

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2018.05.005

导电聚吡咯的电化学性能研究*

张腾腾,王湘江*

(南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:针对聚吡咯(PPy)材料的电化学性能问题,对PPy的制备工艺过程、氧化还原反应、交流阻抗及阶跃响应进行了研究。采用电化学工作站中的计时电位法在镀铜的聚偏二氟乙烯(PVDF)膜表面制备PPy膜,结合循环伏安法(CV曲线)分析了其氧化还原反应,探究了驱动器内部离子迁移过程,分析了引起PPy膜膨胀收缩的机理,并计算了不同扫速下的比电容;利用交流阻抗谱(EIS)测试PPy的阻抗,采用ZSimpwin软件建立了等效电路模型,并根据拟合后的数据计算了电导率;之后对PPy进行了恒电位阶跃测试,探究了充放电时间常数。研究表明:循环伏安测试能有效地描述PPy膜的氧化还原状态及内部离子的迁移,交流阻抗测试可将PPy的阻抗电路等效为R(C(RW))电路,恒电位阶跃曲线能准确描述PPy膜的充放电时间常数。

关键词:聚吡咯;循环伏安法;交流阻抗;恒电位阶跃;恒电流充放电

中图分类号:TH145;0646

文献标志码:A

文章编号:1001-4551(2018)05-0469-06

Study on electrochemical performance of conductive Polypyrrole

ZHANG Teng-teng, WANG Xiang-jiang

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Aiming at the electrochemical performance of polypyrrole (PPy), the preparation process, redox reaction, AC impedance and step response of PPy were studied. The polypyrrole (PPy) film was prepared on the surface of polydual vinylidene fluoride (PVDF) film by electrodeposition in the electrochemical workstation. The redox reaction was analyzed by cyclic voltammetry (CV curve), the internal ion migration process was explored, the expansion and contraction of PPy was analyzed, and the capacity under different sweep was calculated. The impedance of the PPy was tested by AC impedance spectroscopy (EIS), the equivalent circuit model was established by ZSimpwin software and the conductivity was calculated according to the fitted data. Then, the charge time constant of PPy was investigated. The results indicate that the cyclic voltammetry can effectively describe the redox state and the migration of the internal ions of the PPy film. The AC impedance test can be equivalent to the R(C(RW)) circuit of the PPy, the constant potential step curve can accurately describe the PPy film charge and discharge time constant.

Key words: Polypyrrole; cyclic voltammetry; AC impedance; constant potential step; constant current charge and discharge

0 引言

导电聚吡咯(PPy)作为新型智能材料,其制备方

法主要有化学氧化聚合法和电化学氧化聚合法。化学氧化法合成简单,但通常不溶不熔,力学性能较差;而电化学氧化法具有柔韧性好,能在液体介质和

收稿日期:2017-08-12

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ6127);衡阳市科技计划重点项目(2015HKJ02);中国核工业建设集团资助项目(2016KJCX01102-12)

作者简介:张腾腾(1991-),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事智能材料运动控制与机电系统控制方面的研究。E-mail: m18229281181@163.com

通信联系人:王湘江,男,教授,博士生导师。E-mail: wangxiangjiang72@163.com

空气中工作等优点,可以应用于传感器、超级电容器、二次电池等材料^[1-3]。为使 PPy 真正应用于实际系统,需对其物理-化学性能有深入的认识。在聚偏二氟乙烯(PVDF膜)表面通过磁控溅射技术镀金,铂等金属形成“三明治”型材料,之后结合电化学沉积在其表面形成 PPy^[4-6],在 PPy 上施加低电压(小于 3 V)可产生弯曲变形,其变形机理源于薄膜内部水合阳离子迁移现象^[7-8]。MADDEN^[9]开发了一个弹性扩散金属模型描述了导电聚合物驱动器的阻抗,该模型已经延伸到三层聚合物驱动器;FANG 等^[10-11]研究了离子扩散阻抗和执行器的电容因素,并将离子扩散—机械弹性变形的数学模型运用于 3 层导电聚合物;KHALILI N 等^[12]结合聚合物传感器建立了具有电化学参数的等效 RC 电路模型,并进行优化和实验验证。但以上均未对 PPy 的电化学性能进行研究^[13-14],建立的机电耦合机理和响应模型缺乏理论分析和实验测试。

本文将选用镀铜的 PVDF 膜做基底采用计时电位法制备 PPy,通过施加直流电压得到循环伏安曲线研究 PPy 工作的内在机理,采用在交流偏置电压上叠加小的正弦信号来分析阻抗谱,结合恒电位阶跃测试分析电流响应,以获得高比电容、高电导率的 PPy 膜材料,为建立 PPy 膜运动的综合物理模型提供依据。

1 测试系统构建

1.1 PPy 的制备

多孔隙的 PVDF 膜,既是制备聚吡咯的基底材料,也是电解液的储存器,采用离子注入及磁控溅射技术在其两面进行镀铜,以提高导电性便于电化学沉积。本研究使用计时电位法制备 PPy,以吡咯、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSi)、碳酸丙烯酯(PC)为电解液,将恒定电流连接到镀铜的 PVDF 膜(尺寸为 15 mm × 15 mm)的两侧,将其放置于由 0.1 Mol 吡咯,0.1 Mol LiTFSi/PC(含 1% 水)均匀搅拌成的的电解液中,聚合反应在 -30 °C 进行 12 h,控制电流密度为 1 mAcm⁻²。电化学工作站(上海辰华 660C 型)用于产生恒定电流,PVDF 膜作为工作电极,不锈钢丝网作为阴极,在聚合开始之前,通入氮气 30 min 使溶液除氧,沉积反应结束后,在 PVDF 膜上生成一层

致密的 PPy。

制备反应装置图如图 1 所示。

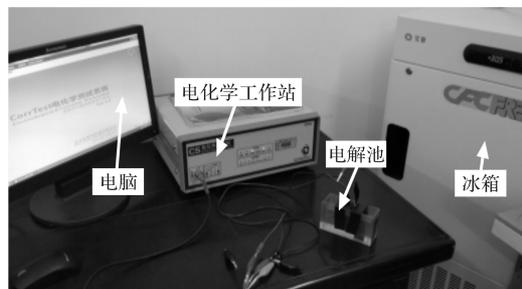


图 1 PPy 的制备装置图

1.2 PPy 的电化学测试

本研究使用锋利的刀片从上述制备得到的 PPy 上小心裁剪 15 mm × 2 mm 的矩形条,采用浓度为 0.5 mol/L 的有机溶剂 Li⁺TFSI⁻/PC 浸泡已裁剪好的聚吡咯条,用两铜片夹持 PPy,夹具一侧连接工作电极,另一侧连接参比电极与对电极,构成两电极系统。

PPy 的测试图如图 2 所示。

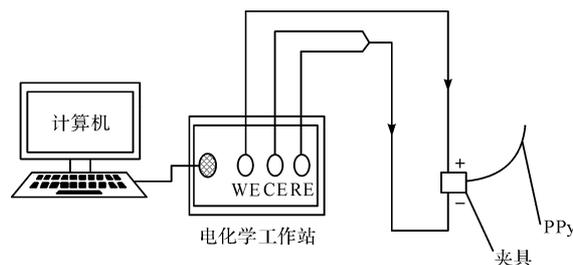


图 2 PPy 的测试图

CE, RE, WE—对电极、参比电极和工作电极

1.2.1 循环伏安测试

循环伏安法是在工作电极上施加一个三角波形的电压信号,同时测量其电流响应,对制备的 PPy 进行循环伏安测试,通过 CV 曲线,分析 PPy 的电化学反应是否可逆,同时探究驱动器内部离子的迁移运动及驱动器产生运动的电化学反应过程。不同扫速下的比容量为^[15]:

$$C = \frac{S}{v \times V \times m} \quad (1)$$

式中: C—比容量, F/g; S—循环伏安曲线的积分面积; v—扫描速度; V—电势差; m—活性物质(PPy)的质量。

1.2.2 电化学阻抗谱

交流阻抗是以小振幅的正弦波电位为扰动信号的

电化学测量方法,用于研究电极反应动力学及电极界面的阻抗特性,输入电压正弦曲线 $U = U_m \sin(\omega t)$,其中 $U_m = 5 \text{ mV}$,频率范围为 $0.01 \text{ MHz} \sim 10 \text{ MHz}$,当 $\omega \rightarrow \infty$ 时,聚合物相对于高频输入呈阻性;当 $\omega \rightarrow 0$ 时,控制步骤向扩散控制转化。不同浸泡时长的电导率为^[16]:

$$k = \frac{h}{R \cdot A} \quad (2)$$

式中: k —电导率, S/cm ; h —膜层厚度, $h = 180 \text{ }\mu\text{m}$; R —PPy 膜/电解质的电阻值; A —PPy 的电极面积。

1.2.3 阶跃响应

本研究对 PPy 进行电化学恒电位阶跃测试,探究充放电时间常数,分别设置初始电压值和阶跃电位值为 -0.6 V 和 0.6 V ,保持时间为 20 s ,将其施加到 PPy 上测量由电位阶跃引起的电流响应。在电流变化的瞬间,双电层电容 C_{dl} 两端的电位可以认为保持不变,极化电位描述如下:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = R_s(I_2 - I_1) = R_s \times \Delta I \quad (3)$$

式中: E_1 —电位阶跃段的起点; E —电位阶跃段的终点; R_s —溶液电阻, $R_s = \Delta E/\Delta I$ 。

C_{dl} 可结合阻抗谱得到,通过对响应曲线进行指数拟合,可求得时间常数,对电流时间曲线可描述如下:

$$I = I_m e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

式中: τ —PPy 的充电时间常数, $\tau = R_s C_{dl}$ 。

当 $t = \tau$ 时,下降至初始值的 36.8% ;当 $t = 3\tau$ 时,充电完成 95% 。

2 测试过程及结果分析

2.1 循环伏安测试分析

当扫描范围设置为 $-1 \text{ V} \sim 1 \text{ V}$,扫描速度设置为 50 mV/s 时,PPy 的循环伏安曲线如图 3 所示。

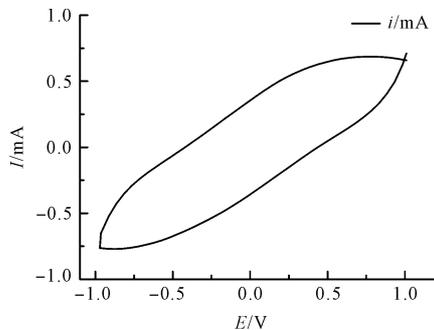


图 3 PPy 的循环伏安曲线
扫描电位 $-1 \text{ V} \sim 1 \text{ V}$;扫速为 50 mV/s

由图 3 可以看出:图 3 为准可逆过程,无明显氧化还原峰电流,PPy 膜只能向一侧摆动。适当增加电位范围,多次试验发现当扫描电位为 $-1.8 \text{ V} \sim 2 \text{ V}$ 时,在 $-0.5 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 之间出现一对明显的氧化还原峰。

循环伏安曲线如图 4 所示。

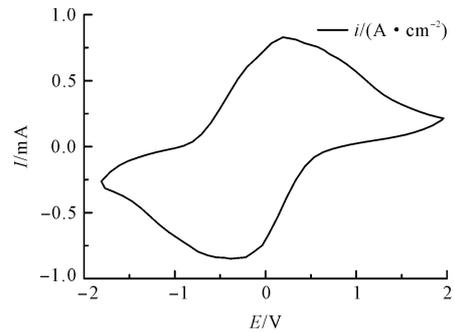


图 4 PPy 的循环伏安曲线
扫描电位 $-1.8 \text{ V} \sim 2 \text{ V}$;扫速为 50 mV/s

其中:氧化峰电流 $I_{pa} = 0.6158 \text{ mA}$,还原峰电流 $I_{pc} = -0.6709 \text{ mA}$,峰电流之比的绝对值约等于 1,其氧化峰电位 $E_{pa} = 0.1914 \text{ V}$,还原峰电位 $E_{pc} = -0.3873 \text{ V}$,电位差 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.5787 \text{ V}$,基本为一定值且氧化还原峰形关于电位轴对称,说明 PPy 的氧化还原过程是相对可逆的;同时 PPy 膜有较好的电化学稳定性,可在氧化态和还原态间可逆转化而无分解现象。

施加电压后 PPy 膜能够向两侧摆动,PPy 往复摆动示意图如图 5 所示。

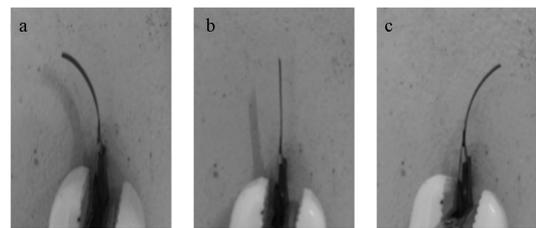


图 5 PPy 在空气中的往复摆动示意图
图 5(a,c)—施加电压后 PPy 的弯曲图;图 5(b)图—施加电压前 PPy 处于平衡状态的示意图

在低电压驱动下摆动角度大,具有较好的灵活性和机械强度,且 PPy 的驱动方向与循环伏安曲线的氧化还原峰相一致,氧化 PPy 层膨胀,还原 PPy 层收缩,其膨胀收缩引起体积变化,促使 PPy 膜做往复循环运动。

2.2 扩散过程

为进一步研究 TFSI⁻ 在 PPy 膜电极上的传导特性,笔者在不同扫描速度下,分别测试了 PPy 的循环伏安曲线,通过考察峰电流与扫速平方根之间的关系,可有效地验证聚吡咯内离子迁移的运动机制。循环伏安扫描范围均为 -1.8 V ~ 2.0 V,设置电势扫描速度分别为 20 mV/s,40 mV/s,60 mV/s,80 mV/s,100 mV/s,观察峰电流与扫速之间的关系曲线。

不同扫速下 PPy 的循环伏安曲线如图 6 所示。

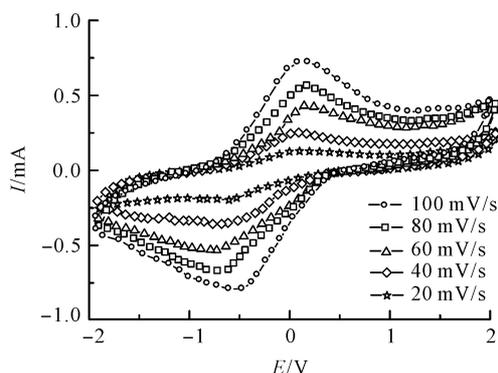


图 6 不同扫速下 PPy 的循环伏安曲线

从图 6 中可看出:PPy 有明显的峰电流,具有良好的氧化还原特性,随扫描速度的增加氧化峰电流增大,氧化峰电压有正移的趋势,且不同扫速下电位差相差不大,具有较好的一致性。

峰电流 I_p 与 $V^{1/2}$ 之间的关系曲线如图 7 所示。

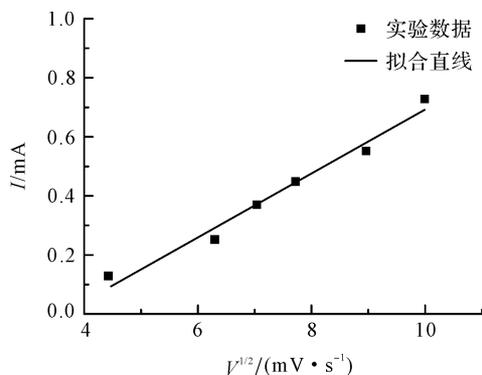


图 7 I_p 与 $V^{1/2}$ 的关系曲线图

从图 7 可看出: I_p 正比于 $V^{1/2}$,表明在一定的扫描速度范围内电极过程受扩散控制,符合 MADDEN J 提出的基于 PPy 的扩散金属模型,即假设聚合物基体可以完全导电,离子在聚合物内的运动仅由扩散决定。PPy 在扫速 20,40,80,100 mV/s 下的比容量分别为

104.1,82.6,75.7,73.9 F/g,表明随着扫速增大,得到的比容量值逐渐下降,这要归因于离子迁移时的弛豫时间影响,即与 PPy 中电子的传递速度相比,离子的迁入及扩散速度过慢^[17-18]。

2.3 电化学阻抗谱分析

PPy 在 5 mV 电压下浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图分别如图(8,9) 所示。

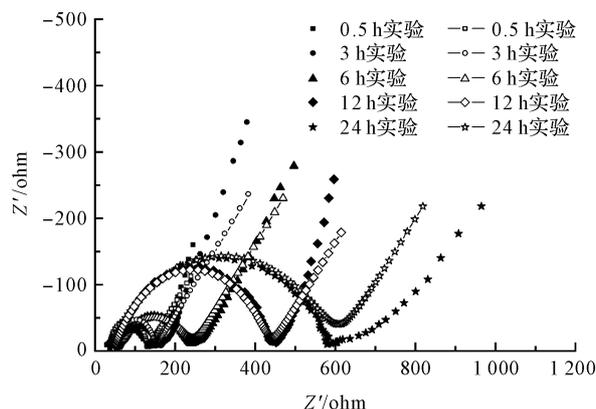


图 8 PPy 的奈奎斯特图

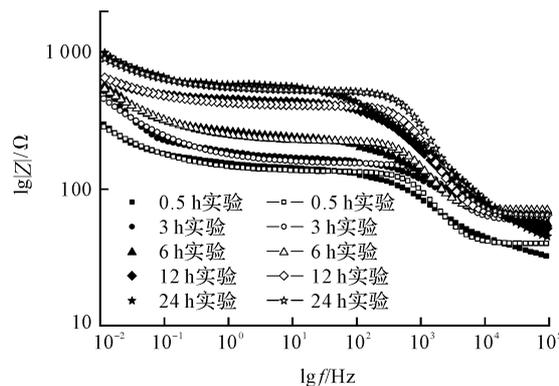


图 9 PPy 的伯德图

从图中可看出:电极过程由电荷传递和扩散过程共同控制,高频区在阻抗复平面图上表现为半圆,表示 PPy 膜的动力学控制过程;低频区是一条与实轴近似成 45° 的斜线,表示 PPy 膜的扩散过程。低频相位不匹配可能是由于在空气中溶剂随时间蒸发时的驱动状态变化较大(高频测量在短时间内完成,驱动状态变化很小)。通过阻抗拟合软件 ZSimpwin,多次尝试发现采用等效电路 R(C(RW)) 拟合效果与实验所得奈奎斯特曲线与伯德图的具有明显的一致性,数据误差较小,故选用等效电路模型 R(C(RW)) 拟合,阻抗模型如图 10 所示(从图中看出拟合效果较好)。

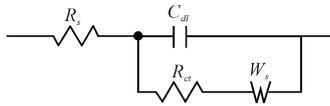


图10 等效电路图

R_s —溶液电阻,在Nyquist图中表示为容抗弧与坐标轴的交点; C_{dl} —双电层电容积聚在聚合物/电解质界面,当电极电位改变时,双电层电容实现充放电; R_{ct} —PPy膜/溶液界面的电荷转移电阻,在Nyquist图中表示为半圆的直径; W_s —扩散阻抗,对应于Nyquist图中的斜线,由于电解质中离子分布不均匀,而产生的扩散过程

体系的总阻抗为:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}(1-j)}}} \quad (5)$$

式中: $Z_w = \sigma/\omega^{1/2}(1-j)$; σ —Warburg系数,根据电极阻抗的Nyquist图中斜率为1的直线,在 Z' 上的截距为 $R_s + R_{ct} - 2C_{dl}\sigma^2$ 求得。

等效拟合之后的各元件的阻抗参数数值如表1所示。

表1 根据等效电路图拟合的PPy浸泡不同时间的阻抗参数

时间	R_s/Ω	$C_{dl}/\mu F$	R_{ct}/Ω	$W_s/Ss^{1/2}$	R/Ω	$k/mScm^{-2}$	σ	τ
0.5 h	39.38	1.655	91.64	0.021 22	130.90	4.58	0.19	65.17
3 h	58.45	0.944 3	92.66	0.011 61	149.81	4.01	0.83	55.19
6 h	52.71	1.354	190	0.011 27	236.56	2.54	1.51	71.37
12 h	47.9	0.707	389.9	0.010 43	433.07	1.39	1.83	33.87
24 h	31.87	0.513 7	573	0.008 06	583.28	1.03	4.58	16.37

从表1中可看出:浸泡时间短,导电性较好,电荷转移电阻越小,离子在电极表面的传递速率就越大;随浸泡时间的延长,PPy的脱掺杂反应不断进行,电荷转移电阻逐渐增加,使得导电性变差。双电层电容和Warburg阻抗也有较大变化,随浸泡时间的延长总体呈减小的趋势。

2.4 恒电位阶跃

当方波电压信号加到PPy膜上时,电路将周期性地发生充电过程,根据电流对时间的函数可得到驱动器样品的RC充电时间常数 $\tau = R_s C_{dl}$,对PPy施加恒电位 $-0.6 V \sim 0.6 V$ 的阶跃响应如图11所示。

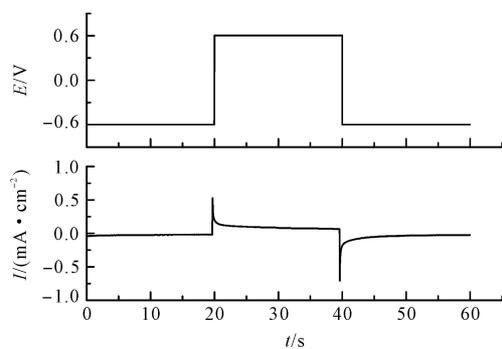


图11 输入电压为 $\pm 0.6 V$ 的阶跃响应图

从图11中可看出:当施加恒电压时,对应电流的曲线与电容器的充电曲线相似,电流随时间呈指数衰减状态,结合等效电路中拟合得到的数据可知,当

$t_{min} = 3\tau = 49.11 \mu s$ 时,充电完成95%。

3 结束语

通过电化学聚合法,本研究在镀铜的PVDF膜表面制备了PPy,分析了PPy膜的电化学性能,得到高比电容、高电导率的PPy膜材料,结论如下:

(1)当在PPy两端施加 $-1.8 V \sim 2 V$ 电压时,PPy的氧化还原反应可逆,PPy表面发生扩散反应,导致PPy层一侧膨胀,一侧收缩,从而使驱动器产生弯曲,不同扫速下的比容量值,扫速越大,比容量值越小;

(2)通过施加交流电得到了在电解液中浸泡不同时间的PPy的EIS图谱,并采用ZSimpwin软件拟合出了等效电路图,符合 $R(C(RW))$ 电路,进一步得到了各元件拟合值,并计算出相应的电导率,得出浸泡时间越长,相应的导电性越差;

(3)PPy的电流时间曲线满足指数衰减,时间常数较小,充电速率较快。

参考文献(References):

[1] 邓萌,汪茫,陈红征.聚吡咯涂层的电化学合成及对神经微电极电性能的影响[J].化学学报,2011,69(4): 477-482.
 [2] 贺曦敏.以导电聚合物构建的驱动器的制备与性能研究[D].北京:清华大学机械工程学院,2006.

- [3] ALICI G, HUYNH N N. Performance quantification of conducting polymer actuators for real applications: A microgripping system [J]. **IEEE/ASME Transactions on mechatronics**, 2007, 12(1):73-84.
- [4] ALICI G, PUNNING A, SHEA H R. Enhancement of actuation of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation[J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2011, 157(1):72-84.
- [5] WU Y, ALICI G, SPINKS G M, et al. Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications[J]. **Synthetic Metals**, 2006, 156(1):1017-1022.
- [6] FANG Yang, TAN Xiao-bo. A novel diaphragm micropump actuated by conjugated polymer petals: fabrication, modeling and experimental results[J]. **Sensors and Actuators A: Physical**, 2010, 158(2):121-131.
- [7] JIANG L, WOLCOTT M P, ZHANG J. Study of biodegradable polyactide/poly (butylencs adipate-co-terephthalate) blends[J]. **Biotnacrotolccules**, 2006, 7(1):199-207.
- [8] GIL M, GABRIEL J. Conducting polymer actuators: from basic concepts to proprioceptive systems[J]. **Universidad Politecnica De Cartagena**, 2015, 76(12E):274.
- [9] MADDEN J D, KANIGAN T S, LAPONTAINE S, et al. Conducting polymer actuator [P]. United States Patent: 6249076, 2001-6-19.
- [10] FANG Y, TAN X, SHEN Y, et al. A scalable model for trilayer conjugated polymer actyators and its experimental validation [J]. **Materials Science & Engineering C**, 2008, 28(3):421-428.
- [11] FANG Y, TAN Xiao-bo, ALICI G. Redox level-dependent impedance model for conjugated polymer actuators [J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2008, 132(1):182-190.
- [12] KHALILI N, NAGUIB H E, KWON R H. Transmission line circuit model of a PPy based trilayer mechanical sensor [J]. **Proceedings of the SPIE**, 2015(9930):9.
- [13] 任莉君. 导电聚合物复合膜修饰电极及其电化学性能研究[D]. 兰州:西北师范大学化学化工学院, 2007.
- [14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 2 版. 北京:科学出版社, 2002.
- [15] LI X, RONG J, WEI B. Electrochemical behavior of single-walled carbon nanotube supercapacitors under compressive stress[J]. **ACS Nano**, 2010, 4(10):6039-6049.
- [16] 何青松. IPMC 人工肌肉界面与材料设计、力电建模及仿生应用研究[D]. 南京:南京航空航天大学机电学院, 2015.
- [17] WANG J P, XU Y L, WANG J, et al. High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization [J]. **Synthetic Metals**, 2010, 160(17-18):1826-1831.
- [18] 岳彬彬. 可拉伸超级电容器电极用聚吡咯涂层织物的研究[D]. 上海:东华大学纺织工程学院, 2013.

[编辑:周昱晨]

本文引用格式:

张腾腾,王湘江. 导电聚吡咯的电化学性能研究[J]. 机电工程, 2018, 35(5):469-474.

ZHANG Teng-teng, WANG Xiang-jiang. Study on electrochemical performance of conductive Polypyrrole[J]. *Journal of Mechanical & Electrical Engineering*, 2018, 35(5):469-474.《机电工程》杂志; <http://www.meem.com.cn>