

## 苯胺的电化学聚合计时电流方程式

肖跃武 王雅敏 张祖训\*

(南京大学化学系 南京 210093)

**摘要** 本文提出了苯胺的电化学聚合计时电流方程式,并进行了验证.浓度为  $1.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺 (内含  $2.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl) 溶液在铂圆盘电极上进行电化学聚合反应,理论与实验相符.

**关键词** 苯胺, 电化学聚合, 计时电流方程式

苯胺的电化学聚合,通常采用两类方法,即控制电流法和控制电位法.前一类方法如恒电流法,若选择合适的体系并在数值恒定的较小的电流密度下进行聚合,所得到的聚苯胺(PANI)属于线性结构<sup>[1,2]</sup>.后一类方法中,常用的有恒电位法和线性扫描伏安法.实验结果表明<sup>[3]</sup>所得 PANI 的结构与性能和电位、电流及时间有关.当电位较低[通常小于  $0.71\text{V}(\text{vs. SCE})$ ],产物为线性结构;当电位较高[大于  $0.71\text{V}(\text{vs. SCE})$ ],则主要为径向聚合过程,因而 PANI 呈网状交联结构.利用恒电位法进行聚合,并测量聚合过程中电流和时间关系,有利于聚合过程电化学动力学研究.本文提出的计时电流方程式,主要讨论径向聚合过程电流、电位与时间的关系,其中包括单体浓度、电极反应速率常数和转移系数等参量,经验证,实验结果与理论相符.

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

XJP-821B 型新极谱仪(江苏电分析仪器厂), 3036 型 X-Y 函数记录仪(四川仪表总厂), 501 型超级恒温器(上海实验仪器总厂), PZ-8 型直流数字电压表(承德电子仪器厂),上述仪器的电位和电流值均经过校正. H 型电解池,外加夹层水套,可控制温度在  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . 工作电极为铂圆盘电极,其面积为  $7.39 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ ,电极表面用 2000# 刚玉粉抛光至呈镜面,用  $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HNO}_3$  和  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$  依次进行清洗.参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂丝.

苯胺标准溶液:分析纯苯胺经减压蒸馏纯化,配制成浓度  $1.10, 0.800, 0.600, 0.400\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (内含 HCl) 的溶液,苯胺浓度和 HCl(底液)的浓度之比为 1:2.所用蒸馏水经石英亚沸蒸馏器进一步纯化.

### 1.2 方法

将 XJP-821B 型新极谱仪输出端分别与电解池相联接,在外加电压被控制的条件下,在合适的预选定的电位进行苯胺的电化学聚合.聚合反应所产生的电流输入 X-Y 函数仪的 Y

轴,同时借函数仪 X 轴自身所具有的测量时间功能进行  $t$  的测量,因而可以获得苯胺聚合过程中的电流-时间曲线.选择 X-Y 函数仪的输入阻抗,并用直流数字电压表测量通过电流时,Y 输入端的电位降使其数值  $< 2\text{mV}$ ,用数字电压表测量铂圆盘电极和 SCE 电极两端的电位差,该值即为恒电位法聚合时的电极电位.

## 2 结果

### 2.1 电流-时间曲线

当电位大于  $0.600\text{V}$ (vs. SCE,下同)苯胺均可发生聚合反应.当电位较低时,聚合电流较小,随着电位增大,电流也相应变大.图 1A 为  $E$  分别为  $0.750\sim 0.800\text{V}$  所得的  $i-t$  曲线.曲线可分三部分:第一部分时间范围较短,在这一时间范围内  $i-t$  的曲线为图 1B.可知当  $t < \tau$

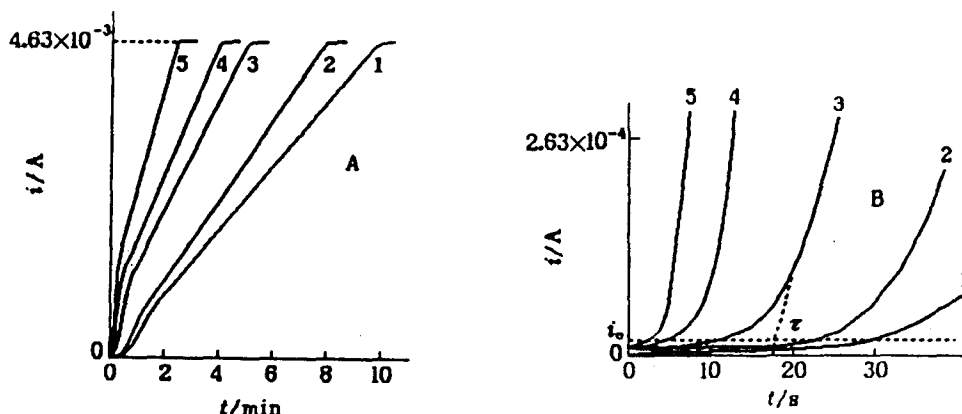


图 1 PANI 聚合时  $i-t$  曲线

曲线(1)~(5) $E$  依次为  $0.750, 0.760, 0.770, 0.780, 0.800\text{V}$ ;  $1.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{An} + 2.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ (下同)

时,  $i$  值较小,接近于恒电流.由文献<sup>[2]</sup>可知,这时苯胺为线性聚合,所得聚苯胺(PANI)为线性、紧密结构,单一性良好;当  $t > \tau$  时,  $i$  与  $t$  呈直线关系,电流值增加很多,  $di/dt$  值随  $E$  增大而增加,这是由于苯胺在聚合链上发生所谓“自催化”反应,实质上是发生在 PANI 链上的径向聚合反应过程,其结果是增大了聚合反应的有效面积,产生网状交联结构,也可能产生不同 PANI 的氧化态,使 PANI 的单一性降低.由于在  $\tau$  附近有一个时间范围,兼有线性聚合和径向聚合,在这一时间内由线性聚合过渡到径向聚合,所以  $\tau$  可以被称为过渡时间.图 1A 的第二部分,显示  $i \propto t$ ,无疑是径向聚合的结果.第三部分电流增大至一定值以后,其大小又与  $t$  无关.可以认为,径向聚合已趋向“极限”,有效面积难以继续增大,在此基础上进一步作线性生长,因而保持一个具有一定聚合电流并与  $t$  无关.本文将在下面对径向聚合电流的性质作理论探讨.

### 2.2 PANI 膜氧化峰电量与电位的关系

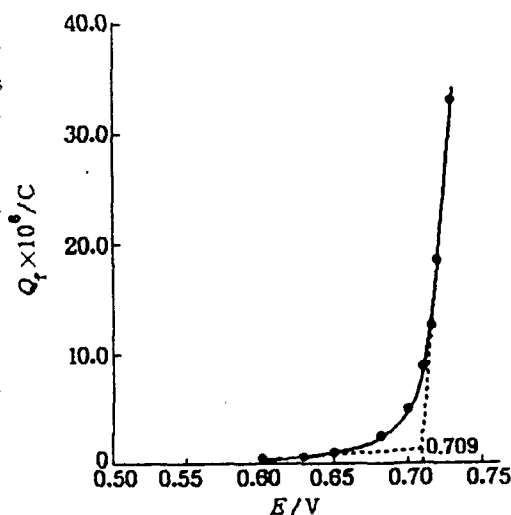
将恒电位聚合得到的 PANI 膜在  $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$  底液中在  $-0.2 \sim +0.6\text{V}$  范围内进行循环伏安扫描,所得伏安曲线与文献<sup>[4]</sup>相似.测量该曲线的面积可求得氧化峰的电量( $Q_f$ ).图 2 为不同电位聚合得到的 PANI 膜( $t = 6\text{s}$ )与  $Q_f$  的关系,表 1 为  $Q_f$  值.

表 1 不同  $E$  时的  $Q_f$  值

$E/V$	0.600	0.630	0.650	0.680	0.700	0.705	0.710	0.715	0.720	0.730
$Q_f \times 10^6/C$	0.325	0.688	1.00	2.27	5.00	6.25	8.75	12.5	18.1	32.8

条件同图 1.

根据图 2 可知, 如果  $E$  小于 0.709V, 则表现为线性聚合, 大于 0.709V, 则为径向聚合. Genies 等<sup>[5]</sup>研究并发现苯胺在  $\text{NH}_4\text{F} + 2 + 2.3\text{HF}$  介质的聚合过程中产生自由基  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$  作为引发剂, 其电位为 0.680V (vs.  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$ ), 相当于 0.714V (vs. SCE), 这与本文测得的 0.709V (vs. SCE) 相吻合. 由此, 可以认为苯胺在 PANI 链上发生径向聚合反应时可能产生了  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$  引发聚合反应. 根据该电位值以及  $n = 1$ , 可算得  $\Delta G = 45.1 \text{ kJ/mol}$ , 该值与化学聚合法<sup>[6]</sup>所得的结果  $44.3 \pm 2.1 \text{ kJ/mol}$  十分接近.

图 2  $E - Q_f$  曲线

### 3 电流 - 时间方程式

为便于理论处理, 作如下假定: (1) 聚合反应发生在单体(苯胺)浓度很高的体系中, 电极面积又较小, 因而可以忽略电极表面苯胺由于发生聚合反应而引起浓度的变化, 即电极表面苯胺的浓度等于(或接近于)溶液的本体浓度  $c_R^*$ ; (2) 在聚合链上发生径向聚合反应时, 聚合物在纤维状圆柱体的弯曲面上生长. 设发生径向聚合时某一段 PANI 链的长度为  $\Delta l$ , 则圆柱体的体积  $V = \pi r^2 \Delta l$ , 圆柱的表面积  $A = 2\pi r \Delta l$ ,  $r$  为圆柱体的有效半径, 当聚合物作径向生长时,  $\Delta l$  保持不变, 从而可知  $A \propto V^{1/2}$ ; 又因为聚合电量  $Q_p = \int_0^t i dt$  决定了聚合物的量, 在径向聚合生长时, 必然是向三维空间发展的, 因此  $Q_p \propto V$ , 由此可知  $A \propto (Q_p)^{1/2}$ , 它与 Zoffi 等<sup>[7]</sup>论述相一致,  $A$  称为“有效面积”. 如果电流最大时的聚合电量和“有效面积”分别以  $(Q_p)_m$  和  $A_m$  表示, 同样有  $A_m \propto (Q_p)^{1/2}$ ; (3) 根据文献<sup>[5,8,9]</sup>, 苯胺的电化学聚合反应, 首先是苯胺在外加电压作用下失去  $e$  生成自由基  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$  作为引发剂, 经过一系列的 CE 反应过程达到聚合的结果. 假定在 CE 历程中, 聚合链与苯胺单体之间的化学反应能迅速完成, 因此反应的产物被电化学氧化为速控步骤, 可得

$$i = -nF \left[ A_m \left( \frac{Q_p}{Q_m} \right)^{1/2} \right] \Gamma_m k_s \exp \left[ \frac{\alpha_A n F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (1)$$

式中  $i$  表示聚合反应的电流, 负号表示氧化电流,  $\Gamma_m$  代表单位面积上聚合过程中化学反应产物  $M$  的量 (单位  $\text{mol}/\text{cm}^2$ ),  $\alpha_A$  代表氧化反应转移系数,  $E^{0'}$  为标准式电位, 对于聚苯胺膜电极可以定义为 PANI 膜厚度为  $42.00 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , 即一个单分子 Leucoemeraldine 和该电极表面  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  浓度为  $1(\text{mol})$  ( $\approx \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 时的电位. 根据图 2 及文献<sup>[2]</sup>可知  $E^{0'} = 0.643 \text{ V (vs. SCE)}$ ,  $k_s$  为  $E = E^{0'}$  时的电极反应速率常数.

$M$  由化学反应产生, 为式 2 所示



$P$  代表聚合链上联接的自由基量,  $R$  代表苯胺浓度,  $M$  代表生成物的浓度. 如果  $P$  值较大且维持不变, 则

$$\Gamma_m = kc_R^* \quad (3)$$

显然  $k$  为与聚合反应有关的常数. 由式(1), (3)可得

$$i = -nF \left\{ A_m \left[ \frac{\int_0^t i dt}{Q_m} \right]^{1/2} \right\} kc_R^* k_s \exp \left[ \frac{\alpha_A n F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (4)$$

将上式两边同时平方并对  $t$  求导数, 可得到

$$\frac{di}{dt} = -(nFA_m)^2 / 2Q_m \cdot (kc_R^*)^2 (k_s')^2 \exp \left[ \frac{2\alpha_A n F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (5)$$

进行积分可得

$$i = -(nFk k_s' c_R^*)^2 \exp \left[ \frac{2\alpha_A n F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \cdot \frac{A_m^2}{2Q_m} (t - \tau) + G \quad (6)$$

$G$  为积分常数, 当  $t = \tau$  时

$$i_0 = G \quad (7)$$

式(6)为苯胺径向聚合时的计时电流方程式

## 4 聚合电流的性质及其实验验证

### 4.1 $di/dt$ 与 $c_R^*$ 的关系

在苯胺浓度为  $0.400$  至  $1.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  范围内, 在  $0.750 \text{ V}$  时从  $i-t$  曲线上 (参阅图 1) 求得  $di/dt$ . 以  $di/dt$  对  $c_R^*$  作图为一通过原点的直线 (图 3), 与式(5)相符合.

### 4.2 $\log i$ 与 $\log t$ 关系

根据式(6)可知,  $\log i$  与  $\log t$  在一定的电位下为直线关系, 该直线的斜率与  $E$  有关, 实验得到的结果与理论相一致.

### 4.3 $\ln m$ 与 $E$ 的关系

如令  $m = di/dt$ , 由式(5)可知  $\ln m$  与  $\ln E$  之间应有直线关系, 直线的斜率为  $2\alpha_A n F / RT$ , 据此可用于测定  $\alpha_A n$  值, 实验得到的  $\ln m$  与  $E$  的关系见图 4, 与理论相符合. 测得该直线的斜率为  $25.53$ , 求得  $\alpha_A n$  值为  $0.32$ . Zoffi 等<sup>[7]</sup>求得  $\alpha_A$  值为  $0.30$ , 因此  $n = 1$ . 由此可知径向聚合时速控步骤是一个  $1e$  反应, 这与上面论述的苯胺在 PANI 链上被氧化生成自由基  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\cdot+}$  相吻合. 可见径向聚合时, 生成  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\cdot+}$

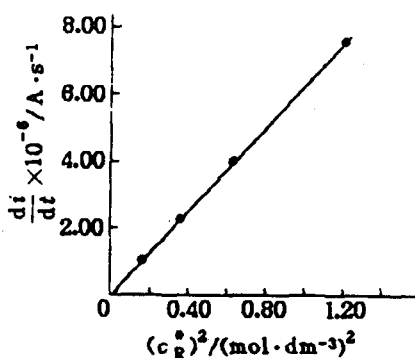


图 3  $di/dt$  与  $(c_R^*)^2$  的关系  
 $0.750 \text{ V (vs. SCE)}$

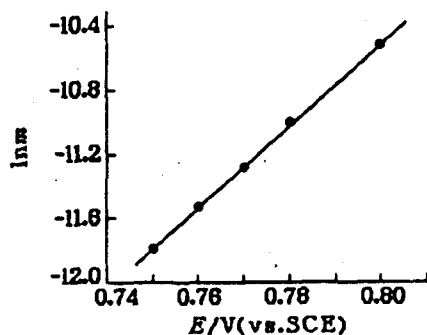


图 4  $\ln m$  与  $E$  的关系条件同图 1

为聚合反应的速控步骤.

#### 4.4 $i_0$ 与 $K$ 值

从图 1B 可知, 曲线(1)~(5)  $t = \tau$  时的电流接近于常数, 其值  $i_0 = 2.0 \times 10^{-5}$  A, 与式(7)相符. 式(5)可以写成

$$di/dt = m = K(c_R^* k_s')^2 \exp\left[\frac{2\alpha_A n F}{RT}(E - E^{0'})\right] \quad (5')$$

$$K = n^2 F^2 k^2 (A_m)^2 / 2 Q_m \quad (8)$$

实验测得不同  $E$  时的  $m$  值见表 2, 实验参数为  $c_R^* = 1.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\alpha_A n = 0.32$ ,  $E^{0'} = 0.643 \text{ V}$ ,  $k_s' = 9.88 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$  计算得  $K$  值为常数, 结果见表 2.

表 2 不同  $E$  时  $m$  和  $K$  值

$E/\text{V}(\text{vs. SCE})$	0.750	0.760	0.770	0.780	0.800
$m/10^{-8} \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$	7.570	9.839	12.65	16.89	27.11
$K$	$4.45 \times 10^{13}$	$4.50 \times 10^{13}$	$4.51 \times 10^{13}$	$4.68 \times 10^{13}$	$4.57 \times 10^{13}$
$\bar{K}$	$4.54 \times 10^{13}$				

根据式(6), (7), (8), 电流的最后表达式为

$$i = K(k_s' c_R^*)^2 \exp\left[\frac{2\alpha_A n F}{RT}(E - E^{0'})\right] \cdot (t - \tau) + i_0$$

#### 参考文献

- 1 A. Kitani, M. Kaya, K. Yoshikawa, K. Sasaki, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 341.
- 2 尹 斌, 倪伟娟, 张祖训, *化学学报*, **1995**, 53, 79.
- 3 尹 斌, 博士论文, 南京大学化学系, 南京 **1994**.
- 4 尹 斌, 孙强, 张祖训, *高等学校化学学报*, **1994**, 15, 1140.
- 5 E. M. Genis, M. Lakowshi, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1987**, 236, 189.
- 6 E. M. Genis, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **1990**, 36, 139.
- 7 G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1987**, 235, 259.
- 8 R. L. Aand, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 1059.
- 9 M. Breitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1971**, 29, 309.
- 10 肖跃武, 张祖训, *高等学校化学学报*, 待发表.

## The Chronoamperic Equation for Electrochemical Polymerization of Aniline

XIAO Yue-Wu WANG Ya-Min ZHANG Zu-Xun\*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

**Abstract** The chronoamperometric equation for electrochemical polymerization of aniline is described in this paper. Experiments were carried out to verify the theory. The theoretical conclusion is in good agreement with experimental data for the electrochemical polymerization of aniline ( $1.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ) at the platinum disk electrode.