

# 聚苯胺Langmuir-Blodgett膜的电聚合 制备及电化学性质<sup>①</sup>

华炳增 谢兆雄 陈衍珍\*

(厦门大学化学系,厦门大学固体物理化学表面国家重点实验室,厦门 361005)

张韫宏

(北京理工大学化工与材料学院,北京 100081)

**摘要** 在加有苯胺的亚相上,铺展硬脂酸分子,在气液界面上可形成苯胺-硬脂酸Langmuir膜.随膜压增大至 $5.0 \times 10^{-6} \text{N}$ 时,苯胺与硬脂酸间的氢键会发生重排,形成另外一种构型的Langmuir膜,分子所占面积减小,膜增加一个苯环的厚度.将膜转移到 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃基底上,制成硬脂酸-苯胺Langmuir-Blodgett膜,经电化学氧化,苯胺可聚合成薄膜.膜夹在两层硬脂酸分子间,它的电化学行为不仅受到离子膜中传输过程的影响,同时受到硬脂酸极性亲水端( $-\text{COO}^-$ )的作用.

**关键词** 苯胺,聚苯胺,Langmuir-Blodgett膜,电聚合

聚苯胺可通过质子化或嵌脱可逆地改变氧化还原过程,且伴随电变色效应.为探索在电子器件等方面的应用,已发展了聚苯胺纤维和膜的不同制备方法<sup>[1]</sup>.电化学聚合法可简单地通过聚合电量控制膜的厚度,但由于电聚合过程中,因晶核形成的性质而致难以制得超薄膜.Langmuir-Blodgett(L-B)技术可控制分子的取向和排列,实现有序超薄膜制备.

目前,用L-B技术制备聚苯胺薄膜有三种方法:(1)将聚苯胺溶解在有机溶剂中,铺展在纯水亚相上,直接拉制成L-B膜.但聚苯胺在一般挥发性有机溶剂中溶解度小,聚合物链的高硬度对垂直方式拉膜有阻碍作用<sup>[2]</sup>.(2)铺展液中加入过程添加剂(Processed aids)以促进气/液界面上膜的形成,但膜的结构和性质受添加剂影响非常大<sup>[3]</sup>.(3)以聚苯胺的衍生物为替代研究对象,衍生聚合物L-B膜的物理化学性质与聚苯胺相似<sup>[4]</sup>.但在气液界面聚苯胺上易形成聚集态(aggregates).上述在液面上直接铺展聚合物的三种L-B技术挂膜法都不易制成高质量均匀薄膜.

本文采用L-B技术和电化学聚合相结合的方法,将苯胺溶解在亚相二次水中,液面上铺展硬脂酸,气/液界面上可形成硬脂酸-苯胺Langmuir膜,将膜转移到 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃基底上,在酸性电解液中进行电化学聚合,制备超薄的聚苯胺膜.用小角X-光衍射和电化学循环伏安法分别研究聚合膜的结构和电化学行为.

① 本文1995-06-03收到,1995-08-03收到修改稿;福建省自然科学基金资助项目

## 1 实验

**试剂** 苯胺经蒸馏,硬脂酸和氯仿均为分析纯,溶液用二次蒸馏水配制.

**电极处理**  $\text{SnO}_2$  导电玻璃基底依次在乙醇、丙酮、二次蒸馏水中用超声波洗涤,空气凉干.

**L-B膜的制备** L-B膜制备用JD-200型拉膜机(吉林大学研制),亚相苯胺溶液的浓度为1:1000(体积比),铺展液为0.001 M 硬脂酸的氯仿溶液.膜压由 $\pi$ -A曲线中的数值而定,以垂直挂膜法将膜转移到 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃基底上,挂膜速度为0.2~1.0 mm/min.

**电化学聚合** 在0.1 mol/L HCl+0.1 mol/L NaCl 电解液中,恒电位(-0.20 V, vs. SCE)聚合,随L-B膜层数的增加,聚合时间也相应延长.一般为4~5 h,为防止聚合过程破坏膜的有序性,聚合电流仅几十微安.电化学实验使用XHD- I 恒电位仪(厦门大学化学系研制),参比电极为饱和甘汞电极,对电极为0.5 cm×0.5 cm的铂电极.

**小角X射线衍射** 用Rigake D/Max-rC系列X-射线衍射仪进行测试,采用Cu靶附石墨单色器,狭缝DS=0.05 mm, RS=1°, SS=0.15 mm,步进扫描,每步步长:0.004°,每步滞留时间:1 sec,管电流:50 mA,管电压:40 kV,扫描方式:2 $\theta$ / $\theta$  或2 $\theta$ ( $\theta$ 固定1°).

## 2 结果讨论

### 2.1 $\pi$ -A 曲线

图1曲线a是亚相中加有苯胺的硬脂酸Langmuir膜的表面压力-分子面积热力学曲线( $\pi$ -A曲线),随着垒的向前移动,膜压逐渐增大,在气/液界面上逐渐形成苯胺-硬脂酸的有序单分子层Langmuir膜,膜单分子所占面积约为26 nm<sup>2</sup>.当膜压增大至 $5.0 \times 10^{-6}$  N时,随着垒的向前移动,膜压即急速下降,至 $4.3 \times 10^{-6}$  N后再次回升, $\pi$ -A曲线形成一个尖峰.这与在相同条件下亚相含有邻苯二胺的硬脂酸Langmuir膜(图1曲线b)差异极大,后者的Langmuir膜随着垒的向前移动,膜压一直增大,至 $5.4 \times 10^{-6}$  N左右出现拐点,膜崩破.

由于苯胺与邻苯二胺都只含一个苯环,不仅分子面积相近,化学性质也比较类似,分别以两者为亚相的硬脂酸Langmuir膜的崩破压也应当相近.邻苯二胺的崩破压为 $5.4 \times 10^{-6}$  N,所以有理由推测,当硬脂酸-苯胺Langmuir膜的表面压力上升至 $5.0 \times 10^{-6}$  N时,膜尚未崩破.后面的小角X-射线衍射实验可证

明:经膜压急速下降,将N点处的Langmuir膜( $4.2 \times 10^{-6}$  N)转移到基底所形成的L-B膜具有很好的周期性,表明N点处的膜依然是有序的单分子层Langmuir膜.但从曲线还可以看到,其后的膜压随垒的向前移动表现出线性回升,其单分子所占面积约22 nm<sup>2</sup>,比膜压末下降前减小了

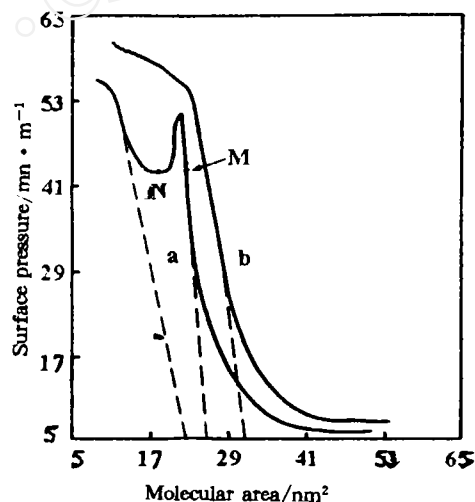


图1 亚相中含有(a)苯胺,(b)邻苯二胺的硬脂酸Langmuir膜的 $\pi$ -A曲线

Fig. 1 Pressure-area isotherm for Langmuir of stearic acid with (a) aniline (b) o-henylenedianline in subphase

4 nm<sup>2</sup>, 可见此时的有序单分子层 Langmuir 膜具有不同的构型.

看来, 对膜压升至  $5.0 \times 10^{-6} \text{N}$  后又急速下降的原因, 当非是膜崩破所引起, 而是由于膜分子发生重排, 形成了另外一种构型的有序单分子层 Langmuir 膜, 膜分子所占面积减小, 分子间的相互作用减弱, 导致表面压下降.

### 2.2 小角 X-射线衍射

图 1π-A 曲线 a 上的 M、N 两点, 膜压均为  $4.2 \times 10^{-6} \text{N}$ , 分别对应着构型不同的两种硬脂酸-苯胺 Langmuir 膜, 将膜转移到 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃基底上, 分别制备成 16 层的 (M、N) 两种 Langmuir-Blodgett (L-B) 膜, 图 2、图 3 为这两种膜在电聚合前后的小角 X 射线衍射测试结果.

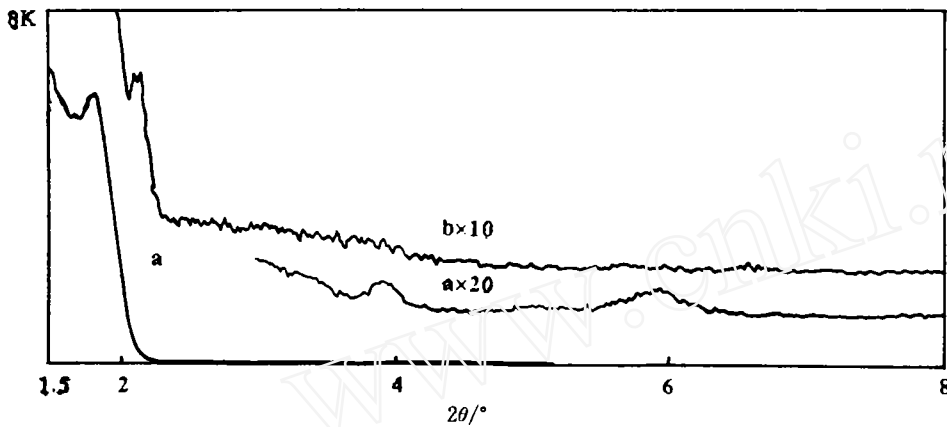


图 2 N 点 L-B 膜的小角 X 射线衍射  
(a) 电聚合前 (b) 电聚合后

Fig. 2 Small angle X-ray scattering of L-B films (N)

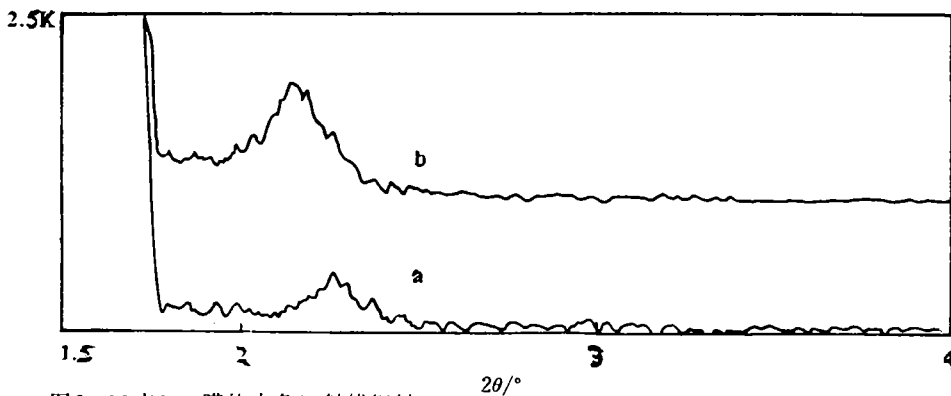


图 3 M 点 L-B 膜的小角 X 射线衍射  
(a) 电聚合前 (b) 电聚合后

Fig. 3 Small angle X-ray scattering of L-B films (M)

图 2(a) 是 N 种膜在电聚合前的实验结果, 出现三个衍射级数连续的衍射峰, 从 Bragg 公式

$d_n = n\lambda/2\sin\theta$ , 可算出不同衍射级数的晶面间距 $d_n$ (表1), 各 $d_n$ 值基本相同, 表明N点处Langmuir膜有很好的周期性, 证明了上述膜尚未崩破的观点.

表1 电聚合前N种脂酸-苯胺L-B膜的小角X射线衍射实验数据

Tab. 1 Small angle X-ray scattering of L-B films of stearic acid-aniline(N) before electropolymerization

衍射级数	1	2	4
$2\theta$	1.988	3.956	5.956
$d$ (nm)	4.4404	2.2317	1.4827
$d_n$ (nm)	4.4404	4.4634	4.4481

表2 M、N种L-B膜在电聚合前后的X射线衍射实验数据

Tab. 2 Small angle X-ray scattering of L-B films of stearic acid-aniline(M, N) before and after electropolymerization

曲线上位置	电聚合前后	衍射级数	$2\theta$	$d$ (nm)
点M处	前	1	2.248	3.9268
	后	1	2.148	4.1096
点N处	前	1	1.988	4.4404
	后	1	2.196	4.0198

表2为图2,图3的实验数据整理,由表可见,电聚合前,M、N两种L-B膜的层间距分别为 $d_M = 3.9268\text{ nm}$ 和 $d_N = 4.4404\text{ nm}$ ,两者差值 $\Delta d = 0.153\text{ nm}$ ,即对应的Langmuir单层膜厚度相差 $\Delta h = 0.257\text{ nm}$ (如图4a,b),这相当于一个苯环的高度.也就是说,在膜压增大至 $5.0 \times 10^{-6}\text{ N}$ 后,硬脂酸-苯胺Langmuir膜的单个分子所占面积减小的同时,分子却增加了一个苯环的高度.

苯胺显弱碱性,硬脂具弱酸性,在界上面两者可能以O-H-N键相连接,其键合方式有两种,如图5a、b所示,不同的结合方式对应苯胺分子的不同取向,a方向苯胺分子是平躺的,在界面上占有较大的分子面积,而b方式是垂直于界面的,分子面积相对较小,两者相差约为一个苯环的高度.当膜压不断增大,至 $5.0 \times 10^{-6}\text{ N}$ 时,表面压力使氢键发生扭转,由平躺的苯胺分子变成直立,形成另外一种构型的有序硬脂酸-苯胺Langmuir膜,膜分子所占面积变小,膜压下降,这与图1 $\pi$ -A曲线a的结果是一致的.而邻苯二胺每个分子中含有二个氨基,对应着二个硬脂酸分子互成二个氢键,由于受到空间制约,键不可能扭动,分子取向无法改变,当膜压增大 $5.4 \times 10^{-6}\text{ N}$ 时,膜就崩破.

电聚合后,M、N两种的L-B膜层间距,与电聚合前相比都发生变化,这表明在电聚合过程中,两种L-B膜的构型也相应改变.N种L-B膜的每个单层对应于图5b中的结构,膜中直立取向的苯胺分子在聚合反应前,分子要先断裂氢键,朝水平方向倾斜,然后首尾相接实现聚合,苯胺分子的这种重排使得层间距减小了 $0.42\text{ nm}$ .M种L-B膜的层间距在电聚合后却反而变大,

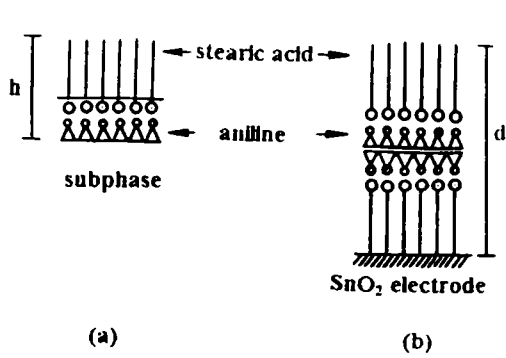


图4 膜构型示意图  
(a) 界面上的Langmuire膜 (b) SnO<sub>2</sub> 导电玻璃基底上的L-B膜

Fig. 4 Structure illustration

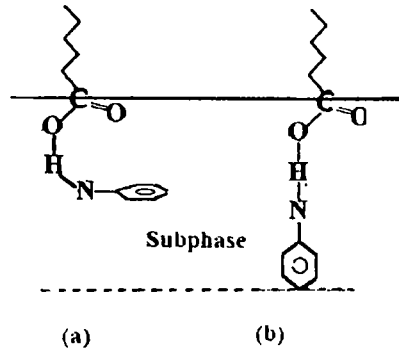


图5 界面上硬脂酸和苯胺的两种不同的键合方式

(a) 平躺 (b) 垂直

Fig. 5 Different bond between stearic acid and aniline on the interface

这可能是由于在聚合前,苯胺分子各自独立,其和硬脂酸共同组成的L-B膜,层间结构比较紧凑的缘故,而在电聚合后,苯胺分子相互连接成膜,其与硬脂酸的相互作用主要在层与层之间,间距变得更疏松.但M和N两种L-B膜层间距在电聚合后基本相近,聚合膜结构可能是一致的.

### 2.3 聚苯胺L-B膜的伏安性质

L-B膜高度致密有序,离子传输通常受到膜(特别是膜中疏水端)的阻碍作用,L-B膜的伏安特性表现出受扩散过程的影响.电聚合后,硬脂酸-苯胺L-B膜是硬脂酸和聚苯胺层交替相叠而成,如图4(b)所示,聚苯胺膜夹在两个硬脂酸层亲水端间,硬脂酸层排列有序,带有电荷的亲水端羧基相当于“极性板”.聚苯薄层的伏安性质不仅受到离子在膜中传输影响,同时也必受到“极性板”的作用.

聚苯胺有LE、EB和PNA三种氧化状态(如图6)<sup>[5]</sup>,图7是M种硬脂-苯胺L-B膜经电聚合4h,在0.1 mol/L HCl + 0.1 mol/L NaCl电解液中的循环伏安图.氧化峰(I)对应聚苯胺LE氧化为EB的过程,氧化电位为

-0.21 mV,首次循环后,峰电流变得很小,至第三圈扫描时电流几乎为零,与其对应的EB还原成LE的阴极过程,在图中约-0.4 V左右处仅有一拐点(IV),无明显的还原峰,这表明EB还

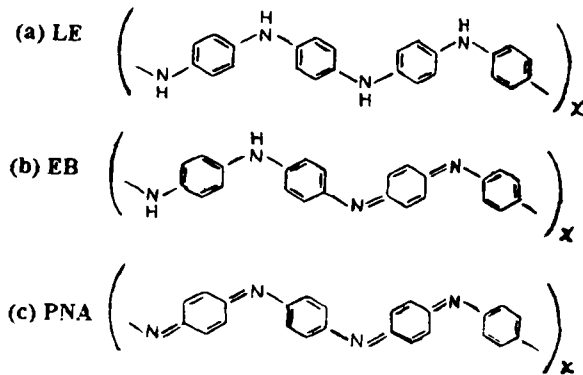


图6 不同氧化态的聚苯胺的三种构型

Fig. 6 (a) Leucoemeraldine, (b) Emeraldine, and (c) Pernigraniline base formsof polyaniline

原成LE的过程在膜中受阻,EB的氮原子带正电荷,羧基“极性板”带负电荷,两者间的静电作用对反应产生阻滞.而氧化峰(II)半峰宽窄,峰形锐尖,具有较好的对称性,表现出接着反应物种的电极反应特征,经过几次电位循环后,电流减少不多.EB在L-B膜中比较稳定,这主要也是受到硬脂酸层羧基的影响;PNA还原成EB反应过程有氢离子的参与,所以还原峰(V)受质子扩散过程影响,峰形变宽,还原电位为 $-0.1\text{ mV}$ 左右.在 $0.3\sim 0.4\text{ V}$ 间,还可观察到一个有较大峰宽的不可逆峰(III),这可能与聚苯胺在氧化还原过程中,聚苯胺的共振结构、聚合物骨架扭曲重排有关.

处在两个“极性板”夹层中的聚苯胺L-B膜,其伏安性质与用其它方法制备的聚苯胺相比,有较大差异,特别是氧化还原峰的位置.用上述第一种方法制备的聚苯胺L-B膜,其循环伏安的氧化还原峰峰形对称,EB与PNA的氧化还原过程可逆, $\Delta E_{EB/PAN} = 20\text{ mV}$ <sup>[2]</sup>.本方法制备的聚苯胺L-B膜的EB与PNA的氧化还原峰(II,V)相差大, $\Delta E_{EB/PAN} = 250\text{ mV}$ .这主要与聚苯胺膜所处的特殊的环境相关.

### 3 结论

将苯胺加入至亚相中,液机铺展表面活性剂硬脂酸,在不同膜压下,苯胺与硬脂酸界面间氢键发生重排.低膜压时,苯胺以平躺的方式和硬脂酸相连接,随膜压增大,苯胺由平躺转为为直立,Langmuir膜中单个复合分子所占的面积减小,膜厚变大.将膜转移到 $\text{SnO}_2$ 导电玻璃基底上制成L-B膜,在酸性电解液中,L-B膜中双分子层的苯胺可电聚合成超薄膜.膜夹在两个硬脂酸层之间,其电化学行为受到离子传输过程影响,而且也受到硬脂酸极性亲水端羧基的作用,氧化还原峰电位、峰形与用其它方法制备的聚苯胺膜有较大的差异.

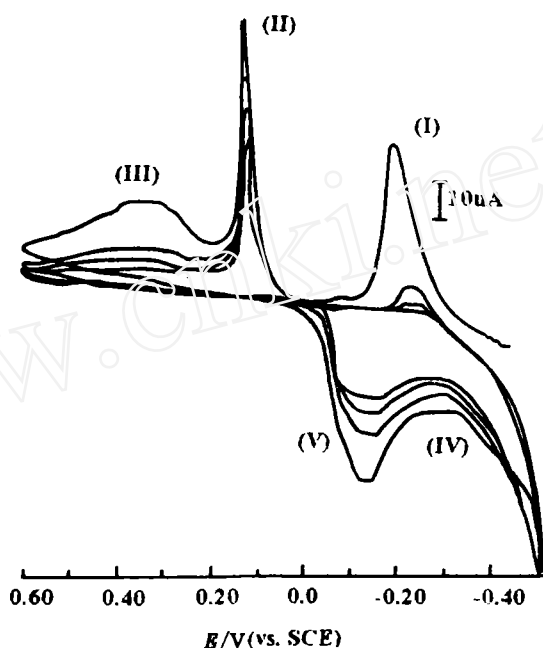


图7 聚苯胺L-B膜( $\text{SnO}_2$ )电极在 $0.1\text{ mol/L HCl} + 0.1\text{ mol/L NaCl}$ 溶液中的循环伏安图  
扫描速度:  $10\text{ mV/s}$

Fig. 7 Cyclic voltammograms for L-B films of stearic acid-polyaniline on  $\text{SnO}_2$  electrode in  $0.1\text{ mol/L HCl} + 0.1\text{ mol/L NaCl}$

# Fabrication and Electrochemical Behaviors of Thin Films of Polyaniline by Langmuir-Blodgett Technique and Electropolymerization

Hua Benzeng    Xie Zhaoxiong    Chen Yanzhen

(Department of Chemistry of Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen 361005)

Zhang Yunhong

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100081)

**Abstract** Hydrogen-bond between stearic acid and aniline in subphase lead to Langmuir monolayers of stearic acid-aniline, the molecular area of stearic acid-aniline is  $26 \text{ nm}^2$ . With surface pressure increased into  $50 \text{ mN/M}$ , the hydrogen-bond would be rearranged, aniline molecular transales into vertical from horizontal, surface pressure decreased quickly. A new kind of Langmuir monolayer is formed instead of collapse, it's molecular area decreases into  $24 \text{ nm}^2$  and thickness increases with  $0.25 \text{ nm}$ . After electroreduction of L-B films deposited onto the surface of  $\text{SnO}_2$  electrode, aniline layers between two stear acid matix could be polymerized into thin films of polyaniline. The structure of thin films has been studied by small angle X-ray scattering. The electrochemical properties of such thin films are very different from the films of polyaniline prepared by others methods. It's properties is not only effected by the proceed of ion transport, also by the hydrophilic group ( $-\text{COO}^-$ ) of stearic acid.

**Key words** Aniline polyaniline, Langmuir-Blodgett films, Electropolymerization

## References

- 1 Genics E M, Boyle A, Lapkowski M et al. Polyaniline, A historical survery. *Synth. Met.*, 1990, 36:139
- 2 Goldenberg L M, Petty M C, Monkman A P. A comparative study of the electrochemical properties of dip-coated, spun, and Langmuir-Blodgett films of polyaniline. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141:1 573
- 3 Cheung J H, Rubner M F. Fabrication of electrically conductive Langmuir-Blodgett multilayer films of polyaniline. *Thin Solid Films*, 1994, 244:990
- 4 Goncalves D, Bulhoes L O S, Mello S V et al. Electroactivity in poly(0-alkosyaniline) Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1994, 243:54
- 5 Ginder J M, Epstein A J. Electronic phenomena in polyaniline. *Synthetic Metals*, 1989, 29:E395~E400