

石墨烯/聚吡咯复合材料制备及应用研究进展

白玉峰¹ 何小芳^{1*} 康冬冬² 蔡国辉¹ 吴梦林¹

(1.河南理工大学材料科学与工程学院,焦作 454000;2.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘 要 具有独特二维纳米结构的石墨烯可为电子转移提供通道,使其复合材料具有优良的电容性能。聚吡咯(PPy)因具有超电容性能、聚合电位低和空气稳定性好等优点,常作为理想型电极材料。综述了原位化学氧化聚合法和电化学沉积法 2 种石墨烯/PPy 复合材料的制备方法,以及石墨烯/PPy 复合材料在超级电容器、微波吸收、燃料电池催化剂和传感器等电化学方面的应用现状,并展望了石墨烯/PPy 复合材料的未来发展方向。

关键词 石墨烯,聚吡咯复合材料,电容性

Research progress in preparation and application of graphene/PPy composite

Bai Yufeng¹ He Xiaofang¹ Kang Dongdong² Cai Guohui¹ Wu Menglin¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000;
2.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract Graphene with the unique two-dimensional nano-structure can provide channels for electron transfer, so its composites have excellent capacitance. Polypyrrole (PPy) is an ideal electrode material with super capacitance, low polymerization potential and good air stability. Two preparation methods of graphene/PPy composite such as in-situ chemical oxidative polymerization and electrochemistry deposition, as well as the application in electrochemistry included supercapacitor, microwave absorption, catalyst and sensor were summarized. The development direction of graphene/PPy composite in the future was prospected.

Key words graphene, polypyrrole composite, capacitance property

石墨烯是一种由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列成蜂窝结构的二维晶体,室温下具有良好的机械性能、热稳定性和导电性。由于较高的热导率($5300\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$)、电子迁移率($2.3\times 10^5\text{ cm}^2/\text{V}$)、比表面积($2630\text{ cm}^2/\text{g}$)^[1-2],在聚合物中添加石墨烯后,石墨烯/聚合物复合材料热稳定性、电化学特性显著改善,在电极材料领域应用广泛^[3]。聚吡咯(PPy)是导电聚合物的典型代表,具有优良导电性、机械性能、制备成本低和环境危害小等优点^[4],但溶解性和加工性差限制了其更广泛的应用^[5]。采用 PPy 与无机物复合制备复合材料,以获得更高使用价值,是克服这些缺陷最常见的方法。

1 石墨烯/PPy 复合材料的制备

1.1 原位化学氧化聚合法

原位化学氧化聚合法是采用化学接枝作用,使

石墨烯均匀分散于吡咯单体,形成紧密的化学键合,后利用氧化剂引发吡咯单体聚合制备石墨烯/PPy 复合材料。此方法不仅工艺简单、成本较低,还可增加 PPy 的活性物质,提高石墨烯/PPy 复合材料的使用寿命。

Oraon 等^[6]以过硫酸铵(APS)溶液为氧化剂,制备了纳米粘土/石墨烯/PPy 三元复合材料。与未原位聚合形成的复合材料相比,原位化学氧化聚合法制备的复合材料中石墨烯与 PPy 表面结合紧密,且比电容得到有效提高,在扫描速度为 10 mV/s 条件下,在 1 mol 氯化钾(KCl)电解质溶液中比电容可达 347 F/g 。Wang 等^[7]以 APS 溶液为氧化剂,十二烷基磺酸钠(SDS)改性石墨烯纳米片(GNS),制备了具有良好片状形貌的梯度 GNS/PPy 复合材料。与纯 PPy 相比,GNS/PPy 复合材料具有更高速度的放电能力和更好的电容性,在 1 mol 硝酸钠

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(17B560005)

作者简介:白玉峰(1994-),男,硕士,主要从事高聚物共混改性研究。

联系人:何小芳(1980-),女,博士,副教授,主要从事聚合物复合材料研究。

(NaNO_3) 电解质溶液中, 电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下, 比电容达到 $294\text{F}/\text{g}$ 。

Liu 等^[8]以含铁离子(Fe^{3+})的盐溶液为氧化剂, 在冰浴中制备了纳米夹层结构石墨烯/PPy 复合材料, 在石墨烯与聚吡咯的质量配合比为 1:10, 电流密度为 $0.45\text{A}/\text{g}$ 条件下, 比电容达到最大值 $650\text{F}/\text{g}$, 复合材料具有最佳电化学性能。此外, 石墨烯/PPy 超级电容器具有极好的循环稳定性, 在 5000 次循环后可保留 95% 的比电容。

1.2 电化学沉积法

电化学沉积法是在电场作用下, 通过氧化还原反应, 吡咯单体在电极表面发生聚合, 使吡咯单体直接生成 PPy 薄膜包裹于电极材料表面的过程, 具有操作简单、无需加入氧化剂、产品纯度高和导电率高等优点。

Feng 等^[9]以玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为反电极, 硫酸(H_2SO_4)为电解质溶液, 制备了石墨烯/PPy 复合薄膜, 发现石墨烯与 PPy 对增强复合材料的电化学性能具有协同效应。相比单一组分, 石墨烯/PPy 复合薄膜电化学性能更优, 在 $0\sim+1\text{V}$ 之间的充放电分析发现, 在电流密度为 $1\text{A}/\text{g}$ 的条件下, 比电容可达到 $335\text{F}/\text{g}$, 1000 次循环的比电容保持率在 85%。

Chang 等^[10]在 $+0.8\text{V}$ 电位条件下, 以金电极为工作电极, 银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极, 铂电极为反电极, 通过电化学沉积法将还原氧化石墨烯(RGO)/PPy 复合薄膜合成于工作电极上, 其电化学性能优于纯 PPy 和氧化石墨烯(GO)/PPy 复合材料, 原因是 RGO 可以在电极/电解质界面为电荷提供更大的分离面积。

Zuo 等^[11]在 $+0.8\text{V}$ 电位条件下, 将磺化石墨烯(SG)/PPy 复合材料合成于铂电极, 所得复合材料除了具有高比电容、良好循环稳定性外, 还具有良好的热稳定性。在 SG/PPy 对称超级电容器中, 电流密度为 $0.3\text{A}/\text{g}$ 条件下, 比电容为 $253\text{F}/\text{g}$, 即使在 $10\text{A}/\text{g}$ 的电流密度条件下比电容也可以保持 $165\text{F}/\text{g}$ 。

2 石墨烯/PPy 复合材料电化学应用

研究表明, 石墨烯在 PPy 基体中可作为导电通道, 电子自由运动形成导电网络, 通过隧道效应增加复合材料导电性^[12]。除此之外, 由于两者之间的协同作用, PPy 经石墨烯改性后, 其复合材料的电化学特性得到拓展和增强。石墨烯/PPy 复合材料在超

级电容器、微波吸收、燃料电池催化剂和电化学传感器等领域具有更好的应用价值和发展前景。

2.1 在超级电容器方面的应用

PPy 作为传统导电聚合物, 是超级电容器电极材料不二选择, 但在循环过程中会发生膨胀、收缩和断裂, 导致体积变化明显、电导率和循环稳定性下降^[13]。石墨烯具有高比表面积、优良的热性能、机械性能、电化学性能和良好的循环稳定性, 在储能领域受到广泛关注, 但比电容低限制了其在超级电容器领域的应用。采用制备石墨烯/PPy 复合材料, 将其作为电极材料来提高超级电容器比电容值和循环稳定性。

Yan 等^[14]采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 RGO 进行插层处理, 通过原位化学氧化聚合法制备了插层 RGO(GSR)/PPy 电极材料。通过恒电流充放电对电极材料电容值进行测试, 结果显示, 在 $0.1\text{A}/\text{g}$ 电流密度条件下, GSR/PPy 电极材料比电容最小值为 $142\text{F}/\text{g}$, 最大值为 $277\text{F}/\text{g}$, 且比电容随 PPy 含量增大而递增。原因为 PPy 具有高纵横比和高比表面积, 且石墨烯层间 $\pi-\pi$ 键相互叠加。

Li 等^[15]采用电化学沉积法, 制备了石墨烯/PPy 纳米复合材料为超级电容器电极, 通过循环伏安法对电极材料比电容进行测定。结果显示, 在 $0.5\text{A}/\text{g}$ 电流密度条件下, 电极材料比电容最大值为 $536\text{F}/\text{g}$ (聚合时间为 100min), 最小值为 $306\text{F}/\text{g}$ (聚合时间为 10min), 且比电容随聚合时间延长而递增。

Kashani 等^[16]将 PPy 掺杂于纳米多孔石墨烯中, 制备了三维互联石墨烯纳米管/PPy 复合材料(nt-GPPy)。研究表明, 双连续纳米杂化材料较大的比表面积和高导电性, 显著增强了 PPy 电容性能, 使其具有良好的循环稳定性和高的反应速率。循环周期数为 1500 次条件下, 石墨烯纳米管含量为 10%(wt, 质量分数, 下同)的复合材料的峰值电流是原来电流值的 94%, 且随着石墨烯纳米管含量增加而递增。在循环周期数为 13000 次条件下, 10% 含量石墨烯纳米管复合材料的峰值电流是原来电流值的 75%, 且峰值电流随循环周期数增加递减。

He 等^[17]采用冷冻干燥法制备了多孔石墨烯/PPy 纳米复合气凝胶(HGPAs), 独特的分层多孔结构以及多孔石墨烯与 PPy 纳米粒子间协同效应, 有助于改善复合材料的电化学特性。研究发现, PPy 纳米粒子直径为 40nm 条件下, HGPAs 最小比电容为 $355\text{F}/\text{g}$, 循环 2000 次后最小峰值电流是原来电

流值的 70%,在纳米粒子直径为 250nm 条件下, HGPAs 具有最大比电容值 418F/g,循环 2000 次后最大峰值电流是原来电流值的 74%,且比电容和循环稳定性均随 PPy 直径增大而递增。

2.2 在微波吸收方面的应用

作为石墨烯的衍生物,GO 具有独特的二维层状结构。高比面积的 GO 具有羟基、羧基、羰基等含氧基团,在水中具有良好的分散性,易与其他材料发生反应。除此之外,GO 低密度性为轻质吸波材料的设计提供了很好的选择。

Chen 等^[18]采用原位插层复合技术制得 GSR/PPy 复合薄膜。复合薄膜厚度为 3mm,在 12.2GHz 处的吸收峰最强,峰值为 -38.9dB,反射损耗(RL)值低于 -10dB 的峰宽为 6.2GHz,且在 3~5mm 范围内,吸收峰随厚度增加发生左移。表明原位插层复合技术使复合材料显示出更强的偏振特性,导致电磁损耗与宽带响应显著增强。

Liu 等^[19]采用三步法合成了 RGO/Co₃O₄/PPy 纳米复合材料。通过吸波性能检测发现,在频率为 2~18GHz 范围内,RGO/PPy 复合材料的介电损耗角正切($\tan\delta_e$)为 0.17~1.88,磁损耗角正切($\tan\delta_\mu$)为 0.05~1.03,RGO/Co₃O₄/PPy 复合材料 $\tan\delta_e$ 为 0.45~0.85, $\tan\delta_\mu$ 最大值为 0.58。除此之外,在频率为 15.8GHz 条件下,RGO/Co₃O₄/PPy 复合材料的 RL 值为 -33.5dB,且在试样厚度为 2~4mm 条件下,RL 值低于 -10dB 的峰宽为 11.4GHz。表明 RGO/Co₃O₄/PPy 复合材料具有优良的电磁波吸收性能。

Liu 等^[20]采用一步还原自组装,制备了三维石墨烯/PPy 气凝胶(GPA),在 2~18GHz 范围内,对比纯石墨烯气凝胶(GA)和含 50%PPy 纳米棒的 GPA 复合材料的 RL 值发现,GA 的 RL 值均大于 -10dB,且在频率为 7.4GHz 条件下出现最强吸收峰,峰值为 -5.8dB。GPA 在频率为 6.4GHz 条件下出现最大吸收峰,峰值为 -51.12dB,RL 值低于 -10dB 的峰宽为 5.8GHz。表明 PPy 纳米棒不仅起到了阻隔作用,避免石墨烯薄片聚集,而且将 GA 从稳定的单孔结构转变为连通的网络结构,有效调节了电磁参数,表现出比 GA 更好的微波吸收特性。

2.3 在燃料电池催化剂领域的应用

碳材料虽已广泛用于质子交换膜燃料电池,但其不具有对氧还原的催化活性,大大降低了使用效率。研究发现,在碳原子周围的活性位点,具有高电负性的氮原子会夺取碳原子的电子,失电子的碳原

子将促进氧分子的活化^[21]。由于 PPy 分子中含有氮原子,可作为掺杂石墨烯的氮(N)源,将 N 掺杂石墨烯作为质子交换膜燃料电池的电极催化剂。

Lin 等^[22]以 PPy 为 N 源,制备了含 N 量为 2%~3%的三维多孔结构 N 掺杂石墨烯(NG)。电化学性能表征显示,在电极电位为 -0.4V 条件下,经 900℃煅烧形成的 NG(NG-900)的氧还原反应电子转移数为 3.8,表明 NG 具有超强稳定性。此外,NG-900 的动力学极限电流密度为 9mA/cm²,NG-1000 的动力学极限电流密度为 8.5mA/cm²,这因为在 900℃条件下,NG 发生分解反应,氮原子功能性丧失,催化活性下降。

Babu 等^[23]以 PPy 纳米线和 RGO 为原料,制备了 N 掺杂碳纳米线(RGO-CN)。通过电化学性能表征对比发现,RGO 在电极电位为 -0.44V 条件下出现阴极峰,峰值为 -0.5mA/cm²,RGO-CN 在电极电位为 -0.45V 条件下出现阴极峰,峰值为 -1.5mA/cm²,表明 RGO-CN 具有更好的吸附效果,且表面氧分子含量下降。除此之外,RGO-CN 在电极电位为 -0.6V、-0.7V、-0.8V 条件下,单位氧分子转移电子数分别为 2.65、2.83、3.08。表明 RGO-CN 具有高含氮量,通过整合碳纳米线与石墨烯形成独特的纳米结构,促进氧分子有效吸附,提高电子转移效率,增加对氧还原反应催化活性。

Ren 等^[24]通过水热合成法制备了 GO/Fe₂O₃/PPy 复合材料,并进行了电催化性能表征。结果显示,在电极电位为 -0.8V 条件下,GO/PPy 复合材料的电流密度趋近于 0,而 GO/Fe₂O₃/PPy 复合材料的电流密度为 -2.0mA/cm²。此外,经 800℃煅烧形成的复合材料在电极电位为 -0.4V、-0.5V、-0.6V 条件下,单位氧分子转移电子数分别为 3.58、3.64、3.91。表明 GO/Fe₂O₃/PPy 复合材料可作为氧还原反应的高效催化剂,应用于科学研究。

Pattanayak 等^[25]制备了 GO/Cu₂O/PPy 复合材料作为甲醇氧化的阳极催化剂。电化学阻抗法测试发现,Cu₂O/PPy 和 GO/Cu₂O 复合材料的电子转移电阻(R_{ct})分别为 350.2Ω 和 346.97Ω,GO/Cu₂O/PPy 复合材料的 R_{ct} 为 329Ω,与一般的阳极催化剂相比,GO/Cu₂O/PPy 复合材料表现出更高的电流密度和更强的稳定性。

2.4 在电化学传感器领域的应用

石墨烯作为一种碳纳米材料,在电化学传感器领域具有很好的应用前景。但由于自身卷曲、团聚、层间堆叠和分散性差等缺陷,无法满足电化学检测

的要求^[26]。因此,有必要将石墨烯与其他功能材料复合,改善石墨烯电化学特性,拓展和增强石墨烯的电化学传感效应。研究表明^[27],在 PPy 合成过程中,使用不同掺杂剂会改变其表面形貌、物理性质和电荷特性,从而提高其电化学传感能力。

Sun 等^[28]采用原位聚合法制备了 RGO/PPy 薄膜。对浓度为 10×10^{-6} 的氨气(NH_3)响应效果对比发现,含 5% RGO 的 RGO/PPy 复合传感器的响应值为 50%,纯 PPy 传感器的响应值为 20%。除此之外,含 5% RGO 的 RGO/PPy 复合传感器的响应值与 NH_3 浓度的关系为 $y = 4.73x + 2.79$ (y 为响应值, x 为 NH_3 浓度值),纯 PPy 传感器的响应值与 NH_3 浓度的关系为 $y = 1.9x + 3.1$ 及 RGO/PPy 复合薄膜对 NH_3 具有更好的灵敏度。

Lin 等^[29]制备了石墨烯/PPy 复合材料,作为电化学传感器敏感元件材料,用于检测湿度。结果显示,在样品湿度(RH)为 12%~90% 范围内,石墨烯/PPy 复合材料的敏感度(S)随 RH 增大而呈增大趋势。在样品 RH 为 90% 条件下,纯 PPy 的 S 值为 64.6,石墨烯/PPy 复合材料的 S 值为 138。此外,含 10% 石墨烯的复合材料的响应和恢复时间分别为 12s 和 20s,敏感极限小于 0.16%。表明此石墨烯/PPy 复合材料对湿度具有独特的敏感性。

Tan 等^[30]基于分子印迹 PPy/石墨烯量子点复合物(MIPPy/GQDs)制备了新型电化学传感器,检测水中的双酚 A(BPA)含量。研究发现,玻碳/GQDs 的峰值电位差(ΔE_p)为 110mV, MIPPy/GQDs 的 ΔE_p 为 149mV,原因为 MIPPy/GQDs 改善了铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)在电极上分散性,BPA 的浓度从 0.1~50.0mol 响应值呈线性关系。通过表征 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 峰值电流的减少来计算水溶液中 BPA 的含量。测试某自来水和海水中 BPA 含量,检测率分别为 94.5% 和 93.7%,与高效液相色谱法测试结果误差小于 0.05。

Arulraj 等^[31]制得石墨烯/果胶(Pct)/PPy 复合材料,用于检测汞离子(Hg^{2+})的高灵敏电化学传感器。研究结果显示,石墨烯/PPy 复合材料的敏感度为 $10.16 \mu\text{A}/\mu\text{M}$,检测极限为 1fM,石墨烯/Pct/PPy 复合材料对 Hg^{2+} 灵敏度为 $28.64 \mu\text{A}/\mu\text{M}$,检测极限为 4fM。表明石墨烯/Pct/PPy 复合材料对 Hg^{2+} 的检测表现出了良好的检测敏感性,比世界卫生组织对饮用水中 Hg^{2+} 的含量要求($<0.001\text{mg/L}$)低近 6 个数量级。

3 总结与展望

概括了石墨烯/PPy 复合材料在超级电容器、微波吸收、燃料电池氧还原催化剂和电化学传感器等方面的应用。石墨烯高比表面积和表面丰富的官能团,对 PPy 的电化学特性有明显的增强作用,石墨烯与 PPy 的复合在电化学领域具有更加广泛的应用前景。

但 PPy 循环寿命短以及石墨烯与 PPy 之间相容性较差,限制了石墨烯/PPy 复合材料性能的充分发挥,因此有待深入研究。首先,应寻找更具创新性的方法处理石墨烯,改善与 PPy 之间的相容性,提高石墨烯在 PPy 中的分散性;其次,应更加细致地研究对石墨烯/PPy 复合材料电化学特性的影响因素,改变两者之间作用机理和键合类型等。通过更深入的研究,使石墨烯/PPy 复合材料更多应用于日常生活。

参考文献

- [1] Rani B, Jindal V K, Dharamvir K. Energetics of a Li atom adsorbed on B/N doped graphene with monovacancy[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 240: 67-75.
- [2] 李苗苗, 张东. 基于石墨烯和高分子乳液的应变传感薄膜材料的研究[J]. 功能材料, 2017, 48(6): 6149-6153.
- [3] 刘建华, 张施露, 于美, 等. 石墨烯接枝聚吡咯复合物的原位合成及其电容特性研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 403-408.
- [4] Ying S, Zheng W Q, Li B R, et al. Facile fabrication of elastic conducting polypyrrole nanotube aerogels[J]. Synthetic Metals, 2016, 218: 50-55.
- [5] She X, Sun P L, Yu X H, et al. Fabrication of 3D polypyrrole/graphene oxide composite hydrogels with high performance swelling properties[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2014, 24(5): 884-889.
- [6] Oraon R, De Adhikari A, Tiwari S K, et al. Fabrication of nanoclay based graphene/polypyrrole nanocomposite: an efficient ternary electrode material for high performance supercapacitor[J]. Applied Clay Science, 2015, 118: 231-238.
- [7] Wang X, Yang C, Liu P. Facile decoration of polypyrrole nanoparticles onto graphene nanosheets for supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(24): 2349-2354.
- [8] Liu Y, Wang H H, Zhou J, et al. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112(12): 44-52.
- [9] Feng X M, Li R M, Yan Z Z, et al. Preparation of graphene/polypyrrole composite film via electrodeposition for superca-

- pacitors[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2012, 11(6): 1080-1086.
- [10] Chang H H, Chang C K, Tsai Y C, et al. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor[J]. Carbon, 2012, 50(6): 2331-2336.
- [11] Zuo X P, Zhang Y L, Si L, et al. One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 140-148.
- [12] Bora C, Dolui S K. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties[J]. Polymer, 2012, 53(4): 923-932.
- [13] Zhao Y, Huang Y, Wang Q F. Graphene supported polypyrrole (PPy)/Li₂SnO₃ ternary composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6861-6866.
- [14] Yan X S, Zhang X D, Liu H L, et al. Fabrication of SDBS intercalated-reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites for supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2014, 196: 1-7.
- [15] Li Y, Louarn G, Aubert P H, et al. Polypyrrole-modified graphene sheet nanocomposites as new efficient materials for supercapacitors[J]. Carbon, 2016, 105: 510-520.
- [16] Kashani H, Chen L Y, Ito Y, et al. Bicontinuous nanotubular graphene-polypyrrole hybrid for high performance flexible supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 19: 391-400.
- [17] He Y B, Bai Y L, Yang X F, et al. Holey graphene/polypyrrole nanoparticle hybrid aerogels with three-dimensional hierarchical porous structure for high performance supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2016, 317: 10-18.
- [18] Chen X N, Chen J J, Meng F B, et al. Hierarchical composites of polypyrrole/graphene oxide synthesized by in situ, intercalation polymerization for high efficiency and broadband responses of electromagnetic absorption[J]. Composites Science and Technology, 2016, 127: 71-78.
- [19] Liu P B, Huang Y, Wang L, et al. Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties of polypyrrole-reduced graphene oxide-Co₃O₄ nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 573(19): 151-156.
- [20] Liu B, Li J H, Wang L F, et al. Ultralight graphene aerogel enhanced with transformed micro-structure led by polypyrrole nano-rods and its improved microwave absorption properties[J]. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2017, 97: 141-150.
- [21] Bai X G, Shi Y T, Guo J H, et al. Catalytic activities enhanced by abundant structural defects and balanced N distribution of N-doped graphene in oxygen reduction reaction[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306: 85-91.
- [22] Lin Z Y, Waller G H, Liu Y, et al. 3D Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide with polypyrrole for electrocatalysis of oxygen reduction reaction[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 241-248.
- [23] Babu K F, Rajagopalan B, Chung J S, et al. Facile synthesis of graphene/N-doped carbon nanowire composites as an effective electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(21): 6827-6834.
- [24] Ren S Z, Ma S B, Yang Y, et al. Hydrothermal synthesis of Fe₂O₃/polypyrrole/graphene oxide composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2015, 178: 179-189.
- [25] Pattanayak P, Pramanik N, Kumar P, et al. Fabrication of cost-effective non-noble metal supported on conducting polymer composite such as copper/polypyrrole-graphene oxide (Cu₂O/PPy-GO) as an anode catalyst for methanol oxidation in DMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 4: 1-15.
- [26] Yu G X, Zhang W N, Zhao Q, et al. Enhancing the sensitivity of hexachlorobenzene electrochemical sensor based on nitrogen-doped graphene[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2016, 235: 439-446.
- [27] Dai H X, Wang N, Wang D L, et al. An electrochemical sensor based on phytic acid functionalized polypyrrole/graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299: 150-155.
- [28] Sun J H, Shu X, Tian Y L, et al. Facile preparation of polypyrrole-reduced graphene oxide hybrid for enhancing NH₃ sensing at room temperature[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2017, 241: 658-664.
- [29] Lin W D, Chang H M, Wu R J. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2013, 181(5): 326-331.
- [30] Tan F, Cong L C, Li X N, et al. An electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole/graphene quantum dots composite for detection of bisphenol a in water samples[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2016, 233: 599-606.
- [31] Arulraj A D, Devasenathipathy R, Chen S M, et al. Femtomolar detection of mercuric ions using polypyrrole, pectin and graphene nanocomposites modified electrode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 483: 268-274.

收稿日期: 2017-11-23

修稿日期: 2019-02-16