

沸石分子筛孔道中聚苯胺的选择性掺杂研究

马树华*

王宝忱

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 用电化学方法聚合分子筛孔道内的苯胺, 根据聚苯胺在无机质子酸中的掺杂反应研究了 ZSM-5, Y 型分子筛对磷钼杂多酸的形状选择作用。

关键词 沸石修饰电极, 聚苯胺, 掺杂, 选择性

近年来, 作为无机修饰电极的一个分支, 沸石分子筛修饰电极, 由于它的一些独特性质, 例如它将分子筛的离子交换性和形状选择性与电极这种富电子反应场所结合起来, 已越来越引起人们的广泛注意. 最近 Rolison^[1]总结了这方面的工作. 但由于沸石分子筛的不导电性, 增大了电极制备的难度, 目前大都采用聚苯乙烯高分子溶液粘结或者碳糊电极的方法, 但制备方法比较复杂, 重复性较差. 本文采用 TAB(聚四氟乙烯化的乙炔黑)作粘结剂和导电剂制备沸石分子筛电极^[2,3], 制备方法简单, 重现性较好.

目前, 在此领域报道的大都是电极的修饰方法及表征^[4,5]. 在电极的选择性及选择性电催化的应用研究方面, 工作尚不多见, 其困难在于分子筛的不导电性、催化剂及反应物种的接触. 我们利用从电极延伸到分子筛中的 PAn 导电分子链对这一问题进行了探讨. 由于 PAn 只有变成醌式掺杂态才能导电, 进行本身的氧化还原反应, 所以使用质子酸进行掺杂时必须质子、阴离子同时到达分子链, 否则由于库仑力的作用, 掺杂反应是不可能发生的. 基于这种思想, 我们用孔径 0.8nm 左右的 Y 型分子筛与直径大于 0.8nm 的磷钼杂多酸进行 Y 型分子筛中 PAn 的掺杂反应. CV 图结果表明, 磷钼杂多酸不能掺杂而 H₂SO₄ 可以进行掺杂, 很好地体现了沸石分子筛的形状选择性, 为沸石分子筛电极用于选择电催化反应提供了一个有益的思路.

1 实验

1.1 试剂和仪器

本实验选用兰州产 NaY 分子筛. Y 型分子筛与天然矿物八面沸石具有相同的硅铝氧骨架结构, 八面沸石的主孔道孔径为 0.74nm(十二元环). ZSM-5 沸石分子筛由吉林大学合成提供. ZSM-5 是一类新型的沸石分子筛, 具有均匀的孔道结构, 很高的形状选择性和热稳定性, ZSM-5 分子筛还具有二维孔道结构, 平行于 *a* 轴方向的十元环孔道呈 S 型弯曲, 拐角约 150° 左右, 孔径 0.54×0.56nm, 平行于 *c* 轴方向的十元环孔道呈直线形, 椭圆形的孔径为 0.51×0.55nm^[6]. 磷钼酸为中国菱湖化工试剂厂生产(分析纯). 磷钼酸根阴离子, 其基

本结构单元是八面体形的 MoO_6 ，每个八面体与相邻的八面体各通过两个氧原子以边相连接。磷钼酸根阴离子体积较大，直径约为 0.1nm 左右^[7]。苯胺为中国医药公司北京采购供应站出品(二级试剂)。

本实验所使用的仪器为 EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 公司生产的 M273 恒电位仪/恒电流仪和 GOULD Series 60000 记录仪。

1.2 实验过程

(1)将 Na 型 Y 及 ZSM-5 分子筛在过量的 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液中 295K 搅拌 24h，然后过滤，洗涤，烘干研碎，如此重复两次得到 NH_4 型 Y 及 ZSM-5 分子筛。(2)将 NH_4 型 Y 及 ZSM-5 分子筛在氧气氛下 370K 加热 10h，670K 加热 4h，抽真空保持 4h，冷却，得到 H 型 Y 和 ZSM-5 分子筛。(3)将 H 型 Y 及 ZSM-5 分子筛在 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 苯胺正己烷溶液中 295K 搅拌 24h，过滤，洗涤，烘干，研碎得到苯胺与 Y 及 ZSM-5 分子筛的复合物。(4)将 An 分子筛复合物用 TAB 以 4:1 的比例在研钵中研成几个毫米厚的薄膜，压在铂网上制成 1cm^2 的电极。(5)将 An 分子筛复合物电极在 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中 $-0.2 \sim 0.8\text{V}$ 范围内动电位扫描，电化学聚合分子筛孔道内的苯胺，然后将电化学聚合分子筛聚苯胺电极在 pH 7~8 的 NaOH 中反掺杂，再于 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 磷钼杂多酸或 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 磷钼杂多酸与 Na_2SO_4 的混合液中在 $-0.2 \sim 0.6\text{V}$ 范围内循环伏安扫描，研究沸石分子筛中聚苯胺的质子酸掺杂反应。

2 结果与讨论

(1)分子筛孔道内的 PAn 在只有磷钼酸时不发生掺杂反应，而在有 SO_4^{2-} 存在的情况下，聚苯胺被掺杂，由本征态变成掺杂导电态，发生了以 200mV 左右特征峰为标志的氧化还原

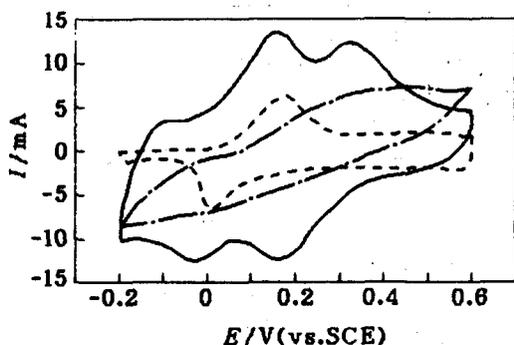


图 1 不同分子筛电极在不同溶液中的循环伏安曲线
 - - - 苯胺 ZSM-5 分子筛复合物 TAB 电极 $0.1\text{mol} / \text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 中苯胺聚合循环伏安曲线；- · - · - 孔道内聚苯胺 ZSM-5 分子筛 TAB 电极 $0.01\text{mol} / \text{dm}^3\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中循环伏安曲线；— 孔道内聚苯胺 ZSM-5 分子筛 TAB 电极 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 Na_2SO_4 混合液中的循环伏安曲线；扫速： $20\text{mV} / \text{s}$

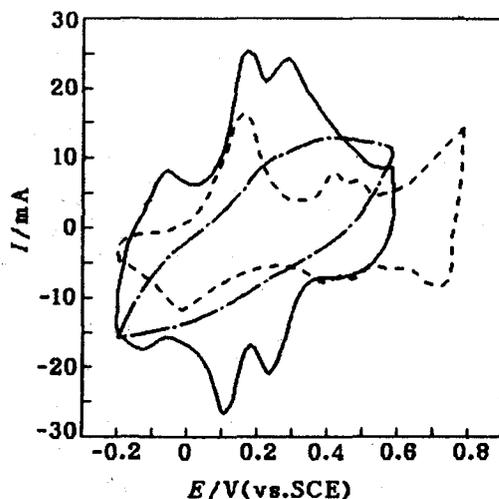


图 2 不同分子筛电极在不同溶液中的循环伏安曲线
 - - - 苯胺 Y 分子筛复合物 TAB 电极 $0.1\text{mol} / \text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 中苯胺聚合循环伏安曲线；- · - · - 孔道内聚苯胺 Y 分子筛 TAB 电极 $0.01\text{mol} / \text{dm}^3\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中的循环伏安曲线；— 孔道内聚苯胺 Y 分子筛 TAB 电极 H_2SO_4 中的循环伏安曲线；扫速： $20\text{mV} / \text{s}$

反应. 由图 1,2 可见, 在磷钼酸中这两种分子筛在 185mV 左右均无 PAN 的特征氧化峰, 而在 H_2SO_4 中扫描, 或在磷钼酸中加入几滴 Na_2SO_4 (保持 pH 值恒定) 时 185mV 左右出现一氧化峰. 与图 4,6 对照, 磷钼酸在 210mV 处有一氧化还原反应发生, 可判定此峰为 PAN 与磷钼酸氧化还原反应的复合峰. 为进一步说明在这个复合峰中聚苯胺成分较大, 我们将在 H_2SO_4 中扫描后的电极反掺杂后, 在蒸馏水中浸泡以除去表面吸附的磷钼酸根离子, 一定时间后取出在 H_2SO_4 中扫描, 最大限度除去吸附在电极表面上的磷钼酸根离子, 图 3 中第一次洗涤后, 聚苯胺成分大的 225mV 处的峰下降较小, 而磷钼酸成分大的 390mV 处的峰下降较大, 洗涤若干次后, 峰形基本保持稳定, 不再减小, 由于扫描次数增加, 聚苯胺峰与剩余的磷钼酸氧化还原峰相复合的峰正移到 320mV 处, 说明原 225mV 处的峰主要为 PAN 的氧化所致.

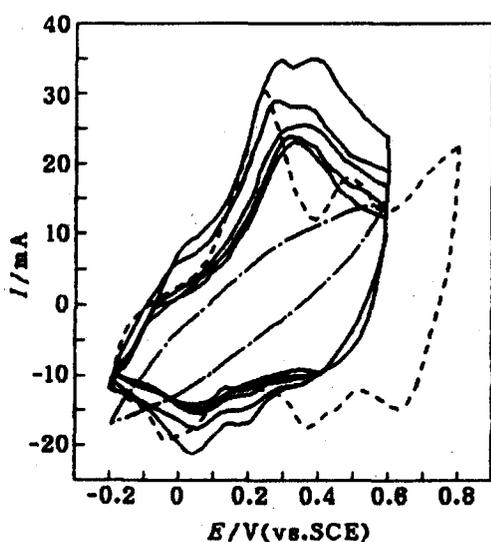


图 3 不同分子筛电极不同溶液中的循环伏安曲线
 --- 苯胺 ZSM-5 分子筛复合物 TAB 电极 $0.1 \text{ mol} / \text{ dm}^3$
 H_2SO_4 中苯胺聚合循环伏安曲线; - - - 孔道内聚苯胺
 ZSM-5 分子筛 TAB 电极 $0.01 \text{ mol} / \text{ dm}^3$ $H_3PMo_{12}O_{40}$
 中循环伏安曲线; — 孔道内聚苯胺 ZSM-5 分子筛
 TAB 电极 $0.1 \text{ mol} / \text{ dm}^3$ H_2SO_4 中的循环伏安扫描, 在
 H_2SO_4 中洗涤, 扫描, 重复 4 次; 扫速: $20 \text{ mV} / \text{ s}$

由图 1,2,3 还可以观察到, 在磷钼酸中, 磷钼酸根的氧化还原峰较弥散, 较钝, 而在 H_2SO_4 中就分开得很好, 即较尖锐. 为弄清这种现象的原因是由分子筛、聚苯胺的影响所致, 还是磷钼酸本身的性质引起, 我们做了如下的实验. 如图 4, 可见在磷钼酸中较钝的峰在 H_2SO_4 中就较锐且分辨得较好, 我们认为这可能是由于磷钼酸根较大, 其溶液电导较低的缘故, 产生了由钝变锐的现象; 在磷钼酸中扫描时, 曲线较倾斜, 含一定的电阻较大的成分, 也可得到间接的证明.

(2) 我们做了如下实验来进一步说明分子筛对磷钼酸的选择性, 图 5 可见, 在磷钼酸中扫描时其曲线已包含 PAN 的氧化还原峰, 这与图 1,2,3 的情况恰恰相反, 说明此时聚苯胺被

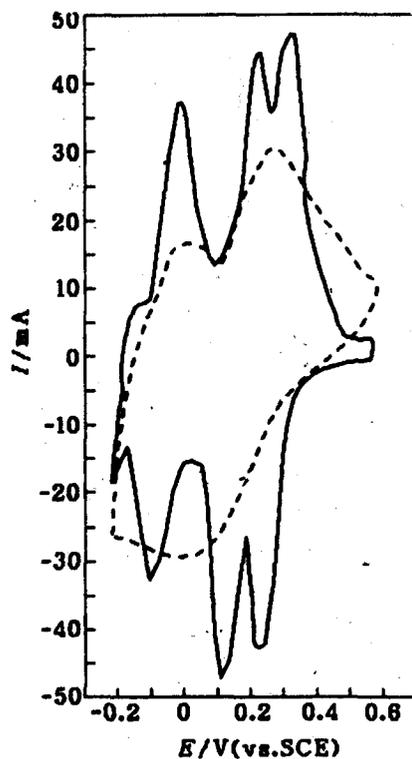


图 4 TAB 电极不同溶液中的循环伏安曲线
 - - - $0.01 \text{ mol} / \text{ dm}^3$ $H_3PMo_{12}O_{40}$ 中循环伏安
 曲线; — $0.1 \text{ mol} / \text{ dm}^3$ H_2SO_4 中的循环伏安曲线;
 扫速: $20 \text{ mV} / \text{ s}$

掺杂, 发生了本身的氧化还原反应, 虽然已被磷钼酸的氧化还原峰所掩盖. 当加入几滴

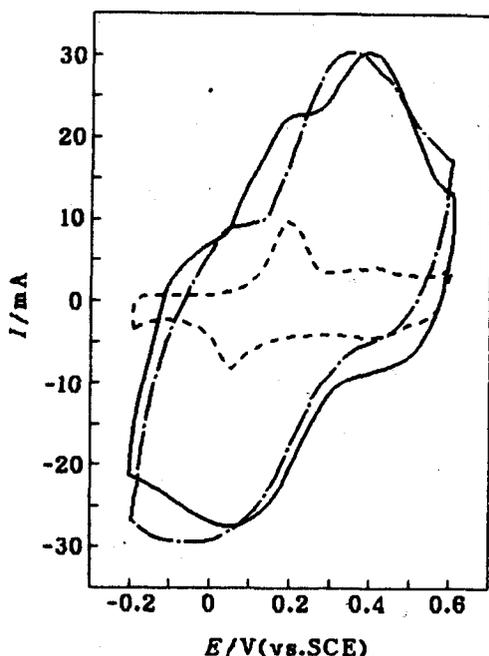


图5 不同电极不同溶液中的循环伏安曲线

--- TAB电极 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 苯胺溶液中苯胺聚合循环伏安曲线; - · - · - 聚苯胺TAB电极 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中循环伏安曲线; — 聚苯胺TAB电极 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 H_2SO_4 混合溶液中的循环伏安曲线; 扫速: $20\text{mV}/\text{s}$

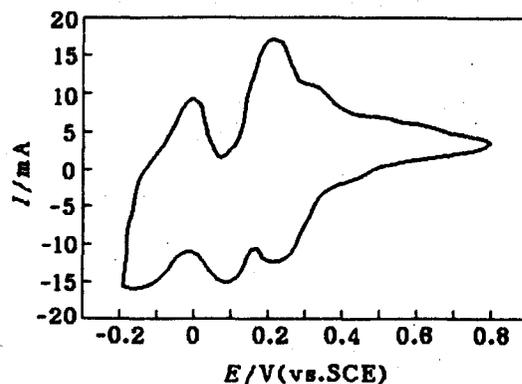


图6 Y分子筛TAB电极 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中的循环伏安曲线
扫速: $20\text{mV}/\text{s}$

Na_2SO_4 时, 也产生了由钝变锐的现象, 而 200mV 左右PAn的特征峰也表现得更加明显了. 为进一步考察磷钼酸的行为我们做了纯TAB电极及分子筛加TAB电极在磷钼酸中扫描实验, 如图5可见, 磷钼酸存在三对明显的氧化还原峰, 其中 215mV 处的氧化峰对PAn的氧化峰构成了一定程度的掩盖. 即使如此, 我们通过上述的鉴别实验也可从CV图得到PAn被选择性掺杂的结论.

(3)分子筛骨架、孔道的性质及其分子筛的电子绝缘性对于其上的PAn, 磷钼杂多酸的氧化还原有一定的影响. 我们还可以观察到电极上的物质不同, 对电极上物种的氧化还原行为有很大的影响, 纯TAB电极时电极反应的可逆性最好. 当存在分子筛时, 电极上PAn及磷钼酸的反应可逆性变差. 如图5, 在纯TAB电极上, PAn的第一对氧化还原峰分别是 190mV 和 50mV , 相差 140mV . 而存在分子筛时, 峰间距加大, 氧化还原峰都不同程度地有所移动, 表明可逆性变差.

3 结论

从以上实验, 我们可以得到结论, 由于沸石分子筛的形状选择作用, 包在沸石分子筛孔道内的本征态的PAn不能被较大体积的磷钼酸掺杂变成掺杂导电态而出现特征的氧化还原峰, 但可以被较小体积的 H_2SO_4 掺杂, 从而在电极上实现了分子筛的形状选择作用, 这为分子筛修饰电极的进一步应用打下了基础.

参考文献

- 1 Rolison, D. R., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 867.
- 2 Wang, B.; Yuan, J.; Fujikawa, K., 未发表.
- 3 Wang, B.; Yuan, J.; Fujikawa, K., 未发表.
- 4 Bein, T.; Enzel, P., *Synthetic. metals.*, **1989**, *29*, 163.
- 5 Enzel, P.; Bein, T., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 6270.
- 6 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等著, “沸石分子筛的结构与合成”, 吉林大学出版社, 长春, **1987**, 第19~20页, 第38~40页.
- 7 武汉大学、吉林大学等校编, “无机化学”, 高等教育出版社, 上海, **1983**, 第427~429页.

Investigation on Selective Doping of Polyaniline Encapsulated in the Channels of Zeolite Molecular Sieves

Ma, Shu-Hua* Wang, Bao-Chen**

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

Abstract The aniline encapsulated in the channels of zeolite molecular sieves was polymerized electrochemically. The doping reaction of polyaniline was studied in 12-Molybdophosphoric acid and sulfuric acid solution. The results indicate the zeolite modified electrode displayed the shape selectivity to large 12-Molybdophosphate radical ions.

** deceased