文章编号:1007 - 4252(2022)03 - 0003 - 294 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0034

水溶性聚(苯胺-间苯二胺)共聚物的制备及电致变色性能研究

刘国权[1],郭婧茹[2],罗 文[1],毛倩楠[1],熊善新[2,*]
(1. 中国人民解放军军事科学院国防工程研究院,洛阳 471023; 2. 西安科技大学 化学与化工学院,西安 710054)

摘要: 导电聚合物电致变色材料因其高的对比度和快的响应速度可被广泛应用于智能窗、防眩后视镜、电子价签和军用伪装等领域。对导电聚合物的分子结构进行设计可获得具有更优性能的电致变色材料。本文将苯胺与间苯二胺进行共聚改变聚苯胺(PANI)的分子构型,并采用大分子功能酸进行掺杂,得到水溶性的电致变色材料。利用红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、循环伏安法测试(CV)和紫外-可见光谱(UV-vis)对材料的结构、电化学性能和电致变色性能进行了表征。结果表明,得益于共聚物非线性的分子结构和疏松的聚集态结构,共聚苯胺较均聚苯胺具有更高的结构稳定性,更高的电化学活性和更高的电致变色性能。

关键词: 电致变色; 聚苯胺; 间苯二胺; 水溶性; 分子设计
中图分类号: O631 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochromic Properties of Water-soluble Poly(aniline-m-phenylenediamine)

LIU Guo-quan[1], GUO Jing-ru[2], LUO Wen[1], MAO Qian-nan[1], XIONG Shan-xin[2,*]
(1. Institute of Defense Engineering, AMS, PLA, Luoyang 471023, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Conducting polymer based electrochromic materials can be applied widely in the area of smart window, anti-glaring rearview mirror, electronic tag and military camouflage, owing to their high contrast and fast switching speed. The electrochromic materials with superior performance can be obtained by molecular design of conducting polymer. In this paper, a water-soluble electrochromic material was prepared by copolymerization of aniline and m-phenylenediamine and using a macromolecular acid as dopant agent. The structure, electrochemical properties and electrochromic properties were characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA), Cyclic Voltammetry (CV) and Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrometer. The results show that thanks to the branched molecular structure and loose aggregation structure of the copolymer, copolymer possesses higher structure

收稿日期: 2022-04-24; **修订日期:** 2022-05-13
基金项目: 中原科技创新领军人才计划(214200510007).
作者简介: 刘国权(1973-),男,硕士研究生,正高级工程师,主要研究方向为特种防护材料(E-mail:442961927@qq.com).
通信作者: 熊善新(1976-),男,博士,教授,主要研究方向为电致变色,超级电容器(E-mail:xiongsx@xust.edu.cn).

stability，higher electrochemical activity and higher electrochromic properties than homopolymer.

Key words: Electrochromism; Polyaniline; m-phenylenediamine; Water-soluble; Molecular design

0　引言

电致变色材料的光学特征包括颜色、对比度、透明度和反射率等在外电场的作用下可发生可逆的变化[1]。目前电致变色材料在智能窗[2-3]、电子显示[4]、汽车行业和军用伪装[5-7]等领域具有广泛的应用。根据电致变色材料的种类不同，可分为有机电致变色材料和无机电致变色材料[8]，在有机电致变色材料中，导电聚合物在施加正负电压时会呈现不同的氧化或还原状态，其能带结构也随之变化，并引起光吸收的可逆变化。聚苯胺(PANI) 作为一种导电聚合物，可根据氧化还原的不同程度，表现出多级的能带结构，因而可实现多颜色变化，同时具有成本低、加工性好等优点，是目前研究最多的电致变色材料之一。

但 PANI 的稳定性及电致变色对比度还有提升的空间，特别是 PANI 的稳定性，包括结构稳定性和电化学稳定性对材料的实际应用具有较大影响，对其开展深入研究十分必要。为提高材料的稳定性和电致变色性能，研究者在 PANI 纳米材料制备[9-10]、有机-无机纳米复合材料构建[11]及分子结构设计[12-16]等方面开展了大量研究。我们前期采用界面聚合法得到了具有纳米纤维结构的 PANI，将其引入到 PANI 溶液体系中形成复合变色薄膜，由于其一维的纳米结构为 PANI 提供了更优的电子传导能力，复合薄膜呈现出更高的对比度和循环稳定性[10]。Sonavane 等采用两步法在 FTO 玻璃上先后沉积了 NiO 薄膜和 PANI 薄膜，NiO/PANI 复合薄膜既具有 PANI 色域范围宽的优点，又继承了无机 NiO 材料良好的硬度以及热稳定性，因此复合电致变色材料器件的循环稳定性大大增强[11]。相比于制备纳米结构材料及采取纳米复合的方式，采用分子设计可从更基础的分子结构层面设计和提升材料的电致变色性能。Liu 将苯胺，三苯胺和咔唑等变色基团组合在一起，获得了具有多种颜色变化的电致变色材料[13]。Zhang 采用电化学聚合法制备了苯胺与邻硝基苯胺共聚物，得益于硝基的吸电子特性，由共聚物组装的反射式电致变色器件具有高达 60% 的光学调制能力[12]。

分子设计策略可从分子结构层面对 PANI 进行改性，进而可对材料更高级结构进行调控，最终实现对材料性能的改进。本文提出将苯胺与间苯二胺进行共聚，通过制备具有非线性分子结构的苯胺共聚物，利用支化或交联的分子结构为材料提供高的结构稳定性和优异的电子传导能力，并利用非线性分子结构构造具有疏松聚集态结构的 PANI，为材料提供丰富的离子通道，最终提高材料的电致变色性能。同时我们采用聚苯乙烯磺酸为大分子掺杂剂，利用大分子阴离子的诱导增溶作用，制备具有水溶性的电致变色材料，为低成本的大面积电致变色薄膜提供可能。

1　实验

1.1　实验药品试剂

苯胺、间苯二胺、过硫酸铵，均为分析纯，购自天津市福晨化学试剂厂，其中苯胺使用前经减压蒸馏提纯。无水高氯酸锂、聚苯乙烯磺酸、聚甲基丙烯酸甲酯、乙腈、碳酸丙烯酯购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。ITO 导电玻璃，表面电阻率为 15 ~ 20 Ω/□，购自珠海凯为光电科技有限公司。

1.2　非线性聚苯胺的制备

取 0.47 g 苯胺单体、5.11 g 聚苯乙烯磺酸、36 g 蒸馏水加入三口烧瓶，在冰水浴中搅拌 10 min 后，将 1.14 g 过硫酸铵溶解于 10 g 水中，分三次滴加到三口烧瓶中，每 15 min 滴加一次。在冰水浴中搅拌 2 h 后，在室温继续搅拌反应 24 h 后得到水溶性聚苯胺(Water PANI) 。与 PANI 制备流程相同，通过添加不同含量(占苯胺重量的 0.3%、1.2% 和 3.0%) 的间苯二胺，可依次得到非线性聚苯胺 B-PANI(0.3%) 、B-PANI(1.2%) 和 B-PANI(3.0%) 。

1.3　电致变色器件的组装

将无水高氯酸锂、乙腈、聚甲基丙烯酸甲酯和碳酸丙烯酯按 0.51∶28.00∶2.80∶8.00 的质量比混合，通过加热搅拌制成凝胶电解质。将均聚苯胺(Water PANI) 和共聚苯胺(B-PANI) 溶液滴在 ITO 导电玻

璃表面，采用旋涂仪旋转成膜，通过改变旋涂仪的转速调节电致变色薄膜的厚度为 200 nm 左右。最后将凝胶电解质涂于另一片 ITO 导电玻璃上，待乙腈挥发后将涂有电致变色薄膜的 ITO 盖上，形成 ITO 导电玻璃//电致变色薄膜//凝胶电解质//ITO 导电玻璃的三明治结构器件。两片 ITO 导电玻璃稍微错开用于外接电路连接，器件的组装过程见图 1。

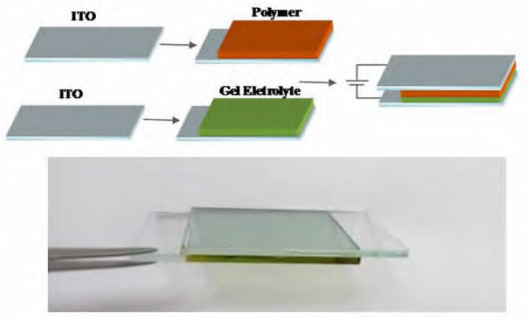

图 1 电致变色器件组装过程

Fig. 1 The fabrication process of electrochromic device

1.4 表征与测试

使用美国 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 型红外光谱分析仪，采用 KBr 压片法测试样品的红外光谱。使用瑞士 Mettler Toledo 公司的热失重分析仪(TGA)测试样品的热失重曲线，测试条件为：氮气气氛，升温速率为 10 ℃/min，升温区间为 30 ~ 800 ℃。材料的循环伏安特性采用瑞士万通的 PG-STAT 302N 型电化学工作站进行测试，测试时电解液为 1 M 高氯酸锂/碳酸丙烯酯溶液，以铂电极为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，被测薄膜为工作电极。材料的电致变色性能采用电化学工作站与紫外-可见光谱仪(日本岛津，UV-2550)联用进行测试，以旋涂有电致变色薄膜的 ITO 玻璃为工作电极，另一片 ITO 玻璃为对电极，通过电化学工作站施加不同的电压，采用紫外-可见光谱仪记录器件的吸收光谱变化。

2 结果讨论

2.1 红外光谱分析

采用 FTIR 分别对比了不同间苯二胺加入量对材料结构的影响。如图 2 所示，从 Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的红外光谱图中可以看出，在 3 445 cm^{-1} 和 3 180 cm^{-1} 处出现了伯胺的 N-H 伸缩振动双峰。当间苯二胺浓度增加至 3.0% 时，只在 3 440 cm^{-1} 处出现了 N-H 伸缩振动单峰。间苯二胺的伸缩振动峰出现在 1 515 cm^{-1} 处，由于其含量较低，表现为肩峰，由此可以证明间苯二胺成功和苯胺发生了共聚。与此同时，Water PANI 中 1 398 cm^{-1} 处 C-H 弯曲振动峰、1 124 cm^{-1} 处苯环上 C-H 面内剪切振动特征吸收峰和 670 cm^{-1} 处 C-H 面外弯曲振动峰随着间苯二胺加入度增加不断增强，但当间苯二胺含量达 3.0% 时，其强度有所降低，可能与过多的间苯二胺易形成交联结构，减少了苯胺环上 C-H 的吸收强度。由此可见，过多的间苯二胺添加量对材料的结构影响较大，这一点在后面的热失重分析及电化学性能测试中也有明显表现。

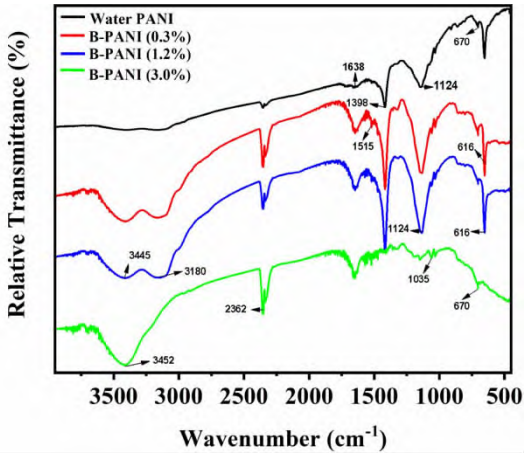

图 2 Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of Water PANI and B-PANI with different content of m-phenylenediamine

2.2 热失重分析

PANI 的热失重大致可分为三个区域，一是室温到 250 ℃左右的吸附溶剂或未反应单体的挥发；二是 250 ℃到 400 ℃之前的有机基团脱除；三是在 400 ℃以后的大分子链断裂与分解。由图 3 的 TGA 曲线可知，随着间苯二胺的加入，材料的热稳定性发生了很大变化。当添加不同含量间苯二胺时，材料的最终失重率明显减小，且发生有机基团脱除，大分子链分解的温度也随之提高。以 450 ℃时的失重率进行比较可见，Water PANI 的失重率为 65.3%，添加 0.3% 间苯二胺的 B-PANI 的失重率为 54.9%，添加 1.2% 和 3.0% 间苯二胺的 B-PANI 的失重率骤减为 21.4% 和 9.8%，这与间苯二胺的加入在

PANI 分子主链上引入较多支链提高了材料的热稳定性有关，当过多间苯二胺加入后会形成交联的分子结构。交联分子结构的形成会影响材料的水溶性及旋涂电致变色薄膜的均匀性，后面的电致变色性能研究中，3.0% 间苯二胺样品的对比度呈现明显下降。虽然添加间苯二胺后样品的最终热稳定性得到较大提升，但在低温区的失重率要高于 PANI，特别是添加 1.2% 和 3.0% 间苯二胺的样品，这可能是非线性分子结构的 PANI 间有较多的空隙，吸附了较多的溶剂和未反应完全的单体造成的。

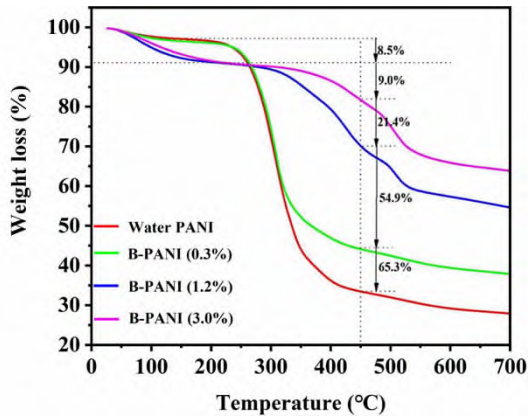

图 3　Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的热重分析图

Fig. 3 TGA curves of Water PANI and B-PANI with different content of m-phenylenediamine

2.3　循环伏安测试

循环伏安测试是研究电活性物质电化学性能的重要手段之一。如图 4 所示，随着间苯二胺含量的增加，PANI 的氧化峰和还原峰的电流密度显著增加。尤其是 B-PANI(1.2%) 的峰电流密度几乎达到了 Water PANI 峰电流密度的 1.5 倍，同时电荷密度几乎达到 Water PANI 的两倍，充分说明 B-PANI 具有更高的电化学活性。在电致变色材料中，电荷密度越高表明其电荷交换量越大，即有更多的 PANI 参与了电化学过程，这可提高材料的对比度。相比于线性 PANI 更密实的分子堆砌结构，非线性 PANI 的分子堆砌更为疏松，在循环伏安过程中电解质离子可以与更多的 PANI 活性位发生电荷交换，这可进一步提高材料的电致变色性能。

此外，Water PANI 与不同间苯二胺含量的 B-PANI 电致变色材料的峰电位也明显不同。Water PANI 的两对氧化峰电位与还原峰电位差分别为 0.52 V/0.45 V; B-PANI(0.3%) 为 0.55 V/0.51 V; B-PANI(1.2%) 为 0.37 V/0.31 V。可以发现氧化还原峰的电位差依次下降，氧化峰还原峰电位的不断接近，证明材料的氧化还原可逆性不断增强，这与掺杂锂离子更容易进出电致变色薄膜有关。但在间苯二胺含量过高时，材料的整体电化学性能下降明显，既与交联材料的成膜性不好有关，又与过量间苯二胺生成了自聚物有关。

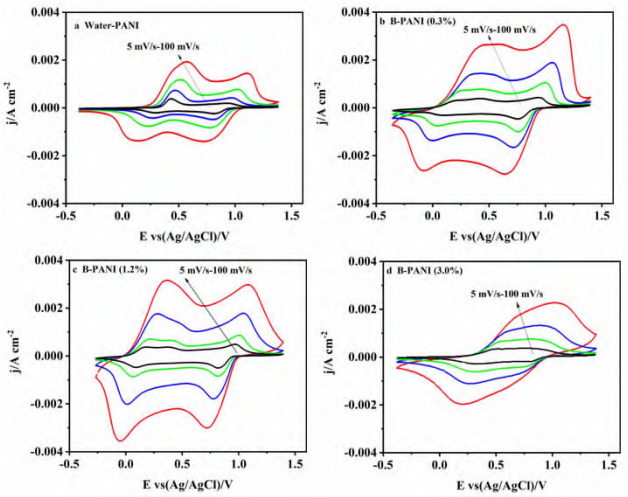

图 4　Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclicvoltammogram curves of Water PANI and B-PANI with different content of m-phenylenediamine

2.4　电致变色性能表征

通过将电化学工作站与 UV-vis 联用原位测试了器件的电致变色性能。为了对比 Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的电致变色性能，将薄膜的厚度控制为 200 nm，电化学工作站分别施加-2 V、-1.5 V、-1 V、0 V、1 V、1.5 V 和 2 V 的电压至电致变色器件，紫外-可见光谱仪测试器件受压稳定后的吸收曲线。

图 5 为不同间苯二胺含量时，器件在不同电压下的 UV-vis 曲线。当未施加电压时，相比于 Water PANI，B-PANI 的最大吸收峰均发生了不同程度的红移，表 1 列出了具体的最大吸收波长位置。位于 790 nm 左右的吸收峰是 PANI 的 π-极化子跃迁峰，其红移表明材料的带隙变窄，跃迁更易进行，是材料电子传导性提高的表现。对比测试过程中电压为-2 V 和 2 V 时吸收曲线吸光度的差别可得到材料的电致变色对比度，其中 PANI 的对比度为 0.41。

随着间苯二胺的添加量增加，对比度分别增加到0.47、0.65 和 0.51。B-PANI 对比度的增加是由于非线性分子结构更有利于主链内的电子传导和分子链间丰富的离子传输通道造成的，这一点可以由 CV 中更高的离子交换能力和 UV-vis 中更长的 π-极化子跃迁峰波长证实。综上所述，通过将适量的间苯二胺基团引入到 PANI 的分子结构中，可以获得非线性的分子结构和疏松的聚集态结构，从而促进 PANI 在电致变色过程中的电子传导和离子传输，进而得到更优的电致变色性能。同时由于其非线性分子结构高的热稳定性和结构稳定性，可抵抗器件在循环氧化还原过程中材料周期性受力，有利于提高器件的工作稳定性。

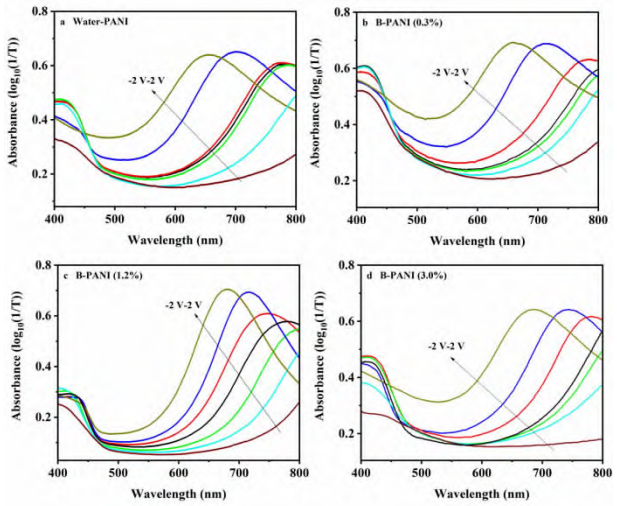

图 5 Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of Water PANI and B-PANI with different content of m-phenylenediamine

表 1 Water PANI 和不同间苯二胺含量的 B-PANI 的电致变色性能

Table1 The electrochromic properties of Water PANI and B-PANI with different content of m-phenylenediamine

	Water PANI	B-PANI (0.3%)	B-PANI (1.2%)	B-PANI (3.0%)
0 V 时的最大吸收波长(λ_{max}) (nm)	780	792	785	800
对比度/对应波长 (nm) (-2 ~ 2 V)	0.41/656	0.47/650	0.65/665	0.51/680

3 结论

本文采用聚苯乙烯磺酸为大分子掺杂剂，通过化学氧化法成功制备了具有非线性分子结构的水溶性聚(苯胺-间苯二胺)共聚物，并以不同间苯二胺含量的导电聚合物组装了电致变色器件，对材料的结构和热稳定性进行了表征，对器件的电化学和电致变色性能进行了测试。结果表明，间苯二胺单元有助于 PANI 形成非线性，甚至交联的分子结构。B-PANI由于分子链相互交错，其热稳定性得到了较大提升，链内电子传导性也有所增加，π-极化子跃迁峰向长波方向偏移。非线性分子结构有利于形成更为疏松的聚集态结构，有助于电致变色过程中离子的进出，表现为电化学活性增强和电致变色对比度提高。紫外-可见光谱测试表明 B-PANI(1.2%)的光学对比度较 Water PANI 增加了 58.5%。考虑到非线性 PANI 良好的水溶性，高的稳定性和优良的电致变色性能，对聚苯胺类电致变色材料的实际应用具有较大的促进作用。

参考文献:

[1] Barry C T, Philippe S, Kyukwan Z, et al. In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(6): 1563-1571.

[2] Wang L, Jiao X, Chen D, et al. A solar water-heating smart window by integration of the water flow system and the electrochromic window based on reversible metal electrodeposition [J]. Advanced Science, 2022, 9(6): 2104121.

[3] Zheng R, Wang Y, Pan J, et al. Toward Easy-to-Assemble, Large-Area Smart Windows: All-in-One Cross-Linked Electrochromic Material and Device [J]. ACS Applied Materials. Interfaces 2020, 12(24): 27526-27536.

[4] Kim J, Myoung J. Flexible and transparent electrochromic displays with simultaneously implementable subpixelated ion gel based viologens by multiple patterning [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(13): 1808911.

[5] Zhang X, Li W, Chen X, et al. Inorganic All-Solid-State Electrochromic Devices with Reversible Color Change Between Yellow-Green and Emerald Green [J]. Chemical Communications journal, 2020, 56(69): 10062-10065.

[6] Zhao G, Wang W, Wang X, et al. A Multicolor Electrochromic Film Based on a SnO_2/V_2O_5 Core/Shell Structure for Adaptive Camouflage [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(16): 5702-5709.

[7] Zhao L, Li X,Guo Y, et al. Progress in research of polyaniline and its application in camouflage [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(3): 42-49. (in Chinese).

[8] Kumar R, Pathak D K, Chaudhary A. Current status of some electrochromic materials and devices: A brief review [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(50): 503002.

[9] Jamdegni M, Kaur A. Role of polarity of surfactants on the morphology of electrochemically synthesized polyaniline nanostructures: Towards faster and efficient electrochromic response [J]. Thin Solid Films, 2020, 714(30): 138373.

[10] Xiong S, Wang Y, Lu Y, et al. Enhancing the electrochromic performances of polyaniline film through incorporating polyaniline nanofibers synthesized by interfacial polymerization approach [J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(8): 3427-3443.

[11] Sonavane A C, Inamdar A I, Deshmukh H P, et al. Multicoloured electrochromic thin films of NiO/PANI [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(3): 315102.

[12] Zhang B, Xu C, Xu G, et al. Electrosynthesis and characterizations of a multielectrochromic copolymer based on aniline and o-nitroaniline in visible-infrared region [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(13): 47290.

[13] Liu Y, Liu T, Pang L, et al. Noveltriphenylamine polyamides bearing carbazole and aniline substituents for multi-colored electrochromic applications [J]. Dyes and Pigments, 2020, 173: 107995.

[14] Wang M, Fan J, Lu H, et al. Multiarm aniline oligomers: molecular architecture, self-assembly, and electrochromic performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(14): 7844-7852.

[15] Akyüz D, Koca A. Phthalocyanine-aniline dyad constructed with click electrochemistry: a novel hybrid electrochromic material [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020, 24(2): 431-440.

[16] Wu T, Chang J, Lin Y, et al. N-(thiophen-2-ylmethylene) aniline- and N-(thiazol-2-ylmethylene) aniline-containing poly(2,5-dithienylpyrrole)s asanodically coloring polymers for high contrast electrochromic devices [J]. Organic Electronics, 2022, 101: 106420.