

化学合成聚苯胺粉末的电化学行为

李长志 王宝忱* 尧小国** 王生龙 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

采用慢速循环伏安法研究了化学合成聚苯胺粉末的电化学行为。扫描电位周期为 $+0.6 \rightarrow -0.2 \rightarrow +0.8 \rightarrow +0.6 \text{ V (vs. SCE)}$ 。化学合成聚苯胺与电化学合成聚苯胺的循环伏安曲线很相似。不同酸中循环伏安曲线的差别是由阴离子的掺杂引起的。第一个氧化还原峰随着 pH 的增大向正电位方向移动, 与质子的参加和消除有关。酸浓度很低或很高时制备的聚苯胺是电化学不活性的。

聚苯胺是一种典型的有机半导体材料。由于它的稳定性较好, 近年来对它的研究引起了人们的浓厚兴趣。通过化学方法和电化学方法都能得到聚苯胺^[1]。有关电化学方法合成的聚苯胺电化学行为及苯胺的阳极聚合机理等均有过一些报道^[2~4]。本文首次报道化学合成聚苯胺粉末的电化学行为, 它作为蓄电池的电极材料具有很多优点, 例如它不受数量的限制, 可做成不同容量的电池。而电化学合成必须在衬底材料上进行, 衬底材料的价格和重量都会妨碍它在电池上的应用。因此, 研究化学合成聚苯胺粉末的电化学行为, 无论从理论上还是从实际上都有一定的意义。

实 验

试剂 硫酸(超纯, 上海外冈农场), 盐酸(分析纯, 北京化工厂), 磷酸(分析纯, 沈阳市新城化工厂), 氟硼酸(分析纯, 北京化工厂), 高氯酸(优级纯, 上海桃浦化工厂)。用两次蒸馏水配制 $\text{pH}=1$ 的上述酸溶液和 $\text{pH}=0$ 的 H_2SO_4 溶液。用无水 Na_2SO_4 (分析纯, 沈阳试剂一厂) 和 H_2SO_4 配制 $\text{pH}=2.2, 5.8$ 的溶液, 并使 SO_4^{2-} 的浓度为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。用 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 和 NaOH (优级纯, 天津化学试剂三厂) 配制 $\text{pH}=12.4$ 的溶液。

仪器 用 JH-2C 晶体管恒电位仪(上海电子元件二厂), LZ3-204 函数记录仪(上海自动化仪表二厂)及 HB-104 信号发生器(日本北斗电工株式会社)进行电化学测量。除特殊说明外, 慢速循环伏安测量均使用 $\text{pH}=1$ 的溶液。通氮气除氧, 扫描速度都是 0.5 mV/s 。所有的测量均在室温下进行。

聚苯胺的化学合成 将反应瓶反复抽空, 充氮数次后, 在强烈搅拌下依次将水、酸、苯胺及过硫酸铵加入反应瓶中, 使酸, 苯胺与过硫酸铵的摩尔比为 $1:1:4$, 在室温氮气保护下进行反应。反应结束后, 用 G_4 砂芯漏斗过滤, 用合成时采用的酸洗涤数次, 然后在 105°C 下真空干燥 18 h。

电化学测量 实验在三电极体系的电解槽中进行^[5]。电解槽由参比电极室、辅助电极室

1985 年 8 月 6 日收到。

** 江西大学 1985 年毕业生。

和研究电极室(主室)组成。辅助电极室用玻璃砂与主室分开,参比电极室用一玻璃毛细管引至主室中央。铂丝作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。

将化学合成的聚苯胺粉末与聚四氟乙烯乳液(干比重 $\approx 20\%$)混合均匀后,涂在密封于聚四氟乙烯套管中的裂解石墨电极顶端的小空腔中,作为工作电极。小空腔的深度为 0.6 mm ,直径为 6.4 mm 。在未涂聚苯胺粉末前,石墨电极用浓 HNO_3 浸泡,然后用两次蒸馏水冲洗干净。

结果与讨论

图1是电化学合成和化学合成的聚苯胺在 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图。聚苯胺在铂电极上的电化学阳极合成,在含 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 苯胺的 H_2SO_4 溶液中,于恒电位 $+0.8\text{ V}$ 下完成。扫描周期从 $+0.6\text{ V}$ 至 -0.2 V ,再扫至上限 $+0.8\text{ V}$,最后至 $+0.6\text{ V}$ 。我们发现,对于化学合成的聚苯胺, $+0.6\text{ V}$ 至 $+0.8\text{ V}$ 的循环伏安曲线不能与第一次扫描相重合。这是聚苯胺在 $+0.8\text{ V}$ 下某些不可逆的变化引起的(将在本文的后半部分讨论)。从图1可见,在两种聚苯胺的慢扫描循环伏安曲线上都存在两对氧化还原峰,而且形状基本一样。这些结果表明,采用本文制备的粉末电极以及慢速动电位扫描可以表征化学方法合成的聚苯胺粉末。

图2显示出在 $\text{pH}=1$ 的 H_2SO_4 溶液中循环伏安曲线与涂层电极中聚苯胺含量的关系。若以 $+0.6\text{ V} \rightarrow -0.2\text{ V} \rightarrow +0.6\text{ V}$ 周期电量进行比较,将氧化还原电量对聚苯胺含量作图,则得一条通过原点的直线。这表明在涂层电极结构中,随着聚苯胺含量,亦即电极厚度的增加,反应仍可在电极较深处发生。但是,由于聚苯胺含量的增

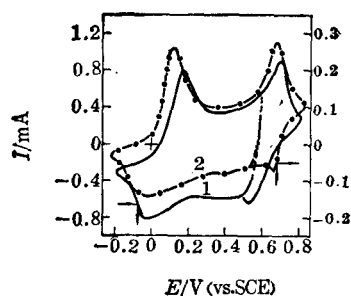


图1 化学合成与电化学合成聚苯胺的循环伏安图
1—化学合成; 2—电化学合成

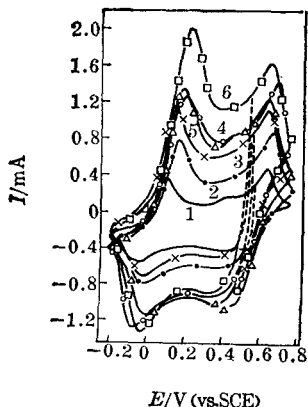


图2 不同聚苯胺含量的循环伏安图
聚苯胺含量: 1—4 mg; 2—8 mg; 3—10 mg; 4—12 mg;
5—14 mg; 6—16 mg

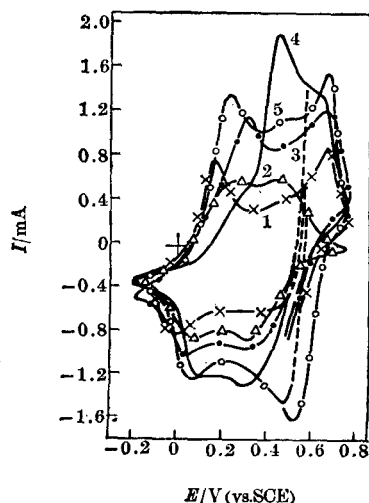


图3 不同酸中合成的聚苯胺在相应酸中的循环伏安图
1— H_2SO_4 ; 2— HClO_4 ; 3— H_3PO_4 ; 4— HCl ;
5— HBF_4 . 聚苯胺含量为 8 mg

加,氧化还原反应伴随着较大的极化,氧化电位(图2中第一个峰)随着聚苯胺含量增加向正电位方向移动。

图3为在不同酸溶液中合成的聚苯胺在相应酸溶液中的循环伏安图,聚苯胺在 H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HCl 和 HBF_4 中的氧化还原电量分别为1.38, 1.54, 1.96, 2.19和2.72C。

聚合时不同酸的阴离子不仅影响循环伏安曲线两对峰的相对位置和大小,而且影响氧化还原电量的大小。从前述数据可见,在 HBF_4 中形成的聚苯胺氧化还原电量最大,而在 H_2SO_4 和 HClO_4 中的最小。我们在实验中观察到,在 HBF_4 和 HCl 中合成的聚苯胺密度较小,而在 H_2SO_4 和 HClO_4 中合成的密度较大。取同样重量的聚苯胺制成涂层电极的厚度不同,可供反应的面积也不同,因此影响了氧化还原电量。影响氧化还原电量的另一个主要因素是阴离子的掺杂。为了验证这一设想,我们将在 HCl 和 H_3PO_4 中合成的聚苯胺在 $\text{pH}=1$ 的 H_2SO_4 溶液中作动电位扫描(图4和图5)。从图中可见,随着电极电位向负方向扫描,整个循环伏安曲线的形状发生变化,与 H_2SO_4 溶液中合成的聚苯胺在 H_2SO_4 中的循环伏安图接近,并且氧化还原电量有所增加(见表1)。这些结果表明,在更换电解质时,在某些电位区会发生阴离子的置换(这在后面还要讨论)。

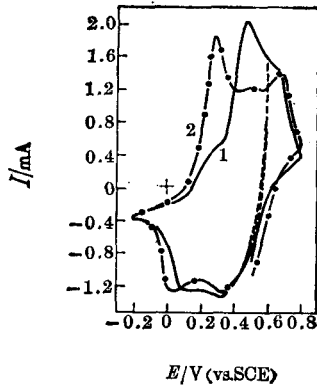


图4 HCl 中合成的聚苯胺在 HCl 及 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图
1— HCl ; 2— H_2SO_4

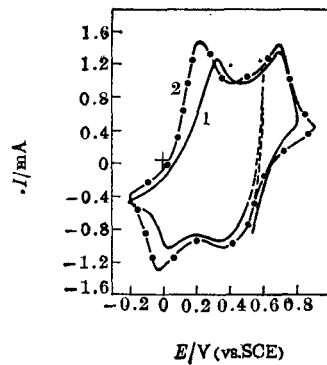


图5 H_3PO_4 中合成的聚苯胺在 H_3PO_4 及 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图
1— H_3PO_4 ; 2— H_2SO_4

表1 不同酸溶液中合成的聚苯胺在相应酸及 H_2SO_4 溶液中的氧化还原电量

聚苯胺	HCl 中合成		H_3PO_4 中合成	
电解质	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	H_2SO_4
氧化还原电量(C)	2.19	2.54	1.96	2.59

图6是在 H_2SO_4 溶液中合成的聚苯胺在不同 pH 值溶液中的循环伏安图。从该图可求出聚苯胺在不同 pH 溶液中第一个氧化峰电位和还原峰电位,第二个氧化峰电位以及氧化还原电量。在 pH 为0, 2.2, 5.8和12.4的溶液中,聚苯胺的氧化还原电量分别为2.4, 2.11, 1.84和0.57C,即随着溶液 pH 值的增大,氧化还原电量减小。

图7为在 H_2SO_4 中合成的聚苯胺氧化还原峰值电位与 pH 的关系。第一个氧化还原对的峰值电位以及第二个氧化峰值电位与 pH 值的关系为 $15\sim 18\text{mV/pH}$ 。但第一个氧化峰随

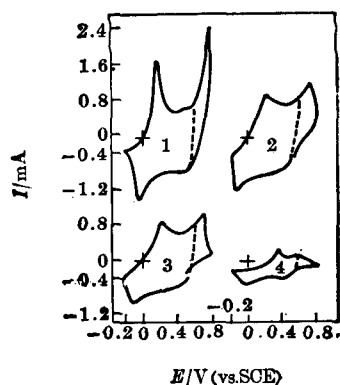


图6 聚苯胺在不同 pH 值溶液中的
循环伏安图
pH=0(1), 2.2(2), 5.8(3), 12.4(4)

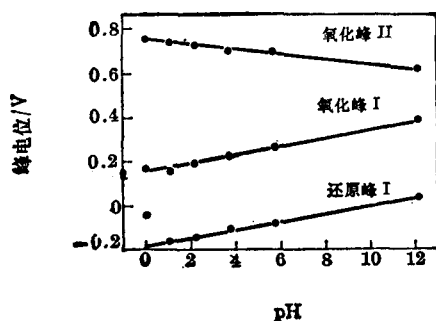
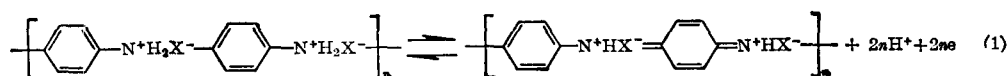
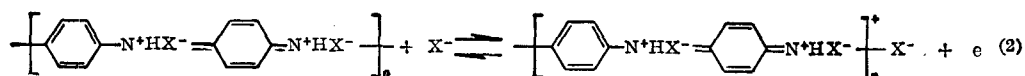


图7 在 H_2SO_4 中合成的聚苯胺的
氧化还原峰值电位与 pH 的关系

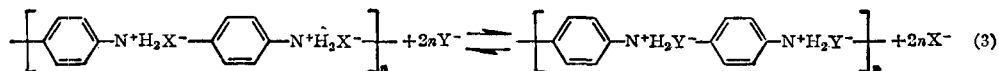
随着 pH 值的增大向正电位方向移动, 而第二个氧化峰却向负电位方向移动。这说明第一个氧化还原峰与质子的参与和消除有关, 该氧化还原反应可用下式表示^[4]:



当电位扫过第一个氧化峰后, 在循环伏安曲线上观察到很大的反应电流, 它可能与阴离子掺杂或去掺杂有关, 其反应过程可用下式表示:



此处 X^- 表示阴离子。通过反应式(1)和(2)可以解释阴离子的影响。当聚苯胺在某种酸溶液中合成时, 就发生该酸阴离子的掺杂。因此, 在用聚合时所用酸(如 HX)的溶液中作动电位扫描时, 循环伏安曲线表征的是此阴离子存在时的电化学反应。但在另一酸(如 HY)的溶液中扫描时, 会发生下列置换反应:



一旦生成置换产物 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{Y}^-)_n$, 即在反应(1)和(2)中的 X^- 被 Y^- 替代, 整个循环伏安曲线的形状就会发生很大的变化。

图8和图9是聚苯胺在 H_2SO_4 溶液中不同电位扫描上限的循环伏安图。从图8可见, 随着扫描次数的增加, 当电位扫到 $+0.8\text{V}$ 时, 第二对氧化还原峰值减小, 并在 $+0.4\text{V}$ 左右出现一个新峰。在比 $+0.5\text{V}$ 更正的电位区, 则发生聚苯胺的氧化。这个氧化反应与 pH 也有关系, 随着 pH 的增大, 氧化峰电位向负电位方向移动。在高电位区聚苯胺的氧化实际上是一个不可逆的电极过程, 而且伴随着聚苯胺结构的破坏。但从图9看, 在 -0.2V 至 $+0.6\text{V}$ 之间进行扫描, 循环伏安图比较稳定。这就是选择 -0.2V 至 $+0.6\text{V}$ 为扫描界限的原因。

从表2可以看出, 聚合体系中盐酸的浓度对苯胺聚合及所得聚合物性能有很大影响。尤其是在不同条件下合成的聚苯胺, 其电导相差较大。为了减小聚苯胺涂层电极的电阻, 我们在

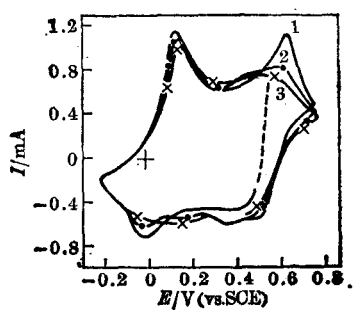


图8 聚苯胺在 H_2SO_4 溶液中扫描上限为 $+0.8\text{ V}$ 的循环伏安图
扫描次数: 1—1次; 2—2次; 3—3次

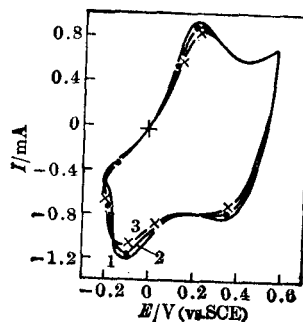


图9 聚苯胺在 H_2SO_4 溶液中扫描上限为 $+0.6\text{ V}$ 的循环伏安图
扫描次数: 1—1次; 2—2次; 3—3次

表2 聚合体系中盐酸浓度对苯胺聚合及所得聚合物性能的影响

样品编号	盐酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	聚合物颜色	转化率 (%)	电导率 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	偶氮吸收 (1450 cm^{-1})
A ₁	0.113	黑	21	7.7×10^{-8}	有
A ₂	1.13	绿	30	13.9	无
A ₃	2.26	绿	26	9.3	无
A ₄	4.52	绿	27	7.1	无
A ₅	6.78	绿	20	2.8×10^{-1}	无

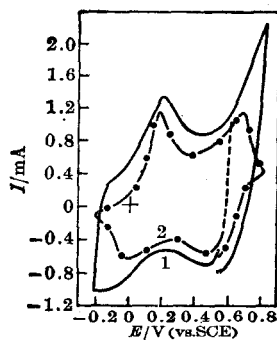


图10 添加 20% 乙炔黑的聚苯胺在 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图
1—添加 20% 乙炔黑;
2—不加乙炔黑

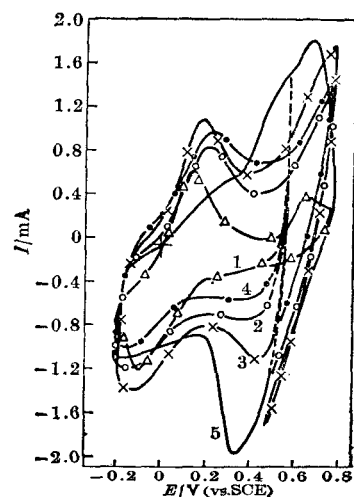


图11 在不同盐酸浓度下合成的聚苯胺在 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸中的循环伏安图
盐酸浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 1—0.113; 2—1.13;
3—2.26; 4—4.52; 5—6.78

聚苯胺中添加乙炔黑。图10是在 A₄ 样品中添加 20% 乙炔黑的循环伏安图。添加乙炔黑后, 氧化还原电量略有增加, 但基本上还保持未添加时的形状。实验表明, 乙炔黑添加与否几乎不影响循环伏安图。

图 11 为在不同盐酸浓度下合成的聚苯胺循环伏安曲线。在盐酸浓度为 1.13, 2.26, 4.52 mol·dm⁻³ 时, 曲线形状基本相似; 但在 0.113 和 6.78 mol·dm⁻³ HCl 浓度下, 则显示出较大的差别。红外光谱分析结果表明, 在浓度很低的酸中合成的聚苯胺存在偶氮结构, 而这种结构电化学是不活性的。在盐酸浓度很高 (如 6.78 mol·dm⁻³) 时合成聚苯胺, 其循环伏安曲线上第一对氧化还原峰显著降低, 而第二个氧化峰却明显增加, 在较负的电位下即可氧化。Bacon 等报道^[6], 在浓度很高的酸溶液中合成的聚苯胺, 含有“尾-尾”相接结构的联苯胺, 它可能影响循环伏安曲线的形状。

本工作系中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] McDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M, *Poly. Prep.*, **1984**, 25(2), 248.
- [2] Diaz, A. F.; Logan, J. A., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 111.
- [3] Kilani, A.; Izumi, J.; Yano, J.; Hiromoto, Y.; Sasaki, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 2254.
- [4] (a) Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 281;
(b) *Idem, ibid*, **1984**, 177, 293.
- [5] 王宝忱、石志超、张玉峰, *化学学报*, **1984**, 42, 727.
- [6] Bacon, J.; Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6596.

Electrochemical Behavior of Chemically Synthesized Polyaniline Powder

Li Chang-Zhi Wang Bao-Chen* Yao Xiao-Guo

Wang Sheng-Long Wang Fo-Song

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The slow voltammetry was taken on the paste electrode consisting of polyaniline powder and polytetrafluoroethylene binder which was applied to pyrographite disc electrode. The potential cycle range was +0.6 V → -0.2 V → +0.8 V → +0.6 V vs. SCE. It was found that the voltammetry curves are similar for polyaniline obtained chemically and electrochemically. The difference of the voltammetry curves in different acids may be attributed to some exchange of doping anions in polyaniline structure. The first redox couple peaks shifted with pH to positive potential direction and it may associated with the proton addition-elimination reaction. It was shown that polyaniline prepared from very dilute or concentrate acid solution was electrochemically inactive.