

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/063779 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 73/06 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/081713
- (22) 国际申请日: 2011 年 11 月 3 日 (03.11.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号唐晓玲, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张春阳 (ZHANG, Chunyang) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号唐晓玲, Guangdong 518055 (CN)。 王强心 (WANG, Qiangxin) [CN/CN]; 中国广

东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号唐晓玲, Guangdong 518055 (CN)。

- (74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I.P. LAW OFFICE); 中国广东省广州市先烈中路 69 号东山广场 918-920 室吴平, Guangdong 510095 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL AND SYNTHESIS PROCESS AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 导电聚合物材料及其合成方法和应用

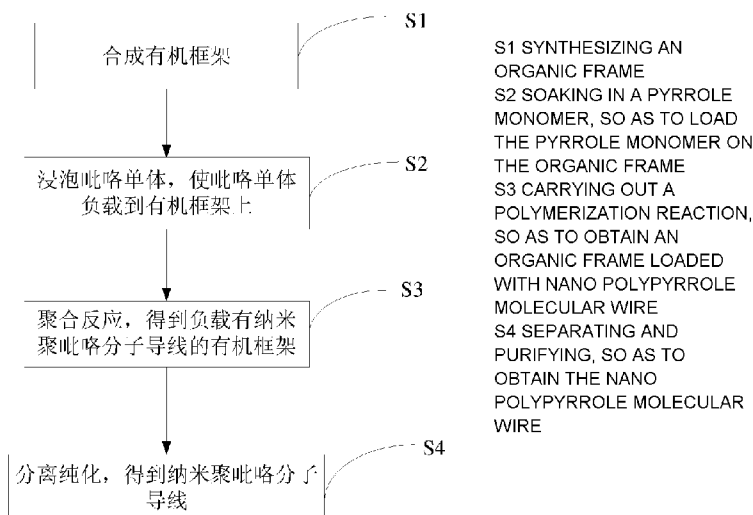


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed is a conductive polymer material, which is a nano polypyrrole molecular wire having a one-dimensional molecular chain structure. The nano polypyrrole molecular wire having a one-dimensional molecular chain structure effectively remedies the defect in the structure of a polypyrrole molecule, and increases the degree of delocalization of electric charge in the nano polypyrrole molecular wire, and therefore, the conductive polymer material has relatively high conductivity. In addition, also provided are a process for synthesizing the conductive polymer material and the use thereof.

(57) 摘要: 一种导电聚合物材料, 该导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。上述具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线有效的解决了聚吡咯分子在结构上的缺陷, 提高了电荷在纳米聚吡咯分子导线上的离域程度, 因此, 上述导电聚合物材料具有较高的导电性。此外, 还提供了合成上述导电聚合物材料的方法和应用。



WO 2013/063779 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

发明名称: 导电聚合物材料及其合成方法和应用

[1] 【技术领域】

[2] 本发明涉及纳米导电高分子合成领域，特别涉及一种导电聚合物材料及其合成方法和应用。

[3] 【背景技术】

[4] 聚吡咯作为目前研究最广泛的一种导电高分子材料，具有广阔的应用前景，如在电池、电容器、生物传感器和 DNA 芯片等各种器件上。近年来，科研工作者开拓了一系列新型合成方法以制备具有不同纳米及微米结构的聚吡咯。其中，模板法是研究得较成功的合成聚吡咯的方法，当前的模板有微孔聚合物、微孔无机物（微孔氧化铝膜、微孔硅）以及分子筛等等，这些模板也被称为‘硬模板’。然而，由于吡咯自身具有 α 、 β 双聚合位点的结构特征，在合成时极易形成交联的高维聚合物结构。由于聚吡咯是一种不溶于任何溶剂又不熔融的聚合物，其链结构目前仍不十分清楚，因此，采用常规开放体系下聚合的聚吡咯，聚合位置不确定，且易形成分枝状聚吡咯，一般认为聚吡咯的链结构是以 α - α 键和一些 α - β 键以及 β - β 键的吡咯单元交联键合起来的平面阵列形式，然而，实际上只有不到三分之二的吡咯单元是以这样理想的形式存在的，聚合的聚吡咯这种在结构上的缺陷限制了电荷在聚合物链上的离域程度，降低它的导电性。目前，有报道合成二维层状孔和三维穿插孔负载聚合物的方法，然而，上述方法合成的聚合物的导电性能仍然较低。

[5] 【发明内容】

[6] 基于此，有必要提供一种具有较高导电性能的导电聚合物材料。

[7] 一种导电聚合物材料，所述导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。

[8] 此外，还有必要提供一种上述导电聚合物材料的制备方法。

[9] 一种合成导电聚合物材料的方法，包括如下步骤：

[10] 步骤一：合成材料为二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌的有机框架，所述有

机框架具有纳米孔道；

- [11] 步骤二：将所述有机框架进行干燥，然后在惰性气体的气氛中将所述有机框架浸泡于吡咯单体溶液中，使所述吡咯单体负载到所述有机框架上；
- [12] 步骤三：将负载有吡咯单体的有机框架在 -10°C ~ -20°C 的温度下浸泡于浓度为 0.01mol/L ~ 0.1mol/L 的碘的有机溶液中，然后置于室温下发生聚合反应，得到负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架；及
- [13] 步骤四：将所述负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架进行分离及纯化，得到所述导电聚合物材料，所述导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。
- [14] 在优选的实施例中，步骤一中，所述合成有机框架的方法包括：将 4-(4-吡啶基)苯甲酸、乳酸和六水合硝酸锌按照 1:0.8~1.2:1~2 的摩尔比例依次加入 N,N-二甲基甲酰胺中配制成总浓度为 0.18mol/L ~ 0.28mol/L 的混合溶液，然后将所述混合溶液在温度为 90°C ~ 140°C 的密闭环境下保温 48 小时 ~ 72 小时进行水热反应，冷却后得到所述有机框架。
- [15] 在优选的实施例中，步骤三中，所述碘的有机溶液为碘的正己烷溶液或碘的环己烷溶液。
- [16] 在优选的实施例中，步骤四中，所述分离及纯化的方法包括：将所述负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架浸泡于 0.1mol/L ~ 1mol/L 的氨水溶液中，待所述有机框架溶解后，过滤去除分子量小于 500 的分子。
- [17] 在优选的实施例中，所述过滤的方法为半透膜过滤法。
- [18] 在优选的实施例中，所述分子量小于 500 的分子为 4-(4-吡啶基)苯甲酸分子及乳酸分子。
- [19] 在优选的实施例中，步骤二中，所述惰性气体为氮气。
- [20] 本发明还提供上述导电聚合物材料在电池、电容器、生物传感器或 DNA 芯片上的应用。
- [21] 上述合成导电聚合物材料的方法中，采用含一维刚性纳米孔的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架做模板，且二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架具有纳米的方形孔道、芳香环组成的刚性孔壁以及廉价易得的优点，其孔

壁富有电子，从而达到精确控制吡咯单体分子的进入和定位，分步引入氧化剂碘与吡咯单体、参比优化聚合环境，成功实现了吡啶单体在含纳米孔道的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架中高度有序聚合，获得的具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线，有效的解决了聚吡咯分子在结构上的缺陷，提高了电荷在纳米聚吡咯分子导线上的离域程度，因此，上述导电聚合物材料具有较高的导电性。

[22] **【附图说明】**

[23] 图 1 为一实施方式的合成导电聚合物材料的方法的流程图；

[24] 图 2 为一实施方式的合成导电聚合物材料的方法的示意图；

[25] 图 3 为实施例一的测试导电装置示意图；

[26] 图 4 为实施例一的负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架的红外光谱；

[27] 图 5 为实施例一的 -吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架（曲线 A）与负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架（曲线 B）的热重曲线图；

[28] 图 6 为实施例一的纳米聚吡咯分子导线（曲线 C）、去除了 DMF 的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架（曲线 D）、步骤（1）中的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架（曲线 E）及计算机模拟原框架（曲线 F）的 X 射线衍射曲线图；

[29] 图 7 为实施例一的发生聚合反应前的有机框架对氮气的吸附与解吸曲线（曲线 G）与发生聚合反应后的有机框架对氮气的吸附与解吸曲线（曲线 H）图；

[30] 图 8 为实施例一的纳米聚吡咯分子导线的扫描电镜图；

[31] 图 9 为实施例一的纳米聚吡咯分子导线的透射电镜图；

[32] 图 10 为实施例一的聚合反应发生后用乙醇溶出的 I_3^- 离子的紫外吸收曲线图。

[33] **【具体实施方式】**

[34] 下面主要结合附图及具体实施例对导电聚合物材料及其合成方法和应用作进一步详细的说明。

[35] 一实施方式的导电聚合物材料，该导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的

纳米聚吡咯分子导线。

[36] 如图 1 及图 2 所示，一种合成导电聚合物材料的方法，包括如下步骤：

[37] 步骤 S1：合成材料为二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌的有机框架，有机框架具有纳米孔道。在本实施例中，合成有机框架的方法包括：将 4-(4-吡啶基)苯甲酸、乳酸和六水合硝酸锌按照 1:0.8~1.2:1~2 的摩尔比例依次加入 N,N-二甲基甲酰胺中配制成总浓度为 0.18mol/L~0.28mol/L 的混合溶液，然后将混合溶液在温度为 90°C~140°C 的密闭环境下保温 48 小时~72 小时进行水热反应，冷却后得到有机框架。在优选的实施例中，水热反应在带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜密闭进行，可以将水热反应釜置于烘箱中进行水热反应，温度优选为 110°C，优选的保温时间为 72 小时，然后在室温下进行冷却，得到无色块状结晶的有机框架。在本实施例中，先将 4-(4-吡啶基)苯甲酸加入 N,N-二甲基甲酰胺中，再加入乳酸，然后加入六水合硝酸锌配制混合溶液，4-(4-吡啶基)苯甲酸、乳酸和六水合硝酸锌的优选比例为 1:1:1.5；混合溶液的总浓度优选为 0.23 mol/L。此有机框架具有独特的规整、纳米级孔的特点，且它是由有机配体与无机金属中心通过配位键组装的，方便简单地利用具有弱碱性的氨水去除有机框架，另外，此有机框架具有大量传统分子筛所不具备的优点，如不寻常的孔穴形状、更加温和的合成条件及潜在的对孔穴大小和尺寸的可控性。

[38] 步骤 S2：将有机框架进行干燥，然后在惰性气体的气氛中将有机框架浸泡于吡咯单体溶液中，使吡咯单体负载到有机框架上。在本实施例中，将有机框架在 200°C 真空条件下干燥 10 小时，去除有机框架中的 DMF。惰性气体可以为氮气、氦气、氩气等气体，优选为氮气。

[39] 步骤 S3：将负载有吡咯单体的有机框架在 -10°C~-20°C 的温度下浸泡于浓度为 0.01mol/L~0.1mol/L 的碘的有机溶液中，然后置于室温下发生聚合反应，得到负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架。在本实施例中，碘的有机溶液为碘的正己烷溶液或碘的环己烷溶液。碘单质作为聚合反应的氧化剂，碘在聚合反应发生后被还原为 I⁻ 离子，同时又是良好的聚合物掺杂剂，进一步提高了聚合物的导电性。在优选的实施例中，浸泡温度优选为 -16°C，碘的有机溶液中碘的摩尔浓度为 0.05mol/L。

- [40] 步骤 S4：将负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架分离纯化，得到导电聚合物材料，导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。在本实施例中，分离纯化的方法包括：将负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架浸泡于 0.1mol/L~1mol/L 氨水溶液中，待有机框架溶解，然后过滤去除分子量为小于 500 的分子。在本实施例中，氨水溶液的溶度优选为 0.5mol/L；过滤的方法为半透膜过滤法，半透膜将分子量大于等于 500 分子截留下来，分子量小于 500 的分子透过半透膜；分子量小于 500 的分子为 4-(4-吡啶基)苯甲酸及乳酸。
- [41] 上述导电聚合物材料可以在电池、电容器、生物传感器或 DNA 芯片上应用。
- [42] 上述合成导电聚合物材料的方法中，采用含一维刚性纳米孔的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架做模板，且二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架具有纳米的方形孔道、芳香环组成的刚性孔壁以及廉价易得的优点，其孔壁富有电子，从而达到精确控制吡咯单体分子的进入和定位，分步引入氧化剂碘与吡咯单体、参比优化聚合环境，成功实现了吡啶单体在含纳米孔道的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架中高度有序聚合，获得的具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线，有效的解决了聚吡咯分子在结构上的缺陷，提高了电荷在纳米聚吡咯分子导线上的离域程度，因此，上述导电聚合物材料具有较高的导电性。
- [43] 以下为具体实施例部分，下述实施例中用于测试导电率的设备为美国吉时利 2400，室温为 25℃，压片压强为 50 atm，采用金丝做电极，导电银胶做为粘合剂。
- [44] **实施例 1**
- [45] (1) 合成二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架
- [46] 将 1 摩尔 4-(4-吡啶基)苯甲酸加入 N，N-二甲基甲酰胺中，再加入 0.8 摩尔乳酸，在室温下空气中用磁力搅拌器搅拌 10 分钟，再加入 1 摩尔六水合硝酸锌，继续搅拌 5 分钟，配制成总浓度为 0.18mol/L 的混合溶液，将混合溶液转移至容积为 23ml、带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中密闭，将水热反应釜置于烘箱中，在温度为 110℃ 下保温 72 小时进行水热反应，然后在室温下冷却，得到具有纳米孔道的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架。

- [47] (2) 制备负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架
- [48] 将 (1) 中的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 200 °C 真空条件下干燥 10 小时, 去除 DMF, 然后将二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在氮气的气氛中, 浸泡于吡咯单体溶液中, 使吡咯单体充满二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架, 使吡咯单体负载到二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架上。
- [49] (3) 负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架
- [50] 将 (2) 中负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 -16°C 的温度下浸泡于浓度为 0.05mol/L 的碘的正己烷溶液中, 48 小时后, 置于室温下发生聚合反应, 待整个有机框架变黑, 即得到负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架。
- [51] (4) 分离纯化
- [52] 将负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架浸泡于 0.05mol/L 氨水溶液中, 有机框架溶解, 有机框架中包含的纳米聚吡咯分子导线被释放出来, 然后采用具有半透膜材质的透析袋过滤去除分子量为小于 500 的分子, 截留在透析袋上的物质即为纳米聚吡咯分子导线。
- [53] 将本实施例合成的纳米聚吡咯分子导线压片, 形成压片样品 100, 如图 3 所示, 采用美国吉时利 (型号 2400) 200 测试电导率得出, 本实施例合成的纳米聚吡咯分子导线压片样品 100 的电导率为 3S/m, 比文献报道的二维或是三维的纳米聚吡咯分子导线的电导率 (10^{-5} - 10^{-4} S/m) 提高了 5 个数量级。
- [54] 从图 4 中得出, 在负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架的红外光谱上出现了聚吡咯的特征峰, 且特征峰出现在 964、1043、1306 及 1558 波数处。
- [55] 从图 5 中得出, 二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架 (曲线 A) 与负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架 (曲线 B) 的热重曲线明显不同, 这是由于生成了聚吡咯分子。
- [56] 如图 6 所示, 从分离纯化的纳米聚吡咯分子导线 (曲线 C)、去除了 DMF 的

二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架(曲线 D)、步骤(1)中的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架(曲线 E)及计算机模拟原框架(曲线 F)的 X 射线衍射曲线中可以看出,分离纯化的纳米聚吡咯分子导线(曲线 C)的衍射角在 17.8 和 23.3 出现的峰为聚吡咯的特征峰。

[57] 如图 7 所示,从发生聚合反应前的有机框架对氮气的吸附与解吸曲线(曲线 G)与发生聚合反应后的有机框架对氮气的吸附与解吸曲线(曲线 H)可以看出,发生聚合反应后的有机框架由于有机框架中聚吡咯的生成,其对气体的吸附能力将明显下降。

[58] 如图 8 及图 9 所示,可以看出,本实施例的纳米聚吡咯分子导线具有一维的分子链结构。

[59] 如图 10 所示,从聚合反应发生后用乙醇溶出的 I_3^- 离子的紫外吸收曲线中可以看出 I_3^- 离子的特征峰出现在 360nm 波长处,因为在聚合反应发生后,氧化剂碘被还原为 I_3^- 离子。

[60] 实施例 2

[61] (1) 合成二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架

[62] 将 1 摩尔 4-(4-吡啶基)苯甲酸加入 N, N-二甲基甲酰胺中,再加入 1 摩尔乳酸,在室温下空气中用磁力搅拌器搅拌 10 分钟,再加入 1.5 摩尔六水合硝酸锌,继续搅拌 5 分钟,配制成总浓度为 0.23 mol/L 的混合溶液,将第三溶液转移至容积为 23ml、带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中密闭,将水热反应釜置于烘箱中,在温度为 140 °C 下保温 48 小时进行水热反应,然后在室温下冷却,得到具有纳米孔道的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架。

[63] (2) 制备负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架

[64] 将(1)中的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 200 °C 真空条件下干燥 10 小时,去除 DMF,然后将二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架在氮气的气氛中,浸泡于吡咯单体溶液中,使吡咯单体充满二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架,使吡咯单体负载到二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架上。

[65] (3) 合成负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有

机框架

[66] 将 (2) 中负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 -10°C 的温度下浸泡于浓度为 0.01mol/L 的碘的环己烷溶液中, 48 小时后, 置于室温下发生聚合反应, 待整个有机框架变黑, 即得到负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架。

[67] (4) 分离纯化

[68] 将负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架浸泡于 0.1mol/L 氨水溶液中, 有机框架溶解, 有机框架中包含的纳米聚吡咯分子导线被释放出来, 然后采用具有半透膜材质的透析袋过滤去除分子量为小于 500 的分子, 截留在透析袋上的物质即为纳米聚吡咯分子导线。

[69] 实施例 3

[70] (1) 合成二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架

[71] 将 1 摩尔 4-(4-吡啶基) 苯甲酸加入 N, N-二甲基甲酰胺中, 再加入 1.2 摩尔乳酸, 在室温下空气中用磁力搅拌器搅拌 10 分钟, 再加入 2 摩尔六水合硝酸锌, 继续搅拌 5 分钟, 配制成总浓度为 0.28mol/L 的混合溶液, 将混合溶液转移至容积为 23ml、带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中密闭, 将水热反应釜置于烘箱中, 在温度为 90°C 下保温 72 小时进行水热反应, 然后在室温下冷却, 得到具有纳米孔道的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架。

[72] (2) 制备负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架

[73] 将 (1) 中的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 200°C 真空条件下干燥 10 小时, 去除 DMF, 然后将二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在氮气的气氛中, 浸泡于吡咯单体溶液中, 使吡咯单体充满二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架, 使吡咯单体负载到二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架上。

[74] (3) 合成负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架

[75] 将 (2) 中负载有吡咯单体的二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌有机框架在 -20°C 的温度下浸泡于浓度为 0.1mol/L 的碘的正己烷溶液中, 48 小时后, 置于

室温下发生聚合反应，待整个有机框架变黑，即得到负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架。

[76] (4) 分离纯化

[77] 将负载纳米聚吡咯分子导线的二 4-(4-吡啶基)苯甲酸二乳酸合锌有机框架浸泡于 1mol/L 氨水溶液中，有机框架溶解，有机框架中包含的纳米聚吡咯分子导线被释放出来，然后采用半透膜过滤去除分子量为小于 500 的分子，截留在半透膜上的物质即为纳米聚吡咯分子导线。

[78] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种导电聚合物材料，其特征在于，所述导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。
- [权利要求 2] 一种合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，包括如下步骤：
步骤一：合成材料为二 4-(4-吡啶基) 苯甲酸二乳酸合锌的有机框架，所述有机框架具有纳米孔道；
步骤二：将所述有机框架进行干燥，然后在惰性气体的气氛中将所述有机框架浸泡于吡咯单体溶液中，使所述吡咯单体负载到所述有机框架上；
步骤三：将负载有吡咯单体的有机框架在 -10°C ~ -20°C 的温度下浸泡于浓度为 0.01mol/L ~ 0.1mol/L 的碘的有机溶液中，然后置于室温下发生聚合反应，得到负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架；及
步骤四：将所述负载纳米聚吡咯分子导线的有机框架进行分离及纯化，得到所述导电聚合物材料，所述导电聚合物材料为具有一维的分子链结构的纳米聚吡咯分子导线。
- [权利要求 3] 根据权利要求 2 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，步骤一中，所述合成有机框架的方法包括：将 4-(4-吡啶基) 苯甲酸、乳酸和六水合硝酸锌按照 1:0.8~1.2:1~2 的摩尔比例依次加入 N,N-二甲基甲酰胺中配制成总浓度为 0.18mol/L ~ 0.28mol/L 的混合溶液，然后将所述混合溶液在温度为 90°C ~ 140°C 的密闭环境下保温 48 小时 ~ 72 小时进行水热反应，冷却后得到所述有机框架。
- [权利要求 4] 根据权利要求 2 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，步骤三中，所述碘的有机溶液为碘的正己烷溶液或碘的环己烷溶液。
- [权利要求 5] 根据权利要求 2 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，步骤四中，所述分离及纯化的方法包括：将所述负载纳米聚吡

咯分子导线的有机框架浸泡于 0.1mol/L~1mol/L 的氨水溶液中，待有机框架溶解后，过滤去除分子量小于 500 的分子。

[权利要求 6] 根据权利要求 5 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，所述过滤的方法为半透膜过滤法。

[权利要求 7] 根据权利要求 5 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，所述分子量小于 500 的分子为 4-(4-吡啶基)苯甲酸分子及乳酸分子。

[权利要求 8] 根据权利要求 2 所述的合成导电聚合物材料的方法，其特征在于，步骤二中，所述惰性气体为氮气。

[权利要求 9] 如权利要求 1 所述的导电聚合物材料在电池、电容器、生物传感器或 DNA 芯片上的应用。

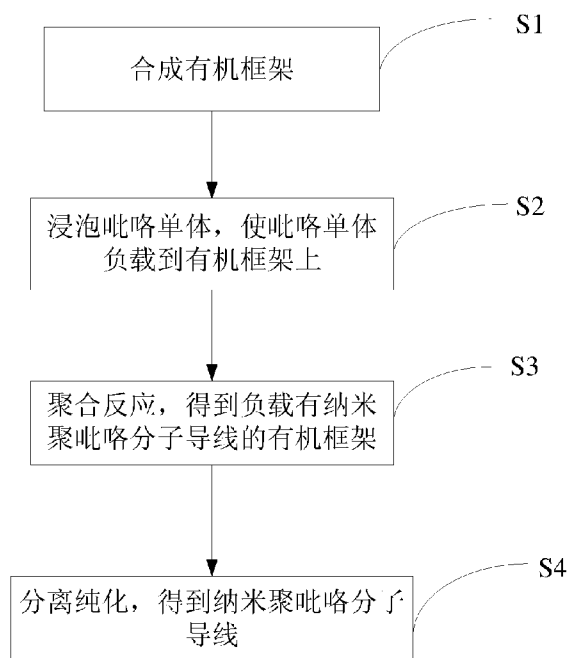


图 1

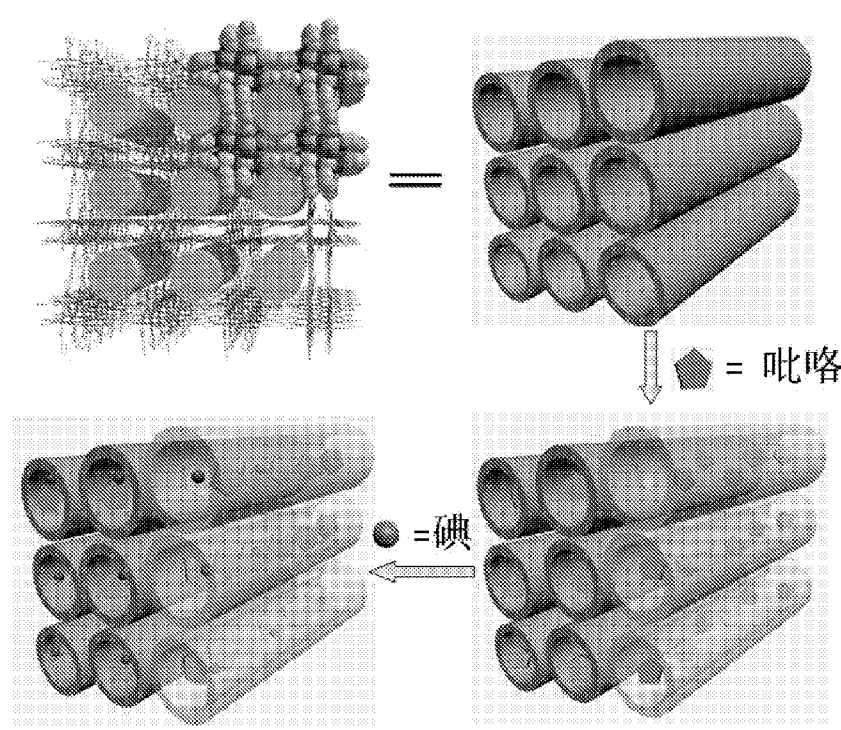


图 2

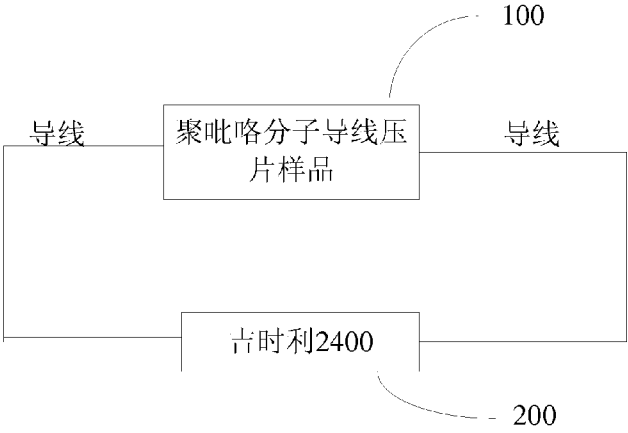


图 3

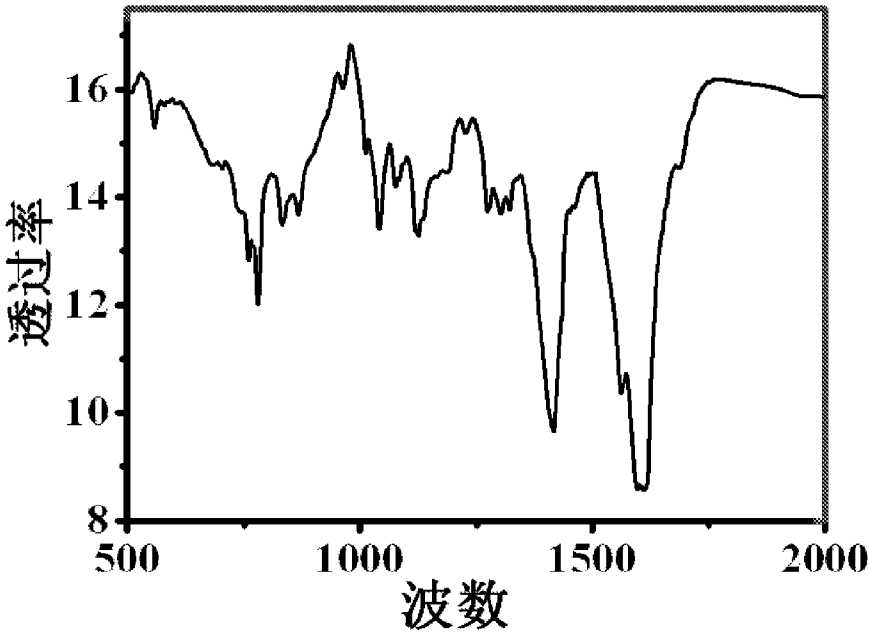


图 4

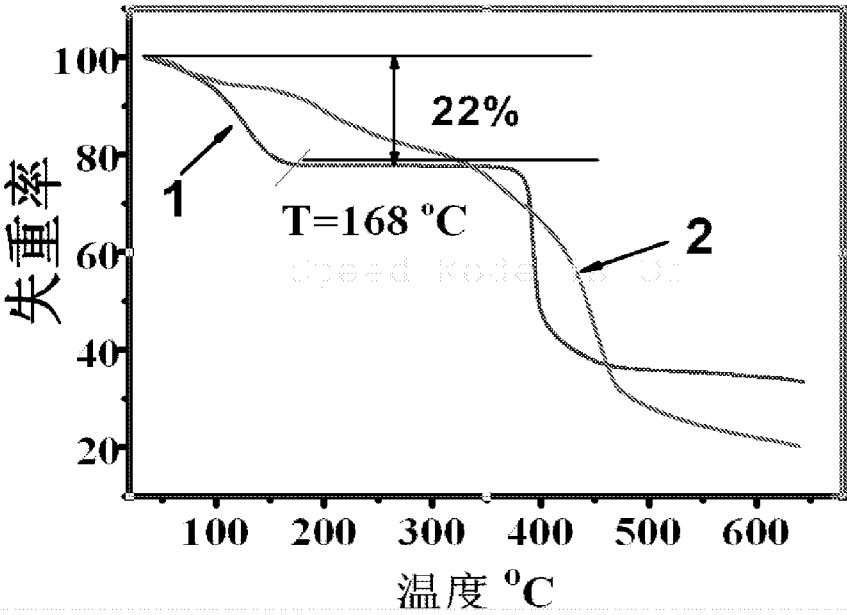


图 5

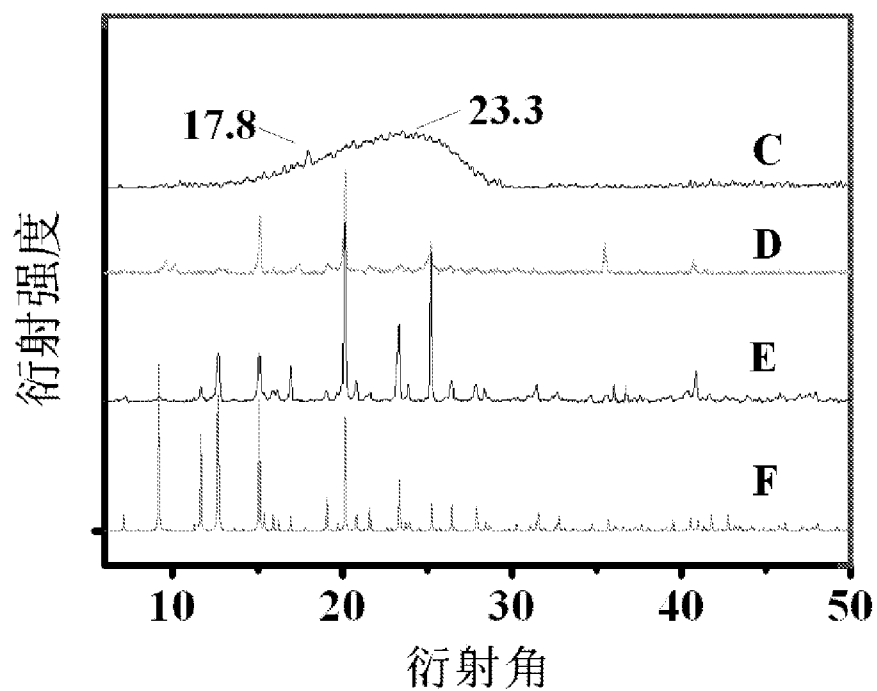


图 6

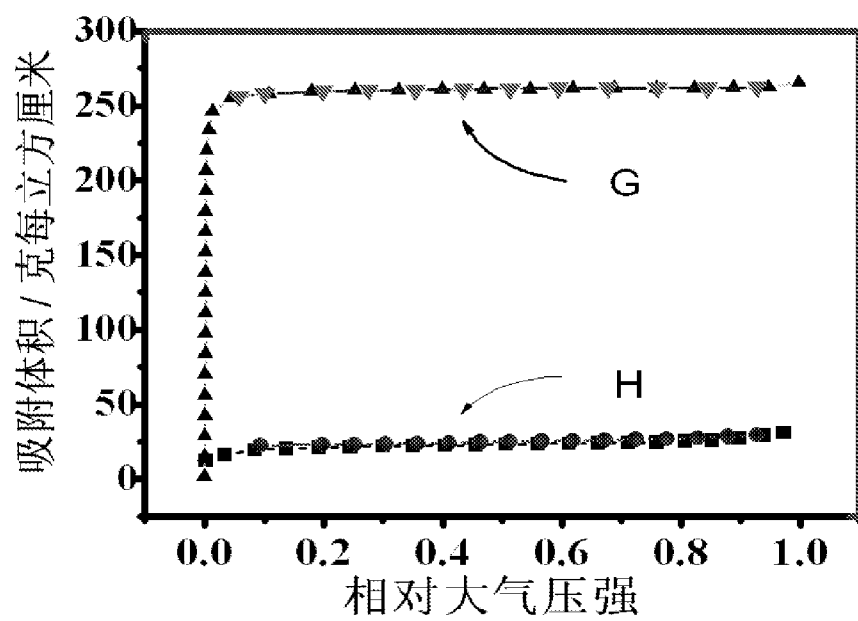


图 7

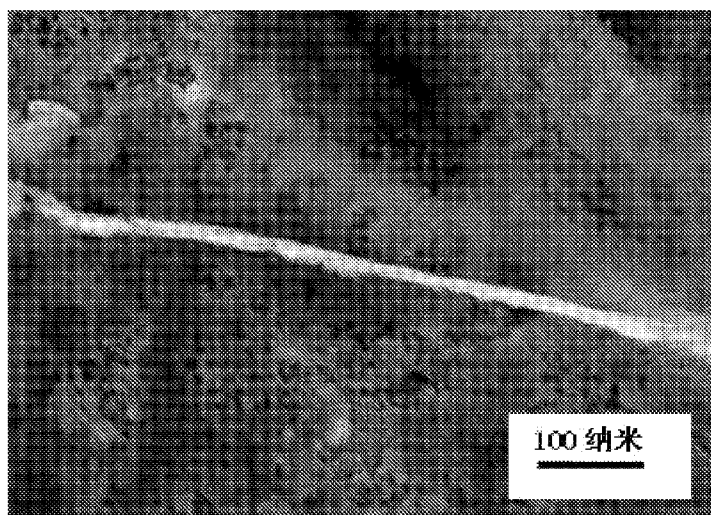


图 8

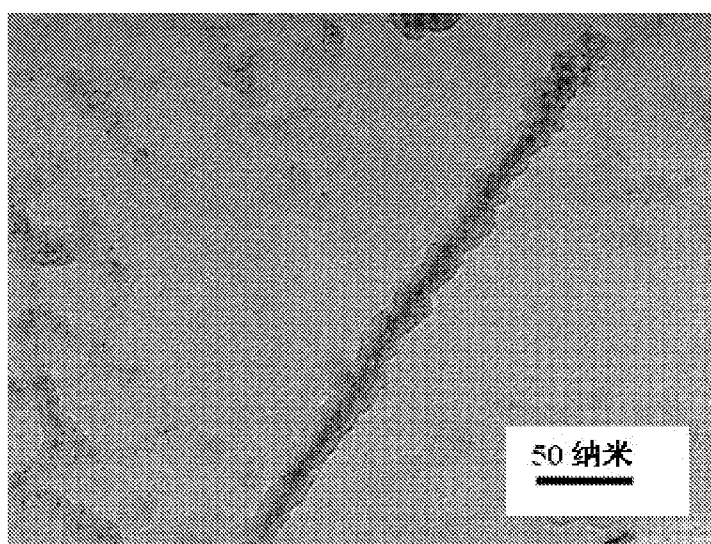


图 9

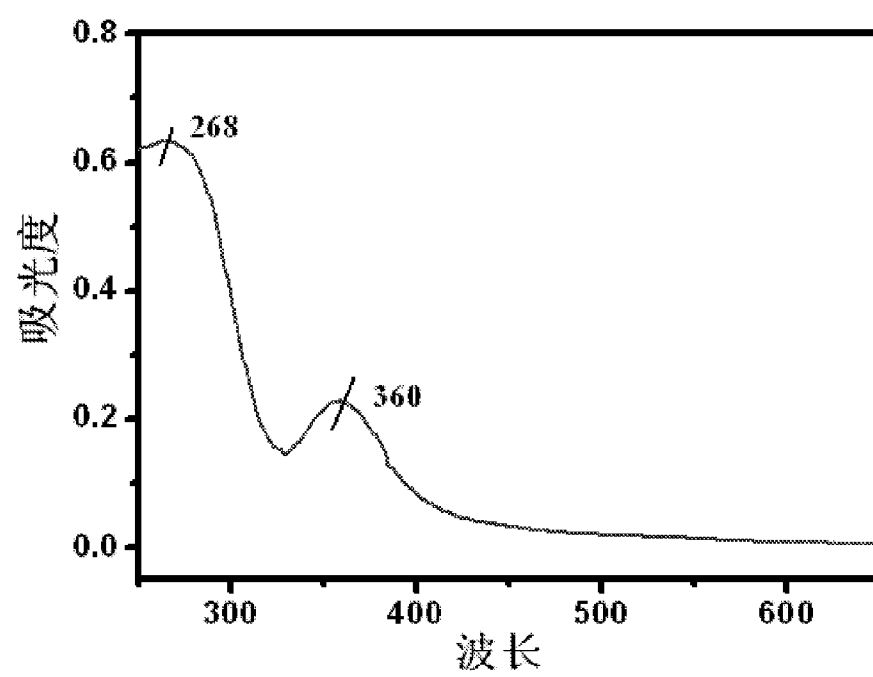


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011081713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08G 73/-, B82Y 40/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CPRS, CNKI: NANOWIRE?, NANOFIBER?, +PYRROLE, TEMPLATE?, PPY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 102504251 A (SHENZHEN INST ADVANCE TECHNOLOGY CHINESE) 20 June 2012 (20.06.2012) claims	1-9
E	CN 102358610 A (UNIV ELECTRONIC SCI&TECHNOLOGY) 22 February 2012 (22.02.2012) the whole document	1, 9
X	CN 1597732 A (UNIV BEIJING) 23 March 2005 (23.03.2005) embodiment 1 and description, page 1, lines 11 to 14	1, 9
A		2-8
X	XU, Guanjun et al., Synthesis and morphological characterization of polypyrrole nanowires, Journal of Beijing University of Chemical Technology, vol. 34, no. 5, 2007, pages 518 to 522	1, 9
X	GE, Dongtao et al., Synthesis of Polypyrrole Nanowires (Nanotubules), Progress In Chemistry, vol. 15, no. 6, 2003, pages 456 to 461	1, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 July 2012 (17.07.2012)	Date of mailing of the international search report 09 August 2012 (09.08.2012)
--	---

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
LIANG, Shuang
Telephone No. (86-10) 62084228

International application No.
PCT/CN2011081713

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011081713

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/06 (2006.01) i

B82Y 40/00 (2011.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08G 73/-, B82Y 40/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CPRS, CNKI: 一维, 分子导线, 纳米导线, 纳米线, 纳米阵列, 吡咯, 模板, 框架, NANOWIRE?, NANOFIBER?, +PYRROLE, TEMPLATE?, PPY,

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
E	CN102504251A (中国科学院深圳先进技术研究院) 20.6 月 2012 (20.06.2012) 权利要求书	1-9
E	CN102358610A (电子科技大学) 22.2 月 2012 (22.02.2012) 全文	1、9
X	CN1597732A (北京大学) 23.3 月 2005 (23.03.2005) 实施例 1、说明书 第 1 页 11-14 行	1、9
A		2-8
X	徐冠军等, 聚吡咯纳米线的合成及形貌表征, 北京化工大学学报, 2007 年第 34 卷第 5 期, 518-522 页	1、9
X	葛东涛等, 聚吡咯纳米线(管)的合成, 化学进展, 2003 年第 15 卷第 6 期, 456-461 页	1、9



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

17.7 月 2012 (17.07.2012)

国际检索报告邮寄日期

09.8 月 2012 (09.08.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

梁爽

电话号码: (86-10) 62084228

关于同族专利的信息

PCT/CN2011/081713

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2009 年 7 月)

主题的分类

C08G 73/06 (2006.01) i

B82Y 40/00 (2011.01) i