

多色显示电致变色聚合物叠层 复合薄膜的可控制备

欧阳密, 朱睿, 吕晓静, 曲星星, 李维军,
李林, 吕耀康, 张诚
(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要 在氧化锡透明导电玻璃(ITO)电极上电化学聚合依次得到聚4,4',4"-三[4-(2-联噻吩基)苯基]胺(PTBTPA)和聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)薄膜,从而可控制备出叠层复合薄膜.由红外光谱(FTIR)和场发射扫描电镜(SEM)表征了复合薄膜.紫外-可见吸收光谱和电化学测试结果表明,相对于PTBTPA薄膜(中性态橙色到氧化态深灰色)与PEDOT薄膜(中性态深蓝色到氧化态浅蓝色)的颜色变化,叠层复合薄膜在不同的电压下能够展现出从橙色→蓝色→墨绿色的颜色变化,并保持了较好的电化学活性和光学对比度.这主要源于中性态吸收光谱和颜色显示互补的电致变色材料的选择.本文提供了一种简单有效的制备多色乃至全色显示的电致变色材料的方法,该方法同样适用于其它聚合物电致变色材料体系.

关键词 电致变色; 电化学聚合; 叠层结构; 聚合物复合; 多色显示

中图分类号 O631; O646 **文献标志码** A

聚合物电致变色(PEC)材料具有结构可修饰、能带可调、变色范围广、光学对比度高、加工性能好以及响应速度快等优点,在智能调光玻璃、平面显示器件及汽车自动防眩目后视镜等领域具有潜在的应用前景,是下一代显示材料的发展方向之一^[1-9].但PEC材料要在显示领域实现商业化应用,多色乃至全色显示性能是最亟待解决的难题之一.目前实现PEC材料多色显示性能的途径有2条:一是分子结构修饰调控,如给体-受体结构调控、多种单体共聚等^[10-13],这种方式虽可实现多达5~6种颜色的显示,但难以覆盖全色范围;二是设计每层显示不同颜色的多层结构EC器件^[14],但这无疑会增加制造工艺的复杂性,提高生产成本.

在众多的导电聚合物中,聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)是一种具有较快响应速度和较高对比度的电致变色材料,且EDOT单元常被用于修饰到其它单体或聚合物中,从而获得性能优异的PEC材料^[15];而聚三苯胺很容易被氧化形成阳离子自由基,可以对其分子结构进行修饰,因而获得具有明显颜色变化的聚三苯胺衍生物.本课题组^[16]在三苯胺对位引入偶联噻吩,扩大了其超支化程度使得导电聚合物的共轭程度增大,获得了快速响应、对比度较大的聚合物4,4',4"-三[4-(2-联噻吩基)苯基]胺(PTBTPA).考虑到PEDOT和PTBTPA 2种聚合物薄膜的中性态吸收光谱和显现的颜色具有一定的互补性,本文首先采用电化学聚合法制备出PEDOT和PTBTPA薄膜;通过调控电化学聚合参数,可控制备出PEDOT与PTBTPA的叠层复合薄膜.复合薄膜的厚度精确控制在70~80 nm范围内.复合薄膜能够产生橙色→蓝色→墨绿色的多种颜色变化,并保持了较好的电化学活性和光学对比度.因此,这种简单有效的叠层复合材料的思路为设计制备多色乃至全色显示的PEC材料提供了一种新的研究方向.

收稿日期: 2018-07-27. 网络出版日期: 2018-12-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51703199, 51673174, 51573165)、浙江省自然科学基金(批准号: LZ17E030001)和浙江省新苗人才计划(批准号: 2018R403091)资助.

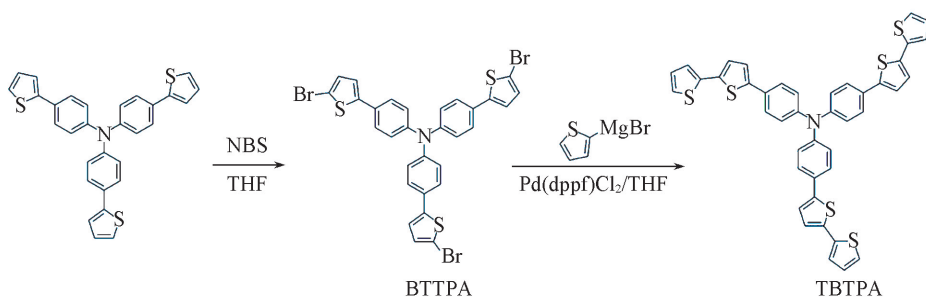
联系人简介: 张诚,男,博士,教授,博士生导师,主要从事有机光电功能材料及器件研究. E-mail: czhang@zjut.edu.cn

吕晓静,女,博士,讲师,主要从事有机光电功能材料及器件研究. E-mail: doctorlv@zjut.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT, 纯度 98%), 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 1-丁基-3-甲基双(三氟甲磺酰)亚胺盐([BMIM]TF₂N, 纯度 98%), 购于浙江肯特化工有限公司; 二氯甲烷(CH₂Cl₂, 特级色谱纯), 购于上海化学试剂公司; 乙腈(ACN, 特级色谱纯级), 购于上海化学试剂公司; 1-丁基-3-甲基四氟硼酸盐([BMIM]BF₄), 购于安耐吉化学; 其它所用试剂均为化学纯. 4,4',4''-三[4-(2-联噻吩基)苯基]胺(TBTPA)单体参照文献[16]方法合成. 合成过程见 Scheme 1. 涂覆有氧化铟锡的导电玻璃(ITO, 购于珠海凯为光电科技有限公司, 方块电阻≤10 Ω, 透光率≥87%)分别在水、乙醇、甲苯及丙酮中超声洗涤 15 min 后, 浸泡在丙酮溶液中, 使用前用 N₂ 气吹干.



Scheme 1 Synthesis routes of TBTPA monomer

红外光谱(FTIR)由美国赛默飞尼高力 6700 型傅里叶变换红外光谱仪测定; 聚合物薄膜厚度采用德国布鲁克 Dektak XT 台阶仪进行表征; 电化学数据由上海辰华 CHI 600E 电化学工作站测得; 紫外-可见光谱(UV-Vis)数据采集于日本岛津 UV-1800 紫外-可见分光光度计; 场发射扫描电子显微镜(SEM)照片采集于日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜; 光谱电化学测试采用日本岛津 UV-1800 紫外-可见分光光度计和 CHI 660E 电化学工作站联用技术, 实时测定聚合物膜的光谱电化学性能.

1.2 实验过程

PTBTPA 薄膜的制备: 在电化学工作站的三电极体系中, 以铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, ITO 玻璃为工作电极, 电解液为 0.75 mmol/L TBTPA+0.1 mol/L [BMIM]BF₄/CH₂Cl₂:ACN (7:3, 体积比)溶液, 采用恒电位聚合法, 聚合电位为 1.2 V, 聚合电量为 0.04C; 然后在空白溶液 {0.1 mol/L [BMIM]BF₄/CH₂Cl₂:ACN(7:3)溶液} 中脱掺杂 1 min, 用 CH₂Cl₂ 与 ACN 混合溶液洗涤, 用于进一步的测试.

叠层复合薄膜的制备: 以铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 覆盖有 PTBTPA 薄膜的 ITO 玻璃为工作电极, 电解液为 5 mmol/L EDOT+0.1 mol/L [BMIM]TF₂N/CH₂Cl₂ 溶液, 采用恒电位聚合法, 聚合电位为 1.4 V, 聚合电量分别为 0.03, 0.05, 0.07 C. 然后在空白溶液(0.1 mol/L TBAP/CH₂Cl₂ 溶液)中脱掺杂 1 min, 用 CH₂Cl₂ 溶液洗涤, 用于进一步的测试. 叠层复合薄膜结构见图 1.

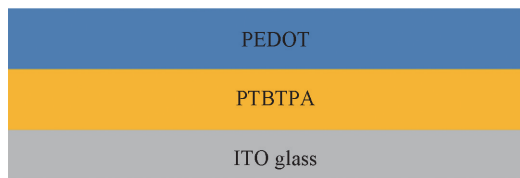


Fig.1 Schematic diagram of laminated composite film

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的结构与形貌表征

聚合物 PTBTPA、PEDOT 薄膜(0.05 C)及复合薄膜(PEDOT: 0.05 C)的红外光谱如图 2 所示. 从 PTBTPA 的谱图中可以看出, 1602 和 733 cm⁻¹对应于苯环中 C—C 伸缩振动^[17]和 C—H 面外振动特征峰. 793 和 831 cm⁻¹对应噻吩环 C—S 键的特征峰^[18]. 1491 和 1453 cm⁻¹对应噻吩环的伸缩振动峰^[19]. 1320 和 1270 cm⁻¹对应 C—N 的特征峰^[20]. 从 PEDOT 薄膜(0.05 C)的谱图中可以看出, 所包含 1509,

1482 和 1301 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于噻吩环中 C=C 双键以及噻吩环中 C—C 单键的伸缩振动吸收峰. 而位于 1145 和 1059 cm^{-1} 处的吸收则归因于亚乙二氧基的伸缩振动吸收. 噻吩环上 C—S 键的振动吸收特征峰位于 943 和 840 cm^{-1} 处^[21]. 与 2 种薄膜相比较, 叠层复合薄膜的红外光谱包含了 PTBTGA 和 PEDOT 的所有特征吸收峰, 说明二者已复合.

图 3 是聚合物 PTBTGA, PEDOT 薄膜(0.05 C) 及复合薄膜(PEDOT, 0.05 C) 的表面及断面 SEM 照片. 可见, PTBTGA 具有聚集的纳米颗粒状结构[图 3(A)]; PEDOT 薄膜则显示出松散的絮状纳米结构[图 3(B)]; 而复合薄膜表面既能观察到絮状的结构, 在纳米网络的空隙中又能见到纳米颗粒状结构[图 3(C)], 证明复合薄膜已制得. 从图 3(D) 复合薄膜的断面图中不能看出明显的 2 层结构, 是因为 PEDOT 单体在 PTBTGA 薄膜的基础上聚合, PTBTGA 是纳米颗粒状结构, PEDOT 薄膜的絮状结构附着在纳米颗粒的间隙中, 导致 2 层薄膜没有分界. 通过台阶仪测试结果可知, 单层 PTBTGA 薄膜和 PEDOT 薄膜(0.05 C) 厚度分别为 70 和 170 nm.

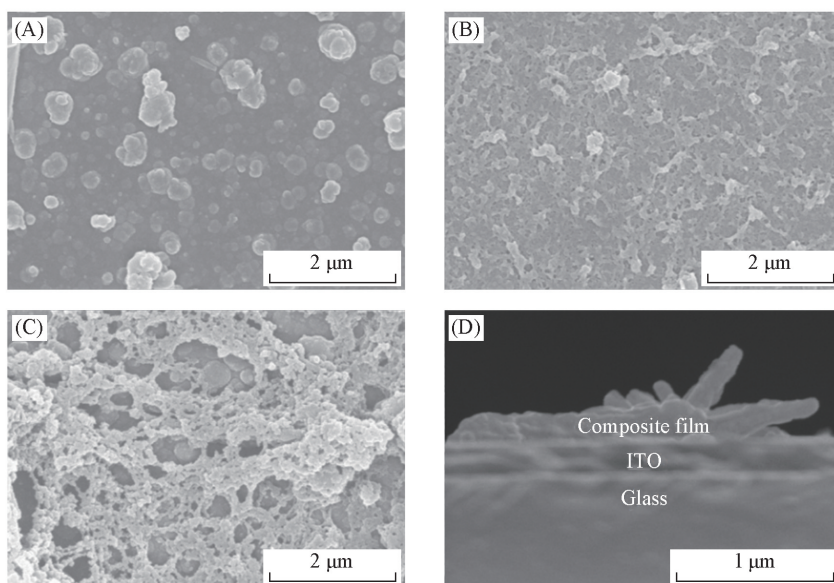


Fig.3 SEM images of PTBTGA film(A), PEDOT film(B), surface(C) and cross-section(D) of the composite film

2.2 PTBTGA, PEDOT 及叠层复合薄膜的电化学性质

图 4 为聚合物 PTBTGA, PEDOT(0.05 C) 及叠层复合薄膜(PEDOT, 0.05 C) 的循环伏安曲线. 如图 4(A) 所示, 聚合物 PTBTGA 薄膜在 0.1 mol/L [BMIM]BF₄/CH₂Cl₂:ACN(7:3) 溶液中具有一对可逆的氧化还原峰, 其氧化峰出现在 1.0 V 处, 还原峰出现在 0.65 V 处, 这主要归因于电化学过程中三苯胺基团的阳离子自由基的生成. 图 4(B) 为聚合物 PEDOT 薄膜在 0.1 mol/L [BMIM]TF₂N/CH₂Cl₂ 溶液中的循环伏安曲线. 其出现一对较宽的氧化还原峰(0.2 和 -0.65 V). 而从叠层复合薄膜的循环伏安曲线中可以看出, 存在 2 对可逆的氧化还原峰, 分别位于 0.3, 0.1 V 和 1.0, 0.65 V. 第一对氧化还原峰(0.3, 0.1 V) 归因于电化学过程中 PEDOT 聚合物的氧化, 但是相比于 ITO 电极上所制得的 PEDOT 薄膜的氧化还原峰发生正向偏移, 这可能是由于相较于纯 ITO 电极, PTBTGA 薄膜的存在使得电极表面电阻增大; 第二对氧化还原峰(1.0, 0.65 V) 归属于 PTBTGA 薄膜中三苯胺基团的阳离子自由基的

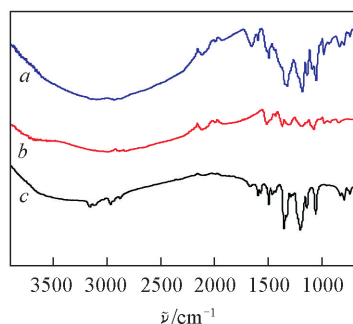


Fig.2 Infrared spectra of PTBTGA (a), PEDOT(b) and laminated composite film(c)

生成. 因此, 通过电化学性质表征也可以证实复合薄膜的形成.

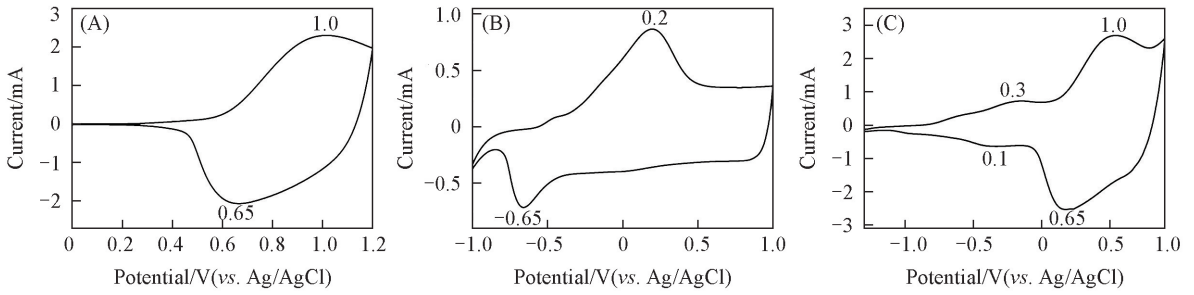


Fig.4 Cyclic voltammograms of PTBTPA film in 0.1 mol/L [BMIM]BF₄/CH₂Cl₂:ACN (7:3, volume ratio) solution (A), PEDOT film in 0.1 mol/L [BMIM]TF₂N/CH₂Cl₂ solution (B) and composite film in 0.1 mol/L [BMIM]BF₄/CH₂Cl₂:ACN (C)

2.3 复合薄膜的光谱电化学

图 5 是 PTBTPA 薄膜、PEDOT 薄膜(0.05C)及复合薄膜(PEDOT: 0.05C)在不同电位下的光谱电化学图谱. 由图 5(A)可见, PTBTPA 薄膜在 0 V 电位下, 在 466 nm 处存在 1 个最大吸收峰, 其归属于聚合物主链的 π - π^* 共轭吸收. 随着电压从 0 到 1.2 V, 该处的吸收峰逐渐减弱, 同时在 706 和 1100 nm 附近出现了新峰, 此现象是由于极化子(双极化子)的形成与聚合物主链上的掺杂离子引起的^[22]. 同时 PTBTPA 薄膜在 0 和 1.2 V 的电压作用下, 分别呈现出橙色和深灰色的颜色变化. 由图 5(B)可见, 中性态 PEDOT π - π^* 主链紫外可见吸收主峰位于 593 nm^[23], 随着电位的升高, 主链吸收强度逐渐减弱, 极化子和双极化子的吸收不断增强, 分别位于 891 nm 和大于 1100 nm 附近^[24]. PEDOT 薄膜在 -0.8~1.4 V 的电压作用下, 呈现深蓝色到浅蓝色的颜色变化. 而复合薄膜在中性态下具有 2 个吸收峰(位于 468 nm 最大吸收峰和 594 nm 吸收峰), 分别归属于 2 层聚合物薄膜主链的 π - π^* 共轭吸收; 当电压逐渐增大, 主链吸收强度逐渐减弱, 位于 800 nm 和大于 1100 nm 附近极化子和双极化子的吸收不断增强. 同时, 可以观察到复合薄膜在 -0.8~1.4 V 的电压作用下呈现橙色 \rightarrow 蓝色 \rightarrow 墨绿色的颜色变化. 这主要是归因于 PTBTPA 和 PEDOT 薄膜中性态吸收光谱与显示的颜色具有互补性, 因此复合薄膜表现出多色显示性质.

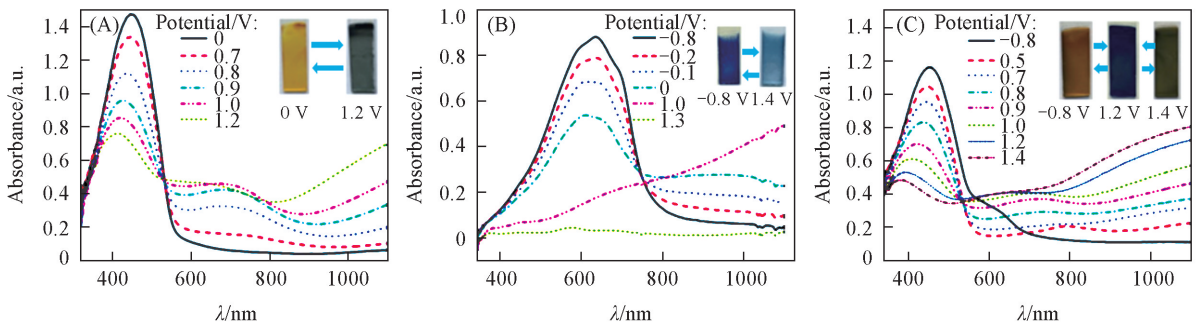


Fig.5 Spectroelectrochemical spectra of PTBTPA film (A), PEDOT film (B) and composite film (C) at different potentials

Insets are the color changes of corresponding films under different potentials.

2.4 复合薄膜的电致变色性能

光学对比度即材料在一定波长下透过率变化的最大差值, 它是检测电致变色材料性能的一个重要参数. 光学对比度的大小可以反映出氧化/还原前后材料中某一波长处透过率变化的大小, 从侧面反映出一个电致变色材料变色程度的大小. 图 6 是 PEDOT 薄膜(0.05 C)在不同波长下的电致变色切换响应曲线. 切换电位为 -0.8~1.4 V, 持续时间为 5 s. 可以看出, PEDOT 在波长为 635 nm 时光学对比度达到 42%, 在 1100 nm 时的光学对比度为 62%.

图 7 是 PTBTPA 薄膜在不同波长下的电致变色切换响应曲线. 切换电位为 -0.6~1.2 V, 持续时间

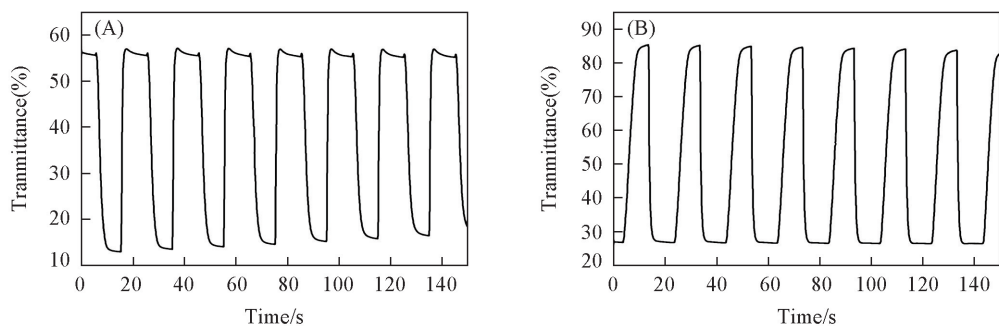


Fig.6 Optical contrast of PEDOT polymer film at 635 nm (A) and 1100 nm (B)

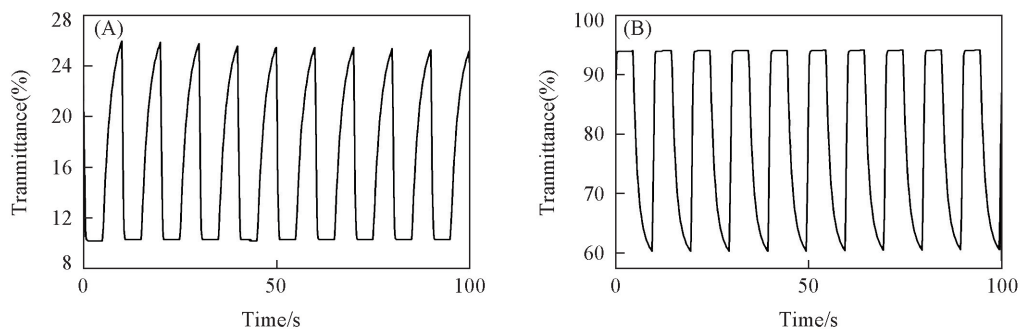


Fig.7 Optical contrast of PTBTPA polymer film at 450 nm (A) and 635 nm (B)

为 5 s. 可以看出, PTBTPA 在波长为 450 nm 时光学对比度达到 15.5%, 在 635 nm 时的光学对比度为 54%.

图 8 示出了不同聚合电量 PEDOT 的复合薄膜在一定波长下的电致变色切换响应曲线, 切换电位为 $-0.8 \sim 1.4$ V, 持续时间为 5 s. 分别测得 PEDOT 聚合电量为 0.03 C [图 8 (A), (D)], 0.05 C [图 8 (B) 和 (E)] 和 0.07 C [图 8 (C) 和 (F)] 复合薄膜在 450 和 1100 nm 的对比度. 可以看出, 随着 PEDOT 薄膜聚合电量的增加, 复合薄膜的对比度下降. 当 PEDOT 聚合电量为 0.03 C 时, 复合薄膜表现出最大的光学对比度为 25% (450 nm) 和 67.8% (1100 nm), 而且相比于单层的 PTBTPA 和 PEDOT 薄膜, 复合薄膜表现出更加优异的光学对比度. 当 PEDOT 聚合电量为 0.05 C 和 0.07 C, 相较于单层的薄膜复合

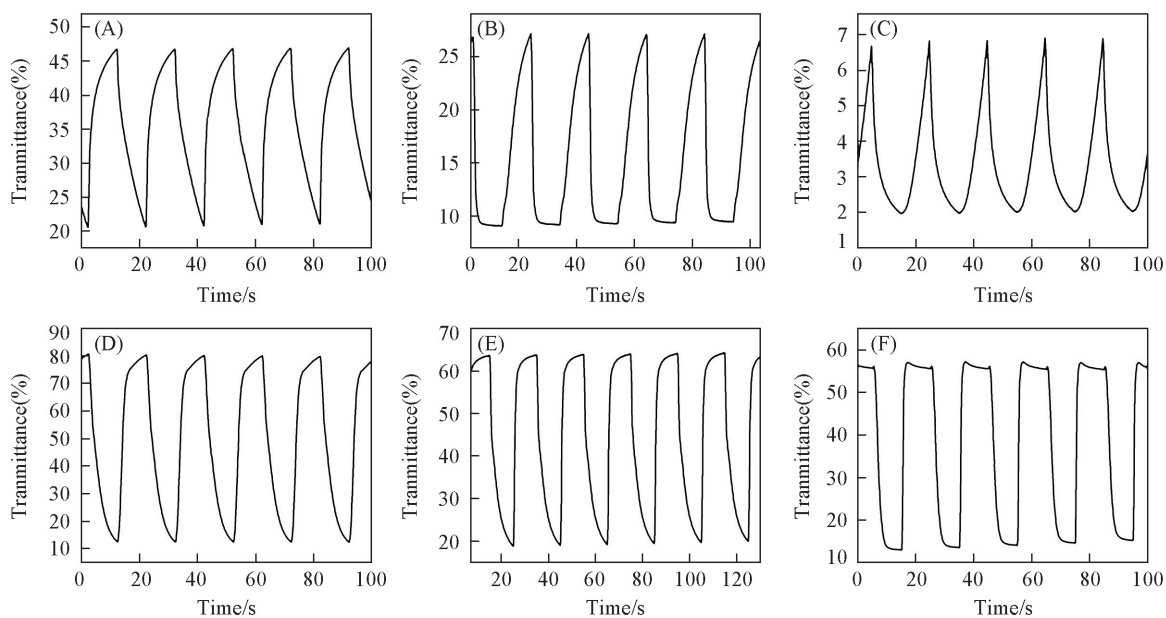


Fig.8 Optical contrast of composite film at 450 nm (A—C) and 1100 nm (D—F)

(A, D) 0.03 C; (B, E) 0.05 C; (C, F) 0.07 C.

薄膜的光学对比度有略微下降,这可能是由于 PEDOT 薄膜厚度的增加使得复合薄膜中性态的光学透过率降低.因此,通过调控复合薄膜各层的厚度,可以达到多色显示和高光学对比度的目的.

2.5 电致变色器件的性能

为了探究所制备的复合薄膜实际的应用潜能,组装了电致变色器件.图 9 是器件在不同驱动电压下的颜色显示.在 -0.8 V 下器件的颜色为橙色;当施加 1.2 V 电压后器件的颜色为蓝色;当继续施加电压到 1.4 V 时,器件变为深蓝色.说明通过叠层复合制备的电致变色薄膜具有实际应用的潜能,可以应用到电致变色显示器件中.

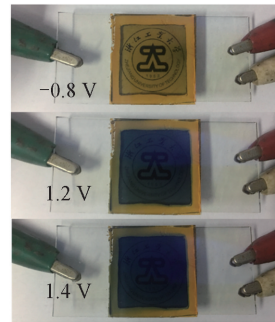


Fig.9 Color changes of electrochromic device assembled with composite film at different potentials

3 结 论

通过电化学聚合的方法可控制备出 PTBTPA 与 PEDOT 叠层复合电致变色薄膜, FTIR 和 SEM 结果证实了叠层复合薄膜的形成.相较于单层的 PTBTPA 与 PEDOT 薄膜,复合薄膜在不同电压下可以实现从橙色到蓝色再到墨绿色的可逆颜色变化.中性态吸收光谱和显色互补的电致变色材料的选择,以及叠层结构的复合薄膜的协同效应是显色种类增加的主要因素.同时复合薄膜具有较好的电化学活性和较高的光学对比度.本文提供了一种简单有效的多色显示电致变色叠层复合薄膜的制备方法,对 PEC 材料在多色/全色显示方面的研究具有很好的借鉴作用.

参 考 文 献

- [1] Kobayashi N., Miura S., Nishimura M., Urano H., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2008**, 92, 136—139
- [2] Heuer H. W., Wehrmann R., Kirchmeyer S., *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 89—94
- [3] Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 783—793
- [4] Wang C., Shim M., Guyot-Sionnest P., *Science*, **2001**, 291, 2390—2392
- [5] Minkin V. I., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 2751—2776
- [6] Liu S., Kurth D. G., Mohwald H., Volkmer D., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 225—228
- [7] DeLongchamp D., Hammond P. T., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1452—1455
- [8] Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong k., Welsh D. M., Reynolds J. R., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3118—3122
- [9] Thompson B. C., Kim Y. G., McCarley T. D., Reynolds J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12714—12725
- [10] Qian L., Lv X. J., Ouyang M., Tameev A., Katin K., Maslov M., Bi Q., Huang C. H., Zhu R., Zhang C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 32404—32412
- [11] Cheng S. H., Hsiao S. H., Su T. H., Hsiao S. H., Liou G. S., *Macromolecules*, **2005**, 38, 307—316
- [12] Azens A., Granqvist C., *J. Solid State Electrochem.*, **2003**, 7, 64—68
- [13] Mecerreyes D., Marcilla R., Ochoteco E., Grande H., Pomposo J. A., Vergaz R., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3555—3559
- [14] Bulloch R. H., Kerszulis J. A., Dyer A. L., Reynolds J. R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 6623—6630
- [15] Alpatova N. M., Ovsyannikova E. V., Jonas F., Kirchmeyer S., Pisarevskaya Y. E., Grosheva M. Y. R. J., *Electrochem.*, **2002**, 38, 576—582
- [16] Ouyang M., Fu Z. Y., Chen H. L., Xia X. F., Hu B., Lv X. J., Zhang C., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2013**, 29(5), 996—1002
- [17] Ouyang M., Wang G., Zhang Y., Hua C., Zhang C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 653, 21—26
- [18] Chan H. S. O., Fujii A., Yoshino K., Xu J. M., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 381—385
- [19] Li C., Imae T., *Macromolecules*, **2004**, 37, 2411—2416
- [20] Cheng S. H., Hsiao S. H., Su T. H., Liou G. S., *Polymer*, **2005**, 46, 5939—5948
- [21] Singh K., Ohlan A., Saini P., Dhawan S. K., *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, 19, 229—236
- [22] Zhang C., Hua C., Wang G. H., Ouyang M., Ma C. A., *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 4103—4111

- [23] Carstens T., Prowald A., El Abedin S. Z., Endres F., *J. Solid State Electrochem.*, **2012**, *16*, 3479—3485
- [24] Krzyczmonik P., Socha E., Skrzypek S., Soliwoda K., Celichowski G., Grobelny J., *Thin Solid Films*, **2014**, *565*, 54—61

Preparation of Multicolor Electrochromic Polymer Composite Film with Laminated Structure[†]

OUYANG Mi, ZHU Rui, LÜ Xiaojing*, QU Xingxing, LI Weijun,
LI Lin, LÜ Yaokang, ZHANG Cheng*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract Two electrochromic polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly{4,4',4''-tris[4-(2-bithienyl)phenyl]amine} (PTBTPA) with different neutral absorption spectra and the complementary colors were synthesized *via* electrochemical polymerization method, respectively. Then the composite film with the laminated structure was controllably prepared by adjusting the electrochemical polymerization parameters. FTIR spectra and SEM images indicate that the laminated composite film is obtained. UV-Vis spectra and electrochemical measurements demonstrate that the composite film exhibits a noticeable electrochromism with reversible color changes from orange, blue to dark green, and maintains good electrochemical activity and optical contrast compared to those of the pristine PTBTPA film and PEDOT film. This work is to provide a simple and efficient method to build the laminated composite structure for achieving multicolor or even full-color electrochromic materials, which is also suitable for other electrochromic polymer systems.

Keywords Electrochromic; Electropolymerization; Laminated structure; Polymer composite; Multicolor display

(Ed.: D, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.51703199, 51673174, 51573165), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (No.LZ17E030001) and the New Talent Program of Zhejiang Province, China (No.2018R403091).