

循环伏安法制聚(1,5-萘二胺)膜及其对紫外可见光吸收的研究*

章家立^{1,2} 黄美荣¹ 李新贵^{1**}

(¹同济大学材料学院先进土木工程材料教育部重点实验室 材料化学研究所 上海 200092)

(²华东交通大学化学化工系 南昌 330013)

摘要 利用循环伏安法合成了1,5-萘二胺(1,5-DAN)聚合物膜.从反应的介质、膜的厚度以及掺杂酸的种类等方面,讨论了制备电活性聚1,5-萘二胺(P1,5-DAN)膜的影响,结果发现,在酸性水溶液中,初始的电活性比较高,但是,随着循环的继续,聚合物膜的电量损耗比较大,而在乙腈溶液中电量损耗较小;同时还发现,P1,5-DAN电活性膜的厚度并不随总电量的增加而增厚;活性聚合物膜是受扩散控制,扩散系数(D)与酸根离子有关.最后,结合电化学,讨论了不同掺杂状态下的紫外可见吸收光谱(UV-Vis),并用FT-IR对所合成的聚合物作了结构表征.

关键词 循环伏安, 1,5-萘二胺, 电化学聚合, 紫外可见吸收光谱

芳香族导电聚合物自19世纪末期被发现以来,其导电性能一直受到各国科学家的重视^[1-5].近年来,许多优异性能的发发现以及潜在应用范围的扩展,使其成为一类非常有前途的有机导电材料.其良好的环境稳定性、优良的导电率(掺杂适当的离子)、较高的气体分离效率、相对简单的制膜方法等都愈来愈吸引着研究者的兴趣^[6-9],而且其在二次电池、电致变色、电催化剂、抗静电和抗腐蚀材料、电极材料、气体传感器、气体分离膜、生物医药、生物传感器等领域都显示出了广阔的应用前景^[10-13].导电高分子近来的一个研究热点是通过化学和电化学氧化聚合合成芳香族二元胺聚合物^[14],包括苯二胺(PD)在内的芳香二元胺单体对氧化聚合非常敏感,单体中一个或两个氨基氧化可得到直线型聚氨基苯胺、直线型聚氨基萘胺、阶梯型聚吩嗪以及包含吩嗪结构的聚合物.该类聚合物显示出比聚苯胺(PAN)和聚吡咯(PPY)更为新颖的多功能性,虽然其聚合机理和性能还鲜见确定的报道,但在电催化、电显色、传感器和电极修饰材料等方面具有明显不同于目前研究广泛的导电聚合物如PAN和PPY等特点^[15-18].萘二胺是芳香二胺中的一类,目前,大多数研究工作都是借助电化学的方法来探索电化学氧化聚合后聚合物的结构.Oyama等^[19]和Lee等^[20]利用电化学的方法对2,3-萘二胺(2,3-DAN)和1,8-萘二胺(1,8-DAN)聚合结构作了一些探索研究;

Jackowska等^[21]用电化学合成了1,5-萘二胺(1,5-DAN).而对于电化学过程对其性能的影响却报道较少.由于利用化学氧化制备芳香二胺类的聚合物电导率均较低,且溶解性也较差^[15],给其应用带来了不少的困难,因此电化学氧化制备聚合物膜就显得非常必要.本文着重从电化学过程中电量的角度出发,讨论不同因素对制备P1,5-DAN膜的电活性的影响,因为聚合物膜的电活性与电化学过程中的电量有着一定的依赖关系,对于实现其应用具有十分积极的意义.

1 实验部分

1.1 试剂

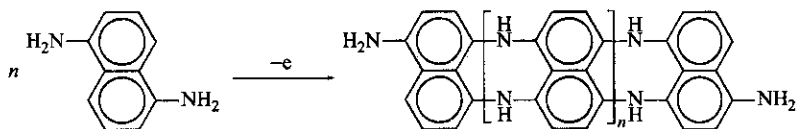
1,5-萘二胺(Aldrich)(经重结晶处理后使用);LiClO₄(上海国药集团化学试剂有限公司,AR);70%~72% HClO₄(金鹿化工有限公司,AR);乙腈(上海国药集团化学试剂有限公司,AR).

1.2 1,5-DAN聚合物的合成

将含有40 mmol/L 1,5-DAN、0.1 mol/L LiClO₄和0.1 mol/L HClO₄ 30 mL的乙腈溶液或水溶液全部转移到一个连在CHI660A电化学工作站上并装有三电极的单电解池中,其三电极分别是工作电极为表面镀有氧化锡铟的(ITO)玻璃电极(使用前必须用丙酮溶液清洗),对电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).利用循环伏安动态电

* 2005-09-06 收稿,2005-10-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 20274030)和江西省自然科学基金(基金号 0420012)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lixingui@mail.tongji.edu.cn

化学方法,在扫描速率为 20 mVs^{-1} , 电位扫描范围为 $-0.3 \sim 1.0 \text{ V}$, 制备聚 1,5-DAN 膜. 最后将制得的聚合膜用含 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 、 0.1 mol/L HClO_4



然而,在萘环上由于 β -H 也比较活泼,在电聚合的过程中,氨基在进攻对位的同时还可能进攻邻位(即 β 位),因此聚合物结构除上述外还可能存在其它的形式^[22].

1.3 P1,5-DAN 的性能测试

循环伏安,采用电化学分析仪,CHI-660A 型,上海辰华仪器公司.

紫外光谱测试(UV-Vis),采用 Perkin Elmer Lambda 35 紫外可见光光谱仪进行原位扫描测试,扫描范围为 $190 \sim 1100 \text{ nm}$,扫描速度为 480 nm/min .

聚合物的红外光谱(FT-IR),采用 Nicolet FT-IR NEXUS-470 傅立叶变换红外光谱仪进行测试,测试波数为 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$,把在 ITO 上通过循环伏安法制得的聚(1,5-萘二胺)膜直接放在 Omni 采样器上,进行 ATR 全反射测试.

2 结果与讨论

2.1 P1,5-DAN 电聚合行为

图 1 是采用动态电化学的方法,电位扫描范围为 $-0.3 \sim 1.0 \text{ V}$,ITO 为工作电极,铂丝为对电极,甘汞电极为参比电极,扫描速率为 20 mVs^{-1} ,在乙腈溶液中制备 P1,5-DAN 的循环伏安图.从电位循环图可以看出,1,5-DAN 的电化学氧化聚合是一个不可逆的过程.在第一个电位循环中, $0.5 \sim 1.0 \text{ V}$ 间只出现了一个宽的单体氧化峰,这个宽的氧化峰可能是氨基生成了自由基正离子或者是双正离子的结果^[19].随着电位循环的继续, $I-E$ 曲线的形状变得比较复杂,主要的阳极峰分裂成两个峰.一个向更正的电位漂移大约在 $0.83 \sim 0.84 \text{ V}$,峰电流逐渐下降;另一个向负电位漂移大约在 $0.58 \sim 0.6 \text{ V}$,峰电流逐渐上升. $I-E$ 曲线形状的这种变化,可能是在电极表面产生了既能够吸附又能反应的可溶性的产物^[21].而相对于单体阳极氧化峰的阴极还原峰在实验中没有被发现,表明在阳极电极表面自由基正离子和双正离子很

快就被消耗掉了.在更低的电位处出现了一对新的氧化还原电位 $0.28/0.21 \text{ V}$ 对 SCE,这表明在阳极表面上已经生成了具有一定电活性的聚 1,5-萘二胺膜.这一事实与后面的电活性的讨论是一致的.

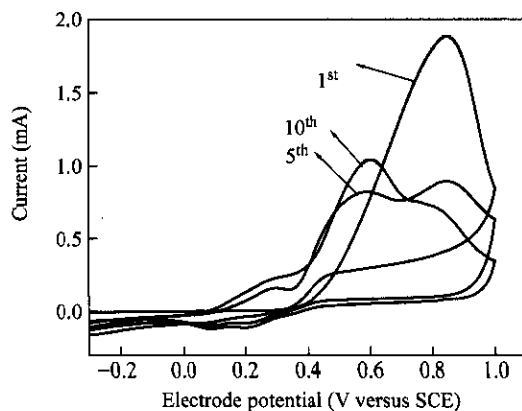


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded for 1st, 5th and 10th cycles during the electropolymerization of 1,5-DAN at an indium tin oxide (ITO) plate work electrode

Experimental conditions: potential, from -0.3 V to 1.0 V (versus SCE); potential scan rate, 20 mV/s , scan numbers, 20; electropolymerization solution, 10 mmol/L 1,5-DAN + 0.1 mol/L HClO_4 + $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ + acetonitrile

2.2 反应介质的影响

在不同的介质中,制得的聚合物膜的电活性是不相同的,可能与形成的聚合物的结构有关^[15].因为不同结构的导电聚合物其掺杂和去掺杂过程是不相同的,所以其电活性也不相同.图 2 是单体在酸性水溶液和乙腈溶液两种不同的溶液中,利用动态电化学制备的 P1,5-DAN 膜,在循环伏安(CV)中放电一圈后的阳极电量($Q_{f,a}$)随扫描速率(ν)的变化曲线.从图 2 可以看出,阳极电量是随着扫描速率的增大而逐渐下降的,在低扫描速率下,酸性水溶液制备的膜阳极电量比较高,说明电活性比较大.但在高扫描速率下,酸性水溶液制备的膜电量下降的幅度比在乙腈溶液中下降的

幅度要大,当扫描速率达到 100 mVs^{-1} 时,其电量损耗了 69.9%,而乙腈溶液制备的膜电量损耗是 46.5%;当扫描速率继续增大到 250 mVs^{-1} 时,电量损耗了 95%,而乙腈溶液制备的膜电量损耗为 72.2%。表明酸性水溶液制备的膜不如乙腈溶液制备的膜较稳定,可能是在电化学掺杂和去掺杂过程中由于扫描速率的加快使得维持电中性的负离子在膜的运动无法跟上电位的变化速率,从而导致电位极化使反应电流减小。考虑到膜的均匀、致密以及电活性的稳定性,选择在乙腈溶液中制备 P1,5-DAN 膜更为合适。

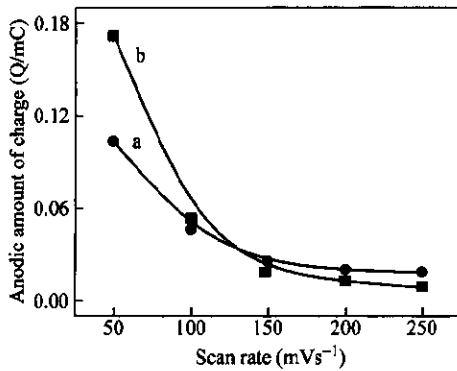


Fig. 2 The plot of anodic charge $Q_{t,a}$ of the first scan of the film discharge in acetonitrile (a) and acid aqueous solutions (b) versus scan rates

2.3 P1,5-DAN 膜厚度的影响

利用动态电化学制备 P1,5-DAN 膜时,在其它条件均相同的情况下,选择电位扫描循环圈数为 3、5、7、10、15、20 来制备 6 种不同厚度的

P1,5-DAN 膜。图 3 是每种扫描循环圈数所需的总电量 ($Q_{t,a}$) 与其在相同的电解质溶液中循环伏安 (CV) 放电一圈后的阳极电量 ($Q_{t,a}$) 关系图。从图 3 可以得出,低扫描循环圈数所需的总电量 $Q_{t,a}$ 与它们的阳极电量 $Q_{t,a}$ 的关系表现为线性关系,聚合物膜的电活性随着总电量的增加而增强,依此可以得出一个经验公式 $Q_{t,a} = 154 Q_{t,a}$ 。但当扫描循环圈数达到一定的值时,聚合物膜的阳极电量 $Q_{t,a}$ 与总电量 $Q_{t,a}$ 的线性关系消失,而且逐渐趋于平缓,表明电活性膜的厚度并不随总电量的增加而增加。实际上,不同厚度聚合物膜在相同的电解质溶液中,进行不同电位扫描速率扫描时,低扫描循环圈数形成的聚合物膜阳极峰电流与扫描速率成线性关系,见图 4,表明聚合物粘附在电极上比较好。但当扫描循环圈数超过 7 圈时,随着循环圈数增大阳极峰电流与扫描速率的线性关系逐渐消失,表明形成的聚合物附着力降低,电解质离子在膜中的迁移受到了一定的影响。但从图 1 可以看出,随着循环圈数的增多,阳极上发生的变化越来越复杂,可能生成了其它影响聚合物膜活性的物质,导致峰电流与扫描速率的线性关系消失。表 1 中的数据也表明,随着膜的增厚阳极峰电位向更正的电位漂移,阴极电位向更负的电位漂移,即电位差 (ΔE) 增大,半电位 ($E'_{1/2}$) 也逐渐向更正的电位漂移。表明 P1,5-DAN 膜的电活性下降,并逐渐转成为电活性不可逆性的导电膜。图 3、图 4 和表 1 是十分吻合的。

Table 1 The half wave potentials and peak potential differences of each redox step of P1,5-DAN film at different scan rate

Scan rate (mVs^{-1})	$E'_{1/2}$ (V)						ΔE (V)					
	a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
50	0.43	0.45	0.46	0.49	0.48	0.48	0.05	0.10	0.11	0.15	0.13	0.13
100	0.44	0.45	0.46	0.49	0.49	0.49	0.06	0.11	0.12	0.15	0.14	0.15
150	0.44	0.45	0.45	0.48	0.49	0.49	0.06	0.11	0.12	0.17	0.19	0.18
200	0.43	0.46	0.46	0.49	0.50	0.49	0.07	0.11	0.12	0.18	0.21	0.21
250	0.44	0.45	0.46	0.49	0.50	0.49	0.07	0.11	0.13	0.20	0.22	0.22

a) 3 scans; b) 5 scans; c) 7 scans; d) 10 scans; e) 15 scans; f) 20 scans

2.4 掺杂酸的影响

导电高分子的共轭主链上每个单体单元对应的负离子数为掺杂浓度。掺杂浓度越高,则载流子的浓度越高,相应的导电高分子的电导率也越高。由于不同的掺杂酸它们在导电聚合物中的扩散是不相同的,导致了它们在导电高分子共轭主链上

的掺杂浓度也不相同,所以它们的电活性也不相同。图 5 是 P1,5-DAN 膜在不同的酸性介质中的电流随时间的响应,曲线 (a)、(b)、(c) 分别代表 P1,5-DAN 在浓度均为 0.1 mol/L 的 HClO_4 、 HCl 、 CH_3COOH 溶液中的电流响应。利用线性拟合,我们发现聚合物膜在酸性溶液中瞬时电流 i 与 t 的

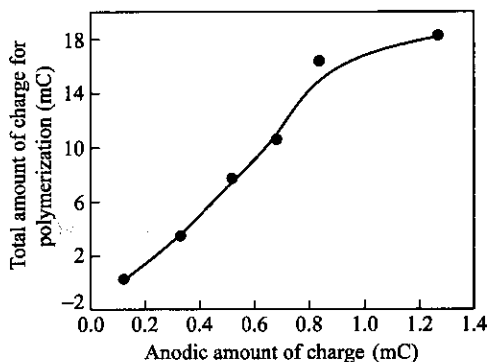


Fig. 3 Plot of the total anodic amount of charge $Q_{t,a}$ used for polymerization versus the anodic amount of charge $Q_{t,a}$ of the first scan of the different film discharge in perchloric acid solution

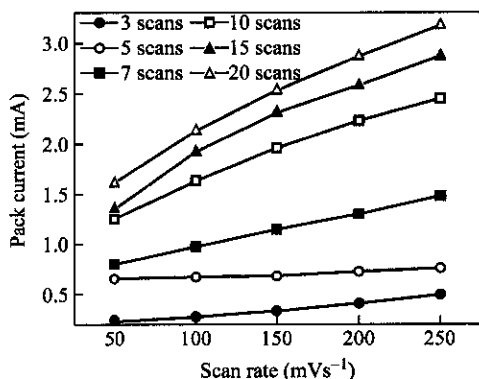


Fig. 4 Anodic peak currents as a function of potential scan rate. The films were prepared by (a) 3 scans, (b) 5 scans, (c) 7 scans, (d) 10 scans, (e) 15 scans and (f) 20 scan

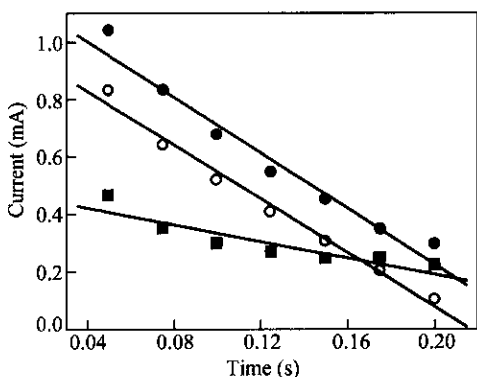


Fig. 5 Current transient obtained for poly(1,5-DAN) films in (a) HClO_4 (●), (b) HCl (○) and (c) CH_3COOH (■)

关系接近一个线性关系,可以近似地认为活性物质在膜中是受扩散控制的.扩散系数可以根据 Cottrell 公式 $i = nFAD_i^{1/2}C/(\pi t)^{1/2}$ (F 为法拉第常数; A 为聚合物膜面积) 获得.见表 2,从表 2 可以发现,如果两种活性物质都是强酸,他们的扩散系

数 D 与负离子体积有关,负离子的体积大,其在聚合物膜中的扩散就慢,不过影响不是十分明显.但在乙酸溶液中,不仅它的电流响应较慢,而且它的扩散系数仅是盐酸溶液的 0.143 倍.导致这种结果,可能是弱酸中弱离子强度所致.

Table 2 Effect of different acids on electrochemical response of P1,5-DAN film

Acids	Applied potential (V)	Slope	$D_i \times 10^{-10}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Process
HClO_4	-0.2 to 0.8	-0.43	3.89	Diffusion
HCl	-0.3 to 0.8	-0.45	4.26	Diffusion
CH_3COOH	-0.6 to 1.2	-0.17	0.61	Diffusion

2.5 P1,5-DAN 膜的光电化学性能

导电聚合物的光电化学是结合循环伏安,利用原位紫外扫描得到的不同电位下(即不同掺杂态)的紫外可见吸收光谱.图 6 是 3 种不同掺杂状态下的紫外可见吸收光谱. -0.6 V 为中性态(还原态); -0.1 V 为部分掺杂态(部分氧化态); 0.6 V 为完全掺杂态(完全氧化态).从图 6 可以看出,3 种状态下的紫外可见吸收光谱有两个互不干涉的紫外吸收.350 ~ 360 nm 范围内有一个强吸收峰,该峰是由大分子链中萘式结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所引起;550 ~ 580 nm 有一个宽而较弱的吸收峰,归属于大分子链中芳香式结构到醌式结构的激子跃迁^[23,24].激子跃迁的吸收带与分子链的共轭长度有关,吸收带的位置偏向高波长,说明聚合物的共轭长度越长,也意味聚合物具有更长的分子链和更多的醌式结构^[25].随着应用电压的增加,掺杂聚合物膜的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰下降,且峰位从 350 nm 蓝移至 345 nm;而激子跃迁的吸收带从中性态的无吸收到氧化态下的有吸收,吸收强度逐

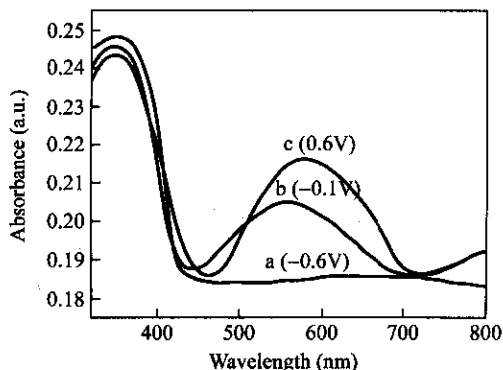


Fig. 6 Spectroelectrochemistry of P1,5-DAN film on coated glass at applied potential of (a) -0.6 (b) -0.1 and (c) 0.6 V versus SCE

渐增强,且吸收峰从 560 nm 向 580 nm 长波方向移动,表明随着应用电压的增加,掺杂水平的提高,聚合物分子链上的醌式结构增多^[26].这与红外光谱测试结果相吻合.

2.6 P1,5-DAN 聚合物膜的红外光谱

图 7 是单体(a)和聚合物(b)的红外光谱.聚合物是氧化态的形式, 1650 cm^{-1} 是 C=N 的伸缩振动峰,表明电聚合过程在氧化态的情况下形成了 C=N=C 的结构,而在单体的红外光谱中却未发现该峰;在单体的红外光谱中, C—N 在 1243 cm^{-1} 有一个强的吸收,但聚合物红外光谱中,该峰出现在 1293 cm^{-1} ;聚合物红外光谱(b)在 1090 cm^{-1} 有一个强的伸缩振动峰,该峰是在制备聚合物时使用的掺杂酸 ClO_4^- 离子的峰^[20],单体的红外光谱未发现该峰;在(a)红外光谱中, $3420, 3325, 3230\text{ cm}^{-1}$ 3 个强的伸缩振动峰是 N—H 的伸缩振动峰,但在(b)中只有 3342 cm^{-1} 一个宽的伸缩振动,表明在聚合的过程中形成了聚合物,且 $-\text{NH}_2$ 的含量在聚合物中减少;其它还有 $3035, 1580\text{ cm}^{-1}$ 和一个弱的 1484 cm^{-1} 特征峰表示萘环中的 C—H 和 C=C 伸缩振动,而在单体的红外光谱中这些特征峰出现大约在 $3038, 1587, 1429\text{ cm}^{-1}$, 且有强的吸收.

综上所述,利用循环伏安法制得的聚(1,5-萘二胺)膜,其性能受反应介质、膜的厚度以及掺杂酸的种类影响.酸水和乙腈溶液两种介质制备的膜,电活性有所差别,但在乙腈溶液中制得的膜,

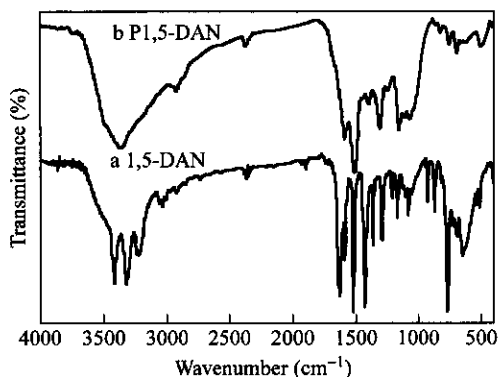


Fig. 7 FT-IR absorption spectra of (a) 1,5-DAN and (b) P1,5-DAN prepared by cyclic voltammetry in an acetonitrile solution containing 10 mmol/L 1,5-DAN and 0.1 mol/L LiClO_4 .

其活性更稳定;膜的厚度对 P1,5DAN 膜的电活性有明显的影响,随着厚度的增加,电位差(ΔE)增大,半电位($E_{1/2}^0$)也逐渐向更正的电位漂移.表明聚合膜逐渐转成为电活性不可逆性的导电膜;掺杂酸在膜中可近似看作是受扩散控制,不同的酸在膜中的扩散速率是不相同的,弱酸的影响更明显.在不同的应用电位下,UV-Vis 光谱所表现的形式有所不同.随着电位的增加,在 $350\sim 360\text{ nm}$ 范围内有一个强吸收峰,但强度逐渐下降;在 $550\sim 580\text{ nm}$ 有一个宽而弱的吸收峰,但强度是逐渐增强,表明随着电位的增加,掺杂水平的提高,聚合物分子链上的醌式结构增多.

REFERENCES

- Huang L M, Wen T C, Yang C H. *Mater Chem and Phys*, 2002, 77: 434 ~ 441
- Liao C P, Gu M Y. *Thin Solid Film*, 2002, 408: 37 ~ 42
- Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- Li X G, Huang M R, Pan P, Zhu Z L, Yang Y L. *Polym Degrad Stab*, 2001, 71: 333 ~ 342
- Shibaev P V, Schaumburg K. *Synth Met*, 2001, 124: 291 ~ 297
- Petitjean J, Aeiych S, Ferreira C A, Lacaze P C, Takenouti H. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 136 ~ 141
- Sun H, Sun B. *J Appl Electrochem*, 1993, 23: 741 ~ 747
- Chang M J, Liao Y H, Myerson A S, Kwei T K. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62: 1427 ~ 1433
- Sherman B C, Euler W B, Ren F R. *J Chem Edu*, 1994, 71(4): A94
- Rebattet L, Escoubes M, Genies E, Pineri M. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57: 1595 ~ 1601
- Kim Y, Fukai S, Kobayashi N. *Synth Met*, 2001, 119: 337 ~ 338
- Suri K, Annapoorani S, Sarkar A K, Tandon R P. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 81: 277 ~ 282
- Ko H C, Park S, Paik W, Lee H. *Synth Met*, 2002, 132: 15 ~ 20
- Sun Li(孙莉), Zhang Hanchang(张汉昌), Jiang Chunming(姜春明), Bai Ruke(白如科). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (2): 219

- 15 Li X. G., Huang M R., Duàn W., Yang Y L. *Chemical Review*, 2002, 102: 2925 ~ 3030
- 16 Wu Lingling(吴玲玲), Luo Jin(罗瑾), Lin Zhonghua(林仲化). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1997, 18: 1657 ~ 1663
- 17 Hong S Y., Park S M. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: 360 ~ 365
- 18 Pham M C., Oulahyane M., Mostefai M., Chehimi M M. *Synth Met*, 1998, 93: 89 ~ 96
- 19 Oyama N., Sato M., Ohsaka T. *Synth Met*, 1989, 29: 501 ~ 506
- 20 Lee J W., Park D S., Shim Y B., Park S M. *J Electrochem Soc*, 1993, 139: 3507 ~ 3512
- 21 Jackowska K., Bukowska J., Jankowski M. *J Electroanal Chem*, 1995, 388: 101 ~ 108
- 22 Salcedo R., Salmon M., Aguilar M., Tomas H P., Saloma M. *Polymer*, 2001, 42: 8737 ~ 8742
- 23 Wei Y., Hsueh K F., Jang G W. *Macromolecules*, 1994, 27: 518 ~ 523
- 24 Albuquerque J E., Mattoso L H C., Balogh D T., Faria R M., Masters J G., MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2000, 113: 19 ~ 22
- 25 Li X G., Huang M R., Feng W., Zhu M F., Chen Y M. *Polymer*, 2004, 45: 101 ~ 115
- 26 Chung C Y., Wen T C., Gopalan A. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60: 585 ~ 593

PREPARATION OF POLY(1,5-DIAMINONAPHTHALENE) FILMS BY CYCLIC VOLTAMMETRY AND THEIR UV-VIS SPECTROSCOPY

ZHANG Jiali^{1,2}, HNANG Meirong¹, LI Xingui¹

⁽¹⁾ *Institute of Materials Chemistry, Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)*

⁽²⁾ *Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)*

Abstract Poly(1,5-diaminonaphthalene) (1,5-DAN) films were prepared by cyclic voltammetry on an indium tin oxide (ITO) plate working electrode in acetonitrile and acid aqueous solutions, respectively, and were characterized with FT-IR. The electroactivity of polymer films was examined by changing the polymeric solvents, film thickness and doping acid. A highly electroactive polymer film was obtained in acid aqueous solutions. With increasing the potential scan rate, however, the loss of amount of charge is more in an acid aqueous solution than that in acetonitrile. The results showed that the film thickness did not increase linearly with increasing the amount of charge used during polymerization. The UV-Vis spectra were collected while potentiostatic technique was performed under various applied voltage, and the electronic band gap was testified from the onset of the π - π^* transition of the neutral polymer.

Key words Cyclic voltammetry, Poly(1,5-diaminonaphthalene), Electropolymerization, UV-Vis spectra