

DOI: 10.11973/jxgccl230223

基于银纳米线/聚苯胺纳米复合材料的电致变色薄膜及器件的制备与性能

陈光伟, 郭海伟

(郑州铁路职业技术学院机电工程学院, 郑州 450018)

摘要: 以质量比分别为1:5, 1:15, 1:25的银纳米线(AgNWs)和苯胺为原料, 采用化学氧化聚合法制备了银纳米线/聚苯胺(AgNWs/PANI)纳米复合材料, 喷涂在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上得到AgNWs/PANI电致变色薄膜, 将喷涂AgNWs/PANI(质量比为1:15)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)电致变色薄膜的ITO基电极组装得到分层式电致变色器件, 研究了AgNWs/PANI电致变色薄膜和电致变色器件的微观形貌和电致变色性能。结果表明: AgNWs/PANI电致变色薄膜中PANI均匀包覆在AgNWs上形成线性核壳结构, 当AgNWs和苯胺质量比为1:5时薄膜中有很多AgNWs暴露在外, 当质量比为1:25时AgNWs暴露缺陷较少但形成的导电通路连续性差, 当质量比为1:15时AgNWs被PANI完美包覆且导电通路连续均匀; 与纯PANI电致变色薄膜相比, AgNWs/PANI电致变色薄膜的峰值电流密度、离子扩散速率和光学对比度增大, 电荷传递阻抗减小, 变色效果明显, 电致变色性能提升, AgNWs和苯胺质量比为1:15时电致变色性能最佳; 电致变色器件的最大光学对比度为65.2%, 着色和褪色过程响应时间分别仅为6.5, 4.9 s, 经历1000次恒电位跃迁后光学对比度保留率高达97.7%, 着色效率高达 $124.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

关键词: 电致变色; 银纳米线; 导电网络; 聚苯胺**中图分类号:** TB332;TB34;TB324**文献标志码:** A**文章编号:** 1000-3738(2024)06-0048-07

0 引言

在全球能源总耗中, 建筑能耗(含加热、通风和制冷)约占40%, 而通过窗户(主要的建筑围护结构)进行的热交换占建筑总能耗的50%以上^[1-3]。因此, 探究简单高效的建筑窗户节能策略, 以智能可控的方式降低窗户热交换导致的建筑能耗, 是促进我国实现节能减排目标的有效措施。电致变色智能窗是一种新型节能器件, 通过在高低或正负交替电压作用下注入或抽出电荷(离子或电子)来促进电致变色材料发生可逆氧化还原反应, 进而使其光学性能(如透过率、吸光度、颜色等)发生可逆变化^[4-5]。电致变色智能窗具有低驱动电压、高对比度、低能耗、绿色无污染和智能等特点, 能有效调节和控制太阳的光辐射能量, 符合目前绿色环保、低碳节能以及可持续发展战略的要求^[6], 被广泛用于建筑、航天、航空、汽车等领域。

收稿日期: 2023-05-14; **修订日期:** 2024-05-12**基金项目:** 2022年河南省高等学校重点科研项目(22A880027)**作者简介:** 陈光伟(1983—), 男, 河南漯河人, 副教授, 硕士**通信作者:** 郭海伟讲师

作为电致变色智能窗的核心组件, 电致变色材料需要具有良好的电化学还原可逆性和光学调制性。电致变色材料按化学属性大致可分为无机和有机两大类^[7]。以过渡金属氧化物为代表的无机电致变色材料及器件的制备技术已相对成熟, 部分产品已实现工业化生产和实际应用; 然而, 无机电致变色材料存在制备工艺复杂、颜色变化单一、响应速度慢、价格昂贵、加工性差等缺陷, 极大限制了其应用范围^[8]。相比之下, 导电聚合物基有机电致变色材料价格低廉, 响应速度快, 易于加工, 还能够通过分子设计实现多种颜色变化, 成为电致变色领域的研究热点。聚苯胺(PANI)是一种典型的响应时间短且易制备的电致变色导电聚合物^[9-10], 在不同电压下PANI可以呈现淡黄色的还原态、绿色的中性态、蓝色的半氧化态及紫色的全氧化态^[11]; 然而, 与大多数有机物一样, 纯PANI很难形成均一薄膜, 而且紧密堆砌的PANI分子也不利于离子传输和氧化还原反应, 所以表现出有限的电致变色性能。因此, 亟需通过对PANI进行改性来增强其比表面积, 促进离子电荷的快速有效转移, 进而获得更好的电致变色综

合性能, 拓宽在电致变色智能窗领域的应用。银纳米线(AgNWs)是一种透明导电电极改性材料, 具有一维纳米级别的尺寸效应和优异的透光性、导电性, 通过与导电聚合物复合, 可以获得更高的比表面积和更强的导电性, 从而提高导电聚合物基有机电致变色器件的综合性能^[12]。

作者采用化学氧化聚合法制备了AgNWs/PANI纳米复合材料, 将其喷涂在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上得到电致变色ITO基电极并组装成电致变色器件, 研究了AgNWs/PANI电致变色薄膜及器件的微观形貌及电致变色性能, 以期为导电聚合物基电致变色器件在建筑节能领域大规模应用提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料包括: AgNWs分散液, AgNWs的质量分数为1%, 表面电阻率为 $35\Omega\cdot m^{-2}$, 550 nm波长下光透过率为95%, 由苏州顾氏新材料有限公司提供; 苯胺、二甲基亚砜、浓盐酸、过硫酸铵、氯化钠, 均为分析纯, 由科龙化工试剂厂提供; ITO透明导电玻璃, 表面电阻率为 $15\Omega\cdot m^{-2}$, 550 nm波长下光透过率为90%, 厚度为1.1 mm, 由华南湘城科技有限公司提供; 聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT), 由玛雅试剂有限公司提供。

采用化学氧化聚合法制备AgNWs/PANI纳米复合物。向反应瓶中加入70 mL的二甲基亚砜溶剂, 将AgNWs分散液和0.62 g苯胺(AgNWs与苯胺质量比分别为1:5, 1:15, 1:25)混合并加入反应瓶中, 经超声处理后磁力搅拌30 min, 得到均匀分散液; 在分散液中缓慢滴入1.71 g过硫酸铵氧化剂, 在-10 °C下磁力搅拌4 h, 得到深绿色液体, 用去离子水在 $8000\text{ r}\cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心洗涤3次后, 得到淡紫色液体; 将0.1 mol·L⁻¹的盐酸溶液缓慢滴入淡紫色液体中进行酸掺杂, 液体与盐酸溶液的体积比为50:1, 最终得到富含AgNWs/PANI纳米复合材料的深绿色溶液。

将ITO透明导电玻璃依次置于石油醚、丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声洗涤15 min, 烘干备用; 在100 °C的热台上用W-101型喷枪将1.5 mL AgNWs/PANI液体喷涂在ITO透明导电玻璃上, 喷枪口径为2 mm, 喷涂高度为20 cm, 喷涂活性面积为2.0 cm×1.5 cm, 室温自然干燥, 得到喷涂AgNWs/PANI电致变色薄膜的ITO基电致变色电极。采用

相同工艺制备了喷涂PANI和PEDOT电致变色薄膜的ITO基电极。

1.2 试验方法

采用JSM-5900LV型扫描电子显微镜(SEM)观察电致变色薄膜的表面形貌, 并通过Nano measure软件测定AgNWs的直径。采用Tracer100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定化学结构。

采用三电极体系的Chi 660e型电化学工作站测试薄膜的电化学性能, 电解池为用石英玻璃自制的尺寸为3 cm×4 cm×3 cm的透明水池, 电解质为浓度0.25 mol·L⁻¹的HCl溶液, 工作电极为喷涂AgNWs/PANI或纯PANI电致变色薄膜的ITO基电极(工作面积为2.0 cm×1.5 cm), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂电极, 温度为室温。采用循环伏安法测定循环伏安曲线, 扫描速率分别为20, 40, 60, 80, 100 mV·s⁻¹, 电压范围为-0.4 V~1 V; 在开路电位下进行阻抗谱(EIS)测试, 频率范围为0.01 Hz~150 kHz, 振幅为5 mV。采用TU-1900型紫外-可见分光光度计测定光透过率, 并联合电化学工作站测试恒电位阶跃过程中的颜色变化, 波长范围为350~900 nm, 阶跃电位为-1.0 V~1.0 V, 每个电压稳定15 s。

将喷涂AgNWs/PANI(AgNWs与苯胺质量比为1:15)和PEDOT电致变色薄膜的ITO基电极结合, 以尺寸为2.0 cm×1.5 cm×0.02 cm的聚丙烯酯框作为电解质槽, 向槽中注射盐酸溶液作为电解质, 组装得到分层式电致变色器件, 其结构为ITO | AgNWs/PANI | HCl | PEDOT | ITO。AgNWs/PANI正电压下着色(负电压下褪色), PEDOT负电压下着色(正电压下褪色), 两者组装成的互补器件可以在不同电压下均呈着色态, 增大器件的光学对比度。采用紫外-可见分光光度计联合电化学工作站测定电致变色器件在恒电位阶跃过程中的光透过率并分析电致变色性能, 波长范围为350~900 nm, 阶跃电位为-1.0 V~1.0 V, 每个电压稳定15 s。电化学工作站用于参数化控制器件的电压及充放电状态, 紫外-可见光分光光度计用于原位测试光透过率, 并实时监测和记录光透过率随电压改变而产生的变化。电化学工作站的工作电极为喷涂AgNWs/PANI电致变色薄膜的ITO基电极, 参比电极为SCE并与工作电极短接, 对电极为喷涂PEDOT电致变色薄膜的ITO基电极。电致变色器件的着色效率 C_E 计算公式为

$$C_E = \frac{\Delta Q_{D\max}}{\Delta Q} = \frac{\lg(T_b/T_c)}{\Delta Q} s \quad (1)$$

式中: ΔQ 为电荷密度变化值; $\Delta Q_{D\max}$ 为由 ΔQ 引起的光密度变化最大值; T_b , T_c 分别为器件在着色态和褪色态的透过率。

2 试验结果与讨论

2.1 化学结构与微观形貌

不同原料配比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的傅里叶红外光谱相似, 以 AgNWs 和苯胺质量比为 1:5 时为例。由图 1 可见: 位于 1566 cm^{-1} 和 1475 cm^{-1} 处的特征峰来源于 AgNWs/PANI 纳米复合材料中 C=N 和 C=C 基团的拉伸振动, 分别对应于 PANI 的苯环和醌环结构; 位于 1174 cm^{-1} 和 798 cm^{-1} 处的特征峰来源于 PANI 中的 C—N 和 C—H 拉伸振动; $3280\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 内出现的特征峰来源于 PANI 中芳香族结构的 N—H 和 C—H 拉伸振动。

由图 2 可知: 纯 PANI 电致变色薄膜呈现致密的结构, 这是因为 PANI 自身的长程共轭结构会在化学氧化聚合过程中相互堆积, 致密结构阻碍电解液浸润, 限制离子/电荷的快速迁移; 不同配比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜中的 PANI 都均匀包覆在直径

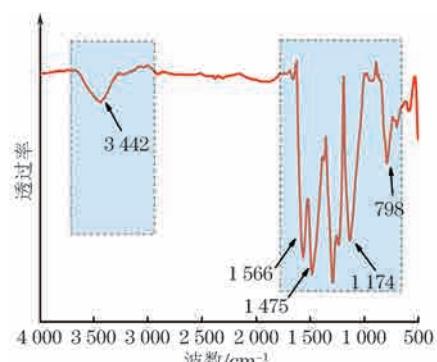


图 1 AgNWs 和苯胺质量比为 1:5 时 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的傅里叶红外光谱

Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of AgNWs/PANI electrochromic film under AgNWs to aniline mass ratio of 1:5

较小、长径比较高的 AgNWs 上, 形成线性核壳结构, 这增加了薄膜的比表面积, 有利于离子/电荷的快速传递。试验测得 AgNWs 的平均直径约为 64 nm, 由于纳米尺寸效应, AgNWs 对光线的折射和散射很弱, 所以能够同时提供较高的导电性能和透过率。

当 AgNWs 和苯胺质量比为 1:5 时, 制备的 AgNWs/PANI 电致变色薄膜中很多 AgNWs 暴露在外, 这是因为此时 PANI 的含量相对较少, 不能将所有的 AgNWs 包覆; 这种缺陷不仅会大幅降低薄膜的

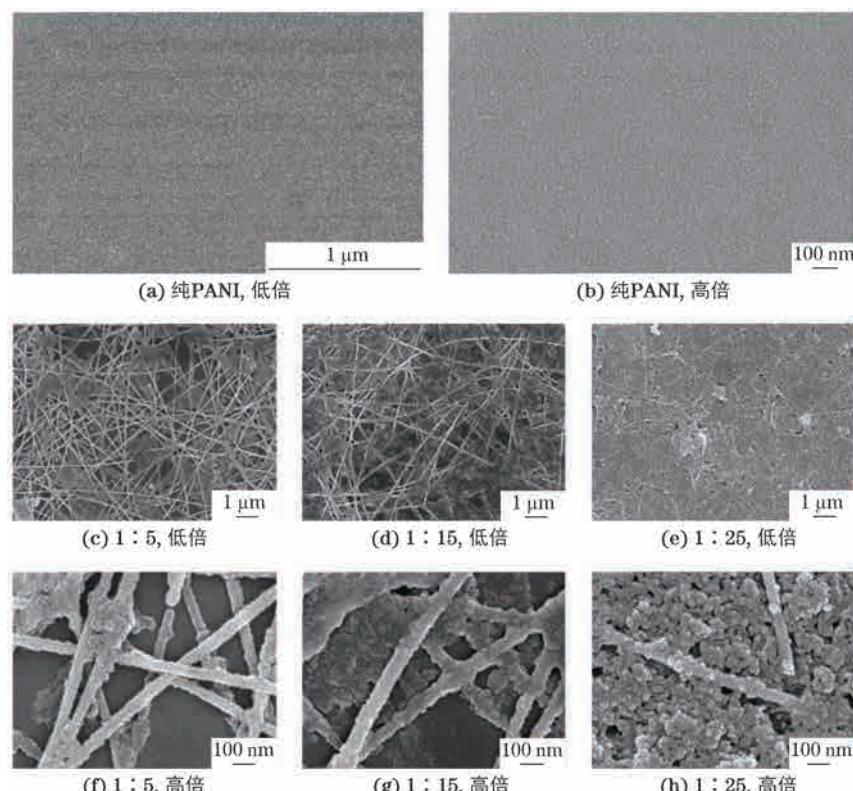


图 2 纯 PANI 和不同 AgNWs 和苯胺质量比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的微观形貌

Fig. 2 Micromorphology of pure PANI (a–b) and AgNWs/PANI electrochromic films (c–h) under different AgNWs to aniline mass ratios: (a, c–e) at low magnification and (b, f–h) at high magnification

综合电化学性能, 还会由于暴露的 AgNWs 易被空气氧化而导致整体稳定性降低。当质量比减小至 1:25 时, 虽然 AgNWs 暴露缺陷较少, 但由于 AgNWs 含量过少, 彼此之间不能相互堆积, 导致形成的导电通路不够连续。当质量比为 1:15 时, AgNWs 被 PANI 完美包覆且彼此连续, 形成的导电通路分布均匀。

2.2 电致变色薄膜的电致变色性能

由图 3 可知: 纯 PANI 和不同配比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜均具有两对氧化还原峰, 正负峰分别对应电致变色薄膜在氧化还原过程中的氧化(掺杂)和还原(去掺杂)过程, 位于较低和较高电位的氧化峰分别对应 PANI 从全还原态向中间氧化态和从中间氧化态向全氧化态的转化; 在相同电位下, 纯 PANI 电致变色薄膜的峰值电流密度最低, 这是 PANI 结构致密所致, 添加 AgNWs 后薄膜的峰值电流密度得到明显提升, 说明 AgNWs 起到了导电网络的作用; AgNWs 和苯胺质量比为 1:15 时薄膜的峰值电流密度最高, 说明其导电性最好, 与 SEM 形貌分析结果相符。

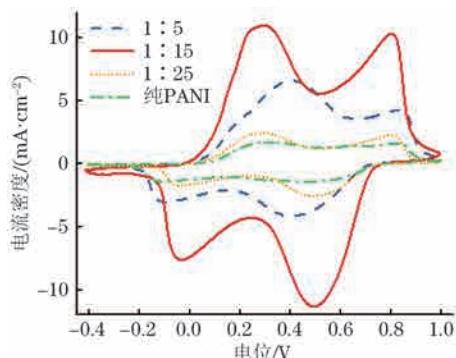


图 3 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下纯 PANI 和不同 AgNWs 和苯胺质量比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of pure PANI and AgNWs/PANI electrochromic films under different AgNWs to aniline mass ratios at scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

由图 4 可见: 不同扫描速率下, AgNWs 和苯胺质量比为 1:15 时 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的循环伏安曲线均为非常规律的闭合曲线, 说明薄膜电化学性能稳定, 曲线中均出现两对明显的氧化还原峰; 随着扫描速率增加, 曲线的峰值电流密度模量增加, 说明此时电极材料发生的电荷转移更加强烈。一般在较大的扫描速率下, 活性物质会因为来不及发生反应而呈现不够明显的氧化还原峰, 但质量比为 1:15 时电致变色薄膜的氧化还原峰依旧十分明显, 说明该薄膜能够在大电流密度下发生稳定的氧化还原反应, 这同样归因于 AgNWs 构建的导电网络

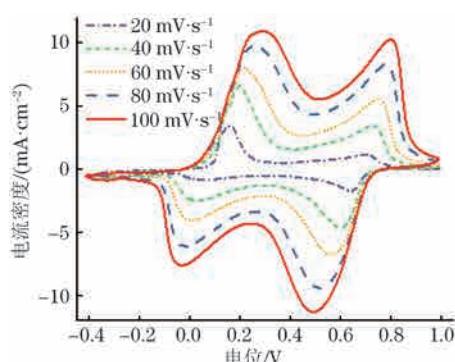


图 4 不同扫描速率下 AgNWs 与苯胺质量比为 1:15 时 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of AgNWs/PANI electrochromic film under AgNWs to aniline mass ratio of 1:15 at different scan rates

促进了电荷转移和离子扩散。

由图 5 可见: 纯 PANI 和不同配比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的阻抗曲线均由高频区的圆弧和低频区的直线组成。高频区圆弧代表电极内部的电荷转移, 圆弧半径对应电荷传递阻抗, 圆弧与横坐标的截距对应电极的欧姆电阻, 低频区直线代表电解液中的离子扩散, 直线斜率对应离子扩散速率。可见薄膜的电化学过程是由电荷转移和离子扩散共同控制的^[13-14]。不同配比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的电荷传递阻抗和欧姆电阻比纯 PANI 电致变色薄膜的($41.8, 5.1 \Omega$)小; 当 AgNWs 和苯胺质量比为 1:15 时最小, 分别为 $14.4, 2.6 \Omega$, 说明添加 AgNWs 可以提高薄膜的导电性、电荷转移速率和电化学响应等电化学性能。AgNWs/PANI 电致变色薄膜的离子扩散速率比纯 PANI 电致变色薄膜大, 质量比为 1:15 时最大, 说明添加 AgNWs 可以促进电解液离子向 PANI 层内部扩散。

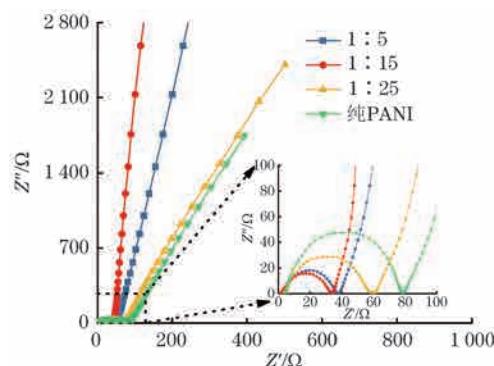


图 5 纯 PANI 和不同 AgNWs 和苯胺质量比 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist diagram of pure PANI and AgNWs/PANI electrochromic films under different AgNWs to aniline mass ratios

由图6可见: 相比纯PANI电致变色薄膜, 在波长为350~900 nm时AgNWs/PANI电致变色薄膜正电压下的着色态(氧化态)透过率与负电压下的褪色态(还原态)透过率之间的差值(光学对比度)均较大, 光调制性较高, 说明添加AgNWs能增强薄膜的电致变色性能; 当AgNWs和苯胺质量比为1:15时光学对比度最大, 约为56.4%, 位于波长为535 nm处。由图7可见, AgNWs和苯胺质量比为1:15时AgNWs/PANI电致变色薄膜能够从负电压下的浅绿色逐渐变化为正电压下的淡紫色, 变色效果明显。

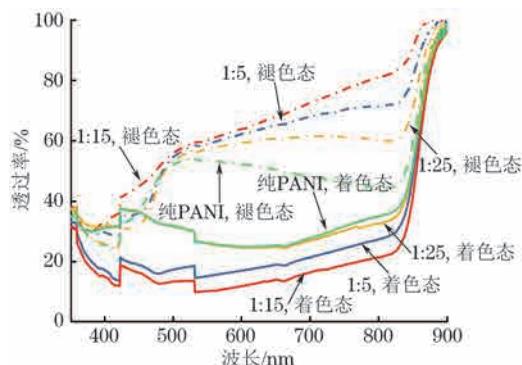


图6 纯PANI和不同AgNWs和苯胺质量比AgNWs/PANI电致变色薄膜的紫外-可见透射光谱

Fig. 6 Ultraviolet-visible transmission spectra of pure PANI and AgNWs/PANI electrochromic films under different AgNWs to aniline mass ratios

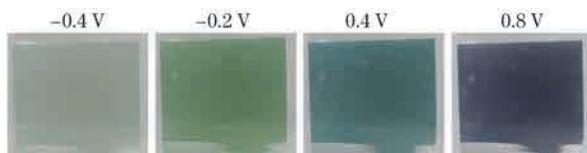


图7 AgNWs和苯胺质量比为1:15时AgNWs/PANI电致变色薄膜的颜色随电压的变化

Fig. 7 Color change with voltage of AgNWs/PANI electrochromic films under AgNWs to aniline mass ratio of 1:15

2.3 电致变色器件的电致变色性能

由图8可见: 使用喷涂AgNWs/PANI电致变色薄膜的ITO基电极组装的电致变色器件的紫外-可见透射光谱与AgNWs/PANI电致变色薄膜有所不同, 这是对电极所用PEDOT电致变色薄膜在电压驱动下的颜色变化与AgNWs/PANI电致变色薄膜的颜色变化相互叠加所致, 但电致变色器件依然在波长350~900 nm内具有较高的光调制性; 随着阶跃电压升高, 器件的透过率逐渐降低, 表明电致变色器件的氧化颜色越来越深, 当电压升高至1.0 V时, 电致变色器件颜色最深, 为着色态。电致变色器件在

波长580 nm处出现最大光学对比度, 约为65.2%。因此, 把波长定位在580 nm对电致变色器件进行进一步性能分析。

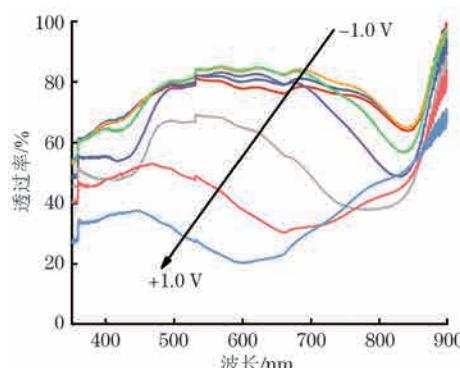


图8 恒电位跃迁过程中电致变色器件的紫外-可见透射光谱

Fig. 8 Ultraviolet-visible transmission spectra of electrochromic device during constant potential transition

响应时间为器件在某波长处透过率下降(着色)或上升(褪色)到稳定(90%)时所用的时间; 器件的响应时间越短说明其颜色变化速率, 即光学切换速率越快, 这是非常重要的一个指标。由图9可见: 电致变色器件在波长580 nm处的着色过程响应时间为6.5 s, 褪色过程响应时间为4.9 s, 光学切换速率很快。这是因为添加AgNWs作为导电网络后, 器件能够实现快速的电荷转移, 进而得到较快的时间响应。由图10可见, 电致变色器件在经历了1 000次恒电位跃迁后, 其光学对比度从初始的65.2%下降到63.7%, 仍然具有高达97.7%的保留率, 稳定性很高。这是由于AgNWs的添加增加了体系比表面积, 减少了在循环过程中电解质离子在PANI层的残留。由图11可见, 电致变色器件的着色效率为 $124.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 说明器件实现较高的透过率变化只需要较少的电量, 电荷利用率较高, 能耗较小。

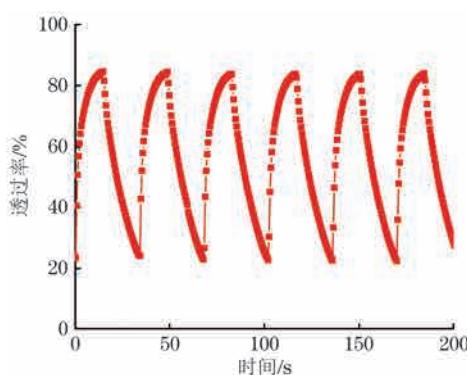


图9 波长为580 nm处电致变色器件的透过率-时间响应曲线

Fig. 9 Transmittance-time responsive curve of electrochromic device at wave length of 580 nm

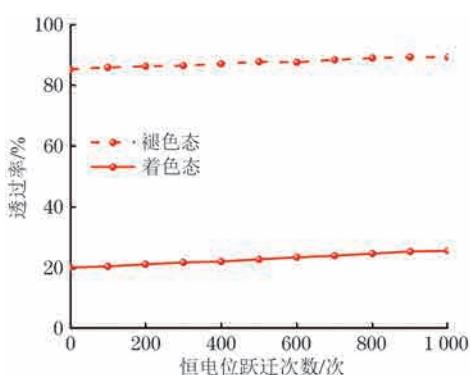
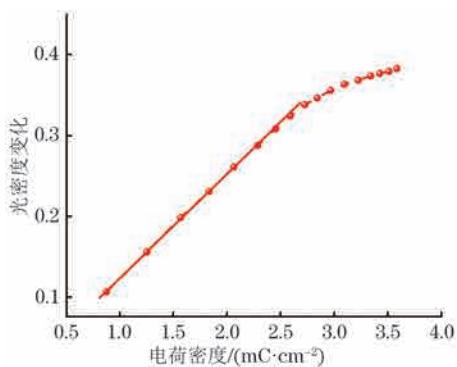


图 10 电致变色器件的透过率-恒电位跃迁次数曲线

Fig. 10 Transmittance-constant potential transition times curves of electrochromic device

图 11 电致变色器件的着色效率
Fig. 11 Coloring efficiency of electrochromic device

3 结 论

(1) 在 AgNWs/PANI 电致变色薄膜中, PANI 均匀包覆在 AgNWs 上形成线性核壳结构。当 AgNWs 和苯胺质量比为 1:5 时薄膜中有较多 AgNWs 暴露在外, 当质量比为 1:25 时这种 AgNWs 暴露缺陷较少但形成的导电通路连续性差, 当质量比为 1:15 时 AgNWs 被 PANI 完美包覆且彼此连续, 形成的导电通路分布均匀。

(2) 与纯 PANI 电致变色薄膜相比, AgNWs/PANI 电致变色薄膜的峰值电流密度、离子扩散速率和光学对比度增大, 电荷传递阻抗减小, 变色效果明显, 电致变色性能提升; AgNWs 和苯胺质量比为 1:15 时 AgNWs/PANI 电致变色薄膜的电致变色性能最佳。

(3) 由喷涂 AgNWs/PANI 电致变色薄膜 (AgNWs 和苯胺质量比为 1:15) 的 ITO 基电极和喷涂 PEDOT 电致变色薄膜的 ITO 基电极组装的电致变色器件的最大光学对比度高达 65.2%, 着色和褪色过程的响应时间分别仅为 6.5, 4.9 s, 经历 1 000 次恒电位跃迁后光学对比度保留率高达 97.7%, 着色效

率高达 $124.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。

参 考 文 献:

- [1] 侯梅芳, 葛苏, 程小岛. 新形势下中国能源安全的内涵、挑战和举措 [J]. 天然气工业, 2022, 42(9): 157-165.
HOU M F, GE S, CHENG X D. China's energy security under the new situation: Connotation, challenges and strategic initiatives [J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(9): 157-165.
- [2] 刘志红, 袁杰辉.“双碳”目标下行业能源责任碳排放测算与分析 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(12): 1-9.
LIU Z H, YUAN J H. Calculation and analysis of sectors responsible carbon emissions under the carbon peak and neutralization target [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(12): 1-9.
- [3] YANG Z, WANG S, PENG J, et al. Liquid thermo-responsive smart window derived from hydrogel [J]. Joule, 2020, 4(11): 2458-2474.
- [4] SHAO Z W, HUANG A B, MING C, et al. All-solid-state proton-based tandem structures for fast-switching electrochromic devices [J]. Nature Electronics, 2022, 5: 45-52.
- [5] 王昊, 李昕, 徐坚, 等. 全固态聚苯胺-二氧化钛电致变色器件的制备 [J]. 电子元件与材料, 2011, 30(3): 43-47.
WANG H, LI X, XU J, et al. Preparation of all solid-state electrochromic device based on polyaniline-titanium dioxide [J]. Electronic Components and Materials, 2011, 30(3): 43-47.
- [6] LE T K, PHAM P V, DONG C L, et al. Recent advances in vanadium pentoxide (V_2O_5) towards related applications in chromogenics and beyond: Fundamentals, progress, and perspectives [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(11): 4019-4071.
- [7] WANG J L, LU Y R, LI H H, et al. Large area co-assembly of nanowires for flexible transparent smart windows [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(29): 9921-9926.
- [8] MESLOUB A, GHOSH A, TOUAHMIA M, et al. Assessment of the overall energy performance of an SPD smart window in a hot desert climate [J]. Energy, 2022, 252: 124073.
- [9] 吴远楠, 李大为, 刘鑫, 等. 盐酸掺杂聚苯胺基 PVA/Paan 多网络水凝胶的制备及性能 [J]. 功能材料, 2023, 54(2): 2182-2188.
WU Y N, LI D W, LIU X, et al. Preparation and properties of polyaniline-based PVA/Paan multi-network hydrogel doped with hydrochloric acid [J].

- Journal of Functional Materials, 2023, 54(2): 2182-2188.
- [10] 王攀, 刘国龙, 蒋倩茹. 石墨烯/聚吡咯/聚苯胺复合材料的制备与电容性能[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(4): 347-355.
WANG P, LIU G L, JIANG Q R. Preparation and capacitive properties of graphene/polypyrrole/polyaniline composites[J]. Electronic Components and Materials, 2022, 41(4): 347-355.
- [11] BAKER C O, HUANG X W, NELSON W, et al. Polyaniline nanofibers: Broadening applications for conducting polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1510-1525.
- [12] YAN C Y, KANG W B, WANG J X, et al. Stretchable and wearable electrochromic devices[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 316-322.
- [13] CAI G F, DARMAWAN P, CUI M Q, et al. Highly stable transparent conductive silver grid/PEDOT: PSS electrodes for integrated bifunctional flexible electrochromic supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(4): 1501882.
- [14] LIN S, BAI X P, WANG H Y, et al. Roll-to-roll production of transparent silver-nanofiber-network electrodes for flexible electrochromic smart windows[J]. Advanced Materials, 2017, 29(41): 1703238.

Preparation and Properties of Electrochromic Films and Device Based on Silver Nanowires/Polyaniline Nanocomposites

CHEN Guangwei, GUO Haiwei

(Institute of Mechanical Electrical Engineering, Zhengzhou Railway Vocational Technical College, Zhengzhou 450018, China)

Abstract: The silver nanowires/polyaniline (AgNWs/PANI) nanocomposites were prepared by chemical oxidation polymerization with different AgNWs to aniline mass ratios (1:5, 1:15, 1:25), and then were sprayed on indium tin oxide (ITO) conductive glass to obtain AgNWs/PANI electrochromic films. The layered electrochromic device was assembled by ITO electrodes coated with AgNWs/PANI (AgNWs to aniline mass ratio of 1:15) and poly (3,4-vinyl dioxythiophene) (PEDOT) electrochromic films. The microstructure and electrochromic properties of the electrochromic films and electrochromic device were studied. The results show that in AgNWs/PANI electrochromic films, a linear core-shell was formed by PANI uniformly coating AgNWs, which increased the specific surface area. When the AgNWs to aniline mass ratio was 1:5, many AgNWs were exposed. When the mass ratio was 1:25, the film had fewer exposed AgNWs but the formed conductive path had poor continuity. When the mass ratio was 1:15, AgNWs was perfectly covered by PANI and the conductive path was continuous and uniform. Compared with those of pure PANI electrochromic film, the peak current density, ion diffusion rate and optical contrast of AgNWs/PANI electrochromic films increased, the charge transfer impedance decreased, and the color change effect was obvious; the electrochromic performance was improved. The electrochromic performance was the best when the AgNWs to aniline mass ratio was 1:15. The maximum optical contrast of the electrochromic device was 65.2%, the response time of coloring and fading was only 6.5, 4.9 s, respectively. After 1 000 potentiostatic transitions, the optical contrast retention rate of the device was as high as 97.7%, and the coloring efficiency was as high as $124.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$.

Key words: electrochromic; silver nanowire; conductive network; polyaniline