



多电位阶跃法合成大面积聚吡咯薄膜研究

李保松, 齐宏旭, 翟文韬, 张亚玲, 张翔, 黎书樨, 危岩*

清华大学化学系, 北京 100084

* E-mail: weiyen@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-11-29; 接受日期: 2011-03-15

国家重点基础研究发展计划("973"计划)(批准号: 2011CB935701)和国家博士后科学基金(批准号: 20100480251)资助项目

摘要 为制备完整的大面积聚吡咯(PPy)薄膜, 采用多电位阶跃法, 以水为溶剂, 高氯酸锂、草酸为支持电解质, 电化学生成聚吡咯. 采用循环伏安法(CV)、交流阻抗谱(EIS)研究了 PPy 膜的电化学行为. 采用扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射(XRD)对 PPy 的表面形貌, 结构进行了研究. 研究表明, 多电位阶跃法聚合电位低, 薄膜导电性好且容易从电极剥离, 容易得到完整的大面积聚吡咯薄膜. 添加有草酸的高氯酸锂水溶液是电聚合聚吡咯较为理想的支撑电解质, 多电位阶跃法有效克服了 PPy 过氧化导致的导电率下降, 合成的聚吡咯薄膜容易剥离, 结构致密, 导电性好.

关键词
聚吡咯
电聚合
多电位阶跃
循环伏安法
交流阻抗

自从 1977 年发现 I_2 掺杂聚乙炔(PA)可使其电导率从 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高到 $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [1]以来, 具有 π 共轭主链的导电高分子材料引起了理论界和工业界的极大兴趣, 美国科学家 Heeger, MacDiarmid 和日本科学家 Shirakawa [2]也因此获得了 2000 年诺贝尔奖. 聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚 3,4-乙撑二氧噻吩等导电高分子在电池、生物传感器、电磁屏蔽、抗静电涂层、微波吸收材料等方面有着广泛的应用前景 [3-5]. 其中聚吡咯因具有电导率高、稳定性好且合成容易等优点而成为研究热点 [6]. 聚吡咯的电化学聚合一般采用恒电位、恒电流或者循环伏安法 [7]. 已有研究表明, 已生成的聚吡咯薄膜对聚合过程具有催化作用, 恒电位聚合中随着反应的进行聚合电流逐步增大, 恒电流聚合中聚合电位逐步降低. 较高的电位虽然可以加快聚合反应速度, 但易发生过氧化导致共轭 π 键结构破坏, 从而降低聚合物的导电率 [8].

为制备大面积聚吡咯薄膜用做电刺激实验的基

材 [9], 本文采用多电位阶跃法电聚合 PPy, 有效克服了 PPy 薄膜难以完整从电极剥离的问题, 同时低电位聚合提高了薄膜的导电性. 研究了 PPy 薄膜的制备过程和电化学性能, 通过 XRD, SEM 研究了 PPy 的组成及结构, 建立了较好的电化学聚合工艺, 提高了其导电性、平整性和柔韧性.

1 实验

1.1 试剂

吡咯(国药集团, 分析纯), 使用前进行常压蒸馏提纯, 纯吡咯单体在氮气保护下低温避光保存. 高氯酸锂、草酸、十二烷基磺酸钠(SDS)等均为分析纯试剂, 溶液均用去离子水配制.

1.2 仪器和材料

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)

司); 三电极系统: 铂丝(2 mm²)用作工作电极; 铂片(1 cm²)作为对电极; 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极. ITO 工作电极使用前依次浸入丙酮, 无水乙醇/水(1:1)的饱和氢氧化钠溶液, 三氯甲烷中各超声波清洗 5 min, 去离子水冲洗干净. 铂盘电极先用 0.05 μm 氧化铝研磨膏抛光至镜面光亮, 在 1.0 M 盐酸浸泡 60 s, 依次用酒精、丙酮擦洗. 完毕放入蒸馏水中待用.

1.3 实验过程

采用三电极电解池, 分别在 0.1 M 吡咯+0.1 M 高氯酸锂, 0.1 M 吡咯+0.1 M 高氯酸锂+0.1 M 草酸的水溶液中多电位阶跃聚合, 聚合前通高纯氮气 10 min, 聚合电位为 1.2~0.6 V, 实验在室温下进行. 聚合反应完成后取出工作电极冲洗并于蒸馏水中浸泡 24 h, 真空干燥后置于干燥器中以备测试.

2 结果与讨论

2.1 多电位阶跃法聚合 PPy

前期研究表明, PPy 的聚合电位高于 1.1 V 会导致聚合物的过氧化结构增多, 降低其导电性, 低于 0.6 V 聚合反应难以进行, 不能形成有效的薄膜结构^[10]. 综合聚合反应速度, 薄膜导电性及其他理化性能, PPy 聚合电位一般在 1.0~0.7 V 之间, 最佳在 0.7~0.8 V. 由于本课题中的电化学聚合产物需要从电极剥离, 以使用作其他用途, 而恒电位聚合薄膜与电极的附着力好, 大面积薄膜从电极剥离时常会发生局部破裂, 难以得到完整的大面积聚吡咯薄膜. 由于引发聚合的能垒比聚合开始后的维持能垒要高, 所以恒电位聚合的开始瞬间, 如果电位较低, 反应速度将会较小. 因此, 采用多电位阶跃法进行聚合, 先在高电位下聚合一段时间, 再调低电位进行聚合, 即可保证聚合速度, 又可使聚合大部分在较低的电位下进行, 降低了聚合物链过氧化的概率, 可以提高聚合物膜的导电率. 聚合完毕后在 0.6 V 电位下聚合一段时间, 由于在此电位下聚合反应基本不再进行, 而是发生低电流的电解反应, 阴极析氢和液体的浸润可降低薄膜与基体的附着力, 可使薄膜容易从电极剥离. 图 1 是多电位阶跃法聚合 PPy 过程中的时间-电流曲线, 由图可知, 在电位跃迁前, 反应电流是逐渐增大的, 这是由于 PPy 的聚合是一个自催化反应过程, 已生成

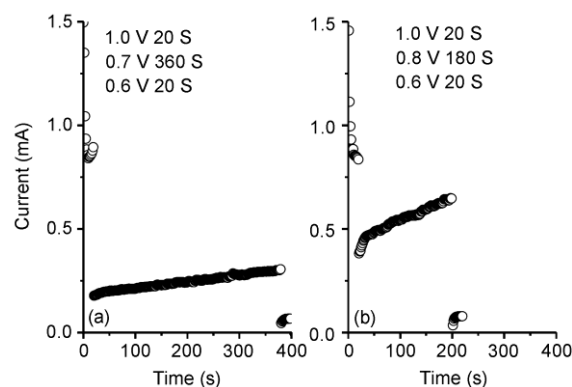


图 1 电位阶跃聚合时间-电流曲线

的薄膜可加速后续反应的进行. 跃迁后, 电流随着电位的降低而变小, 以减少过氧化对共轭 π 键的破坏.

2.2 PPy 表面形貌

采用扫描电子显微镜对 PPy 表面形貌进行研究. PPy 的扫描电镜照片见图 2(a)~(c). SDS 作支持电解质, 可得到致密、覆盖均匀的 PPy/SDS 薄膜. 高氯酸锂做支撑电解质, PPy/ ClO_4^- 表面形貌呈突起的菜花状, 与单纯电极相比, 电极的表观面积明显增大. PPy/ $\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 表面呈胞状结构, 结构致密, 电极表面活性点增多, 从而可以增加电化学信号. PPy 的电化学活性与其颗粒大小、形态以及堆积的紧密程度密不可分. 其表面一般堆积紧密, 形成单位体积内电极活性物质的表面积大. 聚合时间为 200 s 时, PPy 膜层已比较致密, 表明在有草酸存在的条件下, 反应速度大大增加, 这是因为聚合电解液的 pH 值和掺杂剂种类对吡咯电化学聚合过程有重要影响, 草酸提供的酸性有利于吡咯的电化学聚合. 图 2(d)为碗状聚吡咯结构, 这是由于在聚吡咯的电聚合过程中, 电极表面有气泡产生, 具有吸附作用, 吸附在电极表面, 然后聚吡咯在气泡表面液膜继续聚合, 随着气泡破裂, 形成突起的火山状聚吡咯结构. 在 1.0 V 聚合 20 s 形成很薄一层聚吡咯层, 该膜对后续聚合反应具有催化作用, 将电位变为 0.7 V 时, 反应 360 s 后得到致密的 PPy 膜, 聚合速度快于 0.7 V 恒电位聚合的速度, 然后在 0.6 V 电位下继续反应 20 s, 所生成的膜在低电流电解条件下与基材的附着力降低, 产物膜容易从电极表面完整剥离, 而恒电位聚合薄膜在剥离时常发生局部粘覆在电极上而破裂. 该膜表面粒径大小约为

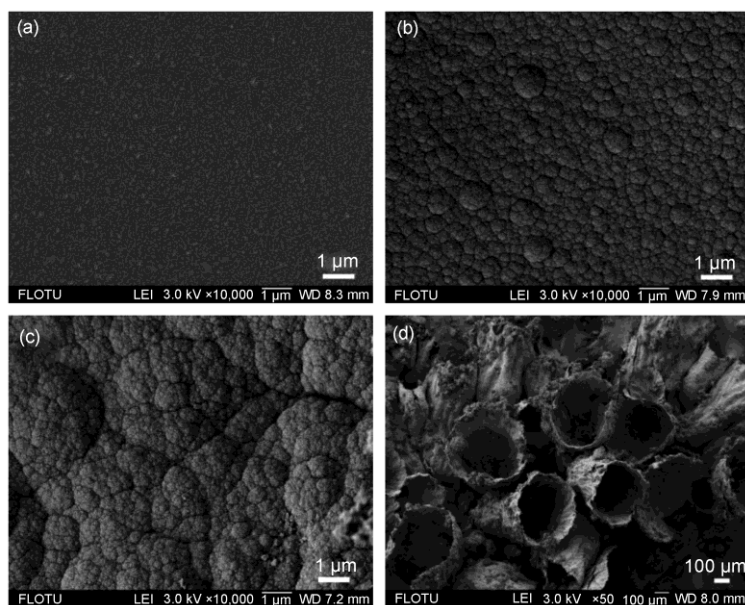


图 2 PPy 的 SEM 形貌

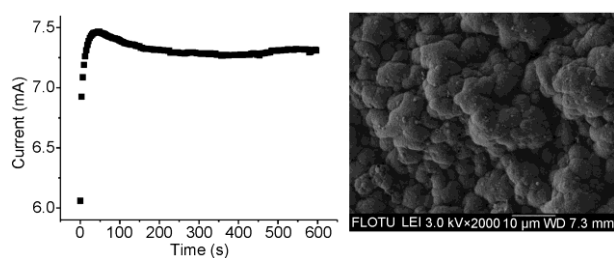
(a) PPy/SDS; (b) PPy/ClO₄⁻ (c and d) PPy/ClO₄⁻/C₂O₄²⁻

图 3 1.0 V 恒电位聚合 PPy 的时间-电流曲线及 SEM 形貌

0.5~2 μm, 可见起始反应电位对聚吡咯的电聚合具有重要作用。

图 3 为采用恒电位聚合 PPy 的扫描电镜照片, 聚合 600 s 后, 吡咯表面呈现致密的凸起状结构, 相比多电位阶跃聚合所得的 PPy 薄膜, 表面形貌无太大差别, 不同之处在于反应速度、电导率及薄膜的附着力的差别。图 4 是以 0.1 mol/L 吡咯和 0.1 mol/L SDS 为电解液, 多电位阶跃法聚合 600 s 得到的薄膜, 此时薄膜表面有皱褶, 脆性较大。在更大的倍数下看, 表面颗粒细小均匀, 致密平整。这是因为 SDS 能够在一定程度上阻止团聚的发生, 此体系合成出来的是类似球形的聚吡咯纳米粒子。由于 SDS 掺杂到聚吡咯的链段后, SDS 长烷基链使得粒子与粒子之间存在一定程度上的协同作用, 比如链的缠绕、空间位阻等提

高了掺杂后聚吡咯的电导率, 说明聚吡咯链的归整度和取向性差的结构缺陷得到了一定弥补, 共轭性较好^[11]。

2.3 循环伏安特性

以高氯酸锂和草酸为掺杂剂进行电化学聚合得到黑色 PPy。分别将样品放入浓度为 0.1 mol/L 的高氯酸锂, 0.1 mol/L 的高氯酸锂和草酸的溶液中, 测定其 CV 曲线, 如图 5 所示。

从图 5 可知, 在 0.348 和 -0.147 V 附近出现了一对范围较宽的氧化还原峰, 对应于质子和溶液中的阴离子在聚合物链中的掺杂-脱掺杂过程。峰电位较宽, 与电容特性有关, 也可能是不同掺杂状态引起的峰相互叠加造成的。

图 5(c)中 PPy/ClO₄⁻电极的氧化还原电位分别在 0.195 和 -0.089 V 处, 通过该图可计算出掺杂 PPy 氧化过程中通过的电荷电量, 这是电化学反应过程中一个极为重要的参数^[12]。一般来说, 通过的电荷电量越大, 表明附着在电极表面的 PPy 中电化学活性单元数越多, 即单位面积上覆盖量更大, 所得到的 PPy 膜更为致密。

影响聚吡咯电导率的因素很多, 如掺杂离子, 溶液 pH 值, 溶剂, 氧化还原状态, 合成电位, 合成温度, 合成机制等。不同的测试方法所得的数据之间也缺

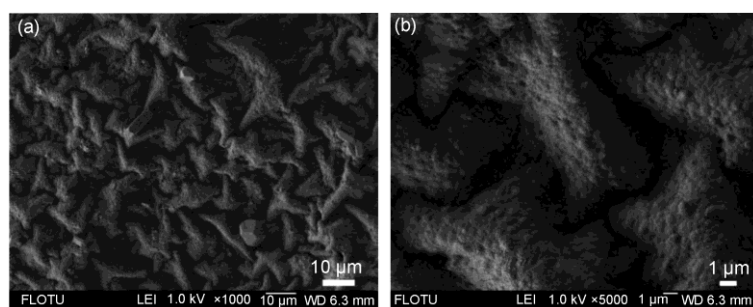


图4 PPY/SDS 的 SEM 照片, 放大倍数: (a) 1000×; (b) 5000×

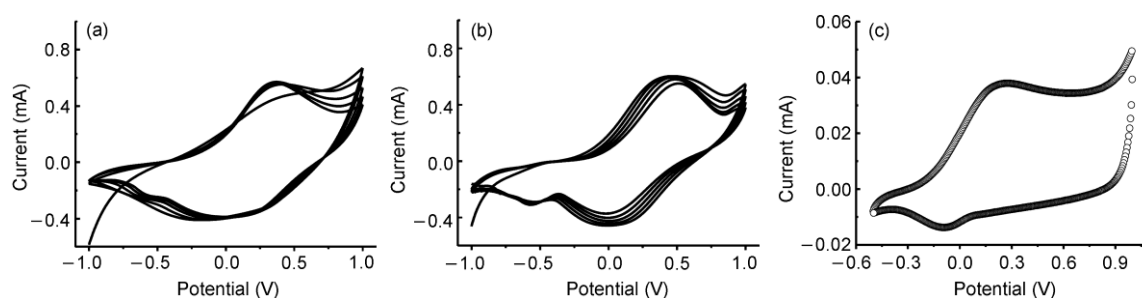


图5 PPY 循环伏安图, 50 mV/s

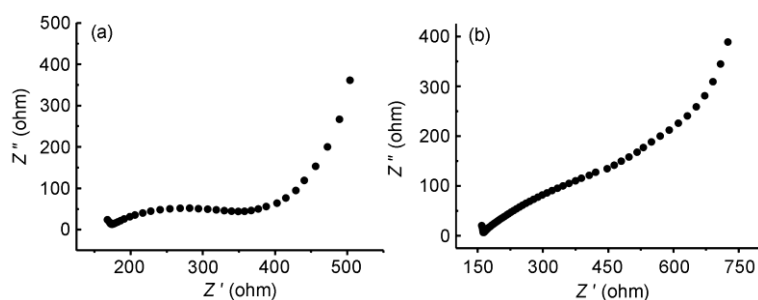
(a) 0.1M LiClO₄; (b) 0.1M LiClO₄, 0.1 M 草酸; (c) 0.1M LiClO₄, -0.5~1.0V, 第二圈

图6 PPY 膜的交流阻抗谱

乏可比性. 在本实验中, 保持在其他环境因素相同的情况下, 多电位阶跃法所生成的PPy膜的电导率一般要比恒电位法高, 电导率区间为 34.2~85 S/cm, 后续将对其进行更深入的研究.

2.4 电化学阻抗谱

图6为同一坐标系中高氯酸锂草酸掺杂的PPy Nyquist图, 测试频率范围为0.1~100 kHz. 可以看出, 它们的Nyquist曲线在高频区出现1个半圆弧, 圆弧半径大小表示电荷传递的阻抗 R_{ct} (电荷移动电阻), R_{ct} 的大小代表电荷传递的难易^[13]. 圆弧半径较小, 表明电荷在电极表面传递的阻抗 R_{ct} 较小, 电荷传递容易.

高频区端与实轴的截距代表溶液电阻 R_{Ω} . 谱图中频区具有近似45°斜线, 为Wargburg响应的阻抗 Z_w , 低频区直线与实轴所成的角度由45°逐渐接近90°, 表明电荷在电极上的吸附达到饱和, 是电极电容行为特征. 总体而言, 阻抗谱特征变化不大, 说明PPy具有较稳定的电化学性能.

2.5 XRD 图谱分析

图7分别为PPy/ClO₄/C2O₄²⁻, PPy/ClO₄和PPy-SDS的XRD谱图, 图谱衍射峰2θ主要处于15°~30°间, 表明合成产物为PPy, 在24.3°处出现典型的馒头峰, 表明PPy主要以非晶态存在. 由图7可

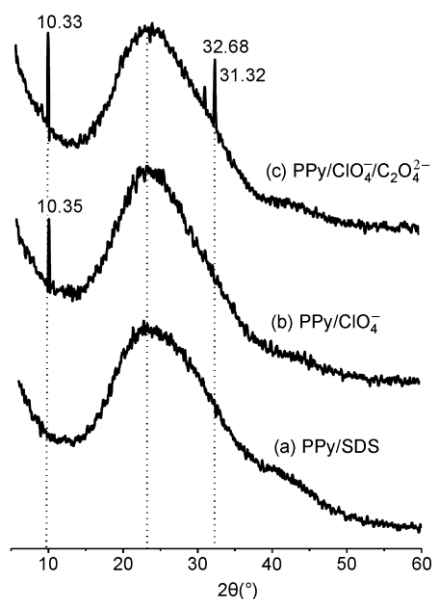


图 7 不同掺杂离子的聚吡咯 XRD 图谱

知, PPy-SDS 薄膜中没有晶体存在, PPy/ClO₄⁻ 在 10.38° 处有一晶态峰, 这可能是 ClO₄⁻ 离子的掺杂所致, PPy/ClO₄⁻/C₂O₄²⁻ XRD 图谱在 32.67°, 31.32° 各有 2 个衍射峰, 这是草酸的掺杂峰, 草酸的存在增加

了 PPy 结晶度, 而 SDS 的掺杂阻碍了 PPy 的分子链结晶, 得到完全非晶态结构 PPy. 另外, 分别以衍射峰 10.33° 和 32.67° 的半峰宽根据 Scherrer[14] 公式计算平均粒径, 计算出 PPy/ClO₄⁻ 和 PPy/ClO₄⁻/C₂O₄²⁻ 的粒径分别为 210.4 和 80.2 nm.

3 结论

采用多电位阶跃法, 以高氯酸锂和草酸为支持电解质, 电化学合成聚吡咯 (PPy) 薄膜. 采用循环伏安法 (CV)、交流阻抗谱 (EIS) 研究了 PPy 膜的电化学行为. 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 对 PPy 的表面形貌、结构进行了研究. 研究表明, 多电位阶跃法聚合电位低, 薄膜导电性好且容易从电极剥离, 容易得到完整的大面积聚吡咯薄膜. 添加有草酸的高氯酸锂溶液是电聚合聚吡咯较为理想的支撑电解质, PPy 的表面呈突起的菜花状, 且聚合时间长、电流密度小生成的 PPy 膜表面较为平整、致密; 反之, 表面较为粗糙. 最佳聚合参数为 1.0 V 20 s, 0.7 V 180~360 s, 0.6 V 20 s. 多电位阶跃法有效克服了 PPy 过氧化导致的导电率下降, 合成的聚吡咯薄膜容易剥离, 结构致密, 导电性好.

参考文献

- Street G B. Handbook of Conducting Polymers. New York: Marcel Dekker, Inc, 1986. 265–292
- Guimard N K, Gomez N, Schmidt C E. Conducting polymers in biomedical engineering. Prog Polym Sci, 2007, 32: 876–921
- Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers-halogen derivatives of polyacetylene. J Chem Soc Chem Commun, 1977, (16): 578–580
- Saxena V, Malhotra B D. Prospects of conducting polymers in molecular electronics. Curr Appl Phys, 2003, 3: 293–305
- Zhao Y C, Yang X L, Tian J N, et al. A facile and novel approach toward synthetic polypyrrole oligomers functionalization of multi-walled carbon nanotubes as PtRu catalyst support for methanol electro-oxidation. J Power Sources, 2010, 195: 4634–4640
- Kagawa K, Qian P, Tanaka A, et al. Templated polypyrrole electropolymerization: Self-assembled bundles of bilayer membranes of amphiphiles and their actuation behavior. Synthet Metal, 2007, 157: 733–738
- Okuzaki H, Funasaka K. Electro-responsive polypyrrole film based on reversible sorption of water vapor. Synthet Metal, 2000, 108: 127–131
- Li X G, Huang M R, Xie Y B. Synthesis, properties and application of conducting PPY nanoparticles. Nanosci Biomed, 2009, 2009: 568–587
- Wei Y, Li B S, Fu C K, et al. Electroactive conducting polymers for biomedical applications. Acta Polym Sin, 2010, (12): 1361–1367
- Syrtski V, Idla K, Opik A. Synthesis and redox behavior of PEDOT/PSS and PPy/DBS structures. Synthet Metal, 2004, 144: 235–239
- Wang X Y, Heng L P, Yang N L, et al. Preparation of polypyrrole/polyvinylalcohol (PPy/PVA) composite foam electrode material. Chin Chem Lett, 2010, 21: 884–887
- Lu Q F. Unstirred preparation of soluble electroconductive polypyrrole nanoparticles. Microchim Acta, 2010, 168: 205–213
- Du B, Jiang Q, Zhao X F, et al. Preparation of PPy/CNTs composite based on the electrostatic absorption effect. Acta Phys-Chim Sin, 2009, 25: 513–518
- Makhloufi L, Hammache H, Saidani B, et al. Preparation on iron of a polypyrrole (PPy) electrode modified with copper by the electrochemical cementation process. J Appl Electrochem, 2000, 30: 1143–1150