(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102336784 B
(45)授权公告日 2015.07.08

(21)申请号 201110197169.7
(22)申请日 2011.07.14
(30)优先权数据
10-2010-0068159 2010.07.14 KR
(73)专利权人 三星电子株式会社
地址 韩国京畿道
(72)发明人 鲁帕斯里.R. 达斯 卢昌镐
全锡珍
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 金拟粲
(51)Int.Cl.
C07F 9/6558(2006.01)
C09K 9/02(2006.01)
G02F 1/15(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开 2001188261 A,2001.07.10,
US 20050231784 A1,2005.10.20,
JP 昭 5944379 A,1984.03.12,

审查员 高履桐

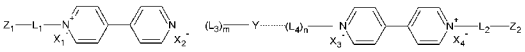
权利要求书8页 说明书35页 附图33页

(54)发明名称

电致变色材料和包括其的电致变色器件

(57)摘要

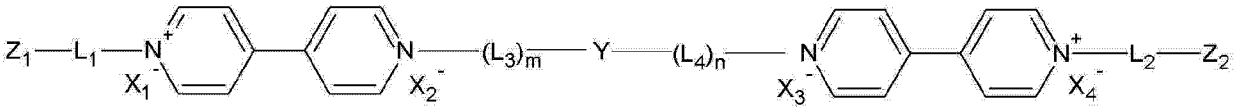
由下列化学式1表示电致变色化合物。还公开了包括所述电致变色化合物的电致变色器件。



CN 102336784 B

1. 由下列化学式 1 表示的电致变色化合物：

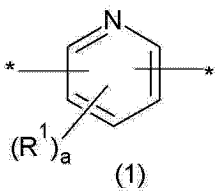
化学式 1

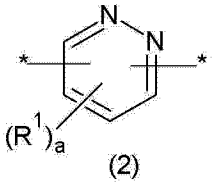


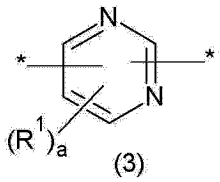
其中，在化学式 1 中，

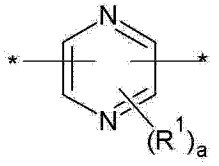
Y 包括取代或未取代的吡啶基团，取代或未取代的哒嗪基团，取代或未取代的嘧啶基团，取代或未取代的吡嗪基团，取代或未取代的喹啉基团，取代或未取代的喹喔啉基团，取代或未取代的异喹啉基团，取代或未取代的苯并咪唑基团，取代或未取代的吲哚基团，取代或未取代的异吲哚基团，取代或未取代的吲唑基团，取代或未取代的酞嗪基团，取代或未取代的吖啶基团，或取代或未取代的咔唑基团，其由下列化学式 2 表示：

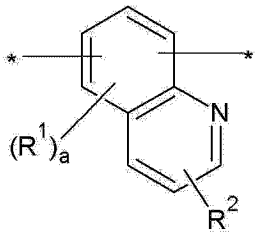
化学式 2

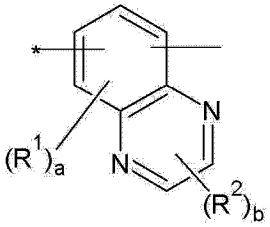

(1)

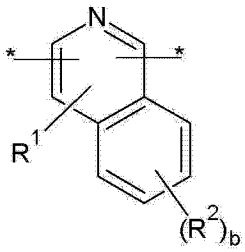

(2)

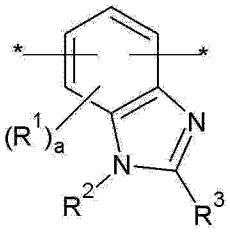

(3)

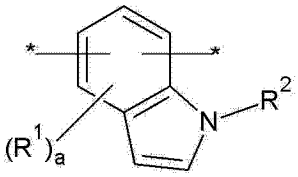

(4)

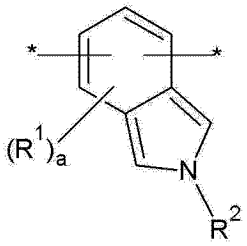

(5)

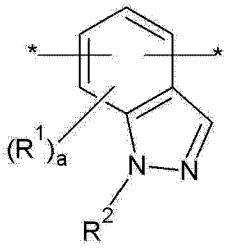

(6)

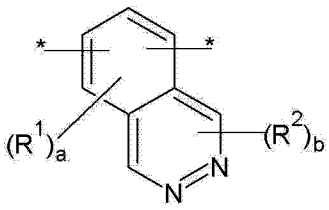

(7)

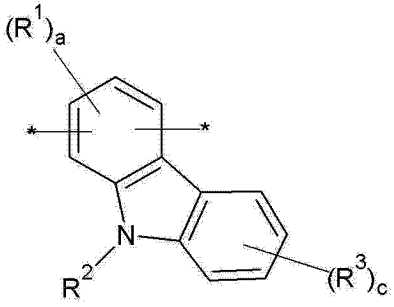

(8)

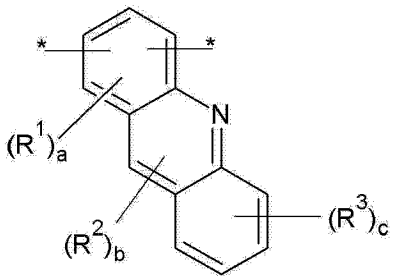

(9)


(10)


(11)


(12)


(13)


(14)

其中，在化学式 2 中，

R^1～R^3各自独立地为氢、取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a ～ c 为 0 到被取代环中的氢数；

X_1^-～X_4^-各自独立地为一价阴离子；

m 和 n 各自独立地为 0 ～ 4；

L_3～L_4各自独立地为单键、取代或未取代的 C1 ～ C30 亚烷基、取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基；和

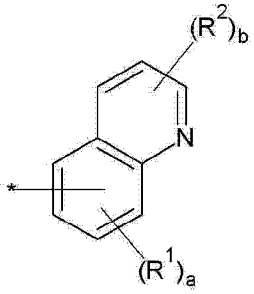
L_1～L_2各自独立地为单键、取代或未取代的 C1 ～ C30 亚烷基、取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基，和

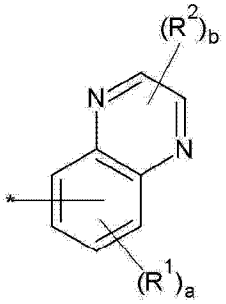
Z_1和Z_2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基，条件是Z_1和Z_2的至少一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基；或者

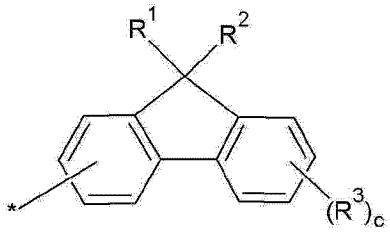
$-L_1-Z_1$和$-L_2-Z_2$之一为下列化学式 3A 的取代或未取代的喹啉基 (1)、下列化学式 3A 的取代或未取代的喹喔啉基 (2)、下列化学式 3A 的取代或未取代的芴基 (3)、下列化学式 3A 的取代或未取代的 β - 甲基苯乙烯基 (4)、下列化学式 3A 的取代或未取代的蒽醌基 (5)、下列化学式 3A 的取代或未取代的苯并咪唑基 (6)、下列化学式 3A 的取代或未取代的 N- 苯基咪唑基 (7)、取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的烯丙基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的羟烷基、取代或未取代的庚基、或者取代或未取代的辛基，和

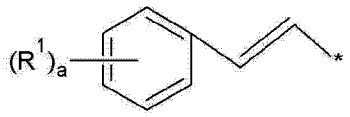
$-L_1-Z_1$和$-L_2-Z_2$的另一个为由下列化学式 3B-2 表示的官能团：

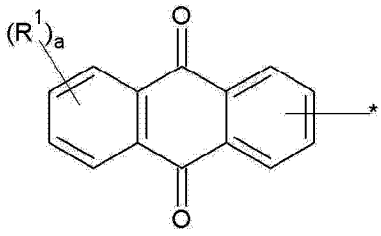
化学式 3A

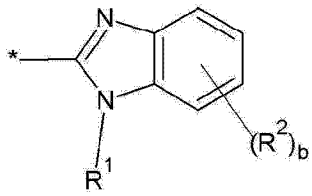

(1)

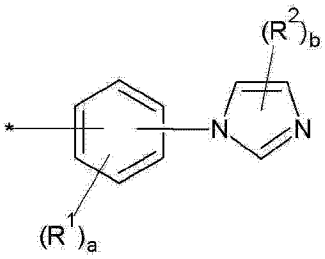

(2)


(3)


(4)


(5)


(6)


(7)

其中，在化学式 3A 中，

R^1和 R^2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a-c 为 0 到被取代环上的氢数，

化学式 3B-2

*——$(CH_2)_{m1}$——(Ph)$_{m2}$——$(CH_2)_{m3}$——$(Z_3)_k$

其中，在化学式 3B-2 中，

Ph 为取代或未取代的亚苯基，Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，m1、m2 和 m3 各自独立地为 0 ～ 4，且 k 为 1 或 2。

2. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述取代的苯并咪唑基团为N-取代的苯并咪唑基团。

3. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述取代的吲哚基团为 N- 取代的吲哚基团。

4. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述取代的异吲哚基团为 N- 取代的异吲哚基团。

5. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述取代的吲唑基团为 N- 取代的吲唑基团。

6. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述取代的咔唑基团为 N- 取代的咔唑基团。

7. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中在化学式 1 中，当 Z_1和 Z_2相同时，L_1和 L_2彼此不同。

8. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中在化学式 1 中，L_1和 L_2各自独立地为取代或未

取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基。

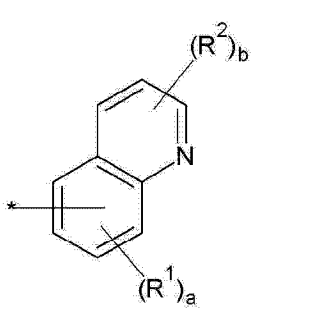
9. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中 Z_1 和 Z_2 的一个为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，和

Z_1 和 Z_2 的另一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基。

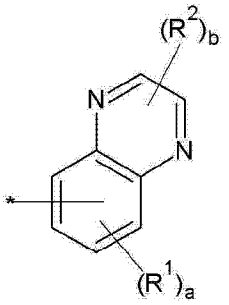
10. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中 $-L_1-Z_1$ 和 $-L_2-Z_2$ 之一为下列化学式 3A 的取代或未取代的喹啉基 (1)、下列化学式 3A 的取代或未取代的喹喔啉基 (2)、下列化学式 3A 的取代或未取代的芴基 (3)、下列化学式 3A 的取代或未取代的 β - 甲基苯乙烯基 (4)、下列化学式 3A 的取代或未取代的蒽醌基 (5)、下列化学式 3A 的取代或未取代的苯并咪唑基 (6)、下列化学式 3A 的取代或未取代的 N- 苯基咪唑基 (7)、取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的烯丙基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的羟烷基、取代或未取代的庚基、或者取代或未取代的辛基，和

$-L_1-Z_1$ 和 $-L_2-Z_2$ 的另一个为由下列化学式 3B-1 表示的官能团：

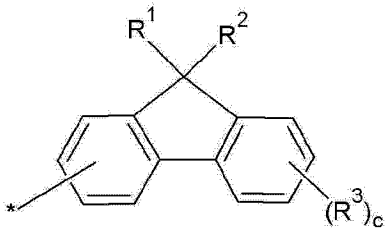
化学式 3A



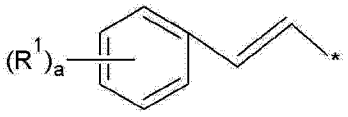
(1)



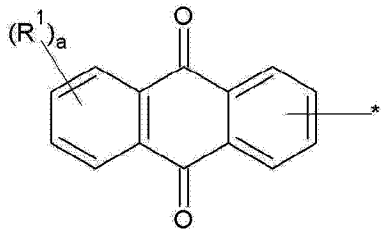
(2)



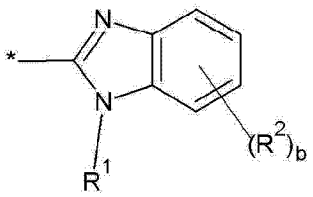
(3)



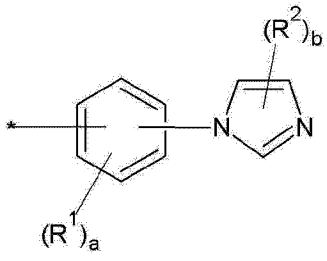
(4)



(5)



(6)

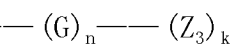


(7)

其中，在化学式 3A 中，

R^1和 R^2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a-c 为 0 到被取代环上的氢数，

化学式 3B-1

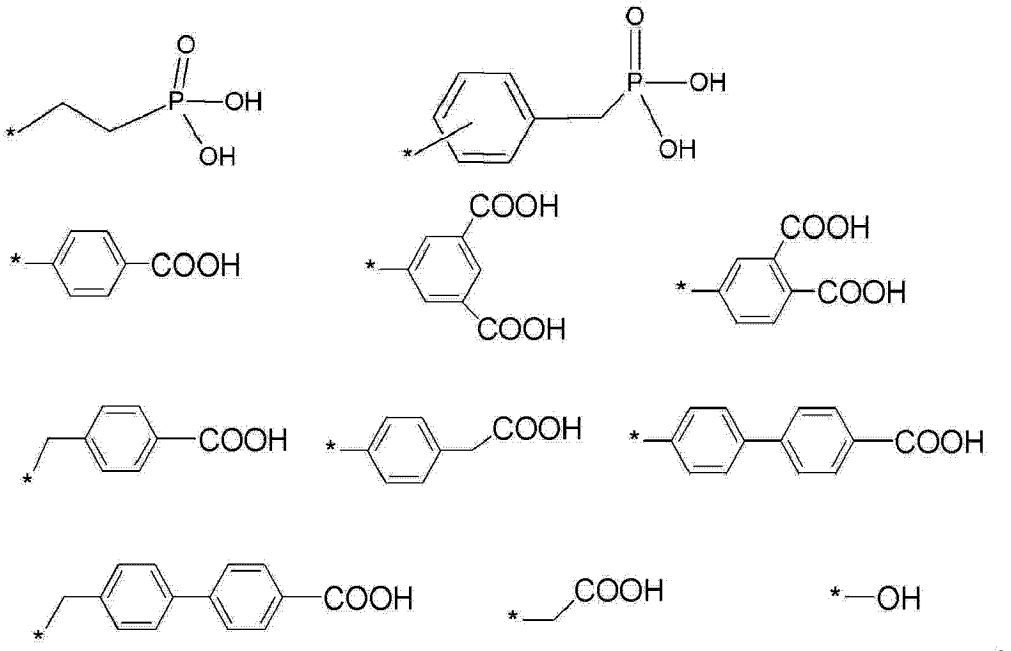


其中，在化学式 3B-1 中，

G 为 C1 ～ C4 烃基，Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，n 为 0 ～ 1，且 k 为 1 或 2。

11. 权利要求 10 的电致变色化合物，其中化学式 3B-1 或 3B-2 的官能团是由下列化学式 4 表示的基团：

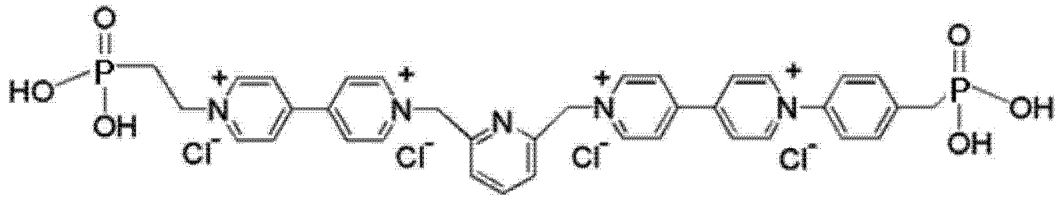
化学式 4



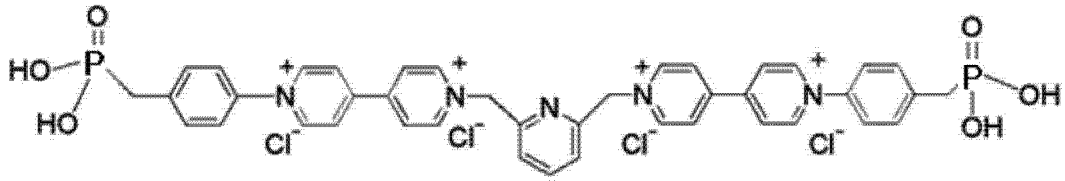
。

12. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述电致变色化合物是由下列化学式 1A ～ 1J 所示的化合物的至少一种：

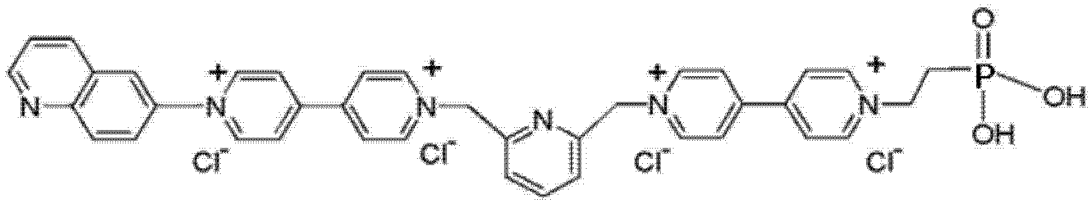
化学式 1A



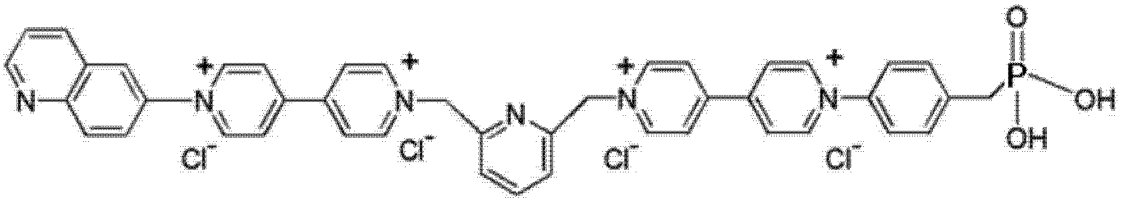
化学式 1B



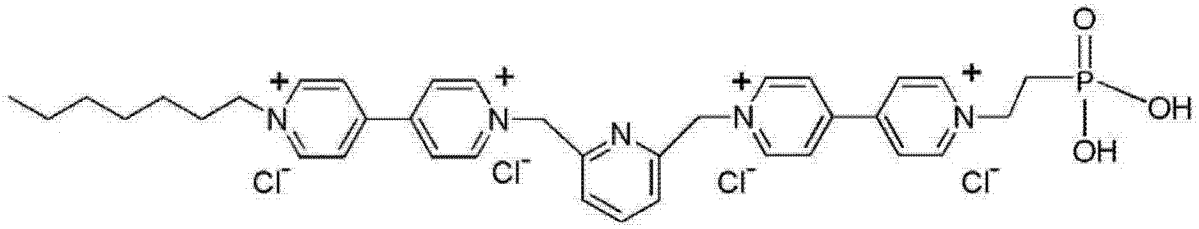
化学式 1C



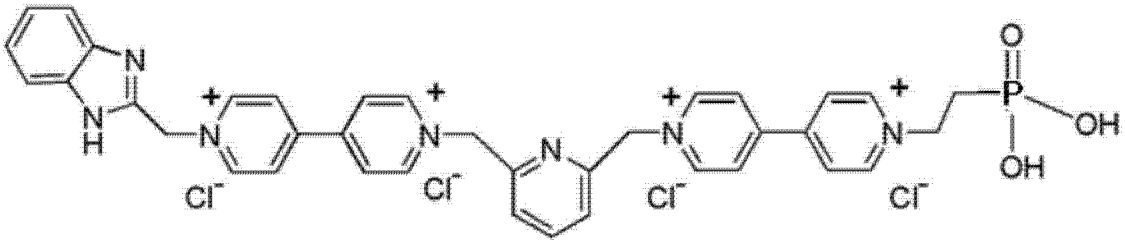
化学式 1D



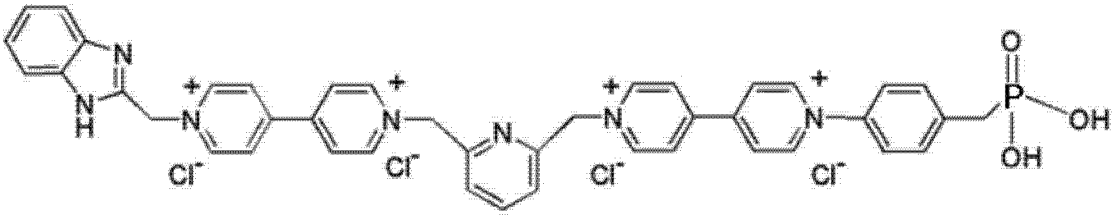
化学式 1E



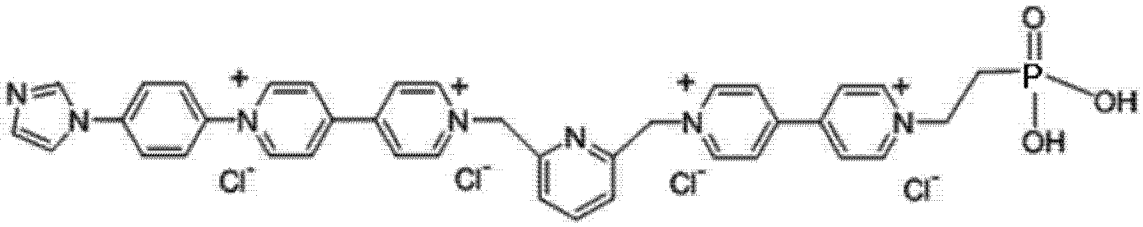
化学式 1F



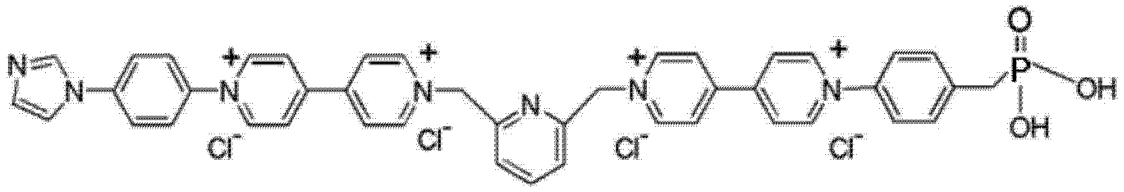
化学式 1G



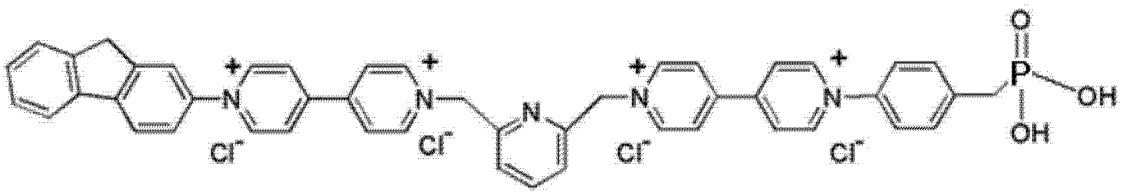
化学式 1H



化学式 1I



化学式 1J



。

13. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述电致变色化合物具有黑色或接近于黑色的颜色。

14. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述电致变色化合物当在大于 0.5 伏的电压下氧化时在 400 ～ 700 纳米的平均反射率小于 10％。

15. 权利要求 1 的电致变色化合物，其中所述电致变色化合物当在大于 0.5 伏的电压下氧化时具有 425 ～ 475 纳米的最大反射率波长。

16. 电致变色器件，包括 ：

第一电极和与该第一电极相对的第二电极 ；

在所述第一电极或第二电极的任一个上的电致变色层 ；和

设置在所述第一电极和第二电极之间的电解质层，

其中所述电致变色层包括权利要求 1-15 任一项的电致变色化合物。

电致变色材料和包括其的电致变色器件

技术领域

[0001] 本公开内容涉及电致变色化合物和包括其的电致变色器件。

背景技术

[0002] 电致变色是指在施加电压时可逆的颜色改变的现象。电致变色材料具有可通过氧化和还原可逆地改变的光学特性。因此，当不施加电场时电致变色材料可为无色的（即，在“漂白”状态下不显示颜色）和当施加电场时其可为有色的；或者相反，当不施加电场时其可为有色的和当施加电场时其可为无色的。

[0003] 可将电致变色材料应用于电致变色器件以提供根据施加电压的电控制的光传输特性。

[0004] 电致变色器件已用于提供智能窗。而且，部分地由于电致变色器件的优异的便携性和轻质特性，电致变色器件已用于提供显示器如电子纸。

[0005] 然而，仍需要改进的电致变色材料。

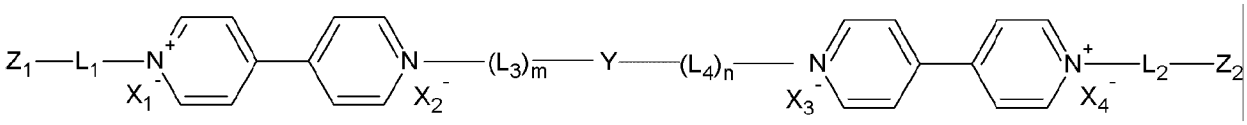
发明内容

[0006] 本公开内容的一个实施方式提供新型电致变色化合物，特别是不对称的新型电致变色化合物。

[0007] 本公开内容的另一实施方式提供包括所述电致变色化合物的电致变色器件。

[0008] 根据本公开内容的一个实施方式，提供由下列化学式 1 表示的电致变色化合物。

[0009]



[0010] 在化学式 1 中，

[0011] Y 为含 N 的芳环基团，

[0012] X_1^-～X_4^-各自独立地为一价阴离子，

[0013] L_1～L_4各自独立地为单键、取代或未取代的 C1 ～ C30 亚烷基、取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基，和

[0014] Z_1和 Z_2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 氟代烷基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基，条件是 Z_1和 Z_2的至少一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基，和

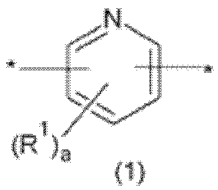
[0015] m 和 n 各自独立地为 0 ～ 4。

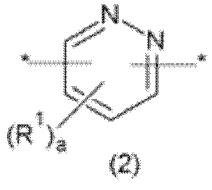
[0016] 在化学式 1 中，当 Z_1 和 Z_2 相同时，L_1 和 L_2 可彼此不同，并且各自独立地为取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基。

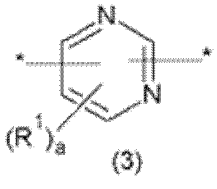
[0017] Y 为取代或未取代的吡啶基团，取代或未取代的哒嗪基团，取代或未取代的嘧啶基团，取代或未取代的吡嗪基团，取代或未取代的喹啉基团，取代或未取代的喹喔啉基团，取代或未取代的异喹啉基团，N- 取代的、取代或未取代的苯并咪唑基团，N- 取代的、取代或未取代的吲哚基团，N- 取代的、取代或未取代的异吲哚基团，N- 取代的、取代或未取代的吲唑基团，N- 取代的、取代或未取代的咔唑基团，取代或未取代的酞嗪基团，或者取代或未取代的吖啶基团。例如，Y 可为由下列化学式 2 表示的官能团。

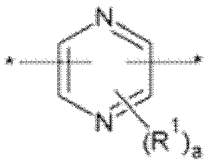
[0018] 化学式 2

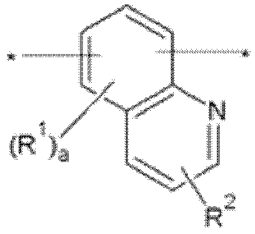
[0019]

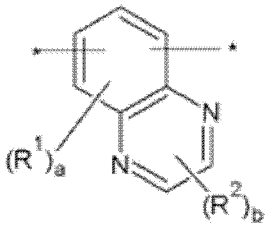

(1)

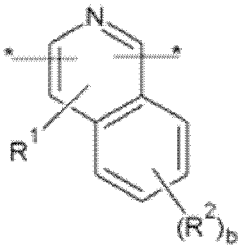

(2)

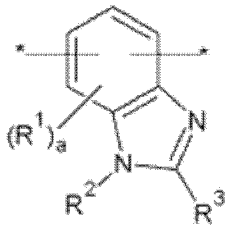

(3)

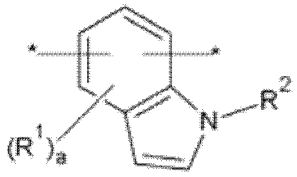

(4)

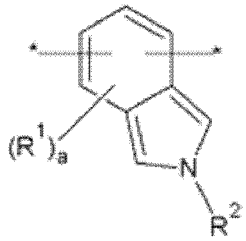

(5)

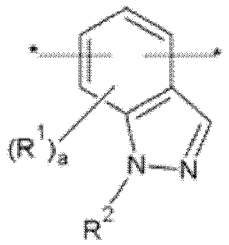

(6)

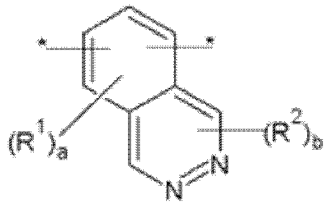

(7)

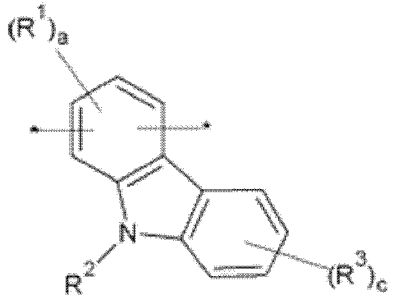

(8)

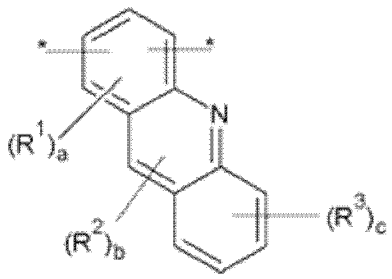

(9)


(10)


(11)


(12)


(13)


(14)

[0020] 在化学式 2 中，

[0021] R^1～R^3各自独立地为氢、取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a ～ c 为 0 至被取代的环中的氢数。

[0022] Z_1和 Z_2的一个为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、

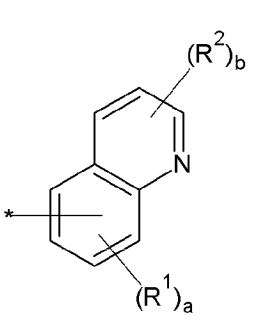
取代或未取代的 C1 ～ C30 氟代烷基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，和

[0023] Z_1和 Z_2的另一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基。

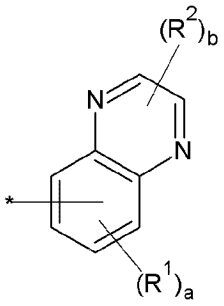
[0024] 在实施方式中，$-L_1-Z_1$和 $-L_2-Z_2$之一为取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的烯丙基、取代或未取代的吡唑基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的羟烷基、取代或未取代的庚基、取代或未取代的辛基、或者由下列化学式 3A 表示，所述化学式 3A 包括取代或未取代的喹啉基 (1)、取代或未取代的喹喔啉基 (2)、取代或未取代的芴基 (3)、取代或未取代的 β - 甲基苯乙烯基 (4)、取代或未取代的蒽醌基 (5)、取代或未取代的苯并咪唑基 (6) 和取代或未取代的 N- 苯基咪唑基 (7)，且 $-L_1-Z_1$和 $-L_2-Z_2$的另一个为由下列化学式 3B-1 或 3B-2 表示的官能团：

[0025] 化学式 3A

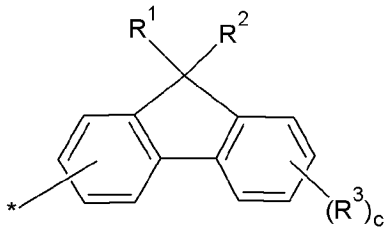
[0026]



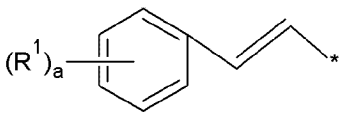
(1)



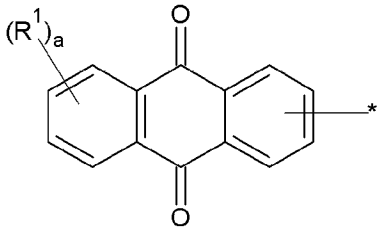
(2)



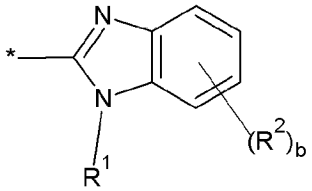
(3)



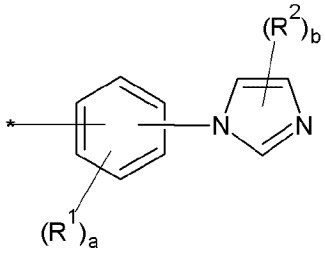
(4)



(5)



(6)



(7)

[0027] 在化学式 3A 中，

[0028] R^1和 R^2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a-c 为 0 到被取代环上的氢数，

[0029] 化学式 3B-1

[0030] *——$(G)_n$——$(Z_3)_k$

[0031] 在化学式 3B-1 中，

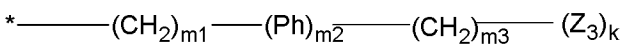
[0032] G 为 C1 ～ C4 烃基，

[0033] Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，

[0034] n 为 0 ～ 1，且 k 为 1 或 2，

[0035]

化学式 3B-2



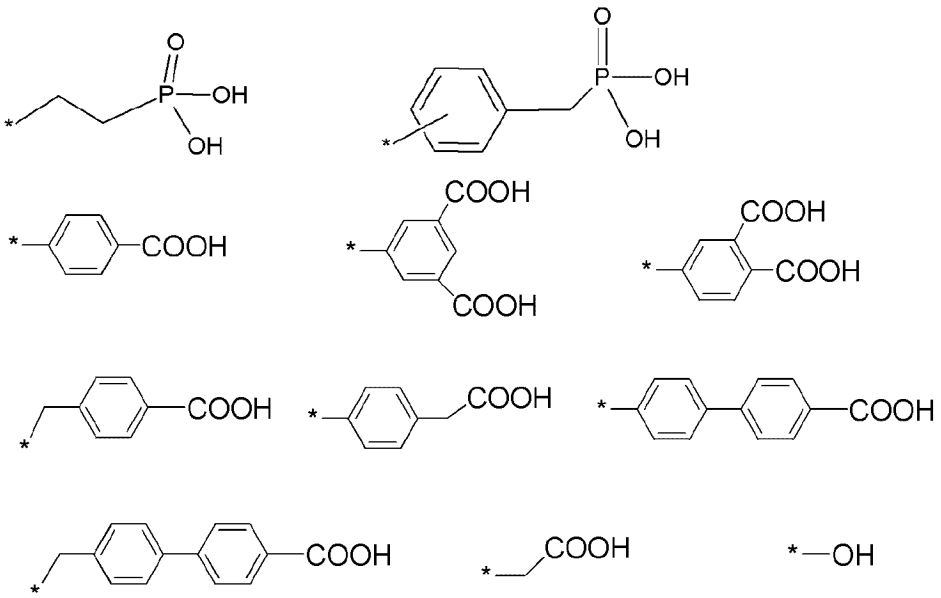
[0036] 在化学式 3B-2 中，

[0037] Ph 为取代或未取代的亚苯基，Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，m1、m2 和 m3 各自独立地为 0 ～ 4，且 k 为 1 或 2。

[0038] 化学式 3B-1 和 3B-2 的官能团的实例包括由下列化学式 4 表示的基团。

[0039]

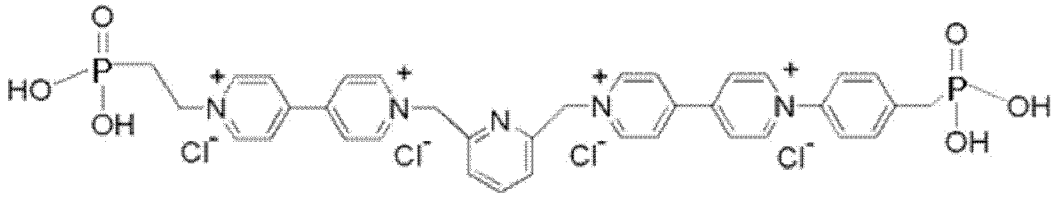
化学式 4



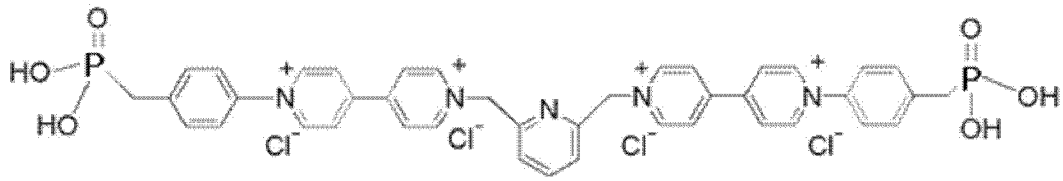
[0040] 所述电致变色化合物可包括由下列化学式 1A ～ 1J 表示的化合物的至少一种。

[0041]

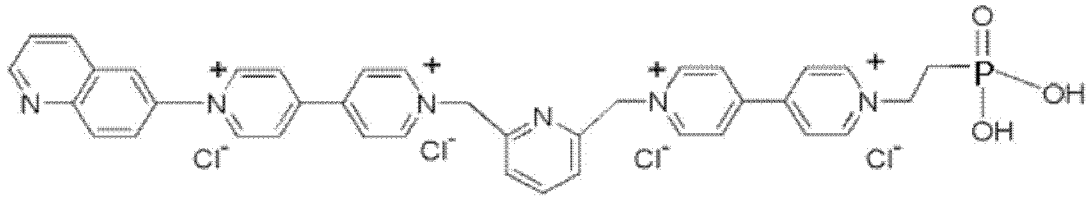
化学式 1A



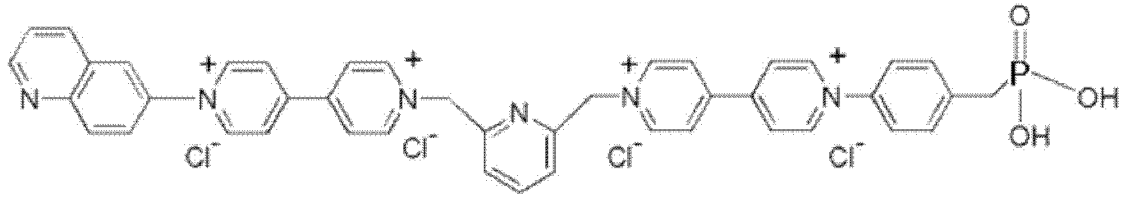
化学式 1B



化学式 1C

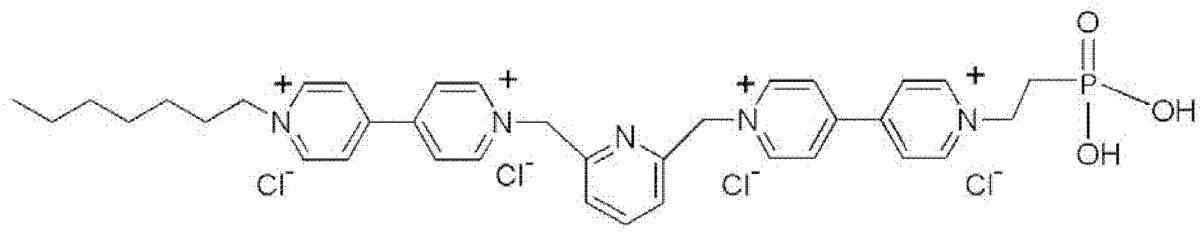


化学式 1D

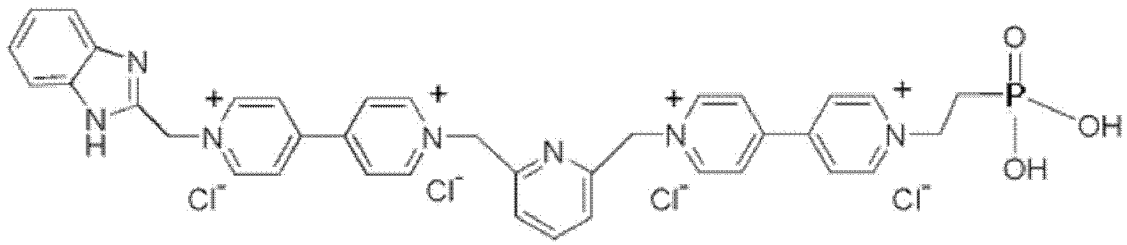


[0042]

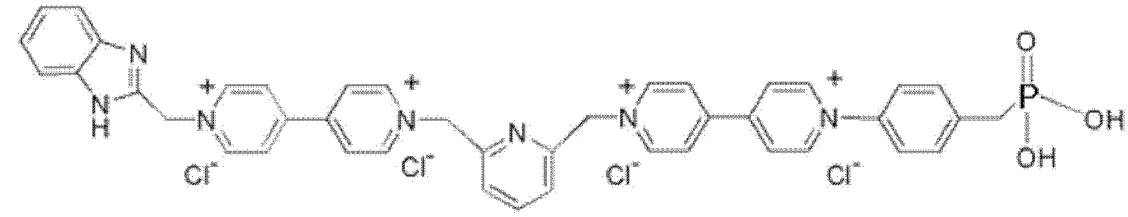
化学式 1E



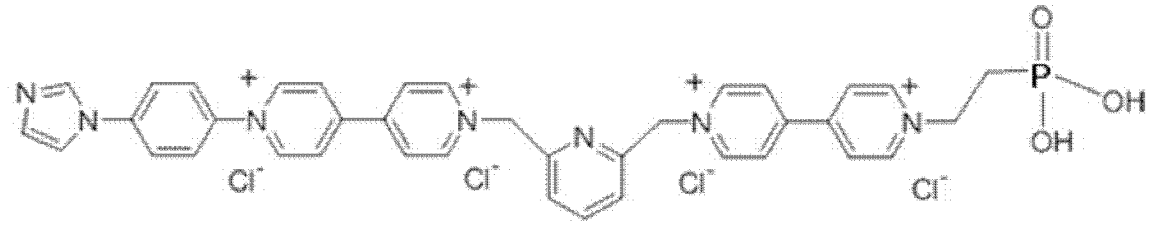
化学式 1F



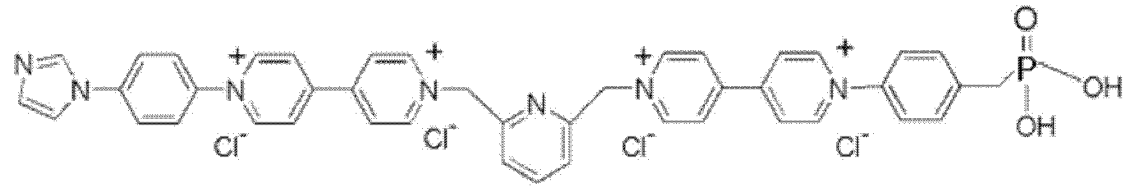
化学式 1G



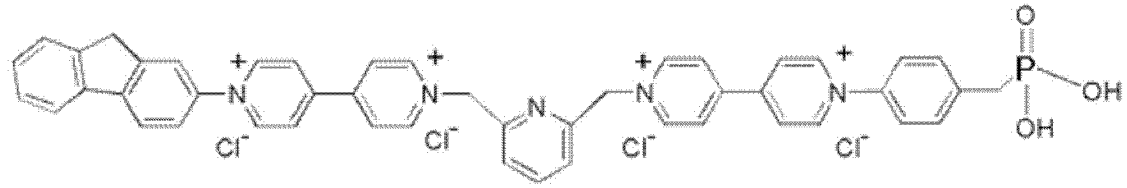
化学式 1H



化学式 1I



化学式 1J



[0043] 所述电致变色化合物可具有黑色或接近于黑色的颜色如深绿色、深紫色等。

[0044] 根据另一实施方式，电致变色器件包括：第一电极和与该第一电极相对的第二电极；在所述第一电极或第二电极的任一个上的电致变色化合物；和位于所述第一电极和第

二电极之间的电解质层，其中所述电致变色化合物由上述化学式 1 表示。

[0045] 所述电致变色器件可具有约 0.9 伏 (V) 或更高的工作电压。

[0046] 所述电致变色器件可具有约 1.2V ～约 2V 的电势窗口。

附图说明

[0047] 本专利或申请文件含有至少一个以颜色完成的附图。在请求和支付所需费用时专利局将提供具有有颜色附图的本专利或专利申请公开的副本。

[0048] 通过参照附图进一步详细地描述本公开内容的示例性实施方式，本公开内容的以上和其它方面、优点和特征将变得更清晰，在附图中：

[0049] 图 1 是电致变色器件的实施方式的示意性横截面图；

[0050] 图 2 ～ 8 是分别根据实施例 2、3、4、6、8、9 和 10 的电致变色化合物的 ^{1}H NMR 谱；

[0051] 图 9 是显示根据实施例 11 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0052] 图 10 是显示根据实施例 12 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0053] 图 11 和 12 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 12 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0054] 图 13 是显示根据实施例 13 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0055] 图 14 和 15 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 13 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0056] 图 16 是显示根据实施例 14 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0057] 图 17 和 18 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 14 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0058] 图 19 是显示根据实施例 15 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0059] 图 20 和 21 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 15 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0060] 图 22 是显示根据实施例 16 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0061] 图 23 和 24 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 16 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0062] 图 25 是显示根据实施例 17 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0063] 图 26 和 27 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 17 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0064] 图 28 是显示根据实施例 18 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0065] 图 29 和 30 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 18 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0066] 图 31 是显示根据实施例 19 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0067] 图 32 和 33 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 19 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；

[0068] 图 34 是显示根据实施例 20 的电致变色器件随施加电压变化的电致变色的照片；

[0069] 图 35 和 36 是电流（微安）对电势（伏）的图，其分别显示在可靠性试验期间根据实施例 20 的电致变色器件的初始和终端循环伏安图；和

[0070] 图 37 ～ 42 是反射率（百分比，％）对波长（纳米）的图，其分别显示根据实施例 14 ～ 20 的电致变色器件的透射。

具体实施方式

[0071] 以下将参考其中显示示例性实施方式的附图更充分地描述本发明。如本领域技术人员将认识到的，所述实施方式可以各种不同的方式改变，都不脱离本公开内容的精神或范围，并且不应该解释为限于本文中所述的实施方式。相反，提供这些实施方式使得本公开内容充分和完整，并且将将本发明的范围充分地传达给本领域技术人员。

[0072] 应理解，虽然在本文中可使用术语“第一”、“第二”、“第三”等来描述各元件、组分、区域、层、和 / 或部分，但这些元件、组分、区域、层、和 / 或部分不应被这些术语限制。这些术语只是用于将一个元件、组分、区域、层、或部分与另一元件、组分、区域、层、或部分区分开。因此，以下讨论的第一“元件”、“组分”、“区域”、“层”或“部分”可称作第二元件、组分、区域、层、或部分，而不脱离本文的教导。

[0073] 本文中使用的术语只是为了描述具体的实施方式而不意在为限制性的。本文中使用的术语“一个（种）(a, an)”是开放性术语，其可与单数项目或复数项目一起使用。还理解术语“含有”和 / 或“包含”和 / 或“包括”在本说明书中使用时表示存在所述的特征、区域、整体、步骤、操作、元件、和 / 或组分，但是不排除存在或添加一种或多种其它特征、区域、整体、步骤、操作、元件、组分、和 / 或其集合。

[0074] 为了便于描述，在本文可使用空间相对术语如“在 ... 之下”、“在 ... 下面”、“下部的”、“在 ... 上面”、“上部”等以描述如附图中所示的一个元件或特征与另外的元件或特征的关系。应理解，除了图中所示方位之外，所述空间相对术语还意在涵盖使用或操作中器件的不同方位。例如，如果将图中的器件翻转，则描述为在“在”其它元件或特征“之下”或“下面”的元件将定位“在”其它元件或特征“上面”。因此，示例性术语“在 ... 下面”可包括在 ... 上面和在 ... 下面两种方位。器件可以其它方式定向（旋转 90 度或者在其它方位上）并且相应地解释本文中使用的空间相对描述词。

[0075] 除非另外定义，本文中使用的所有术语（包括技术和科学术语）具有与本公开内容所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。还理解，术语，如通常使用的字典中定义的那些，应解释为其含义与相关领域和本公开内容的上下文中它们的含义一致，并且不以理想化或过于形式的意思进行解释，除非在本文中明确地如此定义。

[0076] 在本文中参考作为理想化实施方式的示意图的横截面图描述示例性实施方式。这样，将预期所述图的形状例如由于制造技术和 / 或公差引起的变化。因此，本文中所述实施方式不应解释为限于本文所示的区域的具体形状，而是包括例如由于制造引起的形状偏差。例如，图示或描述为平坦的区域可典型地具有粗糙和 / 或非线性特征。而且，图示的尖锐角可为圆形的。因此，图中所示的区域本质上是示意性的，和它们的形状不意在说明区域的精确形状并且不意在限制本发明权利要求的范围。

[0077] 本文中使用的“烃”基具有所指示的碳原子数和所述结构规定的化合价。

[0078] “烷基”是指具有所指示的碳原子数的直链或支链的饱和的单价基团（例如，甲基和己基）。

[0079] “烯基”是指具有所指示的碳原子数和至少一个碳 - 碳双键的直链或支链的单价基

团（例如，乙烯基（-HC ＝ CH_2））。

[0080] “亚烷基”是指具有所指示的碳原子数的直链或支链的饱和的二价脂族基团（例如，亚甲基（-CH_2-）和亚丙基（-(CH_2)$_3$-））。

[0081] “烷氧基”是指经由氧连接的具有所指示的碳原子数的烷基（即，烷基-O-），例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。

[0082] “芳基”是指具有所指示的碳原子数并通过从芳族含碳环除去氢原子形成的单价基团，且包括单环和多环基团（例如，苯基或萘基），其中多环芳基的另外环可为芳族或非芳族的。

[0083] “亚芳基”是指具有所指示的碳原子数并通过从芳族含碳环除去两个氢原子形成的二价基团，且包括单环和多环基团（例如，亚苯基或亚萘基），其中多环芳基的另外环可为芳族或非芳族的。

[0084] “芳氧基”是指具有所指示的碳原子数并经由氧连接的芳基部分（即，-O-芳基）。

[0085] “芳基亚烷基”是指与连接到化合物的亚烷基共价连接的芳基（例如，苄基为C7芳基亚烷基）。

[0086] “环烷基”是指具有所指示的碳原子数和一个或多个其中所有环成员为碳的饱和环的单价基团（例如，环戊基和环己基）。

[0087] “亚环烷基”是指具有所指示的碳原子数并通过从包括至少一个环的非芳族的饱和环状基团的一个或多个环除去两个氢原子形成的二价基团。

[0088] “环烯基”是指具有所指示的碳原子数且具有一个或多个环及在所述环中一个或多个碳-碳双键的基团的单价基团，其中所有的环成员为碳（例如，环戊烯基和环己烯基）。

[0089] “环炔基”是指具有至少一个碳-碳三键的稳定的脂族单环或多环基团，其中所有的环成员为碳（例如，环己炔基）。

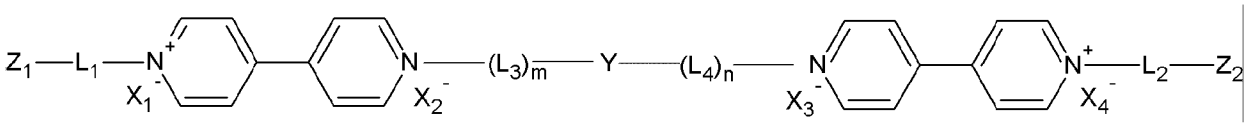
[0090] 当不另外提供定义时，本文中使用的术语“取代的”是指用选自如下的至少一个（例如，1、2、3或4个）取代基代替化合物或基团中的氢：卤素（F、Cl、Br或I）、羟基（-OH）、C1～9烷氧基、C1～9卤代烷氧基、氧代（＝O）基团、硝基（-NO_2）、氰基（-CN）、氨基（-NH_2）、叠氮基（-N_3）、脒基（-C(＝NH)NH_2）、肼基（-$NHNH_2$）、亚联氨基（＝N(NH_2)）、醛基（-C(＝O)H）、亚磺酸基（-S(＝O)$_2$H）、氨甲酰基（-C(O)NH_2）、硫醇基（-SH）、氰硫基（-SCN）、甲苯磺酰基（$CH_3C_6H_4SO_2$-）、羧基C1～C6烷基酯基团（-C(＝O)OR，其中R为C1～C6烷基）、羧基（-C(＝O)OH）、其中M为有机或无机阴离子的羧酸盐（-C(＝O)OM）、磺酸基团（-SO_3H）、磺酸一元盐（-SO_3M，其中M为有机或无机阳离子）、膦酸（-PO_3H_2）、膦酸一或二元盐（-PO_3MH或-PO_3M_2，其中M为有机或无机阳离子）、C1～C20烷基、C2～C16烯基、C6～C20芳基、C6～C20芳氧基、C7～C13芳烷基、C1～C4烷氧基、C1～C20杂烷基、C3～C20杂芳基烷基、C3～C20环烷基、C3～C15环烯基、C6～C15环炔基、C2～C20杂环烷基、及其组合，条件是不超过被取代原子的正常化合价。

[0091] 当不另外提供定义时，本文中使用的前缀“杂”是指包括1～3个杂原子的基团，所述杂原子各自独立地选自N、O、S、Si和P。在下文中，公开电致变色化合物的实施方式。所述电致变色化合物可单独地采用，或者以包括两种或更多种电致变色化合物的组合包括所述电致变色化合物。

[0092] 根据实施方式的电致变色化合物由下列化学式1表示。

[0093]

化学式 1



[0094] 在化学式 1 中，

[0095] Y 为含 N 的芳环基团，

[0096] X_1^-～X_4^-各自独立地为一价阴离子，

[0097] L_1～L_4各自独立地为单键、取代或未取代的 C1 ～ C30 亚烷基例如亚甲基、取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基，和

[0098] Z_1和 Z_2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 氟代烷基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基，条件是 Z_1和 Z_2的至少一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基或硫醇基，和

[0099] m 和 n 各自独立地为 0 ～ 4。

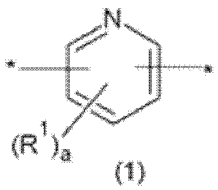
[0100] 在化学式 1 中，当 Z_1和 Z_2相同时，L_1和 L_2可彼此不同，并且可各自独立地为取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基。因此，所述电致变色化合物可为不对称的。

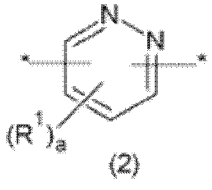
[0101] 含 N 的芳环基团在芳环中包括 N，具有包括不饱和键和孤电子对的环结构，并且包括不定域或共振的电子。

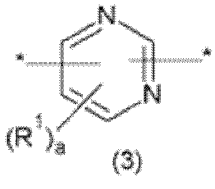
[0102] Y 为取代或未取代的吡啶基团，取代或未取代的哒嗪基团，取代或未取代的嘧啶基团，取代或未取代的吡嗪基团，取代或未取代的喹啉基团，取代或未取代的喹喔啉基团，取代或未取代的异喹啉基团，N- 取代的、取代或未取代的苯并咪唑基团，N- 取代的、取代或未取代的吲哚基团，N- 取代的、取代或未取代的异吲哚基团，N- 取代的、取代或未取代的吲唑基团，N- 取代的、取代或未取代的咔唑基团，取代或未取代的酞嗪基团，或取代或未取代的吖啶基团。Y 可为由下列化学式 2 表示的官能团。

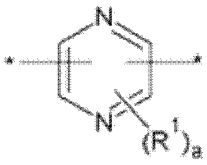
[0103] 化学式

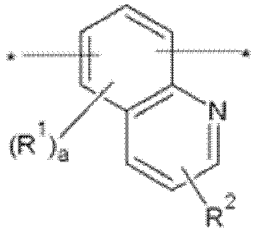
[0104]

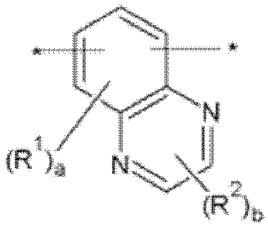

(1)

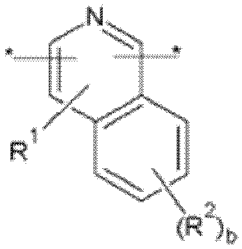

(2)

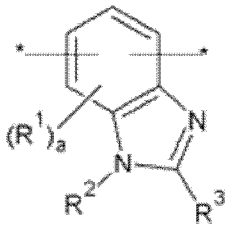

(3)

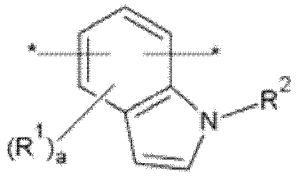

(4)

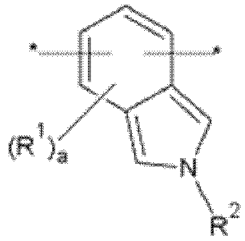

(5)

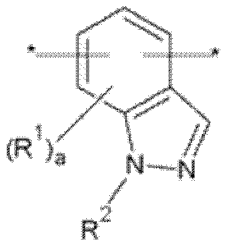

(6)

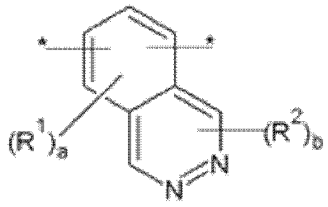

(7)

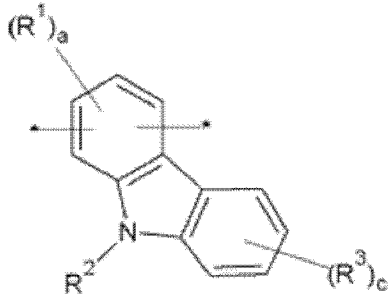

(8)

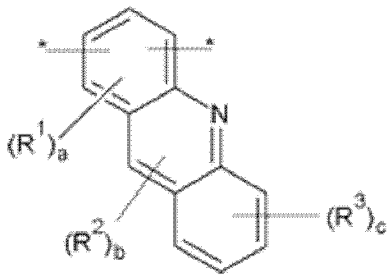

(9)


(10)


(11)


(12)


(13)


(14)

[0105] 在化学式 2 中，R^1～R^3各自独立地为氢、取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基，或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a ～ c 为 0 到被取代的环中的氢数。因此，R^1～R^3各自可相同或不同。在化学式 2 中，* 表示连接点。

[0106] 在化学式 2 中，吡啶基团 (1)、嘧啶基团 (3) 或吡嗪基团 (4) 可各自独立地在 2 和

6 位的各自处与紫罗碱部分结合；喹啉基团 (5)、喹喔啉基团 (6) 或异喹啉基团 (7) 可各自独立地在 6 和 8 位处与紫罗碱部分结合；和苯并咪唑基团 (8) 可在 5 和 7 位处与紫罗碱部分结合以产生具有扭结结构的化合物。在化学式 2 中，吲哚基团 (9)、异吲哚基团 (10)、吲唑基团 (11)、咔唑基团 (12)、酞嗪基团 (13) 和吖啶基团 (14) 也可与紫罗碱部分结合以形成扭结结构。取决于 Y 的电子结构，紫罗碱的电致变色性质可变化。

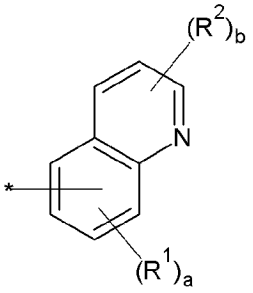
[0107] X_1^-～X_4^-可独立地为 Br^-、Cl^-、BF_4^-、PF_6^-、ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$、或咪唑阴离子。在实施方式中，X_1^-～X_4^-各自独立地为 Br^-或 Cl^-。

[0108] 在另一实施方式中，Z_1和 Z_2的一个为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 氟代烷基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，且 Z_1和 Z_2的另一个为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基。

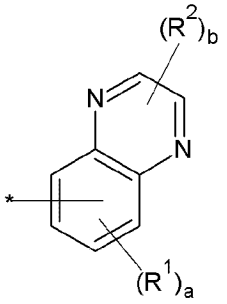
[0109] 在实施方式中，$-L_1-Z_1$和 $-L_2-Z_2$之一为取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的烯丙基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的羟烷基、取代或未取代的庚基、或者取代或未取代的辛基，或者由下列化学式 3A 表示，所述化学式 3A 包括：取代或未取代的喹啉基 (1) 如包括甲基取代基的喹啉基、取代或未取代的喹喔啉基 (2)、取代或未取代的芴基 (3)、取代或未取代的 β- 甲基苯乙烯基 (4)、取代或未取代的蒽醌基 (5)、取代或未取代的苯并咪唑基 (6)、和取代或未取代的 N- 苯基咪唑基 (7)，且 $-L_1-Z_1$和 $-L_2-Z_2$的另一个可为由下列化学式 3B-1 或 3B-2 表示的官能团。

[0110] 化学式 3A

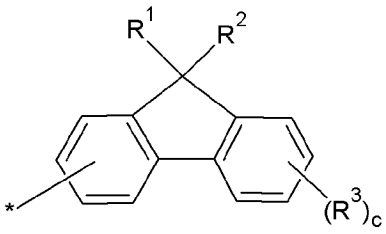
[0111]



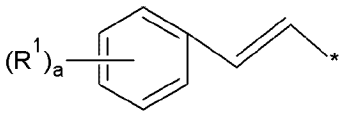
(1)



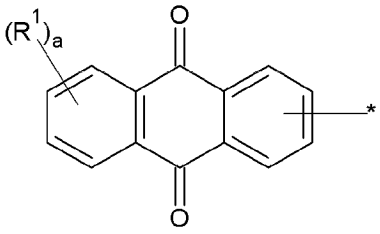
(2)



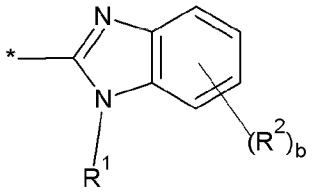
(3)



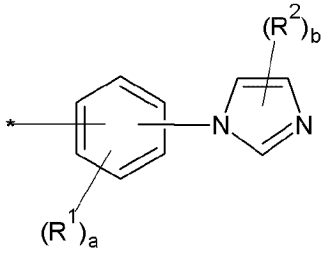
(4)



(5)



(6)



(7)

[0112] 在化学式 3A 中，

[0113] R^1和 R^2各自独立地为取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a ～ c 为 0 到被取代环上的氢数。因此，R^1和 R^2各自可相同或不同。

[0114] 化学式 3B-1

[0115] *——$(G)_n$——$(Z_3)_k$

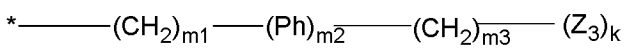
[0116] 在化学式 3B-1 中，

[0117] G 为 C1 ～ C4 烃基，例如亚甲基，

[0118] Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，n 为 0 ～ 4、更具体地 1 ～ 3，且 k 为 1 或 2、更具体地 1。在实施方式中，n 为 1 且 k 为 1。

[0119]

化学式 3B-2



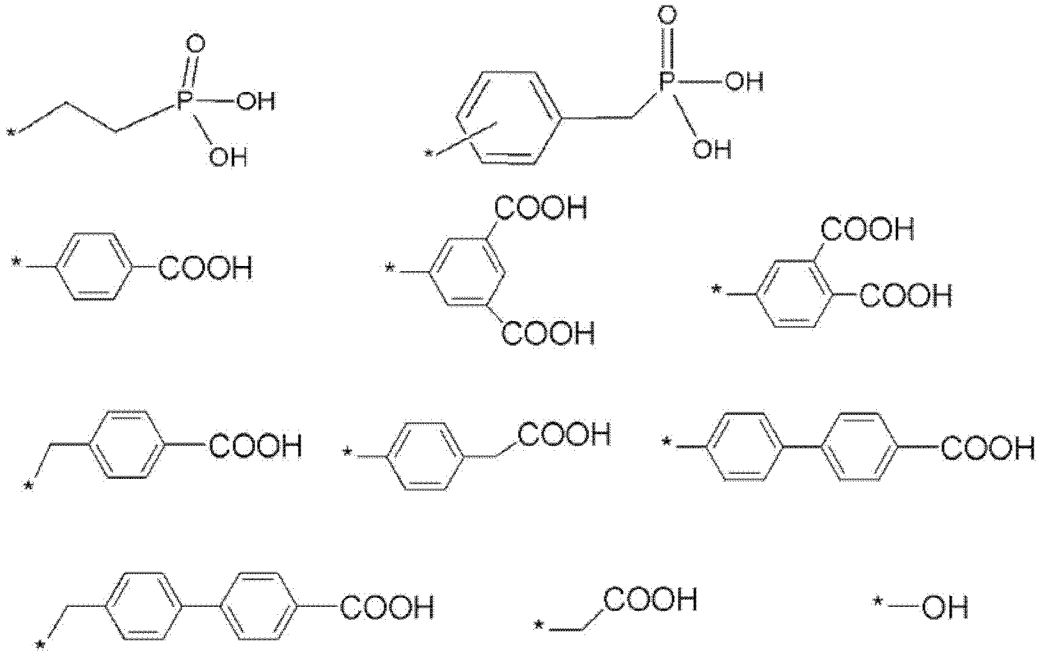
[0120] 在化学式 3B-2 中，

[0121] Ph 为取代或未取代的亚苯基，Z_3为膦酸基团、羧酸基团、磺酸基团、羟基、或硫醇基，m1、m2 和 m3 各自独立地为 0 ～ 4、具体地 1 ～ 3、更具体地 1 ～ 2，且 k 为 1 或 2，更具体地 1。在实施方式中，m1、m2 和 m3 各自为 1 且 k 为 1。

[0122] 化学式 3B-1 和 3B-2 的官能团的实例是由下列化学式 4 表示的基团。

[0123]

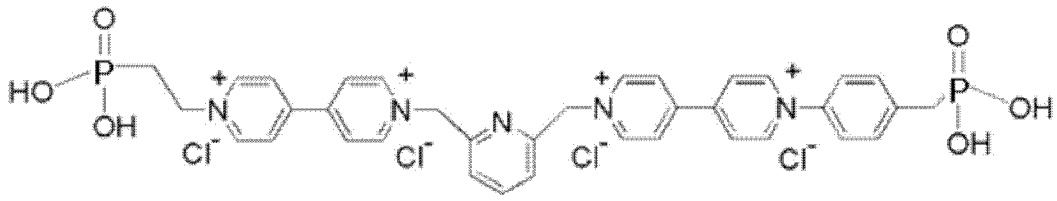
化学式 4



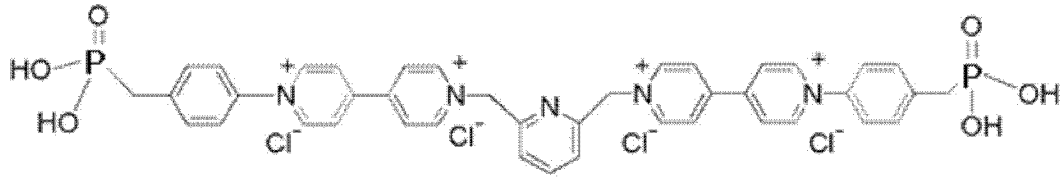
[0124] 所述电致变色化合物可包括由下列化学式 1A ～ 1J 所示的化合物的至少一种。

[0125]

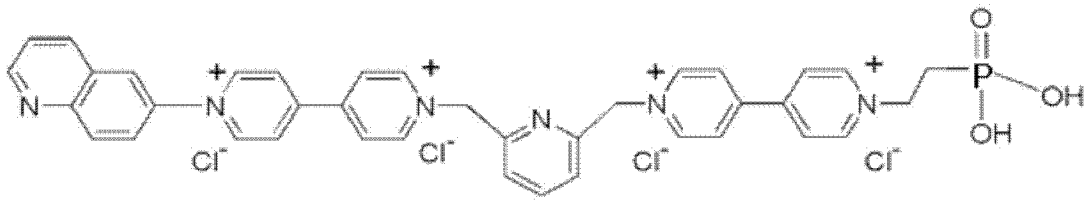
化学式 1A



化学式 1B

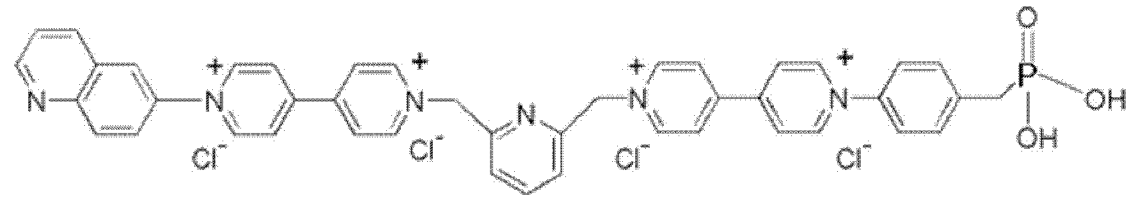


化学式 1C

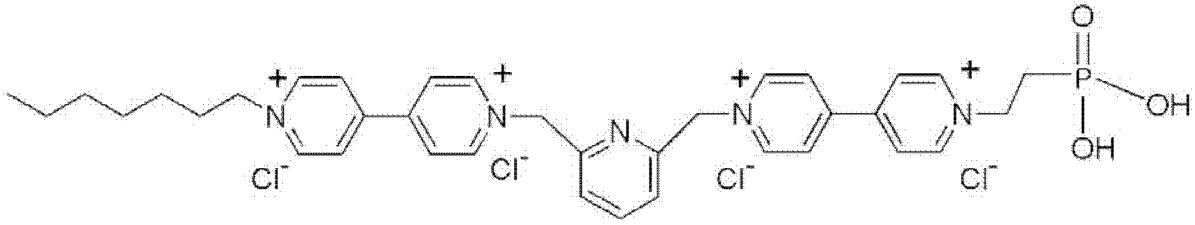


化学式 1D

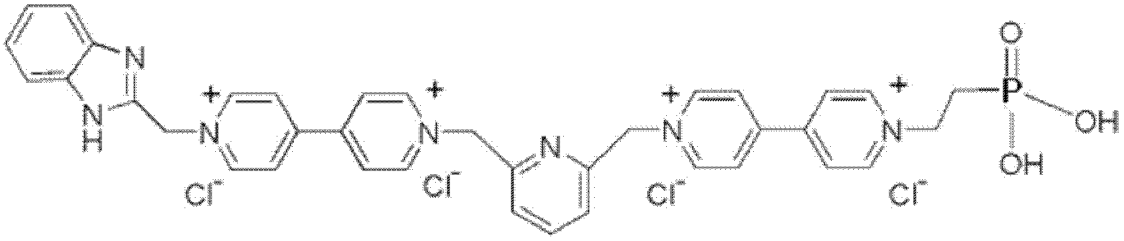
[0126]



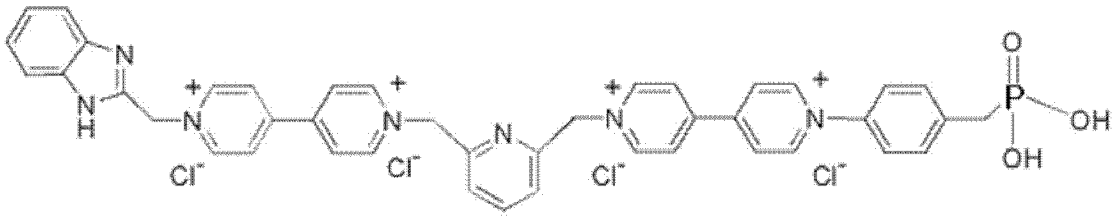
化学式 1E



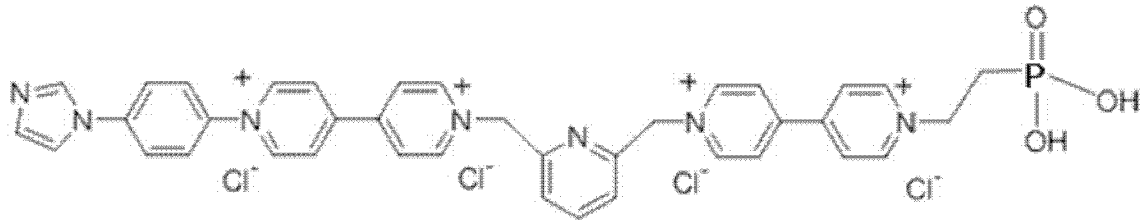
化学式 1F



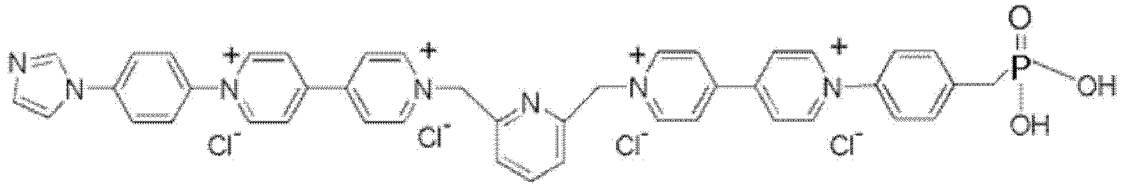
化学式 1G



化学式 1H

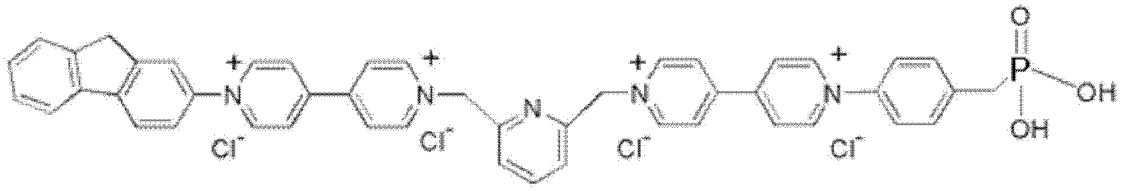


化学式 1I



化学式 1J

[0127]



[0128] 所述电致变色化合物可为在不同的施加电压下具有（例如，发射或反射）不同颜色的多色电致变色材料。虽然不希望受理论的约束，但据信由于所述电致变色化合物可以可逆地被氧化和还原，因此所述电致变色化合物可取决于其氧化状态而具有不同的颜色，并且所述氧化状态可通过施加的电压选择。例如，电致变色化合物可在第一电压范围内具有绿色，和在第二电压范围内具有黑色或接近于黑色的颜色如深绿色、深紫色等。在本文中，第二压力范围可高于第一压力范围。

[0129] 根据实施方式，电致变色化合物包括通过含 N 的芳环基团彼此连接的两个紫罗碱部分。所述两个紫罗碱部分各自具有分别具有（例如，显示）不同颜色的取代基。在本文中，含 N 的芳族基团提供红色，和各紫罗碱被 *-L_1-Z_1或 *-L_2-Z_2取代并且分别向电致变色化合物提供蓝色或深绿色等。因此，所述电致变色化合物可具有黑色、或暗的类似黑色的颜色。

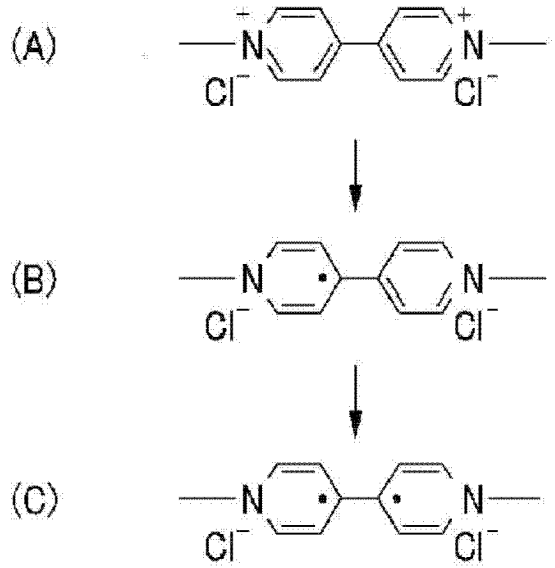
[0130] 紫罗碱可为 4，4’－联吡啶衍生物部分，其颜色在氧化和还原时可逆地改变。

[0131] 取代基（即 *-L_1-Z_1或 *-L_2-Z_2）与紫罗碱连接并且可调节电子迁移率，且因此可控制化合物的氧化和还原。

[0132] 在反应方案 1 中，(A) 显示无色的（即，漂白的或不发射颜色的）氧化状态，(B) 显示具有第一颜色的第一还原状态，和 (C) 显示具有第二颜色的第二还原状态。在本文中，第一和第二还原状态各自分别具有不同的颜色，例如，状态 (B) 可为绿色，和状态 (C) 可为黑色或类似黑色的颜色。因此，第一和第二颜色可为不同的。

[0133] 反应方案 1

[0134]



[0135] 在反应方案 1 中，工作电压 E1 可用于将电致变色化合物从 (A) 状态还原到 (B) 状态。

[0136] 如上所述，根据实施方式的化学式 1 的电致变色化合物具有高的工作电压 E1。所

述工作电压可例如为约0.2～约3伏(V)，具体地约0.4～约2V，更具体地约0.8～约1.5V，或者还更具体地约0.9V或更高。在实施方式中，所述电致变色化合物具有约1～约3V、具体地约1.2～约2V、更具体地约1～约1.5V的宽的电势窗口。电势窗口是指保持颜色的电压范围。

[0137] 因此，在施加电压时，所述电致变色化合物可从漂白状态（例如，基本上或完全无色状态）变到有色状态。而且，当不施加电压时，或者当施加反向（例如，负）电压时，所述电致变色化合物可从有色状态变到漂白状态。在施加相对于氧化钛（即，TiO_2）涂布的氧化铟锡电极的大于或等于约0.5V、具体地大于或等于约1V、更具体地大于或等于约1.2V的电压时，所述电致变色化合物可从漂白状态变到有色状态。在实施方式中，在施加相对于氧化钛（即，TiO_2）涂布的氧化铟锡电极的约0.5～约6V、具体地约0.8～约4V、更具体地约1～约2V的电压时，所述电致变色化合物可从漂白状态变到有色状态。而且，通过施加相对于氧化钛（即，TiO_2）涂布的氧化铟锡电极的小于约0.5V、具体地小于约0V、更具体地小于约-0.5V的电压，可使有色状态的电致变色化合物回到漂白状态。在实施方式中，通过施加约0.5～约-6V、具体地约0～约-4V、更具体地约-0.5～约-2V的电压可使有色状态的电致变色化合物回到漂白状态。

[0138] 在有色状态下，所述电致变色化合物在400～700纳米(nm)的平均反射率小于约10％，具体地小于约8％，更具体地小于约6％。在有色状态下，所述电致变色化合物在400～700纳米(nm)的平均反射率为约0.1～约10％，具体地约0.2～约8％，更具体地约0.4～约6％。

[0139] 在另一实施方式中，在有色状态下，所述电致变色化合物在500～700纳米(nm)的平均反射率小于约5％，具体地小于约2.5％，更具体地小于约1％。在有色状态下，所述电致变色化合物在500～700纳米(nm)的平均反射率为约0.01～约5％，具体地约0.02～约2.5％，更具体地约0.04～约1％。

[0140] 在另一实施方式中，在有色状态下，所述电致变色化合物在425～475纳米(nm)的平均反射率小于约5％，具体地小于约2.5％，更具体地小于约1％。在有色状态下，所述电致变色化合物在425～475纳米(nm)的平均反射率为约0.01～约5％，具体地约0.02～约2.5％，更具体地约0.04～约1％。

[0141] 而且，当在相对于氧化钛（即，TiO_2）涂布的氧化铟锡电极的大于1V的电压下氧化时，所述电致变色化合物具有约400～约500nm、具体地425～约475nm、更具体地约450nm的最大反射率波长。

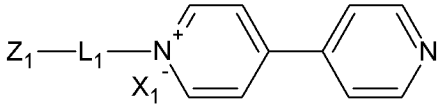
[0142] 根据实施方式，化学式1的电致变色化合物可为通过选择电致变色材料的氧化状态显示两种或更多种颜色的多色电致变色材料。

[0143] 基于本文提供的指导，所述电致变色化合物可通过本领域中已知的方法制备。例如，制备电致变色化合物的方法包括：使第一紫罗碱前体化合物、第二紫罗碱前体化合物、和含N的芳环化合物接触以形成中间电致变色化合物；和用例如无机酸任选地处理所述中间电致变色化合物以制备所述电致变色化合物。

[0144] 所述第一紫罗碱前体化合物和第二紫罗碱前体化合物可相同或不同，且各自独立地可由化学式5的衍生4,4'-联吡啶化合物表示。

[0145]

化学式 5



[0146] 在化学式 5 中，

[0147] X_1^-为一价阴离子，具体地卤素，

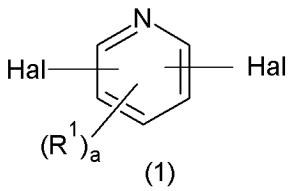
[0148] L_1为单键、取代或未取代的 C1 ～ C30 亚烷基、取代或未取代的 C3 ～ C30 亚环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 亚芳基、或者取代或未取代的 C2 ～ C30 亚杂芳基，和

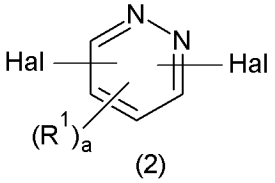
[0149] Z_1为取代或未取代的 C1 ～ C30 烷基、取代或未取代的 C2 ～ C30 烯基、取代或未取代的 C1 ～ C30 氟代烷基、取代或未取代的 C1 ～ C30 烷氧基、取代或未取代的 C3 ～ C30 环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 杂环烷基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳基、取代或未取代的 C6 ～ C30 芳氧基、取代或未取代的 C2 ～ C30 杂芳基、膦酸酯基团、羧酸酯基团、磺酸酯基团、羟基、或硫醇基，条件是在第一前体和第二前体的至少一个中 Z_1为膦酸酯基团、羧酸酯基团、磺酸酯基团、羟基、或硫醇基。

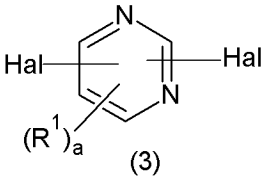
[0150] 所述含 N 的芳环化合物可为含卤素的 N- 取代的吲哚、N- 取代的异吲哚、N- 取代的吲唑、N- 取代的咔唑、酞嗪或吖啶，或者由化学式 6 表示的含卤素的化合物。

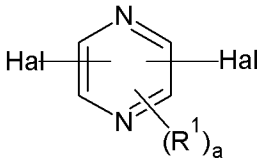
[0151] 化学式 6

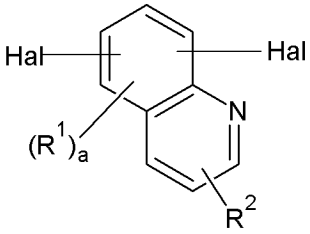
[0152]

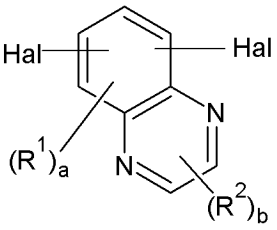

(1)

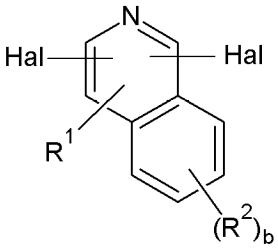

(2)

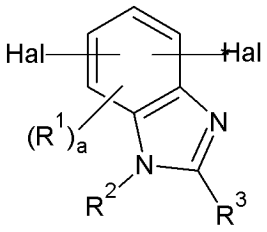

(3)

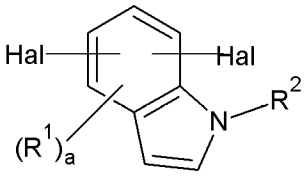

(4)

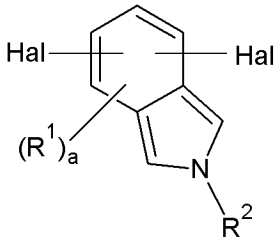

(5)

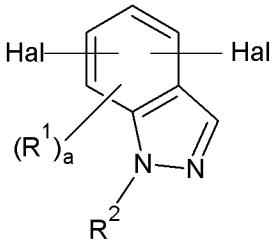

(6)

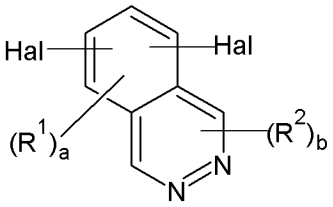

(7)

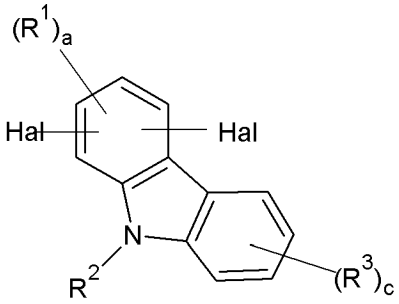

(8)

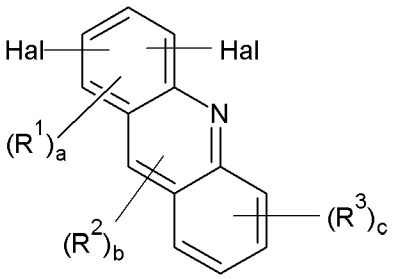

(9)


(10)


(11)


(12)


(13)


(14)

[0153] 在化学式 6 中，

[0154] R^1～R^3各自独立地选自氢、取代或未取代的 C1 ～ C10 烷基、或者取代或未取代的 C6 ～ C12 芳基，且 a-c 为 0 到被取代环中的氢数，和

[0155] Hal 为卤素，具体地溴。

[0156] 使第一紫罗碱前体、第二紫罗碱前体、和含 N 的芳环化合物接触以形成酯中间体可在溶剂中进行。合适的溶剂是本领域中已知的，并且可基于例如稳定性、可用性、加工性等的考虑因素选择，而无需过度的实验。可具体提及非质子极性有机溶剂如乙腈。

[0157] 在下文中，参考图 1 进一步公开使用电致变色化合物的电致变色器件。

[0158] 在图中，为了清楚，将层、膜、板、区域等的厚度放大。在整个说明书中，相同的附图标记表示相同的器件。应理解，当一个元件如层、膜、区域或基板被称作“在”另外的元件“上”时，其可直接在所述另外的元件上或者也可存在插入元件。相反，当一个元件被称作“直接在”另一元件“上”时，则不存在插入元件。

[0159] 图 1 是电致变色器件的实施方式的示意性横截面图。

[0160] 参考图 1，电致变色器件包括彼此面对（例如，相对）的分别的第一和第二绝缘基板 10 和 20，以及分别设置在第一和第二绝缘基板 10 和 20 上的分别的第一和第二电极 12 和 22。

[0161] 绝缘基板 10 和 20 可各自独立地包括透明玻璃或塑料。塑料的实例包括选自聚丙烯酸酯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚醚酰亚胺、聚醚砜或聚酰亚胺的一种或多种。可使用包括上述的至少一种的组合。

[0162] 第一电极 12 可包括透明导电材料，例如包括氧化铟锡（“ITO”）或掺杂氟的氧化锡（“FTO”）的无机导电材料、或者有机导电材料如聚乙炔或聚噻吩。可使用包括上述的至少一种的组合。

[0163] 第二电极 22 可包括透明或不透明的导电材料，例如氧化铟锡（“ITO”）、掺杂氟的氧化锡（“FTO”）、金属如 Al、掺杂锑的氧化锡（“ATO”）。可使用包括上述的至少一种的组合。

[0164] 在第一电极 12 上，提供包括所述电致变色化合物的电致变色层 14。在第一电极 12 和电致变色层 14 之间可任选地设置缓冲层 13 以改善电致变色层 14 的粘合。缓冲层 13 可包括氧化钛（例如，TiO_2）等，并且可根据需要被省略。

[0165] 可在第二电极 22 下面安置反射体（未示出）。

[0166] 第一基板 10 和第二基板 20 通过间隔物 15 固定，且在第一基板 10 和第二基板 20 之间设置电解质 30。电解质 30 包括可使电致变色材料氧化或还原的氧化 / 还原材料，且可为液体电解质或固体聚合物电解质。所述液体电解质可包括其中锂盐如 LiOH 或 $LiClO_4$、钾盐如 KOH、或钠盐如 NaOH 溶解在溶剂中的溶液，但不限于此。所述固体电解质可包括聚 (2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙烷磺酸）或聚氧化乙烯，但不限于此。

[0167] 当在第一电极 12 和第二电极 22 之间施加电压时，包括所述电致变色化合物的电致变色层 14 可从漂白状态（例如，基本上或完全无色状态）变为有色状态。而且，当在第一电极 12 和第二电极 22 之间不施加电压时，或者当施加反向电压时，电致变色层 14 可从有色状态变为漂白状态。在施加大于或等于约 0.5V、具体地大于或等于约 1V、更具体地大于或等于约 1.2V 的电压时，电致变色层 14 可从漂白状态变为有色状态。在实施方式中，在施加约 0.5 ～ 6V、具体地约 0.8 ～约 4V、更具体地约 1 ～约 2V 的电压时，电致变色层 14 可从漂白状态变为有色状态。而且，可通过施加小于约 0.5V、具体地小于约 0V、更具体地小于约 0.5V 的电压使有色状态的电致变色层 14 回到漂白状态。在实施方式中，可通过施加约

0.5 ～约 -6V、具体地约 0 ～约 -4V、更具体地约 -0.5 ～ -2V 的电压使有色状态的电致变色层 14 回到漂白状态。

[0168] 在有色状态下，电致变色层 14 在 400 ～ 700 纳米 (nm) 的平均反射率小于约 10%，具体地小于约 8%，更具体地小于约 6%。在有色状态下，电致变色层 14 在 400 ～ 700 纳米 (nm) 的平均反射率为约 0.1 ～约 10%，具体地约 0.2 ～约 8%，更具体地约 0.4 ～约 6%。

[0169] 在另一实施方式中，在有色状态下电致变色层 14 在 500 ～ 700 纳米 (nm) 的平均反射率小于约 5%，具体地小于约 2.5%，更具体地小于约 1%。在有色状态下，电致变色层 14 在 500 ～ 700 纳米 (nm) 的平均反射率为约 0.01 ～约 5%，具体地约 0.02 ～约 2.5%，更具体地约 0.04 ～约 1%。

[0170] 在另一实施方式中，在有色状态下电致变色层 14 在 425 ～ 475 纳米 (nm) 的平均反射率小于约 5%，具体地小于约 2.5%，更具体地小于约 1%。在有色状态下，电致变色层 14 在 425 ～ 475 纳米 (nm) 的平均反射率为约 0.01 ～约 5%，具体地约 0.02 ～约 2.5%，更具体地约 0.04 ～约 1%。

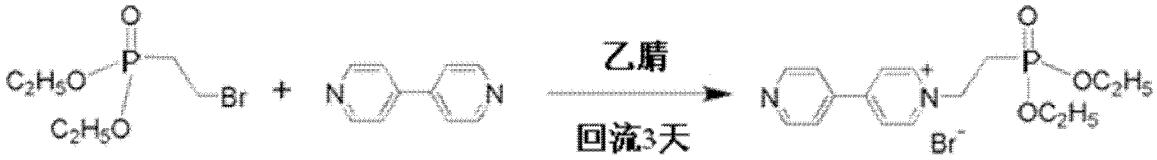
[0171] 而且，当在第一和第二电极之间施加大于约 0.5V、具体地约 0.8V、更具体地约 1V 的电压时，电致变色层 14 具有约 400 ～约 500nm、具体地 425 ～约 475nm、更具体地约 450nm 的最大反射率波长。

[0172] 下列实施例更详细地说明本公开内容。然而，本公开内容不应被这些实施例限制。

[0173] 合成实施例 1 ：前体化合物 1 的合成

[0174] 反应方案 A

[0175]

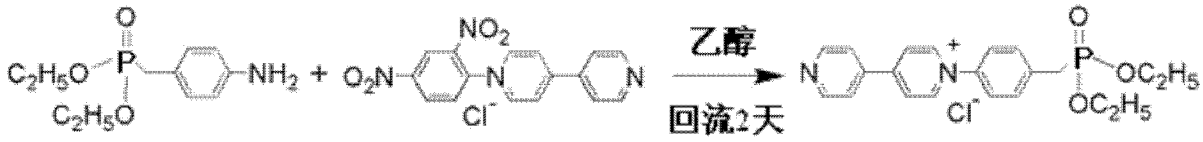


[0176] 将 1 毫摩尔 (mmol)(0.245 克，g) 量的 2- 溴乙基膦酸二乙酯加入到溶解在 30 毫升 (mL) 甲苯中的 1mmol(0.156g)4,4′ - 联吡啶。将该混合物回流，直至产生黄色沉淀物。将反应混合物冷却和过滤以提供沉淀物。将沉淀物用己烷净化，然后用丙酮净化，并在真空烘箱中干燥以提供前体化合物 1。

[0177] 合成实施例 2 ：前体化合物 2 的合成

[0178] 反应方案 B

[0179]

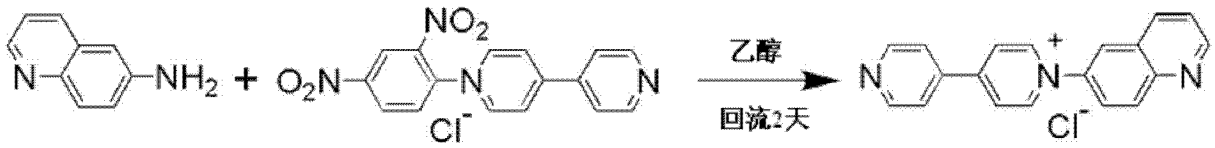


[0180] 将 1mmol(0.215g) 量的 2- 氨基苄基膦酸二乙酯和 1mmol(0.358g) 的 N-(2,4- 二硝基苯基)-4,4′ - 联吡啶在 200mL 乙醇中回流 2 天。将溶剂蒸发，和以最少量的甲醇溶解黄色固体。接着，向其中加入丙酮，直至产生沉淀物。将该沉淀物过滤、用丙酮净化和在 70℃烘箱中干燥以提供前体化合物 2。

[0181] 合成实施例 3 ：前体化合物 3 的合成

[0182] 反应方案 C

[0183]



[0184] 将1mmol(0.144g)量的6-氨基喹啉和1mmol(0.358g)的N-(2,4-二硝基苯基)-4,4′-联吡啶在200mL乙醇中回流2天。将溶剂蒸发,和以最少量的甲醇溶解黄色固体。接着,向其中加入丙酮,直至产生沉淀物。将该沉淀物过滤、用丙酮净化和在70℃烘箱中干燥以提供前体化合物3。

[0185] 合成实施例4:前体化合物4的合成

[0186] 反应方案D

[0187]

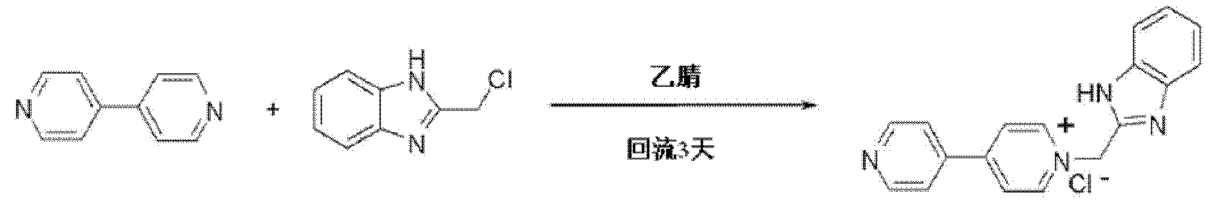


[0188] 将1mmol(0.178g)量的1-溴庚烷和1mmol(0.156g)的4,4′-联吡啶在30mL乙腈中回流3天。将沉淀物过滤、用丙酮净化和在真空烘箱中干燥以提供前体化合物4。

[0189] 合成实施例5:前体化合物5的合成

[0190] 反应方案E

[0191]

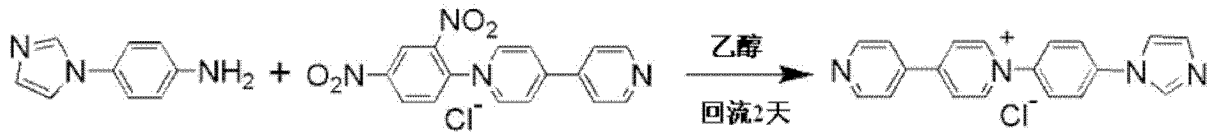


[0192] 将1mmol(0.178g)量的2-氯甲基苯并咪唑和1mmol(0.156g)的4,4′-联吡啶在30mL乙腈中回流3天。将沉淀物过滤、用丙酮净化和在真空烘箱中干燥以提供前体化合物5。

[0193] 合成实施例6:前体化合物6的合成

[0194] 反应方案F

[0195]

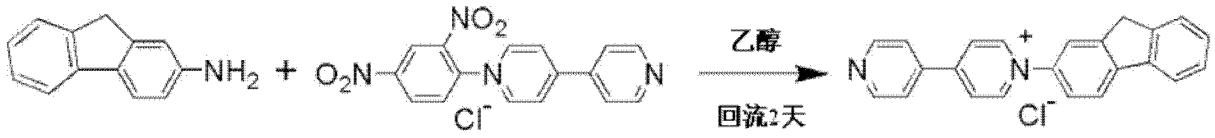


[0196] 将1mmol(0.215g)量的1-(4-氨基苯基)咪唑和1mmol(0.358g)的N-(2,4-二硝基苯基)-4,4′-联吡啶在200mL乙醇中回流2天。将溶剂蒸发,和以最少量的甲醇溶解黄色固体。接着,向其中加入丙酮,直至产生沉淀物。将该沉淀物过滤、用丙酮净化和在70℃烘箱中干燥以提供前体化合物6。

[0197] 合成实施例7:前体化合物7的合成

[0198] 反应方案F

[0199]



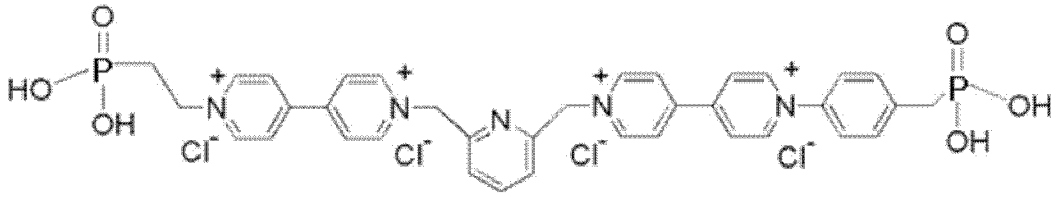
[0200] 将 1mmol(0.215g) 量的 2- 氨基芴和 1mmol(0.358g) 的 N-(2,4- 二硝基苯基)-4,4′ - 联吡啶在 200mL 乙醇中回流 2 天。将溶剂蒸发,和以最少量的甲醇溶解黄色固体。接着,向其中加入丙酮,直至产生沉淀物。将该沉淀物过滤、用丙酮净化和在 70℃烘箱中干燥以提供前体化合物 7。

[0201] 实施例 1

[0202] 化学式 1A 化合物的合成

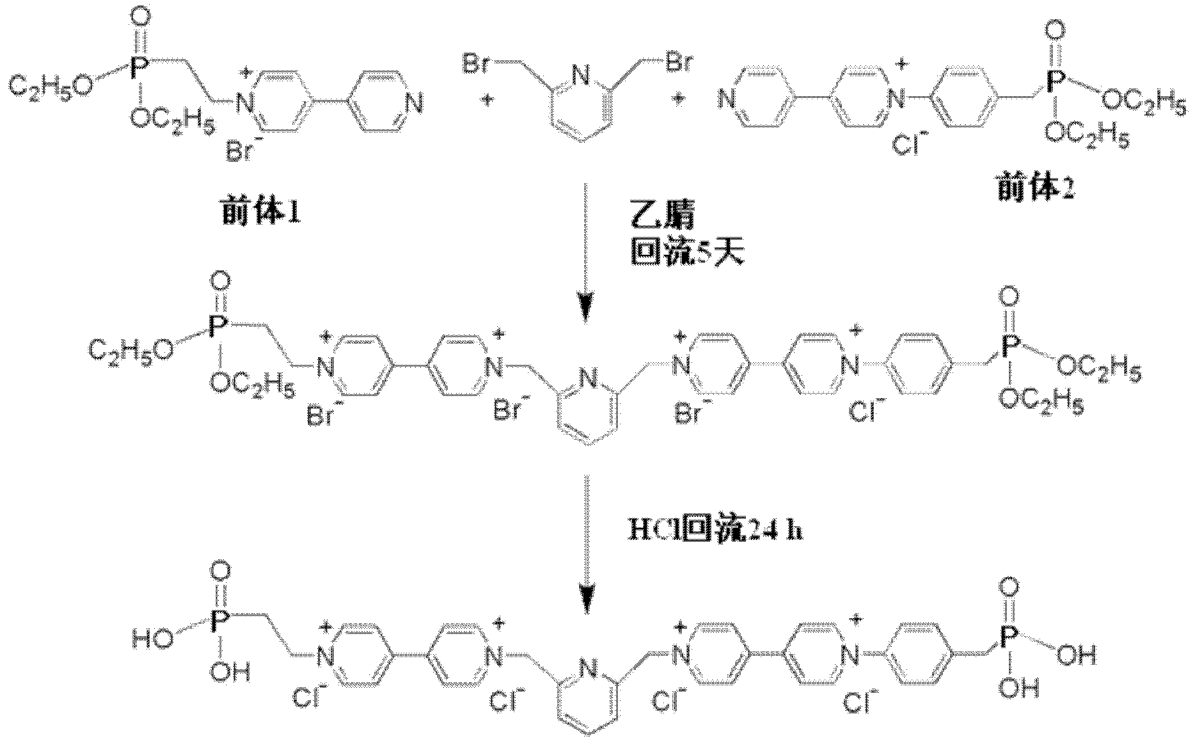
[0203]

化学式 1A



[0204] 反应方案 1A

[0205]



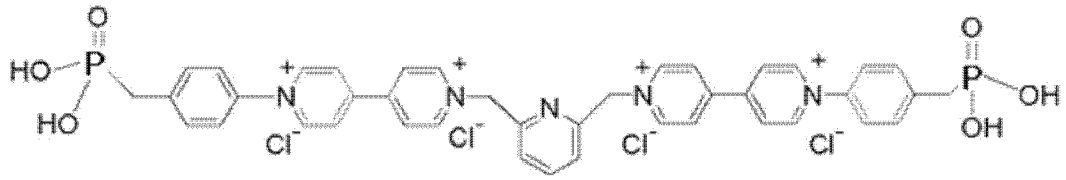
[0206] 将 1mmol 量的前体化合物 1 溶解在 30mL 乙腈中,并且向其中加入 1mmol 的 2,6- 二溴甲基吡啶和 1mmol 的前体化合物 2。将所得混合物回流约 5 天。在减压下将溶剂蒸发以提供褐色固体。所得材料用热的乙腈处理,然后过滤。将该固体在 40mL 的 35% 盐酸中回流约 1 天。将反应混合物蒸发,然后用丙酮处理。将褐色残留物过滤和溶解在 MeOH 中。接着,将丙酮加入该溶液用于再沉淀,以提供由化学式 1A 表示的化合物。

[0207] 实施例 2

[0208] 化学式 1B 化合物的合成

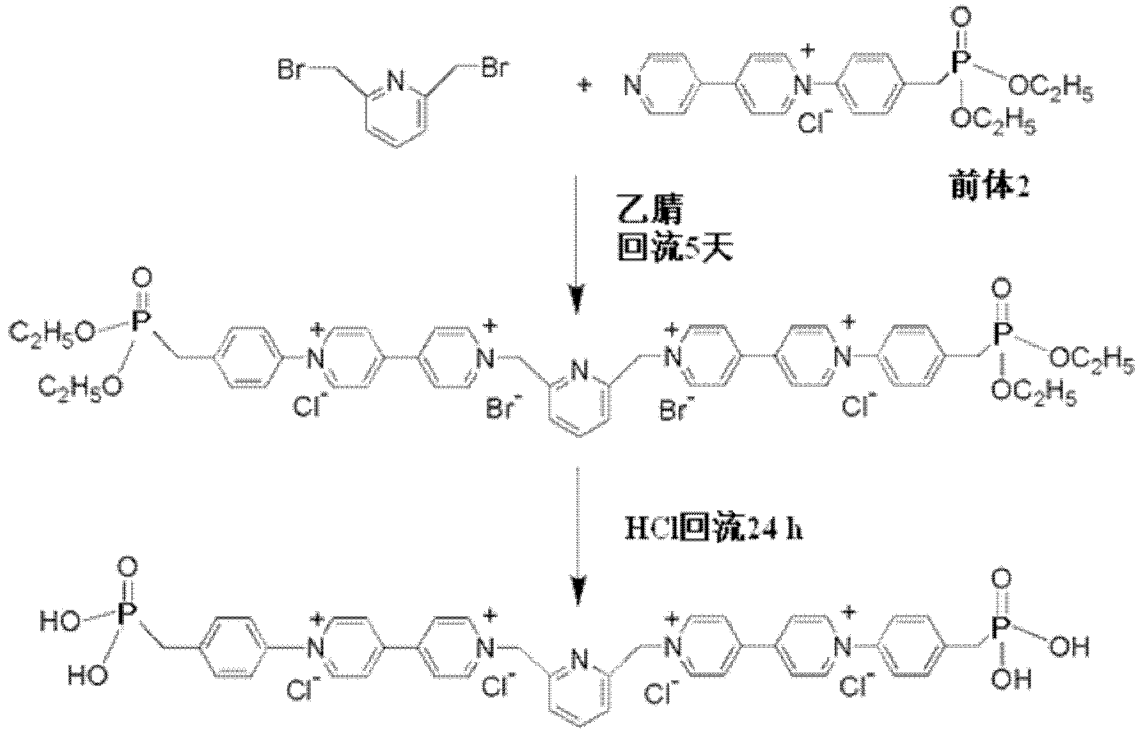
[0209]

化学式 1B



[0210] 反应方案 1B

[0211]



[0212] 将约 2mmol 的前体化合物 2 与 1mmol 的 2,6- 二溴甲基吡啶在 30mL 乙腈中回流约 7 天以分离褐色残留物。将该残留物过滤，然后用丙酮洗涤。将该褐色残留物在 40mL 的 35％盐酸中回流 1 天。将反应混合物蒸发，然后用丙酮处理。然后，将其过滤以分离褐色残留物。将该褐色残留物溶解在甲醇中。接着，将丙酮加入该溶液。将该混合物再沉淀，然后过滤以提供由化学式 1B 表示的化合物。图 2 显示所制备化合物的 ^{1}H NMR 谱。如图 2 所示，所述化合物具有包括与联吡啶部分连接的膦酸基团的结构。

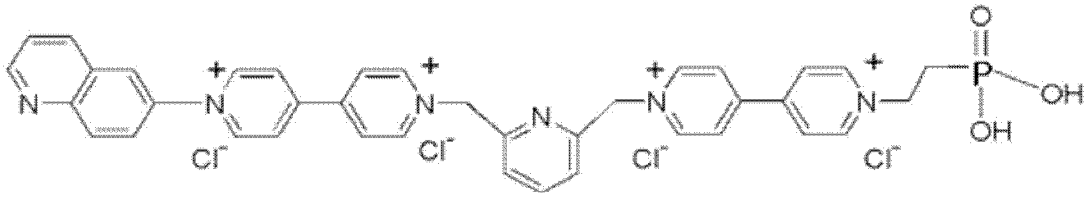
[0213] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照四甲基硅烷 (TMS)。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm) :9.36(4H,d,吡啶质子),9.31(1H,d,吡啶质子),9.23(4H,d,吡啶质子),8.95(1H,d,吡啶质子),8.77(6H,吡啶质子),8.61(1H,d,吡啶质子),7.94(1H,t,吡啶质子),7.70(4H,d,苄基芳族质子),7.62(1H,d 吡啶质子),7.56(4H,d,苄基芳族质子),6.14(4H,d,亚甲基质子),3.37(1H,s,与膦酸基团连接的亚甲基质子),3.36(1H,s,与膦酸基团连接的亚甲基质子)。

[0214] 实施例 3

[0215] 化学式 1C 化合物的合成

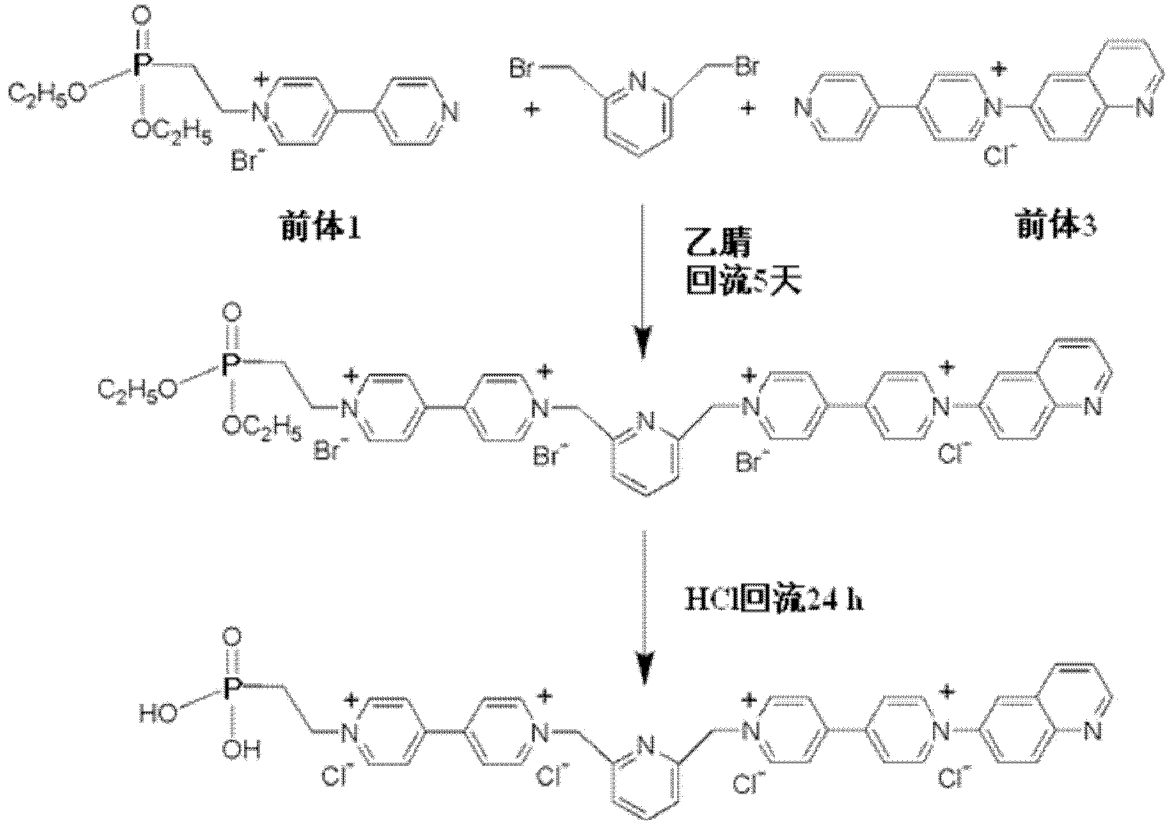
[0216]

化学式 1C



[0217] 反应方案 1C

[0218]



[0219] 将 1mmol 量的前体化合物 1 溶解在 30mL 乙腈中，并且向其中加入 1mmol 的 2,6- 二溴甲基吡啶和 1mmol 的前体化合物 3。将该混合物回流 7 天。然后，将溶剂在减压下蒸发以提供褐色固体。所得材料用热的乙腈处理和过滤以提供褐黄色固体。将该褐黄色固体在 40mL 的 35％盐酸中回流 1 天。将反应混合物蒸发，然后用丙酮处理以提供褐色残留物。将该褐色残留物过滤和溶解在 MeOH 中。然后，将丙酮加入该溶液。将该混合物再沉淀和过滤以提供由化学式 1C 表示的化合物。图 3 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。如图 3 所示，所述化合物包括与彼此串联连接的两个联吡啶部分连接的膦酸基团。

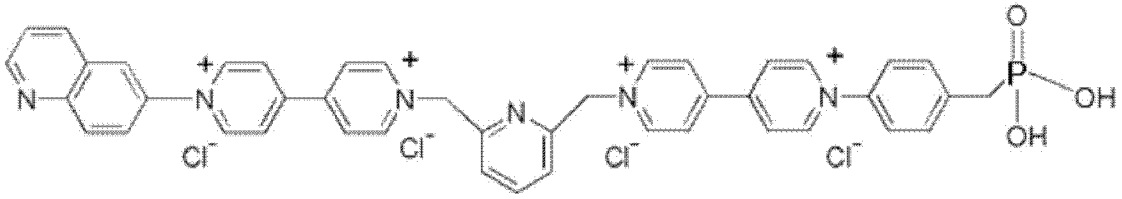
[0220] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照 TMS。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm)：9.78(2H, d, 吡啶质子)，9.53-9.27(7H, m, 吡啶和喹啉质子)，9.14-9.03(4H, m, 吡啶和喹啉质子)，9.03-8.91(2H, d, 吡啶质子)，8.88-8.76(4H, m, 吡啶和喹啉质子)，8.7(1H, t, 吡啶质子)，8.64(1H, d 吡啶质子)，8.25(1H, d, 吡啶质子)，8.12(1H, d, 吡啶质子)，7.81(2H, d)，6.15(2H, d, 亚甲基质子)，6.11(2H, d, 亚甲基质子)，5.15-4.96(2H, m, 与膦酸基团连接的亚甲基质子)，2.75-2.56(2H, m, 与膦酸基团连接的亚甲基质子)。

[0221] 实施例 4

[0222] 化学式 1D 化合物的合成

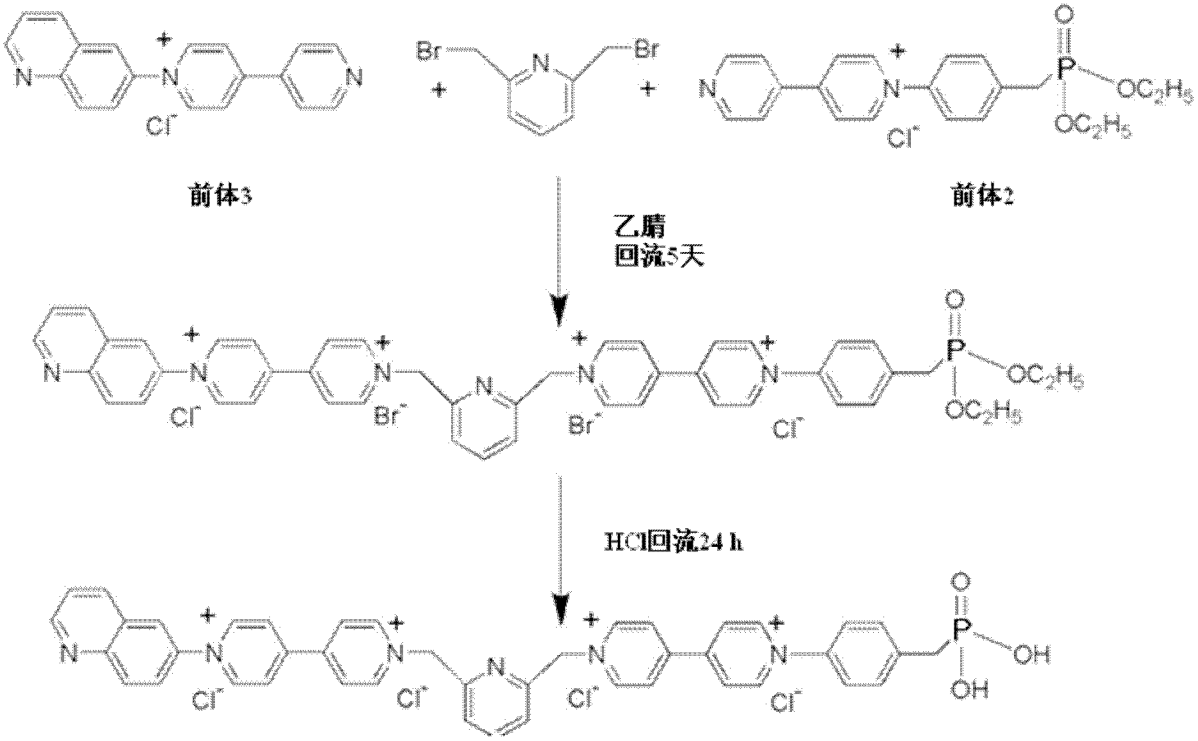
[0223]

化学式 1D



[0224] 反应方案 1D

[0225]



[0226] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1D,除了使用前体化合物 2 代替前体化合物 1 以外。图 4 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。如图 4 所示,所述化合物包括与彼此串联连接的两个联吡啶部分连接的膦酸基团。

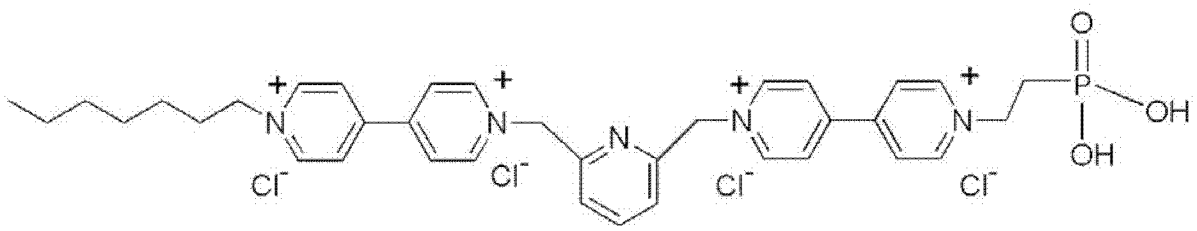
[0227] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照 TMS。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm) :9.74(1H,d,吡啶质子),9.53(2H,d,吡啶质子),9.40(6H,m,吡啶和喹啉质子),9.29(1H,t,喹啉质子),9.05(1H, d,吡啶质子),9.04-8.90(9H, m,吡啶和喹啉质子),8.85(1H, s,喹啉质子),8.48(1H,d 吡啶质子),8.13(1H, t,吡啶质子),7.9(2H, d,吡啶质子),7.81(2H, d,苄基芳族质子),7.74(2H,d,苄基芳族质子),6.14(4H,d,亚甲基质子),3.37(1H,s,与膦酸基团连接的亚甲基质子),3.36(1H, s,与膦酸基团连接的亚甲基质子)。

[0228] 实施例 5

[0229] 化学式 1E 化合物的合成

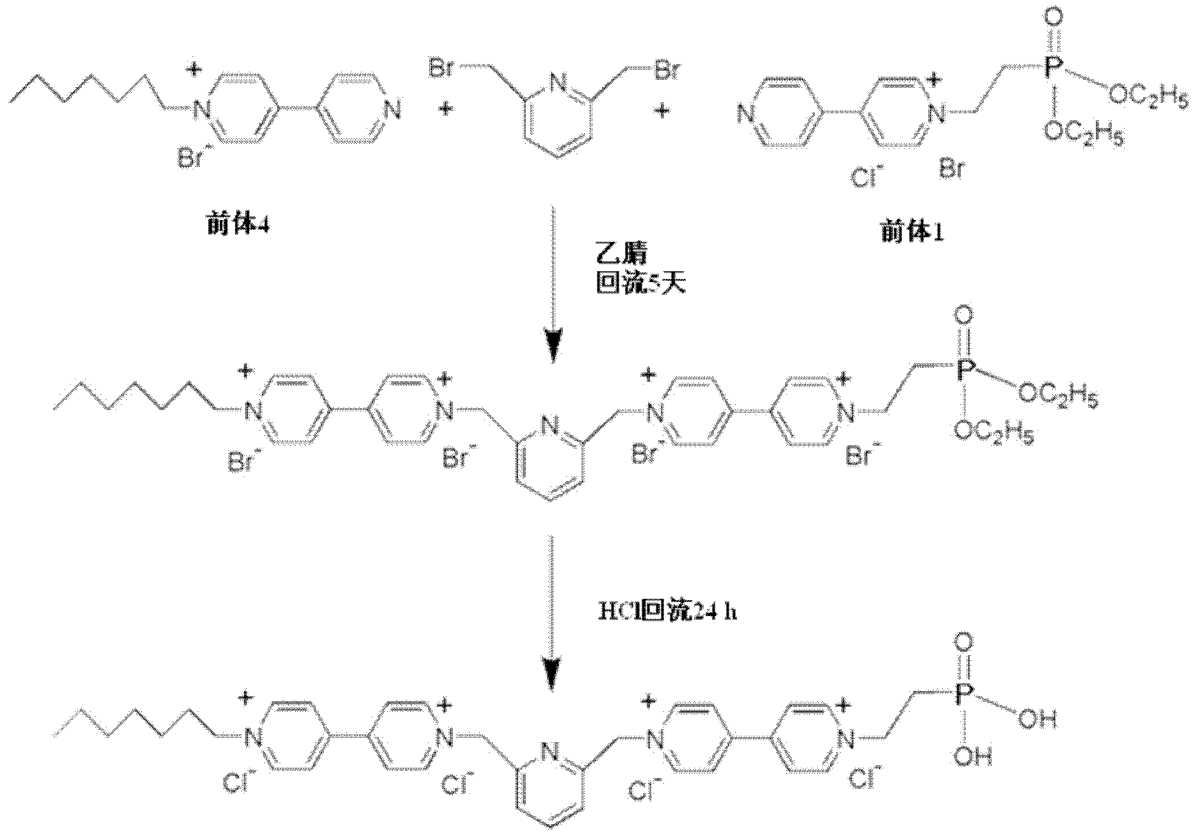
[0230]

化学式 1E



[0231] 反应方案 1E

[0232]



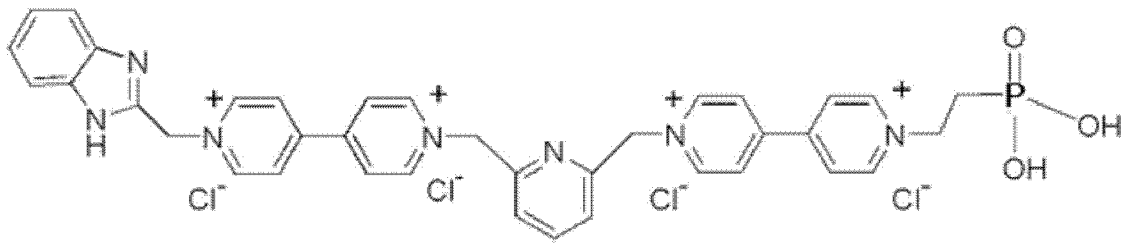
[0233] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1E，除了使用前体化合物 4 替代前体化合物 3 以外。

[0234] 实施例 6

[0235] 化学式 1F 化合物的合成

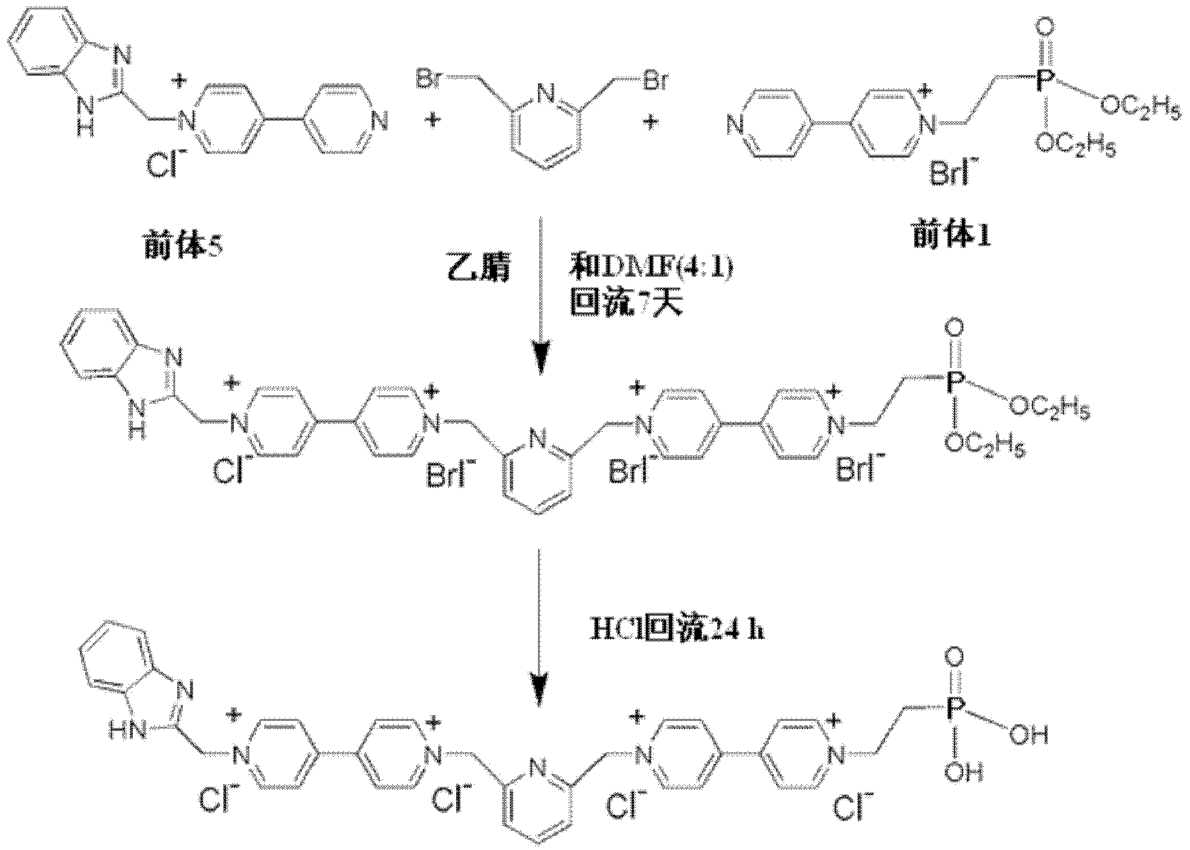
[0236]

化学式 1F



[0237] 反应方案 1F

[0238]



[0239] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1F，除了使用前体化合物 5 替代前体化合物 3 且使用乙腈和 DMF(4 ： 1 体积比）代替乙腈以外。图 5 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。

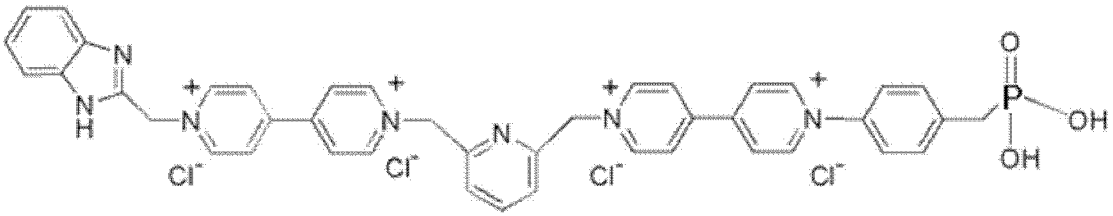
[0240] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照 TMS。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm)：9.57(2H, d，吡啶质子），9.36(4H, m，吡啶和苯并咪唑质子），9.19(2H, d，吡啶质子），8.88(2H, d，吡啶质子），8.81(2H, t，苯并咪唑质子），8.72(2H, d，吡啶质子），8.48(1H, d 吡啶质子），8.10(1H, t，吡啶质子），7.87(4H, dd，吡啶质子），7.78(1H, d，吡啶基质子），7.66(4H, dd，吡啶质子），6.73(2H, s，与苯并咪唑基团连接的亚甲基质子），6.08(4H, d，亚甲基质子），5.19-4.95(2H，m，与膦酸基团连接的亚甲基质子），2.75-2.56(2H，m，与膦酸基团连接的亚甲基质子）。

[0241] 实施例 7

[0242] 化学式 1G 化合物的合成

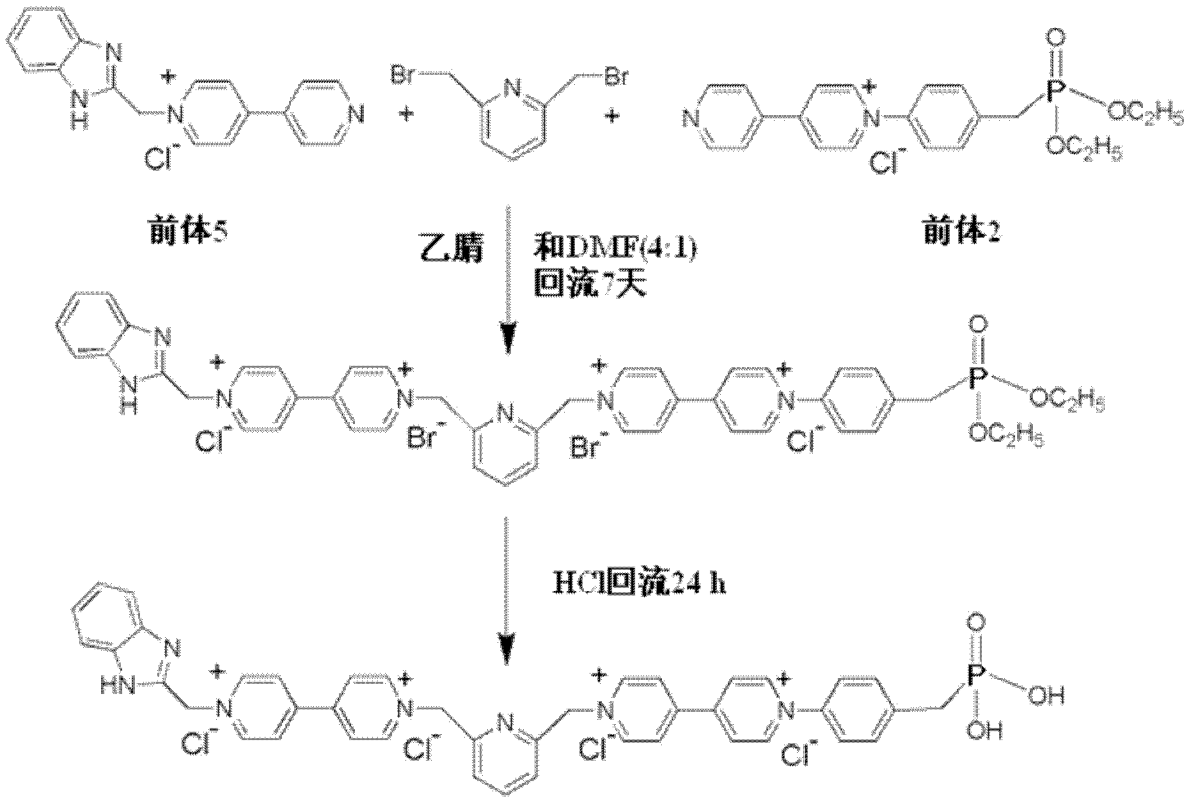
[0243] 化学式 1G

[0244]



[0245] 反应方案 1G

[0246]



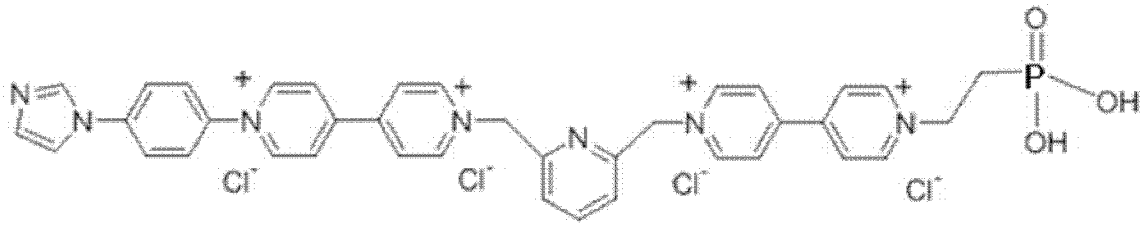
[0247] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1G，除了使用前体化合物 5 替代前体化合物 3，使用前体化合物 2 替代前体化合物 1，且使用乙腈和 DMF(4 ： 1 体积比) 代替乙腈以外。

[0248] 实施例 8

[0249] 化学式 1H 化合物的合成

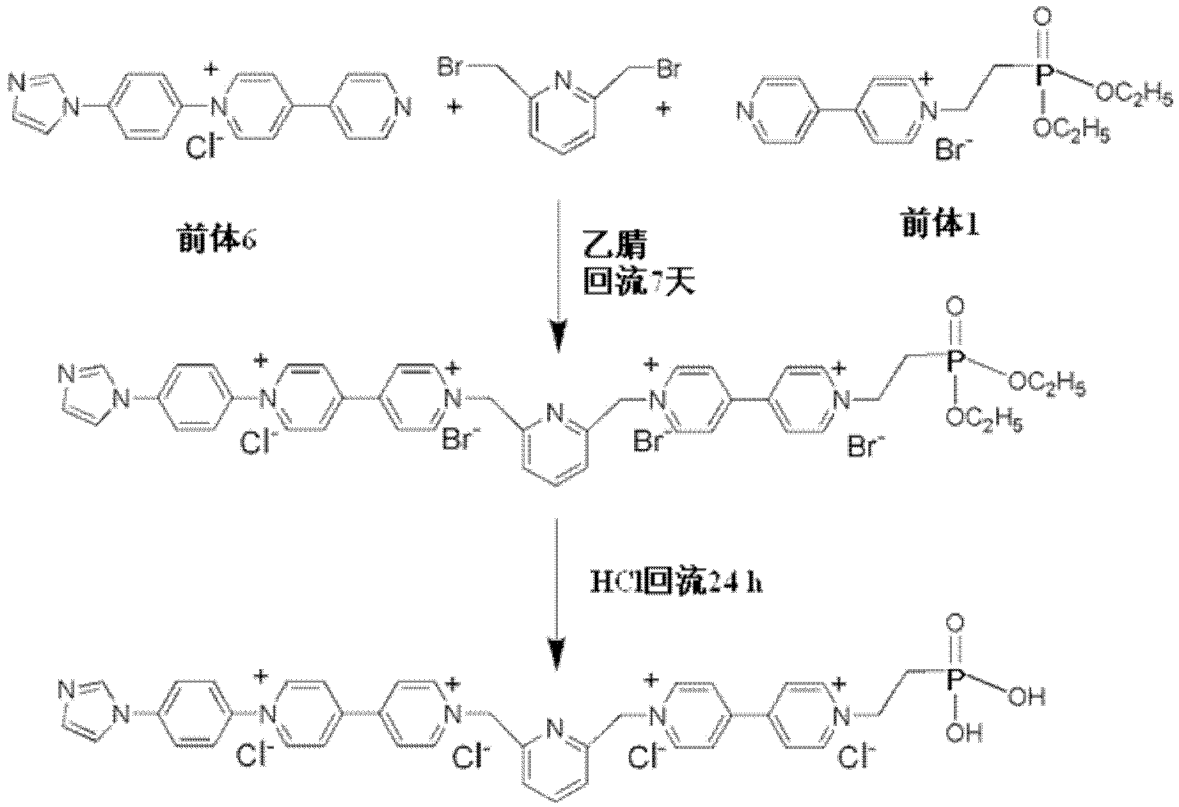
[0250]

化学式 1H



[0251] 反应方案 1H

[0252]



[0253] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1H，除了使用前体化合物 6 替代前体化合物 3 以外。图 6 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。

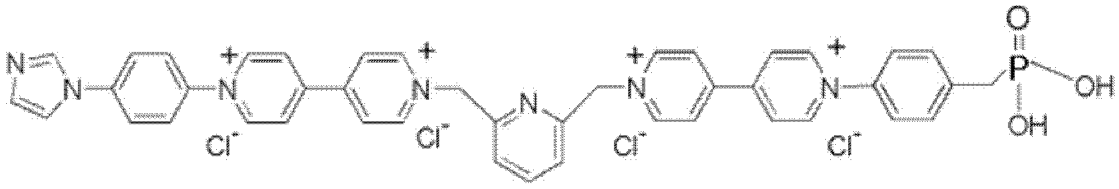
[0254] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照 TMS。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm)：9.76(1H, s)，9.64(2H, d，吡啶质子)，9.23(2H, d，吡啶质子)，8.93(2H, d，吡啶质子)，8.80(2H, d 吡啶质子)，5.14-4.96(2H, m，连接到膦酸基团的亚甲基质子)，2.75-2.54(2H, m，连接到膦酸基团的亚甲基质子)。

[0255] 实施例 9

[0256] 化学式 1I 化合物的合成

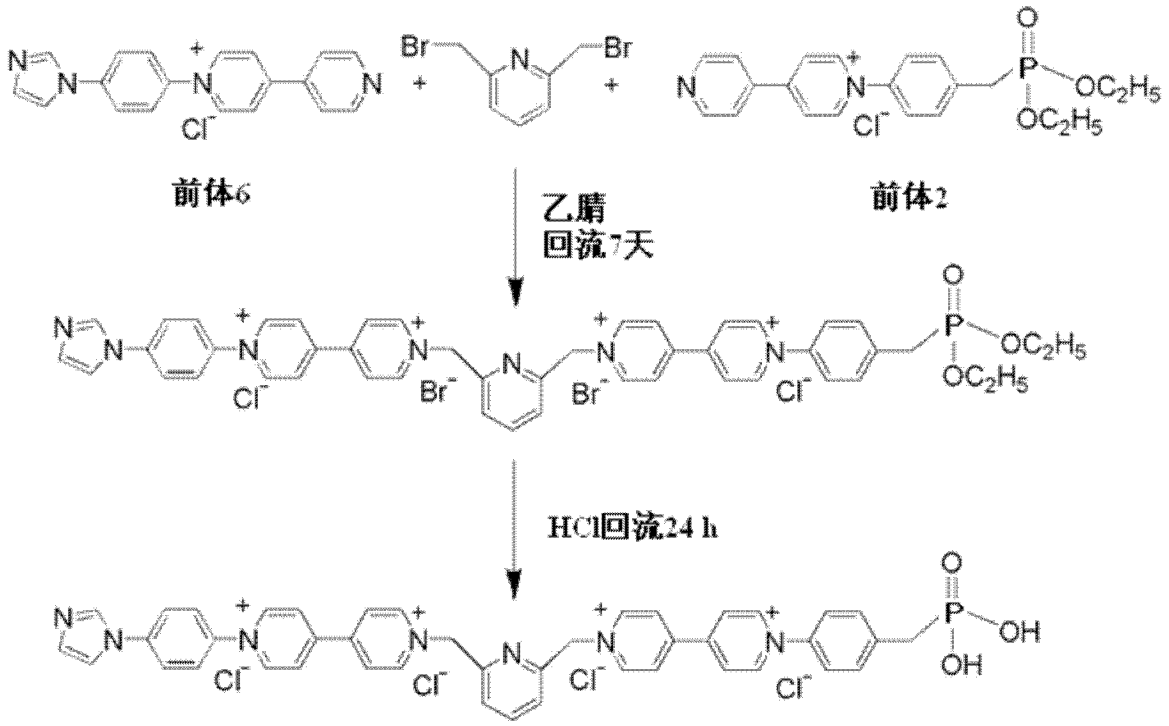
[0257]

化学式 1I



[0258] 反应方案 1I

[0259]



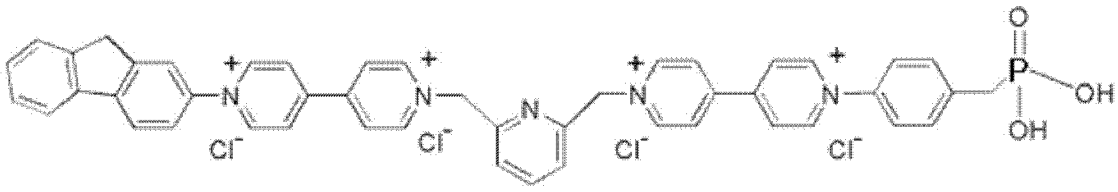
[0260] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1I，除了使用前体化合物 6 替代前体化合物 3，并且使用前体化合物 2 替代前体化合物 1 以外。图 7 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。

[0261] 实施例 10

[0262] 化学式 1J 化合物的合成

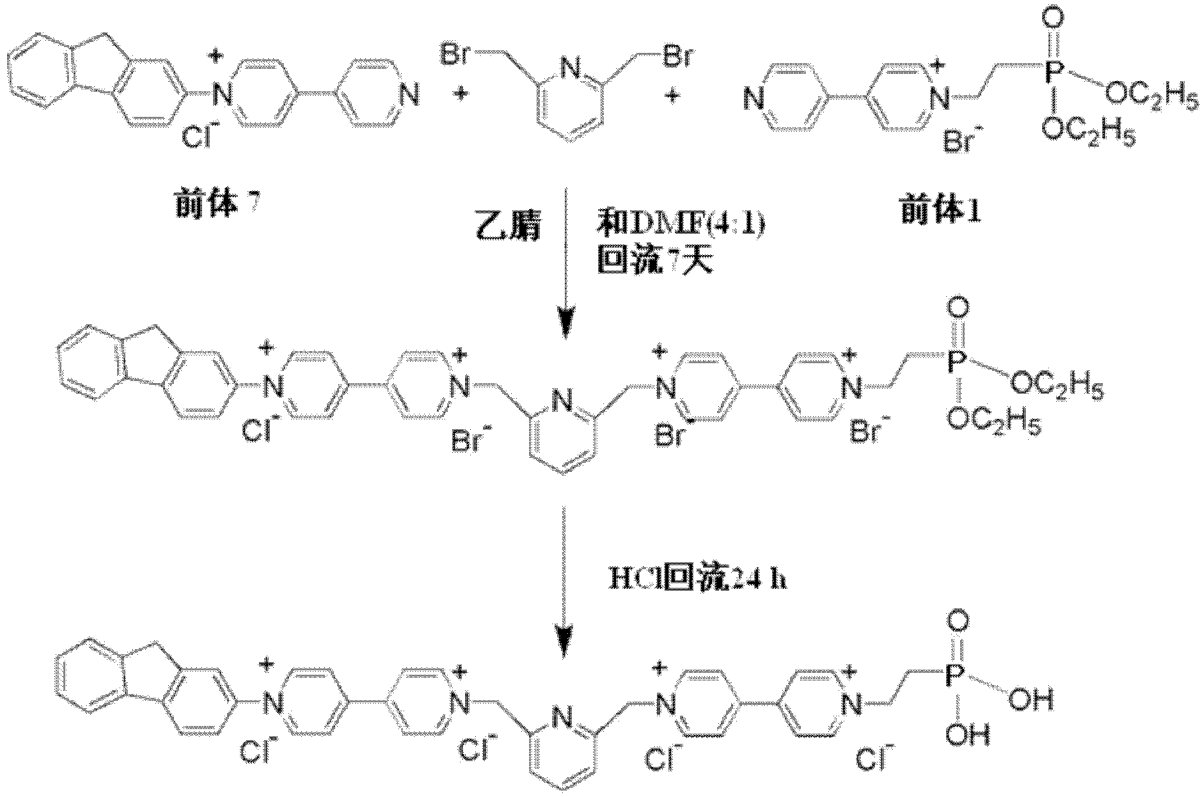
[0263]

化学式 1J



[0264] 反应方案 1J

[0265]



[0266] 根据与实施例 3 相同的方法制备化合物 1J，除了使用前体化合物 7 替代前体化合物 3 且使用乙腈和 DMF(4 ： 1 体积比）代替乙腈以外。图 8 显示所述化合物的 ^{1}H NMR 谱。

[0267] 化学位移在 CD_3OD 溶液中测量并且参照 TMS。^{1}H-NMR(CD_3OD/TMS) δ (ppm)：9.65-9.3(3H，m，吡啶质子)，9.45-9.31(7H，m，吡啶质子)，9.2(1H，d，吡啶质子)，9.02-8.89(7H，m，与芴质子一起的吡啶质子)，5.14-4.96(2H，m，连接到膦酸基团的亚甲基质子)，4.16(2H，s，芴位置 -9 的质子)，2.75-2.54(2H，m，连接到膦酸基团的亚甲基质子)。

[0268] 电致变色器件的制造

[0269] 将根据实施例 1 ～ 10 的各化合物和 0.05mmol 作为电解质的 $LiClO_4$ 溶解到丁内酯中以制备电致变色溶液。接下来，分别在两片玻璃基板上形成 ITO 和 ATO 电极，并在其上涂布氧化钛 (TiO_2)。使用间隔物将所述玻璃基板密封。然后，将电致变色溶液注入所述玻璃基板之间以制造根据实施例 11 ～ 20 的电致变色器件。

[0270] 电致变色特性

[0271] 随着电压变化测定根据实施例 11 ～ 20 的电致变色器件的电致变色特性。使用 TiO_2 涂布的氧化铟锡（“ITO”）电极作为工作电极和参比电极以及 TiO_2 涂布的 ATO 作为对电极进行电化学测量。在室温下进行电化学测量。在循环伏安图中，使用 0.01 伏 / 秒 (V/秒）的扫描速率。

[0272] 图 9 显示在不同的施加电压下根据实施例 11 的电致变色器件的发色团照片。如图 9 所示，实施例 11 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.5V 的电压下发射墨绿色并保持相同的发色团直到 1.5V，且在 -1.0V 发射黄色。

[0273] 图 10 显示取决于施加电压的根据实施例 12 的电致变色器件的发色团照片。如图 10 所示，实施例 12 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.5V 的电压下发射墨绿色并保持相同的发色团直到 1.5V，且在 -1.0V 发射黄色。

[0274] 此外，图 11 显示初始两次循环的循环伏安图，和图 12 显示第 999 次和第 1000 次循环的循环伏安图以评价实施例 12 的电致变色器件的可靠性。如图 11 和 12 所示，实施例 12 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0275] 图 13 显示取决于对其施加的电压的根据实施例 13 的电致变色器件的发色团照片。如图 13 所示，实施例 13 的电致变色器件在 1.5 ～ 1.8V 的电压下发射黑色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射黄色。此外，图 14 显示实施例 13 的电致变色器件的初始 10 次循环伏安图，和图 15 显示其第 999 次和第 1000 次循环伏安图以评价可靠性。如图 14 和 15 所示，实施例 13 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0276] 图 16 显示取决于对其施加的电压的实施例 14 的电致变色器件的发色团照片。如图 16 所示，实施例 14 的电致变色器件在 1.5 ～ 1.8V 的电压下发射墨绿色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射黄色。此外，图 17 显示实施例 14 的电致变色器件的初始 5 次循环伏安图，和图 18 显示其第 995 次到第 1000 次循环伏安图以评价可靠性。如图 17 和 18 所示，实施例 14 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0277] 图 19 显示取决于对其施加的电压的根据实施例 15 的电致变色器件的发色团照片。如图 19 所示，实施例 15 的电致变色器件在 1.5 ～ 1.8V 的电压下发射深紫色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射浅绿色。此外，图 20 显示实施例 15 的电致变色器件的初始 5 次循环伏安图，和图 21 显示其第 95 次到第 100 次循环伏安图以评价可靠性。如图 20 和 21 所示，实施例 15 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0278] 图 22 显示取决于对其施加的电压的实施例 16 的电致变色器件的发色团照片。如图 22 所示，实施例 16 的电致变色器件在 1.5 ～ 1.8V 的电压下发射深紫色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射浅绿色。此外，图 23 显示实施例 16 的电致变色器件的初始 3 次循环伏安图，和图 24 显示其第 495 次到第 500 次循环伏安图以评价可靠性。如图 23 和 24 所示，实施例 16 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0279] 图 25 显示取决于对其施加的电压的实施例 17 的电致变色器件的发色团照片。如图 25 所示，实施例 17 的电致变色器件在 1.5 ～ 1.8V 的电压下发射墨绿色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射浅黄色。此外，为了评价可靠性，图 26 显示实施例 17 的电致变色器件的初始 5 次循环伏安图，和图 27 显示其第 497 次到第 500 次循环伏安图。如图 26 和 27 所示，实施例 17 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0280] 图 28 显示取决于对其施加的电压的实施例 18 的电致变色器件的发色团照片。如图 28 所示，实施例 18 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.3V 的电压下发射深紫色并保持相同的发色团直到 1.3V，且在 -1.0V 发射浅绿色。为了评价可靠性，图 29 显示所述电致变色器件的初始 10 次循环伏安图，和图 30 显示其第 490 次到第 500 次循环伏安图。如图 29 和 30 所示，实施例 18 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0281] 图 31 显示取决于对其施加的电压的实施例 19 的电致变色器件的发色团照片。如图 31 所示，实施例 19 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.3V 的电压下发射黑色并保持相同的发色团直到 1.3V，且在 -1.0V 发射浅绿色。为了评价可靠性，图 32 显示实施例 19 的电致变色器件的初始 5 次循环伏安图，和图 33 显示其第 145 次到第 150 次循环伏安图。如图 32 和 33 所示，实施例 19 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0282] 图 34 显示取决于对其施加的电压的实施例 20 的电致变色器件的发色团照片。如

图 34 所示，实施例 20 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.8V 的电压下发射蓝黑色并保持相同的发色团直到 1.8V，且在 -1.0V 发射浅黄色。为了评价可靠性，图 35 显示根据实施例 20 的电致变色器件的初始 3 次循环伏安图，和图 36 显示其第 497-500 次的循环伏安图。如图 35 和 36 所示，实施例 20 的电致变色器件具有优异的稳定性。

[0283] 根据实施例 11 ～ 20 的电致变色器件可在不同的电压范围显示不同的颜色，和特别是黑色或者类似于黑色的颜色。

[0284] 图 37 ～ 42 分别显示实施例 14 ～ 20 的电致变色器件在 1.0 ～ 1.5V 的电压范围随波长变化的反射率。在图 37 ～ 42 中，已经排除了镜面分量。因此，图 37 ～ 42 分别显示当对其施加电压时各电致变色器件的反射光谱。如反射光谱中所示，当对其施加 1.0 ～ 1.5V 的电压时各电致变色器件显示颜色。

[0285] 虽然已经结合目前认为是实际的示例性实施方式的内容描述了本发明，但应理解本发明并不限于公开的实施方式，而是相反地意在涵盖所附权利要求的精神和范围内包括的各种变型和等价布置。

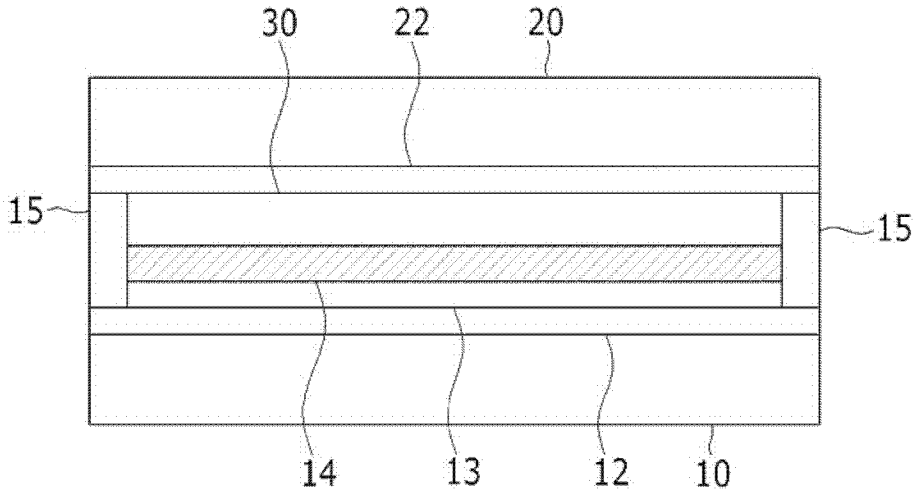

30
22
20
15
15
14
13
12
10

图 1

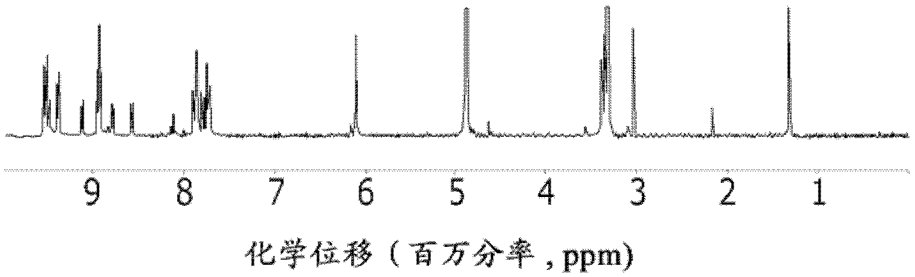

9
8
7
6
5
4
3
2
1
化学位移（百万分率，ppm)

图 2

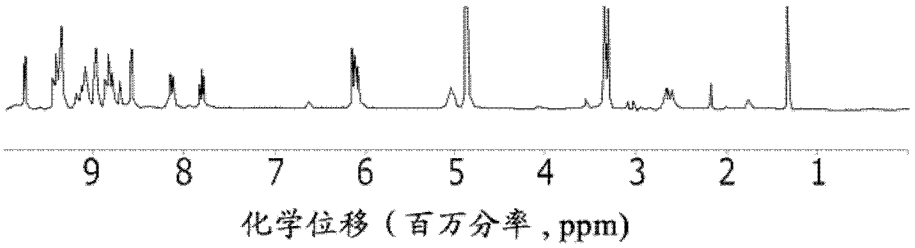

9
8
7
6
5
4
3
2
1
化学位移（百万分率，ppm)

图 3

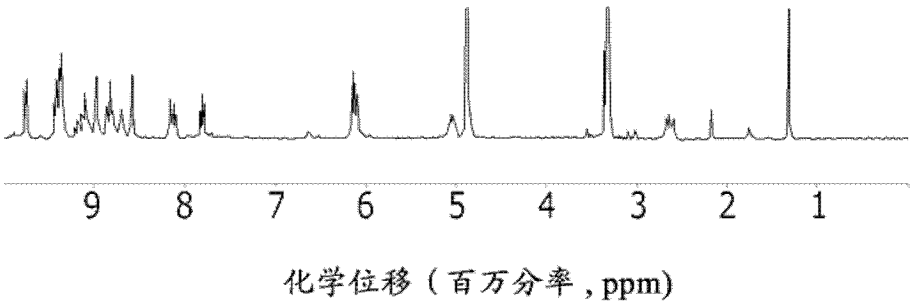

9 8 7 6 5 4 3 2 1
化学位移（百万分率，ppm)

图 4

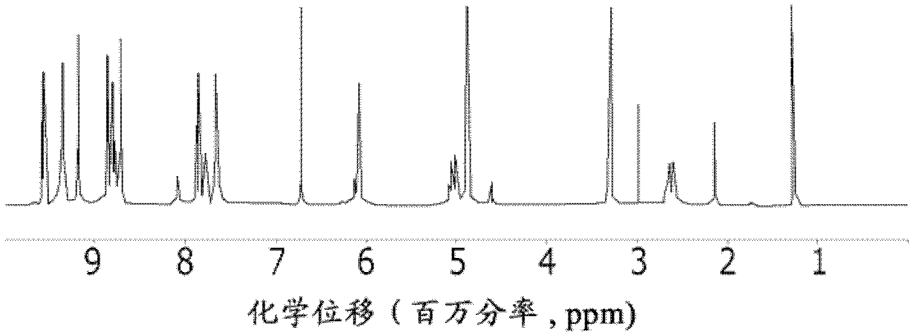

9 8 7 6 5 4 3 2 1
化学位移（百万分率，ppm)

图 5

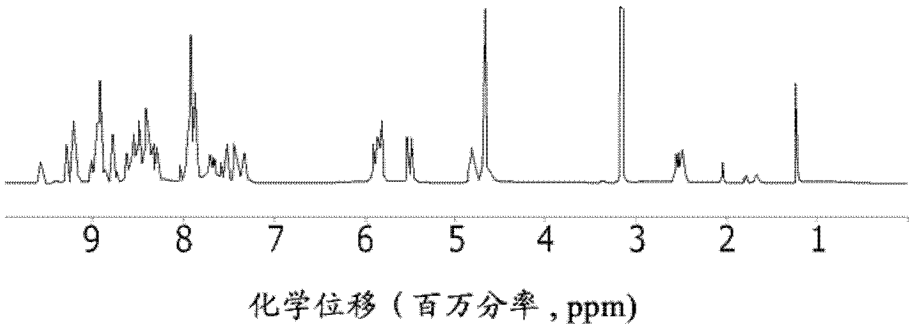

9 8 7 6 5 4 3 2 1
化学位移（百万分率，ppm)

图 6

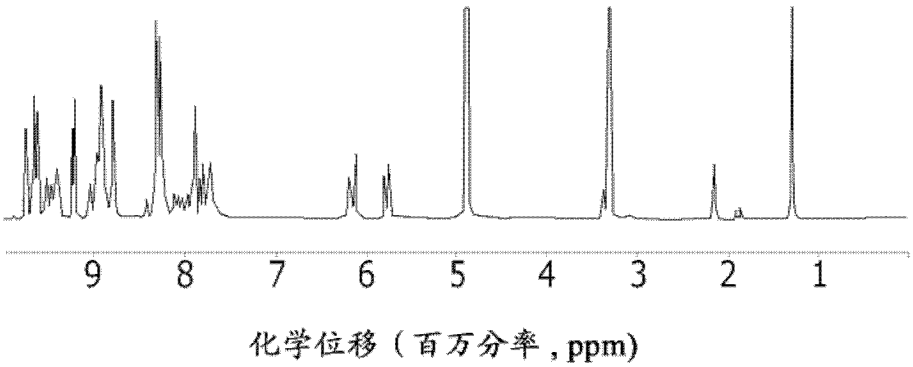

9 8 7 6 5 4 3 2 1
化学位移（百万分率，ppm)

图 7

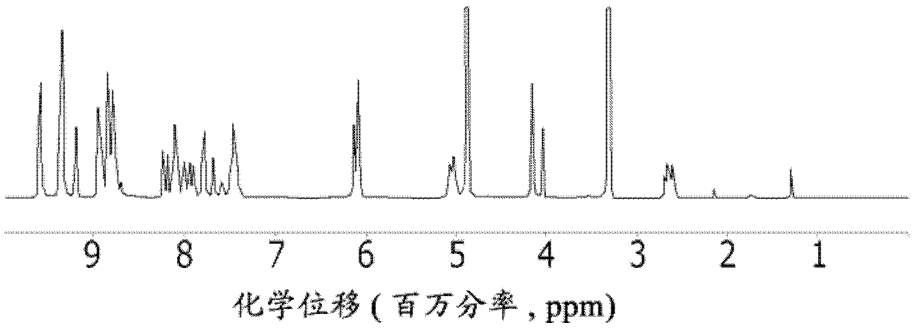

9 8 7 6 5 4 3 2 1
化学位移 (百万分率 , ppm)

图 8

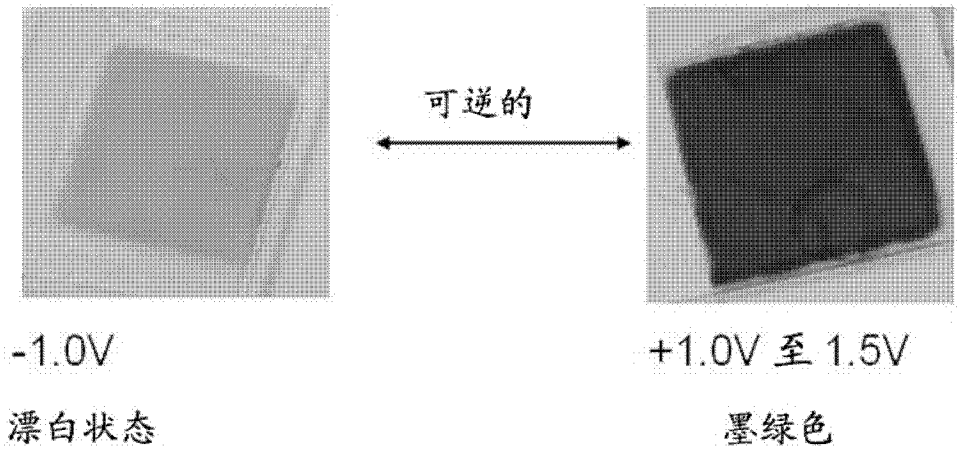

可逆的
-1.0V
漂白状态
+1.0V 至 1.5V
墨绿色

图 9

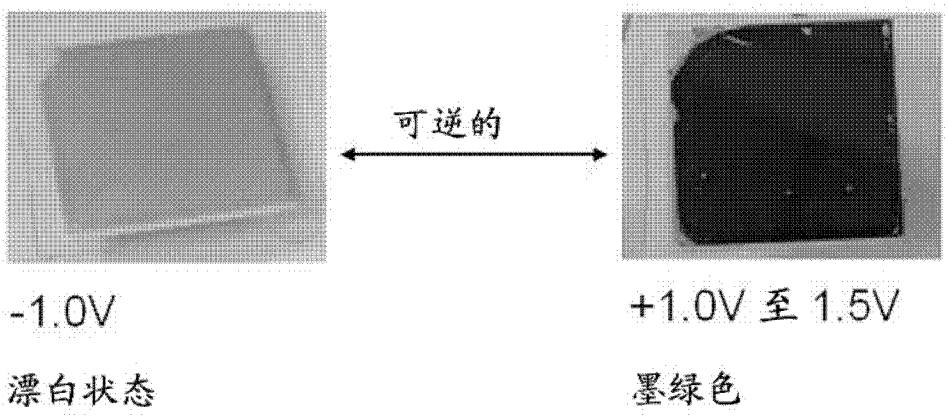


图 10

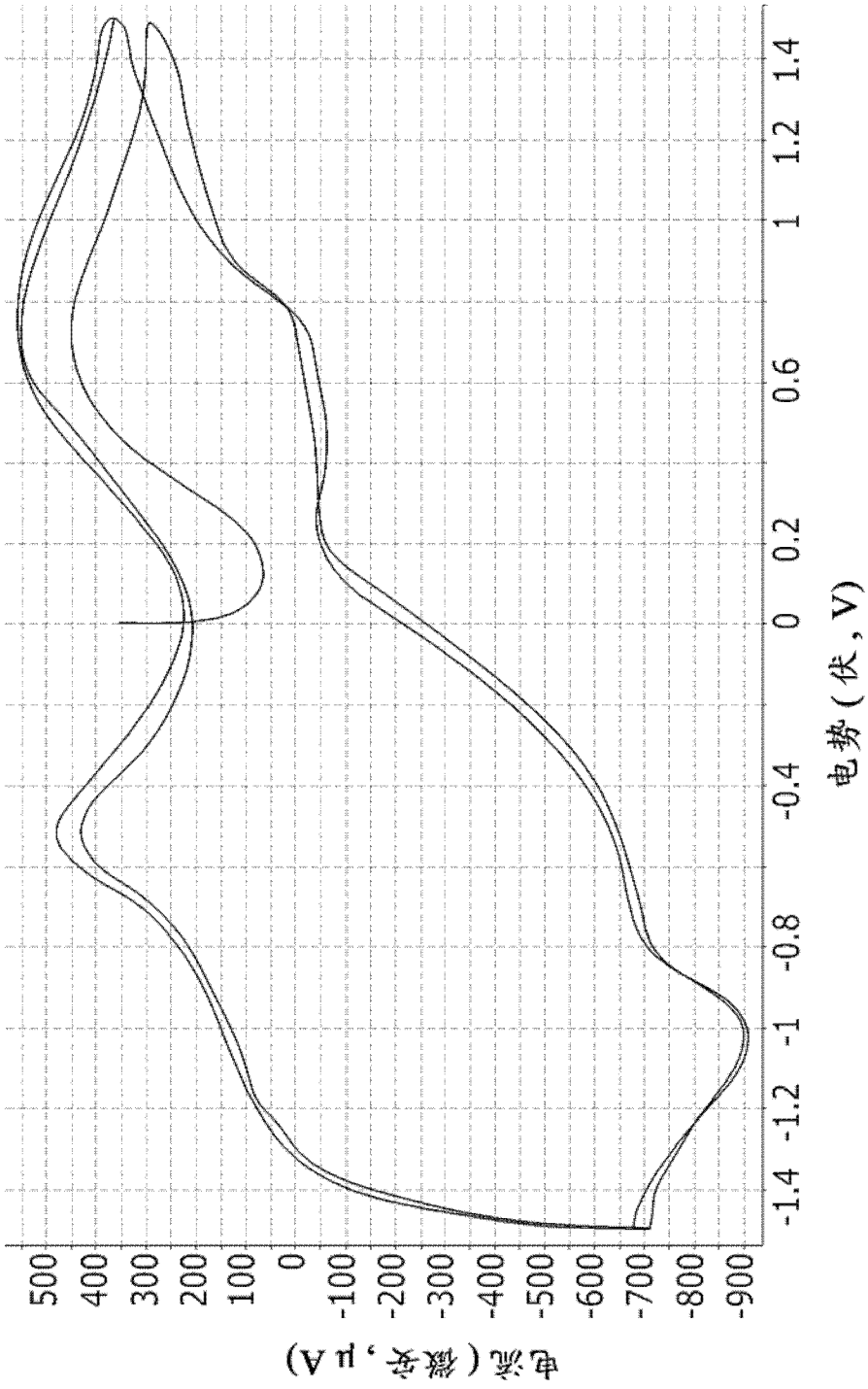

电流（微安，μA）
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
-1.4
-1.2
-1
-0.8
-0.4
0
0.2
0.6
1
1.2
1.4
电势（伏，V）

图 11

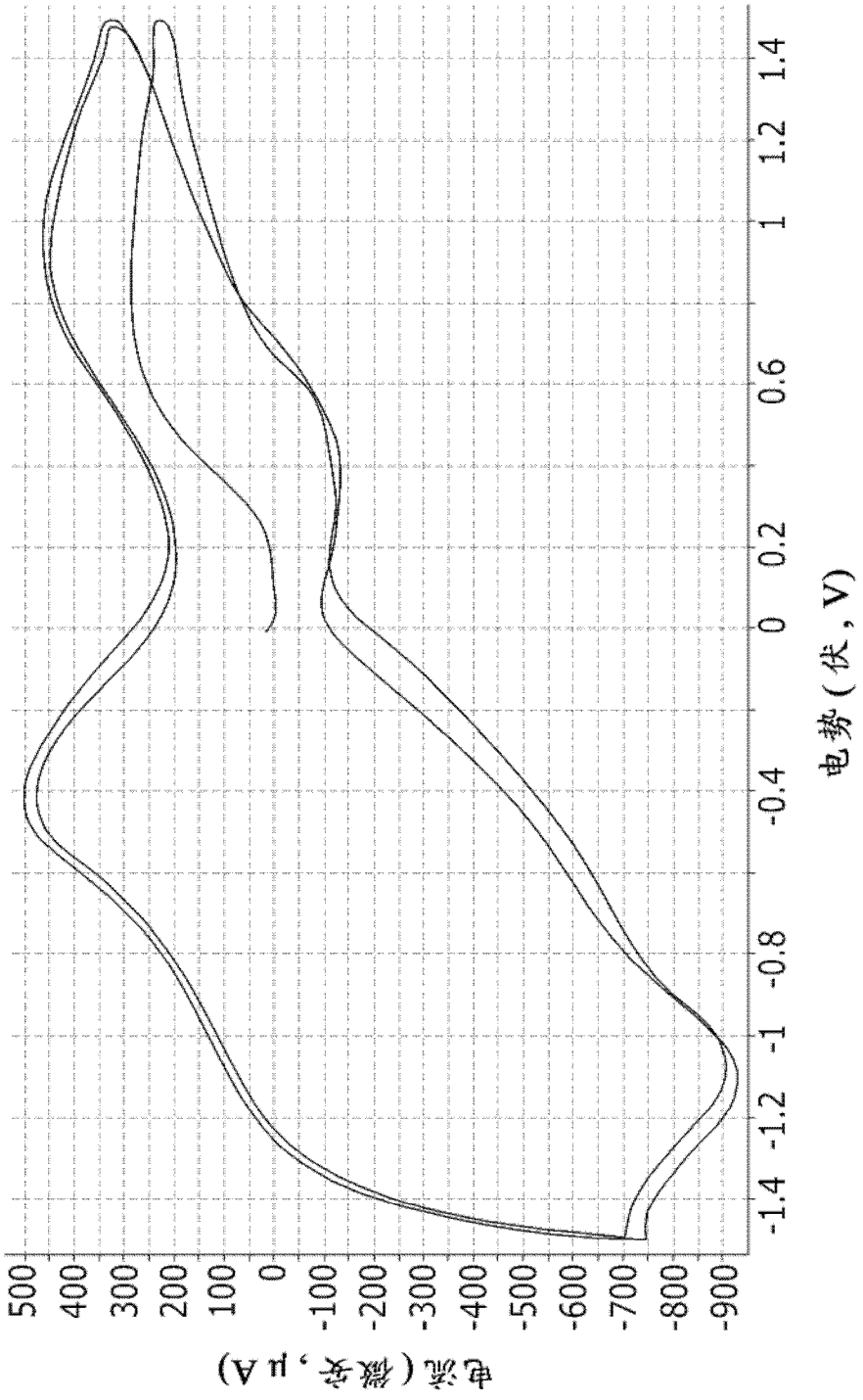

500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流（微安，μA）
-1.4
-1.2
-1
-0.8
-0.4
0
0.2
0.6
1
1.2
1.4
电势（伏，V）

图 12

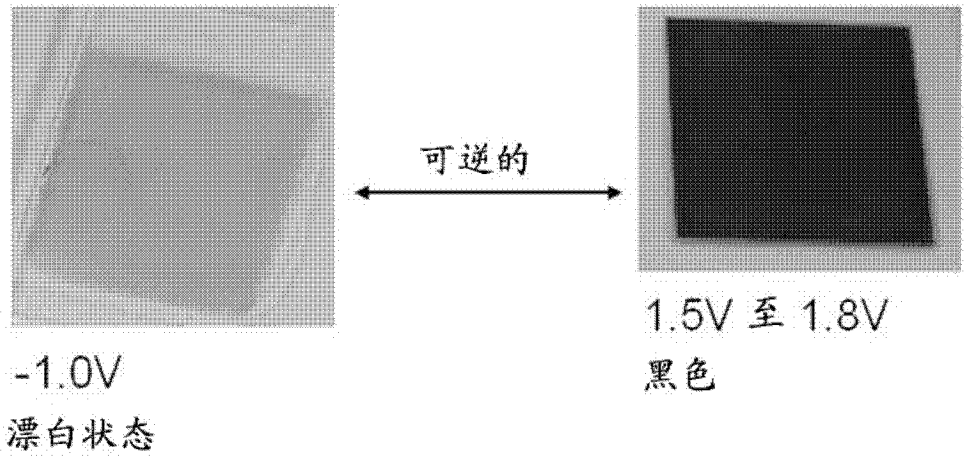


图 13

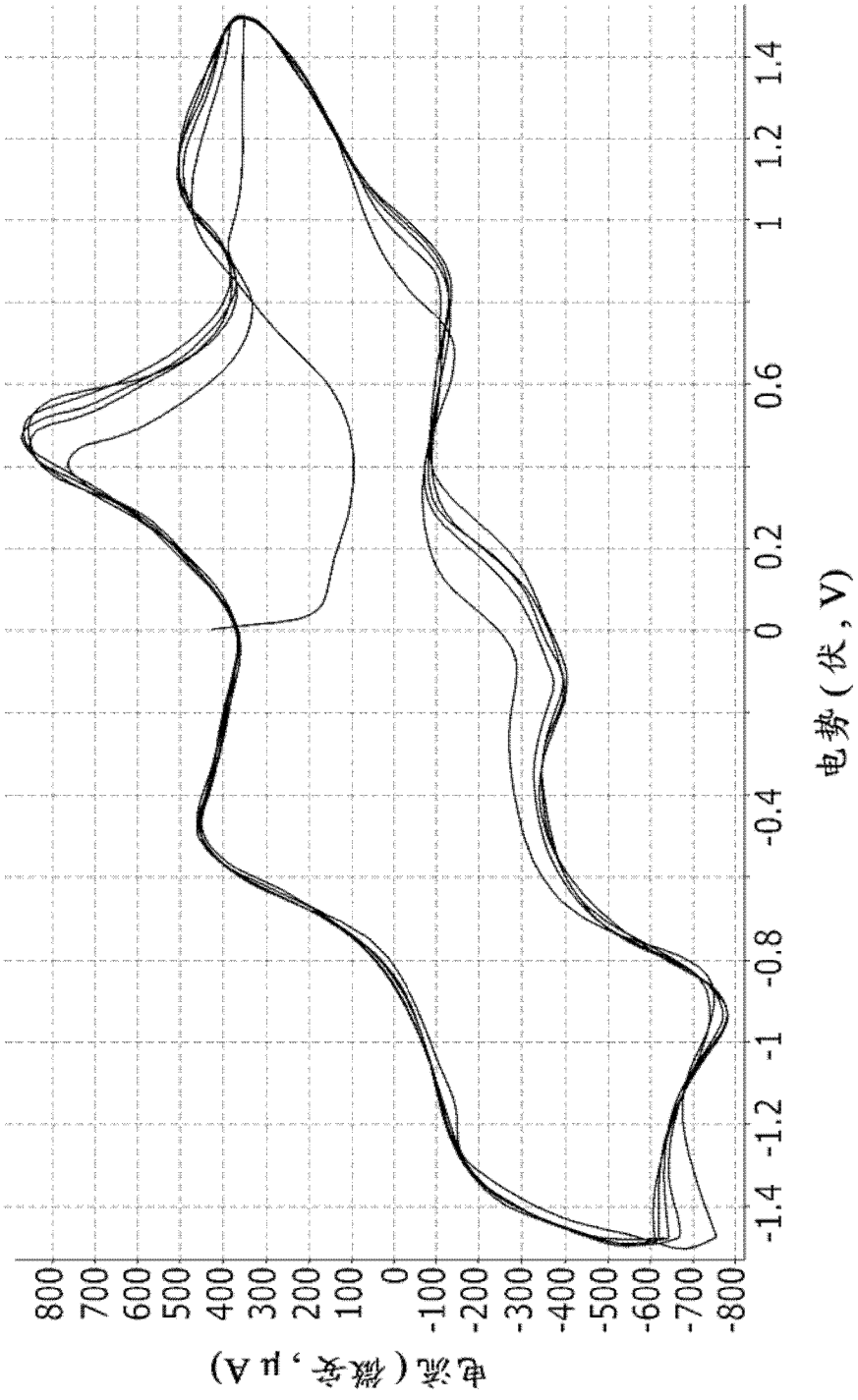

电势(伏,V)
1.4
1.2
1
0.6
0.2
0
-0.4
-0.8
-1
-1.2
-1.4
电流(微安,μA)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800

图 14

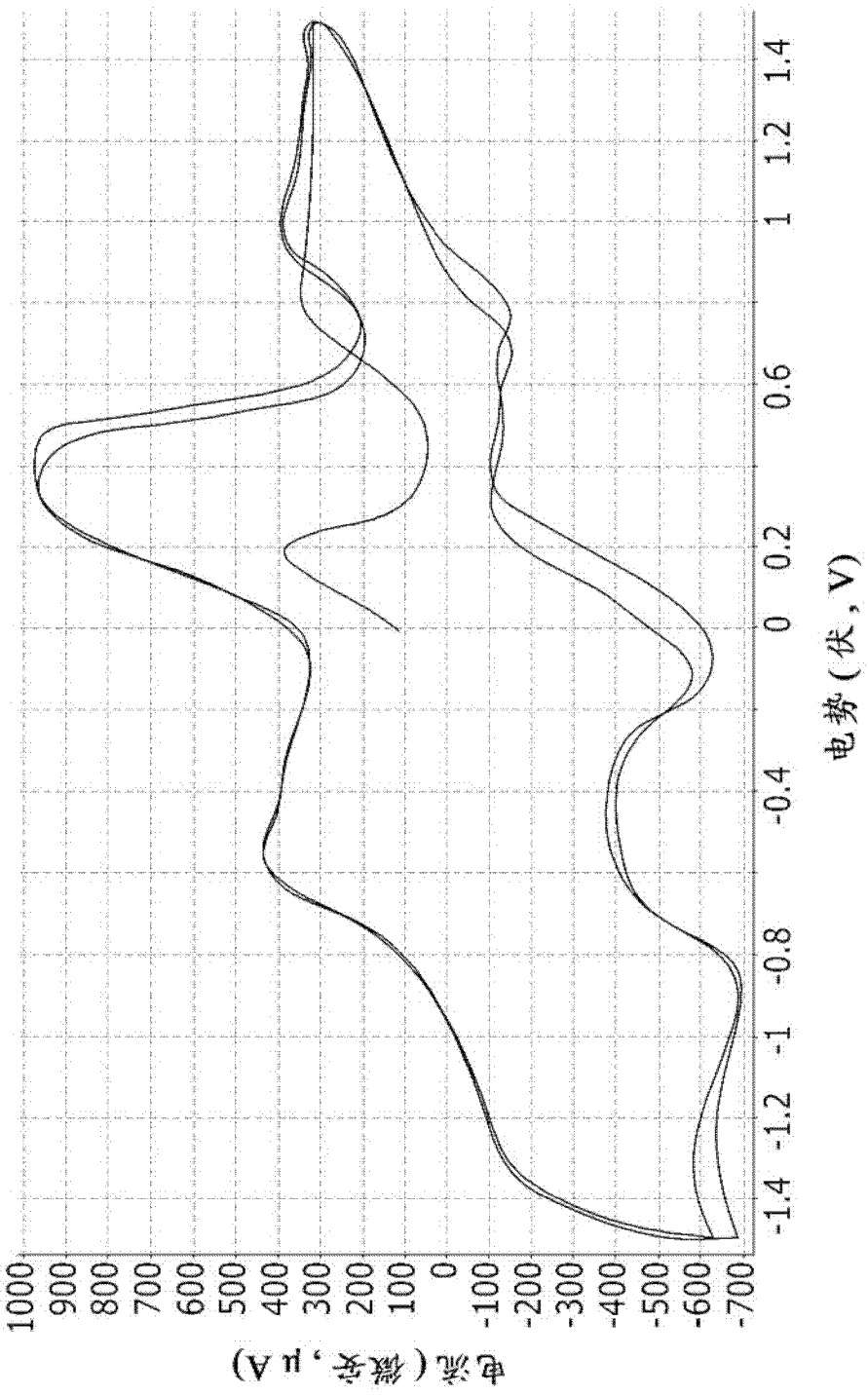

电流(微安,μA)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-1.4
-1.2
-1
-0.8
-0.4
0
0.2
0.6
1
1.2
1.4
电势(伏,V)

图 15

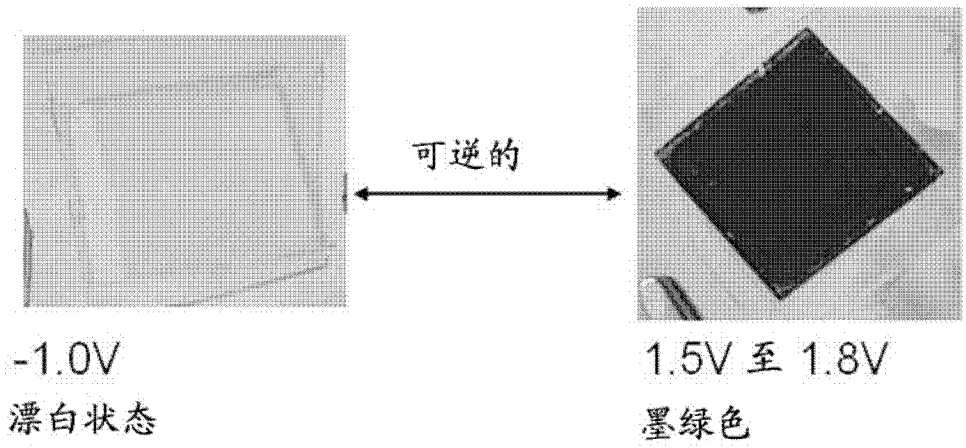


图 16

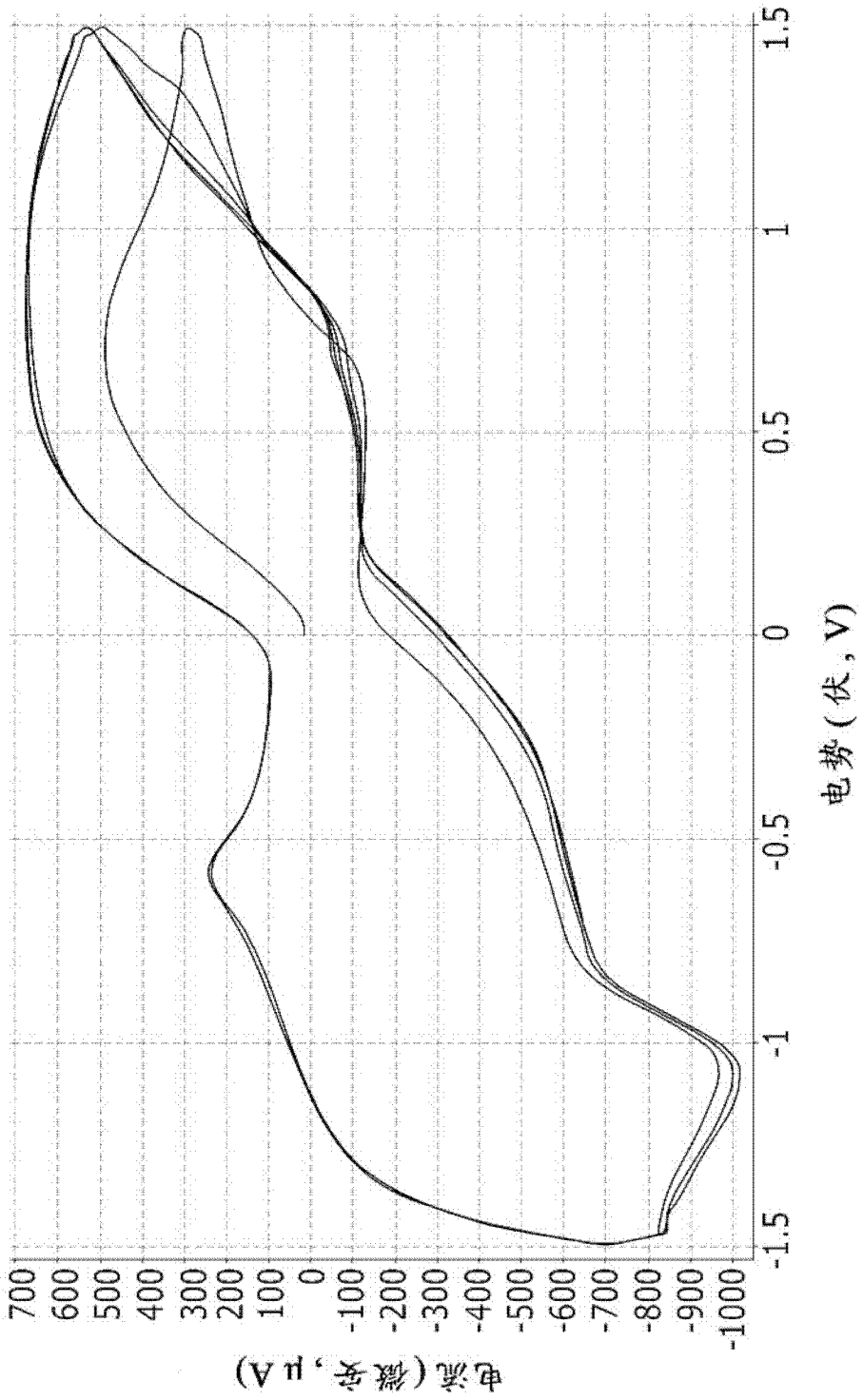

电势(伏,V)
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电流(微安,μA)
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
-1000

图 17

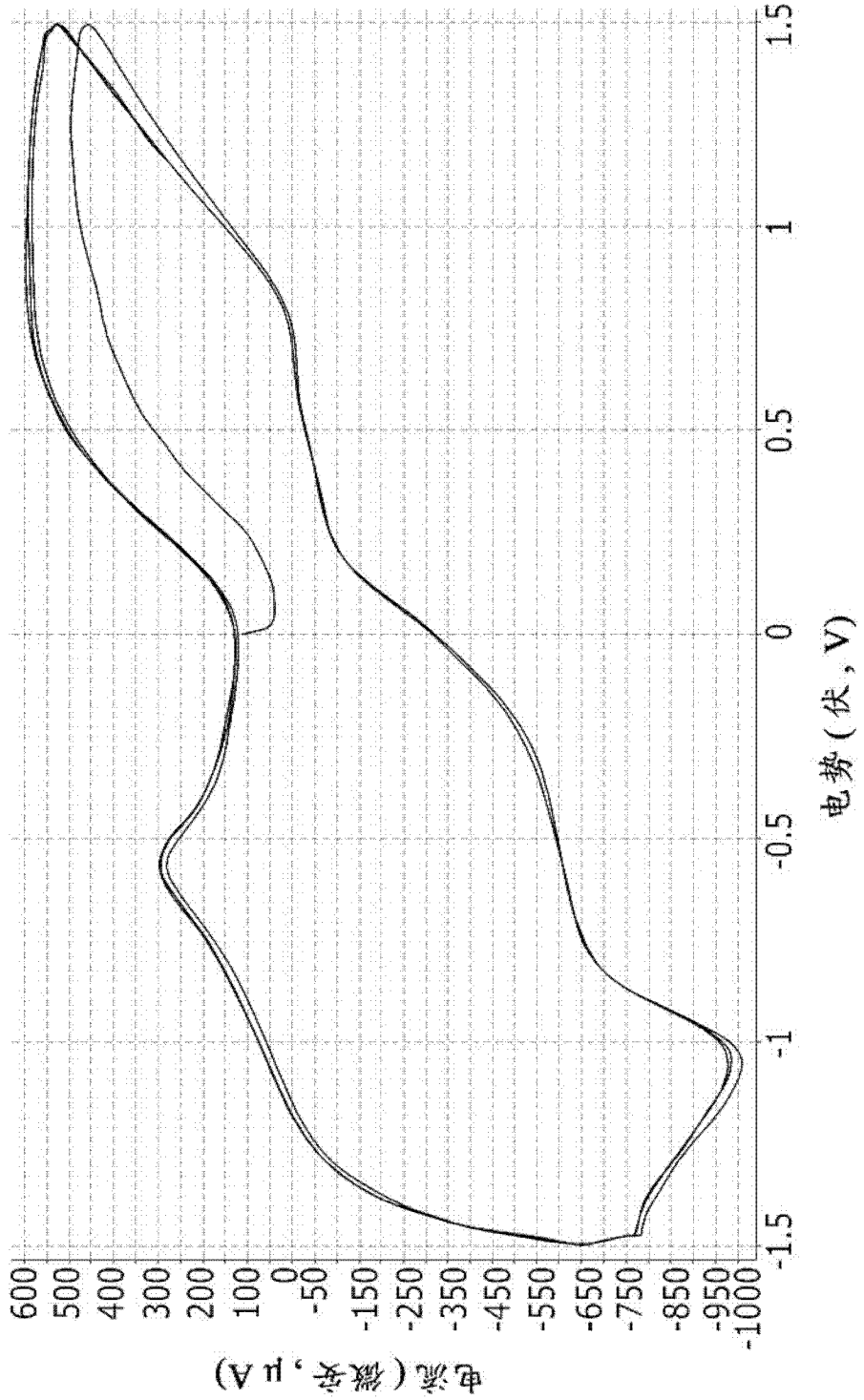

电流（微安，μA）
600
500
400
300
200
100
0
-50
-150
-250
-350
-450
-550
-650
-750
-850
-950
-1000
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
电势（伏，V）

图 18

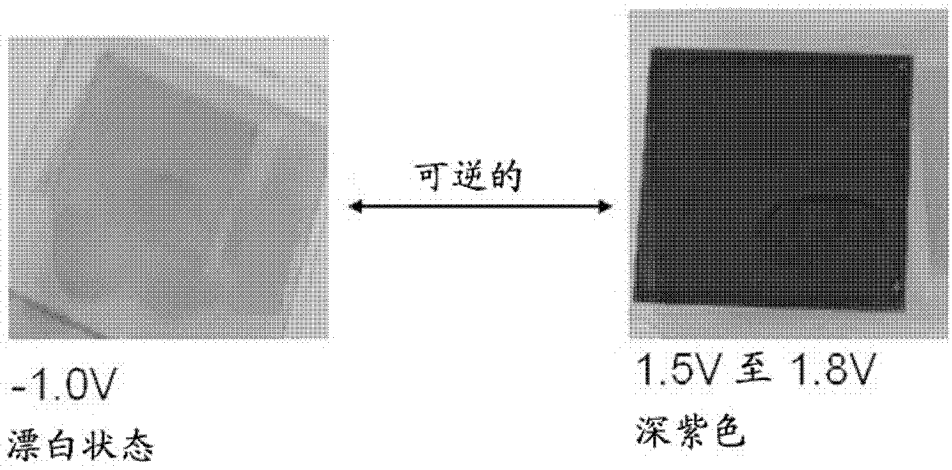


图 19

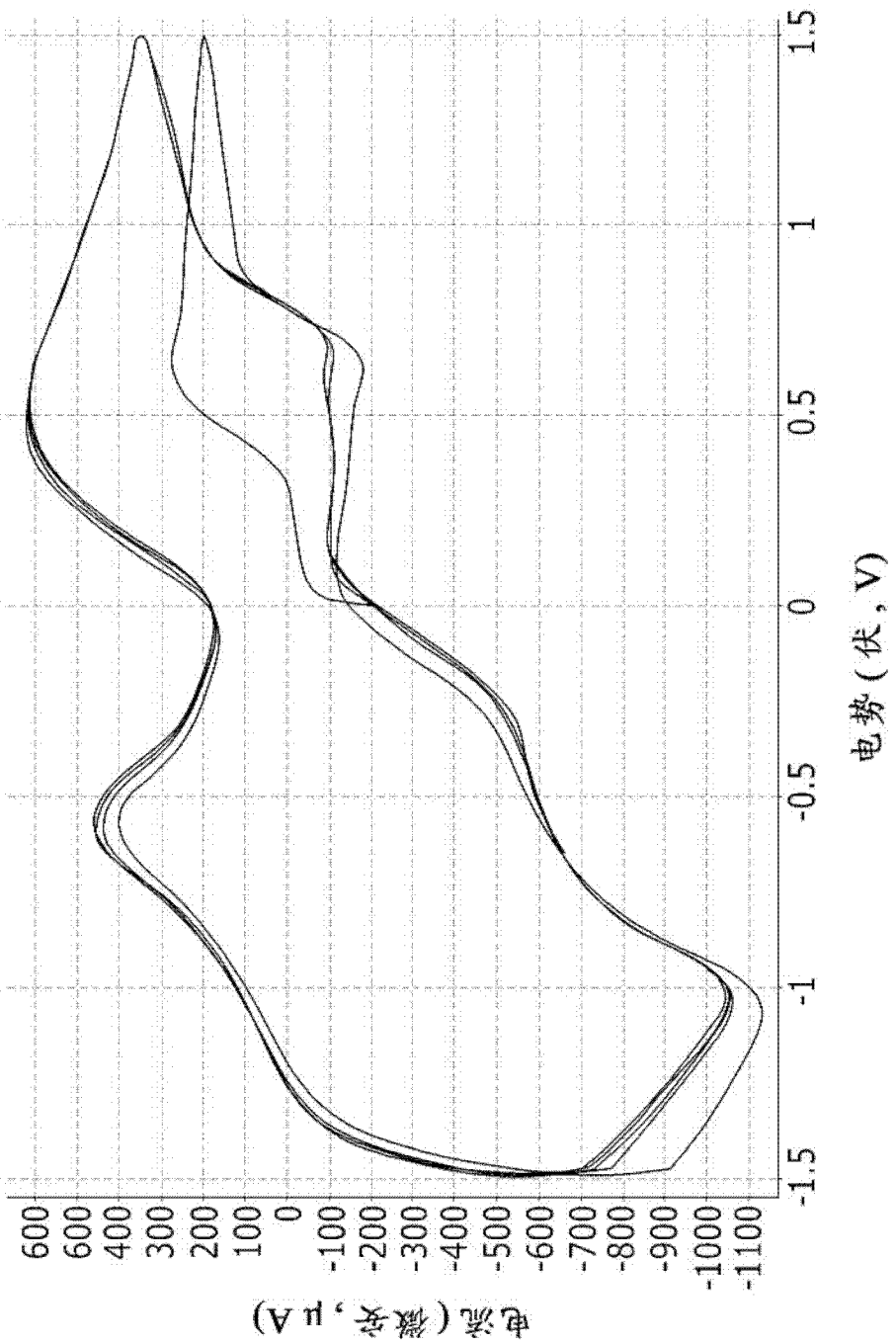

600
600
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
-1000
-1100
电流（微安，μA）
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
电势（伏，V）

图 20

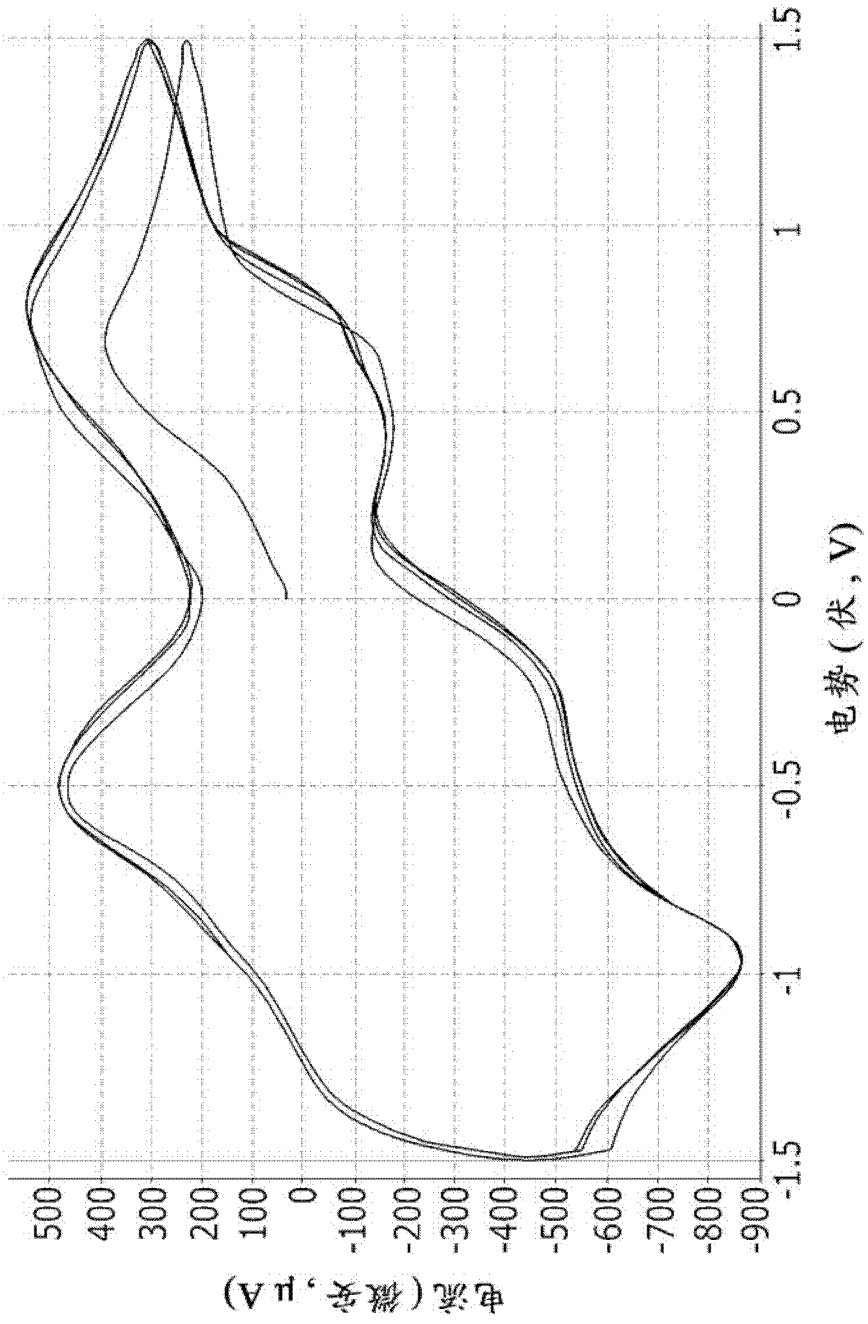

电流（微安，μA）
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势（伏，V）

图 21

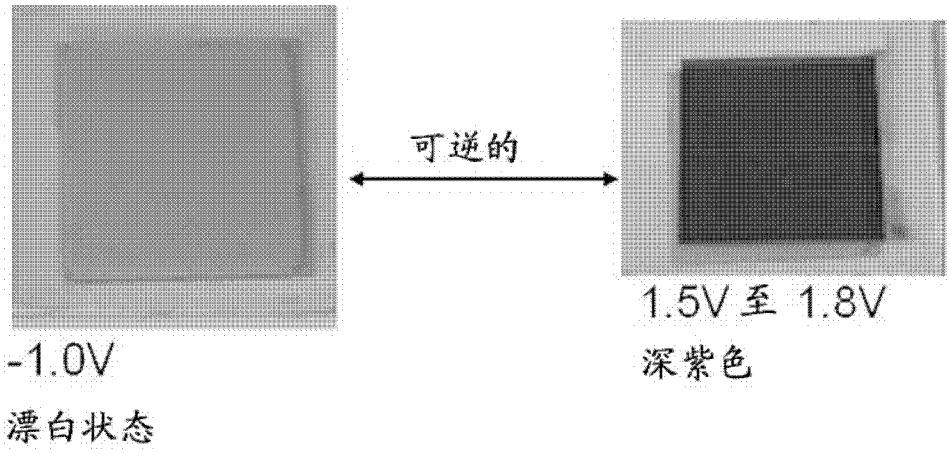


图 22

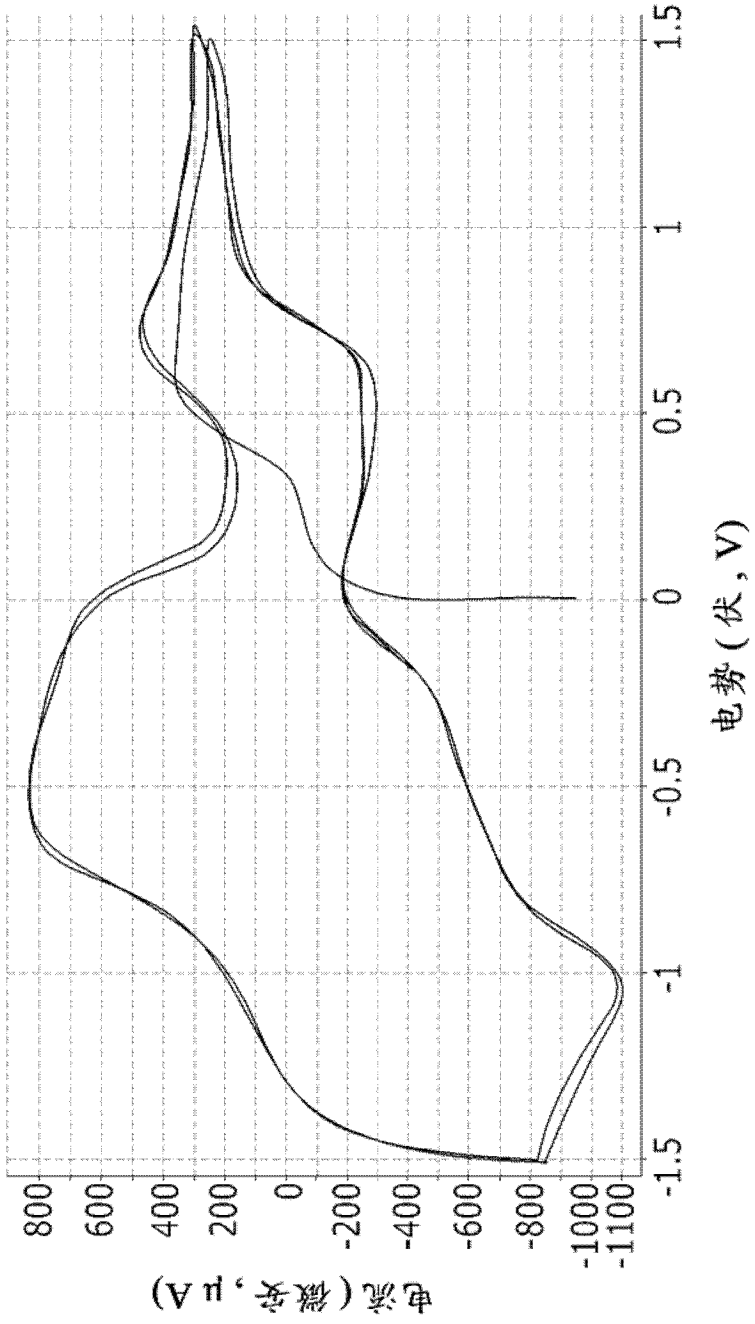

电流（微安，μA）
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1100
电势（伏，V）
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5

图 23

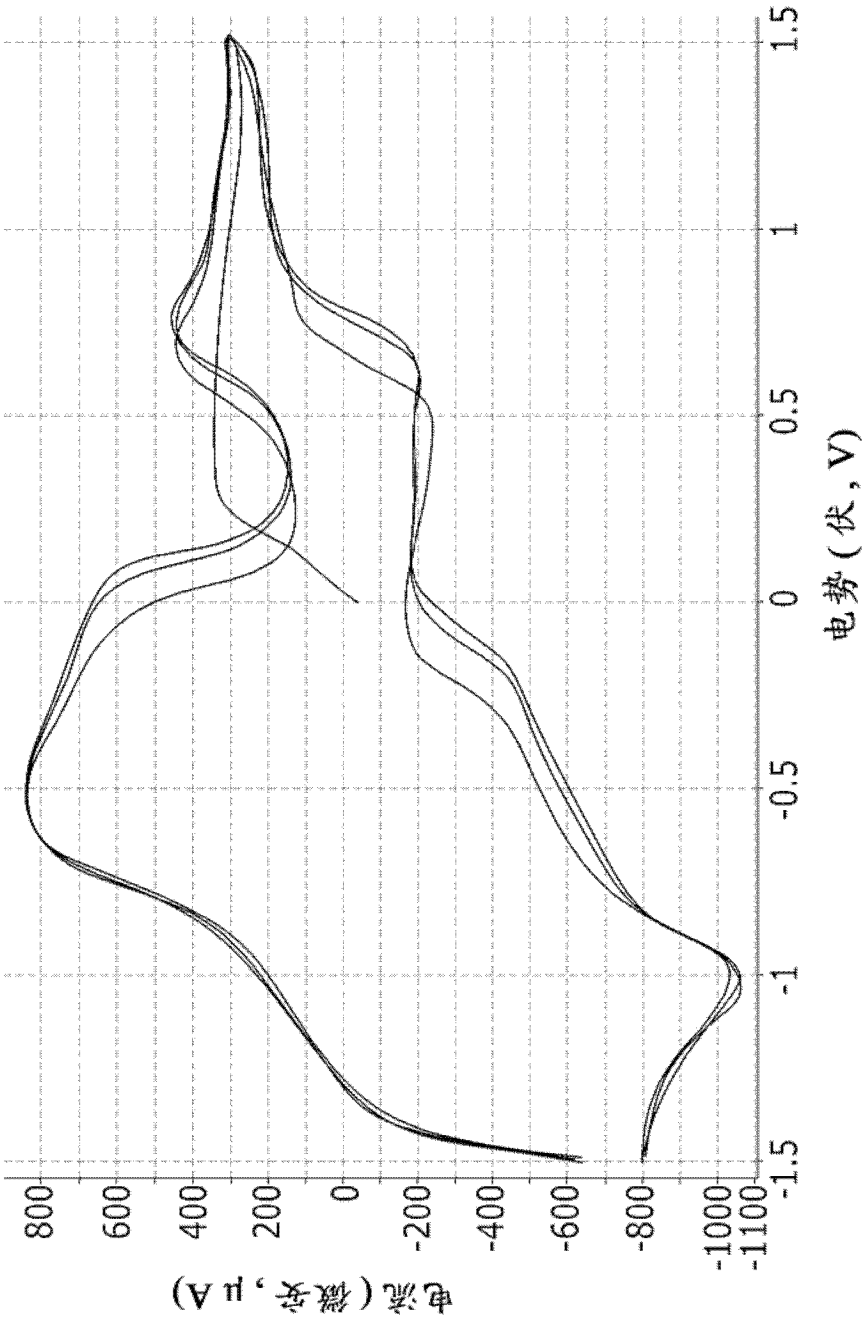

电流（微安，μA）
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1100
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势（伏，V）

图 24

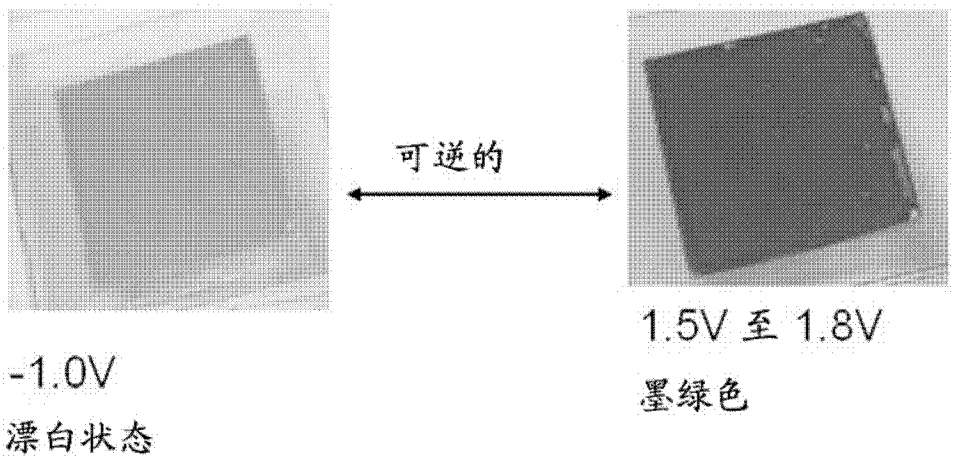


图 25

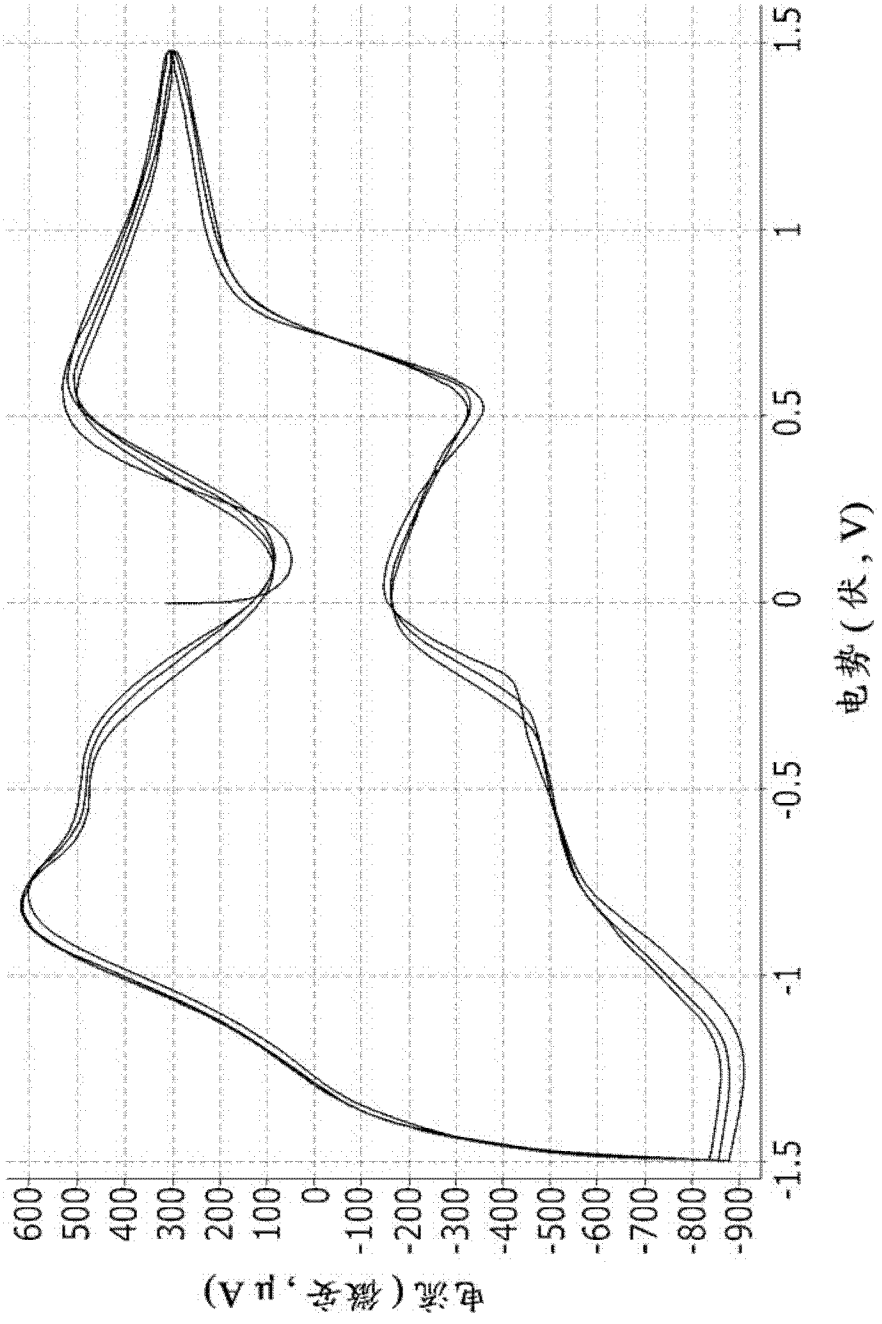

600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流(微安,μA)
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
电势(伏,V)

图 26

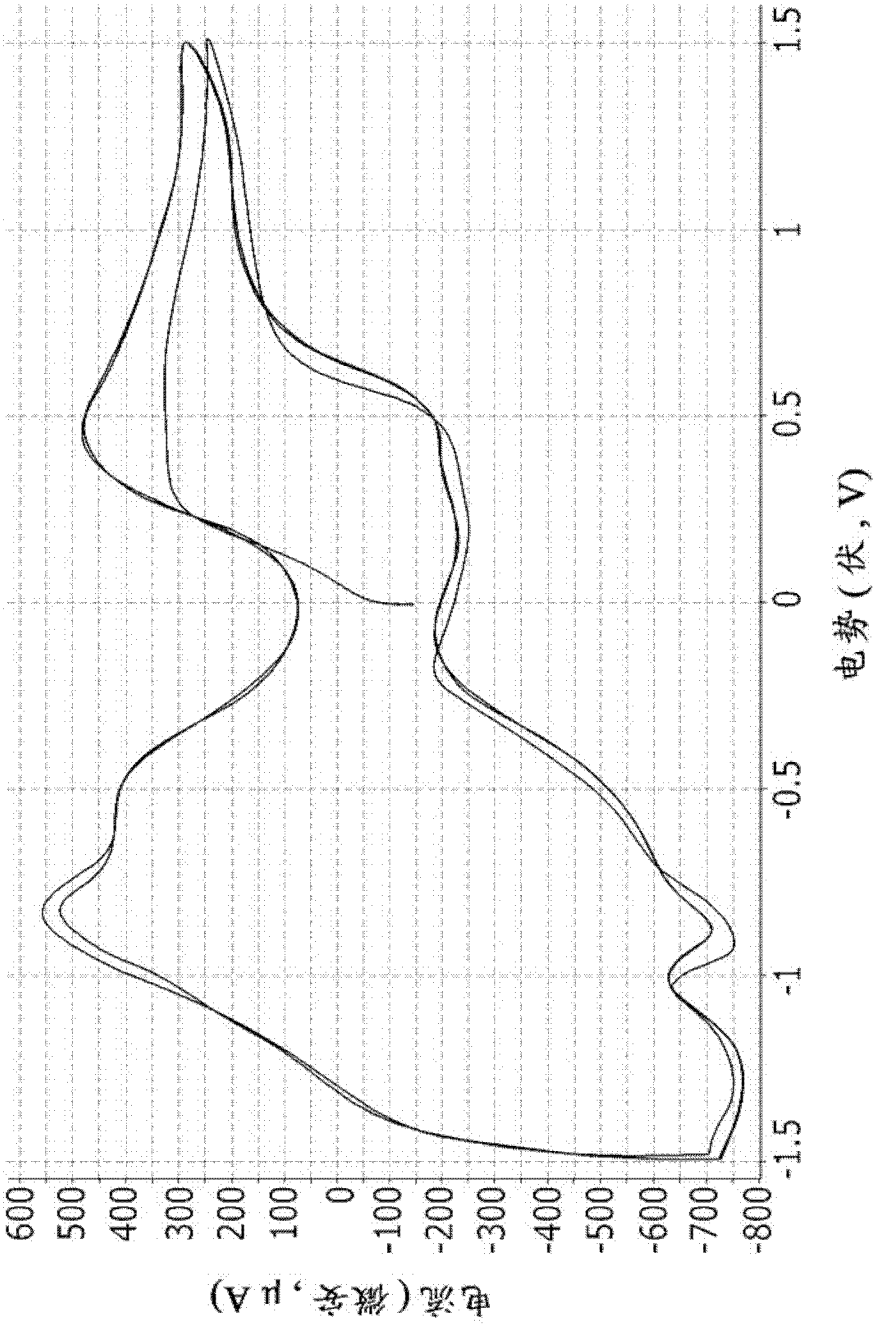

600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
电流（微安，μA）
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势（伏，V）

图 27

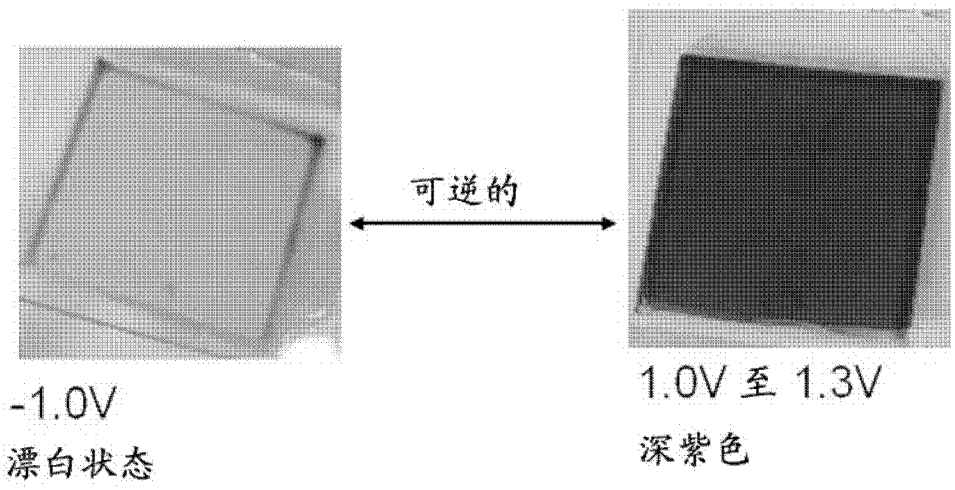


图 28

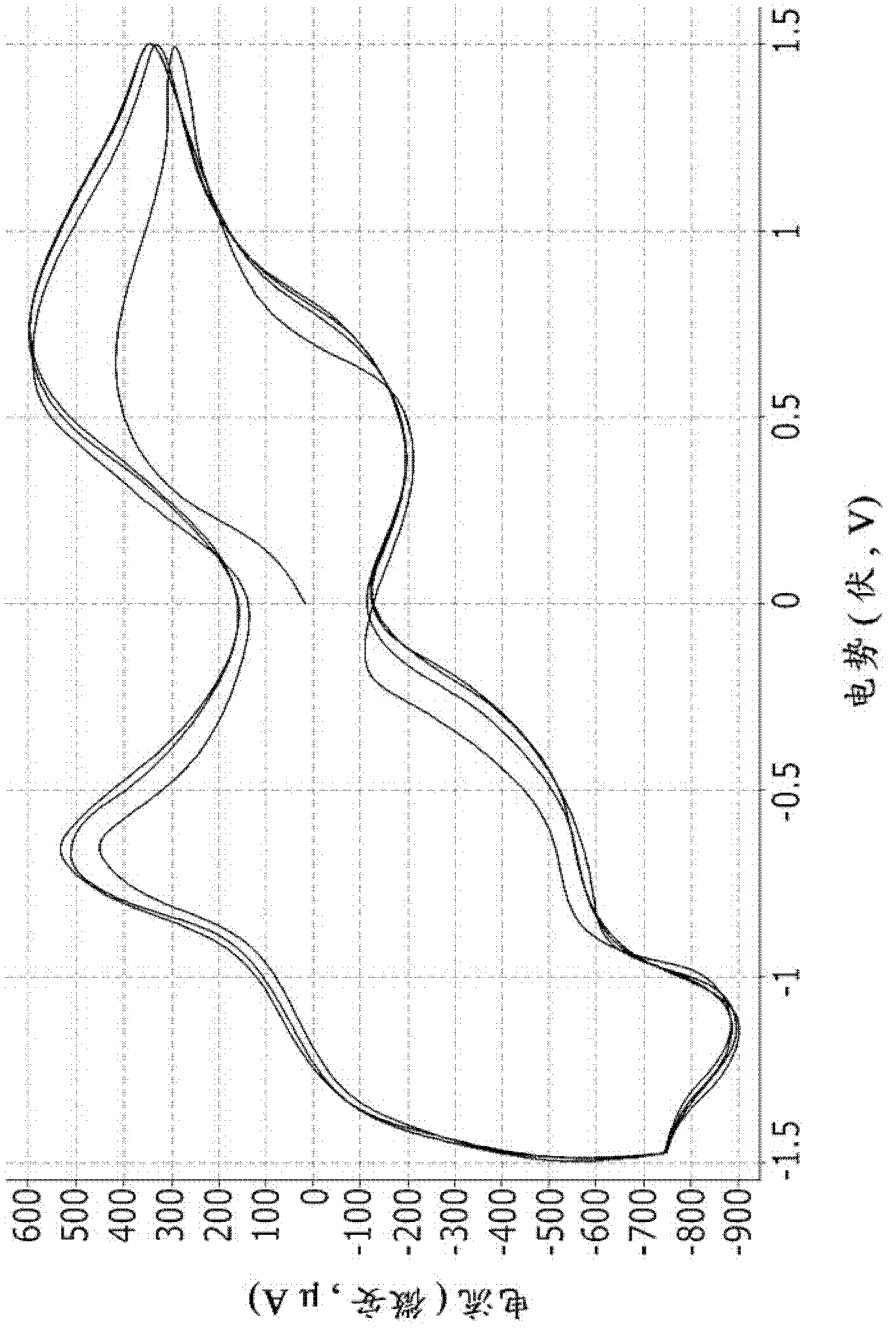

600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流（微安，μA）
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势（伏，V）

图 29

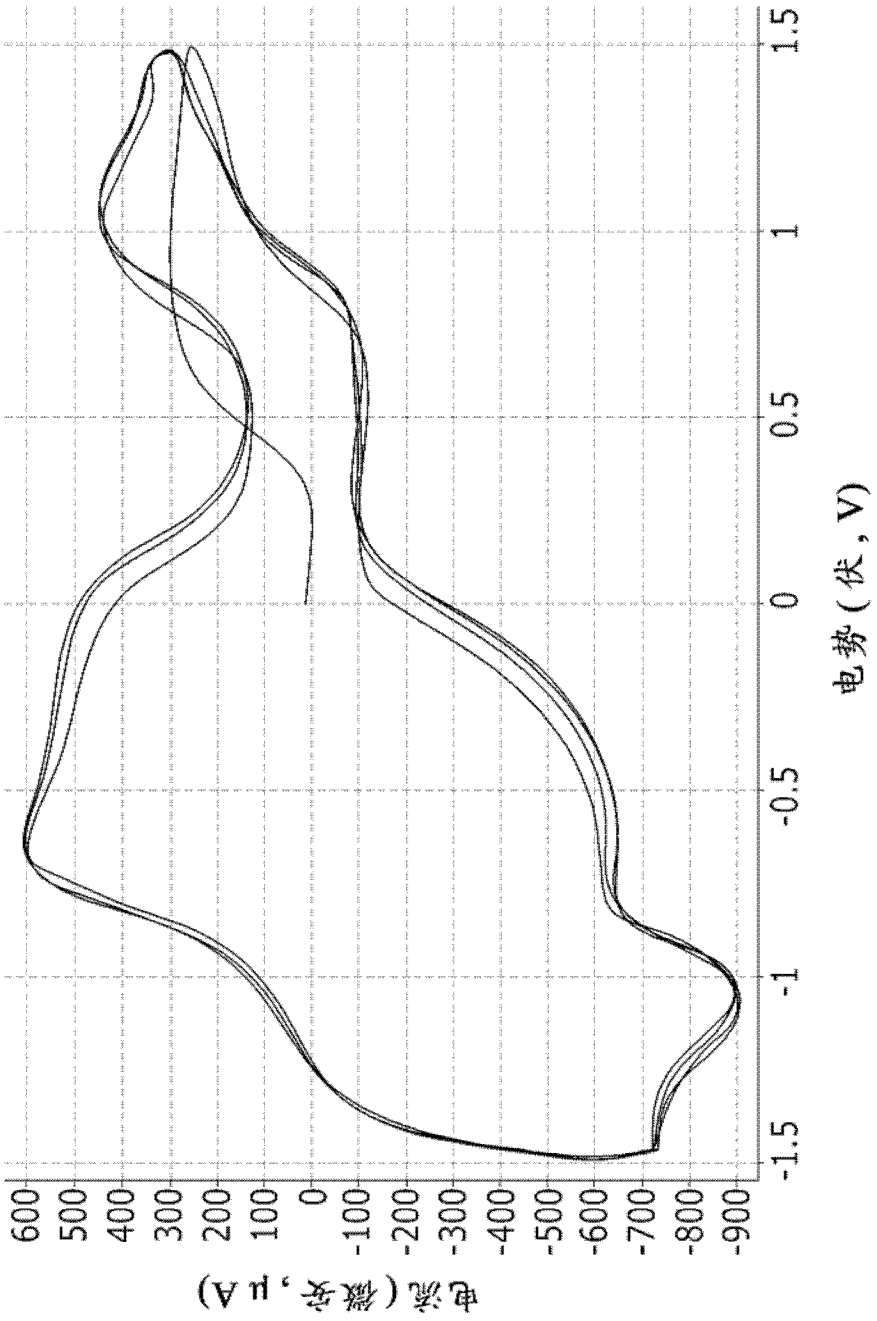

600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流(微安,μA)
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势(伏,V)

图 30

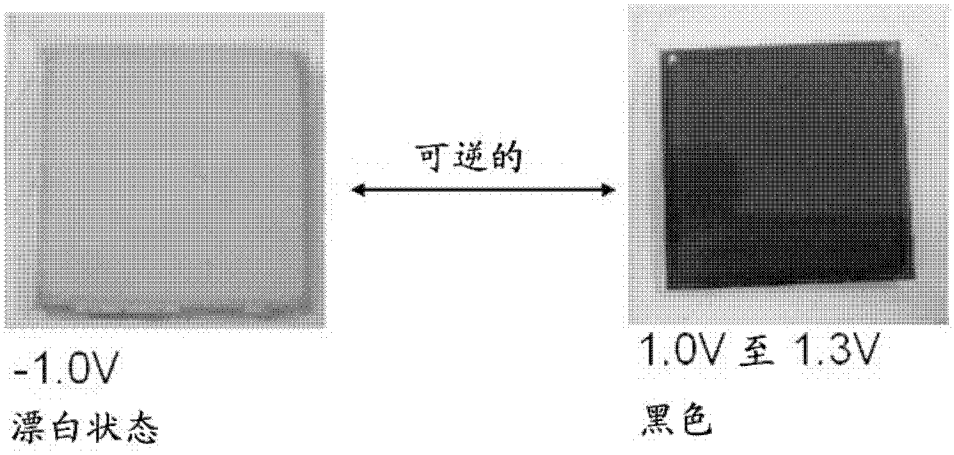


图 31

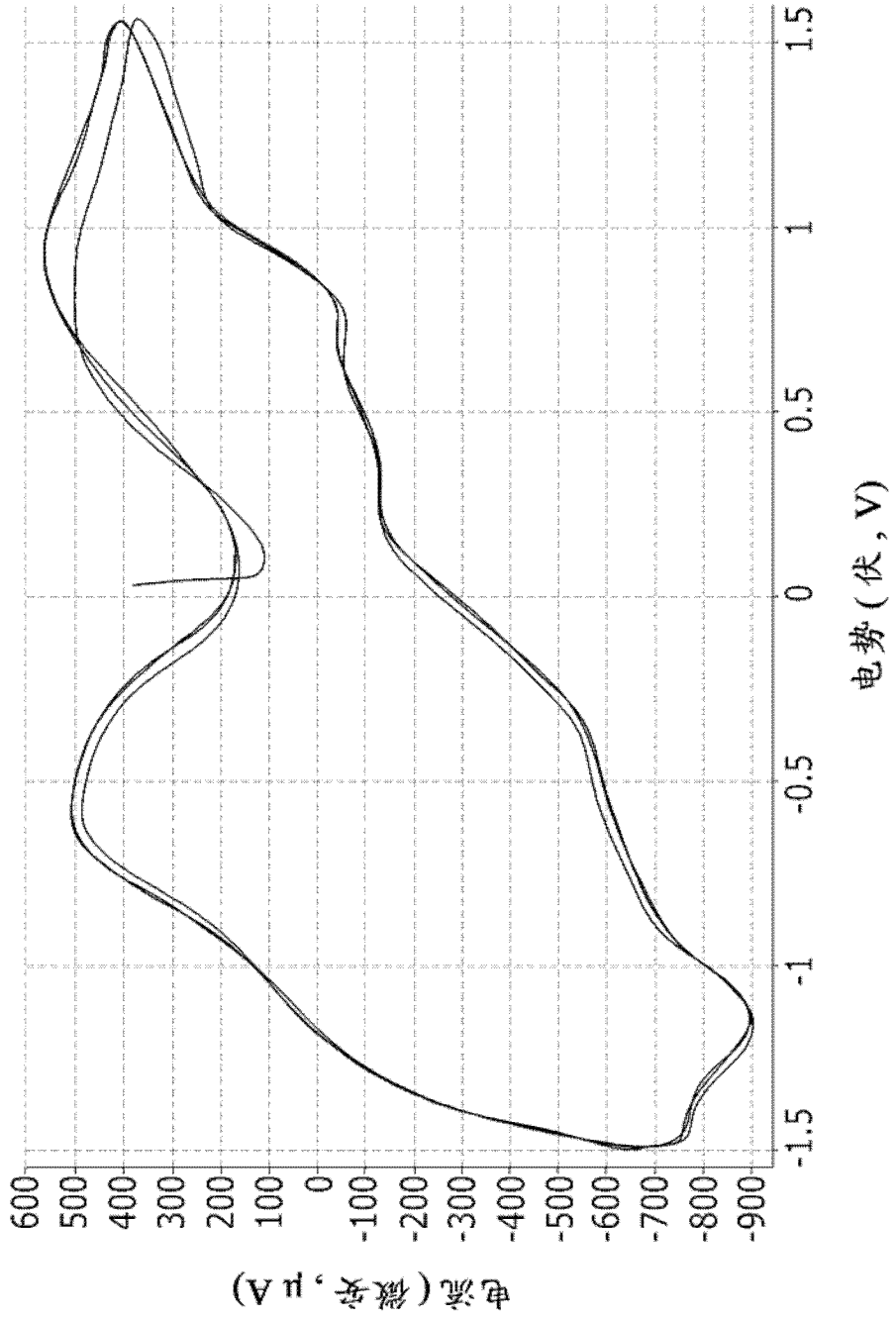

600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流(微安,μA)
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势(伏,V)

图 32

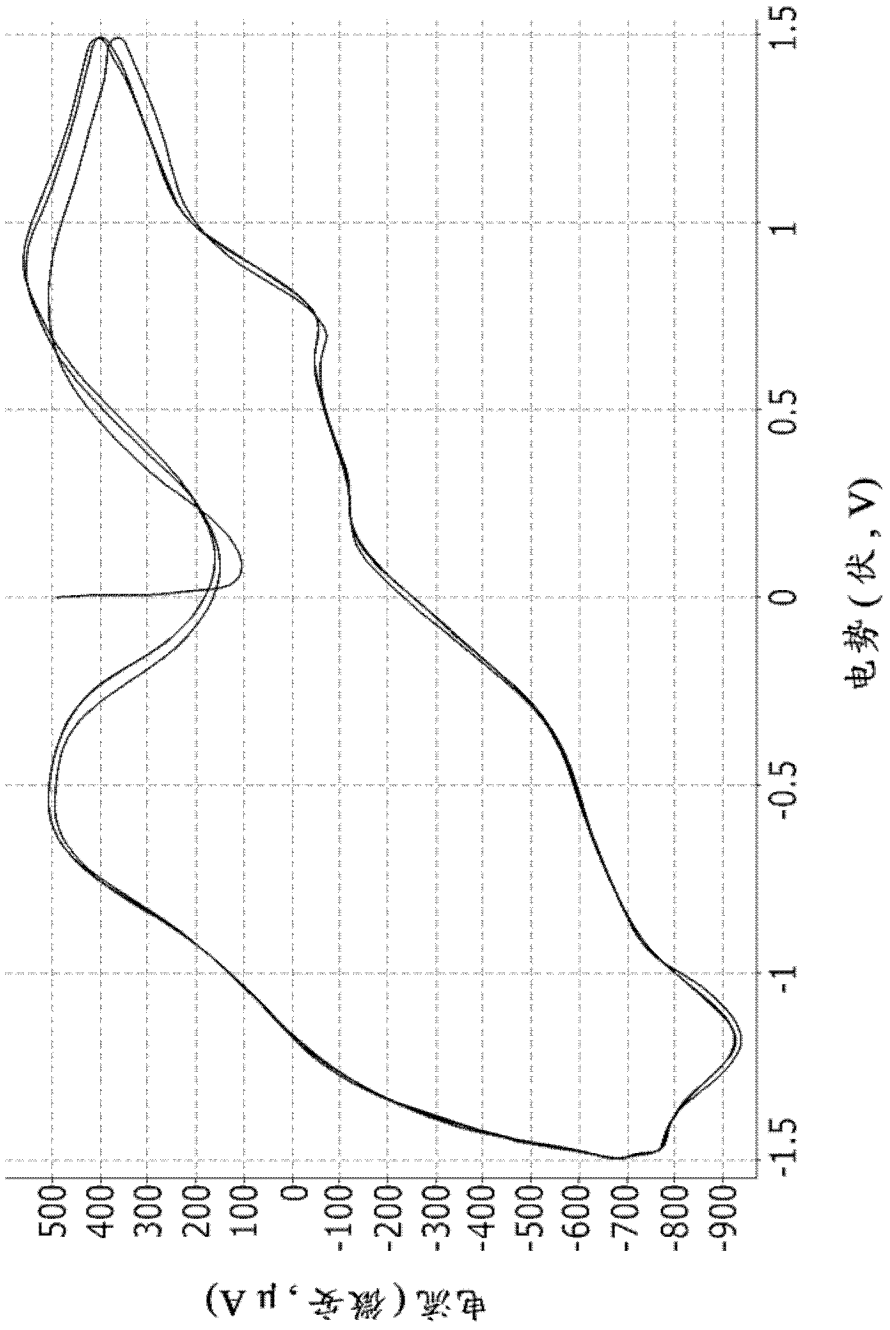

电势(伏,V)
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电流(微安,μA)
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900

图 33

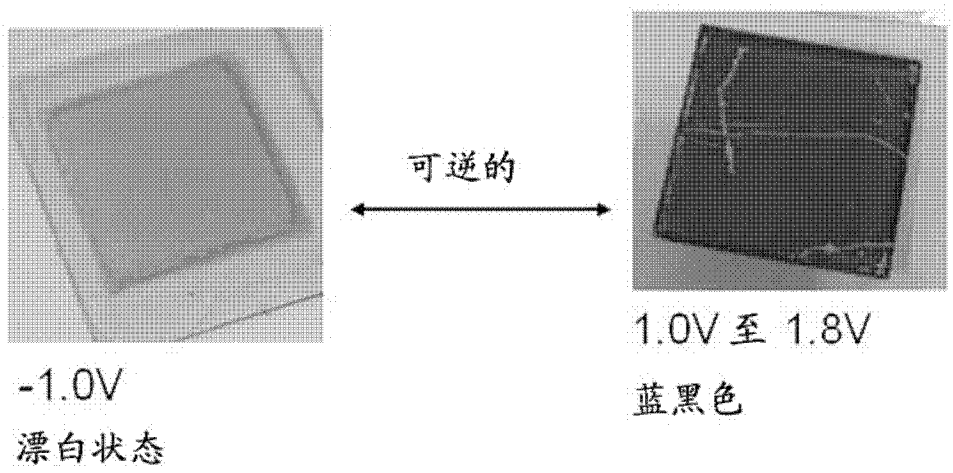


图 34

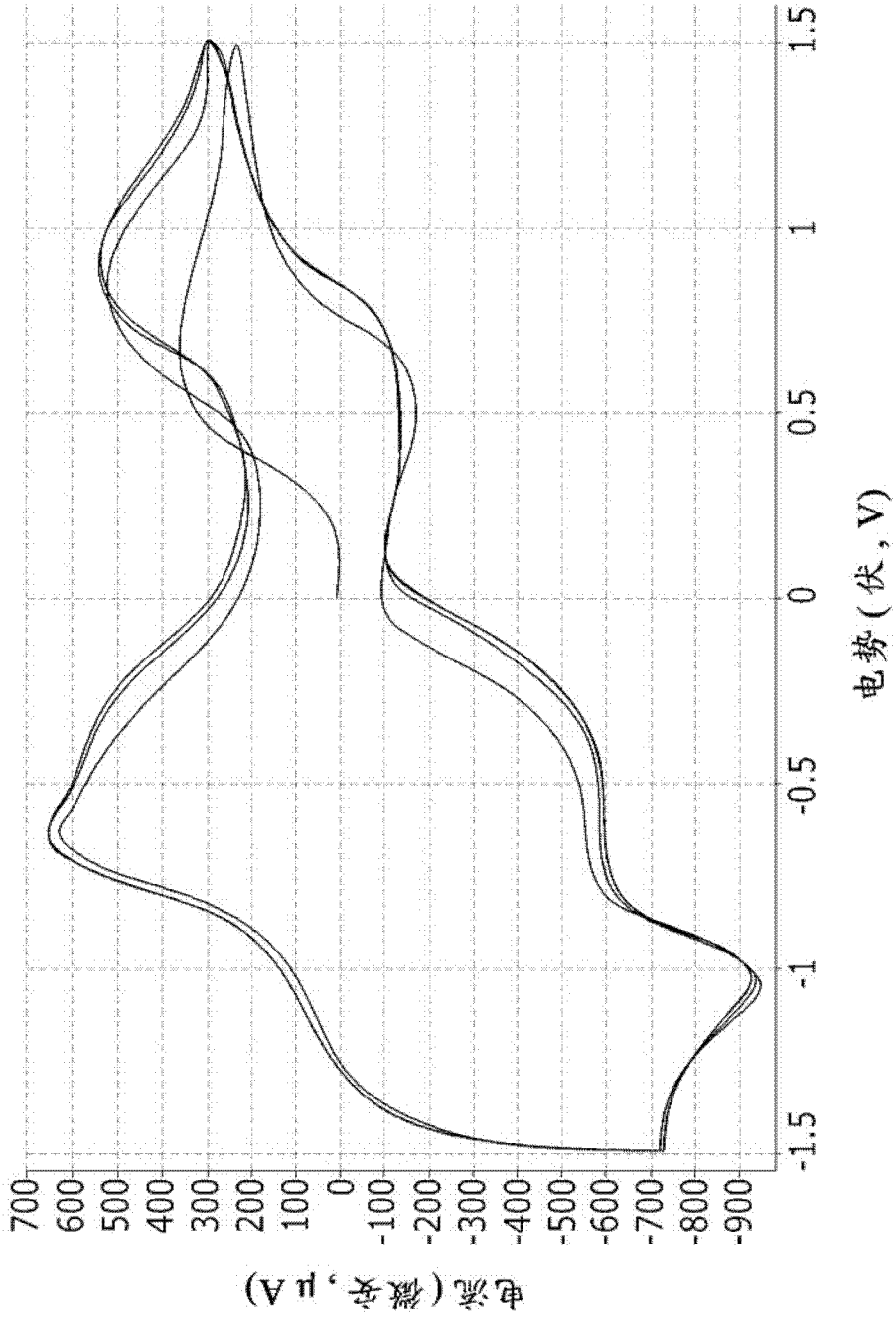

700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900
电流（微安，μA）
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电势（伏，V）

图 35

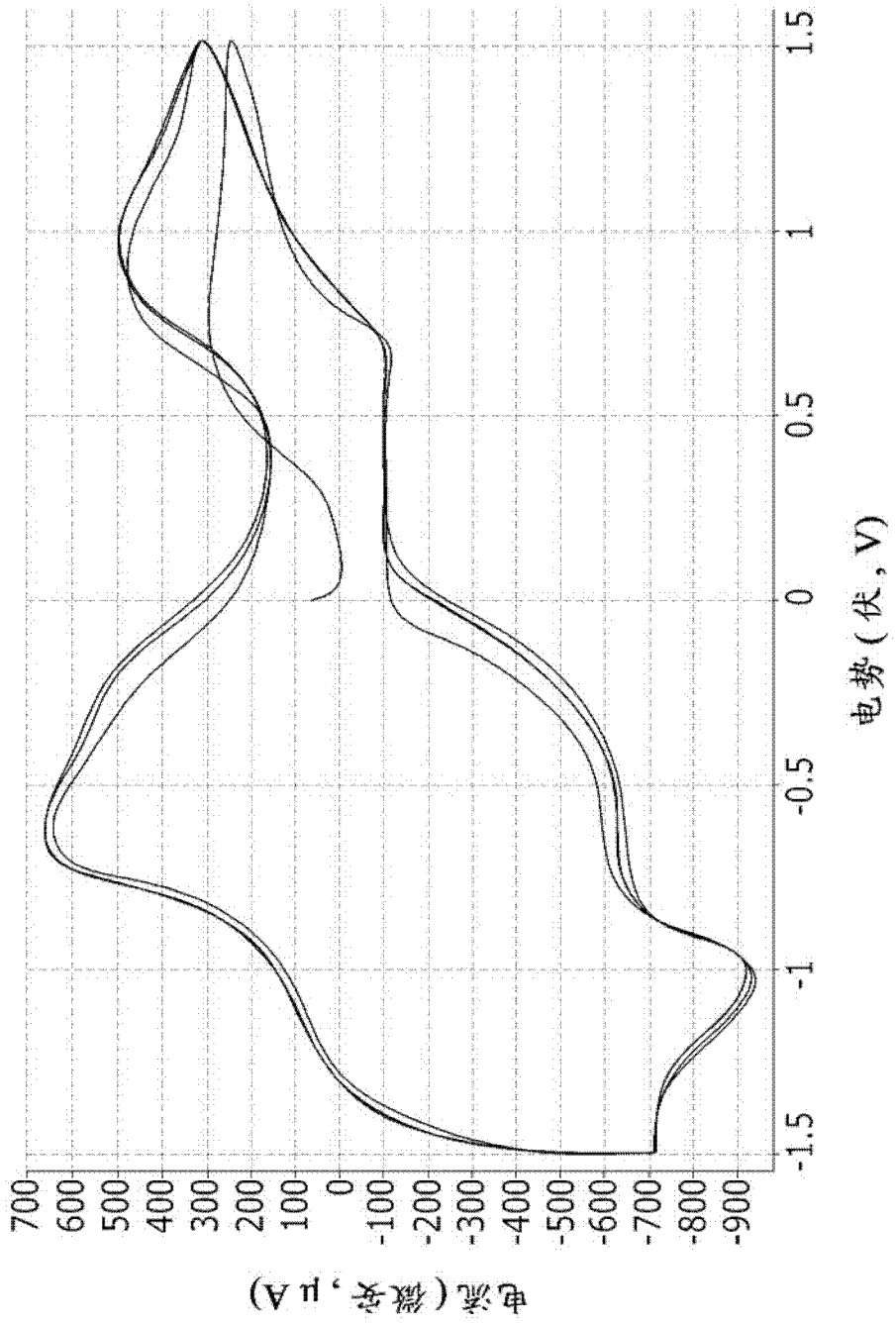

电势(伏,V)
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
电流(微安,μA)
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
-900

图 36

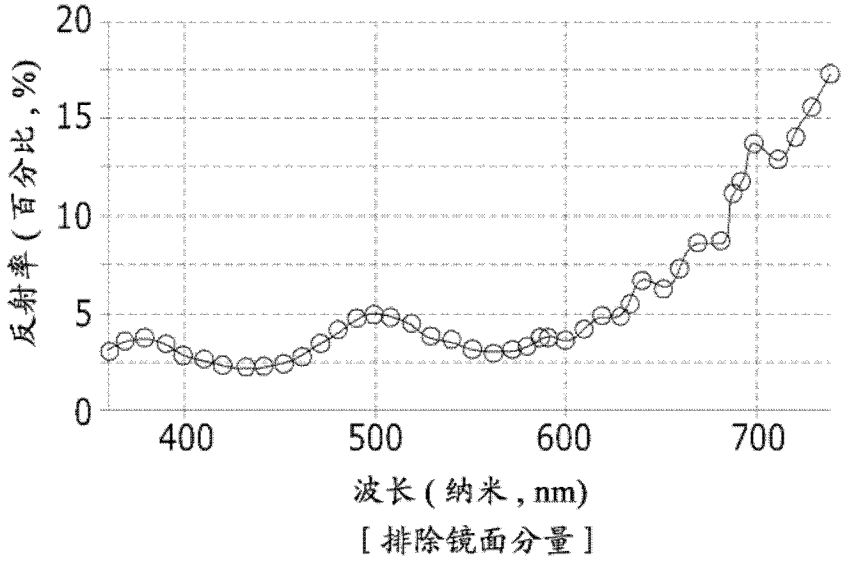

20
15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 37

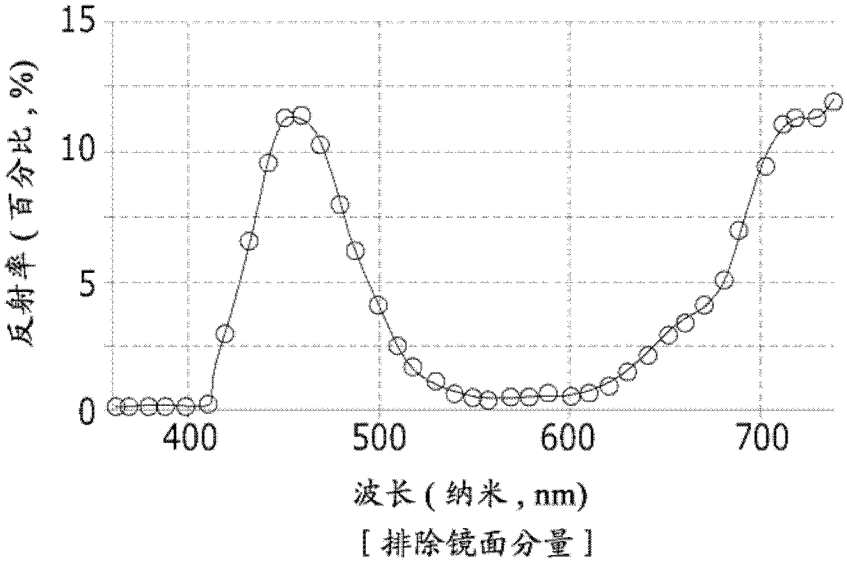

15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 38

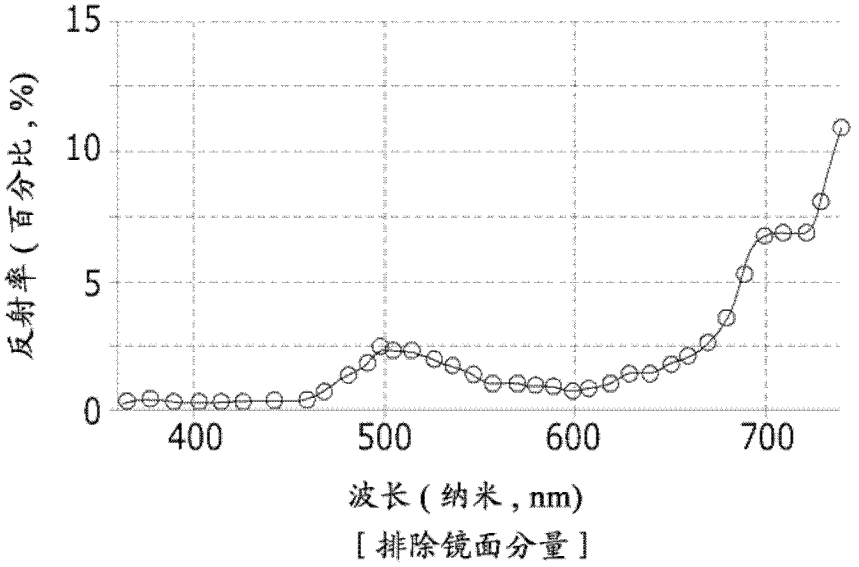

15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 39

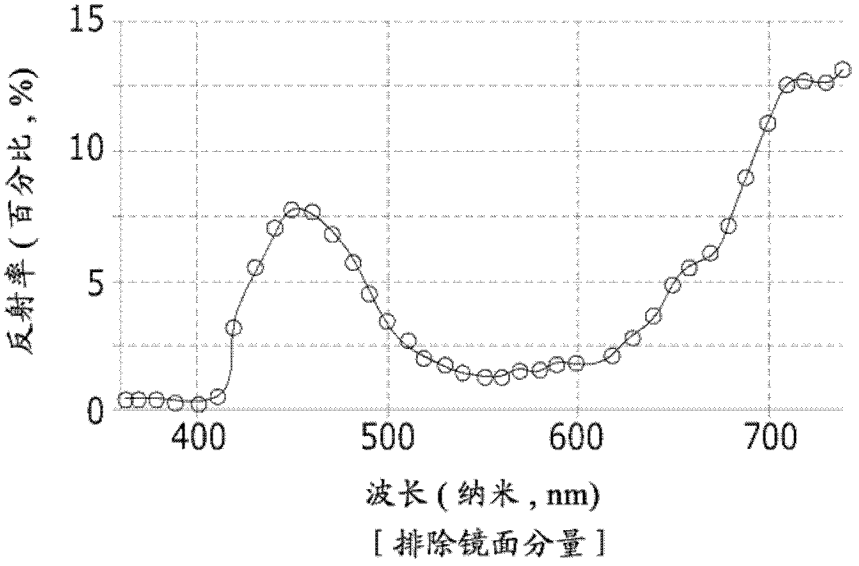

15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 40

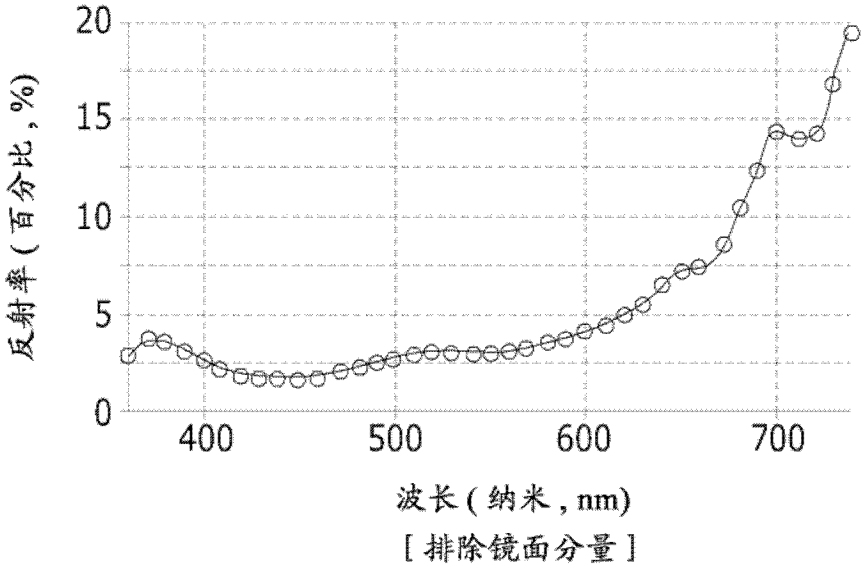

20
15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 41

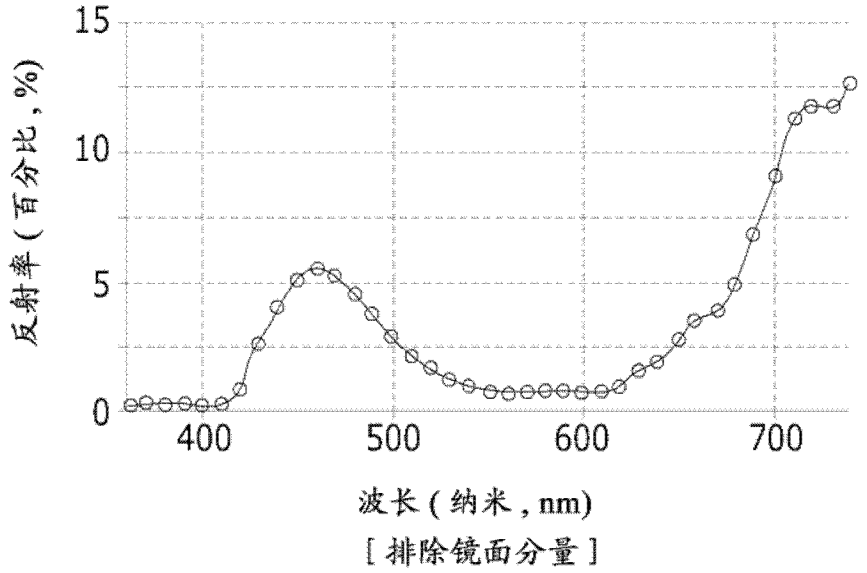

15
10
5
0
400
500
600
700
反射率(百分比,%)
波长(纳米,nm)
[排除镜面分量]

图 42