

聚苯胺电致变色薄膜的制备及性能

董丹霞, 刘 芬, 孙冬兰
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 以苯胺单体为原料, 采用电化学沉积法在玻璃衬底 FTO 导电薄膜上合成聚苯胺电致变色薄膜. 采用恒电流法, 研究苯胺单体浓度、酸的种类、电沉积时间、电流密度等对薄膜制备及电致变色性能的影响, 确定合成聚苯胺薄膜的最佳条件. 结果表明, 聚苯胺电致变化薄膜的最佳制备条件是 0.15 mol/L 苯胺单体的 1 mol/L 硫酸溶液, 以 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度电沉积 40 min. 该条件下制备的薄膜的着色效率较无机电致变色薄膜高, 但仅能循环 105 次.

关键词: 聚苯胺; 电致变色; 循环伏安; 恒电流法

中图分类号: TB43; O632.6

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)04-0048-05

Preparation and Characterization of Polyaniline Electrochromic Film

DONG Dan-xia, LIU Fen, SUN Dong-lan

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) electrochromic films was made onto commercially available FTO conductive glass substrate by galvanostat method with aniline monomer as raw materials. The effects of aniline concentration, acid species, electrodeposition time and density of the current on the electrochromic properties of the PANI film were studied. The best condition of PANI synthesis was 0.15 mol/L aniline in 1 mol/L H_2SO_4 , current density $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 40 min. The results revealed that the film's coloring efficiency is higher but the layer could cycle only 105 times.

Keywords: polyaniline; electrochromic; cyclic Voltmetry; galvanostat method

在电流或电场的作用下, 材料的光学性质发生可逆变化的现象称为电致变色现象 (electrochromism)^[1]. 可发生电致变色现象的材料有无机材料和有机材料两大类, 有机材料又可分为有机小分子材料和聚合物高分子材料, 有机高分子材料因具有鲜艳的颜色变化而被用于电致变色显示器的研究^[2]. 关于聚苯胺的研究, 已有 150 多年的历史, 多集中在导电膜的制备与性能研究、金属防腐镀膜、传感器等领域^[3], 而关于其电致变色性能的研究较少, 而将其沉积于 FTO 导电薄膜上制备电致变色层, 进一步组装电致变色器件的研究报道更少.

本研究在酸性条件下采用恒电流法制备聚苯胺薄膜, 通过条件测试, 获得在 FTO 导电玻璃上制备聚苯胺电致变色薄膜的最佳条件, 并对薄膜的光电性能进行了测试.

1 材料与方法

1.1 材料

苯胺、硫酸、盐酸、氯化钾、氧化铈, 分析纯, 均为国产试剂; FTO 导电玻璃, 秦皇岛市耀华玻璃股份有限公司.

LK98C 型电化学综合测试系统, 天津市兰力科化学电子高技术有限公司; TU-1800PC 型紫外可见分光光度计, 北京谱系通用仪器有限责任公司; KQ3200DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司.

1.2 方法

1.2.1 准备玻璃仪器

把镀有 FTO 的玻璃经稀硫酸浸泡 24 h, 经氧化

收稿日期: 2011-01-28; 修回日期: 2011-03-23

基金项目: 天津市科委应用基础研究项目 (06YFJMJ14900); 天津科技大学引进人才基金资助项目 (20060410)

作者简介: 董丹霞 (1987—), 女, 山西人, 硕士研究生; 通信作者: 孙冬兰, 教授, sundonglan@tust.edu.cn.

铂粉抛光后,用自来水、去离子水清洗干净,用氮气将玻璃表面吹干.

1.2.2 制备苯胺酸溶液

苯胺在使用前经减压蒸馏纯化,按常规方法将浓硫酸、浓盐酸稀释至不同浓度,将经纯化的苯胺溶入其中,配制不同浓度的苯胺酸溶液.

1.2.3 薄膜的制备与测试

采用恒电流法制备聚苯胺电致变色薄膜,采用循环伏安法和双电位阶跃法进行电化学性能测试,参比电极为饱和甘汞电极,测试电位在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 之间,利用紫外可见分光光度计测定光透过率.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺薄膜的制备

聚苯胺的合成方法有化学合成法^[4]和电化学合成法^[5-6]两种.用电化学聚合制备薄膜的优点是过程可控、重现性好;膜与电极表面接合牢固而均匀.本研究中聚苯胺制备过程采用恒电流法,苯胺单体浓度、电流密度、电沉积时间对聚苯胺薄膜制备的影响见表1.本实验中采用的电解质溶液为对应浓度苯胺的 1 mol/L 硫酸溶液.

表1 不同条件制备聚苯胺薄膜的实验参数及现象

Tab.1 Parameter and phenomenon of polyaniline film made at different conditions

苯胺浓度/(mol·L ⁻¹)	电流密度/($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	沉积时间/min	现象
0.05	10	30	颜色加深缓慢、分布均匀
0.075	10	30	180 s 时开始出现绿色,颜色不均匀
0.10	10	30	180 s 时开始出现绿色,分布均匀,色彩较前面的深
0.15	10	30	180 s 时开始出现绿色,分布较均匀,色彩较前者深
0.20	10	30	180 s 时开始出现绿色,分布较均匀,色彩较前者深
0.15	5	60	600 s 时,极微弱蓝绿色出现,颜色加深缓慢
0.15	10	30	300 s 时,极微弱蓝绿色出现,颜色加深较快
0.15	15	20	200 s 时,极微弱蓝绿色出现,最后颜色较前浅
0.15	20	15	200 s 时,极微弱蓝绿色出现,颜色加深显著变快,不均匀
0.15	10	20	边缘沉积较多,膜颜色浅
0.15	10	30	边缘沉积较少,膜颜色加深,透明,均匀
0.15	10	40	边缘沉积很少,不均匀,膜颜色更深
0.15	10	60	边缘沉积多,不均匀,膜颜色进一步加深
0.15	10	90	边缘沉积少,不均匀,膜颜色再加深
0.15	10	120	边缘沉积很多,颗粒大,膜颜色极深,墨绿色

注:镀膜面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$.

苯胺浓度太低会引起镀膜不均,且需要镀膜时间太长,镀膜效率低.对镀膜性质影响的另一个因素是电流密度,电流密度大时,沉积速度快,当电流密度大于 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 后,镀膜不均匀.

2.2 聚苯胺薄膜的电化学性能表征

采用循环伏安法对表1各条件所制备聚苯胺薄膜进行电化学测试,扫描速度为 50 mV/s ,结果如图1所示.在不同苯胺单体浓度下所制得的薄膜的循环伏安曲线如图1(a),随着苯胺浓度的增大,循环曲线所包围的面积增大,即电量增大.随着苯胺单体浓度的增大,聚合后得到的聚苯胺的离子储存能力增大.样品的出峰位置即氧化还原位置并没有随着苯胺单体浓度的改变而改变.马利等^[7]认为当苯胺浓度较低时,膜的颜色较浅,膜较薄,导电性低;随着苯胺单体浓度的增加,膜的厚度开始增加,颜色也逐渐变

深,导电性逐渐增大.但是,当苯胺单体浓度大于 0.4 mol/L 后,反应过于迅速,同时伴随着大量聚苯胺粉末的析出,覆盖在玻璃表面上,严重影响膜的进一步形成,膜的均匀性和稳定性都较差,本研究结果与其相似.

由图1(b)可知,4种样品的循环伏安曲线几乎重合,证明了电流密度对聚苯胺电致变色薄膜的合成没有太大的影响.在实验过程中同时保证了电沉积时总的电量恒定,这与循环伏安曲线的结果相符合.同时有两对明显的氧化-还原峰.样品的出峰位置即氧化还原位置并没有随着电解时电流密度改变而改变,说明沉积电流密度对聚苯胺的组成没有影响.

不同电沉积时间所制得的薄膜的循环伏安曲线见图1(c),随着电沉积时间的延长,样品循环伏安曲线有规律地向外扩大,聚合后得到的聚苯胺的电子储

存能力增大. 薄膜厚度有待进一步测定.

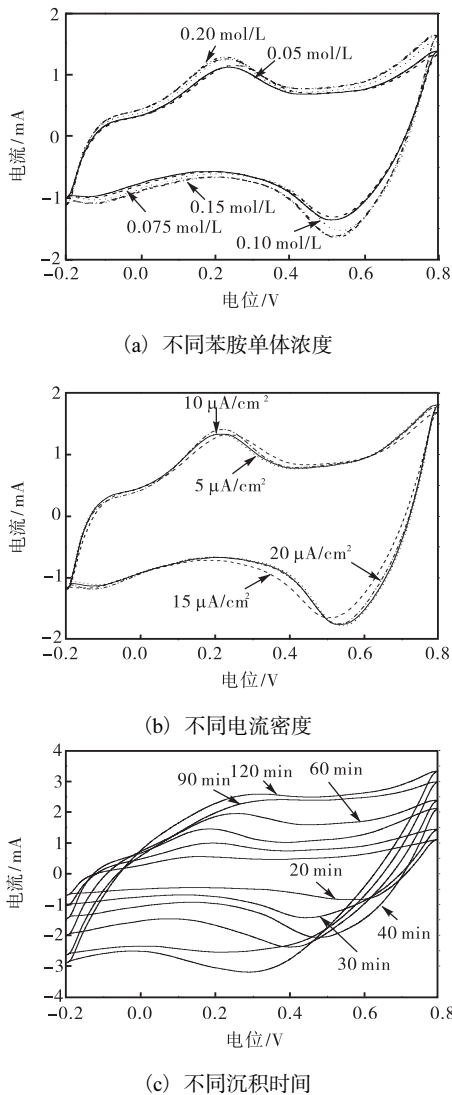


图1 不同条件所制得的薄膜的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of polyaniline film made at different conditions

当反应时间较短时, 苯胺得不到很好的聚合和掺杂, 导致聚苯胺的分子质量较小, 共轭链相对较短, 导致导电性差; 当反应时间在 40 min 左右时, 导电性显著增大, 说明共轭链长度比较适宜; 随着反应时间的延长, 有颗粒状的聚苯胺沉淀下来, 降低了玻璃表面导电膜的微观连续性. 微观形貌的研究正在进行中.

由表 1 和图 1 可得出, 较佳的薄膜制备条件为 0.15 mol/L 苯胺单体的 1 mol/L 硫酸溶液, 以 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度电沉积 40 min.

2.3 不同电解液的影响

分别以硫酸和盐酸作为电解液, 其他制备条件均一致, 所制得的聚苯胺薄膜均能发生淡黄色 \rightarrow 绿色 \rightarrow

蓝色 \rightarrow 紫色的变色. 采用循环伏安法对样品进行电化学测试, 扫描速度为 50 mV/s, 结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 各个电解液制备的聚苯胺氧化还原态是发生在不同的电位上, 是由于 HSO_4^- 为中强酸根离子, 导致溶液中 H^+ 浓度有差异; 从氧化还原峰的位置可看出, 以硫酸为溶剂制备的聚苯胺可逆性比以盐酸为溶剂制备的聚苯胺更好.

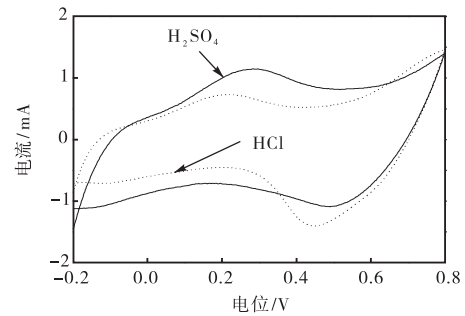


图2 以硫酸和盐酸作电解液所制得薄膜的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammograms of Polyaniline film made in H_2SO_4 or HCl as electrolyte

2.4 聚苯胺薄膜的光学性质

在 2 cm \times 2 cm 的 FTO 玻璃上, 以不同电流密度和不同沉积时间制备的聚苯胺薄膜的光透过率见表 2 和表 3.

表 2 电流密度对聚苯胺膜在 550 nm 处的透过率及显色的影响

电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	T/%		$\Delta T/\%$	显示颜色	
	-0.2 V	0.8 V		-0.2 V	0.8 V
5	85.2	52.8	32.4	淡黄色	紫色
10	85.0	52.6	32.4	淡黄色	紫色
15	85.2	51.8	33.4	淡黄色	紫色
20	85.5	50.0	35.5	淡黄色	紫色

表 3 电沉积时间对聚苯胺膜在 550 nm 处的透过率及显色的影响

Tab.3 Effects of deposition time on transmittance and color of PANI film at bleached state and colored state ($\lambda = 550 \text{ nm}$)

电沉积时间/ min	T/%		$\Delta T/\%$	显示颜色	
	-0.2 V	0.8 V		-0.2 V	0.8 V
20	86.0	41.1	44.9	几乎透明	淡紫色
30	85.7	41.8	43.9	几乎透明	淡紫色
40	86.3	38.8	47.5	几乎透明	淡紫色
60	85.4	30.0	55.4	略带黄色	紫色
90	79.8	25.8	54.0	淡黄色	浓紫色
120	79.4	18.8	60.6	淡黄色	紫黑色

苯胺单体浓度为 0.15 mol/L, 该薄膜在 -0.2 V (淡黄色) 和 0.8 V (紫色) 在 550 nm 处的透过率明显不同. 在总电量密度相等的情况下, 改变沉积电流密度 (5 ~ 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 透过率差值 (ΔT) 均为 33% 左右, 故沉积电流密度的变化对聚苯胺膜的光透过率影响不大; 随着电沉积时间的延长, 透过率差值也是随之增加的. 随电沉积时间延长, 低电位时的光透过率下降, 薄膜透明度降低, 且加大了生产成本. 综合考虑选定 40 min 为最佳电沉积时长. 此结果较 Kumar^[8] 采用三电极体系, 将聚合在 ITO 上的聚苯胺作为工作电极得出的最大透过率差值 (21%) 要大很多.

2.5 最优条件制得聚苯胺薄膜的性能

以 0.15 mol/L 苯胺的 1 mol/L 硫酸溶液为电解液, 在 2 cm × 2 cm 的 FTO 玻璃片上通以 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流, 电解 40 min 后聚合了一层分布较均匀的聚苯胺薄膜, 对此样品进行循环伏安测定, 得图 3, 薄膜在不同电位下的颜色见表 4. 不同电位下聚苯胺的紫外-可见透过光谱见图 4.

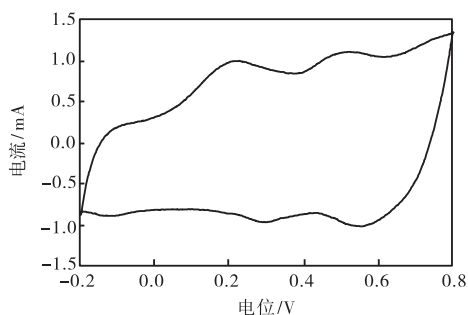


图 3 聚苯胺在 FTO 玻璃电极上的快速循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of polyaniline film made onto commercially available FTO conductive glass substrate

表 4 不同电位下聚苯胺薄膜的颜色

Tab.4 The color of PANI films at different potentials

电位/V	颜色	电位/V	颜色
-0.2	淡黄色	0.6	蓝绿色
0	黄色	0.7	蓝色
0.2	黄绿色	0.8	紫色
0.4	绿色	1.0	紫黑色

在图 4 中可以清楚地看到在不同掺杂状态下聚苯胺表现出的不同颜色时, 在 300 ~ 800 nm 间透过率及各个颜色状态间的透过率差值. -0.2 V 和 0.8 V 电位时即淡黄色状态和紫色状态下, 在 600 nm 左右透过率的差值最大, 可大于 40%; 当波长小于 450 nm 时, 透过率差值很小, 在小于 350 nm 时, 透过率差值

几乎为零且透过率值小, 即在紫外区不论是 FTO 玻璃还是镀有聚苯胺电致变色薄膜的玻璃光透过率均很小.

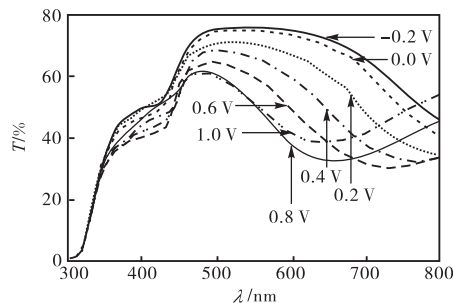


图 4 不同电位下聚苯胺的紫外-可见透过光谱

Fig.4 UV-vis spectra of PANI films at different potentials

本文所制备的聚苯胺电致变色薄膜的着色效率为 55.5 cm^2/C . 而 Munro 等^[9]研究的无机电致变色膜 WO_3 的着色效率为 9 cm^2/C ; Schmitt^[10]研究的 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$ 的着色效率为 21.5 cm^2/C . 这进一步说明了聚苯胺比无机电致变色材料有更好的性能, 不但着色效率高而且色彩变化丰富. 比 Choy 等^[11]制备的聚合物与无机电致变色材料复合的 PAA/ WO_3 电致变色膜的着色效率 (44 cm^2/C) 还要高些.

本文采用循环伏安法测定聚苯胺电致变色薄膜的循环使用寿命. 电位扫描范围为 -0.2 ~ 0.8 V, 由仪器记录可知, 可循环 105 次, 这一结果与 Kobayashi 等^[12]报道的以 ITO 导电玻璃为基板的聚苯胺能够循环 106 次相当, 而且 Kobayashi 电位扫描范围是缩小到 -0.15 ~ 0.4 V 的. 有研究^[11]发现当聚合物与无机电致变色材料聚合时, 能大大提高循环寿命, 如使用质量分数为 2.5% PAA 溶液的 PAA/ WO_3 电致变色薄膜性能最好, 着色效率约为 44 cm^2/C 且具有 11 000 多次的循环寿命. Dhawan 等^[13]通过改变电极种类研究了 ITO 玻璃上聚苯胺薄膜的电致变色性, 发现电极的种类、氧化剂的浓度对循环次数都有影响, 并且在非水溶液体系中进行氧化能进一步提高循环次数. 本体系进一步的相关研究以及与 WO_3 组装电致变色器件的研究正在进行中.

3 结论

(1) 以苯胺单体为原料, 将其溶于酸溶液中作为电解液, 采用恒电流法的电化学方法, 在玻璃衬底的 FTO 上制备聚苯胺电致变色薄膜的最优制备条件

为: 0.15 mol/L 苯胺单体的 1 mol/L 硫酸溶液, 以 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度电沉积 40 min.

(2) 所制备的聚苯胺电致变色薄膜在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 时的透过率差值明显, 变色速度较快, 色彩丰富, 在不同电位时可显示淡黄色、绿色、蓝绿色、蓝色、紫色等不同颜色; 着色效率可达 $55 \text{ cm}^2/\text{C}$, 比无机电致变色材料要高得多; 使用寿命比无机材料逊色一些, 为 105 次.

参考文献:

- [1] Granqvist C G. Electrochromism and smart window design [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53 (6) : 479–489.
- [2] Azens A, Gustavsson G, Karmhag R, et al. Electrochromic devices on polyester foil [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 165 (1/2/3/4) : 1–5.
- [3] Gurunathan K, Murugan A V, Marimuthu R, et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61 (3) : 173–191.
- [4] Sapurina I, Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures [J]. *Polymer International*, 2008, 57 (12) : 1295–1325.
- [5] Jagur-Grodzinski J. Electronically conductive polymers [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13 (9) : 615–625.
- [6] Li D, Huang J X, Kaner R B. Polyaniline nanofibers: A unique polymer nanostructure for versatile applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42 (1) : 135–145.
- [7] 马利, 何艳, 田庆军, 等. 电致变色聚苯胺透明薄膜 [J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 2001, 24 (2) : 132–134.
- [8] Kumar D. Poly(o-toluidine) polymer as electrochromic material [J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37 (8) : 1721–1725.
- [9] Munro B, Krämer S, Zapp P, et al. Characterization of electrochromic WO_3 -layers prepared by sol-gel nanotechnology [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 13 (1/2/3) : 673–678.
- [10] Schmitt M. Entwicklung dotierter und undotierter Nb_2O_5 sol-gel-schichten zur anwendung als färbende elektrode in electrochromen systemen [D]. Saarbruecken, Germany: University of Saarlandes, 2000.
- [11] Choy J H, Kim Y I, Kim B W, et al. Grafting mechanism of electrochromic PAA- WO_3 composite film [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 142 (2) : 368–373.
- [12] Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 161 (2) : 419–423.
- [13] Saini P, Jalan R, Dhawan S K. Synthesis and characterization of processable polyaniline doped with novel dopant NaSIPA [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108 (3) : 1437–1446.