

阴离子掺杂剂对聚吡咯电化学增材制造的影响

赵冰, 余祖国

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 基于弯月面诱导聚合的电化学增材制造技术为功能性导电材料的可控构筑提供了新策略。研究聚焦聚吡咯体系中3种磺酸盐类阴离子掺杂剂(苯磺酸钠、苯二磺酸钠和苯酚磺酸钠)的调控机制,通过电化学行为分析、表面形貌表征以及电化学聚合性能测试系统揭示掺杂剂结构与性能的构效关系。结果表明:通过优化电解液浓度,确定0.3 mol/L掺杂剂、0.6 mol/L吡咯为电化学聚合成膜的最佳浓度。在此浓度下,聚吡咯的成膜过电位最低(1.03 V vs Ag/AgCl),聚合速率最高[0.91 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$],较低浓度和中浓度掺杂剂聚合速率分别提高12.3%和18.2%。同时,使用苯酚磺酸钠电化学增材制造的聚吡咯具有最优异的力学性能,其界面黏附力提高至22.8 nN,相较于苯磺酸钠和苯二磺酸钠掺杂剂分别增强1.81倍和1.42倍。

关键词: 电化学增材制造;掺杂剂;聚吡咯;电化学聚合;弯月面诱导聚合

中图分类号: TM53; O631.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0144-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.027

Effect of Anionic Dopants on Electrochemical Additive Manufacturing of Polypyrrole

ZHAO Bing, YU Zuguo

(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The meniscus-induced electrochemical additive manufacturing technology provides a novel strategy for controllable construction of functional conductive materials. The study focuses on the modulation mechanisms of three sulfonate anion dopants (sodium benzenesulfonate, sodium diphenylsulfonate, and sodium phenolsulfonate) in polypyrrole systems. Through comprehensive analysis of electrochemical behavior, surface morphology characterization, and polymerization performance testing, we systematically revealed the structure-property relationships of these dopants. The results show that optimal film formation occurs at 0.3 mol/L dopant concentration and 0.6 mol/L pyrrole monomer concentration, yielding the lowest overpotential (1.03 V vs Ag/AgCl) and highest polymerization rate [0.91 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$]. These values represent 12.3% and 18.2% improvements compared to lower-concentration and medium-concentration dopants, respectively. Notably, sodium phenolsulfonate-doped polypyrrole exhibits superior mechanical properties with interfacial adhesion reaching 22.8 nN, corresponding to 1.81-fold and 1.42-fold enhancements over its counterparts containing benzenesulfonate and diphenylsulfonate dopants.

Keywords: Electrochemical additive manufacturing; Dopants; Polypyrrole; Electro-polymerization; Meniscus-induced deposition

聚吡咯作为典型的共轭导电高分子材料,凭借其独特的导电特性、简易合成路径、良好生物安全性及环境友好特征,已成为功能高分子领域的研究热点^[1-6]。目前聚吡咯的制备主要采用化学法与电化学法两大技术路线^[7-9]。前者虽可利用氧化剂协同阴离子掺杂获得粉体产物,但在薄膜化过程中仍需引入毒害性黏结剂与有机溶剂,既加重

环境负担又显著提升工艺成本^[10]。后者通过精准调控电化学参数即可实现无氧化剂条件下的原位成膜,兼具绿色环保与过程简单的双重优势^[11-12]。值得注意的是,通过优化吡咯单体浓度、外加电场强度及掺杂剂分子构型等关键参数可实现聚吡咯薄膜理化性质的精细调控,为其功能化设计奠定基础^[13]。

收稿日期 Submitted date 2025-03-17; 修回日期 Revised date 2025-04-20; 录用日期 Accepted date 2025-05-16

联系人, zhbing_1985@126.com

引用本文: 赵冰, 余祖国. 阴离子掺杂剂对聚吡咯电化学增材制造的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 144-148.

Citation: ZHAO B, YU Z G. Effect of anionic dopants on electrochemical additive manufacturing of polypyrrole[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 144-148.

在影响聚吡咯性能的诸多要素中,阴离子掺杂剂的选择尤为关键。LIAO等^[14]研究表明,不同掺杂阴离子可使聚吡咯电导率产生高达3个数量级的显著差异。这种奇异的导电增强效应源于掺杂剂芳环与聚吡咯主链间强 π - π 共轭作用——电子云的深度交叠有效扩展了载流子离域范围,同时通过强化链间电荷转移通道显著提升电子迁移效率^[15]。其中,苯磺酸类掺杂剂因兼具分子工程优势而备受瞩目。磺酸根基团既能通过与聚吡咯的强相互作用优化分子排布,又可依托亲水特性提升体系分散性。特别是具有高荷质比特征的苯酚磺酸钠,其作为掺杂剂不仅能增强聚吡咯薄膜与镍基底的界面结合强度,更可同步提升复合材料的机械性能,展现出优异的电化学成膜潜力^[16-20]。

尽管聚吡咯具有显著的材料优势,其本征加工困境仍亟待突破。传统加工技术受限于聚吡咯的难熔融特性与低溶液加工性,难以实现复杂三维结构的精准构筑^[21-22]。为此,研究人员相继开发了浸没光刻、软模板成型乃至喷墨印刷等先进加工技术^[23-24]。新兴的微纳制造技术,如光刻胶辅助成型、软模板限域生长和电化学增材制造等,被逐步引入该领域^[23]。其中,电化学增材制造技术展现出独特吸引力,该技术借鉴金属电沉积原理,通过程序化控制电化学聚合区域,可在无黏结剂条件下直接构造多维聚吡咯结构^[25-26]。KIM等^[27]的弯月面诱导电化学聚合策略是该方向的里程碑工作——利用微量电解液在移液管尖端形成的亚稳态弯月面作为反应微腔,实现了50 nm级高长径比聚吡咯纳米线的可控生长。然而,该技术在实际应用中也面临一些瓶颈。一是弯月面稳定性随结构尺寸扩大呈指数衰减,导致中尺度结构的成型可控性急剧恶化;二是现有体系的聚合动力学速率难以满足高效率制造需求。

针对上述问题,本研究通过电化学聚合法制备聚吡咯薄膜,系统筛选电化学聚合法的最佳实验条件。在此基础上,通过设计流体协同运输的喷嘴系统重构电解液弯月面动态平衡,结合脉冲电场调控技术优化电化学聚合过程中的传质动力学,最终构建了一种适用于中尺度聚吡咯结构的高精度、高通量电化学增材制造新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯磺酸钠,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;苯二磺酸钠,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;吡咯,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;苯酚磺酸钠,分析纯,成都化夏化学试剂有限公司;不锈钢箔,质量分数大于99.9%,20.0 mm×20.0 mm×0.5 mm,上海圣烁金属材料公司;铂片对电极,质量分数大于99.99%,10.0 mm×10.0 mm×0.1 mm,上海越磁电子科技有限公司;Ag/AgCl电极,R1038,武汉高仕睿联科技有限公司。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM),Gemini460,德国卡尔蔡司集团;原子力显微镜(AFM),Multimode 8-HR, Rtespa 300探

头,德国布鲁克公司;电化学工作站,Bio-Logic SP-200,法国生物逻辑科学仪器有限公司;石英晶体微天平,QCM-I Mini,美国刚瑞仪器有限公司;恒电流仪,PowerEase™,美国赛默飞世尔科技公司;摄像机,XCG-CG240C,索尼(中国)有限公司;真空烘箱,Memmert VO400,德国美墨尔特贸易有限公司;压力控制打印系统,Fortus 450mc,广州形优科技有限公司;加热恒温循环器,Julabo F12-ED,德国优莱博技术有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 阴离子掺杂剂体系设计

本研究选取苯磺酸钠、苯二磺酸钠及苯酚磺酸钠作为阴离子掺杂剂,分子的阴离子特性主要归因于其磺酸基团。图1为掺杂剂的化学结构。苯磺酸钠含单一磺酸根基团,苯二磺酸钠具有两个间位磺酸基,磺酸基团的增加可以提高极性表面积,从而提高掺杂剂的流动性。而苯酚磺酸钠则兼具磺酸基与邻位酚羟基,拥有较高的荷质比,能够充分掺入聚吡咯中,有助于在电化学增制造的半月面和基底之间进行充分的电荷转移^[28]。



图1 掺杂剂的化学结构

Fig.1 Chemical structures of dopants

1.3.2 电化学聚合聚吡咯薄膜

电解液配制:首先在去离子水中配置3瓶浓度为0.2、0.4、0.6 mol/L的吡咯单体水溶液。然后向上述水溶液中分别加入0.1、0.2、0.3 mol/L苯磺酸钠,将以上3瓶电解液分别命名为低浓度、中浓度和高浓度电解液。

电化学聚合:以不锈钢板为工作电极、铂片为对电极、Ag/AgCl为参比电极的三电极体系电化学聚合。聚合过程在恒电流仪控制下进行,设定聚合电流密度为10 mA/cm²,聚合时间为120 s和600 s,在加热恒温循环器中将聚合温度恒定在25 °C。反应结束后,将制得的聚吡咯薄膜依次经超纯水超声清洗(40 kHz, 5 min, 3次)、氮气吹扫后置于真空烘箱,在60 °C条件下干燥24 h。

1.3.3 电化学增材制造聚吡咯薄膜

图2为弯月面诱导电化学增材制造流程。从图2可以看出,该压力控制打印系统集成多维度精密运动控制与实时过程监测功能。系统的核心模块包括:由LabVIEW 2021编程控制的压电陶瓷纳米定位台(Physik Instrumente P-611.3S,位移分辨率10 nm),用于实现打印头在x、y、z 3个维度的精确定位;一个封闭式电解池,其中配制含有0.6 mol/L吡咯单体和0.3 mol/L苯酚磺酸钠的混合电解液;以及一个压力反馈单元(Elveflow OB1 Mk3±,精度±10 Pa),该单元通过内径150 μm的聚乙烯微量移液管精

确调控电解液的运输。



图2 弯月面诱导电化学增材制造流程

Fig.2 Electrochemical additive manufacturing processes based on meniscus-induced electrodeposition

实验过程中,系统在 10 mA/cm² 的恒定电流下运行,以 0.5 mm/s 的速率进行聚吡咯的电化学增材制造。在电化学反应过程中,吡咯分子在阳极发生定向氧化聚合,同时苯酚磺酸根离子通过 π - π 堆积和氢键作用嵌入聚吡咯骨架,形成稳定的复合材料结构。整个聚合过程由配备索尼高速摄像机的在线监测系统实时记录弯月面变化,确保实验过程的精确控制和监测。

1.4 性能测试与表征

SEM 测试:通过扫描电子显微镜对所制备的聚吡咯薄膜的表面形貌进行表征。

AFM 测试:采用原子力显微镜分析,用 Rtespa 300 探头表征制备聚吡咯薄膜的黏附力性能。

聚合动力学测试:通过石英晶体微天平计算聚吡咯的聚合产率和聚合电位变化。

2 结果与讨论

2.1 电解液浓度优化

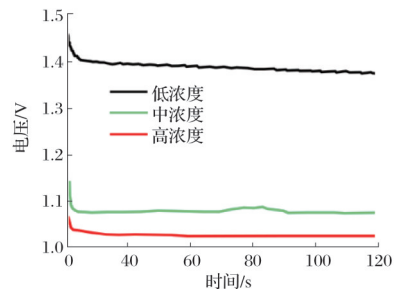
研究吡咯单体和苯磺酸钠浓度对加快聚吡咯聚合速率的影响。图 3 为电解液浓度对石英晶体微天平响应特性的影响。从图 3a 可以看出,低浓度电解液聚合电位高,导致高能耗,这是由于质量运输受限和电荷转移阻力增大所致。而高浓度电解液的聚合电位较低,这主要归因于高浓度电解液可有效减少水的电解。

根据石英晶体微天平测量的频率变化分析计算聚合产物的质量。质量变化通过 Sauerbrey 方程计算得出。

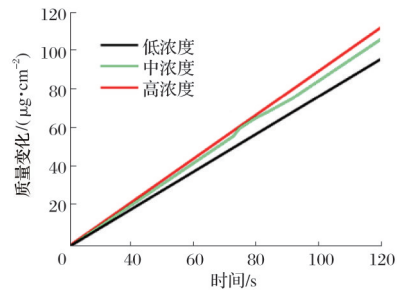
$$\Delta m = -C \cdot \Delta f / n \quad (1)$$

式(1)中: Δm 为质量变化, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; C 为常数,与石英晶体的性质相关; Δf 为石英晶体振荡频率的变化量, Hz ; n 为倍频数。

Sauerbrey 方程描述石英晶体振荡频率与质量变化之间的线性关系。从图 3b 可以看出,高浓度电解液可显著提高聚合速率。以上电解液浓度优化结果证明了在吡咯单体浓度为 0.6 mol/L、掺杂剂浓度 0.3 mol/L 时,电化学聚合聚吡咯的成膜过电位最低(1.03 V vs Ag/AgCl),聚合速率最高[0.91 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]。低浓度和中浓度电解液聚合速率分别为 0.81 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 和 0.77 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。最佳浓度较低浓度和中浓度掺杂剂聚合速率分别提高 12.3% 和 18.2%。



(a) 电位随时间的变化



(b) 质量变化随时间的变化

图3 电解液浓度对石英晶体微天平响应特性的影响
Fig.3 Effect of electrolyte concentration on quartz crystal microbalance response characteristics

2.2 掺杂剂结构优化

图 4 为阴离子掺杂剂对石英晶体微天平响应特性的影响。从图 4a 可以看出,吡咯浓度为 0.6 mol/L、掺杂剂浓度为 0.3 mol/L 的苯磺酸钠、苯二磺酸钠和苯酚磺酸钠在 300 s 后的响应电位分别降至 565、426、298 mV。此结果证明,采用此磺酸盐类掺杂剂可有效抑制吡咯单体的过氧化,从而显著提高聚吡咯的聚合动力学。从图 4b 可以看出,与苯磺酸钠和苯二磺酸钠相比,苯酚磺酸钠表现出更高的聚合产率。磺酸根基团因其高荷质比,能够通过构建多电子传输通道促进电荷的链间转移。因此,掺杂剂的优化与设计不仅能够提升聚合速率,还能降低电化学活性材料在电化学增材制造过程中的能量消耗。

2.3 形貌和性能调控研究

图 5 为不同方法制备的聚吡咯薄膜的 SEM 照片。电化学生成过程首先发生吡咯单体的氧化,随后氧化吡咯通过自由基阳离子的偶联生成低聚物。这些低聚物具有不容易团聚的特点,而阴离子掺杂剂的引入提高了聚吡咯的聚合速率。其中,图 5a 呈现出典型的颗粒形貌。随着掺杂剂的不同,薄膜的形貌也呈现明显的不同。引入多个磺酸基团后,薄膜结构变得更加致密,粒径更小(如图 5b 所示)。此外,由于苯酚磺酸钠掺杂剂的高荷质比,含此掺杂剂的聚吡咯薄膜呈现更均匀的形貌(如图 5c 所示),颗粒间的团聚得到有效抑制。电化学增材制造制备的聚吡咯聚合物在图 5d~图 5f 中呈现出独特的形态,这主要归因于弯月面对低聚物聚合的动力学限制阻碍了聚吡咯聚合过程中的电荷传输,从而影响了吡咯的成核和生长。当使用苯磺酸钠和苯二磺酸钠作为掺杂剂时,薄膜的粒径范围在 50~

200 nm(如图 5d 和图 5e 所示)。相比之下,苯酚磺酸钠掺杂剂通过降低孔隙率显著改善了聚吡咯薄膜的均匀性(如图 5f 所示)。苯酚磺酸钠改性聚吡咯薄膜的均匀形貌可归因于其较低的聚合电位,从而提高了聚吡咯聚合的效率,进而减少了电化学增材制造制备过程中的电极极化。此外,羟基基团与基底的螯合效应为聚吡咯提供了足够的成核位点,提升了电荷在聚吡咯链中的转移。

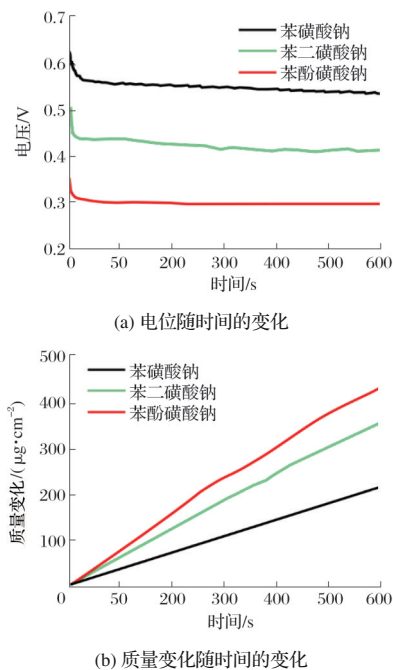


图4 阴离子掺杂剂对石英晶体微天平响应特性的影响
Fig.4 Effect of anion dopants on quartz crystal microbalance response characteristics

图6为电化学增材制备聚吡咯的原子力形貌。从图6可以看出,不同掺杂剂制备的吡咯聚合物呈现出显著的形貌差异。相较于苯磺酸钠掺杂剂,苯二磺酸钠掺杂剂诱导颗粒的成核生长。进一步分析发现,随着掺杂剂荷质比的增加,聚合物粒径呈现减小趋势。

基于原子力显微镜尖端-聚合物相互作用读取苯磺酸钠、苯二磺酸钠和苯酚磺酸钠电化学增材制造的聚吡咯平均黏附力图谱。图7为电化学增材制备聚吡咯的纳米力学曲线

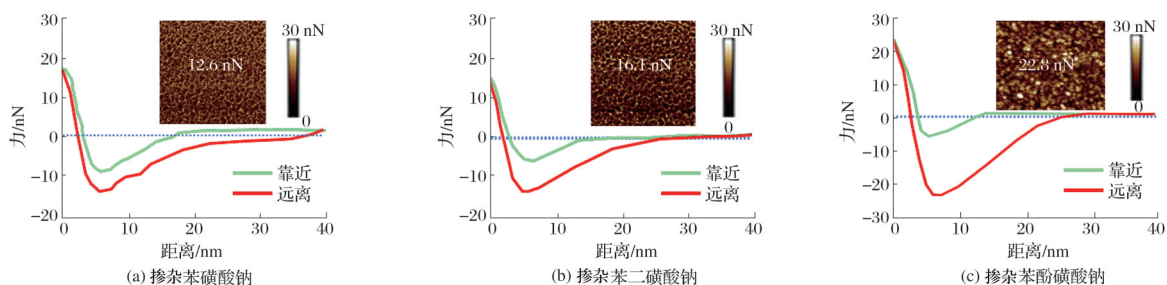


图7 电化学增材制备聚吡咯的纳米力学曲线(10 000×)
Fig.7 Nanomechanical curves of polypyrrole prepared by electrochemical additive manufacturing (10 000×)

3 结论

将吡咯单体与阴离子掺杂剂结合,成功实现了聚吡咯的电化学聚合和电化学增材制造。重点探讨了苯磺酸钠、

学曲线。从图7可以看出,苯磺酸钠、苯二磺酸钠和苯酚磺酸钠电化学增材制造的聚吡咯平均黏附力分别为12.6、16.1、22.8 nN。苯酚磺酸钠掺杂剂相较于苯磺酸钠和苯二磺酸钠掺杂剂分别增强1.81倍和1.42倍。苯酚磺酸钠掺杂体系不仅显著增强了界面附着力,还有效缓解了制造过程中的残余应力。苯酚磺酸钠掺杂的聚吡咯力学性能的显著提升主要归因于苯酚磺酸钠独特的螯合特性。此研究结果证明了阴离子掺杂剂可有效调控电化学增材制造过程的聚合电位和动力学行为,同时通过掺杂效应显著增强聚吡咯的力学性能。因此,苯酚磺酸钠掺杂的聚吡咯在电子器件和能源设备领域展现出广阔的应用前景。

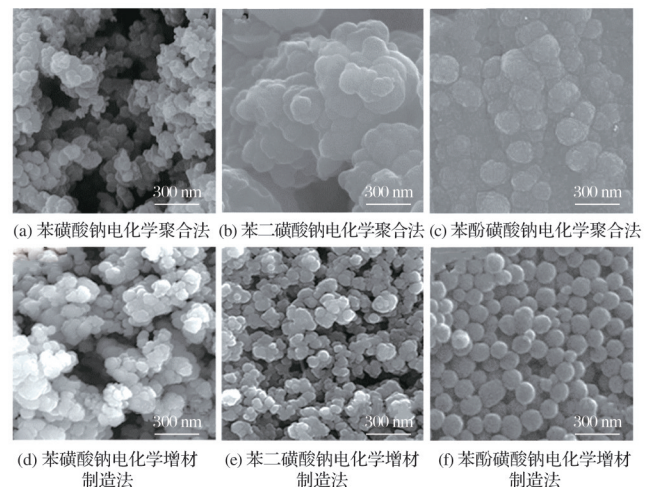


图5 不同方法制备的聚吡咯薄膜的SEM照片(30 000×)
Fig.5 SEM images of polypyrrole films prepared by different methods (30 000×)

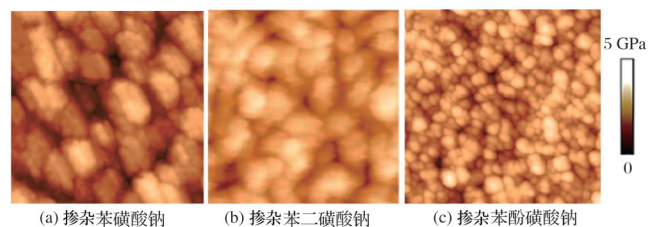


图6 电化学增材制备聚吡咯的原子力形貌(10 000×)
Fig.6 Atomic force microscopy topography of polypyrrole prepared by electrochemical additive manufacturing (10 000×)

苯二磺酸钠和苯酚磺酸钠掺杂剂在弯月面诱导聚合中的作用。通过石英晶体微天平的研究结果深入分析吡咯单体和掺杂剂浓度的影响。实验结果证明:0.3 mol/L 掺杂

剂、0.6 mol/L 吡咯单体浓度为电化学聚合成膜的最佳浓度。此浓度可以显著降低聚吡咯的成膜过电位(1.03 V vs Ag/AgCl), 提高聚合速率[0.91 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$]。使用高荷质比的苯酚磺酸钠掺杂的聚吡咯表现出更小的粒径和更高的均匀性。苯酚磺酸钠掺杂剂显著增强了电化学增材材料制造的聚吡咯与基底的结合力, 其界面黏附力可提高至 22.8 nN。本研究为电化学增材制造技术在聚吡咯制备中的应用提供了重要的实践指导。

参考文献

- [1] NAVEEN M H, GURUDATT N G, SHIM Y B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review [J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 419-433.
- [2] BORGES M H R, NAGAY B E, COSTA R C, et al. Recent advances of polypyrrole conducting polymer film for biomedical application: Toward a viable platform for cell-microbial interactions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 314: 102860.
- [3] MAHMOOD J, ARSALANI N, NAGHASH-HAMED S, et al. Preparation and characterization of hybrid polypyrrole nanoparticles as a conducting polymer with controllable size[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 11653.
- [4] ROSELLÓ -MÁRQUEZ G, GARCÍA-GARCÍA D M, CIFRE-HERRANDO M, et al. Electropolymerization of PPy, PEDOT, and PANi on WO_3 nanostructures for high-performance anodes in Li-ion batteries[J]. *Heliyon*, 2024, 10(24): e41075.
- [5] PAGAR S B, GHORUDE T N, NIKOLOVA M P, et al. Synthesis, physical, chemical, biological, mechanical and electronic studies of polypyrrole (PPy) of versatile scales for electro-mechano, pharmaceutical utilities[J]. *Heliyon*, 2023, 9(9): e20086.
- [6] XIA Y Q, CHEN W H, CHANG X, et al. Study on the tribological properties of acid-doped polypyrrole (PPY) as conductive grease additive[J]. *Tribology Transactions*, 2024, 67(4): 754-764.
- [7] GANESH B H, RAJ A G, ARUCHAMY B, et al. Pyrrole: A decisive scaffold for the development of therapeutic agents and structure-activity relationship[J]. *ChemMedChem*, 2024, 19(1): e202300447.
- [8] PANDAY S, HAZRA A, GUPTA P, et al. Modular synthesis of pyrrole-fused heterocycles via glucose-mediated nitro-reductive cyclization[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024, 22(28): 5790-5796.
- [9] VLADIMIROVA S A O, HRISTOVA R A O, ILIEV I A O. Synthesis, cytotoxicity and antiproliferative effect of new pyrrole hydrazones[J]. *Molecules* 2024, 29(23), 5499.
- [10] ISLAM M A, MOBARAK M H, RIMON M I H, et al. Additive manufacturing in polymer research: Advances, synthesis, and applications[J]. *Polymer Testing*, 2024, 132: 108364.
- [11] INAGI S. Site-selective anisotropic modification of conductive objects by bipolar electropolymerization[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(10): 975-981.
- [12] CHEN X L, LIU X H, OUYANG M Z, et al. Multi-metal 4D printing with a desktop electrochemical 3D printer[J]. *Scientific reports*, 2019, 9(1): 3973.
- [13] HEYDARI GHARAHCHESHMEH M, GLEASON K K. Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers[J]. *Materials Today Advances*, 2020, 8: 100086.
- [14] LIAO J W, WU S L, YIN Z Y, et al. Surface-dependent self-assembly of conducting polypyrrole nanotube arrays in template-free electrochemical polymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 10946-10951.
- [15] SUEMATSU S, OURA Y, TSUJIMOTO H, et al. Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(22/23): 3813-3821.
- [16] SHI K Y, ZHITOMIRSKY I. Influence of current collector on capacitive behavior and cycling stability of Tiron doped polypyrrole electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 42-49.
- [17] KAMARAJ A B, SUNDARAM M. A mathematical model of the deposition rate and layer height during electrochemical additive manufacturing[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 102(5): 2367-2374.
- [18] LONG L, ZHANG H, ZHOU Z H, et al. Pyrrole-containing hybrids as potential anticancer agents: An insight into current developments and structure-activity relationships[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2024, 273: 116470.
- [19] TASDEMIR V. Synthesis of N-ureido pyrrole derivatives through gold-catalysed reaction: Solvent and catalyst effect[J]. *Chemistryselect*, 2024, 9(18): e202304123.
- [20] WANG M C Y, FAN S B, DUAN C, et al. Rhodium-catalyzed regioselective alkynylations of 8-pyrrole-appended BODIPYs[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(20): 5798-5805.
- [21] SIDDIQUI H, SINGH N, NAIDU P, et al. Emerging electrochemical additive manufacturing technology for advanced materials: Structures and applications[J]. *Materials Today*, 2023, 70: 161-192.
- [22] ELHADAD A, CHOI S. Electrochemical additive manufacturing of living bioelectrodes having intimate electronic couplings between exoelectrodes and electrodes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(24): 2301137.
- [23] JE J H, KIM J M, JAWORSKI J. Progression in the fountain pen approach: From 2D writing to 3D free-form micro/nanofabrication[J]. *Small*, 2017, 13(2): 1600137.
- [24] LIANG Y Q, XU T, ZHANG H Q, et al. Extruded 3D printing assisted electrochemical additive manufacturing[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2463(1): 012030.
- [25] SOARES D M, REN Z, MUJIB S B, et al. Additive manufacturing of electrochemical energy storage systems electrodes[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2(5): 2000111.
- [26] RYAN K R, DOWN M P, HURST N J, et al. Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications[J]. *eScience*, 2022, 2(4): 365-381.
- [27] KIM J T, PYO J, SEOL S K, et al. Precise placement of microbubble templates at single entity resolution[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(10): 1267-1271.
- [28] PETROVA O V, TOMILIN D N, ŞENOL H, et al. Synthesis of pyrrole-heterocyclic derivatives as anti-Alzheimer and antidiabetic candidates: An *in vitro-in silico* study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1315: 138998.