

2000-02-28

In-situ Simultaneous ESR and Conductivity Measurements for Polyaniline

Lin ZHUANG

Qing ZHOU

Jun-tao LU

Recommended Citation

Lin ZHUANG, Qing ZHOU, Jun-tao LU. In-situ Simultaneous ESR and Conductivity Measurements for Polyaniline[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.3207

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/9>

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.

文章编号: 1006-3471(2000)01-0010-07

聚苯胺的电化学现场 ESR-电导同步测量

庄林*, 周琴, 陆君涛

(武汉大学, 化学与环境科学学院, 湖北武汉 430072)

摘要: 本论文工作通过设计新型的电解池, 首次实现了导电聚合物的电化学现场 ESR-电导同步测量. 从获得的聚苯胺 ESR 信号及膜电阻随电极电势变化的精细图象看出, 极化子晶格的形成与消亡决定了聚苯胺的导电行为. 从不同电势下聚苯胺的 ESR 饱和行为也得到 Curie 自旋与 Pauli 自旋相互转化的新证据.

关键词: 导电聚合物, 电子自旋共振, 聚苯胺, 导电机理

中图分类号: O 646

文献标识码: A

导电聚合物在过去的 20 多年中备受关注, 因为这类新材料在商业和技术上具有诱人的应用前景; 其独特的导电机理也为基础研究提供了挑战性的课题. 目前, 导电聚合物已经在化学电源、电子器件、特殊涂层、传感器、电催化等多个领域得到应用^[1], 然而其导电机理仍未被彻底认识.

在导电聚合物的研究中, 电化学与电子自旋共振 (ESR) 技术都占有重要的地位. 电化学方法不仅使聚合物的合成变得更简单、定量, 而且能连续可调地对聚合物进行掺杂 (即氧化还原). ESR 则是探索聚合物导电机理必不可少的手段, 因为它是检测聚合物中极化子的唯一直接方法. ESR 还能从信号的 g 值推知导电链中的杂原子种类, 从峰宽得到自旋电子活性等其它方法难以得到的信息.

研究表明, 具有非简并基态的聚合物 (如聚苯胺、聚吡咯等) 在低掺杂浓度下有强的 ESR 吸收, 目前公认这是聚合物中产生的极化子所致^[2]. 随着掺杂浓度的增加, ESR 强度经一极大值后逐渐减弱, 而聚合物导电性的显著增大正是发生在 ESR 强度下降之时. 这种实验结果导致了目前对导电机理的两种不同看法: 其一认为极化子即是载流子, 在高掺杂浓度下形成的极化子晶格 (polaron lattice) 使聚合物表现出导电性^[3~5], 而 ESR 强度的下降主要是由于自旋性质由原来的 Curie 自旋转变为 Pauli 自旋^[4]. 因为在 Curie 自旋的状态, 每一个自旋对 ESR 都有贡献, 但当这些自旋轨道重叠成能带, 电子在能带中按 Fermi 分布时, 则只有在 Fermi 能级

收稿日期: 1999-11-01

* 通讯联系人. E-mail: lzhuang @ whu. edu. cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29903008), 第 10 届全国电化学会议 (1999 年 10 月, 杭州) 推荐论文

附近的小部分电子(即 Pauli 自旋)能被 ESR 观测到.其二认为 ESR 强度下降是极化子转变为双极化子所致,聚合物的导电性源于高掺杂浓度下形成的双极化子带(bipolaron band),因此可动的双极化子才是真正的载流子^[2,6,7].但是传统的导电理论认为导电的能带应是未充满的,而双极化子形成的能带要么全空(p 型掺杂)要么全满(n 型掺杂),这一点恰与“传统”相悖,因而尚待进一步研究.

有关导电聚合物导电机理的争论已持续多年,极化子导电论者与双极化子导电论者至今未能在实验上获得新的有力证据.我们认为,现有导电机理的研究缺乏新思路,已得的实验数据存在明显的不足.例如,聚合物的电导随掺杂浓度的变化与 ESR 强度随掺杂浓度的变化这两套用于讨论导电机理的重要数据是分别测量得到的,从未有电化学现场的 ESR-电导同步测量.由于导电聚合物的性质对制备条件、研究环境等诸多因素非常敏感,因此基于分别测量的电导及 ESR 数据而进行的分析显然不够严格(特别是定量方面).

在本工作中,我们建立了电化学现场的 ESR-电导同步测量技术.它与现有的实验技术有质的不同,可为探索导电机理提供更全面可靠的新数据,有望推动对导电聚合物导电机理的研究.本文以对聚苯胺的研究为例,简要地介绍此项技术的实现及已获得的主要结果.

1 实验部分

导电聚合物的 ESR-电化学联合测试在文献中多有报道,所用现场电解池有扁平池^[7,8]、毛细管池^[9]或同轴腔电解池^[6].电化学条件下的现场电导测试也有过报道^[6],但至今未见有在同一电极上实现 ESR 和电导的同步测量.这是本工作首先要解决的技术难题.

1.1 电化学现场的电导测量方案

电导率的测量通常采用四点法^[10].较简便的做法是只使用两个测量点,由固定两点间的电势差与电流的关系得出此两点间的电阻^[6].两点法与四点法相比主要不足之处在于它包含了聚合物与接点金属(电极)之间的接触电阻.但如果关心的只是聚合物电导率的变化幅度而非电导率本身的绝对数值,那么两点法已能满足要求.文献中报道的通常做法是,先在两个充分

靠近的工作电极上生成一层连接两个电极的聚合物膜,然后于不含聚合物单体的底液中进行稳态极化,再在开路条件下测量两个工作电极间的电导^[11].此种做法的问题在于电导的测量难以瞬间完成,测量过程中聚合物膜的氧化状态可能已经发生变化.如果在电导测量的过程中能恒定聚合物膜的电极电势,便可得到可靠的电导~电势关系.为此,我们设计了使用两个恒电势仪协同工作的测量方案:一个恒电势仪用于控制电极电势;另一个恒定两个测量点之间的电压并测量两测点间经过聚合物的电流.即如图 1 所示.先在两个靠得很近的工作电极(WE1 与 WE2)上电聚合聚苯胺,直至聚合物将二电极相连. WE1 同时接至两个恒电势仪的 WE 端子.恒电势仪 P1 通过参比电极(RE)及对电极(CE)控制 WE1 的电势.另一个恒电势仪 P2 的

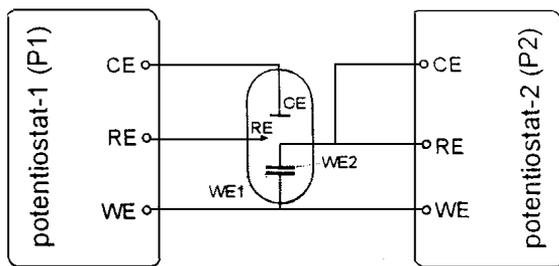


图 1 电导的现场测量方案

Fig. 1 Layout for in-situ conductivity measurement

作用是在 WE1 和 WE2 间保持一个小的电势差(10 mV)的条件下测量二者间的电流. 由 WE1 和 WE2 间的电势差及电流即可求出二电极之间的电阻(或电导).

1.2 电化学现场 ESR-电导-电化学池的设计

为了在测量电导的同时还能进行现场 ESR 测量, 必须将上述测量方案结合到现场 ESR 电解池设计中. 这种特殊的电解池的工作电极要有足够大的表面积以提供信噪比较好的 ESR 信号; WE1 与 WE2 的距离要尽可能小以便容易被聚合物膜覆盖; 同时也应方便操作、可重复使用. 我们的现场 ESR-电导-电化学测量池如图 2 所示. 电解池体是内径为 1 mm 的 Teflon 管. 对电极是位于共振腔外的螺旋状铂丝; 参比电极是 Ag/AgCl 电极. 双工作电极是本设计的核心部件, 内电极为封在拉尖薄壁玻璃管中 $\varnothing 0.5$ mm 铂丝的端面, 外电极是镀在玻璃管外壁的铂层, 二者之间的玻璃管绝缘隙约宽 20 μm . 在进行现场的 ESR-电导测量之前, 将内外电极短接, 用单一的恒电势仪在 0.5 mol/L 苯胺 + 1 mol/L HCl 溶液中作循环电势扫描, 直至生成的聚苯胺膜将二电极的尖端完全裹住(如图 2 之放大视图所示). 用 1 mol/L HCl 溶液洗去电极中残余的苯胺单体, 再移至现场电解池中, 按图 1 接线, 外电极作 WE1, 内电极作 WE2. 外电极面积较大, 可提供强的 ESR 信号. 内电极面积小, 其上聚合物膜的电势与外电极上聚合物膜的电势保持相差 10 mV. 如此 ESR 信号与电导的测量便可同时在聚苯胺膜控制极化状态的情况下进行.

本工作中使用的主要仪器有 JEOL JES-FEIXG ESR 谱仪(配有自行研制的计算机接口及软件), PINE Model AFRDE5

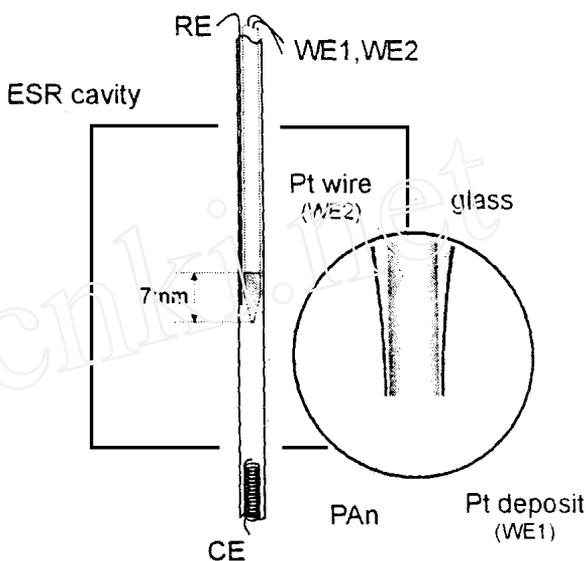


图 2 现场 ESR-电导-电化学池设计
Fig. 2 Cell design for simultaneous electrochemical-ESR-conductivity measurements

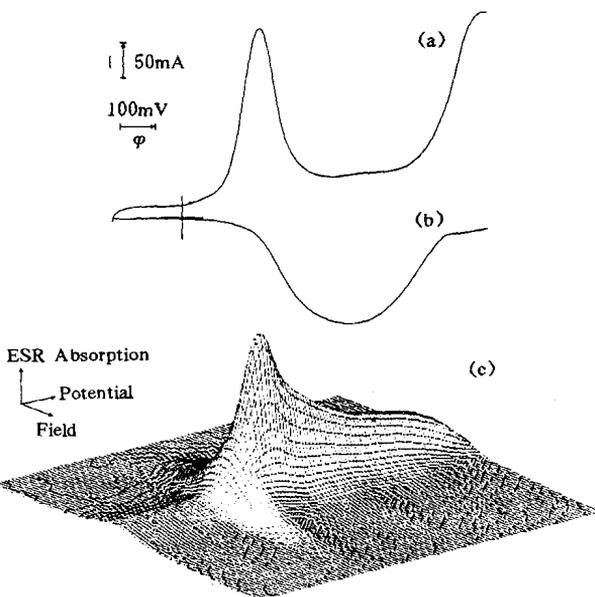


图 3 线性电势扫描过程中的 ESR-电导同步测量
Fig. 3 Simultaneous measurements on linear potential scan
(a) Voltammogram, scan rate = 10 mV/s
(b) Current corresponding to the change in resistance of polyaniline
(c) ESR absorption spectra

双恒电势仪, ZF-3 恒电势仪(上海正方电子电器有限公司)和 YEW TYPE 3036 记录仪(四川仪表四厂). 实验中所有溶液均用二次蒸馏水配制. 苯胺在使用前先提纯. 实验在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 线性电势扫描过程中的 ESR-电导同步测量

依照前述的实验方法,我们可在对体系施加电化学激励的同时记录 ESR 信号及通过 WE1 和 WE2 间膜的电流(下称“电导测量电流”). 图 3 便是在对体系进行线性电势扫描(-0.2~0.9 V, 10 mV/s)时同步测量的结果. 图 3a 是聚苯胺膜电极的电流响应,目前普遍认为在 0.2 V 左右出现的氧化电流峰对应着极化子的生成. ESR 信号于此氧化过程中先迅速增强后逐步减弱,线宽也有明显的变化(图 3c). 聚苯胺膜的导电区域出现在两个氧化电流峰之间(图 3b).

线性电势扫描的优点在于可以同时观测聚合物膜的氧化还原电流、ESR 和电导变化的基本情况. 但在膜电阻较大的电势区间,电极充电电流会对膜电导测量电流产生明显干扰. 此外,由于线性扫描是非稳态操作,膜的掺杂不可避免地有一定的非均匀性,故不能精确反映 ESR 和电导对电极电势的依赖关系.

2.2 稳态极化条件下的 ESR-电导同步测量

在稳态条件下测量可以避免线性扫描法的上述不足. 图 4 是定电势测量得到的聚苯胺 ESR 信号强度、峰峰宽 H_{pp} 及膜电阻随电极电势变化的精细图象. 为了讨论方便,我们将电势范围分为五个区间.

在 -0.2 V, 聚苯胺处于完全还原状态. 此处体系具有的 ESR 信号应归因于残余的极化子,由于膜电阻很大,这部分被隔离的自旋很难被彻底还原. 在电势区间 I 内,随着电势的正移,极化子开始产生, ESR 强度略有增加, H_{pp} 因逐

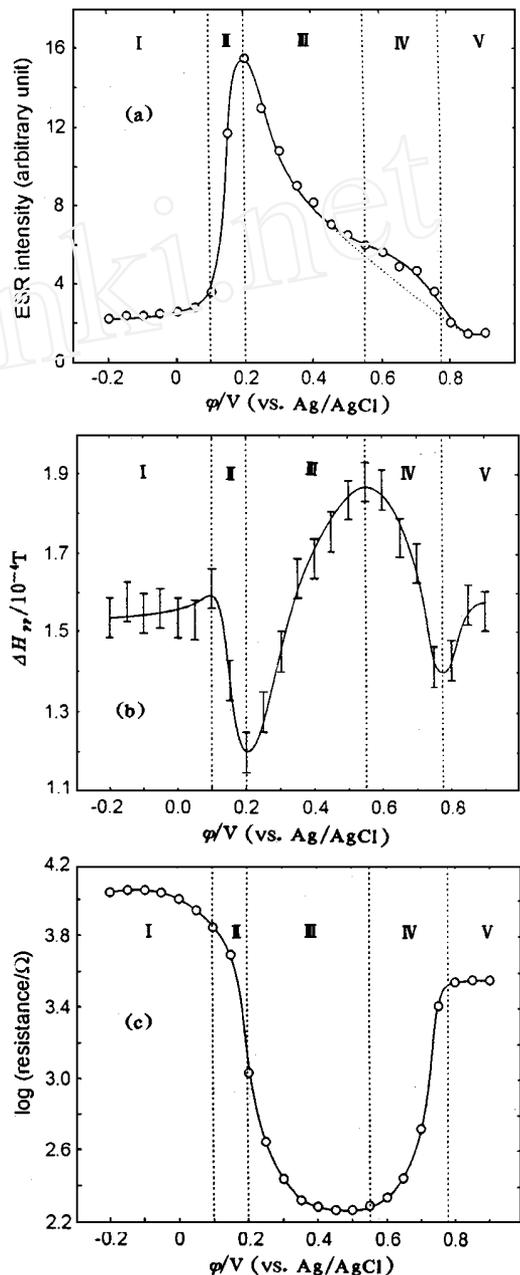


图 4 稳态极化条件下的 ESR-电导同步测量

Fig. 4 Changes in (a) ESR intensity, (b) ESR linewidth and (c) resistance of the polyaniline film upon steady polarization

步增强的自旋-自旋耦合而略微增大. 在这个阶段中产生的极化子主要是孤立的自旋,对膜的电子电导没有大的影响.

在电势区间 III, ESR 强度迅速增大意味着极化子大量生成; H_{pp} 的明显变小表明自旋的运动性增强(运动变窄). 极化子浓度的增加及其运动性的增强导致了膜电阻开始较大幅度地减小.

在电势区间 IV, ESR 强度逐步减小而聚苯胺膜却呈现出最高的导电性. 这是目前对聚合物导电机理争论的焦点所在. H_{pp} 在此阶段中大幅度地增大,这个行为用极化子晶格的观点能较好地进行解释:极化子晶格的形成使体系具有金属的特性, H_{pp} 的增大即是能带中载流子快速弛豫的结果. 因此我们认为极化子晶格的形成在这个阶段中应是主要的.

进入电势区间 V, H_{pp} 再次减小,这在以往文献中从未见有报道. 根据 Wei 等^[12]提出的准随机氧化模型,极化子晶格进一步被氧化将形成一种新的极化子,其特征之一是 ESR 强度再次出现峰值. 在我们的研究中,可以看出在图 7a 的区间 IV 果然存在第二个 ESR 强度峰,但因叠加在一下降的曲线上而看起来不很突出.

H_{pp} 的下降可能是新极化子的形成破坏了原有的极化子晶格所致(即沿阶段 III 相反的方向变化),膜电阻也随之逐步增大.

在电势区间 V, ESR 强度继续减小,聚苯胺膜则回到高阻态. H_{pp} 的变化可以看作区间 III 中 H_{pp} 变化的逆过程,即极化子晶格进一步被破坏,其运动性也逐步变差,直至回到相互隔离的孤立状态.

综上所述,聚苯胺的整个氧化过程经历了极化了(Curie 自旋)的产生、自旋浓度增加乃至形成极化子晶格(Pauli 自旋)、最终极化子晶格又被破坏(附带产生新的 Curie 自旋)的过程. 其中体系处于极化子晶格的阶段即是聚苯胺膜呈现最高导电性的阶段.

2.3 不同电势下的 ESR 饱和行为

某些研究者^[13]指出,导电聚合物掺杂过程出现的 Curie 自旋属非均匀自旋体系,而 Pauli 自旋则属均匀自旋体系. 均匀体系与非均匀体系在 ESR 饱和行为上有明显的差别. 随着微波的增加,均匀体系的 ESR 信号将增宽,而非均匀体系的 ESR 信号的线宽保持不变.

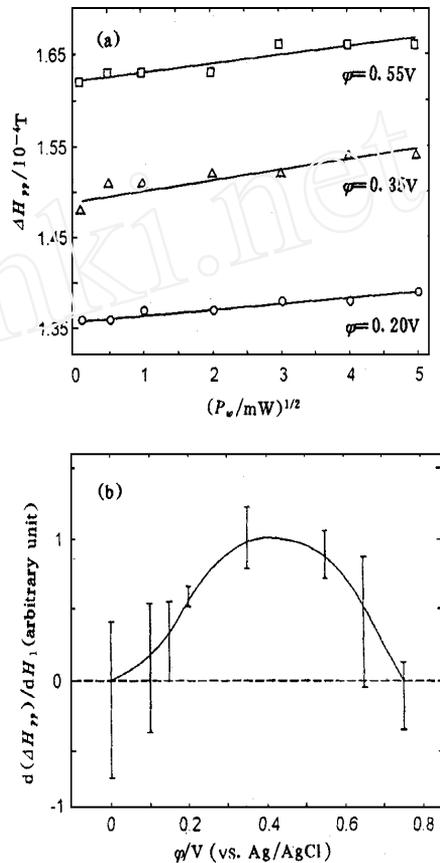


图 5 不同电势下的 ESR 饱和行为

Fig. 5 Potential dependent ESR saturation behaviors of polyaniline

- (a) Demonstrations of the broadening in ESR linewidth at three selected potentials
- (b) The change in $d(\Delta H_{pp})/dH_1$ with respect to potential

我们对聚苯胺进行 ESR 饱和测量,发现其 ESR 信号增宽的程度在不同电势下有所不同(图 5a 例示了三个不同电势下的情况)。如果用一直线方程来拟合 ESR 信号峰峰宽 H_{pp} 随微波功率平方根 $P_w^{1/2}$ (正比于微波场强 H_1) 的变化则直线的斜率 $d(H_{pp})/dH_1$ 可代表 H_{pp} 随 H_1 的平均变化率。如果聚苯胺处于 Curie 自旋占主体的状态, $d(H_{pp})/dH_1$ 应接近零;如处于 Pauli 自旋占主体的状态, $d(H_{pp})/dH_1$ 将明显大于零。图 4b 显示了 H_{pp} 平均变化率随电极电势变化的情况。在 $0 \sim 0.8$ V 的电势区间内, $d(H_{pp})/dH_1$ 由零变正再回零,这暗示着体系经历了由 Curie 自旋转化为 Pauli 自旋再转化为 Curie 自旋的过程。这种变化过程及其所处的电势范围与稳态极化条件下 ESR-同导同步测量所得结论很好地吻合。

以上实验结果和讨论表明,用本文的新实验技术可得出导电聚合物中的电子自旋类型(Curie 自旋和 Pauli 自旋)及电导随电极电势变化的较为精确的全面的图象,为导电机理的研究提供了在质的方面与前不同的新数据。根据本工作的结果,极化子晶格的理论得到了新的实验支持。

In-situ Simultaneous ESR and Conductivity Measurements for Polyaniline

ZHUANG Lin^{*}, ZHOU Qing, LU Jun-tao

(College of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: With a new cell design, simultaneous electrochemical ESR and conductance measurements were realized for the first time. The in-situ cell consisted of a dual working electrode, a counter electrode and a reference electrode accommodated in a capillary of 1 mm diameter. The dual working electrode was composed of two closely spaced Pt electrodes: a Pt disk electrode (0.5 mm diameter) sealed in a thin glass tube and a Pt layer deposited on the outside wall of the glass tube. The two working electrodes were separated by the glass gap about 20 μm thick. Two potentiostats were used to control electrode potential and maintain 10 mV potential difference between the two working electrodes. The conductivity of the polyaniline was deduced from the current passing through the polymer across the glass gap. With the new technique, an unprecedented detailed picture was obtained revealing the potential dependences of conductivity and ESR behaviors, including ESR intensity, lineshape, and saturation. Experimental results showed that the conduction mechanism could be well interpreted within the framework of the polaron lattice model. The ESR saturation data also provided a new experimental evidence for the transformation between Curie spins and Pauli spins.

Key words: Conducting polymer, Electron spin resonance, Polyaniline, Conduction mechanism

References :

- [1] Scott J C. Conducting polymers:From Novel Science to New technology[J]. Science ,1998 ,278 :2 071.
- [2] Bredas J L ,Street G B. Polarons , bipolarons and solitons in conducting polymers[J]. Acc. Chem. Res. , 1985 ,18 :309.
- [3] Stafstrom S , Bredas J L , Epstein A J ,et al. Polaron lattice in highly conducting polyaniline : theoretical and optical studies[J]. Phys. Rev. Lett. , 1987 ,59 :1 464.
- [4] Lapdowski M , Genies E M. Evidence of two kinds of spin in polyaniline from in situ EPR and electrochemistry : Influence of the electrolyte composition[J]. J. Electroanal. Chem. ,1990 ,279 :157.
- [5] Yang S M ,Li C P. EPR Studies of polyaniline[J]. Synth. Met. ,1993 ,55 :636.
- [6] Lippe J , Holze R. Electrochemical In-situ conductivity and polaron concentration measurements at selected conducting polymers[J]. Synth. Met. ,1991 ,41 :2 927.
- [7] Tourillon G , Courier D , Garnier P , Vivien D. Electron spin resonance study of electrochemically generated poly(thiophene) and derivatives[J]. J. Phys. Chem. ,1984 ,88 :1 049.
- [8] Bandey H L , Cremins P , Garner S E , et al. In situ electron spin resonance study of n- and p-doping of polyterthiophene[J]. J. Electrochem. Soc. ,1995 ,142 :2 111.
- [9] Genies E M , Lapkowski M. Electrochemical in situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline[J]. J. Electroanal. Chem. ,1987 ,236 :199.
- [10] Paul E W , Ricco A J , Wrighton M S. Resistance of polyaniline films as function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic device[J]. J. Phys. Chem. ,1985 ,89 ,1 441.
- [11] Bartlett P N , Birkin P R , Wallace E N K. Oxidation of beta-nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) at poly(aniline)-coated electrodes[J]. J. Chem. Soc. , Faraday Trans. ,1997 ,93 :1 951.
- [12] Wei X L , Wang Y Z , Long S M , et al. Synthesis and physical properties of highly sulfonated polyaniline [J]. J. Am. Chem. Soc. , 1996 ,118 : 2 545.
- [13] Scharli M , Kiess H , Harbede G ,et al. E. S. R. of BF_4 doped polythiophene[J]. Synth. Met. ,1988 ,22 : 317.