

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02F 1/153

C09K 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510026849.7

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1710481A

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200510026849.7

[71] 申请人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 浦鸿汀 杨正龙 黄平

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆飞 盛志范

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种全固态电致变色器件及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于功能器件和高分子材料技术领域，具体为一种以聚合物非水质子导电膜作为电解质的全固态电致变色器件及其制备方法。该器件依次由透明导电层、电致变色层、离子导电层、离子存储层、透明导电层组成，其中离子导电层采用路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物非水质子导电材料。该器件所采用的电解质材料比传统的小分子非水锂盐或无机质子电解质，更容易成膜、更容易分散，器件的变色效果优异，变色响应速率快于采用锂离子导电聚合物电解质的器件，更适用于制造大面积的电致变色器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种以聚合物非水质子导电膜作为电解质的全固态电致变色器件，其特征在于依次由透明导电层、电致变色层、离子导电层、离子存储层、透明导电层五层结构组成，其中，离子导电层采用路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物非水质子导电材料。

2、根据权利要求1所述的全固态电致变色器件，其特征在于所述的透明导电层为氧化铟锡、聚噻吩、聚吡啶之一。

3、根据权利要求1所述的全固态电致变色器件，其特征在于所述的电致变色层为氧化钨、氧化钼、氧化铌以及聚苯胺、聚吡啶、聚噻吩及其衍生物之一。

4、根据权利要求1所述的全固态电致变色器件，其特征在于所述的离子存储层为氧化镍。

5、根据权利要求1所述的全固态电致变色器件，其特征在于所述的路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物的组成如下：

聚合物 100份（重复单元摩尔数）

路易斯酸组分 0.1—80份（摩尔数）

氮杂环化合物 0—50份（摩尔数）

其中，聚合物是指呈路易斯碱性的、在薄膜状态下具有透明性的聚合物；

路易斯酸组分是指能提供质子(H⁺)的、非挥发性的无机、有机酸或酸式盐；

氮杂环化合物为具有路易斯碱性的含氮杂环的有机小分子。

6、一种如权利要求1所述的全固态电致变色器件的制备方法，其特征在于具体步骤如下：首先，采用真空溅射镀膜法分别在透明玻璃上制备电致变色层、离子储存层；然后采用凝胶法在电致变色层或离子储存层上制备离子导电层，再将五层膜依次热压复合，或者采用溶胶凝胶法在其它模板上制备离子导电层，再将五层膜依次热压复合；最后采用环氧树脂对器件进行密封。

7、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于制备离子导电层的溶胶凝胶法采用下述两种方法中的一种，具体步骤如下：

(1) 按照组份的摩尔配比将相应量的酸性组分和碱性的氮杂环化合物溶于相应的溶剂中，在20-180℃下恒温搅拌1-6小时，制备相应的盐；再将聚合物溶于相应的溶剂中，将由前一步制备所得的盐加入到反应容器中，混合均匀，将此溶液采用浇铸涂膜的方法在聚四氟乙烯板或直接在器件上成膜，真空干燥后，即得全固态的聚合物非水质子导电膜。

(2) 按照组份的摩尔配比将相应量的聚合物、酸性组分和碱性的氮杂环化合物溶于相应的溶剂中，在20-180℃下恒温搅拌1-6小时，混合均匀，将此溶液采用浇铸涂膜的方

法在聚四氟乙烯板或直接在器件上成膜，真空干燥后，即得全固态的聚合物非水质子导电膜。

一种全固态电致变色器件及其制备方法

技术领域

本发明属于功能器件和高分子材料技术领域，具体涉及一种全固态电致变色器件及其制备方法。

背景技术

电致变色(EC)是指在不同方向的外电场作用下材料发生可逆变色。自1969年 Deb 制备了第一个能在室温下工作的电致变色器件 Au/a-WO₃/Au 后，人们开始了对电致变色进行系统研究。电致变色器件(ECD)在汽车防眩光后视镜、可控智能窗口、光电化学能的转换与存贮、低能耗显示屏等领域有着广泛的应用前景。电解质提供电致变色效应所需离子的传输通道。ECD 中传统的电解质一般为液态电解质，这类电解质存在器件封装、液体的冻结、副反应产物的累积等问题，因此人们研究了离子电导率高的固体材料来取代液体电解质。文献中较多地采用锂离子导电的聚合物电解质作为 ECD 的离子导电层(Lee K. H., Park J. K., J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 1996, 34: 1427-1433)，但此类电解质往往要加入增塑剂来提高其电导率，而这又使其成为凝胶型或半凝胶型电解质，真正全固态的锂离子导电聚合物电解质电导率仍不够高，并且锂离子离子半径比质子大，离子输送速率比质子慢。文献中也有采用 Nafion 等传统的磺酸型聚物质子导电材料来作为 ECD 的离子导电层(任豪，李筱琳，罗宇强，毕君，中国发明专利，申请号 03140275.5)，而传统的聚物质子导电材料大多为磺化聚合物的水化膜，质子输送过程离不开水的参与，全固态的干态磺酸膜无质子导电能力。本发明提出的一种以路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物非水质子导电材料作为电解质的全固态电致变色器件的制备方法，可获得真正全固态的 ECD。文献中尚未有类似报导。

发明内容

本发明的目的在于提出一种导电率高、变色效果好的全固态电致变色器件及其制备方法。

本发明提出的全固态电致变色器件结构如图 1 所示，依次由透明导电层、电致变色层、离子导电层、离子存储层、透明导电层组成，其中，离子导电层采用路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物非水质子导电材料。

所述的透明导电层是指能提供器件与外电源之间电接触的透明无机或有机涂层，如

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (氧化铟锡, ITO)、聚噻吩 (PTP)、聚吡啶 (PPY) 等, 但不仅限于此。

所述的电致变色层是指伴随着 H^+ 的注入或抽出, 薄膜的光吸收特性发生可逆改变的无机或有机涂层, 如氧化钨、氧化钼、氧化铌和聚苯胺、聚吡啶、聚噻吩及其衍生物等, 但不仅限于此。

所述的离子存储层, 又称对电极层, 是指当工作电极电致变色层被注入离子时, 供给离子到电解质层, 而工作电极被抽出离子时, 将离子收集起来以保持电解质层呈电中性的无机或有机涂层, 如氧化镍等, 但不仅限于此。

所述的离子导电层采用路易斯酸组分掺杂的路易斯碱聚合物非水质子导电材料, 组成如下:

聚合物	100 份 (重复单元摩尔数)
路易斯酸组分	0.1—80 份 (摩尔数)
氮杂环化合物	0—50 份 (摩尔数)

所述的聚合物指呈路易斯碱性的、在薄膜状态下具有一定透明性的聚合物, 如聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇缩丁醛等, 但不仅限于此。

所述的路易斯酸组分是指能提供质子 (H^+) 的、非挥发性的无机、有机酸或酸式盐, 如磷酸、硫酸、磷钨酸、磷酸二氢铵等, 但不仅限于此。

所述的氮杂环化合物为具有路易斯碱性的含氮杂环的有机小分子, 如咪唑, 1-甲基咪唑, 吡啶, 吡唑等氮杂环化合物的一种或几种的混合物, 但不仅限于此。当聚合物为 100 份 (重复单元摩尔数) 时, 氮杂环化合物可用 0—50 份 (摩尔数)。较好的可用 5—50 份。

本发明涉及的全固态电致变色器件的制备方法如下: 首先, 采用真空溅射镀膜法分别在透明玻璃上制备电致变色层、离子储存层; 然后采用凝胶法在电致变色层或离子储存层上制备离子导电层, 再将五层膜依次热压复合, 也可采用溶胶凝胶法在其它模板上制备离子导电层, 再将五层膜依次热压复合; 最后采用环氧树脂对器件进行密封。密封时, 注意使透明导电层部分裸露, 或预先引入接出导线。

上述真空溅射镀膜法为常规方法, 制备过程的条件控制根据所采用的材料不同而有所区别。

制备离子导电层所用溶胶凝胶法, 可采用下述两种方法中的一种, 具体步骤如下:

(1) 按照前述的摩尔配比将相应的酸性组分和碱性的氮杂环化合物溶于相应的溶剂中, 在 20—180°C 下恒温搅拌 1—6 小时, 制备相应的盐。再将聚合物溶于相应的溶剂中, 将由前一步制备所得的盐加入到反应容器中, 混合均匀, 将此溶液采用浇铸涂膜的方法在聚四氟乙烯板 (或直接在器件) 上成膜, 真空干燥后, 即得全固态的聚合物非水质子导电膜。

(2)按照前述的配比将相应量的聚合物、酸性组分和碱性的氮杂环化合物溶于相应的溶剂中,在20-180℃下恒温搅拌1-6小时,混合均匀,将此溶液采用浇铸涂膜的方法在聚四氟乙烯板(或直接在器件)上成膜,真空干燥后,即得全固态的聚合物非水质子导电膜。

本发明研究了采用不同种类的聚合物非水质子导电材料作为离子导电层的全固态电致变色器件,发现聚合物非水质子导电材料比传统的小分子非水锂盐或无机质子电解质,更容易成膜、更容易分散,器件封装更为容易,器件的变色效果优异,变色响应速率快于采用锂离子导电聚合物电解质的器件。

附图说明

图1 电致变色器件的结构和着/褪色反应的示意图。

图2 不同掺杂度的PVA-xNH₄H₂PO₄复合膜的电导率对温度的依赖性曲线。

图3 PVA/酸、PVA/咪唑/酸复合膜的电导率对温度的依赖性曲线。

图4 全固态电致变色器件的着色态和褪色态,其中,(a)为加了正向电压的着色态,(b)为加了反向电压的褪色态。

图5为复合膜的全固态电致变色器件加了正向电压的着色态和加了反向电压的褪色态在1.9v电压下30s后的可见光谱图。其中,(a)基于PAA/0.067H₃PO₄, (b)基于PVA/0.067H₃PO₄, (c)基于PVP/0.067H₃PO₄。

图中标号:1为透明导电层,2为离子储存层,3为离子导电层,4为电致变色层,5为透明基片。

具体实施方式

以下实施例是仅为更进一步具体说明本发明,在不违反本发明的主旨下,本发明应不限于以下实验例具体明示的内容。

实施例1

所用原料如下:

ITO导电玻璃,80Ω/□,东泰真空镀膜工程有限公司产品。

氧化钨,分析纯,上海化学试剂公司提供。

氧化镍,分析纯,上海化学试剂公司提供。

聚乙烯醇,数均分子量Mn为17200,Aldrich公司产品。

磷酸二氢铵,分析纯,上海化学试剂公司提供。

电致变色器件各层的制备:

(1)将ITO导电玻璃(80Ω/□)先用0.1%的氢氧化钠和双氧水的混合溶液超声波清洗,再用丙酮超声清洗,最后用去离子水冲洗干净,放在红外灯下烘干备用。

(2) 电致变色层的制备：将氧化钨粉末(99.99%分析纯)压制成直径 1cm 左右的小圆柱，在 1200℃ 烧结 5 小时后以备蒸镀；氧化钨膜层在 DMDE450 型光学多层真空镀膜机（北京仪器厂，镀膜室尺寸 $\Phi 450 \times 537\text{mm}$ ）中由电子束蒸发的方法沉积制备。

(3) 离子存储层的制备：将氧化镍粉末(99.99%分析纯)压制成直径 1cm 左右的小圆柱直接用于蒸镀，氧化镍薄膜在 DMDE450 型光学多层真空镀膜机（北京仪器厂，镀膜室尺寸 $\Phi 450 \times 537\text{mm}$ ）中由电子束蒸发的方法沉积制备。

(4) 离子导电层的制备：将 100 份（重复单元摩尔数）聚乙烯醇（PVA）（MW=17200）溶于去离子水，用磁力搅拌器在 90—105℃ 下恒温搅拌至 PVA 完全溶解，得透明均一的粘稠液体。然后降温到 70℃，加入 6.7 份（摩尔数）磷酸二氢铵，在 70℃ 下恒温搅拌 2 小时，混合均匀，将此溶液采用浇铸涂膜的方法在聚四氟乙烯板上成膜，真空干燥后，即得全固态的聚合物非水质子导电膜。

(5) 全固态电致变色器件的组装：将上面制得的电解质膜按图 1 所示方式采用热压法与其它几层复合，采用环氧树脂密封器件，密封时注意使 ITO 层部分裸露或预先引入接出导线。

质子导电层和电致变色器件(ECD)性能的测试：

(1) 质子导电率的测试：采用 CHI-660 型电化学分析仪(上海辰华仪器公司)测定复合膜的交流阻抗谱，换算成直流质子电导率如图 2 所示。

(2) ECD 透过率的测试：在 ECD 的正向和反向分别加上 1.9 伏的电压，其电致变色效果如图 4 所示，采用 760CTR 双光束紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)测定 ECD 的透光率如图 5 所示。

实施例 2

所用原料如下：

聚乙烯吡咯烷酮（K=27.0—33.0），上海润捷化学试剂有限公司提供。

咪唑，上海润捷化学试剂有限公司提供。

磷酸(85wt%)，上海联合化工厂产品。

所制备的聚合物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯吡咯烷酮 100 份（重复单元摩尔数）

磷酸 50 份（摩尔数）

全固态电致变色器件的其它层和器件组装的制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率和器件的电致变色性能与图 2、图 3、图 4 和图 5 所示类似。

实施例 3

所用原料如下：

聚丙烯酸，MW 为 5-6M，ACROS 公司产品。

磷酸(85wt%)，上海联合化工厂产品。

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚丙烯酸 100 份（重复单元摩尔数）

磷酸 50 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料和全固态电致变色器件的制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率和器件的电致变色性能与图 2、图 3、图 4 和图 5 所示类似。

实施例 4

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯醇（Mn=17200） 100 份（重复单元摩尔数）

磷酸 26 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料和全固态电致变色器件的制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率和器件的电致变色性能与图 2、图 3、图 4 和图 5 所示类似。

实施例 5

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚氧化乙烯 100 份（重复单元摩尔数）

磷酸二氢铵 6.7 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料和全固态电致变色器件的制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子导电性能和器件的电致变色性能与图 2、图 3、图 4 和图 5 所示类似。

实施例 6

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯醇（Mn=17200） 100 份（重复单元摩尔数）

磷酸 6.7 份（摩尔数）

咪唑 6.7 份（摩尔数）

按照上述配比将磷酸和咪唑溶于去离子水中，在 90℃ 下恒温搅拌 4 小时，制备磷酸咪唑盐。将聚乙烯醇溶于去离子水，用磁力搅拌器在 100℃ 下恒温搅拌至 PVA 完全溶解，得透明均一的粘稠液体。将由前一步制备所得的磷酸咪唑盐加入到反应容器中，在 80℃ 下继续搅拌混合均匀。将此溶液采用浇铸涂膜的方法在聚四氟乙烯板上成膜，真空干燥后，得到全固态的 PVA/磷酸/咪唑复合质子导电膜。全固态电致变色器件的制备其它流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子导电性能见图 3，器件的电致变色性能与图 4 和图 5

所示类似。

实施例 7

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯醇缩丁醛	100 份（重复单元摩尔数）
磷酸	6.7 份（摩尔数）
咪唑	6.7 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料的制备流程与实施例 6 所示相同。电致变色层和离子储存层分别采用氧化钼和氧化镍，涂膜过程和器件制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率和器件的电致变色性能与图 3、图 4 和图 5 所示类似。

实施例 8

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯醇（Mn=17200）	100 份（重复单元摩尔数）
磷酸	6.7 份（摩尔数）
咪唑	6.7 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料的制备流程与实施例 6 所示相同。电致变色层和离子储存层分别采用氧化钼和氧化镍，涂膜过程和器件制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率见图 3，器件的电致变色性能与图 4 和图 5 所示类似。

实施例 9

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚乙烯醇（Mn=17200）	100 份（重复单元摩尔数）
硫酸	6.7 份（摩尔数）
咪唑	6.7 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料的制备流程与实施例 6 所示相同。电致变色层和离子储存层分别采用氧化钼和氧化镍，涂膜过程和器件制备流程与实施例 1 所示类似。得到的复合膜的质子电导率见图 3，器件的电致变色性能与图 4 和图 5 所示类似。

实施例 10

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚丙烯酸	100 份（重复单元摩尔数）
磷酸	6.7 份（摩尔数）
咪唑	6.7 份（摩尔数）

聚合物非水质子导电材料的制备流程与实施例 6 所示相同。电致变色层和离子储存层

分别采用氧化钼和氧化镍，涂膜过程和器件制备流程与实施例1所示类似。得到的复合膜的质子电导率如图3，得到的器件的电致变色性能与图4和图5所示类似。

实施例11

所制备的聚物质子导电膜的原料配比如下

聚氧化乙烯(MW=400000)	100份(重复单元摩尔数)
磷酸	6.7份(摩尔数)
咪唑	6.7份(摩尔数)

聚合物非水质子导电材料的制备流程与实施例6所示相同。电致变色层和离子储存层分别采用氧化钼和氧化镍，涂膜过程和器件制备流程与实施例1所示类似。得到的复合膜的质子导电性能和器件的电致变色性能与图3、图4和图5所示类似。

上述实施例中，各组分原料和用量以及制备过程的参数，仅是为了描述本发明而选取的代表，实际上大量的实验表明，在实验内容部分所限定的范围内均能获得与上述相类似性能的全固态电致变色器件。

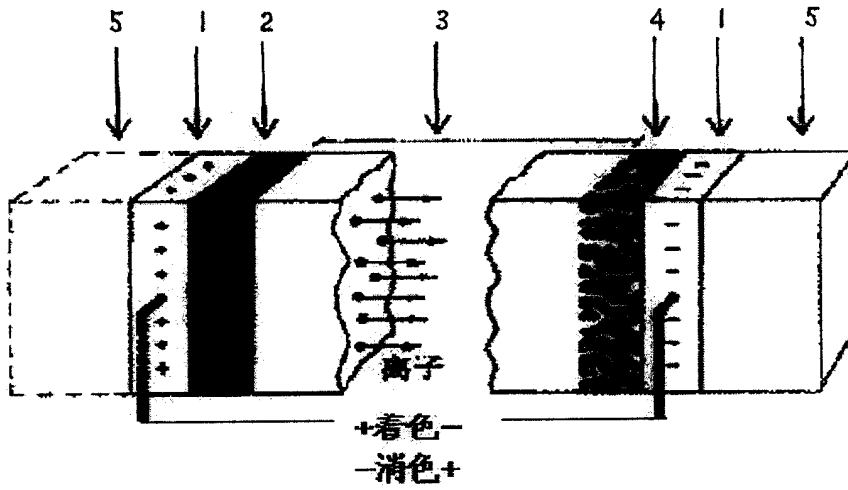


图1

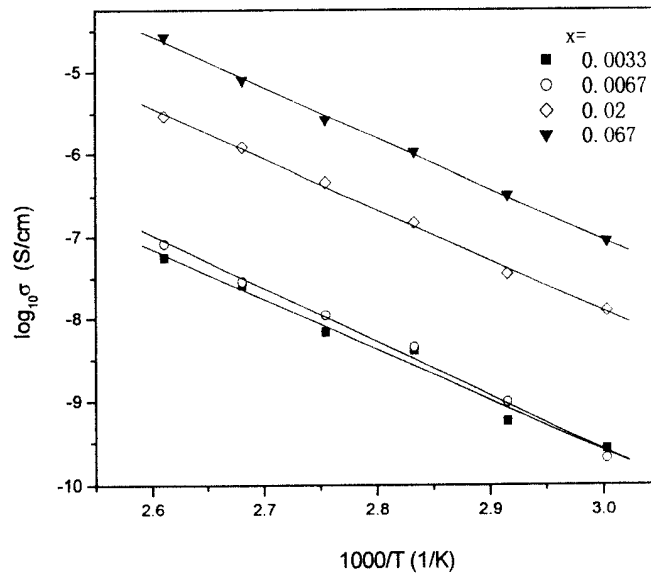


图2

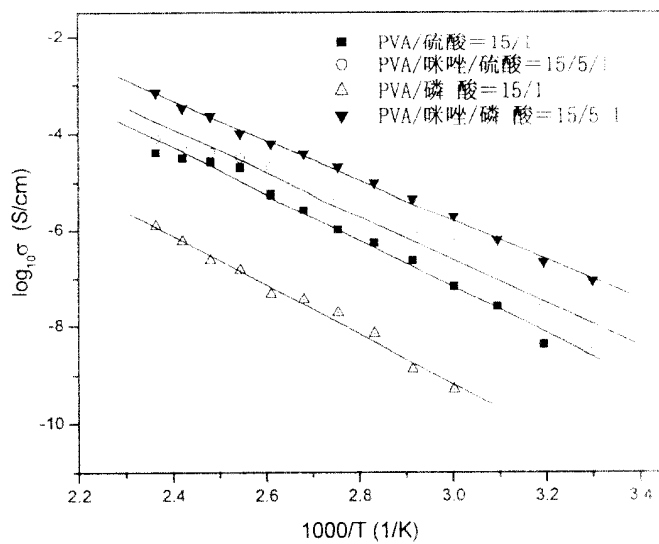
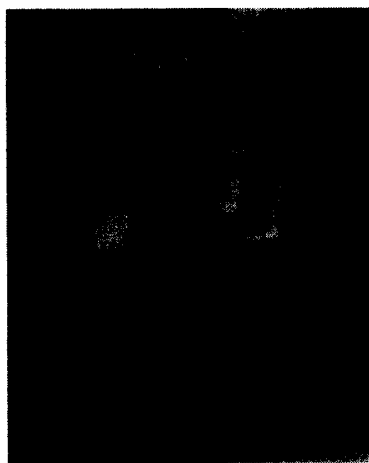


图3

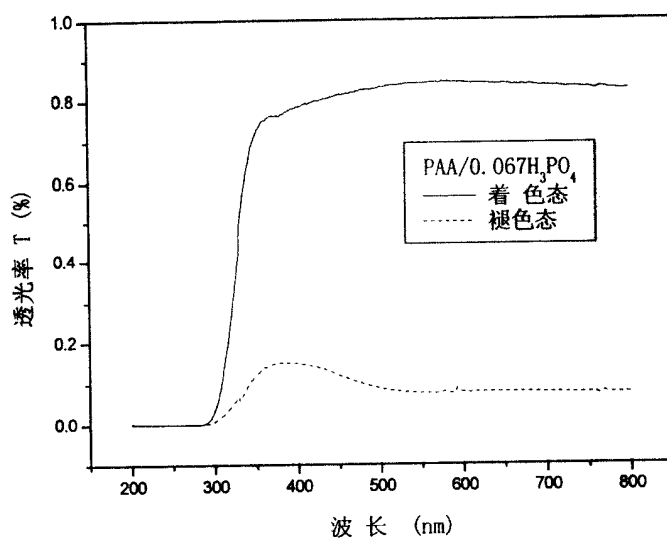


(a)

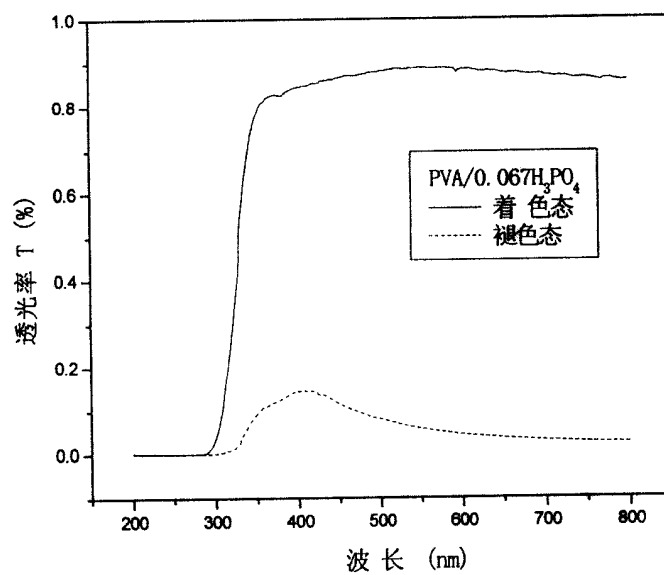


(b)

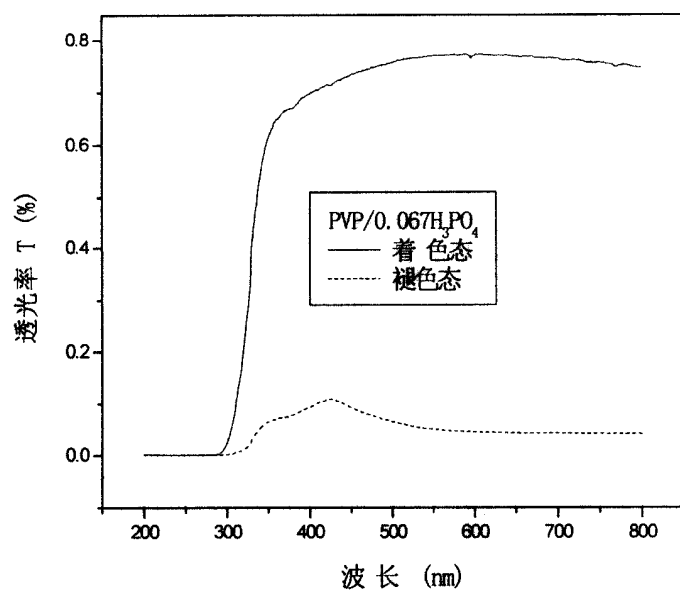
图4



(a)



(b)



(c)

图5