

· 研究简报 ·

铂丝表面电化学聚合膜的外反射红外光谱研究*

薛奇 丁志峰 金忆 游效曾

(南京大学化学系)

江善根

(南京大学现代分析中心)

关键词 外反射、红外光谱、金属丝、聚合膜、电化学

金属丝表面的聚合物很难用普通红外吸收技术进行表征。因为金属丝使入射光向各个方向散射,平面形光学镜不能有效地收集这种散射光。漫反射装置主要用于粉末样品的研究,用椭球形光学镜收集粉末样品的漫反射光线^[1]。我们在研究了光线在金属表面叠加效应的基础上,综合平面反射吸收和漫反射技术的特点,建立了研究金属丝表面涂层技术。即用漫反射装置的椭球光学镜收集反射光,从而得到金属丝表面薄层聚合物的外反射红外光谱。本文介绍用这一方法收集铂丝表面厚度仅为130 Å 电化学聚合薄膜的外反射光谱,并将这一结果与 Nicolet 170 sx 所配置的平面反射装置进行了比较。

1. 电化学聚合膜的制备和反射光谱的测定

用电化学还原引发聚合,在直径为0.5mm的铂丝表面涂上聚(2-甲酰-1-氯乙烯)-二茂铁,成为有机金属聚合膜修饰电极。聚合膜的厚度用干燥电极膜还原阴极峰,由电极面积算出为130 Å^[2]。将铂丝样品放在漫反射样品池中,其轴向与椭球形光学镜的对称面相平行。收集光谱的操作程序与普通漫反射技术相同,所用仪器为 Nicolet 170 sx 傅立叶变换红外光谱仪,配以 MCT 检测器和 Harrick Scientific Corporation 漫反射附件,扫描100次,分辨率为4cm⁻¹。

2. 外反射红外光谱的分析

图1为铂丝表面的聚(2-甲酰-1-氯乙烯)-二茂铁的红外反射光谱。a、b分别是纯铂丝和涂有聚合物铂丝的红外光谱。在收集光谱时,铂丝与漫反射装置的椭球镜的轴线平行。光谱b显示了除铂的吸收外,还有明显的聚合物的吸收振动吸收。如2840—2920 cm⁻¹之间的C—H伸缩振动,1720cm⁻¹的C=O伸缩振动,1567cm⁻¹的芳环振动等。根据光谱图,可以推测,(2-甲酰-1-氯乙烯)-二茂铁电化学聚合机理是C=C双键开链,发生自由基阴离子聚合^[3]。光谱c与b来自同一样品,只是在收集光谱时,样品与椭球镜轴线相垂直。此时,光线的平均入射角最小。在光谱c上几乎看不到有机物的振动吸收峰。由此可见,在研究金属丝涂层的反射光谱时,样品的排列方式非常重要。

图2光谱a是铂丝-聚合物与纯铂丝的差减谱,b为该聚合物的透射光谱,可以看出,

* 1987年3月25日收到。

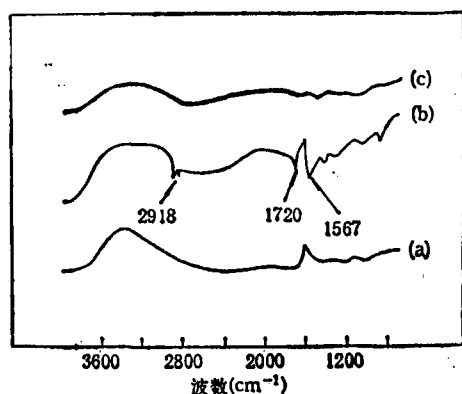


图 1 铂丝表面聚合物的红外反射光谱

- a. 纯铂丝; b. 铂丝表面涂有聚(2-甲酰-1-氯乙烯)-二茂铁; c. 样品与 b 相同但样品轴与入射光面垂直排列

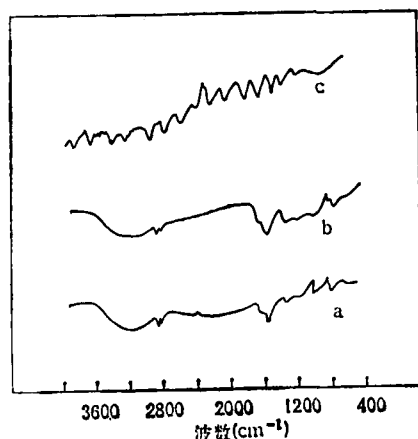


图 2 铂丝与铂片表面聚合物的红外外反射光谱

- a. 涂有聚合物的铂丝光谱与铂丝光谱的差减谱;
b. 聚(2-甲酰-1-氯乙烯)-二茂铁透射光谱;
c. 涂有上述聚合物的铂片的反射吸收光谱

二者的主要吸收峰是相似的。光谱 c 是用电化学聚合法镀在铂片上聚合物的平面反射吸收光谱, 镀层厚度为 $130 \text{ \AA}$, 谱图用 Nicolet 红外光谱仪的平面反射吸收附件收集。光谱 c 除衍射图案外, 几乎没有聚合物的吸收峰。比较图 2 的几种光谱, 可以看出本实验所用的金属丝表面涂层光谱技术有较高的灵敏度和可靠性。其检测灵敏度超过了 Nicolet 红外光谱仪所装置的平面反射吸收附件。这是由于金属表面涂层的外反射光谱研究技术与光线入射角有很大的关系。当入射角小于 40° 时, 吸收度几乎为零, 当入射角大于 60° 时, 吸收度迅速增加, 在 89° 时, 达到极大值。Nicolet 外反射附件光线入射角固定在 45° , 只能检测较厚的涂层。如将金属丝在漫反射装置中排列成与入射面平行, 光线平均入射角最大, 检测灵敏度也高, 则可测出金属表面薄层的光谱。金属丝排成其它位置, 入射角变小, 检测灵敏度变差(见图 1 中 b 和 c)。

参 考 文 献

- [1] Fuller, M. P. and Griffiths, P. R., *Analytical Chemistry*, 1978, 50(13), 1906.
- [2] Bard, A. J., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 112, 97.
- [3] 游效曾, 彭新, 丁志峰, 第二十五届国际配位化学会议预印集, 南京, 1987.
- [4] Greenler, R. G., *J. Chem. Phys.*, 1966, 44(1), 310.

EXTERNAL REFLECTION INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF THE FILM ELECTROCHEMICALLY POLYMERIZED ON METAL WIRE

XUE Qi, DING Zhifeng JIN Yi, YOU Xiaozeng and JIANG Shangren

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

The external reflection spectra giving information on the film electrochemically polymerized on metal wires have been achieved by using FT-IR diffuse reflectance optics. This technique is valid for samples with cylindrical shape and can detect a thin layer of film (130 Å in thickness) on platinum wire.

Key words External reflection, Infrared Spectroscopy, Metal Wire, Polymer Film, Electrochemical