

· 综述 ·

## 光电高分子材料的研究进展\*

黄飞<sup>1\*\*</sup> 薄志山<sup>2</sup> 耿延候<sup>3</sup> 王献红<sup>4</sup> 王利祥<sup>4</sup> 马於光<sup>1</sup> 侯剑辉<sup>5</sup> 胡文平<sup>6</sup> 裴坚<sup>7</sup>  
董焕丽<sup>5</sup> 王树<sup>5</sup> 李振<sup>8</sup> 帅志刚<sup>9</sup> 李永舫<sup>5,10\*\*</sup> 曹镛<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640)

(<sup>2</sup>北京师范大学化学学院 北京 100875)(<sup>3</sup>天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

(<sup>4</sup>中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(<sup>5</sup>中国科学院化学研究所 北京分子科学国家研究中心 北京 100190)

(<sup>6</sup>天津大学理学院 天津市分子光电科学重点实验室 天津 300072)

(<sup>7</sup>北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)(<sup>8</sup>武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(<sup>9</sup>清华大学化学系 北京 100084)

(<sup>10</sup>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** 光电活性共轭高分子是高分子科学的前沿研究方向. 共轭高分子光电材料的研究在中国引起了学术界的广泛兴趣, 中国的学者们对推动此研究领域的发展做出了重要贡献, 并在新的高性能光电共轭高分子的分子设计、新型及可控聚合、性能调控以及光电应用等方面取得了一系列重要的创新成果. 本文总结和评述了中国学者在光电高分子领域的研究成果与最新进展, 并展望了其未来的发展.

**关键词** 光电高分子, 共轭高分子, 高分子合成, 有机光电材料与器件, 理论研究

1977年, Heeger、MacDiarmid和Shirakawa 3位科学家(2000年诺贝尔化学奖获得者)发现了高分子导电现象, 开创了光电高分子研究的先河. 光电共轭高分子不仅具有金属或半导体的电子特性, 同时还具有高分子优异的加工特性以及力学性能, 能够采用低温溶液加工的方式制备大面积柔性光电子器件. 由于这些独特优势, 光电高分子的研究引起了国内外学术界及产业界的广泛关注, 使光电高分子材料及其在相关光电器件中的应用得到了快速发展. 例如白光高分子的聚合物发光二极管的功率效率已经突破50 lm/W, 达到了荧光灯的效率水平, 基于光电高分子的场效应晶体管已超过无定型硅的器件性能, 高分子光伏器件的光电转换效率已超过了17%, 显示出巨大的商业化应用前景<sup>[1-3]</sup>. 我国的光电高分子研究始

于20世纪70年代末, 基本与国际同步. 在钱人元、王佛松、沈家骢、沈之荃、曹镛等前辈科学家的领导下, 我国学者的研究早期集中于导电聚合物, 从20世纪90年代开始逐步转向共轭高分子发光、光伏、场效应晶体管等光电子材料和器件的研究, 取得了一批有重要影响的成果, 对推动这一领域的发展做出了重要的贡献. 本文从光电高分子合成、光电高分子材料及应用和光电高分子理论研究3个方面对领域发展态势进行综述, 特别总结了我国科学家在这一领域作出的重要贡献.

## 1 光电高分子合成

### 1.1 光电高分子的经典合成方法

自从20世纪90年代聚合物发光二极管报道以来<sup>[4]</sup>, 共轭聚合物的合成化学受到了材料科学家

\* 庆祝中华人民共和国成立70周年专辑; 2019-05-31收稿, 2019-06-23修稿, 2019-08-22网络出版.

\*\* 通讯联系人, E-mail: msfhuang@scut.edu.cn; liyf@iccas.ac.cn; yongcao@scut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19110

越来越多的关注,与此同时有机化学家们发展了多种高效的碳-碳偶联方法如Yamamoto、Suzuki、Stille、Neigishi、Sonogashira等交叉偶联反应.上述这些反应随后被应用于共轭高分子合成,逐渐发展成为共轭聚合物的主要合成方法.虽然共轭聚合物的合成化学已日趋成熟,但与传统高分子相比,在结构控制方面仍存在较大差距,例如聚合物重要结构参数分子量及分布可控性、金属催化剂毒性、结构缺陷(包括端基、构象/构型异构等)等.在本文中我们将围绕这些新的进展展开讨论.

## 1.2 梯形共轭光电高分子合成新进展

梯形光电高分子围绕主链的自由旋转被锁定,因此分子具有较大的刚性和更好的共轭性,但梯形光电高分子的合成需要进行大量的分子内关环反应,非常容易产生结构缺陷,表现出缺陷态控制的电子与激发态行为.经典的梯形共轭聚合物的合成包括合成带有酯基的聚苯前驱体聚合物、芳基锂与酯基反应得到叔醇、Lewis酸催化分子内关环3个主要过程<sup>[5,6]</sup>.其中锂试剂与酯基的反应易产生副反应导致非关环缺陷结构的出现.梯形聚苯薄膜荧光光谱中经常出现530 nm左右的发射峰,通常认为这是聚集体的发光.薄志山等采用甲氧基保护的双溴单体与双硼酸酯单体聚合获得聚合物前驱体,然后通过分子内的关环反应获得了无结构缺陷的梯形聚苯.光谱研究表明无结构缺陷的梯形聚苯不存在530 nm的荧光,实验上证实低能发射源于缺陷(茚酮)而不是链的聚集<sup>[7]</sup>.

氮杂梯形聚合物通常由含氨基和酮的前驱体通过分子内形成席夫碱的方法来合成,但这种合成方法具有较大的局限性<sup>[8-11]</sup>.薄志山等报道了一种含有酰胺的聚合物前驱体通过Bischler-Napieralski反应来合成这种类型的梯形光电高分子(图1)<sup>[12,13]</sup>.

## 1.3 直接芳基化缩聚合成光电高分子

与光电高分子合成常用的Suzuki、Stille等过渡金属催化的偶联反应相比,近年来发展起来的直接芳基化反应具有合成步骤少、原子经济和产生有害副产物的优点,因此,直接芳基化缩聚(direct arylation polycondensation, DArP)正在成为光电高分子合成方法研究的新兴研究方向<sup>[14,15]</sup>.早在2013年,游劲松等就研究了噻吩取代的吡咯并吡咯二酮(DPP)的DArP,通过调节催化体系和溶剂,合成了具有较高分子量的窄带隙共轭聚合物<sup>[16]</sup>.提高C-H键的活性以及选择性是DArP方法的核心,针对这一问题,耿延候等提出在具有较高C-H活性的噻吩的 $\beta$ 位引入F原子,在规避 $\alpha$ 和 $\beta$ 位C-H选择性问题的同时,通过降低形成反应中间体的Gibbs自由能,提高 $\alpha$ 位C-H的反应活性的研究思路,设计与合成了四氟代二噻吩乙烯(4FTVT)和四氟代联噻吩(4F2T) 2个具有高直接芳基化反应活性的噻吩衍生物,通过DArP与DPP以及异靛蓝(IID)衍生物Kumada缩聚,合成了一系列高分子量共轭聚合物<sup>[17-22]</sup>.F原子具有高的电负性,可形成分子内F-S和F-H非共价弱相互作用,因此,F原子的引入降低了

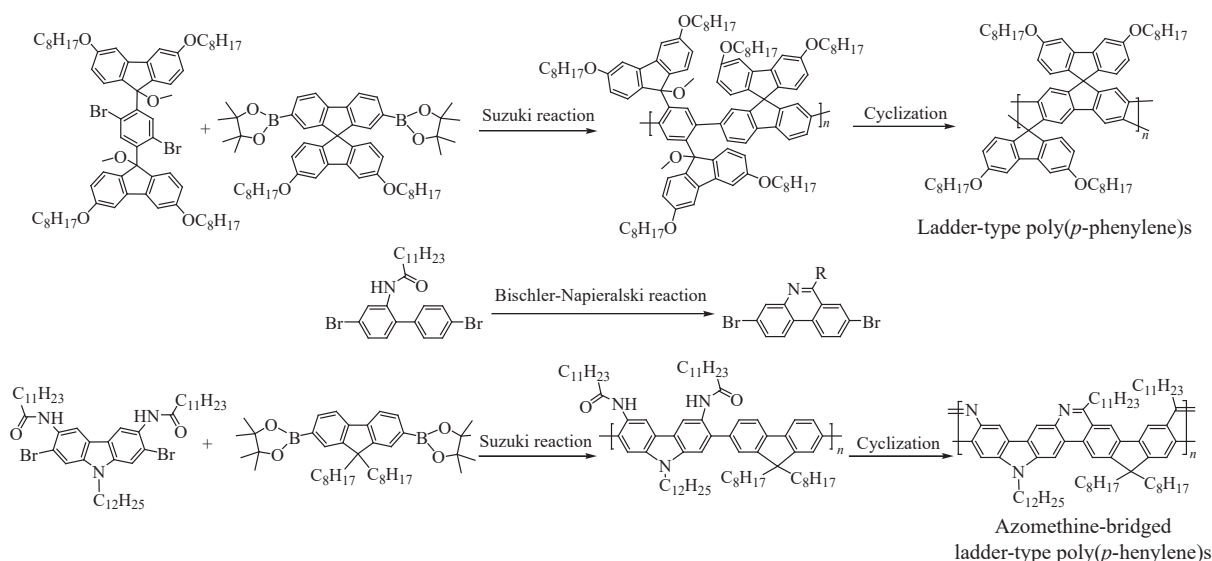


Fig. 1 Synthetic route to ladder-type semiconducting polymers

聚合物的HOMO和LUMO能级,提高了共轭主链的刚性和平面性,使得合成的共轭聚合物具有高的载流子迁移率,通过选择不同电子结构的共聚

单体,他们成功获得了高迁移率双极性传输型和n-型共轭聚合物(图2).

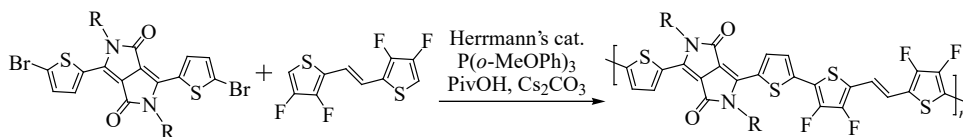


Fig. 2 Conjugated polymer synthesized via direct arylation polycondensation

#### 1.4 含噻吩光电高分子的Suzuki合成

由于噻吩是一种富电子的芳香环,当硼酸或硼酸酯官能团连接在噻吩的 $\alpha$ -位时,特别容易发生脱硼反应,硼酸酯的稳定性要稍优于硼酸.因此 $\alpha$ -位的噻吩硼酸酯单体进行Suzuki缩聚时,由于噻吩单体脱硼反应而无法获得高分子量的光电高分子<sup>[23-26]</sup>.含噻吩的光电高分子的合成需要采用高毒性的有机锡试剂通过Stille反应或者通过基于有机锌试剂的Negishi反应或基于格氏试剂单体的镍催化聚合反应来制备.为将低毒性的Suzuki反应用于制备含噻吩单元的光电高分子,薄志山等发展了2种含噻吩基膦的配体L1和L2(图3),成功实现了高分子量光电高分子的合成.采用这种大体积的膦配体时,聚合反应的速度非常快,在大约30 min的时间内就可以获得高分子量的聚合物,而经典的Suzuki缩聚需要几天的反应时间.由于聚合速度非常快,从而可以在发生严重的脱硼反应前就完成聚合,获得高分子量的聚合物<sup>[27]</sup>.

#### 1.5 催化剂转移缩聚制备光电高分子

过渡金属催化的偶联缩聚一般遵循逐步聚合机理,2004年,Yokozawa等发现5-溴-3-己基噻吩氯化镁的Kumada缩聚具有可控聚合特征<sup>[28]</sup>.

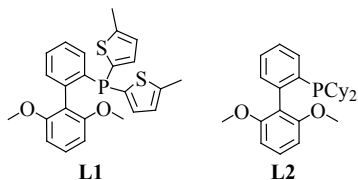


Fig. 3 Chemical structures of phosphorous ligands

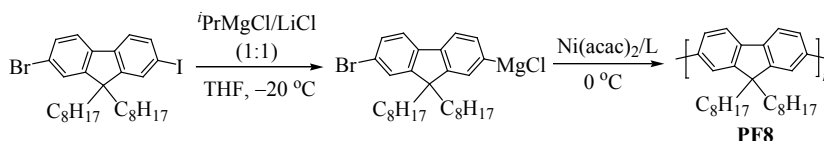


Fig. 4 Synthesis of PF8 with Ni(acac)<sub>2</sub>/L as the catalyst

耿延候等首次将Kumada缩聚这一新型可控聚合方法用于聚芴的可控合成,发现采用Yokozawa等的聚合条件,虽然聚合遵循链式聚合机理,但不可控<sup>[29]</sup>.他们发现采用原位生成的Ni(dppp)(acac)<sub>2</sub>作为催化剂,可以实现聚芴的可控Kumada催化剂转移缩聚,合成窄分子量分布的聚芴(PF8)及聚芴-聚噻吩嵌段共聚物(图4)<sup>[30]</sup>,调控配体的电子效应有助于提高聚合的可控性<sup>[31]</sup>.他们还发现,催化剂转移可以沿非共轭主链进行,通过Kumada催化剂转移缩聚能够可控合成非共轭聚合物<sup>[32]</sup>.在此基础上,他们发展了基于N-杂卡宾的Ni和Pd催化剂,这2种催化剂可分别用于高分子量聚(3-己基噻吩)(P3HT)的Kumada催化剂转移缩聚可控合成<sup>[33]</sup>以及聚芴和P3HT的Suzuki催化剂转移缩聚可控合成<sup>[34]</sup>.薄志山等发现,利用催化剂转移反应原理,可以通过Suzuki反应合成支化度达100%的超支化聚合物<sup>[35]</sup>,此外,在高反应物浓度下,可以高产率地合成大环共轭分子<sup>[36]</sup>.吴宗铨等发现,Kumada催化剂转移缩聚生成的P3HT-Ni(dppp)Br活性链可以作为大分子引发剂,催化异氰氧化物和二烯烃衍生物的可控聚合,合成结构确定的嵌段共聚物<sup>[37-40]</sup>.

#### 1.6 单分散共轭低聚物和聚合物的合成

单分散共轭低聚物和聚合物具有确定的结构,是研究共轭聚合物聚集态结构以及构筑特定纳米结构薄膜的模型体系.这类共轭聚合物通常通过多步有机反应合成,需要精心设计合成路线.耿延候等详细研究了单分散共轭低聚物和聚合物



的发散合成路线、发散/收敛合成路线和指数增长合成路线<sup>[41-44]</sup>, 通过指数增长路线成功地合成了系列单分散聚芴, 最大的分子F64含64个芴单元, 长度超过50 nm, 分子量达到24872 g/mol. 闫东航等详细研究了单分散聚芴的结晶结构与结晶特征, 发现了聚芴的伸直链结晶行为、偏析结晶行为<sup>[45]</sup>. 他们发现具有液晶型的给体-受体型单分散共轭低聚物能够自组装形成理想体异质结纳米结构薄膜, 制备了能量转换效率达到2.7%的单分子有机太阳能电池器件<sup>[46,47]</sup>.

### 1.7 导电高分子的电化学合成

与使用氧化剂的化学偶联不同, 导电高分子的电化学聚合采用单体的电化学氧化聚合反应. 因反应发生在电极表面, 电化学聚合在制备导电高分子薄膜电极材料方面更有优势. 电化学聚合时, 电极材料、电位和电流、单体浓度、支持电解质种类和浓度等都会对聚合产物的形貌、导电性、机械强度有重要影响. 我国科学家在此领域有重要贡献. 李永舫等<sup>[48,49]</sup>对聚吡咯(PPy)的电化学合成的各项影响因素进行了深入的研究. 与PPy相比, 聚苯胺(PANI)的电化学制备需要在强酸性水溶液中进行. 聚噻吩(PTh)和聚对苯的电化学合成由于需要的氧化聚合电位较高不能在水溶液中进行, 可以在有机电解液中进行. 在降低噻吩和苯的聚合电位方面, 薛奇和石高全<sup>[50,51]</sup>等使用强酸性的三氟化硼乙醚(BFEE)电解液, 降低了噻吩和苯的电化学聚合电位, 成功实现了高质量聚噻吩和聚对苯的电化学合成. 尽管电化学聚合具有很强的可控性, 但合成的导电高分子产物仍然是各种聚合程度的混合物, 而且产物为氧化掺杂态, 这不利于共轭高分子在电致发光领域的应用. 马於光等<sup>[52-54]</sup>发展了以咪唑为外围电活性基团、采用烷基链连接发光中心的聚合前驱体, 再通过电化学还原, 制备出一系列不同光色、结构明确、去掺杂完全的发光材料, 将电聚合材料的应用拓展到电致发光领域.

## 2 光电高分子材料及应用

### 2.1 导电高分子

导电高分子的发现, 突破了“高分子是绝缘体”的传统观念. 常见的导电高分子包括导电聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等. 早在20世纪

80年代初期, 沈之荃、王佛松和钱人元等合作发表了合成聚乙炔的研究成果, 他们利用稀土催化体系成功地制备出高性能的高顺式聚乙炔并研究了其结构特点<sup>[55-57]</sup>. 白春礼<sup>[58]</sup>及钱人元等<sup>[59]</sup>则分别用X射线吸收精细结构谱(EXAFS)及X射线光电子能谱分析(XPS)研究了H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>等对聚乙炔的掺杂机制. 景遐斌等研究了聚乙炔的顺反异构化动力学, 提出了“曲柄式内旋转”的异构化机理<sup>[60]</sup>. 其中导电聚乙炔在空气中不稳定, 导电聚吡咯和聚苯胺掺杂氧化态具有较好的稳定性, 因而成为导电聚合物的主要研究对象. 钱人元等考虑到吡咯无毒和具有很好的生物相容性等突出优点, 在1980年代初就开始了导电聚吡咯的研究, 在导电聚吡咯的电化学制备和电化学性质等方面取得了一系列有重要影响的研究成果<sup>[61,62]</sup>.

聚苯胺是一类重要的导电高分子材料, 聚苯胺的早期合成和应用可追溯到19世纪中期, 但是直到MacDiarmid在20世纪80年代初重新研究聚苯胺以后, 聚苯胺的可控合成、结构和性能的关系才得到较清晰的认识<sup>[63]</sup>. 王佛松等从1984年开始在国内率先开展了聚苯胺的合成与结构分析研究<sup>[64]</sup>, 随后国内许多学者在聚苯胺的合成、结构、加工领域做了大量工作. 1995年以后国内聚苯胺的研究开始转向能源材料、金属防腐、传感器等领域的应用. 由于篇幅所限, 本节仅根据我们的认知水平对近30年国内学者有关聚苯胺研究进行总结.

采用化学法可实现聚苯胺分子量的调控, 从苯胺低聚物、超低分子量聚苯胺、高分子量聚苯胺, 再到超高分子量聚苯胺均能实现可控合成. 耿延候等巧妙地采用水/有机溶剂为介质, 合成了数均分子量在2000 g/mol左右的聚苯胺, 进而发展了超低分子量聚苯胺(数均分子量1000~3000 g/mol)的简易合成方法<sup>[65]</sup>. 在苯胺低聚物的合成方面, 张万金等在对苯二胺(或苯胺二聚体)的乙醇溶液中加入乙醛和乙酸溶液进行希夫碱反应, 制备了相对二苯胺浓度而言浓度低得多的对苯二胺(或苯胺二聚体)溶液, 从而在假高稀条件下简便合成出单分散苯封端苯胺三聚体或四聚体<sup>[66]</sup>, 进而合成出苯胺五聚体和六聚体. 王利祥等将苯胺四聚体引入聚苯硫醚主链, 制备了无色的苯胺四聚体-苯硫醚共聚物<sup>[67]</sup>, 与完全还原态聚苯胺类

似(如图5所示), 掺杂后导电率达到100 S/cm, 表明只有含苯胺四聚体以上的低聚物才能显示良好的导电性能, 该工作为随后的苯胺低聚物引入有机高分子主链或侧链奠定了重要基础。

进入本世纪以来, 聚苯胺的形貌控制成为聚苯胺合成研究中的一大热点, 其中最受关注的是纳米结构的聚苯胺, 万梅香等在该领域做出了重要贡献<sup>[68]</sup>, 推动了聚苯胺纳米球、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米栅、星型、海胆型、树叶型及花型等不同形貌的纳米结构的制备。

基于苯胺低聚物的结构解析结果, 目前公认的本征态聚苯胺是一类具有不同氧化态的1,4-偶联的线性聚合物。王利祥和景遐斌等指出<sup>[69]</sup>, 不同氧化态的聚苯胺均可与相应的掺杂剂发生反应, 对应的掺杂反应如图6所示, 中间氧化态聚苯胺通过质子酸掺杂后可具备较高的导电率, 全氧化态聚苯胺则须采用还原掺杂如碱金属离子注入掺杂才能得到一定电导率的聚苯胺, 全还原态聚苯胺则可采用碘或氧气等掺杂剂进行氧化掺杂获得一定电导率的聚苯胺。

本征态聚苯胺的分子链刚性较强, 同时存在很强的分子间氢键, 使聚苯胺在大多数溶剂中难

以溶解, 仅溶于浓硫酸、*N*-甲基吡咯烷酮等少数强极性溶剂中, 而掺杂态聚苯胺更是不溶不融, 无法成型。曹镛等1987年起开始思考对阴离子诱导解决导电聚苯胺可溶性的学术思想<sup>[70]</sup>, 在这种学术思想指导下, 1992年他们制备出可溶性导电聚苯胺<sup>[71]</sup>, 解决了导电聚合物不能溶液加工的世界难题。不过有机溶剂存在挥发性有机物(VOC)排放难题, 环境友好的水基加工是该领域亟待解决的问题。在芳环或氨基上引入亲水基团如磺化聚苯胺等所得到的聚苯胺电导率比有机体系低2~3个数量级。王献红等采用含亲水性官能团的质子酸(含齐聚乙氧基的酸性磷酸酯)掺杂聚苯胺, 所得的导电聚苯胺水溶液成膜后电导率达 $10^{-1}$  S/cm<sup>[72]</sup>, 进一步采用带有短链乙氧基的酸性磷酸酯掺杂聚苯胺, 可以制备100 nm以下的水分散液, 浓度为30 wt%, 电导率达到4~5 S/cm<sup>[73]</sup>。基于对短链酸性磷酸酯掺杂聚苯胺的认知, 王献红等采用假高稀方法制备了直径为16~90 nm的水性聚苯胺纳米线, 电导率达到35 S/cm。张俐娜等采用上述聚苯胺纳米纤维, 基于氢键驱动下的纤维素低温溶解机理, 实现了磷酸酯掺杂聚苯胺在NaOH/尿素-纤维素水溶液中的溶解(图7), 并利用这种聚苯胺/

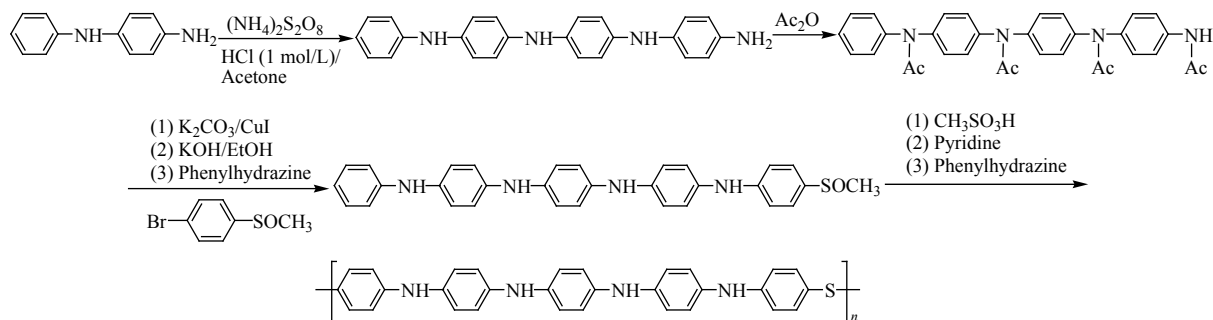


Fig. 5 Synthetic route to poly(phenylene sulfide-tetraaniline)

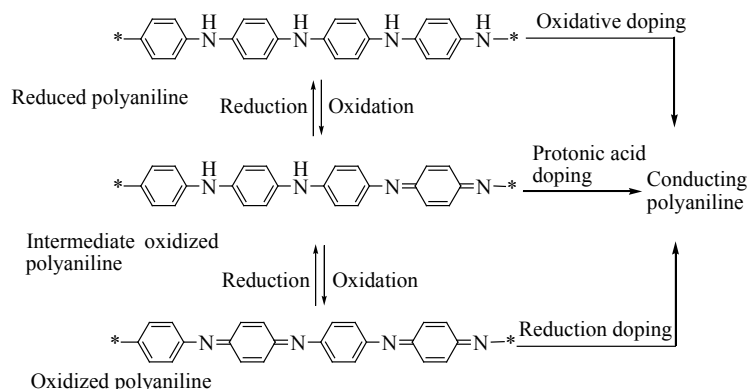
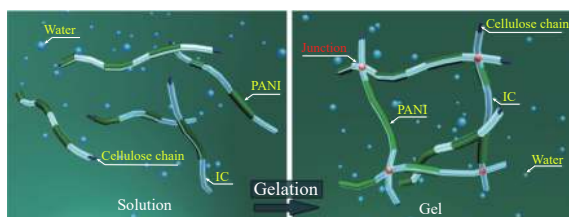


Fig. 6 Doping reaction of polyaniline (PANI) of different oxidative states



**Fig. 7** Schematic model to describe the sol-gel transition of PANI/cellulose solution (Reprinted with permission from Ref.[74]; Copyright (2012) American Chemical Society)

纤维素溶液构建了一系列功能膜、丝、微球等复合材料,为聚苯胺和纤维素的溶液加工打开了一条新通道<sup>[74]</sup>.

聚苯胺具有可逆的氧化/还原特性,这是其具有电化学活性的基础.这种电化学活性在很宽的范围内可调,因此聚苯胺在二次电池、超级电容器和染料敏化太阳能电池等新能源的电极材料上有潜在应用价值.

聚苯胺在二次电池电极材料上的应用一直是备受关注的研究方向,夏永姚等<sup>[75]</sup>将苯胺在水/有机体系界面上发生化学氧化聚合,制备了聚苯胺插入层状氧化锰的插层复合物作为锂离子电池正极材料,在充放电电流密度为0.05 C时放电容量达261 mAh/g,当电流密度为6 C时容量为210 mAh/g.在锂空电极材料方面,王献红等<sup>[76]</sup>将平均直径150 nm的聚苯胺纳米纤维用于制备锂空电极正极材料,其电势窗口为1.75~4.2 V,在充放电电流密度为0.05 mA/cm<sup>2</sup>时初始容量高达3280 mAh/g,即使当电流密度提升至0.5 mA/cm<sup>2</sup>时初始容量也能达到1000 mAh/g,原因在于即使不加任何助剂,纳米纤维状聚苯胺也能有效催化锂空电池放电反应.在锂硫电池正极材料方面,王献红等<sup>[77]</sup>制备了超薄硫层(厚度为10 nm)包覆的聚苯胺纳米线,该正极材料在充放电倍率为1 C下初始放电容量能达到977 mAh/g,经过100次循环后容量保持率为88.3%.原因在于导电聚苯胺不仅能提升锂硫电池正极材料的整体导电性,而且聚苯胺上醌式结构N原子不仅能吸附极性物质(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x=1~8),也能吸附非极性的硫,从而可有效抑制穿梭效应,改善锂硫电池的循环性能.最近张强等<sup>[78]</sup>采用植酸(PA)为掺杂剂与交联剂,合成PA掺杂的具有交联结构的PANI,进一步证明导电聚苯胺可减少由穿梭效应导致的锂硫电池容量损

失,大幅度提升锂硫电池的整体电化学性能.

在聚苯胺超级电容器电极材料方面,成会明等<sup>[79]</sup>通过原位电化学聚合使苯胺在石墨烯纸上聚合,制得石墨烯/聚苯胺柔性电极材料,水电解液下比电容为233 F/g.王献红等则采用水分散聚苯胺纳米纤维<sup>[80]</sup>,通过静电相互作用制备了石墨烯包裹的聚苯胺纳米纤维复合电极材料,在非水电解液中的比电容达236 F/g,并且在1000次循环后容量为173.3 F/g,相较于纯聚苯胺电极材料,展现出良好的循环性能.

在染料敏化太阳能电池材料方面,由于聚苯胺具有可逆的氧化还原特性,且对I<sup>3-</sup>具有一定的催化活性,因此可作为对电极材料应用在染料敏化太阳能电池中.王洪等通过原位生长法制得聚苯胺纳米线<sup>[81]</sup>,当利用定向排列的PANI纳米线为对电极、含Co基化合物为电解液时,有机染料体系的染料敏化太阳能电池能获得8.24%的外量子转化效率.

聚苯胺具有可逆的电化学氧化还原特性,且其电极电位比绝大部分金属都高,因此可与金属(如铁)等发生作用,在金属表面形成致密的钝化层,这是聚苯胺具有金属防腐性能的基本原理,是聚苯胺最有可能获得规模应用的理论基础.王献红等证明了掺杂态聚苯胺与本征态聚苯胺均具备促进金属表面形成钝化层的能力<sup>[82]</sup>,利用聚苯胺对铁、铜、铝、锌的防腐效果,聚苯胺防腐涂料已经实现了工业化应用,正向水性聚苯胺防腐方向发展.但是到目前为止,镁合金由于标准平衡电极电位(-2.37 V<sub>SHE</sub>)远低于其它金属,且其阴极反应存在析氢过程,至今难以找到行之有效的防腐方法.不过最近王献红等发现镁合金自发形成产物层,与聚苯胺诱导产生的界面层的组分存在明显差别<sup>[83]</sup>,增加涂层中聚苯胺含量,可提高界面层中MgO含量和致密程度,对镁合金的防腐有一定的启发.

聚苯胺的导电率、光学性质等可随环境的pH值、温度等变化而变化,且变化的规律可通过设计特定的聚苯胺化学结构进行调节,从而赋予聚苯胺感知环境信息的能力,这正是其作为传感器材料的基本原理.目前聚苯胺传感器的研究工作已经涉及光学、化学和生物传感器,聚苯胺有可能成为一种前景广阔的传感器材料.丁彬等<sup>[84]</sup>



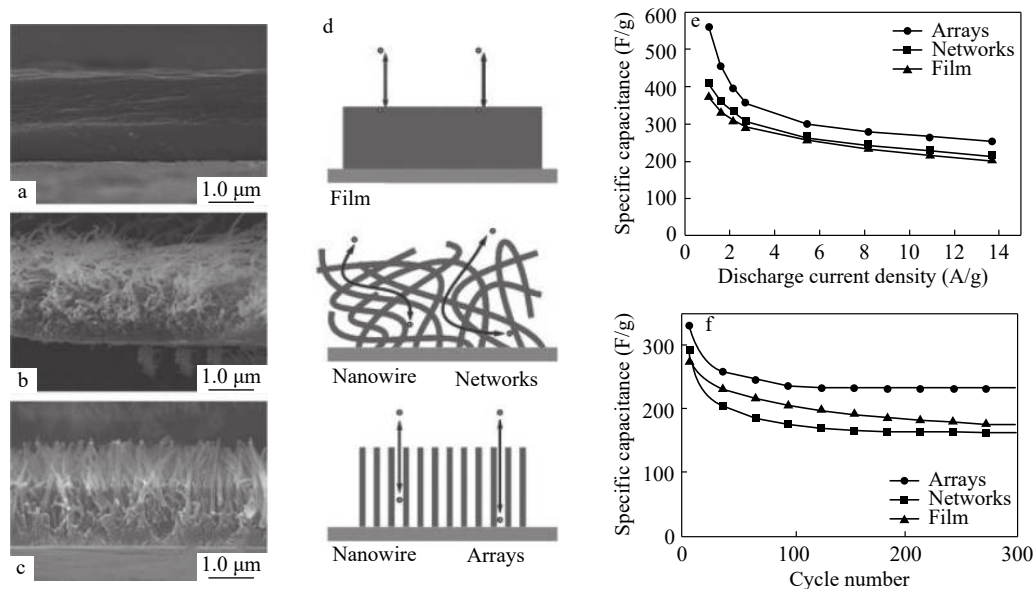
采用聚苯胺修饰的尼龙6薄膜可以快速监测浓度低至 $6\ \mu\text{g/L}$ 的盐酸, 陈向东等<sup>[85]</sup>采用石墨烯/聚苯胺复合物电极可检测氨气的最低浓度为 $1\ \text{mg/L}$ , 陈韦等<sup>[86]</sup>报道了一种聚苯胺传感器, 可在 $20\ \text{s}$ 内检测出浓度低至 $2.5\ \mu\text{g/L}$ 的CO.

导电聚合物用作超级电容器电极材料和器件, 是用来填补现有的碳基超级电容器和电池间能量密度的间隙, 形成中等能量密度的储能器件<sup>[87]</sup>. 导电聚合物是赝电容材料, 通过沿聚合物主链的化学掺杂或电化学掺杂, 以及伴随了掺杂剂/抗衡离子的迁移来存储电荷. 氧化还原反应不仅发生在表面, 而且发生在整个体积中, 该特征使得赝电容器在充电/放电过程中表现出类似电池的行为, 因此, 赝电容器通常提供比双电层电容器更高的比电容和能量密度.

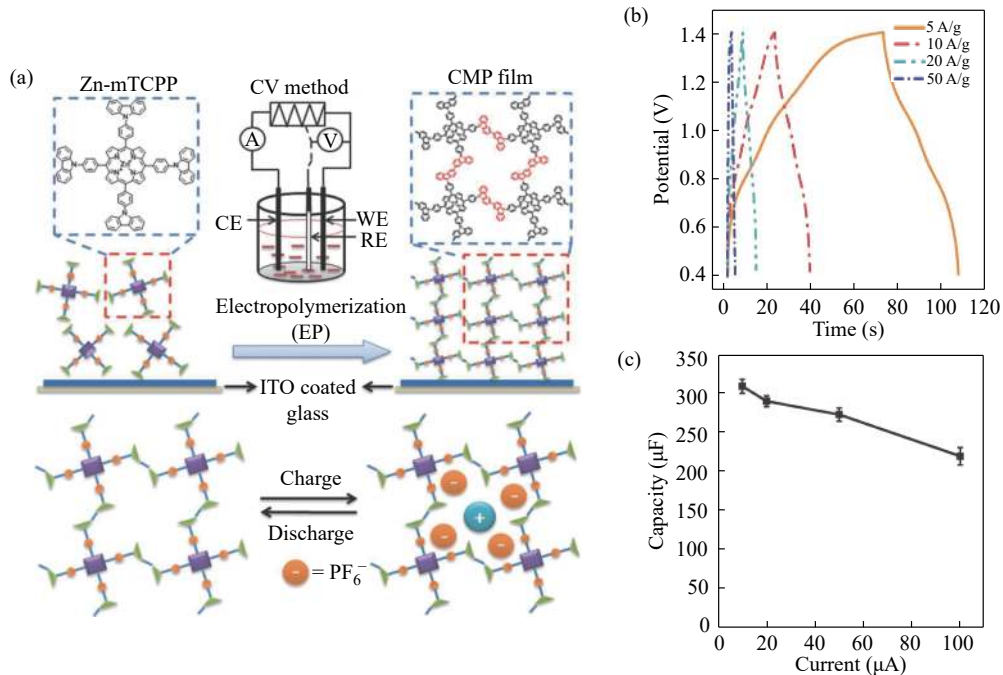
虽然导电聚合物在氧化还原过程中不发生结构上的相变, 但在嵌入和脱嵌过程中会发生体积的膨胀和收缩, 导致它们在超级电容器中使用时的循环稳定性降低. 为了减少充放电过程中的体积变化, 一个可行的方法是预制出纳米或微米结构的孔道, 方便离子的进出. 魏志祥等<sup>[88]</sup>采用电化学聚合的方法制备的PPy纳米阵列, 表现出比体相膜更高的比电容和更好的循环稳定性, 比电容达到了 $566\ \text{F/g}$ , 数百圈循环后仍然保持了70%

的初始容量(图8). 除了引入形貌孔道, 具有本征性结构孔的高分子电极材料也相继用作超级电容器电极材料. 马於光等<sup>[89]</sup>采用三维拓展的电化学聚合前驱体, 制备出具有纳米孔的聚吡啶锌卟啉共轭微孔聚合物电极材料, 在 $5\ \text{A/g}$ 时表现出 $142\ \text{F/g}$ 的比电容, 在 $50\ \text{A/g}$ 的高电流密度下依然保持优良的倍率稳定性(图9). 此外, 他们研究了不同连接方式的含有蒽醌基团的吡啶单体对电化学聚合产物的形貌、电化学性能的影响, 制备的双极性赝电容器具有 $2\ \text{V}$ 以上的开路电压, 能量密度和功率密度分别达到 $20$ 和 $10\ \text{kW/kg}$ 以上<sup>[90]</sup>.

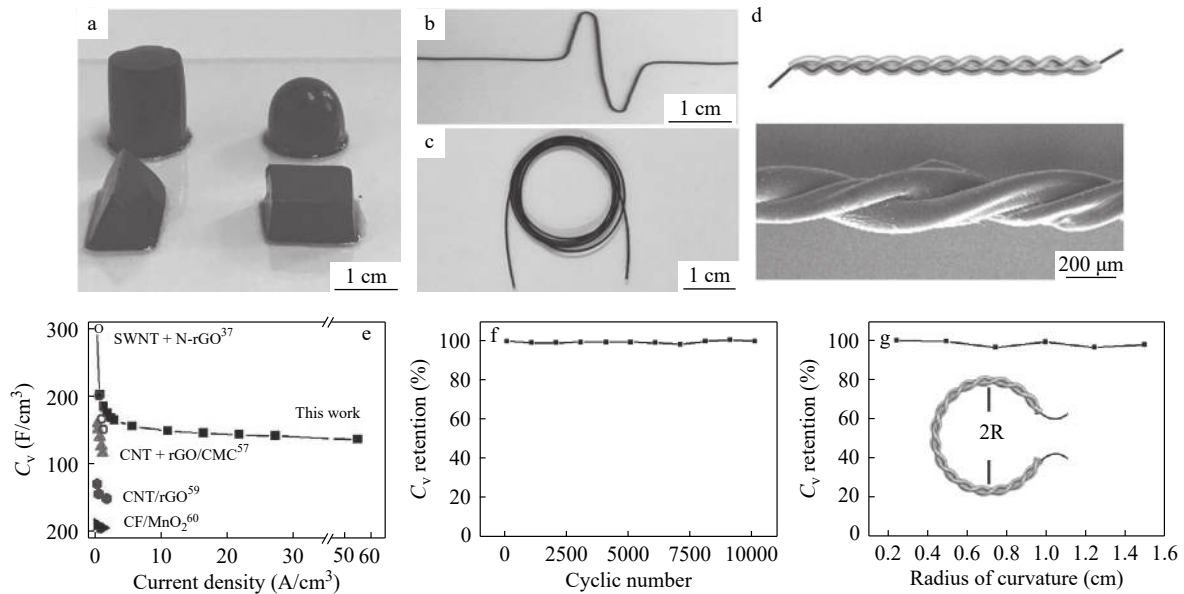
将导电聚合物与其他机械性能好、导电优异的物种复合也是普遍采用的策略. 石高全等在导电聚合物和石墨烯复合材料方面做了大量的研究工作. 他们采用真空过滤的方法将PANI纳米纤维与化学转化石墨烯复合, 导电率提高了10倍, 达到 $5.5 \times 10^2\ \text{S/m}$ , 在 $0.3\ \text{A/g}$ 的电流密度下, 表现出 $210\ \text{F/g}$ 的比电容, 当电流密度提升到 $3\ \text{A/g}$ 时, 依然保有 $155\ \text{F/g}$ 的容量<sup>[91]</sup>. 进一步地, 他们将硫酸处理的PEDOT:PSS制备成水凝胶, 导电率高达 $880\ \text{S/m}$ <sup>[92]</sup>. 根据需要, 该水凝胶可以做成任意形状, 并可组装成柔性的超级电容器器件(图10),  $0.54\ \text{A cm}^{-3}$ 的电流密度下的比容量为 $202\ \text{F cm}^{-3}$ , 在10000圈循环后, 容量几乎没有变化, 表现出



**Fig. 8** PPy with different morphologies. Cross-sectional view of (a) PPy film, (b) NW networks, and (c) NW arrays. Their thicknesses were all controlled in the range of  $2\ \text{mm}$  to  $2.5\ \text{mm}$ . (d) Schematic model comparing the ion diffusion for PPy film, NW networks, and NW arrays; (e) Specific capacitances; (f) Stability of PPy with different morphologies (Reprinted with permission from Ref. [88]; Copyright (2010) The Royal Society of Chemistry)



**Fig. 9** (a) Illustration of electropolymerization technique to prepare zinc-porphyrin based CMP film and its application in supercapacitor; (b) Galvanostatic charge-discharge curves at different current densities; (c) Capacitance retention at different current densities (Reprinted with permission from Ref.[89]; Copyright (2015) John Wiley & Sons, Inc.)



**Fig. 10** (a – c) Digital pictures of PEDOT:PSS hydrogels with different geometric shapes; (d) Schematic illustration and SEM image of a solid fiber supercapacitor constructed by twisting two identical PEDOT:PSS porous fibers with gel electrolyte; (e) Comparison of the volumetric capacitance of PEDOT:PSS fiber supercapacitor with those of previously reported counterparts; SWNT = single-wall carbon nanotube, CNT = carbon nanotube, N-rGO = nitrogen doped reduced graphene oxide; CMC = sodium carboxymethyl cellulose and CF = carbon fiber; (f) Long-term test of the fiber supercapacitor by repeated charging/discharging at a current density of 11 A/cm<sup>3</sup> for 10000 cycles; (g) Flexibility test of the fiber supercapacitor at various radii of curvature. (Reprinted with permission from Ref.[92]; Copyright (2017) John Wiley & Sons, Inc.)

优异的稳定性, 同时也形象地展现了导电聚合物材料作为柔性器件的应用潜力。

## 2.2 电致发光高分子

电致发光高分子是指在电场激发作用下能够



实现蓝绿红三基色发光的高分子, 由于其良好的溶液加工特性, 适于制备低成本、大面积发光器件, 在平板显示和固体照明2个领域具有广阔应用前景. 按照发光机制, 电致发光高分子可以分为3类: 荧光高分子、磷光高分子和热活化延迟荧光高分子. 根据自旋量子统计规律, 电子和空穴复合后形成的单重态激子和三重态激子的数目分别占25%和75%. 对于荧光高分子, 单重态激子通过辐射跃迁的方式发射荧光, 而三重态激子由于自旋禁阻而通过非辐射跃迁失活, 因此其器件内量子效率不超过25%. 对于磷光高分子, 三重态激子能够通过磷光金属配合物的旋轨耦合效应以辐射跃迁的方式回到基态并发出磷光, 因此可以实现100%的内量子效率. 值得提及的一个工作是, 我国科学家利用三线态金属配合物/聚合物复合薄膜在国际上首次实现电致磷光, 对磷光材料有重要贡献<sup>[93]</sup>. 对于热活化延迟荧光(TADF)高分子, 三重态激子可以经过反向系间窜越(RISC)过程转变为自旋允许的单重态激子发出荧光, 因此无需利用贵金属即可以实现100%的内量子效率, 为发展低成本、高性能电致发光高分子提供了新途径. 按照发光颜色, 电致发光高分子的研究主要包括用于平板显示的蓝光高分子、绿光高分子和红光高分子, 用于固体照明的白光高分子

及其器件界面调控的研究.

### 2.2.1 蓝光高分子

蓝光高分子对于实现高分子电致发光二极管的彩色显示至关重要, 不仅因为蓝光是三基色之一, 而且由于蓝光能量较高, 能够通过能量转移的方式实现绿光和红光发射. 目前蓝光高分子主要包括具有宽带隙特征的聚茱、低螺茱、低聚物等, 以及具有能量转移效应和空间电荷转移效应的高分子体系. 下面介绍部分具有代表性的蓝光高分子材料体系(图11).

杨伟等采用茱与具有较强电子亲和势的硫氧茱单元共聚, 报道了蓝光高分子**P1**, 其单层器件的电流效率为4.6 cd/A, 色坐标位于(0.15, 0.12). 硫氧茱单元的引入能够降低聚茱的LUMO能级, 从而改善电子注入和传输能力. 同时硫氧茱单元还能够提升其电致发光光谱的稳定性, **P1**在120 °C退火1 h后, 电致发光光谱没有显著改变, 避免了经典聚茱蓝光高分子在加热条件下容易出现绿光发射的问题<sup>[94,95]</sup>. 此外, 莫越奇等<sup>[96]</sup>在聚茱的基础上合成了含硅原子的聚硅茱紫外发光高分子, 其紫外发光峰为355 nm.

薄志山等<sup>[7]</sup>报道了全螺环聚茱类蓝光高分子**P2**, 其结构特点是聚茱主链通过9-位碳原子形成全螺环体系和梯形共轭主链, 同时在高分子侧链

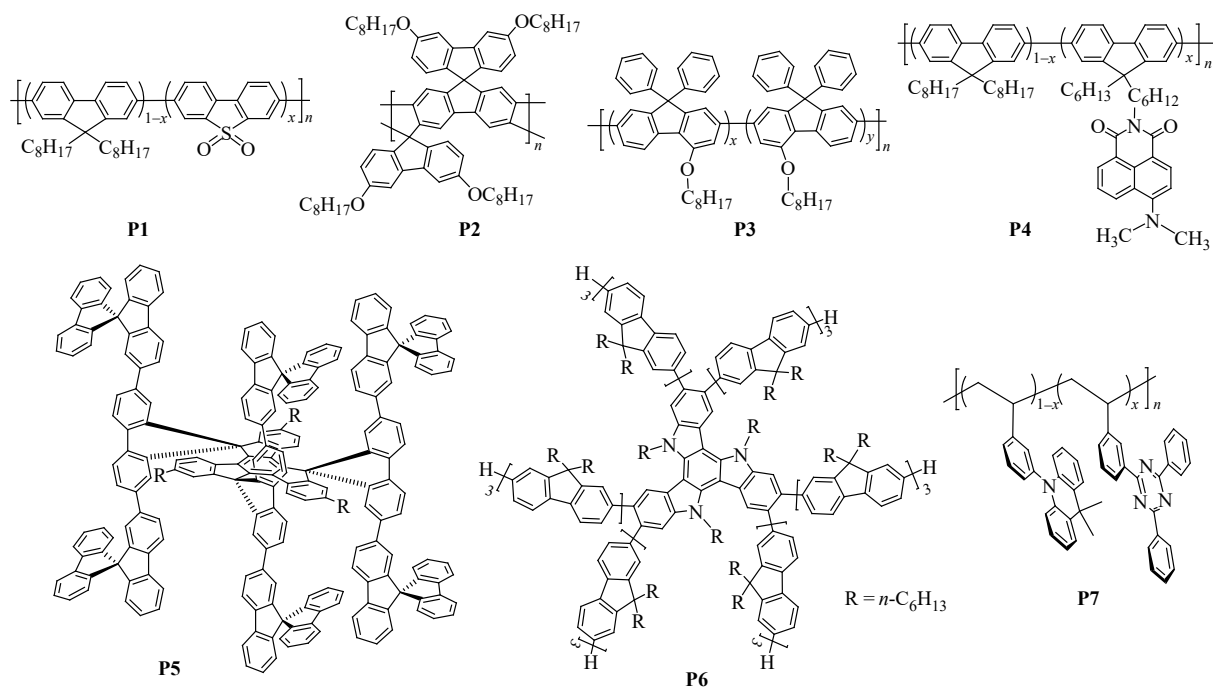


Fig. 11 Molecular structures of representative blue light-emitting polymers

引入烷氧基链保证高分子具有良好的溶解性. 螺环结构的引入赋予了高分子良好的热学稳定性和光谱稳定性, 其热分解温度达到435 °C, 在空气中110 °C下加热24 h没有出现绿光发射峰.

黄维等报道了4-位含有烷氧基的聚茱类蓝光高分子**P3**. 研究表明, **P3**经退火处理后可以由无规相态转化成 $\beta$ 相态, 其吸收光谱在440 nm处出现较强的吸收峰, 同时伴随发射光谱的红移, 表明 $\beta$ 相态中相邻茱单体之间扭转角变大, 主链趋于平面化. 相比于无规相态,  $\beta$ 相薄膜的平面化主链结构能够提高空穴迁移率, 因而表现出更高的器件效率和更稳定的电致发光光谱, 其电流效率为0.95 cd/A, 色坐标为(0.16, 0.14), 电致发光光谱在5~9 V的电压范围内没有显著改变<sup>[97,98]</sup>.

王利祥等采用“掺杂剂/主体材料”的设计策略, 发展了具有主客体特征的侧链型蓝光高分子**P4**. 采用宽带隙聚茱为高分子主体, 以萘酰亚胺衍生物为蓝光掺杂剂, 将萘酰亚胺通过化学键连接到聚茱侧链实现其在高分子主体中的化学掺杂, 利用从高分子主体向掺杂剂的完全能量转移, 获得了源于萘酰亚胺单元的蓝光发射, 不仅解决了聚茱发光光谱稳定性的问题, 同时表现出较高的器件性能, 其电流效率达到6.84 cd/A, 色坐标为(0.16, 0.22)<sup>[99]</sup>.

裴坚等采用三聚茱为中心核, 在茱单元的1-位通过螺环结构引入三聚茱低聚体, 发展了具有三维结构特点的蓝光低聚物**P5**, 不仅表现出较高的荧光量子效率, 而且具有优异的光谱稳定性, 在200 °C退火10 h后, 光致发光光谱几乎不发生改变. 基于**P5**制备的多层器件的电流效率为2.9 cd/A, 色坐标为(0.16, 0.09), 且电致发光光谱在6~11 V范围内均没有改变<sup>[100]</sup>.

黄维等采用三聚吡啶为中心核, 在外围引入6个低聚物, 发展了一类单分散多臂结构的蓝光低聚物**P6**. 由于**P6**的星型结构可以有效抑制分子间聚集以及激基缔合物的形成, **P6**表现出较高的膜态荧光量子效率, 同时三聚吡啶具有较高的HOMO能级和较好的平面规整性, 有利于空穴的注入与传输. 基于**P6**制备的单层器件的电流效率为2.07 cd/A, 色坐标为(0.15, 0.09)<sup>[101]</sup>.

有别于经典蓝光高分子以共轭主链为结构特点、以化学键电荷转移为发光本质的设计思路,

王利祥等提出了“空间电荷转移非共轭高分子荧光材料”的全新概念. 通过将电子给体(*N*-苯基吡啶)和电子受体(三苯基三嗪)以化学键连接到具有空间限制作用的非共轭高分子(聚苯乙烯)的侧链, 利用给体到受体的空间电荷转移实现荧光发射, 发展了具有TADF效应的蓝光高分子**P7**. 由于给体和受体通过非共轭结构连接, 避免了强的分子内电荷转移效应, 因此有利于实现蓝光. 同时, 给体和受体在空间上实现分离, HOMO和LUMO重叠程度较小, 因而易于实现较小的单线态-三线态能级差(0.019 eV), 有利于产生TADF效应, 其瞬态荧光光谱表现出典型的延迟荧光发射特性, 寿命达到1.3  $\mu$ s. 器件评价结果表明, **P7**的电流效率和外量子效率分别为24.8 cd/A和12.1%, 色坐标为(0.17, 0.27)<sup>[102]</sup>.

## 2.2.2 绿光和红光高分子

相比于蓝光高分子, 绿光和红光高分子的激发态能量相对较低, 一般通过引入窄带隙共聚单元、增大主链共轭程度或采用“掺杂剂/主体材料”策略等途径实现其窄带隙发射. 代表性材料体系主要包括具有超支化结构、主客体特征的侧链型磷光高分子, 以及具有能量转移特征和TADF效应的荧光高分子, 如图12所示.

曹镛等采用苯基吡啶铱配合物( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )为发光核, 以咔唑-吡啶共聚物为星型臂, 报道了超支化绿光高分子**P8**. 与线性高分子不同, **P8**的发光峰位随发光核含量的增加变化较小, 说明外围连接臂对发光核的包裹作用有效抑制了发光核之间的相互作用. 基于含10 mol%铱配合物的绿光高分子制备的单层器件其电流效率为30.1 cd/A, 色坐标位于(0.35, 0.62)<sup>[103,104]</sup>.

王利祥等采用苯基苯并咪唑铱配合物为掺杂剂, 分别以聚茱、茱-咔唑共聚物和聚咔唑为主体材料, 报道了具有主客体特征的侧链型绿光磷光高分子, 其中**P9**是以聚咔唑为主体材料的绿光高分子(图12). 结果表明, 随着咔唑含量的提高, 高分子主体的空穴传输能力得到提升, 同时三线态能级从2.1 eV提高到2.6 eV, 磷光寿命从聚茱的0.01  $\mu$ s提高至聚咔唑的0.75  $\mu$ s, 说明三线态能级的提高抑制了铱配合物到高分子主体的能量回传. 器件评价结果表明, 基于聚咔唑主体的绿光高分子**P9**的电流效率达到33.9 cd/A, 相比于以聚茱为

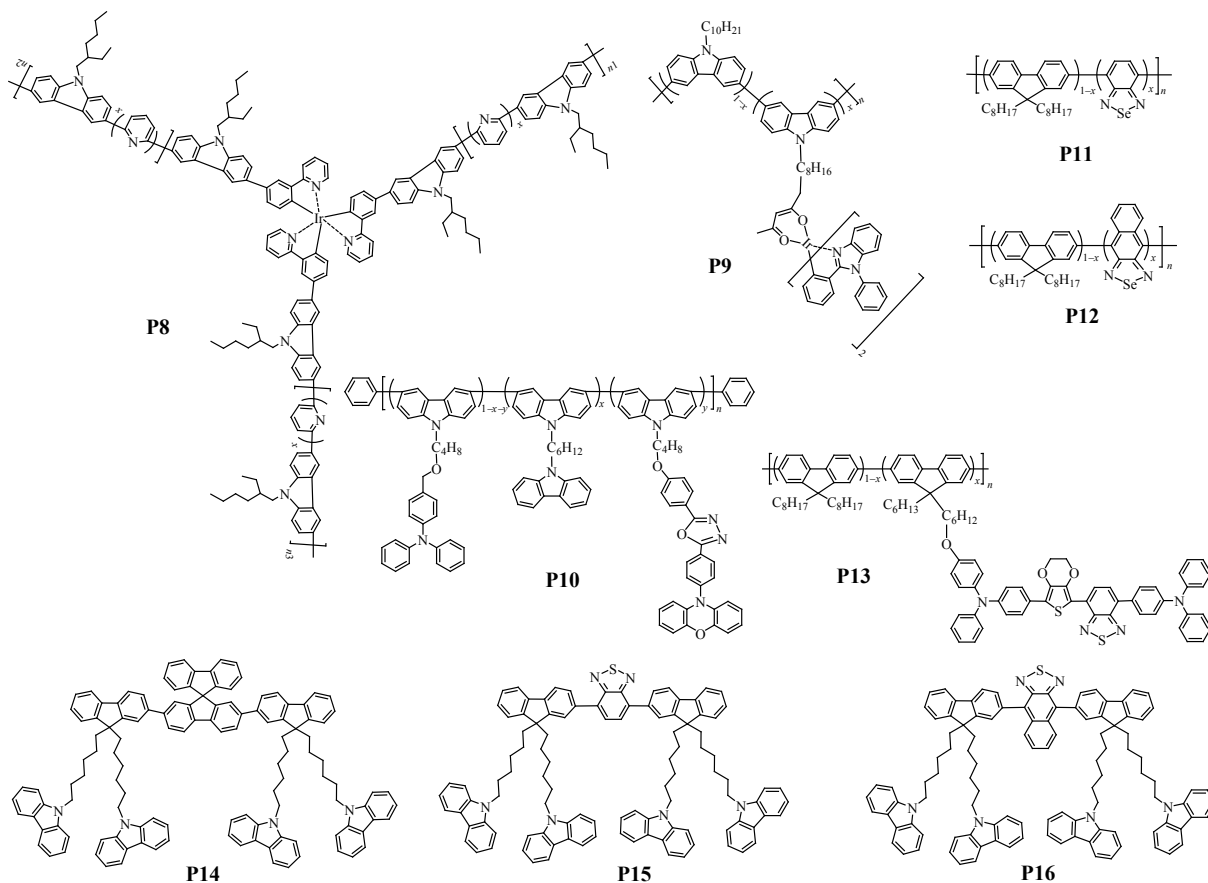


Fig. 12 Molecular structures of representative green and red light-emitting polymers

主体的高分子(0.3 cd/A), 提升2个数量级<sup>[105]</sup>.

杨楚罗等采用聚(3,6-咪唑)为主链, 将基于吩噻嗪/噻二唑单元的发光单元通过烷基链连接到高分子侧链, 发展了具有TADF效应的蓝绿光高分子P10. P10表现出较强的TADF效应, 其延迟荧光组分的寿命达到6.08  $\mu\text{s}$ . 此外, 他们还在高分子侧链同时引入三苯胺和咔唑单元, 达到提高空穴注入和传输能力的目的. 基于P10制备的双层器件的电流效率和外量子效率分别为10.7 cd/A和4.3%, 色坐标为(0.24, 0.43)<sup>[106]</sup>.

曹镛等<sup>[107]</sup>率先报道了基于苋与苯并噻二唑单元的红光高分子材料. 随后, 他们将苯并噻二唑和萘并噻二唑作为窄带隙单元共聚到聚苋主链, 报道了红光高分子P11和P12, 其发光峰分别位于600和657 nm. 与硫原子相比, 硒原子具有更大的尺寸和更好的电子离域特性, 因此含硒高分子比相应含硫高分子的发光波长能够红移约50 nm. 基于P11和P12制备的单层器件的外量子效率分别为1.0%和3.1%<sup>[108-110]</sup>.

王利祥等采用聚苋为高分子主体, 以含有三

芳胺/苯并噻二唑单元的红光染料为掺杂剂, 利用聚苋到掺杂剂的完全能量转移使得红光染料发光, 发展了具有主客体特征的侧链型红光荧光高分子P13. 基于P13制备的单层器件的电流效率为3.83 cd/A, 色坐标为(0.63, 0.35), 通过引入含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋作为电子注入层制备双层器件, 进一步将器件效率提升至5.50 cd/A<sup>[111]</sup>.

马於光等采用不同颜色的齐聚苋为发光中心, 在外围采用烷基链连接多个咪唑单元, 利用电化学聚合技术获得了表面粗糙度小于3 nm的蓝、绿、红光高分子薄膜(P14 ~ P16). 由于发光中心与咪唑单元之间采用惰性烷基链相连, 因此其发光特性不会受到外围咪唑的影响. 同时, 发光中心的氧化电位高于咪唑的氧化电位, 因此可以通过选择合适的氧化电位保证外围咪唑单元发生电化学聚合, 而发光中心不发生聚合. 采用Ba/Al作为阴极制备的蓝、绿、红光单层器件的电流效率分别为2.3、1.8和1.5 cd/A<sup>[53,112]</sup>.

### 2.2.3 白光高分子

白光高分子既可以用作下一代照明光源, 又



可以与滤光片结合实现彩色显示, 因此在照明和显示领域具有广阔应用前景. 目前高分子实现白光发射主要有2种途径, 一是物理共混体系, 即采用2种单色高分子(蓝光高分子和黄光高分子)或3种单色高分子(蓝光高分子、绿光高分子和红光高分子)共混, 通过光谱叠加实现白光发射; 二是单一高分子体系, 即利用“蓝光+黄光”合成双色白光或利用“蓝光+绿光+红光”合成三色白光的原理, 将少量的蓝光和黄光染料或蓝光、绿光和红光染料同时通过化学键连接到宽带隙高分子主体中, 利用主体到发光染料的完全能量转移, 实现2种或3种发色团同时独立发光, 获得白光. 与物理共混体系相比, 单一高分子体系不存在相分离的问题, 具有发光光谱稳定的优势. 根据发光机制不同, 单一高分子白光材料可以分为全荧光型(所有发光单元均为荧光染料)、荧光/磷光混合型(发光单元包含荧光染料和磷光染料)以及全磷光型(所有发光单元均为磷光染料)3种类型; 根据白光的光谱组成不同, 又可以分为双色白光(蓝光和黄光发射)和三色白光(蓝光、绿光和红光发射).

王利祥等根据“蓝光+黄光二元色合成白光”的思想, 通过在发射蓝光的聚芴主链中引入少量的黄光单元, 并控制从蓝光聚芴主链向黄光单元的部分能量转移, 使蓝光高分子和黄光单元同时发光, 率先开发出单一高分子白光材料<sup>[113]</sup>. 通过对不同组分发光波长、发光效率和键合方式的调控, 分别考察了蓝光和黄光组分发光波长及发光效率和主链连接与侧链连接方式对白光效率和色纯度的影响规律. 例如, 将萘酰亚胺单元和三苯胺/苯并噻二唑单元分别作为蓝光掺杂剂和黄光掺杂剂连接到聚芴侧链, 利用聚芴到蓝光和黄光掺杂剂的能量转移, 发展了具有主客体特征的双色白光高分子**P17** (分子结构式如图13所示), 单层器件的电流效率达到12.8 cd/A, 色坐标为(0.34, 0.34)<sup>[114]</sup>. 通过将红光、绿光和蓝光掺杂剂同时连接到聚芴侧链, 并控制从聚芴向3种掺杂剂的能量转移, 得到同时具有红光、绿光和蓝光发射的三色白光高分子**P18**. **P18**既具有高的电致发光效率, 又具有高的显色指数, 其单层器件电流效率为8.6 cd/A, 色坐标为(0.33, 0.36), 显色指数为88<sup>[115]</sup>. 此外, 通过选择黄光单元为中心核, 蓝光

聚芴为外围臂, 发展了具有星形结构的白光高分子**P19**, 其电致发光效率为7.1 cd/A, 色坐标为(0.35, 0.39)<sup>[116]</sup>.

曹镛等报道了具有荧光/磷光混合特征的三基色白光高分子**P20**, 通过在聚芴主链中引入少量发射绿色荧光的芴/苯并噻二唑单元, 侧链引入发射红色磷光的铱配合物, 其电致发光光谱表现出蓝光荧光、绿光荧光和红光磷光的同时发射. 当红光铱配合物含量为0.2 mol%, 绿光单元含量为0.01 mol%时, 色坐标为(0.34, 0.33), 器件效率为1.9 cd/A, 进一步提高绿光单元含量至0.05 mol%, 电致发光效率达到6.1 cd/A, 色坐标为(0.32, 0.44)<sup>[117]</sup>.

王利祥等采用具有高三线态能级和双极传输特性的非共轭结构聚芳醚为高分子主链, 通过将蓝光磷光染料和黄光磷光染料同时接枝到高分子侧链, 并调控其相对含量, 实现蓝光和黄光同时发射, 开发出高效全磷光型白光高分子**P21**, 其双层器件的电流效率为18.4 cd/A, 外量子效率为7.1%, 色坐标为(0.31, 0.43)<sup>[118]</sup>. 同时, 通过采用高HOMO能级的烷氧基咔唑树枝为侧链和高HOMO能级的铱配合物为蓝光磷光染料, 发展了具有低驱动电压和高功率效率特征的全磷光型白光高分子**P22**. 由于蓝光铱配合物的高HOMO能级抑制了主体与掺杂剂之间的空穴散射, 且咔唑侧链的高HOMO能级消除了阳极与发光层之间的空穴注入势垒, 基于**P22**制备的双层器件表现出非常低的启亮电压(2.8 V), 功率效率提升至52.1 lm/W<sup>[1]</sup>.

#### 2.2.4 有机发光器件的界面调控

有机发光器件一般采用多层器件结构. 有机小分子材料能够采用蒸镀方式实现多层有机发光器件的加工. 然而, 基于共轭聚合物的聚合物发光器件则难以采用蒸镀型加工方法来制备多层器件. 水醇溶共轭聚合物是一种在水/醇类极性溶剂中具有良好溶解性和加工性的共轭聚合物. 与大多数具有疏水性烷基的共轭聚合物相比, 水醇溶共轭聚合物具有高极性或离子型侧链, 能够保证其在水、醇等环境友好溶剂中的溶解性和加工性. 水醇溶共轭聚合物加工所用的极性溶剂与大多数聚合物加工所用的低级性溶剂互为正交, 结合这两者的特性使得溶液加工的多层有机发光器件成为可能. 除此之外, 水醇溶共轭聚合物还能够改

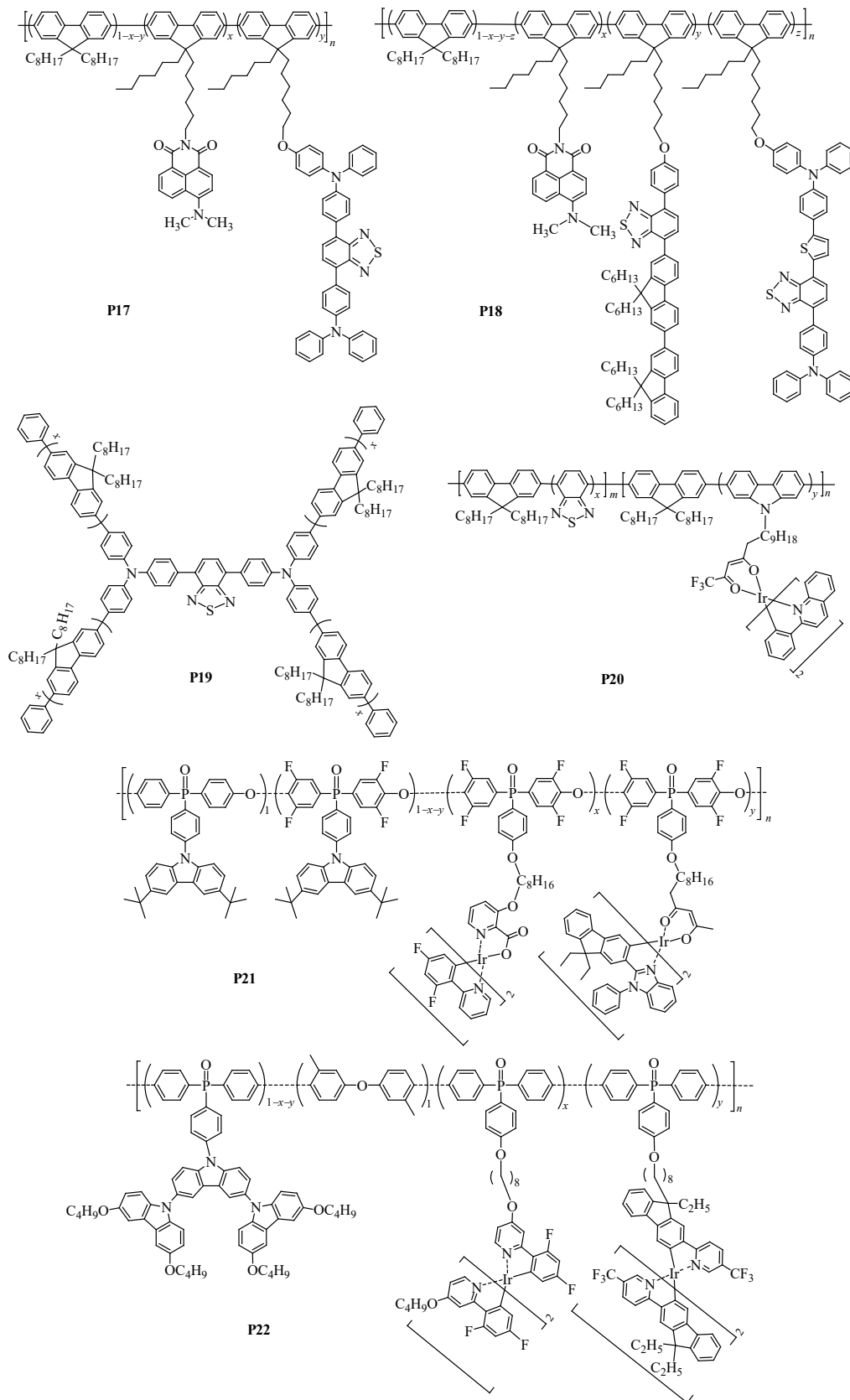


Fig. 13 Molecular structures of representative white light-emitting polymers

善高功金属电极与发光层之间的界面问题，降低电子空穴注入势垒，促进空穴/电子从电极到发

光层的注入，提高器件性能. 2004年，曹镛、黄飞等<sup>[119,120]</sup>发展了水醇溶共轭聚合物PFN及其季铵

化衍生物PFN-Br (图14)作为有机发光器件的电子传输材料. 研究发现, PFN以及PFN-Br能够与金属电极之间形成界面偶极, 增强高功函数金属电极的电子注入, 从而提高发光器件亮度和外量子效率, 降低驱动电压. 2007年, 曹镛等<sup>[121]</sup>将PFN用于可打印阴极的聚合物发光器件, 实现了喷墨打印金属阴极的全色显示屏. 通过选用不同的发光层, PFN为电子注入材料, 导电银胶为阴极电极, 采用印刷技术制备了红、绿、蓝聚合物发光器件. 2013年, 他们又报道了全溶液加工(喷墨打印)的聚合物发光器件<sup>[122]</sup>. 将PFN和环氧树脂共混用作缓冲层, 夹在有机发光层和电极之间. 该缓冲层不仅保护有机发光材料免于大气中水氧的破坏, 而且具有良好的电子注入性能. 制备的7 cm<sup>2</sup>聚合物发光器件(图15)没有任何坏点或坏线.

### 2.2.5 发光电化学池

1995年, 裴启兵、Heeger等<sup>[123]</sup>首次报道了一种新型聚合物电致发光器件——聚合物发光电

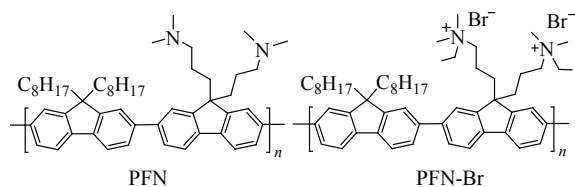


Fig. 14 Molecular structures of PFN and PFN-Br

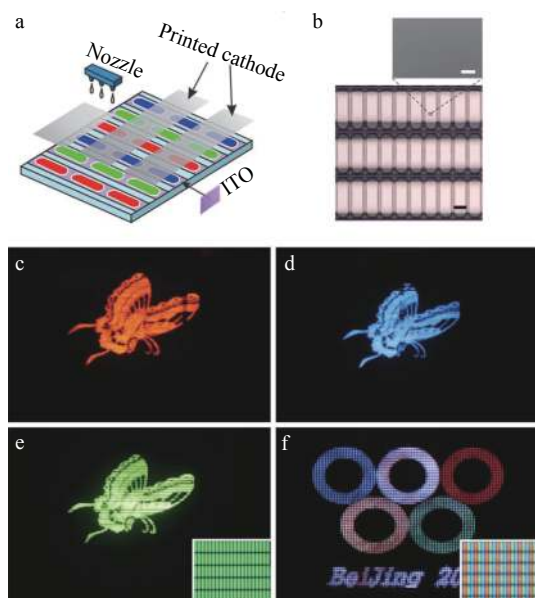


Fig. 15 Illustration of the display structure (a, b) and photographs of monochrome and full-colour PLED displays (c – f) (Reprinted with permission from Ref.<sup>[122]</sup>; Copyright (2013) Springer Nature)

化学池(light-emitting electrochemical cell, LEC). 与利用非掺杂态共轭聚合物本征性质的聚合物发光二极管不同, LEC的工作原理是基于聚合物掺杂后原位形成的p-i-n结, 其活性层材料必须是电子和离子的双重导体. LEC具有工作电压低、无需电极界面修饰、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、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(高电压下共轭聚合物会发生过氧化降解)等缺点.

李永舫等合成了一类主链带有冠醚基团的离子导电链段和发光聚合物链段的双功能共聚物, 克服了发光分子和聚合物电解质的相分离问题, 提高了LEC器件的工作稳定性, 实现了低起亮电压和高的电致发光效率<sup>[124]</sup>.

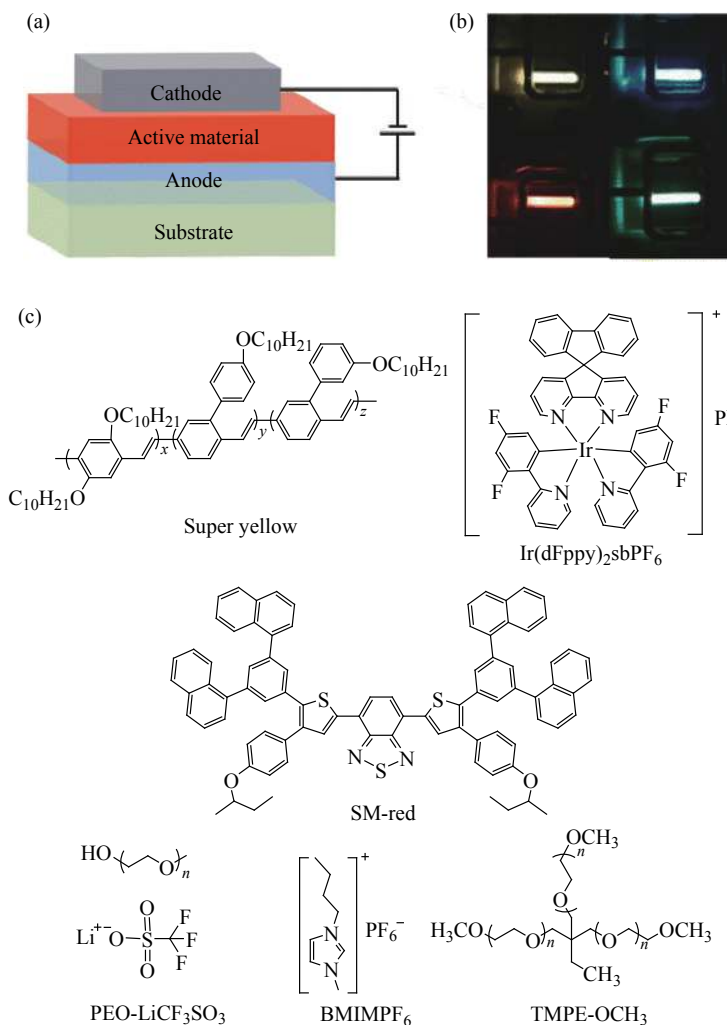
其实, LEC工作时形成的p-i-n结很不稳定, 去除电压后会发生脱掺杂而使活性层恢复到原来的状态, 再次施加电压仍然需要重新形成p-i-n结, 表现出发光响应速度慢的缺点. 如果在形成p-i-n结之后能够使离子冻结下来、在撤销电场之后不再移动, 就可以把LEC的p-i-n结构在撤销电场后仍能保留下来, 这样的冷冻p-i-n结构LEC就会同时具有OLED快速电致发光响应的优点. 为实现室温下p-i-n结的冷冻, 李永舫等采用熔点高于室温的咪唑盐型离子液体作为电解质制备了LEC, 首先将其在90 °C施加电压形成p-i-n结, 然后降到室温离子移动“冻结”, LEC器件显现出快的响应速度、宽的可操作稳定电位窗(高达10 V)和高的电致发光效率(1.4%@10 V)<sup>[125]</sup>.

实际应用中, LEC在工作寿命和效率方面都落后于PLED和OLED. 此外, LEC由于开启速度相对较慢, 因此不太适合高端显示应用. 相比之下, 由于其结构简单, 易于加工, 因此非常适合照明应用. 然而, 一般照明应用采用的是白光, 为了实现具有高亮度、高效率 and 稳定性的白色LEC, 需要开发一系列不同光色的高性能发光材料(图16), 其中, 高效率 and 稳定的蓝色LEC发光材料的开发是主要挑战<sup>[126,127]</sup>.

### 2.3 光伏高分子

有机/聚合物太阳电池由p-型有机半导体给体(聚合物或有机小分子)与n-型有机半导体受体(富





**Fig. 16** (a) Illustration of LEC device structure; (b) Photographs of four LEC devices based on different bandgap organic semiconductors; (c) Molecular structures of three luminescent materials and three electrolyte compounds

勒烯及其衍生物或者非富勒烯n-型共轭小分子/聚合物)共混活性层夹在一个透明导电电极和一个金属顶电极之间所组成. 相比于商品化的硅基太阳能电池, 有机/聚合物太阳能电池具有器件结构简单、重量轻、可制备柔性和半透明器件等突出优点, 受到国内外广泛关注. 1995年, Heeger等首次报道了将可溶性的p-型共轭聚合物MEH-PPV给体和富勒烯(C<sub>60</sub>)衍生物PCBM受体共混, 制备了本体异质结聚合物太阳能电池<sup>[128]</sup>. 之后的有机/聚合物太阳能电池研究工作基本上都是采用这种结构, 涉及到的关键材料是给体、受体以及电极界面修饰层材料. 高效的给体和受体光伏材料通常需要在可见-近红外区有宽和强的吸收、高的电荷载流子迁移率、合适和匹配的电子能级、可溶且给/受体在共混膜中能形成纳米尺度相分离的给体/受体互穿

网络结构. 电极修饰层的要求是: 阳极修饰层需要具有高功函数、高电导以及高空穴迁移率, 阴极修饰层则需要具有低的功函数、高电导和高的电子迁移率.

我国有机光伏的研究起始于2000年前后, 华南理工大学曹镛团队以及中国科学院化学研究所李永舫研究组在我国最早开展了有机/聚合物光伏材料和器件方面的研究. 之后, 随着研究队伍的扩大, 研究成果也从跟踪走向了超越. 尤其是2015年之后, 基于非富勒烯有机/聚合物太阳能电池光伏材料和器件的研究, 我国已全面处于引领地位. 下面分富勒烯受体型与非富勒烯受体型有机/聚合物太阳能电池2类来介绍我国学者具有代表性的研究成果.

### 2.3.1 基于富勒烯受体的有机/聚合物太阳能电池

早期的有机/聚合物光伏研究使用的受体材料主要是富勒烯及其衍生物, 由于PCBM只能吸收可见区短波长的光子, 并且其LUMO和HOMO能级难于调制, 所以与富勒烯受体匹配的聚合物给体光伏材料需要具有宽吸收、窄带隙、低HOMO能级以及高空穴迁移率等特征(图17)。2004年, 曹镛等<sup>[129]</sup>率先将窄带隙的D-A共聚物作为光伏给体材料使用, 合成了基于茈萸给体单元和苯并噻二唑(BT)受体单元的聚合物给体PFO-DBT, 与PCBM共混, 其能量转换效率(PCE)达到2.4%。2008年, 他们采用硅茈萸单元取代茈萸合成了窄带隙的聚合物PSiF-DBT, 基于PSiF-DBT:PCBM的聚合物太阳能电池PCE达到了5.4%<sup>[130]</sup>。李永舫等<sup>[131]</sup>报道了含共轭侧链的聚噻吩衍生物, 有效地拓宽了吸收光谱,

含噻吩乙烯共轭侧链的聚噻吩衍生物PTh-TV与PCBM共混制备的光伏器件PCE达到3.18%。薄志山等<sup>[132]</sup>合成了基于吡啶和苯并噻二唑的D-A共聚物HXS-1, 通过在BT单元上引入烷氧基, 改善了分子主链的平面型, 增强了链间相互作用, 基于HXS-1为给体、PC<sub>71</sub>BM为受体的聚合物太阳能电池PCE达到了5.4%。

俞陆平等报道了一类给体单元为烷氧基取代苯并二噻吩(BDT), 受体单元为酯基取代并噻吩的D-A共聚物PBDTTTs。这类聚合物具有宽的吸收与高的空穴迁移率, 基于PTB7给体与PC<sub>71</sub>BM受体的光伏器件效率达到7.4%<sup>[133]</sup>。2011年, 侯剑辉和霍利军等<sup>[134]</sup>引入二维共轭概念, 将BDT烷氧基侧链替换为噻吩共轭侧链, 合成了窄带隙二维共轭聚合物PBDTTT-E-T和PBDTTT-C-T。这类聚

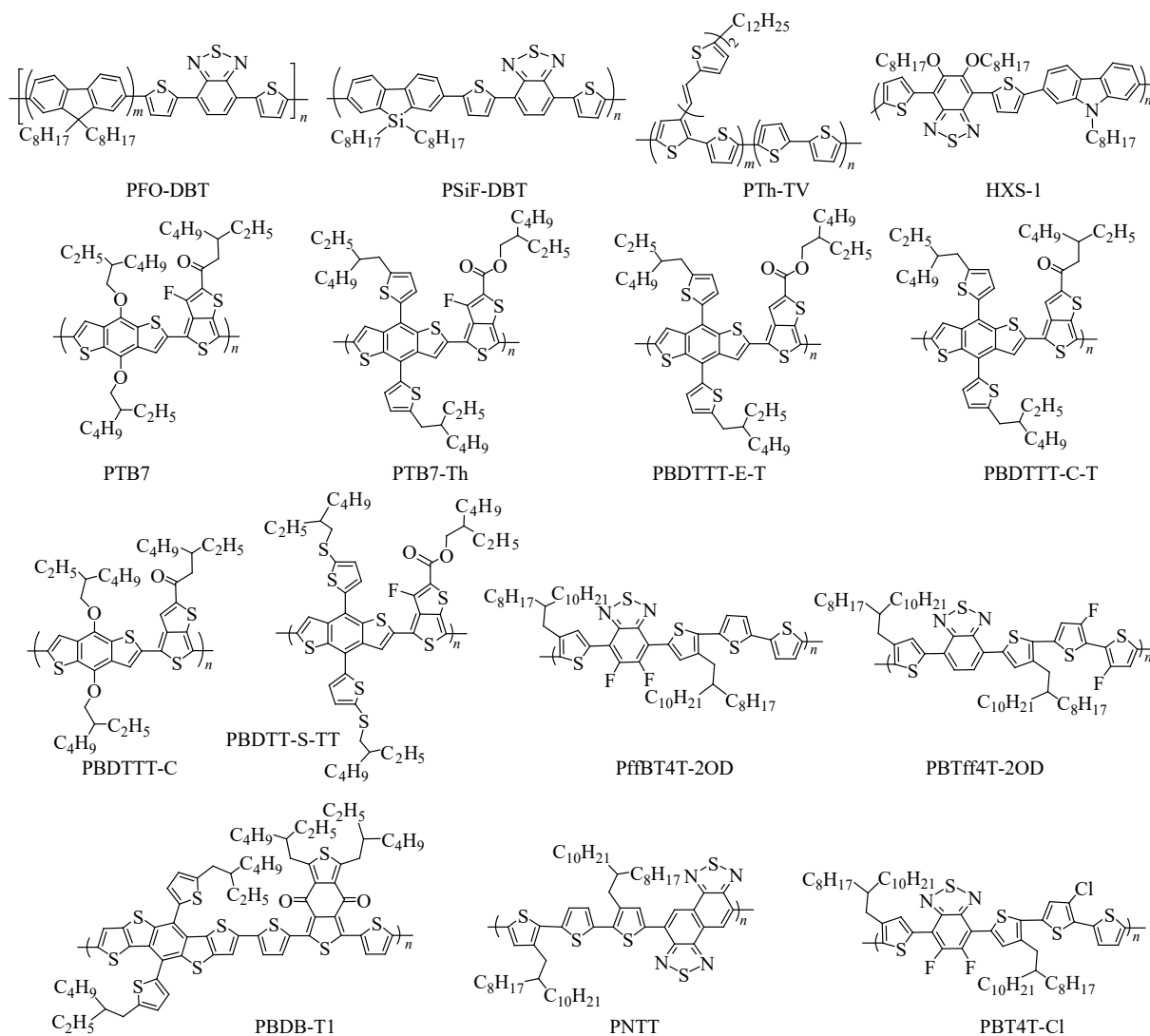


Fig. 17 Molecular structures of representative electron-donating polymers in fullerene organic solar cells

合物表现出较PTB7-Th更宽的吸收, 更深的HOMO能级以及更高的空穴迁移率. 基于PBDTTT-C-T:PC<sub>71</sub>BM的光伏器件效率达到7.59%. 2014年, 李永舫等<sup>[135]</sup>在噻吩共轭侧链上引入硫原子合成了聚合物给体PBDTT-S-TT, 与PC<sub>71</sub>BM受体匹配的光伏器件效率提升到8.42%. 霍利军和孙艳明等报道了基于苯并二噻吩与苯并二噻吩二酮的给体聚合物PBDB-T1, 与PC<sub>71</sub>BM匹配制备的光伏器件效率达到9.73%<sup>[136]</sup>. 陈军武等<sup>[137]</sup>合成了一类基于氟代苯并噻二唑与联噻吩单元的窄带隙D-A共聚物, 具有高的空穴迁移率、低HOMO能级以及厚膜加工特性. 颜河等<sup>[138]</sup>通过进一步的烷基链优化, 合成了基于氟代苯并噻二唑和联噻吩单元的聚合物PffBT4T-2OD和PBTff4T-2OD, 以PffBT4T-2OD为给体、PC<sub>71</sub>BM为受体的聚合物太阳能电池效率达到10.8%. 通过进一步的侧链结构与器件优化, 器件效率进一步提升至11.7%<sup>[139]</sup>. 黄飞等<sup>[140,141]</sup>报道了基于萘并二噻二唑(NT)的具有厚膜加工特性的窄带隙给体聚合物PNTT, 与PC<sub>71</sub>BM匹配制备的光伏器件在活性层厚度280 nm情况下效率可达到11.3%. 何凤等<sup>[142]</sup>基于PffBT4T-2OD结构, 合成了氯取代噻吩的给体聚合物PBT4T-Cl, 与PC<sub>71</sub>BM受体匹配制备的光伏器件效率达到11.18%.

与聚合物材料相比, 共轭有机小分子具有分

子量确定、易纯化和批次稳定性好等优点, 因此小分子给体材料的开发也受到诸多关注(图18). 2006年, 李永舫等报道了基于三苯胺(TPA)的星形有机小分子, 由于与PCBM共混形貌差器件结果并不理想<sup>[143]</sup>. 进一步地, 通过在星形分子的臂上引入苯并噻二唑受体单元合成了A-D-A型星形分子S(TPA-BT-4HT), 苯并噻二唑单元的引入拓宽了分子的吸收, 基于S(TPA-BT-4HT): PCBM的光伏器件效率达到2.39%<sup>[144]</sup>. 2011年, 通过在星形分子引入强吸电子的二氰基(DCN)单元, 合成了具有A-D-A结构的分子S(TPA-bT-DCN)和S(TPA-bTV-DCN), 与PC<sub>71</sub>BM匹配的光伏器件效率提升至3%<sup>[145]</sup>.

陈永胜等<sup>[146]</sup>报道了以七联噻吩为D单元, 两端为二氰基(DCN)单元的A-D-A型线型有机分子DCN7T与受体PCBM共混制备的光伏器件效率达到2.45%. 进一步地, 通过对A-D-A型线型分子中间D单元与端基A单元的优化合成了一系列的窄带隙小分子给体材料, 并将基于小分子给体材料的富勒烯型太阳能电池效率提升至10%<sup>[147]</sup>. 魏志祥等<sup>[148]</sup>通过在线型A-D-A结构小分子的末端茚酮受体单元上引入氟取代合成了BTID-2F, 与PC<sub>71</sub>BM匹配制备的光伏器件效率超过11%.

从1995~2015年, 有机太阳能电池研究使用的受体主要是富勒烯衍生物PC<sub>61</sub>BM和PC<sub>71</sub>BM(图19).

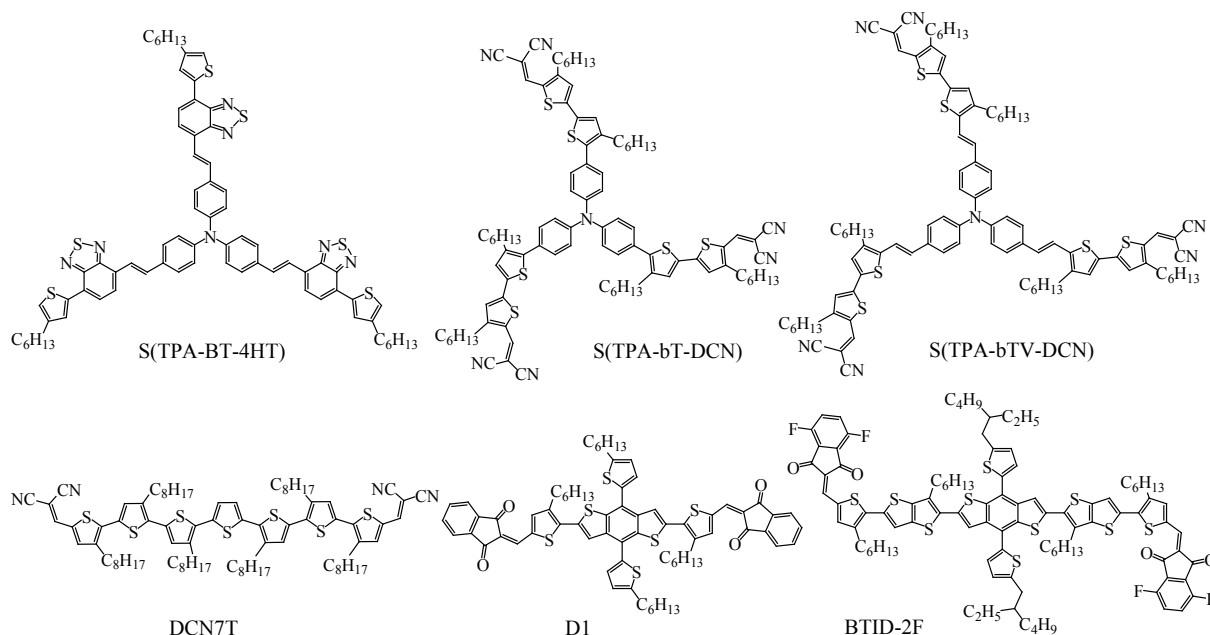


Fig. 18 Molecular structures of representative electron-donating small molecules in fullerene organic solar cells



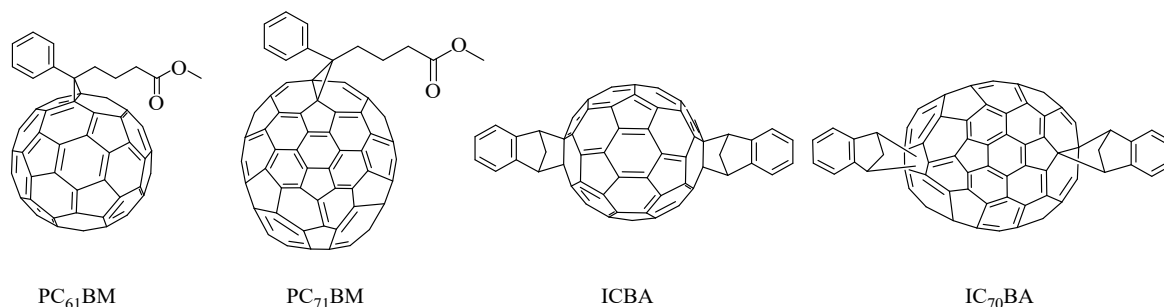


Fig. 19 Molecular structures of representative fullerene acceptors

2004年曹镛等合成了PCBM末端含不同长度烷基链取代的富勒烯衍生物. 以P3HT为给体, 末端为丁基的PC<sub>60</sub>BB表现出优于PCBM的光伏性能<sup>[149]</sup>. 2010年, 李永舫等研究了PCBM侧链中间碳链长度对其物理化学性质和光伏性能的影响, 中间碳链为丙基者表现出最高的电子迁移率, 达到 $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 将其与P3HT匹配制备的光伏器件, 相较基于PCBM的器件有所提高<sup>[150]</sup>.

富勒烯衍生物受体光伏材料的最重要进展是通过双加成抬高其LUMO能级, 从而提高有机太阳能电池的开路电压和效率. 2010年, 李永舫等合成了茚双加成C<sub>60</sub>衍生物ICBA和C<sub>70</sub>衍生物IC<sub>70</sub>BA<sup>[151,152]</sup>. ICBA与PCBM相比, 其LUMO能级上移0.17 eV. ICBA与P3HT匹配制备的光伏器件开路电压提高到0.84 V, 器件效率提高到6.48%, 明显高于基于PCBM受体器件的光伏性能. 进一步地, 在器件制备中加入氯萘添加剂, 器件的光伏效率进一步提升至7.4%.

### 2.3.2 基于非富勒烯受体的有机/聚合物太阳能电池

#### 2.3.2.1 基于非富勒烯小分子受体的有机/聚合物太阳能电池

1986年邓青云等已经发表了在太阳能电池中以非富勒烯的n-型有机半导体(n-OS)作为受体材料的工作<sup>[153]</sup>. 但是自1995年Heeger等报道使用可溶性C<sub>60</sub>衍生物PC<sub>61</sub>BM为受体制备体异质结聚合物太阳能电池之后的20年, PC<sub>61</sub>BM和PC<sub>71</sub>BM(可溶性C<sub>70</sub>衍生物)等富勒烯衍生物一直在有机光伏受体材料中占主导地位. 除了富勒烯衍生物, 基于稠环茚酮亚胺的小分子受体也受到关注. 2007年, 占肖卫等<sup>[154]</sup>制备了一种基于茚酮亚胺的n-型D-A共聚物, 将其与二维共轭聚噻吩衍生物给体共混制备的全聚合物太阳能电池的PCE超过了1%. 2010年之后, 王朝晖等<sup>[155]</sup>在基于茚酮亚胺的小

分子n-OS受体(这是一类宽带隙受体光伏材料)进行了系统性研究工作, 基于这类受体的有机太阳能电池的PCE已经超过了10%. 2015年, 占肖卫等<sup>[156]</sup>报道了一种窄带隙有机小分子受体ITIC, 将其与宽带隙聚合物给体匹配, 使得聚合物太阳能电池的转换效率迅速提升至11%, 超过基于富勒烯衍生物受体的有机光伏器件. 其后非富勒烯受体占据了有机光伏受体材料的主导地位, 并一直由中国学者引领这一研究方向.

具有A-D-A结构的小分子受体是当前高效受体材料的主流(图20). 占肖卫等在报道了基于七元稠环中间核的ITIC之后, 又报道结构更为简单的中间核五元稠环代表性的宽带隙受体IDIC<sup>[157]</sup>. 李永舫等<sup>[158]</sup>将ITIC侧链苯环烷基链位置进行调节合成了*m*-ITIC, 其表现出较ITIC更高的电子迁移率以及更优异的光伏性能. 围绕解决A-D-A型非富勒烯受体的吸收光谱和分子能级优化调制问题, 侯剑辉等将氟原子引入到ITIC分子端基中, 设计并合成了小分子受体IT-4F. 氟取代使得IT-4F具有宽而强的吸收, 分子的HOMO与LUMO能级也同步下移. 基于IT-4F的光伏器件表现出超过13%的器件效率<sup>[159]</sup>. 此外, 侯剑辉等<sup>[160-162]</sup>将IEIC中间噻吩桥替换为烷氧基噻吩, 增加中间核的给电性, 制备了超窄带隙的受体材料IEICO-4F, 与PBDTTT-EFT匹配, 器件效率超过10%. 基于IEICO-4F材料, 叶轩立等制备了具有红外线阻隔特性的半透明聚合太阳能电池. 在光伏效率9%的情况下, 红外线阻隔率达到90%, 可见光透过率为18%<sup>[163]</sup>.

陈永胜等<sup>[164]</sup>进一步合成了基于BDT为核的稠环化小分子受体材料NFBDT. 基于PBDB-T: NFBDT的光伏器件效率达到10.42%. 后通过改变NFBDT的末端与侧链单元, 设计合成了NCBDT,

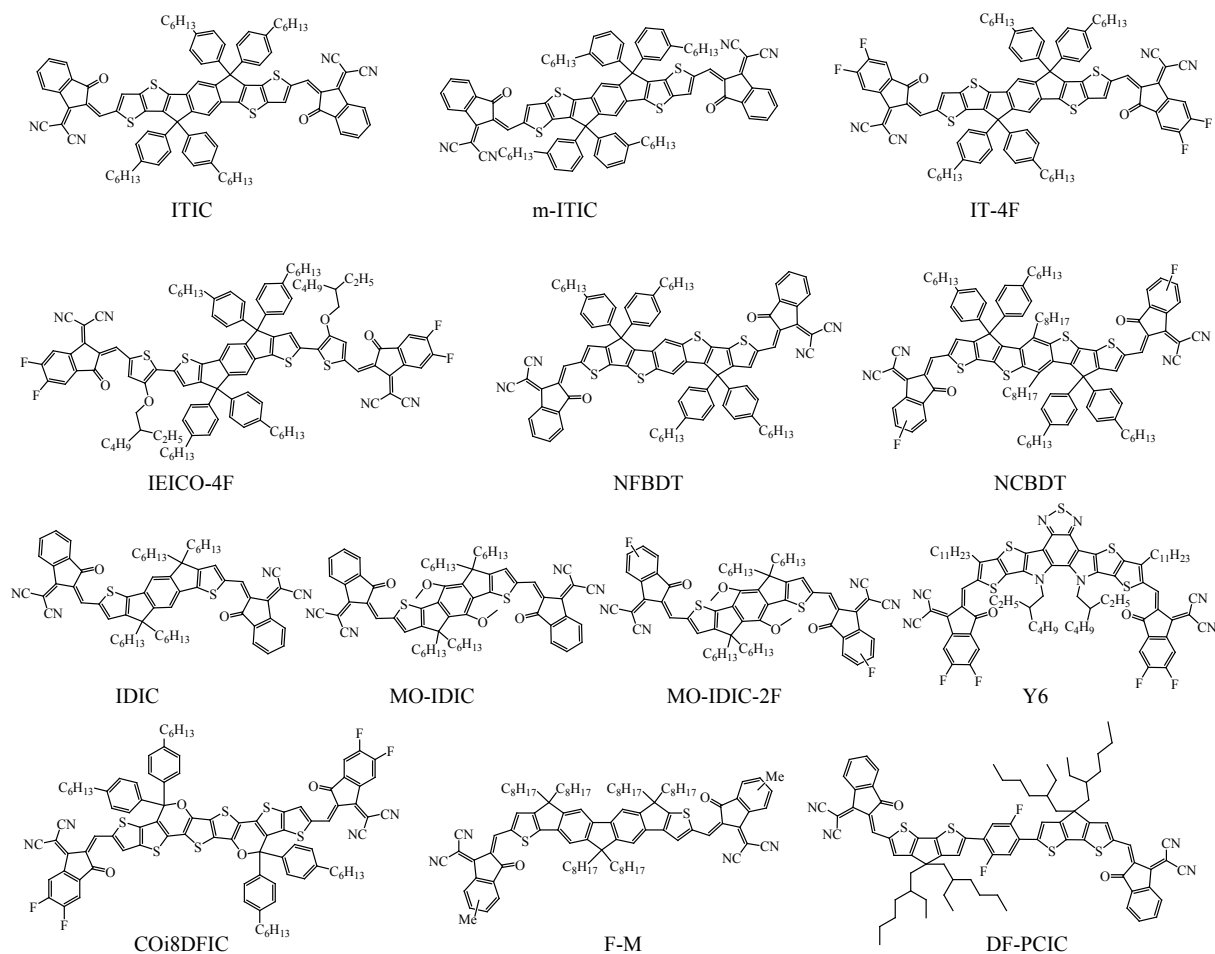


Fig. 20 Molecular structures of representative small molecule acceptors

该材料的吸收范围拓展至860 nm的近红外区域, 基于PBDB-T:NCBDT的器件获得了超过12%的效率<sup>[165]</sup>. 李永舫等<sup>[166]</sup>简化了受体IDIC中心稠环的合成方法, 制备了一类低成本受体材料MO-IDIC和MO-IDIC-2F, MO-IDIC-2F与给体PTQ10匹配的光伏器件转换效率达到13.46%. 丁黎明等<sup>[167]</sup>报道了含C—O键的梯形稠环中间核的窄带隙小分子受体COi8DFIC, 与PTB7-Th匹配制备的单节器件效率达到12.1%, 进一步地, 通过引入PCBM第三组分改善电子传输构筑了三组分光伏器件, 光伏效率提升至14.1%, 短路电流达到28.20 mA/cm<sup>2</sup>. 基于COi8DFIC受体材料, 陈永胜等报道了分别以PBDB-T:F-M与PTB7-Th:COi8DFIC:PC<sub>71</sub>BM为前电池和后电池活性层材料的叠层电池, 实现了对300~1050 nm范围内太阳光发射光谱的高效利用, 对应叠层器件的效率达到17.3%<sup>[3,168]</sup>.

在受体材料结构设计上, 陈红征等<sup>[169]</sup>采用非稠环单元代替稠环的IDT与IDTT等作为中间

核, 合成了DF-PCIC受体, 非稠环结构大大降低了受体分子的合成难度与成本, 将DF-PCIC受体与PBDB-T匹配制备的光伏器件效率超过10%. 最近, 邹应萍等<sup>[170]</sup>合成了一种具有A-DAD-A结构的受体分子Y6, 基于PM6:Y6的聚合物太阳能电池的器件效率达到15.7%. 采用Y6的受体材料, 叶轩立等制备了高效有机光伏器件, 由美国国家可再生能源实验室(NREL)进行了认证, 其效率达到15.6%<sup>[171]</sup>.

作为光伏器件活性层的另一组分, 给体聚合物与非富勒烯受体分子同等重要. 目前使用的与非富勒烯受体小分子匹配的给体聚合物多数是基于苯并二噻吩二酮单元构筑的(图21). 2012年, 侯剑辉等<sup>[172]</sup>将基于苯并二噻吩给体单元与苯并二噻吩二酮受体单元的聚合物PBDBTDD(PBDB-T)用于富勒烯体系, 与PC<sub>71</sub>BM匹配制备的光伏器件获得6.87%的光伏效率. 随后, 他们将这类给体聚合物用于非富勒烯体系, 与ITIC匹配, 器件



的光伏效率超过11%<sup>[173]</sup>. 张茂杰等进一步地在苯并二噻吩侧链引入氟代噻吩, 合成了给体聚合物PM6. 该聚合物具有宽的带隙(1.8 eV)、较深的HOMO能级(-5.5 eV)、优异的结晶性以及face-on为主的聚集取向. 将PM6与小分子受体IDIC匹配, 光伏器件效率达到11.9%, 当膜厚增加到250 nm且器件面积增大到0.81 cm<sup>2</sup>时, 依然能保持11.3%的效率<sup>[174]</sup>; 进一步将PM6与结构相似的2种受体ITCPTC与MeIC共混制备三元器件, 器件效率达到了14.13%, 填充因子高达78.2%<sup>[175]</sup>. 侯剑辉等<sup>[176]</sup>采用三元共聚的方法对结构进行进一步优化, 制备了无规给体聚合物T1, 与IT-4F匹配制备的小面积器件(0.0375 cm<sup>2</sup>)获得15.1%的效率, 大面积器件(1.1 cm<sup>2</sup>)获得超过13%的效率. 此外, 他们将PM6中的氟原子改为氯原子制备了新的聚合物给体PBDB-T-Cl, 该聚合物与受体IT-4F共混制备的器件实现了14.4%的光伏效率<sup>[177]</sup>. 他们还设计合成了一系列基于二维共轭苯并二噻吩和酯基三联噻吩的聚合物给体PDTB-EFT, 与非富勒烯受体IT-4F匹配制备的反向结构光伏器件效率达到14.2%<sup>[178]</sup>. 在非富勒烯给/受体共混膜形貌调控方面, 基于IT-4F受体模型, 侯剑辉等设计了一系列可挥发的新型固体添加剂. 添加剂具有与受体分子端基相似的化学结构, 在溶液成膜中可以与受体材料形成等摩尔的共混聚集体, 溶液成膜之后, 添加剂通过热处理挥发移除, 从而克服溶液添加剂带来的各种缺点, 对应的光伏器件效率同样能够超过14%<sup>[179]</sup>.

除了苯并二噻吩二酮类的给体聚合物, 基于三噻的宽带隙给体聚合物也受到诸多关注. 2016年, 李永舫等<sup>[180]</sup>将基于氟取代苯并三噻的聚合物J51与受体分子ITIC匹配, 器件的光电效率达到9.26%, 进一步地, 在J51二维共轭噻吩侧链引入含硅烷基链, 合成了聚合物J71, 与ITIC匹配的光伏器件效率达到11.4%<sup>[181]</sup>. 此外, 通过给体单元苯并二噻吩侧链的氟取代, 制备了给体聚合物J91, 与m-ITIC匹配制备的光伏器件效率达到11.63%<sup>[182]</sup>. 黄飞、应磊等报道了基于酰亚胺功能化苯并三噻受体单元(TzBI)的宽带隙聚合物给体PTzBI, 将PTzBI与受体材料ITIC匹配, 对应光伏器件获得了超过10%的能量转换效率<sup>[183]</sup>. 进一步引入氟苯侧链的聚合物给体P2F-EHp与受体IT-

4F匹配, 通过对材料能级以及分子聚集态相区结构的精确调控, 实现了接近13%的器件效率. 采用该材料体系制备的1 cm<sup>2</sup>大面积器件认证效率达到12.25%<sup>[184]</sup>. 进一步地将P2F-EHp与新型的近红外受体材料BTPTT-4F(Y6)进行匹配, 单结太阳能电池器件效率超过16%<sup>[185]</sup>.

崔超华等合成了基于萘酚[2,3-c]噻吩二酮(NTDO)受体结构单元的宽带隙D-A共聚物PBN-S, 通过烷硫基的引入降低材料的HOMO能级, 其与受体IT-4F共混制备的聚合物太阳能电池获得了13.1%的能量转换效率, 半透明光伏器件的效率达到9.83%, 基于PBN-S:IT-4F的器件还具有突出的大面积器件应用潜力, 使用刮涂方法制备的活性层面积为1 cm<sup>2</sup>的器件效率仍可达10.69%<sup>[186,187]</sup>.

李永舫等<sup>[188]</sup>通过两步合成制备了具有简单结构的基于噻吩与氟取代喹啉的D-A型聚合物给体材料PTQ10. 基于PTQ10给体、IDIC受体制备的电池器件的光伏效率达到12.70%, 且具有可厚膜加工特性. 该材料与当前文献报道的效率超过10%的其他高效聚合物给体材料相比, 在合成步骤、产率和效率上具有突出优势, 有望成为一种产业化应用的聚合物给体材料.

彭强等<sup>[189]</sup>将结构简单的噻二唑基团作为受体单元与苯并二噻吩给体单元共聚, 构筑了2种新型宽带隙聚合物给体材料PBDTTDZ和PBDS-TDZ. 将它们作为给体与ITIC匹配, 制备的光伏器件具有超过1.0 V的开路电压( $V_{OC}$ ), 最高器件效率超过12%, 进一步制备了基于PBDS-TDZ的叠层电池, 器件的光伏效率进一步提高至13.35%.

此外, 李韦伟等<sup>[190]</sup>发展了基于苯并二噻吩主链的茈萘亚胺(PBI)侧链受体单元的线型双缆型共轭聚合物PBTPBI, 基于该材料的单组分太阳能电池器件效率达到2.73%. 进一步地通过将硫原子与氟原子引入共轭主链得到聚合物S-PBTPBI和SF-PBTPBI, 对应的单组分太阳能电池效率大幅提升至4.18%<sup>[191]</sup>.

### 2.3.2.2 全聚合物太阳能电池

李永舫、张志国等<sup>[192]</sup>将具有A-D-A结构的强吸收窄带隙小分子受体结构单元与噻吩单元共聚合成了窄带隙、强吸收的聚合物受体PZ1(图22). 与给体聚合物PBDB-T匹配的全聚合物太阳能电池



转换效率达到9.19%。张茂杰等<sup>[193]</sup>进一步地选用给体聚合物PM6与PZ1匹配, 制备的全聚合物太阳能电池能量转化效率达到11.2%, 且器件面积为1.1 cm<sup>2</sup>时, 光伏器件效率仍高达9.2%。刘俊等<sup>[194]</sup>报道了主链含B←N配位键受体单元的聚合物受体P-BNBT-T, 与PTB7匹配的聚合物太阳能电池效率为3.38%。进一步地, 将主链噻吩替换为氟取代联噻吩, 制备了聚合物P-BNBP-fBT, 与给体聚合物PTB7-Th匹配的聚合物太阳能电池效率达到6.26%<sup>[195]</sup>。赵达慧等<sup>[196]</sup>合成了基于茈萘亚胺单元的聚合物受体材料PDI-V, 与PTB7-Th匹配的电池器件效率达到7.6%。进一步地, 通过PDI单元间的环化耦合, 减小分子内的扭转, 合成了聚合物受体NDP-V, 与PTB7-Th匹配的光伏器件效率提升至8.48%<sup>[197]</sup>。

黄飞、应磊等<sup>[198]</sup>将基于TzBI的聚合物作为全聚合物太阳能电池给体材料, 基于PTzBI:N2200活性层, 通过甲基四氢呋喃(MeTHF)优化共混薄膜的形貌, 光伏器件的效率超过9%。进一步地, 通过在给体聚合物引入硅氧烷基侧链制备了共轭聚合物PTzBI-Si, 与N2200共混制备的全聚合物太阳能电池器件转换效率超过10%<sup>[199]</sup>。最近, 通过采用新型的绿色溶剂环戊基甲醚(CPME)来制备全聚合物太阳能电池, 进一步将全聚合物太阳能电池器件的效率提升至11%<sup>[200]</sup>。

### 2.3.3 有机光伏器件界面调控

与有机发光器件类似, 有机光伏器件的界面修饰对于其光伏性能也非常重要。水醇溶聚合物/小分子类界面材料除了在有机发光器件中具有较好的界面修饰性能, 其同样能够提高有机光伏器件的性能。吴宏滨等<sup>[201]</sup>采用PFN作为阴极界面材料, 制备了基于PTB7-Th:PCBM的聚合物太阳能电池, 效率达到9.2%。葛子义等<sup>[202]</sup>发现采用两性盐类小分子MSAPMS同样可以显著提高有机光伏器件的性能。然而, 这一类阴极界面材料由于迁移率较低, 只有在厚度很薄(5~10 nm)的情况下才能制备高效率的聚合物光伏器件, 因此难以应用在采用印刷工艺(例如卷对卷印刷等)制备的大面积有机光伏器件中。针对这一问题, 张志国等<sup>[203]</sup>则制备了基于侧链为氧化胺的茈萘亚胺界面材料PDINO, 其具有较高的导电率, 能够作为厚度不敏感的界面材料。谢志元等<sup>[204]</sup>则将磷酸酯修饰的共轭聚合物PF-EP掺杂到氧化锌中, 制备了可采用溶液印刷的高迁移率复合电子传输层。黄飞等<sup>[205]</sup>开发了一系列具有自掺杂特征的新型高迁移率水醇溶共轭聚合物。研究发现, 这些自掺杂水醇溶共轭聚合物中, 极性基团到n型共轭主链之间存在电子转移现象, 并能够改善界面修饰性能和电子传输性能。除此之外, 研究还发现中性叔胺修饰的水醇溶共轭聚合物PNDIT-F3N采用光

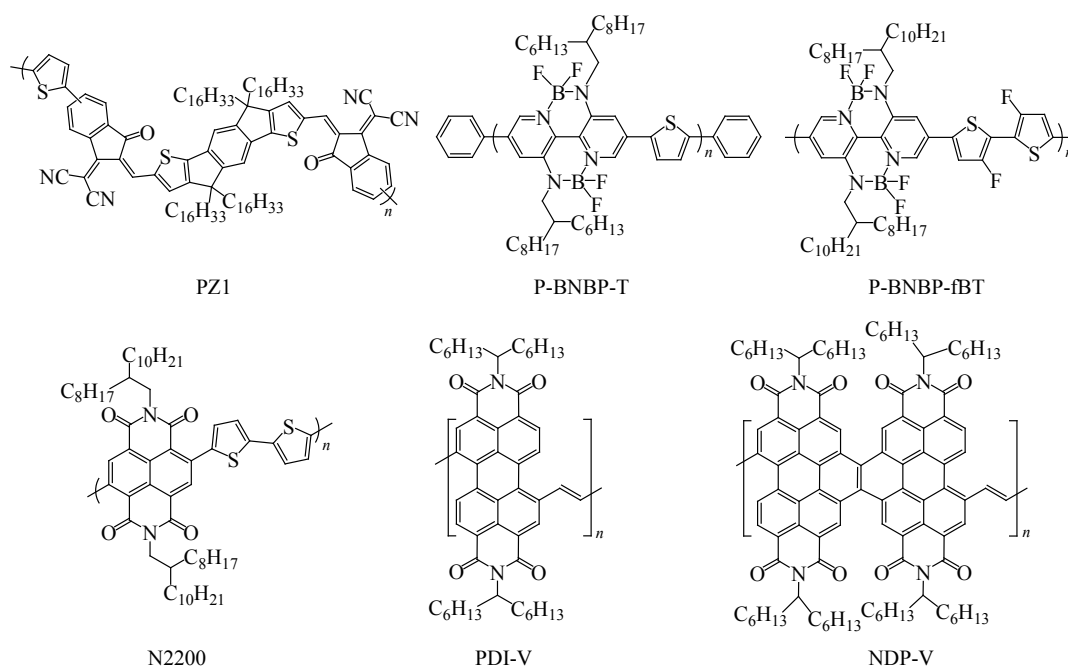


Fig. 22 Molecular structures of representative polymer acceptors

诱导掺杂机制, 而溴化铵修饰的水醇溶共轭聚合物(PNDIT-F3N-Br)可以自掺杂. 这些自掺杂的水醇溶共轭聚合物可以作为厚度不敏感的界面材料实现高效的有机光伏器件(图23). 例如, 基于PffBT4T-2OD/PC<sub>71</sub>BM作为活性层的有机光伏器件, 在PNDIT-F3N-Br的厚度为5 nm时, 器件效率达到10.11%; 而当PNDIT-F3N-Br的厚度达到100 nm时, 器件效率仍然可以达到8.04%. 侯剑辉等<sup>[206]</sup>开发了基于磺酸侧链的系列水醇溶阳极界面材料, 并将其应用到多种聚合物太阳电池器件中, 大幅提升了器件效率.

除了在单结有机光伏器件中的成功应用之外, 水醇溶共轭聚合物还能够用于制备串联有机光伏器件的中间连接层. 张凯等报道了由PNDIT-F3N-Br/Ag(2 nm)/PEDOT:PSS构成的中间连接层, 其能够有效地保护前端电池免受后电池加工溶剂的侵蚀, 从而能够成功制造串联有机光伏器件. 进一步结合基于水醇溶共轭聚合物的电子传输层和PEDOT:PSS, 能够实现用于串联有机光伏器件的全溶液加工的中间层, 实现高效的电子-空穴复合并大幅改善光伏性能<sup>[207-209]</sup>.

### 2.3.4 聚合物光探测器

用于光伏器件的高分子材料同样能应用于聚合物光探测器中, 其原理与有机光伏大致相同, 均利用给体材料与受体材料之间的电荷转移. 聚合物光探测器的器件结构与有机光伏器件类似. 聚合物光探测器具有高的量子转化效率、快速响应与响应光谱容易调控等优点, 可应用于图像感

应、光通讯、生物医用传感以及环境监测等领域, 具有广阔的商业前景.

1995年, 俞钢等<sup>[128]</sup>采用MEH-PPV和C<sub>60</sub>作为给受体材料, 进而制备了基于本体异质结的第一个聚合物光电探测器(图24). 巩雄和曹铺等<sup>[210]</sup>采用给体-受体型分子内电荷转移聚合物的设计思路, 开发了光学带隙低至1.12 eV的共轭聚合物. 该材料能够实现高灵敏度、检测范围覆盖300 ~ 1450 nm波段的高分子光电探测器<sup>[211]</sup>. 应磊等采用基于噻吩并[3,2-b]噻吩和萘[1,2-c:5,6-c']二[1,2,5]噻二唑单元的给体-受体型窄带系共轭聚合物NTOD, 将其与PC<sub>71</sub>BM进行共混制备了高效聚合物光探测器. 他们还通过三元共聚合成了一种聚合物NT40, 该聚合物具有较高的迁移率使得活性层厚度可以达到300 nm. 最终器件的暗电流为4.85 × 10<sup>-10</sup> A, 同时在-0.1 V的偏压下, 可以在720 nm波长处获得0.33 A/W的高响应度<sup>[212]</sup>. 此外, 他们报道通过逐层溶液加工制备具有分离体异质结活性层的全聚合物光电探测器<sup>[213]</sup>. 这种全聚合物光电探测器由于其内置电荷阻挡层, 显示出显著降低的暗电流, 在波长约为600 nm时的响应度为0.25 A/W, 比探测率为5.68 × 10<sup>12</sup> cm Hz<sup>1/2</sup>/W. 梁永晔等<sup>[214]</sup>通过在基于苯并二噻吩(BDT)单元的聚合物侧链引入3,4-亚乙基二氧基噻吩(EDOT)结构, 侧链上EDOT的引入使得暗电流下降约2个数量级, 从而使光探测率提高了一个数量级. 这种方法可以应用于多种具有不同光响应覆盖范围的聚合物. 王植源等<sup>[215]</sup>合成了多种基于重氮戊烯

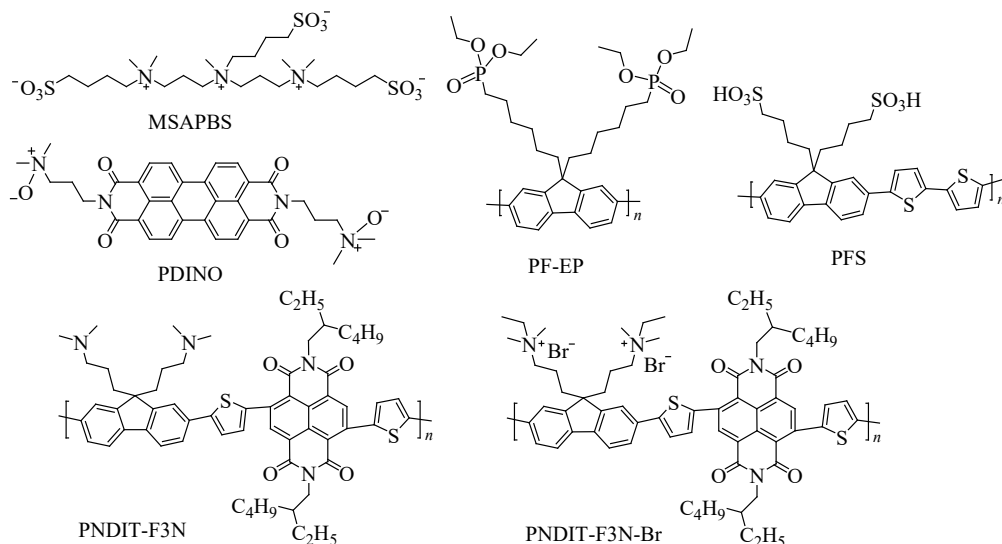


Fig. 23 Molecular structures of representative interfacial modification layer materials in organic solar cells

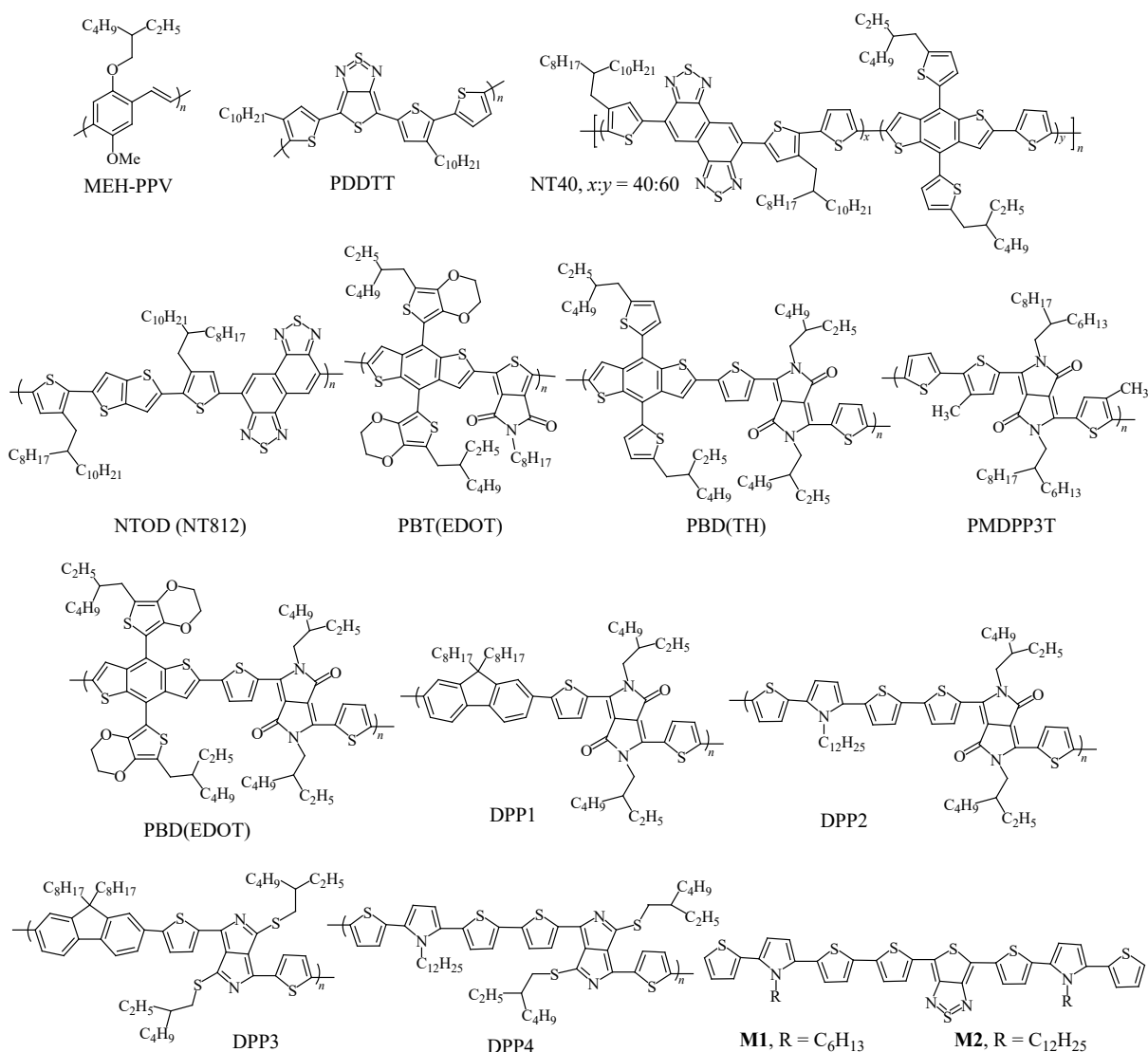


Fig. 24 Molecular structures of representative polymers in organic photodetectors

(DAP)单元的聚合物DPP1 ~ DPP4, 基于DAP单元的聚合物可在400 ~ 1100 nm波长范围内获得宽光谱响应, 在800 nm处获得 $2.3 \times 10^{10}$  Jones的探测率. 另外, 基于噻吩并噻二唑(TT)单元合成了2种小分子给体M1和M2. 这2种小分子吸收边可以达到1100 nm, 同时在可见光区域500 ~ 700 nm具有较弱的吸收响应. 进一步通过器件优化, 实现了探测率达到 $10^{11} \sim 10^{12}$ 的半透明光探测器<sup>[216]</sup>. 张福俊等<sup>[217]</sup>通过利用厚膜P3HT:PC<sub>71</sub>BM (100:1)作为活性层, 成功实现了响应半高全宽(FWHM)小于30 nm, 外量子效率(EQE)达到53500%的窄光谱响应倍增型有机光电探测器.

除了设计新结构来实现高效的光探测效率之外, 通过器件工程也可以降低器件暗电流, 提高

探测率. 周印华等<sup>[218]</sup>通过转移印刷的方式, 将P3HT作为电荷阻挡层, 将反向偏压暗电流降低约3个数量级. 通过制备具有不同活性层的光电探测器, 研究表明转印P3HT薄膜作为电子阻挡层具有普遍性, 其探测率最高超过 $10^{12}$  Jones. 进一步通过转移印刷的方式转移PEDOT:PSS作为顶电极, 相比于蒸镀电极制备的光电探测器, 其暗电流有2个数量级的降低. 基于PMDPP3T:PC<sub>61</sub>BM为活性层的器件在-0.2V偏压下可以获得3.0 nA/cm<sup>2</sup>的极低暗电流, 其探测率可达到 $10^{13}$  Jones. 巩雄等<sup>[219]</sup>通过引入可交联的PFN-OX作为电荷提取层, 显著降低了光探测器的暗电流, 最大探测率可达到 $10^{13}$  Jones. 张福俊等<sup>[220]</sup>报道了以P3HT/PC<sub>71</sub>BM为活性层的光电探测器中的陷阱辅助光

电倍增现象, 在掺杂PC<sub>71</sub>BM重量比为1%的光电探测器中得到最大EQE为16700%. 通过瞬态光电流曲线、EQE光谱模拟光场和激子在有源层中的生成速率分布研究发现陷阱辅助光电倍增现象主要归因于在铝阴极附近的PC<sub>71</sub>BM中, 通过不同PC<sub>71</sub>BM掺杂率可以实现捕获电子辅助的增强空穴隧穿, 从而提高光电探测器的空穴隧穿注入. 此外还报道了基于P3HT和PC<sub>61</sub>BM的光电探测器件中的陷阱辅助光电倍增现象. 掺杂1 wt%PC<sub>61</sub>BM的光电探测器在625 nm光照下表现出37500%的EQE<sup>[221]</sup>.

## 2.4 场效应晶体管高分子

作为有机电子器件的重要组成部分, 有机场效应晶体管(organic field effect transistors, OFETs)在柔性显示和电子皮肤等领域展现了潜在的应用<sup>[222,223]</sup>. 高分子材料由于其本征的柔性和可溶液加工的性能, 以此为活性层的场效应晶体管受到了学术界和工业界的广泛关注和研究. 自1986年有机场效应晶体管被发明以来<sup>[224]</sup>, 经过科研工作者们三十多年的不断努力, 无论是在高性能高分子半导体材料的设计合成上, 还是在高分子场效应晶体管器件的制备工艺和性能优化上, 均取得了许多突破性的进展. 我国学者自1996年开始从事OFETs领域的研究<sup>[225]</sup>, 目前在高分子场效应晶体管材料和器件方面的研究已达到国际领先水平. 我国国内发展的高分子场效应晶体管的迁移率已经远远超过1.0 cm<sup>2</sup>/V/s, 最高空穴迁移率为13.1 cm<sup>2</sup>/V/s<sup>[226]</sup>, 最高电子迁移率达到4.97 cm<sup>2</sup>/V/s<sup>[20]</sup>, 平衡传输的双极性材料<sup>[2]</sup>中电子迁移率为7.71 cm<sup>2</sup>/V/s, 空穴迁移率为8.90 cm<sup>2</sup>/V/s, 已超过无定型硅的器件性能. 本节将从高分子场效应晶体管材料的发展和材料聚集态结构调控2个方面总结和评述我国在该领域研究中取得的代表性进展.

### 2.4.1 国内高分子场效应晶体管材料的重要进展

作为OFETs的重要组成部分, 高分子半导体材料的分子结构、分子的堆积方式、分子内和分子间的相互作用等都直接影响载流子的传输性能, 进而影响整个器件的性能. 近年来, 众多缺电子共轭骨架如吡咯并吡咯二酮(DPP)、异靛青(IID)、萘二酰亚胺(NDI)、苯并二咪喃二酮(BDOPV)等被开发并应用于高分子场效应晶体管

材料, 大大丰富了材料体系, 也提升了器件的载流子迁移率(图25). 本部分将从IID、DPP、BDOPV、NDI/茈二酰亚胺(PDI)及其他新型受体共轭骨架出发, 对我国高分子场效应晶体管材料的重要研究进展进行概述.

#### 2.4.1.1 异靛青(IID)类高分子

第一个有机场效应晶体管的活性层采用聚噻吩薄膜, 但是存在聚噻吩溶解性差及薄膜质量差的问题, 后期研究学者们利用化学手段来解决此问题<sup>[227]</sup>, 合成了一系列基于聚噻吩的高分子场效应材料, 如明星分子聚3-己基噻吩(P3HT)<sup>[228]</sup>. 但是P3HT具有相对较低的电离能(约4.8 eV), 在空气中容易受到氧气或水的掺杂, 器件稳定性差, 严重限制了其实际应用. 针对这些问题, 裴坚等<sup>[229]</sup>于2011年首次将异靛青这一商业可得的染料分子应用于高分子场效应晶体管领域, 所发展的给受体型高分子IIDDT具有低的HOMO能级, 具有很好的空气稳定性, 其空穴迁移率达到0.79 cm<sup>2</sup>/V/s, 并可在湿度高达60%的空气中稳定长达6个月. 随后, 裴坚等<sup>[230]</sup>通过化学方法修饰异靛青骨架, 引入吸电子基团(如氟原子)降低材料的LUMO能级, 发展了高分子PFII2T, 其空穴和电子迁移率分别达到1.05和0.72 cm<sup>2</sup>/V/s. 氟原子的引入并不会导致明显的骨架扭转和空间位阻, 反而能有效地提高材料的结晶性和排列有序性. 通过引入卤素原子的设计策略, 他们首次在异靛青类高分子中实现了空气稳定的高效空穴和电子双极传输. 2017年, 耿延候等<sup>[20]</sup>利用氟原子修饰策略首次报道了异靛青类高分子的纯n-型传输性质. 通过在给体和受体片段中分别引入氟原子, 大大降低了聚合物的LUMO能级, 分子内F...H和F...S非共价相互作用使给体和受体间的扭转角仅为0.01°, 增强了高分子共轭主链的共平面性. 他们所发展的高分子P6F-C3的电子迁移率高达4.97 cm<sup>2</sup>/V/s.

#### 2.4.1.2 吡咯并吡咯二酮(DPP)类高分子

DPP类材料是一种常见的红色染料. Winnewisser等<sup>[231]</sup>首次将噻吩DPP类高分子BBTDPP1应用到OFETs领域, 该高分子表现出双极传输性质, 空穴和电子迁移率分别为0.11和0.05 cm<sup>2</sup>/V/s. 由于DPP结构良好的平面性、强缺电子性、优异的化学稳定性及化学衍生性, 众多高性能的DPP类高



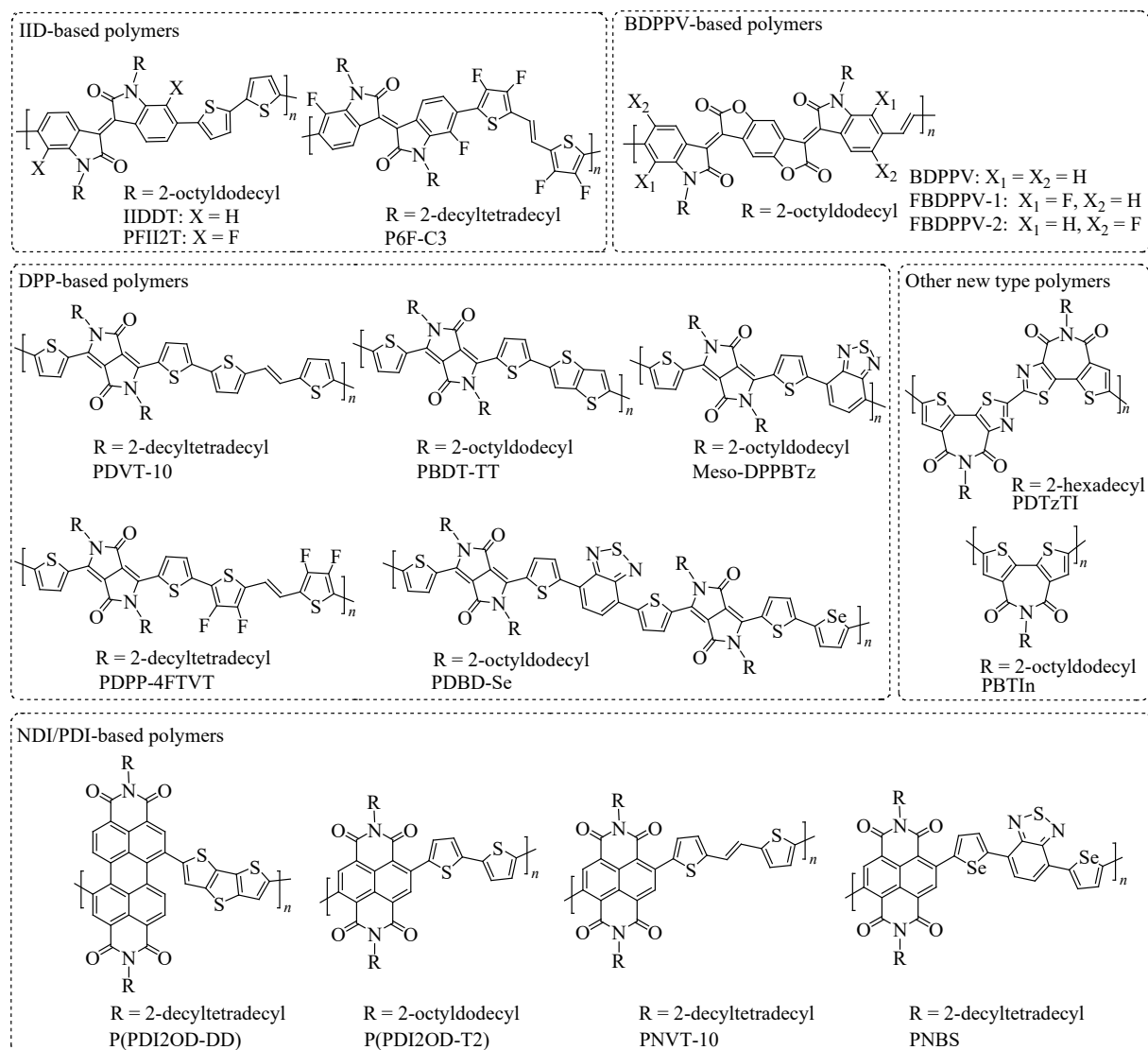


Fig. 25 Molecular structures of representative semiconducting polymers

分子材料被研发并应用于场效应晶体管的研究。2012年, 刘云圻和于贵等<sup>[232]</sup>基于DPP结构和噻吩-乙烯-噻吩(TVT)结构, 并使用更长的烷基链, 发展了高分子材料PDVT-10, 其空穴迁移率高达 $8.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。Ong等<sup>[233]</sup>通过改进聚合条件, 得到了具有较高分子量(110 kDa)的高分子PBDT-TT, 器件优化后的迁移率高达 $10.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

以上高分子主要是通过过渡金属催化的Stille或Suzuki交叉偶联缩聚制备, 这些合成方法会产生金属废物, 对环境产生危害。为了解决以上问题, 2015年, 耿延候等<sup>[17]</sup>首次通过碳氢活化的聚合方法合成DPP类高分子PDPP-4FTVT。在TVT结构中引入氟原子不仅可以避免其他位点的C-H活化反应, 还可以提高噻吩位点的芳基化

反应活性。此外, 多个氟原子的引入能同时降低HOMO和LUMO能级, 改善高分子的稳定性。利用该方法合成的高分子PDPP-4FTVT的分子量为59.9 kDa, 在空气中表现出双极传输行为, 空穴迁移率为 $3.40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 电子迁移率为 $5.86 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。基于碳氢活化的聚合方法, 胡文平和董焕丽等<sup>[7]</sup>成功合成了具有超高且平衡的空穴和电子迁移率的双极性高分子PDBD-Se。该高分子由吡咯并吡咯二酮-苯并噻二唑-吡咯并吡咯二酮(DBD)结构与硒吩单元共聚而成, 其在柔性基底上表现出高达 $8.90 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的空穴迁移率和 $7.71 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的电子迁移率。

高分子半导体材料的合成普遍存在主链结构缺陷和批次间差异大的问题, 影响了高分子材料

分子量和器件性能的可重复性,严重制约了其大规模器件应用.针对这一问题,2019年,胡文平等<sup>[234]</sup>合成了一种分子量介于1~10 kDa之间的新型共轭材料,称之为介观聚合物(mesopolymer),代表分子为meso-DPPBTz.该类材料体系规避了传统高分子合成复杂、产率低的问题,展现了严格的规整结构以及优异的电荷传输性能.传统的Stille或Suzuki偶联聚合方法难以精确控制主链的增长,而此研究中他们使用大位阻、富电子的金刚烷膦配体进行直接芳基化聚合来制备meso-DPPBTz,各种表征测试结果显示多批次高分子间展现了良好的重复性.介观聚合物这一新概念材料的提出,进一步丰富了有机材料体系的内涵,有助于实现有机场效应晶体管性能的进一步突破.

#### 2.4.1.3 BDOPV类高分子

近年来,大量工作集中于发展新型有机共轭骨架,使得p-型高分子材料的迁移率有了明显飞跃.然而,高迁移率的n-型高分子则报道很少,且大多在氮气或真空条件下才能表现出稳定的n-型传输,在空气下能够正常工作的材料少之又少.其主要原因是n-型材料传输的载流子是电子,易被空气中的水、氧捕获.因此亟需发展新的具有强缺电子骨架的稳定的n-型高分子材料.2013年,裴坚等<sup>[235]</sup>在异靛青结构的双键中插入强吸电子的三环苯并二咪喃二酮,发展了一种全新的缺电子分子骨架BDOPV.相比异靛青结构,BDOPV上的4个羰基可以有效降低分子的能级,使其表现出明显低于传统缺电子片段的LUMO能级(-4.24 eV),有利于电子注入.此外,羰基可以与邻近苯环上的氢原子形成多重分子内氢键,提高共轭骨架的平面性.基于这一缺电子骨架,他们发展了高分子BDPPV,它可以看作是一类聚对苯乙炔类(PPV)高分子.其在空气中表现出高达1.1 cm<sup>2</sup>/V/s的电子迁移率.该研究结果展示了PPV类高分子在场效应晶体管中的应用前景.随后,裴坚等<sup>[236]</sup>合成了2种氟原子取代在不同位置的高分子FBDPPV-1和FBDPPV-2,其电子迁移率分别为1.70和0.81 cm<sup>2</sup>/V/s.

#### 2.4.1.4 萘酰亚胺(NDI)及茱萸酰亚胺(PDI)类高分子

NDI及PDI为常见的芳香酰亚胺类结构,具有强吸电子性(LUMO能级低于-3.8 eV).基于这些

结构的高分子材料一般表现出n-型或双极性传输性质.占肖卫等将茱萸二酰亚胺和并三噻吩共聚,得到黑色的窄带隙高分子P(PDI2OD-DD).在真空条件下测试其场效应晶体管性质,显示电子迁移率为0.02 cm<sup>2</sup>/V/s,但是该器件在空气条件下并不工作.为了进一步提高酰亚胺类材料的稳定性,国外课题组<sup>[237]</sup>随后也进行了相关的研究,合成了萘二酰亚胺和联二噻吩的共聚物P(PDI2OD-T2),表现出良好的空气稳定性.

除了n-型材料之外,基于NDI或PDI的双极性高分子材料也有重大进展.2013年,刘云圻和于贵等<sup>[238]</sup>报道了萘二酰亚胺和TVT共聚的高分子PNTV-10,其空穴和电子迁移率分别为0.30和1.57 cm<sup>2</sup>/V/s.2016年,刘云圻和陈华杰等<sup>[239]</sup>报道了基于萘二酰亚胺和二噻吩-苯并二噻唑的高分子PNBS,其空穴迁移率为1.7 cm<sup>2</sup>/V/s,电子迁移率高达8.5 cm<sup>2</sup>/V/s.

#### 2.4.1.5 基于新型受体骨架的高分子

除了常见的受体骨架外,近两年研究者们也发展了其他新型缺电子骨架,合成了一系列高性能n-型高分子场效应晶体管材料.2018年,郭旭岗等<sup>[240]</sup>设计并合成了2种新型受体二噻唑酰亚胺BTzI和双(噻吩联噻唑酰亚胺)DTzTI,基于这2种受体片段发展的高分子PDTzTI展现出较高的电子迁移率,达到1.61 cm<sup>2</sup>/V/s,最小关电流为10<sup>-10</sup>~10<sup>-11</sup> A,电流开关比为10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup>,具有较为理想的输出曲线和转移曲线.随后,郭旭岗等<sup>[241]</sup>又合成了一系列受体分子二噻吩酰亚胺BTIn及全受体型高分子PBIn(*n* = 1~5),并深入研究了它们的构效关系.具有全受体型共轭骨架的高分子PBIn(*n* = 1~5)表现出优异的单极n-型传输性质,具有低关态电流(10<sup>-10</sup>~10<sup>-9</sup> A)、大电流开关比(10<sup>6</sup>)、低阈值电压,其最高电子迁移率为3.71 cm<sup>2</sup>/V/s.

#### 2.4.2 高分子聚集态调控

相比于对高分子共轭骨架的再设计,调控共轭高分子聚集态结构对于进一步优化器件性能和开展材料结构-性能关系研究具有重要意义.研究表明,改善高分子链的结构规整度和取向,优化沿着共轭高分子链骨架方向的电荷传输和链间传输,可以显著提升最终器件的载流子迁移率<sup>[242-244]</sup>.本部分将从共轭高分子薄膜及高分子晶体两方面

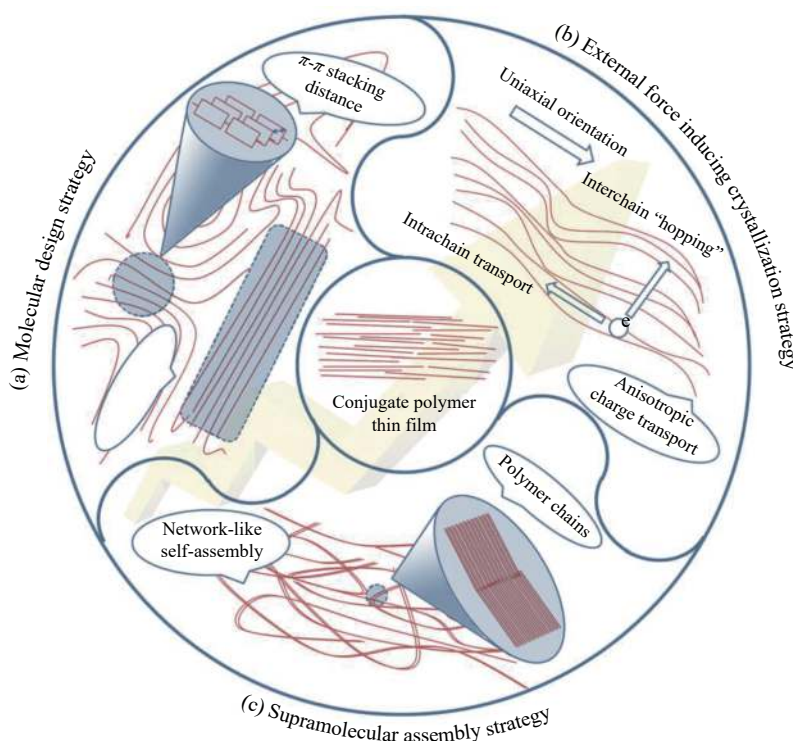
展开介绍, 通过分子聚集态结构的合理调控, 实现了系列高性能高分子场效应晶体管构筑及基本物性的研究(图26).

#### 2.4.2.1 高分子薄膜聚集态结构的调控

早期高分子场效应晶体管的研究主要侧重于分子结构设计, 然而在器件制备过程中, 相同材料的性能往往存在差异. 随后的研究表明, 薄膜中共轭高分子分子链的取向、 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离以及结晶区的大小等均会对器件性能产生显著影响. 为了获得更好的共轭高分子链的紧密堆积及高度有序的分子取向排列, 提高电荷在共轭高分子链方向和链间的有效传输, 有关共轭高分子侧链工程调控材料的聚集态结构、单轴取向高分子薄膜的制备、溶液态超分子组装调控共轭高分子薄膜形貌等的研究相继开展起来. 下面重点介绍我国研究工作者在该领域研究中取得的一些重要研究成果.

对于平面有机场效应晶体管来说, 电荷传输沟道平行于基底方向, 因此具有edge-on分子堆积方式的共轭高分子薄膜可以更好地利用沿着高分子链和链间 $\pi$ 堆积的二维电荷传输特性, 有利于

实现更高的载流子性能. 因此, 发展有效策略实现具有理想edge-on高分子取向以及紧密分子堆积的薄膜聚集态结构一直都是该领域研究中的一个重要内容. 从分子结构设计出发, 合理设计共轭骨架是实现共轭高分子聚集态结构调控及性能优化的一种常用策略, 对于我国研究者在发展新型共轭骨架实现高性能共轭高分子材料设计方面的工作, 在第一部分中我们已经做了系统的介绍, 这里就不再赘述. 此外, 对共轭高分子侧链的调控, 或称“侧链工程(side-chain engineering)<sup>[245-247]</sup>”, 同样引起了研究者的关注. 共轭高分子的烷基取代侧链不仅可以增加高分子的溶解度, 还可能对高分子face-on或edge-on取向、 $\pi$ - $\pi$ 堆积的距离和薄膜中有序结晶区的大小等产生重要影响. 刘云圻和于贵等于2012年通过对具有不同长度烷基侧链的高分子PDVT-8和PDVT-10的系统研究发现, 具有更长烷基侧链的PDVT-10倾向于形成更规整的聚集态结构和更近的 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离, 从而取得了高达 $8.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的空穴迁移率(比PDVT-8性能高出2倍). 2014年, 王婕妤和裴坚



**Fig. 26** Strategies for controlling conjugated polymer thin film aggregation: (a) Molecular design strategy to realize ideal molecular packing model, high crystallinity and reduced  $\pi$ - $\pi$  stacking distance; (b) External force inducing crystallization strategy to realize the uniaxially aligned conjugated polymer thin films for efficient charge transport along the direction of polymer chains; (c) Supramolecular assembly strategy for obtaining conjugated polymer-assembled thin film morphology



等<sup>[248]</sup>合成了多种含不同烷基取代的BDPPV高分子, 高分子BDPPV-C1到高分子BDPPV-C6具有不同的烷基链分叉位点. 研究表明支链位于奇数碳上时(BDPPV-C1、BDPPV-C3、BDPPV-C5), 性能明显优于偶数碳(BDPPV-C2、BDPPV-C4、BDPPV-C6), 即具有更高的迁移率与更低的阈值电压, 其中BDPPV-C3的迁移率达到了 $1.40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . 随着支链分叉点远离主链, 支链碳的位阻效应逐渐减小,  $\pi$ - $\pi$ 堆积距离从BDPPV-C1到BDPPV-C3逐渐缩短, 直到BDPPV-C4、BDPPV-C5、BDPPV-C6保持不变. 除了影响堆积距离以外, 支链分叉位置同样影响了薄膜形貌, 其中具有奇数碳的BDPPV-C5具有更加有序的层状堆积结构. 可见, 通过改变支链位置以缩短 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离有助于但并非一定能提升传输性能, 支链取代位置还对高分子结晶性、薄膜无序性、堆积形貌等产生复杂影响, 进而影响器件性能. 为增加侧链的相互作用, 还可引入其他基团. 2016年, 张德清等<sup>[249]</sup>基于DPPTTT的研究发现, 通过在成膜过程中加入四甲基碘化铵, 可有效抑制烷基链的扭转实现高度有序层状薄膜的制备. 进一步, 他们将这种效应拓展到分子侧链工程策略中, 设计合成了系列含有不同比例脲基团侧链的pDPP4T共轭高分子材料, 研究发现基于含脲侧链与支链比例为1:10的pDPP4T-3更有利于获得高度规整聚集态结构和高的载流子迁移率(空穴迁移率为 $13.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ). 2018年, 彭娟等<sup>[250]</sup>首次研究了共聚物的共结晶与场效应电学性质的关系, 提出可以通过调整共聚物的比例来调整共轭高分子的结晶状态及薄膜中分子的聚集态结构, 从而改善器件性能.

与以上研究工作中所成的各向同性薄膜不同, 高分子在特定环境中所受各向异性力往往会诱导高分子在薄膜中沿着特定方向排列, 形成单轴取向的各向异性薄膜, 这对于实现沿着共轭高分子链方向的高效电荷传输特性具有重要意义<sup>[251~253]</sup>. 2008年, 胡文平等<sup>[254]</sup>通过以摩擦转移技术(friction transfer)<sup>[255]</sup>制备的取向聚四氟乙烯(PTFE)作为诱导生长基底, 制备了其上滴铸聚苯亚基乙炔高分子(TA-PPE)沿PTFE摩擦方向的单轴取向高分子半导体薄膜, 器件测试表明平行和垂直高分子链取向方向的光电转换各向异性比高达40. 2015年, 张发培等<sup>[256]</sup>通过外加磁场途径实

现了聚合物P(NDI2OD-T2)的薄膜形貌调控, 磁控聚集态形貌调控基于聚合物分子抗磁化率的各向异性. 相对于未加磁场的材料, 磁诱导的P(NDI2OD-T2)高分子薄膜取向和迁移率提升4倍. 液体流动所带来的方向性剪切力同样可以诱导共轭高分子取向排列. 2017年, 刘欢和江雷等<sup>[257]</sup>运用中国传统毛笔, “写出”了高度有序的DPPDTT共轭高分子薄膜, 有效提升了器件性能(比同等条件无序薄膜载流子提升了6倍之多). 2018年, 郭云龙和刘云圻等<sup>[258]</sup>采用滚轴涂布技术(bar-coating method), 利用滚轴上金属丝微纳结构在成膜过程中带来的压强和毛细作用<sup>[259]</sup>, 快速制备了大面积高取向的PFIBI-BT薄膜, 获得了沿高分子链取向方向 $5.5$ 和 $4.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的高空穴迁移率和电子迁移率, 并进一步推动了其在高性能反相器中的应用.

除了分子结构与外界成膜环境外, 高分子在溶液中的组装特性也会对其最终薄膜形貌及器件光电性能产生重要影响. 2017年, 裴坚等<sup>[260]</sup>首次阐述了聚合物在溶液相中的形貌与固相薄膜中形貌的密切关系, 即通过实验条件的合理控制, 薄膜形貌可以继承溶液组装的结构特征. 基于这一认识, 他们提出了“溶液态超分子结构调控薄膜形貌”的新策略. 以电子传输材料BDOPV-2T为例, 他们系统研究了其在不同溶剂中的超分子组装行为, 发现在良溶剂中该分子倾向形成一维棒状结构, 而在不良溶剂中, 则倾向形成二维层状结构. 进一步, 他们利用混合溶剂控制组制备了具有高结晶性和晶畴间有效连接的BDOPV-2T薄膜, 获得了高达 $3.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的电子迁移率, 是其单一良溶剂成膜器件性能的近2倍. 最近, 他们进一步将该策略拓展到单分子层薄膜器件的构筑中<sup>[261]</sup>. 通过调控溶液中高分子的多级组装过程(即由一维蛇形组装逐渐形成二维网络结构), 制备了面积达 $50 \text{ cm}^2$ 的高度有序的纳米线网络构成的单分子层F4BDOPV-2T薄膜, 其器件展现了 $1.88 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的电子迁移率. 2018年, Ong等<sup>[262]</sup>通过在DPP-DTT溶液中外加蜡状烃类化合物调控共轭高分子组装及相分离的策略, 同样实现了具有理想分子堆积结构的高度有序DPP-DTT纳米线网络薄膜的制备, 其器件在室温下就展现了接近 $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的载流子迁移率, 并且具有非常好的热稳定性.



这些研究工作巧妙地将超分子化学与聚合物(塑料)电子学连接起来, 通过进一步对共轭高分子超分子组装行为的认识与性能关系的研究, 将会带来更加有意思的结果和重要进展.

#### 2.4.2.2 共轭高分子单晶的研究

尽管通过不同策略目前已经可以实现具有高结晶性和规整结构的共轭高分子薄膜的制备, 但是薄膜中大量晶界缺陷的存在仍会严重限制其电荷传输特性的进一步提高以及限制我们对于高分子材料中基本物性的研究. 相比于薄膜, 单晶中分子长程有序和无晶界低缺陷密度的特点使其成为揭示材料本征性能和实现高性能器件构筑的最佳载体. 目前基于有机小分子半导体单晶及器件方面的研究已经获得了重要进展<sup>[263]</sup>, 但是共轭高分子单晶的研究一直滞后, 面临巨大挑战. 2006年, Cho等<sup>[264]</sup>通过籽晶诱导方式获得了经典共轭高分子聚3-己基噻吩(P3HT)的微纳米线单晶, 并通过结构分析认为 $\pi$ - $\pi$ 堆积为其主要生长驱动力. 之后, 共轭高分子单晶研究开始逐渐受到国内外研究者的关注<sup>[265]</sup>, 在过去十余年中, 我国学者在该领域也取得了系列重要成果.

不同于无机和有机小分子材料, 共轭高分子由于分子量大, 难以真空升华, 不能通过真空蒸镀或者物理气相传输方式进行其单晶材料的制备. 溶液组装法是目前用来开展共轭高分子单晶研究最常用的一种方法(图27(a)). 溶剂的选择、溶液的浓度、组装的环境等均会对共轭高分子的组装及结晶行为产生重要影响, 如何协同优化各方面因素, 实现高质量共轭高分子晶体的制备一直是该领域研究的一个重要内容. 2009年, 董焕丽等<sup>[266]</sup>以具有刚性共轭结构的TA-PPE为例, 通过溶剂辅助自组装法(solvent-assisted self-assembly method)优化分子链的伸展及有序组装特性, 获得了大面积、尺寸均一、具有单晶特性的TA-PPE微纳米线, 且其生长不受基底影响. 有意思的是, 结构分析表明, 在该微纳米线中, 共轭高分子链是沿着纳米线的长轴排列, 不同于有机共轭分子中 $\pi$ - $\pi$ 堆积通常为生长驱动力的传统认知, 证实这种新型共轭高分子堆积模式更有利于电荷沿分子链方向的有效传输和高性能共轭高分子微纳晶器件的构筑. 随后, 他们将这一研究思想进一步拓展到了给-受体共轭高分子微纳晶的研究

中. 2013年, 胡文平和占肖卫等<sup>[267]</sup>制备了双噻唑-噻唑并噻唑(PTz)给受体共轭高分子的高质量单晶微米线, 并首次构筑了基于共轭高分子微纳晶的光控晶体管器件, 其响应开关比达 $1.7 \times 10^4$ , 响应率为2531 A/W. 2015年, 他们进一步与李韦伟等<sup>[268]</sup>合作采用氯仿和高沸点邻二氯苯(5 vol%)混合溶剂滴注组装法, 制备了苯并吡咯二吡咯(DPP)类共聚合物PDPP2TBDT和PDPP2TzBDT的单晶微米线. 类似地, 其共轭分子链均沿着微米线长轴方向排列. 不同的是, 通过对分子骨架结构上噻吩(T)基元到噻唑(Tz)基元的精细调控, 实现了其分子堆积方式由edge-on到face-on的转化. 场效应晶体管器件性能测试结果表明, 不管是edge-on还是face-on的分子堆积模式, 2种微米线晶体均展现了优异的双极性场效应性能(PDPP2TBDT:  $\mu_e = 7.42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\mu_h = 0.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ; PDPP2TzBDT:  $\mu_e = 5.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\mu_h = 5.33 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), 进一步证实了共轭高分子中沿分子链方向的高效电荷传输对整体器件性能的重要性. 与此同时, 何天白、闫东航和耿延候等在通过调控共轭高分子骨架、侧链结构、分子量大小研究共轭高分子结晶行为方面开展了系列研究工作. 2007和2010年, 闫东航和何天白等<sup>[269,270]</sup>先后研究了具有4个碳、6个碳和8个碳链长度P3BT, P3HT和P3OT聚噻吩衍生物的结晶行为, 通过热力学及动力学过程的调控, 分别获得了共轭链垂直于基底, 侧链沿着微米线长轴方向, 且共轭链平行于长轴或垂直于长轴的不同edge-on堆积模式. 闫东航和耿延候等<sup>[45,271,272]</sup>在对系列聚芴(PFOs)材料结晶行为研究中发现分子量大小及其分散性等均会对最终形成微纳米线中分子堆积的方式具有重要影响, 在低分子下, 分子倾向于以伸展方式站立于基底, 侧链沿微米线长轴方向, 并且提出了高低分子量分子二元混合结晶模式.

除了上述通过溶液法组装制备共轭高分子微纳晶, 发展其他新策略实现场效应共轭高分子晶体制备方面最近也有一些新的进展. 固相拓扑化学聚合是一种合成有机高分子材料的重要手段, 已被提出一个世纪之久, 具有无需溶剂、环境友好及立体性与区域性反应产率高等优点. 同时, 通过对有机单体分子结构的合理设计, 还可以实现单体分子晶体到高分子晶体的直接转换, 是一

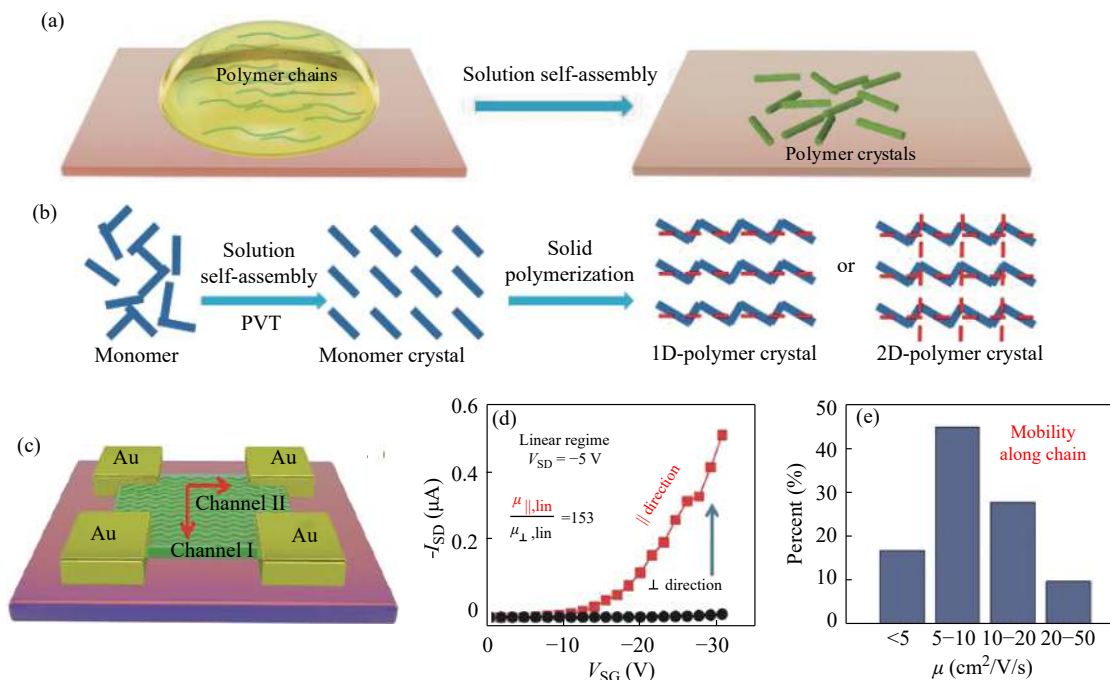
种潜在的制备高质量、大尺寸高分子晶体的有效途径(图27(b))<sup>[273]</sup>. 丁二炔是目前唯一一类可以通过拓扑化学聚合实现共轭高分子晶体的材料体系, 最早是由德国学者Wegner于1969年报道<sup>[274]</sup>, 之后至2000年的三十余年期间, 国内外学者对聚丁二炔晶体制备及性能开展了广泛研究. 但是由于实验结果和理论预期性能之间的巨大差异, 以及随着可溶液加工共轭高分子材料的发展, 2000年后, 该领域研究很少受到关注. 2017年, 董焕丽和胡文平等<sup>[275]</sup>通过改进丁二炔单体制备方式, 在高质量聚丁二炔晶体制备及器件应用方面取得了新的进展. 他们以10,12-二十五碳二炔酸(PCDA)为研究对象, 改变了文献中常规采用溶液组装制备块体单体晶体的研究思路, 通过物理气相传输法(PVT)首先可控制备了厚度在几十到一百纳米左右的PCDA片状和棒状单晶, 进一步通过光照实现了单体晶体到高质量聚丁二炔(poly-PCDA)片状和棒状晶体的转化. 所得高分子晶体结晶性高、形貌完整规则、晶体表面平整、聚合度高, 保证了器件制备中良好的接触及高效的电荷传输. 基于单个片状poly-PCDA晶体, 他们首次

实现了双沟道场效应晶体管器件的构筑(图27(c)), 探究了沿着和垂直聚丁二炔高分子链方向电荷传输的各向异性(图27(d)), 证实了高分子链方向的高效传输, 获得了高达 $42.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的载流子迁移率(图27(e)). 此外, 最近中国科学院物理研究所薛面超等<sup>[276]</sup>开发了一种新型非传统微纳制备技术, 通过选择性接触诱导无溶剂聚合方式以及微纳结构的合理设计来实现共轭高分子晶体的可控制备及尺寸调控. 目前已在聚吡咯、聚苯胺等经典高分子材料晶体制备方面取得了很好的应用.

尽管共轭高分子单晶的研究仍存在诸多挑战, 很多研究与认识处在初级阶段. 但从文献成果的总结来看, 目前我国研究学者在该领域的研究处在一个较为领先的地位, 希望经过一段时间的研究, 中国学者在该领域能够取得进一步的突破, 在建立共轭高分子结晶新理论、发展新策略及新型分子设计以实现大面积共轭高分子晶体阵列及二维晶体的可控制备等方面取得重要成果.

## 2.5 光电高分子传感、成像

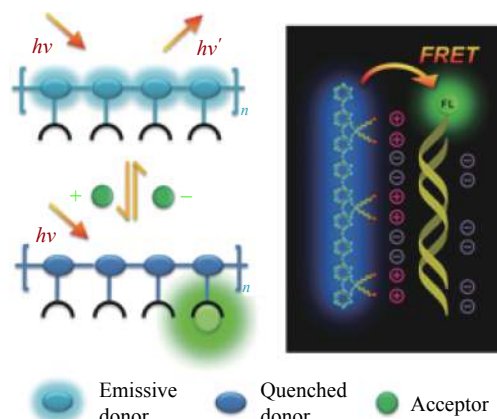
光电共轭高分子在化学、物理与材料科学等领域中备受研究者的关注. 共轭高分子具有独



**Fig. 27** (a) Schematic process of solvent annealing process for the crystallization of conjugated polymers; (b) A cartoon schematic of single-crystals-to-single-crystal transformation to obtain polymer crystals; (c) Schematic of transistor structure with four crossed electrodes; (d) Schematic transfer curves of individual poly-PCDA crystal device with conducting channel parallel to ( $\parallel$ ) and perpendicular to ( $\perp$ ) the polymer chains, demonstrating significantly efficient charge transport property along the polymer chains; (e) The saturation mobilities distribution of 50 OFETs with conducting channel along the polymer chains (Reprinted with permission from Ref.[275]; Copyright (2017) John Wiley & Sons, Inc.)

特电子结构, 每个组成单元之间通过电子离域与电子耦合相互作用, 基于此特殊性质, Swager等首次提出了分子线效应的概念. 简而言之, 当具有强光捕获能力的共轭高分子受激发后, 产生的激子可以沿着长程的 $\pi$ 电子骨架快速传递至能量受体, 从而将环境中的微小波动转换为共轭高分子荧光信号的变化, 实现对被检测物的高灵敏检测(如图28所示)<sup>[277~279]</sup>. 此后, 光电共轭高分子逐渐在化学、医学、生命科学等交叉领域中受到研究者的关注. 近20年来, 研究者们设计并合成一系列新型水溶性光电共轭高分子, 主要包括聚芴(PFP)、聚对苯乙炔(PPV)、聚对苯亚基乙炔(PPE)和聚噻吩(PT) (其结构与合成如表1所示). 利用其独特的光化学和光物理性质及其与生物活性分子间的相互作用, 成功地将其引入到生物传

感、生物成像以及疾病治疗体系的研究中, 使得该研究领域进入了一个全新的阶段<sup>[280~287]</sup>.



**Fig. 28** The molecular wire effect of conjugated polymers and the schematic illustration of fluorescence resonance energy transfer

**Table 1** Polymerization methods for preparing conjugated polymers

Polymerization methods	Synthetic routes
Suzuki	$R_1-X + R_1-BY_2 \xrightarrow[\text{Base}]{Pd^0} \text{-(} R_1-R_2 \text{)}_n$
Heck	$R_1-X + R_2 \text{=} \xrightarrow[\text{Base}]{Pd^0} \text{-(} R_1-R_2 \text{)}_n$
Sonogashira	$\text{=}R_1\text{=} + X-R_2-X \xrightarrow[\text{Cu}^I]{Pd^0} \text{-(} R_1\text{=}R_2\text{)}_n$
Wessling	
FeCl <sub>3</sub> -activated oxidation	



基于光电共轭高分子材料的生物传感研究早期主要集中在简单分子水平上, 目标分析物包括金属离子、化学小分子以及生物大分子(如DNA、RNA和蛋白等)等. 在近10年间, 研究者们成功将其拓展到生物医药领域, 主要包括病原微生物、肿瘤细胞以及疾病相关生物标志物的高灵敏诊断和检测. 基于光电共轭高分子的荧光性质, 其在细胞和动物水平上的荧光成像方面也取得了一系列振奋人心的研究成果. 除此之外, 光电共轭高分子材料在生物医药领域中的其他应用也被相继拓展, 如检测药物传递、释放和筛选以及抗菌和抗肿瘤治疗等.

### 2.5.1 生物传感

作为一个极具应用前景的研究方向, 利用光电共轭高分子在分子水平上进行疾病诊断引起了研究者的关注. 疾病相关生物标志物主要包括核酸相关的修饰和重要的蛋白分子. 核酸相关修饰主要包括SNP、DNA甲基化以及碱基突变和损伤等<sup>[288]</sup>. 王树等利用基于阳离子共轭高分子的新

型荧光共振能量转移技术, 分析了中国人群中结肠癌7种相关基因的DNA甲基化水平. 通过逐步判别分析和累积检测分析, 获得了较高精确度和灵敏度的结肠癌检测结果(分别为86.3%和86.7%)与鉴别诊断结果(分别为97.5%和94%). 该技术有可能用于结肠癌患者的筛查和鉴别诊断, 以及进行临床相关性分析(图29)<sup>[289-291]</sup>.

除了核酸相关标志物外, 疾病相关的蛋白分子在分子诊断中也具有同样重要的作用. Bunnz等利用“化学鼻”概念进行蛋白质的区分检测, 利用6种具有不同电荷性质、疏水性和聚合度的共轭高分子PPE/AuNPs复合体, 实现了17种蛋白的同时区分检测<sup>[292,293]</sup>. 黄维等设计合成了侧链修饰生物素的共轭高分子, 实现了对链霉亲合素的特异性检测. 他们还设计合成了以铈配合物为能量受体的阴离子共轭高分子, 并用于多种蛋白以及多糖的检测<sup>[294,295]</sup>. 基于共轭高分子的“化学鼻”策略也被用于病原菌的检测, Bunnz等利用金纳米粒子(AuNP)/PPE复合体实现了多种病原菌的同时检测

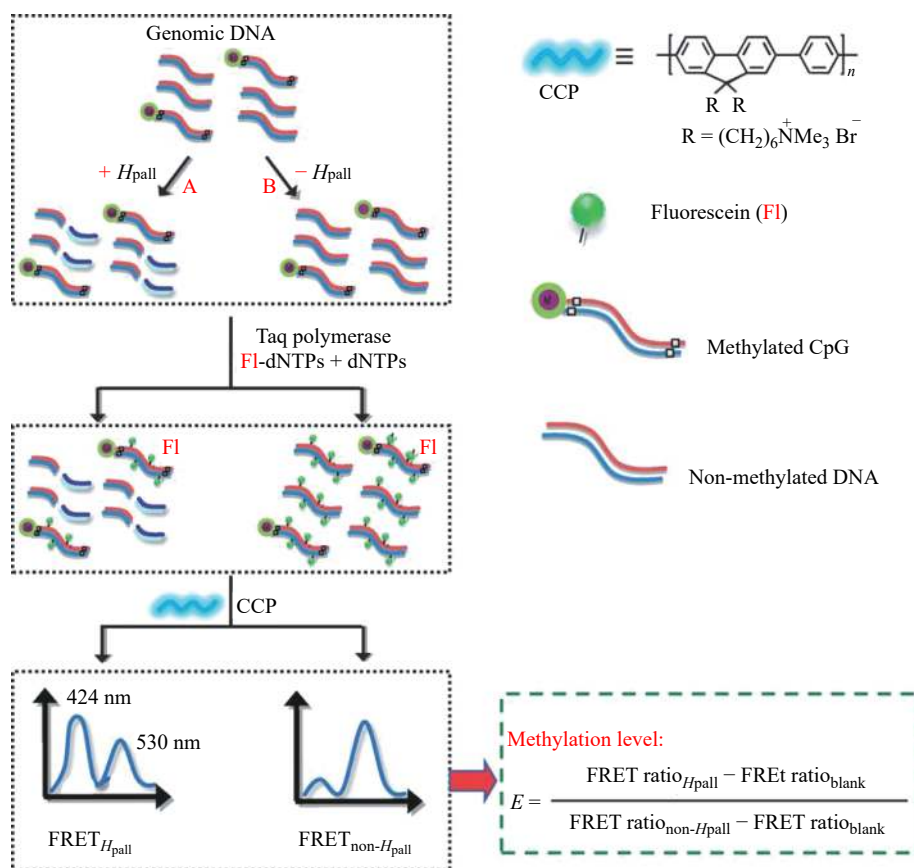


Fig. 29 Schematic illustration of the CCP-based FRET technique for DNA methylation detection (Reprinted with permission from Ref.[291]; Copyright (2012) Springer Nature)



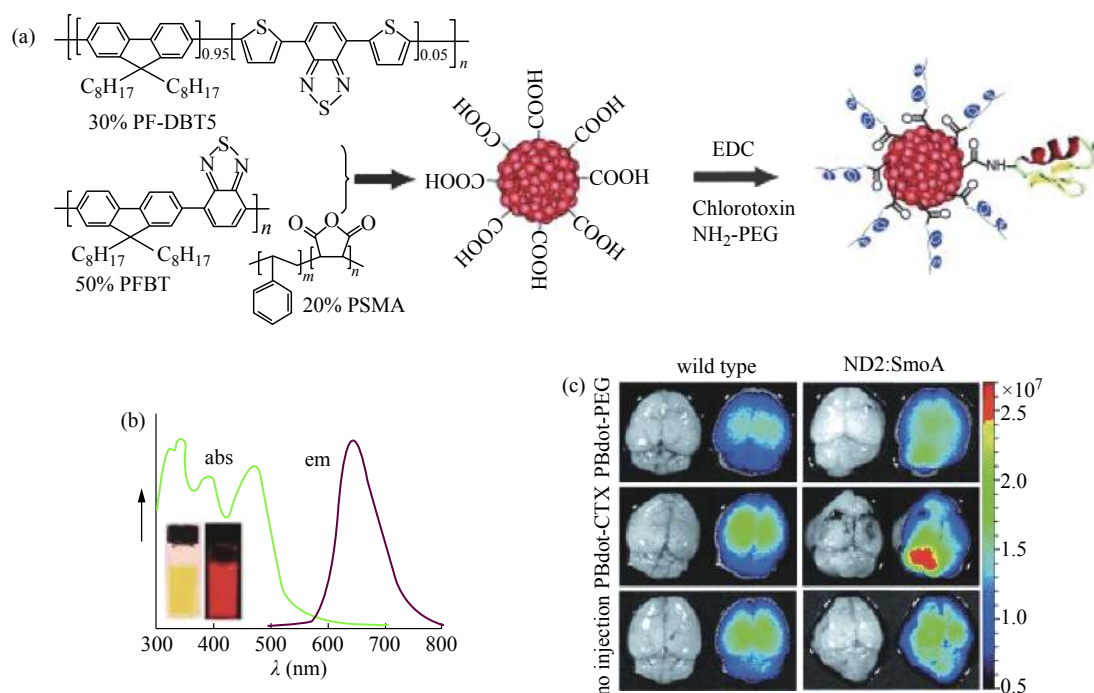
和区分. 他们利用“化学鼻”策略还实现了正常细胞和肿瘤细胞的快速、高灵敏区分, 该方法的优点在于无需预知肿瘤细胞表面的特异性分子标志物<sup>[296]</sup>.

### 2.5.2 生物成像

光电共轭高分子在细胞成像方面也取得了较大进展. 刘礼兵和王树等利用静电组装的方法将能够发生荧光能量共振转移(FRET)的3种共轭高分子包覆到*E. coli*表面, 从而得到了发射光可调的多色细菌粒子. 调节3种高分子间的比例可以调节分子间的FRET情况, 进而实现细菌粒子的多色编码. 进一步地, 利用共轭高分子包覆细菌粒子进入细胞的性质实现了多色细胞成像<sup>[297]</sup>. Chiu等利用生物正交的非标准氨基酸标签技术(BONCAT), 将带有炔基或叠氮基团的人工氨基酸通过代谢途径引入到细胞表面的蛋白分子中, 并展示在细胞表面. 在点击反应介导下, 叠氮修饰的MCF-7细胞可以被共轭高分子纳米颗粒高选择性地荧光标记<sup>[298]</sup>. 近期, 他们利用表面功

能化的超亮共轭高分子纳米颗粒对细胞进行选择标记, 实现了对转移癌细胞的靶向成像<sup>[299]</sup>. 该共轭高分子纳米颗粒由PSMA和近红外发射的共轭高分子混合组成(PFBT做给体, PF-DBT5做受体), 其粒径为15 nm, 并具有高的摩尔消光系数( $3.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{M}$ )和超高的近红外荧光量子产率(56%) (图30(a), 30(b)). 通过共价修饰氯代毒素基团获得的CTX-CPNs可通过尾静脉注射, 用于实现转基因小鼠模型的恶性肿瘤成像. 图30(c)为注射72 h后的鼠脑荧光成像, CTX-CPNs具有非常好的细胞成像精确度以及肿瘤靶向能力.

最近, Pu等发展了一种具有长余辉发光的共轭高分子纳米颗粒, 该材料具有近红外波长发射(780 nm)和较长的余辉发光半衰期(6 min). 由于无需实时光激发, 基于该材料的成像具有高达4 cm的组织穿透能力, 活体动物成像信噪比高于传统的近红外荧光成像127倍. 此外, 通过对共轭高分子纳米颗粒的表面进行修饰, 他们进一步发展了生物硫醇激活的智能余辉成像探针, 并将其用于



**Fig. 30** (a) PBdot functionalization and CTX conjugation. A light-harvesting polymer PFBT, a red-emitting polymer PF-DBT5, and a functional polymer PSMA were cocondensed to form highly fluorescent PBdots with surface carboxyl groups. The carboxyl groups enabled further surface conjugation to a tumor-specific peptide ligand CTX (depicted as red-green-yellow string). (b) Absorption and emission spectra of PBdot. Inset: photographs of an aqueous PBdot solution under illumination with ambient light (left) and UV light (right). (c) Fluorescence imaging of healthy brains in wild-type mice (left) and medulloblastoma tumors in ND2:SmoA1 mice (right). Each mouse was injected with either nontargeting PBdot-PEG (top), or targeting PBdot-CTX (middle); control: no injection (bottom). (Reprinted with permission from Ref.[299]; Copyright (2011) John Wiley & Sons, Inc.)

药物诱导肝毒性的早期检测<sup>[300]</sup>. 该研究工作为分子成像研究提供了新工具, 为分子成像技术用于临床诊断、药物筛选等提供了新方法.

### 2.5.3 疾病治疗

利用共轭高分子与病原菌的结合能力, Whitten等发展了一系列共轭高分子光动力体系, 成功用于病原菌的高效杀伤<sup>[301]</sup>. 利用共轭聚高分子的强光捕获能力, 借助从共轭高分子到经典光敏剂(如卟啉)的能量转移, 可以大幅提高单线态氧( $^1O_2$ )的产生效率. 王树等利用阴离子聚噻吩和阳离子卟啉之间的能量转移, 实现了光照下的病原菌杀伤<sup>[302]</sup>. 他们还设计合成了含有OEG侧链和季铵盐末端的阳离子PPV(聚苯乙炔)类共轭高分子, 实现了在细菌和哺乳细胞的混合体系中对细菌的选择性识别与成像, 在正常细胞存在下实现了对病原菌的选择性杀伤.

利用化学分子激活产生活性氧的原理, 王树等首次设计发展了无需外界光源的新模式光动力治疗体系, 实现了对肿瘤与微生物感染的有效抑制<sup>[303]</sup>. 他们发现鲁米诺分子在过氧化物氧化酶以及双氧水存在下产生的生物发光通过能量转移(BRET)过程, 可以高效转移到阳离子低聚对苯乙炔分子(OPV)上, 激发态的OPV分子敏化周围环境的氧气分子产生活性氧(ROS), 继而杀死相邻的肿瘤细胞与病原微生物(图31). 该体系无需外界光源, 可克服目前光动力疗法中光源不能透过深部组织的缺点, 为肿瘤和病原体感染提供了一种新的治疗方式.

吕凤婷和王树等利用超分子自组装技术实现抗生素抗菌活性的调控, 降低病原菌的耐药性<sup>[304]</sup>. 他们提出并构建了可逆抗生素超分子组装体系,

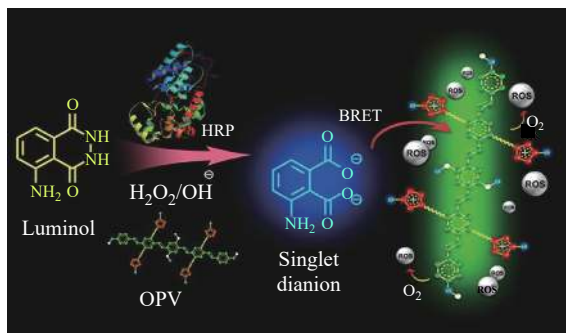


Fig. 31 Schematic illustration of the BRET system for photodynamic therapy (Reprinted with permission from Ref.[303]; Copyright (2012) American Chemical Society)

通过组装与解组装过程, 抗菌治疗时“开启”抗生素活性, 治疗后“关闭”其抗菌活性(图32). 抗菌实验表明, 该策略能有效地延缓耐药性病原菌(如: 金黄色葡萄球菌)的进化过程. 该体系利用需要时触发生物组装体发挥其特定功能作用的策略, 为克服细菌耐药性和降低药物毒副作用提出了新思路. 在进一步的研究中, 王树等通过自组装技术提高了抗肿瘤药物疗效, 降低了毒副作用和耐药性<sup>[305]</sup>. 他们设计、合成了一种新的共价连接 $\pi$ -共轭低聚分子与巯基的紫杉醇体系(OPV-S-PTX). 该分子通过 $\pi$ - $\pi$ 堆叠和疏水相互作用聚集, 在活性氧(ROS)作用下进一步通过二硫键交联在肿瘤细胞内原位形成纳米颗粒, 从而防止其排出细胞外. 实验结果表明OPV-S-PTX的 $IC_{50}$ 相比PTX本身降低145倍, 即使对紫杉醇耐药的肿瘤细胞株A549/T,  $IC_{50}$ 也降低90倍. 裸鼠实验表明肿瘤的生长受到明显抑制. 由于正常哺乳动物细胞中ROS活性较低, OPV-S-PTX不发生聚集, 该体系对正常细胞几乎无毒. 他们也对其增强抗肿瘤作用的分子机制进行了探讨, 发现OPV-S-PTX可极大促进微管束在肿瘤细胞的形成, 导致细胞凋亡. 通过选择性的原位自组装技术可提高紫杉醇疗效, 降低毒性与耐药性.

### 2.6 热电高分子

随着能源需求的日益增长和环境问题带来的严峻挑战, 寻找新型清洁能源成为了科学界需要面对的一个重要课题. 通过热电效应实现热能与电能能量转化的热电器件具有无污染、无机械损耗和无噪音等优点, 成为材料应用领域的研究热点. 热电效应是指利用温度梯度场中的载流子扩散作用来实现电能和热能的相互转化: 当半导体材料或金属材料处于温度梯度场中, 材料热端的载流子会向冷端扩散, 在材料两端产生温差电动势, 实现热能向电能的转化, 此效应为塞贝克效应(Seebeck effect); 反之, 当材料中有电流通过时, 材料的两端会分别出现吸热和放热现象, 实现电能向热能的转化, 此效应为帕尔贴效应(Peltier effect). 塞贝克系数 $S$ 表达式为 $S = \Delta V / \Delta T$ , 表示材料两端在单位温差下产生的温差电动势; 帕尔贴系数 $\Pi$ 的表达式为 $\Pi = Q / I$ , 表示单位电流通过时在材料两端吸收或放出的热量. 同一种材料的Seebeck系数 $S$ 和Peltier系数 $\Pi$ 之间存在简单

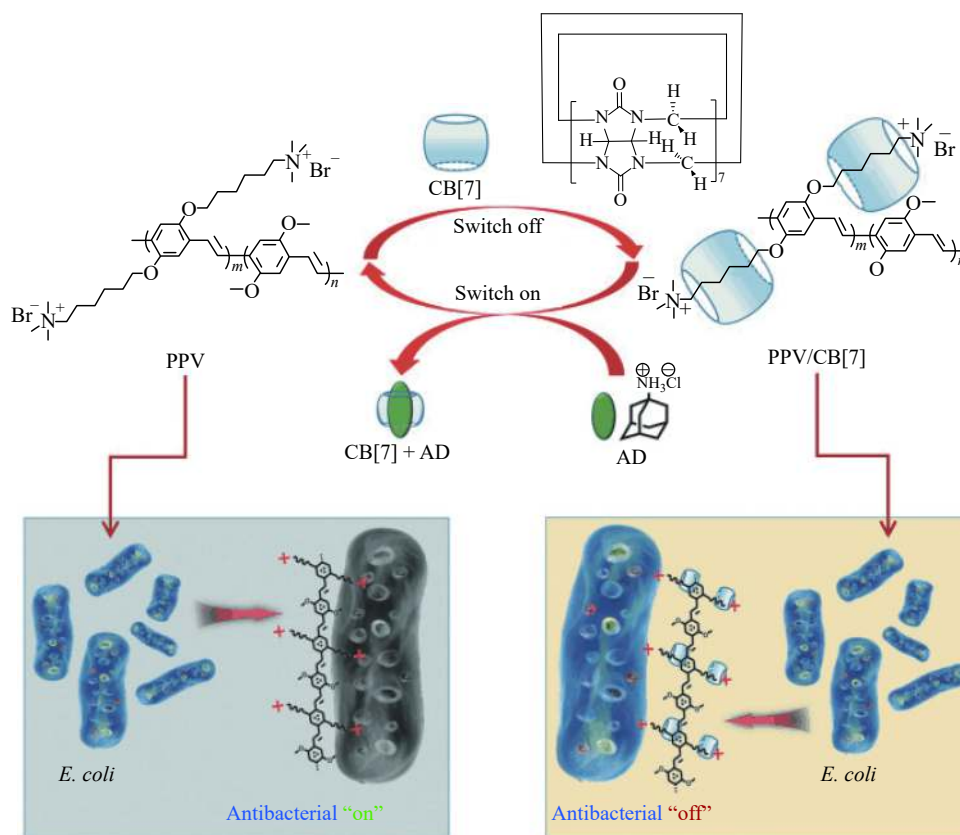


Fig. 32 Supramolecular assembly of PPV with CB[7] and disassembly of PPV with CB[7] mediated by AD molecule for reversible control of antibacterial activity of PPV (Reprinted with permission from Ref.[304]; Copyright (2015) John Wiley & Sons, Inc.)

倍数关系:  $\Pi = S \times T$ , 被称为汤姆逊关系(Thomson relations).

热电材料的热电性能可以由无量纲的热电优值( $ZT$ )来衡量. 热电优值的计算如公式(1),  $S$ 、 $\sigma$ 和 $\kappa$ 分别为材料的Seebeck系数、电导率和热导率.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

自1821年德国物理学家塞贝克(Seebeck)首次发现热电效应以来, 热电材料的研究主要以无机半导体材料为主. 无机热电材料的热电优值 $ZT$ 已从最初的不足0.1提高到了2以上. 但是热电器件的能量转化效率仍然较低, 还不足以满足大规模发电的要求<sup>[306]</sup>.

相比于无机热电材料, 有机材料具有廉价、低毒性等优点, 其优异的柔性和可溶液加工的特性为热电器件的进一步发展提供了更多的可能. 此外, 有机材料灵活多样的分子结构更利于对热电材料的结构-性能关系进行系统研究, 从而调控材料的热电性能. 一般而言, 无机热电材料在温

度大于600 K时, 才能实现最高的 $ZT$ 值, 而有机热电材料则可以较好地弥补其在低温区的应用缺口. 有机热电材料的另一个优势是具有相对较低的热导率, 有利于获得高的热电优值. 由于其热导率较低且对载流子浓度不敏感, 因此在衡量有机热电材料的性能时常忽略热导率的影响, 采用功率因子(power factor, PF)来描述其热电性能, 单位为 $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ , 表达式如公式(2). 有机材料的这些优势使其在热电领域表现出巨大的应用潜力, 其热电性能有望媲美甚至超越现有的无机热电材料.

$$PF = S^2 \sigma \quad (2)$$

作为有机热电材料中的一大类, 高分子热电材料的发展十分迅速. 我国学者虽然进入高分子热电领域的时间较晚, 但是他们在该领域的研究已经处于世界前列(图33), 尤其是在n型高分子热电领域, 已开发出多种新型高性能热电高分子材料, 并对它们的结构-性能关系展开了系统性的研究.



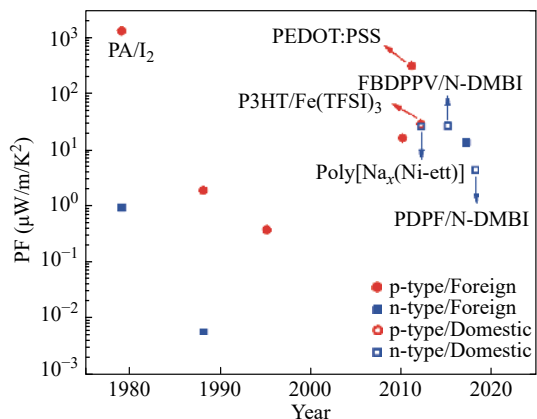


Fig. 33 Development of polymer thermoelectric materials

### 2.6.1 基于传统导电高分子的热电高分子

高分子热电材料的早期研究主要集中在聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等传统的导电高分子。这些传统的导电高分子虽然在掺杂之后表现出接近金属的电导率，但是由于其易脱掺、难加工等弱点，难以应用在实际热电器件中。直到2002年，Kim等首次报道了聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT, 图34)的热电性能<sup>[307]</sup>。在随后十几年的发展中，PEDOT以其优异的热电性能逐渐引起人们的关注，成为有机热电领域的明星分子<sup>[308-310]</sup>，其 $ZT$ 值最高超过了0.2，是目前p型有机热电材料的最高值。

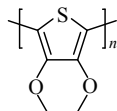


Fig. 34 Molecular structure of PEDOT

为了进一步优化材料的 $ZT$ 值，采用有机-无机复合的方法，将无机材料固有的高电导率和有机材料的低热导率相结合，制备有机-无机热纳米复合材料(thermoelectric nanocomposites, TENCs)是提高热电性能的有效方法之一<sup>[311]</sup>。2018年，陈立东等采用Fe(III)/Te(IV)复合氧化剂，通过自抑制聚合法制备了PEDOT:DBSA/Cl-Te纳米复合膜<sup>[312]</sup>。FeDBSA<sub>3</sub> (十二烷基苯磺酸铁)和TeCl<sub>4</sub>的复合体系可以有效地稳定3,4-亚乙二氧基噻吩的聚合反应；同时，聚合反应和Te量子点的形成可以同步进行，从而使得Te量子点均匀地分布在复合膜中。与未复合的PEDOT:DBSA体系相比，该复合膜的功率因子提高了50%，达到100  $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ 。2019年，

陈立东等将PEDOT:PSS和PEDOT:PSS包裹的Te纳米棒复合，并通过硫酸处理，最高实现了149  $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ 的功率因子，是未处理复合薄膜的2.75倍<sup>[313]</sup>。此外，陈立东等还致力于碳纳米管-有机高分子复合材料的研究，通过将碳纳米管引入吡啶盐高分子<sup>[314]</sup>、聚(3-己基噻吩)(P3HT)<sup>[315]</sup>和PEDOT:PSS<sup>[316]</sup>等体系，优化传统导电高分子的热电性能。

### 2.6.2 基于配位高分子的热电高分子

除了传统导电高分子，配位高分子(coordination polymers, CPs)也是一类具有巨大潜力的热电材料。早在20世纪80年代，Underhill<sup>[317]</sup>和Valade<sup>[318]</sup>等就先后报道了Cu(II)的配位高分子的导电性能，但其电导率仅为 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ S}/\text{cm}$ ，大大限制了其在热电领域的发展。2012年，朱道本等发展了一种基于乙烯基四硫醇(ett)的配位高分子poly[A<sub>x</sub>(M-ett)] (图35)<sup>[319]</sup>。通过改变配位高分子中的金属离子可以改变poly[A<sub>x</sub>(M-ett)]中载流子的传输类型。当以Ni离子为配位离子，K<sup>+</sup>为对阳离子时，材料表现出n型传输性质，其 $ZT$ 值高达0.2，是n型有机热电材料的最高值之一。2018年，朱道本等利用该配位高分子对有机热电材料的帕尔帖效应进行了研究<sup>[320]</sup>。他们将热悬浮装置和红外成像装置结合以降低热散失，通过定量实验和理论模拟证实了有机热电材料的帕尔帖效应和汤姆逊关系。基于配位高分子poly[(Ni-ett)]薄膜的有机热电器件两端可以实现高达41 K的最大温差。该工作首次实现了有机热电器件的电致制冷，展示出有机材料在热电领域的巨大应用潜力。

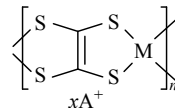


Fig. 35 Molecular structure of Poly[A<sub>x</sub>(M-ett)]

### 2.6.3 基于新型高分子半导体的热电高分子

近年来，随着有机场效应晶体管(OFETs)、有机太阳能电池(OPVs)等有机电子学领域的迅速发展，涌现出大量性能优异的高分子半导体材料。使用掺杂剂对这些高分子半导体材料进行掺杂，调控材料的热电性能，成为目前有机热电领域发展的主流方向之一。

然而，高分子半导体的电子结构、分子间相



互作用和聚集态微观结构等的物理和化学性质较为复杂, 人们对高分子半导体材料结构与热电性能关系的认识还不深入, 极大地限制了这一领域的迅速发展<sup>[321]</sup>. 为了探究结构-性能之间的关系, 2014年, 朱道本等通过对P3HT、PBTTT、PDPP3T和PSBTBT 4种高分子材料进行可控掺杂, 优化了它们的热电性能, 并初步建立起高分子半导体材料的结构与热电性能间的构效关系<sup>[322]</sup>. 该工作对之后的高分子热电材料的分子结构设计具有重要的指导意义. 随后, 朱道本等继续对高迁移率的高分子半导体材料的热电性能进行了系统性的研究<sup>[323]</sup>. 他们研究了一系列n型和p型高分子半导体材料, 通过改变外加栅极电压实现对载流子浓度和掺杂程度的调控, 并对比了它们在OFETs中电场调制下的塞贝克系数和化学掺杂下的塞贝克系数. 他们发现, 从OFETs中获得的塞贝克系数与电导率的关系与化学掺杂下的关系很好地吻合. 该研究提供了一个系统研究有机热电材料中载流子浓度、掺杂程度、电导率和塞贝克系数之间关系的策略, 同时也证实了借助OFETs器件来快速筛选高性能有机热电材料的方法是可行的. 2015年, 胡斌和裴坚等发展了一种新型导体/高分子/导体薄膜器件<sup>[324]</sup>, 通过高分子内的电荷转移态和光照的共同作用, 增加高、低温表面的极化差异和熵差异, 显著增强了n型和p型高分子的塞贝克效应, 为热电器件的设计和应用提供了新的思路.

要实现高性能的热电器件, 同时需要p型和n型2种互补材料. 相比于p型材料, n型有机半导体材料由于数量相对较少、电荷传输性能较差及掺杂之后稳定性低等原因<sup>[325]</sup>, 在热电领域发展较慢, 也是制约有机热电领域快速发展的重要原因.

裴坚等基于前期对高迁移率n型共轭高分子的研究, 进一步通过化学方法修饰高分子骨架, 深入探究了n型共轭高分子的结构和热电性能之间的关系. 2015年, 他们基于一系列BDPPV衍生物(图36), 详细探究了在共轭骨架中引入卤素原子对n型共轭高分子热电性能的影响<sup>[326]</sup>. 在BDPPV的共轭骨架中引入氟、氯等吸电子卤素原子, 不仅可以显著降低高分子能级, 调控高分子的掺杂程度, 还可以提高材料的迁移率. 迁移率和掺杂效率的同时提升使得氟原子修饰后的FBDPPV在掺杂后最高表现出14 S/cm的电导率和

28  $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ 的功率因子. 马伟和裴坚等探究了FBDPPV在掺杂后的薄膜微观形貌与热电性能之间的关系, 并在实验中首次观察到n型共轭高分子在低掺杂条件下的堆积变得更加有序, 在高掺杂条件下与掺杂剂之间发生相分离<sup>[327]</sup>.

给受体共轭高分子由于给受体相互作用增强了高分子链间的相互作用, 降低了高分子与掺杂剂之间的相容性, 导致了其低掺杂效率 and 低电导率<sup>[328]</sup>. 为了解决此问题, 裴坚等采用“给体工程”的策略, 通过在n型给受体共轭高分子PDPH的给体片段中引入氟原子得到高分子PDPF(图37), 不仅有效地提高了材料的迁移率和掺杂效率, 而且改变了高分子的分子排列, 降低了链间相互作用, 提高了高分子与掺杂剂之间的相容性<sup>[329]</sup>. 在

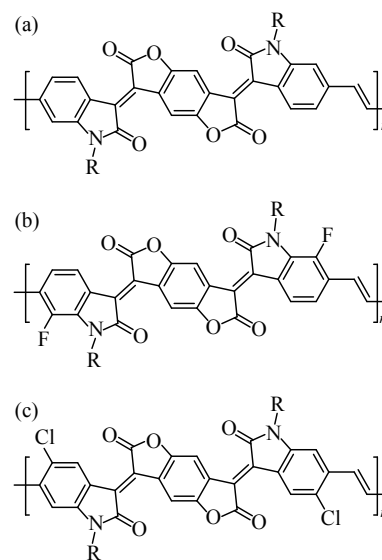


Fig. 36 Molecular structures of (a) BDPPV, (b) FBDPPV and (c) ClBDPPV

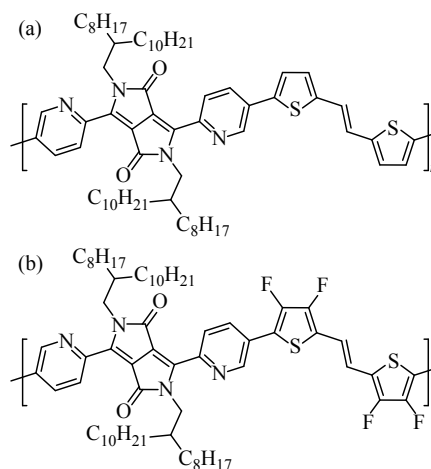


Fig. 37 Molecular structures of (a) PDPH and (b) PDPF

这些因素的共同作用下, PDPF的电导率和PF提高了1000倍以上, 分别达到1.3 S/cm和4.6  $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ .

#### 2.6.4 掺杂剂

化学掺杂是调节半导体中载流子浓度和电学性能的重要手段之一. 调控掺杂程度可以有效地优化共轭高分子的电导率和功率因子, 大大提高其热电性能. 因此, 发展新型优质的掺杂剂也是高分子热电领域的重要研究内容之一.

2012年, 朱道本等开发了一种新型掺杂剂 Fe(III)-TFSI(双三氟甲磺酰胺铁(III)), 对P3HT进行掺杂后获得了室温下超过20  $\mu\text{W}/\text{m}/\text{K}^2$ 的功率因子, 显著地提高了这类p型材料的热电性能<sup>[330]</sup>. 2017年, 裴坚等从生物体中负氢给体NADHP的1,4-二氢吡啶结构出发, 设计合成了一种新的n型掺杂剂DPDHP(图38)<sup>[331]</sup>. DPDHP同时兼具良好的空气稳定性和高效的掺杂能力, 其掺杂效果能够与目前最好的n型掺杂剂N-DMBI和(Cyc-DMBI)<sub>2</sub>等相媲美, 进一步丰富了为数不多的n型掺杂剂的种类.

### 2.7 光电高分子其他应用

#### 2.7.1 非线性光学材料

20世纪80年代初, 受压电驻极体工作的启发, Meredith等首次提出极化高分子电光材料的

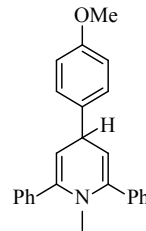


Fig. 38 Molecular structure of DPDHP

概念<sup>[332]</sup>. 20世纪90年代末, 我国科学工作者们开始从事二阶非线性光学高分子的研究, 并取得了极具特色的研究成果(图39). 叶成等基于“X”型生色团分子成功制备了一类具有优秀生色团, 取向稳定的主链型聚酰亚胺高分子, 如NL-P1<sup>[333]</sup>. 秦金贵等则利用“高分子后功能化反应”十分方便地制备了几类基于聚硅氧烷、聚乙烯吡唑以及聚磷腈的侧链型二阶非线性光学高分子, 如NL-P2~NL-P4, 均获得了不错的非线性光学性能<sup>[334-336]</sup>. 此外, 杨柏和崔占臣等通过L-B膜自组装技术成功制得无需电场极化即拥有二阶非线性光学效应的薄膜<sup>[337]</sup>.

一直以来, 如何将生色团分子的高微观二阶非线性光学系数( $\mu\beta$ )有效转化为材料大的宏观二阶非线性光学效应是这个领域的首要难题<sup>[338]</sup>. Dalton等为此提出“位分离原理”, 即通过在生色

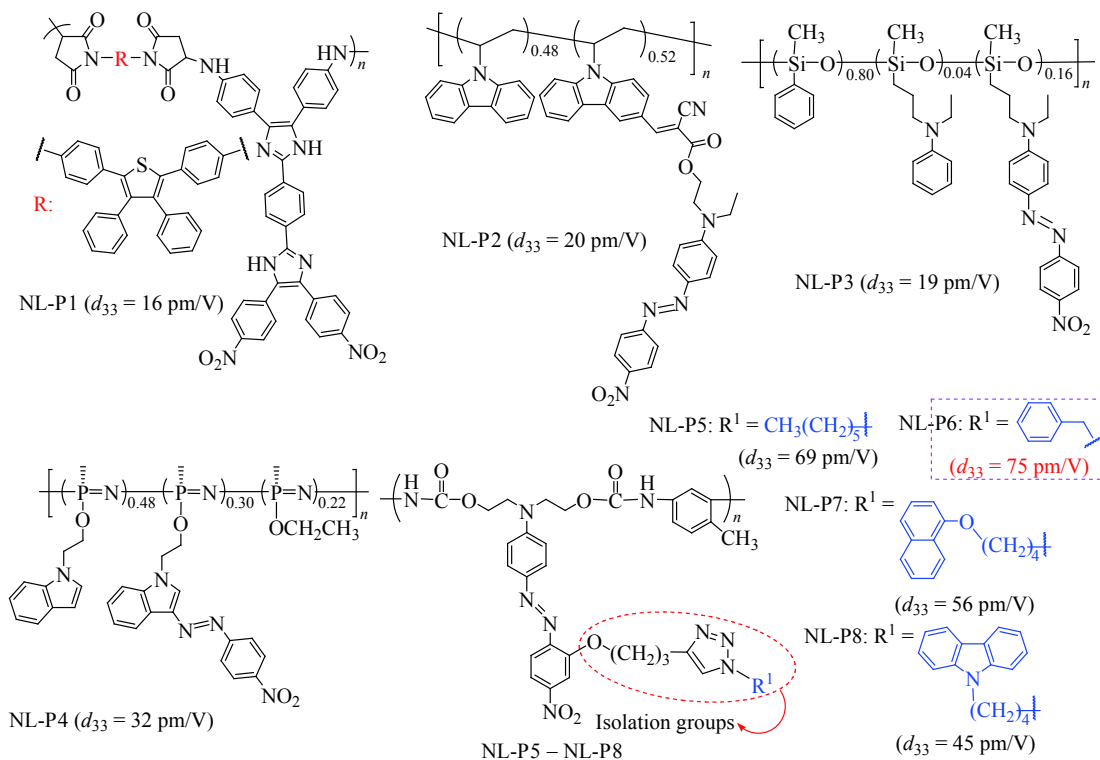


Fig. 39 Molecular structure of nonlinear optical polymers NL-P1 — NL-P8

团上引入不影响其 $\mu\beta$ 值的间隔基团(isolation groups)来改变分子的空间构象, 抑制生色团之间的强静电相互作用, 从而提升材料的宏观二阶非线性光学效应<sup>[339]</sup>. 在此基础上, 李振等基于大量实验结果进一步提出“合适间隔基团”概念<sup>[340-342]</sup>. 如图39所示, 在含不同尺寸大小间隔基团的高分子NL-P5 ~ NL-P8中, 当R<sup>1</sup>为苄基时其所对应的NL-P6的二次谐波系数( $d_{33}$ )达到最大值, 为75 pm/V, 因而它是这类高分子的合适间隔基团<sup>[343]</sup>.

自2009年起, 李振等系统开展了高代数树枝状结构二阶非线性光学材料的研究<sup>[344]</sup>. 例如, 他们基于双向合成法, 同时选用具有强大反应活性的“点击化学”作为基本构筑方式, 高效快速地制备了第1代~第5代AB<sub>2</sub>型树枝状大分子G1 ~ G5 (图40), 其中G5含有62个生色团分子, 是当时报道的尺寸最大、 $d_{33}$ 值最高(193 pm/V)的偶氮苯类树枝状大分子<sup>[345]</sup>. 此外, 2011年, 钱国栋等基于FTC生色团构筑了一个结构简单的六臂状大分子

(GGQ1, 图41(a)), 实现了192 pm/V的 $d_{33}$ 值<sup>[346]</sup>. 最近, 薄淑晖等基于久洛尼定类生色团分子也开发了一类Y-型树枝状大分子, 其中YL2(图41(b))的电光系数( $r_{33}$ )达到183 pm/V<sup>[347]</sup>.

李振等还通过改变传统意义的树枝状大分子构筑方式, 构建了一类生色团首尾相连的X-型结构树枝状大分子, 其中仅含9个偶氮苯生色团的X2 (图41(c))的 $d_{33}$ 值就高达195 pm/V<sup>[348]</sup>. 在这种结构中, 树枝状大分子的自身对称性被破坏, 体现了偶极矩相对有序的特点. 随后, 通过拓展树枝状代数对该结构进行优化, 进而形成“Janus”结构,  $d_{33}$ 值则提升至299 pm/V<sup>[349]</sup>.

相对于树枝状大分子, 超支化高分子的合成大为简便, 通常由“一锅煮”法制备, 因此从商业应用角度考虑, 更具发展前景<sup>[350]</sup>. 2004年, 李振和唐本忠等利用Sonogashira偶联反应合成了2个“A<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>”型超支化高分子(HP1-2, 图42(a)), 其中HP2的 $d_{33}$ 值高达177 pm/V, 远优于含同种生色

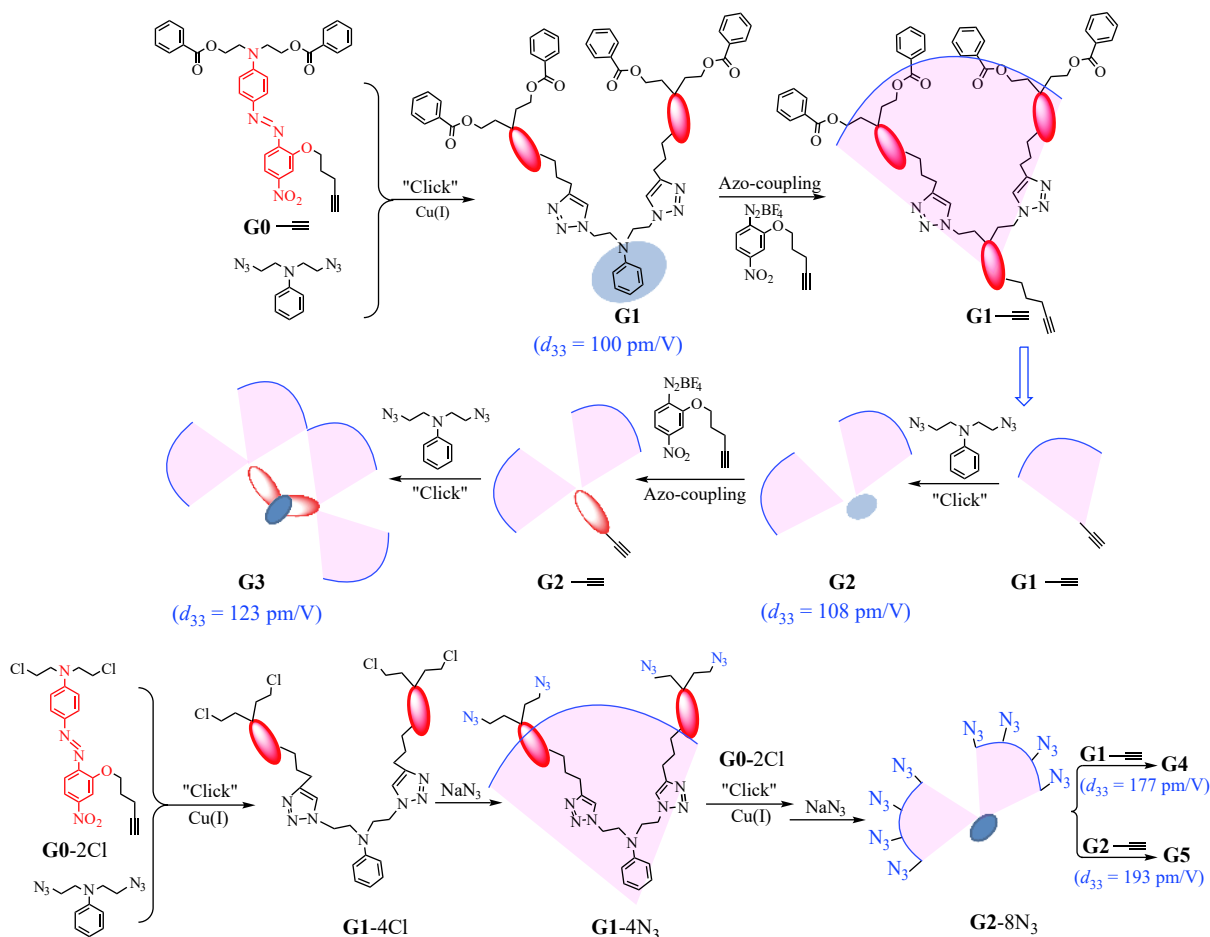


Fig. 40 Synthetic route to AB<sub>2</sub>-type dendrimers G1 – G5

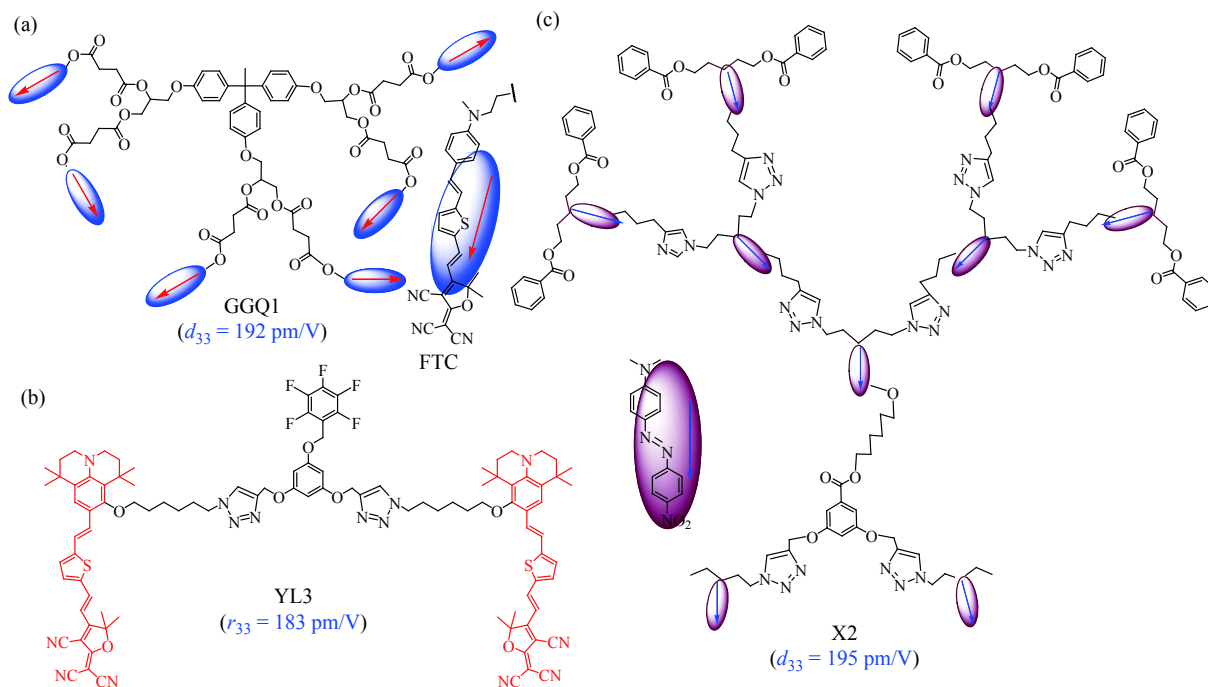


Fig. 41 Molecular structure of dendrimers GGQ1, X2 and YL3

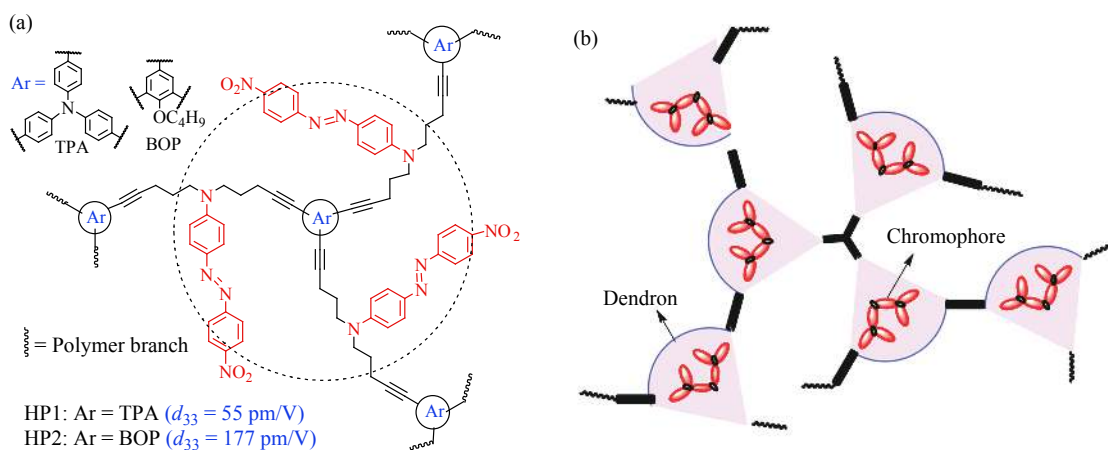


Fig. 42 (a) The chemical structures of dendronized hyperbranched polymer HP1-2; (b) Schematic model of dendronized hyperbranched polymer

团组分的其他线型高分子<sup>[351,352]</sup>. 2008年, 施文芳等利用“点击化学”制得 $d_{33}$ 值为97 pm/V的“ $A_3+B_2$ ”型超支化聚三氮唑高分子<sup>[353]</sup>. 随后, 李振等通过控制聚合进程成功获得具有高分子量且溶解性好的 $AB_2$ 型超支化聚三氮唑高分子, 在有效生色团浓度高达0.703的情况下, 仍实现了124 pm/V的 $d_{33}$ 值<sup>[354]</sup>.

然而, 需要注意的是超支化聚合反应不易控制, 容易发生交联, 且超支化结构重复性较差, 存在一定的结构缺陷, 导致其在性能上难以与具有完美枝状结构的树枝状大分子相媲美. 为此,

李振等提出“树枝状超支化高分子(dendronized hyperbranched polymer, 图42(b))”的概念<sup>[355~357]</sup>, 即采用低代数的树枝状大分子替换传统意义的小分子单体进行超支化聚合, 以快速形成一个庞大的枝化网络且不发生交联. 这种新型枝化结构可兼具树枝状大分子和超支化高分子的优点, 将其应用到二阶非线性光学高分子的设计中, 获得了综合性能优异的高分子材料.

### 2.7.2 光催化应用

光催化分解水制氢作为一种利用太阳能的新方法受到了广泛的关注和研究. 其中, 共轭聚合



物由于其可调节的光学吸收特性和能级结构, 在光催化应用方面备受关注. 沈少华等<sup>[358]</sup>将聚苋类共轭聚合物PFBT负载在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上构筑了异质结光催化剂, 用于光催化分解水制氢. 研究发现, 共轭聚合物与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成的异质结能够促进电荷分离, 实现高效光催化分解水制氢. 龚学庆和花建丽等<sup>[359]</sup>合成了一系列含苯并噻二唑单元的共轭聚合物(如PCBT), 将其负载在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上, 探究了聚合物结构对光响应范围、电荷分离能力以及光催化分解水制氢效率的影响. 相比于传统共轭聚合物, 水醇溶共轭聚合物具有较好的水溶液分散性, 有利于提高光催化制氢性能. 王树和田禾等<sup>[360]</sup>

合成了一种水醇溶聚噻吩PT(图43)作为光催化剂, 将甲基紫精作为电子传递介质, 铂纳米颗粒作为助催化剂, 成功实现了水醇溶共轭聚合物的光催化制氢. 黄飞等<sup>[361]</sup>合成了一系列阳离子型及阴离子型共轭聚电解质用于光催化分解水制氢. 研究发现, 阳离子共轭聚电解质(PFNBT-Br, PFNDPP-Br)与铂助催化剂之间具有较强的相互作用, 能够显著提高光催化制氢效率. 他们进一步设计了低聚醚类侧链修饰的水醇溶共轭聚合物(PBDTBT-7EO), 发现聚醚类能与助催化剂以及水相互作用, 促进电荷分离效率以及光催化制氢效率<sup>[362]</sup>.

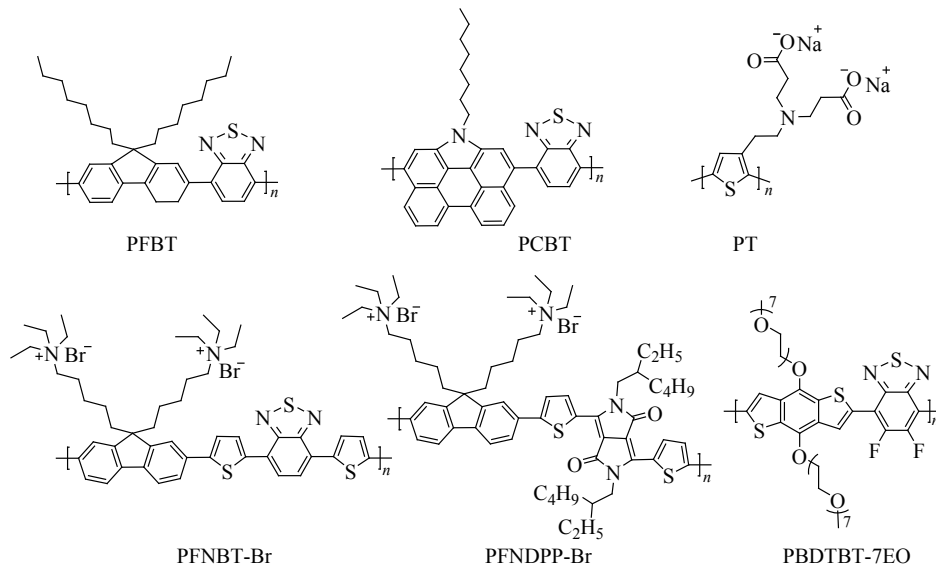


Fig. 43 Molecular structures of conjugated polymers in photocatalytic hydrogen evolution

### 3 光电高分子理论研究

1977年, 导电高分子的发现大力促进了光电高分子研究. 长期以来, 该领域的发展都离不开理论研究. 高分子的导电理论模型最早由Su、Schrieffer和Heeger于1979年提出<sup>[363]</sup>, 即著名的SSH模型:

$$H = - \sum_{i,\sigma} \{t_0 - \alpha(u_{i+1} - u_i)\} (c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + h.c.) + \frac{K}{2} \sum_i (u_{i+1} - u_i)^2 + \frac{M}{2} \sum_i \dot{u}_i^2 \quad (3)$$

其基本出发点是考虑了电-声子耦合( $\alpha$ 项)所带来的电荷局域化效应: 尽管基于单电子近似的能带理论能够完美地描述无机半导体, 但是由于

高分子具有一定的柔性, 并且电子运动受限于准一维链, 会导致电子结构偏离能带理论, 出现孤子、极化子以及双极化子等元激发. 由于聚乙炔存在简并基态, 即双单键交替结构与单双键交替完全等价, SSH发现, (1) 孤子的激发能量只有跨带隙激发能的 $2/\pi$ , 从而是更基本的元激发; (2) 孤子具有反常的电荷-自旋关系, 即带电孤子没有自旋, 而中性孤子带有 $1/2$ 自旋, 恰好可以解释掺杂高分子的奇特行为, 即轻掺杂使得电导率提升10个数量级, 但是代表自由载流子数目的自旋共振信号却基本不变<sup>[364]</sup>. 可以说在整个80年代, SSH模型成为了高分子光电理论的基本出发点, 电子-电子关联认为是小扰动<sup>[365]</sup>.

随着高分子光电研究的不断深入, 研究前沿

从导电,先后向光学非线性响应、电致发光、激光、场效应管、光致电荷转移与光伏、化学与生物传感等方向延伸,理论研究从电-声子耦合模型出发研究局域元激发与导电,发展到光激发的本质(如激子束缚能问题)与激发态结构及非线性光学响应、激发态的动力学与光致电荷转移超快过程,尤其是近几年针对组装结构与激子/电荷的传输问题等.理论研究的模型则从电-声子耦合转向电子-电子耦合<sup>[366]</sup>.但由于无论是电-声子作用还是电子-电子作用,其本质都是超越能带理论的多体问题,目前仍然是没有解决的理论问题.尤其是在光电高分子中,结构的柔性加上准一维的约束,将这两者紧密耦合在一起,困难重重,几十年来总是存在各种争论.本节不介绍国际上的理论进展,而是聚焦于简要介绍国内的若干科学家围绕光电高分子的理论研究所取得的一些重要进展.

### 3.1 高分子中孤子与极化子的产生过程

尽管SSH模型得到广泛应用,但由于依赖于数值求解, Takayama, Lin-Liu和Maki (TLM)将基于分立格点的SSH模型连续化,在弱耦合近似下写成了二分量(对应于二聚化)的场论形式<sup>[367]</sup>:

$$H = \int dx \Psi^\dagger(x) \left[ -iv_F \sigma_3 \frac{\partial}{\partial x} + \Delta(x) \sigma_1 \right] \Psi(x) + \frac{\omega_0^2}{g^2} \int dx \Delta^2(x) \quad (4)$$

由于该模型可以解析求解,吸引了一批杰出的理论物理学家如Mele, Kivelson等关注该领域. TLM发现,如果电子激发能为 $\Delta$ ,根据电荷共轭对称性,空穴激发能也是 $\Delta$ ,则电子空穴对的激发能为 $2\Delta$ ,而孤子-反孤子对的激发能为 $4\Delta/\pi$ ,极化子的激发能为 $2\sqrt{2}\Delta/\pi$ .因此,电子或空穴激发会通过晶格弛豫过程来生成极化子,电子-空穴对会演化为孤子-反孤子对.苏肇冰和于淦等<sup>[368,369,370]</sup>将二分量的TLM模型中晶格振动部分做了量子化(谐振子),系统地研究了通过光辐射和无辐射2种途径生成孤子与极化子的过程.由于这些过程的初态(二聚化)与末态(局域畸变)的晶格构型不同,苏-于采用黄昆的多声子晶格弛豫理论,在费米黄金规则和波恩-奥本海默近似下,利用TLM模型的电子结构和声子的解析解和最陡下降近似,给出了从电子-空穴对到孤子、以及从电子(空穴)到极化子的跃迁速率的解析表达式,代入

常用的参数,给出了与实验一致的结果,其中无辐射跃迁的来源是电-声子相互作用(扣除了对称破缺项),而辐射跃迁则采用二分量的流算符表达式.

孤子理论长期以来仅仅是作为应用数学中的非线性方程的一类特殊解,人们一直希望探索其实际意义,结果在导电聚合物中,却发现孤子是真实存在的.光生孤子和极化子是很重要的课题,尽管人们可以从SSH模型采用混合经典-量子分子动力学(即原子核运动是经典的)来数值模拟这些过程<sup>[371]</sup>,但是苏肇冰和于淦的工作首次统一地给出了辐射和无辐射过程产生孤子的极化子的动力学速率,尽管是简谐近似,但他们的理论可以得到解析解,并且还包含了原子核的量子效应,这是混合经典-量子动力学所不具备的.

### 3.2 高分子中孤子与极化子的红外局域模

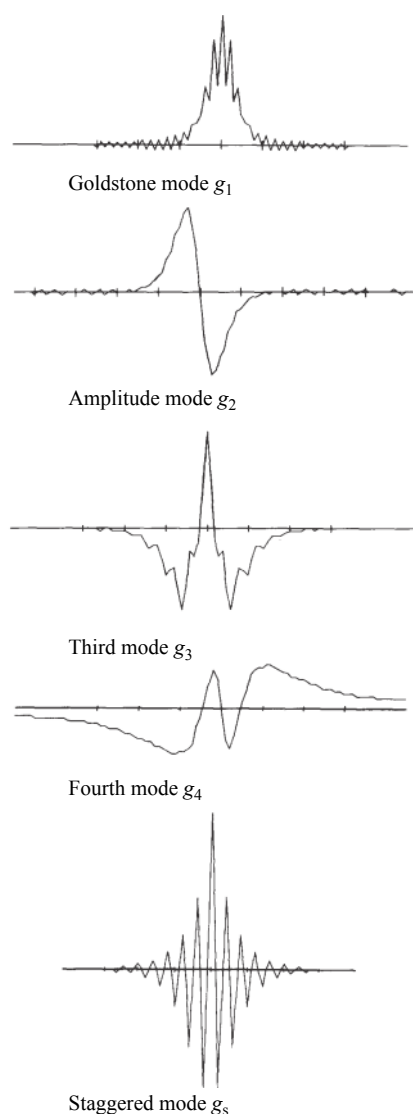
除了电导率与自旋共振实验外,导电聚合物孤子的另一个重要实验证据是红外局域模.导电聚乙炔的载流子有2种主要的注入方式,一种是通过卤素原子进行掺杂,而另一种则是直接进行光激发诱导.当导电聚乙炔被发现后不久,人们就开始研究其吸收光谱,以期获得其元激发的微观信息.人们很快注意到,掺杂与光诱导2种情况下,材料对900和1500  $\text{cm}^{-1}$ 波数的光的吸收有很大不同,掺杂的情况下会有明显更强的吸收.对于这些红外吸收峰的研究,能给出聚合物分子振动的相关信息.

关于红外振动模的定性解释是,当掺杂原子在聚合物中产生了一个孤子后,以这个孤子为中心,它的左右两侧会形成定域的振动模,根据振动模的宇称性,只有偶宇称的振动才会产生净的电偶极矩,从而对红外光产生吸收.日本的Ito等通过解连续性的Takayama-Lin-liu-Maki (TLM)模型哈密顿量<sup>[372]</sup>,找到了2种具有偶宇称的振动模,从而相应地也找到了2条吸收谱线所对应的振动模.然而,他们的理论无法解释更短波长的吸收峰.

孙鑫、吴长勤等仔细分析了上述理论后,发现Ito等采用了连续化近似的TLM模型,忽略了聚乙炔非常重要的分立原子晶格的基本特性,从而可能忽略了其中更短波长所对应的交错振动模(staggered mode).而为了能够正确地解出这些模

式, 有必要采用原始的Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 哈密顿量. 他们从孤子的晶格基本构象出发, 采用二阶微扰得到动力学方程, 并用数值计算求解了具有晶格局域形变的声子谱, 并从中指出局域的振动模<sup>[373]</sup>.

如图44所示, 由SSH模型解出来的振动模式共有5个, 分别用 $g_1$ 到 $g_5$ 来表示. 其中, 奇数指标表示偶宇称的模, 偶数指标表示奇宇称的模. 因此,  $g_1$ 、 $g_3$ 、 $g_5$  3个振动模是会产生吸收峰的红外振动模式, 根据孙鑫等的分析, 它们分别与实验观测到的3条红外吸收峰相对应. 其中, 前2种模式在连续的TLM模型中已经得出, 而第3种模式则是由孙鑫等通过解SSH模型最先提出, 这一



**Fig. 44** Five localized vibrational modes from the SSH model (Reprinted with permission from Ref.[373]; Copyright (1985) Elsevier)

模式被他们称为交错振动模. 孙鑫等的工作不仅比前人更加完整而准确地解释了掺杂聚乙炔的红外振动模, 更重要的是为人们研究聚合物的振动模式提供了一个很好的基础性成果. 事实上, 对分子振动模式的研究是有机分子中输运、光激发等多个重要研究领域的基础. 交错模的发现, 也为以后的呼吸模等其它定域振动模的研究建立了重要的基础.

### 3.3 高分子二聚化结构的起源

早在20世纪30年代, 理论化学家们就在研究假想中无限长的共轭烯烃是否是金属, 即单双键交替的结构是否会消失. 由于超过4根双键的乙烯很不稳定, 长期以来实验上得不到, 从而该问题一直不明确. 到了50年代, Peierls指出一维的金属是不稳定的, 其基态结构会发生相变, 在费米面打开能隙, 形成单双键交替的二聚化结构. 实际上, SSH模型所预言的孤子激发的来源就是简并基态的存在, 即单双键交替与双单键交替结构是完全等价的. Peierls相变的机理是电-声子相互作用导致的对称破缺, 而孤子则是该破缺结构的基本元激发, 因此电-声子相互作用起主导作用. 但是, 很早以来, 量子化学家们就发现对于乙烯分子电子-电子关联的效应非常显著, 如最低激发态是具有偶宇称的 $2A_g$ 态, 而不是基于单粒子近似的 $1B_u$ 态; 如果不考虑电子关联, 计算得到中性孤子的自旋分布集中在偶数格点上, 奇数格点为零, 而电子关联效应会导致奇数格点上出现副的自旋密度, 与自旋共振实验一致. 因此, 长期以来, 导电聚合物领域, 或者更广泛的有机光电领域的理论研究, 一直存在2种截然不同的声音, 即以SSH模型为代表的电-声子学派和以价键理论为代表的电子关联学派, 两派均有实验和理论支持. 由于有机光电材料结构复杂, 经常伴随着杂质和无序, 与高纯度的无机晶体很不同, 这为揭示实验现象背后的本质造成很大的困扰. 近30年来, 人们围绕了二聚化的本质、孤子是否存在、双光子共振、光诱导的吸收峰结构、激子束缚能、载流子传输机理、光致电荷分离、高分子中的单态裂分等问题, 都产生了意见的分歧, 并且经常是激烈的、不可调和的争论.

孤子是导电聚合物理论的最重要、最独特的部分, 起源于电-声子相互作用. 但是Hirsch、



Campbell、Mele、Soos、Mazumdar等用不同的多体理论求解了二聚化结构的Hubbard模型(短链),发现电子关联(Hubbard  $U$ )会增大键交错,甚至是产生键交错的根源<sup>[374]</sup>.这就与SSH模型完全不同,引起很大困扰:导电聚合物到底是电-声子耦合主导还是电子关联主导?吴长勤、孙鑫等认为,Hubbard模型仅仅考虑了on-site的排斥作用,对电子关联的过于简单.因此他们用Jastrow-Feenberg变分法,求解了一个更一般的无限长的一维Kronig-Penny模型,同时考虑了带屏蔽因子 $\beta$ 的库仑势和电-声子相互作用,用Wannier轨道为基组,将该库仑势按中心展开得到 $U$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $X$ 等参数.他们发现,对于长程库仑势,电子相互作用会增大二聚化;但是对于短程库仑势,电子相互作用却会减小二聚化<sup>[375]</sup>.这是一个更普遍的结论(图45).

### 3.4 有机/高分子的低能级激发态与发光效率

1990年, Friend等发现了共轭高分子的电致发光现象,使得发光问题成为领域的主流研究方向,从而理论研究更关注发光的本质和低激发态的结构问题:根据Kasha规则,发光来自最低的激发态.早在20世纪60年代,量子化学家Karplus、Schulten等就已经指出,低激发态的结构是由电子关联效应所决定的<sup>[376]</sup>,很好地解释了共轭多烯最低激发态为 $2A_g$ .根据电-声子模型,聚乙炔没有荧光,其理论解释是光诱导产生了孤子-反孤子对迅速分裂,从而淬灭荧光;而

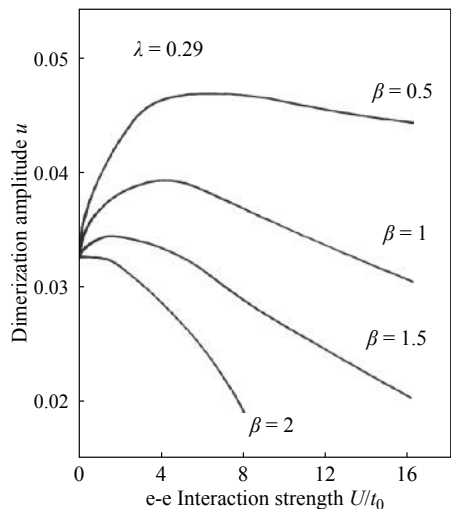


Fig. 45 The dependence of  $u$  on  $U$  for different  $\beta$  (Reprinted with permission from Ref.[375]; Copyright (1987) American Physical Society)

PPV中不存在简并基态,光生的双极化子紧密束缚从而容易复合而发光.但是根据电子关联模型,聚乙炔不发光是因为其最低激发态是偶宇称的 $2A_g$ 态,发光的 $1B_u$ 态能量高;而PPV中,由于其有效的键交错大于聚乙炔,因此 $1B_u$ 比 $2A_g$ 态更低,从而可以发光.根据电-声子模型,电子-空穴的束缚是来自电-声耦合,束缚能很小( $\sim kT$ );但是根据电子关联机理,电子-空穴的束缚来自库伦吸引,激子束缚能可以高达1 eV.从1994年开始直到现在,人们仍然在讨论共轭高分子中的激子束缚能问题.帅志刚等将凝聚态理论新发展的密度矩阵重正化群(DMRG)方法推广到量子化学,发现:(1)共轭聚合物中的激子束缚能与Hubbard  $U$ 无关,而是由长程库仑项及其屏蔽引起,合理的范围是0.2~0.4 eV,属于中等耦合强度;(2)低激发态 $1B_u$ 与 $2A_g$ 的相对分布决定了发光与否,其不仅仅由电子关联强度 $U$ 和二聚化程度 $\delta$ 决定,还与共轭长度相关<sup>[377]</sup>.由于DMRG在处理电子关联的独特优势,很快就被国际量子化学界接受,目前已经成为了一种重要的计算方法,国际量子分子科学院将2010年和2013年的年度奖(每年一位)分别颁发给Chan和Yanai,表彰他们对“分子体系DMRG”和“正则变换改进DMRG的动态相关”的杰出贡献.

随着有机/高分子光电材料体系和应用范围在快速扩大,理论上人们更多关注的是分子设计,即如何围绕着特定功能来设计高效、稳定的分子结构,特别是随着计算技术的飞速发展,计算研究越来越重要,因此计算方法和计算程序的发展成为主流.发光效率由电子激发态的辐射与无辐射跃迁竞争所决定.根据爱因斯坦关系,辐射跃迁速率可以写为 $k_r = \frac{8\pi^2 \nu_{fi}^3}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \mu_{fi}^2 \approx \frac{f \nu_{fi}^2}{1.5}$ ,其中 $\mu_{fi}$ 为跃迁电偶极, $f$ 是振子强度, $\nu$ 是跃迁波数.这样计算得到速率单位为 $s^{-1}$ :一般在 $10^8 \sim 10^9$ 的量级,而对于有机磷光(即三线态发光),则要慢得多 $10^1 \sim 10^6 s^{-1}$ .无辐射跃迁的过程如果比辐射过程快很多(如百皮秒至飞秒),则不会发光.激发态分子动力学目前局限于皮秒过程,因此难以描述有机发光这样的长时行为.帅志刚等在Huang-Rhys位移谐振子多声子弛豫理论以及林圣贤提出的分子无辐射跃迁理论基础上,进一步考虑了多模混合效应,并抛弃了“提升模”近似,在含时的形式下推导了激发态无辐射跃迁速率的解析表达式<sup>[378]</sup>.



$$k_{nr} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_{if}t} \sum_{k,l} Z_i^{-1} R_{kl} \rho_{1C,kl}(t, T) \quad (5)$$

$Z$ 是初态配分函数,  $R$ 是多模耦合非绝热矩阵,  $\rho$ 是含时的振动关联函数. 借助快速傅里叶变换技术, 可以高效地计算 $k_{nr}$ ( $\sim N^3$ ). 结合量子化学数值计算, 不仅可以从分子结构出发计算发光材料的效率, 还能定量地阐述了聚集诱导发光(AIE)这一奇特的发光现象, 且理论预言AIE分子与非AIE分子的无辐射跃迁具有完全不同的同位素效应(图46), 得到实验检验<sup>[379]</sup>.

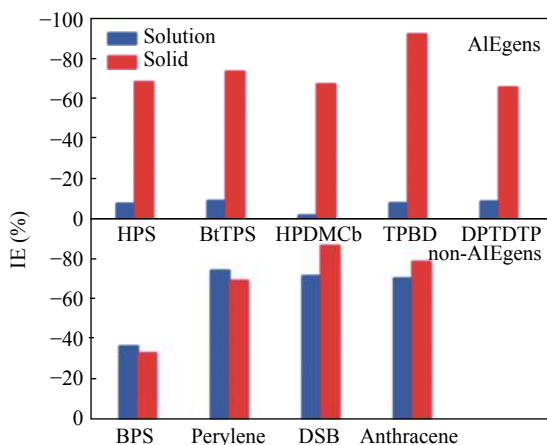


Fig. 46 IE results for AIEgens and non-AIEgens (Reprinted with permission from Ref.[379]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

### 3.5 有机光电材料载流子传输的量子核隧穿模型

电荷传输是分子材料光电性能的核心问题. 近几年, 随着有机场效应晶体管迁移率的快速提升, 人们对计算预测有机半导体的电荷迁移率有很浓厚兴趣. Brédas等首先将半经典Marcus理论与量子化学计算相结合, 从分子堆积和分子电荷重组能两方面阐述了设计高迁移率材料的基本原理<sup>[380]</sup>, 获得成功, 在分子设计实验中得到广泛的应用<sup>[381]</sup>. 但是, 能否将电荷完全局域在单个分子来计算, 而不是用扩展的固体能带图像, 引起了很多异议. 实际上, 半个多世纪以来, 对于分子材料中电荷传输机理的认识一直存在争议. 正确地认识电荷传输机理, 是计算预测材料迁移率的最根本的基础. 通常人们认为迁移率随温度升高便是电荷局域化的表现, 而随温度下降则是能带扩展态的表现. 若干单晶、低温、超纯样品的测量确实给出了迁移率随温度升高而下降的结果, 因此物理学家大都倾向能带电子输运模型.

帅志刚等于2009年提出局域电荷传输伴随量子化的原子核隧穿的模型<sup>[382]</sup>, 并给出2个预言: (1)核的量子涨落使得局域化电荷表现出能带电子的温度关系; (2)根据该模型, 动态(非对角)无序不会阻碍电荷传输, 在极端无序的情况下, 无序甚至会提高迁移率(图47). 这两点推断均被随后的实验所证实: (1) Sakanoue和Sirringhaus于2010年发现, 基于TIPS-pentacene制成的FET器件给出随温度下降的迁移率, 然而电荷调制光谱却表明从极低温到室温, 载流子都是局域于单个分子<sup>[383]</sup>. 这种奇特的行为只有核隧穿模型才能解释; (2) Ostroverkova等的纳秒尺度光电流实验证实, 动态无序只影响激子传输, 对于电荷传输没有影响, “就像理论预言一样”<sup>[384]</sup>. 其实, 核隧穿模型只是将大家常用的Marcus电子转移公式换成了量子化的形式:

$$k_{CT} = \frac{1}{\hbar^2} |V|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ - \sum_j S_j [(2\bar{n}_j + 1) - \bar{n}_j e^{-i\omega_j} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j}] \right\} \quad (6)$$

可以证明, 在高温强耦合的极限下, 公式(6)就回到常用的Marcus公式.

此外, 公式(6)指出同位素效应只能是负的, 因为Huang-Rhys因子 $S$ 在指数上,  $S = \lambda/\hbar\omega$ , 同位素不改变电荷重组能 $\lambda$ , 而 $\omega$ 降低, 所以 $S$ 增大, 使得 $k$ 降低. 因此, 根据Marcus理论, 没有同位素效应. 但是根据核隧穿模型, 同位素只能是负的<sup>[385]</sup>. 自1970年以来, 无论是实验还是理论, 有机半导体的迁移率同位素到底是正还是负, 一直有很多

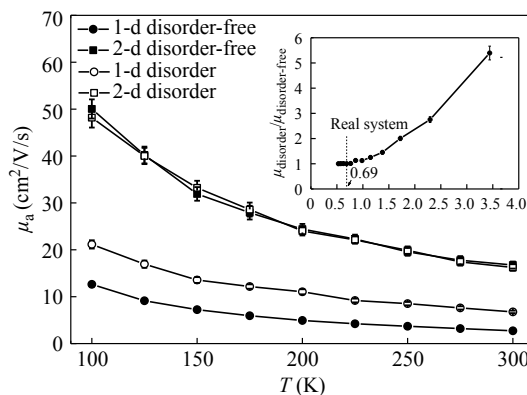


Fig. 47 The mobility ( $\mu$ ) as a function of temperature in pentacene obtained from the present quantum theory and Marcus theory. The inset shows the mobility was enhanced in extreme disorder.

争论. 由于实验上有不确定因素, 理论上各种近似, 这个问题一直没有明确的答案. Frisbie等针对 $C^{13}$ -Rubrene的最新实验, 明确地肯定了负的同位素效应<sup>[386]</sup>.

近几年, 核隧穿模型被越来越多的实验所验证. 实际上, 高分子光电材料的起源是导电性, 尽管孤子理论解决了自旋的问题, 但是与运输机制密切相关的电流与电压和温度的关系直到现在仍然存在很大的争论. 近年来, Heeger组相继发文针对聚噻吩、PBTTT等高分子的FET器件中的电荷传输机制, 提出了一维电子强关联的Luttinger液体运输模型, 来解释实验测量的 $I(V,T)$ 曲线<sup>[387,388]</sup>. 该观点立即遭到众多的质疑, 纷纷提出三维环境库伦堵塞、修正的Mott可变频跳跃等模型<sup>[389,390]</sup>. de Leeuw等则采用帅等核隧穿模型, 发现可以统一地拟合5种不同的高分子, 结论是局域

电荷的核隧穿模型对高分子电荷运输是普适的<sup>[391]</sup>.

如何在核隧穿的基础上进一步考虑电荷的局域性, 是个极具挑战性的理论化学难题, 这是复杂体系的量子动力学. 尽管人们从量子-经典结合动力学的角度阐释了载流子在有机半导体中的运输<sup>[392]</sup>, 但毕竟忽略了核的量子涨落性. 最近, 帅志刚、赵仪等采用近似的含时波包扩散演化(TDWPD)的方法考察了电荷局域效应<sup>[393]</sup>. 他们将载流子的运输微观分为4个层次: (1)半经典的Marcus理论, 能合理地从分子参数 $V$ 和 $\lambda$ 出发做分子设计; (2)量子核隧穿从根本上揭示了载流子的传输机制和温度关系, 并且定量上更合理; (3)含时波包模型, 在较粗糙的近似下考虑了核隧穿和局域化; (4)基于形变势(DP)的能带理论. 针对一系列常见有机分子, 他们用4种方法分别计算了室温迁移率, 如表2所示.

**Table 2** The theoretical mobility ( $\mu$ ) along axes ( $a$ ,  $b$ , or  $c$  direction) obtained from the Marcus model, the quantum nuclear tunnelling model, and the TDWPD method, as well as deformation potential (DP) theory\*

$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V/s)	Marcus	Quantum	TDWPD	DP	Exp.
Pentacene	$a$ : 9.4, $b$ : 9.3	$a$ : 16.9, $b$ : 16.7	$a$ : 21.8, $b$ : 21.1	$a$ : 58.0, $b$ : 44.0	15 – 40
Rubrene	$b$ : 13.8, $c$ : 0.8	$b$ : 48.9, $c$ : 2.8	$b$ : 49.0, $c$ : 3.2	$b$ : 242.6, $c$ : 72.7	15 – 17
DATT	$a$ : 21.2, $b$ : 11.6	$a$ : 41.3, $b$ : 23.0	$a$ : 48.3, $b$ : 29.6	$a$ : 322.6, $b$ : 19.1	16
DNTT	$a$ : 9.5, $b$ : 5.8	$a$ : 20.2, $b$ : 12.2	$a$ : 30.7, $b$ : 19.0	$a$ : 137.7, $b$ : 76.4	6.8 – 75
PDIF-CN2	$a$ : 2.3, $b$ : 1.5	$a$ : 12.1, $b$ : 8.0	$a$ : 25.9, $b$ : 17.4	$a$ : 132.8, $b$ : 91.2	1 – 6

\*The experimental results are also given for comparison. (Reprinted with permission from Ref.[393]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

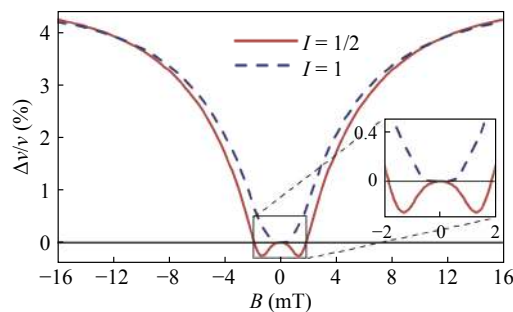
不难发现, 从Marcus到Quantum的量子核隧穿修正较显著, 而局域化效应(从Quantum到TDWPD)一般不明显, 而完全流体的能带理论则过于高估迁移率.

### 3.6 共轭高分子磁阻的起源

磁阻是指恒定电流模式工作的情况下, 对器件施加一个磁场, 会发现电流有超过1%的正负变化. 在发光二极管中, 还会同时观察到发光强度的变化, 且变化程度较之电流更加明显. 这个效应之所以受到学界关注, 主要在于有机材料本身通常不带有磁性, 磁阻效应从何处产生是一个待破解的问题. 除此以外, 磁阻效应通常与磁场的方向无关, 多数情况下表现为负磁阻, 但也常有正磁阻现象被观测到<sup>[394,395]</sup>.

吴长勤、姚尧等对有机磁电阻效应进行了深入的理论研究. 他们指出, 有机材料由于自旋-轨

道耦合很弱, 电子的自旋自由度通常不会受到环境强的干扰, 因此它的自旋动力学通常表现出相



**Fig. 48** The isotope effect obtained by replacing the spin- $\frac{1}{2}$  proton by the spin-1 deuteron as the LES. The behavior at small magnetic field is shown in the inset. Compared with the nuclear s spin- $\frac{1}{2}$  case, the small-field component for the nuclear spin-1 case becomes almost flat. (Reprinted with permission from Ref.[397]; Copyright (2014) Elsevier)

干的特征<sup>[396]</sup>. 与之相反, 电子的电荷自由度容易受到材料无序等因素的影响, 从而在电荷输运时表现出非相干的蛙跳特征. 将这2个矛盾又统一的机制结合起来, 他们构建了一套相干与非相干相结合的动力学模型. 在此基础上, 他们讨论了受核自旋影响下的磁电阻行为. 如图48所示, 他们的理论计算成功给出了磁电阻的同位素效应, 尤其是在小磁场下不同核自旋所展现出的正负磁阻这一截然不同的实验现象得到了准确模拟<sup>[397]</sup>.

## 4 展望

本文概述了新中国成立以来, 特别是改革开放以来, 我国科研工作者在光电共轭高分子材料领域取得的研究进展和作出的重要贡献, 内容包括共轭高分子合成方法、导电高分子、电致发光高分子、光伏高分子、热电高分子、传感高分子、场效应晶体管高分子和光电高分子的理论研究等方面. 光电高分子被发现和蓬勃发展的年代正值中国的改革开放以及中国加强与国际间的学术交流时期, 我国科学家抓住了历史机遇, 在光电高分子的一些方向上实现了从跟跑到并跑甚至到个别方向领跑的跨越. 其中, 电致发光高分子在彩色显示方面, 蓝光、绿光和红光三基色高分子在色纯度和发光效率方面的持续提升, 为实现高分子发光器件在平板显示器件方面的实际应用奠定了良好的材料基础. 在固体照明方面, 白光高分子的聚合物发光二极管的功率效率已经突破 50 lm/W, 达到了荧光灯的效率水平. 基于光电高分子的场效应晶体管的电荷载流子迁移率已超过无定型硅的器件性能, 高分子光伏材料不断创新、光电转换效率已超过了17%, 显示出巨大的

商业化应用前景.

光电高分子的下一步发展应该更多地关注实际应用, 让光电高分子造福人类, 为我国的经济和社会发展做出贡献. 在共轭高分子的合成方面, 应该注重绿色、高效、低价合成方法的研究, 注重高性能光电高分子的放大合成; 在导电高分子方面, 应该加强对新型透明导电高分子的开发和研究, 争取实现其在柔性透明导电电极上的应用; 在电致发光高分子方面, 应该努力实现我国拥有自主知识产权的发光材料在有机发光二极管(OLED)生产线上的应用, 打破OLED生产线上无中国发光材料的尴尬局面; 在光伏高分子方面, 在设计和合成新型高效光伏高分子材料的同时, 应加强高性能光伏材料的合成方法研究, 降低合成成本, 开展柔性光伏器件的大面积制备技术和器件稳定性研究, 争取率先在我国实现聚合物太阳电池的商业化应用; 场效应晶体管高分子在进一步提高载流子迁移率的同时, 需要分析实现实际应用存在的问题和挑战, 向实现实际应用的方向努力; 热电高分子仍处于起步阶段, 热电高分子材料的分子结构、能级结构和微观聚集态与热电性能之间关系的系统性研究仍需加强; 在生物传感和成像方面, 将生物复合共轭高分子材料用于临床重大疾病的诊断与治疗、相关的生命化学过程以及细胞水平的生物大分子识别研究有待进一步努力.

总的来说, 光电高分子材料已经成为一个热门的前沿研究领域, 我国也有越来越多的研究者投身其中, 为该领域的发展做出了卓越的贡献. 虽然近些年光电高分子材料发展迅速, 但是实现高分子光电器件的大规模应用仍任重而道远.

## REFERENCES

- 1 Shao S Y, Wang S M, Xu X S, Yang Y, Lv J H, Ding J Q, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Chem Sci*, 2018, 9(46): 8656 – 8664
- 2 Ni Z J, Wang H L, Zhao Q, Zhang J Q, Wei Z X, Dong H L, Hu W P. *Adv Mater*, 2019, 31(10): 1806010
- 3 Meng L X, Zhang Y M, Wan X J, Li C X, Zhang X, Wang Y B, Ke X, Xiao Z, Ding L M, Xia R X, Yip H L, Cao Y, Chen Y S. *Science*, 2018, 361(6407): 1094 – 1098
- 4 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 – 541
- 5 Qiu S, Lu P, Liu X, Shen F Z, Liu L L, Ma Y G, Shen J C. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9823 – 9829
- 6 Liu L L, Qiu S, Wang B L, Zhang W, Lu P, Xie Z Q, Hanif M, Ma Y G, Shen J C. *J Phys Chem B*, 2005, 109(49): 23366 – 23370

- 7 Wu Y G, Zhang J Y, Fei Z P, Bo Z S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(23): 7192 – 7193
- 8 Tour J M, Lamba J J S. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(11): 4935 – 4936
- 9 Yao Y X, Lamba J J S, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(12): 2805 – 2810
- 10 Zhang Q T, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(41): 9624 – 9631
- 11 Zhang C Y, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(38): 8783 – 8790
- 12 Chen Y L, Li F H, Bo Z S. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1349 – 1355
- 13 Chen Y L, Huang W G, Li C H, Bo Z S. *Macromolecules*, 2010, 43(24): 10216 – 10220
- 14 Pouliot J R, Grenier F, Blaskovits J T, Beaupre S, Leclerc M. *Chem Rev*, 2016, 116(22): 14225 – 14274
- 15 Geng Yanhou(耿延候), Sui Ying(睢颖). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2019, 50(2): 109 – 117
- 16 Guo Q, Dong J, Wan D, Wu D, You J S. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(6): 522 – 527
- 17 Gao Y, Zhang X J, Tian H K, Zhang J D, Yan D H, Geng Y H, Wang F S. *Adv Mater*, 2015, 27(42): 6753 – 6759
- 18 Gao Y, Bai J H, Sui Y, Han Y, Deng Y F, Tian H K, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8752 – 8760
- 19 Song H, Deng Y F, Gao Y, Jiang Y, Tian H K, Yan D H, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2344 – 2353
- 20 Gao Y, Deng Y F, Tian H K, Zhang J D, Yan D H, Geng Y H, Wang F S. *Adv Mater*, 2017, 29(13): 1606217
- 21 Guo K, Bai J H, Jiang Y, Wang Z L, Sui Y, Deng Y F, Han Y, Tian H K, Geng Y H. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(31): 1801097
- 22 Chen F Z, Jiang Y, Sui Y, Zhang J D, Tian H K, Han Y, Deng Y F, Hu W P, Geng Y H. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8652 – 8661
- 23 Sakamoto J, Rehahn M, Wegner G, Schlüter A D. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(9-10): 653 – 687
- 24 Jayakannan M, van Dongen J L J, Janssen R A J. *Macromolecules*, 2001, 34(16): 5386 – 5393
- 25 Sun H, Feng F D, Yu M H, Wang S. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(18-19): 1905 – 1911
- 26 Han X, Chen X W, Vamvounis G, Holdcroft S. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1114 – 1122
- 27 Liu M F, Chen Y L, Zhang C, Li C H, Li W W, Bo Z S. *Polym Chem*, 2013, 4(4): 895 – 899
- 28 Yokoyama A, Miyakoshi R, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2004, 37(4): 1169 – 1171
- 29 Huang L, Wu S P, Qu Y, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8944 – 8947
- 30 Sui A G, Shi X C, Wu S P, Tian H K, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5436 – 5443
- 31 Sui A G, Shi X C, Tian H K, Geng Y H, Wang F S. *Polym Chem*, 2015, 6(45): 4819 – 4827
- 32 Wu S P, Sun Y Q, Huang L, Wang J W, Zhou Y H, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4438 – 4440
- 33 Shi X C, Sui A G, Wang Y X, Li Y S, Geng Y H, Wang F S. *Chem Commun*, 2015, 51(11): 2138 – 2140
- 34 Sui A G, Shi X C, Tian H K, Geng Y H, Wang F S. *Polym Chem*, 2014, 5(24): 7072 – 7080
- 35 Huang W G, Su L J, Bo Z S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(30): 10348 – 10349
- 36 Huang W G, Wang M, Du C, Chen Y L, Qin R P, Su L J, Zhang C, Liu Z P, Li C H, Bo Z S. *Chem Eur J*, 2011, 17(2): 440 – 444
- 37 Wu Z Q, Ono R J, Chen Z, Bielawski C W. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(40): 14000 – 14001
- 38 Liu N, Qi C G, Wang Y, Liu D F, Yin J, Zhu Y Y, Wu Z Q. *Macromolecules*, 2013, 46(19): 7753 – 7758
- 39 Gao L M, Hu Y Y, Yu Z P, Liu N, Yin J, Zhu Y Y, Ding Y S, Wu Z Q. *Macromolecules*, 2014, 47(15): 5010 – 5018
- 40 Yu Z P, Ma C H, Wang Q, Liu N, Yin J, Wu Z Q. *Macromolecules*, 2016, 49(4): 1180 – 1190
- 41 Liu Q, Liu W M, Yao B, Tian H K, Xie Z Y, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2007, 40(6): 1851 – 1857
- 42 Zhang X J, Qu Y, Bu L J, Tian H K, Zhang J P, Wang L X, Geng Y H, Wang F S. *Chem Eur J*, 2007, 13(21): 6238 – 6248
- 43 Liu Q, Qu Y, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2008, 41(16): 5964 – 5966
- 44 Wang Q L, Qu Y, Tian H K, Geng Y H, Wang F S. *Macromolecules*, 2011, 44(6): 1256 – 1260
- 45 Liu C F, Wang Q L, Tian H K, Geng Y H, Yan D H. *Polymer*, 2013, 54(9): 2459 – 2465
- 46 Bu L J, Guo X Y, Yu B, Qu Y, Xie Z Y, Yan D H, Geng Y H, Wang F S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(37): 13242 – 13243
- 47 Qu J H, Gao B R, Tian H K, Zhang X J, Wang Y, Xie Z Y, Wang H Y, Geng Y H, Wang F S. *J Mater Chem A*, 2014, 2(10): 3632 – 3640
- 48 Ouyang J, Li Y F. *Polymer*, 1997, 38(8): 1971 – 1976
- 49 Ouyang J, Li Y F. *Polymer*, 1997, 38(15): 3997 – 3999



- 50 Shi G Q, Jin S, Xue G, Li C. *Science*, 1995, 267(5200): 994 – 996
- 51 Shi G Q, Li C, Liang Y Q. *Adv Mater*, 1999, 11(13): 1145 – 1146
- 52 Li M, Tang S, Shen F, Liu M, Xie W, Xia H, Liu L, Tian L, Xie Z, Lu P, Hanif M, Lu D, Cheng G, Ma Y. *Chem Commun*, 2006, (32): 3393 – 3395
- 53 Gu C, Fei T, Zhang M, Li C N, Lu D, Ma Y G. *Electrochem Commun*, 2010, 12(4): 553 – 556
- 54 Gu C, Fei T, Yao L, Lv Y, Lu D, Ma Y G. *Adv Mater*, 2011, 23(4): 527 – 530
- 55 Shen Z Q, Yang M J, Shi M X, Cai Y P. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1982, 20(8): 411 – 416
- 56 Cao Y, Qian R Y, Wang F S, Zhao X J. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1982, 3(10): 687 – 692
- 57 Cao Yong(曹镛), Wang Fosong(王佛松), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Qian Renyuan(钱人元). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1984, 29(3): 153 – 155
- 58 Bai Chunli(白春礼), Fu Heng(傅亨), Tang Youqi(唐有祺), Cao Yong(曹镛), Qian Renyuan(钱人元), Lu Kunquan(陆坤权), Zhao Yaquin(赵雅琴), Chang Longcun(常龙存). *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 1985, 1(2): 162 – 168
- 59 Cao Yong(曹镛), Guo Kezhen(郭可珍), Qian Renyuan(钱人元). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1985, 43(5): 425 – 432
- 60 Jing X B, Wu Y N, Gong X F, Yu H Y, Zhang W G, Wang F S. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1984, 5(6): 311 – 318
- 61 Qian R Y, Qiu J J. *Polym J*, 1987, 19: 157 – 172
- 62 Pei Q B, Qian R Y. *J Electroanal Chem*, 1992, 322(1-2): 153 – 166
- 63 MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M. *Polym Prep*, 1984, 25: 248
- 64 Wang S L, Wang F S, Ge X H. *Synth Met*, 1986, 16(1): 99 – 104
- 65 Geng Y H, Li J, Sun Z C, Jing X B, Wang F S. *Synth Met*, 1998, 96(1): 1 – 6
- 66 Gao J B, Li K, Zhang W J, Wang C, Wu Z W, Ji Y P, Zhou Y, Shibata M, Yosomiya R. *Macromol Rapid Comm*, 1999, 20(10): 560 – 563
- 67 Zhu K Z, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules*, 2001, 34(24): 8453 – 8455
- 68 Zhu Y, Hu D, Wan M X, Jiang L, Wei Y. *Adv Mater*, 2007, 19(16): 2092 – 2096
- 69 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (5): 655 – 663
- 70 Li S Z, Cao Y, Xue Z J. *Synth Met*, 1987, 20(2): 141 – 149
- 71 Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth Met*, 1992, 48(1): 91 – 97
- 72 Wang Y J, Wang X H, Li J, Mo Z S, Zhao X J, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2001, 13(20): 1582 – 1585
- 73 Luo J, Zhang H M, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Macromolecules*, 2007, 40(23): 8132 – 8135
- 74 Shi X, Lu A, Cai J, Zhang L N, Zhang H M, Li J, Wang X H. *Biomacromolecules*, 2012, 13(8): 2370 – 2378
- 75 Wang Y G, Wu W, Cheng L, He P, Wang C X, Xia Y Y. *Adv Mater*, 2008, 20(11): 2166 – 2170
- 76 Lu Q, Zhao Q, Zhang H M, Li J, Wang X H, Wang F S. *ACS Macro Lett*, 2013, 2(2): 92 – 95
- 77 Gao H, Lu Q, Liu N J, Wang X H, Wang F S. *J Mater Chem A*, 2015, 3(14): 7215 – 7218
- 78 Chen C Y, Peng H J, Hou T Z, Zhai P Y, Li B Q, Tang C, Zhu W C, Huang J Q, Zhang Q. *Adv Mater*, 2017, 29(23): 1606802
- 79 Wang D W, Li F, Zhao J P, Ren W C, Chen Z G, Tan J, Wu Z S, Gentle I, Lu, G Q, Cheng H M. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1745 – 1752
- 80 Zhou S P, Zhang H M, Zhao Q, Wang X H, Wang F S. *Carbon*, 2013, 52: 440 – 450
- 81 Wang H, Feng Q Y, Gong F, Li Y, Zhou G, Wang Z S. *J Mater Chem A*, 2013, 1(1): 97 – 104
- 82 Chen Y, Wang X H, Li J, Wang X H, Wang F S. *Corros Sci*, 2007, 49(7): 3052 – 3063
- 83 Luo Y Z, Wang X H, Guo W, M. Rohwerder *J Electrochem Soc*, 2015, 162(6): C294 – C301
- 84 Wang X F, Wang J L, Si Y, Ding B, Yu J Y, Sun G, Luo W J, Zheng G. *Nanoscale*, 2012, 4(23): 7585 – 7592
- 85 Wu Z Q, Chen X D, Zhu S B, Zhou Z W, Yao Y, Quan W, Liu B. *Sens Actuator B-Chem*, 2013, 178: 485 – 493
- 86 Zhao J J, Wu G, Hu Y, Liu Y, Tao X M, Chen W. *J Mater Chem A*, 2015, 3(48): 24333 – 24337
- 87 Snook G A, Kao P, Best A S. *J Power Source*, 2011, 196(1): 1 – 12
- 88 Huang J Y, Wang K, Wei Z X. *J Mater Chem*, 2010, 20(6): 1117 – 1121
- 89 Zhang H H, Zhang Y N, Gu C, Ma Y G. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(10): 1402175

- 90 Zhang H H, Yao M M, Wei J B, Zhang Y W, Zhang S T, Gao Y, Li J Y, Lu P, Yang B, Ma Y G. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(21): 1701063
- 91 Wu Q, Xu Y, Yao Z Y, Liu A R, Shi G Q. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1963 – 1970
- 92 Yao B W, Wang H Y, Zhou Q Q, Wu M M, Zhang M, Li C, Shi G Q. *Adv Mater*, 2017, 29(28): 1700974
- 93 Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C, Che C M. *Synth Met*, 1988, 94(3): 245 – 248
- 94 Liu J, Zou J H, Yang W, Wu H B, Li C, Zhang B, Peng J B, Cao Y. *Chem Mater*, 2008, 20(13): 4499 – 4506
- 95 Li Y Y, Wu H B, Zou J H, Ying L, Yang W, Cao Y. *Org Electron*, 2009, 10(5): 901 – 909
- 96 Mo Y Q, Tian R Y, Shi W, Cao Y. *Chem Commun*, 2005, (39): 4925 – 4926
- 97 Lin J Y, Zhu W S, Liu F, Xie L H, Zhang L, Xia R, Xing G C, Huang W. *Macromolecules*, 2014, 47(3): 1001 – 1007
- 98 Bai L P, Liu B, Han Y M, Yu M N, Wang J, Zhang X W, Ou C J, Lin J Y, Zhu W S, Xie L H, Yin C R, Zhao J F, Wang J P, Bradley D D C, Huang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(43): 37856 – 37863
- 99 Liu J, Min C C, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(8): 083505
- 100 Luo J, Zhou Y, Niu Z Q, Zhou Q F, Ma Y, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(37): 11314 – 11315
- 101 Lai W Y, Zhu R, Fan Q L, Hou L T, Cao Y, Huang W. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3707 – 3709
- 102 Shao S Y, Hu J, Wang X D, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(49): 17739 – 17742
- 103 Guan R, Xu Y H, Ying L, Yang W, Wu H B, Chen Q L, Cao Y. *J Mater Chem*, 2009, 19(4): 531 – 537
- 104 Liu J, Yu L, Zhong C M, He R F, Yang W, Wu H B, Cao Y. *RSC Adv*, 2012, 2(2): 689 – 696
- 105 Ma Z H, Chen L C, Ding J Q, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2011, 23(32): 3726 – 3729
- 106 Luo J, Xie G, Gong S, Chen T, Yang C. *Chem Commun*, 2016, 52(11): 2292 – 2295
- 107 Hou Q, Xu Y S, Yang W, Yuan M, Peng J B, Cao Y. *J Mater Chem*, 2002, 12(10): 2887 – 2892
- 108 Yang R Q, Tian R Y, Hou Q, Yang W, Cao Y. *Macromolecules*, 2003, 36(20): 7453 – 7460
- 109 Yang J, Jiang C Y, Zhang Y, Yang R Q, Yang W, Hou Q, Cao Y. *Macromolecules*, 2004, 37(4): 1211 – 1218
- 110 Yang R Q, Tian R Y, Yan J G, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Yang W, Zhang C, Cao Y. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 244 – 253
- 111 Chen L, Zhang B H, Cheng Y X, Xie Z Y, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(18): 3143 – 3153
- 112 Zhang M, Xue S F, Dong W Y, Wang Q, Fei T, Gu C, Ma Y G. *Chem Commun*, 2010, 46(22): 3923 – 3925
- 113 Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(12): 2172
- 114 Liu J, Shao S Y, Chen L, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19(14): 1859 – 1863
- 115 Liu J, Chen L, Shao S Y, Xie Z, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19(23): 4224 – 4228
- 116 Liu J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2008, 20(7): 1357 – 1362
- 117 Jiang J X, Xu Y H, Yang W, Guan R, Liu Z Q, Zhen H Y, Cao Y. *Adv Mater*, 2006, 18(13): 1769 – 1773
- 118 Shao S Y, Ding J Q, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(50): 20290 – 20293
- 119 Huang F, Wu H B, Wang D L, Yang W, Cao Y. *Chem Mater*, 2004, 16(4): 708 – 716
- 120 Huang F, Hou L T, Wu H B, Wang X H, Shen H L, Cao W, Yang W, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(31): 9845 – 9853
- 121 Zeng W J, Wu H B, Zhang C, Huang F, Peng J B, Yang W, Cao Y. *Adv Mater*, 2007, 19(6): 810 – 814
- 122 Zheng H, Zheng Y N, Liu N L, Ai N, Wang Q, Wu S, Zhou J H, Hu D G, Yu S F, Han S H, Xu W, Luo C, Meng Y H, Jiang Z X, Chen Y W, Li D Y, Huang F, Wang J, Peng J B, Cao Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1971
- 123 Pei Q B, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J. *Science*, 1995, 269(5227): 1086 – 1088
- 124 Sun Q J, Wang H Q, Yang C H, Li Y F. *J Mater Chem*, 2003, 13(4): 800 – 806
- 125 Yang C H, Sun Q J, Qiao J, Li Y F. *J Phys Chem B*, 2003, 107(47): 12981 – 12988
- 126 Fresta E, Costa R D. *J Mater Chem C*, 2017, 5(23): 5643 – 5675
- 127 Tang S, Edman L. *Top Curr Chem*, 2016, 374(40): 375 – 395
- 128 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270(5243): 1789 – 1791
- 129 Zhou Q M, Hou Q, Zheng L P, Deng X Y, Yu G, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(10): 1653 – 1655
- 130 Wang E G, Wang L, Lan L F, Luo C, Zhuang W L, Peng J B, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(3): 033307
- 131 Hou J H, Tan Z A, Yan Y, He Y J, Yang C Y, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(14): 4911 – 4916

- 132 Qin R P, Li W W, Li C H, Du C, Veit C, Schleiermacher H F, Andersson M, Bo Z S, Liu Z P, Inganäs O, Wuerfel U, Zhang F L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(41): 14612 – 14613
- 133 Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, Tsai S T, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L P. *Adv Mater*, 2010, 22(20): E135 – E138
- 134 Huo L J, Zhang S Q, Guo X, Xu F, Li Y F, Hou J H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(41): 9697 – 9702
- 135 Cui C H, Wong W Y, Li Y F. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2276 – 2284
- 136 Huo L J, Liu T, Sun X B, Cai Y H, Heeger A J, Sun Y M. *Adv Mater*, 2015, 27(18): 2938 – 2944
- 137 Chen Z H, Cai P, Chen J W, Liu X C, Zhang L J, Lan L F, Peng J B, Ma Y G, Cao Y. *Adv Mater*, 2014, 26(16): 2586 – 2591
- 138 Liu Y H, Zhao J B, Li Z K, Mu C, Ma W, Hu H W, Jiang K, Lin H R, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- 139 Zhao J B, Li Y K, Yang G F, Jiang K, Lin H R, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1(2): 15027
- 140 Jin Y C, Chen Z M, Dong S, Zheng N N, Ying L, Jiang X F, Liu F, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2016, 28(44): 9811 – 9818
- 141 Jin Y, Chen Z, Xiao M, Peng J, Fan B, Ying L, Zhang G, Jiang X F, Qin Q W, Liang Z Q, Huang F, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(22): 1700944
- 142 Chen H, Hu Z M, Wang H, Liu L, Chao P, Qu J, Chen W, Liu A H, He F. *Joule*, 2018, 2(8): 1623 – 1634
- 143 He C, He Q G, He Y J, Li Y F, Bai F L, Yang C H, Ding Y Q, Wang L X, Ye J P. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90(12): 1815 – 1827
- 144 Zhang J, Yang Y, He C, He Y J, Zhao G J, Li Y F. *Macromolecules*, 2009, 42(20): 7619 – 7622
- 145 Zhang J, Deng D, He C, He Y J, Zhang M J, Zhang Z G, Zhang Z J, Li Y F. *Chem Mater*, 2010, 23(3): 817 – 822
- 146 Liu Y S, Wan X J, Yin B, Zhou J Y, Long G K, Yin S G, Chen Y S. *J Mater Chem*, 2010, 20(12): 2464 – 2468
- 147 Kan B, Zhang Q, Li M M, Wan X J, Ni W, Long G K, Wang Y C, Yang X, Feng H, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(44): 15529 – 15532
- 148 Deng D, Zhang Y, Zhang J, Wang Z, Zhu L, Fang J, Xia B, Wang Z, Lu K, Ma W, Wei Z X. *Nat Commun*, 2016, 7: 13740
- 149 Zheng L, Zhou Q, Deng X, Yuan M, Yu G, Cao Y. *J Phys Chem B*, 2004, 108(32): 11921 – 11926
- 150 Zhao G, He Y, Xu Z, Hou J, Zhang M, Min J, Chen H Y, Ye M, Hong Z, Yang Y, Li Y F. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(9): 1480 – 1487
- 151 He Y J, Chen H Y, Hou J H, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(4): 1377 – 1382
- 152 Zhao G, He Y J, Li Y F. *Adv Mater*, 2010, 22(39): 4355 – 4358
- 153 Tang C W. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(2): 183 – 185
- 154 Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z S, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(23): 7246 – 7247
- 155 Liu T, Guo Y, Yi Y Y, Huo L J, Xue X X, Sun X B, Fu H T, Xiong W T, Meng D, Wang Z H, Liu F, Russel T, Sun Y M. *Adv Mater*, 2016, 28(45): 10008 – 10015
- 156 Lin Y Z, Wang J Y, Zhang Z G, Bai H T, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1170 – 1174
- 157 Lin Y Z, He Q, Zhao F W, Huo L J, Mai J Q, Lu X H, Su C J, Li T F, Wang J Y, Zhu J S, Sun Y M, Wang C R, Zhan X W. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(9): 2973 – 2976
- 158 Yang Y K, Zhang Z G, Bin H J, Chen S S, Gao L, Xue L W, Yang C D, Li Y F. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(45): 15011 – 15018
- 159 Zhao W C, Li S S, Yao H F, Zhang S Q, Zhang Y, Yang B, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(21): 7148 – 7151
- 160 Yao H F, Cui Y, Yu R N, Gao B W, Zhang H, Hou J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(11): 3045 – 3049
- 161 Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (2): 129 – 131
- 162 Cui Yong(崔勇), Yao Hui Feng(姚惠峰), Yang Chenyi(杨晨熠), Zhang Shaoqing(张少青), Hou Jianhui(侯剑辉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (2): 223 – 230
- 163 Sun C, Xia R X, Shi H, Yao H F, Liu X, Hou J H, Huang F, Yip H L, Cao Y. *Joule*, 2018, 2(9): 1816 – 1826
- 164 Kan B, Feng H R, Wan X J, Liu F, Ke X, Wang Y B, Wang Y C, Zhang H T, Li C X, Hou J, Chen Y S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(13): 4929 – 4934
- 165 Kan B, Zhang J B, Liu F, Wan X J, Li C X, Ke X, Wang Y C, Feng H R, Zhang T M, Long G K, Friend R, Bakulin A, Chen Y S. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1704904
- 166 Li X J, Pan F, Sun C K, Zhang M, Wang Z W, Du J Q, Wang J, Miao M, Xue L W, Zhang C F, Liu F, Li Y F. *Nat Commun*, 2019, 10: 519

- 167 Xiao Z, Jia X, Li D, Wang S Z, Geng X J, Liu F, Chen J W, Yang S F, Russel T P, Ding L M. *Sci Bull*, 2018, 62(22): 1494 – 1496
- 168 Huang Fei(黄飞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (9): 1141 – 1143
- 169 Li S X, Zhan L L, Liu F, Ren J, Shi M M, Li C Z, Russel T P, Chen H Z. *Adv Mater*, 2018, 30(6): 1705208
- 170 Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, Zhang G C, Yip H L, Lau T K, Lu X H, Zhu C, Peng H J, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y F, Zou Y P. *Joule*, 2019, 3(4): 1140 – 1151
- 171 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- 172 Qian D P, Ye L, Zhang M J, Liang Y R, Li L J, Huang Y, Guo X, Zhang S Q, Tan Z A, Hou J H. *Macromolecules*, 2012, 45(24): 9611 – 9617
- 173 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganäs O, Gao F, Hou J H. *Adv Mater*, 2016, 28(23): 4734 – 4739
- 174 Fan Q, Wang Y, Zhang M, Wu B, Guo X, Jiang Y, Li W, Guo B, Ye C, Su W, Fang J, Ou X, Liu F, Wei Z, Sum T, Russell T, Li Y F. *Adv Mater*, 2017, 30(6): 1704546
- 175 Liu T, Luo Z H, Fan Q P, Zhang G Y, Zhang L, Gao W, Guo X, Ma W, Zhang M J, Yang C L, Li Y F, Yan H. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3275 – 3282
- 176 Cui Y, Yao H F, Hong L, Zhang T, Xu Y, Xian K H, Gao B W, Qin J Z, Zhang J Q, Wei Z X, Hou J H. *Adv Mater*, 2019, 31(14): 1808356
- 177 Zhang S Q, Qin Y P, Zhu J, Hou J H. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1800868
- 178 Li S S, Ye L, Zhao W C, Yan H P, Yang B, Liu D L, Li W N, Ade H, Hou J H. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(23): 7159 – 7167
- 179 Yu R N, Yao H F, Hong L, Qin Y P, Zhu J, Cui Y, Li S S, Hou J H. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4645
- 180 Gao L, Zhang Z G, Bin H J, Xue L W, Yang Y K, Wang C, Liu F, Russell T P, Li Y F. *Adv Mater*, 2016, 28(37): 8288 – 8295
- 181 Bin H J, Gao L, Zhang Z G, Yang Y K, Zhang Y D, Zhang C F, Chen S S, Xue L W, Yang C, Xiao M, Li Y F. *Nat Commun*, 2016, 7: 13651
- 182 Xue L, Yang Y, Xu J, Zhang C, Bin H, Zhang Z, Beibei Qiu, Li X, Sun C, Gao L, Yao J, Chen X, Yang Y, Xiao M, Li Y. *Adv Mater*, 2017, 29(40): 1703344
- 183 Fan B B, Zhang K, Jiang X F, Ying L, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1606396
- 184 Fan B B, Du X Y, Liu F, Zhong W K, Ying L, Xie R H, Tang X F, An K, Xin J M, Li N, Ma W, Brabec C J, Huang F, Cao Y. *Nat Energy*, 2018, 3(12): 1051 – 1058
- 185 Fan B B, Zhang D F, Li M J, Zhong W K, Zeng Z M Y, Ying L, Huang F, Cao Y. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1 – 7
- 186 Cui C H, Fan X, Zhang M J, Zhang J, Min J, Li Y F. *Chem Commun*, 2011, 47(40): 11345 – 11347
- 187 Wu Y, Yang H, Zou Y, Dong Y Y, Yuan J Y, Cui C H, Li Y F. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(2): 675 – 683
- 188 Sun C K, Pan F, Bin H J, Zhang J Q, Xue L W, Qiu B B, Wei Z X, Zhang Z G, Li Y F. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 743
- 189 Xu X P, Yu T, Bi Z Z, Ma W, Li Y, Peng Q. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1703973
- 190 Lai W B, Li C, Zhang J Q, Yang F, Colberts F J M, Guo B, Wang Q M, Li M M, Zhang A D, Janssen R A J, Zhang M J, Li W W. *Chem Mater*, 2017, 29(17): 7073 – 7077
- 191 Feng G T, Li J Y, Colberts F J M, Li M M, Zhang J Q, Yang F, Jin Y, Zhang F L, Janssen R A J, Li C, Li W W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(51): 18647 – 18656
- 192 Zhang Z G, Yang Y K, Yao J, Xue L W, Chen S S, Li X J, Morrison W, Yang C, Li Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(43): 13503 – 13507
- 193 Meng Y, Wu J, Guo X, Su W, Zhu L, Fang J, Zhang Z G, Liu F, Zhang M, Russell T P, Li Y. *Sci China Chem*, 2019, 62(7): 845 – 850
- 194 Dou C, Long X, Ding Z, Xie Z, Liu J, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(4): 1436 – 1440
- 195 Long X J, Ding Z C, Dou C D, Zhang J D, Liu J, Wang L X. *Adv. Mater*, 2016, 28(30): 6504 – 6508
- 196 Guo Y K, Li Y K, Awartani O, Zhao J B, Han H, Ade H, Zhao D H, Yan H. *Adv Mater*, 2016, 28(38): 8483 – 8489
- 197 Guo Y K, Li Y K, Awartani O, Han H, Zhao J B, Ade H, Zhao D H, Yan H. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700309
- 198 Fan B B, Ying L, Wang Z F, He B T, Jiang X F, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(5): 1243 – 1251
- 199 Fan B B, Ying L, Zhu P, Pan F, Liu F, Chen J, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2017, 29(47): 1703906
- 200 Li Z, Ying L, Zhu P, Zhong W, Li N, Liu F, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(1): 157 – 163
- 201 He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y. *Nat Photonics*, 2012, 6: 591 – 595
- 202 Ouyang X H, Peng R X, Ai L, Zhang X Y, Ge Z Y. *Nat Photon*, 2015, 9: 520 – 524



- 203 Zhang Z G, Qi B Y, Jin Z W, Chi D, Qi Z, Li Y F, Wang J Z. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(6): 1966 – 1973
- 204 Liu J, Wu J, Shao S Y, Deng Y F, Meng B, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X and Zhang F L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8237 – 8245
- 205 Wu Z, Sun C, Dong S, Jiang X F, Wu S, Wu H, Yip H L, Huang F, Cao Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(6): 2004 – 2013
- 206 Xu B W, Zheng Z, Zhao K, Hou J H. *Adv Mater*, 2016, 28(3): 434 – 439
- 207 Zhang Kai(张凯), Huang Fei(黄飞), Cao Yong(曹镛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (9): 1400 – 1414
- 208 Zhang K, Gao K, Xia R X, Wu Z H, Sun C, Cao J M, Qian L, Li W Q, Liu S Y, Huang F, Peng X B, Ding L M, Yip H L, Cao Y. *Adv Mater*, 2016, 28(24): 4817
- 209 Zhang K, Xia R X, Fan B B, Liu X, Wang Z, Dong S, Yip H L, Ying L, Huang F, Cao Y. *Adv Mater*, 2018, 30(36): 1803166
- 210 Xia Y J, Wang L, Deng X Y, Li D Y, Zhu X H, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(8): 081106
- 211 Gong X, Tong M H, Xia Y J, Cai W Z, Moon J S, Cao Y, Yu G, Shieh C L, Nilsson B, Heeger A J. *Science*, 2009, 325(5948): 1665 – 1667
- 212 Zhong Z M, Li K, Zhang J X, Ying L, Xie R H, Yu G, Huang F, Cao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(15): 14208 – 14214
- 213 Zhong Z M, Bu L J, Zhu P, Xiao T, Fan B B, Ying L, Lu G H, Yu G, Huang F, Cao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(8): 8350 – 8356
- 214 Zhang L Z, Yang T B, Shen L, Fang Y J, Dang L, Zhou N J, Guo X G, Hong Z R, Yang Y, Wu H B, Huang J S, Liang Y Y. *Adv Mater*, 2015, 27(41): 6496 – 6503
- 215 Qian G, Qi J, Wang Z Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(25): 12867 – 12873
- 216 Qi J, Ni L, Yang D Z, Zhou X K, Qiao W Q, Li M, Ma D G, Wang Z Y. *J Mater Chem C*, 2014, 2(13): 2431 – 2438
- 217 Wang W B, Zhang F J, Du M D, Li L L, Zhang M, Wang K, Wang Y S, Hu B, Fang Y, Huang J S. *Nano Lett*, 2017, 17(3): 1995 – 2002
- 218 Xiong S X, Li L L, Qin F, Mao L, Luo B W, Jiang Y Y, Li Z F, Huang J S, Zhou Y H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 9176 – 9183
- 219 Hu X W, Yi C, Wang M, Hsu C H, Liu S J, Zhang K, Zhong C M, Huang F, Gong X, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(15): 1400378
- 220 Li L L, Zhang F J, Wang J, An Q S, Sun Q Q, Wang W B, Zhang J, Teng F. *Sci Rep*, 2015, 5: 9181
- 221 Li L L, Zhang F J, Wang W B, An Q S, Wang J, Sun Q Q, Zhang M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(10): 5890 – 5897
- 222 Forrest S R. *Nature*, 2004, 428: 911 – 918
- 223 Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, Leeuw D M. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(1): 108 – 110
- 224 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. *Appl Phys Lett*, 1986, 49(18): 1210 – 1212
- 225 Hu W P, Liu Y Q, Zhu D B. *Physics*, 1997, 26(11): 649 – 654
- 226 Yao J J, Yu C M, Liu Z T, Luo H W, Yang Y, Zhang G X, Zhang D Q. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 173 – 185
- 227 Osaka I, McCullough R D. *Acc Chem Res*, 2008, 41(9): 1202 – 1214
- 228 Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M. *Nature*, 1999, 401: 685 – 688
- 229 Lei T, Cao Y, Fan Y, Liu C J, Yuan S C, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(16): 6099 – 6101
- 230 Lei T, Dou J H, Ma Z M, Yao C H, Liu C J, Wang J Y, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(49): 20025 – 20028
- 231 Bürgi L, Turbiez M, Pfeiffer R, Bienewald F, Kirner H, Winnewisser C. *Adv Mater*, 2008, 20(11): 2217 – 2224
- 232 Chen H, Guo Y L, Yu G, Zhao Y, Zhang J, Gao D, Liu H, Liu Y Q. *Adv Mater*, 2012, 24(34): 4618 – 4622
- 233 Li J, Zhao Y, Tan H S, Guo Y L, Di C A, Yu G, Liu Y Q, Lin M, Lim S H, Zhou Y H, Su H B, Ong B S. *Sci Rep*, 2012, 2: 754
- 234 Ni Z J, Wang H L, Dong H L, Dang Y F, Zhao Q, Zhang X T, Hu W P. *Nat Chem*, 2019, 11: 271 – 277
- 235 Lei T, Dou J H, Cao X Y, Wang J Y, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(33): 12168 – 12171
- 236 Lei T, Xia X, Wang J Y, Liu C J, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(5): 2135 – 2141
- 237 Chen Z H, Zheng Y, Yan H, Facchetti A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(1): 8 – 9
- 238 Chen H J, Guo Y L, Mao Z P, Yu G, Huang J Y, Zhao Y, Liu Y Q. *Chem Mater*, 2013, 25(18): 3589 – 3596
- 239 Zhao Z Y, Yin Z H, Chen H J, Zheng L P, Zhu C G, Zhang L, Tan S T, Wang H L, Guo Y L, Tang Q X, Liu Y Q. *Adv Mater*, 2017, 29(4): 1602410

- 240 Shi Y Q, Gou H, Qin M C, Zhao J Y, Wang H, Wang Y L, Facchetti A, Lu X H, Guo X G. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1705745
- 241 Wang Y F, Guo H, Harbuzaru A, Uddin M A, Arrechea-Marcos I, Ling S H, Yu Y W, Tang Y M, Sun H L, Navarrete J T L, Ortiz R P, Woo H Y, Guo X G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(19): 6095 – 6108
- 242 Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J. *Chem Rev*, 2004, 104(11): 4971 – 5003
- 243 Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A, Olivier Y, Silbey R, Brédas J L. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 926 – 952
- 244 Dong H L, Fu X L, Liu J, Wang Z R, Hu W P. *Adv Mater*, 2013, 25(43): 6158 – 6183
- 245 Kang I, Yun H J, Chung D S, Kwon S K, Kim Y H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(40): 14896 – 14899
- 246 Lee J, Han A R, Yu H, Shin T J, Yang C, Oh J H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(25): 9540 – 9547
- 247 Mei J G, Bao Z N. *Chem Mater*, 2014, 26(1): 604 – 615
- 248 Dou J H, Zheng Y Q, Lei T, Zhang S D, Wang Z, Zhang W B, Wang J Y, Pei J. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(40): 6270 – 6278
- 249 Luo H W, Yu C M, Liu Z T, Zhang G X, Geng H, Yi Y P, Broch K, Hu Y Y, Sadhanala A, Jiang L, Qi P L, Cai Z X, Sirringhaus H, Zhang D Q. *Sci Adv*, 2016, 2(5): 1600076
- 250 Zhu M J, Pan S, Wang Y, Tang P, Qiu F, Lin Z Q, Peng J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(28): 8644 – 8648
- 251 Dong H, Hu W. *Acc Chem Res*, 2016, 49(11): 2435 – 2443
- 252 Lee B H, Hsu B B Y, Patel S N, Labram J, Luo C, Bazan G C, Heeger A J. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 314 – 319
- 253 Luo C, Kyaw A K K, Perez L A, Patel S, Wang M, Grimm B, Bazan G C, Kramer E J, Heeger A J. *Nano Lett*, 2014, 14(5): 2764 – 2771
- 254 Dong H L, Li H X, Wang E J, Wei Z M, Xu W, Hu W P, Yan S K. *Langmuir*, 2008, 24(23): 13241 – 13244
- 255 Wittmann J C, Smith P. *Nature*, 1991, 352(6334): 414 – 417
- 256 Pan G Z, Chen F, Hu L, Zhang K J, Dai J M, Zhang F P. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(32): 5126 – 5133
- 257 Lin F-J, Guo C, Chuang W T, Wang C L, Wang Q, Liu H, Hsu C S, Jiang L. *Adv Mater*, 2017, 29(34): 1606987
- 258 Jiang Y Y, Chen J Y, Sun Y L, Li Q Y, Cai Z X, Li J Y, Guo Y L, Hu W P, Liu Y Q. *Adv Mater*, 2019, 31(2): 1805761
- 259 Deng Y, Zheng X, Bai Y, Wang Q, Zhao J, Huang J. *Nat Energy*, 2018, 3(7): 560 – 566
- 260 Zheng Y Q, Yao Z F, Lei T, Dou J H, Yang C Y, Zou L, Meng X Y, Ma W, Wang J Y, Pei J. *Adv Mater*, 2017, 29(42): 1701072
- 261 Yao Z F, Zheng Y Q, Li Q Y, Lei T, Zhang S, Zou L, Liu H Y, Dou J H, Lu Y, Wang J Y, Gu X D, Pei J. *Adv Mater*, 2019, 31(7): 1806747
- 262 Lei Y, Deng P, Zhang Q, Xiong Z, Li Q, Mai J, Lu X, Zhu X, Ong B S. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(15): 1706372
- 263 Wang C L, Dong H L, Jiang L, Hu W P. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(2): 422 – 500
- 264 Kim D H, Han J T, Park Y D, Jang Y, Cho J H, Hwang M, Cho K. *Adv Mater*, 2006, 18(6): 719 – 723
- 265 Dong Huanli(董焕丽), Yan Qingqing(燕青青), Hu Wenping(胡文平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (8): 1246 – 1260
- 266 Dong H L, Jiang S D, Jiang L, Liu Y L, Li H X, Hu W P, Wang E J, Yan S K, Wei Z M, Xu W, Gong X. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(47): 17315 – 17320
- 267 Liu Y, Dong H L, Jiang S D, Zhao G Y, Shi Q Q, Tan J H, Jiang L, Hu W P, Zhan X W. *Chem Mater*, 2013, 25(13): 2649 – 2655
- 268 Xiao C Y, Zhao G Y, Zhang A D, Jiang W, Janssen R A J, Li W W, Hu W P, Wang Z H. *Adv Mater*, 2015, 27(34): 4963 – 4968
- 269 Ma Z Y, Geng Y H, Yan D H. *Polymer*, 2007, 48(1): 31 – 34
- 270 Xiao X L, Wang Z B, Hu Z J, He T B. *J Phys Chem B*, 2010, 114(22): 7452 – 7460
- 271 Liu C F, Wang Q L, Tian H K, Liu J, Geng Y H, Yan D H. *Polymer*, 2013, 54(3): 1251 – 1258
- 272 Liu C F, Sui A G, Wang Q L, Tian H K, Geng Y H, Yan D H. *Polymer*, 2013, 54(13): 3150 – 3155
- 273 Yan Qingqing(燕青青), Yao Yifan(姚奕帆), Dong Huanli(董焕丽), Hu Wenping(胡文平). *Scientia Sinica Chimica(中国科学-化学)*, 2016, 46(10): 1007 – 1022
- 274 Wegner G. *Z Naturforsch B*, 1969, 24(7): 824 – 826
- 275 Yao Y F, Dong H L, Liu F, Russell T P, Hu W P. *Adv Mater*, 2017, 29(29): 1701251
- 276 Xue M Q, Wang Y, Wang X W, Huang X C, Ji J H. *Adv Mater*, 2015, 27(39): 5923 – 5929
- 277 Swager T M. *Acc Chem Res*, 1998, 31(5): 201 – 207
- 278 McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. *Chem Rev*, 2000, 100(7): 2537 – 2574

- 279 Thomas S W, Joly G D, Swager T M. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1339 – 1386
- 280 Feng X L, Liu L B, Wang S, Zhu D B. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(7): 2411 – 2419
- 281 Zhu C L, Liu L B, Yang Q, Lv F T, Wang S. *Chem Rev*, 2012, 112(8): 4687 – 4735
- 282 Yuan H X, Wang B, Lv F T, Liu L B, Wang S. *Adv Mater*, 2014, 26(40): 6978 – 6982
- 283 Zhang Jiangyan(张江艳), Yuan Huanxiang(袁焕祥), Zhu Chunlei(朱春雷), Liu Libing(刘礼兵), Lv Fengting(吕凤婷), Wang Shu(王树). *Sci China Chem(中国科学: 化学)*, 2016, 46(2): 153 – 162
- 284 Jiang Y F, McNeill J. *Chem Rev*, 2017, 117(2): 838 – 859
- 285 Jiang Y Y, Pu K Y. *Acc Chem Res*, 2018, 51(8): 1840 – 1849
- 286 Ho H A, Najari A, Leclerc M. *Acc Chem Res*, 2008, 41(2): 168 – 178
- 287 Wu W, Bazan G C, Liu B. *Chem*, 2017, 2(6): 760 – 790
- 288 Duan X R, Liu L B, Feng F, Wang S. *Acc Chem Res*, 2010, 43(2): 260 – 270
- 289 Feng F D, Wang H Z, Han L L, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(34): 11338 – 11343
- 290 Feng F D, Liu L B, Wang S. *Nat Protoc*, 2010, 5(7): 1255 – 1264
- 291 Yang Q, Dong Y, Wu W, Zhu C L, Chong H, Lu J Y, Yu D H, Liu L, Lv F T, Wang S. *Nat Commun*, 2012, 3: 1206
- 292 Miranda O R, You C C, Phillips R, Kim I B, Ghosh P S, Bunz U H F, Rotello V M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(32): 9856 – 9857
- 293 De M, Rana S, Akpınar H, Miranda O R, Arvizo R R, Bunz U H F, Rotello V M. *Nat Chem*, 2009, 1(6): 461
- 294 Liu Xingfen(刘兴奋), Cai Xiaohui(蔡小慧), Huang Yanqin(黄艳琴), Shi Lin(石琳), Fan Quli(范曲立), Huang Wei(黄维). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2014, 72: 440 – 446
- 295 Sun Pengfei(孙鹏飞), Fan Quli(范曲立), Liu Lulin(柳露林), Deng Weixing(邓卫星), Lu Xiaomei(卢晓梅), Huang Wei(黄维). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2014, (12): 1629 – 1634
- 296 Bajaj A, Miranda O R, Phillips R, Kim I B, Jerry D J, Bunz U H F, Rotello V M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(3): 1018 – 1022
- 297 Feng X L, Yang G M, Liu L B, Lv F T, Yang Q, Wang S, Zhu D B. *Adv Mater*, 2012, 24(5): 637 – 641
- 298 Wu C F, Jin Y H, Schneider T, Burnham D R, Smith P B, Chiu D T. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(49): 9436 – 9440
- 299 Wu C F, Hansen S J, Hou Q O, Yu J B, Zeigler M, Jin Y H, Burnham D R, McNeill J D, Olson J M, Chiu D T. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(15): 3430 – 3434
- 300 Miao Q, Xie C, Zhen X, Lyu Y, Duan H, Li uX, Jokerst J V, Pu K. *Nat Biotechnol*, 2017, 35(11): 1102 – 1110
- 301 Lu L D, Rininsland F H, Wittenburg S K, Achyuthan K E, McBranch D W, Whitten D G. *Langmuir*, 2005, 21(22): 10154 – 10159
- 302 Xing C F, Xu Q L, Tang H W, Liu L, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(36): 13117 – 13124
- 303 Yuan H X, Chong H, Wang B, Zhu C, Liu L, Yang Q, Lv F, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(32): 13184 – 13187
- 304 Bai H T, Yuan H X, Nie C Y, Wang B, Lv F T, Liu L B, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(45): 13208 – 13213
- 305 Zhou L, Lv F, Liu L, Shen G, Yan X, Bazan G C, Wang S. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1704888
- 306 Di C A, Xu W, Zhu D B. *Natl Sci Rev*, 2016, 3(3): 269 – 271
- 307 Kim J Y, Jung J H, Lee D E, Joo J. *Synth Met*, 2002, 126(2-3): 311 – 316
- 308 Bubnova O, Khan Z U, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X. *Nat Mater*, 2011, 10: 429 – 433
- 309 Yao Q, Chen L D, Zhang W Q, Liufu S C, Chen X H. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2445 – 2451
- 310 Kim G H, Shao L, Zhang K, Pipe K P. *Nat Mater*, 2013, 12: 719 – 723
- 311 He M, Qiu F, Lin Z Q. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5): 1352 – 1361
- 312 Shi W, Qu S Y, Chen H Y, Chen Y L, Yao Q, Chen L D. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(27): 8037 – 8042
- 313 Meng Q, Jiang Q, Cai K, Chen L. *Org Electron*, 2019, 64: 79 – 85
- 314 Qu S Y, Yao Q, Wang L M, Hua J L, Chen L D. *Polymer*, 2018, 136: 149 – 156
- 315 Qu S Y, Wang M D, Chen Y L, Yao Q, Chen L D. *RSC Adv*, 2018, 8(59): 33855 – 33863
- 316 Meng Q F, Cai K F, Du Y, Chen L D. *J Alloy Comp*, 2019, 778: 163 – 169
- 317 Holdcroft G E, Underhill A E. *Synth Met*, 1985, 10(6): 427 – 434
- 318 Vicente R, Ribas J, Cassoux P, Valade L. *Synth Met*, 1986, 13(4): 265 – 280
- 319 Sun Y, Sheng P, Di C, Jiao F, Xu W, Qiu D, Zhu D. *Adv Mater*, 2012, 24(7): 932 – 937
- 320 Jin W L, Liu L Y, Yang T, Shen H G, Zhu J, Xu W, Li S Z, Li Q, Chi L F, Di C A, Zhu D B. *Nat Commun*, 2018, 9: 3586
- 321 Zhang F J, Zang Y P, Huang D Z, Di C A, Zhu D B. *Nat Commun*, 2015, 6: 8356
- 322 Zhang Q, Sun Y M, Xu W, Zhu D B. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 609 – 615

- 323 Zhang F J, Zang Y P, Huang D Z, Di C A, Gao X K, Siringhaus H, Zhu D B. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(20): 3004 – 3012
- 324 Hu D H, Liu Q, Tisdale J, Lei T, Pei J, Wang H, Urbas A, Hu B. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5208 – 5213
- 325 Wang C L, Dong H L, Hu W P, Liu Y Q, Zhu D B. *Chem Rev*, 2012, 112(4): 2208 – 2267
- 326 Shi K, Zhang F J, Di C A, Yan T W, Zou Y, Zhou X, Zhu D B, Wang J Y, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(22): 6979 – 6982
- 327 Ma W, Shi K, Wu Y, Lu Z Y, Liu H Y, Wang J Y, Pei J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(37): 24737 – 24743
- 328 Kiefer D, Giovannitti A, Sun H, Biskup T, Hofmann A, Koopmans M, Cendra C, Weber S, Anton Koster L J, Olsson E, Rivnay J, Fabiano S, McCulloch I, Müller C. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 278 – 285
- 329 Yang C Y, Jin W L, Wang J, Ding Y F, Nong S Y, Shi K, Lu Y, Dai Y Z, Zhuang F D, Lei T, Di C A, Zhu D B, Wang J Y, Pei J. *Adv Mater*, 2018, 30(43): 1802850
- 330 Zhang Q, Sun Y M, Xu W, Zhu D B. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(11): 9639 – 9644
- 331 Shi K, Lu Z, Yu Z, Liu H, Zou Y, Yang C, Dai Y, Lu Y, Wang J, Pei J. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(11): 1700164
- 332 Meredith G, Vandusen J, Williams D. *Macromolecules*, 1982, 15(5): 1385 – 1389
- 333 Li S J, Yang Z, Wang P, Kang H, Wu W, Ye C, Yang M J, Yang X Z. *Macromolecules*, 2002, 35(11): 4314 – 4316
- 334 Tang H D, Luo J D, Qin J G, Kang H, Ye C. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(16): 1125 – 1129
- 335 Luo J D, Qin J G, Kang H, Ye C. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 927 – 931
- 336 Li Z, Qin J G, Li S J, Ye C, Luo J, Cao Y. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9232 – 9235
- 337 Wang Y, Wang C S, Wang X J, Guo Y, Xie B, Cui Z C, Liu L Y, Xu L, Zhang D M, Yang B. *Chem Mater*, 2005, 17(6): 1265 – 1268
- 338 Dalton L R, Sullivan P A, Ba le, D H. *Chem Rev*, 2010, 110(1): 25 – 55
- 339 Robinson B H, Dalton L R. *J Phys Chem A*, 2000, 104(20): 4785 – 4795
- 340 Li Z, Li Q Q, Qin J G. *Polym Chem*, 2011, 2(12): 2723 – 2740
- 341 Wu W B, Qin J G, Li Z. *Polymer*, 2013, 54(17): 4351 – 4382
- 342 Tang R L, Li Z. *Chem Rec*, 2017, 17(1): 71 – 89
- 343 Li Z, Zeng Q, Li Z, Dong S, Zhu Z, Li Q, Ye C, Di C, Liu Y, Qin J. *Macromolecules*, 2006, 39(24): 8544 – 8546
- 344 Chen P, Li Z. *Chinese J Polym Sci*, 2017, 35(7): 793 – 798
- 345 Li Z, Wu W, Li Q, Yu G, Xiao L, Liu Y, Ye C, Qin J, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(15): 2763 – 2767
- 346 Gao J, Cui Y, Yu J, Lin W, Wang Z, Qian G. *J Mater Chem*, 2011, 21(9): 3197 – 3203
- 347 He Y L, Chen L, Zhang H, Chen Z, Huo F Y, Li B, Zhen Z, Liu X H, Bo S H. *J Mater Chem C*, 2018, 6(5): 1031 – 1037
- 348 Tang R L, Zhou S, Xiang W D, Xie Y J, Chen H, Peng Q, Yu G, Liu B W, Zeng H Y, Li Q Q, Li Z. *J Mater Chem C*, 2015, 3(17): 4545 – 4552
- 349 Tang R L, Zhou S M, Chen Z Y, Yu G, Peng Q, Zeng H Y, Guo G C, Li Q Q, Li Z. *Chem Sci*, 2017, 8(1): 340 – 347
- 350 Wu W B, Tang R L, Li Q Q, Li Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(12): 3997 – 4022
- 351 Li Z, Lam J W Y, Dong Y, Dong Y, Tang B Z, Qin A, Ye C. *Polym Prepr*, 2004, 45: 833 – 834
- 352 Li Z, Qin A J, Lam J W Y, Dong Y P, Dong Y Q, Ye C, Williams I D, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1436 – 1442
- 353 Xie J D, Hu L H, Shi W F, Deng X X, Cao Z Q, Shen Q S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46(12): 1140 – 1148
- 354 Li Z, Yu G, Hu P, Ye C, Liu Y, Qin J, Li Z. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1589 – 1596
- 355 Yin Xiuyang(殷修扬), Tang Runli(唐润理), Li Qianqian(李倩倩), Li Zhen(李振). *Scientia Sinica Chimica(中国科学-化学)*, 2016, 46(5): 429 – 437
- 356 Wu W B, Huang L J, Fu Y J, Ye C, Qin J G, Li Z. *Sci Bull*, 2013, 58(22): 2753 – 2761
- 357 Liu G C, Chen P Y, Tang R L, Li Z. *Sci China Chem*, 2016, 59(12): 1561 – 1567
- 358 Chen J, Dong C-L, Zhao D M, Huang Y-C, Wang X X, Samad L, Dang L N, Shearer M, Shen S H, Guo L J. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1606198
- 359 Yu F T, Wang Z Q, Zhang S C, Ye H N, Kong K Y, Gong X Q, Hua J L, Tian H. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(47): 1804512
- 360 Lu H, Hu R, Bai H T, Chen H, Lv F T, Liu L B, Wang S, Tian H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(12): 10355 – 10359
- 361 Hu Z C, Zhang X, Yin Q W, Liu X C, Jiang X F, Chen Z M, Yang X Y, Huang F, Cao Y. *Nano Energy*, 2019, 60: 775 – 783



- 362 Hu Z C, Wang Z F, Zhang X, Tang H R, Liu X C, Huang F, Cao Y. *iScience*, 2019, 13: 33 – 42
- 363 Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. *Phys Rev Lett*, 1979, 42(25): 1698 – 1701
- 364 Chung T C, Moraes F, Flood J D, Heeger A J. *Phys Rev B*, 1984, 29(4): 2341 – 2343
- 365 Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P. *Rev Mod Phys*, 1988, 60(3): 781 – 850
- 366 Mazumdar S, Dixit S N. *Phys Rev Lett*, 1983, 51(4): 292 – 295
- 367 Takayama H, Lin-Liu Y R, Maki K. *Phys Rev B*, 1980, 21(6): 2388 – 2393
- 368 Su Z B, Yu L. *Commun Theor Phys*, 1983, 2(4): 1203 – 1218
- 369 Su Z B, Yu L. *Commun Theor Phys*, 1983, 2(5): 1323 – 1339
- 370 Su Z B, Yu L. *Commun Theor Phys*, 1983, 2(5): 1341 – 1356
- 371 Su W P, Schrieffer J R. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1980, 77(10): 5626 – 5629
- 372 Ito H, Terai A, Ono Y, Wada Y. *J Phys Soc Jpn*, 1984, 53(10): 3520 – 3531
- 373 Sun X, Wu C Q, Shen X C. *Solid State Commun*, 1985, 56(12): 1039 – 1041
- 374 Soos Z, Ramasesha S. *Phys Rev B*, 1984, 29(10): 5410 – 5422
- 375 Wu C Q, Sun X, Nasu K. *Phys Rev Lett*, 1987, 59(7): 831 – 834
- 376 Ohmine I, Karplus M, Schulten K. *J Chem Phys*, 1978, 68(5): 2298 – 2318
- 377 Shuai Z, Peng Q. *Phys Rep*, 2014, 537(4): 123 – 156
- 378 Peng Q, Yi Y P, Shuai Z G, Shao J S. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(30): 9333 – 9339
- 379 Zhang T, Peng Q, Quan C Y, Nie H, Xie Y, Zhao Z, Tang B, Shuai Z. *Chem Sci*, 2016, 7(8): 5573 – 5580
- 380 Brédas J L, Calbert J P, da Silva Filho D A, Cornil J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(9): 5804 – 5809
- 381 Sokolov A N, Atahan-Evrenk S, Mondal R, Akkerman H B, Sánchez-Carrera R S, Granados-Focil S, Schrier J, Mannsfeld S C B, Zombelt A P, Bao Z, Aspuru-Guzik A. *Nat Commun*, 2011, 2: 437
- 382 Nan G, Yang X, Wang L, Shuai Z G, Zhao Y. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115203
- 383 Sakanoue T, Sirringhaus H. *Nat Mater*, 2010, 9: 736 – 740
- 384 Ostroverkhova O. *Chem Rev*, 2016, 116(22): 13279 – 13412
- 385 Jiang Y Q, Geng H, Shi W, Peng Q, Zheng X Y, Shuai Z G. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(13): 2267 – 2273
- 386 Ren X, Bluzek M J, Hanifi D A, Schulzetenberg A, Wu Y, Kim C H, Zhang Z, Johns J E, Salleo A, Fratini S, Troisi A, Douglas C J, Frisbie C D. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(4): 1700018
- 387 Yuen J D, Menon R, Coates N E, Namdas E B, Cho S, Hannahs S T, Moses D, Heeger A J. *Nat Mater*, 2009, 8: 572 – 575
- 388 Dhoot A S, Wang G M, Moses D, Heeger A J. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(24): 246403
- 389 Kronemeijer A J, Huisman E H, Katsouras I, van Hal P A, Geuns T C T, Blom P W M, van der Molen S J, de Leeuw D M. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(15): 156604
- 390 Rodin A S, Fogler M M. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(10): 106801
- 391 Asadi K, Kronemeijer A J, Cramer T, Koster J A L, Blom P W M, de Leeuw D M. *Nat Commun*, 2013, 4: 1710
- 392 Oberhofer H, Reuter K, Blumberger J. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10319 – 10357
- 393 Jiang Y Q, Zhong X X, Shi W, Peng Q, Geng H, Zhao Y, Shuai Z G. *Nanoscale Horiz*, 2016, 1(1): 53 – 59
- 394 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Di Marco P, Fattori V. *Chem Phys Lett*, 2003, 380(5-6): 710 – 715
- 395 Francis T L, Mermer Ö, Veeraraghavan G, Wohlgenannt M. *New J Phys*, 2004, 6: 185
- 396 Yao Y, Si W, Wu C Q. *Synth Met*, 2011, 161(7-8): 632 – 636
- 397 Si W, Yao Y, Hou X Y, Wu C Q. *Org Electron*, 2014, 15(3): 824 – 828

## Study on Optoelectronic Polymers: An Overview and Outlook

Fei Huang<sup>1\*</sup>, Zhi-shan Bo<sup>2</sup>, Yan-hou Geng<sup>3</sup>, Xian-hong Wang<sup>4</sup>, Li-xiang Wang<sup>4</sup>, Yu-guang Ma<sup>1</sup>, Jian-hui Hou<sup>5</sup>, Wen-ping Hu<sup>6</sup>, Jian Pei<sup>7</sup>, Huan-li Dong<sup>5</sup>, Shu Wang<sup>5</sup>, Zhen Li<sup>8</sup>, Zhi-gang Shuai<sup>9</sup>, Yong-fang Li<sup>5,10\*</sup>, Yong Cao<sup>1\*</sup>

*(<sup>1</sup>Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640)*

*(<sup>2</sup>College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)*

*(<sup>3</sup>School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)*

*(<sup>4</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)*

*(<sup>5</sup>Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)*

*(<sup>6</sup>School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072)*

*(<sup>7</sup>College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)*

*(<sup>8</sup>Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)*

*(<sup>9</sup>Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)*

*(<sup>10</sup>Laboratory of Advanced Optoelectronic Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)*

**Abstract** Optoelectronic polymers possess delocalized  $\pi$  electron skeletons that enable various optoelectronic properties and applications. As a frontier research directions of polymer science, optoelectronic polymers have attracted wide attention because of their fascinating properties such as low-cost synthesis, light-weight and easy manufacture of thin film devices by solution cast or printing technologies. These features have endowed optoelectronic polymers with great potential applications in the field of organic optoelectronic devices, and also have motivated chemists to construct a variety of optoelectronic polymers. This review article aims to summarize the important research progresses of optoelectronic polymers in China, including the molecular engineering, novel and controllable polymerization, regulation on properties, various applications and theoretic studies of optoelectronic conjugated polymers.

**Keywords** Optoelectronic polymers, Conjugated polymers, Polymer synthesis, Organic/Polymer optoelectronic materials and devices, Theoretic studies

\* Corresponding authors: Fei Huang, E-mail: msfhuang@scut.edu.cn

Yong-fang Li, E-mail: liyf@iccas.ac.cn

Yong Cao, E-mail: yongcao@scut.edu.cn