

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02F 1/15 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800617.0

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1284038C

[22] 申请日 2003.4.15 [21] 申请号 03800617.0

[30] 优先权

[32] 2002.4.15 [33] US [31] 60/372,129

[86] 国际申请 PCT/KR2003/000764 2003.4.15

[87] 国际公布 WO2003/089982 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.6

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔永登浦区

[72] 发明人 金相浩 权元钟 朴宣俄 崔信政

黄润一 李常福

审查员 焦丽宁

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 张金海

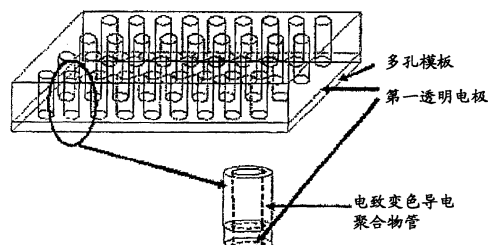
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制备纳米管型导电聚合物的电聚合方法、制造电致变色装置的方法及其电致变色装置

[57] 摘要

本发明涉及使用多孔模板的用于制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法、用于制造使用该导电聚合物的电致变色性能的电致变色装置的方法及通过该方法制造的电致变色装置，更具体地说，涉及一种使用多孔模板的用于制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，以通过将其中溶解了电致变色导电聚合物的前体的电解质溶液注入包含第一透明电极和工作电极的电化学反应池中制造具有良好的电致变色性能的电致变色装置，该电化学反应池为电极上的多孔模板，和用于制造使用该导电聚合物的电致变色性能的电致变色装置的方法及由此制造的电致变色装置。



1、使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，该方法包括步骤：

构成包含第一透明工作电极和位于该第一透明工作电极上的多孔模板的电化学反应池；

5 向电化学反应池中注入溶解有导电聚合物的前体的电解质/前体溶液；及

在多孔模板的孔中进行电引发聚合从而由导电聚合物的前体形成纳米尺寸的管型导电聚合物。

2、如权利要求1所述的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，其中所说的导电聚合物是选自包含聚吡咯、聚苯胺、
10 聚甘菊环烃、聚噻吩、聚吡啶、聚吡咯、聚吡啶、聚吡啶、聚吡啶、聚吡啶和聚苯醌的组。

3、如权利要求1所述的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，其中所说的多孔模板是阳极化金属氧化物膜或聚合
15 物膜。

4、如权利要求3所述的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，其中所说的阳极化金属氧化物膜是阳极化氧化铝膜或阳极化氧化钛膜。

5、如权利要求3所述的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，其中所说的聚合物膜包括聚丙烯、尼龙、聚酯或嵌
20 段共聚物。

6、如权利要求 1 所述的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，其中所说的多孔模板具有直径为 5-500nm 的孔，横截面孔密度为 10-50%。

5 7、制造电致变色装置的方法，其中电解质溶液被注入包含通过权利要求 1-3 中任一项所述的方法制备的纳米管型导电聚合物和第一透明电极的第一平面，和包含第二透明电极的第二平面之间。

8、通过权利要求 7 所述的方法制备的电致变色装置。

制备纳米管型导电聚合物的电聚合方法、制造电致变色装置的方法及其电致变色装置

技术领域

5 本发明涉及使用多孔模板的用于制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法、使用该导电聚合物的电致变色性能用于制造电致变色装置的方法及通过该方法制造的电致变色装置，更具体地说，涉及一种使用多孔模板的用于制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，以通过增加导电聚合物的表面积制造具有良好的电致变色性能的电致变色装置，和使用该导电聚合物的电致变色性能用于制造电致变色装置的方法及通过该方法制造的电致变色装置。

10

背景技术

随着最近电子设备的快速发展和网络的扩展，大量的信息得到了共享。在这一方面，这些信息的传送介质正在从传统的纸张趋向于电子设备。但是，传统的显示设备不能象打印在纸上的信息一样方便地显示信息，另外，随着包括笔记本电脑和移动电话的移动设备的广泛使用，显示设备的电力消耗正成为一个问题。

为解决这些问题，正在进行类似于纸显示的、具有优良的清晰度的低能耗反射型显示设备的开发。电致变色作为类纸显示设备的一个可能的发展方向正受到广泛的关注。

20 电致变色通过电化学反应改变材料的颜色，它提供了可与打印纸张相比的清晰度，且只需要非常低的驱动电压。但是，电致变色方法还有需要解决的问题，如显色和退色较慢、退色后存在潜象等等。最

近, 为克服这些问题有人进行了许多的努力, 并且做出了通过用无机纳米晶体形成电极从而增加电极的表面积以解决这些问题的划时代的发明(美国专利号 6067184)。

5 但是, 这一方法仍具有一些问题。首先, 它在象素化上有问题, 且它还需要非常高的清晰度以形成电极。

发明内容

本发明的目的是提供一种使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法以通过增加该导电聚合物的表面积制造具有优良的电致变色性能的电致变色装置。

10 本发明的另一个目的是提供一种上述纳米管型导电聚合物制造电致变色装置的方法。

本发明还有一个目的是提供一种通过上述方法制造的电致变色装置。

为达到这些目的, 本发明提供了一种纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法, 该方法包括

构成包含第一透明工作电极的电化学反应池的步骤, 多孔模板位于该第一透明工作电极上; 和

在电化学反应池中使用多孔模板从在电解质溶液中的导电聚合物的前体电引发聚合纳米管型导电聚合物的步骤。

本发明还提供一种制造电致变色装置的方法，该装置由第一平面、第二平面和在该两个平面之间的电解质溶液组成，该第一平面包含纳米管型导电聚合物和第一透明电极，该第二平面包含第二透明电极。

本发明还提供一种通过上述方法制造的电致变色装置。

5

附图说明

图 1 为按照本发明的使用多孔模板的电引发聚合制备的纳米管型导电聚合物的透视图。

图 2 为按照本发明的使用多孔模板制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合所使用的电引发聚合反应池的示意图。

10

图 3 为按照本发明的优选实施例的电致变色装置的截面图。

具体实施方式

下面，参照附图对本发明进行更详细的说明。

15

本发明提供一种纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法，该方法包括构成包含上面设置多孔模板的第一透明工作电极的电化学反应池的步骤，如图 2 中所示，和在电化学反应池中使用多孔模板从在电解质溶液中的导电聚合物的前体电引发聚合纳米管型导电聚合物的步骤。

20

具体地说，上面设置有多孔模板的第一透明工作电极被放置在溅射室中以通过使用标准的沉积技术溅射形成 ITO(氧化铟锡)透明电极而制成电化学池。优选该透明电极具有 150-300nm 的厚度范围。

反电极(阴极)和参比电极(标准电极)被设置在池中, 然后内部溶解了电致变色导电聚合物前体的电解质溶液被注入池中, 且在恒定的电流条件下进行电引发聚合反应。如果聚合速度控制适当, 从第一透明电极开始导电聚合物在多孔模板的内壁上聚合。聚合反应进行适当的时间直到通过肉眼分辨出电致变色物质的颜色。

如图 1 中所示, 所获得的导电聚合物具有管状形状, 且其表面积显著增加。导电聚合物的表面积的增加提供了优良的对比度和快速反应速率, 且它解决了变色过程中的背景颜色的问题。

另外, 本发明可以把工作温度降低到室温水平, 且容易得到装置的像素化。

优选按照本发明的制备纳米管型导电聚合物的电引发聚合方法所使用的模板是选自白色的或透明的多孔材料, 实例包括阳极化金属氧化物膜, 如阳极化氧化铝膜或阳极化氧化钛膜, 或者包含聚丙烯、尼龙、聚酯或嵌段共聚物的多孔聚合物膜。优选多孔材料具有 5-500nm 的孔径(直径)和孔密度为横截面的 10-50%。

而且优选本发明的导电聚合物提供电致变色性。具体地说, 可以使用聚吡咯、聚苯胺、聚甘菊环烃、聚噻吩、聚吡啶、聚吲哚、聚咔唑、聚吡嗪、聚苯醌或其共聚物。本发明还提供制造电致变色装置的方法, 该装置由第一平面、第二平面和该两个平面之间的电解质溶液组成, 该第一平面包含纳米管型导电聚合物和第一透明电极, 该第二平面包含第二透明电极。优选电致变色装置的构成如下进行。首先, 从电引发聚合池移开导电聚合物管、多孔模板和 ITO 透明电极, 带有内部生长纳米管型导电聚合物的多孔模板的第一透明电极放置在以玻

璃基质覆盖的清洁的 ITO 上。上部的第二透明电极，优选为以玻璃基质覆盖的 ITO 被放置在第一电极的顶部。然后，这两个平面的一端用密封剂，如环氧树脂密封，将电解质溶液注入其中，接着再用同样的方法密封另一端。

5 当在第一透明电极和第二透明电极之间加电时，在多孔材料中的导电电致变色聚合物物质被活化，因此其颜色发生改变。管状导电聚合物物质具有小于几个纳米的厚度和大于 $1\mu\text{m}$ 的长度。因此，电解质溶液和导电聚合物的接触区域的面积大和厚度小，因而获得了非常快速的电致变色。

10 长管在该装置的着色和退色期间提供了优良的对比度，这是因为导电聚合物的电致变色是通过电极和导电聚合物之间的电子注入和传导控制系统产生的，这与传统的扩散控制反应不同。另外，与电解质溶液接触的薄管型导电聚合物膜有效地阻止了对电子或离子的限制。

15 优选用于制造按照本发明的电致变色装置的多孔模板是白色或半透明的(由于光散射)模板，而更优选为阳极化氧化铝膜。因为多孔材料为白色或由于光散射的半透明，所以它产生一背景色并提高了电致变色装置的对比度。

20 所获得的装置当以各种类型的驱动装置活化时呈现其固有的颜色，而当退色时呈现透明背景色。这样一种装置可以被象素化并可以通过 TFTs 或在第二透明电极底部的电线与各种装置一起使用，包括传统的电子显示。如果它具有透明背景色的话，也可以被用作智能窗 (smart windows)。

下面，通过实施例更详细地说明本发明，但是，下述实施例只是为了便于理解本发明，而本发明不受下述实施例的限制。

实施例

具有约 100nm 的孔径的阳极化氧化铝膜(AAO; Whatman)被用作多孔材料，这种滤膜被放置在溅射室中，并通过通常的 ITO 沉积法在底板上形成透明电极，使透明电极具有约 150-300nm 的厚度且底板孔不被完全堵住。沉积的 ITO/AAO 膜被放置在 ITO/玻璃电极上，使沉积的 ITO 表面接触到电极。然后，在膜上压印出电引发聚合圆筒以产生电引发聚合单元。反电极和参比电极被置于电引发聚合单元中且其中以电解质/聚合物溶液填充。电解质溶液为 0.1M 的 LiClO_4 /乙腈，且优选 10nM 的 2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-1,4-二氧己或 3,4-乙烯二氧噻吩可以被用作聚合溶液。

使用稳压器(EG&G Princeton Applied Research Model M273)，在恒定的 60mA 的电流条件下在电引发聚合装置中进行 10 分钟的聚合反应。随着被称为 PEDOT [聚(3,4-乙烯二氧噻吩)] 的导电聚合物被聚合出来，AAO 膜的颜色从白色转变成深紫色。PEDOT/AAO/ITO 膜被从电引发聚合单元移开并放置在清洁的 ITO/玻璃基质上。然后，也包含 ITO/玻璃基质的第二透明电极被放置在第一电极的顶部，且这两个电极用环氧树脂密封。0.1M 的 LiClO_4 /乙腈电解质溶液通过一个未密封的边缘被注入其中，随后该边缘用同样的方法密封起来以完成如图 3 中所示的装置。

当 1-1.5V 的电压被施加到所制造的装置上时，以第一透明电极作为阳极而第二透明电极作为阴极，电致变色材料被活化且其颜色转变成深紫色。当施加一个反向电压时，电致变色材料失活化而颜色恢复。着色和退色的反应速率非常快(低于 100ms)，且在退色期间没有潜象。

5 虽然本发明是参照其优选实施例进行详细说明的，但本领域技术人员应该理解，在不脱离所附的权利要求阐明的本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明进行各种改变和替换。

10 如上所述，本发明的电致变色装置具有管状导电聚合物，以便因为其增加的表面积提供优良的对比度和快速反应速率。在退色期间它并不遗留潜象，并且可以在室温下制造。它在象素化方面也具有优势。

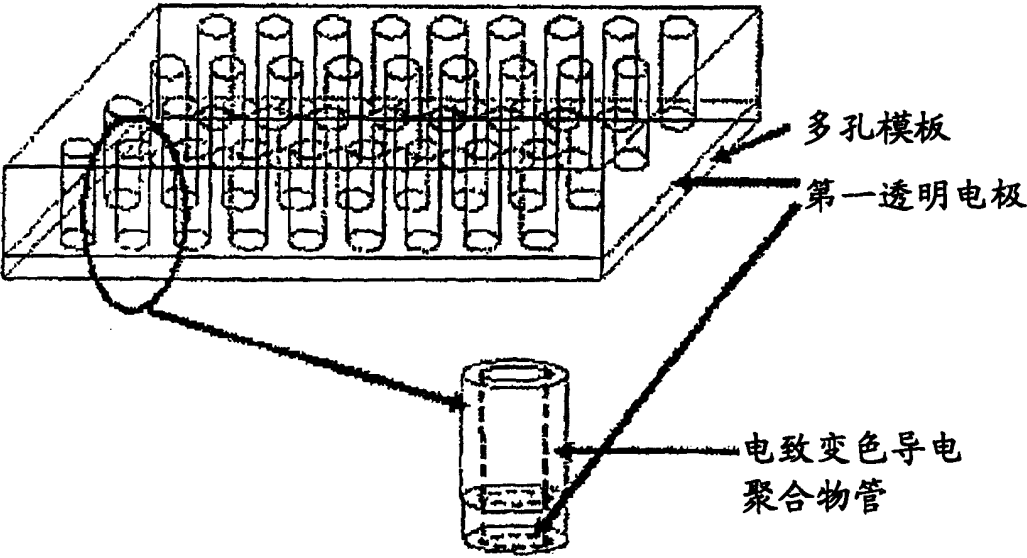


图 1

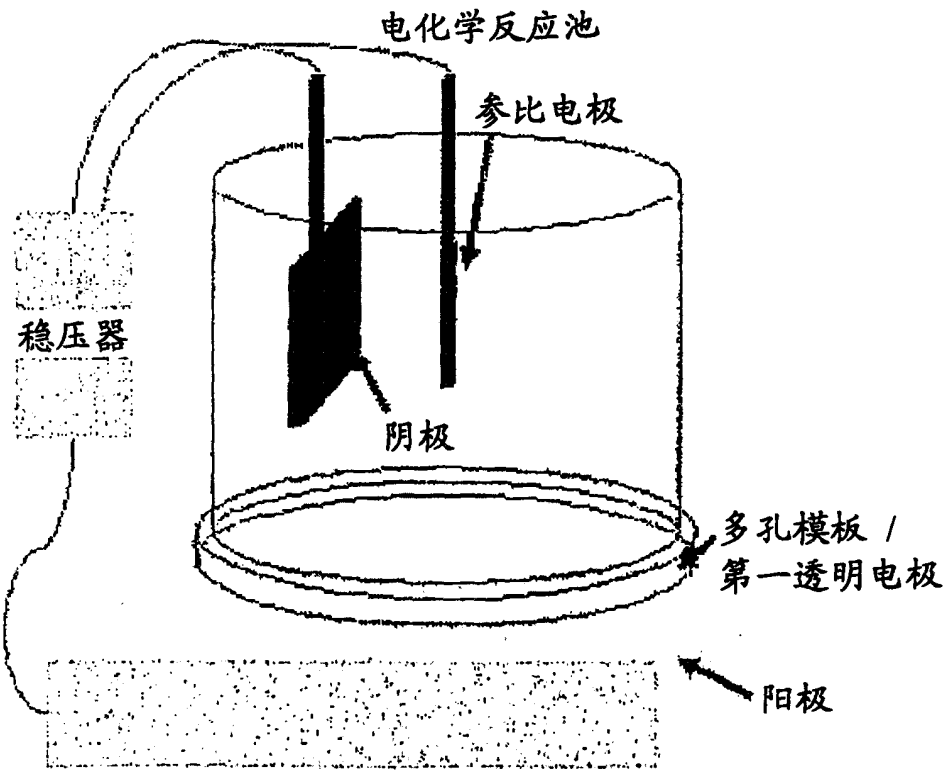


图 2



图 3