

导电高聚物的EXAFS研究 (II) FeCl₃ 掺杂的聚噻吩

赵雅琴 陆坤权 常龙存

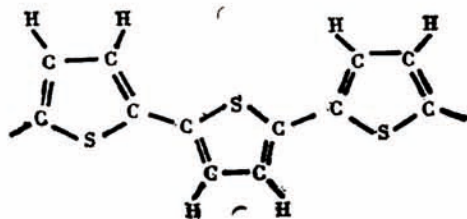
(中国科学院物理研究所, 北京)

白春礼* 曹镛 傅亨 唐有祺

(中国科学院化学研究所, 北京)

聚噻吩是一种共轭有机高聚物, 其结构如图1所示。类似于聚乙炔, 经电子受体掺杂后的聚噻吩, 呈现出较高的电导率^[1-3]。

图1 聚噻吩的分子结构
Fig. 1 The molecular structure of polythiophene



为了阐明导电高聚物的电导机制, 必须搞清掺杂后掺杂剂的化学结构和高分子链与掺杂剂之间的相互作用。前文^[4]我们报道了用扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)谱对H₂PtCl₆·6H₂O掺杂聚乙炔的研究, 本文报道对FeCl₃掺杂聚噻吩的研究结果。

实 验

聚噻吩膜的制备和掺杂是参照文献^[3]进行的。掺杂剂对聚噻吩单元的摩尔比为0.172, Fe的重量百分浓度为8.7%。掺杂后膜的电导率为24(Ω cm)⁻¹。

将FeCl₃掺杂的聚噻吩薄膜数层叠起作为试样收集数据。模型化合物采用[N(C₂H₅)₄][FeCl₄]。将研细的[N(C₂H₅)₄][FeCl₄]粉末均匀地涂在透明胶纸表面, 然后数层叠起。

X射线吸收谱的测量以高功率的旋转阳极靶X射线发生器(RU-1000)作光源, 在略作改装的衍射仪上完成。采用正比管和闪烁管双探测器分别记录I₀和I, 比较有效地消除了钨等杂质特征线的干扰。

使用Ag靶, 管流和管压分别为400mA, 20kV。由于EXAFS和X射线衍射方法不同, 为

了得到较高的分辨率, 发散、散射和接收狭缝分别选用 $\frac{1}{6}^\circ$, 0.05mm 和 0.15mm。单色器采用Si(111) 平晶, $d = 3.13968 \text{ \AA}$ 。在 $2\theta = 32.5^\circ \sim 30.5^\circ$, 步长为 0.01° ; 在 $30.5^\circ \sim 28.0^\circ$ 范围内, 步长为 0.05° 。光强约为 3×10^4 计数/秒。

全部实验都是在室温进行。

结果和讨论

实验测定的 FeCl_3 掺杂聚噻吩和模型化合物 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$ 的Fe K边吸收谱示于图2。两者吸收边跳变处 $\Delta\mu_x \sim 0.65$ 。吸收边高能侧 $\mu_x \sim 2$ 。

吸收曲线经扣除背底、扣除孤立原子吸收并用 μ_0 归一化等数据处理后, 求出EXAFS函数 $\chi(k)$, 如图3所示。

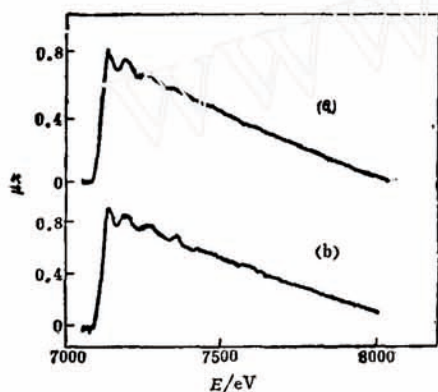


图2 Fe K边的X射线吸收谱。(a) FeCl_3 掺杂的聚噻吩 (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$

Fig. 2 X-ray absorption spectra of Fe K edges of (a) FeCl_3 -doped polythiophene and (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$

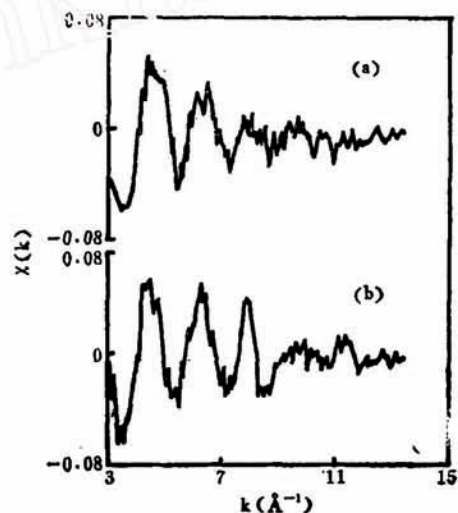


图3 EXAFS谱 $\chi(k) \sim k$
(a) FeCl_3 掺杂的聚噻吩
(b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$

Fig. 3 EXAFS spectra $\chi(k)$ vs k for (a) FeCl_3 -doped polythiophene and (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$

将EXAFS函数 $\chi(k)$ 乘以权重因子 k^2 后再进行Fourier变换, 得到径向结构函数。图4示出 FeCl_3 掺杂后的聚噻吩和模型化合物 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$ 的径向结构函数和对第一壳层进行Fourier滤波(反变换)所用的Hanning窗函数。图中突出的主峰应归于Fe周围最近邻的Cl原子。对该峰进行Fourier滤波, 得到第一配位壳层对 $\chi(k)$ 的贡献 $\chi_1(k)$ 。

图5是 FeCl_3 掺杂聚噻吩样品和模型化合物 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$ 滤波后得到的模。

利用与模型化合物 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$ 的参数相对照的方法, 求得在 FeCl_3 掺杂的聚噻吩样品中, Fe原子第一配位层的Fe—Cl原子间距为 2.19 \AA , Fe原子的配位数为4。

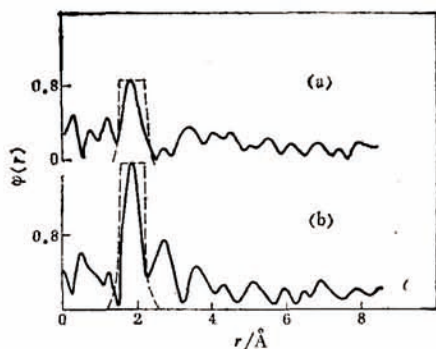


图 4 $k^2 x(k)$ 的 Fourier 变换 (实线) 和窗函数 (虚线) (a) FeCl_3 掺杂的聚噻吩 (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$

Fig. 4 Fourier transforms of $k^2 x(k)$ (solid curves) and window functions on data (dashed curves) for (a) FeCl_3 doped polythiophene and (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$

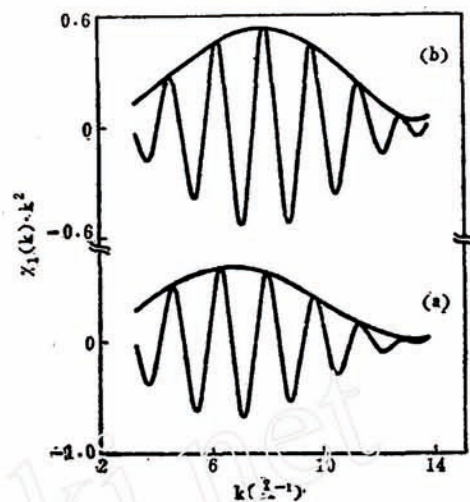


图 5 Fourier 滤波后的 EXAFS 谱 (a) FeCl_3 掺杂的聚噻吩 (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$

Fig. 5 Fourier filtered EXAFS spectra for (a) FeCl_3 -doped polythiophene and (b) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$

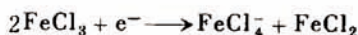
化学上稳定的 FeCl_4^- 型离子有 FeCl_4^- , FeCl_5^{2-} , FeCl_6^{3-} 和 FeCl_6^{4-} 。含有这些离子的盐类晶体结构数据比较列于表 1。从中可以看出, 只有 FeCl_4^- 离子具有 $\text{Fe}-\text{Cl}$ 间距在 2.20 \AA 左右并且配位数是 4。因此, 通过对 FeCl_3 掺杂的聚噻吩的 EXAFS 研究, 从得到的 $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键长和

表 1 FeCl_4^- 离子的键长和配位数

Table 1 Bond distances (\AA) and coordination numbers of FeCl_4^- ions

类型 Type	盐 Salt	键长 Bond distance	配位数 Coordination No.	文献 Ref.
FeCl_5^{2-}	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{FeCl}_4]$	2.31	4	5
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)\text{FeCl}_4$	2.31(av.)	4	6
	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{FeCl}_4]$	2.29(av.)	4	7
	$[(\text{Fe}(\text{h}^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{CO}_2)\text{SbCl}_2][\text{FeCl}_4]$	2.30(av.)	4	8
FeCl_4^-	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$	2.20	4	5
	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4]$	2.19	4	9
	$[\text{FeCl}_2(\text{DMSO})_4][\text{FeCl}_4]$	2.16	4	10
	NaFeCl_4	2.20	4	11
	$\text{PCl}_4\text{FeCl}_4$	2.19	4	12
FeCl_6^{4-}	$\text{NaK}_3\text{FeCl}_6$	2.51	6	13
FeCl_6^{3-}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeCl}_6]$	2.39	6	13

Fe的配位数中,我们推测掺杂剂主要是以 FeCl_4^- 的形式存在。类似于在 FeCl_3 掺杂聚乙炔的场合^[6],伴随着高分子链向掺杂剂的电荷转移,掺杂过程如下:



参 考 文 献

- [1] Kossmehl, G. and Chalzitheidorou, G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 2, 551 (1981)
- [2] Kaneto, K., Yoshino, K. and Inuishi, Y., *Japan. Appl. Phys.*, 21, L567 (1982)
- [3] Cao Yong, Wang Ping and Qian Renyuan, Sub. to *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, (1984)
- [4] 白春礼、傅亨、唐有祺、曹镛、钱人元、陆坤权、赵雅琴、常龙存, *物理化学学报*, 1, 162 (1985)
- [5] Asakura, K. et al., 3RD International EXAFS Conference, p. 183, 1984.
- [6] Mason, R. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1673 (1968)
- [7] Lauher, J. W. and Ibers, J. A., *Inorganic Chemistry*, 14, 348 (1975)
- [8] Trinh-Toan and Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2654 (1971)
- [9] Zaslów, B. and Rundle, R. E., *J. Phys. Chem.*, 61, 400 (1967)
- [10] Bennett, M.J. et al., *Acta Cryst.*, 23, 581 (1967)
- [11] Richards, R. R. and Gergory, N. W., *J. Phys. Chem.*, 69, 239 (1965)
- [12] Kistenmacher, T. J. and Studcy, G. D., *Inorg. Chem.*, 7, 2150 (1968)
- [13] Beattje, J. K. and Moore, C. J., *Inorg. Chem.*, 21, 1292 (1982)

EXAFS STUDY ON ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERS (II) FeCl_3 -DOPED POLYTHIOPHENE

Zhao Yaqin Lu Kunquan Chang Longchun
(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing*)

Bai Chunli Cao Yong Fu Heng Tang Youqi
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Fe K absorption spectra of an electrically conductive polymer— FeCl_3 -doped polythiophene and model compound $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{FeCl}_4^-]$ were measured with a laboratory EXAFS system, which utilizes a high power rotating-anode X-ray generator (Rigaku model RU-1000) as a X-ray source. The analysis of observed EXAFS data shows that Fe atom is surrounded by four Cl atoms with Fe-Cl distance of 2.19 \AA . It is concluded that the dopant exists mainly in the form of FeCl_4^- . The result provides a direct structural information that strongly supports the proposition; the doping process is as follows

