

电化学联用表面等离子体共振光谱法 对苯胺电化学聚合过程的研究

张基昌^{1,2} 毛燕² 王伟² 关怡然² 包宇^{2*} 牛利²

¹(吉林大学第二医院, 长春 130023)

²(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 现代分析技术工程实验室, 长春 130022)

摘 要 采用双光电池传感器作为检测器件, 设计并构建了新型表面等离子体共振(SPR) 光谱仪, 在一定范围内实现了 SPR 角度的快速测量。将此 SPR 光谱仪与电化学工作站联用, 构建了电化学联用-时间分辨 SPR (EC-TR-SPR) 光谱仪, 以聚苯胺电化学制备过程为研究体系, 验证了此 EC-TR-SPR 光谱仪的特性。同时通过对聚苯胺膜的暂态电化学方法测试(计时电流法和差分脉冲法), 考察了仪器的时间分辨能力及其响应速度, 验证了此仪器系统在小分子反应动力学以及稳态和暂态电化学联用方法研究中的应用价值。实验结果表明, 此 SPR 光谱仪具有高的时间分辨能力, 其时间分辨率可达 0.1 ms; 对聚苯胺膜的暂态电化学测试结果表明, 此联用技术可实时监测 SO_4^{2-} 在聚苯胺膜中的掺杂和去掺杂过程, 而单纯的电化学电流-时间曲线无法区分。

关键词 电化学联用表面等离子体共振; 时间分辨; 聚苯胺; 暂态电化学

1 引 言

表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR) 光谱是基于金属薄膜光学耦合产生的等离子体共振现象建立的一种高灵敏的光学分析手段^[1]。自从商业化的 SPR 仪器问世以来, SPR 仪已经广泛应用于生物学、分析化学和材料化学及其众多的交叉学科^[2,3]。目前, SPR 仪器的发展趋势是进一步提高其分析检测的灵敏度、缩短响应时间, 以满足高灵敏的生物识别分析和快速反应动力学研究的需要, 如目前的热点研究领域——单分子检测以及快速电化学反应过程(纳米尺度上的快速电化学)。在传统的 SPR 仪器基础上, 研究者进行了诸多的改进, 时间分辨表面等离子体共振(Time-resolved surface plasmon resonance, TR-SPR) 光谱仪正是通过提高 SPR 仪器的时间分辨能力达到高灵敏检测的目的。目前, 已经开发出了许多 TR-SPR 仪器, 如基于大表面积单光电池检测器^[4]和双光电池检测器^[5-7]的 TR-SPR 光谱仪, 但是商业化的 TR-SPR 光谱仪目前只有美国 Thermo 公司开发的 Thermo FT-SPR 100 和瑞士万通公司的 Autolab ESPRIT(SPRINGLE), 然而昂贵的价格影响了它们的广泛应用。

本研究设计了一种高时间分辨率的新型 TR-SPR 光谱仪, 其时间分辨能力达到 0.1 ms, 同时相比于传统 SPR 仪器的角度分辨率也大大提高($<0.001^\circ$)。进一步将其与电化学工作站(Electrochemical workstation, EC workstation) 联用, 构建了电化学联用-时间分辨表面等离子体共振光谱(EC-TR-SPR) 仪器。由于苯胺的电化学聚合过程包含了 SPR 三类典型的研究方向: 小分子物种(苯胺)、大分子物种(聚苯胺) 以及离子迁移(聚苯胺膜中的离子掺杂和去掺杂过程)^[8,9], 因此本研究选择经典的聚苯胺电化学制备过程作为研究体系, 全面验证了所研制的新型 EC-TR-SPR 光谱仪的特性, 同时通过对聚苯胺膜的暂态电化学方法测试(计时电流法和差分脉冲法), 考察了仪器的时间分辨能力及其响应速度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

分析纯苯胺和浓硫酸(H_2SO_4) 购于北京试剂厂。苯胺在使用前经过二次减压重蒸, 实验用水为经过 Milli-Q 系统制备的超纯水($>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。电化学联用表面等离子体共振实验是在自行设计和

2014-10-20 收稿; 2014-12-18 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21405147) 资助

* E-mail: ybao@ciac.ac.cn

搭建的 EC-TR-SPR 光谱测试仪上进行的, 其中电化学实验部分采用三电极体系, SPR 传感片金膜为工作电极, Pt 丝作为对电极, Ag|AgCl 电极作为参比电极。

2.2 EC-TR-SPR 光谱仪原理

在所使用的 EC-TR-SPR 光谱仪中, SPR 传感金片既作为产生 SPR 现象的介质, 又作为电化学反应的工作电极。当电化学反应发生的时候, 电极/溶液界面上发生的任何性质变化都会引起 SPR 共振角(折射率)的变化。因此, 特别设计的 SPR 电化学反应池, 就可以同时检测 SPR 光学信号和电化学信号。

图 1A 是所搭建的 EC-TR-SPR 光谱仪的构造示意图, 图 1B 为反应池部分的放大示意图。SPR 检测方法是通过衰减全反射(Attenuated total reflectance, ATR)方式实现的, 利用 Kretschmann 光学构造采集光谱数据, 真空溅射金的盖玻片通过折射率匹配液固定在 ZK7 半圆形玻璃棱镜上(二者折射率一致), 金片的表面通过一个带孔的橡胶圈安装电化学反应池, 与电解质溶液接触, 由 5 mW 的二极管激光器发出的红色激光($\lambda = 670$ nm)通过 ZK7 棱镜从盖玻片的玻璃一侧入射到金片上, 反射光强通过一个光学传感器进行检测, 从而得到光强与角度的对应关系。与商品化仪器广泛使用的单光电池或电荷耦合装置(Charge coupled device, CCD)不同的是, 本研究采用双光电池检测器, 两片硅光电池挨紧, 中间只有数十微米的狭缝^[5]。如图 1C 所示, 在 $\pm 0.5^\circ$ 的范围内, 两片光电池采集的光强差和光强和的比与 SPR 角的移动成正比, 即:

$$\frac{A - B}{A + B} \propto \Delta\theta$$

其中, A 和 B 分别是两片光电池采集到的光强度, $\Delta\theta$ 为 SPR 共振角的偏移值; 当 SPR 角的偏移超出 $\pm 0.5^\circ$ 范围时, 可以通过多项式拟合的方式对角度偏移进行校准(见图 1D)。进行测试时, 先进行大范围的角度扫描, 确定 SPR 角, 然后将光线入射角度固定在 SPR 角附近, 进行定角度扫描, 以此获得 SPR 角的变化。由于只需采集光电池的电流信号, 无需机械运动, 因此可极大地提高 SPR 信号的采集速度, 达到 10^4 次/s(0.1 ms/次), 解决传统角度型 SPR 仪器时间分辨率较低(Autolab ESPRIT 最高为 76 次/s), 与电化学联用时无法满足时间分辨率要求的问题; 同时, 由于硅光电池具有较大的光强响应范围, 其光致电流信号可通过低通滤波器滤除高频随机噪声的干扰, 外置的模拟-数字转换器件的分辨率也远高于 CCD 器件内置的模拟-数字转换器, 因此能观察到光强信号的微弱变化, 有效提高了 SPR 灵敏度。

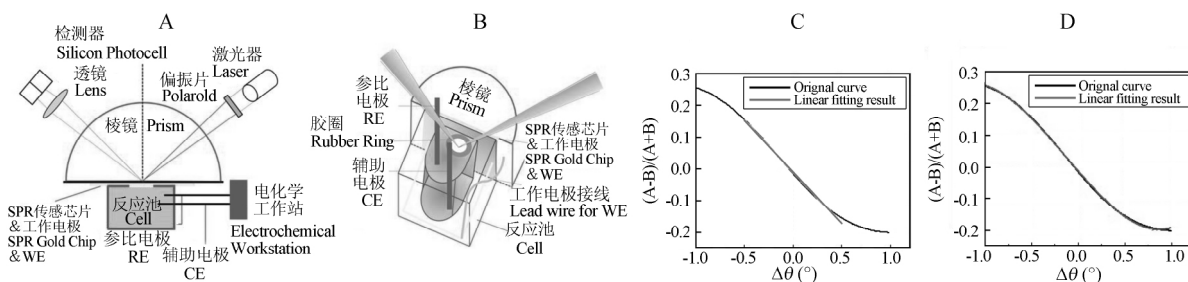


图 1 (A) 电化学联用表面等离子体共振光谱仪构造示意图; (B) 反应池部分的放大示意图; (C) SPR 角度的线性拟合和 (D) 多项式拟合。

Fig. 1 (A) Schematic diagram of electrochemistry-combined time resolved surface plasmon resonance spectrometer (EC-TR-SPR), (B) Schematic diagram of magnified reaction cell section, (C) Linear fit and (D) polynomial fit for SPR angle

2.3 实验方法

向电化学反应池中注入 0.05 mol/L H_2SO_4 , 在 $-0.20 \sim 1.55$ V, 以 20 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描, 检测金电极的电化学行为和 SPR 光学变化; 移去 H_2SO_4 溶液后, 再向反应池中注入含 0.05 mol/L 苯胺单体的 0.05 mol/L H_2SO_4 ; 在 $-0.20 \sim 0.90$ V, 以 20 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描, 在金电极表面电化学沉积聚苯胺, 为了减少副产物, 从第二圈开始, 阳极电位降为 0.8 V。聚合过程的电化学信号和相应的 SPR 光学信号被同时记录。在 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中, 考察不同扫速下电聚合所得的苯胺膜的循环伏安以及暂态电化学行为。暂态电化学方法选用计时电流法和差分脉冲法, 其中计时电流法参

数设置为初始电位 0 V, 终止电位 0.13 V, 阶跃周期 4 s, 采样间隔 1 ms; 差分脉冲法参数设置为初始电位 -0.1 V, 终止电位 0.7 V, 电位增量 0.005 V, 振幅 0.05 V, 阶跃周期 75 ms, 采样间隔 0.1 ms。EC-TR-SPR 仪同时记录施加电位、电化学电流、SPR 光学信号的信息, 对时间作图。

3 结果与讨论

3.1 SPR 金片电极的表征

如图 2 所示, 通过真空溅射制得的 SPR 金片具有金电极的特征氧化还原峰^[9], 氧化方向扫描时 Au 电极在 H_2SO_4 中的氧化峰分别位于 1.16 和 1.36 V 处。对于多晶 Au 电极, 通常在电位窗内可以观测到 3 个氧化峰, 为 Au 的 3 种主要晶面 Au(110), Au(100) 和 Au(111) 的电化学氧化行为。本实验中高电位(1.36 V)处的峰为 Au(111) 晶面, 低电位(1.16 V)处的峰对应 Au(110) 或者 Au(100)^[11]。从图 2a 可见, 1.36 V 处的峰电流较大, 表明制备的 Au 膜电极主要以 Au(111) 晶面为主要晶面取向。还原方向扫描时, 在 0.87 V 附近观测到尖锐的还原峰, 为 Au^{3+} 的一步还原过程。

随着阳极扫描电位的增加, SPR 金片表面失去电子, 引起 θ_{SPR} (SPR 共振角) 减小, 表现为 $\Delta\theta$ 逐渐减小, 正向扫描双电层充电; 从金电极的零电荷电位, 即 1.23 V 处开始, $\Delta\theta$ 迅速减小, 对应图 2 中 1.36 V 处(主要以 Au(111) 晶面为主)的强氧化峰; 从 1.38 V 之后, $\Delta\theta$ 又迅速增加, 对应 Au 的氧化过程结束, 而负向扫描开始放电过程^[12]。在阴极扫描过程中, 在 0.90 V 处的 $\Delta\theta$ 变化峰, 对应 Au^{3+} 的一步还原过程, 这与电化学信号是一致的。

3.2 苯胺电聚合过程的表征

图 3 是苯胺循环伏安电化学聚合第 1 圈(A)、第 2 圈(B)和第 20 圈(C)的电化学信号和 SPR 光学信号变化图以及聚合之前和之后的 SPR 角度扫描图(D)。循环伏安扫描的第 1 圈, 随着苯胺开始氧化, θ_{SPR} 先减小, 再增加, 并且在 0.23 ~ 0.78 V 和 0.78 ~ 0.90 V 两个区域变化率不同, 这分别对应两个过程^[1]: (1) 苯胺单体在 Au 电极表面附近开始氧化聚合, 由于聚苯胺的介电常数较单体更高, 引起 SPR 信号增加; (2) 聚苯胺沉积在金电极的表面, 引起 SPR 响应信号急剧的变化。在阴极扫描中, SPR 响应信号先持续增加, 至 0.78 V 后再缓慢下降, 至 0.43 V 后又缓慢增加。对应循环伏安曲线, 第一区域的变化是由沉积聚苯胺的还原引起的, 同时由于介电常数的变化^[1], 引起 θ_{SPR} 减小。第二区域和第三区域的变化是由于聚苯胺开始还原, 阴离子去掺杂的过程, 这与循环伏安图(还原峰 0.42 V)是一致的。

循环伏安扫描的第 2 圈, 在阳极扫描过程中, $\Delta\theta$ 曲线的响应信号随着阴离子掺杂入沉积的聚苯胺层而降低; 在氧化峰的位置, 随着苯胺单体氧化而增加。在阴极扫描过程中, 响应信号在还原峰处降低, 并随着阴离子去掺杂过程逐渐升高。

正如之前的文献报道, 第一个氧化还原过程(阳极扫描中 0.22 V, 阴极扫描中 0.05 V)对应阴离子传输, 也就是电沉积聚苯胺膜的阴离子掺杂和去掺杂过程^[13]。在金电极表面电沉积聚苯胺是通过阳离子自由基过程实现的, 第二个氧化还原过程(0.45 和 0.42 V)对应于质子传输, 也就是聚苯胺膜中的质子进入到电解质溶液中和再插入到聚苯胺膜中^[14]。在循环伏安扫描的第 20 圈, 从 $\Delta\theta$ 曲线(图 3)可见, θ_{SPR} 是随着离子掺杂过程而降低的, 并且苯胺单体的氧化和聚合过程引起的 $\Delta\theta$ 都较第 1 圈和第 2 圈小一些, 变化转折处的位置几乎与第 2 圈相同。这是由于电化学沉积的聚苯胺膜的厚度较消失场的有效距离更大些^[1], 因此, 苯胺单体的氧化和聚合物在金电极表面的沉积对 $\Delta\theta$ 的影响并不大, $\Delta\theta$ 的变

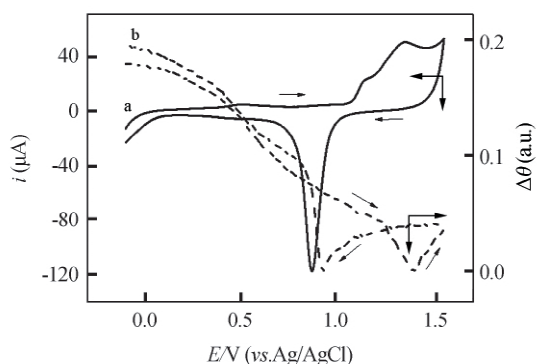


图 2 裸金膜电极在 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中, -0.20 ~ 1.55 V, 以 20 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描同时采集的电化学和 SPR 信号

Fig. 2 Typical electrochemical cyclic voltammetry signal and SPR signal obtained at bare SPR gold disc in 0.05 mol/L H_2SO_4 electrolyte solution at a scan rate of 20 mV/s from -0.20 ~ 1.55 V

a. Electrochemical signal; b. SPR Signal.

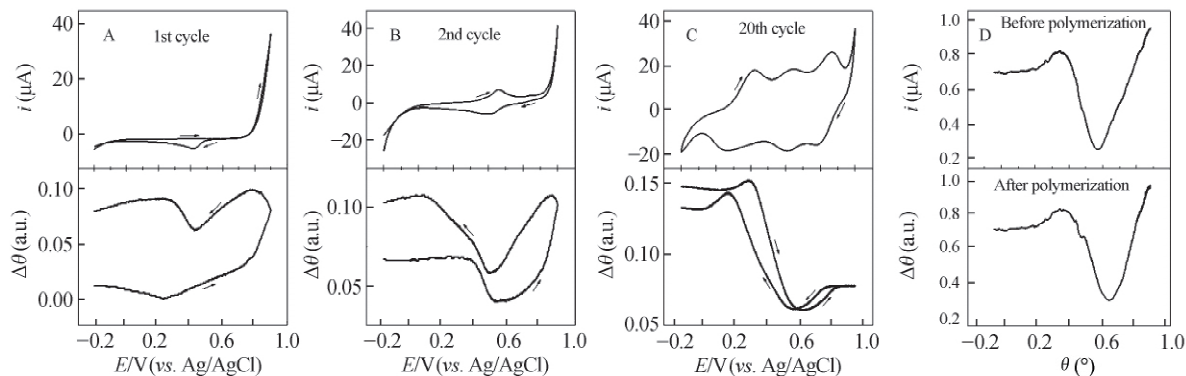


图3 在含 0.05 mol/L 苯胺单体的 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中, $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 以 20 mV/s 的扫速重复扫描, 电化学聚合苯胺, 同时采集电聚合过程第 1 圈 (A)、第 2 圈 (B) 和第 20 圈 (C) 的电化学信号和 SPR 信号。(D) 聚合前后 SPR 角度扫描图。

Fig. 3 Simultaneous observation of cyclic voltammograms and SPR curves during the electropolymerization of 0.05 mol/L aniline in 0.05 mol/L H_2SO_4 solution at the first cycle (A), second cycle (B), and twentieth cycle (C) using repeated potential cycling between -0.2 and 0.8 V at a scan rate of 20 mV/s. (D) The SPR angle scan curves before and after polymerization

化主要取决于聚苯胺层的介电常数的变化^[1]。

3.3 不同扫速下聚苯胺膜的表征

考察了不同扫速下, 电聚合得到的聚苯胺膜的循环伏安行为。如图 4A 所示, 聚苯胺膜的特征氧化还原峰峰形并未随着扫速的增加而发生变化, 峰电流随着扫速的增加而增大, 表明电化学沉积聚苯胺膜的氧化还原过程是可逆的表面限域过程。

在图 4B 中, 聚苯胺膜在不同扫速下随电化学扫描过程 $\Delta\theta$ 的变化基本与图 3C 的第 20 圈扫描的变化趋势相同, 这主要是由于聚苯胺膜的厚度在第 20 圈时已经比消失场大, 苯胺单体的氧化和聚合物在金电极表面的沉积对 $\Delta\theta$ 的影响并不大, 因此 $\Delta\theta$ 的变化主要取决于聚苯胺层介电常数的变化, 所以, 当电解质溶液由含 0.05 mol/L 苯胺单体的 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液换成 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液时, 并不会影响 $\Delta\theta$ 的变化曲线。因而 $\Delta\theta$ 的变化曲线也不会随电化学扫描速度变化。

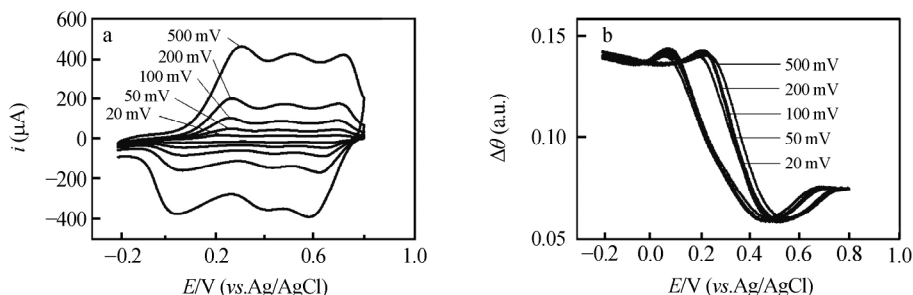


图4 电聚合得到的聚苯胺膜在 0.05 M H_2SO_4 溶液中, $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 以不同的扫速 (20, 50, 100, 200 和 500 mV/s) 扫描, 采集到的电化学 (A) 和 SPR (B) 信号。

Fig. 4 Typical electrochemical (A) and SPR (B) signal image obtained at polyaniline thin films by electrochemical polymerization in 0.05 mol/L H_2SO_4 electrolyte solution at different scan rate (20, 50, 100, 200 and 500 mV/s) from -0.2 V to 0.8 V

3.4 暂态电化学方法测试

为了更进一步考察 EC-TR-SPR 时间响应能力, 以两种暂态电化学技术 (计时安培法和差分脉冲伏安法), 研究了聚苯胺膜在 H_2SO_4 溶液中的暂态电化学行为, 同时考察暂态 SPR 信号的响应。图 5A 是在计时安培测试下, 聚苯胺膜的电流响应和 SPR 信号响应图。施加的是周期为 4 s, 起始电势为 0 V 和振幅为 0.13 V 的周期性变化电势。从图 5A 可见, 随着电势的周期性阶跃, 电流呈现周期性响应, SPR

信号也呈现相应的周期性响应,但随着实验进行,SPR 角度有整体增加趋势,表明 SO_4^{2-} 掺杂进入聚苯胺膜。而电流随时间变化的图无法表明 SO_4^{2-} 的掺杂和去掺杂过程^[1]。从放大图(图 5B)可见,电流响应几乎与电势同步。尽管 SPR 信号稍慢于电流响应,其响应时间仍然较快($<2\text{ ms}$, $S/N=3$)。

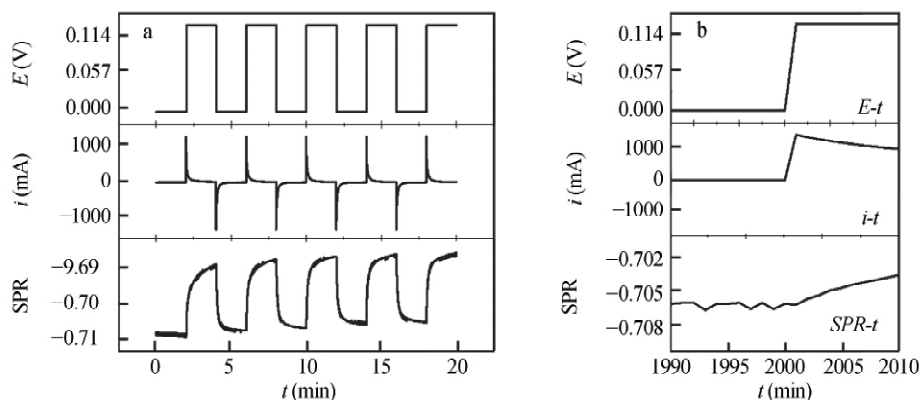


图 5 (A) 电聚合的聚苯胺膜在 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行计时电流法测试,阶跃电位为 $0\sim 0.13\text{ V}$,阶跃周期 4 s 。图中所示为施加的电位信号、采集到的电化学电流信号和 SPR 信号;(B) 计时安培技术电流信号和 SPR 信号随电势曲线变化放大图。

Fig. 5 (A) Potential, electrochemical current and SPR signal of polyaniline films in $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution at step potential from 0 V to 0.13 V . (B) Corresponding zoomed plot of (A).

采用差分脉冲技术也得到类似的周期性电流和 SPR 响应,如图 6A 所示。凭借差分脉冲技术更高的时间分辨率,图 6B 放大图显示其 SPR 信号响应时间约为 0.112 ms ($S/N=3$),接近于采样时间 (0.1 ms),证实所构建的 EC-TR-SPR 仪的时间分辨率可以达到 0.1 ms 。

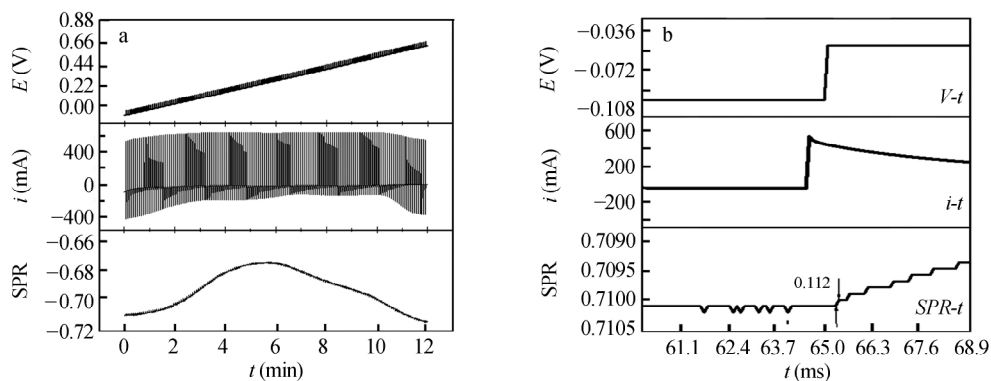


图 6 (A) 电聚合的聚苯胺膜在 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行差分脉冲法测试,测试电位 $-0.1\sim 0.7\text{ V}$,电位增量 5 mV ,振幅 50 mV ,脉冲周期 75 ms 。以 0.1 ms 的采样间隔采集到电压、电流和 SPR 信号随时间变化曲线;(B) 差分电流和 SPR 信号随电压变化曲线的放大图。

Fig. 6 (A) Potential, electrochemical current and SPR signal of polyaniline film in $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution using differential pulse voltammetry method. The potential scans from -0.1 V to 0.7 V , increment potential is 5 mV and the sample interval is 0.1 ms . (B) corresponding zoomed plot of (A)

4 结 论

构建了高时间分辨的 EC-TR-SPR 光谱仪,用于同时研究苯胺电聚合过程中的电化学信号和光学信号的变化,实时获取 SPR 光学信号,用于观测聚苯胺氧化还原过程中介电常数的变化。另外,此光谱仪还可用于高扫速电化学以及暂态电化学等小分子反应动力学过程的研究。

References

- 1 Baba A , Advincula R C , Knoll W. *J. Phys. Chem. B* , **2002** , 106(7) : 1581–1587
- 2 LUO Yun-Han , XU Meng-Yun , CHEN Xiao-Long , TANG Jie-Yuan , WANG Fang , ZHANG Yi-Long , HE Yong-Hong , CHEN Zhe. *Spectroscopy and Spectral Analysis* , **2014** , 34(5) : 1178–1181
罗云瀚, 徐梦云, 陈小龙, 唐洁媛, 王芳, 张怡龙, 何永红, 陈哲. 光谱学与光谱分析, **2014** , 34(5) : 1178–1181
- 3 WANG Man-Li , MING Hua-Mi , YIN Hong-Zong , Xu Kun. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2014** , 42(1) : 53–58
王曼丽, 明华蜜, 尹洪宗, 徐坤. 分析化学, **2014** , 42(1) : 53–58
- 4 Pettit C M , Assiongbon K A , Garland J E , Roy D. *Sens. Actu. B* , **2003** , 96(1–2) : 105–113
- 5 Tao N J , Boussaad S , Huang W L , Arechabaleta R A , D'Agnese J. *Rev. Sci. Instrum.* , **1999** , 70(12) : 4656–4660
- 6 Boussaad S , Pean J , Tao N J. *Anal. Chem.* , **2000** , 72(1) : 222–226
- 7 Garland J E , Assiongbon K A , Pettit C M , Roy D. *Anal. Chim. Acta* , **2003** , 475(1–2) : 47–58
- 8 Baba A , Tian S , Stefani F , Xia C , Wang Z , Advincula R C , Johannsmann D , Knoll W. *J. Electroanal. Chem.* , **2004** , 562(1) : 95–103
- 9 Kang X , Jin Y , Cheng G , Dong S. *Langmuir* , **2002** , 18(5) : 1713–1718
- 10 Akira Fujishima. Translated by CHEN Zhen , YAO Jian-Nian. *Electrochemical Determination Methods* , Beijing: Peking University Press , **1995** , 77
藤岛昭等著; 陈震, 姚建年译. 电化学测定方法. 北京: 北京大学出版社, **1995** , 77
- 11 Satoshi T. *J. Mater. Chem.* , **2011** , 21 , 9725
- 12 Gordon II J G , Ernst S. *Surf. Sci.* , **1980** , 101: 499–506
- 13 Mu S , Chen C , Wang J. *Synth. Met.* , **1997** , 88(3) : 249–254
- 14 Raitman O A , Katz E , Bückmann A F , Willner I. *J. Am. Chem. Soc.* , **2002** , 124(22) : 6487–6496

In Situ Investigation on Electrochemical Polymerization and Properties of Polyaniline Thin Films by Electrochemical Surface Plasmon Resonance

ZHANG Ji-Chang¹ , MAO Yan² , WANG Wei² , GUAN Yi-Ran² , BAO Yu^{* 2} , NIU Li²

¹(The Second Hospital of Jilin University , Changchun 130023 , China)

²(Engineering Laboratory for Modern Analytical Techniques , State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry , Changchun Institute of Applied Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022 , China)

Abstract A new type of surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy system was designed and built. Here , a kind of dual photocell sensor was developed as a detection device to achieve a rapid measurement of SPR angle within a certain range. This SPR system was combined and integrated with electrochemical workstation to obtain a new type of electrochemistry-time-resolved SPR (EC-TR-SPR) instrument via instrumental technique. This EC-TR-SPR instrument was used to characterize the electrochemical polymerization process of aniline to validate the spectroscopic characteristics. Applications of transient electrochemical characterization methods , including chronoamperometry and differential pulse voltammetry , confirmed the time resolution and the applicability of this instrument system toward the steady state and transient electrochemical methods upon small molecular reactions. The experiment results showed that this EC-TR-SPR possessed the time resolution up to 10000 times per second (0.1 ms) , and could be used to real-time investigate the doping and de-doping of polymerization process of aniline monomer as well as the prepared polyaniline film , which could not be discriminated on a conventional electrochemical current-time curve. .

Keywords Electrochemical surface plasmon resonance; Time-resolved; Polyaniline; Transient electrochemical method

(Received 20 October 2014; accepted 18 December 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21405147)