

## 镍电极上吡咯的电化学聚合及聚吡咯的热稳定性\*

毕先同

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

### 摘 要

吡咯在乙二醇/乙腈混合溶剂中以对甲苯磺酸四乙基胺为支持电解质,在恒电流或恒电位条件下进行在镍电极上的电化学氧化聚合。元素分析及红外光谱表明有少量乙二醇参加了反应。扫描电镜图表明,在其接触镍电极的一面呈纤维状堆积,与在铂电极上的形态不同。电导率为 10s/cm 数量级。热失重分析表明,氧化态的聚吡咯膜在 300℃ 以下是稳定的。

自从最初报道了吡咯经电化学氧化作用可以制得导电的聚吡咯薄膜以来<sup>[1]</sup>,很快引起对这种薄膜材料的极大兴趣。除对聚合反应及表征方面研究<sup>[2-9]</sup>外,还有不少关于在电极修饰方面的报道<sup>[6-10]</sup>。聚吡咯膜具有电活性,以及在各种条件下非常稳定。

导电聚吡咯膜作为一种高分子材料已有人注意到它的机械强度的改进<sup>[11]</sup>,但对它的热稳定性报道较少。

镍作为电极材料比铂电极易得且便宜,本文报道了吡咯在镍电极上的电化学聚合,选择乙腈/乙二醇为溶剂,对甲苯磺酸四乙基胺为支持电解质,得到电导率为  $1.8 \sim 6.2 \times 10$  s/cm 的聚吡咯膜,经元素分析、FT-IR、扫描电镜的表征,对其组成及结构进行了讨论,并对其电导率及热稳定性进行了研究。

## 实 验 部 分

### 1. 聚吡咯的制备

吡咯的电化学氧化聚合反应是在单一反应池中进行<sup>[2]</sup>。恒电流法用镍片做工作电极及对电极。恒电位法另加一标准甘汞电极做参比,用 PARC 173 型恒电位仪控制电位。吡咯为四级品经氢氧化钠处理后重新蒸馏, b.p. 127—128℃。乙二醇为二级,乙腈经 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥后重蒸,以体积比 50/50 配制乙二醇/乙腈混合溶剂。吡咯为 0.5mol,支持电解质为 0.1mol,对甲苯磺酸四乙基胺。在恒电流或恒电位下,控制反应时间可得到不同厚度的自支撑膜。恒电流分别为 1.67 或 10mA/cm<sup>2</sup>,时间为 20~70 分钟。恒电位为 1.2V。所得聚吡咯膜厚为 20~60μm。将膜从电极上取下,用蒸馏水充分冲洗,真空干燥 48 小时后进行测试及表征。

### 2. 电导率的测试

\* 1990年3月30日收到。

四电极法, 金丝做电极。

### 3. 表征

FT-IR 谱: 用 Digilab FTS-14 型 FT-IR 光谱仪, 样品为 KBr 压片, 分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ , 扫描十次。

电子显微镜图象: 用 35-CF 型扫描电子显微镜, 在室温拍照。

热分析测试: 用 Du Pont 公司 1090 型热分析仪, 偶联的 TGA 等装置进行测定, 在氮气流保护下, 升温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ , 数据由预定计算机程序自动记录并计算。

## 结果与讨论

### 1. 镍电极上聚吡咯的组成

根据元素分析, 得到各不同反应条件下以对甲苯磺酸负离子掺杂的聚吡咯的组成列于表 1。

表 1 镍电极上聚吡咯的组成及电导率

实验编号	反应条件	组成, 按 C, 归一计					电导率 ( $\text{s}/\text{cm}$ )
		C	H	N	TsO <sup>-</sup>	O	
1	恒电流, $10(\text{mA}/\text{cm}^2)$ , $20(\text{min})$	4	3.82	0.994	0.316	0.66	15
2	恒电流, $10(\text{mA}/\text{cm}^2)$ , $70(\text{min})$	4	3.80	0.880	0.326	0.66	18
3	实验 2 产物经恒电流还原	4	4.4	0.925	0.053	0.53	$<10^{-6}$
4	恒电位, $1.2(\text{V})$ , $30(\text{min})$	4	3.24	1.06	0.29	0.73	10

溶剂: 乙二醇/乙腈=1/1 (体积比); 吡咯:  $0.5\text{mol}$ . 支持电解质:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)0.1\text{mol}$ .

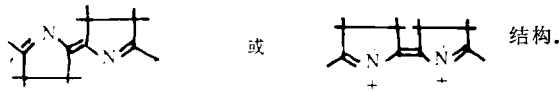
恒电流氧化聚合时, 每个吡咯环的氢原子含量平均为 3.81 个, 较理想的  $\alpha$ - $\alpha'$  联结约多 0.81 个氢, 掺杂剂 TsO<sup>-</sup> 为 0.316—0.326 克分子/每个吡咯链节, 约平均每三个吡咯环有一个电子转移。除 TsO<sup>-</sup> 中的氧以外另含 0.66 个氧原子/每个吡咯链节, 而还原以后, 掺杂剂 TsO<sup>-</sup> 减至 0.053 克分子/每个吡咯链节, 约为氧化聚合时掺杂量的 1/6。而氧的含量减至 0.53 个氧原子/每个吡咯链节, 约为氧化掺杂时 0.66 的 90%。所以, 可以认为, 电化学还原过程只是使掺杂负离子的脱嵌作用, 而对氧的还原作用不大, 这一部分氧即使在高真空条件下也不会被脱除<sup>[9]</sup>。

恒电位电化学氧化聚吡咯的 C、H、N 含量的比例接近于理论值 4:3:1。

### 2. 镍电极上聚吡咯的红外光谱

在乙二醇/乙腈中镍电极上电化学氧化聚合生成的聚吡咯的红外光谱如图 1 所示。  $2870\text{cm}^{-1}$ 、 $2930\text{cm}^{-1}$  及  $2960\text{cm}^{-1}$  峰归属为饱和碳氢键 C—H 吸收。图谱中  $3020\text{cm}^{-1}$

吸收峰的消失, 表明原吡咯环的不饱和碳氢键  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  已不存在。上述结果与在铂工作电极上经电化学聚合生成的聚吡咯相似<sup>[12,13]</sup>, 应具有



$3400\text{cm}^{-1}$  强吸收峰说明  $\nu(\text{O}-\text{H})$  的存在。唯一的可能是有些乙二醇参加了反应，因样品是经水充分冲洗后又经 48 小时真空干燥了的。而少量乙二醇参加反应后也会导致 H 含量的增加。

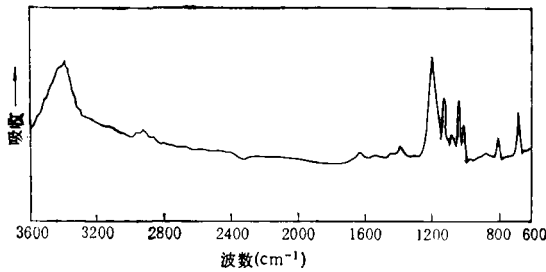


图 1 镍电极上得到的  $\text{PPy}+\text{TsO}^-$  的 FT-IR 谱

### 3. 镍电极上聚吡咯生成条件与电导率的关系

电化学氧化反应使吡咯在镍电极上聚合时，恒电流条件下均得到电导率为  $10^5\text{s/cm}$  数量级聚合物(表 1)。恒电位条件下结果类似。

不可否认，影响聚吡咯电导率的因素很多，包括电极材料、支持电解质、溶剂体系等，但最本质的还是电荷转移量。以上各因素首先对电荷转移量发生影响，从而影响到电导率。从所得组成的结果与电导率数据来看，平均每个吡咯环的电荷转移量分别为 0.326、0.316、0.29、0.053 时，电导率分别为 18、15、10、 $<10^{-6}\text{s/cm}$ ，可见它们之间存在一定的依赖关系。另外由于阴离子的嵌入掺杂过程与阴离子的半径有关，因而限制了电荷转移量的上限。实验结果说明，在镍电极条件下，对甲苯磺酸离子为对阴离子时，聚吡咯电导率的上限为  $10^5\text{s/cm}$  数量级。

### 4. 镍电极上聚吡咯的形态

电化学反应池中，溶剂为乙二醇/乙腈(体积比为 1/1)，支持电解质为  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3)^-$  时，<sup>5</sup>在镍电极上所得聚吡咯接触溶剂面的形态与铂电极上所得聚吡咯不完全相同，虽也呈沙丘状，但较为平坦。和镍电极接触面的聚吡咯的形态和铂电极接触



图 2 镍电极上聚吡咯的形态

(A) 向溶剂面；(B) 向电极面；(C) 横截面。

面的聚吡咯的形态完全不同。前者呈纤维状排列, 截面呈纤维状紧密堆积, 后者则呈蜘蛛网状(图2)。

### 5. 聚吡咯的热失重

在镍电极上制备的聚吡咯自支撑膜在氮气气氛下的热失重表明, 氧化聚合后的导电聚吡咯在 300°C 时的累计热失重只有 4.5%, 在 450°C 时氧化态与还原态的聚吡咯的累计失重均为 16%, 而后者在 450°C 以后则失重速度较快, 至 760°C 时, 氧化态聚合样品累计失重为 29%, 而还原态样品的累计失重为 38% (表 3)。以上结果表明氧化态的聚吡咯较中性聚吡咯的耐热性好。

表 3 聚吡咯的热失重

温 度 (°C)	累 计 热 失 重 (°C)	
	恒电流聚合, 样品 2 号	1号样品经电化学还原, 样品 3 号
100	2.5	3.0
200	3.5	5.5
300	4.5	8.0
345	8.0	10.0
400	13.0	13.7
450	16.0	16.0
500	19.0	20.2
550	21.5	25.5
600	22.0	26.7
650	23.5	28.0
700	25.5	31.7
760	29.0	38.0

注: 在氮气气氛中进行。

### 参 考 文 献

- [1] Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. and Bocche V., *C. R. Acad. Sci.*, 1986, 267c, 433.
- [2] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Gill, W. D. and Grant, P. M., *Synthetic Metals*, 1979/80, (1) 329.
- [3] 毕先同, 姚幼新, 笪有仙, 杨启云, 钱人元, *高分子通讯*, 1985, (6)445.
- [4] Bi, X. T., Yao, Y., Wan, M., Wang, P., Xiao, K., Yang, Q. and Qian, R., *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1101.
- [5] Qian, R. and Qiu, J. Shen, D., *Synthetic Metals*, 1987, 18, 13.
- [6] Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan J. A. and Lee, W. Y., *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 129, 115.
- [7] Bull, R. A., Fan Fu-Ren F. and Bard, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129, 1009.
- [8] Skotheim, T., Peterson, L. G., Inganäs, O. and undström, J., *Electrochem. Soc.*, 1982, 129, 1737.
- [9] Inganäs, O., Skotheim, T. and Lundström, I., *Physica Scripta*, 1982, 25, 863.
- [10] Cooper, G., Noufi, R., Frank, A. J. and Nozik, A. J., *Nature.*, 1982, 295, 578.
- [11] Diaz, A. F. and Hall, B., *IBM J. Res. Develop*, 1983, 27(4), 342.
- [12] Bi, X. T., Yao, Y., Wan, M., Wang, P., Xiao, K., Yang, Q. and Qian, R., Preprints of International Conference on Synthetic Metals (ICSM'84), Abano, Terme, Italy, 1984.
- [13] Qian, R. and Qiu, J., *Polymer J.*, 1987, 19(1), 157.

# ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE ON Ni-ELECTRODE AND THE THERMAL BEHAVIOR OF POLYPYRROLE

BI Xiantong

*(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, post code: 100080)*

## ABSTRACT

Pyrrrole(PY) was electrochemically polymerized on Ni electrode by using  $\text{Et}_4\text{N}(\text{TsO})$  as electrolyte in ethyleneglycol/acetonitrile solvent with constant current or constant voltage. The electrical conductivity is around 10 s/cm. TGA results show that the film is stable under 300°C. Results of elemental analysis, FTIR, SEM are also reported.

**Key words** Polyrrole, Ni-electrode, Electrochemical polymerization