

# 导电聚吡咯的研究

钱人元\* 李永舫

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

[关键词] 导电聚吡咯,电化学聚合,结构,电化学性质,导电复合膜

导电聚合物是70年代发展起来的新兴研究领域,其中聚吡咯(PPy)具有空气稳定性好、易于电化学聚合成膜、无毒等优点,在聚合物电池、电解电容器、聚合物电子器件、导电聚合物复合材料等领域有广阔的应用前景,因而近十多年来受到广泛重视。本项目在国家自然科学基金的资助下主要研究了一些基础科学问题,如吡咯在水溶液中的电化学聚合过程,PPy的链结构特征,PPy在水溶液中的电化学特性以及导电PPy复合膜的制备、结构和性质等。主要成果包括:

## (1) 吡咯在水溶液中电化学聚合机理研究

系统地研究了水溶液pH值和支持电解质阴离子对吡咯电化学氧化聚合过程的影响,发现聚吡咯膜的密度、电导和表面形貌等与制备电解液阴离子密切相关<sup>[1,2]</sup>。在此基础上,在水溶液中使用不锈钢电极制得了电导率 $100-200\text{ Scm}^{-1}$ 、抗拉强度50 MPa、抗拉模量1.8 GPa、面积 $100\text{ cm}^2$ 的导电聚吡咯薄膜。

通过定量滴定证实了每一吡咯单元聚合时要放出两个质子。通过在聚合电解液中加入质子捕捉剂2,5-二叔丁基吡啶或在 $\text{pH}>7$ 缓冲溶液中聚合,发现,如果在聚合反应进行时立刻消除质子,聚合反应即被抑止。从而提出了吡咯在水溶液中电化学氧化聚合前必先经过一质子化步骤的机理,即吡咯的质子化聚合机理<sup>[3]</sup>。

## (2) 聚吡咯的链结构和电导机理研究

利用现场光谱电化学方法,测定出不同对阴离子掺杂的聚吡咯还原态吸收峰在405—515 nm,据此,利用同系线性规律,推算出聚吡咯中的共轭链长度为4—5个吡咯单元<sup>[4]</sup>。提出了聚吡咯链是共轭聚吡咯环链段与可以内旋转的聚吡咯链段的嵌段聚合物链结构的观点<sup>[5]</sup>。根据红外光谱,发现了氧化掺杂态聚吡咯的部分吡咯环中存在 $-\text{CH}_2-$ 结构<sup>[2]</sup>。对于硝酸根掺杂的聚吡咯膜,根据元素分析、高温电导、热重分析、可见—近红外吸收光谱和电化学测量,提出聚吡咯链存在两种掺杂结构的观点:即共轭链氧化、对阴离子掺杂结构和质子酸掺杂结构<sup>[6-9]</sup>。

研究了聚吡咯膜电导和温差电势率的温度依赖性,对电导机理提出了扩展的变程跳跃(VRH)模型<sup>[10]</sup>。

## (3) 聚吡咯在水溶液中电化学性质研究

研究了聚吡咯膜在水溶液中的电极电位与溶液pH值和电解液浓度的关系,测得以铂为

\* 中国科学院院士。

本文于1996年5月6日收到。

基底硝酸根掺杂聚吡咯膜电极在 pH2, 1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 水溶液中的平衡电位为 0.35 V<sub>vs.</sub> SCE, 它随溶液 pH 值的增加而线性降低, 斜率为 -0.40 mV/pH<sup>[11]</sup>。

研究了聚吡咯膜在水溶液中的循环伏安特性及其氧化还原机理。重点对硝酸根掺杂聚吡咯膜进行了研究, 发现在 0.3 至 -0.9 V<sub>vs.</sub> SCE 电位范围内, 存在对应于两种掺杂结构的两步还原过程, 并阐明了其在酸性、中性和碱性水溶液中这两步还原过程的机理<sup>[6, 12-14]</sup>。发现聚吡咯膜在 1 mol/L NaOH 水溶液中在 -0.2 至 -1.0 V<sub>vs.</sub> SCE 仍可进行可逆的还原和氧化<sup>[13]</sup>, 这与聚乙炔、聚苯胺和聚噻吩等其它导电聚合物不同, 它们在碱性溶液中均失去电化学活性。

采用交流阻抗方法, 研究和测量了聚吡咯膜的电极反应动力学特性。以 Cl<sup>-</sup> 为对阴离子的聚吡咯膜在 pH 3, 0.5 mol/L KCl 水溶液中, 0.1 V<sub>vs.</sub> SCE 下的交换电流密度为 1.15 mA/cm<sup>2</sup>, 对阴离子在膜中的表现扩散系数为  $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。

提出并建立了从电位扫描时的在位吸收光谱获取聚吡咯循环伏安图的光谱电化学方法。这种方法可有效地排除充电电流和水溶液副反应的影响, 得到真正法拉第电流特性的循环伏安图<sup>[16]</sup>。

#### (4) 导电聚吡咯膜的离子交换特性和稳定性

聚吡咯膜在酸性水溶液中时, 发现膜中对阴离子为 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 或 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 时, 会发生对阴离子与溶液中阴离子 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的自发可逆交换, 并且离子交换后聚吡咯膜的电子结构和电导率基本不变<sup>[4, 17]</sup>, 说明聚吡咯膜的电导率决定于聚合时形成的聚吡咯结构, 对阴离子对电导不起作用。

通过现场可见—近红外光谱等手段, 考察了聚吡咯膜在水溶液中的稳定性, 发现氧化掺杂态聚吡咯膜在酸性水溶液中稳定; 在中性和碱性水溶液中聚吡咯链会发生因去质子化而脱掺杂或发生对阴离子与溶液 OH<sup>-</sup> 离子的交换, 使其电导率降低约 4 个数量级。发现还原后的中性聚吡咯很不稳定, 撤去所加电位后或接触空气时会自发地被氧化到氧化掺杂状态<sup>[13, 14]</sup>。根据电化学原理, 以及聚吡咯和水溶液的各种氧化还原对的标准电极电位值, 解释了聚吡咯膜的这种稳定性特征<sup>[18]</sup>。

#### (5) 导电聚吡咯复合材料的制备、结构和性质

成功地制备了导电聚吡咯/尼龙等高聚物复合材料, 这种材料既具有聚吡咯的导电性, 又具有尼龙等的高柔韧性和力学性能, 这一成果获得了国家专利<sup>[19]</sup>。还研究了导电聚吡咯/聚氨酯弹性体、聚吡咯/尼龙 66、聚吡咯/聚己内酰胺、聚吡咯/Kevlar 纤维、聚吡咯/改性 Kevlar, 后者热稳定性高于 500℃, 是耐高温的导电复合材料<sup>[20]</sup>。

该项研究从 1985 年到 1994 年, 在国内外学术期刊共发表论文 42 篇(国外 31 篇、国内 11 篇), 英文专著 1 章, 获国家专利 1 项, 发表论文被国际期刊引用 300 多次。1993 年获中国科学院自然科学奖一等奖, 1995 年获国家自然科学基金二等奖。

参加本项工作的还有毕先同、裴启兵和鄢宝珍等研究人员。

### 参 考 文 献

[1] Bi X T, Yao Y X, Wan M X et al. Studies on electrochemically prepared oxidized polypyrrole salt films. *Macromol. Chem.*,

- 1985, **186**:1101.
- [2] Qian R Y, Qiu J J. Electrochemically prepared polypyrrole from aqueous solutions. *Polymer Journal*, 1987, **19**:157.
- [3] Qian R Y, Pei Q B, Huang Z T. The role of  $H^+$  ions in the electrochemical polymerization of pyrrole. *Macromol. Chem.*, 1991, **192**:263.
- [4] Qian R Y, Li Y F, Yan B Z et al. Electrochemical aspects of polypyrrole. *Synth. Met.*, 1989, **28**:C51.
- [5] Qian R Y. On the macromolecular chain structure of conducting polypyrrole. *Conjugated polymers and related materials, the interconnection of chemical and electronic structure*, Edited by W. R. Salameck, et al., Oxford Science Publications, Oxford, Chapter 12, 1993, P. 161.
- [6] Li Y F, Qian R Y. On the nature of redox processes in the cyclic voltammetry of polypyrrole in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **362**:267.
- [7] Li Y F, Qian R Y, Imaeda K et al. Behavior of the high temperature conductivity of polypyrrole nitrate films. *Polymer Journal*, 1994, **26**:535.
- [8] Pei Q B, Qian R Y. Protonation and deprotonation of polypyrrole chain in aqueous solutions. *Synth. Met.*, 1991, **45**:35.
- [9] Qian R Y, Pei Q B, Li Y F. Proton doping of reduced polypyrrole. *Synth. Met.*, 1993, **61**:275.
- [10] Shen Y Q, Carnero K, Jacobsen C et al. Characterization of the transport properties of conducting polypyrrole films, *Synth. Met.*, 1987, **18**:77.
- [11] Pei Q B, Qian R Y. Electrode potentials of electronically conducting polymer polypyrrole. *Electrochem. Acta*, 1992, **37**:1075.
- [12] Qian R Y, Qiu J J, Yan B Z. Electrochemical behavior of oxidized polypyrrole in aqueous solution. *Synth. Met.*, 1986, **14**:81.
- [13] Li Y F, Qian R Y. Studies on the compensation of conducting polypyrrole by NaOH solution. *Synth. Met.*, 1988, **26**:139.
- [14] Li Y F, Qian R Y. Effect of anion and solution pH on the electrochemical behavior of polypyrrole in aqueous solution. *Synth. Met.*, 1989, **28**:C127.
- [15] Li Y F, Qian R Y. Studies on the electrode kinetics of polypyrrole in aqueous solution by ac impedance measurement. *Synth. Met.*, 1994, **64**:241.
- [16] 李永舫, 钱人元. 聚吡咯循环伏安特性的光谱电化学分析. *物理化学学报*, 1988, **4**:454.
- [17] Pei Q B, Qian R Y. Spontaneous counter anion exchange of conducting polypyrrole. *Polymers and biomaterials*, Edited by Feng, H, Han, Y, Huang, L, 1991, p. 195.
- [18] Li Y F, Qian R Y. Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view. *Synth. Met.*, 1993, **53**:149.
- [19] 钱人元, 陈雨萍, 何嘉松. 导电聚合物复合材料、制法及应用. 中国专利, 1986, 专利号: 861013891.
- [20] 毕先同, 裴启兵, 韩宝珍等. 吡咯在一些聚合物中复合生成导电高分子复合物的研究. *功能高分子学报*, 1990, **3**:113.

## STUDIES ON CONDUCTING POLYPYRROLE

Qian Renyuan    Li Yongfang

(*Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080*)

**Key words**    conducting polypyrrole, electrochemical polymerization, structure, electrochemical properties, conducting composite