

导电聚合物膜修饰电极的研究

Ⅲ. 杂多酸掺杂聚吡咯膜电极的电子 自旋共振 (ESR) 特性研究

丁 杰 董绍俊*

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室 长春 130022)

摘要 本文通过对不同条件下的 $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 和 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂聚吡咯膜 ESR 谱线的分析并以相同条件下 NO_3^- 掺杂聚吡咯膜作为参照, 表明杂聚阴离子不仅起着中和电性的作用, 而且与聚吡咯分子链相作用形成某种加合物, 它影响聚吡咯的电结构, 这种加合物在过正或过负的电位下均不稳定. 首次发现在 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂的干态聚吡咯膜具有 Dysonian 线型, 表明膜中其它电结构的存在.

关键词 导电聚合物膜修饰电极, 杂多酸掺杂聚吡咯膜, 电子自旋共振

导电聚合物在氧化态时是导电的, 还原态时是绝缘的, 这早已为人们所熟知, 通过元素分析, 光电子能谱等技术也证明了氧化态时导电聚合物内部含较高浓度的对阴离子, 即聚合物链是荷电的, 并且电导率的变化有一定的规律性^[1,2]. 但要阐明导电的本质及聚合物内部的电结构, 其它技术就显得无能为力了, 而 ESR 技术可以给出直接的证据^[13~10].

我们知道, 小阴离子掺杂的聚吡咯膜在氧化还原过程中将伴随着阴离子的掺杂与去掺杂过程, 而对于大阴离子掺杂的聚吡咯膜则是阳离子的迁移过程. 以往的 ESR 研究主要是基于前者; 而对于后者特别是电活性离子掺杂的聚吡咯膜的研究几乎没有. 为此, 我们考察了不同电位下含杂聚阴离子的聚吡咯膜 ESR 谱线的变化.

1 实验

1.1 电化学实验

采用单室玻璃电解池, Pt 片为工作电极和对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极, 循环伏安扫描和电位控制采用 CV-47 伏安仪 (BAS, USA).

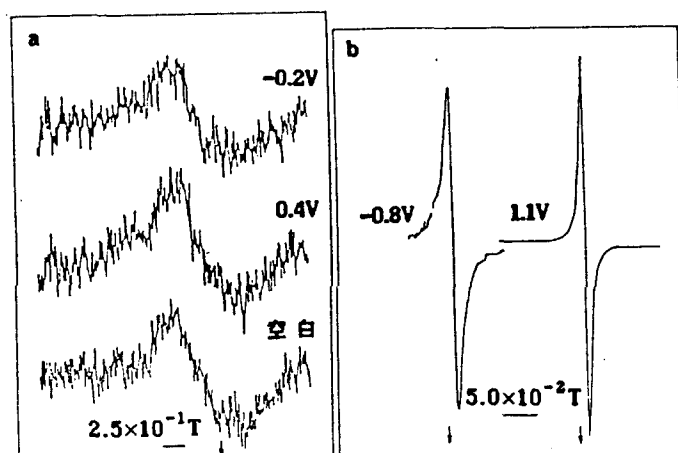
1.2 样品制备

所有电聚合溶液均含 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 吡咯 (Py), 分别加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KNO_3 , $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_5\text{H}_5[\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, $0.035\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_5\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}$, 恒电位 0.75V 制得. 对于 NO_3^- 掺杂的膜在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KNO_3 溶液中施加电位, 而对于杂多酸掺杂的聚吡咯 (PPy) 膜在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液中施加电位.

ESR测试用仪器为日本电子公司JES-FE3AX型电子自旋共振波谱仪,中心磁场为 $3367 \times 10^{-4} \text{T}$,功率1mW;以 $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ 中的第三、第四两条谱线为内标.

2 结果与讨论

图1A是 $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 掺杂的PPy膜在不同电位下的ESR谱线,在PPy的氧化还原峰左右(+0.4V~-0.2V),ESR谱线强度无明显变化,同制出的膜于未加电位的情形相近,而且ESR信号较弱;当电位向正或负移动,如在+1.0V或-0.08V时,ESR信号大大增强了.对 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂的PPy膜的观测也取得了类似的结果(见图1B).这一规律与我们以前用小无机离子掺杂取得的结果^[5]正好相反.而相同实验条件下 NO_3^- 掺杂的PPy膜的ESR谱线强度随电位的变化规律却与文献[5]相一致,即ESR谱线强度在较正或较负的电位下相对要低.因此,杂聚阴离子掺杂PPy膜ESR信号强度的异常不是实验条件造成的.根据 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 溶液中Py聚合反应的研究^[11],Py可与溶液中 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 进行反应形成某种加合物,PPy膜中的 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 仍是以某种加合物形式存在的.从ESR谱线的变化上也表明这种加合物存在的可能.由于ESR信号强度相应于极化子浓度,据文献[5, 6, 9]报道,随着电位正移,PPy膜中的极化子浓度总是经历由低到高而后再衰减的过程,并且在0.0V左右达极大值.而我们对 $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 及 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂PPy膜的研究结果正好相反.一个合理的解释就是杂聚阴离子掺杂的PPy膜中,PPy分子链上的极化子可以与杂聚阴离子相互作用,其结果形成了加合物,鉴于杂聚阴离子结构上的特点,极化子与它的作用相似于轨道杂化效应,使得极化子的顺磁性大大降低.而这种加合物的稳定性敏感于所施加于膜的电位,在极正或极负的电位下(相对于PPy膜),这种加合物便发生分解,而在PPy链上遗留下中性自由基,致使在较正或较负的电位下出现较强的ESR信号.另外,由图1B中b, c可以明显看出谱线具有不对称性,显示出Dysonian线型分布,这种线型是金属导体的特征,在PPy膜的现场ESR测试中曾经发现过^[5],而干态膜具有这种线型还是首次看到,表明在不同电位下, $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂的PPy膜的电结构会发生转变.



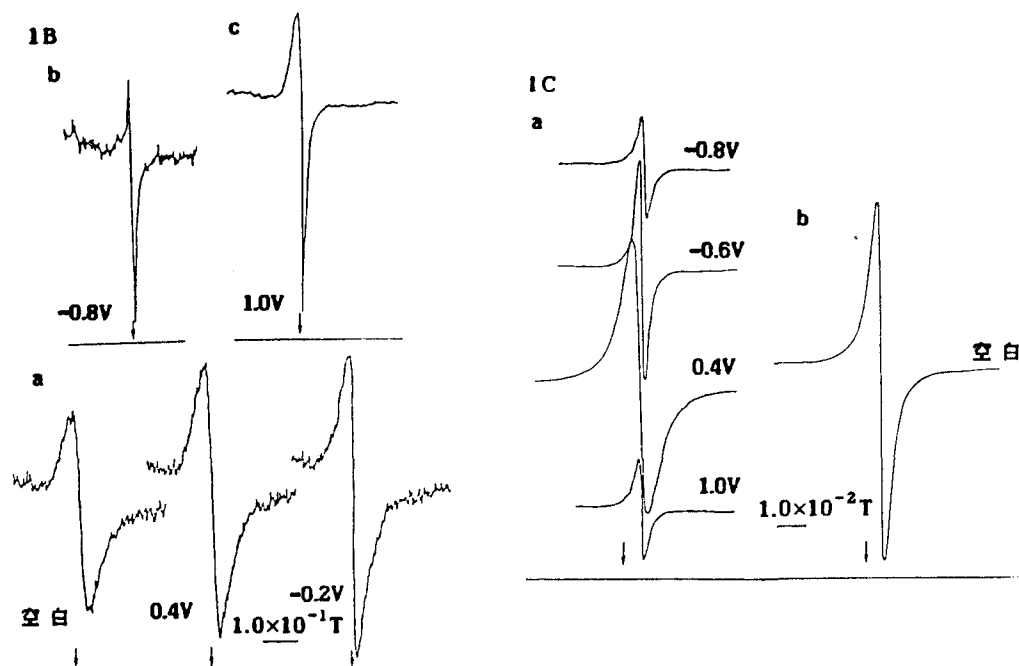


图1 掺杂 PPy 膜在不同电位下的 ESR 谱

- A. $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}/\text{PPy}$ 膜于不同电位下的 ESR 谱线, 扫场宽度:
a. $\pm 2.5 \times 10^{-1} \text{T}$, b. $\pm 5.0 \times 10^{-2} \text{T}$. 灵敏度因子: a. 7.9×10^3 , b. 2.5×10^2 .
- B. $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}/\text{PPy}$ 膜于不同电位下 ESR 谱线, 扫场宽度: a, b, c,
 $\pm 1.0 \times 10^{-1} \text{T}$. 灵敏度因子: a. 5×10^3 , b. 1.5×10^3 , c. 7.5×10^2 .
- C. NO_3^-/PPy 膜于不同电位下的 ESR 谱线, 扫场宽度: a, b, $0.1 \times 10^{-2} \text{T}$.
灵敏度因子: a. 2.5×10^2 , b. 5×10^2

表1列出了 ESR 谱线的峰对峰宽 (ΔH_{pp}). 对于未加电位的 PPy, 杂聚阴离子掺杂的要比 NO_3^- 掺杂的 ΔH_{pp} 值大几十倍甚至上百倍, 如果杂聚阴离子在膜内只是起着中和电性的作用, 其 ΔH_{pp} 就不会相差如此悬殊, 杂聚阴离子与 PPy 分子链的相互作用是肯定存在的, 即杂聚阴离子与 PPy 分子形成了足以影响其电结构的加合物, 并且在 0.0V 附近及刚制出的 PPy 膜的 ESR 信号是加合物性质的体现, 在较正或较负的电位下, ΔH_{pp} 比较接近于 NO_3^- 掺杂的, 说明加合物的成份近于消失. 这与谱线强度的变化相一致.

表1 不同阴离子掺杂的 PPy 膜的 ΔH_{pp} ($\times 10^{-4} \text{T}$)

E/V	未加电位	-0.8	-0.6	-0.2	+0.4	+1.0
NO_3^-/PPy	2.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.2		4.2 ± 0.2	1.6 ± 0.2
$\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}/\text{PPy}$	$3.4 \times 10^2 \pm 10$	9 ± 1		$3.8 \times 10^2 \pm 10$	$3.5 \times 10^2 \pm 10$	6 ± 1
$\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}/\text{PPy}$	60 ± 2	8 ± 2	5 ± 1	45 ± 2	50 ± 2	24 ± 2

既然 g 值是表征分子结构的重要参数,通过计算我们得到 NO_3^- , $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 和 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂 PPy 膜的 g 值,在未加电位情况下分别为 2.0020, 2.0615 和 1.9977. 可见, NO_3^- 掺杂的膜 g 值非常接近自由电子的 g_e 值 (2.0023), 说明 PPy 链上的极化子不存在自旋-轨道偶合. 而杂聚阴离子掺杂的膜 g 值偏离 g_e 要大得多, 暗示着极化子所处的轨道状态已完全不同. 而小离子掺杂的结果, 自旋-轨道偶合是存在并且不能忽略的. 正是加合物的形成造成了这一结果, 并且 g 值随电位的变化规律同谱线强度及 ΔH_{PP} 是相同的 (见图 2).

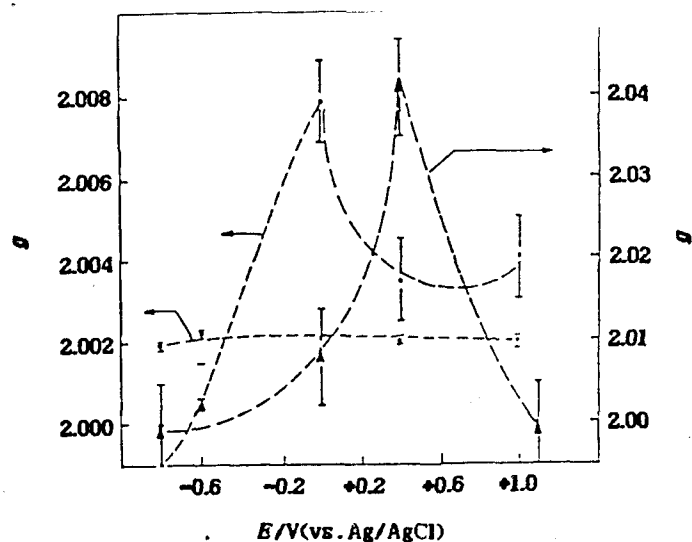


图2 聚吡咯的 g 因子随电位的变化

因此,通过对 NO_3^- , $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 和 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 掺杂的 PPy 膜 ESR 谱线分析,可以肯定 $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ 或 $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 在膜内不只是中和电性,而且与 PPy 形成某种加合物.

参考文献

- 1 K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardiniand, J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **1980**, *1*, 329.
- 2 S. Kivelson, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1988**, *22*, 371.
- 3 J. C. Scott, J. L. Bredas, K. Yoshino, P. Pfluger, G. B. Street, *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 165.
- 4 J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 265.
- 5 S. Dong, J. Ding, R. Zhan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85*, 1599.
- 6 A. M. Waller, R. G. Compton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85*, 977.
- 7 T. Shichiri, M. Toriumi, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Yamauchi, Y. Deguchi, *Synth. Met.*, **1989**, *33*, 389.
- 8 S. V. Lowen, J. D. Van Dyke, *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed.*, **1990**, *28*, 451.
- 9 W. J. Albery, Z. Chen, B. R. Horrocks, A. R. Mount, P. J. Wilson, D. Bloor, A. T. Monkman, C. M. Elliott, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, *88*, 247.
- 10 G. Zotti, G. Schiabon, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 62.
- 11 丁杰, 董绍俊, 待发表.

Study on the Modified Electrode of Conducting Polymers
III . Electron Spin Resonance Characteristic of Polypyrrole Film
Electrode Doped With Heteropolyanions

DING Jie DONG Shao - Jun*

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

Abstract The ESR of PPy films doped with $\text{Co}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^{10-}$ and $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ions were reported and discussed. Results show that heteropolyanions not only play the role of neutralizing electricity in the PPy film, but also interact with the PPy molecular chain to form some adducts. The adducts affect the electronic structure of the PPy film and are unstable at more positive or more negative potentials. Dysonian ESR lineshape was recorded for the dry PPy film with $\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ for the first time.