

## 磷钼酸掺杂的聚吡咯薄膜电极的表征

金 文 董绍俊

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室, 长春 130022)

关键词: 磷钼酸, 聚吡咯, 紫外可见光谱电化学, ESR, 化学修饰电极

对离子在导电聚合物修饰电极中起着很重要的作用. 因此, 自从导电聚合物薄膜修饰电极的研究开始以来, 人们尝试了在导电聚合物膜中掺杂各种各样的离子<sup>[1-3]</sup>, 以使导电聚合物膜向功能化方向发展. 在这些众多的掺杂离子中, 人们尤感兴趣的是将那些电活性阴离子作对离子掺杂入导电聚合物膜中, 如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ <sup>[4,5]</sup>、杂多酸根离子<sup>[6,7]</sup>等. 将电活性阴离子作为对离子掺杂入导电聚合物膜修饰电极中, 有助于人们对这种修饰电极的研究, 因为这些对离子可以作为一种探针来检测对离子在膜中的传输情况. 杂多酸掺杂的导电聚合物电极还具有电催化性能, 对氧和氢的还原<sup>[6]</sup>及  $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$  的还原<sup>[8]</sup>等均具有电催化作用. 这就引起了人们对同多酸及杂多酸掺杂的导电聚合物修饰电极的特殊关注.

我们实验室曾经制备了同多钼酸<sup>[8]</sup>及磷钼酸<sup>[9]</sup>掺杂的聚吡咯薄膜电极, 并发现这种电极在酸性溶液中进行电位扫描时具有良好的稳定性. 本文用现场紫外可见光谱电化学法、X-射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)及电子自旋共振波谱(ESR)对磷钼酸掺杂的聚吡咯薄膜修饰电极进行了研究.

### 1 实验部分

$\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和其他所有试剂均为分析纯试剂, 所用溶液均用二次水配制. 溶液的配制及聚合条件同文献<sup>[9]</sup>.

现场紫外可见光谱电化学实验中, 磷钼酸阴离子掺杂的导电聚吡咯(PMo<sub>12</sub>/PPy)薄膜聚合在导电玻璃上. 对极为铂片, 参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl) 电极. 后文中所指电位均相对此参比电极而言. 工作电极、对极、参比电极均放入 1cm 的玻璃比色皿中, 调节工作电极的位置, 使光束刚好通过聚合物膜. 实验时, 在工作电极上施加一恒电位, 约一分钟后, 在 350 ~ 650 nm 的波长范围内记录膜的吸收光谱. 电化学控制在美国 BAS 公司生产的 CV-47 腐蚀伏安仪上进行. 紫外可见光谱测定采用澳大利亚 Varian 公司生产的 DMS-90 型分光光度计.

用于 SEM 测定的薄膜样品是按照文献<sup>[9]</sup>的方法, 分别在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  及  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  溶液中聚合得到的.

用于 ESR 测定的薄膜聚合在长 1.5 cm、直径 1.2 mm 的一段铂柱上. 进行 ESR 测定时, 先在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中给工作电极施加一恒电位, 如 0.60、0.47、0.32、

0.13 和  $-0.10\text{ V}$ ，然后将工作电极取出放入预先通好氮气的顺磁管中，再置于低温  $77\text{K}$  (液氮) 下测定其 ESR 谱。所用 ESR 仪为日本 JEOL 公司生产的 JES-FE3AX 型 ESR 仪，中心磁场为  $3367\text{ G}$ 。

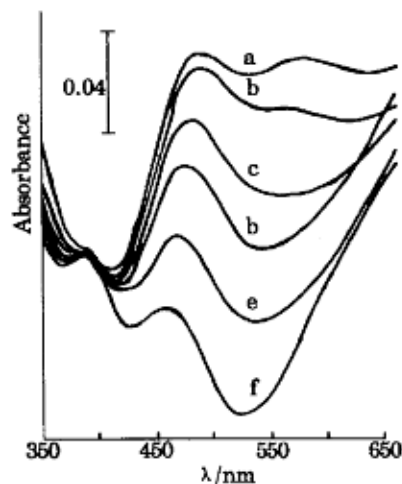


图 1 不同外加电位下,  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中的紫外可见光谱

Fig.1 *In-situ* UV-vis spectra of  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  film electrode in  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at different potentials

a:  $-0.02\text{ V}$ , b:  $0.00\text{ V}$ , c:  $0.10\text{ V}$ ,  
d:  $0.20\text{ V}$ , e:  $0.30\text{ V}$ , f:  $0.60\text{ V}$

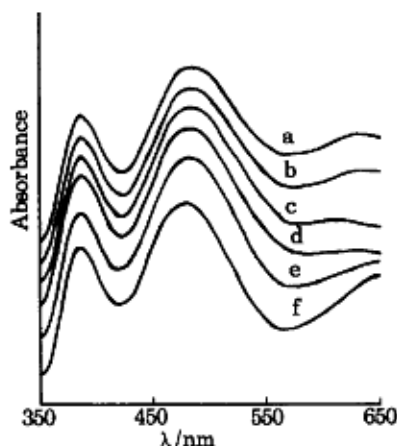


图 2 不同外加电位下,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$  薄膜电极在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中的紫外可见光谱

Fig.2 *In-situ* UV-vis spectra of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$  film electrode in  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at different potentials

a:  $-0.15\text{ V}$ , b:  $-0.10\text{ V}$ , c:  $-0.05\text{ V}$ ,  
d:  $0.00\text{ V}$ , e:  $0.10\text{ V}$ , f:  $0.20\text{ V}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 现场紫外可见光谱电化学研究

图 1 是  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中制得的  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极, 在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中, 不同外加电位下记录的现场紫外可见吸收光谱。图 2 是同样条件下制得的  $\text{SO}_4^{2-}$  掺杂聚吡咯 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$ ) 薄膜电极, 在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液中的吸收光谱。比较图 1 和图 2 可见, 不同外加电位下,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$  膜的吸收光谱在所研究的电位范围内基本上保持不变, 而  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  膜的吸收光谱变化较大。当电位较正时,  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜中 PPy 及磷钼酸均处于氧化态, 氧化态的磷钼酸在波长  $350\sim 650\text{ nm}$  范围内无吸收<sup>[10]</sup>。因而, 此时光谱图中仅呈现氧化态聚吡咯的两个吸收峰, 即  $380\text{ nm}$  和  $460\text{ nm}$  处的两个吸收峰<sup>[11]</sup>(图 1.f)。由图 2 可见, 同样电位下,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$  膜的两个吸收带位于  $380\text{ nm}$  和  $480\text{ nm}$  处, 掺杂磷钼酸后第二个吸收峰蓝移约  $20\text{ nm}$ , 表明磷钼酸与聚吡咯间可能存在某种键合作用。当外加电位负移时, 在  $530\text{ nm}$  处出现一个新的吸收峰, 电位越负该吸收峰越明显。而在图 2 所示  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PPy}$  膜的紫外可见吸收光谱中, 当外加电位负移, 聚吡咯膜逐渐被还原时,  $530\text{ nm}$  处吸收峰并不出现。这说明  $530\text{ nm}$  处的吸收峰是由还原态的磷钼酸引起的。参考文献<sup>[10]</sup>, 我们认为  $530\text{ nm}$  处的吸收峰产生于还原态磷钼酸的  $\pi\text{-}\sigma^*$  跃迁。另外, 在不同的外加电位下, 图 2 中吸收带的最大吸收波长  $480\text{ nm}$  保持

不变, 而掺杂磷钼酸后 460 nm 处的吸收峰随电位降低而逐渐趋近于 480 nm, 表明上述键合作用逐渐减弱。

在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  水溶液中得到的  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极的现场紫外可见吸收光谱随电位的改变, 其吸收峰的变化情况同图 1 相似。

## 2.2 XPS 及 SEM 分析

我们用 XPS 及 SEM 对制得的  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极进行了表面分析。

图 3 是膜的 XPS 分析结果。聚吡咯膜中的对离子除了磷钼酸根离子外, 还有硫酸根离子。通过对 XPS 峰面积积分, 可估算膜中钼及硫的含量。结果表明, 膜中 Mo, S 与吡咯中的 N 的原子数比为  $\text{Mo}:\text{N}=0.21:1, \text{S}:\text{N}=0.10:1$ 。由此看来, 尽管磷钼酸根离子比硫酸根离子大得多, 它还是能够有效地掺杂入聚吡咯膜中。

从在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  和  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  两种溶液中聚合所得到薄膜电极的 SEM 照片上看, 两者的表面形态是很相似的, 两者的电化学行为<sup>[9]</sup> 以及光谱也都相似, 说明在这两种溶液中制备得到的薄膜修饰电极性质基本相同。

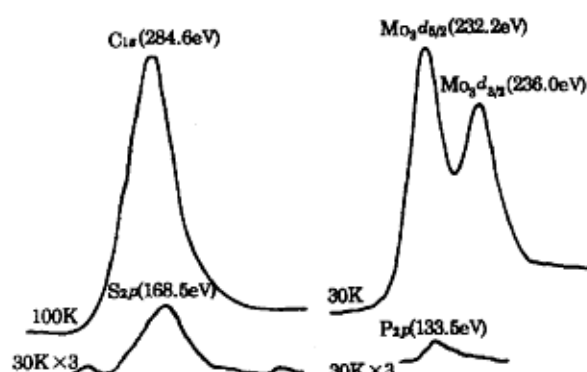


图 3  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极的 XPS  
Fig.3 XPS of  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  film electrode

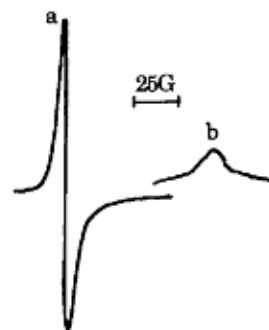


图 4  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极的 ESR,  
 $E=0.13 \text{ V}, 77 \text{ K}$   
Fig.4 ESR spectrum of  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  film electrode,  
 $E=0.13 \text{ V}, 77 \text{ K}$

## 2.3 ESR

我们给聚合在铂柱上的 PPy 薄膜电极, 在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中施加某一恒电位, 一分钟后将其取出, 在低温 77 K 下进行 ESR 测定。发现当只有  $\text{SO}_4^{2-}$  而没有磷钼酸根掺杂的条件下, 聚吡咯薄膜的 ESR 只有一条基本对称的谱线, 其  $g=2.00, \Delta H_{\text{pp}}=1 \text{ G}$ , 且其谱形状不随电位的改变而发生变化。而在有磷钼酸掺杂的条件下 ( $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$ ), 随着电位的改变, 这种薄膜的 ESR 谱线形状发生明显变化。ESR 峰形最明显变化发生在电位为 0.13 V 处, 见图 4。当电位为 0.13 V 时, 分别在  $g_a=2.00$  及  $g_b=1.95$  处出现两条 ESR 谱线。谱线 a 在其它电位下也存在, 尽管其  $g$  值不随电位的改变而改变, 但谱线形状随电位的改变而发生变化。谱线 b 仅在 0.13 V 处出现。在较正电位处谱线 a 的峰峰宽 ( $\Delta H_{\text{pp}}$ ) 很窄, 约为 5G, 而且峰形对称, 对称性系数  $A/B$  约为 0.98。在低电位处, 谱线 a 的峰峰宽变宽,  $\Delta H_{\text{pp}}=12 \text{ G}$ , 而且谱线变得明显不对称, 对称性系数为  $A/B=1.5$ 。图 5 显示了谱线 a 的  $\Delta H_{\text{pp}}$  随电位的变化规律。可见, 在电位 0.13 V, 也就是谱线 b 出现的电位处谱线 a 有最大的  $\Delta H_{\text{pp}}$  值。根据谱线 a 的  $g$  值及其在较正电位下的谱线形状来看, 谱

线 a 是 PPy 的 ESR 信号而谱线 b 是掺杂在 PPy 膜中的五价钼的 ESR 信号。当电位处于 0.47 V 及 0.32 V 时, 也应有五价钼生成但实验检测不到五价钼的 ESR 信号, 可能是由于磷钼酸在这两个电位下还原成五价钼的量较少。当电位为 -0.10 V 时, 谱线 b 也不出现, 可能是由于此电位下部分磷钼酸根从膜中出来进入了溶液, 使 PPy 膜中五价钼含量比电位为 0.13 V 时少, 也检测不到五价钼的 ESR 信号。

Nechtschein 等<sup>[12]</sup>在研究  $\text{ClO}_4^-$  掺杂 PPy 膜的现场电化学 ESR 时发现, PPy 的 ESR 谱线线形及线宽不随电位发生改变; Waller 等<sup>[13]</sup>在研究  $\text{BF}_4^-$  掺杂 PPy 膜的现场电化学 ESR 时也发现了同样的现象。这与我们制备的  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  膜在低温非现场检测的结果不同。我们知道, 对离子的不同会对聚吡咯膜本身 ESR 谱线的形状产生很大影响<sup>[14]</sup>, 因此谱线 a 随电位发生的变化与磷钼酸的存在有很大关系。当磷钼酸还原时会产生五价钼, 而五价钼本身是顺磁性的 ( $S=1/2$ )。由于它与聚吡咯链中的顺磁性极化子发生偶极-偶极相互作用 (dipolar-interaction), 从而使聚吡咯的 ESR 谱线产生久期增宽 (secular broadening)。Winter<sup>[2]</sup>等在将顺磁性阴离子掺杂入 PPy 膜中时也发现了这种谱线的增宽现象。至于谱线 a 随电位变化而产生的对称性变化, 我们认为可能是由于聚吡咯的  $\pi$  电子云与磷钼酸中钼的  $d$  电子云有所重叠, 即二者有一定程度的键合, 从而使聚吡咯的 ESR 谱线较大程度地受到五价钼的影响。

## 2.4 结论

我们用现场紫外可见光谱电化学、XPS、SEM 及 ESR 对  $\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$  薄膜电极进行了研究。XPS 分析结果表明, 聚合物膜中原子数比分别为  $\text{Mo}:\text{N}=0.21:1$  和  $\text{S}:\text{N}=0.10:1$ 。发现, 当磷钼酸掺杂入聚吡咯膜中时, 聚吡咯膜的紫外可见光谱蓝移, 并随着电位降低红移逐渐接近于硫酸根掺杂的聚吡咯膜的吸收光谱, 聚吡咯本身的 ESR 谱线的形状也发生变化。这就证实了磷钼酸与吡咯的键合作用。

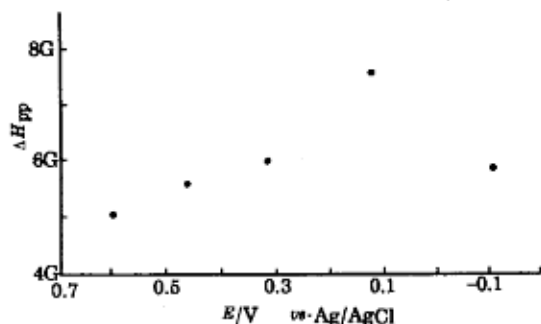


图 5 谱线 a 的  $\Delta H_{PP}$  随电位的变化  
Fig.5  $\Delta H_{PP}$  of spectrum (a) at different potentials

## 参 考 文 献

- 1 Skotheim T J. Handbook of Conducting Polymer, p.90, New York: Dekker, 1986
- 2 Winter H, Gotsdy B, Dormann E. *Synth. Met.*, 1990, 38:341
- 3 Boyle A, Genies E, Fouletier M. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 279:179
- 4 Zinger B, Miller L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:6861
- 5 Lian G, Dong S. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 260:127
- 6 Bdan G, Genies E M, Lapkowski M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988:533
- 7 Keita B, Bouaziz B, Nadjo L. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 255:303
- 8 宋发益, 董绍俊. 分析化学, 1992, 20(10):1140
- 9 Dong S, Jin W. submitted for publication
- 10 Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. p.109, Berlin: Springer-Verlag, 1983

- 11 Skotheim T J. Handbook of Conducting Polymer. p.278, New York: Dekker, 1986
- 12 Nechtschein M, Devreux F, Genond F, et al. *Synth. Met.*, **1986**,**15**:59
- 13 Waller A M, Compton G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1989**,**85**(4):977
- 14 Nalwa H S. *Physical Review B*, **1989**,**39**:5964

## **Characterization of 1:12 Phosphomolybdic Anions Doped Polypyrrole (PMo<sub>12</sub>/PPy) Film Electrode**

Jin Wen Dong Shaojun

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** 1:12 phosphomolybdic anion doped polypyrrole film electrode was characterized by *in-situ* UV-vis spectroelectrochemistry, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scan electronic microscopy(SEM) and electron spin resonance(ESR) spectroscopy.

**Keywords:** Phosphomolybdic anion, Polypyrrole, Spectroelectrochemistry, ESR, Chemically modified electrode