

# 新型电致变色复合材料的制备及其电致显色性能的研究

梁梦瑶 吕昊 朱志军

(青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266071)

**摘要** 电致变色材料由于驱动电压低、颜色变化的可控性、灵敏性、可逆性及记忆性等特点被广泛用于光电化学能转换和储存器、电致变色智能调光窗、无眩反光镜和电色信息存储器等领域. 本文通过电沉积方法制备聚 3,4-乙烯二氧噻吩-普鲁士蓝(PEDOT-PB)聚合物薄膜并对其电致变色性质进行了研究. 结果表明,与单独的聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)薄膜相比,本文制备的 PEDOT-PB 聚合物薄膜具有更优异的电致变色性能,比如着色效率高(在 720 nm 处为  $\eta=220.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ )、响应时间短(从深蓝色到淡蓝色 3.9 s,从淡蓝色到深蓝色 5.8 s)和稳定性高(千次循环后氧化还原峰的位置基本不变)的优点. 因此,本文所制备的新型的有机-无机电致变色复合材料有望在智能调光窗以及电致显色信息存储器等领域得到大规模应用.

**关键词** 有机-无机电致变色材料;3,4-乙烯二氧噻吩;普鲁士蓝

**中图分类号** O65

**文献标识码** A

## 0 引言

为解决现代不断恶化的城市光污染问题,绿色节能的电致变色智能窗成为节能建筑材料的一个发展方向<sup>[1,2]</sup>. 电致变色智能窗可选择性地吸收或反射外界的热辐射和内部的热扩散,减少办公大楼和民用住宅在夏季保持凉爽和冬季保持温暖而必须消耗的大量能源,同时起到改善自然光照程度、防窥的目的. 而构建电致变色智能窗的关键之一是寻找具有优异的电致变色性质的电致变色材料. 电致变色材料是指材料的光学属性在外加电场的条件下发生稳定且可逆的变化<sup>[3,4]</sup>,外观上表现为颜色和透明度的变化,而这变化取决于材料氧化还原状态的改变<sup>[5]</sup>.

按照化合物种类不同,电致变色材料可分为四大类<sup>[6]</sup>,第一类是过渡金属氧化物,如  $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$  等;第二类称为金属配位络合物,其中最常用的是  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (PB, 普鲁士蓝)、 $\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ;第三类为有机单体化合物,如联吡啶、紫罗精等及其衍生物;第四类是有机导电聚合物,如聚噻吩、聚吡咯、聚咪喃等<sup>[7]</sup>. 目前运用在智能开关方面比较成熟的电致变色材料有普鲁士蓝、杂多酸等. 其中金属配位络合物中 PB 在电致变色材料的发展中有巨大潜力. 普鲁士蓝具有丰富的电致变色性能,其中在无色状态(ES)和天蓝色状态(PB)下表现出优异的电致变色稳定性,可以循环上千次以上,从而受到人们的青睐<sup>[8,9]</sup>. 而且普鲁士蓝可以通过电沉积方法直接沉积在光透电极表面,不管是在水溶液还是非水溶液中都保持很好的稳固性. 但普鲁士蓝在电致变色器件应用方面存在一些不足,比如电致变色范围窄,颜色对比度小等<sup>[10]</sup>.

在有机导电聚合物中,聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)由于两个给电子的氢原子直接连在噻吩的环上,从而有效的降低了禁带宽度距离(图 1),且由于这种特殊的空间结构,PEDOT 不会产生空间扭转,所以不会出现共轭的情况<sup>[11]</sup>,这是 PEDOT 与其它噻吩类聚合物相比具有更好的氧化还原稳定性和更高的导电率的原因所在<sup>[12]</sup>. 有机导电聚合物有色彩丰富,显色效率高且对比度大等优点<sup>[13]</sup>,但由于其分子质量大同时具有

收稿日期:2019-07-20

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21804074);山东省自然科学基金项目(ZR2018BB051)资助

通讯作者:朱志军,男,汉,博士,副教授,研究方向:新型碳材料、电致变色器件,E-mail:zhuzhijun@qdu.edu.cn.

附着能力低,不稳定的缺点限制了其在器件中的应用<sup>[14]</sup>.

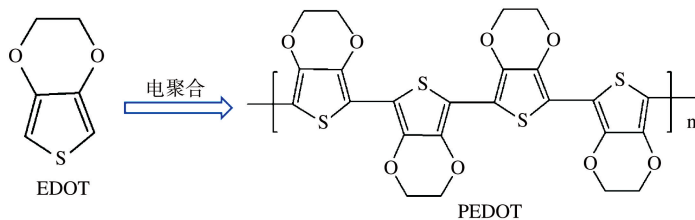


图1 EDOT 单体与聚合物 PEDOT 的结构图<sup>[11]</sup>

结合两种材料的优缺点,通过电沉积的方法在 ITO 导电玻璃上制备均匀、稳定的 PEDOT-PB 聚合物薄膜.结果表明,与单独的 PEDOT 薄膜相比,所得到的新型 PEDOT-PB 有机-无机电致变色复合材料具有着色效率高(在 720 nm 处为  $\eta = 220.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ )、电势窗口宽(电位从  $-0.8$ - $1.0 \text{ V}$ )、响应时间短(从深蓝色到淡蓝色 3.9 s,从淡蓝色到深蓝色需要 5.8 s)、稳定性高(千次循环后电化学活性仍然保持在初始值的 90% 之上)等显著优势.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及材料

3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT),碳酸丙烯酯(PC)试剂购于麦克林;无水高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ ),六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),氯化钾(KCl),铁氰化钾( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )试剂购于国药集团化学试剂厂. ITO(尺寸  $100 \times 100 \times 0.7 \text{ mm}$ ,电阻  $\leq 15 \Omega$ )购自华南湘城科技.

### 1.2 仪器

电化学工作站分别采用普林斯顿型号为 P3000A 和上海辰华型号为 CH1600E 两种;紫外-可见分光光度计采用美国 PerkinElmer 型号为 LAMBDA750.

### 1.3 实验步骤

**PEDOT-PB 电致变色薄膜的制备:**采用电化学沉积的方法制备 PEDOT-PB 电致变色薄膜<sup>[15]</sup>.首先是 PB 电极的制备.采用三电极体系,工作电极为导电 ITO 电极(尺寸  $1 \times 3 \times 0.7$ ),铂丝为辅助电极,Ag/AgCl 作为参比电极.其中电解液组成为  $0.1 \text{ mM KCl}$ 、 $2.5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $2.5 \text{ mM FeCl}_3$  和  $0.1 \text{ mM HCl}$ .在  $0.4 \text{ V}$  恒定电压下电沉积 100 s 得到 PB 薄膜,后用二次水润洗干净,氮气吹干后保存.

PEDOT-PB 电致变色薄膜的制备与上述 PB 薄膜类似.采用三电极电沉积方法,以得到的 PB/ITO 为工作电极<sup>[16]</sup>,置于  $10 \text{ mM EDOT}$ 、 $0.2 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  的电解质溶液中,施加  $-1.0$ - $0.8 \text{ V}$  电压循环扫描 3 次,扫速为  $100 \text{ mV/s}$ ,得到均匀稳定的 PEDOT-PB 电致变色薄膜.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEDOT-PB 薄膜的电化学性能测试

图 2(a)是 PB 与 PEDOT 电致变色薄膜在  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$  电解质溶液中的循环伏安曲线(CV).从

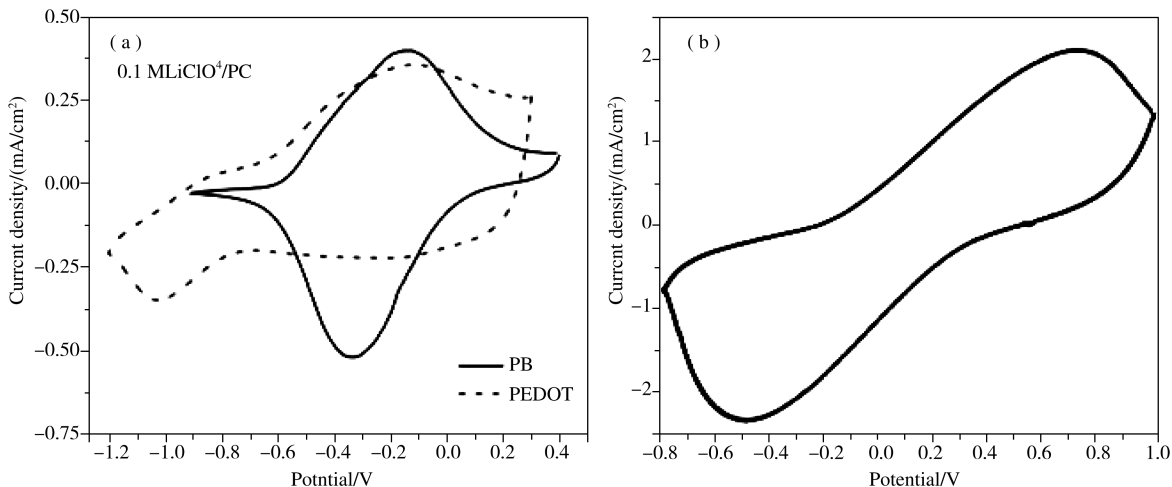


图2 (a)PB 薄膜和 PEDOT 薄膜以及(b)PEDOT-PB 薄膜在  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$  溶液中在  $100 \text{ mV/s}$  的扫速下的循环伏安曲线

PB 的 CV 曲线中可以看出其氧化还原峰分别位于  $-0.13\text{ V}$  和  $-0.3\text{ V}$ , 峰间距为  $0.17\text{ V}$ , 表明 PB 与普鲁士白(PW)之间较快的电子转移速度, 另外两个峰较好的对称性说明氧化还原可逆性良好. PEDOT 电致变色薄膜的循环伏安曲线的氧化峰位于  $-0.83\text{ V}$  和  $-0.12\text{ V}$  的位置, 还原峰位于  $-1.01\text{ V}$  和  $0.26\text{ V}$ , 表明 PEDOT 电致变色范围比较宽. 但是其峰间距明显比 PB 电致变色薄膜的大, 说明 PEDOT 氧化还原反应中电子转移速度较慢, 且可逆性较差. 为此, 我们考察了 PEDOT-PB 复合物薄膜的电化学性质. 如图 2(b) 所示为 PEDOT-PB 复合物薄膜在  $-0.8\text{--}1.0\text{ V}$  的电压范围内的循环伏安曲线, 其氧化峰位于  $0.6\text{ V}$ , 还原峰为  $-0.5\text{ V}$ . 与单独的 PB 薄膜和单独的 PEDOT 薄膜相比, PEDOT-PB 聚合物薄膜具有更宽的电势窗口, 并且表现出更高的电流密度. 因此, 经过 PB 掺杂 PEDOT 得到的复合物电致变色膜具有更优异的电致变色性质, 有效地解决了单一的无机和有机电致变色材料电势窗口窄, 显色范围小等不足.

为了研究 PEDOT-PB 复合物在电极表面的氧化还原性质, 我们考察了薄膜在不同扫速下的循环伏安曲线. 如图 3 所示, 随着扫速的增加, 其氧化还原电流都相应增大, 并且峰电流和扫描速率的平方根成正比(图 3 插图), 说明 PEDOT-PB 薄膜在电极表面的氧化还原过程主要受扩散控制且可逆性较好. 也间接表明电沉积得到的电致变色聚合物薄膜能够很好地附着在电极上, 稳定性较好.

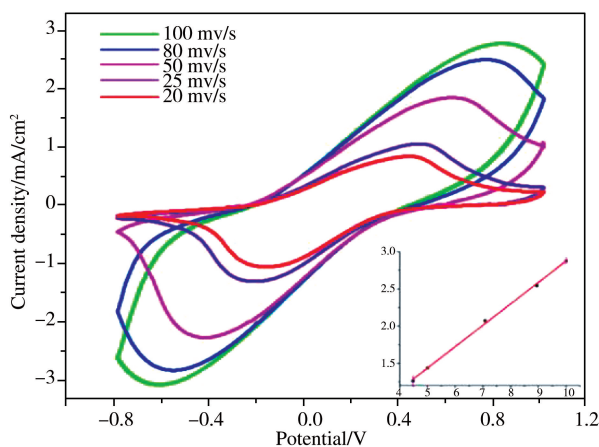


图 3 PEDOT-PB 聚合物膜包覆的 ITO 电极在  $0.1\text{ M LiClO}_4/\text{PC}$  溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率为  $100, 80, 50, 25$  和  $20\text{ mv/s}$ ; 插图为峰电流与扫描速度的线性拟合关系图

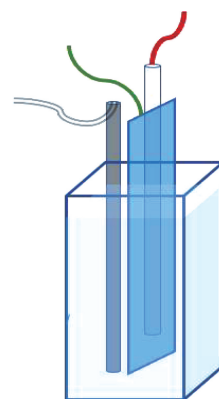


图 4 自制光谱电化学池. 容器为比色皿, 白色连接比电极, 红色连接对电极, 绿色连接工作电极 ITO, 电解质溶液为  $0.1\text{ M LiClO}_4$

## 2.2 PEDOT-PB 薄膜的电致变色性质表征

采用紫外分光光度计与电化学工作站联用的方法对 PEDOT-PB 聚合物薄膜的电致变色性能进行测试. 在图 4 自制光谱电化学池中, 通过电化学工作站对电极施加不同电位控制薄膜氧化还原态之间的转换, 同时利用紫外分光光度计对 PEDOT-PB 聚合物薄膜的吸收光谱进行实时检测. 如图 5(a) 所示, 制备的 PEDOT-PB 聚合物薄膜在  $450\text{--}840\text{ nm}$  的波长范围内有一个很宽的吸收谱带, 其最大吸收峰在  $720\text{ nm}$  处. 当对电极施加电压  $-0.7\text{ V}$  电位时, 复合物薄膜吸光度到达最大值约  $0.9288$ , 电致变色层呈现深蓝色; 随着施加电压逐渐增大, 其吸收峰降低, 复合薄膜的颜色逐渐变浅; 当施加电压到  $0.5\text{ V}$  时, 吸光度最小为  $0.4088$ , 电致变色层为淡蓝色. 此调控过程中, 电致变色层吸光度对比值  $56\%$ , 并且可逆性较好. 考虑到 PEDOT-PB 聚合物薄膜的稳定性, 整个测试过程都是在  $0.1\text{ M LiClO}_4/\text{PC}$  电解质溶液中进行.

另外, 着色效率是表征电致变色材料电致显色性能的一个重要参数. 图 5(b) 为 PEDOT-PB 聚合物薄膜光密度的变化值与注入电荷密度的拟合线 ( $R^2 = 0.914$ ). 固定波长于  $720\text{ nm}$  处, 施加电压范围从  $-0.7$  到  $0.5\text{ V}$ , 按照文献中给出的着色效率计算公式(1), 可计算出所制备的电致变色复合薄膜的着色效率为  $\eta = 220.5\text{ cm}^2/\text{C}$ , 高于大部分文献报道<sup>[17-19]</sup>. 其原因可能是 PEDOT 与 PB 同为阳极电致变色材料, 做成聚合物薄膜可以实现同步着色并起到协同增强的效果. 并且 PB 本身具有较高的离子传输能力, 即使在较低的电压作用下, 也可以实现较快的着色响应, 从而显著提高 PEDOT-PB 复合薄膜的着色效率(CE).

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} = \frac{\log(T_{ox}/T_{red})}{Q}, \quad (1)$$

其中  $\Delta OD$  表示电致变色材料的吸光度变化,  $Q$  表示电荷密度,  $T_{ox}$  和  $T_{red}$  分别表示氧化态和还原态的 PB 在 720 nm 处的透光率。

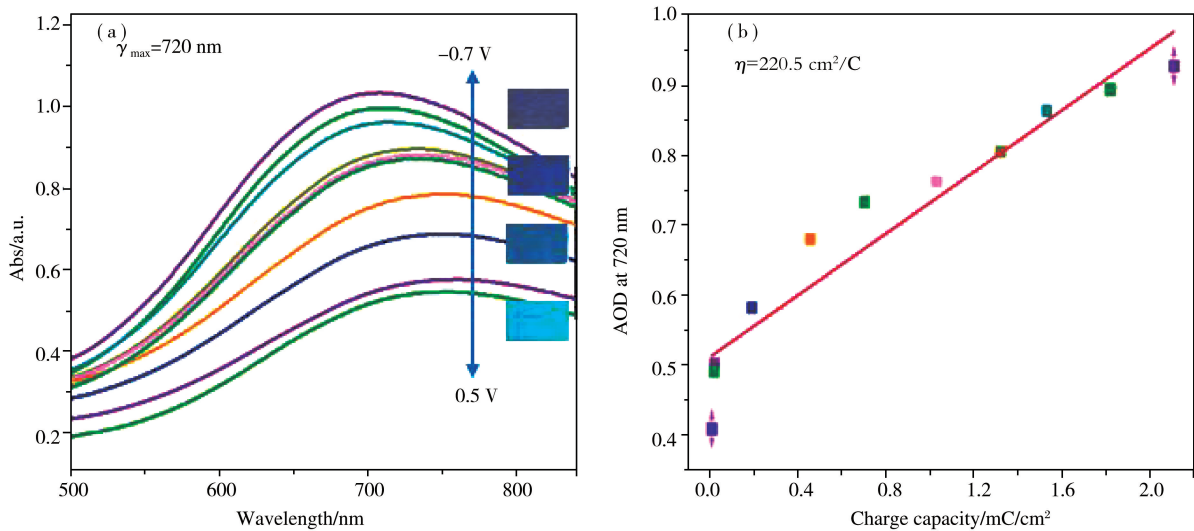


图 5 (a) PEDOT-PB 电致变色薄膜在不同施加电位(从  $-0.7$  到  $0.5$  V)下的原位紫外吸收光谱及对应的颜色变化图; (b) PEDOT-PB 薄膜的光密度变化值与注入电荷密度的变化曲线

### 2.3 PEDOT-PB 薄膜的动力学研究

同时,我们对复合物薄膜的动力学性质进行研究. 同样采用紫外分光光度计与电化学工作站联用的方式, 恒定波长 720 nm, 对 PEDOT-PB 复合薄膜施加  $-1-0.5$  V 的电位扫描, 扫速为  $1$  mV/s, 如图 6(a). 当施加电压为  $0.56$  V 时, 吸光度达到最小为  $0.37$ ; 在循环电压达到  $-0.66$  V 时吸光度最大为  $0.95$ . 在固定波长 720 nm 处其吸光对比度( $\Delta T\%$ )为达到  $59.9\%$ . 图 6(b) 为复合薄膜阶梯光谱图. 波长仍设置在 720 nm, 施加阶跃电压分别为  $-0.6$  和  $0.5$  V, 阶跃时间为  $20$  s. 如图所示, 在氧化还原转换过程中, PEDOT-PB 聚合物薄膜漂白时间为  $3.9$  s, 吸光度最大达到  $0.41$ ; 着色过程也仅需  $5.8$  s, 吸光度又能达到  $0.92$ . 进一步说明所得到的 PEDOT-PB 电致变色复合材料具有较好的电致变色性质, 如较快的电致响应速度, 较大的吸光对比度等, 为材料在电致显色窗构建等领域的应用奠定基础.

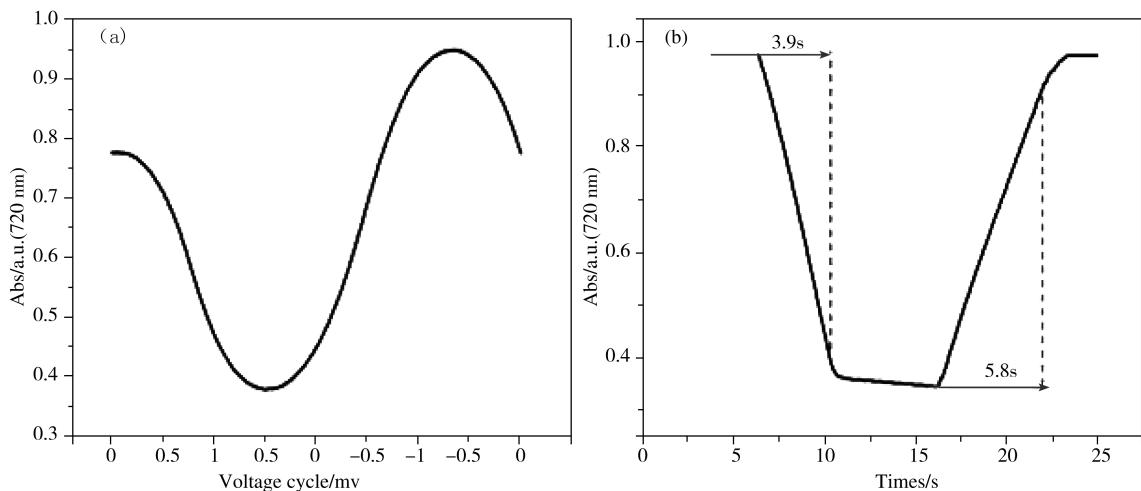


图 6 (a) PB-PEDOT 复合物薄膜吸收光谱随施加电压的变化图, 在可见波长为 720 nm 处, 以  $1$  mV/s 扫描速率施加  $-1-0.5$  V 电压扫描; (b) 720 nm 处 PEDOT-PB 薄膜吸光度变化随电压在  $-0.6$  V 与  $0.5$  V 之间的转换图

电致变色材料的稳定性是关系到电致变色器件实际应用的关键因素. 本实验通过施加  $-1.5-0.8$  V 电位对 PEDOT-PB 薄膜进行不间断的循环伏安扫描, 对其稳定性进行检测. 如图所示, 经多次循环扫描后, 循

环伏安曲线的出峰位置和峰形不变,峰电流降低很小,说明 PEDOT-PB 聚合物薄膜的电化学活性降低很少. 经过计算循环伏安曲线的积分得到,连续循环 500 圈后 PEDOT-PB 聚合物薄膜的电化学活性为起始活性的 94.47%; 经过 1000 圈循环伏安扫描后,其电化学活性仍能达到 93.12%. 表明电沉积制备的 PEDOT-PB 电致变色复合材料已经牢固得附着在 ITO 工作电极上,并且在反复的氧化还原过程中材料没有发生明显的降解现象,保证了 PEDOT-PB 聚合物薄膜的稳定性,有望用于电致变色器件及电致显色设备的构建.

### 3 结论

本文以普鲁士蓝和 3,4-乙炔二氧噻吩单体为原料,通过聚合方法在 ITO 导电玻璃上制备均匀、稳定的 PEDOT-PB 聚合物电致变色薄膜. 采用循环伏安法(CV)、紫外可见光谱(UV-vis)等手段对复合物进行表征. 结果显示, PEDOT-PB 聚合物薄膜具有着色效率高(在 720 nm 处为  $\eta=220.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ )、响应时间短(从深蓝色到淡蓝色的漂白需要 3.9 s,从淡蓝色到深蓝色的着色需要 5.8 s)、稳定性强(循环千次后电化学活性仍然保持在初始值的 90%之上)等的优点. 因此,我们制备的有机-无机电致变色材料有望在后视镜、大面积显色设备、太阳衰减窗等多种领域得到广泛应用.

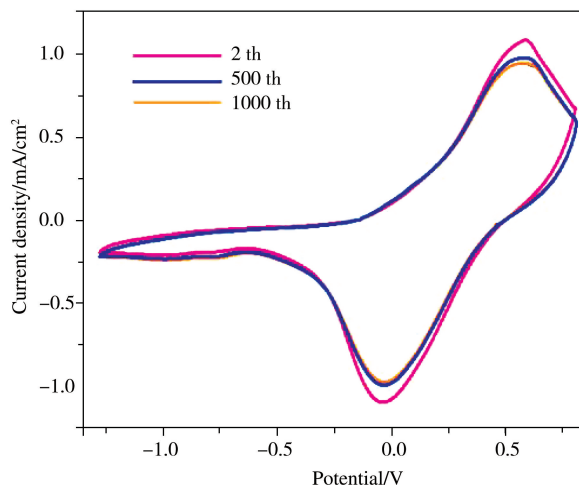


图 7 PEDOT-PB 薄膜稳定测试. 将薄膜置于 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 电解质溶液中,施加 -1.2-0.8 V 电压进行循环扫描,扫速 10 mV/s

### 参 考 文 献

- [1] Beverina L, Pagani G A, Sassi M. Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach[J]. Chem Commun, 2014, 50(41): 5413-5430.
- [2] Piccolo A, Simone F. Performance requirements for electrochromic smart window[J]. J Build Eng, 2015, 3: 94-103.
- [3] Wan X, Xu C. Special topic on recent progress in electrochromism[J]. Science China Chemistry, 2017, 60(1): 1-2.
- [4] Korgel B A. Materials science: composite for smarter windows[J]. Nature, 2013, 500(7462): 278-279.
- [5] Gunbas G, Toppare L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives-highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations[J]. Chem Commun, 2012, 48(8): 1083-1101.
- [6] 沈庆月, 陆春华, 许仲梓. 电致变色材料的变色机理及其研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(z1): 284-288.
- [7] Fan M S, Kao S Y, Chang T H, et al. A high contrast solid-state electrochromic device based on nano-structural Prussian blue and poly(butyl viologen) thin films[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2016, 145: 35-41.
- [8] Jelle B P, Hagen G. Correlation between light absorption and electric charge in solid state electrochromic windows[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29(9): 1103-1110.
- [9] Jelle B P, Hagen G, Birketveit. Transmission properties for individual electrochromic layers in solid state devices based on polyaniline-Prussian Blue and tungsten oxide[J]. J Appl Electrochem, 1998, 28(5): 483-489.
- [10] Kvarnström C, Neugebauer H, Blomquist S, et al. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Electrochim Acta, 1999, 44(16): 2739-2750.
- [11] 金珊珊, 陈宏书, 王结良, 等. 聚噻吩类电致变色材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2014, (3): 65-74.
- [12] 康欢, 屈凯, 薛婷, 等. 3,4-乙撑二氧噻吩及其二聚体的电化学聚合性能研究[J]. 江西科技师范大学学报, 2017, (6): 22-27.
- [13] Lu W, Fadeev A G, Qi B, et al. Use of ionic liquids for  $\pi$ -conjugated polymer electrochemical devices[J]. Sciences, 2002, 297(5583): 983-987.
- [14] Dongyun M, Guoying S, Hongzhi W, et al. Hierarchical NiO microflake films with high coloration efficiency, cyclic stability and low power consumption for applications in a complementary electrochromic device[J]. Nanoscale, 2013, 5(11): 4808-4815.
- [15] Assis L M N, Andrade J R, Santos L H E, et al. Spectroscopic and microscopic study of Prussian blue film for electrochromic device appli-

cation[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 175: 176-183.

- [16] Huang L M, Peng C Y, Hu C W, et al. Spectroelectrochemical and adhesion properties of chemically synthesized ion conducting poly (vinyl butyral) in Prussian blue and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) laminated electrochromic glazing[J]. *Sol Energ Mater Sol C*, 2017, 171: 258-266.
- [17] Saha A, Jiang C, Marti A A. Carbon nanotube networks on different platforms[J]. *Carbon*, 2014, 79: 1-18.
- [18] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(8): 574-578.
- [19] Deng B, Hsu P C, Chen G C, et al. Roll-to-roll encapsulation of metal nanowires between graphene and plastic substrate for high-performance flexible transparent electrodes[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 4206-4213.

# Electrochromic Research on Novel Organic-Inorganic Hybrid Films

LIANG Meng-yao LV Hao ZHU Zhi-Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract** With the wide applications of electronic equipment in our life, the development of multi-color rendering technology is facing great challenges, and electrochromic materials has become a research hotspot as a kind of highly efficient and energy-saving functional materials. PEDOT-PB polymer films are prepared and their electrochromic properties were studied in this article. PEDOT-PB polymer films were constructed in the presence of Prussian blue (PB) and 3,4-Polyethylene dioxythiophene (PEDOT), which were characterized by cyclic voltammetry (CV) and in situ Ultraviolet-Visible Spectrum. Researches showed that compared with single PEDOT film, the prepared PEDOT-PB polymer film exhibited more excellent electrochromic performance, such as high coloration efficiency (at 720 nm for  $\eta = 220.5 \text{ cm}^2/\text{C}$ ), short response time (3.9 s from dark blue to pale blue, 5.8 s from pale blue to dark blue) and high stability (basically remained unchanged after one thousand cycles).

**Key words** organic-inorganic electrochromic materials; 3,4-polyethylene dioxythiophene; Prussian blue