

· 光电器件与材料 ·

基于聚苯胺的柔性变色薄膜制备研究

张紫浩¹, 高 鹏¹, 潘 鹏²

(1. 光电信息控制和安全技术重点实验室, 天津 300308; 2. 天津理工大学, 天津 300384)

摘要: 对电致变色材料的发展和应用需求进行了论述, 提出重点发展方向之一的柔性材料, 并对典型的聚苯胺电聚合物材料的工作机理进行了分析; 利用印刷电子技术, 开展了柔性电致变色薄膜的制备技术实验研究; 通过对聚苯胺溶液配比实验、性能测试等研究, 获得了聚苯胺电子印刷墨水制备的最优配比; 通过电子丝网印刷测试和墨水配方改良, 最终解决了基于印刷电子技术的柔性聚苯胺电致变色材料成膜关键所在。

关键词: 电致变色; 柔性电致变色薄膜; 聚苯胺; 印刷电子技术; 聚苯胺墨水

中图分类号: TN972.3

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2018)-01-0016-04

Research on Preparation of Flexible Electrochromism Film Based on Polyaniline

ZHANG Zi-hao¹, GAO Peng¹, PAN Peng²

(1. Science and Technology on Electro-Optical Information Security Control Laboratory, Tianjin 300308, China;
2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: The development and application demands of polyaniline (PANI) electrochromic films are introduced. Among all the electrochromic film materials, flexible material is a key research direction. The working mechanism of typical polyaniline materials is analyzed. Based on printing electronic technology, the experimental researches on the preparation technology of the flexible electrochromic film are performed. Polyaniline solution proportion experiment, performance testing process, and other researches are carried out, which provides the best ratio for polyaniline electronic printing ink preparation. Through electronic silk screen printing tests and the improvement of the chemistry formulation of electronic printing ink, the key technology of the flexible polyaniline electrochromic film production based on printing electronic technology is solved.

Key words: electrochromism; flexible electrochromism film; polyaniline; printing electronic technology; polyaniline ink

电致变色(electro chromism, 简称为EC)是指材料在受到交替的高低或正负外电场的作用, 材料发生光吸收或光散射, 从而在外观上发生的低透色率着色状态——高透色率消色状态相互转化的可逆变化的特殊现象, 在外观性能上则表现为颜色透明到半透明或不透明的可逆变化。电致变色的本质是材料在外加电场作用下发生的电化学氧化还原反应, 以注入或抽取电荷(离子或电子)的方式, 使材料分子晶体结构发生改变, 在宏观上表现为材料的频谱特性发生变化。

具有电致变色性能的材料称为电致变色材料, 自从1969年Deb首次发现WO₃薄膜的电致变色现象以来, 各国研究人员对电致变色材料及其应用开展了广泛的研究, 电致变色材料具有双稳态性能, 完成变色反应后即不再需要有电能的消耗, 工作电压低、能量损耗小、记忆能力强, 在建筑节能、智能窗口、信息显示、无眩反光镜等领域显示出了广泛的应用前景, 是目前公认的最有发展前途的智能材料之一。近年来, 电致变色材料在自适应伪装防护方面的潜在价值, 受到越来越多的关注。

收稿日期: 2017-10-09

作者简介: 张紫浩(1981-), 男, 学士, 主要研究方向为无源干扰技术。

自适应伪装防护技术是通过一定的技术手段,使目标的各种可探测特征自动地适应不同背景条件下伪装要求的新技术。电致变色器件可通过感知周围环境变化,控制伪装随之改变,实现目标伪装与背景的融合,是一种主动自适应伪装技术。但传统电致变色薄膜受到镀膜工艺的限制,通常采用刚性基底,体积和质量也较大,限制了其伪装应用的范围。

本项目基于印刷电子技术,研究了一种基于柔性基底的电致变色薄膜制备方法,为柔性电致变色薄膜和器件制备开拓了一种新的技术实现方法。柔性电致变色薄膜与刚性基底的电致变色薄膜相比,在自适应伪装技术应用方面,可大大降低自适应伪装系统的体积、质量和工艺复杂程度,可适应各类目标表面的伪装应用,极大的拓展电致变色伪装的战术使用范围,将是电致变色材料技术发展和伪装应用的重要方向之一。

1 柔性电致变色薄膜的工作机理

文中的柔性电致变色薄膜材料选择聚苯胺类导电聚合物,属于有机电致变色材料,与无机电致变色材料相比,具有响应速度快、颜色变化丰富、易加工及成本低廉等优点,是近年来发展迅速的电致变色材料研究的热点。分析柔性电致变色薄膜材料的工作机理,实际上是分析聚苯胺类导电聚合物的电致变色机理。

导电聚合物变色的原理主要是其掺杂过程,掺杂的实质是离子(如 H^+ 、 Li^+ 、 ClO_4^-)等在高分子链中的迁入与迁出行为,同时伴随着电子的得失,因此导电聚合物的掺杂过程是一个氧化还原可逆过程。在掺杂的过程中引发了分子导带与价带之间的跃迁,包括极子能级、孤子能级、双极子能级,电子的不同能级跃迁,使光谱发生不同的变化。在一定范围内控制电压的大小,来决定掺杂程度的不同,从而导致可见光区的吸收不同,显示出颜色的变化,就发生了电致变色现象。

聚苯胺是目前研究比较广泛的一类导电聚合物材料,也是唯一一种在掺杂过程中没有电子参与的。它有自己特殊的掺杂机制:通过质子酸掺杂导电,在整个掺杂过程中并没有分子链上电子数目的变化。

聚苯胺分子链一般是由还原单元($\text{[-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-]}$)和氧化单元($\text{[-C}_6\text{H}_4\text{-N=C}_6\text{H}_4\text{=N-]}$)构成。其分子链结构模型如图1所示。

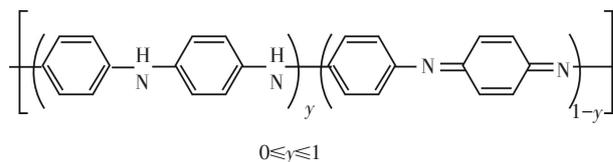


图1 聚苯胺本征态分子链的结构模型

聚苯胺在电场作用下颜色显示发生淡黄色→绿色→蓝色→紫色的可逆变化,其电致变色机理主要是电子的得失,聚苯胺分子链的电子结构发生了变化,即聚苯胺发生了氧化—还原反应,经历了全还原态→中间氧化态→全氧化态的可逆变化。

图1中 y 代表聚苯胺的还原程度,根据的 y 大小,分别代表其氧化—还原的程度。当 $y=1$ 时,表明聚苯胺处于完全还原态的全苯式结构(英文表示为:Leucoemeraldine);当 $y=0$ 时,表明其处于完全氧化态的苯—醌交替结构(英文表示为:Pernigranline);当 $y=0.5$ 时,聚苯胺是典型的苯二胺和醌二亚胺的交替结构,此时其处于中间氧化态结构(英文表示为:Emeraldine)。聚苯胺处于不同的氧化态,导致吸收光谱的差异,显示出颜色的变化,即电致变色特性。适当地控制电压,聚苯胺薄膜的颜色变化可以从全还原态的黄色到部分氧化态的绿色和蓝色,以及全氧化态紫色之间变化。变化过程如图2所示。显示颜色变化如图3所示。

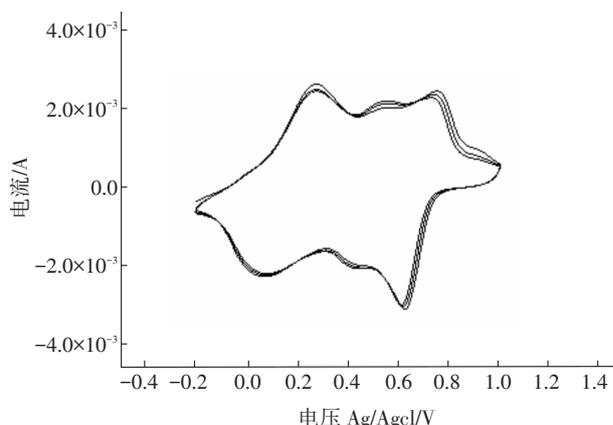


图2 聚苯胺的循环伏安图

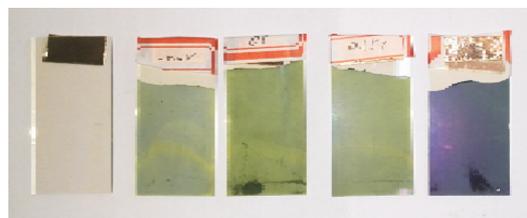


图3 聚苯胺的电致变色图

由图3聚苯胺循环伏安曲线可以看出,三对氧化还原峰分别为(0.05-0.3)、(0.4-0.5)和(0.67-0.87),这三对氧化还原峰值分别应对聚苯胺还原态、中间氧化态和全氧化态,显示为从黄绿色—绿色—深蓝色(紫色)的颜色变化。

2 柔性电致变色薄膜制备

2.1 印刷电子技术原理

电子印刷是指基于印刷原理的电子学,即利用传统印刷技术制造电子器件与系统的科学与技术,将传统的彩色油墨替换为由金属纳米粒子材料制成的导电油墨(粉),以及半导体油墨和绝缘油墨,将纳米粒子直接印刷至承载物,形成具有一定功能的电子器件。

印刷电子产品的最大特点与优势是大面积、柔性化与低成本,印刷制作电子器件所需设备投资极低,而且印刷电子器件可以制作在几乎任何衬底材料上。目前较为常用的印刷电子工艺包括喷墨打印、丝网印刷、卷对卷印刷等。其中喷墨打印技术最具灵活性,其不需要模板即可将图形印置承载物;丝网和卷对卷印刷适合规模化生产,丝网适合刚性的承载物,而卷对卷适合柔性的承载物。印刷过程中不需要刻蚀或腐蚀等工艺,所以不会产生废水、废液等污染物。

根据印刷电子技术原理,制备具有良好电致变色性能的聚苯胺墨水是实现柔性印刷成膜的关键。

2.2 聚苯胺墨水制备

根据聚苯胺合成机理,选取盐酸、PVA、APS、LAS、苯胺和去离子水作为聚苯胺墨水溶液的主要成分。

配置溶液A:用量筒取70 ml的去离子水(纯净水)然后倒入150 ml的烧杯中,用电子天平取出相应的PVA加入水中,用双向磁力搅拌器搅拌均匀,并加热到95℃。把溶液放置常温,再取出适量的盐酸、PVA、苯胺加入溶液中。从而得到溶液A1、A2、A3、A4、A5。溶液A配比见表1。

配制溶液B:取出适量的去离子水(纯净水),再取出适量的APS,把APS倒入水中,用玻璃棒搅拌均匀。从而得到溶液B1、B2、B3、B4、B5。溶液B配比见表2。

表1 溶液A组分配比

| A | PVA/g | HCl/g | LAS/g | 苯胺/g | 水/ml |
|---|-------|-------|-------|------|------|
| 1 | 0 | 1 | 6 | 1.3 | 70 |
| 2 | 1 | 3 | 5 | 1.3 | 70 |
| 3 | 2 | 0 | 4 | 1.3 | 70 |
| 4 | 3 | 2 | 3 | 1.3 | 70 |
| 5 | 4 | 4 | 7 | 1.3 | 70 |

表2 溶液B组分配比

| B | APS/g | 水/ml |
|---|-------|------|
| 1 | 2 | 10 |
| 2 | 2 | 10 |
| 3 | 2 | 10 |
| 4 | 2 | 10 |
| 5 | 2 | 10 |

将溶液B酌滴加入溶液A中,同时用双向磁力搅拌器搅拌并观察现象,获得聚苯胺墨水溶液1号、2号、3号、4号、5号。聚苯胺墨水溶液配比见表3,图4为5组聚苯胺墨水溶液图片。

表3 聚苯胺墨水溶液组分配比

| 编号 | A | B |
|----|---|---|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 |
| 3 | 3 | 3 |
| 4 | 4 | 4 |
| 5 | 5 | 5 |

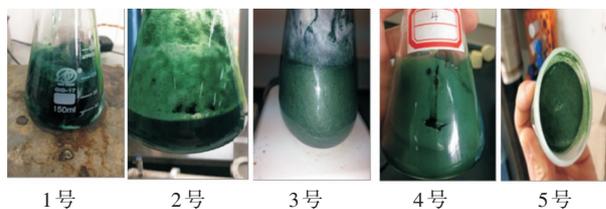


图4 聚苯胺墨水溶液图

2.3 聚苯胺墨水制备结果和性能测试

分别取出5组实验所制备出来的聚苯胺墨水,用胶头滴管分别滴在5块玻璃上并用甩膜机使聚苯胺在玻璃上涂抹均匀。把5块涂抹聚苯胺的玻璃片放入真空干燥箱,调制95℃左右的真空烘箱中烘干10 min,取出即可使用。图5为聚苯胺墨水涂抹成膜图。

利用万用表为聚苯胺膜的电阻进行测试,测试结果见表4。

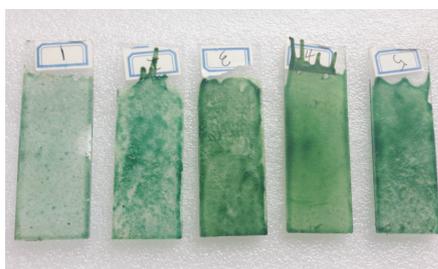


图5 5组聚苯胺墨水涂抹成膜图

表4 电阻测试结果

| 样品编号 | PVA/g | HCl/ml | LAS/g | 电阻/ Ω |
|------|-------|--------|-------|--------------|
| 1 | 0 | 1 | 6 | 0.3 |
| 2 | 1 | 3 | 5 | 0.1 |
| 3 | 2 | 0 | 4 | 0.08 |
| 4 | 3 | 2 | 3 | 0.03 |
| 5 | 4 | 4 | 7 | 0.06 |

电阻越小,材料导电性能越好。其中样品4的电阻为最小值。化学聚合聚苯胺墨水用于印刷涂层主要与聚乙烯醇和掺杂酸相关。根据表4测试结果,得到最优参数比例:PVA-3g、HCl-2ml、LAS-3g,即样品4。

不同电压下,样品4的膜显示从淡黄色、黄色向绿色、蓝绿色、蓝色、深蓝色的梯度颜色变化过程,颜色间区别明显,图6为样品4薄膜在不同外加电压下的梯度颜色变化,随着外加电压的增大,颜色变化梯度也随之增大。



图6 样品4在-0.5~1.0 V电压范围内的颜色变化

2.4 电子丝网印刷制备

为了满足大面积柔性涂层需求,根据实验结果,提取4号聚苯胺墨水溶液进行大面积的丝网印刷。

图7为100×100 mm柔性ITO衬底印刷效果。

由图7可以看出,印刷涂层由于墨水的粘度较高导致涂层有明显气泡干扰均匀性。

通过添加消泡剂调节聚苯胺墨水,最终在100×300 mm柔性衬底PET-ITO上印刷电致变色涂层,如图8所示。

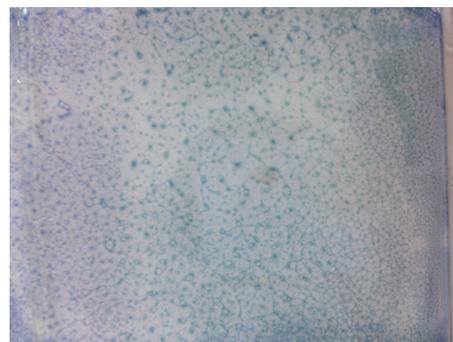


图7 聚苯胺墨水电子印刷涂层图



图8 添加消泡剂后聚苯胺墨水印刷涂层图

由图8可以看出,添加消泡剂调节后的聚苯胺墨水印刷涂层分布均匀,没有明显色差、气泡等现象,可用于大面积制备柔性电致变色薄膜材料。

3 结论

研究制备的以聚苯胺为基础的柔性电致变色薄膜材料,首次实现了基于印刷电子技术的柔性电致变色薄膜制备工艺;其中聚苯胺本征态薄膜在-0.5~2.0 V电压范围内可实现由淡黄色、黄色向绿色、蓝绿色、蓝色、深蓝色的颜色梯度变化过程,颜色间区别明显,不同着色态在紫外-可见光-近红外波段的透过率变化不同;以此材料为基础,可以实现复合柔性电致变色器件。极大的提高电致变色材料在战场复杂环境中的适应性,拓展了电致变色材料在自适应伪装中的战术使用范围,满足未来战争对伪装技术实时化、精确化模拟的要求,具有广阔的推广应用前景,军事效益和经济效益显著。

参考文献

- [1] 方鲲,毛卫民,吴其晔,等.导电高分子电致变色色材料

(下转第59页)

响了输出光的光束质量。

3 结 论

模拟仿真设计基于超连续谱光源非相干功率合束的3×1宽谱功率合束器,分析和计算了不同波长、不同参数的输出光纤情况下合束器的传输效率和光束质量与波长的关系。发现拉锥比例越大的光纤对光的束缚能力越弱,且在锥腰区,波长越大的光更容易泄露到包层中,最终合束器中的光几乎都耦合进输出光纤,平均合束效率达到99%以上,皆满足超连续谱的合束。同时,相对同一波长而言拉锥比例更大的合束器输出光束质量更好,而对于同一合束器而言波长增大时 M^2 先是不不断减小而后不断增大。

参考文献

- [1] 刘颂豪. 光纤激光器的新进展[J]. 光电子技术与信息, 2003, 16(1): 1-7.
- [2] 楼祺洪, 周军, 朱健强, 等. 高功率光纤激光器研究进展[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(2): 135-138.
- [3] Galvanauskas A. High power fiber lasers[J]. Optics and Photonics News, 2004, 15(7): 42-47.
- [4] 陈子伦, 周旋风, 王泽锋, 等. 基于7×1光纤功率合束器

的大于6 kW的光纤激光合成[J]. 中国激光, 2015(12): 307-308.

- [5] Yao J, Zhang B, Yin K, et al. High-mode mid-infrared supercontinuum source based on low-loss fusion spliced silica and chalcogenide fiber[C]//International Conference on Optical Communications and Networks IEEE, 2017: 946.
- [6] Yin K, Zhang B, Yao J, et al. Highly stable, monolithic, single-mode mid-infrared super continuum source based on low-loss fusion spliced silica and fluoride fibers[J]. Optics Letters, 2016, 41(5): 946.
- [7] Zhao Z, Wang X, Dai S, et al. 1.5-14 μm midinfrared supercontinuum generation in a low-loss Te-based chalcogenide step-index fiber[J]. Optics Letters, 2016, 41(22): 5222.
- [8] Jonathan M Ward, Danny G O'Shea, Brian J Shortt, et al. Heat-and-pull rig for fiber taper fabrication[J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77(8): 825-1.
- [9] Wang Y, Li J, Zhai B, et al. Tunable and switchable dual-wavelength mode-locked Tm³⁺-doped fiber laser based on a fiber taper[J]. Optics Express, 2016, 24(14): 15299.
- [10] Tian Y, Zhao J Q, Gao W, et al. Narrow line-width Tm³⁺-doped double-clad silica fiber laser based on in-line cascade biconical tapers filter[J]. Laser Physics Letters, 2010, 7(4): 298-302.

(上接第19页)

- 及其在飞行器和军事伪装中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2004, 2: 21-25.
- [2] 白天, 王秀兰. 隐身材料的现状及发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2015, 6: 8-10.
- [3] 张莉莉, 杨娟, 李丹, 等. 纳米金属Pt催化苯胺无电聚合[J]. 南京理工大学学报, 2004, 28(4): 432-435.
- [4] A J Heeger. 半导体性与金属性聚合物[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [5] 王宪栋, 赵尔波. 导电高分子材料在隐身技术中的应用[J]. 红外, 2011, 32(11): 39-43.
- [6] 陈丽娟, 翁少煌, 周剑章, 等. 固态导电聚合物多色电致变色器件的制备[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(4):

790-795.

- [7] 范建熙, 马一平. 温致透光率变化智能遮阳材料的研究进展[J]. 材料导报A, 2013, 27(12): 131-134.
- [8] 周集体, 吴丽丽, 张爱丽, 等. 膜萃取处理高浓度苯胺废水膜传质动力学[J]. 大连理工大学学报, 2010, 50(1): 20-25.
- [9] 卢海, 张治安, 赖延清, 等. 超级电容器用导电聚苯胺电极材料的研究进展[J]. 电池, 2007, 37(4): 309-311.
- [10] 纪禹行, 秦川丽, 郑冰, 等. 玻璃基底/Ag纳米薄膜/聚苯胺电致变色薄膜的制备[J]. 光电子·激光, 2013, 24(12): 2344-2348.