

离子液体在热致变色材料中的应用

余林颇, 陈政

宁波诺丁汉大学可持续能源技术研究中心, 宁波 315100

摘要 含有大量羟基的离子液体可以与镍(II)金属配合物发生配位反应, 含有二者的溶液具有热致变色性质。这种新型的热致变色体系, 只需要普通太阳光的热量就能驱动变色, 具有变色灵敏、环境友好等特点。这种热致变色体系在与高分子材料聚偏氟乙烯(PVDF)形成复合物后, 仍然具有优良的热致变色特性, 且这种复合物可以由不同的镍(II)金属配合物组成。另外, 这种热致变色体系还可以通过引入额外的氯离子, 使体系在温度低于0℃以下时有颜色变化响应, 体系转变为冷致变色体系。本文介绍几种基于羟烷基咪唑类和基于季铵盐的深共熔溶剂类离子液体, 分别与镍(II)金属配合物所组成的热致/冷致变色体系及相关基础研究和复合膜应用研究工作。

关键词 热致变色; 冷致变色; 镍(II)金属配合物; 离子液体; 复合膜

中图分类号 O626

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.24.016

Application of ionic liquids in thermochromic materials

YU Linpo, CHEN George Zheng

Centre for Sustainable Energy Technologies, the University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China

Abstract Because of existence of abundant hydroxyl groups, both of hydroxyl-3-methylimidazolium cation based ionic liquids and deep eutectic solvent can react with the Ni(II) complexes showing thermochromism. This novel thermochromic system can be driven by the solar heat, and are sensible and environmentally friendly. The ILs-Ni(II)-complex-PVDF composite films are thermochromic with different nickel complexes. Cryo-solvatochromism in response to cooling from room temperature to well below 0℃ can be achieved in a 1-hydroxylalkyl-3-methylimidazolium cation based ionic liquid, containing a Ni(II) complex and excess 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. This review presents the recent fundamental and application work on a number of thermochromic and cryochromic systems based on Ni(II) complex and Ionic liquids, including the 1-hydroxylalkyl-3-methylimidazolium cation based ionic liquids and deep eutectic solvent.

Keywords thermochromism; cryochromism; nickel (II) complexes; ionic liquids; composite films

热致变色是一种因温度改变而引起物质或体系颜色可逆变化的现象^[1]。物质的热致变色现象很早就引起了人们的注意。名贵的红宝石便是一种典型的热致变色材料^[2], 但是它的变色温度太高且价格昂贵, 并未得到广泛应用。20世纪中期, 人们发现多种具有多环芳烃或稠环烃取代的烯烃化合物能显示出明显的热致变色现象^[3,4], 这极大地拓展了热致变色材料家族的成员数量。至20世纪60年代, 被报道的热致变色物质就已经覆盖各类有机和无机化合物^[5,6]。近几十年来, 随着人们对热致变色材料的研究逐步深入, 部分材料

已经从实验室研究转入到实际应用研究当中, 诸如: 智能窗户^[7-9]、化学防伪^[10]、显示^[10,11]、探针^[12]等方面。尤其在变色材料领域, 由于热致变色材料无需电能驱动变色, 且可以选择性地吸收可见光谱中不同波段的光线, 因此近年来, 热致变色材料在环保节能领域得到了广泛关注^[7]。

人们能够观察到不同物质的不同颜色, 是因为可见光和物质发生相互作用所引起的。随着温度变化, 热致变色材料和可见光的相互作用会发生改变, 使得人们能够观察到材料的颜色变化。这些相互作用可以包括: 光的散射、发射、反射

收稿日期: 2015-07-06; 修回日期: 2015-08-14

基金项目: 宁波市科学技术协会资助项目(K201503-5); Hermes Fellowship

作者简介: 余林颇, 高级研究员, 研究方向为热致变色材料、储能材料及电化学, 电子信箱: Linpo.Yu@nottingham.edu.cn; 陈政(通信作者), 教授, 研究方向为热致变色材料、储能材料及电化学, 电子信箱: George.Chen@nottingham.edu.cn

引用格式: 余林颇, 陈政. 离子液体在热致变色材料中的应用[J]. 科技导报, 2015, 33(24): 98-105.

和吸收。当物质的光散射特性(相分离或折射系数变化)随着温度变化而改变的时候,它的颜色一般不会发生改变,但是它的透明度会发生显著变化,这种材料属于热致变色材料的一个亚类,称作向热材料(thermotropic material)^[10,13-15]。像量子点^[16]和荧光水溶胶^[17,18]这类热响应荧光变色材料依靠的则是,材料的发光光谱随着温度变化而移动产生变色现象。而通常人们说的热致变色材料,主要是依靠材料在不同温度下的光反射^[19,20]和光吸收^[10,21-36]响应变化,实现热致变色现象。这类热致变色材料的种类相当丰富,诸如具有超结构的液晶聚合物^[19,20]、染料-显影剂-溶剂体系^[21,22]、共轭聚合物^[10,23-27]、过渡金属氧化物体系^[28-30]、过渡金属配合物-溶液体系^[31-33]及过渡金属配合物-聚合物体系^[34-36]等。

一些过渡金属配合物溶液,由于配合物中心金属配离子能与特定溶剂分子相互作用,使得配合物分子结构发生相应的改变,溶液的吸收光谱也发生改变表现出热致变色现象^[1,37]。而且,同种金属配合物在不同的溶剂条件下,可以形成不同颜色的溶液,丰富了这类热致变色体系的颜色选择性。更为重要的是,这类热致变色体系的颜色变化温度区域很多都落在低温范畴(小于100℃),一般的太阳热能就可以驱动这些热致变色体系的颜色变化。因此,这类热致变色体系在人们的日常生活领域具有更大的应用前景,诸如:智能窗户、食物标签、低温太阳能转化等。不过,由于传统溶剂,无论是水还是有机溶剂,普遍具有较高的挥发性,这使得这类热致变色体系在实际使用中,因加热所造成体系中溶剂的不可逆蒸发,缩短热致变色体系或相应器件的使用寿命。离子液体是近年来得到人们广泛关注的一种新型溶剂。其中,利用离子液体几乎不挥发的特性^[38],研究人员成功地将功能化的离子液体引入过渡金属配合物溶液热致变色体系,取代了传统溶剂,克服了因溶剂挥发所导致的热致变色体系或其器件的寿命问题^[33]。另外,深共熔溶剂作为一种广义上的离子液体,它本身的性质和一般的离子液体极为相近,除了可以被用于电沉积相关的研究^[39,40],也可以用于和过渡金属配合物相关的热致变色体系^[32]。本文主要介绍近年来在过渡金属配合物-离子液体热致变色领域中的研究成果,其中离子液体包括常见的基于咪唑阳离子型离子液体和基于季铵盐的深共熔溶剂。

1 基于咪唑阳离子型离子液体的热致变色体系研究及其应用

在以下的讨论中,羟基都是热致变色体系中的供体基团。图1^[33]显示了镍(II)配合物,四氯合镍酸(II)1-丁基-3-甲基咪唑盐([bmim]₂NiCl₄),分别在乙醇和四氟硼酸1-羟丙基-3-甲基咪唑离子液体([C₃OHmim]BF₄)中,不同温度和浓度条件下的照片。乙醇和离子液体都能提供大量的羟基作为配位基团。从图1中可以看出,在相同的温度范围内,乙醇溶液需要更高浓度的[bmim]₂NiCl₄才能表现出热致变色现象;而在离子液体中,只需要较小浓度的[bmim]₂NiCl₄就可以表现

出从绿色到蓝色的颜色变化。在加热-冷却的循环过程中,乙醇会发生挥发,而离子液体不会。离子液体溶液始终保持原有浓度,表现出稳定可逆的热致变色现象。

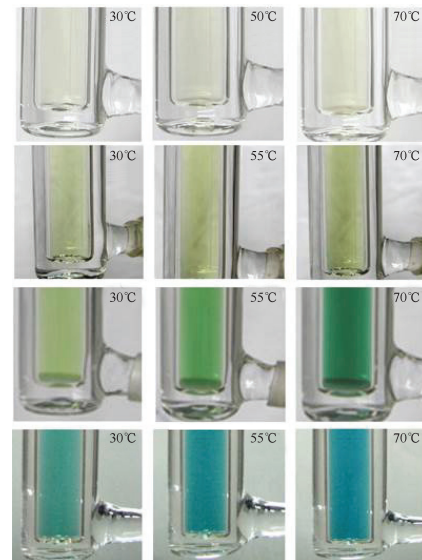


图1 在图示温度下, [bmim]₂NiCl₄配合物在乙醇中(上端第一行0.0223 mol·L⁻¹;第二行0.0547 mol·L⁻¹;第三行0.1842 mol·L⁻¹)及在[C₃OHmim]BF₄中(底端0.0217 mol·L⁻¹)的照片
Fig.1 Photos of [bmim]₂NiCl₄ in ethanol (top row: 0.0223 mol·L⁻¹; 2nd row: 0.0547 mol·L⁻¹; 3rd row: 0.1842 mol·L⁻¹) and [C₃OHmim]BF₄ (bottom row: 0.0217 mol·L⁻¹) at the indicated temperatures

与一些疏水的离子液体不同,带有羟基官能团的咪唑类离子液体能够溶于水,因此在合成这类离子液体时,不能采用像纯化[bmim]BF₄离子液体的方法进行纯化。这类离子液体需采用更为繁琐的步骤进行制备^[33]。具体为,将第1步合成的卤化咪唑盐溶于某一溶剂中,进行3次以上重结晶,得到高纯度的晶体;然后将这一纯品溶于适当的溶剂中,采用银离子交换法制备后续产品。流程如图2所示^[33]。

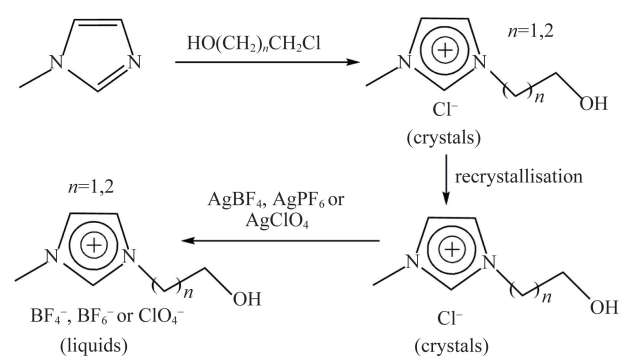


图2 羟基烷基-3-甲基咪唑类离子液体的合成流程
Fig.2 Scheme of synthesis of 1-hydroxyalkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids

从合成流程可知,如果最终的羟基离子液体中含有少量杂质,如氯离子,会对镍配合物-离子液体体系的热致变色行为产生一定的影响。在本节中,所用到的羟基离子液体都是按照图2所示流程制备,其纯度均满足实验要求。

为方便后续研究,首先研究了多种离子液体的密度与温度间的关系。在25~85℃,8种离子液体的密度与温度的关系均可用二次多项式表示,如式(1)所示:

$$\rho = a + bt + ct^2 \quad (1)$$

式中, a 、 b 、 c 为常数; ρ 为密度,g/mL; t 为温度,℃。

不同离子液体的 a 、 b 、 c 数值和其他相关数值如表1所示。

表1 离子液体的密度与温度(t)的关系(25~85℃)

Table 1 Relationship between the density of ILs and temperature (25 ~ 85℃)

离子液体种类	a	$b \times 10^{-3}$	$c \times 10^{-6}$	摩尔浓度/ (mol·L ⁻¹)	V_m/mL^*	
					30℃	70℃
[bmim]BF ₄	1.2171	1.14	4.1838	226.13	190.56	195.31
[C ₂ OHmim]BF ₄	1.4034	1.67	9.1353	214.08	157.23	160.81
[C ₂ OHmim]ClO ₄	1.4523	1.43	6.9013	226.73	160.17	163.59
[C ₂ OHmim]PF ₆	1.5752	1.26	4.4787	272.25	176.63	180.43
[C ₃ OHmim]BF ₄	1.3356	1.34	6.1074	228.11	175.35	179.38
[C ₃ OHmim]ClO ₄	1.3942	0.9039	3.1094	240.75	175.75	178.84
[C ₃ OHmim]PF ₆	1.5256	1.58	7.3463	286.28	192.80	197.30
[C ₄ OHmim]BF ₄	1.3875	1.45	6.1581	242.23	179.49	184.04

注:* V_m (摩尔体积)= M (摩尔质量)/ ρ

当温度较低时,离子液体具有相对较高的黏度,很难用移液器量取其准确的体积。在特定温度条件下,可以通过式

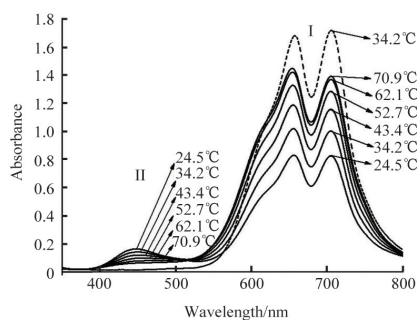
(1)推算离子液体的密度,将配合物[bmim]₂NiCl₄溶于离子液体后的质量分数换算为体积摩尔浓度。在这个换算过程中,因为配合物[bmim]₂NiCl₄的质量分数较小,不足4%,由此引起的离子液体摩尔体积的变化可以忽略不计,因此可以忽略配合物对体系体积的影响。

实验发现,金属配合物[bmim]₂NiCl₄在多种带有羟基官能团的咪唑阳离子型离子液体[C_{*n*}OHmim]X($n=2, 3$; X=BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻)中均显示可逆的热致变色行为。配合物[bmim]₂NiCl₄在[C₃OHmim]BF₄中的可见吸收光谱随温度的变化关系如图3,其吸收光谱显示出2个明显的吸收谱带I和II^[33]。

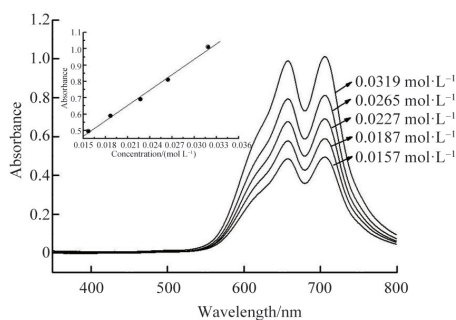
谱带I可归属于四面体配位离子NiCl₄²⁻的光吸收带,其中在705 nm和656 nm处有两个吸收强度几乎相当的吸收峰,610 nm附近还有一个峰肩。配位离子NiCl₄²⁻显蓝色,其吸收谱带I归因于³T₁(F)→³T₁(P)的跃迁^[33,41]。谱带II可归属于八面体配位离子的光吸收谱带,在445 nm处有一个吸收峰,吸收强度相比谱带I要小。八面体配位离子显绿色或黄色。谱带II可归因于³A_{2g}(F)→³A_{1g}(P)的跃迁^[33,41]。

由图3(a)所示,谱带I的吸收强度随着温度的升高逐渐升高,相反,谱带II的吸收强度却随着温度的升高而逐渐减小。不同温度下,吸收光谱的变化,导致了体系颜色的改变,形成热致变色现象。

需要指出的是,在离子液体的协同下,当发生由四面体物质向八面体物质转变时,可能形成多种无氯或多氯的八面体物质,它们的吸收波段通常是相互叠加的,很难只用一种光谱来确定不同八面体物质对谱带II的贡献。而对于四面体物质而言,在没有额外配体参与的情况下,比如[bmim]₂NiCl₄在[bmim]BF₄这一简单离子液体中,可见吸收光谱没有谱带II,只出现谱带I,其吸收位置和强度不随温度变化。[bmim]₂NiCl₄在[bmim]BF₄中的吸收光谱在706 nm处的吸收强度与[bmim]₂NiCl₄浓度的关系如图3(b)插图所示,呈现良好的线性关系。



(a) 溶于[C₃OHmim]BF₄中 ($C_{[\text{bmim}]_2\text{NiCl}_4} = 0.0640 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)



(b) 溶于[bmim]BF₄中, [bmim]₂NiCl₄的浓度标于图中

为方便比较,[bmim]₂NiCl₄(0.0543 mol L⁻¹)的[bmim]BF₄溶液在24.5℃的吸收光谱曲线在(a)中以虚线表示;(b)内的插图是在706 nm波长处的吸收强度与[bmim]₂NiCl₄浓度关系及趋势线

图3 [bmim]₂NiCl₄的可见光谱

Fig. 3 Visible-spectra of [bmim]₂NiCl₄

Cl₄/[C₂OHmim]BF₄热致变色离子液体体系的CCTR。当作为额外氯离子源的[bmim]Cl的量增大到一定数值后,整个体系的CCTR落到0°C以下,实现由热致变色材料到冷致变色材料的转化。图7显示了在原有[bmim]₂NiCl₄/[C₂OHmim]BF₄热致变色离子液体体系中加入不同量的[bmim]Cl后不同温度下的照片,随着[bmim]Cl的加入,体系的CCTR变化非常明显。氯离子的引入,并没有在原有热致变色体系中加入新的化合物,因而原来的反应平衡式反应[1]仍然可以用来描述新的冷致变色体系在变温时发生的反应。另外,在冷致变色体系的可见光谱数据中,除了原有的四面体和八面体镍(II)金属配合物所对应的吸收谱带外,没有新的吸收谱带出现,这也验证了继续使用反应[1]的正确性^[31,33]。

用上述方法^[33],可以计算冷致变色体系中的反应平衡常数,焓变(ΔH),熵变(ΔS)和吉布斯自由能的变化(ΔG)。图8(a)显示了不同浓度的[bmim]₂NiCl₄的[C₂OHmim]BF₄离子液体溶液的平衡常数与温度之间的相互关系,而图8(b)则是在确定浓度的[bmim]₂NiCl₄的[C₂OHmim]BF₄离子液体溶液中加入不同量的[bmim]Cl后,得到的平衡常数计算数据与温度间的相互关系^[31]。

无论是热致变色体系,还是冷致变色体系,由于变色的本质是镍(II)金属配合物发生结构改变,在反应的同时会向外界放出或吸收热量,因此,可以通过量热的方法得到反应的焓变。热力学计算已经给出了一个相应的焓变数值参考。图9为不同的冷致变色体系在-30~100°C温度内差热分析曲线。

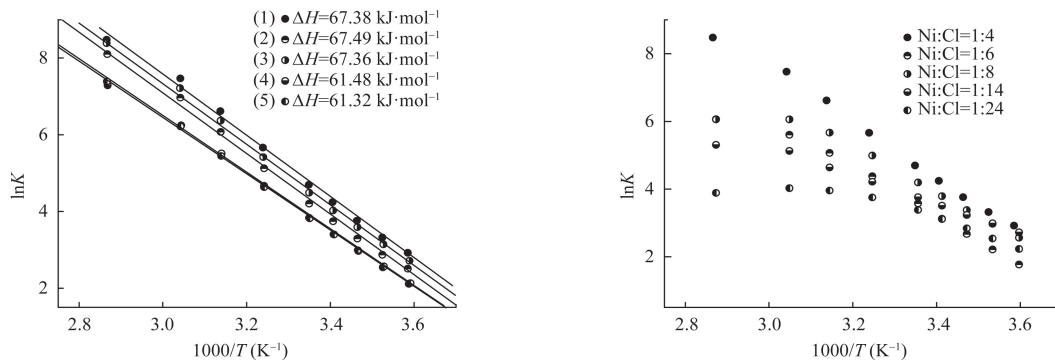
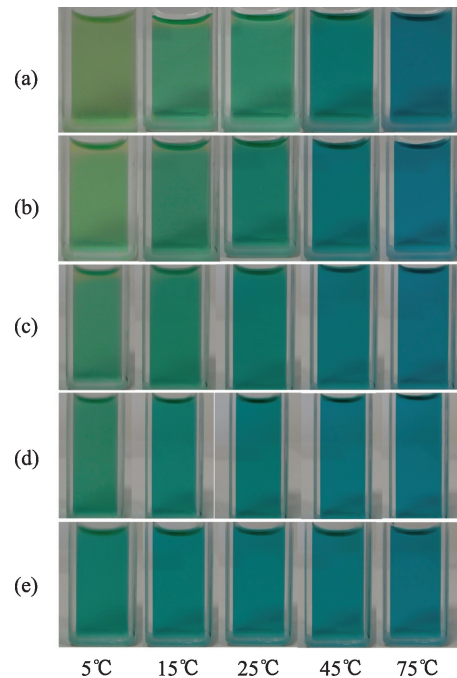


图8 不同体系中反应(1)的平衡常数(K)和温度(T)之间的相互关系:(a) (1)0.0052, (2)0.0081, (3)0.0104, (4)0.0161, (5)0.0207 mol L⁻¹ [bmim]₂NiCl₄的[C₂OHmim]BF₄溶液;(b)添加不同量的[bmim]Cl达到图中所示的Ni:Cl摩尔比的0.0052 mol L⁻¹ [bmim]₂NiCl₄的[C₂OHmim]BF₄溶液

Fig. 8 Correlations between the equilibrium constant (K) of reaction (1) and the temperature (T) in [C₂OHmim]BF₄ containing (a) [bmim]₂NiCl₄ at different concentrations: (1) 0.0052, (2) 0.0081, (3) 0.0104, (4) 0.0161, and (5) 0.0207 mol L⁻¹; and (b) 0.0052 mol L⁻¹ [bmim]₂NiCl₄ and varying amounts of [bmim]Cl to reach the indicated Ni to Cl molar ratios

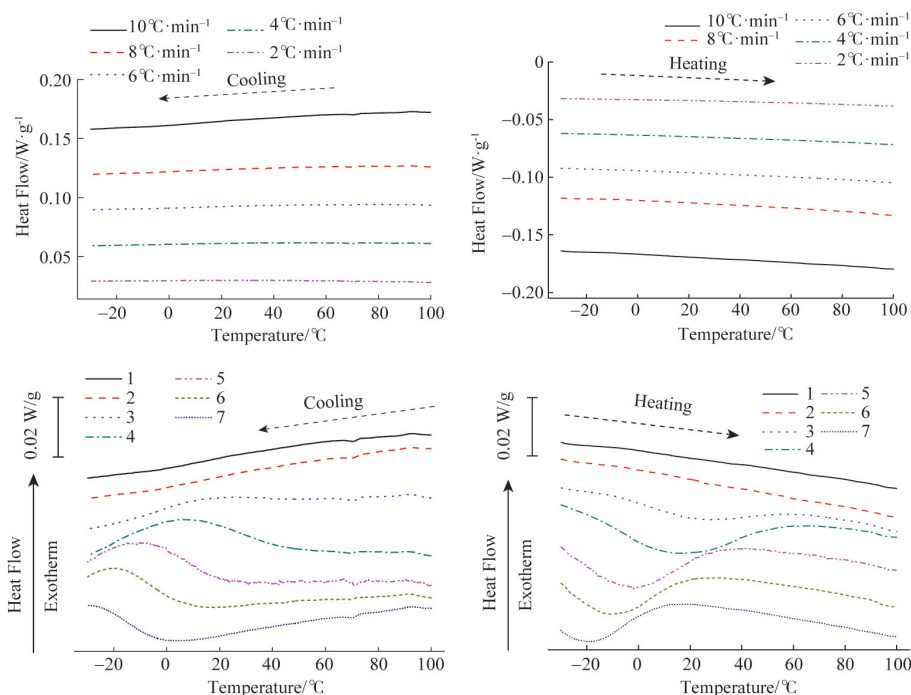
与一般的相变过程的差热分析曲线不同,图9中的曲线都没有出现明显的吸热或放热峰,而是出现一个跨越较大温度范围的吸热或者放热带。不过,由于没有加入镍(II)金属配合物的离子液体的差热分析曲线在实验范围内均可认为



(a) 不含[bmim]Cl; (b) 0.04, (c) 0.10, (d) 0.20, (e) 0.40 mol·L⁻¹ [bmim]Cl

图7 含有不同[bmim]Cl的0.0207 mol L⁻¹ [bmim]₂NiCl₄的[C₂OHmim]BF₄溶液在不同温度下的数码照片
Fig.7 Photographs of 0.0207 mol·L⁻¹ [bmim]₂NiCl₄ in [C₂OHmim]BF₄ in the absence (row A) and presence (rows B to E) of [bmim]Cl at the indicated temperatures

是有固定斜率的斜线,可以作为基线使用,因此,仍然可以从图7的数据中计算出相应反应吸收或放出的热量,计算出反应的焓变。表3^[31]列出了分别通过加热过程和冷却过程差热分析曲线计算得到的反应焓变。



离子液体溶液(1-7)的组分分别是:(1) 纯离子液体 $[C_2OHmim]BF_4$ (实线);(2) $0.70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]Cl$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(虚线);(3) $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]_2NiCl_4$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(点线);(4) $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]_2NiCl_4$ 和 $0.28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]Cl$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(点划线);(5) $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]_2NiCl_4$ 和 $0.70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]Cl$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(双点划线);(6) $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]_2NiCl_4$ 和 $1.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]Cl$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(短虚线);(7) $0.14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]_2NiCl_4$ 和 $1.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[bmim]Cl$ 的 $[C_2OHmim]BF_4$ 溶液(短点线)

图9 不同体系在-30到100 °C温度范围内的差热曲线。离子液体 $[C_2OHmim]BF_4$ 的(a)冷却过程;(b)加热过程在图中所示的不同扫描速率条件下的差热曲线。离子液体溶液(1-7)在 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 扫描速率下(c)冷却过程和(d)加热过程的差热曲线

Fig. 9 DSC curves recorded in the temperature range from -30 to $100 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Cooling and (b) heating of $[C_2OHmim]BF_4$ at the indicated thermal scan rates. (c) Cooling and (d) heating of different solutions (1-7) at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

表3 从图7(c)和7(d)的曲线3和5计算得到的焓变

Table 3 Enthalpy changes derived from DSC curves 3 to 5 in Fig. 7C and 7D^[31]

$[C_2OHmim]BF_4$ 溶液	$\Delta H/$	$\Delta H/$	$\Delta H^*/$	$\Delta H^*/$
	$(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$0.14 \text{ mol L}^{-1} [bmim]_2 NiCl_4$	2.01	2.02	59.1	59.4
$0.14 \text{ mol L}^{-1} [bmim]_2 NiCl_4 + 0.28 \text{ mol L}^{-1} [bmim]Cl$	3.98	4.06	59.1	59.3
$0.14 \text{ mol L}^{-1} [bmim]_2 NiCl_4 + 0.70 \text{ mol L}^{-1} [bmim]Cl$	3.42	3.81	59.0	59.3

注: *为假定离子液体的密度为 $1.3 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

比较表3和图6中的数据,可以发现通过差热分析曲线得到的焓变和通过热力学计算的到的数值仅有较小的差距($59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $61 \sim 68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。差热分析数据所得到的焓变值较小可能是在计算时用到的通过反应[1]而得到的1/3的物质转化率偏低。

4 结论

镍(II)金属配合物 $[bmim]_2NiCl_4$ 溶解在具有羟基功能基团的 $[C_nOHmim]^+$ 基离子液体中,构成了一种新型的热致变色体系。和使用传统溶剂的热致变色体系相比,这种镍(II)金属配合物-离子液体体系更灵敏,更能量经济,并且在使用过程中工作温度区间更大,循环加热-冷却时,更稳定。这主要是因为 $[C_nOHmim]^+$ 基离子液体中的羟基比水或醇能更好的和配合物中的镍(II)发生配位,形成镍(II)金属配合物的八面体结构。而且这一体系的变色范围,也正好能充分的利用普通太阳能。这一热致变色体系与聚合物PVDF组成复合膜以后,变色效果明显,寿命长,充分说明这一体系具有很大的应用前景。另外,通过对该热致变色体系的CCTR进行调制,使得CCTR落到 0°C 以下,由原来的热致变色材料转化成了冷致变色材料。这一方面拓展了这一热致变色研究方向的内涵,同时使得这一材料的应用前景进一步拓宽。另一类广义上的离子液体,深共熔溶剂,也同样可以和镍(II)盐相互作用,形成稳定可逆的热致变色体系。而且在该体系中加入其它过渡金属盐,还可以起到调节溶液颜色深浅的作用。以上的研究工作,拓展了离子液体作为新型溶剂在热致变色领域的

应用。现有报道的几种离子液体相关的热致变色体系,均显示出较好的热致变色性能,初步的复合热致变色膜也都表现出良好的热致变色循环性能,应用前景良好。而且,离子液体的可选择性广泛,相信不久还会有更多的基于离子液体的热致变色材料的报道。不过,离子液体相关的热致变色体系作为一种相对较新的研究领域,在一些基础科学问题的认识上,还有很多工作值得深究。随着对离子液体热致变色体系变色本质的进一步研究,更多的离子液体相关的热致变色材料会被开发出来,展现出丰富多彩的颜色变化,并能应用于更为广泛的温度范围。

参考文献 (References)

- [1] Linert W, Fukuda Y, Camard A. Chromotropism of coordination compounds and its application in solution[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 218: 113-152.
- [2] Seeboth A, Lotzsch D, Ruhmann R, et al. Thermochromic polymers-Function by design[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(5): 3037-3068.
- [3] Grubb W T, Kistiakowsky G B. On the nature of thermochromism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(1): 419-424.
- [4] Koelsch C F. Steric factors in thermochromism of spiropyrans and in reactivities of certain methylene groups[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1951, 16(9): 1362-1370.
- [5] Day J H. Thermochromism[J]. *Chemical Reviews*, 1963, 63(1): 65-80.
- [6] Day J H. Thermochromism of inorganic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 1968, 68(6): 649-657.
- [7] Kamalifarvestani M, Saidur R, Mekhilef, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 26: 353-364.
- [8] Gao Y, Luo H, Zhang Z, et al. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 221-246.
- [9] Seeboth A, Ruhmann R, Muhling O. Thermotropic and thermochromic polymer based materials for adaptive solar control[J]. *Materials*, 2010, 3(12): 5143-5168.
- [10] Park I S, Park H J, Kim J-M. A soluble, low-temperature thermochromic and chemically reactive polydiacetylene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(17): 8805-8812.
- [11] Liu P, Liu L, Jiang K, et al. Carbon-nanotube-film microheater on a polyethylene terephthalate substrate and its application in thermochromic display[J]. *Small*, 2011, 7(6): 732-736.
- [12] Chung K, Cho J K, Park E S, et al. Three-dimensional in situ temperature measurement in microsystems using Brownian motion of nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(3): 991-999.
- [13] Vuillaume P Y, Sallenave X, Bazuin C G. Thermotropism in tail-end (dimethylamino) pyridinium polymethacrylates with bromine and octylsulfonate counterions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(24): 8339-8346.
- [14] Clark E A, Lipson J E G. LCST and UCST behaviour in polymer solutions and blends[J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 536-545.
- [15] Sato T, Katayama K, Suzuki T, et al. UCST and LCST behaviour in polymer blends containing poly (methyl methacrylate-statystyrene) [J]. *Polymer*, 1998, 39(4): 773-780.
- [16] Li J, Hong X, Liu Y, et al. Highly photoluminescent CdTe/poly (N-isopropylacrylamide) temperature-sensitive gels[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(2): 163-166.
- [17] Chung W Y, Lee S M, Koo S M, et al. Surfactant-free thermochromic hydrogel system: PVA/borax gel networks containing pH-sensitive dyes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(2): 890-893.
- [18] Seeboth A, Kriwanek J, Vetter R. Novel chromogenic polymer gel networks for hybrid transparency and color control with temperature[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(19): 1424-1426.
- [19] Wang H, Zhang K-Q. Photonic crystal structure with tunable structure color as colorimetric sensors[J]. *Sensors*, 2013, 13(4): 4192-4213.
- [20] Ge J, Yin Y. Responsive photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(7): 1492-1522.
- [21] Seeboth A, Lotzsch D, Potechius E, et al. Thermochromic effects of leuco dyes studied in polypropylene[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2006, 24(4): 363-368.
- [22] MacLaren D C, White M A. Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: Implications for thermochromism[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(7): 1695-1700.
- [23] Reish M E, Huff G S, Lee W, et al. Thermochromism, Franck-Condon analysis and interfacial dynamics of a donor-acceptor copolymer with a low band gap[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(8): 2770-2779.
- [24] Guo H, Zhang J, Porter D, et al. Ultrafast and reversible thermochromism of a conjugated polymer material based on the assembly of peptide amphiphiles[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(11): 4189-4195.
- [25] Tanioku C, Matsukawa K, Matsumoto A. Thermochromism and structural change in polydiacetylenes including carboxy and 4-carboxyphenyl group as the intermolecular hydrogen bond linkages in the side chain[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 940-948.
- [26] Ampornpun S, Montha S, Tumcharern G, et al. Odd-even and hydrophobicity effect of diacetylene alkyl chains on thermochromic reversibility of symmetrical and unsymmetrical diyndiamide polydiacetylenes [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(22): 9038-9045.
- [27] Jelinek R, Ritenberg M. Polydiacetylene - recent molecular advances and applications[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21192-21201.
- [28] Tamaki H, Watanabe H, Kamiyama S, et al. Size-dependent thermochromism through enhanced electron-phonon coupling in 1 nm quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(40): 10706-10709.
- [29] Serier-Brault H, Thibault L, Legrain M, et al. Thermochromism in Yttrium iron garnet compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(23): 12378-12383.
- [30] Barron S C, Gorham J M, Patel M P, et al. High-throughput measurements of thermochromic behaviour in V_{1-x}Nb_xO₂ combinatorial thin film libraries[J]. *ACS Combinatorial Science*, 2014, 16(10): 526-534.
- [31] Yu L, Chen G Z. Cryo-solva-chromism in ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(76): 40281-40285.
- [32] Gu C D, Tu J P. Thermochromic behaviour of chloro-nickel(II) in deep eutectic solvents and their application in thermochromic composite films[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(7): 1220-1227.
- [33] Wei X, Yu L, Wang D, et al. Thermo-solva-chromism of chloro-nickel complexes in 1-hydroxyalkyl-3-methyl-imidazolium cation based ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(3): 296-305.
- [34] Turchetti D A, Domingues R A, Zanlorenzi C, et al. A photophysical interpretation of the thermochromism of a polyfluorene derivative-Europium complex[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(51): 30079-30086.
- [35] Hosokawa H, Funasako Y, Mochida T. Colorimetric solvent indicators based on Nafion membranes incorporating Nickel(II)-chelate complexes [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2014, 20(46): 15014-15020.
- [36] Wei X, Yu L, Jin X, et al. Solar-thermochromism of pseudocrystalline nanodroplets of ionic liquid-NiII complexes immobilized inside translucent microporous PVDF films[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(7): 776-780.
- [37] El-Ayaan U, Murata F, Fukuda Y. Thermochromism and solvatochromism in solution[J]. *Monatshefte fur Chemie*, 2001, 132(11): 1279-1294.
- [38] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002: 44-45.
- [39] Zhang J L, Gu C D, Fashu S, et al. Enhanced corrosion resistance of Co-Sn Alloy coating with a self-organized layered structure electrodeposited from deep eutectic solvent[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(1): D1-D8.
- [40] Abbott A P, Harris R C, Holyoak F, et al. Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(4): 2172-2179.
- [41] Griffiths T R, Scarrow R K. Effects of cations upon absorption spectra. Part 2.-Formation of tetrahedral tetrachloronickelate(II) in aqueous solution[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1969, 65: 1727-1733.
- [42] Scaife D E, Wood K P. Influence of temperature on some octahedral-tetrahedral equilibria in solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 1967, 6(2): 358-365.
- [43] Fine D A. Tetrahedral bromide complexes of Nickel(II) in organic solvent[J]. *Inorganic Chemistry*, 1965, 4(3): 345-350.
- [44] Netzel D A, Droll H A. Chloride and bromide complexes of Nickel(II) in aqueous solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 1963, 2(2): 412-413.
- [45] Griffiths T R, Scarrow P K. Effect of cations upon absorption spectra. Part 4. - Octahedral-tetrahedral equilibria between chloro-nickel(II) complexes in ethylene glycol and glycerol[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1969, 65: 3179-3186.
- [46] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Selective extraction of metals from oxide matrixes using choline-based ionic liquids[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(19): 6497-6499.
- [47] Abbott A P, Taib K E, Ryder K S, et al. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids[J]. *Transactions of the Institute of Materials Finishing*, 2008, 86(4): 234-240.

(编辑 田恬)