

聚苯胺电致变色薄膜的红外发射特性研究*

刘煦冉¹ 高方圆^{1**} 董国波¹ 王 超² 刁训刚¹

(¹ 北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院 北京 100191)

(² 北京物资学院 物流学院 北京 101149)

摘 要 为实现聚苯胺电致变色薄膜红外发射率的大幅度调制,在柔性 PET-ITO 薄膜基底上恒电位沉积硫酸-磺基水杨酸共掺杂的聚苯胺薄膜.采用扫描电镜和傅立叶红外光谱仪表征了薄膜的形貌和结构,用红外比辐射率测试仪和紫外-可见分光光度计测量薄膜的红外发射率和可见光透过率.在优化电解液浓度配比的基础上,通过建立薄膜红外发射率与方块电阻之间的关系曲线(R-E 曲线),深入探讨了影响聚苯胺红外发射特性的关键因素.研究表明,在薄膜中聚苯胺厚度和电导率的影响下,红外发射率和方块电阻之间遵循对数函数的变化特征.随着中间态发射率 E_0 的增加,氧化态和还原态的红外发射率呈阶梯状上升,红外发射率调制幅度 ΔE 先增大后减小,在 0.71 处达到最大值.同时,红外发射率调节对薄膜的可见光电致变色性能无消极影响,可见光平均透过率之差可达 43.8%.

关键词 聚苯胺,电致变色,红外发射率,电化学聚合

电致变色是指材料在交替的高低或正负外电场的作用下,通过注入或抽取电荷(离子或电子),从而在低透射率的着色状态或高透射率的漂白状态之间产生可逆变化的一种特殊现象^[1,2].研究初期,人们对电致变色的研究集中在智能窗和显示器领域.近年来,随着军事技术、空间技术以及节能环保等新兴领域的崛起,研究者将电致变色材料的调光范围从可见光扩展到中红外区,掀起了电致变色器件红外发射率调控的研究热潮,成为科学与工程研究关注的焦点^[3-5].

聚苯胺(PANI)是最早的有机电致变色材料之一,其变色响应时间短,循环次数高,颜色变化集中在黄绿区(浅黄色-绿色-蓝色),同时是极具希望的电致变色调红外发射率材料.它能将军事伪装与红外隐身两种技术结合起来,具有巨大的应用潜力.近几年,人们在不断制备出一系列新结构、高性能的聚苯胺基电致变色薄膜^[6-8]的同时,越来越多地关注其红外发射率调制特性,如 Topart 等^[3]利用旋涂法制备樟脑磺酸掺杂聚苯胺薄膜,组装传统 5 层膜结构的电致变色器件,利用其红外反射性在着色时的高低变换来调节红外发射率;Demiryont 等^[4]和李华等^[9,10]以金属高

反射薄膜为衬底,采用电化学法制备了有机酸和硫酸掺杂的聚苯胺可调红外发射率薄膜,组装完成反射型器件,利用聚苯胺薄膜在着色时的红外透过性改变来实现红外发射率调控.不论器件采用何种结构,聚苯胺薄膜作为最重要的工作层,它的性能很大程度上决定了器件最终调节红外发射率的能力.然而已有的研究主要围绕器件结构设计和整体性能展开,针对聚苯胺单层薄膜红外发射特性的研究及合成过程中关键因素的探讨鲜有报道.

由于柔性薄膜具有轻质超薄、耐冲击、可弯挠及外型设计自由等优势,因此本文采用柔性 PET-ITO 薄膜为衬底,恒电位沉积硫酸-磺基水杨酸(SSA)共掺杂的聚苯胺薄膜.探讨了电解液中各物质浓度配比等因素对薄膜表面形貌和光电性能的影响,并对制得的薄膜进行了结构表征.通过建立聚苯胺薄膜红外发射率和方块电阻之间的关系曲线(R-E 图),研究聚苯胺电致变色薄膜的红外发射特性,讨论了电化学合成中影响其变发射率性能的关键因素.最后,探讨了薄膜可见光着色对比度,为聚苯胺薄膜在电致变色调发射率器件中的进一步应用和性能提升提供了科学依据.

* 2014-01-07 收稿,2014-03-06 修稿;中国国际科技合作计划(项目号 2012DFG61930)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: gaofangyuan@buaa.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验药品仪器

苯胺 ($\geq 99.5\%$), 二水合 5-磺基水杨酸 (SSA, $\geq 99.0\%$), 无水乙醇 (分析纯, $\geq 99.7\%$), 浓硫酸 (98.3%), PET-ITO 薄膜 ($(40 \pm 5) \Omega/\text{sq}$). DH1715A-3 型双路稳压稳流电源, 北京大西洋仪器工程有限公司; TD3690 型恒电位仪, 天津电子仪器厂; V570 型分光光度计, 佳司科 (上海) 贸易有限公司; FEI SiRon 扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; Nicolet 670 (NEXUS-670) 傅立叶红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司, 采用 KBr 压片; SDY-5 型四探针测试仪, 广州四探针科技公司; AE-2394 型红外比辐射率测试仪, 美国 Device and Services 公司.

1.2 电致变色薄膜的制备

纯苯胺单体经减压蒸馏至无色后, 配置不同浓度的苯胺溶液, 支持电解质为一定比例的硫酸与磺基水杨酸混合酸溶液. 以柔性 PET-ITO 薄膜为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 石墨电极为对电极, 恒电位聚合聚苯胺薄膜. 通过在一定范围内增加电压和聚合时间, 得到一系列不同红外发射率的中间态聚苯胺薄膜. 沉积完后取出, 用去离子水冲洗干净, 室温下干燥 30 min. 在外加电场作用下使之发生氧化还原, 产生变色, 所用溶液为 0.1 mol/L 的硫酸溶液, 施加电压使聚苯胺薄膜变色的时间尽量短, 以免薄膜结构产生不可逆变化. 薄膜在测量前进行相同的清洁和干燥处理. 采用四探针测试仪测量方块电阻, 测试时在薄膜特定区域得到 30 个测量值后取平均值. 红外发射率测量采用 AE-2394 型红外比辐射率测试仪, 所测的值为辐射波长 1 ~ 20 μm 的红外发射率的平均值, 这是一种间接测量红外发射率的设备, 只有当薄膜无透光性时才有精确测量结果^[11].

2 结果与讨论

2.1 电解液浓度配比的优化

采用电化学沉积方法制备聚苯胺薄膜, 电解液的苯胺浓度、pH 值以及掺杂酸种类都是影响聚苯胺薄膜变色性、均匀性、附着力等性能的关键因素.

直接制备的聚苯胺薄膜原始态 (original state) 对应着其中间态, 而在外加一定电场下形成的着色态 (colored state) 和褪色态 (bleached state) 分别为聚苯胺的氧化态和还原态^[12~14]. 表 1 列出

Table 1 Different electrolyte concentrations and $\Delta T\%$ at 680 nm of PANI films

pH	$c(\text{ani}) \leq 0.4 \text{ mol/L}$	$c(\text{ani}) = 0.5 \text{ mol/L}$	$c(\text{ani}) = 0.6 \text{ mol/L}$	$c(\text{ani}) = 0.7 \text{ mol/L}$
1.5 ~ 3.5		59.4%	54.8%	Ⅲ
1.2 ~ 1.5	I	45.1%	67.5%	55.0%
1.0 ~ 1.2		29.9%	56.3%	61.2%
<1.0		Ⅱ		

了不同电解液浓度配比下聚苯胺薄膜 680 nm 处的着色褪色对比度, 即氧化态与还原态透过率之差 ($\Delta T\%$). 根据薄膜的均匀性、附着力及着色褪色对比度等性能特征, 将电解液浓度配比划分为 4 个区域, 并分别讨论如下.

I 区: 苯胺浓度相对较低 (苯胺浓度 $\leq 0.4 \text{ mol/L}$). 其中当苯胺浓度为 0.3 mol/L 时膜边缘有脱落现象, 膜层较薄, 附着力差且不均匀; 当苯胺浓度为 0.4 mol/L 时, 虽然膜层均匀性得到较大改善, 但与基底结合力差的状况仍然存在, 施加电压 ($-1.2 \sim 1.2 \text{ V}$) 变色时, 薄膜从基底剥落.

Ⅱ区: H^+ 浓度相对较高 (pH 值 < 1). 溶液在室温下不能完全溶解, 而加温后 ITO 薄膜易被腐蚀, 且聚合速度加快, 常常发生不均匀、团聚现象. 根据薄膜的成核及生长机理^[15,16], 高温下聚合可能会改变薄膜生长模式, 影响最终薄膜性能. 图 1 给出了不同制备温度下聚苯胺薄膜的表面形貌. 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 温度下制备的聚苯胺薄膜, 与室温下沉积、电致变色效果较好薄膜对比可以发现, 高温条件下聚苯胺颗粒在短时间内大量沉积下来, 分子链链长急剧增加, 并形成椭圆颗粒状团聚物, 此种形态的薄膜为暗绿色, 且施加电压不发生电致变色现象; 而室温制备、电致变色现象明显的聚苯胺薄膜为绿色, 微观结构呈纤维状伸展, 薄膜表面为疏松多孔结构, 孔径大小为几十到几百纳米之间. 疏松多孔结构为离子传输提供了有效通道, 在外加电压下, H^+ 进入或脱出薄膜, 发生氧化还原反应, 使聚苯胺在氧化态与还原态之间发生转变, 从而表现出浅黄色-绿色-蓝色-紫色的可逆变化. 当没有可供 H^+ 自由进出的通道或传输困难时, 电致变色现象也难以发生.

Ⅲ区: 苯胺浓度为 0.7 mol/L 且 pH 值较高. 溶液室温下有过饱和的现象, 且表面附有少量油状难溶的苯胺单体. 制备 3 min 未出现明显聚合物膜层, 8 min 时局部有少量灰绿色附着物.

Ⅳ区: 苯胺浓度为 0.5 ~ 0.6 mol/L, pH 值在

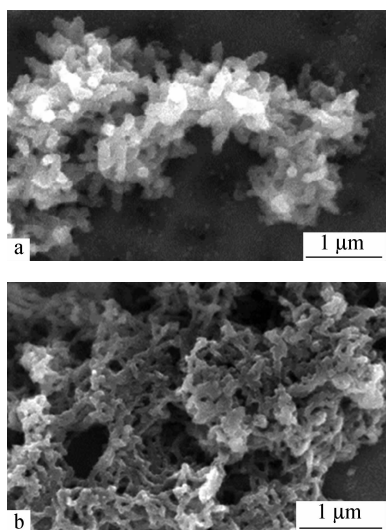


Fig. 1 SEM images of PANI films deposited at 36 °C (a) and room temperature (b)

1 ~ 1.5 之间. 薄膜综合性能较好. H^+ 浓度低时得到的聚苯胺薄膜更均匀; 当苯胺的浓度增加时, 使 $\Delta T\%$ 达到最佳的 H^+ 浓度也相应增加. 由此区域数据可知, 最佳浓度配比为苯胺浓度 0.6 mol/L, 溶液 pH 值 1.2 ~ 1.5 之间, 此时 680 nm 处 $\Delta T\%$ 为 67.5%.

研究中还发现, 增加磺基水杨酸与硫酸的比例可以提高膜层的均匀性, 但同时会降低溶液体系的溶解度, 并使变色所需电压增大. 综合考虑各种因素, 最终确定电解液组成为硫酸与磺基水杨酸比例 2:1, 苯胺浓度为 0.6 mol/L, 溶液 pH 值在 1.2 ~ 1.5 之间.

2.2 聚苯胺薄膜的结构表征

图 2 和图 3 给出了聚苯胺薄膜中间态、氧化态及还原态的傅立叶变换红外特征谱, 其中氧化态和还原态为外电场下电致变色循环 5 次后测得的谱图.

聚苯胺中间态的红外特征吸收谱中, 1544 cm^{-1} 为醌环结构(Q)的特征吸收峰, 1471 cm^{-1} 为苯环结构(B)的特征吸收峰, 随着质子化水平的提高, 这两个峰的峰位将向低波数方向移动, Q/B 的峰强度比代表着氧化程度的高低^[17,18]. 1204 cm^{-1} 为极化子结构中的 $-C-N^+$ 伸缩振动峰, 是质子化聚苯胺的特征吸收. 1143 cm^{-1} 是质子化聚苯胺的最强吸收峰, Chiang 和 MacDiarmid^[19] 曾用它来评价聚苯胺链的离域程度, 为 $-N-H^+=$ 结构吸收峰. 变色若干次后, 特征峰峰位和强度均发生变化. 将还原态与氧化态对比, 还原态中代表

醌式结构的特征峰为 1574 cm^{-1} , 氧化后红移 15 个波数至 1559 cm^{-1} 的位置, 并且该特征峰强度增强; 还原态中代表苯式结构的特征峰为 1491 cm^{-1} , 氧化后红移 11 个波数至位于 1480 cm^{-1} , 并且该特征峰强度减弱. Q/B 随着聚苯胺薄膜的氧化而增大, 表明聚苯胺氧化的过程发生了分子结构由苯式向醌式的转变.

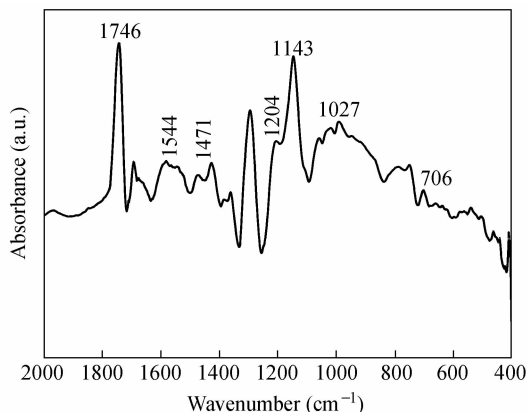


Fig. 2 IR spectrum of original PANI film

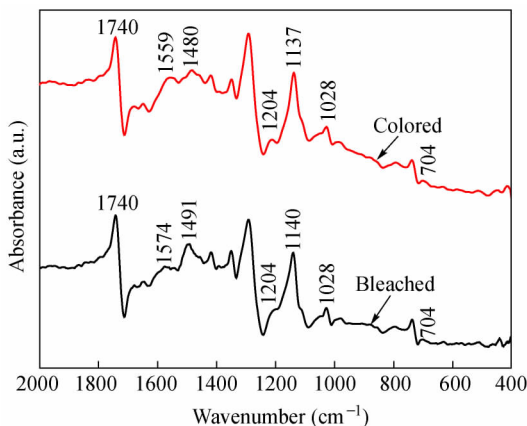


Fig. 3 IR spectra of colored and bleached PANI films

图 3 中分别位于 1746 cm^{-1} 、1740 cm^{-1} 的 $C=O$ 伸缩振动特征峰, 位于 1027 cm^{-1} 、1028 cm^{-1} 和 $S=O$ 伸缩振动特征峰, 以及位于 706 cm^{-1} 、704 cm^{-1} 的 $C-S$ 伸缩振动特征峰表征了聚苯胺薄膜结构中掺杂的磺酸和羧酸基团. 实验过程中还发现, 随着变色次数增多, 即使同为氧化态或还原态, 测得的峰形也越来越陡峭尖锐. 可见在聚苯胺薄膜上施加电压将对其基团振动特征产生一定的影响, 即使同一氧化还原状态的聚苯胺也可能具有不同的结构, 如 Leng 等^[20] 在研究氧化态聚苯胺结构时发现聚苯胺分子链中的两类不同结构缺陷.

2.3 聚苯胺薄膜的红外发射特性研究

根据红外辐射理论和薄膜的光学原理可知,物质的红外发射率与其电阻之间有着密切的内在联系^[11].因此,为了实现聚苯胺电致变色薄膜红外发射率的大幅度调控,对薄膜红外发射率与方块电阻之间的关系进行深入分析,探讨影响聚苯胺电致变色发射率调制过程的关键因素.

在最佳电解液浓度配比条件下,通过小范围调整实验参数,制备了一系列不同红外发射率的聚苯胺电致变色薄膜,测量了其中间态、氧化态及还原态的红外发射率和方块电阻,结果如图 4 所示.由图 4 可知,3 种不同氧化还原状态的薄膜红外发射率和方块电阻之间遵循的变化规律非常相似,具有一定对数函数的特征;在方块电阻较小时,薄膜的红外发射率较低,并且发射率随方块电阻快速增加,近似线性变化;随着方块电阻的进一步增加,发射率的增加趋势迅速放缓,最终近似水平.其中,中间态方块电阻最小,具有导体的导电特性;氧化态导电性最差,曲线位于最下方,且变化趋势很快地趋于平缓,阻值急剧增至 $10^5 \Omega/\text{sq}$.同一样品 3 种状态的方块电阻在发射率较小时差别不大;当发射率大于 0.65 时,氧化态的方块电阻与中间态和还原态相比,均存在数量级的差距.发射率随方块电阻变化趋势可能与薄膜表面电子态变化有关,当方块电阻较小时,薄膜表现出类似于金属特征,载流子的浓度大,电子仅在导带内密集的能级间跃迁^[11],薄膜的发射率低.此外,不同氧化还原状态的聚苯胺具有导电性的差异,是由于当中间态为苯式与醌式交替出现的结构时,经质子酸掺杂后能成为导体,质子酸和对阴离子共同进入主链,与主链上的 N 原子结合,导电性来源于分子结构中的共轭体系;随着分子链中 π 电子体系的扩大, π 成键态和 π^* 反键态分别构成价带和导带,非定域的 π 电子共轭结构经掺杂后可形成 P 型和 N 型导体^[17].值得注意的是,此时形成的聚苯胺处于高红外吸收态^[5,21].而氧化态和还原态由于不具有质子酸掺杂形成共轭体系的导电机制,故而具有较高的电阻,此时聚苯胺处于红外透明态^[5,21].

图 5 给出了中间态发射率(E_0)不同的聚苯胺薄膜氧化还原,即变色前后的发射率值及其差值随 E_0 的变化.由图 5 可知,薄膜中间态、还原态、氧化态的红外发射率依次减小.随着 E_0 的线性增加,还原态、氧化态的红外发射率呈类似台阶

状增加的变化趋势,其中氧化态在 0.45 ~ 0.55, 0.6 ~ 0.7 以及 0.75 ~ 0.8 之间出现明显的水平台阶,增长缓慢.分析发现,随着 E_0 的逐渐增加,聚苯胺薄膜的发射率变化幅度(ΔE)先增大后减小,在 0.71 处达到最大值.此时的发射率数值为:中间态 0.71,还原态 0.6,氧化态 0.49,变化幅度 ΔE 为 0.22.

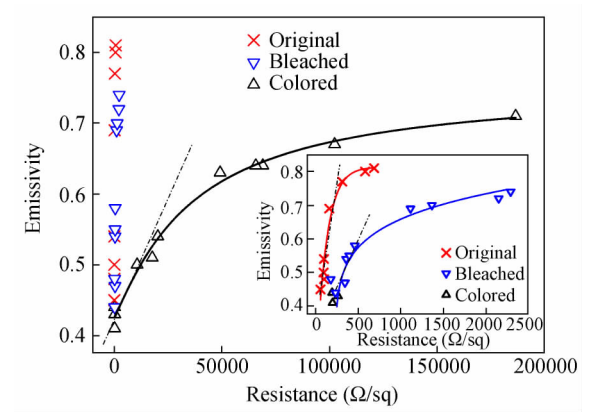


Fig. 4 Relationship between infrared emissivity of PANI films and their square resistance

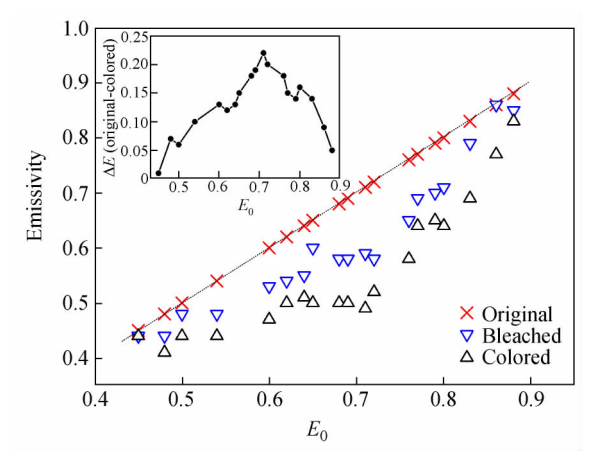


Fig. 5 Variation of infrared emissivity of PANI films and their ΔE with E_0

同时,通过将图 5 与图 4 中的曲线进行对照,可以看出此时中间态、还原态及氧化态的发射率数值正好对应着图 4 中直线与曲线分离的点,意味着此时曲线上增加的趋势开始减缓.分析认为,图 4 中直线增加时,发射率与方块电阻增大主要是由于电极膜上聚苯胺厚度增加造成的,此时薄膜变发射率的有效物质浓度增加了,有利于其发射率调控幅度的增大.进一步增加膜厚时,一方面,会堵塞一部分离子进出通道,造成电致变色氧化还原过程中 H^+ 的嵌入和脱出变得困难;另一

方面,增加膜厚则需提高制备电压或增加沉积时间,而在薄膜上持续施加电压,将使聚苯胺链结构产生改变,从而影响其电致变发射率活性.这种改变至少存在两种可能性,如图 6 所示,一种是苯胺的进一步聚合导致分子链的持续伸长,一种是聚苯胺分子链在电场的作用下围绕某一点(如非极化子点)旋转^[20,22],两种变化的结果是使分子链发生弯曲和交叠,此时链上的载流子相互排斥,将对聚苯胺薄膜的导电和掺杂特性产生不利影响.图 4 中曲线的增加趋势变化可能也与此有关,聚苯胺链结构改变后,对其导电性的影响远比发射率显著,致使方块电阻相对于发射率增加得更快.

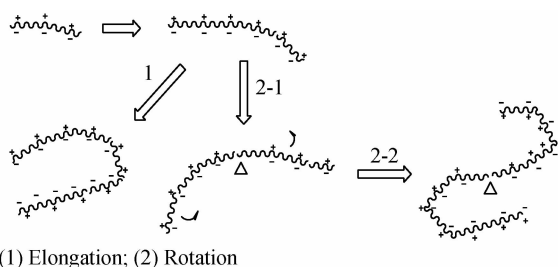


Fig. 6 Chain structure changes of PANI

综上所述,聚苯胺的导电性对其变发射率性能有重大的影响,一旦其导电结构受到破坏,变发射率特性将大大降低.为了提高聚苯胺薄膜对发射率的调制幅度,一方面可以通过一定范围内增加制备电压和沉积时间,由此增加膜厚,提高变发射率的有效物质浓度;另一方面,通过各种掺杂改性提高聚苯胺电导率,或者采取化学合成的方法聚合,得到高电导率的聚合物,通过旋涂或涂覆法得到聚苯胺薄膜,对提高其变发射率特性也应具有积极意义.

图 7 为对中间态发射率为 0.71 的聚苯胺薄膜施加不同电压,使之变色后测得的红外反射谱,测试时以柔性 ITO 薄膜基底为背底.由于背底反射性不变,且电化学法制备的聚苯胺薄膜本身的红外反射性并不会随着所施加的电压而发生大幅度变化^[10],图 7 中反射率的变化与聚苯胺薄膜的红外发射率变化在数值上应大致相等.由图 7 可知,不管加正向还是负向电压,薄膜均比中间态显示出更弱的红外吸收性.图 7 中反射率的变化幅度在 8~12 μm 之间为 37%,表明薄膜在电致变色过程中调节绝对红外发射率的幅度在 8~12 μm 之间约为 0.37.在图 5 的红外发射率的测试中,测得的红外发射率变化幅度为相对变化值,由

于受基底红外吸收而产生的叠加效应影响,变化幅度降低了 60%,使 ΔE 测量值小于绝对变化值.改用低红外发射率基底可以减弱这种叠加效应.

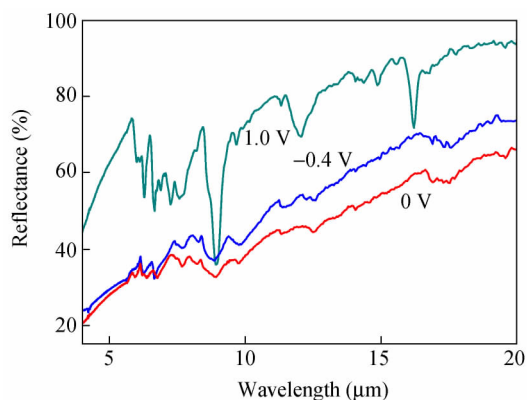


Fig. 7 Infrared reflection spectra of PANI films under different applied voltages (30° incidence angle)

2.4 薄膜可见光的着褪色对比度研究

聚苯胺薄膜的红外发射率调制不能以牺牲其可见光电致变色特性为代价,因此对聚苯胺薄膜的可见光着褪色对比度进行探讨.图 8 示出了不同 E_0 的聚苯胺薄膜 680 nm 波长处及可见光的平均着褪色对比度 $\Delta T\%$,由图 8 可知,2 条曲线的变化趋势一致,随着薄膜的发射率升高,可见光着褪色 $\Delta T\%$ 逐渐增加,在发射率在 0.58~0.7 之间时,薄膜的电致变色着褪色对比度较高,其中发射率为 0.65 时达到最佳值,680 nm 波长的透过率之差为 67.5%,可见光平均透过率之差为 48.3%.

对比图 5 可知,使可见光对比度 $\Delta T\%$ 和红外发射率调控幅度 ΔE 达到峰值的原始态发射率有所不同,分别为 0.65 和 0.71,两者处于不同氧化还原状态时的可见光透射光谱如图 9 所示.着色态为施加电压 +1.2 V 时聚苯胺的氧化态,呈蓝紫色;褪色态为施加电压 -1.2 V 时聚苯胺的还原态,呈浅黄色.由图 9 可知,两组不同 E_0 的薄膜可见光透射曲线的形状和吸收峰位置一致,表明其结构和掺杂程度并未发生本质改变.在 2.3 节的讨论中,认为发射率的增加,主要是由薄膜厚度增加引起的,薄膜结构并未发生重大改变,在此得到一定程度上的验证.中间态的聚苯胺在 430 nm 和 830 nm 处分别有一个吸收峰,被认为是由于掺杂聚苯胺后出现的极化子峰,分别对应着苯环或珉环结构中 π -极子和极子- π^* 的跃迁吸收.研究发现^[17],随着 H^+ 的进入,此峰将红移,所以着色时,由于 H^+ 从分子链中脱出,830 nm 吸收峰蓝移

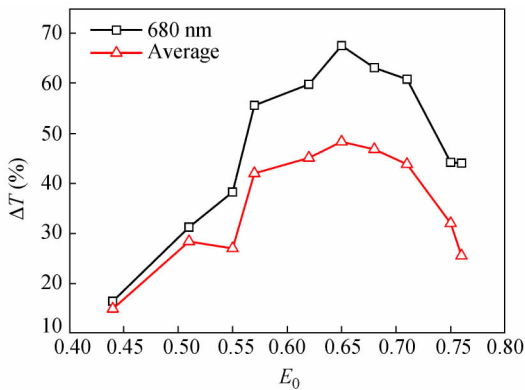


Fig. 8 $\Delta T\%$ (wavelength of 680 nm and average of visible light) between bleached and colored state of PANI films at different E_0

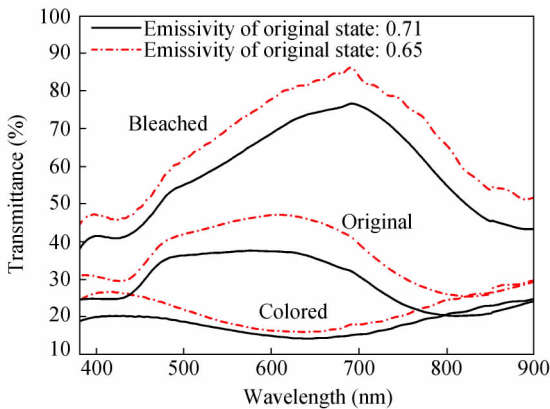


Fig. 9 Transmittance spectra of PANI films

至 650 nm 处,苯胺被氧化,链的掺杂程度降低,共轭极化子数量减少.

E_0 从 0.65 增加到 0.71,中间态、氧化态和还原态薄膜的可见光透射率均降低. E_0 为 0.71 时,可见光平均透过率之差为 43.8%,虽然比最佳值略有降低,但仍然处于着褪色对比度较高的区域,提高的红外发射率调制幅度并不会对其可见光着

褪色对比度产生大的破坏.这是由于电致变色调节红外发射率调制和可见光透射率都与聚苯胺的氧化还原及掺杂、脱掺杂密切相关.

3 结论

电化学法制备聚苯胺薄膜,探讨了电解液中各物质浓度对比对薄膜表面形貌及光电性能的影响.对薄膜进行了表征和结构分析.在此基础上研究了薄膜的红外发射特性,结论如下:

(1)通过建立聚苯胺薄膜红外发射率与方块电阻之间的关系曲线(R-E图),研究聚苯胺薄膜的变发射率特征.结果表明,中间态、还原态和氧化态的红外发射率分别与其方块电阻之间遵循一致的变化规律,具有对数函数的特征.

(2)研究了中间态发射率(E_0)不同的聚苯胺薄膜氧化还原前后的发射率值及其随 E_0 的变化.结果表明中间态、还原态、氧化态的红外发射率依次减小,随着 E_0 线性增加,还原态和氧化态的发射率呈类似台阶状增加的变化趋势.红外发射率调制幅度最大的聚苯胺薄膜 E_0 为 0.71.结合 R-E 图的分析表明,薄膜的变发射率幅度与聚苯胺厚度有关,并且大大依赖于其导电性.

(3)从聚苯胺薄膜的红外反射谱得出,薄膜在 8~12 μm 区间调节绝对红外发射率的幅度为 0.37,因受基底红外吸收产生的叠加效应影响,绝对红外发射率变化幅度降低了 60%,采用低发射率衬底能降低这种叠加效应.

(4)薄膜可见光着褪色对比度的研究表明,使 $\Delta T\%$ 与 ΔE 达到峰值的 E_0 为 0.65 和 0.71,它们的可见光平均 $\Delta T\%$ 分别为 48.3% 和 43.8%.提高的红外发射率调制幅度并不会对其可见光着褪色对比度产生大的不良影响.

REFERENCES

- 1 Granqvist C G. Sol Energy Mater Sol Cells, 2000, 60: 201 ~ 262
- 2 Ho K C. Sol Energy Mater Sol Cells, 1999, 56: 271 ~ 180
- 3 Topart P, Hourquebie P. Thin Solid Films, 1999, 352(1-2): 243 ~ 248
- 4 Demiryont H, Moorehead D. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93: 2075 ~ 2078
- 5 Chandrasekhar P, Zay B J, Birur G C, Rawal S, Pierson E A, Kauder L, Swanson T. Adv Funct Mater, 2002, 12(2): 95 ~ 103
- 6 Wei H G, Yan X R, Wu S J, Luo Z P, Wei S Y, Guo Z H. J Phys Chem C, 2012, 116: 25052 ~ 25064
- 7 Zhang Zengyang (张增阳), Yang Jipin (杨继萍). Acta Chimica Sinica (化学学报), 2011, 69(10): 1247 ~ 1252
- 8 Dai Guoliang (代国亮), Xiao Hong (肖红), Wang Hao (王昊), Shi Meiwu (施楣梧), Xu Jin (徐坚), Li Xin (李昕). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (11): 1284 ~ 1290
- 9 Li H, Xie K, Pan Y, Yao M, Xin C. Synth Met, 2009, 159: 1386 ~ 1388
- 10 Li H, Xie K, Pan Y, Wang H L, Wang H. Synth Met, 2012, 162: 22 ~ 25

- 11 Zhang Weijia(张唯佳), Wang Tianmin(王天民), Zhong Lizhi(钟立志), Wu Xiaowen(吴小文), Cui Min(崔敏). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54(9): 4439 ~ 4444
- 12 MacDiarmid A G, Chiang J C, Halper M. Polym Prep, 1984, 25: 248
- 13 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- 14 Wang Lixiang(王利祥), Wang Fosong(王佛松). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1990, 7(6): 1 ~ 8
- 15 Cai Lintao(蔡林涛), Yao Shibing(姚士冰), Zhou Shaomin(周绍民). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1995, 53: 1150 ~ 1156
- 16 Chen Zhongping(陈忠平), Chu Daobao(褚道保), Chen Junhua(陈君华), Guo Jiahao(过家好), Yin Xiaojuan(尹晓娟), Wu Hezhen(吴何珍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (6): 536 ~ 540
- 17 Tang J S, Jing X B, Wang B C. Synth Met, 1988, 24: 231 ~ 238
- 18 Asturias A G, MacDiarmid A G, McCall R P. Synth Met, 1989, 29: 157 ~ 162
- 19 Chiang J C, MacDiarmid A G. Synth Met, 1986, 13: 193 ~ 205
- 20 Leng J M, McCall R P, Cromack K R, Sun Y, Manohar S K, MacDiarmid A G, Epstein A J. Phys Rev B, 1993, 48(21): 15720 ~ 15731
- 21 Chandrasekhar P. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 383 ~ 384
- 22 McCall R P, Ginder J M, Leng J M, Ye H J, Manohar S K, Masters J M, Asturias G E, MacDiarmid A G. Phys Rev B, 1990, 41(8): 5201 ~ 5213

Infrared Emission Characteristics of Electrochromic Thin Films Based on Polyaniline

Xu-ran Liu¹, Fang-yuan Gao^{1*}, Guo-bo Dong¹, Chao Wang², Xun-gang Diao¹

(¹ School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(² School of Logistics, Beijing Wuzi University, Beijing 101149)

Abstract To apply polyaniline thin films in electrochromic devices and optimize their performance, sulfuric acid(H_2SO_4) and sulfosalicylic acid(SSA) co-doped electrochromic films based on polyaniline were prepared by potentiostatic method on flexible PET-ITO films. The physical properties of the films were studied by scanning electron microscopy(SEM), infrared emissivity tester, FTIR spectroscopy, four-probe meter and UV-Vis spectrophotometer. The influences of electrolyte concentration ratio and temperature on the performance of PANI films were particularly discussed. To study the infrared emission characteristics of polyaniline thin films and find key factors for emissivity changing in deposition process, resistance-emissivity curves(R-E curves) were given and their relationship with emissivity variability was discussed. Based on emissivity variance, electrochromic performance in visible lights were observed. R-E curves confirmed that the relationship between infrared emissivity and resistance follows logarithmic function depending on the effective thickness of the films and the conducting structure of the polymer, which can strongly affect the emissivity variability of polyaniline thin films. With the increase of original emissivity(E_0), the variability ΔE first increased, and reached the highest value when E_0 was 0.71. After that ΔE reduced. The results of UV-Vis spectra confirmed that the films could realize good emissivity variability and at the same time get high contrast of visible lights($\Delta T\%$) between coloring and bleaching. When E_0 is 0.71, the $\Delta T\%$ at average of visible light wavelength is 43.8%.

Keywords Polyaniline, Electrochromism, Infrared emissivity, Electrochemical polymerization

* Corresponding author: Fang-yuan Gao, E-mail: gaofangyuan@buaa.edu.cn