

从导电聚吡咯到共轭聚合物光伏材料 ——我在中科院化学所 30 年共轭高分子研究历程

李永舫^{1,2}

- (1. 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室, 北京 100190;
2. 苏州大学材料与化学化工学部先进光电材料实验室, 苏州 215123)

摘要:本文简要回顾了本人在中科院化学所 30 年的研究历程, 重点介绍了在共轭高分子(包括导电聚吡咯电化学、聚合物发光电化学池(LEC)和共轭聚合物给体光伏材料)方面的研究成果。在导电聚吡咯电化学方面, 对导电聚吡咯的电化学制备和电化学性质进行了深入研究, 阐明了各种电化学聚合条件对制备的导电聚吡咯电导和力学强度等的影响, 发现电解液溶剂给电子性(Donor number)对吡咯电化聚合制备的导电聚吡咯电导的影响: 溶剂 Donor number 越小制备的导电聚吡咯电导越高; 使用非离子表面活性剂添加剂在水溶液中制备出表面非常光滑和高力学强度的导电聚吡咯薄膜; 对于吡咯电化聚合提出了电解液阴离子参与的阳离子自由基聚合机理, 并推导出吡咯电化聚合反应的动力学方程; 发现在 NaNO_3 水溶液中电化聚合制备的导电聚吡咯除存在主链氧化、对阴离子掺杂结构外, 还存在质子酸掺杂结构; 阐明了导电聚吡咯在水溶液中电化还原和再氧化的机理及其电化过程的可逆性和稳定性, 以及导电聚吡咯在有机电解液中特殊的第一次还原和再氧化的机理。在 LEC 方面, 通过交流阻抗法确认了 LEC 的电化学掺杂机理和 p-i-n 结构, 合成了多种适用于 LEC 的主链带离子导电单元的兼具离子导电性的发光嵌段共聚物, 避免了 LEC 活性层中存在的发光聚合物和离子导电聚合物的分相问题; 使用离子液体作为电解质制备了室温准冷冻 p-i-n 结 LEC, 改善了 LEC 的电致发光性能。在共轭聚合物给体光伏材料方面, 我们提出了通过共轭侧链来拓宽聚合物吸收和提高空穴迁移率的分子设计思想, 设计和合成了一系列带共轭侧链的二维共轭聚噻吩衍生物以及基于二噻吩取代苯并二噻吩的窄带隙高效二维共轭聚合物给体光伏材料。我们使用烷硫基取代进一步降低了这类二维共轭聚合物的 HOMO 能级从而进一步提高了其光伏性能。最后介绍了本组二维共轭聚合物给体光伏材料在非富勒烯聚合物太阳能电池方面的最新研究进展。

关键词: 共轭高分子; 导电聚吡咯; 电化学聚合; 聚合物发光电化学池; 共轭聚合物光伏材料

中国科学院化学研究所成立于 1956 年, 今年将庆祝建所六十周年。1986 年, 我有幸成为化学所招收的第一位博士后研究人员, 1986 年 8 月来到化学所跟随钱元元先生开展导电聚吡咯的电化学研究。记得我刚到化学所的时候, 呈现在我面前的景象与我想象中的中国科学院的研究所相差甚远。除了当时正在内部装修的实验大楼(现在的一号楼)和西南角的一个“新三楼”(后来称为五号楼, 建现在的五号楼时已被拆除)外, 映入眼帘的是几个破旧的实验小楼和几排平房, 实验室内的研究条件也比较差。光阴似箭, 一晃就是 30 年。这三十年化学所发生了天翻地覆的变化, 园区几座现代化的实验大楼拔地而起, 研究条件也“鸟枪换炮”, 研究成果已跻身国际一流研究机构行列。

我本人在化学所的工作场所从 1986 年刚来时的“新三楼”106 室、1988 年搬到内部装修后的一号楼 130 室、1992 年搬到新落成的二号楼 311 室、2002 年再搬到新楼三号楼 403(办公室)及 405(合成实验室)和 407(器件实验室), 2014 年在新楼五号楼又得到一间办公室。我在化学所的实验室一直“弃旧换新”,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.001

收稿: 2016-07-17; 修回: 2016-07-20;

基金项目: 国家自然科学基金(91433117);

通讯作者简介: 李永舫(1948—), 1986 年在复旦大学获博士学位, 中国科学院化学研究所研究员, 苏州大学特聘教授, 中国科学院院士, 2016 年 6 月起担任《高分子通报》主编。E-mail: liyf@iccas.ac.cn.

几个主要实验楼都留有我工作过的印记。研究条件从当初做化学实验没有通风橱、测量仪器只有几台国产电化学仪器和一台进口的显微光谱仪,到现在单独的化学合成实验室和光伏器件制备和表征实验室(器件制备和表征的条件迄今仍然比较一般)以及化学所完备的测试分析大型仪器设备条件。研究成果发表论文的期刊从头 10 年的以 *Synth Met* 为主,到近 10 年来的各种国际一流期刊(很遗憾,我到现在还没有 1 篇最顶尖期刊 *Nature* 和 *Science* 的论文)。我这 30 年的研究经历也是化学所研究工作三十年发展变化的一个缩影。30 年来,我在化学所的主要研究方向是光电共轭高分子材料和器件。此外,在三元无机半导体纳米晶(CuInS_2 、 CuInSe_2 、 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 等)的溶液法制备、量子点发光二极管、可溶液加工有机小分子给体光伏材料、茚双加成富勒烯受体光伏材料以及聚合物太阳能电池电极界面修饰层材料等方面也取得了一些有影响的研究成果。在此,借《高分子通报》为庆祝化学所成立六十周年出版专辑之机,撰写此文回顾我在化学所 30 年在共轭高分子方面的研究历程(受篇幅所限,内容局限于导电聚吡咯、聚合物发光电化学池和共轭聚合物光伏材料方面),并谨以此文献给化学所成立六十周年,祝愿化学所将来为人类化学科学的进步做出更加突出的贡献!

1977 年,白川英树(H. Shirakawa)、A. G. MacDiarmid 和 A. J. Heeger 等发现,聚乙炔薄膜经电子受体掺杂后电导率增加了 9 个数量级,从 10^{-6}S/cm 增加到 $10^3\text{S/cm}^{[1]}$ 。这一发现打破了聚合物都是绝缘体的传统观念,开创了导电聚合物的研究领域。此后,人们又相继发现聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)、聚噻吩(PTh)等共轭聚合物掺杂后都具有导电性,从而大大拓宽了导电聚合物的研究范围。后来,导电聚合物的研究又扩展到本征态共轭聚合物电致发光材料和聚合物发光二极管及发光电化学池、以及共轭聚合物光伏材料和聚合物太阳能电池等。当前共轭聚合物光电子材料和器件已经发展成为一个热门的研究领域。我本人的研究工作从进所当初开展的导电聚吡咯的电化学、到后来的聚合物发光电化学池、再到我现在集中开展的共轭聚合物光伏材料和器件。下面我将按时间的顺序分三部分介绍我在化学所 30 年在共轭高分子方面的研究历程。

1 导电聚吡咯电化学

聚吡咯(按英文名 polypyrrole 简称 PPy)是一种室温和大气环境下可稳定存在的导电聚合物,其突出优点是单体和聚合物无毒(生物友好)、*p*-型掺杂导电态稳定、易于电化学制备成膜等。1979 年美国 IBM 公司的 Diaz 等在乙腈电解液中电化学氧化聚合制备出电导率高达 100S/cm 的导电聚吡咯膜^[2]。这一发现立刻引起了广泛关注,在世界范围内掀起了一股研究导电聚吡咯的热潮。其后,人们对吡咯的电化学聚合、PPy 的结构和电化学性质、以及导电聚吡咯的应用进行了广泛深入的研究,取得了丰硕的成果。

钱人元先生凭借敏锐的洞察力,1980 年代初在国内率先开展了导电聚吡咯的电化学聚合和电化学性质的研究,他也是国际上少数几位最早开展导电聚吡咯研究的学者之一,尤其是他最早开展了吡咯在水溶液中的电化学聚合和聚吡咯在水溶液中的电化学性质的研究,在国际上产生了重要影响。

1986 年初,我在复旦大学博士论文答辩时,我的导师吴浩青先生邀请了钱人元先生为答辩委员会主席。我在博士生期间的研究方向是锂电池电极上的电化学嵌入反应(我的博士论文题目是“电化学嵌入反应的研究”)。钱先生在主持我的论文答辩会时注意到我进行的锂电池电化学嵌入反应与导电聚合物的电化学掺杂有相似之处。正好那时我们国家刚刚开始建立博士后制度,钱先生就建议我毕业后到化学所开展博士后研究。本来吴浩青先生已经为我申请了毕业后留复旦大学(他身边)工作并得到了学校的批准。但当时我的家属农村户口无法转上海市户口,而国家明文规定博士后出站后农村家属可以转城市户口,并且一进入博士后流动站农村家属就可以随迁落临时户口,这对我在偏远农村读书的两个儿子非常重要。吴先生替我着想就同意我先到化学所做博士后,希望我两年博士后期满后回复旦大学工作。后来由于化学所博士后住房无法落实又拖了半年时间,到 1986 年 8 月我来到化学所跟随钱人元先生进行

博士后研究,钱先生为我安排的研究方向就是导电聚吡咯电化学。

1.1 导电聚吡咯的电化学制备

电化学聚合是制备导电聚吡咯薄膜的主要方法,它可以通过控制电解液组成和其它电化学条件在电极上沉积导电聚吡咯膜^[3]。进行电化学聚合的电极可以是各种惰性金属电极(如铂、金、不锈钢、镍等)以及导电玻璃、石墨和玻碳电极等。当电解液中含有卤素阴离子时,不能使用不锈钢电极,因为卤素阴离子会使不锈钢发生点腐蚀。吡咯的电化学聚合电位是 0.7V *vs.* SCE 左右,因此有机电解液和水溶液都可以用作吡咯电化学聚合的电解液。电化学聚合时,电解液中的阴离子会以对阴离子的形式掺杂到导电聚吡咯薄膜中,使用强酸酸根和体积比较大的阴离子制备的导电聚吡咯电导率较高。我和我的研究组主要对吡咯电化学聚合进行了以下几方面的研究。

1.1.1 电解液溶剂对吡咯电化学聚合的影响 电解液溶剂的亲核性对吡咯电化学聚合过程有重要影响^[4],溶剂的亲核性可以用其给电子数(Donor number, DN)来表示,DN 越高则其亲核性(碱性)越强。表 1 列出了电解液溶剂 DN 值对吡咯电化学聚合产物导电聚吡咯电导的影响。可以看出,溶剂的 DN 越高(亲核性越强),制备的聚吡咯膜电导率越低。这是因为吡咯的电化学聚合机理是吡咯单体先吸附到工作电极上,然后吸附的吡咯分子被氧化成吡咯阳离子自由基,吡咯阳离子自由基再通过偶合而进行聚合。强亲核性溶剂分子会攻击在电极上生成的吡咯阳离子自由基,从而阻止其进一步的聚合反应过程。显然,吡咯聚合电解液所用溶剂的 DN 值应在 20 以下。

表 1 电解液溶剂 DN 对电化学聚合制备的聚吡咯膜电导的影响^[4]

Table 1 Effect of solvent donor number of the electrolyte on conductivity of the electropolymerized polypyrrole films ^[4]					
溶剂	DN*	聚吡咯(PPy)膜的电导/(S·cm ⁻¹)			
		PPy(BF ₄ ⁻)	PPy(ClO ₄ ⁻)	PPy(NO ₃ ⁻)	PPy(TsO ⁻)
DMSO	29.8	7×10 ⁻⁶	—	1×10 ⁻⁶	—
DMF	26.6	1×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁶	0.008
TBP	23.7	—	1	—	—
TMP	23.0	1.0	20	—	0.09
THF	20.0	—	31	—	—
H ₂ O	18.0	8.4	34	2	79
PC	15.1	67	55	3	90
CH ₃ NO ₂	2.7	69	56	—	—

* DN:Doner Number, DN 越大,亲核性越强,即碱性越强。

1.1.2 吡咯在水溶液中的电化学氧化聚合和非离子表面活性剂对聚合过程的影响 可以在水溶液中进行电化学聚合是导电聚吡咯的一个突出优点,因为有机溶剂一般存在环境污染问题,水是清洁和最廉价的溶剂。另外,水可以溶解各种酸、碱、无机盐和多种有机盐,因此便于研究溶液酸碱度和支持电解质阴离子对吡咯电化学聚合过程的影响。

从上面的表 1 可以看出,水的 DN 值为 18,其亲核性还是比较强的,但水是一种特殊的溶剂,其 DN 值可以通过改变 pH 值进行调节,也就是说水溶液可以通过调节 pH 值来控制其亲核性。在水溶液中电化学聚合制备导电聚吡咯时,一般是在弱酸性电解液中进行,这时溶剂的 DN 值降低,有利于吡咯的电化学聚合。吡咯聚合水溶液适宜的 pH 值为 2~5.5。

水溶液中支持电解质阴离子的类型和性质对制备的导电聚吡咯膜的电导、形貌和力学性质等都有重要影响。强酸酸根和表面活性剂阴离子有利于制备高电导和高力学强度的导电聚吡咯膜。除了阴离子类型之外,阴离子浓度对聚合产物的性质也有重要影响^[5]。一般阴离子浓度选择 1.0mol/L 比较合适。表 2 列出了电解液阴离子浓度(支持电解质浓度)对电化学制备的导电聚吡咯薄膜力学性能的影响^[5]。

电化学聚合温度对制备的导电聚吡咯电导也有重要影响。对于在硝酸钠水溶液中吡咯的电化学聚合,我们研究了电化学聚合温度的影响^[6]。在 30、20、10、0 和-10℃ 温度下,电化学聚合得到的导电聚吡咯膜的电导率分别是 9.2、19.6、41.1 和 24S/cm。

表 2 支持电解质浓度对制备的导电聚吡咯膜拉伸强度(MPa)的影响
Table 2 Effect of supporting electrolyte concentration on tensile strength (MPa) of the as-prepared conducting polypyrrole films

浓度/M	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
TsONa	43.8	54.2	73.8	56.9		
KCl	11.9		17.7	18.0	17.1	14.3
NaClO ₄	1.6	2.3	2.6	4.4	5.5	2.2
NaNO ₃	5.1		9.1	12.3		14.3

大量的实验结果表明,对甲苯磺酸根(TsO⁻)等表面活性剂阴离子是水溶液中吡咯电化学聚合的优良支持电解质阴离子,在其电解液中制备的聚吡咯膜电导率高,力学强度高。其对聚合过程的影响机理可能是:表面活性剂阴离子易吸附到沉积聚吡咯膜的阳极上,从而阻止了亲核性水分子与聚吡咯链生成缺陷结构。

除了表面活性剂阴离子外,我们发现非离子型表面活性剂添加剂有助于高力学强度和高电导聚吡咯膜的制备^[7,8]。我们使用非离子表面活性剂^[7,8]为添加剂,在对甲苯磺酸钠水溶液中制备出了表面非常光滑和高力学强度的导电聚吡咯膜(见表 3)。

表 3 非离子表面活性剂添加剂对制备的 PPy 膜电导和力学强度的影响*
Table 3 Effect of the nonionic surfactant additives on the conductivity and mechanical properties of the as-prepared PPy films

添加剂	表面形貌	电导率/(S·cm ⁻¹)	拉伸强度/MPa	断裂拉伸/%
无添加剂	粗糙	94.0	24.0	5.0
OP4	光滑	48.3	25.4	6.3
OP7	非常光滑	84.1	60.8	16
OP10	非常光滑	92.2	68.4	18
OP15	非常光滑	89.8	64.3	16
OP21	非常光滑	113.2	67.0	20
A-20	光滑	126.6	66.3	17
SE-10	光滑	76.7	58.7	8.0
PAV-500	粗糙	48.8	22.8	4.7
NP	粗糙	51.2	15.2	5.0

* PPy 膜的电化学聚合条件:恒电流 1mA/cm²,15℃,电解液为 1mol/L TsONa 中性水溶液,添加剂浓度为 0.01mol/L。

1.1.3 吡咯电化学聚合反应机理和反应速率方程 根据吡咯氧化聚合的特点,以及生成的聚合物量与所消耗的电量成正比的实验事实,人们很自然地会想到阳离子自由基聚合机理。最早提出的阳离子自由基机理^[9]认为,吡咯单体首先被氧化成阳离子自由基,两个阳离子自由基偶合,同时脱掉两个质子形成二聚体。二聚体又可被氧化成阳离子自由基并与其它阳离子自由基偶合而使聚合链增长……。形成的聚吡咯共轭链同时又会被氧化成对阴离子掺杂状态。

阳离子自由基机理虽然可以解释许多实验现象,但对水溶液 pH 值的影响不能很好解释。钱人元等发现,如果在吡咯聚合时加入质子捕捉剂,则聚合反应立即停止,在 pH>7 的缓冲溶液中吡咯也不能进

行氧化聚合。据此,他提出了吡咯单体首先质子化的阳离子自由基聚合机理^[10]。这种机理认为吡咯单体在氧化成阳离子自由基之前,必先经过一质子化过程,这种质子化对吡咯氧化聚合起到催化作用。这种质子化机理除可解释 pH 值对吡咯电化学聚合过程的影响外,还可解释聚吡咯链上普遍存在的过剩氢问题,以及存在质子酸掺杂结构^[11]等实验现象。

上面的两种机理在许多方面都是成功的,但还存在一个缺陷,就是没有考虑到电解液阴离子对吡咯聚合过程的影响。其实,前面已经提到,电解液阴离子的类型对制备的导电聚吡咯膜的电导和力学性质有重要影响,表明阴离子应该参与了吡咯的电化学聚合过程。

为了确认阴离子对吡咯电化学聚合物过程的影响,我们使用含有同样浓度的两种阴离子的电解液进行了吡咯的电化学聚合^[12]。我们使用的电解液为对甲苯磺酸根(TsO⁻)、硝酸根(NO₃⁻)、高氯酸根(ClO₄⁻)和氯离子(Cl⁻)等的钠盐,电化学聚合的电解液是 pH 3、0.1mol/L 吡咯、0.2mol/L 支持电解质(使用两种支持电解质混合溶液时浓度各为 0.1mol/L)的水溶液,在室温下恒电流(2mA/cm²)聚合。发现使用不同电解液阴离子电化学聚合制备的导电聚吡咯膜的电导和组成以及对阴离子掺杂度有显著区别(见表 4),在对甲苯磺酸根电解液中制备的导电聚吡咯膜电导最高,对阴离子掺杂度也最大(平均三个吡咯单元有一个对阴离子)。而在硝酸根电解液中制备的导电聚吡咯膜电导较低,对阴离子掺杂度也较小(平均四个吡咯单元有一个对阴离子)。更为有趣的是,在含有两种同样浓度阴离子电解液中电化学聚合时,产物中两种阴离子的掺杂浓度也与阴离子的性质密切相关,尤其是在等浓度(0.1mol/L)的 TsO⁻和 NO₃⁻ 电解液中电化学聚合的导电聚吡咯中,TsO⁻的掺杂浓度(0.19)比 NO₃⁻ 掺杂浓度(0.08)高出一倍多。考虑到对甲苯磺酸根离子体积比硝酸根离子大得多,如果阴离子不参与聚合过程而是吡咯聚合后再氧化掺杂进入,应该是体积较小的硝酸根离子易于掺杂进入。显然,阴离子应该参与了吡咯的电化学聚合过程。

表 4 电解液阴离子对吡咯电化学聚合制备的导电聚吡咯膜组成和电导的影响

Table 4 Effect of electrolyte anions on the composition and conductivity of the electropolymerized conducting polypyrrole films

阴离子	导电聚吡咯组成	电导/(S·cm ⁻¹)
TsO ⁻ ,NO ₃ ⁻	C ₄ H _{3.2} N(TsO) _{0.19} (NO ₃) _{0.08}	43
TsO ⁻ ,ClO ₄ ⁻	C ₄ H _{3.09} N _{0.97} (TsO) _{0.23} (ClO ₄) _{0.18}	42
TsO ⁻ ,Cl ⁻	C ₄ H _{3.2} N _{0.97} (TsO) _{0.27} (Cl) _{0.11}	66
ClO ₄ ⁻ ,NO ₃ ⁻	C ₄ H _{2.99} N(ClO ₄) _{0.13} (NO ₃) _{0.14}	21
Cl ⁻ ,NO ₃ ⁻	C ₄ H _{3.5} NCl _{0.16} (NO ₃) _{0.18}	23
TsO ⁻	C ₄ H _{3.2} N _{0.99} (TsO) _{0.34}	64
ClO ₄ ⁻	C ₄ H _{3.1} N _{0.98} (ClO ₄) _{0.30}	11
Cl ⁻	C ₄ H _{3.1} N _{0.99} Cl _{0.28}	13
NO ₃ ⁻	C ₄ H _{3.1} N(NO ₃) _{0.22}	8

本人通过测量不同支持电解质浓度电解液中吡咯电化学聚合反应电流,进一步研究了阴离子浓度对聚合反应速度的影响^[13]。发现在低浓度下,聚合反应电流(对应于反应速度)与支持电解质浓度成正比,高浓度下聚合电流与电解质浓度无关,并且反应电流大小与阴离子种类密切相关。

根据上述实验结果,本人对吡咯电化学聚合提出了阴离子参与的阳离子自由基聚合机理^[13]:吡咯单体首先吸附到工作电极(阳极)上,同时电解液中的阴离子在较高的氧化聚合电位下也会在电极上发生与吡咯单体的竞争吸附,然后吸附在电极上的吡咯单体在氧化电位下被氧化成吡咯阳离子自由基,同时阳离子自由基与电解液中的阴离子结合成中性的离子对;吡咯阳离子自由基与阴离子的离子对之间再发生耦合脱掉两个质子和两个阴离子形成吡咯二聚体。进而,形成的吡咯二聚体再吸附到电极上并被氧化成

阳离子自由基同时与阴离子结合成离子对,再进一步耦合形成吡咯三聚体或多聚体,最后形成聚吡咯主链。形成的聚吡咯会立即被氧化成氧化掺杂型导电聚吡咯。这里反应的控制步骤是吡咯单体的氧化,因为吡咯氧化聚合电位会随相连单体数目的增多而下降,聚吡咯的氧化掺杂电位更是比单体氧化聚合电位低很多。在此聚合反应机理的基础上,本人推导出了吡咯电化学聚合反应的速率关系式^[13]:

$$i = \frac{K[\text{Py}][\text{A}^-]}{1 + K_p[\text{Py}] + K_A[\text{A}^-]} \quad (1)$$

式中, i 为反应电流(反应速率), $[\text{Py}]$ 、 $[\text{A}^-]$ 分别为吡咯单体和阴离子的浓度, K 为反应速度常数, K_p 和 K_A 分别为吡咯和阴离子的吸附常数, K 、 K_p 、 K_A 都应是电位和温度的函数。

在吡咯浓度很低、达到 $K_p[\text{Py}]$ 远小于 $(1 + K_A[\text{A}^-])$ 时,(1)式分母中的 $K_p[\text{Py}]$ 可以忽略不计,从而简化为 $i = K[\text{Py}][\text{A}^-]/(1 + K_A[\text{A}^-])$,即反应电流与吡咯浓度成正比;在吡咯浓度很高、达到 $K_p[\text{Py}]$ 远大于 $(1 + K_A[\text{A}^-])$ 时,(1)式分母中 $1 + K_A[\text{A}^-]$ 可以忽略不计,从而简化为 $i = K[\text{A}^-]/K_p$,即反应电流与吡咯浓度无关(达到饱和)。这两种极端情况下给出的反应电流与电解液中阴离子浓度的关系与实验结果相符合^[13],说明了(1)式的合理性。

电化学聚合制备的聚吡咯处于氧化掺杂态结构,其结构式一般表达为:



这是一种理想的共轭链氧化、对阴离子掺杂结构。除了这一结构外,我们发现还存在一种质子酸掺杂结构^[11]。这种结构是在吡咯单元的 β -C上发生质子化,质子所带的正电荷转移到聚吡咯主链上并伴随对阴离子掺杂:



1.2 导电聚吡咯的电化学性质

一般地,共轭聚合物应存在电化学 p -型(氧化)掺杂/脱掺杂和 n -型(还原)掺杂/脱掺杂反应,并且其 p -型掺杂和 n -型掺杂反应的起始电位之差应等于其禁带宽度。对于聚吡咯,其本征态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收边在405nm~410nm左右,禁带宽度应为3eV左右。由于其 p -型掺杂电位太低,仅-0.2V vs. SCE左右,因而其 n -型掺杂/脱掺杂电位就应低于-3.2V vs. SCE,因此,很难观察到这一 n -型掺杂/脱掺杂过程。实际上,迄今还无聚吡咯 n -型电化学掺杂的报道。另外,如前所述,由于聚吡咯的氧化掺杂电位远低于吡咯单体氧化聚合的电位,所以在吡咯氧化聚合时生成的聚吡咯马上会被氧化到氧化掺杂状态。同时,聚吡咯低的氧化掺杂电位也决定了其 p -型掺杂态最稳定。所以,聚吡咯的电化学性质主要是指其 p -型掺杂态的还原(脱掺杂)和再氧化(掺杂)特性。一般地,这一反应可表示为:

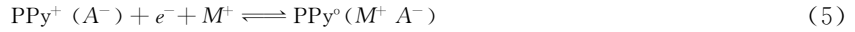


式中, $\text{PPy}^+(\text{A}^-)$ 代表对阴离子 A^- 掺杂的氧化态(p -型)聚吡咯, PPy^0 代表中性态(本征态)聚吡咯。

1.2.1 水溶液中的电化学性质 导电聚吡咯在水溶液中电化学还原和再氧化过程的机理和可逆性与其对阴离子类型和水溶液pH值密切相关^[14~17]。在弱酸性水溶液中,当对阴离子及水溶液中支持电解质阴离子均为 NO_3^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 等球形、较小的阴离子时,反应过程可逆,反应机理可用反应式(4)描述^[14]。我们在研究硝酸根掺杂导电聚吡咯在水溶液中的电化学性质^[16]时发现,其循环伏安图在0.3~-0.8V vs. SCE范围内有一对较宽的还原和再氧化电流峰。在中性水溶液中,在同样0.3~-0.8V vs. SCE电位范围内出现两个还原电流峰,这两个还原过程分别与前面提到的两种掺杂结构(即氧化掺杂结构和质

子酸掺杂结构)相对应^[16]。其实,聚吡咯在酸性水溶液中也存在对应于这两种掺杂结构的两个还原和再氧化过程,只不过在酸性水溶液中这两步还原过程的电流峰弥合在了一起。我们通过电化学在位吸收光谱清楚地说明了这两步电化学还原过程,电位从 0.3V 降到 -0.3V,530nm 左右的吸收峰变化不大,而主要是近红外吸收随电位的降低而下降,当电位低于 -0.3V 之后,530nm 左右的峰随电位的进一步降低而迅速下降^[16]。

我们发现,如果对阴离子为小的阴离子,而电解液中为大的长链阴离子(比如对甲基苯磺酸根(TsO⁻)阴离子),第一次电化学还原时可正常进行,但再氧化时反应不可逆,这是由于大阴离子难以进入聚吡咯膜内进行掺杂的缘故^[14]。如果原来的对阴离子为 TsO⁻等大阴离子,则由于对阴离子脱掺杂困难,会导致还原电位负移,并且还原时发生的不是对阴离子的脱掺杂,而是电解液中阳离子的掺杂,再氧化时则发生掺杂阳离子的脱掺杂:



我们研究了聚吡咯在碱性水溶液中的电化学性质^[15]。聚吡咯膜本身的掺杂结构在碱性溶液中不稳定,其掺杂对阴离子会发生与碱性溶液中亲核性很强的 OH⁻ 离子的交换,然后电化学还原和再氧化将伴随 OH⁻ 的脱掺杂和再掺杂^[15]。但是,如果水溶液碱性太强,或者是浸泡时间太长,将会发生聚吡咯共轭链结构的降解和破坏,导致其导电性和电化学性质的降低和丧失。

我们还研究了导电聚吡咯电化学氧化还原过程的稳定性,发现聚吡咯在水溶液中循环伏安扫描时,其高端电位不能超过 0.5V vs. SCE,否则氧化掺杂态聚吡咯将会发生不可逆的氧化降解反应,使其失去导电性和电化学活性。这一氧化降解反应也与溶液 pH 值有关,在碱性水溶液中更容易发生,发生氧化降解反应的电位随溶液 pH 值的增加(碱性增强)而降低^[18]。

1.2.2 有机电解液中的电化学性质 对于在有机电解液中制备的导电聚吡咯膜电极,在乙腈或碳酸丙烯酯等有机电解液中进行电化学循环伏安扫描时,我们发现其循环伏安图第一次还原时存在一较高的过电位,直到 -0.6V vs. SCE 左右才出现较强的还原电流,然后电流快速上升,在 -0.8V 左右出现一个强的还原电流峰,再氧化及第二次以后的还原和再氧化与酸性水溶液中的循环伏安图类似,并且具有很好的可逆性^[19]。我们对这一现象的解释是:聚吡咯在有机电解液中第一次还原时,对阴离子脱掺杂的扩散系数很小,很难脱掺杂而进入有机电解液中,结果要到较负的电位发生类似反应式(5)的溶剂化阳离子的掺杂,同时溶剂分子随之进入聚吡咯膜,使膜中对阴离子的扩散系数大大增加,从而使以后的再氧化和还原过程变得可逆。我们还发现聚吡咯第一次还原后发生了膨胀^[19],从实验上支持了这一解释。

在有机电解液中电化学聚合制备的聚吡咯膜放入水溶液中进行电化学循环伏安扫描时,则不存在上述第一次还原时的极化现象,说明这一现象也与脱掺杂的阴离子进入溶液的溶剂化能有关。我们认为,阴离子脱掺杂进入水溶液可发生溶剂化,从而使体系的能量降低,而脱掺杂进入有机电解液会使体系的能量升高,因而使得聚吡咯在有机电解液中还原时对阴离子的脱掺杂变得困难^[19]。

2 聚合物发光电化学池

聚合物发光电化学池(Polymer light-emitting electrochemical cell, 简称 LEC)^[20~22]是利用共轭聚合物电化学掺杂特性的聚合物电致发光器件,它是由裴启兵 1995 年在聚合物发光二极管(PLED)的基础上发展起来的。LEC 的结构与单层 PLED 基本相同,不同之处在于其共轭聚合物中掺入了固体电解质(离子传导聚合物和盐),这导致其发光原理与 PLED 有所不同。它施加电压后首先通过电化学掺杂形成 *p-i-n* 结构,然后发生空穴和电子分别从 *p*-型区域和 *n*-型区域向中间本征(*i*)区注入,在 *i*-区复合发光。本人自 1997 年到 Alan J. Heeger 实验室访问研究开始,进行了 LEC 的电致发光机理以及相关材料和器件的研究。

2.1 LEC 的组成、工作原理和发光特性

LEC 由荧光共轭聚合物和聚合物电解质的复合膜组成的活性层、夹在透明导电玻璃(ITO)正极和金

属铝负极之间所组成。图 1(a) 为 LEC 的活性层示意图。在 LEC 研究中使用得最多的荧光共轭聚合物为聚对苯撑乙烯 (PPV) 及其衍生物, 而使用的最具代表性的聚合物固体电解质是聚环氧乙烷 (PEO) 和锂盐的络合物, 其离子电导率在室温下为 10^{-6} S/cm 数量级^[23]。

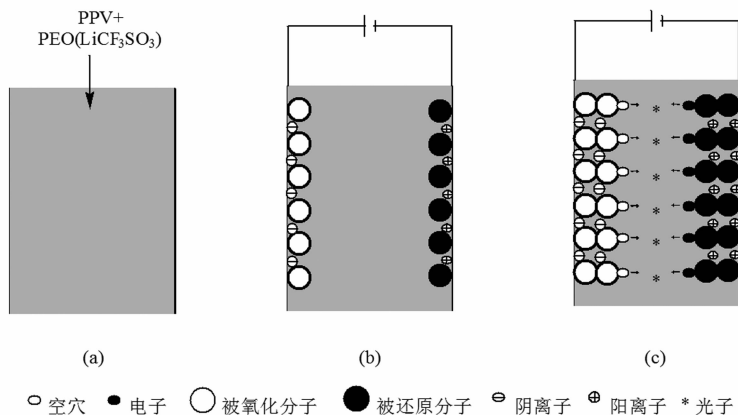


图 1 发光电化学池的结构和工作原理图

Figure 1 Device structure and working mechanism of polymer light-emitting electrochemical cells (LECs)

图 1(b) 和 (c) 为 LEC 的工作原理图。对于有代表性的组成为 ITO/MEH-PPV + PEO(LiCF₃SO₃)/Al 的 LEC, 当两电极上施加的电压超过 MEH-PPV 的 E_g/e (其中 E_g 是共轭聚合物的禁带宽度, e 是电子电荷) 时, 靠近 ITO 正极一侧的 MEH-PPV 被氧化发生 p -型掺杂, 靠近铝负极一侧的 MEH-PPV 被还原发生 n -型掺杂。同时, 活性层中的阳离子 Li^+ 向负极移动, 形成 n -型掺杂区的对阳离子; 阴离子 CF_3SO_3^- 向正极移动, 形成 p -型掺杂区的对阴离子。这样, 随着反应的进行, 在阳极和阴极附近将分别形成 MEH-PPV 的 p -型掺杂区和 n -型掺杂区, 并且两个掺杂区会逐渐向复合膜内部扩展; 而 p -型区和 n -型区中间的区域随着离子的移出逐渐变成 MEH-PPV 的本征 (i) 区域, 形成所谓的 $p-i-n$ 结。然后, 空穴与电子将通过 p -型和 n -型区注入内部 i 区并在其中复合发光。

我们通过交流阻抗法^[24]和循环伏安法^[25]对比研究了 LEC 和 PLED 的活性层结构在施工作电压后的变化, 发现对于 PLED, 器件电容不随施加电压而变, 而 LEC 的电容则与施加电压有关, 当施加电压达到电化学掺杂的电压之后, 其电容随电压的升高而增加 (本征区厚度减小), 这与形成 $p-i-n$ 结构相一致^[24]。我们的这一实验结果支持了 LEC 电化学掺杂形成 $p-i-n$ 结的工作机理。

LEC 的这一工作机理使其具有工作电压低、无需电极界面修饰层、无需使用低功函数活泼金属做负极从而提高其稳定性、正反方向电压下都可以发光、可以制备成表面型发光器件 [由于其活性层电阻较低 (有离子导电性)] 等突出优点。但是也存在活性层发光聚合物和聚合物电解质的相分离问题、发光响应速度慢 (涉及较慢的离子扩散过程)、发光亮度受限制 (施加电压不能太高、否则会发生共轭聚合物的过氧化降解反应) 等缺点。

2.2 兼具电子和离子导电性的荧光共轭聚合物

为了解决 LEC 中存在的发光共轭聚合物和聚合物电解质的相分离问题, 裴启兵和杨阳^[26,27]合成了一种新型的侧链带离子导电链段的荧光共轭聚合物 BDOH-PF。这等于把 LEC 复合膜中两种类型的聚合物结合成一种同时具有两种功能的聚合物, 从而可避免其相分离的问题。

我们合成了一类主链带离子导电链段和发光聚合物链段的双功能共聚物 (见图 2), 并将其应用到 LEC 器件中^[28~32], 这类聚合物也同样起到了避免分相和提高器件工作稳定性的目的。使用这些聚合物材料制备出了发兰绿光的 LEC 器件, 克服了传统 LEC 聚合物复合膜中非极性共轭发光聚合物和强极性聚合物电解质之间的分相问题, 提高了 LEC 器件的工作稳定性, 实现了 LEC 器件的低起亮电压和高的电致发光效率。这种发兰绿光的 LEC 器件起亮电压为 $2.6 \text{ V} \sim 2.8 \text{ V}$, 等于发光聚合物的禁带宽度 (除于

基本电荷);一种荧光链段含萘单元的共聚物(DMSN-TEO)的 LEC 器件电致发光效率达 $4.2\text{cd/A}^{[31]}$ 。

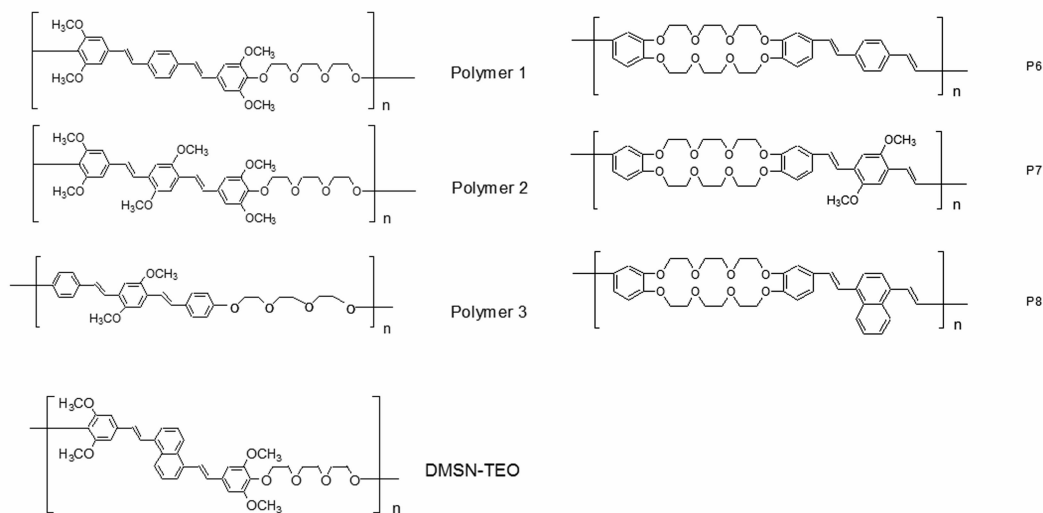


图 2 主链含离子导电单元的发光共轲聚合物的分子结构

Figure 2 Molecular structures of light-emitting conjugated polymers with main chain containing ionic-conducting units

2.3 具冷冻 $p-i-n$ 结的 LEC

LEC 在室温下是以 $p-i-n$ 结的动态方式运行的: $p-i-n$ 结随外加偏压的大小形成或者松弛。因为 $p-i-n$ 结在其变化过程中有离子的运动参与其中,因此 LEC 的响应速度比 PLED 要慢。另外,LEC 的电化学掺杂特性使其工作电压被局限于 5V 以下(超过 5V 会引起活性层荧光共轲聚合物的过氧化降解反应),从而使其亮度受到限制。为了克服这些缺点,郜军等于 1997 年发明了具有冷冻 $p-i-n$ 结的 LEC^[33,34],获得了良好的器件性能。

他们采用了传统的 LEC 器件构型:ITO/MEH-PPV+PEO(Li⁺)/Al。先在这一 LEC 上施加一个正向偏压(例如 4V),形成动态 $p-i-n$ 结。然后在保持这一偏压的条件下,将 LEC 冷却到离子传导聚合物(PEO)的玻璃态转化温度以下(<200K),使离子的运动完全冻结。撤销原来的偏压,由于离子不再移动,因此,低温下的 LEC 其掺杂状态和 $p-i-n$ 结结构不会发生变化,这样就制成了所谓的具有冷冻 $p-i-n$ 结的 LEC^[33]。如果保持离子“冻结”的低温条件,这种 LEC 就表现出典型的 PLED 行为:快的电致发光响应时间和高的亮度。同时保持了载流子注入高效、平衡,电致发光效率高,启动电压低等动态 $p-i-n$ 结 LEC 的优点。

本人通过交流阻抗法研究了冷冻 $p-i-n$ 结 LEC 的电子结构^[35],发现低温下离子扩散被冻结后,冷冻 $p-i-n$ 结 LEC 的确表现出 PLED 纯电子器件的交流阻抗特性:器件电容不随工作电压而变,阻抗图为标准的半圆。而当温度高于 PEO 的玻璃化转换温度之后,器件则表现出具有离子导电性的 LEC 的特性,阻抗图变成为压扁的半圆^[35]。

半导体器件在低温下操作总是不方便的。实现室温下的冷冻 $p-i-n$ 结 LEC 是解决问题的关键。我们采用熔点高于室温的离子液体作为电解质制备了室温准冷冻 $p-i-n$ 结 LEC,向 LEC 的实际应用迈出了坚实的一步。

我们合成了多种具有不同熔点的咪唑盐型离子液体(见图 3),并且用这些离子液体作电解质成功制备了 LEC^[36]。AFM 研究发现,采用这些离子液体作电解质确实改善了与荧光共轲聚合物之间的相容性。用 MEH-PPV 作发光材料、十二烷基取代的咪唑盐作电解质制备的 LEC 在 4V 下取得的外量子效率为 0.2%,与用 PEO-Li 盐作电解质制备的 LEC 性能相当。十六烷基取代的咪唑盐具有相对较高的熔点(83℃),将其用作电解质在 90℃施加电压形成 $p-i-n$ 结,然后降到室温离子移动“冻结”下制备了具有

室温准冷冻 *p-i-n* 结的 LEC。这种具有室温冻结的 LEC 显现出快的响应速度、宽的可操作稳定电位窗(可高达 10V)和高的电致发光效率(1.4% @10V)^[36]。用离子液体作电解质的另一大优点是离子液体不吸水(而通常使用的 PEO 具强吸水性),因此使得 LEC 的制备和表征所需实验条件大大简化。

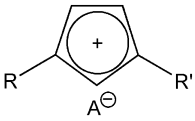


图 3 咪唑盐类离子液体的分子结构

Figure 3 Molecular structure of the imidazolium salts ionic liquid

3 共轭聚合物光伏材料

本体异质结聚合物太阳能电池(Bulk-heterojunction polymer solar cells, 简称 PSC)通常由共轭聚合物给体和可溶性富勒烯衍生物受体的共混活性层夹在 ITO 透明正极和低功函数金属负极之间所组成(见图 4a)^[37~40]。其光电转换的工作原理是:入射光透过透明电极照射到活性层之后,活性层中的给体或受体光伏材料根据其吸收特性吸收响应波长的光子产生激子(电子-空穴对),激子扩散到给体/受体界面,在那里给体中激子的电子从给体 LUMO(最低空分子轨道)能级转移到受体的 LUMO 能级上,而空穴保留在给体的 HOMO(最高占有分子轨道)能级上;同时受体中激子的空穴转移到给体的 HOMO 能级上,而电子保留在受体的 LUMO 能级上(有代表性的给体和受体的电子能级见图 4b),从而实现激子的电荷分离。然后,电子和空穴在器件内建电场的驱动下,分别沿受体和给体网络通道向负极和正极移动并被电极收集,形成光电流和光电压。表征 PSC 光伏性能的最重要手段是测量电流密度-电压(*J-V*)曲线,从 *J-V* 曲线可以读出开路电压(*V_{oc}*)、短路电流(*J_{sc}*)、计算出填充因子(*FF*)(见图 4c),从而可以计算出器件的光电能量转换效率(*PCE*):

$$PCE = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in}$$
其中 P_{in} 为输入光的功率。

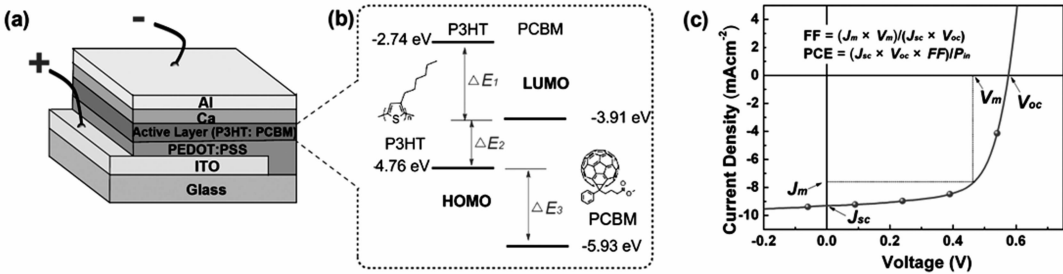


图 4 (a) 聚合物太阳能电池结构示意图; (b) 给体材料 P3HT 和受体材料 PCBM 的分子结构和电子能级; (c) 聚合物太阳能电池典型的电流-电压曲线以及器件短路电流密度(*J_{sc}*)、开路电压(*V_{oc}*)、填充因子(*FF*)和能量转换效率(*PCE*)。

Figure 4 (a) Device structure diagram of polymer solar cells; (b) Molecular structures and electronic energy levels of polymer donor P3HT and acceptor PCBM; (c) Typical current density-voltage (*J-V*) curve of the PSCs indicating short-circuit current density (*J_{sc}*), open-circuit voltage (*V_{oc}*), fill factor (*FF*) and power conversion efficiency (*PCE*).

PSC 与硅基太阳能电池相比具有器件结构简单、重量轻、可以通过低成本的溶液印刷方式制备成大面积柔性或半透明器件等突出优点。但是,能量转换效率低是阻碍 PSC 应用的主要问题,因此如何提高 PSC 的光电转换效率是该领域研究工作者最关心的问题,而提高效率的关键是高效给体和受体光伏材料。我的课题组在导电聚合物和聚合物电致发光器件的研究基础上,2000 年进入聚合物太阳能电池光伏材料和器件这一研究领域。

对于聚合物给体光伏材料,需要具有可见-近红外区宽和强的吸收、高的空穴迁移率、与受体匹配的电子能级以及适当较低的 HOMO 能级、可溶以及在共混活性层中能够与受体形成纳米尺度相分离的互穿网络结构^[38,39]。其中,较低的 HOMO 能级是为了得到较高的开路电压,因为光伏器件的开路电压与受体的 LUMO 能级与给体的 HOMO 能级之差正相关。宽和强的吸收、高的空穴迁移率、匹配的能级以及理想的互穿网络结构有可能提高器件的短路电流,同时,高的空穴迁移率以及好的活性层形貌也有望提高器件的填充因子。因此,高效共轭聚合物给体光伏材料研究的关键科学问题是设计和合成兼具上述性能的共轭高分子。我们针对此关键科学问题,以拓宽吸收、降低 HOMO 能级和提高空穴迁移率为出发点,在高效共轭共轭聚合物给体光伏材料方面取得了系列有影响的研究成果。

3.1 二维共轭聚合物给体光伏材料

为了拓宽聚噻吩衍生物的吸收光谱和提高其空穴迁移率,我们从扩大聚合物共轭程度出发,2004 年提出通过共轭支链来扩大聚噻吩的共轭程度,从而拓宽其吸收光谱和提高其空穴迁移率的思想,依据这一思想合成了一系列带共轭侧链的二维共轭聚噻吩衍生物^[41~53](见图 5)。该类聚合物具有宽的可见区吸收、较低的 HOMO 能级和较高的空穴迁移率,这些都有利于给体材料光伏性能的提高。一种带二(噻吩乙烯)共轭侧链的聚噻吩衍生物 PT8 呈现覆盖 350nm~650nm 的宽吸收,尤其是在 350nm~500nm 范围内的吸收较 P3HT 显著增强。以 PT8 为给体、PCBM 为受体的光伏器件效率达到 3.18%,为当时新型聚合物给体最高效率之一,比 P3HT 同样条件下的效率提高了 38%^[42]。

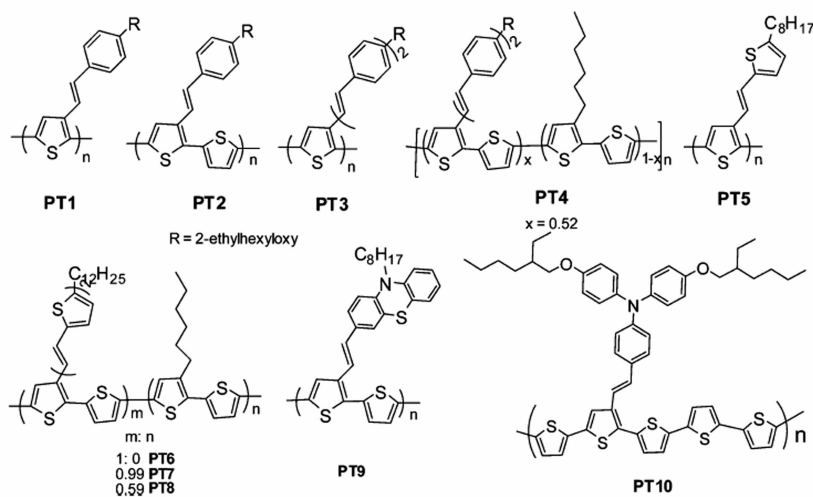


图 5 带共轭侧链的二维共轭聚噻吩衍生物分子结构

Figure 5 Molecular structures of 2D-conjugated polymer thiophenes with conjugated side chains

2009 年,这种二维共轭的概念被霍利军和侯剑辉等发展到了基于苯并二噻吩(BDT)给体单元和苯并噻二唑受体单元的 D-A 共聚物体系^[54],他们在 BDT 单元上下两边上引入两个噻吩共轭侧链,拓宽了聚合物的吸收、提高了空穴迁移率和聚合物给体材料的光伏性能。2010 年,我们与侯剑辉研究组合作,把窄带隙共聚物 PBDTTT(BDT 与带吸电子取代基的并噻吩(TT)的交替共聚物)中 BDT 单元上的烷氧基换成噻吩共轭侧链、合成了一系列二维共轭 PBDTTT 共聚物给体光伏材料^[55~59]。二维共轭聚合物 PBDTTT-C-T 与对应的烷氧基取代聚合物 PBDTTT-C 相比,空穴迁移率显著提高,吸收光谱有所拓宽、并且 HOMO 能级有所下移,从而使其光伏性能显著提高^[55](详细对比见表 5)。PBDTTT-C-T 的光伏效率达到 7.59%,为当年新型聚合物给体材料的最高效率之一。这种基于噻吩取代 BDT 单元的二维共轭聚合物现已发展成为一类有代表性的高效给体光伏材料。

表 5 二维共轭聚合物 PBDTTT-C-T 与对应的聚合物 PBDTTT-C 性质比较

聚合物	$\lambda_{\text{edge}}/$ nm	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/$ eV	HOMO/ eV	μ_{hole} (cm^2/Vs)	$V_{\text{oc}}/$ V	$J_{\text{sc}}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF/ %	PCE/ %
PBDTTT-C	776	1.60	−5.07	5×10^{-4}	0.70	15.51	59.2	6.43
PBDTTT-C-T	788	1.57	−5.11	2×10^{-1}	0.74	17.48	58.7	7.59

我们根据烷硫基取代可使聚噻吩吸收光谱红移的同时可使其 HOMO 能级下移的特点^[60],把烷硫基引入到二维共轭聚合物 PBDTTT 的噻吩共轭侧链上,合成了带烷硫基取代噻吩共轭侧链的二维共轭聚合物 PBDTT-S-TT^[61],如图 6 所示。我们还合成了烷氧基取代聚合物 PBDTT-O-TT(见图 6)作为对比。与烷基取代聚合物 PBDTT-TT 相比,PBDTT-O-TT 和 PBDTT-S-TT 的吸收光谱都发生了红移,但是 PBDTT-O-TT 的 HOMO 能级较 PBDTT-TT 上移 0.12eV,而 PBDTT-S-TT 的 HOMO 能级较 PBDTT-TT 下移 0.11eV。PBDTT-S-TT 的吸收红移和 HOMO 能级下移都有利于其光伏性能的提高。对于以 PC₇₀BM 为受体的光伏器件,基于烷硫基取代 PBDTT-S-TT 器件的开路电压和能量转换效率(PCE)分别从基于烷基取代的 PBDTT-TT 的器件的 0.78V 和 7.38%提高到 0.84V 和 8.42%^[61]。我们把这一烷硫基取代策略用于一个类似的并噻吩单元上带羰基侧链的二维共轭聚合物^[62]以及以烷硫基噻吩取代 BDT 为中心单元的可溶液加工的有机分子给体光伏材料^[63],都使他们的光伏性能得到显著提高。

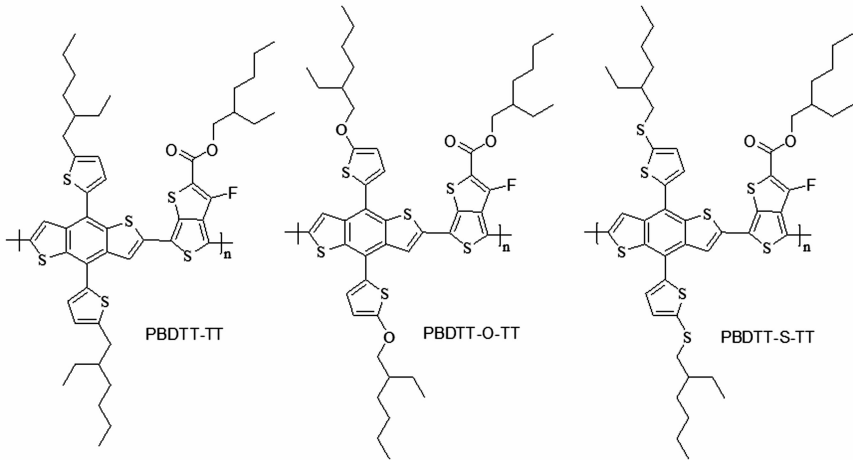


图 6 噻吩侧链上带烷基、烷氧基或烷硫基取代基的二维共轭聚合物 PBDTTT 的分子结构

Figure 6 Molecular structures of 2D-conjugated polymer PBDTTT with alkyl, alkoxy or alkylthio-substituted thiophene conjugated side chains

3.2 使用吸电子取代基降低聚合物 HOMO 能级提高光伏器件开路电压

如前所述,降低聚合物给体光伏材料的 HOMO 能级可以提高光伏器件的开路电压。吸电子基团取代则是降低共轭聚合物 HOMO 能级的有效方法。我们早在 2009 年就通过吸电子的酯基取代,把聚噻吩乙烯(PTV)衍生物的 HOMO 能级从烷基取代衍生物的 −5.05eV 下移到 −5.26eV,使用 PCBM 为受体的光伏器件的开路电压和能量转换效率分别从 0.54V 和 0.2%提高到 0.86V 和 2.01%^[64]。后来,我们又把这一策略应用到 HOMO 能级较高的聚噻吩衍生物 P3HT 上,在聚噻吩主链上引入吸电子的酯基取代基,将聚噻吩衍生物的 HOMO 能级从 P3HT 的 −4.9eV 左右降低到 −5.10eV,对应光伏器件的开路电压从使用 P3HT 的 0.6V 左右提高了 0.78V^[65]。

氟是电负性最强的元素,氟原子也是体积最小的吸电子取代基。氟原子取代不仅可以降低共轭聚合

物的 HOMO 能级,还能形成氢键增强聚合物链间相互作用,提高聚合物的空穴迁移率^[66,67]。我们也将氟取代应用到二维 D-A 共聚物上,合成了噻吩取代 BDT 与二氟取代苯并三唑的共聚物 J51^[68](见图 7)。与无氟取代的对应聚合物 J50 相比,吸收光谱变化不大,但是 HOMO 能级从 -5.13eV 降低到 -5.26eV,空穴迁移率从 $1.8\times10^{-3}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $2.4\times10^{-3}\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。使用 PC₇₀BM 为受体的光伏器件,氟取代聚合物给体材料的开路电压从无氟取代的 0.6V 左右提高到 0.75V 左右,能量转换效率也从不到 3% 提高到 6%^[68]。

3.3 二维共轭聚合物给体在非富勒烯聚合物太阳能电池中的应用

由于富勒烯类受体材料存在可见区吸收较弱、LUMO 能级过低、聚集态形貌热稳定性差、价格较昂贵等缺点,最近具有吸收和能级易于调控、形貌稳定性好等优点的非富勒烯(n-型有机半导体)受体光伏材料受到广泛关注,基于非富勒烯受体的聚合物太阳能电池的光伏性能得到迅速提升,能量转换效率已经超过了基于富勒烯受体的聚合物太阳能电池,展示了良好的发展前景。

我们与占肖卫研究组合作,早在 2007 年就开展了非富勒烯聚合物太阳能电池的研究^[69]。我们采用带共轭侧链的二维共轭聚噻吩为给体、占肖卫开发的基于茈萘亚胺的 n-型共轭聚合物为受体制备了全聚合物太阳能电池,能量转换效率达到 1%。通过材料和器件的进一步优化,我们把全聚合物太阳能电池的能量转换效率提高到 1.5%^[70]。最近,我们使用前面提到的氟取代二维共轭聚合物为给体、基于茈萘亚胺的 n-型共轭聚合物 N2200 为受体制备了全聚合物太阳能电池,利用给体和受体聚合物在可见-近红外区吸收互补的特点、以及它们能级匹配性好和能够形成良好的纳米尺度相分离的互穿网络结构的优势,将全聚合物太阳能电池的能量转换效率提高到 8.27%^[71](具体光伏性能见表 6)。这是迄今全聚合物太阳能电池能量转换效率的文献报道最高值。

表 6 我组最近报道的非富勒烯聚合物太阳能电池光伏性能

Table 6 Photovoltaic performance of the non-fullerene polymer solar cells recently reported from my research group						
给体	受体	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF	PCE/%	参考文献
J50	N2200	0.60	13.93	0.59	4.90	[71]
J51	N2200	0.83	14.18	0.70	8.27	[71]
J50	ITIC	0.71	12.93	0.53	4.80	[73]
J51	ITIC	0.82	16.47	0.69	9.26	[73]
J52	ITIC	0.72	13.11	0.58	5.51	[74]
J60	ITIC	0.91	16.33	0.60	8.97	[74]
J61	ITIC	0.89	17.43	0.615	9.53	[74]

2015 年,占肖卫等报道了以 IDT(indacenodithiophene)为中心单元的 n-型有机半导体受体材料 ITIC(见图 7),使用窄带隙的二维共轭聚合物 PTB7-Th 为给体制备非富勒烯聚合物太阳能电池的能量转换效率达到 6.80%^[72]。其后,ITIC 受到广泛关注,与多个中间带隙聚合物给体共混,都取得了高的能量转换效率。考虑到 J51 与 ITIC 也具有吸收互补和能级匹配性好的特点,同时,ITIC 还具有比聚合物受体 N2200 更强的长波长吸收,我们又将 J51 与 ITIC 共混制备了非富勒烯聚合物太阳能电池,并与无氟取代的聚合物 J50 做了对比。结果表明,使用 n-型有机半导体 ITIC 为受体制备的非富勒烯聚合物太阳能电池较使用聚合物受体 N2200 的全聚合物太阳能电池表现出更加优越的光伏性能,基于 J51/ITIC 的非富勒烯聚合物太阳能电池的能量转换效率达到 9.26%^[73](见表 6)。通过烷硫基侧链修饰,进一步降低了该类聚合物的 HOMO 能级,合成的聚合物 J61 的 HOMO 能级降至 -5.32eV,基于 J61/ITIC 的非富勒烯聚合物太阳能电池开路电压提高到 0.89V,能量转换效率达到 9.53%^[74](见表 6)。

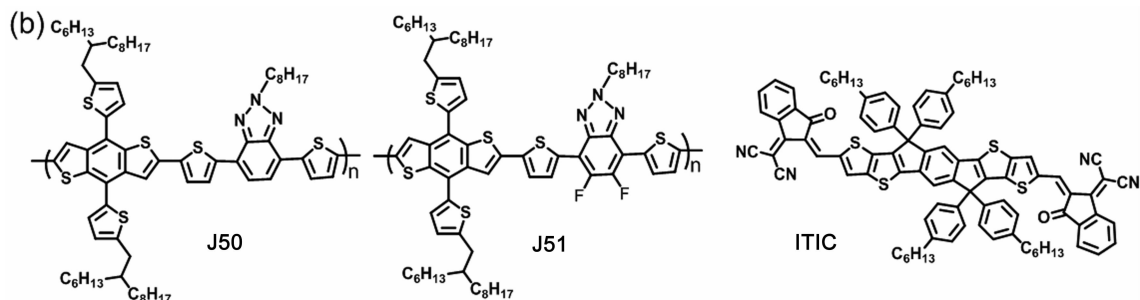


图 7 给体聚合物 J50、J51 和受体分子 ITIC 的分子结构

Figure 7 Molecular structures of polymer donors J50 and J51 and acceptor ITIC

4 结束语

我在中科院化学所 30 年共轭高分子的研究历程,基本上反映了整个导电聚合物研究领域国际上的研究发展趋势。从上世纪 80 年代掺杂态导电聚合物的研究、到上世纪 90 年代逐渐转移到以聚合物电致发光材料和器件(聚合物发光二极管 PLED 和聚合物发光电化学池 LEC)的研究为主、再到 2005 年之后又逐渐向共轭聚合物光伏材料和聚合物太阳能电池的研究方向调整。现在看来,共轭聚合物光伏材料和聚合物太阳能电池是共轭聚合物光电子器件中最有希望获得实际应用的研究方向。我非常庆幸自己 2000 年较早进入这一研究领域,并享受了这一领域快速发展和自己课题组做出的点滴贡献带来的喜悦和乐趣。

下一步我和我的研究组的研究工作重点将放在推进聚合物太阳能电池的实际应用上。为此,我们将通过开发新型给体和受体光伏材料进一步提升聚合物太阳能电池的能量转换效率和稳定性,开展大面积以及柔性和半透明聚合物太阳能电池的制备工艺、光伏性能和稳定性的研究,开展柔性透明电极的研究。实现聚合物太阳能电池的商业化应用是我的人生目标和梦想,我将为实现这一梦想而努力。

致谢 在回顾我在化学所 30 年的研究历程时,我首先要感谢我的博士后导师钱人元先生,感谢他把我领入导电高分子和共轭聚合物光电子材料和器件这一激动人心的研究领域!钱先生认认真真做学问的学风也是我学习的榜样。我要特别感谢曹镛老师,在我博士后研究期间钱先生把我放在曹镛老师课题组,当时我的家属从农村来到北京,遇到种种难办的问题(妻子的工作安排和儿子入学)都得到了曹老师的大力帮助,使我解除了后顾之忧。我博士后出站,曹老师又把我留在他的课题组工作,使我有幸成为化学所的一名正式研究人员。我还要感谢在化学所从事博士后研究时负责博士后工作的人教处彭新兰老师和景胜清老师等,她们也为我我和我的家庭给予了多方面的支持和帮助。我还要感谢这 30 年来化学所历任领导和管理部门老师对我的关心和帮助,尤其要感谢万立骏所长的关心、支持和热情帮助!当然,我还要感谢我的学生和课题组成员的努力和贡献!为本文提到的研究成果做出贡献者主要有:导电聚吡咯电化学方面欧阳建勇,LEC 方面杨春和、孙清江和何谷峰,共轭聚合物给体光伏材料方面侯剑辉、谭占鳌、周二军、邹应萍、霍利军、何有军、张茂杰、崔超华、闵杰、宾海军等,非富勒烯聚合物太阳能电池方面张志国、高亮等。此外,也要感谢我的几位长期合作者,包括北京大学肖卫教授、北京化工大学王海桥教授和湘潭大学谭松庭教授等。

最后,我要感谢国家自然科学基金委对我研究工作的支持!这 30 年来我以课题负责人获得国家自然科学基金项目包括一个化学部重大项目子课题 29992530-4,1 个材料学部重点项目 50633050,1 个信息学部国际合作两个基底项目 60410149,1 个化学部中美双边国际合作项目 20821120293,9 个面上(或重大研究计划的培育)项目 29070184,29474182,29673051,69986001,50373050,20574078,20874106,91023039,91433117。此外,我也曾获得中国科学院(知识创新工程重要方向项目 KGXC2-YW-399+9-1 和 CAS-CSIRO 中澳国际合作项目 GJHZ1124)和科技部(参加)的一些项目的资助,这里一并致谢。

参考文献:

[1] Shirakawa H, Louis E L, MacDiarmid A G, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1977, 578~580.

- [2] Diaz A F, Kanazawa K K, Gardini G P. J Chem Soc, Chem Commun, 1979, 635~636.
- [3] 李永舫. 电化学, 2004, 10: 369~378.
- [4] Ouyang J Y, Li Y F. Polymer, 1997, 38: 1971~1976.
- [5] Li Y F, Yang J. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 2739~2744.
- [6] Li Y F, He G F. Synth Met, 1998, 94: 127~129.
- [7] Ouyang J Y, Li Y F. Polymer, 1997, 38: 3997~3999.
- [8] Li Y F, Ouyang J Y. Synth Met, 2000, 113: 23~28.
- [9] Genies E M, Bidan G, Diaz A F. J Electroanal Chem, 1983, 149: 101~113.
- [10] Qian R Y, Pei Q B, Huang Z T. Makromol Chem, 1991, 192: 1263~1273.
- [11] Li Y F, Qian R Y, Imaeda K, Inokuchi H. Polym J, 1994, 26: 535~568.
- [12] Li Y F, Fan Y F. Synth Met, 1996, 79: 225~227.
- [13] Li Y F. J Electroanal Chem, 1997, 433: 181~186.
- [14] Li Y F, Qian R Y. Synth Met, 1989, 28: c127~c132.
- [15] Li Y F, Qian R Y. Synth Met, 1988, 26: 139~151.
- [16] Li Y F, Qian R Y. J Electroanal Chem, 1993, 362: 267~272.
- [17] Li Y F, Liu Z F. Synth Met, 1998, 94: 131~133.
- [18] Li Y F, Qian R Y. Electrochim Acta, 2000, 45: 1727~1731.
- [19] Li Y F. Electrochim Acta, 1997, 42: 203~210.
- [20] Pei Q B, Yu G, Zhang C, et al. Science, 1995, 269: 1086~1088.
- [21] Pei Q B, Yang Y, Yu G, et al. J Am Chem Soc., 1996, 118: 3922~3929.
- [22] 李永舫, 裴启兵. 高分子通报, 1997, 8~13.
- [23] Walker C W Jr, Salomon M. J Electrochem Soc, 1993, 140: 3409~3412.
- [24] Li Y F, Gao J, Yu G, et al. Chem Phys Lett. 1998, 287: 83~88.
- [25] Li Y F, Cao Y, Gao J, Wang D L, Yu G, Heeger A J. Synth Met, 1999, 99: 243~248.
- [26] Pei Q B, Yang Y. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7416~7417.
- [27] Yang Y, Pei Q B. J Appl Phys, 1997, 81: 3294~3298.
- [28] Yang C H, He G F, Wang R Q, Li Y F. Mol Cryst Liq Cryst, 1999, 337: 473~476.
- [29] Sun Q J, Wang H Q, Yang C H, Li Y F. Synth Met, 2002, 128: 161~165.
- [30] Sun Q J, Wang H Q, Yang C H, Wang X G, Liu D S, Li Y F. Thin Solid Film, 2002, 417: 14~19.
- [31] Sun Q J, Wang H Q, Yang C H, Li Y F. J Mater Chem, 2003, 13: 800~806.
- [32] Sun Q J, Wang H Q, Yang C H, Li Y F. Synth Met, 2003, 137: 1087~1088.
- [33] Gao J, Yu G, Heeger A J. Appl Phys Lett, 1997, 71: 1293~1295.
- [34] Gao J, Li Y F, Yu G, et al. J Appl Phys, 1999, 86: 4594~4599.
- [35] Li Y F, Gao J, Wang D L, et al. Synth Met, 1998, 97: 191~194.
- [36] Yang C H, Sun Q J, Qiao J, Li Y F. J Phys Chem B, 2003, 107: 12981~11988.
- [37] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270: 1789~1791.
- [38] 李永舫, 何有军, 周祎. 聚合物太阳能电池材料和器件, 化学工业出版社, 北京, 2013 年.
- [39] Li Y F. Acc Chem Res, 2012, 45: 723~733.
- [40] Zhang Z G, Li Y F. Sci China Chem, 2015, 58: 192~209.
- [41] Hou J H, Yang C H, Li Y F. Synth Met, 2005, 153: 93~96.
- [41] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, He Y J, Yang C H, Li Y F. J Am Chem Soc, 2006, 128: 4911~4916.
- [42] Hou J H, Yang C H, He C, Li Y F. Chem Commun, 2006, 871~873.
- [43] Hou J H, Huo L J, He C, Yang C H, Li Y F. Macromolecules, 2006, 39: 594~603.
- [44] Hou J H, Tan Z A, He Y J, Yang C H, Li Y F. Macromolecules, 2006, 39: 4657~4662.
- [45] Zhou E J, Tan Z A, Huo L J, He Y J, Yang C H, Li Y F. J Phys Chem B, 2006, 110: 26062~26067.
- [46] Zhou E J, Hou J H, Yang C H, Li Y F. J Polym Sci A: Polym Chem, 2006, 44: 2206~2214.
- [47] Zhou E J, He C, Tan Z A, Hou J H, Yang C H, Li Y F. J Polym Sci A: Polym Chem, 2006, 44: 4916~4922.
- [48] Zou Y P, Wu W, Sang G Y, Yang Y, Liu Y Q, Li Y F. Macromolecules, 2007, 40: 7231~7237.
- [49] Li Y F, Zou Y P. Adv Mater, 2008, 20: 2952~2958.
- [50] Huang Y, Wang Y, Sang G Y, Zhou E J, Huo L J, Liu Y Q, Li Y F. J Phys Chem B, 2008, 112: 13476~13482.

- [51] Zhang Z G, Zhang S, Min J, Cui C, Zhang J, Li Y F. *Macromolecules*, 2012, 45: 113~118.
- [52] Zhang Z G, Zhang S, Min J, Cui C, Geng H, Shuai Z G, Li Y F. *Macromolecules*, 2012, 45: 2312~2320.
- [53] Huo L J, Hou J H, Yang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1500~1503.
- [54] Huo L J, Zhang S, Guo X, Xu F, Li Y F, Hou J H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9697~9702.
- [55] Huang Y, Huo L J, Zhang S, Guo X, Han C C, Li Y F, Hou J H. *Chem Commun*, 2011, 47: 8904~8906.
- [56] Huo L J, Guo X, Zhang S Q, Li Y F, Hou J H. *Macromolecules*, 2011, 44: 4035~4037.
- [57] Huang Y, Guo X, Liu F, Huo L J, Chen Y, Russell T P, Han C C, Li Y F, Hou J H. *Adv Mater*, 2012, 24: 3383~3389.
- [58] Chen J D, Cui C H, Li Y Q, Zhou L, Ou Q D, Li C, Li Y F, Tang J X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1035~1041.
- [59] Huo L J, Zhou Y, Li Y F. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 925~931.
- [60] Cui C H, Wong W Y, Li Y F. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2276~2284.
- [61] Cui C H, He Z C, Wu Y, Cheng X, Wu H B, Li Y F, Cao Y, Wong W Y. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 885~891.
- [62] Cui C H, Guo X, Min J, Guo B, Cheng X, Zhang M J, Brabec C J, Li Y F. *Adv Mater*, 2015, 27: 7469~7475.
- [63] Huo L J, Chen T L, Zhou Y, Hou J H, Chen H Y, Yang Y, Li Y F. *Macromolecules*, 2009, 42: 4377~4380.
- [64] Zhang M J, Guo X, Yang Y, Zhang J, Zhang Z G, Li Y F. *Polym Chem*, 2011, 2: 2900~2906.
- [65] Price S C, Stuart A C, Yang L, Zhou H, You W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4625~4631.
- [66] Zhou H, Yang L, Stuart A C, Price S C, Liu S, You W. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2995~2998.
- [67] Min J, Zhang Z G, Zhang S, Li Y F. *Chem. Mater*, 2012, 24: 3247~3254.
- [68] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246~7247.
- [69] Tan Z A, Zhou E J, Zhan X W, Wang X, Li Y F, Barlow S, Marder S R. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: Art. No. 073309.
- [70] Gao L, Zhang Z G, Xue L, Min J, Zhang J, Wei Z X, Li Y F. *Adv Mater*, 2016, 28: 1884~1890.
- [71] Lin Y Z, Wang J, Zhang Z G, Bai H, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170~1174.
- [72] Gao L, Zhang Z G, Bin H J, Xue L, Yang Y, Wang C, Liu F, Russell T P, Li Y F. *Adv Mater*, 2016, DOI: 10.1002/adma.201601595.
- [73] Bin H J, Zhang Z G, Gao L, Chen S, Zhong L, Xue L, Yang C, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4657~4664.

From Conducting Polypyrrole to Conjugated Polymer Photovoltaic Materials ——My 30 Years Research Carrier on Conjugated Polymers in ICCAS

LI Yong-fang^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Laboratory of Advance Optoelectronic Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials
Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract, This article briefly introduces my 30 years research carrier on conjugated polymers in Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS). The achievements mentioned here mainly focus on the fields of conjugated polymers, including the electrochemistry of conducting polypyrrole (PPy), polymer light-emitting electrochemical cells (LECs) and conjugated polymer donor materials for polymer solar cells (PSCs).

In the field of electrochemistry of conducting PPy, I and my group systematically studied the electrochemical preparation and electrochemical properties of conducting PPy. We elucidated the effects of various electropolymerization conditions on conductivity and mechanical properties of the as-prepared PPy films. We found that donor number of the electrolyte solvents greatly influences the conductivity of the as-prepared PPy films; the smaller the donor number of the electrolyte solvent, the greater the electric conductivity of the as-prepared PPy films. Very smooth conducting PPy films with high mechanical strength were prepared by using non-ionic surfactant additive in the aqueous electrolyte solution. For the reaction mechanism of pyrrole electropolymerization, I proposed and confirmed the solution-participated cation-radical electropolymerization mechanism, and deduced a kinetic equation for the pyrrole electropolymerization reaction. We also

found that there are two doping structures (main chain oxidized with counter-anions doping structure and the proton-acid doping structure) in the conducting PPy films prepared from NaNO_3 aqueous solution. We studied and elucidated mechanisms of the reduction and re-oxidation of conducting PPy films in aqueous solutions, and the mechanisms of the first reduction and re-oxidation of conducting PPy films in organic electrolyte solutions.

In the studies of LECs, I confirmed the electrochemical doping mechanism and the formation of *p-i-n* structure of the LECs after applying voltage higher than E_g/e of the luminescent conjugated polymers by ac impedance measurements. We synthesized a series of luminescent and ionic conductive conjugated polymers with main chain containing ionic-conducting units, and the phase separation problem in the LECs was avoided by using the bi-functional polymers as the luminescent polymers in the LECs. We fabricated quasi-frozen junction LECs by using ionic liquid as electrolyte salt in the active layers of LECs which improved the electroluminescent properties of the LECs significantly.

In the studies of conjugated polymer donor materials for PSCs, we proposed a molecular design strategy of two-dimension (2D)-conjugated polymers with conjugated side chains to broaden the absorption and enhance the hole mobility of the conjugated polymers for improving its photovoltaic performance. We synthesized a series of 2D-conjugated polythiophenes with conjugated side chains which show broader absorption, higher hole mobility and improved photovoltaic performance. Then the 2D-conjugation strategy was further extended to the narrow bandgap 2D-conjugated PBDDTTs by attaching thiophene conjugated side chains on benzodithiophene (BDT) units. We introduced alkylthio substituents on the thiophene conjugated side chains of the 2D-conjugated PBDDTTs and further improved their photovoltaic properties. Finally, I introduced our recent research progress on non-fullerene PSCs based on our 2D-conjugated polymers as donor and narrow bandgap n-type organic semiconductor as acceptor.

Key words: Conjugated polymers; Conducting polypyrrole; Electrochemical polymerization; Polymer light-emitting electrochemical cells; Conjugated polymer photovoltaic materials