

邻苯二胺导电聚合物膜的光谱电化学*

吴玲玲 罗瑾 林仲华

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门, 361005)

摘要 运用循环伏安法、电化学现场共振拉曼光谱技术和紫外-可见反射光谱技术研究了邻苯二胺导电聚合物(P-*o*-PD)膜在酸性溶液中的氧化还原过程. 循环伏安实验结果表明: 聚邻苯二胺的氧化还原过程受表面过程控制, 并且在该过程中存在3种稳定的氧化还原态. 现场共振拉曼光谱结果证实存在具有不同的结构和稳定性的3种稳定态, 并明确指出聚邻苯二胺是一种以吩嗪环为主要结构单元的梯形聚合物. 3种状态的P-*o*-PD表现出不同的紫外-可见光谱特点. 进一步用现场时间分辨紫外可见光谱技术研究聚邻苯二胺氧化还原的动态过程, 提出了聚邻苯二胺可能的氧化还原机理.

关键词 光谱电化学, 聚邻苯二胺, 氧化还原机理

分类号 O633.21

有机导电聚合物由于其独特的性质和广泛的应用前景而成为活跃的研究领域, 其中聚邻苯二胺(P-*o*-PD)的聚合机理、导电机理、各种性质及应用的研究已见报道^[1~5]. 该聚合物在电催化^[6]、电显色^[7]、传感器^[8]、电极修饰材料^[9]等方面具有明显不同于目前研究广泛的某些导电聚合物的特点. 聚合物的性质和特殊用途本质上源于聚合物本身的结构特点, 因此, 研究聚邻苯二胺的电化学氧化还原过程的结构变化和机理, 在学术上和应用上均有重要意义.

迄今对聚邻苯二胺的氧化还原过程的研究尚非常有限. Yano等^[3]在研究P-*o*-PD膜电极对几种苯二酚的选择响应时, 通过现场电导率的测量结果提出了P-*o*-PD氧化还原过程的4种分子结构及简单反应历程; Martinusz等^[4]使用石英晶体微天平技术研究P-*o*-PD膜电极在氧化还原过程中伴随的质量变化, 从中推测P-*o*-PD在各种pH值情况下的主要反应路径. 目前关于P-*o*-PD的结构主要存在两种观点: Oyama等^[10]认为P-*o*-PD是一种具有吩嗪环的梯形聚合物, Lin Xiangqin等^[11]亦认为P-*o*-PD是一种梯形聚合物, 但存在部分开环; 而Yano^[12]则认为P-*o*-PD聚合物骨架结构是1,4-取代苯醌式的链形结构. 我们的现场共振拉曼光谱实验结果倾向于赞同前一种观点^[13]. 但值得注意的是, 文献上关于P-*o*-PD的研究大多是采用纯电化学的方法, 这对获得分子水平的信息, 揭示氧化还原的微观过程, 存在局限性.

本文采用几种现场光谱电化学技术对P-*o*-PD在强酸性溶液中的氧化还原过程进行研究, 在明确指出其结构的基础上, 提出了它在氧化还原过程中存在的稳定氧化还原态和不稳定中间态及其性质, 进一步讨论了其氧化还原机理.

1 实验部分

1.1 试剂和电极

化学纯邻苯二胺(*o*-PD)经重结晶提纯后使用; H₂SO₄为分析纯试剂; 0.05 mol/L *o*-PD

收稿日期: 1997-01-28. 联系人: 林仲华. 第一作者: 吴玲玲, 女, 28岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金资助课题.

+0.5 mol/L H₂SO₄ 聚合液和 1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液均采用二次蒸馏水配制. 表观面积为 0.28 cm² 的圆盘状 Au 片作工作电极, 用前经 6# 金相砂纸和氧化铝粉依次抛光, 用二次蒸馏水超声清洗; 辅助电极均用 Pt 丝环; 参比电极均用饱和甘汞电极(SCE), 文中所有电极电位均相对于 SCE. 将处理好的 Au 电极移入装有上述聚合液的三室电解池中, 控制电极电位在 -0.20 V 和 +1.00 V 之间, 以 20 mV/s 的速度循环扫描氧化聚合. P-*o*-PD 膜的厚度由循环扫描的圈数 $N(N=15)$ 控制. 电化学聚合后, 得 P-*o*-PD 膜电极, 再用 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液充分淋洗后备用.

1.2 仪器和测量系统

用 EG & G273 恒电位仪(美国 PRAC 公司)进行电位扫描、电位阶跃及恒电位控制. 循环伏安图用 PARC M270 软件记录. 循环伏安法在常规三室电解池中进行, 采用的光谱电解池的构造类似于文献^[14].

Raman 光谱测量使用 U1000 型单道拉曼光谱仪(法国 Jobin-Yvon 公司), Innoa200 型 Ar⁺ 激光器(美国 Coherent 公司), 激发线波长为 514.5 nm, 达到样品上的激光功率大约为 140 mW, 测试谱图的带通为 8 cm⁻¹, 光谱记录的步长为 2 cm⁻¹, 积分时间为 0.5 s.

UV-Vis 光谱测量使用 M1421BR 光多道分析仪(美国 PARC 公司, 光敏二极管阵列型检测器), 可见光源为 36 W 的卤钨灯, 紫外光源为 10 W 的氙灯, 光的色散使用 M1228 多色仪(PARC 公司), 由 PARC M175 函数信号发生器和 PARC M273 恒电位仪联合实现电极电位调制和光谱数据采集同步进行. UV-Vis 光谱测量系统的组成及测量原理同文献^[15]. 该系统按连续(CW)和选通(Gate)两种模式进行工作. 采用 CW 模式, 最小时间分辨率为 5 ms, 而采用 Gate 模式时, 最小时间分辨率可达到 3 μs.

1.3 UV-Vis 反射差谱测量

通过电极电位调制测定反射差谱($\Delta R/R \sim \lambda$), 调制电位的上下限分别为 E_2 和 E_1 . ΔR 为研究电极在电位调制时上下限电位相应反射率之差, R 是下限电位 E_1 时研究电极的反射率. 忽略电极界面双电层的影响(入射角 $\varphi_1 = 45^\circ$), 测量 $\Delta R/R \sim \lambda$, 在一定条件下可用它表示电极表面膜的吸收光谱. 恒定电极电位于 E_1 足够长时间后测得 $R(E_1)$, 用作背景, 然后采用 3 种不同的电位调制方式, 可得到意义不同的反射光谱. (1) 恒定电极电位于 E_2 足够长时间后测量 $R(E_2)$, 得到的 $\Delta R/R \sim \lambda$ 为稳态 UV-Vis 反射差谱. (2) 电极电位自 E_1 阶跃到 E_2 的同时采集一组谱线 $R(E_2)$, 得到的 $\Delta R/R \sim \lambda$ 为时间分辨 UV-Vis 反射差谱, 相邻谱线的时间间隔即为时间分辨率. (3) 电极电位自 E_1 按一定速度扫描至 E_2 , 扫描的同时采集一系列不同电位的 $R(E)$ (E 介于 E_1 和 E_2 之间). 得到的 $\Delta R/R \sim \lambda$ 为电位分辨 UV-Vis 反射差谱.

2 结果与讨论

2.1 聚邻苯二胺膜的电化学行为

图 1(A) 为聚邻苯二胺膜电极在 1.0 mol/L H₂SO₄ 水溶液中的循环伏安图及其随电位扫描速度 v 变化的情况. 观察到一个宽的阳极峰 a 位于 0.00 V 附近, 两个阴极峰 b 、 c 分别位于 0.08 V 和 -0.06 V 附近. 该现象与 Oyama 等^[10,16] 的研究结果(只观察到一对电流峰)不同. 其原因可能是: (1) 所用的 P-*o*-PD 膜的厚度 ($N=15$) 相对较薄, 这一点可从后面将提到的 3 个峰电流 i_p 正比于扫描速度 v 的关系中得到进一步证实; (2) 采用的电解液的氢离子浓度 ($[H^+] = 2.0$ mol/L) 远比 Oyama 等用的 ($\text{pH} \geq 1$) 高. Levi 等^[9] 和 Martinusz 等^[4] 也得到和我们类似的循环伏安图, 但他们采用石英晶体微天平技术, 未能对 P-*o*-PD 的氧化还原过程进

行更深入的研究.

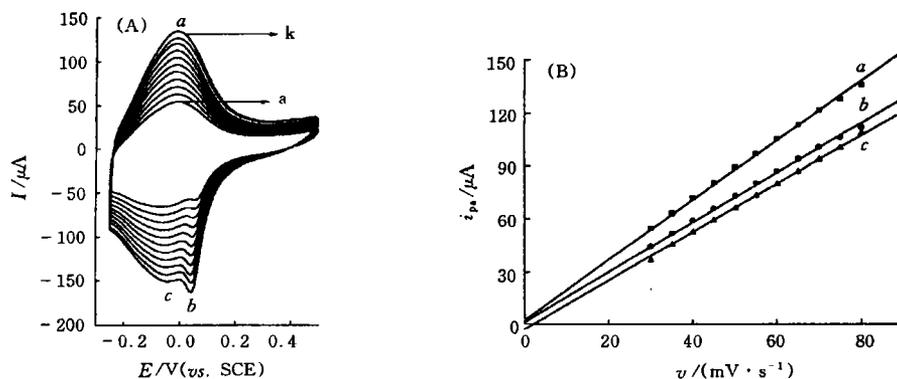


Fig. 1 Cyclic voltammograms of the P-o-PD film electrode in a 1.0 mol/L H_2SO_4 solution with scan rates changed from 30 mV/s(a) to 80 mV/s(k) in intervals of 5 mV/s(A) and plots of the peak current i_p vs. ν (Scan rate)(B)

a. Anodic peak; b, c. Cathodic peak.

从电位扫描速度 ν 对 P-o-PD 膜电极循环伏安图的影响可见, 阳极峰 a 和阴极峰 c 的峰电位几乎不受 ν 变化的影响, 阴极峰 b 的峰电位则随扫描速度的增大而负移. 3 个电流峰值 i_p 与 ν 均呈过原点的线性关系[图 1(B)], 显然是薄膜的电化学行为, 表明 P-o-PD 的氧化还原过程是类似于吸附物种氧化还原反应的表面过程^[17].

循环伏安实验结果表明, P-o-PD 膜在其氧化还原过程中至少存在还原态、半氧化态和全氧化态等 3 种相对稳定的氧化还原态, 从图 1(A) 还可看到, 还原过程中全氧化态的还原峰面积比半氧化态的还原峰面积小得多. 由于是表面薄膜的电化学行为, 可以假设与每一独立的氧化还原过程相对应的伏安峰形应是对称的, 在此基础上, 对阴极峰 b、c 两重叠峰进行分离, 再分别积分, 结果发现: 阴极峰 b、c 的面积比约为 1:3(全氧化态:半氧化态). 这说明在 P-o-PD 的氧化还原过程中只有约 1/3 的半氧化态能转化为全氧化态. 这可能是由于全氧化态结构的 P-o-PD 较不稳定, 有关它的氧化还原反应较不可逆之故. 这大概也是一般认为 P-o-PD 只以两种氧化还原态存在, 而很少有人提出^[4]存在第三态的原因. 后面的两种现场光谱实验结果证实了该现象.

2.2 现场共振拉曼光谱

图 2 为 P-o-PD 膜电极在 4 个不同电位下的现场共振拉曼光谱. 图 2 中最显著的特征是随电极电位的改变, 1410 cm^{-1} 谱带强度明显变化. 该谱带的强度在电极电位为 0.00 V 和 0.20 V 时最强, 且 2 个电位下的强度相差不大(前者为后者的 97%), 说明这两个电位对应于 P-o-PD 的同一个价态——半氧化态. 当电极电位变化到 0.50 V 时, 1410 cm^{-1} 谱带的强度仅约为最强时的 65.2%, 这可能是因为仅有约 1/3 的半氧化态 P-o-PD 转化为全氧化态 P-o-PD(正如伏安实验中所指出的), 故与半氧化态结构相应的振动带 1410 cm^{-1} 在强度上降低了约 1/3, 说明 P-o-PD 处于 0.50 V 时半氧化态和全氧化态二者共存, 相对含量为 2:1. 当电极电位为 -0.20 V 时, 1410 cm^{-1} 谱带则完全消失, 这时 P-o-PD 处于还原态. Raman 光谱实验结果亦表明: P-o-PD 膜在其氧化还原过程中至少存在 3 种结构各异的稳定的氧化还原态.

众所周知, 只有那些具有电子吸收带与所用激光波长相近的分子才会产生共振拉曼散射. 而且, 对于一个复杂的分子来说, 只有少数几个与生色团结构有关的振动模式才会被增

强. *P-o*-PD 膜在可见光区存在电子吸收带, 它们是由 *P-o*-PD 分子中的环结构上的 π - π^* 跃迁产生的^[18]. 因此, $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 这个特别强的振动带很可能对应于 *P-o*-PD 分子环结构的某个振动模式. 我们发现, 吸附吩嗪在酸性溶液中的电化学还原过程得到的表面增强拉曼散射光谱和 *P-o*-PD 的很相似^[19], 在 $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 处亦有一个特别强的振动带, 且该谱带随电位的变化趋势也类似于 *P-o*-PD 的. 对吸附吩嗪和 *P-o*-PD 膜的拉曼光谱数据列表比较(表 1), 二者在谱图上的良好对应关系有力地说明了 *P-o*-PD 膜是一种以吩嗪环为主要结构单元的梯形聚合物, 而且 3 种状态的结构分别为:

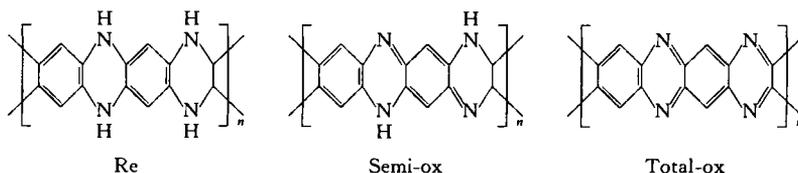


Table 1 Raman vibrational frequency (ν/cm^{-1}) comparison between *P-o*-PD film and adsorbed phenazine

<i>P-o</i> -PD film	Adsorbed phenazine ^[19]	Possible designation ^[19,20]	<i>P-o</i> -PD film	Adsorbed phenazine ^[19]	Possible designation ^[19,20]	<i>P-o</i> -PD film	Adsorbed phenazine ^[19]	Possible designation ^[19,20]
586	606	ν_{10}	$\sim 1\,254$	1 265	$\nu_9 + \nu_{29}$	1 458	1 458*	$\nu_{41} + \nu_{55}$
796	801	ν_{44}	$\sim 1\,296$	1 292	ν_6	1 480	1 478	ν_4
968	965	ν_{17}	1 350	1 355	$\nu_9 + \nu_{10}$	1 500	1 503	$2\nu_9$
1 026	1 020	ν_8 or $\nu_{10} + \nu_{11}$	$\sim 1\,375$	1 374*	$\nu_{34} + \nu_{53}$	1 580	1 571	ν_3
1 090	1 120*	ν_{27}	1 410	1 408	ν_5	1 606	1 608	ν_{23}
$\sim 1\,166$	1 167	ν_7	1 446	1 420*	$\nu_{44} + \nu_{45}$			

* Raman vibrational frequency of phenazine solution^[20].

另外, 测量 *P-o*-PD 膜电极在开路状态下(其它条件同图 2)的非现场拉曼光谱, 得到的谱图在强度、形状等方面与图 2 中电位 0.00 V 和 0.20 V 时的相同, 说明 *P-o*-PD 的半氧化态最稳定. 而还原态和全氧化态都不稳定, 只有在一定的外部条件下才能存在(如电化学氧化还原). 有关 *P-o*-PD 膜电极在酸性溶液中的更详细的 Raman 光谱性质可参见文献^[13].

2.3 现场稳态紫外-可见光谱

带有 *P-o*-PD 膜的 Au 电极在 1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液中的现场稳态紫外可见反射差谱示于图 3.

文献认为 *P-o*-PD 的还原态是无色的, 半氧化态是红棕色的^[7], 因此 *P-o*-PD 的还原态在可见光区不存在电子吸收, 我们的实验结果证实了这一点. 图 3a 和图 3b 中的正向峰分别代表 *P-o*-PD 的全氧化态和半氧化态的现场稳态 UV-Vis 吸收光谱. 可见, 全氧化态的 *P-o*-PD 在 300 nm、450 nm、530 nm 及 735 nm 附近存在电子吸收带, 而半氧化态的 *P-o*-PD 在 300 nm、430 nm 和 500 nm 附近有电子吸收带. 其中 530 nm 和 500 nm 分别为全氧化态和半氧化态的最大吸收波长. 因为 *P-o*-PD 膜电极处于强酸电解液中($[\text{H}^+] = 2.0\text{ mol/L}$), *P-o*-PD 分子中 N 上的孤对电子因质子化而稳定, 因此, 上述电子吸收带均对应于 *P-o*-PD 分子中的 π -

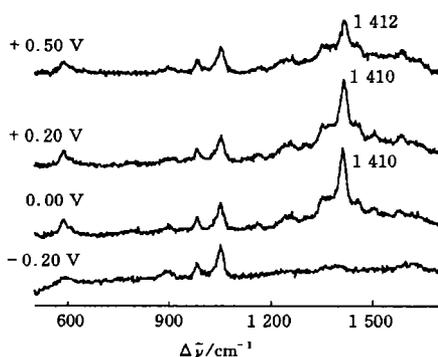
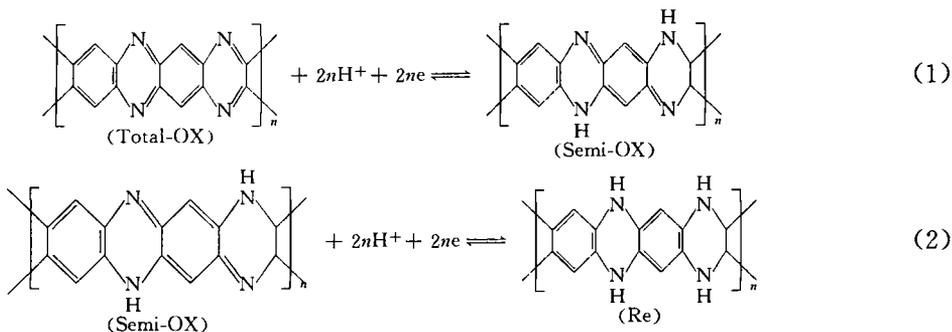


Fig. 2 In-situ resonance Raman spectra of the *P-o*-PD film electrode in a 1.0 mol/L H_2SO_4 solution at four different electrode potentials

π^* 电子跃迁. 从文献^[21]可以发现, 具有与 P-o-PD 结构单元类似的并五环六元杂环化合物及其衍生物在紫外-可见光区的电子吸收带与 P-o-PD 的 UV-Vis 吸收光谱相似, 这在一定程度上验证了关于 P-o-PD 结构单元的观点.

另一方面, 由 CV 结果可知, 若将 P-o-PD 膜上的变化过程视为薄膜过程, 则可近似认为 $\Delta R/R$ 与吸光度 A 成正比 ($A = \epsilon bc$, 其中 b 为膜的厚度, c 是半氧化态或全氧化态的浓度). 因为 P-o-PD 的半氧化态和全氧化态的结构很相似, 不妨假设二者的 $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ 是一样的, 则 $(\Delta R/R)_{\lambda_{\max}} \propto A_{\lambda_{\max}} \propto bc$, $(\Delta R/R)_{\text{total-ox}(530 \text{ nm})} / (\Delta R/R)_{\text{semi-ox}(500 \text{ nm})} = (bc)_{\text{total-ox}} / (bc)_{\text{semi-ox}}$. 从图 3 得到该比值也是 1/3, 与循环伏安实验结果符合良好, 这也证明了 P-o-PD 在其氧化还原过程中只有约 1/3 的半氧化态转化为全氧化态.

根据上述实验结果, P-o-PD 的氧化还原过程可简单表示如下:



2.4 现场时间分辨紫外可见反射光谱

为了对 P-o-PD 在强酸溶液中的氧化还原过程有更深入的认识, 利用现场时间分辨紫外可见光谱技术分别对上述两个变化过程采集了一系列具有不同时间分辨率的吸收光谱. 因为从前面的 CV 图(图 1)可见: P-o-PD 的还原过程比它的氧化过程能反映出更多的信息, 因此, 实验中双阶跃电位的选择是按 P-o-PD 的还原方向进行的. 另外由于这里测量的是反射差谱, 与中间态相对应的吸收峰与稳态的正向峰不同, 而是表现为负向的小峰.

对于还原过程(1), 当采集的暂态 UV-Vis 光谱的时间分辨率达到 5 ms 时, 得到的谱图开始不同于稳态的 UV-Vis 光谱图. 一个新的吸收带 (~625 nm) 出现在该图的前 6 条谱线中. 进一步提高时间分辨率并达到 0.2 ms 时, 除了 625 nm 附近的吸收带外, 在 465 nm 和 550 nm 附近又出现了 2 个新的吸收带[图 4(A)]. 这说明在 P-o-PD 的氧化还原过程(1)中, 可能存在 2 个不稳定的中间态. 这两个不稳定中间态的存在寿命不同, 前者(不超过 30 ms)比后者(不超过 2 ms)的寿命长. 与这 2 个中间态相应的可能结构将在后面的反应历程简图中一并给出. 对于还原过程(2), 当采集的暂态 UV-Vis 光谱的时间分辨率达到 1 ms 时, 可观察到谱图开始不同于相应的稳态 UV-Vis 光谱图, 但当时间分辨率达到 0.2 ms 时, 该变化更

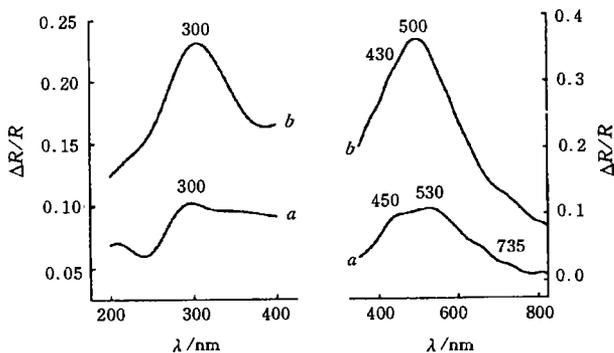


Fig. 3 The *in-situ* steady state UV-Vis subtractive reflectance spectra of the P-o-PD film electrode in a 1.0 mol/L H₂SO₄ solution at potential of 0.04 V/SCE with reference to 0.50 V/SCE (a) and at -0.20 V/SCE with reference to 0.04 V/SCE (b)

为明显[图 4(B)], 可以观察到 3 个新的吸收带分别位于 445 nm、520 nm 和 685 nm 附近. 表明在 P-o-PD 的氧化还原过程(2)中, 至少存在一种不稳定的中间物.

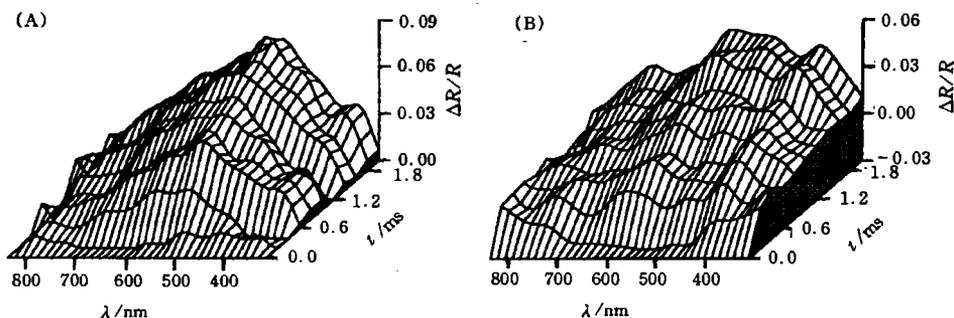
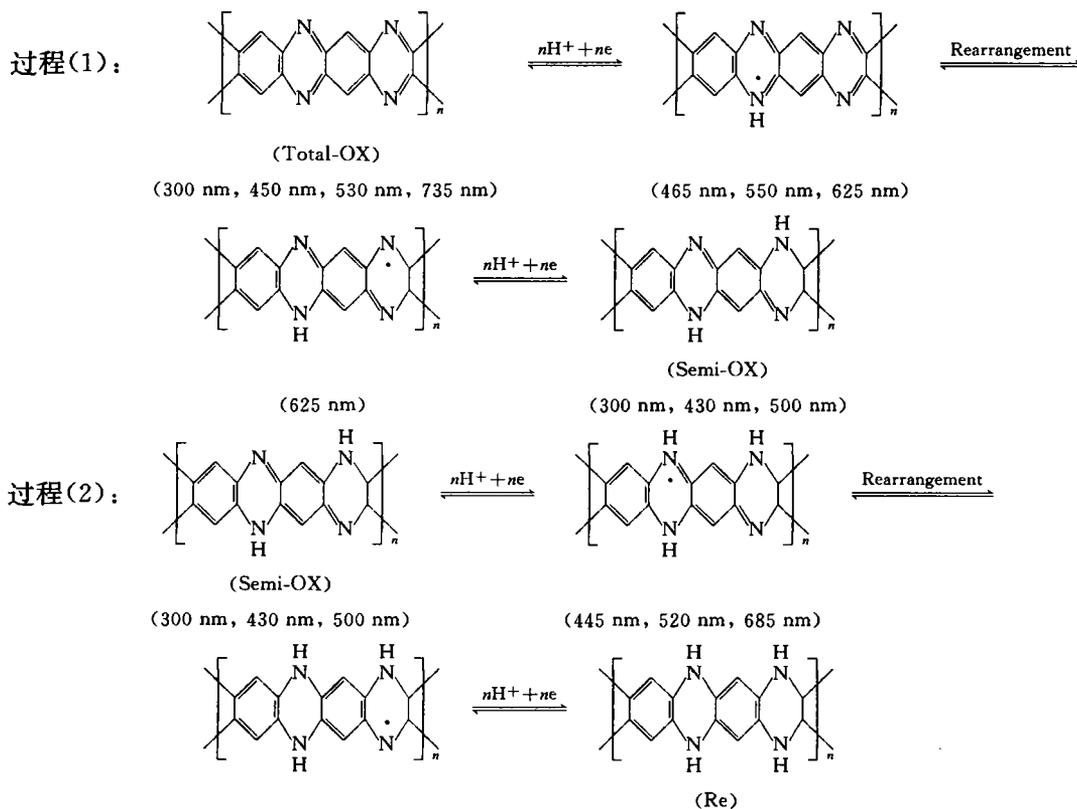


Fig. 4 The *in-situ* time-resolved UV-Vis subtractive reflectance spectra of the P-o-PD film electrode obtained at potential of 0.04 V/SCE with reference to 0.50 V/SCE(A) and -0.20 V/SCE with reference to 0.04 V/SCE(B)

The time resolution is 0.2 ms.



比较中间态和相应稳态 P-o-PD 的吸收带位置, 中间态的吸收峰位均出现于较大波长处, 这是因为中间态均为自由基, 自由基的电子光谱具有这种特征.

田中群教授和高劲松同志提供拉曼光谱检测, 特此致谢.

参 考 文 献

- 1 Komura T., Yamaguti T., Takahashi K.. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(18); 2 865

- 2 Oyama N., Ohsaka T., Chiba K. *et al.*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988, **61**: 1 095
- 3 Yano J., Shimoyama A., Nagaoka T. *et al.*. Denki Kagaku, 1992, **60**(12): 1 101
- 4 Martinusz K., Czizok E., Inzelt G. J. Electroanal. Chem., 1994, **379**: 437
- 5 Jang D., Yoo Y., Oh S. Bull. Korean Chem. Soc., 1995, **16**(5): 392
- 6 Ohsaka T., Watanabe T., Kitamura F. *et al.*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991: 1 072
- 7 Yano J., Terayama K., Yamasaki S. J. Mater. Sci., 1996, **31**(18): 4 785
- 8 Ogura K., Shiigi H., Nakayama M. J. Electrochem. Soc., 1996, **143**(9): 2 925
- 9 Levi M. D., Pisarevskaya E. Yu. Electrochim. Acta, 1992, **37**(4): 635
- 10 Chiba K., Ohsaka T., Oyama N. *et al.*. Electrochim. Acta, 1987, **219**: 117
- 11 LIN Xiang-Qin, ZHANG Hong-Qiang. Electrochim. Acta, 1996, **41**(13): 2 019
- 12 Yano J. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1995, **33**: 2 435
- 13 WU Ling-Ling, LUO Jin, LIN Zhong-Hua. J. Electroanal. Chem., 1996, **417**: 53
- 14 Fleischmann M., Hill I. R. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 8, New York: Plenum press, 1984: 384
- 15 LUO Jin, LIN Zhong-Hua, WU Ling-Ling *et al.*. Chem. Res. Chin. Univ., 1996, **12**(3): 270
- 16 Chiba K., Ohsaka T., Oyama N. J. Electroanal. Chem., 1987, **217**: 239
- 17 Murray R. W. Electroanalytical Chemistry, Vol. 13, New York: Marcel Dekker, INC., 1984: 200
- 18 Yano J., Shimoyama A., Ogura K. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, **88**: 2 523
- 19 Takahashi M., Goto M., Ito M. J. Electroanal. Chem., 1989, **261**: 177
- 20 Takahashi M., Goto M., Ito M. Chem. Phys. Lett., 1985, **121**: 458
- 21 Goyette M. A., Leclerc M. J. Electroanal. Chem., 1995, **382**: 17

Spectroelectrochemical Studies of the Conducting Polymer of *o*-Phenylenediamine

WU Ling-Ling, LUO Jin, LIN Zhong-Hua *

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

Abstract The redox mechanism of the conducting polymer film of poly-*o*-phenylenediamine (P-*o*-PD) in acid solution has been studied by cyclic voltammetry (CV), electrochemical *in-situ* resonance Raman spectroscopy and UV-Vis subtractive reflectance spectroscopy. The results of the CV show that the redox process of P-*o*-PD is controlled by the surface processes and three steady redox states are formed in the redox process. The *in-situ* resonance Raman spectra not only verify the existence of the three steady states of P-*o*-PD, but also indicate that the structure of P-*o*-PD is dominated by a ladder polymer with phenazine rings. The three kinds of P-*o*-PD display different stabilities and UV-Vis absorption spectra. Furthermore, the *in-situ* time-resolved UV-Vis reflectance spectroscopy is used to study the dynamic redox process of P-*o*-PD, and a possible reaction mechanism is proposed at last.

Keywords Spectroelectrochemistry, Poly-*o*-phenylenediamine, Redox mechanism

(Ed.: U, X)