

聚苯胺基反射型柔性电致变色器件的制备与工艺研究*

代国亮¹ 肖 红^{1**} 王 昊^{2,3} 施楣梧¹ 徐 坚² 李 昕³

(¹ 总后军需装备研究所 北京 100082)

(² 中国科学院化学研究所 北京 100190) (³ 北京服装学院材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用化学法合成聚苯胺(PANI),在柔性不锈钢丝网上进行涂覆,成功制备了反射型柔性变色器件.测试并获取了不同电位下(即不同的掺杂态)的紫外-可见光全反射光谱,比较确定了该变色器件合适的使用电压为 +0.7 V 和 -0.6 V.并在选定的使用电压下对变色器件进行测试,讨论了工作电极上 PANI 用量、电解质层用量和离子储存层用量对变色器件的显色影响.结果显示,随着工作电极 PANI 用量的增加,翠绿亚胺盐固有的墨绿色会对变色器件的显色造成影响,使变色器件的光反射特性降低;随着电解质层用量的增加,变色器件的反射率大致呈先增加后减小的趋势;随着离子储存层用量的增加,工作电极 PANI 掺杂或脱掺杂的程度也会增加,使得变色器件的反射率增加,反射特征越明显.

关键词 聚苯胺, 反射型柔性电致变色器件, 紫外-可见光谱

电致变色材料在外加电流或电场的作用下,发生电化学氧化或还原反应,其光学性能(透射率、反射率、吸收率和发射率等)在可见光波长范围内产生稳定的可逆变化,从而在外观上表现为颜色等光学性能的可逆变化^[1].利用电致变色现象可制作多种电致变色器件(electrochromic device, ECD),其具有人为可控制、视角宽、驱动电压低、颜色变化可调节、可大面积化、响应速度快、重复性好等优点,在变色伪装、智能材料、新型显示器件等方面引起了广泛关注^[2,3].

近年来,对于聚苯胺电致变色材料的基础和应用研究极为活跃,尤其是开发利用聚苯胺掺杂和去掺杂时颜色变化的电致变色器件.但是由于多数采用透射型结构,必须要具有一个透明电极^[4],而目前商业化的透明电极在厚度和透明性方面存在矛盾,大部分基于该结构的电致变色器件柔性差.反射型电致变色器件的特征是将变色物质置于电极上方,改变了透射型“三明治”结构需要透明电极的结构方式,即该结构所采用的工作电极和对电极都不需要具有光学透明性,拓宽了对电极的选择范围,从而可以使用不透明的不锈钢丝等柔性电极.但是,目前基于反射型的柔性电致变色器件研究较少^[5-8].

本文以化学合成 PANI 作为电致变色材料,采用不锈钢丝作为柔性电极,构筑了基于 PANI 的反射型柔性电致变色器件,并对其光学性能、各层的

工艺用量对其变色性能的影响等进行了系统研究.

1 实验部分

1.1 实验药品

苯胺(Ani, AR),十二烷基苯磺酸(DBSA, GR),聚乙烯醇(PVA, 1750 ± 50, AR),过硫酸铵(APS, CP),LiClO₄ · 3H₂O(AR),聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 分子量 350000, ALDRICH),碳酸丙烯酯(PC, GR),不锈钢丝网,蒸馏水,无水乙醇等.

1.2 实验仪器

DC POWER SUPPLY PS-303D(1-30 V)单路稳压电源,深圳怡展仪器有限公司;紫外-可见-近红外分光光度计(Cary5000, 美国 Varian),中科院理化技术研究所.

1.3 聚苯胺(PANI)、电解质凝胶液和 PANI 薄膜的制备

PANI 的制备:将 0.2 mL 苯胺单体加入到一定量的 PVA 溶液中,搅拌,然后加入一定量的十二烷基苯磺酸(DBSA),剧烈搅拌,再慢慢滴入 APS(0.52 g/15 mL 水)溶液,2 h 内滴加完毕,常温下反应 7 ~ 8 h,收率 > 90%,备用.

电解质凝胶液的制备:将 LiClO₄ · 3H₂O 在 150℃ 的烘箱里脱水 24 h;PMMA 放入 60℃ 的烘

* 2011-11-29 收稿,2011-01-18 修稿;国防资助预研项目(项目号 AX106C005)资助;** 通讯联系人,E-mail: 76echo@vip.sina.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10332

箱中加热干燥 12 h; 制备过程是, 称取干燥的 LiClO_4 与 PMMA 固体放入烧杯中, 加入 PC 液体, 加热搅拌溶解, LiClO_4 -PMMA-PC 的质量比为 1:2:7.4, 适用于所有变色器件及后续的实验.

PANI 薄膜的制备: 将不锈钢丝网剪成 $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 大小, 在不锈钢丝网上涂覆一定量的聚苯胺, 然后在 60°C 烘箱里烘干 20 min, 作为工作电极备用; 同样的方法制备对电极.

1.4 反射器件组装方式

其中, 反射电极(工作电极)由 PANI/不锈钢网(A)构成, 对电极由 PANI/不锈钢网(B)构成, 中间为尼龙纱布. 装配顺序为, 对电极置于底层, 将尼龙纱布置于其上, 然后将工作电极置于其上, 依次刷涂电解质凝胶液; 用高透光率薄膜对器件两面密封, 从两电极金属层引出导线(或铝箔)与外界控制电源连接, 制成一定尺寸的 PANI 基柔性变色器件.

1.5 变色器件的组装

将不锈钢丝网裁剪成 $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 大小, 刷涂不同量的 PANI 作为工作电极, 对电极刷涂等量的 PANI, 然后按照反射器件的组装方法进行组

装, 中间用尼龙纱布隔开, 纱布作为吸附电解液的微孔隔膜, 每个变色器件所用电解质凝胶液的量相同.

在不锈钢丝网上分别刷涂一定量的 PANI, 然后裁剪成 $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 大小, 作为工作电极和对电极, 然后按照反射器件的组装方法进行组装, 中间用纱布隔开, 每个变色器件所用电解质凝胶液的量不同.

在不锈钢丝网上刷涂一定量的 PANI, 然后裁剪成 $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 大小, 作为工作电极; 对电极刷涂不同质量的 PANI, 然后按照反射器件的组装方法进行组装, 中间用纱布隔开, 每个变色器件所用电解质凝胶液的量相同.

由于 Li 盐聚合物电解质长时间暴露在空气中会发生结晶, 导致薄膜的离子电导率降低, 进而会影响电致变色器件的变色性能. 因此, 需要对变色器件进行封装. 我们主要是在变色器件两面附上保鲜膜达到封装的目的, 从两电极引出导线与外界控制电源连接, 于是得到一定尺寸的 PANI 基柔性 ECD. 变色器件结构如图 1, 各层用量列于表 1.

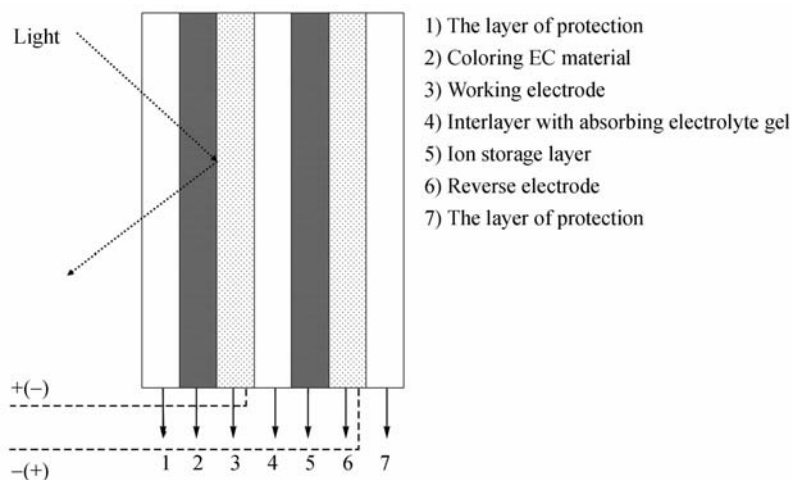


Fig. 1 Structure of the reflective electrochromic device

1.6 变色器件的性能测试

对变色器件在不同的固定电压下进行测试, 并利用紫外-可见-近红外分光光度计在 $300 \sim 1000\text{ nm}$ 范围内对变色器件进行紫外-可见光全反射扫描, 以获取不同电位下(即不同的掺杂态)的紫外-可见光反射光谱.

在选定的电压下对变色器件进行测试, 同样利用紫外-可见-近红外分光光度计在 $300 \sim 1000\text{ nm}$ 范围内对变色器件进行紫外-可见光全反射扫

描, 以获得 PANI 用量、电解质层用量及离子储存层用量对变色器件变色的影响.

2 结果与讨论

2.1 变色器件的光谱特性

变色器件在不加电压、 $+0.8\text{ V}$ 和 -0.6 V 下分别进行紫外-可见光全反射扫描, 其结果如图 2.

Table 1 The amount of layers of the device case

Sample		Layer	Amount (g/m ²)				
a	The amount of PANI on the working electrode	Working electrode/PANI	PANI-1#	PANI-2#	PANI-3#	PANI-4#	PANI-5#
		Liquid electrolyte gel/m ²	22.8	40.6	49.7	56.9	65.0
		Reverse electrode/PANI			781.3 mL		
b	The amount of the liquid electrolyte gel for ECD	Working electrode/PANI	PE-1#	PE-2#	PE-3#	PE-4#	PE-5#
		Liquid electrolyte gel/m ²			45.6		
		Reverse electrode/PANI	468.8 mL	546.9 mL	625.0 mL	703.1 mL	781.3 mL
c	The amount of ion storage layer on the reverse electrode	Working electrode/PANI	CE-1#	CE-2#	CE-3#	CE-4#	CE-5#
		Liquid electrolyte gel/m ²			44.4		
		Reverse electrode/PANI			781.3 mL		
			5.0	7.2	9.7	12.2	15.0

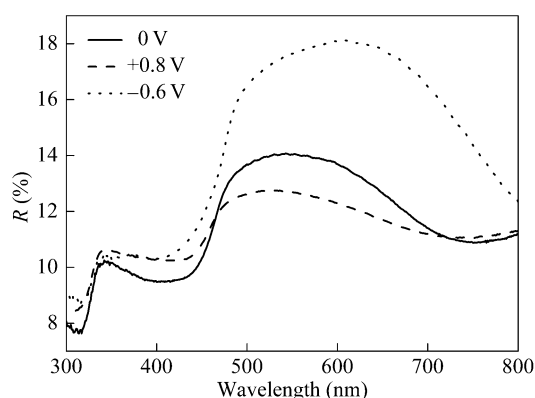


Fig. 2 The UV-Visible ATR spectra of the reflective electrochromic device with the applied voltages of 0, +0.8 and -0.6 V

ECD: the amount of PANI on the working electrode is 28.1 g/m²; the amount of PANI on the reverse electrode is 10.6 g/m²; the amount of the electrolyte layer for ECD is 781.3 mL/m².

在聚苯胺“紧密线圈”^[9,10]构型下,翠绿亚胺盐可典型地显示出3个吸收峰位(对应反射率图中的谷底),即约在330 nm处的 $\pi-\pi^*$ (带隙)带,以及约在430和800 nm处的2个可见光区域带,可分别指派给 $\pi\rightarrow$ 极化子带,以及极化子 $\rightarrow\pi^*$ 带的跃迁^[11].

从图2中0 V曲线来看,通过化学合成的聚苯胺在未加电压时具有翠绿亚胺盐的结构,能够进行导电.变色器件加有+0.8 V电压时,聚苯胺处于氧化态,颜色较深,反射率低于未加电压的,且反射峰发生蓝移,器件显蓝绿色;变色器件加有-0.6 V时,聚苯胺处于还原态,颜色浅(黄色),但反射率更高,反射峰为500~700 nm的宽峰.这可能与绿色色调比黄色色调暗有关,导致了变色器件显黄色时反射率较高;并且由于反射的光是几种颜色的复合

光,因此得到的反射率峰都是宽峰.

2.2 最佳工作电压的选择

为了获得变色器件变色的最佳使用工作电压,在 $\pm 0.5 \sim \pm 1.0$ V之间对变色器件进行测试,并对加有电压的变色器件进行紫外-可见光全反射扫描,其结果如图3和图4.

从图3中看出,在工作电压+0.5~+1.0 V之间时,随着电压的增加,变色器件显绿色的反射率降低,即反射特征越不明显,且反射率峰值向蓝、紫区发生蓝移;从图4中看出,在工作电压-0.5~-1.0 V之间时,随着电压绝对值的增加,变色器件显黄色的反射率增加,即反射特征越明显,且反射率峰值向橙、红色区发生红移,在-1.0 V反射率峰值甚至到了650~700 nm的红色区域.

变色器件在负电压下显黄色的反射率要高于在正电压下显绿色的,这与黄色色调比绿色色调明亮有关.

加在工作电极上的电压超过 ± 1.0 V后,变色器件的使用寿命会很短.因为工作电极正电压过高会使聚苯胺向全氧化态转变,生成过苯胺黑(绝缘体)^[11],使变色器件失去变色能力,但电压越低,变色器件的转换速度越慢,综合考虑,选择变色器件使用时的正电压为+0.7 V.工作电极负电压过高时,会使PANI(翠绿亚胺盐,导体)转变成隐翠绿亚胺盐^[11](绝缘体),变色器件失去变色能力,并且超过-0.65 V后,变色器件(显黄)反射率峰值红移到600~650 nm的橙色区域,但是负电压过低,变色器件的反射率也越低,因此可以选择变色器件使用时的负电压为-0.6 V.

2.3 工作电极上 PANI 用量对电致变色的影响

为了获得变色器件工作电极上 PANI 的最佳

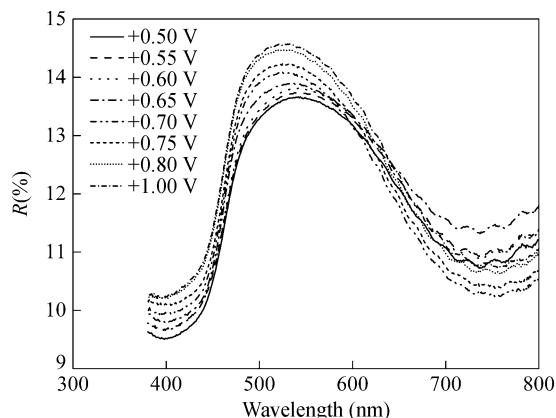


Fig. 3 The UV-Visible ATR spectra of the reflective ECD with the applied voltages from +0.5 V to +1.0 V
ECD; the amount of PANI on the working electrode is 28.1 g/m^2 ; the amount of PANI on the reverse electrode is 10.6 g/m^2 ; The amount of the electrolyte layer for ECD is 781.3 mL/m^2 .

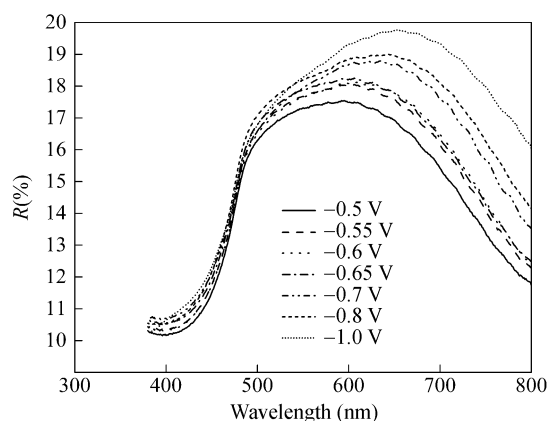


Fig. 4 The UV-Visible ATR spectra of the reflective ECD with the applied voltages from -0.5 V to -1.0 V

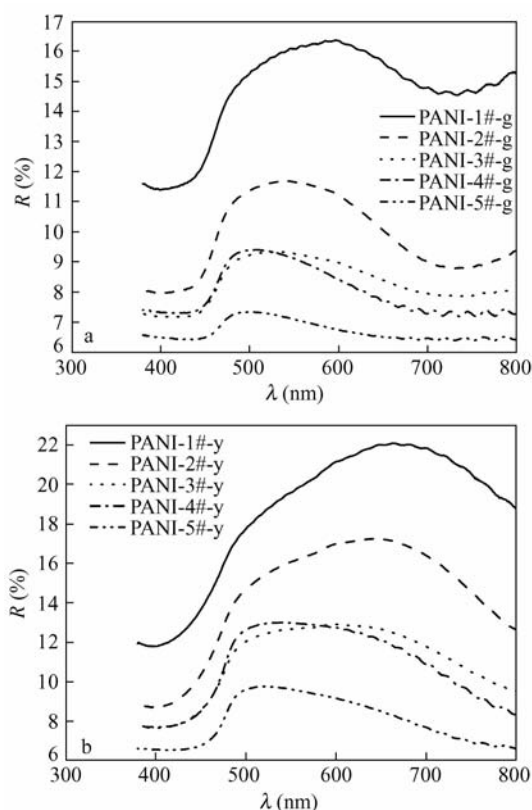


Fig. 5 The UV-Visible ATR spectra of the reflective ECD with amount of different PANIs; (a) with the applied voltages of +0.7 V and (b) with the applied voltages of -0.6 V

The amount of the layers of ECD list on Table 1-a.

使用量,在工作电极上刷涂不同量的 PANI,其余部分相同,组装成变色器件后,在 +0.7 V 和 -0.6 V 下进行紫外-可见光全反射扫描,其结果如图 5(a) 和图 5(b)。

从图 5(a) 和 5(b) 中看出,随着变色器件工作电极上 PANI 用量的增加,无论是呈现绿色还是黄色,其反射率都有减小的趋势,也即反射特征越来越不明显。

由于样品 PANI-1# 的 PANI 用量比较少,不足以掩盖工作电极的底色,并且中间层和离子储存层的颜色都会对反射率造成一定的影响,因此在 +0.7 V 下显绿色时,反射峰是 500 ~ 700 nm 的宽峰,并且反射峰值超过了 600 nm;而在 -0.6 V 下显黄色时,反射峰是 500 ~ 800 nm 的宽峰,峰值在 650 ~ 700 nm 的红光区域。因此, PANI 用量太少会造成变色器件显示的结果不符合常理。

由于每个变色器件的离子导体层和离子储存层都是一定量的,因此在固定电场作用下的掺杂或脱掺杂程度是一定的,即氧化还原程度一定。随着 PANI 用量的增加,翠绿亚胺盐固有的墨绿色会对变色器件的显色造成影响,尤其是在负电压下的情况,如图 5(b) 中的 PANI-4#-y 和 PANI-5#-y 本来应该显示黄色,但是由于 PANI 过量,过量的翠绿亚胺盐固有的墨绿色会掩盖 PANI 显示的黄色,器件整体显示黄绿色;在正电压下,变色器件的颜色也随 PANI 用量的增加变深,显示蓝绿色;颜色越深说明对光的吸收越厉害,光的反射率也越低,因此根据 ECD 具体需求的颜色,存在对应的最佳的 PANI 使用量。本实验条件下,试样 PANI-3# 的效果较好。

2.4 电解质凝胶液用量对电致变色的影响

电解质层(离子导体层)是提供电致变色效应所需的离子传输通道,要求有很高的离子导电

率和很低的电阻率,为了防止出现针孔及电子穿透,需要电解质层具有一定的厚度^[12]. +0.7 V 和 -0.6 V 下测试不同电解质用量的 ECD 的紫外-可见光全反射图谱,如图 6(a) 和 6(b) 所示.

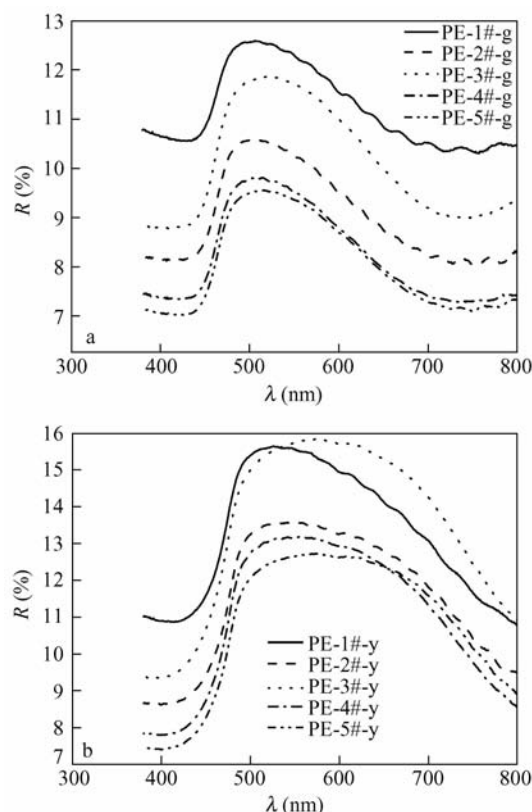


Fig. 6 The UV-Visible ATR spectra of the reflective ECD with amount of different electrolyte layers: (a) with the applied voltages of +0.7 V and (b) with the applied voltages of -0.6 V

The amount of the layers of ECD list on Table 1-b.

从图 6(a)、6(b) 可以看出,在恒定电压下,随着电解质层用量的增加,变色器件的反射率大致呈先增加后减少的趋势.

试样 PE-1# 的反射率较高,可能是由工作电极表面的密封材料造成的. 变色器件表面附着了高光薄膜,由于电解质层用量较少,使得薄膜没有很好的和工作电极贴敷在一起,使得器件的反射率较高. 试样 PE-1# 在 -0.6 V 下,其反射率峰值在 500 ~ 560 nm 之间的绿色区域,变色器件显示黄绿色,说明了由于电解质层用量太少,使得 H^+ 不能有效的进行传输,使得掺杂程度较低,形成部分还原态,显示的黄色较浅.

由于 H^+ 只能通过非晶区进行传导,因此 Li^+ 和 ClO_4^- 形成的晶区会对 H^+ 的传导造成影响. 随着电解质层用量的增加, Li^+ 和 ClO_4^- 的浓度增

加,相互之间形成晶体的可能性增大,会阻隔 H^+ 的传导,进而影响 PANI 的掺杂或脱掺杂程度,使得反射特性降低,其效果与电解质凝胶液用量太少一样,从试样 PE-2# 和 PE-4#、PE-5# 在图 6(a)、6(b) 中反射率以及峰值的位置可以得出相同的结论. 而试样 PE-3# 在 +0.7 V 时,反射率峰值在 500 ~ 560 nm 的绿色区域,并且反射特征非常明显;在 -0.6 V 时,反射率峰值在 580 ~ 600 nm 的黄色区域,其反射特征相当明显. 可见电解质层用量有一个最佳使用值,在本实验条件下,试样 PE-3# 所用电解质凝胶液的量比较合适.

2.5 离子储存层用量对电致变色的影响

离子储存层也称对电极,为电致变色层中注入离子的提供者,在电致变色器件中起着平衡电荷传输的作用. 离子储存层的理想材料^[12] 是互补型对电极,即阴极为电致变色材料着色,而阳极为对电极材料着色,在外加电场作用下,阴阳极同时发生颜色变化. 本实验采用 PANI 作为离子储存层.

为了获得离子储存层对变色器件的影响,在对电极上刷涂不同含量的 PANI,其余部分相同,然后组装成变色器件,在 +0.7 V 和 -0.6 V 下进行测试,变色器件的紫外-可见光全反射谱图如图 7(a) 和 7(b).

从图 7(a)、7(b) 中可以看出,随着离子储存层用量的增加,反射率都有所提高,即反射特征越明显. 且在 +0.7 V 电压下,随着离子储存层用量的增加,反射率的峰值发生蓝移;在 -0.6 V 电压下,随着离子储存层用量的增加,反射率的峰值发生红移.

在正电场作用下, H^+ 离开工作电极上的 PANI,通过离子导体通道进入离子储存层,使得对电极的 PANI 发生掺杂,而工作电极上 PANI 发生脱掺杂,向全氧化态转化,如果离子储存层的用量太少,能够容纳的 H^+ 非常有限,相应的工作电极上 PANI 脱掺杂程度也低,与之相应的氧化态也低,显示的颜色也浅. 随着离子储存层用量的增加,能够容纳的 H^+ 也会增加,工作电极上 PANI 的脱掺杂程度也会增加,氧化程度也会增加,显示的颜色变深.

由聚苯胺的分子结构^[13] 可知,氨基上有一对孤对电子,它的流动性较大,可以参与共轭体系并引起永久性的电荷移动. 对于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,可使第一激发能降低,使高分子的最大吸收峰(图 7(a))

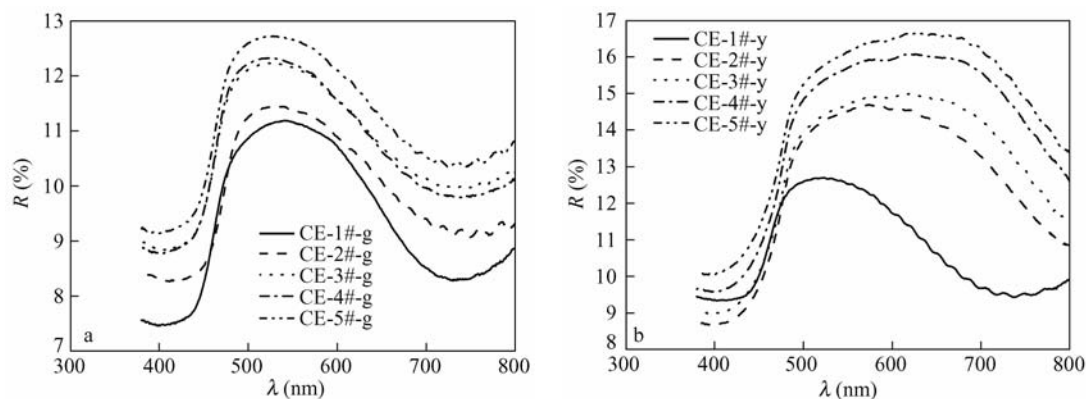


Fig. 7 The UV-Visible ATR spectrum of the reflective ECD with amount of different ion storage layers: (a) with the applied voltages of +0.7 V and (b) with the applied voltages of -0.6 V

The amount of the layers of ECD list on Table 1-c.

中 700 nm 处的谷底,红色光)向长波方向移动,对应补色(蓝绿色)的反射率峰值向低波长移动,使其颜色加深.随着氧化程度的增加,分子结构中 N 原子上的孤对电子有更强的离域性(流动性),变色器件呈现的颜色加深,使得反射率峰值向蓝紫色区域偏移,特征性增加.

在负电场作用下,与之相反,随着离子储存层用量的增加,工作电极上 PANI 掺杂程度增加,还原态增加,使得分子结构中 N 原子上孤对电子的离域性减弱,对应于图 7(b)中反射率峰值发生红移,特征性增加.试样 CE-1#由于掺杂程度太低,在负电场下变色器件呈现的颜色主要是 PANI 翠绿亚胺盐的黄绿色.

3 结论

本文构建了基于聚苯胺的反射型柔性电致变

色器件,电极均为不透明电极,避开了必须要有一个透明电极的透射型电致变色器件的对称性导致的电致变色高聚物同时作为电致变色层和离子储存层的研究困难.采用化学法合成电致变色 PANi,制备方法简单,便于大面积制备,利于将来的工业化生产,且器件采用的其它材料都极易获得.

在 +0.5 ~ +1.0 V 和 -0.5 ~ -1.0 V 工作电压范围内对变色器件进行紫外-可见光全反射扫描得出,该反射型 PANi 柔性电致变色器件的最佳使用电压为 +0.7 V 和 -0.6 V.在最佳工作电压下,为了达到要求的使用颜色,工作电极(反射电极)上聚苯胺用量、电解质凝胶液用量和离子储存层用量对变色器件的显色都有显著影响,各层用量都有一个最佳值.

REFERENCES

- 1 Dai H J, Li X F, Long Y H, Wu J J, Liang S M, Zhang X L, Zhao N, Xu J. *Soft Matter*, 2009, 5: 1987 ~ 1989
- 2 Lin W, Guan Y, Zhang Y J, Xu J, Zhu X X. *Soft Matter*, 2009, 5: 860 ~ 867
- 3 Zhang X Y, Zhao N, Liang S M, Lu X Y, Li X F, Xie Q D, Zhang X L, Xu J. *Adv Mater*, 2008, 20: 2938
- 4 Prakash R S, Radhakrishnan S. *Mater Chem Phys*, 2002, 77: 117 ~ 133
- 5 Schwendeman I, Hwang J, Welsh D M, Tanner D B, Reynolds J R. *Adv Mater*, 2001, 13: 634 ~ 637
- 6 Invernale M A, Ding Y J, Sotzing G A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(1): 296 ~ 300
- 7 Li Xiaoxia(李晓霞), Zhang Shenghu(张胜杰), Xu Pengcheng(许鹏程). *Infrared and Laser Engineering(激光与红外工程)*, 2006, 135(ZK): 261 ~ 265
- 8 Li Xiaoxia(李晓霞), Ma Chaojie(马超杰). *Electronic Component and Materials(电子元件与材料)*, 2008, 27(3): 44 ~ 48
- 9 Xia Y, MacDiarmid A G, Epstein A J. *Macromolecules*, 1994, 27: 7212 ~ 7214
- 10 Xia Y, Wiesinger J M, MacDiarmid A G, Epstein A J. *Chem Mater*, 1995, 7: 443 ~ 445
- 11 Wallace G G, Spinks G M, Kane-Maguire L A P, Teasdale P R. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems(导电活性聚合物-智能材料体系)*. Translated by Wu Shikang(吴世康). 2nd ed (第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2007. 149 ~

155

- 12 Huang Meirong(黄美荣), Gong Qiancheng(巩前程), Li Xingui(李新贵). Journal of Tongji University(Nature Science)(同济大学学报 (自然科学版)), 2005, (11): 1494 ~ 05
- 13 De Albuquerque J E, Mattosob L H C, Fariac R M, Mastersd J G, MacDiarmid A G. Synth Met, 2004, 146: 1 ~ 10

PREPARATION AND TECHNOLOGY STUDY OF FLEXIBLE REFLECTIVE ELECTROCHROMIC DEVICES BASED ON POLYANILINE

DAI Guoliang¹, XIAO Hong¹, WANG Hao^{2, 3}, SHI Meiwu¹, XU Jian², LI Xin³

(¹ The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100082)

(² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(³ School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyaniline (PANI) was synthesized by chemical polymerization, and coated on the flexible stainless wire, and then a flexible reflective electrochromic device (ECD) based on PANI was successfully assembled. The electrochromic devices were measured in different fixed voltages, and scanned by the ultraviolet spectrometer, obtaining a UV-Visible light total reflectance spectrum. It was found the comparatively appropriate voltages for devices were +0.7 V and -0.6 V. The effects of the PANI content on the working electrode, the amount of the electrolyte layer and the amount of ion storage layer on the reverse electrode on the performance of electrochromic devices were studied. The results show that the inherent green of the emeraldine salt could affect the color characteristic of the device with the increase of the amount of PANI on the working electrode, making the light reflection of the device reduced. The reflectivity of the device generally increased first and then decreased with the increase of the amount of the electrolyte layer. The reflectivity of the device increased with the increase of the amount of ion storage layer on the reverse electrode and also the doped or dedoped level of the PANI on the working electrode would increase, and also the reflectible features would be more obvious.

Keywords Polyaniline, Flexible reflective electrochromic device, UV-Visible spectrum