

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817384.0

[51] Int. Cl.

G02F 1/153 (2006.01)

G02F 1/15 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

C08F 4/06 (2006.01)

G03C 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100386691C

[22] 申请日 2003.6.20 [21] 申请号 03817384.0

[30] 优先权

[32] 2002.6.21 [33] US [31] 60/390,611

[86] 国际申请 PCT/US2003/019677 2003.6.20

[87] 国际公布 WO2004/001877 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.21

[73] 专利权人 洛斯阿拉莫斯国家安全股份有限公司

地址 美国新墨西哥州

[72] 发明人 本杰明·P·沃纳

T·马克·麦克斯凯

安奥普·阿格沃 约翰·P·克罗宁

朱安·C·L·托阿齐

安东尼·K·伯里尔

[56] 参考文献

US3651019A 1972.3.21

CN1198844A 1998.11.11

CN1300799A 2001.6.27

US6365068A 2002.4.2

审查员 李 冰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

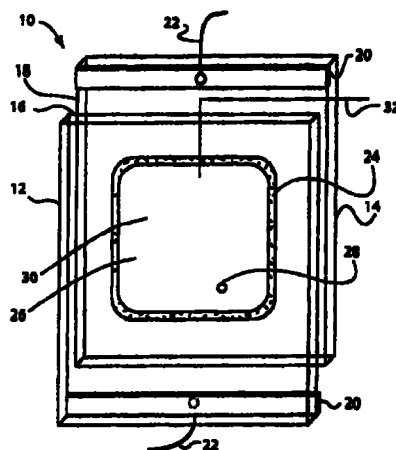
权利要求书 24 页 说明书 67 页 附图 12 页

[54] 发明名称

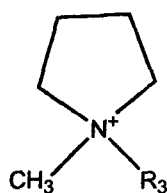
含有离子液体的电光装置、电光汽车镜及其所用的电解液

[57] 摘要

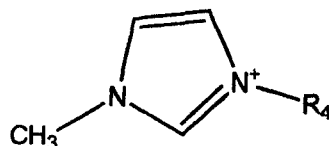
本文涉及以熔盐溶剂形式存在的可溶性双功能氧化还原剂电解质溶液，这种电解质溶液可用来制备电光装置，所制备的电光装置对于紫外线辐射具有更好的稳定性。溶剂中含有锂离子或季铵阳离子以及全氟化磺酰亚胺类阴离子，其中全氟化磺酰亚胺类阴离子选自于：三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)。



1. 一种玻璃化转变温度低于 -40°C 的电解质溶液，该电解质溶液至少含有一种溶于离子液体溶剂的双功能氧化还原染料。
2. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的双功能氧化还原染料至少含有一种氧化还原活性阳极物质和至少一种氧化还原活性阴极物质。
3. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的氧化还原染料由至少一种能量受体和至少一种氧化还原活性阳极物质组成；或由至少一种能量受体和至少一种氧化还原阴极物质组成。
4. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的离子液体溶剂至少选自于锂离子和季铵阳离子，其中所述的季铵阳离子选自于吡啶阳离子、咪唑阳离子、噻唑阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、咪唑阳离子、噻唑阳离子、噁唑阳离子、三唑阳离子、四烷基季铵阳离子、N-甲基吗啉阳离子、分子式为 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{R}_1)]^+$ 的阳离子、分子式为 $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{N}(\text{R}_2))]^+$ 的阳离子、结构式为

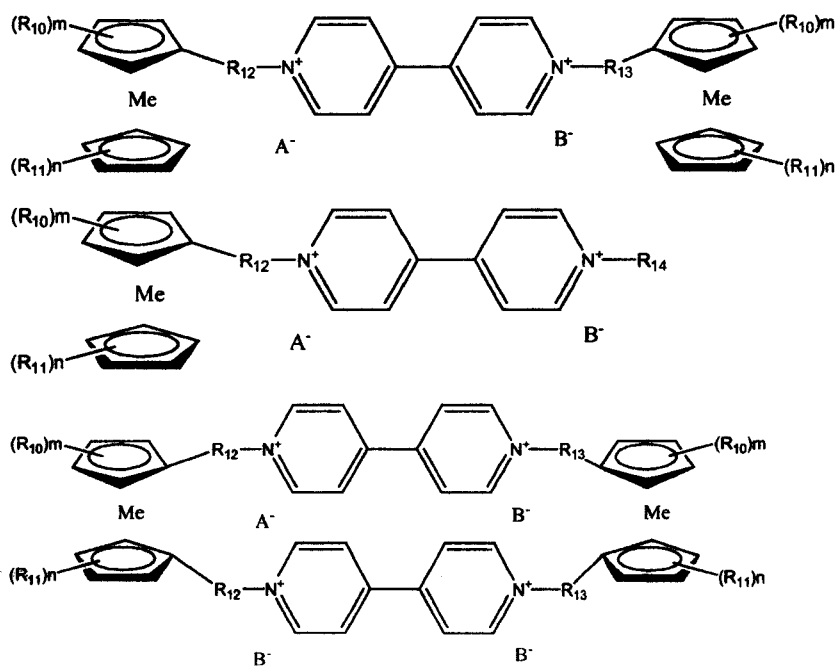


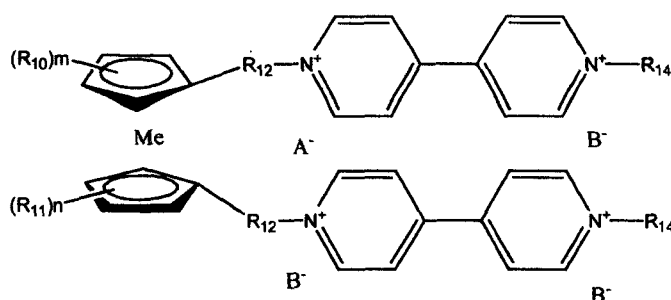
的阳离子、结构式为



的阳离子；其中 R_1 是含有 2~10 个碳原子的烷基其中 R_2 是带有 2~10 个碳原子的烷基， R_3 是带有 2~10 个碳原子的烷基， R_4 是带有 2~10 个碳原子的烷基。

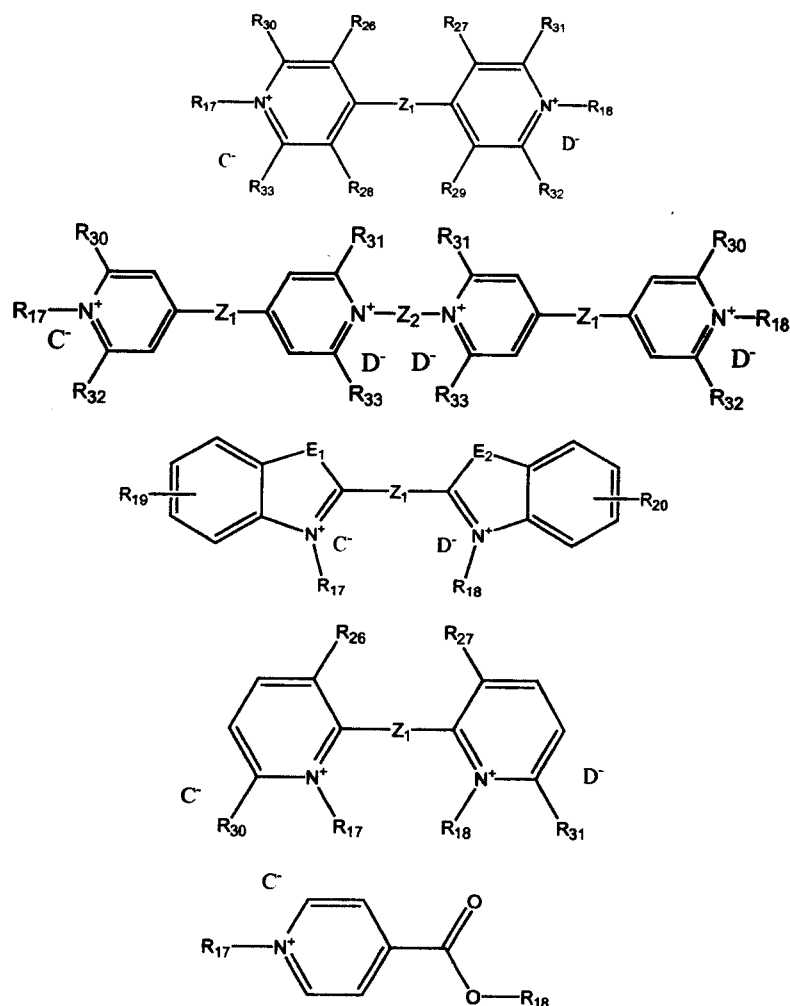
5. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的离子液体至少含有选自于以下阴离子的一种阴离子：三氟甲基磺酸根阴离子 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) 以及三(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)。
6. 如权利要求 2 中的电解质溶液，其中所述的双功能氧化还原染料中的所述阳极物质包括吡唑啉、金属茂、苯二胺、联苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、四硫富瓦烯、吩嗪，所述的双功能氧化还原染料中的所述阴极物质包括电变色剂和蒽醌。
7. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的双功能氧化还原染料是具有以下结构的化合物：

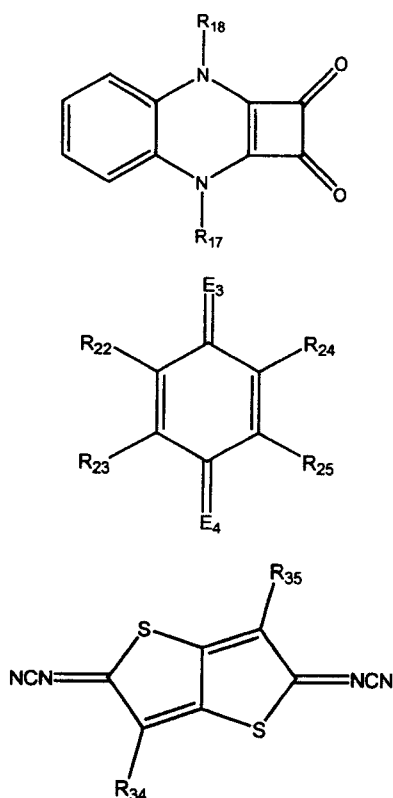




其中 A^- 选自于由以下阴离子组成的一组离子：三氟甲基磺酸根离子 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷 ($((CF_3SO_2)_3C^-)$)； B^- 选自于由以下阴离子组成的一组离子：卤族元素的阴离子、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟锑酸根、乙酸根、甲基乙基磺酸根、三氟甲基磺酸根 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷 ($((CF_3SO_2)_3C^-)$)；其中 R_{10} 和 R_{11} 分别是选自于以下烃类基团：烷基、链烯基以及带有 1~10 个碳原子的芳基基团，当 R_{10} 和 R_{11} 是芳基基团时，该芳基基团与环戊二烯基形成稠环结构，其中 $m=0\sim4$ ， $n=0\sim4$ ； R_{12} 和 R_{13} 分别是带有 1~20 个碳原子的烃类残基，或者是带有酯键单元、醚键单元、酰胺键单元、硫醚键单元、胺键单元、氨基甲酸键单元或甲硅烷基单元的链烯基基团； R_{14} 选自于烷基基团、环烷基基团、链烯基基团、芳基基团、带有 1~20 个碳原子的芳烷基基团、带有 4~20 个碳原子的杂环基团、使用取代基取代烃类基团或杂环基团中的氢而得到的烃类基团或杂环基团；Me 代表 Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Os、Ru、V、Mo (X)(Q)、Nb (X)(Q)、Ti (X)(Q)、V (X)(Q)、或 Z (X)(Q)，其中 X 和 Q 分别选自于氢、卤素、带有 1~12 个碳原子的烷基基团、高氯酸根 (ClO_4^-)、四氟硼酸根 (BF_4^-)、六氟磷酸根 (PF_6^-)、六氟砷酸根 (AsF_6^-)、六氟锑酸根 (SbF_6^-)、乙酸根 (CH_3COO^-)、

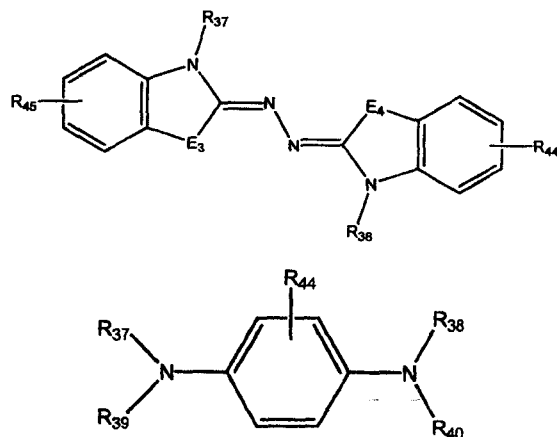
甲基乙基磺酸根($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)、或具有以下结构式的物质：阳离子₁-阴离子₁、阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁、阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁-桥连结构₂-阳离子₂、阴离子₂-桥连结构₂-阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁；其中阳离子₁-阴离子₁代表电荷转移络合物；阳离子₁和阳离子₂分别代表具有以下结构的自由基：

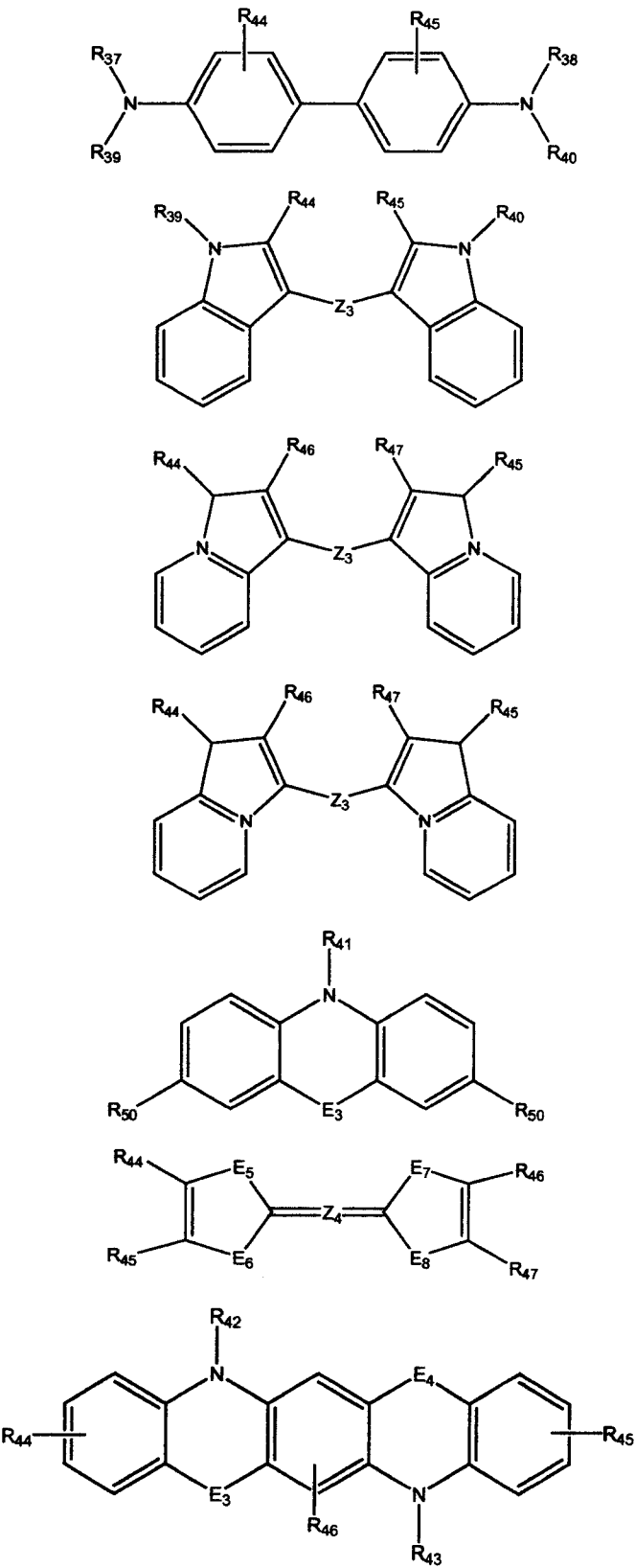


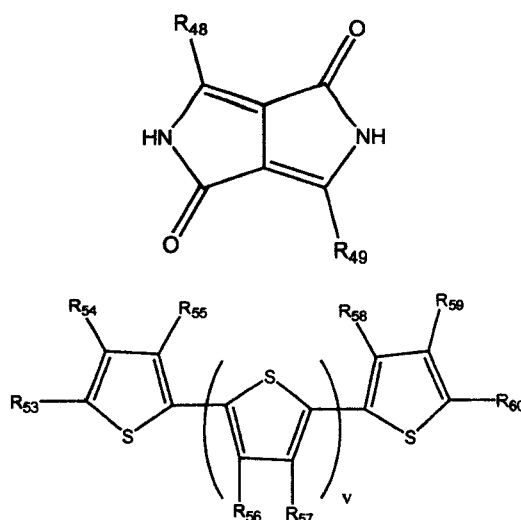


其中 R_{17} 和 R_{18} 分别是带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 3~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~个碳原子的芳基基团、或者 R_{17} 和 R_{18} 共同形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CH-$ 桥连结构, R_{19} 、 R_{20} 、 R_{22} 和 R_{25} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~4 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基或带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基, 或者 R_{22} 与 R_{23} 和/或 R_{24} 与 R_{25} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构; R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和 R_{29} 分别代表氢, 或者两个一对地形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CH-$ 桥连结构, E_3 和 E_4 分别代表 O、N-CN、 $C(CN_2)$ 或 N- C_{6-10} 芳基, R_{34} 和 R_{35} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基或带有 6~10 个碳原子的芳基, R_{30} 和 R_{31} 分别代表氢、带有 1~6 个碳原子的烷基, 或 R_{30} 与 R_{26} 和/或 R_{31} 与 R_{27} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构; E_1 和 E_2 分别代表 O、S、 NR_{36} 、 $C(R_{36})_2$,

或者 E_1 和 E_2 共同形成 $-N-(CH_2)_2-N-$ 桥连结构; R_{36} 代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 4~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基; Z_1 代表直接键、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-C(CN)=CH-$ 、 $-CCl=CCl-$ 、 $-C(OH)=CH-$ 、 $-CCl=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ 或 $-CCl=N-N=CCl-$; Z_2 代表 $-(CH_2)_r$ 或 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$; $r=1\sim10$; C^- 选自于双(三氟甲基磺酰基)亚胺 $((CF_3SO_2)_2N^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 $((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$ 、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷 $((CF_3SO_2)_3C^-)$; D^- 选自于卤素阴离子、高氯酸根 (ClO_4^-) 、四氟硼酸根 (BF_4^-) 、六氟磷根 (PF_6^-) 、六氟砷酸根 (AsF_6^-) 、六氟锑酸根 (SbF_6^-) 、乙酸根 (CH_3COO^-) 、甲基乙基磺酸根 $(CH_3(C_6H_4)SO_3^-)$ 、三氟甲基磺酸根 $(CF_3SO_3^-)$ 、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 $((CF_3SO_2)_2N^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 $((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$ 、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷 $((CF_3SO_2)_3C^-)$, 其中与桥连结构单元所形成的键是通过自由基 $R_{17}\sim R_{36}$ 中的一个自由基而实现的, 此处提到的自由基代表直接键, 其中阴离子 $_1$ 和阴离子 $_2$ 分别代表具有以下结构的自由基:







或者阴离子₁和阴离子₂分别代表含有钛(Ⅲ)、钒(Ⅲ)、钒(Ⅳ)、铁(Ⅱ)钴(Ⅱ)、铜(Ⅰ)、银(Ⅰ)、铟(Ⅰ)、锌(Ⅱ)、镱(Ⅲ)、(Ⅲ)、铈(Ⅲ)、钐(Ⅱ)、镱(Ⅱ)、镱(Ⅱ)或铕(Ⅱ)的金属盐; R₃₇~R₄₃分别代表带有1~18个碳原子烷基、带有2~12个碳原子的链烯基、带有3~7个碳原子的环烷基、带有7~15个碳原子的芳烷基或带有6~10个碳原子芳基; R₄₁~R₄₃还可代表氢; R₄₄~R₅₀分别代表氢、带有1~18个碳原子的烷基、带有1~18个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、带有1~18个碳原子的烷氧羰基或带有6~10个碳原子的芳基, R₄₈和R₄₉还可以代表苯并稠合芳香或似芳香五员或六员杂环; R₅₀还可N(R₅₁)(R₅₂), R₄₄与R₄₅和/或R₄₆与R₄₇形成-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-或-CH=CH-CH=CH-桥连结构; Z₃代表直接键、-CH=CH-或-N=N-桥连结构, =Z₄=代表直接双键、=CH-CH-或=N-N=桥连结构, E₃和E₄分别O、S、NR₅₁、C(R₅₁)(R₅₂)、C=O或SO₂, E₅~E₈分别代表S、Se或NR₅₁, R₅₁和R₅₂分别代表带有1~12个碳原子的烷基、带有2~8个碳原子的链烯基、带有3~7个碳原子的环烷基、带有7~15个碳原子芳烷基或带有6~10个碳原子的烷基、R₅₃~R₆₀分别代表氢、带有1~6个碳原子的烷基, 带有1~18个碳原子的烷

氧基、氟基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基或带有 6~10 个碳原子的芳基，或者 R_{53} 与 R_{54} 和/或 R_{59} 与 R_{60} 分别共同形成 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4$ 或 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构， $V=0\sim 10$ ，其中与桥连结构单元桥连结构₁和桥连结构₂形成的结合键是通过自由基 $R_{37}\sim R_{54}$ 中的一个自由基实现的，或者 R_{60} 以及此处提到的自由基代表直接键，桥连结构₁和桥连结构₂分别代表分子式为 $-(CH_2)_n-$ 或 $-(Y_1)_s(CH_2)_m-(Y_2)_o-(CH_2)_p-(Y_3)_q-$ 的桥连结构单元，可以选择的是，这些分子式中的每一项都可被带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素或苯基所取代， $Y_1\sim Y_3$ 分别 O、S、 NR_{61} 、COO、CONH、NHCONH、环戊二烯基、环己二烯基、亚苯基、亚萘基、 β -二羰基， R_{61} 代表带有 1~6 个碳原子的烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基， $n=0\sim 12$ ， $m=0\sim 8$ ， $p=0\sim 12$ ， $o=0\sim 6$ ， $q=0\sim 1$ ， $s=0\sim 1$ 。

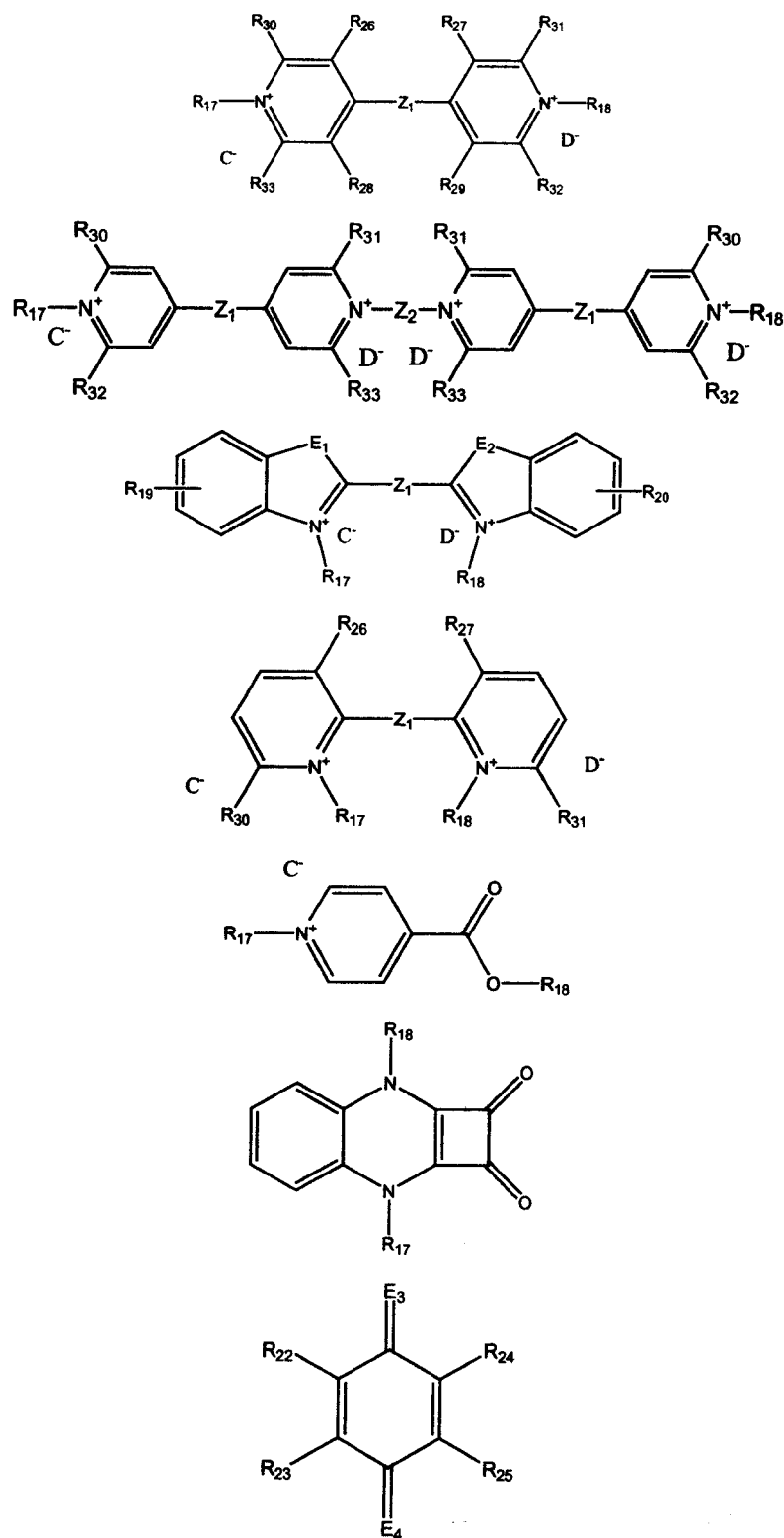
8. 如权利要求 3 中的电解质溶液，其中所述的双功能氧化还原染料包括氧化还原活性物质和能量受体；氧化还原活性物质包括吡唑啉、金属茂、苯二胺、联苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、四硫富瓦烯、吩嗪、电变色剂或蒽醌，能量受体包括苯酮、苯并三唑或氟基丙烯酸酯。

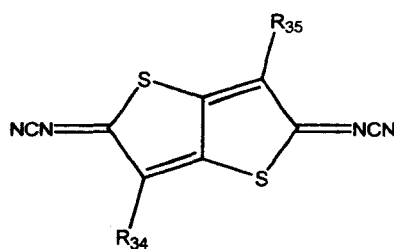
9. 如权利要求 1 中的电解质溶液，其中所述的双功能氧化还原染料包括分子式为：



的化合物，其中 M 代表含有钛(III)、钒(III)、钒(IV)、铁(II)、钴(II)、铜(I)、银(I)、铟(I)、锌(II)、镱(III)、(III)、铈(III)、钐(II)、镨(II)、铽(II)或

钼(Ⅱ)的金属盐, 其中阳离子 M 代表具有以下结构的配位体:



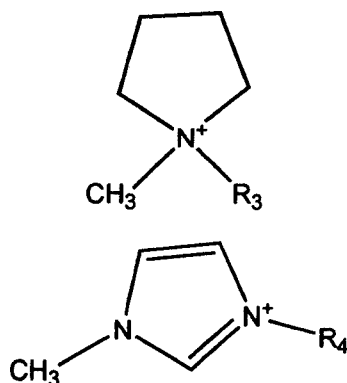


其中 R_{17} 和 R_{18} 分别代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子链烯基、带有 3~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基，或者 R_{17} 和 R_{18} 共同形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、或 $-CH=CH-$ ， R_{19} 、 R_{20} 以及 $R_{22}\sim R_{25}$ 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基或带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基，或者 R_{22} 与 R_{23} 和/或 R_{24}/R_{25} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构； R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和 R_{29} 分别代表氢，或两个一对地形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、或 $-CH=CH-$ 桥连结构， E_3 和 E_4 分别代表 O、N-CH、 $C(CN)_2$ 或 N- C_{6-10} 芳基， R_{34} 和 R_{35} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、素、氰基、硝基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基可带有 6~10 个碳原子的芳基，或者 $R_{30}\sim R_{33}$ 分别代表氢或带有 1~6 个碳原子的烷基，或者 R_{30} 和 R_{26} 和/或 R_{31} 与 R_{27} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构， E_1 和 E_2 分别代表 O、S、 NR_{36} 或 $C(R_{36})_2$ ，或者 E_1 和 E_2 共同形成 $-N-(CH_2)_2-N-$ 桥连结构， R_{36} 代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 4~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 碳原子的芳基， Z_1 代表直接键、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-C(CN)=CH-$ 、 $-CCl=CCl-$ 、 $-C(OH)=CH-$ 、 $-CCl=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ 或 $-CCl=N-N=CCl-$ ， Z_2 代表 $-(CH_2)Y-$ 或 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ ，

Y=1~10, C⁻选自于双(三氟甲基磺酰基)亚胺((CF₃SO₂)₂N⁻)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺((CF₃CF₂SO₂)₂N⁻)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷((CF₃SO₂)₃C⁻); D⁻选自于卤素阴离子、高氯酸根(ClO₄⁻)、四氟硼酸根(BF₄⁻)、六氟磷根(PF₆⁻)、六氟砷酸根(AsF₆⁻)、六氟锑酸根(SbF₆⁻)、乙酸根(CH₃COO⁻)、甲基乙基磺酸根(CH₃(C₆H₄)SO₃⁻)、三氟甲基磺酸根(CF₃SO₃⁻)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺((CF₃SO₂)₂N⁻)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺((CF₃CF₂SO₂)₂N⁻)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷((CF₃SO₂)₃C⁻)。

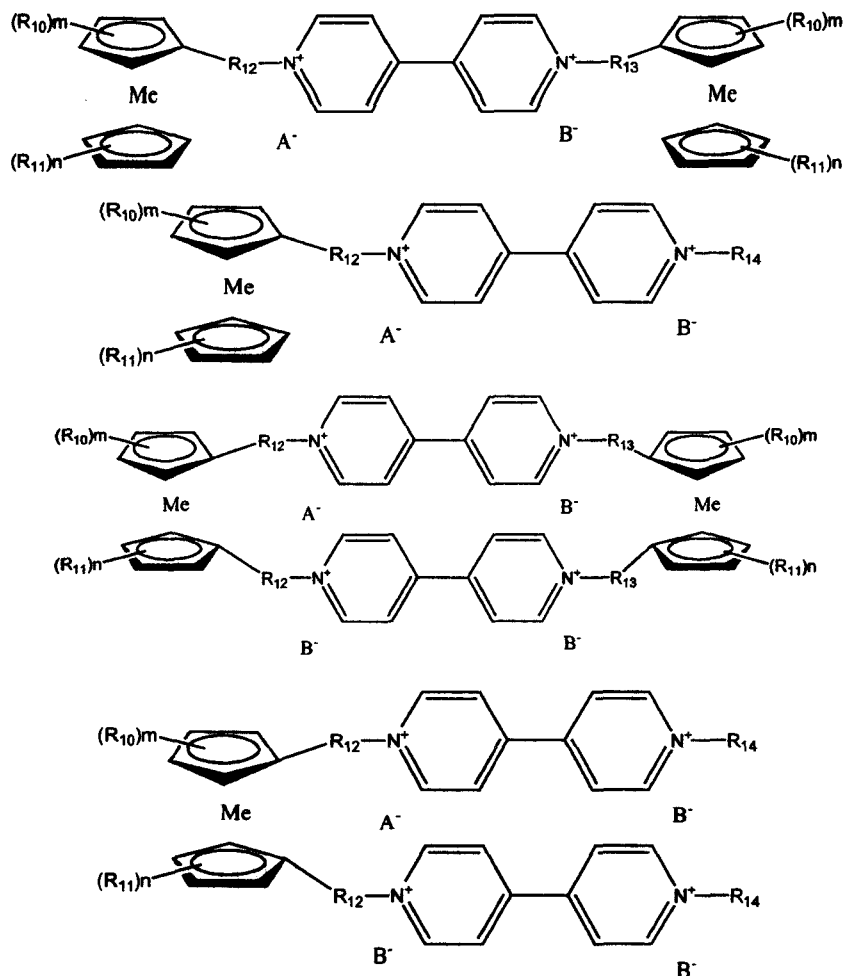
10. 权利要求 1 中的电解质溶液还包括至少一种添加剂, 该添加剂选自于非离子助溶剂、聚合物、触变剂和紫外线稳定剂。
11. 一种电光装置, 该电光装置至少包括一个隔室, 隔室内含有电解质介质, 电解质溶液的玻璃化转变温度低于 -40℃, 并至少含有一种溶于离子液体的双功能氧化还原染料。
12. 如权利要求 11 中的电光装置, 其中所述的双功能氧化还原染料包括至少一种氧化还原活性阳极物质和至少一种氧化还原活性阴极物质。
13. 如权利要求 11 中的电光装置, 其中所述的双功能氧化还原染料包括至少一种能量受体以及至少一种氧化还原活性阳极物质; 或至少包括一种能量受体和至少一种氧化还原活性阴极物质, 或者包括至少一种能量受体和至少一种氧化还原活性阳极物质以及至少一种氧化还原活性阴极物质。
14. 如权利要求 11 中的电光装置, 其中所述的离子液体溶剂至少选自于锂离子和季铵阳离子, 其中所述的季铵阳离子选自于吡啶阳离子、哒嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、吡

唑啉阳离子、咪唑阳离子、噻唑阳离子、噁唑阳离子、三唑阳离子、四烷基季铵阳离子、N-甲基吗啉阳离子、分子式为 $[(CH_3CH_2)_3N(R_1)]^+$ 的阳离子、分子式为 $[(CH_3)_2(CH_3CHCH_3N(R_2))]^+$ 的阳离子、结构式为



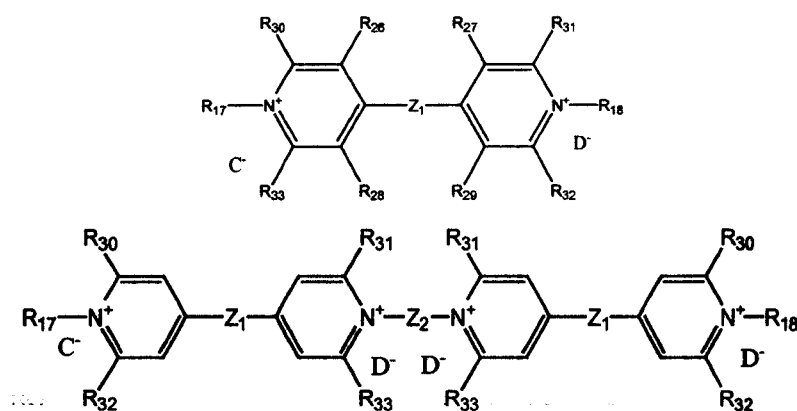
的阳离子；其中 R_1 是含有 2~10 个碳原子的烷基其中 R_2 是带有 2~10 个碳原子的烷基， R_3 是带有 2~10 个碳原子的烷基， R_4 是带有 2~10 碳原子的烷基。

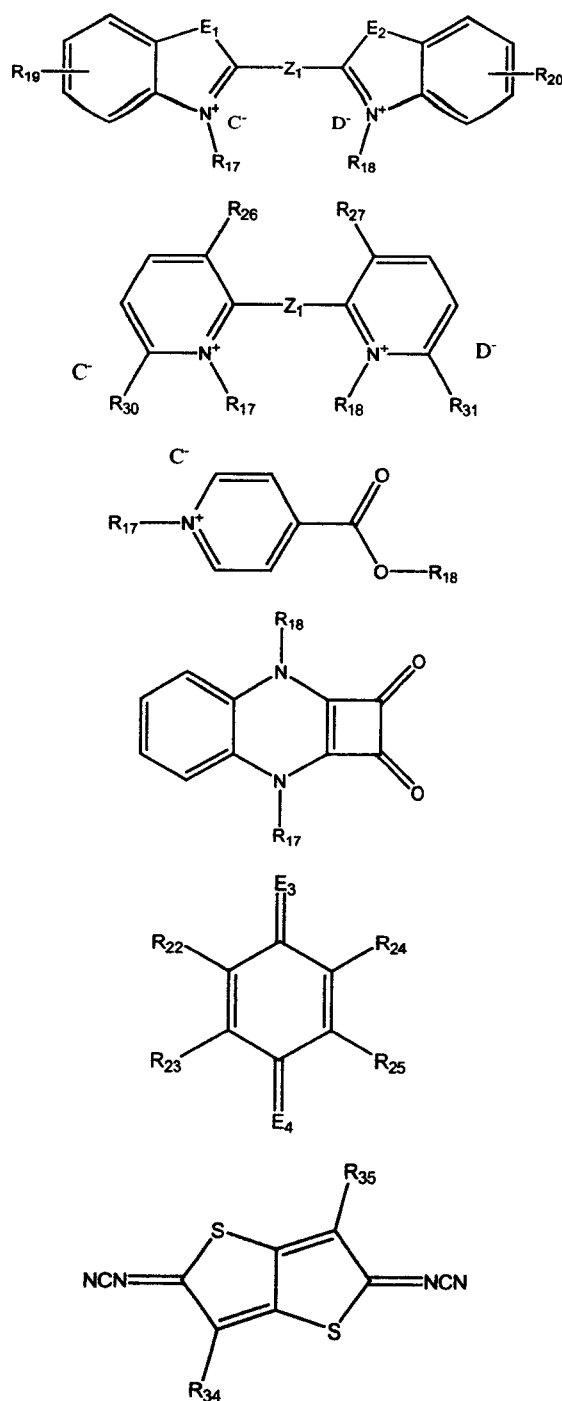
15. 如权利要求 11 中的电光装置，其中所述的离子液体至少包括一种阴离子，该阴离子选自于三氟甲基磺酸根阴离子 ($CF_3SO_3^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 ($(CF_3SO_2)_3C^-$)。
16. 如权利要求 12 中的电光装置，其中所述的双功能氧化还原染料中的阳极物质包括吡唑啉、金属茂、苯二胺、联苯胺、吩恶嗪、吩噻嗪、四硫富瓦烯或吩嗪，所述的双功能氧化还原染料中的阴极物质包括电变色剂或蒽醌。
17. 如权利要求 11 中的电光装置，其中所述的双功能氧化还原染料是具有以下结构的化合物：



其中 A^- 选自于由以下阴离子组成的一组离子: 三氟甲基磺酸根离子 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷 ($((CF_3SO_2)_3C^-)$); B^- 选自于由以下阴离子组成的一组离子: 卤族元素的阴离子、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟锑酸根、乙酸根、甲基乙基磺酸根、三氟甲基磺酸根 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷 ($((CF_3SO_2)_3C^-)$); 其中 R_{10} 和 R_{11} 分别是选自于以下烃类基团: 烷基、链烯基以及带有 1~10 个碳原子的芳基基团, 当 R_{10} 和 R_{11} 是芳基基团时, 该芳基基团与环戊二烯基形成稠环结构, 其中 $m=0\sim4$, $n=0\sim4$; R_{12} 和 R_{13} 分别是带有

1~20个碳原子的烃类残基,或者是带有酯键单元、醚键单元、酰胺键单元、硫醚键单元、胺键单元、氨基甲酸键单元或甲硅烷基单元的链烯基基团; R_{14} 选自于烷基基团、环烷基基团、链烯基基团、芳基基团、带有1~20个碳原子的芳烷基基团、带有4~20个碳原子的杂环基团、使用取代基取代烃类基团或杂环基团中的氢而得到的烃类基团或杂环基团;Me代表Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Os、Ru、V、Mo(X)(Q)、Nb(X)(Q)、Ti(X)(Q)、V(X)(Q)、或Z(X)(Q),其中X和Q分别选自于氢、卤素、带有1~12个碳原子的烷基基团、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷根(PF_6^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)、乙酸根(CH_3COO^-)、甲基乙基磺酸根($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)、或具有以下结构式的物质:阳离子₁-阴离子₁、阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁、阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁-桥连结构₂-阳离子₂、阴离子₂-桥连结构₂-阳离子₁-桥连结构₁-阴离子₁;其中阳离子₁-阴离子₁代表电荷转移络合物;阳离子₁和阳离子₂分别代表具有以下结构的自由基:

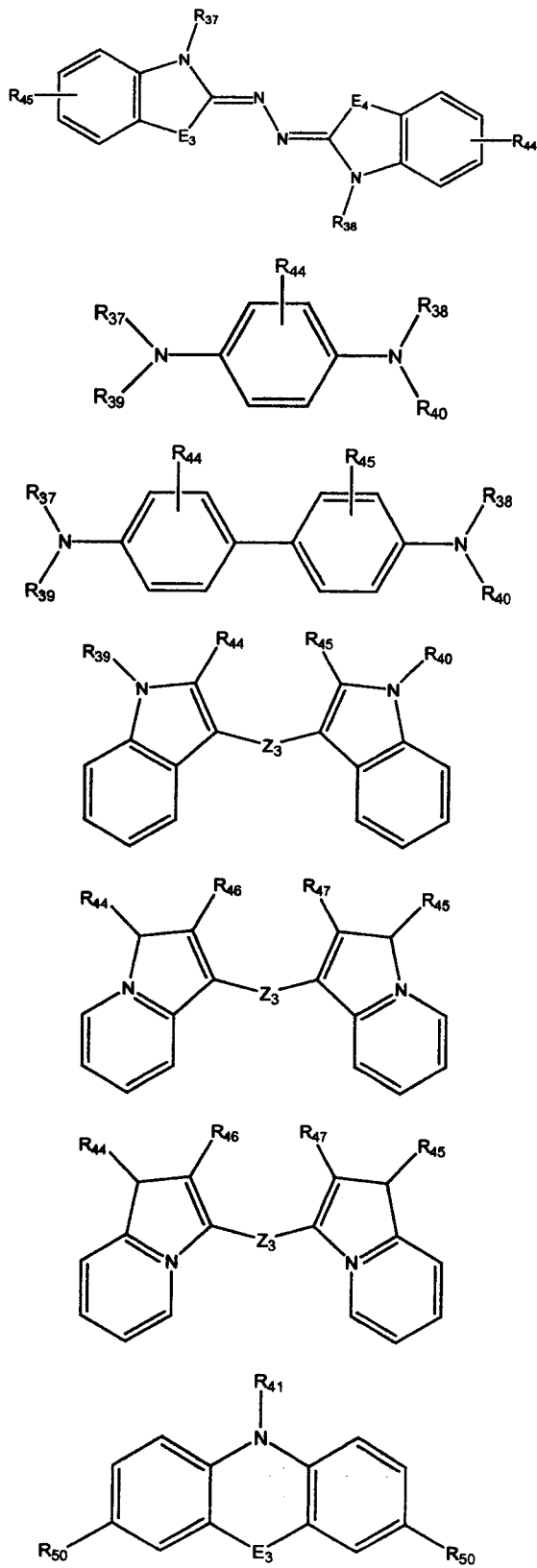


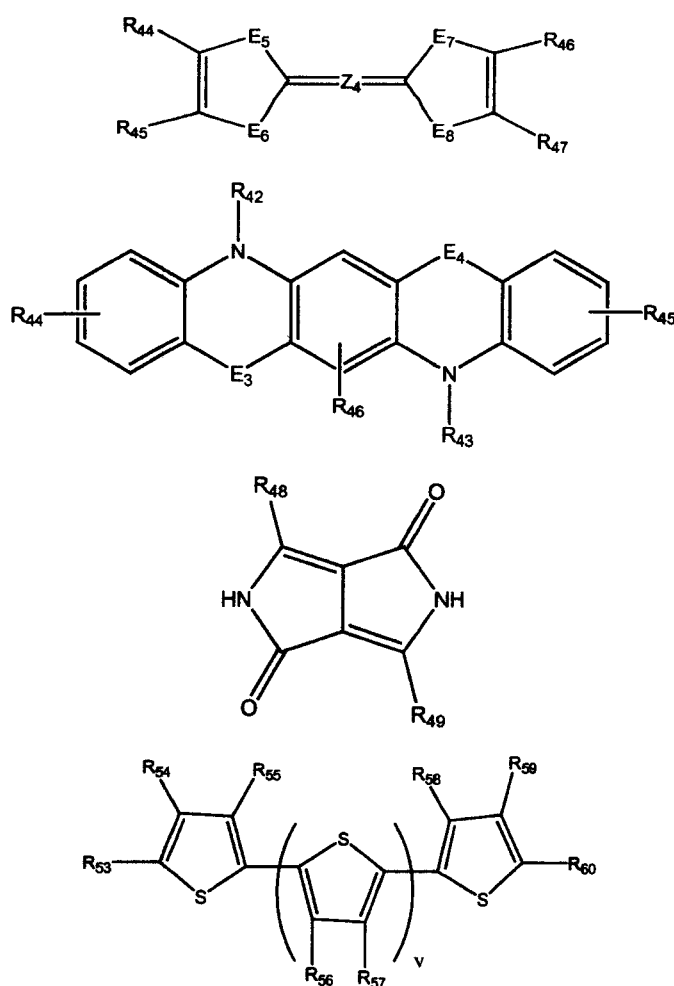


其中 R_{17} 和 R_{18} 分别是带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 3~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基基团、或者 R_{17} 和 R_{18} 共同形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CH-$ 桥连结构, R_{19} 、 R_{20} 、 R_{22} 和 R_{25} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~4 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、

硝基或带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基, 或者 R_{22} 与 R_{23} 和/或 R_{24} 与 R_{25} 形成 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 桥连结构; R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和 R_{29} 分别代表氢, 或者两个一对地形成 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 桥连结构, E_3 和 E_4 分别代表 O、N-CN、 $\text{C}(\text{CN}_2)$ 或 N- C_{6-10} 芳基, R_{34} 和 R_{35} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基或带有 6~10 个碳原子的芳基, R_{30} 和 R_{31} 分别代表氢、带有 1~6 个碳原子的烷基, 或 R_{30} 与 R_{26} 和/或 R_{31} 与 R_{27} 形成 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 桥连结构; E_1 和 E_2 分别代表 O、S、 NR_{36} 、 $\text{C}(\text{R}_{36})_2$, 或者 E_1 和 E_2 共同形成 $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-$ 桥连结构; R_{36} 代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 4~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基; Z_1 代表直接键、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-$ 、 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$ 、 $-\text{CCl}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CCl}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}-$; Z_2 代表 $-(\text{CH}_2)_r$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$; $r=1\sim10$; C^- 选自于双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$); D^- 选自于卤素阴离子、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷根(PF_6^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)、乙酸根(CH_3COO^-)、甲基乙基磺酸根($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$), 其中与桥连结构单元所形成的键是通过自由基 $R_{17}\sim R_{36}$ 中的一个自由基而实

现的，此处提到的自由基代表直接键，其中阴离子₁和阴离子₂分别代表具有以下结构的自由基：





或者阴离子₁和阴离子₂分别代表含有钛(Ⅲ)、钒(Ⅲ)、钒(Ⅳ)、铁(Ⅱ)钴(Ⅱ)、铜(Ⅰ)、银(Ⅰ)、铟(Ⅰ)、锌(Ⅱ)、铋(Ⅲ)、(Ⅲ)、铈(Ⅲ)、钐(Ⅱ)、镱(Ⅱ)、镱(Ⅱ)或铕(Ⅱ)的金属盐; R₃₇~R₄₃分别代表带有1~18个碳原子烷基、带有2~12个碳原子的链烯基、带有3~7个碳原子的环烷基、带有7~15个碳原子的芳烷基或带有6~10个碳原子芳基; R₄₁~R₄₃还可代表氢; R₄₄~R₅₀分别代表氢、带有1~18个碳原子的烷基、带有1~18个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、带有1~18个碳原子的烷氧羰基或带有6~10个碳原子的芳基, R₄₈和R₄₉还可以代表苯并稠合芳香或似芳香五员或六员杂环; R₅₀还可N(R₅₁)(R₅₂), R₄₄与R₄₅和/或R₄₆与R₄₇形成-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-或-CH=CH-CH=CH-桥连结构; Z₃代表直接键、-

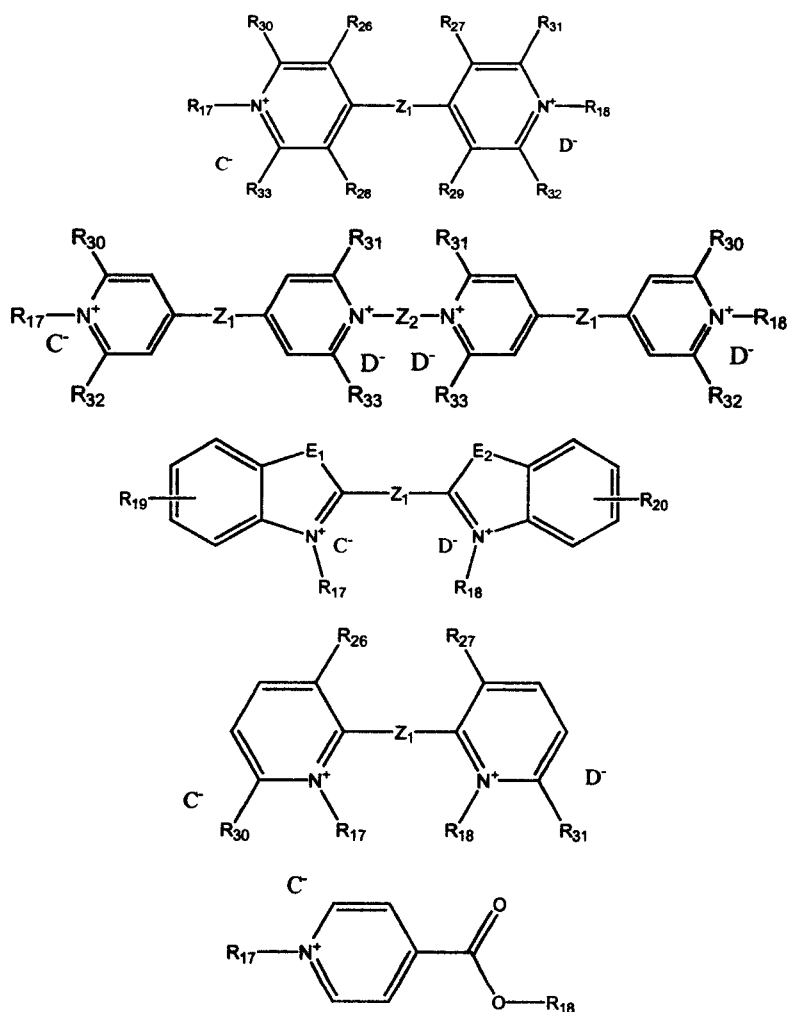
CH=CH - 或 - N=N - 桥连结构, $=Z_4=$ 代表直接双键、 $=CH - CH -$ 或 $=N - N=$ 桥连结构, E_3 和 E_4 分别 O、S、NR₅₁、C(R₅₁) (R₅₂)、C=O 或 SO₂, $E_5 \sim E_8$ 分别代表 S、Se 或 NR₅₁, R₅₁ 和 R₅₂ 分别代表带有 1~12 个碳原子的烷基、带有 2~8 个碳原子的链烯基、带有 3~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子芳烷基或带有 6~10 个碳原子的烷基、R₅₃~R₆₀ 分别代表氢、带有 1~6 个碳原子的烷基, 带有 1~18 个碳原子的烷氧基、氰基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基或带有 6~10 个碳原子的芳或, 或者 R₅₃ 与 R₅₄ 和/或 R₅₉ 与 R₆₀ 分别共同形成 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4$ 或 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构, $V=0 \sim 10$, 其中与桥连结构单元桥连结构₁和桥连结构₂形成的结合键是通过自由基 R₃₇~R₅₄ 中的一个自由基实现的, 或者 R₆₀ 以及此处提到的自由基代表直接键, 桥连结构₁和桥连结构₂分别代表分子式为 $-(CH_2)_n-$ 或 $-(Y_1)_s(CH_2)_m-(Y_2)_o-(CH_2)_p-(Y_3)_q-$ 的桥连结构单元, 可以选择的是, 这些分子式中的每一项都可被带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素或苯基所取代, $Y_1 \sim Y_3$ 分别 O、S、NR₆₁、COO、CONH、NHCONH、环戊二烯基、环己二烯基、亚苯基、亚萘基、 β -二羰基, R₆₁ 代表带有 1~6 个碳原子的烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基, $n=0 \sim 12$, $m=0 \sim 8$, $p=0 \sim 12$, $o=0 \sim 6$, $q=0 \sim 1$, $s=0 \sim 1$ 。

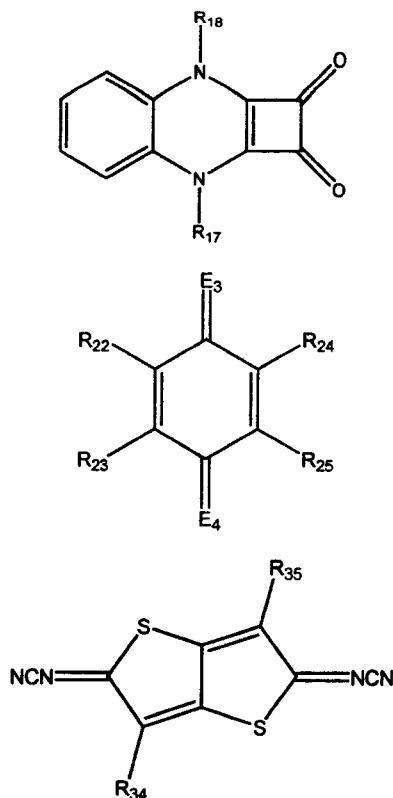
18. 如权利要求 13 中的电光装置, 其中所述的双功能氧化还原染料包括氧化还原活性物质和能量受体; 氧化还原活性物质包括吡唑啉、金属茂、苯二胺、联苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、四硫富瓦烯、吩嗪、电变色剂或蒽醌, 能量受体包括苯酮、苯并三唑或氰基丙烯酸酯。

19. 如权利要求 11 中的电光装置, 还包括至少一种添加剂, 该添加剂选自于非离子助溶剂、聚合物、触变剂和紫外线稳定剂。
20. 如权利要求 11 中的电光装置, 其中所述的双功能氧化还原染料包括分子式为:

[阳离子₁][M]

的化合物, 其中 M 代表含有钛(III)、钒(III)、钒(IV)、铁(II)钴(II)、铜(I)、银(I)、铟(I)、锌(II)、铈(III)、(III)、铈(III)、钐(II)、镱(II)、镱(II)或镱(II)的金属盐, 其中阳离子₁代表具有以下结构的配位体:





其中 R_{17} 和 R_{18} 分别代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子链烯基、带有 3~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 个碳原子的芳基，或者 R_{17} 和 R_{18} 共同形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、或 $-CH=CH-$ ， R_{19} 、 R_{20} 以及 $R_{22}\sim R_{25}$ 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基或带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基，或者 R_{22} 与 R_{23} 和/或 R_{24}/R_{25} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构； R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和 R_{29} 分别代表氢，或两个一对地形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、或 $-CH=CH-$ 桥连结构， E_3 和 E_4 分别代表 O、N-CH、 $C(CN)_2$ 或 N-（带有 6~10 个碳原子的芳基）， R_{34} 和 R_{35} 分别代表氢、带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 1~18 个碳原子的烷氧基、素、氰基、硝基、带有 1~18 个碳原子的烷氧羰基可带有 6~10 个碳原子的芳基，或者 $R_{30}\sim R_{33}$ 分别代表氢或带有 1~6 个碳原子的烷基，或者 R_{30} 和 R_{26} 和/或 R_{31} 与 R_{27} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构， E_1 和 E_2

分别代表 O、S、 NR_{36} 或 $\text{C}(\text{R}_{36})_2$, 或者 E_1 和 E_2 共同形成 $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-$ 桥连结构, R_{36} 代表带有 1~18 个碳原子的烷基、带有 2~12 个碳原子的链烯基、带有 4~7 个碳原子的环烷基、带有 7~15 个碳原子的芳烷基或带有 6~10 碳原子的芳基, Z_1 代表直接键、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-$ 、 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$ 、 $-\text{CCl}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CCl}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}-$, Z_2 代表 $-(\text{CH}_2)_r-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $r=1\sim 10$, C^- 选自于双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$); D^- 选自于卤素阴离子、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷酸根(PF_6^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)、乙酸根(CH_3COO^-)、甲基乙基磺酸根($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟化乙基磺酰基)甲烷($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)。

21. 一种电光装置, 包括至少一个隔室, 隔室内含有电解质溶液, 电解质溶液的玻璃化转变温度低于 -40°C , 且该电解质溶液包括至少一种双功能氧化还原染料和选自下列之一的阴离子: 双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)以及三(三氟甲基磺基)甲烷阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)。

22. 一种电光汽车的镜子，包括至少一个隔室，隔室内含有电解质溶液，电解质溶液的玻璃化转变温度低于 -40°C ，且该电解质溶液包括离子液体。
23. 一种电光汽车的镜子，包括至少一个隔室，隔室内含有电解质溶液，电解质溶液的玻璃化转变温度低于 -40°C ，且该电解质溶液包括至少一种双功能氧化还原染料和选自下列之一的阴离子：双（三氟甲基磺酰基）亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双（全氟化乙基磺酰基）亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 以及三（三氟甲基磺基）甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。

含有离子液体的电光装置、电光汽车镜及其所用的电解液

联邦政府权利说明

本发明是在美国能源部 W-7405-ENG-36 号合同的支持下完成的，美国政府拥有本发明的一定权利。

相关申请

本专利申请要求 60/390,611 号美国临时专利申请的优先权，该临时专利申请于 2002 年 6 月 21 日提交，其标题为“含有离子液体的电光装置所用的电解液”，该临时专利申请在此通过引证被并入本文。

发明领域

一般而言，本发明与电解质溶液以及电光装置相关，更具体地说就是与耐紫外线染料溶于离子液体溶剂所形成的电解质溶液以及使用到这些电解质溶液的电光装置相关。

发明背景

电光装置是一些在施加电压后其光学性质发生变化的装置。电光装置有多种用途，比如电光装置可用作作为建筑物的可调滤光窗来控制建筑物对太阳能的吸收程度，还可用作作为汽车的可调滤光镜。电光装置的一个具体形式是电变色装置，即在施加电压后其颜色发生改变的装置。

电变色装置具有可逆的调光功能，并有数种用途。其中的用途包括用作汽车、卡车、公共汽车、小型摩托车及摩托车的后视镜以及用作为各种车辆、其他运输工具（包括公路、铁路、水上及空中交通工具）和建筑物的窗户、眼镜、人造光线的衰减及调节工具、显示器、对比增强过滤器（包括用于安装在头盔上的显示器所用的可调滤光器）。迄今为止，电变色装置唯一成功的商业化应用是用于汽车的后视镜。成本高及耐用性差限制了电变色装置在窗户领域的商业化应用。

电变色装置在耐用性方面的缺陷在一定程度上是由以往技术所用的电解质及溶剂引起的。现有装置通常所用的高电介溶剂具有以下一项或多项缺陷：挥发性高、对湿度的敏感性高、具有亲水性、电化学稳定性差、化学活性高以及易于在光线下发生降解（通常由紫外线降解）。电变色装置所用溶剂的一个要求是，电变色装置所用的其他化学组分是可溶的，并且这些其他的化学组分与溶剂在一起时具有化学稳定性。

最近在离子液体研究方面的进展表明，通过使用有机离子液体溶剂可以解决与传统溶剂相关的问题，这些有机溶剂由氨的阳离子和三氟磺酰基类阴离子组成。除了可以解决前面所述的问题外，这些溶剂还有很低的可燃性，这就使含有这些有机溶剂的制品比含有传统有机溶剂的制品更加安全。

电光装置所用离子液体的应用限制在于电变色装置中的许多已知元件在离子液体中有一定的溶解性。此外，已知的电变色染料和添加剂固有的局限性与传统有机溶剂固有的局限性大致相仿，比如这两类物质的电化学稳定性与传统有机溶剂的固有限制不相上下，因此，这些染料和其他添加剂不能充分利用离子液体的先进特性。例如，A. McEwen 等人的 WO 01/93363 专利申请、M. Watanabe 等人的 98168028 号日本专利申请以及 C. Michot 等人

的 6,365,301 号美国专利对离子液体的使用进行了说明；WO 01/93363 号专利申请的标题为“不可燃的电解液”，98168028 号日本专利的标题为“常温熔盐以及使用这些盐类物质的电化学装置”，6,365,301 号美国专利的标题为“用作为电解质的材料”，该美国专利于 2002 年 4 月 2 号授权。以上三项专利在此通过引证被并入本文。这些文献和专利对离子液体在电解液中的使用进行了说明，但没有给出电解质组分的具体细节以及使用这些离子液体的电变色装置的特性。

因此，仍有必要发明某些耐用性更好的电光装置。

因此，本发明的一个目标是提供具有更佳耐用性的电光装置。

本发明的另一目标是提供电光装置所用的电解质溶液。

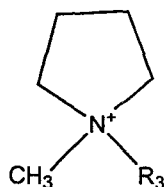
本发明的再一个目标是提供电光装置中离子液体所用的可溶性染料化合物。

本发明的其他目标、优势及新特点将在以下的说明中分别给出，通过对本文以下的说明进行检验或通过对本发明进行实践可使本领域中的技术人员清楚地了解本发明的这些目标、优势和新特点。本发明的目标和优势可通过本文所附权利要求所具体给出的手段和组合方式而实现或得到。

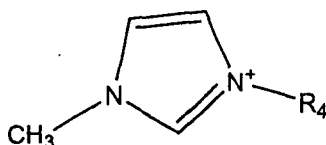
发明概述

根据本发明的目标和目的，正如本文所体现和说明的，本发明包括玻璃化转变温度低于约 -40°C 的电解质溶液，该电解质溶液包括至少一种溶解于离子液体溶剂中的双功能氧化还原染料化合物。本发明所用的一种类型氧化还原染料化合物含有一半的

氧化还原活性阳极物质和一半氧化还原活性阴极物质。另一种类型的氧化还原染料化合物含有一半的能量受体,另一半是氧化还原活性阳极物质或氧化还原活性阴极物质。优选的离子液体溶剂的阳离子包括锂离子和季铵离子,其中优选的季铵离子为吡啶阳离子、哒嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、咪唑阳离子、噻唑阳离子、噁唑阳离子、三唑阳离子、四烷基季铵阳离子、N-甲基吗啉阳离子、分子式为 $[(CH_3CH_2)_3N(R_1)]^+$ 的阳离子,其中 R_1 是具有2-10个碳原子的烷基、分子式为 $[(CH_3)_2(CH_3CHCH_3)N(R_2)]^+$ 的阳离子,其中 R_2 是具有2-10个碳原子烷基、结构式为



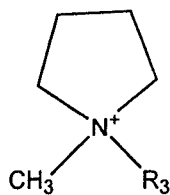
的阳离子,其中 R_3 是具有2-10个碳原子的烷基、结构式为



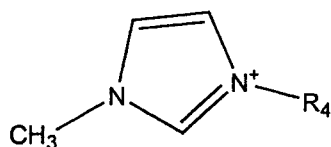
的阳离子,其中 R_4 是具有2-10个碳原子的烷基,优选的阴离子包括三氟甲基磺酸根阴离子($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3SO_2)_2N^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$)以及三(三氟甲基磺基)甲烷阴离子($(CF_3SO_2)_3C^-$)。

本发明还包括至少具有一个隔室以及含有双功能氧化还原染料化合物电解质溶液的电光装置,电解质介质位于隔室内,双功能氧化还原染料化合物溶解在离子液体中,电解质溶液的玻璃

化转变温度低于约 -40°C 。本发明所用的一种类型的氧化还原染料化合物含有一半的氧化还原活性阳极物质，另一半是氧化还原活性阴极物质。另一种类型的氧化还原染料化合物含有一半的能量受体，另一半是氧化还原活性阳极物质或氧化还原活性阴极物质。优选的离子液体溶剂的阳离子包括锂离子和季铵离子，其中优选的季铵离子为吡啶阳离子、哒嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、吡唑啉阳离子、咪唑阳离子、噻唑阳离子、噁唑阳离子、三唑阳离子、四烷基季铵阳离子、N-甲基吗啉阳离子、分子式为 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{R}_1)]^+$ 的阳离子，其中 R_1 是具有 2-10 个碳原子的烷基、分子式为 $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)\text{N}(\text{R}_2)]^+$ 的阳离子，其中 R_2 是具有 2-10 个碳原子烷基、结构式为



的阳离子，其中 R_3 是具有 2-10 个碳原子的烷基、结构式为



的阳离子，其中 R_4 是具有 2-10 个碳原子的烷基，优选的阴离子包括三氟甲基磺酸根阴离子 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)。

本发明还包括电光装置所用的染料化合物。

本发明还包括使用热离子液体电解质溶液充填空电光装置的方法，电光装置带有间隔相对较近的板，每块板上面朝内的一侧为导电表面，这些板的周边被某种密封介质密封起来，其中密封介质包裹住了每块板的面积。填充方法涉及到在空电光装置的密封介质上开一个小孔，并将空电光装置连同含有离子液体溶剂的电解质溶液容器一起放入到一个槽室中，在对槽室进行抽真空后，将空电光装置沉入到电解质溶液中，并使密封上的小孔低于溶液的表面。至少一部分电解质溶液至少被加热到 40℃。通过使溶液暴露在高于空电光装置内部压力的气压下，热的电解质溶液便会流入到电变色装置中。在电光装置充入电解质溶液后，将这个小孔封闭起来。

图示简介

本文所附图形是本技术说明的组成部分，这些图形以图解的方式表明了本发明的实施方案，这些图形连同本说明被用来对本发明的原理进行解释说明。

图 1a 是本发明中电变色装置某一实施方案的剖面侧视图。

图 1b 是图 1a 中电变色装置实施方案的透视图。

图 2 是本发明中电变色装置某一实施方案的剖面侧视图，其中的电变色装置包括具有电化学活性的涂层。

图 3 是本发明中电变色装置某一实施方案的剖面侧视图，其中的电变色装置包括具有电化学活性的涂层以及离子选择渗透层。

图 4 是本发明中电变色装置某一实施方案的剖面侧视图，其中的电变色装置包括两种具有电化学活性的涂层。

图 5a-c 是真空填充过程的示意图。

图 6 表明的是几种溶剂的吸收光谱。

图 7 表明的是在电解液中含有氧化还原染料电变色装置在着色状态和消色状态下的传导光谱。

图 8 表明是在电解液中含有氧化还原染料电变色装置的动态跟踪情况。

图 9 表明的是含有一层氧化钨的电变色装置在着色状态和消色状态下的传导光谱。

图 10 表明的是测量本发明实施方案中汇流条之间距离的方法。

图 11 表明的是确定离子液体以及离子溶液和非离子溶液的玻璃化转变温度所用的数据图。

图 12 表明的是确定离子液体以及离子溶液和非离子溶液的玻璃化转变温度所用的另一数据图。

图 13 表明的是电荷转移络合物的吸收光谱和单个组分的吸收光谱。

图 14 表明的是在 N-丁基-N-甲基吡咯烷阳离子二(三氟甲基磺酰基)亚胺中 5, 10-二羟基-5, 10-二甲基吩嗪和 N, N-二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺之间的电荷转移络合物的循环伏安图。

本发明的详细说明

本发明涉及将离子液体用作为电解质溶剂的电光装置。其中离子液体是熔点在常温或常温之下的熔融状态盐类物质。就本发明的目的而言，“离子液体”和“熔盐”这些词语具有相同的意思。R.Hagiwara 和 Y.Ito 在《氟化学》杂志（105 期，2000 年，221 - 227 页）发表的题为“烷基咪唑啉阳离子和氟阴离子组成的常温离子液体”一文中给出了部分这些盐类物质。本发明中的离子液体溶剂并不包括矿物酸（比如硫酸）。

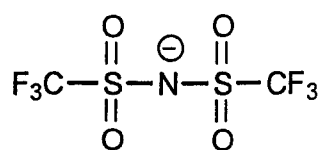
只有几篇文献和几项专利建议在电解质中使用离子液体（如 A.McEwen 等人的 WO 01/93363 号专利申请、M.Watanabe 等人的 98168028 号日本专利以及 2002 年 4 月 2 日授权给 C.Michot 等人的 6,365,301 号美国专利，其中 WO01/93363 号专利申请的标题为“不可燃性电解质”，98168028 号日本专利的标题为“常温熔盐以及使用这些盐类物质的电化学装置，6,365,301 号美国专利的标题为”“用作为电解质的材料”）。但这些文献和专利并未提供电变色装置所用电解质组分的具体的细节，也没有对使用这些液体的电变色装置的特性进行说明。

本发明与使用离子液体作为溶剂的电变色装置所含的电解质和其他组分以及该电变色装置的结构相关。本发明还与离子液体在显示装置中的使用相关，其中单个的电极可通过电变色装置的操作而产生图像、文字及其他影像，并对这些图像、文字及其他影像进行控制。本文将对制造电光装置的工艺方法进行说明。

对离子液体进行认真的筛选可得到多种益处，这其中包括电化学稳定性的范围更宽（大于 4V，或在某些情况下大于 6V）、疏水性更强、分解温度更高（本发明所用的离子液体不会沸腾，

但会分解, 分解温度应高于 150℃, 更理想的情况是分解温度高于 200℃)、可忽略不计的蒸汽压(例如见 C.M.Gordon 在《应用催化》发表的文章“使用离子液体的催化技术新进展”(222 期, 2001 年, 101-117 页)、J.M.Earle 在《绿色化学》发表的文章“离子液体中的第尔斯-阿尔德反应”(第 1 期, 1999 年, 23-25 页)、不可燃性(不能被火焰所点燃, 见 WO 01/93363)、紫外线敏感性低(对于非共轭阳离子而言, 对波长在 290~400 纳米的光线没有吸收高峰)、高导电性。

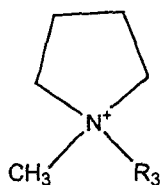
本发明所用的离子液体包括由与有机阴离子或无机阴离子结合在一起的有机阳离子所构成的盐类物质。本发明中优选的阴离子包括氟离子、三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)、四氟硼酸根离子(BF_4^-)、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)、六氟锑酸根阴离子(SbF_6^-)以及六氟砷酸根阴离子(AsF_6^-)。在这些阴离子中, 优选的阴离子为三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)。最理想的阴离子是双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$), 因为这种阴离子物质的成本低, 并且具有高疏水性。在以前的技术中, 双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子有时被称为双(三氟甲烷磺酰基)酰胺或双(三氟甲烷磺酰基)亚胺, 基结构式为:



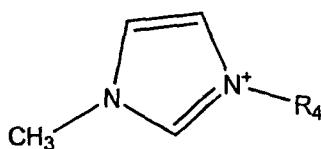
本发明所用的优选熔盐有机阳离子包括：吡啶阳离子、哒嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、咪唑阳离子、吡唑啉阳离子、噻唑啉阳离子、噁唑啉阳离子、三唑啉阳离子，但优选的有机阳离子并不限于这些阳离子。基于季铵阳离子的优选离子液体都是玻璃化转变温度低于 -40°C 的离子液体，J. Sun、M. Forsgth 和 D. R. MacFarlane 在《物理化学》杂志上发表的题为“基于季铵离子的常温熔盐”（102 期，1998 年，8858 - 8864 页）和 1998 年 10 月 27 日授予 V. R. Koch 等人的 5,827,602 号美国专利列出了优选的离子液体；5,827,602 号美国专利的标题为“疏水性离子液体”，这两篇文献在此通过引证被并入本文。

优选的离子液体含有四烷基铵阳离子，因为由这些阳离子组成的离子液体对紫外线光谱的吸收率最小，这就使基于这些阳离子的熔盐具有更强的光化学稳定性（见上文中 J. Sun 等人的文献）。本发明所用的季铵阳离子可以被氢、氟、苯基、带有 1~15 碳原子的烷基基团以及其他的化学取代物所取代。阳离子甚至可具有桥连结构。

最适合的季铵阳离子的分子式为 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{R}_1)$ ，或者为 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)\text{N}(\text{R}_2)$ ，或者结构式为



的化合物，或者结构式为



的化合物；其中 R_1 是具有 2-10 个碳原子的烷基， R_2 是具有 2-10 个碳原子的烷基， R_3 是具有 2-10 个碳原子的烷基， R_4 是具有 2-10 个碳原子的烷基。

最理想的离子液体溶剂是 N-丁基-N-甲基吡咯烷双（三氟甲基磺酰基）亚胺。

由于电变色装置可用于很宽的温度范围内（比如汽车窗户可承受 -40°C ~ 95°C 或更高的温度），所以具有高电化学稳定性的窗户可以确保即便使电变色材料发生氧化还原变化的电化学势能随温度而变时，这些电化学势能仍处于离子液体溶剂的稳定性范围内。高疏水性可确保水不会成为电解质的组成部分并产生不可逆转的电化学反应。

从电光装置的制造角度而言，离子液体的沸点高和蒸汽压低是十分有用的特性。大多数电变色装置是在真空状态下进行填充的（以后将对真空装填过程进行详细的说明）。蒸汽压低不会使真空系统受到污染，同时保证电解质的组分恒定，并不会在装填过程中留住气泡。这一特性还增强了工作场所的化学安全性。从安全的角度而言，可燃性低是十分重要的，尤其是电光装置应用于建筑和运输领域时，可燃性低显得尤为重要。

本发明所用的优选离子液体溶剂并不会大量吸收波长在 290 纳米以上的紫外线，因此，当暴露在这些波长的紫外线下而时，离子液体溶剂不会降解成副产物，其中这些副产物可导致可逆变色、形成气体和/或生成电化学活性/惰性物质。

优选的离子液体溶剂是那些可使玻璃化转变温度低于 0°C ，优选的情况是低于 -20°C ，最好是低于 -40°C 的离子液体溶剂。正

如实例 8 将要表明的（见下文），玻璃化转变温度可通过粘度数据进行测定。

为了制造可实际应用的可变色装置，电解质中需要含有几种成分。根据装置的结构及其应用，可变色装置可能需要紫外线稳定剂、其他的助溶剂（例如碳酸异丙酯、甲基环丁酮）和盐类物质、氧化还原染料、粘度改性剂、胶凝材料、具有永久性色彩的染料，其中包括吸收近红外区域光线（波长在 700~2500 纳米之间）的染料以及遮光剂。本文下面将对几种类型的可变色装置、电解质溶液以及其他的组成部分进行说明。图 1~4 表明的是含有液相电解质或固体分层电解质的可变色装置。

本发明的优选实施方案中带有详细的参考注释。相似或相同的结构用相同的称谓进行标识。图 1a 和图 1b 分别是本发明中可变色装置实施方案的侧视图和透视图。在本技术领域中，这种结构的装置被称为单室装置，因为电化学活性只存在于传导电极间的一层材料（即电解质）中。图 1a 和图 1b 表明的是可变色装置 10，该装置包括第一基板 12 和第二基板 14。应该理解的是，基板并不限于任何特定的形状和材料，比如基板可以由塑料或玻璃制成，一个电极可由不透明的基板制成，比如由金属、金属包裹的塑料或金属包裹的玻璃制成。优选的金属材料包括铝、银、铬、铑、不锈钢以及由银与金、钯、铂或铑形成的银合金。弯曲的基板也可以被使用。为了方便起见，小而平的玻璃片可用作为基板。装置 10 在第一基板 12 上含有第一导电层 16，在第二基板 14 上含有第二导电层 18。导电层通常为镉锌氧化物或含氟的镉锌氧化物，但任何其他的导电涂层也可以被使用，例如金属薄层或导电的聚合物薄层也可以被使用。如果第二基板 14 不是导电的，例如是由玻璃或塑料制成的，则需要使用导电层 18。然而，如果第二基板 14 已经具有导电性，例如当第二基板 14 是由金属材料、

金属包裹的玻璃或金属包裹的塑料制成时,则导电层 18 是可选的。当第二基板 14 具有导电性时,则第二基板同时起到结构基板和导电层的双重作用。电变色装置 10 包括金属汇流条 20,一个金属汇流条附在第一导电层 16 的末端上,另一金属汇流条附在第二导电层 18 的末端上。如果第二基板 14 具有导电性,则汇流条 20 可直接附在第二基板 14 上。导线 22 被焊接或连接在每个汇流条 20 上,从而使汇流条与电源(电池或类似的电源,未在图中表明)相连。

汇流条 20 由适用的导电金属材料制成,并与导电层或基板形成良好的导电接触。具体的汇流条材料包括银玻璃料、焊接合金、金属条、金属丝以及金属夹。优选的汇流制造材料包括铜、铜合金(比如铜-铍合金)以及镀锡铜材。

电变色装置 10 还带有非导电的垫片 24,这一垫片在第一导电层 16 和第二导电层 18 之间形成了密封,或者在隔室 26 没有使用第二导电层 18 的情况下,该垫片在第一导电层 16 和第二基板 14 之间形成了密封。优选的情况是,隔室 26 的宽度在第一导电层 16 的宽度和第二导电层 18 的宽度之间,具体的宽度约在 20 微米至 5000 微米之间。更佳的隔室宽度约在 40 微米至 500 微米之间。

垫片 24 对于本发明所用的熔盐电解质具有化学稳定性,该垫片基本上不透水和空气(尤其是氧气和二氧化碳),并在较宽的温度范围内具有坚固性,最好约在 -40°C ~ 100°C 范围内具有坚固性。垫片 24 在两个导电表面之间起到绝缘作用,这样可使基本上所有的电流流过电解质溶液 30。一般而言,垫片 24 的厚度决定着第一导电层 16(即工作电极)和第二导电层 18(即与工作电极相对的电极)之间的距离,并决定着隔室 26 的体积以及装置 10 的内部电阻。

装置 10 包括至少一个端口 28, 熔盐溶液 30 通过该端口填充到隔室 26 中。端口 28 可位于任何方便的位置上(例如端口 28 穿过垫片 24、第一基板 12、第二基板 14)。如果采用真空法在隔室 26 中填充溶液 30, 则只需要一个端口, 但在使用其他的充填方法时, 装置 10 也可以带有另外的端口(比如带有泄压端口)。在填充完毕后, 端口 28 被封闭起来。

电解质溶液 30 是非挥发性和疏水性物质, 该溶液具有高浓度的阳离子和阴离子, 从而对电流构成了最小的阻力。隔室 26 中的溶液 30 与第一导电层 16 和第二导电层 18(当不使用第二导电层 18 时与第二基板 14)保持导电接触。

电解质溶液 30 的大部分是离子液体溶剂。溶液 30 还包括至少一种阳极物质和至少一种阴极物质。阳极物质和阴极物质可各自占某一双功能氧化还原化合物的一半。为了改善阳极物质和阴极物质在离子液体溶剂中的可溶性, 阳极物质和/或阴极物质可以是离子物质。在优选情况下, 相关的阴离子与离子液体溶剂中的阴离子是相同的。

在优选情况下, 熔盐溶剂的阳离子是四烷基氨、烷基取代吡咯烷或烷基取代咪唑。优选的熔盐阴离子是高氯酸根阴离子(ClO_4^-)、四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)、三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟乙基磺酰基)亚胺阴离子($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)。

最优选的熔盐是 N-丁基-N-甲基吡咯烷基双(三氟甲基磺酰基)亚胺。

可选择的是，溶液 30 可包括触变剂，例如包括分散的、电化学惰性无机物，比如便于注射到隔室 26 中的二氧化硅或氧化铝。

溶液 30 还可含有一种或多种着色剂，从而使电变色装置在着色状态或消色状态下具有所需的颜色。

本发明所用的双功能染料在紫外线辐射下具有稳定性。溶液 30 可含有其他的可溶性紫外线稳定剂（见《化学周刊》上的“现代塑料世界大观”（2001 年），该文献在此通过引证被并入本文）。

溶液 30 还可以含有一种或多种硬化剂，从而在保持导电性的同时提高溶液 30 的粘度。这样做是为了在装置 10 受到损坏时使溶液 30 的散落降到最低程度。硬化剂包括有机物单体及聚合物，例如聚（丙烯腈）、聚（偏二氟乙烯）、聚（六氟丙烯）、聚（乙烯醇）、聚（乙酸乙烯酯）、聚（异丁烯酸甲酯）以及这些聚合物的共聚物，但硬化剂并不局限于这些物质。这些聚合物可以就地聚合。这些聚合物可通过单体的聚合而形成交联（例如见 D. V. Varaprasad 等人的 6,420,036 号美国专利，该专利的标题为“电变色聚合物固态膜、使用这些固态膜制造电变色装置以及制造这些固态膜和电变色装置的过程”，该专利于 2002 年 6 月 16 日被授予其发明人，其全文在此通过引证被并入本文）。举例而言，聚甲基丙烯酸甲酯可以通过在熔盐中加入甲基丙烯酸甲酯，然后再加入过氧化苯甲酰触发聚合过程而获得。

可以选择的是，溶液 30 可含有一种或多种可溶性助溶剂，这些助溶剂可降低溶液 30 的粘度，并且不会影响变色镜的耐用性和功能。优选的情况是，助溶剂对质子具有惰性，并且具有较高的沸点（优选情况下高于 150℃）、较低的熔点（优选情况下低于 -30℃），助溶剂在溶液 30 所占的浓度约在 0.5%~30% 之间。

优选的助溶剂包括碳酸丙二酯、N-甲基吡咯烷酮、全氟萘烷和全氟癸烷。

在优选情况下，装置 10 可包括虚拟参考电极 32，该参考电极可测定导电层 16 的电势。虚拟参考电极 32 可以由金属银丝制成，并插入垫片 24 中。虚拟参考电极 32 并不与导电层 16 或导电层 18 相接触，虚拟参考电极也可以以其他的形式存在。举例而言，通过在导电层 16 或导电层 18 上蚀刻隔离线而将一小部分与导电层分离开，分离出的这一小部分可作为虚拟参考电极。

通过使用本发明中的电变色装置取代窗户中的一个或多个窗格可将本发明应用于标准的多窗格玻璃窗中。窗格玻璃上可涂上一层低发射率材料，从而阻止/衰减紫外线、红外线和/或可见光。

有许多专利对电变色装置进行过说明。1990 年 2 月 20 日授予 H. J. Byker 的 4, 902, 108 号美国专利、1999 年 12 月 7 日授予 S. Ramanujan 等人的 5, 998, 617 号美国专利以及 2000 年 4 月 4 日授予 D. V. Varprasad 等人的 6, 045, 724 号美国专利对使用非离子液体电解质的电变色装置进行了说明；其中 4, 902, 108 号美国专利的标题为“单隔室、自消色溶液相电变色装置及该装置中溶液的使用和该装置的使用”，5, 998, 617 号美国专利的标题为“电变色化合物”，6, 045, 724 号美国专利的标题为“大面积电变色窗”，这三项专利在此通过引证被并入本文。另外一些对使用固态电解质的电变色装置进行过说明的专利包括 6, 245, 262 号美国专利以及 5, 940, 201 号美国专利；6, 245, 262 号美国专利于 2001 年 6 月 12 日授予 D. V. Varaprasad 等人，该专利的标题为“电变色聚合物固态膜、使用这些固态膜制造电变色装置以及制造这些固态膜和装置的过程”，5,490,201 号美国专利于 1999 年 8 月 17 日授予 K. L. Ash 等人，该专利的标题为“带有两

个薄玻璃单元和胶凝电变色介质的电变色镜”，这两项专利在此通过引证被并入本文。一般而言，使用液体电解质对聚合物进行增塑可生成固体电解质。这些专利中所述的溶剂是中性物质，比如是腈类物质（例如戊二腈、3-羟基丙腈）、环丁砜类物质（例如3-甲基环丁砜）、醚类物质（例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和甘醇二甲醚）、醇类物质（例如乙氧基乙醇、乙醇）、醚类物质和酯类物质（例如 γ -丁内酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯）以及这些物质的混合物。虽然这些专利列出了更详细的溶剂和其他成分，但这些专利并未对这些离子液体的使用进行说明。

使用紫外线过滤装置及添加剂可改善所提到的电光装置的紫外线稳定性(见1999年1月26日授予N. R. Lynam的5,864,419号美国专利、2000年9月19日授予N. R. Lynam的6,122,093号美国专利、2002年3月26日授予K. L. Baumann等人的6,362,914号美国专利以及2001年10月30日授予J. R. Lomprey等人的6,310,714号美国专利，其中5,864,419号美国专利的标题为“反射红外线、防紫外线及保护安全的车用电变色玻璃窗”，6,122,093号美国专利的标题为“降低紫外线辐射、保护安全的电变色玻璃窗元件”，6,362,914号美国专利标题为“具有更强紫外线稳定性的电变色材料及含有这些材料的装置”，6,310,714号美国专利的标题为“具有稳定着色的电变色装置”)。在5,140,155号美国专利中，溶剂是根据其对紫外线的吸收特性而进行选择的，该专利于1992年8月18日授予D. V. Varaprasad等人，其标题为“高性能电变色溶液及使用这种溶液的装置”。成本最低的方法是在电解质中加入紫外线稳定剂。

当本发明所用的离子液体为耐紫外线材料时，本发明中含有这些材料的电变色装置仍需要其他的稳定剂来保护其他的成分，比如保护聚合物和染料，同时降低由光线所引发的电极/电解质之

间的相互作用。就本发明的目的而言，紫外线稳定剂包括那些吸收紫外线辐射的材料以及能够消除由紫外线照射所生成物质的材料，从而将紫外线辐射所造成的损害降至最低。任何紫外线稳定剂和任何其他成分，包括染料在内必须在装置操作的温度范围内能够溶解于电解质中。由于电变色装置在大多数情况下是用作镜子、窗户及易受天气因素影响的设施，所以紫外线稳定剂必须适用于较宽的温度范围。在优选情况下，电变色装置的最小工作温度范围在 0°C ~ 50°C 之间，更佳的工作温度范围在 -20°C ~ 70°C 之间，最理想的工作温度范围在 -40°C ~ 105°C 之间。在化学周刊协会出版物“现代化塑料大观”的 C120~C122 页可以找到某些紫外线稳定剂，该文献在此通过引证被并入本文。某些优选的紫外线稳定剂是苯甲酮及其衍生物，因为这些物质能与多种离子液体相兼容（见 M. Muldoon 等人在《化工通讯》上发表的“通过苯甲酮的三重受激态而从离子液体中提取氢”（2001 年，2364-2365 页）、D. Behar 等人在《物理化学》上发表的“通过脉冲辐解作用研究离子液体的反应动力学：在溶剂甲基三丁基氨双（三氟甲基磺酰基）亚胺以及 *n*-丁基吡啶四氟硼酸盐中的氧化还原反应”（2002 年，106 卷，3139-3147 页））。其他优选的紫外线稳定剂为苯并三唑（及其衍生物）和三嗪（及其衍生物）。由于紫外线稳定剂在熔盐溶液中所占的重量百分比在 0.01%~40%，所以加入紫外线稳定剂还可以降低电解液的凝固点。

当在 1 厘米长的路径长度及使用紫外线稳定剂重量百分比约为 1% 的离子液体进行测定时，紫外线稳定剂通常对波长在 290-400 纳米之间的紫外线具有大于 1 的平均吸收率（使紫外线衰减 90%），更优选的吸收率是大于 2（使紫外线衰减 99%）。通过将含有紫外线稳定剂溶液的紫外线吸收率减去不含紫外线稳定剂液体的紫外线吸收率就可得到紫外线稳定剂的紫外线吸收率。

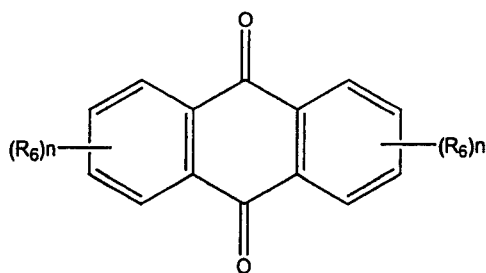
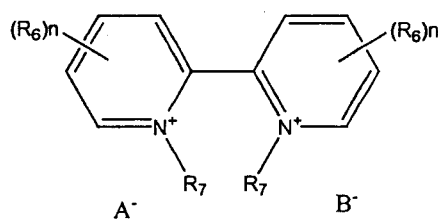
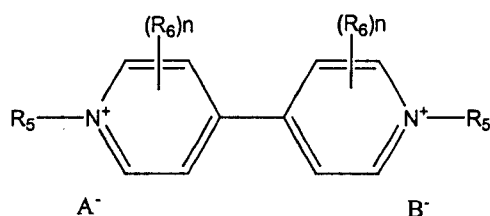
在 K. L. Baumaun 等人的 2002/0012155 号专利申请以及 H. Berneth 的 6, 344, 918 号美国专利中对含有氧化还原活性染料的化合物进行了说明, 其中氧化还原活性染料与能量受体 (即紫外线稳定剂) 形成桥连结构, 这样可使同一分子即能够吸收紫外线, 又能够作为氧化还原染料。2002/0012155 号专利申请于 2002 年 1 月 31 日公布, 其标题为 “具有更佳紫外线稳定性的电变色材料及含有这种材料的装置”; 6, 344, 918 号美国专利于 2002 年 2 月 5 日被授予其申请人, 其标题为 “电变色对照板”, 这两项专利在此通过引证被并入本文。就本发明的目的而言, 这种类型的化合物在本文中通常被称为 “双功能氧化还原染料”。

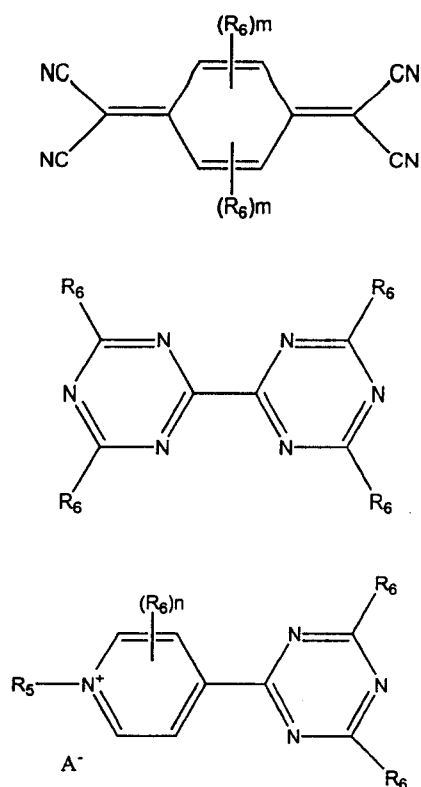
使用这些双功能氧化还原染料 (含有指定范围内的紫外线稳定剂) 的优势在于整个装置的紫外稳定性的得到了加强。

6, 362, 914 号美国专利对其他由紫外线稳定剂线与染料结合而生成的双功能氧化还原染料进行了说明, 该美国专利于 2002 年 3 月 26 日被授予 K. Baumann 等人, 其标题为 “具有更佳紫外线稳定性的电变色材料以及含有这些材料的装置”, 该专利在此通过引证被并入本文。6, 362, 914 号美国专利对某种阴极化合物进行了说明, 这种阴极化合物是通过使电变色染料与紫外线稳定剂的结合而制备出来的, 这种阴极化合物在 6, 326, 914 号美国专利中被称为 “能量接受点”。一般而言, 紫外线稳定剂含有苯甲酮或苯并三唑, 紫外线稳定剂可通过共价方式与阳极染料或阴极染料相结合。这种化合物中的紫外线稳定剂能够吸收紫外线, 并防止化合物中的另一半染料受到损害。6, 326, 914 号美国专利中具体说明的这样一种化合物是 1-甲基-1-[1-苯并三唑-2-羟基-3-叔丁基-5-丙酸丙酯-[苯]]-4, 4-双吡啶双(四氟硼酸盐)。对于本发明的离子液体电变色装置而言, 所使用的是一种不同的化合物。在本发明所用的这种化合物中,

至少一个四氟硼酸根, 并且最好是两个四氟硼酸根阴离子被三氟甲基磺酸根阴离子 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 或三(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$) 所取代, 最佳的情况是被双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 所取代。举例而言, 含有双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子的这种化合物可通过相应的四氟硼酸根阴离子化合物与双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子进行离子交换而得到。另外一种情况是, 这种化合物可通过对含有双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子的离子液体中的阳极物质进行电化学氧化反应而得到, 或通过对同一离子液体中的阴极物质(即电变色物质)进行电化学还原反应和再氧化反应而得到。

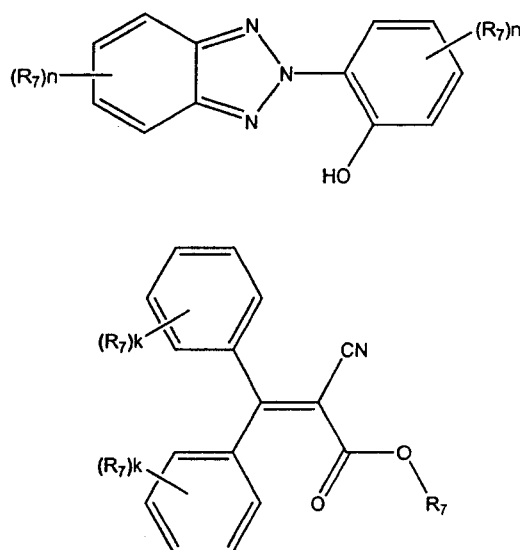
本发明所用双功能氧化还原染料中的具体阴极物质包括由下列结构式所定义的物质:





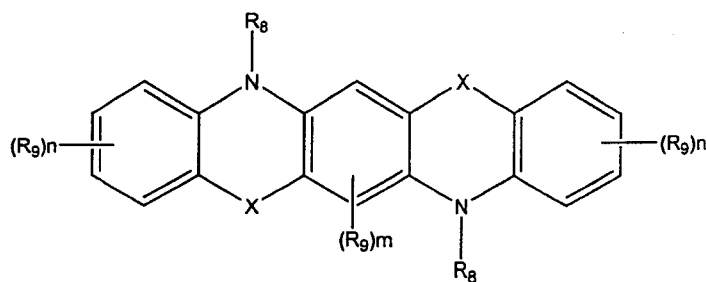
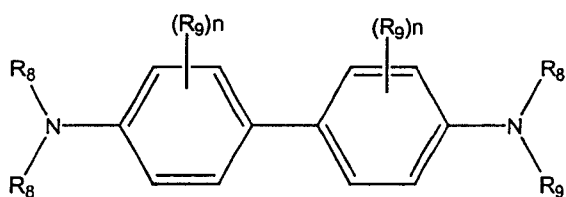
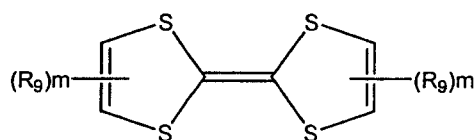
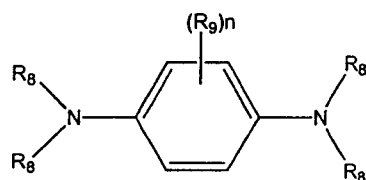
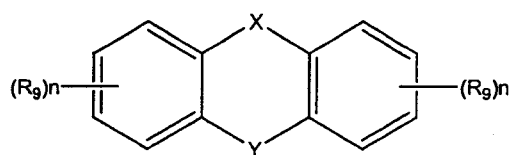
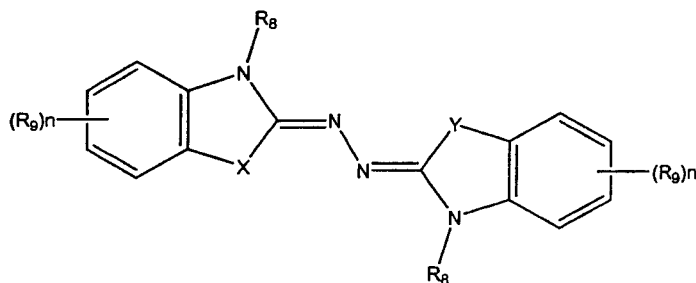
其中 R_5 选自于含有 1~20 个碳原子的烷基、含有 2~20 个碳原子的炔基和含有 5~10 碳原子的芳基。可以选择的是, R_5 可含有一个或多个酯基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔基官能团。另外, R_5 还可作为与能量受体相连的桥连结构。 R_6 选自于氢、含有 1~10 个碳原子的烷基、含有 2~10 个碳原子的炔基以及含有 5~20 碳原子的芳基。可以选择的是, R_6 可含有一个或多个酯基基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔基官能团。另外, R_6 还可作为与能量受体相连的桥连结构。 R_7 选自于含有 1~5 个碳原子的烷基、乙基、丙基或乙烯基桥连基团, 其中 $n=0-4$ 、 $m=0-2$ 。阴离子 A^- 为三氟甲基磺酸根阴离子 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 或三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子

((CF₃SO₂)₃C⁻)。阴离子 B⁻ 为卤族阴离子、高氯酸根阴离子 (ClO₄⁻)、四氟硼酸根阴离子 (BF₄⁻)、六氟磷酸根阴离子 (PF₆⁻)、六氟砷酸根阴离子 (AsF₆⁻)、六氟锑酸根阴离子 (SbF₆⁻)、乙酸根阴离子 (CH₃COO⁻)、甲基苯基磺酸根阴离子 (CH₃(C₆H₄)SO₃⁻)、三氟甲基磺酸根阴离子 (CF₃SO₃⁻)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ((CF₃SO₂)₂N⁻)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ((CF₃CF₂SO₂)₂N⁻) 或三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 ((CF₃SO₂)₃C⁻)。能量受体包括具有下列结构式的物质:



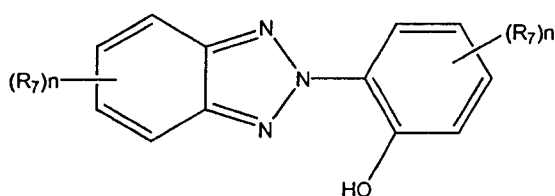
其中 R₇ 选自于含有 1~20 个碳原子的烷基、含有 2~20 个碳原子的炔基和含有 5~10 碳原子的芳基。可以选择的是, R₇ 可含有一个或多个酯基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔烃官能团。另外, R₇ 还可作为与能量受体相连的桥连结构。在这些结构式中, n=0-4、k=0-5。当与能量受体形成适当的桥连结构时, 上述阴极物质便形成了双功能氧化还原染料, 所有这些化合物都是本发明中具体的双功能氧化还原染料实例。

本发明所用双功能氧化还原染料中的具体阳极物质包括由下列结构式所定义的物质：

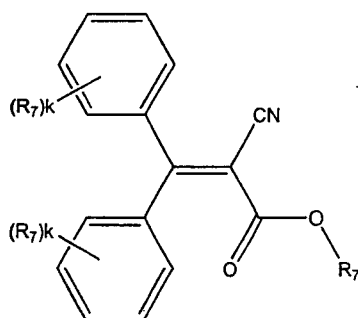


其中 X 和 Y 分别地选自于 NH、NR₈、S、O。R₈ 分别地选自于含有 1~20 个碳原子的烷基、含有 2~20 个碳原子的炔基和含

有 5~10 碳原子的芳基。可以选择的是, R_8 可含有一个或多个酯基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔烃官能团, 另外, R_8 还可作为与能量受体相连的桥连结构。 R_9 分别地选自于含有 1~20 个碳原子的烷基、含有 2~20 个碳原子的炔基和含有 5~10 碳原子的芳基。可以选择的是, R_9 可含有一个或多个酯基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔烃官能团, 另外, R_9 还可作为与能量受体相连的桥连结构。这些结构式中, $n=0-4$ 、 $k=0-2$ 。能量受体是具有下列结构式



或具有下列结构式



的物质; 其中 R_7 选自于含有 1~20 个碳原子的烷基、含有 2~20 个碳原子的炔基和含有 5~10 碳原子的芳基。可以选择的是, R_7 可含有一个或多个酯基团、羧酸基团、金属羧酸盐基团、酰基团、芳基基团、胺基团、氨基甲酸乙酯基团、铵基团、硫酯基团、烯烃官能团以及炔烃官能团。另外, R_7 还可作为与能量受体相连的桥连结构。在这些结构式中, $n=0-4$ 、 $k=0-5$ 。这些在同一分子中既有阳极染料又含有能量受体的化合物也是本发明中双功能

氧化还原染料的具体实例，当这些染料在离子液体溶剂中被氧化时，便形成了游离的阳离子，其中阳离子的电荷与离子液体溶剂中阴离子的电荷是相平衡的。

本发明的一个重要方面是，本发明中的双功能氧化还原染料在处于氧化状态、还原状态以及任何中间状态时都可溶解于本发明的优选离子液体溶剂。当对电变色装置施加电压后，这些染料在装置被还原和/或被氧化。这一氧化过程或还原过程是可逆的。此外，一种或多种氧化或还原物质在与其前面的状态（在施加电压之前）相比时可能具有不同的颜色。应该理解的是，这些氧化或还原物质也还是氧化还原染料。在阴极被还原的染料是阴极染料，在阳极被氧化的染料是阳极染料。在图 1 所示的本发明装置中，可能存在几种染料，但电解液中至少含有一种阴极染料和一种阳极染料。在单独一个分子中，双功能氧化还原染料既可以含有阳极物质也可以含有阴极的物质，这种类型的染料可在两个电极处发生氧化和还原反应。

在优选情况下，本发明中的双功能氧化还原染料包括电变色物质，这种电变色物质是阴极物质。优选的电变色物质是 N, N' - 二乙基电变色剂、N, N' - 二甲基电变色剂以及 N, N' - 二苯基电变色剂，这些电变色剂与含氟的阴离子有关，例如与四氟硼酸根阴离子 (BF_4^-)、六氟磷酸根阴离子 (PF_6^-)、六氟砷酸根阴离子 (AsF_6^-)、六氟锑酸根阴离子 (SbF_6^-)、三氟甲基磺酸根阴离子 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$) 有关。优选的阴离子为三氟甲基磺酸根阴离子 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷

阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。在优选情况下，本发明中双功能氧化还原染料的阳极物质包括金属茂（尤其是二茂铁）、吩嗪、吩噻嗪、富瓦烯、1,4取代或1,2取代的间苯二胺以及这些物质的衍生物及组合物。某些优选的吩嗪类物质是5,10-二甲基吩嗪、5,10-二羟基-5,10-二乙基吩嗪、5,10-二羟基-5,10-二辛基吩嗪或任何其他的5,10-二羟基-5,10-二烷基吩嗪。优选的间苯二胺类物质是N,N,N',N'-四甲基间苯二胺和N,N,N',N'-四甲基联苯胺。优选的富瓦烯是四硫富瓦烯。在关本发明所用的二茂铁衍生物物质，请见6,317,248号美国专利以及J. R. Lomprey的WO01/63350号PCT申请；其中6,317,248号美国专利于2001年11月13日被授予A. Agrawal，该专利的标题为“电化学动力单元所用的汇流条”，WO 01/63350号专利申请的标题为“用作为阳极电变色材料的取代金属茂以及含有这些种质的电变色介质和装置”，这二项专利文献在此通过引证被并入本文。本发明中的优选二茂铁类物质包括与一个或两个环戊二烯基相连的给电子基团，比如叔丁基二茂铁以及十甲基二茂铁。某些阳极染料可被氟化，从而增强这些阳极染料在特定离子溶剂中的溶解度。一般而言，染料（阴极染料和阳极染料）的浓度小0.1摩尔，优选的情况是小于0.05摩尔。

双功能氧化还原染料中的至少一种阳极物质或阴极物质在还原或氧化状态下经过吸收可见波长范围的电磁辐射后必须是通过可加电方式改变颜色的。由于染料成分可以返回到非活化形式，所以对可见电磁辐射的吸收也是可逆的，这意味着染料成分或变化回其先前的状态或还原到其先前的状态。

两种或多种不同的染料化合物被用于电变色装置中，从而控制这种装置的特性，比如控制装置的颜色、动力学特性等（见2000年10月31日被授予H. J. Byker等人的6,141,137号美国专利，

该专利的标题为“产生预定颜色的电变色介质”，该专利在此通过引证被并入本文)。4,902,108号美国专利对选择染料时应考虑的电化学性质进行了说明。在同一分子中含有阳极物质和阴极物质的双功能氧化还原染料最近被报道过。6,519,072号美国专利、6,241,916号美国专利以及WO 01/163350号专利申请列出了这类化合物的具体实例，其中6,372,159号美国于2002年4月16日被授予H. Berneth等人，该专利的标题为“不受紫外线影响的电变色溶液”；6,519,072号美国专利于2003年2月11日被授予Nishikitani等人，该专利的标题为“电变色装置”；6,241,916号美国专利于2001年6月5日被授予U. Classen等人，该专利的标题为“电变色系统”，WO 01/163350号专利被授予Lomprey等人，以上这些专利文献在此通过引证被并入本文。6,519,072号专利和6,241,916号专利对某些染料进行了说明，在这些染料中阳极染料和阴极染料并不是独立的分子，这些阳极染料和阴极染料在同一分子中相互连接，形成了同一分子中的阳极染料部分和阴极染料部分。这样，当从原始状态（即没有施加电化学势位时）开始测量时，一个分子的循环伏安图至少有一个从这一化合物衍生出来的还原峰和至少一个氧化峰。在可见光的至少一个波长下，还原过程或氧化过程伴随着摩尔消光系数的增加，优选的情况是，在还原过程和氧化过程中都伴随有摩尔消光系数的增加。

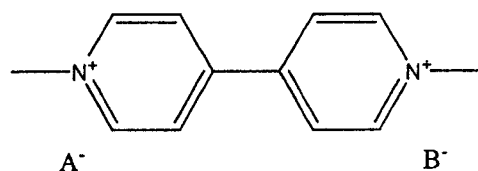
本发明中的双功能氧化还原染料含有阴极物质和阳极物质，阴极物质通过共价方式与阳极物质形成桥连结构。这些化合物具有良好的紫外线稳定性。这样一种对紫外线具有稳定性的具体染料可通过二茂铁与电变色剂形成适当的连接或桥连而制成，这种物质为使用常规非离子溶剂的电变色装置提供了电解质中的阳极和阴极氧化还原染料。

带有阳极和阴极部分的双功能氧化还原染料可以与能量受体部分形成桥连结构，从而增强紫外线稳定性。当与本发明的离子液体溶剂共同使用时，这些种类的染料可供电光装置之用，这些电光装置无论是在着色状态还是在消色状态下最适用于户外环境中。2003年2月13日公布的P. Giri等人的2003/0030883号美国专利申请出版物中对常规非离子溶剂所用紫外线稳定剂的某些改进进行了说明，该专利申请的标题为“具有溶解力的紫外线稳定材料”。

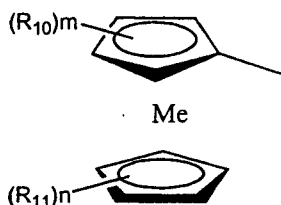
本发明包括带有阳极部分和阴极部分的双功能化合物，其中一个或多个部分在原始状态、氧化状态或还原状态下是阳离子部分，这些阳离子部分是通过三氟甲基磺酸根 (CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、双(全氟乙基磺酰基)亚胺 ($((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 以及三(三氟甲基磺酰基)甲烷 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$) 而实现电荷平衡的，在优选情况下，这些阳离子部分是通过双(三氟甲基磺酰基)亚胺 ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$) 实现电荷平衡的。这些化合物可以通过阴离子交换而合成，例如通过6,519,072 (见上文) 号美国专利所述的盐类物质与溶于水的双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂 ($\text{Li}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$) 发生反应而得到。另外一种情况是，某些阳离子电荷与双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子达成平衡的化合物可通过离子液体溶剂中阳极物质 (即二茂铁) 的电化学氧化过程而合成，其中离子液体溶剂含有双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子。这些阳离子电荷与双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子达成平衡的化合物还可以通过离子液体溶剂中阴极物质 (如电变剂) 的电化学还原反应及再氧化过程而合成，其中离子液体溶剂含有双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子。本发明还包括这些化合物在电光装置中的应用。

在优选情况下，本发明中双功能氧化还原染料的阴极物质包括电变色剂（具有双吡啶阳离子对结构）或蒹醌，而阳极物质具有吡唑啉、金属茂、苯二胺、联苯胺、吩嗪、吩噻嗪、吩塞嗪或四硫富瓦烯结构，或者是能够在离子液体溶剂中被氧化的金属盐。

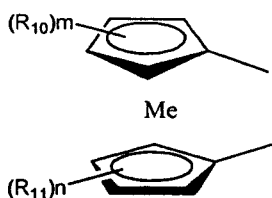
在同一分子中存在有阳极物质部分和阴极物质部分的电变色化合物含有至少一种与离子液体溶剂中阴离子相同的阴离子，在优选情况下，电变色化合物是带有双吡啶阳离子对结构的电变色剂，这种结构表现出阴极电变色特性，其结构式为：



金属茂的结构为：



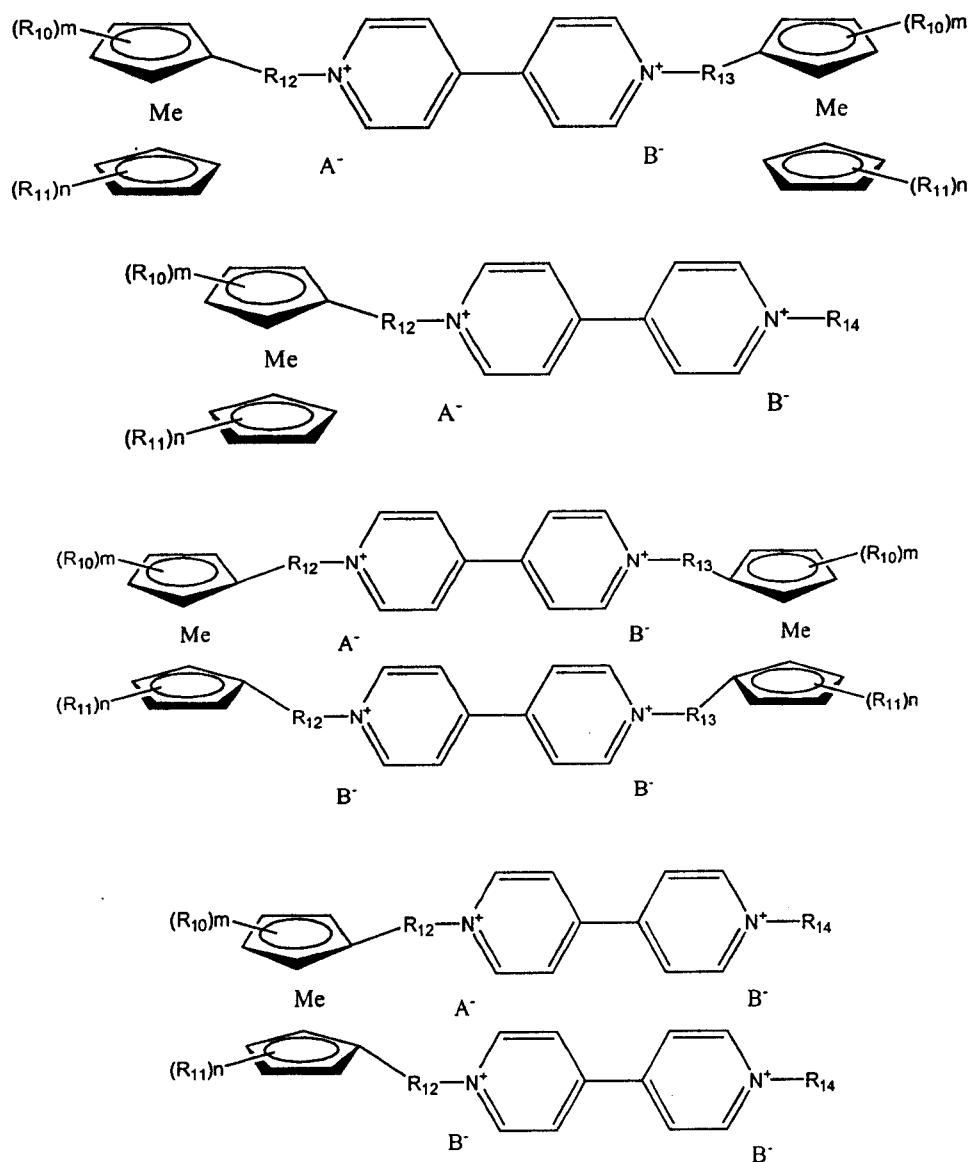
和



金属茂表现出了阳极电变色特性。在这些化合物中， A^- 选自三氟甲基磺酸根阴离子（ $CF_3SO_3^-$ ）、双（三氟甲基磺酰基）亚胺阴离子（ $((CF_3SO_2)_2N^-)$ ）、双（全氟化乙基磺酰基）亚胺阴离

子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 和三 (三氟甲基磺酰基) 甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。阴离子 B^- 为卤族阴离子、高氯酸根阴离子 (ClO_4^-) 、四氟硼酸根阴离子 (BF_4^-) 、六氟磷酸根阴离子 (PF_6^-) 、六氟砷酸根阴离子 (AsF_6^-) 、六氟锑酸根阴离子 (SbF_6^-) 、乙酸根阴离子 $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、甲基苯基磺酸根阴离子 $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-)$ 、三氟甲基磺酸根阴离子 $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ 、双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双 (全氟化乙基磺酰基) 亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 或三 (三氟甲基磺酰基) 甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。 R_{10} 和 R_{11} 分别是烃基基团, 这些烃基基团选自带有 1~10 个碳原子的烷基基团、链烯基基团及芳基基团。当 R_{10} 或 R_{11} 是芳基基团时, 这些芳基基团可与环戊二烯基环形成稠环。 $m=0-4$, $n=0-4$, Me 代表铬、钴、铁、锰、镍、钪、钆、钇、钼 (X)(Q)、铌 (X)(Q)、钽 (X)(Q) 或锆 (X)(Q), 其中 X 和 Q 选自于氢、卤素、带有 1~12 碳原子的烷基基团、高氯酸根 (ClO_4^-) 、四氟硼酸根 (BF_4^-) 、六氟磷酸根 (PF_6^-) 、六氟砷酸根 (AsF_6^-) 、六氟锑酸根 (SbF_6^-) 、乙酸基 $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、甲基苯基磺酸根阴离子 $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-)$ 、三氟甲基磺酸根阴离子 $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ 、双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双 (全氟化乙基磺酰基) 亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 或三 (三氟甲基磺酰基) 甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。具体的烷基基团为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基以及环己基。芳基基团为苯基基团。优选的烷基基团为甲基、乙基和丙基基团。当 R_{10} 或 R_{11} 为芳基基团时, 该芳基基团可通过与环戊二烯基环相结合的方式形成稠环结构, R_{10} 或 R_{11} 可以是将金属茂结构中两个环戊二烯基环交联在一起的基团。在优选情况下, m 和 n 为 0 或 1, 最好为 0。优选的 Me 为铁。

在优选情况下，在同一分子中存在有阳极物质部分和阴极物质部分并含有至少一种离子的电变色化合物为金属茂-双吡啶衍生物，其结构式为：



其中 A^- 选自三氟甲基磺酸根阴离子 ($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 ($((CF_3SO_2)_2N^-)$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 ($((CF_3CF_2SO_2)_2N^-)$) 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 ($((CF_3SO_2)_3C^-)$)。阴离子 B^- 为卤族阴离子、高氯酸根阴离子 (ClO_4^-)、四氟硼酸根阴离子 (BF_4^-)、六氟磷酸根阴离子 (PF_6^-)、六氟砷酸根阴离子 (AsF_6^-)、六氟锑酸根阴离子

(SbF_6^-)、乙酸根阴离子(CH_3COO^-)、甲基苯基磺酸根阴离子($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)或三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)。R₁₀和R₁₁分别是分别的烃基基团,这些烃基基团选自带有1~10个碳原子的烷基基团、链烯基基团及芳基基团。当R₁₀或R₁₁是芳基基团时,这些芳基基团可与环戊二烯基环形成稠环结构,同样,m=0-4,n=0-4。R₁₂和R₁₃分别为烃类残基,该烃类残基带有1~20个碳原子,优选的情况是带有1~10个碳原子。R₁₄选自烷基、环烷基、烯基、芳基、带有1~20个碳原子且在优选情况下带有1~10个碳原子的芳烷基、带有4~20个碳原子且在优选情况下带有4~10个碳原子的杂环基团以及由取代基取代烯基基团或杂环基团中的氢所得到的烃基基团或杂环基团。Me代表铬、钴、铁、锰、镍、钡、钕、钷、钬(X)(Q)、铈(X)(Q)、钇(X)(Q)或锆(X)(Q),其中X和Q选自于氢、卤素、带有1~12碳原子的烷基基团、高氯酸根(ClO_4^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷酸根(PF_6^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)、乙酰基(CH_3COO^-)、甲基苯基磺酸根阴离子($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$)、三氟甲基磺酸根阴离子(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)或三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)。具体的烃类残基R₁₂和R₁₃是诸如亚烷基基团以及在烃基基团中带有酯键单元、醚键单元、酰胺键单元、硫酯键单元、胺键单元、氨基甲酸乙酯键单元或甲硅烷基的各种二价基团这样的烃基基团。带有酯键单元的二价基团具体由分子式为-R-COO-R-或-R-OCO-R-的基团所代表,其中R是带有1~8个碳原子的亚烷基基团。具体的酯键单元是-C₄H₈-COO-C₂H₄、-C₄H₈-OCO-C₂H₄-、-C₄H₈-COO-C₄H₈-以及-C₄H₈-OCO-C₄H₈-。

带有醚键单元的二价基团具体可由分子式为 $-R-O-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~10 个碳原子的亚烷基基团。具体的醚键单元是 $-C_4H_8-O-C_2H_4$ 和 $-C_4H_8-O-C_4H_8-$ 。带有酰胺键单元的二价基团具体由分子式为 $-R-CONH-R-$ 或 $-R-NHCO-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~8 碳原子的亚烷基基团。具体的酰胺键单元是 $-C_4H_8-CONH-C_2H_4$ 、 $-C_4H_8-NHCO-C_2H_4$ 、 $-C_4H_8-CONH-C_4H_8-$ 以及 $-C_4H_8-NHCO-C_4H_8-$ 。带有硫酯键单元的二价基团具体由分子式为 $-R-S-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~10 个碳原子的亚烷基基团。具体的硫酯键单元是 $-C_4H_8-S-C_2H_4$ 和 $-C_4H_8-S-C_4H_8-$ 。带有胺键单元的二价基团具体由分子式为 $-R-NH-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~10 个碳原子亚烷基基团, 带有胺键单元的二价基团还可由分子式为 $-R-NH-Ph$ 的基团代表, 其中 R 是带有 1~10 个碳原子的亚烷基基团, Ph 是带有 1~12 个碳原子的亚芳基基团或经过取代的亚芳基基团。具体的胺键单元是 $-C_4H_8-NH-C_2H_4$ 以及 $-C_4H_8-NH-C_4H_8-$ 。带有氨基甲酸乙酯键单元的二价基团具体由分子式为 $-R-OCNH-R$ 或 $-R-NHCOO-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~8 个碳原子的亚烷基基团。具体的氨基甲酸乙酯键单元是 $-C_4H_8-OCNH-C_2H_4$ 、 $-C_4H_8-NHCOO-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-OCNH-C_4H_8-$ 以及 $-C_4H_8-NHCOO-C_4H_8-$ 。带有甲硅烷基的二价基团具体由分子式为 $R-Si(R')_2-R-$ 的基团所代表, 其中 R 是带有 1~8 个碳原子的亚烷基基团, R' 是甲基或乙基。具体的甲硅烷基为 $-C_4H_8-Si(CH_3)_2-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-Si(CH_3)_2-C_4H_8-$ 、 $-C_4H_8-Si(C_2H_5)_2-C_2H_4-$ 以及 $-C_4H_8-Si(C_2H_5)_2-C_4H_8-$ 。具体的烷基基团 R_{14} 为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基以及正庚基基团。具体的环烷基基团是环己基基团。具体的芳基基团是苯基、甲苯基、二甲苯基以及萘基。具体的亚烷基为乙烯基和烯丙基基团。具体的芳烷基基团为

苯甲基和苯丙基基团。具体的杂环芳香基团为 2-吡啶基、4-吡啶基、2-嘧啶基以及异喹啉基基团。

当 R_{14} 为经过取代的烃残基基团或杂环基团时，具体的取代基是烷氧基、烷氧羰基、带有 1~10 个碳原子且在优选情况下为带有 1~5 个碳原子的酰基基团、卤素、氰基、羟基、硝基以及氨基基团。具体的烷氧基基团是甲氧基基团和乙氧基基团。烷氧羰基基团具体由甲氧羰基代表。酰基基团具体由乙酰基基团代表。具体的卤素基团为氯和氟。具体的经过取代的烃类残基基团是甲氧苯基基团、氟苯基、氟苯基基团、甲氧氟苯基基团、氟苯基基团、乙酰苯基基团、甲氧羰基苯基基团以及甲氧萘基基团。

本发明中的这些金属茂-双吡啶双功能氧化还原染料可通过首先合成这种双功能氧化还原染料的母体，然后再对部分或所有阴离子进行交换而合成；例如通过将母体悬浮于水中或溶解于水中，并使母体与过量的双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂相结合而合成这些双功能氧化还原染料。6,519,072 号美国专利对双功能氧化还原染料的母体进行了说明。然后对沉淀物进行收集，进行再结晶处理，从而得到精制的金属茂-双吡啶双(三氟甲基磺酰基)亚胺。

U. Claussen 等人的 6,241,916 号美国专利对带有共价桥连结构的双功能氧化还原染料进行了说明，其中的桥连结构将阳极物质部分和阴极物质部分隔离开来。许多这样的双功能氧化还原染料含有诸如四氢硼酸根、高氯酸根、甲基磺酸根、四氟甲基磺酸根、全氟化丁基磺酸根、苯磺酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟硅酸根(SiF_6^{2-})、全氟化主族化合物、磺酸根以及高氯酸根这样的阴离子，但没有一种双功能氧化还原染料含有氨磺酰或全氟化氨磺酰。相比之下，本发明中的双功能氧化还原染料包括至少一种选自以下阴离子中的离子：双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴

离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。在优选情况下,所有的阴离子为双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。更理想的情况是,所有的阴离子为双(三氟甲基磺酰基)亚胺 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{N}^-)$ 阴离子。本发明还包括与这些阴离子在一起的游离阳离子。

本发明中的电变色系统还包括具有:

阳离子₁ - 阴离子₁

或具有:

阳离子₁ - 桥连结构₁ - 阴离子₁

或具有:

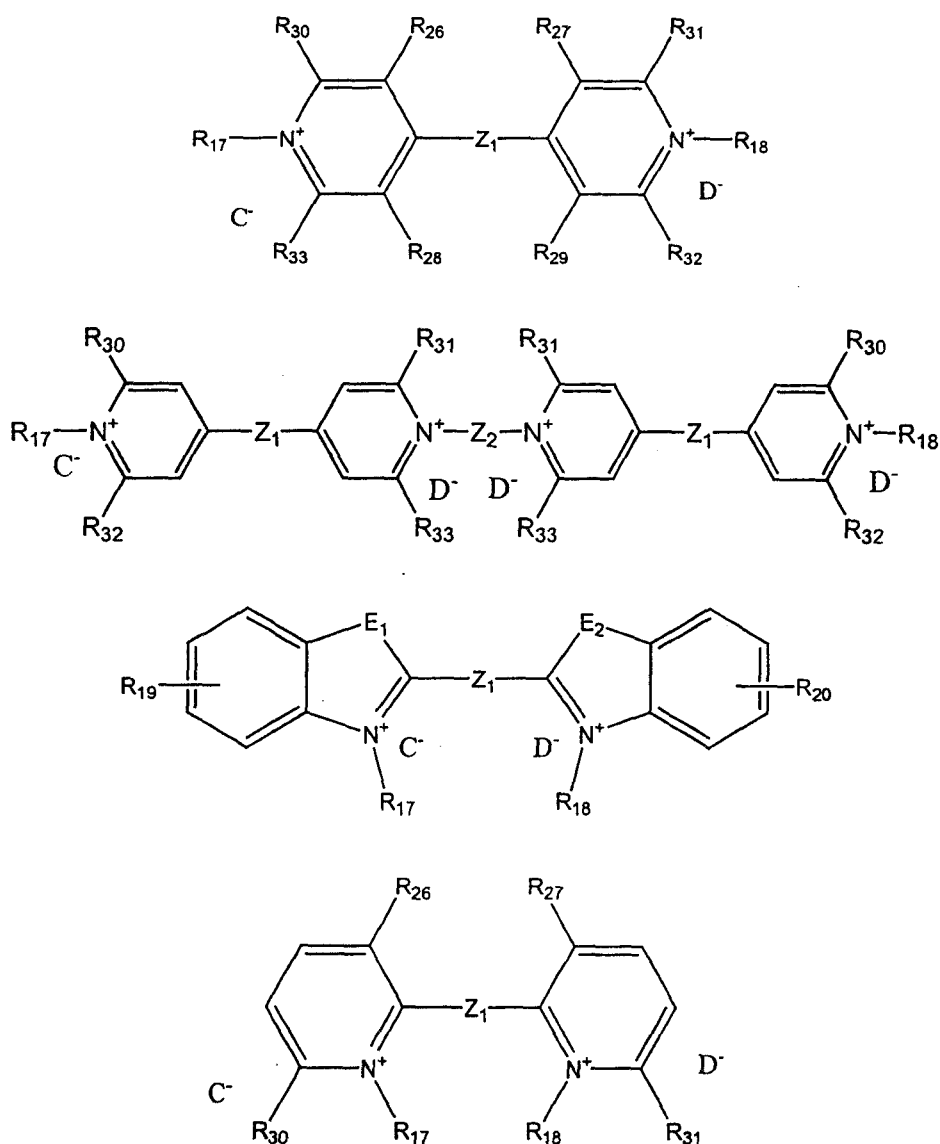
阳离子₁ - 桥连结构₁ - 阴离子₁ - 桥连结构₂ - 阳离子₂

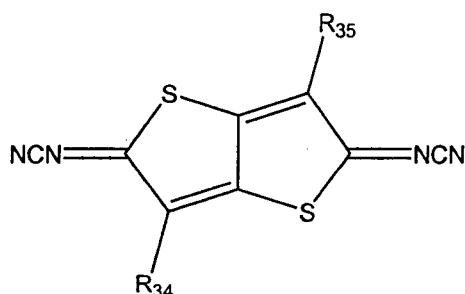
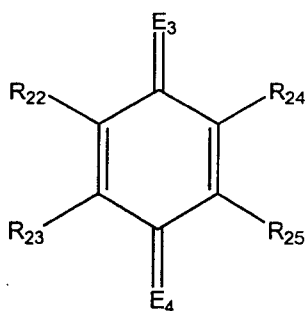
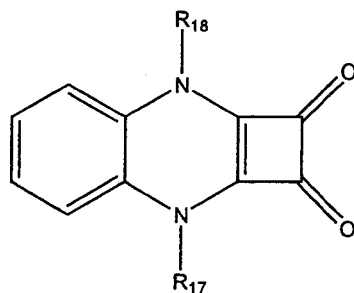
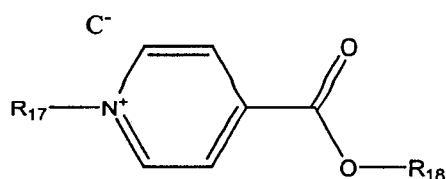
或具有:

阴离子₂ - 桥连结构₂ - 阳离子₁ - 桥连结构₁ - 阴离子₁

这些结构的双功能氧化还原染料,其中阳离子₁和阳离子₂分别代表阴极物质部分,阴离子₁和阴离子₂分别代表阳极物质部分。桥连结构₁和桥连结构₂分别地代表桥连单元。这些双功能氧化还原染料包括至少一种选自于双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子

$((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 的阴离子。在优选情况下,所有的阴离子为双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子 $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ 和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ 。更理想的情况是,所有的阴离子为双(三氟甲基磺酰基)亚胺 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{N}^-)$ 阴离子。本发明还包括含有这些阴离子的这些双功能氧化还原染料中的游离阳离子。在优选情况下,阳离子₁和阳离子₂分别是具有以下结构式:

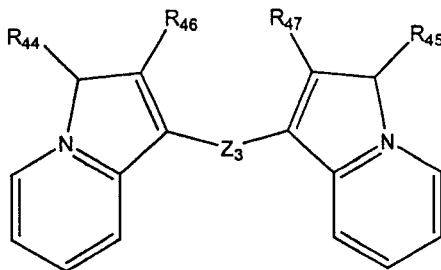
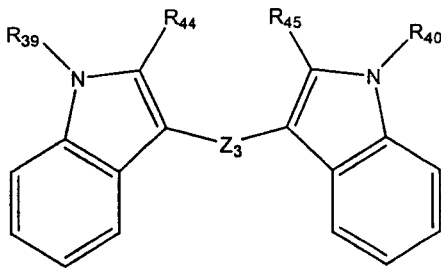
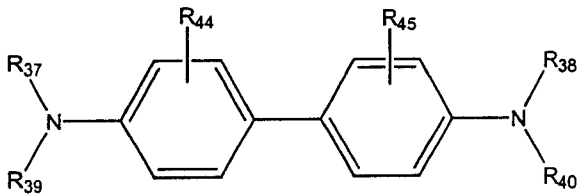
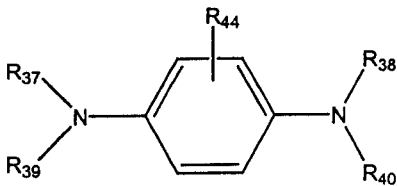
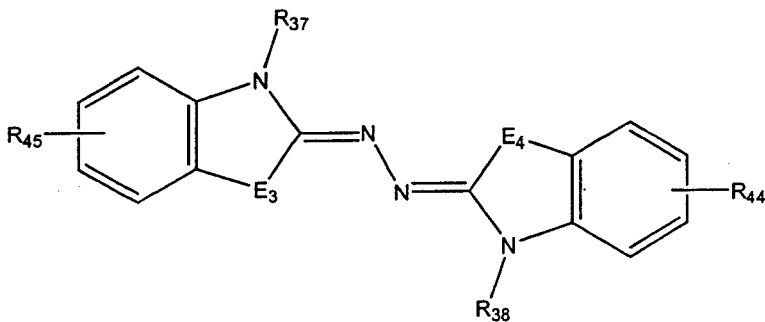


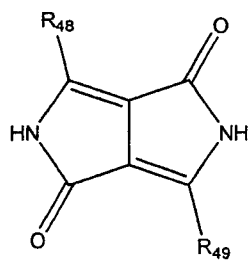
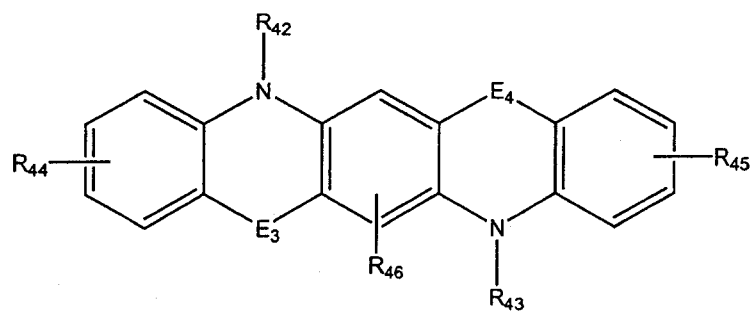
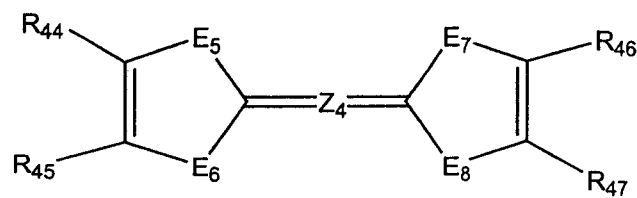
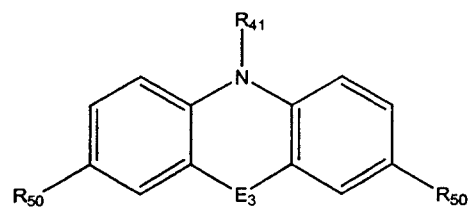
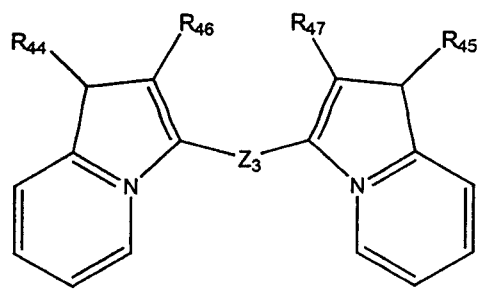


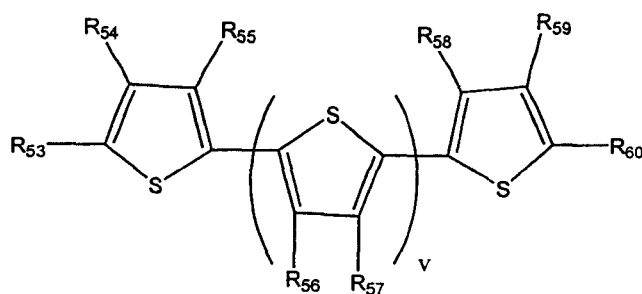
的物质；其中 R_{17} 和 R_{18} 分别代表含有 1~18 碳原子的烷基、含有 2~12 个碳原子的亚烷基、含有 3~7 个碳原子的环烷基、含有 7~15 个碳原子的芳烷基或有 6~10 个碳原子的芳基基团，或者 R_{17} 与 R_{18} 共同形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH=CH-$ 这些桥连结构， R_{19} 、 R_{20} 以及 $R_{22} \sim R_{25}$ 分别代表氢、含有 1~18 个碳原子的烷基、含有 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基或含有 1~18 个碳原子的烷氧羰基基团，或者 R_{22} 与 R_{23} 和/或 R_{24} 与 R_{25} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 这种桥连结构。 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和

R_{29} 分别代表氢, 或两个一对地形成 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH=CH-$ 桥连结构。 E_3 和 E_4 分别代表 O、N-CN、 $C(CN)_2$ 或 N-[带有 6~10 个碳原子的芳基]。 R_{34} 和 R_{35} 分别代表氢、含 1~18 个碳原子的烷基、含 1~18 个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基、含 1~18 个碳原子的烷氧羰基或含 6~10 个碳原子的芳基。 R_{30} ~ R_{33} 分别代表氢、含 1~6 个碳原子的烷基, 或者 R_{30} 与 R_{26} 和/或 R_{31} 与 R_{27} 形成 $-CH=CH-CH=CH-$ 桥连结构。 E_1 和 E_2 分别代表 O、S、N(R_{36})₂, 或者 E_1 与 E_2 共同形成 $-N-(CH_2)_2-N-$ 桥连结构, 其中 R_{36} 代表含 1~18 个碳原子的烷基、含 2~12 个碳原子的亚烷基、含 4~7 个碳原子的环烷基、含 7~15 个碳原子的芳烷基或含 6~10 个碳原子的芳基。 Z_1 表示直接键、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-C(CN)=CH-$ 、 $-CCl=CCl-$ 、 $-C(OH)=CH-$ 、 $-CCl=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-N-CH-$ 、 $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ 或 $-CCl=N-N=CCl-$ 。 Z_2 表示 $-(CH_2)_r-$ 或 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$, 其中 $r=1\sim10$ 。 C^- 选自双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3SO_2)_2N^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$)和三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($(CF_3SO_2)_3C^-$), D^- 选自卤族阴离子、高氯酸根阴离子(ClO_4^-)、四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)、六氟磷酸根阴离子(PF_6^-)、六氟砷酸根阴离子(AsF_6^-)、六氟锑酸根阴离子(SbF_6^-)、乙酸根阴离子(CH_3COO^-)、甲基苯基磺酸根阴离子($CH_3(C_6H_4)SO_3^-$)、三氟甲基磺酸根阴离子($CF_3SO_3^-$)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3SO_2)_2N^-$)、双(全氟化乙基磺酰基)亚胺阴离子($(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$)或三(三氟甲基磺酰基)甲烷阴离子($(CF_3SO_2)_3C^-$), 其中与桥连单元₁和桥连单元₂形成的结合键是通过游离基 R_{17} ~ R_{36} 中的一个游离基和代表直接键的游离基而实现的。

阴离子₁和阴离子₂分别代表下列结构式中的一个：







或者阴离子₁或阴离子₂分别代表含有钛(III)、钒(III)、钒(IV)、铁(II)、钴(II)、铜(I)、银(I)、铟(I)、锡(II)、铋(III)、铋(III)、铈(III)、钐(II)、镧(II)、铈(II)或铕(II)的金属盐。R₃₇~R₄₃分别代表含有1~18个碳原子的烷基、含2~12个碳原子的亚烷基、含有3~7个碳原子的环烷基、含有7~15个碳原子的芳烷基或含有6~10个碳原子的芳基, R₄₁~R₄₃还可以代表氢, R₄₄~R₅₀分别代表氢、含有1~18个碳原子的烷基、含有1~18个碳原子的烷氧基、卤素、氰基、硝基、含有1~18个碳原子的烷氧羰基或含有6~10个碳原子的芳基, 可以选择的是, R₄₈~R₄₉还可以代表苯并稠合芳香族五员或六员杂环, 或者代表苯并稠合似芳香族五员或六员杂环, R₅₀还可代表N(R₅₁)(R₅₂)。R₄₄与R₄₅和/或R₄₆与R₄₇形成-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、或-CH=CH-CH=CH-桥连结构。Z₃表示直接键或-CH=CH-或-N=N-桥连结构, =Z₄=表示直接双键或=CH-CH=或=N-N=桥连结构。E₃、E₄、E₁₀和E₁₁分别代表O、S、NR₅₁、C(R₅₁)₂、C=O或SO₂。E₅~E₈分别代表S、Se或NR₅₁; 其中R₅₁和R₅₂分别代表含有1~12个碳原子的烷基、含有2~8个碳原子的亚烷基、含有3~7个碳原子的烷基、含有7~15个碳原子的芳烷基或含有6~10个碳原子的芳基。R₅₃~R₆₀分别代表氢、含有1~6个碳原子的烷基、含有1~4个碳原子的烷氧基、氰基、含有1~4个碳原子的烷氧羰基或含有6~10个碳原子的芳基, 或者R₅₃、R₅₄、R₅₉和R₆₀形成-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、或-CH=CH-CH=CH-桥连结构, V=0~10, 与桥连单元1和桥连单元2形

成的结合键是通过自由基 $R_{37}\sim R_{54}$ 、 R_{59} 或 R_{60} 以及前面提到的代表直接键的自由基而实现的。桥连单元₁或桥连单元₂分别代表分子式为 $-(CH_2)_n-$ 或 $-(Y_1)_s-(CH_2)_m-(Y_2)_o-(CH_2)_p-(Y_3)_q-$ 的桥连单元, 可以选择的是, 这两个桥连单元可以被含有 1~4 个碳原子的烷氧基、卤素或苯基所取代。 $Y_1\sim Y_3$ 分别代表 O、S、 NR_{61} 、COO、CONH、NHCONH、环戊二烯基、环己二烯基、亚苯基、亚萘基或 β -二羰基。 R_{61} 代表含有 1~6 个碳原子的烷基、含有 2~6 个碳原子的亚烷基、含有 4~7 个碳原子的环烷基、含有 7~15 个碳原子的芳烷基或含有 6~10 个碳原子的芳基, 其中 $n=0\sim 12$ 、 $m=0\sim 8$ 、 $p=0\sim 12$ 、 $o=0\sim 6$ 、 $q=0\sim 1$ 、 $s=0\sim 1$ 。

还应理解的是, 本发明还包括前面所述阴极化合物的游离阴离子, 该游离阴离子是在电化学还原过程中就地产生的, 为了达到电荷平衡, 本发明有必要包括离子液体溶剂中的铵阳离子。

本发明中的电变色化合物还包括带有氧化还原活性阴极部分和氧化还原活性金属物质的双功能氧化还原染料, 其中氧化还原阴极部分使染料具有色彩特性, 氧化还原活性金属物质比如是钛(III)、钛(IV)、钒(III)、钒(IV)、钒(V)、铁(II)、铁(III)、钴(II)、钴(III)、铜(I)、铜(II)、银(I)、银(II)、镉(I)、镉(III)、锡(II)、锡(V)、铋(III)、铋(V)、铋(III)、铋(V)、铋(III)、铋(IV)、钐(II)、钐(III)、镨(II)、镨(III)、镨(II)、镨(III)、铕(II)、铕(III)、铕(II)、铕(III)。这种材料的具体实例含有双吡啶阳离子对以及铕, 这一具体材料在实施例 12 中进行制备(见下文)

本发明中的电变色装置可通过离子液体溶剂、氧化还原活性阴极染料(例如电变色剂)以及氧化还原活性金属组成的电解质溶液加以制造, 其中染料和金属以金属-芳烃络合物的形式形成双功能染料(M. Niemeyer 在《欧洲无机化学》杂志(2001 年,

1969 - 1981 页) 上发表的“西格马供体/ η^6 -芳烃在硫醇铑和硫醇钨中的相互作用: 实验及计算研究”一文对金属-芳烃络合物有所说明)。

本发明中以金属-芳烃形式存在的双功能氧化还原染料具有的分子式为:



其中 M 是含有钛(III)、钒(III)、钒(IV)、铁(II)、钴(II)、铜(I)、银(I)、铟(I)、锡(II)、铋(III)、铋(III)、铈(III)、钐(II)、镨(II)、镱(II)或铕(II)的金属盐。具体的这种双功能染料在范例 11 中进行制备(见下文)。

本发明所用的另一类氧化还原染料是电荷转移化合物。电荷转移化合物有时也被称为电荷转移络合物。电荷转移化合物包括至少一种富电子芳香化合物以及至少一种贫电子芳香化合物,富电子化合物和贫电子化合物在离子液体溶剂中相结合,从而形成电荷转移化合物。电荷转移化合物的紫外可见光谱并不是富电子化合物的光谱与贫离子化合物的光谱的简单线性加合(见图 13),电荷转移化合物具有其他的特性,比如具有更强的溶解性。5,10-二氢 5,10-二甲基吩嗪(一种白色化合物)与二乙基电变色剂双[双(三氟甲基磺酰基)亚胺](另一种白色化合物)按 1:1 比例结合而生成的电子移化合物的绿色光谱所包括的吸收范围既不与 5,10-二氢-5,10-二甲基吩嗪的吸收光谱相同,也不与 N,N'-二乙基电变色剂双[双(三氟甲基磺酰基)亚胺]的吸收光谱相同。

本发明还包括使用电子转移化合物作为电解质溶液以及使用溶解于离子液体电解质溶液的电光装置。本发明还包括含有阴

离子的电荷转移化合物，电荷转移化合物含有的阴离子为氧化还原惰性无色阴离子，其中至少一种阴离子选自于双（三氟甲基磺酰基）亚胺（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ）、双（全氟化乙基磺酰基）亚胺阴离子（ $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ）和三（三氟甲基磺酰基）甲烷阴离子（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ ）的阴离子。在优选情况下，至少一种阴离子为双（三氟甲基磺酰基）亚胺阴离子（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ）。更理想的情况是，所有的阴离子是相同的，并选自于双（三氟甲基磺酰基）亚胺（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{N}^-)$ ）阴离子、双（全氟化乙基磺酰基）亚胺阴离子（ $((\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ）和三（三氟甲基磺酰基）甲烷阴离子（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$ ）。最理想的情况是阴离子只为双（三氟甲基磺酰基）亚胺阴离子（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ）。

另外几种添加剂被用来改变本发明中电解质溶液的特性。其中一种添加剂为粘度改性剂。粘度改性剂是诸如火成二氧化硅和微细氧化铝这样的可溶性聚合物或填料。添加剂还包括助溶剂，比如包括其他的离子液体或非离子液体。一些添加剂被用来改变电解质溶液的物理性质，比如改变电解质溶液的熔点。添加剂还可通过改变染料的粘性阻力而改变电解质的电子特性（响应速度、电流/时间特性），并因此改变使用这种电解质的电光装置的特性。5,140,455号美国专利对一些添加剂进行了说明，这些添加剂可降低电流的泄漏或减少逆反应。虽然离子液体本身具有导电性，但在离子液体中也可以加入诸如固体盐类物质这样的其他离子物质，从而降低离子液体的凝固点、改变离子的导电性或使离子液体具有其他的特性（如形成插层所用的离子等），这一方面将在以后进行说明。此外，高浓度的离子物质可抑制消色反应。

传统溶剂（比如非离子溶剂）与离子液体的混合物或者两种或多种离子液体的混合物可使电解质溶液具有离子液体的高离子浓度特性以及传统溶剂的低粘度特性。混合型溶剂可控制粘

度、改变离子导电性、改变凝固点、改变电变色反应的动力学、改变溶解性（即改变添加成分的溶解性，比如改变染料和紫外线稳定剂的溶解性）、提高可加工性或使电解质溶液具有其他特性。一般而言，在优选情况下，传统有机溶剂在电解质溶液中的体积至少在 80% 以下，更理想的情况是在 30% 以下，最佳的情况是在 20% 以下。表示离子浓度的另一种方式是摩尔含量，即每升溶液中含有的离子数。在优选情况下，电解质溶液中所具有的离子物质浓度应大于 1 摩尔/升，更理想的浓度是大于 2 摩尔/升，最理想的浓度为大大于 3 摩尔/升。如果假设混合后体积不发生变化，将 1-丁基-3-咪唑啉双（三氟甲基磺酰基）亚胺和碳酸异丙烯酯按体积比为 80%/20% 的比例混合后，得到的混合物的离子浓度为 2.7 摩尔。如例 8 和例 9 所示（见下文），离子液体-传统溶剂混合系统具有多种优势，比如玻璃化转变温度更低、颜色一致性更好以及漏电量在可接受的范围之内（装置的漏电量是通过对装置施加一个稳定的电压，并使装置保持在一个固定的透光或反射状态，然后再测定装置处于稳态时的电流而得到的）。

最理想的非离子助溶剂为碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、环丁砜、甲基环丁砜以及 γ -丁内酯。D. Varaprasad 等人的 6, 245, 262 号美国专利中的非离子溶剂被称为增塑剂，这些非离子溶剂包括三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、乙腈、苯丙酮、3-羟基丙腈、甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、碳酸丁烯酯、碳酸甘油酯、2-乙酰基丁内酯、氰乙基蔗糖、 γ -丁内酯、2-甲基戊二腈、N, N'-二甲基甲酰胺、3-甲环丁砜、甲乙酮、环戊酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、苯乙酮、戊二腈、3, 31-氧化二丙腈、2-甲氧基乙基醚、三甘醇二甲基醚或这些物质的组合。

图 1 所示的自消光电变色装置具有极好的颜色均匀度。这种结构的装置含有至少一种具有电化学活性的物质，这种具有电化

学性的物质有时被称为氧化还原活性材料或氧化还原染料,这种氧化还原染料可发生氧化还原反应,反应过程伴随有颜色的变化。图1所示的装置也被称为单隔室装置,因为所有的电化学反应只发生在由两个导体中所含的电解质层与垫片围成的一个隔室内。自消光是指电变色过程的自动恢复,电变色过程在装置失去启动电力后,经历时间很短(一般而言,电变色过程只经历几秒钟或几分钟,但电变色过程的时间可根据电解质的组成而变得更长)。然后电变色装置恢复到未加电时的颜色状态。在未通电的情况下,装置的光学性质复原过程是十分迅速的,例如这一复原过程用时少于5分钟,优选的情况是少于30秒钟。对于电变色消光镜而言,这些时间是指消色以及着色程度达到50%的时间。所需的着色及消色时间取决于电变色装置的使用。电变色窗户可以有更长的着色时间,并且应该有更长的消色时间,这种性质有时被称为断路记忆,A.W.CzanClerna等人在《太阳能材料及太阳能电池》上发表的“建筑用电变色窗的耐用性问题及使用寿命预测”一文(56卷,1999年,419-436页)对断路记忆进行了说明,该文献在此通过引证被并入本文。A.W.CzanClerna等人对建筑用电变色窗所应有的许多性质进行了说明。电光显示器应该具有更快的动力学特性,比如计算机的显示器应该具有更快的动力学性质,而偶尔更新的信号群可以具有较慢的动力学性质。自消色作用的发生是因为在通电状态下装置中有逆反应发生,逆反应是通过装置处于稳态下所具有的泄漏电流而没定的,其中在稳态下装置的驱动电压一定,着色程度一定。某些逆反应对于自消光而言是需要的,例如对汽车的反视镜而言,逆反应是需要的。然而,某些较高的值会引起许多其他问题,比如会造成消色不匀的问题,这一点将在以下进行说明。电解质溶液中较高的离子浓度可增强正反应,即加强着色作用,而离子物质的浓度和电解质液体的粘度会减慢逆反应的速度,即减慢消色的速度。正反应快和逆反应慢可以使电压在装置中的分布更加均匀,并使本发明中

电光装置的着色高度均匀。本发明所具有的着色均匀性在几个方面是十分有益的。第一，均匀的着色可使装置面积更大，当通过导体向装置加电后，装置会呈现出均匀的颜色，其中的导体通常是位于装置周边上的汇流条。在典型的装置中，当装置的面积增大时，离子浓度比较低，靠近汇流条区域的颜色比中间部分的颜色深。本发明中电变色装置所用离子液体导电性的第二个优势是整个装置内的电压分布更加均匀，这样就减小了氧化还原染料在活化状态下的电泳分离程度。相比这下，使用传统非离子溶剂的电变色装置在长时间通电时，比如在通电几十分钟或更长的时间后，氧化还原染料电泳分离作用会使汇流条附近的区域形成着色带。第三，逆反应和正反应并不会随温度而均匀地增加，因此在使用传统非离子溶剂的电变色装置中，正反应和逆反应的速率差可能会很大，这就会使在 25℃ 具有均匀颜色的装置在 40℃ 时出现不均匀的颜色。此外，着色不均匀性会随装置尺寸的增大而增加，最严重的是这种着色不均匀性会随汇流条与离汇流条最远的电极之间的距离增加而增加。温度的变化尤其会对汽车外部的反光镜造成影响，汽车的外部反光镜一般比车内的反光镜大，在寒冷的天气里汽车外部的反光镜可能需要被加热，从而除去雾气，汽车外部的反光镜在白天可能需要进行着色，从而降低太阳光的刺眼程度，并由此提高行车的安全性。随着反光镜尺寸和增加，着色不均匀性以及温度变化所导致的着色不均匀性会变得更加明显，与使用传统非离子溶剂的电变色装置相比，本发明中的电变色装置这一问题并不严重。

电变色装置的电解质中离子物质的浓度是包括离子液体、盐类物质、染料等所有盐类物质浓度（即含有阴离子和阳离子）的总和。测定电变色装置尺寸的另一种方法是测定图 10 所示极性相对的两个汇流条之间的距离。图 10 所示的电变色装置使用了两个导电面朝内的基板 54。两个电极 56 和 58 所用的汇流条之间

的距离为“W”。由于反光镜的形状的原因，这一距离可能不是以一定的；因此，所使用的距离是一个平均距离。同样，通过测定周边密封条之内的宽度可以测定电变色装置的尺寸。然而，对于大多数实际装置而言，因为密封条或汇流条的宽度在每一侧只增加几毫米，所以距离“W”不会出现重大的差别，汽车内部反光镜的汇流条之间的距离“W”约在5~8厘米，汽车外部反光镜的汇流条之间的距离约在7~20厘米之间。本发明中电变色装置的电解质层厚度一般小于1毫米，更优选的厚度为小于0.5毫米。对于汽车用电变色反光镜而言，优选的厚度小于0.25毫米，这样可达到可接受的自消光速率。

只要装置的着色均匀，并且自消色以可接受的速率进行，则无论多大的泄漏电流都是可以接受的。不同大小的反光镜会有不同的泄漏电流。对于大小约为25厘米×6厘米的车内反光镜而言，装置工作区域的优选泄漏电流应小于0.5毫安/平方厘米。

可聚合的材料，比如共反应单体、加成反应单体以及催化剂和引发剂等可加入到电解质中。单体在电解质加入到装置后可就地聚合，或者固化成薄膜，然后分层。同样，所加入的组分还取决于加工方法，比如取决于热固化、紫外线固化或其他放射固化方法。由于单体添加剂在聚合后可能会变得不兼容，所以在选择材料时一定要仔细小心。6,245,262号美国专利和5,940,201号美国专利对材料和加工过程的细节进行了说明。一般而言，优选的材料基于环氧类化学物质、氨基甲酸乙酯类化学物质和丙烯酸类化学物质。为了使就地聚合具有低收缩性，添加剂的浓度通常低于溶剂的25%。

非电化学活性染料（具有所需的颜色）、表面活性剂以及其他改性剂可根据所需的装置特性和加工性能而加入到电解质溶液中。这些方面在前面的参考文献中有所论述。举例而言，还可

以在电解质溶液中加入近红外线吸收剂（见 D. Thieste 等人的 WO 99/45081 号专利申请，该专利申请的标题为“吸收近红外线的电变色化合物以及含有这种化合物的装置”，该专利申请在此通过引证被并入本文），从而在这些装置用作窗户时，这些装置可以吸收更大范围的太阳能。

本发明中的电变色装置可含有其他物质层，这些物质层沉积在一个电极上。这些装置的示意图如图 2 和图 3 所示。图 2 所示的装置 34 与图 1 所示的装置 10 相似，不同之处在于装置 34 带有另外的电化学活性物质层 36。电化学活性物质层 36 或者沉积在导电层 16 上或沉积在导电层 18 上（如果基板 12 或基板 14 本身是导体，则电化学活性物质层可沉积在基板 12 或基板 14 上），或者电化学活性物质层同时沉积在这两个导电层上；为了方便起见，图中所示的电化学活性物质层沉积在第二导电层 18 上。制备电化学活性物质层所用的具体材料是氧化钨、普鲁士兰、氧化钼、氧化钒、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯以及这些物质的衍生物和混合物（4, 671, 619 号美国专利和 5, 729, 379 号美国专利对使用这些物质层所制成的装置进行了说明；其中 4, 671, 619 号美国专利于 1987 年 6 月 9 日被授予 T. Kamimori 等人，该专利的标题为“电光装置”；5, 729, 379 号美国专利于 1998 年 3 月 17 日被授予 P. M. Allemand 等人，该专利的标题为“电变色装置”；这两项专利在此通过引证被并入本文）。

导电层 16 和导电层 18 本身又可分成几层。例如，氧化锡所构成的导电层可沉积在抗彩虹涂层的顶端。电化学活性物质层可以是两层不同材料形成的复合物。

在这种结构中，溶液 30 将包括离子液体和至少一种氧化还原活性化合物。举例而言，如果使用氧化钨作为阴极层，则电解质至少使用一种阳极材料（比如二茂铁、吩噻嗪）。电解质还可

含有锂盐、钠盐和钾盐等盐类物质。在着色过程中，电解质所产生的离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 以可逆方式注入到氧化钨中。优选的情况是，在使用这盐类物质时，有关的阴离子与离子液体溶剂中的一种阴离子相似或相同。一种既具有染料氧化还原性质又可作用锂离子源的材料是碘化锂（见 T. Kamimori 等人的 4, 671, 619 号美国专利）。

具体的阳极电化学活性层 36 由聚苯胺构成，这种物质可以与本发明中电解质溶液中的电变色剂这样的阴极染料共同使用。

还有许多其他的功能性涂层可以改变图 2 所示装置 34 的功能。一个具体的实例是图 3 所示的装置 38；除了在电化学活性层 36 上涂有一层离子选择传递膜 40 之外，装置 38 与装置 34 是相同的。这层离子选择传递膜 40 可允许锂离子穿过，但会阻止或减缓溶液 30 中较大离子的运动。离子选择传递层 40 限制逆反应，并提高装置的记忆性。这一点对于面积大的窗户而言是一个有用的特性，因为这会使窗户的着色更加均匀。6, 178, 034 号美国专利对离子选择传递层和装置进行了说明，该专利于 2001 年 1 月 31 日被授予 P. M. Allemand 等人，其标题为“电变色装置”，该专利在此通过引证被并入本文。

在某些电变色装置中，可能有两个如图 4 所示的插入层。图 4 表明的是装置 42，装置 42 与装置 34 相似，不同之处在于装置 42 的导电层 16 和导电层 18 上有电化学活性物质层。图 4 中的第一导电层 16 上覆盖有电化学活性物质层 44，第二导电层 18 上覆盖有电化学活性物质层 36。电化学活性物质层 44 或 36 中必须有一层是可以电变色的，另一层电化学活性物质（对电极）可以是电变色的，或者只存储离子。如果电变色层含有氧化钨或氧化钼，则另一层电化学活性物质可包括聚苯胺、氧化镍、氧化铈和氧化钒。存储离子的具体非电变色层由铈-钛氧化物和钒-钛氧化物

构成。在装置的组装过程中。这些层中的一层通常是经过预还原或与锂离子这样的阳离子进行过插层反应。当离子从另一电极被发射出来并进入电变色层时，装置的光学性质发生变化。对于阳极电变色层而言，释放出电荷也可使其颜色发生变化。装置 42 中的溶液 30 除含有离子液体溶剂外还可以含有紫外线稳定剂。可以选择的是，装置 42 中的溶液 30 可含有盐类物质，该盐类物质的阳离子可从对电极运动到电变色层中，反之亦然。一个具体的实例是，如果锂离子插入到电极中，则电解质中可加入锂盐。在电解质中甚至可加入质子源，只要质子源在电解介质中离解即可，质子源通常由酸类物质构成。此外，在优选情况下，加入的盐类物质中的阴离子应与离子液体中的阴离子相似。优选的锂盐是三氟甲基磺酸锂、双（三氟甲基磺酸基）亚胺锂、双（全氟化乙基磺酰基）亚胺锂以及三（三氟甲基磺酰基）甲烷锂。下列专利中给出了具体的电变色层、对电极及装置部件：6, 266, 177 号美国专利、6, 327, 070 号美国专利、6, 172, 794 号美国专利，6, 266, 177 号美国专利于 2001 年 7 月 24 日被授予 P. M. Allemand，该专利的标题为“电变色装置”，6, 327, 070 号美国专利于 2001 年 12 月 4 日被授予 H. W. Heuer 等人，该专利的标题为“基于聚（3, 4-亚乙二氧基噻吩）衍生物和铈酸锂对电极的电变色部件”；6, 172, 794 号美国专利于 2001 年 1 月 9 日被授予 M. S. Burdis，该专利的标题为“电变色装置”。

其他使用电解质的色原装置也可从本发明获益。这些色原装置被称为用户控制的光变色装置和光电化学装置（见 6, 246, 505 美国专利以及 C. Bechinger 等人在《自然》杂志上发表的“光电变色窗户和显示器”（383 期，1996 年，608-610 页），6, 246, 505 号美国专利于 2001 年 6 月 12 日被授予 G. Teowee 等人）。在这些装置中，着色过程是由光线触发的，并可由用户控制。这些装置在结构上可与图 4 所示的装置 42 相似。

本发明还包括通过真空填充法制备电光装置的方法。许多种类的电光装置可通过真空填充技术进行制造，这些电光装置包括电变色装置、电反光装置以及电发光装置，并包括镜子、窗户、滤光器、发光板以及显示器。

使用真空填充技术可以方便地制造含有本发明中离子液体的电光装置。由于离子液体的蒸汽压可以忽略不计，所以在应用真空填充这项技术时不必担心形成气泡以及填充设备被离子液体溶剂所污染这些问题，但常规的非离子溶剂存在这些问题。此外，重要的一点是，即使在提高温度的情况下（见实例 14），离子液体的蒸汽压也极小，这就确保离子溶剂不会蒸发，从而不会导致溶解在溶剂中的溶质浓度发生变化。

正如前面所说明的，由于离子液体的蒸汽压很低，所以真空填充法是组装电光装置的一种极具吸引力的方法。在真空填充过程中，一个带有装料口的空装置单元（不含电解质）和盛放在另一容器中的电解质被放置在一个隔室中，并对隔室进行抽真空处理。然后在真空状态下将该单元的装料口浸没到电解质中。然后在该装料口始终浸没在电解质溶液中的状态下解除隔室的真空。如果离子溶液的粘度高（比如大于 10 厘泊），可通过使电解质溶液与热源相接触，或在填充过程中对电解质进行加热，或者在经过加热的隔室中进行填充操作，或通过其他方式对电解质溶液进行加热。电解质所处的环境压力会使电解质充入到装置单元中。将经过填充的装置单元取出隔室，并将装料口密封起来。

图 5a 表明的是真空隔室 46。空气或气体（比如惰性气体）通过通道 48 被抽出或被引入到隔室 46 中。图 5a 表明了隔室 46 中建立真空后的填充过程。隔室 46 可带有引入电解质的其他通道和单元，这些通道和单元在图 5a 中没有画出。该隔室包括容器 50，该容器中盛放溶液 30。隔室 52 由两个基板和密封板构

成(比如隔室 26 由第一基板 12、第二基板 14 和密封板 24 构成,基板上均覆盖有涂层)。密封板上带有装料口 28,该装料口被用来向隔室 52 中填充溶液 30。装料口 28 可带有一个或多个孔。图 1~图 4 所示的基板和物质在隔室形成之前就已经结合在一起了。为了进行填充过程,一个或多个空的单元连同电解质溶液要被放入到隔室中。离子液体溶液 30 也被引入到真空隔室中,其中离子液体 30 含有一种或多种离子液体、一种或多种氧化还原染料;可以选择的是,离子液体溶液 30 还可以含有非离子助溶剂、一种或多种紫外线稳定剂、一种或多种就地聚合的可聚合单体以及一种或多种多种聚合反应催化剂和/或引发剂。在对隔室进行抽真空过程中,装置单元和离子液体溶液是分离的。如果象 5, 140, 455 号美国专利所述的非离子传统溶剂的情况一样,填充溶液具有较高的蒸汽压,则溶剂会蒸发,并导致隔室中的真空压力不会低于溶剂的蒸汽压。同样,如果出现 5, 140, 455 号美国专利所述的传统非离子溶剂的情况,填充溶液具有较高的蒸汽压,则溶剂的蒸发;尤其是在真空状态和加热情况下的蒸发会使溶质的浓度偏离其最优值,因为在传统非离子溶剂发生蒸发的条件下离子液体不会发生蒸发,所以离子液体中的溶质浓度不会变化。由于离子液体的蒸汽压极低,所以在隔室中建立真空的过程很快;而且,真空系统不会消耗电解质。另外,对于传统的非离子液体而言,填充室中总会存在气泡,这一点取决于非离子液体的蒸汽压。有关气泡现象的详细论述可见 5, 140, 455 号美国专利。由于本发明中离子液体的蒸汽压可以忽略不计,所以在隔室中可以迅速、高效地建立真空状态,而且真空系统不会消耗溶剂,也不会有气泡形成。如图 5b 所示,在隔室处于真空状态下将单元的装料口浸没到离子液体中,然后在装料口始终浸没在电解质中的状态下解除隔室的真空;可以选择的是,可对隔室进行加压,使隔室中的压力高于大气压。如图 5c 所示,装置单元内、外的压差使离子液体充入到单元中,图 5c 表明的是真空压力被惰性气体

或空气压力所取代后的隔室 46, 其中惰性气体压力或空气压力高于此前所建立的真空压力, 优选的情况是使隔室 46 中的压力恢复到大气压或高于大气压的压力。经过填充后的装置单元从隔室中取出, 并使用热固化粘接剂或经紫外线照射而固化的粘接剂将装料口密封起来。碳酸异丙烯酯是一种常用的电解质材料, 这种材料在 20℃ 下的蒸汽压为 0.03 毫米汞柱。环丁砜也是电变色装置所用的一种添加剂, 这种物质的熔点为 27.6℃, 在其熔点温度下的蒸汽压为 0.0062 毫米汞柱。离子液体的蒸汽压可以忽略不计 (见 Gordon C. M. 在《应用催化》上发表的“离子液体催化的新进展”一文, 222 期, 2001 年, 101~117 页; Earle J. M. 在《绿色化学》上发表的“第尔斯-阿尔德离子液体中的反应”一文, 第 1 期, 1999 年, 23~25 页)。对本发明而言, 在填充条件下低于 0.003 毫米汞柱的蒸汽压力是可以忽略不计的压力, 在优选情况下, 在填充条件下低于 0.001 毫米汞柱的蒸汽压力是可以忽略不计的压力。压力是否可以忽略不计可以由一项试验确定, 在这项试验中, 溶剂被放置在一个带有 1.5 平方厘米开口的开放容器中, 并在 100℃ 以及 0.1 毫米汞柱的真空压力下放置 1 小时。在这些条件下, 溶剂的蒸发损失量应该小于 1 毫克, 优选的是小于 0.1 毫克。

其他的填充技术, 比如 5, 140, 455 号美国专利中所述的填充技术也可用来制造本发明中的电光装置。这些其他的填充技术包括注入填充技术, 在注入填充技术中, 电解质是被压力压入到装料室中的。优选的情况是在装料室上再开一个孔, 从而将装料室中的气体放掉, 或者填充装置具有排气功能。

下面的实例表明了本发明的操作性能。

例 1: 离子液体溶剂中紫外线稳定剂的吸收光谱

经过测定, 碳酸异丙烯酯、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺、N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺以及含有 1% 紫外线稳定剂 Uvinul 3035 (乙基 2-氰基-3, 3-丙烯酸二苯酯, 巴斯夫在新泽西州的 Mount olive 生产厂生产) 的 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺溶液吸收光谱在 250~800 纳米之间。1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺和 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺都是本发明所用的离子液体溶剂。1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺由于具有更高共轭性, 所以对紫外线(波长低于 400 纳米)的吸收性好于 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺。1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺与紫外线稳定剂所形成的溶液是透明溶液体, 该溶液在 -30℃ 下放置 15 小时不会形成沉淀物。图 6 表明了这 4 种溶液的吸收光谱。

例 2: 带有含有氧化还原染料电解质溶液的电变色窗装置

ITO 基板被切成 2 个 5.25 英寸×3.7 英寸的长方形。在长方形的对角附近钻两个直径约为 3 毫米的孔。然后对基板进行洗涤、干燥, 并存储在干净的房间中。在第一块基板的四周撒上含有环氧类物质的 105 微米玻璃珠, 第二块基板放置在第一块基板上, 这样两块基板之间形成了一个腔体, 两块基板的中心在其长边方向上稍稍错开一些。这样, 两块基板暴露出来的边可被用来放置汇流条, 并进行导电接连。环氧密封材料在 120℃ 下进行固化。腔体在室温下用液体电解质溶液进行填充; 该液体电解质溶液含有 0.015M 的电荷转移络合物, 电荷转移络合物由溶于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺的 N, N'-二甲基电

变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺和 N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 4 - 苯二胺构成。在对腔体进行填充后, 使用特氟龙球将基板上的两个孔塞住(优选的情况是球的直径比孔径大 5 ~ 30 %), 并使用玻璃盖和环氧材料对腔体进行进一步的密封。使用超声波焊机在每块基板沿腔体长边方向上暴露出来的部分上焊上焊接条。然后在这些焊接条上连上导线。将这一窗户装置放置在分光计中, 并在施加 1.0 伏电压的情况下监测该装置在 550 纳米下的着色动力学性质, 从而确定这一窗户装置的电变色性能。该装置可变化到均匀的深兰色, 并在两个电极的导线短路后回到原始的无色状态。图 7 表明的是该装置着色状态和消色状态下的光谱。图 8 表明的是该装置在 550 纳米下的动力学跟踪情况。

例 3: 带有氧化钨涂层的电变色窗户装置

按照例 2 中所述的方法制备两个 ITO 基板, 不同之处在于本实例中的基不板进行钻孔, 并且基板上覆盖一层 300 纳米厚的氧化钨层(在导电一侧), 这层氧化钨中含有摩尔分率为 30% 的氧化锂(基于钨原子)。这一覆盖层是通过 6, 266, 177 号美国专利中所述的湿法化学富集过程而形成的。其他的方法, 比如化学蒸汽沉积法和物理蒸汽沉积法也可用来使这层氧化钨形成在基板上。这一层氧化钨在潮湿的环境及 135℃ 下进行烤制处理, 然后在 250℃ 下在空气中进行烧制处理。然后按例 1 所述的过程将基板制成装置单元。腔体的厚度为 175 微米。腔体中填充电解质, 其中电解质含有溶解在 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺中重量比为 1% 的 Uvinul 3035, 装料孔按例 1 所述的方法进行封闭。将该装置单元放置在分光计中, 并观察其在 1.2 伏和 - 0.6 伏电压下的 550 纳米着色动力学性质, 从而确定该装置的电变色性能。在传导(消色)状态下, 该单元 550 纳米波长光线的传导率为 76 %, 在完全着色状态下, 该单元 550 纳米波长光

线的传导率为 12%。图 9 表明了该装置在消色状态和着色状态下的传导光谱。

例 4: 含有溶于离子液体溶剂的氧化还原染料和
紫外线稳定剂这一电解质溶液的电变色窗户装置

该装置根据例 2 进行制备, 不同之处在于装置中填充的是由溶解于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺的 N, N'-二甲基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺 (0.015M)、二茂铁 (0.015 M) 和重量比为 1% 的 Uvinul 3035 所形成的电解质溶液。该装置所用的着色电压为 1.0 伏, 在着色状态下对 550 纳米波长光线的传导率为 41%, 在消色状态下对这一波长光线的传导率为 76%。

例 5: 含有溶于离子液体溶剂的氧化还原染料和
紫外线稳定剂这一电解质溶液的电变色窗户装置

该装置根据例 2 进行制备, 不同之处在于装置中填充的是由电荷转移络合物和溶解于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺中重量比为 1% 的 Uvinul 3035 所形成的电解质溶液; 其中电荷转移络合物是由溶解于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺的二氯 N, N'-二甲基电变色剂水合物与 N, N', N'-四甲基-1, 4-苯二胺 (0.015 M) 反应而形成的。该装置的着色电压为 1.0 伏, 在着色状态下对 550 纳米波长光线的传导率为 19%, 在消色状态下对这一波长光线的传导率为 70%。

例 6: 含有溶于离子液体剂的氧化还原染料和
紫外线稳定剂这一电解质溶液系统的镜子装置

电变色镜使用由 TEC15 (俄亥俄州的 LOF 公司生产) 制成的基板制造, 另一个电变色镜用铟-锡氧化物制造。使用银在 TEC15 基板不导电的一侧形成镜面。这些基板按例 2 中所述方法进行组装。经过钻孔的对电极是 ITO 电极。装置单元的间隙; 即填充电解质层间隙的宽度为 105 微米。在使用溶于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺的甲基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺 (0.015M)、二茂铁 (0.015M) 和重量比为 1% 的 Uvinul 3035 组成的电解质溶液对装置进行填充后, 对装置施加 1.0 伏的电压使其着色, 并通过电极短路进行消色。该装置单元在消色状态下对波长 550 纳米光线的反射率为 71%, 当处于着色状态时, 该装置以这一波长光线的反射率为 26%。在下, 该装置在着色 12 秒时对 550 纳米波长光线的反射率达到 26% ~ 71% 这一反射率范围的 50%, 在消色过程中, 使该装置对 550 纳米波长光线的反射率达到同一反射率范围 50% 所需的时间为 9 秒。

例 7: 含有溶解于离子液体溶剂的氧化还原染料和
紫外线稳定剂这一电解质溶液系统的镜子装置

该装置按例 6 所述的方法制造, 不同之处是该装置填充的是由 0.015M 的电荷转移络合物和溶解于 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺中重量比为 1% 的 Uvinul 3035 所形成的电解质溶液; 其中电荷转移络合物是由二氯 N, N'-二甲基电变色剂水合物与 N, N, N', N'-四甲基-1, 4-苯二胺反应而生成的。该装置在 1.0 伏电压下进行着色, 并在电极短路情况下进行消色。该装置在消色状态下对 500 纳光波长光线的反射率为 77%, 在着色状态下对同一波长光线的反射率为 7.7%。当对该装

置施加 1.0 伏的电压时, 该装置着色程度达到 50%所需的时间为 1.6 秒, 着色程度达到 80 % 所需的时间为 3.7 秒。

例 8: 测定离子液体的粘度和玻璃化转变温度

使用 DV - III+型 BROOKFIELD 粘度计的锥板附件测定 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺和碳酸异丙烯酯混合物 (体积比为 90: 10) 在不同温度下的粘度。图 11 和图 12 表明了这些液体的粘度数据。这些数据被拟合为下列线性方程:

$$\ln(\text{粘度}) = A + B / (T - T_g)$$

其中 T 是测量温度 ($^{\circ}\text{C}$), T_g 是玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$), A 和 B 是曲线的拟合常数。通过改变假设的玻璃化转变温度直至曲线的关联系数达到最大值可以确定玻璃化转变温度。对图 11 中的拟合而言, 线性关联系数 (R^2) 为 0.996, 对图 12 所示的溶剂混合物而言, 这一关联系数为 0.999。1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺的最佳拟合方程为:

$$\ln(\text{粘度}) = 601.41 / (T - T_g) - 1.483$$

其中该曲线的最佳拟合点位于玻璃化转变温度为 -85°C 这一点。1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺和碳酸异丙烯酯混合物的最佳拟合方程为:

$$\ln(\text{粘度}) = 967.35 / (T - T_g) - 2.694$$

其中该曲线的最佳拟合点位于玻璃化转变温度为 -130°C 这一点。

例 9: 使用 3 种不同电解质溶液的电变色装置之间的比较

根据例 2 中所述的方法制造三个装置。每个装置的工作面积为 0.94 平方厘米。双功能氧化还原染料为电荷转移络合物, 该电荷转移络合物由 5, 10-二氨基-5, 10-二甲基吩嗪(吩嗪)和 N, N'-二甲基电变色剂双[双(三氟甲基磺酰基)亚胺]盐(电变色剂)反应而生成。紫外线稳定剂为 UvinulTM 3035。离子液体含有 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺。表 1 列出了电解质溶液中每种组分的重量(克)

表 1

组分	装置 1	装置 2	装置 3
离子液体	18.765	20.86	0
碳酸异丙烯酯	1.7835	0	17.835
吩嗪	0.1517	0.1517	0.1517
电变色剂	0.5809	0.5909	0.5809
紫外线稳定剂	1.064	0.8633	0.9284

正如上表所示的, 装置 1 使用离子液体电解质溶液和非离子的碳酸异丙烯酯添加剂, 装置 2 使用不含碳酸异丙烯酯的离子液体, 装置 3 使用不含任何离子液体的碳酸异丙烯酯。装置 1 中电解质在 25℃ 下的粘度为 50 厘泊, 在 82℃ 下的粘度为 8 厘泊。从粘度测量值所计算得到的玻璃化转变温度为 -140℃。装置 1 和装置 2 的厚度为 63 微米。装置 3 的厚度为 175 微米。当装置 3 的厚度再减小时, 该装置的泄漏电流太大, 以至于该装置不能均匀着色, 尤其是该装置中心的颜色比四周的颜色浅。泄漏电流强度随电解质层厚度的增加而减小, 但其他参数保持不变。下面的

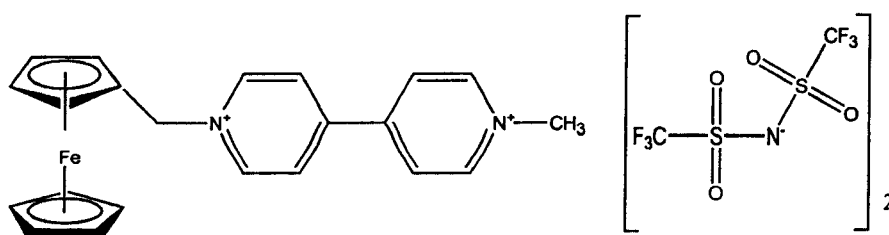
表 2 表明了这些装置的结果。这些装置的传导率在使用 0.9 伏电压进行着色时使用光纤分光计进行测定。

表 2

	装置 1	装置 2	装置 3
在消色状态下对 550 纳米光线的传导率 %	85	85	83
在着色状态下对 550 纳米光线的传导率 %	21	20	31
在完全着色状态下的泄漏电流 (毫安)	27.6	19.8	44.4
正常的泄漏电流 (毫安/平方厘米)	0.29	0.22	0.47

例 10: 合成双功能氧化还原染料; 使用溶于离子液体溶剂的
双功能氧化还原染料电解质溶液的电变色装置

在含有溶于乙腈 (20 毫升) 的 4, 4'-双吡啶 (681 毫克) 溶液中加入氯甲基二茂铁 (1 克)。该混合物在密封管中加热 24 小时, 加热温度为 130℃。然后对该管进行冷却, 并在减压条件下除去所有溶剂, 从而得到黄色固体物质; 然后用热甲苯液体对黄色固体物质进行洗涤, 随后进行干燥, 最终得到甲基二茂铁电变色剂的氯化物 (1.6 克)。这些甲基二茂铁电变色剂氯化物 (1.6 克) 被溶于含有 5 毫升甲基碘的乙腈液体 (20 毫升) 中。该混合液体在 100℃ 下加热 24 小时, 然后进行冷却, 并在减压条件下除去所有溶剂。得到的黄色固体被溶于水 (100 毫升) 中, 从而制成清澈的溶液。然后向这一清澈的溶液中加入双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺锂 (3 克)。溶液中会生成黑色沉淀物 N-甲基-N'-甲基二茂铁电变色剂双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺, 通过过滤将这一黑色沉淀物分离出来 (产量为 3.1 克)。得到的这种产品就是双功能氧化还原染料, 其结构式为:



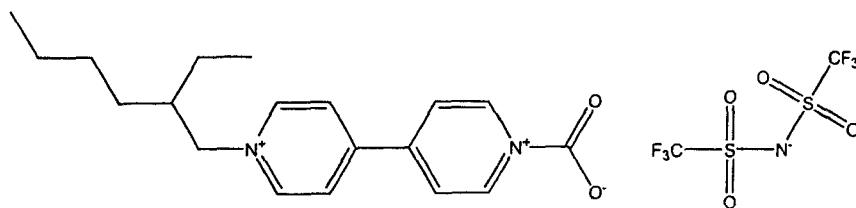
这种氧化还原染料被用于电变色装置，具体使用过程是：将这种氧化还原染料溶解于 N-丁基-N-甲基吡咯啉双（三氟甲基磺酰基）亚胺中，然后将这一溶液装入到电变色装置的腔体单元中；其中腔体单元由两块 ITO 基板和 O 形环构成。所制成的电变色装置通过循环施加电压可成功地反复进行着色和消色过程

例 11：使用离子液体溶剂和带有阴极物质和铈阳极物质
双功能氧化还原染料所形成的电解质溶液的电变色装置

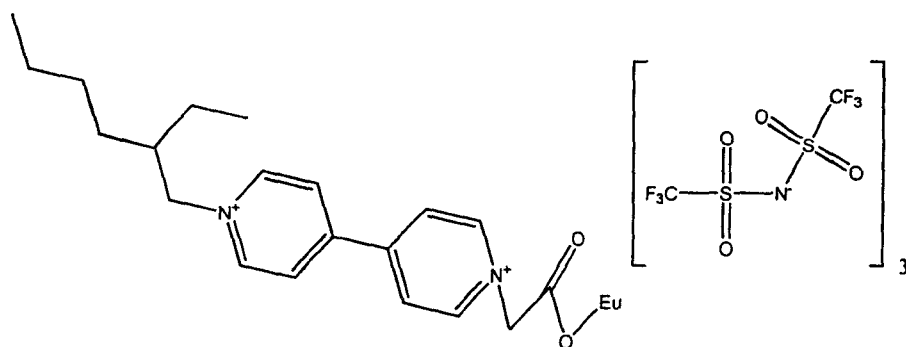
1 克氯化铈（II）和 2 当量双（三氟甲基磺酰基）亚胺氢的混合物被加热，直到没有气体逸出为止。加热所得到的产品是双（三氟甲基磺酰基）亚胺铈（II），该产品然后在 60℃ 及真空状态下被加热 4 小时进行提纯。双（三氟甲基磺酰基）亚胺铈（II）（100 毫克）和 N, N'-二乙基电变色剂双（三氟甲基磺酰基）亚胺（100 毫克）溶解于 N-丁基-N-甲基吡咯啉双（三氟甲基磺酰基）亚胺（2 毫升）中。所得到的溶液装入到两块 ITO 板之间。在循环施加电压的情况下，所制得的电变色装置可成功地重复进行着色和消色过程，其中装置的着色和消色过程估计是铈（II）氧化成铈（III）以及同时存在的二乙基电变色剂还原成相应的游离阳离子这一过程造成的。

例 12: 双功能氧化还原染料的合成及其在电变色装置中的应用

1-溴基-2-乙基己烷(1.2克)和4,4'-双吡啶(1克)溶于乙腈(20毫升)中,该混合物在封闭管中加热24小时,加热温度为130℃,产物经过提纯后得到4-(2-乙基己基)-4,4'-双吡啶碘化物(2克)。4-(2-乙基己基)-4,4'-双吡啶碘化物(0.5克)、氢氧化钠(40毫克)和1-溴乙酸的水合溶液经12小时回流,然后加入双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂(500毫克),溶液中会生成白色沉淀物。该白色沉淀物为4-(2-乙基己基)-4'-亚甲基羧酸盐-4,4'-电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺,对该白色沉淀物进行过滤和干燥(生成620毫克的产品)。4-(2-乙基己基)-4'-亚甲基羧酸盐-4,4'-电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺的结构式为:



该物质被用于电变色装置中。4-(2-乙基己基)-4'-亚甲基羧酸盐-4,4'-电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺(602毫克)与双(三氟甲基磺酰基)亚胺鎓(II)相混合,并被熔化;混合物保持熔化状态15分钟,从而生成4-(2-乙基己基)-4'-亚甲基羧酸盐(4,4'-电变色剂三(双(三氟甲基磺酰基)亚胺)鎓),该物质的结构式为:



通过将 4 - (2 - 乙基己基) - 4' - 亚甲基羧酸盐 - 4, 4' - 电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺铕(600 毫克)溶于 N - 丁基 - N - 甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺(3 毫升)中, 并将得到的电解质溶液装入到由 O 形环和两个 ITO 电极所形成的腔体中, 由此制备出使用这种物质的电变色装置。在循环施加电压的情况下, 所制得的电变色装置可成功地重复进行着色和消色过程, 其中装置的着色和消色过程估计是铕(II)氧化成铕(III)以及同时存在的二乙基电变色剂还原成相应的游离阳离子这一过程造成的。

例 13: 双功能氧化还原染料的合成及其在电变色装置中的应用

将 N, N' - 二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺与 1 当量的 5, 10 - 二氢基 - 5, 10 - 二甲基吩嗪(两种化合物合计 20 毫克)混合于 N - 丁基 - N - 甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺溶剂(10 毫升)中, 从而得到电荷转移络合物。还要制备 N, N' - 二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺(20 毫克)溶于 N - 丁基 - N - 甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺(10 毫升)的溶液, 并制备 5, 10 - 二氢基 - 5, 10 - 二甲基吩嗪(20 毫克)溶于丙酮(10 毫升)的溶液。经过测量, 这三种溶液的光谱在 300~900 纳米之间, 图 13 表明了这三种溶液的光谱。N, N' - 二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺的 N - 丁基 - N -

甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺溶液的光谱用“电变色剂”进行标记, 5, 10-二氢基-5, 10-二甲基吩嗪的丙酮溶液的光谱用“吩嗪”进行标记, N, N'-二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺和 5, 10-二氢基-5, 10-二甲基吩嗪的 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺溶液的光谱用“电荷转移络合物”进行标记。“电荷转移络合物”光谱在 450 纳米、665 纳米和 730 纳米处表现出了新的吸收频带, 这些光谱是 N, N'-二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺或 5, 10-二氢基-5, 10-二甲基吩嗪的吸收光谱中所不具有的; 特别建议使用这两种化合物生成电荷转移络合物。随后通过制备这种络合物的晶体并用 X-射线检测该晶体的结构来确认该络合物的构成。按例 2 所述的过程制备电变色装置, 不同之处在于使用 0.05M 的上述电荷转移络合物和 2-氰基-3,3-二苯基-丙烯酸乙酯(重量比为 5%)溶于 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺溶剂所形成的电解质溶液填充电变色装置的腔体,。

同样还制备含有较低浓度(0.03M)电荷转移络合物和含有 2%2, 4-二羟基苯酚的电变色装置, 这些电变色装置在 70℃下接受一组循环测试(79, 500 次循环测试), 在测试过程中电变色装置暴露在 2, 000 千焦的紫外线下, 测试结果表明电变色装置的性能没有明显的下降。如图 14 所示, 溶于 N-丁基-N-甲基吡咯啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺中的 5, 10-二氢基-5, 10-二甲基吩嗪和 N, N'-二乙基电变色剂双(三氟甲基磺酰基)亚胺之间电荷转移络合物的伏安图表明只有一个可逆的氧化波。

例 14: 溶剂在真空状态下的重量损失

在表面积为 1.5 平方厘米的容器中加入碳酸异丙烯酯(1 克), 并在 100℃和 1 毫米汞柱真空状态下对该容器进行加热。1 小时后, 使压力恢复到常压, 并使该容器冷却到常温。然后对样品进

行重新称重，剩余的碳酸异丙烯酯重量为 0.627 克。在表面积为 1.5 平方厘米的容器中装入离子液体 N-丁基-N-甲基吡咯啉双（三氟甲基磺酰基）亚胺（1 克），并在 100℃ 和 1 毫米汞柱真空状态下对该容器进行加热。加热 1 小时后，使压力恢复到常压，并使该容器冷却到常温。使用精度为 1 毫克的天平对样品进行称量，没有观察到样品的重量发生变化。

例 15: 含有由电变色剂和二茂铁相结合而形成的多功能染料 的电变色装置实例

电变色装置被制成车内后视镜的形状。该后视镜的长约 25 厘米，宽约 6 厘米。基板是 Sungate™300 玻璃（宾西法尼亚州匹斯堡 PPG 工业公司生产），该玻璃基板上覆盖有一层导电的氧化锡，该层氧化锡的电阻为 40.5 欧姆/平方厘米。电解质通过密封板上的小孔填充到装置中，该孔在填充操作后用紫外线固化密封剂封闭起来。电解质的厚度为 100 微米，电解质溶剂是离子液体（1-丁基-3-甲基咪唑双（三氟甲基磺酰基）亚胺）和碳酸异丙烯酯的混合物。电解质的厚度通过在密封材料的周边加入隔离球来控制，该装置的周边密封材料为环氧树脂。电解质的组成为 2.502 克离子液体、0.2378 克碳酸异丙烯酯以及 0.0973 克的双功能氧化还原染料，其中双功能氧化还原染料由电变色剂和二茂铁结合而成。当该装置在 0.9 伏电压下着色时，其对波长为 550 纳米光线的传导率从 79%降到了 16%。在汽车工程师协会 J1960 测试方法所规定的紫外线照射强度下，处于消色状态的装置暴露在 1,000 千焦的紫外线下，这一测试表明该装置具有良好的紫外线稳定性。

总之，本发明包括紫外线稳定剂、双功能氧化还原染料、这些染料溶于离子液体溶剂所形成的电解质溶液以及使用这些电解质溶液的电光装置。这些电解质的玻璃化转变温度通常为 -40

℃或更低的温度，这些电解质溶液使电光装置具有出色的耐用性和极好的性能。

本文前面对本发明所做的说明只出于说明和例证说明的目的，并不是涵盖了本发明的全部内容，也不是将本发明限定于本文所述的全部内容。很明显，根据本文所述的内容可以对本发明进行多种修正和改动。本文所选用的实例方案是为了对本发明的原理及本发明的应用进行最清晰的说明，从而使本领域中的技术人员能够在各种实施方案中最佳地使用本发明，并使这些技术人员掌握适合于具体用途的各种变化。本发明的范围由本文所附的权利要求加以限定。

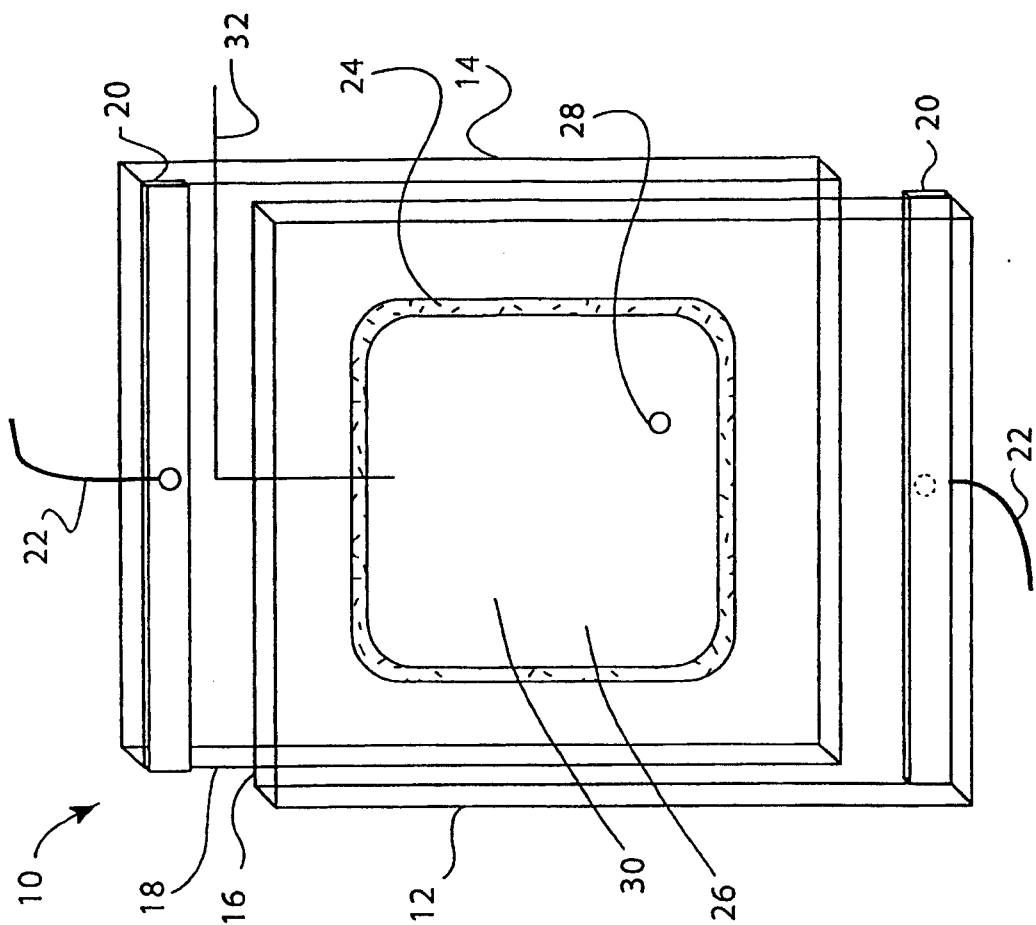


图 1b

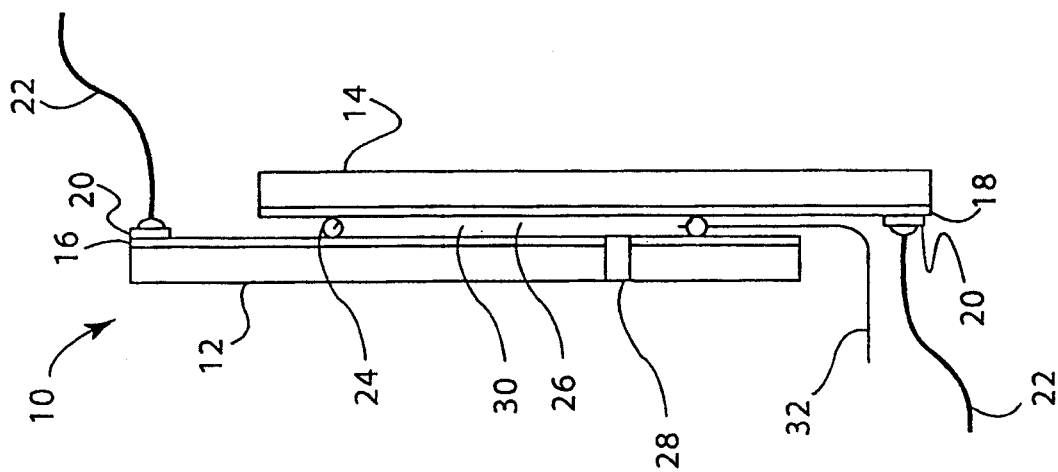
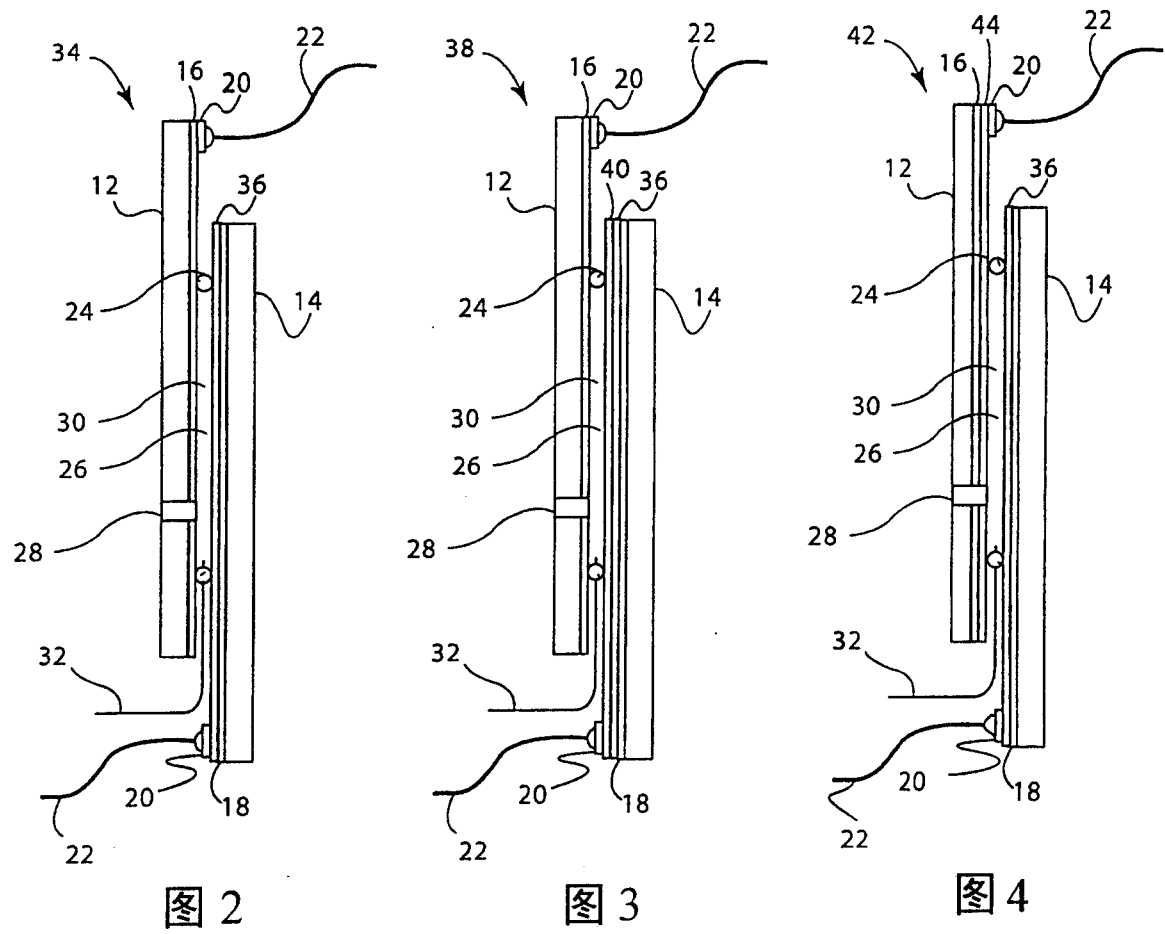


图 1a



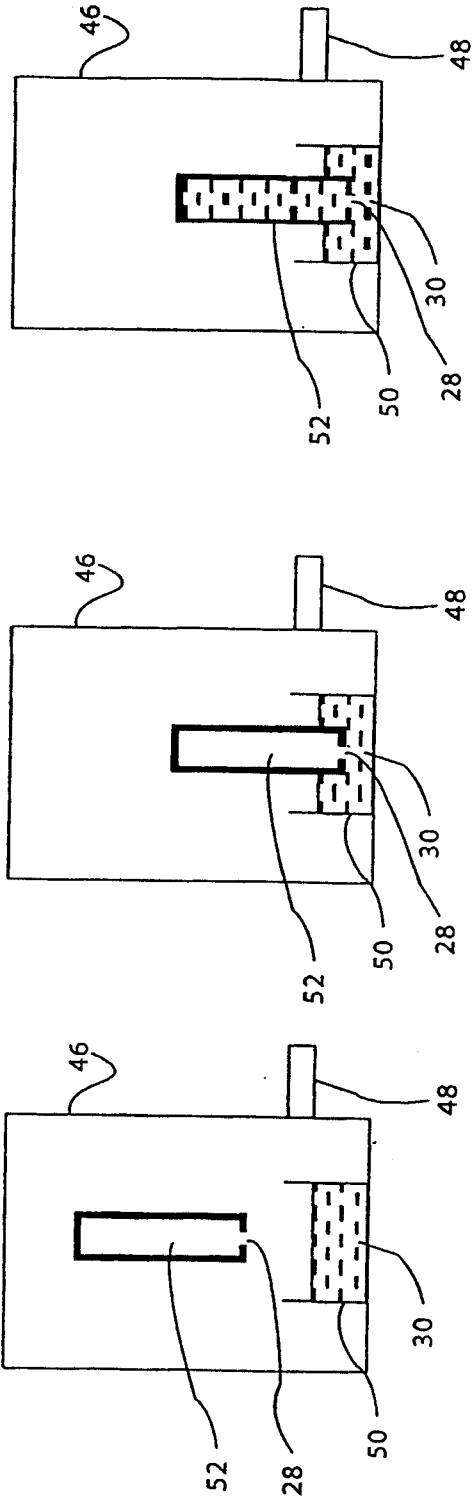


图 5a

图 5b

图 5c

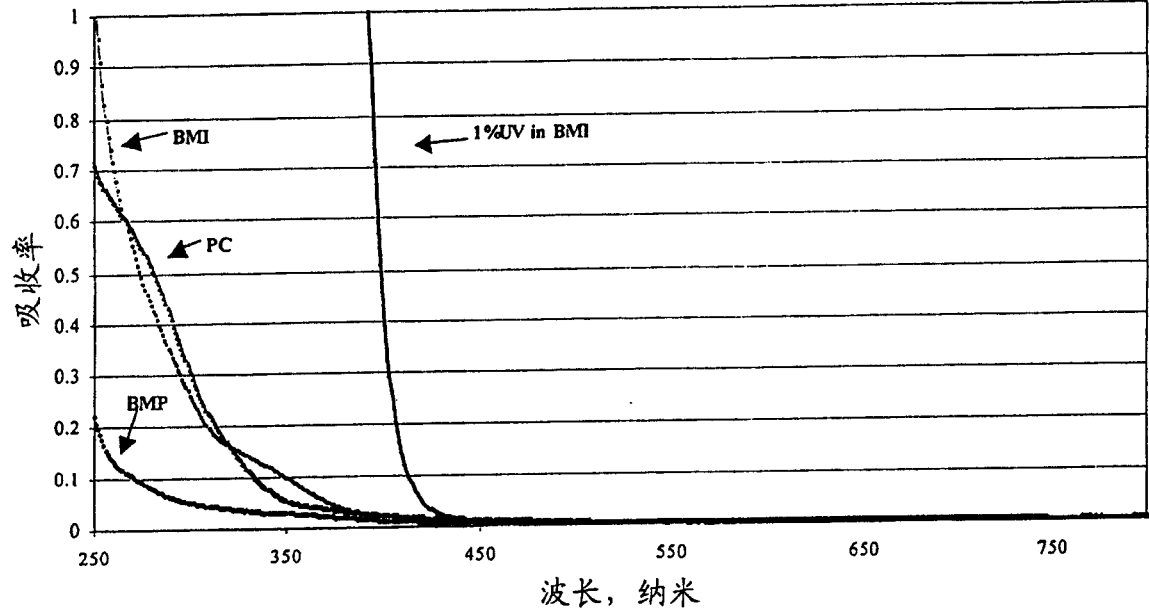


图 6

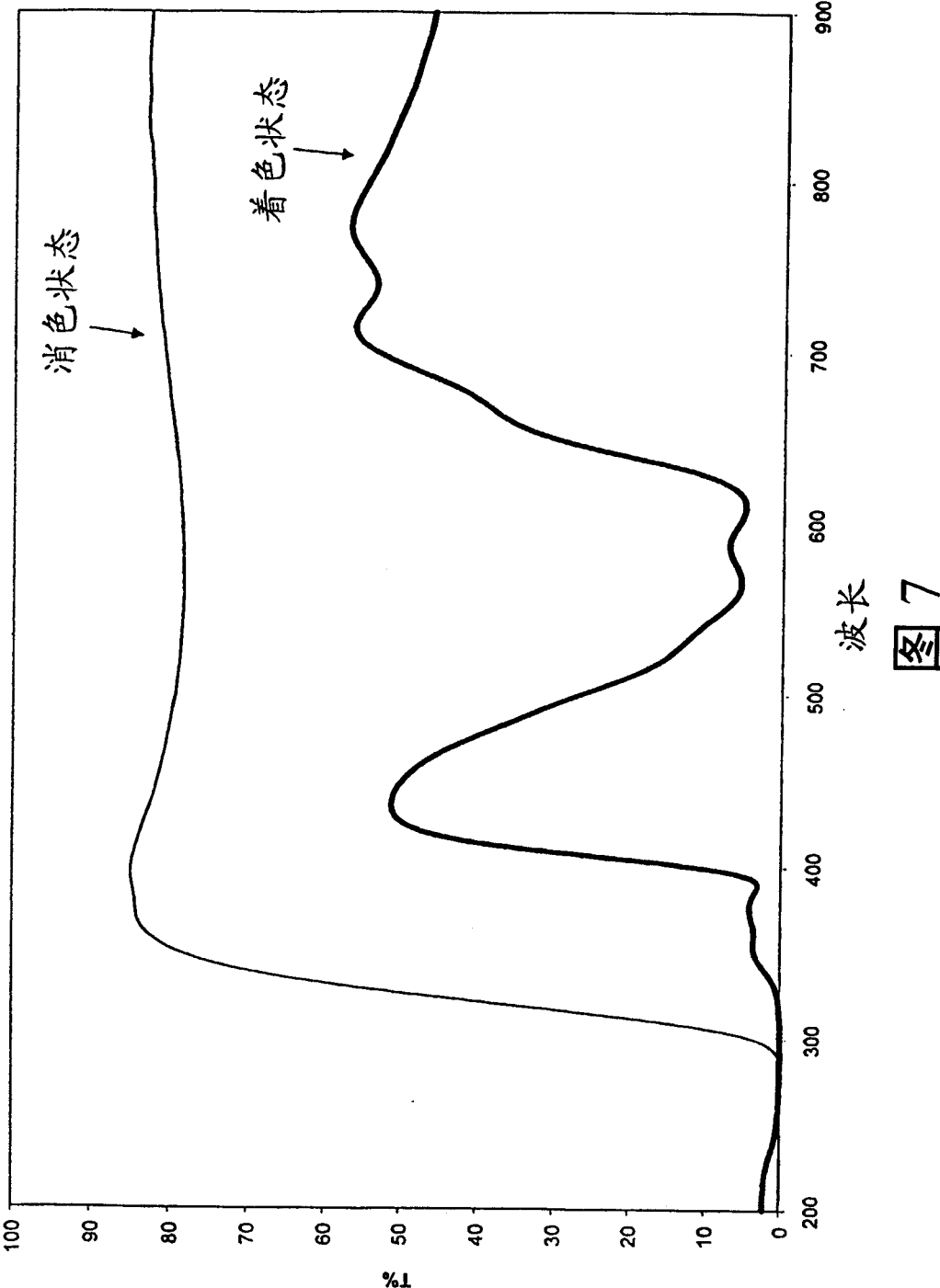


图 7

550纳米下的动力学特性

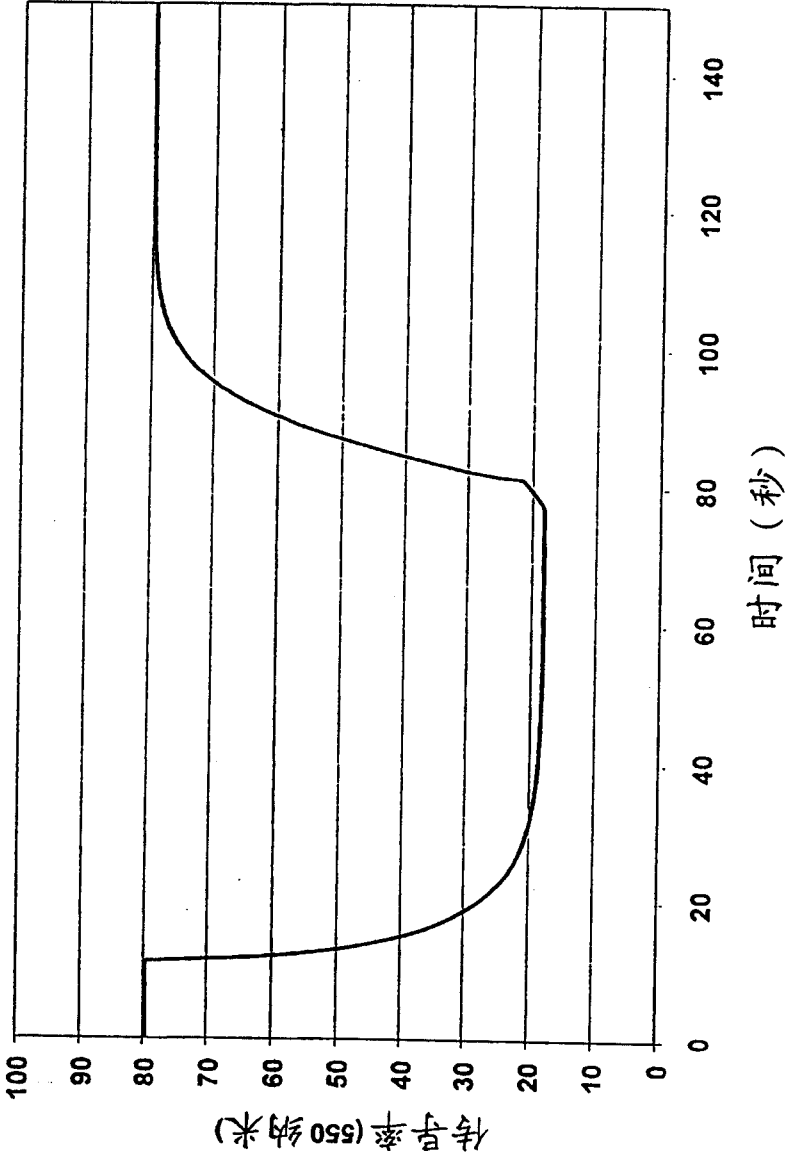


图 8

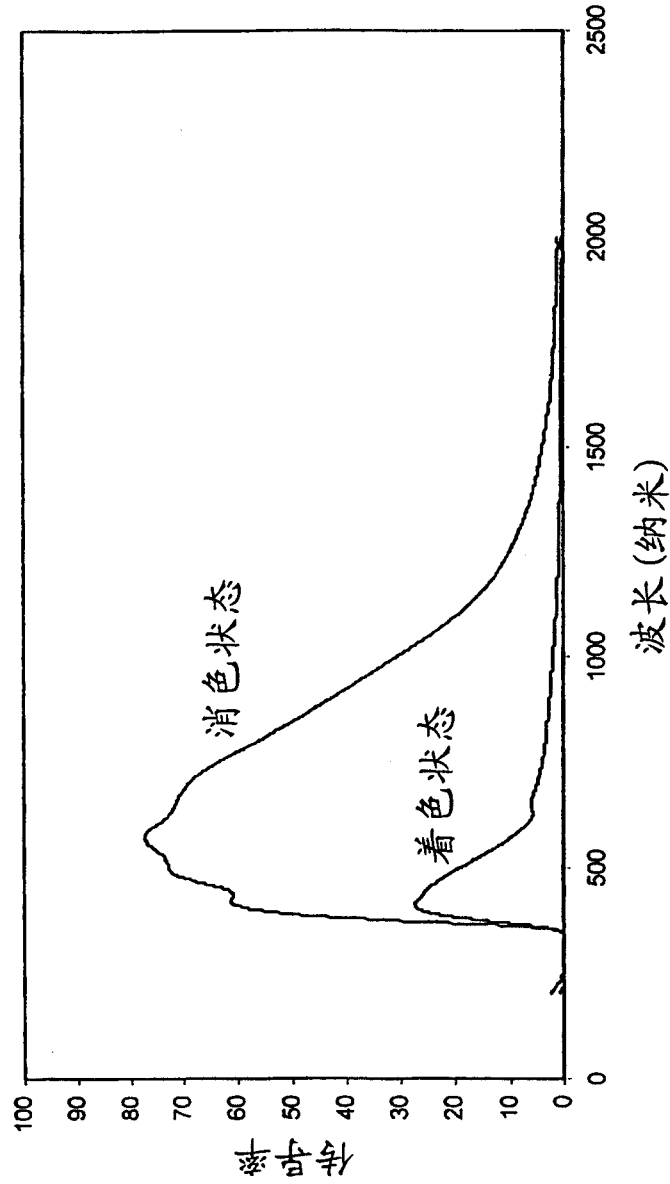


图 9

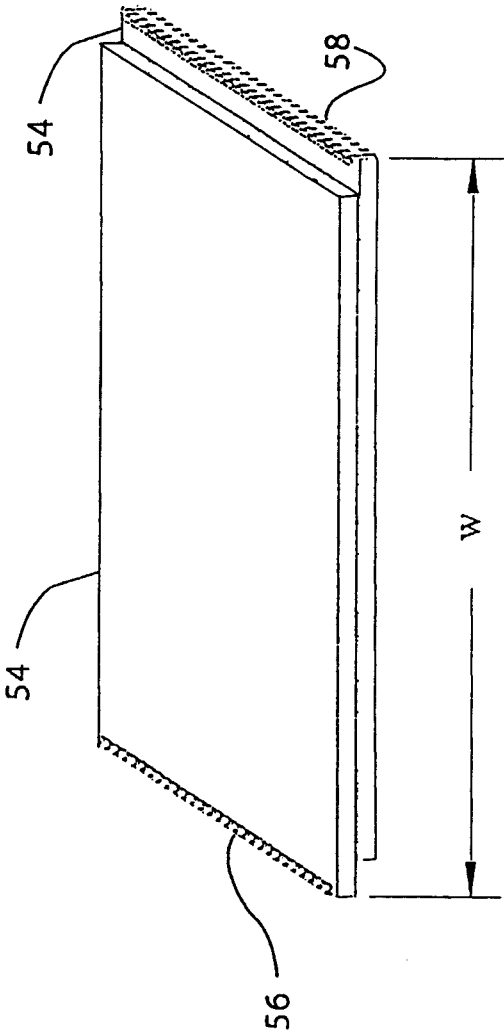


图 10

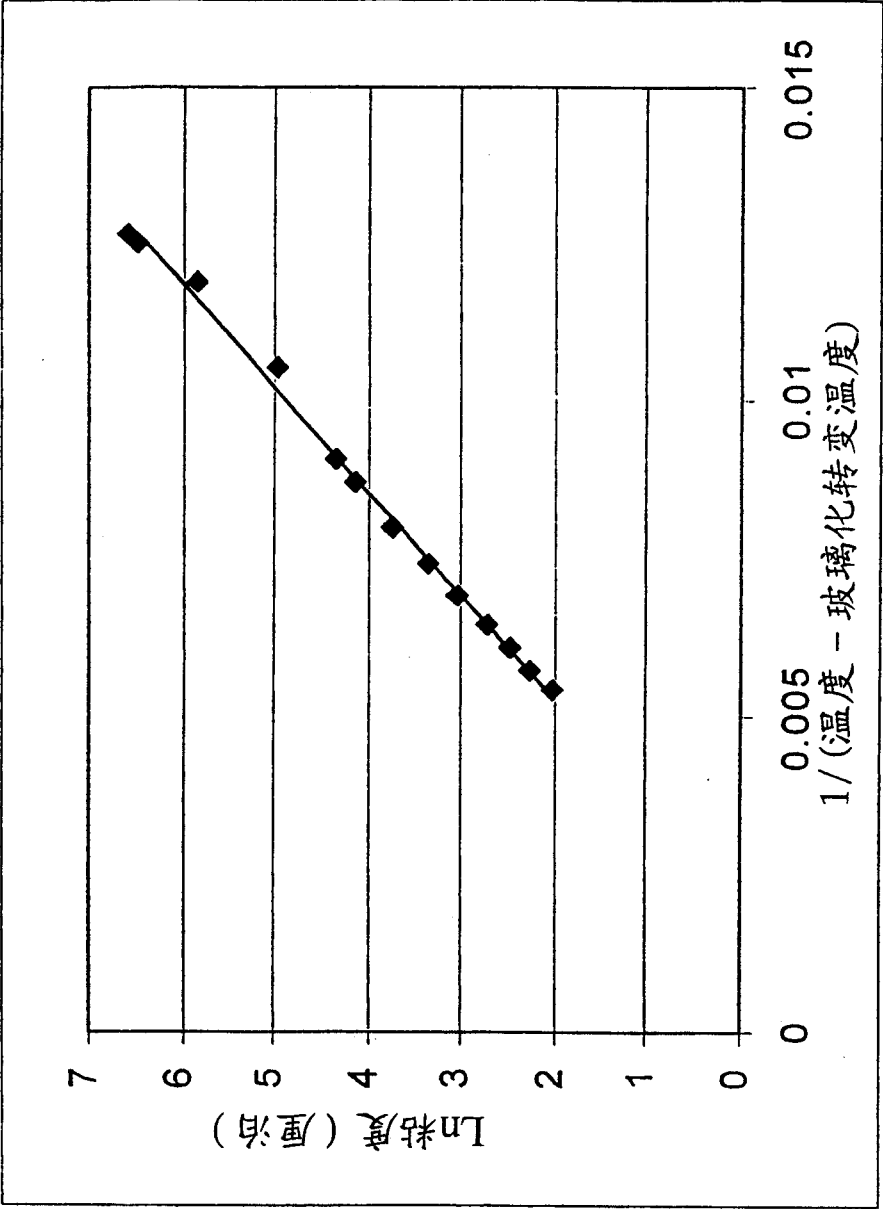


图 11

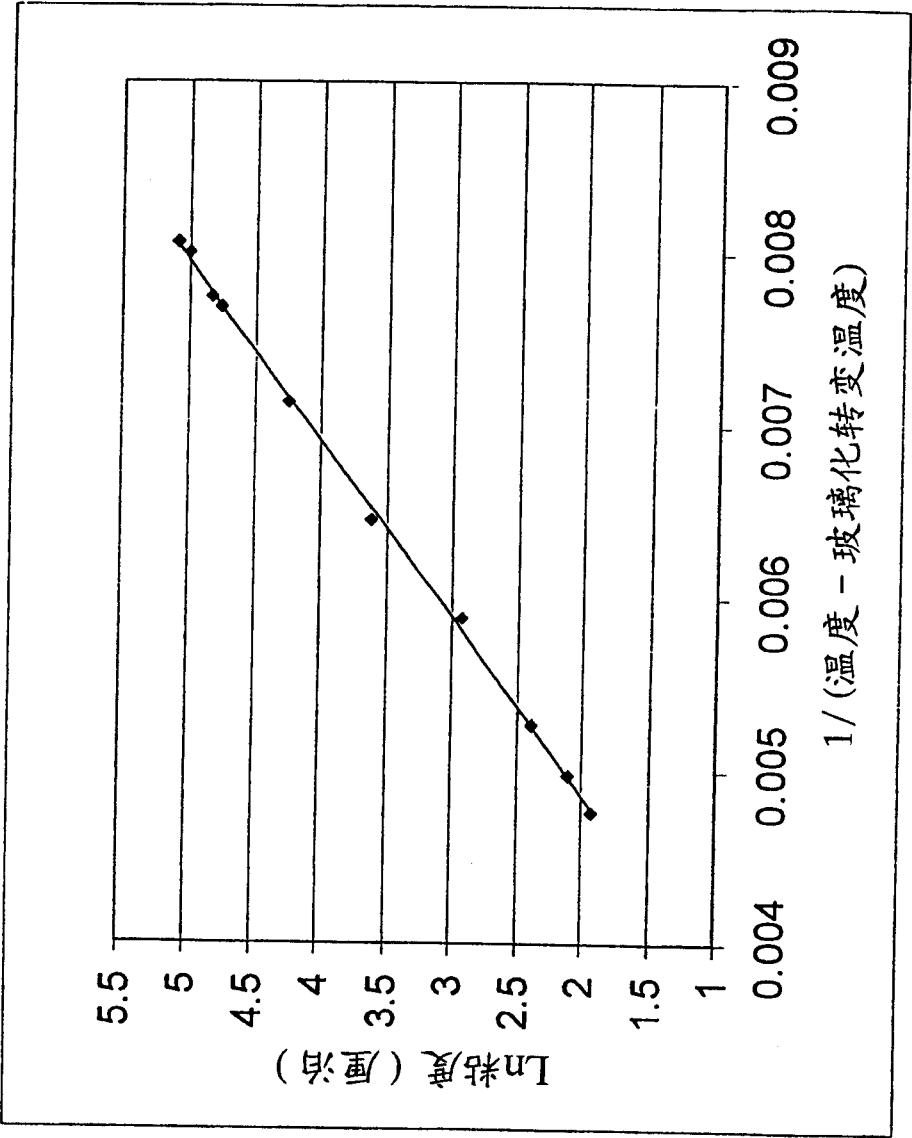


图12

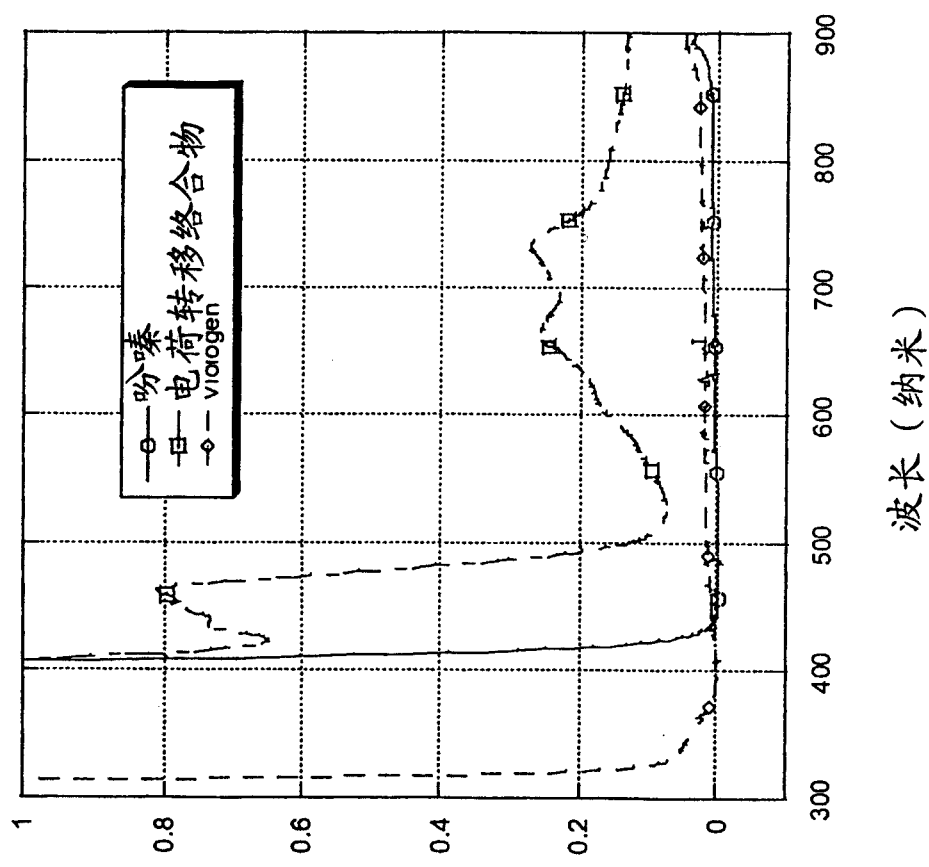


图13

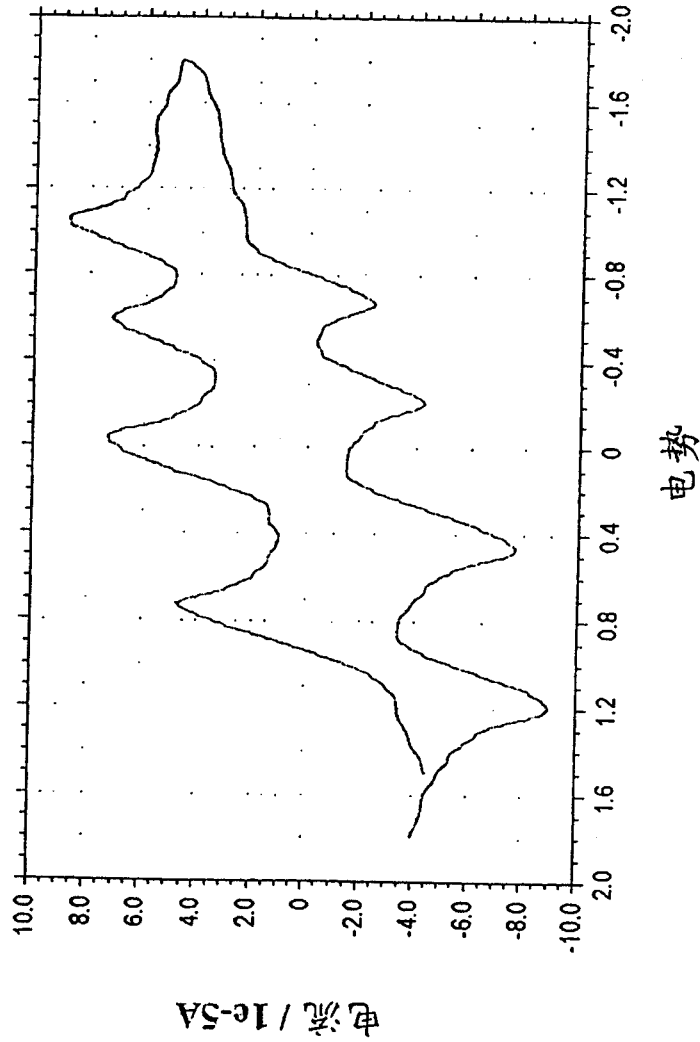


图14