



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108264893 B

(45)授权公告日 2020.06.30

(21)申请号 201710080609.8

(22)申请日 2017.02.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108264893 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(30)优先权数据

105144138 2016.12.30 TW

(73)专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72)发明人 刘贵生 刘桓升 黄德成 龚宇睿

黄莉婷 吕奇明

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 秦剑

(51)Int.Cl.

C09K 9/02(2006.01)

G02F 1/1503(2019.01)

(56)对比文件

US 2015241752 A1, 2015.08.27,

TW I551574 B, 2016.10.01,

CN 103834009 A, 2014.06.04,

审查员 刘维舟

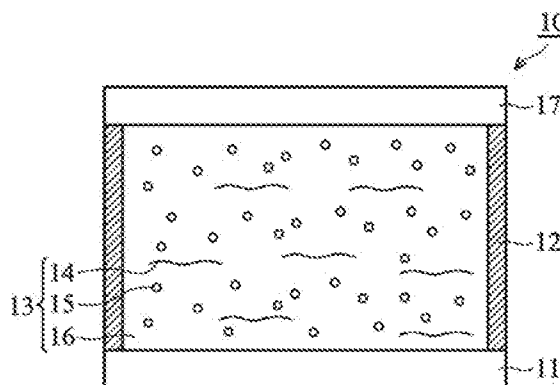
权利要求书10页 说明书17页 附图8页

(54)发明名称

电致变色组合物与电致变色元件

(57)摘要

本发明提供一种电致变色组合物,包括:0.5~10重量份的第一可氧化聚合物;0.5~10重量份的可还原有机化合物;0.5~20重量份的电解质;以及60~98.5重量份的溶剂。可氧化聚合物为1摩尔份的二胺与0.1~20摩尔份的二酸、二酰氯、或二酸酐的聚合物、前述聚合物的混合物、或前述聚合物的共聚物。本发明亦提供包括上述电致变色组合物的电致变色元件。



1. 一种电致变色组合物, 包括:

0.5~10重量份的第一可氧化聚合物;

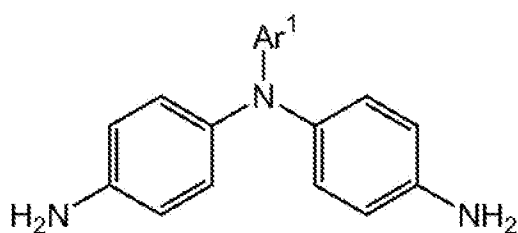
0.5~10重量份的可还原有机化合物;

0.5~20重量份的电解质; 以及

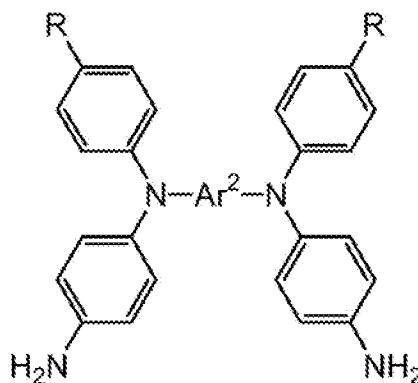
60~98.5重量份的溶剂;

其中该第一可氧化聚合物为1摩尔份的二胺与0.1~20摩尔份的二酸、二酰氯、或二酸酐的聚合物、该聚合物的混合物、或该聚合物的共聚物,

其中该二胺为式1、式2、或前述的组合:



(式1)



(式2)

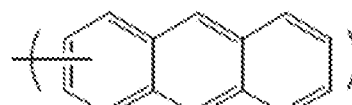
Ar¹为式3、式4、式5、式6、式7、或式8:



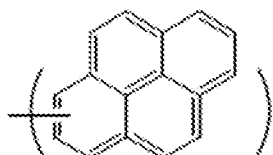
(式3)



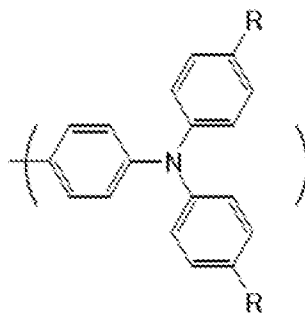
(式4)



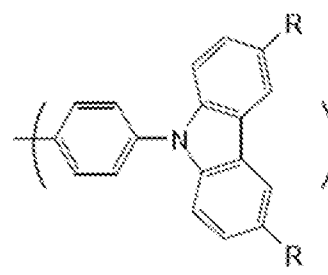
(式5)



(式6)



(式7)



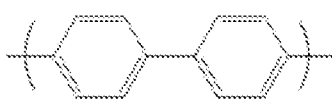
(式8)

R为-H、-F、-Br、-Cl、-I、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-n-C₄H₉、-s-C₄H₉、-t-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-n-OC₄H₉、-s-OC₄H₉、-t-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、或-OC₇H₁₅;

Ar²为式9、式10、式11、或式12:



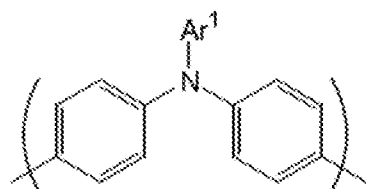
(式 9)



(式 10)

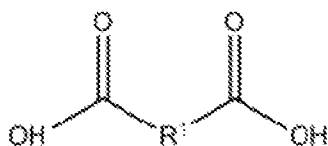


(式 11)

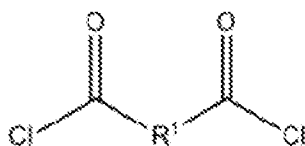


(式 12)

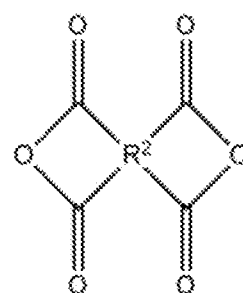
其中该二酸为式13、该二酰氯为式14、该二酸酐为式15：



(式 13)

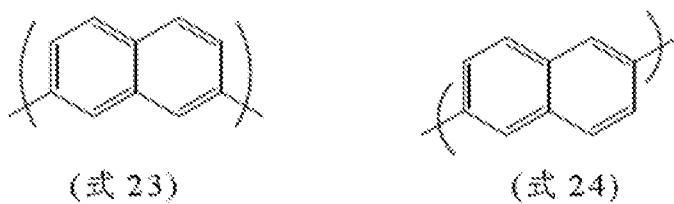
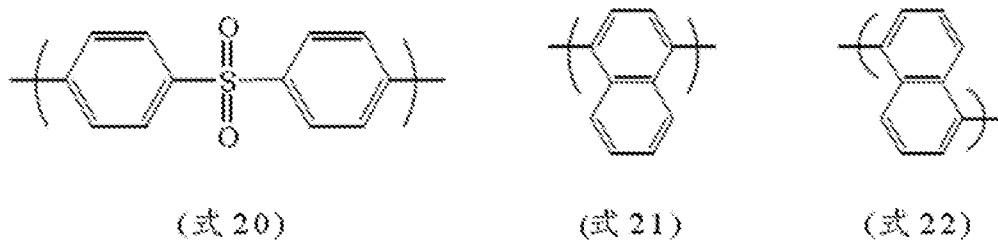
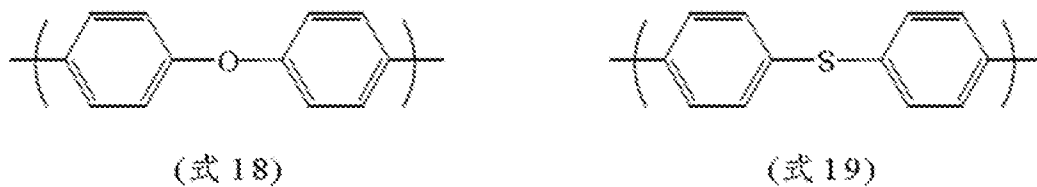
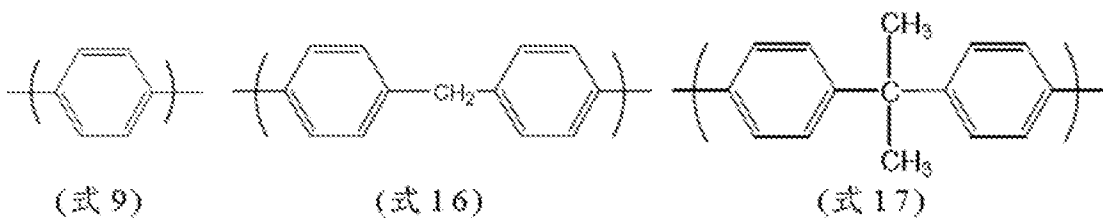


(式 14)



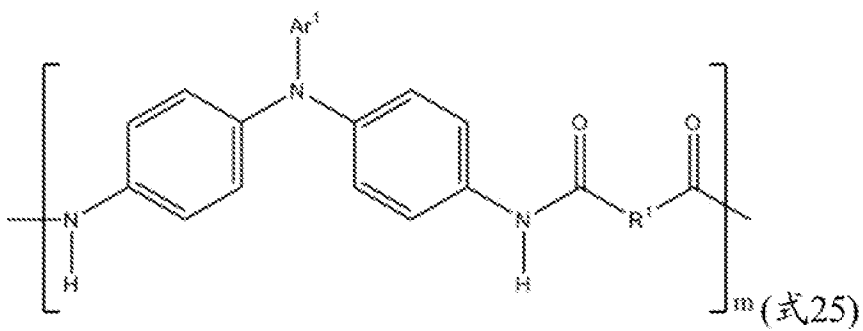
(式 15)

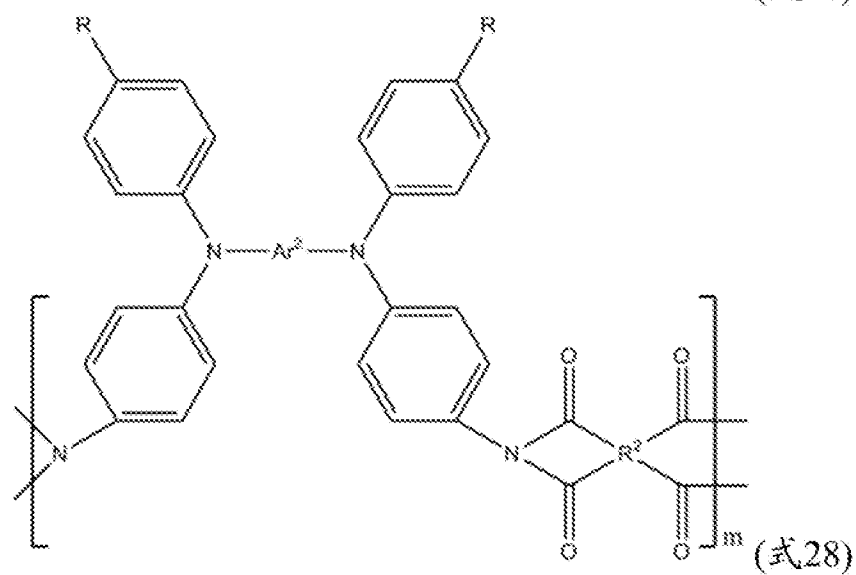
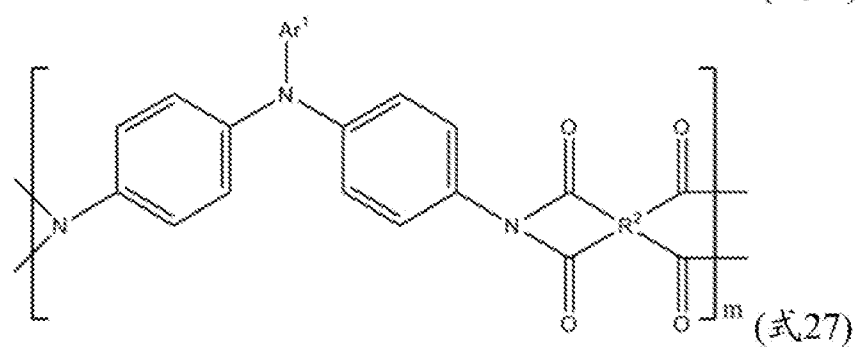
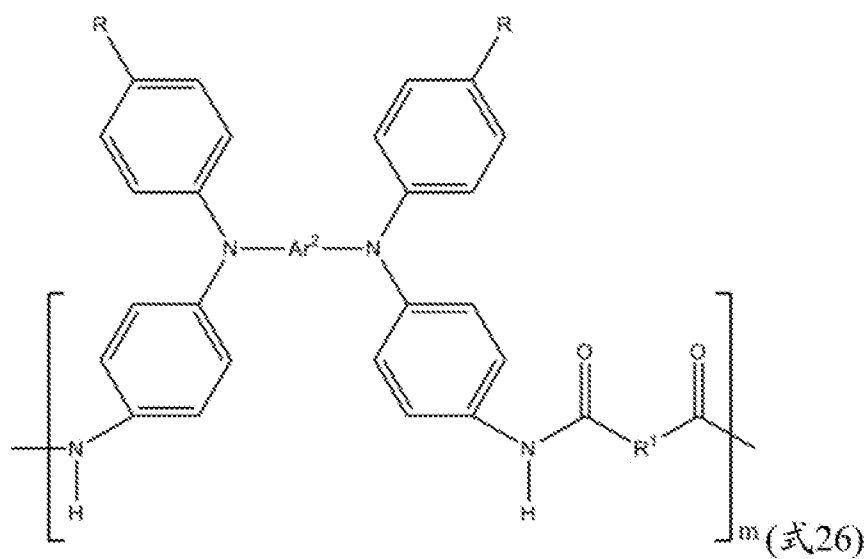
R¹为-(CH₂)_n-、式9、式16、式17、式18、式19、式20、式21、式22、式23、或式24，其中n介于1~12之间：



R^2 为环状脂肪族或有机芳香族。

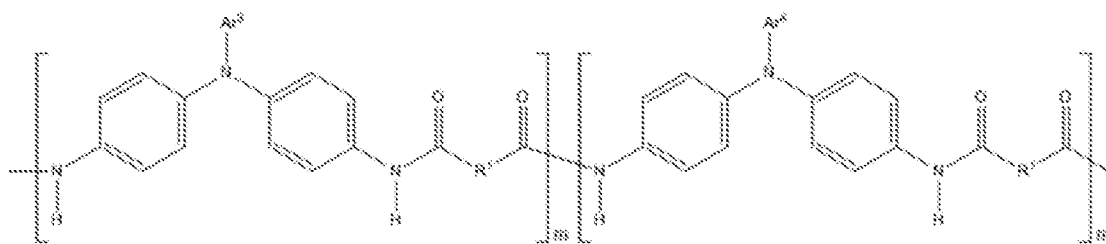
2. 如权利要求1所述的电致变色组合物, 其中该第一可氧化聚合物包括: 式25、式26、式27、或式28所示的聚合物、或前述聚合物的共聚物:





其中m介于1至300之间。

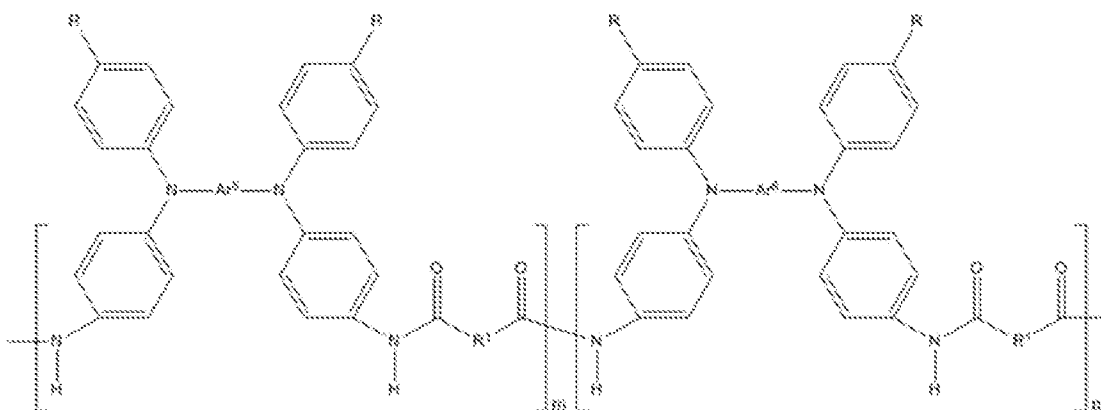
3. 如权利要求2所述的电致变色组合物, 其中该共聚物为式25所示聚合物的共聚物, 如式29所示:



(式29)

Ar³、Ar⁴可各自独立地为式3、式4、式5、式6、式7、或式8,其中Ar³与Ar⁴不相同,其中m介于1至300之间。

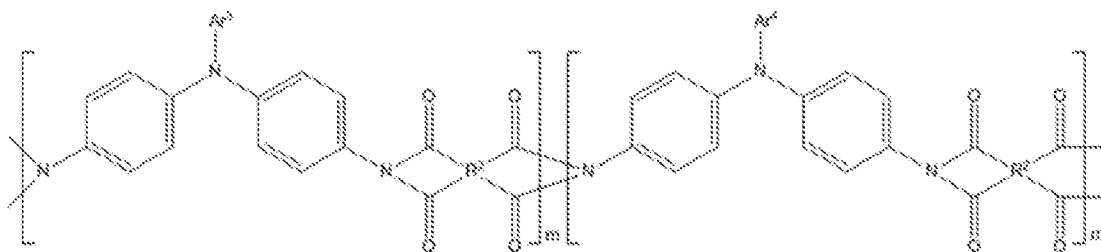
4. 如权利要求2所述的电致变色组合物,其中该共聚物为式26所示聚合物的共聚物,如式30所示:



(式30)

Ar⁵、Ar⁶可各自独立地为式9、式10、式11、或式12,其中Ar⁵与Ar⁶不相同,其中m介于1至300之间。

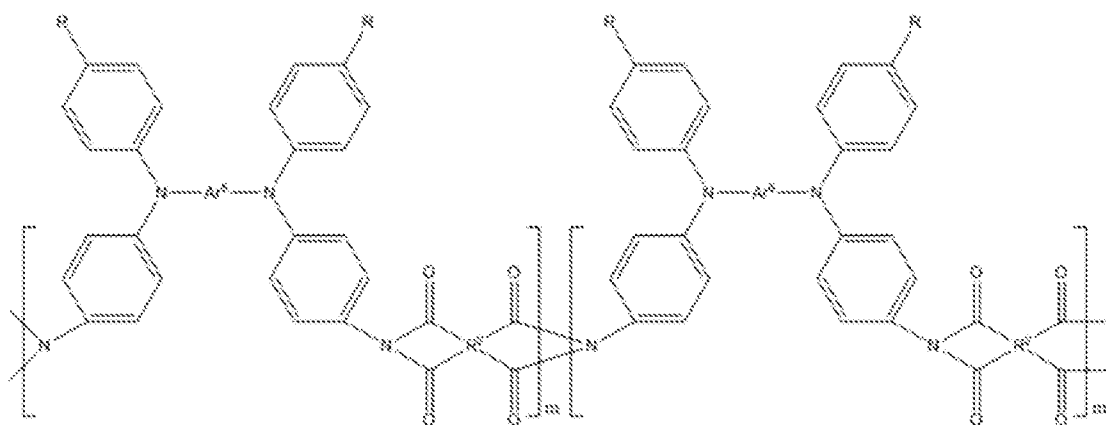
5. 如权利要求2所述的电致变色组合物,其中该共聚物为式27所示聚合物的共聚物,如式31所示:



(式31)

Ar³、Ar⁴可各自独立地为式3、式4、式5、式6、式7、或式8,其中Ar³与Ar⁴不相同,其中m介于1至300之间。

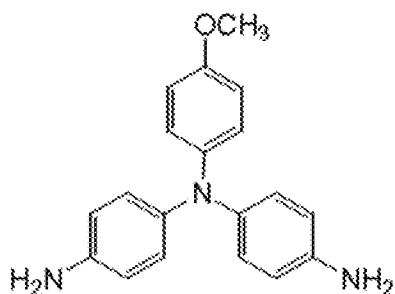
6. 如权利要求2所述的电致变色组合物,其中该共聚物为式28所示聚合物的共聚物,如式32所示:



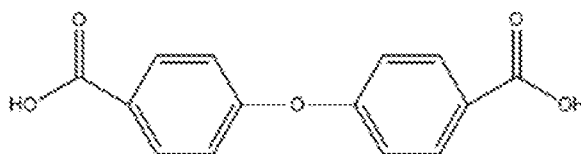
(式32)

Ar⁵、Ar⁶可各自独立地为式9、式10、式11、或式12,其中Ar⁵与Ar⁶不相同,其中m介于1至300之间。

7. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式33,且该二酸为式34:

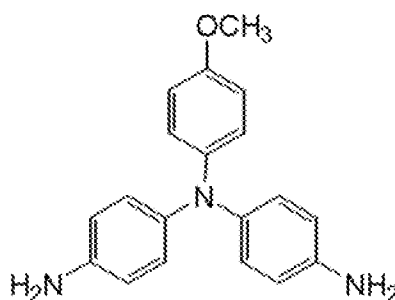


(式33)

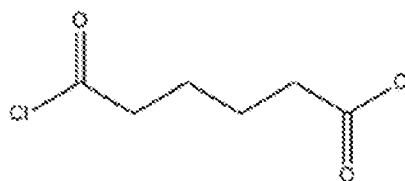


(式34)

8. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式33,且该二酰氯为式35:

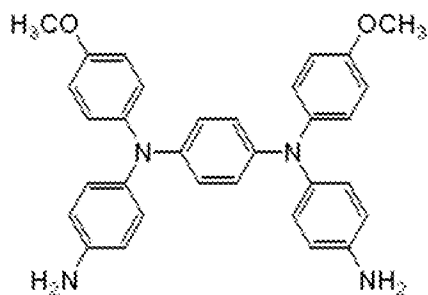


(式33)

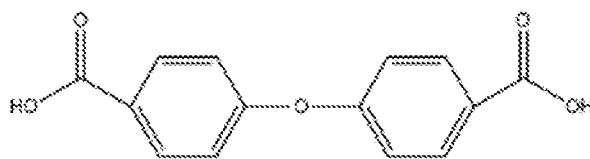


(式35)

9. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式36,且该二酸为式34:

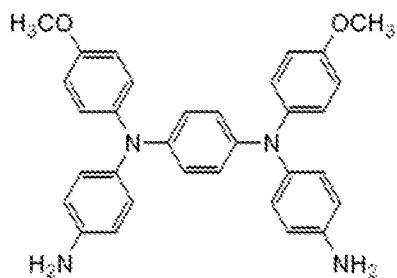


(式 36)

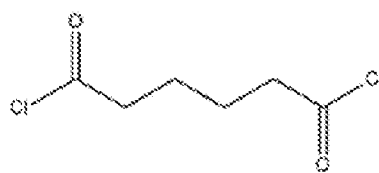


(式 34)

10. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式36,且该二酞氯为式35:

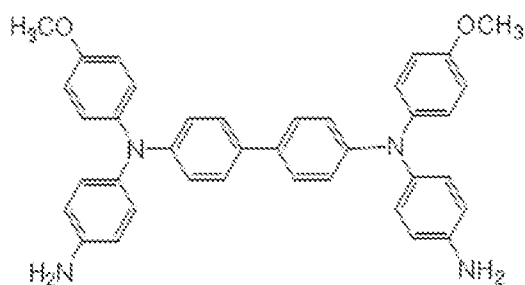


(式 36)

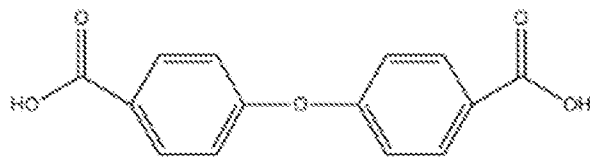


(式 35)

11. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式37,且该二酸为式34:

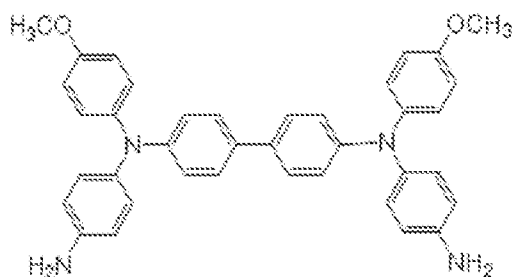


(式 37)

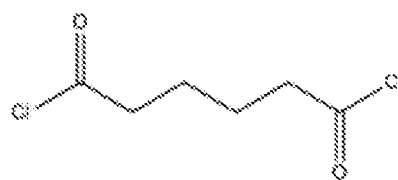


(式 34)

12. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该二胺为式37,且该二酞氯为式35:

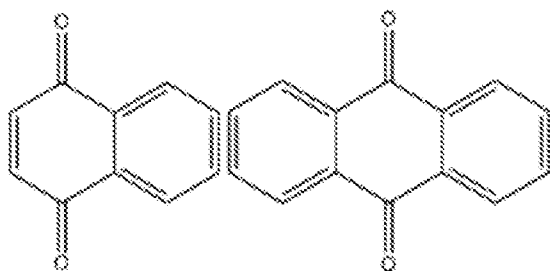


(式 37)

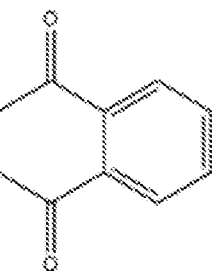


(式 35)

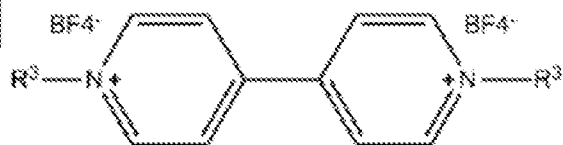
13. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该可还原有机化合物为式38、式39、式40、前述的衍生物、或前述的组合:



(式 38)



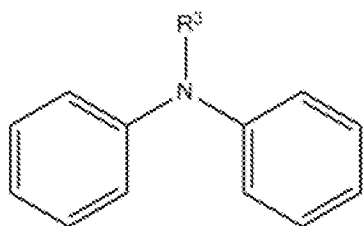
(式 39)



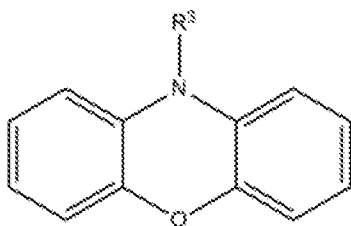
(式 40)

其中R³为H或C₁~C₁₂的烷基。

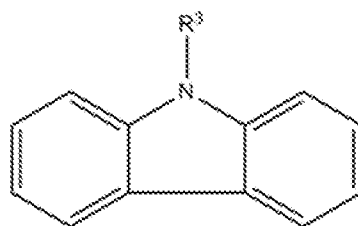
14. 如权利要求1所述的电致变色组合物,还包括第二可氧化有机化合物,其为式41、式42、式43、式44、式45、或前述的组合:



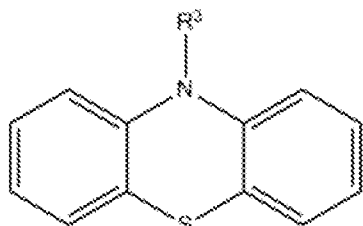
(式 41)



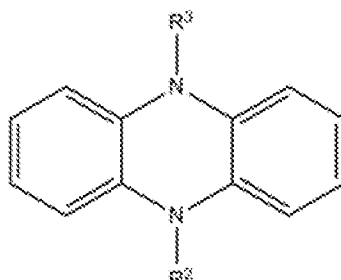
(式 42)



(式 43)



(式 44)



(式 45)

其中R³为H或C₁~C₁₂的烷基。

15. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该电解质为有机铵盐或无机锂盐。

16. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该电解质的浓度介于0.01M至3.0M之间。

17. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该第一可氧化聚合物与该电解质的摩尔比介于1:1至1:300之间,而可还原有机化合物与该电解质的摩尔比介于1:1至1:300之间。

18. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其该第一可氧化聚合物的重均分子量介于1,000至300,000之间。

19. 如权利要求1所述的电致变色组合物,其中该第一可氧化聚合物为膜层。

20. 一种电致变色元件,包括:

第一透明导电层;

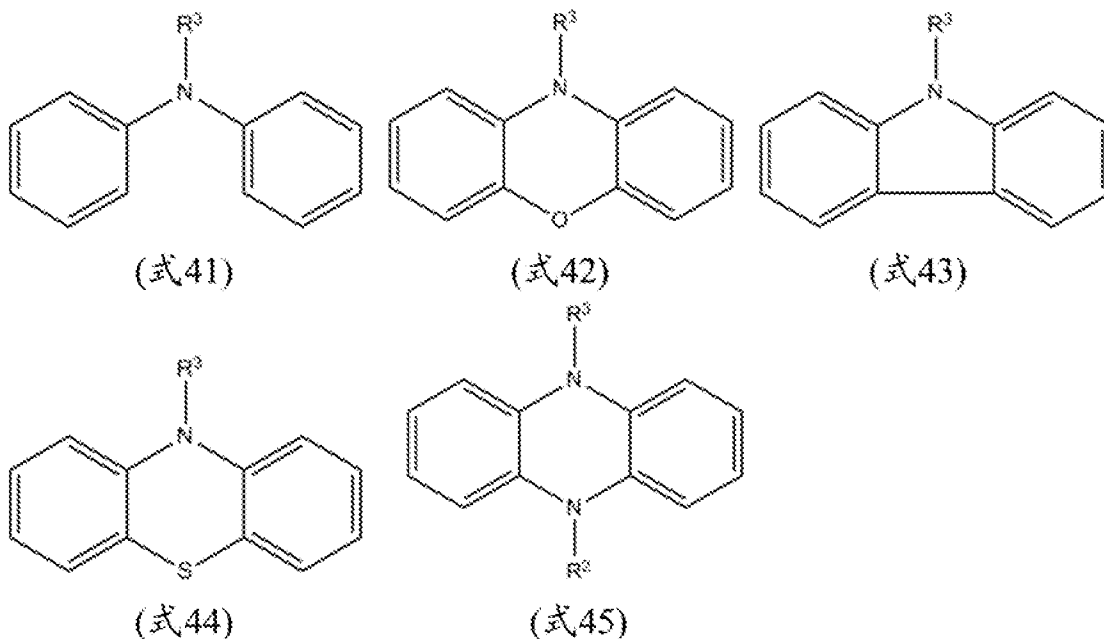
第二透明导电层,与该第一透明导电层相对组立;

间隙胶,接合于该第一透明导电层和该第二透明导电层的相对面之间,该第一透明导电层、该第二透明导电层与该间隙胶形成密闭空间;以及

如权利要求1至18任一项所述的电致变色组合物,填充于该密闭空间。

21. 如权利要求20所述的电致变色元件,其中该电致变色组合物还包括第二可氧化有

机化合物,其为式41、式42、式43、式44、式45、或前述的组合,



其中 R^3 为H或 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基。

22. 如权利要求20所述的电致变色元件,其中该第一透明导电层和该第二透明导电层之间的距离为 $10\mu m\sim 500\mu m$ 。

23. 一种电致变色元件,包括:

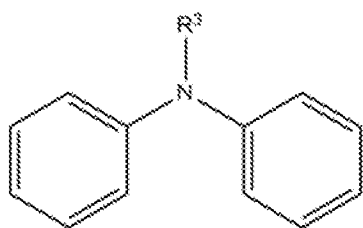
第一透明导电层;

第二透明导电层,与该第一透明导电层相对组立;

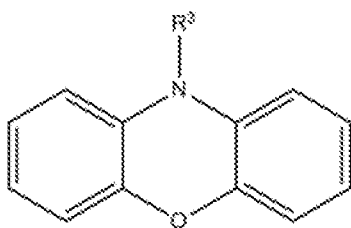
膜层,位于该第一透明导电层上,其系由如权利要求1所述的第一可氧化聚合物组成,间隙胶,接合于该膜层和该第二透明导电层的相对面之间,该膜层、该第二透明导电层与该间隙胶形成密闭空间;以及

电解质层,填充于该密闭空间,其系由如权利要求1所述的可还原有机化合物、电解质、及溶剂组成。

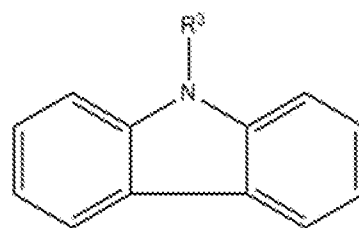
24. 如权利要求23所述的电致变色元件,其中该电解质层还包括第二可氧化有机化合物,其为式41、式42、式43、式44、式45、或前述的组合,



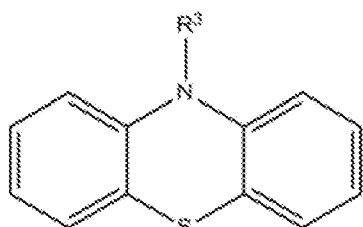
(式41)



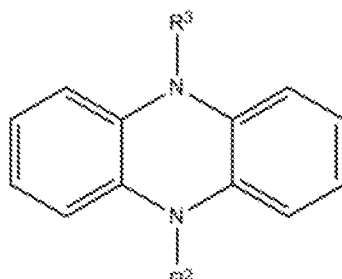
(式42)



(式43)



(式44)



(式45)

其中R³为H或C₁~C₁₂的烷基。

25. 如权利要求23所述的电致变色元件, 其中该第一透明导电层和该第二透明导电层之间的距离为10μm~500μm。

电致变色组合物与电致变色元件

技术领域

[0001] 本发明系关于电致变色组合物,更特别关于其于电致变色元件的应用。

背景技术

[0002] 电致变色相关产品由于其低驱动电压(<3.0V)及双稳态特性的高对比度在绿色节能产业上备受瞩目,全球将此技术视为未来数十年的重要产业,然而电致变色材料在其中扮演举足轻重的关键角色。目前电致变色材料因为寿命跟耐久性需求,多半使用无机氧化物。然而无机氧化物其制备多半仰赖真空蒸镀、喷雾热分解、及溅镀等昂贵设备进行镀膜,因成本过高造成目前使用普及率不高。以材料本质来说,无机氧化物的主要缺点为变色时间缓慢,且电致变色后的色调较无变化。有机系统中,共轭型高分子可多彩化且变色速度快,但主要缺点为单体成本过高、合成步骤繁杂(多为电聚合方式,其分子量不易控制)、且受电极线路的限制而不易大面积化。此外,共轭型电致变色高分子因其共轭长度,中性态多半带有很深的颜色,需施加电压使其颜色由深转淡(非完全透明)。在人为动态控制选择上,若需透明状态则需驱动给电,造成耗能的缺点,且因操作模式不同而无法与透明显示器搭配。

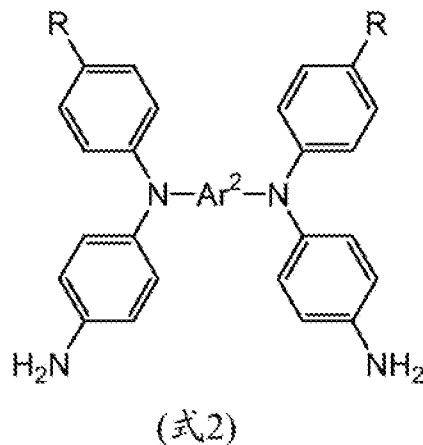
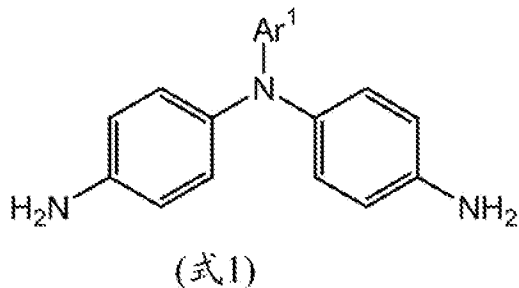
[0003] 小分子如三芳香胺及其衍生物具有良好电子空穴传导性质,多应用于有机发光二极管(OLED)的电子空穴传导层,亦可应用于电致变色的应用上。然而,目前三芳香胺的衍生物在电致变色上的应用仍无法达到真正黑色的特性。

[0004] 综上所述,目前亟需新的电致变色有机材料,以同时达到平时具有高透明特性,而电致变色时具有高遮蔽效果的需求。

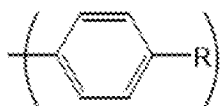
发明内容

[0005] 本发明一实施例提供的电致变色组合物,包括:0.5~10重量份第一可氧化聚合物;0.5~10重量份可还原有机化合物;0.5~20重量份的电解质;以及60~98.5重量份的溶剂。第一可氧化聚合物为1摩尔份的二胺与0.1~20摩尔份的二酸、二酰氯、或二酸酐的聚合物、前述聚合物的混合物、或前述聚合物的共聚物。二胺为式1、式2、或前述的组合:

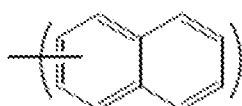
[0006]



[0007] Ar^1 为式3、式4、式5、式6、式7、或式8；



(式 3)

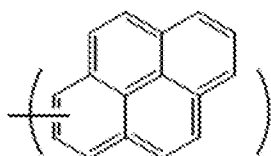


(式 4)

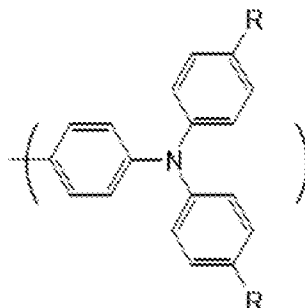


(式 5)

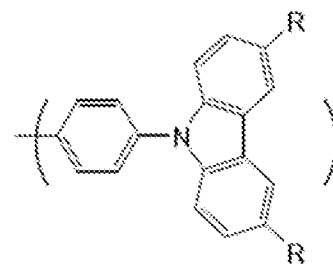
[0008]



(式 6)



(式 7)



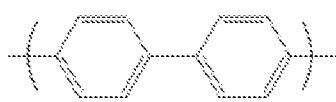
(式 8)

[0009] R为-H、-F、-Br、-Cl、-I、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-n-C₄H₉、-s-C₄H₉、-t-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-n-OC₄H₉、-s-OC₄H₉、-t-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、或-OC₇H₁₅；

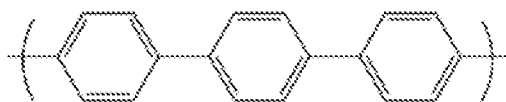
[0010] Ar^2 为式9、式10、式11、或式12：



(式 9)

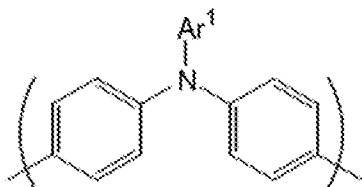


(式 10)



(式 11)

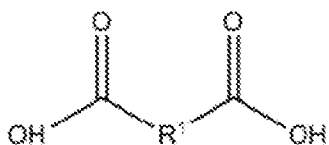
[0011]



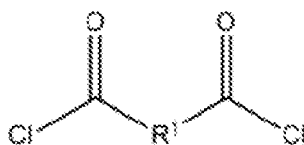
(式 12)

[0012] 其中二酸为式13、二酰氯为式14、二酞酐为式15：

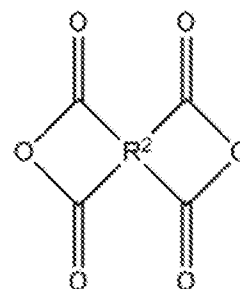
[0013]



(式 13)

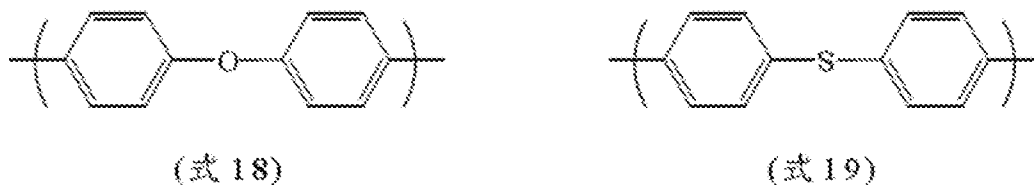
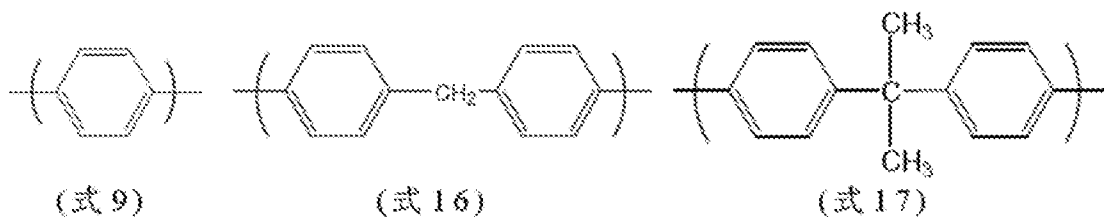


(式 14)

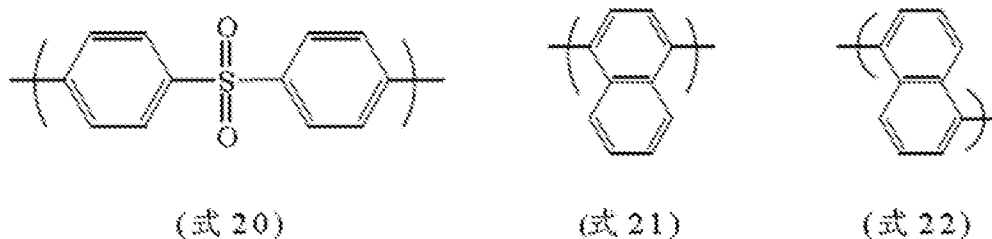


(式 15)

[0014] R^1 为-(CH₂)_n-、式9、式16、式17、式18、式19、式20、式21、式22、式23、或式24，其中n介于1~12之间：



[0015]

[0016] R^2 为环状脂肪族或有机芳香族。

[0017] 本发明另一实施例提供的电致变色元件,包括:第一透明导电层;第二透明导电层,与第一透明导电层相对组立;间隙胶,接合于第一透明导电层和第二透明导电层的相对面之间,第一透明导电层、第二透明导电层与间隙胶形成密闭空间;以及前述的电致变色组合物,填充于密闭空间。

[0018] 本发明再一实施例提供的电致变色元件,包括:第一透明导电层;第二透明导电层,与第一透明导电层相对组立;膜层,位于第一透明导电层上,其系由前述的第一可氧化聚合物组成,间隙胶,接合于膜层和第二透明导电层的相对面之间,膜层、第二透明导电层与间隙胶形成密闭空间;以及电解质层,填充于密闭空间,其系由前述的可还原有机化合物、电解质、及溶剂组成。

[0019] 为让本发明的上述内容和其他目的、特征、和优点能更明显易懂,下文特举出较佳实施例,并配合所附图式,作详细说明如下:

附图说明

[0020] 图1A为根据本发明一实施例显示电致变色元件的示意图。

[0021] 图1B为根据本发明另一实施例显示电致变色元件的示意图。

[0022] 图2为根据本发明一实施例显示电致变色组合物各成分的重叠吸收光谱图。

[0023] 图3A~图3B为根据本发明一些示例显示电致变色组合物的循环伏安图谱。

[0024] 图4A～图4B为根据本发明另一些示例显示电致变色组合物的循环伏安图谱。

[0025] 图5为根据本发明一些实施例显示电致变色组合物的循环伏安图谱。

[0026] 图6A～图6B为根据本发明一些实施例显示电致变色组合物的穿透光谱图。

[0027] 图7为根据本发明一些实施例显示电致变色组合物的穿透光谱图。

[0028] 图8为根据本发明一些实施例显示电致变色组合物的穿透光谱图。

[0029] 图9为根据本发明一实施例显示电致变色组合物的穿透光谱图。

[0030] 符号说明

[0031] 10、20～电致变色元件；

[0032] 11、21～第一透明导电层；

[0033] 12、23～间隙胶；

[0034] 13、27～电致变色组合物；

[0035] 14～可氧化聚合物

[0036] 15、25～可还原有机化合物；

[0037] 16、26～电解液；

[0038] 17、28～第二透明导电层；

[0039] 22～膜层；

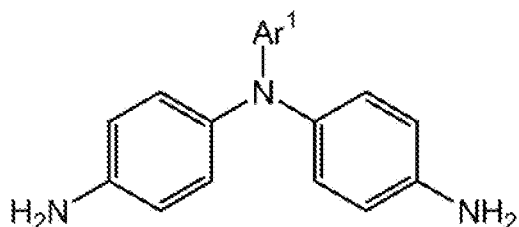
[0040] 24～电解质层。

[0041] 实施方式

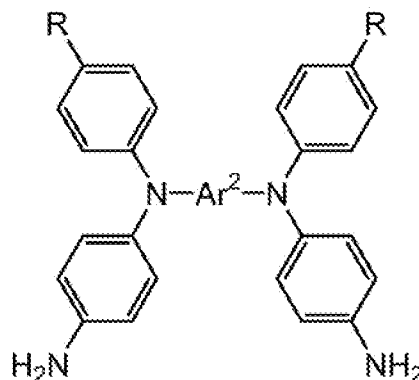
[0042] 本发明利用可氧化有机聚合物与可还原有机小分子的双极性设计,提供一种电致变色组合物,其在中性状态具有高度透明性,且可降低驱动电位压并提升电化学稳定性。此外,在氧化还原状态可通过可氧化有机聚合物与可还原有机小分子所产生色彩的互补而降低穿透度,进而使电致变色组合物达到更深的颜色,甚至是全黑色的特性。

[0043] 本发明某些实施例提供的电致变色组合物,为1摩尔份的二胺与0.1～20摩尔份的二酸、二酰氯、或二酸酐的聚合物、前述聚合物的混合物、或前述聚合物的共聚物。若二酸、二酰氯、或二酸酐的比例过高,则电致变色的氧化态颜色变化对比度下降。若二酸、二酰氯、或二酸酐的比例过低,则会造成电致变色的可氧化活性点变多,容易有偶合副反应产生。二胺为式1、式2、或前述的组合:

[0044]



(式1)

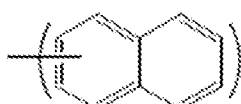


(式2)

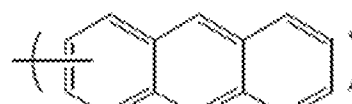
[0045] 在式1中,Ar¹为式3、式4、式5、式6、式7、或式8;



(式 3)

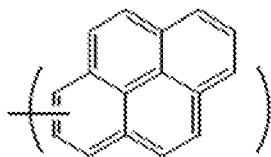


(式 4)

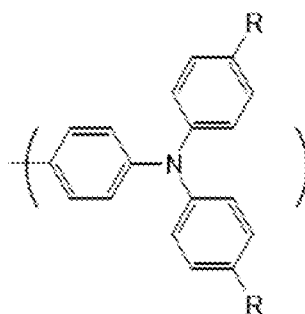


(式 5)

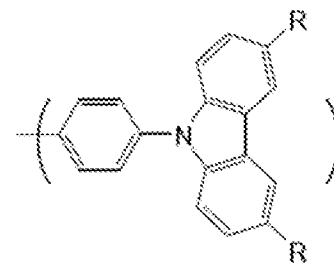
[0046]



(式 6)



(式 7)



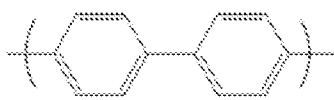
(式 8)

[0047] 在式3、式7、及式8中,R为-H、-F、-Br、-Cl、-I、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-n-C₄H₉、-s-C₄H₉、-t-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-n-OC₄H₉、-s-OC₄H₉、-t-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、或-OC₇H₁₅。

[0048] 在式2中,Ar²为式9、式10、式11、或式12。在式12中,Ar¹的定义同前述,在此不赘述。



(式 9)

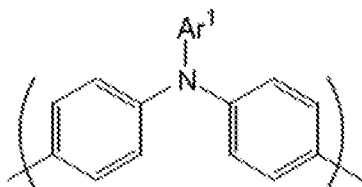


(式 10)



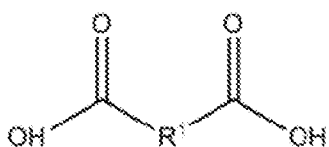
(式 11)

[0049]

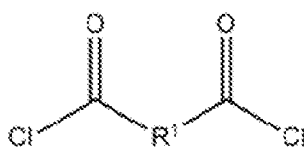


(式 12)

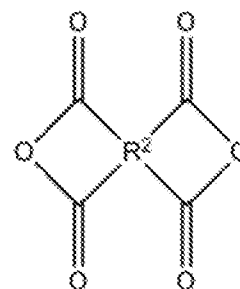
[0050] 上述二酸为式13、上述二酰氯为式14、上述二酐为式15:



(式 13)



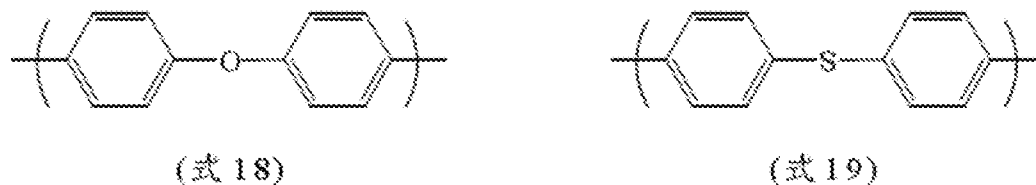
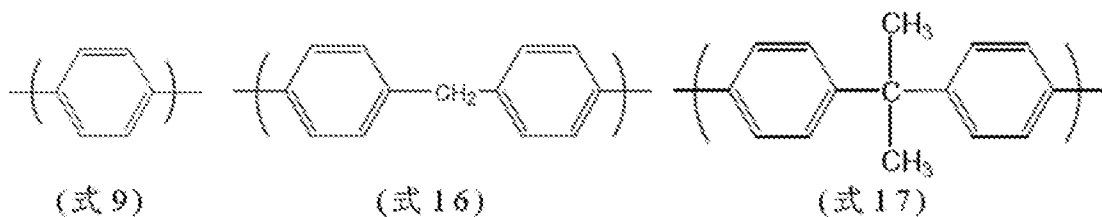
(式 14)



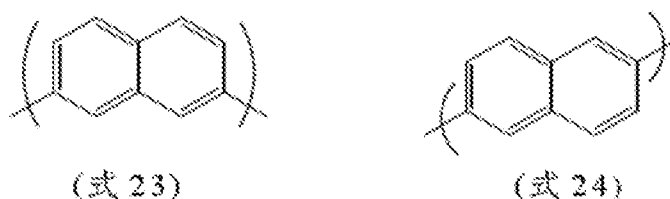
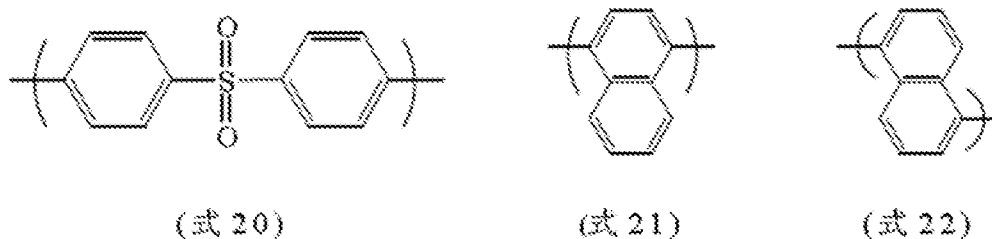
(式 15)

[0051]

[0052] 在式13、14中,R¹为-(CH₂)_n-、式9、式16、式17、式18、式19、式20、式21、式22、式23、或式24,其中n介于1~12之间。若n的数目过大,则电致变色材料的耐热性下降。若n的数目过小,则电致变色材料溶解性降低。

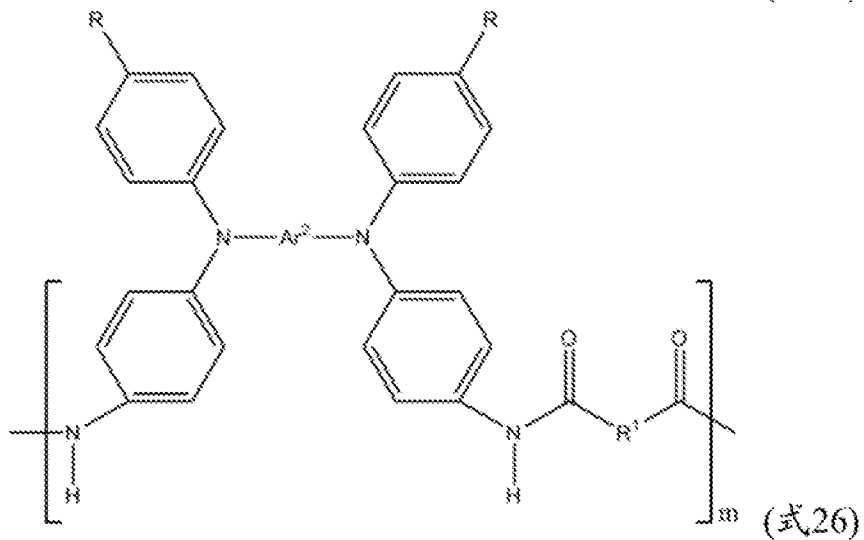
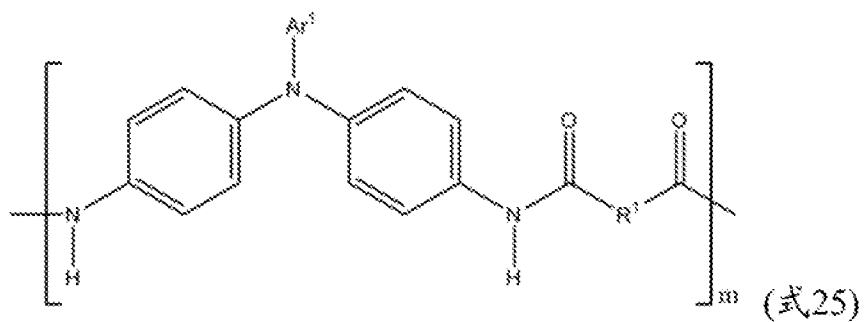


[0053]

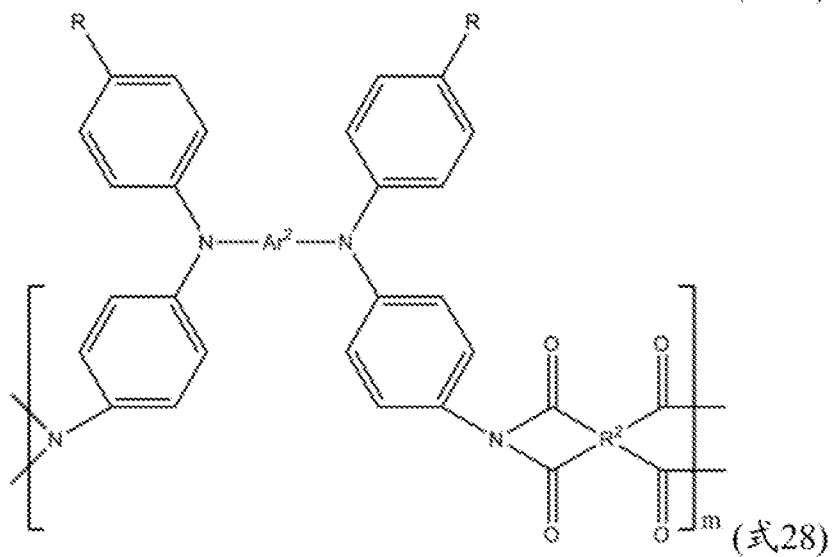
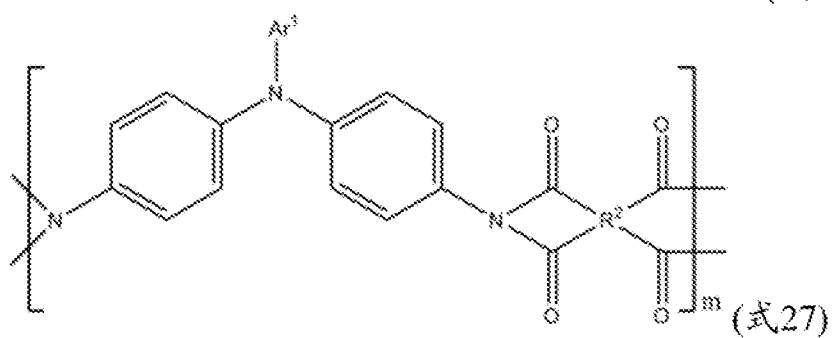
[0054] 在式15中, R^2 为环状脂肪族或有机芳香族。

[0055] 在本发明一实施例中,可根据文献J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44, pp4579-4592及J. Mater. Chem. 2011, 21, 6230-6237中的合成方法去制备中间二硝基产物,并经由还原反应得到二胺单体,例如:三苯胺(Triphenylamine; TPA)、N,N,N',N'-四苯基-对-苯二胺(N,N,N',N'-tetraphenyl-p-phenylenediamine; TPPA)和N,N,N',N'-四苯基联苯胺(N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine; TPB)衍生的三苯胺二胺、三芳香胺二胺、五苯二胺、六苯二胺等单体。之后取各种芳香族或脂肪族的二羧酸、二酰氯、或二酸酐与二胺单体进行缩合反应即得透明可氧化有机聚合物。上述透明可氧化有机聚合物除了可应用于电致变色元件之外,亦用于氧化还原感测器、半导体、太阳能电池、有机电发光元件、非线性材料等等中具电子空穴传输特性的化合物。

[0056] 上述二胺与各种芳香族或脂肪族的二羧酸、二酰氯、或二酸酐进行缩合反应后所产生的透明可氧化有机聚合物可包括式25、式26、式27、或式28所示的聚合物、或前述聚合物的共聚物:



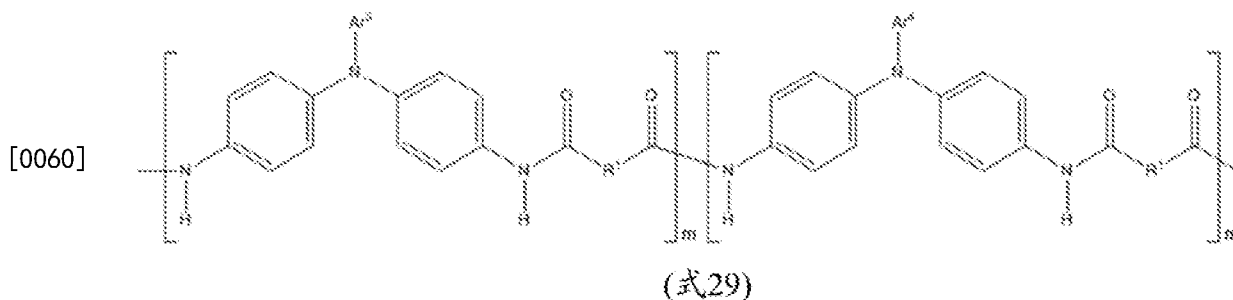
[0057]



[0058] 在式25、式26、式27、式28中， Ar^1 、 Ar^2 、 R 、 R^1 、 R^2 的定义同前述， m 介于1至300之间。若 m 过大则粘度过大涂布加工不便，且若 m 过小则分子量不够使得成膜性不佳，造成耐热性较

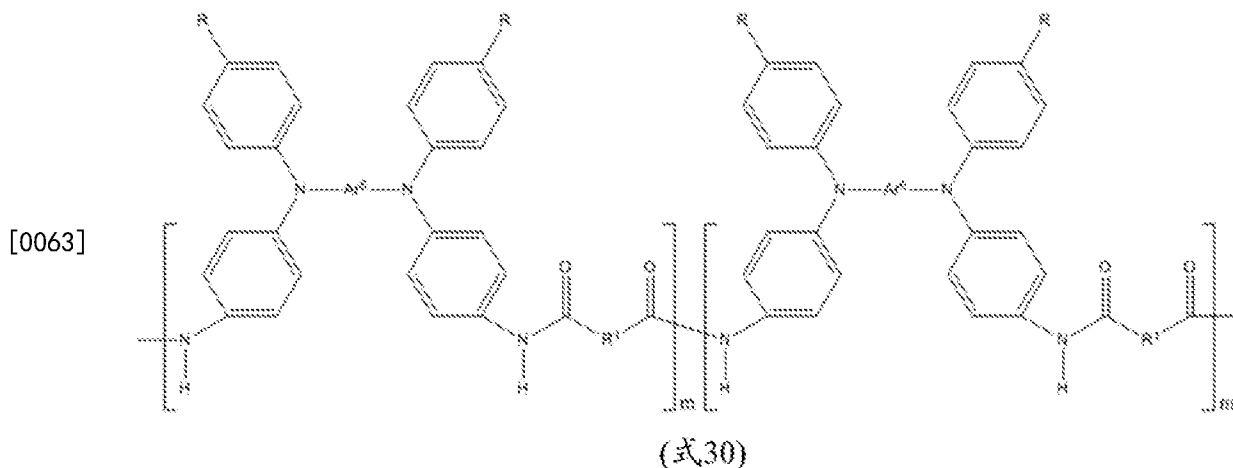
差,可应用的操作温度范围较低。

[0059] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化有机聚合物可包括式25所示聚合物的共聚物,如式29所示:



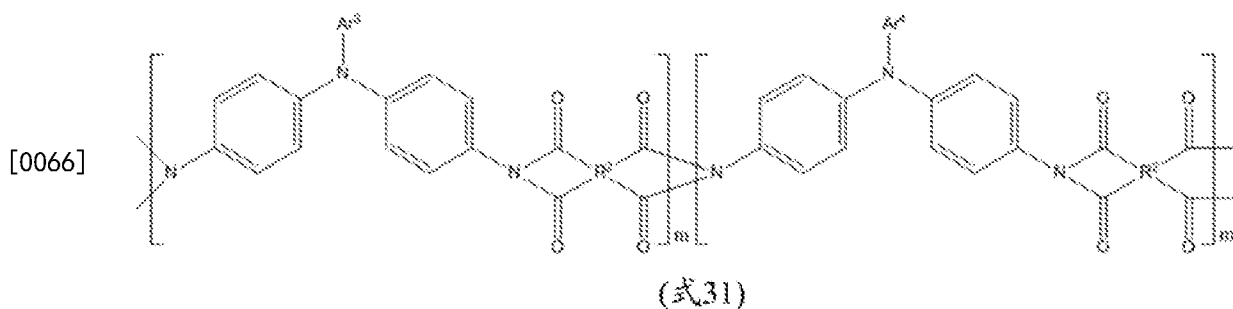
[0061] 在式29中,Ar³、Ar⁴可各自独立地为式3、式4、式5、式6、式7、或式8,其中Ar³与Ar⁴不相同,m介于1至300之间。形成如式29所示共聚物时,包含Ar³官能基的聚合物单体与包含Ar⁴官能基的聚合物单体的摩尔比可介于99:1~1:99之间。

[0062] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化有机聚合物可包括式26所示聚合物的共聚物,如式30所示:



[0064] 在式29中,Ar⁵、Ar⁶可各自独立地为式9、式10、式11、或式12,其中Ar⁵与Ar⁶不相同,m介于1至300之间。形成如式30所示共聚物时,包含Ar⁵官能基的聚合物单体与包含Ar⁶官能基的聚合物单体的摩尔比可介于99:1~1:99之间。

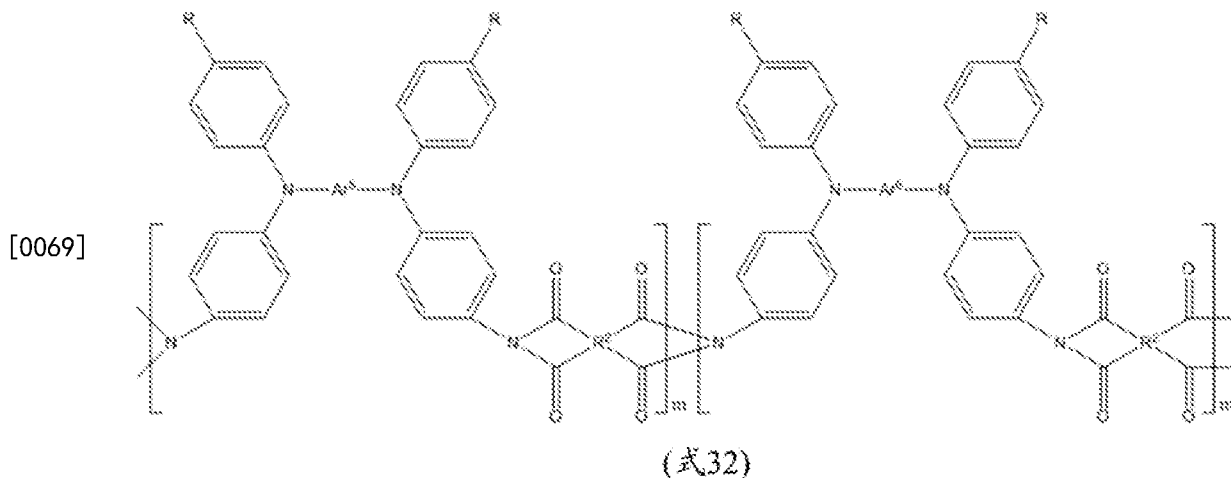
[0065] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化有机聚合物可包括式27所示聚合物的共聚物,如式31所示:



[0067] 在式31中,Ar³、Ar⁴可各自独立地为式3、式4、式5、式6、式7、或式8,其中Ar³与Ar⁴不相同,m介于1至300之间。形成如式29所示共聚物时,包含Ar³官能基的聚合物单体与包含Ar⁴

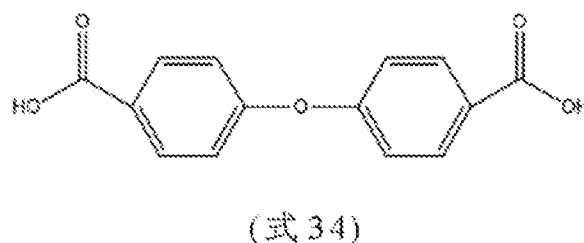
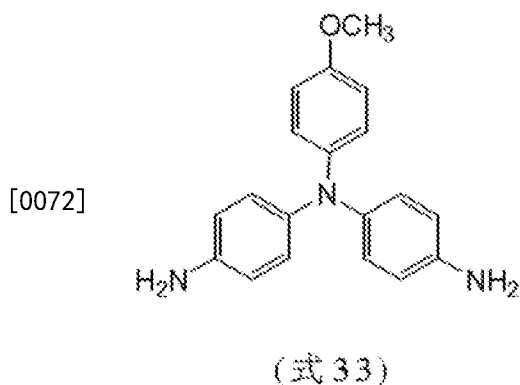
官能基的聚合物单体的摩尔比可介于99:1~1:99之间。

[0068] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化有机聚合物可包括式28所示聚合物的共聚物,如式32所示:

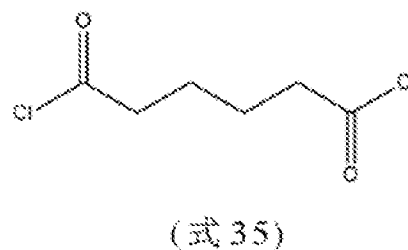
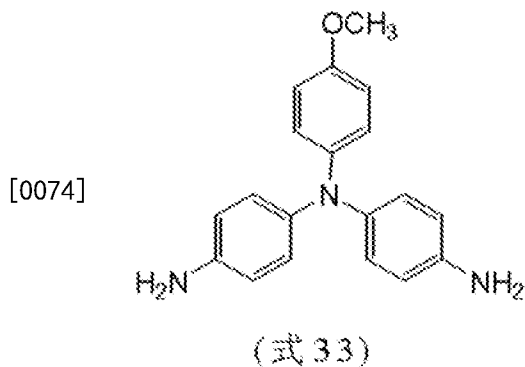


[0070] 在式32中,Ar⁵、Ar⁶可各自独立地为式9、式10、式11、或式12,其中Ar⁵与Ar⁶不相同,m介于1至300之间。形成如式30所示共聚物时,包含Ar⁵官能基的聚合物单体与包含Ar⁶官能基的聚合物单体的摩尔比可介于99:1~1:99之间。

[0071] 在本发明一实施例中,上述二胺为式33,上述二酸为式34,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式25所示,其中Ar¹为式3所示结构,R为-OCH₃,且R¹为式18所示结构。

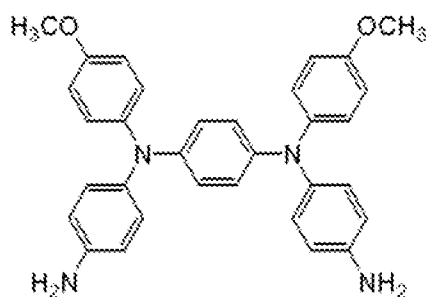


[0073] 在本发明一实施例中,上述二胺为式33,上述二酰氯为式35,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式25所示,其中Ar¹为式3所示结构,R为-OCH₃,且R¹为-(CH₂)₄-。

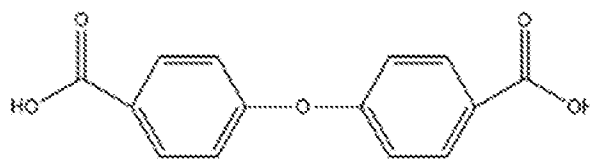


[0075] 在本发明一实施例中,上述二胺为式36,上述二酸为式34,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式26所示,其中Ar²为式9所示结构,R为-OCH₃,且R¹为式18所示结构。

[0076]



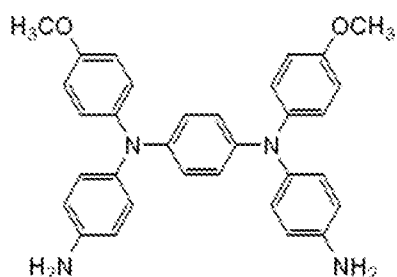
(式 36)



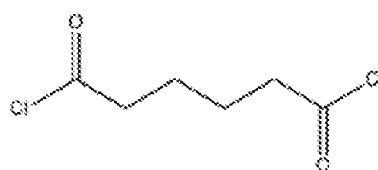
(式 34)

[0077] 在本发明一实施例中,上述二胺为式36,上述二酰氯为式35,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式26所示,其中 Ar^2 为式9所示结构,R为 $-OCH_3$,且 R^1 为 $-(CH_2)_4-$ 。

[0078]



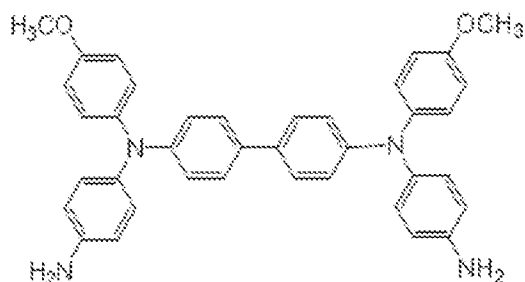
(式 36)



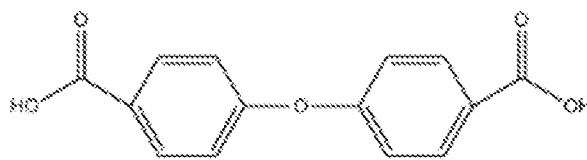
(式 35)

[0079] 在本发明一实施例中,上述二胺为式37,上述二酸为式34,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式26所示,其中 Ar^2 为式10所示结构,R为 $-OCH_3$,且 R^1 为式18所示结构。

[0080]



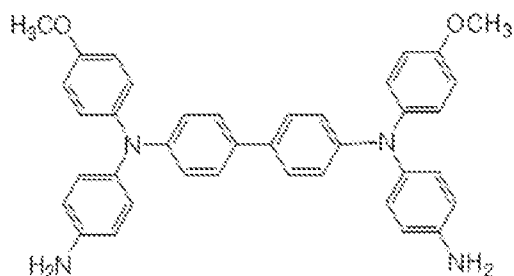
(式 37)



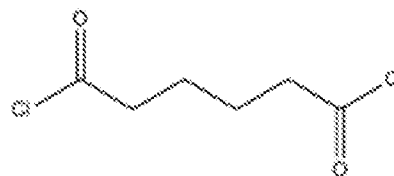
(式 34)

[0081] 在本发明一实施例中,上述二胺为式37,上述二酰氯为式35,且两者聚合而成的透明可氧化有机聚合物如式26所示,其中 Ar^2 为式10所示结构,R为 $-OCH_3$,且 R^1 为 $-(CH_2)_4-$ 。

[0082]



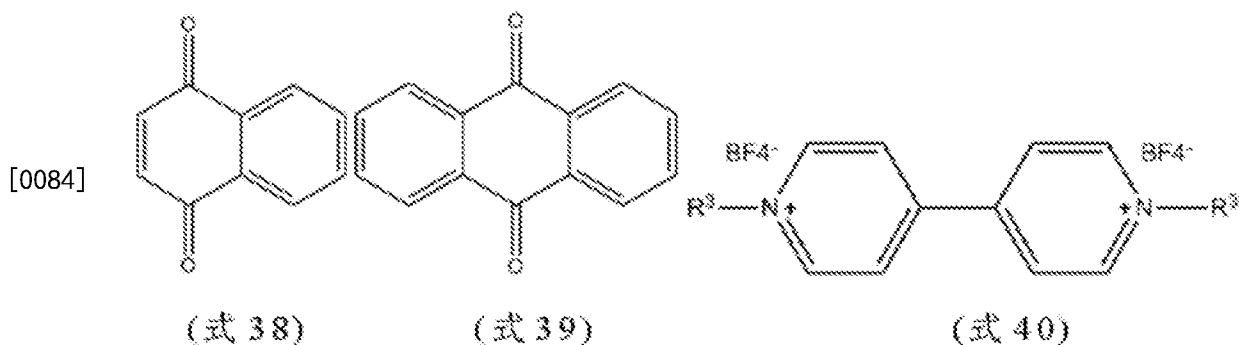
(式 37)



(式 35)

[0083] 在本发明一实施例中,上述可还原有机化合物为式38、式39、式40、前述的衍生物、

或前述的组合：



[0085] 在式40中, R^3 为H或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基。在本发明一实施例中, R^3 为 C_7H_{15} 。

[0086] 在本发明一实施例中,上述电解质可为有机铵盐或无机铵盐。在本发明一实施例中,电解质至少包含一种惰性传导盐,适当惰性传导盐包括锂盐、钠盐及四烷基铵盐。溶剂包括在所选定的电压下对氧化还原为惰性的所有溶剂,且其不能够离解而形成亲电子基或亲核基,或其本身不会作为足够强的亲电子基或亲核基进行反应,且因此不会与带有颜色的离子性自由基反应。其实例为碳酸丙烯酯(PC)、 γ -丁内酯(GBL)、乙腈、丙腈、戊二腈、甲基戊二腈、3,3'-氧二丙腈、羟基丙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基四氢吡咯酮、环丁砜、3-甲基环丁砜或其混合物。较佳为碳酸丙烯酯及其与戊二腈的混合物。且电解质浓度介于0.01M至3.0M之间。

[0087] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化聚合物与可还原有机化合物的摩尔比为约1:50至50:1之间。透过控制两者的比例,可达到多彩调色的效果。在一实施例中,透明可氧化聚合物与电解质的摩尔比可介于1:1至1:300之间。在一实施例中,透明可还原有机化合物与电解质的摩尔比可介于1:1至1:300之间。若电解质比例过低,则变色及退色速度慢。

[0088] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化聚合物的重均分子量可介于1,000至300,000之间。若透明可氧化聚合物的重均分子量过高,则粘度过大涂布加工不便。若透明可氧化聚合物的重均分子量过低,则聚合物成膜性不佳。

[0089] 在本发明一实施例中,上述透明可氧化聚合物可为膜层,厚度可介于50nm~50 μ m之间。若膜层厚度过薄,则全波段对比度较低。若膜层厚度过厚,则不利与电解质交互作用而达到电致变色后呈全黑色的目的。

[0090] 将上述透明可氧化聚合物与可还原有机化合物混合并加入电解液(包含电解质及溶剂)之后,即得本发明的电致变色组合物。在本发明一实施例中,上述透明可氧化聚合物可为膜层,与包括可还原有机化合物、电解质、溶剂的电解质层组合得到本发明的电致变色组合物。

[0091] 于一实施例中,如图1A所示,本发明提供的电致变色元件10包括第一透明导电层11,以及与其相对组立的第二透明导电层17。间隙胶12接合于第一透明导电层11和第二透明导电层17的相对面之间,与第一透明导电层11、第二透明导电层17形成密闭空间。电致变色组合物13填充于上述密闭空间,其中电致变色组合物13系由可氧化聚合物14、可还原有机化合物15混合后加入电解液16(包含电解质及溶剂)所形成。

[0092] 于另一实施例中,如图1B所示,本发明提供的电致变色元件20包括第一透明导电层21,以及与其相对组立的第二透明导电层28。以湿式涂布法将可氧化聚合物溶液涂布于

第一透明导电层21上,经烘烤后形成膜层22。间隙胶23接合于膜层22和第二透明导电层28的相对面之间,与膜层22、第二透明导电层28形成密闭空间。将电解质溶解于溶剂中形成电解液26,含有可还原有机化合物25的电解液26作为电解质层24填充于上述密闭空间。在另一实施例中,电解质层24为凝胶态,可以相同的湿式涂布法涂布于膜层22上,再将第二透明导电层28与其贴合。于此实施例中,膜层22与电解质层24一并作为本发明的电致变色组合物27。

[0093] 上述透明导电层11、17、21、28可包括透明基板及导电层。透明基板可由玻璃或塑胶(例如:聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯或耐高温塑胶)制成,导电层包含例如氧化铟锡(ITO)、铟-或氟-掺杂的氧化锡(FTO)、铟-或铝-掺杂的氧化锌、氧化锡。上述间隙胶12、23可由填隙物及热固性或光化学上可固化的粘着剂混合制得。粘着剂例如为环氧树脂与丙烯酸酯树脂。填隙物可例如塑胶、玻璃珠、或某些砂粉。上述间隙胶12、23的厚度可介于10 μ m至500 μ m之间,例如介于50 μ m至300 μ m之间。上述第一透明导电层与第二透明导电层之间的距离可介于10 μ m至500 μ m之间。若透明导电层之间的距离过小,则有漏电及变色不均匀的现象。若透明导电层之间的距离过大,则反应速度变慢。

[0094] 上述电致变色元件在不通电时,其电致变色组合物原本的中性态为透明。在施加适当的电压后,其颜色将逐渐转深,且由于可氧化聚合物与可还原有机化合物产生互补色合并效果,使得电致变色组合物由透明无色转变为特定颜色如灰色、深绿色、深蓝黑色、黑色。一旦关闭电源,则电致变色组合物在短时间内(小于3秒)即恢复为原本的透明状态。相较于单一使用可氧化聚合物作为电致变色化合物,可以较低的驱动电压、较短时间产生变色效果,且加强光学对比度,使得变色态呈现真实的黑色。

[0095] 为了让本发明的上述和其他目的、特征、和优点能更明显易懂,下文特举数实施例配合所附图示,作详细说明如下:

[0096] 二胺单体的制备

[0097] 根据文献J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44, pp4579-4592及J. Mater. Chem. 2011, 21, 6230-6237中的合成方法制备下列二胺单体:

[0098] 二胺单体(1):具有甲氧基的三苯二胺(TPA)(如式1所示结构,其中Ar¹为式3,R为-OCH₃);

[0099] 二胺单体(2):具有甲氧基的五苯二胺(TPPA)(如式2所示结构,其中Ar²为式9,R为-OCH₃);以及

[0100] 二胺单体(3):具有甲氧基的六苯二胺(TPB)(如式2所示结构,其中Ar²为式10,R为-OCH₃)。

[0101] 紫精的制备(庚基紫精四氟硼酸盐)

[0102] 将50g 4,4'-联吡啶(4,4'-bipyridine)溶于500g乙腈,并加入115g庚基溴升温回流反应18小时后将金黄色沉淀物过滤烘干,并以乙醇在结晶后得到HVBBr₂,取10.00克HVBBr₂溶解于100毫升去离子水,再与100毫升的饱和NaBF₄水溶液混合后产生白色固体庚基紫精四氟硼酸盐(HV(BF₄)₂)沉淀,之后过滤后再以乙醇中再结晶成白色片状结晶。

[0103] 制备例A1(二胺单体(1)+二羧酸生成聚酰胺)

[0104] 秤取305.37mg(1.0mmol)的二胺单体(1)、258.23mg(1.0mmol)的4,4'-二苯醚二甲酸(4,4'-oxydibenzoic acid)、100mg的氯化钙,加入0.8ml的亚磷酸三苯酯、0.4ml的吡啶、

和2.0ml的N-甲基吡咯烷酮(NMP),在105℃下加热搅拌3小时。将得到的聚合物溶液缓慢倒入300ml甲醇,搅拌后过滤收集强韧性的纤维状沉淀,用热水和甲醇充分洗涤,并在100℃真空下干燥。以二甲基乙酰胺(DMAc)进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPA-0。

[0105] 制备例A2(二胺单体(2)+二羧酸生成聚酰胺)

[0106] 同制备例A1的步骤,但将二胺单体(1)替换为二胺单体(2):N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-1,4-苯二胺(N,N'-bis(4-aminophenyl)-N,N'-di(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylenediamine)。所得产物此后简称为TPPA-0。

[0107] 制备例A3(二胺单体(2)+二羧酸生成聚酰胺)

[0108] 同制备例A1的步骤,但将二胺单体(1)替换为二胺单体(3):N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-联苯二胺(N,N'-bis(4-aminophenyl)-N,N'-di(4-methoxyphenyl)-4,4'-biphenyldiamine)。所得产物此后简称为TPB-0。

[0109] 制备例A4(聚酰胺的共聚物)

[0110] 由类似制备例A1的步骤,将二胺单体(2)和二胺单体(3)以相同的比例进行制备(TPPA:TPB=1:1)。称取251.31mg(0.5mmol)的二胺单体(2)、289.35mg(0.5mmol)的二胺单体(3)及258.23mg(1.0mmol)的4,4'-二苯醚二甲酸(4,4'-oxydibenzoic acid)、100mg的氯化钙,加入0.8ml的亚磷酸三苯酯、0.4ml的吡啶、和2.0ml的N-甲基吡咯烷酮(NMP),在105℃下加热搅拌3小时。将得到的聚合物溶液缓慢倒入300ml甲醇,搅拌后过滤收集强韧性的纤维状沉淀,用热水和甲醇充分洗涤,并在100℃真空下干燥。以DMAc进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPPA-TPB-0。

[0111] 制备例B1(二胺单体(1)+二酰氯生成聚酰胺)

[0112] 称取305.4mg的二胺单体(1):4,4'-二氨基-4''-甲氧基三苯基胺(4,4'-diamino-4''-methoxytriphenylamine),溶解在3.0ml的DMAc中,搅拌并在冰/丙酮浴冷却至-20℃。之后,将0.40ml的环氧丙烷加入到混合物中,并将183.0mg(1.0mmol)的己二酰二氯加入到混合物中。然后将混合物在-10℃下搅拌1小时,接着于室温下搅拌2小时。所得聚合物溶液倒入400ml甲醇中。沉淀的聚合物通过过滤收集,并在100℃干燥。以DMAc进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPA-A。

[0113] 制备例B2(二胺单体(2)+二酰氯生成聚酰胺)

[0114] 同制备例B1的步骤,但将二胺单体(1)替换为二胺单体(2):N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-1,4-苯二胺(N,N'-bis(4-aminophenyl)-N,N'-di(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylenediamine)。所得产物此后简称为TPPA-A。

[0115] 制备例B3(二胺单体(3)+二酰氯生成聚酰胺)

[0116] 同制备例B1的步骤,但将二胺单体(1)替换为二胺单体(3):N,N'-双(4-氨基苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-联苯二胺(N,N'-bis(4-aminophenyl)-N,N'-di(4-methoxyphenyl)-4,4'-biphenyldiamine)。所得产物此后简称为TPB-A。

[0117] 制备例B4(聚酰胺的共聚物)

[0118] 由类似制备例B1的步骤,将二胺单体(2)和二胺单体(3)以相同的比例进行制备(TPPA:TPB=1:1)。称取251.31mg(0.5mmol)的二胺单体(2)、289.35mg(0.5mmol)的二胺单体(3),搅拌并在冰/丙酮浴冷却至-20℃。之后,将0.40ml的环氧丙烷加入到混合物中,并将

183.0mg (1.0mmol) 的己二酰二氯加入到混合物中。然后将混合物在-10℃下搅拌1小时,接着于室温下搅拌2小时。所得聚合物溶液倒入400ml甲醇中。沉淀的聚合物通过过滤收集,并在100℃干燥。以DMAc进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPPA-TPB-A。

[0119] 制备例C1 (二胺单体 (1) + 二酸酐生成聚酰亚胺)

[0120] 称取577mg的二胺单体 (1) 与424mg的氢化均苯四甲酸二酐混合置于反应瓶中,再将2.33g的NMP作为溶剂加入反应瓶中,并将20mg的异喹啉催化剂加入反应瓶后均匀混合,加热至210℃后反应4小时即得黄色粘稠溶液。所得聚合物溶液倒入300ml甲醇中。沉淀的聚合物通过过滤收集,并在100℃干燥。以DMAc进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPA-I。

[0121] 制备例C2 (聚酰亚胺共聚物)

[0122] 称取428mg的二胺单体 (1)、246mg的2,2-双[4 (4-氨基苯氧基) 苯基]丙烷、与496mg的双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐混合置于反应瓶中,再将2.73g的NMP作为溶剂加入反应瓶中,并将少量20mg的异喹啉催化剂加入反应瓶后均匀混合,加热至210℃后反应4小时即得黄色粘稠溶液。所得聚合物溶液倒入300ml甲醇中。沉淀的聚合物通过过滤收集,并在100℃干燥。以DMAc进行聚合物的溶解再以甲醇再沉淀,此步骤重复两次后即完成纯化。所得产物此后简称为TPA-C。

[0123] 将上述制备例A1~A4、制备例B1~B4、制备例C1~C2的产物涂布在ITO玻璃基板上,烘烤后形成膜厚1μm的薄膜后,搭配0.1M的四丁基高氯酸铵(TBAP)/CH₃CN的电解质凝胶涂布在上述薄膜上。而紫精则独立溶于0.1M的四丁基高氯酸铵(TBAP)/CH₃CN中,将混合有紫精的电解质凝胶涂布在ITO玻璃基板上,烘烤后形成膜厚1μm的薄膜。各别对上述膜层施加电压并测量其光学吸收图(未显示)。根据光学吸收图所得的氧化还原电位结果如表1所示。

[0124] [表1]

[0125]

	第一氧化电位 (V)	第二氧化电位 (V)
紫精	-0.42 (蓝色)	-0.84 (蓝紫色)
制备例A1	0.95 (绿色)	--
制备例A2	0.75 (绿色)	1.10 (蓝色)
制备例A3	0.80 (红色)	1.05 (蓝色)
制备例A4	0.75 (绿色)	0.80 (棕黑色)
制备例B1	0.95 (绿色)	--
制备例B2	0.75 (绿色)	1.00 (蓝色)
制备例B3	0.80 (红色)	1.05 (蓝色)
制备例B4	0.75 (绿色)	0.80 (棕黑色)
制备例C1	1.25 (深蓝色)	--
制备例C2	1.25 (蓝色)	--

[0126] 根据实验可发现,紫精及所有的聚酰胺(制备例A1~A4及制备例B1~B4)在中性态(0V)时都是透明无色,而在氧化态(增加施加电压)时,在特定波长的吸收有明显的变化,并表现出每个聚酰胺独特的光谱吸收特性。紫精第一个氧化还原电位,在还原态下呈现蓝色。

使用TPPA单元的聚酰胺(制备例A2(TPPA-O)及制备例B2(TPPA-A)),在可见光区域波长蓝光区430nm和红光区600nm左右有较强的吸收峰,导致薄膜在第一氧化电位下转变成绿色。持续增加电压到第二氧化电位时,在835nm出现新的吸收峰,薄膜的颜色由绿色变为蓝色。使用TPB单元的聚酰胺(制备例A3(TPB-O)和制备例B3(TPB-A)),在486nm显示出很强的吸收峰,导致薄膜在第一氧化电位下转变为红色。持续增加电压到第二氧化电位时,薄膜从红色转变为蓝色。两发色团之间的差异主要是由于共轭长度,其中TPB-聚酰胺相对TPPA-聚酰胺来比较多了一个苯环,造成吸收红移。因此,通过这两个聚酰胺(TPPA-PA和TPB-PA)显著不同的吸收范围,可以有效地在可见光区进行颜色的调控。

[0127] 图2显示电致变色组合物各成分的重叠吸收光谱图。参照图2,可看到由氧化的聚酰胺(以制备例B2(TPPA-A)和制备例B3(TPB-A)为例)和还原的有机化合物(紫精;HV)的工作电压及特征吸收峰可以依次匹配并显示优异的互补色合并效果。当重叠制备例B2(TPPA-A)(第一氧化态为绿色)、制备例B3(TPB-A)(第一氧化态为红色)、和紫精(HV)(第一还原态为蓝色)的吸收光谱,其吸收范围几乎可以完全地覆盖了整个可见光区域,在可见光区具有良好的遮蔽效果。

[0128] 因为由芳香族和脂肪族二羧酸衍生的聚酰胺的电化学行为类似,所以下列比较例1~2、实施例1~2采用芳香族聚酰胺(制备例A2的产物(TPPA-O)及制备例A3的产物(TPB-O))作为例子来进行说明。首先,以上述产物制作电致变色元件。接着,测量电致变色元件中电致变色组合物的循环伏安(CV)图谱。

[0129] 电致变色元件

[0130] 比较例1(TPPA-O未搭配紫精)

[0131] 将制备例A2的产物(TPPA-O)于DMAc形成浓度为10(mg/ml)的溶液,取300 μ l滴涂到ITO玻璃基板(20mm $\times$ 30mm $\times$ 1mm,5 Ω /□)的有效区(25mm $\times$ 20mm),然后真空干燥,制备1 μ m的膜。以厚度50 μ m的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA(分子量12万)和0.15g的LiBF₄溶解在2.75g的丙烯碳酸酯(PC)中,形成0.7M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带或速干型环氧树脂密封后即得电致变色元件。

[0132] 上述电致变色元件中的电致变色组合物的循环伏安(CV)图谱如图3A所示。

[0133] 实施例1(TPPA-O搭配紫精)

[0134] 将制备例A2的产物(TPPA-O) DMAc形成浓度为10(mg/ml)的溶液,取300 μ l滴涂到ITO玻璃基板(20mm $\times$ 30mm $\times$ 1mm,5 Ω /□)的有效区(25mm $\times$ 20mm),然后真空干燥,制备1 μ m的膜。以厚度50 μ m的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA(分子量12万)溶解在2.75g的PC中,然后与0.15g的LiBF₄和0.06g的紫精(HV(BF₄)₂)混合,形成0.05M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带密封后即得电致变色元件。

[0135] 上述电致变色元件中的电致变色组合物的循环伏安(CV)图谱如图3B所示。

[0136] 比较例2(TPB-O未搭配紫精)

[0137] 将制备例A3的产物(TPB-O) DMAc形成浓度为10(mg/ml)的溶液,取300 μ l滴涂到ITO玻璃基板(20mm $\times$ 30mm $\times$ 1mm,5 Ω /□)的有效区(25mm $\times$ 20mm),然后真空干燥,制备1 μ m的膜。以厚度50 μ m的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA

(分子量12万)和0.15g的LiBF₄溶解在2.75g的PC中,形成0.7M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带密封后即得电致变色元件。

[0138] 上述电致变色元件中的电致变色组合物的循环伏安(CV)图谱如图4A所示。

[0139] 实施例2 (TPB-O搭配紫精)

[0140] 将制备例A3的产物(TPB-O)于DMAc形成浓度为10 (mg/ml)的溶液,取300μl滴涂到ITO玻璃基板(20mm×30mm×1mm, 5 Ω/□)的有效区(25mm×20mm),然后真空干燥,制备1μm的膜。以厚度50μm的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA(分子量12万)溶解在2.75g的PC中,然后与0.15g的LiBF₄和0.06g的紫精(HV(BF₄)₂)混合,形成0.05M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带密封后即得电致变色元件。

[0141] 上述电致变色元件中的电致变色组合物的循环伏安(CV)图谱如图4B所示。

[0142] 由图3A~图3B的比较可发现,相较于比较例1需要1.4V的驱动电压,实施例1所需要的驱动电压降低至0.9V。由图4A~图4B的比较可发现,相较于比较例2需要1.7V的驱动电压,实施例2所需要的驱动电压降低至1.1V。显示导入紫精(HV(BF₄)₂)可用较低的氧化电位来进行驱动。此效果可以归因于紫精(HV(BF₄)₂)可有效的捕捉电荷,不仅工作电压可以大大减少,也增强了整个电致变色元件的性能。

[0143] 实施例3 (TPPA-TPB-O共聚物搭配紫精)

[0144] 将制备例A4的产物(TPPA-TPB-O)于DMAc形成浓度为10 (mg/ml)的溶液,取300μl滴涂到ITO玻璃基板的有效区(25mm×20mm),然后真空干燥,制备250nm的膜。以厚度50μm的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA(分子量12万)溶解在2.75g的PC中,然后与0.15g的LiBF₄和0.06g的紫精(HV(BF₄)₂)混合,形成0.05M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带密封后即得电致变色元件。

[0145] 实施例4 (TPPA-O与TPB-O混合物搭配紫精)

[0146] 将制备例A2的产物(TPPA-O)和制备例A3的产物(TPB-O)混合于DMAc形成浓度为10 (mg/ml)的溶液,取300μl滴涂到ITO玻璃基板的有效区(25mm×20mm),然后真空干燥,制备250nm的膜。以厚度50μm的边框间隙胶定义两电极之间的距离,将1.25g的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA(分子量12万)溶解在2.75g的PC中,然后与0.15g的LiBF₄和0.06g的紫精(HV(BF₄)₂)混合,形成0.05M的电解质凝胶。将电解质凝胶涂布在涂有上述膜层的一侧,然后夹在两个电极(电极材料分别为:ITO玻璃基板)中间。最后以PI胶带密封后即得电致变色元件。

[0147] 实施例5 (TPPA-O与TPB-O混合物搭配紫精)

[0148] 制程同实施例4,但将制备例A2的产物(TPPA-O)和制备例A3的产物(TPB-O)形成的膜厚增加为1000nm。

[0149] 实施例6 (TPPA-A与TPB-A混合物搭配紫精)

[0150] 制程同实施例4,但将制备例A2的产物(TPPA-O)和制备例A3的产物(TPB-O)置换为制备例B2的产物(TPPA-A)和制备例B3的产物(TPB-A)的混合溶液,并将其形成的膜厚增加为1000nm。

[0151] 图5显示实施例3、4中电致变色组合物的循环伏安图谱。由图5所示CV曲线可观察

到实施例3、4表现出类似的可逆氧化还原行为,实施例3 (TPPA-TPB-0共聚物)的氧化电位为1.0V和1.1V、实施例4 (TPPA-0与TPB-0混合物)的氧化电位为1.0V和1.1V,确认成功包含TPPA和TPB电活性单位。

[0152] 图6A显示实施例3中电致变色组合物的穿透光谱图。图6B显示实施例4中电致变色组合物的穿透光谱图。由图6A、图6B得比较可观察到,实施例3、4的两种电致变色组合物在未施加电压时(0.0V)为中性态,穿透度高,装置呈无色透明,具有良好的透明度。当电压增加到1.1V后转变为氧化态(着色态),穿透度低,装置呈黑色,表示在氧化还原电位(1.1V)下,电致变色组合物中的可氧化聚合物和可还原有机化合物匹配良好,可得到色彩堆叠的特征,产生互补现象。

[0153] 图7显示实施例4、5中电致变色组合物的穿透光谱图。由图7可看到,实施例4(膜厚250nm)在未施加电压时(0.0V)为中性态,装置呈无色透明,具有良好的透明度。当电压增加到1.1V后转变为氧化态(着色态),穿透度在整个可见区域和近红外区域(800-1100nm)的吸收带减少,装置呈暗绿色,尚未达到真正的黑色。相较之下,实施例5(膜厚1000nm)在未施加电压时(0.0V)为中性态,装置呈无色透明,具有良好的透明度。当电压增加到1.9V后转变为氧化态(着色态),穿透度整体显著地降低,装置呈真正的黑色。由此可知,适当地增加可氧化聚合物的膜厚有助于使氧化态(着色态)达到真正的黑色。

[0154] 图8显示实施例5、6中电致变色组合物的穿透光谱图。由图8可看到,实施例5、6在氧化态(着色态),穿透度整体显著地降低,装置均可呈现真正的黑色,且实施例6在中性态时,其穿透度更提高到80%以上,使装置的透明度进一步提升。

[0155] 图9显示实施例6中电致变色组合物的穿透光谱图。由图9可看到可见光和近红外区域的穿透度变化,从中性态的高透明度($T > 85\%$)至氧化态(着色态)的真正黑色($T < 6\%$),具有良好的光学对比度(ΔT)。此外,根据色度计数据显示,实施例6的电致变色元件在中性态时,其CIE 1976色度座标为 $L^*:96.8$ 、 $a^*:-2.0$ 、 $b^*:5.3$,而在氧化态(着色态)时的CIE 1976色度座标为 $L^*:8.6$ 、 $a^*:-4.0$ 、 $b^*:5.0$, L^* 的变化高于79% ($88.2 \Delta L^*$),显示实施例6的电致变色元件在中性态为透明而氧化态(着色态)呈现真正黑色。

[0156] 本发明提供的电致变色组合物具有低的驱动电压和电致变色稳定性,于透明显示器和相关的光学器件的应用具有高度潜力。此外,本发明提供的电致变色组合物于中性态可具有高透明度,在氧化还原状态可通过可氧化有机聚合物与可还原有机小分子所产生色彩的互补而降低穿透度,进而使电致变色组合物达到更深的颜色,甚至是真正黑色的特性。

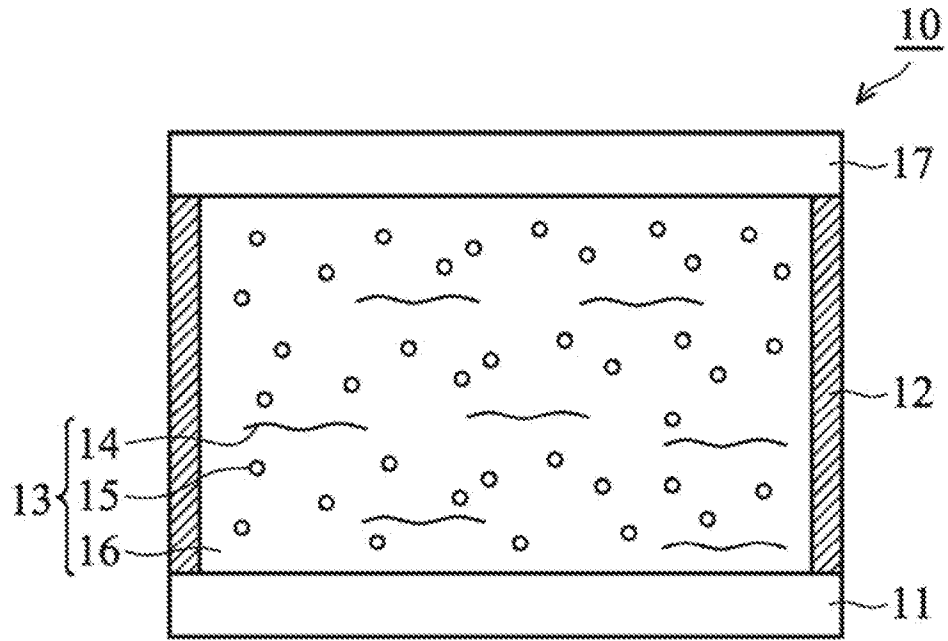


图1A

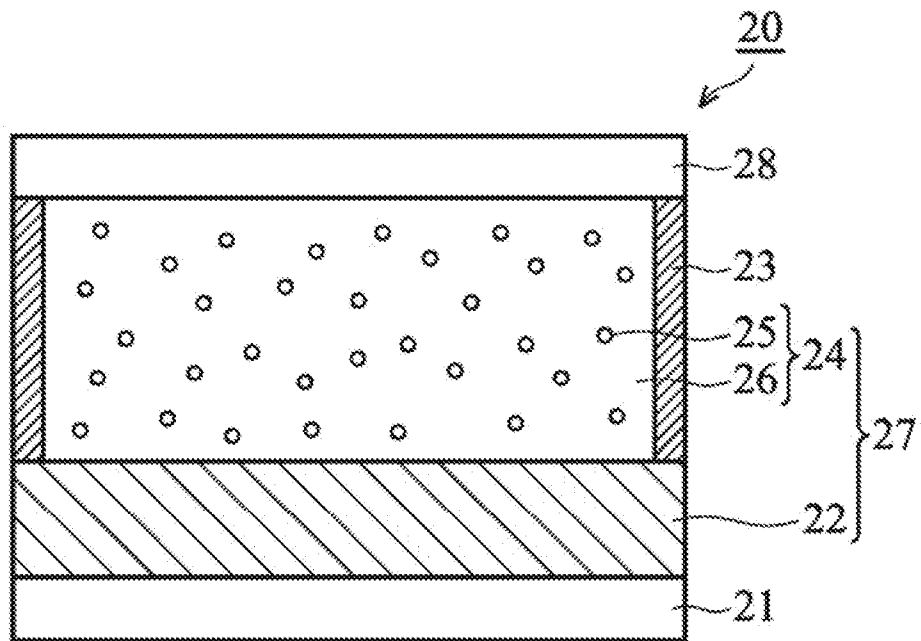


图1B

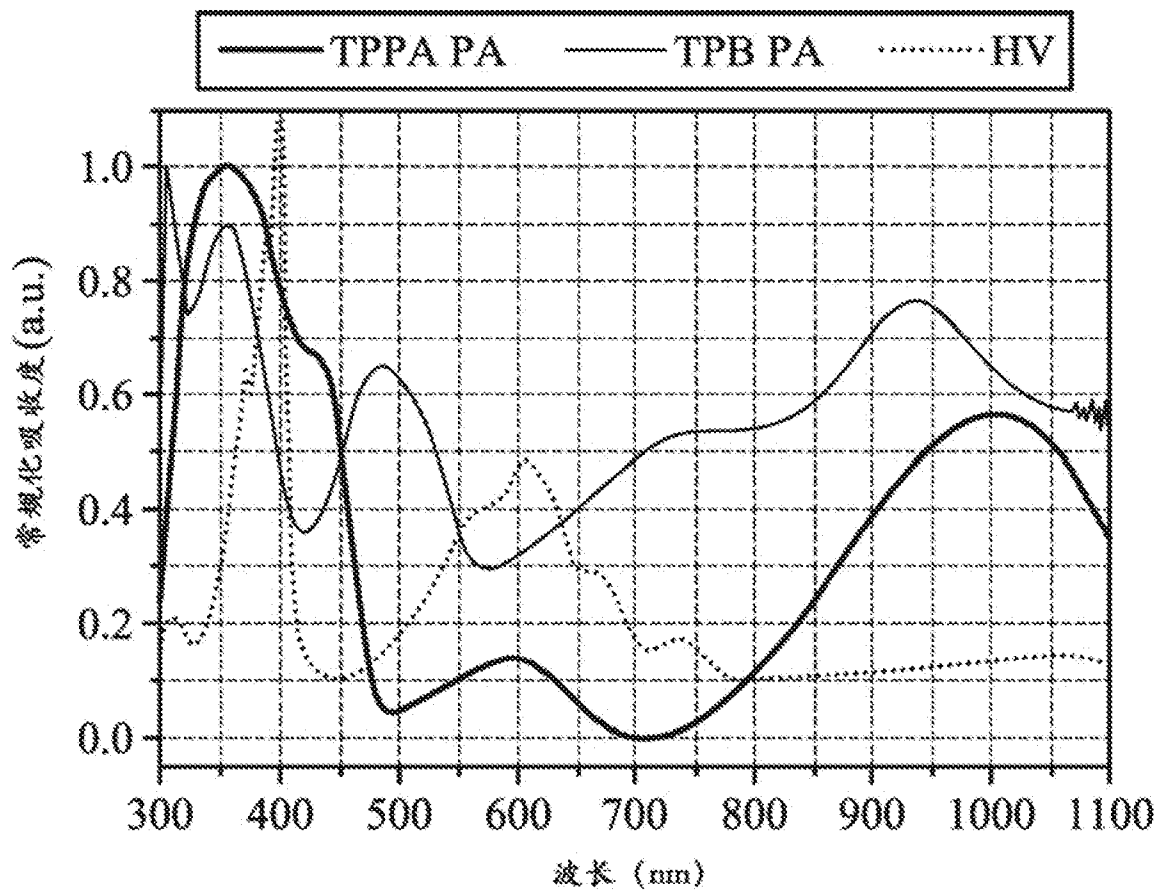


图2

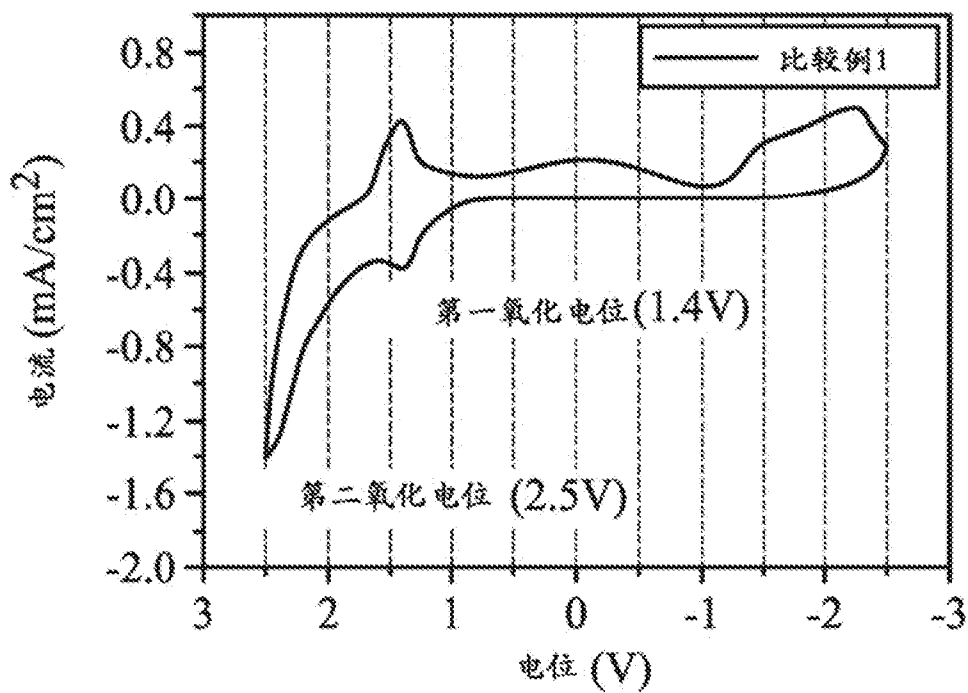


图3A

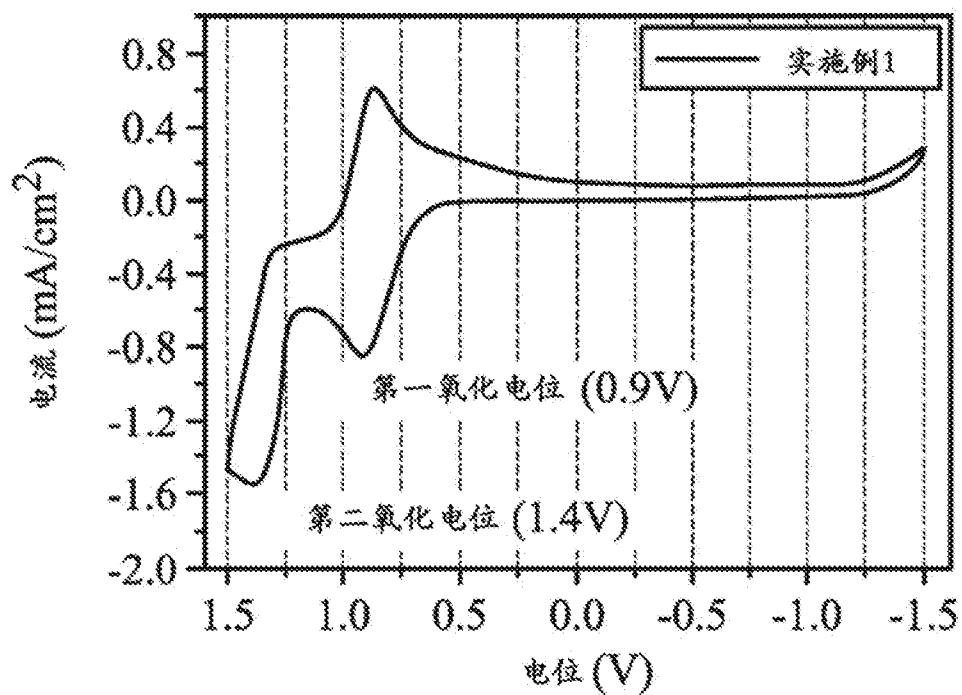


图3B

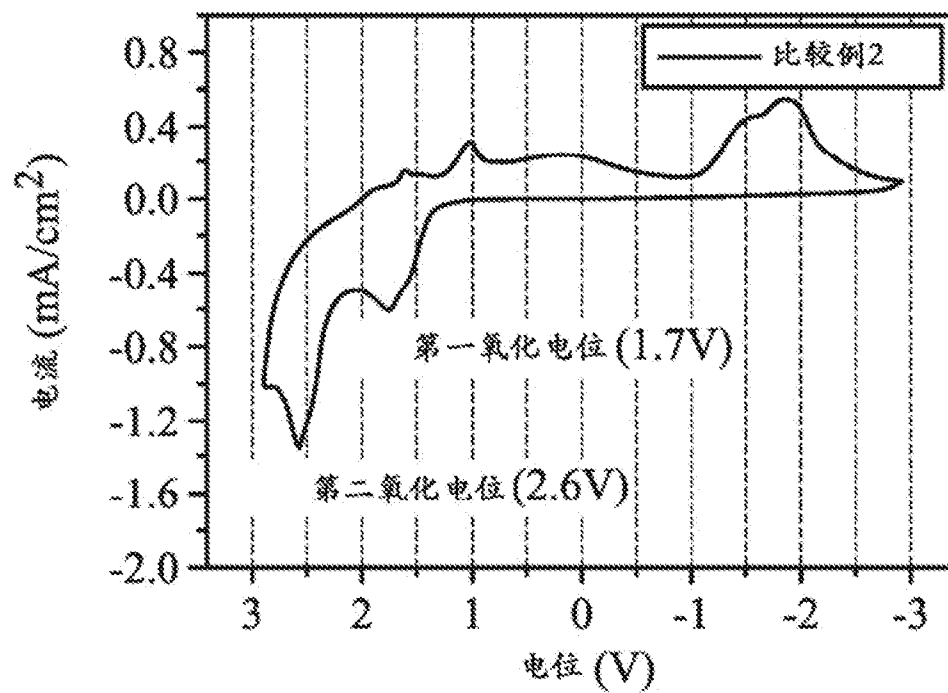


图4A

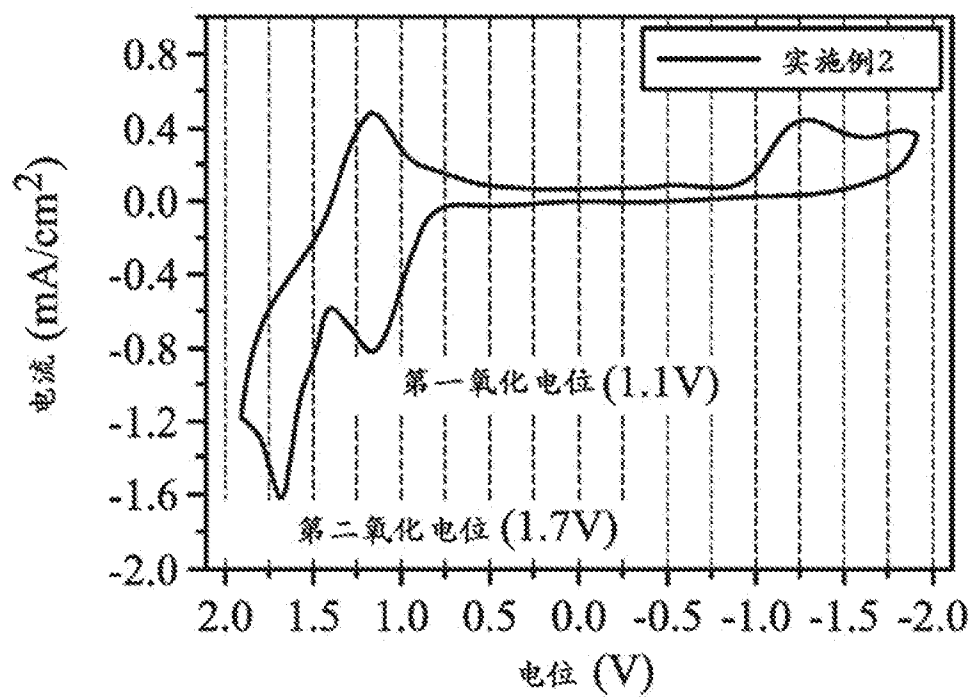


图4B

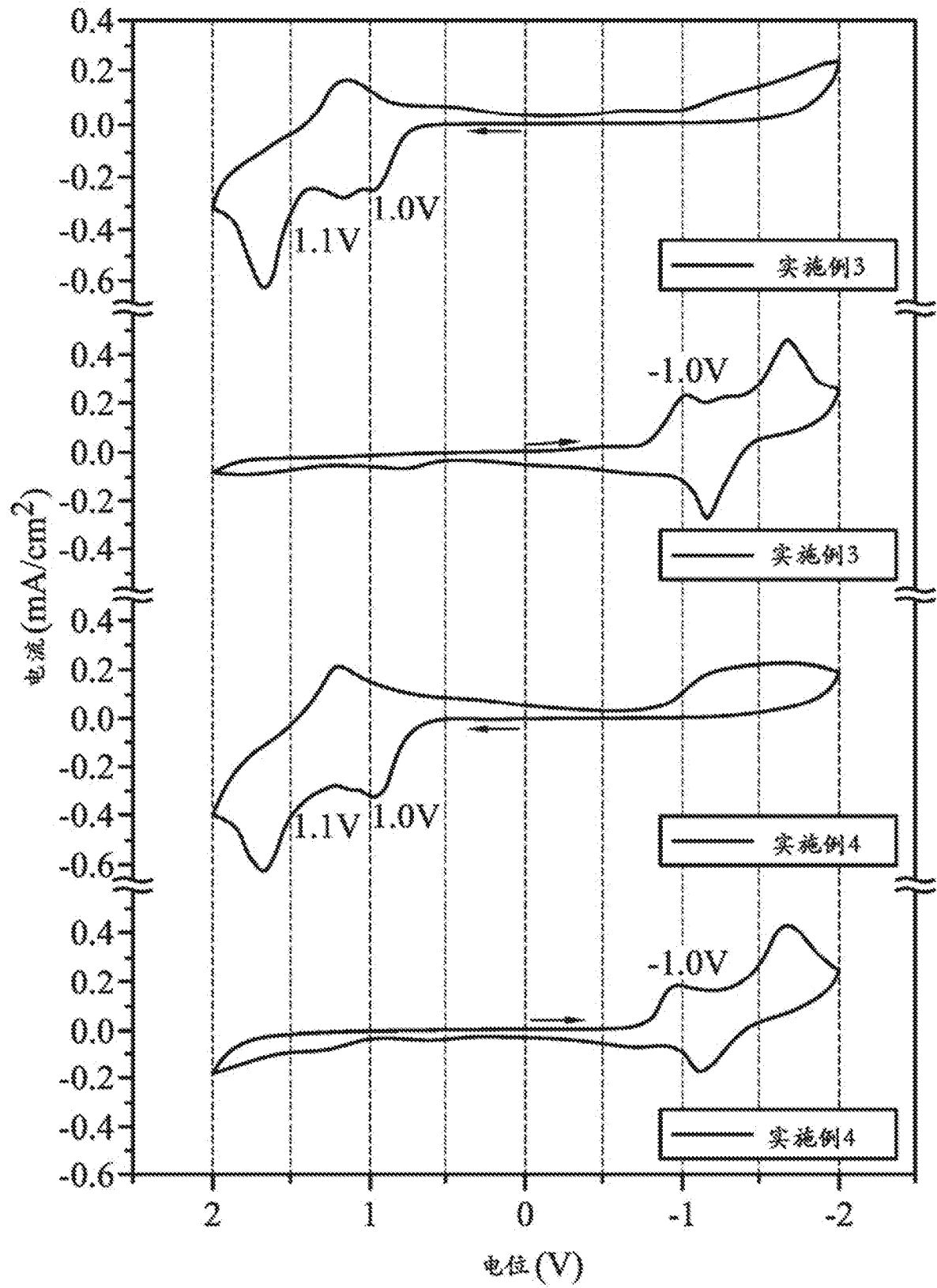


图5

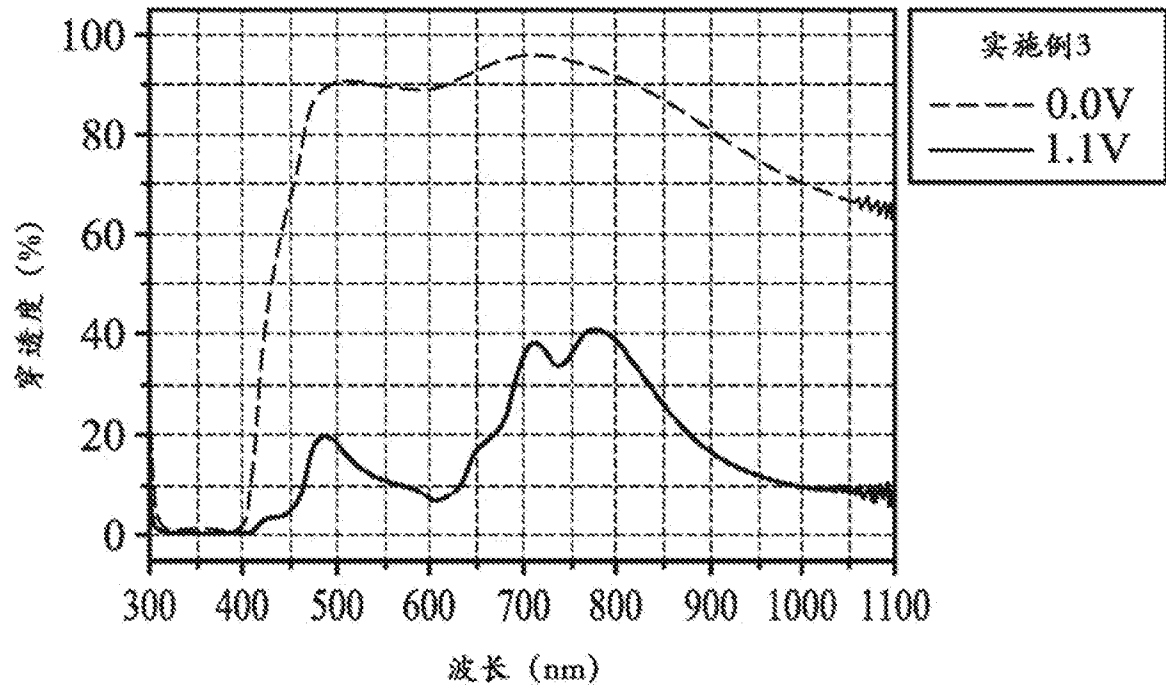


图6A

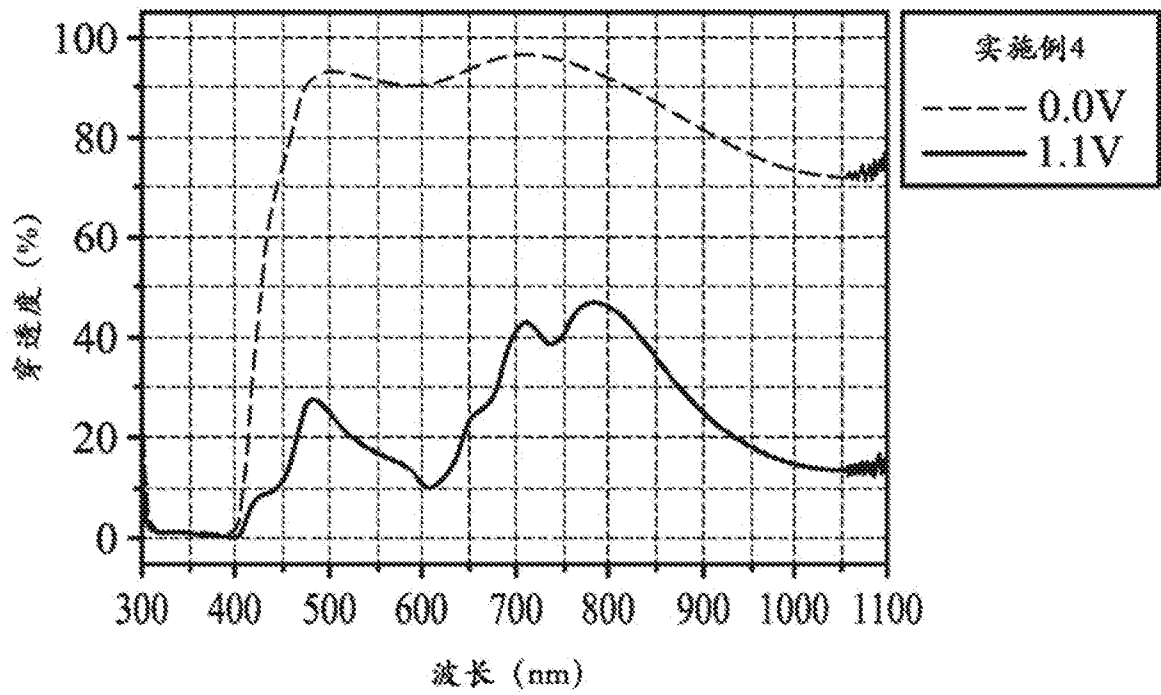


图6B

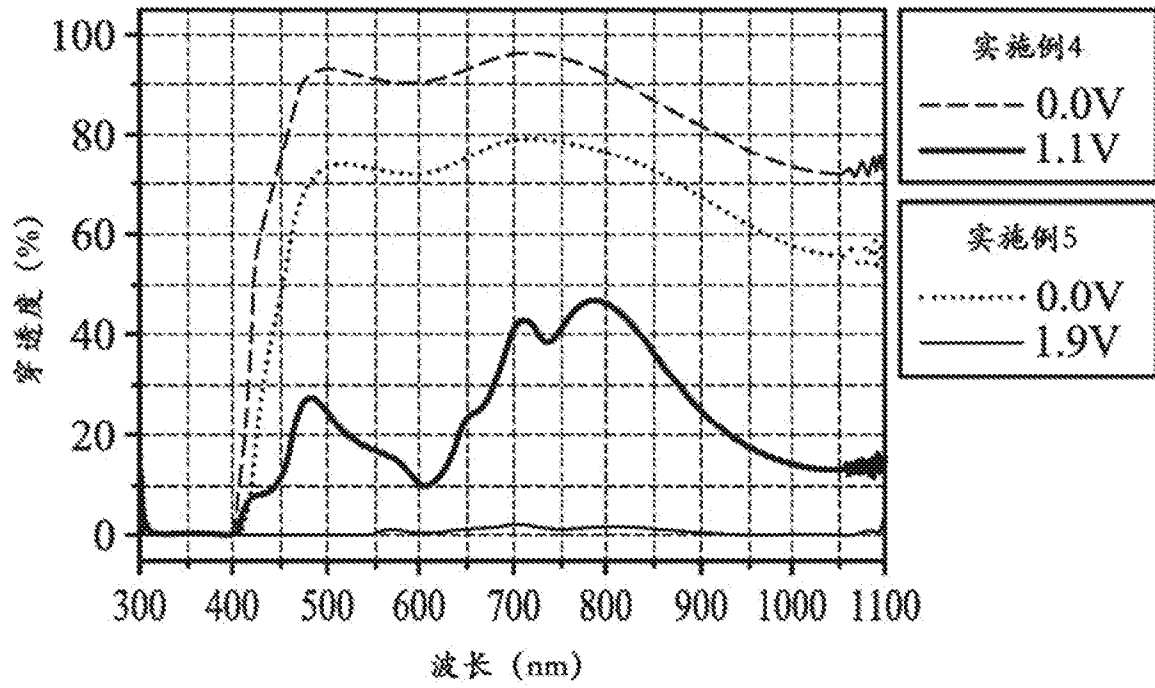


图7

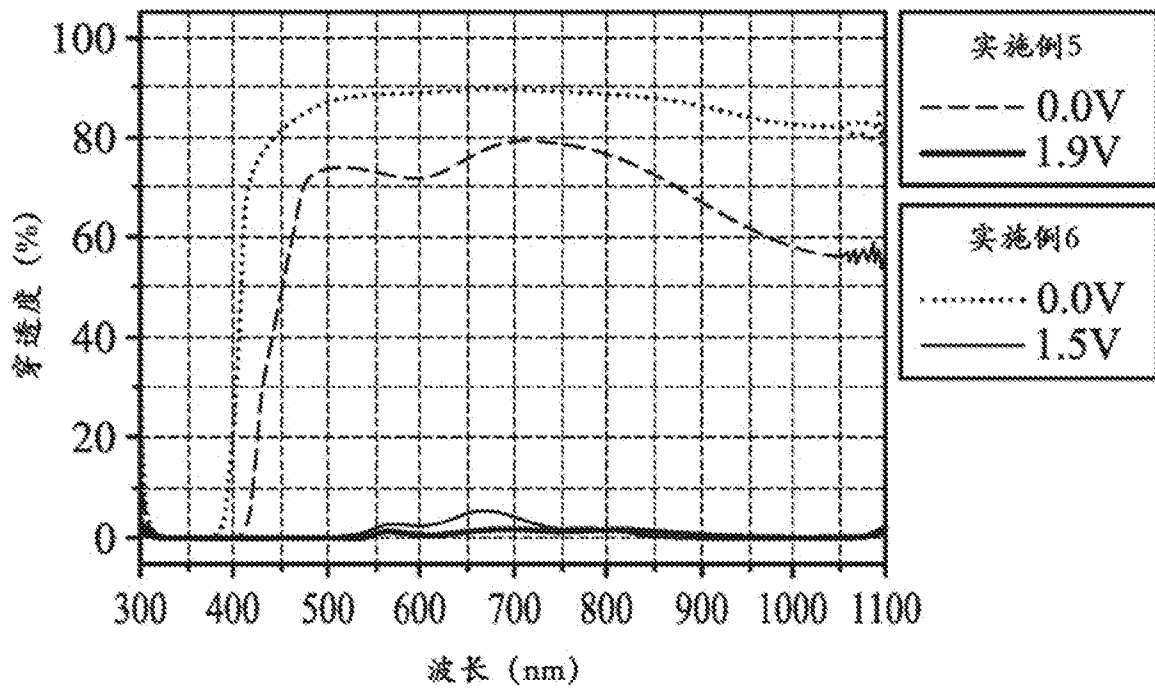


图8

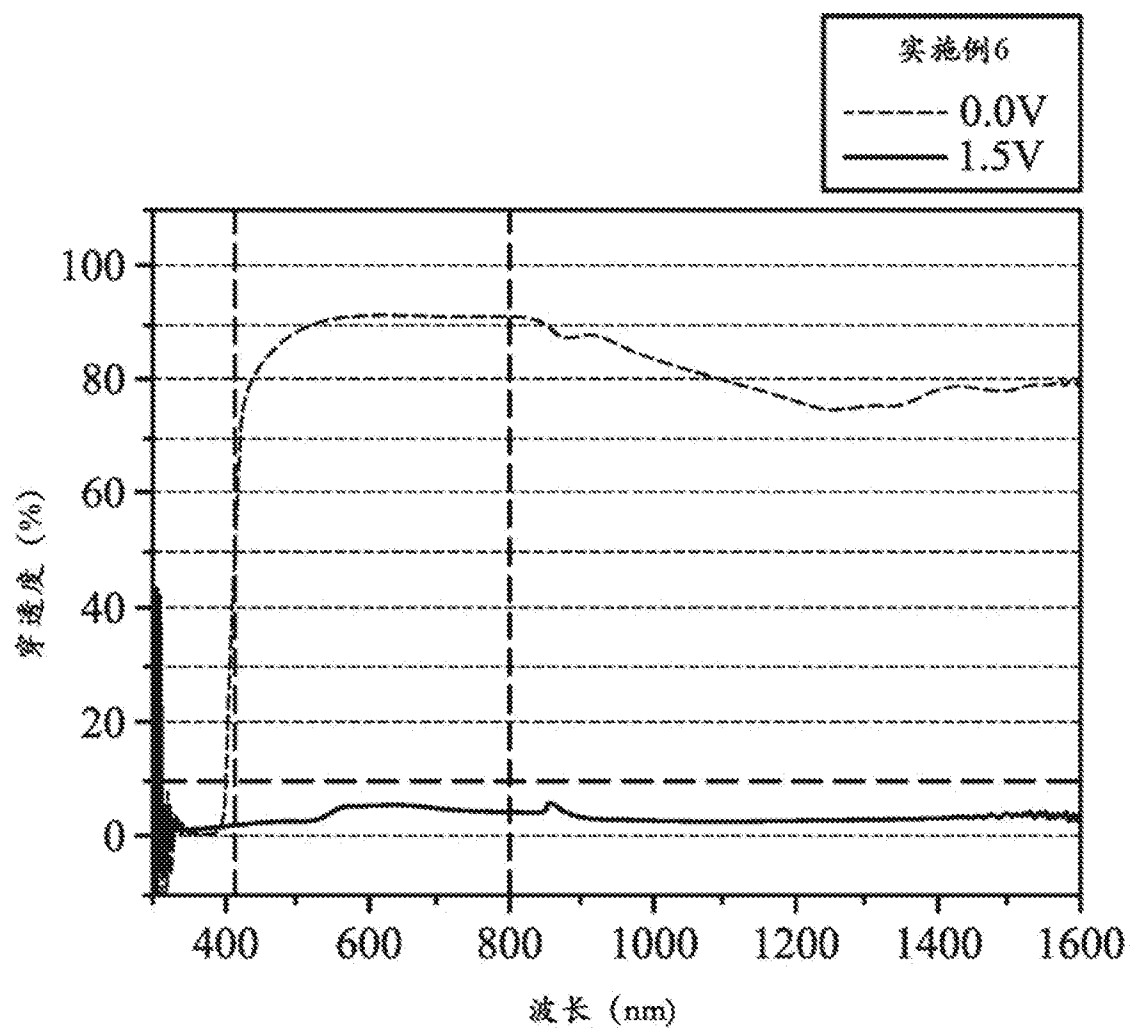


图9