

# 聚苯胺类电致变色材料的研究进展

张文治<sup>1, 2\*</sup>, 刘 然<sup>1</sup>, 吴新明<sup>1</sup>, 郑建龙<sup>2</sup>

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710021;

2. 总后建筑工程研究所, 西安 710032)

**摘要:**电致变色材料作为一种绿色环保、节能低碳的新型功能材料,可广泛应用于显示器件、智能窗、节能建筑、国防军事伪装等领域,得到了人们极大的关注。本文综合前人工作,总结了聚苯胺类电致变色材料的最新研究进展,详细介绍了苯胺和取代苯胺均聚物、苯胺和取代苯胺共聚物、聚苯胺衍生物基杂化材料和带有苯胺齐聚物侧链的变色材料的合成及研究现状,特别从材料的分子结构、溶解及变色性能出发,指出了目前聚苯胺类变色材料所存在的问题,并展望了未来改进的方向。

**关键词:**聚苯胺; 电致变色; 杂化材料; 齐聚物

## 引言

电致变色材料是指在外界电场的作用下,材料通过电化学过程引起氧化还原反应,导致其对光透射或反射产生可逆的变色现象<sup>[1]</sup>。电致变色材料的研究已经有相当长的历史,早在上世纪 30~40 年代就有关于电致变色的报道<sup>[2]</sup>。直到 60 年代,PKatt 才对有机颜料的电致变色性能进行了系统的研究<sup>[3]</sup>。70 年代初,Deb 研制出了第一个薄膜电致变色器件并发现了室温下非晶金属氧化物膜的电致变色效应<sup>[4]</sup>,开发了固态电致变色材料在实验成像器中的应用,这一开创性工作引起了各国学者的极大兴趣。80 年代,自 Schoot 等<sup>[5]</sup>合成有机电致变色材料及 Shirakawa 等<sup>[6]</sup>发现导电聚乙炔以来,导电高分子材料在世界范围内掀起了研究和开发的热潮。由于有机电致变色材料具有颜色变化丰富、易于加工、成本低廉、容易分子设计及其独特的中远红外发射性等特点<sup>[7]</sup>,在智能窗<sup>[8]</sup>、军事伪装<sup>[9]</sup>、工业检测和监控<sup>[10]</sup>、新一代无视角限制显示器件<sup>[11]</sup>等方面有着极大的应用潜力。

作为聚合物电致变色材料中的一种,聚苯胺(Polyaniline, PANI)具有合成简单、价格低廉、电导率高、环境稳定性及循环可逆性好等优点,成为最受关注的导电高分子材料之一<sup>[12]</sup>。聚苯胺以其特殊的结构掺杂去掺杂形成不同氧化态,聚苯胺处于不同状态时的分子结构示意图及颜色如图 1 所示<sup>[13]</sup>。PANI 的颜色变化可以从全还原态(Leucoemeraldine, LE)的黄色到掺杂部分氧化态(Emeraldine salt, ES)的绿色和未掺杂部分氧化态(Emeraldine base, EB)的蓝色以及全氧化态(Pernigraniline)的紫色。本文将从苯胺和取代苯胺均聚物、苯胺和取代苯胺共聚物、聚苯胺衍生物基杂化材料和带有苯胺齐聚物侧链的变色材料等方面介绍聚苯胺类电致变色材料的最新研究进展。

## 1 苯胺和取代苯胺均聚物

均聚型聚苯胺是人们最早研究聚苯胺时采用的一种普遍的方法,聚苯胺的化学合成是在酸性介质中用氧化剂使苯胺单体氧化聚合。化学法能够制备大批量的聚苯胺样品,也是最常用的一种制备聚苯胺的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.002

收稿:2014-08-22;修回:2015-01-20;

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项(2013JK0653);国家自然科学基金项目(51303147);中国博士后科学基金项目(2014M562588)资助;

\* 通讯联系人,张文治(1980—),男,博士,主要从事有机/高分子光电功能材料设计与可控制备的研究, E-mail: zhangwz@xatu.edu.cn.

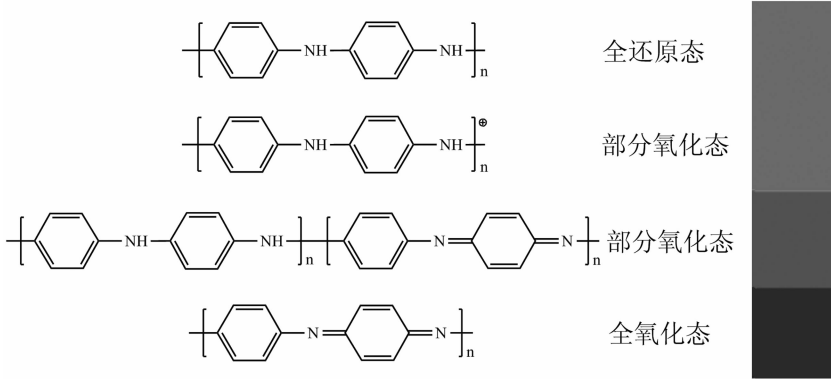


图 1 聚苯胺处于不同状态时的结构示意图及颜色<sup>[13]</sup>

Figure 1 The structure and color of polyaniline in different states<sup>[13]</sup>

方法<sup>[14]</sup>。除此之外,还有一种常用的方法,即利用电化学方法制备聚苯胺。上海交通大学的李辉等<sup>[15]</sup>在含有苯胺的电解质溶液中利用电化学法制得了聚苯胺。通过选择合适的条件,使苯胺在阳极上发生氧化聚合反应生成粘附于电极表面的聚苯胺薄膜。研究了实验电压、酸浓度、酸类型和通电时间对聚苯胺电致变色膜的影响,其中以电压的变化影响最大,而盐浓度、盐类型的改变对聚苯胺电致变色膜的形成并无明显影响。

天津科技大学的董丹霞等<sup>[16]</sup>以苯胺单体为原料,将其溶于酸溶液中,采用电化学法在 FTO 玻璃衬底上制备聚苯胺电致变色薄膜。通过研究苯胺单体浓度、酸的种类、电沉积时间、电流密度等对薄膜制备及电致变色性能的影响,确定了合成聚苯胺的最佳条件。结果表明,聚苯胺薄膜的最佳制备条件是在 1mol/L 硫酸溶液中加入 0.15mol/L 苯胺单体,以 10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 的电流密度电沉积 40min,利用此种方法制得的聚苯胺电致变色薄膜在 -0.2~0.8V 范围内的光透过率变化明显,变色速度较快,色彩丰富,在不同电位时可显示黄色、淡绿色、蓝绿色、蓝色、紫色等不同颜色,着色效率可达到 55cm<sup>2</sup>/C。

此外,也有人通过将苯胺结构中引入一定取代基再进行聚合生成聚苯胺的衍生物。江苏科技大学的周海俊等<sup>[17]</sup>采用乳液聚合法合成了具有较好溶解性能的聚(*N*-乙基苯胺)(PNEA),经盐酸掺杂后其电导率为 1.03 $\times 10^{-5}$ S/cm。研究表明,乳化剂用量对产物分子量和产率有较大影响。当乳化剂与单体的摩尔比为 1:2 时,聚(*N*-乙基苯胺)具有最大的分子量和产率。此外,乙基的引入使 N 原子上的电子云密度增加,导致 PNEA 与溶剂的作用力增大,从而表现出特独的溶致变色性能。

近来,河南师范大学的李春艳等<sup>[18]</sup>在酸性介质中采用循环伏安和恒电位电解两种电化学方法制备了聚 *N*-羟乙基苯胺(PANA),并探讨了酸的种类、酸的浓度、单体浓度、扫描速率、扫描方式和扫描电压上限等对 PANA 形貌及电化学活性的影响。结果表明,制得的 PANA 都具有电化学活性,在无机酸中的成膜性比在有机酸中的成膜性好,其中在高氯酸中的成膜效果最好。两种方法聚合得到的 PANA 颗粒均匀,呈球状或鳞片状,具有较好的电致变色性能和热稳定性,循环稳定性好,符合电致变色材料的基本要求。

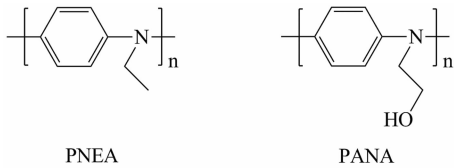


图 2 均聚型苯胺衍生物分子结构示意图

Figure 2 Schematic representation of molecular structure of polyaniline derivatives

## 2 苯胺和取代苯胺共聚物

聚苯胺具有良好的导电性、环境稳定性以及低廉的价格,但由于其溶解性能、可加工性能及物理性能较差等问题限制了其应用与发展。国内的一些学者从 2002 年开始尝试通过将苯胺与其它单体共聚或在聚苯胺结构中引入一定的取代基生成共聚型聚苯胺衍生物来进行聚苯胺的结构改性和修饰,从而有效改善了以上缺陷。重庆大学的马利等<sup>[19]</sup>研究了单体摩尔配比、单体浓度、氧化剂用量、反应时间、反应温度、酸度对苯胺-邻甲氧基苯胺共聚物性能的影响,所得聚苯胺-邻甲氧基苯胺的结构如图 3(a)所示。结果表明,当苯胺与邻甲氧基苯胺的摩尔比为 3:1 时,可制得溶解性和电致变色性能较好且产率较高的苯胺-邻甲氧基苯胺共聚物。邻甲氧基苯胺与苯胺共聚能有效提高聚苯胺的溶解性和可加工性,所得的聚苯胺-邻甲氧基苯胺具有较好的电致变色性。之后,他们<sup>[20]</sup>将苯胺分别与邻氨基苯甲酸、邻甲氧基苯胺和邻甲基苯胺均按 1:1 的比例采用化学氧化法共聚,所得共聚产物的溶解度比 PANI 的溶解度大得多。研究发现,在以上三种共聚产物中,以苯胺与邻甲氧基苯胺共聚物的电致变色性能最佳。2005 年,他们课题组<sup>[21]</sup>又对聚苯胺-邻甲氧基苯胺在不同酸度介质中的电致变色性能进行了深入研究,并对其电致变色机理进行了初步探讨。结果表明,在  $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$  的 HCl 溶液中,聚苯胺-邻甲氧基苯胺具有很好的电致变色性。

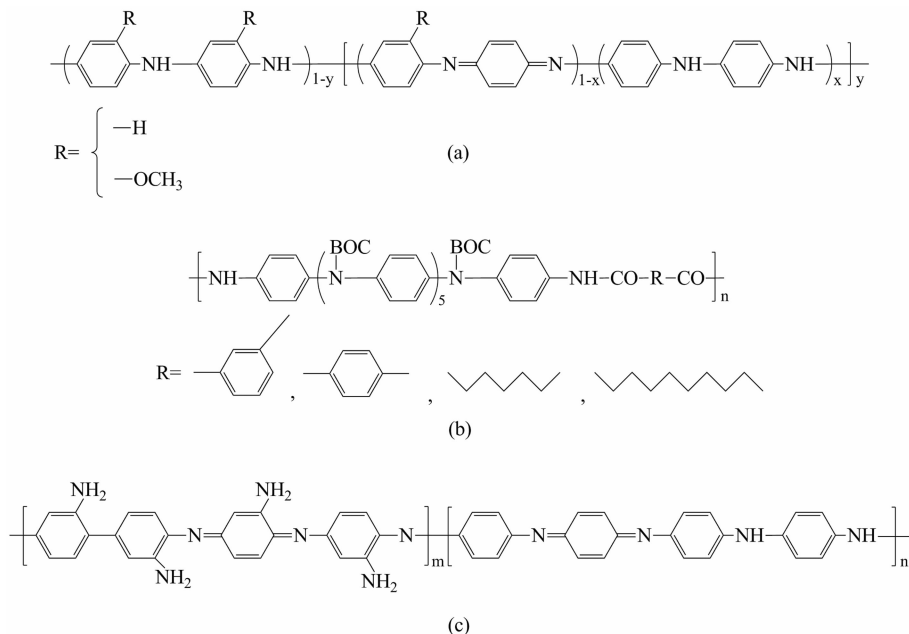


图 3 共聚型苯胺衍生物分子结构示意图

Figure 3 Schematic representation of molecular structure of copolymers of aniline derivatives

Gao 等<sup>[22]</sup>通过胺封端的苯胺齐聚物与酰氯(如间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、壬二酰氯和癸基二酰二氯)的缩聚反应合成了一系列具有电致变色特性的聚酰胺(交替共聚物),其结构如图 3(b)所示。苯胺齐聚物上的叔丁氧羰基(BOC)基团和聚合物主链中非共轭脂肪族或芳香族片段对最后得到可溶于常见有机溶剂的聚酰胺起着至关重要的作用。他们将聚酰胺的氯仿溶液旋涂成膜后,研究薄膜的电化学行为和光谱性质。结果表明,与聚苯胺相比,含有苯胺齐聚物片段的共聚物显示出四个不同的氧化态,并且该聚合物与 ITO 玻璃具有较好的粘结力,表现出较好的电致变色响应性和稳定性。

但是,上述这些探索和研究忽略了聚苯胺颜色变化的范围及可控性,使得其在某些颜色变化区域的应用受到限制。近年来,为了拓宽颜色变化范围并最终实现三原色全色系显示,2007 年同济大学的黄美

荣研究组<sup>[23]</sup>以不同配比的苯胺和邻苯二胺为单体,采用化学氧化聚合法制得了五种不同的共聚物。当苯胺和邻苯二胺的摩尔比为 3:7 时,可制得红、绿、蓝三原色变色的导电共聚物,它的化学结构式如图 3(c)所示。该聚合物具有优良的电活性和溶解性,可用于大面积成膜。

Yang 等<sup>[24]</sup>采用苯胺和邻氨基苯磺酸的共聚合以及自组装技术在 ITO 玻璃基片上制得了一种自掺杂聚苯胺的超薄薄膜。随着过硫酸铵的加入,苯胺与邻氨基苯磺酸在水溶液中的共聚合以及薄膜的形成同时发生。他们首次将共聚与自组装技术相结合来实现薄膜的沉积。该研究拓宽了自组装技术的应用范围,有可能发展成为超薄膜制备的一种常用方法。苯胺与邻氨基苯磺酸的摩尔比和反应温度对薄膜的形成有重要影响。研究发现,当苯胺与邻氨基苯磺酸的摩尔比较高时,可显著提高薄膜的沉积速率;当反应温度较高时,薄膜的沉积速率也较大。该自掺杂薄膜可以用作电致变色器件的一个电极。他们以聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)作为对电极,将与  $\text{LiClO}_4$  均匀混合的水性聚氨酯(WPU)作为固体聚合物电解质,组装了一个全固态电致变色器件(ITO/自掺杂聚苯胺// $\text{LiClO}_4$ -WPU//PEDOT:PSS/ITO)。对于在 4℃ 下,苯胺与邻氨基苯磺酸的摩尔比为 0.25 时组装的自掺杂聚苯胺薄膜,所制得的器件具有稳定的库仑效率( $\sim 100\%$ )和光对比度( $\sim 23\%$ ),可发生从灰色到深蓝色的颜色变化(电压从  $-1.5\text{V}$  变化到  $+1.5\text{V}$  时)。

由于聚苯胺可以通过选择适当的官能团及其位置改变其变色范围,从而得到所要求的光谱,使其具有诱人的开发应用前景。近来,我们课题组将 *N*-叔丁氧羰基-二(4-溴苯基)胺与 4'-(4-氨基苯基)三苯乙烯反应制得含三苯乙烯结构的聚苯胺衍生物。循环伏安测试表明该聚合物具有可逆的氧化还原状态,电压变化时其颜色会随之发生变化,逐渐由淡黄变为浅绿,最后转变为深棕色。随着循环次数的增加,循环电流逐渐变小,但曲线的重合性仍较好,表明聚合物具有良好的循环稳定性。此外,所合成的聚苯胺衍生物具有较好的溶解性,成膜性较好。将该聚合物薄膜组装成变色器件,在器件两端加上电压后,器件的响应时间小于 1s。

### 3 聚苯胺衍生物基杂化变色材料

目前,关于改进聚苯胺类电致变色材料性能的方法,除了与不同的功能性单体进行共聚以及对现有聚合物进行结构改性外,还可以通过与其它导电物质复合来提高其电致变色性能及化学稳定性。早在 2004 年,Hammond 等<sup>[25]</sup>采用交替沉积带有正电荷的聚苯胺(PANI)和含有负电荷的普鲁士蓝(PB)制得了复合电致变色薄膜 PANI/PB。当施加电压从  $-0.2\text{V}$  逐渐调至  $0.6\text{V}$  时,PANI/PB 复合膜的颜色可以发生从无色、绿色到蓝色的变化。研究表明,通过聚苯胺与其他电致变色材料的层层组装可以拓宽复合膜的变色范围。2009 年,南洋理工大学的 Lu 等<sup>[26]</sup>合成了低聚倍半硅氧烷的聚苯胺复合物(POSS-PANI)。之后,将其与聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)通过交替沉积方法制得 POSS-PANI/PAMPS 多层薄膜。结果表明,与单一聚苯胺薄膜相比,该复合物薄膜具有较高的光对比度和较快的响应时间,且多层膜的电致变色性能也优于该课题组先前研究的旋涂的 POSS-PANI/聚合物酸配合物薄膜。这可能是由于 POSS-PANI 的星形结构与层层组装方法的协同作用使得多层膜具有独特的形态,从而更有利于 PANI 链和聚合物掺杂剂之间的相互作用,导致氧化还原切换时离子传输速度更快。为了进一步提高光对比度,他们<sup>[27]</sup>还采用交替沉积方法将 POSS-PANI 与磺化聚苯胺(SPANI)制备成多层 POSS-PANI/SPANI 薄膜。研究表明,POSS-PANI/SPANI 薄膜的光对比度高于 POSS-PANI/PAMPS 膜。

2011 年,浙江大学的涂江平等<sup>[28]</sup>以过氧钨酸(PTA)为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,在苯胺溶液中采用分子组装方法合成了纳米结构的聚苯胺- $\text{WO}_3$  杂化薄膜。研究发现, $\text{WO}_3$  均匀地结合到了聚合物网络中,薄膜的表面呈现多孔形态,并分布有纳米棒阵列。所得杂化薄膜是一种双电致变色材料,当施加电压从  $0.8\text{V}$  扫描到  $-0.5\text{V}$  时,薄膜的颜色可以从蓝紫色变化到绿色、浅黄色,直至深蓝色。与硫酸掺杂的

聚苯胺薄膜相比,聚苯胺- $\text{WO}_3$  杂化薄膜具有更高的着色效率和更好的持久性。聚苯胺- $\text{WO}_3$  杂化薄膜也表现出比  $\text{WO}_3$  薄膜更快的切换速度和更好的耐久性。该杂化材料电致变色性能的增强主要是由于聚苯胺与  $\text{WO}_3$  之间优势互补以及供体-受体系统的形成。

Silva 等<sup>[29]</sup>通过采用层层组装技术制备了六铌酸盐-一维纳米卷-聚苯胺杂化薄膜,并对其电致变色性能进行了研究。通过对杂化薄膜的形态表征,发现聚苯胺吸附在六铌酸盐纳米卷上,证实两个组分实现了纳米级范围内的结合。光谱分析表明,杂化薄膜中的聚苯胺发生了二次掺杂,这可能是由聚苯胺与一维六铌酸盐纳米粒子之间较强的静电相互作用和氢键所导致的。与单一聚合物相比,杂化薄膜的两个组分在纳米尺度范围内的结合以及聚苯胺较高的掺杂程度,使得杂化材料具有更高的电致变色效率和比容量以及多色特性。这种新型的纳米材料可用作电致变色器件的修饰电极。

近来,Maier 等<sup>[30]</sup>通过将叔丁氧羰基(BOC)和三联吡啶(TPY)交替取代的聚苯胺衍生物与金属离子配位制得层层组装的电致变色薄膜。由于 BOC 基团的存在,该聚合物可溶于常用有机溶剂,易于成膜。由于 TPY 配体基团的存在,使它能够与多种二价过渡金属离子形成金属离子配合物并且在溶液中显示出强的荧光。溶液为淡黄色,随加入的溶剂不同,可产生蓝色或绿色荧光。通过 TPY 基团与金属离子之间的配位作用,可在固体基质上层层组装成配位聚合物网络薄膜。该薄膜具有稳定性好、颜色变化可调、对比度高,不同颜色之间可以快速切换的优点,有望用作电致变色器件的活性材料。

除了将导电聚合物与金属离子复合之外,将其与无机材料进行复合和杂化也是有效的方法之一。南洋理工大学的 Lu 等<sup>[31]</sup>起初通过将二氧化钛与聚苯胺共价键合,发展了一种简便制备高度稳定的低氧化电位阳极电致变色材料的方法,如图 4 所示。在该杂化材料中,纳米二氧化钛作为电子受体,电子给体(聚苯胺)与受体(二氧化钛)的相互作用可引起最高占据分子轨道的能级减少,使得聚苯胺在较低的电位被氧化,降低了聚苯胺的氧化电位,减小了禁带宽度,从而改善材料的电化学稳定性。此外,聚苯胺-二氧化钛杂化材料具有较低的结晶度和良好的透光性,进而显著提高了其光学对比度和着色效率。

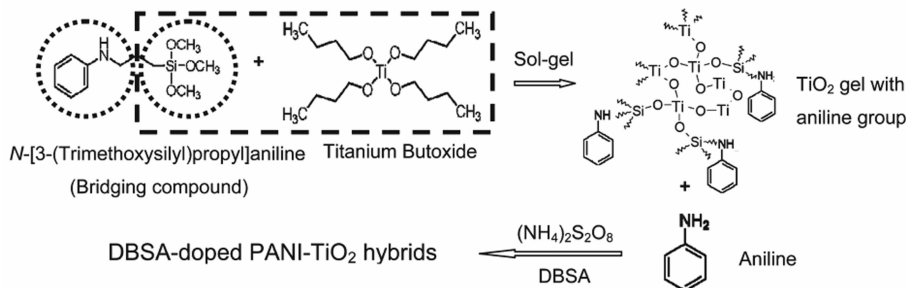


图 4 PANI-TiO<sub>2</sub> 的合成路线<sup>[31]</sup>

Figure 4 The synthetic route of PANI-TiO<sub>2</sub><sup>[31]</sup>

其次,他们<sup>[32]</sup>进一步研究了在聚苯乙烯磺酸钠(PSS)水溶液中苯胺与对苯二胺功能化的单壁碳纳米管的共聚合,并对所得杂化材料的电致变色性能进行了阻抗分析,其合成路线如图 5 所示。经聚苯胺接枝的单壁碳纳米管可均匀地分散于 PANI/PSS 基体中。研究表明,共价键接有利于单壁碳纳米管与聚苯胺之间的电子传输。杂化材料的电荷转移电阻随负载的单壁碳纳米管数目的增多而急剧减小。这是由于单壁碳纳米管的进一步掺杂增强了杂化材料中的电子传输,提高了变色材料的氧化还原活性。氧化还原活性的增加使得材料的电致变色对比度显著增大。

此外,为了进一步提高电导率,他们<sup>[33]</sup>又将导电聚合物与具有高导电性的碳纳米材料复合,即通过苯胺与对苯二胺功能化的富勒烯的共聚合,制备了具有星形分子结构的 C<sub>60</sub>-PANI 杂化材料,如图 6 所示。由于富勒烯的电子受体特性和高导电性以及 C<sub>60</sub>-PANI 疏松的形态,使得合成的杂化材料的电子和离子导电性同时增强,从而提高了材料的光学对比度和电化学稳定性。最近,他们<sup>[34]</sup>采用一锅法在温和条件下合成了磺酸接枝的还原氧化石墨烯(S-rGO)。之后,通过将 S-rGO 与聚苯胺层层组装制得 S-

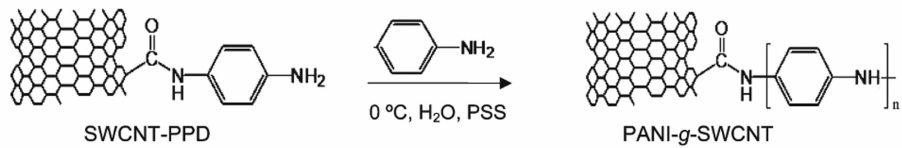


图 5 PANI-g-SWCNT 的合成路线<sup>[32]</sup>

Figure 5 The synthetic route of PANI-g-SWCNT<sup>[32]</sup>

rGO/PANI 纳米复合薄膜,并对所得薄膜的电致变色性能进行了研究。结果表明,S-rGO/PANI 多层膜与旋涂的聚苯胺薄膜相比,具有更快的电致变色切换时间。这是由于还原氧化石墨烯纳米片的石墨结构以及连接在上面的磺酸基团使得 S-rGO/PANI 多层膜的电子和离子导电性急剧增大,最终导致 PANI 呈现出非扩散控制的氧化还原过程。

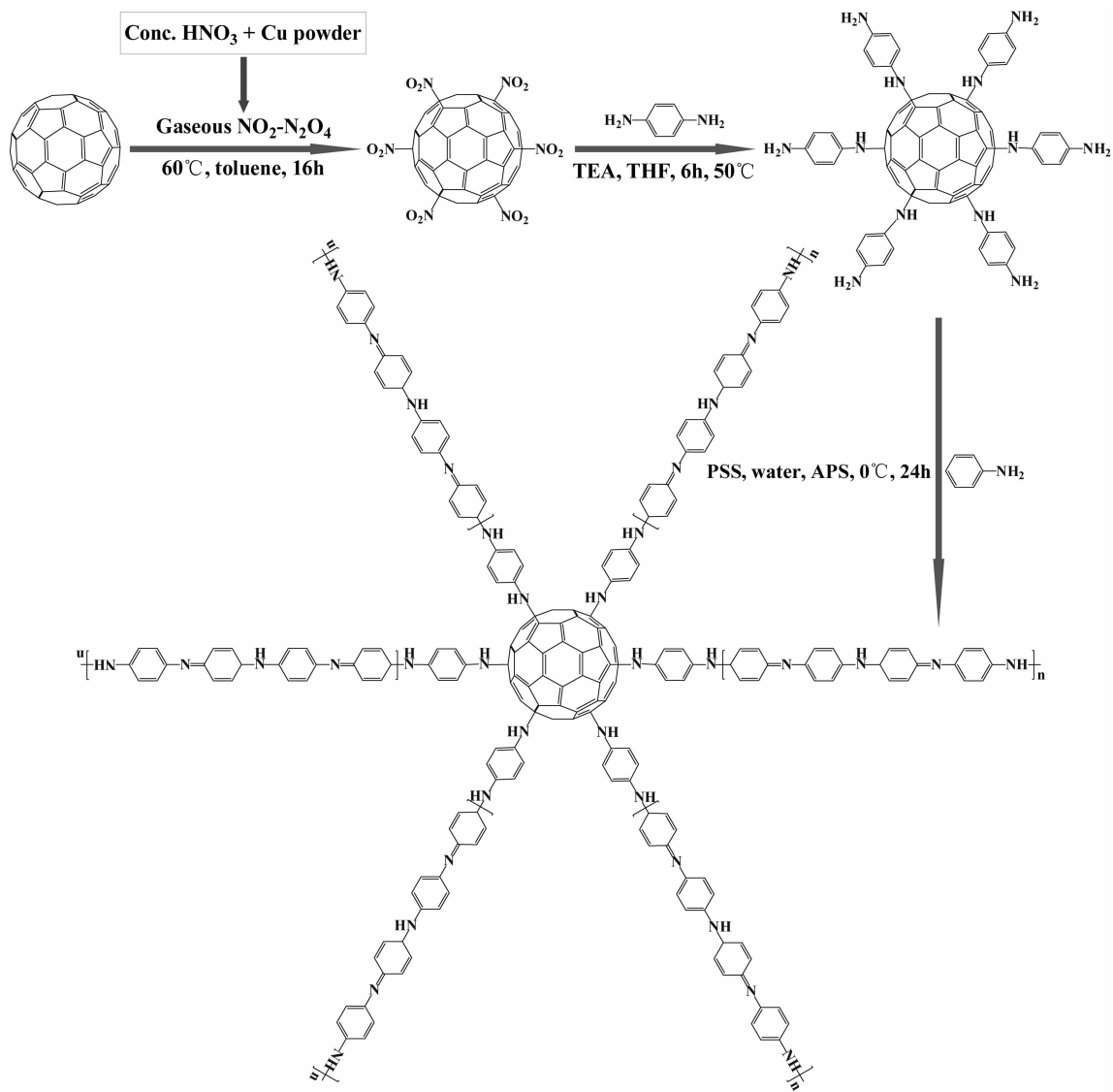


图 6 C<sub>60</sub>-PANI 的合成路线<sup>[33]</sup>

Figure 6 The synthetic route of C<sub>60</sub>-PANI<sup>[33]</sup>

## 4 带有苯胺齐聚物侧链的变色材料

近年来,将苯胺齐聚物作为功能单元引入到高分子结构中制备电活性高分子材料成为研究的热点<sup>[35~40]</sup>。Buchwald 等<sup>[41]</sup>将金属钌催化芳香胺运用到了制备苯胺齐聚物的反应,该反应可制得一系列苯胺齐聚物<sup>[42, 43]</sup>。该方法受到了广泛关注,中山大学的刘四委等<sup>[44]</sup>按照此方法合成了苯胺五聚体,并将具有固定共轭长度的苯胺五聚体作为侧链制备了甲基丙烯酰胺类电活性聚合物,如图 7(a)所示。该聚合物以甲基丙烯酰胺为主链,且主链与侧链通过共价键连接。这一新的聚合物,可以代表一个具有明确结构的分子复合材料。它具有较高分子量,在普通有机溶剂中溶解良好,并且具有较好的成膜性。该聚合物用质子酸掺杂时,其电导率可达  $10^{-4}$  S/cm。这种合成策略可有效解决传统混合导电高分子复合材料存在的问题如相分离、迁移等,可以发展成为一种新颖的设计和合成杂化材料的方法。

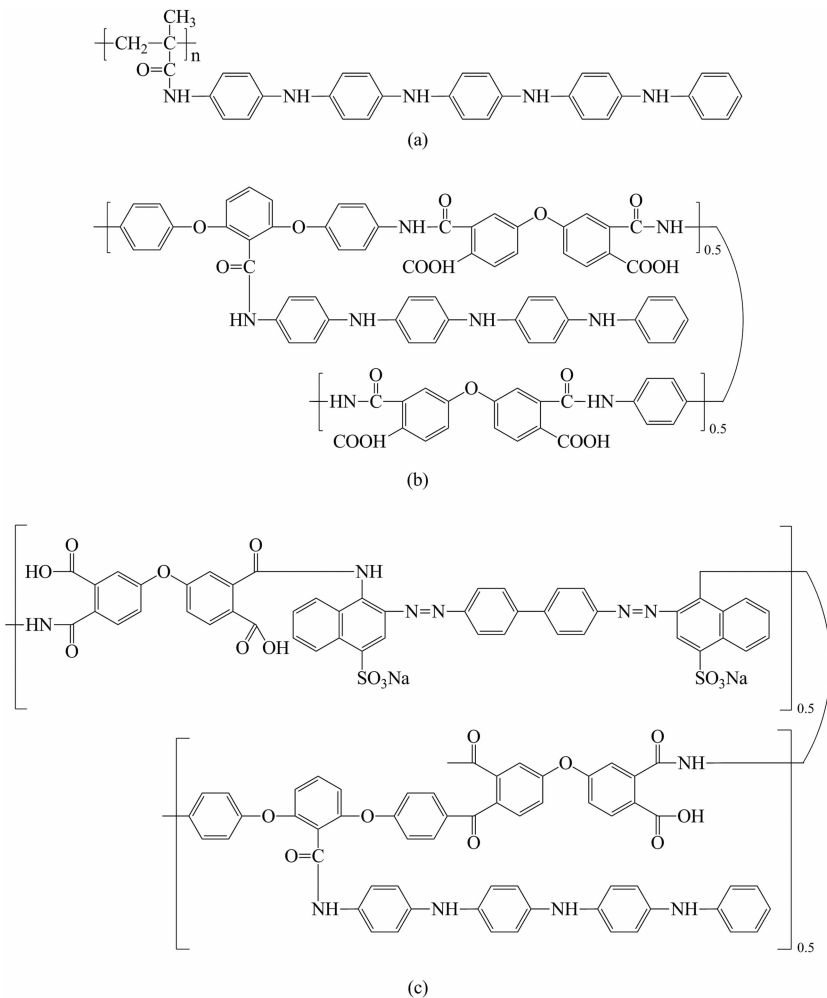


图 7 以苯胺齐聚物为侧链的电活性聚合物的结构示意图

Figure 7 The structure of electroactive polymers with oligoaniline side chains

最近,吉林大学的晁单明等<sup>[45]</sup>采用三元共聚法通过分子设计合成了含有苯胺齐聚物侧链的接枝型聚酰胺酸,其分子结构如图 7(b)所示。研究发现,该聚合物具有独特的光谱性质和可逆的电化学活性,其电致变色薄膜具有颜色变化明显(光透过率变化为 30%)、响应速度快(着色和漂白时间分别为 5.8 和 3.4s)、着色效率高(可达到  $110.8 \text{ cm}^2/\text{C}$ )等优点,是一种综合性能较好的电致变色聚合物材料。为了进一步拓宽颜色的变化范围,制备出可在酸性、碱性条件下呈现良好变色性能的材料。他们<sup>[46]</sup>又通过三元

共聚法合成了一种新的含有苯胺四聚体、偶氮基团和磺酸基团的电活性聚酰胺酸,如图 7(c)所示。这三个不同官能团之间的协同作用使得聚合物呈现出一些有趣的新特性。由于苯胺齐聚物与磺酸(或羧酸)基团之间的自掺杂,该聚合物在酸性、中性、甚至在碱性溶液( $\text{pH}=12$ )中都能显示出优异的电活性。当用紫外光和可见光辐照时,由于偶氮苯基团的存在,聚合物可发生光异构化反应。该聚合物中两个发色团的互补效应,使其在碱性溶液中具有较好的电致变色性能并可显示出多个颜色。在  $\text{pH}=10$  时,着色效率仍然可以达到  $93.8\text{cm}^2/\text{C}$ ,从而极大地扩大了其应用范围。

## 5 结语

聚苯胺具有优良的电化学活性和环境稳定性,但加工性能、溶解性能和物理力学性能差等问题限制了其应用与发展。为此,人们通过将苯胺单体上引入一定取代基,经均聚后制得聚苯胺衍生物,从而来改善其溶解和加工性能。另外,人们尝试将苯胺单体及其衍生物与其它单体共聚生成共聚型聚苯胺衍生物,通过对聚苯胺的结构改性和修饰,得到了颜色变化丰富,变色性能良好的聚苯胺薄膜。由于杂化材料新颖的结构和两相间较强的相互作用,可增强变色薄膜中的离子传输和电子传导,国内外一些学者通过将聚苯胺与金属离子、无机材料、碳纳米材料杂化,制得了具有优异性能的电致变色材料。此外,为了进一步拓宽聚苯胺类变色材料的应用范围,国内一些学者将苯胺齐聚物作为功能单元引入到聚合物中,制备出了在酸性、碱性条件下均呈现良好变色性能且颜色变化丰富的材料。

近年来,国内外在研究电致变色新材料、新技术方面取得了较大的发展。但目前现有电致变色器件中,聚苯胺变色薄膜仍然存在溶解性差、颜色变化不够丰富且存在成膜不匀的问题,从而极大地限制了其在电致变色材料领域的应用。因此,如何能够提高薄膜的溶解性、颜色变化的多样性并且改善聚苯胺的成膜均匀性,是当前聚苯胺类电致变色材料领域的一项艰巨而迫切的任务。有关以上三个方面的基础理论研究、功能纳米复合材料的合成及制备改性新技术的研究将逐渐成为聚苯胺类变色材料的研究重点。

## 参考文献:

- [1] Thompson B C, Schottland P, Zong K, Reynolds J R. *Chem Mater*, 2000, 12(6): 1563~1571.
- [2] Glember O, Saurr H. *Z Anorg Allg Chem*, 1943, 252(3-4): 144~159.
- [3] Platt J R. *J Chem Phys*, 1961, 34(3): 862~863.
- [4] Deb S K. *Appl Opt Suppl*, 1969, 3: 193~199.
- [5] Schoot C J, Ponjee J J, van Dam H T, van Doorn R A, Bolwijn P T. *Appl Phys Lett*, 1973, 23(2): 64~65.
- [6] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, (16): 578~580.
- [7] 涂亮亮, 贾春阳, 翁小龙, 邓龙江, 唐武. *化学进展*, 2010, 22(10): 2053~2059.
- [8] Lampert C M, Visco S J, Doeff M M, Ma Y P, He Y, Giron J C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1994, 33(1): 91~105.
- [9] 徐栋, 陈宏书, 王结良. *兵器材料科学与工程*, 2011, 34(3): 87~91.
- [10] Granqvist C G, Azens A, Isidorsson J, Kharrazi M, Kullman L, Lindström T, Niklasson G A, Ribbing C G, Rönnow D, Mattsson M S, Veszelei M. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 218: 273~279.
- [11] Grätzel M. *Nature*, 2001, 409(6820): 575~576.
- [12] Somani P R, Radhakrishnan S. *Mater Chem Phys*, 2003, 77(1): 117~133.
- [13] Wang J Y, Yu C M, Hwang S C, Ho K C, Chen L C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92(2): 112~119.
- [14] 马利, 何艳, 田庆军, 左哲. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2001, 24(2): 132~134.
- [15] 李辉, 陈燕, 汤伟亮, 郑浩铭, 方能虎, 陈虹锦. *实验室研究与探索*, 2005, 24(11): 17~18.
- [16] 董丹霞, 刘芬, 孙冬兰. *天津科技大学学报*, 2011, 26(4): 48~52.
- [17] 周海骏, 邹俊, 郭伟杰, 李新贵, 黄美荣. *化工新型材料*, 2006, 34(6): 22~24.
- [18] 李春艳. 聚 N-羟乙基苯胺的制备、表征及电致变色研究. 新乡: 河南师范大学硕士学位论文, 2012.
- [19] 汤琪, 马利. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2002, 25(5): 46~49.
- [20] 马利, 汤琪. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6): 76~79.
- [21] 汤琪, 马利. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2005, 28(3): 114~116.

- [22] Gao J B, Liu D G, Sansiñena J M, Wang H L. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(6): 537~543.
- [23] Li X G, Wang H Y, Huang M R. *Macromolecules*, 2007, 40(5): 1489~1496.
- [24] Yang C H, Huang L R, Chih Y K, Chung S L. *J Phys Chem C*, 2007, 111(9): 3786~3794.
- [25] DeLongchamp D M, Hammond P T. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4799~4805.
- [26] Jia P T, Argun A A, Xu J W, Xiong S X, Ma J, Hammond P T, Lu X H. *Chem Mater*, 2009, 21(19): 4434~4441.
- [27] Jia P T, Argun A A, Xu J W, Xiong S X, Ma J, Hammond P T, Lu X H. *Chem Mater*, 2010, 22(22): 6085~6091.
- [28] Zhang J, Tu J P, Zhang D, Qiao Y Q, Xia X H, Wang X L, Gu C D. *J Mater Chem*, 2011, 21(43): 17316~17324.
- [29] Silva C H B, Galiote N A, Huguenin F, Teixeira-Neto É, Constantino V R L, Temperini M L A. *J Mater Chem*, 2012, 22(28): 14052~14060.
- [30] Maier A, Tieke B. *J Phys Chem B*, 2012, 116(3): 925~934.
- [31] Xiong S X, Phua S L, Dunn B S, Ma J, Lu X H. *Chem Mater*, 2010, 22(1): 255~260.
- [32] Xiong S X, Wei J, Jia P T, Yang L P, Ma J, Lu X H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(3): 782~788.
- [33] Xiong S X, Yang F, Ding G Q, Mya K Y, Ma J, Lu X H. *Electrochim Acta*, 2012, 67: 194~200.
- [34] Lu J L, Liu W S, Ling H, Kong J H, Ding G Q, Zhou D, Lu X H. *RSC Adv*, 2012, 2(28): 10537~10543.
- [35] Wang H F, Han Y C. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(7): 521~527.
- [36] Guo B L, Finne-Wistrand A, Albertsson A C. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4472~4480.
- [37] Marcasuzaa P, Reynaud S, Grassl B, Preud'homme H, Desbrières J, Trchová M, Donard O F X. *Polymer*, 2011, 52(1): 33~39.
- [38] Guo B L, Finne-Wistrand A, Albertsson A C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(9): 2097~2105.
- [39] Guo B L, Finne-Wistrand A, Albertsson A C. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5227~5236.
- [40] Huang T C, Lin S T, Yeh L C, Chen C A, Huang H Y, Nian Z Y, Chen H H, Yeh J M. *Polymer*, 2012, 53(20): 4373~4379.
- [41] Wolfe J P, Wagaw S, Buchwald S L. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(30): 7215~7216.
- [42] Singer R A, Sadighi J P, Buchwald S L. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(1): 213~214.
- [43] Sadighi J P, Singer R A, Buchwald S L. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(20): 4960~4976.
- [44] Liu S W, Zhu K Z, Zhang Y, Zhu Y F, Xu J R. *Mater Lett*, 2005, 59(28): 3715~3719.
- [45] 晁单明, 王树涛, 迟茂强, 杨睿, 王策. *高等学校化学学报*, 2013, 34(7): 1753~1757.
- [46] Wang S T, Chao D M, Berda E B, Jia X T, Yang R, Wang C. *Electrochim Acta*, 2013, 89: 594~599.

## Research Progress of Electrochromic Materials Based on Polyaniline

ZHANG Wen-zhi<sup>1, 2\*</sup>, LIU Ran<sup>1</sup>, WU Xin-ming<sup>1</sup>, ZHENG Jian-long<sup>2</sup>

(1. *School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Key Laboratory for Photoelectric Functional Materials and Devices of Shanxi Province, Xi'an 710021, China;*

2. *Architectural Engineering Institute of General Logistics Department, Xi'an 710032, China)*

**Abstract:** Electrochromic materials as a kind of new functional materials of green environmental protection, energy saving and low carbon, can be widely used in multitudinous fields as display devices, smart windows, energy-efficient buildings, national defensive military camouflage etc, attract people's great attentions. This paper presents a review of the latest research progress of electrochromic materials based on polyaniline. It introduces in detail the synthesis and current research of aniline and substituted aniline homopolymer, aniline and substituted aniline copolymer, hybrid materials based on polyaniline derivatives and electrochromic materials with oligoaniline side chains. Especially from the molecular structure, dissolution and electrochromic properties, the authors point out the existing problems of the current electrochromic materials based on polyaniline, give the future directions for improvement.

**Key words:** Polyaniline; Electrochromism; Hybrid materials; Oligomer