论文

新型 1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 阴离子自由基复合物的合成及其电致变色性能

李洁, 李梦辉, 岑枝汉, 王国明, 傅相锴*

重庆市应用化学重点实验室; 西南大学化学化工学院; 西南大学应用化学研究所, 重庆 400715

*通讯作者, E-mail: fxk@swu.edu.cn

收稿日期: 2014-09-23; 接受日期: 2014-10-11; 网络版发表日期: 2015-03-10

doi: 10.1360/N032014-00256

摘要 以 1,2-二(4-吡啶基)乙烯、卤代烃、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)为原料, 合成了 4 种新型的 1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 阴离子自由基复合物(VBPDTCs), 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 对其结构进行了表征, 并研究了其电化学性质. 循环伏安研究表明, 它们均有 3 组明显的氧化还原峰, 且氧化还原可逆性好; 紫外吸收光谱表明, 它们均具有较低的能量带隙($E_g \leq 1.8 \text{ eV}$). 此外, 以 VBPDTCs 为原料组装的电致变色器件, 当施加 $-2.5 \sim +2.5 \text{ V}$ 电压时, 器件颜色在绿色和血红色间循环变化, 且变色效果明显. 研究表明, VBPDTCs 是一种具有广泛应用前景的新型电致变色材料.

关键词
VBPDs
VBPD-TCNQ 复合物
合成
电致变色
器件

1 引言

电致变色(electrochromic, EC)是指在外加电流或电场的作用下, 通过注入或抽取电荷(离子或电子), 材料的光学性能(透过率、反射率、吸收率和发射率等)在可见光波长范围内产生稳定的可逆变化, 在外观上表现为颜色等光学性质的可逆变化^[1]. 近年来, 电致变色材料因性能优异, 具有节能环保的特征, 且符合人类对未来智能材料的发展要求, 而受到了学术界和产业界的普遍关注. 相比于无机电致变色材料, 有机电致变色材料因其光学性能优良、易于通过分子设计来优化性能而得到深入研究^[2]. 因此, 有机电致变色材料广泛应用于信息显示器件^[3,4]、电致变色灵巧窗^[5]、防炫目后视镜^[6,7]等方面. 紫精(1,1-二烷基-4,4'-联吡啶双季铵盐)^[8-11]因具有很好的循环可逆性、稳定的氧化还原特性, 是目前 EC 器件广泛应用的有机电致变色材料^[12]. 本课题组^[13]在广泛研究

紫精的基础上, 发展了系列具有较大共轭结构的 1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐衍生物(VBPDs). 它们与紫精结构相似, 且具有更大的共轭结构, 热稳定性良好, 氧化-还原及电化学可逆性好, 颜色变化明显等优良特性. 与紫精相比, VBPDs 除显示蓝紫色, 还显示出有机电致变色材料中较少见而宝贵的红色, 扩大了有机电致变色材料的色彩谱带范围.

紫精因在 EC 器件的阴极得到电子而变色, 因此常称作阴极电致变色材料. Byker 等^[7]选用另一种在 EC 器件阳极失去电子而变色的材料与其组成互补型电致变色器件, 制得了性能比单独使用紫精更优越的互补型 EC 器件. 即两种电致变色材料同时存在, 既分别起到电致变色显示作用, 又形成互补. 一般的阳极有机电致变色材料包括苯二胺^[8]、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)、苯并噻唑、吩噻嗪等^[14], 但对其研究大多不够充分, 且部分带有底色, 这些阳极电致变色材料在电致变色器件中还未得到充分研究

和实际应用. 其中, TCNQ 为无色或浅黄色, 其阴离子自由基为绿色, 因此准确地讲, 是 TCNQ 阴离子自由基作为电致变色材料, 在阳极失去电子转化为 TCNQ 中性分子而发生颜色变化, 从绿色变为无色. 最近, 本课题组^[15]将 TCNQ 阴离子自由基取代紫精中的溴阴离子, 合成出了紫精-TCNQ 盐自由基复合物, 这是一类集阴极电致变色材料和阳极电致变色材料为一体的新型复合物分子, 是一类新型的复合有机电致变色材料. 研究发现, 紫精-TCNQ 盐自由基复合物由于用 TCNQ 阴离子自由基取代了紫精双季铵盐中的阴离子(如对电化学稳定性有影响的卤阴离子 Br^- 等), 不仅能显著改善紫精的电致变色性能, 如循环稳定性、响应时间^[15-17]等, 还具有多色显示的优势.

目前, 开发新型电致变色材料, 扩大电致变色材料的色彩谱带范围, 仍然是电致变色领域的主要研究目标. 本文以 1,2-二(4-吡啶基)乙烯、卤代烃和 TCNQ 为原料, 合成了 4 种新型的 1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 阴离子自由基复合物(VBPDTCs), 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 对其结构进行了表征. 通过循环伏安、紫外吸收对 4 种新型自由基复合物的电化学性质进行了初步研究, 并以 VBPDTCs 为原料组装了电致变色器件, 研究了该器件的电致变色性能和变色效果. VBPDTCs 的合成路线如图 1 所示.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

1,2-二(4-吡啶基)乙烯(98%, Alfa Aesar, 美国), 碘甲烷(AR, 艾科试剂, 中国), 溴丙烯(AR, 常州新华

活性材料研究所生产, 中国), 溴代异戊稀(AR, 广拓化学, 中国), 溴化苄(99%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 中国), TCNQ (99%, Alfa Aesar, 美国). 其他试剂及溶剂均为市售分析纯, 所有试剂在使用之前都经过纯化以及干燥.

2.2 LiTCNQ 的制备

将 0.16 mol (22 g) LiI 溶于装有 50 mL 乙腈的圆底烧瓶中并煮沸, 同样地, 0.072 mol (14.70 g) TCNQ 溶于 1000 mL 乙腈的圆底烧瓶中并煮沸, 缓慢地将煮沸的 LiI 倒入煮沸的 TCNQ 中, 室温静置 4 h, 抽滤, 50℃烘干, 得到紫色固体 14.64 g, 收率为 95.5%.

2.3 VBPDTCs 的合成

2.3.1 1,1-二甲基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 复合物

将 10 mmol (1.82 g) 1,2-二(4-吡啶基)乙烯加入乙腈中, 然后将 25 mmol (3.55 g) 的碘甲烷缓慢滴入, 于 30℃下恒温搅拌 72 h, 加入两倍体积的乙醚作沉淀剂, 抽滤, 50℃烘干后得到橘黄色固体 1,1-二甲基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵碘盐 **2a** 3.3 g, 收率 71%; 将 5 mmol (2.33 g) 的橘黄色固体 **2a** 溶于 20 mL 乙醇中并缓慢加入到煮沸的溶有 10 mmol (0.416 g) LiTCNQ 的乙醇溶液中, 回流, 冷却抽滤, 用乙醇和乙醚洗涤, 50℃烘干, 得到黄褐色固体 **3a** 2.8 g, 收率: 90%. ^1H NMR ($\text{CH}_3\text{CN}-d$, 600M, δ ppm): 8.13 (d, $J=5.4$, 4H), 7.79 (d, $J=4.8$, 2H), 7.5 (s, 6H), 5.79 (d, $J=1.2$, 4H). ^{13}C NMR: 147.49, 135.05, 130.03, 127.12, 63.95. FI-IR (KBr, cm^{-1}): 3036, 3009, 2645, 2178, 2154, 1632, 1578, 1473, 758, 716, 478.

图 1 VBPDTCs 的合成路线

2.3.2 1,1-二丙烯基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 复合物

操作同 2.3.1 小节, 将碘甲烷换成溴丙烯 25 mmol (3.02 g), 得到浅黄色固体 1,1-二丙烯基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵溴盐 **2b** 2.8 g, 收率 66%; 将 **2a** 换成 **2b** 5 mmol (2.12 g), 如上与 10 mmol (0.416 g) LiTCNQ 反应, 50℃烘干后得到 2.55 g 棕色晶体 **3b**, 收率 75.6%. ^1H NMR ($\text{CH}_3\text{CN-d}$, 600M, δ ppm): 8.61–8.67 (b, d, 4H), 8.06–8.13 (b, d, 4H), 7.76 (s, 2H), 5.53–5.59 (m, 2H), 5.25–5.32 (m, 4H), 4.71 (d, $J=12.6$, 4H). ^{13}C NMR: 146.49, 138.39, 130.67, 130.24, 129.81, 117.86, 66.65. FI-IR (KBr, cm^{-1}): 3085, 3054, 2639, 2176, 1647, 1596, 1503, 1470, 793, 718, 549.

2.3.3 1,1-二苄基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 复合物

操作同 2.3.1 小节, 将碘甲烷换成溴化苄 25 mmol (4.28 g). 得到 3.5 g 浅黄色固体 1,1-二苄基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵溴盐 **2c**, 收率 67%; 将 **2a** 换成 **2c** 5 mmol (2.62 g), 如上与 10 mmol (0.416 g) LiTCNQ 反应, 产品在 50℃烘干后得到 3.10 g 紫色晶体 **3c**, 收率 80.0%. ^1H NMR ($\text{CH}_3\text{CN-d}$, 600M, δ ppm): 8.67 (d, $J=4.2$, 4H), 8.13 (s, 4H), 7.73 (d, $J=3$, 4H), 6.92 (d, $J=9$, 6H), 6.19 (d, $J=6.2$, 2H), 5.59 (d, $J=5.63$, 4H), 5.31 (d, $J=5.4$, 4H). ^{13}C NMR: 146.34, 139.56, 134.40, 131.35, 130.28, 129.53, 126.81, 117.84, 63.40. FI-IR (KBr, cm^{-1}): 3091, 3056, 2648, 2186, 2159, 1649, 1582, 1504, 1463, 822, 723, 477.

2.3.4 1,1-二异戊烯基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐-TCNQ 复合物

操作同 2.3.1 小节, 将碘甲烷换成溴代异戊稀 25 mmol (3.73 g). 得到 3.44 g 浅黄色固体 1,1-二异戊烯基-1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵溴盐 **2d**, 收率 71.6%; 将 **2a** 换成 5 mmol (2.40 g) **2d**, 与 10 mmol (0.416 g) LiTCNQ 反应, 产品于 50℃烘干后得到 2.64 g 墨蓝色固体 **3d**, 收率 72.0%. ^1H NMR ($\text{CH}_3\text{CN-d}$, 600M, δ ppm): 8.7 (s, 4H), 8.2 (s, 4H), 7.7 (d, $J=9$, 2H), 6.9 (s, 2H), 4.5 (d, $J=8.4$, 4H), 4.35 (s, 12H). ^{13}C NMR: 146.34, 139.39, 128.01, 127.68, 126.39, 117.90, 65.69, 31.75, 10.91. FI-IR (KBr, cm^{-1}): 3051, 2912, 2182, 2156, 1650, 1580, 1520, 1463, 829, 755, 563.

2.4 循环伏安测试实验

本实验在三电极系统中进行, 即以铂丝电极为对电极, 铂电极为工作电极, $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol/L NaCl}(\text{aq})$ 电极为参比电极. 以 0.1 mol/L KCl 作为支撑电解质, 样品浓度为 0.5 mmol/L 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液 (NMP), 在室温下进行扫描, 速率为 100 mV, 电压为 $-1.5 \sim +1.5 \text{ V}$ 范围内进行循环伏安测试.

2.5 紫外吸收测试

将浓度为 0.5 mmol/L 的 VBPDTCS 以及 0.1 mol/L 二茂铁溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 使其浇铸到 ITO 玻璃上, 组装成简易的三明治型电致变色器件. 将其 ECD 放置在紫外-可见分光光度计的样品槽里, 施加等梯度的电压(0、1.5、2.0、2.5、3.0 V), 获得它们在不同电压下的紫外吸收光谱.

2.6 三明治型电致变色器件的组装

以 VBPDTCS 为电致变色显示材料的全固态电致变色器件如本课题组过去报道的文献组装^[13,18], 由工作电极、聚合物电解质以三明治夹层结构组成. 工作电极由 VBPDTCS、稳定剂二茂铁($\text{Fc}(\text{II})$)和聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)溶解于乙醇后用旋涂法均匀地涂在 ITO 透明导电玻璃(50 Ω/sq , 3 $\text{cm} \times 4 \text{ cm}$)的导电面, 于 50℃真空干燥形成 EC 薄膜层. 聚合物电解质层用 P(MMA-VAc)与 LiClO_4 及碳酸丙烯酯(PC)^[19,20]溶解于 THF 后用旋涂法均匀地涂在另一 ITO 透明导电玻璃上, 于 50℃真空干燥作为离子导体 PE 薄膜层, EC 薄膜层与 PE 薄膜层相对对齐、压实, 边缘用电子绝缘密封胶 UV411 (北京海斯迪克新材料有限公司, 中国)密封, 在 EC 层与 PE 层两边预留露出的 ITO 导电玻璃处分别接上电触头, 然后连接电源, 调节外加电压, 在适当的外加电压范围内, 电致变色器件将显示不同的颜色. 三明治型电致变色器件结构为 ITO/(EC+PE)/ITO (ITO 为透明导电薄膜层作为电致变色器件的两个电极, EC 为电致变色材料层, PE 为电解质材料层), 如图 2 所示.

3 结果与讨论

3.1 电化学性质研究

循环伏安测试可以较深入地研究 VBPDTCS 复合

图2 EC 器件结构(网络版为彩图)

物的电化学性能. 图3是复合物VBPDTCS的循环伏安曲线. 图3中溶剂为*N*-甲基吡咯烷酮溶液, 样品浓度为 0.5 mmol, 0.1 mol/L KCl 作为支撑电解质, 扫描速率为 100 mV/s.

由图可知, VBPDTCS 具有 3 组明显的氧化还原峰, 且 3 组氧化还原峰的峰型也很相似. 4 个复合物的一组峰 a_1/a_2 ($-0.52 \sim -0.45$ V), b_1/b_2 ($-1.17 \sim -1.00$ V), c_1/c_2 ($-0.46 \sim -0.42$ V), d_1/d_2 ($-0.50 \sim -0.44$ V) 是阳离子

自由基在其中一个 N^+ 和 N 之间的氧化还原引起的, 另一组峰 a_3/a_4 ($-0.29 \sim -0.21$ V), b_3/b_4 ($-0.84 \sim -0.39$ V), c_3/c_4 ($-0.32 \sim -0.21$ V), d_3/d_4 ($-0.32 \sim -0.18$ V) 是阳离子自由基中另一个 N^+ 和 N 之间的氧化还原引起的, 第三组峰 a_5/a_6 ($0.21 \sim 0.31$ V), b_5/b_6 ($0.54 \sim 0.72$ V), c_5/c_6 ($0.19 \sim 0.31$ V), d_5/d_6 ($0.16 \sim 0.30$ V) 是 TCNQ 阴离子自由基和 TCNQ 之间的氧化还原引起的^[15]. 经过多圈扫描后, 复合物 **3a~3d** 的峰型和峰位置几乎不发生变化, 表明它们均具有优良的电化学可逆性和稳定性.

从图3可以看出, 与复合物 **3a**、**3b** 相比, **3c**、**3d** 循环伏安曲线形成的图形在纵坐标方向上增加了许多, 显示的氧化还原峰更明显. 这可能是由于 **3c**、**3d** 比 **3a**、**3b** 有较大的共轭基团, 扩大了电子的离域范围, 提高了电子的转移能力.

另外, 由图3还可发现, 复合物 **3a~3d** 比相应的 VBPDs (**2a~2d**)^[13] 的氧化还原峰明显, 且氧化还原电位比 VBPDs (**2a~2d**) 更低^[13], 表明由于 TCNQ 阴离子自由基取代了卤阴离子, 提高了该类复合物的氧化还原可逆性, 降低了驱动电压, 从而复合物的变色性能更好^[21]. 另外, 由于 TCNQ 的引入, 在 VBPDs 原有电致的基础上增加了 TCNQ 的电致变色性能, 增

图3 复合物 **3a~3d** 的循环伏安图. (a) **3a**; (b) **3b**; (c) **3c**; (d) **3d**

加了显示色彩, 提高了氧化还原可逆性、稳定性和使用寿命.

3.2 紫外-可见光吸收

检验电致变色材料在变色前后光学性质变化的最佳途径是进行光谱电化学性能测试. 可根据其中得到的电致变色材料的光学变化性能, 从而推导其电子结构信息, 如能带间隙(E_g).

图 4 为 VBPDTCs 的紫外-可见吸收光谱图. 从图谱中可以看出, 复合物 **3a~3d** 有 3 个相似的吸收峰 (380、460、620 nm), 说明复合物 **3a~3d** 具有相同的生色团, 它们之间的差异主要是由取代基不同决定的. 380 nm 处的吸收峰大致符合中性 TCNQ 的吸收峰^[21]; 460 nm 处的吸收峰是由于 VBPDs 部分的 $\pi-\pi^*$

跃迁所致^[13,22,23]. 当施加电压改变时, 460 nm 处的吸收减小, 同时在 385、620 nm 处的吸收增大, 从而使得器件颜色发生改变. 此外, 从实验中得到, 组装的 ECD 的最小驱动电压为 1.5 V, 随着电压在一定范围内的不断增大, 它们的紫外可见吸收峰的变化也相应增大, ECD 的颜色也逐渐加深. 当施加电压超过 3.5 V 时, 器件的颜色变化缓慢, 几次循环通电后, 颜色就不再发生可逆变化, 器件被烧坏.

根据紫外吸收图, 利用普朗克方程($E_g=1241/\lambda_{\text{onset}}$)^[24], 可以计算复合物 **3a~3d** 的能量带隙 E_g . 计算结果见表 1.

表 1 列出了复合物 **3a~3d** 的氧化电位 E_{ox} 、 $E_{\text{p},1/2}$ 、最大吸收波长 λ_{max} 、起始吸收波长 λ_{onset} 和能量带隙 E_g . **3a~3d** 计算的能量带隙 E_g 分别为 1.71、1.80、1.62、

图 4 复合物 **3a~3d** 在 NMP 溶液中 ITO 上分别施加 0、1.5、2.0、2.5、3.0 V 电压下的紫外可见吸收. (a) **3a**; (b) **3b**; (c) **3c**; (d) **3d**

表 1 VBPDTCs 的光电参数

Complexes	E_{ox} (V)	$E_{\text{p},1/2}$ (V)	$\lambda_{\text{abs, max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs, onset}}$ (nm)	E_g (eV)
3a	-0.52, -0.28, 0.22	-0.49, -0.26, 0.26	381, 619	723	1.71
3b	-0.45, -0.30, 0.20	-1.10, -0.28, 0.64	382, 617	688	1.80
3c	-0.72, -0.27, 0.99	-0.58, -0.27, 0.25	387, 675	768	1.62
3d	-0.49, -0.30, 0.16	-0.47, -0.25, 0.23	385, 600	691	1.79

1.79 eV, 与 VBPDs 相应的能量带隙(2.25、2.24、2.22、2.13 eV)^[13]相比, VBPDTCs 的能量带隙大大降低, 说明 TCNQ 阴离子自由基取代了卤阴离子后有利于降低能量带隙 E_g . 所以, 与 VBPDs 相比, VBPDTCs 最大吸收峰位置改变, 能量带隙降低也导致驱动电压降低.

3.3 电致变色性能

以图2所示结构的VBPDTCS电致变色器件为例,器件在施加1.5 V外加电压之前显示绿色,是TCNQ的颜色,且无颜色变化;当施加电压超过1.5 V时,器件显示红色,随着电压的增大,颜色变深,当施加电压为2.5 V时,颜色变为血红色.反向施加电压,红色迅速褪色,最后恢复显示绿色.图5为当施加电压1.5 V前和2.5 V时器件的颜色变化.简易未封装的液态ECD在周围环境稳定的情况下,循环次数可达到1500次以上.封装好的固态ECD,氧气和水蒸

气隔绝好,循环寿命可达到数十万次以上.

相同条件下, 此器件与以 VBPDs 为原料的 ECD 器件^[13]相比, 颜色变化不一样, 以 VBPDs 为原料的 ECD 器件是从无色变为玫瑰红色, 仅有一种色彩显示, 而以 VBPDTCs 为原料的 ECD 器件的颜色由绿色变为血红色, 有两种色彩显示, 且循环变化可控, 显然是由于 TCNQ 阴离子自由基取代了卤阴离子后导致了色彩变化不一样。

循环伏安图中第一对氧化还原峰(a_1/a_2 , b_1/b_2 , c_1/c_2 , d_1/d_2)对应 1,2-二(4-吡啶基)乙烯中的 N 从 +2 价到 +1 价时,其颜色变化从无色变为粉红色,如图 6(a)所示;第二对氧化还原峰(a_3/a_4 , b_3/b_4 , c_3/c_4 , d_3/d_4)对应 1,2-二(4-吡啶基)乙烯从 +1 价变为 0 价,如图 6(a)所示;第三对氧化还原峰(a_5/a_6 , b_5/b_6 , c_5/c_6 , d_5/d_6)对应 TCNQ 阴离子从 -1 价变为 0 价,其颜色变化从绿色变为浅黄色,如图 6(b)所示;而在实验过程中所看到的器件是红色与绿色的循环变化是由以上作用的叠加产生(图 6(c)).

图5 复合物 VBPDTS 的 ECD 在不同外加电压下的显色. (a) 施加 1.5 V 前; (b) 施加 2.5 V

图 6 复合物 VBPDTS 的电致变色机理

3.4 响应时间及透过率测试

透过率稳定性和响应时间短是衡量电致变色材料及其应用的两个重要的性质^[25]. 为了研究透过率, 将 VBPDTs 按上述方式组装为简易的三明治型 ECD, 然后进行响应时间和透过率的测试, 施加电压在 $-2.5 \sim +2.5$ V 之间循环, 通断电时间间隔为 5 s, 选择其 ECD 紫外吸收的最大吸收处的波长(385 nm)为参考波段^[25,26], 即可测定复合物 **3a~3d** 透过率随时间的变化过程. 如图 7 所示, 复合物 **3a~3d** 均具有良好的稳定性以及高的对比度. 复合物 **3a~3d** 的透过率变化($\Delta T\%$)分别为 42%、50%、49%和 40%. 对比可知, 复合物 **3a** 与 **3c** 透过率稳定性较好, 而 **3b** 与 **3d** 透过率稳定性略差, 在复合物 **3a** 中, 所引入的基团为甲基, 是一个饱和烷基, 比较稳定; 对于复合物 **3c**, 所引入的基团为苄基即苯与甲基, 也比较稳定, 而对于 **3b** 和 **3d**, 所引入的基团为烯丙基和异戊烯基, 与甲基和苄基相比不够稳定; 所以, 总体上是复合物 **3a** 与 **3c** 透过率稳定性较好, 而 **3b** 与 **3d** 透过率稳定性略差; 另外, 根据图 7 我们发现, 复合物 **3a~3d** 比相应的 VBPDTs **2a~2d**^[13] 的透过率提高了许多.

此外, 从应用的角度上讲, 通常 ECD 的透过率

变化 $\Delta T\%$ 高于 40%~45% 才具有实际的应用价值, 且 $\Delta T\%$ 越高性能越好, 应用前景越宽广. 对 ECD 的各因素和制作工艺逐项优化还可以进一步提高其透过率变化 $\Delta T\%$.

完成一次循环所需的时间称为响应时间, 一般而言, 响应时间定义为吸光度发生 95% 的变化所需的时间^[27,28]. 响应时间的快慢取决于电荷或离子进入或抽出电致变色层的速度^[29,30]. 而且, 褪色时间比着色时间快. 在施加电压的着色过程中, 阴极的电子通过乙烯基联吡啶双季铵盐复合物 $[\text{VBPDT}^{2+}(\text{TCNQ}^-)_2]$ 的导带注入, 使之还原为 $(\text{VBPDT}^+\text{TCNQ}^-)$, 颜色由绿色变为血红色. 同时 TCNQ^- 阴离子自由基从中心释放出来, 并向阳极迁移运动. 在反向施加电压的过程中, 阳极从 $(\text{VBPDT}^+\text{TCNQ}^-)$ 抽出电子, 使之氧化为 $[\text{VBPDT}^{2+}(\text{TCNQ}^-)_2]$, 颜色由血红色变回绿色, 如图 8 所示, 对于复合物 **3a~3d**, 着色分别需要 1.27、0.9、1.74、2.46 s, 褪色分别需要 0.72、0.8、1.72、0.95 s. 数据表明, 这 4 种化合物均具有较快的响应时间, 并且复合物 **3b** 表现出更快的响应时间. 之所以存在差异, 是因为它们的分子结构有差异, 这会影响到在氧化还原过程中, 电荷或离子注入或抽出的

图 7 385 nm, $-2.5 \sim +2.5$ V 条件下, 复合物 **3a~3d** 的透过率变化. (a) **3a**; (b) **3b**; (c) **3c**; (d) **3d**

图 8 脉冲电压为 ± 2.5 V 下, 复合物 **3a~3d** 的响应时间(385 nm). (a) **3a**; (b) **3b**; (c) **3c**; (d) **3d**

速度. 对 ECD 的各因素和制作工艺逐项优化还可以进一步提高响应时间.

着色效率是比较电致变色材料及器件的一个关键参数^[1]. 根据以下方程^[31], 可计算出在其紫外可见最大吸收波长处的着色效率^[15,18]和光密度:

$$\Delta OD = \log \left(\frac{T_b}{T_c} \right), \quad CE(\eta) = \frac{\Delta OD}{Q_d}$$

式中 T_c 和 T_b 分别表示着色和褪色时的透过率, Q_d 为氧化还原过程中注入/抽出的电荷量.

在最大吸收波长 385 nm 处, 根据公式, 可计算出复合物 **3a~3d** 的着色效率和光密度. 对于复合物 **3a**, 光密度为 0.54, 着色效率为 $580 \text{ cm}^2/\text{C}$; 对于复合物 **3b**, 光密度为 0.63, 着色效率为 $679 \text{ cm}^2/\text{C}$; 对于复合物 **3c**, 光密度为 0.66, 着色效率为 $693 \text{ cm}^2/\text{C}$; 对于复合物 **3d**, 光密度为 0.66, 着色效率为 $707 \text{ cm}^2/\text{C}$. 在复合物 **3a~3d** 中, **3c** 的光密度和着色效率较好, 这可能是由于引入了 π 电子密度高的芳香基团, 从而使光密度和着色效率都提高. 而且, 相同条件下, 与 VBPDs 相比^[13], 由于 TCNQ 阴离子自由基取代了卤

阴离子后, 光密度和着色效率均提高了.

3.5 ECD 的稳定性

ECD 的氧化、还原状态的循环稳定性也是决定电致变色器件实际运用的一个重要因素. 所以, 对复合物 **3a~3d** 在最大波长 385 nm 处的透过率进行了研究, 如图 9 所示. 经过 1000 次循环后, 复合物 **3a~3d**

图 9 ECDs 在 385 nm 处的稳定性测试

的透过率分别从 42% 变为 41%, 从 50% 变为 42%, 从 49% 变为 48%, 从 40% 变为 36%. 经过 1000 次循环后, 4 种复合物都表现出了良好的稳定性和重现性. 并且与 VBPDs 相比^[13], 透过率提高了.

4 结论

(1) 本文以 1,2-二(4-吡啶基)乙烯、卤代烃(碘甲烷、溴丙烯、溴代异戊稀、溴化苄)、TCNQ 为原料, 首次合成了 4 种新型的 1,2-二(4-吡啶基)乙烯双季铵盐

—TCNQ 阴离子自由基复合物; (2) 循环伏安研究表明, VBPDTCs 具有 3 组明显可逆的氧化还原峰, 说明它们具有良好的氧化还原可逆性和稳定性; (3) 紫外吸收表明, 它们具有较低的能量带隙, 是优良的电致变色材料; (4) 以 VBPDTCs 为原料组装了电致变色器件, 当施加 ± 2.5 V 电压时, 器件颜色在绿色和血红色间循环变化, 具有稳定的电致变色性能且变色效果明显.

总之, VBPDTCs 具有更好的稳定性、可逆性和使用寿命, 变色迅速且变色效果明显, 是一种应用前景广泛的电致变色材料.

致谢 本工作得到 2013 年“国家级大学生创新创业训练计划”(201310635037)资助, 特此致谢. 同时感谢任文山老师对本工作的支持和帮助.

参考文献

- Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR. *Fundamentals and Applications, Electrochromism*. New York: VCH Publisher, Inc., 1995
- Wang G, Fu XK, Huang J, Wu CL, Wu L, Deng J, Du QL, Zou XC. Syntheses and electrochromic and fluorescence properties of three double dithienyl-pyrroles derivatives. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 6352–6360
- Monk PMS. The effect of ferrocyanide on the performance of heptyl viologen-based electrochromic display devices. *Electroanal Chem*, 1997, 432: 175–179
- Bange K. Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1999, 58: 1–131
- Agrawal A, Cronin JP, Zhang R. Review of solid state electrochromic: coatings produced using sol-gel techniques. *J Sol Cells*, 1993, 31: 9–21
- Deb SK. Opportunities and challenges of electrochromic phenomena in transition metal oxides. *J Sol Energy Mater Sol Cells*, 1992, 25: 327–338
- Byker HJ. Electrochromics and polymers. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2015–2022
- Jiang QL, Fu XK, Chen ZJ. The synthesis of 1-ethyl-1'-(4-vinylbenzyl)-4,4'-bipyridinium chloride and iodide and its electrochromic property. *Chinese Chem Lett*, 2006, 17: 1447–1450
- Monk PMS, Hodgkinson NM, Partridge RD. The colours of charge-transfer complexes of methyl viologen: effects of donor, ionic strength and solvent. *Dye Pigments*, 1999, 43: 241–251
- Sydam R, Deepa M, Joshi AG. A novel 1,1'-bis[4-(5,6-dimethyl-1H-benzimidazole-1-yl)butyl]-4,4'-bipyridinium dibromide (viologen) for a high contrast electrochromic device. *Organic Electron*, 2013, 14: 1027–1036
- Koyuncu S, Gultekin B, Zafer C, Bilgili H, Can M, Demic S, Kaya I, Icli S. Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films. Electropolymerization and electrochromism. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5694–5702
- Wang G, Fu XK, Huang J, Wu CL, Wu L, Du QL. Synthesis of a new star-shaped 4,4'-bipyridine derivative and its multicolor solid electrochromic devices. *Org Electron*, 2011, 12: 1216–1222
- Deng J, Fu XK, Wang G, Wu L, Huang J. The synthesis and electrochemical study of new electrochromic materials vinylbipyridinium derivatives. *Electrochim Acta*, 2012, 85: 195–202
- Tu X, Fu XK, Jiang QL, Liu ZJ, Chen GD. The synthesis and electrochemical properties of cathodic-anodic composite electrochromic materials. *Dye Pigments*, 2011, 88: 39–42
- Wang GM, Fu XK, Deng J, Huang XM, Miao Q. Electrochromic and spectroelectrochemical properties of novel 4,4'-bipyridinium-TCNQ anion radical complexes. *Chem Physics Letters*, 2013, 579: 105–110
- Acker DS, Harder RJ, Hertler WR, Mahler W, Melby LR, Benson RE, Mochel WE. 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 6408–6409
- Melby LR, Mahler W, Mochel WE, Harder RJ, Hertler WR, Benson RE. Substituted quinodimethanes. 2. Anion-radical derivatives and complexes of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 3374–3387

- 18 Wang GM, Fu XF. Synthesis, electrochemical and electrochromic properties of novel 2,4,6-tri(pyridine-4-yl)pyridilium derivatives. *Organic Electron*, 2014, 15: 622–630
- 19 杨道均, 傅相锴, 龚永锋. P(VAc-MMA)为基体的聚合物电解质研究. *化学学报*, 2008, 66: 975–979
- 20 Yang DJ, Fu XK, Gong YF. Study on the preparation and performances of P(VAc-MMA)polymer electrolytes for lithium ion battery. *Chin J Polym Sci*, 2008, 26: 375–380
- 21 黄雪梅, 傅相锴, 贾紫永, 王国明. 4,4'-联苯二甲酸酯类化合物的电致变色性能及器件. *功能材料*, 2012, 43: 2492–2495
- 22 Wang G, Fu XF, Huang J, Wu L, Du QL. Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 6933–6940
- 23 Cea P, Lafuente C, Urieta JS, Lopez MC, Royo FM. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of a viologen derivative. *Langmuir*, 1998, 14: 7306–7312
- 24 Silverstein RM, Clayton Bassler G, Morrill TC. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1991
- 25 Yildiz E, Camurlu P, Tanyeli C, Akhmedov I, Toppare L. A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)-benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT. *J Electroceram*, 2008, 612: 247–256
- 26 Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR. *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- 27 Yigitsoy B, Varis S, Tanyeli C, Akhmedov IM, Toppare L. Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6561–6568
- 28 Wang G, Fu XK, Huang J, Wu L, Deng J. Synthesis, electrochemical and fluorescence properties of three new dithienylpyrroles bearing aromatic amine units. *Electroanal Chem*, 2011, 661: 351–358
- 29 Baioni AP, Vidotti M, Fiorito PA, Ponzio EA, Torresi SIC. Synthesis and characterization of copper hexacyanoferrate nanoparticles for building up long-term stability electrochromic electrodes. *Langmuir*, 2007, 23: 6796–6800
- 30 Jain V, Yochum H. Solid-state electrochromic devices via ionic self-assembled multilayers (ISAM) of a polyviologen. *Chem Phys*, 2008, 209: 150–157
- 31 Bechinger C, Burdis MS, Zhang GJ. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. *Solid State Commun*, 1997, 101: 753–756

Synthesis and electrochromic properties of new 1,2-vinylbipyridinium salts with TCNQ anionic radical

Jie Li, Menghui Li, Zhihan Cen, Guoming Wang, Xiangkai Fu*

The Key Laboratory of Applied Chemistry of Chongqing Municipality; College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University; Institute of Applied Chemistry, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding author (email: fxxk@swu.edu.cn)

Abstract: Four new type of electrochromic materials, 1,2-vinylbipyridinium salts with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) anion radical complexes (VBPDTCs) were synthesized with 1,2-di(4-pyridyl)ethylene, halides and TCNQ anionic radical. The structures of the complexes were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and IR. The investigation of cyclic voltammetry showed that the complexes have three obvious couples of redox waves, superior cycling stabilities and reversibilities. UV-Vis absorption spectra study demonstrated that the complexes possess relative low energy band gaps ($E_g \leq 1.8$ eV). In addition, electrochromic devices based on the VBPDTCs presented a stable and clear color change from green to red between -2.5 and $+2.5$ V. Therefore, the VBPDTCs are a promising new type of electrochromic materials.

Keywords: VBPDs, VBPD-TCNQ complexes, synthesis, electrochromic, devices