

## 中文摘要

### 一、离子液体对聚苯胺性质的影响

通过恒电位法在离子液体中聚合得到宽 pH 范围具有良好电化学活性的聚苯胺。用红外光谱、紫外光谱对产物的结构进行了表征。实验结果表明：在离子液体中合成的聚苯胺膜在 pH 12.0 的 KCl 溶液中的电化学活性仅比在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸中聚苯胺膜的电化学活性下降了 22.4 %。红外光谱和紫外光谱表明：在离子液体中合成的聚苯胺，其骨架与在盐酸中合成的聚苯胺相似。离子液体中合成的聚苯胺的电导率为  $1.08\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  并能溶解于 DMF 等常规有机溶剂，而不溶于水。

### 二、离子液体和硫酸的混合溶液对聚苯胺性质的影响

在离子液体和硫酸的混合水溶液中，在 0.9 V 的电位下电化学合成高 pH 下具有良好电化学活性的聚苯胺。离子液体中合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸中的循环伏安图和 在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸中的循环伏安图的图形形状相似。由在离子液体和硫酸的混合水溶液中合成的聚苯胺在 pH 6.0 的 KCl 溶液中的循环伏安图可以看到有两对氧化还原峰，当其从 pH 6.0 的 KCl 溶液转移到 pH 12.0 的 KCl 溶液中时，聚苯胺的电化学活性仅仅下降了 24 %。在离子液体和硫酸混合溶液中合成的聚苯胺的电导率为  $5.20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺的电导率只有  $0.62 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。红外光谱和紫外光谱表明：在离子液体中合成的聚苯胺骨架与在盐酸中合成的聚苯胺骨架相似。根据渗透压的数据，计算得在离子液体和硫酸混合溶液中合成的聚苯胺的平均分子量为 45600。值得注意的是：在离子液体和硫酸的混合溶液中合成的聚苯胺能够完全溶于 DMF 等常规有机溶剂而不溶于水，这有利于它的结构分析以及应用。

### 三、锌-聚苯胺二次电池充放电性能的研究

由离子液体中合成的聚苯胺、锌片以及 pH 6.0 的  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{ZnCl}_2$  和  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合电解液组成了锌-聚苯胺二次电池。电池以不同的电流密度在

0.80 和 1.60 V 范围内进行充放电。当以电流密度为  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  充放电时，其库仑密度和能量密度分别为  $141.2 \text{ A h kg}^{-1}$  和  $169.2 \text{ W h kg}^{-1}$ ，这明显高于相同条件下的锌-聚苯胺二次电池。当以电流密度为  $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  连续充放电 150<sup>th</sup> 后，充放电的库仑效率在 150 圈时高达 95.5 %，与第一圈相比其能量密度仅仅下降了 6.0 %。

# Abstract

## 1. Properties of polyaniline Synthesized in Ionic Liquid (EMIES)

The electroactive polyaniline in the wide pH range was reported with electrochemical synthesis in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium-ethyl sulfate (EMIES), containing  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  aniline. The cyclic voltammograms of the polyaniline showed that the electrochemical activity of the polyaniline was only 22.4% decreased compared in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (pH 12.0) with in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl. Based on structure analysis of FTIR and UV-vis spectra, the framework of the polyaniline synthesized in EMIES solution is similar to that of polyaniline synthesized in the HCl solution. The conductivity of polyaniline synthesized in EMIES is  $1.08 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . However, after the polyaniline was immersed in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl and  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (pH 6.9) for an hour, the conductivities of polyaniline rose to  $5.30 \times 10^{-1}$  and  $5.20 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , respectively. The polyaniline synthesized at the condition can be dissolved in DMF and common organic solvents but hardly done in water.

## 2. Effects of Ionic Liquid on Characteristics of Polyaniline

The electroactive polyaniline at high pH was electrochemically synthesized at 0.90 V in an aqueous solution containing  $0.60 \text{ mol dm}^{-3}$  aniline,  $1.20 \text{ mol dm}^{-3}$  1-ethyl-3-methylimidazolium-ethyl sulfate (EMIES) and  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The cyclic voltammograms of the polyaniline are similar to that of the control polyaniline synthesized in  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The result shows that two pairs of the redox peaks appeared on the cyclic voltammograms of the polyaniline in the solution of pH 6.0 at  $60 \text{ mV s}^{-1}$  and that the electrochemical activity only dropped 24.8% when the polyaniline was moved from pH 7.0 to 12.0. The conductivity of the polyaniline is  $5.20 \text{ S cm}^{-1}$ , while that of the control polyaniline is only  $0.62 \text{ S cm}^{-1}$ . UV-visible and FTIR spectrum reveal that the framework of the polyaniline is similar to that of the control polyaniline. The

average molecular weight of the polyaniline is about  $4.56 \times 10^4$  based on the results of osmometry. It is noticeable that the polyaniline can be well dissolved in DMF and common organic solvents but hardly done in water, which is very favorable to structural analysis and applications of the polyaniline.

### 3. Study on Zn-polyaniline Battery

A Zn-polyaniline battery was consisted of polyaniline synthesized in 1-ethyl-3-methylimidazolium-ethyl sulfate (EMIES), Zn sheet and an electrolyte containing  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$  and  $3.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$  with pH 6.0. The battery was charged and discharged between 0.80 and 1.60 V at different current densities. The capacity and energy densities of polyaniline are  $141.2 \text{ A h kg}^{-1}$  and  $169.2 \text{ W h kg}^{-1}$  for discharge process at  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectively, which are much better than those of the control polyaniline at the same condition. After the test of the charge-discharge at different current densities, the battery was successively charged and discharged for 150 cycles. The columbic efficiency of charge and discharge is 95.5% at 150<sup>th</sup> cycle, and the energy density of the battery is only lower 6.0% at 150<sup>th</sup> cycle than at 1<sup>st</sup> cycle.

# 第一章 前言

## 第一节 离子液体简介

离子液体<sup>[1]</sup>即在室温或室温附近的温度下呈液态的完全由离子构成的物质，又称室温离子液体、室温熔融盐、有机离子液体等。离子液体并不等同于电解质溶液，在这种溶液中没有电中性的物质，100% 的为阴阳离子，阴阳离子之间的作用力为库仑力，其大小与阴阳离子的电荷数量和半径有关，离子半径越大，它们之间的作用力越小，熔点越低。因此，由于某些阴阳离子的体积比较大，结构比较松散，导致它们之间的作用力非常小，以致于它们在较低温度下就以液体形式存在，这就是离子液体与经典熔盐的区别所在。

### 1.1 离子液体的特点

离子液体具有以下突出特性：

(1) 由于组成离子液体的阴、阳离子可以根据使用者的需要或具有某种特种性质而设计，所以离子液体也被一些化学家称为“设计者溶液”；

(2) 与传统的有机溶剂相比，离子液体具有蒸汽压近似于零，不挥发，不易燃易爆，不易氧化，在 300℃ 以下能稳定存在，是一种理想的有机溶剂；

(3) 对许多有机盐和无机盐具有良好的溶解性，这就使一些反应可以均相进行。离子液体是非质子溶剂，可以减少溶剂化现象，而且具备较强的离子环境，可以延长很多物质的寿命；

(4) 离子液体具有比较宽的电化学窗口，这对于电化学具有独特的作用和意义；

(5) 有些离子液体具有对水和空气均稳定，便于操作、处理以及易于回收的优点，可以避免大量挥发的有机溶剂使用所带来的环境污染和对人的危害，是绿色的代替溶剂；

(6) 有的离子液体与有机溶剂不互溶，可以提供一个非水、极性可调的两相体系，在化学分离中可以作为一个非水的非共溶极性相使用；

- (7) 有些离子液体表现出 Lewis、Franklin 酸性及超强酸性，并且酸性可以根据需要进行调节；
- (8) 离子液体通常含有弱配合离子。
- (9) 制备比较容易，价格不太昂贵，并且品种多。

## 1.2 离子液体的发展历史

离子液体的历史并不是很长，第一个离子液体(硝基乙胺)<sup>[2]</sup> 在 1914 年被 Walden 发现。这种物质是由浓硝酸和乙胺反应制得的。但是，由于其在空气中极不稳定、极易发生爆炸以及没有发现合适的应用领域，它并没有引起人们的兴趣。一般而言，离子化合物熔解成液体需要很高的温度才能克服离子键的束缚，这时的状态叫做“熔盐”。离子化合物中的离子键随着阳离子半径的增大而变弱，熔点也随之下降。对于绝大多数物质而言混合物的熔点低于纯物质的熔点。例如 NaCl 的熔点为 803℃，而 50% LiCl-50%AlCl<sub>3</sub> (摩尔分数)组成的混合体系的熔点只有 144℃<sup>[3]</sup>。如果再通过进一步增大阳离子或阴离子的体积和结构的不对称性，削弱阴阳离子间的作用力，就可以得到室温条件下的液体离子化合物。根据这样的原理，1951 年 F.H.Hurley 和 T.P.Wiler 首次合成了离子液体溴化正乙基吡啶和氯化铝的混合物<sup>[4]</sup>。但是这种离子液体的温度范围相对还是比较窄，而且氯化铝离子液体遇水会放出氯化氢气体，对皮肤有刺激作用。直到 1991 年，M.Zaworotko 在美国 U.S.Air.Force.Academy 制备出第一个耐水的离子液体，这也就使离子液体的使用范围大大的扩展了<sup>[5]</sup>。在这以后，离子液体的应用研究受到研究者的广泛关注<sup>[6]</sup>。

## 1.3 离子液体的合成

离子液体是由阳离子和阴离子组成，种类繁多。改变阳离子/阴离子的不同组合，可以设计出不同的离子液体。一般阳离子为有机成分，并根据阳离子的不同来分类。离子液体中常见的阳离子有烷基铵阳离子、N-烷基吡啶阳离子和 N,N-二烷基咪唑阳离子等，其中常见的是 N,N-二烷基咪唑类和烷基吡啶类离子液体的合成最多且具有代表性。离子液体的合成有两种基本方法：直接合成法和两步合成法。

### 1.3.1 直接合成法

直接合成法就是通过酸碱中和反应或季胺化反应<sup>[7]</sup>一步合成离子液体<sup>[8,9]</sup>，操作经济简便，没有副产物，产品易纯化。例如，硝基乙胺离子液体就是由乙胺的水溶液与硝酸中和反应制备的。具体制备过程是：中和反应后真空除去多余的水，为了确保离子液体的纯净，再将其溶解在四氢呋喃等有机溶剂中，用活性炭处理，最后真空除去有机溶剂得到高纯度的离子液体。最近，Hirao 等<sup>[10]</sup>用此法合成了一系列不同阳离子的四氟硼酸盐离子液体。另外，通过季胺化反应也可以一步制备出很多离子液体<sup>[11,12,13]</sup>，如 1-丁基-3-甲基咪唑盐等。这一方法可以合成对称的烷基取代咪唑离子液体和不对称咪唑基离子液体。这一方法所用原料廉价易得，提供了一种咪唑类离子液体工业化生产的可能路线。

### 1.3.2 两步合成法

如果直接法难以得到目标离子液体，就必须使用两步合成法。第一步是卤代烷与烷基咪唑和烷基吡啶通过季胺化反应制备出含有目标阳离子的卤化物。卤代烷的反应活性顺序为： $RI > RBr > RCl$ 。例如 1-甲基咪唑与氯代烷的反应在 80℃ 需要 2-3 天时间才能进行完全，溴代烷只需在较低的温度下反应 24 小时就可以完成，碘代烷的反应则可以在室温进行。氟化物一般不能用这种烷基化反应制备。绝大多卤化物离子液体具有很强的吸水性，为了避免空气中的氧和水汽对产物的影响，烷基化反应在惰性气体的保护下进行能提高产品质量和纯度。第二步用目标阴离子  $Y^-$  置换出  $X^-$  离子或加入 Lewis 酸来得到目标离子液体。在这步反应中使用含有目标阴离子的无机盐  $MY$ ，产生  $AgX$  沉淀或  $NH_3$ 、 $HX$  气体而容易除去，加入强质子酸  $HY$  的反应要求在低温搅拌条件下进行，然后将粗产物多次洗涤至中性，用有机溶剂萃取离子液体，最后真空除去有机溶剂得到纯净的离子液体<sup>[14]</sup>。这里特别注意的是，在用目标阴离子 ( $Y^-$ ) 交换  $X^-$  离子的过程中，必须尽可能地使反应进行完全，确保没有  $X^-$  阴离子留在目标离子液体中，因为离子液体的纯度对于应用和物理化学特性的表征至关重要。另外，直接将 Lewis 酸与卤化物型离子液体结合，可以制备出[阳离子] $[MX_{y+1}]$ 型离子液体，如氯铝酸类离子液体的制备就是利用这一方法<sup>[15]</sup>。两步合成法的优点是普适性好，产率高，但是合成中存在的最大问题是阴离子交换反应产生等摩尔的无机盐副产物，制备过程环境不友好。

### 1.3.3 其他辅助合成手段的应用

常见的室温离子液体的合成一般不需要特殊的手段而采取常规加热法就可以完成。但是由于传统的加热搅拌工艺，烷基化反应往往需要很长时间，同时需要大量的有机溶剂作为反应介质或用于洗涤纯化，产物产率偏低，这样既浪费资源又污染环境，并增加了离子液体的生产成本，成为绿色溶剂的离子液体大规模生产和应用的障碍之一。

超声波<sup>[16]</sup>、微波<sup>[17,18]</sup>和电化学<sup>[19]</sup>等合成辅助手段的运用，使离子液体的制备反应能够快速有效地进行，而且产物效率和纯度比常规方法高或与之相当，明显提高了离子液体的合成效率。

## 1.4 离子液体的应用

室温离子液体作为一种新型的溶剂和电解液，它能有效地减少传统分子溶剂对溶质的溶剂化等现象，因而在有机合成、电化学、萃取分离等方面具有广阔的应用前景，此外它也有望为绿色无污染工业开辟新的道路。

离子液体在室温下处于无色透明的液体状态，作为溶剂有其独特之处<sup>[1]</sup>：(1) 保持液体状态的温度范围宽，有利于动力学控制；(2) 溶解能力强，对无机和有机材料均能表现出良好的溶解能力，且种类多、选择余地大；(3) 性质可调，从疏水性到亲水性，从对水敏感到空气中稳定，与有机试剂不互溶，可以提供一个非水、极性可调的两相体系；(4) 具有非挥发性，可减少因挥发而产生的环境污染。由于以上特点，故认为是理想的、绿色的、高效溶剂，应用于分离萃取过程和有机合成反应<sup>[20]</sup>。

### 1.4.1 在分离萃取过程中的应用

在分离过程中最吸引人的是离子液体[BMIM]PF<sub>6</sub>，用其替代传统的有机溶剂主要因为其不溶于水、不挥发、蒸馏过程中不损失、可反复循环使用，不污染水相和气相等优势。例如：用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚可将金属离子从水相萃取到离子液体相[bmin]PF<sub>6</sub>；用冠醚可将 IA、IIA 族的金属离子从水相萃取到离子液体相<sup>[1]</sup>。室温离子液体直接萃取低挥发性有机物时，会存在离子液体和有机物的分离困难，这时可采用超临界流体将有机物分离。这是两种绿色过程的结合。例如，以[bmin]PF<sub>6</sub>



为离子液体，用  $\text{CO}_2$  超临界流体，萘为不挥发溶质的萃取过程<sup>[21]</sup>。另外，英国科学家还找到将核废料溶解于离子液体的方法，有可能改善现有的核燃料加工系统<sup>[22,23,24]</sup>。美国科学家利用咪唑盐和  $[\text{bmin}]\text{PF}_6$  的混合液，以除去天然气中的硫化氢和二氧化碳<sup>[25]</sup>。

#### 1.4.2 在化学反应中的应用

与传统的工业多相催化过程相比，均相催化虽然具有反应条件温和以及催化效率高的优点，但存在的最大障碍之一就是均相催化剂的分离和回收相当困难。其结果不仅导致生产成本的增加，而且对产品和环境造成污染。离子液体的出现为解决上述难题带来了新的生机。首先离子液体为化学反应提供了不同于传统分子溶剂的环境，可能改变反应机理，提高催化剂的稳定性以及催化反应的转化率和选择性；其次，只要选择合适的离子液体溶解催化剂，并且对反应物和产物不溶，即可实现液-液双相催化，产物的分离可用萃取、蒸馏等简单方法，便于实现催化剂的循环回收利用。由于离子液体具有上述分子溶剂所不具有的特征，使其在液-液双相催化领域的应用与日俱增。迄今为止，对离子液体在烷基化、酰基化、羰基化、异构化、加氢反应、聚合反应、Heck 和 Diels-Alder 反应等催化反应体系中的应用研究已有大量报道<sup>[26,27,28,29]</sup>。

#### 1.4.3 在电化学中的应用

人们很早就注意到离子液体的良好导电能力和较宽的电化学窗口，可能使其应用到电化学领域中更具有优势。由于离子液体还兼有非挥发性酸碱性可调、无水弱配位能力等特点，使其在电镀、电沉积、电化学器件和电化学合成等方面显现了巨大的应用潜力。

离子液体在电镀和电沉积方面的应用亦已受到研究者的关注。目前而言，离子液体中的金属电镀大多使用氯铝酸离子液体，这主要是因为氯铝酸离子液体黏度小，溶解扩散能力好，对于那些只有在酸性或碱性条件下才可以进行的电镀而言，可调节的酸碱性是至关重要的。在氯铝酸离子液体中已经进行了多种碱金属、碱土金属和过渡金属以及多种合金金属的电镀和电沉积<sup>[30]</sup>。较其他熔盐电镀技术相比，在离子液体中的电镀或电沉积具有以下优势：因为离子液体的非挥发性，在其中进行的电化学过程可调；离子液体作为电镀的介质往往可以实现一些在水中或有机溶剂中

难以实现的电化学过程；另外，离子液体中的电镀或电沉积所获得的材料在性能方面可能更加独特。

由于离子液体挥发性和蒸汽压极低<sup>[31]</sup>，高导电性和宽的电化学窗口<sup>[32]</sup>，所以离子液体可望用做电化学聚合的电解质。电化学合成聚芳烃<sup>[33,34,35]</sup>、聚吡咯<sup>[36,37,38]</sup>、聚噻吩<sup>[39]</sup>和聚苯胺<sup>[40,41]</sup>早已有报道。如 Miao 及其同事报道了在离子液体（1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride）中合成聚苯胺纳米纤维<sup>[42]</sup>；Gao 及其同事在极性溶剂和离子液体（1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate）的界面上合成了聚苯胺的纳米颗粒<sup>[43]</sup>。Osteryoung<sup>[44]</sup>采用循环伏安法研究了苯在离子液体[IMCL-AlCl<sub>3</sub>]中的聚合，根据不同的配比来调节酸碱性，得出在酸性或中性介质中均能聚合，且循环伏安图相似。在离子液体 BuPyCl-AlCl<sub>3</sub> 中电化学氧化合成制备了聚吡咯，研究了聚吡咯电极的性质<sup>[36]</sup>，在离子液体[IMCL-AlCl<sub>3</sub>]电化学聚合得到聚噻吩和聚并噻吩<sup>[39]</sup>。在离子液体中合成了导电聚合膜，制备了导电聚合物电化学数字显示器<sup>[45]</sup>，结果表明在离子液体中进行电化学聚合，聚合物膜有良好的电化学活性、很强的稳定性，有望在电化学装置和电容器方面得到应用<sup>[46]</sup>。

## 第二节 导电聚合物简介

自从美国宾夕法尼亚大学的化学家 A.G.MacDiarmid、物理学家 A.J.Heeger 以及日本筑波大学的化学家 H.Shirakawa<sup>[47,48]</sup> 发现用 I<sub>2</sub> 掺杂的聚乙炔（PA）呈现金属特性以来，高聚物被认为是绝缘体的传统观念彻底得到改变了。一个新型的多学科交叉的导电高聚物研究领域诞生了，同时也掀起了导电高聚物化学与电化学合成及表征的高潮。2000 年 10 月，瑞典皇家科学院将 2000 年度诺贝尔化学奖授予这三位科学家，以表彰他们在导电高聚物这一新兴领域所做的开创性工作，充分表明了科学界对该领域研究的高度重视。

### 2.1 导电高聚物的特点

所谓导电高聚物是由一些具有共轭  $\pi$  键的高聚物经化学或电化学掺杂后形成的、导电率可从绝缘体延伸到导体范围的一类高分子材料<sup>[49,50,51]</sup>，譬如聚苯胺

(PANI)、聚吡咯 (PPY)、聚噻吩 (PTH)、聚对苯撑 (PPV) 等以及它们的衍生物。导电高聚物的研究已有近三十年的历史，它经久不衰，已成为材料科学的研究热点之一。究其原因，概括起来有四点：(1) 它具有特异的物理、化学性能。通过化学或电化学掺杂，它的室温电导率可以在绝缘体—半导体—金属态 ( $10^{-9} \sim 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ ) 宽广的范围内变化，是所有物质中能够完成这种形态变化跨度最大的 (图 1-1)，这是目前其它任何一种材料无法比拟的。(2) 掺杂 / 脱掺杂是完全可逆的过程。(3) 结构和性能的可控性。(4) 既具有金属和无机半导体的电学和光学特性，又具有有机高聚物柔韧的机械性能和可加工性，还具有高聚物结构多样化和比重轻等特点。导电高聚物这些优异的物理、化学性能使其在能源、光电子器件、传感器、电磁屏蔽和隐身材料、以及分子导线和分子器件等方面具有广泛的应用前景。

## 2.2 导电高聚物的导电机理

导电过程是载流子在电场作用下作定向运动的过程。高聚物要能导电，必须具备两个条件：要能产生足够数量的载流子 (电子、空穴或离子等)；以及大分子链内和链间要能形成导电通道。导电高聚物的导电机理既不同于金属又不同于半导体，金属的载流子是自由电子，半导体的载流子是电子或空穴，而导电高聚物的载流子是“离域”的  $\pi$ -电子和由掺杂剂形成的孤子、极化子、双极化子等构成<sup>[52]</sup>。

## 2.3 导电高聚物的分类

根据导电聚合物的结构特点，导电高聚物主要分为复合型、结构型两大类<sup>[53,54]</sup>。

(一) 复合型导电高聚物是在普通的高聚物中加入各种导电填料而制成的，这些导电填料可以是银、镍、铝等金属的微细粉末，导电性炭黑、石墨及各种导电金属盐等<sup>[55,56,57]</sup>。复合材料中高聚物本身没有导电性能，起导电作用的是高聚物中添加的导电物质。几乎所有的高聚物都可制成复合型导电高聚物材料。该类高聚物兼有高分子材料的可加工特性和金属的导电性。与金属相比较，导电性复合材料具有加工性好、工艺简单、耐腐蚀、电阻率可调范围大、价格低等优点。此类导电高聚物材料 (如导电塑料、导电涂料等) 在国内外已得到广泛的应用，尤其在抗静电、电磁波屏蔽、微波吸收、电子元件中的电极、按键开关、电子摄影法的记录材料等

方面。然而，复合型导电高聚物在某些情况下容易出现相分离，这在一定程度上限制了它的应用。

(二) 结构型导电高分子材料是指高分子材料本身或经少量掺杂后具有导电性的高分子物质, 一般由电子高度离域的共轭聚合物经过适当电子给体或受体掺杂后制得<sup>[58]</sup>。这种高分子材料本身具有“固有”的导电性, 由其结构提供载流子, 一经掺杂, 电导率可大幅度提高, 甚至可达到金属的导电水平。从导电时载流子的种类来看, 结构型导电高聚物又可分为离子型和电子型两类。离子型导电高聚物通常又称为高分子固体电解质, 其导电时的载流子主要是离子。电子型导电高聚物指的是以共轭高分子为主体的导电高聚物材料, 导电时的载流子是电子(或空穴), 这类材料是目前世界导电高聚物中研究开发的重点。

最早发现的结构型导电高聚物是掺杂聚乙炔, 它虽然是第一个有机导电高分子, 它有接近于铜的电导率, 但由于它的环境稳定性问题一直难以解决, 因此它的应用受到了限制。1979年, IBM公司的研究人员率先在乙腈溶液中采用电化学阳极氧化聚合得到了导电聚吡咯膜<sup>[59]</sup>, 这是导电高分子合成史上的一个极其重要的里程碑, 它揭开了聚杂环类导电高聚物材料研究的序幕。在随后的研究中, 科研工作者又相继开发了聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯撑等导电高分子以及它们的衍生物。其中聚苯胺以其多样化的结构、优异的物理、化学特性, 及其特殊的掺杂机制成为导电高聚物研究领域的研究热点。

### 第三节 导电聚苯胺

早在1826年, Unverdorben通过热解蒸馏靛蓝首次制得苯胺(aniline), 因其可与硫酸、磷酸形成盐的结晶, 产物当时被称做“KrySTALLIN”。1840年, Fritzsche从靛蓝中得到无色的油状物—苯胺, 将其命名为aniline, 该词源于西班牙语的añil(靛蓝), 他还把苯胺氧化成聚苯胺(polyaniline, 简称为PANI)<sup>[60]</sup>。

二十世纪初, 一个英国的科研小组和一个德国的科研小组分别对聚苯胺的合成展开研究, 他们采用不同的氧化剂, 在不同的条件下对苯胺进行氧化, 得到一系列不同氧化程度的产物。他们发现聚苯胺的颜色与其主链上醌环的数目以及质子化程度直接相关。

80年代, Macdiarmid与其合作者对聚苯胺作了较为系统的研究<sup>[61,62,63,64,65]</sup>。他

们在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{HCl}$  体系中氧化苯胺合成聚苯胺, 研究聚苯胺膜在电极上不同电势下结构与颜色的变化, 测量了聚苯胺在 HCl 掺杂后电导率与 pH 值的关系, 并提出这种导电高聚物可用于轻便的高能电池中。

在整个 80~90 年代, 聚苯胺都是学术界一个热门的领域, 这期间除了 Macdiarmid 的突出贡献外, 还有许多其他人的努力工作。Armes 对合成条件的优化选择<sup>[66]</sup>, Diaz 等人用电化学方法制备聚苯胺薄膜<sup>[67]</sup>, Mengoli 等人对聚苯胺作了详尽的表征。到目前为止, PANI 的链结构、掺杂反应、导电机理等重要问题已基本得到阐明<sup>[68,69]</sup>。基础理论的研究已为应用研究奠定了坚实的基础。

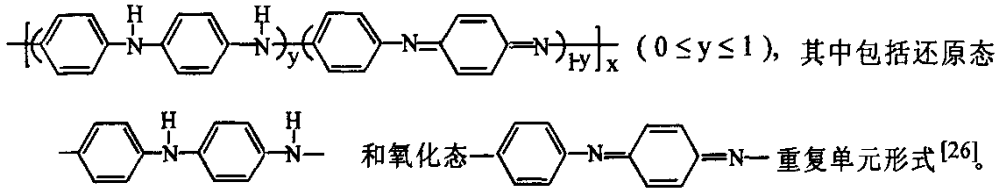
### 3.1 结构特征与导电机制

本征态的聚苯胺是绝缘体, 当经过质子酸掺杂或电氧化都可以使聚苯胺电导率提高十几个数量级。导电高分子的导电机理既不同于金属, 又不同于无机半导体。自由电子是金属导电的载流子, 而电子或空穴是无机半导体的载流子。然而导电高分子的载流子是孤子、极化子和双极化子等构成, 由于导电高分子具有  $\pi$  电子共轭结构, 因此导电高分子都具有快速响应 ( $10^{-13}$  s) 特点。聚苯胺分子中具有共轭结构,  $\pi$  电子体系增大, 电子的离域性增强, 可迁移程度增大, 当共轭结构达到足够大时化合物即可提供自由电子, 从而能够导电。

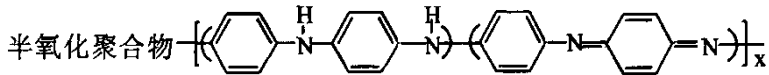
根据掺杂浓度的不同, 高聚物材料可在绝缘体、半导体和金属导体范围内变化。在聚苯胺中, “掺杂”能显著改变其电子结构、光学性质、磁性质、结构特征和导电性<sup>[70]</sup>。聚苯胺的掺杂机制同其它导电高聚物的掺杂机制截然不同, 通常的导电高聚物的掺杂总是伴随着主链上电子的得失, 而聚苯胺的质子酸掺杂没有改变主链上的电子数目, 只是通过向高分子链上引入质子, 使高分子链上的电荷分布状态发生变化, 质子本来所携带的正电荷转移或分散到分子链上, 相当于高分子链失去电子而发生氧化掺杂。为了维持电中性, 对阴离子也进入聚苯胺主链。“掺杂”有两种不同形式, “氧化还原掺杂”是通过加入氧化剂和还原剂使其骨架中的电子迁移发生改变; 酸或碱“质子化掺杂”则使其中电子数保持不变。半氧化型、半还原型的本征态聚苯胺可进行质子酸掺杂, 全还原型聚苯胺可进行碘掺杂和光助氧化掺杂, 全氧化型聚苯胺只能进行离子注入还原掺杂。聚苯胺的主要掺杂点是亚胺氮原子, 且苯二胺和醌二亚胺必须同时存在才能保证有效的质子酸掺杂<sup>[71]</sup>。掺杂态聚苯胺可用碱

进行反掺杂，且掺杂与反掺杂是可逆的。

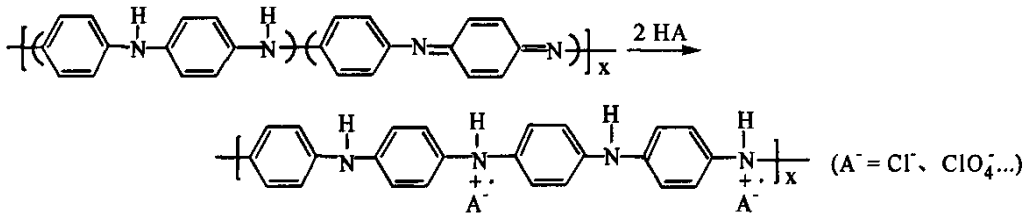
掺杂或脱掺杂的聚苯胺以三种不同的形式存在，基本组成结构形式如下<sup>[72]</sup>：



其中  $y$  值用于表征聚苯胺的氧化还原程度，不同的  $y$  值对应于不同的结构、组分和颜色及电导率，完全还原型 ( $y=1$ ) 和完全氧化型 ( $y=0$ ) 都为绝缘体。在  $0 < y < 1$  的任一状态都能通过质子酸掺杂，从绝缘体变为导体，仅当  $y=0.5$  时，其电导率为最大。



亦称之为聚苯胺的翠绿亚胺 (emeraldine) 氧化中间体，可通过其碱形式或质子化盐的形式分离出来<sup>1</sup>。亚胺氮原子完全质子化高聚物形式：



一种稳定离域形式的聚翠绿亚胺原子团<sup>[73]</sup>，其电导率  $\sigma = 2 \sim 5 \text{ S cm}^{-1}$ 。

聚苯胺结构形式随溶液 pH 值的改变和氧化还原电位的不同而异。在硫酸、二甲基苯磺酸或盐酸支持电解质中，聚苯胺可由还原态形式转为氧化态<sup>[74]</sup>；在不同 pH 条件下用循环伏安法聚合，当 pH 低于 1 时，聚苯胺膜是通过其水合氢离子的析出，在 pH 高于 2 时则通过阴离子嵌入膜中来维持电中性。

### 3.2 聚苯胺的特点

(1) 结构多样化。

(2) 良好的导电性和稳定性。聚苯胺经酸掺杂后，电导率可达到  $10^2 \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ ，并且耐热性能良好，本征态的聚苯胺在  $360^\circ\text{C}$  才发生分解。

(3) 特殊的掺杂机制，聚苯胺的掺杂和其它共轭高聚物完全不同，它是通过质子酸

掺杂而导电的，掺杂过程中聚苯胺链上的电子数目并没有改变，这点与聚乙炔（PA）、聚吡咯（PPY）、聚噻吩（PTH）等其它导电高聚物完全不同。

(4) 苯胺廉价易得，这对于导电高聚物的应用尤为重要。为此，国内外对于聚苯胺的结构和性能之间的关系以及在生产上的应用进行了大量的研究，并取得了卓有成效的进展。

### 3.3 聚苯胺的合成

聚苯胺可通过苯胺单体经电化学聚合和化学氧化聚合两种方法来制备<sup>[75]</sup>。

#### 3.3.1 聚苯胺的化学合成

##### 3.3.1.1 化学氧化聚合

聚苯胺的化学氧化聚合一般是在酸性介质中用氧化剂使苯胺单体氧化聚合。常用的氧化剂<sup>[76,77,78,79,80]</sup>有过硫酸盐、重铬酸盐、双氧水、氯酸盐等，而过硫酸铵由于不含有金属离子、氧化能力强，所以应用广泛。最近报道应用二氧化锰作为氧化剂，用盐酸作为介质，采用化学氧化法也成功合成了导电聚苯胺<sup>[81]</sup>。

聚苯胺的电导率与质子化程度（掺杂度）和氧化程度有关。研究发现：氧化程度一定时，聚苯胺的电导率起初随掺杂程度的提高而急剧增大，掺杂程度达到 15% 以后电导率趋于稳定。一般掺杂度最高可达 50%。可以通过控制 pH 值来控制掺杂率，从而控制电导率。所以，聚苯胺的导电性与  $H^+$  掺杂程度有很大关系。在酸度低时，掺杂量较少，其导电性能受到影响，因而，一般应在 pH 值小于 3 的水溶液中聚合。

介质一般是硫酸、盐酸、氟硼酸或高氯酸的水溶液。介质酸的种类、浓度，氧化剂的种类、浓度、用量、添加速度及反应温度等条件对最终产物的性质有直接的影响。化学合成法能够大批量地制备聚苯胺，从 1984 年 MacDiarmid 重新开发聚苯胺的研究以来，化学法一直是合成聚苯胺的主要途径之一<sup>[82]</sup>。

##### 3.3.1.2 乳液聚合

乳液聚合制备聚苯胺较溶液聚合有如下优点：用无环境污染且低成本的水为热

载体,产物不需沉淀分离以除去溶剂;若采用大分子有机磺酸充当表面活性剂,则可进一步完成质子酸的掺杂以提高聚苯胺的导电性;通过将聚苯胺制备成可直接使用的乳液状,就可在后面的加工过程中避免使用一些比较昂贵的溶剂。这种方法不但可以简化合成工艺、降低成本,还可以有效地改善聚苯胺的可加工性。因此,乳液聚合法已经成为一大研究热点。

### 3.3.2 聚苯胺的电化学合成

苯胺的电化学聚合,是在含有苯胺单体的酸性电解液中,选择适当的电化学条件,使苯胺在阳极上发生氧化聚合反应,生成粘附于电极表面的聚苯胺薄膜或是沉积在电极表面的聚苯胺粉末。它受电极材料、电极电位(或电流密度)、电解质溶液、苯胺单体的浓度、聚合反应温度等的影响。电解质溶液酸度对苯胺的电化学聚合影响最大,当溶液  $\text{pH}<1.8$  时聚合可得到具有氧化还原活性并有多种可逆颜色变化的聚苯胺膜,当溶液  $\text{pH}>1.8$  时聚合则得到无电活性的惰性膜。电化学方法对聚合反应机理及掺杂机理的研究、修饰电极和传感器的制备具有重要价值<sup>[83,84,85]</sup>。目前,用于电化学合成聚苯胺的主要方法有:循环伏安法、恒电位法、恒电流法、脉冲极化及各种手段的复合。

在酸性溶液中苯胺聚合可得到具有高的导电性、电化学活性和变色性的聚苯胺膜,穆绍林<sup>[86]</sup>等发现,苯胺在碱性溶液中阳极氧化生成深黄色的绝缘性物质。根据不同的目的,人们选用不同的惰性金属电极<sup>[87,88,89]</sup>如铂以及导电 ITO 玻璃<sup>[90]</sup>等电解合成聚苯胺。最常用的电极材料是 Pt,铂电极性能稳定,对苯胺氧化聚合有催化作用。苯胺的电聚合受到电解液阴离子的影响。不同的阴离子溶液中可形成不同形貌、性能的聚苯胺<sup>[91,92]</sup>,但所得聚苯胺的结构基本相似。

## 3.4 聚苯胺的应用

聚苯胺有许多优异的性能<sup>[93]</sup>,如导电性、氧化还原性能、催化性能、电致变色行为、质子交换性质及光电性质等,而最重要的是它的导电性及电化学性能。

聚苯胺除了抗静电、电磁波屏蔽、电容器等性质的应用外,发光二极管的光电性质及防腐涂层的氧化还原性质等领域的展开,为聚苯胺带来了商业化生产的新契机。导电高聚物优良的光学、电化学性能使它在高科技应用领域,如分子电路、电



子膜、光电池、发光二极管、电致变色窗口和光控开关等方面具有广阔的市场应用前景。

### 3.4.1 聚苯胺在塑料电池中的应用

以聚苯胺为代表的导电高聚物,较多地被用于锂二次电池的正极材料。其原理主要是利用导电高聚物在电极反应过程中掺杂和脱掺杂的可逆性,来实现氧化-还原反应,完成电池的充放电过程。以聚苯胺作为电极的全塑电池是当今的一个研究热点,Macdiarmid等首先探讨了用其作水溶液电池的电极材料与Zn电极组成电池的可能性。研究表明:聚苯胺全塑电池的比容量可达 $539.2\text{ w h kg}^{-1}$ ,是现有高聚物活性物质中最高的。1987年,日本研制了3伏钮式Li-Al/LiBF<sub>4</sub>-Pc/PANI电池,循环寿命超过1000次,已作为商品投放市场,成为第一个商品化的塑料电池<sup>[94]</sup>。1989年Genies等用电化学方法制备的聚苯胺自支撑膜,组装了钮扣式和卷绕式的二次模型电池,以 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电,其比能量和比容量分别为 $400\text{ kw h kg}^{-1}$ 和 $130\text{ k A h kg}^{-1}$ ,充放电可达几百次以上。日本东京农业大学SoToMuKaT<sup>[95]</sup>、NaoiK等<sup>[96]</sup>与松下电器公司共同开发了一种有机硫化物电池。该电池的正极由有机硫化物和液态聚苯胺混合制得,负极材料采用锂离子金属,电解质为凝胶高聚物。这是一种高能量密度的新型高聚物电池。所用有机硫化物是2,5-二巯基1,3,4-噻二唑(DMcT),这种硫化物每个二巯基团可积蓄2个正电荷,所以它的能量密度较高(为 $630\text{ k w h kg}^{-1}$ ),是用金属氧化物制成正极的1.5倍。用聚苯胺与DMcT复合弥补DMcT导电率较低的缺陷,促进了电子移动。唐晓辉等<sup>[97]</sup>以二硫二磺酸为掺杂剂的聚苯胺为正极组装成实验锂电池,实验结果表明:可明显地改善聚苯胺的电化学活性,使聚苯胺与掺杂剂中的“S-S”键在相同的区域内共同参与氧化还原反应,提高了聚苯胺的电容量和充放电循环性。

### 3.4.2 聚苯胺电极在电催化反应中的应用

早在60年代,人们就发现,聚苯胺对氧化亚氮分解及丁二烯异构化反应具有独特的催化作用;同时,聚苯胺具有超出几何表面的活性表面,故可对某些反应具有选择性的催化作用。因此,人们开始研究聚苯胺膜电极对某些电极反应的电催化性能<sup>[98,99,100,101,102,103]</sup>。我国科学工作者在这一领域也做了许多有益的工作,如董绍俊等<sup>[104]</sup>研究了聚苯胺膜修饰电极对抗坏血酸的电催化氧化,罗维忠等<sup>[105]</sup>研究了聚

苯胺膜电极对 Fe(II) 和 Sb(III) 的电催化作用。文献<sup>[106,107,108,109,110]</sup>报道了 Pt、Pd 等金属微粒修饰聚苯胺电极对甲醇及甲酸等有机小分子氧化的电催化性能。结果表明：可在聚苯胺表面沉积得到高分散、高催化活性的 Pt 颗粒，载体聚苯胺对有机小分子的电催化氧化具有协同效应。吴婉群<sup>[111]</sup>等以电位扫描法把铂微粒沉积在 PANI 薄膜上制得铂微粒修饰的聚苯胺薄膜电极。该电极集催化活性和电活性于一体，对甲醛在酸性介质中的电化学氧化显示了非常高的电催化活性。李五湖<sup>[112]</sup>等选用多聚磷酸为支持电解质电聚合苯胺，然后将钨微粒嵌入沉积到 PANI 中，研究其对甲酸氧化的电催化作用，认为 PANI(Pd) 电极的高催化活性可能来源于 PANI 与 Pd 微粒的协同效应。

### 3.4.3 聚苯胺在传感器方面的应用

聚苯胺修饰电极可对氢离子、阴离子、金属离子等产生良好的电化学响应，其响应时间短、响应范围宽、重现性好、选择性和灵敏性好；另外，聚苯胺能明显地提高酶电极的稳定性，改善酶电极的响应时间、线性特性，并能保护酶，延长酶电极的寿命，降低成本，因而在化学传感器和生物传感器方面得到广泛的应用。

用聚苯胺修饰金属电极构成 pH 传感器，在 pH 2~12 范围内，传感器可呈现良好的 Nernst 响应、且响应时间非常短<sup>[113]</sup>。Matsushita Denki Sangyo 公司将有机二硫化物和 PANI 的 Li 盐混合，熔融于一非质子有机溶剂中作为电解质的一部分，可用于制作生命体的化学传感器、葡萄糖传感器等，可减少电荷损耗，延长使用寿命<sup>[114]</sup>。Matsushita Elec Idn 有限公司制造出可用于电池、传感器和电致变色器件的 PANI<sup>[115]</sup>。Canon 公司制成了由感光层和可溶性 PANI 附着在导电基质上的表面保护层组成的光感受器，表面保护器使光感受器硬度高、耐久性长，并且残留电压低<sup>[116]</sup>。Pennsylvania 大学将一韧性绝缘层插入 PANI 导电层和另一韧性导电层之间制成一种可控变形的叠片，该叠片可用于调节器中，可用作电子、医药和化学工业中的传感器，离子工业阀、控制设备的导向触电，机器人和内部组织的人造肌肉，pH 值传感器，机电发动机等<sup>[117]</sup>。导电聚苯胺亦可作为酶固定的载体并用于酶电极的制作。自 Clark 和 Lyons<sup>[118]</sup>首次报导酶电极以来，已有大量关于固定酶的材料和方法的文献报道<sup>[119,120]</sup>。穆绍林<sup>[121,122]</sup>等用电化学方法将尿酸酶和黄嘌呤氧化酶固定在聚苯胺上，制成聚苯胺尿酸酶电极和聚苯胺黄嘌呤氧化酶电极，实验结果表明：通过电化学方法固定的聚苯胺尿酸酶电极具有很高的稳定性，聚苯胺黄嘌呤氧化酶电极

的催化反应动力学特性和稳定性也得到了明显的改善。最近，阚锦晴<sup>[123,124]</sup>等又报道了采用模板法制备聚苯胺酶电极的研究成果。与其它材料固定酶的方法相比，用导电高聚物固定酶的方法非常简便。

#### 3.4.4 其它应用

利用聚苯胺的电致变色特性，可以用它来做智能窗和各种电致变色薄膜器件，且在军事伪装和节能涂料等方面有着诱人的前景。日本的丰田公司和 Chronar 公司都采用聚苯胺试制了智能窗。利用聚苯胺的导电性，可用它作为导电材料及导电复合材料。通过改变掺杂剂的种类和浓度调整材料的形态，可精确控制聚苯胺薄膜的离子透过率及气体透过率或分子尺寸的选择性，因此，聚苯胺也可用来制作选择性透过膜。聚苯胺在不同氧化态下体积有显著的不同，对外加电压有体积响应可以用于制造人工肌肉。利用聚苯胺吸收微波的特性，法国已研制出了隐形潜艇。聚苯胺还可用作防静电及电磁屏蔽材料、发光二极管、光学器件及非线性光学器件。此外聚苯胺还是一种优良的防腐材料。总之，人们对聚苯胺的结构、特性、合成、掺杂、改性、用途等方面的研究已经取得了长足的进展。但对聚苯胺的溶解性、机械加工性以及聚苯胺的电致变色性等机制的研究还有待进一步深入。对聚苯胺的认识并未止步，人们正期待着开发出聚苯胺更多的应用领域。

### 3.5 导电聚苯胺目前存在的问题

从 1977 年第一个导电高聚物 PA 被发现至今，导电高分子科学和技术已有了很大的发展。但作为材料来说，离实际应用还有相当大的距离，如电极材料、光电器件等和已使用的传统材料相比还缺乏竞争力。除了导电高分子结构和性能等基本问题知之甚少以外，还存在以下三个问题：

(1) 加工性不好。至今获得的可溶性加工的导电高聚物和可溶性加工的品种也很少。不熔不溶是阻碍聚苯胺应用的一个难题。可溶性高聚物一定程度上解决了加工性问题，但结构缺陷对性能的影响又难以避免。

(2) 稳定性不好。芳杂环导电高聚物的出现，尽管解决了一般化学和环境不稳定性问题，但掺杂剂本身的不稳定，导致易脱掺杂，使用的温度范围窄。

(3) 较难合成结构均一的高聚物。化学结构缺陷的存在，各个层次上的凝聚态结

构的多分散性，都对材料的宏观性能有影响，也妨碍对结构和性能关系的规律性认识。

#### 第四节 国内外研究概况

虽然，近几十年来，有关导电高聚物的基础研究和应用研究取得了一些重要成果。但目前对导电高聚物的结构及其与性能关系的解释、聚合掺杂机制、电致变色机制等方面仍存在争议，人们对于其作为电化学活性材料的电子行为的认识也还有限，一些基本概念问题有待进一步解决。导电高聚物具有许多优异的性能，但尚未实现大规模的市场化，事实上，实现这一过程是一个相当复杂的过程。

目前，国内外对导电高聚物的研究可概括为以下几个主要方面：(1) 越来越多的研究者转向聚杂环 (PPY、PTP、PAN) 导电高分子的研究。因为这类高分子呈现出电化学聚合成膜及可逆掺杂等特征，稳定性好，可溶性强，且具有突出的光、电、磁特性。(2) 通过自掺杂、与苯胺的衍生物共聚以及合成苯胺的复合物来提高其电化学活性。(3) 通过复合、分子之间定向排列、化学改性以及改变溶剂等手段挖掘导电高分子潜在性能，并改善其加工性和稳定性等性能，开发出具有无机材料不可替代性能的新型功能材料和电子器件。(4) 提高导电材料的实用性，摆脱单纯追求最佳数值的传统研究模式，按实用观点探索新的攻关方向。(4) 加强应用开发研究，多行业、多学科交叉结合，开发导电高分子材料应用新产品，扩大应用范围，加速其商品化进程。导电高聚物与生命科学的相关性是边缘的交叉学科，与生命科学相结合，预计有朝一日导电高聚物可用于“人造肌肉”、“人造神经”和“电子鼻”等；最新研究发现，DNA 具有导电性，导电高聚物可促进 DNA 的生长和改性。显然，通过对导电聚合物的深入研究，可开辟全新的生物传感器和新的学科生长点。

我国也组织了很多单位和投入了大量财力对导电高聚物进行着广泛的研究。我国从 90 年代初开始从事 PANI 的研究。目前，已从对 PANI 的链结构、掺杂反应、导电机理等基础理论的研究发展到为改进其溶解性和加工性的合成方法的研究上，并取得了突破性的进展。如南京大学顾庆超等人<sup>[125]</sup>通过化学聚合制备出透明导电性 PANI / 聚对苯二甲酸乙二酯膜；抚顺石油学院雷良才等人<sup>[126]</sup>通过现场聚合制备出 PANI / 聚甲基丙烯酸和 PANI / 聚乙烯醇缩甲醛；华中理工大学刘皓等人<sup>[127]</sup>用简单的化学氧化现场吸附聚合法制得的 PANI / 聚乙烯醇复合膜，电导率可达 5.8

$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 拉伸强度达 13 Mpa, 断裂伸长率为 10 %左右; 北京燕山石油化工(集团)公司研究院陆兴军博士采用 PANI 复合物的现场乳液聚合方法制得的 PANI/ 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯复合材料的最高电导率可达  $11.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 得到的复合材料可用普通的塑料加工方法进行加工。但我国对聚苯胺的开发应用与国外相比还有较大差距, 我们只有加大科研投入, 大力开发适应我国市场需求的导电高聚物产品, 寻求科研开发与工业化生产的最佳结合点, 才能赶超世界先进水平, 为我国导电高聚物开辟出一片广阔的应用领域。

### 第五节 本论文的工作目的

根据文献调研和我校的实验条件, 我们开展了如下的研究工作:

(1) 研究离子液体中合成聚苯胺的性质: 在离子液体和苯胺混合溶液中合成聚苯胺, 研究了不同 pH 对聚苯胺电化学活性的影响。

(2) 研究离子液体和硫酸的水溶液中合成聚苯胺的性质: 在离子液体、硫酸和苯胺混合溶液中合成聚苯胺, 研究了不同 pH 对聚苯胺膜电化学活性的影响。

(3) 研究离子液体和硫酸的水溶液中合成的聚苯胺制成的锌-聚苯胺二次电池: 研究了此二次电池在不同密度的充放电电流下的充放电性能以及在不同充放电次数下电池的性能。

### 参考文献

- [1] K.R Seddon, *J.Chem.Biotechnol.* 68 (1997) 351.
- [2] S.Sugden., H.Wilkins. *J.Chem.Soc* , 1 (1929) 291.
- [3] P. Wasserscheid, W.Keim. *Angewandte Chemie*, 29(21) (2000) 3722.
- [4] F. H. Hurley, T. P. Wier. *J. Electrochem. Soc* , 98 (2) (1951) 203 .
- [5] J.S.Wilkes, M.Zaworotko. *Chem. Commun.*, (1992) 965.
- [6] 张景涛, 朴香兰, 朱慎林. *技术进展* 12(2001) 16.
- [7] C.J.Bradaric, A.Downard., C.Kennery, A.J.Robertson ., Y.C.Zhou ., *Journal of the Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 5(2) (2003) 143.
- [8] J.D.Holbrey, W.M.Reichert, R.P.Swatloski, G.A.Broker, W.R.Pitner, K.R.Seddon, R.D.Rogers, *GreenChem* , 4 (2002) 407.

- [9] R.S.Varma, V.V.Namboodiri, *Journal of the Royal Society of Chemistry, Chem Commun*, 1(2001)643.
- [10] M.Hirao., H.Sugimoto., H.Ohno ., *J.Electro.Chem.Soc.*, 147 (2000) 4168.
- [11] 赵敏, 王锦堂, *化工时刊*, 18 (2004) 22.
- [12] 叶天旭, 张予辉, 刘金河, 张在龙. *石油大学学报*, 28 (2004) 105.
- [13] S.V.Dzyuba, R.A.Bartsch., *J.Heterocyclic Chem.*, 38 (2001) 265.
- [14] N.Karodia, S.Guise, C.Newlands, et al, *Chemical Communications*, (1998) 2341.
- [15] P.Wasserscheid, W.Keim , *Angewandte Chemie International Edition* , 39 (2000)3772.
- [16] J.M.Leveque, J.L.Luche, C.Petrier, *Green Chemistry*, 42 (2002) 2011.
- [17] M.K.Bhushan, L.R.Geeta., *Organic Process Research and Development*, 6(2002) 826.
- [18] M.Deetlefs, K.R.Seddon ., *Green Chemistry*, 5(2003) 181.
- [19] Moulton R . US 20030094380, 2003
- [20] J.G. Huddleston, R.D.Rogers., *Chem Commun*, 16(1998) 1765.
- [21] L.A.Blancard, D.Hancu et al, *Nature*, 399(6731) (1999) 28.
- [22] D.Allen, et al, *Green Chemistry*, 4(2)(2002)152.
- [23] R.C. Thied et al, *Abstr Pap-Am Chem Soc*, 221(2001) 190.
- [24] W.R. Pitner et al, *Abstr Pap-Am Chem Soc*, 221 (2001) 158.
- [25] J.H.Davis., *Abstr Pap-Am Chem Soc*, 221 (2001) 251.
- [26] M.J.Earle, D.B.Mecormac, K.R.Seddon, *Chem Commun*,(1998) 2245.
- [27] T.Fischer, A.Seth, T.Welton, et al. *J Tetrahedron.Letter*, 40 (1999)793.
- [28] A.J.Carmichael, D.M.Haddleton , A.F.Bons et a l, *Chem Commun*,(2000) 1237.
- [29] C.M.Gordon, A.J. Mclean, *Chem Commun*, (2000)1395.
- [30] H. Yang, Y.Gu, Y Deng, *Chem Commum*, (2002) 274
- [31] A.Noda, M.Watanabe., *Electrochem*, 70 (2002) 140.
- [32] R.Hagiwara, *Electrochem*, 70 (2002) 130.
- [33] M.L.Goldenberg, G.E.Pelexh, V.I.Krinichyi, et al, *Synth Met*, 36 (1990) 217.
- [34] V.M.Kobryanskii, S.A .Amautov, *Makromol Chem*, 193 (1992) 455.
- [35] V.M.Kobryanskii, S.A.Amautov, *Synth Met*, 55 (1993) 1371.
- [36] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung, *J Am Chem Soc*, 106 (1984) 2294.
- [37] P.G.Pickup, R.A.Osteryoung, *J Electroanal Chem*, 195 (1985) 271.
- [38] T.A. Zawodzinski, J.L. Janiszewska, R. A. Osteryoung, *J Electroanal Chem*, 255 (1988)111.

- [39] L.Janiszevska, R.A.Osteryoung, *J Electrochem Soc*, 134 (1987) 2787.
- [40] N.Koura, H.Ejiri, K.Takeishi et al, *Electrochem*, 59 (1991) 74.
- [41] N.Koura, H.Ejiri, K.Takeishi et al, *J Electrochem Soc*, 140 (1993) 602.
- [42] Z.J.Miao, Y.Wang, Z.M. Liu., J.Huang., B.X.Han, Z.Y.Sun, J.M.Du, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1) (2006) 227.
- [43] H.X.Gao, T.Jiang, B.X.Han, Y.Wang, J.M.Du, Z.M.Liu, J.L.Zhang, *Polymer.*, 45(9) (2004) 3017.
- [44] M.L. Goldenberg, R.A.Osteryoung, *Synth Met*, 64 (1994) 63.
- [45] W.Lu, A.G. Fadeev, B.Qi, et al, *Synth Met*, (2003) 139
- [46] D.Z.Zhou, G.M. Spinks, G. G. Wallace, et al, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2355.
- [47] A.F.Diaz, J.I.Castillo, J.A.Logan, W.Y.Lee, *J.Electroanal.Chem.*, 129 (1981) 115.
- [48] A.G.MacDiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, W.S.Huang, S.L.Mu, N.L.D.Somasiri, W.Wu, S.I.Yaniger, *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, 121 (1985) 173.
- [49] H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger, *J.Chem.Soc. Chem.Commun*, 16 (1977) 578.
- [50] N.Basescu, Z.X.Liu, D.Moses, A.J.Heeger, H.Naarmann, N.Theophilou, *Nature*, 327 (1987) 403.
- [51] P.N.Bartlett, P.R.Birkin, F.Palmisano, G.D.Benedetto, *J.Chem.Soc.Faraday Trans*, 92 (1996) 3123.
- [52] 李英, 赵地顺. 导电高分子材料. 河北科技大学学报, 21 (2000) 9.
- [53] 蓝立文. 功能高分子材料. 西安: 西北工业大学出版社, 1995, 124.
- [54] 王东周, 李光, 江建明. 合成技术及应用, 16(3) (2001) 36.
- [55] 林静, 刘丽敏, 李长江等. 高分子材料科学与工程, 16(5) (2000) 107.
- [56] 黄英, 李郁忠. 塑料科技, 1 (2001) 4.
- [57] 酆华兴, 王松林, 彭少贤等. 中国塑料, 13(1) (1999) 18.
- [58] 崔部博. 导电高分子材料, 北京: 科学出版社, 1989, 145.
- [59] A.F.Diaz, K.Kanazawa, G.P.Gardini, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, 14 (1979) 635.
- [60] 唐英, 张进, 李维一, 郭蕙, 李娟. 西南民族大学学报, 自然科学版, 29(5) (2003) 544.
- [61] A.G.Macdiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [62] A.G.Macdiarmid, S.L.Mu, W.Q.Wu, et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 121 (1985) 187.
- [63] A.G.Macdiarmid, J.C.Chiang, W.S.Huang, et al., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 125 (1985) 309.
- [64] J.C.Chiang, A.G.Macdiarmid, *Synth.Met.*, 13 (1986) 193.
- [65] A.G.Macdiarmid, J.C.Chiang, A.F.Richter, et al., *Synth.Met.*, 18 (1987) 285.

- [66] S.P.Armes, J.F.Miller, *Synth.Met.*, 22 (1988) 385.
- [67] A.F.Diaz, J.A.Logan, *J.Electroanal.Chem.*, 111 (1980) 111.
- [68] M.X.Wan, *J Polym.Sci.*, 53 (1992) 543.
- [69] 王利祥, 王拂松. *应用化学*, 7(6) (1990) 1.
- [70] A.G.Macdiarmid, A.J.Epstein, *Synth.Met.*, 69 (1995) 85.
- [71] 王佛松, 王利祥, 景遐斌. *武汉大学学报*, 6 (1993) 65.
- [72] A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein, *Faraday Discuss Chem Soc.*, 88 (1989) 317.
- [73] A.Ray, A.F.Richter, A.G.Macdiarmid, et al., *Synth.Met.*, 29 (1989) E151.
- [74] E.R.Walter, L.Linda, W.Mark, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3132.
- [75] 马利, 汤琪. *重庆大学学报(自然科学版)*, 25(2) (2002) 124.
- [76] A.G.MacDiarmid, J.C.Chiang, A.F.Richter, N.L.D.Somasiri, A.J.Epstein, "Conducting Polymers", Alcacer.L., ed., Reidel Publication, Dordrecht, 1987, p105.
- [77] J.P.Travers, E.M.Genies, C.Tsintavis, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 121 (1985) 195.
- [78] A.Yasuda, T.Shimidzu, *Synth. Met.*, 61(3) (1993) 239.
- [79] 生榆, 陈建宝, 朱德钦. *功能高分子学报*, 15 (2002) 383.
- [80] 曾幸荣, 龚克成. *高分子材料科学与工程*, 6 (1991) 73.
- [81] 张红萍, 蒋连成, 邓新华. *邵阳学院学报: 自然科学版* 2 (2005) 69.
- [82] 江明, 府寿宽. *高分子科学的近代论题*, 复旦大学出版社, 中国上海, 1998, p216.
- [83] R.J.Cushman, P.M.McManus, S.C.Yang, *J.Electroanal.Chem.*, 219 (1987) 335.
- [84] E.M.Genies, M.Lapkowski, J.F.Penneau, *J.Electroanal.Chem.*, 249 (1988) 97.
- [85] T.Kobayashi, H.Yoneyama, H.Tamura, *J.Electroanal.Chem.*, 161(2) (1984) 419.
- [86] 穆绍林, 阚锦晴, 张爱光. *电化学*, 2 (1) (1996) 54.
- [87] E.M.Genies, C.Tsintavis, *J.Electrochem.Chem.*, 195(1) (1985) 109.
- [88] V.Tsakova, A.Milchev, J.W. Schultze, *J.Electroanal.Chem.*, 346 (1993) 85.
- [89] T.Kobayashi, Y.Hiroshi, T.Hideo, *J.Electroanal.Chem.*, 161(2) (1984) 419.
- [90] E.M.Genies, M.Lapkowski, *J. Electroanal.Chem.*, 220 (1987) 67.
- [91] A.Kitani, M.Kaya, S.I.Tsujioka, K.Sasaki, *J.Polym.Sci: Part A, Polym.Chem.*, 26 (1988) 1531.
- [92] P.Nunziante, G.Pistoia, *Electrochimica Acta.*, 34(2) (1989) 223.
- [93] 唐劲松等. *高分子材料科学与工程*.1 (1987) 5.
- [94] 小川雅男. *Nikkei Electronic*, 463(1987)193; *Synth Meth.*, 28 (1984) C629.



- [95] T.Sotomuka, H.Uemachi, K.Takeyama, K.Naoi, N.Oyama, *Electrochim Acta.*, 37(10)(1992)1851.
- [96] K.Naoi, K.Kawase, *J.Electrochem.Soc.*, 144(6) (1997) 170.
- [97] 唐晓辉, 李永航, 方世璧. *物理化学学报*, 14(3) (1998) 214.
- [98] R.Noufi, A.J.Noziq, J.White, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 129(10) (1982) 226.
- [99] C.M.Carlin, L.J.Kepley, A. J.Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 132(2) (1985) 353.
- [100] A.Haimerl, A.Merz, *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.*, 220(1) (1987) 55.
- [101] T.Osaka, S.Ogano, K.Naoi, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 136(2) (1989) 306.
- [102] E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, et al., *Synth. Met.*, 36(2) (1990) 139.
- [103] S.W.Huang, K.G.Neoh, E.T.Kang, et al., *J. Mater. Chem.*, 8(8) (1998) 1743.
- [104] 董绍俊, 宋发益. *物理化学学报*, 8(1) (1992) 82.
- [105] 罗维忠, 吴婉群. *应用化学*, 11(1) (1994) 42.
- [106] A.M.Castro Luna, *J.Appl.Electrochem*, 30 (2000) 1137.
- [107] K.M.Kost, D.E.Bartak, B.Kazee, T.Kuwana, *Anal.Chem.*, 60(21) (1988) 2379.
- [108] E.Buttner, R.Holze, *J.Electroanal.Chem.*, 508 (2001) 150.
- [109] A.A.Mikhaylova, E.B.Molodkina, O.A.Khazova, V.S.Bagotzky, *J.Electroanal.Chem.*, 509 (2001) 2.
- [110] K.Rajendra Prasad, N.Munichandraiah, *J.Power Sources*, 103 (2002) 300.
- [111] 吴婉群, 王月丰, 范倒, 王光荣, 李坤兰, 刘芹. *应用化学*, 12 (1995) 68.
- [112] 李五湖, 陈琳琳, 钟起玲等., *应用化学*, 10(4) (1993) 55.
- [113] 王朝瑾, 李云峰, 陈志刚., *食品科学*, 21(12) (2000) 118.
- [114] Matsushita Penki Sagyo Kk. JP 07 282 801 A.1995.
- [115] Matsushita Elec Idn Co c. JP 04 282 557 A.1995.
- [116] Canon Kk. JP 07 295 277 A.1995.
- [117] Univ Pennsylvania. WO 9 526 267 A.1995.
- [118] L.C.Jr.Clark, C.Lyons, 102 (1962) 29.
- [119] 胡宝华, 吴维江. *固定化酶*, 河北人民出版社, 石家庄, 1981, p10-93.
- [120] S.L.Mu, *J.Electroanal.Chem.*, 370 (1994) 135.
- [121] 阚锦晴, 穆绍林. *物理化学学报*, 9(3) (1993) 345.
- [122] 穆绍林, 薛怀国. *化学学报*, 53(6) (1995) 521.
- [123] J.Q.Kan, X.H.Pan, C.Chen, Polyaniline-uricase biosensor prepared with template

process, *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (2004) 1635.

[124] X.H.Pan, J.Q.Kan, L.M.Yuan, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 102 (2004) 325.

[125] 顾庆超, 徐飞, 莫天麟. *南京大学学报*, 30(3) (1994) 458.

[126] 雷良才, 李海英, 张国福等. *沈阳化工学院学报*, 10(1) (1996) 41.

[127] 刘皓, 谢洪泉. *高分子学报*, 6 (1995) 93.

## 第二章 离子液体溶液对聚苯胺性质的影响

在众多导电高聚物中聚苯胺以其高的电导率、良好的氧化还原可逆性以及良好的环境稳定性受到了人们的广泛关注。这些优良性质使其在可充放电池<sup>[1,2]</sup>、电催化<sup>[3,4,5]</sup>、电化学装置<sup>[6,7]</sup>、传感器<sup>[8,9,10,11]</sup>、电致变色<sup>[12]</sup>等方面有着广泛应用。然而，这些性质强烈地受介质 pH 的影响，这在一定程度上限制了它的应用。如聚苯胺是固定酶的良好材料，但是对于等电点比较高的酶如尿酸酶、葡萄糖酶，在 pH>4 的条件下低电化学活性的聚苯胺膜不利于电子的传递<sup>[13]</sup>。

离子液体具有良好的热稳定性<sup>[14]</sup>、低挥发性<sup>[15]</sup>、宽广的电化学窗口<sup>[16]</sup>以及良好的溶解性。它广泛应用于电池<sup>[17]</sup>、电容器<sup>[18,19,20,21]</sup>以及电化学聚合<sup>[22,23,24,25,26]</sup>。离子液体中合成聚苯胺已有所报道，如 Miao 及其同事报道了在离子液体（1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride）中合成聚苯胺纳米纤维<sup>[27]</sup>；Gao 及其同事在极性溶剂和离子液体（1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate）的界面上合成了聚苯胺的纳米颗粒<sup>[28]</sup>；Innis 及其同事报道了在离子液体（1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfon imide）中合成聚苯胺<sup>[29]</sup>；Zhang 及其同事报道了聚苯胺在（1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate）中的合成，并且发现在离子液体中添加 CF<sub>3</sub>COOH 后，聚苯胺的电化学活性明显提高了<sup>[30]</sup>。基于不同的目的，合成不同性质的聚苯胺仍然是研究的热点<sup>[31]</sup>。

本文报道聚苯胺在离子液体 1-ethyl-3-methylimidazolium-ethyl sulfate (EMIES) 中的合成。在这种离子液体中合成的聚苯胺能在宽广的 pH 范围内具有良好的电化学活性。选择这种离子液体主要是因为它合成简单、低耗费、有宽广的电化学窗口以及良好的环境稳定性。通过红外光谱、紫外光谱、循环伏安、热重等对离子液体中合成的聚苯胺进行了表征。同时对聚苯胺的电导率以及分子量进行了测定。

### 第一节 实验部分

苯胺单体为分析纯（上海化学试剂公司），使用前经减压蒸馏至完全无色。其它化学试剂均为分析纯，未经处理直接使用，所有的溶液均用二次蒸馏水配制。

根据文献<sup>[32]</sup>，离子液体 1-ethyl-3-methylimidazolium-ethyl sulfate 被合成。其主

要的合成步骤为：首先在冰水浴上把 0.221 mol 的硫酸二乙酯逐滴加入到 100 ml 含有 0.221 mol 的 1-甲基咪唑的甲苯中，并且不断搅拌；待加完硫酸二乙酯后在室温继续搅拌 1 小时；最后用新甲苯洗涤离子液体，过滤移去甲苯，在 75 °C 的条件下减压干燥。

苯胺的电化学聚合在三电极电解池中进行，实验时恒温 27 °C。一铂片用作工作电极，另一面积较大的铂片为对电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。采用恒电位法 (1.20 V) 电化学合成聚苯胺，电解液是含有  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺的离子液体 (EMIES)。4 小时后在工作电极表面上有黄色聚苯胺膜生成，并且聚苯胺膜的厚度随着时间的增加而逐渐变厚。反应结束后，用二次蒸馏水洗涤样品至滤液为无色，然后将样品在 50~60°C 下真空干燥 48 h。

将少量聚苯胺样品溶解于 DMF 溶液中用于测定其紫外可见光谱，因为聚苯胺能完全溶解于 DMF 溶液中，UV-2550 用来记录聚苯胺在 400~800 nm 范围内的紫外吸收；用 KBr 压片法测定聚苯胺粉末的红外光谱 (布鲁克公司, Tensor 27)，压片的压力为  $8\times 10^5 \text{ Pa}$ ，片子厚度为 1.2 mm；SDT Q600 (美国) 热重分析仪测定样品的失重现象，在氮气保护下升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ；用常规的四探针法测定最终产物的室温电导率；用渗透压法测定最终产物的平均分子量：10.0 mg 的聚苯胺溶解于 100 ml 的 DMF 中，渗透装置是由内径为 4 mm 的毛细管以及预先处理过的鸡肠制成，测定温度为 25°C。

DH-1 型多功能双恒电位仪用于聚苯胺的电化学合成以及电化学性质的表征，用 YEW 3036 型 X-Y 记录仪记录循环伏安图。循环伏安图的扫描速率为  $60 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，扫描电势范围为 -0.2~1.0 V (vs. SCE)，所有溶液的 pH 是用 PXD-12 型 pH 计测定的，通过添加 KOH 来调节氯化钾溶液的 pH。

## 第二节 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺的循环伏安

图 2-1 (曲线 1-3) 表明了含有  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺的离子液体中电化学合成所得到的聚苯胺立即放入 EMIES、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸或  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钾中的循环伏安图。由图 2-1 可看出，在离子液体中合成的聚苯胺在这三个溶液中均没有明显

的氧化还原峰。其原因可能是掺杂到聚苯胺中的离子主要来自于离子液体，而这些离子比较大，导致掺杂到聚苯胺中的离子与溶液中不同类型的离子交换比较慢。这个结果类似于在离子液体 BMIMPF<sub>6</sub> (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) 中合成的聚噻吩的结果<sup>[33]</sup>。

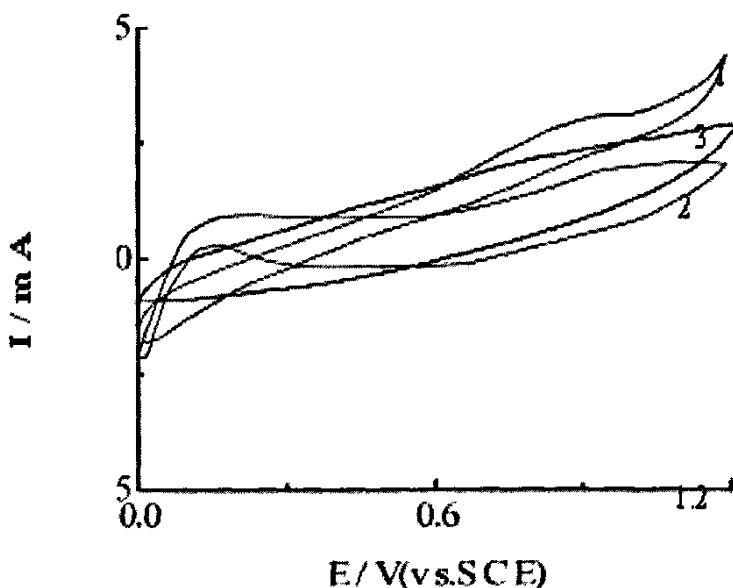


Fig.2-1 EMIES 中合成的聚苯胺在不同溶液中的循环伏安图，

扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$ ，电势范围  $0.0 \sim 1.2 \text{ V}$

(1) EMIES. (2)  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ . (3)  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$  (pH 6.9)

图 2-2 (曲线 1-3) 是在含有  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  苯胺的离子液体电化学合成的聚苯胺分别在 EMIES、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氯化钾中的循环伏安图。该聚苯胺的循环伏安图是分别在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氯化钾浸泡 1 小时后在上面相同溶液中完成的。由图 2-2 曲线 2 可以看出，在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸中浸泡后，聚苯胺膜在盐酸中有两对氧化还原峰，这些氧化还原峰是由聚苯胺不同氧化态之间的转化引起的。在较低的电位 ( $0.6 \text{ V}$ ) 可能是由醌中间体引起的<sup>[34,35]</sup>，而第二对峰是由于聚苯胺的过氧化。当聚苯胺在氯化钾中浸泡 1 小时后，聚苯胺只有一对氧化还原峰，这主要是由于不同电解质溶液引起的。这一对峰大约在  $0.87 \text{ V}$  归结于聚苯胺的过氧化<sup>[36]</sup>。从图 2-2 的曲线 (1-3) 可以看出对于不同的掺杂剂，聚苯胺的氧化还原峰电位是不同的，这归因于掺杂剂与聚苯胺链上  $-\text{NH}-$  键之间的静电作用<sup>[37]</sup>。

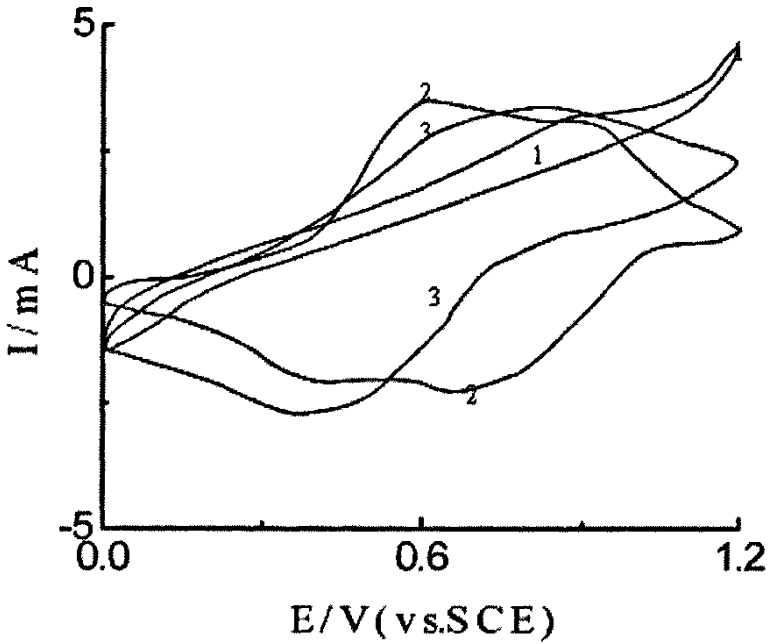


Fig.2-2 在EMIES中合成的聚苯胺的循环伏安图,扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$ , 电势范围  $0.0 \sim 1.2 \text{ V}$

- (1) EMIES;
- (2) 在  $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  浸泡 1 小时;
- (3) 在  $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl (pH 6.9)}$  浸泡 1 小时.

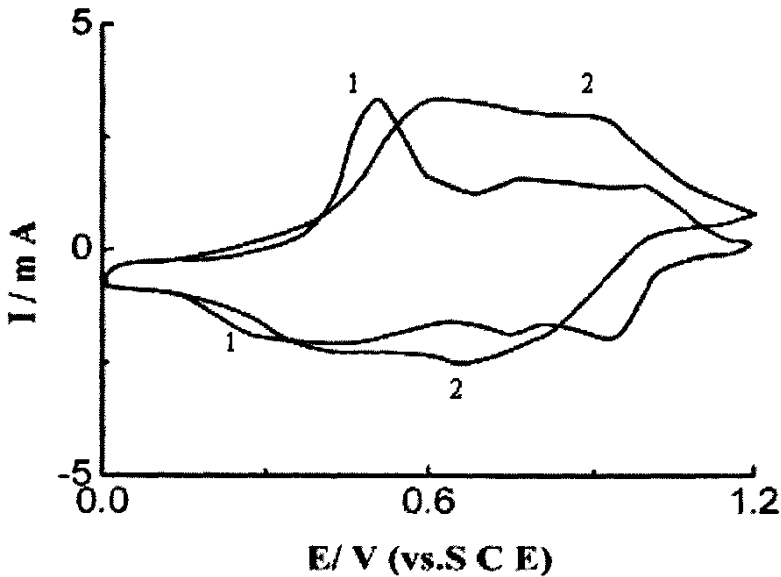


Fig.2-3 聚苯胺在  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  中的循环伏安图, 电势范围为  $0.0 \sim 1.2 \text{ V}$ ,

- (1)  $6 \text{ mV s}^{-1}$ ; (2)  $60 \text{ mV s}^{-1}$

图 2-3 (曲线 1-2) 是在含有  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺的离子液体中电化学合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸中和不同扫描速率 ( $6 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $60 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 时的循环伏安图。扫描速率为  $6 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 聚苯胺膜在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸有三对氧化还原峰, 这与在盐酸中合成的聚苯胺是相似的<sup>[37]</sup>: 第一对氧化峰位于  $0.56 \text{ V}$ , 它是由聚苯胺还原态到氧化态转化引起的<sup>[38]</sup>; 第二对氧化峰位于  $0.75 \text{ V}$ , 可能是由醌中间体引起的<sup>[34,35]</sup>; 而第三对氧化峰的电势在  $0.95 \text{ V}$  左右, 这主要是由于聚苯胺的过氧化<sup>[36]</sup>。然而, 当扫描速率提高到  $60 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 聚苯胺膜在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸只有二对氧化还原峰, 氧化峰分别位于  $0.60 \text{ V}$ 、 $0.84 \text{ V}$ , 还原峰分别位于  $0.35 \text{ V}$ 、 $0.65 \text{ V}$ 。图 2-3 曲线 1、2 的差异主要是由不同扫描速率而引起的<sup>[40]</sup>。随着扫描速率的提高, 对于复杂的电极反应, 氧化还原峰的消失或高度的降低是普遍现象<sup>[41]</sup>。这与盐酸体系中合成的聚苯胺是类似的。

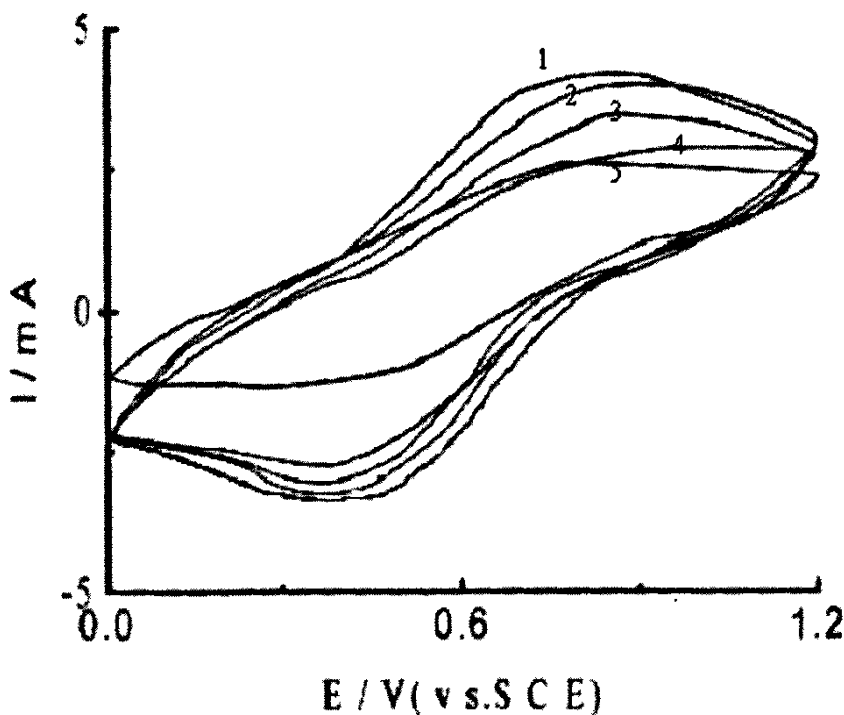


Fig.2-4 聚苯胺在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl 中的循环伏安图, 电势范围为  $0.0\sim 1.2 \text{ V}$ , 扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$   
pH: (1) 8.0 (2) 9.0 (3) 10.0 (4) 11.0 (5) 12.0

图 2-4 (曲线 1-5) 是在含有  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺的离子液体中电化学合成的聚苯胺在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钾中的循环伏安图。由图 2-4 中曲线 1-5, 可以看到:

在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钾中, 聚苯胺都有一对氧化还原峰, 氧化峰位于  $0.87 \text{ V}$ , 还原峰位于  $0.40 \text{ V}$ 。而氧化还原峰的电流随着氯化钾溶液的 pH 增加而缓慢降低。众所周知, 在循环伏安曲线上  $I\sim E$  是等同于曲线  $I\sim t$  的, 也就是说循环伏安图曲线所围成的面积正比于电量。基于图 2-4 中曲线 1, 3, 5 以及图 2-2 曲线 2 的面积可算出: 该聚苯胺在 pH 为 8.0, 10.0 以及 12.0 的氯化钾溶液中的电化活性与在盐酸溶液中的电化活性相比, 分别只下降了 0.4 %、14.5 % 以及 22.4%。重复实验表明, 离子液体中合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钾具有良好的电化重现性。

图 2-5(曲线 1~9)是离子液体中合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钾 (pH 10.0) 以及在不同的扫描速率下的循环伏安图。根据峰电势与  $v^{1/2}$  作图可得到两条相关系数很好的直线, 如图 2-6 (曲线 1~2)。这就意味着, 在氯化钾溶液中, 聚苯胺膜

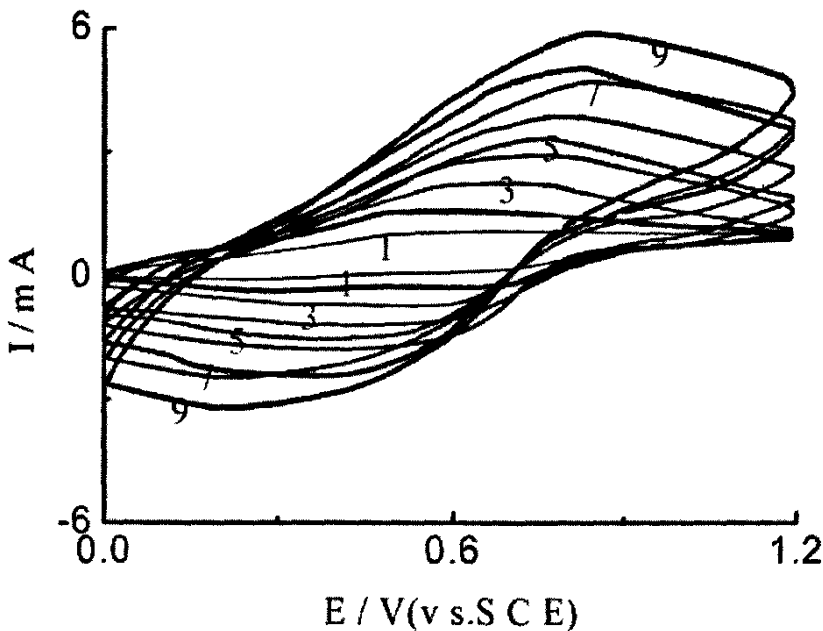


Fig.2-5 不同扫描速率下聚苯胺在  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl (pH 10.0)的循环伏安图, 电势范围为  $0\sim 1.2 \text{ V}$

- (1)  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (2)  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; (3)  $30 \text{ mV s}^{-1}$ ; (4)  $40 \text{ mV s}^{-1}$ ;  
 (5)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (6)  $60 \text{ mV s}^{-1}$ ; (7)  $70 \text{ mV s}^{-1}$ ; (8)  $80 \text{ mV s}^{-1}$ ; (9)  $90 \text{ mV s}^{-1}$



的电极反应受扩散控制。同样，该聚苯胺膜在盐酸溶液中的电极反应也是受扩散控制。

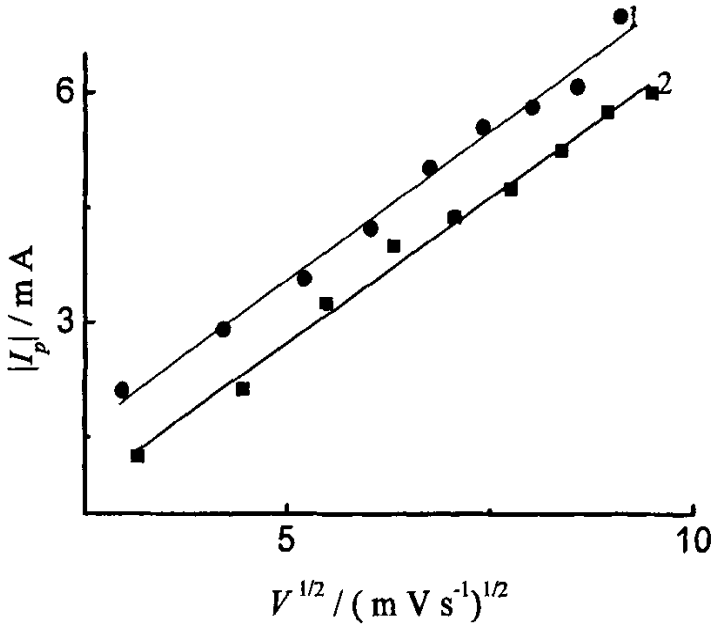


Fig.2-6 峰电流与  $v^{1/2}$  之间的关系 (基于 Fig.2-5 的数据)

(1)  $I_a$  (2)  $I_c$

## 2.2 聚苯胺的紫外可见光谱

图 2-7 (曲线 1-3) 分别是在离子液体或盐酸溶液中合成的聚苯胺 (曲线 1 和 2) 和 离子液体 (曲线 3) 的紫外光谱。由曲线 3 可见, 离子液体在 300~800 nm 这个范围内没有吸收。而曲线 1 和 2 在这个范围内有两个吸收峰, 分别位于 320 nm 和 600 nm 处。其中 320 nm 处的吸收归属于聚苯胺链的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[42,43,44,45]</sup>, 而 600 nm 处的特征峰是由于聚苯胺链上的醌环的激发<sup>[12,13]</sup>。这表明在离子液体中合成的聚苯胺其结构与在盐酸中合成的聚苯胺是相似的。这与下面红外光谱的结论是一致的。

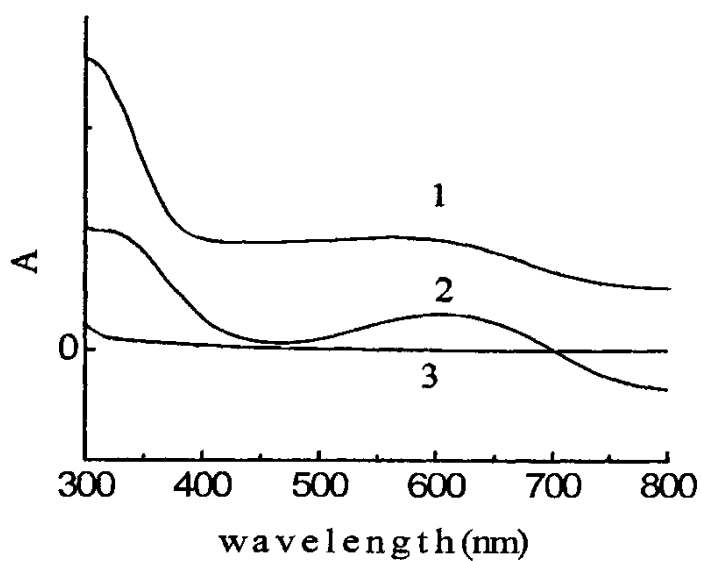


Fig.2-7 聚苯胺和离子液体的紫外吸收光谱

(1) PANI-HCl; (2) PANI-EMIES; (3) EMIES

### 2.3 聚苯胺的红外光谱

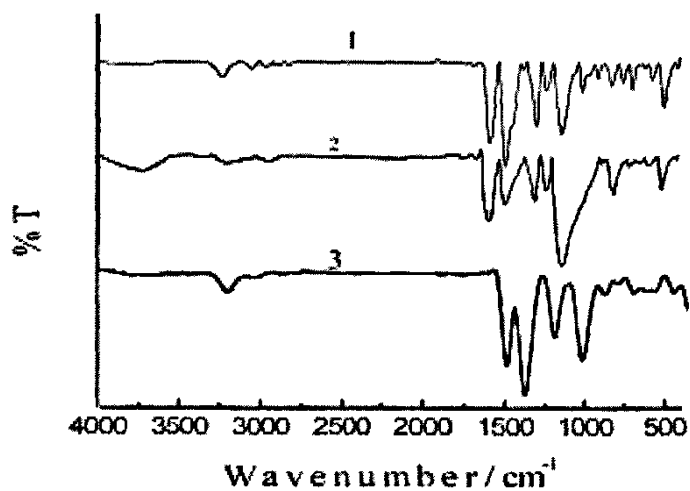


Fig.2-8 聚苯胺和离子液体的红外光谱图

(1) PANI-EMIES;  
(2) PANI-HCl; (3) EMIES

图 2-8 (曲线 1-3) 分别是在离子液体或盐酸溶液中合成的聚苯胺 (曲线 1 和 2) 和 离子液体 (曲线 3) 的红外光谱。如曲线 1 所示 在  $1580\text{ cm}^{-1}$  和  $1490\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别归属于聚苯胺链上醌环的 C=C 伸缩振动以及苯环的骨架振动;  $1295\text{ cm}^{-1}$  处的峰则为苯环上 C-N 键的伸缩振动; 醌环的 C-H 键面内弯曲振动则出现在  $1140\text{ cm}^{-1}$ 。据报道, 在  $800\sim 860\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰对应于 1,4-二取代苯的 C-H 键面外弯曲振动, 这可以被用作辨别苯环取代类型的依据之一, 这与文献报道的波段范围是非常相近的<sup>[42,43,44,45]</sup>。此外, 在曲线 1 和 2 上出现的  $3400\text{ cm}^{-1}$  和  $3200\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 N-H 键的伸缩振动吸收。比较曲线 1 和 3, 可以发现在曲线 1 和 3 都出现了  $1380\text{ cm}^{-1}$  和  $1000\text{ cm}^{-1}$  的峰, 该峰是由掺杂到聚苯胺中的离子液体引起的。在  $1380\text{ cm}^{-1}$  是由  $\text{-CH}_3$  的扭曲振动引起的, 而  $1000\text{ cm}^{-1}$  的峰是由 S=O 的伸缩振动引起的。这进一步表明离子液体已掺杂到聚苯胺链上了。综上所述, 在离子液体中合成的聚苯胺结构与其在盐酸中合成的聚苯胺结构是类似的, 这与上面的紫外光谱的结论是一致的。

## 2.4 聚苯胺的热重分析

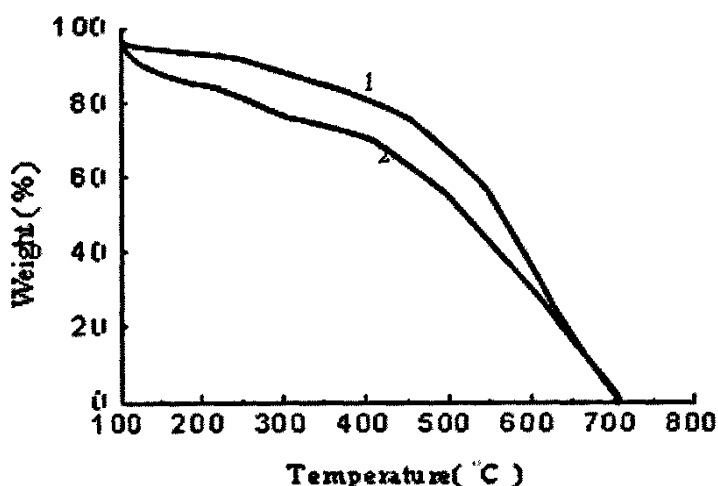


Fig.2-9 聚苯胺的热重分析

(1) PANI-EMIES; (2) PANI-HCl

图 2-9 (曲线 1-2) 是在离子液体中以及在盐酸中合成的聚苯胺的热重分析图, 加热温度范围为 80~800 °C。由图可见, 聚苯胺失重过程表现为三步: 第一步失重位于 80~150 °C 之间, 归属于高聚物失去水分子所致<sup>[46]</sup>; 第二步失重位于 200~350 °C 范围内, 这可能与高聚物失去低分子量的掺杂剂等有关; 而在~400 °C 开始的失重则相应于聚苯胺骨架链的分解<sup>[47]</sup>。由曲线 1 和 2 可知, 在离子液体中合成的聚苯胺的热行为与在盐酸中合成的聚苯胺的热行为是相似的<sup>[48]</sup>。

### 第三节 本章总结

循环伏安的结果表明: 离子液体中电化学合成的聚苯胺能在宽广的 pH 范围内具有良好的电化学活性。红外光谱以及紫外可见光谱表明, 在离子液体中合成的聚苯胺的结构与在盐酸中合成的聚苯胺的结构是相似的。在离子液体中合成的聚苯胺能完全溶于 DMF 等常规有机溶剂而不溶于水, 这有利于聚苯胺的结构分析以及应用。

### 参考文献

- [1] A.G.MacDiarmid, S.L.Mu, N.L. D.Somasiri, W. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 187.
- [2] N.Oyama, T.Tatsuma, T.Sato, T.Sotomura, *Nature*, 373 (1995) 598.
- [3] N.Oyama, Y.Ohnuk, K.Chiba, T.Ohsaka, *Chem. Lett.*, 11 (1983) 1759.
- [4] S.Tian, A.Baba, J.Liu, Z.Wang, W.Knoll, M.K.Park, R.Advincula, *Advanced Functional Materials*, 47 (2003)1263.
- [5] Z.Mandic, L.Duic, *J.Electroanal.Chem.*, 403 (1996)133.
- [6] P.Chandrasekhar, B.J.Zay, G.C.Birur, S.Rawal, E.A.Pierson, L.Kauder, T.Swanson, *Advanced Functional Materials*, 12 (2) (2002) 95.

- [7] C.D.Batich, H.A.Laitinen, H.C.Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 883.
- [8] S.Virji, J.Huang, R.B.Kaner, B.H.Weiller, *Nano Lett.*, 4 (2004) 491.
- [9] J.Huang, S.Virji, B.H.Weiller, R.B.Kaner, *J.Chem. Eur.*, 10 (2004) 1314.
- [10] J.M.Sansinena, J.Gao, H.L. Wang, *Advanced Functional Materials*, 13 (9) (2003)703.
- [11] H.Q.Liu, J.Kameoka, D.A.Czaplewski, H.G.Craighead, *Nano. Lett.*, 4 (2004) 671.
- [12] Y.H.Dong, S.L.Mu, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 2015.
- [13] A.F.Z.Dia, J.A.Logan, *J. Electroanal.Chem.*, 111 (1980) 111.
- [14] E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis, *Synth Met.*, 36 (1990) 139.
- [15] K.R.Seddon, *Chem.Tech.Biotechnol*, 68(1997) 351.
- [16] P.Somani, A.B.Mandale, S.Radhakrishnan, *Acta Mater.*, 48 (2000) 2859.
- [17] C. L.Hussy, A.Popov, D.Mamantov, In *Chemistry of Nonaqueous Solvents*, VCH Publisher, New York, 1994, Chap. 4.
- [18] P.Novak, K.Muller, K. S. V.Santhanam, O.Haas, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 207.
- [19] M. F.Mousav, M.Shamsipur, S.Riahi, M. S.Rahmanifar, *Anal. Sci*, 18 (2002) 137.
- [20] E T.Kang, K. G Neoh., K. L.Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277.
- [21] A.Malinauskas, *Synth. Metals*, 107 (1999) 75.
- [22] A.Malinauskas, *J.Polymer*, 42 (2001) 3957.
- [23] E. M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis, *Synth Met*, 36 (1990)139.
- [24] A G.MacDiarmid, J. C.Chiang, M.Halpern, W. S.Huang, S. L.Mu, N L D.Somasiri, W. Q.Wu, S. I.Yaninger, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [25] T.Kobayashi, H.Yoneyama, H.Tamura, *J Electroanal Chem*, 177 (1984) 281.
- [26] J. C.Chiang, A. G.MacDiarmid, *Synth Met.*, 13 (1986)193.
- [27] Z.J.Miao, Y.Wang, Z.M. Liu., J.Huang., B.X.Han, Z.Y.Sun, J.M.Du, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1) (2006) 227.

- [28] H.X.Gao, T.Jiang, B.X.Han, Y.Wang, J.M.Du, Z.M.Liu, J.L.Zhang, *Polymer.*, 45(9) (2004) 3017.
- [29] P.C.Innis, J.Mazurkiewicz, T.Nguyen, G. G.Wallace, D.Macfarlane, *Current Applied Physics*, 4 (2004) 389.
- [30] J.L.Zhang, X.G.Zhang, X.Fang, F.P.Hu, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 287 (1), (2005) 67.
- [31] A.J.Motheo, J.J.R.Santos, E.C.Venancio, L.H.C.Mattoso, *Polymer*, 39 (1998) 6977.
- [32] J.D.Holbrey, W.M.Reichert, R.P.Swatloski, G.A.Broker, W.R.Pitner, K.R.Seddon, R.D.Rogers, *GreenChem*, 4 (2002) 407.
- [33] J.H.Shi, C.H.Yang, Q.Y.Gao, Y.F.Li, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 17 (2004) 503.
- [34] R.L.Hand, R.F.Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 850.
- [35] S.Pruneanu, E.Veress, I.Marian, L.Oniciu, *Journal of Materials Science.*, 34 (1999) 2733.
- [36] V.B Shim., M.S.Won, S.M.Park, *J.Electrochem.Soc.* 137 (1990) 538.
- [37] D.C.Trivedi, S.K.Dhawan, *Synth. Metals*, 58 (1993) 309.
- [38] B.C.Wang, J.S.Tang, F.S. Wang., *Synth Met.*, 18 (1987) 323.
- [39] W.S.Huang, B.D.Humphrey, A.G.MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 182(1986) 2385.
- [40] S.L.Mu, *Synth Met.*, 143 (2004) 259.
- [41] R.Greef, R.Peat, L.M.Peter, D.Pletcher, J.Robinson.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Press: New York, 1985, page
- [42] A.J.Epstein, J.M.Ginder, F.Zuo, R.W.Bigelow, H.S.Woo, D.B.Tanner, A.F.Richter, W.S.Huang, A.G.MacDiarmid, *Synth. Met.*, 18 (1987) 303.
- [43] P.M.McManus, S.C.Yang, R.J.Cushman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1556.
- [44] D.Li, Y.D.Jiang, Z.M.Wu, X.D.Chen, Y.R.Li, *Thin Solid Films.*, 360 (2000) 24.
- [45] S.Stafström, J.L.Brédas, A.J.Epstein, H.S.Woo, D.B.Tanner, W.S.Huang, A.G.MacDiarmid,

*Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1464.

[46] Q.Li, L.Cruz, P.Phillips, *Phys. Rev. B.*, 47 (1993) 1840.

[47] J.P.Pouget, M.E.Jozefowicz, A.J.Epstein, X.Tang, A.G.MacDiarmid, *Macromolecules*, 24(1991)779.

[48] K.Pielichowski, *Solid State Ionics.*, 104 (1997) 123.

### 第三章 离子液体和硫酸的混合溶液对聚苯胺性质影响

在过去的几十年里,聚苯胺因其优良的性质,广泛应用于传感器<sup>[1,2,3]</sup>、电极材料<sup>[4,5,6]</sup>、金属防腐<sup>[7,8,9,10]</sup>、电磁屏蔽<sup>[11,12,13,14]</sup>、电容<sup>[15,16]</sup>等领域<sup>[17,18,19,20,21,22]</sup>。然而,聚苯胺的电导率、能量密度、催化活性以及其它电化学性质强烈受 pH 的影响,这在一定程度上限制了聚苯胺的应用。这主要是因为当  $\text{pH}>4$  时聚苯胺的电导率和电化学活性都很低。现在有很多文献报道了改进聚苯胺 pH 依赖性的方法。

Epstein 及其同事报道了制备磺化的聚苯胺<sup>[23]</sup>。在 pH 小于 7 的极性水溶液中,这种高聚物的电导率为  $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。自掺杂聚苯胺在水溶液中有很好的溶解性,这主要是因为聚苯胺链上的  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,它在调节聚苯胺的酸碱平衡中起着很重要的作用。这以后,Wei 和 Epstein<sup>[24]</sup>等通过提高硫酸的浓度(高达 75%)获得了电化学活性较好的聚苯胺。在 75% 的硫酸中合成的聚苯胺的电导率为  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,该聚苯胺的电导率和溶解性都随着硫酸浓度的增加而增加。这有利于聚苯胺的结构分析,但是它不利于聚苯胺在极性水溶液中的应用,如在某些传感器和二次电池等要求电极材料不溶于水。

电化学聚合苯胺的衍生物是另外一种提高聚苯胺 pH 依赖性的方法。Karyakin 等<sup>[25,26]</sup>报道了通过电化学聚合三种取代苯胺:苯磺酸、邻氨基苯甲酸等获得了比较有趣的高聚物。这种共聚物在 pH 为 9 的缓冲溶液中有很好的氧化还原活性<sup>[26]</sup>。与对照组聚苯胺相比,这种共聚物 pH 的依赖性有了比较显著的提高。最近张等报道了相似的结果<sup>[27]</sup>。

基于不同的目的,合成不同性质的聚苯胺仍然是研究的热点。

离子液体在电池<sup>[28]</sup>、电容器<sup>[29,30,31,32]</sup>、聚合物的电化学合成<sup>[33,34,35,36,37]</sup>等领域有着广泛的应用。这主要是因为离子液体有着优良的性质。在一些离子液体中合成聚苯胺已经有报道。Gao 及其同事在极性溶剂和离子液体的界面上合成了聚苯胺的纳米颗粒<sup>[38]</sup>; Wei 及其同事在离子液体 BMIPF<sub>6</sub> (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate)中合成聚苯胺的纳米管<sup>[39]</sup>。Miao 及其同事报道了在离子液体 (1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride)中合成聚苯胺纳米纤维<sup>[40]</sup>。Innis 及其同事报道了在离子液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfon imide)中合成聚苯胺<sup>[41]</sup>; Zhang 及其同事报道了聚苯胺在 (1-methyl-3-butylimidazolium



hexafluorophosphate) 中的合成, 并且发现在离子液体 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate 中添加  $\text{CF}_3\text{COOH}$  后, 聚苯胺的电化学活性得到了提高<sup>[42]</sup>。他们认为这主要是因为离子液体和  $\text{CF}_3\text{COOH}$  的协同作用。Li 及同事发现在离子液体 1-ethylimidazolium trifluoroacetate 合成聚苯胺的速率非常慢, 他们认为这主要是因为离子液体具有高的粘度<sup>[43]</sup>。

基于在离子液体中合成聚苯胺能提高其 pH 依赖性, 以及在水溶液中合成聚苯胺具有较快的聚合速度, 我们考虑在离子液体和硫酸的混合溶液中合成聚苯胺。用常规的四探针法测定最终产物的室温电导率, 用渗透压法测定最终产物的平均分子量。紫外和红外光谱、循环伏安、交流阻抗以及热重分析来用于聚苯胺的表征。

## 第一节 实验部分

苯胺单体为分析纯(上海化学试剂公司), 使用前经减压蒸馏至完全无色。其它化学试剂均为分析纯, 未加处理直接使用, 所有的溶液均用二次蒸馏水配制。

离子液体(EMIES)的具体合成方法如第二章实验部分所述。

苯胺的电化学聚合在三电极体系中进行, 采用恒电位法电化学合成聚苯胺膜, 电位控制在 0.90 V 相对于饱和甘汞电极, 电解液为  $0.60 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  苯胺 +  $1.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  离子液体以及  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸(把这个溶液我们简称为混合溶液)。电化学聚合结束以后, 聚苯胺用二次蒸馏水冲洗, 去除残留在膜上的溶液, 然后将样品在  $50\sim 60^\circ\text{C}$  下真空干燥 48 h。

将少量聚苯胺样品溶解于 DMF 溶液中用于测定其紫外可见光谱, 因为聚苯胺能完全溶解于 DMF 溶液中, UV-2550 用来记录聚苯胺在  $400\sim 800 \text{ nm}$  范围内的紫外吸收; 用 KBr 压片法测定聚苯胺粉末的红外光谱(布鲁克公司, Tensor 27), 压片的压力为  $8\times 10^5 \text{ Pa}$ , 片子厚度为 1.2 mm; SDT Q600(美国)热重分析仪测定样品的失重现象, 在氮气保护下升温速率为  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ; 用常规的四探针法测定最终产物的室温电导率; 用渗透压法测定最终产物的平均分子量: 10.0 mg 的聚苯胺溶解于 100 ml 的 DMF 中, 渗透装置是由内径为 4 mm 的毛细管以及预先处理过的鸡肠制成, 测定温度为  $25^\circ\text{C}$ 。

聚苯胺的电化学合成以及电化学性质的表征实验在 CHI 407 电分析仪上, 循环

伏安图的扫描速率为  $60 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 扫描电势范围为  $-0.2\sim 1.0 \text{ V}$  (vs. SCE)。用 Autolab PGSTAT 30 仪来测定共聚物膜的交流阻抗, 频率从  $10^4$  扫描到  $0.01 \text{ Hz}$ , 交流正弦信号的峰-峰振幅为  $30 \text{ mV}$ 。在进行循环伏安实验和交流阻抗测定之前, 共聚物在相应的溶液中循环伏安扫描 ( $-0.20\sim 1.0 \text{ V}$ ) 六个循环, 其目的是使共聚物膜与本体溶液间的 pH 达到平衡。所有溶液的 pH 是用 PXD-12 型 pH 计测定的, 通过添加 KOH 来调节氯化钾溶液的 pH。

## 第二节 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺的循环伏安图

图 3-1 (曲线 1 和 2) 分别是在混合溶液和  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸中合成的聚苯胺在

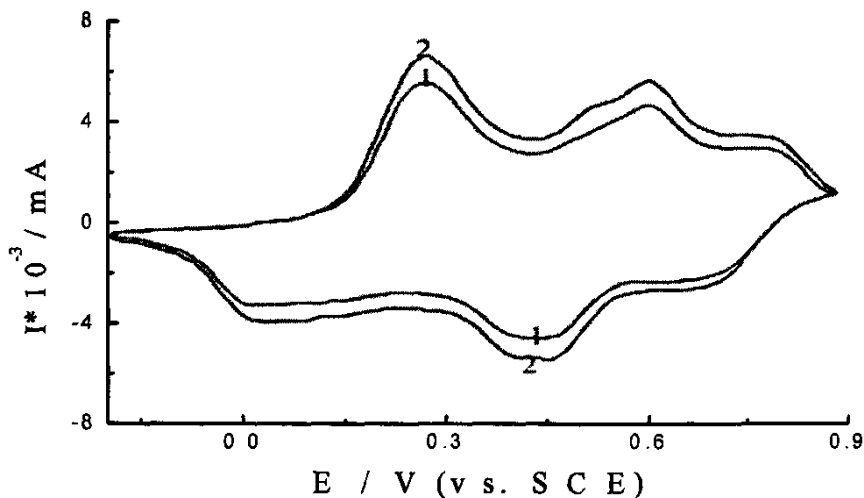


Fig.3-1 不同条件下合成的聚苯胺在  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安图, 扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$ 。

- (1) 在  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺;
- (2) 在混合溶液中合成的聚苯胺

$0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸溶液中的循环伏安图。在曲线 2 上有三对氧化还原峰, 第一对

峰氧化峰位于 0.30 V，它归属于质子掺杂进聚苯胺链引起的<sup>[46]</sup>；第二对氧化峰位于 0.75 V，主要是是醌中间体引起的<sup>[47,48]</sup>；而第三对氧化峰的电势在 0.85 V 左右，这主要是由于聚苯胺的过氧化<sup>[46]</sup>。在混合溶液中合成的聚苯胺的循环伏安图与在硫酸中合成的聚苯胺的循环伏安图是非常相似的<sup>[49]</sup>。这说明在混合溶液中和硫酸中合成的聚苯胺在  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸中的电化学行为是相似的。为了进一步研究在混合溶液以及在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸中合成的聚苯胺的电化学行为，聚苯胺在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的氯化钾中的循环伏安被测定。

图 3-2 (曲线 1~2) 分别是在混合溶液中和  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸中合成的聚苯胺

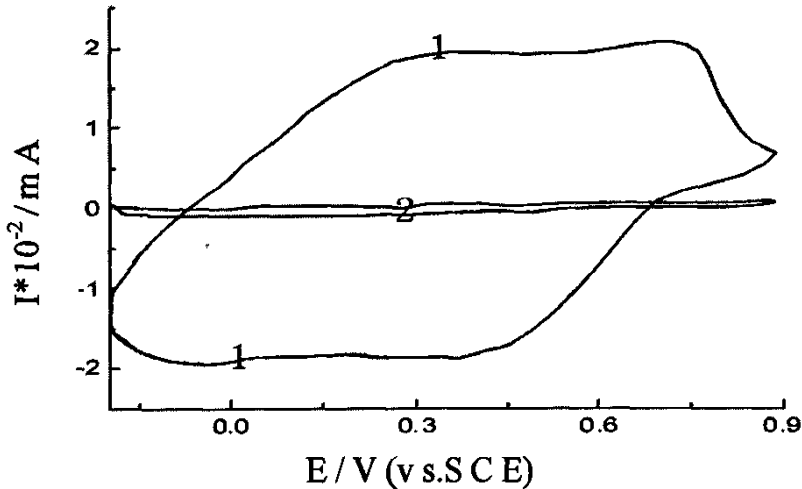


Fig.3-2 不同条件下合成的聚苯胺在  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl 中的循环伏安图，扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$ 。

- (1) 在混合溶液中合成的聚苯胺
- (2) 在  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺

在 pH 6.0 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的氯化钾中的循环伏安图。图 3-2 曲线 1 和 2 的不同之处在于：在曲线 1 上有两对氧化还原原峰，两个氧化峰分别位于 0.25 V 和 0.73 V，两个还原峰分别位于 -0.10 V 和 0.49 V，而在曲线 2 上只有一个还原峰。同时，曲线 1 的面积大约是曲线 2 面积的 10 倍多。这些表明在混合溶液中合成的聚苯胺的电化学活性远远好于在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸中合成的聚苯胺的电化学活性。

图 3-3 (曲线 1-6) 是在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺分别在 pH 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{KCl}$  中的循环伏安图。在图 3-3 (曲线 1-6), 聚苯胺在 pH 为 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{KCl}$  中只有一个还原峰, 并且峰位于  $0.23 \text{ V}$ 。由图中我们可以看出随着溶液 pH 的升高, 还原峰电势向更负的方向移动。特别是曲线所围成的面积随着溶液 pH 的升高而显著降低。众所周知, 在循环伏安曲线上  $I\sim E$  是等同于  $I\sim t$  的, 也就是说循环伏安图曲线所围成的面积正比于电量。因此, 可以看出聚苯胺在 pH 12.0 的 KCl 中其氧化还原活性很低。这与文献报道的是一致的<sup>[27]</sup>。

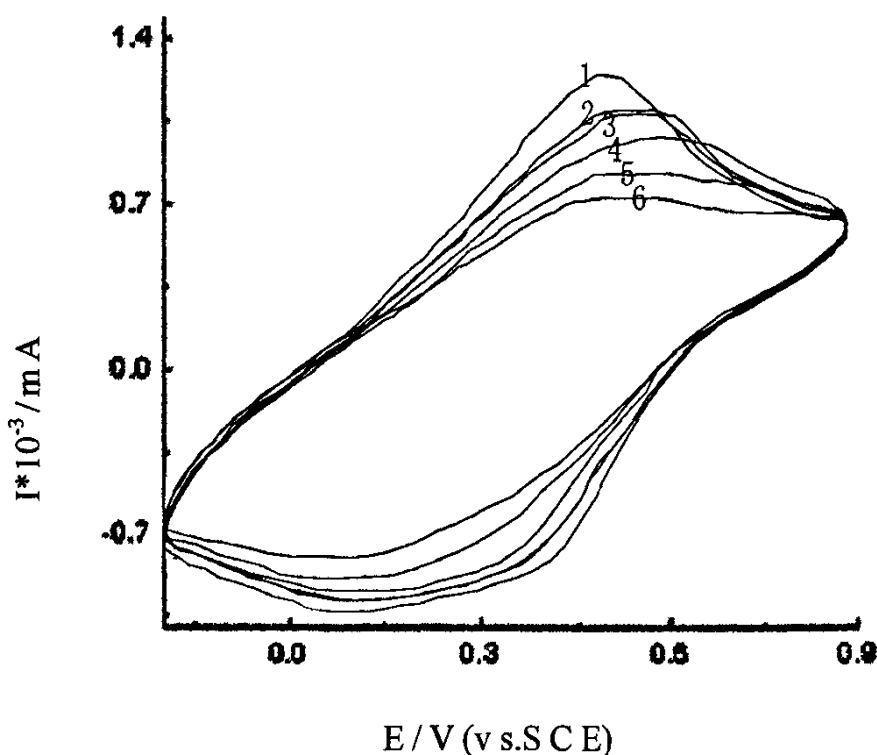


Fig.3-4 在混合溶液中合成的聚苯胺在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{KCl}$  中的循环伏安图, 扫描速率为  $60 \text{ mV s}^{-1}$ 。

pH: (1) 7.0; (2) 8.0; (3) 9.0; (4) 10.0; (5) 11.0; (6) 12.0.

图 3-4 (曲线 1~6) 是在混合溶液中合成的聚苯胺分别在 pH 为 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl 中的循环伏安图。扫描速率控制在  $60 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 3-4 (曲线 1-6) 可以看出, 在混合溶液中合成的聚苯胺在 pH 为 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl 中有一对氧化还原峰, 其氧化峰位于  $0.55 \text{ V}$ , 还原峰位于  $0.15 \text{ V}$ 。这与文献上报道的是一致的<sup>[50]</sup>。从图 3-4 (曲线 1~6), 随着溶液 pH 的升高氧化还原峰电流下降得比较缓慢, 这说明聚苯胺的电化学活性下降得比较慢。基于图 3-4 曲线 1-6 的面积可得: 当聚苯胺从 pH 7.0 的氯化钾溶液中移到 pH 8.0 和 pH 9.0 氯化钾溶液中时, 聚苯胺的电化学活性仅仅分别降低了 6.3 % 和 7.3 %。实验还发现: 当聚苯胺从 pH 7.0 的氯化钾溶液中移到 pH 12.0 的氯化钾溶液中时, 聚苯胺仍能保持 75.2 % 的电化学活性。重复实验表明, 混合溶液中合成的苯胺在 pH 7.0 到 12.0 氯化钾溶液中的电化学活性具有良好的重现性, 这是从未见过报道的。

### 3.2 聚苯胺的交流阻抗图

在混合溶液中合成的聚苯胺在宽广的 pH 范围内有良好的电化学活性。为了进一步研究混合溶液中合成的聚苯胺的 pH 依赖性, 在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl 中测定聚苯胺的交流阻抗。聚苯胺的电势控制在  $0.30 \text{ V}$ 。图 3-5 (曲线 a-f) 分别是聚苯胺在 pH 为 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 中的交流阻抗图。所有的交流阻抗图都有一个半圆 ( $R_{ct}$ ) 以及一条直线。这就表明聚苯胺反应在高频率下是受反应动力学控制而在低频率下是受物质扩散控制的。在 pH 为 7.0、8.0、9.0、10.0、11.0 和 12.0 氯化钾溶液中聚苯胺的电荷传质电阻分别为 10.0、18.2、40.4、171.0、283.0 和 562.0 欧姆。这很显然聚苯胺的电荷传质电阻随着电解质溶液的 pH 增加而增加。这结果与上面的循环伏安图是相似的。

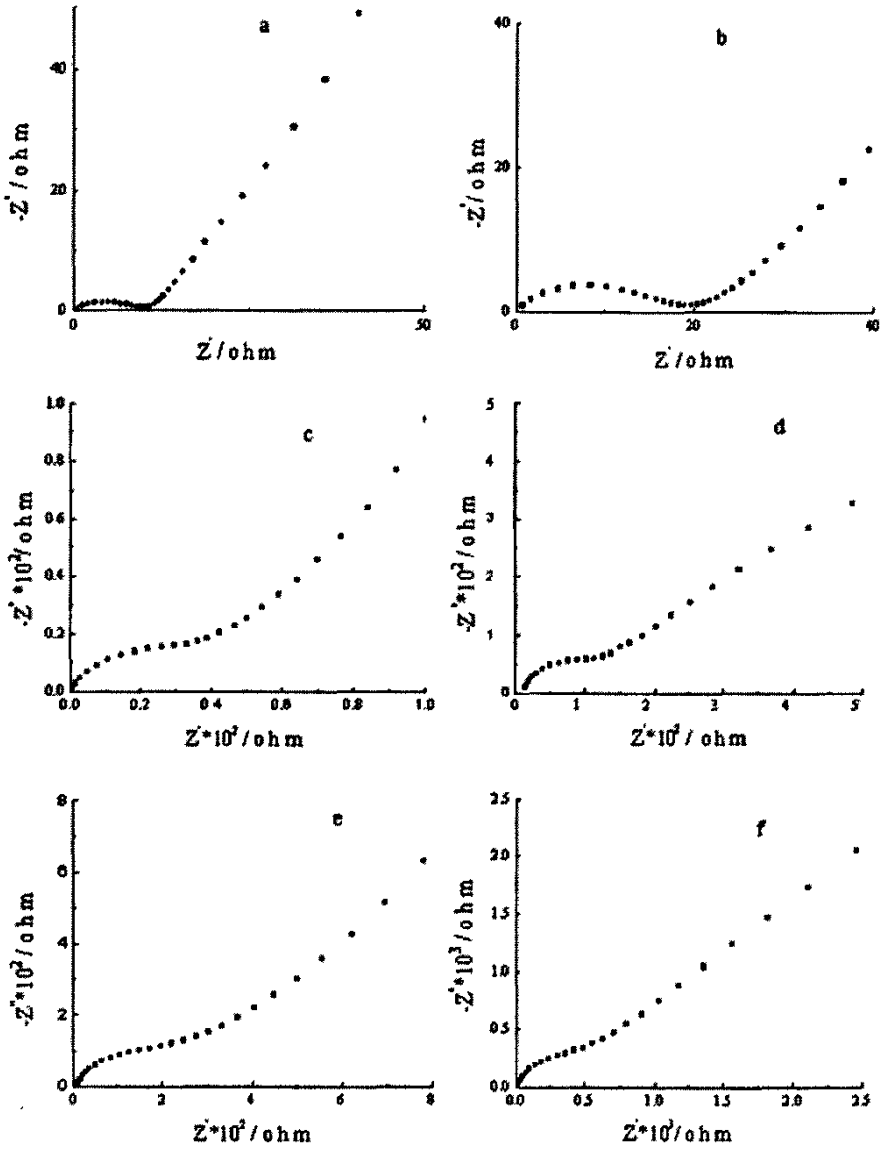


Fig.3-5 在混合溶液中合成的聚苯胺在不同 pH 的  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl 溶液中的交流阻抗图, 电势为 0.30 V

pH: (a) 7.0; (b) 8.0; (c) 9.0; (d) 10.0; (e) 11.0; (f) 12.0,

### 3.3 聚苯胺的红外光谱图

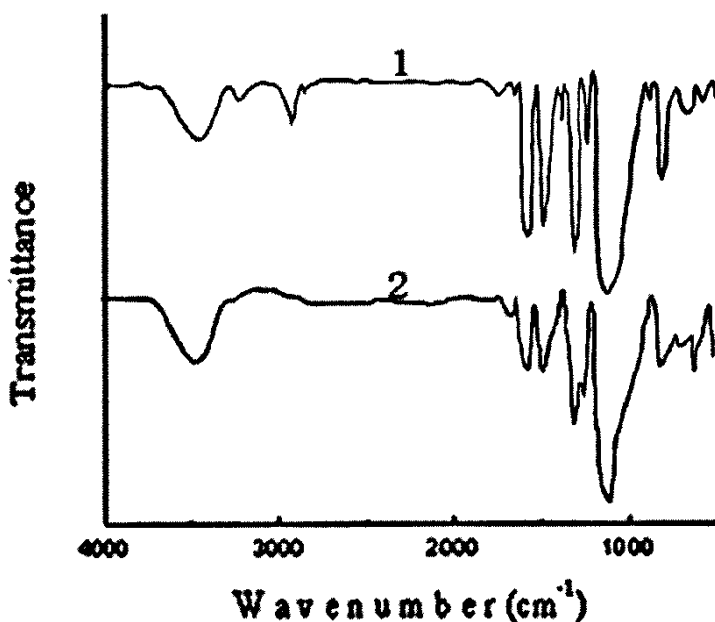


Fig.3-6 不同条件下合成的聚苯胺的红外光谱图

- (1) 在混合溶液中合成的聚苯胺
- (2) 在  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺

图 3-6 (曲线 1-2) 分别是在混合溶液和  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺的红外光谱图。在曲线 (1) 上的  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 N-H 键的伸缩振动吸收。曲线 (1) 上所示  $1562 \text{ cm}^{-1}$  和  $1480 \text{ cm}^{-1}$  处的峰分别归属于聚苯胺链上醌环的 C=C 伸缩振动以及苯环的骨架振动； $1281 \text{ cm}^{-1}$  处的峰则为苯环上 C-N 键的伸缩振动，因为 C-N 键的伸缩振动范围是在  $1280\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[51]</sup>。在  $1248 \text{ cm}^{-1}$  小的吸收峰是由于聚苯胺上硫酸根引起的，因为  $-\text{SO}_3\text{H}$  中 S=O 的伸缩范围是在  $1250\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[52]</sup>；在  $1147 \text{ cm}^{-1}$  有一宽的吸收归于  $\text{SO}_4^{2-}$  扭曲振动，而在  $875 \text{ cm}^{-1}$  以及  $813 \text{ cm}^{-1}$  的吸收对应于 1,4-二取代苯的 C-H 键面外弯曲振动。除上述的峰以外，在曲线 1 上  $2940 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2836 \text{ cm}^{-1}$  以及  $1379 \text{ cm}^{-1}$  的吸收是由于掺杂到聚苯胺中的 EMIES 引起的。在  $2940 \text{ cm}^{-1}$  和  $2836 \text{ cm}^{-1}$  的弱吸收主要是由  $-\text{CH}_3$  的对称和不对称伸缩振动引起的

[44]。这说明在混合溶液中合成的聚苯胺的结构与在硫酸中合成的聚苯胺的结构是相似的。该结果与紫外光谱的结果是一致的。

### 3.4 聚苯胺的紫外光谱图

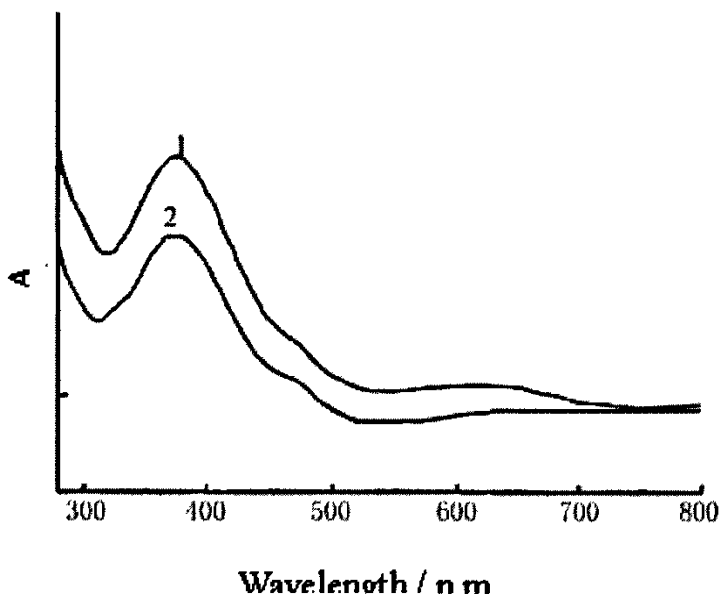


Fig.3-7 不同条件下合成的聚苯胺的紫外光谱图

(1) 在混合溶液中合成的聚苯胺

(2) 在  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺

图 3-7 (曲线 1-2) 分别是在混合溶液和  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺的紫外光谱图。图 3-7 (曲线 1-2) 上有三个吸收带。在混合溶液中合成的聚苯胺的紫外光谱与在  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺的紫外光谱比较可看出:  $370 \text{ nm}$  处的吸收带是聚苯胺链的  $\pi\text{-}\pi^*$  跃迁,  $620 \text{ nm}$  的吸收峰来自聚苯胺链上的醌环激发, 而  $\sim 460 \text{ nm}$  的微弱吸收带是来自极化子- $\pi^*$ , 这表明上述实验制备的聚苯胺均处于掺杂态<sup>[53,54,55,56]</sup>。除上述的以外, 在曲线 2 上  $800 \text{ nm}$  处的特征峰则来自  $\pi$ -极化子的激发<sup>[57]</sup>, 这些表明在混合溶液中合成的聚苯胺的骨架结构与在硫酸中合成的聚苯胺的骨架结构是相似的。这与红外光谱的结果是一致的。



### 3.5 聚苯胺的热重分析图

图 3-8 (曲线 1-2) 分别是在混合溶液和  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸中合成的聚苯胺的热重

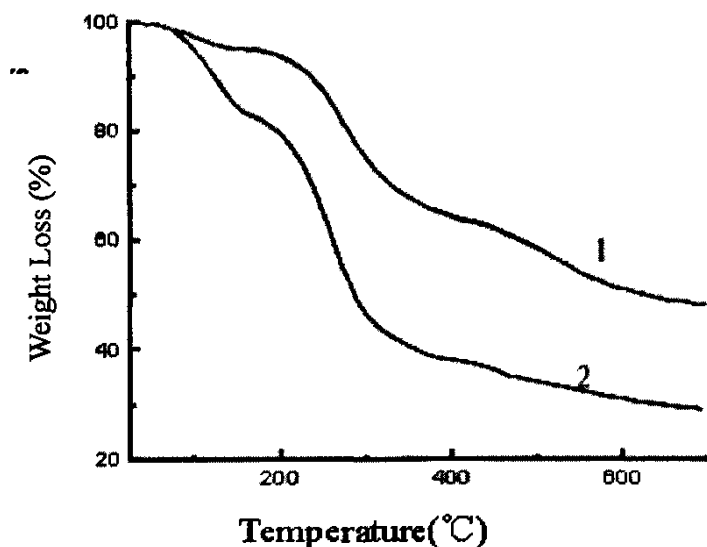


Fig.3-8 不同条件下合成的聚苯胺的热重分析

(1) 在混合溶液中合成的聚苯胺

(2) 在  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中合成的聚苯胺

分析图。在这些条件下合成的聚苯胺样品呈现出相似的热行为：都有三个分解阶段。这三个分解阶段分别是由于高聚物中水的失去，小分子化合物的失去，高聚物骨架的分解。比较图中曲线 1 和 2 我们可以发现在混合溶液中合成的聚苯胺的第二步失重温度高于在硫酸中合成的聚苯胺的失重温度。这与电导率测量的结果是一致的。在混合溶液中合成的聚苯胺的电导率为  $5.20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而在硫酸中合成的聚苯胺电导率只有  $0.62 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，可以看出在混合溶液中合成的聚苯胺的电导率明显高于在硫酸中合成的聚苯胺电导率。从曲线上还可以看出：在混合溶液中合成的聚苯胺的骨架分解温度明显高于在硫酸中合成的聚苯胺的骨架分解温度。这表明在混合溶液中合成的聚苯胺有更好的热稳定性。同时，由图 3-8 还可看出：在相同温度范围内，离子液体中合成的聚苯胺失重减缓了，这也表明在混合溶液中合成的聚苯胺有热稳定

性增加了。这也许是因为离子液体与聚苯胺之间有强的相互作用，导致聚苯胺链的强度增强，其热稳定性提高。

### 第三节 本章总结

综上所述，循环伏安以及交流阻抗表明在混合溶液中合成的聚苯胺在 pH 高达 12 的氯化钾溶液仍然能保持良好的电化学活性。与在硫酸中合成的聚苯胺相比，在混合溶液中合成的聚苯胺其 pH 依赖性有了显著改进。

混合溶液中合成的聚苯胺能够完全溶于 DMF 等常规有机溶剂而不溶于水，这有利于它的结构分析以及应用。红外光谱和紫外可见光谱表明，在混合溶液中合成的聚苯胺的骨架结构与在硫酸中合成的聚苯胺的骨架结构是相似的。热重结果表明在混合溶液中合成的聚苯胺有更好的热稳定性。

### 参考文献

- [1] R.F.Service, *Science* ., 293 (2001) 782.
- [2] B. Adhikari, S.Majumdar, *Prog. Polym.Sci.*, 29 (2004) 699.
- [3] K.L.Rauen, D.A.Smith, W.R.Heineman, J.Johnson, R.Seguín, P.Stonghton, *Sens.Actuators.*, B.17 (1993) 61.
- [4] C. Arbizzani, M. Mastragostino, B.Scrosati. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. H. S.Nalwa, Ed.; John Wiley& Sons Ltd. Chichester, England, 1997; Vol. 4.
- [5] D. Orata, F. Segor. *Reactive and Functional Polymers.*, 43 (2000) 305.
- [6] K.Nishio, M. Fujimoto, N.Yoshinaga, N.Furukawa, O.Ando, H.Ono, T. J. Suzuki. *Power Sources*, 34(1991) 153.
- [7] D. W.Deberry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022.
- [8] B.Wessling, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 226.
- [9] R.Gasparac, C.R. Martin, *J.Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 138.
- [10] M.Kraljic, Z.Mandic, L.Duic. *Corros. Sci.*, 45 (2003) 181.
- [11] A.Aviram., M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 29 (1974) 277.

- [12] J.Park, A. N.Pasupathy, J. I.Goldsmith, C.Chang, Y.Yaish, J. R.Petta, M.Rinkoski, J. P.Sethna, H. D.Abruna, P. L.Mceuen, D. C.Ralph, *Nature*, 417 (2002) 722.
- [13] H.Park, J.Park, A.K.L.Lim, E.H.Anderson, A.P.Alivisatos, P.L.Mceuen, *Nature*, 407 (2000) 57
- [14] W.Liang, M. P.Shores, M.Bockrath, J. R.Long, H.Park, *Nature*, 417 (2002) 725.
- [15] J.O.Lee, G.Lientschnig, F.Wiertz, M.Struijk, R. A. J.Janssen, R.Egberink, D. N.Reinhoudt, P.Hadley, C.Dekker, *Nano Lett.*, 3 (2003) 113.
- [16] C. R.Kagan, A.Afzali, R.Martel, L. M.Gignac, P. M.Solomon, A. G.Schrott, B.Ek, *Nano Lett.*, 3(2003)119.
- [17] A. Lodha, R.Singh, *IEEE Trans, Semiconduct. Mater.*, 14 (2001) 281.
- [18] I. D. W.Samuel, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 358 (2000) 193.
- [19] D.Cahen, G.Hodes, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 789.
- [20] H.He, J.Zhu, N. J.Tao, L. A.Nagahara, I.Amlani, R.Tsui. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7730.
- [21] J. M.Tour, *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000) 791.
- [22] R. L.Carroll, C. B.Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 4379.
- [23] J. Yue, A.J.Epstein, *J. Am.Chem.Soc.*, 112 (1990) 2800.
- [24] J. Yue, Z.H.Wang, K.R.Cromack, A.J.Epstein, A.G.MacDiarmid, *J. Am.Chem.Soc.*, 113 (1991) 2665.
- [25] A.A. Karyakin, A.K.Strakhova, A.K. Yatsimirsdsky, *J. Electroanal. Chem.*, 371 (1994) 259.
- [26] A.A. Karyakin, I.A. Malysev, L.V. Lukachova, *J. Electroanal. Chem.*, 402 (1996) 217.
- [27] J.Zhang, D.Shan, S.L. Mu, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 4262.
- [28] C.L.Hussey, A.EDS Popov, G.Mamantov, *Chemistry of Nonaqueous Solvent*[M] 1994 Chap 4.
- [29] P.Novak, K.Muller, K.S.V.Santhanam, O.Haas, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 207.
- [30] M.F.Mousavi, M.Shamsipur, S.Riahi, M.S.Rahmanifar, *Anal. Sci.*, 18 (2002) 137.
- [31] E.T.Kang, K.G.Neoh, K.L.Tan, *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 277.
- [32] A.Malinauskas, *Synth. Metals*, 107 (1999) 75.
- [33] A.Malinauskas, *J.Polymer*, 42 (2001) 3957.
- [34] E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis, *Synth Met*, 36 (1990)139.

- [35] A.G.MacDiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, W.S.Huang, S.L Mu, N. L. D.Somasiri, W.Wu, S.I.Yaniger, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [36] T.Kobayashi, H.Yoneyama, H. Tamura, *J Electroanal Chem*, 161 (1984)281.
- [37] J.C.Chiang, A.G.MacDiarmid, *Synth Met.*,13 (1986) 193.
- [38] H.X.Gao, T.Jiang,B.X.Han, W.Yong, J.M.Du, Z.M.Liu, J.L.Zhang, *Polymer*, 45(9) (2004) 3017.
- [39] D. Wei, Ari. Ivaska, *Electrochemistry .Communications.*, 8 (2006) 1563.
- [40] Z.J. Miao, Y. Wang, Z.M. Liu, J. Huang, B.X.H, Zn. Y. Sun, J.M. Du, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1) (2006) 227.
- [41] P.C.Innis, J.Mazurkiewicz, T.Nguyen, G.G.Wallace, D.Macfarlane, *Current Applied Physics* , 4 (2004) 389.
- [42] J.L.Zhang, X.G.Zhang, X.Fang, F.P. Hu, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 287 (1) (2005) 67.
- [43] M.C. Li, C .A. M, B. Y. Liu, Z. M. Jin, *Electrochemistry Communications*, 7(2005) 209
- [44] J.D.Holbrey, W.M.Reichert, R.P.Swatloski, G.A.Broker, W.R. Pitner, K.R.Seddon, R.D. Rogers, *GreenChem*, 4 (2002) 407.
- [45] W.S.Huang, B.D.Humphrey, A.G.MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* , 82 (1986) 2385.
- [46] B.Wang, J.Tang, F.Wang, *Synth Met.*, 18 (1987) 323.
- [47] W.S.Huang, B.D.Humphrey, A.G.MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,182(1986)2385.
- [48] S.Pruneanu,E.Veress, I.Marian, L.Oniciu, *Journal of Materials Science.*, 34 (1999) 2733.
- [49] R.L.Hand, R.F.Nelson. *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974)850.
- [50] S.L.Mu, *Synth Met.*, 143 (2004) 259.
- [51] J.B.Lambert, H.F.Shurvell, D.A.Lightner, R.G.Cooks, "Organic Structural Spectroscopy", Prentic-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ 1998, P.192.
- [52] S.L.Mu, J.Q.Kan, *Synth Met.*, 98 (1998)51.
- [53] A.J Epstein, J.M.Ginder, F.Zuo, R.Bigelow, H.S.Woo, D.B.Tanner, A.F.Richter, W.S.Huang, A.G.MacDiarmid. *Synth. Met.*, 18 (1987) 303.
- [54] P.M.McManus, S.C.Yang, R.J.Cushman, *J. Chem. Soc.*, (1985) 1556.

- 
- [55] D.Li, Y.D.Jiang, Z.M.Wu, X.D.Chen, Y.R.Li, *Thin Solid Films.*, 360 (2000)24.
- [56] S.Stafström, J.L. Brédas, A.J.Epstein, H.S.Woo, D.B.Tanner, W.S.Huang, A.G.MacDiarmid.  
*Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1464.
- [57] A.A.Athawale, M.V. Kulkarni, V.V.Chabukswar, *Materials Chemistry and Physics*, 73(2002)106.

## 第四章 锌-聚苯胺二次电池充放电性能的研究

近二十多年来,导电高聚物被广泛研究<sup>[1-16]</sup>,这主要源于其具有许多优良的特性。如聚苯胺具有可逆氧化还原特性,这为可充-放电的电池提供了一种新的电极材料。聚苯胺合成原料易得、合成方法简单、成本低,具有较好的氧化还原性,在空气和溶液中稳定性好,尤其还原型的聚苯胺在酸性水溶液中能自发质子化和氧化<sup>[1-2]</sup>,这非常有利于电池容量的恢复。所以,水溶液的聚苯胺电池已被广泛研究,电池性能也得到了改进<sup>[3-15]</sup>。大多数聚苯胺电池是由聚苯胺作为阴极、锌片作为阳极以及包含有  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶液组成的。而聚苯胺的电化学活性是受电解质溶液的 pH 影响,并且锌电极在酸性溶液中容易被腐蚀。这对锌-聚苯胺电池的设计和应用是不利的。为了保护锌片不被腐蚀,电解质溶液的 pH 必须提高,但是 pH 的提高会引起聚苯胺电化学活性的下降。一般来说,根据聚苯胺的循环伏安图,其在  $\text{pH} > 4$  的溶液中其电化学活性很低<sup>[16]</sup>,当然其电化学活性与电解质溶液的缓冲容量有关。例如,聚苯胺在表面活性剂存在的 pH 5.5 的  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中仍然保持良好的电化学活性,这主要是因为溶液有较大的缓冲容量<sup>[17]</sup>。

采用发烟硫酸或一定浓度的硫酸来修饰聚苯胺是一种提高聚苯胺 pH 依赖性的有效方法<sup>[18,19,20]</sup>,苯胺与 *m*-苯磺酸的共聚可以制得掺杂的聚苯胺<sup>[21,22]</sup>。这些聚苯胺在高 pH 下有好的电化学活性,它们能够溶解于水中或常规有机溶剂,因此不适合做为电池的电极材料。另外,可以通过与其它材料复合来提高聚苯胺的电化学活性,但是复合物容易出现相分离。zhang 等报道了共聚物 poly(aniline-co-*m*-aminophenol) 在高的 pH 溶液中有良好的电化学活性<sup>[23]</sup>。他们用这个共聚物构成了锌-聚苯胺二次电池,其库仑密度和能量密度高达  $137.5 \text{ A h kg}^{-1}$  和  $152.5 \text{ W h kg}^{-1}$ 。

离子液体以其优良的性质在电池<sup>[24]</sup>、电容器<sup>[25,26,27,28]</sup>、聚合物的电化学合成<sup>[29,30,31,32,33]</sup>等领域有着广泛的应用。

最近,在含有  $0.60 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的苯胺、 $1.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  EMIES 以及  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合水溶液中,控制电位在  $0.90 \text{ V}$  下电化学合成了聚苯胺。该聚苯胺在 pH 高达 12 的氯化钾溶液仍然能保持良好的电化学活性。因此,我们试着用该聚苯胺构成锌-聚苯胺二次电池。电解质溶液由  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{ZnCl}_2$  和  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  组成。报道了该电池的充放电性能。

## 第一节 实验部分

聚苯胺的合成如第三章实验部分所述。

电池的阴极是聚苯胺膜，阳极为锌片。19.8 mg 的聚苯胺沉积在面积为  $1.0 \text{ cm}^2$  的铂片两面，用这个铂片构成锌-聚苯胺二次电池。电解质溶液由  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$  和  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$  组成。电池的充放电实验是在 CHI 407 上完成的。溶液 pH 由 PXD-12 型 pH 计测定。所有实验的温度为  $20^\circ\text{C}$ 。

## 第二节 结果与讨论

### 2.1 不同充放电电流密度对电池性能的影响

由第三章可知，在混合溶液中合成的聚苯胺在不同 pH 氯化钾溶液具有良好的电

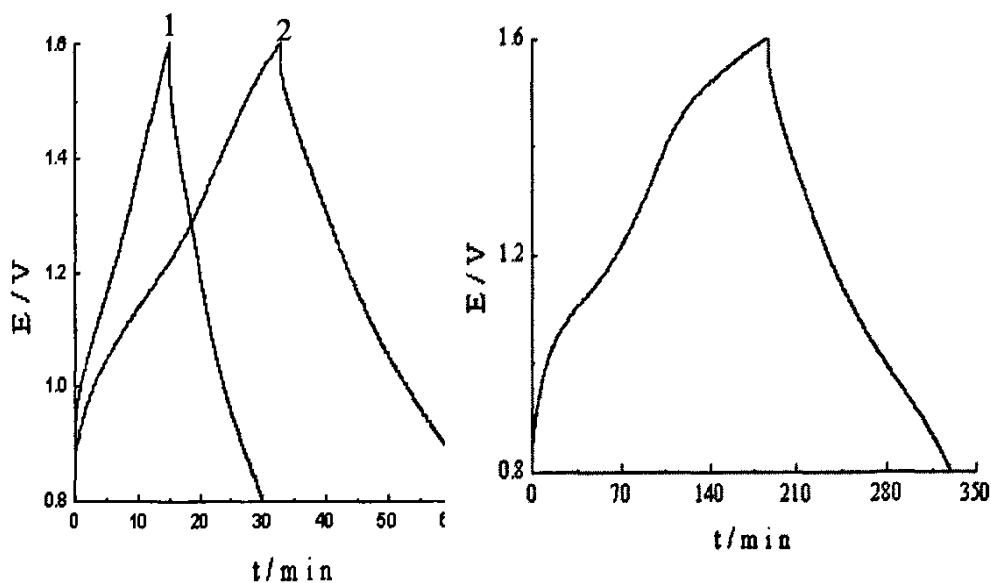


Fig. 4-1 电池分别在 10 和 5 mA 电流密度下充放电的曲线  
Fig. 4-2 电池在 1 mA 电流密度下充放电的曲线

化学活性。基于这个特点, 锌-聚苯胺二次电池被制得, 其电解液组成为  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{ZnCl}_2$  和  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 最高的充放电电压为 1.60 V。考虑到锌的腐蚀以及溶液 pH 对聚苯胺的影响, 电解质溶液的 pH 控制在 6.0。

电池分别以电流密度为 10, 5 和 1 mA, 在 1.60 ~ 0.80 V 的电势范围内进行充放电实验。图 4-1 中曲线 1 和 2 以及图 4-2 是电池分别在 10 mA ( $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 5 mA ( $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 以及 1 mA ( $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 充放电曲线。在图 4-1 的曲线 1 和 2 上, 电池在放电过程中在 1.25~1.10 V 范围内比其它区域电势下降的速率低, 而在图 4-2 的曲线是在 1.30~1.00 V。比较不同电流密度下充放电的结果可知: 在以电流密度为 1 mA 充放电时, 其能量和库仑密度都高于其它电流下充放电的结果。这主要是由于不同电流密度时电极的极化程度不同引起的。

根据膜的重量及图 1 和 2 的充放电结果, 将该电池的库仑效率、平均充放电电压和能量密度列于下表。

Table 4-1 Zn-polyaniline 电池的充放电数据

Current	Average charge Voltage (V)	Average discharge Voltage (V)	Capacity density		Energy density		Coulombic efficiency (%)
			(A h kg <sup>-1</sup> )		(W h kg <sup>-1</sup> )		
			Charge	Discharge	Charge	Discharge	
10	1.24	1.10	128.4	125.5	159.2	138.0	97.7
5	1.24	1.13	142.6	136.4	176.8	154.1	95.7
1	1.26	1.20	158.0	141.2	189.6	169.4	89.4

根据充放电曲线的面积、充放电电流以及充放电时间计算得出表中的平均充放电电流。由表中可以看出, 在以  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度充放电时, 其库仑效率最低。这是由于自放电现象引起的, 因为对于每一圈其充放电时间比较长。表中数据表明: 能量密度和库仑密度都随着充放电电流密度的降低而增加。在以  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电



流密度充放电时, 其库仑密度和能量密度分别为  $141.2 \text{ A h kg}^{-1}$  和  $169.4 \text{ W h kg}^{-1}$ 。然而, 在  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下充放电的库仑密度和能量密度分别为  $125.5 \text{ A h kg}^{-1}$  和  $138.0 \text{ W h kg}^{-1}$ , 它比文献报道的在以电流密度为  $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度充放电时的库仑和能量密度还要高<sup>[34]</sup>。而此二次电池的电解液的pH要比锌-聚苯胺蓄电池的高一点, 这一小的增加有利于保护锌电极。这就表明用这个聚苯胺制得的锌-聚苯胺二次电池在高的电流密度下充放电性能明显优于其它锌-聚苯胺二次电池。

## 2.2. 充放电圈数对电池充放电性能的影响

对于一个充放电电池, 充放电的循环次数是非常重要的。因此, 在做完以上不同

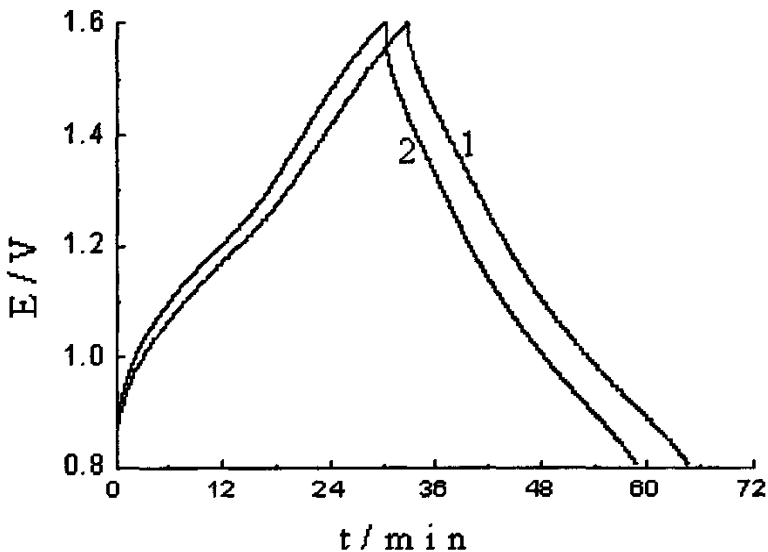


Fig. 4.3. 不同充放电圈数对 Zn-polyaniline 二次电池的影响

(1) The first cycle; (2) 150<sup>th</sup> cycle,

电流密度充放电实验后, 用该电池进行连续充放电试验。充放电的电流密度控制在  $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图4-3曲线1和2分别是第一圈以及150 圈时的充放电曲线。连续充放电的数据列于表2。由表2的数据可知, 第150 圈时的库仑效率仍为 95.5%, 而其能量密度与第一圈相比仅下降了 6.0%。这表明该电池具有良好的充放电性能。

Table 4-2 Zn-polyaniline 电池连续充放电数据

Cycle	Average charge voltage (V)	Average discharge voltage (V)	Capacity density		Energy density		Coulombic efficiency(%)
			(A h kg <sup>-1</sup> )		(W h kg <sup>-1</sup> )		
			Charge	Discharge	Charge	Discharge	
1 <sup>st</sup>	1.24	1.14	140.3	133.9	173.5	151.6	95.4
150 <sup>th</sup>	1.25	1.09	136.7	130.6	171.3	142.1	95.5

### 第三节 本章总结

在含有  $0.60 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  aniline,  $1.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  EMIES 以及  $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液中制得高 pH 有良好电化学活性的聚苯胺。用该膜制成的锌-聚苯胺二次电池的能量密度和库仑密度高于其它的聚苯胺。在第 150 圈时, 其库仑效率为 95.5%, 而其能量密度与第一圈相比仅仅下降了 6.0%。这些表明该锌-聚苯胺二次电池在 pH 6.0 的电解质溶液中有良好的充放电性能。高 pH 的电解质溶液有利于保护锌电极以及抑制锌基的生成。

### 参考文献

- [1] A. Ray, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29(1989)E151.
- [2] G.E. Asturias, A.G. Macdiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29(1989)E157.
- [3] A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121(1985)187.
- [4] S. Taguchi, T. Tanaka, *J. Power. Sources.*, 20(1987)249.
- [5] A. Kitani, M. Kaya, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 133(1986)1069.

- [6] N.L.D. Somasiri, A.G. MacDiarmid, *J. Appl. Electrochem.*, 18(1988)92.
- [7] B.C. Wang, G. Li, C.Z. Li, F.S. Wang, *J. Power Sources.*, 24(1988)115.
- [8] F. Trinidad, M.C. Mentemayor, M. Fatas, *J. Electrochem. Soc.*, 138(1991)3186.
- [9] S.L. Mu, J.H. Ye, Y.H. Wang, *J. Power Sources.*, 45(1993)153.
- [10] S.L. Mu, J.Q. Kan, *Synth. Met.*, 98(1998)51.
- [11] J.Q. Kan, H.G. Xue, S.L. Mu, *J. Power Sources.*, 74(1998)113.
- [12] A. Mirmohseni, R. Solhjo, *European. Polymer J.*, 39(2003)219.
- [13] H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources.*, 117(2003)255.
- [14] S. Neves, C.P. Fonseca, *J. Power Sources.*, 107(2002)13.
- [15] K. Gurunathan, D.P. Amalnerkar, D.C. Trivedi, *Materials. Letter.*, 57(2003)1642.
- [16] A.F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111(1980)111.
- [17] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.I.*, 82(1986)2385.
- [18] J. Yue, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2800.
- [19] J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2665.
- [20] C.M. Li, S.L. Mu, *Synth. Met.*, 149 (2005) 143.
- [21] A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, A.K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.*, 371 (1994) 259.
- [22] A.A. Karyakin, I.A. Maltsev, L.V. Lukachova, *J. Electroanal. Chem.*, 402(1996) 217.
- [23] J. Zhang, D. Shan, S.L. Mu, *J. Power Sources*, 5 (2006)685.
- [24] C.L. Hussey, A.EDS Popov, G.Mamantov, *Chemistry of Nonaqueous Solvent[M]* 1994 Chap 4.
- [25] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 207.
- [26] M.F. Mousavi, M. Shamsipur, S. Riahi, M.S. Rahmanifar, *Anal. Sci.*, 18 (2002) 137.
- [27] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 277.
- [28] A. Malinauskas, *Synth. Metals*, 107 (1999) 75.
- [29] A. Malinauskas, *J. Polymer*, 42 (2001) 3957.
- [30] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth Met*, 36 (1990)139.

- 
- [31] A.G.MacDiarmid, J.C.Chiang, M.Halpern, W.S.Huang, S.L Mu, N. L. D.Somasiri, W.Wu., S.I.Yaniger, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [32] T.Kobayashi, H.Yoneyama, H. Tamura, *J Electroanal Chem*, 161 (1984)281.
- [33] J.C.Chiang, A.G.MacDiarmid, *Synth Met.*,13 (1986) 193.
- [34] D. Shan,S.L.Mu, *Synth.Met.* 126 (2002) 225.

## 作者硕士期间发表的论文以及申请的专利

- [1] 阚锦晴, 张淑玲, 景国林. “The Effect of Ethanol on Chemically Synthesized Polyaniline Nanothread”, *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 1848-1853
- [2] 阚锦晴, 陈成, 景国林. The galactose biosensor based on microporous polyacrylonitrile, *Biocatalysis & Biotransformation*, 23 (2005) 4439-4443.
- [3] 施巧芳, 景国林, 张娅, 阚锦晴. “Properties of polyaniline Synthesized in Ionic Liquid (EMIES)” (Submit)
- [4] 景国林, 汤力, 阚锦晴. “Effects of Ionic Liquid on Characteristics of Polyaniline” (Submit)
- [5] 阚锦晴, 景国林. 在高 pH 下具有电化学活性的聚苯胺及其制备方法  
公开号: 200610038606.X
- [6] 阚锦晴, 景国林. 高 pH 下电活性本征态聚苯胺的电化学合成  
申请号: 20061110096604.6
- [7] 阚锦晴, 景国林. 锌-聚苯胺二次电池 (在申请中)
- [8] 陈成, 阚锦晴, 景国林, 导电共聚物酶传感器的研究。第九届全国化学传感器会议论文 (扬州) 2005, 4.
- [9] 陈成, 阚锦晴, 景国林, 微孔聚丙烯腈半乳糖传感器的研究。第十三届全国电化学会议论文 (广州) 2005, 11.
- [10] 景国林, 张娅, 阚锦晴, 离子液体中聚苯胺的合成及性质。全国第七届有机固体电子过程暨华人有机光电功能材料学术讨论会 (苏州) 2006, 10.

## 致 谢

论文即将付梓之际，谨向三年来一直关心、帮助我的老师、同学及亲友表示最诚挚的感谢！

本论文是在导师阚锦晴教授的悉心指导下完成的。三年来，我的每一点进步都凝聚着阚老师辛勤栽培的汗水，是他指引我走进了科学研究的殿堂，培养了我的思维及动手能力。阚老师渊博的专业知识，严谨的治学态度，高尚的人格品质给我留下了难以忘怀的印象。他不仅学习上帮助我，给予我足够的发挥空间，还教给我许多做人的道理，树立了我正确的世界观和人生观。在此，向他表示衷心的感谢和美好的祝愿！

还要特别感谢穆绍林和薛怀国教授，他们给我提出了许多宝贵的意见和建议，给予了多方面的帮助。

衷心感谢刁国旺教授、刘天晴教授、菅盘铭教授、郭霞教授、宋根萍教授等给予我学习、生活上的指导，感谢实验中心、测试中心的老师们为我们顺利完成实验提供的多方面帮助！感谢周苏、姜燕、唐荣以及科研室其他与我朝夕相处的朋友给予我真诚的帮助和合作！

最后，特别感谢我的父母和家人，他们在精神上鼓励我，经济上支持我，生活上关心我。他们为我付出的辛劳我将铭记在心！

谨以此文献给所有关心、爱护我的人们！

本工作由国家自然科学基金（No. 20273058 和 No.20673095）资助。