

基于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的离子液体电致变色电极

张笑宇, 刘永盛, 李 然, 李耀刚, 张青红, 侯成义, 李克睿, 王宏志

(东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 室温离子液体具有宽电化学窗口和良好的环境稳定性, 是电致变色器件的理想电解质。然而传统电致变色材料的晶格间隙较窄, 限制了离子液体中大尺寸离子的扩散, 且大离子反复脱/嵌会破坏传统电致变色材料的结构, 导致性能衰减。金属有机框架材料(MOFs)是一种具有拓扑结构的多孔晶态材料, 有望为离子液体中大尺寸离子的传输提供通道。本工作在导电玻璃表面制备了三苯基类 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ (HHTP=2,3,6,7,10,11-六羟基三苯并菲) MOF 薄膜, 并研究了 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体电解质中电化学和电致变色行为和性能。结果表明, 相对于传统的 LiClO_4/PC 和 NaClO_4/PC 电解质, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中表现出更低的接触电阻和更高的离子扩散效率, 电极的着色/褪色速度得到了显著提高(着色时间由 10.3 s 缩短至 8.0 s, 褪色时间由 23.6 s 缩短至 5.2 s)。同时, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中也具有更高的光调制范围和着色效率。这项工作展现出 MOFs/离子液体电化学体系在电致变色领域中的潜在应用价值。

关 键 词: 金属有机框架材料; 薄膜; 离子液体; 电致变色

中图分类号: TN303; TB389 文献标志码: A

$\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ Film-based Ionic-liquid Electrochromic Electrode

ZHANG Xiaoyu, LIU Yongsheng, LI Ran, LI Yaogang, ZHANG Qinghong,
HOU Chengyi, LI Kerui, WANG Hongzhi

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Room temperature ionic liquid shows wide electrochemical windows and good environmental stability, which is expected as an ideal electrolyte for electrochromic devices. However, the small crystal spacing of traditional electrochromic materials limits the diffusion of large ions in ionic liquid. Repeated deintercalation/intercalation of large ions could also destroy the structure of traditional electrochromic materials, resulting in performance degradation. Metal-organic frameworks (MOFs) are topologically porous materials with a large intrinsic nano to microporous structure in crystalline, which are expected to provide channels for transporting large-sized ions in ionic liquids. In present work, triphenylene-based MOFs $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ films were prepared on the surface of the conductive glass. Electrochemical and electrochromic behavior of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ films were studied in traditional propylene carbonate (PC)-based electrolyte and ionic liquid-based electrolytes. The results show that, compared with the traditional LiClO_4/PC or NaClO_4/PC electrolyte, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ film displays low contact

收稿日期: 2022-02-28; 收到修改稿日期: 2022-05-31; 网络出版日期: 2022-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(51972054) National Natural Science Foundation of China (51972054)

作者简介: 张笑宇(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: dhuzxyu@163.com;

ZHANG Xiaoyu(1998-), male, Master candidate. E-mail: dhuzxyu@163.com

通信作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn; 李克睿, 教授. E-mail: likr@dhu.edu.cn

WANG Hongzhi, professor. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn; LI Kerui, professor. E-mail: likr@dhu.edu.cn

resistance and high ion diffusion efficiency in the ionic liquid [EMIm]BF₄ electrolyte. Switch speed of the electrochromic electrode is significantly improved with coloring time being reduced from 10.3 s to 8.0 s, and bleaching time being reduced from 23.6 s to 5.2 s. Meanwhile, Cu₃(HHTP)₂/[EMIm]BF₄ electrochromic system also shows a larger light modulation range and coloring efficiency. This work demonstrates the potential of MOFs/ionic liquid electrochemical system in the field of electrochromic device.

Key words: MOFs; film; ionic liquid; electrochromism

电致变色材料能够随着外加电场的刺激发生可逆且稳定的颜色变化,因此广泛应用于节能建筑智能窗、自动调光后视镜和可穿戴显示等领域^[1-3]。电致变色器件主要由电解质和两个透明导电层之间的电致变色功能层组成^[4]。由此可见,电致变色器件的性能取决于电致变色层和电解质之间的适配性以及电子离子传输特性。电致变色器件的电解质主要分为水性和有机电解质两大类^[5-8]。水性电解质由于析氢电位和沸点较低,因此电化学和环境稳定性较差^[9];有机电解质中碱金属离子在高电压下容易与有机溶剂发生副反应,造成不可逆的损耗,同时大多数有机溶剂易燃,存在安全隐患^[10-12]。

离子液体由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,具有高离子电导率和宽电化学窗口,同时离子液体还具有高沸点和不可燃性,因此广泛应用于锂电池、电容器、传感器和催化等领域^[13-16]。通常,离子液体中离子半径较大,如 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIm]BF₄)的阳离子半径为 4.13 nm,比 Li⁺(0.74 nm)几乎大一个数量级^[17]。传统电致变色材料晶格间距较小,大半径的离子难以在材料内部快速扩散,导致电致变色性能受限。同时大半径的离子多次嵌入和脱出会破坏材料结构,使材料的电学性能迅速衰减^[18]。亟需开发具有较大离子传输通道的电致变色材料,提高离子液体中离子在材料中的扩散性能。

近年来,一种类石墨结构的三亚苯类金属有机框架材料(MOFs)在锂离子电池、化学传感、超级电容器以及催化等领域显示出巨大的应用前景^[19-21]。大孔隙结构和氧化还原活性使得三亚苯类 MOFs 十分符合离子液体电解质对电致变色材料的要求。

针对上述问题,本工作在导电玻璃表面构建了三苯胺类的 Cu₃(HHTP)₂ (HHTP=2,3,6,7,10,11-六羟基三苯并菲)电极^[22],并对比了薄膜在传统高碳酸丙烯酯电解质(LiClO₄/PC 和 NaClO₄/PC)与离子液体([EMIm]BF₄ 和 [BMIm]BF₄)中的电化学和电致变色性能。

1 实验方法

1.1 Cu₃(HHTP)₂ 薄膜的制备

1.1.1 FTO 导电玻璃的洗涤与预处理

将氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃分别浸没在去离子水、乙醇和丙酮中,超声清洗 30 min。用氮气吹干后,将玻璃导电面朝上浸入 H₂O₂、NH₄OH 和 H₂O(体积比 1:1:5)的混合溶液中,在 85 °C 下加热 30 min,使导电面接枝上氢氧根。

1.1.2 FTO 导电玻璃表面修饰

对预处理过的 FTO 导电玻璃进行干燥处理,导电面朝上浸没在(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷偶联剂(3-APTMS)与乙醇(体积比 1:100)的混合溶液中,并加热至回流处理 30 min,用乙醇和去离子水清洗后,在 70 °C 真空烘箱中干燥 30 min,使电极表面接枝上硅烷偶联剂。

1.1.3 Cu₃(HHTP)₂ 薄膜的制备

将 0.182 g 无水醋酸铜和 0.032 g 六羟基三亚苯配体分别溶解在 500 mL 无水乙醇中配成金属盐和配体溶液。FTO 导电玻璃作为基底,将基底依次浸没在金属盐溶液(20 min)和配体溶液(40 min)中,在浸泡在两种前驱体溶液的间隔,用无水乙醇浸泡 10 min 以去除多余的前驱体,以此作为一个循环。循环不同次数得到不同厚度的 Cu₃(HHTP)₂ 薄膜,其中循环 10、20、30 和 40 次获得的薄膜分别命名为 10C、20C、30C 和 40C。

1.2 样品表征与性能测试

1.2.1 样品表征

利用 Hitachi 公司(日本)的 Model S-4800 场发射电子显微镜(SEM)观察样品形貌。利用 Renishaw 公司(英国)inVia-Reflex 拉曼光谱仪在 532 nm 激光下测试拉曼光谱。利用 Rigaku 公司(日本)的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪分析样品物相,射线源为 CuK α (电压 40 kV, 电流 300 mA, $\lambda=0.154056$ nm)。利用 ESCA-Lab 250Xi 型(美国)X 射线光电子能谱仪测定 XPS 能谱。

1.2.2 电化学测试与计算

以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 和离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 作为电解液, $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$ 铂网作为对电极, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜作为工作电极, 新制备的 Ag/Ag^+ 作为参比电极(二茂铁校准), 采用三电极体系测试电化学性能。利用 Perkin Elmer 公司(美国)的 Lambda 950 紫外-可见分光光度计测试薄膜电致变色性能。使用电化学工作站(Biologic, VSP-300)测量电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安曲线(CV), 频率范围为 $100 \text{ mHz}\sim 1000 \text{ kHz}$ 。

扩散系数 D 表示电致变色过程中离子在薄膜中的扩散速率, 是决定变色时间和效率的关键参数。 D 可以分别从电化学阻抗谱和循环伏安测试中计算得出。

表观离子扩散系数 D_{EIS} 可以从 EIS 图谱中提取得到^[6]:

$$D_{\text{EIS}} = R^2 T^2 / (2 S^2 n^4 F^4 C^2 G^2) \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, T 是绝对温度, S 是有效工作面积, n 是电子数, F 是法拉第常数, C 是离子浓度, G 是 Warburg 常数。

表观离子扩散系数 D_{CV} 可以从循环伏安测试中提取得到^[23]:

$$i_p = 2.687 \times 10^5 \times n^{3/2} \times D_{\text{CV}}^{1/2} \times C \times A \times v^{1/2} \quad (2)$$

其中, i_p 代表氧化还原峰的最高电流值, n 是参与电化学反应的电子数, C 为 Li^+ 离子的摩尔浓度, v 代表扫描速率。

着色效率(CE)是指光密度(ΔOD)的改变(褪色态和着色态之间的变化)与单位电极面积注入电量(Q/A)的比值^[24], 计算公式如下所示:

$$\text{CE} = \lg(T_b/T_c) / (Q/A) \quad (3)$$

$$\Delta\text{OD} = \lg(T_b/T_c) \quad (4)$$

式中, T_b 和 T_c 分别为在某一波长下, 电致变色材料分别在褪色态和着色态的透过率, Q 为输入的总电荷数, A 为面积。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜及其形貌表征

$\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 电极由 FTO 导电玻璃基底反复浸泡于三亚苯配体溶液和醋酸铜溶液自组装获得^[22]。图 1(a)插图是不同制备周期 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的照片, 可以看出, 随着自组装循环次数增加, 薄膜厚度不断增加, 且颜色由透明逐渐向深蓝色转变, 最后呈现蓝黑色, 并且薄膜在 800 nm 处的吸光度与薄膜的厚度呈正比关系。结果显示, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的厚度可以通过调整自组装循环次数精确控制。

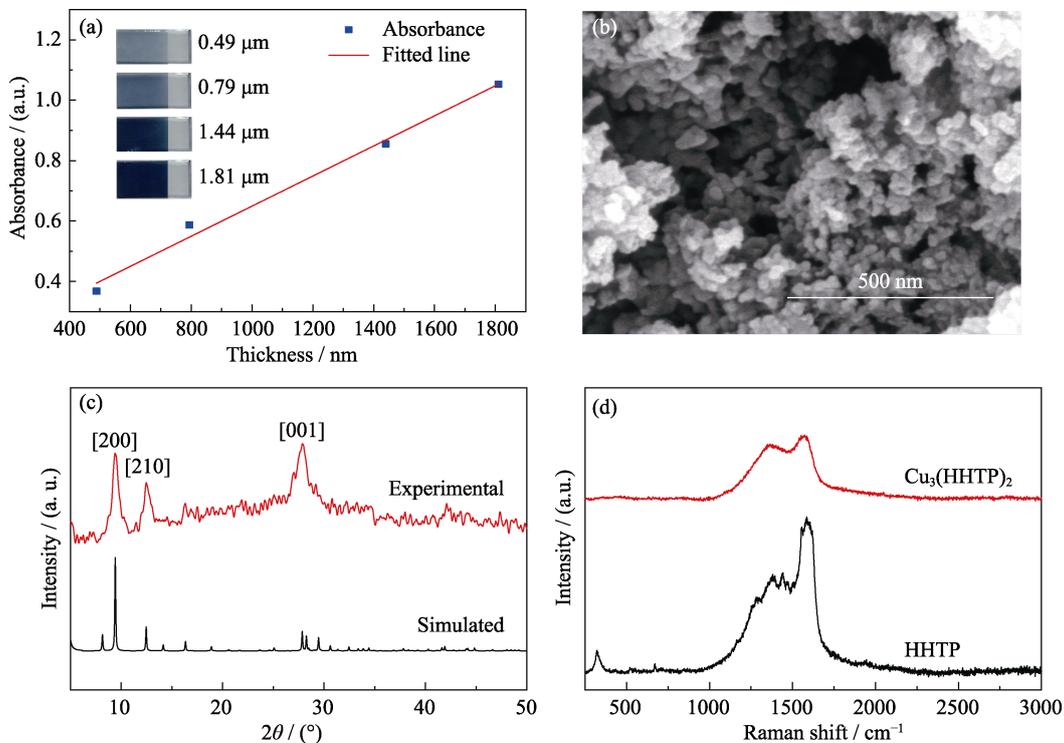


图 1 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的表征结果

Fig. 1 Characterization of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ films

- (a) Change of absorbance at 800 nm wavelength with film thickness, inset showing the pictures of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ films obtained in different growth-cycles; (b) Surface SEM image of the $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ film obtained from 20 cycles; (c) XRD patterns of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$; (d) Raman spectra of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ and HHTP ligand

为了进一步观察薄膜的形貌特征,利用扫描电子显微镜对 20C 薄膜的表面进行检测。从图 1(b)可以看出,薄膜由尺寸为 20 nm 左右的颗粒堆叠而成,颗粒堆叠形成了纳米级别的孔道,这种孔洞结构有利于电致变色过程中离子的快速传输。

为了验证合成 MOFs 的晶体结构和配位方式,对样品进行了不同表征。如图 1(c)所示,可以看出样品的 XRD 特征衍射峰与文献中 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 特征峰吻合,位于 $2\theta=9^\circ$ 、 16° 和 27° 的特征峰分别对应 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的(200)、(210)和(001)晶面^[25]。XRD 结果表明, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 晶体中 Cu^{2+} 离子与配体 HHTP^{3-} 相连形成了二维蜂窝层状的晶体结构,并以滑移平行的 AB 堆叠模式堆积。从图 1(d)可以看出, HHTP^{3-} 配体和 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的 MOFs 材料均存在位于 1340 cm^{-1} 的 D 峰和位于 1592 cm^{-1} 的 G 峰,这是由于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 和配体 HHTP^{3-} 中都存在与石墨烯相似的二维共轭结构,即三亚苯共轭环^[26]。其中, D 峰($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$)说明材料中存在缺陷和有序碳, G 峰($\sim 1592\text{ cm}^{-1}$)则是由二维六方晶格中 sp^2 碳的有序振动引起的。 HHTP^{3-} 配体与 Cu^{2+} 结合生成 MOFs 后, G 峰相对于 D 峰的比例明显提高,说明 MOFs 晶体中 sp^2 杂化碳在晶格中的有序振动得到了提升,以上结果说明通过自组装可以获得 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 晶体。进一步利用 XPS 研究了 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的化学组成和价态,从 XPS 全谱(图 2(a))可以清楚地看到 Cu、O、C 元素的特征峰,证明薄膜中存在这三种元素。由 Cu 元素高分辨率图谱(图 2(b))可以看出, $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 图谱具有一个不对称的峰,该峰由 934.8 eV 处的主峰以及较低的结合能 932.9 eV 处的卫星峰构成。 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 轨道进一步证明金属离子 Cu^{2+} 和有机配体 HHTP^{3-} 之间通过配位键形成了 MOFs。为了进一步理解 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的孔道特性,对粉末样品进行了 BET 测试。图 2(c)为粉末孔径分布图和 N_2 等温脱吸附图

谱,显示了 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的微孔特性。通过计算得到 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的比表面积为 $85.7\text{ m}^2/\text{g}$,这种多孔结构有利于增大材料与电解质的接触面积,促进电致变色过程中的离子传输。

2.2 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的电致变色性能研究

当正离子在负电压下嵌入 MOFs 时, MOFs 结构上的配体 HHTP 可以发生可逆的氧化还原反应并导致颜色改变^[22]。如图 3(a)插图所示, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜会出现由蓝黑色逐渐到黄绿色的变色现象。接着,以不同厚度的 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜电极为工作电极, $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 作为电解质,对电极分别施加 -0.9 和 0.4 V 的恒定电压,原位测试了薄膜电极在 800 nm 的透射光谱变化。 10C 、 20C 、 30C 、 40C 薄膜的光学透过率调制范围分别是 13.9% 、 32.1% 、 18.8% 、 9.8% ,可以看出 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的透过率光学调制范围呈现先增后减的趋势,并且 20C 薄膜的透过率变化具有最大值 32.1% (图 3(a)),这可能是由于循环 20 次后,薄膜厚度过大,阻碍了变色过程中电子的传输,导致光学调制范围下降。

为了研究 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 材料与不同电解质的适配性,分别在传统 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 电解质、离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中测试 20C 薄膜的电致变色性能,如图 3(b)所示。可以看出,在不同电解质中,薄膜在波长 $300\sim 800\text{ nm}$ 范围的光谱-电压变化规律相同,透过率均在负电压下升高。其中,在传统 LiClO_4/PC 电解质(Li^+ 离子半径 0.074 nm)中, 20C 薄膜在波长 800 nm 处的透过率变化仅为 21.2% ;在 NaClO_4/PC 电解质(离子半径 0.102 nm)中, 20C 薄膜波长 800 nm 处的透过率变化升高为 24.4% ;在阳离子半径更大的 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 离子液体(离子半径 0.413 nm)中, 20C 薄膜透过率变化可达到 32.1% 。但随着阳离子半径进一步升高,在 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (离子半径 0.460 nm)电解质中, 20C 薄膜的透过率调控范围

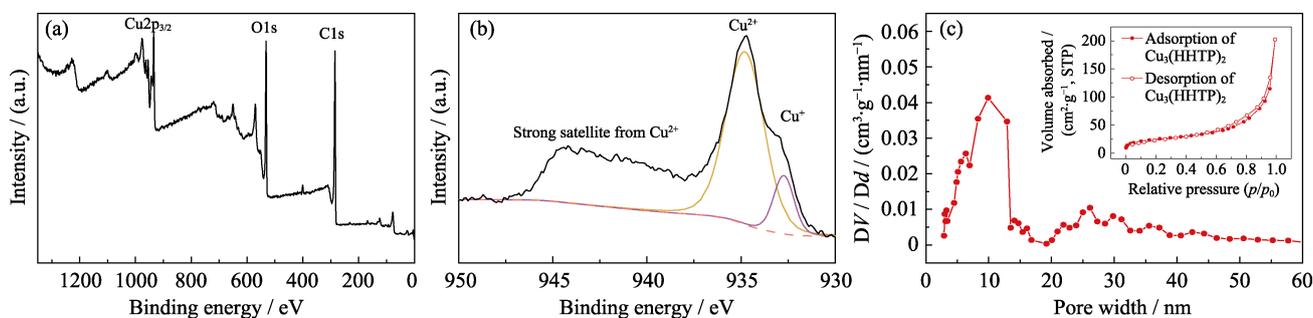


图 2 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的 XPS 谱图和孔径分布图

Fig. 2 XPS spectra and pore size distribution of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$

(a) XPS full spectrum; (b) High resolution XPS spectrum of $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$;

(c) Pore size distribution diagram with inset showing N_2 adsorption isotherm curves for $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ powders measured at 77 K

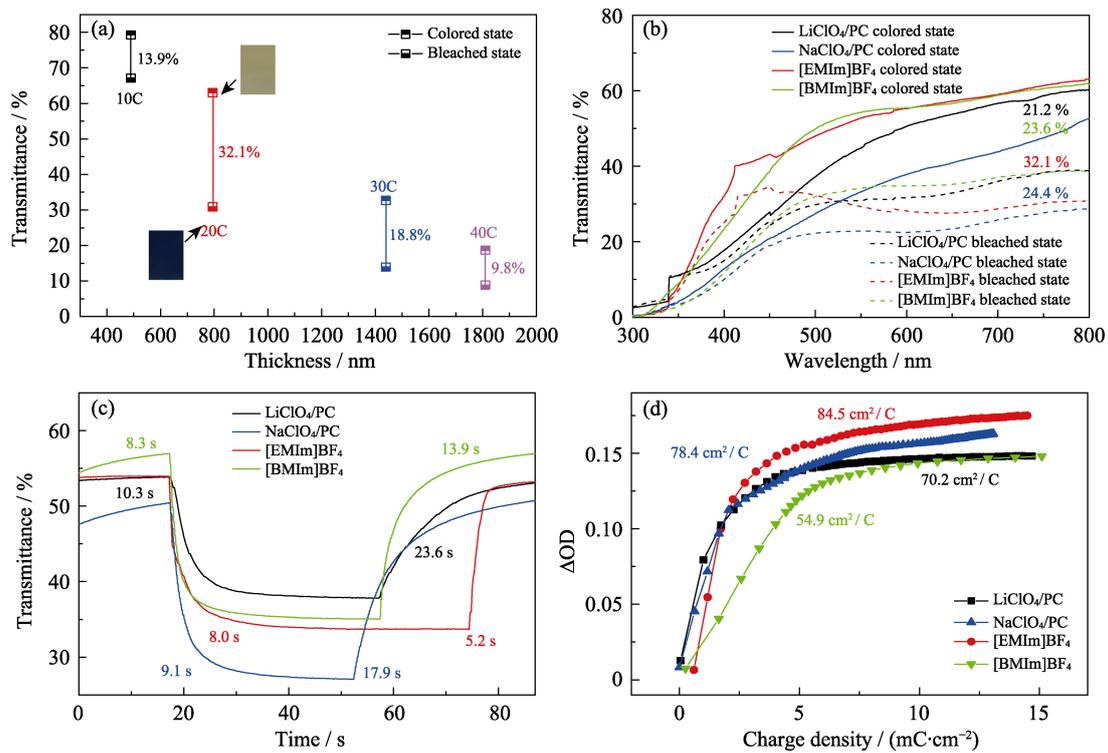


图 3 (a)不同厚度的 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中 -0.9 和 0.4 V 的恒定电压下, 在 800 nm 波长处的透过率变化图谱 (插图为 20C 薄膜在 -0.9 和 0.4 V 下的照片); (b) 20C 薄膜在不同电解质中, -0.9 和 0.4 V 下的紫外-可见透过光谱 ($300\sim 800$ nm); (c) 20C 薄膜在不同电解质中, 在波长 800 nm 处的透过光谱时间响应图; (d) 20C 薄膜分别在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 溶液中 800 nm 波长处的着色效率

Fig. 3 (a) Transmittance at 800 nm wavelength for $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ films with different thicknesses at constant voltages of -0.9 and 0.4 V in $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ with inset photos showing 20C film at -0.9 V and 0.4 V; (b) UV-Vis transmission spectra of 20C films measured in various electrolytes at wavelength from 300 to 800 nm; (c) Temporal response of the transmittance of 20C films measured in various electrolytes; (d) Coloring efficiencies of 20C films in various electrolytes, respectively

降低至 23.6% 。

变色响应时间是衡量电致变色材料性能的重要指标之一, 指的是颜色在褪色态和着色态之间切换所需要的时间, 定义为初始状态和着色状态切换至总光学调制范围的 90% 所需要的时间^[24]。图 3(c) 为 20C 薄膜分别在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 电解质中波长 800 nm 处的原位透过响应图谱, 可以看出在 LiClO_4/PC 电解质中, 偏压为 -1.5 和 0.2 V 下, 薄膜的着色和褪色时间为 10.3 和 23.6 s; 在 NaClO_4/PC 电解质中, 变色响应速度略有提升, 着色和褪色时间分别为 9.1 和 17.9 s; 在离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中, 薄膜的着色和褪色时间缩短至 8.0 和 5.2 s; 在更大尺寸的离子液体 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中, 薄膜的着色时间基本不变 (8.3 s), 但褪色时间延长至 13.9 s。以上结果表明, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的透过光调控范围和变色响应速度在一定范围内随着离子半径的增大而提升, 且与离子液体电解质有着更佳的适配性。由公式(3)和(4)可知, 着色效率越高, 单位面积上电致变色材料光学性质发生变化所需要

的电荷量越小, 表明材料更节约电能。由公式(3, 4) 计算可得, 20C 薄膜在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 电解质中的着色效率分别为 70.2 、 78.4 、 84.5 和 54.9 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 。综上所述, 相较于传统 LiClO_4/PC 和 NaClO_4/PC 电解质, 薄膜在大半径离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中的光学透过变化率、着色和褪色响应时间以及着色效率都得到了提高。但随着离子半径进一步增大, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜变色性能会出现衰减。

2.3 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的电化学性能研究

电致变色材料的各项变色性能与离子在薄膜中的扩散动力学密切相关, 为了探究 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体中电致变色性能优良的原因, 分别在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 电解质中测试了 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜的电化学阻抗谱 (EIS) 和循环伏安 (CV) 曲线。图 4(a~d) 分别为 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中的多扫速 CV 曲线, 从图中可以看出, 薄膜在传统 LiClO_4/PC 和 NaClO_4/PC 电解质中, 在 $-0.6/-0.3$ V

附近有一对可逆的氧化还原峰, 对应于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 初始态的还原和还原态的氧化过程; 在 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中, 氧化还原峰位于 $-0.4/-0.2$ V 附近。在离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中, 发生变色还原反应所需的电势 (约 -0.4 V) 低于在 LiClO_4/PC 溶液中的电势 (约 -0.6 V), 说明 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 电极在 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中在更低的激发电压下就能够发生变色反应。同时, 随着扫描速率增大, 氧化还原峰也不断增强。图 4 的插图显示, 氧化还原峰处的电流值与扫描速率的平方根成正比例关系。根据公式(1, 2), $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 的电致变色氧化还原过程受阳离子扩散的控制^[23]。

电化学阻抗测试(EIS)可以将电化学系统视为一个等效电路, 通过测试可以推导等效电路中各元件的阻抗^[27]。 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜电极的 Nyquist 图谱中, 高频区是一个由等效串联电阻(ESR)、电荷转移电阻(R_{ct})以及非法拉第双层电容(C_{dl})组成的半圆; 中频区是与离子嵌入脱出相关的 Warburg 元件(W)构成 45° 的线性区域; 低频区是一条倾斜尾线。从图 4(e)中可以看出, 20C 薄膜在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中的 R_{ct} 分别为 59、67、41 和 96 Ω , 在离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 中最小。

R_{ct} 小, 表明 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜/ $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 界面的电荷转移容易, 即有最高的氧化还原反应速率。

扩散系数 D 表示电致变色过程中离子在薄膜中的扩散速率, 是决定变色时间和效率的关键参数。根据公式(1, 2), D 可以分别从电化学阻抗谱和循环伏安测试中计算得出。由图 4(f)可知, 20C 薄膜在 LiClO_4/PC 、 NaClO_4/PC 、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中的 D_{EIS} 值分别为 6.69×10^{-15} 、 7.60×10^{-15} 、 8.19×10^{-14} 和 $3.50 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, D_{CV} 分别为 2.39×10^{-17} 、 4.09×10^{-17} 、 4.21×10^{-16} 和 $1.69 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。可以看出, 在大阳离子半径的离子液体 ($[\text{EMIm}]\text{BF}_4$) 中, 薄膜具有更高的扩散系数, 这与薄膜的电致变色性能相对应。这是由于在变色过程中电解质的阳离子会与 MOFs 骨架产生静电相互作用力, 随着离子半径增大, 静电作用力会逐渐减小, 因此大离子半径的电解液 ($[\text{EMIm}]\text{BF}_4$) 中, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜表现出更佳电致变色性能^[12]。但随着离子半径进一步增大, 离子扩散遇到了阻碍。

为了探究 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 在实际应用中的潜力, 进一步组装了面积为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的电致变色器件, 如图 5 所示。该器件由 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 工作电极、FTO 玻

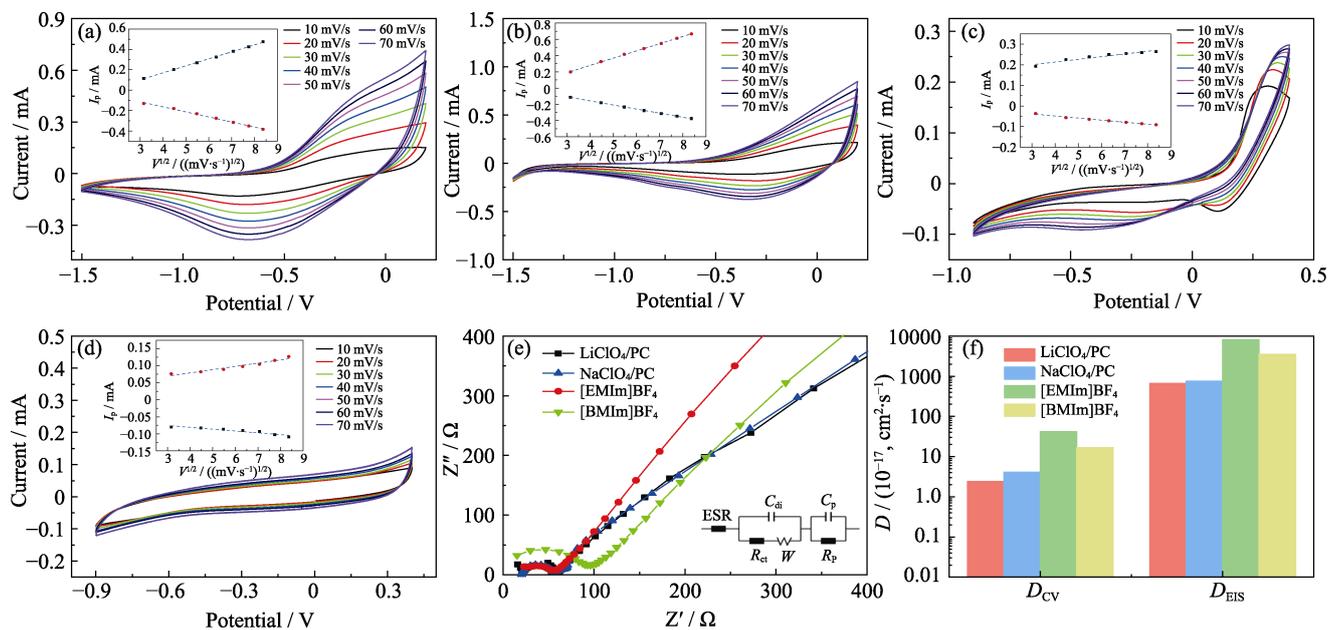


图 4 20C 薄膜在 LiClO_4/PC (a)、 NaClO_4/PC (b)、 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ (c)和 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (d)中 $10 \sim 70 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线(插图为不同扫速下峰值电流(i_p)与扫描速率平方根($V^{1/2}$)的函数); (e) 20C 薄膜分别在不同电解质中的 Nyquist 阻抗数据(点)和相应拟合结果(线)(插图为对应的等效电路); (f) 从电化学阻抗谱和循环伏安测试中计算得出 20C 薄膜在不同电解质中的扩散系数

Fig. 4 Cyclic voltammograms of 20C films at scan rates from 10 to $70 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in (a) LiClO_4/PC , (b) NaClO_4/PC solution, (c) $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$, and (d) $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ with insets showing peak current at different scan rates (i_p) as a function of square root of the scan rate ($V^{1/2}$); (e) Nyquist impedance data (dots) and corresponding fitting results (lines) of 20C films in various electrolytes, respectively with inset showing corresponding equivalent circuit; (f) Calculated diffusion coefficients of 20C films in various electrolytes from electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry, respectively

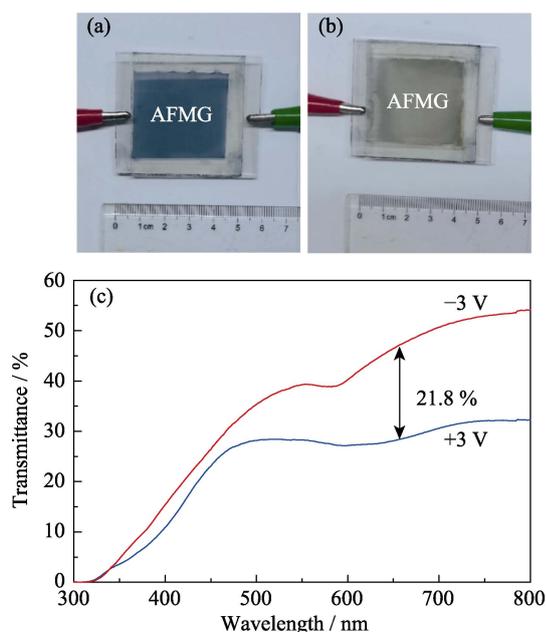


图 5 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 基电致变色器件在(a)初始态和(b)透明态的照片; (c)器件在+3 和-3 V 电压下的紫外-可见光透射图谱

Fig. 5 Photos of (a) bleaching state and (b) coloring state of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ EC device, and (c) UV-Vis transmission spectra of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ EC devices at voltages of +3 and -3 V

璃对电极和[EMIm]BF₄ 电解质组成。在正负电压下, 电致变色器件可以在蓝色(图 5(a))和透明(图 5(b))两种状态间切换。从图 5(c)可以看出, 对器件施加+3 和-3 V 电压时, 在 660 nm 的可见光波长具有 21.8% 的透过率变化。在此基础上, 进一步利用聚 3, 4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)电极作为对电极, 构造了电致变色全器件, 器件构造如图 6(a)所示, 对该电致变色全器件施加+3 和-3 V 电压时, 660 nm 波长处表现出 33.7% 的透过率变化(图 6(b)), 优于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 半器件。

3 结论

本工作探究了 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体中的变色性能和电化学性能以及离子动力学。由于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体中的低传质电阻和优异的离子扩散特性, 相对于传统碳酸丙烯酸酯类电解质, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜在离子液体电解质中表现出更低的工作电位(-0.9 V vs -1.5 V), 更高的变色速度(10.3/23.6 s vs 8.0/5.2 s)和光学对比度(32.1% vs 21.2%), 同时着色效率也得到了提高。该工作扩大了离子液体在电致变色领域的应用范围, 也为探索 MOFs 电致变色薄膜的各项性能提供了新的方案。

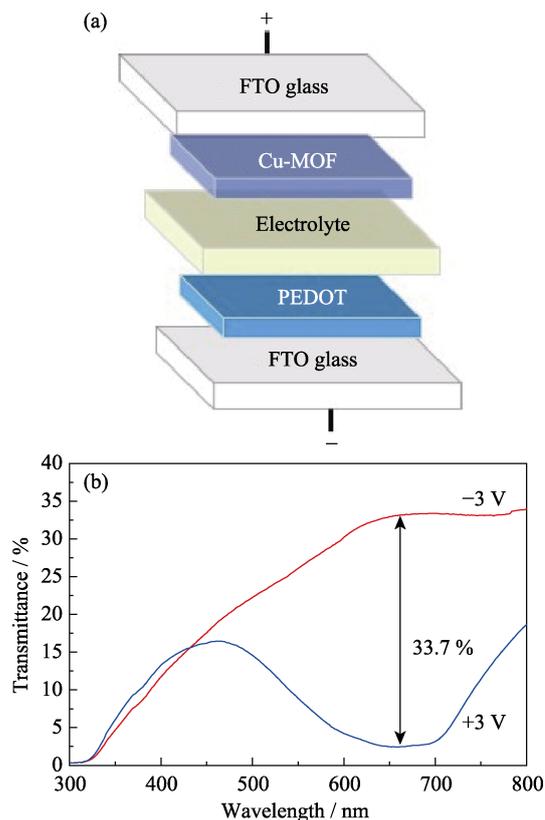


图 6 (a)基于 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 和 PEDOT 电致变色全器件结构示意图和(b)电致变色全器件在+3 和-3 V 电压下的紫外-可见光透射图谱

Fig. 6 (a) Structure diagram of $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ and poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) electrochromic multiple device, and (b) UV-Vis transmission spectra of multiple devices at voltages of +3 and -3 V

参考文献:

- [1] XU C, LIU L, LEGENSKI S, *et al.* Switchable window based on electrochromic polymers. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(7)**: 2072–2080.
- [2] WU X, ZHENG J, XU C. A newly-designed self-powered electrochromic window. *Science China Chemistry*, 2016, **60(1)**: 84–89.
- [3] WADE C R, LI M, DINCĂ M. Facile deposition of multicolored electrochromic metal-organic framework thin films. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**: 13377–13381.
- [4] WADE C R, LI M, DINCĂ M. Transparent-to-dark electrochromic behavior in naphthalene-diimide-based mesoporous MOF-74 analogs. *Chem*, 2016, **1(11)**: 264–272.
- [5] RIERA M, LAMBROS E, NGUYEN T, *et al.* Low-order many-body interactions determine the local structure of liquid water. *Chemical Science*, 2019, **10(35)**: 8211–8218.
- [6] LI R, LI K, WANG G, *et al.* Ion-transport design for high-performance Na⁺-based electrochromics. *ACS Nano*, 2018, **12**: 3759–3768.
- [7] MUKHIYA T, OJHA G, DAHAL B, *et al.* Designed assembly of porous cobalt oxide/carbon nanotentacles on electrospun hollow carbon nanofibers network for supercapacitor. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(4)**: 3435–3444.

- [8] QIU X, WANG N, DONG X, *et al.* A high-voltage Zn-organic battery using a nonflammable organic electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**: 21025–21032.
- [9] KIM J, LEE J, YOU J, *et al.* Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions. *Materials Horizons*, 2016, **3**(6): 517–535.
- [10] CHEN J, NAVEED A, NULI Y, *et al.* Designing an intrinsically safe organic electrolyte for rechargeable batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **31**: 382–400.
- [11] DANG L, WICK C. Anion effects on interfacial absorption of gases in ionic liquids: a molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, **115**(21): 6964–6970.
- [12] WILKES J, ZAWOROTKO M. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chemical Society Chemical Communications*, 1992, **13**: 965–967.
- [13] CHEN Y, ZHANG X, ZHANG D, *et al.* High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2011, **49**: 573–580.
- [14] BALDUCCI A, DUGAS R, TABERNA P, *et al.* High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2007, **165**: 922–927.
- [15] JIN J, WEN Z, LIANG X, *et al.* Gel polymer electrolyte with ionic liquid for high performance lithium sulfur battery. *Solid State Ionics*, 2012, **225**: 604–607.
- [16] GELMAN D, SHVARTSEV B, EIN-ELI Y. Aluminum-air battery based on an ionic liquid electrolyte. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **2**: 20237–20242.
- [17] KAZEMIABNAVI S, ZHANG Z, THORNTON K, *et al.* Electrochemical stability window of imidazolium-based ionic liquids as electrolytes for lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, **120**: 5691–5702.
- [18] LI K, SHAO Y, YAN H, *et al.* Lattice-contraction triggered synchronous electrochromic actuator. *Nature Communications*, 2018, **9**: 1–11.
- [19] SUN Z, PENG Y, WANG M, *et al.* Electrochemical deposition of Cu metal-organic framework films for the dual analysis of pathogens. *Analytical Chemistry*, 2021, **93**(25): 8994–9001.
- [20] WU F, FANG W, YANG X, *et al.* Two-dimensional-conjugated metal-organic framework with high electrical conductivity for electrochemical sensing. *Journal of the Chinese Society*, 2019, **66**(5): 522–528.
- [21] LIU J, YANG D, ZHOU Y, *et al.* Tricycloquinazoline-based 2D conductive metal-organic frameworks as promising electrocatalysts for CO₂ reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(26): 14473–14479.
- [22] LI R, LI S, ZHANG Q, *et al.* Layer-by-layer assembled triphenylene-based MOFs films for electrochromic electrode. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, **123**: 108354.
- [23] GUARR T, ANSON C. Electropolymerization of ruthenium (bis (1, 10-phenanthroline) (4-methyl-4'-vinyl)2, 2'-bipyridine) complexes through direct attack on the ligand ring system. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**: 4037–4043.
- [24] LIANG H, LI R, LI C, *et al.* Regulation of carbon content in MOF-derived hierarchical-porous NiO@C films for high-performance electrochromism. *Materials Horizons*, 2019, **6**(3): 571–579.
- [25] SONG X, WANG X, LI Y, *et al.* 2D semiconducting metal-organic framework thin films for organic spin valves. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(3): 1118–1123.
- [26] NINAWA P, GUPTA K, BALLAV N. Chemically integrating a 2D metal-organic framework with 2D functionalized graphene. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60**(24): 19079–19085.
- [27] AMMAR F, SAVEANT J. Convolution potential sweep voltammetry: Part IV. Homogenous follow-up chemical-reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975, **61**: 251–263.

我与郭景坤先生

我 1995 年从天津大学考到中国科学院上海硅酸盐研究所攻读博士学位。在攻读硕士学位期间，我开展了结构陶瓷的课题研究，那时候了解到郭景坤先生正在从事陶瓷发动机的研究，非常向往，决定攻读郭先生的博士。我的博士论文选择的纳米复合陶瓷研究课题，正是先生大力倡导的研究方向。在读期间，每次和先生交流，都如沐春风，茅塞顿开，我刚开展纳米 SiC 颗粒增强 Al₂O₃ 陶瓷研究的时候，进行得很不顺利，常常是努力一个月，测出来的力学性能还是比较低，再重复一次还是很低，特别沮丧，而先生就用自己的亲身经历来激励我们，99 次失败才会迎来 1 次成功，极大地鼓舞了我继续前行。



左：郭景坤先生 右：王宏志

在先生的鼓励和支持下，我到国外开展了 5 年的博士后研究。回国后我常与同门师兄弟一起去看望先生，先生因为做了喉部手术，每次只能用传声装置和我们交流，但他依然非常乐观，关心我们的生活和工作，用他的亲身经历勉励我们为国家多做贡献。每次吃饭，他和师母都坚持他们请客，并要求我们不要给他买礼物。先生爱生如子的品格也深深地影响着我。如今，每当学生来看我的时候，我就会想起先生的谆谆教导，告诫自己也要像先生一样做一名好老师，为学生指路，为学生解惑。

先生就像一盏明灯，指引我们前行。先生精神永存！

(王宏志)