

电化学法制备高密度导电聚吡咯的性能研究^{*}

王 杰 徐友龙[†] 陈 曦 杜显锋 李喜飞

(西安交通大学电信学院, 西安 710049)

(2006 年 11 月 3 日收到, 2006 年 12 月 6 日收到修改稿)

系统地研究了溶剂、温度和聚合电流密度对电化学制备本征导电聚吡咯 (PPy) 膜密度的影响, 分别用四探针法和热失重 (TG) 法研究了不同密度的 PPy 膜的电导率和热稳定性. 用循环伏安法 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 法比较了不同密度的 PPy 膜的电化学性能. 研究表明, 在室温下, 在乙腈/水 (AN/H₂O, 99/1) 溶液比在水溶液中容易得到高密度的 PPy 膜. 高聚合电流密度 (如 10 mA/cm²) 可以进一步提高 PPy 膜的密度. 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对其结构进行了分析. 在 AN/H₂O (99/1) 溶液用小电流密度 (0.1 mA/cm²) 聚合时, 低温 (-20℃) 有利于提高 PPy 膜的密度; 然而在高电流密度 (10 mA/cm²) 时, 低温 (-20℃) 不利于提高 PPy 膜的密度. 高密度的 PPy 膜 (1.42 g/cm³) 用电流密度 10 mA/cm² 在 0℃ 的 AN/H₂O (99/1) 溶液中制得. 该合成方法和常用的低温低电流密度方法制备高密度的 PPy 膜相比, 合成时间短, 条件易实现, 更利于实用化. 更重要的是, 高密度的 PPy 膜不仅具有高电导率 (~220 S/cm) 和高热稳定性, 还具有低的电化学活性. 因此, 高密度的 PPy 膜不仅是一种优异的电子导电的电极材料, 而且是一种潜在的优异的防腐材料.

关键词: 聚吡咯膜, 密度, 电导率, 热稳定性

PACC: 8235, 7360, 8160

1. 引 言

自从上世纪 70 年代末, 电子导电聚合物 (ECP) 问世以来, 由于优异的物理与化学性质以及在电解电容器^[1,2]、传感器^[3]、执行器^[4,5]、电化学储能^[6,7]、微波^[8]、光通讯^[8]、光伏电池^[9]和电致发光^[10,11]等领域中的潜在运用, ECP 材料就得到了广泛的研究. 其中聚吡咯 (PPy) 不仅表现出优异的性能^[1-8,13], 而且还具有环境友好^[14]与合成容易的优势, 因此得到广泛的关注. 特别是, PPy 作为一种良好的电子导电和热稳定性电极材料, 目前在固体电解电容器领域国内已经实现产业化并得到实际运用^[15]. 当然, 如果 PPy 的电导率和热稳定性能得到进一步提高, 不仅可以进一步提高固体电解电容器的性能, 而且还将具有更广泛的运用前景.

近年来, 电化学原位合成的 PPy 膜在金属防腐方面的研究又吸引了科学家们的兴趣. 根据前人的研究结果, 尽管有多种防腐机理, 如原电池效应^[16]、

聚合物协助金属生成钝化层^[17]和物理隔离^[18]等, 但高密度的 PPy 膜总会比相同成分的低密度的 PPy 膜具有更好的防腐效果^[19,20]. 然而, 电化学合成 PPy 膜的密度通常在 0.6—0.8 g/cm³. 目前高密度的 PPy 膜是通过电化学还原或热处理除去掺杂对离子得到^[20]. 但这样会降低 PPy 膜导电性甚至引起 PPy 降解. 更理想的办法是直接合成高密度的 PPy 膜. 通常认为, 在低温和低电流密度下有利于得到更规整的 PPy, 因而可以得到更高密度的 PPy 膜^[21]. Yoon 等^[22]在玻璃碳电极上电流密度 0.02 mA/cm² 在 -40℃ 下制备了密度约为 1.4 g/cm³ 的 PPy 膜. 但是, 该方法不仅需要很低的温度, 而且由于聚合电流很小, 需要较长的聚合时间, 不利于实用化.

在本文中, 高密度、高导电率的 PPy 膜在乙腈/水 (AN/H₂O) 混合溶剂中用高电流密度在较短的时间内制备. 同时发现, 在高聚合电流密度下, 太低的聚合温度 (例如 -20℃) 并不利于得到高密度、高电导率的 PPy 膜. 然后用热失重分析考察了不同密度的 PPy 膜的热稳定性. 用 XPS 表征了高密度 PPy 膜

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50473033) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号 20040698016) 资助的课题.

[†] E-mail: ylxu@mail.xjtu.edu.cn

的结构,并对其高密度、高电导率和高热稳定性做出了初步的解释.最后用循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)等方法研究了高密度的 PPy 膜的电化学性能.

2. 实 验

2.1. 聚吡咯膜的制备

电化学合成在单一电解池中进行.工作电极为钽电极(15 mm × 15 mm),对电极为铂电极.吡咯单体(Py, Fluka)浓度为 0.1 mol/L,使用前减压蒸馏.在所有的电化学聚合中,对甲基苯磺酸(TOSH)作为支撑盐并提供掺杂离子甲基苯磺酸根(TOS⁻),其浓度为 0.1 mol/L.系统地调节聚合溶液中乙氰(AN)和水的比例、聚合电流密度和聚合温度.聚合完成后,用刀片从工作电极上剥下自支撑的 PPy 膜,多次洗涤,烘干以备测试.

2.2. 聚吡咯膜的表征

X 射线光电子能谱分析在英国 VG 公司生产的 ESCALABMK II 多功能电子能谱仪上进行,发射源为镁靶.热重(TGA)分析在 Dupont TA-2000 型热分析系统上进行.电导率采用四探针法测得.质量采用瑞士梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)公司的 AG 135 型电子天平(精度 0.1 mg)测试.

2.3 聚吡咯膜的电化学性能测试

所有电化学测试均在带阻抗测试功能的 VMP2 型电化学工作站(普林斯顿应用研究)上进行,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE,以下所有电位均相对于 SCE).循环伏安测试扫描速率为 5 mV/s,电位范围为 -0.3—0.3V.电化学阻抗谱测试是在工作电极在溶液中浸泡 4 h 后,在开路电位(OCP)上加振幅为 10 mV 的正弦交流电位进行测试,测试频率为 100 kHz—10 mHz.

3. 结果与讨论

在室温下,用不同聚合电流密度(J_p)在纯水溶剂和 AN/H₂O(体积比 99/1)混合溶剂中制备的 PPy 膜的密度(ρ)如表 1 所示.从表 1 可以看出,在水溶液中合成的 PPy 膜的密度在 0.6—0.8 g/cm³ 之间,

和文献相符合.然而在 AN/H₂O(99/1)的混合溶剂中制备的 PPy 膜的密度在 1.1—1.3 g/cm³ 之间.但在纯乙氰溶剂中,我们很难得到均匀的 PPy 膜,并且聚合效率低,聚合溶液很快由无色变成黑色.在乙氰溶剂中加入少量的水可以提高聚合效率和制得更高电导率的 PPy 膜,这是公认的事实,但是其机理仍不明确,目前有以下几种解释.其一,少量的水影响了吡咯在聚合初期形成的中间体自由基阳离子的结构而减少了 PPy 聚合初期产物的溶解^[23].其二,因为 PPy 的聚合机理是自由基阳离子的耦合,而少量的水的存在可以减小自由基阳离子间的排斥而增加聚合速率^[24,25].其三,水俘获了在聚合过程中产生的质子^[26,27],如果这些质子由电极/溶液界面的吡咯单体或刚在电极表面聚合的 PPy 俘获,将阻碍吡咯的进一步聚合.在纯有机溶剂中,这些质子还可能使 PPy 生成不共轭的齐聚物,而影响其导电性^[28,29].总之,在乙氰中加少量的水,特别是用 TOS⁻ 作为掺杂离子时^[30],有利于得到更加规整的 PPy 而提高其电导率和密度.

表 1 PPy 膜的密度与电导率与合成条件的关系

J_p /(mA/cm ²)	AN/H ₂ O(V/V)	ρ /(g/cm ³)	σ /(S/cm)
0.1	0	0.73	30
1	0	0.64	5
10	0	0.78	90
0.1	99/1	1.20	120
1	99/1	1.11	110
10	99/1	1.26	160

从表 1 还可以看出,在两种溶液中,聚合电流密度为 1 mA/cm² 制备的 PPy 膜的密度最低.更低的电流密度,例如 0.1 mA/cm² 有利于得到更高密度的 PPy 膜.这是由于在低电流密度,合成的 PPy 链将更加规整,缺陷更少,因此密度更高^[31].然而,更高的密度却是在聚合电流密度 10 mA/cm² 下制得.这似乎和前人得出的低电流密度有利于得到高密度和高电导率的 PPy 膜结论相矛盾,因此我们对在 AN/H₂O(99/1)的溶液中用电流密度 10 mA/cm² 制备的 PPy 膜进行了 XPS 分析.其 N 原子的 1s 电子的 XPS 谱如图 1 所示.

从图 1 中可以看出,高密度的 PPy 膜的 N 1s 电子的 XPS 谱图由两部分组成,代表一维结构的中心能级在 399.7 eV 的峰和代表二维结构的中心能级在 401.9 eV 的峰^[32].这说明在高电流密度下制备的

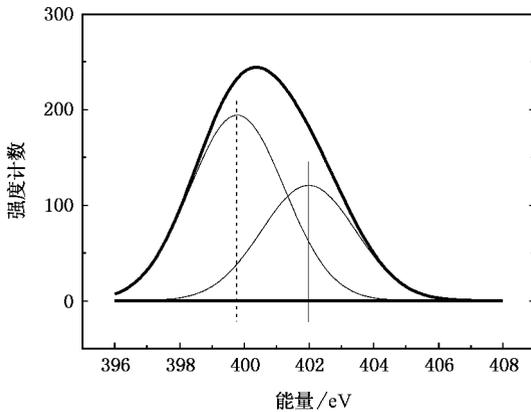
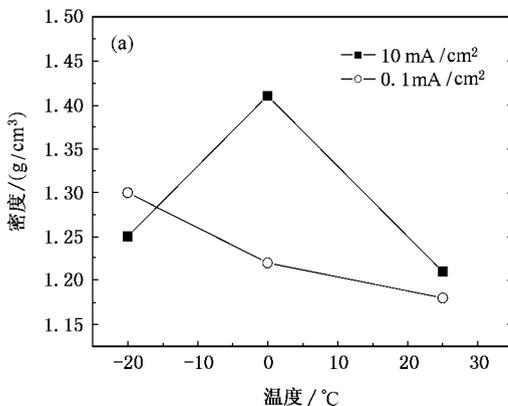


图1 高电流密度(10 mA/cm²)合成的PPy膜的N1s的XPS图

PPy膜中含有大量的二维结构.这两种结构最早由Schmerzger等给出^[33],分为平面型(类石墨)和非平面型两种.在一维结构中,PPy链间依靠范德华力结合,而二维结构中,链间用共价键连接.因此二维结构可以减小了PPy链间的距离而增加了PPy膜的密度.因此,在低电流密度合成的一维结构PPy膜时,低的电流密度有利于得到更规整的一维结构而提高PPy膜的密度;而较高的电流密度($> 3 \text{ mA/cm}^2$)^[34]却有利于得到二维结构的PPy因而提高PPy膜的密度.

在AN/H₂O(99/1)的溶液中进一步研究了温度对PPy密度的影响.在电流密度为0.1 mA/cm²和10 mA/cm²下温度和PPy膜的密度的关系分别如图2(a)所示.从图2(a)可以看出,在低电流密度下(0.1 mA/cm²)随着温度的降低,PPy膜的密度逐渐增加.这是由于在低的聚合温度下,一维结构的PPy链的缺陷较少,链间更加规整^[35],因此PPy膜的密度会更高.另一方面,当聚合电流密度为10 mA/cm²



时,在室温下制备的PPy膜的密度为1.26 g/cm³,如表1和图2(a)所示.随着聚合温度的降低,PPy膜密度逐渐增加,但当聚合温度低于0 °C时,PPy密度随温度降低而降低,这可能是低温不利于反应物扩散导致的.最高密度的PPy在0 °C附近得到,如图2(a)所示,其密度高达1.42 g/cm³,与Yoon等^[22]在低温(-40 °C),低电流密度(0.02—0.05 mA/cm²)条件下得到的值相近.但是,PPy的密度还与聚合电量有关,用电流0.02—0.05 mA/cm²聚合需要在-40 °C下聚合15—40 h,成本高,周期长.而在0 °C下用电流密度10 mA/cm²聚合,聚合时间仅需几分钟,成本低,周期短,更具有实用性.

PPy的电导率(σ)与溶剂,电流密度和温度的关系分别如表1和图2(b)所示.从表1和图2可以发现,制备条件对电导率的影响规律与对密度的影响规律是一致的.也就是说,在低聚合电流密度下,低温有利于得到高电导率的PPy.这是由于低温有利于使低电流密度得到的一维结构的PPy链更加规整和缺陷较少,有利于PPy电导率的提高^[31,35].另一方面,高电流密度有利于得到的二维结构的PPy而具有高电导率^[34].因此,本文中最高电导率的PPy($\sim 220 \text{ S/cm}$)在0 °C的AN/H₂O(99/1)溶剂中,用电流密度10 mA/cm²制得.

另外,PPy的高密度也有利于提高其电导率,因为PPy的电阻主要来源于链间电阻^[36,37],在相同的结构下,更高密度的PPy有利于减小链间电阻而提高PPy的导电性.

我们用热失重(TG)法考察了用常规方法(室温,TOSH水溶液,电流密度1 mA/cm²)制备的低密度的PPy(Low density PPY, LD-PPy, $\sim 0.7 \text{ g/cm}^3$)和在0 °C的AN/H₂O(99/1)中用电流密度10 mA/cm²制备

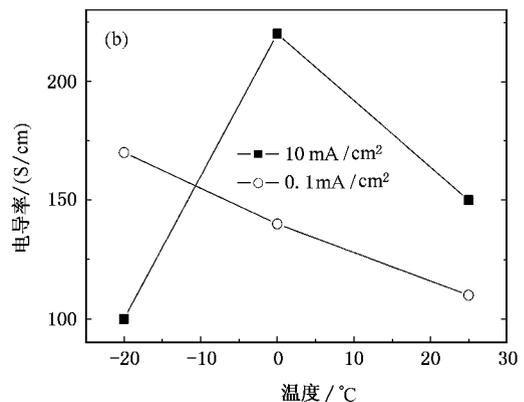


图2 在AN/H₂O(99/1)中合成的PPy膜的密度(a)和电导率(b)与合成温度和电流密度的关系

的高密度的 PPy (High density PPy, HD-PPy, $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$) 的热稳定性. 它们在空气中的热失重曲线如图 3 所示. 首先, 在 50—100°C 开始有一个轻微的失重, 这是由 PPy 膜的吸附水蒸发引起^[38]. 随着温度的增加, 第一次大量的失重分别发生在 210°C 和 270°C 附近, 这是由于掺杂离子 TOS^- 脱掺杂引起的^[39]. 第二次大量失重分别发生在 400°C 和 450°C 附近, 这是由于 PPy 链在热和空气的作用下分子链发生降解所致^[40]. 我们可以看出, 首先, HD-PPy 比 LD-PPy 有更少的吸附水; 其次, HD-PPy 比 LD-PPy 的脱掺杂温度高约 60°C, 这是由于高密度的 PPy 阻碍了对离子的脱去; 再次, HD-PPy 的分子链的热降解温度也明显高于 LD-PPy, 这是由于二维结构的分子链具有更高的热稳定性; 最后, HD-PPy 的失重率也低于 LD-PPy. 综上所述, HD-PPy 比 LD-PPy 表现出更高的热稳定性.

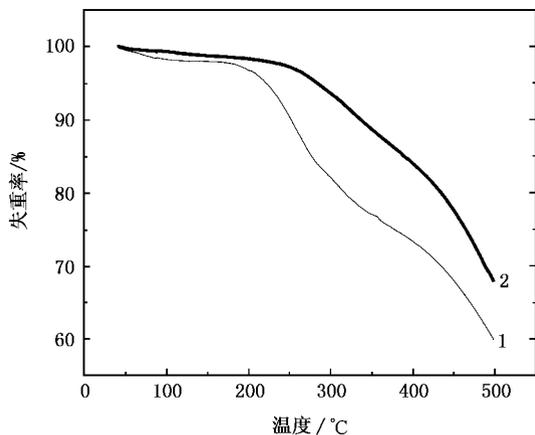


图 3 低密度(曲线 1)和高密度(曲线 2)PPy 膜的热失重曲线

上述的相同聚合电量的 LD-PPy 和 HD-PPy 在 3.5wt% NaCl 溶液中的循环伏安曲线如图 4 所示, 扫描速率为 5mV/s. LD-PPy 的循环伏安曲线呈矩形, 表现出快速的离子嵌入/脱嵌过程和较大的电化学容量^[41], 而在相同扫描速率下 HD-PPy 的电流响应比 LD-PPy 小得多, 约为其 1/10. 也就是说, 溶液中的阴离子(Cl^-)难以进入 HD-PPy. 3.5wt% NaCl 溶液是防腐性能测试常用的测试液之一^[17]. 从上可以看出, HD-PPy 在对腐蚀阴离子具有明显的阻碍作用, 将是一种优异的防腐材料.

采用电化学阻抗谱(EIS)进一步研究了两种密度的 PPy 在 3.5wt% NaCl 溶液中的电化学行为. 上述的 LD-PPy 和 HD-PPy 的 EIS 见图 5. 阻抗谱主要由两部分组成, 高频区的半圆表示界面电荷转移

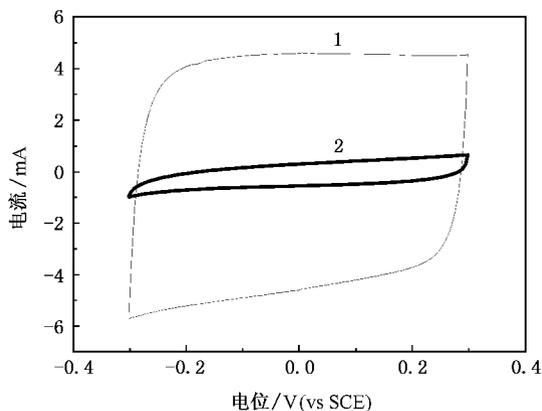


图 4 低密度(曲线 1)和高密度(曲线 2)的 PPy 膜在 NaCl 溶液中的 CV 曲线

的电化学电阻, 低频的斜线表示离子扩散机理^[42]. LD-PPy 在低频时阻抗曲线的虚部几乎垂直于实部, 表现出离子可以快速进出 PPy 膜, 具有较好的电化学容量行为; 而 HD-PPy 在低频时其阻抗曲线的虚部与实部呈 45°角, 表现出 Warburg 扩散机理^[43], 也就是 HD-PPy 对溶液中的离子进入 PPy 膜表现出有效的阻挡作用.

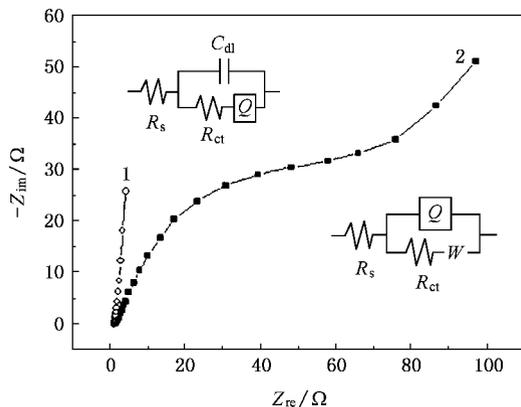


图 5 低密度(曲线 1)和高密度(曲线 2)的 PPy 膜在 NaCl 溶液中的 EIS 图

用软件 ZSimpWin 模拟可以发现, LD-PPy 的 EIS 曲线可以用图 5 左上角的电路来模拟, 而 HD-PPy 的 EIS 曲线可以用图 5 右下角的电路来有效的模拟. 其中, R_s 表示溶液电阻, C_{dl} 表示高频时 PPy 膜的电双层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q 表示常相位角元件, 由 Y_0 和 n 两个参数来表示, 当 $n = 1$ 时表示理想电容, $n = 0$ 时表示理想电阻, $n = -1$ 时表示理想电感. W 表示 Warburg 扩散, 是 Q 的参数 $n = 0.5$ 的一种特殊情况. 模拟结果表明, LD-PPy 表现出在

高频时具有较低的电荷转移电阻($0.37 \Omega/\text{cm}^2$)和较高的电双层容量($0.098 \text{ F}/\text{cm}^2$),在低频时也表现出较好的电化学容量行为, Q 的 $Y_0 = 0.37 \text{ S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$, $n = 0.88$,表明溶液中的阴离子容易进入 PPy 膜并容易发生电荷交换.HD-PPy 在高频时电荷转移电阻为 $80 \Omega/\text{cm}^2$,电双层容量不能用纯电容 C_{dl} 来模拟,只能用常相位角元件 Q 来模拟, Q 的 $Y_0 = 0.2 \text{ S} \cdot \text{s}^n/\text{cm}^2$, $n = 0.69$.W 的 $Y_0 = 0.09 \text{ S} \cdot \text{s}^{0.5}/\text{cm}^2$.HD-PPy 高的电荷转移电阻,低的电双层容量和低频 Warburg 扩散表明溶液中的腐蚀离子难以进入 HD-PPy 膜.再次表明 HD-PPy 是一种潜在的优异的防腐材料.

4. 结 论

PPy 膜在 AN/H₂O (99/1) 的对甲基苯磺酸根溶液

中电化学合成时可以得到比水溶液中更高的密度.在该溶液里,低温时(低于 0°C),低电流密度(小于 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$)有利于得到高密度的 PPy,但是在 0°C 时,高电流密度(例如 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$)有利于合成二维结构的 PPy,因此可以得到更高密度的 PPy 膜.本文中得到的高密度的 PPy (HD-PPy)的密度约为 $1.42 \text{ g}/\text{cm}^3$.与在水溶液中用常规的方法合成的低密度的 PPy (LD-PPy 密度约为 $0.6\text{—}0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$)相比,HD-PPy 具有更高的电导率(约 $220 \text{ S}/\text{cm}$)和热稳定性以及更低的电化学活性.因此,HD-PPy 不仅是一种优异的电子导电电极材料,而且将是一种潜在的优异的防腐材料.

- [1] Kudoh Y, Akami K, Matsuya Y 1999 *Synth. Met.* **102** 973
- [2] Xu Y L, Wang J, Qin J W 2002 *J. Xi'an Jiaotong University* **36** 300 (in Chinese) [徐友龙、王杰、秦继伟 2002 西安交通大学学报 **36** 300]
- [3] An K H, Jeong S Y, Hwang H R, Lee Y H 2004 *Adv. Mater.* **16** 1005
- [4] Han G, Shi G 2006 *Sensors and Actuators, B: Chemical* **13** 259
- [5] Berdichevsky Y, Lo Y H 2006 *Adv. Mater.* **18** 122
- [6] Ingram M D, Staesche H, Ryder K S 2004 *Solid State Ionics* **169** 51
- [7] Xu Y L, Wang J, Sun W, Wang S H 2006 *J. Power Sources* **159** 370
- [8] Feng W, Yi W H, Feng Y Y, Wu Z G, Zhang Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3772 (in Chinese) [封伟、易文辉、冯奕钰、吴子刚、张振中 2006 物理学报 **55** 3772]
- [9] Zhao D L, Zeng X W, Shen Z M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3978 (in Chinese) [赵东林、曾宪伟、沈曾民 2005 物理学报 **54** 3978]
- [10] Tian R Y, Yang R Q, Peng J B, Cao Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 1032
- [11] Feng W, Huang K, Wan M X 2005 *Chin. Phys.* **14** 306
- [12] Hou L T, Hou Q, Peng J B, Ca Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛、侯琼、彭俊彪、曹镛 2005 物理学报 **54** 5377]
- [13] Long Y Z, Xiao H M, Chen Z J, Wan M X, Jin A Z, Gu C Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 142
- [14] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds R 2000 *Adv. Mater.* **12** 481
- [15] Wang J, Xu Y L, Qu X W 2005 *Electronic Components & Materials* **24** 55 (in Chinese) [王杰、徐友龙、屈秀文 2005 电子元件与材料 **24** 55]
- [16] Nguyen T L H, Garcia B, Deslouis C, Le X Q 2001 *Electrochim. Acta* **46** 4259
- [17] Tuken T 2006 *Surface and Coatings Technology* **200** 4713
- [18] Tuken T, Yazici B, Erbil M 2004 *Progress in Organic Coatings* **51** 152
- [19] Herrasti P, Diaz L, Ocoń P, Ibáñez A, Fatas E 2004 *Electrochim. Acta* **49** 3693
- [20] Ocon P, Cristobal A B, Herrasti P, Fatas E 2005 *Corrosion Science* **47** 649
- [21] Joe H B, Lon L K 1995 *Thin Solid Films* **254** 23
- [22] Yoon C O, Sung H K, Kim J H, Barsoukov E, Kim J H, Lee H 1999 *Synth. Met.* **99** 201
- [23] Downard A J, Pletcher D 1986 *J. Electroanal. Chem.* **206** 139
- [24] Beck F 1988 *Electrochim. Acta* **33** 839
- [25] Beck F, Oberst M, Tansen R 1990 *Electrochim. Acta* **35** 1841
- [26] Zotti G, Cattarin S, Comisso N 1987 *J. Electroanal. Chem.* **235** 259
- [27] Zotti G, Schiavon G, Berlin A, Pagani G 1989 *Electrochim. Acta* **34** 881
- [28] Otero T F 1992 *J. Electroanal. Chem.* **322** 167
- [29] Otero T F, Rodriguez J 1993 *Synth. Met.* **55**—**57** 1418
- [30] Kupila E L, Kankare J 1996 *Synth. Met.* **82** 89
- [31] Dyreklev P, Granstrom M, Inganas O, Gunaratne L M W K, Senadeera G K R, Skaarup S, West K 1996 *Polymer* **37** 2609
- [32] Schmeißer D, Naarmann H, Göpel W 1993 *Synth. Met.* **59** 211
- [33] Schmeißer D, Bartl L, Dunsch L, Naarmann H, Göpel W 1998 *Synth. Met.* **93** 43
- [34] Appel G, Bohme O, Mikalo R, Schmeißer D 1999 *Chem. Phys. Letters* **313** 411

- [35] Joo J , Lee J K , Lee S Y , Jang K S , Oh E J , Epstein A J 2000 *Macromolecules* **33** 5131 *Science and Engineering* **17** 153 (in Chinese) 时雨荃、张淑芬、胡明 赵竹暄 2001 高分子材料科学与工程 **17** 153]
- [36] Sakkopoulos S , Vitoratos , Dalas E 1998 *Synth. Met.* **92** 63 [41] Ghosh S , Inganäs O 1999 *Adv. Mater.* **11** 1214
- [37] Wang M X 1999 *Polymer bulletin* **3** 47 (in Chinese) 万梅香 1999 高分子通报 **3** 47] [42] Roland H , Jorge G C , Germa G B 2005 *J. Electroanal. Chem.* **577** 99
- [38] Omastova M , Trchova M , Kowarova J , Stejskal J 2003 *Synth. Met.* **138** 447 [43] Cao C N , Zhang J Q 2004 *Introduction to electrochemical impedance spectroscopy* (Beijing : Science Press) 86 (in Chinese) 曹楚南、张鉴清 2004 电化学阻抗谱导论 (北京 科学出版社) 第 86 页]
- [39] Shen Y Q , Wan M X 1998 *Synth. Met.* **96** 127
- [40] Shi Y Q , Zhang S F , Hu M , Zhao Z X 2001 *Polymer Materials*

Properties of electropolymerized high density polypyrrole films^{*}

Wang Jie Xu You-Long[†] Chen Xi Du Xian-Feng Li Xi-Fei

(School of Electronic and Information Engineering , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)

(Received 3 November 2006 ; revised manuscript received 6 December 2006)

Abstract

The high density PPy films (HD-PPy , $\rho > 1.4 \text{ g/cm}^3$) doped with p-toluenesulfonate (TOS⁻) counterions were electropolymerized by a facile approach in H₂O and acetonitrile (AN) mixed solvent. The structure and electrochemical properties of the HD-PPy films were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , thermogravimetric (TG) analysis , cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that appropriate ratio of AN/H₂O (99/1) could be favorable to increase the density of PPy films. Further enhancement of the density could be obtained by using higher current density (such as 10mA/cm²) , as it favors the formation of two-dimensional structure. Generally , low temperature of polymerization , T_p (e. g. - 20°C) , is advantageous to the enhancement of density and conductance of PPy films. But if T_p is too low , it becomes disadvantageous in case of the high current density of polymerization. The HD-PPy films (1.42 g/cm³) were obtained at 0 °C with 10 mA/cm² in AN/H₂O (99/1) solution. Furthermore , HD-PPy films were characterized not only by high electronic conductivity (~ 220S/cm) and high thermal stability , but also by low electrochemical activity. It was indicated that the HD-PPy would be not only an excellent electrode material but also a promising corrosion protection material.

Keywords : polypyrrole film , density , conductivity , stability

PACC : 8235 , 7360 , 8160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50473033) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20040698016).

[†] E-mail : ylxu@mail.xjtu.edu.cn.