

聚苯胺导电膜电致变色机理研究

夏都灵*

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 采用乙腈-高氯酸水溶液电解体系, 其 pH=1 及 0.5~0.6 V 恒电位电解聚合, 得到了均匀、绿色、有光泽、导电率为 $10^{-1} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的聚苯胺导电膜。研究了掺杂剂、苯胺浓度、pH 值和电解电位等对膜的导电率、成膜质量及电致变色反应的影响。采用循环伏安方法研究了显色反应机理, 并确定 HClO_4 为最佳掺杂剂。当施加 -0.2~0.8 V 电压时, 实现了黄-绿-蓝色的可逆电致变色反应。

关键词 聚苯胺; 高氯酸; 恒电位电解; 循环伏安; 电致变色

中图分类号 O626.12; O472.4

电致显色材料是一类颜色能可逆地响应电场变化, 具有开路下“记忆”功能的电子材料。近年来, 本征导电聚合物(ICP)的基础和应用研究极为活跃, 尤其是利用 ICP 掺杂和去掺杂时颜色变化的电致变色元件(ECD)。与液晶相比, 它具有无视角限制、颜色变化可调制、可大面积化、响应速度快、重复性好等优点, 可以作为新一代显色材料, 在军事伪装、智能材料、新型显示器件等方面具有潜在的应用价值^[1, 2]。本文研究了用恒电位电解法在镍片电极上制备导电聚苯胺薄膜的方法, 以及不同的溶剂体系、掺杂剂和添加剂、pH 值、电解电位等的影响; 用循环伏安法研究了在不同的电解质介质中, 该膜的循环伏安曲线和变色反应机理。在筛选的电解质中, 该膜在直流电源下实现了可逆、循环的黄-绿-蓝颜色变化, 而且非常接近于三原色。

1 材料和实验

1.1 试剂和仪器装置

1.1.1 试剂和材料

苯胺、乙腈, 分析纯使用前先进行重蒸馏纯化。盐酸、硫酸、四氢呋喃、高氯酸、高氯酸锂、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等均为分析纯。采用镍片电极为 $2.0 \text{ cm}\times 3.0 \text{ cm}$, 先用金相砂纸打磨, 依次用去离子水、无水乙醇或丙酮、去离子水清洗, 超声波清洗后干燥备用。

1.1.2 仪器和装置

实验中使用的仪器为: DJS-292恒电位仪; XJP-821新型极谱仪; LZ3-104函数记录仪; QF1720直流稳压电源。

恒电位电解装置采用镍片作研究电极, 扫描循环伏安装置采用电沉积聚苯胺薄膜的镍片电极作研究电极。两者都采用镍片作对极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极。

1.2 实验

1.2.1 聚苯胺膜的制备

选择支持电解质、掺杂剂、添加剂及聚合单体, 以不同的体积比配制电解液, 测定并控制 pH 值为 1~4。用恒电位仪施加 0.4~1.8 V 电压后, 能较快电解聚合聚苯胺导电薄膜。分别用去离子水和显色电解质溶液漂洗、测量电阻、观察膜的颜色和外观。

1.2.2 扫描循环伏安曲线

在 $0.2 \text{ mol/L LiClO}_4$ 或 H_2SO_4 电解质溶液中, 扫描电位为 -0.2 ~ 0.8 V、扫描速度为 80 mv/s、灵

敏度为20的条件下,扫描聚苯胺导电膜的循环伏安曲线。根据扫描过程中的颜色变化点及电位范围,用稳压直流电源施加电压,以实现电致变色。

2 实验结果及讨论

在各种电解液体系中, $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}+\text{LiClO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 三种电解液体系成膜均匀、质量好,且显色反应快、显色丰富。如表1所示,各电解体系不同程度地实现了黄-绿-蓝的电致变色,其中以 $\text{CH}_3\text{CN}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系的显色效果最佳。在高电压下聚合时,膜的电阻较大,且均匀性不好,说明电解聚合速度快,聚苯胺聚合链在平面上的延伸聚合速度滞后,聚合度不高的原因所致。实验中还发现,高氧化态的膜电致变色色域较窄。由实验可知,使电解聚合成膜均匀且薄、导电率高的聚合电压为 0.5~0.8 V。

表1 电解体系及膜效果

电解体系	pH	聚合电压/V	电阻/ Ω	外观	膜颜色	电显色效果
$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$	1	1.800	700	均匀	深蓝	黄绿-亮绿-亮蓝
$\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$	1	1.000	150	均匀	蓝	黄绿-深蓝
$\text{CH}_3\text{CN}+\text{LiClO}_4+\text{H}_2\text{O}$	4	0.602	210	一般	蓝绿	黄绿-绿-蓝
$\text{CH}_3\text{CN}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$	1	0.500	30	均匀	蓝	黄-黄绿-绿-蓝

2.1 掺杂剂种类和浓度,苯胺单体浓度对导电率和变色性能的影响

掺杂剂种类和膜性能的比较如表2所示。

表2 掺杂剂种类和膜性能

掺杂剂	电阻/ Ω	外观	颜色	变色性能
LiClO_4	210	附着差	蓝绿色	较差
HClO_4	120	均匀	蓝	好
H_2SO_4	120	均匀	蓝	一般

由表2可知,掺杂阴离子既影响导电膜的导电率,也影响其电致变色性能。比较 LiClO_4 和 HClO_4 ,前者变色色域较窄且成膜差;比较 H_2SO_4 和 HClO_4 ,前者变色色域变化没有后者宽,但导电率均较高、成膜均匀,由此可见质子酸的作用。在电压为 -0.2~0.3 V 时,浅黄-浅绿颜色变化源于质子的加成和消除^[3];在 0.3~0.6 V 时,浅绿-绿色的可逆变化源于电解质阴离子的加成和消除^[3,4],可确定 HClO_4 为最佳掺杂剂。

HClO_4 浓度与导电率的关系如图1所示,由图1可见,随着 HClO_4 浓度增大,膜的导电率增大,变色性能改善。图2所示的导电率曲线随苯胺单体浓度的变化有极大值点,变色很好,实现了黄-绿-蓝的可逆转变。若苯胺浓度低或高,全引起成膜差、导电率低和变色差。

2.2 pH值和聚合电位的影响

pH值对聚苯胺的聚合与掺杂有很大影响,进而会影响导电率和变色反应,如图3所示。当 pH=1.0 时,变色色域宽,光泽、响应等综合评价为最好,由此进一步验证了质子参与反应的机理。

当导电率在 0.4~0.6V 时,电解电压区间出现一平台,为 $10^{-1} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$,说明中等氧化条件下生成的膜导电率最大,成膜均匀,变色很好,聚合电压与导电率关系如图4所示。在低电压和高电压下电解,膜的导电率都较小,颜色随着电解电压的增高,由浅绿→绿→蓝→深蓝而变化,其中高氧化态的膜颜色最深。

2.3 循环伏安曲线

循环伏安曲线与对应点的颜色变化如图5所示。图中, *A* 和 *D* 峰系质子的加成和消除; *B* 和 *C* 峰系掺杂阴离子的插入和消除, 源于醌亚胺结构和阴离子插入形成的掺杂态。当扫描电位大于0.6 V 时, 醌亚胺结构水解形成对苯醌^[4,5], 这时峰电流急剧增大, 显出很深的蓝色, 变色亦不稳定。

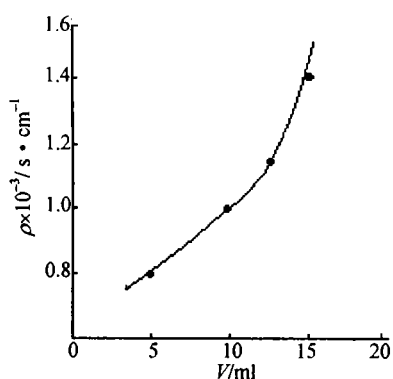


图1 HClO₄ 浓度与电导率关系曲线

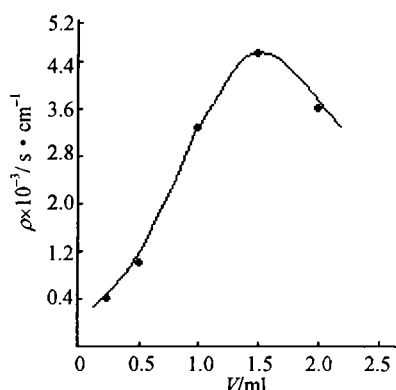


图2 苯胺单体浓度与电导率关系曲线

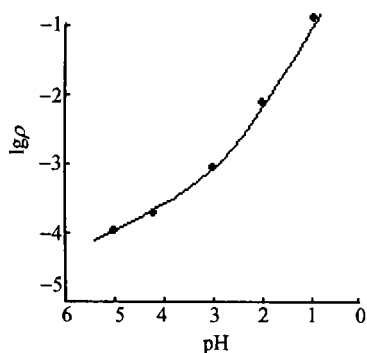


图3 pH 值与电导率关系曲线

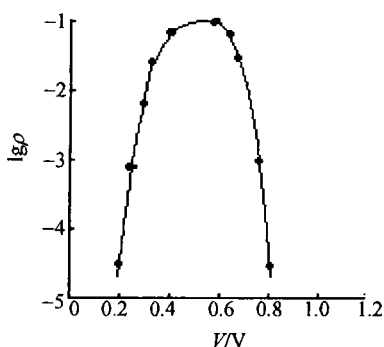
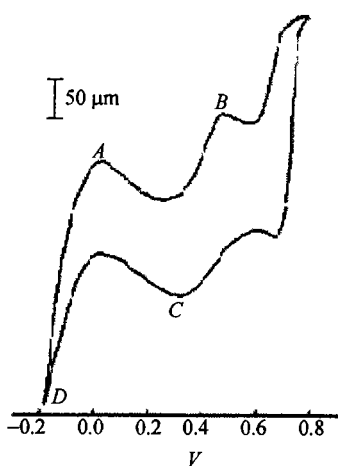


图4 聚合电压与电导率关系曲线



电位 / V	颜色
-0.19	浅黄
0.00	黄绿
0.15	绿
0.28	绿
0.44	蓝绿
0.50	蓝绿
0.55	蓝
0.65	蓝
0.70	深蓝

图5 循环伏安曲线

3 结论

本文采用 CH₃CN+HClO₄+H₂O =3+5+1(体积比)电解体系, 在电解电位为0.5~0.6 V, pH=1, 恒电位电解聚合时间为30 s, 得到了均匀、绿色、有光泽、导电率为10⁻¹ s·cm⁻¹的中等氧化程度的聚苯

胺导电膜。当施加 $-0.2 \sim 0.8\text{V}$ 的直流电压, 在 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 或 $0.4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 该膜实现了黄-黄绿-绿-蓝的可逆循环变化, 且断电后维持较好。文中并采用循环伏安方法研究了显色反应机理, 两对氧化还原峰分别为质子的加成和消除, 掺杂阴离子的加成和消除, 确定了 HClO_4 为最佳掺杂剂。

参 考 文 献

- 1 宋登元. 导电聚合物及其应用研究. 电子材料, 1993, 7:14~17
- 2 张升水, 张茂龙. 有机电致显色材料. 化学通报, 1993, 9:27~31
- 3 Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes. J Electroanal Chem, 1984, 161:419~424
- 4 王利祥, 王佛松. 导电聚合物聚苯胺的研究进展. 应用化学, 1990, 7(6):1~8
- 5 Wantanabe A, Mori K, Iwasaki Y, *et al.* Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. Macromolecules, 1987, 20:1 793~1 795

Study of Electrochromic Behavior of Conducting Polyaniline Film

Xia Duling

(Dept. of Applied Chemistry, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract Highly conducting polyaniline film is obtained by controlled-potential electrolyze at $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs.SCE) with Ni electrode ($2.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$). Doping agent, aniline concentrations, PH, electrolytic voltage are studied in detail. The best doping agent is HClO_4 , and the electrolytic system is CH_3CN , HClO_4 , H_2O system. Mechanism of electrochromic reaction is investigated by cyclic voltammetry at $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$. The electrochromic region is yellow-green-blue and the conductivity of the film is $10^{-1} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words polyaniline; perchloric acid; controlled potential electrolyze; cyclic voltammetry; electrochromic reaction