

聚合物涂层电极与电聚合反应

童身毅

(武汉化工学院化工系, 武汉, 430073)

提要 聚合物涂层电极已被认为是具有广阔应用前景的新材料。本文简单介绍了聚合物涂层电极的制备技术, 电聚合反应以及聚合物涂层电极的功能和应用。

关键词 电极、电聚合反应、电化学聚合反应、导电聚合物

一、引 言

聚合物涂层电极 (Polymer-Coated Electrodes) 的理论研究与应用开发是聚合物化学与电化学相结合的新领域, 其目的在于开发用于电催化、电子学、光电化学及光电子学方面的新材料。从80年代以来, 聚合物涂层电极已发表的几百篇文献、大量的专利技术、已开发的和正在研究的二次电池、电色性显示元件和传感器等应用, 都足以说明聚合物涂层这一新材料已引起科学界和企业界的极大兴趣, 可认为这种高分子材料打开了科学与工业的崭新天地^[1]。

聚合物涂层电极的功能主要是基于电极表面的聚合物膜的导电性和含有的电活性组分 (掺杂剂), 使电极具有电活性 (electro-active), 从而呈现出电子的汲取、传递、贮存和利用的功能, 并达到人工控制电子过程的目的。这种功能可以与自然界中的物质和能量循环过程相联系^[1,2]。

现代科学和技术的一个重要课题是控制这些电子过程。聚合物涂层电极的使用被认为是最可行的方法之一, 因为可利用电极上的聚合物涂层的导电性来传递电子, 通过聚合物膜中的氧化-还原基团之间发生电子交换, 并促进化学反应和催化作用; 利用聚合物涂层中的掺杂剂或氧化-还原反应进行电荷贮存 (如聚合物电池)。表1中简要的说

表1 聚合物涂层电极的电子过程及应用

过 程	机 理	应 用
电子传递	电子传导 电子交换	电子传导膜 氧化-还原反应、催化、 电子元件
电荷贮存	氧化-还原反应 掺杂-去杂 (doping-undoping)	二次电池 显示元件 离子和分子的渗透、 传递 电子元件

明聚合物涂层电极的电子过程及其应用^[1]。

二、聚合物涂层 电极的制备

很多金属材料 and 无机材料都可以作为载体电极用于制备聚合物涂层电极, 例如铂 (Pt)、金 (Au)、石墨碳或玻璃态碳、SnO₂以及Si、GaAs等无机半导体材料。电



童身毅 副教授, 工学硕士。1943年生, 浙江鄞县人。1966年毕业于北京化工学院。1981年起在武汉化工学院化工系任教。现从事聚合物改性、涂料用树脂的合成与性能研究工作。已有这

方面的译著出版和发表过多篇论文。

极涂层的方法通常有两类。第一类是通过吸附或共价键连接将聚合物涂覆在载体电极上, 并利用静电键连接或共价键连接方法将电活性基团 (electroactive group) 引入到惰性的聚合物基体中。这类方法也称为聚合物铸型 (Polymer Casting) 法, 包括聚合物溶液浇铸技术、涂层吸附技术、浸渍技术、旋转涂层技术、电沉积和光沉积技术等。

第二类方法, 也称一步法, 用合适的单体在载体电极上直接形成聚合物, 电活性基团成为聚合物链或聚合物网络的一部分。它包括电聚合、就地聚合、等离子聚合和阴极放电聚合等实施技术, 与第一类方法相比较, 这类方法制备的涂层电极常呈现出较高的导电性和产生不同的电化学反应。

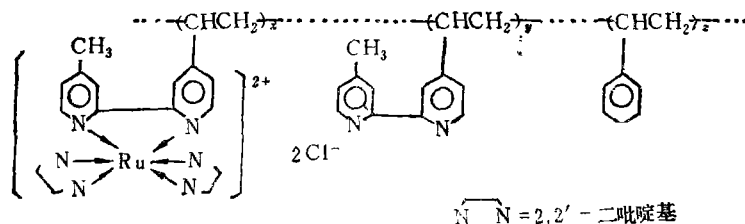
电极表面涂层厚度一般为约 10nm 至几

个微米。涂层中电活性中心 (electroactive centers) 数目约为 $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$, 但表观浓度常高达 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ 。涂层的类型、结构、厚度和形态都将对离子的嵌入 (intercalation) 速率以及电化学反应的活性与速度产生很大的影响。下面简单地介绍聚合物铸型方法制备聚合物涂层电极。

1. 聚合物溶液浇铸

将含有聚合物和氧化-还原活性组分的稀溶液若干微升涂布在载体电极上, 然后将溶剂蒸发, 即得到聚合物涂层电极。

例如, 聚 4-乙炔基吡啶聚合物, 用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 作活性组分, 涂布于碳电极上制得涂层电极^[3,4]。Kaneko 等人^[5]曾研究和制备了用含三(二吡啶基钌)活性组分的共聚物涂层的经 GaAs 处理的碳电极和硅电极, 共聚物结构可表示为:



类似的技术还可以直接将载体电极浸渍到含活性组分的聚合物溶液中, 然后干燥制得涂层电极。曾研究过的体系有将石墨电极浸渍到含 $\text{Ru}(\text{III})\text{EDTA}$ (三价钌的乙二胺四乙酸络合物) 的聚乙炔基吡啶的水溶液中, 制得涂层电极^[6]。认为聚合物中的吡啶基团能与 $\text{Ru}(\text{III})$ 配位。

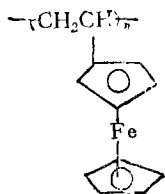
2. 涂层吸附技术

首先利用溶液 (有机溶剂) 浇铸法将电化学惰性的聚合物涂在电极上, 然后将电极在含氧化-还原组分的电解质水溶液中浸渍几分钟至几小时。这样在聚合物涂层的表面能吸附氧化-还原活性组分, 从循环伏安计上可观察到活性组分随时间而增加。

Sato 等人^[7]曾研究过聚乙炔基吡啶涂层电极, 在以 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 IrCl_6^{2-} 、 $\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 等作电活性组分的 CF_3COONa 水溶液中的吸附过程。认为聚合物中的吡啶基首先被质子化, 成为阳离子型离聚物, 然后反离子 (阴离子) 与活性组分的阴离子交换, 得到活性中心数约 $3 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 的涂层电极。

3. 电沉积和光沉积技术

基于某些聚合物在不同的离子状态下溶解性的差别, 可使之沉积在电极上。Umana 等人^[8]发现聚乙炔基二茂铁 (结构式如下页) 经电氧化或光氧化后, 在溶剂中溶解度下降, 能在阳极上沉积, 制得涂层电极。



三、电聚合反应

电聚合反应 (Electropolymerization) 也称为电化学聚合反应 (Electrochemical Polymerization), 是制备聚合物涂层电极的重要方法, 其主要优点是一步法便可在载体电极上得到导电膜, 同时可制备聚合物复合膜, 提高膜的加工性能和机械性能^[9]。电聚合反应可使用 Pt、C、Au、SnO₂、Si 和 GaAs 等多种类型电极, 一般在三极 (工作电极、反电极和参比电极) 的一室或二室池中, 于惰性气体保护下进行。可用的单体主要为芳香型的杂环分子、苯型或非苯型分子, 例如苯胺、苯酚、吡咯及其同系物、噻吩及其同系物、苯以及茚、苯并菲稠环化合物等^[1,10]。

电聚合反应主要表现为阳极上的氧化聚合, 可以得到粉末状的、涂层的或剥离膜的导电聚合物。在电解池中单体和电解质的浓度低于 0.1 mol/L 数量级, 电化学反应一般在恒电位下进行, 得到的涂层厚度常小于 1 mm。也可能制备厚的涂层, 从电极上剥离下来, 得到导电膜^[10]。

聚合物膜处于高导电的氧化态 (聚合物阳离子), 反离子来自电解质, 因此可以在氧化态 (导电态) 与中性态 (绝缘态) 之间进行电化循环。当聚合物膜处于氧化态时与反离子结合称为掺杂 (doping), 处于中性态时反离子脱离聚合物称为去杂 (undoping), 因此基于掺杂-去杂过程循环, 使聚合物膜具有电活性。

苯胺的电聚合是一个典型的例子。聚合反应可从循环伏安计 (CV, Cyclic voltam-

mograms) 上显示出来。当苯胺在酸性、中性和碱性条件下电聚合时 CV 计上的显示见图 1^[1,10]。当第一次扫描时, 发现 E 为 1.0 V 处出现峰, 说明在铂阳极上苯胺氧化得到聚苯胺。在酸性条件下 (a), 经第二次扫描和第十次扫描, 可发现在 0.5 V 处出现峰, 这是由于聚合物膜的掺杂-去杂过程使其具有电活性, 而在中性 (b) 和碱性 (c) 条件下, 则是电不活性的 (electroinactive)。

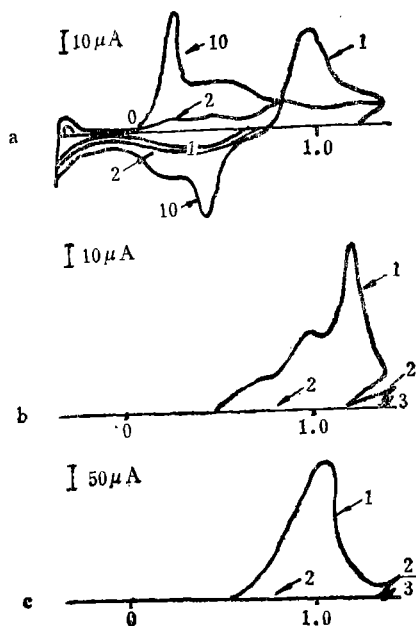


图 1 苯胺氧化时 CV 计上记录的图形

(苯胺 0.1 mol/L, 铂电极)

(曲线上数字为扫描次数,

VS.SSCE 为相对于标准甘汞电极)

a — 0.5 mol/L Na₂SO₄, H₂SO₄ (pH 1.0);

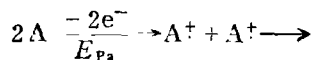
b — 0.5 mol/L Na₂SO₄, 0.2 mol/L

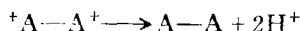
Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ (pH 7);

c — 0.5 mol/L NaClO₄, 0.3 mol/L 吡啶

对各种单体电聚合反应, 从循环伏安计 (CV 计) 的研究结果认为有两种机理^[11,12]。

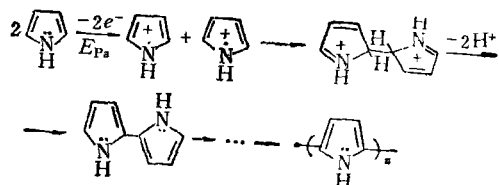
一种机理认为聚合反应是通过自由基-离子与自由基-离子之间缔合的逐步链增长过程, 也称 RR 历程:



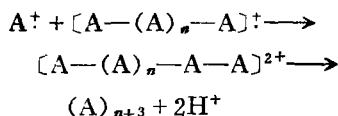


式中 E_{Pa} 为反应平衡常数。

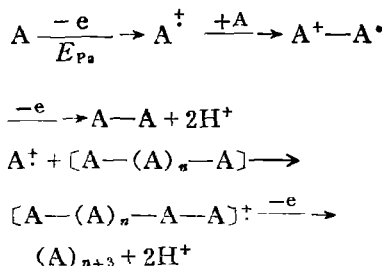
单体A首先在阳极上失去电子成自由基-离子,然后通过两个自由基-离子之间的结合并消除两个质子后得到中性的二聚体。链增长是通过单体、二聚体、三聚体和低聚物被氧化后,相互间反应或交叉反应生成高分子量产物,因此也称氧化缩聚反应(Oxidative Polycondensation)。它与通常的阳离子聚合反应不同,因为通常的乙烯基单体阳离子聚合中,一根高分子链只需要一个初始电荷。例如吡咯的电聚合反应:



因此可以写成如下的一般式:



另一种机理认为是通过自由基-离子与底物之间缔合的逐步链增长过程,底物可能是单体,也可能是较高分子量的中性聚合体。该过程也称RS历程:



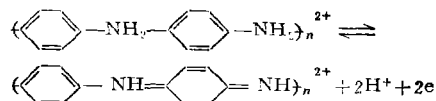
下面讨论几种单体的电聚合反应。

1. 聚苯胺

苯胺电聚合得到导电性的聚苯胺是近十年来研究得最多的单体之一。Diaz等人^[13]在1980年报道了用铂电极在酸性溶液中,循环电压在-0.2V和+0.8V之间条件下,通过苯胺电氧化,制得了聚苯胺涂层。以后陆

续报道了在各种电极上制得高质量的聚苯胺,并研究其性质^[14~19]。

由电聚合反应得到的聚苯胺具有电活性(CV计图形见图2),可发生绝缘态与导电态之间的转换:



因此,聚苯胺可用作电极、选择性渗透的氧化-还原膜、电荷贮存以及电子开关等,在新材料领域中有广阔的应用前景。

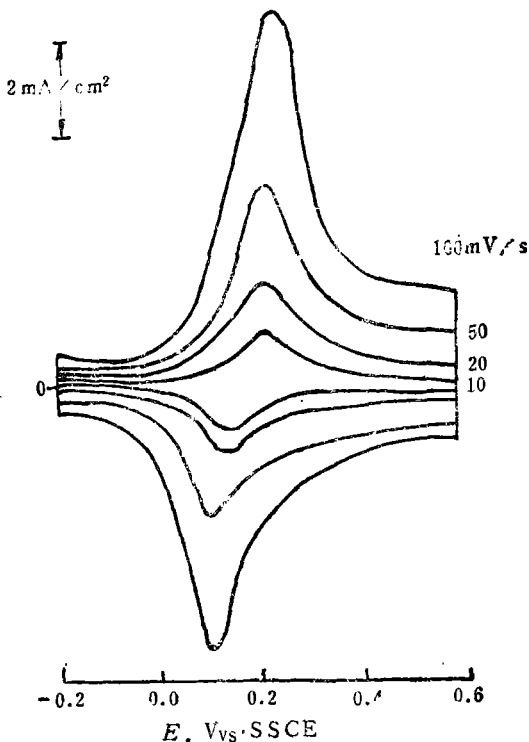


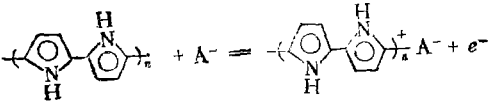
图2 苯胺电聚合的CV计上图形
铂电极, 1mol/L. HCl溶液

2. 聚吡咯

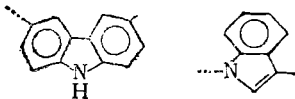
聚吡咯也是被广泛研究的新材料。1980年Diaz等人用电聚合方法在铂电极上制得了聚吡咯涂层^[20]。以后对各种电化学体系(掺杂剂)及对聚合产物的结构表征方面发表了许多论文^[21~23]。与聚苯胺相比较,用电聚合方法制得的聚吡咯涂层比较薄。

聚吡咯膜(厚度低于0.1μm)具有电活

性，在相对于标准饱和甘汞电极（SSCE）0.1V 条件下，它能发生中性态和氧化态之间的转换：

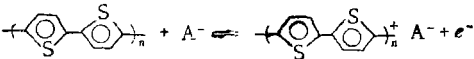


此外，也有人对吡咯的同系物，如咪唑和呋喃等进行过电聚合研究，得到下列结构的聚合物^[24]：



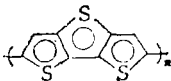
3. 聚噻吩

噻吩能在阳极发生电聚合得到聚噻吩^[25~27]。在电解质离子存在下，能发生中性态和导电态之间的转换：



如同聚吡咯，聚噻吩具有电致变色性。在不同的导电态下聚合物能呈现出蓝色至黑色的不同颜色，在非氧化态则转变为红色。

被研究过的还有聚（二噻基噻吩）等同系物^[28]：



4. 芳香烃化合物

很多芳烃化合物都能在电极上发生聚合反应。例如苯能在阳极上聚合得到黑色聚合物^[29]。萘（azulene）也能发生电聚合反应^[30]。

四、聚合物涂层电极的功能与应用

1. 涂层电极上的电子过程

聚合物涂层电极上电子过程包括电子传递、氧化-还原反应、催化作用等，成为这种材料具有意义的特性。

聚吡咯、聚噻吩、聚对苯撑、聚苯胺和聚苯硫醚等都具有导电性，用电化学方法加入掺杂剂如I₂或AsF₅等使导电性增加。一些聚合物的导电性见表 2^[1]。这种性质的直接应用是保护载体电极免受腐蚀，最近报道用聚吡咯涂层保护超导电极^[31]。

由于电极表面的聚合物涂层能发生离子的掺杂-去杂过程，即能进行氧化-还原反应，同时对溶液中的反应物进行氧化或还原，因此聚合物涂层电极具有电催化作用（Electrocatalysis）的功能，曾研究过抗坏血酸、二羟基苯乙酸和多巴胺（dopamine）在聚吡咯电极上的氧化反应^[32]，以及二溴化合物的还原^[33]：

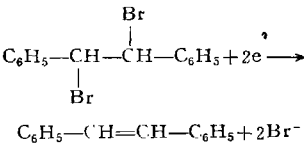


表 2 某些聚合物的最高电导率（室温）

聚 合 物	$\sigma, \text{S/cm}$
聚吡咯	600
聚1-甲基吡咯	0.001
聚3,4-二甲基吡咯	10
聚咪唑	0.01
聚咪唑	0.001
聚噻吩	100
聚3-甲基噻吩	100
聚3,4-二甲基噻吩	50
聚2,2'-二噻吩	0.1
聚二噻吩基亚苄撑	0.5
聚苯胺	5
聚对苯撑	400
聚对苯硫醚	1
聚乙炔（顺式）	10 ³
聚乙炔（反式）	350
聚萘	1
聚芴	10 ⁻⁴
聚茋蒽	0.001
聚三苯撑	10 ⁻⁴
聚芘	1
八氰基酞菁	0.1
聚酞菁	0.001

2. 电荷贮存及其电功能

聚合物涂层电极可以通过掺杂和去杂进行循环的电荷贮存和释放。因此,聚苯胺、聚吡咯及聚噻吩等已开发作为再充电电池的电极材料^[34,35]。

由于聚合物涂层电极具有电致变色性,因此可用作显示元件^[36]。同时聚合物涂层电极的荷电状态可以改变,在离子和分子的渗透和传递方面有特殊的应用前景。此外,利用导电聚合物的性质用作微电子元件的开发也在进行之中。

3. 其它功能

聚合物涂层电极还具有其它的重要功能,如能完成光能转化,制备光电压电池和光电量电池,以及固体半导体聚合物元件。

同时在光电化学过程、光氧化-还原体系等方面聚合物涂层电极也能提供极为重要的材料^[37]。

五、展 望

聚合物涂层电极属于一个新的科学领域,它结合了电化学、聚合物化学、有机化学及物理学方面的近代知识,它的巨大的应用前景已经显露。

聚合物涂层电极的制备中的大多数原料可在工业上得到,利用较简单的方法就可得到电活性涂层。然而,面临的问题还有很多,例如聚合物的结构表征、形态和性能诸方面还要进行大量的工作。正如 Kaneko 和 Wöhrlé^[1]所说,把研究所、大学和企业界的实验室组织起来,有可能实现开拓这一新领域的愿望。

参 考 文 献

- [1] Kaneko, M. and Wöhrlé, D., *Adv. Polym. Sci.*, 1988, 84, 141.
- [2] 伊势典夫、田伏岩夫著,《特种聚合物导论》,化学工业出版社,北京,1989,138.
- [3] Oyama, N., Ohsaka, T., Kaneko, M., Matsuda, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6003.
- [4] Kaneko, M. and Yamada, A., *Adv. Polym. Sci.*, 1984, 55, 1.
- [5] Kaneko, M., Yamada, A., Oyama, N. and Yamaguchi, S., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 769.
- [6] Scott, N., Oyama, N. and Anson, F., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 110, 303.
- [7] Sato, K., Yamaguchi, S., Matsuda, H., Ohsaka, T. and Oyama, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 2004.
- [8] Umana, M., Rolison, D., Nowak, R., Daum, P. and Murray, R., *Surf. Sci.*, 1980, 101, 295.
- [9] Novak, P. and Inganas, O., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2485.
- [10] Diaz, A., Robinson, J. and Mark, H., *Adv. Polym. Sci.*, 1988, 84, 113.
- [11] Heinze, J., Hinkelmann, K. and Mortensen, J., *Phys. Chem.*, 1985, 89, 1225.
- [12] Shim, Y., Won, M. and Park, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 538.
- [13] Diaz, A. and Logan, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 111, 111.
- [14] Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N., Katagiri, G. and Kamisako, K., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 399.
- [15] David, E. and Park, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2254.
- [16] David, E. and Park, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2491.
- [17] David, E. and Park, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2497.
- [18] Osaka, T. and Nakajima, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 2139.
- [19] Takehara, Z., Kanamura, K. and Yonezawa, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 2767.
- [20] Diaz, A. and Castillo, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 397.
- [21] Murthy, A. and Reddy, K., *Electrochem. Acta*, 1983, 28, 473.
- [22] Murao, K. and Suzuki, K., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 1415.
- [23] Hulser, P. and Beck, F., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 2067.
- [24] O'Brien, R., Sundaresan, M. and Santhaman, K., *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, 2028.
- [25] Waltman, R., Bargon, J. and Diaz, A., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1459.
- [26] Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M. and Dubois, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 148, 299.
- [27] Waltman, R., Diaz, A. and Bargon, J., *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, 1452.
- [28] Davidson, I., Pham, C., Zimmer, H. and Mark, H., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 1406.

- [29] Bargon, J., Mohmand, S. and Waltman, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 93, 279.
- [30] Waltman, R. and Bargon, J., *Can. J. Chem.*, 1986, 64, 76.
- [31] Osteryoung, J. and Magee, L., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2653.
- [32] Saraceno, R., Pack, J. and Ewing, A., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 197, 265.
- [33] Coche, L., Deronzier, A. and Moutet, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 198, 181.
- [34] MacDiarmid, A., Mu, S. and Somasiri, N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 187.
- [35] Mohammadi, A., Inganas, O. and Lundstrom, I., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 1073.
- [36] Kobayashi, T., Yoneyama, H. and Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 419.
- [37] Noufi, R., Tench, D. and Warren, L., *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 2310.

Polymer-Coated Electrodes and Electropolymerization

Tong Shenyi

(Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073)

Summary Polymer-coated electrodes have been considered as materials that new areas of important application can be found. This report describes some of the recent work on preparation of polymer-coated electrodes, electropolymerization, functions and applications of polymer-coated electrodes.

Key words Electrode, Electropolymerization, Electrochemical polymerization, Conductive polymer

中国化学会高分子委员会

“1992年高分子学术论文报告会”征文启事

中国化学会高分子委员会拟1992年7月,在长春市召开“1992年学术论文报告会”。现征集 A.聚合反应与聚合物; B.聚合反应机理、动力学及反应工程学; C.光、电、磁活性及其它精细高分子; D.橡胶、纤维及其它高分子材料; E.液晶及其它大分子自组装体系; F.生物医用高分子及天然高分子; G.工程塑料及特种工程塑料; H.界面、复合及共混材料; I.高分子结构、性能及其表征方法; J.高分子凝聚态的基本问题; K.其它加工方法及应用等方面的学术论文。

征文要求如下:

1. 应征论文应突出本工作的创造性部分。文字力求精练、准确。

2. 征文应寄3000字左右的中、英文摘要或全文。请署实际工作者姓名、单位,论文需经作者所在单位推荐,内容不涉及保密。

(1) 征文用5号中文字、10号英文字,均用打字机或微机打印在两张8开或B4的复印纸上(一张稿纸打中文,一张稿纸打英文、参考文献和图表),文字和图表(一律黑色)1×31cm范围内,投稿时请将两张8开文稿和3000字的中、英文摘要或全文一并寄来。

(2) 征文所用纸自备;打印格式请参考《高分子学报》的研究简报。

3. 凡已在国内外刊物上发表或曾在全国性学术会议报告过的论文概不受理。

4. 应征论文须于1992年1月30日前寄至:北京市2709信箱《高分子学报》编辑部收。请在信封上注明“高分子年会”应征论文和所参加组别。

中国化学会高分子委员会

“1992年高分子学术论文报告会”筹委会