

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

不同状态下聚吡咯膜的电化学阻抗

李 胜 邱于兵 郭兴蓬*

(华中科技大学化学与化工学院, 材料化学与服役失效湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 用恒电流法分别聚合了掺杂对甲苯磺酸根(pTS⁻)和十二烷基磺酸根(DS⁻)的聚吡咯膜(PPy/pTS 和 PPy/DS), 通过循环伏安法(CV)和电化学阻抗法(EIS)测试了聚吡咯膜在NaCl 溶液中‘过电位’电化学过程前后及不同电位下聚吡咯膜的电化学性能。同时, 通过嵌入和脱出 Na⁺和 Cl⁻离子的聚吡咯膜在特定溶液中电化学阻抗图谱, 研究了离子的嵌入对聚吡咯膜电化学性能的影响。结果表明‘过电位’现象可以提高聚吡咯膜的离子电导率和膜电容, Cl⁻离子的嵌入能提高 PPy/pTS 的电导率, 而 Na⁺离子的嵌入对聚吡咯膜的电导率影响不大。另外, 嵌入离子对聚吡咯膜形貌的改变会对聚吡咯膜的离子传导率有一定影响, 从而导致膜的电化学阻抗的变化。

关键词: 循环伏安; 聚吡咯; 电化学阻抗; 离子交换; 过电位

中图分类号: O646

Electrochemical Impedance of Polypyrrole Films under Different Conditions

LI Sheng QIU Yu-Bing GUO Xing-Peng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: We electropolymerized polypyrrole (PPy) films doped with *para*-toluene sulfonate (pTS⁻) and dodecyl sulfonate (DS⁻) by a galvanostatic method. The influence of potential and overpotential process on the electrochemical properties of the PPy films in NaCl aqueous solution were investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, the influence of insertion with or without ions on the PPy films was also studied by the EIS of PPy inserted with or without Na⁺ or Cl⁻ ions in specially prepared aqueous solutions. Results showed that the ionic conductivity and the capacitance of the PPy films increased after the first CV and the electronic conductivity of the PPy/pTS increased after the insertion of Cl⁻ ions. However, PPy films inserted with or without Na⁺ ion showed little difference in the EIS of the PPy films. Furthermore, the ion conductivity was affected by a change in the microstructure of the PPy films with or without ions which was also apparent in the EIS.

Key Words: Cyclic voltammetry; Polypyrrole; Electrochemical impedance; Ion exchange; Overpotential

近年来导电高分子发展迅速^[1-7], 其中聚吡咯由于其易于合成及良好的电导性, 环境稳定性和电化学活性等优点在国内外得到广泛的关注^[8-13], 其可以应用于离子传输^[14], 电控离子交换^[15-16], 传感器^[17], 电容器^[18], 二次电池材料^[19]等。聚吡咯膜离子交换的电化学反应活性对聚吡咯的应用有着至关重要的影响, 循环伏安和交流阻抗等电化学方法可以方便

地研究聚吡咯膜的电化学活性及其在电解液中不同状态下的电导率, 离子传递和电化学反应等过程^[16-27]。

在用交流阻抗方法研究聚吡咯时, 聚吡咯膜在含有一价小尺寸离子的溶液及在该离子的交换电位下会在中低频表现出离子扩散和电荷饱和过程^[20], 而在半还原态电导率较差或离子交换较困难时才表现出电化学反应过程^[21-22]。因此交流阻抗方法在中

Received: July 27, 2009; Revised: December 23, 2009; Published on Web: January 19, 2010.

*Corresponding author. Email: guoxp@mail.hust.edu.cn; Tel: +86-27-87543432; Fax: +86-27-87543632

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

低频得到的聚吡咯膜的信息是离子扩散过程或较困难的电化学反应过程, 而反应较容易的电化学反应信息和嵌入的离子对聚吡咯膜的影响很难在交流阻抗谱中反映出来. 因为电化学离子交换过程较容易时, 低频的扩散及电荷饱和过程掩盖了电化学反应过程. 而高频区域则主要反映的是界面之间的交换过程. 因此, 嵌入的离子对聚吡咯的影响很难在交流阻抗谱上很直接地反映出来.

为了解嵌入的离子对聚吡咯膜的影响, 本文在一定电位下使聚吡咯膜在 NaCl 溶液中嵌入 Na^+ 或 Cl^- 离子, 并让该膜在电化学反应较困难的溶液介质和电位条件下进行电化学交流阻抗测试, 然后在脱出嵌入的离子后在相同条件下再次进行交流阻抗测试. 通过比较离子嵌入和脱出时膜的电化学交流阻抗的变化来研究离子的嵌入对聚吡咯膜的影响. 另外, 通过比较聚吡咯膜在第一次循环伏安的‘过电位’(over potential, the large overpotential of the first reduction of PPy)现象前后的电化学交流阻抗, 探讨离子嵌入和脱出过程对聚吡咯膜离子阻抗的影响.

1 实验

1.1 电极材料制备

吡咯(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 95%)使用前常压蒸馏, 并在氮气保护下避光保存. 除特别说明, 试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水.

电化学聚合和电化学测量均使用 CS300 电化学工作站(华中科技大学材料与环境化学研究所). 聚吡咯的电化学合成采用三电极体系, 表面积为 0.25 cm^2 的铂片为工作电极, 铂片电极用环氧树脂封装. 铂电极($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$)为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极(文中电位均相对于 SCE). 反应在室温下, 密闭电解池中进行. 在电解质 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡咯单体(Py)+ $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对甲苯磺酸钠(NapTS, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)或 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基磺酸钠(NaDS, 化学纯, 盈元化工)中分别合成 PPy/pTS 和 PPy/DS. 合成前, 调节电解液 pH 至 3 左右. 聚合温度为室温(约 $25 \text{ }^\circ\text{C}$), 反应前通 N_2 除氧 10 min. 电化学合成采用恒电流法, 合成电流密度为 $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 合成时间 5 min, 该过程中 pTS⁻ 和 DS⁻ 离子便嵌入 PPy 主链中^[19,20]. 合成完成后, 电极用蒸馏水清洗, 放入蒸馏水中保存备用.

1.2 循环伏安测试

聚吡咯膜的循环伏安测试采用三电极体系, 铂

电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 实验电解液分别为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对甲苯磺酸钠(NapTS)水溶液及 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铝水溶液, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供. 扫描范围 $-1.0 - 0.5 \text{ V}$, 不同的实验选择从不同的电位开始扫描, 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描 3-5 个周期.

1.3 交流阻抗测试

电化学阻抗测试使用三电极体系, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 数据分析采用 Zview 解析软件. 正弦波电位幅值为 $\pm 10 \text{ mV}$, 测试频率 $50 \text{ mHz} - 10 \text{ kHz}$. PPy 膜的电化学阻抗测试分别在 0.4 、 0.1 、 -0.5 和 -0.8 V 电位下进行, 在测试电位下稳定 2 min 后再进行 EIS 测试. 电解质分别为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NapTS 和 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液.

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯膜在 NaCl 溶液中不同电位下的 EIS 图谱比较

聚吡咯的电化学交流阻抗受很多因素影响, 不同掺杂的离子具有不同的电化学反应过程, 一般来说较小尺寸的阴离子掺杂的聚吡咯主要表现阴离子电化学反应行为^[15]; 中等尺寸的阴离子掺杂的聚吡咯同时具有阴离子和阳离子电化学反应行为^[14,16,20]; 而较大尺寸的阴离子掺杂时聚吡咯膜主要表现阳离子交换行为^[15-16]. 两种吡咯膜 PPy/pTS 和 PPy/DS 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的循环伏安图如图 1 所

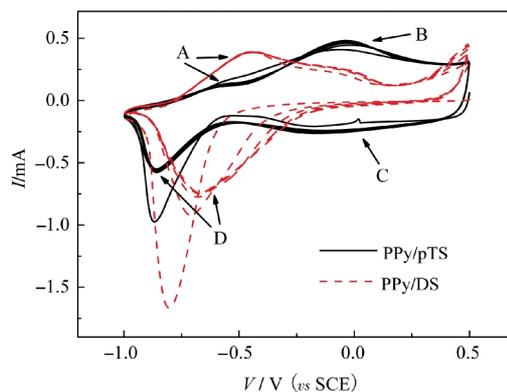


图 1 PPy/DS 和 PPy/pTS 膜在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 CV curves of PPy/DS and PPy/pTS films in $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution

scanning from 0.5 to -1.0 V and the reverse, scan rate: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (A) Na^+ ejection, (B) Cl^- insertion, (C) Cl^- ejection, (D) Na^+ insertion

示. 根据文献[14–15,28–31], 图中 A, B, C 和 D 峰分别归属于 Na^+ 离子脱出, Cl^- 离子嵌入, Cl^- 离子脱出和 Na^+ 离子嵌入过程.

由图 1 中可知, PPy/pTS 可以与 Cl^- 离子和 Na^+ 离子进行电化学交换, PPy/DS 主要与 Na^+ 离子发生嵌入/脱嵌反应, 其 Cl^- 离子交换能力较差. 在 Cl^- 离子交换区域(B 和 C 过程), PPy/pTS 阴离子的嵌入峰值电位在 -0.03 V, 峰值电流为 0.49 mA, 脱出过程则主要在 $0.4 - -0.4$ V 的一个电位区间, 电流峰值出现在 -0.16 V 处, 大小为 -0.27 mA. 而 PPy/DS 在阴离子交换区间, 没有明显的氧化还原峰, 且电流值也远小于 PPy/pTS. 在 Na^+ 离子交换区域(A 和 D 过程), PPy/pTS 的阳离子嵌入脱出峰在第二个循环后分别稳定在 -0.86 和 -0.56 V, 峰值大小分别为 -0.56 和 0.13 mA. PPy/DS 的阳离子嵌入脱出峰则在 -0.67 和 -0.44 V, 大小为 -0.75 和 0.40 mA 左右, 分别是 PPy/pTS 对应峰值的 1.3 和 3 倍. 由此可见, 相同聚合条件下的 PPy/DS 的阳离子交换性能明显优于 PPy/pTS.

由以上分析可知, 聚吡咯膜在不同电位下进行不同的电化学嵌入/脱嵌反应, 因此为了使膜处在特定的氧化还原状态和进行特定的离子嵌入/脱嵌反应, 本文中所有交流阻抗测试均在一定的偏压下进行. 其中电化学交换反应的难易程度与图 1 中循环伏安图相同电位下的交换电流有直接的关系, 循环伏安电流越大, 电化学交换反应越容易, 反之, 则电化学交换反应越困难. 图 2 为 PPy/pTS 和 PPy/DS 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中不同电位下的交流阻抗图谱. 对照图 1 中的 CV 图谱可知, 图 2 中 PPy/pTS 在 0.4 , 0.1 和 -0.8 V 电位下和 PPy/DS 在 -0.5 和 -0.8 V 电位下, 电化学交换反应较容易, 而 PPy/pTS 在 -0.5 V 电位下和 PPy/DS 在 0.4 和 0.1 V 电位下, 电化学交换反应较困难.

当聚吡咯膜的电化学交换反应较容易时, 阻抗主要由三个部分组成: 高频部分由电解液/聚吡咯界面或 Pt 电极/聚吡咯界面的电荷转移电阻和双电层电容组成, 表现为一个压扁了的容抗弧. 随着频率的降低, 电化学反应慢慢从膜与电解液界面向膜内层发展. 由于聚吡咯的电化学交换反应较容易, 中低频部分阻抗主要受扩散控制而出现一段 Warburg 阻抗. 当频率降到足够低时, 电化学反应扩展到整个聚吡咯膜, 此时聚吡咯膜电荷状态在电位变化时保持不变即电荷饱和, 交流阻抗图变为一条近似垂直于

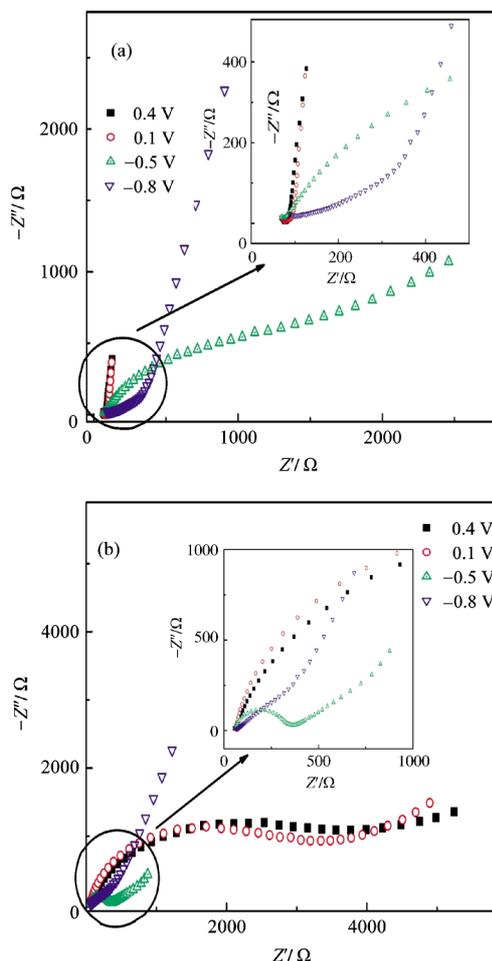


图 2 聚吡咯膜在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中不同电位下的交流阻抗图谱

Fig.2 EIS spectra of PPy films in $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution at different potentials
(a) PPy/pTS, (b) PPy/DS

实轴的直线, 聚吡咯膜表现出纯电容行为^[20,22]. 这种情况下的等效电路为图 3 中模型 2, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct1} 和 CPE_1 为界面的电荷转移电阻和双电层电容, W 为扩散过程的 Warburg 阻抗, CPE_2 为电荷饱和的电容^[25,32]. 图 2(a)中 PPy/pTS 在 0.4 和 0.1 V 电位下的膜电阻和 Cl^- 离子在膜中的传输电阻均较小, 而在 -0.8 V 电位下虽然 Na^+ 离子电阻较小但膜电阻较大, 因此使得后者阻抗远大于前者. 同样, 图 2(b)中 PPy/DS 在 -0.5 和 -0.8 V 电位下的膜电阻也较大, 使得其整体阻抗也较大.

在电化学交换反应较困难时的阻抗主要由两个部分组成. 中高频的阻抗由电子电阻(膜电阻)和离子在膜中的传输电阻(离子电阻) R_{ct2} 与膜界面的双电层电容(膜电容) CPE_3 形成容抗弧, 其中 R_{ct2} 在不同情况下分别受电子电阻或离子电阻控制. 在低频

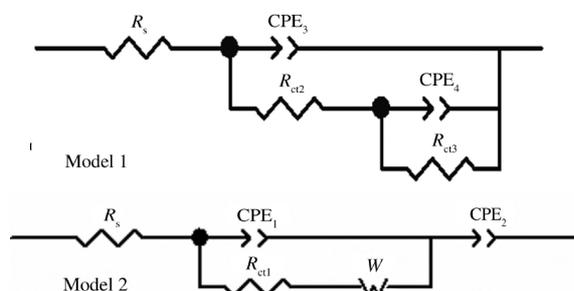


图3 聚吡咯膜在不同电化学反应情况下的等效电路图
Fig.3 Equivalent circuits of PPY films in different measurement conditions

R_s : resistance of electrolyte solution; R_{ct1} : high-frequency ionic charge transfer resistance at the polymer/electrolyte interface or electron transfer resistance at the Pt/polymer interface; CPE_1 : double layer capacitance; W : Warburg-impedance; CPE_2 : saturation pseudocapacitance; R_{ct2} : electron resistance of PPY or ionic charge transfer resistance in PPY; CPE_3 : double layer capacitance or the capacitance of PPY film; R_{ct3} : electron transfer resistance of the redox reactions; CPE_4 : capacitance of redox reactions

则完全由电化学准电容和电化学反应电阻控制,其等效电路可由图3中模型1表示,其中 R_{ct2} 和 CPE_3 如上解释, R_{ct3} 和 CPE_4 分别是电化学反应电阻和电化学准电容^[21,27].

图2(a)中PPy/pTS在氧化态(0.4 V)和半氧化态(0.1 V)下的膜电阻和Cl⁻离子在膜中的传输电阻均较小,同时膜与Cl⁻离子的电化学交换反应较容易,中低频部分表现为扩散过程和电荷饱和过程.而在电位降低到-0.5 V时,PPy/pTS处于半还原态,膜电阻增加,并且膜在该电位下电化学反应较困难,低频部分阻抗主要受化学反应控制.然而当电位降至-0.8 V时,虽然膜电阻依然很大,但Na⁺离子电阻较小且电化学交换反应较容易,电化学反应阻抗减小,中低频部分再次表现为扩散过程和电荷饱和过程.

图2(b)中PPy/DS虽然在氧化态时的膜电阻小于还原态,但掺杂较大尺寸的DS-阴离子使得膜在氧化态时的Cl⁻离子电阻较大,而还原态时的Na⁺离子电阻则不受此影响.因此,PPy/DS在氧化态(0.4 V)和半氧化态(0.1 V)时高频 R_{ct2} 主要受Cl⁻离子电阻影响,低频因为电化学反应较困难而受电化学反应控制.PPy/DS在还原态(-0.8 V)和半还原态(-0.5 V)时高频阻抗主要受膜电阻影响,而由于与Na⁺离子交换较容易使得中低频主要表现为扩散过程和电荷饱和过程.

因此,电化学交换反应过程对聚吡咯的低频交流阻抗特征有着很大的影响,当电化学反应较快时,

低频阻抗受扩散和电荷饱和过程控制,反之则主要受电化学反应过程控制.基于此,如果改变测试条件限制测试过程中的电化学反应过程,如降低溶液中的交换离子浓度或选择大尺寸高价离子溶液,则聚吡咯膜的电极过程就主要受电极上电化学反应控制,中低频阻抗谱图就能反映出电化学反应的过程.并且如果在不同的EIS测试中只改变其中的某一个条件,且该条件的改变对膜的阻抗特征有一定的影响,那么该影响过程就能在交流阻抗图谱上很显著地反映出来.根据以上分析,本文测试了聚吡咯膜在‘过电位’电化学反应前后以及交换离子的嵌入/脱出前后膜的交流阻抗变化情况,以了解这些过程对聚吡咯膜性能的影响.

2.2 ‘过电位’电化学反应前后的电化学交流阻抗的变化

‘过电位’现象是新合成的聚吡咯在经历第一次循环伏安测试时,还原过程的峰值电位明显负于第二次循环的峰值电位,且该还原峰值电流明显大于第二次循环下该峰还原电流的现象^[33-36],本实验中PPy/pTS和PPy/DS在0.10 mol·L⁻¹ NaCl溶液中第一次循环伏安测试如图1所示,其中PPy/pTS的性能判定主要用离子传递电阻(ionic resistance, R_i),PPy/DS用模型1拟合,其拟合数据列于表1.由于聚吡咯膜的‘过电位’现象在还原电位下发生,为了得到‘过电位’现象发生前的交流阻抗特征只能在聚吡咯膜处在氧化态的电位下测试,因此本实验选择测试电位均为0.4 V.‘过电位’电化学反应前后PPy/pTS和PPy/DS在0.10 mol·L⁻¹ NaCl溶液中0.4 V电位下的电化学阻抗图谱如图4所示.在其它测试条件完全相同的情况下,膜的电化学阻抗的变化来自于‘过电位’过程对聚吡咯膜的影响.

在第一次循环伏安测试过程中,PPy/DS和PPy/pTS在低电位的‘过电位’峰值电位分别在-0.87和-0.81 V,电流峰值大小为-0.98和-1.67 mA,与第二次阳离子嵌入峰电流比值分别为2.2和1.8,说明掺杂的阴离子尺寸越大,‘过电位’现象越明显^[34],对膜的微观结构改变也越大.

表1 PPy/DS在图4(b)中EIS图谱用模型1拟合结果
Table 1 Fitting results of EIS of PPy/DS in Fig.4(b) using Model 1

PPy/DS	R_s/Ω	CPE_3 (F)	R_{ct2}/Ω	CPE_4 (F)	R_{ct3}/Ω
before CV	57.13	5.25×10^{-5}	6546	5.61×10^{-5}	67136
after CV	56.62	4.04×10^{-5}	2744	6.24×10^{-4}	16462

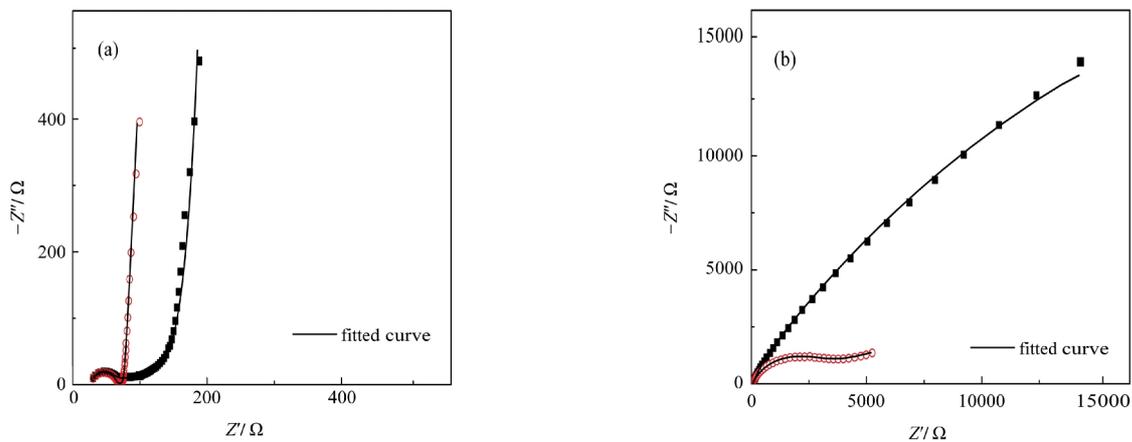


图4 聚吡咯膜在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中第一次循环伏安测试前(■)后(○)在 0.4 V 电位下的 EIS 图谱
Fig.4 EIS spectra of PPy films before (■) and after (○) the first CV measurement in $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution at 0.4 V
(a) PPy/pTS, (b) PPy/DS

由上述讨论可知, PPy/pTS 在 NaCl 溶液中氧化态电位下 Cl^- 离子电化学交换反应较容易, 所以图 4 (a) 中 PPy/pTS 在 0.4 V 下的交流阻抗图谱在中低频表现出扩散和电荷饱和过程. 交流阻抗从 Warburg 阻抗向近似垂直曲线的转变时实轴所对应的阻抗值为 R_{low} , 由于该情况下电子传递电阻较小, 离子传递电阻 R_i 可以由式(1)得到^[20,22]:

$$R_i = 3 \times (R_{\text{low}} - R_s) \quad (1)$$

根据式(1)很容易求得‘过电位’电化学过程前后膜的离子阻抗为 352.2 和 140.4Ω , 可见, 聚吡咯的‘过电位’现象会使 PPy/pTS 的离子传递电阻减小 60% , 提高了聚吡咯的电化学性能.

图 4(b) 中 PPy/DS 在 0.4 V 电位下与 Cl^- 离子间的电化学交换能力较差, 电化学阻抗的中低频部分主要受电化学控制, 等效电路采用图 1 中模型 1. 由拟合数据可知, ‘过电位’现象发生后 R_{ct2} 值从 6546Ω 降低到 2744Ω , 电化学反应电阻 R_{ct3} 由 67136Ω 降低至 16462Ω , 而电化学准电容 CPE_4 则从 $56.1 \mu\text{F}$ 增加到 $624 \mu\text{F}$. PPy/DS 在 0.4 V 电位时处于氧化态, 膜电阻远较小 Cl^- 离子电阻, 所以高频部分 R_{ct2} 主要是 Cl^- 离子电阻. 当 PPy/DS 在第一次还原时水合阳离子的进入使膜发生膨胀, 膜的孔隙变大使得 Cl^- 离子在膜中的传输变得容易, 因此 Cl^- 离子电阻明显减小, 在 EIS 图谱上主要反映在 R_{ct2} 的减小. Cl^- 离子电阻的减小也使得电化学交换反应变容易, 因此导致 R_{ct3} 的减小和 CPE_4 的增加. 由此可见, ‘过电位’过程虽然无法改变 PPy/DS 的阻抗特征, 但是能降低膜的离子电阻和电化学反应电阻从而使得膜的电化学性能提高.

聚吡咯膜在第一次还原到较低电位的时候, 水合阳离子的进入会使聚吡咯膜发生膨胀^[33-36], 膜的微观结构的改变会使阴离子在聚吡咯膜中的传递更加容易, 同时也使膜在较高电位下电化学反应电容增大. 因此, 与文献[33]中观点不同, 聚吡咯的‘过电位’现象引起的膜的膨胀也会对聚吡咯膜产生正面影响, 该过程会使膜的空隙增加, 从而提高聚吡咯膜的离子电导率和膜电容, 最终能减小电极材料的内阻. 在此意义上, ‘过电位’现象对聚吡咯膜的性能提高是有益的.

2.3 离子嵌入/脱出情况下聚吡咯的 EIS 图谱比较

为了了解离子的嵌入和脱出对聚吡咯膜电化学性能的影响, 本文在聚吡咯膜嵌入和未嵌入离子的情况下在选定的溶液中进行交流阻抗测试, 以得到嵌入离子对聚吡咯膜的影响. Cl^- 离子对聚吡咯膜的影响实验过程分为四步: (1) 聚吡咯膜在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中 0.4 V 电位下极化 2 min 嵌入 Cl^- 离子, (2) 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NapTS 溶液中 0.4 V 电位下进行交流阻抗测试, (3) 将嵌入的 Cl^- 离子通过循环伏安法释放, (4) 在 NapTS 溶液中在 0.4 V 电位下再次进行交流阻抗测试. NapTS 溶液中没有可与 PPy/pTS 交换的阴离子, 无法填补 Cl^- 离子释放后留下的空白, 因此两次测试的交流阻抗的差别主要来自于 Cl^- 离子的嵌入和脱出. 通过比较嵌入和未嵌入 Cl^- 离子在 NapTS 溶液中交流阻抗图便可以得到嵌入 Cl^- 离子对聚吡咯膜的影响. 同理 Na^+ 离子的嵌入实验选择无法与聚吡咯膜进行阳离子交换的 AlCl_3 溶液, 实验过程为: (1) 将聚吡咯膜在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中 -0.8 V 电位下极化 2 min 嵌入 Na^+ 离子, (2)

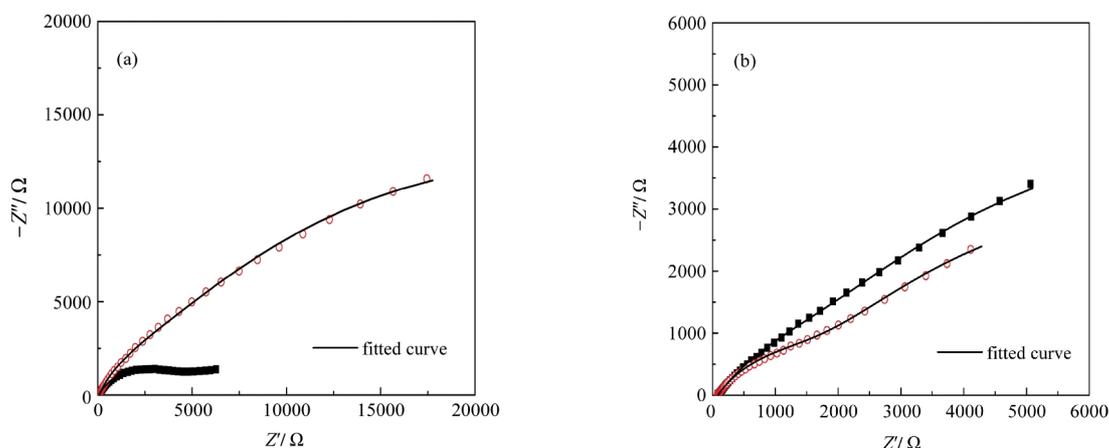


图5 嵌入(■)和未嵌入(○)Cl⁻离子的聚吡咯在 0.10 mol·L⁻¹ NapTS 溶液中 0.4 V 电位下的电化学阻抗图
Fig.5 EIS spectra of PPy films inserted with (■) or without (○) Cl⁻ in 0.10 mol·L⁻¹ NapTS solution at 0.4 V
(a) PPy/pTS, (b) PPy/DS

在 0.03 mol·L⁻¹ AlCl₃ 溶液中 -0.6 V 电位下进行交流阻抗测试, (3) 将嵌入的 Na⁺离子通过循环伏安法释放, (4) 在 AlCl₃ 溶液中在 -0.5 V 电位下再次进行交流阻抗测试.

2.3.1 Cl⁻离子嵌入对聚吡咯膜的影响

嵌入和未嵌入 Cl⁻离子的 PPy/pTS 和 PPy/DS 在 0.4 V 电位下 0.10 mol·L⁻¹ NapTS 溶液中的阻抗图如图 5 所示. 阴离子 pTS⁻因尺寸较大而难以与聚吡咯膜进行电化学交换反应, 不能在 Cl⁻离子脱出后嵌入聚吡咯膜, 因此无法掩盖膜中 Cl⁻离子的嵌入与脱出对膜电化学阻抗的影响. 第一次交流阻抗测试完成后, 嵌入 Cl⁻离子的聚吡咯膜在 NapTS 溶液中从 0.5 V 开始进行循环伏安扫描, 循环伏安图见图 6. 图 6 中第一个循环扫描的还原过程中有 Cl⁻离子脱出过程, 该过程的电流明显比第二个相同过程的

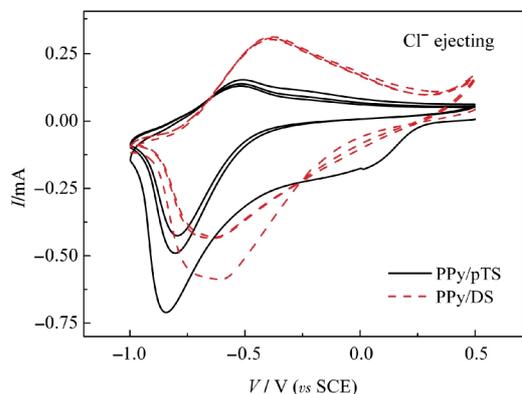


图6 嵌入有 Cl⁻离子的 PPy/pTS 和 PPy/DS 在 0.10 mol·L⁻¹ NapTS 溶液中 Cl⁻离子释放过程的循环伏安曲线
Fig.6 CV curves of Cl⁻ releasing process of PPy/pTS and PPy/DS in 0.10 mol·L⁻¹ NapTS solution scanning from 0.5 to -1.0 V and the reverse; scan rate: 20 mV·s⁻¹

电流大很多, 而第二个和第三个循环伏安图基本重合. 这种现象表明第一个扫描还原时有嵌入聚吡咯膜的 Cl⁻离子的脱出过程, 并且该过程在第一个扫描时完全完成. 循环释放过程证明两次 EIS 测试时聚吡咯膜处在不同的状态, 同时嵌入的 Cl⁻离子在第一次 EIS 测试过程中一直存在于聚吡咯膜中. 因此, 图 5 中的聚吡咯膜的交流阻抗测试中变化因素主要是 Cl⁻离子的嵌入和脱出, 阻抗的不同反映的是 Cl⁻离子的嵌入对聚吡咯的电化学性能的影响.

由图 1 中 CV 过程和图 6 中 Cl⁻离子释放过程可知, PPy/pTS 的阴离子交换能力较强, 而 PPy/DS 则较弱, 因此 Cl⁻离子的嵌入与否对两种膜的影响也不一样.

溶液中不同的阴离子对聚吡咯膜的电化学阻抗特征有着很大的影响. 图 5(a)中 PPy/pTS 在 0.10 mol·L⁻¹ NapTS 溶液中 0.4 V 电位下的阻抗远大于图 4(a)中 NaCl 溶液中相同电位下的阻抗, 同时阻抗的特征也发生根本的变化. 其中大尺寸 pTS⁻离子不仅离子电阻远大于 Cl⁻离子的电阻, 并且与聚吡咯膜的电化学交换反应也较困难, 所以中低频区域内, PPy/pTS 在 NaCl 溶液中的控制步骤是扩散与电荷饱和过程, 而在 NapTS 溶液中的控制步骤是电化学过程, 膜的阻抗显著增大. 相比较而言, 图 5(b)和图 4(b)中‘过电位’行为后的 PPy/DS 在 0.4 V 电位下不同溶液中的阻抗差别很小, 这主要是因为 PPy/DS 难以与阴离子进行电化学交换, 在不同阴离子溶液中的离子电阻和电化学反应电阻均较大.

由图 5 可知, 阴离子的嵌入与否对 PPy/pTS 和 PPy/DS 的影响也不相同, 其中 PPy/pTS 在嵌入 Cl⁻

表 2 图 5 中 PPy/pTS 和 PPy/DS 不同状态下交流阻抗图谱的拟合数据

		R_s/Ω	$CPE_3(F)$	R_{ct2}/Ω	$CPE_4(F)$	R_{ct3}/Ω
PPy/pTS	with Cl^-	71.29	4.29×10^{-5}	3810	6.86×10^{-4}	7277
	without Cl^-	74.18	3.40×10^{-5}	7447	7.10×10^{-5}	38510
PPy/DS	with Cl^-	86.41	1.50×10^{-4}	4354	2.80×10^{-4}	11087
	without Cl^-	86.45	1.40×10^{-4}	2398	6.50×10^{-4}	9222

离子时的阻抗明显较小,而对 PPy/DS 则影响不大且使其阻抗略有增加.由于 pTS⁻与聚吡咯膜交换困难,等效电路图均为图 3 中模型 1,拟合数据列于表 2.由图 5(a)可知, Cl^- 离子的嵌入与否对 PPy/pTS 的电化学阻抗有显著的影响,在 Cl^- 离子脱出后膜的阻抗明显增加,其中 R_{ct2} 和 R_{ct3} 分别从 3810 和 7277 Ω 增大到 7447 和 38510 Ω ,而电化学准电容 CPE_4 则减小约一个数量级.因为在 Cl^- 嵌入时聚吡咯处于氧化态,而 Cl^- 释放后虽然电位仍然在 0.4 V,但是膜内由于缺少阴离子的嵌入掺杂使得聚吡咯的掺杂度降低从而减少了电子传递的载流子,导致膜电阻增加,最终反映为 R_{ct2} 的增加. R_{ct3} 和 CPE_4 主要表征的是 PPy/pTS 的电化学交换反应过程,而 pTS⁻离子很难与聚吡咯膜发生电化学交换过程,因此在嵌入的 Cl^- 情况下,主要是嵌入的 Cl^- 离子参与了低频部分的电化学反应过程.在 Cl^- 离子脱出后,PPy/pTS 很难与 pTS⁻离子进行电化学交换反应,从而使得聚吡咯膜在低频的电化学反应电阻增大,电化学电容减小.

图 5(b)中 Cl^- 离子的嵌入和脱出对 PPy/DS 的电化学阻抗影响较小,并且随着 Cl^- 离子的脱出,其电

化学阻抗减小,该现象与 PPy/pTS 的变化完全相反.其中在 Cl^- 离子脱出后 R_{ct2} 由 4354 Ω 降低到 2398 Ω ,而低频部分的电化学反应电阻 R_{ct3} 由 11087 Ω 降低到 9222 Ω ,同时电化学准电容也增大一倍.PPy/DS 的掺杂离子 DS⁻是固定在膜内,阴离子的嵌入与否对膜的电导率影响不大,且 Cl^- 离子的嵌入对提高 PPy/DS 的电导率有利,因此 R_{ct2} 的变化不是膜的电导率的变化引起的.同理,低频 R_{ct3} 和 CPE_4 的变化也不是因为 Cl^- 的嵌入或脱出.其原因可能是 Cl^- 的嵌入导致聚吡咯膜的微观结构变化引起的. Cl^- 离子的嵌入会导致 PPy/DS 收缩,而 Cl^- 离子的脱出会使膜的膨胀和孔隙增加^[35],最终使得较大尺寸的阴离子 pTS⁻在聚吡咯膜中传递变得更加容易.pTS⁻离子电阻的降低导致 R_{ct2} 的降低,同时也使得电化学过程更加容易.

由以上分析可知,溶液中不同的阴离子对 PPy/pTS 的影响远大于 PPy/DS.PPy/pTS 与小尺寸一价阴离子的电化学交换反应较容易,并在小尺寸阴离子嵌入时电导率显著增加.而 PPy/DS 较难与阴离子发生电化学交换,阴离子嵌入与否对膜的电导率和电化学行为影响较小.

2.3.2 Na^+ 离子的嵌入对聚吡咯膜的影响

聚吡咯在嵌入和未嵌入 Na^+ 情况下的交流阻抗图谱见图 7, Na^+ 离子的释放循环伏安过程见图 8.溶液中的 Al^{3+} 是三价阳离子,难以与聚吡咯膜进行电化学嵌入/脱嵌反应,所以 Al^{3+} 离子在聚吡咯膜中 Na^+ 离子释放后无法嵌入聚吡咯膜,从而无法填补 Na^+ 离子的释放对聚吡咯膜的影响.因此,图 7 中聚吡咯膜的电化学阻抗的变化主要来自于 Na^+ 的嵌入

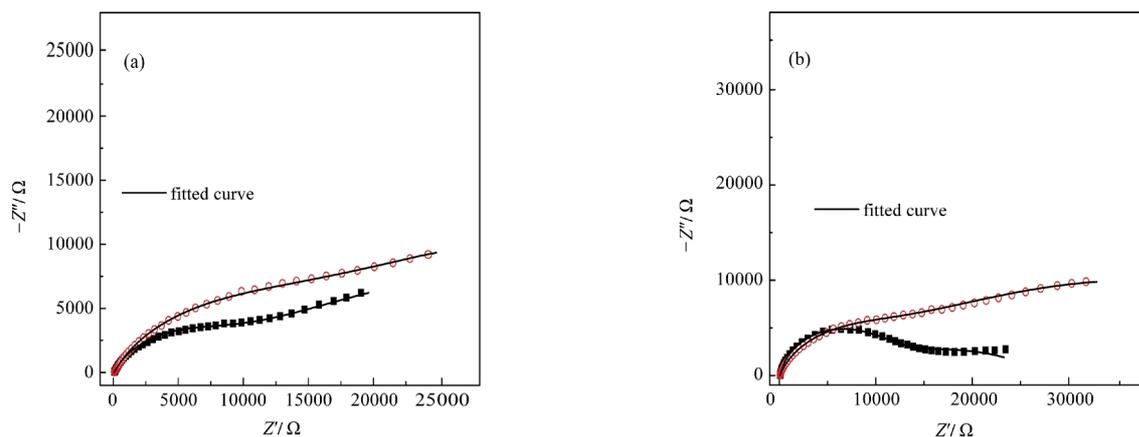


图 7 嵌入(■)和未嵌入(○) Na^+ 离子的聚吡咯膜在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 溶液中 -0.5 V 电位下的电化学阻抗图
Fig.7 EIS of PPy films inserted with (■) or without (○) Na^+ in $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ solution at -0.5 V

(a) PPy/pTS, (b) PPy/DS

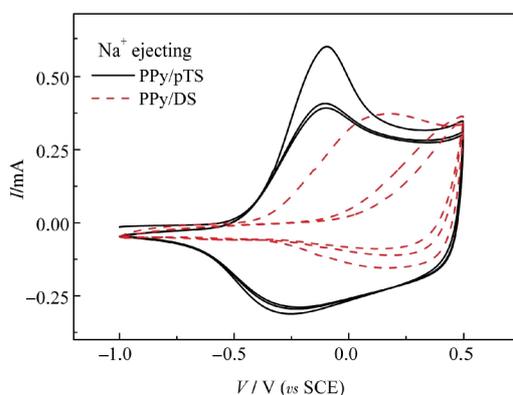


图8 嵌入Na⁺离子的PPY/pTS和PPY/DS在0.03 mol·L⁻¹ AlCl₃溶液中Na⁺离子释放过程的循环伏安曲线
Fig.8 CV curves of Na⁺ releasing process of PPY/pTS and PPY/DS inserted with Na⁺ in 0.03 mol·L⁻¹ AlCl₃ solution

scanning from -1.0 to 0.5 V and the reverse; scan rate: 20 mV·s⁻¹

或脱出. 与图6类似, 图8中第一次循环氧化过程的电流与第二次循环的差别来自于Na⁺离子的释放过程.

由图1中CV和图8中Na⁺离子释放过程可知, PPY/DS在阳离子交换趋于循环伏安电流和在AlCl₃溶液中释放电流均明显大于PPY/pTS, 因此PPY/DS的阳离子交换性能强于PPY/pTS.

与图2中聚吡咯膜在NaCl溶液中还原态和半还原态电位下的电化学阻抗比较可知, 图7中在0.03 mol·L⁻¹ AlCl₃溶液中-0.6 V电位下PPY/DS和PPY/pTS的电化学阻抗均明显较大, 可见溶液中小尺寸一价阳离子的存在与否对两种聚吡咯膜均有很大的影响. 由于不同溶液中测试时聚吡咯膜均处在还原态或半还原态, 膜的电导率变化不大, 因此AlCl₃溶液中电化学阻抗较大主要是由于Al³⁺离子电阻较大且与膜的电化学交换反应较困难所致, 此时等效电路图采用图3中模型1, 拟合数据列于表3. 在图7(a)中PPY/pTS在-0.6 V电位下R_{ct2}的值(7537 Ω)是在图2(a)中该膜在近似电位下该值(3500 Ω)的一倍多, 而图7(b)中PPY/DS的R_{ct2}值则增加

表3 图7中PPY/pTS和PPY/DS不同状态下交流阻抗图谱的拟合数据

	R/Ω	CPE ₃ (F)	R _{ct2} /Ω	CPE ₁ (F)	R _{ct3} /Ω
PPY/pTS with Na ⁺	73.08	1.05×10 ⁻⁵	7537	1.30×10 ⁻⁴	59638
without Na ⁺	71.70	1.40×10 ⁻⁵	11890	8.20×10 ⁻⁵	87000
PPY/DS with Na ⁺	76.37	2.90×10 ⁻⁶	9310	1.05×10 ⁻⁴	18350
without Na ⁺	60.71	2.90×10 ⁻⁶	9725	4.30×10 ⁻⁵	56171

到9310 Ω, 且阻抗特征也发生了根本的变化. Al³⁺难以与聚吡咯膜发生电化学交换反应也难以在膜内传输, 最终导致膜在AlCl₃溶液中的电化学阻抗显著增大. 另外, 由于PPY/DS的阳离子交换能力强于PPY/pTS, 溶液中不同的阳离子对PPY/DS的影响更大些.

聚吡咯膜在还原态电位下的膜电阻较大, 同时Al³⁺离子在膜中传输电阻也较大, 所以高频R_{ct2}受电子和离子转移过程混合控制. 又因为Na⁺离子的脱出对聚吡咯膜的氧化还原状态影响不大, 因此图7中两种聚吡咯膜在Na⁺离子脱出前后的R_{ct2}变化不大, 但均略有增加. PPY/DS的R_{ct2}从9310 Ω增加到9725 Ω, 而PPY/pTS的R_{ct2}则从7537 Ω增加到11890 Ω. 这种增加过程可能来自于Na⁺离子的脱出对聚吡咯膜微观结构的影响导致膜中的离子传递电导率的变化.

PPY/pTS和PPY/DS与Al³⁺的电化学交换反应均较困难, 图7中电化学阻抗的低频部分主要为电化学控制过程. Na⁺离子嵌入与否对膜的电化学阻抗低频部分的影响较显著, 因为嵌入的Na⁺离子能参与聚吡咯膜低频的电化学反应过程, 而在Na⁺离子脱出后只存在膜与Al³⁺离子之间较困难的电化学反应, 从而使得膜的电化学反应电阻R_{ct3}增加和电化学准电容CPE₁减小. 相比较而言, PPY/DS的反应电阻R_{ct3}从18350 Ω增加到56171 Ω, 而PPY/pTS的R_{ct3}则是从59638 Ω增加到87000 Ω. 嵌入Na⁺离子的PPY/DS的电化学反应电阻较PPY/pTS小, 而脱出Na⁺离子后R_{ct3}的增加幅度也较PPY/pTS大, 说明Na⁺的嵌入对PPY/DS的影响大于PPY/pTS, 该结论也与PPY/DS阳离子交换性能较PPY/pTS强一致.

因此, Na⁺离子的嵌入与否对聚吡咯膜的电导率影响不大, 但对膜的微观结构的影响会导致聚吡咯膜离子电导率的变化, 不过电化学阻抗低频部分的电化学反应过程与嵌入的Na⁺离子有很大的关系, 嵌入有Na⁺离子的聚吡咯膜的电化学反应电阻明显较小. 另外, Na⁺离子嵌入与否对阳离子交换性能较强的聚吡咯膜电化学阻抗的低频部分影响较大.

聚吡咯膜中离子的嵌入和脱出的变化在选定的溶液中能很显著地通过循环伏安和交流阻抗的测量反映出来, 实验结果显示Cl⁻离子的嵌入对PPY/pTS的电导率有很大的提高, 证明了嵌入离子对聚吡咯膜电导率的影响, 而Na⁺离子的嵌入对聚吡咯膜的电导率影响不大. 嵌入的离子参与了聚吡咯膜的阻

抗低频部分电化学反应,能减小电化学反应电阻.同时 Cl^- 和 Na^+ 离子的嵌入和脱出会使聚吡咯膜的微观结构发生变化,可能影响了聚吡咯膜中的离子传输电阻,进而对膜的电化学阻抗产生一定的影响.

3 结 论

(1) ‘过电位’过程对 PPy/pTS 和 PPy/DS 的电化学性能影响结果一致,都能提高聚吡咯膜的离子电导率和膜电容,减小电极材料的内阻.

(2) 聚吡咯膜中离子的嵌入和脱出的影响在选定的溶液中能很明显地通过循环伏安和交流阻抗的测量反映出来,两种实验方法的结合能很好地研究嵌入离子对聚吡咯膜的性能影响. Cl^- 离子的嵌入显著提高了 PPy/pTS 的电导率,证明阴离子的嵌入对聚吡咯膜电导率的影响.而 Na^+ 离子的嵌入对聚吡咯膜的电导率影响不大.同时,嵌入的离子能参与聚吡咯膜在阻抗低频部分的电化学反应,从而使得电化学反应电阻减小,电化学准电容增加.

References

- Bisquert, J.; Belmonte, G. G.; Santiago, F. F.; Ferriols, N. S.; Yamashita, M.; Pereira, E. C. *Electrochemistry Communications*, **2000**, **2**: 601
- Garcia-Belmonte, G.; Pomerantz, Z.; Bisquert, J.; Lellouche, J.; Zaban, A. *Electrochimica Acta*, **2004**, **49**: 3413
- Bisquert, J.; Compte, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, **499**: 112
- Tolstopyatova, E. G.; Sazonova, S. N.; Malev, V. V.; Kondratiev, V. V. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**: 1565
- Shamsipur, M.; Kazemi, S. H.; Mousavi, M. F. *Biosensors and Bioelectronics*, **2008**, **24**: 104
- Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Pereira, E. C.; Fabregat-Santiago, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, **508**: 48
- Horvat-Radošević, V.; Kvastek, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2009**, **631**: 10
- Li, Y. F.; Qian, R. Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1993**, **362**: 267
- Li, Y. F.; Qian, R. Y. *Synthetic Metals*, **1989**, **28**: 127
- Li, Y. F.; Qian, R. Y. *Synthetic Metals*, **1994**, **64**: 241
- Li, Y. F.; Ouyang, J. Y. *Synthetic Metals*, **2000**, **113**: 23
- Li, Y. F.; Ouyang, J. Y. *Polymer*, **1997**, **38**: 3997
- Li, Y. F.; Deng, B. H.; He, G. F.; Wang, R. Q.; Yang, C. H. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, **79**: 350
- Zhao, H.; Price, W. E.; Too, C. O.; Wallace, G. G.; Zhou, D. *Journal of Membrane Science*, **1996**, **119**: 199
- Weidlich, C.; Mangold, K. M.; Jüttner, K. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**: 1547
- Weidlich, C.; Mangold, K. M.; Jüttner, K. *Electrochimica Acta*, **2001**, **47**: 741
- Lindfors, T.; Bobacka, J.; Lewenstam, A.; Ivaska, A. *Electrochimica Acta*, **1998**, **43**: 3505
- Hashimi, S. A.; Kumar, A.; Tripathi, S. K. *European Polymer Journal*, **2005**, **41**: 1373
- Yan, N.; Zhang, C. Z.; Wu, F.; Liu, J. J.; Chen, J. Z. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, **23**: 1747 [闫娜, 张村中, 吴锋, 刘晶晶, 陈君政. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1747]
- Aylward, W. M.; Pickup, P. G. *Electrochimica Acta*, **2007**, **52**: 6275
- Hallik, A.; Alumaa, A.; Tamm, J.; Sammelselg, V.; Väärtnõu, M.; Jänes, A.; Lust, E. *Synthetic Metals*, **2006**, **156**: 488
- Ren, X. M.; Pickup, P. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, **420**: 251
- Ren, X. M.; Pickup, P. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, **396**: 359
- Ren, X. M.; Pickup, P. G. *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, **97**: 5356
- Mostany, J.; Scharifker, B. R. *Synthetic Metals*, **1997**, **87**: 179
- Ferloni, P.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. *Electrochimica Acta*, **1996**, **41**: 27
- Sabouri, M.; Shahrabi, T.; Faridi, H. R.; Hosseini, M. G. *Progress in Organic Coatings*, **2009**, **64**: 429
- Jin, C.; Yang, F.; Yang, W. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, **101**: 2518
- Xie, Q.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, **420**: 219
- Yuan, Y. J.; Adeloju, S. B.; Wallace, G. G. *European Polymer Journal*, **1999**, **35**: 1761
- Khalkhali, R. A.; Price, W. E.; Wallace, G. G. *Reactive and Functional Polymers*, **2003**, **56**: 141
- Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. *Semiconductor Electrodes*, **1980**, **2**: 343
- Li, Y. F. *Electrochimica Acta*, **1997**, **42**: 203
- Tamm, J.; Alumaa, A.; Hallik, A.; Sammelselg, V. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, **448**: 25
- Suárez, M. F.; Compton, R. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, **462**: 211
- Huang, G. H.; Deng, S. P.; Zhan, Y. H. *Journal of Nanchang University (Natural Science)*, **2006**, **30**: 368 [黄赣辉, 邓少平, 詹月华. 南昌大学学报(理科版), **2006**, **30**: 368]