

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.008

三氯化铈掺杂聚苯胺电致变色器件的制备与表征

周桂明, 连军涛, 范香翠, 黄成亮, 张伟, 于名讯, 潘士兵

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 利用恒电位法在 ITO 导电玻璃表面制备了三氯化铈掺杂聚苯胺薄膜, 该薄膜比未掺杂三氯化铈的薄膜更加光滑致密、附着力更好, 用该薄膜组装成了电致变色器件, 器件具有深蓝色-蓝色-蓝绿色-黄绿色-浅黄色的颜色变化。

关键词: 聚苯胺; 三氯化铈; 电致变色

中图分类号: TQ324.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2012)03-0033-04

Preparation and Analysis of Electromatic Device Prepared by Polyaniline Doped with CeCl_3

Zhou Guiming, Lian Juntao, Fan Xiangcui, Huang Chengliang, Zhang Wei, Yu Mingxun, Pan Shibing

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: The polyaniline film doped with CeCl_3 was prepared on ITO conductive glass surface with constant potential method, this film was more smooth and compact and had better adhesive force than the film without CeCl_3 . Electrochromic device was prepared by this film, it showed the colour of the device changed between the dark blue-blue-cyan-kelly and buff.

Keywords: polyaniline; CeCl_3 ; electrochromic

电致变色是指通过改变电压, 使得器件的颜色发生改变的特性。电致变色器件在智能变色窗, 电子器件, 军事伪装, 能源领域等有着广泛的应用^[1-3]。导电高分子是制备电致变色器件的关键材料。聚苯胺(PANI)是典型的导电高分子材料, 也是制备电致变色器件的常用材料^[4]。PANI 分子链中的结构变化导致了它分子中能带的变化, 能带的变化决定了它在能级跃迁时表现出不同的电学性质和光学性质, 在宏观上就表现出颜色和光谱的变化^[5]。用 PANI 制备电致变色器件具有原料易得, 制备工艺简单(化学法或电化学法^[6-10])、颜色变化对比度高、响应速度快、组装成的器件工作电压低等优点^[11-12]。

PANI 中添加不同的掺杂物质可以使 PANI 的性能发生较大的变化, 在变化颜色种类、对比度等方面得到改进和提高。三氯化铈主要应用于有机合成和医药中间体的合成, 起到抑制副反应、提高产率、缩短反应时间的作用^[13-14]。笔者将三氯化铈溶解在苯胺的电解液中, 使得三氯化铈能够在苯胺的电化学氧化过程中产生作用。三氯化铈作为掺杂剂和催化剂, 使得 PANI 的合成过程更加平滑, 成膜更加均匀, 光透过率的变化值增大, 与基体的附着力得到了增强。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯胺: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

三氯化铈、聚乙烯醇、氢氧化钠: 分析纯, 国药化学试剂有限公司;

硫酸: 分析纯, 莱阳市开发区精细化工厂;

ITO 导电玻璃: 珠海凯维电子器件有限公司;

去离子水: 自制。

1.2 主要设备及仪器

超声波清洗器: KQ-200KDE 型, 昆山仪器有限公司;

稳压直流电源: STP 型, 深圳金顺怡电子仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 美国 PEI 仪器公司;

X-rite 分光光度计: Color-Eye 7000A 型, 北京爱色丽有限公司;

真空干燥箱: 上海一恒仪器有限公司。

1.3 电化学氧化法制备 PANI 薄膜

将 ITO 导电玻璃浸于去离子水中, 超声清洗

联系人: 周桂明, 主要研究方向为隐身材料

收稿日期: 2011-12-20

30 min,然后用无水乙醇超声清洗 30 min,取出后再用去离子水超声清洗 30 min,最后放于真空干燥箱中烘干。

在 1 mol/L 氢氧化钠溶液中加入 0.15 mol/L 苯胺,采用 ITO 导电玻璃为阳极,铜片为阴极,在恒电位 0.8 V 下预镀 5 min,取出 ITO 导电玻璃待用。

在 0.5 mol/L 硫酸溶液中加入 0.15 mol/L 苯胺和 0.01 mol/L 三氯化铈,将预镀的 ITO 导电玻璃放入其中作为阳极,铜片作为阴极,在恒电位 0.9 V 下电镀 30 min,取出 ITO 导电玻璃,用去离子水冲洗表面,放入 80℃烘箱中干燥 6 h。

其它条件不变,在电镀液中不加三氯化铈作为对照。

1.4 电解质的制备

将 12 g 聚乙烯醇加入到 100 g 水中,边搅拌边加入 10 g 浓硫酸,常温放置 3 h,然后缓慢升温至 95℃,恒温 2 h,得到胶状电解质。

1.5 器件组装

为了分析该薄膜的电致变色性能,将该薄膜简易组装成了器件,组装的基本步骤为:在镀有 PANI 的 ITO 导电玻璃上滴加胶状的电解质溶液,用另一片 ITO 导电玻璃放于其上,轻轻挤压,除去多余的电解质,用透明胶带封住边缘,两片 ITO 导电玻璃的两端引出导线,得到电致变色器件如图 1 所示。

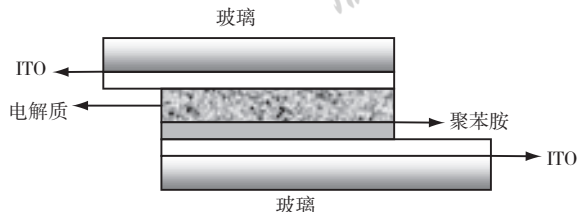


图1 固态电致变色器件示意图

1.6 性能测试

用 SEM 测量薄膜的表面形貌,用分光光度计测量薄膜的透过率。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

图 2 为未掺杂和三氯化铈 PANI 薄膜的 SEM 照片。由图 2 可见,未掺杂三氯化铈的薄膜底层较为均匀,表层有不规则颗粒物,这是由于 PANI 电镀到后期,薄膜越来越厚,苯胺聚合的自催化效应越来越显著,容易形成 PANI 的部位开始形成 PANI 的不规则颗粒,甚至形成絮状纤维依附在薄膜表面,从而导致表层 PANI 附着力下降,连续性降低,导电

性也随之降低。用去离子水冲洗表面后,虽然将大部分不规则颗粒冲刷掉,但仍有部分残留,由于这些颗粒具有尖端放电效应,在组成电致变色器件后将影响器件的性能和使用寿命。

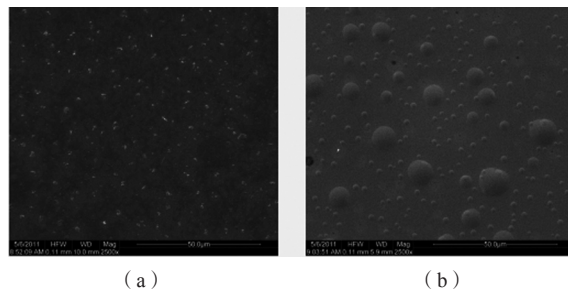


图2 未掺杂和三氯化铈 PANI 薄膜的 SEM 照片

掺杂三氯化铈的薄膜底层非常均匀,表层有圆丘状凸起,根据凸起与底层的颜色对比,可知凸起的高度较低,比较平坦,无尖锐棱角或尖峰,尖端放电的影响较小。而且这些凸起增大了薄膜的表面积,使得器件的电致变色效率相应提高。形成圆丘状凸起的机理不是很明确,可能是三氯化铈的催化效应使得 PANI 的成核过程发生了变化。

另外,三氯化铈的掺杂大幅度提高了薄膜的附着力,如果用水冲洗经烘干的未掺杂三氯化铈的薄膜,薄膜被浸湿后,首先产生裂纹,而后碎成小片脱落,与导电玻璃的 ITO 层剥离,使得器件失效。而用水冲洗掺杂三氯化铈的薄膜,薄膜基本保持形貌不变,不会与底层剥离。

2.2 透过率测试

图 3 是不同电压下电致变色器件的可见光透过率,从下到上电压依次为 2.2, 1.8, 0, -1.2, -1.6 V。由图 3 可知,随着电压的降低,薄膜的透过率逐渐升高,透过率光谱的最大吸收波长向长波方向移动,薄膜的颜色也经历了深蓝色-蓝色-蓝绿色-黄绿色-浅黄色的变化。

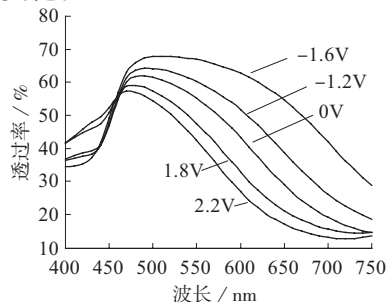


图3 不同电压下电致变色器件的光透过率

当给器件施加负电压时,电解质中的 H^+ 受到

驱动,向 PANI 层移动, PANI 分子链中掺杂入大量 H^+ , 醌式结构向亚胺式结构转变, 分子式中 y 值减小, 如图 4 所示, 亚胺式结构中 $-N-Ar-N-$ 键对可见光吸收较弱, 可见光区光波大量透过, 因而器件透光率较高。施加正电压时, H^+ 从 PANI 的分子链中迁出, 亚胺式结构向醌式结构转变, 分子式中 y 值增大, 醌式结构中 $-N=Ar=N-$ 对可见光吸收较为强烈, 可见光区光波被大量吸收, 器件透光率下降。

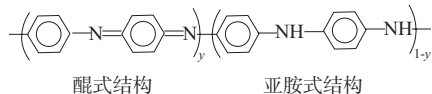


图 4 PANI 分子两种结构

当器件不通电压时, 处于 400~470 nm 处的蓝光和处于 630 nm 以上的红光被大量吸收, 能够透过或反射的是 500~570 nm 左右的绿光, 整个器件呈现蓝绿色。

当器件通 1.8 V 正电压时, 亚胺式结构部分转变为醌式, PANI 的最大透过峰向短波方向移动, 在较长波长处的绿光、黄光、红光透过率都有所下降, 整个器件的颜色由蓝绿色转变为蓝色。

当器件通 2.2 V 及以上电压时, 亚胺式结构大量转变为醌式, PANI 的最大透过率波长进一步向短波方向移动, 在较长波长处的绿光、黄光、红光透过率下降到 30% 以下, 降幅在 15% 左右, 透过的光谱以 400~500 nm 处的蓝光为主, 此时整个器件呈现出深蓝色。研究发现, 如果继续增大电压, 器件中电极开始析出氢气, 电解质中氢离子减少, 导电性降低, 整个器件的可逆性受到破坏。

撤去正电压后, 器件逐渐退回到本征时的蓝绿色, 褪色过程大约 2 s。给器件通 -1.2 V 负电压时, 由于质子的迁入, 醌式结构开始向亚胺式转变, 560~630 nm 处的绿光和黄光透过率开始增加, 器件的颜色开始变浅, 并呈现出黄绿色。

继续增大负电压到 -1.6 V, 聚苯胺中单元结构以亚胺式结构为主, 处于 560~630 nm 处的绿光和黄光大量透过, 透过率在 40%~60% 之间, 器件变为浅黄色。研究发现, 如果电压超过 -1.6 V 时, ITO 导电玻璃与 PANI 层间开始有少量氢气析出, PANI 层剥离, 整个器件导电性急剧降低, 器件失去电致变色性。

图 5 是在波长 600 nm 处不同电压时的透过率。在不通电压时, 薄膜透过率为 43.30%, 通电压 -1.6 V, 薄膜获得最高透过率为 62.74%, 相对于

零电压时透过率增加了 19.44%; 通电压 2.2 V 时获得最低透过率为 26.83%, 相对于零电压时透过率减少 16.47%。最大透过率和最小透过率相差 35.91%, 该器件的光透过率能在较大范围内变化。

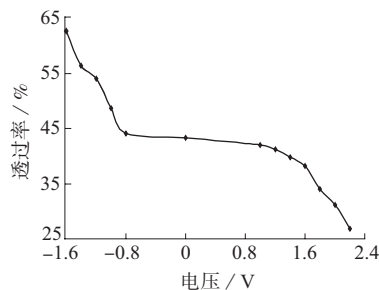


图 5 波长 600 nm 处不同电压下电致变色器件的光透过率

3 结论

(1) 采用恒电位电化学氧化法制备了三氯化铈掺杂的 PANI 薄膜, 三氯化铈的加入使得 PANI 薄膜与 ITO 导电玻璃表面结合紧密, 细致光滑, 适于制备电致变色器件。

(2) 组装获得了电致变色器件, 控制电位在 -1.6~2.2 V 之间, 器件具有深蓝色-蓝色-蓝绿色-黄绿色-浅黄色的颜色变化。波长 600 nm 处的透过率最大变化值为 35.91%, 说明三氯化铈掺杂的 PANI 薄膜具有较好的电致变色性能, 有望在电致变色窗和军事伪装等方面得到应用。

参考文献

- [1] Andersson P, Forchheimer R, Tehrani P, et al. Printable all-organic electrochromic active-matrix displays [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17 (16): 3074-3082.
- [2] Granqvist C G, Avendano E, Azens A. Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 442 (1-2): 201-211.
- [3] Mortimer R J, Dyer A L, Reynolds J R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications [J]. *Displays*, 2006, 27 (1): 2-18.
- [4] Borole D D, Kapadi U R, Mahulikar P P, et al. Electrochemical synthesis and characterization of conducting copolymer: poly (o-aniline-co-o-toluidine) [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40 (20): 5499-5506.
- [5] Somani P R, Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77 (1,2): 117-133.
- [6] 侯丽波, 贾梦秋, 胡刚. 聚苯胺薄膜电极的制备及性能研究 [J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31 (4): 65-69.
- [7] 王辉, 封伟, 吴洪才. 电化学合成聚苯胺薄膜光电性能的研究 [J]. *西安交通大学学报*, 1999, 33 (8): 104-105.
- [8] 王利祥, 王佛松. 导电聚合物-聚苯胺的研究进展(I) [J]. *应*

- 用化学,1990,7(5):1-10.
- [9] 吴婉群.聚2,5-二甲氧基苯胺的合成与表征[J].物理化学学报,1994,10(12):1093-1098.
- [10] 曹慧群,李上娇,胡惠媛,等.聚苯胺/碳纳米管/ $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 制备及其磁性能[J].深圳大学学报理工版,2008,25(1):35-38.
- [11] 汤琪,马利.反应条件对聚苯胺-邻甲氧基苯胺性能的影响[J].重庆大学学报(自然科学版),2002,25(5):46-49.
- [12] 於黄中,黄河,熊予莹,等.樟脑磺酸掺杂聚苯胺在不同有机溶剂中的UV-Vis光谱[J].光谱实验室,2002,19(3):290-292.
- [13] 边占喜,郝先库,张瑞祥,等.无水氯化铈在有机合成中的应用[J].稀土,2010,31(5):77-80.
- [14] Imamoto T, Kusumoto T, Tawarayama Y, et al. Carbon-carbon bond forming reactions using cerium metal or organocerium reagents [J]. Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(21):3904-3912.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等26项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012年定价15元/期,全年180元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获6项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2012年定价15元/期,全年90元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2010年底共38卷254期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2010年底共19卷77期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价500元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价200元。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市天桥区田庄东路3号杂志社

邮编:250031 传真:(0531)85947355 85878057

电话:(0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
合计	237		1200(优惠)	1300(优惠)

表2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1998~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90(单册)
合计	89		600(优惠)	650(优惠)