

•研究简报•

自掺杂基团对聚苯胺自组装膜电化学性能的影响^{*}

肖妙妙¹ 佟 斌¹ 赵 玮¹ 石建兵¹ 潘月秀¹ 支俊格²

董宇平^{1**} LAM Jacky Wing Yip³ 唐本忠³

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081) (²北京理工大学理学院 北京 100081)

(³香港科技大学化学系 香港)

摘 要 基于离子相互作用,实现了以聚苯胺(PANI)为聚阳离子,以聚(邻氨基苯甲酸)(PCAN)、聚(邻氨基苯磺酸)(PSAN)为聚阴离子的层-层自组装,形成层厚均匀的全共轭超薄功能膜.由于磺酸基 $-\text{SO}_3^-$ 的电负性高于一 COO^- ,使得 PANI-PSAN 自组装膜沉积量小于 PANI-PCAN;电化学实验结果显示,由于 PCAN 和 PSAN 的导电性均弱于 PANI,所以两种自组装膜的电化学性能取决于 PANI,但同时受到羧酸、磺酸基团的较大影响,使得 PANI-PCAN 自组装膜的电化学性能要优于 PANI-PSAN.

关键词 聚苯胺, 聚(邻氨基苯甲酸), 聚(邻氨基苯磺酸), 自组装, 电化学

自从第一个导电高聚物——碘掺杂聚乙炔被发现以来,人们又陆续开发出聚苯胺(PANI)、聚吡咯、聚噻吩等本征导电聚合物(ICPs).在这些 ICPs 中,PANI 及其衍生物具有合成工艺简便、导电性好、热稳定性高等优点而尤为受到瞩目,在电极材料、非线性光学器件、传感器、静电屏蔽等领域具有广阔的应用前景^[1~3].

为使功能材料能够达到智能化和超薄膜化,以满足现代信息产业发展的需要,以高分子为基础的超薄膜研究与应用始终是一个非常活跃的领域.制备超薄膜方法之一的自组合法是 1991 年 Decher 等基于在稀溶液中静电相互作用而提出的一种交替沉积制备超薄膜方法^[4~7].虽然近几年以共轭高分子为聚离子的自组装研究报道逐渐增多,但多是研究具有部分共轭结构自组装膜的结构与性能^[8~13].我们在前期分别以聚(4-羧酸)苯乙炔、部分掺杂聚苯胺等为聚阴、阳离子,通过自组装技术制备具有完全共轭结构的超薄功能膜.研究结果表明该自组装膜对酸、强电解质溶液和极性溶剂均具有良好的稳定性,其光电转换性质显著优于非共轭的自组装膜^[14,15].

本文将在过去研究的基础上,以部分掺杂

PANI 为聚阳离子,分别以聚(邻氨基苯甲酸)(PCAN)和聚(邻氨基苯磺酸)(PSAN)为聚阴离子,基于自组合法构筑全聚苯胺自组装膜体系,利用 UV-Vis 吸收光谱研究自组装过程,研究羧酸或磺酸基团对自组装过程的影响规律;并利用循环伏安法研究膜的电化学性能与膜结构、层数之间的关系.

1 主要仪器

UV-Vis 吸收谱采用日本 Shimadzu 公司产 UV-2800 型 UV-Vis 光谱仪.电化学性能用 CHI620C 型电化学工作站测定,三电极循环伏安法(CV)测定自组装膜的电化学性能.附有自组装多层膜的锡-氧化锡(ITO)作为测试电极,以 Pt 电极为对电极;饱和甘汞电极作为参比电极;以 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液作为支持电解质.

2 PANI、PCAN 与 PSAN 的制备

PANI 及其部分掺杂态水溶液分别按文献[13,16]制备.

PCAN 按文献[17]制备.将 2.74 g(20 mmol)邻氨基苯甲酸溶液溶解于 50 mL 1.2 mol/L 的盐酸溶液中,搅拌下向其中缓慢滴加含有 6.8 g 过硫酸铵的 50 mL 1.2 mol/L 的盐酸溶液.室温下继续

* 2007-01-22 收稿,2007-04-10 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20050007018)、国家自然科学基金(基金号 20344004, 50573008)和北京理工大学基础科研基金(基金号 BIT-UBF-200504B4213, BIT-UBF-200504B4215)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: chdongyp@bit.edu.cn

搅拌 20 h,将得到的暗绿色沉淀过滤,用 1.2 mol/L 的盐酸洗涤沉淀至无色,真空干燥,最后收率为 29.8%.自组装前将 PCAN 溶解于用氨水调节的 pH 为 11.7 的去离子水中,配制成 2 mg/mL 溶液待用.

PSAN 按文献[18]制备.将 3.531 g(20 mmol)邻氨基苯磺酸和 0.3725 g(4 mmol)苯胺(摩尔比 5:1)的混合物溶于 1 mol/L HCl 溶液中,在搅拌下缓慢加入 4.64 g(20 mmol)过硫酸铵,反应温度控制在 0℃ 右,反应 6 h.常温下浓缩反应混合溶液,然后过滤,所得产物用丙酮或乙醇洗涤.再将产物溶于水中,在搅拌下,将所得的溶液缓慢加入到大量的丙酮中,可以看到有大量的黑色沉淀析出,过滤,真空干燥,得到黑色固体产物,收率为 8.3%.自组装前将 PSAN 溶解于用氨水调节的 pH 为 11.7 的去离子水中,配制成 2 mg/mL 溶液待用.

3 基材处理

将石英片放入双氧水和浓硫酸的混合液(体积比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$)中煮沸 30 min,取出,冷却至室温,用去离子水冲洗基片表面,冷却后,水洗吹干备用.用于研究自组装过程.

将铟-氧化锡导电玻璃分别用乙醇、丙酮、洗涤剂反复轻轻擦洗,再用超声波处理,之后重复用乙醇、丙酮处理,水洗吹干备用.用于研究自组装膜的电化学性能.

4 自组装超薄膜的制备

首先将处理过的基片(石英玻璃或 ITO 导电玻璃)浸入 PANI 溶液 2 min 后,取出并用去离子水漂洗、吹干,再浸入聚阴离子 PCAN 或 PSAN 溶液 2 min,取出并用去离子水漂洗、吹干,从而完成一个复合层的组装.经过多次反复循环,就可以得到多层自组装超薄膜.

由于在 200~700 nm 范围内,石英玻璃无吸收,所以在其上所形成自组装膜以后的 UV-Vis 吸收即为该超薄膜的吸收光谱.图 1 为不同层数 PANI-PCAN 自组装膜的紫外吸收光谱,其中在 614 nm 处的特征吸收为聚苯胺的醌式结构 UV-Vis 吸收.对于 PANI-PSAN 自组装过程也会得到非常相似的吸收光谱图.将两种自组装膜 PANI-PCAN 和 PANI-PSAN 在 614 nm 处的特征吸收对层数作图,结果均显示很好的线性增加关系(图 2),这表明在形成组装膜的每一个循环过程中,聚电解质沉积量是相等的,即形成每一自组装膜都是均匀的.

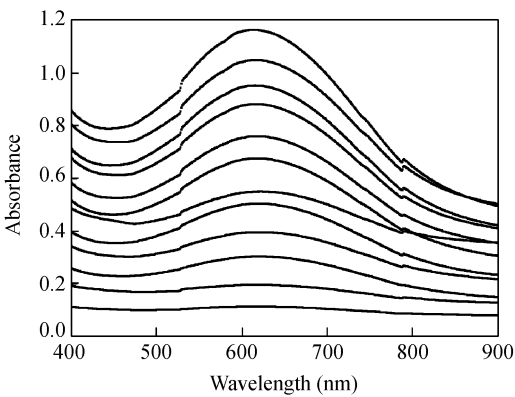


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of PANI-PCAN multilayer films with the bilayer number of 1 to 12 (bottom to top)

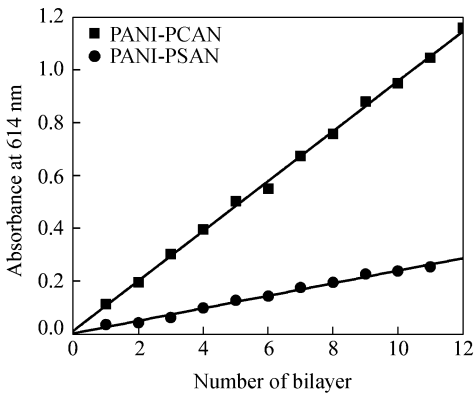


Fig. 2 Relationship of the absorbance at 614 nm and bilayers of PANI-PCAN and PANI-PSAN, respectively

尽管在自组装过程中所使用的聚阴离子浓度基本是相等的,但在相同层数时,PANI-PCAN 的 UV-Vis 吸收高于 PANI-PSAN,说明 PANI-PCAN 的沉积量高于 PANI-PSAN.这是由于 $-\text{SO}_3^-$ 极性远大于 $-\text{COO}^-$,使得分子链内部以及分子链之间的相互排斥作用很明显,造成 PSAN 分子链的伸展程度和分子链之间的距离都较大,所以,一旦在 PANI 上自组装沉积以后,就会排斥其它 PSAN 分子链在其附近与 PANI 产生相互作用,使得每个 PSAN 分子链所占的二维面积较大,其结果在单位面积上沉积的 PSAN 量就低.

5 自组装膜的电化学性能

以 0.5 mol/L H_2SO_4 为电解质溶液,利用三电极循环伏安法研究两种膜的电化学性能,并比较离子基团对自组装膜电化学性能的影响规律.图 3(a)是 9 层 PANI-PCAN 自组装膜在 4 种扫描速率(20, 50, 100, 200 mV/s)下的循环伏安谱.起始电位为 -0.2 V,折返电位为 1.0 V.在 0.20~0.30 V 之

间的氧化电位峰归属为聚苯胺由还原态被氧化为自由基阳离子,而由自由基阳离子转化为醌式聚苯胺的氧化电位峰在 0.77~0.89 V 之间.由实验结果可以看出,在低扫描速率 20 mV/s 时,自组装膜的氧化-还原电流强度非常低,难以分辨出氧化电位峰和还原电位峰;但随着扫描速率逐渐增加到 200 mV/s,峰电流强度和氧化峰电位均随之线性增加(图 4a),同时还还原峰电位更向低电位移动,这说明自组装膜的化学储能能力随着扫描速度的增加而增加.对于 PANI-PSAN 自组装膜的循环伏安电化学谱也具有同样的变化规律(图 3b、图 4b),并且在相同扫描速率时其氧化峰电位和电流都低于 PANI-PCAN 自组装膜(图 4),表明 PANI-PCAN 的导电性高于 PANI-PSAN.这是因为虽然 PSAN 的导电性高于 PCAN,但在形成自组装膜时 PANI-PCAN 的沉积量高于 PANI-PSAN(图 2),加之 PSAN 的伸展程度和排斥体积都较大,使得膜内的缺陷更加突出,载流子在经过膜的时候所受到的阻碍也就更大,即 PANI-PSAN 导电性自然要低于 PANI-PCAN.

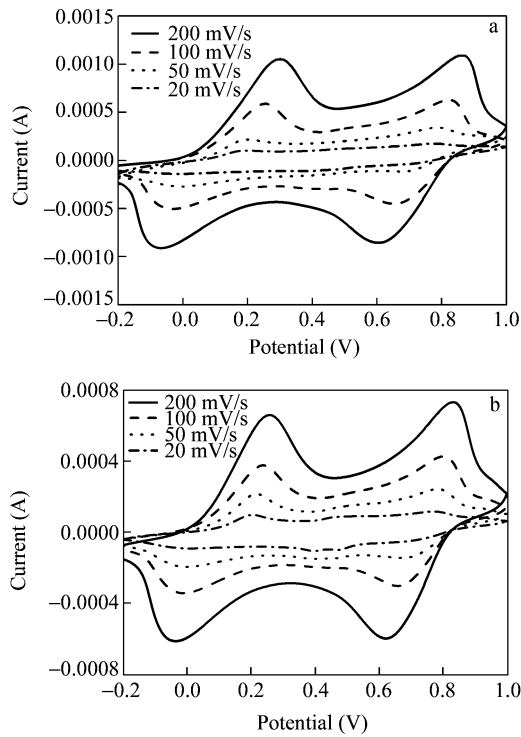


Fig. 3 The cyclic voltammograms of the 9 bilayer PANI-PCAN (a) and PANI-PSAN (b) films immersed in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution under different scan rates

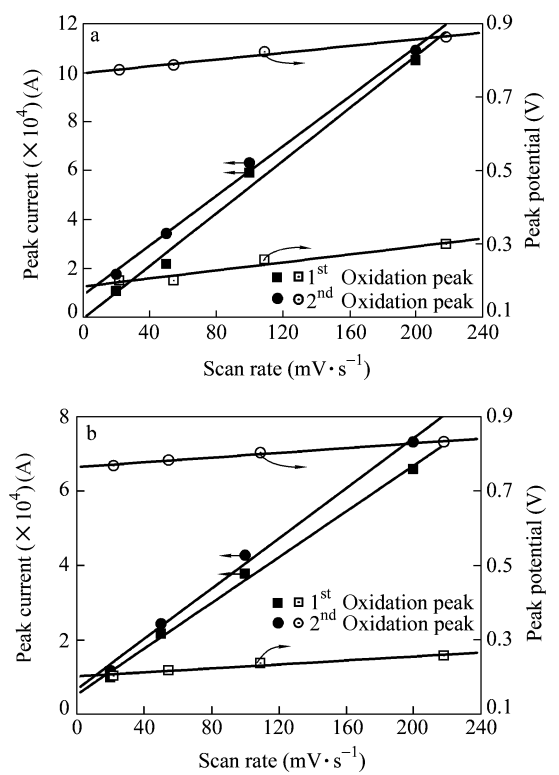


Fig. 4 The two oxidation peaks' currents and potentials of the 9 bilayer PANI-PCAN (a) and PANI-PSAN (b) films immersed in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution versus the scan rates

同时还呈现,无论是 PANI-PCAN 还是 PANI-PSAN 的循环伏安谱都和以前研究过的纯 PANI^[19] 相同,不是各自的简单叠加.根据过去的研究成果可知,PSAN 的导电率(10^{-5} S/cm)^[18]略高于 PCAN (10^{-8} S/cm)^[17],并且均小于 PANI 的导电率(10^1 S/cm)^[16],即自组装膜中 PANI 具有更好的导电性, PANI 决定着自组装膜的主要电化学性能,羧酸或磺酸基团的影响处于次要位置.

综上所述, PANI 分别和 PCAN、PSAN 基于离子相互作用形成层厚均匀的自组装膜.由于磺酸基-SO₃⁻的电负性高于-COO⁻,使得 PSAN 分子链的伸展程度与分子链之间的距离大于 PCAN,导致相同条件下, PANI-PSAN 自组装膜沉积量小于 PANI-PCAN;电化学实验结果显示,由于 PCAN 和 PSAN 的导电性均弱于 PANI,所以两种自组装膜的电化学性能取决于 PANI,但同时受到羧酸、磺酸基团的较大影响,使得 PANI-PCAN 自组装膜的电化学性能要优于 PANI-PSAN.

REFERENCES

- Huang J, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 314~315
- Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (5), 655~663
- Luo J, Wang X H, Li J, Zhao X J, Wang F S. *Chinese J Polym Sci*, 2007, (2), 181~186
- Decher G. *Science*, 1997, 277, 1232~1237
- Shen Jiacong(沈家骢). *Supramolecular Layered Structures-Assembly and Functionalization*(超分子层状结构——组装与功能). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2004. 1~77
- Ferreira M, Rubner M F. *Macromolecules*, 1995, 28, 7107~7114
- Farhat T R, Hammond P T. *Chem Mater*, 2006, 18, 41~49
- Cao T B, Wei L H, Yang S M, Zhang M F, Huang C H, Cao W X. *Langmuir*, 2002, 18, 750~753
- Kim E K, Jung S K. *Chem Mater*, 2005, 17, 6381~6387
- Shchukin D G, Zheludkevich M, Yasakau K, Lamaka S, Ferreira M G S, Mhwald H. *Adv Mater*, 2006, 18, 1672~1678
- Deng Junying(邓俊英), Zhang Zhiming(张志明), Yu Liangmin(于良民), Wan Meixiang(万梅香). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (3), 277~281
- Li W G, Hooks D E, Chiarelli P, Jiang Y B, Xu H F, Wang H L. *Langmuir*, 2003, 19, 4639~4644
- Cheung J H, Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30, 2712~2716
- Yao G J, Wang B Q, Dong Y P, Zhang M F, Yang Z H, Yao Q L, Yip L J W, Tang B Z. *J Polym Sci. Polym Chem*, 2004, 42, 3224~3229
- Gao Lingling(高玲玲), Tong Bin(佟斌), Yao Guijun(姚桂君), Dong Yuping(董宇平), Zhang Maofeng(张茂锋), Jacky Wing Yip Lam, Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (3), 313~316
- Chaing J C, MacDiamid A G. *Synthetic Metals*, 1985, 13, 193~205
- Nguyen M T, Diaz A F. *Macromolecules*, 1995, 28, 3411~3415
- Bidhan C R, Maya D G, Leena B, Jayanta K R. *Synthetic Metals*, 1999, 100, 233~236
- Focke W W, Wnek G E, Wei Y. *J Phys Chem*, 1987, 91, 5813~5818

EFFECT OF SELF-DOPING GROUPS IN POLYANILINE CHAINS ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FULL POLYANILINES SELF-ASSEMBLED FILMS

XIAO Miaomiao¹, TONG Bin¹, ZHAO Wei¹, SHI Jianbing¹, PAN Yuexiu¹,
ZHI Junge², DONG Yuping¹, LAM Jacky Wing Yip³, TANG Benzong³

(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(³ Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

Abstract Full conjugated self-assembled multilayer films from the two polymers, partially doped polyaniline (PANI) as polycation and poly(*o*-aminobenzoic acid) (PCAN) or poly(aniline-2-sulfonic acid) (PSAN) as polyanion, were fabricated with the layer-by-layer (LBL) technique. The experiments revealed that the UV-Vis absorbance of LBL films increased linearly with the increase of dipping cycle number, which indicated that the amount of polyelectrolyte deposition on the surface of the films in every cycle was uniform. Because sulfonic groups in PSAN had higher electro-negativity than carboxylic groups in PCAN, the molecular chain's stretch and distance among chains were greater than that of PCAN. So the deposition amount of PANI-PSAN in every dipping cycle was less than that of PANI-PCAN in the same condition, which the absorbance of PANI-PSAN film was smaller than that of PANI-PCAN film in the same bilayer number. In conventional three-electrode CV test, the electrochemical properties of the two LBL films mainly depended on pure PANI because the conductibilities of both PCAN and PSAN were weaker than PANI. Compared with PANI-PSAN films, the electrochemical properties of PANI-PCAN films were better due to the effect of deposition.

Key words Polyaniline, Poly(*o*-aminobenzoic acid), Poly(aniline-2-sulfonic acid), Self-Assembly, Electrochemistry