPy)复合制备出一种新型非对称结构的电化学驱动纤维(图 1)^[56].根据需要,将石墨烯纤维水平部分浸润在含有吡咯单体的电解质溶液中,获得了这种非对称结构的 GF/PPy 复合物纤维可以被制备成一个微小而灵活的多臂镊子.

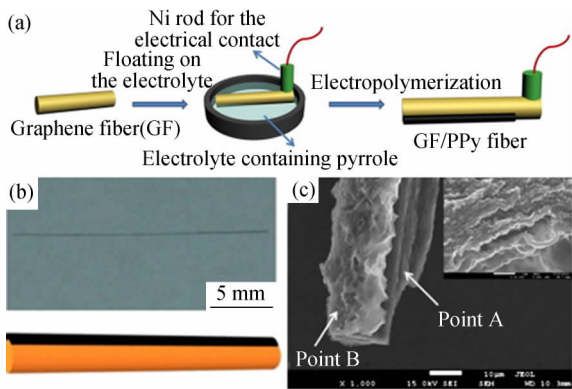


Fig. 1 (a) A cartoon presentation of GF/PPy fiber synthesis; (b) A photograph of as-prepared GF/PPy fiber (the upper) and a graphical presentation of the GF/PPy fiber where yellow column and black corona denote graphene fiber and PPy film (the lower); (c) SEM image showing the microstructure of GF/PPy fiber (scale bar is 10 μm); Inset is an enlarged view of the GF showing the layered structure of the assembled graphene sheets (scale bar is 1 μm .) (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2014 Elsevier B. V.)

1.2 石墨烯/PPy 复合膜结构

在石墨烯薄膜表面沉积导电聚合物可以制备石墨烯基复合薄膜,这种石墨烯基复合薄膜可以作为超级电容器电极,驱动器,传感器等重要材料^[57~59],性能往往优于其单组份材料.通常采用在石墨烯薄膜上进行原位电化学沉积吡咯单体的方式获得石墨烯/PPy 薄膜^[57,60,61].此外,通过脉冲电镀技术还可以获得更均匀的涂层^[57],相对于连续的蒸镀法方法,脉冲电镀技术可以减少微孔阻塞而获得更连续的涂层,得到表面更完美的石墨烯/PPy 薄膜.另一方面,除了双层复合的石墨烯/PPy 薄膜以外,一些具有更复杂形貌的多层石墨烯/PPy 薄膜制备出来了,例如 Zhang 等通过静电相互作用,将带负电荷的氧化石墨烯片和带正电荷的表面活性剂胶束之间作用在一起,然后再将吡咯聚合在氧化石墨烯片层之间,获得

了纳米三明治结构的石墨烯/PPy 薄膜(图 2)^[62]. 纯的石墨烯片层由于表面缺少功能基团导致其不容易与其它材料复合完全,从而限制了其深入应用. 因此,对石墨烯表面进行化学预修饰是获得各种功能复合材料的一个重要步骤. Shi 等利用磺化后的石墨烯与吡咯单体在电化学的作用获得了磺化石墨烯/PPy 薄膜下复合^[57],这种薄膜可以看成是磺化石墨烯片层均匀的掺杂在 PPy 薄膜之中. 研究表明,当磺化石墨烯含量为 40% 时,该薄膜表现出最优异的电化学性质:比容量为 285 F g^{-1} (充放电电流为 0.5 A g^{-1}).

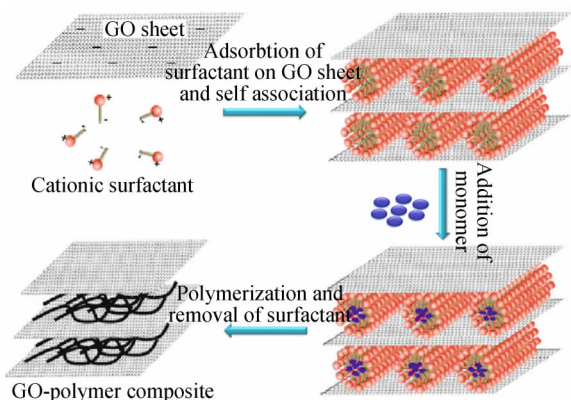


Fig. 2 Illustration of the formation process of GO-PPy composite (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright (2010) American Chemical Society)

1.3 石墨烯/PPy 三维复合结构

二维的石墨烯及其复合结构的性能经常受限于其紧密堆积,高的表面积无法得到真正的利用. 因此,许多情况下都要求将石墨烯复合材料组装成宏观的三维结构.

Liu 等将氧化石墨与吡咯单体混合,在高温高压水热的条件下得到了含有吡咯单体的三维石墨烯结构,将此中间产物通过原位电化学聚合的方法,使得其中的吡咯单体聚合成为 PPy,从而获得了具有三维结构的石墨烯/PPy 复合结构^[63,64],在水热之前将氧化石墨与吡咯单体均匀混合是获得最大表面积和机械性能最佳的三维石墨烯/PPy 材料的关键.

对石墨烯掺入杂原子例如氮原子可以打开其能带并调整其电学特性. 此外,在石墨烯的碳网中引入含氮原子结构可以在其表面诱导形成高的局域电荷/自旋密度而提高其化学活性. 由于吡咯分子中含有 N 原子,可以将三维石墨烯/PPy 材料通过高温碳化制备成 N 掺杂的三维石

烯^[65,66]. 值得一提的是, Zhao 等直接将水热之后含有氧化石墨与吡咯单体的材料在 1050°C 碳化 3 h, 获得了密度只有 $(2.1 \pm 0.3) \text{ mg/cm}^3$ 但导电能力却能与石墨烯纤维媲美的超轻 N 掺杂三维石墨烯骨架(图 3).

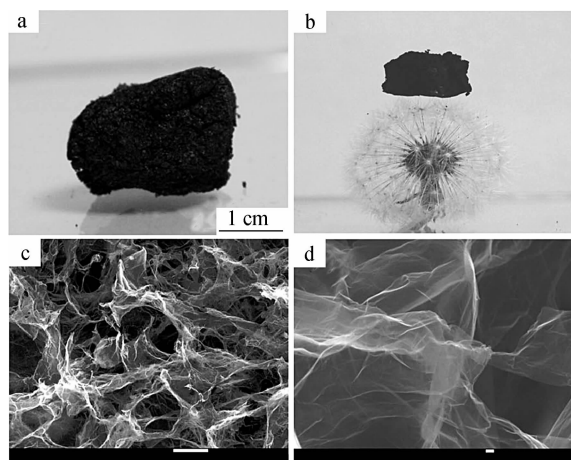


Fig. 3 (a, b) Photographs of an as-prepared superlight GF and one with a piece of GF size of $1.8 \text{ cm} \times 1.1 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ standing on a dandelion; (c, d) SEM images of the sample in (a) (Scale bars: (c) 10 mm, (d) 100 nm) (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright 2012 John Wiley & Sons, Inc.)

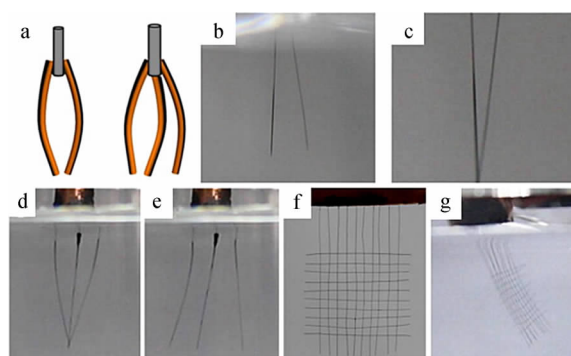


Fig. 4 (a) A graphical presentation of the GF/PPy bi-armed (left) and tri-armed (right) tweezers, where yellow and black zones stand for graphene and PPy, respectively; (b, c) Snapshots of the bi-armed tweezers at the open and closed state driven by an applied potential of $+0.8 \text{ V}$ and $+0.8 \text{ V}$, respectively; (d, e) Snapshots of the tri-armed tweezers driven by an applied electric potential of $+0.8 \text{ V}$ and -0.8 V , respectively; (f) A photograph of the net-shaped actuator. (g) The actuating status of the net-shaped GF/PPy actuator under CV scanning (Reprinted with permission from Ref. [56]. Copyright 2014 Elsevier B. V.)

2 石墨烯/PPy 复合物的应用

石墨烯/PPy 复合材料有望同时结合石墨烯

与 PPy 组分的固有特性,研究表明,借助两组分间的协同作用可以改善单组份石墨烯和 PPy 的电学,电化学等方面性质,并能够拓展和增强其电化学效应,使得石墨烯/PPy 复合材料在电化学驱动器,催化,超级电容器和电化学传感器等领域具有更广泛的研究和应用价值。

2.1 电化学驱动器

PPy 作为电化学驱动器已多有研究,这是由于 PPy 具有轻质,柔软,工作电位低等优点. PPy 的刺激机制基于其在电化学作用下的交替氧化/还原状态中得到或者失去离子而产生的体积变化(法拉第掺杂与脱掺杂). 与 PPy 不同的是,石墨烯驱动器的刺激响应机制为电荷的充放电过程. 电子注入到石墨烯片过程中所累积的电荷会引起石墨烯膨胀,而空穴的注入则会发生收缩,利用 PPy 和石墨烯层之间的这种驱动机制差异,就可以合理地设计出基于石墨烯/PPy 复合材料的新型驱动器,这种类型的执行器结合了石墨烯的高应变响应和优异的机械强度以及 PPy 的大形变等特点。

Wang 等通过将吡咯电化学聚合在石墨烯纤维的特定位置,获得了石墨烯/PPy 复合纤维(图 4),它可以在电化学驱动的作用下朝特定的方向弯曲,若把 2 根或多根这样的纤维联合在一起使用,就可以制成双臂或者多臂的微型镊子,此外石墨烯/PPy 纤维复合材料还可以被编织成网状物,从而得到一种灵活的网状可控执行器,这样微小而精密的智能控制系统在生物和微细加工等研究领域可能会有巨大的应用前景^[56]。

Liu 等同样利用石墨烯卓越的伸缩特性以及导电高分子材料的伸缩特点,通过在石墨烯薄膜表面沉积一层 PPy 合成了石墨烯/聚吡咯(PPy)双层的驱动薄膜材料. 如图 5 所示,在电化学的驱动下这种双层的驱动器会随电压的扫描左右摆动^[60]. 该石墨烯/PPy 双层的驱动器薄膜在 ± 0.8 V 的循环伏安扫描电压下就可以左右摆动,曲率角可以达到 120° ,且响应随扫描电压成线性关系. 经过计算发现,在理想的状态下,这种驱动器可获得 1600° 的弯曲程度,可以卷曲约 4 圈. 在此基础上, Liu 等进而制备出的圆柱状的三维多孔且相互交联的石墨烯/PPy 复合材料,也显示出很好的电化学驱动响应性以及长时间的稳定性^[63],如图 5(e)和 5(f)所示. 在 0.8 V 一个相对低的外加电位下,三维石墨烯/PPy 样品的最大应变可以达到 2.5%,这比碳纳米管薄膜的高

出 10 倍以上,同时大约是单一石墨烯薄膜的 3 倍(1.2 V). 进而把三维石墨烯/PPy 样品进行加工获得了一个智能开/关转换装置,将中间具有微孔通道的圆柱状三维石墨烯/PPy 置于含有 1 mol/L NaClO_4 的溶液中作为电极,再外加变电流的作用下,就可以实现微孔通道的开合,从而实现对光源通过微孔通道的控制作用. 此外, Shi 等在石墨烯/聚吡咯(PPy)双层的促动器薄膜材料的基础上增加了一层磺化石墨烯,得到了石墨烯/磺化石墨烯/聚吡咯三层薄膜^[67],磺化的石墨烯在其中起到了增强的界面相互作用的功效,获得的这种 3 层膜执行器显示出高的稳定性和良

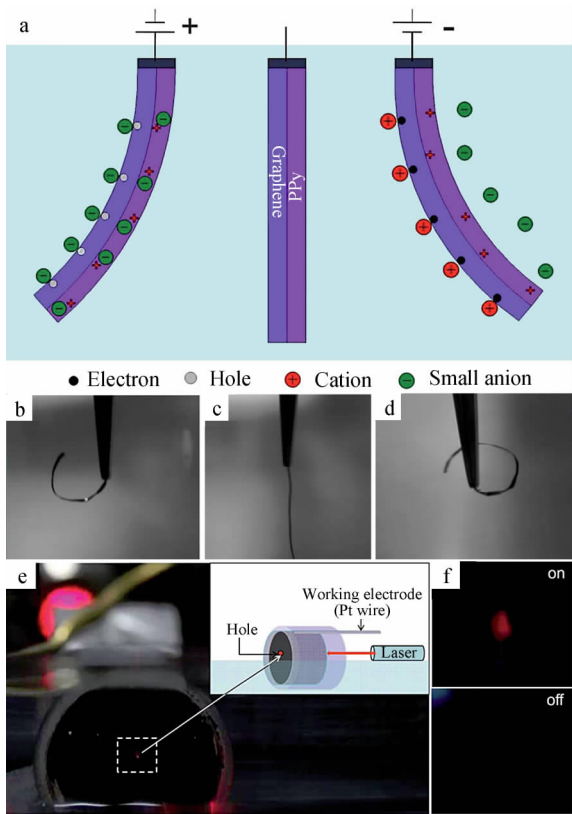


Fig. 5 (a) The actuation mechanism of PPy/graphene bilayer structure; Snapshots of the bending status of PPy/graphene bilayer actuator driven by electrochemical potential within ± 0.8 V, where the electrode to hold the sample is located inside the electrolyte. PPy and graphene layers are placed on the left and right sides of the demo actuator; (b, d) Bending status corresponding to the potentials of -0.8 V (b), 0 V (c) and $+0.8$ V (d), respectively; (e) Photograph of a designed device in which G-PPy was filled into a plastic pipeline with a micro-sized hole in the center of G-PPy and (f) The open (on) and closed (off) state of the hole under the applied potential of $+0.8$ V and -0.8 V, respectively^[60] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

好的寿命.

2.2 燃料电池氧还原催化剂

燃料电池阴极通常是一个氧还原反应 (ORR) 过程, 即氧气接受电子和质子生成水. 研究者发现 N 元素的掺杂改变了碳材料的电负性, 使得 N 原子周围的碳原子带有更多的正电荷, 从而有利于氧气的吸附活化, 进而促进氧气的还原, 因此 N 掺杂石墨烯可以直接作为燃料电池阴极催化剂. 用 N 掺杂的石墨烯取代传统的 Pt/C 催化剂, 显然可大大降低燃料电池成本. 目前以 N 掺杂石墨烯直接作为阴极催化剂已经成为研究热点. 由于吡咯分子中含有 N 原子, 可以将其作

为 N 掺杂的 N 源. Lin 等使用吡咯作为 N 源, 获得了含氮量达到 2% ~ 3% 的 N 掺杂三维石墨烯材料^[68], 研究表明, 吡咯作为 N 源掺杂到石墨烯之后, 在碳原子的晶格中有 44% 的石墨氮, 而石墨氮被认为是提高其催化活性的关键, 通过该方法制备的 N 掺杂三维石墨烯材料表现出很好的 ORR 催化活性以及良好的催化稳定性和抵抗甲醇中毒的能力. Zhao 等采用吡咯分子与石墨烯复合, 通过高温碳化获得的 N 掺杂三维石墨烯^[65], 研究表明在一定电压下 (- 0.4 ~ - 0.8 V), N 掺杂三维石墨烯的扩散电流密度明显比 Pt/C 催化剂高很多 (图 6).

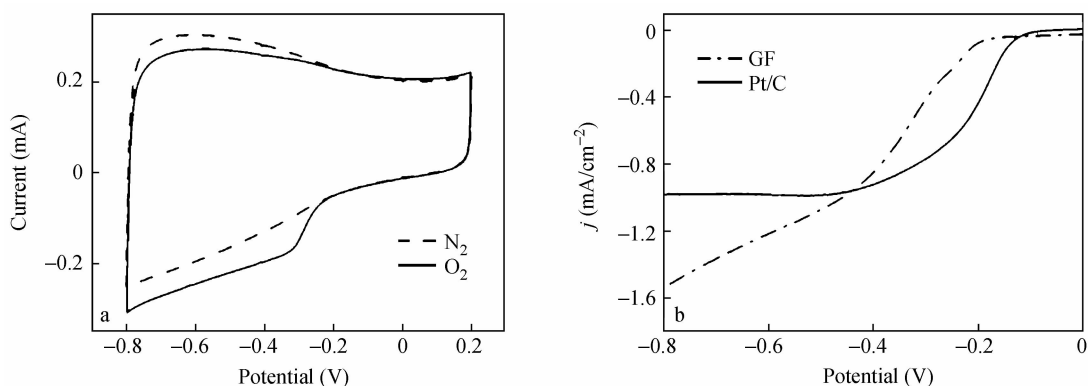


Fig. 6 (a) CV curves of GF in N_2 -saturated and O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH solution at a scan rate of 50 mV s^{-1} . (b) LSV curves of GF (ca. 3 mg load) and Pt/C (ca. 3.3 mg load) in O_2 -saturated 0.1 mol/L KOH solution at 1600 r/min. Scan rate: 5 mV s^{-1} . (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2012 John Wiley & Sons, Inc.)

2.3 超级电容器

电极材料是超级电容器的关键所在, 它决定着电容器的主要性能指标, 如能量密度, 功率密度和循环稳定性等. PPy 已经被成功用于微型超级电容器的电极材料, PPy 作为电活性材料, 具有含氧和含氮表面官能团, 以此制备出的超级电容器可以达到比双电层电容更高的比电容量. 此外, 与传统的多孔碳材料相比, 石墨烯具有非常高的导电性, 大的表面积及大量的层间构造. 因此, 石墨烯被认为是最合适制备超级电容器电极活性成分的载体材料. 最近, 国内外很多研究表明, 石墨烯和 PPy 材料复合得到的双电层电容, 都表现出较高的电容器性能和稳定性的协同效应^[69~72]. 例如, Zhang 等得到的石墨烯夹杂着不同形貌的 PPy 三明治结构在电流密度为 0.3 A g^{-1} 时具有 500 F g^{-1} 的比电容量^[62]. Biswas 等利用石墨烯纳米片与多层 PPy 纳米线构筑出石墨烯/PPy 纳米线多层复合结构的电极, 研究表明

这种多层结构的复合电极在电流密度为 1 A g^{-1} 时具有 165 F g^{-1} 的比电容量^[59]. Liu 等通过吡咯单体插层自组装石墨烯片层结构中, 通过电化学聚合获得了石墨烯/PPy 纳米复合物, 这种高导电率的纳米复合物在用作超级电容器电极材料时, 可以获得 650 F g^{-1} 的比电容 (电流密度: 0.45 A g^{-1})^[73]. 事实上, 很多研究人员都致力于石墨烯与 PPy 的结合的方法来获得性能更优越, 稳定性高, 耐受力强的超级电容器电极材料^[57,59,61,74~76], 超级电容器的电极结构改进更利于提升电极性能, 例如将电极制备成立体三维结构可以获得更大的表面积, 有利于负载更多的电极活性物质以及保证活性物质的充分利用, 从而有利于改善电容器电荷存储性能. 以此为目标, Zhao 等将三维石墨烯/PPy 样品应用于超级电容器材料^[64], 如图 7 所示, 由于该材料具有很好的压缩和恢复性能, 可反复进行压缩, 研究表明, 这种石墨烯/PPy 超级电容器具有极佳的耐压缩

性,一般的压缩不会影响其电容器的性能. 在两电极体系测量中,该样品在压缩到原体积 50% 的情况下仍然能够维持很好的电容性质(电流密度为 1.5 A g^{-1} , 比电容量 350 F g^{-1}),在反复压缩 1000 次之后,其电容值仍然基本保持不变,这为下一代先进超级电容器(如抗机械冲击和压缩)

的发展提供了良好的材料. 在此基础上将含有吡咯的三维石墨烯高温碳化, Zhao 及其合作者又获得了 N 掺杂的超轻三维石墨烯^[65], 这种三维多孔的石墨烯样品制成的超级电容器具有更高的比电容,在充放电电流密度为 1 A g^{-1} 时, N 掺杂三维石墨烯泡沫的比电容量可高达 484 F g^{-1} .

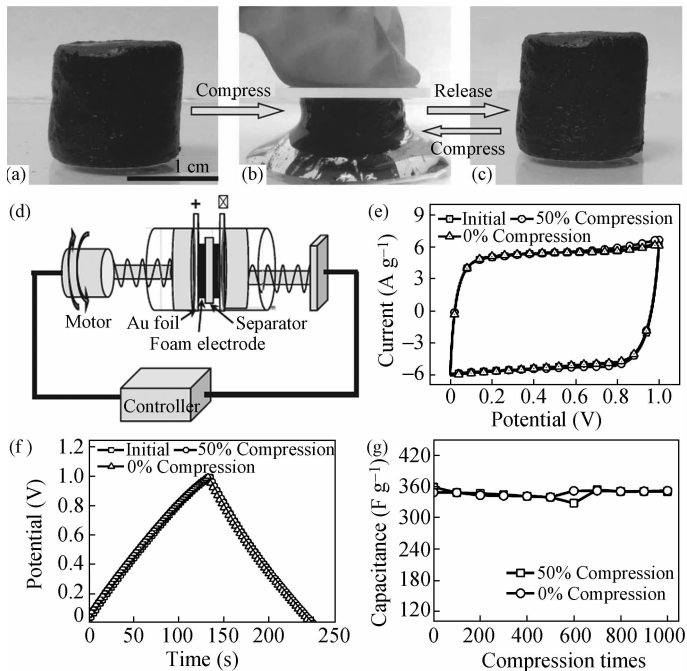


Fig. 7 (a ~ c) The compression-recovery processes of PPy-G foam; (d) Schematic illustration of PPy-G based supercapacitor devices; (e) CVs of the compressible supercapacitor cells based on PPy-G foam electrodes under 0% and 50% compression for one cycle (The scan rate is 30 mV/s .); (f) The corresponding galvanostatic charge-discharge curves at a current of 1.5 A g^{-1} under 0% and 50% compression and (g) The specific capacitances at different compression states for 1000 cycles (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright 2012 John Wiley & Sons, Inc.)

2.4 电化学传感器

石墨烯电导率高且结构中含有大量边界点,结构缺陷和功能性基团,被检测的物质在石墨烯上的吸附和电化学反应就有了良好的场所,由此加速了电子转移,从而实现了直接电化学和传感过程^[77-80]. 然而单一组分的石墨烯已经不能满足电化学检测的所有要求,且石墨烯本身的卷曲,团聚,层间的堆叠和其在溶剂中的分散性等限制了它在电化学领域中的应用. 因此,有必要将石墨烯与其它功能材料复合,进一步改善石墨烯的电学,化学和电化学性质,拓展和增强石墨烯的电化学传感效应. 研究表明,PPy 由于其独特的电学性质,可作为高效的传感元件. Ju 等将 PPy 通过 π - π 非共价相互作用将还原的氧化型石墨烯(RGO)功能化,用于构筑电催化生物传感器^[81],基于改性的 PPy 和 RGO 的优异性质,将

修饰电极与黄嘌呤氧化酶的酶促反应相结合,可制得黄嘌呤生物传感器,采用循环伏安法研究发现,这种传感器表现出较宽的线性响应范围($3.0 \times 10^{-8} \sim 2.8 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$)以及较高的灵敏度($(673 \pm 4)\text{ }\mu\text{A} \cdot (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$),检测极限值达到 10 nM . Qian 等进一步利用金纳米粒子修饰的石墨烯/PPy 纳米复合物获得了灵敏度更高的传感器用于检测多巴胺,检测极限值低至 18.29 pmol/L ,并且多巴胺在 $0.1 \sim 5000\text{ nmol/L}$ 范围内检测电流都与之有很好的线性响应^[82].

3 结论与展望

本文介绍了近年来基于石墨烯/PPy 复合结构材料在形貌控制制备以及在电化学方面的应用,包括石墨烯/PPy 复合纤维,石墨烯/PPy 薄膜与石墨烯/PPy 三维复合结构. 将石墨烯与导

电聚合物 PPy 复合是一种增强材料功能的有效方法,这些基于石墨烯/PPy 的复合材料在电化学驱动器,催化,超级电容器和电化学传感器等领域都显示出了优良的性能和巨大的应用潜力.随着石墨烯/PPy 复合材料研究的不断深入,石墨烯/PPy 复合材料在制备轻质,低成本,高性能的复合材料领域将进一步发挥其潜力,但是由于完整结构的石墨烯在聚合物 PPy 中分散性一般,与 PPy 的相互作用力较弱,影响了这种复合材料性能的发挥,因此,石墨烯在聚合物中的分散性的提高以及与聚合物结合能力的加强仍然是未来需要重点解决的问题.

同时,基于石墨烯/PPy 复合材料和功能器

件的研究仍有待深入,未来研究人员还需要继续拓展这些材料和功能器件在电化学以及更多领域的应用研究.首先,应该开发出新型的,更有效的,更精确的方法来可控制备和处理石墨烯/PPy 复合材料;此外,还应该更深入的从理论角度研究石墨烯与 PPy 各自表面和之间界面的物理和化学性质,例如石墨烯,PPy 分子与外界分子的相互作用及其对石墨烯/PPy 复合物电子传输性质的影响机制等.这些研究可以让研究人员更深入地了解石墨烯/PPy 复合材料的电化学性质,从而更好地促进石墨烯/PPy 复合材料在更多领域的应用.

REFERENCES

- 1 Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P. *Nature*, 2005, 438: 201 ~ 204
- 2 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S. *Nature*, 2007, 446: 60 ~ 63
- 3 Heersche H B, Jarillo-Herrero P, Oostinga J B, Vandersypen L M K, Morpurgo A F. *Nature*, 2007, 446: 56 ~ 59
- 4 Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E. *Science*, 2006, 313: 951 ~ 954
- 5 Westervelt R M. *Science*, 2008, 320: 324 ~ 325
- 6 Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K. *Science*, 2007, 315: 1379
- 7 Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 491 ~ 495
- 8 Jauregui L A, Yue Y, Sidorov A N, Hu J, Yu Q, Lopez G, Jalilian R, Benjamin D K, Delkd D A, Wu W. *ECS Trans*, 2010, 28: 73 ~ 83
- 9 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett*, 2008, 8: 902 ~ 907
- 10 Jang J W, Cho S, Moon G H, Ihm K, Kim J Y, Youn D H, Lee S, Choi W, Lee K H, Lee J S. *Chem Eur J*, 2012, 18: 2762 ~ 2767
- 11 Jeong S Y, Kim S H, Han J T, Jeong H J, Yang S, Lee G -W. *Acs Nano*, 2011, 5: 870 ~ 878
- 12 Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385 ~ 388
- 13 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2006, 442: 282 ~ 286
- 14 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, Piner R D, Dommett G H B, Evmenenko G, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2007, 448: 457 ~ 460
- 15 Li D, Kaner R B. *Science*, 2008, 320: 1170 ~ 1171
- 16 Chen N, Qian X, Lin H, Liu H, Li Y, Li Y. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10804 ~ 10808
- 17 Williams J, DiCarlo L, Marcus C. *Science*, 2007, 317: 638 ~ 641
- 18 Kane C, Mele E. *Phy Rev Lett*, 2005, 95: 226801
- 19 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666 ~ 669
- 20 Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H. *Nature*, 2009, 457: 706 ~ 710
- 21 Aizawa T, Souda R, Otani S, Ishizawa Y, Oshima C. *Phy Rev Lett*, 1990, 64: 768 ~ 771
- 22 Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S, Lee J H. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 1350 ~ 1375
- 23 Chen N, Liu C, Zhang J, Liu H. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4: 4841 ~ 4845
- 24 Chen N, Huang C, Yang W, Chen S, Liu H, Li Y, Li Y. *J Phy Chem C*, 2010, 114: 12982 ~ 12986
- 25 Chen N, Chen S, Ouyang C, Yu Y, Liu T, Li Y, Liu H, Li Y. *NPG Asia Mater*, 2013, 5: e59
- 26 Godovsky D Y. *Biopolymers PVA Hydrogels Anionic Polymerisation Nanocomposites*, In: Godovsky D Y, ed. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer, 2000. 163 ~ 205
- 27 Leroux F, Besse J P. *Chem Mater*, 2001, 13: 3507 ~ 3515
- 28 Heinze J, Frontana-Urbe B A, Ludwigs S. *Chem Rev*, 2010, 110: 4724 ~ 4771
- 29 Pecher J, Mecking S. *Chem Rev*, 2010, 110: 6260 ~ 6279
- 30 Liu H, Xu J, Li Y, Li Y. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1496 ~ 1508
- 31 Guo Y, Tang Q, Liu H, Zhang Y, Li Y, Hu W, Wang S, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9198 ~ 9199

- 32 Oaki Y, Kijima M, Imai H. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8594 ~ 8599
- 33 Wang C, Xu H, Liang C, Liu Y, Li Z, Yang G, Cheng L, Li Y, Liu Z. *ACS Nano*, 2013, 7: 6782 ~ 6795
- 34 Wang W, Hao Q, Lei W, Xia X, Wang X. *RSC Adv*, 2012, 2: 10268 ~ 10274
- 35 Weaver C L, LaRosa J M, Luo X, Cui X T. *ACS Nano*, 2014, ASAP DOI: 10.1021/nm406223e
- 36 Zhang D, Dong Q-Q, Wang X, Yan W, Deng W, Shi L Y. *J Phy Chem C*, 2013, 117: 20446 ~ 20455
- 37 Peng S, Tian L, Liang J, Mhaisalkar S G, Ramakrishna S. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 4: 397 ~ 404
- 38 Al-Mashat L, Shin K, Kalantar-zadeh K, Plessis J D, Han S H, Kojima R W, Kaner R B, Li D, Gou X, Ippolito S J. *J Phy Chem C*, 2010, 114: 16168 ~ 16173
- 39 Bora C, Dolui S K. *Polym Int*, 2014, 63: 445 ~ 452
- 40 de Oliveira H P, Sydlik S A, Swager T M. *J Phy Chem C*, 2013, 117: 10270 ~ 10276
- 41 Sahoo S, Nayak G, Das C K. *Macromol Symp*, 2012, 315: 177 ~ 187
- 42 Zhang S, Shao Y, Liu J, Aksay I A, Lin Y. *ACS Appl Mat Inter*, 2011, 3: 3633 ~ 3637
- 43 Basavaraja C, Kim W J, Thinh P, Huh D S. *Polym Compos*, 2011, 32: 2076 ~ 2083
- 44 Si P, Ding S, Lou X W D, Kim D H. *RSC Adv*, 2011, 1: 1271 ~ 1278
- 45 Sun Y Q, Wu Q, Shi G Q. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113 ~ 1132
- 46 Sun Y Q, Shi G Q. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2013, 51: 231 ~ 253
- 47 Bai H, Li C, Shi G Q. *Adv Mater*, 2011, 23: 1089 ~ 1115
- 48 Yuan W J, Shi G Q. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10078 ~ 10091
- 49 Sun X M, Sun H, Li H P, Peng H S. *Adv Mater*, 2013, 25: 5153 ~ 5176
- 50 Li X, Zhao T, Wang K, Yang Y, Wei J, Kang F, Wu D, Zhu H. *Langmuir*, 2011, 27: 12164 ~ 12171
- 51 Xu Z, Gao C. *Nat Commun*, 2011, 2: 571
- 52 Cong H P, Ren X C, Wang P, Yu S H. *Sci Rep*, 2012, 2: 613
- 53 Dong Z, Jiang C, Cheng H, Zhao Y, Shi G, Jiang L, Qu L. *Adv Mater*, 2012, 24: 1856 ~ 1861
- 54 Cheng H, Liu J, Zhao Y, Hu C, Zhang Z, Chen N, Jiang L, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10482 ~ 10486
- 55 Zou J, Song X, Ji J, Xu W, Chen J, Jiang Y, Wang Y, Chen X. *J Sep Sci*, 2011, 34: 2765 ~ 2772
- 56 Wang Y, Bian K, Hu C, Zhang Z, Chen N, Zhang H, Qu L. *Electrochem Commun*, 2013, 35: 49 ~ 52
- 57 Liu A, Li C, Bai H, Shi G. *J Phy Chem C*, 2010, 114: 22783 ~ 22789
- 58 Zhao Y, Bai H, Hu Y, Li Y, Qu L, Zhang S, Shi G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13978 ~ 13983
- 59 Biswas S, Drzal L T. *Chem Mater*, 2010, 22: 5667 ~ 5671
- 60 Liu J, Wang Z, Xie X, Cheng H, Zhao Y, Qu L. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4015 ~ 4020
- 61 Davies A, Audette P, Farrow B, Hassan F, Chen Z, Choi J Y, Yu A. *J Phy Chem C*, 2011, 115: 17612 ~ 17620
- 62 Zhang L L, Zhao S, Tian X N, Zhao X. *Langmuir*, 2010, 26: 17624 ~ 17628
- 63 Liu J, Wang Z, Zhao Y, Cheng H, Hu C, Jiang L, Qu L. *Nanoscale*, 2012, 4: 7563 ~ 7568
- 64 Zhao Y, Liu J, Hu Y, Cheng H, Hu C, Jiang C, Jiang L, Cao A, Qu L. *Adv Mater*, 2013, 25: 591 ~ 595
- 65 Zhao Y, Hu C, Hu Y, Cheng H, Shi G, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 124: 11533 ~ 11537
- 66 Wu Z-S, Yang S, Sun Y, Parvez K, Feng X, Mullen K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9082 ~ 9085
- 67 Liu A, Yuan W, Shi G. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 6307 ~ 6312
- 68 Lin Z, Waller G H, Liu Y, Liu M, Wong C P. *Nano Energy*, 2013, 2: 241 ~ 248
- 69 Zhang Haiying(张海英) Hu Zhong'ai(胡中爱) Zhang Fuhai(张富海) Liang Pengju(梁鹏举) Zhang Yajun(张亚军) Yang Yuying(杨玉英) Zhang Ziyu(张子瑜) Wu Hongying(吴红英). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2012, (6): 674 ~ 681
- 70 Wang Chunxiao(王春晓), Ren Penggang(任鹏刚), Liu Peng(刘蓬), Xie Li(谢利), Zhang Hua(张华), Fang Changchun(方长青). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2012, (16): 2150 ~ 2152
- 71 Shi Qin(石琴) Men Chunyan(门春艳) Li Juan(李娟). *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)* 2013, (8): 1691 ~ 1697
- 72 Li Taiping(李太平) Zhou Wen(周文) Dong Binghai(董兵海) Wan Li(万丽) Xu Zuxun(许祖勋) Wang Shimin(王世敏). *Chinese Journal of Colloid & Polymer(胶体与聚合物)*, 2013, (3): 124 ~ 126
- 73 Liu Y, Wang H, Zhou J, Bian L, Zhu E, Hai J, Tang J, Tang W. *Electrochim Acta*, 2013, 112: 44 ~ 52
- 74 Mini P, Balakrishnan A, Nair S V, Subramanian K. *Chem Commun*, 2011, 47: 5753 ~ 5755
- 75 Zhu C, Zhai J, Wen D, Dong S. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6300 ~ 6306
- 76 Scott C L, Zhao G, Pumera M. *Electrochem. Commun.* 2010, 12: 1788 ~ 1791
- 77 Zhang J, Chen P, Oh B H, Chan-Park M B. *Nanoscale*, 2013, 5: 9860 ~ 9866
- 78 Tang L, Feng H, Cheng J, Li J. *Chem Commun*, 2010, 46: 5882 ~ 5884
- 79 Yang W, Ratina K R, Ringer S P, Thordarson P, Gooding J J, Braet F. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2114 ~ 2138

- 80 Chen D, Tang L, Li J. Chem Soc Rev, 2010, 39: 3157 ~ 3180
- 81 Zhang J, Lei J, Pan R, Xue Y, Ju H. Biosens Bioelectron, 2010, 26: 371 ~ 376
- 82 Qian T, Yu C F, Zhou X, Wu S S, Shen J. Sens Actuators B Chem, 2014, 193, 31: 759 ~ 763

Progress in Controllable Preparation and Electrochemical Applications of Graphene/Poly(pyrrole) Composites

Nan Chen, Yue Hu, Yang Zhao, Liang-ti Qu*

(Beijing Key Laboratory of Photoelectric/Electrophotonic Conversion Materials, College of Chemistry,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Due to its special monolayer structure, graphene has interesting physical and chemical properties. Over the past ten years, graphene studies have produced great effects on physics, chemistry, and material science and engineering, and have become one of the high-profile international frontiers and research focuses. The controllable preparation, assembly and functional applications of graphenes are essential for graphene studies. In recent years, researchers are constantly exploring the new ways for preparation and application of graphenes and their functional composites. Among them, the composite of graphene and conductive polymer polypyrrole (PPy) has attracted much attention in particular, and a series of valuable insight into the new graphene/polymer composites has been achieved. In this report, the recent important advances in controllable synthesis of graphene/PPy composites are summarized and some of the new developments in the field of electrochemical applications, including catalysis, actuator, supercapacitors, sensors, and so on, are discussed.

Keywords Graphene, Polypyrrole, Controllable preparation, Electrochemical applications

* Corresponding author; Liang-ti Qu, E-mail: lqu@bit.edu.cn