

功能材料

# *N*-2-氰乙基吡咯/3,4-乙烯二氧噻吩电致变色共聚物的制备及性能

李慧娴, 孙肖梦, 许天旭, 邢小静, 杜宪超, 邱东方, 程新峰\*

(南阳师范学院 化学与制药工程学院, 河南 南阳 473061)

**摘要:** 以 *N*-2-氰乙基吡咯 (CNPy) 和 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT) 为原料, 通过电化学聚合制备了导电聚合物 P(CNPy-co-EDOT)膜。采用 FTIR、SEM、电化学工作站、UV-Vis 吸收光谱对 P(CNPy-co-EDOT)膜进行了表征, 通过光谱电化学法, 探究了  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$  对 P(CNPy-co-EDOT)膜电致变色转换和开路稳定性的影响。结果表明, EDOT 的引入能够显著提高 CNPy 的合成膜能力, 形成了具有电化学氧化还原活性和光学吸收特性的 P(CNPy-co-EDOT)膜; P(CNPy-co-EDOT)膜具有较低的禁带宽度 (1.70~2.32 eV) 和利于电解质离子传输的多孔状颗粒堆积结构; 由  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=3 : 7$  制备的 P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜具有显著的多色电致变色特性, 在不同外加电压下, 呈现出黄褐色 (-0.8 V)、草绿色 (0.4 V) 到蓝色 (1.0 V) 的丰富颜色变化; P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜的光学对比度为 35.7%, 响应时间为 0.76 s, 着色效率为 219.6 cm<sup>2</sup>/C; P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜在氧化态和还原态的透过率几乎没有变化, 能维持原来的色泽, 不会出现显著的褪色现象, 显示出优异的光存储性能。

**关键词:** 导电聚合物; 氰乙基吡咯; 3,4-乙烯二氧噻吩; 电化学聚合; 电致变色; 功能材料

**中图分类号:** TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2645-07

## Preparation and properties of electrochromic copolymer of *N*-2-cyanoethylpyrrole/3,4-ethylenedioxythiophene

LI Huixian, SUN Xiaomeng, XU Tianxu, XING Xiaojing,  
DU Xianchao, QIU Dongfang, CHENG Xinfeng\*

(School of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, Henan, China)

**Abstract:** A conductive polymer P(CNPy-co-EDOT) film was prepared by electrochemical polymerization of *N*-2-cyanoethylpyrrole (CNPy) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). The P(CNPy-co-EDOT) film was characterized by FTIR, SEM, electrochemical workstation and UV-Vis adsorption spectrum. The effects of  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$  on the electrochromic transformation and open-circuit stability of P(CNPy-co-EDOT) film were investigated by spectroelectrochemistry. The results showed that the introduction of EDOT could significantly enhance the electropolymerization capacity of CNPy, resulting in the formation of copolymer films with excellent electrochemical redox activity and optical absorption characteristics. These films exhibited a relatively low bandgap (1.70~2.32 eV) and a porous particle accumulation structure that facilitated electrolyte ion transport. The P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>) film prepared from  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=3 : 7$  had excellent multicolor electrochromic properties, presented rich color variations from yellowish brown (-0.8 V), grass green (0.4 V) to blue (1.0 V), showing good optical contrast (35.7%), fast response time (0.76 s), high coloring efficiency (219.6 cm<sup>2</sup>/C) and good open circuit memory performance in electrochromic properties. The transmittance of P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>) film in the oxidized and reduced state was almost unchanged, and the original color could be maintained without

收稿日期: 2024-09-30; 定用日期: 2024-11-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240748

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21571109); 南阳师范学院本科培育基金项目 (2023PY002、2023PY003); 南阳师范学院 SPCP 项目 (SPCP2024073)

作者简介: 李慧娴 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: lihuixian0810@163.com. 联系人: 程新峰 (1986—), 男, 博士, E-mail: x.f.cheng@nynu.edu.cn.

significant fading phenomenon, showing excellent optical storage performance.

**Key words:** conductive polymers; cyanoethyl pyrrole; 3,4-ethylenedioxythiophene; electrochemical polymerization; electrochromism; functional materials

电致变色是指材料在外加电场或电流作用下, 可以发生可逆颜色变化的现象<sup>[1]</sup>。电致变色材料具有较高色彩对比度、较短响应时间和较低工作电压等诸多优点, 已广泛应用在智能窗户、防眩目后视镜和显示器等制造领域。常用的电致变色材料主要包括无机金属氧化物、有机小分子和导电聚合物三大类<sup>[2-3]</sup>。其中, 导电聚合物具有结构种类繁多、颜色变化明显、加工简易和成本低廉等优点, 已成为电致变色材料研究的热点。

在众多的导电高分子聚合物中, 聚吡咯 (PPy) 作为一种杂环共轭导电聚合物, 具有易合成、高电导率、良好电化学活性和电致变色性能等优点<sup>[4]</sup>, 在电化学储能、传感器、防腐蚀和电致变色等领域表现出较大应用潜力<sup>[5]</sup>。但 PPy 分子较高的刚性导致其难加工, 与基底结合差, 颜色变化不丰富, 循环稳定性较差等一系列问题, 阻碍了 PPy 在电致变色领域中的应用。因此, 研究者通常采用结构改性衍生化、共聚、掺杂染料以及材料复合等手段来改善 PPy 电致变色薄膜的性能<sup>[6-9]</sup>。通过对吡咯单体进行分子结构修饰改性后进行电化学均聚, 或将其与其他类型单体进行电化学共聚, 可以有效结合不同单体的良好光电性能, 基于此思路, 研究者们设计开发了一系列具有显著光电化学活性的 PPy 衍生物电致变色材料。通过 *N*-取代、3,4-取代以及供体-受体等策略, 在 PPy 主、侧链中引入如烷基 (或烷氧基) 链、芳香环 (如苯类衍生物) 或芳杂环 (如噻吩、咪唑、苯并噻二唑) 类单元, 设计合成了一系列具有不同光学吸收、电化学活性和电致变色特性的 PPy 衍生物<sup>[6,10-11]</sup>; 此外, 将吡咯衍生物单体与第二共轭单体 [如 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT)、环戊二烯[2,1-*b*:3,4-*b'*]二噻吩 (CPDT)] 等进行电化学共聚, 得到了一系列光学带隙可调、具有多重电致变色行为的 PPy 类电致变色材料<sup>[12-14]</sup>。上述电化学共聚法合成工艺简单、膜层形貌和厚度易于调控, 且可通过调整单体种类、比例等手段对导电聚合物的光电化学性能进行调控, 进而获得具有优异电致变色性能的 PPy 类导电聚合物。EDOT 是一类典型的供电子型有机共轭单体, 具有独特的分子结构和优异的电化学聚合活性, 常作为共聚单体用于改善不同类型导电聚合物的光电化学性能<sup>[15]</sup>。EDOT 上的烷氧基桥闭合噻吩环上第 3 位和第 4 位的碳原子可以有效防止这些碳上不必要的聚合生长, 而且烷氧

基团的供电子特性使 EDOT 很容易发生电化学聚合, 其聚合物 (PEDOT) 具有低带隙、高稳定性、高光学对比度和高导电性<sup>[16]</sup>。如果将 EDOT 引入到 PPy 衍生物中, 那么可能获得光电化学性能增强的导电共聚物电致变色材料。

本文拟对吡咯单元进行 *N*-烷基化修饰, 引入吸电子氰基, 基于氰基烷基化侧链与吡咯  $\pi$  共轭体系之间的推拉电子效应, 推动分子内电荷转移, 实现对吡咯单元共轭结构的调控; 然后, 将此单体与富电子 EDOT 单体进行电化学共聚, 进一步通过共轭主链结构改性调控聚合物的能级结构和光电化学性质, 以期获得吡咯-噻吩类导电聚合物的构效关系, 并为高性能导电聚合物电致变色材料的结构设计提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

氧化钢锡 (ITO) 导电玻璃, 6.5  $\Omega/\square$ , 深圳南玻玻璃有限公司。

高氯酸四丁基铵 ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ), AR, 上海安耐吉化学试剂有限公司; 乙腈 (ACN), 色谱纯, 国药集团 (沪试) 化学试剂有限公司; EDOT, AR, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; *N*-2-氰乙基吡咯 (CNPpy), AR, 郑州阿尔法化工有限公司。

Lambda 750 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis), 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; FEI-Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 制备方法

以 CNPpy、EDOT 为单体, 采用电化学聚合法制备均聚物或共聚物。在一个连接电化学工作站的三电极体系中, 以铂丝为对电极、银丝为参比电极、ITO 导电玻璃为工作电极, 采用循环伏安法进行电化学聚合。其反应式如下所示。



在 0.100 mol/L 高氯酸四丁基铵/乙腈电解质溶液 (5 mL) 中, 溶解 CNPpy 与 EDOT 的单体混合物,

控制单体总浓度为 0.010 mol/L, CNPy 和 EDOT 的浓度分别为 0.003、0.007 mol/L, 即  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT}) = 3 : 7$ , 设置循环伏安扫描电压范围为  $-0.8 \sim 1.8 \text{ V}$ , 扫描速率为  $100 \text{ mV/s}$ , 扫描圈数为 5 圈, 将聚合物膜沉积在 ITO 玻璃上, 沉积时间为 260 s。将沉积聚合物膜的 ITO 玻璃垂直浸没在纯乙腈中 10 min, 之后取出并倾斜  $45^\circ$  放置, 滴管吸取约 5 mL 乙腈垂直连续滴出进行淋洗, 重复淋洗 3 次以除去未反应的单体、低聚物和电解质, 经室温干燥 24 h, 即得到 CNPy 和 EDOT 共聚物 [P(CNPy-co-EDOT)] 膜, 记为 P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>) 膜。

采用上述方法和步骤, 调整  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT}) = 10 : 0, 5 : 5, 4 : 6, 2 : 8, 0 : 10$ , 控制单体总浓度为 0.010 mol/L。将制备的 P(CNPy-co-EDOT) 膜分别记为 PCNPy 膜、P(CNPy<sub>5</sub>-co-EDOT<sub>5</sub>) 膜、P(CNPy<sub>4</sub>-co-EDOT<sub>6</sub>) 膜、P(CNPy<sub>2</sub>-co-EDOT<sub>8</sub>) 膜、PEDOT 膜。

### 1.3 表征方法与性能测试

**FTIR 测试:** 采用溴化钾压片法, 分别对 CNPy、EDOT 和 P(CNPy-co-EDOT) 膜进行 FTIR 测试, 波数范围  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 64 次。**SEM 测试:** P(CNPy-co-EDOT) 膜喷金后测试, 采用二次电子模式, 电子加速电压 3.0 kV。**UV-Vis 测试:** 对 EDOT、CNPy、PEDOT 膜和 P(CNPy-co-EDOT) 膜的光学吸收特征进行表征, 波长范围为  $300 \sim 900 \text{ nm}$ 。

**循环伏安 (CV) 测试:** 以沉积聚合物膜的 ITO 导电玻璃为工作电极、铂丝为对电极、银丝为参比电极, 于 0.1 mol/L 的高氯酸四丁基铵/乙腈电解质溶液中, 并在氮气保护下进行 CV 测试。为校正银丝电极, 采用 0.005 mol/L 的二茂铁 ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) 作为标准, 在 0.1 mol/L 的高氯酸四丁基铵/乙腈电解质中, 测得二茂铁相对于饱和甘汞参比电极 (SCE) 的半波电势为 0.388 V, 相对于银丝电极的半波电势为 0.384 V, 因而假定银丝电极相对于饱和甘汞电极的电位差为 0.004 V。

**光谱电化学测试:** 将 UV-Vis 与电化学工作站联用, 在石英透光电解池中加入 0.1 mol/L 的高氯酸四丁基铵/乙腈电解液 (3 mL), 配置三电极系统, 工作电极为沉积聚合物膜的 ITO 导电玻璃电极 (膜面积  $0.8 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ )、对电极为铂丝、参比电极为银丝。以空白 ITO 导电玻璃电极为对照, 设置波长范围  $300 \sim 900 \text{ nm}$ , 通过电化学工作站实施恒电位法和双电位阶跃法。

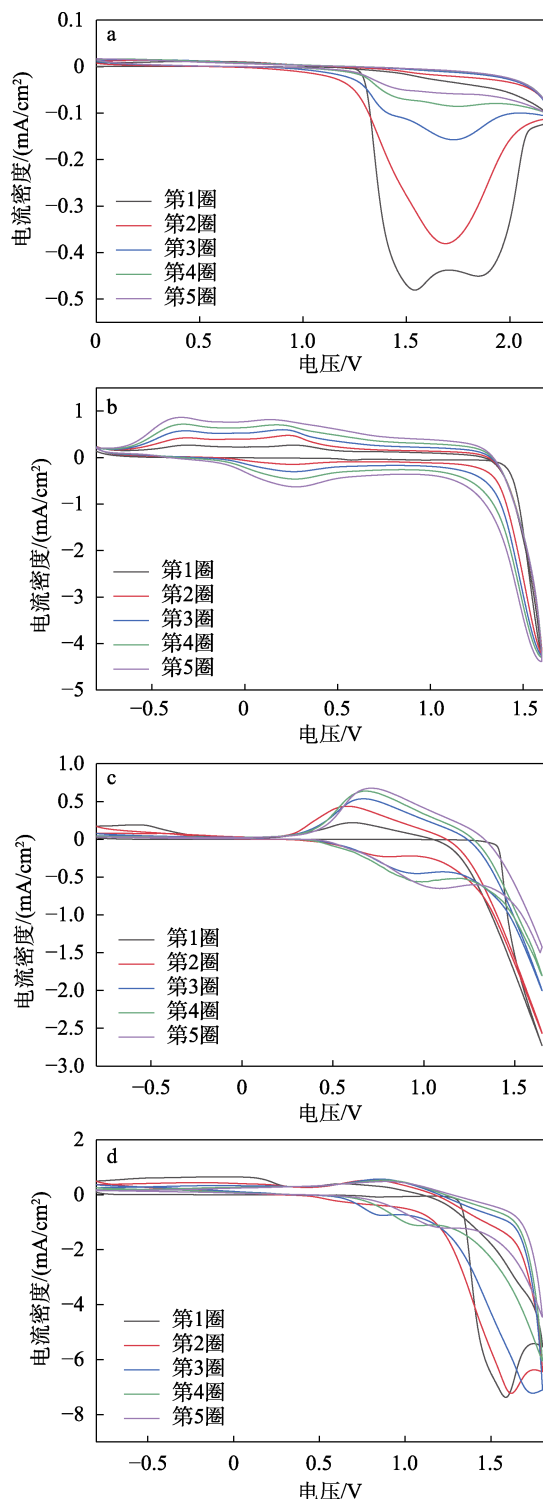
**开路稳定性性能表征:** 在 750 nm 处对聚合物膜进行光谱检测, 在还原态 ( $-0.8 \text{ V}$ )、氧化态 ( $1.0 \text{ V}$ ) 时, 每隔 100 s 对此聚合物膜施加 1 次电压, 持续时间 1 s。

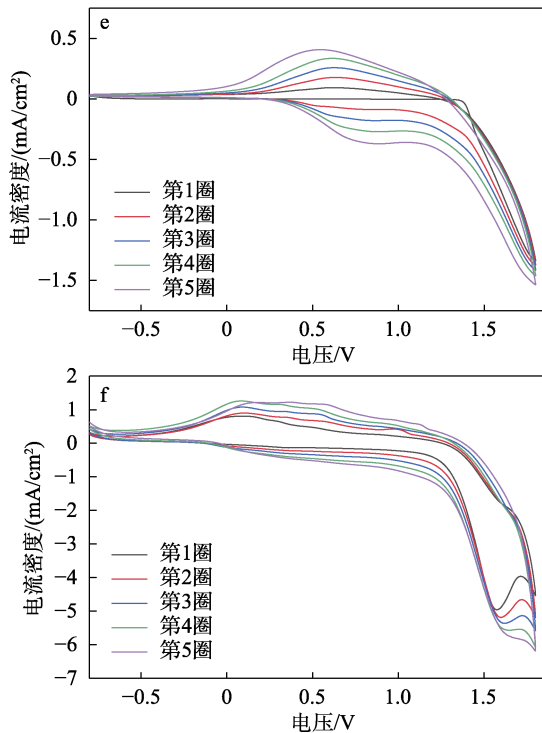
## 2 结果与讨论

### 2.1 P(CNPy-co-EDOT) 膜制备条件的优化

图 1 为 P(CNPy-co-EDOT) 膜制备过程的 CV 曲线。

从图 1a 可以看出, CNPy 在扫描第 1 圈时的氧化峰电流密度最高, 但随着扫描的进行, 氧化还原峰电流密度逐渐降低, 并未在 ITO 导电玻璃电极表面得到 PCNPy 膜。





a—10 : 0; b—0 : 10; c—5 : 5; d—4 : 6; e—3 : 7; f—2 : 8  
图 1 不同  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$  条件下  $\text{P}(\text{CNPy-co-EDOT})$  膜制备过程的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves of  $\text{P}(\text{CNPy-co-EDOT})$  films prepared under different  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$  conditions

这可能是由于, CNPy 侧链中氰基具有较强的吸电子能力, 降低了单体的聚合活性, 从而导致 CNPy 无法通过自身自由基耦合得到 PCNPy 膜。

从图 1b 可以看出, EDOT 在约 1.50 V 处开始氧化, 随着扫描的进行, 在 0.28 V 处出现 1 个氧化峰 ( $E_{\text{pa}}$ ), 在 0.25 和 -0.27 V 处出现 2 个还原峰 ( $E_{\text{pc}}$ ), 且  $E_{\text{pa}}$  和  $E_{\text{pc}}$  峰电流密度均随着循环圈数的增加而增加, 且在电极表面可观察到明显的 PEDOT 膜生成。

从图 1c 可以看出,  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=5 : 5$  的混合单体在  $E_{\text{pa}}=1.19 \text{ V}$  和  $E_{\text{pc}}=0.72 \text{ V}$  处的电流密度缓慢增加, 且观察到电极表面膜层逐渐溶解到电解液中, 最终未在电极表面得到明显的聚合物膜层。这可能是由于, CNPy 中的氰乙基侧链能够促进生成的齐聚物溶解到电解质溶液中, 从而导致无法得到  $\text{P}(\text{CNPy}_5\text{-co-EDOT}_5)$  膜。

从图 1d 可以看出,  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=4 : 6$  的混合单体时从第 2 圈开始显示出 1 对氧化还原峰, 分别位于 1.00 和 0.85 V 处, 随着扫描圈数的增加, 该处的电流密度有所下降, 并且电极表面附着有聚合物膜层, 但随着扫描的进行, 膜层产生局部脱落现象。

从图 1e 可以看出,  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=3 : 7$  混合单体的氧化还原峰分别位于 0.87 和 0.53 V 处,

且随着循环扫描圈数的增加, 该处的电流强度越来越大, ITO 导电玻璃电极表面形成聚合物薄膜的颜色逐渐加深。

从图 1f 可以看出,  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=2 : 8$  的混合单体的 CV 曲线表现出与  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=3 : 7$  相似的电化学聚合行为, 氧化还原峰电位分别位于 0.50 和 0.30 V 处。

综上所述, 通过调控电化学聚合反应的  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$ , 可以制备得到基于二者的共聚物薄膜, 且  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})=3 : 7$  为最佳比例。

## 2.2 电化学行为分析

图 2 为  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在不同扫描速率下的 CV 曲线, 以及扫描速率与氧化峰电流密度 ( $J_{\text{pa}}$ )、还原峰电流密度 ( $J_{\text{pc}}$ ) 的关系。

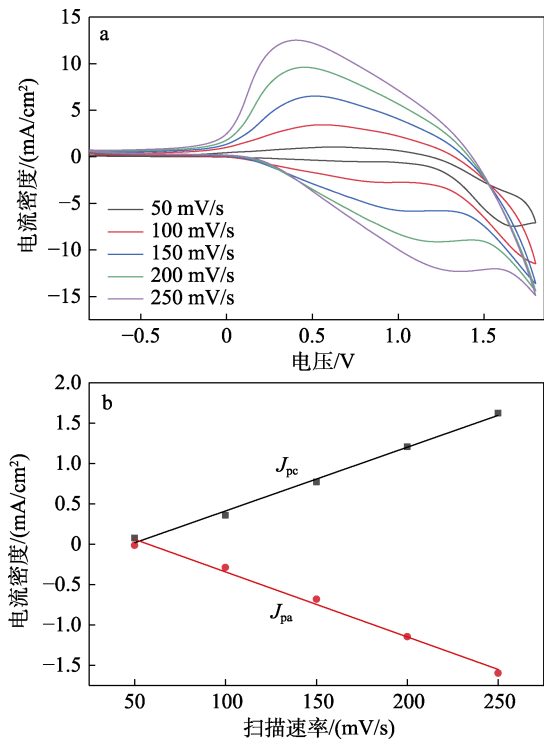


图 2  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在不同扫描速率下的 CV 曲线 (a); 扫描速率与  $J_{\text{pa}}$  和  $J_{\text{pc}}$  的关系 (b)

Fig. 2 CV curves of  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  film at different scan rates (a); Relationship between scan rate and  $J_{\text{pa}}$  and  $J_{\text{pc}}$  (b)

从图 2 可以看出,  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在 0.87 和 0.53 V 左右存在 1 对明显的氧化还原峰 (图 2a),  $J_{\text{pa}}$  和  $J_{\text{pc}}$  均随着扫描速率的增加而增加 (图 2b), 表明  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有良好的电化学活性, 并且能够很好地附着在电极上。从图 2 还可以看出,  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜  $J_{\text{pa}}$  和  $J_{\text{pc}}$  均与扫描速率呈线性关系, 表明  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜的电化学过程是可逆的, 不受扩散控制<sup>[17]</sup>。

## 2.3 表征分析

### 2.3.1 FTIR 分析

图 3 为 CNPy、EDOT 和 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 FTIR 谱图。

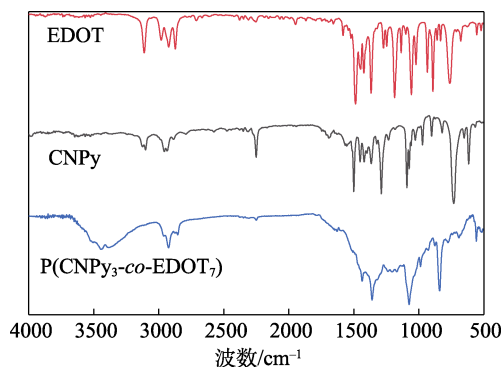


图 3 CNPy、EDOT 和 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of CNPy, EDOT and P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>) film

从图 3 可以看出, CNPy 在 2250 cm<sup>-1</sup> 处为氰基特征峰, 1630、1450、1080 cm<sup>-1</sup> 处为吡咯环上 C=C、C—C、C—N 键的伸缩振动吸收峰。EDOT 在 1180、1140、1080 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 EDOT 中 C—O—C 键的伸缩振动, 581、1490、1379、1311 cm<sup>-1</sup> 处为噻吩环上 C=C 与 C—C 键的伸缩振动吸收峰。在 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 FTIR 谱图中, 均存在来自于 CNPy 和 EDOT 的特征峰, 但透过率减弱。结果表明, 成功制备了导电聚合物 P(CNPy-co-EDOT)<sup>[18]</sup>。

### 2.3.2 SEM 分析

图 4 为 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 SEM 图。

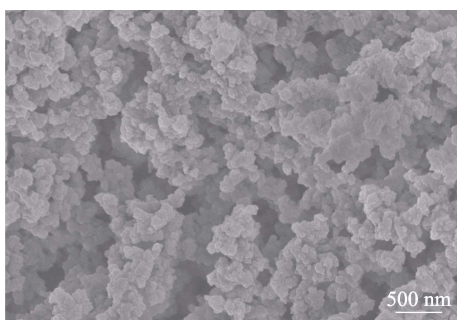


图 4 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 SEM 图  
Fig. 4 SEM image of P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>) film

从图 4 可以看出, P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜呈现密集排列的颗粒团簇堆积结构, 颗粒分布均匀, 团簇间存在着大量孔隙。这种孔隙有利于电解质离子在薄膜中自由出入<sup>[19]</sup>, 进一步证实 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜可能具有良好的电化学氧化还原性能。

### 2.3.3 UV-Vis 吸收光谱分析

图 5 为 CNPy、EDOT 和 PEDOT 膜、P(CNPy-co-

EDOT)膜的 UV-Vis 吸收光谱, 表 1 为具体数据。

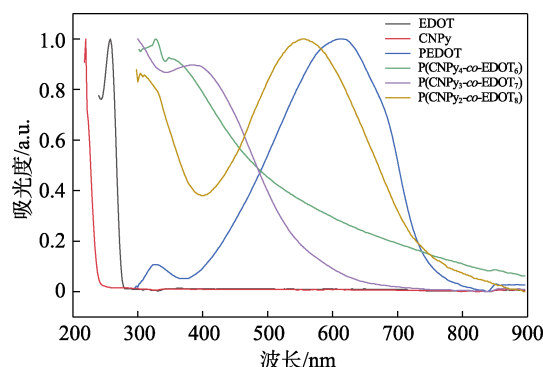


图 5 EDOT、CNPy 和 PEDOT 膜、P(CNPy-co-EDOT)膜的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of EDOT, CNPy, P(EDOT) film and P(CNPy-co-EDOT) films

从图 5 可以看出, P(CNPy<sub>4-co</sub>-EDOT<sub>6</sub>)膜在 360 nm 处出现了最大吸收峰 ( $\lambda_{\max}$ ), 归属于  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁。当  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$  从 4 : 6 减至 3 : 7 和 2 : 8 时, P(CNPy-co-EDOT)膜的  $\lambda_{\max}$  发生红移, 从 P(CNPy<sub>4-co</sub>-EDOT<sub>6</sub>)膜的 360 nm 增至 P(CNPy<sub>3-co</sub>-EDOT<sub>7</sub>)膜的 384 nm 和 P(CNPy<sub>2-co</sub>-EDOT<sub>8</sub>)膜的 558 nm (表 1), 表明共聚物主链中 EDOT 单元的引入能够进一步提高其共轭程度。而 CNPy 和 EDOT 在乙腈中的  $\lambda_{\max}$  分别位于 220 和 258 nm。相对单体而言, P(CNPy-co-EDOT)膜的  $\lambda_{\max}$  (360~558 nm) 和 PEDOT 膜 (613 nm) 都发生了显著的红移, 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。其中, 较 PEDOT 膜的  $\lambda_{\max}$  (613 nm), P(CNPy-co-EDOT)膜的  $\lambda_{\max}$  (360~558 nm) 发生明显蓝移, 这可能是因为, P(CNPy-co-EDOT)中引入的侧链含吸电子氰基的吡咯单元降低了聚合物链的共轭程度。

从表 1 中 CNPy、EDOT 和 PEDOT 膜、P(CNPy-co-EDOT)膜的起始氧化电位 ( $E_{\text{onset}}$ )、 $\lambda_{\max}$ 、起始吸收波长 ( $\lambda_{\text{onset}}$ )、最高占据分子轨道 (HOMO)/最低未占有分子轨道 (LUMO) 能级值 ( $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ ) 和光学禁带 ( $E_g$ ) 等数据可以看出, 与 CNPy 和 EDOT 相比, P(CNPy-co-EDOT)膜具有较低的光学禁带 ( $E_g=1.70\sim 2.32$  eV)。光学禁带越低, 电子在聚合物共轭体系中的 LUMO 和 HOMO 能级之间更容易跃迁, 共轭材料更有可能具有优异的光电化学性能<sup>[20]</sup>。

## 2.4 光谱电化学性能分析

光谱电化学是研究导电聚合物在不同电压下的吸收光谱变化和电子结构信息的一种有效方法。图 6 为 PEDOT 膜、P(CNPy-co-EDOT)膜在中性 (-0.8 V) 和掺杂 (1.0 V) 状态之间不同外加电压下的 UV-Vis 吸收光谱。

表 1 CNPy、EDOT 和 PEDOT 膜、P(CNPy-co-EDOT)膜的光谱参数  
Table 1 Spectral parameters of CNPy, EDOT and PEDOT film, P(CNPy-co-EDOT) films

样品	$E_{\text{onset}}/(\text{V vs. Ag 丝})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	$E_g/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
CNPy	1.31	220	237	5.23	-5.71	-0.48
EDOT	1.44	258	276	4.49	-5.84	-1.35
PEDOT 膜	-0.48	613	740	1.68	-3.92	-2.24
P(CNPy <sub>4</sub> -co-EDOT <sub>6</sub> )膜	0.65	360	534	2.32	-5.05	-2.73
P(CNPy <sub>3</sub> -co-EDOT <sub>7</sub> )膜	0.03	384	566	2.19	-4.43	-2.24
P(CNPy <sub>2</sub> -co-EDOT <sub>8</sub> )膜	-0.05	558	728	1.70	-4.35	-2.65

注:  $E_g=1240/\lambda_{\text{onset}}$ ;  $E_{\text{HOMO}}=-e(E_{\text{onset}}+4.4)$  (V vs. SCE);  $E_{\text{LUMO}}=E_{\text{HOMO}}+E_g$

从图 6 可以看出, 随着电压的增加 (-0.8~1.0 V), P(CNPy<sub>4</sub>-co-EDOT<sub>6</sub>)膜在 300~800 nm 几乎没有出现新的吸收峰, 也未观察到明显的电致变色行为(图 6a)。相较而言, 在中性态 (-0.8 V) 下, P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜在 384 nm 处显示出典型的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰, 并随着外加电位的增大, 其吸光度逐渐减小, 并在 750 和 900 nm 两个波段附近各产生 1 个吸收峰(图 6b), 这可能是由于 P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)在氧化掺杂过程中会产生极化子和双极化子跃迁吸收<sup>[21]</sup>。

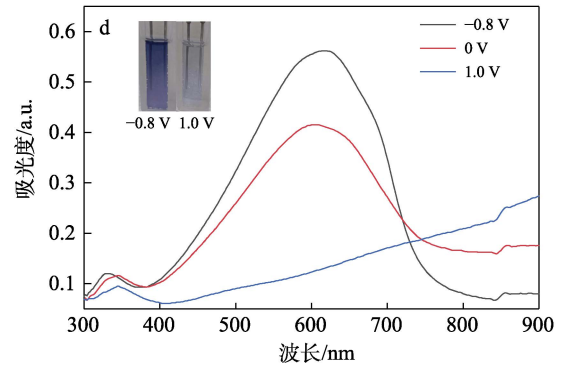
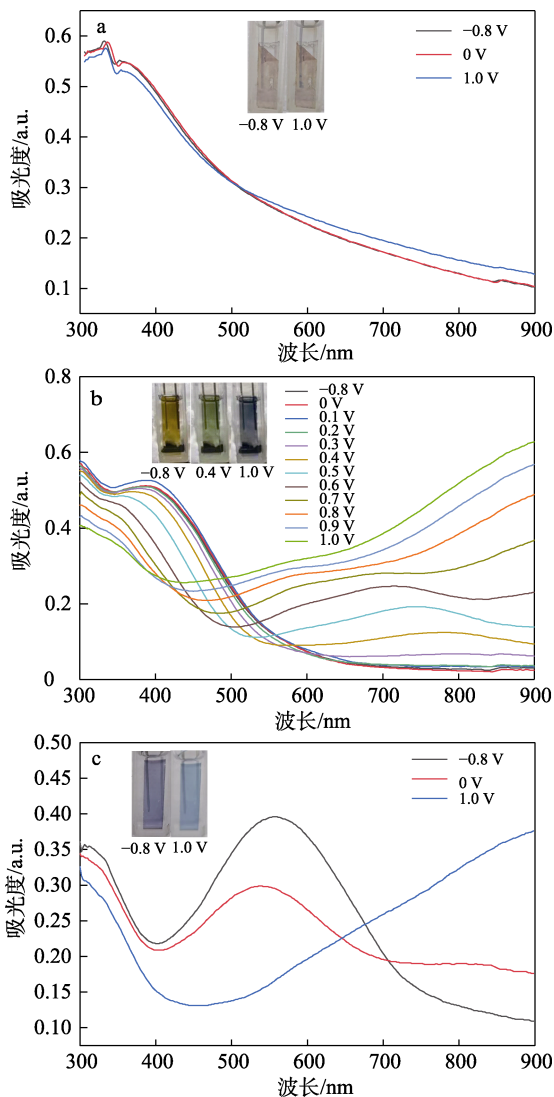


插图 为不同膜在不同电压下的颜色变化

图 6 P(CNPy<sub>4</sub>-co-EDOT<sub>6</sub>)膜 (a)、P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜 (b)、P(CNPy<sub>2</sub>-co-EDOT<sub>8</sub>)膜 (c) 和 PEDOT 膜 (d) 在不同外加电压下的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of P(CNPy<sub>4</sub>-co-EDOT<sub>6</sub>) film (a), P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>) film (b), P(CNPy<sub>2</sub>-co-EDOT<sub>8</sub>) film (c) and PEDOT film (d) at different applied potentials

此外, P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜在不同外加电位下显示出多色电致变色行为, 其中中性态 (-0.8 V) 下黄褐色变为中间掺杂态 (0.4 V) 草绿色, 并最终在完全掺杂态 (1.0 V) 变为蓝色(图 6b)。而含有较多 EDOT 单元的 P(CNPy<sub>2</sub>-co-EDOT<sub>8</sub>)膜(图 6c)则表现出与 PEDOT 膜(图 6d)相似的光谱电化学行为和电致变色现象, 均呈还原态 (-0.8 V) 深蓝色到完全掺杂态 (1.0 V) 浅蓝色的双色颜色变化。

综上所述, 通过优化调控  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT})$ , 制备的 P(CNPy<sub>3</sub>-co-EDOT<sub>7</sub>)膜具有更丰富的颜色变化。

### 2.5 电致变色性能分析

光学对比度、响应时间以及着色效率等是评估材料电致变色性能的重要参数。其中, 光学对比度 ( $\Delta T, \%$ ) 为在特定波长下着色状态和漂白状态之间的透射率变化; 响应时间则为电致变色材料在漂白状态和着色状态之间或在两种不同颜色之间切换所需的时间; 切换时间通常计算为在着色或褪色过程中从 0 到 90%/95% 的光学变化所需的时间<sup>[22]</sup>。显著的颜色转换对材料电致变色应用来说具有非常重要的意义。着色效率为特定波长下的光学密度变化与在单位面积下所注入电荷量的比值, 其计算公式为  $CE=\Delta OD/\Delta Q$ ,  $\Delta OD=\lg(T_b/T_c)$ <sup>[23]</sup>, 式中, CE 为着

色效率,  $\text{cm}^2/\text{C}$ ;  $\Delta\text{OD}$  为光密度变化;  $\Delta Q$  为电荷密度,  $\text{C}/\text{cm}^2$ ;  $T_b$  为薄膜褪色态时透过率, %;  $T_c$  为薄膜着色态时透过率, %。

图 7 为根据光谱动力学方法测试的  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在 750 nm 处的透过率随  $-0.8 \text{ V}/1.0 \text{ V}$  交替电压变化下的动力学曲线。

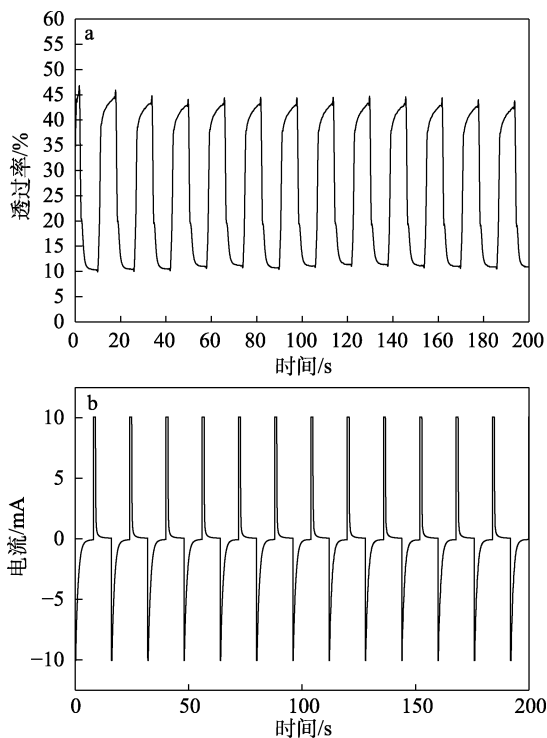


图 7  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在 750 nm 处的光学时间响应 (a) 和其在  $-0.8 \text{ V}/1.0 \text{ V}$  交替电压变化下的电流曲线 (b)

Fig. 7 Electrochromic switching response of  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  film at 750 nm (a); Current curve of  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  film under alternating voltage change of  $-0.8 \text{ V}/1.0 \text{ V}$  (b)

从图 7 可以看出,  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜的  $T_b$  为 45.8%,  $T_c$  为 10.1%。经计算,  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜的  $\Delta T$  为 35.7%, 着色响应时间 ( $t_c$ ) 为 0.76 s, 褪色响应时间 ( $t_b$ ) 为 1.43 s, CE 为  $219.6 \text{ cm}^2/\text{C}$ , 表明  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有显著的光学对比度、较短的响应时间和较高的着色效率。

## 2.6 开路稳定性能分析

记忆效应是指电致变色器件处于开路状态时的颜色保持能力, 也被称为双稳态, 反映了电致变色器件在去除外部电压后可以在漂白和着色状态下保持稳定<sup>[24]</sup>。与其他需要保持通电状态以保持“开启”状态的电子产品相比, 其并不总是需要通电以保持所需的光学特性, 具有典型的节能特征。图 8 为  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在 750 nm 处的开路稳定性测试结果。

从图 8 可以看出, 无论是氧化态还是还原态,  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜的透过率几乎没有变化, 其能

维持原来的色泽, 不会出现显著的褪色现象。表明  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在开路状态下具有优异的光存储性能。

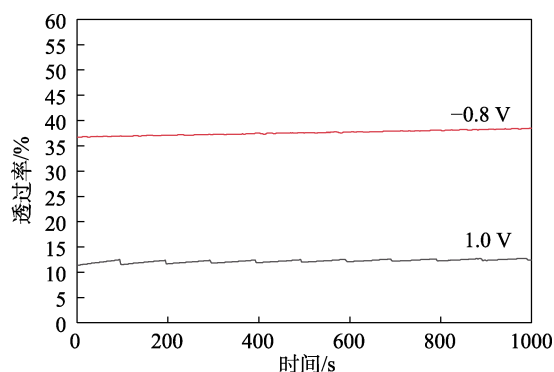


图 8  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜在 750 nm 处的开路稳定性  
Fig. 8 Open circuit stability of  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  film at 750 nm

## 3 结论

EDOT 和 CNPy 通过电化学聚合制备了  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜。

(1) 共聚单体 EDOT 的引入有效提高了 CNPy 的电化学聚合能力, 验证了电化学共聚法与调控单体比例手段相结合可以有效获得光电化学性能增强的导电共聚物电致变色材料。

(2)  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有电化学可逆性, 氧化还原性较好, 且具有较低的禁带宽度 ( $1.70\sim 2.32 \text{ eV}$ ) 和多孔的微观结构。由  $n(\text{CNPy}) : n(\text{EDOT}) = 3 : 7$  制备的  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有显著的电致变色特性, 可以在黄褐色、草绿色和蓝色之间相互转化。

(3)  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有良好的光学对比度 (35.7%)、较短的着色响应时间 (0.76 s)、较高的着色效率 ( $219.6 \text{ cm}^2/\text{C}$ ) 以及优异的光学记忆能力。

本文制备的  $\text{P}(\text{CNPy}_3\text{-co-EDOT}_7)$  膜具有更丰富的颜色变化和优异的光存储性能, 显示出在智能窗或显示器、节能电子设备领域的应用潜力, 可为 PPY 类导电聚合物电致变色材料的制备提供一种设计合成思路, 有望在有机高分子光电材料研究领域发挥重要作用。

## 参考文献:

- [1] LEE J Y, HAN S Y, CHO I, *et al.* Electrochemical and electrochromic properties of diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymer[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 83: 102-105.
- [2] XIONG S X, YIN S Y, WANG Y Y, *et al.* Organic/inorganic electrochromic nanocomposites with various interfacial interactions: A review[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 221: 41-53.
- [3] ZHOU M, LI F, DONG J D, *et al.* Advances in bifunctional electro-responsive materials for superior energy-efficient electrochromic energy storage devices[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7: 136.
- [4] HAO L (郝璐), YU D M (于德梅). Progress in polypyrrole nanomaterials[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2022, 38(6): 170-177.

(下转第 2659 页)