

离子液体在导电高分子中的应用

赵崇军^{1*}, 蒋咏文², 赵启涛³, 陈丹平³

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 华东师范大学上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062;

3. 中国科学院上海光学精密机械研究所光子技术实验室, 上海 201800)

摘要: 综述了离子液体作为介质, 在导电高分子合成及其电化学性能测试, 以及导电高分子电化学器件中 (电化学电容、发光电化学池、驱动器、太阳能电池) 的最新研究进展。在此基础上, 展望了离子液体在导电高分子中的应用前景。

关键词: 离子液体; 导电高分子; 合成; 电化学器件

引言

室温离子液体是由特定阳离子和阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的物质, 它具有非挥发性、低熔点、宽液程、强的静电场、宽的电化学窗口、良好的导电与导热性、高热容、高稳定性、选择性溶解力与可设计性。这些特点促使对离子液体的研究和应用从最初的化学化工领域, 迅速拓展到包括功能材料、能源、资源环境、生命科学在内的众多领域。可以说, 离子液体的特点符合社会可持续性发展的国家战略要求, 因此, 各国政府均投入大量的人力、物力进行这方面的研究。在我国, 离子液体的研究队伍也从最初的几家高校和研究所单位迅速发展壮大, 目前离子液体已成为一个重要的研究方向。

导电高分子是一类导电性介于半导体和金属之间, 性能甚至可与金属相媲美的聚合物, 素有“合成金属”(Synthetic Metals)之美称。它具有独特的电子、电化学和光学性质, 因此在光电子器件、信息存贮、能源、传感器、军事隐身技术等方面具有重要的应用。

与在催化等领域开展的广泛、深入而有效的工作相比^[1,2], 离子液体在导电聚合物中的应用尚处于初期研究阶段。尽管如此, 这方面的研究仍然呈现了稳定发展的势头, 根据粗略统计: 在 2001 年以前, 发表的有关离子液体中导电高分子方面的研究的论文总共才 5 篇, 然而 2002 年、2003 年、2004 年和 2005 年发表的相关论文数量分别为 5 篇、7 篇、11 篇、15 篇。为了进一步促进离子液体的广泛应用和导电聚合物的研究进展, 本文综述了国内、外离子液体在导电高分子中应用方面的最新进展。

1 离子液体在导电高分子中的应用

1.1 离子液体作为制备导电高分子膜或测试导电高分子膜电化学性质的介质

具有优异电化学性质、机械性和稳定性的导电高分子材料的制备是其进一步应用的基础。离子液体由于具有较高的电导率、较宽的电化学窗口和高稳定性, 因此被用来代替传统的支持电解质/溶剂体系, 作为电解液制备导电高分子材料。结果证实, 在离子液体中得到的导电高分子材料往往具有更好的电化学活性和稳定性。此外, 离子液体也常用来作为测试导电高分子材料的电化学等性能的介质。

1.1.1 离子液体作为导电高分子合成中的介质 聚吡咯、聚苯胺是较早开始研究, 也是研究和应用比较广泛的导电高分子, 而有关离子液体中合成这两种导电高分子的报道也较多。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20504026); 校启动基金;

作者简介: 赵崇军(1971—), 男, 现从事导电高分子材料方面的研究;

*通讯联系人: Tel: 021-64253971; E-mail: chongjunzhao@ecust.edu.cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Pringle 等^[3]采用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐等三类离子液体代替乙腈/高氯酸锂作为电解液制备了聚吡咯薄膜。与在传统的溶剂/电解质中的相比,在离子液体中聚合形成的薄膜形貌发生显著变化,而且薄膜的电化学活性得到提高。吡咯单体在 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐离子液体中(EMIMCF₃SO₃)电化学聚合的速度增加,得到的聚吡咯薄膜的电导性和电化学电容性能也都得到了显著增强^[4,5]。除了可以制备导电高分子薄膜,离子液体也可以用来制备可溶性的导电高分子。Bicak 等^[6]合成了一种可以溶解导电聚合物的离子液体,他们将聚吡咯溶解于这种离子液体中从而得到了可溶性的导电聚吡咯。

Sekiguchi 等^[5]研究了苯胺单体在 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐离子液体中(EMIMCF₃SO₃)的电化学聚合。除了对聚合速度的影响相反外,离子液体对薄膜的性质的影响与吡咯体系相似。与广泛采用并研究非质子酸离子液体不同,刘宝友等^[7,8]最近报道了采用 Brønsted 酸作为电解液进行电化学合成导电聚苯胺膜的工作。该离子液体对苯胺的电化学聚合速度的增加具有重要的作用,而且显著地影响了薄膜的表面形貌。导电高分子材料的纳米化无疑将会赋予材料新的特点和性质,因此探索新的制备导电高分子纳米材料的方法也是研究导电高分子的方向之一。Gao 等^[9]利用离子液体与水溶液的界面作为反应区域制备了聚苯胺的纳米颗粒。这些纳米颗粒接近球形,尺寸为 30~80nm。利用离子液体同样可以制备可溶性的聚苯胺。Bicak 等采用与制备可溶性聚吡咯相同的方法制备了可溶性的聚苯胺^[9]。此外,他们还研究了另外一种制备可溶性聚苯胺的方法^[10],步骤是:以离子液体 2-羟乙基甲酸铵作为介质,在其中利用氯化苯胺与过硫酸铵的氧化聚合合成了聚苯胺。将这种聚苯胺溶解在丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或 *N*-甲基-2-吡咯烷等溶剂中即可得到可溶性的聚苯胺。利用浇注的方法,可将上述可溶的聚苯胺制备成薄膜,该薄膜在掺杂 *p*-甲苯磺酸时的薄膜电导率可达到 37.0S·cm⁻¹。

与吡咯和苯胺不同,噻吩及其衍生物和苯等单体的氧化电位很高,一般的溶剂/电解质体系的电化学窗口难以满足要求。尤其是苯体系,由于需要在严格非水体系中进行,因此往往采用高浓度强硫酸、液态二氧化硫或氟化氢等作为介质进行。离子液体由于其良好的稳定性和宽的电化学窗口,因此成为这些高氧化聚合电位单体合成的优良介质。

李永舫等在憎水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中合成了聚噻吩膜^[11,12],该膜具有良好的稳定性和充放电能力,电导率在 0.01~0.1S·cm⁻¹ 范围内。无论是单体,还是离子液体都会显著地影响形成的导电聚噻吩薄膜的形貌和性能^[13]。离子液体不但可以提高电化学聚合速度,而且可以显著增强聚噻吩薄膜的电导性和电化学电容性能^[5]。利用相转移技术,Marciella 等^[14]制备了可溶性的聚噻吩等导电高分子。除了可以作为噻吩单体聚合的介质,离子液体也已成功地应用于噻吩衍生物的聚合过程中^[15,16]。

Endres 等^[17]报道了在室温离子液体中苯的电化学聚合。得到的聚苯具有电化学活性,呈现出颗粒状的形貌,颗粒尺寸约为 500nm。该反应利用无色、无味、无毒的对环境友好的离子液体作为电解液,因此具有比较显著的优点。由于 Lewis 酸可以降低高分子单体的氧化聚合电位,而一些离子液体本身就是一种 Lewis 酸,因此这类离子液体也被用来制备导电高分子。氯铝酸盐离子液体曾被用来作为电化学方法聚合苯的电解质^[18~20],Amatov^[21]则尝试用 BuPyCl/AlCl₃(OC₂H₅) 离子液体代替氯铝酸盐离子液体实现了聚苯的电化学合成。不过,由于这类 Lewis 酸类离子液体不稳定,因此限制了它们在高性能和稳定的导电高分子材料制备中的应用。

1.1.2 离子液体作为导电高分子电化学性质测试的介质 除了用于制备导电高分子的介质,离子液体还被用作测试在其它介质中制备的导电高分子材料电化学性质的介质。

Mazurkiewicz 等^[21]研究了聚吡咯膜在憎水性离子液体 BMIMPF₆ 中的电化学性质。与在当量的丙烯碳酸酯/六氟磷酸四丁基铵中相比,电化学稳定性增强。Innis 等^[24]研究了聚苯胺薄膜在两种非质子离子液体(BMI PF₆, EMI TFSI) 电解液体系中的电化学性能,结果发现在两种电解液体系中氧化还原稳定性增强。张效刚等^[23]在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中加入不同比例的乙腈并将此混合物作为电解液,测试了对聚苯胺薄膜的电化学行为的影响。实验发现:聚苯胺在这种混合电解液中具有较低的溶液

电阻, 较高循环寿命和电化学电容。在比例为 1:1 时, 聚苯胺薄膜具有最佳的稳定性和电化学电容值。

1990 年聚合物发光二极管的发现, 引起了各国研究者对聚合物发光材料和器件的兴趣。聚对苯撑乙烯是一类重要的导电高分子发光材料, 因此也成为研究热点之一。李永舫等 2000 年报道了在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中 MEH-PPV 的电化学性能测试的结果^[21], 这可能也是国内最早有关离子液体中导电高分子研究的报道。正如下文将要详细论述的, 他们还探索了这种薄膜在离子液体掺杂状态下在聚合物发光电化学池(LEC)中的应用。

1.1.3 导电聚合物在离子液体中电化学性质的研究 为了进一步促进离子液体在导电高分子中的应用, 需要了解这些导电高分子在离子液体中的电化学信息。Randriamahazaka 等^[15]研究了聚乙撑二氧噻吩在室温离子液体中的电化学行为。研究发现: 导电高分子氧化过程中, 阴离子{二[(三氟甲基)磺酸]胺离子}固定在聚合物膜中, 而阳离子(1-乙基-3-甲基咪唑离子)作为交换组分发生嵌入/脱出^[26]。聚乙撑二氧噻吩在离子液体中的充/放电动力学研究结果表明: 在恒流充/放电时, 无论两电极还是三电极体系, 电压都随时间呈现线性变化。根据分析可以推断出这个电化学响应是由一系列的电阻和电容的组合, 因此, 可以得到修饰电极的电容值。可以看出: 电容值随导电聚合物的量呈线性变化。这个电容描述了导电聚合物的化学容量, 该容量反映了体系在一给定的化学电势下接受或释放电荷载流子的能力^[27]。此外, 他们还研究了聚乙撑二氧噻吩在离子液体中, 在电位阶跃实验中的驰豫动力学^[28]。

杨春和和李永舫等^[22]利用循环伏安、计时安培和交流阻抗等技术研究了导电高分子的电化学性质。循环伏安的结果表明既有 p 型掺杂, 又有 n 型掺杂。而计时安培和交流阻抗的结果证实 p 型掺杂受控于对离子的线性扩散。聚 3(4-氟苯)噻吩(FPT)膜在纯离子液体中迅速失去电化学活性, 这可能归因于聚合物薄膜的消溶胀作用^[29]。

1.2 离子液体用作导电高分子构成的器件中的介质

包括聚苯胺、聚吡咯以及聚噻吩在内的各种共轭聚合物在用于电池、电容器、光电池等各类电化学器件时, 要求电解液具有较高的离子电导率、较宽的电化学窗口、较高的离子迁移率以及较低的粘度。由于常用的水或有机溶液难以同时达到上述几点要求, 因此造成电化学器件寿命较短(往往仅数次), 而离子液体的特点符合上述对电解液的要求, 所以当各种共轭聚合物与离子液体一起用于电化学器件时, 器件的稳定性和使用寿命可以显著提高。

将共轭聚合物与离子液体一起使用, 在其性能不发生变化的情况下, 其电化学循环可达百万次^[30]。研究发现: 在离子液体中形成的导电高分子薄膜具有较高的容量, 而且具有良好的稳定性^[3], 这一点可能有利于其在氧化还原型的超级电容器中的应用^[31]。李永舫等采用二烷基咪唑盐离子液体作为发光电化学池(LEC)中的离子载体, 利用该离子液体的熔点高于室温的特点, 在高温下形成 *p-i-n* 结然后降到室温从而得到了准冷冻 *p-i-n* 结的 LEC。离子液体的引入不仅可以降低此导电聚合物电致发光的电压阈值和拓宽操作电压窗口, 而且使形成的电致发光器件可达到更高的亮度和更好的稳定性^[32]。Lu 等^[33]采用室温离子液体 BMIM[BF₄] 作为电解液, 制备了导电高分子基的电致变色数字显示。这种器件的开关速度可以达到 100ms, 循环寿命达到 1 百万次以上, 而聚合物的降解几乎可以忽略。

作为一种可能的人工肌肉, 微驱动器成为了人们的研究对象, 而导电聚合物是其可选的重要材料之一, 因此提高导电聚合物的性能对于驱动器性能的影响至关重要。

Ding 等^[34]利用离子液体作为导电聚吡咯构成的电化学驱动器系统的电解液, 结果发现该驱动器的性能显著好于传统的以有机溶剂和水作为电解液的导电高分子驱动器。与在传统的溶剂中相比, 离子液体中驱动器的稳定性和应力均显著提高, 驱动器的机理也发生了变化: 阳离子嵌入/脱出控制了驱动的模式。结果表明, 在增强环境稳定性以及电化学机械性能方面, EMI[TFSA] 优于含 PF₆⁻ 的离子液体。将电流脉冲技术与离子液体作为电解液的方法相结合, 可以克服对称的恒压技术对导电高分子造成的破坏作用, 从而提高驱动循环次数。Lu 等^[36]研究了聚苯胺纤维电化学驱动器的影响因素, 结果证实室温离子液体在导电高分子电化学器件的发展方面具有优势。鉴于该研究中采用的离子液体的卓越的环境稳定性, 这种聚苯胺纤维驱动器的氧化还原循环寿命超过 1 百万次。Zhou 等^[37]制备了基于聚吡咯和聚合物-离子

液体电解液的固态驱动器。活泼的聚吡咯电极在离子液体中可以容易地进行氧化/还原,且不会发生降解。这种电化学驱动器的搁置寿命最少在几个月以上,或者在不降低的情况下可以连续脉冲调制 3600 个循环。Plesse 等^[38]制备了互穿式的导电聚合物网络并将其用于驱动器。在采用离子液体 EMITFS 作为电解液时,驱动器性能好于采用有机溶剂或水作为电解液的,而且低温工作温度下限进一步降低。澳大利亚 Wollongong 大学的研究者发现离子液体可以极大地提高人造肌肉的功能,如增强肌肉的伸缩力量^[39]。

1.3 用于太阳能电池中的介质

由于这部分研究进行得较多,因此与其它导电高分子电化学器件部分的工作分开,专门列出进行介绍。导电高分子在太阳能电池中主要有三个用途:(1)作为空穴的传输层;(2)作为电极;(3)作为 TiO₂ 电极的敏化材料。导电高分子的这些应用,均对导电高分子性能有较高的要求,而离子液体在提高导电高分子的性能方面具有独特的优势。

导电高分子在用作空穴传输层时,结合离子液体的使用可以提高太阳能电池的性能。Saito 等^[40]利用离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑二[(三氟甲基)磺酸]胺处理化学法聚合得到的聚乙撑二氧噻吩,并将后者用于空穴传递。实验发现这种后处理方法显著地提高了电池在黑暗条件下的 I-V 特性。在离子液体中加入四丁基吡啶和二[(三氟甲基)磺酸]锂则会进一步提高其光伏特性。电池在经过 45 天后,无任何泄漏。他们采用导电高分子传输空穴,并结合离子液体的使用提高了光伏电池的性能^[41]。

利用离子液体对染料的可溶性,Murray 等^[42]在离子液体电解液中制备了机械性能良好的掺杂染料离子的厚聚噻吩膜。这种膜在作为电极用于光电化学电池中时,后者的光伏性质显著得到提高。

在使用离子液体作为介质时,导电高分子用作电极敏化材料可以提高电池的光电流。Yanagida 等^[43]研究了离子液体的加入对聚(3-乙氧噻吩)或聚(3-乙氧噻吩)和聚(3-己基噻吩)的共聚物制备的聚噻吩敏化的 TiO₂ 光电化学电池的性能的影响。研究发现:离子液体的加入可以提高光电流,尤其是,1-甲基-3-异己基咪唑碘酸盐的加入可以显著地提高光电流。Senadeera 等^[44,45]分别利用聚(3-丙二酸噻吩)和聚苯胺敏化 TiO₂ 电极,发现离子液体的涉入可以明显提高光电流的强度。

2 结束语

离子液体已经成功地应用于导电高分子的合成、性能测试,以及导电高分子电化学器件中(包括电致变色器件、电化学驱动器、电致显示器件以及太阳能电池中),然而离子液体在导电高分子中的应用仍处于初期阶段。以下三点是对离子液体在导电高分子中进一步应用的展望:

(1) 离子液体种类、数量非常多,但是目前在导电高分子中使用的离子液体仅有 10 种左右(不包括 Brönsted 酸离子液体),因此,有必要研究其它更多离子液体体系在导电高分子中的应用;

(2) 目前离子液体主要是作为一种“惰性”的介质提供一个稳定的反应环境,而忽略了离子液体的功能性。利用离子液体的可设计性制备各种功能性的离子液体,并将其用于制备一些具有特殊功能性的导电高分子可能将是一个有意义的研究方向;

(3) 研究离子液体与现有的一些好的介质体系,如三氟化硼乙醚等的结合使用,以期制备高机械性能、高电化学性能的导电高分子材料不失为推进离子液体在导电高分子中应用的一个有效的方法。

参考文献:

- [1] 顾彦龙,石峰,邓友全. 科学通报, 2004, 49: (6) 515~521.
- [2] 邓友全. 中国高校科技与产业化, 2003, 33~35.
- [3] Pringle J M, Efthimiadis J, Howlett P C, et al. Polym, 2004, 45: 1447~53.
- [4] Sekiguchi K, Atobe M, Fuchigami T, Electrochem Commun, 2002, 4: 881~885.
- [5] Sekiguchi K, Atobe M, Fuchigami T. J Electroanal Chem, 2003, 557: 1~7.
- [6] Bicak N. J Mol Liq, 2005, 116: 15~18.
- [7] Li M C, Ma C A, Liu B Y, Jin Z M. Electrochem Commun, 2005, 7: 209~212.
- [8] Liu B Y, XU D Q, XU Z Y. Chin J Chem, 2005, 23: 803~805.

- [9] Gao H, Jiang T, Han B, Wang Y, et al. Polym, 2004, 45: 3017~3019.
- [10] Bicak N, Senkal B F, Sezer E. Synth Met, 2005, 155: 105~109.
- [11] Shi J H, Sun X, Yang C H, Li Y F. Chin Chem Lett, 2002, 13(4) : 306~307.
- [12] 石家华, 杨春和, 高青雨, 李永舫. 化学物理学报, 2004, 17(4) : 503~507.
- [13] Pringle J M, Forsyth M, MacFarlane D R, et al. Polym, 2005, 46: 2047~2058.
- [14] Marcilla R, Ochoteco E, Pozo-Gonzalo C, et al. Macromol. Rapid Commun, 2005, 26: 1122~1126.
- [15] Randriamahazaka H, Plesse C, Teyss   D, Chevrot C. Electrochem Commun, 2003, 5: 613~617.
- [16] Damlin P, Kvarnstr  m C, Ivaska A. J Electroanal Chem, 2004, 570: 113~122.
- [17] Abedin S Zein El, Borissenko N, Endres F. Electrochem Commun, 2004, 6: 422~426.
- [18] Goldenberg L M, Osteryoung R A. Synth Met, 1999, 64: 63~68.
- [19] L  re-Porte J P, Radi M, Chorro C, et al. Synth Met, 1993, 59(2): 141~149.
- [20] Levi M D, Pisarevskaya E Yu, Frumkin A N. Synth Met, 1993, 55(2-3): 1377~1381.
- [21] Arnaudov S A. Synth Met, 1997, 84: 295~296.
- [22] Yang C H, He G F, Zheng J R, Li Y F. Chin Chem Lett 2000, 11(10): 919~920.
- [23] Mazurkiewicz J H, Innis P C, Wallace G G, et al. Synth Met, 2003, 135-136: 31~32.
- [24] Innis P C, Mazurkiewicz J, Nguyen T, et al. Current Appl Phys, 2004, 4: 389~393.
- [25] Zhang J L, Zhang X G, Xiao F, Hu F P. J Colloid Interf Sci, 2005, 287: 67~71.
- [26] Randriamahazaka H, Plesse C, Teyss   D, Chevrot C. Electrochem Commun, 2004, 6: 299~305.
- [27] Randriamahazaka H, Plesse C, Teyss   D, Chevrot C. Electrochim Acta, 2005, 50: 4222~4229.
- [28] Randriamahazaka H, Plesse C, Teyss   D, Chevrot C. Electrochim Acta, 2005, 50: 1515~1522.
- [29] Naudin E, Ho H A, Branchaud S, Breaux L, B  langer D. J Phys Chem B, 2002, 106: 10585~10593.
- [30] Lu W, Fadeev A G, Qi B H, Smela E, et al. Science, 2002, 297: 983~987.
- [31] Hashmi A A, Latham R J, Linford R G, Schlindwein W S. Polym Int, 1998, 47: 28~33.
- [32] Yang C, Sun Q, Qiao J, Li Q. J Phys Chem B, 2003, 107(47): 12981~12988.
- [33] Lu W, Fadeev A G, Qi B, Mattes B R. Synth Met, 2003, 135-136: 139~140.
- [34] Ding J, Zhou D, Spinks G, et al. Chem Mater, 2003, 15(12): 2392~2398.
- [35] Spinks G M, Xi B, Zhou D, et al. Synth Met, 2004, 140: 273~280.
- [36] Lu W, Mattes B R. Synth Met, 2005, 152: 53~56.
- [37] Zhou D, Spinks G M, Wallace G G, et al. Electrochim Acta, 2003, 48: 2355~2359.
- [38] Plesse C, Vidal F, Randriamahazaka H, et al. Polym, 2005, 46: 7771~7778.
- [39] Forsyth M, Artificial muscle breakthrough, School of physics and materials engineering, 2002
- [40] Saito Y, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. Synth Met, 2002, 131: 185~187.
- [41] Saito Y, Azechi T, Kitamura T, et al. Coordin Chem Rev, 2004, 248: 1469~1478.
- [42] Murray P S, Ralph S F, Too C O, Wallace G G. Electrochim Acta, in press.
- [43] Yanagida S, Senadeera G K R, Nakamura K, et al. J Photochem Photobio A, 2004, 166: 75~80.
- [44] Senadeera G K R, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. Solar Energy Mater Solar Cell, 2005, 88: 315~322.
- [45] Senadeera G K R, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. J Photochem Photobio A, 2004, 164: 61~66.

Applications of Ionic liquids in Inherent Conducting Polymers

ZHAO Chong-jun^{1*}, JIANG Yong-wen², ZHAO Qi-tao³, CHEN Dan-ping³

(1. Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2 Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

3 Photon Craft Project, Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800, China)

Abstract: Applications of ionic liquid as electrolytes in conducting polymers have been reviewed. Ionic liquids can be used in synthesis, electrochemical behavior testing of conducting polymers films. Furthermore, it is a good electrolyte used in electrochemical devices (electrochemical capacitance, light-emitting electrochemical cell, actuator, photovoltaic devices) constructed by conducting polymers. In addition, application prospect for ionic liquids is also presented.

Key words: Ionic liquids; Conducting polymers; Synthesis; Electrochemical devices