

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 9/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580010850.9

[43] 公开日 2007 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1938395A

[22] 申请日 2005.3.16

[21] 申请号 200580010850.9

[30] 优先权

[32] 2004.3.31 [33] US [31] 10/813,885

[86] 国际申请 PCT/US2005/008696 2005.3.16

[87] 国际公布 WO2005/100504 英 2005.10.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.30

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J·R·伦哈德 D·舒克拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭广迅 赵苏林

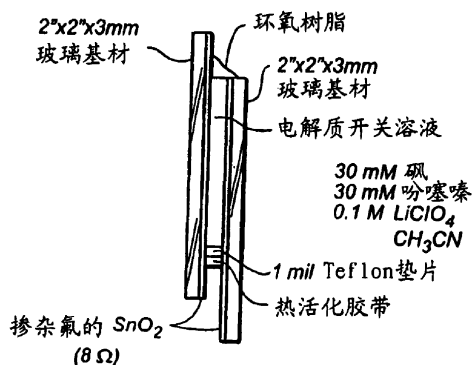
权利要求书 16 页 说明书 30 页 附图 3 页

[54] 发明名称

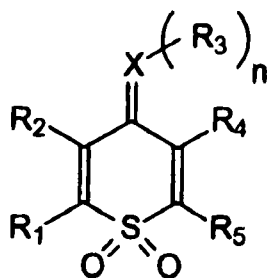
新的电致变色材料和器件

[57] 摘要

本发明涉及电致变色材料,以及使用该电致变色材料的器件,该材料含有通式结构 I 的取代的 -1,1-二氧化噻喃,其中: X 是碳、氮、氧或硫; n 是 0、1 或 2; R3 独立地是吸电子基团或取代的或未取代的烷基或芳基; R1 和 R5 各自独立地代表取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基,或取代的或未取代的杂环基;和 R2 和 R4 各自独立地代表氢,或吸电子基团,或取代的或未取代的烷基。



1. 含有通式结构 I 的取代的-1,1-二氧化噻喃的电致变色材料:



I

其中:

X 是碳、氮、氧或硫;

n 是 0、1 或 2;

R₃ 独立地是吸电子基团或取代的或未取代的烷基或芳基;

R₁ 和 R₅ 各自独立地代表取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基, 或取代的或未取代的杂环基; 和

R₂ 和 R₄ 各自独立地代表氢, 或吸电子基团, 或取代的或未取代的烷基。

2. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中 R₃ 代表选自卤素、氰基、COOH、CO₂CH₃、CO₂-烷基、CON(C₂H₅)₂、SO₂CH₃、SO₂-芳基、SO₂CF₃、SO₂-烷基、PO₃H₂、SO₃H、B(OH)₂ 或 SO₂N(C₂H₅)₂ 的吸电子基团。

3. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中当 n>0 时, R₃ 代表分别或独立取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的烷基。

4. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述取代的或未取代的芳基是苯基或萘基。

5. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述取代的或未取代的杂环基是吡啶基、吡咯基、呋喃基或噻吩基。

6. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中 R₁ 和 R₂ 或 R₄ 和 R₅ 与它们连接的碳原子一起形成稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。

7. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中 R₂ 和 R₄ 各自独立地代表氢。

8. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中 R₂ 和 R₄ 各自独立地代表选

自卤素、氰基、 COOH 、 CO_2CH_3 、 CO_2 -烷基、 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2 -芳基、 SO_2CF_3 、 PO_3H_2 、 SO_3H 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的吸电子基团，或取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或取代的或未取代的杂环基。

9. 权利要求 1 的电致变色材料，其中 X 代表碳且 n 的值为 2。

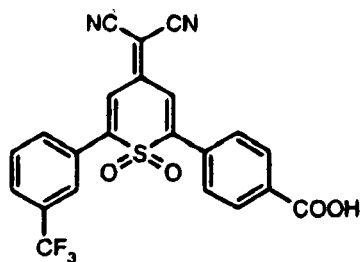
10. 权利要求 9 的电致变色材料，其中 R_3 是卤素、氰基、 COOH 、 CO_2CH_3 、 CO_2 -烷基、 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2 -芳基、 SO_2CF_3 、 PO_3H_2 、 SO_3H 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。

11. 权利要求 9 的电致变色材料，其中 R_3 是取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或取代的或未取代的杂环基。

12. 权利要求 9 的电致变色材料，其中 R_3 可与它们连接的碳原子一起形成含有一个或多个吸电子基团的稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。

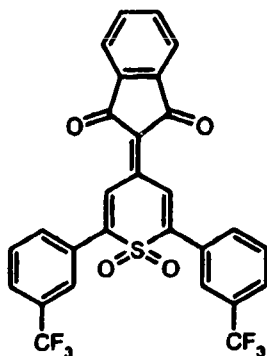
13. 权利要求 9 的电致变色材料，其中 R_3 是氰基、烷基酯或茚满酮。

14. 权利要求 9 的电致变色材料，其中所述电致变色材料用以下结构表示：



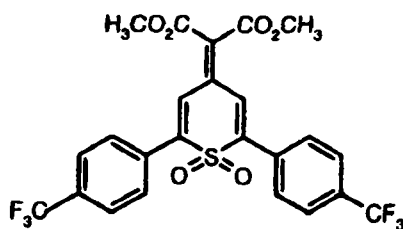
I-7.

15. 权利要求 9 的电致变色材料，其中所述电致变色材料用以下结构表示：



I-33。

16. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用以下结构表示:

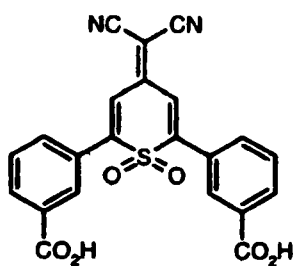


I-44。

17. 权利要求 9 的电致变色材料, 其掺入了便于不可逆化学吸附纳晶金属氧化物电极的官能团。

18. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中 R_1 至 R_5 一起或分别含有便于向金属氧化物电极不可逆化学吸附的羧酸酯基团、水杨酸酯基团或膦酸酯基团。

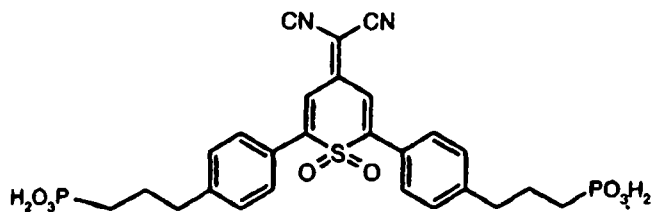
19. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结构表示:



I-14。

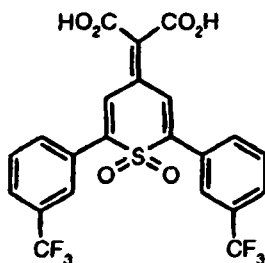
20. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结

构表示:



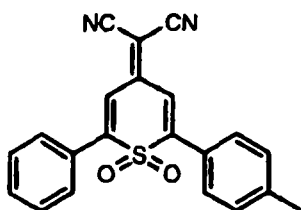
I-67.

21. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结构表示:



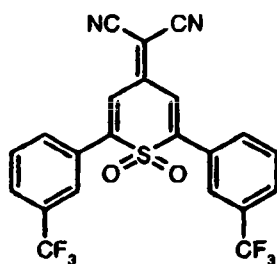
I-46.

22. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用下式表示:



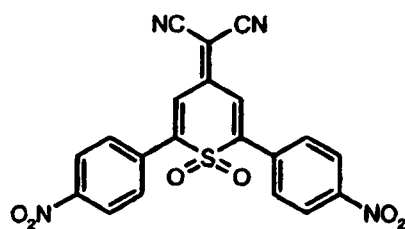
I-2.

23. 权利要求 9 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用下式表示:



I-6.

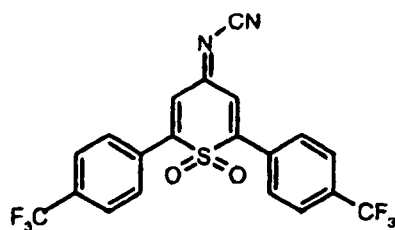
24. 权利要求 9 的电致变色材料，其中所述电致变色材料用下式表示：



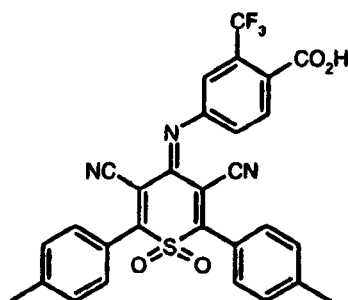
I-8.

25. 权利要求 1 的电致变色材料，其中 X 代表氮且 n 为 1。

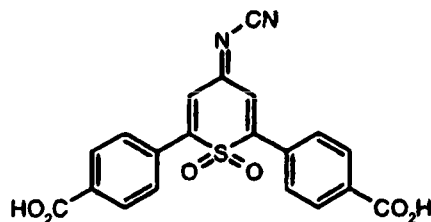
26. 权利要求 25 的电致变色材料，其中所述电致变色材料是选自以下物质中的至少一种：



I-50,



I-71, 或



I-51 .

27. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中 X 是氧或硫, 和 n 的值为 0.

28. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -1.0 至 +0.2V 的电化学还原势。

29. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -0.8 至 -0.1V 的电化学还原势。

30. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -0.6 至 -0.2V 的电化学还原势。

31. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料包含带有用于连接纳晶 TiO_2 或 SnO_2 的基团的电致变色砜结构。

32. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料能还原变色。

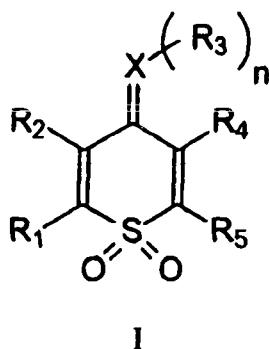
33. 权利要求 32 的电致变色材料, 其中所述还原变色是可逆的。

34. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料在还原和未还原状态下稳定。

35. 权利要求 1 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料是无色的且在还原时有色。

36. 权利要求 1 的电致变色材料, 经还原后表现出在 390-750nm 间的光吸收, 具有 $5,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ - $25,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的消光系数。

37. 包含基材、至少两个电极、位于所述电极之间的电解质、电子供体, 以及含有通式结构 I 的取代的-1,1-二氧代噻喃的电致变色材料的电致变色器件:



其中：

X 是碳、氮、氧或硫；

n 是 0、1 或 2；

R₃ 独立地是吸电子基团或取代的或未取代的烷基或芳基；

R₁ 和 R₅ 各自独立地代表取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或取代的或未取代的杂环基；和

R₂ 和 R₄ 各自独立地代表氢，或吸电子基团，或取代的或未取代的烷基。

38. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电解质含有至少一种溶剂和至少一种电化学惰性的盐。

39. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述盐是锂、钠和四烷基铵盐或熔盐。

40. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述溶剂是透明的，且所述电化学惰性盐可溶于该溶剂中。

41. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述溶剂具有 10-50 的介电常数。

42. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述溶剂选自乙腈、丁腈、戊二腈、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基咪唑烷酮、二甲基四氢嘧啶酮、3,3'-氧二丙腈、羟基丙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜、3-甲基环丁砜、γ-丁内酯以及它们的混合物。

43. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述溶剂是乙腈、丁腈或 γ-丁内酯。

44. 权利要求 38 的电致变色器件，其中所述电解质为液体或凝胶形式。

45. 权利要求 44 的电致变色器件，其中所述凝胶借助于聚电解质、

多孔固体或微细颗粒形成。

46. 权利要求 44 的电致变色器件，其中所述凝胶借助于选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯或聚氨酯的增稠剂形成。

47. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电解质还含有至少一种紫外吸收剂。

48. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电解质还含有至少一种氧化还原稳定剂。

49. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是被可逆氧化的有机、无机或有机金属电活化材料。

50. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是选自吩噻嗪、三芳基胺、吡嗪、苯二胺和金属茂中的至少一种。

51. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是 N-取代的吩噻嗪、三芳基胺或金属茂。

52. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是选自 N-乙基吩噻嗪、5,10-二氢-二甲基吩噻嗪、N,N-四甲基苯二胺、三对甲苯基胺和二茂铁中的至少一种。

53. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体处于所述电解质中。

54. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体存在于所述第一电极或所述第二电极的至少之一中。

55. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电致变色材料和所述电子供体以至少 10^{-4} mol/l 的浓度存在于所述电致变色层中。

56. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电致变色材料和所述电子供体以 0.001-0.5mol/l 的浓度存在于所述电致变色层中。

57. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是普鲁士蓝材料。

58. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是聚合物材料。

59. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是金属氧化物材料。

60. 权利要求 37 的电致变色器件，其中所述电子供体是金属。

61. 权利要求 37 的电致变色器件，进一步含有氧化变色的至少一

种发色团。

62. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料是所述第一电极或所述第二电极上的不溶性膜。

63. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料与所述第一电极或所述第二电极化学连接。

64. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料化学吸附在所述第一电极或所述第二电极上。

65. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料处于所述电解质中。

66. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料处于电致变色层中。

67. 权利要求 66 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料是溶液、凝胶或固体层形式的电致变色层。

68. 权利要求 66 的电致变色器件, 其中所述电致变色层是聚合物或聚合物复合材料。

69. 权利要求 66 的电致变色器件, 其中所述电致变色层还包含至少一种紫外吸收剂。

70. 权利要求 66 的电致变色器件, 其中所述电致变色层还包含至少一种氧化还原稳定剂。

71. 权利要求 70 的电致变色器件, 其中所述至少一种氧化还原稳定剂选自醌、吡喃鎓和二吡喃鎓盐、取代的蒽、取代的烷氧基苯和取代的多羟基苯。

72. 权利要求 70 的电致变色器件, 其中所述至少一种氧化还原稳定剂选自醌、取代的烷氧基苯和取代的多羟基苯。

73. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述器件是电致变色的窗、过滤器、镜子或显示器。

74. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 R_3 代表选自卤素、氰基、 COOH 、 CO_2CH_3 、 CO_2 -烷基、 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2 -芳基、 SO_2CF_3 、 SO_2 -烷基、 PO_3H_2 、 SO_3H 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 或 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的吸电子基团。

75. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中当 $n>0$ 时, R_3 代表分别或独立取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的烷基。

76. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述取代的或未取代的芳基是苯基或萘基。

77. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述取代的或未取代的杂环基是吡啶基、吡咯基、呋喃基或噻吩基。

78. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 R_1 和 R_2 或 R_4 和 R_5 与它们连接的碳原子一起形成稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。

79. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 R_2 和 R_4 各自独立地代表氢。

80. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 R_2 和 R_4 各自独立地代表选自卤素、氰基、 COOH 、 CO_2CH_3 、 CO_2 -烷基、 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2 -芳基、 SO_2CF_3 、 PO_3H_2 、 SO_3H 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的吸电子基团, 或取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的杂环基。

81. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 X 代表碳且 n 的值为 2。

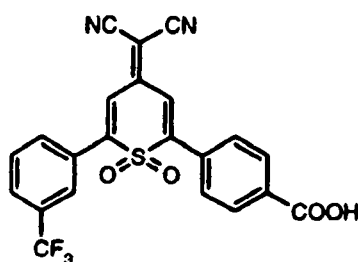
82. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中 R_3 是卤素、氰基、 COOH 、 CO_2CH_3 、 CO_2 -烷基、 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 SO_2CH_3 、 SO_2 -芳基、 SO_2CF_3 、 PO_3H_2 、 SO_3H 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。

83. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中 R_3 是取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基, 或取代的或未取代的杂环基。

84. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中 R_3 与其连接的碳原子一起形成含有一个或多个吸电子基团的稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。

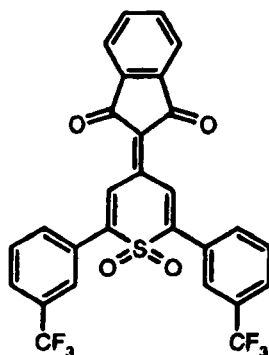
85. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中 R_3 是氰基、烷基酯或茚满酮。

86. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用以下结构表示:



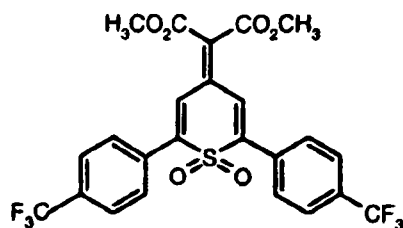
I-7.

87. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用以下结构表示:



I-33.

88. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用以下结构表示:

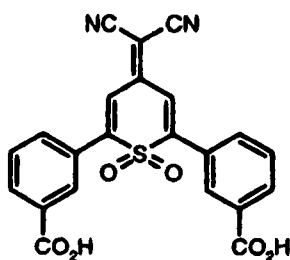


I-44.

89. 权利要求 81 的电致变色材料, 其掺入了便于不可逆化学吸附纳晶金属氧化物电极的官能团。

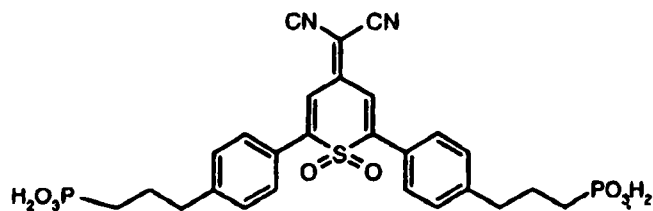
90. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中 R_1 至 R_5 一起或分别含有便于向金属氧化物电极不可逆化学吸附的羧酸酯、水杨酸酯或膦酸酯基团。

91. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结构表示:



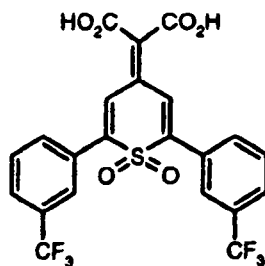
I-14.

92. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结构表示:



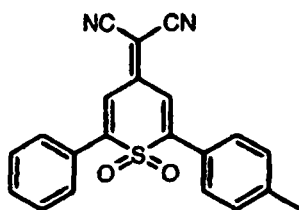
I-67.

93. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中该电致变色材料用以下结构表示:



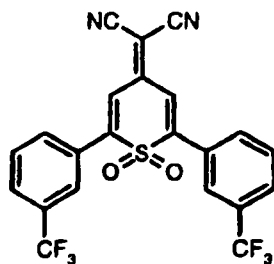
I-46.

94. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用下式表示:



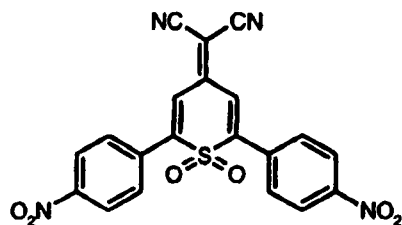
I-2.

95. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用下式表示:



I-6.

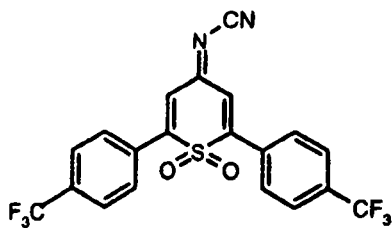
96. 权利要求 81 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料用下式表示:



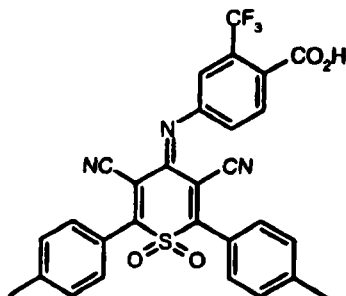
I-8.

97. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 X 代表氮且 n 为 1.

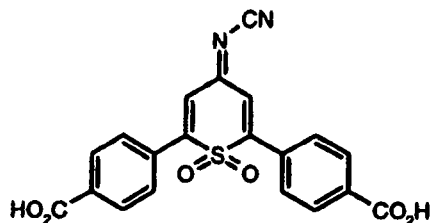
98. 权利要求 97 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料是选自以下物质中的至少一种:



I-50,



I-71, 或



I-51.

99. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中 X 是氧或硫, 且 n 的值为 0.

100. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -1.0 至 +0.2V 的电化学还原势。

101. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -0.8 至 -0.1V 的电化学还原势。

102. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料具有相对于 SCE 为 -0.6 至 -0.2V 的电化学还原势。

103. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料包含带有用于连接纳晶 TiO_2 或 SnO_2 的基团的电致变色磺结构。

104. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料能还原变色。

105. 权利要求 104 的电致变色材料, 其中所述还原变色是可逆的。

106. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料在还原和未还原状态下稳定。

107. 权利要求 37 的电致变色材料, 其中所述电致变色材料是无色的且在还原时有色。

108. 权利要求 37 的电致变色材料, 其经还原后表现出在 390-750nm 间的光吸收, 具有 $5,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ - $25,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的消光系数。

109. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述至少两个电极包括第一和第二电极, 其中所述第一电极沉积在所述基材上, 其中所述基材是透明的, 且其中所述第一和第二电极中的至少之一是透明的。

110. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第一电极是阴极。

111. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第一电极是透明的。

112. 权利要求 111 的电致变色器件, 其中所述第一电极含有 ITO。

113. 权利要求 111 的电致变色器件, 其中所述第一电极含有掺杂

氟的氧化锡 (FTO)、氧化铟锡 (ITO)、掺杂的氧化锌。

114. 权利要求 113 的电致变色器件, 其中所述第一电极还含有铟、钛、镉、镓-铟、铌、锡、氧化铯、锆、铪和钽的其他金属氧化物。

115. 权利要求 113 的电致变色器件, 其中所述第一电极还含有铟、钛或锡的其他金属氧化物。

116. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第一电极是反射性的。

117. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第二电极包括阳极。

118. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第二电极是透明的。

119. 权利要求 118 的电致变色器件, 其中所述第二电极含有 ITO。

120. 权利要求 118 的电致变色器件, 其中所述第二电极含有掺杂氟的氧化锡 (FTO)、氧化铟锡 (ITO)、掺杂的氧化锌。

121. 权利要求 120 的电致变色器件, 其中所述第二电极还含有铟、钛、镉、镓-铟、铌、锡、氧化铯、锆、铪和钽的其他金属氧化物。

122. 权利要求 120 的电致变色器件, 其中所述第二电极还含有铟、钛或锡的金属氧化物。

123. 权利要求 109 的电致变色器件, 其中所述第二电极是反射性的。

124. 权利要求 37 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料处于电致变色层中。

125. 权利要求 124 的电致变色器件, 其中所述电致变色材料是溶液、凝胶或固体层形式的电致变色层。

126. 权利要求 124 的电致变色器件, 其中所述电致变色层是聚合物或聚合物复合材料。

127. 权利要求 124 的电致变色器件, 其中所述电致变色层是所述第一电极或所述第二电极上的不溶性膜。

128. 权利要求 124 的电致变色器件, 其中所述电致变色层与所述第一电极或所述第二电极化学连接。

129. 权利要求 124 的电致变色器件, 其中所述电致变色层化学吸附在所述第一电极或所述第二电极上。

130. 权利要求 109 的电致变色器件, 还包含作为所述第一电极或所述第二电极中间体的至少一个反射性纳孔-纳晶半导体膜。

131. 权利要求 130 的电致变色器件, 其中所述电致发色团化学吸附在所述至少一个所述纳孔-纳晶半导体膜上。

132. 权利要求 130 的电致变色器件, 其中所述纳晶半导体膜是金属氧化物。

133. 权利要求 132 的电致变色器件, 其中所述金属氧化物是选自钛、锆、铪、铬、钼、钨、钒、铌、钽、银、锌、镉、铁 (Fe^{2+} 或 Fe^{3+})、镍的任何合适的金属, 或其混合的金属氧化物。

134. 权利要求 132 的电致变色器件, 其中所述金属氧化物是选自钛、钼或钨的任何合适的金属。

135. 权利要求 130 的电致变色器件, 其中所述纳晶半导体膜是 TiO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO 、 SnO_2 以及掺杂 Sb 的 SnO_2 。

136. 权利要求 130 的电致变色器件, 其中所述纳晶半导体膜是 TiO_2 、 SnO_2 以及掺杂 Sb 的 SnO_2 。

137. 权利要求 130 的电致变色器件, 其中所述至少一个纳晶半导体膜独立沉积在所述第一电极和所述第二电极上。

新的电致变色材料和器件

发明领域

本发明涉及用于各种器件的电致变色材料。

背景技术

电致变色材料，即通过氧化或还原变色的材料在商业上的重要性日益增加。电致变色器件是包含阳极、阴极、电解质和一种或多种表面封闭的或在溶液中的电致变色材料，并提供了改变器件的光吸收性能的手段，使得作为在一个（或两个）电极（阴极和阳极）处的电化学反应的结果，能观察到颜色变化的电化学电池。

已描述了各种电致变色材料和器件。电致变色器件已用作智能窗、能自动变暗的镜子，以及静态的或调制的显示器。已出版了关于各种类别的电致发色材料的综述。（参见例如 N. Rowley 和 R. Mortimer 的 “New Electrochromic Materials”, Science Progress (2002), 85(3), 243-262 和 “Electrochromic Materials”, Proceedings of the Electrochemical Society, K. Ho, C. Greenberg, D. MacArthur, eds., 卷 96-23, 1997）。表现出电致变色效果的最重要的化合物种类是：过渡金属氧化物、普鲁士蓝体系、viologen、导电聚合物，以及过渡金属和镧系元素配位化合物。

采用金属氧化物作为带电体（electrophores）的电致变色体系利用透明导电电极上沉积的例如 WO_3 、 NiO 、 MoO_3 、 IrO_2 或 Co_2O_3 的过渡金属氧化物层的颜色变化。最相关的器件利用普鲁士蓝（基于诸如 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 的铁氰化铁及类似物的无机“聚合物”材料）作为电致变色材料。由于采用这些无机电致变色材料的体系中颜色的变化是来自电解质的相反离子在氧化或还原期间嵌入该无机层主体中的结果，因此这种器件中的相关颜色变化相当缓慢，对于较小面积的器件甚至达到约数十秒。响应时间可通过使金属氧化物层非常薄来缩短，但这会导致低对比度的器件，这是不可接受的。除了响应时间较慢以外，这些材料还表现出宽的吸收带。因此，这些无机电致变色体系目前仅限于电致变色窗的应用。

电致变色聚合物已得到广泛研究，能在氧化或还原期间提供一定范围的颜色变化。最流行的是通过诸如吡咯、噻吩、苯胺、呋喃、吡唑、^噻噻和吡啶的芳族化合物的化学或电化学氧化形成的聚合物。已经描述了其中电致变色聚合物已作为膜沉积在透明导电基材上的电致变色器件。许多聚合物电致发色团在氧化或还原状态的稳定性有限。还遇到了器件工作期间由于响应时间慢带来的限制，因为相反离子必须扩散到聚合物层中或从聚合物层扩散出来，以便保持电荷平衡。

还探索了用过渡金属配合物和酞菁作为电致变色材料，但发现其应用有限。

最近更多地注意到通过氧化或还原变色的分子电致变色材料。迄今最常用的电致变色材料是 1,1'-双取代的-4,4'-二吡啶鎓盐，通常称为 viologen。电致发色团分子可溶解在夹在两个相反的透明电极之间的电解质溶液中。US 6433914、4902108 和 5128700 中描述了这种含有至少一种可溶性分子电致发色团和第二种可溶性（分子）或不溶性（金属氧化物或普鲁士蓝）电致发色团的器件。基于该设计的一种变化利用与透明导电电极上沉积的聚合物膜连接的，或以其它方式掺入其中的电致发色团分子，如 A. Sammells 等的 J. Electrochem. Soc., 1986, 第 133 卷, 1270; "Electrochromic Materials", Ho 和 Greenberg, 编者, 1997, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ 中描述的。作为选择，电致发色团分子可通过化学吸附或化学键形成方法直接附着在透明的纳晶（nanocrystalline）膜电极表面。电致发色团分子的单分子层与透明的、大表面积的纳孔-纳晶半导体电极的连接可得到具有高电致变色对比度变化和较短开关时间的器件。这种纳晶电致变色器件描述在 Displays(1999)20, pp137-144, Fitzmaurice 等, J. Phys. Chem. B 2000, 第 104 卷, 11449-1459; WO-A-97/35227、WO-A-98/35267、US 6301038、US 6605239、WO 127690、WO 98/3267 和美国专利申请号 2002/0181068、美国专利申请号 2002/0021482A1（包含至少一个掺入了通过分子电致发色团的化学吸附改性的半导体微结构金属氧化物膜的电极）。

借助于纳晶金属氧化物膜的微孔特性，化学吸附的电致变色分子的单分子层既与电极接触，也与含相反离子的电解质溶液接触，从而有利于电致变色氧化还原反应期间的快速电荷补充，以保证快速的开

关时间。已表现出具有良好的成膜质量以及高导电率和透明度的纳孔-纳晶金属氧化物是 TiO_2 ，如 Gratzel 等在 J. Amer. Chem. Soc., 1993, 卷 115, 6382 中所描述的。Fitzmaurice 等在 J. Phys. Chem. B 2000, 卷 104, 11449-1459 中还描述了将纳晶 SnO_2 用于电致变色器件中。

另外，对于与诸如 TiO_2 的透明纳晶金属氧化物电极结合使用，电致发色团必须在液体-电解质界面处具有与 TiO_2 的导带边沿接近的氧化还原势，以便从导带向分子电致发色团可逆地输送电子。因此必须使该分子在与 TiO_2 一起使用时通过电解还原而变色。

表现出通过电解还原从透明的或浅色的状态可逆地变色成稳定的深色（基本）状态的分子电致发色团包括 viologen、相关的 diazapyrenium、茈二羰基酰亚胺和萘二羰基酰亚胺。表现出通过电氧化从透明的或浅色的状态可逆地变色成稳定的深色（自由基）状态的分子电致发色团包括吩噻嗪、三芳基胺、取代的苯二胺，以及二茂铁，等等。

Viologen 是研究和商业利用最多的分子电致发色团材料。双阳离子形式，即氧化形式是无色的，可电还原制备稳定的深色自由基阳离子。适当选择氮取代基，以保持适当的分子轨道能级，理论上可选择自由基阳离子的颜色。含短烷基链的 viologen 产生蓝-紫色自由基阳离子。含有较长的链或含取代基的芳环的 viologen 往往由于各种 viologen 状态的电荷转移配位（二聚作用）而得到绯红色自由基。典型的 $\text{N,N}'$ -二烷基 viologen 阳离子基在有机溶剂中在 600nm 周围表现出最大吸附，消光系数为 $10,000\text{--}20,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。该 viologen 一般具有低的电化学还原势（例如相对于 SCE 在 $-0.1\text{--}-0.5\text{V}$ 之间），因此非常适合与纳晶 TiO_2 材料使用。尽管 viologen 电致发色团提供了稳定和强着色的自由基状态，但该 viologen 的缺点是允许合成的取代基的种类和可获得的颜色范围非常有限。此外，viologen，尤其是 $\text{N,N}'$ -二甲基 viologen 的可溶性形式是公知的致癌物，因此在含有这种材料的电致变色器件的制造和处置方面带来严重的健康问题。

其他电致发色团，例如来自茈二羰基酰亚胺和萘二羰基酰亚胺类的电致发色团可具有低的电化学还原势，然而它们很难合成，且由于在普通溶剂中的溶解度非常有限也很难利用。

尽管大量有机分子，特别是共轭碳环和杂环芳族化合物中的分

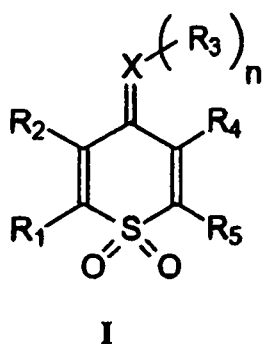
子, 通过电化学氧化或还原变色, 但人们仅对少量这些分子产生浓厚兴趣或实际应用于电致发色团体系中。对分子电致发色团期望的特征包括在“关”状态(未还原或未氧化状态)下在可见颜色区具有高透明度、电致还原或电致氧化后(“开”状态)在可见光谱区具有高吸收、低的还原/氧化电化学电势、“开”或“关”状态下的高稳定性(双稳态)、通过合成改变母体分子结构来调节颜色的能力、合成很方便、在普通溶剂中的溶解度高, 以及低毒性。优选的电致发色团是通过氧化或还原而经历最高对比度的变化, 即从无色到高度有色的状态, 或从有色状态到无色状态。经氧化或还原而从一种有色状态变成不同的有色状态的电致发色团不太理想。

待解决的问题

一直需要新的和改进的电致变色分子, 特别是表现出高对比度电致变色效果、具有低电化学电势、具有可合成调节的颜色、双稳态、在普通溶剂中可溶解, 并且不致癌的电致发色分子。本发明一个目的是提供这种新颖的电致发色材料, 用于各种电致变色器件。

发明概述

本发明涉及电致变色材料, 以及利用该电致变色材料的器件, 该材料含有通式结构 I 的取代的-1,1-二氧化噻喃:



其中:

X 是碳、氮、氧或硫;

n 是 0、1 或 2;

R3 独立地是吸电子基团或取代的或未取代的烷基或芳基;

R1 和 R5 各自独立地代表取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或取代的或未取代的杂环基；和

R2 和 R4 各自独立地代表氢，或吸电子基团，或取代的或未取代的烷基。

本发明的有益效果

本发明包括几个优点，并不是在某个实施方案中包括了所有优点。本发明的电致变色材料具有在电致变色显示器和器件中用作带电体的理想性能。这些噻喃的一个电子还原产生了深色的、高度稳定的基团，这对于电致变色应用非常有用。相应的噻喃基团的颜色通过母体结构的方便的合成操作很容易改变。用于电致变色应用的新颖材料具有良好的颜色可调能力、双稳态、无毒，由于低电化学还原势而具有低工作电压。

附图简述

图 1 表示施加 0V（短划曲线）、-0.3V（短划曲线）电势和再次在 0V（虚曲线）处的 2,6-二（3-三氟苯基）-4H-1,1-二氧化-4-（二氰基亚甲基）噻喃（I-6）的电解质溶液的光谱。

图 2 表示施加 0V（短划曲线）、-0.3V（实曲线）电势和再次在 0V（虚曲线）处的 2-苯基-6-甲苯基-4H-1,1-二氧化-4-（二氰基亚甲基）噻喃（I-2）的电解质溶液的光谱。

图 3 表示施加 0V（短划曲线）、-0.7V（实曲线）电势的含 2,6-二（4-硝基苯基）-4H-1,1-二氧化-4-（二氰基亚甲基）噻喃（I-8）的乙腈电解质溶液的光谱。

图 4 表示本发明的电致变色器件的实施方案。

图 5 表示本发明的电致变色器件在施加 3V 直流电压前（虚曲线）和后（实曲线）记录的吸收光谱。

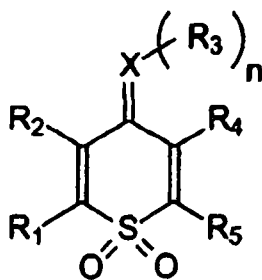
图 6 表示本发明的电致变色器件在施加 1.5V 直流电压前（虚曲线）和后（实曲线）记录的吸收光谱。

详细描述

本发明涉及一类新的电致发色团，本文也称作电致变色材料，尤

其是二取代的二氧代噻喃电致发色团，以及采用这种发色团的电致变色器件，尤其是适合可逆过滤或光学显示的器件。优选的电致发色团具有高显色和对比度、双稳态、低还原势、颜色可调和低毒性。

下面所示通式结构 I 的取代的 1,1-二氧代噻喃表现出理想的用于电致变色器件的电致发色团特性。



I

其中 X 是碳、氮、氧或硫；n 是 0、1 或 2；R3 独立地是吸电子基团或取代的或未取代的烷基或芳基；R1 和 R5 各自独立地代表取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基，或取代的或未取代的杂环基（例如吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基）；和 R2 和 R4 各自独立地代表氢，或吸电子基团，或取代的或未取代的烷基。

例如，R3 可以是诸如卤素、氰基、COOH、CO₂CH₃、CO₂-烷基、CON(C₂H₅)₂、SO₂CH₃、SO₂-芳基、SO₂CF₃、SO₂-烷基、PO₃H₂、SO₃H、B(OH)₂ 或 SO₂N(C₂H₅)₂ 的吸电子基团。在一个实施方案中，当 n>0 时，R3 还可以是分别或独立地被取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的烷基。另外，R3 与其连接的碳原子一起可形成含有一个或几个吸电子基团的稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。

例如，R1 和 R5 可代表取代的或未取代的烷基、诸如苯基、萘基的取代的或未取代的芳基，或诸如吡啶基、吡咯基、呋喃基或噻吩基的取代的或未取代的杂环基。

R2 和 R4 可各自独立地代表氢，或诸如卤素、氰基、COOH、CO₂CH₃、CO₂-烷基、CON(C₂H₅)₂、SO₂CH₃、SO₂-芳基、SO₂CF₃、PO₃H₂、SO₃H、B(OH)₂、SO₂N(C₂H₅)₂ 的吸电子基团，或取代的或未取代的烷基，诸如苯基或萘基的取代的或未取代的芳基，或诸如吡啶基、吡咯基、呋喃基或噻吩基的取代的或未取代的杂环基。

R_1 和 R_2 或 R_4 和 R_5 与它们连接的碳原子一起可形成稠合的饱和或不饱和的 5 元或 6 元环。在一个实施方案中, 通式 I 的电致变色材料的 X 为碳且 n 为 2。在另一个实施方案中, X 为氮且 n 为 1。在另一个实施方案中, X 为氧或硫且 n 为 0。

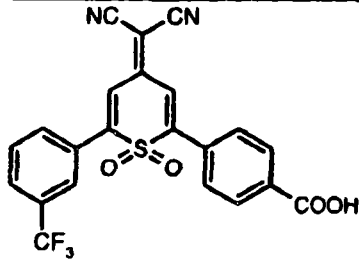
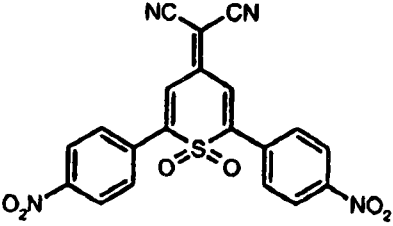
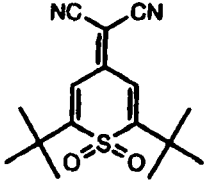
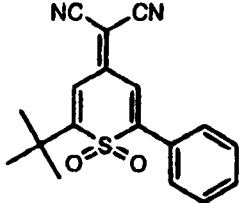
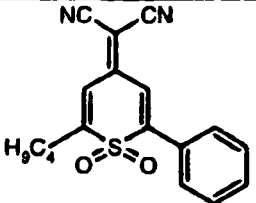
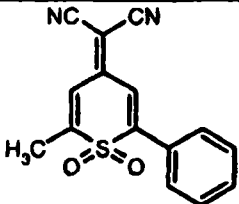
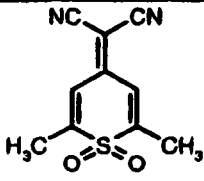
本文所用的术语“芳基”或“芳基基团”既指诸如苯基或萘基的未取代的芳基, 也指取代的芳基。本文关于诸如芳基的基团所用术语“取代的”指被诸如低级烷基、低级烯烃、硝基、卤代、伯、仲或叔氨基、氰基、硫酸酯、羧酸酯、磷酸酯等的基团取代的这种基团。本文所用术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。低级烷基指带有 1-6 个碳原子的烷基, 例如甲基、乙基等。此外, 关于任何烷基、亚烷基或链烯基, 可理解为它们可以是分支的或未分支的并包括环结构。通式 I 的取代的 1,1-二氧代噻喃优选 2,6-双取代的-1,1-二氧代噻喃。

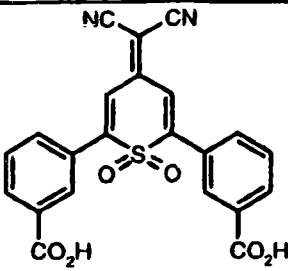
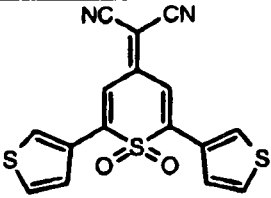
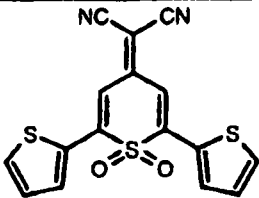
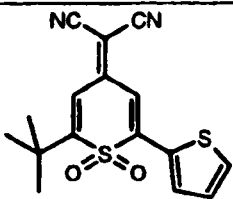
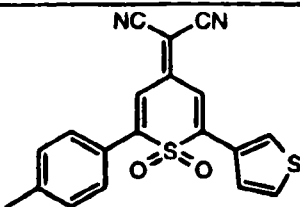
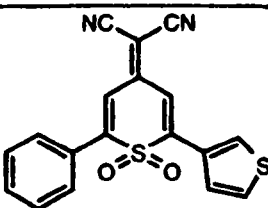
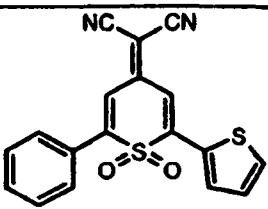
制备在 2-和 6-位置带有各种取代基的中间体 4H-噻喃-4-酮-1,1-二氧化物的合成路径已描述在 US 4514482、5039585, 以及 N. Rule, M. Detty, J. Kaeding, J. Sinicroopi, J. Org. Chem. 1995, 60, 1665 和 C. Chen, G. Reynolds, H. Luss, J. Perlstein, J. Org. Chem. 1986, 51, 3282 中。噻喃-4-酮中间体很容易转化成二氰基亚甲基和相关衍生物, 如 M. Detty, R. Eachus, J. Sinicroopi, J. Lenhard, M. McMillan, A. Lanzafame, H. Luss, R. Young, J. Eilers, J. Org. Chem. 1995, 60, 1674 中所描述的, 全部引入本文作为参考。

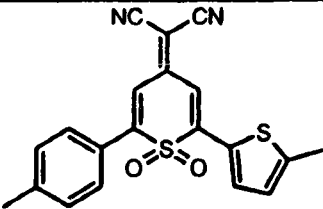
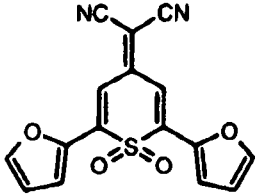
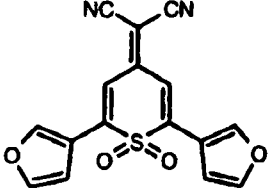
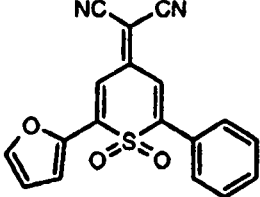
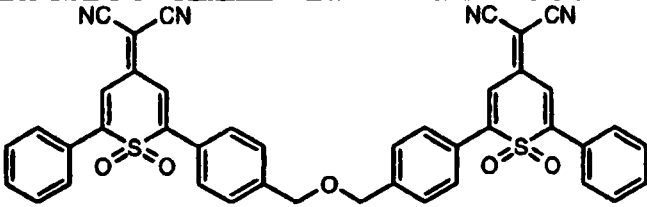
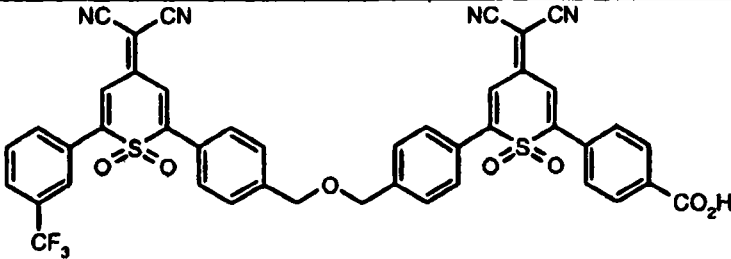
本文描述的本发明还提供了引入官能团的噻喃电致发色团, 以利于纳晶金属氧化物电极的不可逆化学吸附。特别有用的官能团是很容易在 TiO_2 或 SnO_2 表面的活性位置上与构成纳孔-纳晶膜的纳晶连接的官能团。如上所定义的那样, 这些官能团可包括部分取代基 R_1 至 R_5 。有利于不可逆化学吸附的优选基团是上述对 Ti^{IV} 或 Sn^{IV} 有强亲和力的基团, 即羧酸酯基、水杨酸酯基或磷酸酯基等。通式 I 中可包含一个或几个这些基团。

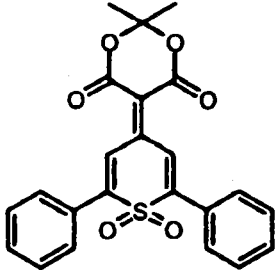
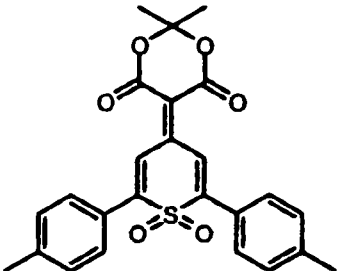
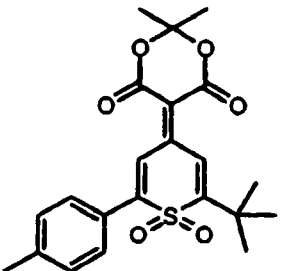
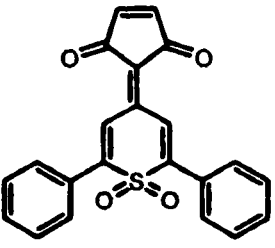
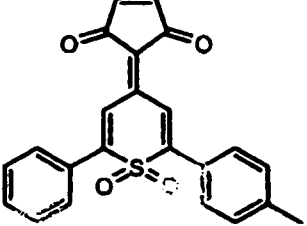
下面列出电致发色团 I 的说明性实例, 但本发明并不受此限制。

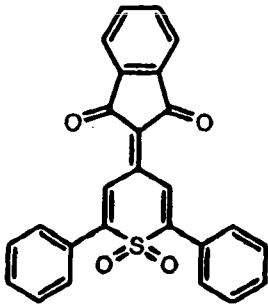
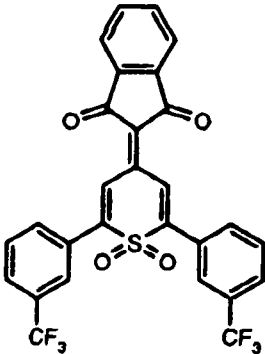
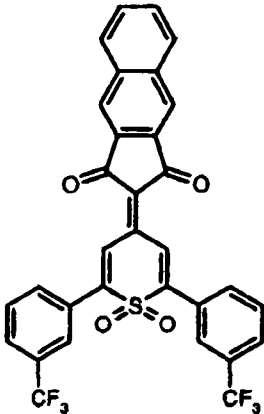
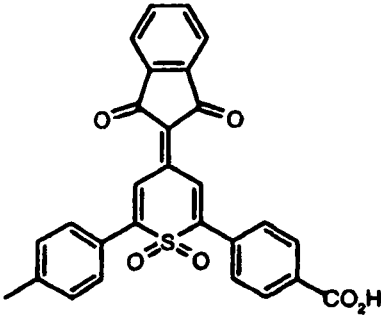
I-1	
I-2	
I-3	
I-4	
I-5	
I-6	

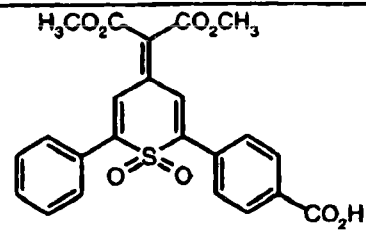
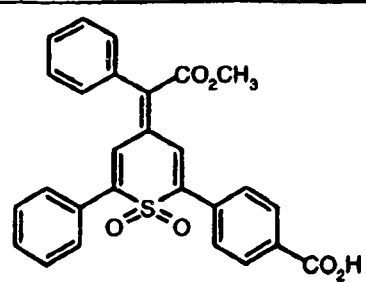
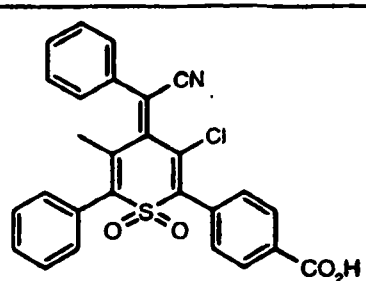
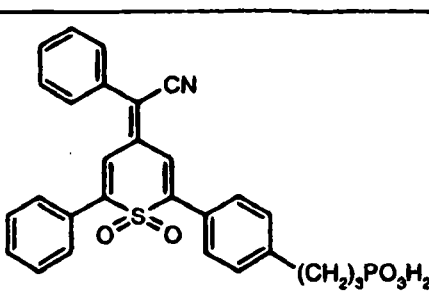
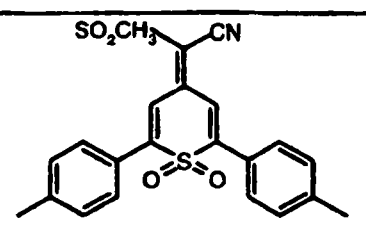
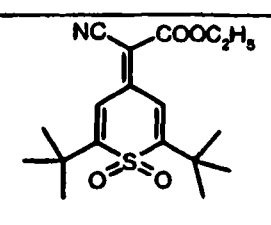
I-7	
I-8	
I-9	
I-10	
I-11	
I-12	
I-13	

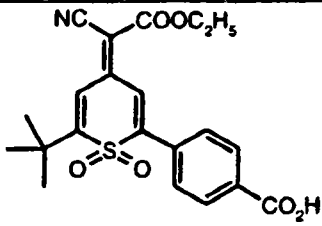
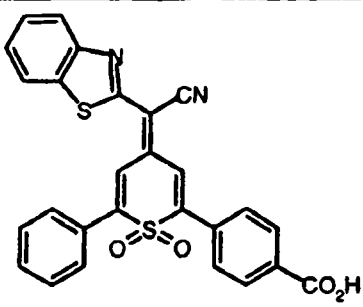
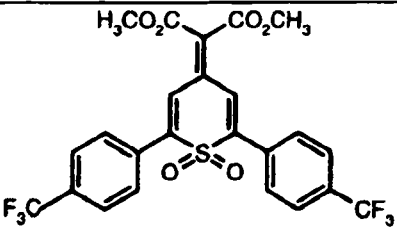
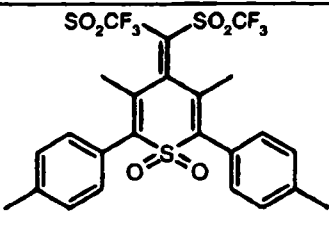
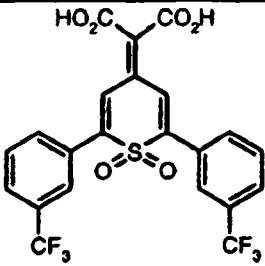
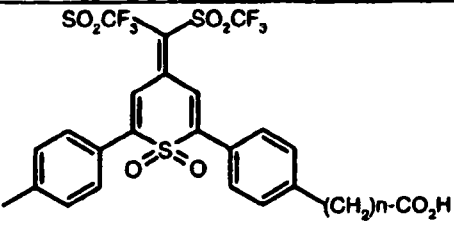
I-14	
I-15	
I-16	
I-17	
I-18	
I-19	
I-20	

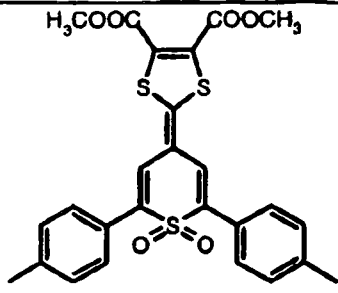
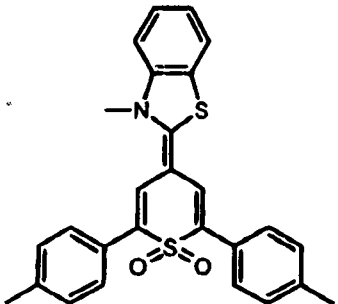
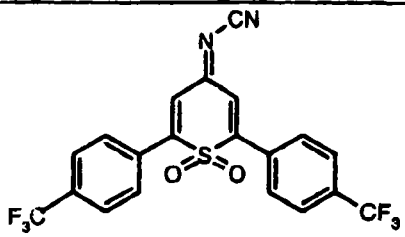
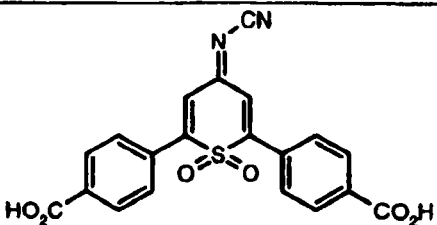
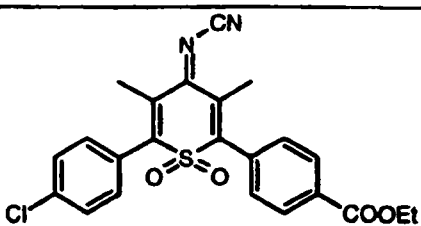
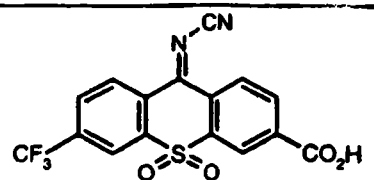
I-21	
I-22	
I-23	
I-24	
I-25	
I-26	

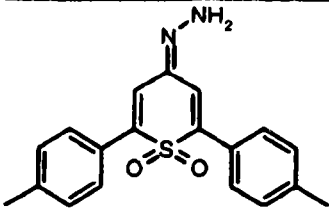
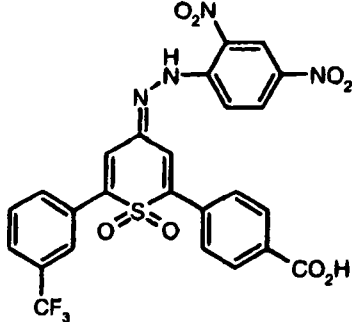
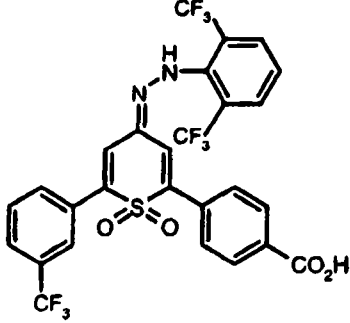
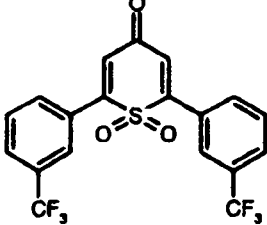
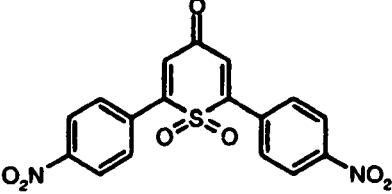
I-27	
I-28	
I-29	
I-30	
I-31	

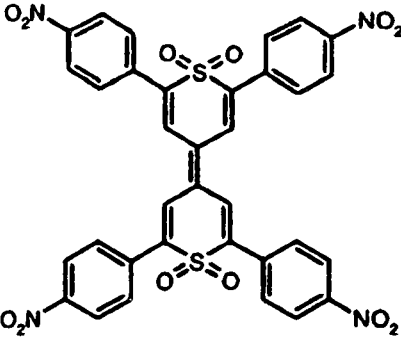
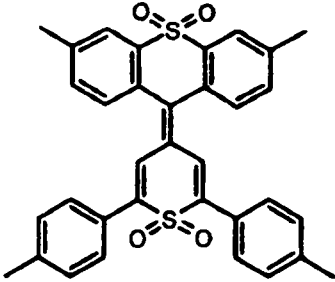
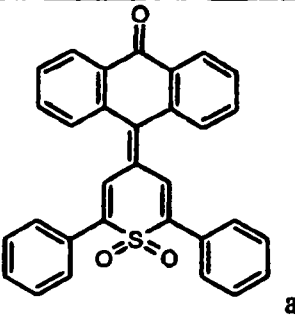
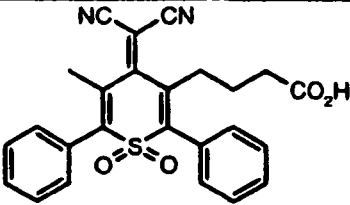
I-32	
I-33	
I-34	
I-35	

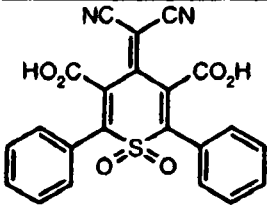
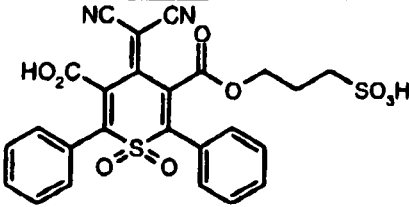
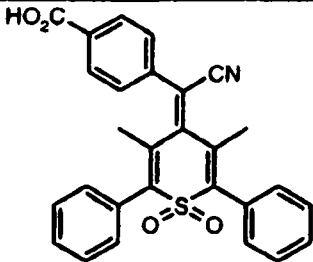
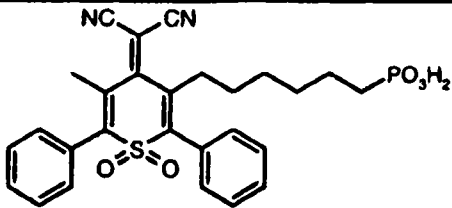
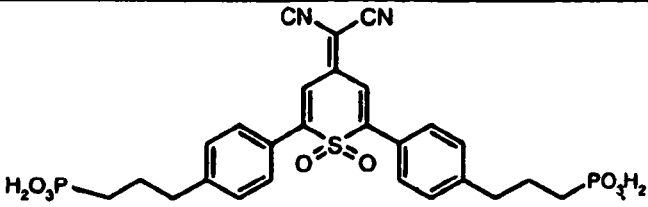
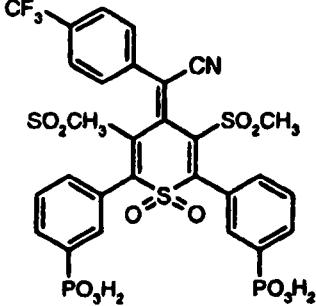
I-36	
I-37	
I-38	
I-39	
I-40	
I-41	

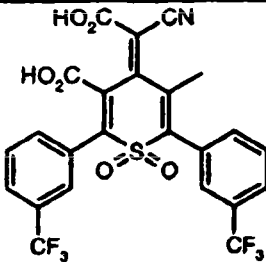
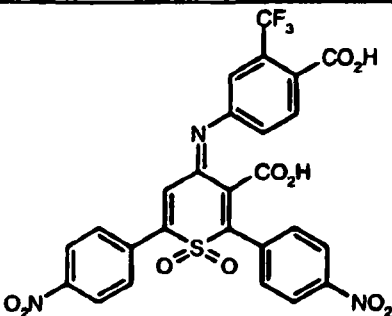
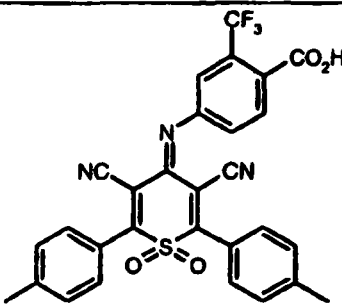
I-42	
I-43	
I-44	
I-45	
I-46	
I-47	

I-48	
I-49	
I-50	
I-51	
I-52	
I-53	

I-54	
I-55	
I-56	
I-57	
I-58	

I-59	
I-60	
I-61	
I-62	

I-63	
I-64	
I-65	
I-66	
I-67	
I-68	

I-69	
I-70	
I-71	

上述优选的化合物包括 I-1 至 I-6、I-8 至 I-13、I-15 至 I-25、I-27 至 I-35、I-40、I-41、I-48、I-49。另外，化合物 I-7、I-14、I-26、I-36 至 I-38、I-42 至 I-44、I-47、I-62 至 I-65、I-69 也是优选的。更优选的化合物包括 I-39、I-66、I-67、I-68、I-50 至 I-61、I-70、I-71。本发明最优选的电致发色团包括 I-2、I-6 和 I-8。在一个实施方案中，电致变色材料包含带有用于连接纳晶 TiO_2 或 SnO_2 的基团的电致变色砜结构。

本发明的分子电致发色团的特征在于它们的电化学还原势。以前报导了某些噻喃衍生物具有低的电化学还原势，并形成稳定的自由基，如 M. Detty, R. Eachus, J. Sinicropi, J. Lenhard, M. McMillan, A. Lanzafame, H. Luss, R. Young, J. Eilers, J. Org. Chem. 1995, 60, 1674 中所描述的。优选的是该电致发色团具有相对于饱和甘汞电极 (SCE) 为 $-1.0 - +0.2\text{V}$ 的电化学还原势。更优选的是该电致发色团具有相对于 SCE 为 $-0.8 - -0.1\text{V}$ 的电化学还原势。最优选的是该电致发色

团具有相对于 SCE 为 -0.6 - -0.2V 的电化学还原势。

本发明的分子电致变色材料的特征还在于中性态的颜色以及通过还原，优选通过单电子还原产生的自由基离子的颜色。中性态与自由基离子状态之间的色差通常称为对比度变化。优选的是大的对比度变化。对于这些电致变色材料某些应用，有益的是砜的中性形式为无色。当取代基 R1 至 R5 含有一个或多个吸电子取代基时，优选的是通用结构 I 的电致变色材料为无色中性形式。因此，在例如 R3 处含有二氟亚甲基且其中 R1 和 R5 取代基是三氟甲基苯基的示例性实施例 I-6 中获得了无色中性态。当取代基 R1 和 R5 是烷基且 X 是碳时，无色中性态也是优选的。优选的是通过单电子还原产生的自由基离子在可见光谱区表现出高消光的吸附。同样优选的是相应自由基离子的颜色可通过通式结构 I 的材料的合成改性来调节。通式结构 I 的电致发色团的颜色可调性可通过改变 X 和/或改变取代基 R1 至 R5 来实现。例如，在示例性实施例 I-6 至 I-8 中，自由基阳离子颜色可通过 R1 和 R5 取代基从三氟苯基至硝基苯基的合成改变而从紫红色变成绿色。对于三色显示应用，具有不同 X 和/或不同 R1 至 R5 的通用结构 I 的多种电致变色材料将用于通过还原产生红色、绿色和蓝色，或作为选择的青色、品红和黄色。

本发明的电致发色团还表现出其他性能。该电致变色材料能通过还原变色，且这种还原变色是可逆的。该电致变色材料优选在还原和未还原状态下是稳定的。

本发明提供包含基材、至少两个电极、位于电极之间的电解质、电子供体和含有通式结构 I 的取代的 1,1-二氧化噻喃的电致变色材料的电致变色器件。在优选实施方案中，该电致变色器件或体系包含沉积在透明基材上的第一电极；第二电极；电解质；电子供体；以及含有结构 I 的电致变色材料的电致变色材料。

该电致变色材料可位于器件中的任何位置，只要它能表现出电致变色性能即可。在一个实施方案中，电致变色材料是至少一个电极上的不溶性膜。在另一个实施方案中，电致变色材料与至少一个电极化学连接。在另一个实施方案中，电致变色材料化学吸附在至少一个电极上。在另一个实施方案中，电致变色材料位于电解质中。

该电致变色材料可包含在电致变色层中。该层可优选含有以溶

液、凝胶或固体层存在的电致发色团。电致变色层也可含有各种电致发色团的混合物，或电致发色团与其他合适的电致发色团的混合物。混合比可在很大范围内变化。混合比可优化期望的色调或黑度和/或优化用于电致变色器件时期望的动力学特性。

用于电致变色层的其他可能的添加剂是紫外吸收剂。实例是 UVINOL[®] 3000 (2,4-二羟基二苯酮, BASF)、Tinuvin[®] P、SANDUVOR[®] 3035 (2-羟基-4-正辛氧基二苯酮, Clariant)、Tinuvin[®] 571 (2-(2H-苯并二唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚, Ciba)、Cyasorb[®] 24 (2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮, American Cyanamid Company)、UVINUL[®] 3035 (2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯, BASF)、UVINUL[®] 3039 (2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯, BASF)、UVINUL[®] 3088 (对甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯, BASF)、CHIMASSORB[®] 90 (2-羟基-4-甲氧基二苯酮, Ciba)。也可采用紫外吸收剂的混合物。紫外吸收剂的用量为 0.01-2mol/l, 优选 0.04-1mol/l。用于电致变色层的其他可能的添加剂是可受控保持电致变色层在高透射(漂白的或“关”)状态下的预定颜色的各种氧化还原稳定剂。可采用任何合适的氧化还原稳定剂, 例如 US 6433914 中描述的那些, 并包括醌、吡喃酮和二吡喃酮盐、取代的蒽、取代的烷氧基苯和取代的多羟基苯。注意电解质层中还可合适地添加某些其他材料, 例如紫外吸收剂和氧化还原稳定剂。

用于第一电极的基材优选由在可见光区基本上透明的许多材料的任何一种, 例如硼硅玻璃或钠钙玻璃、天然和合成聚合物树脂、塑料或复合材料, 但电极层也可以是反射层或不透明层。沉积在透明载体上的第一电极是同样基本上透明的导电材料。预计该透明导电材料是氟掺杂的氧化锡 (FTO) 层, 例如 Pilkington 提供的 TEC 玻璃, 或氧化铟锡 (ITO)、掺杂的氧化锌或本领域公知的其他材料。该透明导电层可含有诸如氧化铟、二氧化钛、氧化镉、氧化镓、五氧化铌和二氧化锡的其他金属氧化物。参见 Polaroid Corporation 的国际公布 WO 99/36261。除诸如 ITO 的原氧化物外, 至少一个导电层还可含有诸如铯、钛、锆、钪和/或钽的氧化物的二代金属氧化物。参见 Fukuyoshi 等 (Toppan Printing Co.) US 5667853。其他透明导电氧化物包括但不限于 ZnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 Cd_2SnO_4 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 MgIn_2O_4 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 或 TaO_3 。该导电层可例如通过低温溅射技术或诸如 DC 溅射或 RF-DC

溅射的直流溅射技术形成，取决于底层材料。该导电层可以是氧化锡或氧化铟锡 (ITO) 或聚噻吩的透明导电层。该导电层一般以小于每平方米 250 欧姆的电阻溅射在基材上。氧化铟锡 (ITO) 是优选的导电材料，因为它是环境稳定性好、高达 90% 的透过率和低至每平方米 20 欧姆的电阻率的低成本导体。考虑到本发明的透明目的，示例性的优选 ITO 层是透明的，在可见光区，即从大于 400nm 到 700nm 区间的 % 透射比 (%T) 大于或等于 80%，使该膜可用于显示应用。在优选实施方案中，导电层含有多晶的低温 ITO 层。该 ITO 层优选 10-120nm 厚，或 50-100nm 厚，以便在塑料上实现 20-60 欧姆/平米的电阻率。示例性优选 ITO 层为 60-80nm 厚。作为选择，该导电层可以是由诸如铜、铝或镍的金属形成的不透明导体。如果导电层是不透明金属，该金属可以是金属氧化物，以形成光吸收导电层。该导体也可以具有图案。在优选实施方案中，第一电极起阳极作用。

第二电极也可以透明或不透明，或可以是反射的，例如如果电致变色器件被用作镜子的话。因此，第二电极可以是透明或不透明的导电氧化物，或金属或金属的混合。用于第二电极的基材可与第一电极用的基材相同，或取决于电致变色器件的类型，不必是透明的。因此，第二电极用基材可包含玻璃、聚合物、金属和陶瓷，仅举几个例子。在优选实施方案中，第二电极起阳极的作用。

电解质可以是液体或凝胶形式，并优选含有合适的溶剂和至少一种电化学惰性的盐。合适的情性导电盐是锂、钠和四烷基铵盐或熔盐。四烷基铵盐的烷基可带有 1-18 个碳原子，且可以相同或不同。适合于这些盐的阴离子包括四氟硼酸盐、四苯基硼酸盐、氟基三苯基硼酸盐、四甲氧基硼酸盐、四丙氧基硼酸盐、四苯氧基硼酸盐、高氯酸盐、氯化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、甲磺酸盐、乙磺酸盐、十四烷磺酸盐、十五烷磺酸盐、三氟甲磺酸盐、全氟丁烷磺酸盐、全氟辛烷磺酸盐、苯磺酸盐、氟苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、丁基苯磺酸盐、叔丁基苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、三氟甲基苯磺酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟硅酸盐、7,8-或 7,9-二 carbanido-十一烷硼酸盐。其他合适的盐的实例包括六氟磷酸盐、双三氟甲磺酸盐、双三氟甲基磺酰基酰胺、四烷基铵、二烷基-1,3-咪唑鎓盐和高氯酸锂。合适的熔盐的实例包括三氟甲磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双三氟甲基磺酰基酰胺和 1-

丙基二甲基咪唑鎓双三氟甲基磺酰基酰胺。导电盐优选的用量为 0-1mol/l。

溶剂可以是任何合适的溶剂，只要该溶剂是透明的，且电化学惰性盐可溶于该溶剂中。另外，该溶剂可具有高于室温的沸点，且介电常数高于己烷的介电常数。优选的是该溶剂具有 10-50 的介电常数。该溶剂还可以是无腐蚀性的和无毒的。合适的溶剂可包括乙腈、丁腈、戊二腈、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基咪唑烷酮、二甲基四氢嘧啶酮、3,3'-氧二丙腈、羟基丙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜、3-甲基环丁砜、 γ -丁内酯以及它们的混合物。

该溶剂还可例如借助于聚电解质、具有大的活性表面积的多孔固体或微粒来增稠形成凝胶。可包含其他聚合物添加剂，以控制电活化溶液的粘度。这对于避免离析，即电致变色器件长时间运行在打开状态下时形成条状或点状颜色，以及控制断电后的褪色速度是很重要的。合适的增稠剂是为此目的常用的所有化合物，例如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯 (Luctite L®)、聚碳酸酯或聚氨酯。

电子供体可以是任何被可逆氧化的有机、无机或有机金属电活化材料。电子供体可溶于电解质溶剂中，作为不溶性膜存在于第二电极上，或化学吸附在第二电极上附着的纳晶半导体膜上。优选的是电子供体是无色的。电子供体本身在第二电极处可以或可以不氧化变色。在一个实施方案中，电子供体可含有氧化变色的电致变色材料。优选的变色是从无色变成有色且是可逆的。优选的电子供体包括吩噻嗪、三芳基胺、吡嗪、取代的苯二胺，以及茂金属。最优选的电子供体是 N-乙基吩噻嗪、5,10-二氢二甲基吩噻嗪、N,N-四甲基苯二胺、三对甲苯基胺，以及二茂铁。电致变色层中砷和电子供体各自的浓度至少为 10^{-4} mol/l，优选 0.001-0.5mol/l。

本发明还提供电致变色器件或系统，它包含：透明基材上沉积的第一电极；第二电极；电解质；电子供体；夹在第一和第二电极之间或附着在它们上面的一个或多个纳孔-纳晶半导体膜，以及一种或多种化学吸附在至少一个中间纳孔-纳晶半导体膜上的结构 I 的砷电致发色团。

在一个优选实施方案中，纳孔-纳晶半导体膜是反射性的。在本发明一个实施方案中，纳孔-纳晶半导体膜附着在第一电极上。在另一个

实施方案中，纳孔-纳晶半导体膜既附着在第一电极上，也附着在第二电极上。在本发明另一个方面，除可附着了纳孔-纳晶半导体膜的第一和第二电极外，可用单独的纳孔-纳晶半导体膜作为两个电极间的反射层。

纳晶半导体膜可以是诸如例如钛、锆、铪、铬、钼、钨、钒、铌、钽、银、锌、镉、铁 (Fe^{2+} 或 Fe^{3+}) 或镍的任何合适金属的氧化物，或金属氧化物混合物，也称它们为钙钛矿。尤其优选 TiO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO 、 SnO_2 和掺杂 Sb 的 SnO_2 。纳晶半导体膜可作为不溶性膜沉积在器件的一个或两个电极上，且当沉积在器件的两个电极上时，这些纳晶半导体膜可以相同或不同。

实施例

以下实施例用于说明本发明。

电化学还原势通过 *Electrochemical Methods*, A. Bard 和 L. Faulkner, 编者, Wiley, 纽约 (1980), p213-248 中描述的循环伏安法测量。在该技术中，将电致发色团以约 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 的浓度溶解在含有 0.1M 四氟硼酸四丁基铵电解质的乙腈溶液中。通过在溶液中鼓吹氮气约 5 分钟，从溶液中除去氧。利用有两个隔室、三个电极的伏安计电池，通过鲁金探针使参考电极与工作电极隔室之间接触。工作电极是盘状的铂或金 (1.6mm 直径)，并用 $1\mu\text{m}$ 的金刚石膏抛光，用水冲洗，并在每次试验前干燥。所有电势都在 22°C 下相对于 NaCl 饱和甘汞电极 (SCE) 测量。用 0.1V/秒或 0.2V/秒的电势扫描速度进行测量。还原电势取循环伏安计的阳极和阴极峰值电势的平均值。本发明典型的噻喃电致发色团相对于 SCE 的还原电势值 E_r 示于表 A。

表 A、还原势

化合物	E_r (V vs SCE)
I-1	-0.20
I-9	-0.39
I-10	-0.29
I-20	-0.19
I-16	-0.17
I-15	-0.23
I-22	-0.18
I-13	-0.40
I-12	-0.28
I-17	-0.21
I-19	-0.22
I-24	-0.19
I-11	-0.29
I-2	-0.22
I-6	-0.16
I-8	-0.48
I-30	-0.27
I-27	-0.23
I-41	-0.57

各种噻喃电致发色团向它们相应的自由基负离子的单电子电化学还原伴随的光谱变化通过光谱电化学技术测量。在该技术中，噻喃以 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ - $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 的浓度溶解在含有 0.1M 四氟硼酸四丁基铵电解质的乙腈溶液中。将该溶液置于装有面积 67cm^2 的 Pt 网工作电极、机械搅拌器、包含第二 Pt 电极的反电极室和包含 SCE 参考电极的参考电极室的 50mL 的三室库仑电池系统的中间室中。反电极室和参考电极室通过多孔玻璃料与主电解室分开。通过在溶液中鼓吹氮气约 10 分钟，从溶液中除去氧。噻喃电致发色团的完全单电子还原通过受控电势库仑计实现，其中工作电极以与染料的可逆还原电势 E_r 相反的 200mV 电

势来平衡。将电解的溶液通过内径 0.8mm 的特富龙管快速吸到 1mm 或 10mm 长的石英光谱流动池中,测量自由基负离子的吸收谱。吸收谱(光密度相对于波长)用二极管阵列分光光度计记录。有色状态的稳定性通过监测自由基负离子的吸收谱的时间函数来确定。光的熄灭和吸收畸峰数据示于表 B。

表 B、2,6-双取代的-4H-1,1-二氧化噻喃电致发色团在
乙腈溶液中的光谱数据

化合物	中性形式			阴离子自由基形式		
	$\lambda_{\max}$ (nm)	颜色	消光 ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{\max}$ (nm)	颜色	消光 ($M^{-1}cm^{-1}$)
I-1	371	黄	28000	556	紫红	18000
I-9	319	无色	27000	550	品红	9800
I-10	333	黄	27000	528	紫红	19000
I-2	380	黄	21000	553	紫红	12400
I-6	347	无色	26200	558	紫红	15400
I-8	265	黄	-	712490	绿	-
I-30	391	黄	27000	446582	绿	19600
I-27	360	黄	18100	556	紫红	9700
I-41	316	无色	-	546	品红	-

表 B 数据表明,无色中性态对于其中 2 和 6 取代基是带有一个或多个吸电子取代基的烷基取代基或芳族取代基的 2,6-双取代的-4H-1,1-二氧化-4-(二氰基亚甲基)噻喃电致发色团是有利的。

实施例 1: 茚满二酮和砒的二氰基亚甲基衍生物的合成

制备在 2-和 6-位带有各种取代基的中间体 4H-噻喃-4-酮-1,1-二氧化物的合成路径已描述在 N. Rule, M. Detty, J. Kaeding, J. Sinicroopi, J. Org. Chem. 1995, 60, 1665 中, 本文将其参考引入。噻喃-4-酮中间体很容易通过在乙醇中与 1,3-茚满二酮的碱催化缩合反应转化成相应的茚满二酮衍生物, 如 US 4514481 (第 3 页, 60 行) 中所公开的。同

样，噻喃-4-酮 1,1-二氧化物与丙二腈缩合很容易得到二氟基亚甲基衍生物，如 US 4514481（第 3 页，35 行）中所公开的。

实施例 2: 2,6-二(3-三氟苯基)-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃(I-6)在乙腈中的电致变色性

在乙腈溶液中测定具有以上 I-6 结构的 2,6-二(3-三氟苯基)-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃的电致变色性能。电化学还原势通过相对于 SCE 为 -0.16V 的循环伏安计测量，当溶解在诸如乙腈的无水溶剂中时，得到无色溶液，即该溶液在可见区未表现出吸收。施加 -0.5V 电势下的受控还原势产生了在较宽的可见光谱区表现出光谱吸收的浓色阴离子自由基，如图 1 的吸收光谱所示。该噻喃阴离子自由基具有非常高的光吸收系数，测量值为 $15400\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，因此由于电致变色作用而产生了非常高的对比度变化。该可见光有色的阴离子自由基非常稳定，在经过 24 小时跨度后的吸收光谱仅有很小的变化。这种电化学诱发的光谱变化是完全可逆的。向 Pt 工作电极重复定量施加 0V 的电位再次产生了中性噻喃 I-6 的光谱，并再次获得无色溶液。还原/氧化循环可重复多次，而没有明显的光信号损失。

这些数据表明，2,6-二(3-三氟苯基)-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃 I-6 是具有非常适用于电致变色应用的性能的电致发色团。该噻喃电致发色团是具有低还原势的无色分子材料，通过还原提供浓色状态，得到高对比度电致变色效果，是双稳态的，因此可从无色到有色状态多次循环。

实施例 3: 2-苯基-6-甲基-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃(I-2)在乙腈中的电致变色性

在乙腈溶液中测定具有以上 I-2 结构的 2-苯基-6-甲基-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃的电致变色性能。I-2 的电化学还原势通过相对于 SCE 为 -0.22V 的循环伏安计测量，当溶解在诸如乙腈的无水溶剂中时，得到浅黄色溶液。施加 -0.5V 电势下的受控还原势产生了在较宽的可见光谱区表现出光谱吸收的浓色阴离子自由基，如图 2 的吸收光谱所示。该噻喃阴离子自由基具有非常高的光吸收系数，测量值为 $12400\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，因此由于电致变色作用而产生了非常高的对比度变化。该可见光有色的阴离子自由基非常稳定，在经过 24 小时跨度后的吸收光谱仅有很小的变化。这种电化学诱发的光谱变化是完全可逆

的。向 Pt 工作电极重复定量施加 0V 的电位再次产生了中性噻喃 I-2 的光谱，并再次获得浅黄色溶液。还原/氧化循环可重复多次，而没有明显的光信号损失。

实施例 4: 2,6-二-(4-硝基苯基)-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃 (I-8) 在乙腈中的电致变色性

在乙腈溶液中测定具有以上 I-8 结构的 2,6-二-(4-硝基苯基)-4H-1,1-二氧化-4-(二氟基亚甲基)噻喃的电致变色性能。I-16 的电化学还原势通过相对于 SCE 为 -0.48V 的循环伏安计测量，当溶解在诸如乙腈的无水溶剂中时，得到无色溶液。施加 -0.7V 电势下的受控还原势产生了在可见光区中 706nm 和 490nm 处表现出两个吸收带的绿色阴离子自由基，如图 3 的吸收光谱所示。该噻喃阴离子自由基具有非常高的光吸收系数，因此由于电致变色作用而产生了非常高的对比度变化。向 Pt 工作电极重复施加 0V 的电位再次产生了中性噻喃 I-8 的光谱，并再次获得无色溶液。

实施例 5: 含有 4H-1,1-二氧化-2-苯基-6-甲苯基-4-(二氟基亚甲基)噻喃的电致变色器件

通过在两个透明导电氧化物 (TCO) 基材间的薄间隙中注入含有砷 4H-1,1-二氧化-2-苯基-6-甲苯基-4-(二氟基亚甲基)噻喃 I-2 的电解质溶液来制备电致变色器件。该电解质溶液由试剂级乙腈制备，并含有 0.1M 高氯酸锂。在电解质中加入 30mM 的 I-2 和 30mM 的 N-乙基吩噻嗪。N-乙基吩噻嗪起到在阳极进行氧化的氧化还原发色团（即电子供体）的作用，以补偿该器件阴极上发生的 I-2 的还原反应。透明导电氧化物基材是在载玻片上的掺杂氟的 SnO_2 (TEC 8/3 Pilkington)，在溶液起到电致变色层作用时作为阴极和阳极。

该电致变色器件通过先将由 1 密耳的 Teflon 膜制成的 U 形垫片放置在一个 TCO 板的导电侧面上形成。从热塑性密封材料上以围绕 Teflon 垫片的尺寸切下一个类似的“U”形垫圈。将第二片 TCO 板的导电侧向下放在该结构上面，使两个 TCO 板偏移 1/4 英寸，以提供电连接表面。将这对 TCO 板一起夹紧，并在 150℃ 下加热约 5 分钟，形成永久密封。冷却后，将粘合的 TCO 板对转移到充满氮气的封闭环境中。将电解质/电致发色团溶液倒入氮气中 10 分钟，并将脱氧的电解质/电致发色团溶液用滴管吸移到 TCO 板间（约 1 密耳宽）的空腔中。充

注后通过在开口上施加环氧密封胶条 (ChemGrip) 密封 U 形腔上部。得到的电致变色活化面积为 $2 \times 2.5\text{cm}$ 。该器件的示意图如图 4。

通过用鳄鱼夹在每个玻璃板上附上导线来连接阴极和阳极。通过 PAR Model 173 Potentiostat/Galvanostat 施加直流电压。器件的电致变色特性通过监测器件在闭合 (通过施加直流电压), 然后施加 0V 断开 (反向) 时的光谱响应来表征。光谱通过将电致变色器件置于 HP8450A 二极管阵列分光光度计的光路中获得。该光谱用电解质中不含碘 I-2 或吩噻嗪的类似器件的基线吸收光谱校正。图 5 所示光谱表示通过将施加在器件上的电势从 0V 切换至 3V 时产生的高对比度电致变色效应, 其中器件的颜色从浅黄色变成深褐色/黑色。在器件上重新定量施加 0V 又回到浅的原色。该过程重复许多次。

该试验结果表明, 诸如 4H-1,1-二氧代-2-苯基-6-甲基-4-(二氟基亚甲基) 噻喃的碘是优异的分子电致变色材料。这里所示含有作为电致发色团的碘 I-2 和吩噻嗪的电致变色器件具有高“开/关”对比率, 可低压开启, 可从开启状态快速 (数秒) 转换到关断状态, 且能可逆地进行多次循环。

实施例 6: 含有 2,6-二(3-氟苯基)-4H-1,1-二氧代-4-(二氟基亚甲基) 噻喃的电致变色器件

如实施例 5 中描述的那样制备和测试电致变色器件, 不同的是在 TCO 玻璃板之间插入双倍厚度的 Teflon 垫片, 且碘化合物为 2,6-二(3-氟苯基)-4H-1,1-二氧代-4-(二氟基亚甲基) 噻喃 I-6。施加 1.5V 直流电压前后记录的电致变色器件的吸收光谱示于图 6。结果表示施加适度直流电势的高对比度电致变色效应, 其中器件的颜色从无色透明变成深紫色。在器件上重新定量施加 0V, 器件又回到无色透明状态。通过周期性施加 0V 10 秒和 1.5V 10 秒, 多次重复该过程, 几小时后记录的光谱仅有很小的变化。

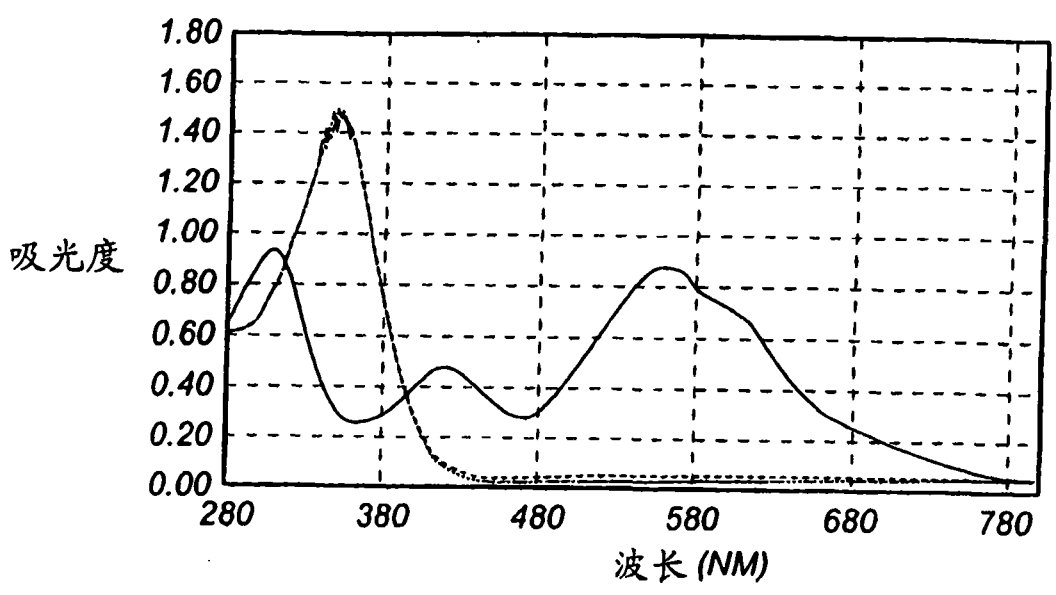


图 1

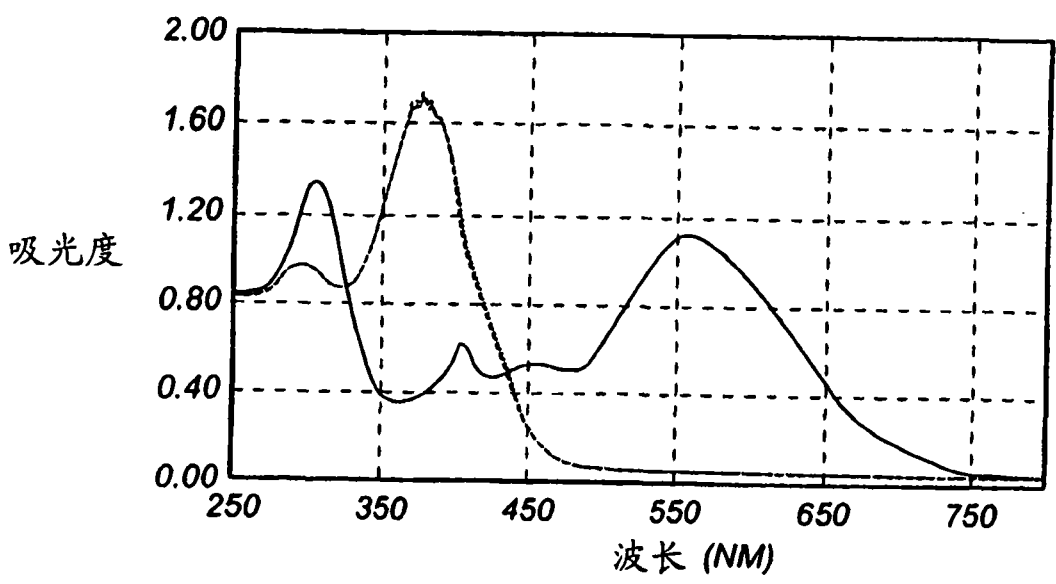


图 2

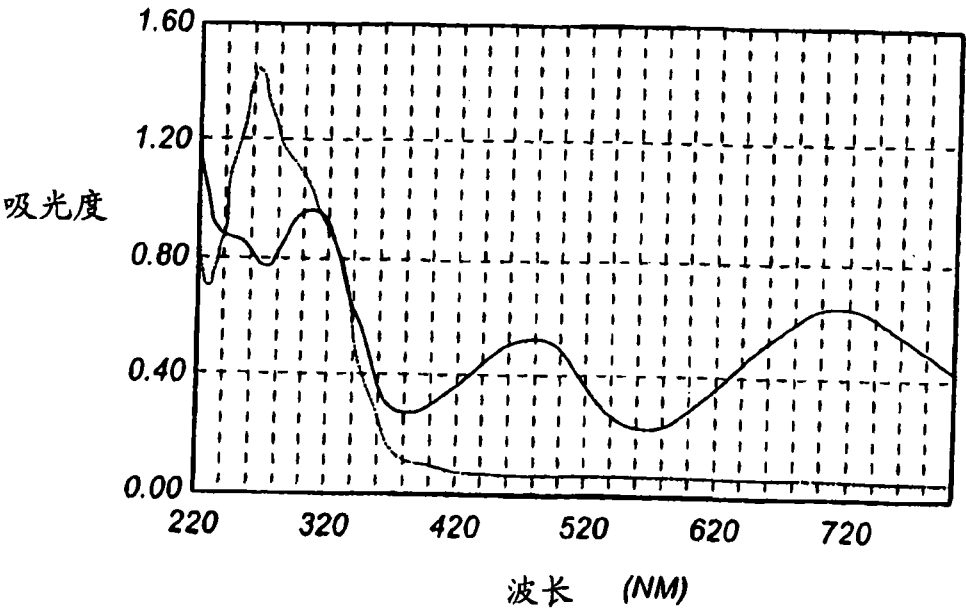


图 3

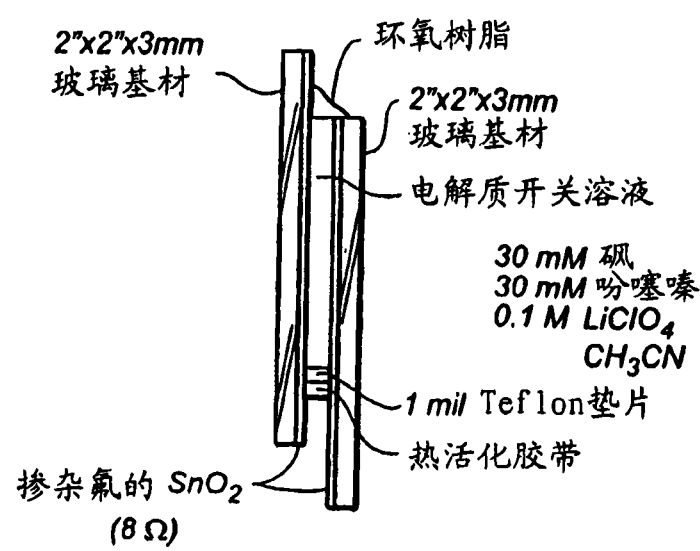


图 4

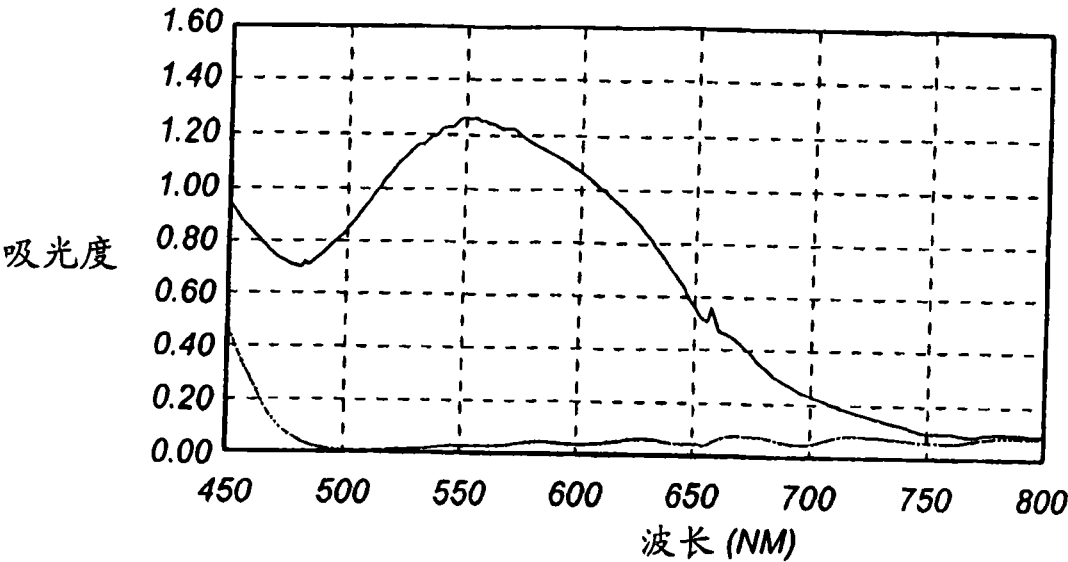


图 5

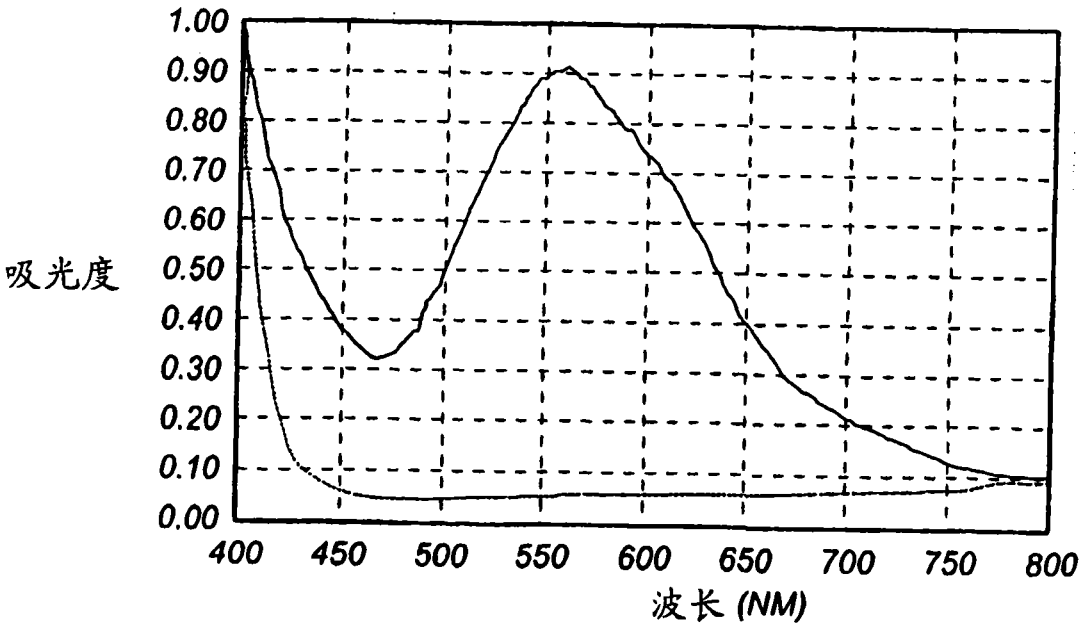


图 6