

原位紫外-可见光谱和电化学方法研究苯胺聚合过程中的降解*

姜春明 张汉昌** 白如科

(中国科学技术大学化学与材料科学学院 合肥 230026)

摘 要 用电化学及光谱电化学研究了硫酸溶液中苯胺在玻碳电极上的聚合降解过程,在 $-0.2 \sim 1.0$ V 电位范围,循环伏安图显示了四对氧化还原峰.通过比较聚苯胺(PAn)膜在硫酸空白溶液和含对氨基苯酚(PAP)的硫酸溶液中的循环伏安曲线及电化学聚合时溶液的紫外-可见吸收光谱,证明了 PAn 膜的降解产物 PAP 的存在,同时原位现场紫外-可见吸收光谱法初步研究了苯胺聚合降解的动力学过程.

关键词 苯胺,对氨基苯酚,紫外-可见吸收光谱电化学

聚苯胺(PAn)因容易制备及广泛的应用前景一直是人们重点研究的导电聚合物之一.但在许多应用领域如电池、电致变色装置、超级电容器及传感器等方面,PAn 的稳定性特别是电化学稳定性是极其重要的^[1,2].因此深入研究其电化学稳定性有利于开发 PAn 的实际应用.PAn 的电化学稳定性主要表现在降解方面,通常苯胺在酸性溶液中进行电聚合,或 PAn 膜在空白酸性溶液中进行电位扫描时,若阳极极限电位超过 0.7 V,就会出现降解现象,并且随实验条件的不同在循环伏安图上会出现三对以上的氧化还原峰,认为中间峰是由聚合物过氧化降解而产生^[3].对于 PAn 膜的降解及其降解产物,人们已采用了多种方法进行了探讨,Nakayama 等用傅立叶变换红外光谱电化学现场研究了苯胺聚合过程中的降解现象,证明了降解产物对苯醌的存在^[4].Dinh 等用石英晶体微天平、椭圆光度法研究了 PAn 膜的阳极降解过程,也认为在 PAn 膜内可能生成含有苯醌基的物质^[2].Zhang 等将 PAn 膜溶解在 N-甲基吡咯烷中测溶液的吸收光谱,发现谱图中含有醌/氢醌(HQ)的吸收峰^[5].Arsov 等用拉曼光谱电化学现场研究扫描电位对苯胺聚合降解的影响时,不仅发现了 PAn 的降解产物中含有对苯醌,同时还有对氨基苯酚(PAP)和苯醌亚胺(QI)^[6].此外,人们还采用旋转环盘电极^[7]和测定 PAn 膜的紫外可见反射光谱^[8]研究了 PAn 的降解现象.本文研究的主要内容就是用循环伏安法、原位紫外-可见光谱电化学法研究苯胺在玻碳电极上的聚合降解过

程,证明了 PAn 膜的降解产物 PAP 的存在,初步研究了苯胺聚合降解的动力学过程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LK 98 B II 微机电化学分析系统,天津市兰力科化学电子高技术有限公司;玻碳电极(ϕ 3.0 mm);Pt 丝电极;饱和甘汞电极(SCE),江苏电分析仪器厂,除非特别指明,电极电位均相对于 SCE;紫外可见分光光度计(UV-2401PC),日本岛津公司;微量吸液器,上海医械专机厂.每次实验前,玻碳电极(工作电极)用 α - Al_2O_3 打磨光亮,分别在稀硝酸和丙酮中超声清洗 5 min,再用二次蒸馏水冲洗干净在空气中晾干后使用.

苯胺,分析纯,中国医药上海化学试剂公司;PAP,化学纯,中国上海徐行化工厂;硫酸,分析纯,中国铜化集团曙光化工厂.所有试剂均是直接使用没有进一步处理.

1.2 实验内容

以玻碳电极为工作电极,Pt 丝为对电极,SCE 为参比电极,在含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液(本实验所用溶液均用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液配制)中于 -0.2 到 1.0 V、扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,循环扫描制备 PAn 膜,并同时记录循环伏安曲线,然后保持电位扫描范围、扫描速度不变,分别记录 PAn 膜在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 空白溶液及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PAP 溶液中的循环伏安曲线,观察伏安图形的变化.

* 2003-08-11 收稿,2003-11-07 修稿;** 通讯联系人

以石英比色皿为光谱电化学池, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺溶液为参比溶液, 用原位紫外-可见光谱法测定 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺溶液在循环伏安聚合过程中的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 苯胺电化学聚合的循环伏安分析

图1是苯胺聚合的循环伏安图, 显示了4对氧化还原峰, 其中氧化峰A、B、C、D所对应的电位分别约在0.28、0.81、0.53和0.61 V。峰A和B分别是由PAn膜从无色翠绿亚胺形态到翠绿亚胺形态的氧化以及翠绿亚胺形态的进一步氧化所形成^[9], 对于中间峰C/C1和峰D/D1通常被认为是由PAn膜的降解产物(苯醌(BQ)/HQ和PAP/QI)之间的相互转变引起的^[10]。

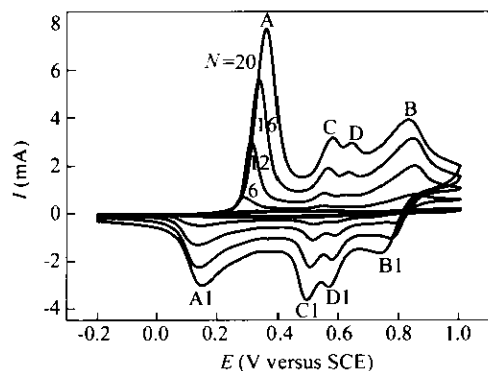


Fig. 1 Cyclic voltammograms of PAn films in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ on glassy carbon electrode between -0.2 and 1.0 V at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

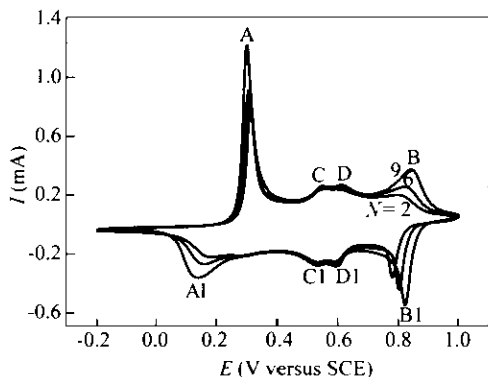


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the PAn films in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

The films are prepared in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ on glassy carbon electrode between -0.2 and 1.0 V at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for nine cycles

图2是PAn膜在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 空白溶液中的循环伏安曲线, 可见随着循环次数的增加, 各个峰的峰电流逐渐下降。它体现了PAn膜的降解过程。将PAn膜在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PAP溶液中进行循环伏安扫描, 如图3。与图2相比, 虽然发生了降解反应, 但在相同的循环次数下, 峰D/D1和C/C1的强度显著增加。Zhang等研究了PAP在玻碳电极上的电聚合, 其循环伏安图只显示了两对氧化还原峰(峰电位分别和峰C和D的电位接近), 并认为分别是由BQ/HQ和PAP/QI之间的相互转变产生的, 由于PAP的氧化产物部分水解产生BQ/HQ电对, HQ的氧化峰才出现, 因此PAP/QI之间相互转变产生的峰的强度要远高于BQ/HQ峰^[5]。通过比较图2和图3的中间两对峰, 再根据Zhang等人的结果, 可认为苯胺在聚合时有降解产物PAP形成。

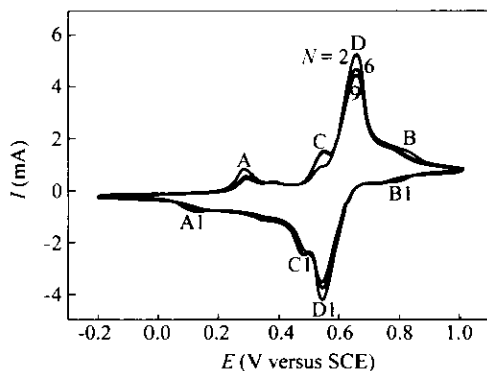


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the PAn films in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PAP} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

The film are prepared as in Fig.2

2.2 紫外-可见吸收光谱法测定苯胺聚合过程中的吸收光谱

为了进一步验证上述结果, 以 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺溶液为空白液, 测定了苯胺聚合降解过程中溶液的紫外-可见吸收光谱如图4, 图中曲线(a)是在光谱电化学池中苯胺溶液聚合前的吸收曲线, 可见在所扫描的波长范围内无明显吸收。当对此溶液在 -0.2 到 1.0 V 电位范围(此时电极电位相对于Ag/AgCl参比电极, 工作电极和对电极不变, 扫描速率是 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 循环扫描测其吸收时, 得到了图中曲线(b)所示的吸收光谱。约在220和280 nm波长处有两个明显的吸收峰, 向此溶液中加入微量吸液器加入 $20 \mu\text{L} 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PAP溶液后得到的吸收光谱如图中曲线(3), 可见曲线(2)和(3)非常相似, 都在约220 nm波长有一个尖锐的吸收

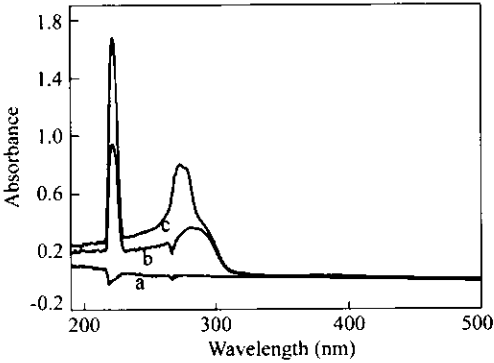


Fig. 4 UV-Visible absorption spectra of (a) $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aniline + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$; (b) $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aniline + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ after 40 cycles; (c) $20\text{ }\mu\text{L}$ addition of $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ PAP}$ + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ to the solution of $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aniline + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ after 40 cycles

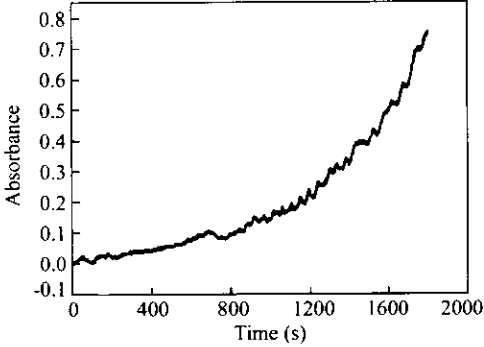


Fig. 6 Dependence of the absorbance of $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aniline + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ during polymerization on polymerization time at 220 nm

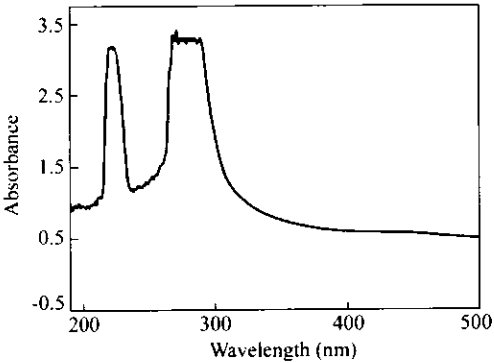


Fig. 5 UV-Visible absorption spectrum of $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ PAP}$ + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$

峰,而在约 280 nm 波长处的吸收峰则较宽.纯的 PAP 溶液的吸收光谱(图 5)也具有类似结果.说明聚苯胺的降解产物中确有对氨基苯酚的存在.固定波长在 220 nm 处,电化学参数的设置不变,现场记录循环扫描过程中溶液吸光度随时间的变化如图 6,吸光度的大小反映了溶液中降解产物 PAP 的浓度,它随时间的变化率即是聚合物的降解速度,从曲线可以看出,吸光度随着循环时间的增加迅速增加(在此条件下 $A\propto t^2$),说明在循环扫描时,苯胺在快速聚合的同时也发生着 PAn 膜的快速降解过程.

REFERENCES

- 1 Mazeikiene R, Malinauskas A. *Eur Polym J*, 2002, 38: 1947 ~ 1952
- 2 Dinh H N, Ding J F, Xia S J, Birss V I. *J Electroanal Chem*, 1998, 459: 45 ~ 56
- 3 Dong Shaojun(董绍俊), Che Guangli(车广礼), Xie Yuanwu(谢远武). *Chemically Modified Electrode(化学修饰电极)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1995. 342
- 4 Nakayama M, Saeki S, Ogura K. *Anal Sci*, 1999, 15: 259 ~ 263
- 5 Zhang A Q, Cui C Q, Lee J Y. *Synthetic Met*, 1995, 72: 217 ~ 223
- 6 Arsov L D, Plieth W, Kossmehl G. *J Solid State Electrochem*, 1998, 2(5): 355 ~ 361
- 7 Stilwell D E, Park S M. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(3): 688 ~ 698
- 8 Dhawan S K, Trivedi D C. *J Appl Electrochem*, 1992, 22: 563 ~ 570
- 9 Yang C H, Wen T C. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 166 ~ 178
- 10 Stilwell D E, Park S M. *J Electrochem Soc*, 1988, 135 (9): 2254 ~ 2261

***in situ* UV-VISIBLE SPECTROELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS ON THE DEGRADATION OF ANILINE IN POLYMERIZATION PROCESS**

JIANG Chunming, ZHANG Hanchang, BAI Ruke

(*School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract The degradation process of aniline on glassy carbon electrode during polymerization was investigated by electrochemistry and spectrum electrochemistry. Cyclic voltammograms showed four redox peaks within the potential limit of -0.2 to 1.0 V. The cyclic voltammetric curves of the PAN films in H_2SO_4 aqueous solution with/without containing PAP were compared, and the absorbance of the aniline electrolyte during polymerization was *in situ* measured by UV-Visible absorption spectrum. The results displayed the existence of PAP, which was the degradation product of the PAN films. The kinetic degradation process of aniline during polymerization was also *in situ* preliminarily investigated by UV-Visible absorption spectrum.

Key words Aniline, *p*-Aminophenol, UV-Visible absorption spectrum electrochemistry