

石墨烯修饰的柔性多彩电热致变色薄膜的制备及性能研究

张 斌¹, 侯成义², 汪浩鹏¹, 汪志强¹, 柏宇苗²,
李 强², 张青红², 李耀刚², 王宏志²

(1. 中国电子科技集团公司信息科学研究院 微系统技术研究所, 北京 100086; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 通过化学氧化还原法并辅以抽滤法制备 RGO 导电薄膜, 通过丝网印刷法制备变色层, 构筑了多层结构的多彩(红-蓝-白以及橙红-黄-白等)柔性电热致变色薄膜。采用 SEM、XRD 以及 Raman 等分析薄膜的结构性质。采用红外热成像以及吸收光谱研究了薄膜(红-蓝-白)的热学以及变色性能。结果表明: 当加热时间为 3.4 s 时, 薄膜温度能达到 38℃, 变为蓝色; 当加热时间为 6.3 s 时, 薄膜温度达到 45℃, 变为白色。在较低电压下(6 V), 该薄膜能实现多色彩可逆变色, 其变色时间约为 6.3 s, 褪色时间约为 9.2 s。该柔性电热致变色薄膜以混合纤维素滤膜为基体, 保证了薄膜良好的柔性, 在可穿戴显示领域有着一定的应用价值。

关 键 词: 石墨烯; 柔性; 多彩; 电热致变色

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Performance of Reduced Graphene Oxide Functionalized Flexible and Multicolor Electrothermal Chromatic Films

ZHANG Bin¹, HOU Cheng-Yi², WANG Hao-Peng¹, WANG Zhi-Qiang¹, BAI Yu-Miao²,
LI Qiang², ZHANG Qing-Hong², LI Yao-Gang², WANG Hong-Zhi²

(1. Microsystems Technology Center, Information Science Academy of China Electronics Technology Group Corporation, Beijing 100086; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: By using a chemical oxidation-reduction method, reduced graphene oxide (RGO) nanomaterials were synthesized. The powder materials were further dispersed in water and filtered to form a RGO film, which was used as a conductive layer. On the other side of the filter paper, a color changing layer was prepared through screen printing. A multicolor (red-blue-white and orange-yellow-white, etc.) and flexible electrothermal chromatic film was then obtained through combining conductive and color changing layers with protecting substrates. The structural properties of the film (red-blue-white) were analyzed by using SEM, XRD and Raman, etc. Their thermal and color-changing properties were studied by using infrared thermal imaging and absorption spectrum. The results show that when surface temperature of the film reaches 38℃ (within 3.4 s under Joule heat treatment at ambient conditions), it turns blue. Further heating to 45℃ (within 6.3 s under Joule heat treatment), it turns white. The multi-color changes are achieved at low working voltage (6 V). After switching off the voltage, the film restores its original color within 9.2 s. The electrothermal chromatic films have good flexibility too, therefore, they might be applied in wearable displays.

收稿日期: 2018-01-31; 收到修改稿日期: 2018-04-20

基金项目: 上海市晨光计划(15CG33); 上海市扬帆计划(16YF1400400)

Shanghai ChenGuang Program (15CG33); Shanghai Sailing Program (16YF1400400)

作者简介: 张 斌(1980-), 男, 高级工程师. E-mail: ivan_bin@126.com

通讯作者: 侯成义, 讲师. E-mail: hcy@dhu.edu.cn; 李强, 工程师. E-mail: 18306481933@163.com

Key words: RGO; flexible; multicolor; electrothermal chromatic

近年来,随着可穿戴技术的不断发展,柔性智能变色器件已成为当前的研究热点,并有望广泛地应用在军事伪装、可穿戴式显示和可视化传感等领域^[1-4]。其中,柔性电热致变色器件因结构简单、可控性强而备受青睐^[5-8]。

但是,由于制备具有良好导电性和稳定性的柔性导电器件非常困难,柔性电热致变色薄膜没有真正实现市场化。其中导电材料是实现良好性能的关键因素之一,但传统的导电材料(金属或合金)已无法满足柔性可穿戴设备的要求。尽管导电聚合物^[9-10]、金属纳米线^[11-12]等新型导电材料可与柔性基体进行良好的结合,但导电聚合物的老化问题和金属纳米线的氧化问题又限制了它们的应用范畴。而石墨烯(RGO)不仅导电性和化学稳定性良好,而且可设计性强,成为备受青睐的柔性薄膜导电材料^[13-18]。

本工作通过化学氧化还原法制备 RGO 薄膜并将其作为导电层,使用聚酰亚胺(PI)作为保护层,柔性混合纤维素滤膜作为基底,并通过丝网印刷制备变色层,最终获得多层结构的柔性电热致变色薄膜,并对变色薄膜的结构、电学、热学性能进行了研究,对薄膜的变色以及褪色时间进行了探讨。

1 实验方法

1.1 还原氧化石墨烯原液的制备

首先,采用改性 Hummers 法制备 GO 粉末^[19]。将 100 mg 氧化石墨烯粉末分散到 100 mL 去离子水中,并用细胞粉碎机超声 2 h。将 4 mL 的氨水一次性加入到 GO 中,用 pH 计测量该混合液 pH,控制在 9~12 内。量取 90 μ L 氢碘酸溶液(HI)滴加氧化石墨溶液中,同时不断搅拌,随后用加热台将混合液体加热到 90 $^{\circ}$ C,在搅拌密封情况下保温 2 h,溶液由棕色变为黑色即完成氧化石墨还原过程,得到还原氧化石墨烯原液。

1.2 柔性 RGO 薄膜的制备

取 30 mL 还原氧化石墨烯原液置于 150 mL 烧杯中,再加入 90 mL 超纯水稀释至 100 mL,得到黑色分散均匀的 RGO 分散液。利用混合纤维素载体薄膜通过真空抽滤制备 RGO/载体膜的复合薄膜,将其置于 60 $^{\circ}$ C 真空烘箱中烘干 4 h,得到表面光滑、导电性好的 RGO/载体膜的复合薄膜。

1.3 柔性电热致变色薄膜的制备

称取 5 g 红色油墨与 1 g 蓝色油墨(5:1)进行混合,并加 3 mL 水稀释,通过磁力搅拌器搅拌 2 h 使其混合均匀,得到混合可逆热致变色油墨。将干燥的复合薄膜反面放置于手工丝网印刷板下方,取一定量配制好的热致变色油墨置于印网上,通过刮板将图案印刷至薄膜反面,制备热致变色薄膜层,得到还原氧化石墨烯/载体薄膜/可逆热致变色薄膜组成的 3 层结构复合薄膜,并在 60 $^{\circ}$ C 真空烘箱烘干。采用导电银线和导电银浆与导电铜胶带连接线路,将 PI 胶带粘附在 RGO 表层制备保护层获得电热致变色薄膜。

1.4 测试方法

采用 Phenom G2 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的微观形貌;采用 Rigaku D/max-2550Pc 型 X 射线衍射仪(XRD,管压:40 kV,电流:30 mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm)对样品进行物相分析;使用 Renishaw 激光拉曼仪表征样品的拉曼光谱;使用 MCP-T3 60 型四探针电阻率测试仪测试样品的电导率/电阻率;采用瑞典的 FLIR A300-Serious 型红外热成像仪和 FLIR ThermoVision A40 m 型红外测温仪表征样品的热学性能;使用复享光谱仪测试样品颜色的吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 GO 与 RGO 的 XRD 及 Raman 分析

图 1(a)为通过改性 Hummers 法制备的 GO 和 HI 还原得到的 RGO 的 XRD 图谱,由图可知, $2\theta=10.2^{\circ}$ 处衍射峰对应 GO 的(001)晶面的特征峰。由 Bragg 方程计算得,层间距 $d=0.867$ nm,相比于石墨 $d=0.335$ nm,石墨片层间距增大,表明石墨被氧化。且在氧化过程中,石墨片层上产生许多含氧官能团。再通过 HI 还原之后,位于(001)晶面的衍射峰消失,衍射峰左移($2\theta=23.8^{\circ}$),表明 GO 片层上的含氧官能团消失,GO 被还原为 RGO。

测试样品的 Raman 光谱并对其分析,进一步研究 HI 还原效果(图 1(b))。从图 1(b)可知,GO 和 RGO 均在 1561 和 1335 cm^{-1} 处出现 D 峰和 G 峰。在 HI 还原前后,二者的强度发生明显变化,这表明 HI 还原改变了 GO 结构。计算 D、G 峰强度之比(I_D/I_G),还

原前后分别为 0.92 和 1.49, 说明结构缺陷数量的增加以及 sp^2 杂化轨道的平均尺寸减小, 也能够证实 GO 在 HI 处理后还原较为充分^[14]。

2.2 柔性电热致变色薄膜的性能研究

2.2.1 柔性电热致变色薄膜的结构分析

图 2 为所制备的 RGO 修饰的柔性电热致变色薄膜结构示意图, 薄膜由 4 层结构组成, 依次为保护层、导电层、基底层以及变色层。保护层为耐热性良好的聚酰亚胺(PI)胶带, 能够固定 RGO 的相对位置, 防止 RGO 在使用过程中损坏甚至断裂; 基底层为混合纤维素滤膜; 导电层为制备的 RGO 薄膜; 变色层为手工丝网印刷的图案。多彩的柔性电热致变色薄膜可以通过不同的热致变色油墨来实现。

柔性导电薄膜的多层结构可以从断面 SEM 照片(图 3(a))中明显看出, 其厚度大概在 100 μm , 为三层结构: 最上面为导电层; 中间为约为 50 μm 滤膜基体; 最下面是通过丝网印刷工艺印刷的变色层。图 3(b)为一定弯曲程度的柔性导电薄膜的数码照片。在制备保护层之后, 所制备的多层结构的电热致变色薄膜仍具有一定的柔性。

为了便于观察薄膜的截面形貌, 制备了较厚的 RGO 样品。从截面 SEM 照片中(图 4)可知, RGO 薄膜具有多层结构, 片层具有一定的可弯折性, 为器件在弯曲条件下工作提供了保障。下文测试用柔性电热致变色器件的 RGO 导电层厚度均为 1 μm 左右。

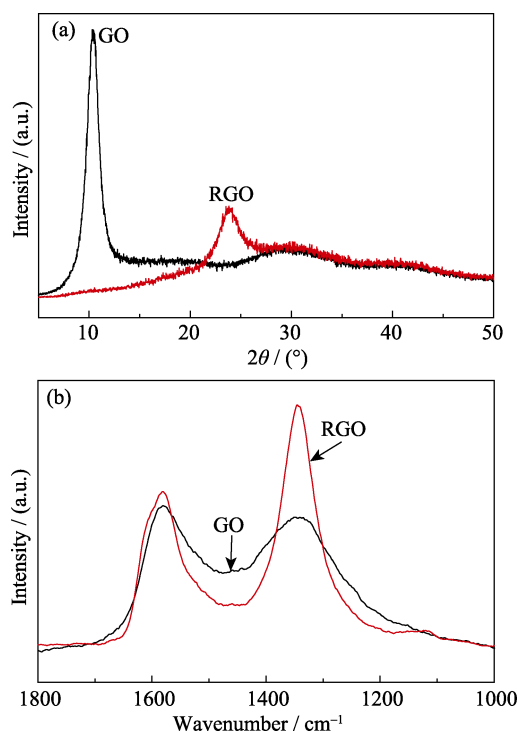


图 1 GO 与 RGO 的 XRD 图谱(a)以及拉曼光谱图(b)
Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of GO and RGO

2.2.2 电热致变色薄膜的变色性能分析

在氮气保护气氛下, 通过四探针法测试还原得到的 RGO 薄膜的方阻为 25.3 Ω/\square 。在 6 V 电压下, RGO 产生焦耳热, 热量传到变色层, 实现颜色的变化。图 5(a)~(e)为在通电下柔性电热致变色薄膜的数码照片: 在没通电时, 器件呈现红色(图 5(a)); 通电时, 当温度达到 38 $^{\circ}\text{C}$, 变色层中红色相消失, 故柔性电热致变色薄膜显示蓝色相(图 5(b)); 随着温度的进一步升高, 达到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 变色层中蓝色相也随之消失(图 5(c)); 当断开电源之后, 温度逐渐下降, 蓝色相和红色相依次显现出来(图 5(d)~(e))。

在 6 V 电压下, 柔性电热致变色薄膜能实现颜色阶段性变化。由与之相对应的红外热成像(如图 6 所示)可见, 随着通电时间的增加, 其温度逐渐上升。热量在薄膜分布得比较均匀, 表明通过抽滤法制备的 RGO 薄膜具有良好的均匀性。



图 2 柔性电热致变色薄膜结构示意图
Fig. 2 Schematic illustration of the flexible electrothermal chromatic films

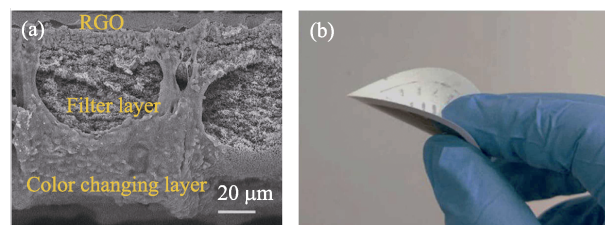


图 3 柔性导电薄膜的断面 SEM(a)及数码照片(b)
Fig. 3 Cross-sectional SEM image (a) and photograph (b) of the flexible conductive film

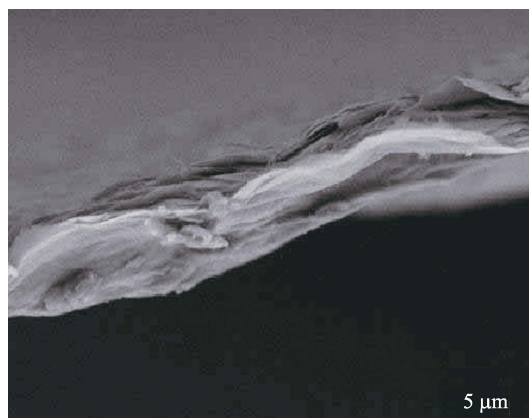


图 4 RGO 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of RGO

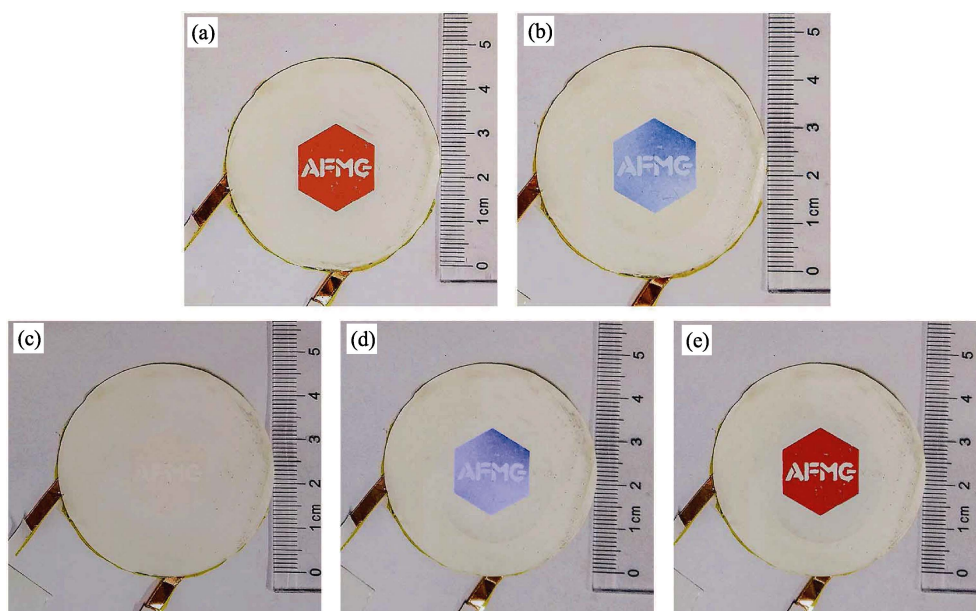


图 5 在 6 V 电压下, 柔性电热致变色薄膜在一个周期内的颜色变化的数码照片

Fig. 5 Photographs of the flexible electrothermal chromatic film during a color-change cycle under an applied voltage of 6 V

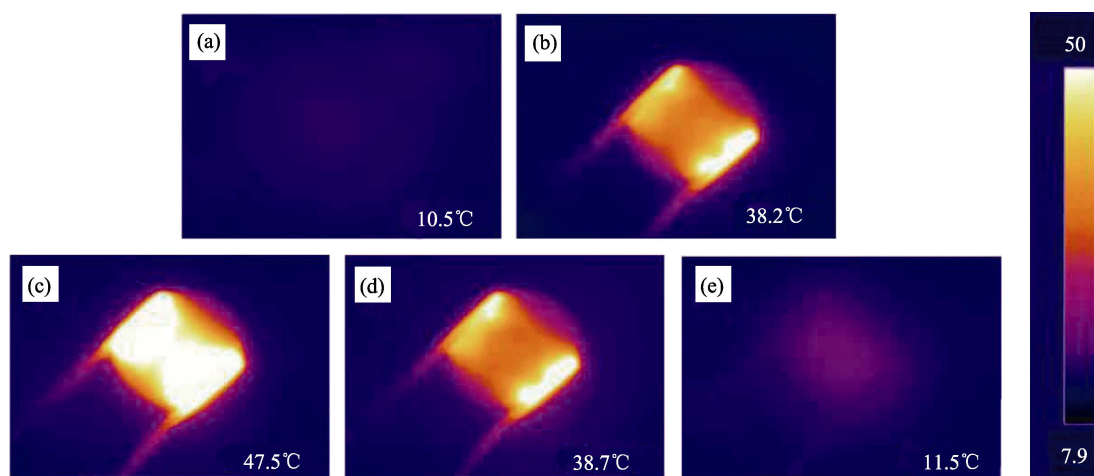


图 6 在 6 V 电压下, 柔性电热致变色薄膜在一个周期内的红外热成像图

Fig. 6 Thermal images of the flexible electrothermal chromatic film during a cycle under an applied voltage of 6 V

为了研究柔性电热致变色薄膜的热学性质, 对器件在 6 V 电压下, 温度与时间的关系进行表征分析。所调制的混合变色油墨在 38℃ 以下为混合色, 38~45℃ 范围为蓝色, 45℃ 以上为无色。结合图 7 可知, 当加热时间为 3.4 s 时, 器件温度能达到 38.2℃; 当加热时间为 6.3 s 时, 器件温度达到 45.3℃。因此, 制备的柔性电热致变色薄膜能够在较低的电压下实现多种颜色的变化, 这也为探究薄膜的变色响应速率提供了数据支持。

图 8(a)是柔性电热致变色薄膜处于红色、蓝色和无色三种状态的吸收光谱曲线, 从光谱的变化可以看出, 在红色态时器件对 350~700 nm 的光均有吸收, 对于红色波段的光吸收较少, 显示红色; 在蓝色态时, 器件对于 450~500 nm 的光吸收最少,

而对于其它波段的光吸收较多, 显示蓝色; 而在透明态时, 基本在整个可见光谱中都没有吸收, 显示

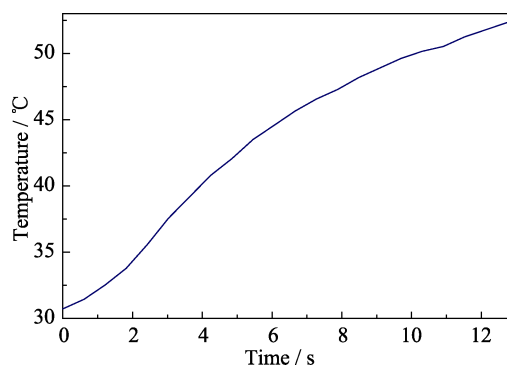


图 7 柔性电热致变色薄膜在 6 V 电压下的温度时间曲线

Fig. 7 Temperature-time curves of the flexible electrothermal chromatic film under a current voltage of 6 V

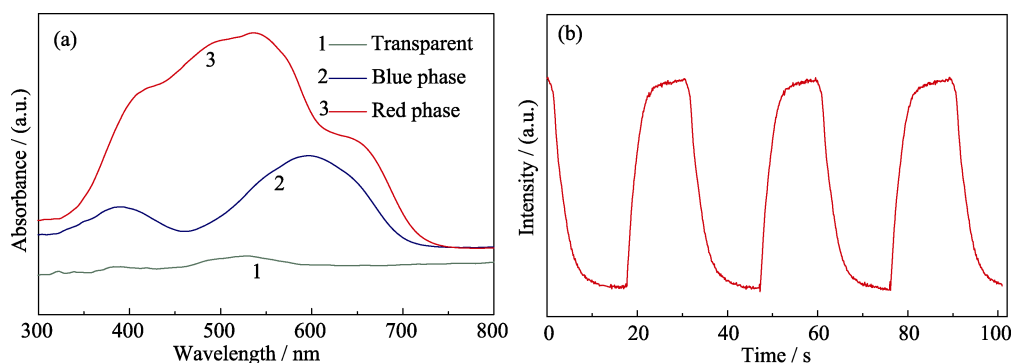


图 8 柔性电热致变色薄膜的吸收光谱(a)及响应时间(b)

Fig. 8 Absorbance spectra (a) and response time (b) of the flexible electrothermal chromatic film

无色,也就是织物本身的颜色。图 8(b)给出了器件的变色响应时间,可以看出,柔性电热致变色薄膜的变色性能比较稳定,响应时间基本不会发生变化。这主要取决于 RGO 自身的化学稳定性,不存在金属纳米线的易氧化问题以及导电高分子的易老化问题。另外,对于变色阶段,变色响应时间为 6.3 s,与图 7 的温度时间曲线相符合;对于褪色阶段,9.2 s 恢复原来的颜色。柔性电热致变色薄膜具有较好的柔性以及良好的变色性能、变色稳定性能,可以满足可穿戴显示的要求。

3 结论

通过氢碘酸还原法以及抽滤法制备出表面均匀、导电性能良好的 RGO 薄膜,将其作为导电层,以保证变色器件稳定的变色性能。通过设计多层薄膜结构和选择变色油墨成功制备出 RGO 修饰的多色柔性电热致变色薄膜。该变色薄膜以混合纤维素滤膜为基体,具有良好的柔性。同时,所采用的 RGO 薄膜导电层的方阻约为 $25.3 \Omega/\square$,保证了器件良好的焦耳热性能。在 6 V 电压下,薄膜即可实现颜色的多种变化(如橙红-黄-白或紫红-蓝-白等),其变色响应时间约为 6.3 s,褪色响应时间约为 9.2 s。

参考文献:

- [1] LEE J, PYO M, LEE S, *et al.* Hydrochromic conjugated polymers for human sweat pore mapping. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3736–3745.
- [2] WANG H, SUN Y B, CHEN Q W, *et al.* Synthesis of carbon-encapsulated superparamagnetic colloidal nanoparticles with magnetic-responsive photonic crystal property. *Dalton Transactions*, 2010, **39**(40): 9565–9569.
- [3] MA D, SHI G, WANG H, *et al.* Hierarchical NiO microflake films with high coloration efficiency, cyclic stability and low power consumption for applications in a complementary electrochromic device. *Nanoscale*, 2013, **5**(11): 4808–4815.
- [4] SYUNROKU T. Application of thermochromic materials to films. *Kino Zairyo*, 1989, **9**(5): 39–45.
- [5] FAN H, LI K, LI Q, *et al.* Prepolymerization-assisted fabrication of an ultrathin immobilized layer to realize a semi-embedded wrinkled AgNW network for a smart electrothermal chromatic display and actuator. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(37): 9778–9785.
- [6] HUANG G, LIU L, WANG R, *et al.* Smart color-changing film with high contrast based on a single-sided conductive fabric. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(32): 7589–7594.
- [7] LAFORGUE A, ROUGET G, DUBOST S, *et al.* Multifunctional resistive-heating and color-changing monofilaments produced by a single-step coaxial melt-spinning process. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(6): 3163–3168.
- [8] LU X, ZHANG Z, SUN X, *et al.* Flexible and stretchable chromatic fibers with high sensing reversibility. *Chemical Science*, 2016, **7**(8): 5113–5117.
- [9] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977(16): 578–580.
- [10] FOROUGH J, SPINKS G M, WALLACE G G. Conducting Polymer Fibers. *Handbook of Smart Films*, 2015: 31–62.
- [11] CHENG Y, WANG R, SUN J, *et al.* Highly conductive and ultra-stretchable electric circuits from covered yarns and silver nanowires. *ACS Nano*, 2015, **9**(4): 3887–3895.
- [12] WANG S, CHENG Y, WANG R, *et al.* Highly thermal conductive copper nanowire composites with ultralow loading: toward applications as thermal interface materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(9): 6481–6486.
- [13] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183–191.
- [14] WILSON M. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today*, 2006, **59**(1): 21–23.
- [15] WALLACE P R. The band theory of graphite. *Physical Review*, 1947, **71**(9): 622–629.
- [16] CHENG Y, WANG R, SUN J, *et al.* A stretchable and highly sensitive graphene-based fiber for sensing tensile strain, bending, and torsion. *Advanced Materials*, 2015, **27**(45): 7365–7371.
- [17] ALOTAIBI F, TUNG T T, NINE M J, *et al.* Scanning atmospheric plasma for ultrafast reduction of graphene oxide and fabrication of highly conductive graphene films and patterns. *Carbon*, 2018, **127**: 113–121.
- [18] LI Q, LI K, FAN H, *et al.* Reduced graphene oxide functionalized stretchable and multicolor electrothermal chromatic fibers. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(44): 11448–11453.
- [19] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**(6): 1339.