

Tổng hợp copolyme cấu trúc liên hợp poly(3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole) bằng phương pháp điện hóa

Hoàng Duy Minh¹, Trần Lê Hải², Nguyễn Quốc Việt¹, Trần Đức Châu³, Lưu Hoàng Tâm³, Trương Thu Thủy³, Nguyễn Trần Hà^{1,3*}

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia về Vật liệu Polymer và Composite, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 11/7/2023; ngày chuyển phân biện 13/7/2023; ngày nhận phân biện 3/8/2023; ngày chấp nhận đăng 7/8/2023

Tóm tắt:

Tổng hợp copolyme bằng phương pháp điện hóa của benzoyl dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole và 3-hexylthiophene (3HT), hứa hẹn sẽ tạo ra một dạng polyme mới có mức năng lượng HOMO và LUMO cải tiến phù hợp với mức năng lượng HOMO và LUMO của hợp chất nhận điện tử như là Fullerene (C60), hoặc các chất nhận điện tử hữu cơ thế hệ mới trong cấu trúc dị thể của pin mặt trời hữu cơ. Tổng hợp điện hóa copolyme (3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole) bằng phương pháp quét thể tuyến tính đã được nghiên cứu và ứng dụng cho tổng hợp copolyme dẫn điện sử dụng cực điện hóa, bao gồm điện cực làm việc là tấm đế ITO (kính phủ oxit thiếc indi), điện cực so sánh Ag/AgCl trong KCl bão hòa và điện cực đếm platinum. Copolyme tổng hợp được phân tích và đánh giá thông qua phép đo điện hóa, quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis). Copolyme tổng hợp có mức bandgap 2,09 eV và mức năng lượng HOMO, LUMO lần lượt là -5,21 và -3,12 eV. Mức năng lượng HOMO - LUMO của copolyme bán dẫn phù hợp với mức năng lượng của hợp chất nhận điện tử Fullerene, vì vậy copolyme dẫn điện phù hợp cho ứng dụng chế tạo pin mặt trời hữu cơ với cấu trúc dị thể.

Từ khóa: copolyme, điện trùng hợp, pin mặt trời, polyme dẫn điện.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

1. Đặt vấn đề

Từ lâu, lớp phủ polyme trên các bề mặt vật liệu luôn là đề tài thú vị cho các ứng dụng đáng kinh ngạc của chúng. Lớp phủ có thể được thực hiện để đạt được các đặc tính thẩm mỹ, chống ăn mòn hoặc tính chất quang điện tốt hơn [1-3]. Các ứng dụng tiềm năng này sẽ tạo ra một thế hệ thiết bị điện như: hình thành các điện cực mới cho siêu tụ điện, pin mặt trời mỏng hơn có thể dễ dàng thích ứng trên mọi bề mặt, cửa sổ thông minh có thể thay đổi màu sắc bằng nhiệt độ khí quyển hoặc điện, các thiết bị tích hợp có thể được sử dụng để chuyển đổi và lưu trữ năng lượng [4-8].

Trong nhiều loại polyme dẫn điện, nhóm thiophene là một trong những loại phổ biến nhất được nghiên cứu và thu hút nhiều sự quan tâm. Polythiophene ổn định trạng thái kích thích và trạng thái trung tính. Cùng với đó là cấu trúc linh hoạt giúp phát triển nhiều ứng dụng, ví dụ như dây dẫn, vật liệu điện cực hoặc chất bán dẫn hữu cơ [9, 10]. Tuy nhiên, do tương tác mạnh mẽ giữa các liên kết hóa học nên polythiophene cực kỳ khó hòa tan, gây bất lợi trong các ứng dụng công nghệ, do đó, các nhóm alkyl có 4 phân tử carbon trở lên đã được thêm vào cấu trúc ở vị trí 3 để cải thiện độ hòa tan của polyme, bằng cách làm suy yếu sự tương tác mạnh giữa các

chuỗi polythiophene [11]. Poly(3-alkylthiophene) có độ dẫn điện cao, ổn định cao trong các môi trường khác nhau, có thể hòa tan trong nhiều dung môi thông thường. Đặc biệt, poly(3-hexylthiophene - P3HT) đã được nghiên cứu trong một thời gian dài và áp dụng cho nhiều thiết bị. Tuy nhiên, tính chất quay của liên kết hóa học trong khung mạch dẫn đến giảm đặc tính phẳng giữa các đơn vị thiophene. Do đó, mục tiêu chính là khóa toàn bộ hệ thống liên kết π thành một hệ thống "đồng phẳng" thông qua một đơn vị thứ hai. Một trong những tiền đề để cải thiện các đặc tính phẳng là tạo ra một đơn vị cầu nối giữa các vòng thiophene liên kết thành 2,2'-bithiophene. Khi thêm các liên kết của các đơn vị cầu, độ cố định của khung mạch carbon trong phân tử tăng lên rất nhiều, do đó hạn chế chuyển động quay của liên kết, giúp cải thiện các đặc điểm phẳng [12]. Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole là một trong những đơn vị giàu điện tử được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng thiết bị quang điện tử. Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole có cấu trúc là một hệ vòng liên hợp bithiophene với một nguyên tử cầu nitrogen có khả năng cho electron mạnh và có tính phẳng. Các copolyme kết hợp giữa dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole và các dẫn xuất thiophen đã cho hiệu quả tuyệt vời về độ linh động hạt tải nhờ vào bản chất giàu electron của pyrrole. Sự kết hợp của các đơn vị dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole phẳng giúp

*Tác giả liên hệ: Email: nguyentranha@hcmut.edu.vn

Synthesis of conjugated structural copolymer poly(3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole) by electrochemical method

Duy Minh Hoang¹, Le Hai Tran², Quoc Viet Nguyen¹,
Duc Chau Tran³, Hoang Tam Luu³,
Thu Thuy Truong³, Tran Ha Nguyen^{1,3*}

¹National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials,
Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,
268 Ly Thuong Kiet Street, Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Department of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology,
Vietnam National University - Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street,
Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Department of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology,
Vietnam National University - Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street,
Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 11 July 2023; revised 3 August 2023; accepted 7 August 2023

Abstract:

Electrochemical copolymer synthesis of benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole and 3-hexylthiophene (3HT) promises to create new polymer with suitable improved HOMO and LUMO with the energy level of acceptor compounds such as Fullerene (C60) or the novel accepted organic compound in the heterojunction in organic solar cell. Electrochemical synthesis of copolymer (3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole) by linear potential scanning method was studied and applied for synthesis of conjugated copolymer where three electrodes have been used for polymerisation including the working electrode of Indium Tin Oxide (ITO) substrate, the reference electrode of Ag/AgCl in saturated KCl and the counter electrode of platinum wire. The synthesised copolymer was characterised and evaluated through an electrochemical process, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) measurements. The synthesised copolymer has a bandgap of 2.09 eV, HOMO and LUMO energy levels of -5.21 and -3.12 eV, respectively. The HOMO-LUMO of the synthesised conjugated copolymer is closed with the HOMO-LUMO of Fullerene; therefore, the conjugated copolymer is a potential material for the fabrication of organic solar cell.

Keywords: conductive polymer, copolymer, electropolymerisation, solar cell.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

mở rộng liên hợp π và các tiểu đơn vị thiophene mang lại khả năng hòa tan tốt, độ dẫn cao và tính di động mang điện tích cao. Do đó, việc kết hợp các đơn vị dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole và các thiophene thay thế khác nhau vào mạch chính polyme giúp tăng cường khả năng hòa tan, giảm khoảng cách dải và đạt được các đặc tính điện tử nâng cao [13]. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát quá trình trùng hợp điện hóa để kết hợp 3HT và benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole, một loại monome trong nhóm dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole phổ biến. Việc lựa chọn monome benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole nhờ vào tính chất hút điện tử của nhóm carbonyl trong cấu trúc monome, với tính chất thu điện tử này copolyme tạo ra sẽ có tính chất cho nhận điện tử giữa đơn vị 3HT và benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole làm tăng khả năng chuyển dịch electron và lấp trống đến các điện cực trong pin hữu cơ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp và phân tích các tính chất của copolyme.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

Tiền chất: monome 3HT, 98% GC, AK Scientific), benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole (Arcos Organic, Mỹ). Chất hỗ trợ điện phân: LiClO₄ (AR, Xiya Reagent). Dung môi: Acetonitrile (Fisher Scientific, Mỹ) và tấm đế ITO (Trung Quốc).

2.2. Polyme hóa bằng phương pháp điện hóa

2.2.1. Lựa chọn điện thế quét

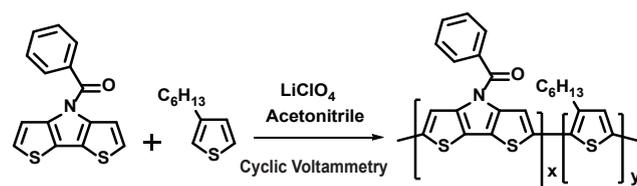
Ban đầu, chúng tôi đã khảo sát thông qua một loạt các thí nghiệm với monome 3HT ở nồng độ 0,05 M, sử dụng phương pháp Chrono trên thiết bị AUTOLAB ở điện thế lần lượt là 1,5, 1,6 và 1,8 V. Điểm thế 1,5 V được chọn dựa trên nghiên cứu của R. Goncalves và cs (2017) [14].

2.2.2. Nồng độ

Để chọn nồng độ phù hợp cho các thí nghiệm, chúng tôi đã thực hiện một loạt các quá trình điện trùng hợp 3HT ở nồng độ 0,01; 0,02 và 0,05 M. Quy trình được thực hiện bằng cách sử dụng dạng Voltammetry quét tuyến tính từ 1,7 đến 1,8 V.

2.2.3. Điện trùng hợp poly(3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole)

Sơ đồ 1 trình bày phương trình phản ứng trùng hợp điện hóa của polyme (3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole).



Sơ đồ 1. Phương trình phản ứng trùng hợp điện hóa của polyme (3-hexylthiophene-random-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole).

Dung dịch điện trùng hợp được thực hiện bằng cách hòa tan LiClO_4 0,1 M, monome *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrole 0,002 M và monome 3HT 0,05 M vào 30 ml CH_3CN trong tế bào phản ứng, khuấy bằng đũa thủy tinh cho đến khi dung dịch đồng nhất và trong suốt, sau đó lắp các điện cực vào hệ thống điện hóa. Các điện cực trong thí nghiệm này là điện cực làm việc bằng tấm thủy tinh ITO 2 cm^2 , điện tích kính ITO phản ứng được giới hạn ở mức 1 cm^2 bằng keo dính. Điện cực so sánh Ag/AgCl trong KCl bão hòa và điện cực đối thanh Pt. Quá trình thực hiện trên thiết bị AUTOLAB PGSTAT302N sử dụng Linear Sweep Voltammetry Potentiostatic, với khoảng điện thế từ 1,70-1,80 V, tốc độ quét là 0,0001 V/s. Sản phẩm được ký hiệu là P1.

2.2.4. Điện trùng hợp poly(3-hexylthiophene)

Trong cùng điều kiện, quy trình và nồng độ 3HT, tổng hợp mẫu homopolyme khác của 3HT để so sánh với sản phẩm thu được. Sản phẩm được ký hiệu là P2. P1 và P2 được rửa sạch trong CH_3CN và ngâm trong CH_3CN trong 30 phút để loại bỏ monome và LiClO_4 trên bề mặt.

2.2.5. Phương pháp nghiên cứu

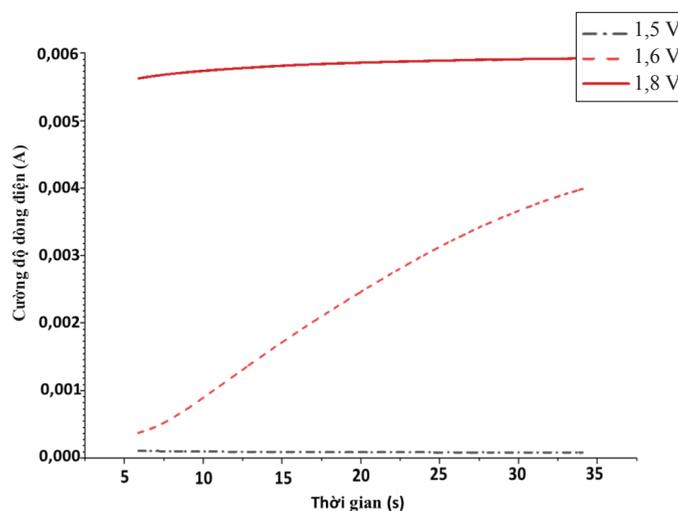
Các nghiên cứu được đo tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia về Vật liệu Polymer và Composite (Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). FT-IR được đo bởi thiết bị Bruker Tensor 27/Đức trong dải bước sóng 400-4000 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng (25°C); phổ hấp thụ UV-Vis của tất cả các polyme trong dung dịch được khảo sát bằng thiết bị Shimadzu UV-Vis 2450 của Shimadzu Scientific ở nhiệt độ phòng (25°C) trong dải bước sóng 300-800 cm^{-1} , tốc độ quét 200 nm/phút. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị AUTOLAB (Hà Lan) với điện cực làm việc là kính ITO, điện cực đối là thanh Pt và điện cực so sánh là Ag/AgCl, dung dịch trợ điện ly 0,1 M LiClO_4 trong CH_3CN . Hình ảnh SEM được chụp bằng JSM-6480LV (Jeol, Nhật Bản) tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano của Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát điểm điện thế quét

Ở 1,5 V, không có sự hình thành màng nào được phát hiện. Sau 30 giây, trên bề mặt điện cực ITO vẫn không có dấu hiệu về màng polyme. Quy trình được dừng lại và sau đó điện thế được tăng lên 1,6 V. Ở 1,6 V, chất nền màu tím ngay lập tức xuất hiện. Tuy nhiên, nó không lan rộng trên điện cực ITO, mà phân tán thành cụm nhỏ, nồng độ cao nhất của chất nền được quan sát thấy ở rìa. Sự tạo mầm xảy ra ít ở giữa điện cực ITO làm cho chất nền mới không thể tạo thành một màng liên tục. Ở 1,8 V, hiện tượng là như nhau, tuy nhiên, lượng chất nền lớn hơn. Điều này có thể được giải thích ở cùng điều kiện nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ và quy trình, điện thế cao hơn sẽ tăng cường dòng điện cao hơn như thể hiện trong hình 1, do đó, nhiều monome sẽ

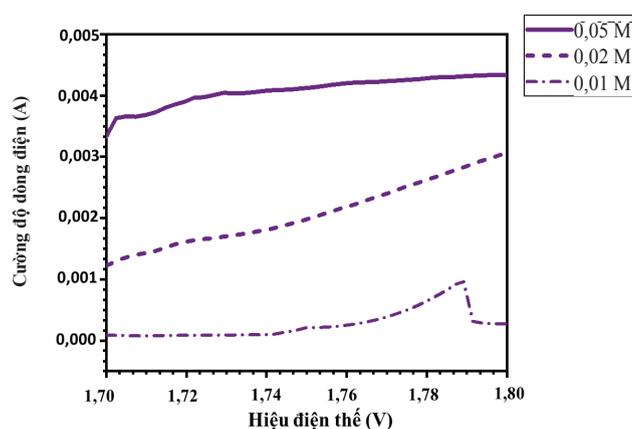
bị oxy hóa và sự hình thành polyme được cải thiện. Vì một lượng lớn polyme tạo hình là điều cần thiết cho các phân tích sâu hơn, chúng tôi quyết định sử dụng điện thế 1,8 V.



Hình 1. Biểu đồ quét thế poly(3-hexylthiophene) ở 1,5, 1,6 và 1,8 V.

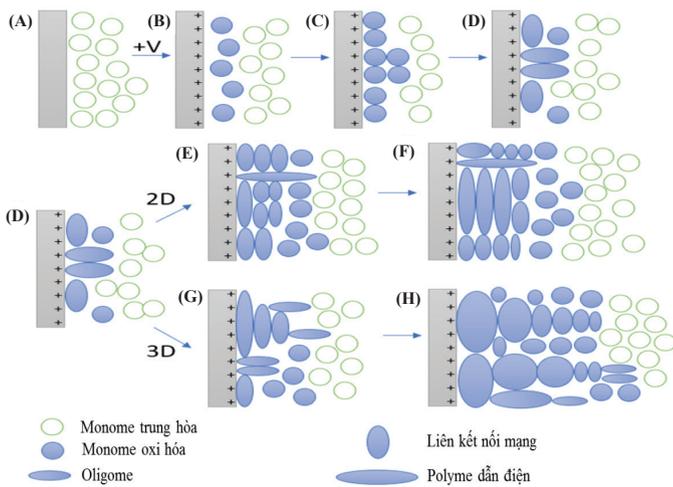
3.2. Khảo sát khoảng nồng độ

Ở nồng độ 0,01 M của 3HT, không có màng polyme hình thành trên điện cực cũng như sự thay đổi màu điện phân, dòng điện tăng nhẹ và đột ngột giảm ở 1,785 V xuống giá trị 0 A cho thấy rằng, quy trình không ổn định và không sử dụng để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo. Hiện tượng tương tự cũng xảy ra với nồng độ 0,02 M của 3HT, mặc dù có sự thay đổi rõ ràng trong dòng điện so với nồng độ 0,01 M, nhưng không có dấu hiệu xuất hiện của màng polyme. Sau đó, chúng tôi cũng từ từ tăng nồng độ của monome thêm 0,01 M mỗi lần, nhưng vẫn không thể phát hiện được sự hình thành màng polyme. Khi tăng nồng độ đến 0,05 M của 3HT và quá trình trùng hợp xảy ra (hình 2). Vì vậy, chúng tôi quyết định sử dụng 3HT nồng độ 0,05 M cho các thí nghiệm tiếp theo.



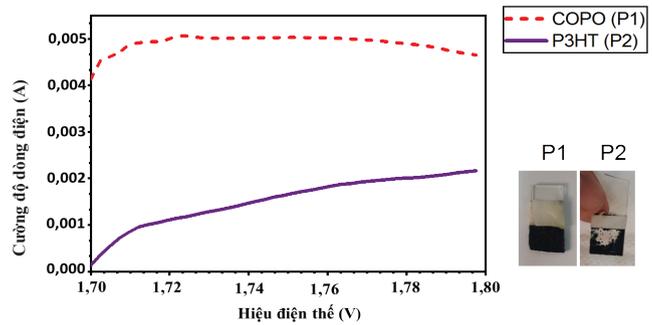
Hình 2. Biểu đồ đường cong phân cực trùng hợp poly(3-hexylthiophene) ở 0,01, 0,02 và 0,05 M.

3.3. Tổng hợp copolymer P1 và P2 bằng điện hóa



Hình 3. Cơ chế tổng hợp polymer bằng điện hóa. (A) Điện cực không tích điện không tương tác với monome; (B) Điện cực được tích điện dương tạo ra các loại nhóm có gốc tự do âm; (C) Liên kết với các monome có gốc tự do dương để tạo s-dimers; (D) Hình thành oligome sau khi có sự xuất hiện của các proton; (E, F) Tạo màng 2D và sự hình thành polymer dạng 2D; (G, H) Tạo màng 3D và hình thành các polymer dạng mạng 3D [15].

Sau khi điện trùng hợp, màng P1 nhận được là một màng phủ đều, màu xanh đậm. Trong khi trùng hợp, có thể nhìn thấy một phần nhỏ của dung dịch phía trước điện cực biến thành màu xanh đậm, báo hiệu các phản ứng điện hóa đã xảy ra. Sau đó, một lớp mỏng màu xanh đậm đã lắng đọng trên điện cực ITO, tuy nhiên, lớp này mỏng đến mức có thể nhìn xuyên qua. Hiện tượng này trùng hợp với cơ chế mà M.A. Valle và cs (2002) [16] đã đề cập trong nghiên cứu của họ (hình 3). Các monome gắn điện cực nhanh chóng bị oxy hóa và kết nối để tạo ra oligome. Số lượng và trọng lượng phân tử của oligome liên tục tăng cho đến khi chúng đủ phân cực để lắng đọng trên bề mặt điện cực [15, 16]. Trong suốt thời gian đó, lớp màng trở nên dày hơn, tạo ra một lớp polymer màu xanh đậm đục và một phần hòa tan trở lại dung dịch. Tuy nhiên, cuối quá trình này, màu sắc của màng trở nên đậm hơn, các dòng vật liệu từ từ thay đổi thành màu xanh tím. Hiện tượng này được quan sát trong đường cong I-V trong hình 4. Ở điện thế 1,754 V, dòng điện bắt đầu giảm và giảm dần ở điện thế 1,766 V, chứng minh rằng có một sự thay đổi quan trọng trong bản chất của polymer. Khi bắt đầu quét thế, quá trình tạo màng nhanh chóng xảy ra, tạo thành những chấm nhỏ màu tím nằm rải rác trên bề mặt điện cực. Theo thời gian, những chấm này trở nên lớn hơn và sau đó được kết nối để trở thành một lớp màng màu tím sẫm được phủ không đều trên bề mặt điện cực. Đường cong I-V cho thấy, polymer P2 có độ dẫn điện thấp hơn P1, do đó, độ dẫn điện đã tăng nhanh cho thấy quá trình điện trùng hợp đã xảy ra.

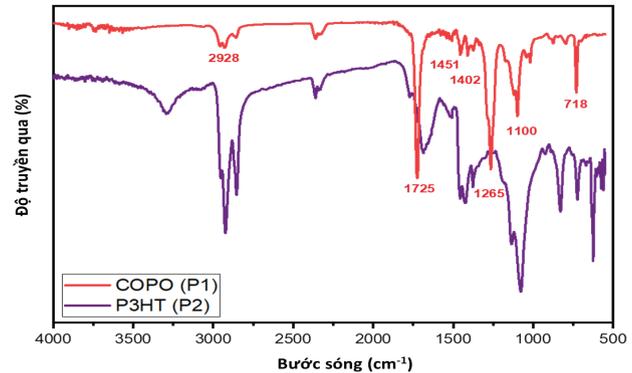


Hình 4. Đường cong I-V của quá trình điện trùng hợp P1 và P2.

Với cùng một điều kiện trong cả 2 thí nghiệm, nhưng với sự khác biệt rõ ràng về cơ chế tạo mầm: thay vì hình thành bằng cách kết nối các hạt lắng đọng trên bề mặt điện cực, để lan rộng tạo thành một màng hoàn chỉnh, lớp polymer P1 được hình thành đồng thời từ các oligome bị oxy hóa trong tế bào phản ứng. Sự khác biệt này là do monome *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole bị oxy hóa. Các monome này tăng cường khả năng hình thành liên kết để đạt được hiệu quả trùng hợp tốt hơn. Từ đó, có thể chứng minh sự tồn tại của một loại copolymer P1 mới khác với P2.

3.4. Phổ quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Nhóm chức năng quan trọng của polymer P1 và P2 đã được xác nhận bởi FT-IR. Mẫu rắn, được lấy từ điện cực phủ polymer. Phân tích được thực hiện ở chế độ phản xạ toàn phần suy giảm (ATR), dải bước sóng là 4000-600 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng như trong hình 5.

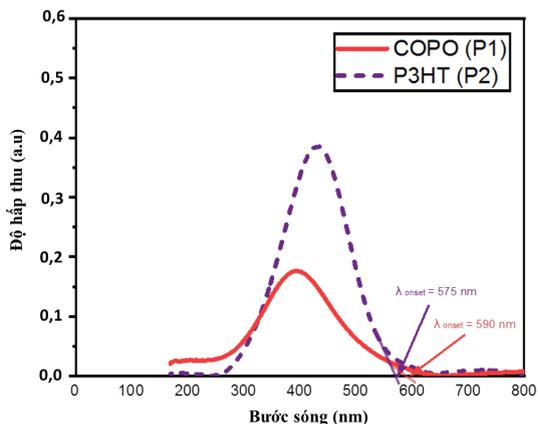


Hình 5. Phổ hồng ngoại của copolymer (P1, đỏ) và poly(3-hexylthiophene) (P2, tím).

So với P3HT (polymer P2), copolymer P1 có cùng đỉnh đặc trưng. Đỉnh ở 2928 cm^{-1} là do rung động C-H của các nhóm hexyl. Sự hiện diện của thiophene có thể được xác nhận bởi các đỉnh ở 1451 và 1402 cm^{-1} và rung động C-H của các vòng thơm ở 1100 và 718 cm^{-1} . Đỉnh ở 1265 cm^{-1} cho thấy, dao động C-N thơm, xác nhận sự hiện diện của nhóm pyrrole trong polymer. Các đỉnh mạnh ở 1725 cm^{-1} có thể được quy cho chuyển động kéo dài của C=O, tạo thành nhóm ketone (C=O) trong *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole [14, 17].

3.5. Phổ quang phổ tử ngoại khả kiến

P1 và P2 được đo bởi máy quang phổ UV-Vis. Mặc dù ngay từ đầu, mục đích của quá trình điện trùng hợp trên ITO là tạo điều kiện lý tưởng để phân tích UV-Vis trực tiếp, tuy nhiên, các màng quá dày và quá tối để phân tích trực tiếp. Vì vậy, hòa tan một phần của màng tách ra khỏi điện cực là điều cần thiết. Phổ được thể hiện trong hình 6.



Hình 6. Phổ UV-Vis của polyme P1 và P2 trong CHCl₃.

Cả 2 polyme P1 và P2 đều cho thấy sự hấp thụ từ 200 đến 800 nm. Tuy nhiên, có một số khác biệt nhất định: Polyme P2 cho thấy mức hấp thụ tối đa ở 390 nm, trong khi polymer P1 cho thấy sự dịch chuyển màu đỏ rõ ràng, mức hấp thụ tối đa ở 430 nm, cao hơn 40 nm so với P2. Ngoài ra, mức hấp thụ tối đa trong P1 có độ hấp thụ cao hơn P2, cho thấy trong cấu trúc P1 có sự tương tác giữa các phân tử tốt hơn. Hơn nữa, khoảng bandgap E của P1 và P2, được tính bằng phương trình Planck và lambda onset ($E_g = hc/\lambda$), được xác định lần lượt là 2,09 và 2,15 eV. Sự dịch chuyển đỏ và giảm E_g là bằng chứng mạnh mẽ để kết luận chất đồng trùng hợp được tổng hợp thành công.

3.6. Quét thế tuần hoàn

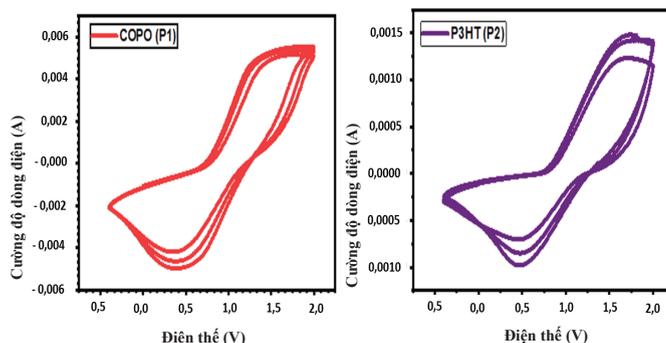
Mức năng lượng HOMO có thể được ước tính bằng cách sử dụng quét thế tuần hoàn. HOMO được tính bằng phương trình:

$$\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}}(\text{oxd}) + E_{\text{Ferrocene}} + 4,8) \text{ eV} = -(E_{\text{onset}}(\text{oxd}) + 4,4) \text{ eV}$$

$$\text{LUMO} = E_g + \text{HOMO}$$

Với 4,8 eV là mức năng lượng HOMO đã biết của ferrocene làm chuẩn. Giá trị E_{oxd} của cặp oxy hóa khử ferrocene/ferrocenium so với Ag/Ag^+ là -0,4 eV [18]. Phép đo thế tuần hoàn được thực hiện bằng cách sử dụng điện cực phủ polyme tạo thành các thí nghiệm ở trên, ở nồng độ 0,1 M LiClO_4 hòa tan trong 30 ml CH_3CN với tốc độ quét ở 0,005 V/s từ -0,5 đến 2,0 V. Quá trình quét được lặp lại liên tục trong 4 lần để nhận được kết quả như trong hình 7. Kết quả cho thấy, một đỉnh oxy hóa rõ ràng và rộng. Các đỉnh rộng có thể giải thích rằng trong quá trình quét, các oligome trong màng tiếp tục trùng hợp để tạo thành các chuỗi dài hơn, hoặc có thể đó là kết quả của rối loạn cấu trúc. Trong

hình 7, tất cả các chu kỳ gần như nhau, cho thấy các màng ổn định và có tính thuận nghịch.



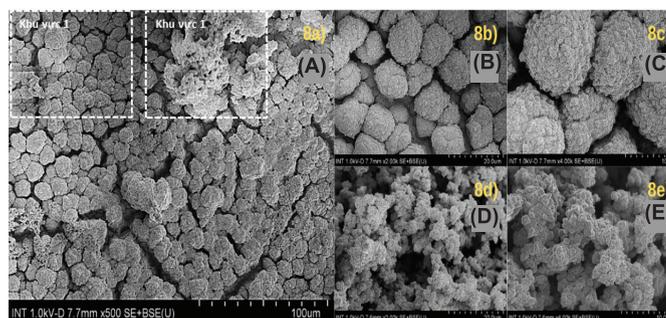
Hình 7. Quét thế vòng tuần hoàn của polyme P1 và P2.

Theo bảng 1 và hình 7, dòng điện tối đa của P1 (0,00380 A) lớn hơn nhiều so với P2 (0,00123 A), khoảng 3 lần trong cùng điều kiện tổng hợp. Điều này cho thấy, chiều dài liên hợp đã được cải thiện, sự tương tác giữa *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole và 3HT nâng cao hiệu quả trùng hợp, giúp polyme dẫn electron hiệu quả hơn. Ngoài ra, vì đỉnh oxy hóa của P1 gần đỉnh oxy hóa của P2, tỷ lệ monome 3HT bên trong chất đồng trùng hợp nhiều hơn *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole. So với kết quả đồng trùng hợp của 3HT và dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole, hiện tại vẫn chưa có nghiên cứu trong việc tổng hợp copolyme bằng phương pháp điện hóa.

Bảng 1. Các thông số của polyme P1 và P2.

Mẫu	E_{onset} (V)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
P1	0,81	2,09	-5,21	-3,12
P2	0,72	2,15	-5,12	-2,97

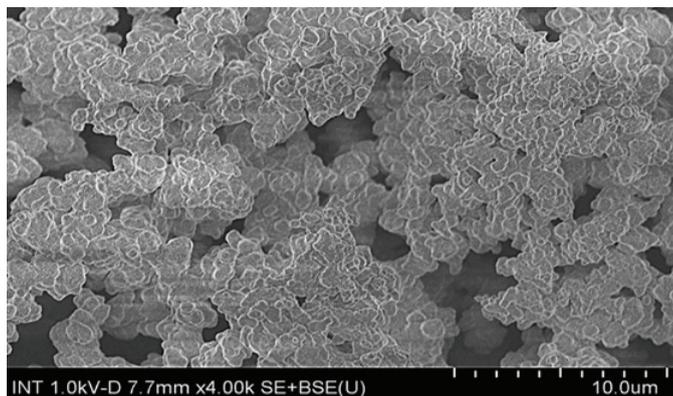
3.7. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 8. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu P1 ở 3 độ phóng đại: x500 (A), khu vực thứ nhất x2000 (B), khu vực thứ nhất x4000 (C), khu vực thứ hai x2000 (D), khu vực thứ hai x4000 (E).

Hình ảnh SEM của P1 cho thấy, có 2 vùng riêng biệt: vùng thứ nhất là vùng hình cầu với bề mặt hạt lớn, gần bằng nhau, được sắp xếp chặt chẽ và gồ ghề (hình 8A, 8B, 8C). Vùng thứ hai có kích thước hạt nhỏ hơn, dưới dạng các mảng riêng biệt không có hình dạng nhất định (hình 8D,

8E). Mặt khác, ảnh SEM của P2 (hình 9) cho thấy cùng một dạng của vùng thứ hai trong P1 với các hạt kết tụ để tạo thành các mảng riêng biệt. Những điều này có thể chứng minh cơ chế tạo mầm khác nhau giữa P1 và P2, từ đó cho thấy đồng trùng hợp đã được tổng hợp thành công. Ngoài ra, sự xuất hiện của vùng P2, vùng thứ hai trong P1 cũng chứng minh rằng, khi kết thúc quá trình điện trùng hợp, sự trùng hợp của monome 3HT vượt trội so với *N*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole.



Hình 9. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu P2 ở độ phóng đại x4000.

4. Kết luận

Copolymer của poly(3-hexylthiophene-*random*-benzoyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole) được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa. Copolymer tổng hợp có bandgap thấp hơn so với P3HT (2,09 so với 2,15 eV) và có mức năng lượng HOMO, LUMO lần lượt là -5,21 và -3,12 eV. Ở điện thế trùng hợp cao hơn, các đơn vị 3HT kết hợp nhiều hơn trong cấu trúc đồng trùng hợp. Quá trình điện trùng hợp cho thấy lợi thế trong việc phủ một loại polymer mong muốn thông qua quá trình trùng hợp tại chỗ. Màng có thể phủ đều trên bề mặt, ổn định qua nhiều chu trình oxy hóa khử. Vì vậy, quá trình tổng hợp copolymer này phù hợp để chế tạo điện cực cho các thiết bị quang điện hữu cơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, mã số đề tài C2022-20-19. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] M. Bajpai, V. Shukla, F. Habib (2005), "Development of a heat resistant UV-curable epoxy coating", *Progress in Organic Coatings*, **53**(4), pp.239-245, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.12.010.

[2] C. Ocampo, E. Armelin, F. Liesa, et al. (2005), "Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints", *Progress in Organic Coatings*, **53**(3), pp.217-224, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.02.009.

[3] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro (2001), "Organic thin-film transistors: A review of recent advances", *IBM Journal of Research Development*, **45**(1), pp.11-27, DOI: 10.1147/rd.451.0011.

[4] S.K. Tripathia, A. Kumar, S.A. Hashmi (2006), "Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode", *Solid State Ionics*, **177**(33-34), pp.2979-2985, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.03.059.

[5] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen (2004), "Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C₆₀ heterojunctions", *Applied Physics Letters*, **85**(22), pp.5427-5429, DOI: 10.1063/1.1829777.

[6] Y. Zhao, G.A. Meek, B.G. Levine, et al. (2014), "Near-infrared harvesting transparent luminescent solar concentrators", *Advanced Optical Materials*, **2**(7), pp.606-611, DOI: 10.1002/adom.201400103.

[7] J. Kim, M. Rémond, D. Kim, et al. (2020), "Electrochromic conjugated polymers for multifunctional smart windows with integrative functionalities", *Advanced Materials Technologies*, **5**(6), DOI: 10.1002/admt.201900890.

[8] M. Mastragostino, C. Arbizzani, P. Ferloni, et al. (1992), "Polymer-based electrochromic devices", *Solid State Ionics*, **53-56**, pp.471-478, DOI: 10.1016/0167-2738(92)90417-N.

[9] U. Mehmood, A.A. Ahmed, I.A. Hussein (2016), "Review on recent advances in polythiophene-based photovoltaic devices", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **57**, pp.550-561, DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.177.

[10] W. Ma, C. Yang, X. Gong, et al. (2005), "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology", *Advanced Functional Materials*, **15**(10), pp.1617-1622, DOI: 10.1002/adfm.200500211.

[11] Y.A. Udum, K. Pekmez, A. Yildiz (2004), "Electrochemical synthesis of soluble sulfonated poly(3-methyl thiophene)", *European Polymer Journal*, **40**(6), pp.1057-1062, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.01.007.

[12] S.C. Rasmussen, S.J. Evenson (2013), "Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole-based materials: Synthesis and application to organic electronics", *Progress in Polymer Science*, **38**(12), pp.1773-1804, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.004.

[13] J. Liu, R. Zhang, G. Sauvé, et al. (2008), "Highly disordered polymer field effect transistors: *N*-alkyl dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole-based copolymers with surprisingly high charge carrier mobilities", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(39), pp.13167-13176, DOI: 10.1021/ja803077v.

[14] R. Goncalves, E.C. Pereira, L.F. Marchesi (2017), "The overoxidation of poly(3-hexylthiophene)(P3HT) thin film: CV and EIS measurements", *International Journal of Electrochemical Science*, **12**(3), pp.1983-1991, DOI: 10.20964/2017.03.44.

[15] J.G. Ibanez, M.E. Ricon, S.G. Granados, et al. (2018), "Conducting polymers in the fields of energy, environmental remediation, and chemical-chiral sensors", *Chemical Reviews*, **118**(9), pp.4731-4816, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00482.

[16] M.A. Valle, P. Cury, R. Schrebler (2002), "Solvent effect on the nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene)", *Electrochimica Acta*, **48**(4), pp.397-405, DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00685-0.

[17] T.H. Nguyen, L.T. Nguyen, H.T. Nguyen, et al. (2019), "Direct (hetero)arylation polymerization for the synthesis of donor-acceptor conjugated polymers based on *N*-benzoyldithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole and diketopyrrolopyrrole toward organic photovoltaic cell application", *Polymer International*, **68**(10), pp.1776-1786, DOI: 10.1002/pi.5888.

[18] M.M. Ahmida, S.H. Eichhorn (2010), "Measurements and prediction of electronic properties of discotic liquid crystalline triphenylenes and phthalocyanines", *Electrochemical Society Transactions*, **25**(26), DOI: 10.1149/1.3314449.