复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第3期 6月 2010年
Vol. 27 No. 3 June 2010

文章编号：1000-3851(2010)03-0056-05

# 镧掺杂钙锰氧体/聚吡咯复合物的制备、表征及其电化学性能

林生岭*，曹 旭，陈传祥，郭寅丹，储艳文，龙 丹，万 勇
（江苏科技大学 材料科学与工程学院，镇江 212003）

**摘 要：** 采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法和溶液原位复合技术分别制备了镧掺杂钙锰氧体（$La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$，$x=1.0$，0.9，0.8，0.7，0.6）粉末及其聚吡咯（PPy）相对质量分数为60%和80%的钙锰氧体/聚吡咯复合物微粒$La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy。借助FTIR、XRD、SEM和电化学测试等分析手段表征了钙锰氧体粉末及其复合材料的结构、形貌和电化学性能。结果表明，复合材料中包覆的聚吡咯外层和复合氧化物之间存在相互作用，PPy减少了纳米颗粒的团聚现象，$La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$和$La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy的粒径分别为46.2 nm和43.5 nm，并且复合物的氧化还原峰电流随吡咯含量的增加而变大。

**关键词：** 聚吡咯；钙钛矿；复合材料；掺杂
**中图分类号：** O69 **文献标志码：** A

## Preparation and characterization of La-doped Ca manganese oxide/polypyrrole composites and its electrochemical properties

LIN Shengling*, CAO Xu, CHEN Chuanxiang, GUO Yindan, CHU Yanwen, LONG Dan, WAN Yong
(Institute of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** La-doped Ca manganese oxide powders ($La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$, $x=1.0$, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6) and their polypyrrole composites $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy with 60% and 80% PPy were prepared by a glycine-nitrate combustion method and an as-polymerization method, respectively. The structure, morphologies and electrochemical properties of the samples were characterized by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, powder X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electrochemical tests. The results indicate that interactions exist between polypyrrole and complex oxide. Furthermore, PPy reduces the reunion of the nano-particles, i. e. the particle sizes of $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy are 46.2 nm and 43.5 nm, respectively. The composite redox peak current becomes larger with increasing of pyrrole contents.

**Keywords:** polypyrrole; perovskite; composites; doped

有机-无机复合物作为一类新型复合材料，既具有金属和无机半导体的电学、光学和磁学特性，又具有有机聚合物柔韧的力学性能和可加工性能，还具有电化学氧化还原性，成为科学研究的焦点。它们在电池的电极材料、电催化、光学显示器件、传感器、电磁屏蔽、非线性光学器件、微电子和金属防腐等技术领域都有广泛的应用前景。

由于导电高分子聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃等具有特殊的结构和优异的物化性能，使其受到人们的广泛关注。聚吡咯是一种典型的具有大共轭双键结构的导电高分子，具有高导电率、空气中稳定、氧化电位低和易于制备等优点，是当前具有应用前景的导电高分子聚合物之一，因而广泛应用在电化学、电极材料、光学以及导电材料等方面[1-5]。

钙钛矿型复合氧化物由于具有天然钙钛矿（$CaTiO_3$）结构而命名，其化学组成通常用$ABO_3$表达，钙钛矿型氧化物具有在保持稳定的晶体结构基础上，通过A位B位金属离子的部分掺杂形成如$A_{1-x}A'_xBO_3$、$AB_{1-x}B'_xO_3$和$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$型化

**收稿日期：** 2009-06-04；**收修改稿日期：** 2009-08-28
**基金项目：** 国家自然科学基金（20704020）
**通讯作者：** 林生岭，博士，教授，研究方向：光谱电化学及材料化学研究 E-mail：linshl5757@sina.com

合物，对组分元素及价态进行控制，从而使该材料的催化活性呈现丰富的多样性。

目前，国内外对聚吡咯的合成、结构和性能的研究较多[6-10]，但有关聚吡咯与钙钛矿型复合氧化物复合的材料并不多见。如果将导电的聚合物和有催化活性的钙钛矿粒子有效地复合，研究聚合物和无机粒子对复合物电化学性能的协同作用，具有潜在的研究意义。因此，本文中作者将聚吡咯与钙锰氧体粉末粒子在一定条件下复合，研究聚吡咯的相对含量对复合材料结构、形貌和电化学性能的影响，为该类复合材料的应用提供实验依据。

本文中采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法和溶液原位复合技术分别合成了镧掺杂钙锰氧体 $La_{1-x}Ca_x$-$Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉末及其聚吡咯复合物微粒。借助FTIR、XRD、SEM和电化学测试等分析手段表征了钙锰氧体粉末和复合材料的结构、形貌，并对样品的电化学性能进行了初步探讨。

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

吡咯(经减压蒸馏后，保存在0～5℃待用)、硝酸钙、50% 硝酸锰溶液、硝酸钴、甘氨酸($CH_5NO_2$)、氯化高铁、丙酮等试剂均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 镧掺杂钙锰氧体的制备

采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备一系列复合氧化物 ($La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$，$x$=1.0，0.9，0.8，0.7，0.6)粉体材料[11]，然后置于800℃马弗炉(升温速率5℃/min)，将前驱物煅烧2 h，随炉冷却至室温，于玛瑙研钵中充分研磨，制得不同La含量的镧掺杂钙锰氧体粉末。

### 1.3 聚吡咯的合成

取2 mL吡咯和150 mL去离子水置于三颈烧瓶中，搅拌混合均匀；将3.9079 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于50 mL水中，作为氧化剂，用恒压滴液漏斗缓慢加入到烧瓶中(控制在30 min内滴完)，搅拌反应。烧瓶放在冰水浴中6 h后停止反应，将所得产物抽滤，分别用丙酮和去离子水洗涤至滤液无色，在60℃干燥8 h得黑色产物即为聚吡咯(PPy)。

### 1.4 镧掺杂钙锰氧体/聚吡咯复合物的制备

采用溶液原位复合技术制备聚吡咯相对质量分数为60%和80%的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 复合物。

称取一定量 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉体(占吡咯质量的20%)和150 mL去离子水置于三颈烧瓶中，搅拌，加入2 mL吡咯；称取3.9079 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于50 mL水中，得到溶液，用恒压滴液漏斗缓慢加入到烧瓶中(控制在30 min内滴完)，搅拌反应。烧瓶放在冰水浴中6 h后停止反应，抽滤，分别用丙酮和去离子水洗涤至滤液无色，在60 ℃干燥8 h，制得聚吡咯相对质量分数为80%的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 复合物。同法，可制备出聚吡咯相对质量分数为60%的复合物。

### 1.5 样品的表征与性能测定

用DIGILAB－FTS2000傅里叶红外光谱仪(FTIR，美国尼高力公司)，KBr压片法测定样品的红外图谱；用日本JEOL－JSM－6480型扫描电镜(SEM，加速电压：20 kV，信号：二次电子像，工作距离：10 mm，观测样品的粒径分布和微观形貌；用日本岛津XRD-6000型粉末X射线衍射仪($CuK_\alpha$，管压40 kV，电流30 mA，波长$\lambda$=0.1541 nm)，扫描速率4°/min分析样品的物相结构。

循环伏安法(Cyclic Voltammetry，CV)是研究电极过程的一种常用电化学测试方法。由于此方法可以探测物质的电化学活性、测量物质的氧化还原电位、考察电化学反应的可逆性，因此采用此法对复合材料的电化学性能进行研究。

工作电极的制备：用30 mm×10 mm镍网作导电载体，将质量为200.0 mg的样品与70.0 mg 60%(质量分数)聚四氟乙烯(PTFE)乳液混合均匀后涂刷包覆在镍网两侧，自然晾干，备用。XJP-821新极谱仪(江苏电分析仪器厂)采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE，以下所有电位均相对于SCE)，辅助电极213型铂电极，考虑到钙钛矿是碱性氧化物，在酸性环境下会溶解，中性导电性又差，所以采用1 mol/L KOH溶液作为电解液，扫描速度20 mV/s，20 ℃下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X射线衍射分析

图1为 $La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ ($x$=1.0，0.9，0.8，0.7，0.6)粉末的X射线衍射图。图1中谱线a～e在$2\theta$为23.22°、32.96°、41.02°、47.42°、59.26°和69.68°等处的衍射峰与理论钙锰氧体(用JCPOS卡号25-1060)衍射峰所在的位置相吻合。但随着稀土掺杂量的增加，在$2\theta$为36.32°时出现

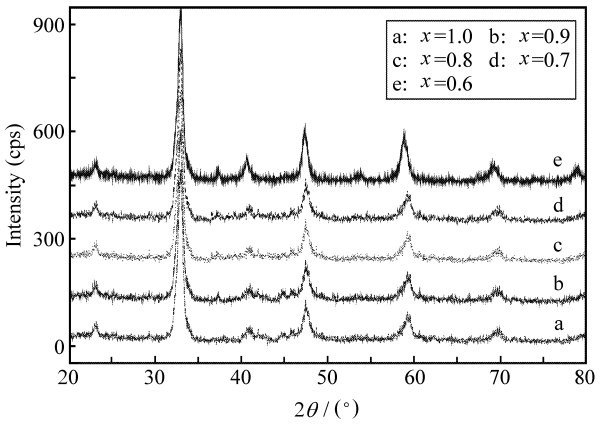


图 1　$La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 的 X 射线衍射图

Fig. 1　X-ray patterns for $La_{1-x}Ca_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ samples

了较弱的杂质峰(谱线 e)，说明 La 替代 Ca 存在一个极限。

图 2 为 PPy、吡咯相对质量分数为 80% 和 60% 的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 复合物、$La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 的 X 射线衍射图。从谱线 a 可以看出聚吡咯在 $2\theta=25°$附近出现了弥散的宽衍射峰。与文献[12]报道相一致，说明聚吡咯为无定形的非晶态结构。复合物图谱[图 2 中谱线 b、c]中不仅出现了聚吡咯的特征衍射峰($2\theta=25°$附近)，还在 $2\theta$ 为 23.22°、32.96°、41.02°、47.42°、59.26° 和 69.68°等处出现了钙锰氧体的特征衍射峰，其衍射峰强度随聚吡咯相对含量的增加而减弱，由此可以说明复合物由钙锰氧体和聚吡咯复合而成，且钙锰氧体的表面被聚吡咯所包覆。分别以衍射峰 23.22°和 32.96°的半峰宽根据 Scherrer 公式计算平均粒径，得 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 的粒径分别为 46.2 nm 和 43.5 nm，这可能是吡咯的聚合过程细化了无机纳米粒子的结果。结晶完整的晶体，晶粒较大，内部质点排列比较规则，衍射峰强、尖锐且对称；结晶差的则反之。用 MDI Jade 5.0 XRD 分析软件对图 2(b～c)的衍射峰进行拟合，得出两者的结晶度之比约为 6∶5，这与所计算的晶粒大小相吻合。

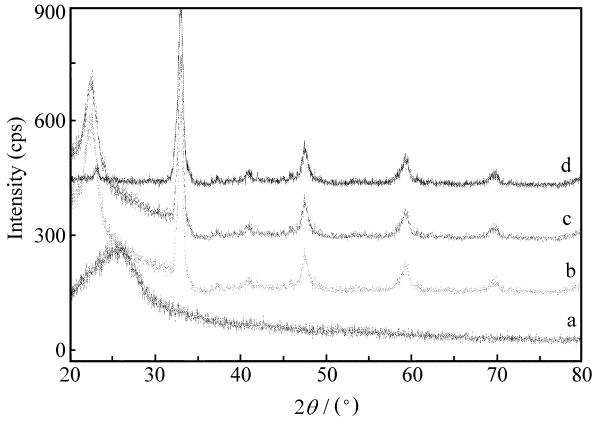


图 2　聚吡咯(a)、吡咯相对质量分数为 80%(b)和 60%(c)的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 及 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$(d)的 XRD 图谱

Fig. 2　X-ray patterns of PPy (a) and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy composites with 80% (b), 60% (c) pyrrole and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$(d)

## 2.2　红外光谱分析

图 3 为聚吡咯、吡咯相对质量分数为 80% 的复合物 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 的红外光谱图。图 3 中谱线 a，3439 $cm^{-1}$ 处的谱带为 N—H 伸缩振动吸收峰，1539 $cm^{-1}$ 的吸收峰为聚吡咯环的 C═C 的伸缩振动吸收峰，1305 $cm^{-1}$ 和 1168 $cm^{-1}$ 分别对应于聚吡咯环的反对称和对称伸缩振动吸收峰，893 $cm^{-1}$ 和 779 $cm^{-1}$ 对应于 C—H 弯曲振动吸收峰。图 3 中复合物的红外光谱(谱线 b)与聚吡咯相似，但复合物的红外吸收峰的位置略有红移，这是由于钙锰氧体粒子在与聚吡咯复合的过程中被聚吡咯分子链所包覆，它们之间产生的强相互作用使聚合物分子链上的电子云密度降低，影响了与之结合的原子的振动频率，原子间力常数下降，从而导致复合物的吸收峰红移。纳米粒子的高表面活性亦可使聚合物的特征吸收峰位置发生变化[13-15]。图 3 谱线 c 中 609 $cm^{-1}$、

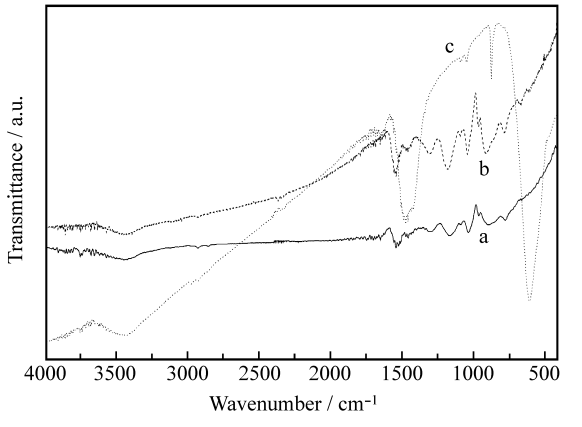


图 3　聚吡咯(a)、吡咯相对质量分数为 80% 的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy(b)和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$(c)的 FTIR 图谱

Fig. 3　FTIR spectra of PPy (a), $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy composite with 80% pyrrole (b) and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$(c)

875 $cm^{-1}$、1047 $cm^{-1}$、1479 $cm^{-1}$分别是 Co、Mn、La、Ca 元素与氧键的红外特征吸收峰，进一步说明了聚吡咯在钙钛矿表面形成了比较完整的包覆层。3435 $cm^{-1}$处的吸收峰为吸附水的特征峰。

### 2.3 材料的形貌分析

图 4 为聚吡咯、吡咯相对质量分数为 80% 的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 的扫描电镜照片。由图 4(a)可以看到，原位聚合得到的 PPy 的微观形貌呈球形，堆积紧密，颗粒细致均匀，PPy 的电化学活性与其颗粒大小、形态以及堆积的紧密程度密不可分。由图 4(b)观察到 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 复合物的形貌和聚吡咯相似，也呈球形，平均粒径和聚吡咯相近，如果排除样品的立体分布和颗粒团聚度的差异，从粒子颜色的深浅大致可以说明聚吡咯高分子链对钙锰氧体颗粒起到了较好的包覆作用，这与红外光谱的实验结果相吻合。由图 4(c)可知，850℃煅烧时所得的纳米晶 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 为球形，粒子间有空隙并保持相对独立，亦有轻微团聚现象发生，得益于烧结温度控制较好。

### 2.4 电化学性质

图 5 为聚吡咯、吡咯相对含量为 80% 和 60% 的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉体在 1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出，在循环扫描过程中，4 种物质均出现了氧化还原峰。随着钙锰氧体含量的增多，其还原峰电位和峰电流($E_{pc}$和 $I_{pc}$)均发生了变化，$E_{pc}$向正电位方向移动，$I_{pc}$则有所增加；而在正扫过程中，随着钙锰氧体含量的增多，氧化峰越来越明显，即 $I_{pa}$变大且 $E_{pa}$向负电位方向移动，但是单纯的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉体的氧化电流却较小，说明钙锰氧体的复合存在一个极限，复合物的氧化还原得失电子较纯物质更容易。从图中还可以看出，复合物的氧化还原峰可逆性比单纯的聚吡咯和粉体材料好，说明镧掺杂钙锰氧体与聚吡咯原位复合后得到的复合物在 KOH 溶液中的电化学活性得到了提高。

### 2.5 复合率的计算

复合率可通过如下方法计算。将质量为 0.9172 g的复合材料 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 放入马弗炉 800℃热处理 1 h，扣除剩余的 0.1990 g $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉末的量，将此量与热处理前复合材料的质量比较即可计算出聚吡咯的复合率为 78.3%，同理可计算另一份样品的复合率为 59.2%。

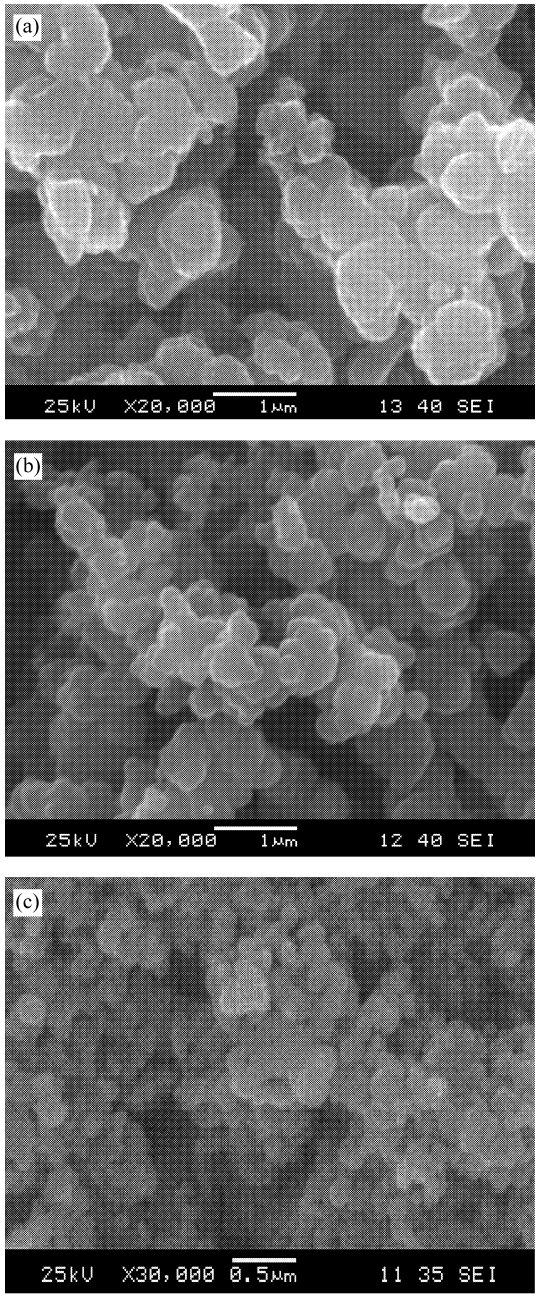


图 4 PPy(a)、吡咯相对质量分数为 80% 的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy(b)和 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 粉体(c)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of PPy (a), $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy composite with 80% pyrrole (b) and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ (c)

## 3 结 论

(1) 在用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 氧化物纳米晶体的基础上，采用无机-

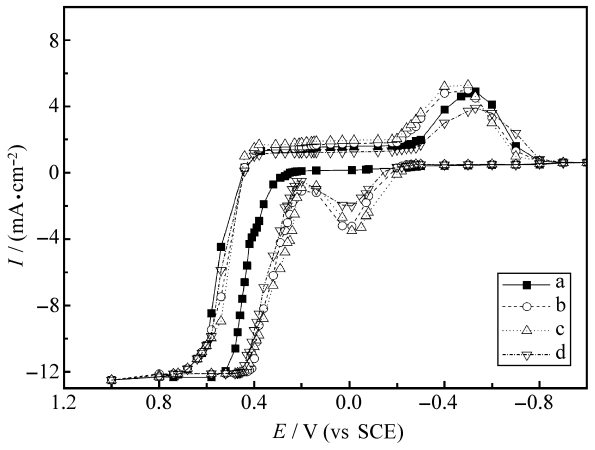


图 5　聚吡咯(a)、吡咯相对质量分数为 80%(b)和 60%(c)的 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 及 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$粉体(d)的循环伏安曲线

Fig. 5　Cyclic voltammetry curves of PPy (a), $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy composite with 80% (b), 60% pyrrole (c) and $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$(d)

有机原位复合法成功合成了 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/PPy 复合材料。

(2) 钙锰氧体颗粒被聚吡咯高分子链所包覆，在一定程度上减少了纳米粒子的团聚现象。

(3) 复合材料的氧化还原性能及其可逆性能随着聚吡咯含量的减少，呈现一定的变化趋势，但存在一个极限。与单纯的聚吡咯和钙锰氧体材料相比，氧化还原电流变大，对应电位发生了相应的变化，氧化还原可逆性提高，展现了复合材料良好的电化学活性。

## 参考文献：


[1] 谢允斌，黄美荣，李新贵. 多功能聚吡咯复合膜[J]. 化学进展，2006，18(12)：1677-1683.
Xie Yunbin, Huang Meirong, Li Xingui. Multifunctional polypyrrole composite films [J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(12): 1677-1683.

[2] 邓建国，贺传兰，龙新平，等. 纳米 $Fe_3O_4$-聚吡咯的相互作用[J]. 高分子材料科学与工程，2004，20(4)：149-152.
Deng Jiangguo, He Chuanlan, Long Xinping, et al. Interaction of $Fe_3O_4$ nanoparticles and polypyrrole [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(4): 149-152.

[3] MacDiarmid A G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers [J]. Synthetic Metals, 2002, 125(1), 11-22.

[4] Liu Jing, Wan Meixiang. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(15): 2734-2739.

[5] Lechevallier L, Le Breton J M, Morel A, Teillet J. Structural and magnetic properties of $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12}O_{19}$ hexagonal ferrites synthesized by a ceramic process [J]. Journal of Alloys Compounds, 2003, 359: 310-314.

[6] 李耀刚，陆元元，陈　龙，等. 原位聚合法制备纳米氧化铬-聚吡咯复合材料[J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(2)：286-288.
Li Yaogang, Lu Yuanyuan, Chen Long, et al. Synthesis of nanosized $Cr_2O_3$/PPy composite by in-situ polymerization method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2): 286-288.

[7] 李倩倩，黄健涵，刘素琴，等. 对甲苯磺酸掺杂聚吡咯的合成表征及其对金属镁的防腐蚀性能研究[J]. 化学学报，2008，66(5)：571-575.
Li Qianqian, Huang Jianhan, Liu Suqin, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole doped by p-tolyl sulfonic acid and its anticorrosion property for magnesium [J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(5): 571-575.

[8] 林生岭，曹　旭，马建华，等. 十二苯磺酸-聚吡咯纳米复合材料的合成与表征[J]. 材料开发与应用，2009，24(2)：39-47.
Lin Shengling, Cao Xu, Ma Jianhua, et al. Synthesis and characterization of DBSA-PPy nanocomposites [J]. Development and Application of Materials, 2009, 24(2): 39-47.

[9] Barde W S, Pakade S V, Yawale S P. Ionic conductivity in polypyrrole-poly(vinyl acetate) films synthesized by chemical oxidative polymerization method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 13-15.

[10] Gangopadhyay Rupali Amitabha De. Polypyrrole-ferric oxide conductiong nanocomposites I. Synthesis and characterization [J] European Polymer Journal, 1999, 35(11): 1985-1992.

[11] 林生岭，徐绍芬，王俊德，等. 钙钛矿型 $La_xSr_{1-x}Fe_{1-y}Co_yO_3$ 光电催化活性研究[J]. 化学学报，2005，63(5)：385-390.
Lin Shengling, Xu Shaofen, Wang Junde, et al. Preparation and studies on photo-electro catalytic activity of perovskite type $La_xSr_{1-x}Fe_{1-y}Co_yO_3$ [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(5): 385-390.

[12] 潘玲玲，王育萍，李良超，等. 镧掺杂锶铁氧体-聚吡咯复合物的制备及磁性研究[J]. 化学学报，2008，66(13)：1559-1564.
Pan Lingling, Wang Yuping, Li Liangchao, et al. Preparation and magnetic properties of La-doped Sr ferrite/polypyrrole composites [J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(13): 1559-1564.

[13] 韩坤明，鲁道荣. 纳米 $SiO_2$/$LiClO_4$/PVDF-HFP 复合凝胶聚合物电解质的制备及其电化学性能[J]. 复合材料学报，2008，25(3)：57-62.
Han Kunming, Lu Daorong. Electrochemical performances and preparation of nano-$SiO_2$/$LiClO_4$/PVDF-HFP composite gel polymer electrolyte [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 57-62.

[14] 田　颖，李浙齐，徐宏峰，等. 不同电解质溶液对聚吡咯修饰膜性质的影响[J]. 物理化学学报，2008，24(4)：612-618.
Tian Ying, Li Zheqi, Xu Hongfeng, et al. Effects of different electrolyte solutions on characteristics of polypyrrole-modified films [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(4): 612-618.

[15] 任　丽，张雪峰，王立新，等. 化学氧化法聚吡咯导电性能与导电机理[J]. 半导体学报，2007，28(9)：1396-1401.
Ren Li, Zhang Xuefeng, Wang Lixin, et al. Conductivity and conducting mechanism of polypyrrole via chemical oxidative polymerization [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28(9): 1396-1401.