

导电聚合物的现场电导/电化学研究—— 聚(3-甲基噻吩)和聚噻吩

张文斌 纪华民 董绍俊* 汪尔康

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

本文提出一种研究导电聚合物的现场电位、电导测量/电化学方法。该实验方法基于一种可重复使用的玻璃碳-碳纤维组双电极。用该方法研究了聚(3-甲基噻吩)和聚噻吩的现场电位、电导/电化学行为。

电化学方法,特别是现场光谱(波谱)电化学方法已成为研究导电聚合物物理化学性质及导电机理的有效手段^[1-7],这些谱学方法包括紫外-可见光谱^[1,2]、红外光谱^[8]、拉曼光谱^[4,5]及电子自旋共振谱^[6,7]等。同时,电化学现场电导测量一直是人们关心的问题。这是由于导电聚合物经电化学处理到某一氧化态后,经清洗、干燥等处理后,其氧化态常发生变化,只有现场方法才能保证获取更确切的信息,并可以与其它现场电化学方法得到的谱学数据相关联。目前,这方面的报道较少^[8-11]。Wrighton等^[8,9]构造了场效应管式的装置实现了现场电导测量。Genies等^[10]则设计了直接用四探针式电极来测量电导,但该方法需在电化学池开路状态下进行,仅是溶液中的“现场”方法。正如文献[10]所报道的那样,开路后,电极电位将发生漂移,这意味着聚合物氧化态的变化,实测值将偏离“在线”值。另外,Wrighton和Genies等均采用微印刷电极,不能重复使用。本文报道用玻璃碳-碳纤维组双电极进行现场电导测量的方法。该电极可以通过常规抛光而重复使用。以该方法研究了聚(3-甲基噻吩)(PMT)和聚噻吩(PTh)的现场电导/电化学行为。

实 验

仪器和试剂 电化学实验用美国BAS公司CV-47型伏安仪(有积分电量输出功能)、沈阳产Gould-60000 X-Y记录仪,上海产LZ-204型双笔X-Y记录仪;Beckman公司Φ60型/pH计用于电位测量;DT-890型数字万用表用于电阻测量。

噻吩、3-甲基噻吩、高氯酸四丁铵(TBAP)均为Fluka试剂。分析纯乙腈(AN)经CaH₂干燥、蒸馏后使用。

电极构造^[12]和聚合物制备 在直径6mm的玻璃碳棒周围用环氧树脂固定16支33μm的碳纤维,碳纤维与玻璃碳棒间均保持绝缘。碳纤维之间的距离1mm左右。所有碳纤维尾端用导电胶-铜丝连接在一起,用铜线引出,玻璃碳棒尾端另用导线引出。前端依次用砂纸、金相砂纸、1μ和0.3μ的α-Al₂O₃粉打磨、抛光。这样就构成了玻璃碳(L)-碳纤维组(M)双电极(图1),本文简称为L-M双电极。

聚合物制备在常规三电极电解池中进行。L-M电极引出端均接伏安仪工作电极,铂片作

对极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极. 电聚合在含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 单体、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP 的乙腈溶液中恒电流 $1.2\text{--}1.5 \text{ mA}$ 条件下进行. 停止聚合后, 用万用表测量 L, M 电极间的电阻, 可以证明 L, M 电极间空隙已被聚合物覆盖.

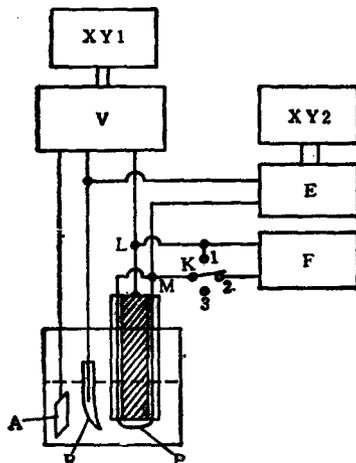


图1 L-M 电极及现场测量装置示意图

A: 对电极; R: 参比电极; L: 玻璃碳电极; M: 碳纤维微电极组; V: 伏安仪; E: pH/mV 计;
F: 万用表; K: 开关; P: 聚合物; XY1: 双笔 X-Y 记录仪; XY2: X-Y 记录仪

现场测量方法

现场电位跟踪测量 按图 1, 开关 K 置于位置 3 时, 可由 pH 计测出控制大电极 L 的电位 E_L 时微电极组的电位 E_M . 伏安仪作循环伏安时, 则可由 X-Y 记录仪 XY1, XY2 同时记录 $i-E$, $Q-E$ 和 E_M-E_L 曲线.

现场电导测量 在伏安仪恒电位控制状态下, 先置 K 于位置 1, 使 $E_M = E_L$, 再置 K 于位置 2, 由万用表测出 L, M 电极间的电阻 R. 也可以定 K 于位置 2, 在伏安仪作慢扫速循环伏安时, 记录动态电阻-电位响应.

结果与讨论

循环伏安 图 2 示出 L-M/PMT 电极不同接法时的循环伏安(OV)曲线. L 引出端与伏安仪工作电极相接, 与 L, M 同时接工作电极时的 OV 曲线几乎没有差别. 仅 M 端接工作电极时则有一定差别, 氧化还原电量约为 L 电极的 80% (扫速为 5 mV/s). 考虑到 M, L 电极几何面积之比约为 1:2500, 此时尚有如此大的电流响应, 显然是由于 L, M 电极间的 PMT 膜起了导体作用, 控制 M 电极电位时, 也基本控制了 L 电极的电位, 使 L 电极上的 PMT 也发生了电氧化还原反应.

从图 2 还可以看出, 接 M 电极比起接 L 电极来, OV 曲线阳极支有所滞后, 这可以解释为, 经负电位还原, 处在 L, M 电极间的 PMT 也呈绝缘态而引起的. 电位扫描速率越小, 则这种滞后也越小.

现场电位跟踪测量 同时记录 L-M/PMT 电极循环伏安($i-E$)、循环电位扫描-电量($Q-E$)及电位跟踪曲线(E_M-E_L)如图 3. 在 0.2 V 以上的电位范围内, M 电极的电位可以完全跟随 L 电极的电位; 而在比 0.2 V 更负的电位下发生偏离. 这是由于在 0.2 V 以下, PMT 导电性下降, L, M 电极间 PMT 膜不能作为导体连接两电极(下面的实验将证实 0.2 V 以下电

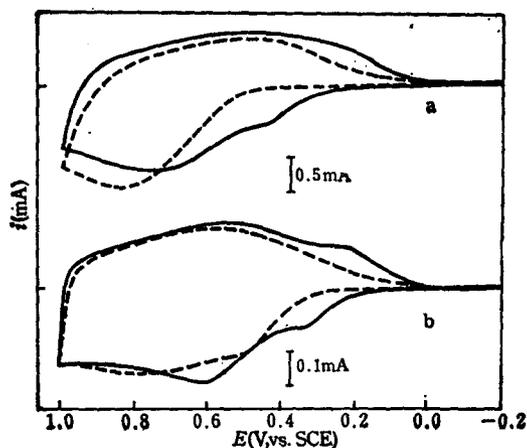


图2 L-M/PMT 电极在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP 的乙腈溶液中的循环伏安曲线
聚合电量: $Q_p = 288 \text{ mC}$; 扫速: (a) 20 mV/s ; (b) 5 mV/s —: L 或 L+M 接伏安仪工作电极端; - - -: M 接伏安仪工作电极端

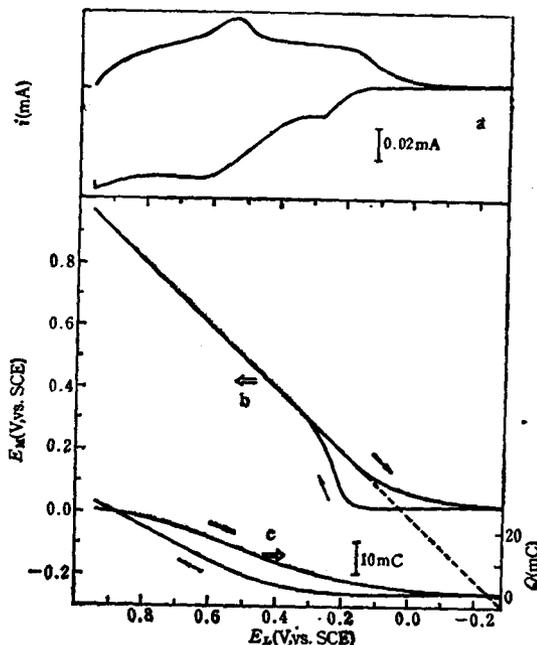


图3 L-M/PMT 电极的循环伏安(a)现场电位跟踪曲线(b)及同时记录的电量-电位曲线(c)
聚合电量: $Q_p = 245 \text{ mC}$, 电解质溶液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP 的乙腈溶液, 扫速: 1 mV/s

阻 $R > 50 \text{ k}\Omega$), 电位平台的出现, 显示 PMT 绝缘性的增强, 完全不能导通 L、M 电极。而且, 随电位扫描速度增大, 电位偏离呈提前出现的趋势。另外, 偏折点对应于氧化还原电量曲线的折点。可见, 现场电位跟踪测量也是一种定性考察导电聚合物导电性能随电位变化的有效方法。

现场电导/电化学 图4为动态记录的 $Q-E$ (电量-电位) 及 $\log R-E$ (电阻的对数-电位) 曲线。在 1 mV/s 扫速下, 每隔 50 mV 记录一次电阻 R 。图1中开关 K 在不测量电阻时置于位置 2, 测量 R 。这是为了减小图3所示的电位滞后因素。

$\log R-E$ 曲线呈典型的 S 形^[10], 随电位由正向负移动, 在 -0.5 V 后 PMT 电阻升高。变化速度最快的电位区间在 $0.3-0.0 \text{ V}$ 之间。对照图4(a)、4(b)可见, PMT 电阻变化与注入电量(氧化电量)关系很明显。电量开始注入阶段, 电阻减小速度最快, 这与 PMT 化学法掺杂 I_2 时的情形一致^[13], 即, 在掺杂初期电导率升高较快, 而掺杂量由“轻”掺杂达到“重”掺杂范围后, 电导率升高速度变慢, 最后达到稳定。Bredas 等^[14]曾提出 PMT、PT 等基态非简并聚合物的掺杂过程伴随着极化子(掺杂初期, 低氧化态)和双极化子(掺杂后期、高氧化态)的生成, 而极化子, 双极化子的生成使聚合物由绝缘态渐变为导电态。

类似地, 图5给出聚噻吩(PTh)的现场电阻曲线。与 PMT 相比, 除了曲线转折向正电位方向移动外, 没有显著差异。这是由于 PTh 比 PMT 有较正的氧化电位。从 CV 曲线看, 阳极峰电位分别为 1.05 和 0.72 V vs. SCE (1 mV/s 扫速下)。

从以上实验可以看出, 用本现场方法测量的电导率范围为 5 个数量级以上。用四探针非现场测定新制 PMT、PTh 的电导率分别为 90 S/cm 和 40 S/cm 。由此换算图4、图5的电阻曲线为电导率曲线, PMT、PTh 的电导率范围分别为 $90 \text{ S/cm} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $40 \text{ S/cm} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

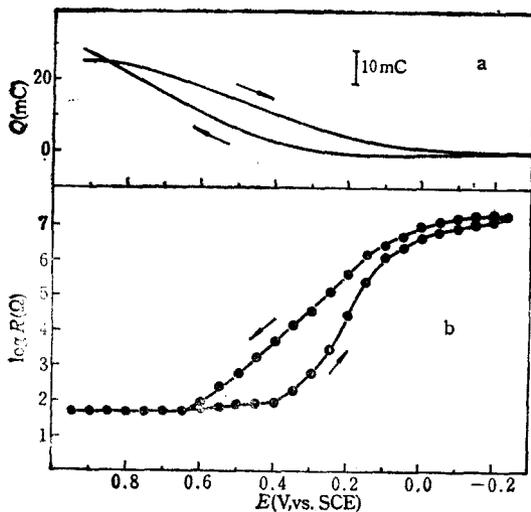


图4 动态记录的 $Q-E$, $\log R-E$ 曲线
实验条件同图3

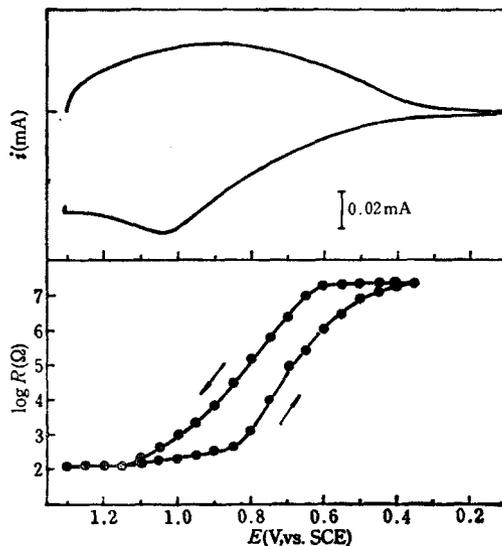


图5 L-M/PTh 电极 CV 曲线及
动态记录的 $\log R-E$ 曲线

聚合电量: $Q_P=480 \text{ mC}$; 溶液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBAP
的乙腈溶液; 扫速: 1 mV/s

应指出, 本实验中使用万用表测量电阻, 在高电阻范围($10^5 \Omega$ 以上)会引起 L、M 电极间较大的电位差, 改用恒电流电位仪测量会基本克服这一缺点, 但直接使用万用表具有操作简便、直观的优点。

参 考 文 献

[1] Mcmanus, P. M.; Yang, S. C.; Cushman, R. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 1556.
 [2] Cunningham, D. D.; Galal, A.; Pham, O. V.; Lewis, E. T.; Burkhardt, A.; Laguren-Daridson, L.; Wkansa, A.; Ataman, O. Y.; Zimmer, H.; Mark, H. B. Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, 2750.
 [3] Kuzmany, H.; Sariciftci, N. S.; Neugebauer, H.; Neckel, A., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 212.
 [4] Lefrant, S., in "Conducting Polymers, Special Applications", Alcaicer, L. (Ed), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1987**.
 [5] Bukowska, J.; Jackowska, K., *Synth. Met.*, **1990**, *35*, 143.
 [6] Genies, E. M.; Lapkowski, M., *Synth. Met.*, **1988**, *24*, 61.
 [7] Dong, S.; Ding, J.; Zhan, R., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I.*, **1989**, *85*, 1599.
 [8] Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrighton, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7389.
 [9] Paul, E. W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 1441.
 [10] Genies, E. M.; Huang, P.; Lapkowski, M.; Santier, C. H.; Olmedo, L., *Synth. Met.*, **1988**, *25*, 29.
 [11] Schiavon, G.; Sitran, S.; Zotti, G., *Synth. Met.*, **1989**, *32*, 209.
 [12] Hotta, S.; Shimotsuma, W.; Taketani, M.; Kohiki, S., *Synth. Met.*, **1985**, *11*, 139.
 [13] Ji, H.; Wang, E., *Talanta*, 待发表.
 [14] Bredas, J. L., *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 72.

***In Situ* Conductivity/Electrochemistry of Conductive Polymers——
Poly (3-methylthiophene) and Polythiophene**

Zhang, Wen-Bin Ji, Hua-Min Dong, Shao-Jun* Wang, Er-Kang

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied

Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Abstract

In situ monitoring of conductivity and potential response of conductive polymers during electrochemical process had been described. A renewable carbon fibre array ring-glassy carbon disk electrode was used for this purpose. Poly(3-methylthiophene) and polythiophene were investigated with this method, and some 5 orders in magnitude of conductivity changes were observed during the electrochemical redox process.