

# 第三章 电活性高分子材料

## ■学习目标

- 列举、比较电活性高分子材料的类型；
- 分析、解释高分子驻极体材料及其压电、热电现象；
- 列举、分析、整合高分子电致发光材料的种类、性质及应用；
- 列举、分析、整合高分子电致变色材料的种类、性质及应用。

## ■素质目标

树立科学精神，批判创新思维

# 第三章 电活性高分子材料

## ■ 主要教学内容

3.1 电活性高分子材料概述

3.2 高分子驻极体材料

3.3 高分子电致发光材料

3.4 高分子电致变色材料

## ■ 重点、难点

- 高分子驻极体材料，高分子电致发光材料，  
高分子电致变色材料的性质与应用
- 电致发光机理，电致变色机理

---

## 3.1 电活性高分子材料概述

---

## 一、定义

- 电活性高分子材料，也称为电活性聚合物。

在电参量作用下，

由于材料的组成、构型、构象或超分子结构等发生变化，  
而表现出特殊的物理和化学性质的高分子材料。

- 电参量控制是最容易使用的控制方式，也是最容易测定的参量。

---

## 二、分类

根据施加电参量的种类和表现出的性质特征，  
可将电活性高分子材料，分为以下六大类：

- **导电高分子材料：**

施加电场后，材料内部有明显**电流**通过，  
或者经电化学掺杂后，**导电**能力有明显变化的高分子材料。

- **高分子驻极体材料：**

在电场作用下，  
材料荷电状态或分子取向发生变化，  
引起材料永久或半永久性极化，宏观电荷发生分离，  
表现出**压电**或**热电**性质的高分子材料。

---

## 二、分类

- 高分子电致变色材料:

在电场作用下, 材料内部结构发生变化,  
引起(可见光)吸收光谱发生变化的高分子材料。

- 高分子电致发光材料:

注入电荷后, 在材料内部形成高能态的激子,  
激子以辐射光的形式释放能量。  
具有这种性质的高分子材料。

---

## 二、分类

- 高分子介电材料:

在电场作用下,

具有较大瞬间极化能力, 表现出较大介电常数的高分子材料。

一般不将其列为功能材料。

- 高分子电极修饰材料:

对各种电极表面进行修饰的高分子材料。

---

## 3.2 高分子驻极体材料



---

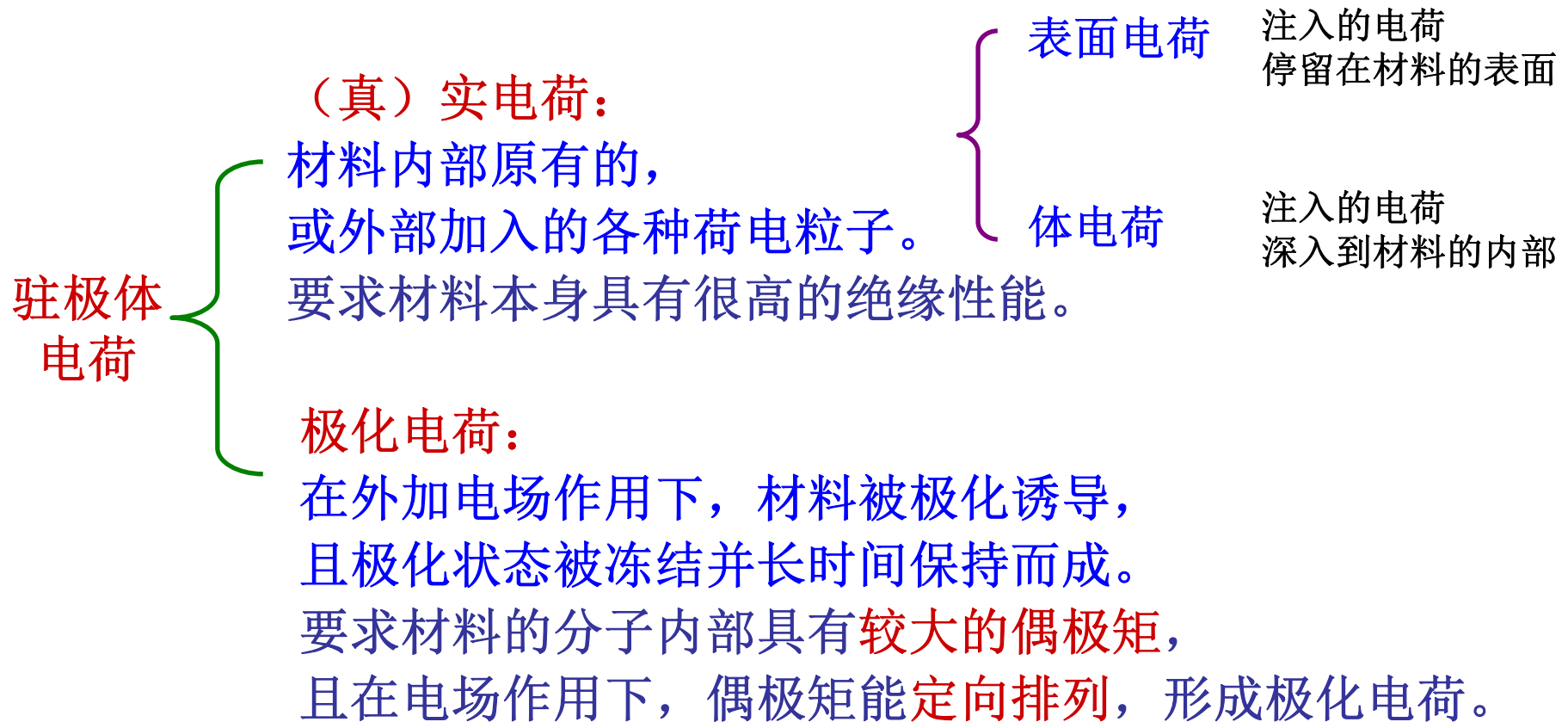
# 一、高分子驻极体概述

## 1、高分子驻极体

- 驻极体：  
通过电场或电荷注入方式，将绝缘体极化，  
其极化状态在极化条件消失后，能半永久性保留的材料。  
也即是，在无外加电场条件下，  
能长期储存空间电荷或极化电荷，具有宏观电矩（电偶极矩）的材料。
- 长期荷电是形成驻极体的基本条件，宏观电矩是驻极体的基本性质。
- 高分子驻极体：具有这种性质的高分子材料。

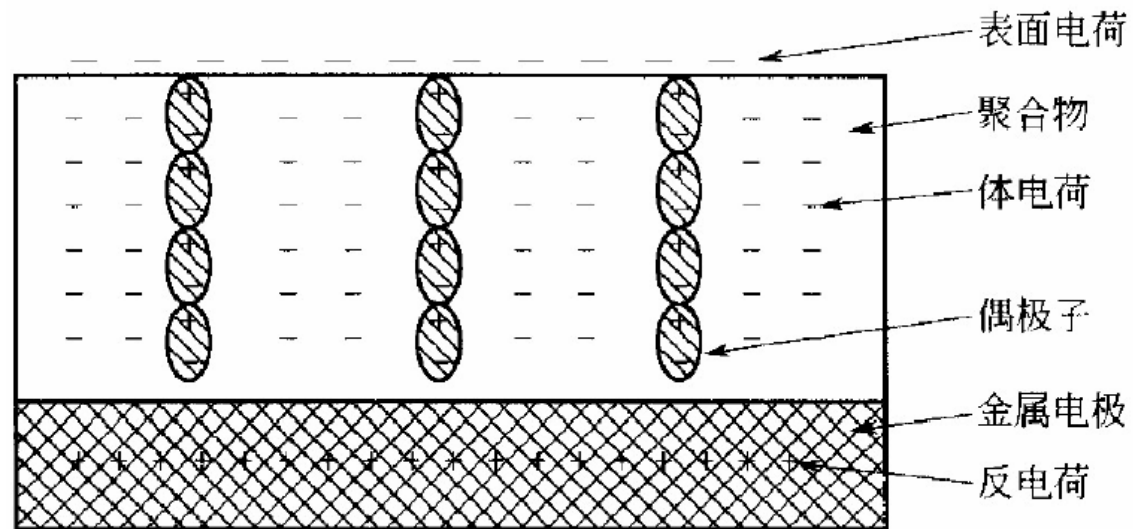
## 2、高分子驻极体的结构特征（电荷分布）

- 高分子驻极体，实际上是带有相对恒定电荷的带电体。



## 2、高分子驻极体的结构特征（电荷分布）

高分子驻极体的荷电状态和结构如下所示：



---

### 3、高分子驻极体的主要类型

根据目前研究现状，主要有两类高分子材料：

- **高绝缘性非极性聚合物：**高绝缘性保证了良好的电荷存储性能，  
如，聚四氟乙烯和氟乙烯与丙烯的共聚物等。
- **强极性聚合物：**具有较大的偶极矩，如聚偏氟乙烯（**PVDF**）等。

---

## 4、高分子驻极体的特性

- 目前研究和使用的最多的驻极体是陶瓷和高分子驻极体。
- 特点：存储电荷能力强，频率响应范围宽，易制成柔性薄膜等。

---

## 二、高分子驻极体的压电、热电作用原理

在驻极体的诸多性质中，比较重要的是压电和热电性质。

### 1、压电性质

- 材料的压电性质是一个可逆过程，
  - 当材料受到外力作用时产生电荷，该电荷可以被测定或输出；
  - 当材料受到电压作用时（表面电荷增加），材料会发生形变，该形变可以产生机械功。
- 具有这种性质的材料，称为压电材料（机械能与电能转换）。

---

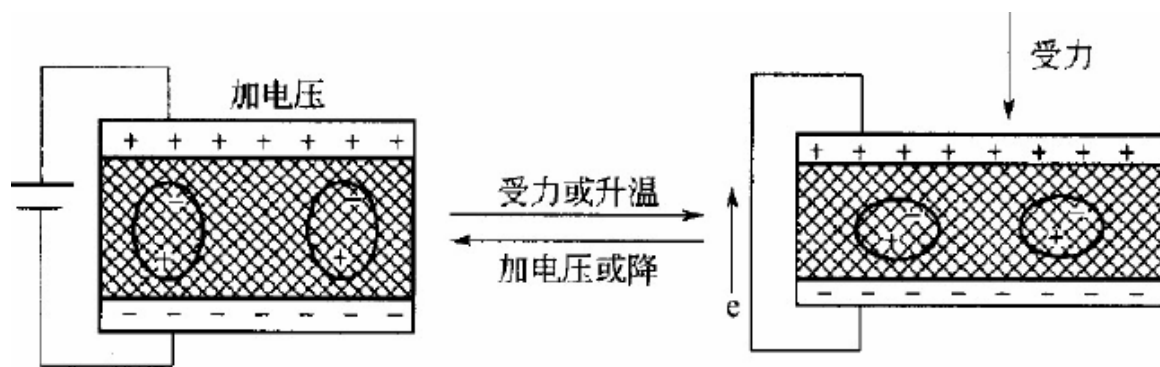
## 2、热电性质

- 材料的热电性质是一个可逆过程，
  - 当材料自身温度发生变化时，  
在材料表面的电荷会发生变化，该变化可以测定；
  - 当材料在受到电压作用（表面电荷增加），材料温度会发生变化。
- 具有这种性质的材料，称为热电材料（热能与电能转换）。

### 3、压电、热电的作用机理

主要以材料中具有“结晶区被无序排列的非晶区包围”这种假设为基础。

- 在晶区，分子偶极矩相互平行，极化电荷被集中到结晶区与非晶区界面，每个晶区都成为大的偶极子；
- 假设材料的晶区和非晶区的热膨胀系数不同，并且材料本身是可压缩的。
- 故，当材料外形尺寸由于受到外力而发生形变时（或温度变化时），带电晶区的位置和指向将由于形变（或温度）而发生变化，使整个材料总的带电状态发生变化，从而构成压电（热电）现象。



驻极体压电和热电现象示意图



- 实际上，许多材料都有压电、热电性质，  
只有压电常数或热电常数较大的材料，才能成为压电材料或热电材料。

材 料 名 称	压电常数 $d_{31} p / (C/N)$	热电常数 $\rho_n [C / (cm^2 \cdot K)]$	介电常数 $\epsilon (10 \text{ Hz})$
聚偏氟乙烯 PVDF	<u>20</u>	4	15
聚氟乙烯 PVF	1	1	8.5
陶瓷 PZT-5	<u>171</u>	<u>50</u>	
石英	2		
聚砒	0.3		3.0

- 在有机高分子中经拉伸的聚偏氟乙烯（**PVDF**）的压电常数最大，具有较高的实用价值。

---

## 三、高分子驻极体的应用

### 1、制作驻极体换能器件

- **麦克风**：将声音引起的声波振动转换成电信号。

典型的麦克风多采用：

- 金属化的丙烯腈-丁二烯-二乙烯苯共聚物作为后极板；
- 极化的**聚四氟乙烯驻极体**覆盖在后极板作为换能膜。

- 驻极体耳机、血压计、水下声纳、超声波探头等都如此。

---

## 2、制作驻极体位移控制和热敏器件

- 利用压电效应：驻极体薄膜会发生弯曲，因此可制作电控位移元件。

如，光学显微开关、磁头对准器、显示器件等。

- 利用热电效应：可制作测温器件。

红外传感器、火灾报警器、非接触式高精度温度计等。

如，聚偏氟乙烯（PVDF），温度变化 $1^{\circ}\text{C}$ ，能产生约10V电压信号。

---

### 3、在生物医学领域的应用

- 构成生物体的基本大分子都存储着较高密度的偶极子和分子束缚电荷。

驻极体效应是生物体的基本属性。

- 驻极体材料是人工器官材料的重要研究对象之一。

高分子驻极体制作人工代用器官，

可明显改善植入人工器官的生命力及病理器官的恢复，

同时具有抑菌能力，增加人工器官置换手术的可靠性等。

如，胶原蛋白加凝固剂在聚四氟乙烯驻极体上成膜可作为人工皮肤。

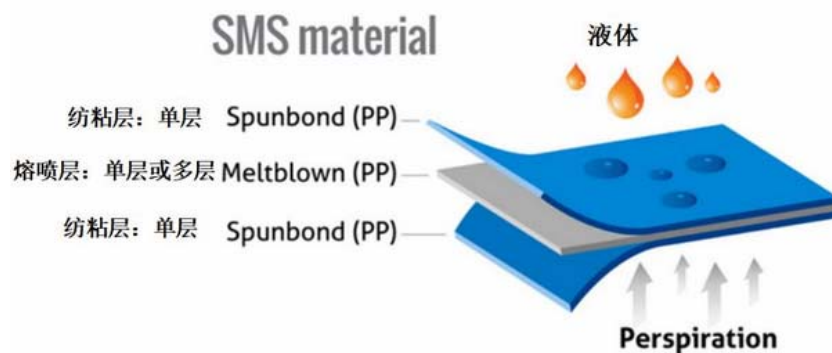
## 4、在净化空气方面的应用

- 高分子驻极体表面带有电荷，利用静电吸附原理，可作为净化材料。

如，空气净化过滤器：多孔状或无纺布形式。

卷烟过滤嘴：聚丙烯驻极体纤维

医用（外科）口罩，N95口罩（熔喷层）：聚丙烯驻极体纤维



返回

---

### 3.3 高分子电致发光材料

---

## 一、高分子电致发光材料概述

- 发光是指，物质在特定条件下，  
将所获得的能量以特定波长和频率发射电磁辐射的形式耗散。
- 通常所说的发光，特指发射的电磁辐射的波长在可见光范围内以内  
（有时也包括紫外和红外区域）。
- 根据激发源的不同，发光可分为：  
热激发发光、化学发光、光致发光、电致发光等。

---

## 1、高分子电致发光材料

当施加电压时，能够将电能直接转换成光辐射的功能高分子材料。



---

## 2、电致发光与电热发光

- 电热发光：

由于材料的电阻热效应，

使材料本身温度升高，产生热激发发光，属于热光源。如，白炽灯。

- 电致发光：

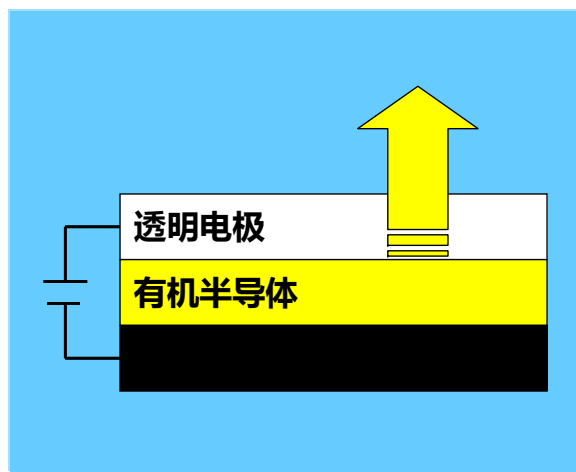
电激发发光过程，发光材料本身发热不明显，属于冷光源。

如，发光二极管（LED、OLED）。

### 3、高分子电致发光材料发展简史

- 20世纪初，发现SiC晶体在电场作用下的发光现象。  
在此基础上，开发出各种无机半导体电致发光器件。
- 20世纪60年代，发现非晶态的有机电致发光材料。
- 20世纪90年代，发现导电聚合物的电致发光现象。

#### 有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diodes, OLED)



原始发明：

有机小分子(OLED)

1987，美国Kodak公司，Alq<sub>3</sub>

有机高分子(PLED)

1990，英国剑桥大学，PPV

特点：高亮度、主动发光、大视角、响应速度快和可柔性化。

### 3、高分子电致发光材料发展简史

- 邓青云，中国香港人，被誉为“OLED之父”，  
美国工程院院士（2006年）、2011年获得沃尔夫化学奖、  
香港科学院创院院士（2015年）、2018年入选美国国家发明家名人堂等。

- 里程碑式经典论文（Kodak，柯达公司）：

- **Organic Electroluminescent Diodes**（有机发光二极管）

C.W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

（该论文至今已被引用超过1.6万次）

- **Two-Layer Organic Photovoltaic Cell**（有机太阳能电池）

C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)



邓青云（1947-）  
（Ching. W. Tang）

---

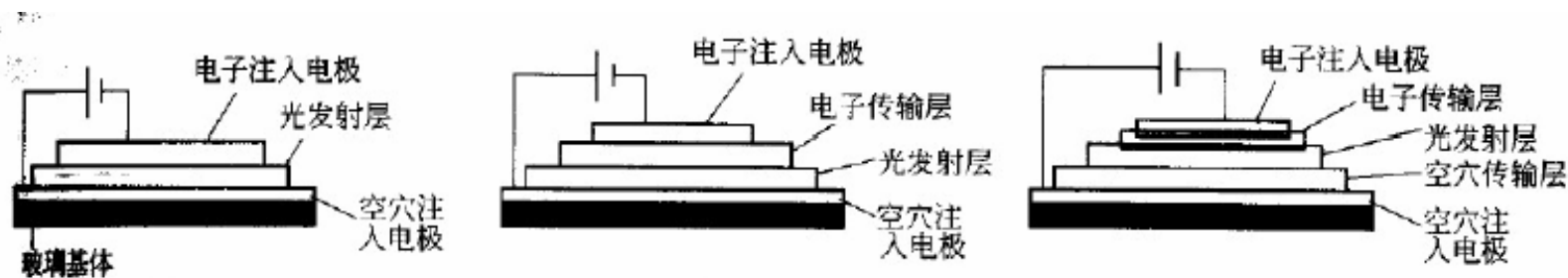
## 4、高分子电致发光材料的特点

- 通过成分、结构等改变，可得到不同禁带宽度的发光材料，从而获得包括红、绿、蓝三基色的全谱带发光。
- 具有驱动电压低、低耗、宽视角、响应速度快、主动发光等特性。
- 材料的玻璃化转变温度高、不易结晶、具有挠曲性、机械强度高。
- 具有良好的机械加工性能，并可用简单方式成膜，易实现大面积显示。
- 器件具有体积小、重量轻、制作简单、成本低等特点。

## 二、聚合物电致发光器件结构和发光机理

### 1、聚合物电致发光器件的结构

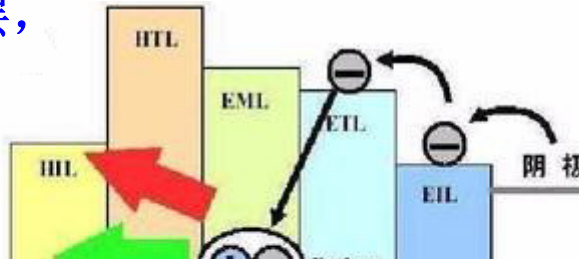
- 与其他功能高分子材料有所不同，电致发光材料性能的发挥，在更大程度上，依赖于组成器件的结构和相关器件的配合。
- 电致发光器件结构一般采用以下三种基本方式：



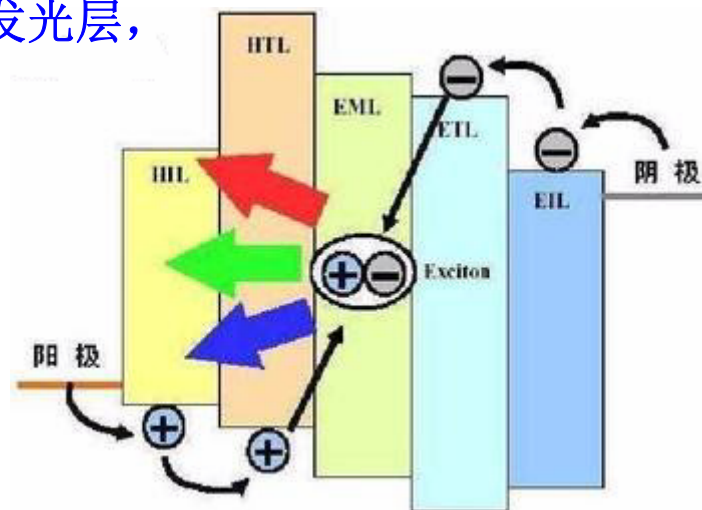
- 正极/阳极：起注入空穴作用。
- 负极/阴极：起注入电子作用。
- 发光层：起发光（包括荧光或磷光）作用。
- 电荷传输层：包括电子传输层和空穴传输层，主要作用是平衡电子和空穴的传输，使电子和空穴能够恰好在发光层中复合形成激子而发光。

## 2、聚合物电致发光机理

还没有形成统一完善的理论，目前仍然沿用无机半导体的发光理论。

- 载流子注入**：在外加电场作用下，电子和空穴分别从阴极和阳极向有机层注入。
  - 载流子传输**：注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移。
  - 载流子复合**：电子和空穴注入到发光层后，  
由于**静电作用**束缚在一起形成**电子-空穴对**，即**激子**（高能中性粒子）。
  - 激子迁移**：由于电子和空穴传输的不平衡，  
激子的主要形成区域通常不会覆盖整个发光层，  
因而会由于浓度梯度产生扩散迁移。
  - 辐射发光**：激子将能量转移给**发光层**，  
通过辐射跃迁，耗散能量，**产生光子**。
- 
- The diagram illustrates the energy levels of an OLED structure. It shows five layers: HIL (Hole Injection Layer, yellow), HTL (Hole Transport Layer, orange), EML (Emission Layer, green), ETL (Electron Transport Layer, light blue), and EIL (Electron Injection Layer, dark blue). The HIL and HTL layers are on the left, and the EML, ETL, and EIL layers are on the right. A red arrow points from the HIL layer into the HTL layer. A green arrow points from the EIL layer into the ETL layer. In the EML layer, a black arrow points from the ETL layer up to the HTL layer, and another black arrow points from the EIL layer up to the EML layer. A curved arrow indicates the recombination of an electron and a hole in the EML layer, resulting in the emission of a photon (represented by a wavy line). The EIL layer is labeled '阴极' (Cathode) on the right.

<b>HIL:</b> 空穴注入层	<b>HTL:</b> 空穴传输层
<b>ETL:</b> 电子传输层	<b>EIL:</b> 电子注入层
<b>EML:</b> 发光层	



---

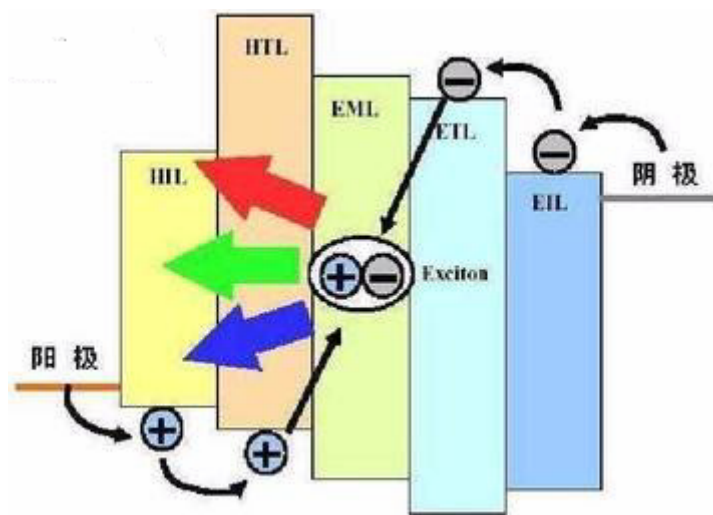
### 3、电致发光光谱

- 电致发光的光谱性质，依赖于  
发光材料的导带（即分子中的 $\pi$ 键最低空轨道，**LUMO**）与  
价带（即分子中的 $\pi$ 键最高占有轨道，**HOMO**）之间的  
能隙宽度，即禁带宽度。
- 禁带宽度，决定了电致发光的发光波长。
- 利用分子设计，调整能隙宽度，  
可以制备出发出多种波长的电致发光材料。

## 二、高分子电致发光材料的种类

根据电致发光器件的结构，电致发光用材料包括：

- 载流子注入材料（载流子注入电极）
- 载流子传输材料（载流子传输层）
- 发光材料（发光层）



HIL: 空穴注入层  
ETL: 电子传输层  
EML: 发光层

HTL: 空穴传输层  
EIL: 电子注入层



---

## 1、载流子注入材料（载流子注入电极）

- 电子注入材料（负极/阴极材料）

基本要求：导电能力良好，功函数合适。

主要采用低功函数的金属和碱金属合金，如铝等。

- 空穴注入材料（正极/阳极材料）

基本要求：导电能力良好，透光性好。

主要采用高功函数的ITO玻璃等。

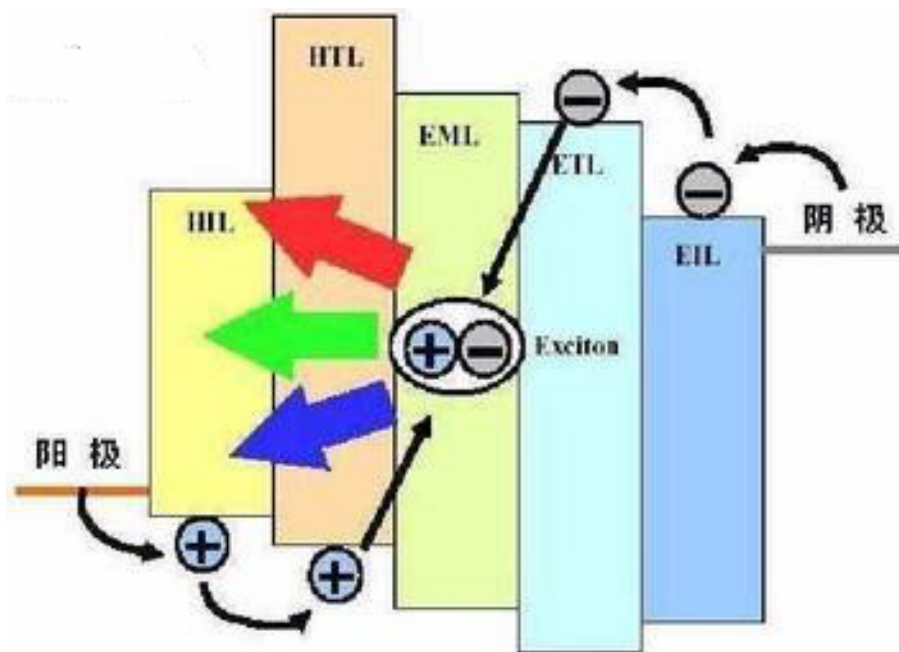
➤**ITO**: Indium tin oxide, 氧化铟锡，掺锡氧化铟。

➤ITO玻璃透光性和导电性优良。

➤ITO玻璃与多数空穴传输材料和有机电致发光材料匹配。

## 2、载流子传输材料（载流子传输层）

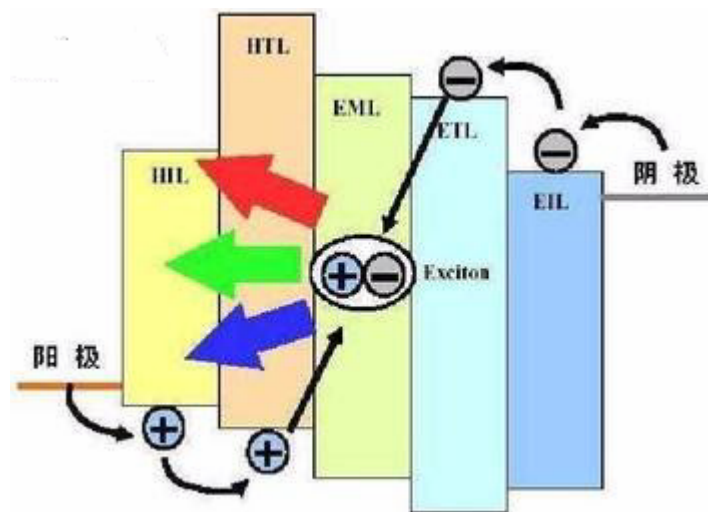
包括电子传输材料和空穴传输材料。



## ■ 电子传输材料

### 基本要求：

- 良好的电子传输能力和与阴极相匹配的能级，以有利于电子的注入；
- 易于向发光层注入电子，其激发态能级最好能低于发光层中的激子，以抑制反向能量转移。



## ■ 电子传输材料

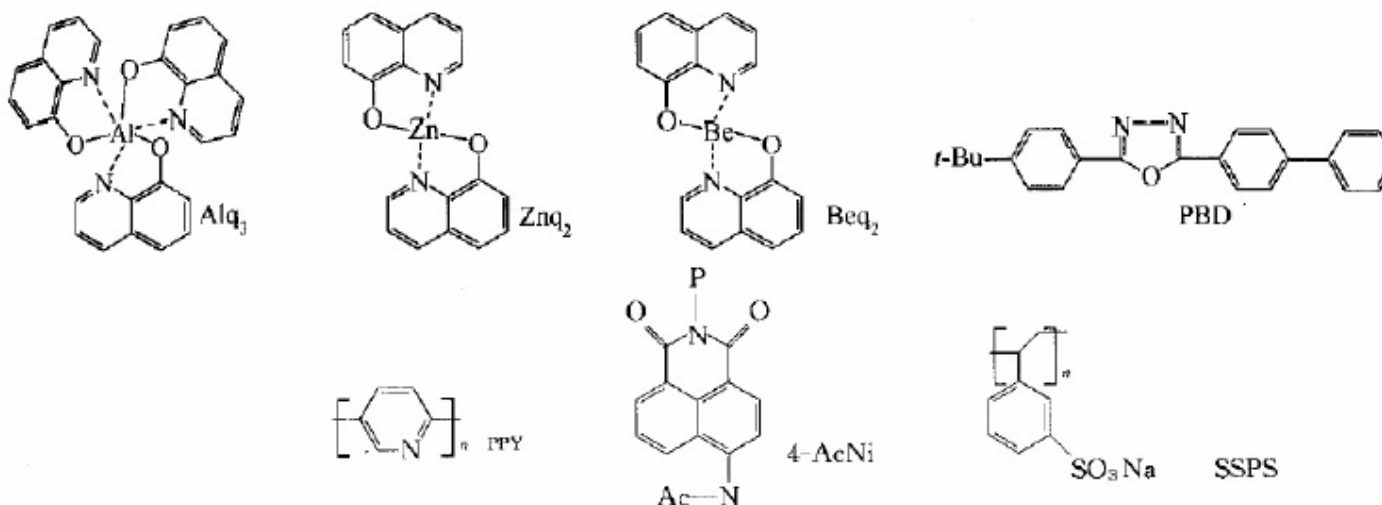
### 种类:

- 有机电子传输材料：主要是金属有机络合物。

如，8-羟基喹啉衍生物的铝、锌、铍等的络合物，恶二唑衍生物PBD等。

- 高分子电子传输材料：

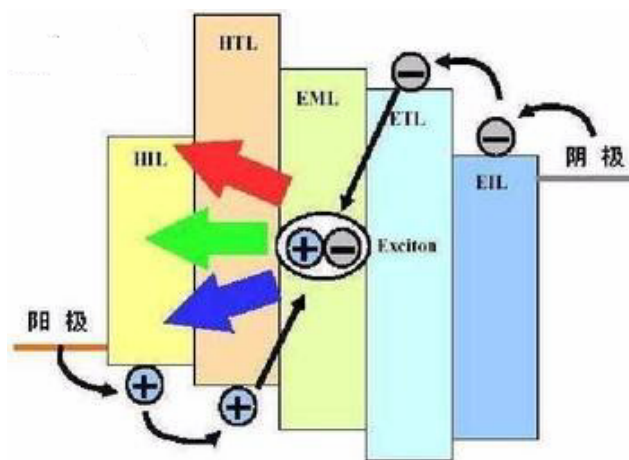
如，聚吡啶类的PPY，萘内酰胺聚合物4-AcNI，聚苯乙烯磺酸钠SSPS等。



## ■空穴传输材料

基本要求：

- 良好的空穴传输能力和与阳极相匹配的能级，以有利于空穴的注入；
- 易于向发光层注入空穴，其激发态能级最好能高于发光层中的激子，以抑制反向能量转移。



## ■空穴传输材料

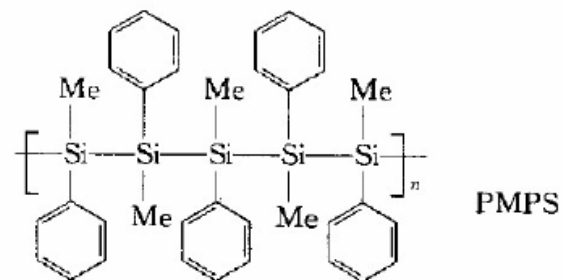
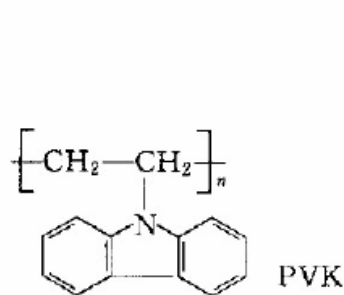
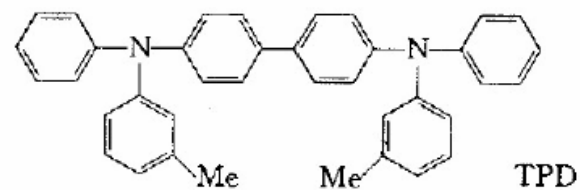
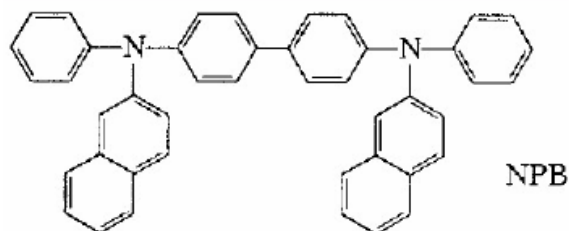
### 种类:

- 有机空穴传输材料:

主要有芳香二胺类**TPD**和**NPB**及其衍生物等。

- 高分子空穴传输材料:

主要有聚乙烯咔唑（**PVK**）和聚甲基苯基硅烷（**PMPS**）等。



---

### 3、发光材料（发光层）

发光材料在电致发光器件中起决定性作用。

- 发光光谱（决定发射光的颜色）
- 发光量子效率（决定光电转换效率）
- 驱动电压（决定载流子注入效率）
- 电荷传输性质（决定载流子复合效率）
- 物理化学稳定性（决定器件使用寿命）

---

### 3、发光材料（发光层）

发光材料包括有机小分子发光材料和高分子发光材料。

其中，高分子发光材料主要有以下三类：

- 主链共轭型高分子电致发光材料
- 侧链共轭型高分子电致发光材料
- 复合型高分子电致发光材料



## ●主链共轭型高分子电致发光材料

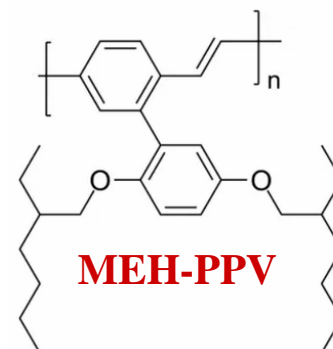
目前使用最广泛的电致发光材料之一，属本征型导电高分子。

如，聚对苯乙炔（**PPV**）及其衍生物，聚烷基噻吩（**PAT**）及其衍生物，聚芳烃类化合物等。

## ●侧链共轭型高分子电致发光材料

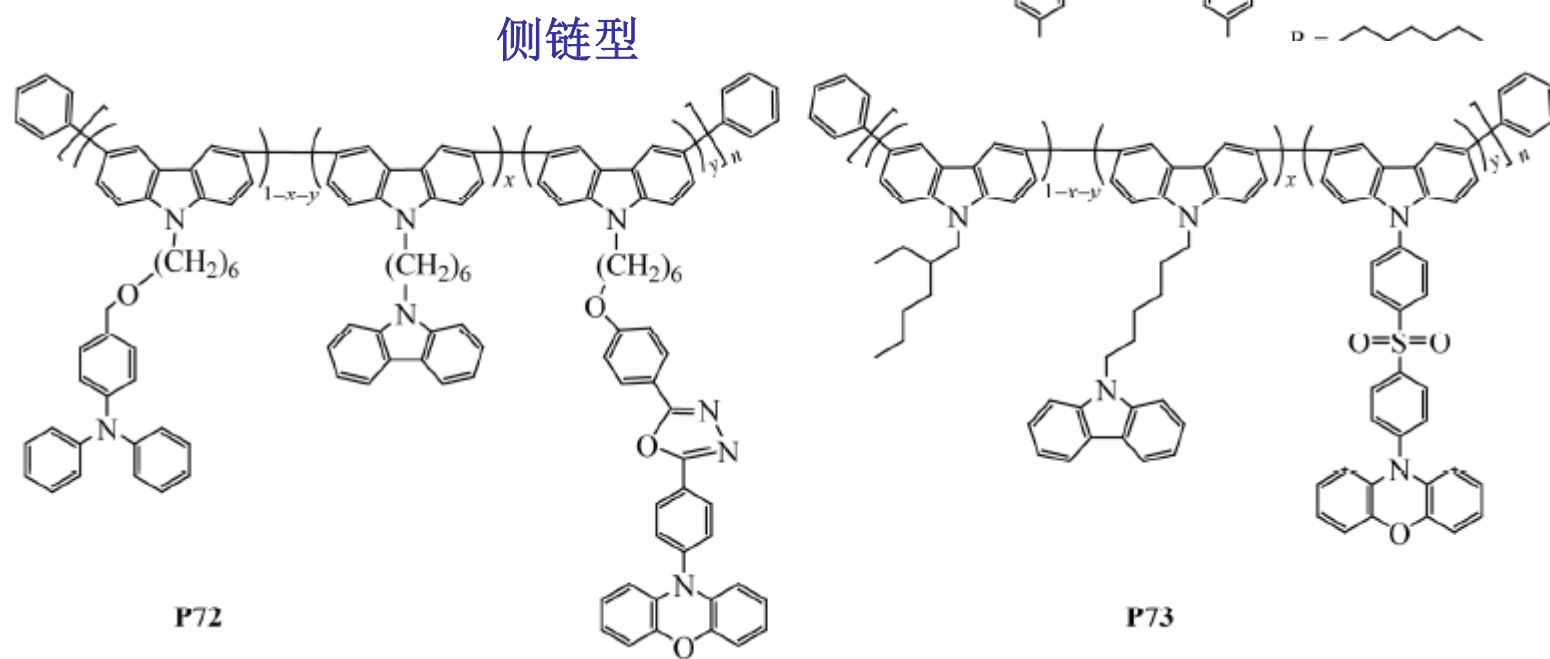
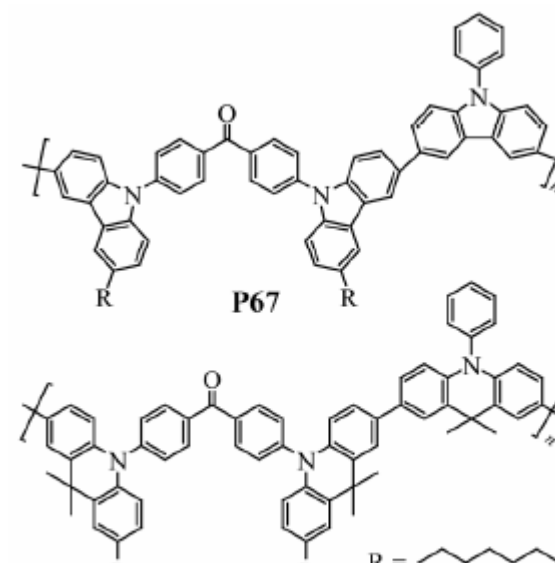
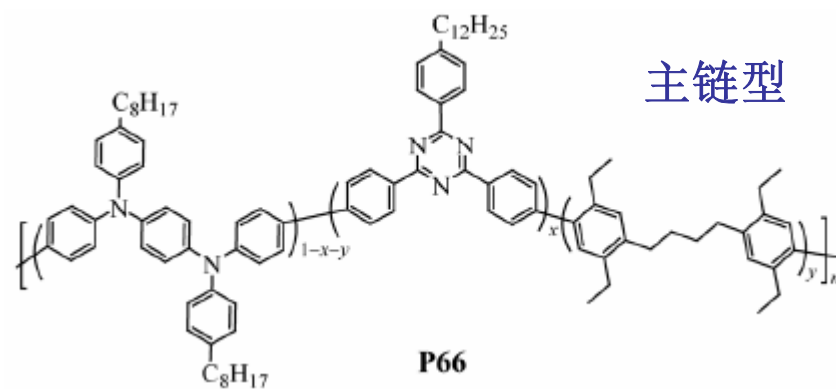
侧链为含有发色团的共轭分子结构，导电能力较差。

如，聚N-乙基基吡啶（**PVK**），聚烷基硅烷等。



## ●复合型高分子电致发光材料

由发光性能优异的小分子与成膜性能好的高分子混合制成。



---

## ● 高分子荧光材料

高分子荧光材料主要包括：

聚(对-亚苯基亚乙烯基)(PPV)衍生物

聚噻吩(PTh)衍生物

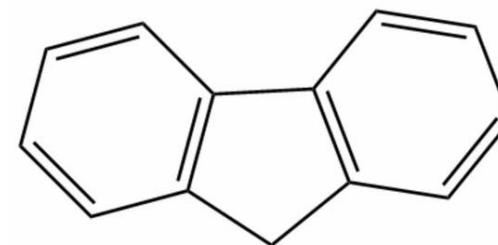
聚(对-亚苯基) (PPP)衍生物

聚芴(PF)

聚螺芴(PSF)衍生物等。

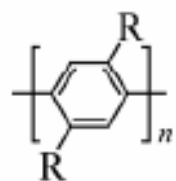
其中，聚芴和聚螺芴衍生物具有较高的量子效率和良好的成膜性能，且化学结构易于修饰，是目前研究最为广泛的高分子荧光材料。

## 聚芴



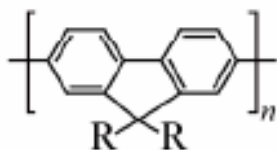
芴

颜色调控的途径1：调控主链共轭程度



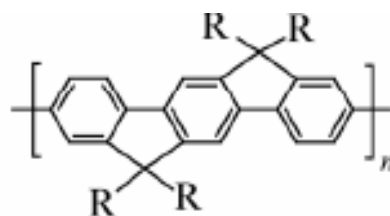
P1

聚(对-亚苯基)



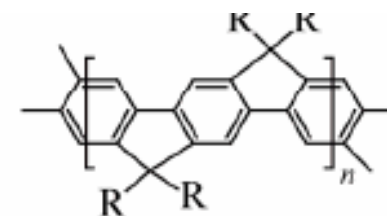
P2

420 nm



P3

432 nm

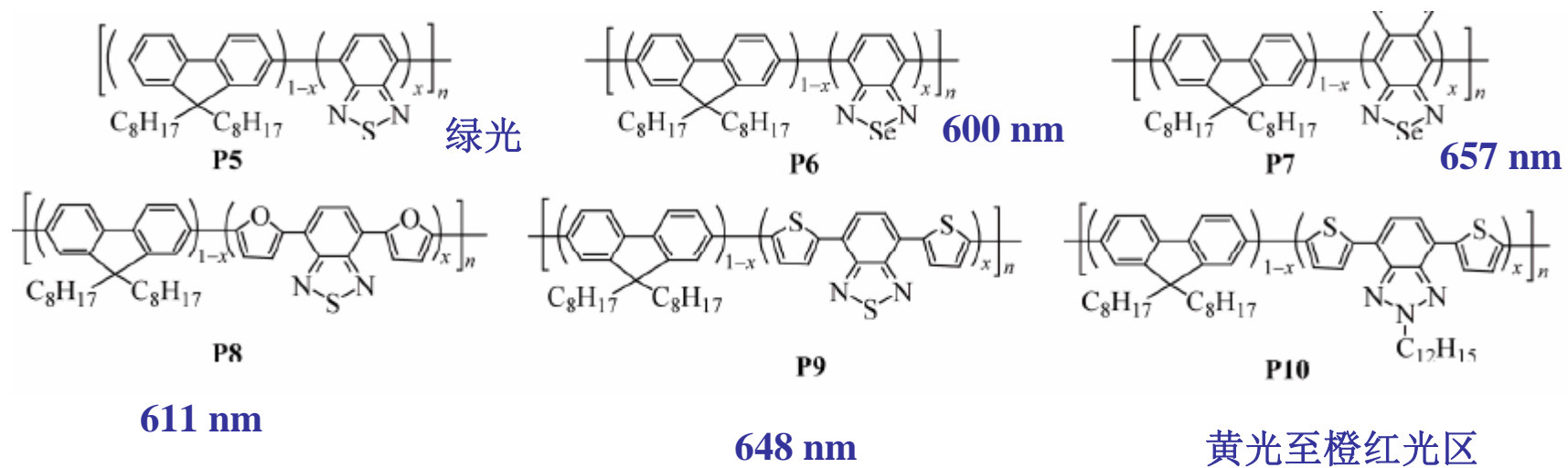


P4

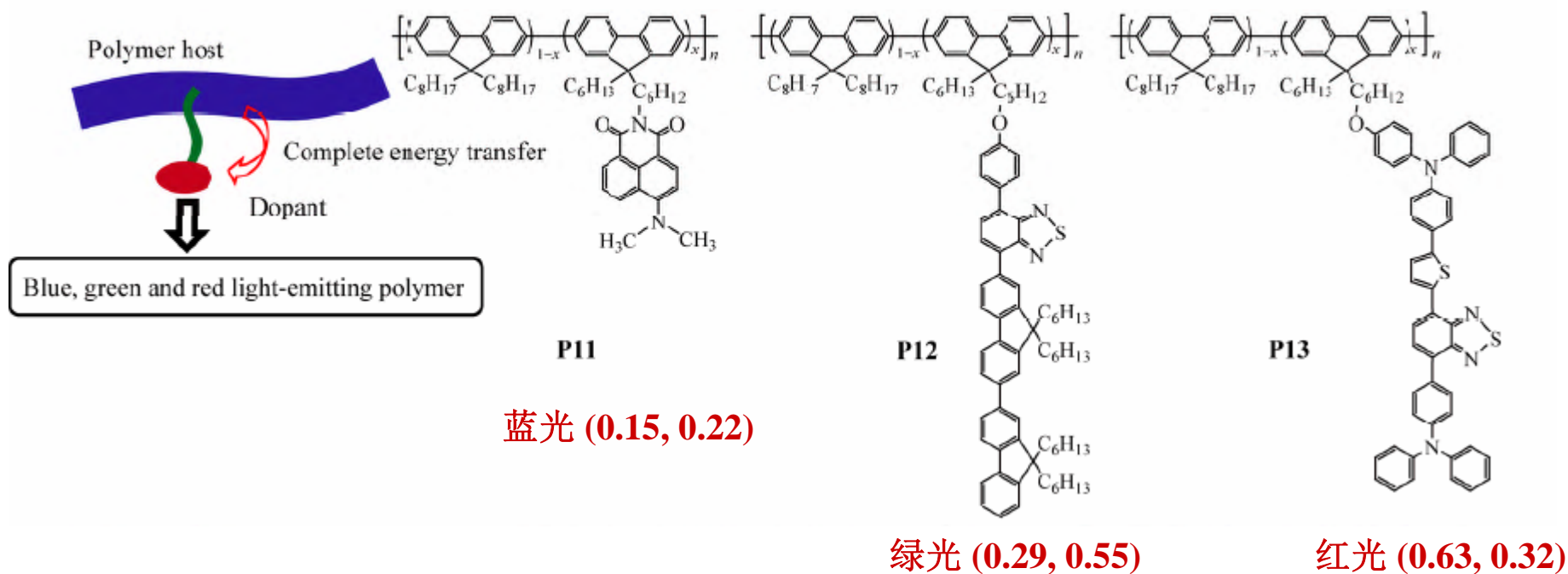
R = alkyl or phenyl

450 nm

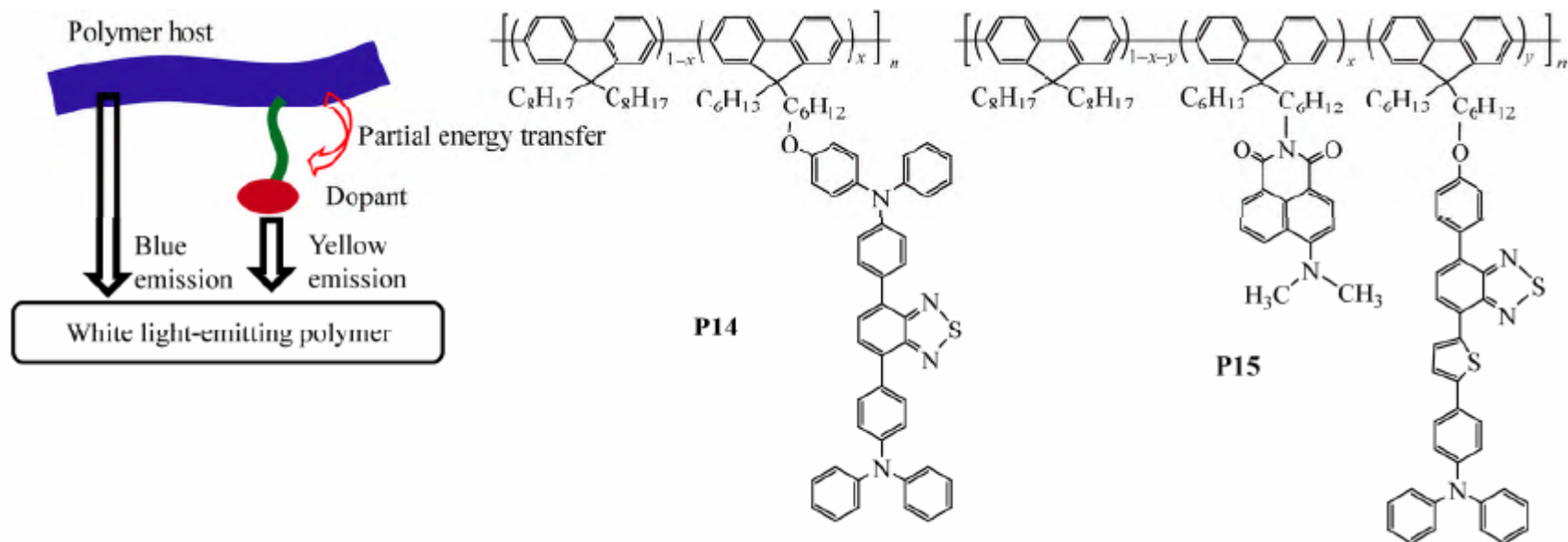
## 颜色调控的途径2：引入窄带隙单元



### 颜色调控的途径3：采用“掺杂剂/主体材料”策略



### 颜色调控的途径3：采用“掺杂剂/主体材料”策略



单一宽谱带发射 (半峰宽大于200 nm)

色坐标接近标准白光的色坐标(0.33, 0.33)

---

## ● 高分子磷光材料

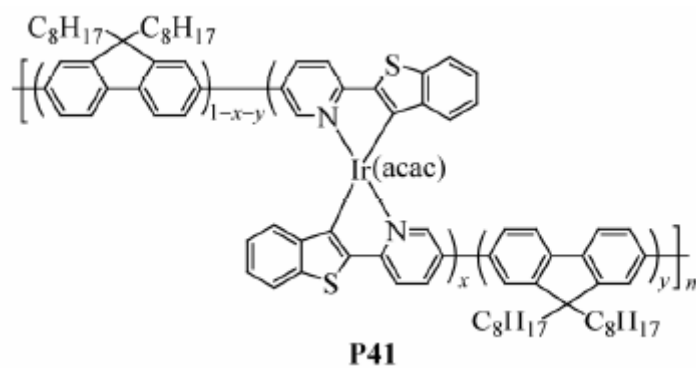
一般地，高分子磷光材料由两部分组成，即磷光掺杂剂和高分子主体。

作为高分子磷光材料的发光中心，磷光掺杂剂的发光特性对材料的器件性能有直接影响。

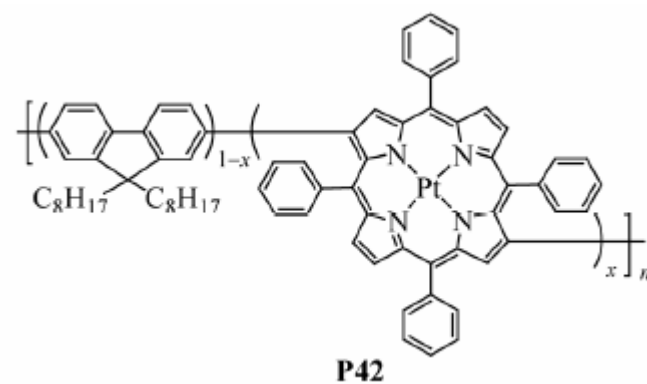
磷光掺杂剂的金属原子和配体的选择，决定了高分子磷光材料的发光波长、量子效率以及能带结构等基本光物理特性。



## 磷光掺杂剂



将红光铱(III)配合物连接到聚芴主链



将卟啉铂引入聚芴主链  
深红光高分子

---

## ● 高分子主体

磷光掺杂剂的激发态寿命较长( $0.1 \sim 10 \mu\text{s}$ ),  
直接作为发光材料使用会存在严重的三线态-三线态淬灭现象。

因此, 在分子磷光材料的设计中,  
需要将磷光掺杂剂通过连接到能级结构合适的高分子主体材料中,  
达到抑制激子淬灭、提高器件效率的目的。

对于红光和绿光磷光高分子，**聚芴**和**聚咔唑**等共轭高分子是较为常用的主体。



---

### 三、高分子电致发光器件的制作方法

- 真空镀膜法

高分子电致发光材料不易升华，故较少用此法。

- 浸涂或旋涂法

适用于溶解性较好的高分子电致发光材料。

- 原位聚合法

目前使用最多的方法是电化学原位聚合法。

适用于溶解性很差的高分子电致发光材料。

## 四、高分子电致发光材料的应用

- 主要应用在显示和照明领域。





**LG 77" 4K 超高清弯曲屏电视（2万英镑）  
（2014年）**





**LG 77英寸的Signature OLED T: 60000美元, 约人民币43.7万元**

**LG全球首款透明4K OLED电视 (2024年12月)**



2020年8月





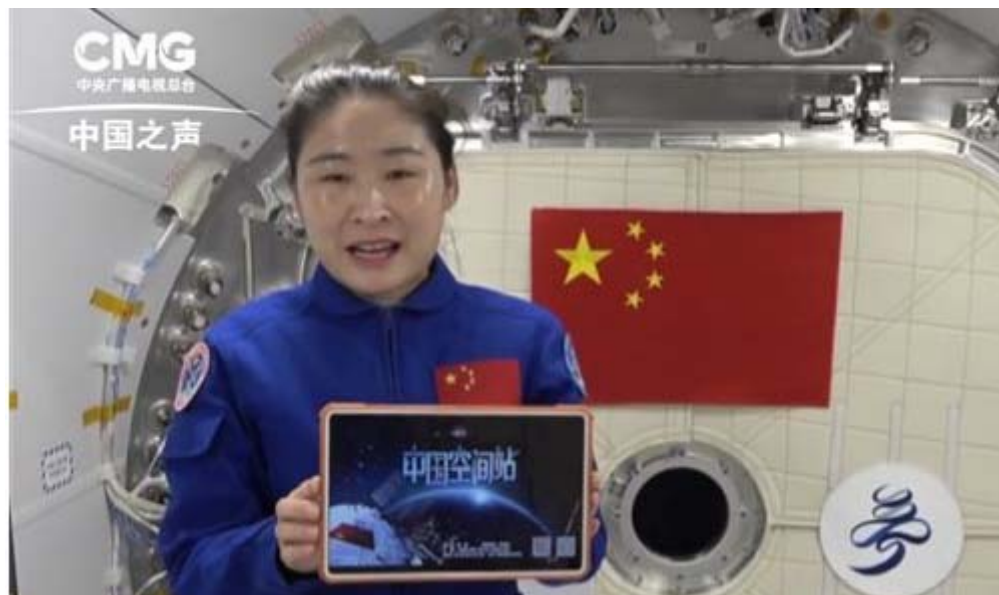
**HUAWEI MateXT 三折叠屏手机**  
(2024年9月, 23999元)





**HUAWEI Mate X5 四曲折叠手机**  
**(12499元起)**





**2022年11月29日，神舟十五号载人飞船发射**  
**神十四航天员刘洋手持平板电脑**  
**（华为MatePad Pro系列，和辉光电AMOLED显示屏）**  
**展示并介绍《中国空间站》**

---

# OLED技术首次应用于航天飞行航天服

<http://www.sina.com.cn> 2008年10月10日 09:01 新华网

新华网北京10月9日专电 (记者谭浩) 记者日前采访了解到，神舟七号载人航天飞船航天员所穿着的“飞天”舱外航天服采用了最新的平板显示技术OLED(有机发光显示器)。这是OLED技术首次应用于航天飞行航天服。

据悉，清华大学从2004年开始承担“神七”舱外航天服OLED显示器的研发工作，该显示器用于显示航天员舱外行走时航天服的状态数据。

据中国航天员科研训练中心舱外航天服研究室主任刘向阳介绍，“飞天”舱外航天服的OLED显示屏使显示器更大、更薄、更省电、更能耐受高低温，显示色彩更艳丽，方便了航天员查看。



维信诺，成立于**2001**年，是中国大陆第一家**OLED**产品供应商，前身是**1996**年成立的清华大学**OLED**项目组，**2010**年深交所上市。集**OLED**自主研发、规模生产、市场销售于一体的高科技企业。

2020年	12月	建成维信诺（广州）全柔AMOLED模组生产线
2020年	12月	建成维信诺（合肥）第6代全柔AMOLED生产线
2018年	05月	建成我国首条第6代全柔AMOLED生产线
2014年	12月	建成中国大陆第一条专业5.5代AMOLED生产线
2010年	05月	建成中国大陆第一条AMOLED中试生产线
2008年	10月	建成中国大陆第一条PMOLED生产线
2002年	01月	建成中国大陆第一条OLED中试生产线



BOE（京东方）联合OPPO和一加  
在北京召开了登峰·造极 京东方柔性OLED旗舰新品发布会  
（2024年10月15日）





**BOE（京东方）**是中国柔性**OLED**产业的开拓者、技术创新的引领者，柔性**OLED**出货量已连续多年稳居国内第一、全球第二。

### 半导体显示业务

作为全球半导体显示产业龙头企业，BOE（京东方）带领中国显示产业实现了从无到有、从有到大、从大到强。目前全球每四个智能终端就有一块显示屏来自BOE（京东方），其超高清、柔性、微显示等解决方案已广泛应用于国内外知名品牌。全球市场调研机构Omdia数据显示，2023年BOE（京东方）在智能手机、平板电脑、笔记本电脑、显示器、电视等五大应用领域液晶显示屏出货量均位列全球第一。

**1993**年

京东方科技集团股份有限公司  
(BOE) 创立

**90000<sup>+</sup>**

BOE累计自主专利申请  
已超9万件

**1 / 4**

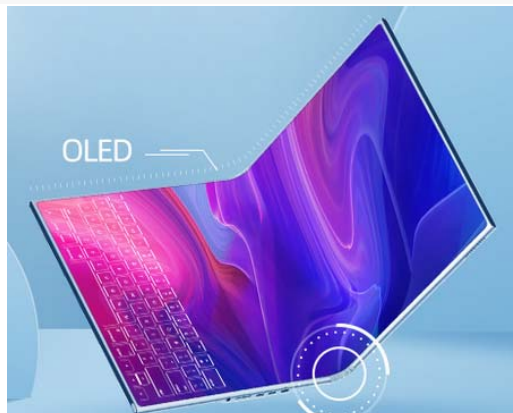
在今天，全球每4个智能显示终端  
就有1块显示屏来自BOE

# 领先业界的显示产品-主流产品

尊重技术的价值观，极具竞争力的产品和服务；总体出货量及五大应用终端为全球第一



智能手机显示屏



笔记本电脑显示屏



平板显示屏



电视显示屏



显示器面板



---

## 四、高分子电致发光材料的应用

目前还存在的主要问题：

- 发光效率
- 稳定性和使用寿命
- 发射波长
- 可加工性

---

## 3.4 高分子电致变色材料

---

- 电致变色：

在外加电场作用下，材料的吸收波长产生可逆变化的现象。

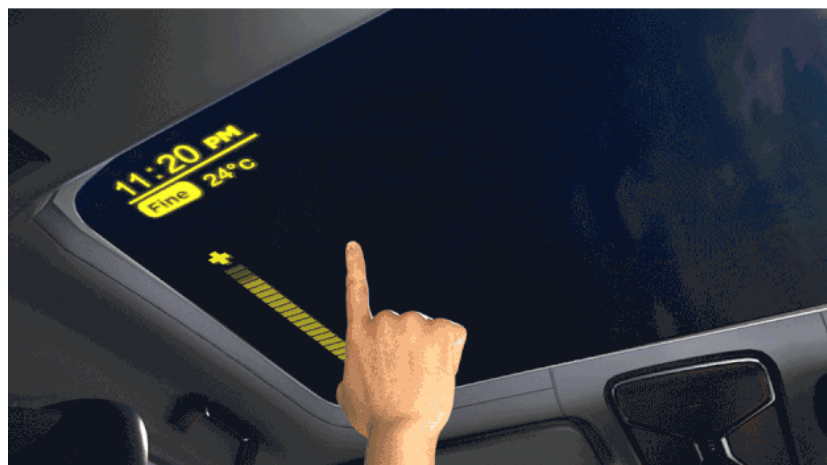
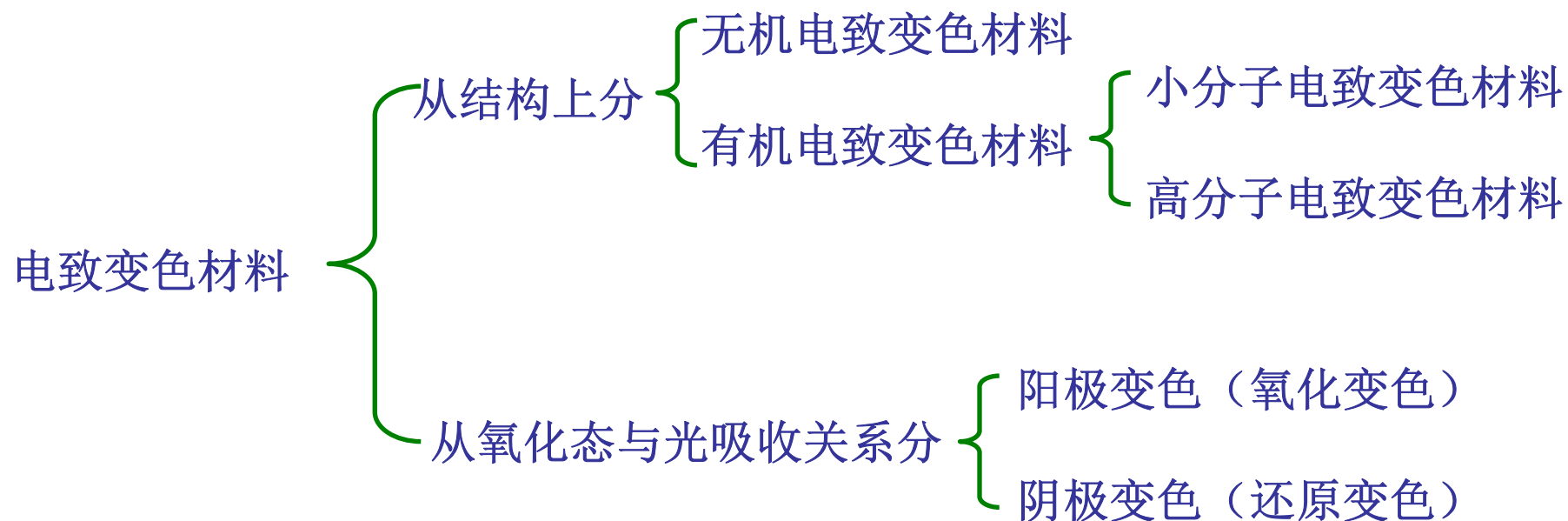
- 电致变色实质：

是一种电化学氧化还原反应。

反应后，材料在外观上表现出颜色的可逆变化。



# 一、高分子电致变色材料的种类与变色机理



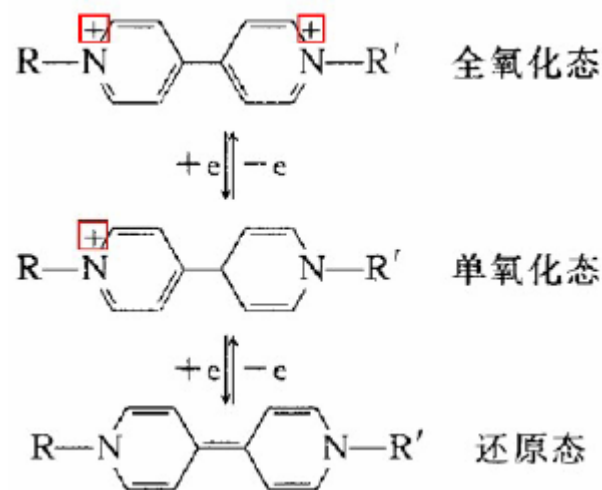
---

## 1、无机电致变色材料

- 主要是过渡金属的氧化物、络合物、水合物和杂多酸等。
- 常见的过渡金属氧化物中：
  - 属于阴极变色的主要是VIB族金属氧化物，如氧化钨、氧化钼等。
  - 属于阳极变色的主要是VIIB族金属氧化物，  
如，铂、铌、钽、钡、镍、铯等元素的氧化物或水合氧化物。
- 变色机理至今没有统一的理论。一般认为，  
金属离子的氧化还原反应引起离子价态的变化，  
从而引起光吸收波长的变化。

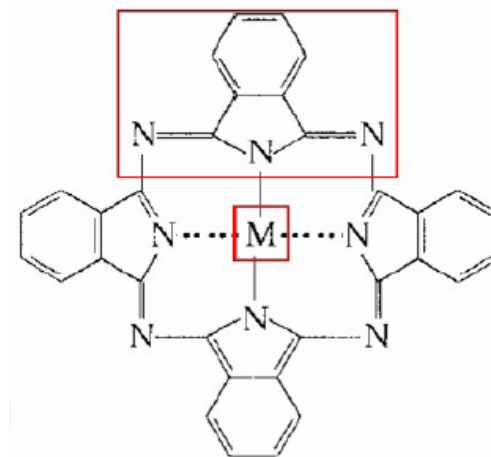
## 2、有机小分子电致变色材料

- 主要包括有机阳离子盐类和带有有机配位体的金属络合物。
- 有机阳离子盐类：典型代表是紫罗精类化合物。  
全氧化态为稳定态，单氧化态为变色态，还原态的颜色不明显；  
阴极变色材料（施加电压时，发生还原反应，改变其氧化态而显色）。
- 颜色与连接的取代基有一定关系。
- 由于溶于水，使用受到一定限制。



## 2、有机小分子电致变色材料

- 带有有机配位体的金属络合物：典型代表是酞菁络合物。  
带有高度离域 $\pi$ 电子体系的卟啉的四氮杂四苯衍生物，  
金属离子可位于酞菁中心，也可位于两个酞菁环中间。
- 其变色原理多数是因为在电场作用下，  
中心金属离子价态发生变化而呈现不同颜色。
- 变色性质与金属离子的种类和氧化态有关。



---

## 2、高分子电致变色材料

主要有四种类型：

- 主链共轭型导电高分子材料
- 侧链带有电致变色结构的高分子材料
- 高分子化的金属络合物
- 共混型高分子电致变色材料



## ■A、主链共轭型导电高分子材料

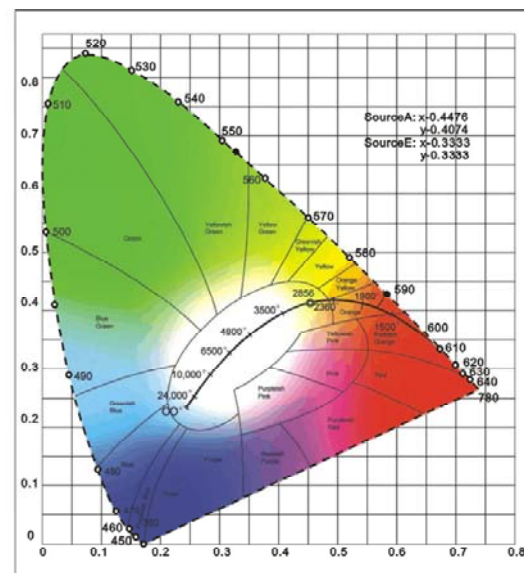
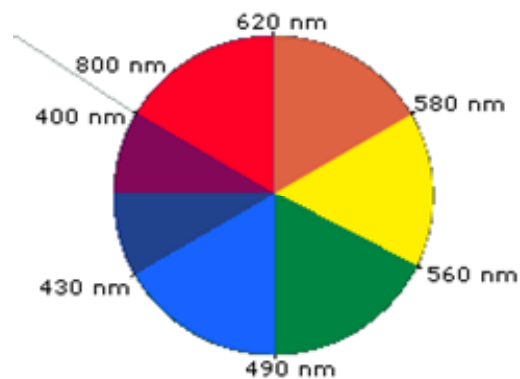
- 主要有聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等及其衍生物的电子导电高分子，在可见光区都有较强的吸收带。
- 在掺杂和非掺杂状态下颜色发生变化（显色），中性态为稳定态，其中以氧化掺杂（p-型掺杂）较常见。
- 掺杂通过施加电极电势实现，颜色取决于导电分子中价带和导带之间的能量差以及在掺杂前后能量差的变化。

聚合物种类	氧化态颜色	还原态颜色
聚吡咯	蓝紫色	黄绿色
聚噻吩	蓝色	红色
聚苯胺	深蓝色	绿色

## ■A、主链共轭型导电高分子材料

电致变色材料呈现的颜色是其吸收波长的补色。

- 物质的颜色是由于对不同波长的光具有选择性吸收。
- 当化合物吸收某一频率的光波后会呈现互补颜色，就是人眼看到的颜色。
- 将两个互为互补色，按照一定比例混合，可以得到白光。



---

- 聚吡咯

还原态呈黄绿色，最大吸收波长约为420 nm；

电化学掺杂氧化后，其最大吸收波长约为560 nm，呈蓝紫色。

化学稳定性差和有限的颜色变化，限制了其应用。

- 聚噻吩

还原态的最大吸收波长约为470 nm，呈红色；

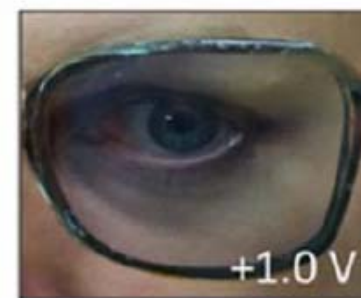
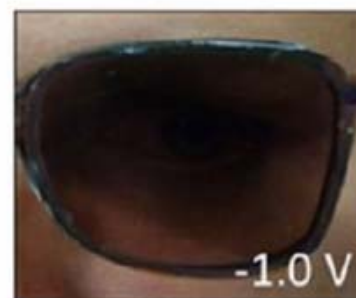
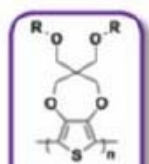
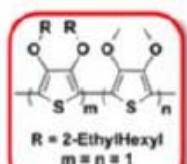
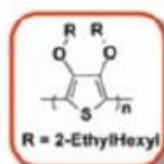
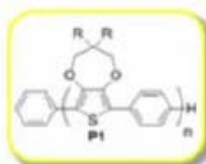
被氧化后，最大吸收波长约为730 nm，呈蓝色。

- 聚苯胺

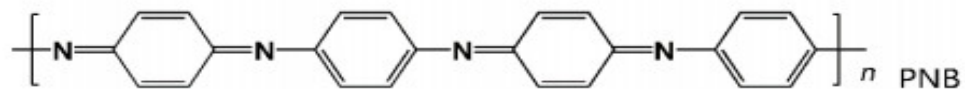
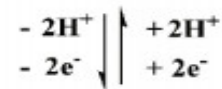
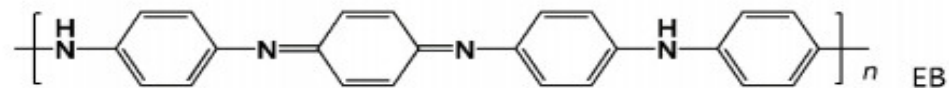
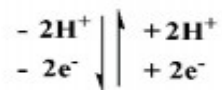
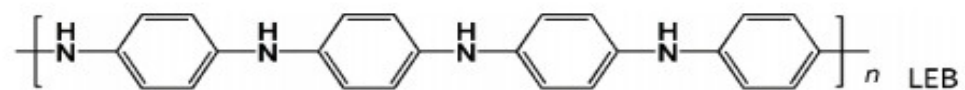
多电致变色性：

在-0.2~1.0V电压范围内，颜色变化依次为淡黄-绿-蓝-深紫（黑）。

## ● 聚噻吩和聚吡咯类



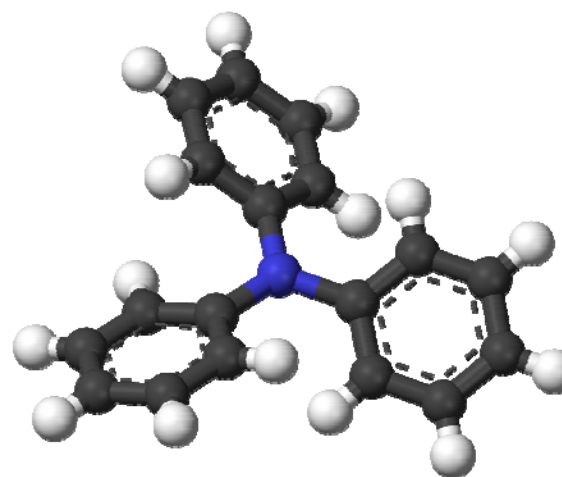
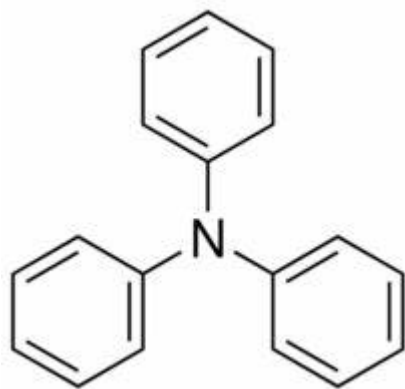
## ● 聚苯胺类



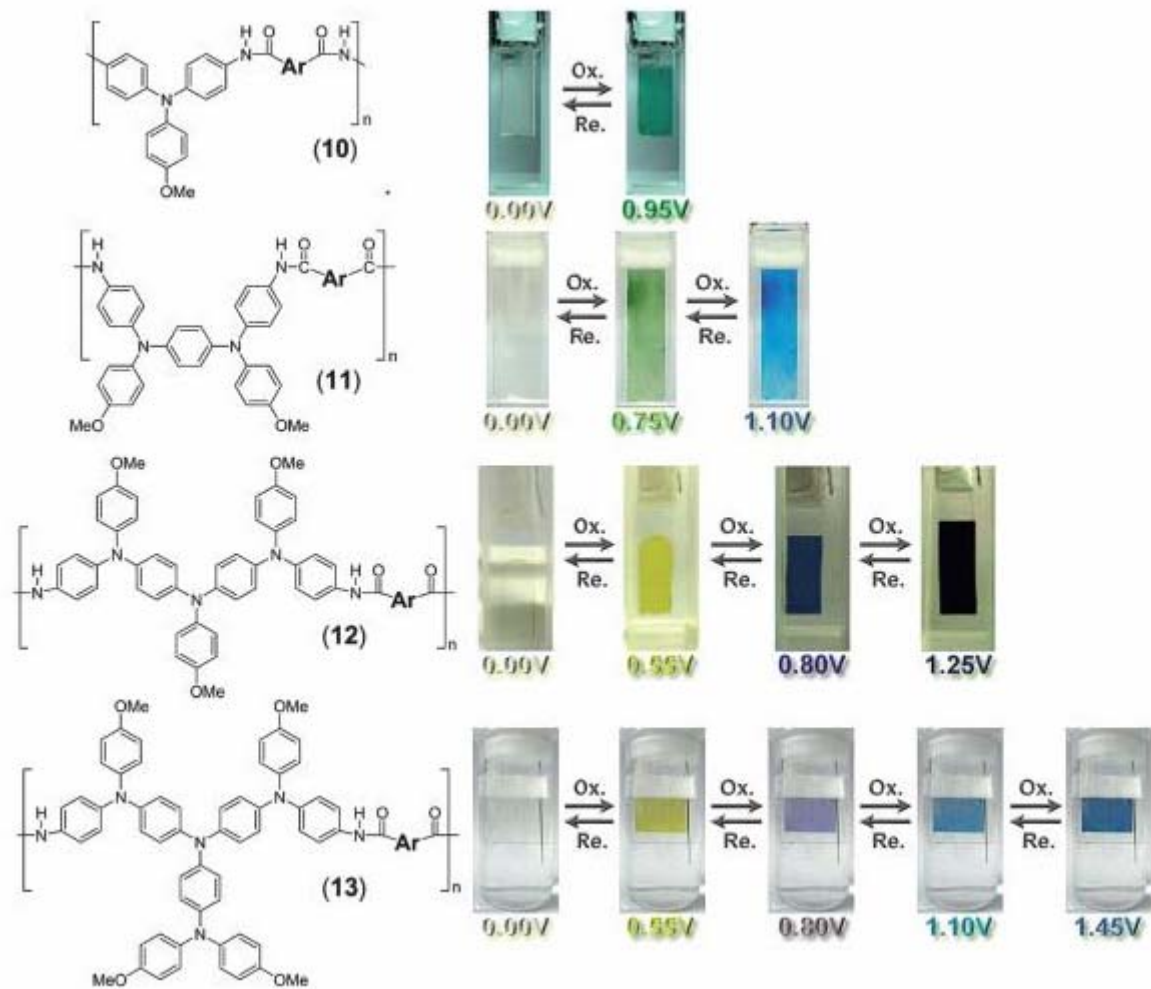
视频1：电致变色

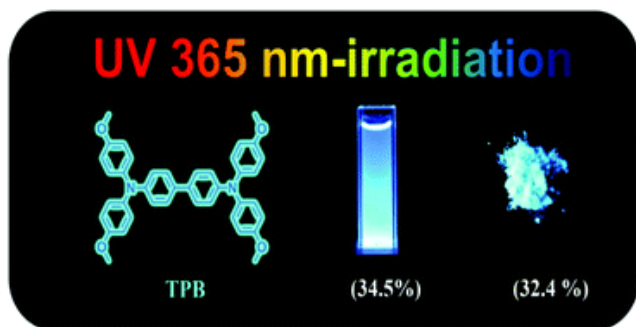
## ● 聚三苯胺类

三苯胺易被氧化，生成稳定的阳离子自由基，  
并且在此过程中，通常可以观察到明显的颜色变化。  
相比于聚苯胺，聚吡咯，聚噻吩等导电聚合物，  
含有三苯胺的聚合物具有易加工性。

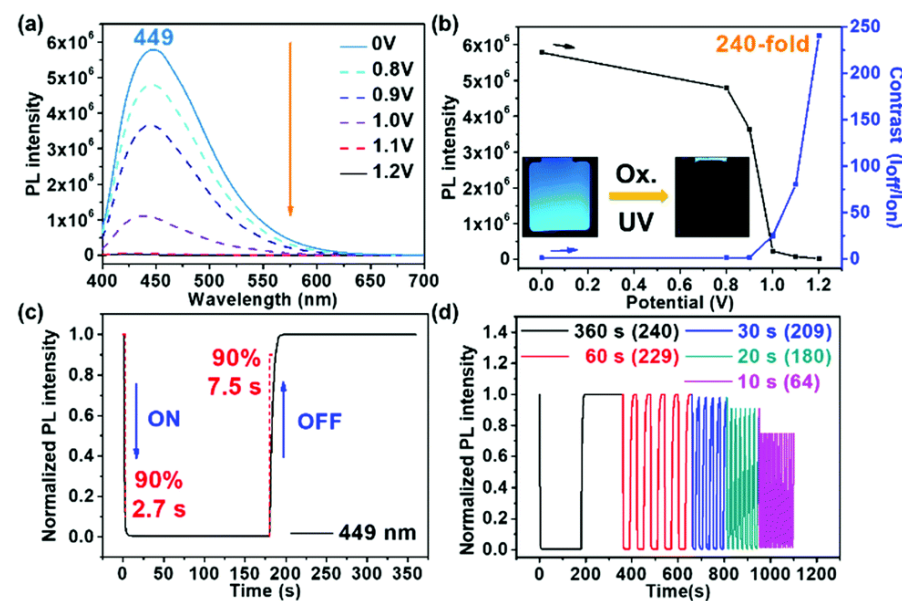
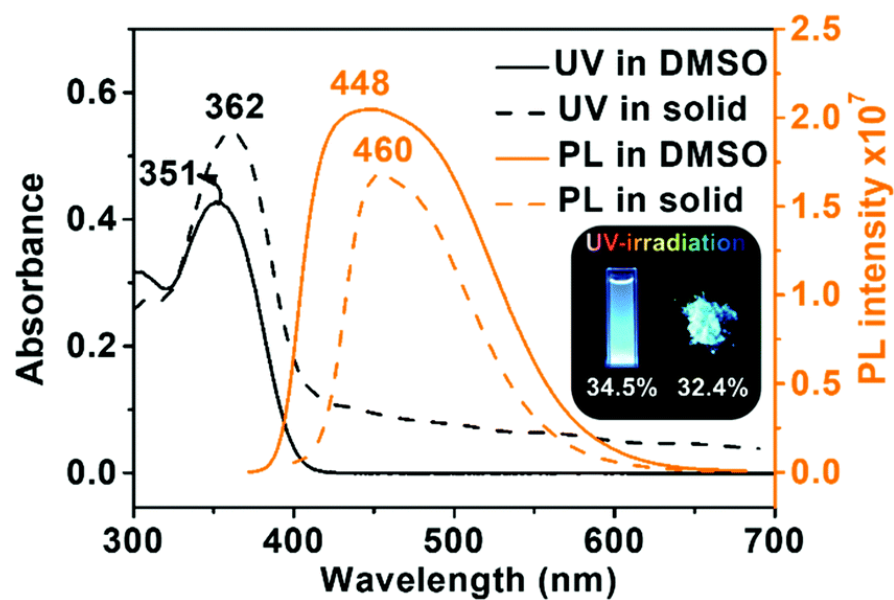


## ● 聚三苯胺类





## 视频2：电致变色





---

## ■B、侧链带有电致变色结构的高分子材料

- 是一类很有发展前途，而且重要的高分子电致变色材料。
- 具有小分子变色材料的高效性和高分子的稳定性，提高了器件的性能和寿命。
- 电致变色机理与有机小分子电致变色材料相同。

---

## ■B、侧链带有电致变色结构的高分子材料

### ●制备方法主要有两种：

- 由带有电致变色结构的可聚合性单体聚合而得。  
如，带有紫罗精侧链的可聚合性单体。
- 利用接枝反应，将电致变色结构结合到已有高分子链的侧链上。  
如，聚甲基丙烯酸乙基联吡啶。

---

## ■ C、高分子化的金属络合物

- 将具有电致变色作用的金属络合物，高分子化而得。
- 电致变色特征取决于金属络合物，机械性能取决于高分子骨架。
- 高分子化过程：  
先将有机配体中引入可聚合性单体，  
可聚合后再络合，也可络合后再聚合。
- 主要有高分子酞菁。

---

## ■D、共混型高分子电致变色材料

- 将电致变色材料与高分子材料复合而得。
- 复合方法主要有以下几种：
  - 小分子电致变色材料+常规高分子
  - 高分子电致变色材料+常规高分子
  - 高分子电致变色材料+其他电致变色材料或其他助剂

## 二、高分子电致变色材料的应用

- **基本性能：** 随着施加电压的不同而改变，  
从透明态到显色态，或从一种颜色到另一种颜色变化。
- **特点：**
  - 颜色变化具有可逆性（不同显色态反复变化）
  - 方便性和灵敏性（改变电压大小和极性，调节颜色）
  - 可控性（控制注入电荷量，调节光密度）
  - 多色性（不同的电压，显示不同的颜色）
  - 颜色记忆性（去掉电压后，颜色可保持）
  - 驱动电压低（一般为1V左右）
  - 环境实用性强（可在强光下使用）

---

## 二、高分子电致变色材料的应用

### 1、信息显示窗

与**CRT**和液晶显示器件相比，  
具有无视盲角，对比度高，驱动电压低，色彩丰富等优点。  
如，仪表盘、广告盘、记分牌等。

---

## 2、智能窗

通过主动（电致变色）或被动（热致变色）来控制窗体颜色，  
达到对热辐射光谱的某段光谱产生反射或吸收，  
有效控制通过窗户的光线频谱和能量流，  
实现对室内光线和温度的调节，即可制作主动型智能窗。

---

### 3、电色信息存储器

利用多电色性，可记录彩色、连续的图像信息，且可以擦除和改写。



---

## 4、无炫反光镜

在电致变色器件中设置反射层，通过电致变色层的光选择性吸收，调节反射光线，可做成无炫反光镜。

如，做成汽车后视镜，可避免强光刺激。