

共轭聚合物发光电池*

李永舫

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

裴启兵

(UNIAX Corporation, 6780 Cortona Drive, Santa Barbara, CA 93117, USA)

提要 共轭聚合物发光电池是最近出现的一种新型电致发光器件, 它是由两个电极和夹在其间的一层共轭聚合物发光材料和聚合物固体电解质的复合膜所组成。与聚合物发光二极管相比, 具有稳定性好、工作电压低等突出优点, 具有广阔的应用前景。本文综述了这类发光电池的组成、工作原理和研究进展, 并提出了一些与其相关、值得深入研究的导电聚合物电化学和电子过程的基础理论问题。

关键词 发光电池, 导电聚合物, 聚合物电解质, 电致发光

自从 1990 年英国科学家 Burroughes 等制成共轭聚合物发光二极管 (Light-emitting diode, LED)^[1]以来, 由于其在大屏幕显示等方面存在广阔的应用前景, 在世界范围内掀起了一股研究热潮, 短短几年内就研制出了从橙色光到蓝光不同发光波段的 LED^[1~7], 其发光量子效率也从开始时的 0.05%^[1]提高到 1% 左右^[8,9], 最高甚至达 4%^[6], 对其发光机理也进行了深入研究^[10]。然而, 由于 LED 工作时的电荷载流子空穴和电子是分别由阳极和阴极隧道注入发光共轭聚合物的价带和导带而形成的, 这就要求阴极必须使用功函数低的活泼金属 (如 Ca^[2,11]等), 因而存在工作寿命短、不稳定等缺点。另外, LED 中共轭聚合物电导很低, 因而还存在工作电压高等问题。这些都限制了 LED 的实际使用和发展。裴启兵等发明的共轭聚合物固体发光电池 (Light-emitting electrochemical cell, LEC)^[12,13]克服了 LED 的上述缺点, 为高性能聚合物发光器件的研制开辟了新的途径。

LEC 是在两电极之间夹入一层含有可氧化还原掺杂的荧光共轭聚合物和离子导电的聚合物固体电解质的复合膜, 当电池两极加上适当电压时, 共轭聚合物在正极上被氧化而 p-型掺杂, 在负极上被还原而 n-型掺杂, 形成的

两种电荷载流子向内部扩散形成 p-n 结并复合发光。这种 LEC 的载流子是通过电极上的氧化还原反应产生的, 因而电极材料不必使用活泼金属; 同时由于共轭聚合物掺杂后呈导电态, 因而 LEC 的工作电压低, 与共轭聚合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级相近, 一般 2~4V, 大大低于 LED 的工作电压。因此, LEC 去年在美国“科学”周刊发表^[13]时受到高度评价^[14]。最近 LEC 研究又取得了一些重要进展^[15~18], 显示了强劲的发展势头。为了促进我国聚合物发光器件的研究和应用, 本文就 LEC 的组成和工作



李永舫 研究员, 博士生导师, 物理化学专业。1948 年 8 月生于重庆, 1966 届高中, 1977 级大学 (华东化工学院抗菌素专业), 1982 年在华东化工学院化学系获硕士学位, 1986 年在复旦大学化学系获博士学位。1986 年 8 月至 1988 年 8 月在中科院化学所做博士后, 然后留化学所工作。1988 年 10 月至 1991 年 4 月曾去日本文部省分子科学研究所做访问学者。主要研究方向: 导电聚合物和电化学。曾获国家自然科学基金二等奖 (1995 年)、中国科学院自然科学一等奖 (1993 年) 和国家教委科技进步二等奖 (1987 年)。

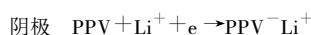
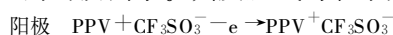
* 国家自然科学基金资助项目。

原理、荧光共轭聚合物的制备、LEC 的基本性质以及最新研究进展进行了综述。

1 LEC 的组成和工作原理

共轭聚合物 LEC 是在 LED 的基础上提出的,出发点是利用导电聚合物的电化学掺杂性质,实现共轭聚合物的电化学 p 型和 n 型掺杂,从而改变 LED 对活泼金属阴极的依赖性。要实现电化学掺杂,就必须使两电极之间的聚合物膜具备离子导电性,因此使用了掺有固体电解质的复合膜。聚对苯乙炔(PPV)是 LED 和 LEC 中使用的最具代表性的荧光共轭聚合物,它既可被氧化而 p 型掺杂,又可被还原而 n 型掺杂。未掺杂 PPV 为半导体,其电导率在 10^{-12}S/cm 以下,但掺杂的 PPV 可达到 10^1S/cm 数量级^[19]。聚环氧乙烷(PEO)和锂盐的络合物是最具代表性的聚合物固体电解质,其离子电导率室温下 10^{-6}S/cm 数量级。除 PPV 外,可用于制备 LEC 的荧光共轭聚合物还有 PPV 的一些衍生物(如 MEH-PPV^[15]等)以及聚噻吩(PTh)、聚对苯(PPP)和它们的衍生物等。图 1(a)为 LEC 的结构示意图。它是在导电玻璃上用旋转涂膜法制备一层 PPV + PEO(LiCF₃SO₃)复合膜,然后再在复合膜上真空镀 Al 膜制成。复合膜中 3 种成分 PPV、

PEO 和 LiCF₃SO₃ 的质量比为 1:1:0.18,其离子电导 22℃时约 $1 \times 10^{-7}\text{S/cm}$, 80℃时约 $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 。图 1(b)和(c)为 LEC 的工作原理图。取 ITO 电极为正极、Al 为负极,两电极上施加电压超过 E_g/e (其中 E_g 为 PPV 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级)时,靠近正极(阳极)一侧的 PPV 被氧化而 p 型掺杂,负极(阴极)一侧的 PPV 被还原而 n 型掺杂。同时,复合膜中的阳离子 Li⁺向负极移动,形成 n 型掺杂区的对阳离子;阴离子 CF₃SO₃⁻向正极移动,形成 p 型掺杂区的对阴离子。其反应式可表示为:



这样,随着反应的进行,在正极和负极附近将分别形成 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。同时, Li⁺和 CF₃SO₃⁻不断向负极和正极迁移,形成掺杂对离子。这时,由于掺杂态 PPV 具高的导电性, ITO/PPV⁺CF₃SO₃⁻界面以及 Al/PPV⁻Li⁺界面将变为欧姆接触,发生在 p 型区和 n 型区上的电压降也将非常小,外部施加电压将主要落到 p 型区和 n 型区之间。当两个掺杂区向内扩展至相互接触时,在其界面上就会形成 p-n 结,然后 p 型载流子和 n

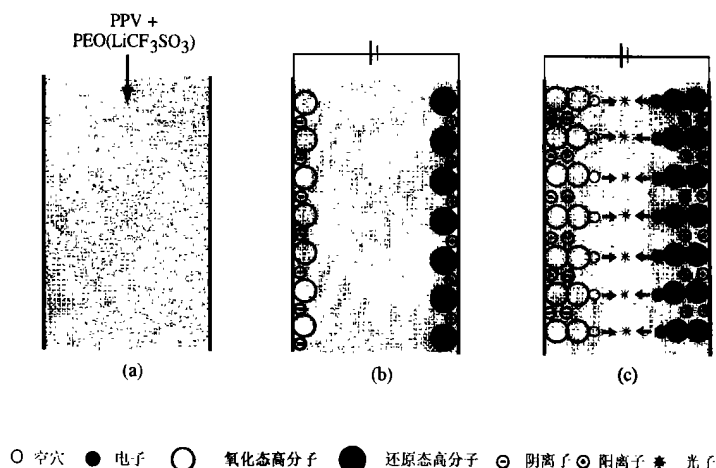


图 1 发光电池结构和工作原理图

(a) 发光电池结构; (b) 正极侧的氧化和负极侧的还原; (c) 发光

一型载流子复合而发光,如图 1(c)所示。一旦 p-n 结形成之后,复合膜中的离子不再移动,这时 LEC 蜕变成以 p-型掺杂 PPV 为阳极、n-型掺杂 PPV 为阴极的 LED。

根据 LEC 的上述工作原理,其两个电极可以使用同样的惰性金属,并且原则上其复合膜厚度对发光性能影响不大。因此,除了上述夹心型 LEC 外,还可以制备成表面型 LEC^[13,15]。图 2(a)为表面型 LEC 的结构示意图。它是在玻璃基底表面镀两个相距 15 μm 的金膜电极,金电极的宽度也是 15 μm,然后上面制备一层 PPV+PEO(LiCF₃SO₃)复合膜,组成与夹心



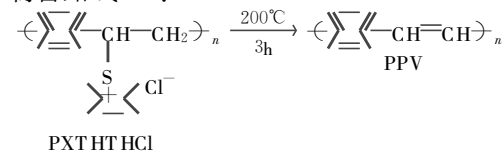
图 2 表面型发光电池
(a) 结构; (b) 发光时的显微照片

型 LEC 相同,其厚度为(0.2~0.3) μm。这样,当在两个金电极之间施加电压超过 E_g/e 时,与夹心型 LEC 相同,在正极附近 PPV 发生 p-型掺杂,负极附近发生 n-型掺杂,然后在中间某处形成 p-n 结,p-型和 n-型载流子复合而发光,此时可以在表面上看到一条明亮的发光带,如图 2(b)所示。这种表面型 LEC 为将来数字等图形显示提供了方便,也可用于研究

LEC 中载流子产生和传输动力学以及 p-n 结形成的机理。

2 LEC 中聚合物复合膜的制备

LEC 的关键组成是荧光共轭聚合物和聚合物固体电解质的复合膜,制备 LEC 的成败以及 LEC 性能的优劣主要取决于这层复合膜的组成和结构。复合膜中的聚合物固体电解质 PEO 和锂盐一般是直接购买的商品,所以复合膜的制备方法主要取决于荧光共轭聚合物的制备和性质。目前使用的 PPV 主要采用预聚体制备路线^[20]:



PXTHTHCl 为 PPV 预聚体。PPV 发光电池复合膜的制备方法是将 50 mg PXTHTHCl、50 mg PEO 和 8.9 mg LiCF₃SO₃ 溶于 10 ml 含 1/5 水的乙腈中,含水量的多少对制备均匀的复合膜非常重要^[15]。然后采用旋转涂膜的方法在 ITO 导电玻璃上制膜,旋转速度为 800 r/min。这样制得的膜在 N₂ 气氛下 200 °C 处理 3h 即将预聚体转换成 PPV,得到 LEC 复合膜。

对于可溶性的荧光共轭聚合物(比如 MEH-PPV),则可直接溶液旋转涂膜。MEH-PPV 的溶剂使用吡啶。旋转涂膜后(70~80)°C 加热数小时以除去溶剂;或使用环己酮溶剂,在惰性气氛下旋转涂膜,然后 65 °C 下 12h 除溶剂,制成 LEC 复合膜^[16]。

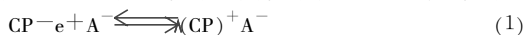
制备复合膜的一个关键是使非极性电子导电聚合物 PPV 等和极性离子导电聚合物 PEO 充分均匀混合,使两相之间能在纳米尺度复合,形成相互穿透的互连网络。后面将介绍的使用添加剂的方法,使这种两相之间的复合大大改观,从而显著地提高了 LEC 的性能^[16]。

3 导电聚合物的电化学氧化还原特性

LEC 工作原理的一个最主要特点是荧光共轭聚合物的氧化掺杂(p-型)和还原掺杂(n-型),这一过程牵涉到导电聚合物的氧化还原

反应。因此,充分认识导电聚合物电化学特性和氧化还原反应机理,对于了解 LEC 性能与复合膜组成和结构的关系非常重要。

导电聚合物自 70 年代发现以来,其可逆的氧化还原和电致变色等性能,展示了在二次电池、电色显示等方面的应用前景,因此其电化学性质备受重视。尤其是对聚吡咯、聚苯胺等在空气中稳定的导电聚合物,已进行了大量的研究^[21,22]。研究表明,各种导电聚合物都可以被氧化而 p 型掺杂,其电化学氧化过程伴随着对阴离子的掺杂,或掺杂阳离子的脱掺杂:



其中 CP 代表导电聚合物。当阴离子不是很大并且与 CP 主链相互作用不是很强时,发生反应(1);但当 A^- 很大或者与 CP 主链相互作用很强时,则发生反应(2)。导电聚合物 p 型掺杂后,便从中性的绝缘态或半导态变为氧化掺杂的导电态,吸收光谱也会随氧化掺杂的进行而发生变化,在可见光和近红外光区出现吸收峰。

Eckhardt 等用电化学电位谱 (Electrochemical Potential Spectroscopy, ECPS) 研究了 PPV 等的电化学氧化还原电位和 E_g 的关系,得到了相当一致的结果^[23]。EPCS 的实验结果将对阐明 LEC 的工作电压以及正负极上电化学反应的难易具有重要作用。

已进行的导电聚合物电化学研究,绝大多数是对氧化(p 型)掺杂的研究,对还原(n 型)掺杂研究很少,这与 n 型掺杂要求条件苛刻和不稳定有关。对荧光共轭聚合物 n 型掺杂的电化学特性、光谱变化、电导变化等的研究将对深入认识 LEC 的工作原理和稳定性具有重要意义,是今后应该开展的一个研究方向。

4 LEC 发光特性

LEC 最突出的发光特性就是正向偏压和反向偏压的发光对称性,其 $I-V$ 曲线则表现为中心对称性^[15](见图 3),整流比接近于 1;而 LED 的 $I-V$ 曲线呈现典型的 Schottky 特性,

其整流比可高达 $10^4 \sim 10^6$ ^[2,20]。LEC 和 LED 这一区别正是它们不同工作原理的反映,也说明 LEC 发光与电极的功函数没有关系,这也是 LEC 的一个突出优点。

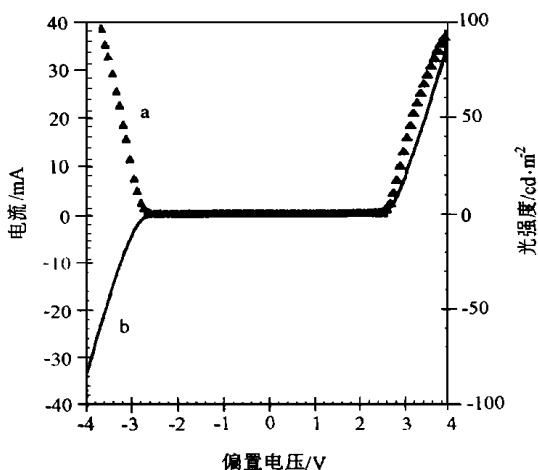


图 3 发光电池的电压—电流—发光强度关系
(a) 发光强度; (b) 电流

LEC 电致发光的另一个突出特点就是发光起始工作电压 V_{on} 与共轭聚合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级 E_g 接近, $V_{on} = E_g/e$, 复合膜厚度影响不明显。比如,当 LEC 以 MEH-PPV 为共轭荧光聚合物时,偏置电压 $V = 2.1V$ 时开始发光,在 $\pm 4V$ 时,发光强度达 100 cd/m^2 ,颜色为橙红色,发光量子效率 1%。LEC 的这一优点使得发光器件的能量效率大大提高,并可增加器件的寿命。

LEC 的发光颜色取决于复合膜中荧光共轭聚合物的 E_g ,这一点与 LED 相同:MEH-PPV 发橙红色光,PPV 发绿色光,PPP 发蓝色光等。

5 最新研究进展

LEC 近一年来主要在改善荧光共轭聚合物相和离子导电聚合物相之间的相容性、提高复合膜的离子电导、加快 LEC 的响应时间等方面进行努力,取得了一些可喜的结果。

5.1 表面活性剂型添加剂

LEC 中的聚合物复合膜由非极性的荧光

光;而当施加反向电压时,p-n结处于PPV层内,LEC发绿色光。

这一研究也表明,由于电子和空穴注入和传输的不对称性,LEC中的p-n结并不是位于复合膜的正中央,而是靠近阴极侧。

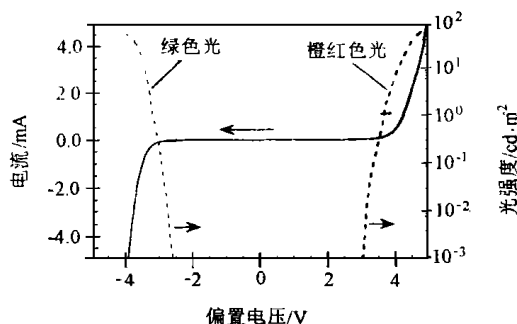


图5 ITO/PPV+PEO(Li⁺)/MEH-PPV+PEO(Li⁺)/Al 发光电池的电压-电流-发光强度和颜色的关系

6 LEC 中的基础理论问题

LEC 的出现,为电化学家、半导体物理学家和高分子学家提出了一些新的有趣的基础理论问题和研究课题:

(1)聚合物复合膜电化学氧化和还原反应的动力学;

(2)电荷载流子在聚合物复合膜中的扩散动力学;

(3)p-n结的形成机理、结构特征及其与偏置电压的关系;

(4)LEC 的发光机理;

(5)复合膜中荧光共轭聚合物和聚合物固体电解质之间的相互作用、网络结构特征及其对电子传导和离子传导的影响。

总之,LEC 在短短一年多时间里已取得迅速发展,展示了诱人的应用前景。我们相信,随着新型聚合物材料的出现和 LEC 中基础理论

问题的阐明,LEC 必将获得更大的发展,迎来世界范围的研究和开发热潮。

7 参考文献

- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. *Nature*, 1990, 347, 539
- Braun D, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1991, 58, 1982
- Bradley D D C. *Synth Met*, 1993, 54, 401
- Grem G, Leising G. *Synth Met*, 1993, 55~57, 4105
- Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993, 26, 1188
- Parker I D, Pei Q B, Marrocco M. *Appl Phys Lett*, 1994, 65, 1272
- Pei Q B, Yang Y. *Chem Mater*, 1995, 7, 1568
- Burn P L, Holmes A B, Kraft A, Bradley D D C, Brown A R, Friend R H, Gymer R W. *Nature*, 1992, 356, 47
- Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H, Friend R H, Burn P L, Holmes A B, Kraft A. *Appl Phys Lett*, 1992, 61, 2793
- Parker I D. *J Appl Phys*, 1994, 75, 1656
- Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, Klavetter F, Colaneri N, Heeger A J. *Nature*, 1992, 357, 477
- Pei Q B, Klavetter F. *US*, 08/268763. 1994
- Pei Q B, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J. *Science*, 1995, 269, 1086
- Service G F. *Science*, 1995, 269, 1042
- Pei Q B, Yang Y, Yu G, Zhang C, Heeger A J. *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 3922
- Cao Y, Yu G, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1996, 68, 3218
- Pei Q B, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 1996, in press
- Yang Y, Pei Q B. *Appl Phys Lett*, 1996, 68, 2708
- Murase I, Ohnishi T, Noguchi T, Hirooka M, Murakami S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 118, 333
- Karg S, Riess W, Dyakonov V, Schworerer M. *Synth Met*, 1993, 54, 427
- Li Y F, Qian R Y. *J Electroanal Chem*, 1993, 362, 267
- Li Y F, Yan B Z, Yang J, Cao Y, Qian R Y. *Synth Met*, 1988, 25, 79
- Eckhardt H, Shacklette L W, Jen K Y, Elsenbaumer R L. *J Chem Phys*, 1989, 91, 1303

Conjugated Polymer Light-emitting Electrochemical Cells

Li Yongfang

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Pei Qibing

(*UNIAX Corporation, 6780 Cortona Drive, Santa Barbara, CA 93117, USA*)

Summary Conjugated polymer light-emitting electrochemical cell (LEC) is a new type of light-emitting devices, which is composed of a thin polymer film sandwiched between two electrodes. The film is a blend of luminescent polymer and solid electrolyte. Compared with polymer light-emitting diodes, LEC is of the advantages of good stability and low operating voltage. In this paper, the device configuration, operation mechanism of LEC and the recent progress in its study were described.

Key words Light-emitting electrochemical cell, Conducting polymer, Polymer electrolyte, Electroluminescence

(上接第 7 页)

(3)生物大分子或其组合体的表面固定生物大分子及其组合体细胞等是生物功能和生物智能的物质基础,因此,通过这些生物有机体的表面固定来使生物材料获得生物功能和生物智能都是情理之中的事。例如,如上所述,通过肝素、尿激酶等的表面固定化来提高材料的抗凝血性、通过 Fibronectin 和 Insulin 等的固定化来增加细胞在材料表面的粘附力和生长速度、通过酶的固定化来赋予材料以生物催化的功能以及通过抗体、抗原的表面固定化来使材料具有亲和层析的功能等,例子之多,不胜枚举。鉴于生物大分子种类之庞大,这个途径的巨大潜力是不言而喻的。

在这 3 种途径中,尽管途径(1)和(2)中有的在合成方法上比较简单,但和它们比较起来,途径(3)更有如下的优点:(a)生物功能的活性及专一性高 在蛋白质分子中,某一功能的承担者虽然有的仅是几个官能团或一定的肽段,但其活性的大小、专一性的高低以及能否接受生命系统的调控却往往取决于整个大分子的自然构象,因此只要固定化的设计合理和实施的

方法科学,通过生物大分子的固定化来实现生物材料的功能化应较相应官能团的引入或特定肽段的固定化更为优越;(b)适用范围广 正如前面提到的,可以固定化的生物大分子和细胞的种类是异常庞大的,所需要的只是对固定化的合理设计和科学实施。而对于途径(1)和(2)来说,则必须先研究与生物大分子功能有关的官能团或链段(肽段);目前,在生物大分子中能做到这点的,其数目还是很有限的;对于细胞来说,就更为困难了。因此,高分子生物材料功能化和智能化的主要途径应是通过生物大分子或其组合体细胞等在材料表面的固定化。

所以,对于高分子生物材料的生物功能化和生物智能化来说,至关重要的是如何做到使生物大分子及其组合体细胞等在表面固定化后,个体的生物活性得以维持、总体的效果得以提高。这也是其分子工程研究的主要内容。对此,如前所述,以“维持正常构象假说”和“化学放大”技术为基础的生物材料表面分子结构模型同样不失其指导的意义的。

(待续)