

循环伏安法制备聚苯胺及其复合物膜的研究

徐强强, 薛琳, 汪晓芹*, 熊善新, 褚佳, 官铭

(西安科技大学 化学与化工学院, 西安 710054)

摘要:采用循环伏安法在 ITO 玻璃上合成了高附着强度、均匀致密、循环伏安特性优良的聚苯胺(PAN)膜、聚 2,5-二甲氧基苯胺(PDMA)膜、聚苯胺/聚 2,5-二甲氧基苯胺(PAN/PDMA)复合膜,探讨了扫描速率对 PAN 膜、PDMA 膜、PAN/PDMA 复合膜的形态和伏安特性的影响,并用 FTIR、UV-Vis 对其化学结构进行了表征,用 EIS 对其交流阻抗进行了分析。结果表明: PAN、PDMA、PAN/PDMA 三种膜的最佳扫描速率分别为 10mV/s、10mV/s 和 100mV/s,且复合膜的粘附性、表面均匀性、致密性、循环可逆性和电极电容量均优于前者。苯胺与 2,5-二甲氧基苯胺共聚时,两种单体共同聚合时, PAN 和 PDMA 均聚链发生了化学键合,形成的复合膜大分子链的共轭度明显高于纯聚苯胺链的。 PAN/PDMA 复合膜的交流阻抗低于 PAN 膜的。

关键词:循环伏安法; 聚苯胺; 2,5-二甲氧基苯胺; 复合膜

引言

在 20 世纪 60 年代, Jozefowicz 等^[1]用过硫酸铵为氧化剂制备出了电导率为 10S/cm 的聚苯胺,发现聚苯胺具有质子交换、氧化还原和吸附水蒸汽的性质,并且组装了以聚苯胺为电极的二次电池。近些年,由于聚苯胺的原料易得、价格便宜、合成方法简单、性能稳定等优点,已被广泛用作电极材料、防腐材料、防静电材料、电致变色材料和电子发光材料^[2~4]。由于聚苯胺复合物具有独特的微观结构、更好的机械性能和光电性能,已成为研究的一个热点。

聚苯胺的合成方法主要有化学聚合法^[5,6]和电化学聚合法^[7~9]两种。电化学聚合法是制备均匀聚苯胺膜的较理想的方法。与化学聚合法相比,电化学聚合法具有操作简便、聚合时间短、重现性好等优点,而且膜的氧化态程度可由聚合电位控制,膜厚度可由扫描速率和圈数共同控制。电化学聚合法主要有循环伏安法^[10]、恒电位法^[11]、恒电流法^[12]及脉冲极化法^[13]。其中,循环伏安法因其制得的聚苯胺膜质地均匀、导电性良好、氧化还原可逆性优良、膜厚易控制、膜与基体结合牢固、可获得自支撑膜等优点而得到了广泛的应用。本文采用循环伏安法制备高附着强度、厚度均匀、致密的聚苯胺膜及其复合膜,并对其微观形貌、化学结构和循环伏安特性进行分析,期望获得结构与性能更优良的聚苯胺复合膜。

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯胺,分析纯; 2,5-二甲氧基苯胺,分析纯; 硫酸,分析纯。

1.2 聚苯胺膜及其复合膜的制备

采用循环伏安法在 AUTOLAB PGSTAT 302N 型电化学工作站上制备聚苯胺膜及其复合膜。实验采用三电极体系,工作电极为 ITO 导电玻璃,对电极为铂电极,参比电极为甘汞电极。电位扫描范围在 -0.20~0.85V;扫描速率分别为 10mV/s、25mV/s、50mV/s、100mV/s;扫描圈数为 11。制备 PAN 膜、PDMA 膜所用电解液分别为对应单体-硫酸水溶液,单体浓度分别为 0.20mol/L、0.05mol/L,硫酸浓度均为 0.50mol/L。制备 PAN/PDMA 复合膜所用电解液为 2,5-二甲氧基苯胺-苯胺-硫酸水溶液,三者浓

收稿:2013-05-03;修回:2013-08-22;

作者简介:徐强强(1987-),男,硕士在读, E-mail: xq123243@163.com;

* 通讯联系人, E-mail: wxq1230@163.com.

度分别 0.05mol/L、0.20mol/L 和 0.50mol/L。实验所用苯胺均为减压蒸馏精制而成。聚合完毕后,取出镀有聚合物膜的导电玻璃,依次用 0.50mol/L 硫酸和蒸馏水清洗,以除去未聚合的单体及其低聚物,并将其晾干,备用。

1.3 聚苯胺膜及其复合膜的结构与性能表征

采用 JSM-6460LV/IN 扫描电镜对 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的微观形貌进行分析。采用 KBr 压片法,在 60XR 型傅立叶变换红外光谱仪上测定样品的化学结构,扫描范围在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为 32。在 UV-2550 型紫外可见分光光谱仪上对 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的吸收能带进行表征。采用三电极体系,在 AUTOLAB 电化学工作站上测试 PAN 膜及其复合膜的循环伏安特性和电化学阻抗特性,电解质为 0.50mol/L 的硫酸溶液。循环伏安测试的电位范围为 $-0.2\text{V} \sim 0.85\text{V}$,扫描速率为 10mV/s ;电化学阻抗测试频率 $1 \sim 10^6\text{Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 扫描速率对聚苯胺膜及其复合膜形态的影响

采用循环伏安法,分别在 10mV/s 、 25mV/s 、 50mV/s 、 100mV/s 的扫描速率下,在 ITO 导电玻璃电极上聚合 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜。电位扫描范围、速率及圈数、还有单体浓度均会影响聚合物膜的厚度。当电位扫描范围与圈数、单体浓度固定时,扫描速率越慢,聚合时间越长,则制备的聚合物膜越厚。实验也发现,随着扫描速率的增大,ITO 导电玻璃上的 PAN 膜和 PDMA 膜的颜色逐渐变淡,附着在 ITO 导电玻璃上的聚合物膜由厚变薄,均匀性逐渐变差。在扫速为 10mV/s 时,制备出的 PAN 膜和 PDMA 膜比较均匀,致密性粘附性好,不易脱落。扫描速率提高时,单体的扩散步骤限制了聚合物的生长,所以氧化还原活性点总量随着扫描速率的提高而开始下降。随着扫描速率的增大,附着在 ITO 导电玻璃上的 PAN/PDMA 复合膜由厚变薄,但均匀性和粘附性却逐渐增强。在扫速为 100mV/s 时,PAN/PDMA 复合膜颜色翠绿,均匀性和粘附性较好,不容易脱落。这可能是由于两种单体共聚时,聚合速率较一种单体快,当扫速较低时,生成的聚合物膜较厚,易造成应力集中,使膜粘附性下降。

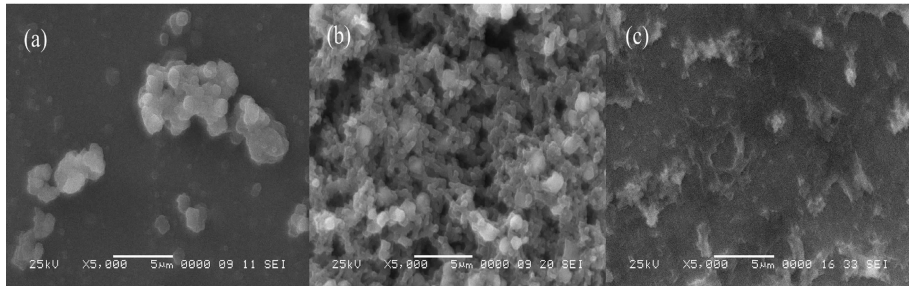


图 1 (a) PAN 膜;(b) PDMA 膜;(c) PAN/PDMA 复合膜的扫描电镜图

Figure 1 SEM images of (a) PAN film; (b) PDMA film; (c) PAN/PDMA films

图 1(a)、(b)分别为 10mV/s 扫速下制得 PAN 膜和 PDMA 膜的 SEM 照片,图 1(c)为 100mV/s 扫速下制得 PAN/PDMA 复合膜的 SEM 照片。可以看出,PAN 膜和 PAN/PDMA 复合膜的致密性明显优于 PDMA 膜。PAN 膜表面致密且平整性较好,表面颗粒的规则性也较好,但表面有较大团聚颗粒突起。PAN/PDMA 复合膜表面致密,也无较大颗粒突起,但表面平整性不太好。复合膜表面颗粒粒度及分散性优于 PAN 膜和 PDMA 膜的。PDMA 膜表面的致密性较差,且表面颗粒有明显的团聚现象。实验也发现,PDMA 膜的附着强度低于 PAN 膜和复合膜的。

2.2 聚苯胺膜及其复合膜的循环伏安特性

分别以 10mV/s 下制备的 PAN 膜/ITO 和 PDMA 膜、 100mV/s 下制备的 PAN/PDMA 复合膜/ITO 为工作电极,在 0.50mol/L 硫酸的电解质溶液中进行循环伏安特性测定,测试时所用的扫描速率均为 10mV/s ,扫描圈数均为 5,结果如图 2 所示。可以看出,PAN/PDMA 复合膜的伏安环的面积明显大

于 PAN 膜和 PDMA 膜的,说明复合膜有更高的电极电容量。PAN 膜在 $E_a=0.594\text{V}$ 处有一氧化峰, $E_a=0.509\text{V}$ 处有一还原峰,是由于 PAN 的氧化态到还原态之间的转变,且循环扫描多次,重现性较好。这说明制备的 PAN 膜循环可逆性较好。PDMA 膜与 PAN 膜的循环伏安特性很形似,在 $E_b=0.536\text{V}$ 和 $E_b=0.391\text{V}$ 处分别有一氧化峰和一还原峰,但由于 $-\text{OCH}_3$ 的引入,氧化还原峰较聚苯胺向负电势方向发生了移动。这说明 PDMA 膜的氧化还原性与聚苯胺相似,都伴随着电子与质子的转移。复合膜的伏安特性曲线在 $E_c=0.347\text{V}$ 和 $E_c=0.576\text{V}$ 处有两个氧化峰,在 $E_c=-0.056\text{V}$ 和 $E_c=0.177\text{V}$ 处有两个还原峰。每对氧化还原峰电位的差值 $\Delta E=(E_{pa}-E_{pc})$ 分别为 $\Delta E_1=0.399\text{V}$ 和 $\Delta E_2=0.403\text{V}$,说明该电化学反应不是完全可逆的,而是准可逆的。经过多次的扫描峰电位几乎没改变(仅改变 4mV),循环扫描多次的重现性较好。PAN/PDMA 复合膜的电化学过程为:第一对峰相应的反应仅有电荷的转移没有质子的得失;第二对峰既包含电荷的转移又有质子的得失。这说明,PAN/PDMA 复合膜的电化学活性更明显。

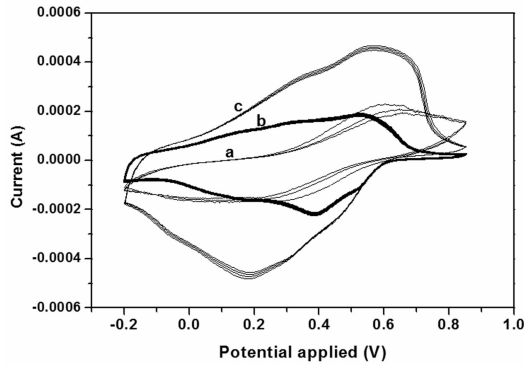


图 2 a: PAN 膜; b: PDMA 膜; c: PAN/PDMA 复合膜的循环伏安特性图

Figure 2 Cyclic voltamper characteristics of a: PAN film; b: PDMA film; c: PAN/PDMA films

2.3 聚苯胺膜及其复合膜的红外光谱分析

图 3(a)中,在 $3400\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为芳环上 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动;在 2040cm^{-1} 处的吸收峰为芳环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外振动; 1621cm^{-1} 峰是醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 的吸收振动; 1483cm^{-1} 峰是苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ 的特征吸收振动; 1331cm^{-1} 峰是苯胺 $\text{Ar}-\text{N}$ 的吸收所致; 1149cm^{-1} 、 1076cm^{-1} 为都为苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动; 815cm^{-1} 峰是苯环的面外吸收谱带,且 815cm^{-1} 峰处只有一个峰,说明苯胺的聚合是对位聚合。图 3(b)与图 3(a)有很多相似之处,这说明它们在结构上是类似的。所不同的是由于 $-\text{OCH}_3$ 基引入苯环,在 1404cm^{-1} 处有独特的吸收峰,对应于 $-\text{OCH}_3$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰。对比分析可知,PAN/PDMA 复合膜红外吸收谱图上含有 PAN 膜和 PDMA 膜的几乎所有特征峰,且复合膜上的各个特征吸收峰较 PAN 膜的特征峰位置均有不同程度地红移。与 PAN 膜相比,苯环的面内弯曲振动在 1149cm^{-1} 处的特征吸收峰和醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 上的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动在 1621cm^{-1} 处的特征吸收峰,分别红移至 1110cm^{-1} 和 1614cm^{-1} ;与 PDMA 膜相比, $-\text{OCH}_3$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动在 1404cm^{-1} 处的特征吸收峰红移到 1373cm^{-1} 。以上移动都是因为复合膜中有给电子基团 $-\text{OCH}_3$,使得电子云重新排布,在整个大分子链中形成共轭体系,从而出现红移现象。复合膜在 1009cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ 上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。

综上所述,复合膜的 FTIR 图既不同于 PAN 膜的,也不同于 PDMA 膜的,但却包含了 PAN 膜与 PDMA 膜的所有特征峰,且大部分峰的峰位有所偏移,生成了更大的共轭结构。这说明两种单体发生了共聚,生成了新的共聚物。

2.4 聚苯胺膜及其复合膜的紫外光谱分析

图 4 为 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的紫外可见光谱图。测试紫外光谱过程中由于 ITO 导电玻璃在紫外光区也有吸收,测试过程中用纯净的 ITO 导电玻璃做参比样,来扣除了 ITO 层的影响。由图 4 可看出,PAN 膜在 820.68nm 处有很强的吸收峰,为 PAN 大分子链上的醌式结构的 $n\rightarrow\pi^*$

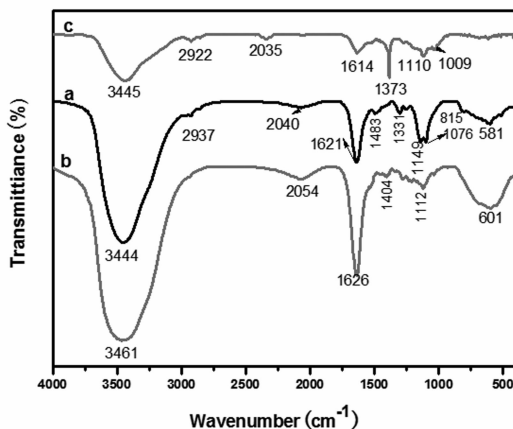


图 3 a: PAN 膜; b: PDMA 膜; c: PAN/PDMA 复合膜的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of a: PAN film; b: PDMA film; c: PAN/PDMA films

电子跃迁造成的紫外吸收。PDMA 膜在 362.14nm 处的吸收峰为苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 483.73nm 处的吸收峰与点阵极化子有关。PAN/PDMA 膜在紫外光谱区有两个较强的吸收峰, 一个吸收峰的位置与 PDMA 膜的相同, 也是由于苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的。另一个吸收峰的位置在 PAN 膜与 PDMA 膜吸收峰的中间, 这主要是由于 $-\text{OCH}_3$ 引入苯环, 一方面使得极化子点阵扭曲而产生一定的空间作用, 另一方面由于掺杂的 PAN 链上电荷点阵发生畸变, 使得复合膜链上缺乏电荷共轭对称性以及碳环和氮原子交替出现, 在能隙中产生了新的不对称分布的极化子能带。PAN/PDMA 复合膜的吸收带既不同于 PAN 膜, 又不同于 PDMA 膜, 这充分说明体系中同时存在苯胺和 2,5-二甲氧基苯胺两种单体时发生的聚合不是各自聚合, 而是发生了一定程度的共聚, 两种均聚链间发生了化学键合, 复合后的分子链呈现更高的共轭度。

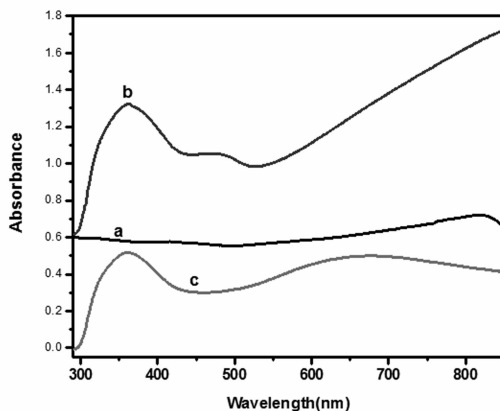


图 4 a: PAN 膜; b: PDMA 膜; c: PAN/PDMA 复合膜的紫外可见光谱图

Figure 4 UV-Vis spectra of a: PAN film; b: PDMA film; c: PAN/PDMA films

2.5 聚苯胺膜及其复合膜的 EIS 图谱分析

PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的 EIS 谱如图 5 所示, 其中图 5(b) 为 PAN 膜和 PDMA 膜的 EIS 谱的局部放大。图 5 中, 高频端与实轴的交点代表测试体系电解液的欧姆电阻, 高频区的半圆弧的直径则体现了电荷传输反应引起的电荷转移阻抗, 低频区的直线段则是电解液中离子在电极界面扩散引起的 Warburg 阻抗^[14]。曲线在高频区的半圆直径以及半圆高频端与 Z 轴交点较小, 说明膜与导电玻璃的交流阻抗较小。由图 5(a) 看出, PDMA 膜在高频区圆半径较大, PAN 膜的半径不足 PDMA 膜的 1/10, 而 PAN/PDMA 复合膜的半圆直径更小, 几乎是一个点, 说明它有更小的电容电阻。阻抗谱中出现的 Warburg 阻抗, 是由于聚合物的阻挡, 溶液在聚合物薄膜内部扩散比较缓慢引起的。比较 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的 Warburg 阻抗, 发现 PAN 膜和 PDMA 膜阻抗谱接近 45° 的直线, 而

复合膜的 Warburg 阻抗近似于收敛。总体看来 PAN 膜和 PAN/PDMA 膜将比 PDMA 膜有更小的交流阻抗。

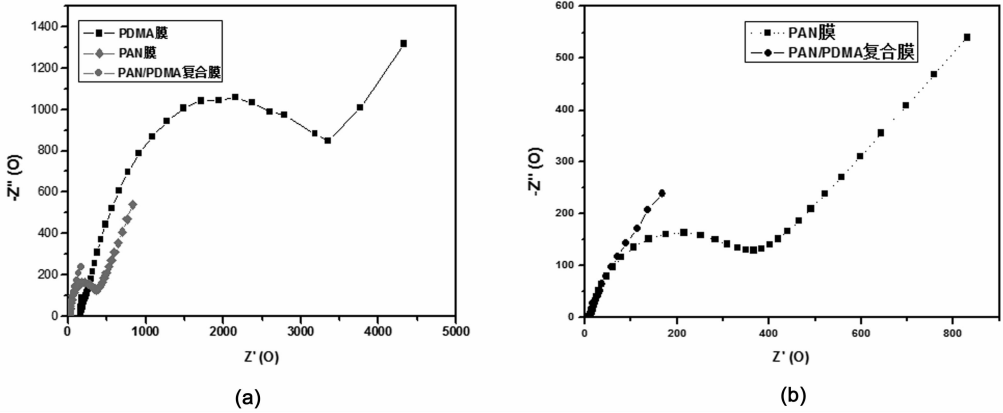


图 5 PAN 膜、PDMA 膜和 PAN/PDMA 复合膜的 EIS 谱

Figure 5 EIS Spectroscopy of PAN film, PDMA film and PAN/PDMA films

图 6 为 PAN 膜和 PAN/PDMA 复合膜的 EIS 等效电路图，其中 R_s 代表从参比电极到工作电极的溶液电阻；CPE 代表与双电层电容关联的常相位角元件； R_p 代表电极的电荷转移电阻； W 代表相扩散的 Warburg 阻抗。从阻抗数据看出，PAN/PDMA 复合膜中的溶液电阻 R_s 、电极的电荷转移电阻 R_p 、以及扩散电阻 W 都比 PAN 膜的小。从而分析得 PAN/PDMA 复合膜的就交流阻抗低于 PAN 膜的，这也是其电极电容量高于 PAN 的一个原因。

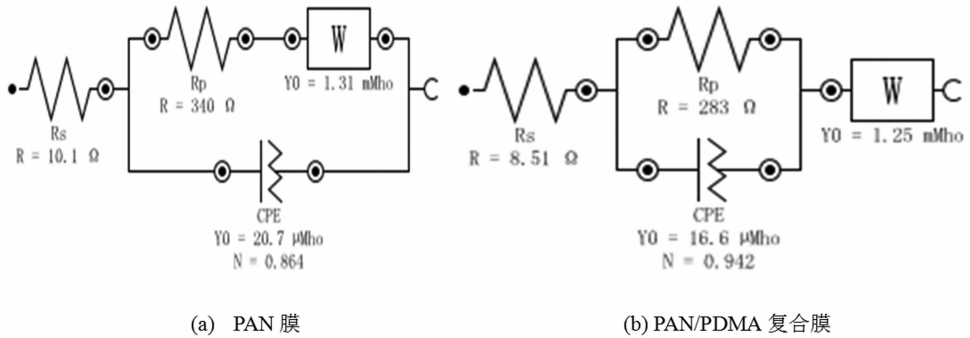


图 6 PAN 和 PDMA 复合膜的 EIS 等效电路图

Figure 6 EIS equivalent circuit diagram of PAN and PDMA films

3 结论

(1) 采用循环伏安法合成 PAN 膜和 PDMA 膜，当扫描速率为 10mV/s 时，合成的 PAN 膜和 PDMA 膜颜色较深，薄膜的均匀性致密性粘附性较高，循环可逆性较好，电极电容量较高；

(2) 采用循环伏安法合成聚苯胺/聚 2,5-二甲氧基苯胺复合膜，当扫描速率为 100mV/s 时，合成的共聚膜颜色墨翠绿，粘附性较好，表面均匀致密，循环可逆性和电极电容量均较好，且均优于 PAN 膜和 PDMA 膜；

(3) 红外光谱、紫外可见光谱分析表明，苯胺与 2,5-二甲氧基苯胺共同聚合时，不是自聚，而是以化学键的形式发生了共聚。从能级理论分析，PAN/PDMA 复合膜有更显著的 $\pi-\pi^*$ 能级跃迁，分子链呈现更高的共轭度；

(4) EIS 谱分析表明，PAN/PDMA 复合膜的交流阻抗低于 PAN 膜和 PDMA 膜的，PAN/PDMA 复合膜与导电玻璃的接触电阻更小。

参考文献:

- [1] 王新颖. 电化学合成聚苯胺复合薄膜及其耐腐蚀性能研究. 兰州: 兰州理工大学石油化工学院, 2011.
- [2] 宋月贤, 王红理, 郑元锁, 徐传镶. 高分子学报, 2002, (1): 94~97.
- [3] 张金勇, 李季, 王献红, 景遐斌, 王佛松. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 351~354.
- [4] Cottevieille D, Le Mehauteur A, Challioui C, Mirebeau P, Demay J N. Synth Met, 1999, (101): 703~704.
- [5] Molina J, Esteves M F, Fernández J, Bonastre J, Cases F. Eur Polym J, 2011, 47: 2003~2015.
- [6] 彭霞辉, 黄可龙, 焦飞鹏, 赵学飞, 于金刚. 中南大学学报, 2004, 35(6): 974~977.
- [7] Shown I, Imae T, Motojim S. Chem Eng J, 2012, 187: 380~384.
- [8] 朱珠. 电化学合成聚苯胺及 Fe_3O_4 /聚苯胺纳米的制备与表征. 兰州: 兰州大学物理科学与技术学院, 2008.
- [9] 武克忠, 王庆飞, 马子川, 段晓伟, 李彩宾, 甄晓燕. 绍兴文理学院学报, 2010, 30(8): 24~27.
- [10] 陈忠平, 褚道葆, 陈君华, 过家好, 尹晓娟, 吴何珍. 高分子学报, 2007, (6): 536~540.
- [11] 许一婷. 功能酸掺杂的环取代聚苯胺的化学合成及其结构性能的关联研究. 厦门: 厦门大学化学系, 2003.
- [12] Ohsaka T, Ohnuki Y, Oyama N, Katagiri G, Kamisako K. J Electron Mater, 1984, 161(2): 399~405.
- [13] 焦树强, 彭霞辉, 周海晖, 陈金华, 旷亚非. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1118~1121.
- [14] 梁逵, 陈艾, 冯哲圣, 叶芝祥. 物理化学学报, 2002, 18(4): 381~384.

Preparation & Performance of Polyaniline Film and its Composite Film by Cyclic Voltammetry

XU Qiang-qiang, XUE Lin, WANG Xiao-qin*, XIONG Shan-xin, CHU Jia, GONG Ming

(College of Chemistry and chemical engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Polyaniline(PAN) film, Poly 2,5-dimethoxyaniline(PDMA), film and Poly(aniline, 2,5-dimethoxyaniline) (PAN/PDMA) composite film with high adhesion strength, uniform and excellent cyclic voltammetry were synthesized by cyclic voltammetry on ITO glass. The effect of scan rate on the shape and cyclic voltampere characteristics of PAN film, PDMA film and PAN/PDMA composite film were discussed. The chemical structure and AC impedance was characterized respectively by FTIR, UV-Vis and EIS. The results showed that the optimum scan rate of PAN film, PDMA film and PAN/PDMA composite film were 10mV/s, 10mV/s and 100mV/s, respectively. The adhesion, surface uniformity, density degree, cyclic reversibility and electrode capacitance of the composite film are better than that of the two films. PAN and PDMA homopolymerization chains were bonded by chemical bonds and the conjugated degree of macromolecular chains in PAN/PDMA composite film was apparently higher than that of pure PAN chain when aniline and 2,5-dimethoxyaniline copolyed. The AC impedance of PAN/PDMA composite film was lower than that of the two films.

Key words: Cyclic voltammetry; Polyaniline; 2,5-Dimethoxyaniline; Composite film