

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



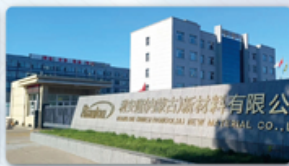
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



基于 PEDOT : PSS 层的自供电电致 变色器件的制备及性能

陶梦欣^{1,2,3,4,5}, 刘国栋^{1,2,3,4,5*}, 王嘉宁^{1,2,3,4,5},
孟卿君^{1,2,3,4,5}, 李志健^{1,2,3,4,5}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 中国轻工业功能印刷与运输包装重点实验室, 陕西 西安 710021; 5. 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材上制备了聚(3,4-乙烯二氧噻吩) : 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT : PSS) 薄膜, 将其作为电致变色层和电极层的共用功能层制备了自供电电致变色器件 (ECDs)。通过超景深三维数字显微镜和快速傅里叶变换表征, 考察了旋涂转速对 PEDOT : PSS 电极表面形貌和均匀性的影响。采用万用表、分光色差仪, 探究了不同金属 (Zn、Al、Cu) 阳极对自供电 ECDs 光学性能的影响。通过循环伏安、恒电流充放电和电化学阻抗谱测试了 PEDOT : PSS 电极和自供电 ECDs 的电化学性能。将紫外-可见-近红外分光光度计与电化学综合测试仪联用, 测试了自供电 ECDs 的光学和循环性能。结果表明, 旋涂转速 1500 r/min 制备的 PEDOT : PSS 电极具有平整和均匀的形貌。Zn 作为金属阳极的自供电 ECDs 具有优异的光学和电化学性能, 色差为 13.36, 着色时间分别为 3.0 和 4.2 s, 着色效率为 58.38 cm²/C; 在 0.01 mA/cm² 的电流密度下具有 4.89 mA·h/m² 的面积比容量, 等效串联电阻为 181.6 Ω。Zn 作为金属阳极的自供电 ECDs 经 4000 s 后的透射率对比度仍达到透过率初始对比度 80% 左右, 处于 90° 弯曲状态下器件具有平整状态 93.5% 的比容量保持率。

关键词: 聚(3,4-乙烯二氧噻吩) : 聚(苯乙烯磺酸); 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 双功能层; Zn 阳极; 自供电电致变色器件; 功能材料

中图分类号: TQ320.721; TN383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1772-07

Preparation and properties of self-powered electrochromic devices based on PEDOT : PSS layer

TAO Mengxin^{1,2,3,4,5}, LIU Guodong^{1,2,3,4,5*}, WANG Jianing^{1,2,3,4,5},
MENG Qingjun^{1,2,3,4,5}, LI Zhijian^{1,2,3,4,5}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Key Laboratory of Functional Printing and Transport Packaging of China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 5. Key Laboratory of Paper-Based Functional Materials of China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS) films were prepared on polyethylene terephthalate (PET) substrate, and used as shared functional layer for electrochromic layer and electrode layer to synthesize self-powered electrochromic devices (ECDs). The effect of rotational speed on the surface morphology and uniformity of PEDOT : PSS electrode was investigated by

收稿日期: 2024-08-31; 定用日期: 2024-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240668

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078186)

作者简介: 陶梦欣 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 1773945969@qq.com. 联系人: 刘国栋 (1981—), 男, 教授, E-mail: liuguodong@sust.edu.cn.

ultra-depth 3D digital microscope and fast Fourier transform. The influence of different metal (Zn, Al, Cu) anodes on the optical properties of self-powered ECDs were evaluated by multimeter and spectrophotometer. The electrochemical properties of PEDOT : PSS electrodes and self-powered ECDs were measured by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The optical and cyclic properties of self-powered ECDs were analyzed by ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer combined with an electrochemical tester. The results indicated that the PEDOT : PSS electrode prepared at a spin-coating speed of 1500 r/min exhibited a smooth surface morphology and excellent uniformity. The self-powered ECDs with Zn as metal anode showed excellent optical and electrochemical properties, with a color difference of 13.36, coloring time and fading time of 3.0 and 4.2 s, respectively, and coloring efficiency of 58.38 cm²/C. Meanwhile, the ECDs possessed an area specific capacity of 4.89 mA·h/m² at a current density of 0.01 mA/cm², and an equivalent series resistance of 181.6 Ω. The transmittance contrast of the self-powered ECDs with Zn as metal anode still reached about 80% of the initial value after 4000 s, and the specific capacity retention rate of the device in the flat state was 93.5% when the device was bent at 90°.

Key words: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate); polyethylene terephthalate; dual-functional layer; Zn anode; self-powered electrochromic devices; functional materials

电致变色器件 (ECDs) 可以根据施加的电压灵活调整器件的光学特性^[1], 具有良好的光学调制能力, 在智能车窗、防眩后视镜、红外隐身等行业得到了广泛的应用^[2]。然而, ECDs 需要外界电压驱动来实现颜色的转换, 这会带来额外的能源消耗^[3], 并且影响器件的便携性和独立性。

近年来, 以 ECDs 为基础, 通过融合其他技术的模式, 研究者陆续报道了无需外加电源即可产生可逆光学属性变化的自供电 ECDs^[4]。例如: SUN 等^[5]将 ECDs 和摩擦纳米发电机 (TENG) 组装, 构建了以 TENG 驱动的自供电 ECDs; QIAN 等^[6]使用紫精衍生物实现了由太阳能电池驱动的节能 ECDs。然而, 纳米发电机驱动输出电流低、光学调制能力弱、输出稳定性差; 太阳能电池驱动的方式受限于光照强度和照射时间, 无法持续使用。为了解决上述问题, 科技工作者使用金属作为阳极, 将原电池和电致变色技术整合为一体, 利用电极间的氧化还原电势差实现器件内部能量从化学能到电能的转变, 构建了以化学能驱动的自供电 ECDs^[7]。XU 等^[8]将锌片引入到 ECDs 中, 由于配置和工作机制与电池相似, 制备的器件表现出优异的电致变色和能量存储性能。典型的 ECDs 属于多层结构, 由导电电极、电致变色层和电解质组成^[9]。电致变色层是 ECDs 的核心组件^[10], 由通过氧化还原反应发生可逆光学性质变化的电致变色材料组成^[11]。电致变色材料通常可分为无机和有机电致变色材料两类^[12]。与无机电致变色材料相比, 有机电致变色材料具有配色范围广、光学对比度强、可溶液加工等优点。其中, 导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT : PSS) 是一种具有代表性的有机电容

型电致变色阴极材料, 不仅在氧化还原反应后具有显著的光学对比度, 还具有良好的电导率 (4380 S/cm) 和理论电容 (210 F/g), 并且具备溶液化特性, 可以在基材上有效成膜^[13]。因此, PEDOT : PSS 可作为具有电致变色和导电电极双功能的膜层作用在器件中, 构建包括电致变色层 (电极层)、电解质层和金属阳极的结构简化的自供电 ECDs。目前, 大多数 ECDs 是在玻璃基底上制造的, 玻璃基底具有透明性高、透光度好的优点, 已成为电子标签、智能节能窗户、变色眼镜等应用行业的首选基材^[14-15]。然而, 玻璃本身存在着脆性、高硬度的问题, 限制了所制备器件在弯曲条件下的应用。随着柔性电子技术的迅速发展, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜因其轻质、柔性的特点而受到重视, 成为一种理想的柔性基底材料^[16], 在柔性电子和可穿戴设备领域展现出广泛的应用前景。AHMAD 等^[17]以 PET 为基底, 制备了复合导电电极层, 将其用于柔性 ECDs。LYU 等^[18]在 PET 上制备了具有图案显示功能的可穿戴电致变色电容器。上述以 PET 作为器件基底的自供电 ECDs 均具备优异的机械稳定性。金属电极电致变色材料发生光学变化提供驱动力, 其材料的选择对器件的性能至关重要^[19]。早期, 铝 (Al) 和铜 (Cu) 常作为金属阳极。WANG 等^[20]利用强还原性 Al 还原电致变色材料, 制备的电致变色电池具有良好的光学特性, 在 670 nm 处的最大光学调制幅度为 52.2%。HU 等^[21]将铜网引入电极, 驱动 ECDs 表现出快速响应 (着色时间 ≤ 1.2 s)。但 Al 和 Cu 电极存在易腐蚀和易产生氧化层的问题^[22-23], 不利于器件的光学和循环稳定性。为了解决这些问题, 科学家们将锌 (Zn) 引入到 ECDs 中, 由于 Zn 具有高理论比容量

(820 mA·h/g) 和低氧化还原电势 (-0.76 V) 的优点^[24], 因此, 锌基器件可以作为 ECDs 电致变色层的对电极, 具有潜在的应用前景。LIU 等^[10]采用 Zn 制备自放电 ECDs, 能够完成自褪色过程。

本文拟在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材上, 采用不同转速对 PEDOT:PSS 溶液进行电极成膜, 考察制备电极的表面形貌和电化学性能。将制备的 PEDOT:PSS 薄膜作为具有电致变色和导电电极的双功能层, 将 Zn、Al、Cu 3 种金属箔片作为 ECDs 的金属阳极, 制备具有简化结构的自供能 ECDs, 考察金属电极的选择对器件的影响, 并选择合适电极驱动的器件进一步探究其光学、电化学、循环稳定和力学稳定性, 以期为后续显示器件的研发提供启发和参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、丙酮, 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; PEDOT:PSS, 分析纯, 德国 Heraeus 公司; 乙二醇、曲拉通 X-100、甲酸, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水 LiClO₄, 工业级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PET, 南亚塑胶工业股份有限公司; 去离子水, 自制。

KH8700 型超景深三维数字显微镜, 日本 HIROX 公司; PARSTAT4000 型电化学综合测试仪, 美国 AMETEK 公司; Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 Agilent 公司; UT202 型万用表, 中国优利德科技股份有限公司; X-Rite528 型分光色差仪, 美国 X-Rite 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 溶液的配制

将 1.000 g (1.25×10^{-5} mol) PEDOT:PSS、0.150 g (2.42×10^{-3} mol) 乙二醇和 0.050 g (7.73×10^{-4} mol) 曲拉通 X-100 进行混合, 并将混合液置于常温下搅拌 1 h, 超声 30 min 保证其分散均匀, 作为 PEDOT:PSS 电极液。将 5.347 g (0.0724 mol) LiClO₄ 和 50 mL 去离子水混溶, 在常温下搅拌 24 h, 制备浓度为 1 mol/L 的 LiClO₄ 电解质溶液。

1.2.2 电极的制备

首先, 将 PET 置于清洗架中依次使用去离子水、无水乙醇和丙酮超声清洗 10 min, 并用氮气吹干。再将清洗好的 PET 使用氧等离子处理表面 10 min, 以改善基底的亲水性。将 PEDOT:PSS 电极液用 0.45 μm 的过滤头进行过滤, 并在 PET 上以 500、1000、1500 r/min 的速率旋涂 20 s, 制备尺寸为 35 mm×30 mm 的 PEDOT:PSS 电极, 然后将电极放置在 100 °C 的热台上退火 30 min 去除水分; 最

后, 使用甲酸对 PEDOT:PSS 电极进行后处理, 将甲酸溶液滴涂在 PEDOT:PSS 电极上, 在室温下干燥, 以增强 PEDOT:PSS 电极的导电性^[10]。PEDOT:PSS 电极的制备过程示意图见图 1。

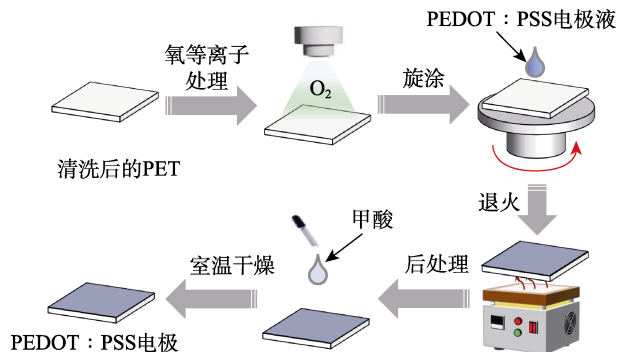


图 1 PEDOT:PSS 电极的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of PEDOT:PSS electrode

1.2.3 器件的制备

在制备的 PEDOT:PSS 电极 (35 mm×30 mm) 周围贴上宽度为 5 mm、厚度为 0.8 mm 的 3M 胶带, 形成尺寸为 20 mm×20 mm 的方形封闭槽; 再将裁剪尺寸为 5 mm×35 mm 的金属箔 (Zn、Al 和 Cu) 贴在封闭槽的一端, 并采用干净的 PET 贴到封闭槽的顶部进行封装, 形成了带有空腔结构的器件; 然后, 将 1.2.1 节中预先制备好的 LiClO₄ 电解质溶液通过注射器注入器件中; 最后, 在胶带接合处用热熔黏合剂进行二次封装, 以完成器件的密封, 即制得自供能 ECDs。器件制备流程示意图如图 2 所示。

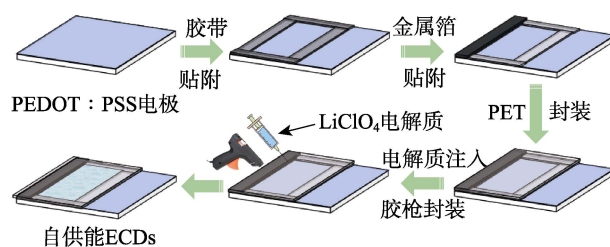


图 2 自供能 ECDs 的制备过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of self-powered ECDs

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 电极的表征

采用超景深三维数字显微镜用于不同转速下 PEDOT:PSS 电极表面形貌的表征, 从样品上剪取 1 cm×1 cm 大小的试样, 将其置于显微镜载物台上, 采用底部光源, 在 2D 图像模式下调节放大倍数至适度, 观察并寻找电极表面特征, 再调节到 3D 模式得到相应 3D 图像。然后, 将得到的超景深 2D 图像在 Matlab 软件中通过快速傅里叶变换 (FFT) 对

电极的均匀性进行定性分析。

1.3.2 电极与器件的性能测试

采用电化学综合测试仪对 PEDOT : PSS 电极和自供能 ECDs 进行电化学性能测试。采用三电极体系测试 PEDOT : PSS 电极的电化学性能, 电解质为浓度 1 mol/L 的 LiClO₄ 溶液、工作电极为 PEDOT : PSS 电极、参比电极 Ag/AgCl 电极、对电极为 Pt 电极、温度为室温。以 10~50 mV/s 的扫描速率在 -1.5~1.5 V 的电势范围内进行循环伏安 (CV) 测试。根据 CV 曲线得出峰值电流密度, 利用 Randles-Sevcik 方程计算电极的扩散系数, 由式 (1) 得到扩散系数:

$$D^{1/2} = \frac{i_p}{2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times C \times v^{1/2}} \quad (1)$$

式中: i_p 为峰值电流密度, mA/cm²; $v^{1/2}$ 为扫描速率的平方根, (V/s)^{1/2}; n 为参与氧化还原反应的电子数, 一般为 1; A 为工作电极面积, cm²; C 为电解液浓度, mol/L; D 为扩散系数, cm²/s。

采用两电极体系测试自供能 ECDs 的电化学性能。以 10~50 mV/s 的扫描速率在 0~1.5 V 的电压下进行 CV 测试, 以 0.01~0.05 mA/cm² 的电流密度在 0~1.5 V 的电压下进行恒电流充放电 (GCD) 测试, 并通过电化学阻抗谱 (EIS) 在 0.1~1×10⁶ Hz 的频率范围内测量自供能 ECDs 的奈奎斯特 (Nyquist) 图。

将紫外-可见-近红外分光光度计与电化学综合测试仪联用, 在动力学模式下施加 0 和 1.5 V 的变换电压, 变换间隔为 20 s, 测量自供能 ECDs 在颜色切换过程中的透射率和电流变化。采用万用表测量自供能 ECDs 着色、褪色下电极间的电势差。

用分光色差仪测量自供能 ECDs 的 CIE 1931 色坐标 (L^* , a^* , b^*), 色差 (ΔE^*) 由式 (2) 得到:

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

式中: L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* 分别为器件着色状态下的颜色空间参数; L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* 分别为褪色状态下的颜色空间参数; L^* 、 a^* 、 b^* 分别为颜色的明度值、红-绿和黄-蓝值。

根据式 (3) 计算着色效率:

$$\eta = \frac{\lg(T_b/T_c)}{\Delta Q} \quad (3)$$

式中: η 为着色效率, cm²/C; ΔQ 为颜色切换所需的单位面积的电荷, C/cm²; T_b 、 T_c 分别为器件在褪色和着色状态下的透射率, %。

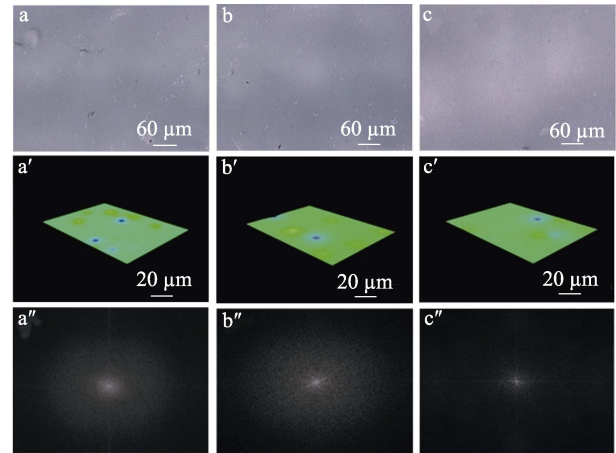
2 结果与讨论

2.1 PEDOT : PSS 电极表征和性能分析

2.1.1 表面形貌分析

作为 ECDs 的功能层电极, PEDOT : PSS 薄膜

的表面形貌对器件的性能具有重要影响。图 3 为不同旋涂转速制备的 PEDOT : PSS 电极的超景深三维数字显微镜的 2D、3D 和 FFT 图像。



a、a'、a''—500 r/min; b、b'、b''—1000 r/min; c、c'、c''—1500 r/min
图 3 不同旋涂转速制备的 PEDOT : PSS 电极的超景深三维数字显微镜 2D 图像 (a~c)、超景深显微镜 3D 图像 (a'~c') 和 FFT 图像 (a''~c'')

Fig. 3 Ultra-depth 2D microscope images (a~c), ultra-depth 3D microscope images (a'~c'), FFT images (a''~c'') of PEDOT : PSS electrodes prepared at different spin-coating speeds

从图 3 可以看出, 在转速为 1500 r/min 下制备的 PEDOT : PSS 电极表面平整 (图 3c), 没有明显的溶液聚集现象, 3D 图像的颜色差异较小 (图 3c'), 而在 500 和 1000 r/min 转速下制备的电极表面平整度较差 (图 3a、b), 溶液聚集明显, 3D 图像的颜色差异较大 (图 3a'、b')。FFT 图像是光学显微镜图像中像素强度分布的一种表示, 可以用来定性地比较印刷薄膜的均匀性, 理想的均匀层为图像中心的单个点^[25]。转速为 1500 r/min (图 3c'') 制备的 PEDOT : PSS 电极的 FFT 图像中心相比于转速 500 r/min (图 3a'') 和 1000 r/min (图 3b'') 具有明显的亮点, 说明制备电极具备良好的均匀性。综上所述, 后续采用转速为 1500 r/min 制备的 PEDOT : PSS (负载量为 0.0165 mg/cm²) 进行研究。

2.1.2 电化学性能

图 4 为 PEDOT : PSS 电极的 CV 测试结果及不同扫描速率下 CV 曲线的峰值电流密度与 (扫描速率)^{1/2} 的关系。

从图 4a 可以看出, PEDOT : PSS 电极的 CV 曲线上具有明显的氧化还原峰, 表明其具有较高的电学可逆性。随着扫描速率的增加, CV 曲线的包围面积也逐渐增加, 表明扫描速率的变化会影响到电极的电化学活性, 促进电极与电解质间离子的插入和提取。这是因为, 电极表面的扩散层在较高的扫

速率下变得更薄,有效促进电解质与电极表面的离子传输^[26]。

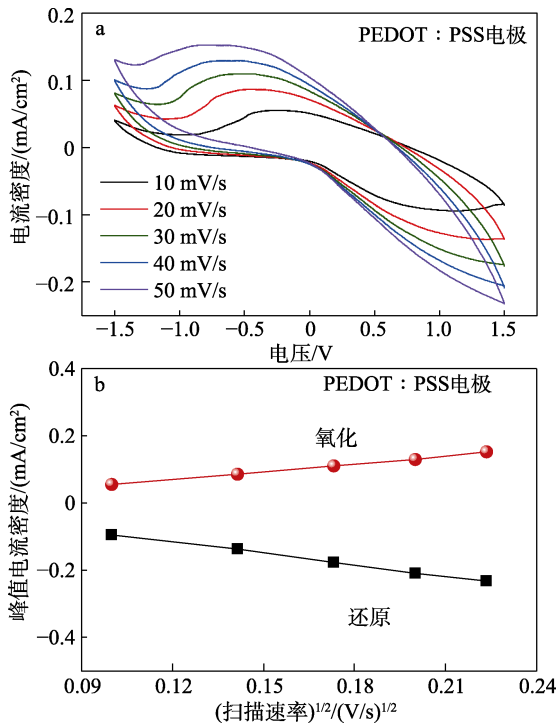


图 4 PEDOT : PSS 电极的 CV 曲线 (a)、峰值电流密度与(扫描速率)^{1/2}的关系图 (b)

Fig. 4 CV curves (a), relationship between peak current density and square root of scanning speed (b) of PEDOT : PSS electrodes

从图 4b 可以看出,峰值氧化还原电流密度与(扫描速率)^{1/2}呈线性关系,表明制备的电极与电解质间形成了良好的离子交换反应。 Li^+ 在电极中的扩散系数通常代表离子在电极材料中的扩散能力^[26],可以通过式(1)计算。经计算,在 10 mV/s 下, Li^+ 在 PEDOT : PSS 电极与电解质氧化过程中的扩散系数为 $4.28 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、还原过程中的扩散系数为 $1.22 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,表明所制备的 PEDOT : PSS 电极在 Li^+ 电解质中具有优异的扩散能力,这是影响自供能 ECDs 电致变色性能的关键因素。

2.2 自供能 ECDs 的表征和性能分析

2.2.1 金属电极的选择分析

金属电极与 PEDOT : PSS 电极间产生的氧化还原电势差可以作为 ECDs 变色的驱动力,其材料的选择对器件的性能至关重要。表 1 为不同金属电极器件的电势差、CIE 1931 色坐标及实物图。

从表 1 可以看出,金属 Zn 电极组装的 ECDs 具有较高的电势差 (1.281 V),而 Al 和 Cu 电极组装器件的电势差较小,分别为 1.184 和 0.260 V。当 PEDOT : PSS 电极和金属电极相连后,随着电化学反应的进行,金属 Zn、Al、Cu 电极和 PEDOT : PSS 电极间的电势差消失,器件完全着色后电势差分别

降低为 194.4、35.0 和 2.8 mV。通过式(2)计算,以 Zn、Al、Cu 为金属阳极的 3 种自供能 ECDs 着色状态间的 ΔE^* ,分别为 13.36、8.17、0.14。表明,Zn 电极与 PEDOT : PSS 电极间能够输出最大的电势差,采用金属 Zn 作为阳极可以驱动器件产生最大幅度的光学调制。

表 1 不同金属电极器件的电势差、CIE 1931 色坐标及实物图

Table 1 Potential difference, CIE1931 color coordinates and photographs of devices with different metal electrodes

| 金属阳极 | 褪色/着色 | 实物图 | 电势差/mV | CIE 1931 色坐标 | | |
|-------|-------|-----|--------|--------------|-------|-------|
| | | | | L^* | a^* | b^* |
| Zn 电极 | 褪色 | | 1281.0 | 65.29 | -2.57 | -2.83 |
| | 着色 | | 194.4 | 51.99 | -3.18 | -7.34 |
| Al 电极 | 褪色 | | 1184.0 | 63.28 | -2.43 | -2.81 |
| | 着色 | | 35.0 | 55.49 | -2.94 | -5.23 |
| Cu 电极 | 褪色 | | 260.0 | 65.78 | -2.22 | -2.67 |
| | 着色 | | 2.8 | 65.81 | -2.24 | -2.53 |

2.2.2 光学性能分析

图 5a 为 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 在 650 nm 处的透射率响应曲线。

当自供能 ECDs 的 Zn 电极和 PEDOT : PSS 电极连接时,在器件内部形成了一个闭合回路,由于 Zn 负极和 PEDOT : PSS 正极间存在氧化还原电势差,能够使电解质中作为电荷传输离子的 Li^+ 与 PEDOT : PSS 电极进行反应,调节器件从淡蓝色变为深蓝色。而当器件两端电极断开时, Li^+ 从 PEDOT : PSS 电极中脱出,器件从深蓝色恢复到淡蓝色。器件的响应时间是指在指定电压范围内采用透射率变化 90%所需的时间^[27]。响应时间越短说明器件的光学切换速率越快。从图 5a 可以看出,器件的着色时间 (τ_c) 为 3.0 s,褪色时间 (τ_b) 为 4.2 s,光学切换很快。这是因为, PEDOT : PSS 电极与电解质间能实现快速的电荷转移,具有较高的扩散系数,进而得到较短的时间响应。

着色效率是评价 ECDs 电致变色性能的重要因素,通过式(3)计算着色效率,对依据式(3)绘制的曲线进行线性拟合,所得直线斜率为相应着色

效率。Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 在 650 nm 处的着色效率为 $58.38 \text{ cm}^2/\text{C}$ (图 5b)。

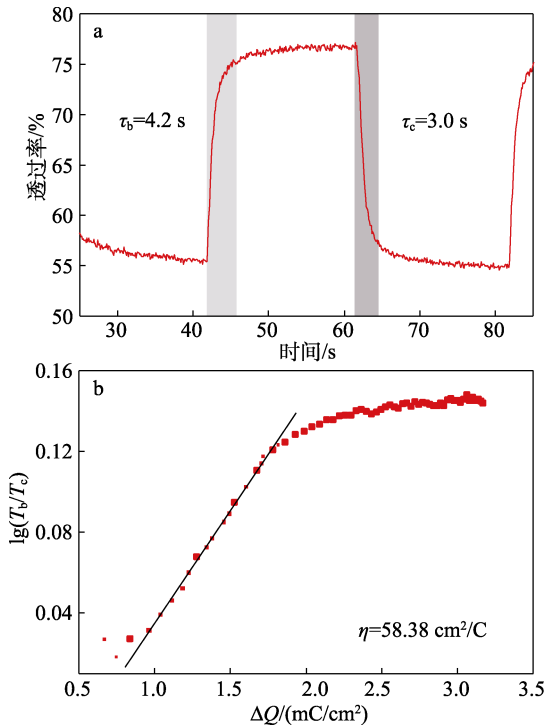


图 5 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 在 650 nm 处的透射率响应曲线 (a) 及着色效率 (b)
 Fig. 5 Transmittance response curve at 650 nm (a) and coloration efficiency (b) of self-powered ECDs with Zn as metal anode

2.2.3 电化学性能分析

图 6 为以 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 的 CV 曲线、GCD 曲线及 Nyquist 图。

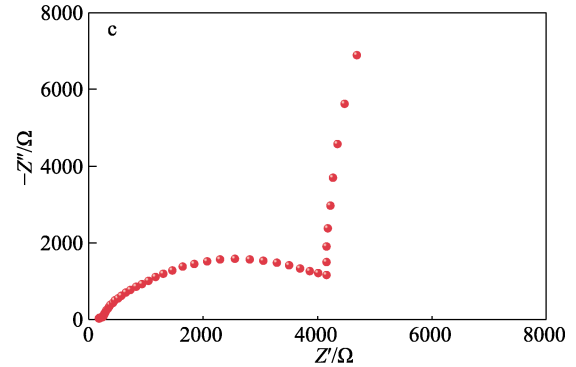
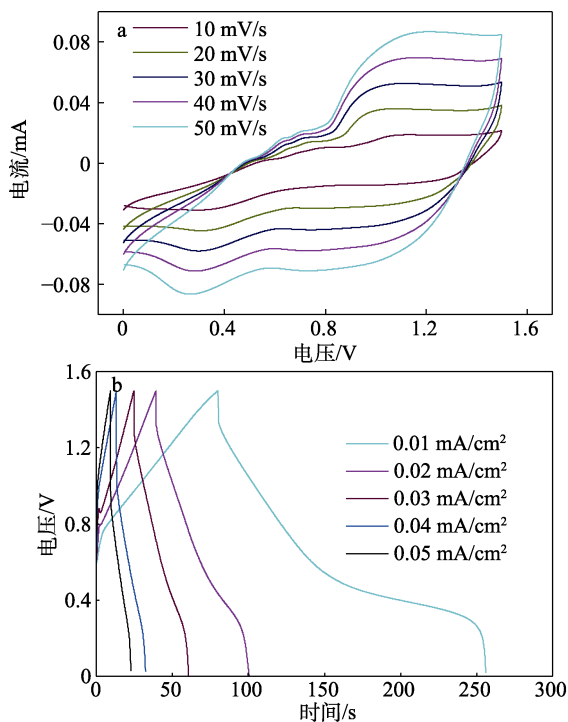


图 6 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 的 CV 曲线 (a)、GCD 曲线 (b)、Nyquist 图 (c)
 Fig. 6 Cyclic voltammetry curves (a), galvanostatic charge-discharge curves (b), Nyquist plots (c) of self-powered ECDs with Zn as metal anode

从图 6a 可以看出, 随着扫描速率的增加, CV 曲线的电流峰值增加, 但形状没有发生明显变化, 表明在 PEDOT : PSS 电极和电解质间存在着有效离子的界面传导, 器件具有优异的电化学动力学和可逆性。

从图 6b 可以看出, GCD 曲线呈现不对称的三角形曲线, 这是因为, 在充放电过程中, 电解质离子在电极表面聚集导致极化效应, 使电极的电荷传递能力发生改变^[28]。由 GCD 曲线得到器件在不同电流密度下的放电时间, 通过放电时间可以计算出器件的面积比容量。经计算, 在 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下, 器件的面积比容量为 $4.89 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。

从图 6c 可以看出, Nyquist 曲线在低频区呈线性, 在高频区呈弧形。器件的等效串联电阻 (R_s) 是由高频区曲线与横坐标轴相交处获得^[26], 经测定, Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 的 $R_s = 181.6 \Omega$ 。

2.2.4 循环稳定性分析

图 7 为 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 的电流循环曲线和透射循环曲线。

从图 7 可以看出, 随着时间的增加, 器件表现出明显的电流损失 (图 7a), 循环 4000 s 后, 其透射率对比度是初始值的 80% 左右 (图 7b)。这是因为, 在反应过程中, PEDOT : PSS 电极捕获了部分电解质中的 Li^+ , 进行循环测试时, 嵌入到电极中的 Li^+ 未能在充电过程中完全脱出, 参与电化学反应的 Li^+ 在逐渐减少, 进而造成器件循环稳定性的衰减。

2.2.5 机械稳定性分析

采用 PET 制备器件的优势在于其具有良好的柔性, 自供能 ECDs 在弯曲状态下的放电容量也是一项评价器件性能的重要指标。图 8 为 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 以不同角度弯曲, 在 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的面积比容量变化情况, 插图为器件处于平整和 90° 弯曲状态的实物图。

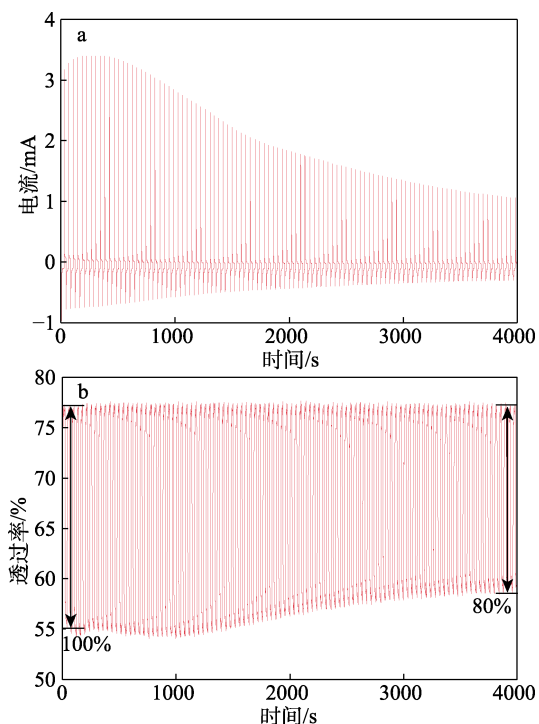


图 7 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 的电流循环曲线 (a)、透射循环曲线 (b)

Fig. 7 Current cycling curve (a), transmission cycling curve (b) of self-powered ECDs with Zn as metal anode

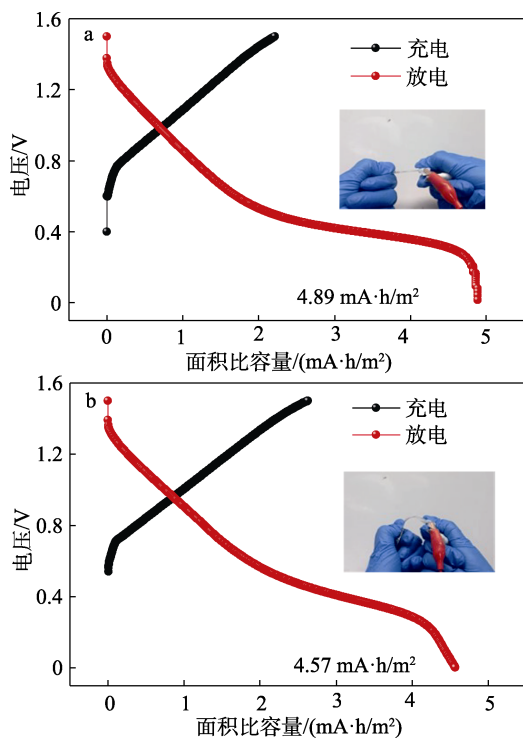


图 8 Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 平整状态 (a) 和 90°弯曲状态 (b) 的面积比容量

Fig. 8 Area specific capacity of self-powered ECDs with Zn as metal anode in flat state (a) and 90° bending state (b)

从图 8 可以看出, 器件处于平整和 90°弯曲状态的放电面积比容量分别为 4.89 和 4.57 mA·h/m²,

相较于原始平整状态, 处于 90°弯曲状态下器件的放电容量保持率为 93.5%。表明所制备的自供能 ECDs 在弯曲状态下也表现出稳定的电化学性能, 具有优异的力学稳定性。这是因为, PET 基底和 PEDOT : PSS 电极本身都具有良好的柔韧性。

3 结论

在 PET 基材上制备了 PEDOT : PSS 薄膜电极, 考察了不同旋涂转速对电极形貌的影响, 探究了不同金属阳极对自供能 ECDs 光学性能的影响。

(1) 涂转速 1500 r/min 制备的 PEDOT : PSS 电极具有平整的表面形貌和良好的均匀性, 可以促进电极与电解质界面的离子扩散。

(2) Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 具有优异的光学性能, 其颜色对比度为 13.36, 着褪色时间分别为 3.0 和 4.2 s, 着色效率为 58.38 cm²/C。

(3) Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 具有良好的电化学性能, 在 0.01 mA/cm² 电流密度下具有 4.89 mA·h/m² 的面积比容量, 等效串联电阻为 181.6 Ω。

(4) Zn 作为金属阳极的自供能 ECDs 具有良好的循环稳定性和力学稳定性, 经 4000 s 循环后器件的透射率对比度仍在初始对比度的 80% 左右; 相较于平整状态, 处于 90°弯曲状态下器件具有 93.5% 的放电容量保持率。

本文制备的以 PET 为基底的自供能 ECDs 的性能具备很大提升空间, 可以通过进一步优化基底的表面特性, 制备出综合性能更优的自供能 ECDs, 实现高效环保的智能显示和能源管理。

参考文献:

- [1] RAO T K, ZHOU Y L, JIANG J, *et al.* Low dimensional transition metal oxide towards advanced electrochromic devices[J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107479-107506.
- [2] NIU J L, WANG Y, ZOU X L, *et al.* Infrared electrochromic materials, devices and applications[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24(1): 211-240.
- [3] LUO Y X, JIN H R, LU Y C, *et al.* Potential gradient-driven fast-switching electrochromic device[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(6): 1880-1887.
- [4] JANSOD S, BAKKER E. Self-powered electrochromic readout of potentiometric pH electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(9): 4263-4269.
- [5] SUN J M, PU X, JIANG C Y, *et al.* Self-powered electrochromic devices with tunable infrared intensity[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(12): 795-801.
- [6] QIAN C, WANG P, GUO X, *et al.* High-contrast energy-efficient flexible electrochromic devices based on viologen derivatives and their application in smart windows and electrochromic displays[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 266: 112669.
- [7] CHEN P W, CHANG C T. New anodic discoloration materials applying energy-storage electrochromic device[J]. *Materials*, 2023, 16(15): 5412-5427.
- [8] XU B, CHEN J W, LI P, *et al.* Transparent metal oxide interlayer enabling durable and fast-switching zinc anode-based electrochromic devices[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(48): 19629-19637.