

学校编码：10384
学 号：B200125027

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学
理 学 博 士 学 位 论 文

功能酸掺杂的环取代聚苯胺的化学合成
及其结构、性能的关联研究

Chemical Synthesis of Ring-substituted Polyanilines
Doped with Functional Acids and Correlation
Investigations of Their Structures and Properties

许 一 婷

指导教师姓名：吴辉煌 教授

戴李宗 教授

Jean-Yves GAL 教授

专 业 名 称：物 理 化 学

论文提交日期：2004 年 8 月

论文答辩时间：2004 年 8 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2004 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	vii
第一章 绪论	1
1.1 导电聚苯胺的合成及反应机理	1
1.1.1 化学聚合法.....	1
1.1.2 电化学聚合法.....	3
1.1.3 聚苯胺的合成机理.....	4
1.2 聚苯胺的改性	11
1.2.1 母体聚苯胺的结构修饰.....	12
1.2.2 功能质子酸掺杂.....	13
1.3 导电聚合物的若干性质	14
1.3.1 导电性质.....	14
1.3.2 光学性质.....	18
1.3.3 电化学和电催化性质.....	20
1.4 聚合物膜修饰电极及其应用	23
1.4.1 金属化聚合物修饰电极在电催化中的应用.....	24
1.4.2 导电聚合物在传感器中的应用.....	25
1.4.3 导电聚合物在电源和电子器件中的应用.....	27
1.5 本论文的研究目的及主要内容	28
参考文献.....	29
第二章 实验材料、方法及仪器	41

2.1 试剂及预处理.....	41
2.2 分子量测定.....	42
2.2.1 凝胶渗透色谱法(GPC)	42
2.2.2 乌式粘度计法.....	42
2.3 聚合物的结构及形貌分析.....	43
2.3.1 傅立叶转换红外光谱法(FTIR)	43
2.3.2 核磁共振法(^1H NMR)	43
2.3.3 X-射线衍射(XRD)	43
2.3.4 X-射线光电子能谱(XPS)	44
2.3.5 紫外可见光谱(UV-Vis)	44
2.3.6 扫描电子显微镜(SEM)及能量散射谱(EDS).....	44
2.3.7 透射电子显微镜(TEM)	45
2.4 性能测试.....	45
2.4.1 电导率测定.....	45
2.4.2 热重分析(TGA)及差热分析(DTA)	45
2.4.3 电化学测试.....	46
参考文献.....	47
第三章 若干环取代聚苯胺衍生物的化学合成.....	48
3.1 功能酸介质中聚邻甲苯胺 (POT) 的合成.....	48
3.1.1 不同酸介质中POT合成条件的确定.....	49
3.1.2 功能酸介质对聚合产物的影响.....	51
3.2 间位甲氧基取代苯胺的化学氧化聚合.....	52
3.2.1 乳液聚合.....	53
3.2.2 溶液聚合.....	56

3.3 聚邻氨基苯硫酚(PAT)的合成.....	57
3.3.1 乳液聚合.....	58
3.3.2 溶液聚合.....	60
3.4 苯胺 - 邻磺酸基苯胺共聚物(An-co-SAn)的合成.....	62
3.5 本章小结.....	65
参考文献.....	66
第四章 聚苯胺衍生物的结构表征.....	69
4.1 聚邻甲苯胺(POT)的结构.....	69
4.1.1 不同功能酸掺杂对 POT 链结构的影响.....	69
4.1.2 POT 链结构的 $^1\text{HNMR}$ 分析.....	74
4.1.3 不同功能酸掺杂对 POT 聚集态结构的影响.....	75
4.2 聚间甲氧基苯胺(PmMAn)的结构.....	78
4.2.1 合成方法及掺杂对 PmMAn 分子链结构的影响.....	78
4.2.2 PmMAn 链结构的 $^1\text{HNMR}$ 分析.....	81
4.2.3 高结晶性 PmMAn 的结晶形态.....	82
4.2.4 PmMAn 的大分子链构像.....	85
4.3 聚邻氨基苯硫酚 (PAT) 的结构.....	86
4.3.1 合成方法与掺杂对 PAT 分子链结构的影响.....	86
4.3.2 PAT 链结构的 $^1\text{HNMR}$ 分析.....	89
4.3.3 合成方法和合成酸介质对 PAT 氧化程度和聚集态的影响.....	92
4.4 苯胺 - 邻磺酸基苯胺共聚物(An-co-SAn)的结构.....	96
4.4.1 单体摩尔比对 An-co-SAn 链结构的影响.....	96
4.4.2 单体摩尔比对 An-co-SAn 聚集态的影响.....	98
4.5 本章小结.....	100

参考文献.....	101
第五章 聚苯胺衍生物的导电性和热稳定性研究.....	103
5.1 聚苯胺衍生物的导电性.....	103
5.1.1 环取代基对聚苯胺导电性的影响.....	103
5.1.2 功能掺杂酸种类和掺杂方法对 POT 导电性的影响.....	106
5.1.3 单体摩尔比对 An-co-SAn 导电性的影响.....	108
5.2 聚苯胺衍生物的热稳定性.....	109
5.2.1 不同功能酸掺杂对聚合物热稳定性的影响.....	109
5.2.2 聚合方法对 PAT 热稳定性的影响.....	115
5.2.3 单体摩尔比对 An-co-SAn 共聚物热稳定性的影响.....	116
5.2.4 环取代基对聚苯胺热稳定性的影响.....	118
5.3 本章小结.....	119
参考文献.....	120
第六章 聚苯胺衍生物的电化学性质.....	122
6.1 聚苯胺衍生物氧化还原性质的比较研究.....	122
6.1.1 PDMA _n 膜修饰电极的氧化还原行为.....	122
6.1.2 功能酸掺杂对 POT 修饰电极氧化还原行为的影响.....	127
6.1.3 同步掺杂和后掺杂对 PmMA _n 氧化还原活性的影响.....	130
6.1.4 巯基取代聚苯胺的特殊氧化还原行为.....	133
6.1.5 <i>o</i> -SAn 结构单元比例对 An-co-SAn 氧化还原行为的影响.....	138
6.2 环取代基影响聚苯胺衍生物氧化还原性质的机理分析.....	140
6.3 聚苯胺衍生物的电化学稳定性.....	143
6.3.1 母体聚苯胺的电化学稳定性.....	144

6.3.2 不同功能酸掺杂 POT 的电化学稳定性.....	146
6.3.3 环取代基对聚苯胺电化学稳定性的影响.....	148
6.4 本章小结.....	149
参考文献.....	151
第七章 聚苯胺衍生物修饰电极上羟基化合物的电催化氧化...154	
7.1 聚苯胺膜修饰电极上苯二酚的电催化氧化.....154	
7.1.1 不同环取代聚苯胺衍生物上对苯二酚(p -H ₂ Q)的催化氧化.....154	
7.1.2 抗衡阴离子对 POT 修饰电极催化 p -H ₂ Q 氧化的影响.....159	
7.1.3 聚苯胺修饰电极上邻苯二酚 (o -H ₂ Q) 的催化氧化.....164	
7.2 金属化聚苯胺修饰电极上异丙醇的电催化氧化.....169	
7.2.1 金属化 PDMA _n 修饰电极上异丙醇的氧化.....169	
7.2.2 金属化 POT 修饰电极上异丙醇的氧化.....172	
7.3 聚苯胺修饰电极上甲醇的电催化氧化.....176	
7.3.1 纯粹 POT 和 PDMA _n 修饰电极上甲醇的氧化.....176	
7.3.2 金属化 PDMA _n 修饰电极上甲醇的氧化.....179	
7.4 本章小结.....181	
参考文献.....183	
博士学习期间发表的论文.....186	
致谢.....189	

CONTENTS

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	vii
1 Introduction	1
1.1 Synthesis of Conducting Polyanilines and Polymerization Mechanisms	1
1.1.1 Chemical Polymerization.....	1
1.1.2 Electrochemical Polymerization.....	3
1.1.3 Mechanisms of Polymerization of Aniline.....	4
1.2 Modification of Polyaniline	11
1.2.1 Structure Modification of Parent Polyaniline.....	12
1.2.2 Functional Protonic Acid Doping.....	13
1.3 Some Properties of Conducting Polymer	14
1.3.1 Electrical Conductivity.....	14
1.3.2 Optical Properties.....	18
1.3.3 Electrochemical and Electrocatalytic Activities.....	20
1.4 Polymer Membrane Modified Electrodes and Their Applications	23
1.4.1 Applications of Metallized Polymer Modified Electrodes in Electrocatalysis.....	24
1.4.2 Applications of Conducting Polymer in Sensors.....	25
1.4.3 Applications of Conducting Polymer in Electric Source and Electric Devices.....	27
1.5 Objectives and Plans of This Work	28
References	29
2 Experimental Materials, Methods and Instruments	41
2.1 Reagents and Their Pretreatments	41
2.2 Molecular Weight Measurements	42
2.2.1 Gel Permeation Chromatography (GPC).....	42
2.2.2 Ubbelohde Viscometer Method.....	42
2.3 Analysis of Polymer's Structure and Morphology	43
2.3.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	43
2.3.2 ¹ H-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹ HNMR).....	43
2.3.3 X-Ray Diffraction (XRD).....	43

2.3.4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	44
2.3.5 UV-visible Spectrometry (UV/Vis)	44
2.3.6 Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)	44
2.3.7 Transmission Electron Microscopy (TEM)	45
2.4 Performance Measurements	45
2.4.1 Electrical Conductivity.....	45
2.4.2 Thermogravimetry (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA)	45
2.4.3 Electrochemical Measurements.....	46
References	47
3 Chemical Synthesis of Some Ring-substituted Polyaniline Derivatives	48
3.1 Synthesis of Poly-<i>o</i>-toluidine (POT) in Functional Acid Media	48
3.1.1 Confirmation of Synthesis Conditions of POT in Different Functional Acid Media...49	
3.1.2 Influence of Functional Acid on Polymerization Products.....	51
3.2 Chemical Oxidation Polymerization of <i>m</i>-methoxy Aniline	52
3.2.1 Emulsion Polymerization.....	53
3.2.2 Solution Polymerization.....	56
3.3 Synthesis of Poly-<i>o</i>-aminothiophenol (PAT)	57
3.3.1 Emulsion Polymerization.....	58
3.3.2 Solution Polymerization.....	60
3.4 Synthesis of Poly(aniline-co-aniline sulfonic acid) (An-co-SAn)	62
3.5 Conclusions	65
References	66
4 Structure Characterization of Polyaniline Derivatives	69
4.1 Structure of Poly-<i>o</i>-toluidine (POT)	69
4.1.1 Influence of Functional Acid Doping on Chain Structure of POTs.....	69
4.1.2 ¹ HNMR Analysis of POT Chain Structure.....	74
4.1.3 Influence of Functional Acid Doping on POT Aggregated State.....	75
4.2 Structure of Poly-<i>m</i>-methoxyaniline (PmMAN)	78
4.2.1 Influence of Synthesis Method and Doping on Chain Structure of PmMAN.....	78
4.2.2 ¹ HNMR Analysis of PmMAN Chain Structure.....	81
4.2.3 Morphology of PmMAN with High Crystallinity.....	82

4.2.4 Configuration of PmMAN Macromolecular Chain.....	85
4.3 Structure of Poly-<i>o</i>-aminothiophenol (PAT)	86
4.3.1 Influence of Synthesis Method and Doping on Chain Structure of PAT.....	86
4.3.2 ¹ HNMR Analysis of PAT Chain Structure.....	89
4.3.3 Influence of Synthesis Method and Acid Media on the Oxidative Degree and Aggregated State of PAT.....	92
4.4 Structure of Poly(aniline-co-aniline sulfonic acid) (An-co-SAn)	96
4.4.1 Influence of Monomer Mole Ratio on the chain Structure of An-co-SAn.....	96
4.4.2 Influence of Monomer Mole Ratio on Aggregated State of An-co-SAn	98
4.5 Conclusions.....	100
References.....	101
5 Conductivity and Thermostability of Polyaniline Derivatives.....	103
5.1 Electric Conductivity of Polyaniline Derivatives	103
5.1.1 Effect of Ring-substituent on Conductivity of Polyanilines.....	103
5.1.2 Effect of Functional Acid Types and Doping Procedures on Conductivity of POTs.....	106
5.1.3 Effect of Monomer Mole Ratio on Conductivity of An-co-SAn.....	108
5.2 Thermostability of Polyaniline Derivatives.....	109
5.2.1 Effect of Functional Acid Doping on The Thermostability of POTs.....	109
5.2.2 Effect of Synthesis Methods on The Thermostability of PATs.....	115
5.2.3 Effect of Monomer Mole Ratio on The Thermostability of An-co-SAn.....	116
5.2.4 Effect of Ring-substituent on The Thermostability of Polyanilines.....	118
5.3 Conclusions.....	119
References.....	120
6 Electrochemical Properties of Polyaniline Derivatives.....	122
6.1 Comparative Studies of Redox Properties of Polyaniline Derivatives.....	122
6.1.1 Redox Behavior of PDMAN Modified Electrodes.....	122
6.1.2 Influence of Functional Acid Doping on Redox Properties of POT Modified Electrodes.....	127
6.1.3 Influence of In-situ Doping and Post Doping on Redox Properties of PmMAN Modified Electrodes.....	130
6.1.4 Special Redox Behavior of Hydrosulfide Group Substituted Polyaniline.....	133

6.1.5 Influence of <i>o</i> -SAn Unit Ratio on Redox Behavior of An-co-SAn.....	138
6.2 Mechanism Analysis of Effect of Ring-substituent on Redox Behaviors of Polyaniline Derivatives.....	140
6.3 Electrochemical Stability of Polyaniline Derivatives.....	143
6.3.1 Electrochemical Stability of Parent Polyaniline.....	144
6.3.2 Influence of Functional Acid Doping on Electrochemical Stability of POTs.....	146
6.3.3 Influence of Ring-substituent on Electrochemical Stability of Polyanilines.....	148
6.4 Conclusion.....	149
References.....	151
7 Electrocatalytic Oxidation of Hydroxy Compounds on Polyaniline Derivatives Modified Electrodes	154
7.1 Electrocatalytic Oxidation of Dihydroxy Benzene.....	154
7.1.1 Electrocatalytic Oxidation of Hydroquinone (<i>p</i> -H ₂ Q) on Different Ring-substituted Polyaniline electrodes.....	154
7.1.2 Influence of Counterion on Hydroquinone Oxidation at POT electrodes.....	159
7.1.3 Electrocatalytic Oxidation of Catechol (<i>o</i> -H ₂ Q) on Polyaniline Modified Electrodes.....	164
7.2 Electrocatalytic Oxidation of Isopropanol.....	169
7.2.1 Electrocatalytic Oxidation of Isopropanol on Metallized PDMA _n Electrodes.....	169
7.2.2 Electrocatalytic Oxidation of Isopropanol on Metallized POT Electrodes.....	172
7.3 Electrocatalytic Oxidation of Methanol.....	176
7.3.1 Methanol Oxidation on POT and PDMA _n Modified Electrodes.....	176
7.3.2 Methanol Oxidation on Metallized PDMA _n Modified Electrodes.....	179
7.4 Conclusions.....	181
References.....	183
Published Papers During Learning Terms.....	186
Acknowledgments.....	189

摘 要

导电聚合物的发现为有机高分子材料的应用开辟了一个全新的领域。聚苯胺由于合成工艺简单、掺杂机制特殊,具有良好的导电性、优良的环境稳定性以及特异的光、电、磁学性能而得到广泛的研究。它作为一种新的功能材料可能广泛应用于储能、传感器、电致变色元件、微系统技术、金属腐蚀防护等领域。虽然导电高分子在理论上和技术上都有很大的发展,但是作为材料仍存在一些亟待解决的问题:(1)聚苯胺特别是掺杂态物质,由于分子链骨架的刚性很强,分子间相互作用力大,几乎不溶不熔,加工性能和机械性能差的缺欠使得很多实际应用无法实现;(2)合成产物的结构、分子量和聚集态难于控制,不仅影响其宏观性能,而且增加了结构性能关联研究的难度;(3)聚苯胺经掺杂后虽表现出一些优异的性能,但相对于本征态聚合物,掺杂态的稳定性降低,而且还会损害聚合物的某些性质。

针对以上三个问题,本论文主要研究环取代和功能酸掺杂的聚苯胺改性方法,通过 FTIR、 ^1H NMR、XRD、SEM、EDS、XPS、TGA、UV/Vis 和电化学测试等现代研究技术对取代基和掺杂影响聚苯胺结构和性能的机制进行系统的探讨,并讨论了它们的电化学和电催化性能,为聚苯胺膜修饰电极的可能应用提供理论支持。

1. 若干环取代聚苯胺衍生物的化学合成

由于现有的环取代聚苯胺品种较少,为了系统研究取代基的位阻和电子效应,本文采用化学氧化聚合法合成了不同功能酸掺杂的聚邻甲苯胺(POT)、聚间甲氧基苯胺(PmMAn)、聚邻氨基苯硫酚(PAT)、苯胺与邻磺酸基苯胺的共聚物(An-co-SAn),探讨了各种因素对聚合反应的影响,确定各种单体的适宜聚合条件。除 POT 外,其它几种聚苯胺衍生物在文献中较为少见。

实验表明,溶液聚合法有利于一步合成不同功能酸掺杂的聚合物,并提

高掺杂效率,便于在后续研究中探讨掺杂剂对聚合物性能的影响。本论文中选用溶液聚合法合成了不同功能酸掺杂的 POT,通过对聚合产物分子量、导电性等的比较,发现在以下条件下可获得分子量为 1.81×10^6 的 POT(TSA):以 1.0mol/L 对甲苯磺酸(TSA)为聚合介质,过硫酸铵 APS 为引发剂,CoSO₄ 作为催化剂, [APS]=[M]= 0.1mol/L,冰浴条件下反应 12h。

成功地利用溶液聚合和乳液聚合合成了 PmMAn,乳液聚合的最佳条件是:冰浴, [M]=0.119mol/L, [SDS]=0.05mol/L、 [KPS]=0.074mol/L,反应时间 5.0h。溶液聚合的最佳条件:1.0mol/L HClO₄ 为介质, [mMAn]=[APS]=0.1mol/L,冰浴下反应时间 10h,可获得分子量 1.16×10^6 的 PmMAn(HClO₄)。

通过比较邻氨基苯硫酚乳液聚合和溶液聚合结果,发现溶液聚合需要使用大量 APS 才能有效提高聚合产率。由于 SH 易氧化,会导致结构的多分散性,采用酸性体系乳液聚合法,则可在以下条件获得分子量高、SH 氧化程度低的 PAT:[AT]=0.1 mol/L, [SDS]=[HCl]= 0.12 mol/L, [APS]=0.14 mol/L。

溶液聚合法在不同单体摩尔比下合成 An-co-SAn 共聚物。单体摩尔比对共聚物分子链中两种结构单元的比例有很大影响,当单体摩尔比 An:SAn=1:1 时,共聚物中 An 和 *o*-SAn 两种结构单元的比例为 9/1,两单体摩尔比 An/*o*-SAn=1:6 时,共聚物中两种结构单元的比例仅为 1/2。共聚体系中 An 与 SAn 的聚合机理不同于均聚反应,氧化电位低的单体形成的阳离子自由基向氧化电位高的单体转移,从而加速氧化电位高单体的聚合。

2. 环取代基和掺杂对聚苯胺衍生物结构的影响

研究了取代基和掺杂等改性手段对聚苯胺的分子链结构和聚集态的影响。不同功能酸掺杂的 POT、PmMAn 及 PAT 中由于亚胺基上正电荷的离域作用,使得芳环电子云密度下降,表现为醌环结构与苯环结构的 FTIR 特征吸收峰移向低频方向,红移程度的大小与掺杂程度有关。在这 3 种聚合物中,POT 链结构受功能酸掺杂的影响最为明显,其中 TSA 对 POT 具有最好的掺

杂效果。而在 An-co-SAn 共聚物中,EDS 和 FTIR 同时证明了,由于邻磺酸基的自掺杂效应,随着 *o*-SAn 结构单元比例的增多,降低了 HCl 的掺杂率。

取代基的位阻和电子效应也表现在环取代聚苯胺中苯式结构和醌式结构特征吸收峰相对于 PAn 发生位移。给电子取代基有利于提高共轭主链的电子云密度,使得 $V_{N=Q=N}$ 蓝移,其中巯基取代的 PAT 上的蓝移程度最大。与此相反,吸电子基的存在则提高了芳香环电子云密度,导致 $V_{N=Q=N}$ 红移。

^1H NMR 分析结果表明 POT 和 PAT 分子链中的苯式结构和醌式结构单元比 (B/Q 比) 都为 3/1,而 PmMAn 分子链中 B/Q 比为 4/1。

SEM 和 XRD 实验表明指出掺杂后 POT 的结晶性提高,TSA 掺杂 POT 的结晶性最好。乳液聚合 PmMAn 表现出典型的高分子结晶的性质,符合单斜晶系的特征,基于晶体学分析数据,采用 AM1 法模拟获得了 PmMAn 分子链的构象。EDS 研究证明了乳液聚合有利于获得巯基 SH 氧化程度低的 PAT,SH 的氧化程度越高,聚合物结晶性越好;同时由于 SH 的自组装性,PAT 膜的聚集态受基底材料影响很大。在 An-co-SAn 共聚物中,随着 *o*-SAn 单元比例的增多共聚物浇铸膜表现为越来越平整致密。

3. 环取代和掺杂对聚苯胺衍生物导电性和热稳定性的影响

聚苯胺作为一种材料,导电性和热稳定是两个重要的性能指标。通过对不同环取代聚苯胺衍生物导电性能和热稳定性的比较研究,可知:(1)分子量是影响聚合物导电性的重要因素,对于同一种聚合物而言,分子量越高,分散性越小,导电性越好。(2)虽然给电子性的环取代基有利于提高分子主链的电子密度,但是其位阻效应会降低分子链共平面性,从而提高能隙。而且取代苯胺单体聚合位置选择性降低,链结构中存在较多缺陷,导致了电导率和热稳定性低于母体聚苯胺。取代位置的影响也很大,邻位取代聚苯胺导电性优于间位取代聚合物。(3)功能磺酸 TSA 掺杂由于分子尺寸大,不易分解,掺杂效果好,可明显改善提高 POT 的导电性和热稳定性。(4)

An-co-SAn 共聚物中 *o*-SAn 单元比例越多,导电性越差。根据热失重比例与两种结构单元比例的关系,确定了 SAn 结构单元的分解温度低于 An 结构单元,约为 230 。TGA 分析也进一步说明了共聚物中 SAn 单元的增多是不利于 HCl 掺杂的。

4. 环取代和抗衡阴离子对聚苯胺电化学性能的影响

与母体聚苯胺在溶液中的电化学行为相似,环取代聚苯胺修饰电极在循环伏安图上呈现两对氧化还原峰,分别起因于聚苯胺的完全还原态(L)/半氧化态(E)/完全氧化态(E)的氧化还原转变。取代基的位阻、电子效应及它们的数目和取代位置等因素均影响相应聚合物的电化学性质。相对于母体 PAn 而言,强给电子基团有利于降低氧化还原电位,同时也会降低其环境稳定性;而吸电子取代基及取代基的位阻则提高氧化还原电位;邻位取代聚合物具有优于间位取代的电化学活性。给电子甲氧基取代的 PDMA_n 和 PmMA_n 的 L/E 转变比 E/P 转变可逆,其氧化还原过程经历 LH \leftrightarrow EH \leftrightarrow P 历程;而 POT、PmClAn、PAT 的 L/E 转变的可逆性变差,其氧化还原过程经历 L \leftrightarrow EH \leftrightarrow P 历程。An-co-SAn 共聚物由于存在自掺杂效应,使得两对峰氧化还原的可逆性相当。巯基取代的 PAT 氧化还原行为较为特殊,其电化学活性随着循环圈数增多而增强;EDS 和 XPS 证明这是由于在电位扫描过程中分子链上的 SH 氧化物不断被还原的缘故。

功能掺杂酸阴离子的种类和掺杂方法对 PmMA_n 的电化学性质影响很大。HClO₄ 掺杂明显提高 PmMA_n 的氧化还原活性,且同步掺杂法的效果优于后掺杂法。功能磺酸掺杂会改变 POT 的氧化还原电位,同时也提高了聚合物的电化学稳定性。对于 POT 而言,TSA 掺杂使之具有最宽的 E 态电位范围和较好的电化学稳定性。

电解液中的抗衡阴离子也影响聚合物的电化学行为。由于 ClO₄⁻ 的水合作用小、有助于形成致密的聚合物膜,提高了聚合物氧化还原电位。同时在

HClO₄ 介质中聚合物的降解程度小于 H₂SO₄ 和 HCl 介质，这在电化学稳定性较最差的聚苯胺上表现得最为明显。

5. 聚苯胺衍生物对羟基化合物电催化活性研究

由于酚、醇虽然都是包含羟基的有机分子，但它们的反应类型不同，而且在实际应用中有一定的代表性，因此采用对苯二酚 (*p*-H₂Q)、邻苯二酚 (*o*-H₂Q) 氧化还原和甲醇、异丙醇氧化为模型，进一步比较研究不同环取代和功能酸掺杂聚苯胺衍生物的氧化催化活性。

当聚合物在 E/P 转变电位低于 *p*-H₂Q 的氧化电位时，聚合物作为绝缘膜附着在基体电极表面上，反而阻碍反应的进行，如 PAT 和 PmMAN 电极属于这种情况。当 *p*-H₂Q/Q 氧化还原电位处于聚合物的 E/P 转变电位区时，聚合物则对 *p*-H₂Q 氧化产生明显的催化作用，如 POT、PAn 和 An-co-SAn 等膜修饰电极可降低 *p*-H₂Q 的氧化过电位，并提高 *p*-H₂Q/Q 氧化还原的可逆性。其中 POT(TSA) 电极对 *p*-H₂Q/Q 氧化还原表现出最好的催化活性。聚苯胺类导电聚合物催化 *p*-H₂Q 氧化的机理属于氧化还原催化，其间反应物与聚合物发生作用并组成共轭体系，其催化活性中心为 EH₂²⁺。电解质溶液介质会改变聚合物的形态，从而表现出对催化作用的影响。在 HClO₄ 介质中，聚合物膜比在 H₂SO₄ 介质中致密，降低了反应物的表观扩散系数。同时膜越致密，露出的 EH₂²⁺ 反应中心减少，表现出来的催化活性较差。

o-H₂Q 由于羟基取代位置的差异，其氧化电位较 *p*-H₂Q 的高，而且在氧化反应的同时发生聚合。由于催化机理相似，在聚苯胺衍生物修饰电极上 *o*-H₂Q 催化氧化的影响因素与 *p*-H₂Q 氧化相差不多。虽然 PAn 和 POT 具有最低的氧化过电位，但在高浓度下由于 *o*-H₂Q 聚合的影响，对 *o*-H₂Q 的响应灵敏度很差。然而在 PAT 修饰电极上，虽然 *o*-H₂Q 的氧化过电位较高，但随着 *o*-H₂Q 浓度增大，氧化电流逐渐增大、峰电位负移。这与随扫描时间增长，PAT 电化学活性不断增强有关。可见 PAT 对于高浓度 *o*-H₂Q 的检

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库