

电聚合苯胺过程的在线紫外-可见光谱^{*}

张贵荣 张爱健 王 欢 刘秀丽 陆嘉星^{**}

(上海市绿色化学与化学工程绿色化重点实验室 华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 用在线紫外-可见光谱电化学的方法对 0.5 mol/L 硫酸水溶液中苯胺在 ITO 导电玻璃电极上的电聚合的过程进行了研究. 结果表明在循环伏安条件下苯胺发生了电聚合, 聚合速率与苯胺浓度成正关系. 而且在线紫外-可见电化学光谱表明, 在 0.01 mol/L 苯胺溶液的电聚合过程的诱导期较长. 恒电位条件下的在线紫外-可见电化学光谱显示苯胺浓度为 0.05 mol/L, 电位为 0.8 V 时, 在 ITO 电极上苯胺低聚物中间体可能产生于聚苯胺形成之前. 而 0.01 mol/L 苯胺在 0.8 V 电位下不发生聚合, 但在线紫外-可见光谱又显示此时在电极上可能存在小的苯胺低聚物的中间体. 在线紫外-可见光谱表明这种中间体是可能产生并存在电极表面上的.

关键词 紫外-可见光谱, 苯胺, 聚苯胺, 电聚合

聚苯胺是一种具有重要应用前景的导电聚合物^[1-3]. 长期以来人们用化学聚合方法、电化学聚合的方法^[4,5]和各种波谱方法对其形成的机理和各种物理化学性质进行了研究. 尽管对苯胺的电化学聚合的机理有各种合理的解释^[6-7], 但是要得出一个较为完整的聚苯胺合成的机理过程, 如聚合过程中反应中间体是如何形成的, 各中间体在各种反应条件下如何聚合成聚苯胺还不清楚, 因此这方面的研究工作引人关注. 目前主要通过波谱尤其是在线波谱的方法, 研究聚苯胺的聚合机理. 在线紫外-可见光谱和紫外-可见电化学光谱是一类在国内外应用较为广泛的研究聚苯胺合成机理的方法, 一些研究者用现场紫外-可见光谱观察了通过化学氧化还原反应的方法使聚苯胺氧化态和还原态的相互的转换过程^[8]; Buchwald 等详细地研究了苯胺的各种低聚物的氧化态和还原态的紫外-可见光谱^[9]; Holze 等用在线紫外-可见电化学光谱技术研究了苯胺衍生物的电化学聚合构成过程^[10]. 类似的研究工作从各种不同的角度获得了许多有关苯胺聚合过程和聚苯胺各种状态之间相互转换的信息, 积累了大量的有关聚苯胺紫外-可见光谱的资料, 同时也表明苯胺紫外光谱中的各吸收带的归属是较为困难的, 但许多研究工作中涉及电化学紫外-可见光谱研究均是在扫描电位模式下或者在较高电解电位下进行的, 因此较难观察到苯胺电化学聚合过程的细节, 尤

其是用在线紫外-可见光谱直接观察苯胺在电极表面的电聚合的过程鲜有涉及. 本文主要是利用在线紫外-可见电化学光谱技术研究不同电位下和不同浓度苯胺在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃上的聚合过程, 观察到了一些文献中鲜见报道的现象, 并试图对其进行合理的解释.

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯胺在使用前经蒸馏. 硫酸 (MOS 级, 国药集团化学试剂有限公司) 在现场光谱电化学实验中电解池^[10,11]是用 10 mm 的石英比色皿中放入 3 个电极组成的, 其中工作电极为 ITO 导电玻璃, 使用前用丙酮清洗. 用铂丝作为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极. 文中所列的电位值均是相对于此参比电极的.

1.2 仪器和操作

光谱仪为美国 Varian 公司的 Cary100. 电化学工作站为上海辰华仪器有限公司生产的 CHI600C 电化学工作站. 在线紫外-可见光谱电化学测试中均采用基线校正.

2 结果与讨论

2.1 含有不同浓度苯胺溶液的循环伏安图和相应现场紫外-可见光谱图

实验中将扫描范围设置在 0.1 ~ 1.3 V (下

^{*} 2007-04-03 收稿, 2007-06-12 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20573037) 资助项目和上海市科委重点项目 (项目号 05JC1470) 资助;

^{**} 通讯联系人, E-mail: jxlu@chem.ecnu.edu.cn

同),初始电位设置在 1.3 V,扫速设置为 20 mV/s.同时启动电化学工作站和紫外-可见光谱仪,每隔 1 min 现场扫描记录一次紫外-可见光谱.因此在偶数分钟时记录的均是在高电位 1.3 V 附近的氧化态的紫外-可见光谱,而在单数分钟记录的均是低电位 0.1 V 附近的还原态的紫外-可见光谱.图 1 是当苯胺浓度分别为 0.2,0.05 mol/L 和 0.01 mol/L 时的循环伏安图和相应的在线紫外-可见光谱吸收图.0.01 mol/L 苯胺的循环伏安图与文献^[12]基本一致.从图 1(b) (苯胺浓度为 0.05 mol/L)和图 1

(c) (苯胺浓度为 0.2 mol/L) 中可知,高浓度的苯胺条件下,循环伏安图中的电流增加速度很快,此时与其相应的在线紫外-可见光谱图中有关聚苯胺的吸收峰强度也是快速增加的.这说明高浓度的苯胺在电极表面上聚合成膜的速率很快.此时在 ITO 电极上形成的聚苯胺膜较厚或者较为疏松,从而出现了电极极化时,使得循环伏安电聚合高浓度苯胺时,在循环伏安图上没有清晰的氧化-还原峰出现.

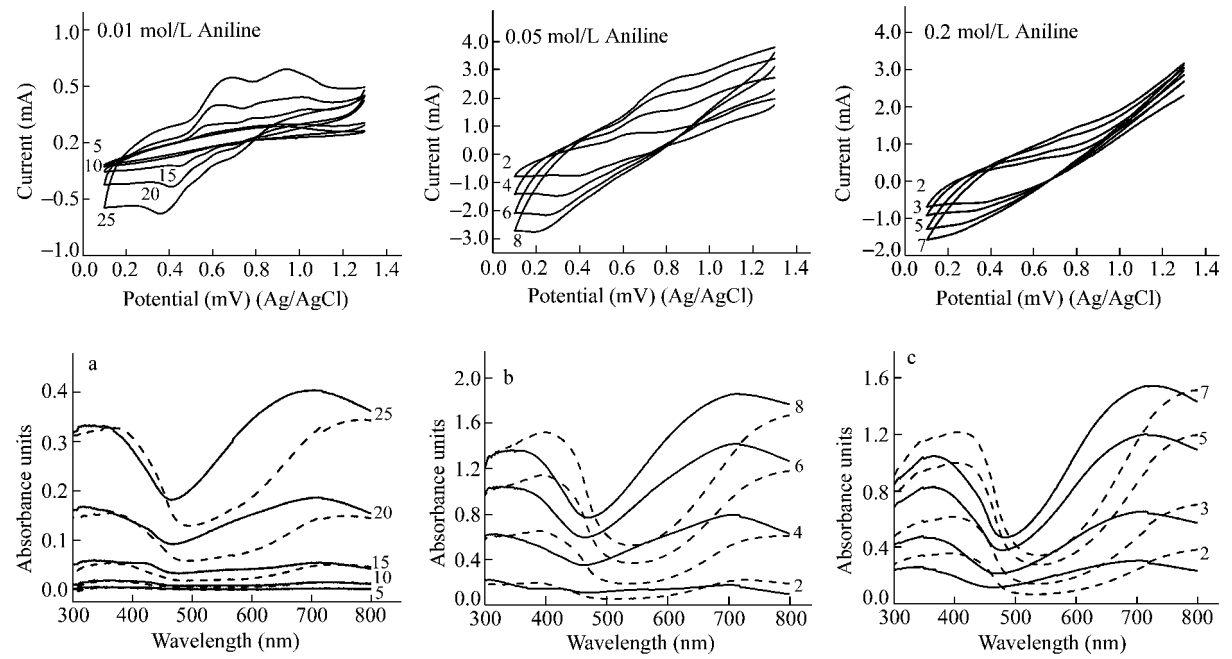


Fig. 1 The cyclic voltammograms and corresponding *in situ* UV-Vis spectra of anilines on ITO electrode in 0.5 mol/L H₂SO₄. Range of scan : 0.1 ~ 1.3; scan rate : 20 mV/s ; Top for CVs and bottom for corresponding *in situ* UV-Vis spectra ; The digitals near CV ' and spectra lines indicate the cyclic number of CV ; In *in situ* UV-Vis spectra, the solid lines (—) and dash lines (----) indicate the spectra at high (1.3 V) and low (0.1 V) potential respectively in one CV cycle ; a) 0.01 mol/L ; b) 0.05 mol/L ; c) 0.2 mol/L aniline

在图 1 的紫外-可见光谱中,650 ~ 750 nm 间和 400 ~ 450 nm 间的吸收带是涉及聚苯胺的极化子的跃迁吸收,而 350 nm 附近的吸收带是其分子中的 $n \rightarrow \pi^*$ 和苯环中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收^[13-17].图 1(a)表明,在苯胺浓度为 0.01 mol/L 时,初始的循环伏安扫描曲线中,电位低于 0.8 V 时没有明显的氧化峰,说明此电位下苯胺没有明显被氧化,这一点与本文中随后有关恒电位电聚合此浓度条件下苯胺的情况基本一致.随着扫描循环次数的增大,有关氧化峰电流开始逐步增大,大约第十次循环(20 min)后,各氧化峰的电流开始明显的快速的增大.说明聚苯胺在电极表面持续生长.一般认为苯胺的电化学聚合和化学聚合类似,苯胺先

氧化成苯胺正离子自由基,然后进行自由基聚合,因此均要经过一个诱导期^[13,18].图 2 是将在循环伏安扫描过程中苯胺高电位氧化电聚合时的在线紫外-可见光谱图中 720 nm 处的吸光度对时间关系图,它和图 1 的在线紫外-可见光谱一起均表明 0.01 mol/L 苯胺在电聚合时因为苯胺浓度较低,电解开始时产生的苯胺自由基离子的较少,此时存在一明显的诱导期.苯胺浓度越高,电解时产生的苯胺正离子自由基就越多,电聚合速率就显得较快.诱导期应该非常短或几乎无诱导期.同时实验表明浓度为 0.01 mol/L 苯胺,在导电玻璃上电聚合形成的聚苯胺膜较为致密.这可能与聚合速率慢有关.

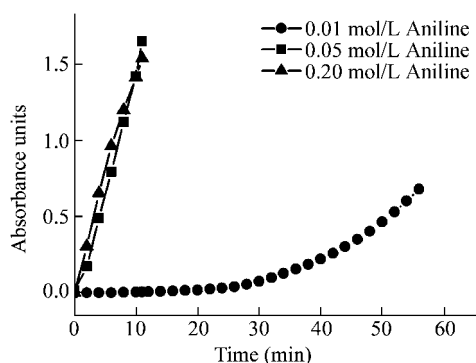


Fig. 2 The increasing of absorbance at 720 nm with the time of scanning

图(1)显示了在高电位的聚苯胺的氧化态在线紫外-可见光谱与低电位还原态在线紫外-可见光谱图有明显的不同. 还原态的 650 ~ 750 nm 吸收带发生了红移; 这种现象与文献报道是一致的^[19]. 这种红移现象代表了电极沉积在电极表面上的苯胺由氧化态向还原态转化.

2.2 恒电位条件下苯胺电聚合过程的现场紫外-可见光谱

2.2.1 浓度为 0.01 mol/L 苯胺恒电位电聚合在线紫外-可见光谱

由于循环伏安方法对苯胺进行电聚合时, 电位是循环扫描的, 因此不能确切知道不同的氧化电位对苯胺电聚合是如何起用的, 所以为了能较详细用在线电化学紫外-可见光谱观察苯胺的电聚合过程有必要研究在恒电位条件下苯胺电聚合过程. 图 3(a) 是 0.01 mol/L 苯胺溶液在 0.8, 1.0 和 1.3 V 电解电位下的电聚合反应的在线紫外-可见光谱图, 从图可知当电位为 0.8 V 时, 经过 70 多分钟的电化学聚合后紫外-可见光谱图中在 720 nm 处没有吸收带出现, 说明此时没有聚苯胺产生, 这与图 1 中 0.01 mol/L 苯胺的循环伏安扫描图是一致的, 因为在最初的循环伏安扫描图中, 在 0.8 V 附近没有明显的氧化峰出现. 从图 3 中可知 350 nm 附近存在很小的吸收峰, 文献^[20]认为 350 nm 的吸收带是苯胺的二聚体(如对氨基二苯胺)和四聚体等低聚物中的苯环产生的, 这说明苯胺的低聚合分子此时还是可能在导电玻璃上产生, 只不过此时因为浓度较低而没有进一步聚合成大的聚苯胺分子. 而当电位升高到 1.0 和 1.3 V 时, 苯胺氧化生成正离子自由基速率加快, 使在导电玻璃上的小分子聚合物浓度提高而使苯胺的聚合反应能够进行下去形成了聚苯胺. 这种现象与有关文献的报道上一致

的^[5,6]. 与 0.05 mol/L 苯胺在 0.8 V 电解的情况相比, 0.01 mol/L 苯胺溶液在 1.0 V 和 1.3 V 电聚合时, 720 nm 吸收带分别在开始电解后的 6 min 和 3 min 就出现了, 而前者大约在 8 min 左右才出现, 这说明在苯胺的电聚合过程中苯胺的浓度和电解电位均起作用, 而且电聚合一旦发生, 电位对反应的速率影响应该比浓度的影响大. 同时图 3(a) 表明, 0.01 mol/L 苯胺在 1.0 V 和 1.3 V 电位下电聚合时, 电解开始时在 420 nm 附近产生了较明显的吸收带, 有人认为这是由苯胺的四聚态^[20]产生, 由于此时苯胺的浓度低, 聚合速率慢, 因此苯胺四聚态在聚合的早期可能是存在于 ITO 电极表面上的, 随着电解继续进行聚合成聚合物, 而此峰也变得不明显.

2.2.2 浓度为 0.05 mol/L 苯胺恒电位电聚合在线紫外-可见光谱

图 3(b) 是浓度为 0.05 mol/L 苯胺在 3 个电位条件下聚合的在线电化学紫外-可见光谱图, 从图中可知在 3 个电位下苯胺均发生了电化学聚合反应, 而且在电位为 1.0 V 和 1.3 V 时的反应速度明显要比电解电位为 0.8 V 时苯胺发生电化学聚合反应来得快. 在 350 nm 和 720 nm 附近的吸收带的吸光度均是随着恒电位电解时间的增加而增大. 从 0.05 mol/L 苯胺在 0.8 V 电位下的 350 nm 和 720 nm 吸光度对电解时间关系图 4 可知, 两波长处的吸光度均要经过一段时间才有明显的增大, 而且在此电位下的电聚合电流和时间关系图 5(b) 也显示经过同样的时间电流也开始明显的增大, 这说明苯胺在恒电位电聚合时也存在一个诱导期, 而在高电位下由于苯胺在电极上氧化生成苯胺正离子自由基速率较快, 使聚合反应速率加快, 导致难以观察到苯胺电聚合反应的诱导期. 图 5(a) 表明在电位为 0.8 V 的恒电位电解初期, 表征苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 350 nm 吸收带比表征聚苯胺的 720 nm 吸收带早出现, 因此, 在聚苯胺产生前电极表面上可能先有低聚合分子的中间体产生. 为了确认这些小分子是产生在导电玻璃上还是溶解在溶液中, 将导电玻璃放在与光路平行的方向, 然后在 0.8 V 的电解电位下进行电解, 从图 5(c) 可知, 电解过程中溶液在 350 nm 和 720 nm 处没有任何明显吸收带产生, 说明在苯胺聚合的初始阶段, 在 350 nm 处产生的吸收带是由在 ITO 导电玻璃电极上苯胺的低聚合分子产生的, 这一点与文献^[13]报道在苯胺的化学聚合过程中 720 nm 附近的吸收带先与 350 nm 附

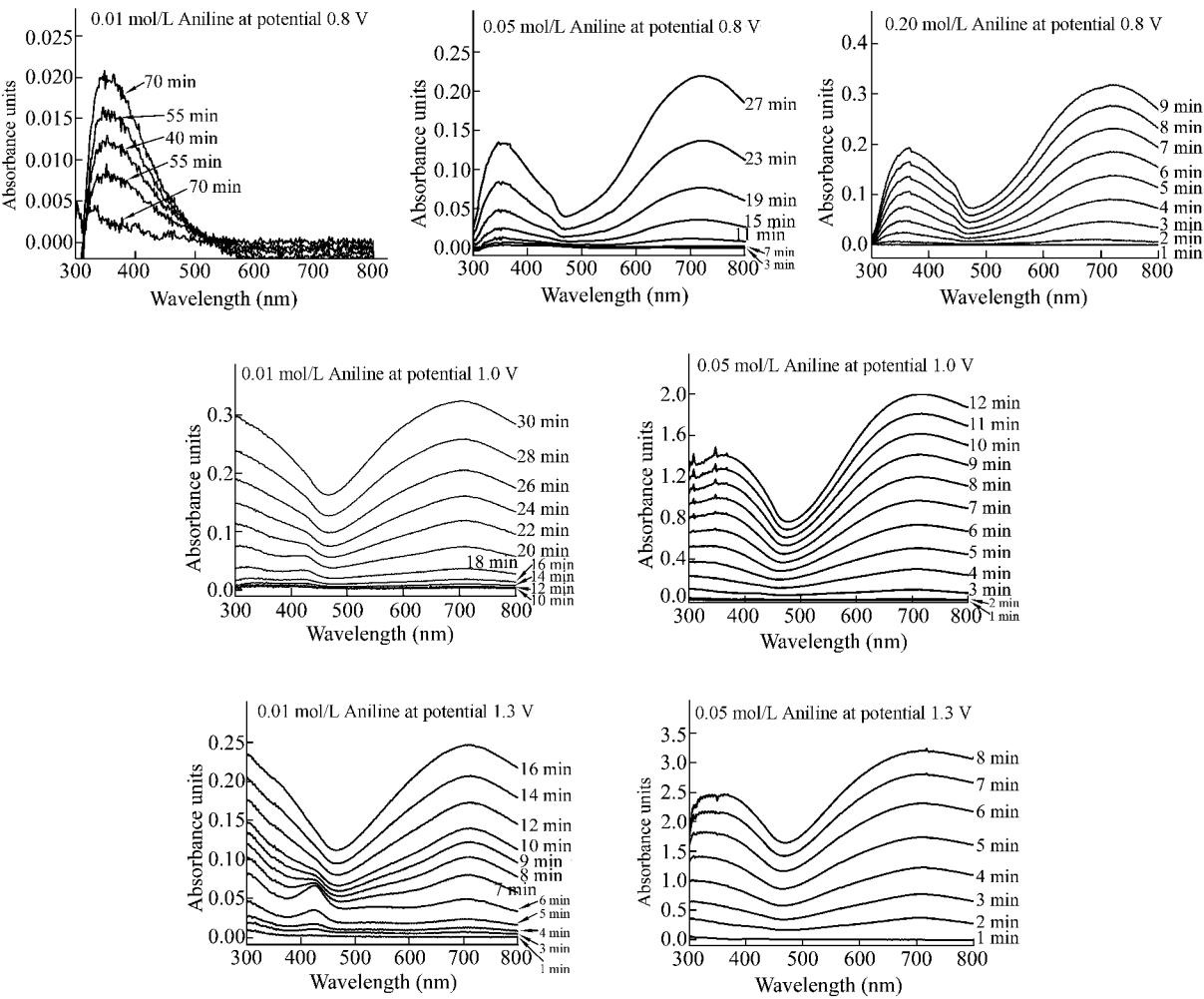


Fig. 3 *in situ* UV-Vis spectra during electropolymerization of aniline at different potential
a) 0.01 mol/L ; b) 0.05 mol/L ; c) 0.2 mol/L aniline in 0.5 mol/L H₂SO₄
The digitals beside lines indicate the time of electrolysis ; Top for 0.8 V, middle for 1.0 V and bottom for 1.3 V

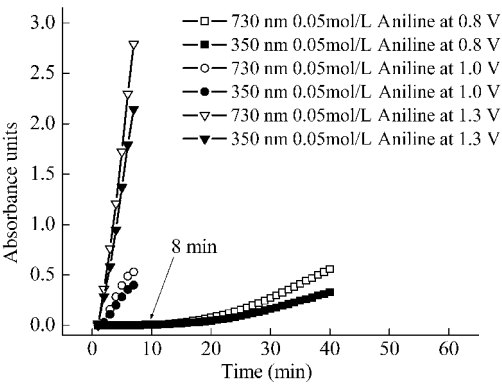


Fig. 4 The relationships between the absorbance at different wavelengths in *in situ* UV-Vis spectra and electrolysis time at various electrolysis potential for 0.05 mol/L aniline in 0.5 mol/L H₂SO₄

先形成的,只不过在溶液中浓度较低不易测得,因此在电聚合过程中,苯胺的低聚合分子是产生在导电玻璃上的.所以苯胺在导电玻璃 ITO 上的聚合是在电极上进行的,诱导期中产生的具有活性的中间体,如苯胺正离子自由基应该是产生在电极上的.从图 5(a)可知,当恒电位电解 8 min 时,在线紫外-可见光谱中开始出现 720 nm 的吸收带,此时图 5(b)中的恒电位电解的电流也开始明显增加,说明电聚合电流的增加可能主要是在苯胺电聚合发生时产生的.

2.2.3 浓度为 0.2 mol/L 苯胺恒电位电聚合在线紫外-可见光谱 图 3(c)是 0.2 mol/L 苯胺溶液在 0.8 V 电位下进行恒电位电解的在线紫外-可见光谱图,从图中可知在此条件下几乎观察不到苯胺电聚合的诱导期,这说明当苯胺浓度较高时苯胺的电聚合速率是非常快的 这与图 1(c)的情

近的吸收带出现不同,我们认为这可能因为在此化学聚合的诱导期中苯胺的低聚合分子可能也是

况是一致的. 此浓度的苯胺在 1.0 V 和 1.3 V 电位下的电聚合反应比 0.8 V 时更快, 因此, 在它们的在线紫外光谱中也观察不到电聚合明显的诱导期, 此时在导电玻璃上形成的聚苯胺均是较为疏松的.

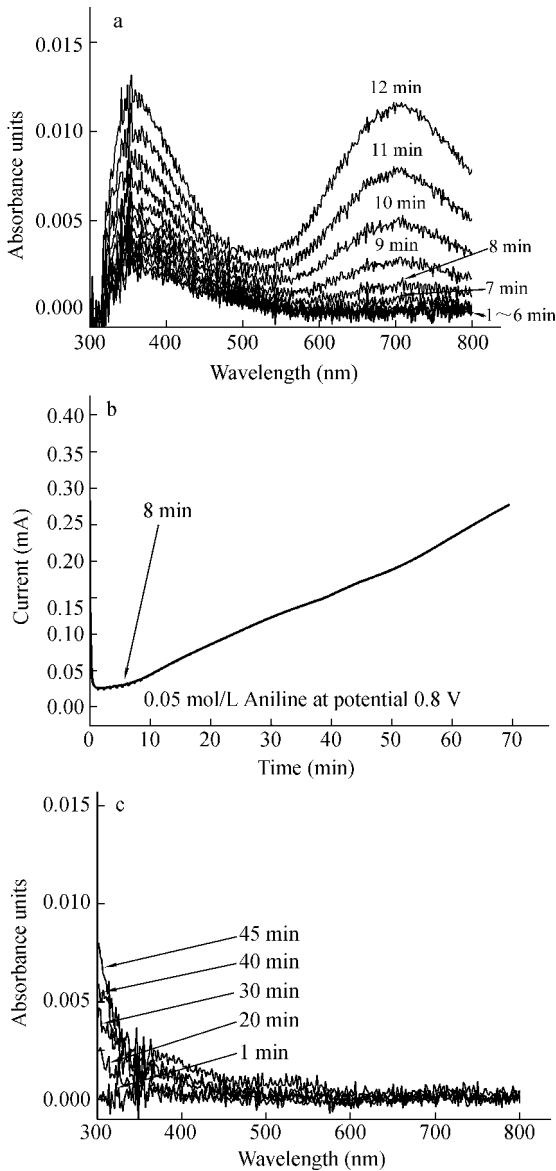


Fig. 5 (a) The early step of electrolysis of 0.05 mol/L aniline in 0.5 mol/L H_2SO_4 at potential 0.8 V; (b) The relationship between electrolysis current and electrolysis time during electropolymerization of 0.05 mol/L aniline in 0.5 mol/L H_2SO_4 at potential 0.8 V; (c) *in situ* Spectra at potential 0.8 V for 0.05 mol/L aniline in 0.5 mol/L H_2SO_4

ITO glass electrode is paralleled with the light beam.

2.2.4 苯胺恒电位电聚合后的在线紫外-可见光谱 在恒电位电聚合苯胺时, 停止恒电位电解后, 继续用在线紫外-可见光谱进行跟踪, 此时所

有的紫外-可见光谱图的吸收带均发生了红移. 图 6(a) 是 0.05 mol/L 苯胺在 0.8 V 恒电位电解 70 min 停止电解后随时间变化的在线紫外-可见光谱图, 为了尝试说明此现象的原因, 将在此电位下制得的沉积有聚苯胺的 ITO 导电玻璃用 0.5 mol/L 的硫酸洗涤后, 放在含有 0.5 mol/L 硫酸的样品池中测聚苯胺在由高电位 1.0 V 下的氧化态阶跃至低电位 0.3 V 下的还原态过程中的在线紫外-可见吸收光谱, 图 6(b) 表明低电位还原态的紫外-可见光谱相对于高电位氧化态的紫外-可见光谱发生了红移, 这说明氧化态的聚苯胺 (ES) 按下式向还原态的聚苯胺 (LEB) 转化^[11].

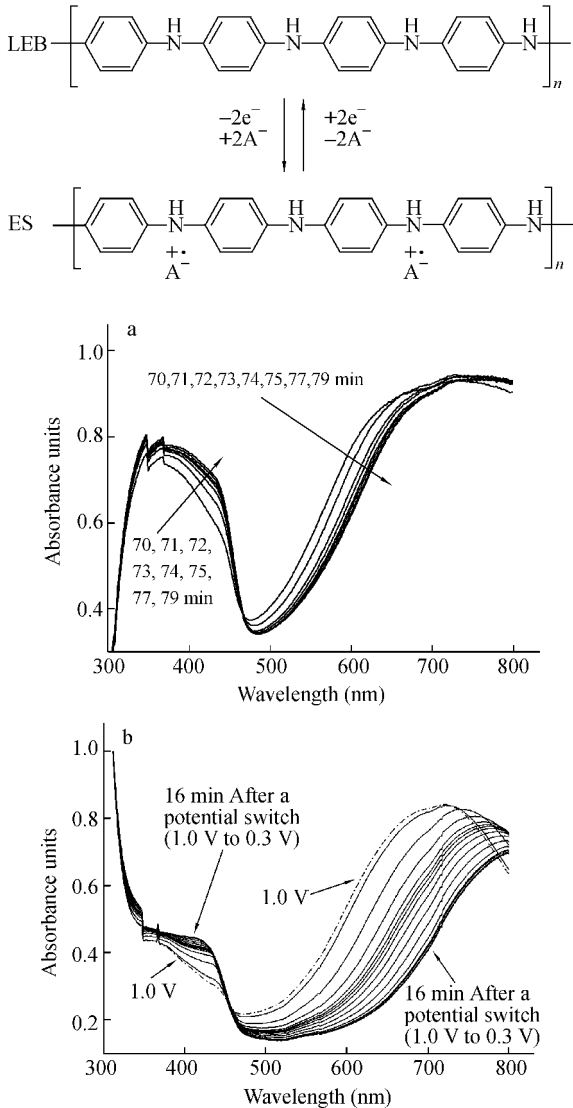


Fig. 6 (a) *in situ* UV-Vis spectra after terminating electropolymerization at 70 min for 0.05 aniline in 0.5 mol/L H_2SO_4 at potential 0.8 V; (b) In 0.5 mol/L H_2SO_4 , *in situ* UV-Vis spectra of PANI on ITO electrode prepared by electropolymerization of 0.05 mol/L aniline in 0.5 mol/L H_2SO_4 at potential 0.8 V after potential switches from 1.0 V to 0.3 V

因此,恒电位电解停止后,电极上处于氧化态的聚苯胺可能与溶液中的苯胺继续发生聚合反应,由于停止了氧化电解,此时产生的聚苯胺应该在性质上更接近还原态的聚苯胺从而使紫外-可见光谱发生了红移.

综上所述,在线紫外-可见电化学光谱可以较详细地观察到苯胺在 ITO 玻璃电极上电聚合的过

程.实验结果表明在苯胺的电化学聚合过程中存在诱导期,在高电位和较高苯胺浓度下是难以观察到苯胺电聚合的诱导期的.苯胺在电聚合的早期阶段在电极表面首先产生苯胺的低聚合物中间体.在电聚合停止后,处于氧化态的聚苯胺还能与苯胺进一步发生聚合.

REFERENCES

1 Barbero C,Miras M C,Schnyder B,Haas O,Kotz R. J. Mate Chem,1994,4 1775 ~ 1783
2 Yang Y,Heeger A J. Nature,1994,372 344 ~ 345
3 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
4 Chiang J C,MacDiarmid A G. Synth Met,1986,13 193 ~ 205
5 Mu S L,Kong Y,Wu J. Chinese J Polym Sci,2004,22(5) 405 ~ 415
6 Yang H J. Electroanal Chem,2002,339 423 ~ 449
7 Petr A,Dunsch L. J Phy Chem,1992,100 4867 ~ 4872
8 Albuquerque J E,Mattoso L H C,Balogh D T,Faria R M,Masters J G,MacDiarmid A G. Synth Met,2004,146 1 ~ 10
9 Sadigih J P,Singer R A,Buchwald S L. J Am Chem Soc,1998,120 4960 ~ 4976
10 Malinauskas A,Holze R. Electrochim Acta,1998,43(16-17) 2413 ~ 2422
11 Lindfors T,Ivaska A. Electroanal J Chem,2002,535 65 ~ 74
12 Malinauskas M R. React Funct Polym,2000,45 45 ~ 54
13 Shreepathi S,Holze R. Langmuir,2006,22 5196 ~ 5204
14 Haba Y,Segal E,Narkis M,Titelman G I. Synth Met,1999,106 59 ~ 66
15 Kohut-Svelko N,Reynaud S,Francois J. Synth Met,2005,150 107 ~ 114
16 Rao P S,Subrahmanya S,Sathyanarayana D N. Synth Met,2002,128 311 ~ 316
17 Macdianmid A G,Epstein A. Synth Met,1994,65 103 ~ 116
18 Ghosh P,Chakrabarti A,Siddhanta S K. Eur Polym J,1999,35 803 ~ 813
19 Malinauskas A,Holze R. Synth Met,1998,97 31 ~ 36
20 Zimmermann A,Künzelmann U,Dunsch L. Synth Met,1998,93 17 ~ 25

STUDY ON ELECTROPOLYMERIZATION OF ANILINE WITH *in situ* UV-Vis SPECTROELECTROCHEMISTRY

ZHANG Guirong, Zhang Aijian, Wang Huan, Liu Xiuli, LU Jiaxing

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract The mechanism of the electro-polymerization of aniline in 0.5 mol/L sulfuric acid was studied in detail by *in situ* UV-Vis spectrometry. Spectroelectrochemical experiments were done in a three electrode cell built with a quartz cuvette of 1cm path length. The work electrode was an ITO (indium-tin oxide) conductive glass perpendicular to light path, and the counter electrode was a platinum wire. An Ag/AgCl electrode with saturated KCl served as reference electrode. All potential values in the article were against to the reference. The acquired *in situ* UV-Vis spectra showed that polyanilines could be electropolymerized at aniline concentrations 0.01, 0.05 and 0.2 mol/L in sulfuric acid by cyclic voltammetry. Based on *in situ* UV-Vis spectra corresponding to cyclic potential sweep at three different concentration of aniline above, the plots of the relationship between absorbance at 350 nm and 750 nm and electrolysis time was made, which showed that the obvious inductive period in electropolymerization of aniline by cyclic voltammetry was seen for 0.01 mol/L aniline in 0.5 mol/L sulfuric acid water solution. In order to study how the concentration of aniline in 0.05 mol/L sulfuric acid and the potential applied on ITO conductive glass electrodes effected the polymerization of aniline, *in situ* UV-Vis spectra was recorded during electrolysis of solution by potentiostatic method at different concentrations of aniline in 0.5 mol/L sulfuric acid. These *in situ* UV-Vis spectra indicated that the polymerization of aniline occurred by electrolysis of aniline at potentials 0.8, 1.0 and 1.3 V when the concentration of aniline was greater than 0.05 mol/L, however at potential 0.8 V, the polymerization of aniline did not happen in 0.01 mol/L solution of aniline. *in situ* UV-Vis spectra at the earlier phase of aniline electropolymerization by potentiostatic way showed that the 350 nm absorbance band appeared before the 750 nm absorbance band. This fact proposed that lower molecular weight oligomer intermediates during electrochemical polymerization of aniline might exist and that the intermediate was brought out prior to the production of polyaniline on ITO electrode. When the ITO conductive glass electrode was placed parallel to the light path, no absorbance bands were observed during electrolyzing 0.05 mol/L of aniline at potential 0.8 V, which showed that the intermediate and polymer mainly were produced on the ITO conductive glass electrode. These phenomena was not reported up to now. When the aniline concentration was 0.01 mol/L, and the potential applied on the ITO glass conductive electrode was 0.8 V, there were only an absorbance band at 350 nm in corresponding *in situ* UV-Vis spectra, which showed that the intermediates such as low molecular oligomers could be produced and exist on the ITO electrode, but did not lead to the formation of polyaniline because of the low concentration of intermediates. After aniline of 0.05 mol/L in 0.5 mol/L sulfuric acid was electropolymerized by potentiostatic electrolysis at a potential 0.8 V for 70 min, the electrolysis was stopped, but *in situ* UV-Vis spectra were recorded continually. The red shift of absorbance band in spectra was seen, which indicated that polyaniline produced on the ITO electrode was of oxidized state and could react with aniline monomer in solution to form polyaniline at the reduced state.

Keywords UV-Vis spectrometry, Aniline, Polyaniline, Electropolymerization