

1996-02-28

## Electrochemical Ploymerization of Aniline in the Alkaline Solution and Properties of Polymer

Shaolin Mu

Jinqing Kan

Aiguang Zhang

---

### Recommended Citation

Shaolin Mu, Jinqing Kan, Aiguang Zhang. Electrochemical Ploymerization of Aniline in the Alkaline Solution and Properties of Polymer[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(1): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3054

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss1/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 苯胺在碱性溶液中的电化 聚合和聚合物的性质<sup>①</sup>

穆绍林 阚锦晴 张爱光

(扬州大学师范学院化学系,扬州,225002)

**摘要** 苯胺在碱性溶液中电化学氧化时,阳极上形成深黄色的聚苯胺,其氧化峰电位为0.7 V(vs. Ag/AgCl 含饱和KCl 溶液),比在酸性溶液中氧化约低0.3 V. 环一盘电极实验结果表明,在碱性溶液中,苯胺氧化时生成两种可溶性的中间物,形成的聚合物颜色不随电位和pH 值而变化,在空气和碱性溶液中具有很高的稳定性. 在紫外-可见光谱图上,聚合物的吸收峰出现在500 nm 左右.

**关键词** 碱性溶液,苯胺聚合,聚合物的性质

苯胺在酸性溶液中经化学或电化学氧化后所得的产物是蓝色的聚苯胺<sup>[1~4]</sup>. 聚苯胺具有很高的导电性、电化学活性和变色性,以及它在空气和水溶液中具有很高的稳定性. 由于这些性质,聚苯胺被用作为电池的电极,电致变色装置和固定酶的新材料<sup>[5~9]</sup>. 用导电高聚物构成发光二极管,这是近年来导电高聚物应用研究方面的一个崭新领域. 然而,在酸性溶液中制得的聚苯胺具有较深的颜色,可能不利于电致发光.

我们发现,苯胺在碱性溶液中阳极氧化时生成深黄色的物质. 这促使我们去研究苯胺在碱性溶液中的电化学聚合. 本文报导苯胺在碱性溶液中聚合时的现场光谱电化学和聚合物的一些性质;以及根据环一盘电极的实验结果,探讨苯胺在碱性溶液中的聚合机理.

## 1 实验部分

苯胺在使用前经蒸馏,电解液(B)含 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 苯胺和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KOH,为了解阴离子对苯胺的聚合及生成物性质的影响,合成时还在该溶液中分别添加KCl 或KBr 或NaBF<sub>4</sub>. 这些盐的浓度均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 电解池由两铂片和Ag/AgCl 参比电极(含饱和KCl 溶液,下同)构成. 在现场光谱电化学实验中,电解池由In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> 光透明电极(工作电极)、铂网(对电极)和Ag/AgCl(参比电极)组成. 当电位从0 V 向正电位方向扫描时,同时记录其光谱. 本文中的电位均相对于Ag/AgCl 电极. 高聚物的红外光谱采用溴化钾压片法测得.

仪器:DH-1 恒电位-恒电流仪、HR-103A 旋转环-盘电极、YEW 3036 X-Y 记录仪、UV-240 紫外-可见光谱仪和Nicolet 740 FTIR 仪.

## 2 结果与讨论

用循环电位扫描法合成聚苯胺. 图1 是苯胺聚合时膜生长的循环伏安图. 电解液为B,扫

<sup>①</sup> 本文1995-03-20 收到,1995-05-07 日收到修改稿

扫描速率24 mV/s. 当电位从0 V向正电位方向扫描时,氧化峰出现在0.7 V(图1 曲线1),此时阳极铂片上有深黄色的膜形成. 说明苯胺发生了聚合. 其氧化电位比酸性溶液中聚合约低0.3 V. 这是由于在酸性溶液中苯胺因质子化,而不易氧化的结果. 反向扫描时,电流接近于0,无还原峰出现. 继续扫描(如图1 中曲线2和3),阳极电流随扫描次数的增加而很快下降. 说明生成的聚合物具有低的电导率. 与酸性溶液中苯胺聚合的电化学行为完全不同. 后者阳极电流随扫描次数增加而增大,而在反向扫描时,出现阴极还原峰<sup>[4]</sup>.

图2 是电解液B添加0.5 mol · dm<sup>-3</sup>KCl时苯胺聚合的循环伏安图. 如图2,在含有Cl<sup>-</sup>的碱性溶液中进行聚合,除聚合电流有所升高外,其氧化峰电位及聚合电流随扫描次数的变化均与图1 相似. 在含有KBr 和NaBF<sub>4</sub> 的苯胺碱性溶液中,其循环伏安图也与图2 相近,表明这些阴离子的存在对碱性溶液中苯胺的聚合没有明显影响.

现场光谱电化学实验以OTE 电极为工作电极,电解液由B和0.5 mol · dm<sup>-3</sup>KCl 组成. 扫描电位的范围仍在0~0.90 V之间. 图3 中. 曲线1(第一次扫描)的吸收峰出现在440 nm处. 随后的三次扫描,峰电位没有变化,仅是吸收度随扫描次数而增加,后者是由于聚合物膜在OTE 上生长而引起的. 对经洗净和干燥后的聚苯胺,其谱图吸收峰从440 nm(图3)移到500 nm,即相当于2.3 eV(图略).

图4 是苯胺沉积在另一OTE 电极于不同电位下的光谱图,所用的溶液为B添加 0.5 mol · dm<sup>-3</sup>KCl, 以0.1 V 为间隔,使工作电极电位从0.2 V 逐步升到0.70 V. 为使电极在电位变化后达到平衡,电位的每一递增均恒定5 min 后再测光谱. 如图,其吸收峰的位置不随电位而变化,仅在900 nm 处的吸收度略有改变. 我们观察到,膜的颜色也不随电位而变化. 但

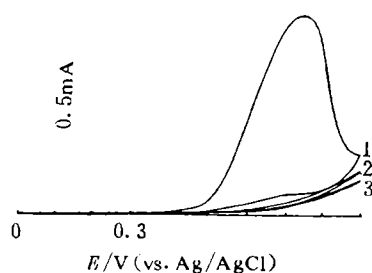


图1 苯胺聚合的循环伏安图  
溶液含0.2 mol · dm<sup>-3</sup>苯胺和0.25 mol · dm<sup>-3</sup>KOH  
曲线上数字表示扫描顺序次数

Fig. 1 Cyclic voltammograms of polymerization of aniline in the solution consisted of 0.2 mol · dm<sup>-3</sup>aniline and 0.25 mol · dm<sup>-3</sup>KOH

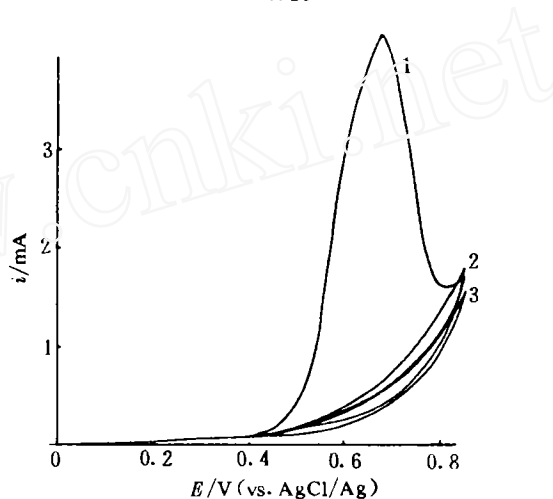
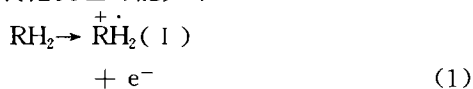


图2 苯胺聚合的循环伏安图  
溶液含0.2 mol · dm<sup>-3</sup>苯胺, 0.25 mol · dm<sup>-3</sup> KOH和0.5 mol · dm<sup>-3</sup> KCl  
曲线上数字表示扫描顺序次数

Fig. 2 Cyclic voltammograms of polymerization of aniline in the solution consisted of 0.2 mol · dm<sup>-3</sup>aniline, 0.25 mol · dm<sup>-3</sup>KOH and 0.5 mol · dm<sup>-3</sup> KCl

对酸性溶液,聚苯胺膜的颜色却迅速随电位而变,其紫外-可见光谱的吸收峰位置也随电位而改变<sup>[10]</sup>.

图5是在溶液B中的环-盘电极实验结果.盘电极的扫描电位范围在0与1.15 V之间,扫描速率48 mV/s,电极转速为1000次/min.环电极的电位控制在0.2 V,因为在此电位下苯胺不会被氧化(见图1),但却能捕集到盘电极上形成的中间物.当电位从0 V向正电位方向扫描时,盘电极I-E曲线出现两个氧化峰(曲线1),而环电极I-t曲线上显示两个相应的电流峰.图6是0.25 mol·dm<sup>-3</sup> KOH溶液的环-盘电极实验结果.由于环电极无响应电流,图中省去I-t曲线.从图6可见,仅当电位高于0.8 V时,盘电流才随电位的增加而迅速上升,这是由于在盘电极上氧形成所致.第二次扫描时,盘电流稍有下降,其原因是经第一次扫描后,盘(铂)上形成了氧化膜.比较图5与图6,说明苯胺在碱性溶液中氧化时生成两种可溶性的中间物.其氧化机理可能如下:



RH<sub>2</sub>代表苯胺.形成的自由基(I)在碱性溶液中不稳定,很容易失去一个质子形成自由基(II),后者在1.1 V左右进一步氧化:



带正电荷的可溶性中间物 I 和 III 从盘电极传递到环电极,并在环电极上发生还原,于I-t曲线出现两个峰.根据第一次扫描时环、盘电极的峰电流,可算出两种中间物在环电极上的捕集系数.中间物 I,即与第一氧化峰相对应的产物的捕集系数为0.50%;中间物 III,即与第二氧化峰相对应的产物的捕集系数为0.42%,这说明两中间物的绝大部分均在盘电极上聚

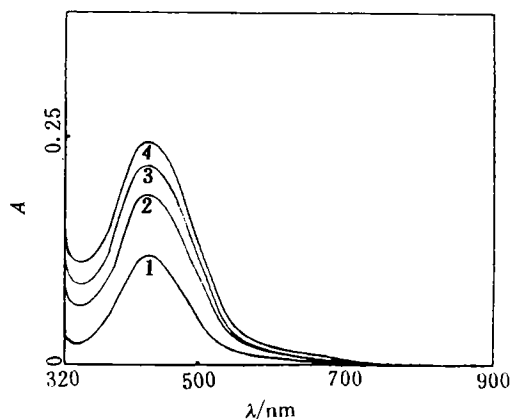


图3 苯胺电化学生成时的现场光谱图,溶液含0.2 mol·dm<sup>-3</sup>苯胺,0.25 mol·dm<sup>-3</sup> KOH和0.5 mol·dm<sup>-3</sup> KCl.

曲线上数字表示扫描顺序次数

Fig. 3 In situ UV spectra of polymerization of aniline in the solution consisted of 0.2 mol·dm<sup>-3</sup> aniline, 0.25 mol·dm<sup>-3</sup> KOH and 0.5 mol·dm<sup>-3</sup> KCl

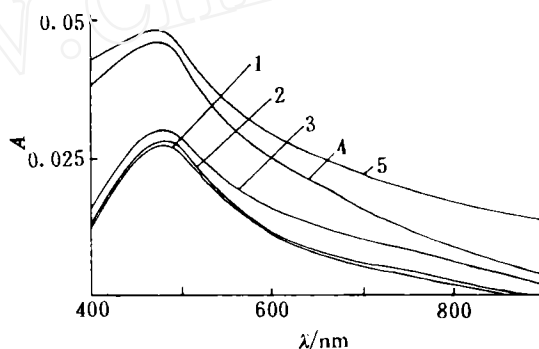


图4 苯胺在不同电位下的紫外-可见吸收光谱图,溶液为0.25 mol·dm<sup>-3</sup> KOH和0.5 mol·dm<sup>-3</sup> KCl  
(1) 0.2 V, (2) 0.4 V, (3) 0.5 V, (4) 0.6 V, (5) 0.7 V

Fig. 4 UV spectra of polyaniline at various potentials, the solution consisted of 0.25 mol·dm<sup>-3</sup> KOH and 0.5 mol·dm<sup>-3</sup> KCl

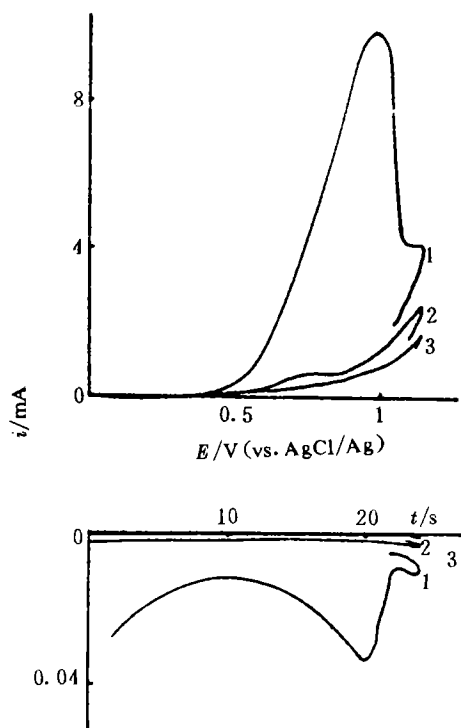


图5 苯胺电解时盘电流与电位、环电流与时间图。  
溶液含  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  苯胺和  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
KOH. 环电极的电位为  $0.20 \text{ V}$   
曲线上数字表示扫描顺序次数

Fig. 5 Relationships between disk current and potential,  
and ring current and time for the electrolysis of  
aniline in the solution consisted of  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
aniline and  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KOH. The ring  
potential was set at  $0.20 \text{ V}$

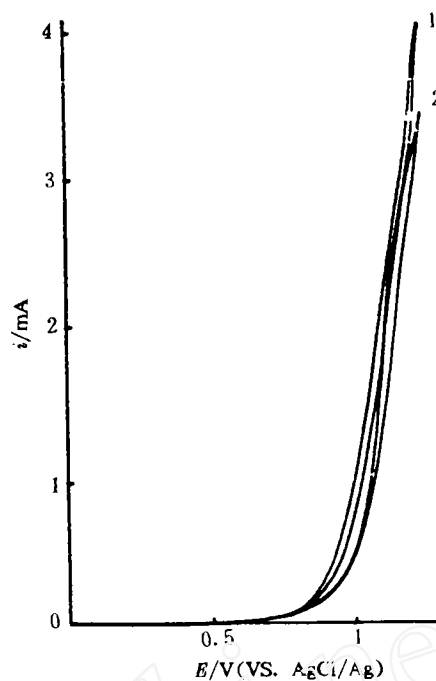


图6 电解  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KOH 时盘电流与电  
位关系

Fig. 6 Relationship between the disk current and  
potential for the electrolysis of  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $\cdot \text{dm}^{-3}$  KOH solution

合生成聚苯胺,也另有部分则在从盘环传递过程中分解了。

如图5(曲线2),当第二次扫描时,苯胺的氧化电位向正电位方向移动,且阳极电流明显下降,相应的环电流也非常小.这是由于经第一次扫描后,盘电极上形成了一层聚苯胺,溶液中的苯胺不易继续氧化.所以,聚合电流随扫描次数的增加而减小。

在铂片上沉积的聚苯胺于KOH溶液中进行循环伏安扫描,当溶液的pH从8.05变到达10.41时,在0至0.65 V的电位范围内,电流几乎不受pH值的影响(图略).该聚苯胺是从溶液B中制得的.在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中制得的聚苯胺,其在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中pH从8.05到10.41的循环伏安图也相似.由酸性溶液制得的聚苯胺,在0至0.80 V电位范围内和pH小于4.0的溶液中出现两对氧化还原峰<sup>[11]</sup>,其中一对受pH值影响,另一对氧化还原峰是由

于阴离子的掺杂和去掺杂的结果<sup>[12]</sup>. 以上表明, 碱性溶液中制得的聚苯胺, 在碱性溶液中氧化还原时, 聚苯胺与溶液之间没有发生质子和阴离子的交换. 且在上述 pH 和电位范围内非常稳定, 经数十次扫描后, 膜仍完好.

图7 是在  $B+0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$  溶液中制得的聚苯胺的红外光谱图. 其  $3480 \text{ cm}^{-1}$  峰为 N-H 的伸展振动,  $1590 \text{ cm}^{-1}$  峰分别是醌环和苯环中 C=C 的伸展振动.  $1305 \text{ cm}^{-1}$  峰是与醌环有关的 C-N 的伸展振动,  $1264 \text{ cm}^{-1}$  峰是与苯环有关的 C-N 的伸展振动,  $750 \text{ cm}^{-1}$  和  $694 \text{ cm}^{-1}$  两峰是芳环中 C-H 的面外变形振动.

在 HCl 或  $\text{HBF}_4$  或  $\text{HClO}_4$  等酸性溶液中制得的聚苯胺, 在  $1000 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  处有很强的吸收峰<sup>[13~14]</sup>, 其吸收强度和峰形与聚苯胺的氧化程度有关, 该吸收峰是由掺杂阴离子而引起的<sup>[14]</sup>. 但在图7 中, 于上述波数范围内无吸收峰, 表明

碱性溶液中制得的聚苯胺可能不含有掺杂阴离子. 这与循环伏安实验结果无氧化还原峰是一致的, 又图7 中,  $750 \text{ cm}$  和  $694 \text{ cm}$  处各有较强的吸收峰, 而由酸性溶液制得的聚苯胺, 此两吸收峰的强度却很弱. 显然由碱性和酸性溶液中制得的聚苯胺, 它们的红外光谱存在很大差异.

### 3 结 论

用电化学方法在碱性溶液中制得的聚苯胺与在酸性溶液中制得的聚苯胺具有不同的性质. 根据有关报导<sup>[15]</sup>, 电导率高的聚乙炔仅有很弱的发光性能, 相反, 具有较大能带宽度的共轭高聚物具有较好的发光性能, 例如, 能带宽度在  $2.2 \text{ eV}$  的 PPV [poly(p-phenylene vinylene)] 和 PPPV [poly(p-phenylphenylene vinylene)] 可构成性能较好的发光二极管<sup>[15~16]</sup>. 碱性溶液中制得的聚苯胺是深黄色的, 其吸收峰位于  $2.3 \text{ eV}$  附近, 按文献<sup>[15~16]</sup>, 此种高聚物有可能用作发光二极管的电致发光材料, 但是否具有发光性能, 有待实验证实.

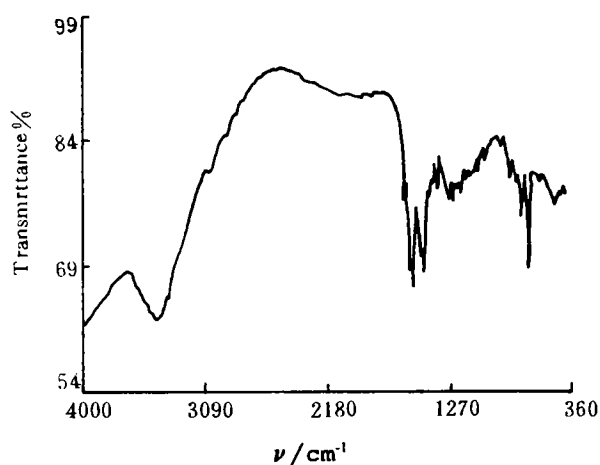


图7 碱性溶液中合成的聚苯胺的红外光谱图

Fig. 7 The IR spectrum of polyaniline obtained in the alkaline solution

## Electrochemical Polymerization of Aniline in the Alkaline Solution and Properties of Polymer

Mu Shaolin Kan Jinqing Zhang Aiguang

(Department of Chemistry, Teacher's College, Yangzhou University, Yangzhou, 225002)

**Abstract** A deep yellow polyaniline was formed at the anodic electrode during electrochemical oxidation of aniline in the alkaline solution. The peak of oxidation potential for aniline in the alkaline solution was 0.7 V(vs. Ag/AgCl with a saturated KCl solution), which is about 0.3 V less than that in the acidic solution. The results from rotating ring-disk electrode experiment show that two soluble intermediates were generated during electrochemical oxidation of aniline. The colour of the polymer in the alkaline solution is independent of applied potential and pH values. An adsorption peak was observed in the UV region at 500 nm for the polymer. The polymer has a high stability in air and the alkaline solution.

**Key words** Alkaline solution, Polymerization of aniline, Properties of polymer

### References

- 1 Mohilner D M, Adams R N, Argersinger Jr W J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84:3 618 ~3 622
- 2 Bacon J, Adams R N. Anodic oxidation of aromatic amines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90:6 596~6 599
- 3 Diaz A F, Logan J A. Electroactive polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 111:111~114
- 4 Shim Y B, Won M S, Park S M. In situ spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:538~544
- 5 MacDiarmia A G, Shaolin Mu, Somasiri N L D et al. Electrochemical characteristics of polyaniline, cathodes and anodes in aqueous electrolytes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121:187~190
- 6 穆绍林. 聚苯胺电池充放电特性. 科学通报, 1988, 19:1 484~1 486
- 7 Baochen Wang, Gi Li, Changzi Li, Fosong Wang. Large-scale polyaniline batteries. *J. Power Sources*, 1988:115 ~120
- 8 Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 177:281~291
- 9 Shaolin Mu, Huaiguo Xue, Bidong Qian. Bioelectrochemical responses of the polyaniline glucose oxidase electrode.

- J. Electroanal. Chem.*, 1991, 304:7~16
- 10 Yongfang Li, Baozhen Yan, Jing Yang et al. Spectroelectrochemical studies of polyaniline. *Synthetic Metals*, 1988, 25:79~88
  - 11 Huang Wusong, Humphrey B D, and MacDiarmid A G. Polyaniline, a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, 82:2 385~2 400
  - 12 Orata D, Buttry D A. Determination of ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:3 574~3 581
  - 13 王利祥,王佛松. 取代苯胺的化学氧化聚合. *高分子学报*,1989,3:264~270
  - 14 张爱光,穆绍林. 聚苯胺中掺杂阴离子的红外光谱检测. *扬州师院学报(自然科学版)*,1993,13:29~32
  - 15 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347:539~541
  - 16 Zhang C, Seggern H V, Pakbaz K et al. Blue electroluminescent diodes utilizing blends of Poly(p-phenylphenylene vinylene) in poly(9-vinylcarbazole). *Synthetic Metals*, 1994, 62:35~40

www.cnki.net