金属-超分子聚合物的合成及其多色电致变色器件

杨寒, 张跃聪, 钱雨辰, 王跃川*

四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料与工程国家重点实验室, 成都 610065

*通讯作者, E-mail: Wangyc@scu.edu.cn

收稿日期: 2018-01-16; 接受日期: 2018-04-18; 网络版发表日期: 2018-06-28

国家自然科学基金(编号: 20974067)和四川桑瑞光辉标识系统股份有限公司资助项目

摘要 本文合成了一种多齿配体化合物——1,4-双(2,2':6',2''-三联吡啶-4'-基)苯及其Fe/Ru金属-超分子聚合物——PolyFe和PolyRu, 同时以喷涂在ITO导电玻璃上的Fe/Ru金属-超分子聚合物膜为工作电极、0.1 mol/L LiClO₄水溶液为电解质, 并添加K₃Fe(CN)₆为电化学互补材料, 制作了系列电致变色器件. 由PolyFe和PolyRu的组合, 可以得到从PolyFe的蓝紫色渐变到PolyRu橙红色的彩色薄膜及其多色电致变色器件, 器件响应速度快(<2 s), 褪色电压0.9~1.2 V, 着色电压0 V, 最大光学对比度约57%. 添加K₃Fe(CN)₆后, 器件的寿命得到极大提高.

关键词 双-三联吡啶, 金属-超分子聚合物, 铁氰化钾, 电致变色器件

1 引言

电致变色材料(ECM)是一类在外加电场作用下发生稳定、可逆的颜色和透明度变化的功能材料. 用电致变色材料和透明电解质可组装电致变色器件(ECD). 电致变色材料在智能窗^[1,2]、显示器^[3,4]、车辆的防眩光后视镜、红外隐身以及军事伪装技术^[5]等方面有广阔的应用前景. 常见的电致变色材料包括过渡金属氧化物(如WO₃和NiO)^[6,7]、共轭聚合物(如聚苯胺和聚噻吩)^[8]和紫精类化合物等^[9]. 近年来出现了一类新的电致变色材料——金属-超分子聚合物^[10], 聚合物骨架由遥爪型的三联吡啶有机配体和多价金属离子按摩尔比1:1构成^[11]. 通过配体结构(形态和官能度)的设计, 搭配不同的金属离子, 可以得到一系列具有不同颜色的电致变色材料^[10,12]. 尽管具有这些优点, 在作为电致变色

材料时, 金属-超分子聚合物目前仍存在两方面的不足: 三联吡啶有机配体合成反应复杂、产物收率不高^[13,14], 器件的工作电压高, 大都在约3 V^[15,16]. 通常, 有机电致变色器件的工作电压需控制在1.8 V内, 以使器件有较长的使用寿命.

针对上述不足, 我们改进了双-三联吡啶配体的合成方法, 用两步反应以较高的收率合成了一种多齿配体化合物1,4-双(2,2':6',2''-三联吡啶-4'-基)苯, 以及该配体与Fe(II)、Ru(II)的金属-超分子聚合物. 在电致变色器件方面, 在组装器件之前先将Fe/Ru金属-超分子聚合物薄膜通过循环伏安扫描激活, 并在电解质中加入K₃Fe(CN)₆作为电化学互补材料, 使器件的工作电压从3.0 V降低至约1.2 V, 并提高了响应速度. 本文介绍了双-三联吡啶的改进合成、Fe/Ru金属-超分子聚合物薄膜及其复合物薄膜的多色电致变色器件的性能.

引用格式: Yang H, Zhang Y, Qian Y, Wang Y. Synthesis of metallo-supramolecular polymers and their multicolor electrochromic devices. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 743–750, doi: 10.1360/N032018-00007

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 对苯二甲醛, 98%, 化夏试剂; 2-乙酰吡啶, 98%, 郑州阿尔法化工有限公司; 氢氧化钾、四氢呋喃、乙腈, AR, 四川西陇化工有限公司; 甲醇, AR, 成都市科隆化学品有限公司; 醋酸铵, $\geq 98\%$, 天津博迪化工股份有限公司; 乙醇、醋酸、丙酮, AR, 成都长联化工试剂有限公司; 四水合醋酸亚铁, 97%, 郑州阿尔法化工有限公司; 三水合三氯化钨, 99%, 郑州阿尔法化工有限公司; 二甲亚砆、乙二醇、无水高氯酸锂, AR, 成都市科隆化工试剂厂。

仪器: Bruker AC-200型核磁共振仪(德国); UV-3802S紫外可见分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司(中国); CS350电化学工作站, 武汉科思特仪器有限公司(中国); 直流稳压电源; ITO玻璃(方阻 $<10\ \Omega$), 珠海凯为光电科技有限公司(中国); Kaivo电致变色循环测试用电源控制器II型, 珠海凯为光电科技有限公司(中国); 气泵喷笔, 宁波浩盛气动机械有限公司(中国); CM-2300d分光测色计, 日本柯尼卡美能达公司。

2.2 实验方法

2.2.1 配体1,4-双(2,2':6',2''-三联吡啶-4'-基)苯(L_1)的合成

取2.68 g (0.02 mol)对苯二甲醛、10.89 g (0.09 mol) 2-乙酰吡啶和200 mL甲醇混合搅拌均匀。再取5.04 g氢氧化钾溶于20 mL水中, 加入到上述溶液中。25℃下反应24 h, 然后温度升高至55℃继续反应24 h。反应结束后, 真空抽滤, 用去离子水和甲醇各洗2次。真空干燥后得8.20 g固体产物 A_1 (1,4-双[1,5-二氧-1,5-双(2-吡啶基)戊-3-基]苯), 收率为70%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm)=3.65 (m, 8H), 4.09 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, 2H), 7.29 (s, 4H), 7.42 (m, 4H), 7.78 (td, $^3J_{\text{HH}}=7.6$, 1.6 Hz, 4H), 7.94 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 4H), 8.63 (d, $^3J_{\text{HH}}=4.0$ Hz, 4H)。

取8.10 g上述产物 A_1 、40.5 g醋酸铵和400 mL乙醇混合, 60℃下搅拌反应4 d。反应结束后, 真空抽滤, 用去离子水和乙醇各洗2次。将产物与大量冰醋酸混合加热搅拌溶解, 然后用冷水浴冷却至约15℃, 即有大量固体析出, 过滤, 用乙醇洗三次, 真空干燥得3.98 g淡黄色固体产物 L_1 , 收率为53%。 ^1H NMR (400 MHz,

CDCl_3): δ (ppm)=7.38 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 4.8 Hz, 4H), 7.91 (dd, $^3J_{\text{HH}}=9.6$, 7.6 Hz, 4H), 8.07 (s, 4H), 8.70 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 4H), 8.77 (d, $^3J_{\text{HH}}=3.6$ Hz, 4H), 8.82 (s, 4H)。

2.2.2 Fe/Ru金属-超分子聚合物的合成

参考了文献方法合成超分子聚合物^[12]: 将等物质量的 L_1 和四水合醋酸亚铁在氮气氛的冰醋酸中回流24 h (约1 mg L_1 用2 mL冰醋酸)。冷却至50℃后, 旋转蒸发除去醋酸, 在真空干燥箱中进一步干燥。然后加入甲醇(约1 mg L_1 用1 mL甲醇), 搅拌回流至大部分产物溶解, 过滤除去少量不溶物, 将滤液转移到培养皿中置于热台50℃缓慢蒸发, 然后真空干燥得到紫黑色固体产物PolyFe, 收率约为90%。

参考文献方法合成前驱体 $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ^[17,18]: 取1.0 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和5 mL二甲亚砆于180℃下搅拌回流5 min, 冷却至室温, 加入20 mL丙酮, 稍搅拌后静置, 即有黄色沉淀析出。过滤收集黄色沉淀产物, 用丙酮洗3次, 真空干燥得1.05 g $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, 产率为56.7%。

将等物质量的 L_1 和 $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ 在氮气氛的乙二醇中130℃下回流24 h (约1 mg L_1 用2 mL乙二醇)。冷却到室温后加入7倍体积量的四氢呋喃。静置, 有红色沉淀析出, 离心分离, 用THF洗三次, 将沉淀产物真空干燥得到PolyRu, 收率约为90%。

2.2.3 金属-超分子聚合物薄膜的制备

取50 mg PolyFe于50 mL甲醇中搅拌回流, 待全部溶解后用微孔滤膜过滤除去微量不溶物, 即得到1 mg/mL的PolyFe/甲醇溶液。分别取1、2、3 mL该溶液喷涂于放置在80℃热台上的ITO玻璃的导电面, 即得到颜色均一、厚度和着色深度不同的PolyFe薄膜。

按同样的方法制备PolyRu薄膜。

3 结果与讨论

3.1 配体 L_1 和Fe/Ru金属-超分子聚合物的合成

有机配体 L_1 和Fe/Ru金属-超分子聚合物的合成, 如图1路线图所示, L_1 的前驱体四酮 A_1 的合成有两种方式。(1) 两步法: 对苯二甲醛和2-乙酰吡啶在碱催化下发生缩合反应, 在常温下按摩尔比1:2投料得到产物 A_2 , A_2 再与2-乙酰吡啶发生迈克尔加成反应得到四酮 A_1 , 后者用铵盐处理即得配体 L_1 ; (2) 一步法: 一次性将对

图1 有机配体 L_1 及其Fe/Ru金属-超分子聚合物的合成路线(网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of the bis-terpyridine ligand and the Fe/Ru metallo-supramolecular polymers (color online).

苯二甲醛和2-乙酰吡啶按1:4投料反应, 但反应24 h后主要产物依然是 A_2 , A_1 产率不到10%。通过研究, 我们发现, 若按1:4.5投料, 即2-乙酰吡啶稍过量, 在25°C下反应24 h生成 A_2 后, 再升温至55°C~60°C继续反应24 h, 即将2-乙酰吡啶与苯甲醛的迈克尔加成反应分两阶段进行, 产物 A_1 的纯度(>95%)和收率(约70%)都较高, 而文献报道的两步法得到 A_1 的收率约为50%^[13,14]。我们还发现, 如果直接升温至55°C反应24 h, 虽然主要得到 A_1 , 但同时也生成较多副产物, 使得 A_1 的纯度和收率均有所下降。若在超过65°C的条件下反应, 则会生成很多其他溶于甲醇的副产物, A_1 的收率不到20%。因此, 控制好反应温度是一步法得到 A_1 的关键。

由四酮 A_1 到配体 L_1 的反应效率较低、反应时间长。反应3 d后, 粗产物中仍然存在约10%的 A_1 , 直到反应4 d后粗产物中才几乎不含 A_1 , 收率为85%, 可用冰醋酸进一步重结晶提纯。最终反应的总收率为53%。

按文献所述的方法制备Fe/Ru金属-超分子聚合物^[12], L_1 的浓度低至1 g/10 L, 需消耗大量溶剂, 产量也很低。我们将固含量提高5倍至1 g/2 L也可以有较好的效果。若继续提高 L_1 的浓度, 反应会产生大量不溶物, 收率降低。可能是在较高浓度下会生成高分子量的金属-超分子聚合物, 溶解性下降而析出, 与杂质难以分离的缘故。

3.2 金属-超分子聚合物薄膜的制备及其电致变色行为

将金属-超分子聚合物的甲醇溶液喷涂到80°C的ITO玻璃表面, 甲醇快速挥发后得到均匀的金属-超分子聚合物膜。如图2所示, PolyFe和PolyRu的甲醇溶液分别为蓝紫色和橙红色, 将两者混合可得到系列新颜色(图2(a, b)), 进而得到由蓝紫色到橙红色渐变的多色薄膜(图2(c)); 用电子显微镜观察PolyFe薄膜, (分别放大1000、10000和30000倍), 可看到该薄膜由微小圆形颗粒堆积而成, 颗粒间有微孔(图2(d)); PolyFe和PolyRu的甲醇溶液最强吸收波长分别在588和508 nm, 摩尔吸收系数分别为 $\varepsilon_{\text{PolyFe}}=1.925 \times 10^4/(\text{mol cm})$ 和 $\varepsilon_{\text{PolyRu}}=3.033 \times 10^4/(\text{mol cm})$; PolyFe和PolyRu的混合物薄膜的吸收光谱由PolyFe和PolyRu加合而成, 不同配比对应不同的相对吸收特性(图2(f)), 视觉上呈现出不同的颜色。

将PolyFe和PolyRu薄膜进行循环伏安扫描, 电解质溶液为0.1 mol/L的高氯酸锂/乙腈溶液, 对电极为铂丝, 参比电极为Ag/AgCl, 扫描电压为0.5~1.55 V, 扫描速率为50 mV/s。如图3(a)所示, 其还原态为着色态, 氧化态为褪色态。在循环伏安扫描过程中, 当Fe或Ru由最初的+2价被氧化到+3价时, 薄膜由着色态变为无色透明态。同时随阳离子价态的循环改变, 其对应的阴离子(CH_3COO^- 或 Cl^-)会不断脱出-进入电解质溶液, 而电解质溶液中的 ClO_4^- 会嵌入薄膜中, 最终PolyFe和PolyRu薄膜中的阴离子被 ClO_4^- 替换, 此过程可被称为激活。薄膜激活前后, 由于所含阴离子不同, 其溶解性发生了显著变化。激活前易溶于甲醇, 也能溶于水; 而激活以后, 在甲醇和水中均难以溶解, 其颜色也发生了变化, PolyFe由蓝色变得偏紫色, PolyRu由红色变得偏橙红色。如图3(b)所示, 激活以后PolyFe和PolyRu薄膜的透过率均略有提高, 对可见光的最强吸收光波长也有所偏移。由图3(c)循环伏安曲线可看出, PolyFe的氧化还原峰分别为1.19和0.867 V; PolyRu的氧化还原峰分别为1.35和1.06 V; PolyFe和PolyRu质量比为1.0:1.0的混合物薄膜则存在两个氧化还原峰, 也呈现出多色彩变化的特性。若加大扫描电压的范围, 如图3(d)所示, 在低于约-0.6 V和高于约1.7 V后又有反应发生, 应为发生了其他副反应所致, 使PolyFe和PolyRu薄膜的循环稳定性下降, 电致变色特性遭到破坏, 出现着

图2 (a) 金属-超分子聚合物甲醇溶液的颜色; (b) 图(a)样品溶液的组成; (c) 喷涂在ITO玻璃上的金属-超分子聚合物薄膜, 分别对应(a)的溶液; (d) 金属-超分子聚合物薄膜扫描电子显微镜照片; (e) PolyFe和PolyRu甲醇溶液的可见光吸收光谱; (f) 图(c)样品的可见吸收光谱(网络版彩图)

Figure 2 (a) The colors of the metallo-supramolecular polymer solutions in methanol; (b) the composition of the solutions in (a); (c) the metallo-supramolecular polymer films from the solutions in (a) sprayed on ITO glass; (d) SEM images of metallo-supramolecular polymer film; (e) UV-Vis spectra of PolyFe and PolyRu methanol solution; (f) UV-Vis spectra of the films showed in (c) (color online).

色不深或褪色不彻底等现象, 而在0.5~1.55 V的电压范围内循环稳定性良好。

3.3 Fe/Ru金属-超分子聚合物—— $K_3Fe(CN)_6$ 互补型电致变色器件

在紫精类电致变色器件中常加入亚铁氰化钾/铁氰化钾^[19]或二茂铁^[20]等对电极互补材料, 用其与工作电极互补的氧化还原反应, 平衡器件整体的电荷和离子, 有效降低电致变色器件的驱动电压, 缩短响应时间。基于类似的想法, 本工作将铁氰化钾加入电解质中, 以期降低Fe/Ru金属-超分子聚合物器件过高的驱动电压。PolyFe的甲醇溶液可以用喷涂方式在透明导电玻璃或薄膜上形成均匀的薄膜, 将喷涂好的PolyFe膜组装成如图4(a)所示的电致变色器件, 尺寸为1.7 cm×1.7 cm, 电解质层为含有0.1 mol/L $LiClO_4$ 和20 mg/mL $K_3Fe(CN)_6$ 的水溶液。封装胶条厚度为0.2 mm。该器件

着色态时的最强吸收波长为590 nm, 透过率为5.7%; 而褪色态在大部分可见光区透过率均达到65%左右。在590 nm处对比度最高达到57%, 适合的工作电压为0.9~1.1V。图4(d)所示为该电致变色器件在590 nm处的透过率-时间曲线, 其褪色电压为0.95 V, 着色电压为-0.07 V。按惯例将透过率变化达90%所需的时间作为响应(着色或褪色)时间, 测得着色和褪色时间分别约为2和1 s, 器件具有较快的响应速度。需要说明的是, 上述结果是用厚度适宜的膜制作的器件, 如果PolyFe膜喷涂过厚, 器件着色后的透光率太低, 也会产生局部褪色不完全的缺陷。

电解质中不加入 $K_3Fe(CN)_6$ 时, 器件的褪色电压需要2.5 V以上, 且着色-擦除循环工作10次左右后, 在对电极ITO玻璃上出现棕黄色沉积物, 按照褪色和着色(着色电压为-0.03 V)各维持10和8 s的方式进行褪色-着色循环实验, 循环工作50次时器件的褪色态透过率

图 3 (a) PolyFe和PolyRu薄膜循环伏安扫描前后的颜色变化照片; (b) PolyFe和PolyRu薄膜循环伏安扫描前后的可见光吸收光谱; (c, d) Fe/Ru金属-超分子聚合物薄膜的循环伏安扫描曲线(网络版彩图)

Figure 3 (a) The picture of color change of the PolyFe and PolyRu metallo-supramolecular polymer films before and after cyclic voltammetry scanning; (b) UV-Vis spectra of the PolyFe and PolyRu polymer films before and after cyclic voltammetry scanning; (c, d) The cyclic voltammograms of the PolyFe and PolyRu films; cyclic voltammograms of the films (color online).

已经下降为26%。加入 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后,在施加正向电压时, PolyFe中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,同时 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在负极表面发生还原反应, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 还原为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,起到了电荷互补的效果,降低了PolyFe电极的褪色电压,使器件在较低的电压下工作,避免发生副反应,提高了该电致变色器件工作的循环稳定性。按照褪色电压为0.95 V、着色电压为-0.07 V,各维持6 s的方式进行褪色-着色循环实验,在器件循环700次以后器件仍可正常工作,没有沉积物出现,如图4(e)所示。虽然严格的器件循环寿命评价需要更进一步和更专门的实验,但现有的对比结果表明,添加 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后,器件的寿命提高非常显著。

类似的,我们制作并检查了以PolyRu为工作电极的电致变色器件, PolyRu- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电致变色器件在最强吸收光波长523 nm处的对比度最高,约为48%。在1.13 V/0 V的工作电压下褪色/着色时间分别约为2和

1.5 s。

PolyFe和PolyRu器件的色坐标Lab值分别是(38.51, -8.90, -11.31)和(49.66, 24.92, 23.66)。将PolyFe和PolyRu按一定比例混合喷涂成膜即可制成不同颜色的器件,如PolyFe和PolyRu质量比为1.0:1.0的混合物电致变色器件则会出现两种颜色,如图4(g)所示,施加0.74 V电压时,大部分PolyFe已褪色, PolyRu几乎不变;继续升高电压到1.06 V,大部分PolyRu褪色。然后降低电压到0.74 V, PolyRu先恢复着色,电压继续降低后PolyFe恢复着色。颜色变化表明PolyRu具有更高的氧化还原电压,如图3(c)所示。

4 结论

我们合成了一种双-三联吡啶化合物多齿配体及其Fe/Ru金属-超分子聚合物,该Fe/Ru金属-超分子聚合物薄膜具备良好的电致变色性能,并且制备了Fe/Ru金

图 4 (a) PolyFe- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电致变色器件的结构图和器件照片; (b) PolyFe器件着色态和褪色态的可见光吸收光谱; (c) PolyFe器件在不同工作电压下的吸收光谱; (d) PolyFe器件着色/褪色曲线; (e) PolyFe器件着色/褪色循环工作后的透过率变化; (f) PolyRu- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的电致变色器件照片; (g) PolyFe/PolyRu (1/1)- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电致变色器件的颜色变化照片(网络版彩图)

Figure 4 (a) The structure and the picture of PolyFe- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ECD; (b) the absorption spectra of the colored and bleached PolyFe ECD. (c) The absorption spectra of the PolyFe ECD at different voltages; (d) the coloring/bleaching profiles of PolyFe ECD; (e) transmittance changes of PolyFe ECD after coloring/bleaching cycles; (f) the picture of PolyRu- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ECD and (g) the color changes of PolyFe/PolyRu (1/1)- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ECD (color online).

属-超分子聚合物- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电致变色器件, 用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 做互补材料, 显著降低了器件褪色的驱动电压, 提高了器件的循环稳定性和寿命. 由Fe与Ru的金

属-超分子聚合物的组合, 可以得到多色彩的电致变色器件, 而且器件响应快、对比度高, 具有进一步开发成实用器件的潜力.

参考文献

- 1 Baetens R, Jelle BP, Gustavsen A. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 87–105
- 2 Jelle BP, Hynd A, Gustavsen A, Arasteh D, Goudey H, Hart R. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 96: 1–28
- 3 Remmele J, Shen DE, Mustonen T, Fruehauf N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 12001–12008
- 4 Cao X, Lau C, Liu Y, Wu F, Gui H, Liu Q, Ma Y, Wan H, Amer MR, Zhou C. *ACS Nano*, 2016, 10: 9816–9822
- 5 Yu H, Shao S, Yan L, Meng H, He Y, Yao C, Xu P, Zhang X, Hu W, Huang W. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2269–2273
- 6 Gavrilko TA, Stepkin VI, Shiyanovskaya IV. *J Mol Struct*, 1990, 218: 411–416
- 7 Xia XH, Tu JP, Zhang J, Wang XL, Zhang WK, Huang H. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 628–633
- 8 Thompson BC, Schottland P, Zong K, Reynolds JR. *Chem Mater*, 2000, 12: 1563–1571
- 9 Mortimer RJ, Rosseinsky DR, Monk PMS. *Electrochromic Materials and Devices*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. 57–80
- 10 Han F, Higuchi M, Kurth D. *Adv Mater*, 2007, 19: 3928–3931
- 11 Higuchi M. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9331–9341
- 12 Hu CW, Sato T, Zhang J, Moriyama S, Higuchi M. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 3408–3413
- 13 Constable EC, Thompson AMWC. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, 114: 3467–3475
- 14 Duerrbeck A, Gorelik S, Hobley J, Yong AM, Subramanian GS, Hor A, Long N. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8992–9002
- 15 Higuchi M, Akasaka Y, Ikeda T, Hayashi A, Kurth DG. *J Inorg Organomet Polym*, 2009, 19: 74–78
- 16 Chen BH, Kao SY, Hu CW, Higuchi M, Ho KC, Liao YC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 25069–25076
- 17 Evans I, Wilkinson AG. *Chem Soc Dalton Trans*, 1973: 204–209
- 18 Xue YY. Synthesis, characterization and bioactivity of ruthenium (II) heterocyclic aldehyde (ketone) thiosemicarbazone complexes. *Dissertation for the Master Degree*. Xi'an: Northwest University, 2011. 13 (in Chinese) [薛瑶瑶. 钌(II)杂(芳)环醛(酮)缩氨基硫脲配合物的合成、表征及其生物活性研究. 西安: 西北大学, 2011. 13]
- 19 Alesanco Y, Viñuales A, Palenzuela J, Odriozola I, Cabañero G, Rodriguez J, Tena-Zaera R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 14795–14801
- 20 Moon HC, Lodge TP, Frisbie CD. *Chem Mater*, 2015, 27: 1420–1425

Synthesis of metallo-supramolecular polymers and their multicolor electrochromic devices

Han Yang, Yuecong Zhang, Yuchen Qian, Yuechuan Wang*

State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author (email: Wangyc@scu.edu.cn)

Abstract: A multidentate ligand compound 1,4-bis(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzene and its Fe/Ru metallo-supramolecular polymers, PolyFe and PolyRu, were synthesized by a simplified procedure with improved product yield. The Fe/Ru-based metallo-supramolecular polymer films prepared by spray-coating the polymer solution on ITO glasses were used as the working electrode to fabricate electrochromic devices composed of $K_3Fe(CN)_6$ as complementary material in the 0.1 mol/L $LiClO_4$ aqueous electrolyte solution. By combining PolyFe and PolyRu a series of multicolored films and their electrochromic devices were prepared. These devices exhibited fast response time (<2 s) with bleaching and coloring voltage of 0.9–1.2 V and 0 V, respectively, and high contrast about 57%. The cycling life of the devices was increased greatly by addition of the complementary material $K_3Fe(CN)_6$ in the electrolyte solution.

Keywords: bis-terpyridine, metallo-supramolecular polymer, potassium ferricyanide, electrochromic device

doi: [10.1360/N032018-00007](https://doi.org/10.1360/N032018-00007)