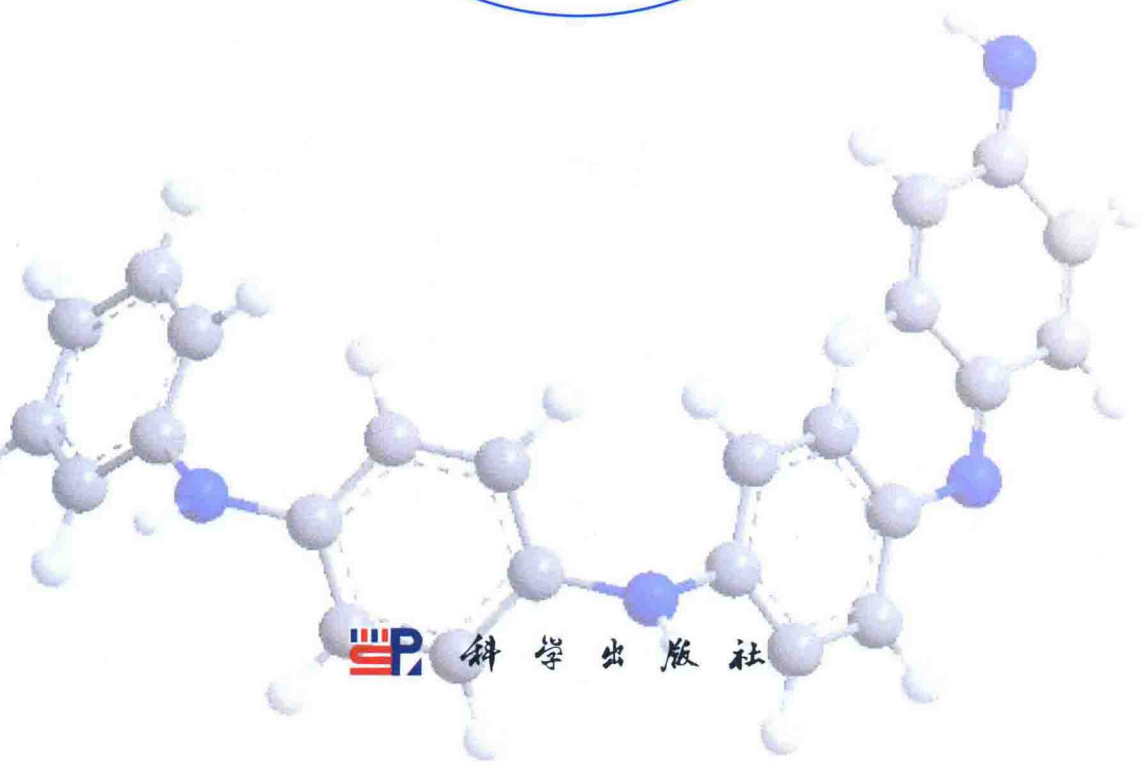


导电聚合物电致变色 材料与器件

熊善新 著



导电聚合物电致变色材料与器件

熊善新 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了导电聚合物电致变色材料的种类,制备与电致变色性能,及电致变色器件的组装与性能测试。全书共8章,分三部分。第一部分介绍了电致变色材料的种类,电致变色的原理,电致变色材料的应用,器件工作的电化学原理与过程及电致变色材料与器件性能测试的方法等。第二部分介绍了各种导电聚合物电致变色材料的制备、结构与性能关系;电解质层的种类、组成、工作机理及性能;各类型导电聚合物电致变色器件的构型、组装与性能测试。第三部分对导电聚合物电致变色材料与器件的基础研究和应用进行了展望。

本书主要面向从事功能高分子材料,尤其是导电聚合物基电致变色材料与器件方面研究的各类专家、科研人员、研究生以及广大企业的相关技术研发人员等。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚合物电致变色材料与器件/熊善新著. —北京:科学出版社,2015.9
ISBN 978-7-03-045824-7

I. ①导… II. ①熊… III. ①导电聚合物-变色材料 ②导电聚合物-变色材料-元器件 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 229115 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年9月第一次印刷 印张:11 1/2

字数:230 000

定价:69.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

21 世纪以来,电致变色技术的发展和正在不断地改变人们的生活。汽车智能防眩镜使人们的驾驶更安全,飞机智能调光舷窗使人们的长途旅行更舒适,可调光调热建筑智能窗让人们的居所更节能、更简洁、更柔和。另一方面,电致变色技术是一项新兴的产业化技术,应用领域广泛,潜在市场巨大,它必将对产业升级、行业发展,甚至国民经济产生不可忽视的、深远的影响。

电致变色技术中的核心技术是电致变色材料。目前已知的电致变色材料已超过了 2000 种。它们可以分为以无机氧化物和金属络合物为代表的无机电致变色材料,以及以有机小分子和导电聚合物为代表的有机电致变色材料。其中,导电聚合物电致变色材料具有种类多、结构修饰便利、颜色丰富等众多特点,从而得到了广泛的关注。

本书选取导电聚合物电致变色材料为题材,分别从理论、结构、性能、制备、器件、应用等角度出发,分析和总结了近十年来国内外的最新研究进展,并展望了未来的发展前景。该书是国内第一本关于导电聚合物电致变色材料与器件研究的专著,对国内相关领域的研究者、技术人员和学生具有宝贵的参考价值。

作者热衷于将自己长期的研究成果和兴趣分享于更多的读者,让我感到非常欣慰。“人们应该点燃自身的激情让周围的世界充满活力”和“教育应该从私到公”,这也许就是该书作者追求的境界。

徐春叶

2015 年夏

前 言

电致变色材料在数伏电压的驱动下即可实现其光学性质,包括透明度、反射率及颜色等的可逆变化,使得它在微电子、节能建筑、汽车工业、国防军工及航空航天等领域具有广阔的应用前景。具体的应用包括无背光显示器、建筑及车用智能窗、车内防眩后视镜、单兵与军用装备的伪装、卫星的智能热控及商品的电子标签等。导电聚合物类电致变色材料与其他类电致变色材料相比,具有高对比度、快响应速度、高着色效率、良好的可加工性和丰富的色彩等优势,而受到越来越多研究者的青睐。然而,当前导电聚合物电致变色器件仍没有实现大规模应用。究其原因有:①导电聚合物电致变色材料的长期工作稳定性还有待提高;②大面积电致变色器件的加工成本较高,难以与 Low-E 玻璃等产品竞争。通过深入的基础研究和有的放矢的应用研究将会极大地加快其实用化进程。

目前,导电聚合物电致变色材料与器件的研究和应用已取得了不少进展,国内外每年在相关方向的文章达数百篇之多,但有关电致变色材料与器件方面的书籍很少,只有国外早年出版的少数几本,且多为会议文集(Proceedings)。而专门介绍导电聚合物电致变色材料与器件的书籍无论是在国内还是在国外完全没有,这与导电聚合物电致变色材料与器件的研究现状极不相符。没有系统、全面及与研究现状保持一致的专门书籍作为理论支持,不利于该研究领域的发展和壮大。2013 年作者受邀参与了由电致变色领域的三位权威 Roger J Mortimer, David R Rosseinsky 和 Paul M S Monk 主编的 *Electrochromic Materials and Devices* 一书的编写,同时也萌发编写一本有关导电聚合物电致变色材料与器件的中文书籍。为将该领域的研究报道总结和归纳成册,供科研人员参考,作者将自己 10 余年在电致变色领域研究的成果进行总结,同时从大量文献中搜集、整理和归纳相关研究成果,最终编著成本书。考虑到国内科研所在电致变色方向上的研究水平高低不一,本书深入浅出地从电致变色原理和电化学原理与过程入手,首次系统、全面地论述了导电聚合物电致变色材料与器件研究的基础理论及各个方面的研究进展,涵盖了从电致变色材料的设计与合成,透明导电层、电解质层等的组成与形成方法,到各类型电致变色器件的组装与测试相关的几乎所有内容。并辅以大量的实例,对电致变色材料的制备、各功能层的形成方法与器件组装和测试的细节进行了介绍,可供不同层次的研究人员参考。在对导电聚合物电致变色材料的设计与制备进行系统性分类和论述的同时,作者也对如何提高导电聚合物电致变色材料性能提出了自己的论点,即通过各种方法提高导电聚合物活性层的电子传导与离

子传输两个基本物理过程是制备高性能复合型导电聚合物电致变色材料的关键。

本书由西安科技大学化学与化工学院熊善新博士撰写。西安科技大学化学与化工学院石玉静、徐金鑫、傅嘉伦、孔真真等对全书进行了文字校对,中国科学技术大学徐春叶教授审阅了本书,并作了序。作者对以上人员的工作特表感谢,同时感谢本书中引用的所有参考文献的作者。

本书部分研究内容先后得到如下基金资助:新加坡国防部项目[Nos. POD0713908 (Phase one, Phase two)],国家自然科学基金(51373134),国家重点实验室开放课题(KF201209),陕西省留学回国人员择优资助项目(陕外专发[2011]32号),陕西省教育厅专项(11JK0833)。还得到如下的人才项目支持:陕西省第四批“百人计划”项目,中组部“西部之光”访问学者计划,西安科技大学人才引进计划。在本书出版之际,作者对上述资助基金和项目表示最诚挚的感谢。

在本书出版之际,谨向支持和鼓励本书完成的家人、朋友、诸位电致变色研究领域同仁们以及为本书顺利出版付出巨大努力的科学出版社的编辑们致以最诚挚的谢意。本书的出版意在为促进国内电致变色材料与器件的研究和应用尽我个人的一份绵薄之力,鉴于时间、人力及个人能力有限,在著书过程中出现的错误和疏漏还望广大读者和同行不吝斧正。

在本书撰写期间,国内同行正在筹划组建国内电致变色领域的学术组织,并召开了多次国内电致变色研究方面的研讨会,本书作者也从这些研讨会中受到不少启迪,国内相关领域学术组织的成立必将进一步推动我国电致变色研究领域的发展和壮大。谨以此书献给这些热心电致变色研究的专家们!学术组织的主要筹划者有:中国科学技术大学徐春叶教授、北京航空航天大学刁训刚教授、四川大学王跃川教授、浙江工业大学张诚教授、哈尔滨工业大学李焱教授、华南理工大学刘平教授、青岛科技大学聂广明教授、电子科技大学贾春阳教授、辽城大学赵金生教授、黑龙江大学牛海军教授、上海第二工业大学王金敏教授、苏州科技学院王筱梅教授、北京服装学院李昕教授和本书作者等。

谨以此书献给国内从事电致变色材料与器件研究和开发的同行和相关科研人员!

熊善新

2015年7月20日

目 录

序

前言

第 1 章 概述	1
1.1 电致变色材料	1
1.2 电致变色原理	3
1.2.1 导电聚合物	3
1.2.2 过渡金属氧化物	5
1.2.3 紫罗精及其他变色材料	6
1.3 电致变色器件的应用	8
1.3.1 电致变色器件在民用领域中的应用	8
1.3.2 电致变色器件在军事领域中的应用	10
参考文献	13
第 2 章 电化学原理与过程	15
2.1 简介	15
2.2 电极反应	15
2.3 电子传导	17
2.3.1 聚集态结构对导电聚合物电子传导的影响	18
2.3.2 掺杂度对导电聚合物电子传导的影响	18
2.3.3 导电聚合物电子传导对器件性能的影响	20
2.4 离子传输	20
2.4.1 电解质层中的离子传输过程	20
2.4.2 活性层中的离子传输过程	22
2.5 副反应	23
2.5.1 透明电极失效	23
2.5.2 电解质失效	24
2.5.3 活性层失效	24
2.5.4 封装失效	24
参考文献	25
第 3 章 电致变色性能的评价与测试	26
3.1 电化学测试方法	26

3.1.1	循环伏安法	26
3.1.2	方波电压法	27
3.1.3	脉冲电压法	28
3.1.4	恒电流法	28
3.1.5	恒电位法	29
3.1.6	交流阻抗法	29
3.2	电致变色性能	30
3.2.1	对比度	30
3.2.2	响应速度	31
3.2.3	着色效率	32
3.2.4	记忆效应	32
3.2.5	工作稳定性	33
3.2.6	色度	33
	参考文献	35
第4章	导电聚合物电致变色材料	36
4.1	简介	36
4.2	聚苯胺及其衍生物	36
4.2.1	聚苯胺的合成方法	37
4.2.2	聚苯胺的电致变色性能	38
4.2.3	聚苯胺衍生物的电致变色性能	40
4.3	聚吡咯及其衍生物	42
4.3.1	聚吡咯的合成方法	42
4.3.2	聚吡咯的电致变色性能	43
4.3.3	聚吡咯衍生物的电致变色性能	45
4.4	聚噻吩及其衍生物	46
4.4.1	聚噻吩及其衍生物的合成方法	47
4.4.2	聚噻吩及其衍生物的电致变色性能	49
4.5	新型导电聚合物电致变色材料	52
4.5.1	简介	52
4.5.2	导电聚合物单体的分子设计	53
4.5.3	共聚型导电聚合物电致变色材料	58
4.5.4	悬挂型电致变色材料	61
4.5.5	微纳米导电聚合物电致变色材料	63
	参考文献	65

第 5 章 复合型导电聚合物电致变色材料	73
5.1 简介	73
5.1.1 复合型导电聚合物电致变色材料的分类	73
5.1.2 复合型导电聚合物电致变色材料的制备	74
5.2 导电聚合物/聚合物复合型电致变色材料	74
5.2.1 导电聚合物/导电聚合物电致变色材料	75
5.2.2 导电聚合物/非导电聚合物电致变色材料	76
5.3 导电聚合物/无机纳米材料复合电致变色材料	77
5.3.1 简介	77
5.3.2 导电聚合物/变色活性无机纳米复合体系	78
5.3.3 导电聚合物/无变色活性无机纳米复合体系	80
参考文献	94
第 6 章 电解质层	100
6.1 简介	100
6.2 电解质层的导电机理	101
6.2.1 液体电解质的导电机理	101
6.2.2 固体电解质的导电机理	101
6.2.3 凝胶电解质的导电机理	103
6.3 液体电解质	104
6.3.1 锂离子盐电解质体系	104
6.3.2 离子液体体系	105
6.4 固体电解质	106
6.5 凝胶电解质	108
6.5.1 凝胶电解质的分类	108
6.5.2 凝胶电解质的改进	109
6.6 其他电解质体系	112
参考文献	113
第 7 章 电致变色器件组装	116
7.1 简介	116
7.2 电极材料	117
7.2.1 透明导电电极材料	117
7.2.2 反射式电极材料	122
7.2.3 电极材料的表面处理	123
7.3 活性层的形成方法	125
7.3.1 从单体出发的活性层形成方法	125

7.3.2 从聚合物出发的活性层形成方法	127
7.4 透射式电致变色器件的组装	134
7.4.1 变色层的组装	135
7.4.2 电解质的组装	135
7.4.3 器件的封装	136
7.4.4 互补型电致变色器件	137
7.4.5 透射式电致变色器件组装实例	138
7.5 反射式电致变色器件的组装	140
7.5.1 可见光区工作的反射式器件	140
7.5.2 红外光区工作的反射式器件	143
7.6 集成式电致变色器件	162
7.6.1 自供能电致变色器件	162
7.6.2 具有能量显示的超级电容器	164
参考文献	165
第8章 电致变色器件的研究与应用展望	171
8.1 电致变色器件的基础研究展望	171
8.1.1 新型电致变色材料的制备	171
8.1.2 新型透明导电层的开发	171
8.1.3 新型电解质层的开发	172
8.1.4 新型电致变色活性层的形成方法	172
8.2 电致变色器件的应用研究展望	172

第 1 章 概 述

1.1 电致变色材料

电致变色是指电活性材料的光学特征,包括材料的透射率、反射率及颜色等在交变电场下发生可逆变化的现象。这种光学特征的可逆变化并不局限于可见光区,还涵盖紫外光、红外光和大部分电磁波波段。其最直观的变化就是不同电压下颜色的变化,更重要的是这种颜色上的变化具有可逆性。图 1.1 为不同电压下聚苯胺基电致变色器件的颜色变化。在负电压下聚苯胺呈淡黄绿色,在正电压下聚苯胺呈天蓝色。最早报道电致变色现象的工作发表于 1924 年^[1]。1969 年 Deb 首次研制出以 WO_3 薄膜为活性层的电致变色器件^[2]。在随后的研究工作中发现很多材料都具有电致变色性质,包含过渡金属氧化物(WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 NiO 等)^[3~6]、紫罗精^[7]、普鲁士蓝类^[8]、导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)^[9]及过渡金属离子的配位化合物等^[10,11]。

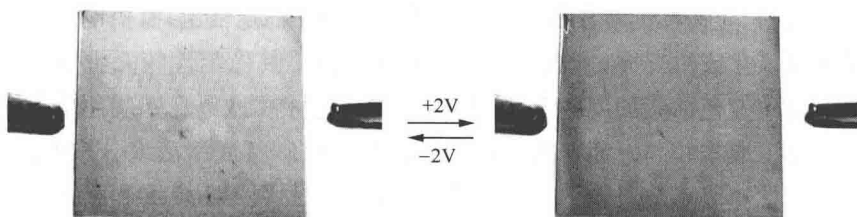


图 1.1 不同电压下聚苯胺的颜色变化

电致变色材料的分类方法有三种。①根据材料在正负电压下的变色特性不同,电致变色材料可分为阳极电致变色材料和阴极电致变色材料。阳极电致变色材料在施加正电压时呈着色态(显示更深的颜色),在施加负电压时呈褪色态(显示更浅的颜色),阴极电致变色材料的变色特性与上述相反。对于可从一种较深颜色变为另一种较深颜色的材料(多色材料)就不以此进行分类了。②根据电致变色材料在电致变色过程中所呈现的状态不同,电致变色材料又可分为薄膜型(在电致变色过程中始终处于固态),析出型(在电致变色过程中会在固态和液态间相互转化)及溶液型(在电致变色过程中始终保持液态)^[12]。③根据电致变色材料的种类不同,电致变色材料可分无机电致变色材料和有机电致变色材料(含导电聚合物类)。

其中无机电致变色材料因无机材料本身稳固的分子结构,使它具有更高的循环稳定性;而有机电致变色材料的分子结构易于修饰,色彩更丰富,且响应速度更快。表 1.1 为常见的电致变色材料及其分类。

表 1.1 电致变色材料及其分类

	无机电致变色材料			有机电致变色材料		
	过渡金属 氧化物	普鲁士蓝类	杂多酸	导电聚合物	紫罗精	酞菁
阳极电致 变色材料	氧化钴 氧化镍 氧化铱 氧化铈	普鲁士蓝		聚苯胺 聚吡咯 聚噻吩(多色)	1,1'-双取代 基-4,4'-联吡啶	二酞菁合锗 (多色)
阴极电致 变色材料	氧化钨 氧化钼 氧化铌 氧化钛		磷钨酸 磷钼酸 硅钼酸 十钨酸	聚(3,4-乙撑二氧噻吩) 聚[3,4-(2,2'-二甲基 丙烯二氧基)噻吩] 聚噻吩(多色)		二酞菁合锗 (多色) 锰酞菁

无机电致变色材料与有机电致变色材料各有优势和不足。在颜色选择、对比度和响应速度等方面,有机电致变色材料很容易通过分子设计获得具有丰富颜色、高对比度、快响应速度的变色材料。但在材料的循环稳定性上,有机电致变色材料因易发生过氧化或过还原,造成部分不可逆变化使得其稳定性较无机电致变色材料差。在电致变色薄膜的制备方面,无机电致变色材料因需要复杂且昂贵的溅射设备而使加工成本较高。而有机电致变色材料可以制备成溶液或分散液,具有很好的可加工性。表 1.2 对比了两种商业化电致变色材料 PEDOT 和三氧化钨的性能,从表 1.2 中可见,PEDOT 除了长期稳定性稍差外,其他性能均优于三氧化钨的性能。因此如何提高有机电致变色材料的稳定性和降低无机电致变色材料的加工成本是目前电致变色材料研究的重点和热点。

表 1.2 PEDOT 和三氧化钨的电致变色性能对比表

	PEDOT	三氧化钨
长期稳定性	一般	好
加工性	好	差
响应时间	快(100ms)	慢(5s)
对比度	高	低
着色效率	高	低

1.2 电致变色原理

材料所显示出的颜色来源于材料吸收了白光中所显现颜色的互补光,所以材料的不同颜色反映了材料对光的吸收不同。电致变色的根本是材料在不同电压下对光吸收的变化。当然这一光吸收的变化或是吸收光谱的变化并不局限于可见光区域,更可扩展至大部分电磁波的波长范围。不同类型的电致变色材料在电场下产生吸收光谱变化的机理不尽相同。常见的变色机理包括不同电压下离子和电子注入引起的金属离子的价态变化,氧化还原反应引起导电聚合物能带结构的变化及分子间强烈的光电转移引起联吡啶的颜色变化等。下面就不同类型电致变色材料的变色原理分别进行介绍。

1.2.1 导电聚合物

导电聚合物或称为共轭聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚吡啶、聚呋喃、聚咪唑等)的分子具有独特的由单双键间隔排列的共轭结构,其能带结构既与共轭结构有关,又与掺杂程度有关。通过改变施加在导电聚合物上的电压可以改变其掺杂程度,也就改变了导电聚合物的能带结构,从而改变其光吸收特征,从视觉上表现为材料颜色的变化。导电聚合物随着掺杂程度的增加,可以在其价带(valence band)和导带(conduction band)间逐渐形成具有更小带隙的极化子能级,双极化子能级,甚至双极化子能带等。图 1.2 是聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)在不同氧化还原态(中性态、极化子态和双极化子态)时的分子结构与能级结构^[13]。

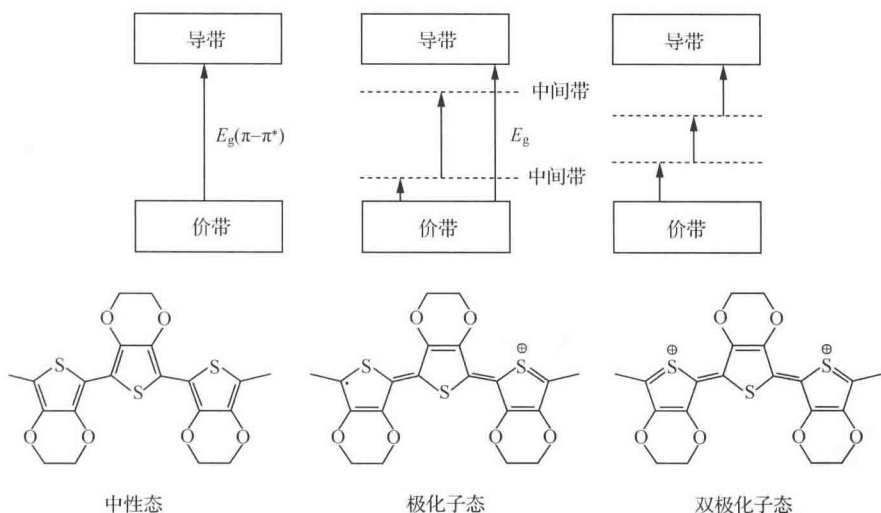


图 1.2 不同氧化还原态下 PEDOT 的分子结构与能带结构

这些新能级的建立使得价电子跃迁的能量发生了变化,在光谱上表现为光吸收的变化。除了因为互补光被吸收显示颜色外,对于导体材料的颜色也可来自材料对低于其等离子共振频率光波的反射。

图 1.3 比较了阳极电致变色材料(本征态为高带隙聚合物)和阴极电致变色材料(本征态为低带隙聚合物)在不同氧化态时的吸收光谱^[14]。阳极电致变色材料因其本征态的带隙较宽,光吸收主要位于紫外区,所以在不施加电压或负电压时,材料呈褪色态;当施加正电压时,掺杂度增大,带隙变窄,光吸收移入可见区,材料呈着色态。相对地,阴极电致变色材料因其本征态的带隙较窄,光吸收位于可见光区,所以在不施加电压或负电压时,材料呈着色态;当施加正电压时,掺杂度增大,带隙变窄,光吸收移入红外区,材料呈褪色态。

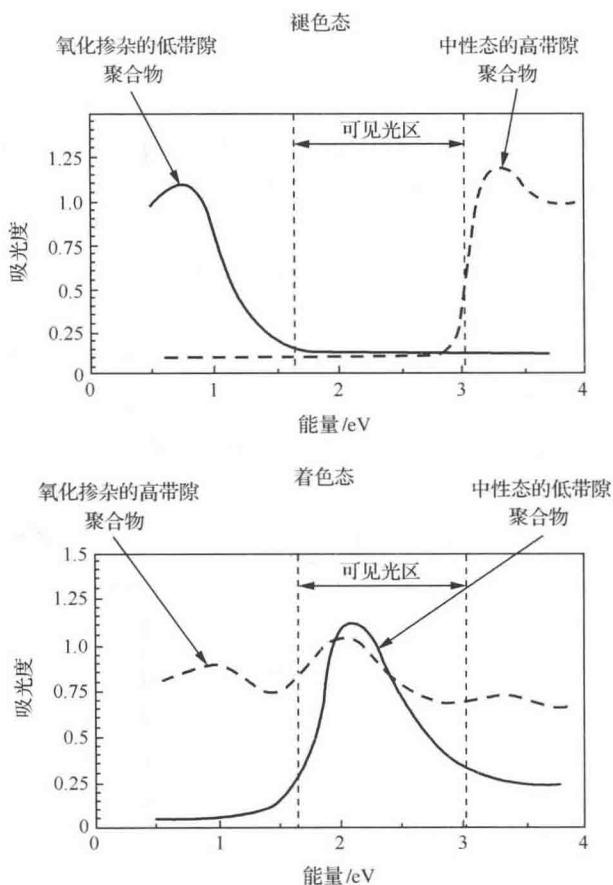


图 1.3 阳极电致变色材料与阴极电致变色材料在不同氧化态时的光吸收特性

以聚苯胺为例,作为一种典型的阳极电致变色导电聚合物,其带隙较宽, $\pi-\pi^*$

吸收峰处于紫外区,所以在未掺杂态(负电压)时,在可见光区没有强的吸收,呈现褪色态,显淡黄色。随着电压的增加,掺杂程度也逐渐提高,在可见光区和近红外光区产生 π 极化子和 π 双极化子的吸收峰,呈着色态,聚苯胺显蓝紫色。

PEDOT 作为一种典型的阴极电致变色材料(图 1.4),在负电压下呈着色态,在正电压下呈褪色态。PEDOT 属于低带隙导电聚合物,带隙大小为 $1.6 \sim 1.7\text{eV}$,所以其 $\pi-\pi^*$ 跃迁在 620nm 处产生最大的吸收峰。随着施加的电压由负转正,掺杂程度会逐渐增加,并在价带和导带能级间建立起新的极化子能级。 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的吸收峰强度会逐渐下降,并慢慢形成一个较小的新吸收峰,新吸收峰来源于 π 极化子跃迁,因其介于最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间,所需能量更小, π 极化子跃迁峰的位置在 1.2eV ($\sim 1000\text{nm}$)处,同时近红外区也形成较强的吸收。当电压增加到一定程度时, $\pi-\pi^*$ 跃迁峰完全消失,在整个可见光区内几乎无明显吸收,此时 PEDOT 呈现很淡的蓝色。中间能级(π 极化子峰)的吸收也随着 PEDOT 进入高掺杂态而开始减弱,全部的吸收都进入红外区。所以无论是阳极电致变色还是阴极电致变色导电聚合物,其电致变色机理都是导电聚合物的能带结构随电压发生可逆变化,产生不同光吸收引起的。

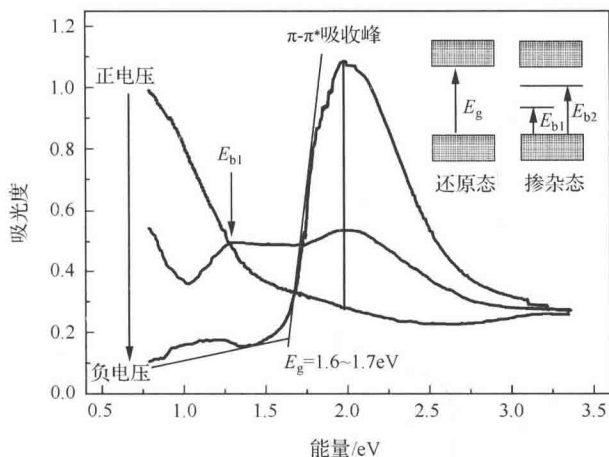


图 1.4 不同电压下 PEDOT 的能带结构与光吸收曲线

1.2.2 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物中金属离子的电子层结构不稳定,在一定条件下(如交变电场),金属离子的价态可以发生可逆转变,形成具有混合价态离子共存的状态,随着离子价态和浓度的变化,其颜色也会发生改变。过渡金属氧化物(transition metal oxides, TMO)变色过程中的通用反应方程式可写为式(1.1)。



式中, M 可以是 W、Ti、V、Ni、Ir、Mo 等过渡金属; m^+ 可以是 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等电解质中的阳离子; x 与过渡金属氧化物价态有关; $0 < y < 1$; e^- 为电子。

对于阳极电致变色材料, 式(1.1)左边呈着色态颜色, 对于阴极电致变色材料, 式(1.1)右边呈着色态颜色。在过渡金属氧化物电致变色机理的研究中, 以对 WO_3 的研究最为充分。目前就其电致变色机理提出了四种模型, 分别是色心模型^[15]、小极化子模型^[16]、自由载流子模型^[17]和价间电荷迁移模型^[18]。其中广为研究者接受的是价间电荷迁移模型。即在 WO_3 着色过程中, 电解质中的阳离子(H^+ 、 Li^+ 等)和电子同时注入到 WO_3 中(双注入); 在褪色过程中, 电子和离子同时从 WO_3 中抽出(双抽取)。在双注入与双抽取过程中, WO_3 中 W 离子的价态在 W^{4+} 、 W^{5+} 和 W^{6+} 之间的转换是引起 WO_3 电致变色的主要原因。对于更深层次的微观机理解释主要有两种, 一种认为伴随离子的注入, 电子被局域在 W^{6+} 的 5d 能级上形成 W^{5+} , 薄膜变色时的光吸收是 W^{5+} 和 W^{6+} 带间跃迁引起的; 另一种解释认为是极化子吸收导致电子局域使 W 变价, 在禁带中形成缺陷能级产生的变色。

其他过渡金属氧化物的变色机理也是与活性材料在电场作用下离子和电子的注入与抽取有关, 并使金属离子价态发生变化, 从而产生颜色上的改变。

1.2.3 紫罗精及其他变色材料

紫罗精是一类具有联吡啶分子结构的有机物, 其分子结构通式如下, 常被称为 1,1'-双取代-4,4'-联吡啶。在不同电压下, 紫罗精表现出 3 种氧化态, 分别是中性态、单价阳离子和二价阳离子(图 1.5)。

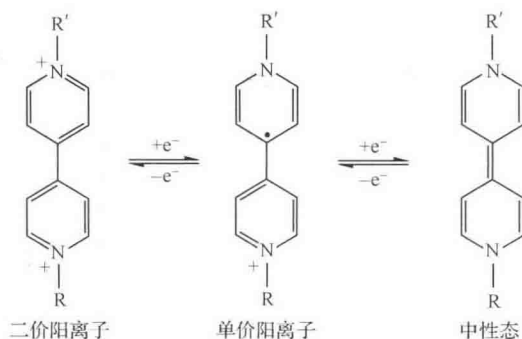


图 1.5 不同氧化态时紫罗精的结构

紫罗精的颜色产生于分子间存在的光电转移。在中性态时, 其分子内部电子转移是受到禁阻的, 因此颜色较浅。随着施加一定电压, 中性态失去一个电子而变为单价阳离子态, 此时光电荷在 +1 价 N 和 0 价 N 之间发生转移, 摩尔吸光系数

很高,着色强烈,颜色最深;随着电压进一步提高,单价阳离子继续失去电子变为二价阳离子,此时紫罗精的结构最稳定,因无对阴离子引起的光电荷转移而不显色,呈无色态。同时单价阳离子的颜色还与取代烷基(R 或 R')有关,当烷基链较短时,材料呈蓝色,随着取代烷基链变长,分子间二聚作用增加,颜色会逐渐变为深红色。

除了导电聚合物、过渡金属氧化物和紫罗精外,还有其他材料也具有电致变色特性,如普鲁士蓝、过渡金属络合物、金属配合物等。普鲁士蓝(六氰合铁酸铁)是一种古老的颜料,其颜色强烈浓厚。分子结构($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)中铁离子的价态可随电压产生变化,从而显现出电致变色特性。

吡啶及多吡啶分子因 N 上含有孤对电子,易与金属离子配位,且含有大的 π 电子共轭结构,形成的配合物通常具有较强的电致变色性能。特别是当过渡金属离子与含多吡啶结构的有机物分子形成交替排列结构时,可获得具有类高分子结构的聚有机金属配合物(图 1.6),表现出更为突出的电致变色特性^[19~22]。过渡金属铁、钴及钕等离子就易于与 1,4-二(2,2':6',2''-三联吡啶-4'-基)苯形成这类聚合物结构,其不同电压下的变色机理仍与不同电压下配位金属离子的价态变化及不同价态金属离子与三联吡啶化合物形成配合物的能带结构变化有关。如 Fe^{2+} 与三联吡啶分子形成的配合物带隙较小而显蓝色,当 Fe^{2+} 离子被氧化为三价时,其带隙太大,在可见光区没有吸收,从而显无色,所以该配合物属于阴极变色材料。

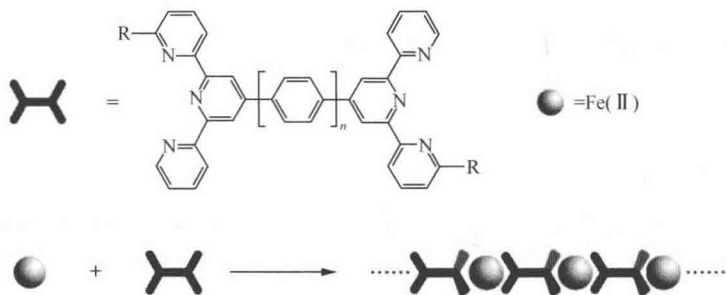


图 1.6 铁离子与三联吡啶分子形成的类高分子结构

金属酞菁及其他多吡啶配合物,都是过渡金属或稀土金属离子与含吡啶结构的有机分子在 N 上形成配位结构(图 1.7),形成含 MLCT(金属-配体电荷转移)的配合物而显色。其显色原理既可能是有机分子本身共轭结构引起的电致变色特性,也可能是金属离子价态变化引起的电致变色特性,或是配体与金属离子之间的电荷转移产生的电致变色特性。在这些有机金属配合物中酞菁常与稀土金属(镧等)和过渡金属(铁、钴、镍等)进行配位,多吡啶常与铁、钕和钕等进行配位。