

2019-12-28

Electrochemical Cycling Stability of Polyaniline Films in Different Color Ranges

Kun XU

Kai-ling ZHOU

Hao WANG

The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100124;
haowang@bjut.edu.cn

Jing-bing LIU

Hui YAN

Recommended Citation

Kun XU, Kai-ling ZHOU, Hao WANG, Jing-bing LIU, Hui YAN. Electrochemical Cycling Stability of Polyaniline Films in Different Color Ranges[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 690-698.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180516

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180516

Artical ID:1006-3471(2019)06-0690-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 690-698

Http://electrochem.xmu.edu.cn

聚苯胺电致变色薄膜在不同颜色区间的 电化学循环稳定性研究

徐 坤,周开岭,汪 浩*,刘晶冰,严 辉

(北京工业大学材料科学与工程学院,北京 100124)

摘要: 本文采用电位阶跃和循环伏安法结合紫外可见光光度法研究了聚苯胺薄膜的电致变色性质. 聚苯胺薄膜颜色多变,颜色在浅黄色到绿色再到蓝色之间变化,本文研究在不同的颜色变化区间内聚苯胺薄膜的电化学循环稳定性. 研究表明,薄膜在黄色到蓝色(0.4 V~1.2 V)以及绿色到蓝色(0.8 V~1.2 V)区间变化时,电致变色循环性能较差,而在黄色和绿色(0.4 V~0.8 V)之间变化时循环稳定性良好,着色时间为 4.5 s,着色效率高达 $159.48 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$.

关键词: 聚苯胺;电致变色;光电性能;循环性能

中图分类号: O646;TQ174

文献标识码: A

电致变色是指材料在电场作用下发生离子与电子的共注入与共抽出,使材料的价态与化学组分发生可逆变化,从而使材料的透射与反射特性发生改变,具备这一特殊功能的材料称为电致变色材料^[1-2]. 电致变色材料主要分为两种:无机电致变色材料和导电聚合物. 导电高分子材料作为新兴材料,在二次电池、传感器、电致变色器件以及电磁屏蔽等方面都有着巨大的应用潜力,引起了人们的广泛关注^[3],在研究中有多种导电高分子材料如聚吡咯、聚苯硫醚、聚噻吩、聚苯胺等被发现. 其中,聚苯胺(PANI)由于结构特征独特、电化学活性高、空气中化学性质稳定等特点,在许多领域有着广泛的应用前景^[4].

制备 PANI 薄膜主要有化学浴和电化学沉积两种方法,而电化学沉积已被前人实验证明是最简单方便的方法^[5-7]. Tzung-Hua Lin^[5]等利用电沉积法制备聚苯胺薄膜,采用了 PANI 作为阳极着色聚合物,聚 3,4-亚乙基二氧噻吩(PEDOT)用作阴极着色聚合物,构建了电致变色装置(ECD). 在设置的工作电位范围内,PANI-PEDOT 电致变色装置可循环多达 2104 次. Wenzhi Zhang 等^[8]通过化学氧化法制备了聚苯胺薄膜,采用 4-氨基苄基膦酸对以氧化铟锡涂覆的导电玻璃(ITO 玻璃)进行改性.

X 射线光电子能谱(XPS)、衰减全反射红外光谱(ATR-IR)和原子力显微镜(AFM)的测量结果表明,在 PANI 和改性过的 ITO 表面之间形成了化学结合,改性后膜的稳定性提高很多. 循环伏安法和紫外-可见光谱的测量结果表明,经过处理的聚苯胺膜的氧化电位降低,并且该膜具有较高的电化学生活性. A C Sonavane 等^[9]通过 NiO 与 PANI 复合,X 射线衍射和红外光谱表明 NiO 和 PANI 的形成,SEM 则表明粒状 PANI 均匀分布在 NiO 结构上,并且复合薄膜颜色多变,对比度高,响应时间快,循环寿命大幅度提高.

对于聚苯胺的聚合方法、改性、复合等方面,诸多研究已经非常深入,但对聚苯胺薄膜在不同颜色变化区间性能的系统研究却很少. 本研究采用恒电流沉积法,以 ITO 玻璃为基底制备了具有电致变色性能的聚苯胺薄膜,测试了该薄膜在不同颜色变化区间内的电化学和光学性能. 并将电化学工作站和紫外可见光光度计联机,测试聚苯胺薄膜在不同电位区间的电化学性能和光学性能.

1 实验

1.1 仪器和试剂

苯胺、浓硫酸(98%,北京化工厂)、去离子水、无

水乙醇、高氯酸锂三水合物(99.0%,上海阿拉丁生化科技有限公司)、碳酸丙烯酯(99%,上海麦克林生化科技有限公司)。

恒电位仪、干燥箱、电化学工作站(Versa STAT 4,美国阿美泰克普林斯顿公司)、紫外可见光光度计(TU-1810,北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 实验过程

采用三电极法沉积聚苯胺薄膜,使用ITO玻璃作为工作电极,Ag/AgCl作为参比电极,铂片作为对电极。电聚合溶液由 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硫酸组成。ITO玻璃的几何面积为 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$,首先用丙酮漂洗,然后在乙醇和去离子水中依次超声处理20 min。干燥后,利用恒电位仪在电聚合溶液中沉积。制备聚苯胺薄膜利用恒流沉积,电流密度是 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,沉积时间30 min。沉积完毕后,放入干燥箱中进行低温干燥处理。将 LiClO_4 溶于碳酸丙烯酯(PC)溶液配制为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解质溶液。将紫外分光光度计和电化学工作站联机,测试聚苯胺薄膜的电致变色光学性能和电化学性能。测试聚苯胺薄膜不同电位下吸光度变化时,施加电位分别为0 V、0.2 V、0.4 V、0.6 V、0.8 V、1.0 V、1.2 V,持续时间10 s,随后在光谱300~1000 nm范围内进行吸光度测试。

2 结果与讨论

图1(A)为聚苯胺薄膜在不同电位下测得的紫外-可见光谱图。从图中可知,在320 nm附近出现的吸收峰为苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,表明聚苯胺处于掺杂态^[10]。随着电位升高,在450 nm附近的吸收带强度先增加到最大值(0.6 V),说明随着电位的升高,聚苯胺被氧化,聚苯胺中的自由基开始一直增加。

在650 nm附近吸收带强度达到最大值后开始减小,表明苯胺氧化加深转化为单极化子或醌式结构^[11],而自由基开始减少。在600~850 nm处,表征极化子或醌式结构的吸收带随着电位升高发生蓝移^[11],说明聚苯胺在向氧化态方向转变。

聚苯胺薄膜在电位为0.2 V和0.4 V时的紫外检测,结果如图1(B)所示。电位为0.2 V和0.4 V时分别在322 nm、790 nm及322 nm、779 nm处存在吸收。其中,322 nm处为苯胺链上苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[12],790 nm及779 nm处为苯胺链上醌环的 $\pi-\pi^*$ 电子激发。电位为0.2 V时在790 nm处存在吸收,而电位为0.4 V时蓝移至779 nm处吸收,蓝移可能是由于醌环结构存在一定的过氧化降解所致^[12]。而吸收峰在474 nm处峰不明显并出现降低,这可能是由于与吸收峰有关的物质在随后的化学反应中消耗掉了。

利用循环伏安法研究聚苯胺薄膜的电化学性能,图2(A)表示在0.2~1.2 V电位区间中,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 的PC溶液中扫描的循环伏安曲线。扫描电位从阴极方向开路电位(OCP,1.0 V)开始扫描,并且在OCP和阴极电位之间,较明显的阴极峰A1和较小的阴极峰A2分别在0.4 V和1.0 V处出现。在反向扫描过程中,循环伏安曲线有3个还原峰,分别在C1(0.1 V)、C2(0.5 V)、C3(0.8 V)处。阴极电流峰值A1和阳极电流峰值C1相对应,涉及到的反应为还原态聚苯胺(Leucoemeraldine Base)和半还原态聚苯胺(翠绿亚胺盐,Emeraldine Salt)之间的反应^[13],在氧化时伴随着掺杂/去掺杂。阴极电流峰值A2对应阳极电流峰值C3,涉及到的反应为半还原态聚苯胺(ES)

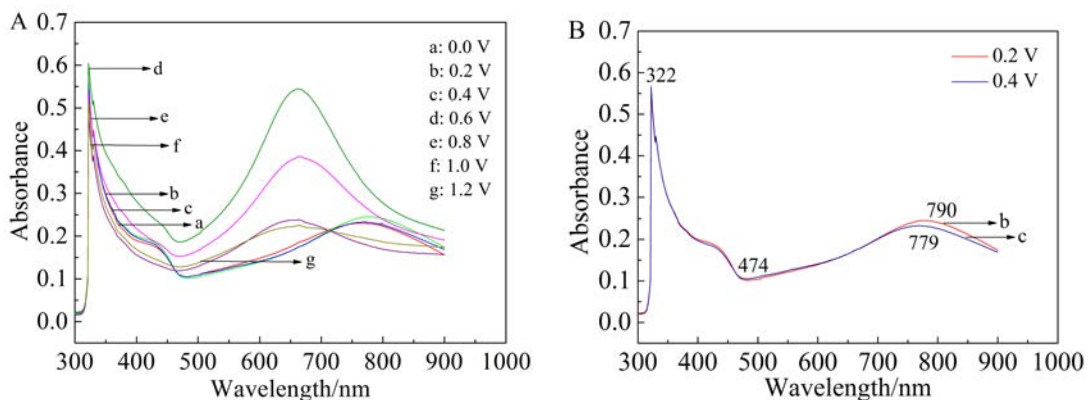


图1 (A)不同电位下聚苯胺薄膜的紫外-可见吸收光谱图;(B)电位为0.2 V和0.4 V时的紫外可见-吸收光谱图

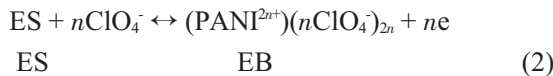
Fig. 1 UV-Vis spectra of the polyaniline film at (A) various potential, and (B) 0.2 V and 0.4 V.

和半氧化态(翠绿亚胺碱, Emeraldine Base), 可能是在反应时聚苯胺氧化分解成苯并醌和醌亚胺. 在正向扫描过程中, 还原峰 C1、C3 与氧化峰 A1 (0.4 V)、A2(1.0 V)相对应, 其中与还原峰 C2 对应的氧化峰不太明显, 可能是在反应过程中与氧化有关的物质消耗掉了. 第二个峰 C2 为还原态的聚苯胺转化为半还原态的聚苯胺, 第三个峰 C3 为半还原态的聚苯胺转化为半氧化态的聚苯胺, 而第一个峰 C1 可能涉及聚苯胺的水解或降解等复杂过程. 其中的氧化还原反应可以通过下面的反应式表示^[4].

还原态(LB)和半还原态(ES)的反应可以用公式(1)来表示(氧化还原峰 A1、C2):



半还原态(ES)和半氧化态(EB)的反应可以用(2)来表示(氧化还原峰 A2、C3):



如图 2(B)所示, 可以看出聚苯胺薄膜在电解质溶液中的颜色变化, 当电位为 0.4 V 时薄膜的颜色从黄色变为绿色, 而当电位为 0.8 V 时从绿色开始向蓝色变化. 公式(1)和(2)解释了黄色到绿色和绿色到蓝色区间内的颜色变化, 但没有黄色到蓝色区间的变化公式, 因此还原态(LB)和半氧化态(EB)之间的变化可以用下面的反应式(3)来表示:



以上结果可以显示, 电位大小与薄膜的颜色紧密相关, 因而可以将颜色变化和电位区间紧密联系起来, 探究不同颜色区间内薄膜的光电化学性能. 作者设计了黄色到绿色、绿色到蓝色以及黄色到蓝色三个颜色变化区间, 电位区间设计为 0.4 ~ 0.8 V、0.8 ~ 1.2 V 和 0.4 ~ 1.2 V.

图 3 采用循环伏安法(CV)测定聚苯胺薄膜在不同电位窗口下的稳定性, 扫描速率为 50 mV · s⁻¹. 从图 3(A)的 CV 曲线可以看出, 在 -0.2 ~ 1.2 V 区间内, 经过 100 圈循环后, CV 曲线电流值接近于 0, 说明薄膜失去了活性, 通过肉眼可见薄膜大面积脱落; 而图 3(B)、(C)、(D)中为三个电位区间经过多次循环后的 CV 曲线. 经过 100 次循环后, 图 3(B)、(C)、(D)显示薄膜的 CV 曲线重合性良好. 虽然由于电极极化内阻的存在, 导致图形稍微偏离第一圈的曲线, 但每次循环后电荷几乎没有衰减^[15];

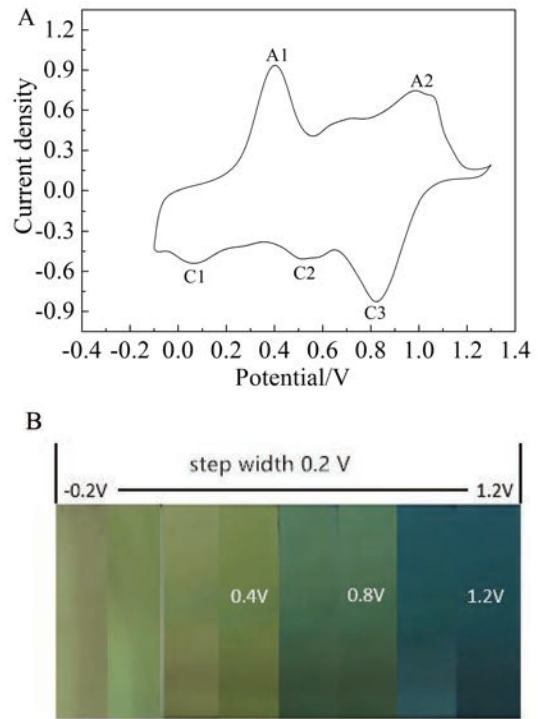


图 2 (A)扫描速率为 50 mV · s⁻¹ 时聚苯胺薄膜的循环伏安曲线;(B)聚苯胺薄膜在不同电位下的颜色变化

Fig. 2 (A) Cyclic voltammogram curve of polyaniline film at a scan rate of 50 mV · s⁻¹; (B) Color switching of the polyaniline film at different potentials.

而图 3(B)、(C)经过 1000 次循环后, 仍能和第一圈接近重合, 表示循环性能良好, 而图 3(D)中则衰减成了第一圈的一半, 电化学性能有了很大的衰退. 相比图 3(A)中经过 100 次循环后薄膜大面积脱落, 三个区间内的循环稳定性都有了很大提高, 说明通过测试不同电位区间可以提高薄膜的寿命. 在三个电位区间中, 0.4 ~ 1.2 V 下薄膜的衰减较快, 而另两个区间内薄膜的循环性能良好, 说明聚苯胺薄膜在不同变色区间中的变色机理有很大不同.

CV 循环对于不同区间内的电化学测试来说具有一定的局限性, 在 0.4 ~ 1.2 V 电位区间内, 并非黄色到蓝色直接变化, 中间势必经过绿色这一阶段, 这会对实验结果产生很大的影响. 因此, 作者引入了双步计时电位法对样品进行测试.

如图 4(A)所示, 计时电位设置为 0.4 ~ 0.8 V、0.8 ~ 1.2 V 和 0.4 ~ 1.2 V, 持续 10 秒. 从图 4(B)可以看出, 当电位为 0.4 ~ 0.8 V 时, 阳极和阴极峰值电流在 3000 次循环后, 阳极和阴极的峰值电流分

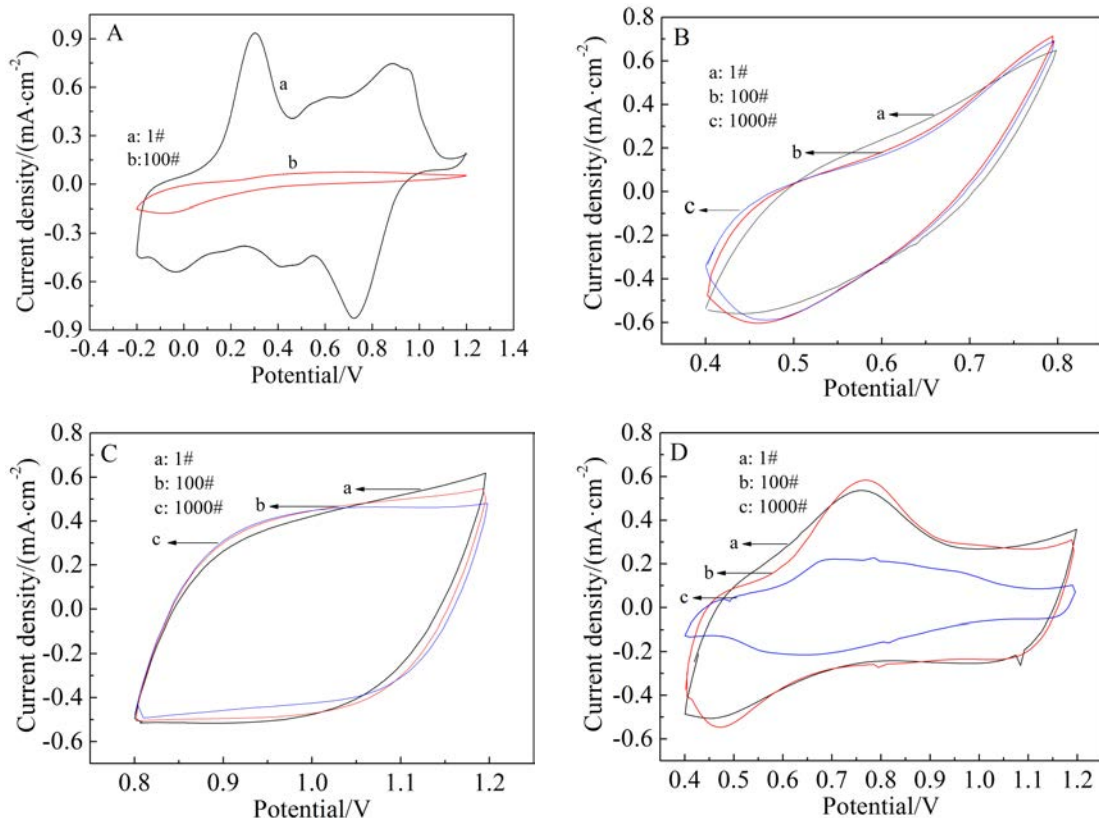


图 3 (A)、(B)、(C)、(D)分别表示在-0.2 ~ 1.2 V、0.4 ~ 0.8 V、0.8 ~ 1.2 V、0.4 ~ 1.2 V 电位窗口时扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves under potential windows of (A) -0.2 ~ 1.2 V, (B) 0.4 ~ 0.8 V, (C) 0.8 ~ 1.2 V, (D) 0.4 ~ 1.2 V at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

别下降 35%和 7%;当计时电位增加到 0.8 ~ 1.2 V 时,如图 4(C)所示,经过 500 次循环后,阳极和阴极的峰值电流分别下降 88%和 84%,电流接近于 0,表明薄膜已经没有电致变色活性.在图 4(D)中,当电位窗口变为 0.4 ~ 1.2 V 时,3000 次循环后,阳极和阴极的峰值电流分别下降 35%和 18%,表明膜的活性下降.由上可见,当电位窗口在 0.4 ~ 0.8 V 时,即薄膜在黄色变为绿色区间内的循环稳定性能良好,有较高的寿命.

图 5(A)表示在不同电位区间时薄膜的光学调制幅度,波长为 550 nm.从图中可以看出,0.4 ~ 0.8 V 电位区间中薄膜的光学调制幅度大约为 9%左右,0.8 ~ 1.2 V 时光学调制幅度为 14%左右,0.4 ~ 1.2 V 时大约为 24%.0.4 ~ 1.2 V 区间光学调制幅度最高,大约是 0.4 ~ 0.8 V 区间和 0.8 ~ 1.2 V 区间之和,这说明不同颜色变化区间所对应的光学调制幅度明显不同.

图 5(B)为聚苯胺薄膜在扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

时在不同电位测得的光谱图.当电位从 0.4 V 提高到 1.2 V 时,薄膜的透过率逐渐变小,即颜色逐渐加深,由黄色变为绿色再变为蓝色.在实验中还可观察到聚苯胺薄膜可在黄色、绿色和蓝色三种颜色之间重复转换,有较好的重复性和稳定性.

图 5(C)表示不同电位窗口下聚苯胺膜的响应时间.响应时间被定义为在稳定漂白状态和有色状态之间达到最终电流变化 90%的时间.从图中可以看出,在 0.4 ~ 0.8 V 区间内,即黄色到绿色之间,薄膜着色、褪色时间最短,着色时间为 5.4 s,褪色时间为 9 s.通常薄膜的着色、褪色时间不同,一般褪色时间大于着色时间.

一种好的电致变色材料不仅应该具有优良的循环可逆性,还应该具有较高的着色效率^[6].着色效率是衡量电致变色材料和器件变色性能的一个重要参数^[7],着色效率通过公式(4)、(5)计算如下:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (4)$$

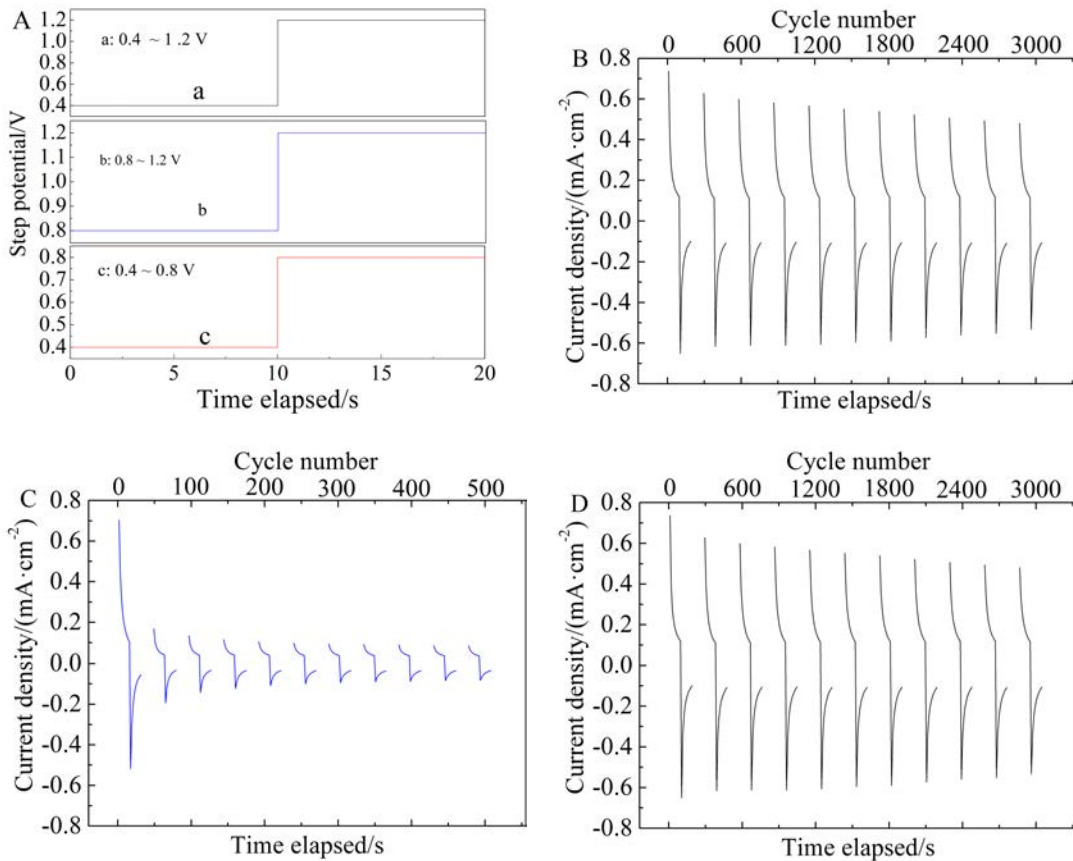


图 4 (A)表示计时电位 0.4~0.8 V,0.8~1.2 V,0.4~1.2 V,时间为 10 s;(B)、(C)、(D)表示电位为 0.4~0.8 V,0.8~1.2 V 和 0.4~1.2 V 的计时电流曲线。

Fig. 4 (A) Step potentials (0.4~0.8 V, 0.8~1.2 V, 0.4~1.2 V) applied to the PANI film for 10 s. The chronoamperometric curves upon cycling under a step potential of (B) 0.4~0.8 V, (C) 0.8~1.2 V and (D) 0.4~1.2 V.

$$\Delta OD(\lambda) = \lg \frac{T_b}{T_c} \quad (5)$$

其中, ΔOD 表示材料在着色、褪色状态下光密度的变化, T_b 和 T_c 表示褪色和着色状态下的光学调制幅度, Q 表示在着色、褪色过程中注入或者抽出的单位电荷量, 单位为 $C \cdot cm^{-2}$. 如图 5(D)所示为不同电位窗口下的着色效率, 从图中可以看出, 0.4~0.8 V 区间着色效率最高 (即黄色到绿色之间着色效率最高), 高达 $159.48 cm^2 \cdot C^{-1}$.

图 6(A)、(B)、(C)表示的是经过多次循环后不同电位区间的电荷量变化曲线, 图 6(D)中表示的是初始注入的电荷量和经过多次循环后抽出的电荷量的变化. 电荷量可以通过即时电流的积分来进行计算, 按照下图中公式(6)、(7)所示^[11]:

$$Q = \int Idt \quad (6)$$

$$V = \frac{dv}{dt} \quad (7)$$

其中, I 是瞬时电流密度, V 是瞬时电流电位, t 是采样时间. 将等式(6)和(7)合并计算, 电荷量(Q)可用公式(8)表示:

$$Q = \frac{\int Idv}{V} \quad (8)$$

在的 0.4~0.8 V 区间内, 经过 3000 次循环后, 电荷的注入和抽出量相差不大, 注入和抽出电荷量分别衰减了 4.5%和 14.5%(图 6 (A)). 而在 0.8~1.2 V 中经过 500 次循环后, 电荷量明显衰减, 注入和抽出量分别衰减了 82.3%和 72.3%(图 6(B)). 在的 0.8~1.2 V 区间中, 经过 3000 次循环后, 注入和抽出电荷量分别衰减了 22.9%和 2.3%(图 6(C)). 从图 6(D)中可以看出, 注入电荷量 Q_{in} 和脱出电荷量 Q_{ex} 有很大不同. 在 0.4~0.8 V 区间内, 注入电荷量 Q_{in} 和脱出电荷量 Q_{ex} 分别 $1.2188 mC \cdot cm^{-2}$ 和 $1.1561 mC \cdot cm^{-2}$, 其循环可逆性^[18] K 值(Q_{ex}/Q_{in})为 94.9%, 表明其使用寿命较长, 薄膜结构稳定; 在 0.8~

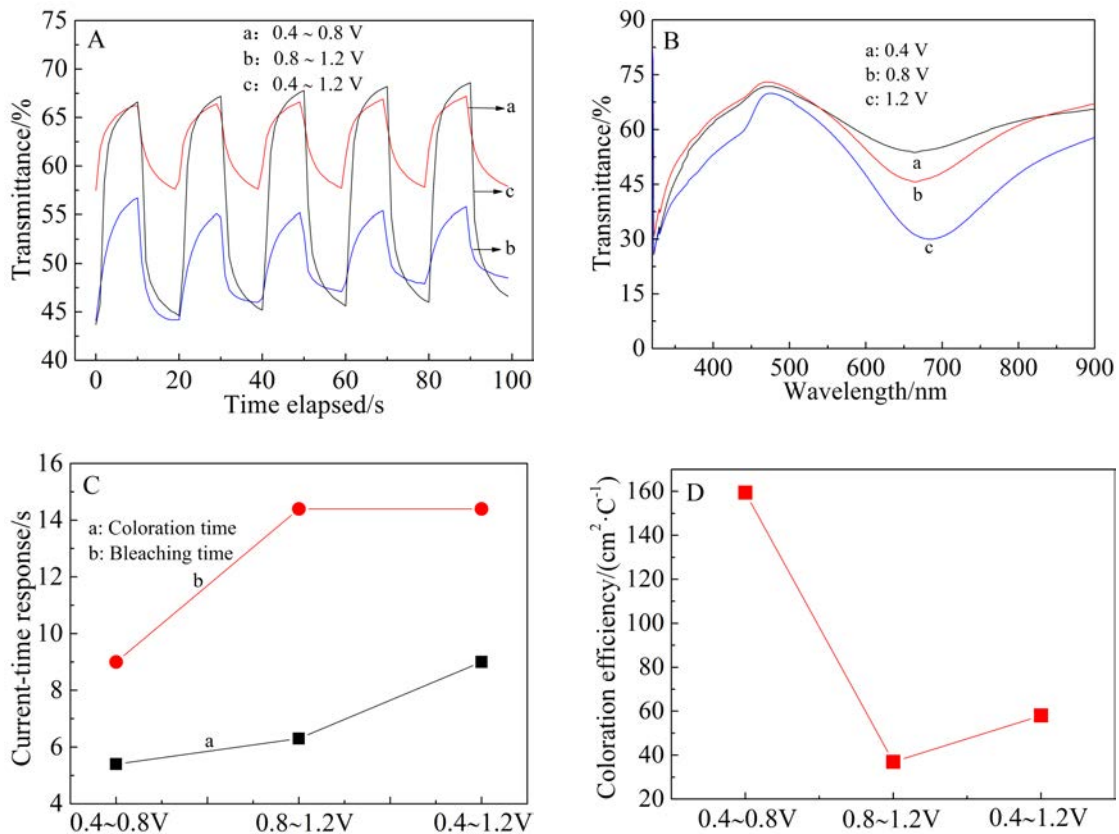


图 5 (A)不同电位窗口在 550 nm 的光学对比度;(B)聚苯胺薄膜光学调制幅度随波长的变化;(C)不同电位窗口下着色、褪色过程中的响应时间;(D)不同电位窗口在 550 nm 下的着色效率

Fig. 5 (A) Optical modulation amplitude at 550 nm for different voltage windows; (B) The variation of transmittance vs. wavelength for PANI film; (C) Current-time response of the PANI film under different potential windows about coloration and bleaching process; (D) Coloration efficiency of the PANI film at 550 nm under different potential windows.

1.2 V 区间内, Q_m 和 Q_{ex} 分别为 $2.9291 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.52905 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其 K 值仅为 18.1%, 说明电荷量损失大, 薄膜稳定性差; 在 $0.4 \sim 1.2 \text{ V}$ 区间内, Q_m 和 Q_{ex} 分别为 $2.9998 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.3445 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其 K 值为 78.2%, 说明电荷量有一定损失, 薄膜稳定性较差. 通过以上测试表明, 黄色到绿色变化时电荷量比较稳定, 薄膜电化学性能稳定; 而黄色到绿色和绿色到蓝色区间内衰退明显, 薄膜电化学性能比较差.

通过查阅前人关于聚苯胺的研究发现, 对聚苯胺薄膜的循环稳定性的研究较少, 即使有研究也发现薄膜的循环稳定性很差. Dang Hai Ninh^[19] 等人研究了聚苯胺薄膜在电解质 H_2SO_4 溶液中的性能变化. 聚苯胺薄膜进行循环伏安测试时循环 10 圈以后, 曲线大幅度减小, 电化学活性迅速降低, 说明循环稳定性比较差. 而本文创新性地选取

不同颜色区间, 通过电位不同控制颜色变化, 寿命达到了 3000 圈, 大幅度提高了聚苯胺薄膜的循环稳定性.

图 7 为聚苯胺薄膜在三种颜色之间变化时的状态示意图. 聚苯胺薄膜具有三维立体结构, PANI 的电致变色性能与其独特的氧化还原掺杂/去掺杂工艺密切相关^[5]. 从图 7 可以发现, 当薄膜为黄色时, 聚苯胺薄膜状态为全还原态, 结构比较稳定, 随着发生氧化还原反应, 状态变为半还原态(绿色)和半氧化态(蓝色). 还原态和半还原态之间氧化还原反应如公式(1)所示, Watanabe A 等认为结构之间的氧化还原反应导致颜色发生变化, 而自由基阳离子的形成导致聚苯胺薄膜从全还原态到半还原态变化^[20]. 半还原态和半氧化态之间氧化还原反应如公式(2)所示, 半还原态至半氧化态的变化是由于醌亚胺结构和 ClO_4^- 的介入形成掺杂态. 当扫

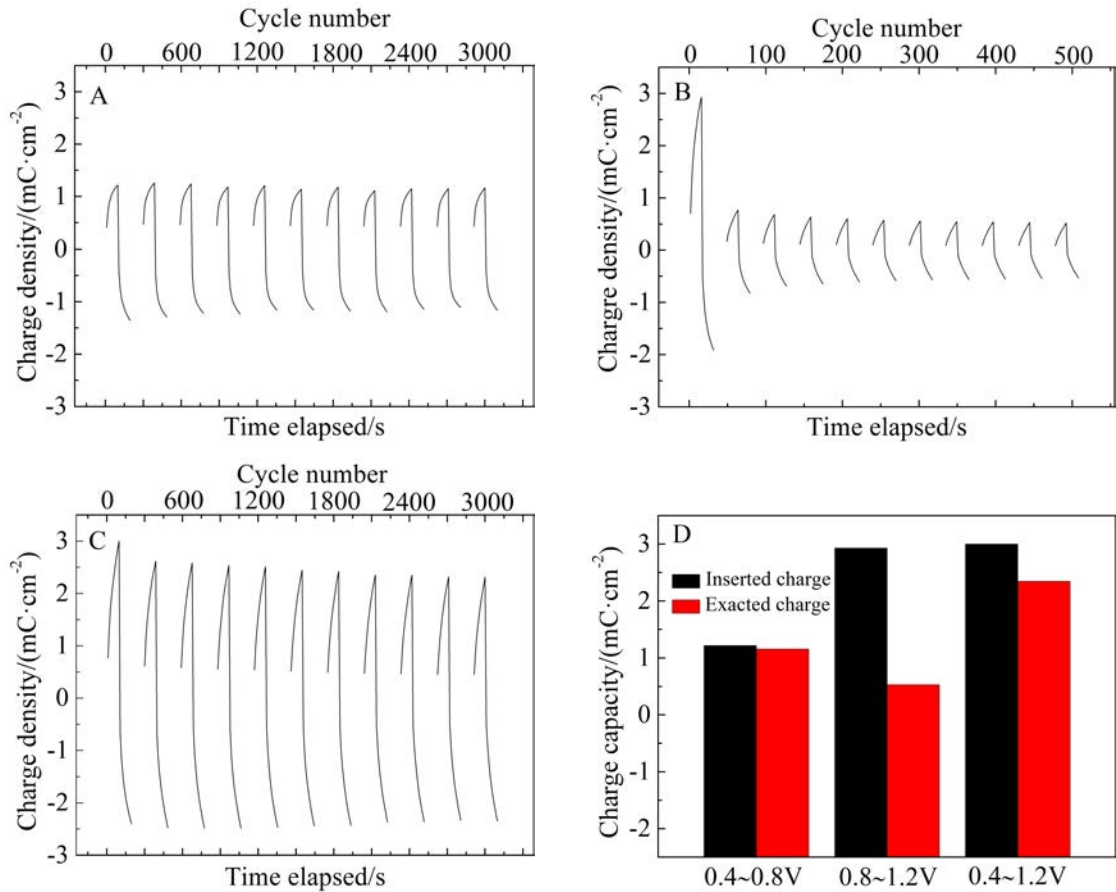


图 6 (A)、(B)、(C)表示 0.4~0.8 V、0.8~1.2 V 和 0.4~1.2 V 电位下的电荷量;(D)表示不同电位区间中初始注入和最后抽出的电荷密度。

Fig. 6 Charge curves of (A) 0.4~0.8 V, (B) 0.8~1.2 V, and (C) 0.4~1.2 V during the step potential. (D) The charge of initially injected and finally extracted in different voltage intervals.

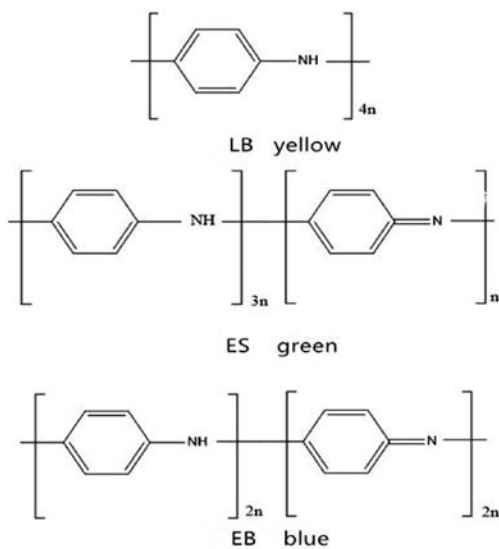


图 7 聚苯胺的三种状态示意图^[13]

Fig. 7 The diagram showing three kinds of states with polyaniline film^[13]

描电位高于 0.8 V 时, 醌亚胺结构水解形成对苯醌, 导致电致变色行为不稳定. 总之, 聚苯胺薄膜在浅黄色到绿色变化时, 自由基阳离子变化导致薄膜破坏小, 薄膜电致变色性能良好. 而在其他颜色区间内变化时, 结构水解导致电致变色行为不稳定, 电致变色性能较差.

3 结 论

本文采用恒电流法合成了具有电致变色性能的聚苯胺薄膜, 通过探究不同电位区间聚苯胺薄膜的光电性能发现: 1) 当电位为 0.4~0.8 V 即在黄色和绿色之间变化时, 计时电流无明显变化, 电荷量变化稳定, 薄膜电致变色性能良好; 而在 0.4~1.2 V 和 0.8~1.2 V 即黄色到蓝色和绿色到蓝色区间内计时电流衰退明显, 薄膜电致变色性能较差. 2) 当电位为 0.4~0.8 V 时, 薄膜的颜色可明显地呈现由黄色到绿色的可逆变化, 计时电流循环稳定

性能良好, 有较高的寿命. 着色时间为 4.5 s, 着色效率高达 $159.48 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$.

参考文献(References):

- [1] Granqvist C G. Handbook of inorganic electrochromic materials (1st Edition)[M]. The Netherlands, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 1995.
- [2] Deng Z H(邓正华), Wan G X(万国祥), Qu X Z(屈晓庄), et al. Study on electrochromic effect of polyaniline film[J]. Materials Science Progress(材料科学进展), 1988, 2(2): 20-25.
- [3] Cao X Y(曹晓燕). Some effects of Co on the electrochromic properties of NiO_xH_y film[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 1999, 5(1): 59-67.
- [4] Tan Y T(谭永涛), Ran F(冉奋), Wang L R(王翎任), et al. Electrochemical capacitive performance of polyaniline electrode with different electrolytes[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(1): 88-92.
- [5] Lin T H, Ho K C. A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90(4): 506-520.
- [6] Wei H G, Yan X R, Wu S J, et al. Electropolymerized polyaniline stabilized tungsten oxide nanocomposite films: electrochromic behavior and electrochemical energy storage[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(47): 25052-25064.
- [7] Huang M R, Tao T, Li X G, et al. An electrochromic film device to teach polymerelectrochemical physics[J]. American Journal of Physics, 2007, 75(75): 839-843.
- [8] Zhang W Z, Ju W X, Wu X M, et al. Structure, stability and electrochromic properties of polyaniline film covalently bonded to indium tin oxide substrate[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 542-551.
- [9] Sonavane A C, Inamdar A I, Deshmukh H P, et al. Multi-coloured electrochromic thin films of NiO/PANI [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(31): 315102.
- [10] Zhang G R(张贵荣), Xu C T(徐承天), Zhang A J(张爱健), et al. Study on electrochemical copolymerization of aniline with p-phenylenediamine on ITO electrode by *in situ* UV-Vis spectroscopy and characterization of the copolymer[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2008, 66(3): 376-384.
- [11] Wang Y Y(王杨勇), Jing X L(井新利), Qiang J F(强军锋). *In-situ* polymerization of polyaniline/carbon nanotube composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2004, 21(3): 38-43.
- [12] Fan J X(范竞雄), Yang J P(杨继萍). Synthesis and characterization of polyaniline-palladium nanocomposites via *in-situ* reduction method[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites(玻璃钢/复合材料), 2013, z2(6): 53-56.
- [13] Firat Y E, Peksoz A. Electrochemical synthesis of polyaniline/inorganic salt binary nanofiber thin films for electrochromic applications[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(4): 3515-3522.
- [14] Xu N, Shen X D, Cui S, et al. A facile process for preparation of polyaniline/polyacrylic acid composite electrochromism films[J]. High Performance Polymers, 2011, 23(7): 489-493.
- [15] Xu L(徐磊), Wang W(王玮), He B L(贺本林), et al. Capacitance performance of polyaniline in organic solvent [J]. Development and Application of Materials(材料开发与应用), 2009, 24(2): 25-28.
- [16] Ma L H(马丽华). Preparation and characterization water-soluble conductive polyaniline complex electrochromic film[D]. Southwest University(西南大学), 2007.
- [17] Zhou K L, Wang H, Zhang Y Z, et al. Understand the degradation mechanism of electrochromic WO_3 films by double-step chronoamperometry and chronocoulometry techniques combined with *in-situ* spectroelectrochemical study[J]. Electroanalysis, 2017, 29(6): 121-125.
- [18] Wang Z C, Hu X F, Kaell P O, et al. High Li^+ -ion storage capacity and double-electrochromic behavior of sol-gel-derived iron oxide thin films with sulfate residues [J]. ChemInform, 2001, 32(41): 186-191.
- [19] Dang H N, Thao T T, Long P D, et al. Characterization of electrochromic properties of polyaniline thin films electropolymerized in H_2SO_4 solution[J]. Open Journal of Organic Polymer Materials, 2016, 6(1): 30-37.
- [20] Watanabe A, Mori K, Iwasaki Y, et al. Polyanilines prepared by electrochemical polymerization: Molecular weight of polyaniline films[J]. Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry, 2010, 27(13): 167-174.

Electrochemical Cycling Stability of Polyaniline Films in Different Color Ranges

XU Kun, ZHOU Kai-ling, WANG Hao*, LIU Jing-bing, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100124)

Abstract: The electrochromic behaviors of polyaniline films were investigated by potential step and cyclic voltammetry coupled with UV viscosity photometer. The polyaniline films show colorful changes from pale yellow to green and then to blue. Electrochromic stability, electrochemical behavior, coloring performance, optical properties and surface formations of the produced films were studied in detail. The working electrode was the flexible PANI electrode, and the counter electrode and the reference electrode were a platinum sheet and Ag/AgCl, respectively. The *in situ* optical transmittance of the PANI film at 650 nm was measured using an ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC) combining with a square quartz tank during all electrochemical cycling. The electrochemical tests were performed on a Princeton Versa STAT 4 electrochemical workstation. The electrochromic performance of polyaniline films has been studied using cyclic voltammetry and chronoamperometry over the potential window of -0.2 to 1.2 V in 1 mol·L⁻¹ LiClO₄⁺ propylene carbonate. The polyaniline films exhibited electrochromism with color that changed from pale yellow (Leucoemeraldine base at 0.4 V) to dark green (Emeraldine salt at 0.8 V) to dark blue (Emeraldine base at 1.2 V) in their oxidized states. This work reports the electrochemical cycling stability of polyaniline films in different color change intervals. It was found that the chronoamperometric current did not change significantly in the interval from yellow to green. In addition, the charge amount changed steadily and the electrochromic performance of the film was good. The electrochromic cycle performance was poor when the film changed from yellow to blue as well as green to blue. While in the interval from yellow to green on switching between 0.4 and 0.8 V, the electrochemical cycling stability was good; the response time of the film for the coloring was found to be 4.5 s and the coloring efficiency of the polyaniline film was observed to be 159.48 cm²·C⁻¹.

Key words: polyaniline; electrochromism; optoelectronic performance; cyclic performance