

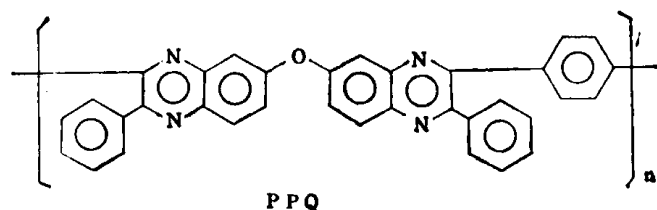
聚苯基单醚喹啉的电化学氧化*

张 驰 刘同明 卢凤才

(中国科学院化学研究所, 北京)

自 1977 年导电聚乙炔问世以来, 化学家在制备和研究新型导电高分子方面进行了大量的工作。除具有金属导电性的聚乙炔、聚吡咯和聚噻吩的研究外, 对可溶性芳杂环高分子掺杂的研究开始引起了人们的重视。通过化学或电化学掺杂方法, 使具有刚性的、共平面梯形或阶梯形结构的高分子发生氧化还原作用, 而从优良的电绝缘高分子材料转变成导电的或具有半导体性的高分子材料^[1-3]。

聚苯基喹啉是六十年代合成出的一种阶梯形结构的芳杂环高分子, 具有优良的电绝缘性能、耐温性和耐化学腐蚀性, 可以加工成型为薄膜和漆包线等^[4,5], 在宇航工业和电子工业上有着重要的用途。本文首次报道了通过电化学氧化掺杂的方法将绝缘性能优良的聚苯基单醚喹啉 (PPQ) 转变成具有半导体特性的材料, 其室温电导率达 $10^{-8} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 并对导电的聚苯基单醚喹啉的结构和性能进行了研究和探讨。



一、实验部分

1. PPQ 和 Et_4NClO_4 的制备 PPQ 按文献[4]制备。 Et_4NClO_4 按文献[6]制备。

2. PPQ 的电化学氧化 使用 WYJ-613 型晶体管稳压电流, 采用双电极体系, 工作电极和对电极均为铂电极, 电极有效面积为 $1.0 \times 4.5 \text{ cm}^2$, 以 Et_4NClO_4 为支持电解质。将 0.300 mmol 的 PPQ 溶于 10 ml 含有 0.160—0.480 mmol Et_4NClO_4 的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷中, 制成电解溶液。在 20 V 恒外压下恒电位电解, 阳极上沉积出深红色的膜。随电解时间的延长, 膜的厚度不断增加, 阴极上有少许气体生成。电解 1—2 h 后, 将生成的膜连同电极一起取出, 用氯仿洗涤后, 在室温下真空干燥 2 h, 所制得的膜可从电极上剥离下来。深红色的膜在空气中很快变成黄色, 黄色的膜在真空下, 硅胶干燥器中或加热至 40—50℃ 又可变成深红色, 膜的这种颜色变化是反复可逆的。

3. 膜的电性能测试 膜在 70 kg/cm^2 压力下压成薄片, 用金属压紧构成夹心池, 用 TR 8401 (日本理研) 静电计测量样品的直流电导率。

4. 膜的光谱测试 膜经 KBr 研磨压片后, 用 Bruker IFS11-3V 型傅里叶变换红外光

本文 1986 年 7 月 11 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

谱仪测试其红外光谱。用 Hitachi 340 型分光光度计测试其紫外可见光谱。X-光电子能谱(XPS)是用 Kratos ES 300X 型电子能谱仪测试的。

5. 膜的形貌 用 S-530 日立扫描电镜拍摄。

6. 差热分析 用 4.1 型示差精密热天平测试。

二、结果与讨论

1. 氧化 PPQ 的结构 直接电解高分子溶液进行电化学掺杂是一种新的掺杂方法,本文采用这一方法首次制备了电化学氧化的 PPQ 膜。PPQ 在以 Et_4NClO_4 为支持电解质的有机溶液中经电化学氧化后,在其红外光谱(图 1)上可以清晰地观察到 1088cm^{-1} , 624cm^{-1} 处出现的 ClO_4^- 离子的特征吸收峰,而其它吸收峰的位置如 3055 , 1605 , 1475 , 1340 , 1202 , 695cm^{-1} 等在 PPQ 电化学氧化前后没有变化。X-光电子能谱表明,原 PPQ 中 N_{1s} 结合能为 399.3eV 的氮原子(图 2a)除一小部分保持不变外,大部分在电化学氧化后变成 N_{1s} 结合能为 402.0eV 的氮正离子(图 2b),即在 PPQ 电化学氧化过程中,PPQ 中大部分氮原子的 N_{1s} 结合能升高 2.7eV 而成为氮正离子;而 PPQ 中的 C_{1s} 和 O_{1s} 在电化学氧化前后结合能均未发生变化(图 2a,b)。 Cl_{2p} 峰的存在也证明了电化学氧化的 PPQ 中含有 ClO_4^- 离子。上述分析结果表明,PPQ 经电化学氧化后,链结构不发生变化,但整个高分子链带有正电荷。而且所带的正电荷定域在喹啉啉环的氮原子上,支持电解质中的阴离子 ClO_4^- 与之成电荷平衡。即在 PPQ 的电化学氧化过程中,对阴离子电荷转移 CT (Charge transfer) 嵌入^[7]。

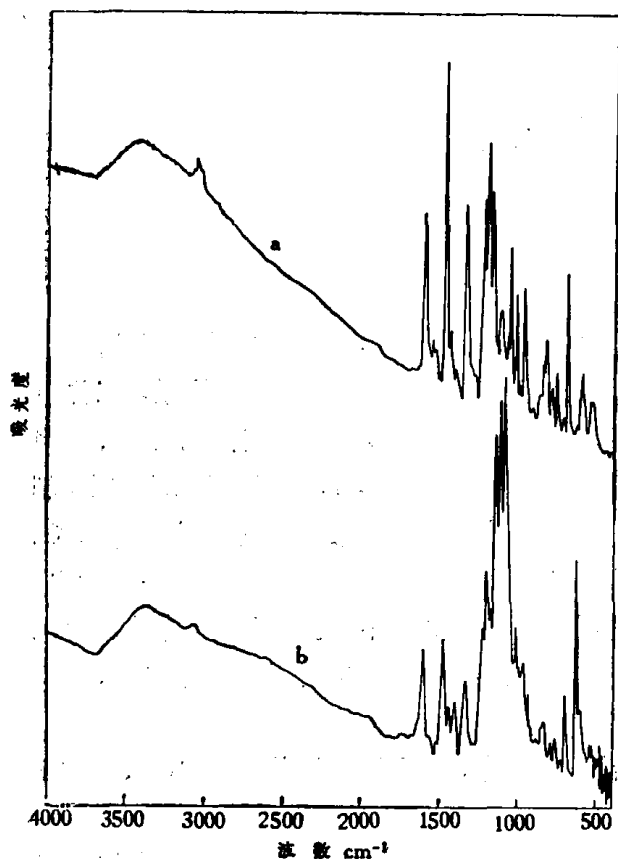


图 1 PPQ 和电化学氧化的 PPQ 的红外光谱
a. PPQ; b. 电化学氧化的 PPQ

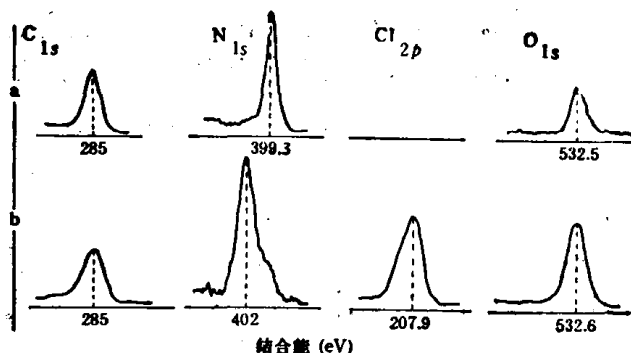
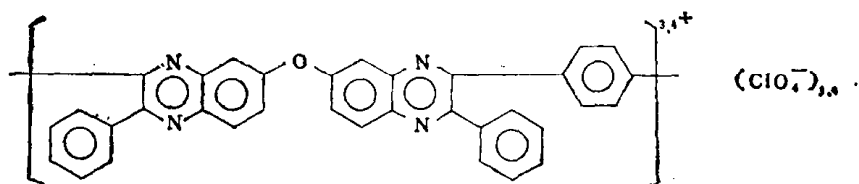


图 2 PPQ、电化学氧化的 PPQ 的 X-光电子能谱
a. PPQ; b. 电化学氧化的 PPQ

由元素分析结果(表 1) 计算出电化学氧化的 PPQ 黄色膜的结构单元的实验式为 $(C_{34}H_{20}N_4O)(ClO_4)_{3.4}(H_2O)_{8.4}$, 即氧化的 PPQ 中, N 原子与 ClO_4^- 离子的摩尔之比为 1:0.85, 由此表明在电化学氧化的 PPQ 中, 85% 的 N 带有正电荷, 仅有 15% 的 N 未被氧化。这与 XPS 的测试结果(图 2b) 是一致的。综合上述的分析结果, 可以推定电化学氧化的 PPQ 单元的结构为



将之简写为 $PPQ(ClO_4^-)$, 其中正电荷定域在喹啉啉环的 N 原子上。由于氧化的 PPQ 膜在空气中极易吸水, 故黄色膜的每个结构单元上还带 8.4 个水分子。

表 1 氧化 PPQ 黄色膜的元素分析结果*

元 素	C	H	N	Cl
含量(%)	41.63	3.74	5.56	11.93

* 制备膜的电解液配比为 0.300mmol PPQ/0.160mmol Et_4NClO_4 .

表 2 $PPQ(ClO_4^-)$ 黄色膜的导电性能

编 号	电解液的组成 PPQ/Et_4NClO_4 (mmol/mmol)	σ ($s \cdot cm^{-1}$)
1	0.300/0.160	1.12×10^{-7}
2	0.300/0.320	1.43×10^{-7}
3	0.300/0.480	1.40×10^{-6}

2. 氧化 PPQ 膜的导电性能

红色的 $PPQ(ClO_4^-)$ 膜在室温下遇空气易变成黄色。在

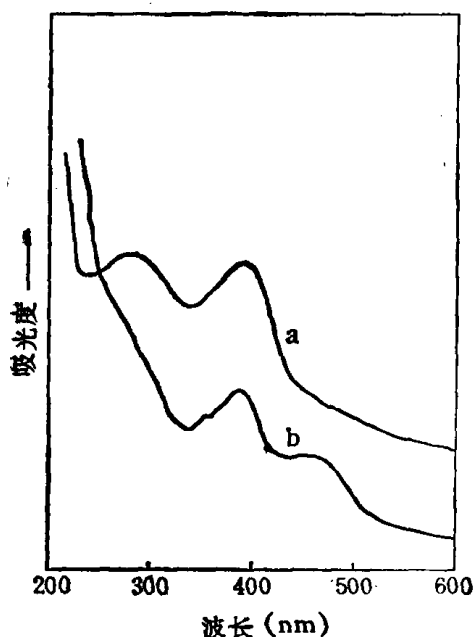


图 3 PPQ、电化学氧化的 PPQ 的紫外可见光谱

a. PPQ; b. 电化学氧化的 PPQ

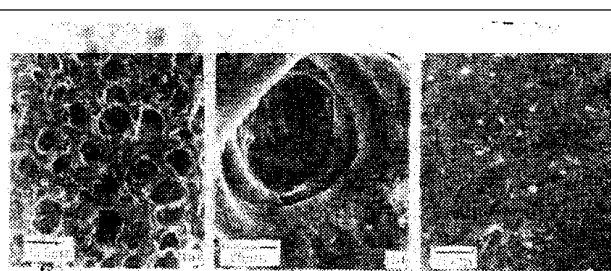


图 4 氧化 PPQ 膜的形貌图

a, b. 向溶液面; c. 贴电极面

空气中黄色膜的室温电导率为 10^{-7} — $10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ (表 2), 而 PPQ 本身的室温电导率为 $4.54 \times 10^{-18} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 即在电化学氧化后, PPQ 的电导率提高了 12 个数量级, 由优良的电绝缘体变成了半导体, 而且 PPQ (ClO_4^-) 的电导率随电解液组成中 Et_4NClO_4 含量的增大而升高。红色膜和黄色膜均具有良好的稳定性, 前者在干燥器中放置半年以上, 后者在空气中放置三个月, 电导率均无明显变化。

3. 氧化 PPQ 膜的紫外可见光谱和形貌 在 PPQ (ClO_4^-) 的紫外光谱上, 除原有的 PPQ 吸收峰外, 在 460nm 处出现一个新的宽吸收峰(图 3)。该吸收峰的产生可能是由于 PPQ 氧化后, ClO_4^- 嵌入而在其共轭体系的带隙中间产生新的带隙间能级所引起的。在其它的导电高聚物 CT 嵌入前后也出现过类似的情况^[7]。

扫描电镜的结果表明, 氧化 PPQ 膜的生长表面(向溶液面)比较粗糙, 呈多孔层状结构(图 4a,b), 而膜的贴电极面则比较光滑(图 4c)。

4. 氧化 PPQ 膜的颜色变化 导电 PPQ (ClO_4^-) 膜具有明显的颜色可逆变化。深红色的 PPQ (ClO_4^-) 膜暴露在空气中后立即变成黄色, 该黄色膜在真空下及硅胶干燥器中又变成深

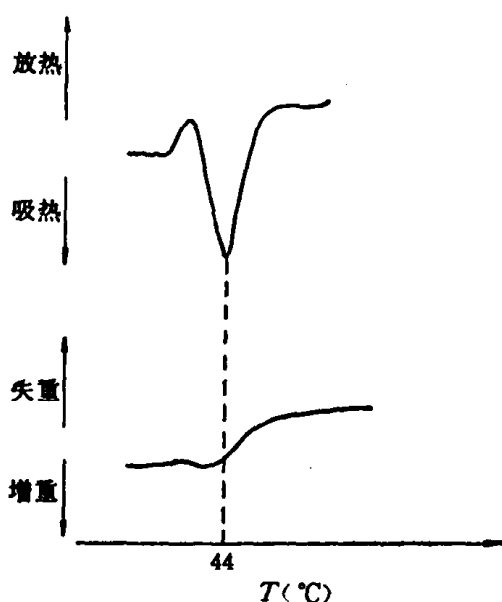


图 5 PPQ (ClO_4^-) 黄色膜的差热分析谱图

红色。同时, 在空气中加热黄色的 PPQ (ClO_4^-) 膜至 40—50℃, 膜也变成深红色, 这一深红色膜在空气中冷至室温时又逐渐变成黄色。上述的颜色变化是可反复进行的。从引起颜色变化的条件及黄色膜的元素分析结果可以断定, 这种颜色的变化是由空气中微量的水分所引起的。黄色的 PPQ (ClO_4^-) 膜的差热分析结果(图 5)表明, 在空气中样品加热至 44℃ 时出现一个吸热峰, 并伴有热失重, 此时膜的颜色恰好由黄色变成红色。即在膜的颜色发生变化时, 黄色的 PPQ (ClO_4^-) 膜失水。从上述实验结果可见, 导电 PPQ (ClO_4^-) 膜对微量水极为敏感, 其黄红两色的可逆变化是由于 PPQ (ClO_4^-) 膜吸水或脱水而引起的, 而且其吸水或脱水的活化能都很低。膜吸水时呈黄色, 脱水

时则呈红色。

致谢: 本文电导率由汪福临同志测试, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Kim, O. K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20(1982), 663.
- [2] Denisevich, P., Papir, Y. S. et al., *Polymer Preprints*, 24 (1983), 230.
- [3] Tunney, S. E., Suenaga, J. et al., *Macromolecule*, 16(1983), 1398.
- [4] 卢凤才等, 高分子通讯, 1980, 3: 146.
- [5] Lu Fengcai et al., *Polymer Science and Technology*, Plenum Press, New York and London, 26(1984), 261
- [6] Sawyer, D. T., Roberts, J. L., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley, 1974.
- [7] 钱人元, 大自然探索, 1986, 4: 11.