

基于3,4-乙烯二氧噻吩和吡咯-3-甲酸的共聚物薄膜的制备、表征及电致变色性能

吕耀康^{1,4}, 刘幼幼¹, 潘云¹, 刘刚¹, 陈钧¹,
郭芸², 初文静³, 慎炼¹, 张诚¹

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 杭州杜易科技有限公司, 杭州 311121;
3. 常州亚玛顿股份有限公司, 常州 213017; 4. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要 以3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)和吡咯-3-甲酸(P3C)为共聚单体, EDOT和P3C分别按物质的量比1:1, 3:1, 5:1, 10:1配比, 通过电化学聚合制得了4种聚(3,4-乙烯二氧噻吩-吡咯-3-甲酸)薄膜, 并依次命名为P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5和P(EDOT:P3C)-10. 光谱电化学测试结果表明, 4种共聚物薄膜都具有优良的电致变色性能, 同时具有较好的电化学活性和较高的光学对比度. 与聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)相比, P(EDOT:P3C)能展示更丰富的颜色变化, 如P(EDOT:P3C)-1薄膜随着电压的变化, 可呈现从暗红色、浅褐色、灰蓝色到蓝色的变化. 此外, 基于EDOT和P3C以及钛氧簇 $[Ti_7(OEt)_{19}O_5(CoBr)]$, 我们还设计合成了含钛共聚物薄膜P(EDOT:P3C)-1-Ti, 该薄膜不仅具有电致变色性能, 而且还具有电催化氧化水的活性.

关键词 聚(3,4-乙烯二氧噻吩-吡咯-3-甲酸); 电化学聚合; 电致变色; 钛氧簇

中图分类号 O631; O646 **文献标志码** A

电致变色材料因其具有较快的响应时间及较高的对比度等优点被广泛应用于智能窗^[1]和电子纸^[2]等领域. 常用的电致变色材料主要由无机金属氧化物^[3-5], 有机小分子^[6]和导电聚合物^[7-10]三大类材料构成. 其中导电聚合物电致变色材料因具有结构种类繁多、颜色变化明显等优点成为近年来的研究热点^[11]. 在众多的导电高分子聚合物中, 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^[12-14], 目前已被应用在汽车后视镜等电致变色产品中. 但PEDOT在不同电位下只有2种颜色变化, 即负电位下呈现深蓝色, 正电位下呈现淡蓝色^[15]. 为了丰富电致变色材料的颜色显示, 文献^[16,17]报道了采用颜色叠加的方式将具有不同电致变色性能的聚合物薄膜复合, 制备多层复合薄膜, 但该类复合薄膜制备工艺复杂, 且较难控制薄膜的均匀性. 将3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)和其它单体进行共聚也可以实现多色显示^[18,19]. 最近, 本课题组采用1,1'-联萘-2,2'-二取代(*N*-6-己酸)吡咯作为共聚单体与EDOT进行电化学聚合, 得到的共聚物薄膜在不同的电压下可以实现多种颜色变化^[20], 但是该共聚单体成本较高, 产业化难度较大. 吡咯-3-甲酸(P3C)的成本较低, 并且基于P3C的聚合物具有独特的光学和电学性质, 具有广泛的应用前景^[21]. 本文选用P3C作为共聚单体, 按EDOT和P3C物质的量比1:1, 3:1, 5:1, 10:1进行电化学共聚, 制得了4种聚(3,4-乙烯二氧噻吩-吡咯-3-甲酸)薄膜, 并依次命名为P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5和P(EDOT:P3C)-10. 电化学分析结果表明, 这4种共聚物薄膜在不同的电压下能显示至少3种颜色变化. 此外, 基于EDOT和P3C以及钛氧簇 $[Ti_7(OEt)_{19}O_5(CoBr)]$, 本文设计合成了含氧化钛的共聚物薄膜P(EDOT:P3C)-1-Ti, 该薄膜不仅具有电致变色性能, 而且还有电催化氧化水的能力.

收稿日期: 2016-11-24. 网络出版日期: 2017-02-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21501148)、浙江省自然科学基金(批准号: LQ15E030002, LY15E030006)和中国博士后科学基金(批准号: 2015M570075)资助.

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

1 实验部分

1.1 材料与仪器

3,4-乙烯二氧噻吩(纯度 98%)购自萨恩化学技术(上海)有限公司; 吡咯-3-甲酸(纯度 95%)购自萨恩化学技术(上海)有限公司; 聚甲基丙烯酸甲酯, 分子量 900000, 购自东莞双富塑胶有限公司; 高氯酸锂(LiClO_4 , 纯度 99.9%, 无水级)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 碳酸丙烯酯(纯度 99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 乙腈(HCN), 分析纯, 购自上海凌峰化学试剂有限公司.

红外光谱(IR)由美国赛默飞尼高力 6700 型傅里叶变换红外光谱仪测定; 电化学数据由上海辰华 CHI 660E 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; 扫描电子显微镜(SEM)照片和 X 射线能谱分析(EDS)采集于日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜; 原子力显微镜(AFM)分析数据采集于美国布鲁克 Dimension 原子力显微镜. 色度坐标数据采集于日本柯尼卡美能达 CM-3600d 型分光测色计; 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; X 射线光电子能谱(XPS)收集于日本岛津 AXIS Kratos Ultra DLD 多功能光电子能谱仪; 共聚物膜厚和粗糙度分析数据采集自美国 J. A. Woollam 公司 M2000XI-T-solar 偏振光椭圆率测量仪和日本株式会社小坂研究所 ET 4000M 微细形状测定仪.

1.2 实验方法

共聚单体的电化学测试以及电化学聚合在电化学工作站的三电极体系中进行. 铂丝为对电极, Ag/AgCl 电极(以 3 mol/L 的氯化钾溶液作为第一液接)作为参比电极, 涂覆有氧化钢锡的导电玻璃(ITO, 购自珠海凯为光电科技有限公司, 方阻 $<10 \Omega/\square$, 透光率 $\geq 83\%$)作为工作电极. 电化学聚合是在有效面积为 $0.9 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的 ITO 导电玻璃上进行, 制得可用于电化学测试的聚合物薄膜, 具体实验步骤见本文支持信息.

2 结果与讨论

2.1 单体 EDOT 和 P3C 的电化学性能和电化学共聚

单体 EDOT 和 P3C 的循环伏安(CV)曲线如图 1 所示. 单体 EDOT 在 $E_{\text{pa}} = 0.25 \text{ V}$ 和 $E_{\text{pc}} = -0.22 \text{ V}$ 处有一对宽的氧化-还原峰, 而在相同的测试环境下单体 P3C 的还原峰则出现在 0.58 V 处, 而氧化峰不明显. 值得注意的是, EDOT 的还原峰电流($i_{\text{pc}} = 0.72 \text{ A}$)远大于 P3C 的还原峰电流($i_{\text{pc}} = 0.03 \text{ A}$). 相比于 EDOT 单体的电化学聚合, 在相同环境下电化学聚合 P3C 单体较困难, 不能用电化学聚合方法获得聚(吡咯-3-甲酸)薄膜, 但将 EDOT 与 P3C 作为 2 种共聚单体按物质的量比 1:1, 3:1, 5:1, 10:1 的配比溶解在含 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 的乙腈溶液中进行电化学共聚, 制备了 4 种聚(3,4-乙烯二氧噻吩-吡咯-3-甲酸)薄膜, 并依次命名为 P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10. 其制备路线如 Scheme 1 所示.

图 2 是不同物质的量比的单体溶液的循环伏安法电化学聚合曲线. 共聚物 P(EDOT:P3C)-1,

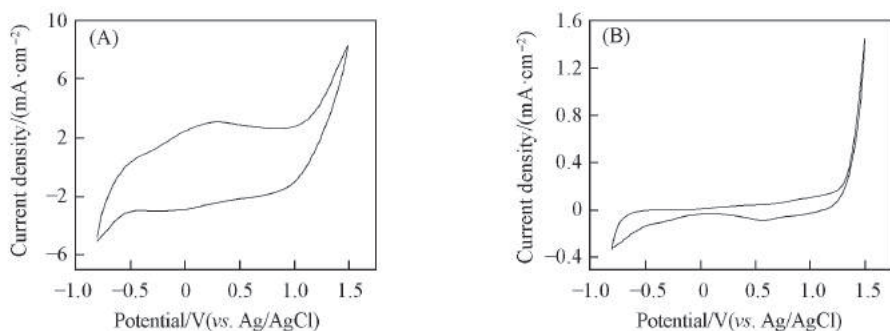
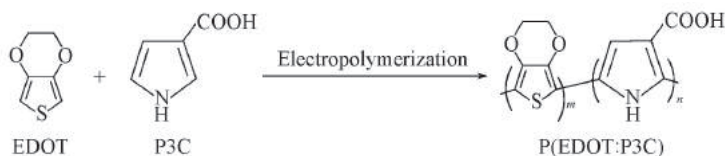


Fig.1 CV curves of monomers EDOT(A) and P3C(B) in 0.1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{HCN}$ solution at a scan rate of 100 mV/s



Scheme 1 Electrochemical co-polymerization route for the preparation of P(EDOT:P3C)

P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 的合成均是通过施加 $-0.8 \sim 1.5$ V 之间的连续扫描电压来完成的. 随着扫描圈数的增加, 峰电流密度不断增加, 此过程表示聚合物薄膜在 ITO 工作电极上不断沉积^[22,23]; 在聚合过程中能观察到薄膜的形成, 同时可以观察到薄膜颜色的可逆变化. 由图 2(A)可见, 在 P(EDOT:P3C)-1 的聚合曲线前 3 圈中, 在 -0.29 V 处有 1 个明显的还原峰, 并且在 $E_{pa}=0.52$ V 和 $E_{pc}=0.31$ V 处出现一对氧化-还原峰; 随着聚合圈数的增加, -0.29 V 处的还原峰逐渐被掩盖, 一对氧化-还原峰也移动到第 10 圈的 $E_{pa}=0.62$ V 和 $E_{pc}=0.28$ V 处. 在 P(EDOT:P3C)-3 的聚合曲线[图 2(B)]前 3 圈中, 在 -0.36 V 处有 1 个明显的还原峰, 但氧化峰不明显; 到了第 10 圈, -0.36 V 处的还原峰移动到 -0.29 V 处, 且在 $E_{pa}=0.40$ V 和 $E_{pc}=0.14$ V 处出现一对氧化-还原峰. 在 P(EDOT:P3C)-5 的聚合曲线[图 2(C)]前 3 圈中, 在 -0.58 V 处有 1 个明显的还原峰, 氧化峰不明显; 到了第 10 圈, -0.58 V 处的还原峰移动到 -0.39 V, 且在 $E_{pa}=0.25$ V 和 $E_{pc}=0.21$ V 处出现一对氧化-还原峰. 在 P(EDOT:P3C)-10 的聚合曲线[图 2(D)]在前 3 圈中, 在 -0.70 V 处有 1 个明显的还原峰, 但也没有明显的氧化峰; 随着聚合圈数的增加, 到了第 10 圈, -0.70 V 处的还原峰移动到 -0.65 V, 且在 $E_{pa}=0.24$ V 和 $E_{pc}=0.17$ V 处出现一对氧化-还原峰. 比较 4 种共聚物薄膜的聚合曲线可以发现, 还原峰的位置随着单体配比中 EDOT 单元百分含量的增多而向负电位方向移动.

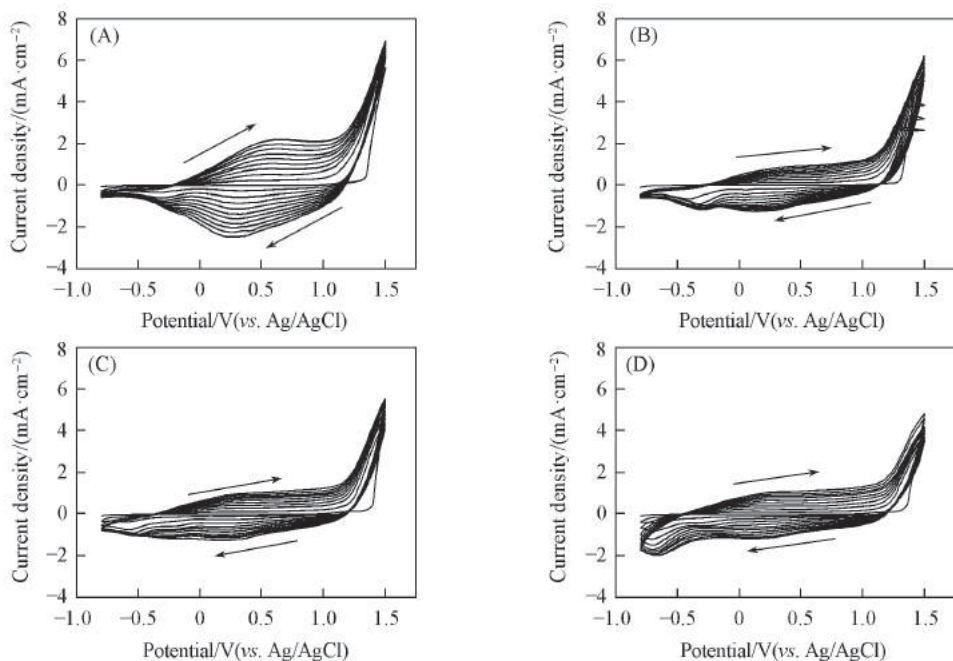


Fig. 2 Electropolymerization curves of different molar ratios of EDOT and P3C mixture [1:1(A), 3:1(B), 5:1(C), 10:1(D)] in 0.1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{HCN}$ solution at a scan rate of 100 mV/s

2.2 共聚物膜的特征及电致变色性能

溶解在乙腈溶液中的 EDOT 和 P3C 单体, 以及脱掺杂状态下沉积在 ITO 导电玻璃电极上的 4 种共聚物膜的 UV-Vis 光谱图如图 3 所示. EDOT 和 P3C 的最大吸收峰都位于紫外区, 而其共聚生成的 P(EDOT:P3C)-1 薄膜的吸收波长发生了显著的红移, 在 500 nm 处有 1 个可见光区的最大吸收峰. 聚合物吸收峰的红移表明, 聚合物分子链的共轭长度比相应单体的更大, 同时也证明了单体聚合的发生. 此外, P(EDOT:P3C)-3 的最大吸收峰波长位于 520 nm 附近, P(EDOT:P3C)-5 的最大吸收峰波长为

561 nm, P(EDOT:P3C)-10 的最大吸收峰波长为 585 nm, 作为对比的 PEDOT 膜的最大吸收峰波长为 618.5 nm, 可以随着共聚物膜中 P3C 结构单元的减少, 共聚物膜的吸收峰逐渐红移, 表明 P3C 的嵌入影响了共轭高分子链的共轭程度。

另外, 从图 3 中可以得到单体以及共聚物薄膜的起始吸收波长(λ_{onset}), 通过公式 $E_g = 1241/\lambda_{\text{onset}}$ 可以进一步求得相应的光学禁带(E_g)^[24,25]. 单体 EDOT 和 P3C 的 λ_{onset} 分别为 702 和 729 nm, 其对应的 E_g 则分别为 1.77 和 1.70 eV. 共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 的 λ_{onset} (依次为 790, 820, 899 和 947 nm) 相对于单体都发生了红移, 因此其相对应的 E_g 更低(依次为 1.57, 1.51, 1.38 和 1.31 eV). 较低的光学禁带使电子在聚合物共轭体系中最占有轨道(HOMO)与最低未占有轨道(LUMO)之间的跃迁更容易发生, 这对于电致变色材料的应用有着重要的意义. 在 4 种共聚物薄膜中, P(EDOT:P3C)-10 具有最低的光学禁带, 说明 P(EDOT:P3C)-10 分子链的共轭程度最高^[26].

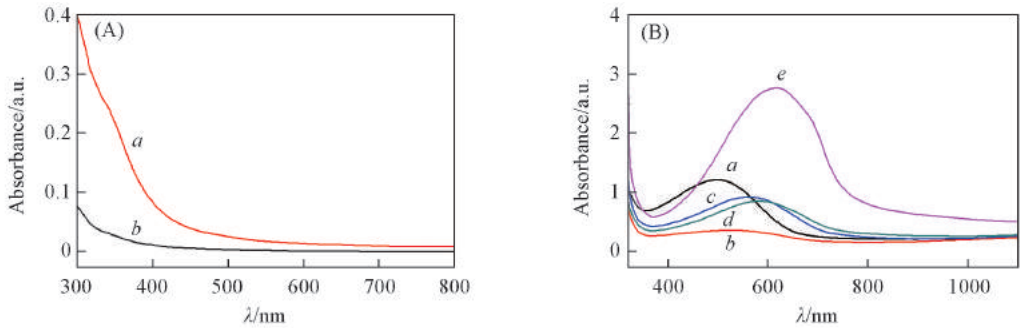


Fig.3 Absorption spectra of monomers EDOT(*a*) and P3C(*b*) dissolved in CH₃CN(A) and UV-Vis spectra of P(EDOT:P3C)-1(*a*), P(EDOT:P3C)-3(*b*), P(EDOT:P3C)-5(*c*), P(EDOT:P3C)-10(*d*) and PEDOT(*e*) deposited on ITO electrode in de-doping state(B)

共聚物膜的 IR 光谱如图 4 所示. P(EDOT:P3C)-1 在 3349.9 cm⁻¹ 附近有宽的吸收峰, P(EDOT:P3C)-3 在 3171.8 cm⁻¹ 附近有宽的吸收峰, 这 2 个吸收峰均来自于 P3C 基团的 N—H 键的伸缩振动^[27]. 随着单体配比中 P3C 含量的减少, 位于高波段的吸收逐渐减弱, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 在高波段已看不到明显的吸收峰. 每种聚合物中都含有噻吩环和含氧取代基的特征吸收, 如 P(EDOT:P3C)-1 中 1519.6 和 989.3 cm⁻¹ 归属于聚合物中含氧取代基的特征吸收^[28], 1365.8, 1243.3 和 1095.0 cm⁻¹ 归属于噻吩环的特征吸收^[29]. 随着单体配比中 EDOT 含量的增多, 这些吸收峰强度也有所增强。

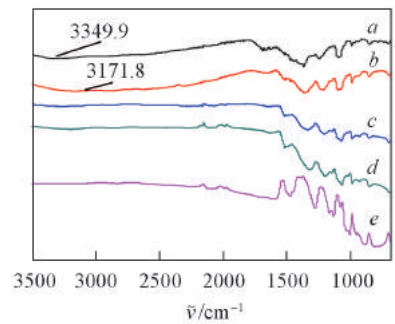


Fig.4 FTIR spectra of polymer films of P(EDOT:P3C)-1(*a*), P(EDOT:P3C)-3(*b*), P(EDOT:P3C)-5(*c*), P(EDOT:P3C)-10(*d*) and PEDOT(*e*)

XPS 和 EDS 的半定量元素分析(见本文支持信息表 S1)表明, P(EDOT:P3C)-1 中 S 和 N 的原子个数比接近于 1:1, 表明在 P(EDOT:P3C)-1 中结构单元 EDOT 和 P3C 的比例接近于 1:1. P(EDOT:P3C)-3 中 S 和 N 原子个数比接近于 3:1, 表明在 P(EDOT:P3C)-3 中结构单元 EDOT 和 P3C 的比例接近 3:1. P(EDOT:P3C)-5 中 S 和 N 原子个数比接近 5:1, 表明在 P(EDOT:P3C)-5 中结构单元 EDOT 和 P3C 的比例接近 5:1. P(EDOT:P3C)-10 中 S 和 N 原子个数比接近 10:1, 表明在 P(EDOT:P3C)-10 中结构单元 EDOT 和 P3C 的比例接近 10:1. 由元素分析结果可见, 共聚物薄膜中结构单元 EDOT 和 P3C 的比例与电化学共聚合反应时 2 种共聚单体的物质的量比相似。

膜厚测试结果(见本文支持信息表 S2)表明, 在相同条件下制备的 P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5, P(EDOT:P3C)-10 共聚物薄膜的厚度依次增加, 但薄膜的粗糙度变化不

大,都小于 $0.1\ \mu\text{m}$. 4种聚合物薄膜的 SEM 照片如图 5 所示. 随着单体溶液中 EDOT 含量的增多,聚合物薄膜的形貌呈现出从清晰的颗粒状向多孔网状结构的渐变趋势. P(EDOT:P3C)-1 呈现出清晰的颗粒状[图 5(A)], P(EDOT:P3C)-3 也呈颗粒状,但轮廓变得模糊[图 5(B)]. P(EDOT:P3C)-5 和 (EDOT:P3C)-10 则展现出纳米多孔网状结构[图 5(C)和(D)].

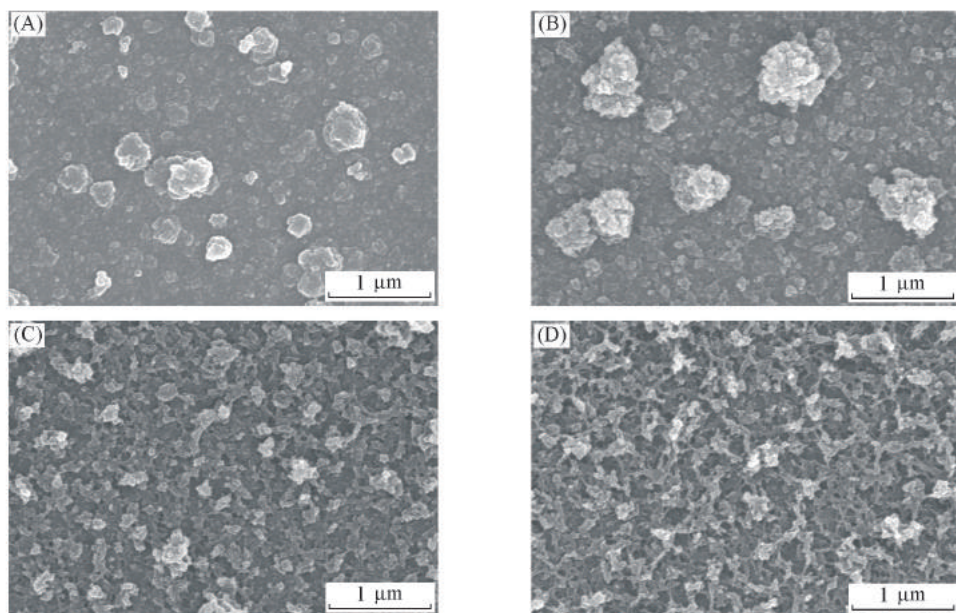


Fig.5 SEM images of copolymers P(EDOT:P3C)-1(A), P(EDOT:P3C)-3(B), P(EDOT:P3C)-5(C) and P(EDOT:P3C)-10(D)

图 6 是 4 种共聚物薄膜在含 $0.1\ \text{mol/L}\ \text{LiClO}_4$ 的乙腈溶液中的循环伏安曲线. 由图 6 可见, P(EDOT:P3C)-1 在 $E_{\text{pa}} = 0.72\ \text{V}$ 和 $E_{\text{pc}} = 0.3\ \text{V}$ 处有一对较宽的氧化-还原峰,但在 P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 的循环伏安曲线中均未发现明显的氧化或还原峰,这可能是由于 P3C 结构单元在聚合物链上的含量减少的缘故. 此外,在 PEDOT 聚合物薄膜的循环伏安曲线中能观察到 $E_{\text{pa}} = 0.88$ 和 $1.24\ \text{V}$ 处的 2 个氧化峰,以及在 $E_{\text{pa}} = -0.47\ \text{V}$ 和 $E_{\text{pc}} = -0.61\ \text{V}$ 处的归因于离子嵌入脱出的一对氧化-还原峰,在 4 种共聚物薄膜中都未能在同一位置观察到明显的峰,说明共聚单体 P3C 的引入对共聚物薄膜的电化学性质有显著的影响.

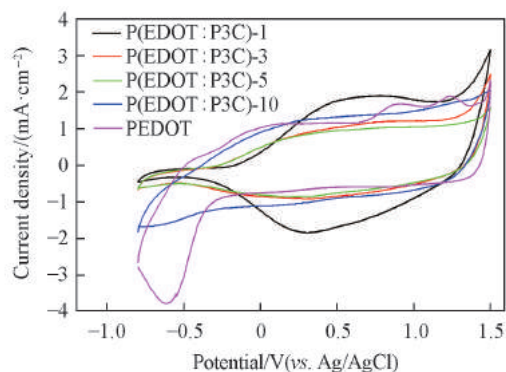


Fig.6 CV curves of copolymer films in $0.1\ \text{mol/L}\ \text{LiClO}_4/\text{HCN}$ solution at a scan rate of $100\ \text{mV/s}$

图 7 为 4 种共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5, P(EDOT:P3C)-10 在不同电位下的紫外吸收光谱. 可以看到, P(EDOT:P3C)-1 在不同电压下的颜色变化最明显. 在中性态下的吸收峰位于 $500\ \text{nm}$, 聚合物膜呈现红褐色, 当电压升高到 $1.2\ \text{V}$ 时, $500\ \text{nm}$ 处的吸收峰减弱, 在 $700\sim 1100\ \text{nm}$ 处出现了增强的吸收带, 颜色也转变为了蓝色. P(EDOT:P3C)-3 和 P(EDOT:P3C)-5 在中性态下分别在 523 和 $561\ \text{nm}$ 处出现了明显的吸收峰, 该现象是由于聚合物共轭结构中 EDOT 单元增多引起的, 此时聚合物呈现紫色, 当电压升高到 $1.2\ \text{V}$ 时, 聚合物膜也在 $700\sim 1100\ \text{nm}$ 附近出现增强的吸收带, 聚合物膜的颜色发生浅紫到淡蓝色的变化. P(EDOT:P3C)-10 在 $582\ \text{nm}$ 处出现较强吸收, 逐渐接近于 PEDOT 在此波段范围内的吸收^[30], 此时聚合物膜呈现深紫色. 随着电压的逐步升高, 聚合物膜出现淡紫色到蓝色的颜色转变.

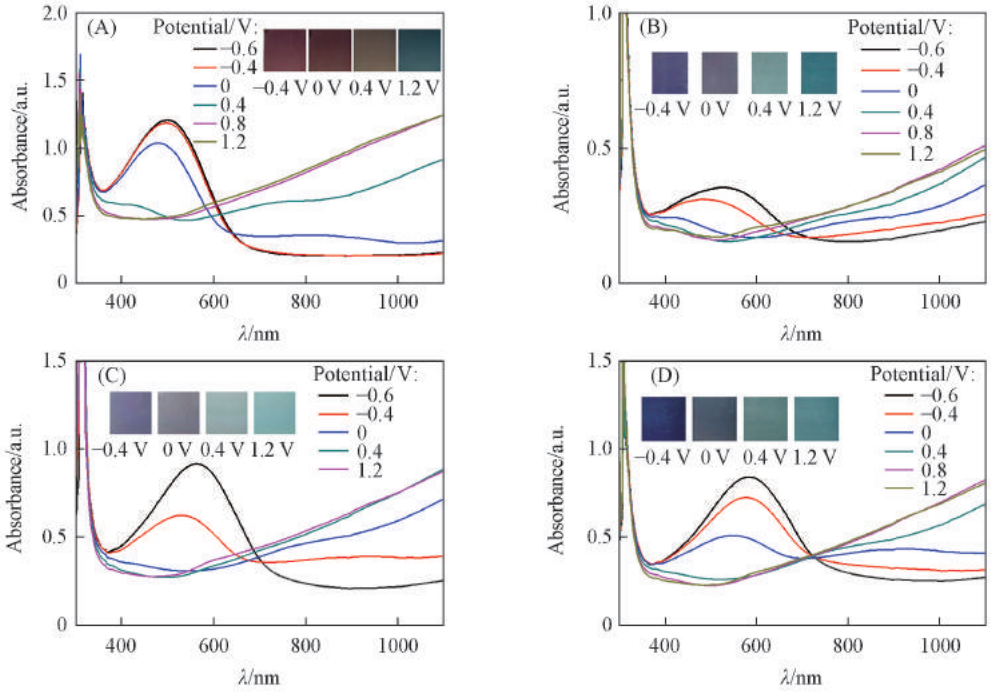


Fig.7 UV-Vis spectra and optical photos (insets) of copolymers under different potentials

(A) P(EDOT:P3C)-1; (B) P(EDOT:P3C)-3; (C) P(EDOT:P3C)-5; (D) P(EDOT:P3C)-10.

图 8 是制备得到的聚合物薄膜在不同波长下的电致变色切换响应曲线. 切换电位为-0.4~1.2 V, 持续时间为 5 s. 从图 8 中可以看出, P(EDOT:P3C)-1 在波长为 1100 nm 时光学对比度达到了 40%, P(EDOT:P3C)-5 在 2 种波长下的对比度都达到了 30% 以上. 经计算, 聚合物薄膜 P(EDOT:P3C)-1 在 500 和 1100 nm 的响应时间分别为和 1.33 和 3.19 s; P(EDOT:P3C)-3 在 523 和 1100 nm 的响应时

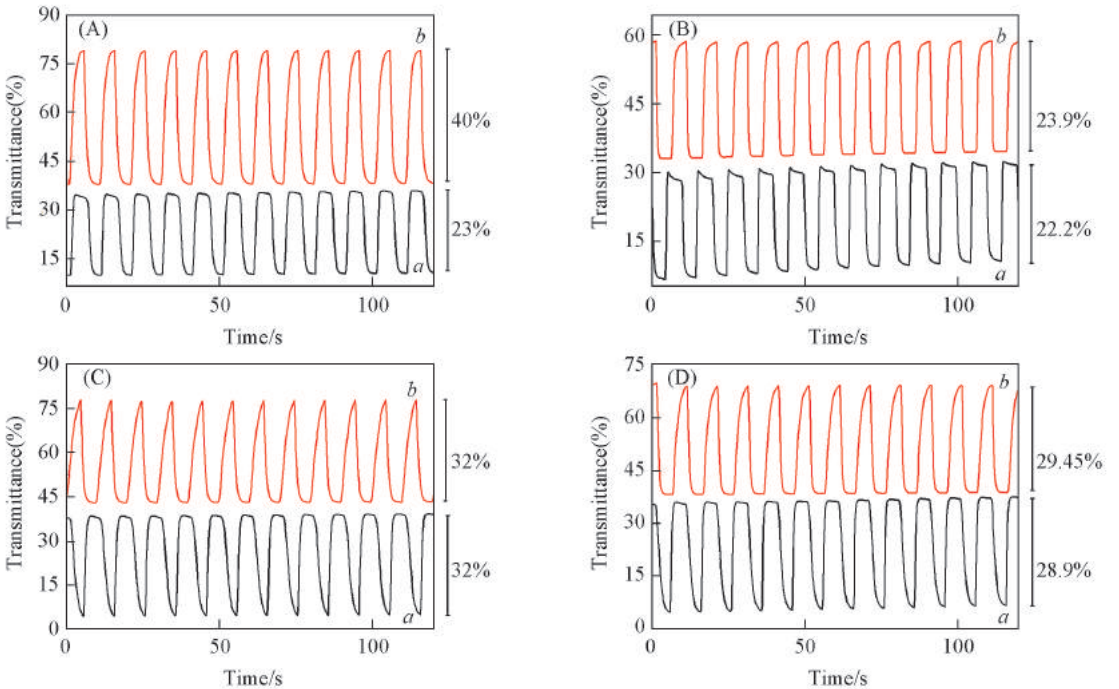


Fig.8 Electrochromic switching of copolymers at different wavelengths

(A) P(EDOT:P3C)-1, a. 500 nm; b. 1100 nm; (B) P(EDOT:P3C)-3, a. 523 nm; b. 1100 nm; (C) P(EDOT:P3C)-5, a. 561 nm; b. 1100 nm; (D) P(EDOT:P3C)-10, a. 582 nm; b. 1100 nm. The switching potential is between -0.4 V and 1.2 V, and the residence time is 5 s.

间分别为和 0.54 和 2.27 s; P(EDOT:P3C)-5 在 561 和 1100 nm 的响应时间分别为 1.22 和 3.8 s; P(EDOT:P3C)-10 在 582 和 1100 nm 的响应时间分别为 0.87 和 3.58 s; 这 4 种聚合物薄膜都有较快的响应时间和较高的对比度, 尤其是当单体共聚比例为 1:1 时, 对比度可达 40%, 均能够满足作为电致变色材料应用的要求。

为进一步辨别共聚物薄膜在不同外加电压下的颜色, 以 CIE1931($\%Y_L, x, y$) 为标准, 利用色度仪对其色度值进行了测定^[26]. 表 S3(见本文支持信息)列出了电致变色聚合物薄膜在不同电压下的色度值, Y_L 代表物体色的亮度因子, x 为色度坐标相当于红原色的比例, y 为色度坐标相当于绿原色的比例^[6]. 由表 S3 可见, 在 1.2 V 电压下, PEDOT, P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 薄膜都显示色度坐标相近的蓝色. 而在 -0.4, 0 和 0.4 V 等低电压下, P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5 和 P(EDOT:P3C)-10 薄膜所显示的色度坐标与 PEDOT 薄膜差异较大, 并且随着聚合物中 P3C 结构单元的增加, 色度坐标差异增大. 图 9 是薄膜在不同电压下的 CIE 色坐标图, 点 a, b, c, d 分别表示 P(EDOT:P3C)-1 薄膜在 -0.4, 0, 0.4 和 1.2 V 电压下的颜色点, a' 和 d' 分别表示 PEDOT 在 -0.4 和 1.2 V 电压下的颜色点. 可见 PEDOT 的颜色点位于 CIE 色坐标图蓝色区域, 而 P(EDOT:P3C)-1 的颜色曲线却向红色区域延伸. 因此通过电化学共聚的方法, 可以得到颜色随电压变化的聚合物薄膜, 并且通过聚合体系中单体配比的调节可以实现多色显示。

2.3 电致变色器件的性能

为了探究所合成聚合物实际应用的潜能, 按照图 10(A)所示的结构图, 组装了电致变色器件(凝胶电解质的制备方法详见本文支持信息)并对器件进行了紫外吸收测试. 图 10(B)~(D)是器件在 0 和 1.4 V 电压下的紫外吸收图 and 不同电压下的颜色. 当施加 1.4 V 电压后, 低波段的吸收峰从 470 nm 移动到 770 nm, 说明了在不同电压下, 聚合物的能带隙发生了变化, 产生了新的颜色. 拍摄其在不同电压下的颜色显示, 在 0 V 即未施加电压状态下器件的颜色为红色, 当施加 1.4 V 电压后器件的颜色为蓝色, 说明 P(EDOT:P3C)-1 具有实际应用的潜能, 可以应用到电致变色智能窗中。

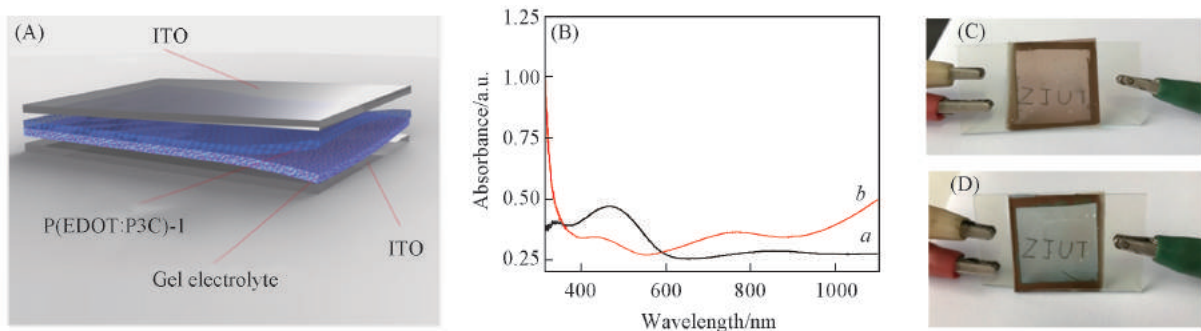


Fig.10 Structure of P(EDOT:P3C)-1 electrochromic device (A), UV-Vis spectra under 0 V (a) and 1.4 V (b) (B) and optical photos of P(EDOT:P3C)-1 electrochromic device under the potential of 0 V (C) and 1.4 V (D), respectively

2.4 含氧化钛的共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1-Ti 的制备和性能

钛氧簇是单分散的纳米分子体系, 其基本骨架是由多个钛原子通过氧桥键相互连接构筑的笼状分子团簇, 直径在 0.5~2.5 nm 之间. 钛氧簇可以看作是一类尺寸小、表面带有机官能团的氧化钛纳米晶, 具有较高的电子传输和离子储存能力, 而且其化学组成丰富, 空间结构可控, 在光、电及磁等功能

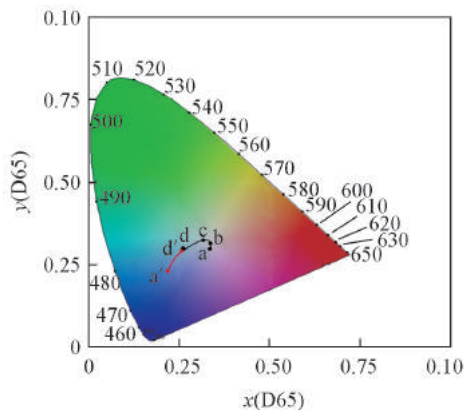
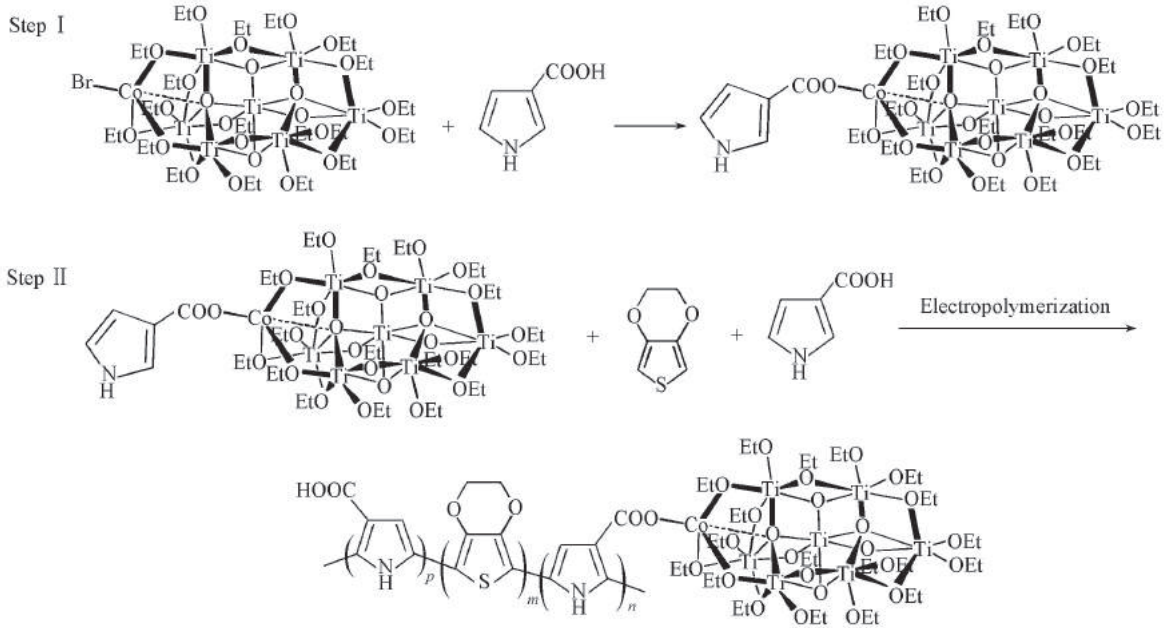


Fig.9 CIE color coordinates of electrochromic films a, b, c and d relate to P(EDOT:P3C)-1 under the potentials of -0.4, 0, 0.4 and 1.2 V, respectively; a' and d' relate to PEDOT under the potentials of -0.4 and 1.2 V, respectively.

材料领域展现出广阔的应用前景,因而受到人们越来越多的关注^[31~34]. 钛氧簇是阴极电致变色材料,且有光电催化能力^[35,36]. 通过将钛氧簇引入导电聚合物电致变色材料的共轭链中,调节共轭链的电子云的分布,以期改变共聚物薄膜的理化性质,并赋予其新的功能. 本文设计了如 Scheme 2 所示的反应,尝试进一步将钛氧簇 $[\text{Ti}_7(\text{OEt})_{19}\text{O}_5(\text{CoBr})]$ 接枝在 P3C 的羧基上[Scheme 2(I)],并与 EDOT 共聚合成了含钛的共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1-Ti,如 Scheme 2(II)所示. 我们推测在 P(EDOT:P3C)-1-Ti 中,共有三类结构单元,分别是 P3C, EDOT 和 $[\text{Ti}_7(\text{OEt})_{19}\text{O}_5\text{Co-P3C}]$,含钛氧簇的侧链悬挂在共轭主链上. XPS 和 EDS 元素分析(见本文支持信息表 S4)表明, P(EDOT:P3C)-1-Ti 中 Ti, N, S 元素的物质的量比约为 1.80:1.18:1,由此推测 $[\text{Ti}_7(\text{OEt})_{19}\text{O}_5\text{Co-P3C}]$, P3C 和 EDOT 三类结构单元的比例约为 0.26:0.92:1.



Scheme 2 Preparation routes of P(EDOT:P3C)-1-Ti

P(EDOT:P3C)-1-Ti 的循环伏安法电化学聚合曲线与 P(EDOT:P3C)-1 类似[图 11(A)],在前 3 圈中,在 -0.27 V 处有 1 个明显的还原峰,并且在 $E_{\text{pa}}=0.82\text{ V}$ 和 $E_{\text{pc}}=0.37\text{ V}$ 处出现一对氧化-还原峰;随着聚合圈数的增加, -0.27 V 处的还原峰逐渐被掩盖,一对氧化-还原峰也移动到第 10 圈的 $E_{\text{pa}}=0.90\text{ V}$ 和 $E_{\text{pc}}=0.32\text{ V}$ 处. 从 SEM 照片[图 11(B)]可以看出, P(EDOT:P3C)-1-Ti 的微观形貌与 P(EDOT:P3C)-1 也比较相似,呈现出清晰的颗粒状. P(EDOT:P3C)-1 和 P(EDOT:P3C)-1-Ti 的 AFM 二维和三维高度图如图 12 所示. 可以清晰地观察到这 2 种共聚物薄膜表面的凹凸形貌. 通过 AFM 测得 P(EDOT:P3C)-1-Ti 的表面粗糙度 $R_a=0.0176\text{ }\mu\text{m}$,略高于 P(EDOT:P3C)-1($R_a=0.0108\text{ }\mu\text{m}$),这可能是由于氧化钛颗粒的存在造成的. 复合材料中钛元素的 XPS 窄扫结果(见本文支持信息图 S1)表明,钛元素在材料中是以四价 Ti(IV)的形式存在.

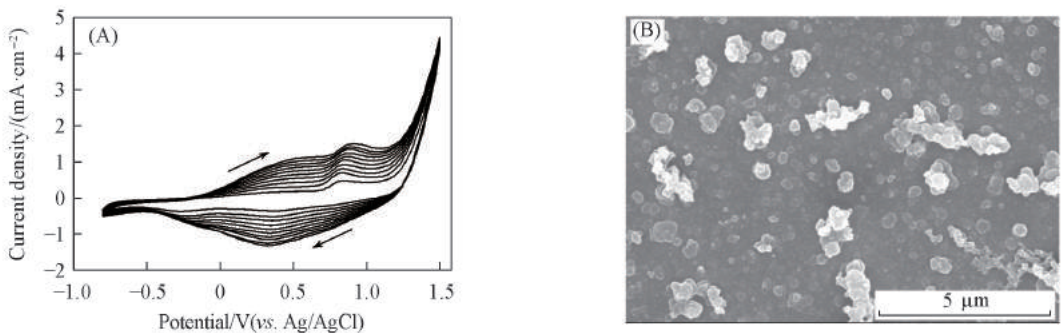


Fig.11 Electropolymerization cyclic voltammogram curve (A) and SEM image (B) of P(EDOT:P3C)-1-Ti

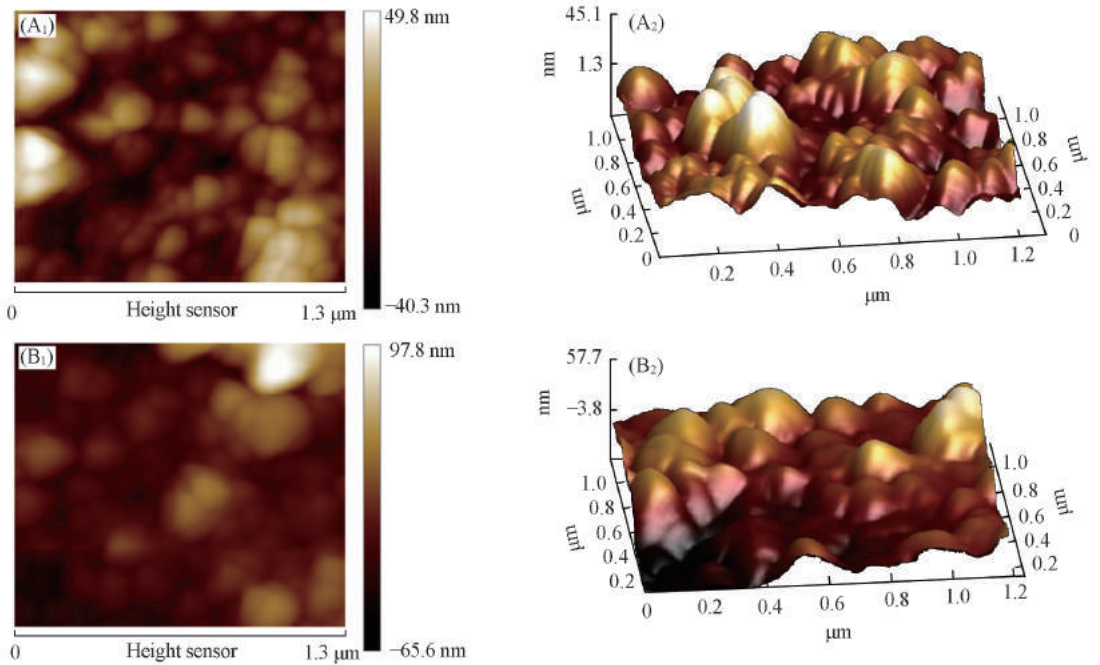


Fig.12 2D(A₁, B₁) and 3D(A₂, B₂) AFM images of P(EDOT:P3C)-1(A₁, A₂) and P(EDOT:P3C)-1-Ti(B₁, B₂)

P(EDOT:P3C)-1-Ti 在含 0.1 mol/L LiClO₄ 的乙腈溶液中的循环伏安曲线如图 13(A) 所示. 当扫描速度在 60 mV/s 时, P(EDOT:P3C)-1-Ti 在 $E_{pa}=0.68$ V 和 $E_{pc}=0.46$ V 处有一对可逆的氧化-还原峰, 当扫描速度增大到 100 mV/s 时, 一对氧化-还原峰移动到 $E_{pa}=0.93$ V 和 $E_{pc}=0.50$ V 处. 如

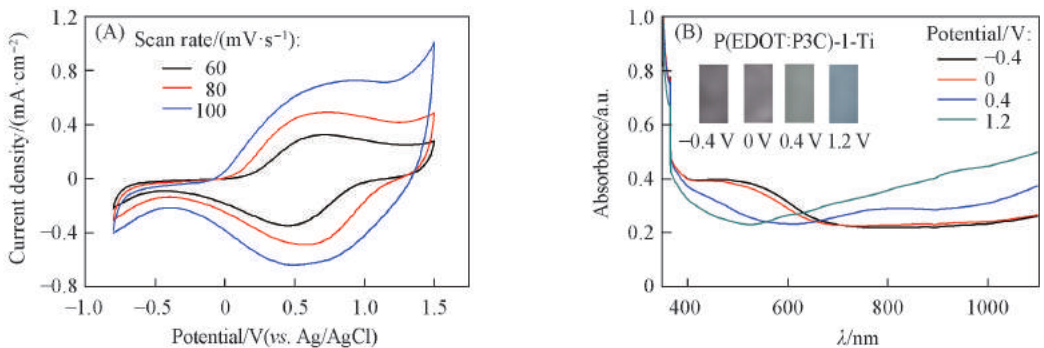


Fig.13 CV curves of P(EDOT:P3C)-1-Ti in 0.1 mol/L LiClO₄/HCN solution at different scan rates(A) and UV-Vis spectra and optical photos of copolymer under different potentials(B)

图 13(B) 所示, P(EDOT:P3C)-1-Ti 在中性态下的吸收带主要在 600 nm 之前, 聚合物膜呈现暗紫色, 随着电压升高到 1.2 V, 在 500 ~ 600 nm 范围内的吸收减弱, 在 700 ~ 1100 nm 出现了增强的吸收带, 颜色也转变为蓝色.

P(EDOT:P3C)-1-Ti 在含 0.1 mol/L KOH 的水溶液中的线性扫描伏安曲线(LSV)如图 14 所示. 在 0~1.2 V 的扫描区间内, ITO 空白电极的电流密度几乎为 0, 说明在该区间内, ITO 基底对水的氧化电流无贡献, 而在 1.2 V 电位下 P(EDOT:P3C)-1-Ti 电极的氧化电流密度达到了 2.9 mA/cm², 这一

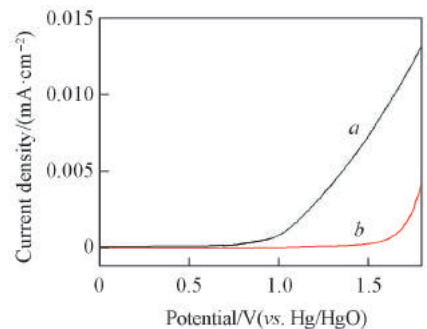


Fig.14 LSV curves of P(EDOT:P3C)-1-Ti and blank ITO in 0.1 mol/L KOH aqueous solution at a scan rate of 100 mV/s

贡献来自于 P(EDOT:P3C)-1-Ti 薄膜. 此外, P(EDOT:P3C)-1-Ti 电极的氧化起峰电位比 ITO 空白电极的氧化起峰电位负移了约 0.7 V, 表明 P(EDOT:P3C)-1-Ti 有电催化氧化水的活性. 这一现象可能是由于在共轭高分子主链中引入了钛氧簇侧链, 钛氧簇及其水解生成的含钛纳米氧化钛能作为催化活性中心, 使得 P(EDOT:P3C)-1-Ti 薄膜电极能降低水电解中的析氧过电位.

3 结 论

通过电化学共聚的方法制备了 4 种基于 EDOT 和 P3C 的共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5, P(EDOT:P3C)-10 和含钛的共聚物薄膜 P(EDOT:P3C)-1-Ti. 光谱电化学测试结果表明, 与聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 相比, 4 种共聚物薄膜都具有优良的电致变色性能, 尤其是 P(EDOT:P3C)-1 具有更丰富的颜色变化, 且具有较好的电化学活性和较高的光学对比度. 由 P(EDOT:P3C)-1 组成的电致变色器件在不同电压下能显示红色到蓝色的颜色变化. 此外, P(EDOT:P3C)-1-Ti 不仅具有电致变色性能而且还有电催化氧化水的能力, 值得进一步研究.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20160829>.

参 考 文 献

- [1] Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G., *Energy Mater.*, **1985**, 126, 31—36
- [2] Yildiz E., Camurlu P., Tanyeli C., Akhmedov I., Toppare L., *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 612(2), 247—256
- [3] Liu J. L., Cai Z. W., Lv Y. K., Zhang Y. J., Su C., Ouyang M., Zhang C., Wright D. S., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 1837—1840
- [4] Lv Y. K., Du W. S., Ren Y., Cai Z. W., Yu K., Zhang C., Chen Z. F., Wright D. S., *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3 1119—1123
- [5] Yang L. L., Ge D. T., Zhao J. P., Ding Y. B., Kong X. P., Li Y., *Sol. Energy Mat. Sol. C*, **2012**, 100, 251—257
- [6] Li M., Yang S. W., Zheng J. M., Xu C. Y., *Acta Chim. Sinica*, **2014**, 72, 456—460 (李梅, 杨树威, 郑建明, 徐春叶. 化学学报, **2014**, 72, 456—460)
- [7] Zhang C., Xu Y., Wang N. C., Xu Y., Xiang W. Q., Ouyang M., Ma C. A., *Electrochim. Acta*, **2009**, 55(1), 13—18
- [8] Lv X. J., Sun J. W., Hu B., Ouyang M., Fu Z. Y., Wang P. J., Bian G. F., Zhang C., *Nanotechnology*, **2013**, 24, 265705—265714
- [9] Tong Z. Q., Lv H. M., Zhao J. P., Li Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2014**, 32, 1040—1051
- [10] Xiong S. X., Yang F., Ding G. Q., Mya K. Y., Ma J., Lu X. H., *Electrochim. Acta*, **2012**, 67, 194—200
- [11] Ji L. L., Dai Y. Y., Yan S. M., Lv X. J., Su C., Xu L. H., Lv Y. K., Ouyang M., Chen Z. F., Zhang C., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 30068—30076
- [12] Cho S. I., Kwon W. J., Choi S. J., Kim P., Park S. A., Kim J., Son J. J., Xiao R., Kim S. H., Lee S. B., *Adv. Mater.*, **2005**, 17(2), 171—175
- [13] Wang B., Zhao J. S., Liu R. M., Liu J. F., He Q. P., *Sol. Energy Mat. & Sol. C*, **2011**, 95, 1867
- [14] Svein S., Emil J. S., Hans V. V., *Synthetic Met.*, **1993**, 59(2), 259—265
- [15] Chiang T. Y., Huang M. C., Tsai C. H., *Rsc Advances*, **2014**, 4(41), 21201—21207
- [16] Lv X. J., Hu B., Sun J. W., Ouyang M., Yu C. H., Fu Z. Y., Zhang C., *J. Electrochem Soc.*, **2012**, 160(2), 1
- [17] Ma L. J., Li Y. X., Yu X. F., Zhu N. Z., Yang Q. B., Noh C. H. J., *Solid State Electrochem.*, **2008**, 12, 1503—1509
- [18] Varis S., Ak M., Akhmedov I. M., Tanyeli C., Toppare L., *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 603(1), 8—14
- [19] Manisankar P., Vedhi C., Selvanathan G., Gurumalles P. H., *Electrochim. Acta*, **2006**, 52(3), 831—838
- [20] Zhang C., Hua C., Wang G. H., Ouyang M., Ma C. A., *Electrochim. Acta*, **2010**, 55(13), 4103—4111
- [21] Janmanee R., Baba A., Phanichphant S., Sriwichai S., Shinbo K., Kato K., Kaneko F., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, 50(1S2), 317—326
- [22] Cihaner A., Mert O., Demir A. S., *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 1333—1338
- [23] Cihaner A., Algi F., *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(5), 2574—2578
- [24] Kaim W., Fiedler J., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 8(12), 3373—3382
- [25] Lv Y., Cheng J., Matthews P. D., Holgado J. P., Wilkomm J., *Dalton. Trans.*, **2014**, 43(23), 8679—8689
- [26] Hou Y. F., Xu G. Q., Zhao J. S., Kong Y., Yang C., *Acta Chim. Sinica*, **2014**, 72, 1238—1244 (侯影飞, 徐刚强, 赵金生, 孔瑛, 杨冲. 化学学报, **2014**, 72, 1238—1244)
- [27] Tao Y. J., Cheng H. F., Zheng W. W., Zhang Z. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 127(1), 636—642
- [28] Kvarnström C., Neugebauer H., Ivaska A., Sariciftci N. S., *J. Mol. Struct.*, **2000**, 521, 271—277

- [29] Ouyang M., Wang G. H., Zhang Y. J., Hua C., Zhang C., *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 653(1), 21—26
- [30] Bhandari S., Deepa M., Srivastava A. K., Lal C., Kant R., *Macromol. Rapid. Comm.*, **2008**, 29(24), 1959—1964
- [31] Sanchez C., Boissiere C., Cassaignon S., Chaneac C., Durupthy O., *Chem. Mater.*, **2013**, 26(1), 221—238
- [32] Zhu Y. P., Yuan Z. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1006—1030
- [33] Fang W. H., Zhang L., Zhang J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(24), 7480—7483
- [34] Lv Y. K., Willkomm J., Leskes M., Steiner A., King T. C., Gan L. H., Reisner E., Wood P. T., Wright D. S., *Chem. A. Eur J.*, **2012**, 18(38), 11867—70
- [35] Zhang G. Y., Hou J., Tung C. H., Wang Y. F., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55(7), 3212—3214
- [36] Lai Y. H., Lin C. Y., Lv Y. K., King T. C., Steiner A., Muresan N. M., Gan L. H., Wright D. S., Reisner E., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4331—4333

Preparation, Characterisation and Electrochromic Properties of Copolymer Films Based on 3,4-Ethylenedioxythiophene and Pyrrole-3-Carboxylic Acid[†]

LÜ Yaokang^{1,4}, LIU Youyou¹, PAN Yun¹, LIU Gang¹, CHEN Jun¹,
GUO Yun², CHU Wenjing³, SHEN Lian¹, ZHANG Cheng^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. DoEasy Pharma Co., Ltd., Hangzhou 311121, China;

3. Changzhou Almaden Co., Ltd., Changzhou 213017, China;

4. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Four new copolymers P(EDOT:P3C)-1, P(EDOT:P3C)-3, P(EDOT:P3C)-5, P(EDOT:P3C)-10 were prepared *via* electrochemical co-polymerization using different molar ratios (1:1, 3:1, 5:1, 10:1) of 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) and pyrrole-3-carboxylic acid(P3C). The prepared four copolymers have good electrochromic properties, high electrochemical activity and good transmittance. Compared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT), the prepared copolymers have more abundant color change. P(EDOT:P3C)-1 has mainly four colors under different potentials, namely, dark red, pale brown, grey blue and blue. P(EDOT:P3C)-3 and P(EDOT:P3C)-5 possess the color change of purple, light purple and blue. P(EDOT:P3C)-10 can be dark purple, light purple and blue under different potentials. In addition, we also prepared a copolymer P(EDOT:P3C)-1-Ti based on EDOT, P3C and polyoxotitanate cluster [Ti₇(OEt)₁₉O₅(CoBr)]. This film not only exhibits typical electrochromic properties but also has the ability of electric-catalytic oxidation of water.

Keywords Polymer (3,4-ethylenedioxythiophene-co-pyrrole-3-carboxylic acid); Electropolymerization; Electrochromism; Polyoxotitanate cluster

(Ed.: D, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21501148), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Nos.LQ15E030002, LY15E030006) and the Postdoctoral Science Foundation Funded Project, China (No.2015M570075).