



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105229526 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201480008071.4

(22)申请日 2014.01.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105229526 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据

61/754,953 2013.01.21 US

61/799,879 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/012351 2014.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/113801 EN 2014.07.24

(73)专利权人 基内斯恰技术股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 崔慧真 M·贝利 J·D·巴斯

S·W·冯屈格尔根 E·拉赫曼

H·W·特纳 J·P·比吉

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51)Int.Cl.

G02F 1/15(2006.01)

审查员 马腾飞

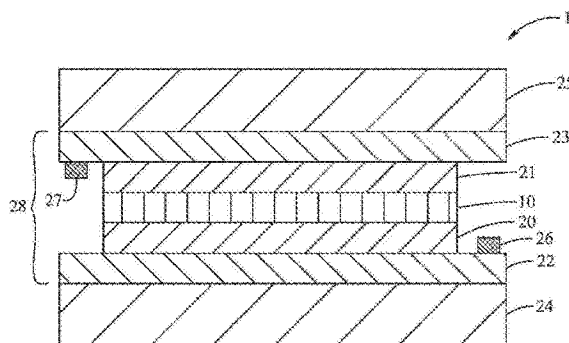
权利要求书2页 说明书38页 附图4页

(54)发明名称

电致变色锂镍第四族混合金属氧化物

(57)摘要

包含阳极电致变色层的多层电致变色结构，所述阳极电致变色层包含第一基质上的锂镍氧化物组合物，所述阳极电致变色层包含锂、镍和选自钛、锆、钪及其组合的第四族金属，其中(i)该阳极电致变色层中，锂：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.4:1，(ii)该阳极电致变色层中，所述第四族金属的量：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少约0.025:1，和(iii)所述阳极电致变色层显示至少 $2.5\text{\AA}$ 的根据X射线衍射(XRD)测得的晶面间距离(d-间隔)，包含至少0.05重量%的碳，和/或具有至少 $19\text{cm}^2/\text{C}$ 的着色效率绝对值。



1. 一种多层电致变色结构,其包含第一基质和阳极电致变色层,所述阳极电致变色层包含第一基质上的锂镍氧化物组合物,所述阳极电致变色层包含锂、镍和选自下组的至少一种第四族金属:钛、锆和铪,其中,所述阳极电致变色层包含选自下组的至少一种漂白态稳定化元素:Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb;并且

(i) 所述阳极电致变色层中,锂:镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,

(ii) 所述阳极电致变色层中,所述第四族金属的量:镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.025:1,和

(iii) 所述阳极电致变色层显示,通过X射线衍射(XRD)测得的晶面间距离(d-间隔)为至少2.5 Å。

2. 如权利要求1中任一项所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含钛。

3. 如权利要求2所述的多层电致变色结构,其特征在于,(i) 所述阳极电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,和(ii) 所述阳极电致变色层中,钛的量:镍和钛的合并量的原子比相应地是0.025:1~0.8:1。

4. 如权利要求2所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少0.75:1。

5. 如权利要求2所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在0.75:1~3:1的范围内。

6. 如权利要求2所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,钛:镍和钛的合并量的原子比相应地大于0.05:1。

7. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含锆。

8. 如权利要求7所述的多层电致变色结构,其特征在于,(i) 所述阳极电致变色层中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,和(ii) 所述阳极电致变色层中,锆的量:镍和锆的合并量的原子比相应地是0.025:1~0.8:1。

9. 如权利要求7所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少0.75:1。

10. 如权利要求7所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锆:镍和锆的合并量的原子比相应地小于0.7:1。

11. 如权利要求7所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锆:镍和锆的合并量的原子比相应地在0.1:1~0.6:1的范围内。

12. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含铪。

13. 如权利要求12所述的多层电致变色结构,其特征在于,(i) 所述阳极电致变色层中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,和(ii) 所述阳极电致变色层中,铪的量:镍和铪的合并量的原子比相应地是0.025:1~0.8:1。

14. 如权利要求12所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少0.75:1。

15. 如权利要求12所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,铪:镍和铪的合并量的原子比相应地小于0.7:1。

16. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,(i)所述阳极电致变色层中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,和(ii)所述阳极电致变色层中,钛、锆和钪的合并量:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是0.025:1-0.8:1。

17. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少0.75:1。

18. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,(i)所述阳极电致变色层中,锂:镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的合并量的原子比相应地是至少0.4:1,且(ii)所述阳极电致变色层中,钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的合并量:镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的合并量的原子比相应地在0.025:1-0.8:1的范围内。

19. 如权利要求18所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的合并量的原子比相应地是至少0.75:1。

20. 如权利要求18所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层中,锂:镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的合并量的原子比相应地在0.75:1-3:1的范围内。

21. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层的平均厚度是25nm-2,000nm。

22. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述第一基质包括玻璃、塑料、金属或被金属涂覆的玻璃或塑料。

23. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含Nb。

24. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含Ta。

25. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层包含至少0.05重量%的碳。

26. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层的着色效率绝对值是至少 $19\text{cm}^2/\text{C}$ 。

27. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层的漂白态电压是至少2V。

28. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述阳极电致变色层的漂白态电压是至少3V。

29. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,所述多层电致变色结构还包含第二基质、第二导电层、阴极层和离子导体层,其中所述阳极电致变色层位于第一导电层和所述离子导体层之间,所述第二导电层位于所述阴极层和所述第二基质之间,所述阴极层位于所述第二导电层和所述离子导体层之间,且所述离子导体层位于所述阴极层和所述阳极电致变色层之间。

30. 如权利要求1所述的多层电致变色结构,其特征在于,当采用铜K α 辐射检测时,在低于26度(2 θ)的XRD图像中存在至少一个反射峰测得:所述阳极电致变色层显示长程有序。

电致变色锂镍第四族混合金属氧化物

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及一种阳极电致变色材料,其包含锂、镍和选自钛、锆和铪的第四族金属,并且,在一个实施方式中,锂镍氧化物薄膜包含钛、锆和/或铪,用于可转换的电致变色多层装置。

[0002] 发明背景

[0003] 市售的可转换的玻璃装置,通常也称为智能窗(smart window)和电致变色窗装置,已被熟知地用作机动车辆中的镜子、飞行器窗组件、天窗、遮阳棚顶、天窗和建筑用窗。所述装置可包含,例如,活动的无机电致变色层、有机电致变色层、无机离子导电层、有机离子导电层,以及在两个导电层之间转换的所述这些的杂合体。当施加穿过这些导电层的电压时,其中一个或多个层的光学性质发生变化。所述光学性质的变化通常包括:电磁谱的可见光区或太阳能亚区(solar sub-portion)的透射率调节。出于方便目的,在下文的讨论中将两种光学态称为漂白态(bleached state)和暗深态(darkened state),但应理解这些仅仅是示例,并且是相对术语(即,所述两态中的第一种态与另一种态相比,透射性较高,或“较漂白”,而所述两态中的另一种态与第一种态相比,透射性较低,或“较暗深”),并且,在透射性最高的态和透射性最低的态之间,可存在可用于特定电致变色装置的一系列漂白或暗深的态;例如,在所述组中,在中间的漂白态和暗深态之间转换是可行的。

[0004] 电致变色窗装置在建筑和汽车工业中的广泛应用将需要低成本成熟供应的、具有美观吸引力的、大区域形式的耐用产品。基于金属氧化物的电致变色窗装置代表着能够满足这些需求的最具前景的技术。所述装置通常包含两种电致变色材料(阴极和阳极),所述两种电致变色材料被离子导电性薄膜分隔,并且夹在两个透明的导电氧化物(TCO)层之间。操作中,跨越所述装置施加电压,这造成外部电路中的电流流动、电极材料的氧化和还原,以及阳离子移动进入或离开所述电极以维持电荷平衡。该容易的电化学过程导致所述窗从较漂白的状态{例如,具有相对较高的光学透射性}可逆变化为较暗深的状态{例如,相对较低的光学透射性}。

[0005] 常用于电致变色窗的TCO材料(例如FTO和ITO)在低于约1V(相对于Li/Li⁺)的电压下与锂反应,该电压低于其电性能,并且使所述材料变暗。通常离子导体导入的电解质,或者水或质子杂质的存在,具有-1至-4.5V(相对于Li/Li⁺)的电压稳定性窗。因此,采用在这些限制之内经历氧化还原事件的电极材料是有利的。例如,氧化钨(WO₃)是一种众所周知的阴极电致变色材料,其在-3.2V(相对于Li/Li⁺)漂白,并通常在还原至-2.3V(相对于Li/Li⁺)后变暗。因此,包含氧化钨阴极的电致变色装置是常见的。

[0006] 某些镍氧化物和氢氧化物型的材料在阳极变暗以产生暗深态透射谱,其与锂化的WO₃互补,并且其在电致变色窗中是伴侣WO₃的普遍靶标。文献中已报道了用于制备锂镍氧化物薄膜(LiNiO_x)的某些方法。这些包括喷溅法(参见例如,Rubin等人的太阳能(Solar Energy)材料和太阳能电池54;99859-66)和溶液法(参见例如,Svegl等人的太阳能V 68,6, 523-540,2000)。在上述两种情况中,所述薄膜显示高区域电荷容量(>20mC/cm²),其漂白态电压是-1.5V。该漂白态电压相对接近于锂和典型TCO材料的反应电势、常见电解质的电压

下限,和使锂化的镍氧化物过度还原成镍金属(阴极电致变色反应)所需的反应电势。所述漂白态电压与此类递降机制(degrading mechanism)接近的情况呈现出如下的重要的装置控制问题:需要采取方法来始终如一地驱使所述装置呈漂白态,而不驱使阳极进入损坏电压的状态,以例如解决局部电极不均匀性的问题。此外,漂白态的锂化的镍氧化物通常无法在不丧失材料性能的前提下在空气中运用。本发明的实施例部分证明,未掺杂的锂镍氧化物薄膜的漂白态缺乏空气稳定性,其中,锂镍氧化物薄膜如下制备:采用锂和镍盐的液体混合物,以在热处理之后生成其暗深态的薄膜。在惰性气氛中电化学或化学还原成其锂化的形式之后,生成了漂白态薄膜,但在暴露至空气之后,处于该漂白态的它们迅速丧失了可逆电致变色性质。

[0007] 已经报道了喷涂的包含第二金属的锂化的镍氧化物。例如,US 6,859,297B2描述了包含合适量的Ta和W的混合的镍氧化物薄膜的锂化(和漂白)。所述材料通过两步法制备,第一步是真空共喷溅处理,以产生混合的Ta/Ni氧化物薄膜,第二步电化学锂化步骤产生处于漂白态的材料。所述含Ta氧化物薄膜被成熟表征,并且基于XRD显示其不具有长程有序(long range order)的结晶度证据,而且需要在受控气氛下操作,以不使其暴露至水和氧气。

[0008] 从紧密堆积的阴离子阵列中的八面体和四面体位点的金属占位(金属 occupation)衍生出广泛的结构。在所述阵列中,存在等数量的八面体位点作为阴离子,和两倍数量的四面体位点作为阴离子。本文所用的术语“岩盐”描述一种立方结构,其中金属阳离子(“M”)占据紧密堆积的阴离子阵列中的全部八面体位点,导致化学计量学MO。此外,所述金属彼此不可分辨,与所述金属是相同元素还是不同元素的随机分布无关。例如,在NiO的特定情况中,所述立方岩盐晶胞具有 $-4.2 \text{ \AA}$ 的d-间隔,其最大d-间隔是 $-2.4 \text{ \AA}$ 。在存在一种以上金属的情况中,能否生成不同的结构取决于金属本身在八面体和四面体晶穴中如何排列。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 的情况具备指导性:对于所有x值而言,氧阴离子紧密堆积,并且金属在八面体位点上排列。对于低于0.3的x值而言,锂和镍阳离子随机排列;对于大于0.3的x值而言,金属隔离以生成富含镍和富含锂的层,产生六角对称的分层结构。端元(end member), $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$ (等同于 LiNiO_2)由 $-\text{Ni}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-$ 的交替层形成,具有($a=2.9$, $c=14.2 \text{ \AA}$)的六边形晶胞和 $-4.7 \text{ \AA}$ 的最大d-间隔。与锂插入事件相关联的电压是高于3V(相对于Li/Li+)。

[0009] 尽管 LiNiO_2 中的所有八面体位点已满,仍能向该材料插入额外的锂,形成 $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ 。所述额外的锂必然占据紧密接近其它阳离子的位点,阴离子阵列遮蔽较少。因此,对于体相(bulk phase)材料而言,所述额外锂的插入在较低电压($<2\text{V}$ (相对于Li/Li+))下发生。

[0010] 紧密堆积的氧阵列中位点的金属占据的可能的其它相包括:正交晶相 $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$ 和 $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/6}\text{O}$,其中Nb或Ta与一组八面体位点隔离,并且Ni和Li在剩余位点上混合。其它示例有包括 $\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$ 的尖晶石相,其中Mn和Ni占据八面体位点,而Li占据 $1/4$ 的四面体位点。

[0011] 上述所有相的共同特征(collective signature)是紧密堆积的层。在岩盐结构中,这些在 $-2.4 \text{ \AA}$ 引起单一衍射反射,标记为(111)反射。这是岩盐结构中的最大的对称性

允许的d-间隔。岩盐结构中允许的第二大d-间隔是(200)峰,其d-间隔是 $2.1 \text{ \AA}$ 。在较低对称性结构(例如 $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$ 和 $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$)中,以大致相同的d-间隔观察到与岩盐(111)和(200)反射等同的反射,但其被差异化标记,并且可分成多个峰。例如,在所述六边形中,分层材料岩盐(111)反射分成两个反射,(006)峰和(102)峰,其均出现在 $-2.4 \text{ \AA}$ 处,并且岩盐(200)峰变为(104)峰,其d-间隔也是 $2.1 \text{ \AA}$ 。材料中存在有序的金属亚晶格(其产生例如 $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$, $\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/6}\text{O}$ 和 $\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$ 结构)的这一清楚特征指示存在d-间隔大于 $2.4 \text{ \AA}$ 的反射(表1)。

[0012] 表1

[0013] 衍生自由紧密堆积的氧阵列生成的八面体和/或四面体位点的示例材料的最大d-间隔($\text{\AA}$)和相关hkl

组成	结构注释	最大d-间隔 ($\text{\AA}$)	hkl
NiO	岩盐	2.4	{111}
$\text{U}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$	岩盐、Li和Ni随机排列	2.4	{111}
$\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}$	六边形、Li和Ni有序排在多层中	4.7	{003}
$\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{1/6}\text{O}$	正交晶、Ta和Li/Ni有序	4.7	{111}
$\text{U}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}$	立方、Ni/Mn在八面体位点; Li在四面体位点中	4.7	{111}

[0015] 尽管迄今为止已经报道了一系列电致变色阳极材料,但仍然需要这样一种阳极薄膜,该阳极薄膜可通过简单一步沉积法制备,以产生具有提高的热稳定性、在其沉积状态下具有高透光率的EC阳极,并且所述EC阳极可通过组成和薄膜厚度调节来利用多种电荷容量以及光学转换性质。

发明内容

[0016] 本发明的各方面提供新型阳极电致变色薄膜,并且提供包含所述组成的制品。

[0017] 因此,简言之,本发明的一个方面是:在基质上包含阳极电致变色层的多层电致变色结构,所述阳极电致变色层包含锂镍氧化物组合物。所述阳极电致变色层包含锂、镍,和选自下组的至少一种第四族金属:钛、锆和钪。

[0018] 本发明的另一个方面是:一种多层电致变色结构,其包含第一基质上的锂镍氧化物组合物的阳极电致变色层,其中所述阳极电致变色层的特点是:最大晶面间距离(d-间隔)是至少 $2.5 \text{ \AA}$,并且包含锂、镍,和选自下组的至少一种第四族金属:钛、锆和钪。

[0019] 本发明的另一个方面是:一种多层电致变色装置,其包含第一基质上的阳极电致变色层,其中所述阳极电致变色层包含锂镍氧化物组合物,通过X射线衍射(XRD)分析显示长程有序,并且包含锂、镍,以及钛、锆与钪中的至少一种。

[0020] 本发明的另一个方面是:一种多层电致变色装置,所述装置包含第一基质上的锂镍氧化物组合物的阳极电致变色层,其中所述阳极电致变色层显示长程有序(通过XRD图谱中 $0-80^\circ (2\theta)$ 之间存在至少一个反射峰来度量),并且包含锂、镍以及钛、锆和钪中的至少一种。

[0021] 本发明的另一个方面是:一种多层电致变色装置,所述装置包含第一基质上的阳极电致变色层,其中所述阳极电致变色层包含锂镍氧化物组成,并且显示长程有序(通过XRD图谱中 $26^\circ (2\theta)$ 以下的位置存在至少一个反射峰来度量),并且包含锂、镍以及钛、锆和钪中的至少一种。

[0022] 本发明的另一个方面是：一种多层电致变色结构，其包含第一基质上的阳极电致变色层，所述阳极电致变色层包含锂、镍以及选自下组的第四族金属中的至少一种：钛、锆和钪，其中 (i) 所述阳极电致变色层中，锂：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.4:1，(ii) 所述阳极电致变色层中，所述第四族金属的量：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少约0.025:1，并且 (iii) 所述阳极电致变色层显示晶面间距离(d-间隔)为至少2.5 Å (通过XRD测量)。

[0023] 本发明的另一个方面是：一种多层电致变色结构，其包含第一基质上的阳极电致变色层，所述阳极电致变色层包含锂、镍以及选自下组的第四族金属中的至少一种：钛、锆和钪，其中 (i) 所述阳极电致变色层中，锂：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.4:1，(ii) 所述阳极电致变色层中，所述第四族金属的量：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少约0.025:1，并且 (iii) 所述阳极电致变色层包含至少0.05重量%的碳。

[0024] 本发明的另一个方面是：一种多层电致变色结构，其包含第一基质上的阳极电致变色层，所述阳极电致变色层包含锂、镍以及选自下组的第四族金属中的至少一种：钛、锆和钪，其中 (i) 所述阳极电致变色层中，锂：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少0.4:1，(ii) 所述阳极电致变色层中，所述第四族金属的量：镍和所述第四族金属的合并量的原子比相应地是至少约0.025:1，并且 (iii) 所述阳极电致变色层具有至少 $19\text{cm}^2/\text{C}$ 的着色效率绝对值。

[0025] 本发明的另一个方面是，一种电致变色结构，其包含第一基质上的阳极电致变色层，其中所述阳极电致变色层包含锂、镍以及钛、锆和钪中的至少一种，并且，当锂镍氧化物组合物处于其完全漂白态时，所述锂镍氧化物组合物中的锂的量：镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地低于1.75:1。

[0026] 本发明的另一个方面是：一种电致变色结构，其包含第一基质和第二基质、第一和第二导电层、阴极层、阳极电致变色层和离子导体层，其中第一导电层位于第一基质和阳极电致变色层之间，阳极电致变色层位于第一导电层和离子导体层之间，第二导电层位于阴极层和第二基质之间，阴极层位于第二导电层和离子导体层之间，且离子导体层位于阴极层和阳极电致变色层之间。所述阳极电致变色层包含锂、镍以及选自下组的至少一种第四族金属：钛、锆和钪，其中，当阳极电致变色层处于其完全漂白态时，锂镍氧化物组合物中的锂的量：镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地少于1.75:1。

[0027] 本发明的另一个方面是：一种电致变色结构，其包含第一基质和第二基质、第一和第二导电层、阴极层、阳极电致变色层和离子导体层，其中第一导电层位于第一基质和阳极电致变色层之间，阳极电致变色层位于第一导电层和离子导体层之间，第二导电层位于阴极层和第二基质之间，阴极层位于第二导电层和离子导体层之间，且离子导体层位于阴极层和阳极电致变色层之间。所述阳极电致变色层包含锂镍氧化物组合物，并且包含锂、镍以及选自下组的至少一种第四族金属：钛、锆和钪，其中阳极电致变色层的特征在于，最大d-间隔是至少2.5 Å。

[0028] 本发明的另一个方面是：一种电致变色结构，其包含第一基质上的锂镍氧化物组合物的阳极电致变色层，其中所述阳极电致变色层显示长程有序(通过X射线衍射分析)，并且包含锂、镍以及钛、锆和钪中的至少一种。

[0029] 本发明的另一个方面是：一种电致变色结构，其包含第一基质和第二基质、第一和第二导电层、阴极层、包含锂镍氧化物组合物的阳极电致变色层和离子导体层，其中第一导电层位于第一基质和阳极电致变色层之间，阳极电致变色层位于第一导电层和离子导体层之间，第二导电层位于阴极层和第二基质之间，阴极层位于第二导电层和离子导体层之间，且离子导体层位于阴极层和阳极电致变色层之间。所述阳极电致变色层包含锂、镍和选自下组的至少一种第四族金属：钛、锆和铪。

[0030] 本发明的另一个方面是：一种用于形成多层电致变色结构的方法。所述方法包括：将液体混合物的薄膜沉积在基质表面上，和，处理该沉积的薄膜以形成位于所述基质表面上的阳极电致变色层的层，其中所述液体混合物包含选自下组的至少一种第四族金属：钛、锆和铪。

[0031] 本发明的另一个方面是：一种制备电致变色结构的方法，所述电致变色结构包含第一和第二基质、第一和第二导电层、阴极层、阳极电致变色层和离子导体层，其中第一导电层位于第一基质和阳极电致变色层之间，阳极电致变色层位于第一导电层和离子导体层之间，第二导电层位于阴极层和第二基质之间，阴极层位于第二导电层和离子导体层之间，且离子导体层位于阴极层和阳极电致变色层之间。所述方法包括：使包含锂、镍和选自钛、锆和铪的至少一种第四族金属的液体混合物沉积在表面上，以形成沉积的薄膜，和，处理所述沉积的薄膜以形成所述阳极电致变色层，所述阳极电致变色层包含锂镍氧化物。

[0032] 部分其它目的和特点是显而易见的，并且一部分其它目的和特点将在下文中指出。

附图说明

[0033] 图1是本发明的包含阳极电致变色层的多层电致变色结构的截面图。

[0034] 图2是本发明的包含阳极电致变色层的多层电致变色结构的替代性实施方式的截面图。

[0035] 图3是涂覆在FTO基质上的阳极电致变色薄膜XRD图谱，由波长 $\text{CuK}\alpha = 1.540695 \text{ \AA}$ 检测，并在实施例2中做更详细的描述。

[0036] 图4是涂覆在FTO基质上的阳极电致变色薄膜的循环伏安法痕迹图（在碳酸亚丙酯电解质中的 1M LiClO_4 中，采用 10mV/s 扫描速率），在实施例2中做更详细的描述。

[0037] 图5是FTO基质上的锂镍氧化物（带标记的 LiNiO_2 ）薄膜及其化学还原薄膜（带标记的 Li_2NiO_2 ）的循环伏安法痕迹图，分别以绿线和红线表示，在碳酸亚丙酯电解质中的 1M LiClO_4 中检测，在实施例3中有更详细的描述。

[0038] 图6是涂覆在FTO基质上的 $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.667}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 阳极电致变色薄膜的薄膜XRD图谱，由波长 $\text{CuK}\alpha = 1.540695 \text{ \AA}$ 检测，在实施例11中做更详细的描述。

[0039] 贯穿附图，对应的参考编号指示对应部分。此外，不同附图中的层的相对厚度并不表示真实空间关系。例如，基质通常比其它层厚得多。附图仅用于说明目的，而不是提供任何空间信息。

[0040] 缩写和定义

[0041] 提供如下定义和方法，以更好地限定本发明，并且指导本领域普通技术人员实践本发明。除非另有说明，术语根据相关技术领域的普通技术人员的常规用法而进行理解。

[0042] 除非另有说明,本文所用术语“烷基基团”优选是低级烷基,其主链中包含1-8个碳原子,且包含至多20个碳原子。其可以是直链或支链或环形,并且包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、环己基等。

[0043] 本文所用的术语“胺”或“氨基”,单独或作为另一基团的部分,指的是式-N(R⁸)(R⁹)的基团,其中R⁸和R⁹独立地是氢、烃基、经取代的烃基、甲硅烷基,或者R⁸和R⁹一起形成经取代或未经取代的环状或多环部分,在关于所述术语的定义中,所述环中通常各自具有3-8个原子。“经取代的胺”,例如,指的是式-N(R⁸)(R⁹)的基团,其中R⁸和R⁹中至少一个不是氢。“未经取代的胺”,例如指的是式-N(R⁸)(R⁹)的基团,其中R⁸和R⁹均为氢。

[0044] 本文中所用的术语“醇盐”指的是去质子化的醇,并且通常用于描述形式M¹-OR的金属络合物,其中M¹是金属。

[0045] 与金属络合物联用时,本文中所用的术语“酰胺”指的是形式M¹-N(R⁸)(R⁹)的金属络合物,其中M¹是金属。

[0046] 本文所用术语“芳基”或“Ar”,单独或作为其他基团的部分,表示任选被取代的同素环芳香基团,优选在所述环部分中具有包含6-10个原子的单环或二环,例如苯基、联苯基、萘基、经取代的苯基、经取代的联苯基或经取代的萘基。苯基和经取代的苯基是更为优选的芳基。

[0047] 术语“阳极电致变色层”和“阳极电致变色材料”分别指的是一种电极层或电极材料,其在移除离子和电子之后,对电磁辐射的透射性变低。

[0048] 术语“漂白”指的是电致变色材料从第一光学状态向第二光学状态转变,其中所述第一光学状态的透射性低于所述第二光学状态。

[0049] 本文中所用的术语“漂白态稳定化元素”是这样一种元素:其作用是增加锂镍氧化物的漂白态电压,而不会负面影响其完全漂白态的透射性,所述影响例如降低所述完全漂白态的透射性,或导致完全漂白态的色彩坐标(color coordinates)偏移,例如对完全漂白态生成黄色或棕色。一般而言,漂白态稳定化元素是,在其最高氧化状态(即,形式上d0)(并且其中所述最高氧化状态是3+或更高)下易于形成无色或浅色氧化物固体的那些元素。

[0050] 术语“漂白态电压”指的是:当阳极电致变色层的透射性达到其“完全漂白态”透射性的95%时,电化学电池中阳极电致变色层对包含1M高氯酸锂的碳酸亚丙酯溶液中Li/Li⁺的开路电压(V^{oc})。

[0051] 术语“阴极电致变色层”和“阴极电致变色材料”分别指的是一种电极层或电极材料,其在插入离子和电子后,对电磁辐射的透射性降低。

[0052] 术语“着色效率”或“CE”指的是:量化某个层的光学密度如何随着其荷电状态而变化的电致变色层的性质。CE可随层的制剂而显著变化,这归因于结构、物相和/或构成的差异。这些差异会影响与颜色有关的电子跃迁的可能性(概率)。同样地,CE是灵敏且定量的电致变色层描述符(descriptor),其包含氧化还原中心、其局部环境,以及其相对比例的全部特征(identity)。CE通过吸光度的变化与通过的电荷密度的量之比计算。在不存在反射率的显著变化的情况下,该波长依赖性的性质可通过感兴趣的转变,采用如下等式来计算:

[0053]
$$CE = \frac{\log_{10} \left(\frac{T_{ini}}{T_{final}} \right)}{Q_A}$$

[0054] 其中Q_A是单位面积通过的电荷,T_{ini}是初始透射,而T_{final}是终末透射。对于阳极着

色层而言,这个值是负的,但也可以表示为绝对(非负)值。可采用同时检测透射性和电荷的简单的电子光学设定来计算CE。或者,终末透射状态可以在电转换之前和之后非原位地检测。或者,有时基于自然log来报道CE,在该情况中,报道的值约大2.3倍。

[0055] 术语“变暗”指的是电致变色材料从第一光学状态转换成第二光学状态,其中,所述第一光学状态的透射性高于所述第二光学状态。

[0056] 术语“电致变色材料”指的是,因插入或提取离子和电子所致的,其中透射性可逆变化成电磁辐射的材料。例如,电致变色材料可以在有色半透明状态和透明状态之间变化。

[0057] 术语“电致变色层”指的是包含电致变色材料的层。

[0058] 术语“电极层”指的是,能够传导离子以及电子的层。电极层包含在将离子插入材料时可被还原的物质,并且包含在将离子从层中提取出来时可被氧化的物质。电极层中物质氧化状态的变化可导致该装置中光学性质的变化。

[0059] 术语“电势(electrical potential)”或简单表达为“电势(potential)”指的是包含电极/离子导体/电极组件的装置上出现的电压。

[0060] 术语“电化学和光学匹配”(EOM)指的是一组电荷容量相似的阴极和阳极电致变色薄膜处于互补光学状态下(例如,均处于其漂白态,或均处于其暗深态,或均处于有色的中间状态),从而当通过合适的离子传导和电绝缘层联合到一起时,形成功能性的电致变色装置,该装置显示可逆的转换性质和高转换电流。

[0061] 与阳极电致变色材料相关联使用的术语“完全漂白态”指的是1.5V或更高的电化学电池中的阳极电致变色层对25℃(在无水条件下和Ar气氛中)包含1M高氯酸锂的碳酸亚丙酯溶液中Li/Li⁺的最大透射状态。

[0062] 本文中单独或作为另一种基团的部分使用的术语“氯化物”、“卤素”或“卤代”指的是氯、溴、氟和碘。

[0063] 术语“杂原子”应指除了碳和氢以外的原子。

[0064] 本文所用的术语“烃”和“烃基”描述仅由元素碳和氢组成的有机化合物或基团。这些基团包括烷基、烯基、炔基和芳基部分。这些基团还包括用其它脂肪烃基或环烃基(例如,烷芳基、烯芳基(alkenaryl)和炔芳基(alkynaryl))取代的烷基、烯基、炔基和芳基部分。

[0065] 除非另有说明,这些基团优选含1-20个碳原子。

[0066] 本文所用的术语“岩盐”描述一种立方结构,其中金属阳离子(“M”)占据该立方结构的所有八面体位点,导致化学计量学MO。此外,所述金属彼此不可分辨,与所述金属是相同元素还是不同元素的随机分布无关。

[0067] 本文中所用的术语“甲硅烷基”描述具有通式-Si(X⁸)(X⁹)(X¹⁰)的取代基,其中X⁸、X⁹和X¹⁰独立地是烃基或经取代的烃基。

[0068] 本文所用的术语“经取代的烃基”部分是这样的烃基部分:其被除碳以外的至少一种原子取代,包括其中碳链原子被杂原子(例如氮、氧、硅、磷、硼、硫或卤素原子)取代的部分。这些取代基包括卤素、杂环、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、羟基、受保护的羟基、酮、酰基、酰氧基、硝基、氨基、酰胺基、硝基、氰基、硫醇、缩酮、缩醛、酯、醚和硫醚。

[0069] 术语“透射率”指的是光透射通过电致变色薄膜的分数。除非另有说明,电致变色薄膜的透射率由数字T_{vis}表示。T_{vis}通过采用光谱光适应效率(spectral photopic efficiency)l_p(λ)(CIE,1924)作为权重因子,通过在400-730nm的波长范围内对透射光谱

进行积分而计算/得出。(参考:ASTM E1423)。

[0070] 术语“透明”用于表示电磁辐射基本透射穿过材料,从而,例如,位于该材料另一边或该材料之后的物体可被清楚地看见,或可采用合适的图像传感技术而被成像。

[0071] 优选实施方式详述

[0072] 根据本发明的一个方面,可制备包含锂镍氧化物和钛、锆、钪或其组合的,具有一系列所需性质和特点的阳极电致变色层。例如,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的漂白态电压值可显著大于2.0V。在另一个实施方式中,提供这样一种阳极电致变色材料,所述阳极电致变色材料相对于用于电致变色装置的处于其完全漂白态的阴极电致变色材料而言处于电化学和光学匹配(EOM)状态。在另一个实施方式中,所述阳极电致变色材料相对稳定;例如,所述锂镍氧化物材料在环境空气存在时,在升高的温度下,不从其完全漂白态变暗或钝化(deactivate)(例如,保持透明但不再发挥电致变色阳极材料或薄膜的作用)。

[0073] 有利的是,钛、锆和钪促进具有良好漂白态特点的电致变色锂镍氧化物材料的形成。在一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钛。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含锆。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钪。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钛、锆和钪。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钛,但不包含锆或钪。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含锆,但不包含钛或钪。在另一个实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钪,但不包含钛或锆。

[0074] 在某些实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,通过衍射技术(例如电子衍射(“ED”)和X射线衍射(“XRD”))分析,其最大d-间隔是至少2.5 Å。例如,在一个实施方式中,所述锂镍氧化物材料的特征在于,其最大d-间隔是至少2.75 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其最大d-间隔是至少3 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其最大d-间隔是至少3 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其最大d-间隔是至少3.5 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其最大d-间隔是至少4 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其最大d-间隔是至少4.5 Å。举另一个例子而言,在一个实施方式中,通过采用铜Kα辐射检测时,在0-80度(2θ)的XRD图像中存在至少一个反射峰测得:所述阳极电致变色材料显示长程有序。举另一个例子而言,在一个实施方式中,通过采用铜Kα辐射检测时,在低于26度(2θ)的XRD图像中存在至少一个反射峰测得:所述阳极电致变色材料显示长程有序。在各前述示例中,所述阳极电致变色组合可包含钛、锆、钪或其组合。在一个所述实施方式中,所述电致变色镍氧化物包含钛。在另一个所述实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含锆。在另一个所述实施方式中,所述电致变色镍氧化物材料包含钪。

[0075] 在某些实施方式中,所述阳极电致变色材料的特点是,其着色效率绝对(非负)值是至少 $19\text{cm}^2/\text{C}$ (或者表达为负值 $-19\text{cm}^2/\text{C}$ 、 $-20\text{cm}^2/\text{C}$ 、 $-21\text{cm}^2/\text{C}$ 等)。举另一个例子而言,所述阳极电致变色材料的着色效率在约 $-19\text{cm}^2/\text{C}$ -约 $-60\text{cm}^2/\text{C}$ 的范围内。举另一个例子而言,所述阳极电致变色层的着色效率在约 $-24\text{cm}^2/\text{C}$ -约 $-32\text{cm}^2/\text{C}$ 的范围内。

[0076] 根据本发明的一个方面,控制所述阳极电致变色层中锂、镍和钛的相对的量,从而在所述电致变色材料中,锂的量:镍和钛的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比一般是至少约0.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约0.75:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约0.9:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色层中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述电致变色材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地是至少约2.5:1。在某些实施方式中,所述电致变色材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地不超过约4:1。因此,在一些实施方式中,所述电致变色材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.75:1-约3:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.9:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约1:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约1.1:1-约1.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约1.5:1-约2:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约2:1-约2.5:1的范围内。

[0077] 根据本发明的一个方面,控制所述阳极电致变色层中锂、镍和钛的相对的量,从而,当所述阳极电致变色层处于其完全漂白的状态中时,所述阳极电致变色层中,锂的量:镍和钛的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比一般小于1.75:1。例如,在一个所述实施方式中,当阳极电致变色层处于其完全漂白态时,所述阳极电致变色层中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.45:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.35:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.3:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量

的原子比相应地小于1.15:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地小于1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.4:1-1.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.5:1-1.4:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.6:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.7:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.8:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钛的合并量的原子比相应地在约0.9:1-1.35:1的范围内。

[0078] 根据本发明的一个方面,控制阳极电致变色层中的锂、镍和锆的相对的量,从而在所述电致变色层中,锂的量:镍和锆的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Zr}]$)的原子比一般是至少约0.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约0.75:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约0.9:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地是至少约2.5:1。在某些实施方式中,在所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地不超过约4:1。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.75:1-约3:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.9:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约1:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约1.1:1-约1.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约1.5:1-约2:1的范围内。因此,在一

些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约2:1-约2.5:1的范围内。

[0079] 根据本发明的一个方面,控制所述阳极电致变色层中锂、镍和锆的相对的量,从而,当所述阳极电致变色层处于其完全漂白的状态中时,所述阳极电致变色材料中,锂的量:镍和锆的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Zr}]$)的原子比一般小于约1.75:1。例如,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.45:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.35:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.3:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.15:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地小于1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.4:1-1.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.5:1-1.4:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.6:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.7:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.8:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和锆的合并量的原子比相应地在约0.9:1-1.35:1的范围内。

[0080] 根据本发明的一个方面,控制阳极电致变色层中的锂、镍和铪的相对的量,从而在所述电致变色层中,锂的量:镍和铪的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Hf}]$)的原子比一般是至少约0.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约0.75:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约0.9:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地是至少约2.5:1。在某些实施方式中,在所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地不超过约4:1。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地在约0.75:1-约3:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地在约0.9:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地在约1:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地在约1.1:1-约1.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和铪的合并量的原子比相应地在约1.5:1-约2:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述阳极电致变色层中,锂的量:镍和铪的合并量的原子比相应地在约2:1-约2.5:1的范围内。

[0081] 根据本发明的一个方面,控制所述阳极电致变色层中锂、镍和铪的相对的量,从而,当所述阳极电致变色层处于其完全漂白的状态中时,所述阳极电致变色层中,锂的量:镍和铪的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Hf}]$)的原子比一般小于约1.75:1。例如,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.45:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.35:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.3:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和铪的合并量的原子比相应地小于1.2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式

中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地小于1.15:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地小于1.1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地小于1.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地小于1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.4:1-1.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.5:1-1.4:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.6:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.7:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.8:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍和钪的合并量的原子比相应地在约0.9:1-1.35:1的范围内。

[0082] 根据本发明的一个方面,控制阳极电致变色层中的锂、镍、钛、锆和钪的相对的量,从而在所述电致变色层中,锂的量:镍、钛、锆和钪的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比一般是至少约0.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约0.75:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约0.9:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,在所述锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地是至少约2.5:1。在某些实施方式中,在所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地不超过约4:1。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地在约0.75:1-约3:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地在约0.9:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和钪的合并量的原子比相应地在约1:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、

钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约1.1:1-约1.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约1.5:1-约2:1的范围内。因此,在一些实施方式中,所述阳极电致变色层中,锂的量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约2:1-约2.5:1的范围内。

[0083] 根据本发明的一个方面,控制所述阳极电致变色层中锂、镍、钛、锆和铪的相对的量,从而,当所述阳极电致变色层处于其完全漂白的状态中时,所述阳极电致变色层中,锂的量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比一般小于1.75:1。例如,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.45:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.35:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.3:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.15:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地小于1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.4:1-1.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.5:1-1.4:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.6:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中的锂:镍、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.7:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化

物材料中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.8:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当阳极电致变色层处于其完全漂白态时,所述阳极电致变色层中的锂:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比相应地在约0.9:1-1.35:1的范围内。

[0084] 一般而言,阳极电致变色层中钛、锆和/或铪的量相对于镍的量升高,会增加漂白态的稳定性和所述材料的漂白态电压,但其体积电荷容量仍趋于减少。其中相对于镍而言具有大量钛、锆和/或铪的阳极电致变色层,例如其中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比相应地大于约0.8:1的那些,趋于具有稳定的完全漂白态,和次佳的电荷容量以及暗深态透射性。因此,在某些实施方式中,优选所述阳极电致变色层中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比低于约0.8:1。例如,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比低于约0.7:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比低于约0.6:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比低于约0.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色层中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比低于约0.4:1。相反地,其中相对于镍而言具有小量钛、锆和/或铪的阳极电致变色层,例如其中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比相应地小于约0.025:1的那些,趋于具有相对高的电荷容量,但较不稳定的完全漂白态。因此,在某些实施方式中,优选所述阳极电致变色层中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的(原子)比高于约0.03:1。例如,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量(即, $[\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}]$)的原子比高于约0.04:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比高于约0.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比高于约0.075:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色层中钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量的原子比高于约0.1:1。在本段所述的各前述示例和实施方式中,所述锂镍氧化物组合物可包含钛但不包含锆或铪,包含锆但不包含钛或铪,包含铪但不包含镍或锆,包含钛、锆和铪中任两种但不包含钛、锆和铪中的另一种,或包含钛、锆和铪的全部三种。

[0085] 在某些实施方式中,阳极电致变色层中,钛:镍和钛的合并量($\text{Ti}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的(原子)比在约0.025:1-约0.8:1的范围内。例如,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层中,钛:镍和钛的合并量($\text{Ti}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比在约0.05:1-约0.7:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛:镍和钛的合并量($\text{Ti}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比在约0.075:1-约0.6:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛:镍和钛的合并量($\text{Ti}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比在约0.1:1-约0.55:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛:镍和钛的合并量($\text{Ti}:[\text{Ni}+\text{Ti}]$)的原子比在约0.15:1-约0.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛:镍和钛

的合并量(Ti:[Ni+Ti])的原子比在约0.175:1-约0.45:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层中,钛:镍和钛的合并量(Ti:[Ni+Ti])的原子比在约0.2:1-约0.4:1的范围内。

[0086] 在某些实施方式中,所述阳极电致变色层中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的(原子)比在约0.025:1-约0.8:1的范围内。例如,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色层中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.05:1-约0.7:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物材料中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.075:1-约0.6:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物材料中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.1:1-约0.55:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物材料中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.15:1-约0.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物材料中,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.175:1-约0.45:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层,锆:镍和锆的合并量(Zr:[Ni+Zr])的原子比在约0.2:1-约0.4:1的范围内。

[0087] 在某些实施方式中,阳极电致变色层中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的(原子)比在约0.025:1-约0.8:1的范围内。例如,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.05:1-约0.7:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.075:1-约0.6:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.1:1-约0.55:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.15:1-约0.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.175:1-约0.45:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色层中,铪:镍和铪的合并量(Hf:[Ni+Hf])的原子比在约0.2:1-约0.4:1的范围内。

[0088] 一般而言,阳极电致变色层中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的(原子)比通常在约0.025:1-约0.8:1的范围内。例如,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.05:1-约0.7:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.075:1-约0.6:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.1:1-约0.55:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.15:1-约0.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.175:1-约0.45:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比在约0.2:1-约0.4:1的范围内。

Zr+Hf]: [Ni+Ti+Zr+Hf]) 的原子比通常在约0.175:1-约0.45:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层中,钛、锆和铪的合并量:镍、钛、锆和铪的合并量([Ti+Zr+Hf]:[Ni+Ti+Zr+Hf])的原子比通常在约0.2:1-约0.4:1的范围内。

[0089] 在一个实施方式中,所述电致变色材料除钛、锆和铪以外包含选自下组的一种或多种漂白态稳定化元素:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素(IUPAC分类法),及其组合。在所述实施方式中,控制所述阳极电致变色层中锂、镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素的相对的量,从而使所述阳极电致变色层中,锂的量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素的合并量的原子比一般相应地是至少约0.4:1,其中所述漂白态稳定化元素选自下组:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素,及其组合。例如,在一个实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍与全部第四族金属和漂白态稳定化元素(即, Li: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地是至少约0.4:1,其中M是选自下组的漂白态稳定化元素:Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb,及其组合;换言之,电致变色锂镍氧化物材料中,锂的量:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的比相应地是至少0.4:1(原子比)。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约0.75:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约0.9:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地是至少约2.5:1。在某些实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地不超过约4:1。因此,在一些实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、铪和所述漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地在约0.75:1-约3:1的范围内。因此,在一些实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、铪和所述漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地在约0.9:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、铪和所述漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地在约1:1-约2.5:1的范围内。因此,在一些实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、铪和所述漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、

B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地在约1.5:1-约2:1的范围内。因此,在一些实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素M(例如,其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量的原子比相应地在约2:1-约2.5:1的范围内。

[0090] 在一个实施方式中,所述阳极电致变色层除钛、锆和钪以外包含选自下组的一种或多种漂白态稳定化元素:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素(IUPAC分类法),及其组合。在所述实施方式中,控制所述电致变色锂镍氧化物材料中锂、镍、钛、锆、钪和所述漂白态稳定化元素的相对的量,从而使所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂的量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素的合并量的原子比一般相应地小于约1.75:1,其中所述漂白态稳定化元素选自下组:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素,及其组合,并且所述电致变色镍氧化物材料处于其完全漂白态。例如,在一个实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,锂:镍和全部第四族金属与漂白态稳定化元素的合并量(即, $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Hf}+\text{M}]$)的原子比相应地小于约1.75:1,其中M是选自下组的漂白态稳定化元素:Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb,及其组合,并且所述电致变色镍氧化物材料处于其完全漂白态;换言之,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂的量:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的比相应地小于1.75:1(原子比)。例如,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.45:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.4:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.35:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.3:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.25:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.2:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.15:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、

Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地小于1:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.4:1-1.5:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.5:1-1.4:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.6:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.7:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色锂镍氧化物材料处于其完全漂白态时,所述电致变色锂镍氧化物材料中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.8:1-1.35:1的范围内。在某些实施方式中,当电致变色层处于其完全漂白态时,所述电致变色层中,锂:Ni、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P和Sb的合并量的原子比相应地在约0.9:1-1.35:1的范围内。

[0091] 在阳极电致变色层除钛、锆和/或铪以外包含选自下组的一种或多种漂白态稳定化元素:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素,及其组合的那些实施方式中,增加所述电致变色层中的第四族金属和漂白态稳定化元素相对于镍的量,将增加所述材料的稳定性和漂白态电压,但仍趋于降低其体积电荷容量。其中相对于镍而言具有大量钛、锆、铪和漂白态稳定化元素的阳极电致变色锂镍氧化物材料,例如其中钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, $[Ti+Zr+Hf+M]:[Ni+Ti+Zr+Hf+M]$)的原子比相应地大于约0.8:1的那些,趋于具有稳定的完全漂白态,但具有次佳的电荷容量和暗深态透射性。因此,在某些实施方式中,优选所述电致变色锂镍氧化物材料中的钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, $[Ti+Zr+Hf+M]:[Ni+Ti+Zr+Hf+M]$)的原子比相应地小于约0.8:1。例如,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中的钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, $[Ti+Zr+Hf+M]:[Ni+Ti+Zr+Hf+M]$)的原子比相应地小于约0.7:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中的钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, $[Ti+Zr+Hf+M]:[Ni+Ti+Zr+Hf+M]$)的原子比相应地小于约0.6:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中的钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、铪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, $[Ti+Zr+$

Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地小于约0.5:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述电致变色层中的钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地小于约0.4:1。

[0092] 相反地,其中相对于镍而言具有小量的钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的阳极电致变色层,例如其中钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M(其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地小于约0.025:1的那些,趋于具有相对较高的电荷容量,但较不稳定的完全漂白态。因此,在某些实施方式中,优选电致变色锂镍氧化物材料中的钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的(原子)比相应地大于约0.03:1。例如,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆和钪的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地大于约0.04:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地大于约0.05:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地大于约0.075:1。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,电致变色层中钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量(即, [Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比相应地是大于约0.1:1。

[0093] 在阳极电致变色层除钛、锆和/或钪以外包含选自下组的一种或多种漂白态稳定化元素:第3族、第5族、第6族、第13族、第14族和第15族元素及其组合的那些实施方式中,钛、锆、钪和漂白态稳定化元素的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M(其中M是Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P、Sb或其组合)的合并量([Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的(原子)比通常相应地在约0.025:1-约0.8:1的范围内。例如,在一个所述实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物材料中,钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量([Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比通常相应地在约0.05:1-约0.7:1的范围内。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极电致变色层中,钛、锆和钪的合并量:镍、钛、锆、钪和漂白态稳定化元素M的合并量([Ti+Zr+Hf+M]: [Ni+Ti+Zr+Hf+M]) 的原子比通常相应地在约0.075:1-约0.6:1的范围内。

[0094] 在一个实施方式中,阳极电致变色层的漂白态电压是至少2V。例如,在一个实施方式中,阳极电致变色锂氧化物材料的漂白态电压是至少2.5V。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色锂氧化物材料的漂白态电压是至少3V。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色锂氧化物材料的漂白态电压是至少3.5V。

[0095] 电致变色堆叠件和装置

[0096] 图1描述具有阳极电致变色层的电致变色结构1的界面结构图,根据本发明的一个实施方式,所述阳极电致变色层包含锂、镍和至少一种漂白态稳定化元素。从中心向外移动,电致变色结构1包含离子导体层10。阳极层20(包含锂、镍和钛、锆或钪以及任选的一种

或多种漂白态稳定化元素的阳极电致变色层(在本文他处更详细地描述))处于离子导体层10的一侧并与阳极电致变色层的第一表面接触。阴极层21处于离子导体层10的另一侧并与离子导体层10的第二表面接触。中间结构(central structure),即层20、10、21,位于第一和第二导电层22和23之间,进而层22和23被安排靠着外部基质24、25。元件22、20、10、21和23统称为电致变色堆叠件28。

[0097] 当电致变色装置在漂白态和暗深态之间转换时,离子导体层10用作传输锂离子的介质(以电解质形式)。离子导体层10包含离子导体材料,并且可以是透明的或非透明的,有色或无色的,视应用而定。优选地,离子导体层10对于锂离子具有高度传导性,并且具有足够低的导电性,其可忽略在常规操作过程中出现的电子转移。

[0098] 电介质类型的一些非穷举示例有:固体聚合物电解质(SPE),例如带有溶解的锂盐的聚(氧乙烯);凝胶聚合物电解质(GPE),例如带有锂盐的聚(甲基丙烯酸甲酯)和碳酸亚丙酯的混合物;复合凝胶聚合物电解质(CGPE),其与GPE类似,但添加有第二聚合物例如聚(氧乙烯),以及液体电解质(LE),例如带有锂盐的碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯;和复合有机-无机电解质(CE),其包含LE并添加二氧化钛、二氧化硅或其它氧化物。所用的锂盐的一些非穷举示例有:LiTFSI(双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂)、LiBF₄(四氟硼酸锂)、LiPF₆(六氟磷酸锂)、LiAsF₆(六氟砷酸锂)、LiCF₃SO₃(三氟甲烷磺酸锂)、LiB(C₆F₅)₄(全氟四苯硼锂)和LiClO₄(高氯酸锂)。合适的离子导体层的其它示例包括硅酸盐、钨氧化物、钽氧化物、铌氧化物,和硼酸盐。硅氧化物包括硅-铝-氧化物。这些材料可用不同的掺杂物(包括锂)掺混。掺杂了锂的硅的氧化物包括锂硅-铝-氧化物。在一些实施方式中,所述离子导体层包含基于硅酸盐的结构。在其它实施方式中,合适的离子导体特别适用于锂离子运输,包括但不限于,硅酸锂、硅酸锂铝、硼酸锂铝、氟化锂铝、硼酸锂、锂的氮化物,硅酸锂锆,铌酸锂,硼硅酸锂、磷硅酸锂,和其它此类基于锂的陶瓷材料、硅石或硅的氧化物,包括锂硅-氧化物。

[0099] 离子导体层10的厚度取决于所述材料。在采用无机的离子导体的一些实施方式中,离子导体层10的厚度是约250nm-1nm,优选约50nm-5nm厚。在采用有机离子导体的一些实施方式中,所述离子导体层的厚度是约1000000nm-1000nm,或约250000nm-10000nm。所述离子导体层的厚度也可基本均匀。在一个实施方式中,基本均匀的离子导体层的变化不超过各前述厚度范围的约+/-10%。在另一个实施方式中,基本均匀的离子导体层的变化不超过各前述厚度范围的约+/-5%。在另一个实施方式中,基本均匀的离子导体层的变化不超过各前述厚度范围的约+/-3%。

[0100] 阳极层20是一种阳极电致变色层,其包含锂、镍和选自钛、锆和钪的至少一种第四族金属,在本文他处做更详细描述。在一个实施方式中,阴极层21是电致变色层。例如,阴极层21可包含基于钨、钼、铌、钛和/或铪的电致变色氧化物。在一个替代性实施方式中,对于阳极层20而言,阴极层21是非电致变色对电极,例如铈的氧化物。

[0101] 阳极层20和阴极层21的厚度取决于电致变色层选用的电致变色材料及其施涂。在一些实施方式中,阳极层20的厚度在约25nm-约2000nm范围内。例如,在一个实施方式中,阳极层20的厚度是约50nm-约2000nm。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极层20的厚度是约25nm-约1000nm。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,阳极层20的平均厚度是约100nm-约700nm。在一些实施方式中,阳极层20的厚度是约250nm-约500nm。阴极层21的厚度通常在与关于阳极层20所述那些相同的范围内。

[0102] 在一个实施方式中,阳极层20和阴极层21处于电化学和光学匹配(EOM)的状态。例如,当阴极是厚度为400nm且区域电荷容量为 $27\text{mC}/\text{cm}^2$ 的W-氧化物薄膜时,锂钨镍氧化物薄膜的厚度为约250nm且在约1.7V的电池电压下电荷容量为 $27\text{mC}/\text{cm}^2$ (其中0V是阳极和阴极的完全漂白态)。

[0103] 导电层22通过汇流条26与电源(未显示)的一个末端电接触,而导电层23通过汇流条27与电源(未显示)的另一个末端电接触,由此可通过向导电层22和23施加电压脉冲来改变电致变色装置10的透射性。该脉冲导致电子和离子在阳极层20和阴极层21之间移动,并且因而使阳极层20和,任选地,阴极层21的光学状态变化,由此将电致变色结构1从透射性较高的状态转换成透射性较低的状态,或从透射性较低的状态转换成透射性较高的状态。在一个实施方式中,电致变色结构1在电压脉冲之前是透明的,并且在电压脉冲之后透射性较低(例如,更具反射性或更具颜色),或反之亦然。

[0104] 再次参照图1,与汇流条26、27相连的电源(未显示)通常具有电压源(任选地具有电流限制或电流控制特征),并且可被设置以与局部温度、感光或其它环境传感器联合操作。所述电压源可被设置以与能量管理系统接合,所述能量管理系统例如根据某些因素如一年时间、一天时间,以及测得的环境条件来控制电致变色装置的计算机系统。与大面积电致变色装置(例如,电致变色建筑窗)接合的这种能量管理系统能够显著降低建筑物的能量消耗。

[0105] 优选基质24、25中的至少一个是透明的,以向周围环境揭示堆叠件28的电致变色性质。可采用具有合适光学、电学、热学和机械性质的任何材料作为第一基质24或第二基质25。所述基质包括,例如,玻璃、塑料、金属、和用金属涂覆的玻璃或塑料。可用的塑料基质的非穷举例有聚碳酸酯、聚丙烯酸类、聚氨酯、氨酯碳酸酯共聚物、聚砜、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酯、聚乙烯、聚烯烃、聚酰亚胺、聚硫化物、聚乙酸乙烯酯和基于纤维素的聚合物。如果采用塑料基质,可采用硬涂层(例如,钻石样保护覆层、二氧化硅/硅酮抗磨损覆层等)对其进行屏障保护和磨损保护,例如有机玻璃(plastic glazing)工艺中熟知的那些。合适的玻璃包括清透或有色的钠钙玻璃(soda lime glass),化学钢化的钠钙玻璃、热强化的钠钙玻璃、淬火玻璃或硼硅酸盐玻璃。在采用玻璃(例如钠钙玻璃)作为第一基质24和/或第二基质25的电致变色结构1的一些实施方式中,在第一基质24和第一导电层22和/或第二基质25和第二导电层23之间存在钠扩散屏障层(未显示),以防止钠离子从所述玻璃扩散进入第一和/或第二导电层23。在一些实施方式中,省去第二基质25。

[0106] 在本发明的一个优选实施方式中,第一基质24和第二基质25各自是浮法玻璃。在用于建筑应用的某些实施方式中,所述玻璃有至少0.5米乘以0.5米,并且可以大得多,例如,有约3米乘以4米那么大。在所述应用中,该玻璃通常有至少约2mm厚,且更通常地,4-6mm厚。

[0107] 与应用无关,本发明的电致变色装置可具有广泛的尺寸。一般而言,优选所述电致变色装置包含具有表面积为至少 0.001米^2 的表面的基质。例如,在某些实施方式中,所述电致变色装置包含具有表面积为至少 0.01米^2 的表面的基质。举另一个例子而言,在某些实施方式中,所述电致变色装置包含具有表面积为至少 0.1米^2 的表面的基质。举另一个例子而言,在某些实施方式中,所述电致变色装置包含具有表面积为至少 1米^2 的表面的基质。举另一个例子而言,在某些实施方式中,所述电致变色装置包含具有表面积为至少 5米^2 的表面

的基质。举另一个例子而言,在某些实施方式中,所述电致变色装置包含具有表面积为至少 10米^2 的表面的基质。

[0108] 两个导电层22、23中至少一个优选是透明的,以向周围环境揭示堆叠件28的电致变色性质。在一个实施方式中,导电层23是透明的。在另一个实施方式中,导电层22是透明的。在另一个实施方式中,导电层22、23各自是透明的。在某些实施方式中,导电层22、23中的一个或两者均为无机的和/或固态。导电层22和23可由多种不同的透明材料制成,包括透明的导电性氧化物、薄金属覆层、导电性纳米颗粒(例如,棒、管、点)的网络、导电性金属氮化物和复合导体。透明的导电性氧化物包括金属氧化物和掺杂了一种或多种金属的金属氧化物。所述金属氧化物和经掺杂的氧化物的示例包括,铟氧化物、铟锡氧化物、掺杂的铟氧化物、锡氧化物、掺杂的锡氧化物、锌氧化物、铝锌氧化物、掺杂的锌氧化物、钪氧化物、掺杂的钪氧化物等。有时,透明的导电性氧化物称作(TCO)层。还可采用基本透明的薄金属覆层。用于所述薄金属覆层的金属的示例包括金、铂、银、铝、镍及其合金。透明的导电性氮化物的示例包括钛氮化物、钽氮化物、钛氮氧化物,和钽氮氧化物。导电层22和23也可以是透明的复合导体。所述复合导体可通过如下方式制造:将具有高导电性的陶瓷和金属线或导电层图案置于基质的一个面上,然后其上用透明的导电材料(例如掺杂的锡氧化物或铟锡氧化物)涂覆。理想上,所述线应足够薄,薄到肉眼不可见的程度(例如,约 $100\mu\text{m}$ 或更薄)。对可见光透明的电子导体22和23的非穷举示例有:铟锡氧化物(ITO)、锡氧化物、锌氧化物、钛氧化物、n-掺杂或p-掺杂的锌氧化物以及锌氟氧化物的薄膜。近期也探索了基于金属的层,例如 $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ 和碳纳米管层。根据具体应用,导电层22和23之一或两者可由金属栅制成,或包括金属栅格。

[0109] 导电层的厚度可能会受层内所含的材料的组成或其透明特性的影响。在一些实施方式中,导电层22和23是透明的,并且各自的厚度在约 1000nm –约 50nm 之间。在一些实施方式中,导电层22和23的厚度在约 500nm –约 100nm 之间。在其它实施方式中,导电层22和23的厚度各自在约 400nm –约 200nm 之间。一般而言,也可采用更厚或更薄的层,只要其提供必要的电学性质(例如,导电性)和光学性质(例如,透射率)即可。对于某些应用而言,一般优选导电层22和23尽量地薄,以增加透明度并降低成本。

[0110] 再次参考图1,导电层的作用在于,跨越电致变色堆叠件28的整个表面至所述堆叠件的内部区域施加由电源提供的电势。所述电势通过导向导电层的电连接而被转移至所述导电层。在一些实施方式中,汇流条(一条接触第一导电层22,且一条接触第二导电层23)提供电压源与导电层22和23之间的电连接。

[0111] 在一个实施方式中,第一和第二导电层22和23的薄层电阻 R_s 是约 $500\ \Omega/\square$ – $1\ \Omega/\square$ 。在一些实施方式中,第一和第二导电层22和23的薄层电阻是约 $100\ \Omega/\square$ – $5\ \Omega/\square$ 。一般而言,希望第一和第二导电层22和23各自的薄层电阻大致相同。在一个实施方式中,第一和第二导电层22和23各自的薄层电阻是约 $20\ \Omega/\square$ –约 $8\ \Omega/\square$ 。

[0112] 为便于使电致变色结构1从透射性相对较高的状态更快速地转换成透射性相对较低的状态,或反之亦然,导电层22、23中的至少一个对于通过该层的电子流可具有不均匀薄层电阻 R_s 。例如,在一个实施方式中,第一和第二导电层22、23中仅有一个对于通过该层的电子流具有不均匀薄层电阻。或者,第一导电层22和第二导电层23可各自对通过相应层的电子流具有不均匀薄层电阻。不受任何具体理论限制,现据信,空间改变导电层22的薄层电

阻、空间改变导电层23的薄层电阻,或空间改变导电层22和导电层23的薄层电阻,能够通过控制导电层中电压降来提高所述装置的转换性能,以提供在装置区域上穿过该装置的均匀的电势降或所需不均匀的电势降,更详细的描述请见W02012/109494。

[0113] 图2描述了根据本发明替代性实施方式的电致变色结构1的截面结构图。从中心向外移动,电致变色结构1包含离子导体层10。阳极层20(包含锂、镍和至少一种第四族金属的阳极电致变色层,如本文他处更详细地描述)处于离子导体层10的一侧,并与离子导体层10的第一表面接触,并且阴极层21处于离子导体层10的另一侧,并与离子导体层10的第二表面接触。进而,第一和第二调流结构30和31,分别邻接第一和第二导电层22和23,所述第一和第二导电层22和23被安排分别靠着外部基质24、25。

[0114] 为便于使电致变色结构1从透射性相对较高的态更快速地转换成透射性相对较低的态,或反之亦然,第一调流结构30、第二调流结构31或第一和第二调流结构30和31两者包含电阻材料(例如,电阻率至少为约 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的材料)。在一个实施方式中,第一和第二调流结构30、31中至少一个对通过该结构的电子流具有不均匀跨层电阻 R_c 。在一个所述实施方式中,第一和第二调流结构30、31中仅有一个对通过该层的电子流具有不均匀跨层电阻 R_c 。或者,或更典型地,第一调流结构30和第二调流结构31各自对通过相应层的电子流具有不均匀跨层电阻 R_c 。不受任何具体理论限制,现据信,空间改变第一调流结构30和第二调流结构31的跨层电阻 R_c 、空间改变第一调流结构30跨层电阻 R_c 、或空间改变第二调流结构31的跨层电阻 R_c 能通过提供在该装置区域上穿过该装置的更均匀电势降或所需的不均匀电势降来改善该装置的转换性能。

[0115] 在一个示例性实施方式中,调流结构30和/或31是包含至少两种具有不同导电性的材料的复合物。例如,在一个实施方式中,第一材料是电阻率在约 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的电阻材料,且第二材料是绝缘体。举另一个例子而言,在一个实施方式中,第一材料是电阻率为至少 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻材料,且第二材料的电阻率以至少 10^2 倍超过第一材料的电阻率。举另一个例子而言,在一个实施方式中,第一材料是电阻率为至少 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻材料,且第二材料的电阻率以至少 10^3 倍超过第一材料的电阻率。举另一个例子而言,在一个实施方式中,第一材料是电阻率是至少 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻材料,且第二材料的电阻率以至少 10^4 倍超过第一材料的电阻率。举另一个例子而言,在一个实施方式中,第一材料是电阻率是至少 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻材料,且第二材料的电阻率以至少 10^5 倍超过第一材料的电阻率。举另一个例子而言,在一个实施方式中,调流结构30、31中至少一个包含电阻率在 10^4 – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的第一材料,和,绝缘体形式或电阻率在 10^{10} – $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的第二材料。举另一个例子而言,在一个实施方式中,调流结构30、31中至少一个包含电阻率在 10^4 – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第一材料,和电阻率在 10^{10} – $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第二材料,其中第一和第二材料的电阻率相差至少 10^3 倍。举另一个例子而言,在一个实施方式中,调流结构30、31中至少一个包含电阻率在 10^4 – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第一材料,和电阻率在 10^{10} – $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第二材料,其中第一和第二材料的电阻率相差至少 10^4 倍。举另一个例子而言,在一个实施方式中,调流结构30、31中至少一个包含电阻率在 10^4 – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第一材料,和电阻率在 10^{10} – $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第二材料,其中第一和第二材料的电阻率相差至少 10^5 倍。在各前述示例性实施方式中,调流结构30、31各自可包含电阻率在 10^4 – $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的第一材料,和绝缘的第二材料。

[0116] 根据应用,调流结构30和/或31中的第一和第二材料的相对比例可变化很大。然而,一般而言,第二材料(即,绝缘材料或电阻率为至少 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 材料)构成调流结构30、31中至少一个的至少约5体积%。例如,在一个实施方式中,所述第二材料构成调流结构30、31中至少一个的至少约10体积%。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述第二材料构成调流结构30、31中至少一个的至少约20体积%。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述第二材料构成调流结构30、31中至少一个的至少约30体积%。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述第二材料构成调流结构30、31中至少一个的至少约40体积%。然而,一般而言,所述第二材料通常不构成调流结构30或31的超过约70体积%。在各前述实施方式中并如先前所讨论,第二材料的电阻率可在 10^{10} – $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,且第一和第二材料(在调流结构30和/或31中)的电阻率可相差至少 10^3 倍。

[0117] 一般而言,第一和第二调流结构30、31可包含对于所需应用而言具有足够电阻率、光学透明度和化学稳定性的任何材料。例如,在一些实施方式中,调流结构30、31可包含具有高化学稳定性的电阻或绝缘材料。示例性的绝缘体材料包括氧化铝、二氧化硅、多孔二氧化硅、掺氟二氧化硅、掺碳二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、二氧化铪、氟化镁、氧化镁、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酰亚胺、聚合物电介质例如聚四氟乙烯(PTFE)和硅酮。示例性的电阻材料包括锌氧化物、锌硫化物、钛氧化物,和镓(III)氧化物、钇氧化物、锆氧化物、铝氧化物、铟氧化物,四价锡氧化物和锗氧化物。在一个实施方式中,第一和第二调流结构30、31之一或两者包含一种或多种所述电阻材料。在另一个实施方式中,第一和第二调流结构30、31之一或两者包含一种或多种所述绝缘材料。在另一个实施方式中,第一和第二调流结构30、31之一或两者包含一种或多种所述电阻材料和一种或多种所述绝缘材料。

[0118] 调流结构30、31的厚度可能会受该结构所含材料的组成,以及其电阻率和透射性的影响。在一些实施方式中,调流结构30和31是透明的,并且各自厚度在约50nm–约1微米之间。在一些实施方式中,调流结构30和31的厚度在约100nm–约500nm之间。一般而言,可采用更厚或更薄的层,只要其提供必要电学性质(例如,导电性)和光学性质(例如,透射率)即可。对于某些应用而言,一般优选调流结构30和31尽量地薄,以增加透明度并降低成本。

[0119] 阳极电致变色层的制备

[0120] 在一个实施方式中,阳极电致变色锂镍氧化物组合物可由包含锂、镍、至少一种第四族金属,和任选的先前所述的一种或多种漂白态稳定化元素(s)的液体混合物制备。例如,在一个实施方式中,使所述液体混合物沉积在基质表面上,以形成包含锂、镍、至少一种第四族金属,和任选的至少一种漂白态稳定化元素的薄膜,然后处理该沉积的薄膜,以形成包含锂、镍、第四族金属(和任选的一种或多种漂白态稳定化元素)的阳极电致变色锂镍氧化物层。在所述实施方式中,控制所述液体混合物中的锂、镍、钛、锆和铪以及漂白态稳定化元素的相对量,以使该沉积的膜中的锂:镍和第四族金属以及漂白态稳定化元素的合并量的原子比一般而言相应地是至少约0.4:1,如前所述。

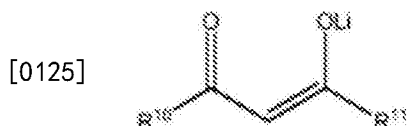
[0121] 所述液体混合物可通过在溶剂系统中合并锂源、镍源和至少一种第四族金属源来制备。一般而言,所述液体混合物所含的锂、镍和第四族金属的源(起始)材料在该液体混合物溶剂系统中可溶或可分散,并且提供用于所述锂镍氧化物薄膜的金属或金属氧化物的源。在一个实施方式中,使液体混合物通过0.2微米的滤器,然后进行涂覆步骤。

[0122] 所述液体混合物中的锂组分可源自一定范围的可溶或可分散的含锂源(起始)材

料,该含锂源(起始)材料能够化学或热分解来提供锂源。例如,液体混合物的锂源可包括有机化合物的锂衍生物(例如,有机金属锂化合物)或无机阴离子的锂盐(例如氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、过氧化物、碳酸氢盐等)。

[0123] 多种有机化合物的锂衍生物在文献中有描述,并且可用作本发明的液体混合物的锂源。它们包括如下物质的锂衍生物:链烷(烷基锂化合物)、芳族化合物(芳基锂化合物)、烯烃(乙烯基或烯丙基锂化合物)、乙炔(乙炔化锂化合物)、醇(醇锂化合物)、胺(胺锂化合物)、硫醇(硫醇锂化合物)、羧酸(羧酸锂化合物)和 β -二酮(β -二酮化合物)。鉴于锂化合物的作用是提供锂镍氧化物层中的合适锂离子源,在加工过程中去除有机金属锂化合物的有机部分;优选采用简单、低成本并且易于获得的有机金属锂化合物。还优选羧酸有机金属锂化合物在暴露至空气时不自燃;该性质限制但不排除烷基、芳基、乙烯基、烯丙基、乙炔化有机金属锂试剂作为锂源在本发明的液体混合物中的应用。在一个实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料是胺锂化合物,对应于式 LiNR^1R^2 ,其中 R^1 和 R^2 是烃基、经取代的烃基,或甲硅烷基,并且任选地, R^1 和 R^2 以及它们连接的氮原子可形成杂环。

[0124] 在一个替代性实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料是醇锂,对应于式 LiOR ,其中 R 是烃基、经取代的烃基,或任选的经取代的甲硅烷基。在一个所述实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料是醇锂,对应于式 LiOR ,其中 R 是任选被取代的烷基或芳基。例如,在一个所述实施方式中, R 是线性、支化或环状烷基。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R 是2-二甲基氨基乙基。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R 是2-甲氧基乙基。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R 是任选被取代的芳基。在另一个实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料是羧酸锂,对应于式 LiOC(O)R^1 ,其中 R^1 是氢、烃基、经取代的烃基、杂环或任选被取代的甲硅烷基。例如,在一个所述实施方式中, R^1 是甲基(乙酸锂)。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R^1 是线性或支化的烷基。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R^1 是环状或多环的。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R^1 是任选被取代的芳基。在另一个实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料是 β -二酮化锂,对应于式



其中 R^{10} 和 R^{11} 独立地是烃基、经取代的烃基,或任选被取代的甲硅烷基。例如,在一个所述实施方式中, R^{10} 和 R^{11} 独立地是线性或支化的烷基。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中, R^{10} 和 R^{11} 独立地是环状或多环的。

[0127] 在一个实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料包括阴离子的锂盐(包括镍或漂白态稳定化元素)。例如,在一个所述实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料包括多金属氧酸盐或Keggin阴离子的锂盐,例如,杂多钨酸盐或杂多钼酸盐。或者,在一个所述实施方式中,用于液体混合物的锂组分的源(起始)材料包括锂盐,或锂盐络合物,例如锂盐的醚合物,与镍和/或漂白态稳定化元素的阴离子配位络合物。例如,在一个所述实施方式中,所述锂盐是对应于式 $[\text{M}^4(\text{OR}^2)_4]^-$ 、 $[\text{M}^5(\text{OR}^2)_5]^-$ 、 $[\text{M}^6(\text{OR}^2)_6]^-$ 或 $[\text{L}_n\text{NiX}^1\text{X}^2\text{X}^3]$ 的配位络合物的锂盐,其中

[0128] L 是中性单齿或多齿路易斯碱配体

[0129] M^4 是B、Al、Ga或Y,

[0130] M^5 是Ti、Zr或Hf,

[0131] M^6 是Nb或Ta,

[0132] n是配位至Ni中心的中性配体L的数量,且

[0133] 各 R^2 独立地是烷基、经取代的烷基,或经取代或未经取代的烷基甲硅烷基,

[0134] X^1 、 X^2 和 X^3 独立地是阴离子有机或无机配体。

[0135] 在一个所述实施方式中, X^1 、 X^2 和 X^3 独立地是卤化物、醇盐、二酮化物、胺化物,并且任何两个L或X配体可通过桥接部分连接在一起,以形成整合配体。

[0136] 所述液体混合物中的镍组分可源自一定范围的可溶或可分散的含镍源(起始)材料,该含镍源(起始)材料能够化学或热分解来提供镍源。例如,液体混合物的镍源可包括有机化合物的镍衍生物(例如,有机金属镍化合物)或无机阴离子的镍盐(例如氢氧化物、碳酸盐、羟基碳酸盐(hydroxycarbonate)、硝酸盐、硫酸盐),或者包含有机和无机配体的杂化体。

[0137] 多种有机金属镍化合物在文献中有描述,并且可用作本发明的液体混合物的镍源。在一个优选实施方式中,使源材料溶解于所述液体混合物,以形成可过滤通过0.2微米滤器的均匀溶液。例如,在一个实施方式中,该镍源是零价有机金属镍化合物。

[0138] 合适的零价有机金属镍化合物包括双(环辛二烯)Ni。

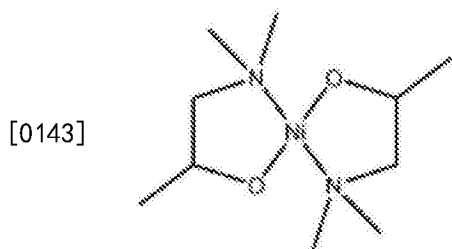
[0139] 更常见地,采用其中镍中心处于 $2+$ (Ni(II))形式氧化态的有机金属镍化合物作为本发明液体混合物中的镍源。示例性的Ni(II)络合物还包括有机配体稳定化的Ni(II)络合物,对应于式 $L_nNiX^4X^5$,其中L是中性路易斯碱配体,n是配位至Ni中心的中性路易斯配体的数量,且 X^4 和 X^5 独立地是有机或无机的阴离子配体。例如,在一个所述实施方式中,所述镍源对应于式 $L_nNiX^4X^5$,其中各L独立地是路易斯碱配体,例如胺、吡啶、水、THF或磷化氢,并且 X^4 和 X^5 独立地是氢化物、烷基、醇盐、烯丙基、二酮化物、胺基或羧酸根配体,并且任何两个L或X配体可通过桥接部分连接,以形成整合配体。示例性的Ni(II)络合物包括Ni(II)络合物例如双(环戊二烯基)Ni(II)络合物、Ni(II)烯丙基络合物包括混合的环戊二烯基Ni(II)烯丙基络合物、双(芳基)Ni(II)络合物例如双(莱基(mesityl))Ni(II),双(乙酸根)Ni(II)、双(2-乙基己酸根)Ni(II)、双(2,4戊二酮根)Ni(II),及其中性路易斯碱加合物。

[0140] 在一个实施方式中,用于液体混合物的镍组分的源(起始)材料包括可水解的镍成分。可水解的镍前体易于在多种溶剂(包括常用有机溶剂)中溶解,并且能与水分反应以形成 $Ni(OH)_2$,并释放处于其质子化形式的阴离子配体(例如, $X-H$)。所述配体给予有机溶剂(例如脂肪烃和芳香烃、醚和醇)中的溶解性,并且一般影响镍络合物的反应性。可水解的镍前体的关键功能特点是:当在低温(例如,低于 $150^\circ C$)下暴露至水蒸汽时,转化成镍的氢氧化物或氧化物。优选的可水解的镍前体采用某一Ni-络合物制备,该Ni络合物由具有如下通式的醇衍生的经取代的醇盐配体稳定化:

[0141] $HOC(R^3)(R^4)C(R^5)(R^6)(R^7)$

[0142] 其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地是经取代或未经取代的烷基基团, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中至少一个包含带负电的杂原子,并且其中任何 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 可连接在一起成环。优选的带负电的杂原子是氧或氮。优选的醇盐配体 $[OC(R^3)(R^4)C(R^5)(R^6)(R^7)]$ 源自醇,其中 R^5 、 R^6 和 R^7 中的一种或多种是醚或胺官能团。示例性的醇盐配体衍生自1-二甲基氨基-2-丙醇(DMAP):

HOCH(Me)CH₂NMe₂。举另一个例子而言,在一个实施方式中,所述镍成分是可水解的镍成分,对应于下式:



[0144] Ni(DMAP)₂

[0145] 在一个实施方式中,用于液体混合物的镍组分的源(起始)材料在该液体混合物中可溶或可分散,并且其能够化学或热分解以提供除镍以外的至少一种第四族金属和/或至少一种漂白态稳定化元素的源。例如,在一个所述实施方式中,用于所述液体混合物的镍组分的源材料是有机配体稳定化的金属络合物,或含有至少一种所述第四族金属和/或至少一种所述漂白态稳定化元素的无机盐。例如,所述盐可以是卤化物、硝酸盐、氢氧化物、碳酸盐、或硫酸盐,或其加合物(例如,酸、醚、胺或水加合物)。在一个优选的实施方式中,所述第四族金属和漂白态稳定化元素选自下组:Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb的有机衍生物及其组合。如前所述,许多这种元素的有机配体稳定化的衍生物是文献中已知的,并且可用作本发明液体混合物的组分。这些优选地包括,其中所述稳定化有机配体是醇盐、羧化物、二酮化物、胺化物的络合物。对于具有较高氧化态的金属(例如第6族金属)而言,包含阴离子有机配体(例如醇盐)的含氧衍生物优选包括(RO)₂MO和(RO)₂MO₂,其中M是Mo或W,O是氧,且R是烷基、经取代的烷基,或烷基或经取代的烷基甲硅烷基基团。

[0146] 在一个实施方式中,用于液体混合物的第四族金属的源(起始)材料包括,含有第四族金属的成分,其在液体混合物中可溶或可分散,并且能够化学或热分解以提供用于锂镍氧化物薄膜的第四族金属的源,其可通过0.2微米过滤器过滤,然后进行涂覆步骤。例如,在一个实施方式中,所述第四族金属源是有机配体稳定化的金属络合物或无机盐。例如,所述盐可以是卤化物、硝酸盐、氢氧化物、碳酸盐、或硫酸盐,或其加合物(例如,酸、醚、胺或水加合物)。如前所述,例如,络合物除第四族金属以外还可包含镍。在一个优选的实施方式中,第四族金属选自下组:Ti、Zr、Hf的有机衍生物及其组合。如前所述,许多这种元素的有机配体稳定化的衍生物是文献中已知的,并且可用作本发明液体混合物的组分。这些优选地包括,其中所述稳定化有机配体是醇盐、羧化物、二酮化物、胺化物的络合物。

[0147] 在一个实施方式中,用于液体混合物的漂白态稳定化元素的源(起始)材料包括含有漂白态稳定化元素的成分,其在所述液体混合物中可溶或可分散,并且能够化学或热分解以提供用于锂镍氧化物薄膜的漂白态稳定化元素的源,其可通过0.2微米过滤器过滤,然后进行涂覆步骤。例如,在一个实施方式中,所述漂白态稳定化元素源是有机配体稳定化的金属络合物或无机盐。例如,所述盐可以是卤化物、硝酸盐、氢氧化物、碳酸盐、或硫酸盐,或其加合物(例如,酸、醚、胺或水加合物)。如前所述,例如,络合物除漂白态稳定化元素以外还可包含镍。在一个优选的实施方式中,所述漂白态稳定化元素选自下组:Y、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb的有机衍生物及其组合。如前所述,许多这种元素的有机配体稳定化的衍生物是文献中已知的,并且可用作本发明液体混合物的组分。这些优选地包括,其

中所述稳定化有机配体是醇盐、羧化物、二酮化物、胺化物的络合物。对于具有较高氧化态的金属(例如第6族金属)而言,包含阴离子有机配体(例如醇盐)的含氧衍生物优选包括 $(RO)_2MO$ 和 $(RO)_2MO_2$,其中M是Mo或W,O是氧,且R是烃基、经取代的烃基,或烃基或经取代的烃基甲硅烷基基团。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述液体混合物包含选自下组的至少漂白态稳定化元素:Y、Mo、V、Nb、Ta、W、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb及其组合。

[0148] 所述溶剂系统可包含单一溶剂或溶剂混合物,其中锂、镍和漂白态稳定化元素能够溶解或分散。在一个实施方式中,所述溶剂系统包含质子溶剂,包括水,和质子有机溶剂,例如醇、羧酸及其混合物。示例性的质子有机溶剂包括甲醇、乙醇、2,2,2-三氟乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇,和2-乙氧基乙醇;硬脂酸、油酸、油胺,和十八胺等,及其混合物。在另一个实施方式中,所述溶剂系统包含极性或非极性质子溶剂。例如,在一个所述实施方式中,所述溶剂系统可包含链烷和烯烃、芳香烃、酯或醚溶剂,或其组合。示例性的非极性质子溶剂包括己烷、辛烷、1-十八烯、苯、甲苯、二甲苯等。示例性的极性质子溶剂包括,例如,N,N-二甲基甲酰胺;1,3-二甲基-2-咪唑烷酮;N-甲基-2-吡咯烷酮;乙腈;二甲亚砜;丙酮;乙酸乙酯;苄醚、三辛基磷和三辛基氧磷等,及其混合物。示例性的醚溶剂包括,例如,二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、甲基-叔丁基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等,及其混合物。

[0149] 所述液体混合物可通过如下方式形成:在一定温度(通常在约25°C-350°C范围内)向所述溶剂系统导入锂、镍、第四族金属和(任选)漂白态稳定化元素源材料。根据其化学组成和稳定性,所述锂、镍和第四族金属源材料可在惰性气氛中溶解或分散于所述溶剂系统中。在一个优选情况中,所述锂、镍和第四族金属是可水解的醇盐,所述优选的溶剂是醇,并且所述液体混合物在惰性气氛中制备以防止水解和沉淀物的形成,然后进行薄膜沉积步骤。然而,在某些其它实施方式中,所述锂、镍和第四族金属源材料可在空气或合成空气(N_2/O_2)环境中溶解或分散于所述溶剂系统中。于环境无关,锂、镍和第四族金属源材料导入所述溶剂系统以形成液体混合物的顺序并不至关重要。因此,例如,在某些实施方式中,其可彼此或与所述溶剂系统以任何顺序合并。举另一个例子而言,在一个实施方式中,用于液体混合物的锂、镍和第四族金属源材料是三种分开的、具有化学差异的材料。在另一个实施方式中,源(起始)材料中的至少一种形成锂、镍和第四族金属中至少两种的合并的源,例如,(i)锂和镍,(ii)锂和第四族金属,(iii)镍和第四族金属,(iv)至少一种第四族金属和另一种第四族金属或漂白态稳定化元素,或者(v)锂、镍和至少一种第四族金属。

[0150] 所述溶剂系统还可包含一定范围的添加剂。例如,所述液体混合物可包含使该液体混合物热稳定且水解稳定的增溶剂(solubility enhancer)和络合剂,例如有机酸、有机碳酸盐(酯),以及胺和聚醚。所述液体混合物还可包含湿润剂,例如,丙二醇,以强化由所述液体混合物衍生的层的质量。一般而言,溶剂系统中锂、镍和漂白态稳定化元素组分的简单变化能够生成均匀溶液,该均匀溶液可通过0.2微米滤器过滤而不造成锂、镍、第四族金属和任选的漂白态稳定化元素组分的显著质量损失或变化。

[0151] 当所述液体混合物溶剂系统为水性时,优选采用易于获取的、水溶性的锂、漂白态金属和镍前体。该实施方式中,示例性的锂和镍前体包括简单无机盐,例如硝酸盐、氢氧化物和碳酸盐,或有机酸的盐,例如乙酸盐。该实施方式中,示例性的锂前体包括简单无机盐,例如硝酸锂和氢氧化锂,或空气稳定的有机盐,例如乙酸锂。在某些此类实施方式,有时优选乙酸锂。在该实施方式中,示例性的镍前体包括简单无机盐,例如硝酸镍、氢氧化镍、和碳

酸镍；或空气稳定的有机盐，例如乙酸镍或二烯酸镍化合物（例如，双（2-乙基己酸）Ni（II）），其中乙酸镍在某些实施方式中是优选的）。在该实施方式中，示例性的漂白态金属前体包括简单无机的，氧化物前体，例如金属氯化物、醇盐、过氧化物、含氧化物或有机酸的盐，例如乙酸、乳酸、柠檬酸或草酸的盐，或这些无机和有机配体的组合。例如，当所述液体混合物包含钨时，可将钨（含氧）四（异丙醇盐）和偏钨酸铵与偏钨酸铵，这在某些实施方式中是优选的。当液体混合物包含钛时，在某些实施方式中优选乳酸铵钛。当液体混合物包含锆时，在某些实施方式中可采用硝酸氧锆（zirconyl nitrate）和氢氧化乙酸锆（zirconium acetate hydroxide），有时优选硝酸氧锆。当液体混合物包含铌时，可采用草酸铵铌或过氧化铌络合物，有时优选过氧络合物。

[0152] 在一些实施方式中，当合并各种锂、镍和金属前体时，可通过利用酸来使沉淀最小化或甚至避免沉淀，以协助形成锂、镍和其它金属的稳定溶液。常用的无机酸，例如盐酸和硝酸，和有机酸，例如乳酸、柠檬酸和乙醛酸，可用于该目的，在某些实施方式中优选柠檬酸。本领域技术人员应理解，某些有机酸会降低液体混合物的pH并使沉淀最小化，而有机酸的选择和浓度的简单变化有时会导致可接受的（稳定的，无沉淀的溶液），但有时会导致不可接受的（显著沉淀）液体混合物。例如，当采用乙醛酸来降低溶液的pH时，通常在与一种或多种液体混合物前体合并之后形成沉淀。在一些情况中，通过添加碱（例如氢氧化铵）来调节pH，以促进所有金属前体在该混合物中的溶解。优选不将pH调节至高于会使任何组分从该溶液沉淀出来的pH。

[0153] 当采用水性液体混合物时，通常优选添加润湿剂，以改善锂混合金属镍氧化物材料的薄膜质量。添加剂的种类包括聚合物，例如聚醚或多元醇（例如，聚乙二醇）、醇，例如乙醇或丁醇、酯，例如乙酸乙酯、氨基醇例如N，N-二乙基氨基乙醇、混合醇醚例如2-乙氧基乙醇、二醇例如丙二醇，其中通常选择丙二醇丙醚和乙酸丙二醇单甲基醚酯。

[0154] 当液体混合物溶剂系统是有机溶剂时，可采用极性有机溶剂，例如醇、醚溶剂系统，或非极性有机溶剂例如甲苯、己烷。当采用极性溶剂时，一般优选采用锂、镍和其它金属前体的有机金属络合物。示例性的锂、镍和其它金属前体包括可水解的络合物，例如醇盐、氨基醇盐、二醇盐，或易与水反应转化成氢氧化物的酰胺。示例性的锂和镍前体包括其（N，N-二甲基氨基-异丙醇盐）络合物。示例性的第4族、第5族、第6族和其它漂白态元素前体包括醇盐，例如乙醇盐、异丙醇盐、丁醇盐、氧基醇盐，或氯醇盐，其适于与锂和镍前体溶解，并且优选没有沉淀。一个在极性有机溶剂（例如醇溶剂）中形成液体混合物的示例性方法包括：在25-80℃下于惰性气氛中将锂、漂白态金属和镍的醇盐络合物合并。

[0155] 当采用可水解的金属前体时，涂覆溶液易于与空气中的水分反应，导致其金属氢氧化物、氧化物或碳酸盐沉淀。因此，添加能够中度水解的极性有机溶剂有时是用于使这些溶液稳定的优选方法。添加剂的类型包括螯合醇或氨基醇，例如2-甲氧基乙醇、二甲氨基乙醇或丙基氨基乙醇，二醇例如丙二醇，或乙二醇，低-pKa溶剂例如六氟代丙醇，有时优选丙二醇或碳酸亚丙酯。

[0156] 根据本发明的一个方面，电致变色阳极层可由液体混合物通过一系列步骤制备。一般而言，通过液体混合物在基质上形成薄膜，从所述液体混合物蒸发溶剂，然后处理所述薄膜以形成电致变色阳极层。在一个所述实施方式中，所述薄膜经热处理，以形成电致变色阳极层。

[0157] 可使液体混合物沉积至具有合适光学、电学、热学和机械性质的任何基质上。所述基质包括,例如,玻璃、塑料、金属、和用金属涂覆的玻璃或塑料。可用的塑料基质的非穷举示例有聚碳酸酯、聚丙烯酸类、聚氨酯、氨酯碳酸酯共聚物、聚砜、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酯、聚乙烯、聚烯烃、聚酰亚胺、聚硫化物、聚乙酸乙烯酯和基于纤维素的聚合物。如果采用塑料基质,可采用硬涂覆物(例如,钻石样保护覆层、二氧化硅/硅酮抗磨损覆层等)对其进行屏障保护和磨损保护,例如有机玻璃(plastic glazing)工艺中熟知的那些。合适的玻璃包括清透或有色的钠钙玻璃(soda lime glass),化学钢化的钠钙玻璃、热强化的钠钙玻璃、淬火玻璃或硼硅酸盐玻璃。

[0158] 在一个实施方式中,所述基质包含玻璃、塑料、金属和被金属覆盖的玻璃或塑料上的透明的导电层(图1相关描述)。在该实施方式中,可使所述液体混合物直接沉降至所述透明的导电层的表面上。

[0159] 在另一个实施方式中,所述基质包含玻璃、塑料、金属和被金属覆盖的玻璃或塑料上的调流层(图2相关描述)。在该实施方式中,可使所述液体混合物直接沉降至所述调流层的表面上。

[0160] 在另一个实施方式中,所述基质包含玻璃、塑料、金属和被金属覆盖的玻璃或塑料上的离子导体层(图1相关描述)。在该实施方式中,可使所述液体混合物直接沉降至所述离子导体层的表面上。

[0161] 可采用多种技术以在基质上形成源自液体混合物的层。在一个示例性实施方式中,通过弯月面涂覆法、辊涂覆法、浸涂覆法、旋涂法、丝网印刷法、喷涂法、喷墨涂覆法、辊衬刀涂法(间隙涂法)、量杆涂覆法、帘涂法、气刀涂覆法和部分浸涂法等,向所述基质施加液体混合物的连续液体层,然后去除溶剂。或者,可通过喷涂法或喷墨涂覆法将所述液体混合物直接滴向所述基质,然后去除溶剂,以形成该层。不考虑技术,以前述的电致变色锂镍氧化物层中锂、镍和至少一种第四族金属的比例在所述基质上形成层。即,控制该层中锂、镍、钛、锆和钪的相对量,从而锂:镍和第四族金属的合并量的原子比,以及所有第四族金属的合并量:镍的原子比如前所述。

[0162] 在锂组分、镍组分和/或第四族金属(和任选的漂白态稳定化元素)组分可水解的那些实施方式中,可能需要在控制气氛中于所述基质上形成所述层。例如,在一个实施方式中,液体混合物的沉积在相对湿度(RH)小于55%RH的气氛下进行。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,液体混合物的沉积在相对湿度不超过40%RH的气氛下进行。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,液体混合物的沉积在相对湿度不超过30%RH的气氛下进行。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,液体混合物的沉积在相对湿度不超过20%RH的气氛下进行。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,液体混合物的沉积在相对湿度不超过10%RH或甚至不超过5%RH的气氛下进行。在一些实施方式中,所述气氛可甚至更加干燥;例如,在一些实施方式中,沉积可在由RH小于5%RH、小于1%RH,或甚至小于10ppm水确定的干燥气氛中进行。

[0163] 液体混合物在基质上的沉积可在一定气氛范围内进行。在一个实施方式中,使液体混合物在惰性气氛(例如,氮或氩)气氛中沉积。在一个替代性实施方式中,可使液体混合物在含氧气氛(例如压缩干燥空气或合成空气(由氧气和氮气以大致20:80v/v比例的混合物组成)中沉积。在某些实施方式中,例如,当所述液体混合物包含锂、镍和/或第四族金属

的可水解的前体时,可通过时液体混合物和沉积的薄膜对CO₂的暴露最小化来改善性能。例如,在一些实施方式中,可使环境具有小于50ppm,小于5ppm或甚至小于1ppm的CO₂浓度。

[0164] 液体混合物沉积至基质上的温度可在接近室温至升高的温度的范围内。就喷涂法而言,例如,最高温度将由基质稳定性(例如,对于玻璃是550–700℃,对于大多数塑料是低于250℃等)和层的所需退火温度限制。对于其中向基质施加连续液体薄膜的涂覆技术而言,例如,涂覆温度通常在室温25℃–约80℃的范围内。

[0165] 在用所述液体混合物涂覆所述基质之后,可将所得的薄膜置于气流、真空下,或对其加热以实现进一步干燥,从而去除残留溶剂。可如先前关于涂覆步骤所述那样,控制该步骤的环境气氛组成。例如,所述气氛可具有低于1%–55%RH的相对湿度,其可以是惰性气氛(氮或氩),或其可含氧。

[0166] 在所述液体混合物包含锂、镍或第四族金属可水解的前体的那些实施方式中,随后可使涂覆的基质暴露至潮湿气氛(例如,RH为至少30%RH),以使金属络合物水解,形成质子化的配体副产物(bi-product)和锂镍多聚氢氧化物薄膜。所述暴露可在约40℃–约200℃的温度范围内进行约5分钟–约4小时的时长。在一些实施方式中,第二热处理步骤在高于200℃,优选高于250℃的温度下进行,以形成具有显著较低水平的氢氧化物含量的氧化物薄膜。

[0167] 在一个实施方式中,对经涂覆的基质进行热处理(退火)以形成电致变色锂镍氧化物层。根据液体混合物的组成和基质稳定性,经涂覆的基质在至少约200℃的温度下退火。例如,在一个实施方式中,所述基质可在该范围的下端(lower end)的温度(例如,至少约250℃但低于约700℃)退火;该范围内的温度特别有利于在更高温度下可能会丧失空间稳定性的聚合物基质。在其它实施方式中,经涂覆的基质可在约300℃–约650℃的温度范围内退火。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述经涂覆的基质可在约350℃–约500℃的温度范围内退火。然而,一般而言,退火温度通常不超过约750℃。退火时间可以是数分钟(例如约5分钟)–数小时。通常,退火时间是约30分钟–约2小时。此外,可在1分钟–约数小时的时间内达到退火温度(即,从室温至退火温度的缓变率)。

[0168] 在一些实施方式中,可能需要在控制气氛中对经涂覆的基质进行热处理。例如,在一个实施方式中,在相对湿度(RH)约5%–55%RH的气氛中使经涂覆的基质退火。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,经涂覆的基质在相对湿度不超过10%RH或甚至不超过5%RH的气氛中退火。在一些实施方式中,所述气氛可甚至更加干燥;例如,在一些实施方式中,经涂覆的基质可在由RH小于5%RH、小于1%RH,或甚至小于10ppm水确定的干燥气氛中退火。

[0169] 在一些实施方式中,其中进行热处理的载体气体的组成可以是惰性(例如,氮或氩)气氛。或者,其可包含氧气(例如,压缩的干燥空气或由氧与氮以约20:80v/v比例的混合物构成的合成空气)环境。在某些实施方式中,可通过采用其中CO₂浓度低于50ppm的气氛来减少与CO₂的接触,从而改善性能。例如,在一些实施方式中,CO₂浓度可以是低于5ppm或甚至低于1ppm。

[0170] 可通过各种方式对经涂覆的基质进行热处理(退火)。在一个实施方式中,经涂覆的基质在快速热退火仪中热处理(退火),其中主要通过由层和/或基质吸收辐射能量来加热。在另一个实施方式中,经涂覆的基质在带式炉中热处理(退火),其中在连续过程中在一

个或多个区域进行加热。在另一个实施方式中,经涂覆的基质在对流烤箱和炉中热处理(退火),其中通过辐射和传导处理的联合,以批量加工方式进行热处理。在另一个实施方式中,经涂覆的基质采用热盘(烤盘)或表面加热进行热处理(退火),其中主要通过将基质置于加热的表面上或稍高于加热的表面处,通过传导来进行加热;示例包括接近焙烤(proximity baking),其中采用气垫将样品保持在盘的上方,硬触焙烤(hard contact baking),其中通过真空或一些其它方法将基质保持在加热的表面的表面,和软触焙烤(soft contact baking),其中仅利用重力使基质停留在加热的表面上。

[0171] 在一些实施方式中,所得的阳极电致变色锂镍氧化物层的平均厚度是约25nm-约2,000nm。例如,在一个所述实施方式中,所述电致变色锂镍氧化物层的厚度是约50nm-约2,000nm。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物层的厚度是约25nm-约1,000nm。举另一个例子而言,在一个所述实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物层的平均厚度是约100nm-约700nm。在一些实施方式中,所述阳极电致变色锂镍氧化物层的厚度是约250nm-约500nm。

[0172] 根据沉积方法和液体混合物所含的溶剂系统,所得的阳极电致变色镍氧化物层可包含显著量的碳。例如,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料包含至少约0.01重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料包含至少约0.05重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料包含至少约0.1重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料包含至少约0.25重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料包含至少约0.5重量%的碳。然而,通常,阳极电致变色镍氧化物材料一般包含不超过约5重量%的碳。因此,例如,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料将包含少于4重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料将包含少于3重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料将包含少于2重量%的碳。举另一个例子而言,在一个实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料将包含少于3重量%的碳。因此,在某些实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料可包含0.01重量%-5重量%的碳。举另一个例子而言,在某些实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料可包含0.05重量%-2.5重量%的碳。举另一个例子而言,在某些实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料可包含0.1重量%-2重量%的碳。举另一个例子而言,在某些实施方式中,阳极电致变色镍氧化物材料可包含0.5重量%-1重量%的碳。

实施例

[0173] 通过下面所提供的非限制性实施例来进一步阐述本发明。本领域的普通技术人员应理解,实施例中公开的是由发明人发现能够很好地实施本发明的以下代表性方案,并且因而可被视作组成其实践模式的示例。但是,本领域技术人员根据本公开应理解,在不偏离本发明精神和范围的前提下,可对所公开的具体实施方式进行许多变化,同时仍能获得相同或类似的结果。

[0174] 实施例1:可水解的Ni前体的合成

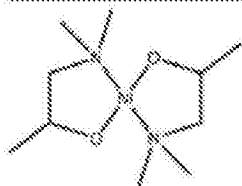
[0175] 已通过改进的已知方法(Hubert-Pfalzgraf等人的多面体(Polyhedron),16(1997)4197-4203.)合成了可水解的Ni(II)前体化合物(Ni(DMAP)₂)。在N₂-吹扫的手套箱

中,以多个小份向预干燥的N,N-二甲基氨基-2-丙醇(8.17g,0.0787mol)的无水甲苯溶液(200mL)添加NaH(1.92g,0.0800mol)。混合物在室温下搅拌2小时,直至其变澄清。向该溶液添加Ni(NH₃)₆Cl₂(9.0g,0.039mol),并使其在80℃加热6小时,获得深绿色溶液。然后使该溶液在减压下蒸发至干,并将所得固体重新溶解于THF(-300mL),然后使其过滤通过重力漏斗。将深绿色滤出液溶液浓缩至原始体积的1/3,用己烷(50mL)稀释,然后在冰箱中冷却(-20℃)。一天后获得绿色针状微晶,将其滤出,并用冷己烷洗涤。产率80%。结晶化合物的微量分析示于表1。

[0176] 表1.NiDMAP化合物的微量分析数据。

式	经计算	实测
NiDMAP	C, 45.67	C, 45.91
(NiC ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₂)	H, 9.20	H, 9.32
	N, 10.65	N, 10.78

[0177]



[0178] Ni(DMAP)₂

[0179] 实施例2:LiNiO₂薄膜合成

[0180] 在20mL-闪烁瓶中添加NiDMAP(70mg)、LiOMe(11mg)和无水MeOH(0.6mL),得到深红色溶液。然后,在手套箱中的旋涂仪(spin-coater)中加载涂有导电性FTO(氟化的锡的氧化物,20mm x 20mm x 2mm)的玻璃。通过0.2μm滤器向FTO基质上分配0.3mL的前体溶液,并以2500转/分(rpm)旋转1分钟。在容器中密封,以避免空气暴露(CO₂和水分),将经涂覆的薄膜从手套箱中取出,并在N₂-填充的手套袋中的温暖潮湿环境(45℃)下水解1小时。然后将其转移至O₂-吹扫的管式炉中,随后在400℃于O₂下脱水1小时。在冷却下来之后,通过轮廓测定法检测薄膜厚度为70nm。

[0181] 通过薄膜XRD检测法测定涂覆的薄膜的结构相,其被鉴定为六边形分层的LiNiO₂相,显示对应于(003)反射的位于2θ=18.79°的强峰(图3)。然后,将薄膜置入Ar-填充的手套箱,并在组合电化学/光学装置中检测其电致变色性质,所述组合电化学/光学装置由槽(cuvette)中的三电极电解池(three electrode cell)和分光计构成,所述槽放置在光源的路径上。通过循环伏安法获得数据,在碳酸亚丙酯中的1M LiClO₄电解质中,采用1.1-4.0V(相对于Li/Li⁺)的10mV/s的扫描速率进行。采用分开的锂金属片段作为参比电极和反电极,并且每1-5s记录光学数据。涂层显示在1.1-4.0V(相对于Li/Li⁺)中于550nm处的72%-16%的光透射的可逆变化,电荷容量为30mC/cm²,且CE(着色效率)为22cm²/C(图4)。当Ni和Li前体溶液被双重浓缩时,获得较厚的(100nm)薄膜,并且其可逆CV特征在100循环的电压扫描中保持恒定,提供高电荷容量(40mC/cm²)。在固定电压下,需要数分钟的时间来获得77%-9%之间的完全透射变化,这导致CE为23cm²/C。在1.55V(相对于Li/Li⁺),该材料漂白至其最透明状态的95%以内。

[0182] 实施例3:Li₂NiO₂透明(Clear)薄膜合成

[0183] 为了分离透明态的Li₂NiO₂,对如实施例2中所述制备的LiNiO₂薄膜(100nm厚)进行电化学还原,所述电化学还原如下进行:通过在Ar气氛下的电化学电池中在1.1-4.0V之间

循环,并在1.1V停止。然后,将所述薄膜从Ar箱中取出,并暴露至空气,通式利用Bruker d8Advance仪器收集其薄膜XRD。这之后,将该薄膜重新置入Ar-手套箱,并进行EC循环,这导致可忽略不计的电流,在550nm处没有光透射变化。

[0184] 然后,用与实施例2所述相同的方法制备另一张 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ 薄膜,并且在Ar气氛下于电化学电池中1.1-4.0V之间循环5次,提供的电荷容量估计为 $23\text{mC}/\text{cm}^2$ 。该循环在3.6V停止,并且将该薄膜分离,并随后在不暴露于空气的条件下浸没在新鲜配制的THF中的锂二苯甲酮溶液(深蓝色溶液)中。2天后,该薄膜变得透明,并且记录其循环伏安图,在Ar-气氛下的电化学电池中于1.1-4.0V之间提供了与其先前 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ 相相同的电流。电荷容量估计为 $25\text{mC}/\text{cm}^2$ (参见图5)。

[0185] 实施例4-39:具有不同组成的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ 阳极薄膜

[0186] 根据表2中所示的不同摩尔比(其中一般认为z在1.3-3.8范围内),通过将称重量的 LiDMAP 、 NiDMAP 和漂白态稳定化金属M的前体化合物溶解于1-BuOH来制备 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ 的涂覆溶液。合并溶液的金属离子 $[\text{Li}+\text{M}+\text{Ni}]$ 摩尔浓度在1.8-2.8M范围内。在将所示溶液过滤通过 $0.2\mu\text{m}$ 滤器之后,在 N_2 气氛下将其旋转至FTO基质上。所得涂层在室温下于40%RH CDA润湿化,随后在相同气氛下于400-550°C的温度范围煅烧1小时(除非另有说明)。

[0187] 冷却后,将薄膜置入Ar-填充的手套箱,并在组合电化学/光学装置中检测电致变色性质,所述组合电化学/光学装置由槽(cuvette)中的三电极电解池(three electrode cell)和分光计构成,所述槽放置在白光光源的路径上。通过后续在静电控制下氧化和还原,然后恒定电压控制(CC-CV),获得数据。电解质是碳酸亚丙酯中的1M LiClO_4 。施加典型的电压范围1.5-4.2、2.5-4.2或2.5-4.0V(相对于 Li/Li^+)。采用分开的锂金属片段作为参比电极和反电极。每1-5秒记录光学数据。由该薄膜在施加的电压范围下在第二还原事件过程中的透射数据(550nm处)和通过电荷的量计算着色效率。

[0188] 通过Bruker D8Advance衍射仪来检测薄膜X射线衍射(XRD)。将入射光束角度调节至 $0.05-0.1^\circ$,以获得阳极氧化物薄膜的高峰强度。通过埃文思分析集团(Evans Analytical Group)中进行的SIMS分析(二次离子质谱法)来检测和分析煅烧后的薄膜的碳浓度。通过将薄膜在盐酸中消化(Ba内参),并进行ICP-OES(感应耦合等离子发射光谱,热电子发射光谱仪(Thermo Electron Iris Intrepid II XPS))分析,来分析锂镍氧化物薄膜的金属组成。

[0189] 通过轮廓测定仪来测量薄膜厚度,而所有薄膜的厚度在130-400nm范围内,示于表2。在施加的电压范围内,测得的电荷容量数据在 $2-28\text{mC}/\text{cm}^2$ 范围内,并且薄膜从42-88%范围内的漂白态转换成79-12%范围内的暗深态(550nm处)。表2中,所有薄膜的绝对着色效率在 $19-44\text{cm}^2/\text{C}$ 范围内。选定的薄膜的漂白态电压示于表3。选定的薄膜的薄膜XRD数据列于表4,并且其典型XRD图案示于图6。检测煅烧的薄膜的碳浓度并通过SIMS薄膜分析,示于表5。

[0190] 表2. $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ 阳极薄膜的不同组成,其中M是第四族金属。

[0191]

实施例编号	金属	前体化合物	Li (x)	Ni (1-u)	M (y)
4	Ti	Ti (OiPr) 4	0.49	0.66	0.34
5	Ti	Ti (OiPr) 4	0.78	0.38	0.62

6	Ti	Ti (OiPr) 4	0.91	0.91	0.09
7	Ti	Ti (OiPr) 4	0.91	0.66	0.14
8	Ti	Ti (OiPr) 4	1.27	0.49	0.51
9	Ti	Ti (OiPr) 4	2.182	0.687	0.313
10	Ti	Ti (OiPr) 4	2.33	0.67	0.33
11	Ti	Ti (OiPr) 4	0.333	0.66667	0.333
12	Zr	Zr (OEt) 4	0.9	0.75	0.25
13	Zr	Zr (OEt) 4	0.92	0.81	0.19
14	Zr	Zr (OEt) 4	0.92	0.58	0.42
15	Zr	Zr (OEt) 4	1.1	0.67	0.33
16	Zr	Zr (OEt) 4	1.13	0.79	0.21
17	Zr	Zr (OEt) 4	1.13	0.7	0.3
18	Zr	Zr (OEt) 4	1.2	0.75	0.25
19	Zr	Zr (OEt) 4	1.2	0.67	0.33
20	Zr	Zr (OEt) 4	1.38	0.81	0.19
21	Zr	Zr (OEt) 4	1.38	0.72	0.28
22	Zr	Zr (OEt) 4	1.38	0.62	0.38
23	Zr	Zr (OEt) 4	1.4	0.75	0.25
24	Zr	Zr (OEt) 4	1.4	0.67	0.33
25	Zr	Zr (OEt) 4	1.63	0.87	0.13
26	Zr	Zr (OEt) 4	1.63	0.68	0.32
27	Zr	Zr (OEt) 4	1.82	0.72	0.28
28	Zr	Zr (OEt) 4	2.33	0.67	0.33
29	Hf	Hf (OEt) 4	0.9	0.75	0.25
30	Hf	Hf (OEt) 4	1	0.75	0.25
31	Hf	Hf (OEt) 4	1.1	0.67	0.33
32	Hf	Hf (OEt) 4	1.2	0.67	0.33
33	Hf	Hf (OEt) 4	1.3	0.67	0.33

[0192] 表3. 对不同 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 阳极薄膜观察到的漂白态电压。

实施例编号	组成	漂白态电压(V对Li)
34	$\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{0.09}\text{Ni}_{0.91}$	1.90
6	$\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{0.09}\text{Ni}_{0.91}$	1.92
7	$\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{0.14}\text{Ni}_{0.86}$	2.38
35	$\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$	2.65

[0194] 表4. 选定的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ 阳极薄膜的薄膜XRD衍射。

[0195]

组	组成	20 (低于50°) *
36	$\text{Li}_{11}\text{Zr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$	18.6, 37.6, 43.6
37	$\text{Li}_{11}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$	21.3, 37.8, 43.2
38	$\text{Li}_{11}\text{Hf}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$	18.4, 37.8, 43.6

39	$\text{Li}_1\text{Hf}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}$	21.3, 38.6, 42.9
11	$\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.667}\text{Ni}_{0.33}$	18.1, 35.6, 43.4

[0196] * Li_2CO_3 和FTO基质的XRD衍射峰从2 θ 列表省去。

[0197] 表5. 煅烧的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{O}_z$ 薄膜中测得的碳浓度。

组成	碳浓度(原子/ cm^3)	氧化物薄膜中估计的碳含量(重量%)
$\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.667}\text{Ni}_{0.33}$	$3\text{E}+21$	0.8-2

[0199] *金属氧化物薄膜的原子密度测得在4-7 g/cm^3 范围内(基于25℃下的一批金属氧化物的晶体密度)。

[0200] 实施例40-43:具有不同组成的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{M}'''_y\text{O}_z$ 阳极薄膜

[0201] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{M}'''_y\text{O}_z$ 阳极薄膜的溶液制备、旋涂和热处理方法与实施例4-39相同,该 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{M}'''_y\text{O}_z$ 阳极薄膜中各金属组分的摩尔比示于表6。进行电化学和光学检测方法与实施例4-39所述的方法相同。

[0202] 测得的所有 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{M}'''_y\text{O}_z$ 薄膜的厚度示于表5,并显示在132-222nm范围内。在给定电压范围中,测得的电荷容量数据显示在8-15 mC/cm^2 范围内,并且薄膜从83-89%范围内的漂白态转换成34-51%范围内的暗深态(550nm处)。表6中,所有薄膜的绝对着色效率在24-32 cm^2/C 范围内。

[0203] 表6. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-y'-y''-y'''}\text{M}_y\text{M}'_y\text{M}''_y\text{M}'''_y\text{O}_z$ 阳极薄膜的不同组成,其中M、M'和M''是第四族金属。

实施例编号	M	M'	M''	M'''	Li (x)	Ni (1-y-y'-y''-y''')	M (y)	M' (y')	M'' (y'')	M''' (y''')
40	Ti	Hf	Zr	Nb	1.26	0.65	0.107	0.107	0.107	0.029
41	Ti	Hf	Zr	W	1.26	0.65	0.107	0.107	0.107	0.029
42	Ti	Hf	Zr	As	1.26	0.65	0.107	0.107	0.107	0.029
43	Ti	Hf	Zr	V	1.26	0.65	0.107	0.107	0.107	0.029

[0205] 实施例44-47:由不同组成的 WO_3 阴极和阳极薄膜组装的装置

[0206] 采用FTO基质(活性面积约90 mm^2)上的充分煅烧的阳极薄膜和通过已知方法在FTO基质(活性面积90~260 mm^2)上制备的基于氧化钨的阴极来组装五层的装置。在惰性手套箱中,将包含阴极的基质放置在预加热的热盘上(设定为90℃),并使175 μL 的电解质前体溶液沉积在该表面上。电解质前体溶液由3重量份的碳酸二甲酯中的25%的聚(甲基丙烯酸甲酯)和1重量份的碳酸亚丙酯中的1M双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂组成。允许阴极基质上的电解质前体溶液干燥15分钟,然后在该基质的边缘附近放置100微米厚和约2mm宽的4个聚酰亚胺薄垫,从而其在该基质表面突出约2mm。然后,将包含阳极的基质置于电解质之上,相对于包含阴极的基质有约260 mm^2 的重叠。整个组件在约1个大气压的压强下,于真空中90℃层积10分钟。层积之后,将薄垫移出,并采用金属夹使各电极基质接触。然后,将组装装置转移至包封固定装置,并用环氧树脂(Loctite E-30CL)包封,从而仅接触物和光学窗保持未包封状态。在包封剂变硬之后(约16小时),在与光学光源和光度计组合的二电极电化学设备中检测上述装置。通过在1.7~-0.9V的稳压控制循环电压下连续氧化和还原来获得数据,阳极在25℃下连接至正表笔。当绝对剩余电流降至5微安以下时,交换循环。每1-5秒记录光学数据。在25℃进行10次循环之后的装置中的阳极和阴极组成以及电色数据示于表7。

[0207] 表7. 不同的五层电致变色装置,及其在25℃的10次循环之后的电致变色数据。

[0208]

实施例编号	阳极组合物	阴极组合物	Q (mC/cm ²)	T _{膜层} (%)	T _{基材} (%)
44	Li _{0.2} Ti _{0.8} Hf _{0.1} Zr _{0.1} Ni _{0.2} Nb _{0.2}	WO ₃	9.4-17	67-71	5.6-22
45	Li _{0.2} Ti _{0.8} Hf _{0.1} Zr _{0.1} Ni _{0.2} V _{0.2}	WO ₃			
46	Li _{0.2} Ti _{0.8} Hf _{0.1} Zr _{0.1} Ni _{0.2} Al _{0.2}	WO ₃			
47	Li _{0.2} Ti _{0.8} Hf _{0.1} Zr _{0.1} Ni _{0.2} W _{0.2}	WO ₃			

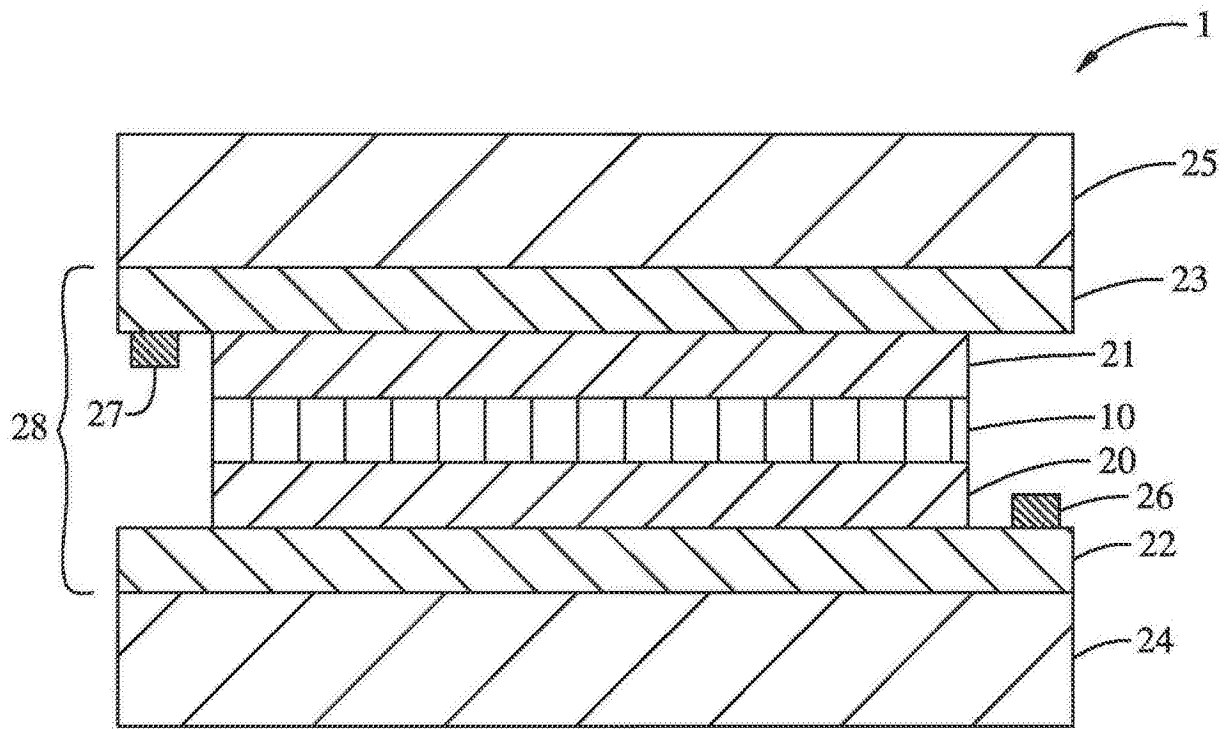


图1

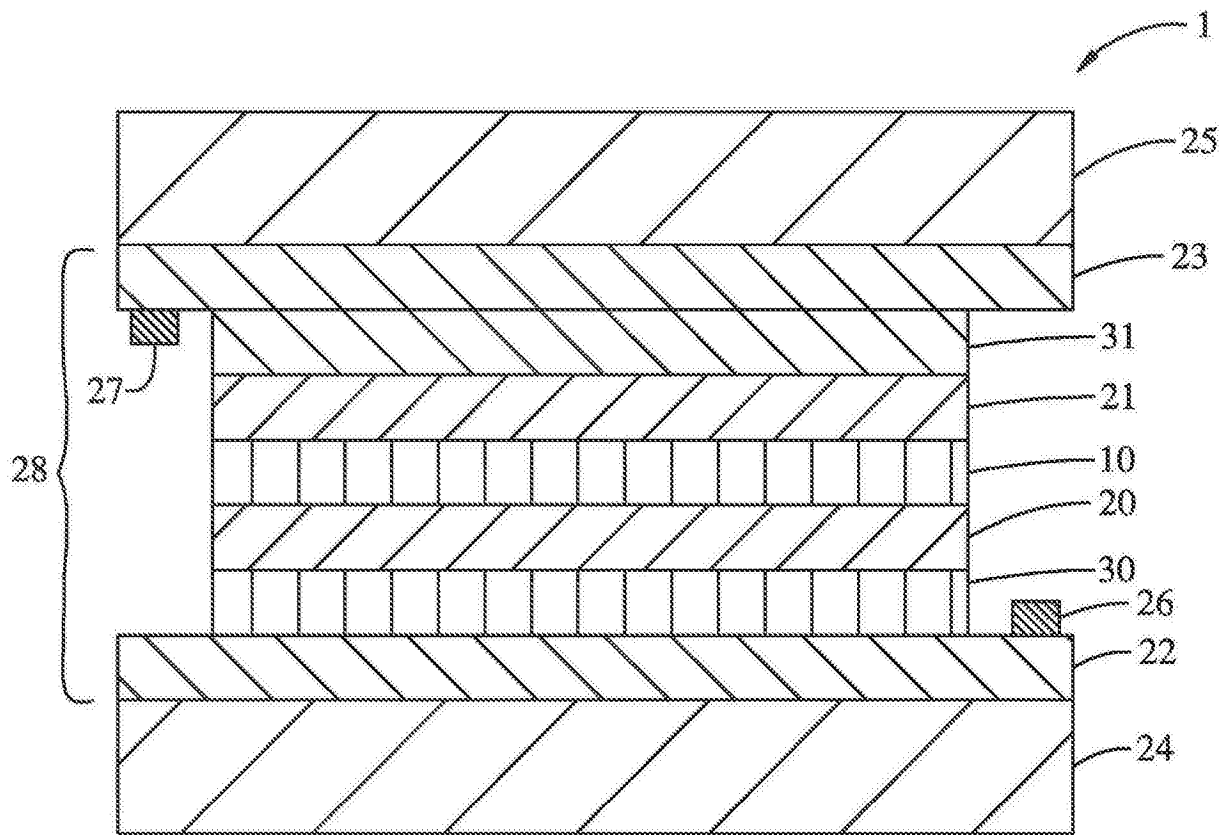


图2

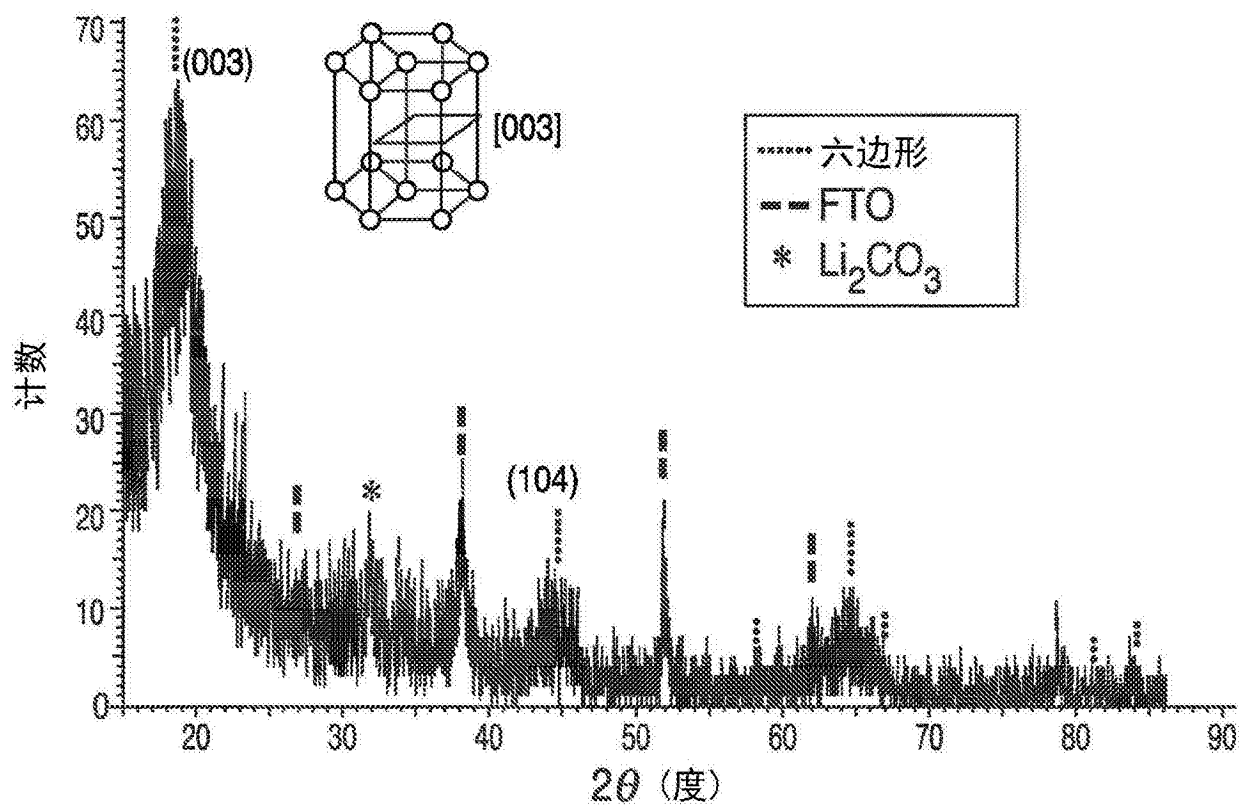


图3

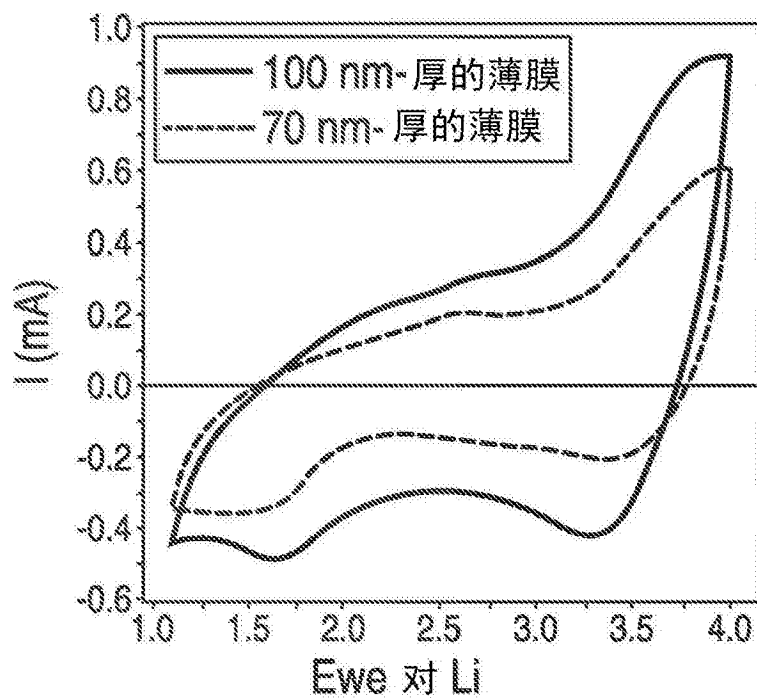


图4

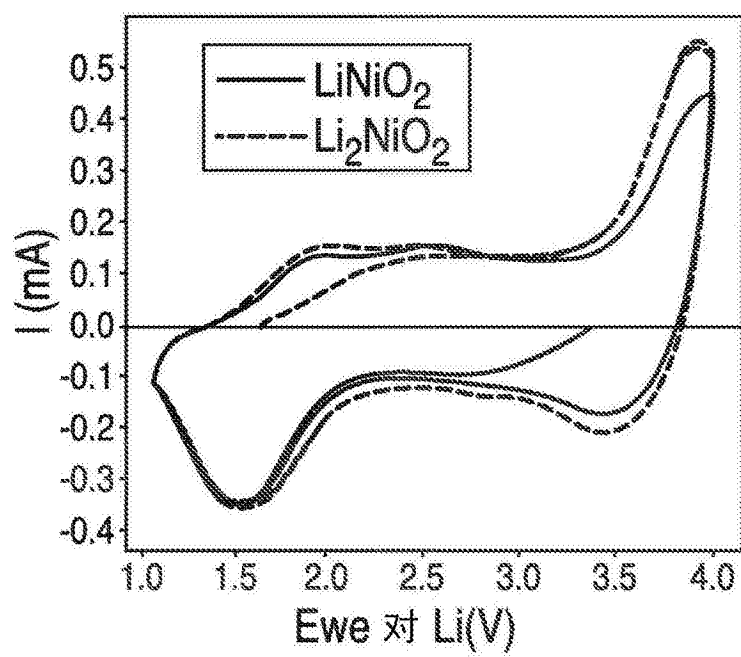


图5

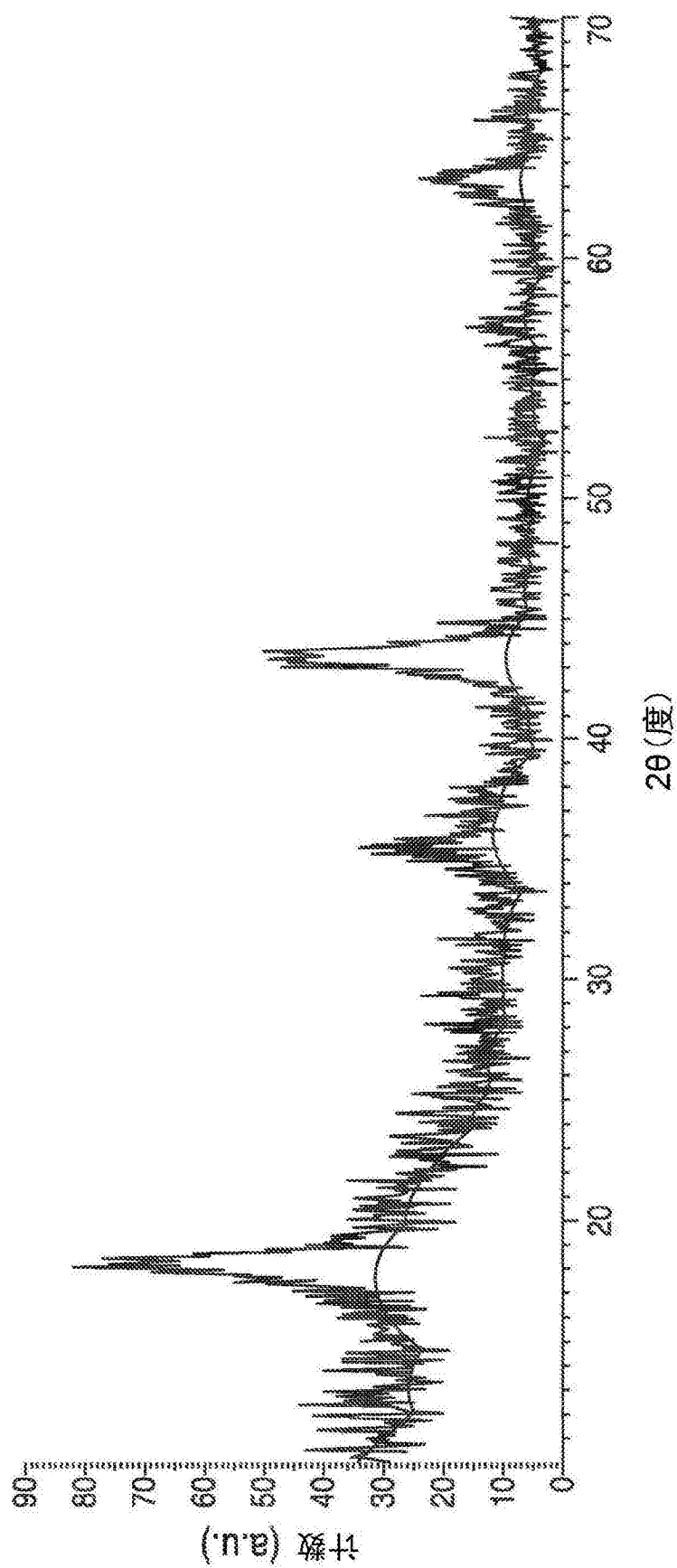


图6