

# 电致变色器件中聚丙烯酸酯类电解质的研究

汪称宇<sup>1</sup>, 林俊良<sup>1</sup>, 初文静<sup>1</sup>, 林金锡<sup>2</sup>, 袁宁一<sup>3</sup>, 丁建宁<sup>3</sup>

(1. 江苏省光电玻璃重点实验室, 常州 213000; 2. 常州亚玛顿股份有限公司, 常州 213000;  
3. 常州大学光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213000)

摘要: 利用分光光度计研究了不同的复合改性丙烯酸酯(紫外固化胶)的雾度和透光率等性质, 来确定可适用于电致变色器件的聚丙烯酸酯类电解质, 利用电化学工作站测试不同配比的聚丙烯酸酯类电解质的离子电导率, 以此确定电解质的最佳配比参数。同时利用磁控溅射技术制备氧化钨和氧化镍薄膜导电玻璃, 和电解质组装成电致变色器件(ECD), 并测试了不同配比的电解质在相同电压下的变色时间、循环稳定性以及透光率变化等性质。结果表明: 高氯酸锂: 增塑剂碳酸丙烯酯(PC): 紫外固化胶 UV63.07 重量比约为 0.2463:0.5952:2.0089 时, 常温下聚丙烯酸酯类电解质的最大离子电导率可达  $9.06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。在 100 次着褪色循环后, 光密度变化  $\Delta OD$  为 0.3927, 可见光范围内的平均透光率变化 OM 为 29.4%, 且具有较好的稳定性, 表现出优异的实际应用性能。

关键词: 聚丙烯酸酯(紫外固化胶); 透光率; 离子电导率; 电致变色

Abstract: Haze and transmittance of different composite acrylates (UV curing adhesive) were measured by spectrophotometer to choose appropriate composite polyacrylate used in electrochromic devices. Ionic conductivity of selected composite polyacrylate added with different contents  $\text{LiClO}_4$  were measured by electrochemical workstation to get the best matching proportion. The ECDs were composed of  $\text{WO}_3$  and NiO film conducting glass prepared by magnetron sputtering technology and electrolyte. The coloring time, cycling stability and transmittance of ECDs were measured under the same voltage. The results show that when the mass ratio of  $\text{LiClO}_4$ , plasticizer PC and UV curing adhesive was about 0.2463:0.5952:2.0089, the maximum ionic conductivity of electrolyte reach up to  $9.06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  at room temperature. Optical density change and average visible light transmittance change of the ECDs can reach 0.3927 and 29.4% respectively, and the ECDs show an excellent stability which demonstrates an outstanding actual application prospect.

Key words: polyacrylate (UV curing adhesive); transmittance, ionic conductivity; electrochromic

电致变色是指由于外加电场方向和强度的变化而引起材料可逆的氧化或还原反应, 从而导致其颜色改变的现象。有许多金属的氧化物表现出电致变色的性能, 如钨、镍、钴、钼等[1-2], 也有许多的有机材料在电致变色领域受到了广泛的关注[3-5]。近年来, 基于电致变色技术的“智能玻璃”, 由于其吸收和反射可调节、近红外区能量可控等优异性能, 被广泛应用于信息、能源和电子行业, 静态显示、防眩光后视镜、节能玻璃等电致变色产品, 也在许多领域表现出广阔的应用前景[6-10]。固态电解质是电致变色器件(ECD)的重要组成部分, 其在 ECD 中作为电解质和电极之间的隔膜, 同时在电致变色的反应过程中, 起到提供补偿离子的作用。因此, 固态电解质必须具有较高的离子电导率和电子电阻率, 具备良好的透光率, 同时具有优异的化学稳定性和热稳定性, 不与其他膜层发生反应, 比如 PMMA 和 PAN 等[11-13]。丙烯酸酯类的紫外固化胶通过紫外光引发聚合, 生成聚丙烯酸酯, 由于其透明度高、耐候性佳, 且与 ITO 导电膜的粘接力好, 可被用做 ECD 的电解质材料, 并且表现出优异的离子电导率[14], 目前关于聚丙烯酸酯类电解质用于电致变色器件的报道还相对较少。本文通过测试锂盐、增塑剂和不同的紫外固化胶混合后复合膜的透光率和雾度等性质, 选定最佳的基体材料, 并探索了不同锂盐、增塑剂含量对复合膜的离子电导率的影响。最后利用磁控溅射技术制备氧化钨和氧化镍薄膜导电玻璃, 组装成 ECD, 探索不同的材料配比对变

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 51335002)

作者简介: 汪称宇(1989-), 男, 硕士, 主要从事光电新能源器件方面的研究。Email:wangchenyudt@163.com; cywang@czamd.com

色时间、循环稳定性以及透光率等性质的影响。

## 1.实验部分

### 1.1 主要原材料

紫外固化胶 UV63.07 (丙烯酸酯): 库耳实业(上海)有限公司; 紫外固化胶 UV65: 库耳实业(上海)有限公司; 紫外固化胶 GB485: 深圳市欧德路工贸有限公司; 碳酸丙烯酯(PC): 99.7%, 色谱级, 阿拉丁试剂有限公司; 高氯酸锂: 99.99%, 无水级, 阿拉丁试剂有限公司; 乙醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氧化钨陶瓷靶材, 研创应用材料(赣州)股份有限公司; 氧化镍陶瓷靶材, 研创应用材料(赣州)股份有限公司; ITO 导电玻璃: 自制。

### 1.2 紫外固化胶基体的选择

选取透明度高、流动性好、耐候性佳, 且具有优异的化学稳定性和热稳定性的三种紫外固化胶 UV63.07、UV65、GB485 为研究基体, 在 50ml 的烧杯中配制高氯酸锂和增塑剂 PC 的质量比为 1:3 的溶液 S13, 加热搅拌均匀, 直至固体完全溶解, 待用。在培养瓶中称量紫外固化胶 0.5g, 将 S13 溶液 0.2185g 加入到紫外固化胶中, 加热到 40°C 搅拌, 使其混合均匀, 测试混合胶水的雾度和透光率, 以选定最佳固化胶基体。

### 1.3 最佳锂盐比例的探索

在培养瓶中加入 0.5g 紫外固化胶, 分别加入不同质量的增塑剂 PC, 通过混合溶液粘度的变化确定最佳的增塑剂比例。配制不同比例的锂盐/PC 溶液, 固定最佳的增塑剂 PC 和紫外固化胶的比例, 调节锂盐的含量, 通过离子电导率的变化确定最佳配比。

### 1.4 电致变色器件的性能表征

利用磁控溅射设备, 控制背景压强为  $8.6 \times 10^{-4}$  Pa、溅射压强为 1.4 Pa、氧氩比为 1:2.6、反应功率为 80 W, 在直流电源下镀氧化钨膜, 膜厚为 297.57 nm; 控制背景压强为  $8.6 \times 10^{-4}$  Pa、溅射压强为 2.2 Pa、氧氩比为 0.5:50.2、反应功率为 70 W, 在直流电源下镀氧化镍膜, 其膜厚为 241.7 nm。紫外固化(紫外光强功率为 100 W, 固化 120 s)组装成 ECD 后测试其变色时间、循环稳定性以及透光率等性质。利用 PerkinElmer 公司的 Lambda950 分光光度计测定透光率和雾度, 测定波长范围为 280 nm-1100 nm; 利用德国 Zahner 公司的 Zennium 电化学工作站测定离子电导率, 模拟器件多次循环。

## 2.结果与讨论

### 2.1 不同紫外固化胶/锂盐混合胶的雾度、透光率测试

图 1 所示为不同混合胶的外观图, 可以看出样品 1, 样品 2 出现了微黄和一定程度的雾化, 而样品 3 仍然保持了很高的透明度。图 2 为不同混合胶固化后的透光率图谱, 从图中可以看出样品 1 和样品 2 的平均透光率差异不大, 而样品 3 具有更高的透光率。表 2 所示为混合胶的雾度和最大透光率, 可以看出样品 1 和样品 2 的雾度分别达到 3.81% 和 6.08%, 最大透光率只有 77.37% 和 77.51%, 而样品 3 的雾度为 0.96%, 最大透光率可达 88.00%, 因此选定 UV63.07 为紫外固化胶基体。

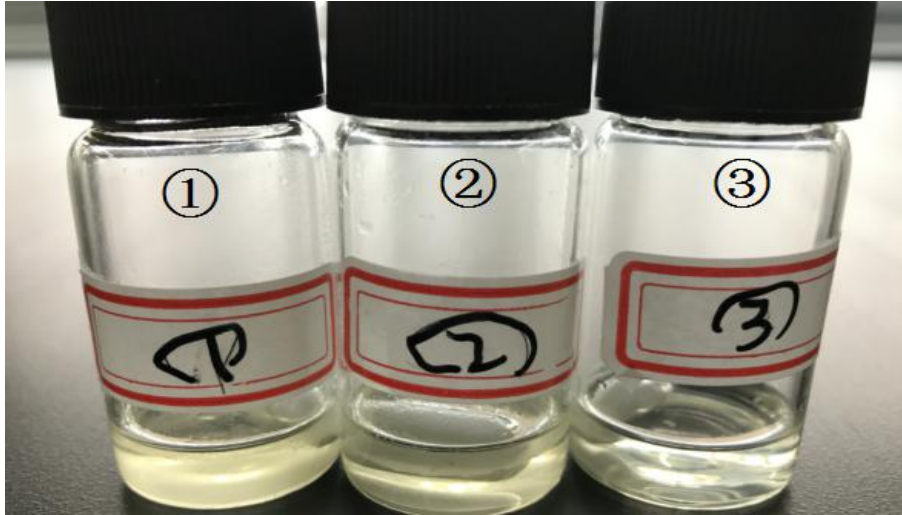


图 1 混合胶外观 (样品 1--GB485/PC/LiClO<sub>4</sub>, 样品 2--UV65/PC/LiClO<sub>4</sub>, 样品 3--UV63.07/PC/LiClO<sub>4</sub>)

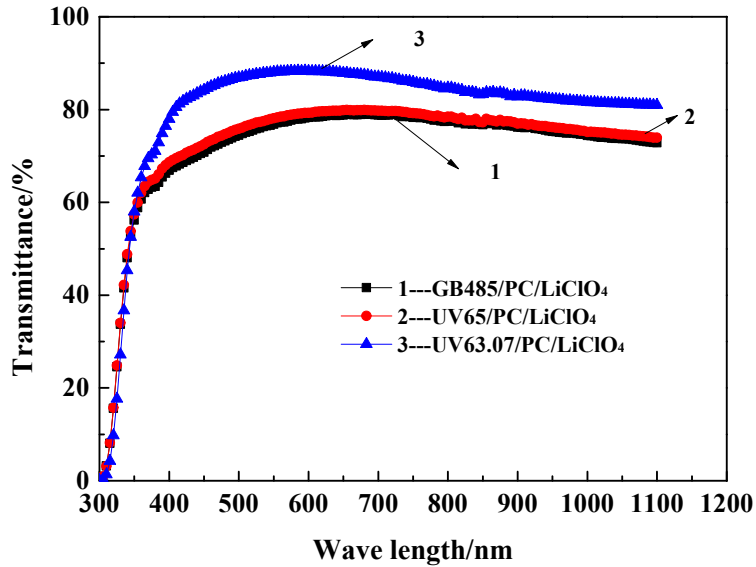


图 2 不同混合胶的透光率图谱

表 1 不同混合胶的雾度和最大透光率

Sample	Haze/%	Light Transmittance/%
1	3.81	77.37
2	6.08	77.51
3	0.96	88.00

## 2.2 不同锂盐含量的 UV63.07/PC/LiClO<sub>4</sub> 固化后的离子电导率分析

通过实验探索出当 PC 和 UV63.07 的质量比为 0.3:1 时, 混合胶粘度较大, 贴合效果更好。表 2 所示为不同锂盐含量紫外固化胶的配比量, 配制的锂盐重量比例分别为 5.0%、6.8%、8.6%、9.8%、11%。图 3 所示为不同锂盐含量的紫外固化胶固化后的交流阻抗图谱(测试频

率为  $10^{-10} \sim 10^7$  Hz, 扰幅为 0.1V), 将紫外固化胶固化于两片 ITO 导电玻璃之间, 固化面积为  $25\text{cm} \times 15\text{cm}$ , 厚度为  $80\ \mu\text{m}$ 。可以看出, 当锂盐含量较少时, 随着锂盐含量的增大, 阻抗减小; 当锂盐含量达到一定程度后, 随着锂盐含量的增大, 阻抗增大, 在锂盐含量为 8.6% 时, 阻抗值最小。

表 2 不同锂盐含量紫外固化胶配比量

PC/g	0.5942	0.6002	0.5952	0.5988	0.5963
LiClO <sub>4</sub> /g	0.1369	0.1935	0.2463	0.2851	0.3233
UV63.07/g	2.0114	2.0451	2.0089	2.0341	2.0129
LiClO <sub>4</sub> /%	5.0	6.8	8.6	9.8	11

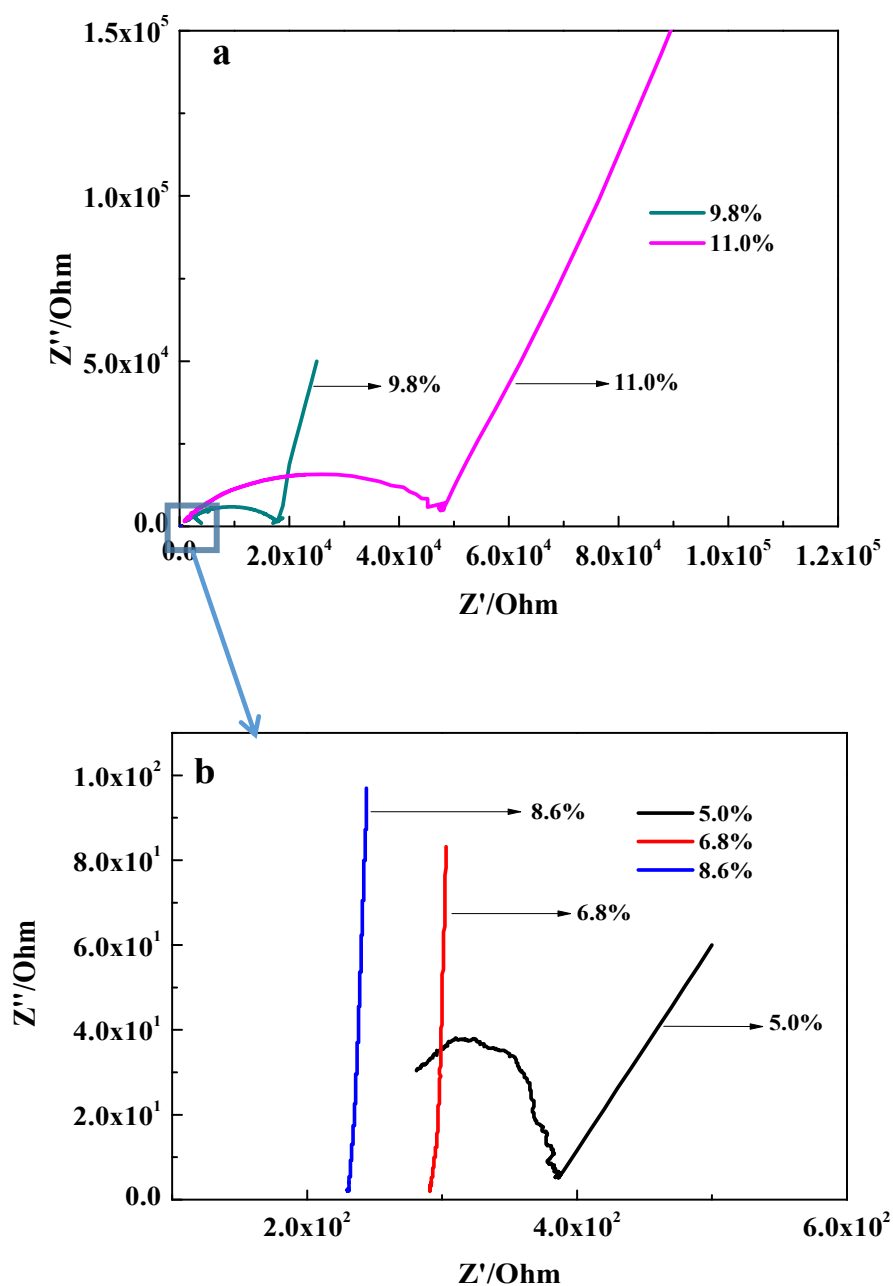


图 3 a) 不同锂盐含量聚丙烯酸酯类电解质的阻抗谱图, b) 阻抗实部为 0-800 Ohm 的放大图谱

离子电导率是衡量电致变色器件中电解质性能的重要指标,它直接影响了电致变色器件的变色快慢和变色难易程度。图4所示为不同锂盐含量的聚丙烯酸酯类电解质在不同温度下的离子电导率曲线,可以看出,在室温下,锂盐含量为8.6%时,离子电导率最大,可达 $9.06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ,这是因为当锂盐含量过多时,会造成离子传输通道的阻塞,因此降低离子电导率。同时在一定范围内随着温度的升高,离子电导率也逐渐增大。

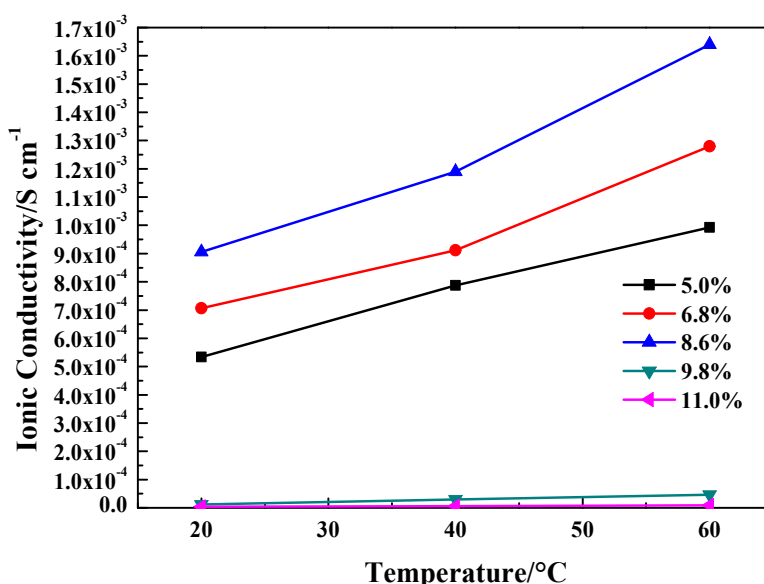


图4 不同锂盐含量的聚丙烯酸酯类电解质在不同温度下的离子电导率曲线

### 2.3 电致变色器件性能表征

不同锂盐含量的紫外固化胶和氧化钨导电玻璃、氧化镍导电玻璃贴合,固化后组装成ECDs,进行20次循环的测试,图5所示为着色状态和褪色状态的表面形貌照片。图6所示为不同锂盐含量的聚丙烯酸酯类电解质组装的ECDs,在20次循环过程中,530nm处的着色状态(虚线)和褪色状态(实线)透光率图,从图中可以看出,对于所有的ECDs,在第一次循环之后,褪色状态的透光率有明显的降低,最后都稳定在53%左右。锂盐含量为6.8%和8.6%的ECDs在20次循环后表现出较好的着色褪色透光率差,可达35%左右。选择锂盐含量为6.8%和8.6%的ECDs做100次着色褪色循环,测试其透光率变化,如图7所示,100次循环后在0-40s时通+3V电压,6.8%和8.6%的ECDs透光率变化速率基本相同,断开电压保持80s,8.6%锂盐含量的ECD表现出更好的稳定性,再通-3V的电压,褪色速率也基本相同,褪色后8.6%锂盐含量的ECD仍然表现出更好的稳定性,此时其在530nm处的透光率差为29.4%,光密度变化值达到0.3927。

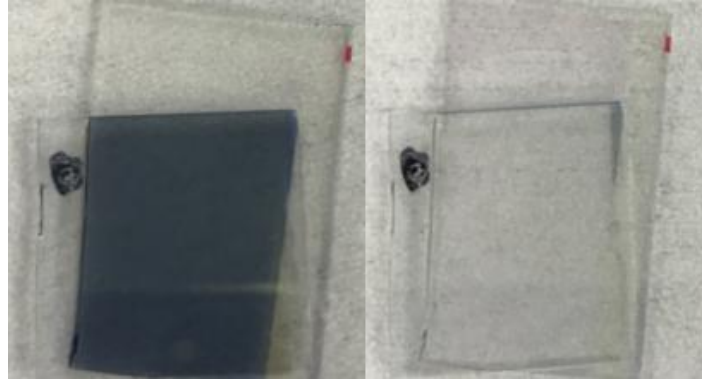


图 5 ECD 的着色状态和褪色状态表面形貌

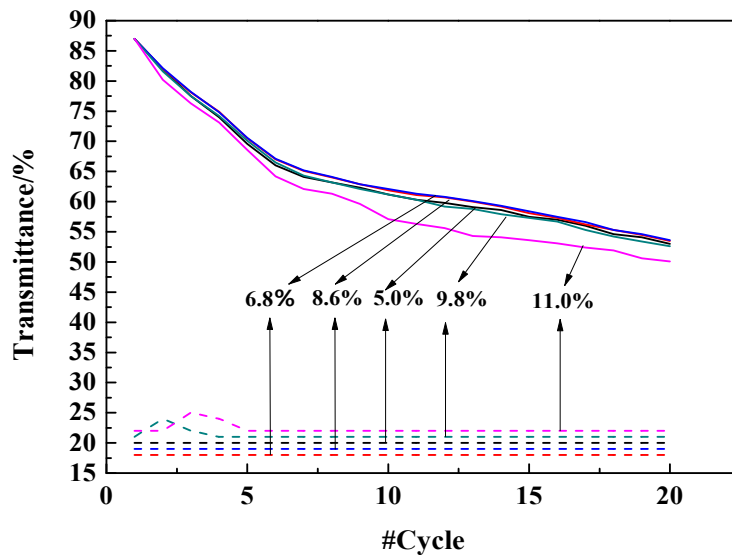


图 6 不同锂盐含量的聚丙烯酸酯类电解质组装成的 ECDs 在 20 次循环过程中 530nm 处的着色状态（虚线）和褪色状态（实线）透光率图

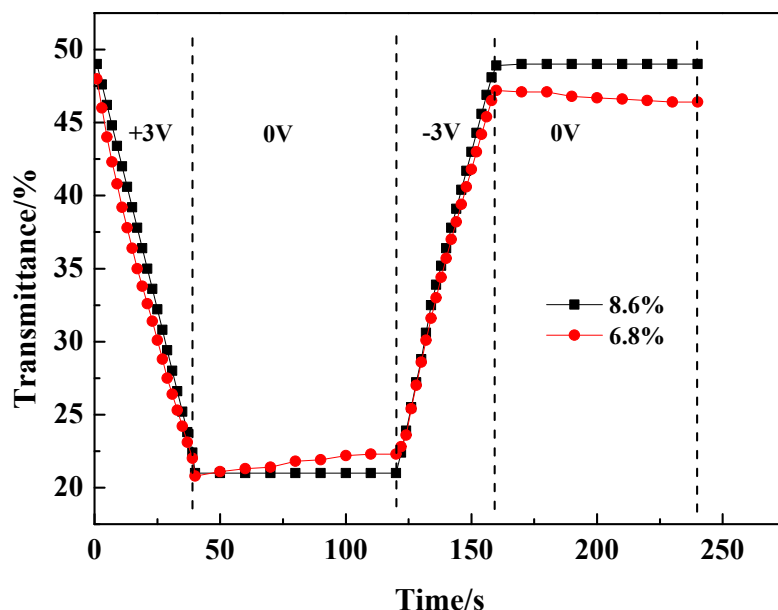


图 7 ECDs 在 100 次循环后，固定的着色褪色时间下 530nm 处的透光率的变化曲线

表 3 ECDs 在 100 次循环后，530nm 处的透光率变化和光密度变化

	6.8%LiClO <sub>4</sub> content	8.6%LiClO <sub>4</sub> content
OM/%	27.5	29.4
△OD	0.3635	0.3927

### 3 结论

本文通过对不同的紫外固化胶(丙烯酸酯)和锂盐溶液的混合胶进行雾度和透光率的测试，确定了最佳的紫外固化胶(丙烯酸酯)基体，通过改变锂盐的含量，探索出聚丙烯酸酯类电解质中最佳的锂盐比例为 8.6%，此时在常温下其离子电导率可达  $9.06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，同时混合胶具有适宜的粘度，保证了与导电镀膜玻璃的优异的贴合程度。在 ECDs 进行着色褪色循环 100 次后，在 530nm 处的透光率差达到 29.4%， $\Delta OD$  达到 0.3924，且表现出优异的稳定性和电致变色领域广阔的应用前景。

### References

- [1] Rauh R D. Electrochromic windows: an overview. *Electrochimica Acta*, 1999, 44 (18): 3165-3176.
- [2] Ferreira F F, Gorenstein A. Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. *Solid State Ionics*, 2000, 136: 357-363.
- [3] Zhang Liying, Xiong Shanxin, Lu Xuehong. A complementary electrochromic device based on polyaniline-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and tungsten oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93 (5): 625-629.
- [4] Sonmez G, Meng Hong, Wudl F. Organic Polymeric Electrochromic Devices: Polychromism with Very High Coloration Efficiency. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (4): 574-580.

- [5] Xia X H, Tu J P, Huang H. Multicolor and fast electrochromism of nanoporous NiO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite thin film. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (3): 702-705.
- [6] Xia Xinhui, Chao Dongliang, Fan Hongjin. Controllable Growth of Conducting Polymers Shell for Constructing High-Quality Organic/Inorganic Core/Shell Nanostructures and Their Optical-Electrochemical Properties. *Nano letters*, 2013, 13 (9): 4562-4568.
- [7] Zhang J, Tu J P, Xia X H. An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO<sub>3</sub> complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93 (10): 1840-1845.
- [8] Jonsson A, Furlani M. Isothermal transient ionic current study of laminated electrochromic devices for smart window applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 84 (1): 361-367.
- [9] Sauvet K, Rougier A, Sauques L. Electrochromic WO<sub>3</sub> thin films active in the IR region. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92 (2): 209-215.
- [10] Bonhote P, Gogniat E, Campus F. Nanocrystalline electrochromic displays. *Displays*, 1999, 20 (3): 137-144.
- [11] Wang Xiaoen, Gong Chunli, Xie Xiaolin. Gelled microporous polymer electrolyte with low liquid leakage for lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 298-304.
- [12] Mihelcic M, Rougier A. Comparison of electrochromic properties of N<sub>1-x</sub>O in lithium and lithium-free aprotic electrolyte: From N<sub>1-x</sub>O pigment coatings to flexible electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120: 116-130.
- [13] Rajendran S, Mahendran O, Mahalingam T. Thermal and ionic conductivity studies of plasticized PMMA/PVDF blend polymer electrolytes. *European Polymer Journal*, 2002, 38 (1): 49-55.
- [14] Chidichimo G, Beneduci A. Influence of Oxygen Impurities on the Electrochromic Response of Viologen-Based Plastic Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (25): 13484-13492.