

聚吡咯的研究*

毕先同 姚幼新 笪有仙 杨启云 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了不同电化学氧化聚合条件下所得聚吡咯的红外光谱, X射线光电子能谱、元素分析、X射线衍射图及扫描电子显微镜图等。对聚吡咯的电导性、电导率的依赖性、化学结构及结晶性等进行了讨论。

聚吡咯是一种共轭高聚物, 可以从氧化聚合方法制备, 其组成、结构及半导性已有报道^[1-4]。电化学氧化技术也成功地用于制备高电导聚吡咯^[5-8], 但文献中提出的化学结构与元素分析结果并不符合^[6-8]。

我们制备的聚吡咯是不溶不熔的韧性薄膜, 在600°C左右开始分解, 在空气中稳定, 密度为1.57g/cm³ (用1, 2-二溴乙烷-正己烷密度梯度管, 25°C测定), 视密度为0.26g/cm³ (PF₆⁻掺杂)及1.50g/cm³ (HSO₄⁻掺杂), PF₆⁻掺杂试样是有少量结晶的非晶态聚合物, 在2θ = 11.8°处有一X射线衍射峰, 其d值为8.33 Å, 这应该是吡咯环的面间距, 即分子链间距。

1. 聚吡咯的电导性

聚吡咯的电导率取决于很多因素, 主要讨论如下:

1. 电极材料 吡咯可在一些金属阴极上聚合成薄膜, 以Pt电极最好, 可得韧性的均匀薄膜, 最高电导率可达400(Q·cm)⁻¹(表1)。

表1 电极材料的影响

电极材料*	Pt	镀 SnO ₂ 的导电玻璃	Ag	Al	Cu
聚吡咯形状	均匀薄膜	均匀薄膜	不生成聚合物	不均匀薄状物	黑色粉末, 沿电极下滑
电导率 σ (Q·cm) ⁻¹	25—400	2—23	—	1.8	2×10 ⁻⁶

* 溶剂: 乙腈99%、H₂O1%; 电解质: Bu₄NPF₆; 电流密度: 1mA/cm²。

2. 支持电解质对电导率的影响 某些有机盐类、无机盐类和无机酸均可用作支持电解质, 其中以 Bu₄NPF₆ 及 Me₄NBF₄/Bu₄NPF₆ 混合物最好(表2)。

3. 空气的影响 试样在空气中暴露的结果是很奇特的, 分子氧的行为恰似一种掺

* 1983年10月5日收到。

表 2 用不同电解质所得聚吡咯的电导率*

支持电解质	$(\text{NH}_4)_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NAsF}_6$	HClO_4	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4 / (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6(1:1)$
电导率 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	15—88	25—400	10—175	40—160	4—23	64—404

* 溶剂: 乙腈 99(%), H_2O %; 电极材料: 铂片; 电流密度: $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

表 3 空气对聚吡咯电导率的影响*

样品编号	室温电导率 $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	
	暴露空气前	暴露空气后
V-5	0.17—0.30	3.4—6.2
P-26	22—30	226—400

* 支持电解质: V-5: $\text{HClO}_4, \text{HClO}_4/\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=0.035/1$ (克分子比); P-26: $\text{Bu}_4\text{NPF}_6, \text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=0.17/1$ (克分子比); 溶剂: CH_3CN 99%, H_2O %; 电流密度: $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

杂剂, 当电化学方法制备的聚吡咯第一次在空气中暴露后, 其电导率可增加 10—20 倍, 而所吸附的氧在 10^{-8}mmHg 真空条件下也不会被脱除(表 3).

4. 温度的影响 电化学氧化聚吡咯的表现电导率随温度的下降而缓慢降低. 以

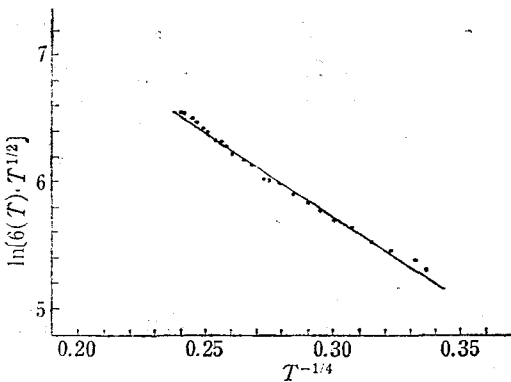
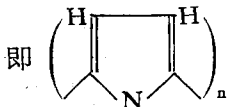


图 1 聚吡咯的直流电导率

$\ln \sigma T^{1/2}$ 对 $T^{-1/4}$ 作图可得一直线(图 1), 这是薄膜中颗粒间接触电阻的表现^[9], 一般四电极法测量将不会给出聚吡咯的本征电导值. 用四电极法的电位电极间短路法即 VSC (Voltage-Shorted Compaction) 方法^[10,11]测量其电导率的温度依赖性, 表明电化学掺杂聚吡咯具有金属导电性(图 2).

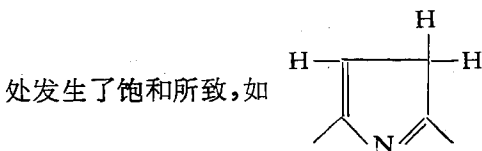
2. 化学结构

1. 聚吡咯的化学组成 如果设想聚吡咯是由单体的 $\alpha-\alpha'$ 位置相联接^[6-8],



那么 C、H、N 的比例应为 4:3:1. 但从聚吡咯元素分析来看, 其化学组成中 C、H、N 的比例与化学计算不符, 见表 4.

2. 红外光谱 掺杂聚吡咯的红外光谱中观察不到在 3400cm^{-1} 的 N—H 吸收带及 3100cm^{-1} 的 =CH 吸收带. N—H 谱带的消失, 说明可能 N 上的 H 发生了转移. =CH 伸缩振动也看不到, 但仍可看到面外变角振动谱带, 同时出现 —CH₂ 吸收带, 说明某些双键



, 这有待进一步研究. 如将电化学反应池中所

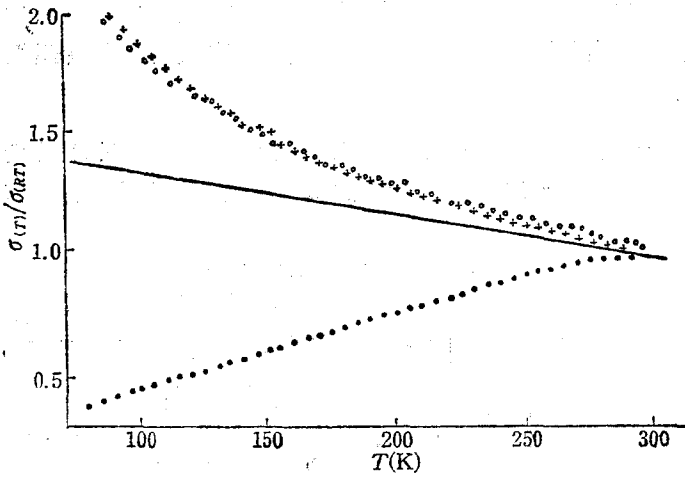


图2 VSC 法测聚吡咯 $PP^+BF_4^-$ 电导率的温度依赖性

表4 不同电解质条件下聚吡咯中 C、H、N 的比例*

支持电解质	聚吡咯中的 C、HN					备注	
	按 C = 4 归一化	元素分析平均值(%)					
		C	H	N	Cl		O
$(C_4H_9)_4NPF_6$	$C_4H_{3.89}N_{0.87}$	39.15	3.20	11.17			F、P、B 未能分析，在有 F 存在下无法分析
$(CH_3)_4NBF_4$	$C_4H_{3.50}N_{0.98}$	41.83	3.07	11.94			
$HClO_4$	$C_4H_{4.00}N_{0.95}$	38.72	3.26	10.14	10.8	37.8	

* 溶剂： CH_3CN ，99%、 H_2O ，1%；电流密度： $1mA/cm^2$ ；支持电解质/吡咯 = 1:1 (克分子比)；聚合时间：1 小时。

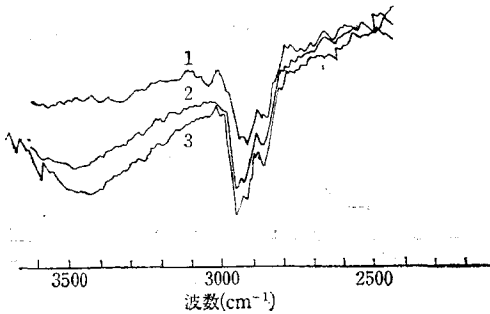


图3 PF_6^- 掺杂聚吡咯经还原后的红外光谱

1— $PP^+PF_6^-$ ； 2— $PP^+PF_6^-$ 经部分还原；
3— $PP^+PF_6^-$ 完全还原

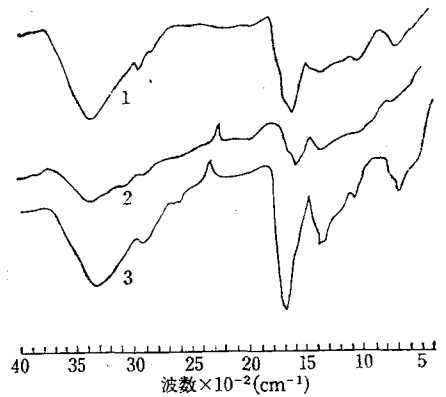


图4 化学催化聚吡咯的红外光谱

1—醋酸催化氧化； 2— $K_3Fe(CN)_6$ 催化氧化； 3—空气自然氧化

加电压反向进行电化学还原, 经不同时间后, PF_6^- 掺杂聚吡咯的红外光谱表示出在 3400 cm^{-1} 的 N—H 谱带逐渐出现(图 3), 但 $-CH_2-$ 吸收并不减弱, 并随着还原反应的进行, 其电导率明显减小。

所有经化学催化氧化聚合反应得到的聚吡咯粉末都在其红外光谱图上见到 3400 cm^{-1} 附近的 N—H 吸收带及 1700 cm^{-1} 附近的 C=O 吸收带(图 4)。在 1700 cm^{-1} 的谱带

表 5 化学催化氧化聚吡咯

样品	聚合过程	元素分析经验式	室温电阻率 $\rho(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	元素分析平均值(%)			
				C	H	N	O
Fe-5	水溶液, $K_3Fe(CN)_6$ 催化氧化聚合	$C_4H_{3.05}N_{1.06}O_{1.66}$	10^{-3}	52	3.33	16.13	28.48*
Ac-5	醋酸催化, 空气氧化聚合	$C_4H_{3.065}N_{0.832}O_{1.25}$	10^{-3}	58.26	3.72	13.67	24.35

* 差减计算值。

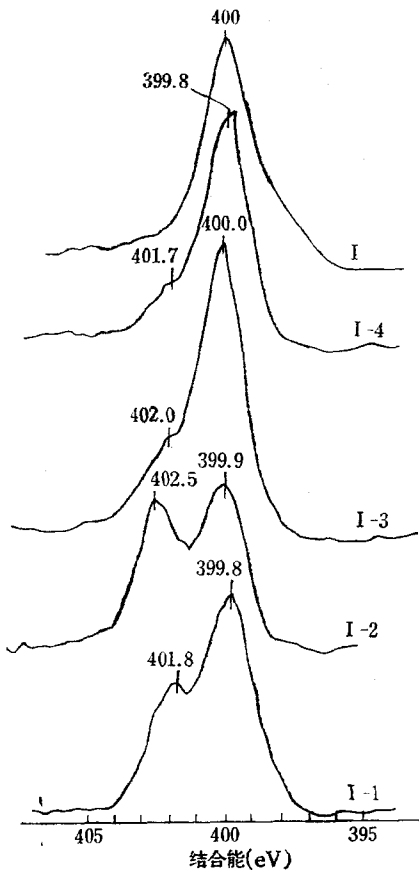


图 5 $PP+PF_6^-$ 的 N_{1s} 的 X 光电子能谱
 C_4H_3N/Bu_4NPF_6 (克分子比):
I: 1/0; I-1: 1/0.035; I-2: 1/0.170;
I-3: 1/0.345; I-4: 1/0.508

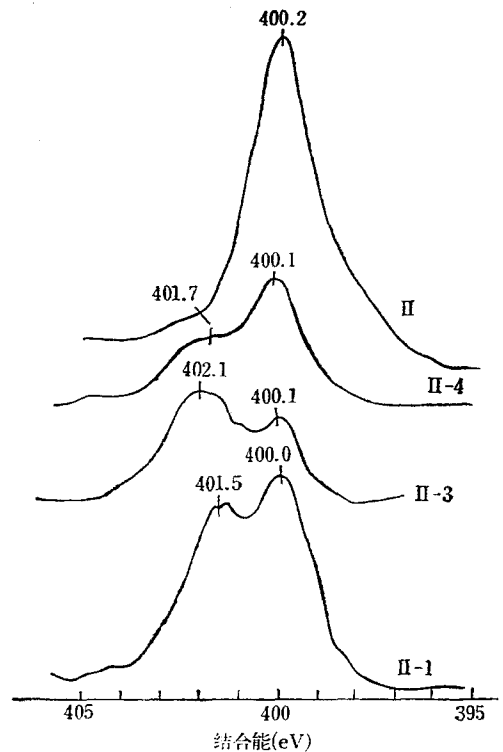


图 6 $PP+ClO_4^-$ 的 N_{1s} 的 X 光电子能谱
 C_4H_3N/Bu_4NPF_6 (克分子比)
II: 1/0; II-1: 1/1; II-2: 1/0.35; II-4: 1/0.18

可以认为是在结构中吡咯烷酮端基所致, 这在醋酸催化氧化聚吡咯的结构中有吡咯烷酮端基存在^[12,13]. 化学催化氧化聚吡咯的化学组成中, C、H、N 的比例均接近 4:3:1, 见表 5.

3. X 射线光电子能谱 中性聚吡咯的电导率极低, 只有 $10^{-11}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ^[14], 而电化学氧化聚吡咯是吡咯在正极上聚合时被部分氧化, 由支持电解质的负离子插入链间而使聚吡咯“掺杂”, 导致高电导性, 这时聚吡咯中各原子的价态是很重要的问題.

我们研究了 PF_6^- 、 BF_4^- 及 ClO_4^- 掺杂聚吡咯的 XPS 谱. 完全中性聚吡咯的 N_{1s} 只有结合能为 $400.0 \pm 0.2\text{eV}$ 的一个峰, 而 PF_6^- 掺杂聚吡咯结合能有两个峰, 一是中性吡咯的 N_{1s} 峰($400 \pm 0.2\text{eV}$), 另一具有高结合能的($401.7-402.5\text{eV}$) 被部分氧化的 N_{1s} (图 5). ClO_4^- 掺杂的聚吡咯的 N_{1s} 结合能也有两个峰(图 6). BF_4^- 掺杂聚吡咯只有一个 N_{1s} 峰(图 7-a), 而其 C_{1s} 结合能有两个峰(285.1eV 和 287eV , 图 7-b), 这与 PF_6^- 及 ClO_4^- 掺杂聚吡咯相似, 但与 Salaneck 等报导的不同, 他们只得到 C_{1s} 结合能为 $285.8 \pm 0.3\text{eV}$ 的一个峰^[15].

以上结果说明 PF_6^- 及 ClO_4^- 掺杂聚吡咯在氧化时吡咯环失去电子, 正电核分布在 C

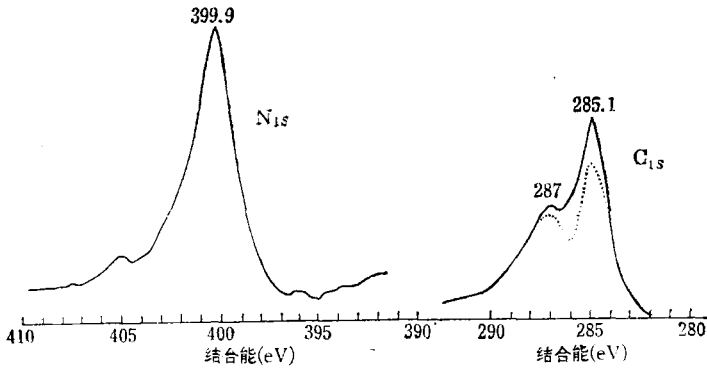


图 7 BF_4^- 掺杂聚吡咯 $\text{PP}+\text{BF}_4^-$ 和 $\text{PP}+\text{BF}_4^-$ 的 N_{1s} 及 C_{1s} 的 X 光电子能谱

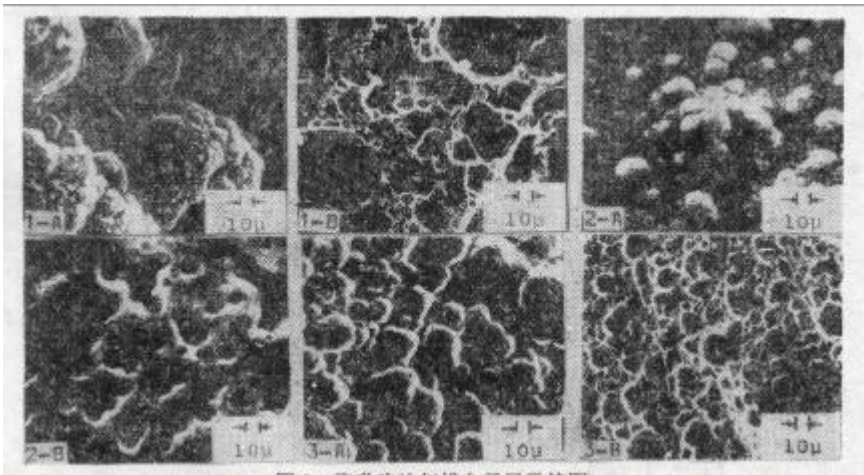


图 8 聚吡咯的扫描电子显微镜图

A: 向电解质溶液面; B: 向电极面 1-A、1-B: 溶剂 $\text{CH}_3\text{CN}(1\%\text{H}_2\text{O})$; 支持电解质 Bu_4NPF_6 ; 室温电阻率 $280(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$; 2-A、2-B: 溶剂 $\text{CH}_3\text{CN}(1\%\text{H}_2\text{O})$ 、支持电解质 MeNBF_4 、室温电阻率 $80(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$; 3-A、3-B: 溶剂 $\text{THF}(1\%\text{H}_2\text{O})$ 、支持电解质 Bu_4NPF_6 、室温电阻率 $9.6 \times 10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

和N原子上,而 BF_4^- 掺杂聚吡咯氧化失去电子后,正电荷只分布在4个C原子上。

4. 形态 电化学氧化聚吡咯膜的扫描电子显微镜图表明,在接触电极的一面呈现网状结构,而在接触溶剂的一面是球形堆集,改变支持电解质及改变溶剂,都导致不同形态(图8)。联系到其视密度只有真密度的 $1/6-1/4$,可以认为是空心球形堆集, HSO_4^- 掺杂聚吡咯试样呈片状堆集,与 PF_6^- 掺杂的不同(图9)。



图9 聚吡咯膜截面的扫描电子显微镜图
 SO_4^- 掺杂聚吡咯

实 验 部 分

1. 聚吡咯的制备 吡咯的电化学氧化聚合反应在单一反应池中进行^[8],溶剂用含水乙腈、四氢呋喃或水。电极采用铂片或镀有 SnO_2 导电层的玻璃电极。分别用 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NAsF}_6$ 、 HClO_4 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 H_2SO_4 等为支持电解质。电流密度 $1-2\text{mA}/\text{cm}^2$,时间 $1-2$ 小时。得韧性黑色薄膜,厚 $10\mu\text{m}$ 左右。

2. 电导率测试 四电极法,金丝为电极。采用VSC法^[10,11]。

3. 红外光谱测试 用Perkin-Elmer 180型红外光谱仪做ATR,在Specord 75IR型红外光谱仪上用KBr压片进行测试。

4. X射线光电子能谱 用Kratos AEI ES 300X型电子谱仪, $\text{MgK}\alpha$ -X射线激发($E_x = 1253.6\text{eV}$),缝宽 $0.12''$,X射线功率为 $15\text{kV} \times 8\text{mA}$,在 10^{-6}mmHg 真空条件下进行。

5. X射线衍射 用Philips型X射线衍射仪,铜靶, 30kV , 24mA ,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,狭缝 $D = 1^\circ$, $R = 1/2^\circ$ 。

6. 形态图 采用国产DA-3X型扫描电子显微镜拍摄。

致谢 感谢傅享、顾菊英、英新芳、金顺子、夏永侠、王萍及本所元素分析组等同志们在测试方面给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Angeli, A. and Alessandi, L., *Gazzetta*, 1916, 46 283.
- [2] Quilico, A., *Gazzetta*, 1932, 62, 823.
- [3] Ciusa R., *Gazz. Chim. Ital.*, 1922, 52, 130.
- [4] Mcneil, R., Siudak, R., Wardlaw, J. H. and Weiss, D. E., *Austr. J. Chem.*, 1963, 16, 1056.
- [5] Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. and Bocche, V., *C. R. Acad. Sci.*, 1968, 267C, 433.
- [6] Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. and Gardini, G. P., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1979, (14), 635.
- [7] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F.

- and Breet, G. B., *J. Chem. Sci., Chem. Comm.*, 1979, 854.
- [8] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Gill, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Gardini, G. P. and Kwak, J. F., *Synthetic Metals*, 1979/80, (1), 329.
- [9] Wan Meixiang, Wang Ping, Cao Yong, Qian Renyuan, Wang Fosong, Zhao XiaoJiang and Gong Zhi, *Solid State Commun.*, 1983, 47, 759.
- [10] Coleman, L. B., *Rev. Sci. Instrum.*, 1978, 49, 58.
- [11] 万梅香、朱道本、李明珠、钱人元, 科学通报, 1982, 1495.
- [12] Chierici, L. and Gardini, G. P., *Tetrahedron*, 1966, 22, 53.
- [13] Bocchi, V., Chierici, L. and Gardini, G. B., *Tetrahedron*, 1967, 23, 737; 1970, 26, 4073.
- [14] Salmon, M., Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Krounbi, M., *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 1982, 20(3), 187.
- [15] Salaneck, W. R., Erlandsson, R., Prejza, J., Lundstrom, I., Duke, C. B. and Ford, W. K., *Polym. Preprints*, 1982, 23(1), 120.

STUDIES ON POLYPYRROLE

BI Xiantong, YAO Youxin, DA Youxian, YOUNG Qiyan and QIAN Renyuan
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The high electrical conductivity and stability of electrochemical oxidative polypyrroles are potentially attractive systems. So far, the real chemical structure is still obscure to us.

The chemical structure and electrical properties of polypyrroles prepared by electrochemical oxidation in different solvents and supporting electrolytes with various electrodes have been observed. Structure characterization was done by IR, XPS, X-ray diffraction, elemental analysis and electron microscopy. The room temperature conductivities of the films increased 10—20 times after exposure to air. The temperature dependence of conductivity was measured by VSC method that showed the metallic character of the polymer. IR spectra showed no N-H absorption, but CH₂ absorption appeared. We suggest there are pyrrolidone end groups in the polymer chains, and branching or crosslinking happened to the polymer. XPS of the films showed that the distribution of positive charge of pyrrole ring are different between BF₄⁻ doped and other anion doped samples. The films are amorphous with small degree of crystallinity. The films showed electric switching effect.