

·综述·

共轭高分子的精准交替结构与光电性能研究

梁新宇 史钦钦* 黄辉*

(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 高分子半导体材料具有性能易调控、可溶液加工、柔性可折叠等优点, 是柔性电子的最理想材料。然而, 传统合成方法造成高分子半导体材料批次差异大、单体自偶联缺陷多, 因此限制了高分子半导体材料的大规模商业化应用。本文重点阐述共轭交替高分子中单体自偶联缺陷对材料光电性能的影响, 旨在揭示共轭高分子精准合成的重要性, 为高性能共轭聚合物材料的精准、宏量制备提供新思路, 并推动其产业化应用的进程。

关键词: 高分子半导体材料; 单体自偶联缺陷; 光电性能

The Effect of Structural Defects of Conjugated Polymers on the Optoelectronic Properties

LIANG Xin-yu¹, SHI Qin-qin^{1*}, HUANG Hui^{1*}

(College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Semiconducting polymers, especially π -conjugated donor-acceptor (D-A) copolymers with defect-free alternating structures, are essential materials for plastic electronics and optoelectronics owing to their tunable chemical structures, tunable bandgaps and optical absorptions, excellent charge transport mobility, mechanical flexibility, and solution processability for printing. However, traditional synthesis methods may cause homocoupling structural defects, resulting in large batch variations, thus hindering the large-scale commercial application of polymer semiconductors. This study reviews the effect of homocoupling structural defects of conjugated polymers on their photoelectric properties, aiming to reveal the importance of precise synthesis on the performance of conjugated polymers. We believe this review will guide the precise and large-scale production of high-performance polymers, potentially catalyzing advancements in their industrial applications.

Key words: Polymer semiconductor material; Homocoupling structural defects; Optoelectronic property

引用: 梁新宇, 史钦钦, 黄辉. 共轭高分子的精准交替结构与光电性能研究. 高分子通报, 2024, 37(12), 1709–1721

Citation: Liang, X. Y.; Shi, Q. Q.; Huang, H. The effect of structural defects of conjugated polymers on the optoelectronic properties. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(12), 1709–1721

高分子半导体材料因具有化学结构易修饰、可溶液加工、柔性和生物相容性高等特点, 在柔

性电子、逻辑电路、可穿戴设备和生物电子等领域具有巨大的应用潜力^[1]。在过去几十年里, 由

2024-06-18 收稿, 2024-07-23 录用, 2024-09-02 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52222309, 52173187, 21774130, 21905277 和 51925306), “小米青年学者”资助项目

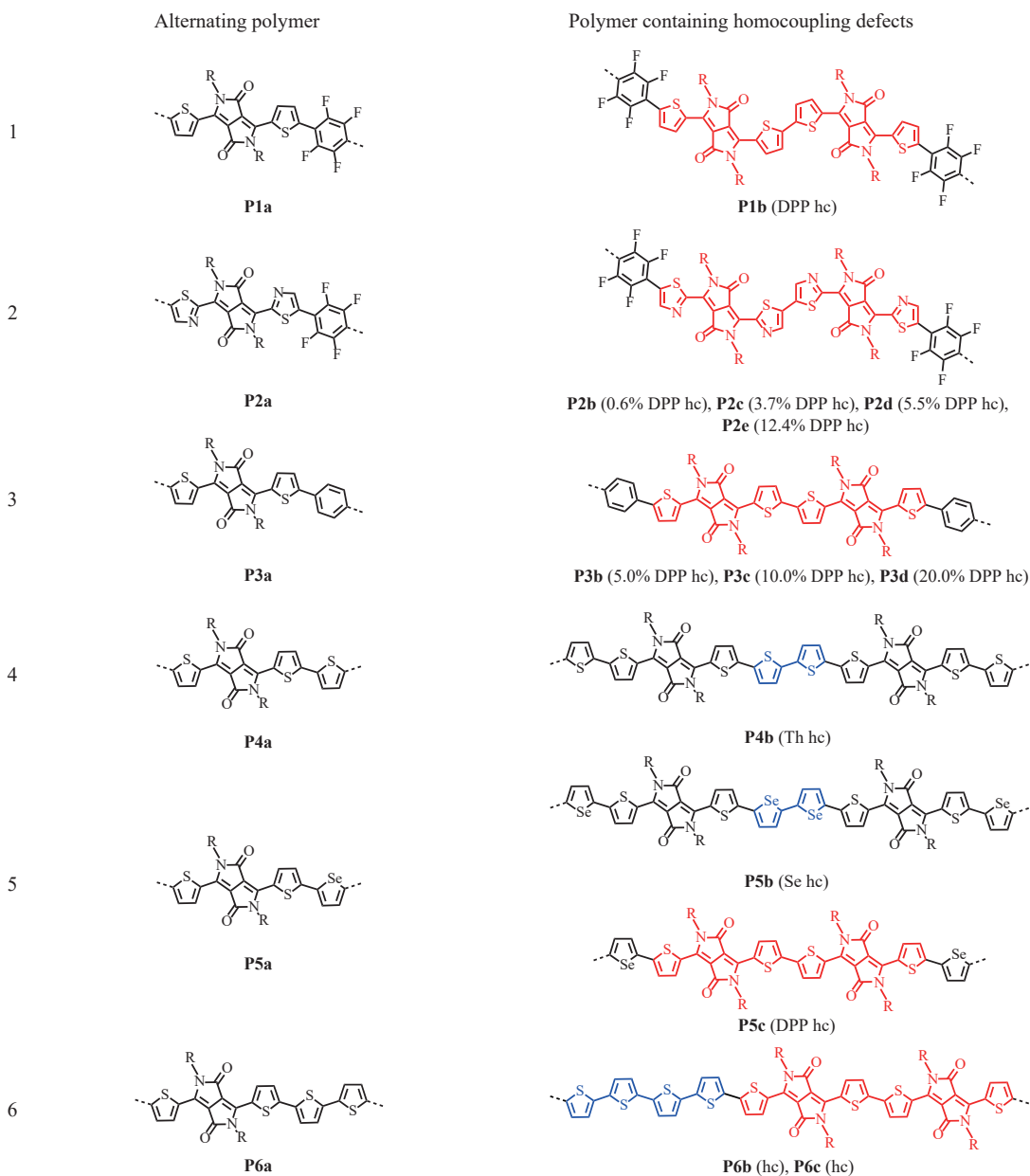
* 通信联系人: 史钦钦, E-mail: shiqinqin@ucas.ac.cn; 黄辉, E-mail: huihuang@ucas.ac.cn

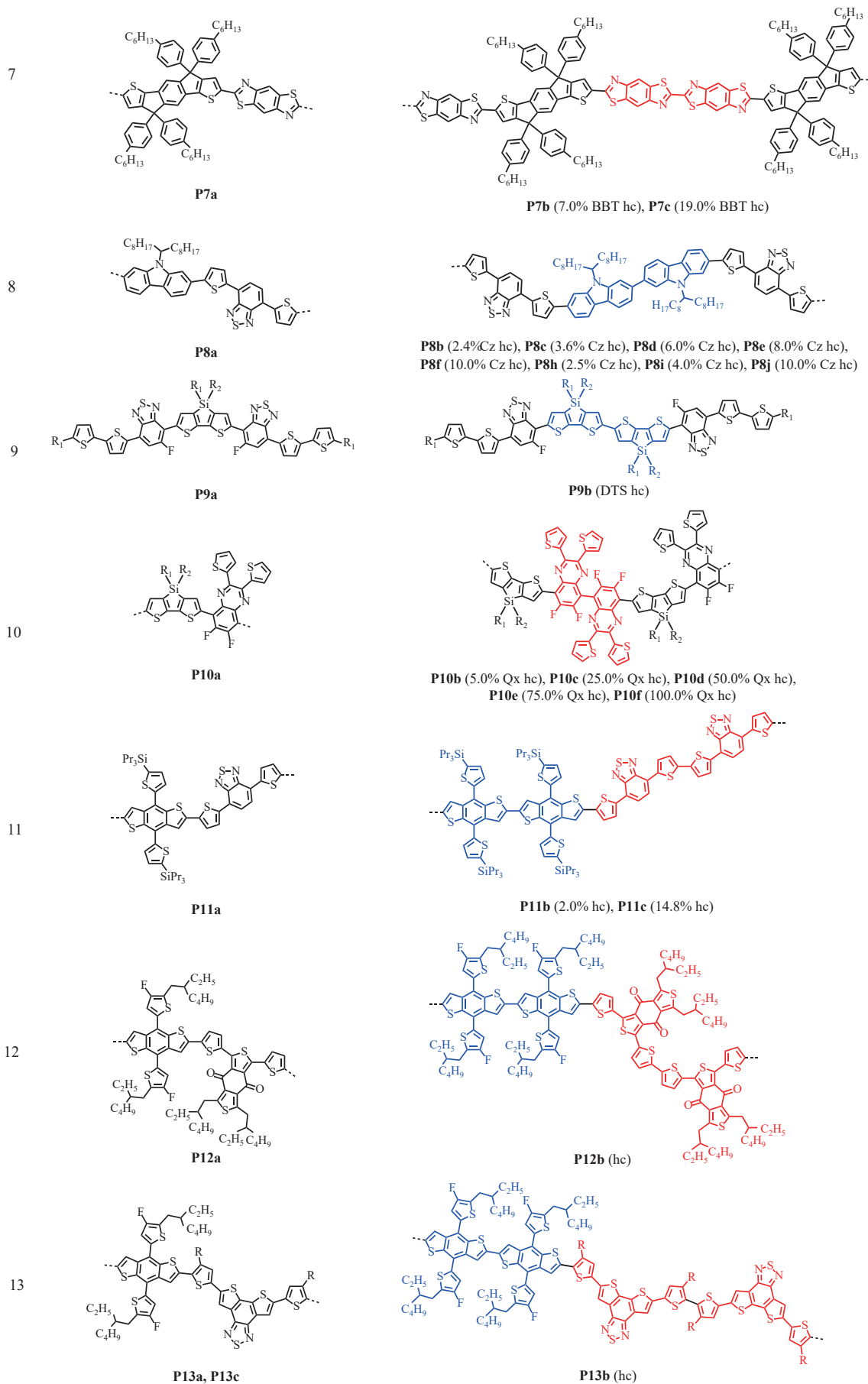
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.183

于结构设计策略和合成方法的发展,高分子半导体的性能得到了显著提升^[2-6]。其中,供-受交替结构型共轭聚合物因其能级易调控、高电荷传输特性等优异性能,在有机光电材料领域最为突出^[7,8]。

目前,有机共轭聚合物的合成方法主要依赖 Stille^[9]、Suzuki^[10]、Kumada^[11],以及直接芳基化聚合反应^[12](direct arylation polymerization, DArP)等过渡金属催化的交叉偶联反应。这类合成往往存在分子量、端基以及交替序列等问题^[13]。尤其值得注意的是,在聚合过程中由于微量氧化剂或者还原剂的存在,往往会导致少量的亲核基团、亲电基团发生氧化或者还原自偶联

副反应,从而使交替聚合物中存在单体自偶联缺陷。而这类缺陷普遍难以鉴定,无法从聚合物中分离^[14]。因此,目前的交叉偶联聚合方法制备的高分子材料单体自偶联缺陷多、分子量分布宽,这会显著影响高分子材料的光电性能;同时,高分子结构与性能的基本科学问题无法厘清。本文总结了目前常见的交替共轭高分子材料体系中的单体自偶联缺陷,包括吸电子构筑单元(如吡咯并吡咯二酮和苯并二噻唑等)和供电子构筑单元(如茈、呋唑和噻吩等)自偶联结构缺陷(图1),并阐述了这些缺陷的存在对有机光电高分子材料器件性能的影响(表1),展示了高分子精准合成的重要意义。





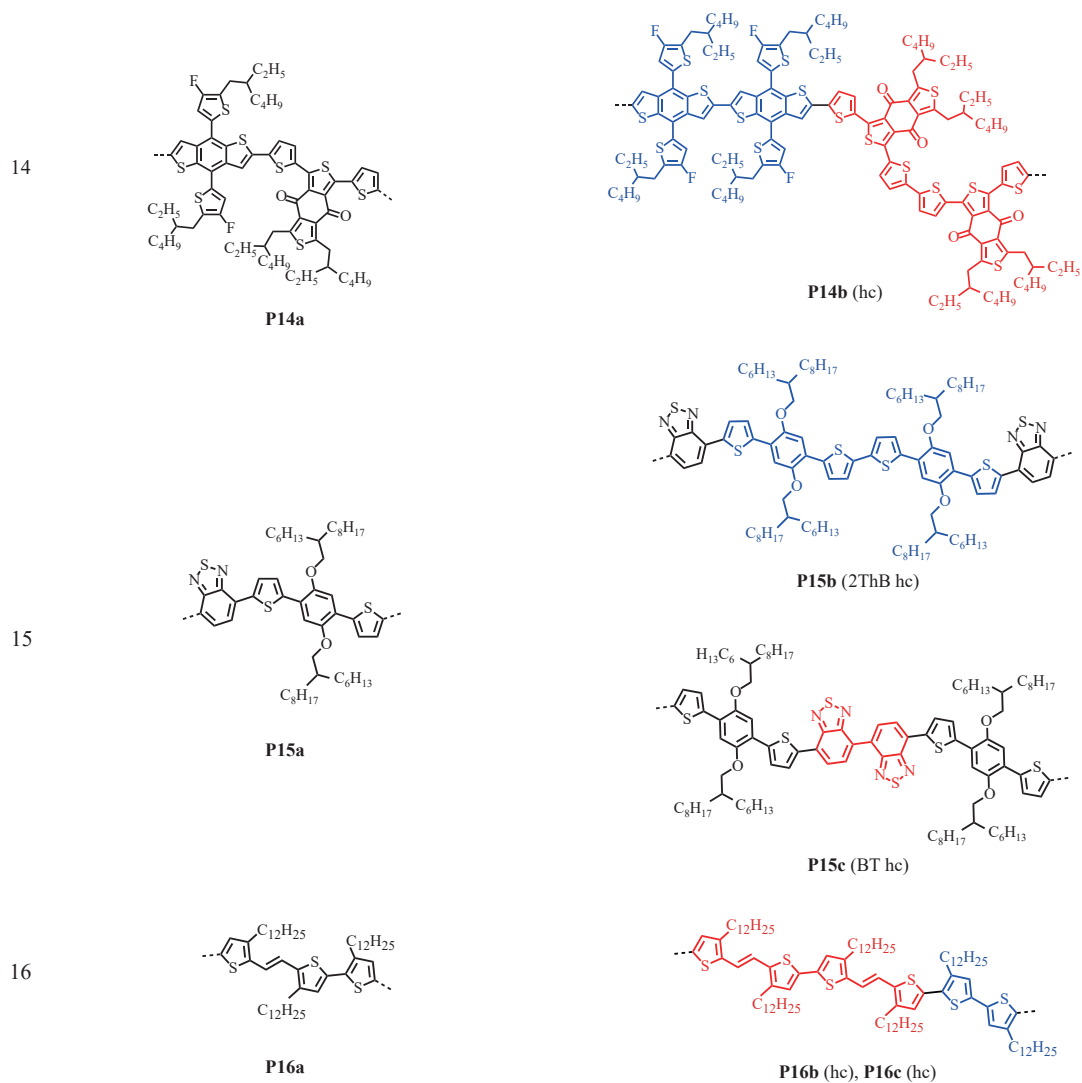


图 1 具有精准交替结构或含有单体自偶联缺陷的共轭聚合物

Figure 1 The chemical structures for conjugated polymers with alternating pattern and the potential structural defects

表 1 共轭聚合物的结构表征和器件性能

Table 1 The structure characterization and the resulting device performance for the polymers

	M_n^a (kDa)	D^a	hc (molar ratio)	Detection	λ_{sol} (nm)	PCE ^b (%)	μ^c (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Ref.
P1a	30.0	2.40	—	NMR	—	—	0.60 ^d	[19]
P1b	22.0	2.50	6.0%	NMR	红移	—	0.55 ^d	[19]
P2b	12.2	2.07	0.6%	NMR	642	—	0.017 ^d	[20]
P2c	13.4	1.98	3.7%	NMR	649	—	0.017 ^d	[20]
P2d	11.3	1.94	5.5%	NMR	647	—	0.024 ^d	[20]
P2e	12.2	2.25	12.4%	NMR	653	—	0.027 ^d	[20]
P3a	72.0	1.98	—	NMR	750	7.50	—	[21]
P3b	73.0	1.98	5.0%	NMR	749	5.40	—	[21]
P3c	131.0	2.32	10.0%	NMR	749	5.60	—	[21]
P3d	86.0	2.83	20.0%	NMR	747	4.50	—	[21]
P4a	147.0	2.70	—	—	—	6.90	—	[22]
P4b	88.0	2.40	20.0%	—	蓝移	5.30	—	[22]

续表 1
 Table 1 Continued

	M_n^a (kDa)	D^a	hc (molar ratio)	Detection	λ_{sol} (nm)	PCE ^b (%)	μ^c ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref.
P5a	36.1	1.99	—	NMR	—	—	2.10 ^e	[23]
P5b	39.0	2.75	29.5%	NMR	蓝移	—	1.26 ^e	[23]
P5c	24.2	2.12	16.0%	NMR	红移	—	1.15 ^e	[23]
P6b	37.7	1.95	—	NMR	814	—	10.60 ^e	[24]
P6c	31.6	2.02	—	NMR	蓝移	—	3.30 ^e	[24]
P7b	13.4	3.29	7.0%	NMR	536	—	0.12 ^e	[26]
P7c	10.2	1.49	19.0%	NMR	—	—	0.06 ^e	[26]
P8a	8.0	4.00	—	—	—	5.78	0.003 ^e	[34]
P8b	10.0	3.33	2.4%	—	—	3.79	—	[34]
P8c	12.0	2.75	3.6%	—	—	4.12	0.004 ^e	[34]
P8d	7.0	5.00	6.0%	—	—	4.27	0.0005 ^e	[34]
P8e	10.0	3.00	8.0%	—	—	3.51	0.002 ^e	[34]
P8f	12.0	3.58	10.0%	—	—	2.05	—	[34]
P8g	23.0	3.13	—	—	—	7.17	0.002 ^e	[34]
P8h	15.0	3.20	2.5%	—	—	4.75	—	[34]
P8i	28.0	2.07	4.0%	—	—	6.28	0.0005 ^e	[34]
P8j	21.0	2.48	10.0%	—	—	4.40	0.0007 ^e	[34]
P8k	25.0	3.24	—	—	—	6.35	—	[34]
P9a	—	—	—	—	—	6.80	—	[36]
P9b	—	—	—	—	红移	4.00	—	[36]
P10a	30.1	1.29	—	MALDI-TOF	—	5.35	—	[37]
P10b	25.2	1.12	5.0%	MALDI-TOF	—	4.73	—	[37]
P10c	27.6	1.31	25.0%	MALDI-TOF	—	4.56	—	[37]
P10d	24.5	1.49	50.0%	MALDI-TOF	—	3.70	—	[37]
P10e	25.6	1.25	75.0%	MALDI-TOF	—	2.12	—	[37]
P10f	30.2	1.28	100.0%	MALDI-TOF	—	1.70	—	[37]
P11b	31.5	4.10	2.0%	NMR	582	9.90	—	[39]
P11c	32.1	2.20	14.8%	NMR	584	9.80	—	[39]
P12a	23.3	1.90	—	MALDI-TOF	665	16.10	—	[40]
P12b	36.6	1.90	—	MALDI-TOF	663	16.70	—	[40]
P13a	27.6	1.60	—	MALDI-TOF	620	11.20	—	[40]
P13b	38.2	1.90	—	MALDI-TOF	620	17.40	—	[40]
P13c	36.6	2.30	—	MALDI-TOF	621	17.20	—	[40]
P14a	47.4	1.81	—	—	620	17.25	—	[24]
P14b	71.4	2.25	—	—	615	16.32	—	[24]
P15a	15.0	2.10	—	NMR	657	3.10	—	[41]
P15b	9.5	3.70	—	NMR	602	0.37	—	[41]
P15c	15.0	3.90	—	NMR	642	0.67	—	[41]
P16b	67.4	1.80	—	NMR	—	—	1.35 ^e	[42]
P16c	49.0	1.77	—	NMR	—	—	1.09 ^e	[42]

^a M_n and D were determined with GPC; ^b average values are given; ^c average values are given; ^d electron mobilities; ^e hole mobilities.

1 基于吡咯并吡咯二酮(DPP)的共轭高分子材料

DPP是一种缺电性的高度平面构建单元,在构建D-A聚合物中被广为应用,其较低的最低未占据分子轨道(LUMO)以及较平整的分子骨架有利于电子从金属电极注入到材料内部并在其内部进行传输。两侧的富电性噻吩侧翼有利于形成分子间D-A相互作用从而提高载流子迁移率^[15]。作为电子受体单元,人们构筑了一系列DPP基共轭分子和聚合物,并广泛应用于有机场效应晶体管(OFET)^[16]、有机光伏器件(OPV)^[17]、光动力治疗^[18]等诸多领域。然而,结构缺陷,特别是单体自偶联缺陷,对器件性能的影响也逐渐引起人们的关注。

2015年,德国开姆尼茨工业大学Sommer课题组通过直接芳基化聚合的方法成功地将DPP和四氟苯结构单元进行聚合,通过调控聚合反应条件得到精准结构的**P1a**、含DPP单体自偶联缺陷的**P1b**以及DPP均聚物。利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)鉴定了它们所含的单体自偶联缺陷数量。通过比较含有7% DPP单体自偶联缺陷的聚合物($M_n = 11.0$ kDa) **P1b**以及DPP均聚物($M_n = 14.0$ kDa)的紫外-可见吸收光谱,发现**P1b**和DPP均聚物的吸收光谱相对于**P1a**都发生了红移现象。将上述三种材料加工成OFET器件,其器件结果显示,精准交替结构的聚合物**P1a**表现出最优异的迁移率,其器件性能较**P1b**和全均聚物材料有所提升^[19]。随后,该课题组通过直接芳基化聚合的方法将噻唑基吡咯并吡咯二酮和四氟苯聚合,得到了一系列含DPP的聚合物**P2b** (0.6% DPP hc), **P2c** (3.7% DPP hc), **P2d** (5.5% DPP hc), **P2e** (12.4% DPP hc)以及DPP均聚物。首先,作者对比了这一系列聚合物的紫外-可见吸收光谱。结果显示,少量自偶联缺陷对材料吸收光谱影响不大,但DPP均聚物的吸收光谱出现了明显红移。此外,通过对材料的电化学循环伏安法测试,发现随着DPP单体自偶联缺陷的增多,LUMO能级会逐渐降低(图2)。然而,通过OFET器件表征材料电荷迁移率,发现随着自偶联缺陷的增多,器件性能逐渐提高。因此他们认为自偶联缺陷对这类材料的器件性能没有产生负面影响^[20]。

2014年,荷兰埃因霍芬理工大学Janssen课题组通过Suzuki偶联制备了苯与DPP的共聚物,通

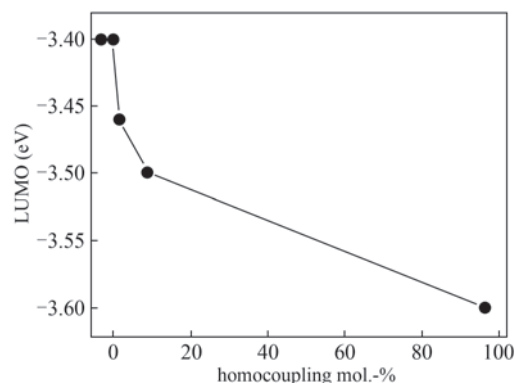


图2 **P2**的LUMO能级和hc的关系图^[20](2021 American Chemical Society 版本许可)

Figure 2 LUMO energy level of **P2** determined by cyclic voltammetry as a function of the hc content (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2021 American Chemical Society)

过对DPP单体的调控,得到精准结构的**P3a**以及分别含5%、10%和20% DPP单体自偶联缺陷的**P3b**、**P3c**和**P3d**。首先,作者对聚合物的吸收光谱进行了研究,发现随着DPP单体自偶联缺陷的增加,材料的吸光发生红移,这显然更利于光伏性能的提升。此外,通过对材料的电化学循环伏安法测试,发现随着DPP单体自偶联缺陷的增多,HOMO能级逐渐升高。然后,作者将上述聚合物与PC₇₁BM共混制备了有机太阳能电池器件。器件结果表明,聚合物的DPP均聚缺陷的增多会导致太阳能电池器件开路电压降低,进而降低材料的光电转化效率^[21]。之后,Janssen课题组又采用Stille偶联合成了DPP与噻吩的共聚物。通过控制噻吩单体的摩尔配比,得到精确结构的**P4a**和含20%噻吩单体自偶联缺陷的**P4b**^[22]。通过研究聚合物的吸收光谱,发现噻吩单体自偶联缺陷会导致聚合物材料的吸光发生蓝移。而含噻吩均聚缺陷的聚合物与PC₇₁BM共混制备的有机太阳能电池,其光电转化效率从6.9% (**P4a**)降低到5.3% (**P4b**)。

近日,中国科学院大学黄辉等采用Stille偶联反应,通过催化调控合成了基于DPP和硒酚的共聚物(**P5a**, **P5b**和**P5c**)。研究结果表明,采用传统加热Stille偶联聚合制备的DPP聚合物**P5b**和**P5c**分别具有29.5%硒吩均聚缺陷和16.0% DPP均聚缺陷。通过对三种聚合物材料的紫外可见吸收光谱的研究,发现与无均聚缺陷的聚合物**P5a**(对应图3a的**P1a**)相比,**P5b**(对应图3a的**P1b**)出现了明显的蓝移(16 nm),而**P5c**(对应图3a的**P1c**)

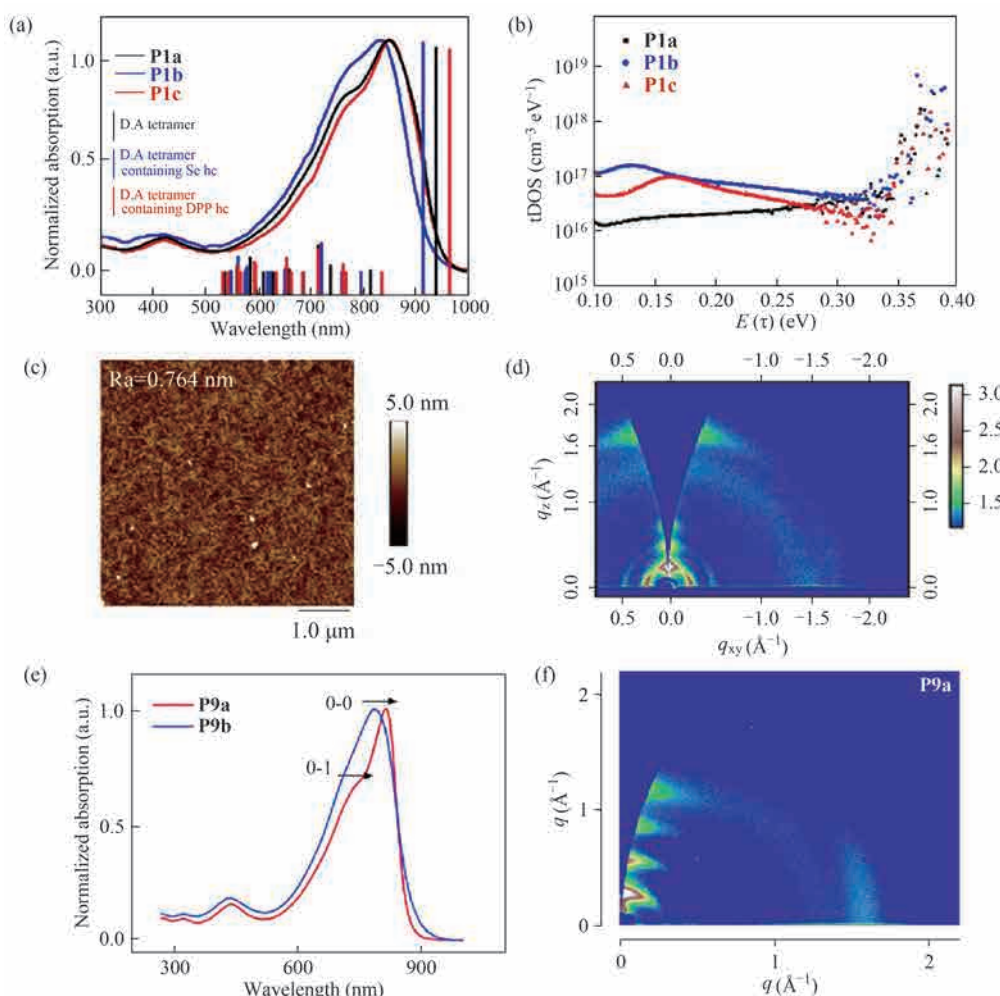


图3 (a) **P5a**, **P5b** 和 **P5c** 的吸收光谱以及 DFT 计算模拟含有硒吩或 DPP 单体自偶联缺陷的聚合物材料的吸收光谱; (b) 缺陷态密度研究; (c) **P5a** 的原子力显微镜成像; (d) **P5a** 的 2D-GIWAXS 图^[23] (2022 Wiley-VCH 版本许可); (e) **P6a** 和 **P6b** 的吸收光谱; (f) **P6a** 的 2D-GIWAXS 图^[24] (2024 Nature Publishing Group 版本许可)

Figure 3 (a) UV-Vis absorption spectra of **P5a**, **P5b** and **P5c** and DFT calculated vertical transition excitation energies of tetramers; (b) defect state density analysis; (c) AFM height image of **P5a**; (d) 2D-GIWAXS pattern of **P5a** (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2022 Wiley-VCH); (e) UV-Vis absorption spectra of **P6a** and **P6b**; (f) 2D-GIWAXS pattern of **P6a** (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2024 Nature Publishing Group)

出现了轻微的红移(2 nm)。随后,通过DFT计算模拟了含有硒吩或DPP单体自偶联缺陷的聚合物材料的吸收光谱。结果显示,硒吩单体自偶联缺陷的引入会导致材料吸收发生蓝移,而DPP单体自偶联缺陷的引入则导致材料吸收红移,这一计算结果和实验结果是一致的(图3a),表明供拉电子的引入导致电子的离域发生了一定程度的改变。同时,作者对聚合物材料薄膜进行了缺陷态密度研究以及形貌研究(图3b和3c),结果显示精准交替结构的材料具有更低的缺陷态密度和更加紧密的堆积形貌。此外,通过掠入射广角X射线散射技术(GIWAXS)测试了其薄膜的形貌

(图3d),发现精准交替结构的材料具有更有序的结晶度。因此,无单体自偶联缺陷的DPP聚合物**P5a**在OFET器件上表现出更高的载流子迁移率^[23]。随后,黄辉课题组成功开发了一种室温Suzuki均相聚合反应,在共轭高分子合成方面取得了突破性进展。与传统的Stille聚合所得到的聚合物**P6c**(对应图3e的**P9b**)相比,新的聚合方法合成的聚合物**P6b**(对应图3e的**P9a**)经¹H-NMR分析发现是具有精准交替结构的聚合物。此外,通过紫外-可见吸收光谱分析,具有精准交替结构的DPP聚合物材料吸收光谱发生了红移,展现出有序的堆积现象(图3e)。缺陷态密度

以及薄膜的聚集态研究显示,精准交替结构的材料具有更低的缺陷态密度和更加紧密的堆积形态(图3f)。因此,相比于含单体自偶联缺陷的材料($\mu=3.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),这种结构精准的聚合物材料显著提升了载流子迁移率($\mu=10.6\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[24]。

2 基于苯并二噻唑(BBT)的共轭高分子材料

苯并二噻唑分子中含有C=N键,展现出弱拉电子能力,且平面稠环结构有利于载流子传输,因此苯并噻唑衍生物在OFET、OPV和非线性光学^[25]等领域得到了广泛应用。

黄辉等采用BBT硫醚作为亲电试剂,与芳基锡化物偶联,首次实现C-S键活化聚合(CASP-Stille)反应并制备了一系列高性能聚合物材料。其中,采用室温方法制备的聚合物P7b,相较于传统高温Stille方法合成的聚合物P7c,在¹H-NMR结果中显示出更低的BBT单体自偶联缺陷。此外,缺陷态密度研究显示P7b的薄膜也展示了更低的缺陷态密度。因此,新方法合成的聚合物P7b相较于传统Stille聚合制备的聚合物P7c,展示了更高的载流子迁移率^[26]。在2023年,该课题组开发了一种更加绿色的CASP-Suzuki合成方法,用于制备基于噻唑的聚合物半导体材料。通过该聚合方法合成的苯并二噻唑基共轭高分子相较于高温Suzuki聚合合成的聚合物,表现出更少的BBT单元自偶联缺陷、更低的缺陷态密度和更优异的载流子迁移率^[27]。上述研究发现,硫醚作为亲电试

剂和室温聚合条件是显著减少聚合物单体自偶联缺陷的重要策略。

3 基于咔唑的共轭高分子材料

咔唑是一种含N杂环平面构筑单元,其具有易于合成、成本低廉、良好的化学稳定性和较低的带隙等优点。此外,咔唑分子上的N原子容易接受各种官能团的修饰,从而改善了聚合物的溶解性问题,并能调控材料的光学性质^[28]。基于这些结构优势,咔唑类聚合物在有机发光二极管(OLED)^[29]、有机光折变^[30]、有机非线性^[31]、OPV^[32]以及OFET^[33]等领域得到了广泛应用。

2016年, Sommer课题组利用Suzuki聚合反应合成了精准结构的共轭聚合物P8a和一系列含有咔唑单体自偶联缺陷(0%~10%)的聚合物P8b~P8k。通过紫外可见吸收光谱分析发现,随着咔唑单体自偶联缺陷的增加,材料的吸收光谱发生了蓝移。因此,作为活性层材料,这导致了OPV器件的短路电流(short-circuit current, J_{sc})逐渐降低,从而影响了器件性能的提升。此外,作者还将这一系列聚合物加工制备了OFET器件,研究结果表明,随着单体自偶联缺陷的增多,材料的载流子迁移率也会降低^[34]。随后, Sommer和Deibel对该系列聚合物在有机太阳能电池中的激子扩散长度进行了深入研究。他们发现随着咔唑均聚缺陷的逐渐增加,激子扩散长度呈现逐渐减小的趋势(图4a)。进一步的研究表明,激子扩散长度与器件的短路电流密切相关,而较短的激

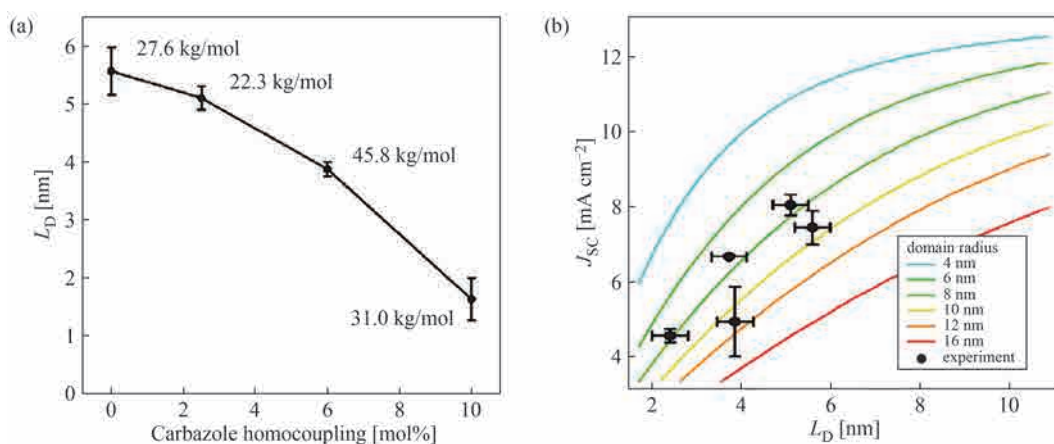


图4 (a)咔唑单体自偶联缺陷和激子扩散长度的关系;(b)激子扩散长度和短电流密度的关系^[35] (2019 Wiley-VCH 版本许可)

Figure 4 (a) Relationship between carbazole homocoupling and exciton diffusion length; (b) Relationship between exciton diffusion length and short circuit current (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2019 Wiley-VCH)

子扩散长度会导致器件的短路电流降低(图4b), 从而影响有机太阳能电池的性能^[35]。

4 基于芴的共轭高分子材料

芴具有较强的热稳定性和化学稳定性, 同时具有比较高的荧光量子产率。此外, 芴分子的2位、7位以及9位碳上容易进行结构修饰, 易于引入多种官能团, 具有非常强的化学修饰性。因此, 芴在光电材料领域具有广泛应用的前景。

2016年, 比利时哈塞尔特大学 Vangerven 课题组为了研究聚合物单体自偶联缺陷对太阳能电池性能的影响, 首先合成了两个小分子化合物(**P9a**和**P9b**)。通过吸收光谱分析, 作者发现含DTS均聚缺陷的材料(**P9b**)相比于交替结构的**P9a**, 其吸收光谱发生了红移。随后, 作者将这类材料与PC₇₁BM共混, 制备了有机太阳能电池。研究发现, 引入DTS单元自偶联缺陷会提高材料的HOMO能级, 从而降低器件的开路电压, 导致其光电转化效率降低^[36]。2018年, 比利时哈塞尔特大学 Maes 课题组通过Stille聚合的方法制备了一系列含0%~100%喹喔啉单体自偶联缺陷的聚合物**P10a**~**P10f**。这些单体自偶联缺陷通过¹H-NMR和MALDI-TOF手段进行了检测。通过对这几个聚合物紫外-可见吸收光谱分析, 研究发现, 相较于无单体自偶联缺陷的**P10a**, 含35%单体自偶联缺陷的聚合物**P10b**由于拉电子效应导致电子局域在受体单元上, 进而导致其吸光发生蓝移现象。随后, 研究人员将这一系列聚合物材料和PC₇₁BM共混制备了有机太阳能电池器件。结果显示, 随着自偶联缺陷的增加, 材料器件性能逐渐降低; 特

别是当自偶联缺陷超过50%时, 聚合物的HOMO能级显著降低, 导致材料器件的光电流和填充因子显著下降^[37]。

5 基于苯并二噻吩的共轭高分子材料

2015年, Vangerven 等对不同公司生产的明星材料PTB7进行了对比研究。通过凝胶渗透色谱(GPC)结构表征, 他们发现低分子量的PTB7呈现出明显的双峰分布(图5b)。他们认为, 低分子量对应的聚合物组分中含有单体自偶联缺陷, 因此分子量难以提升, 而高分子量对应的聚合物结构更为规整。对吸收光谱的研究结果显示, 低分子量所对应的聚合物组分由于引入了给电子均聚结构单元, 其吸收光谱发生了红移。随后, 通过OSC和OFET器件测试, 他们分别考察了聚合物的光电转化效率和迁移率。结果显示, 低分子量聚合物的单体自偶联缺陷会导致材料的带隙降低, 进而降低了OSC器件开路电压; 而高分子量的聚合物则表现出更优异的迁移率^[38]。

2021年, 京都大学 Wakioka 等通过配体调控开发了一种直接芳基化聚合反应, 并成功制备了聚合物**P11b**。¹H-NMR研究结果显示, **P11b**含有2%的DT和2ThBT单体自偶联缺陷。同时, 采用常规Stille聚合制备的**P11c**, 其单体自偶联缺陷达到14.8%。对比这两个聚合物紫外-可见吸收光谱, 发现单体自偶联缺陷对吸收没有显著影响。将这两种聚合物与ITIC共混后, 制备了有机太阳能电池器件。**P11b**和**P11c**制备的器件效率分别为9.90%和9.80%。研究结果表明, 单体自偶联缺陷

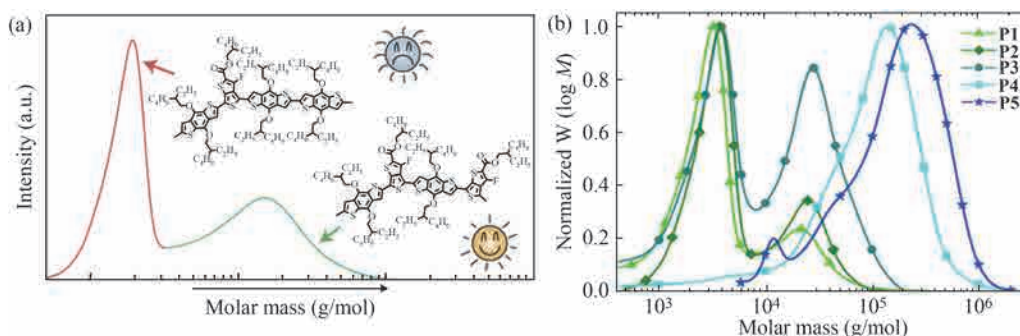


图5 (a)不同分子量的PTB7;(b)不同批次的PTB7分子量分布图^[38] (2015 American Chemical Society 版本许可)

Figure 5 (a) Comparison of large molecular weight PTB7 and small molecular weight PTB7; (b) Molar mass distributions of the as received PTB7 batches (measured by GPC) (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2015 American Chemical Society)

的增多,会导致器件效率的降低^[39]。

2023 年, Maes 课题组在黄辉课题组对聚合物单体自偶联缺陷的研究进展基础上^[23], 深入研究了聚合物分子量和单体自偶联缺陷对有机太阳能电池器件效率的影响。该课题采用 Stille 聚合的方法, 通过调控催化剂和催化温度合成了一系列明星聚合物 PM6 (P12a, P12b) 和 D18 (P13a, P13b, P13c)。当采用黄辉团队开发的室温 Stille 聚合方法时, 成功制备了精准交替结构的 P12a 和 P13a。与通过高温加热合成的 P12b 相比, 加热导致了更多的单体自偶联缺陷和较差的分子堆积形貌。因此, 使用室温合成、具有精准结构 P12a 制备的有机太阳能电池效率可达 16.10%, 使用 P12b 制备有机太阳能电池时, 由于加热带来较大的分子量, 其器件效率(16.70%)略高于 P12a^[40]。MALDI-TOF 分析发现, 通过黄辉团队开发的 Stille 聚合方法在高温下合成的 D18 (P13b) 也出现了少量的单体自偶联缺陷, 然而, 这并没有对器件效率产生负面影响。实际上, 使用 P13b 加工制备的有机太阳能电池效率达到了 17.40%, 高于传统 Stille 聚合得到的 P13c 的器件效率(17.20%), 展现出黄辉团队开发的 Stille 聚合方法在合成高性能共轭高分子材料方面的优越性。近日, 黄辉团队采用新开发的均相 Suzuki 聚合方法也制备了明星聚合物 PM6 (P14a), 并与商业化的 PM6 (P14b) 进行了对比。研究表明, P14a 具有更精准的交替结构, 吸收在 0-1 处的光谱更强, 导致聚合物分子间更强的 π - π 堆积^[24]。因此, 使用 P14a 制备的有机太阳能(Y6 作为受体)电池效率可达 17.25% (对应图 6 的 PM6-1), 明显高于使用商业化材料制备

的器件(16.32%)(对应图 6 的 PM6-2)(图 6a 和 6b)。最后, 黄辉团队采用均相聚合方法成功地宏量合成了公斤级的共轭聚合物。与此同时, Maes 开发了流动聚合方法, 在室温下成功合成了分子量较高且无均聚缺陷的 PM6, 展现出来较高的批次重复性^[40]。这些研究为共轭聚合物的商业化提供了有益的思路和方法。

6 基于噻吩的共轭高分子材料

2016 年, 南加利福利亚大学 Thompson 课题组利用直接芳基化聚合方法成功地将 2ThB 结构单元和 BT 结构单元进行聚合, 通过控制聚合温度以及改变聚合单体合成了一系列聚合物(P15a, P15b, P15c)。¹H-NMR 结果显示, P15a 具有更加精准的交替结构, 而 P15b 含有 2ThB 单体自偶联缺陷, P15c 含有 BT 单体自偶联缺陷。通过对比聚合物的紫外-可见吸收光谱, 发现含单体自偶联缺陷的 P15b 和 P15c 都发生了不同程度的蓝移。将这些聚合物与 PC₆₁BM 共混后, 制备了太阳能电池器件。研究表明, 没有单体自偶联缺陷的 P15a 展现出更高的短路电流和更高的光电转化效率^[41]。

2023 年, 黄辉课题组成功实现了基于芳基硫醚的直接芳基化聚合反应。通过 ¹H-NMR 分析, 发现该方法合成的聚合物 P16b 相比传统 Stille 聚合方法合成的聚合物 P16c 拥有更少的单体自偶联缺陷。此外, 进行的缺陷态密度研究和 GIWAXS 分析展示了 P16b 具有更低的缺陷态密度和更有序的结晶度。因此, 该聚合物 P16b 表现出来更优异的迁移率。这一研究结果说明基于芳基硫醚的直接芳基化聚合反应具有精准合成高性能有机共

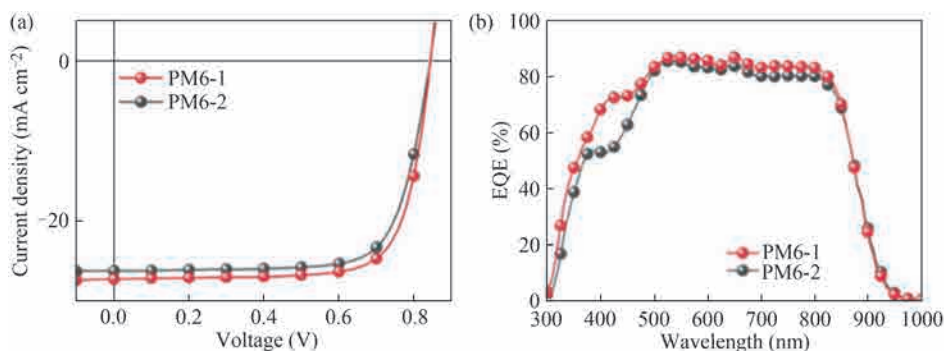


图 6 (a)基于 P14a (PM6-1)与商业化 PM6 (PM6-2) 的有机光伏器件的 J - V 曲线;(b)基于 P14a (PM6-1)与商业化 PM6 (PM6-2) 的有机光伏器件的 EQE 曲线^[24] (2024 Nature Publishing Group 版本许可)

Figure 6 (a) J - V curves of PM6:Y6-based devices; (b) EQE responses of PM6:Y6-based devices (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2024 Nature Publishing Group)

轭高分子的优势^[42]。

7 总结与展望

交替共轭高分子在有机半导体器件中展示了巨大的应用前景,但是批次重现性以及单体自偶联缺陷等问题,是制约材料性能提升的关键。目前的研究基本可以确认,单体自偶联缺陷的存在会影响电荷在主链骨架上的分布,从而导致材料能级、吸收光谱偏移、结晶性变差等问题,因此导致含单体自偶联缺陷的聚合物激子扩散距离变短,分子堆积无序,因此光伏的光电转化效率降低,场效应晶体管的电荷输运变差。然而目前,单体自偶联缺陷的存在对材料以及器件的长期稳定性的研究还尚未有明确的机理研究,亟待开发相应的研究手段拓展对其的认识。随着研究人员对单体自偶联缺陷认识的不断加深,迫切需要高效精准的合成方法来解决相应的科学问题。因此,一方面需要开发鉴定自偶联缺陷的全面、有效手段,理解自偶联缺陷与性能之间的构效关系,为材料设计提供新思路;另一方面,需要开发结构精准、批次重复性高的高性能材料,提升材料性能,开发新型高性能有机高分子半导体材料,并最终推动有机高分子半导体材料产业转化,助力国民经济发展与满足国家重大需求。

参考文献

- 1 Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(7), 2354–2371.
- 2 Wang, B. H.; Huang, W.; Bedzyk, M. J.; Dravid, V. P.; Hu, Y. Y.; Marks, T. J.; Facchetti, A. Combustion synthesis and polymer doping of metal oxides for high-performance electronic circuitry. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(3), 429–441.
- 3 Wang, Z. L.; Gao, M. Y.; He, C. Y.; Shi, W. C.; Deng, Y. F.; Han, Y.; Ye, L.; Geng, Y. H. Unraveling the molar mass dependence of shearing-induced aggregation structure of a high-mobility polymer semiconductor. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(7), e2108255.
- 4 Chen, J. Y.; Yang, J.; Guo, Y. L.; Liu, Y. Q. Acceptor modulation strategies for improving the electron transport in high-performance organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(22), e2104325.
- 5 Zhang, Z. G.; Li, Y. F. Polymerized small-molecule acceptors for high-performance all-polymer solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(9), 4422–4433.
- 6 Jia, Y. H.; Jiang, Q. L.; Sun, H. D.; Liu, P. P.; Hu, D. H.; Pei, Y. Z.; Liu, W. S.; Crispin, X.; Fabiano, S.; Ma, Y. G.; Cao, Y. Wearable thermoelectric materials and devices for self-powered electronic systems. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(42), 2102990.
- 7 Zhao, X. G.; Zhan, X. W. Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3728–3743.
- 8 Phan, S.; Luscombe, C. K. Recent advances in the green, sustainable synthesis of semiconducting polymers. *Trends Chem.*, **2019**, 1(7), 670–681.
- 9 Cordovilla, C.; Bartolomé, C.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. The stille reaction, 38 years later. *ACS Catal.*, **2015**, 5(5), 3040–3053.
- 10 Suzuki, A. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C-C bonds (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(30), 6722–6737.
- 11 Cheng, S. S.; Zhao, R. Y.; Seferos, D. S. Precision synthesis of conjugated polymers using the kumada methodology. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(22), 4203–4214.
- 12 Gobalasingham, N. S.; Thompson, B. C. Direct arylation polymerization: a guide to optimal conditions for effective conjugated polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 83, 135–201.
- 13 马博维, 史钦钦, 黄辉. 共轭高分子的精准合成. 高分子学报, **2023**, 54(6), 791–802.
- 14 Lombeck, F.; Komber, H.; Gorelsky, S. I.; Sommer, M. Identifying homocouplings as critical side reactions in direct arylation polycondensation. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3(8), 819–823.
- 15 Bronstein, H.; Chen, Z. Y.; Ashraf, R. S.; Zhang, W. M.; Du, J. P.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. Thieno[3,2-b]thiophene-diketopyrrolopyrrole-containing polymers for high-performance organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(10), 3272–3275.
- 16 Luzio, A.; Nübling, F.; Martin, J.; Fazzi, D.; Selzer, P.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Brinkmann, M.; Hansen, M. R.; Stingelin, N.; Sommer, M.; Caironi, M. Microstructural control suppresses thermal activation of electron transport at room temperature in polymer transistors. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 3365.
- 17 Hendriks, K. H.; Heintges, G. H.; Gevaerts, V. S.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. High-molecular-weight regular alternating diketopyrrolopyrrole-based terpolymers for efficient organic solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(32), 8341–8344.

- 18 Liang, X. Y.; Wen, K. K.; Shi, Q. Q.; Zhang, B. B.; Pei, S. R.; Lin, Q. J.; Ma, B. W.; Wang, S.; Zhang, M.; Li, X.; Wang, Z. X.; Huang, H. The aryl sulfide synthesis via sulfide transfer. *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28(35), e202200869.
- 19 Broll, S.; Nübling, F.; Luzio, A.; Lentzas, D.; Komber, H.; Caironi, M.; Sommer, M. Defect analysis of high electron mobility diketopyrrolopyrrole copolymers made by direct arylation polycondensation. *Macromolecules*, **2015**, 48(20), 7481–7488.
- 20 Wang, Q.; Lenjani, S. V.; Dolynchuk, O.; Scaccabarozzi, A. D.; Komber, H.; Guo, Y. J.; Günther, F.; Gemming, S.; Magerle, R.; Caironi, M.; Sommer, M. Electron mobility of diketopyrrolopyrrole copolymers is robust against homocoupling defects. *Chem. Mater.*, **2021**, 33(2), 668–677.
- 21 Hendriks, K. H.; Li, W. W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, G. W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Homocoupling defects in diketopyrrolopyrrole-based copolymers and their effect on photovoltaic performance. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(31), 11128–11133.
- 22 Heintges, G. H. L.; Janssen, R. A. J. On the homocoupling of trialkylstannyl monomers in the synthesis of diketopyrrolopyrrole polymers and its effect on the performance of polymer-fullerene photovoltaic cells. *RSC Adv.*, **2019**, 9(28), 15703–15714.
- 23 Ma, B. W.; Shi, Q. Q.; Ma, X. Y.; Li, Y. W.; Chen, H.; Wen, K. K.; Zhao, R. H.; Zhang, F. J.; Lin, Y. Z.; Wang, Z. X.; Huang, H. Defect-free alternating conjugated polymers enabled by room-temperature stille polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(16), e202115969.
- 24 Xiong, H. G.; Lin, Q. J.; Lu, Y.; Zheng, D.; Li, Y. W.; Wang, S.; Xie, W. B.; Li, C. Q.; Zhang, X.; Lin, Y. Z.; Wang, Z. X.; Shi, Q. Q.; Marks, T. J.; Huang, H. General room-temperature Suzuki-Miyaura polymerization for organic electronics. *Nat. Mater.*, **2024**, 23(5), 695–702.
- 25 Choi, J. H.; Jung, C. H.; Kwon, J. Y.; Cho, H. J.; Lee, J.; Lee, J. I.; Chu, H. Y.; Hwang, D. H. Solution processable organic electro-phosphorescent iridium complex based on a benzothiazole derivative. *Synth. Met.*, **2009**, 159(15-16), 1517–1521.
- 26 Li, Z. J.; Shi, Q. Q.; Ma, X. Y.; Li, Y. W.; Wen, K. K.; Qin, L. Q.; Chen, H.; Huang, W.; Zhang, F. J.; Lin, Y. Z.; Marks, T. J.; Huang, H. Efficient room temperature catalytic synthesis of alternating conjugated copolymers via C—S bond activation. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 144.
- 27 Wen, X.; Xie, W. B.; Li, Y. W.; Ma, X. Y.; Liu, Z. Y.; Han, X.; Wen, K. K.; Zhang, F. J.; Lin, Y. Z.; Shi, Q. Q.; Peng, A. D.; Huang, H. Room temperature anhydrous Suzuki-Miyaura polymerization enabled by C—S bond activation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(40), e202309922.
- 28 孙雨佳, 赵公元, 陈春霞. 咔唑类有机光电功能材料的设计开发与应用进展. *化学与粘合*, **2023**, 45, 70–75.
- 29 Cheng, Z.; Li, Z. Q.; Xu, Y. C.; Liang, J. X.; Lin, C. H.; Wei, J. B.; Wang, Y. Achieving efficient blue delayed electrofluorescence by shielding acceptors with carbazole units. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(31), 28096–28105.
- 30 Xu, S. G.; Fang, C.; Wu, Y. Z.; Wu, W. B.; Guo, Q.; Zeng, J.; Wang, X. Z.; Liu, Y. L.; Cao, S. K. Photorefractive hyper-structured molecular glasses constructed by calix[4]resorcinarene core and carbazole-based methine nonlinear optical chromophore. *Dyes Pigm.*, **2017**, 142, 8–16.
- 31 Kadam, M. L.; Patil, D.; Sekar, N. Fluorescent carbazole based pyridone dyes—synthesis, solvatochromism, linear and nonlinear optical properties. *Opt. Mater.*, **2018**, 85, 308–318.
- 32 Herckens, R.; Van Gompel, W. T.; Song, W. Y.; Gélvez-Rueda, M. C.; Maufort, A.; Ruttens, B.; D’Haen, J.; Grozema, F. C.; Aernouts, T.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. Multi-layered hybrid perovskites templated with carbazole derivatives: optical properties, enhanced moisture stability and solar cell characteristics. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(45), 22899–22908.
- 33 Chen, C. H.; Wang, Y.; Michinobu, T.; Chang, S. W.; Chiu, Y. C.; Ke, C. Y.; Liou, G. S. Donor-acceptor effect of carbazole-based conjugated polymer electrets on photoresponsive flash organic field-effect transistor memories. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(5), 6144–6150.
- 34 Lombeck, F.; Komber, H.; Fazzi, D.; Nava, D.; Kuhlmann, J.; Stegerer, D.; Strassel, K.; Brandt, J.; de Zerio Mendaza, A. D.; Müller, C.; Thiel, W.; Caironi, M.; Friend, R.; Sommer, M. On the effect of prevalent carbazole homocoupling defects on the photovoltaic performance of PCDTBT:PC71BM solar cells. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6(21), 1601232.
- 35 Streiter, M.; Beer, D.; Meier, F. B.; Göhler, C.; Lienert, C.; Lombeck, F.; Sommer, M.; Deibel, C. Homocoupling defects in a conjugated polymer limit exciton diffusion. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(46), 1903936.
- 36 Vangerven, T.; Verstappen, P.; Patil, N.; D’Haen, J.; Cardinaletti, I.; Benduhn, J.; van den Brande, N.; Defour, M.; Lemaire, V.; Beljonne, D.; Lazzaroni,

- R.; Champagne, B.; Vandewal, K.; Andreasen, J. W.; Adriaenssens, P.; Breiby, D. W.; Van Mele, B.; Vanderzande, D.; Maes, W.; Manca, J. Elucidating batch-to-batch variation caused by homocoupled side products in solution-processable organic solar cells. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(24), 9088–9098.
- 37 Pirotte, G.; Kesters, J.; Cardeynals, T.; Verstappen, P.; D'Haen, J.; Lutsen, L.; Champagne, B.; Vanderzande, D.; Maes, W. The impact of acceptor-acceptor homocoupling on the optoelectronic properties and photovoltaic performance of PDTSQ_xff low bandgap polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(14), e1800086.
- 38 Vangerven, T.; Verstappen, P.; Drijkoningen, J.; Dierckx, W.; Himmelberger, S.; Salleo, A.; Vanderzande, D.; Maes, W.; Manca, J. V. Molar mass versus polymer solar cell performance: highlighting the role of homocouplings. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(10), 3726–3732.
- 39 Wakioka, M.; Torii, N.; Saito, M.; Osaka, I.; Ozawa, F. Donor-acceptor polymers containing 4, 8-dithienylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene via highly selective direct arylation polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(2), 830–836.
- 40 Smeets, S.; Liu, Q.; Vanderspikken, J.; Quill, T. J.; Gielen, S.; Lutsen, L.; Vandewal, K.; Maes, W. Structurally pure and reproducible polymer materials for high-performance organic solar cells. *Chem. Mater.*, **2023**, 35(19), 8158–8169.
- 41 Livi, F.; Gobalasingham, N. S.; Thompson, B. C.; Bundgaard, E. Analysis of diverse direct arylation polymerization (DAP) conditions toward the efficient synthesis of polymers converging with stille polymers in organic solar cells. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2016**, 54(18), 2907–2918.
- 42 Zhang, M.; Zhang, B. B.; Lin, Q. J.; Jiang, Z. L.; Zhang, J. Q.; Li, Y. W.; Pei, S. R.; Han, X.; Xiong, H. G.; Liang, X. Y.; Lin, Y. Z.; Wei, Z. X.; Zhang, F. J.; Zhang, X.; Wang, Z. X.; Shi, Q. Q.; Huang, H. An efficient direct arylation polycondensation via C–S bond cleavage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(41), e202306307.