

掺杂态聚苯胺的共振拉曼光谱研究*

周宇清 雷良才 景遐斌 唐劲松 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

田 中 群

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

观测了聚苯胺(PAn)在不同状态(掺杂、反掺杂、碱式、氧化、还原)下的拉曼光谱。根据其光谱特性,结合其它实验结果,提出了掺杂态 PAn 分子链包含电荷分布不等的三种芳环和二种氮原子的四单元苯醌变体模型,指出质子酸掺杂系分子内氧化还原反应,讨论了 PAn 氧化程度对掺杂效率的影响。

关键词 聚苯胺、导电聚合物、拉曼光谱、质子酸掺杂

聚苯胺(PAn)经质子酸掺杂电导率可提高 10 个数量级^{[1][2]}。MacDiarmid 等^[3]对此提出了“极化子晶格(polaron lattice)”模型,较好地解释了当时观测到的实验现象。本文通过观测掺杂引起 PAn 拉曼光谱的变化,研究了掺杂态 PAn 分子的链结构,结合其它实验结果对 MacDiarmid 模型提出了修正,推断了掺杂机理及 PAn 氧化程度对掺杂效果的影响。

实 验 部 分

将化学合成的聚苯胺^[4]经 25% NH_4OH 洗涤,得到绝缘的碱式样品,溶于 THF 后涂敷在铂电极表面,溶剂挥发即成数十微米厚度的均匀 PAn 膜。与 HCl 气体接触即可实现掺杂,掺杂程度通过改变接触时间来控制。不同氧化程度的 PAn 在自制的电解池内用电化学方法制取。拉曼光谱用 Spex Ramalog6 和 Dilor Z-24 激光拉曼光谱仪观测,分辨率 8cm^{-1} 。激发光为 Ar^+ 激光器的 514.5nm、457.9nm 及 He-Ne 激光器的 632.8 nm。激光器输出功率控制在 50~150mW 之间。

结 果 与 讨 论

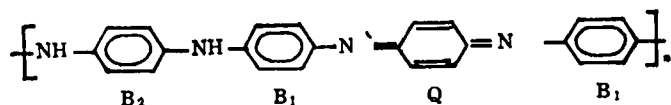
1. 紫外-可见光谱

本工作主要研究 PAn 的共振拉曼光谱,而拉曼共振效应与电子光谱密切相关。图 1 是用不同 pH 值的 HCl 溶液掺杂 PAn 后测得的紫外可见光谱,图中标示的 pH 值对应于不同的掺杂程度,pH 值越低,掺杂率越高。由图可见:碱式 PAn 在 320nm 和 650

* 1990 年 11 月 30 日收到;国家自然科学基金资助课题

nm 处有两个吸收峰。随掺杂程度的提高,这两个峰逐渐减弱,在 420 和 850nm 出现吸收峰并逐渐增强。最后得到三个吸收峰: 320、420 和 850nm。

我们关于碱式 PAn 的拉曼光谱研究给出其分子链结构为:



Ohira^[5] 和 Furukawa 等^[6]认为 320 和 650nm 吸收带可分别指认为苯环 (B_1 或 B_2) 和醌环(Q)上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。显然, HCl 的掺杂不会改变高分子的骨架结构,但却可能引起分子链上电荷的重新分布。如果认为 420 和 850nm 带分别是 320 和 650nm 带各自红移的结果,那末,掺杂之后两类芳环上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁矩都减小了。亦即,原来的 Q 环和 B 环都变成了新的结构,不妨称之为 Q 环变体 (Q') 和苯环变体 (B')。此外,即使掺杂程度较高 ($\text{pH} = 0.62$), 320nm 附近的吸收仍很强,实际上形成从 300 到 500nm 的宽吸收带,表明分子链上各苯环电子结构的变化程度并非完全相同。或者说存在电子结构不相同的苯环变体,表示为 B' 和 B'' 。与此不同,掺杂后的光谱中,650nm 处为吸收谷,说明原来的醌环结构向新结构的转变比较彻底。

2. 共振拉曼光谱

图 2 和图 3 给出了分别以绿光(514.5nm)、紫光(457.9nm)和红光(632.8nm)激发不同状态 PAn 的拉曼光谱。2a、3a、3a' 都是用碱式 PAn 测得的,但却各不相同,共振现象十分明显。632.8nm 处于 Q 环吸收峰(650nm)上,因而 3a' 主要反映 Q 环结构。457.9nm 与掺杂态 PAn 的吸收带 420nm 相应,并接近碱式 PAn B 环吸收的 320nm,因而 3a 更多的是反映 B 环的结构。514.5nm 既处在 320 和 650nm

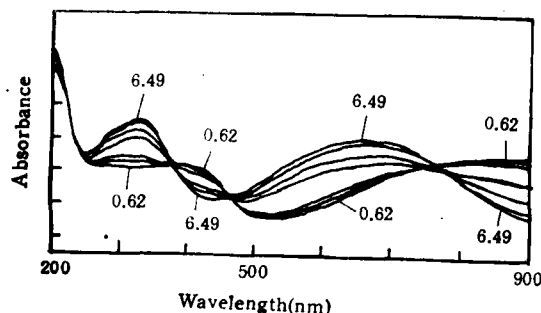


图 1 不同 pH 值(0.62~6.49)HCl 溶液掺杂 PAn 的 UV-VIS 光谱

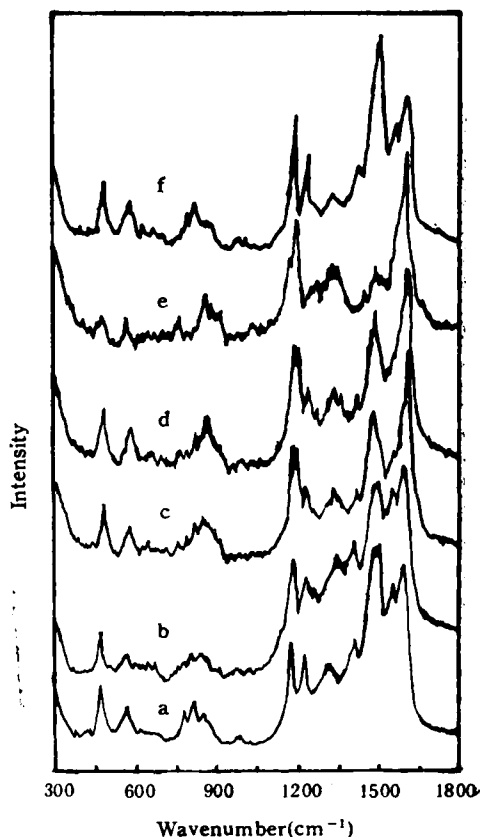


图 2 HCl 掺杂 PAn 的拉曼光谱
激发线: 514.5nm a 碱式; b-e, 掺杂时间逐渐增长; f-反掺杂后

两吸收带之间,又位于 420 和 850nm 两峰的低谷,共振效应很弱,因此 2a 能反映整个分子链的结构,而该激发线下的拉曼光谱变化比较全面地反映了分子链结构的变化。

在图 2 中,由 a 到 e 随掺杂程度的提高,代表醌亚胺结构的特征峰:1587、1485、1225、1170、780、750 cm^{-1} 等的强度不断减弱,有的甚至消失,而 1615、1190、880、850 cm^{-1} 峰的强度则逐渐增加。这表明掺杂反应破坏了碱式样品中的醌亚胺结构单元(Q),生成新的结构单元。有趣的是在 1350~1250 cm^{-1} 区,同时出现三个散射峰: 1340、1320、1280 cm^{-1} 。从峰值考虑,它们只可能是 C-N 伸缩振动。三个模式出现,说明掺杂后至少有三种不均等的 C-N 键,N 原子本身化学状态不同,或 N 原子两侧的芳香环不同。其化学键从强到弱可分别表示为 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}\cdots\text{N}$ 。

前已指出,632.8nm 处于掺杂前 PAn 650nm 吸收峰顶及掺杂后 850nm 吸收峰的半坡位置,因而谱图 3a' 和 3b' 分别反映掺杂前的 Q 环和掺杂后的 Q' 环。二者很不相同,说明 Q' 和 Q 差别很大。同样,3a 和 3b 分别反映掺杂前的 B₁、B₂ 环和掺杂后的 B'、B'' 环,二者的差异说明苯环在掺杂前后也发生了变化。3b' 和 3b 分属于掺杂后的醌变体(Q')和苯变体(B'、B''),它们明显不同,说明 Q' 和 B'、B'' 结构各异,这与图 2 揭示的 N 原子不等同和芳环不等同是一致的。

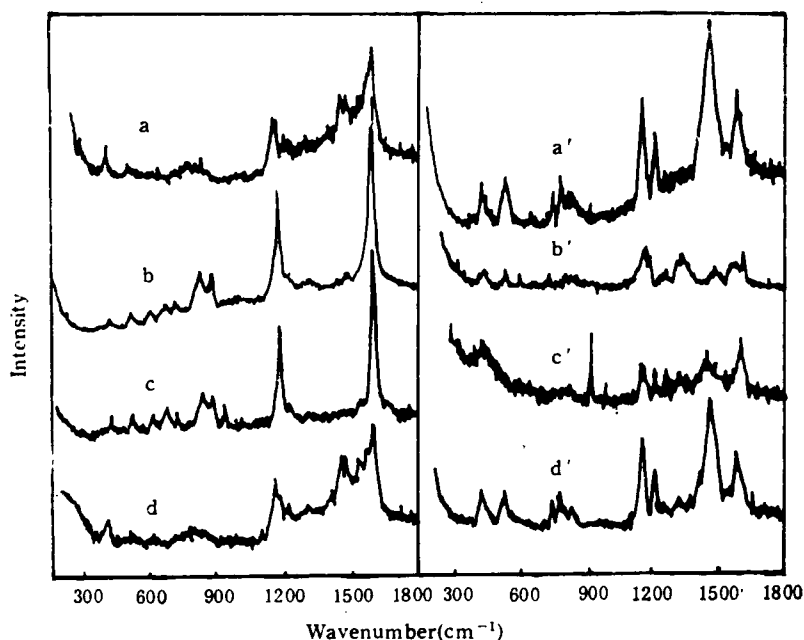


图 3 不同状态 PAn 的拉曼光谱

激发波长: a、b、c、d 457.9nm; a'、b'、c'、d' 632.8nm; a、a' 碱式; b、b' 掺杂态
c、c' 完全还原态; d、d' 反掺杂态。

值得指出的是,图 2 中的 a 和 f,图 3 中 a 和 d、a' 和 d' 各对谱图分别相似,说明 PAn 的 HCl 掺杂是可逆的,反掺杂后可以恢复到掺杂前的分子链结构。

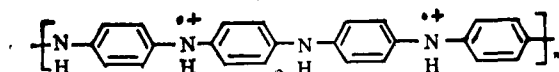
注意到谱图 3b 和 3c 极其相似,后者是电化学还原态的 PAn 样品。这可能导致一种解释: PAn 的掺杂态和还原态分子结构相同。然而谱线 3b' 和 3c' 并不相同,且电化

学还原态 PAn 仅有 320nm 电子吸收带而没有 420nm 带。显然这一解释是不合适的。最近,我们通过实验证实,在 HCl 存在下,还原态 PAn 很易发生氧化掺杂,可见光,特别是紫外线能加速掺杂过程。故此,我们称之为“光助氧化掺杂”。我们认为在图 3c 的实验条件下,电化学还原和紫外光助氧化掺杂并存,而在 PAn 涂层的外表面,以后者为主,因而导致了 3b 和 3c 十分相似。

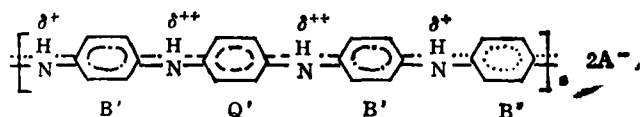
^{13}C -NMR 研究结果^[7]也表明,掺杂后苯环和醌环均变成不同的新结构。苯环上 C 的化学位移增加,即电子云密度降低,屏蔽效应减弱;而醌环上 C 的化学位移减小,即电子云密度升高,屏蔽效应增强。这种分子链内的电子云重排和转移与上述电子吸收光谱和共振拉曼光谱的结果是一致的。

3. 掺杂态 PAn 结构和 HCl 掺杂机理

综上所述,掺杂态 PAn 分子链中的芳环是不均等的,存在三种不同的结构。在 Mac-Diarmid 的极化子晶格模型中^[3],普通 N 原子和带阳离子自由基的 N 原子(极化子)交替分布,各个苯环的化学环境、电荷分布都相同:

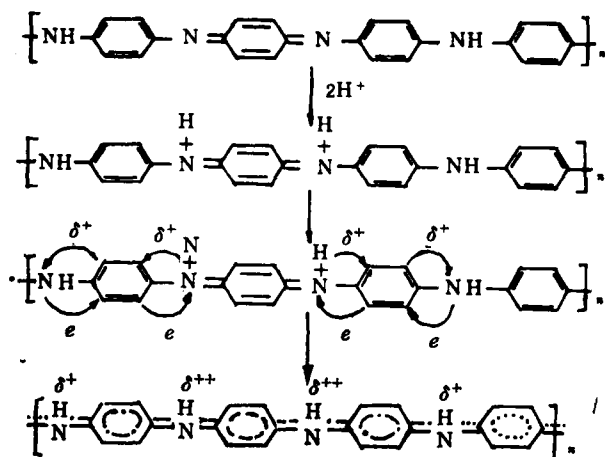


这一模型不能体现苯变体和醌变体的区别,因而不能正确反映掺杂态 PAn 的分子链结构。我们对其加以修正,认为掺杂态 PAn 链结构为四单元苯醌变体模型:



即: 1° 掺杂态 PAn 与还原态 PAn 分子链的骨架结构相同; 2° 掺杂时亚胺 N 原子质子化而产生的正电荷发生离域,分布在一个较大的范围; 3° 掺杂态中各 N 原子和苯环上的电荷分布不均等,存在二种不同的 N 原子和三种不同的芳环; 4° 掺杂态分子链仍保留对碱式结构的记忆,原始的醌环上正电荷较多,未成对电子云密度也较高,原始的苯环上正电荷较少,未成对电子云密度也较低; 原醌亚胺 N 原子上的 N—H 键保留相当程度的离子性,反掺杂过程中很易失去,这与 HCl 掺杂的可逆性相关。

这一结构可由如下掺杂反应实现^[8]: 掺杂反应从醌二亚胺基团中 N 原子的质子化开始,这已被红外光谱的结果证实^[8]。随后,



电子云重新分布, N原子上的正电荷离域到较大的区域中。电荷的离域, 使醌亚胺单元得到部分电子而部分还原, 苯胺单元失去部分电子而部分氧化。结果 PAn 分子链上形成三种电荷分布不同的芳环和两种电荷不等的 N 原子。实质上, PAn 的掺杂过程恰是一个分子内氧化还原反应。

4. 苯胺的氧化程度对掺杂效果的影响

实验发现 PAn 的氧化程度对掺杂反应的发生有直接影响。为此, 我们研究了不同氧化程度的 PAn 在酸性和碱性溶液中的现场拉曼光谱。首先在酸性电解液 (0.5mol/l HClO_4) 中分别测得 -200、330、800mV 电位下的拉曼光谱, 随后保持测试条件不变, 只将浓 NaOH 溶液注入电解液中, 使其呈碱性 (pH 约为 10), 再现场测得相应的拉曼光谱。结果见图 4。图中, 330mV 的谱 b 和 b' 明显不同, 分别与图 2 的谱 a 和 c 相当, 即分别代表 PAn 的碱式和掺杂态结构。可以认为此电位下, PAn 的氧化程度适合掺杂反应的发生。而在 -200 和 800mV 电位下, 酸性溶液和碱性溶液中的光谱无明显差别, 表明在这两个电位下掺杂反应不易发生。我们曾指出^[9], 在 0.5mol/l HClO_4 体系中 800mV 样品为最高氧化态, 330mV 样品与化学掺杂态结构相同, -200mV 样品达到最高还原态。PAn 链结构可表示为:

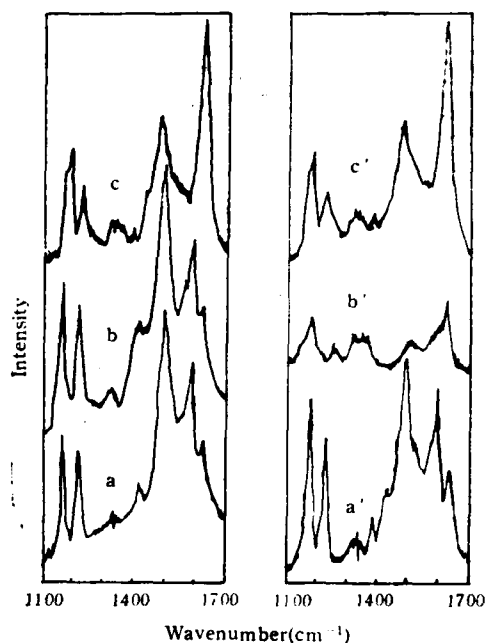
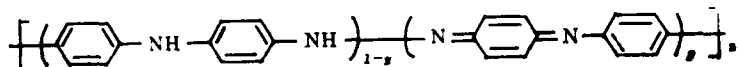


图4 PAn 的现场拉曼光谱
激发波长: 514.5nm; a、b、c 0.5mol/l HClO_4 电解液; a'、b'、c' pH = 10 电解液; a、a' -200mV;
b、b', 330mV; c、c' 800mV

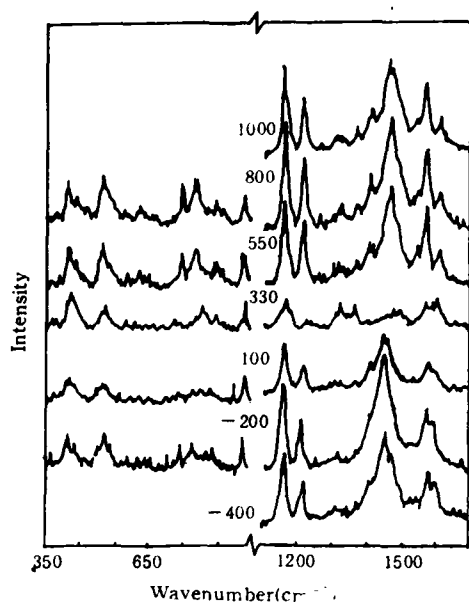


图5 PAn 在 0.0005mol/L HClO_4 体系中的现场拉曼光谱
线发线: 632.8nm

在 800、330 和 -200mV 下 γ 值分别为 1、0.5 和 0。由上面的讨论可知: $\gamma = 1$ 时, 即最高氧化态 PAn 不能进行掺杂反应。可能是因为此时分子中没有还原的结构单元 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$, 不能进行分子内的氧化还原反应。而 $\gamma = 0$ 时, 即最高还原态, PAn 也不易进行掺杂反应。当 $\gamma = 0.5$ 时, PAn 分子链中氧化单元和还原单元各占一半, 较易进行掺杂反应。图 5 是 0.0005mol/l HClO_4 体系中 PAn 的现场拉曼光谱。仅 330mV 的光谱出现醌变体的特征峰, 其余电位下都是碱式结构的特征谱。也说明该电化学体系中, 只有 330mV 样品的结构 ($\gamma = 0.5$) 易于进行掺杂反应。因此, $\gamma = 0.5$ 即氧化单元与还原单元的摩尔比为 1:1 的 PAn 结构最有利于掺杂反应。这些结果正是我们前面提出的“四环 B、Q 变体模型”的重要依据之一。

参 考 文 献

- [1] Wnek G. E., *Synth. Met.*, 1986, 15, 213
- [2] Epstein A. J., Gnder J. M., Zuo F., Bigelow R. W., Woo H-S, Tanner D. B., Richter A. F., Huang W-S., MacDiarmid A. G., *Synth. Met.*, 1987, 18, 303
- [3] MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., *Synth. Met.*, 1987, 18, 285
- [4] 王佛松、唐劲松、景遐斌、倪少儒、王宝忱, 高分子学报, 1987, 5, 384
- [5] Ohira M., Sakai T., Takeuchi M., Kobayashi Y., Tsuji M., *Synth. Met.*, 1987, 18, 347
- [6] Furukawa Y., Hara T., Hyodo Y., Harada I. H., *Synth. Met.*, 1986, 16, 189
- [7] 唐劲松、倪少儒、景遐斌、詹瑞云、王宝忱、王佛松, 化学物理学报, 1989, 2[2], 140
- [8] Tang J., Jing X., Wang B., Wang F., *Synth. Met.*, 1988, 24, 231
- [9] 雷良才、周宇清、景遐斌、唐劲松、王佛松、田中群, 化学物理学报, 1991, 4[2], 1

RESONANCE RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY ON DOPED POLYANILINE

ZHOU Yuqing, LEI Liangcai, JING Xiabin, TANG Jinsong, WANG Fosong

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

Tian Zhongqun

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Post code: 361005)

ABSTRACT

Resonance Raman spectra of polyaniline (PAn) in different forms (base, doped, dedoped, reduced and oxidized) were determined. According to the spectral features and other experimental results, it was found that the molecular chain of the doped PAn consists of two kinds of N atoms and three kinds of aromatic rings with different charge distribution. The effect of the oxidation extent of the PAn chain on the doping efficiency was observed. Thus the "Four-ring BQ derivatives" model and corresponding doping reactions were proposed.

Key words Polyaniline, Conducting polymer, Raman spectra, Doping