

聚噻吩在离子液体中的电化学合成研究*

石家华^{a,b}, 杨春和^b, 高青雨^{a**}, 李永舫^b

(a. 河南大学化学化工学院, 开封 475001; b. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100081)

摘要: 在1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体(BMIM)PF₆中直接电化学合成制备了聚噻吩膜. 通过红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对聚噻吩膜的结构和形貌进行了表征. 利用紫外可见光谱(UV-Vis)、循环伏安法(CV)和四探针法研究了聚噻吩膜的电子和电化学特性. 研究表明, 在电位1.7~1.9 V(相对于Ag/AgCl)在(BMIM)PF₆中可以制备均匀的聚噻吩膜, 其中, 离子液体(BMIM)PF₆既作为溶剂又作支持电解质; 在离子液体中制备的聚噻吩膜具有良好的稳定性和充放电能力, 聚噻吩膜的电导率在0.01~0.1 S/cm.

关键词: 离子液体(BMIM)PF₆; 聚噻吩; 电化聚合; 循环伏安法

中图分类号: O613 文献标识码: A

Studies on Electrochemical Synthesis of Polythiophene in an Ionic Liquid*

Shi Jiahua^{a,b}, Yang Chunhe^b, Gao Qingyu^{a**}, Li Yongfang^b

(a. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001;

b. Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Polythiophene (PTh) films were prepared by the direct electropolymerization of thiophene in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM)PF₆. The structure and morphology of PTh films were characterized by means of the FT-IR spectrum and the scanning electron microscopy (SEM). The electrical and electrochemical properties of PTh films were examined with the UV-Vis spectrum, cyclic voltammetry (CV) and four-probe method. The results showed that when the potential for electropolymerization was controlled between +1.7 and +1.9 V (vs. Ag/AgCl), very homogeneous PTh films could be prepared in the ionic liquid (BMIM)PF₆ used as solvent and electrolyte. The de-doping (reduction) and re-doping (re-oxidation) of the PTh film prepared in ionic liquid are reversible and stable, and the conductivity of PTh films is 0.01~0.1 S/cm.

Keywords Ionic liquid (BMIM)PF₆, Polythiophene, Electrochemical polymerization, Cyclic voltammetry

1 引言

在众多的共轭聚合物研究中,聚噻吩在有机半导体、电导材料、电致发光材料等方面获得广泛应用,引起了人们的普遍关注^[1]. 但是,在过去对聚噻吩的研究主要是在有机体系中,更多的证据表明痕

量水的存在对噻吩的电化学聚合是相当有害的,它大大降低了聚噻吩的有效共轭链长和电导率^[2]. 离子液体作为一类新型的环境友好的“绿色溶剂”有其优异的性能,并在很多领域取得成功应用^[3]. 我们第一次使用离子液体(BMIM)PF₆既作为溶剂又作为支持电解质,直接电化聚合制备聚噻吩膜.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20004010).

** Corresponding author, E-mail: qingyugao@henu.edu.cn Received 22 April 2003; in final form 4 August 2003.

2 实验

2.1 仪器与试剂

噻吩(Th): 购于 Alfa Aesor 公司, 使用前重新蒸馏; 离子液体(BMIM)PF₆: 参照文献[4]合成. EG&G PARC model 283 potentiationstat/galvanostat 电化学测试系统; UV-2501PC 紫外-可见光谱仪; 红外分析仪; HITACHI S-530 扫描电子显微镜.

2.2 聚噻吩膜的电化学聚合及电化学性能研究

聚噻吩膜的恒电位聚合利用三电极体系, 工作电极是铂片或铂盘电极(0.07 cm²), 对电极是铂网, 参比电极是 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液). 工作电极在每一次实验前都要用刚玉/水混合物在抛光布上认真清洗抛光. 聚噻吩膜的恒电流聚合利用二电极体系, 工作电极是铂片或 ITO 导电玻璃, 对电极是铂网. 噻吩单体浓度是 0.5 mol/L. 电流密度是 5.0 mA/cm². 聚噻吩膜电化学性能的研究都是在 EG&G PARC model 283 potentiationstat/galvanostat 电化学系统中进行, 通过计算机进行控制.

2.3 聚噻吩膜的光谱分析

将聚噻吩膜与 KBr 混合压片, 在红外光谱仪上测得 FT-IR 谱. 用 ITO 导电玻璃作工作电极恒电流法制备聚噻吩薄膜, 用空白 ITO 导电玻璃为基底作对照, 在 UV-2501PC 光谱仪上测得紫外-可见光谱.

2.4 聚噻吩膜的表面形态研究

用铂片作工作电极, 恒电压法制备聚噻吩膜, 将聚噻吩膜进行喷金处理, 利用 HITACHI S-530 Scanning Electron Microscope 观察聚噻吩膜的表面形态.

3 结果与讨论

3.1 聚噻吩膜(PTh)的 FT-IR 光谱

通过恒电位 1.8 V 下电化学聚合制备的聚噻吩膜, 利用 KBr 压片得到的 FT-IR 谱(图 1 A、C) 聚噻吩膜处于脱掺杂态时, 790 cm⁻¹(2,5-取代 β 位)和 690 cm⁻¹(2-取代)的 CH 面外弯曲振动峰非常明显, 证明聚噻吩是 α-α' 连接; 而对聚噻吩进行掺杂处理后, 在 1030、1120、1200、1340 cm⁻¹ 处出现了四个新的吸收带为掺杂特征峰, 这与文献工作^[5,6]相一致. 从谱图中可以看出, 在 3420 和 1634 cm⁻¹ 的强峰很明显是水的特征吸收峰, 也就是说, 在制样时, 因 KBr 中含有部分水分, 对测量结果有一定影响. 掺杂态的四个峰很明显, 但很难分开. 比较 1.8 和 2.6 V 下制备的膜掺杂态的 FT-IR 谱

(图 1 A、B), 发现 1.8 V 下制备的聚噻吩有明显的特征峰, 而 2.6 V 下制备的聚噻吩的吸收峰很微弱, 这是因为 2.6 V 下制备的聚噻吩膜因过氧化而使膜遭到破坏的结果.

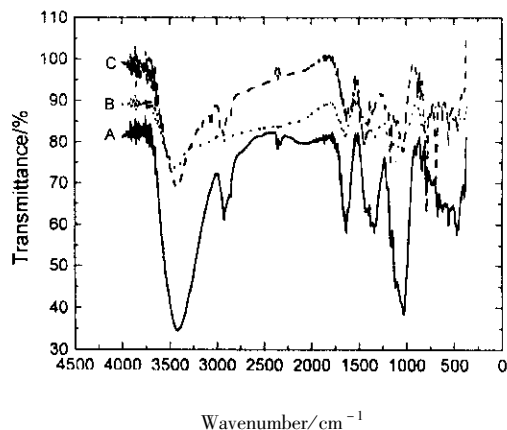


图 1 聚噻吩膜的红外光谱

- A. 掺杂态(1.8 V 下制备),
B. 掺杂态(2.6 V 下制备),
C. 脱掺杂态(1.8 V 下制备).

Fig. 1 FT-IR spectra of polythiophene

- A. Doped state (prepared under 1.8 V),
B. Doped state (prepared under 2.6 V),
C. Undoped state (prepared under 1.8 V).

3.2 聚噻吩膜的 UV-Vis 吸收光谱

所得的聚噻吩膜为掺杂态, 呈现兰绿色, 在 740 nm 表现出特征吸收, 这是掺杂态中极化子存在的结果(图 2). 然后, 将该膜在三电极体系中(对电

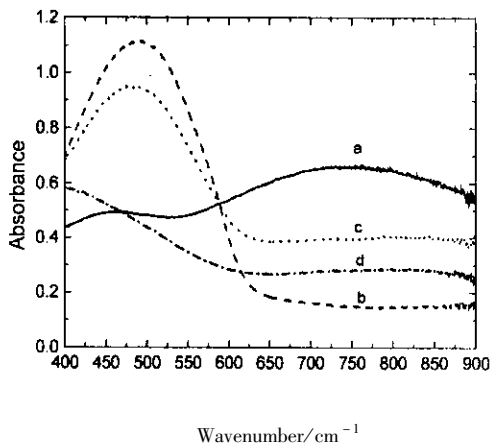


图 2 在导电玻璃 ITO 上制备的聚噻吩膜的紫外可见光谱

- a. 刚制备的, b. 在 0 V 下脱掺杂,
c. 在 0.6 V 下脱掺杂, d. 在 2.4 V 下脱掺杂.

Fig. 2 UV-Vis spectra of polythiophene films on ITO coated glass

- a. As-grown; b. Treated under 0 V;
c. Treated under 0.6 V; d. Treated under 2.4 V.

极是铂片,参比电极是 Ag/AgCl 电极)在 0 V 下脱掺杂,聚噻吩膜由兰绿色变成红色,740 nm 处吸收峰消失,而在 490 nm 处表现出中性态的特征吸收,这是 $\pi - \pi^*$ 跃迁的结果. 在 0.6 V 下脱掺杂,在 490 nm 处的中性态吸收峰减弱. 这是因为前线轨道间的能级间隙减小,即最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级间隙减小,使得 HOMO 上的电子更易激发到 LUMO 上,反应在 UV-Vis 光谱上就是最大吸收波长红移. 从中性态到掺杂态,前线轨道能级间隙减小,费米能级降低,使得聚合物的导电性显著提高. 在 2.4 V 下掺杂,聚噻吩膜因过氧化而所有特征吸收峰都消失. 曹镛等研究噻吩齐聚物时认为^[7]聚噻吩中性态的特征吸收峰位置随聚合度 N 的增加向长波方向位移,这显然是 $\pi - \pi^*$ 跃迁的结果. 按照蒋明谦的同系线性规律,得到:

$$\nu = [4.700 - 3.069(1/2)^{2/N}] \times 10^4$$

根据吸收峰位置约 500 nm 处波数为 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,由上式可推算出聚合物的聚合度为 $N = 11$.

3.3 聚噻吩膜的表面形态观察

电化学聚合条件对聚噻吩膜的形貌有很大影响^[8,9]. Koβmethl 等研究了电流密度和温度与膜形貌的关系^[10],表明聚噻吩膜表面随电流密度增加而

粗糙度增加,在室温下得到的聚合物膜比 -5°C 下制备的聚合物膜表面更均匀、更致密、更光滑. 为了更好地理解在离子液体体系下制备的聚合物膜的形貌与电化合成条件的关系,我们用 SEM 研究了在不同电位下用恒电位法制备同一厚度的聚噻吩膜的表面形态(图 3),电聚合的电位对膜的形貌影响很大,在不同聚合电位下制备的聚噻吩膜(同一厚度)随着聚合电位从 1.6 到 1.9 V 增大,膜的表面形态从疏松网状逐渐变得致密. 在 2.6 V 下,膜因过氧化而使表面变成紧密堆积的小块状,网状结构被破坏,聚噻吩膜失去导电性.

为了更好的理解聚合物膜电化学聚合的机理,我们研究了膜在生长的过程中形貌的变化,见图 4. 随着膜从 1、8 到 30 μm 逐渐变厚,膜表面网状结构变得更加疏松,网孔变得更大,膜表面颗粒也越来越大,表面形貌渐趋粗糙. 这可能是因为,在聚合初期,膜的生长主要发生在贴电极面附近,表现为一维、二维生长,随着膜的变厚,三维生长模式占优势,表现在某些部位生长的更快,使得膜的表面变得粗糙.

从图 5 可以看出,当聚噻吩膜厚到几个微米时,可以从电极上剥离下来,在 SEM 上观察,聚噻吩膜两面的形貌差别很大,贴电极面相当光滑,有金属光

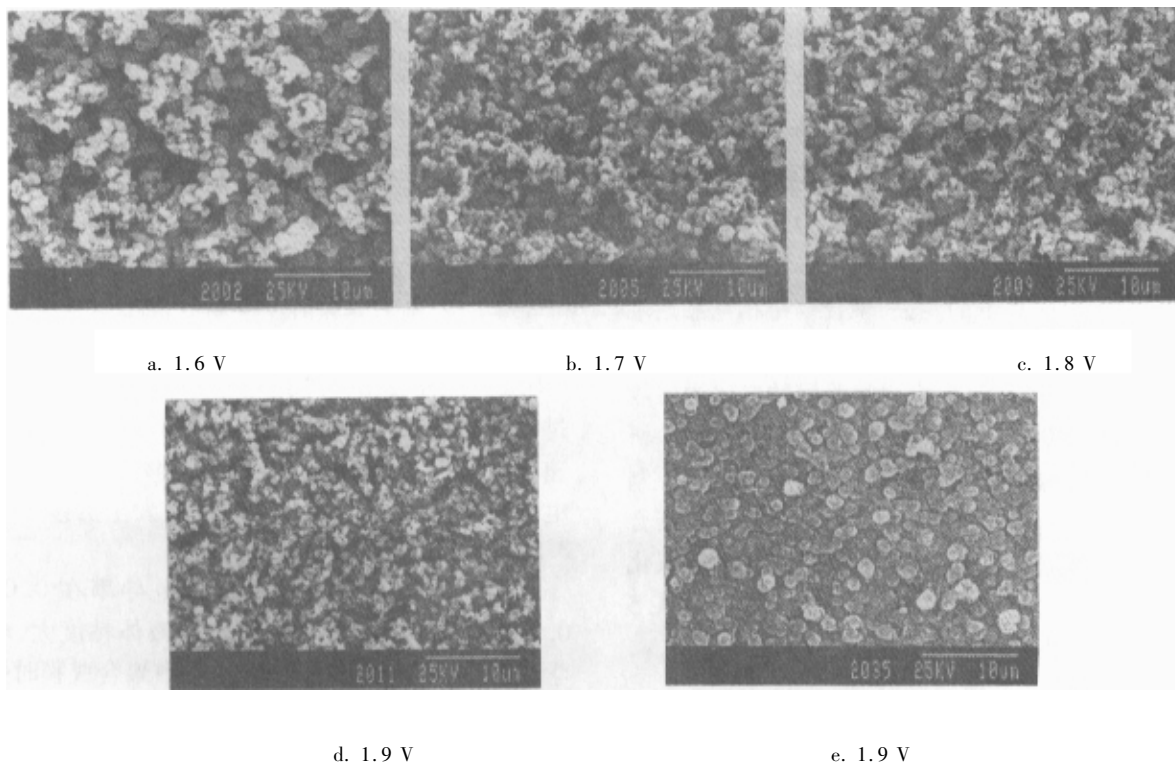


图 3 在不同电位下制备的聚噻吩膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of polythiophene films obtained under various potentials, (magnification $\times 3000$)

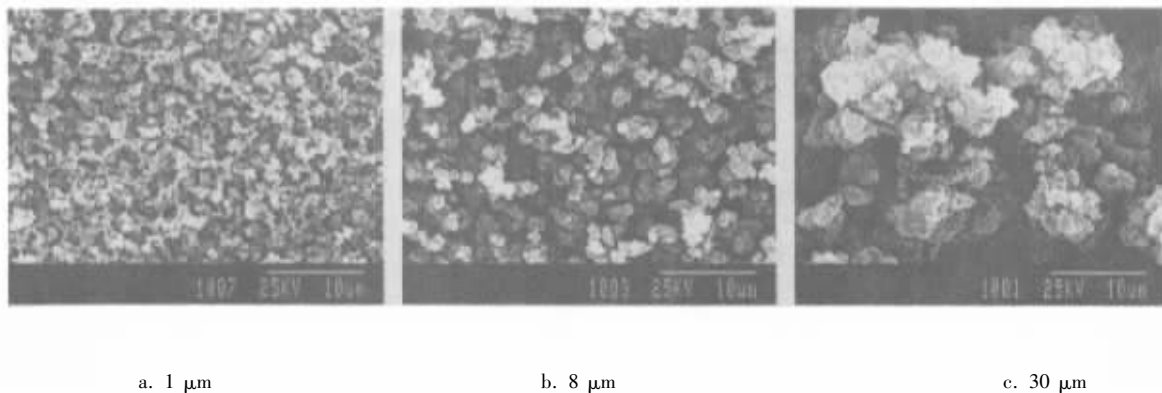


图4 在1.8 V下制备聚噻吩膜在不同生长阶段的SEM照片(×3000)

Fig. 4 SEM micrographs of polythiophene films obtained at different prepared phases under 1.8 V(×3000)

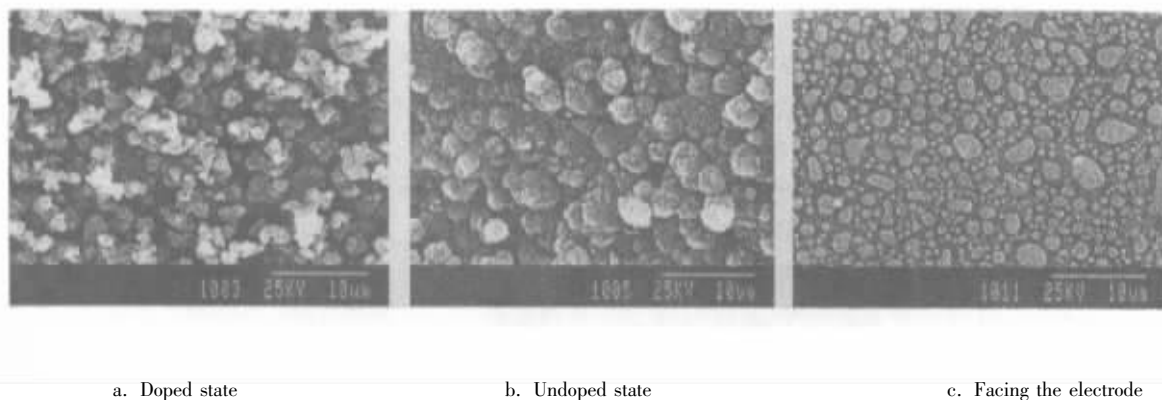


图5 在1.8 V下制备聚噻吩膜在不同状态的SEM照片(×3000)

Fig. 5 SEM micrographs of obtained under 1.8 V(×3000)

泽,而接触溶液面粗糙且不规则.比较1.8 V下电聚合的同一厚度的聚噻吩膜掺杂态和脱掺杂态的形貌,二者差别很大,掺杂态的膜表面为疏松的立体网络状,可能与对阴离子掺杂在共轭链间有关.而脱掺杂态后,由于对阴离子的离去,聚合物链相互靠近堆积成致密的“菜花”状.

3.4 循环伏安法(CV)研究聚噻吩膜的电化学性能

我们用恒电压、恒电流技术制备了聚噻吩膜.研究发现,当噻吩单体浓度为0.1 mol/L时,电压控制在+1.7~+1.9 V时,可以获得均匀的兰绿色聚合物膜,当电压超过+2.0 V时,生成的膜因为过氧化而被破坏;恒电流制备聚噻吩膜,当电流密度在1.5~4.0 mA/cm²时,对应的电压在+1.7~+1.9 V,可以生成均匀的兰绿色聚噻吩膜.

例如,当单体浓度为0.5 mol/L时,恒电压1.9 V下在离子液体(BMIM)PF₆中聚合120 s制备的聚噻吩膜在纯净的(BMIM)PF₆中连续循环伏安

扫描(如图6),发现聚噻吩膜在离子液体中的脱掺杂(在约+0.35 V还原)和再掺杂(在约+0.95 V再氧化)的重现性非常好,初步证明在离子液体中制备的聚噻吩膜稳定性好,具有优异的电化学性能.

在不同速率下扫描,如图7,当在20 mV/s扫描时,掺杂峰和脱掺杂峰的电位分别是+0.8和+0.4 V;扫描速率为200 mV/s时,掺杂峰的电位超过+1.2 V,脱掺杂峰的电位减为+0.2 V.随着扫描速率的增加,电流密度相应增加,掺杂峰(氧化)的电位发生正移,而脱掺杂峰(还原)发生负移.

3.5 聚噻吩膜的电导测量

四电极法测得聚噻吩膜的电导率在0.01~0.1 S/cm,偏低,可能是由于离子液体粘度大,电化学聚合时,单体扩散受到影响,导致聚合成膜时引起缺陷结构,或者是由于聚合成膜过程中掺杂的对阴离子偏少的缘故.

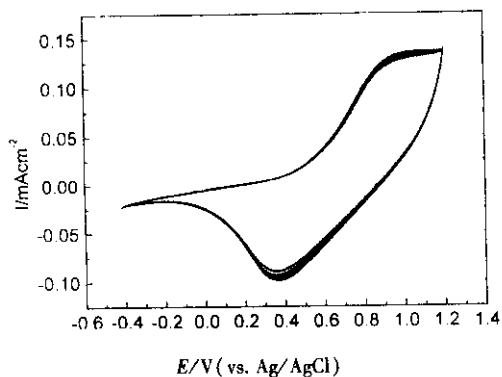


图6 在恒电位1.9 V下在(BMIM)PF₆中制备的聚噻吩膜在纯净的(BMIM)PF₆中的循环伏安图
工作电极是铂盘电极,扫描速率是50 mV/s.

Fig. 6 Cyclic voltammograms of polythiophene film at Pt disk electrode in pure (BMIM)PF₆ at a potential scan rate of 50 mV/s (the PTh film was obtained in pure (BMIM)PF₆ under 1.9 V)

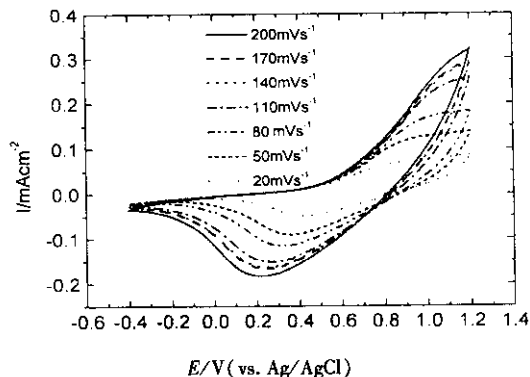


图7 在恒电位1.9 V下在(BMIM)PF₆中制备的聚噻吩膜在纯净的(BMIM)PF₆中的不同扫描速率下的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of polythiophene film in pure (BMIM)PF₆ (polythiophene was obtained under 1.9 V in (BMIM)PF₆ containing 0.5 mol/L thiophene)

4 结论

在1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体((BMIM)PF₆)中可以直接用电化学聚合方法制备聚噻吩膜,在离子液体中制备的聚噻吩膜具有良好的稳定性和充放电能力.

参 考 文 献

- [1] Roncali J. *Chem. Rev.*, 1992, **92**: 711
 [2] Jin S, Xue G. *Macromolecules*, 1997, **30**: 5753
 [3] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**: 3772
 [4] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, et al.

Chem. Commun., 1998: 1765

- [5] Cao Y, Qian R. *Solid State Commun.*, 1985, **54**: 211
 [6] Cao Y, Guo D, Pang M, Qian R. *Synth. Met.*, 1987, **18**: 189
 [7] Cao Yong (曹镛), Guo Ding (过丁), Ye Cheng (叶成), et al. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1987, **45**: 1072
 [8] Roncalli J, Garreau R, Delabouglise D, et al. *Macromol. Symp.*, 1989, **24**: 77
 [9] Ito M, Tsuruno A, Osawa S, et al. *Polymer*, 1988, **29**: 1161
 [10] Koßmethyl G, Fechler D, Plieth W. *Acta Polymer*, 1992, **43**: 65