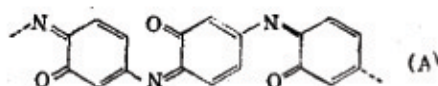


邻氨基酚电聚合膜的研究

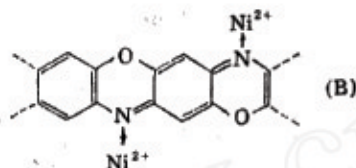
张爱强 陈衍珍* 田昭武

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

在酸性溶液中, 邻氨基酚(OAP)可电聚合成均匀的活性聚邻氨基酚膜(POAP), 膜有致密结构和“张开”结构。POAP膜的主要结构形式为:



与 Ni^{2+} 络合后, 形成 $POAP-Ni^{2+}$ 膜, 其主要结构形式为:



关键词 邻氨基酚 (OAP) 电聚合 聚邻氨基酚 (POAP) 致密结构 张开结构

聚邻氨基酚 (POAP) 比聚苯胺可提供更多再修饰基团, 对开发新型电聚合材料有特殊意义。

电化学技术是制备聚合物膜的有效方法。邻氨基酚的电聚合不仅与介质溶液, 而且与电聚合控制方式有关。本文首次探讨膜的电聚合条件、直观形貌和膜的结构形式。

实验条件

电解池: 三电极体系。研究电极: 嵌于聚四氟乙烯棒中的玻碳 (面积 0.5cm^2), 依次用 5° 、 6° 金相砂纸抛光至镜面, 在浓硝酸中浸泡数分钟, 洗净后, 在乙醇及二次蒸馏水中超声波洗涤。参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE)。

电化学聚合用370电化学测试系统; XPS 测量用 VG-ESCALABMK-II 能谱仪, 激发源为 $MgK\alpha$; 形貌观察用 HITACHIS-520 型扫描电镜。

结果与讨论

1. 电聚合条件 在酸性、中性和碱性溶液中, 邻氨基酚均能电聚合成膜。在中性和

碱性溶液中得到无活性膜，只有在酸性溶液中才能得到活性均匀膜。用恒电流和恒电位法所得的膜薄而松，循环伏安法可得到均匀厚膜（表1）。用循环伏安法，在酸性溶液中，则可得到活性均匀的聚邻氨基酚膜。

在酸性、中性和碱性溶液中，聚邻氨基酚膜不溶解，在浓度低于 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱性溶液中，膜局部溶解，膜不溶于甲醇，较快溶解于热的 DMF 溶液。

表1 电聚合条件

Table 1 Electropolymerization conditions

	Acid solution	Neutral solution	Basic solution
Cyclic voltammetry	Active thick polymer	Inactive thick polymer	Inactive thin polymer
Galvanometry	Active thin polymer	Inactive thin polymer	Inactive thin polymer
Potentiometry	Active thin polymer	Inactive thin polymer	Inactive thin polymer

2. 直观形貌 在 HClO_4 和 HCl 溶液中，邻氨基酚电聚合过程的循环伏安曲线有很大不同，这可能与电聚合机理、膜结构和膜导电性有关（图1.2）。

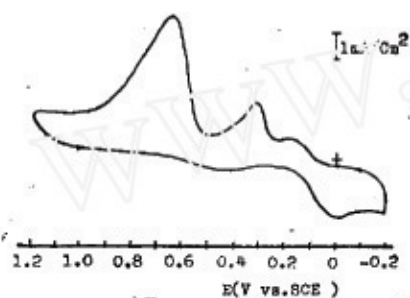


图1 邻氨基酚电聚合的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammogram of OAP electropolymerization on Pt electrode
Solution: $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OAP + $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4
Sweep rate: $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

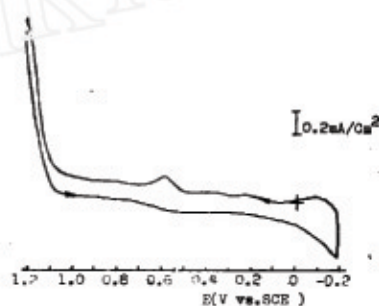


图2 邻氨基酚电聚合的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammogram of OAP electropolymerization on Pt electrode.
Solution: $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OAP + $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl
Sweep rate: $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

扫描电镜图表明膜孔洞直径分别为 $8\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 。

聚合膜的形貌不仅与电聚合溶液中的阴离子有关，而且与聚合电位有关。如果聚合电位由 $-0.2-1.2\text{V}$ ($\text{vs}\cdot\text{SCE}$ ，图3) 移至 $0-2\text{V}$ ($\text{vs}\cdot\text{SCE}$ ，图4)，则膜孔洞加宽，多孔性提高。

在含不同阴离子的酸性溶液中，所电聚合的膜性质有相当大差别（表2）。聚合时间和电流峰按一定规律变化。而孔洞直径大体上可分为两类。在 HClO_4 溶液中，电聚合膜的孔洞直径较小；而在 HCl (H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4) 溶液中，电聚合膜的孔洞直径较大。这可能涉及电聚合膜的本质问题，



图3 POAP膜的SEM图
Fig.3 The SEM photograph of POAP film
Solution, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
OAP + $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl
Potential region: $-0.2 \sim -1.2 \text{ V}$
(vs. SCE)

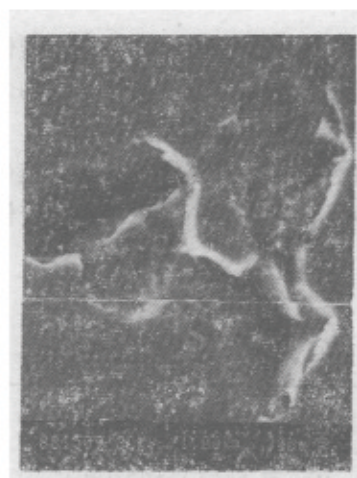


图4 POAP膜的SEM图
Fig.4 The SEM photograph of POAP film
Solution, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
OAP + $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl
Potential region: $0 \sim 2 \text{ V}$
(vs. SCE)

表2 不同阴离子酸性溶液的电聚合性质

Table 2 The characteristics of the electropolymerized films from various acidic solutions of anions

Parameter	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄	HCl
Polymerization time (min.)	6	25	30	45	50
Current peak ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	3.1	0.9	0.6	0.4	0.2
The hole diameter of polymer (μm)	8	—	—	—	35
Figure	1	—	—	—	2

($Q = 85 \text{ mC}$, $E = -0.2 \sim -1.2 \text{ V}$ (vs. SCE))

POAP膜的电聚合速率与阴离子的浓度和种类有关, 而不受酸度的影响。聚合膜的结构由阴离子所决定。这与聚苯胺具有相同的性质。^[1]

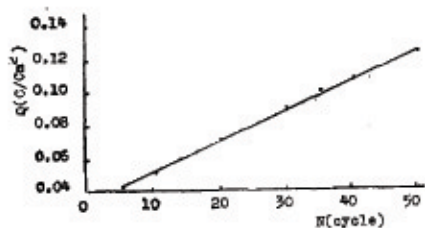


图5 $Q-N$ 关系

Fig.5 $Q-N$ relationship for OAP electro polymerization on GC electrode
Solution, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OAP + $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO₄
Sweep rate, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

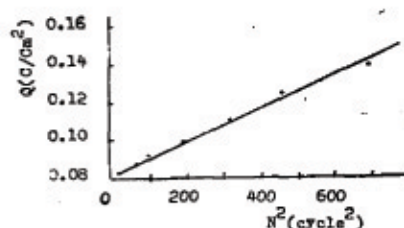


图6 $Q-N^2$ 关系

Fig.6 $Q-N^2$ relationship for OAP electro polymerization on GC electrode,
Solution, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OAP + $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl
Sweep rate, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

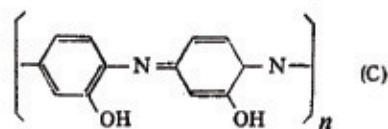
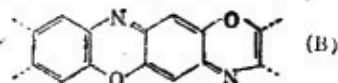
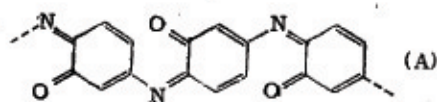
聚合物循环伏安电聚合过程存在如下关系式^[2]：

$$Q \sim (cN/v)^n$$

Q 聚合总电量, N 循环次数, c 单体浓度, v 扫描速率。

在 OAP 电聚合过程中, 引用上式 $Q \sim N^n$ 作图 (图 5.6) $n=1$, Q 与 N 成线性关系, 膜具有致密的结构 (compact structure); $n=2$, Q 与 N^2 成线性关系, 膜具有“张开”结构 (open structure)。在 HClO_4 溶液中, $n=1$, 电聚合膜符合“致密”结构; 在 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 和 HCl 等溶液中, $n=2$, 电聚合膜符合“张开”结构。这与 SEM 提供的相息相符。

3. POAP 膜结构形式探讨 POAP 膜有三种可能结构形式^[3,4]：



XPS 分析表明, POAP 膜中的三种碳键: $\text{C}-\text{C}:\text{C}-\text{N}:\text{C}=\text{O}=3:2:1$ 。N、O 在直链结构形式所占的比例大于在环状结构形式所占的比例。C、O 键主要是双键 (表 3)。因此, 本电聚合 POAP 膜的主要结构形式为 (A)。

表 3 POAP 膜的 XPS 数据
Table 3 XPS data of POAP film

Sample	C _{1s}			N _{1s}		O _{1s}	
	C-C	C-N	C=O	Cyclic	Linear	Cyclic	Linear
Binding energy (eV)	284.1	285.2	286.8	398.7	400.0	533.2	531.8
Area of energy peak	23420	14348	6254	2090	3114	10598	22450
Area ratio	3.7	2.3	1.0	1.0	1.5	1.0	2.1

POAP 膜与 Ni^{2+} 络合后, 形成 POAP-Ni^{2+} 膜。 Ni^{2+} 与 N 络合后, 环状结构形式增加, 直链结构形式减少 (表 4)。这可用电子云转移^[5]或空间效应^[6]进行解释。苯环上的电子云往 O 转移, 从而使一部分 (A) 结构形式转变为环合的 (B) 结构形式。

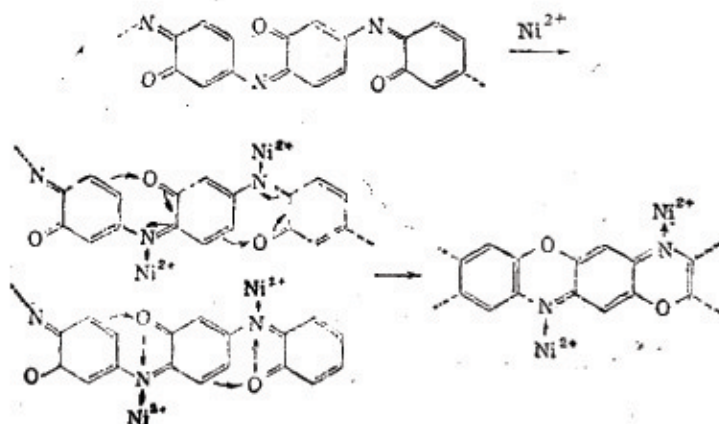
(A) 结构形式的空间几何形状, 使得 N、O 原子间可发生空间效应, 从而使一部分 (A)

表 4 POAP- Ni^{2+} 膜的 XPS 数据
Table 4 XPS data of POAP- Ni^{2+} film

Sample	C _{1s}			N _{1s}		O _{1s}		Ni _{2p}	
	C-C	C-N	C=O	Cyclic	Linear	Cyclic	Linear	Ni-N	Ni-O
Binding energy (eV)	284.3	285.6	287.0	399.1	401.0	533.4	531.9	855.4	856.9
Area of energy peak	26342	13822	6422	4618	4666	11700	19200	2736	2004
Area ratio	4.1	2.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6	1.4	1.0

结构形式转变为环合的 (B) 结构形式。

多孔性的 POAP 膜, 有利于 Ni^{2+} 离子的嵌入, 聚合膜能与 Ni^{2+} 形成多层的、立体的络合结构, 从而使 Ni^{2+} 富集。



POAP在 Ni^{2+} 作用下结构形式转化图

结 论

1. 在酸性溶液中, 可电聚合均匀的活性 POAP 膜。
2. 在 HClO_4 溶液中, 电聚合膜有较小的孔洞直径; 在 HCl (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) 溶液中, 电聚合膜有较大的孔洞直径。这与根据聚合物循环伏安电聚合过程的 $Q-N$ 关系, 推测在 HClO_4 溶液中, 电聚合膜是“致密”结构; 在 HCl (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) 溶液中, 电聚合膜是“张开”结构的结论一致。
3. POAP 膜的主要结构形式为 (A)。与 Ni^{2+} 络合后, 形成 POAP- Ni^{2+} 膜, 其主要结构形式为 (B)。

参 考 文 献

- [1] Zotti, G., Cattarin, S., Comisso, N., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 239, 387
- [2] Kuo, K. N., Murray, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 131, 37
- [3] Takeo Ohsaka, Satoshi Kunimura, Noboru Oyama, *Electrochimica Acta*, 1988, 33, 5, 639
- [4] Satoshi Kunimura, Takeo Ohsaka, Noboru Oyama, *Macromolecules*, 1988, 21, 4, 894
- [5] 井本, 有机电子论解说 (上), p.43, 东京化学同人株式会社, 1980
- [6] Milton Harris, J., "Fundamentals of Organic Reaction Mechanism", p.116, John Wiley and Sons., 1976

STUDIES OF ELECTROPOLYMERIZED POLY- ORTHO-AMINOPHENOL FILM

Zhang Aiqiang Chen Yanzhen* Tian Zhaowu
(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

ABSTRACT

OAP can be electropolymerized into an uniform film of active POAP in acid solution. The films formed in different acid solutions have compact or open structures. The main structure of the POAP film is (A). The POAP film can be complexed with Ni^{2+} to form POAP- Ni^{2+} film in which the main structure is (B)

Keywords: Ortho-aminophenol (OAP), Electropolymerization, Poly-ortho-aminophenol (POAP), Compact Structure, Open Structure