

循环伏安法的电扫描方式对苯胺聚合产物形貌影响的观察*

陈忠平^{1,2,**} 褚道葆² 陈君华¹ 过家好¹ 尹晓娟² 吴何珍^{2,3}

(¹ 安徽科技学院化学系 凤阳 233100) (² 安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

(³ 安庆职业技术学院 安庆 246003)

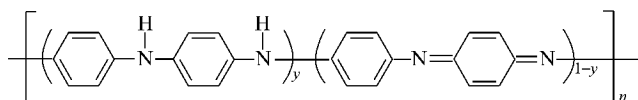
摘 要 在含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,以扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描电位为 $-0.1 \sim 0.9 \text{ V}$,采用循环伏安法(CV),在金属 Ti 基体上,通过控制扫描方式分别得到了颗粒状、纤维状及管-片状的苯胺聚合产物,分析了形成不同形貌聚苯胺的原因,并通过扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安法和电化学阻抗谱(EIS)对不同形貌聚苯胺的结构和性能进行了表征.结果表明,不同形貌聚苯胺的形成是由于聚苯胺的成核及生长模式不同,而无论何种形貌的聚苯胺膜都具有很大的比表面积和良好的导电性能,其中,管-片状聚苯胺的膜层阻抗最小,导电性能最好.

关键词 聚苯胺,电化学聚合,循环伏安,电化学阻抗谱

自 1984 年 MacDiarmid 等将聚苯胺重新开发后,聚苯胺(PAn)以其合成方法简单、对氧及水的稳定性好、较高的电导率及良好的电化学性能等被预言为是最有应用前景的导电高分子材料之一^[1].利用 PAn 的导电性,可作为导电材料和导电复合材料;PAn 独特的氧化还原特性,使其作为电极材料,在电化学和催化活性材料等方面有十分重要的潜在的. PAn 的物理性能(光、电、磁)使其可用于制备透明电极、发光二极管、印刷电路

板,也可用于电磁屏蔽、微波焊接、抗静电材料;PAn 的掺杂-脱掺杂性能可用于制备气体分离膜、传感器、催化剂载体等;还有可能在离子控制释放、红外偏振器、能量的存储和转化(可擦拭信息存储,三阶非线性光学)、人工肌肉等领域获得应用.一些工业公司已经投入了大量精力去开发 PAn 材料的应用^[2].

目前普遍为人们所接受的 PAn 的结构为^[3]:



其中, y 为氧化程度($0 \leq y \leq 1$),当 $y = 1$ 时,称为全还原型(leucoemeraldine, LE);当 $y = 0$ 时,称为全氧化型(pernigraniline, PE);当 $y = 0.5$ 时,称为半氧化半还原型(emeraldine, EM). PAn 链结构中不但含有‘苯-醌’交替的氧化形式,而且含有‘苯-苯’连续的还原形式.中国科学院长春应用化学研究所王佛松^[4]等经过一系列的研究,证明可溶性 PAn 中苯环和醌环的比例是 3:1,正是当 $y = 0.5$ 时的结构,而这时的结构也是最利于掺杂后载流子传输的结构.当 $y = 0$ 或 $y = 1$ 时,无论其是本征态还是掺杂态都是电绝缘性;只有当 y 值在一定的范围内时,PAn 经质子酸掺杂后才具有导电性能.当 $y = 0.5$ 时,PAn 链是最利于掺杂后载流

子传输的分子结构^[5].

PAn 的合成主要有化学合成和电化学合成两种方法,化学合成一般在酸性水溶液中用氧化剂使苯胺氧化聚合,电化学合成是利用电能使苯胺聚合,电化学方法聚合苯胺的最大优点在于聚合的同时实现了掺杂.电化学制备 PAn 修饰电极的方法主要有循环伏安扫描法、恒电流、恒电位以及脉冲极化法等,一般恒电位或恒电流聚合方法在硫酸或硝酸介质中只能制得颗粒状 PAn.穆绍林^[6]等发现在磷酸等弱酸介质中苯胺的电化学聚合行为与在强酸中相似,周海晖^[7]等采用脉冲电流法在硫酸介质中制得纳米纤维状的 PAn,本文在金属 Ti 基体上采用循环伏安法(CV),通过扫描

* 2006-06-16 收稿,2006-09-11 修稿.国家自然科学基金(基金号 20476001)、安徽省教育厅自然基金项目(基金号 KJ2007B386ZC)和安徽科技学院自然科学课题(课题号 2006YZ015)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: chenpz322@sohu.com

方式的变化制得颗粒状、纤维状及管-片状等不同形貌的 PAn, 并通过 CV 法和电化学阻抗谱(EIS)对制得的 PAn 膜进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂 H_2SO_4 、无水乙醇、丙酮、苯胺等均为分析纯, 苯胺在使用前重新蒸馏, Ti 金属用 TA1 型纯 Ti (纯度 99.5%) 所用溶液均用二次蒸馏水配制. 电化学研究使用 CHI660A 电化学工作站 (美国 CHI 公司), 联机电脑自动记录数据; SEM 使用的仪器为 KYKY-EM3200 及 JSM-6700F (日本产) 扫描电子显微镜 (北京中科科仪技术发展有限公司).

1.2 PAn 膜电极的制备

将钛条分别用粗细不同的金刚砂纸打磨后, 放入氢氟酸和乙二醇的混合液中腐蚀 5 min, 再用丙酮和无水乙醇超声清洗. 以处理好的钛条作工作电极 (表观面积在 0.1 cm^2 以下), 大面积铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解液为含有 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 在常规的三电极体系中以 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度, 先在 $-0.1\sim 1.3\text{ V}$ 范围扫描两圈, 后在 $-0.1\sim 0.9\text{ V}$ 范围进行循环伏安扫描, 控制不同的扫描方式得到 3 个不同的电极, (1) 每扫描一圈, 记录一次; (2) 每扫描一圈, 记录一次, 若干圈后, 将工作电极从电解液中取出, 于室温下露置在空气中 2~3 天, 再在此电极上连续扫描若干圈; (3) 连续扫描若干圈. 实验均在室温和常压下进行, 所有电势均相对于 SCE. 聚合完毕取出电极依次用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和二次蒸馏水清洗, 以除去未聚合和低聚合度的苯胺.

1.3 PAn 膜电极的表征

PAn 膜电极的表面形貌表征用 SEM, 化学表征用 CV 法和 EIS 法, 电解液均为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液. CV 研究的电位范围在 $-0.1\sim 0.9\text{ V}$, 扫描速度为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; EIS 研究所用交流电幅值为 5 mV , 测量频率为 $100\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 苯胺的电化学聚合

循环伏安扫描法是制备聚苯胺修饰电极最常用的方法, 但是不同扫描电位下制备的 PAn 膜, 不仅其 CV 图上各个峰值电位、峰值电流随聚合

时扫描上限的变化而变化, 而且制得的 PAn 膜其 CV 图形大不相同, 当电位扫描范围的上限低于 0.8 V 时苯胺很难聚合, 而当扫描电位的上限超过 1.3 V 时, PAn 膜的结构会发生改变, 聚合膜的降解速度加快^[8]. 根据苯胺的电聚合是通过自由基引发的自催化过程的特点^[9], 我们选择在高电位 (1.3 V) 扫描两圈, 再把扫描上限固定在 0.9 V 聚合, 在此条件下可以使苯胺的聚合很容易进行. 图 1(a)、(b)、(c) 分别是 (1) (2) (3) 号电极苯胺聚合时的循环伏安曲线, 无论是何种方式的聚合, 总会在 0.2 V 和 0.7 V 附近出现两对比较明显的氧化还原峰, 这与相关文献记载的相同^[10], 即 0.2 V 处的峰对应于苯胺氧化为正离子基团的过程, 0.7 V 处的峰对应于进一步氧化为其醌型化合物

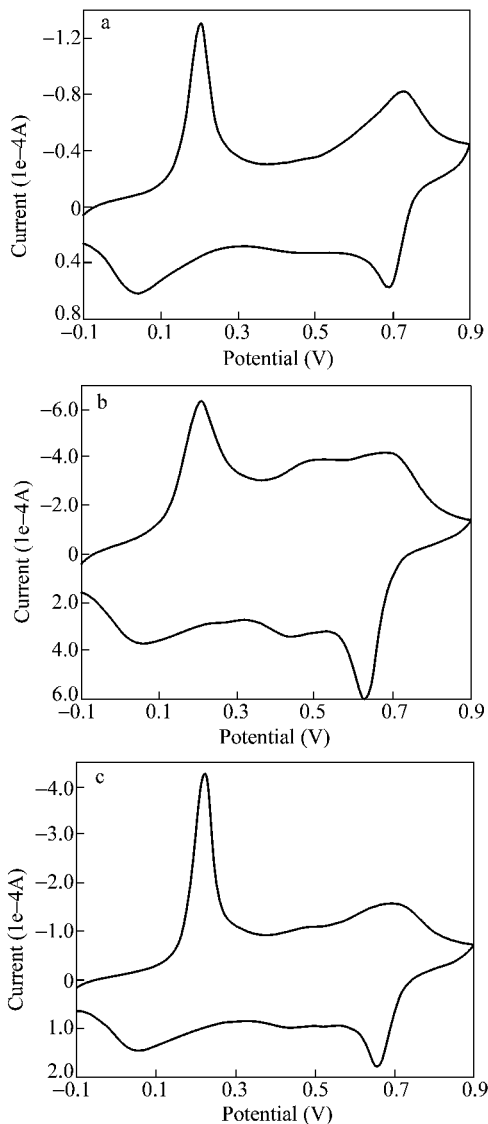


Fig. 1 Cyclic voltammograms of aniline electrochemical polymerization on Ti
a) (1); b) (2); c) (3)

的过程(图中氧化还原峰的峰值电流和峰值电位稍有不同,可能是由于 PAn 膜的厚度稍有不同造成的). 苯胺在聚合的同时,聚苯胺的降解也同时发生,中间的这对氧化还原峰就是聚苯胺的降解产物苯醌所引起的^[11](曲线 b 显示的比较清楚).

2.2 PAn 的形貌分析

图 2(a)、(b)、(c) 分别是 (1) (2) (3) 号电极在电子扫描显微镜下放大 1×10^4 倍的电镜照片,由图可以显示出间断性地循环扫描(图 2a)得到的 PAn 呈颗粒状,疏松地堆积,颗粒的粒径较小,不到 100 nm. 连续性地循环扫描(图 2c)得到的是纤维状的 PAn,纤维的直径约为 100 nm,许多的 PAn 纤维缠绕成网络形貌,中间有许多孔洞;而 (2) 号电极的电镜照片(图 2b)显示的是片状或由片状卷成的管状形貌,PAn 的管径在 $1 \mu\text{m}$ 以下. 对于形成不同形貌的 PAn,我们解释为蔡林涛等研究过聚苯胺的成核及生长机理^[9],其结果表明,在硫酸介质中,聚苯胺的成核过程为扩散控制下的三

维连续成核,得到的是疏松、多孔的膜,我们的 (1) 号电极(图 2a)验证了这一结论;(3) 号电极形成纤维网络形貌的 PAn(图 2c),主要是因为连续循环扫描使小颗粒状的聚苯胺连在了一起,从而形成长纤维状;(2) 号电极(图 2b)其实质是在 (1) 号电极上的连续循环扫描,由于苯胺的聚合具有自催化的特点,因此颗粒状的聚苯胺对于苯胺的再次聚合是种很好的催化剂,在这些颗粒状聚苯胺的催化作用下,聚苯胺的成核及生长机理发生了改变,其生长模式为在平行于表面单层方向上的生长远快于在垂直方向,因此得到的是一均匀、致密排列的膜,当这些膜的两边卷曲到一定程度后便相互连接形成管状形貌的聚苯胺,这时的聚苯胺的成核及生长机理更多的是按照二维生长模式进行^[9].

从图 2 中还可以看出,各种形貌的 PAn 都具有很大的比表面积,这将使 PAn 在催化性能方面有很广阔的应用前景.

2.3 PAn 膜的 CV 及 EIS 研究

图 3 是采用不同循环伏安方式得到的聚苯胺在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线,无论是哪种方式聚合,与聚合时的 CV 曲线相比,其变化趋势都是相似的,即 0.2 V 处的氧化峰增强,而 0.7 V 处的氧化峰减弱,还原峰增强,这说明在电聚合时 0.2 V 处的氧化峰不仅与苯胺氧化为正离子基团有关,而且与聚苯胺和硫酸的掺杂有关(因为此时溶液中只有 H_2SO_4 而无苯胺单体);而 0.7 V 处的氧化还原峰更多的是苯胺的聚合反应峰,当苯胺单体的浓度降低后,其氧化峰电流相应减小^[12].

图 4(a)、(b)、(c) 分别是 (1)、(2)、(3) 号电极在偏置电压为 0.2 V 时在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的交流阻抗复数平面(Nyquist)图,因测定是在一定的氧化电位下进行,故复数平面阻抗图呈现的是膜电极本身发生电化学反应的电阻和电容^[13]. (a)、(b)、(c) 3 条阻抗曲线在低频区都为几乎垂直于横轴的直线;在中低频区,图 4(a) 的直线倾角略大于 45° ,图 4(b) 中此部分几乎看不出,而在图 4(c) 中,此部分的直线倾角基本为 45° . 在高频区(a)、(b)、(c) 3 条曲线都为几乎完整的半圆. 在低频区的直线倾角越接近于 90° ,越表现出纯电容性质^[14],因此,无论以何种方式得到的聚苯胺都有很好的电容性能,因此聚苯胺自身所具有的良好氧化还原特性使得聚苯胺在

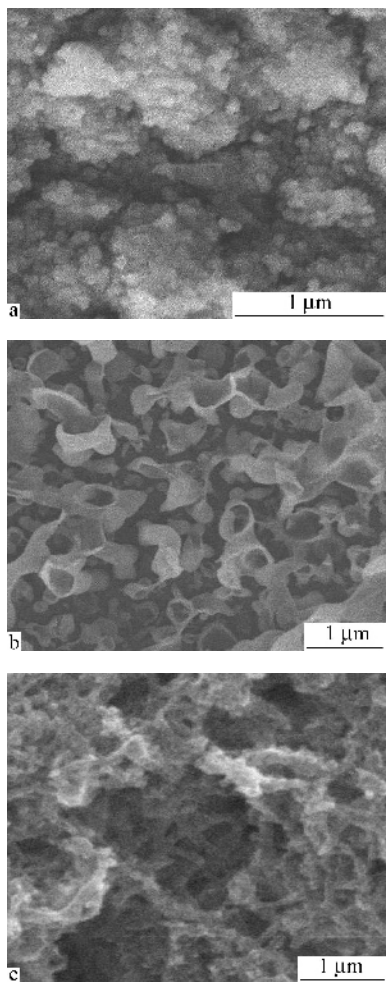


Fig. 2 SEM images of PAn film electrode
a) (1); b) (2); c) (3)

超级电容器方面有很大的发展潜力;中低频区的交流阻抗图谱基本为一条倾角 45° 的直线,这是多孔电极阻抗曲线的典型特征^[15],表明此时电荷转移受膜中电子的扩散控制^[16],由图可知,间断性的循环伏安扫描和连续循环伏安扫描得到的 PAn 都具有多孔电极的典型特征,而管-片状 PAn 的这一特点在此图中并没有很明显地显示出来;高频区的半圆直径代表膜层的阻抗,这是由电子通过膜发生欧姆极化引起的,半圆的直径越小,说明膜的传荷电阻越小,即导电性能越好.

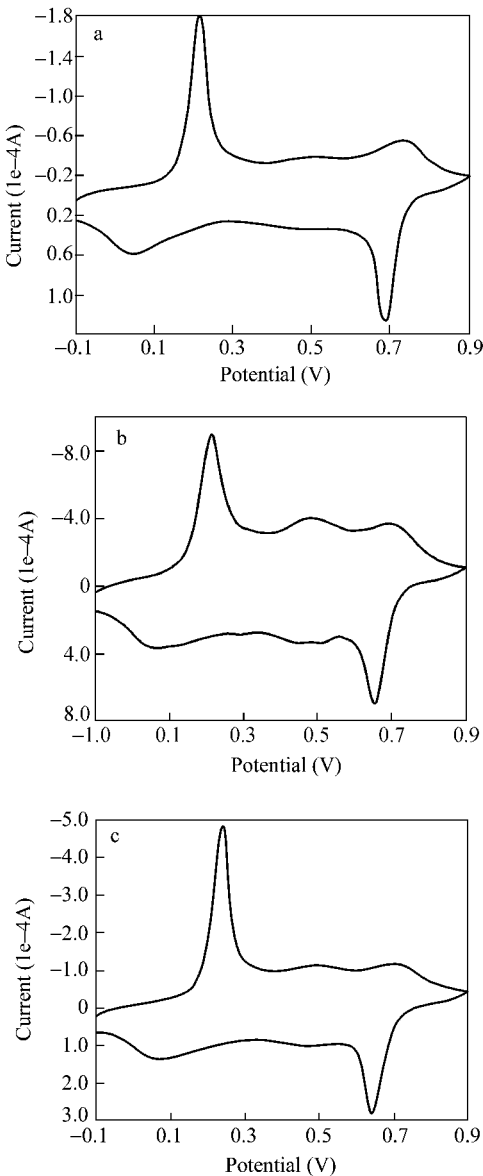


Fig. 3 Cyclic voltammogram of PAn in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution
a) (1); b) (2); c) (3)

从图 4(a) ~ 4(c) 显示的半圆的直径分别约为 $300\text{ }\Omega$ 、 $20\text{ }\Omega$ 、 $120\text{ }\Omega$,说明纤维状的聚苯胺比颗粒状的

聚苯胺膜层阻抗小,而在聚苯胺催化作用下得到的管-片状的聚苯胺的膜层阻抗最小,电荷的传递速度最快,进行氧化还原反应的速度也最快.我们分析这一方面可能是由于 PAn 膜的厚度不同造成的,另一方面,也可能是由于颗粒状、纤维状和管-片状的 PAn 结构中表征氧化还原程度的 y 值不同,从而造成不同形貌的 PAn 的电导率不同,这有待我们以后更深入细致的研究.

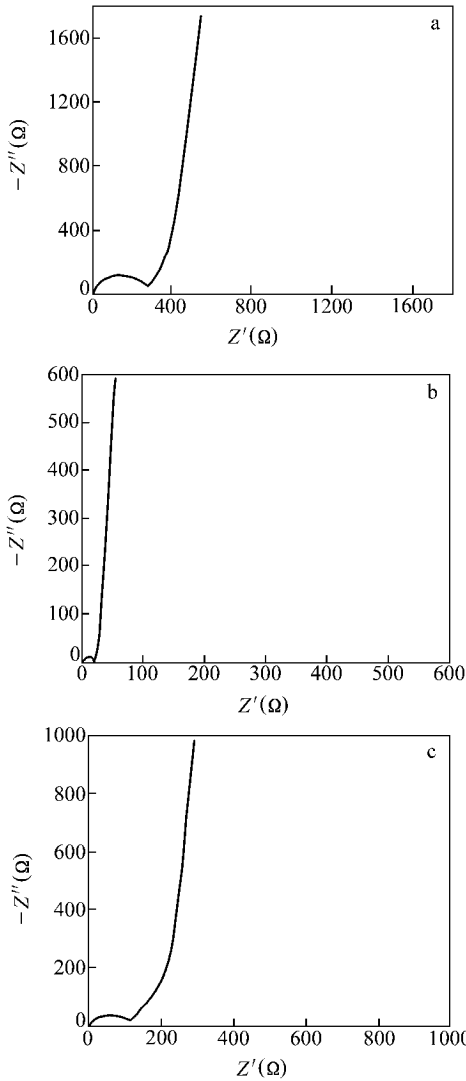


Fig. 4 Nyquist plots of the PA nfilm electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at applied negative potential 0.2 V
a) (1); b) (2); c) (3)

综上所述,在金属 Ti 基体上采用不同的循环伏安的方式分别得到了颗粒状、纤维状及管-片状的苯胺聚合产物,分析了不同形貌聚苯胺的成核及生长模式,并通过循环伏安法和交流阻抗法研究了不同形貌聚苯胺的电化学性能,实验结果表明,在聚苯胺催化作用下得到的管-片状聚苯胺的

膜层阻抗最小,导电性能最好,同时实验结果还表明,各种形貌的聚苯胺都有很大的比表面积和很好的电容性能,这使聚苯胺在催化和超级电容器等方面都具有广阔的应用前景.

REFERENCES

1 Osaka T, Nakajima T, Naoi K, Owens B B. *Electrochem Soc*, 1990, 137 :2139 ~ 2142
2 Guo Xuemei(郭雪梅), Shi Nanlin(石南林). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2004, 17(3) :521 ~ 526
3 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, Epstein A J. *Synth Met*, 1987, 18 :285 ~ 290
4 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延侯), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005(5) :655 ~ 663
5 Ma Li(马利), Tang Qi(汤琪). *Journal of Chongqing University(Natural Science Edition)(重庆大学学报(自然科学版))*, 2002, 25(2) :124 ~ 127
6 Mu S L, Kong Y, Wu J. *Chinese Polym Sci*, 2004, 22(5) :405 ~ 415
7 Zhou Haihui(周海晖), Jiao Shuqiang(焦树强), Chen Jinhua(陈金华), Wei Wanzhi(魏万之), Kuang Yafei(旷亚非). *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)*, 2004, 20(1) :9 ~ 14
8 Wei Yijun(魏亦军), Chu Daobao(褚道葆), Yao Wenli(姚文俐). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 2004, 12(1) :69 ~ 72
9 Cai Lintao(蔡林涛), Yao Shibing(姚士冰), Zhou Shaomin(周绍民). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1995, 53 :1150 ~ 1156
10 Itava K, Takahash H, Uchida I. *J Electroanal Chem*, 1986, 208 :373 ~ 382
11 Kobayashi T, Yoneyana H, Tamura H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, 161(2) :419 ~ 423
12 Wei Shouqiang(魏守强), Lu Jiaxing(陆嘉星), Zhang Wuchang(张五昌). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 1994, 2(3) :258 ~ 262
13 Li Hong(李红), Ma Wenshi(马文石). *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*, 2002, 26(1) :32 ~ 35
14 Wang Yonggang(王永刚), Zhang Xiaogang(张校刚), Liu Xianming(刘献明). *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*, 2004, 28(4) :231 ~ 234
15 Niu C, Siehel E K, Hoch R, Mov D, Tennent H. *App Phys Lett*, 1997, 70(11), 1480 ~ 1485
16 Bard A J, Faulker L R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York :John Wiley & Sons, 2001. 386 ~ 388

INFLUENCE OF SCANNING MODES OF CYCLIC VOLTAMMETRY ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF POLYANILINE FILMS

CHEN Zhongping^{1,2}, CHU Daobao², CHEN Junhua¹, GUO Jiahao¹, YIN Xiaojuan², WU Hezhen^{2,3}

(¹ Department of Chemistry, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100)
(² College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)
(³ Anqing Vocational Technology College, Anqing 246003)

Abstract Polyaniline films on Ti-based metal substrates with granular, fibrillar and tube-slice surface morphology were prepared in a 0.2 mol · L⁻¹ aniline solution in 0.5 mol · L⁻¹ sulfuric acid by using the cyclic voltammetry method with scanning valtages in the range of - 0.1 V ~ 0.9 V at a scanning rate of 50 mV · s⁻¹. The electrochemical properties and structure of polyaniline film electrodes were characterized by SEM, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectra (EIS). The result show that the different surface morphology of polyaniline films has different nucleation and growth mechanism, and polyaniline on Ti-based metal has prodigious surface area and good electrical conductivity. The tube-slice polyaniline has the least film impedance and the best electrical conductivity.

Key words Polyaniline, Electrochemical polymerization, Cyclic voltammetry (CV), Electrochemical impedance spectra (EIS)