

苯胺四聚体合成及电致变色器件制备 ——一个大学化学综合性实验

晁单明*

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 介绍一个研究探索型大学化学综合性实验——苯胺四聚体合成及其电致变色器件制备。内容包括苯胺四聚体的合成及简单的电致变色器件的制备和相关性能的测试。通过本实验的实践, 可以让学生拓宽相关化学专业知识, 提高学生综合实验操作技能和专业素质, 让学生接触所学领域的前沿技术, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养科研探究能力。

关键词: 苯胺四聚体; 电化学; 电致变色器件; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis of Aniline Tetramer and Its Application of Electrochromic Device: A College Comprehensive Chemical Experiment

CHAO Danming*

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China.

Abstract: In this paper, a new chemical comprehensive experiment - synthesis of aniline tetramer and its application of electrochromic device, was developed. It includes the synthesis of aniline tetramer, the fabrication of electrochromic device and the measurement of the related properties. With the practice of this experiment, students can broaden their chemistry knowledge, improve their comprehensive experimental operation skills and professional qualities. In addition, students can have access to the frontier science and technology, which would greatly stimulate and cultivate their interest in scientific research.

Key Words: Aniline tetramer; Electrochemistry; Electrochromic device; Comprehensive chemical experiment

随着信息技术的发展, 智能化和节能环保是电子器件发展的主要趋势, 电致变色器件作为一种能耗低、视角广的电子器件逐渐进入人们的视野, 因此电致变色器件的研究成为化学学科的重要发展方向^[1,2]。在高校本科生中开展该方面的实验教学不仅能丰富本科生的基础知识, 也能对其就业和升学方向选择上有所帮助, 因此, 此实验的开展具有重要意义。

功能高分子的出现给人们的生活带来了极大的便利, 尤其是导电高分子更是其中的研究热点。相较于一些金属导体, 导电高分子因其质轻、易加工等优点而被广泛应用于电子器件、航空航天等领域。其中, 聚苯胺由于电导率高、合成简单而成为研究最为深入的一类导电高分子。19 世纪 80 年代人们就开始了对于聚苯胺电致变色的研究。聚苯胺以其转换电压低、电化学活性高、颜色变化明显等优点, 在电致变色方面显示了突出的优势。但由于其分子结构上的刚性及分子间的强氢键

收稿: 2017-12-07; 录用: 2018-03-02; 网络发表: 2018-03-14

*通讯作者, Email: chaodanming@jlu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21774046)

作用使其不溶不熔、加工性差,阻碍了其真正的工业化应用^[3-6]。因此,作为聚苯胺的模型化合物,苯胺齐聚物逐渐引起人们的关注。其中,苯胺四聚体具有良好的导电性、优异的溶解性及出色的环境稳定性,在保持了聚苯胺材料光电性质的同时,成功克服了聚苯胺加工性差的缺点,引起众多科研工作者的关注,成为电致变色材料的研究热点^[7]。

本实验将苯胺四聚体合成及其电致变色器件制备引进大学化学综合性实验中,合成部分为一步法合成,安全简单并适合本科生操作。电致变色器件制作方法成熟,使实验兼具知识性、可操作性和趣味性。本实验主要包括苯胺四聚体的合成与表征、电致变色器件的组装,以及器件相关性能的电化学测试。通过相关实验操作,学生能更好地掌握电致变色器件性能测试的基本原理和方法,以及苯胺四聚体类电致变色材料的制备及其工作原理。本实验综合了有机化学、仪器分析和波谱学知识点,培养学生的实验操作技能,提升学生的综合及创新能力。

1 实验目的

- (1) 了解聚苯胺类电致变色器件的工作原理、制备方法及光电性能测试方法;
- (2) 掌握苯胺四聚体的制备方法,电致变色器件组装的基本操作;
- (3) 熟练掌握紫外-可见光谱仪、旋涂仪、电化学工作站等仪器的基本操作。

2 实验原理

聚苯胺是由氧化单元和还原单元组成,根据氧化程度的不同可分为全还原态(Leucoemeraldine base, 简称 LEB 态),中间氧化态(Emeraldine base, 简称 EB 态)和最高氧化态(Pernigraniline base, 简称 PNB 态)。如图 1 所示:当聚苯胺为全还原态时,全部为苯环结构,呈现无色或浅黄色。随着氧化过程的进行,逐渐出现醌环结构,当苯环与醌环的比例为 3:1 时,聚苯胺到达中间氧化态,颜色为蓝色,当该比例为 1:1 时,即苯-醌交替形式,聚苯胺到达最高氧化态,颜色变为深紫色^[8]。上述三种分子结构的聚苯胺都不导电。然而,中间氧化态的聚苯胺可以通过质子酸掺杂,成为聚苯胺的翠绿亚胺盐(Emeraldine salt, 简称 ES 态,蓝绿色)。此时,在分子结构中引入了一定数量的空穴,使聚合物具有导电性。不同于一般导电聚合物的伴随主链电子得失的氧化还原型掺杂,聚苯胺的质子酸掺杂只是引入正电荷,不存在主链的电子得失。全氧化态的聚苯胺经过质子酸掺杂后仍然没有导电性。聚苯胺的上述几种不同的结构之间在一定的条件下可以实现互相可逆的转变,实现聚苯胺的结构以及物理、化学性质可逆的变化^[9]。

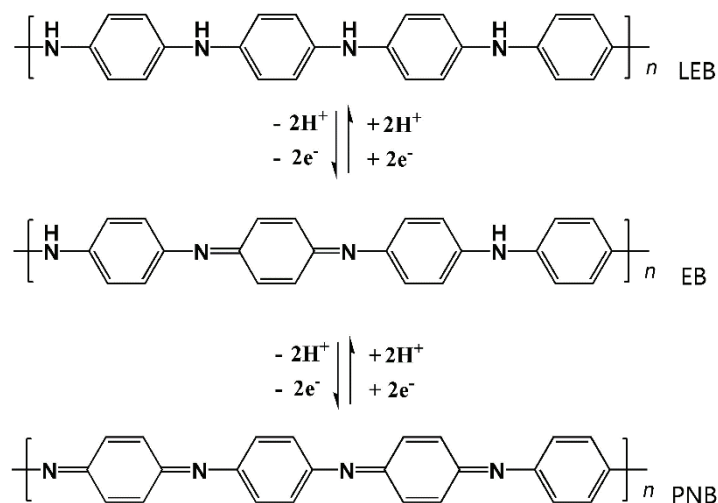


图 1 不同氧化状态下聚苯胺结构

研究表明, 纯聚苯胺薄膜在 $-0.2-0.8\text{ V}$ 的低电压作用下氧化还原状态发生可逆变化, 并伴随着颜色的可逆变化: 从淡黄色到绿色再到蓝色。同时, 经实验验证, 苯胺四聚体与聚苯胺有着相同的氧化还原反应过程, 原理与之相符, 且拥有更好的溶解加工性, 合成方便, 因此本实验用苯胺四聚体作为电致变色工作电极材料, 对电致变色器件的制备及性质进行实验研究。在组装电致变色器件时, 评价一种电致变色材料性能优良与否, 通常参考以下几种电致变色参数^[10]:

透过率差值(ΔT)是指在某一固定波长的透过率的差值。较大的透过率差值意味着材料的颜色变化更加明显, 因此 ΔT 可以量化电致变色材料的变色性能。例如在智能窗的应用实例中, 着色态和漂白态的透过率差值 ΔT 要达到 80%, 才能满足可视窗的应用要求。

响应时间是指材料在着色和漂白两种状态下相互转换分别所需要的时间, 可分为着色时间和褪色时间。通常情况下通过施加方波电压配合紫外-可见分光光度计来测试。根据电致变色材料的性能的不同, 响应时间可以从几分钟到几毫秒, 其数量级与表面形态、施加电压和材料厚度有着非常紧密的关系。

3 实验仪器与试剂

仪器: 常规玻璃仪器, 控温磁力搅拌器, 电子分析天平, 红外光谱仪, 紫外-可见分光光度计, 万用表, 电化学工作站 CHI660C (上海辰华)。

试剂: *N*-苯基-1,4-对苯二胺, 六水合三氯化铁, 盐酸, 乙醚, 氨水, 水合肼, 电解质溶液, ITO 导电玻璃, 密封胶。

4 实验步骤

4.1 苯胺四聚体的合成

取 3.68 g (0.02 mol) *N*-苯基-1,4-对苯二胺溶于 20–30 mL 乙醚中, 并逐渐滴加分散到 300 mL $1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中, 搅拌 2 h。再将 5.4 g 六水合三氯化铁(0.02 mol)配成 60 mL 水溶液, 并逐渐滴加到上述溶液中, 搅拌下室温反应 2 h。将所得反应液进行抽滤, 然后用 200 mL 蒸馏水洗涤三次, 用 100 mL $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水脱掺杂。再用等摩尔量的水合肼氨水溶液还原 8 h, 再用蒸馏水洗涤三次。真空干燥后得到蓝紫色粉末, 产率 90%。取少量产物进行核磁和红外的测试证明产物的成功合成。反应式如图 2 所示。

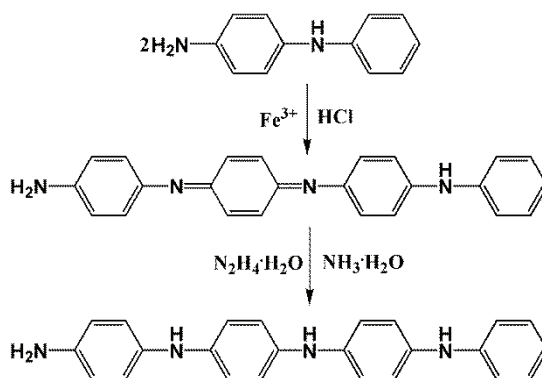


图 2 苯胺四聚体反应方程式

4.2 电致变色器件的组装与性质测试

本实验电致变色器件主要分为三个部分: 工作电极、对电极、电解液。将大小适合的 ITO 玻璃 ($3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$) 清洗干净备用, 将制备的苯胺四聚体配置成 $0.05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 *N,N'*-甲基乙酰胺溶液。使用

旋涂机将上述溶液旋涂在 ITO 玻璃导电的一面作为工作电极。将事先准备好的旋涂有 V_2O_5 的 ITO 玻璃作为对电极，高氯酸锂/聚碳酸酯溶液作为电解液。如图 3 所示，整个器件类似于三明治结构，工作电极和对电极将电解液夹在中间，四周用密封胶密封，制成电致变色器件。将电致变色器件与电化学工作站和紫外-可见分光光度计联机使用，测试其性能。

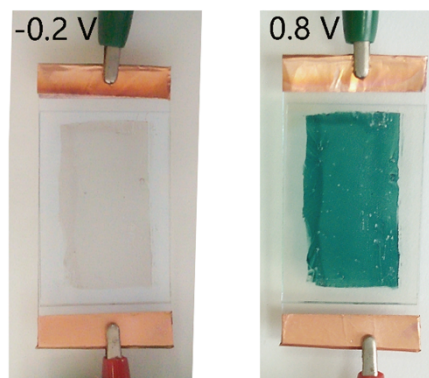


图 3 不同电压下器件颜色变化图

电子版为彩图

5 结果与讨论

5.1 苯胺四聚体的结构表征

如图 4a 所示为苯胺四聚体的氢谱核磁图， $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO): $\delta = 7.68$ (s, 1H), $\delta = 7.45$ (s, 1H), $\delta = 7.20$ (s, 1H), $\delta = 7.11$ (t, 2H), $\delta = 6.86$ (m, 12H), $\delta = 6.66$ (t, 1H), $\delta = 6.50$ (d, 2H), $\delta = 4.62$ (s, 2H)。红外谱图如图 4b 所示: 3396 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$); 3022 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$); 1598 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$); 1519 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$); 1305 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$); 820 、 751 和 689 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$)。其中 3396 cm^{-1} 为分子结构中 N—H 的振动吸收峰， 3022 cm^{-1} 代表苯环上的 C—H 振动吸收峰， 1598 和 1519 cm^{-1} 归属于苯环上的 C=C 振动吸收峰， 1305 cm^{-1} 为 C—N 振动吸收峰， 820 、 751 和 689 cm^{-1} 是苯环上的特征振动吸收峰。

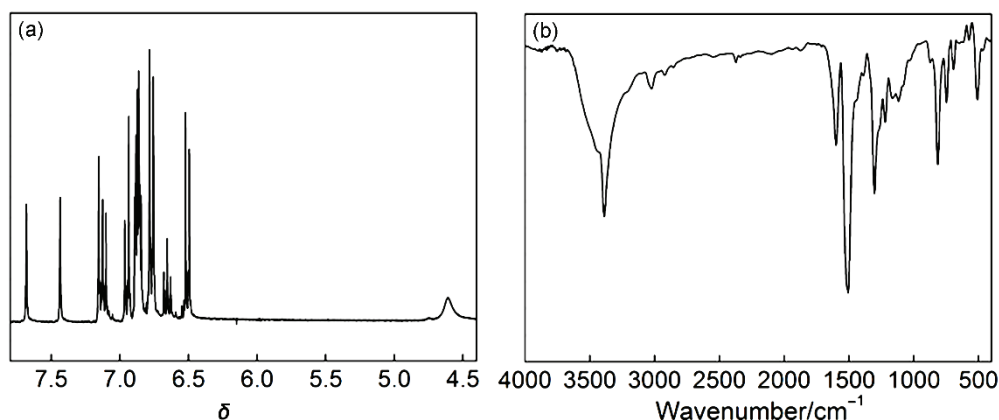


图 4 (a) 苯胺四聚体核磁谱图; (b) 苯胺四聚体红外谱图

5.2 电致变色器件的电化学性质测试

将 $0.05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 DMAc 溶液旋涂在 ITO 玻璃表面得到工作电极，以 V_2O_5 为对电极，高氯酸锂/聚碳酸酯作为凝胶电解质，封装得到电致变色器件。在不同的扫速下(10 – $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)对器件的电化学活性进行测试，得到结果如图 5 所示。测试结果显示在电压区间 -0.2 – 0.8 V 之内聚合物展现出

两对可逆的氧化还原峰,证明聚合物有三种氧化还原状态。0.16 V/0.33 V 这对氧化还原峰对应着聚合物从还原态到中间氧化态的转变; 0.31 V/0.52 V 这对氧化还原峰对应了聚合物从中间氧化态到最高氧化态的转变。图中的插图以扫速为横坐标,以第二对氧化还原峰的峰电流为纵坐标作图,可以看出峰电流与扫速成线性关系, R^2 值为 0.98, 这说明上述氧化还原过程为表面控制。

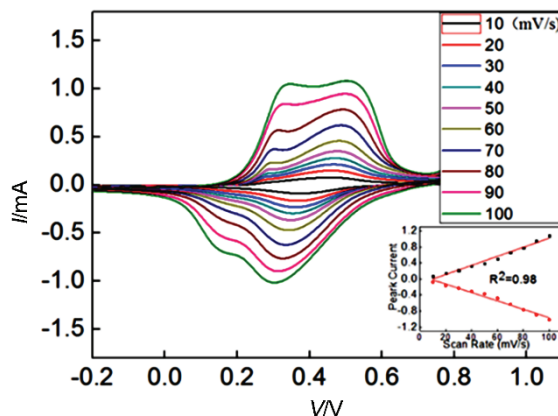


图 5 电致变色器件的循环伏安图

电子版为彩图

5.3 电致变色器件的电化学性质测试

将上述电致变色器件施加 $-0.2-0.8$ V 电压,紫外可见光区透过率谱图如图 6a 所示。首先施加恒定电压 300 s,显示电流稳定在某一数值上,使苯胺四聚体处于某一氧化状态。并将器件置于紫外-可见光谱仪中,在 280–800 nm 的波长范围内测试其透过率。改变在器件上施加的固定电压,得到一系列透过曲线。从图 6a 中可以计算器件在 700 nm 处透过率差值达到 58%。该器件颜色随着施加电压发生明显变化,从灰色(-0.2 V)变化到蓝绿色(0.8 V),这是由于苯胺四聚体发生不同程度的氧化所产生的颜色变化。

电致变色器件的重要参数还包括:着色时间、褪色时间。在这里,将着色时间定义为材料从漂白态到着色态达到颜色变化的 90%所需的时间;褪色时间定义为材料从着色态到漂白态达到颜色变化的 90%所需的时间^[11]。如图 6b 所示,将器件在 $-0.2-0.8$ V 电压之间循环 5 次之后(每次时间 60 s),透过率差值基本保持不变。根据测得数据计算可得器件的着色时间为 2.1 s,褪色时间为 2.9 s。

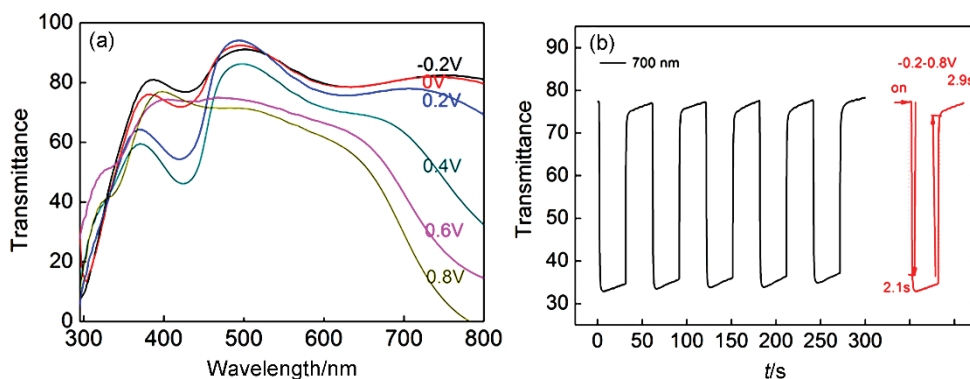


图 6 (a) 电致变色器件的紫外-可见光谱图; (b) 器件施加 $-0.2-0.8$ V 的方波电压时在 700 nm 处的透过率变化

电子版为彩图

5.4 实验注意事项

本实验为综合探究性实验项目,因涉及实验内容较多,建议将学生分为2-3人一组进行实验,实验时应注意以下几点:

(1) 在苯胺四聚体合成步骤中,滴加药品时应掌握好速度大致在2-3 s一滴,溶液搅拌要充分,必要时可以用搅拌桨进行搅拌。

(2) 封装电致变色器件时,将电致变色电极和对电极涂层面相对,两端留出一定宽度的空白方便与外电路连接,四周用密封胶密封留出一个孔方便电解液的灌入。同时,两电极之间应预留出一定空间,以便填充电解液。

(3) 所填充的电解液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸锂/聚碳酸酯溶液,填充后应将预留口密封,填充过程中避免留有气泡影响器件性能。

6 实验组织运行建议

(1) 根据已有的教学经验,实验展开过程中会出现N-苯基-1,4-对苯二胺聚集结块的问题,需要使用搅拌桨进行机械搅拌,在实验开始前负责实验的教师应进行预实验,并检查药品和仪器的情况,事先准备好研钵和电动搅拌器,使实验顺利进行。

(2) 本实验主要针对高年级本科生开设,在实验开始前要求学生做好预习工作,查阅相关文献资料,充分了解电致变色器件的行业前景、变色原理和组装过程,以及苯胺四聚体的合成路线。

(3) 了解相关知识后,写出实验报告,包括苯胺四聚体的合成、器件的组装以及测试的相关内容,并提前提交给任课教师。由教师判断实验的可行性。提前准备实验所需药品及器材。

(4) 在实验课时安排上可将实验划分为2个8学时的实验:①苯胺四聚体的合成及表征;②电致变色器件的组装及其性能测试。

(5) 实验结束后,鼓励学生积极思考,认真总结分析实验数据,部分学生可能会对实验过程及原理存有疑问,可以留下课后思考问题,如电解质的组成对器件的电致变色性质是否有影响?循环伏安过程中苯胺四聚体的氧化还原状态是如何变化的?每种氧化态对应的氧化还原峰是哪些?在下次实验课开始时对学生的疑问以及实验报告中出现的问题进行解答。

7 结语

本文介绍了一个大学综合性实验,主要包括苯胺四聚体的合成与表征,电致变色器件的组装及性能的测试。本实验的授课对象以高年级本科生为主体,在教学过程中,应充分考虑到学生的知识水平及操作能力。本实验作为综合实验在三、四年级学生中进行了小范围开设及执行,并已有数年。参与的学生对实验都给予积极的评价,认为对自身科研能力和知识储备都有较大的提升作用。该实验通过分组实验以及前期的知识预习充分调动了学生学习的自主性,提升学生的学习兴趣。实验过程中的物质合成以及性质测试综合了学生所学习的有机合成和仪器分析等知识,将书本上的知识应用于实际,使学生能够得到综合性的锻炼,掌握多种常见仪器的使用方法,提高其实验操作技能。同时,本实验的展开也能让即将毕业的高年级本科生了解所学学科的科学前沿,了解科学研究的基本方式方法,为学生之后的升学和进入工作岗位打下坚实基础。

参 考 文 献

- [1] Bange, K.; Gambke, T. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 18.
- [2] Moser, M.; Li, G.; Chen, M.; Bekyarova, E.; Itki, M.; Haddon, R. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5386.
- [3] 万梅香, 李永舫. 有机固体. 上海: 上海科学出版社, 1999.
- [4] Li, W.; Jia, Q.; Wang, H. *Polymer* **2006**, *47*, 23.

-
- [5] Santos, J.; Mattoso, L.; Motheo, A. *Electrochim Acta* **1998**, *43*, 309.
- [6] Erro, E.; Baruzzi, A.; Iglesias, R. *Polymer* **2014**, *55*, 2440e4.
- [7] Jia, X.; Chao, D.; He, L.; Liu, H.; Zheng, T.; Bian, X.; Wang, C. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1300.
- [8] Kobayashik, T.; Yoneyamay, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *161*, 419.
- [9] Chevrier, J.; Bergeron, J.; Dao, L. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3325.
- [10] Shimano, J. Y.; Macdiarmid, A. G. *Synth. Met.* **2001**, *123*, 251.
- [11] Yan, Y.; Sun, N. W.; Li, F. F.; Jia, X. T.; Wang, C.; Chao, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6497.