

交流电频率范围变化对电化学合成的聚吡咯 薄膜电致变色性能的影响

娄锦焱^a, 祝向荣^{a,b}, 杨鑫^a, 朱路平^a

(上海第二工业大学 a. 能源与材料学院; b. 上海先进热功能材料工程技术研究中心, 上海 201209)

摘要: 采用电化学阻抗谱法, 以吡咯和对甲苯磺酸 (p-toluenesulfonic acid, p-TSA) 为原料配制反应溶液, 以掺氟 SnO₂ 透明导电玻璃为基底, 简单而有效地一步合成聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 薄膜。研究了电化学合成中交流电频率范围的变化对所制备的聚吡咯薄膜的结构和电致变色性能的影响。结果表明, 在初始电位 0.7 V, 施加 ± 100 mV 正弦波的基础上, 交流电频率范围的变化改变了 PPy 薄膜颗粒的分布形态, 频率范围变化越宽, 薄膜颗粒越小, 尺度接近于纳米级。当交流电频率范围在 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 时, 制备的 PPy 薄膜的电致变色性能最佳, 其 800 nm 光波处的光调制幅度达到 65.4%, 该薄膜还具有较快的电致变色响应, 着色和褪色开关时间分别为 5 s 和 6.5 s, 且其着色效率达到 $137.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 100 次电致变色循环后的光调制幅度保留率可达 65.7%。

关键词: 电致变色; 聚吡咯; 交流频率; 电化学阻抗谱

中图分类号: O626.13

文献标志码: A

Effect of Alternating Current Frequency Range Variation on the Electrochromic Properties of Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films

LOU Jinhan^a, ZHU Xiangrong^{a,b}, YANG Xin^a, ZHU Luping^a

(a. School of Energy and Materials Engineering; b. Shanghai Engineering Research Center of Advanced Thermal Functional Materials, Shanghai Polytechnic University Shanghai 201209, China)

Abstract: A simple and effective one-step synthesis based on the electrochemical impedance spectroscopy was carried out to obtain polypyrrole (PPy) thin films on the fluorine-doped SnO₂ transparent conducting glass substrates. The pyrrole and p-toluenesulfonic acid (p-TSA) were chosen as raw materials to formulate reaction solutions. The effect of the variation of the alternating current frequency range in the electrochemical synthesis on the structure and electrochromic properties of the prepared polypyrrole films was investigated. The research results showed that the variation of the alternating current frequency range changed the distribution morphology of the PPy film particles based on the initial level of 0.7 V and the application of ± 100 mV sine wave, and the wider the frequency range variation, the smaller the film particles. The particle size was close to the nanoscale. The best electrochromic performance of the prepared PPy films was achieved when the alternating current frequency range was $10^{-1} \sim 10^3$ Hz, and the light modulation amplitude reached 65.4% at 800 nm. The film also had a rapid electrochromic response with the coloring and bleaching switching times of 5 s and 6.5 s respectively, and the coloring efficiency reached $137.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. The retention rate of light modulation amplitude after 100 electrochromic cycles was 65.7%.

收稿日期: 2023-05-12

通信作者: 祝向荣 (1971-), 江西临川人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为光电功能材料。E-mail: xrzhu@sspu.edu.cn

Keywords: electrochromism; polypyrrole; alternating current frequency; electrochemical impedance spectroscopy

0 引言

工业化进程持续推进和人口膨胀造成了能源短缺、环境污染等问题, 引发研究者对新能源技术和节能技术开发的热潮^[1]。电致变色材料因其具有环境友好以及能耗低等特点被人们关注^[2]。电致变色是指在电场的作用下, 材料发生颜色的可逆变换的现象, 其光学特性体现在材料的外观颜色及透过率的变化。电致变色材料之所以节能, 是因为其具有独特的双稳态特性^[3]。根据不同电致变色材料的性能特征及其组合, 电致变色薄膜可以在太阳光谱, 甚至在微波范围具有较明显的透射率和反射率调节作用^[4]。电致变色薄膜还具有多色彩显示, 低工作电压、低能耗, 无辐射, 大视角, 开路记忆等一系列特点。因此电致变色效应在建筑节能、光电显示等领域具有广阔的应用前景, 如智能窗^[5-6]、显示器^[7]、储能电池^[8]、电容器^[9-11]等方面。

在各种无机和有机电致变色材料中, 聚吡咯(polypyrrole, PPy) 具有优良的空气稳定性, 较高的导电性, 环境稳定性和可逆的氧化还原性等优势^[12]。电化学沉积法是制备 PPy 薄膜的主要方法之一。Yang 等^[8] 利用电化学氧化聚合法制备了掺杂(p-toluenesulfonic acid, p-TSA)的 PPy 薄膜, 并将其与 Al 组装成电致变色器件, 该器件以 KCl 为电解液时, 可以在黄色和黑色之间转换, 响应时间为 6.5 s, 在波长 698.5 nm 处的最大光调制幅度为 59.0%。Bayat 等^[13] 以十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS) 作为掺杂剂, 采用计时电位法在透明导电氧化铟锡塑胶薄膜(indium tin oxide glass-polyethylene terephthalate, ITO-PET) 上以 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度沉积 150~200 s 制备得到透过率为 41.0% 的 PPy 薄膜。Alizadeh 等^[14] 以肝素(Hep) 掺杂 PPy, 以恒压 0.8 V 电沉积工艺在掺氟氧化锡透明导电玻璃(fluorine tin oxide, FTO) 上得到的 PPy 薄膜由准球形晶粒(尺寸为 50~80 nm) 相互堆叠组成, 由于 Hep 聚阴离子和带正电的吡咯环之间的多重静电相互作用, 增加了 PPy 的电致变色稳定性, 100 圈循环后, 光学对比度从 48.0% 仅变化为 42.0%, 着色效率达到 $109.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。目前有关

PPy 薄膜电致变色的研究还有待深化, 特别是探索更简便和安全环保的工艺方法来制备高性能的电致变色 PPy 薄膜, 通过调控薄膜的结构来改进薄膜的电致变色特性, 这都是需要进一步研究解决的关键问题。

电化学沉积法中, 直流电(direct current, DC) 沉积工艺相对简单。近来利用交流电(alternating current, AC) 合成有机产物得到重视。通过电沉积工艺参数的变化, 例如改变 AC 频率和峰值电流等形成不同的波形, 来达到调控材料的结构与特性的目的^[15]。Zamora 等^[16] 采用 AC 沉积法制备了含镍多孔阳极膜。通过不同的阳极氧化条件(电解液、电压和时间) 来控制膜的孔隙率变化。Lee 等^[17] 利用交流阻抗法在 Au 表面聚合 PPy 薄膜, 用于制备超级电容器电极。通过控制频率和振幅, 得到了具有特定环路形态的独特 PPy 纳米/微观结构, 这种结构产生了更大的表面积和足够的孔隙度, 提高了电解质的渗透和聚合物内部的离子迁移率。

本研究利用可控的电化学合成薄膜工艺, 通过施加 AC, 在 FTO 上聚合生长 PPy 薄膜。探讨了薄膜制备过程中, AC 信号的频率变化对所制备薄膜结构形态以及电致变色性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

主要试剂和原料包括: 无水乙醇、丙酮、吡咯、p-TSA, 以上试剂和原料均为分析纯, 购自上海麦克林生化有限公司(中国)。实验所用 FTO 透明导电玻璃购于珠海凯为光电科技公司, 方阻为 $18.2 \Omega/\text{sq}$ 。实验用去离子水为实验室自制。

1.2 样品的制备

将大块 FTO 导电玻璃切割成多个尺寸为 $2.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$ 的小块。FTO 小块依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 30 min, 干燥后备用。量取 100 mL 去离子水, 置于烧杯中, 加入 1.72 g p-TSA, 磁力搅拌 5 min 后加入 670 μL 吡咯单体, 低温搅拌 5 min, 制得前驱液备用。PPy 薄膜制备流程如图 1 所示, 以 FTO 玻璃为工作

电极, Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE) 为参比电极, 采用三电极体系中具有受控交流波的电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 制备。取初始电位 0.7 V, 施加交流电压振幅 100 mV。分别在 $10^2 \sim 10^3$ 、 $10^1 \sim 10^3$ 、 $10^0 \sim 10^3$ 、 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 记录阻抗谱, 制备 4 组样品。另外, 以计时电流法的 DC 聚合 PPy 薄膜, 作为对照组, DC 电势固定为 0.7 V。聚合生长结束后, 用去离子水洗涤样品以去除吸附性电解质、低聚物和未反应的单体, 在空气中干燥 24 h 后获得 PPy 薄膜。

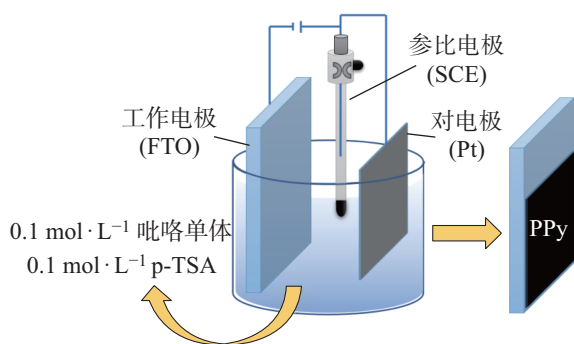


图 1 PPy 薄膜制备流程图
Fig. 1 Flow chart of PPy film preparation

1.3 测试与表征

分别采用 X 射线衍射 (XRD, D8 ADVANCE, 德国布鲁克 (Bruker AXS) 公司)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20, 赛默飞世尔科技有限公司) 和扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本日立公司) 对所制备的 PPy 薄膜的物相和形貌等结构特性进行分析。通过紫外-可见分光光度计 (岛津 SHIMADZU UV2600) 测量样品变色前后的光透过率, 扫描范围 400~800 nm。用电化学工作站 (CHI760e, 上海辰华仪器公司) 和三电极系统测量 PPy 薄膜的循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 曲线。以样品为工作电极, 铂片为对电极, SCE 为参比电极, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液为电解质 [18]。进一步利用电化学工作站和紫外可见分光光度计测试薄膜的电致变色响应特性。

2 结构特性

在 AC 频率 $0.1 \sim 1\,000$ Hz 下制得的 PPy 薄膜为例, 进行物相分析, 其 XRD 图谱如图 2(a) 所示。可以看出, FTO 导电玻璃表面沉积了 PPy 薄膜后, 其衍射峰与空白 FTO 导电玻璃基本一致, 且与标准

卡片 (JCPDS No.77-0447) 中的 SnO_2 的衍射峰相吻合 [19], 并无杂峰。虽然 FTO 基底的峰较强, 掩盖了 PPy 的衍射峰特征, 但在 $2\theta \approx 26.62^\circ$ 时, PPy/FTO 的峰相对于 FTO 基底的峰减弱且变宽。峰变弱的原因是 FTO 表面沉积的 PPy 薄膜的遮挡引起的, 宽峰则表明 PPy 薄膜为无定形态 [20-21]。进一步通过红外光谱检测了薄膜中所含化学官能团, 其 FTIR 图谱如图 2(b) 所示, 图中位于 $1\,627$ 和 $1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于吡咯环的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 拉伸振动吸收峰 [22]。 $1\,064 \text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰可能是由于 $\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{C}-\text{N}$ 键在平面内变形引起的 [23]。在 860 cm^{-1} 附近有一个小峰, 属于平面内弯曲的 $\text{C}=\text{C}$ [24]。波数在 $3\,432 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 位于 $1\,118 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰值是由 SO_3^- 的 $\text{S}-\text{O}$ 键拉伸引起的, 表明存在残留 p-TSA 掺杂剂 [25]。由图 2 分析结果可知, 本研究通过交流 EIS 成功制备了 PPy 薄膜。

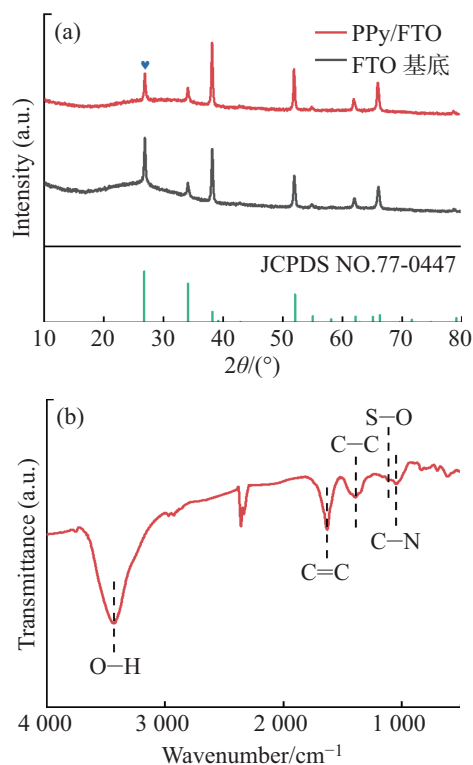


图 2 (a) FTO 基底和 PPy 薄膜的 XRD 图谱; (b) PPy 薄膜在波数范围为 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收图谱
Fig. 2 (a) XRD patterns of FTO substrates and PPy films, (b) FTIR patterns of PPy films in the wave number range of $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$

不同频率范围聚合的 PPy 薄膜的 SEM 图像如图 3 所示。可以看出薄膜由微纳米尺度的颗粒聚集形成, 随着频率范围的扩大, 颗粒逐渐变小, 且表面

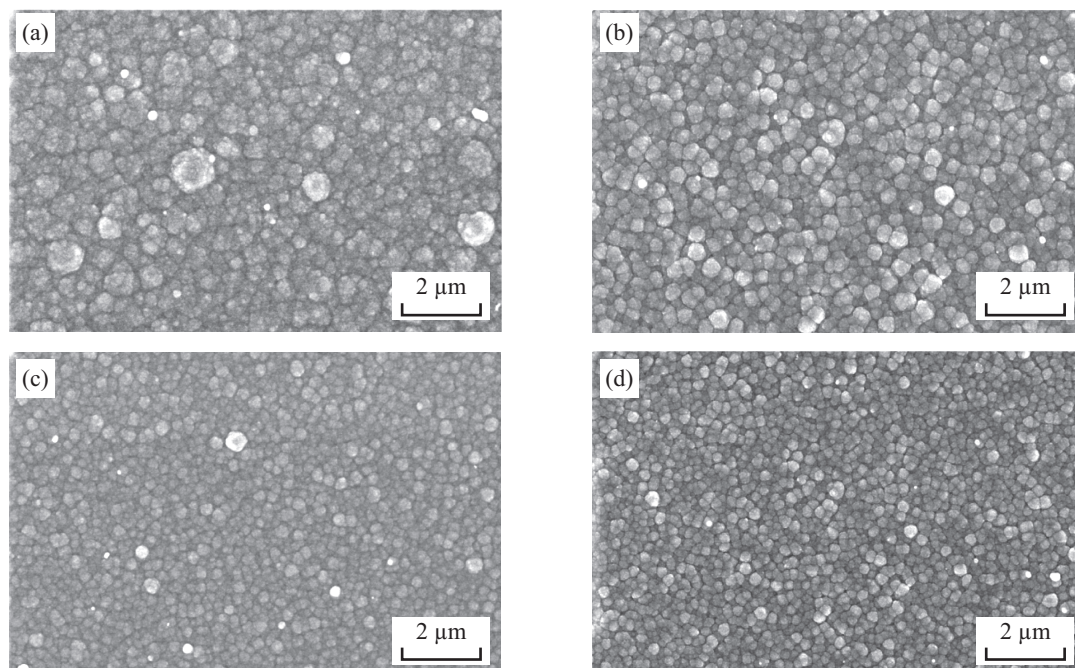


图 3 不同频率范围聚合的 PPy 薄膜表面形貌的 SEM 图像 (a) $10^2 \sim 10^3$ Hz, (b) $10^1 \sim 10^3$ Hz, (c) $10^0 \sim 10^3$ Hz, (d) $10^{-1} \sim 10^3$ Hz

Fig. 3 SEM images of the surface morphology of PPy films polymerized in different frequency ranges (a) 10^2 - 10^3 Hz, (b) 10^1 - 10^3 Hz, (c) 10^0 - 10^3 Hz, (d) 10^{-1} - 10^3 Hz

更加光滑致密。薄膜颗粒变小增加了比表面积, 而这种结构特征为薄膜提供了更多的活性面积及有效缩短离子的嵌入脱出路径。在频率为 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 时 PPy 均匀分布在 FTO 表面, 颗粒尺度接近于纳米级, 且未见明显的堆叠, 这种平滑致密的结构使得薄膜对光的折射率减少, 吸收系数变大, 更有利于电致变色性能的提升。

3 电致变色性能

不同频率范围制备的电致变色薄膜的 CV 曲线如图 4(a) 所示, 所用的电解质为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 KCl 水溶液, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电位范围为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V vs. SCE}$ 。可以看出, 与其他样品相比, 频率范围 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 下制备的 PPy 薄膜的电流密度及 CV 曲线所围成的面积最大, 说明在循环过程中有更多的活性物质被氧化/还原, 电解质中有更多的 K^+ 被储存, 此时 PPy 纳米球大小均一排列致密, 可作为电解质中离子插入或提取的有效途径。对于所有的样品, 其还原峰所在电压位置为 -0.7 V , 对应的是薄膜的还原态, 薄膜呈现黄色 (褪色态); 氧化峰的位置为 0.3 V , 对应的是薄膜的氧化态, 薄膜呈现黑色 (着色态)。

图 4(b) 显示了各样品在 0.3 V 着色电压和 -0.7

V 褪色电压下 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 光波长范围内的透光特性。在着色状态下, $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 制备的薄膜制备具有最低的光透过率。定义 ΔT 为样品在某一光波处的光调制幅度值, 即该光波段处样品在褪色态和着色态时的透过率差值。对比各薄膜在 800 nm 光波处的 ΔT 值, 发现 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 制备的薄膜 ΔT 值最高, 达到 65.4%。

电致变色响应时间是样品达到 90% 的光透过率调制所需要的时间, 通过动力学曲线表征着色态和褪色态之间在 800 nm 处的透光率。如图 4(c) 所示为薄膜的响应时间曲线, 该图显示在 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 频率下制备样品的着色时间为 5 s, 褪色时间为 6.5 s, 明显快于其他频率下制备的样品。原因可能在于构成该薄膜颗粒粒径小, 界面多, K^+ 插层和脱层速度较快, 缩短了离子嵌入与脱出的路径, 该结果符合前述的电化学特性分析。

所有样品的褪色时间均高于着色时间, 如表 1 所示, 这表明着色/褪色过程虽然可逆, 但反应动力学不对称。 K^+ 和电子在注入薄膜时受到电极和电解质界面障碍的限制, 而电极内部的空间电荷将会阻碍其抽出^[26]。这可能是因为制备薄膜所用的 AC 频率范围的改变, 影响了薄膜颗粒大小和分布形态, 这将同时影响薄膜光调制范围和电致变色响应特性。

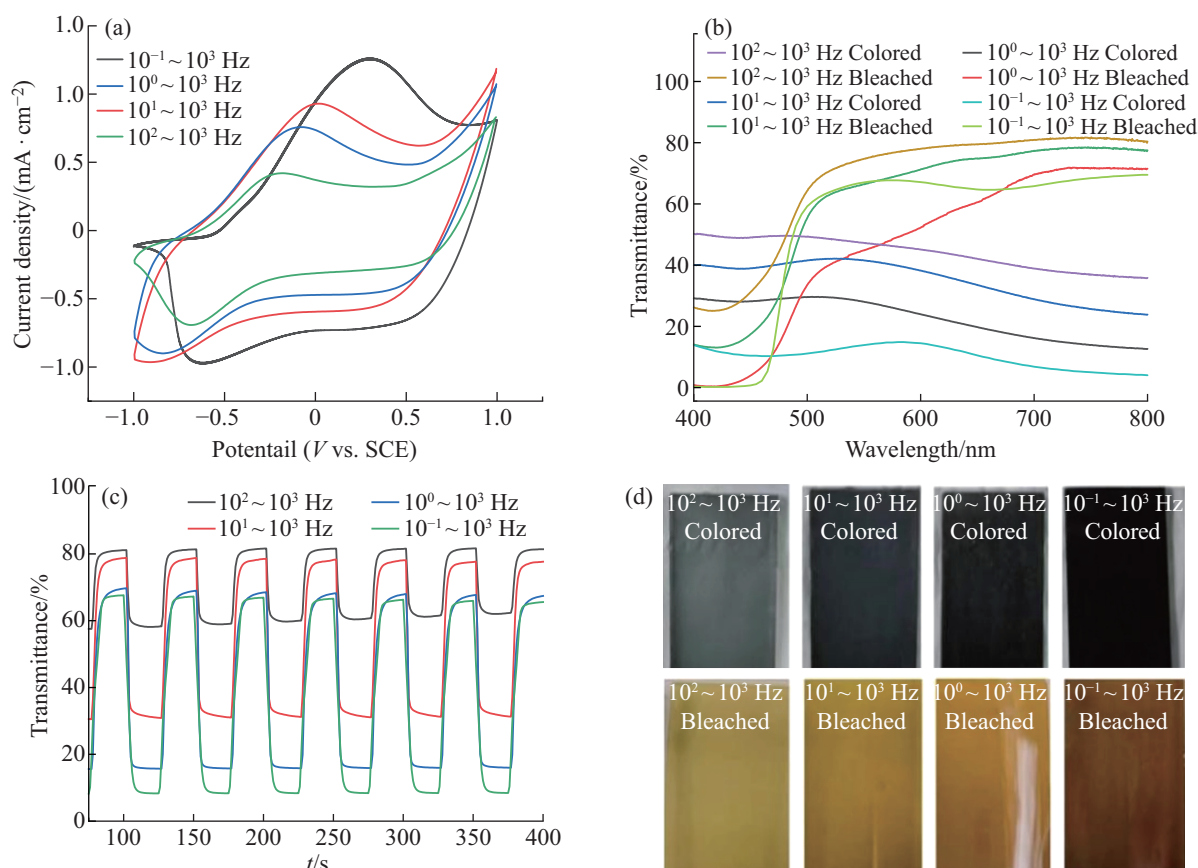


图 4 不同频率范围制备的电致变色薄膜的 (a) CV 曲线; (b) 透过率变化曲线; (c) 时间响应曲线; (d) 在着色 (上, 灰黑色) 和在褪色 (下, 浅黄色或褐色) 状态下的照片

Fig. 4 Photographs of electrochromic films prepared in different frequency ranges (a) CV curves; (b) transmittance curves; (c) time response curves; (d) digital photographs in colored (top, gray-black) and in bleached (bottom, light yellow or brown) states

表 1 不同频率范围制备的 PPy 薄膜的电致变色性能

Tab. 1 Electrochromic properties of PPy films prepared in different frequency ranges

Frequency range/Hz	$\Delta T/\%$	Bleaching time/s	Coloration time/s	CE/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)
$10^2 \sim 10^3$	44.5	14.0	7.0	77.6
$10^1 \sim 10^3$	53.6	9.0	6.0	97.7
$10^0 \sim 10^3$	58.8	8.0	5.0	121.4
$10^{-1} \sim 10^3$	65.4	6.5	5.0	137.4

着色效率 (coloration efficiency, CE) 是衡量薄膜电致变色性能优良程度的另一个重要参数, 它与单位电荷密度的光密度变化值 (ΔOD) 成正比, CE 值可由下式计算:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q/A} = \frac{\log(T_b/T_c)}{Q/A} \quad (1)$$

其中, T_b 和 T_c 分别表示褪色和着色时薄膜的光学

透过率; A 为电致变色膜的活性面积; Q 为单位面积上注入/提取的电荷量。

图 5 显示了在 800 nm 处样品的 ΔOD 与提取电荷密度的关系 (CE 曲线)。可以看出, 随着制备薄膜频率范围的增加, 薄膜的着色效率稳步增加。

循环稳定性是电致变色薄膜的重要性能之一。对在直流电以及不同频率交流电下制备的 PPy 薄膜进行循环稳定性测试, 测试薄膜在 800 nm 光波长处透过率随循环次数的变化情况, 如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 对于 DC 下制备的 PPy 薄膜, 其透过率在前 5 圈时就有明显的下降趋势, 在 100 次循环后薄膜部分脱落且几乎不再具有褪色性能, 光学调制幅度值大幅下降到 1%。然而对于在交流电下制备的 PPy 薄膜, 其光学调制振幅值在前 100 圈循环时, 稳定性大大优于直流电下制备的薄膜。特别地, 对于 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 频率范围制备的薄膜, 在 100 圈循环后光调制幅值仅由 65.4% 下降到 43%, 光调制幅度保留率可达 65.7%。

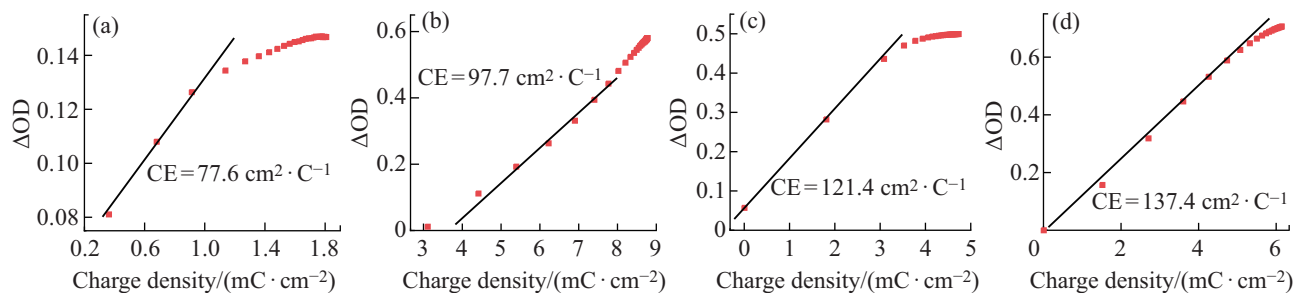


图 5 不同 AC 频率范围制备的 PPy 薄膜的 CE 曲线 (a) $10^2 \sim 10^3$ Hz; (b) $10^1 \sim 10^3$ Hz; (c) $10^0 \sim 10^3$ Hz; (d) $10^{-1} \sim 10^3$ Hz
Fig. 5 Coloring efficiency curves of PPy films prepared by AC in different frequency ranges (a) 10^2 - 10^3 Hz; (b) 10^1 - 10^3 Hz; (c) 10^0 - 10^3 Hz; (d) 10^{-1} - 10^3 Hz

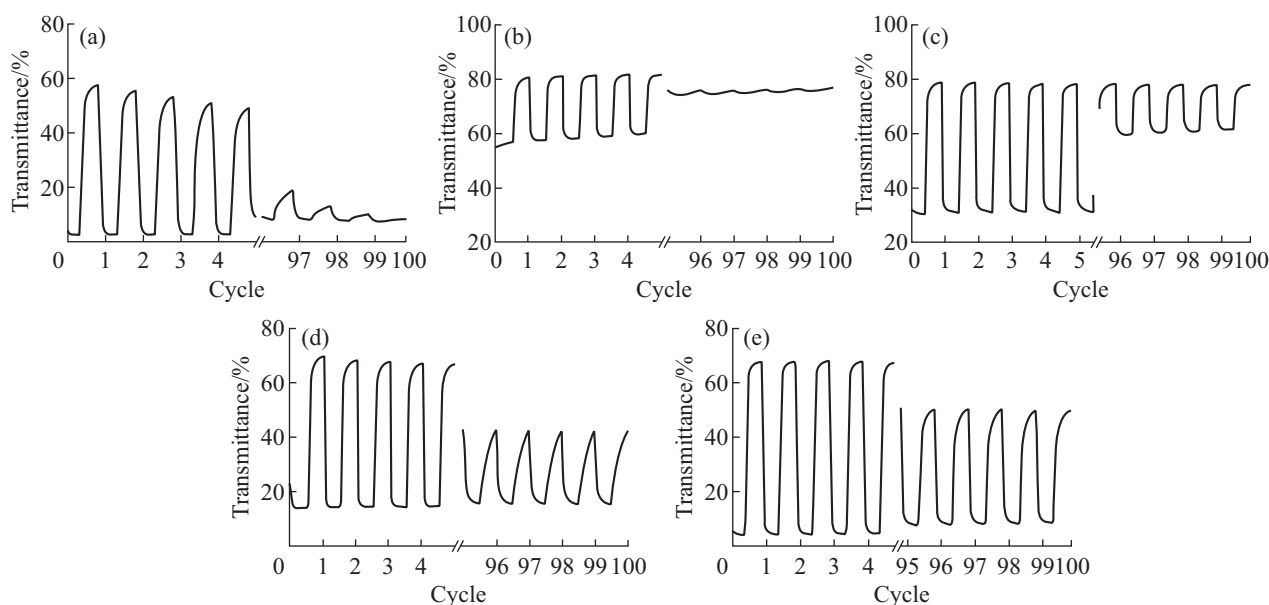


图 6 不同频率范围制备的 PPy 电致变色薄膜在 800 nm 光波长处透过率随循环次数的变化 (a) DC; (b) $10^2 \sim 10^3$ Hz; (c) $10^1 \sim 10^3$ Hz; (d) $10^0 \sim 10^3$ Hz; (e) $10^{-1} \sim 10^3$ Hz

Fig. 6 Variation of transmittance of PPy electrochromic films prepared in different frequency ranges with the number of cycles at 800 nm optical wavelength (a) DC; (b) 10^2 - 10^3 Hz; (c) 10^1 - 10^3 Hz; (d) 10^0 - 10^3 Hz; (e) 10^{-1} - 10^3 Hz

综上所述, 频率范围在 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 下制备的 PPy 薄膜的综合电致变色性能最佳, 与 Alizadeh 等^[14]报导的结果相比, 电化学循环稳定性接近, 但本工作的着色效率更高。

4 结 论

采用交流 EIS 在 FTO 表面合成了 PPy 电致变色薄膜, 探究了制备薄膜所采用的 AC 电压频率范围的变化对薄膜结构和电致变色性能的影响。研究发现, 使用不同频率范围的交流电压对 PPy 薄膜的结构和电致变色性能有较大影响。在初始电位 0.7 V 的基础上, 施加 ± 100 mV 的正弦波, 在 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 下制备的 PPy 薄膜颗粒尺寸最小, 为纳米级别; 其光调制幅度达到 65.4%, 着色/褪色切换时间为分别 5 s 和 6.5 s, CE 为 $137.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。此外, 与其他

样品相比, 该条件下制备的 PPy 薄膜具有较好的循环稳定性能, 100 次循环后, 光调制幅度的保留率可达 65.7%。以上研究表明, 采用 EIS 制备的 PPy 薄膜, 可以通过调控交流点频率范围来改善 PPy 薄膜的电致变色性能, 该工作为制备实用化的 PPy 这类有机电致变色薄膜提供了有益的参考。

参考文献:

- [1] ZHANG D N, SUN B L, HUANG H, et al. A solar-driven flexible electrochromic supercapacitor [J]. Materials, 2020, 13(5): 1206.
- [2] GHOORCHIAN A, TAVOLI F, ALIZADEH N. Long-term stability of nanostructured polypyrrole electrochromic devices by using deep eutectic solvents [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 807: 70-75.
- [3] PATHAK D K, MOON H C. Recent progress in electrochromic energy storage materials and devices: a

- minireview [J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(12): 2949-2975.
- [4] DAVY N C, SEZEN-EDMONDS M, GAO J, et al. Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(8): 1-11.
- [5] CAI G, EH A L, JI L, et al. Recent advances in electrochromic smart fenestration [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(12): 1700074.
- [6] BOGUZAITE R, RATAUTAITE V, MIKOLIUNAITE L, et al. Towards analytical application of electrochromic polypyrrole layers modified by phenothiazine derivatives [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 886: 115132.
- [7] GU C, JIA A B, ZHANG Y M, et al. Emerging electrochromic materials and devices for future displays [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(18): 14679-14721.
- [8] YANG B, MA D Y, ZHENG E M, et al. A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 1-7.
- [9] JIAO X, LI G, YUAN Z H, et al. High-performance flexible electrochromic supercapacitor with a capability of quantitative visualization of its energy storage status through electrochromic contrast [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(12): 14155-14168.
- [10] YUN T Y, LI X L, KIM S H, et al. Dual-function electrochromic supercapacitors displaying real-time capacity in color [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(50): 43993-43999.
- [11] ZHU M S, HUANG Y, HUANG Y, et al. An electrochromic supercapacitor and its hybrid derivatives: quantifiably determining their electrical energy storage by an optical measurement [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21321-21327.
- [12] 郝璐, 于德梅. 聚吡咯纳米材料研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(6): 170-177.
- [13] BAYAT M, IZADAN H, SANTIAGO S, et al. Study on the electrochromic properties of polypyrrole layers doped with different dye molecules [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 886: 115113.
- [14] ALIZADEH N, TAVOLI F. Enhancing electrochromic contrast and redox stability of nanostructure polypyrrole film doped by heparin as polyanion in different solvents [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(23): 3365-3371.
- [15] JAMSHIDI M, FASTIE C, HILT G. Applications of alternating current/alternating potential electro-lysis in organic synthesis [J]. *Synthesis*, 2022, 54(21): 4661-4672.
- [16] ZAMORA G, ARURAUULT L, WINTERTON P, et al. Impact of the type of anodic film formed and deposition time on the characteristics of porous anodic aluminium oxide films containing Ni metal [J]. *Chemical Papers*, 2011, 65(4): 460-468.
- [17] LEE J, JEONG H, LAVALL R L, et al. Polypyrrole films with micro/nanosphere shapes for electrodes of high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33203-33211.
- [18] DING Y, WANG M, MEI Z, et al. Different ion-based electrolytes for electrochromic devices: a review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 112037.
- [19] 马董云, 许中平, 王理想, 等. 二氧化锰/普鲁士蓝纳米复合薄膜的制备及其电致变色性能 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2018, 35(3): 179-184.
- [20] KAISER M R, HAN Z J, WANG J Z. Electro-polymerized polypyrrole film for fabrication of flexible and slurry-free polypyrrole-sulfur-polypyrrole sandwich electrode for the lithium-sulfur battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437: 226925.
- [21] CHOUGULE M A, PAWAR S G, GODSE P R, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films [J]. *Soft Nanoscience Letters*, 2011, 1(1): 6-10.
- [22] HOU M J, XU M J, HU Y M, et al. Nanocellulose incorporated graphene/polypyrrole film with a sandwich-like architecture for preparing flexible supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 313: 245-254.
- [23] DHIBAR S, SAHOO S, DAS C K. Fabrication of transition-metal-doped polypyrrole/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1): 554-562.
- [24] HERRERA P A H, SANTANA N C, MARTINEZ J A. Electrosynthesis and DSC characterization of doped polypyrrole films with sodium salicylate and sodium ibuprofen on the mg alloy AZ31 [J]. *ECS Transactions*, 2018, 84(1): 243-256.
- [25] ANSARI M O, MOHAMMAD F. Thermal stability, electrical conductivity and ammonia sensing studies on p-toluenesulfonic acid doped polyaniline: titanium dioxide (pTSA/Pani: TiO₂) nanocomposites [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(1): 122-129.
- [26] DOBHAL G, WALSH T R, TAWFIK S A. Blocking directional lithium diffusion in solid-state electrolytes at the interface: first-principles insights into the impact of the space charge layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(50): 55471-55479.