

文章编号:1000-2367(2023)06-0088-09

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.06.011

二噻吩并吡咯基聚合物膜的合成及其电致变色性能研究

李照华¹, 胡彬², 庞龙³

(1.国家铝及铝制品质量检验检测中心,河南 三门峡 472000; 2.周口师范学院 稀土功能材料及应用重点实验室,河南 周口 466000; 3.郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,郑州 450001)

摘要:以噻吩并吡咯为主要结构单元,分别在侧链上键合不同基团,合成了 4-(4*H*-二噻吩[3,2-*b*:2'*3'*-*d*]吡咯-4-苯基)-*N,N*-甲基胺(TPDA)、4-(4*H*-二噻吩[3,2-*b*:2'*3'*-*d*]吡咯-4-苯基)-*N,N*-二苯胺(TPPA)和 4-(4-(9*H*-咔唑)苯基-4*H*-)二噻吩[3,2-*b*:2'*3'*-*d*]吡咯(CPTP)3 种单体化合物.通过电化学聚合法,利用 3 种单体分别制备得到的聚合物薄膜均表现出良好的电化学性能.同步原位电化学-紫外可见吸收光谱联用测试结果表明,TPDA 聚合物(PTPDA)薄膜在不同的外加电压下可以显示橘红色(0.0 V)到蓝色(1.0 V)的变换;TPPA 聚合物(PTPPA)薄膜可在不同的电压下在浅黄色(0.0 V)、浅绿色(0.6 V)、紫色(1.0 V)和蓝色(1.3 V)之间进行切换;CPTP 聚合物(PCPTP)薄膜可在黄色(0.0 V)、黄绿色(0.4 V)、绿色(0.6 V)和浅蓝色(0.8 V)之间变换.3 种聚合物薄膜均显示出良好的响应时间,PTPDA 为 0.50 和 1.68 s(470 nm),PTPPA 为 1.41 和 0.44 s(650 nm),PCPTP 为 0.53 和 4.56 s(630 nm).通过改变侧链基团实现了对主链聚合物薄膜电致变色的精确调控,其优异性能在电致变色器件上具有良好的应用前景.

关键词:共轭聚合物;电化学聚合;电致变色;光谱电化学

中图分类号:O626.13

文献标志码:A

电致变色是指涂覆在电极表面的膜材料颜色和对对比度等性质随着外加电压的变化表现出来的一种可逆变换现象^[1-2].电致变色材料在显示器、电致变色器件、智能窗及军事伪装等领域有潜在的应用价值^[3-5].电致变色材料可分为无机类(WO₃ 等)、有机小分子(紫精等)和共轭聚合物电致变色材料,其中共轭聚合物电致变色材料因具有颜色变化丰富,光学对比度高,响应时间快及着色效率高等优点成为近期研究者关注的焦点^[6-10].

噻吩和吡咯因具有较好的电化学性质成为共轭聚合物电致变色材料中常用的两种单体,但两种单体电化学聚合时电位较高,对其形成的聚合物薄膜的质量有一定的影响,因此如何通过结构修饰降低单体的聚合电位成为提高其聚合物薄膜质量的有效途径.联噻吩、噻吩-吡咯及噻吩-吡咯-噻吩衍生物相继被设计合成并被广泛研究,譬如 DIETRICH 等人^[11]合成了 4,4'-二(甲氧基)-联噻吩,该化合物显示了较低的氧化电位,且电化学聚合制备的聚合物薄膜可在 600 nm 处显示较大的吸收特性.文献^[12]报道合成了 2-(2-噻吩基)-1*H*-吡咯,该单体氧化电位不到 1 V,且生成的聚合物薄膜可在橘红色和黑色之间进行切换.CARRASCO 等人^[13]制备了 2,5-二(2-噻吩基)-吡咯(SNS),并研究了化合物的电化学聚合性质和相应的聚合物薄膜的吸收特性.TOPPARE 课题组^[14-16]通过在 SNS 单元的吡咯 N 位进行修饰制备了若干衍生物单体,并对这些单体的电化学性质以及共聚物电致变色性质进行了详细的研究.除此之外,噻吩并吡咯也具有较好的电化学性质,且氧化电位较低,主要用于有机太阳能电池的研究,然而学者对其衍生物的电化学及电致变色性能的研究相对较少^[17-19].

收稿日期:2022-09-19;修回日期:2022-12-01.

基金项目:国家自然科学基金(21707124);河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(202102210025).

作者简介:李照华(1986-),男,河南灵宝人,国家铝及铝制品质量检验检测中心高级工程师,博士,研究方向为电化学和化学分析,E-mail:lzh0814@163.com.

通信作者:庞龙(1983-),男,河南许昌人,郑州轻工业大学副教授,博士,研究方向为环境分析化学,E-mail:lpang@zzuli.edu.cn.

苯胺、咪唑衍生物是一类具有较好空穴传输性能的化合物,还具有良好的电化学性质^[20-21].NIU 课题组^[22]将苯胺类衍生物引入到 SNS 的侧链制备合成了一系列单体,该类单体不仅具有较好的电化学性质,还能明显增强其电致变色性能.前期研究中^[23]发现,将三苯胺引入到咪唑-噻吩衍生物侧链,制备的聚合物薄膜不但具有丰富的颜色显示,且侧链基团还可以参与聚合,形成网络状聚合物结构单元,有利于掺杂离子的快速输运.基于此,将不同苯胺、咪唑衍生物基团键接到噻吩并吡咯的侧链,探究不同基团引入对主链电致变色性能的调控规律对于设计合成高性能变色材料具有重要的研究意义.本研究中,基于噻吩并吡咯的 3 种新型衍生物单体被成功设计合成,3 种单体均可以通过电化学聚合制备得到其相应的聚合物薄膜.与已有研究相比,本文通过改变侧链基团实现了对主链聚合物薄膜显示颜色的精确调控,为研究制备全色显示材料提供了手段.另外,3 种聚合物薄膜还具有快速的响应时间和循环稳定性等特性,这些特性使其在电致变色器件上具有良好的应用前景.

1 材料与方法

1.1 化学试剂和仪器

1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(dppf,98%),叔丁醇钠(98%),三(二亚苺基丙酮)二钯($\text{Pd}2(\text{dba})_3$,98%)和 3,3'-二溴-2,2'-联噻吩(97%)均购置于安耐吉化学.4-氨基-*N,N*-二甲基苯胺(98%)、4-氨基三苯胺(98%)和 4-(9*H*-咪唑-9-基)苯胺(98%)购置于郑州阿尔法化工有限公司.四丁基高氯酸铵(TBAP,98%)购置于郑州希派克化工有限公司,于 80 °C 下真空环境过夜处理后使用.分析纯甲苯和二氯甲烷(DCM)经过 CaH_2 处理两天后蒸馏收集,放置 4A 级分子筛保存.色谱纯级乙腈购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

制备单体的 H 谱和 C 谱是由德国生产的 Bruker AVANCE III HD 测试得到的.单体的质谱是在德国公司生产的 Bruker ultrafleXtreme MALDI TOF/TOF 质谱仪器测试得到的.红外光谱数据(FT-IR)是在美国热电尼高力公司 Nicolet 5700 上测试而得.电化学性质是在瑞士万通 Autolab PGSTAT302N 上测试而得.紫外-可见光谱数据是在美国珀金埃尔默股份有限公司 Lambda 25 UV-VIS 光谱仪上测试得到的.聚合物薄膜的微观形貌是在日本 Hitachi 公司 Regulus 8100 扫描电镜测试仪上得到的.

1.2 聚合物薄膜的制备及性能测试

聚合物薄膜采用恒电位(1.3 V)聚合方法制备,单体浓度为 2 mmol/L,体系为以 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵为支持电解质的二氯甲烷溶液(聚合时间为 50 s).聚合物薄膜的结构预想图如图 1 所示.

循环伏安测试是在三电极体系内进行,工作电极为 ITO 玻璃电极,对电极为铂片电极(面积:2 cm × 2 cm),参比电极为 Ag/AgCl 电极.聚合物薄膜得到后,利用三电极体系在含有支持电解质的空白乙腈溶液中进行聚合物薄膜的性能测试.其他表征需要在 0 V 条件脱掺杂 20 s,并用二氯甲烷溶液洗涤 4 次,以除去聚合物薄膜上面残留的单体及支持电解质,放入真空干燥箱中内干燥 12 h(60 °C).

电致变色光谱电化学和动力学性质均是在 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵支持电解质的乙腈空白溶液中采用电化学工作站和紫外-可见光谱仪同步联用测试得到的.光谱电化学是聚合物薄膜在不同施加电压下的紫外-可见-近红外光区的吸收变化情况,动力学性质是聚合物薄膜的透过率在一定波长下不同电压(中性态和氧化态电压)阶跃切换时随时间的变化趋势.

2 结果与讨论

2.1 单体合成

2.1.1 单体 4-(4*H*-二噻吩[3,2-*b*:2'3'-*d*]吡咯-4-苯基)-*N,N*-甲基胺(TPDA)的合成

将 3,3'-二溴-2,2'-联噻吩(0.64 g, 2 mmol),叔丁醇钠(0.19 g, 2 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.018 g, 0.02 mmol)和 dppf(0.22 g, 0.40 mmol)加至干燥的双口烧瓶中,加入 15 mL 无水甲苯溶解, N_2 保护下室温搅拌 30 min 后,加入 4-氨基-*N,N*-二甲基苯胺(0.27 g, 2 mmol), N_2 保护下回流反应 48 h.反应后冷却到室温,真空条件下旋蒸除去甲苯,用饱和食盐水和二氯甲烷进行多次萃取,收集有机相,旋蒸去除有机溶剂,将粗产物加入层析色谱柱,用乙酸乙酯/石油醚混合淋洗液(体积比 1:100)进行淋洗得到淡黄色粉末(0.25 g,

产率 42%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.12(d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.07(d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 6.83(d, d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.01(s, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.62, 138.86, 133.59, 128.51, 128.12, 124.27, 123.08, 112.67, 40.90。 HRMS(Maldi-Tof): $\text{C}_{16}\text{N}_4\text{N}_2\text{S}_2$, 理论值, 298.060 4, 实测值, 297.882 6。

2.1.2 单体 4-(4*H*-二噻吩[3,2-*b*:2'3'-*d*]吡咯-4-苯基)-*N,N*-二苯胺(TPPA)和 4-(4-(9*H*-咪唑)苯基-4*H*)-二噻吩[3,2-*b*:2'3'-*d*]吡咯(CPTP)的合成

两种单体的合成步骤同 2.1.1, 不同之处是将 4-氨基-*N,N*-二甲基苯胺替换为 4-氨基三苯胺或 4-(9*H*-咪唑-9-基)苯胺。表征数据如下:

黄绿色粉末 TPPA(0.32 g, 产率 38%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.30(d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 7.23(d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 7.19(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.15(m, 8H), 7.04(t, $J = 7.2$ Hz, 2H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.55, 145.88, 144.08, 138.85, 133.48, 129.37, 128.45, 128.14, 124.40, 123.43, 123.13, 116.54, 112.22。 HRMS(Maldi-Tof): $\text{C}_{26}\text{N}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$, 理论值, 422.090 1, 实测值, 421.901 5。

淡黄色粉末 CPTP(0.34 g, 产率 39%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.16(d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.81(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.72(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.46(m, 4H), 7.32(d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.23(d, $J = 5.2$ Hz, 2H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.83, 140.84, 138.75, 135.28, 133.49, 133.30, 128.47, 128.14, 126.07, 123.83, 123.46, 120.41, 112.19, 109.69。 HRMS(Maldi-Tof): $\text{C}_{26}\text{N}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$, 理论值, 420.084 2, 实测值, 419.909 0。

3 种单体化合物的具体合成路线见图 2。

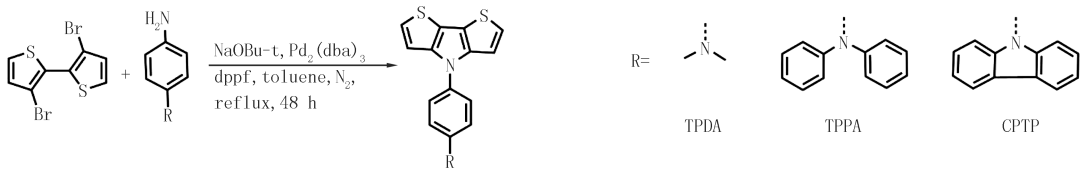


图2 单体化合物的合成路线图

Fig.2 The synthesized routes of PTPDA, PTPPA and PCPTP films

2.2 单体的电化学性质

为了研究单体的电化学聚合性质, 采用循环伏安法对单体溶液进行了测试, 图 3 显示了 2 mmol/L TPDA, 2 mmol/L TPPA 和 2 mmol/L CPTP 在含有 0.1 mol/L TBAP 的二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线图, 扫描速度是 100 mV/s。从图 3 中可以看出, 3 种单体的第一圈循环伏安曲线是不可逆的, 该过程主要为单体在适当的电压下生成自由基的过程。TPDA 的第一圈两个氧化峰分别出现在 0.94 和 1.20 V 处, 可以归属于 N 甲基的氧化和噻吩并吡咯单元的氧化^[22]。TPPA 的第一圈在 0.69 和 1.13 V 下出现两个明显的氧化峰, 分别为三苯胺基团和噻吩并吡咯单元的氧化; CPTP 的第一圈只在 1.19 V 处出现一个明显的氧化峰, 该峰可以归属于噻吩并吡咯单元的氧化, 而咪唑基团的氧化峰也在这个位置附近^[24]。从 3 种单体循环伏安曲线的第二圈之后可以看出, 氧化峰电流强度均能随着扫描圈数的增加而逐渐增大, 该现象说明在电极表面聚合物薄膜的生成^[25]。

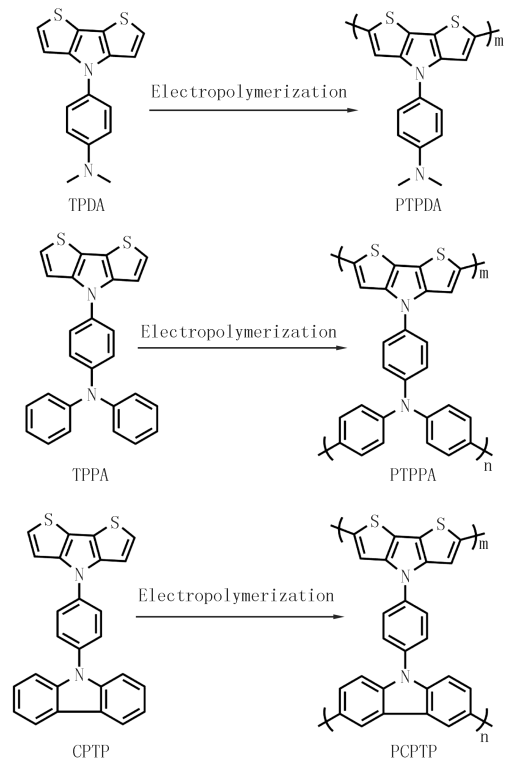


图1 PTPDA, PTPPA和PCPTP薄膜的合成路线图

Fig.1 The synthesized routes of PTPDA, PTPPA and PCPTP films

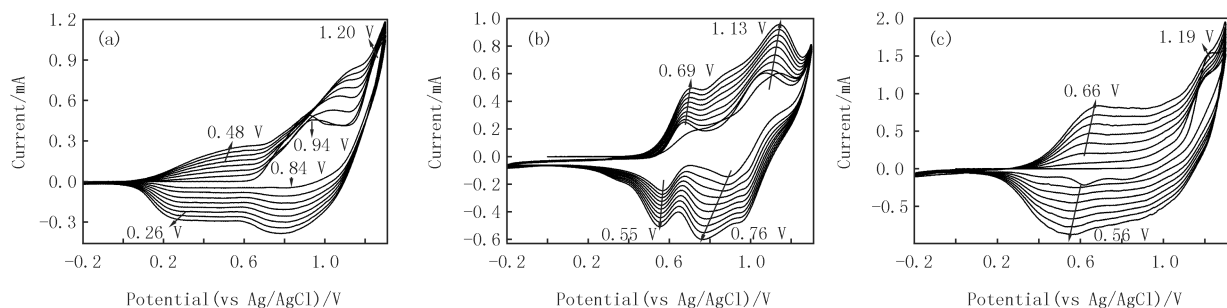


图3 TPDA (a)、TPPA (b)和CPTP (c)在0.1 mol/L TBAP的二氯甲烷溶液中的多圈循环伏安曲线图

Fig.3 Continuous cyclic voltammograms of TPDA(a),TPPA(b) and CPTP(c) in the 0.1 mol/L TBAP/DCM solution

2.3 单体和聚合物薄膜的结构分析

为了研究聚合物的结构,运用傅里叶红外光谱法对单体和聚合物薄膜进行了表征,其测试结果如图4.由于3种化合物结构基本为芳香环结构,所以大部分峰结构相似,譬如 $1\ 607, 1\ 521, 1\ 405\ \text{cm}^{-1}$ 是由苯环上C—C键的振动引起的, 821 和 $740\ \text{cm}^{-1}$ 分别属于苯环上C—H的面外振动引起的, $1\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 是单体结构中C—N键的振动引起的^[26]. $1\ 220$ 和 $1\ 108\ \text{cm}^{-1}$ 为噻吩环上的C—S键振动引起, 690 和 $650\ \text{cm}^{-1}$ 为噻吩上C—H的面外弯曲振动引起^[19].键入三苯胺和咪唑单元后,单体出现了新的峰变化,譬如 $1\ 600, 1\ 433, 1\ 209$ 和 $1\ 082\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰增强且相对于TPDA红外谱出现一定程度的移动,是由于三苯胺和咪唑单元取代后苯环增多引起的,其中 $1\ 317\ \text{cm}^{-1}$ 峰为单体TPPA结构中的C—N键振动, $780\ \text{cm}^{-1}$ 处峰为三苯胺苯环上C—H的弯曲振动引起; $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 峰为CPTP中的C—N键振动, $1\ 475$ 和 $780\ \text{cm}^{-1}$ 处峰为咪唑环上C—H的弯曲振动引起.聚合后可以看出 690 和 $650\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰明显减弱,证明聚合在噻吩的2-位进行.由于三苯胺中苯环对位的C—H峰的弯曲振动在 $1\ 317$ 和 $780\ \text{cm}^{-1}$ 附近^[27],聚合后该峰强度有明显减弱趋势,说明三苯胺单元参与了聚合,但需要其他手段进一步证明.对于CPTP来说, $1\ 475, 1\ 270$ 和 $740\ \text{cm}^{-1}$ 为咪唑基团C—H面内面外弯曲振动,聚合物膜红外谱图中该峰值变弱,证明咪唑单元也参与了聚合^[28]. $1\ 382, 1\ 275$ 和 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是聚合后C—N键振动峰偏移引起的. $1\ 077\ \text{cm}^{-1}$ 处明显的红外峰为电解质 ClO_4^- 的特征峰^[19].

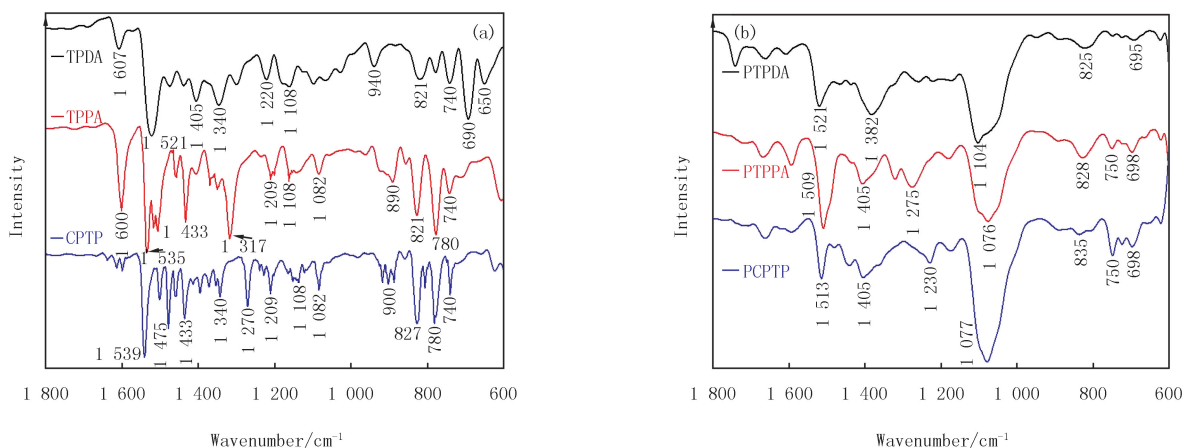


图4 单体(a)及相应聚合物薄膜(b)的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of the monomers(a) and resulting polymer films(b)

2.4 聚合物薄膜的表面形貌

材料的微观形貌与掺杂离子的输运及电子的传递有着密切的关联^[20].为了进一步观察聚合物薄膜的微观结构,运用SEM对制备的聚合物薄膜表面进行了表征(图5).可以看出,PTPDA聚合物薄膜表面出现了许多长条薄片状物质,且部分地方出现了堆积现象.PTPPA聚合物薄膜表面由许多细小的颗粒(约 $300\ \text{nm}$)组成,部分区域会出现 $700\ \text{nm}$ 左右的大颗粒.PCPTP聚合物薄膜表面颗粒相对较少,表面相对平

滑一些,但也出现了些许堆积的大颗粒.另外,对聚合物薄膜的断面膜厚度进行了表征,PTPDA、PTPPA 和 PCPTP 3 种聚合物薄膜的厚度分别为 268.0 nm、232.2 nm 和 274.7 nm.从 3 种聚合物薄膜的表面形貌可以看出,不同取代基生成的聚合物薄膜的形貌略有不同,对其响应时间可能有一定的影响.

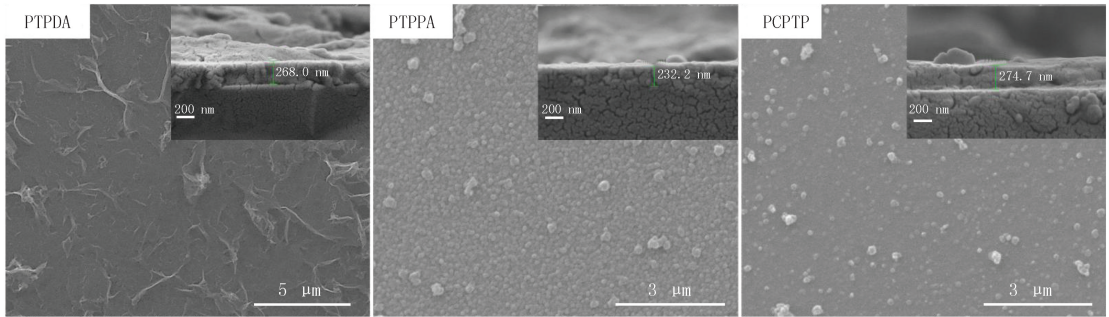


图5 聚合物薄膜PTPDA、PTPPA和PCPTP的表面形貌SEM图(插图为断面膜厚度测试图)

Fig.5 Surface morphology of PTPDA, PTPPA and PCPTP films (Inset image: the cross-side morphology of polymer films)

2.5 聚合物薄膜的光谱电化学性质

聚合物薄膜在不同电压下的微观电子结构变化可以通过其光谱电化学性质表现出来.图 6 显示了聚合物薄膜在不同施加电压下的紫外-可见吸收特性曲线,在中性态 0.0 V 时,PTPDA 薄膜在 478 nm 处出现了最大的吸收峰,该吸收峰可以归属于噻吩并吡咯聚合主链的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收,该波长段的吸收使得聚合物薄膜显示橘红色.另外,其吸收的最大起始吸收波长为 610 nm,根据公式 $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ (E_g : 分子的带隙, eV; λ_{onset} : 化合物紫外-可见吸收下降部分曲线切线与横坐标的交点波长值, nm) 可以计算得到聚合物薄膜 PTPDA 的 E_g 为 2.03 eV; PTPPA 聚合物膜于中性态 0.0 V 下在 400~500 nm 处呈现了较宽的吸收波特性,该波段的吸收使得 PTPPA 薄膜呈现浅黄色显示.其最大吸收起始波长为 568 nm,可以得到 PTPPA 聚合物膜的 E_g 为 2.18 eV. PCPTP 聚合物薄膜的最大吸收峰出现在 403 nm,两种聚合物的最大吸收均比 PTPDA 的最大吸收波长明显蓝移,也进一步证明咪唑和三苯胺基团参与了聚合.波长 403 nm 附近的吸收特性使得聚合物薄膜显示黄色,其最大吸收起始波长为 577 nm,对应的 E_g 经计算为 2.15 eV.随着电压的增大,3 种聚合物中性态下最大吸收波段强度开始降低,而 700 nm 处的吸收开始增强,该吸收可归因于电压增大时的极化子出现引起的.随着吸收的变化,聚合物薄膜颜色也出现改变,PTPDA 薄膜逐渐变为蓝色; PTPPA 聚合物薄膜由于 700 nm 处吸收变强,其聚合物颜色变为绿色(0.6 V); PCPTP 聚合物膜变为黄绿色(0.4 V)和绿色(0.6 V).随着电压的继续增大,吸收又呈现了新的变化,PTPDA 薄膜在 1100 nm 处的吸收变强; PTPPA 在 510 nm 和 1100 nm 处的吸收开始增强,510 nm 处吸收位于与其等吸收点位置较近,造成等吸收点的不明显;而 PCPTP 薄膜在 600 nm 和 1100 nm 处的吸收变得较强,该吸收分别归属于 N-苯环-N 的极化以及双极化子形成引起的^[29]. PTPDA 薄膜仍显示蓝色; PTPPA 的颜色变换为紫色(1.0 V)和蓝色(1.3 V); PCPTP 聚合物膜在 0.8 V 时呈现浅蓝色.

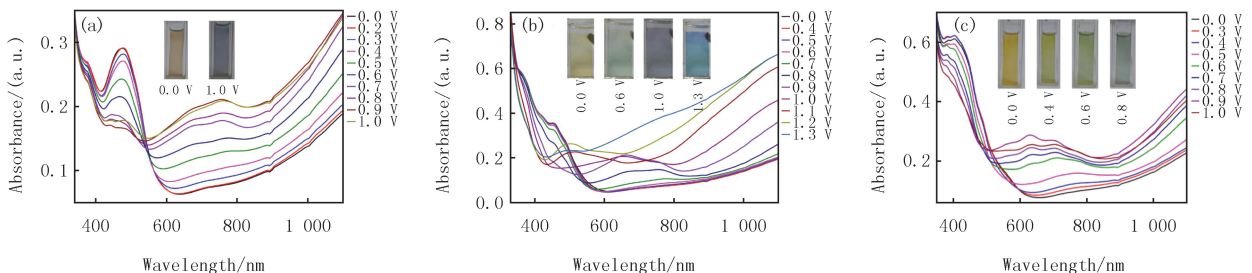


图6 PTPDA (a), PTPPA (b) 和PCPTP (c) 聚合物薄膜在不同施加电压下的紫外可见吸收特性曲线及颜色变化图

Fig.6 Spectroelectrochemical spectra and color changing process for PTPDA (a), PTPPA (b) and PCPTP (c) films upon the different applied potentials

2.6 聚合物薄膜的电致变色动力学测试

光学透过性和响应时间是考察电致变色材料的两个重要参数指标^[30].图7为 PTPDA、PTPPA 和 PCPTP 聚合物薄膜在空白溶液中的不同外界施加电压下的光学透过率及响应时间计算图.

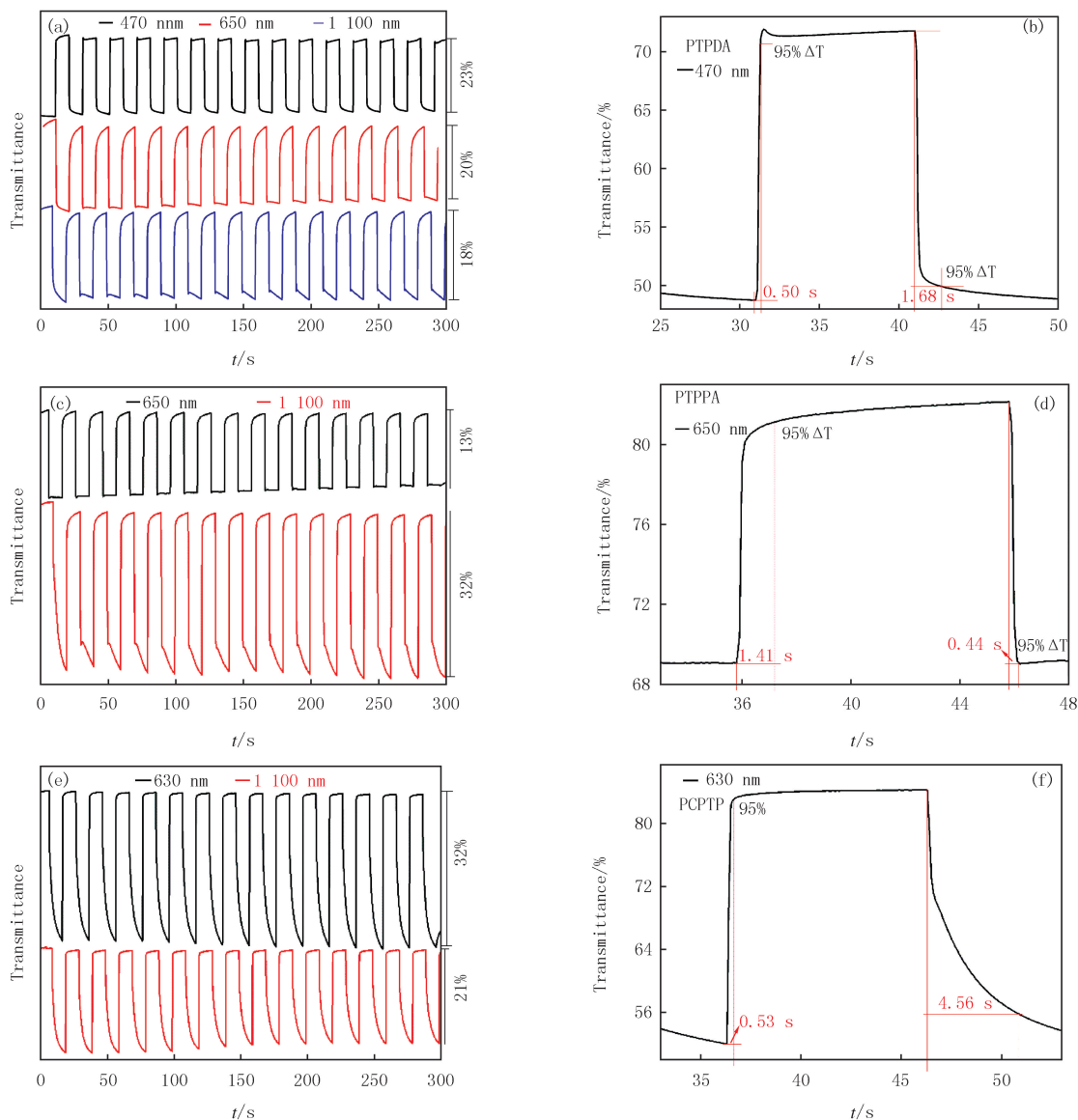


图7 PTPDA (a, b), PTPPA (c, d) 和 PCPTP (e, f) 聚合物薄膜在不同吸收波长、阶跃时间为 10 s 下的光学透过率-响应时间变化曲线图 (a, c, e) 及响应时间计算图 (b, d, f)

Fig. 7 Time-transmittance profiles of PTPDA (a, b), PTPPA (c, d) and PCPTP (e, f) films monitored at different absorption wavelength (a, c, e) with the switching time of 10 s and calculated switching time (b, d, f)

从图 7(a) 中可以看出, 聚合物 PTPDA 在 470、650 和 1 100 nm 下从 0.0 到 1.0 V 的光学对比度分别为 23%、20% 和 18%, 而 PTPPA 聚合物薄膜在 650 和 1 100 nm 下从 0.0 到 1.3 V 的光学对比度分别为 13% 和 32% (图 7(c)). PCPTP 聚合物薄膜在 630 和 1 100 nm 处从 0.0 到 1.0 V 的光学对比度分别为 32% 和 21% (图 7(e)). 响应时间为聚合物薄膜在着色态和褪色态变换过程中需要的时间, 通常以肉眼敏感区域-达到光学对比度的 95% 左右为基准^[31]. 如图 7(b) 所示, 聚合物 PTPDA 在 470 nm 处的着色时间 (t_b) 为 0.50 s, 对应的褪色时间 (t_c) 为 1.68 s. PTPPA 薄膜在 650 nm 处的 t_b 和 t_c 分别为 1.41 和 0.44 s. PCPTP 聚合物薄膜在 630 nm 下的 t_b 和 t_c 经计算分别为 0.53 和 4.56 s. 3 种聚合物薄膜均具有良好的响应时间, 不同的响应时间与聚合物薄膜的微观形貌状态有一定的联系, 与掺杂离子的输运速度直接相关. 制备的聚合物薄膜及已报道的类似聚合物薄膜的性能参数对比总结见表 1.

着色效率($CE, \text{cm}^2/\text{C}$)也是聚合物薄膜电致变色性能中的一个重要参数. CE 值是聚合物薄膜光学密度的变化量与单位电极面积上的电荷量的比值.可以根据公式 $CE = \Delta OD / Q_d$ 计算而得^[33],其中 ΔOD 为聚合物薄膜的光学密度变化, $\Delta OD = \lg(T_b/T_c)$, T_b 和 T_c 分别为材料漂白态和着色态的透过率; Q_d 为聚合物薄膜单位电极面积在着色-褪色过程中通过的电量, cm^2/C .经计算聚合物薄膜 PTPDA、PTPPA 和 PCPTP 的着色效率分别为 $84 \text{ cm}^2/\text{C}$ (470 nm)、 $88 \text{ cm}^2/\text{C}$ (650 nm)和 $121 \text{ cm}^2/\text{C}$ (630 nm).

表 1 PTPDA、PTPPA、PCPTP 薄膜与文献报道的光学与电致变色性能参数

Tab. 1 Optical and electrochromic properties of PTPDA,PTPPA,PCPTP films and other reported polymer films

Polymers	λ_{\max}/nm	$E_g/(\text{optical}, \text{eV})$	$\Delta T/\%$	t_b/s	t_c/s
PTPDA	478	2.03	23(470 nm)	0.50(470 nm)	1.68(470 nm)
			20(670 nm)	4.42(670 nm)	0.53(670 nm)
			18(1 100 nm)	5.53(1 100 nm)	0.62(1 100 nm)
PTPPA	450	2.18	13(630 nm)	1.41(630 nm)	0.44(650 nm)
			32(1 100 nm)	1.86(1 100 nm)	4.93(1 100 nm)
PCPTP	403	2.15	32(630 nm)	0.53(630 nm)	4.56(630 nm)
			21(1 100 nm)	1.08(1 100 nm)	5.11(1 100 nm)
P(DTP-alkoxy-NH ₂) ^[18]	420	1.92	9(420 nm)	1.8(420 nm)	
			24(770 nm)	1.0(770 nm)	
			30(980 nm)	0.8(980 nm)	
Poly(DTP-aryl-NH ₂) ^[15]	410	1.65	14(410 nm)	1.8(410 nm)	
			32(1 060 nm)	1.5(1 060 nm)	
PTCA ^[32]	415	2.14	21(415 nm)	1.5(415 nm)	
			57(920 nm)	2.5(920 nm)	

2.7 电化学稳定性

材料的稳定性是扩展其潜在应用的一个重要的指标参数,其稳定性可以用多圈循环后保留的电化学活性来衡量^[34].图 8 为 PTPDA、PTPPA 和 PCPTP 聚合物薄膜在空白乙腈溶液中以 100 mV/s 持续循环扫描 300 圈的循环伏安曲线对比图,从图 8 中可以看出,PTPDA 薄膜在扫描 300 圈后保持了 54% 的电化学活性;PTPPA 保持了 61% 的电化学活性;而 PCPTP 薄膜则保持了 56% 的电化学活性.3 种聚合物薄膜在多圈扫描后保持了良好的电化学活性,可以用作电致变色器件的变色材料.

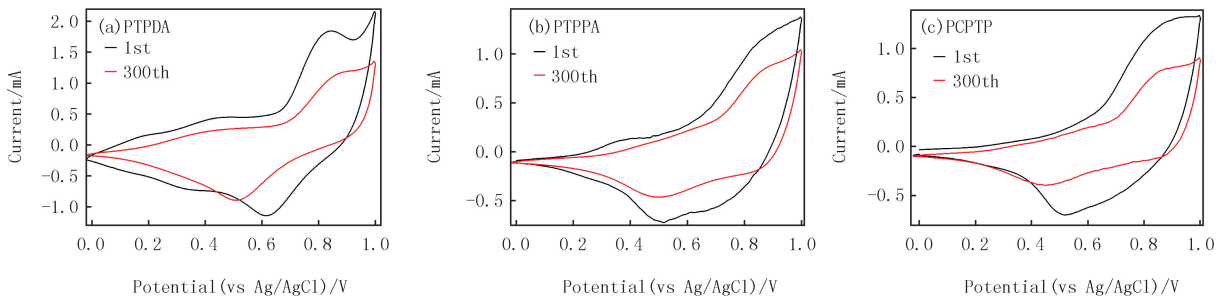


图8 PTPDA(a),PTPPA(b)和PCPTP(c)薄膜在 100 mV/s 速度下的第1圈和第300圈的循环伏安曲线图

Fig.8 The 1st and 300th cyclic voltammetry curves of PTPDA(a),PTPPA(b) and PCPTP(c) films at the scanning rate of 100 mV/s

3 结论

本研究将不同的基团作为侧链基团引入到噻吩并吡咯结构中,分别合成了 TPDA、TPPA 和 CPTP 3 种单体化合物.采用电化学聚合法制得到相应的聚合物薄膜,不同侧链基团获得的聚合物薄膜的电化学性质呈现了细微的变化.扫描电镜结果表明,侧链不同基团的聚合物薄膜的微观形貌也有差异.3 种聚合物薄膜均显示出良好的响应时间:PTPDA 为 0.50 和 1.68 s (470 nm);PTPPA 为 1.41 和 0.44 s (650 nm);PCPTP 为

0.53 和 4.56 s(630 nm).PTPDA、PTPPA 和 PCPTP 的着色效率分别为 $84 \text{ cm}^2/\text{C}(470 \text{ nm})$ 、 $88 \text{ cm}^2/\text{C}(650 \text{ nm})$ 和 $121 \text{ cm}^2/\text{C}(630 \text{ nm})$.光谱电化学结果表明,相对于 PTPDA 聚合物薄膜的两种颜色显示,PTPPA 和 PCPTP 薄膜均能在 4 种颜色之间进行可逆变换,进一步说明通过侧链取代基的变化,可以实现聚合物薄膜显示颜色的精细调控.制备的 3 种聚合物具有良好的响应时间和循环稳定性,可应用于电致变色器件上.

参 考 文 献

- [1] ZHANG W, LI H Z, HOPMANN E, et al. Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications[J]. *Nanophotonics*, 2020, 10(2): 825-850.
- [2] WANG Z, WANG X Y, CONG S, et al. Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: a new roadmap for future development[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 140: 100524.
- [3] NIU J L, WANG Y, ZOU X L, et al. Infrared electrochromic materials, devices and applications[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101073.
- [4] SHAO J Y, YAO C J, CUI B B, et al. Electropolymerized films of redox-active ruthenium complexes for multistate near-infrared electrochromism, ion sensing, and information storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(8): 1105-1114.
- [5] FU H C, YAN S M, YANG T, et al. New dual conjugated polymer electrochromic device with remarkable yellow-to-green switch for adaptive camouflage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135455.
- [6] HAN M S, PODUVAL M K, SHIN H, et al. Programmable dual electrochromism in azine linked conjugated polymer[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(6): 2117-2125.
- [7] JAROSZ T, GEBKA K, STOLARCZYK A, et al. Transparent to black electrochromism—the holy grail of organic optoelectronics[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 273.
- [8] LIN K W, CHEN S, LU B Y, et al. Hybrid π -conjugated polymers from dibenzo pentacyclic centers: precursor design, electrosynthesis and electrochromics[J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(1): 38-53.
- [9] LV X J, LI W J, OUYANG M, et al. Polymeric electrochromic materials with donora-acceptor structures[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 12-28.
- [10] GUNBAS G, TOPPARE L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(8): 1083-1101.
- [11] DIETRICH M, HEINZE J. Poly(4,4'-dimethoxybithiophene)—a new conducting polymer with extraordinary redox and optical properties[J]. *Synthetic Metals*, 1991, 41(1/2): 503-506.
- [12] CRISTINA P G, POMPOSO J A, ALDUNCIN J A, et al. Orange to black electrochromic behaviour in poly(2-(2-thienyl)-1H-pyrrole) thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4784-4791.
- [13] CARRASCO J, FIGUERAS A, OTERO T F, et al. Anodic electrosynthesis and cathodic electrodisolution of poly(2,5-di-(2-thienyl)pyrrole). A new way of processibility[J]. *Synthetic Metals*, 1993, 61(3): 253-258.
- [14] TARKUC S, SAHMETLIOGLU E, TANYELI C, et al. A soluble conducting polymer: 1-Phenyl-2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(25): 5412-5419.
- [15] UDUM Y A, YILDIZ H B, AZAK H, et al. Synthesis and spectroelectrochemistry of dithieno(3,2-b:2',3'-d)pyrrole derivatives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(17): 40701.
- [16] RENDE E D, KILIC C E, UDUM Y A, et al. Electrochromic properties of multicolored novel polymer synthesized via combination of benzotriazole and N-functionalized 2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole units[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138: 454-463.
- [17] GUPTA A, KELSON M M A, ARMEL V, et al. N-Alkyl- and N-aryl-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-containing organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(12): 2141-2150.
- [18] AZAK H, YILDIZ H B, BEZGIN CARBAS B. Synthesis and characterization of a new poly(dithieno(3,2-b:2',3'-d)pyrrole) derivative conjugated polymer: its electrochromic and biosensing applications[J]. *Polymer*, 2018, 134: 44-52.
- [19] RYBAKIEWICZ R, SKORKA L, LOUARN G, et al. N-substituted dithienopyrroles as electrochemically active monomers: synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemistry of the polymerization products[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 472-483.
- [20] 曲星星, 戴王玉, 李维军, 等. 噻吩-咪唑-苯衍生物的设计、合成及电致变色性质[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(8): 1699-1706.
QU X X, DAI Y Y, LI W J, et al. Synthesis and electrochromic properties of thiophene-carbazol-benzene derivatives[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(8): 1699-1706.
- [21] WU T Y, CHANG J C, LIN Y C, et al. N-(thiophen-2-ylmethylene) aniline- and N-(thiazol-2-ylmethylene) aniline-containing poly(2,5-dithienylpyrrole)s as anodically coloring polymers for high contrast electrochromic devices[J]. *Organic Electronics*, 2022, 101: 106420.
- [22] CAI S W, WEN H L, WANG S Z, et al. Electrochromic polymers electrochemically polymerized from 2,5-dithienylpyrrole(DTP) with dif-

- ferent triarylamine units: synthesis, characterization and optoelectrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 332-342.
- [23] HU B, LI C Y, LIU Z C, et al. Effects of triphenylamine units on the electrochemical and electrochromic properties of polymers based on carbazole-thiophene derivatives[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(3): H155-H162.
- [24] SU Y S, CHANG J C, WU T Y. Applications of three dithienylpyrroles-based electrochromic polymers in high-contrast electrochromic devices[J]. *Polymers*, 2017, 9(12): 114.
- [25] DAI Y Y, LI W J, QU X X, et al. Electrochemistry, electrochromic and color memory properties of polymer/copolymer based on novel dithienylpyrrole structure[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 271-280.
- [26] CHENG X F, ZHAO J S, CUI C S, et al. Star-shaped conjugated systems derived from thienyl-derivatized poly(triphenylamine)s as active materials for electrochromic devices[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 677/678/679/680: 24-30.
- [27] JI Y, ZHANG C Y, NIU H J, et al. Preparation and electrochromic properties of two series of polyurethanes containing separated triphenylamine moiety with different blocks[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 125: 106-115.
- [28] KARATAS E, GUZEL M, AK M. Asymmetric star-shaped functionalized triazine architecture and its electrochromic device application[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): H463-H469.
- [29] CHERNYSHEV A, ACHARYA U, PFLEGER J, et al. Iron(II) metallo-supramolecular polymers based on thieno[3,2-*b*]thiophene for electrochromic applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 362.
- [30] ZHU M M, ZENG J M, LI H, et al. Multicolored and high contrast electrochromic devices based on viologen derivatives with various substituents[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 270: 116579.
- [31] HOSSAIN M D, CHAKRABORTY C, RANA U, et al. Green-to-black electrochromic copper(I)-based metallo-supramolecular polymer with a perpendicularly twisted structure[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 4449-4454.
- [32] SOGANCI T, GUMUSAY O, SOYLEYICI H C, et al. Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications[J]. *Polymer*, 2018, 134: 187-195.
- [33] XUE Y, XUE Z X, ZHANG W W, et al. Effects on optoelectronic performances of EDOT end-capped oligomers and electrochromic polymers by varying thienothiophene cores[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 834: 150-160.
- [34] ZHU G Q, SUN Y, LI M, et al. Ionic crosslinked polymer as protective layer in electrochromic supercapacitors for improved electrochemical stability and ion transmission performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 365: 137373.

Study on the synthesis and electrochromic properties of polymers films based on dithienopyrrole

Li Zhaohua¹, Hu Bin², Pang Long³

- (1. National Quality Supervision and Inspection Center for Aluminum and Aluminum Products, Sanmenxia 472000, China;
2. Key Laboratory of Rare Earth Functional Materials and Applications, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466000, China;
3. Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Different substituent groups were introduced into the *N*-position of dithienopyrroles as pendant groups to prepare the monomers of 4-(4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol-4-yl)-*N*, *N*-dimethylaniline (TPDA), 4-(4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol-4-yl)-*N*, *N*-diphenylaniline (TPPA), and 4-(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole (CPTP), respectively. The polymer films prepared from the monomers showed excellent electrochemical property via electrochemical polymerization. The result of in situ spectroelectrochemistry illustrated that PTPDA based on TPDA film showed orange color in the neutral state (0.0 V), and blue color for the oxidation state (1.0 V); PTPPA based on TPPA films exhibited four color of yellow (0.0 V), green (0.6 V), purple (1.0 V), and blue (1.3 V); PCPTP based on CPTP films showed yellow (0.0 V), yellow-green (0.4 V), green (0.6 V), and light blue (0.8 V) color. All polymer films showed fast switching time, 0.50 and 1.68 s (470 nm) for PTPDA; 1.41 and 0.44 s (650 nm) for PTPPA; 0.53 and 4.56 s (630 nm) for PCPTP, respectively. In this study, the electrochromic properties of backbone polymer were precisely regulated by changing the side chain groups, providing a good prospect in electrochromic devices.

Keywords: conjugated polymers; electrochemical polymerization; electrochromism; spectroelectrochemistry