Vol. 33 高等学校化学学报 No. 2
2012 年 2 月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 421 ~ 425

恒电位脉冲法制备聚苯胺薄膜及其表征

王宏智, 刘炜洪, 李 剑, 姚素薇, 张卫国
(天津大学化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072)

摘要 采用恒电位脉冲法制备聚苯胺薄膜, 利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)、X 射线衍射(XRD)及荧光光谱对所制备的薄膜进行比较与表征. 分别考察了循环周期、占空比及脉冲时间对薄膜形貌的影响. SEM 形貌分析结果表明, 随着占空比的减小, 聚苯胺薄膜表面颗粒细化; 随循环周期的增加, 聚苯胺薄膜由片层结构转变为纵向生长的颗粒状结构. 荧光光谱分析结果表明, 聚苯胺薄膜具有光致发光性能, 发射峰位置约 520 nm, 且发光强度随占空比的增大而增强. 电化学性能测试结果表明, 恒电位脉冲电位法制备的聚苯胺薄膜具有良好的电容特性.

关键词 聚苯胺; 薄膜; 光致发光; 脉冲电位
中图分类号 O631; O646 **文献标识码** A DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.02.037

聚苯胺(PANI)作为导电高分子于 1984 年被重新开发利用[1]. 相对于其它共轭高分子而言, PANI 的合成原料易得, 合成方法简单, 具有较高的电导和可加工性, 同时具有良好的环境稳定性及独特的化学和电化学性能, 已成为导电高分子研究的热点, 并成为最有应用价值的导电高分子材料之一[2~7]. 研究结果表明, 聚苯胺的形貌和性能因制备条件和方法的不同而不同[8~11], 采用脉冲电沉积时, 当给一个脉冲电位后, 电极-溶液界面处消耗的沉积离子可在脉冲间隔内得到补充, 因而可采用较高的峰值电流密度, 得到的晶粒尺寸比直流电沉积小. 此外, 采用脉冲沉积时由于脉冲间隔的存在, 使增长的晶体受到阻碍, 减少了外延生长, 生长趋势也发生改变, 从而不易形成粗大的晶体. 目前所用脉冲沉积的波形一般为矩形波, 主要应用于金属离子的阴极还原. 其工作原理主要是利用电流(或电压)脉冲的张弛, 增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化. 当通入电流时, 接近阴极的金属离子被充分沉积; 当关断电流时, 阴极周围的放电离子恢复到初始浓度. 这样周期的连续重复脉冲电流主要用于金属离子的还原, 从而改善镀层的物理化学性能[12]. 20 世纪 90 年代, Tsakova 等[13]采用脉冲电位方法合成了聚苯胺, 并发现聚苯胺膜的化学或电化学性能比用常规电化学方法合成的聚苯胺膜优异. Zhou 等[14]发现, 聚苯胺的电化学性质与其形貌有着密切联系, 如一维结构的聚苯胺因为具有高分子链的有序排列, 使得其不仅具有更好的导电性, 而且在气敏及能源存储方面也有很大的应用价值[15,16].

因此, 本文采用恒电位脉冲(电位阶跃)法制备了 PANI 薄膜, 并通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和荧光光谱等方法对其形貌、结构和光致发光性能等进行了表征, 分别考察了循环周期、占空比及脉冲时间对薄膜形貌的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺(经二次加压蒸馏后使用)、硫酸、丙酮及无水乙醇均为分析纯; 水为二次蒸馏水. 实验材料使用纯度为 99.99% 的镍片, 分别用化学除油液、丙酮、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗各 15 min 后进行电化学抛光, 再用二次蒸馏水清洗.

上海辰华仪器有限公司 CHI660B 电化学工作站, 循环伏安曲线的扫描速度为 20 mV/s, 在开路电

收稿日期: 2011-03-10.
基金项目: 天津市自然科学基金(批准号: 11JCYBJC01900)资助.
联系人简介: 张卫国, 男, 博士, 副教授, 主要从事太阳能及氢能利用研究. E-mail: zwg@tju.edu.cn

位下测聚苯胺薄膜在 0.25 mol/L H_2SO_4 溶液中的交流阻抗图，频率范围为 0.01 Hz ~ 0.1 MHz；捷克 Tescan公司扫描电子显微镜(VEGATS-5130SB)；Panalyticai 公司 X 射线衍射仪(D/Max-2500)；Hitachi 公司荧光分光光度计(F-4500)，激发波长 265 nm，扫描速度 15 nm/min，电压 700 V.

1.2 实验过程

采用 CHI660B 电化学工作站制备聚苯胺薄膜，体系为经典的三电极体系，辅助电极为钌钛电极，参比电极为饱和甘汞电极，研究电极为封装成 1 cm^2 镍片. 电解液中苯胺浓度为 0.25 mol/L，硫酸浓度为 0.25 mol/L，电解液 pH = 2 ~ 3，温度为室温. 实验采用脉冲电位沉积，通过改变 t_{on} 和 t_{off} 来选取不同的占空比[$D = t_{on}/(t_{on}+t_{off})$]，实现电位脉冲，脉冲电位为 1.0 V.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺(PANI)薄膜的结构

2.1.1 *循环周期对 PANI 薄膜形貌的影响* 控制占空比 $D = 1/3$，$t_{on} = 10$ s，改变循环次数分别为 10，20，40 和 60 制备 PANI 薄膜. 图 1 为不同循环周期下聚苯胺薄膜的 SEM 照片. 从图 1 可见，沉积 10 个循环周期时，电极表面完全是横向生长的片层状聚苯胺，并且表面有部分空洞. 当循环周期增加至 20 时，在片层表面已有颗粒状结构生成，并且随着循环周期的增加，颗粒状结构越发明显. 当循环 60 个周期时，电极表面几乎看不到片层结构，而是纵向生长的颗粒状结构. 这可能是由于聚苯胺在镍基体和聚苯胺上的沉积机理不同所致. 沉积周期较少时，聚苯胺直接在镍基体表面聚合，此时聚苯胺沿平行于电极表面的方向生长；当沉积超过 40 个循环周期时，镍基体表面已基本被聚苯胺全部覆盖，随后聚苯胺在先前沉积的聚苯胺片层结构上继续生长，此时聚苯胺沿垂直于电极表面的方向生长.

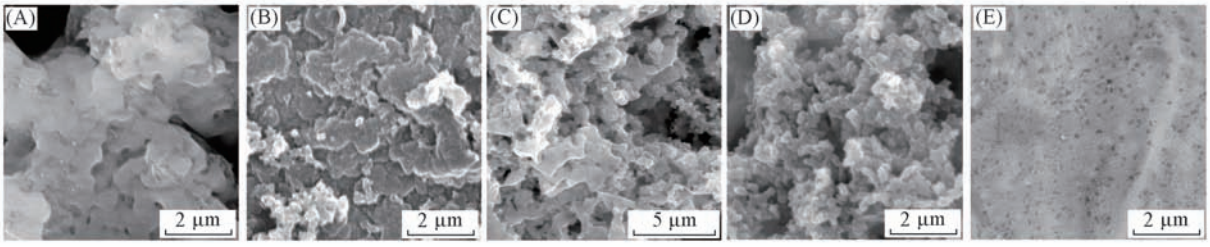


Fig. 1 SEM images of PANI films deposited at the same duty cycle for different cycles

(A) 10 cycles; (B) 20 cycles; (C) 40 cycles; (D) 60 cycles; (E) Ni.

2.1.2 *占空比对 PANI 薄膜形貌的影响* 固定 t_{on} 为 10 s，t_{off} 分别为 10，20，30 和 40 s，即占空比(D)分别为 1/2，1/3，1/4 和 1/5，循环次数为 60 次，在镍电极表面沉积聚苯胺，扫描电镜照片见图 2. 由图 2 可知，当占空比为 1/2 时，聚苯胺薄膜表面为片层结构，但边缘已有颗粒出现；当占空比减小至 1/3 时，聚苯胺形貌发生了明显的变化，出现了明显的颗粒，直径约为 150 nm，且在电极表面发生大面积团聚；继续减小占空比至 1/4，颗粒进一步细化，形成直径约 90 nm，长度 180 nm 的棒状结构，且颗粒间的缝隙加大. 当占空比为 1/5 时，颗粒较占空比 1/4 进一步细化，但薄膜表面出现较大的孔洞，这与脉冲沉积的过程有关. 在脉冲沉积 t_{off} 时间内电极间有一个微小的反向电流，正是由于这个反向电流的存在，使在前一个 t_{on} 时间内沉积的聚苯胺发生部分溶解，反复若干周期，经过一个“聚合-溶解-再聚合”的循环过程，使聚苯胺慢慢沉积在基体表面，从而达到了细化表面的效果，但是当占空比小于

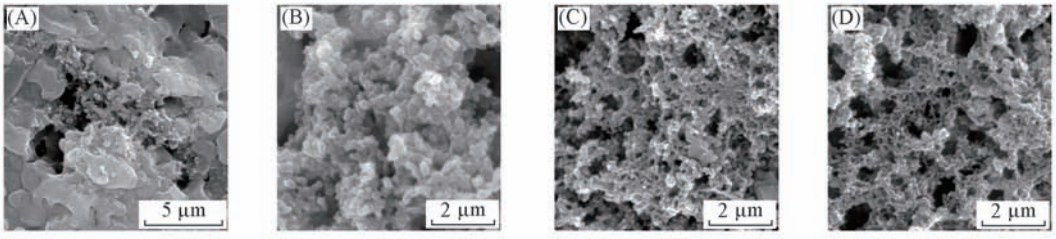


Fig. 2 SEM images of PANI films deposited for different duty cycles

(A) $D = 1/2$; (B) $D = 1/3$; (C) $D = 1/4$; (D) $D = 1/5$.

1/5 后，由于溶解时间太长，导致聚苯胺薄膜表面出现明显的孔洞，因此最佳占空比为 1/4. 占空比对聚苯胺的表面形貌有一定影响，占空比越小，t_{off}越长，从而有足够的时间溶解最外层的聚苯胺，从而细化了薄膜表面，使得膜层具有更大的比表面. 因此用 PANI 作为电池电极材料，具有更好的充放电性能，在分子导线和自支撑膜方面具有很好的应用前景.

2.1.3　脉冲时间(t_{on})对 PANI 薄膜形貌的影响　固定占空比为 1/3，循环周期 60 次，脉冲时间 t_{on}分别为 3 和 10 s 制备的 PANI 薄膜的 SEM 照片如图 3 所示. 由图 3 可知，相比于 10 s 的脉冲时间，当脉冲时间为 3 s 时，电极表面虽然有细小颗粒，但由于沉积时间太短，加之在脉冲沉积 t_{off}时间内微小的反向电流，使在前一个 t_{on}时间内沉积的聚苯胺发生部分溶解，以至于在一个周期内生成的聚苯胺薄膜很少，不能构成完整的薄膜，所以表面仍有大面积空洞，颗粒分布也不很均匀. 因此脉冲时间 t_{on}太短很难形成粒径分布均匀，堆积致密的聚苯胺薄膜.

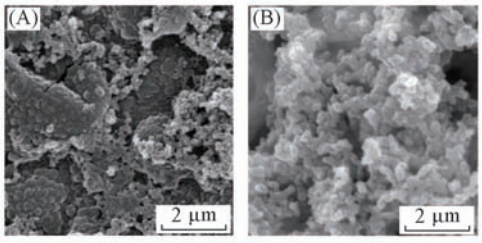


Fig. 3　SEM images of PANI films deposited for t_{on} = 3 s(A) and t_{on} = 10 s(B)

2.2　PANI 薄膜的结构分析

图 4 为不同占空比下制备的聚苯胺薄膜的 XRD 图谱. 当占空比为 1/3，循环周期为 60 次时，样品在 2θ = 20.3°, 21.4°, 24.5°处出现特征衍射峰，与标准谱图中聚苯胺晶体的(110)，(102)，(012)晶面的衍射峰位置一致，其它杂峰有可能是苯胺发生电聚合反应时的副反应，但其峰强度较小，可以忽略. 当占空比为 1/4，循环周期为 60 次时[图 4(B)]，峰位置和晶面间距与图 4(A)几乎相同. 表明在脉冲电位条件下制备的样品为聚苯胺，且成分比较单一.

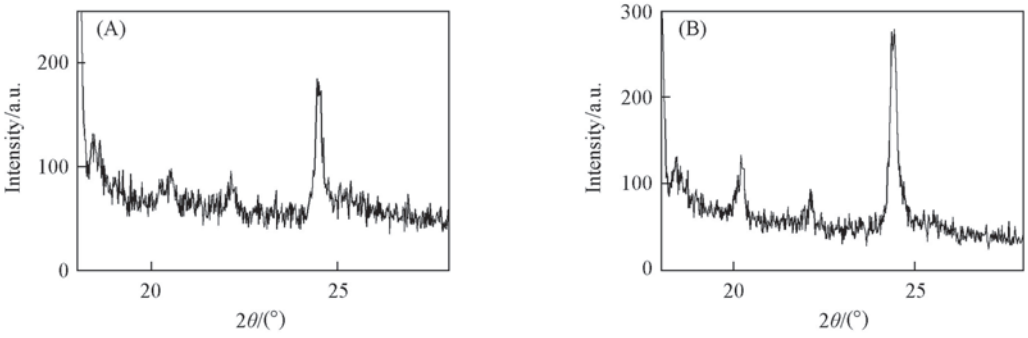


Fig. 4　XRD patterns of PANI films deposited by pulse potential for D = 1/3(A) and D = 1/4(B)

在 t_{on} = 10 s，占空比 D = 1/2，循环 60 个周期时，样品的红外光谱如图 5 所示. 由图 5 可见，在 3442 cm^{-1}附近出现的吸收峰归属于 N—H 伸缩振动吸收峰；2926 cm^{-1}附近的吸收峰是 H_2O 的吸收峰；1560 cm^{-1}附近的吸收峰是由醌环的 C ═ C 伸缩振动引起的，是醌式结构 —N══N— 的特征吸收峰；1481 cm^{-1}附近的吸收峰是由苯环的 C ═ C 伸缩振动引起的；1304 cm^{-1}附近的吸收峰是芳香环上 C—N 伸缩振动峰；1126，877 和 806 cm^{-1}附近为苯环的弯曲振动吸收峰，为苯环结构 —HN——NH— 的特征吸收峰. 因此，采用脉冲电位法沉积的薄膜物质其组成为聚苯胺，包括还原型和氧化型 2 种结构.

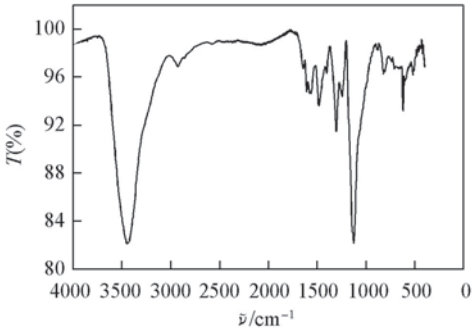


Fig. 5　Infrared spectrum of PANI

2.3　荧光光谱分析

图 6 为不同占空比下脉冲电位沉积聚苯胺薄膜的荧光发射光谱图. 可以看出，占空比分别为 1/2，1/3 和 1/4 的 PANI 薄膜光致发光的发射峰位置都比较相近，分别对应 520.0，520.0 和 521.9 nm，且

发射峰的峰形相似，但发射峰强度不同. 发光强度与样品厚度有关，在 3 个样品中，沉积时间 t_{on}是固定的，因此薄膜的厚度由 t_{off}决定. 图 6(A)中占空比为 1/2，t_{off}最小，即反向溶解的时间最短，因此聚苯胺薄膜相比于占空比为 1/3 和 1/4 的要厚，发射峰强度也最强. 随着占空比的减小，t_{off}相应增加，占空比为 1/3 和 1/4 样品的薄膜厚度依次减少，发射光谱中峰强度也依次有所减弱.

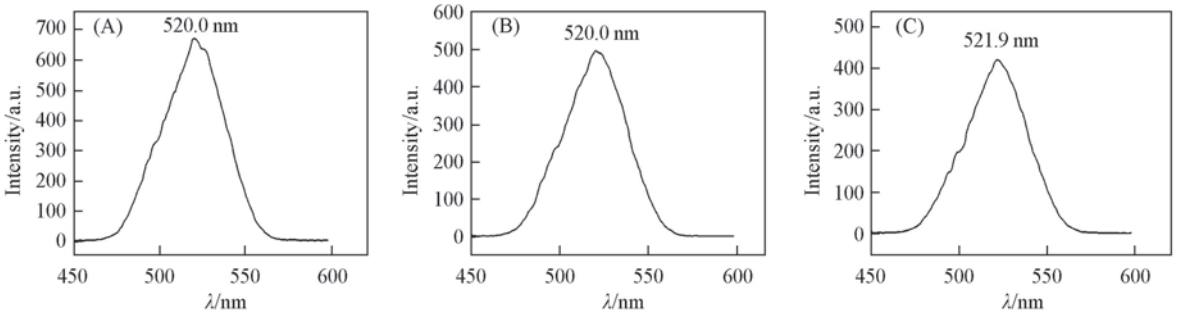


Fig. 6 Luminescence emission spectra of PANI films deposited by pulse potential for different duty cycles

(A) D=1/2; (B) D=1/3; (C) D=1/4.

2.4 电化学性能和交流阻抗测试

图 7 为不同占空比的聚苯胺薄膜的循环伏安曲线. 可以看出，占空比为 1/3 和 1/4 的聚苯胺薄膜的氧化还原峰电流明显高于占空比为 1/5 的聚苯胺薄膜，即占空比为 1/5 的聚苯胺薄膜电化学活性不如占空比为 1/3 和 1/4 的 PANI，这是由于占空比为 1/5 的聚苯胺薄膜有明显的孔洞，影响了薄膜的真实表面积和离子在膜层中的迁移. 结合图 2 的 SEM 照片可见，占空比为 1/4 的聚苯胺薄膜颗粒要小于占空比为 1/3 的聚苯胺薄膜颗粒，前者的真实表面积要大于后者，因此，在循环伏安曲线中占空比为 1/4 的聚苯胺薄膜的氧化与还原峰电流均大于占空比为 1/3 的聚苯胺薄膜. 因此，占空比为 1/4 的聚苯胺薄膜的电化学活性最佳.

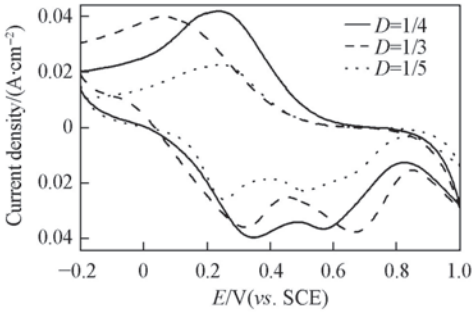


Fig. 7 CV curves of PANI films deposited by pulse potential for different duty cycles

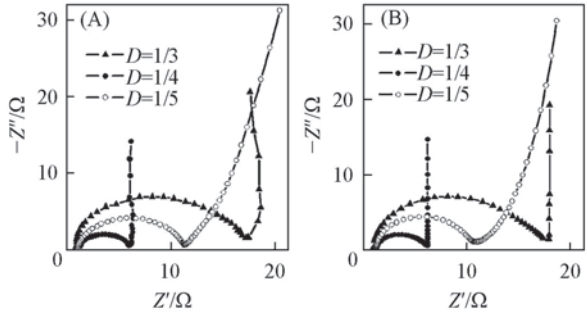


Fig. 8 Impedance spectrometry of PANI film

(A) AC impedance; (B) simulated results.

图 8 为占空比为 1/3，1/4，1/5 的聚苯胺薄膜在 0.25 mol/L H_2SO_4 溶液中的交流阻抗谱. 可见聚苯胺薄膜的阻抗图显示出相似的特征，都是由高频区的半圆和低频区几乎与横轴垂直的直线组成，这是在非对称金属/膜/电解液结构中聚合物膜覆盖金属的典型阻抗谱图. 高频区半圆的直径代表聚苯胺薄膜的电荷传递电阻，半圆的直径越小，薄膜的电化学活性越高. 对图 8 的阻抗图谱进行拟合，得到的等效电路见图 9. 图 9 中 R 代表溶液电阻和膜电阻总称，C_f代表膜电容，C_d代表双电层电容，R_r代表电荷传递电阻，W 代表 Warburg 阻抗. 拟合结果列于表 1. 拟合结果表明，占空比为 1/4 的聚苯胺薄膜的电荷传递电阻最小，电化学活性最高，与循环伏安测试结果一致. 低频区的直线段体现出扩散控制的阴离子掺杂与去掺杂引起的 Warburg 阻抗，直线的倾角接近 90°，接近纯电容性质. 因此，恒电位脉

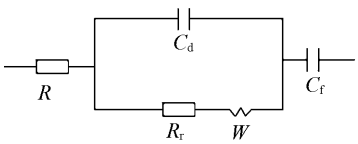


Fig. 9 Equivalent circuit

Table 1 Simulated results of impedance spectrometry of PANI film

Duty cycle	R	$10^6 C_d$	R_r	W	C_f
1/3	0.896	130.0	13.46	3.634	0.576
1/4	1.226	9.035	3.69	1.285	0.915
1/5	1.866	132.9	8.66	22.83	0.593

法制备的聚苯胺薄膜均表现出良好的电容特性.

综上，采用恒电位脉冲法可获得不同形貌的聚苯胺薄膜. XRD 和红外光谱分析结果表明，聚苯胺薄膜为晶体结构，且成分较单一. SEM 形貌分析结果表明，随着占空比的减小，聚苯胺薄膜表面颗粒细小；随着循环周期的增加，PANI 薄膜由片层结构转变为纵向生长的颗粒状结构. 荧光光谱分析结果表明，聚苯胺薄膜具有光致发光性能，发射峰约为 520 nm，发光强度随占空比的增大而增强；电化学性能测试结果表明，恒电位脉冲法制备的聚苯胺薄膜具有良好的电容特性.

参 考 文 献

[1] MacDiarmid A. G.. Curr. Appl. Phys.[J], 2001, **1**: 269—279

[2] Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A.. Prog. Polym. Sci.[J], 2003, **28**: 1701—1703

[3] Janata J., Josowicz M.. Nature. Mater.[J], 2003, **2**: 19—24

[4] Li M. C., Ma C. A.. Chin. Chem. Lett.[J], 2005, **16**(4): 551—553

[5] Sambhu B., Dipak K., Nikhil k. S., Joong H. L.. Prog. Polym. Sci.[J], 2009, **34**: 783—810

[6] MacDiarmid A. G., Yang L. S., Huang W. S.. Synth. Met.[J], 1987, **18**(1): 393—398

[7] YU Huang-Zhong(于黄中), CHEN Ming-Guang(陈明光), BEI Cheng-Xun(贝承训). Polym. Mater. Sci. Eng.(高分子材料科学与工程)[J], 2003, **19**(4): 18—21

[8] He C., Tan Y. W., Li Y. F.. J. Appl. Polym. Sci.[J], 2003, **87**: 1537—1540

[9] CHEN Hong(陈宏), CHEN Jin-Song(陈劲松), ZHOU Hai-Hui(周海晖), JIAO Shu-Qiang(焦树强). Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 2004, **20**(6): 593—597

[10] JIAO Shu-Qiang(焦树强), PENG Xia-Hui(彭霞辉), ZHOU Hai-Hui(周海晖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(6): 1118—1121

[11] WEN Jing-Bang(温靖邦), ZHOU Hai-Hui(周海晖), LUO Sheng-Lian(罗胜联), PANG Xin-Yu(庞新宇), CHEN Jin-Hua(陈金华), KUANG Ya-Fei(旷亚非). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(5): 948—950

[12] XIANG Guo-Pu(向国朴). Industrial Technology(工业技术)[J], 1987, (9): 301—305

[13] Tsakova V., Milchev A.. Electrochimica Acta[J], 1991, **36**(10): 1579—1583

[14] Zhou H. H., Wen J. B., Ning X. H., Fu C. P.. Synth. Met.[J], 2007, **157**: 98—103

[15] Jiang H. F., Liu X. X.. Electrochim. Acta[J], 2010, **55**: 7175—7181

[16] TIAN Lu(田露), BU Feng-Quan(卜凤泉), HUANG Chun-Yu(黄春玉), LÜ Nan(吕男). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(8): 1485—1487

Preparation and Characterization of Polyaniline Film by Potentiostatic Pulse Method

WANG Hong-Zhi, LIU Wei-Hong, LI Jian, YAO Su-Wei, ZHANG Wei-Guo*

(*Sugiyama Laboratory of Surface Technology*, *School of Chemical Engineering and Technology*, *Tianjin University*, *Tianjin* 300072, *China*)

Abstract The polyaniline(PANI) films were prepared by constant potential pulse method. The morphology, structure and optic properties of the films were characterized by scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), infrared ray(IR) and luminescence spectrum. We investigated the impact of duty cycle, cycle and pulse time on the morphology of films. The SEM images show that the grain size of films decreases with the decreases of the duty cycle; with the increase of cycles, the lamellar structure films change to granular structure which is longitudinal growth. The luminescence spectrum revealed that the emitting peak of the PANI films located at about 520 nm, and the luminescent intensity increases with the increase of the duty cycle. Electrochemical performance test shows that the PANI films which prepared by constant potential pulse method has good capacitive characteristics.

Keywords Polyaniline(PANI); Film; Photoluminescence; Potentiostatic pulse (Ed.: D, Z)