

# Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 修饰膜的红外光谱研究

胡军福<sup>①</sup>

( 鄖阳师范高等专科学校化学系 湖北省丹江口市 442700)

**摘 要** 红外光谱表明, 一步法和两步法制备的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (X= 3) 修饰膜明显不同, 说明不同制备方法强烈影响膜的微结构。同时还显示一步法制备的 X= 3 和 X= 20 膜红外光谱特性也有明显不同。

**关键词** 修饰膜, 红外光谱, 微结构。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)02-0201-03

## 1 引言

把谱学技术与常规电化学方法相结合来研究电化学系统, 特别是电极-溶液界面, 是在分子水平上研究电化学体系的很有用的技术<sup>[1]</sup>。20 世纪 70 年代以来, 一系列谱学技术被用来研究电极表面物种的性质和相互作用, 获得了大量的新数据, 深化了对许多电化学体系的认识。本文应用非现场红外光谱(IR)技术, 拟从分子水平上探索 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 修饰电极的特性。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

5% 的全氟化聚(磺酸脂)阳离子交换剂(Nafion)乙醇溶液(美国 Aldrich 公司)。Os(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 按文献[2]合成。乙醇为分析纯试剂。将 Os(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 用无水乙醇溶解, 再加入一定量 5% Nafion 溶液, 用超声波混合均匀, 配成所需的 Nafion 与 Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 摩尔比为 X 的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 溶液。550 型 Magna 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

### 2.2 红外光谱实验

使用单晶硅片作为红外窗口, 将 Nafion 溶液、Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (X= 3) 溶液、Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (X= 20) 溶液分别涂于硅晶片上, 等醇溶剂挥发后, 将硅晶片置于光路中, 分别记录它们的红外(透射)吸收谱。光谱测量仪器设置: 分辨率 2cm<sup>-1</sup>, 扫描速度 2s, 累计 64 次; DTGS 检测器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纯 Nafion 膜的红外光谱

由溶液制备的不含 Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 的氢态 Nafion 的 FTIR 谱。556.7、630.8、969.8 及 982.6 cm<sup>-1</sup> 都与 Nafion 的聚合物骨架有关。556.7cm<sup>-1</sup> 源于 CF<sub>2</sub> 与 CF<sub>3</sub> 的反对称弯曲振动; 630.7cm<sup>-1</sup> 可归因于 CF<sub>2</sub> 摇摆振动; 969.8cm<sup>-1</sup> 接近于 C—O—C 对称伸缩振动; 982.6cm<sup>-1</sup> 被认为是含 CF<sub>3</sub> 侧链基团

① 联系人, 电话: (0719) 5252432; (0719) 5251263; 手机: (0) 13971932550; E-mail: hujunfu@21cn.com

作者简介: 胡军福(1965—), 男, 湖北省武穴市人, 硕士, 副教授, 主要从事电化学和电分析化学研究。

收稿日期: 2005-10-26; 接受日期: 2005-11-02

中的 C—F 键的伸缩振动。在 1100 至 1350 $\text{cm}^{-1}$  间的吸收由  $\text{CF}_2$  和  $\text{CF}_3$  的伸缩振动引起。1058.6 $\text{cm}^{-1}$  则是一  $\text{SO}_3$  中 S—O 的对称伸缩振动。应该还有 1200 $\text{cm}^{-1}$  及 1300 $\text{cm}^{-1}$  对应中的反对称伸缩振动吸收; 但正好落在上述  $\text{CF}_2$  和  $\text{CF}_3$  的伸缩振动所致的吸收区上, 再加上溶剂的作用而难以分辨。920 $\text{cm}^{-1}$  表征未离解的磺酸根— $\text{SO}_2\text{H}$  中 S—O 单键的伸缩振动。此吸收带出现在逐渐脱水的聚合物膜中。

### 3.2 二步法制备 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$ 膜( $X=3$ ) 的红外光谱

将由溶液制备的 Nafion 膜在 0.1mmol/L 的  $\text{Os}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  溶液中浸泡 5 天后再在红外灯下烘烤 30min, 即得到二步法 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$  膜。根据电化学测量可知,  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  在 Nafion 膜中的含量已达到饱和(即  $X=3$ )。其 FTIR 谱图与纯 Nafion 膜 FTIR 对比可以发现引入  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  后, 光谱发生了以下主要变化:

(1) 出现了配离子  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  的吸收带: 483.0、1464.3 和 1448.0 $\text{cm}^{-1}$  属于联吡啶的振动吸收;

(2) 聚合物骨架出现了新的振动模式: 726、729.6 和 766 $\text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收分别对应于 C—F 及 C—S 的伸缩振动吸收。

### 3.3 一步法制备 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$ 膜( $X=3$ ) 的红外光谱

将  $\text{Os}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  溶液与 Nafion-乙醇溶液在超声波作用下进行充分混合, 由该混合溶液在红外灯下进行烘干得到的为一步法所制备 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$  膜。从其 FTIR 谱图与一步法所制备的 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$  膜( $X=3$ ) 的 FTIR 谱图比较可以发现, 联吡啶的几个吸收峰无明显变化, 但聚合物的骨架及磺酸基团的振动具有以下特点:

(1) 聚合物骨架基团的 FTIR: 556.7 和 630.8 $\text{cm}^{-1}$  的峰基本消失, 969.8 及 982.6 $\text{cm}^{-1}$  大幅度减弱, 而且未出现二步法膜中产生的 729.6 及 726.2 $\text{cm}^{-1}$  新峰。在 1100 至 1350 $\text{cm}^{-1}$  间  $\text{CF}_2$  和  $\text{CF}_3$  伸缩振动引起的吸收区变窄, 而且出现了两个清晰的与磺酸根有关的新峰。这些现象说明聚合物链上的部分振动模式受到了  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  很强的抑制。

(2) 磺酸基团的 FTIR: 新峰 1155.7 和 1222.1 $\text{cm}^{-1}$  是由  $\text{SO}_3^-$  的反对称振动引起的吸收。孤立的  $\text{SO}_3^-$  基团是菱锥形空间结构, 有两个红外活性伸缩振动吸收: 1060 $\text{cm}^{-1}$  附近 S—O 键的对称伸缩振动吸收及 1200 $\text{cm}^{-1}$  附近的反伸缩振动吸收。然而膜中的阳离子使  $\text{SO}_3^-$  的三个 S—O 键中其一发生极化, 导致 S—O 键的对称伸缩振动吸收带出现双重分裂, 并随着阳离子电场强度的增加而增加<sup>[3]</sup>。

### 3.4 一步法制备的 Nafion-Os(bpy) $_{3}^{2+}$ 膜( $X=20$ ) 的红外光谱

同是一步法制备的聚合物膜,  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  的浓度对它们的光谱有明显的影 响。与  $X=3$  样品相比,  $X=20$  膜有以下不同:

(1) 聚合物骨架基团: 不像  $X=3$  膜, 原 Nafion 纯膜中 556.7、630.8、969.8 及 982.6 $\text{cm}^{-1}$  的峰并未受到明显抑制。在 1100 至 1350 $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_2$  和  $\text{CF}_3$  伸缩振动的吸收区变窄, 但程度上远小于  $X=3$  样品。这些现象可理解为配离子浓度低, 对骨架基团的影响较小。

(2) 磺酸基团:  $X=20$  一步法成膜与磺酸基有关的红外光谱最突出之处在于反对称伸缩振动吸收带出现更多的分裂, 共有 1265、1192、1165、1139.5 和 1300 $\text{cm}^{-1}$  5 个峰, 甚至一般情况下很难见到的磺酸基高频对称伸缩振动的 1300 $\text{cm}^{-1}$  也在红外谱图中出现。新峰的出现表明新状态的出现。可见, 当  $X$  值不同时,  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  在 Nafion 膜中的所处的微环境也十分不同。磺酸基的另一行为变化是磺酸基中 S—O 键反对称伸缩振动吸收区的移动。与纯 Nafion 膜中该峰的位置

(1058.6 cm<sup>-1</sup>) 相比,  $X=3$  的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 膜中磺酸基 S—O 键反对称伸缩振动吸收区红移了 4.4 cm<sup>-1</sup> 而在  $X=20$  的膜中却紫移了 3 cm<sup>-1</sup>。在  $X=3$  的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 膜中, 处于憎水性较强的界面区中的 Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 与—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 只能沿 C—S 键方向配置, 阳离子的电荷中心偏离 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 S—O 轴, 并同时影响三个 S—O 键。SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 被 Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 极化的静电场 E 的方向也沿着 C—S 键方向, 这将削弱 S—O 键而降低 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的振动频率, 导致发生红移现象。而在亲水的界面区中的 Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 阳离子以相对于 C—S 键方向与 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 配置, 阳离子的电荷中心处于 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 S—O 轴上, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 被极化的静电场 E 的方向与 C—S 键方向相反, 这将加强 S—O 键而增加 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的振动频率而导致紫移现象的产生。

## 4 结论

(1) 一步法制备的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 修饰膜, 出现了两个强的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反对称伸缩振动吸收峰; 两步法制备的 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 修饰膜 FTIR 谱图上 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的反对称伸缩振动峰被 CF<sub>2</sub> 及 CF<sub>3</sub> 的振动吸收所掩盖而分辨不出峰结构, 说明两种方法制备的膜在内部微结构方面是不同的。

(2) 同是一步法制备的  $X=3$  及  $X=20$  两种 Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 修饰膜, 它们的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反对称伸缩振动带、对称伸缩振动带及 CF 链振动带均不同。  $X=20$  膜的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对称伸缩振动与未离解的磺酸根 SO<sub>3</sub>H 的对称振动的相对强度大于  $X=3$  膜的数值。

## 参考文献

- [1] 查全性, 陆君涛, 刘佩芳等. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [2] Creutz C, Chou M, Netzel T L *et al.* Ligand Additivity: Application to the Electrochemistry and Photoelectron Spectroscopy of d1—6 Octahedral Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, (104): 1300.
- [3] 董绍俊, 车广礼, 谢远武著. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 84—89.

# Study on the Membranes of Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> by IR Spectroscopy

HU Jun-Fu

(Department of Chemistry, Yunyang Teachers College, Danjiangkou, Hubei 442700, P. R. China)

**Abstract** IR spectra indicate that there are distinct microstructure differences between the Nafion-Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> membranes ( $X=3$ ) made by 1-step and 2-step methods of preparation techniques. The spectral properties of the  $X=3$  and  $X=20$  membranes prepared by 1-step method are distinctly different.

**Key words** Modified Membrane, IR Spectroscopy, Microstructure.

## 本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2005 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>