

溶液 pH 值对聚邻甲苯胺电化学性质的影响*

石玉军 孙东豪 穆绍林**

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

摘 要

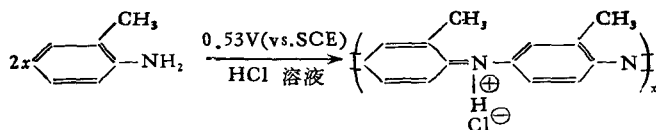
本文报道了溶液 pH 值对聚邻甲苯胺电化学性质的影响。研究表明, 电化学合成的聚邻甲苯胺的循环伏安曲线、氧化电位、膜的颜色、充放电容量、紫外可见光谱以及氧化还原活性都受到溶液 pH 的影响。在低 pH 值的溶液中, 随着扫描电位的变化, 聚邻甲苯胺膜的颜色可逆地变化, 而在 pH4.13 的溶液中进行扫描时, 膜的颜色不变化, 电化学活性也消失。

关键词 聚邻甲苯胺、溶液 pH、电化学性质。

众所周知, 聚苯胺不仅具有较好的稳定性^[1], 而且表现出良好的电化学性质^[2-5], 在质子酸溶液中, 既可以用化学方法也可以用电化学方法合成^[1]。到目前为止, 对聚苯胺的研究已经取得了一系列重要的结果^[6-10]。最近, 对于环取代苯胺的聚合已有报道^[11-13]。本文报道了溶液 pH 值对聚邻甲苯胺电化学性质的影响。

实 验 部 分

聚邻甲苯胺的合成按文献[11]进行, 电解液由 1.5M HCl 与 0.2M 邻甲苯胺组成, 所不同的仅是控制的电位为 0.53V (vs. SCE)。随着电解的进行, 在阳极铂片上有蓝色膜形成, 此膜就是聚邻甲苯胺:



循环伏安实验使用三电极体系的电池, 聚邻甲苯胺膜、锌及饱和甘汞电极分别做工作电极、辅助电极和参比电极。不同 pH 值的 1.0M ZnCl₂ 溶液作电解液。供循环伏安使用的仪器为 DH-1 型多功能双恒电位仪和 YEW-3036 型 X-Y 记录仪, 扫描速率为 24mV/s, 溶液的 pH 值由 PXD-12 型数字 pH/离子计测量。

电解沉积在铂片上的聚邻甲苯胺膜在 pH 为 1—6 的盐酸、硫酸和磷酸中的电极电位以饱和甘汞电极作参比电极进行测定, 电极电位的测定是在 20℃ 下恒温 24 小时后进行的, 用 DT-830 型数字万用表测定每个单位 pH 值的溶液中聚邻甲苯胺的电位, 更换

* 本刊于 1989 年 9 月 19 日收到。 ** 通讯联系人。

溶液时,恒温 1 小时后进行测量。

做充放电用的电池由锌作负极,聚邻甲苯胺为正极,1.0M 的 ZnCl_2 溶液作电解液构成。在恒定电流 4.00mA ($1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ 聚邻甲苯胺)下,于 0.75—1.50V 之间充放电,以 YEW-3066 型长图记录仪记录充放电曲线。

使用日本岛津 UV-240 紫外可见光谱仪测定不同 pH 值的盐酸溶液中聚邻甲苯胺的紫外可见光谱,聚邻甲苯胺是沉积在石英玻璃的铂膜 (OTE) 上,每改变一个不同 pH 值的溶液,均在六分钟后才开始记录紫外可见光谱。

结果与讨论

1. pH 对循环伏安曲线的影响

图 1 表示不同 pH 的 1.0M ZnCl_2 溶液中含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺的循环伏安曲线,电位扫描范围为 -0.50 — $+0.89\text{V}$ (vs. SCE)。在低 pH 的溶液 ($\text{pH} < 2$) 中出现两对氧化还原峰,且随着 pH 的增加(酸度降低)氧化还原峰的峰电流下降,峰的位置向负电位方向移动。电位从 $+0.89\text{V}$ 向 -0.50V (vs. SCE) 扫描时,膜的颜色由蓝紫色经绿色向淡黄色变化,逆向扫描时,膜的颜色又可逆地变化。

在 $\text{pH}4.13$ 的溶液中,伏安曲线上氧化还原峰消失,电流显著下降,而且膜的颜色不随扫描电位的变化而变,始终为蓝紫色。为了搞清出现这种现象的原因,将聚邻甲苯胺膜重新放到 $\text{pH}1.43$ 的溶液中,电位扫描时,膜的颜色又可逆地变化,且出现氧化还原峰。将扫描电位停在 -0.50V (vs. SCE),更换 $\text{pH}4.13$ 的溶液,再行扫描,膜的颜色从淡黄色经绿色向蓝紫色变化,而在逆向扫描时,膜的颜色不再变化。这说明,聚邻甲苯胺的氧化还原过程与聚苯胺一样^[4],不仅有电子而且有质子参与反应,高 pH 的溶液不能提供足够的质子。另一方面,随着 pH 的升高,聚邻甲苯胺中亚胺—碳键与聚苯胺中的一样发生水解^[4],而水解产物是电化学非活性的,这可能是出现上述现象的又一原因。

图 2 是不同 pH 值的 1.0M ZnCl_2 溶液中改变扫描上限电位时的循环伏安曲线。随着扫描上限电位(即氧化电位)的升高,阴极峰与阳极峰的峰电流均下降,而且 pH 的增加使得可被利用的上限电位下降。一些作者认为^[5,3],聚苯胺的电活性随着氧化电位的升高而降低,并提出高电位下的氧化过程可能是一个不可逆过程,而且可能导致结构的破坏。聚邻甲苯胺的结构与聚苯胺的结构相似,而且它的许多电化学性质与聚苯胺的相似,所以,我们推测,这可能是聚邻甲苯胺出现上述现象的原因。

2. pH 对聚邻甲苯胺电位的影响

图 3 给出了溶液 pH 对聚邻甲苯胺电位影响的关系曲线。溶液的 pH 值在 1 到 6

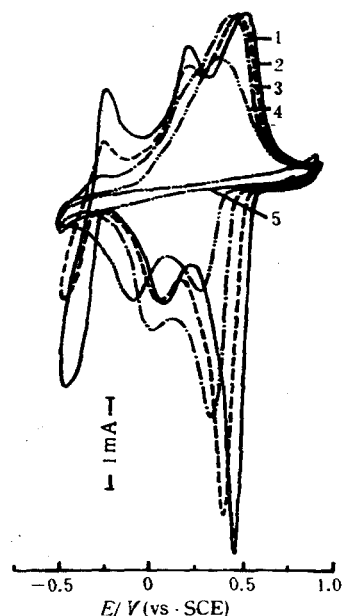


图 1 含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺的循环伏安图

电解液: 1.0M ZnCl_2
 1. $\text{pH} = 1.15$; 2. $\text{pH} = 1.48$;
 3. $\text{pH} = 2.01$; 4. $\text{pH} = 2.52$
 5. $\text{pH} = 4.13$

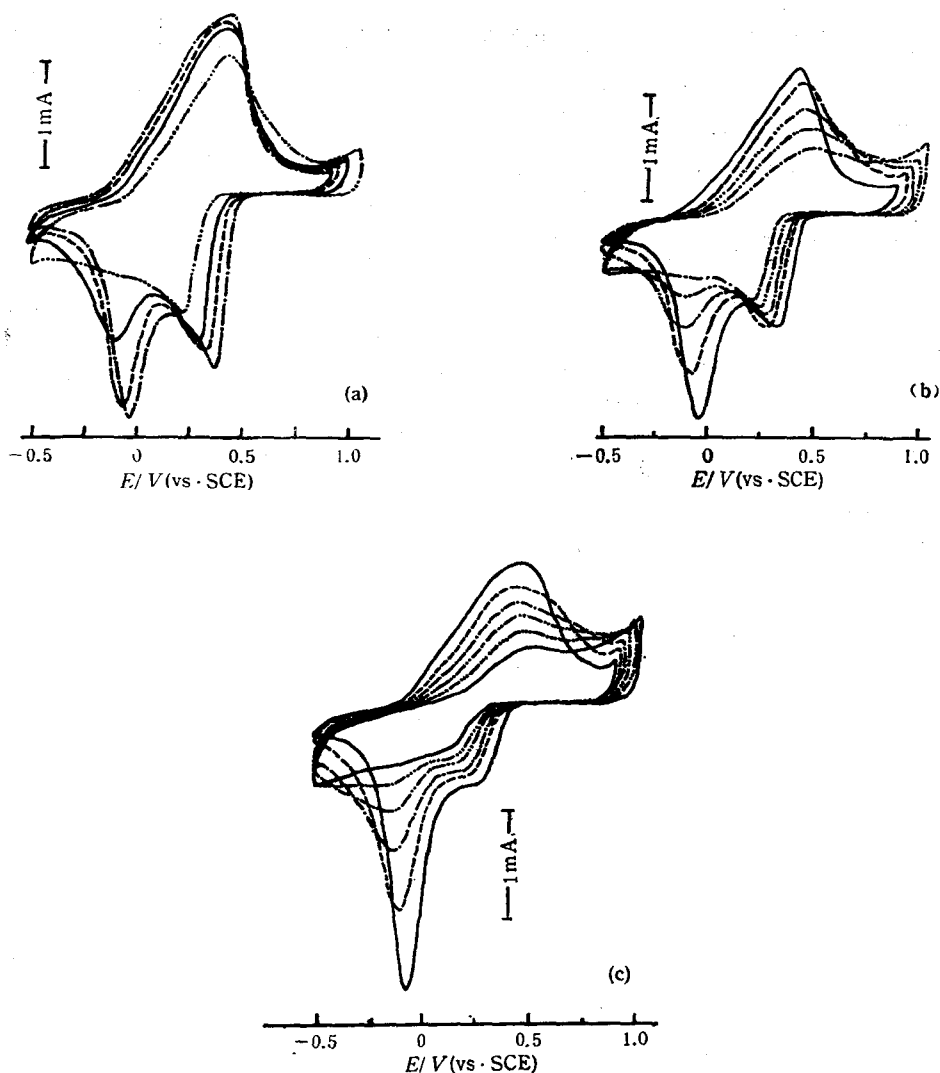


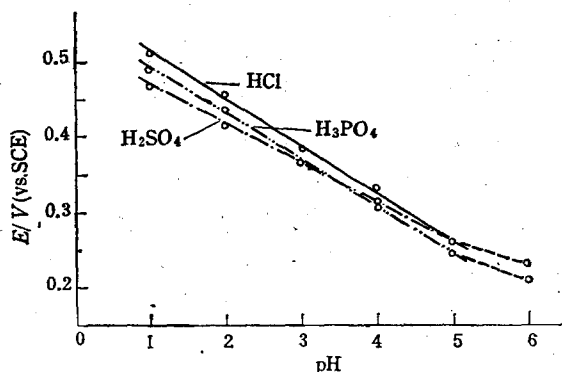
图 2 不同扫描上限时聚邻甲苯胺的循环伏安图

a. $\text{pH} = 2.52$, b. $\text{pH} = 3.29$, c. $\text{pH} = 3.70$

之间变化时,其电位随 pH 的增加而下降,且成线性关系。含掺杂阴离子 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 的聚邻甲苯胺的电位随 pH 线性变化曲线的斜率分别为 -0.062 , -0.053 和 -0.061 V/pH ,这表明,直线的斜率主要取决于质子浓度,而与掺杂阴离子的种类关系不大。从图 3 的斜率可以推知,聚邻甲苯胺的电化学氧化还原为单电子过程,这与聚苯胺电位对 pH 的关系是一致的,其直线的斜率为 $-0.059 \text{ V/pH}^{[4]}$ 。从图 3 还可看出, $\text{pH} > 5.0$ 时,直线的斜率变小(绝对值),这是由聚邻甲苯胺的水解引起的。

3. 溶液 pH 对电池充放电容量的影响

25°C 时,以不同 pH 值的 1.0 M ZnCl_2 溶液为电解质,含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺和锌为电极构成电池,于 $0.75\text{--}1.50 \text{ V}$ 之间恒电流充放电,充放电曲线记录在图 4

图3 含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺的电位与 pH 的关系图

上,充放电实验的数据列于表1中。由表1可知,电池在恒电流(4.00mA)下充放电时,随着 pH 的增加,库仑效率没有明显改变,均大于 98%,而电池的充放电时间缩短,即其充放电的容量下降。在 pH2.5 的溶液中,电池恒电流的充电容量为 $101.2\text{A}\cdot\text{h/kg}$,相应的放电容量为 $99.4\text{A}\cdot\text{h/kg}$,与聚苯胺的放电容量较接近^[16],因此,作为一种新的有机导电高分子材料,聚邻甲苯胺可能与聚苯胺一样,具有较好的应用前景。

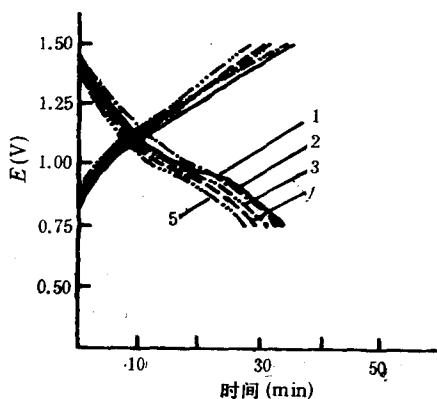


图4 电池恒电流充放电的曲线

1. pH = 2.0; 2. pH = 2.5, 3. pH = 3.0
4. pH = 3.5; 5. pH = 4.0

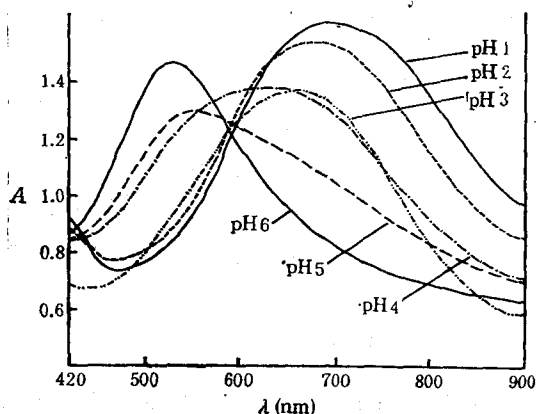
图5 含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺在不同 pH 的盐酸溶液中的可见吸收光谱

表1 恒电流下电池充放电的实验数据

pH 值	充电时间 (min)	放电时间 (min)	库仑效率 (%)	放电容量 (安时/千克)
2.0	34.02	33.73	99.1	102.2
2.5	33.42	32.82	98.2	99.4
3.0	31.57	31.15	98.7	94.4
3.5	30.03	29.78	99.2	90.3
4.0	28.03	27.75	99.0	84.1

4. 溶液 pH 对紫外可见光谱的影响

不同 pH 值的盐酸溶液中,含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺膜的可见吸收光谱记录在图 5 中。当溶液的 pH 从 1 变到 5 时, 695nm 处的吸收峰向短波方向移动, 而吸收度减小, 膜的颜色从蓝绿色经绿色变为紫红色, 这与指示剂甲基红的可见吸收光谱波长随溶液 pH 增加的变化是相似的^[7]。在酸性溶液中, 甲基红呈红色, 它的最大吸收波长为 $\lambda_{\text{max}} = 520\text{nm}$ 。当溶液的 pH 增加到 6 时, 聚邻甲苯胺的吸收峰移至 530nm 处, 此时, 膜的颜色为紫红色。图 6 给出了水解过程中聚邻甲苯胺的紫外可见光谱。曲线 1(图 a) 为聚合物膜在 pH6 的溶液中浸泡 6 分钟后的吸收曲线, 在 530nm 处有一吸收峰, 第一次记录后, 每隔 6 分钟记录一次。由图可见, 530nm 处的吸收峰随着水解的进行而向短波方向移动, 24 分钟后, 吸收峰移至 520nm 处(曲线 4), 此后, 520nm 的吸收峰位置不变, 只是吸收度略有增加, 说明水解很快达到了平衡。在整个水解过程中, 310nm 处的吸收峰波长不变(图 6), 只是吸收度略有增加, 说明该峰可能为一特征吸收峰。

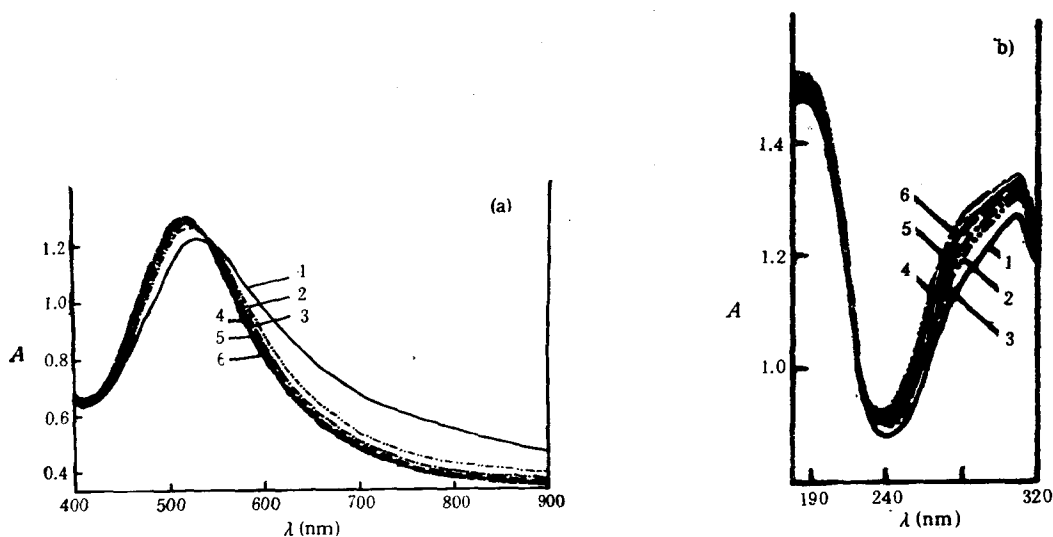


图 6 含掺杂阴离子 Cl^- 的聚邻甲苯胺在 pH = 6 的盐酸中的紫外可见吸收光谱

综上所述, 溶液的 pH 值对聚邻甲苯胺的电化学性质有着较大的影响, 随着 pH 的升高, 其电化学活性下降, 可被利用的上限电位减小, 恒电流充放电的容量降低, 电极电位亦减小, 在较高 pH 的溶液中 ($\text{pH} > 4$), 其电化学活性消失。

参 考 文 献

- [1] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Mu, S. L., Somasiri, N. L. D., Wu, W., Yaniger, S. I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 121, 173.
- [2] Diaz, A. F., Logan, J. A., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 111.
- [3] Changzhi Li, Baochen Wang, Xiaoguo Yao, Shenglong Wang, Fosong Wang, *Acta Chimica Sinica*, **1987**, 1, 15.
- [4] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G., *Synth. Metals*, **1986**, 13, 193.
- [5] Paul, E. W., Ricco, A. J., Wrigton, M. S., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1441.
- [6] Suzeng Li, Yong Cao, Zhijian Xue, *Synth. Metals*, **1987**, 20, 141.
- [7] 王佛松, 唐劲松, 景遐斌, 倪少儒, 王宝忱, *高分子学报*, **1987**, 5, 384.
- [8] Duke, Orata and Daniel A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3574.

- [9] 唐劲松, 王利祥, 景遐斌, 王宝忱, 王佛松, 高分子学报, 1989, 2, 188.
- [10] MacDiarmid, A. G., Mu, S. L., Somasiri, N. L. D., and Wu, W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 187.
- [11] 穆绍林, 陆友玲, 钱必东, 物理化学学报, 1989, 5, 270.
- [12] 王利祥, 景遐斌, 倪少儒, 王佛松, 中国科学 B 辑, 1989, 2, 129.
- [13] Leclerc, M., Guay, J., Dao, L. H., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 251, 21.
- [14] Huang, W. S., Humphrey, B. D., MacDiarmid, A. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 2385.
- [15] Baochen Wang, Jiansong Tang, Fosong Wang, *Synth. Metals*, 1987, 18, 323.
- [16] Mu, S. L., *Chinese Science Bulletin*, 1989, 34, 295.
- [17] Gilbert, B. C., *Investigation of Molecular Structure, Spectroscopic and Diffraction Methods*. Bell & Hyman Limited, London, 1984, p. 83.

THE EFFECTS OF THE SOLUTION pH ON THE ELECTRO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLY-O-METHYLANILINE

SHI Yujun, SUN Donghao and MU Shaolin

(Department of Chemistry, Yangzhou Teachers College, Yangzhou 225002)

ABSTRACT

The effects of the solution pH on the electrochemical properties of poly-o-methylaniline are described in this paper. The experimental results show that the cyclic voltammogram, oxidation potential, film colour, charge-discharge capacity, electronic absorption spectrum and electrochemical activity of poly-o-methylaniline depend on the pH value. During the potential sweep, the film colour of poly-o-methylaniline at $\text{pH} < 4.13$ varies reversibly with the potential, however, the film colour remains unchanged at $\text{pH} > 4.13$, and the electrochemical activity is also disappeared.

Key words Poly-o-methylaniline, Solution pH, Electrochemical properties