



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

水醇溶共轭聚合物光电材料及应用

黄 飞 段春晖 曹 镛 等 编著

 科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

水醇溶共轭聚合物光电材料及应用

黄 飞 段春晖 曹 镛 等/编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书总结了近几十年来水醇溶共轭聚合物这一类新型半导体材料的相关研究成果。水醇溶共轭聚合物的研究涉及化学、材料、物理等多个学科,水醇溶共轭聚合物光电材料在多个研究领域(特别是有机光电器件与生物/化学传感等领域)得到了广泛的应用。本书对水醇溶共轭聚合物的材料结构与合成、基本特性与应用等方面进行系统阐述,详细介绍该领域的基础知识及研究前沿问题。

本书可供有机半导体材料、有机光电器件、有机传感等领域的科研工作者参考,也可作为相关领域本科生、研究生的入门教程。

图书在版编目(CIP)数据

水醇溶共轭聚合物光电材料及应用/黄飞等编著. —北京:科学出版社, 2019.6

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-061358-5

I. 水… II. 黄… III. 光电材料—研究 IV. TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 107440 号

责任编辑:张淑晓 付林林/责任校对:杜子昂

责任印制:肖 兴/封面设计:黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:320 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

主 编 姚建年 褚君浩

副主编 李永舫 李树深 邱 勇 唐本忠 黄 维

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 树	王 悦	王利祥	王献红	占肖卫
帅志刚	朱自强	李 振	李文连	李玉良
李儒新	杨德仁	张 荣	张德清	陈永胜
陈红征	罗 毅	房 喻	郝 跃	胡 斌
胡志高	骆清铭	黄 飞	黄志明	黄春辉
黄维扬	龚旗煌	彭俊彪	韩礼元	韩艳春
裴 坚				

丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合,涉及半导体材料在光电子领域的应用,是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化,以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展,光电子科学与技术水平有了很大程度的提高,半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上了世界水平,并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景,将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识,将启迪青年学者与学子的思维,推动和引领这一科学技术领域的发展。为此,我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会,在丛书专家委员会和科学出版社的组织下,邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家,将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标,内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论,也涵盖了太阳电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料,以及有机/聚合物光电子器件和集成光电子器件等光电子器件,还包括光电子激光技术、飞秒光谱技

术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用，将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教，帮助我们共同打造这套丛书。

在丛书编委会和科学出版社的共同努力下，“光电子科学与技术前沿丛书”获得 2018 年度国家出版基金支持，并入选了“十三五”国家重点出版物出版规划项目。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作，希望丛书的出版为助力光电子科学与技术研究的深入，促进学科理论体系的建设，激发创新思想，推动我国光电子科学与技术产业的发展，做出一定的贡献。

最后，感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们！

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018 年 8 月

前言

自 20 世纪 70 年代, Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid、Hideki Shirakawa 等发明导电聚合物以来, 导电聚合物得到了广泛的关注和飞速的发展。导电聚合物在多个领域, 特别是在光、电、磁等有机电子器件方面取得了广泛的应用。

水醇溶共轭聚合物作为导电聚合物材料的一个分支, 因具有与大多数导电聚合物不同的水醇溶特性, 受到了广泛的关注和研究。通过化学方式将亲水性基团连接到共轭聚合物主链或侧链上, 可实现兼具半导体特性与水醇溶性的共轭聚合物。水醇溶共轭聚合物的半导体特性使其具有光-电-热等转换特性, 而水醇溶性使其具有良好的水醇加工性、生物兼容性等, 从而实现多种功能与应用。近二十年来, 水醇溶共轭聚合物发展迅速, 已经在多个领域(如有机发光、有机光伏、有机场效应晶体管、有机传感与成像等)取得了广泛的应用。

水醇溶共轭聚合物的相关研究是一个多学科交叉的研究领域, 涉及化学、材料、物理等学科。本书对水醇溶共轭聚合物这一新型半导体材料进行了全面深入的介绍, 对水醇溶共轭聚合物的材料设计与合成、基本特性、光电应用等方面进行了系统的阐述。由于水醇溶共轭聚合物具备一些与大多数传统油溶共轭聚合物不同的特性, 本书将对这些特性进行重点介绍。在其应用方面, 本书阐述了各种光电器件的基本知识与原理, 结合水醇溶共轭聚合物光电材料的应用, 总结了最新的研究进展, 并进行了评述与讨论。

本书汇聚了多位科研工作者的心血。第 1 章由胡志诚撰写, 第 2 章由段春晖撰写, 第 3 章由姜小芳撰写, 第 4 章由张凯撰写, 第 5 章由董升撰写, 第 6 章由

孙辰撰写，第7章由张桂传撰写，第8章由常欢撰写，第9章由刘熙撰写，全书由黄飞、段春晖、曹镛统筹撰写、修改与审核。最后的校稿还得到了本单位杨伟教授的大力帮助。

本书涉及的部分研究工作是作者在国家自然科学基金委重点项目“水醇溶有机/聚合物光电材料的研究”(No. 21634004)等项目的支持下完成的，此外，本书的出版得到了国家出版基金的资助，在此一并表示衷心的感谢。

本书旨在对水醇溶共轭聚合物这一新型半导体材料的基础知识和应用机理做系统的介绍和阐述，促进水醇溶共轭聚合物光电材料及相关领域的发展，并对有机半导体、有机光电器件及传感领域内同行的工作开展提供思路。由于撰写人员知识面和水平所限，书中难免有不妥之处，恳请广大读者不吝批评指正。

编著者

2018年8月

目 录

丛书序	i
前言	iii

第 1 章 水醇溶共轭聚合物的设计与合成	001
1.1 水醇溶共轭聚合物的发展历史	001
1.2 水醇溶共轭聚合物的基本特征	002
1.3 水醇溶共轭聚合物的结构设计	003
1.3.1 水醇溶共轭聚合物的侧链调控	003
1.3.2 水醇溶共轭聚合物的主链调控	011
1.4 水醇溶共轭聚合物的合成方法	025
1.4.1 水醇溶共轭聚合物主链的构建	025
1.4.2 水醇溶共轭聚合物侧链亲水性基团的引入	030
1.4.3 不同对离子水醇溶共轭聚合物的合成	032
1.5 水醇溶共轭聚合物的化学反应	033
1.5.1 交联反应	033
1.5.2 热脱除反应	034
1.6 本章小结	034
参考文献	035

第 2 章 水醇溶共轭聚合物的溶液性质	044
2.1 引言	044

2.2	水醇溶共轭聚合物的聚集体结构	044
2.3	水醇溶共轭聚合物聚集性质的研究方法	048
2.3.1	散射技术	048
2.3.2	显微镜技术	049
2.3.3	光谱学方法	050
2.3.4	电导率测量	051
2.3.5	核磁共振技术	051
2.4	水醇溶共轭聚合物聚集行为的影响因素	052
2.4.1	化学结构的影响	052
2.4.2	外部因素的影响	053
2.5	水醇溶共轭聚合物聚集行为的调控	055
2.5.1	表面活性剂调控	055
2.5.2	外加聚合物调控	057
2.5.3	金属离子诱导聚集	057
2.6	本章小结	057
	参考文献	058

第3章 水醇溶共轭聚合物的光物理性质

3.1	发光基本原理简介	061
3.1.1	激发态的形成与衰变	061
3.1.2	有机分子的吸收光谱和发射光谱	063
3.1.3	荧光量子效率和荧光寿命	065
3.1.4	分子内和分子间能量转移	066
3.1.5	激发态的电子转移: Marcus 理论	068
3.1.6	传统共轭聚合物的发光特性	069
3.2	共轭聚合物的荧光猝灭	071
3.2.1	动态猝灭和静态猝灭	072
3.2.2	荧光猝灭的机制	073
3.3	水醇溶共轭聚合物的发光行为调控	074
3.3.1	主链结构	074
3.3.2	对离子	076
3.3.3	溶剂	077
3.3.4	表面活性剂	077
3.3.5	溶液 pH 值	078

3.3.6 溶液温度	079
3.4 本章小结	080
参考文献	080
第4章 水醇溶共轭聚合物的半导体特性与界面特性	082
4.1 水醇溶共轭聚合物的半导体特性	082
4.1.1 水醇溶共轭聚合物的本征特性	082
4.1.2 水醇溶共轭聚合物的掺杂特性	087
4.2 水醇溶共轭聚合物的界面特性	088
4.3 有机光电器件中的水醇溶共轭聚合物	094
4.3.1 水醇溶共轭聚合物在有机发光二极管中的工作机理	094
4.3.2 水醇溶共轭聚合物在有机太阳能电池中的工作机理	097
4.4 本章小结	099
参考文献	099
第5章 发光器件中的水醇溶共轭聚合物	102
5.1 引言	102
5.2 有机发光二极管简介	103
5.2.1 有机发光二极管的发光原理	103
5.2.2 有机发光二极管的器件结构	105
5.2.3 有机发光二极管的主要性能参数	106
5.3 基于水醇溶共轭聚合物的发光材料	108
5.4 基于水醇溶共轭聚合物的电子注入材料	111
5.4.1 氨基水醇溶共轭聚合物及其季铵化衍生物	111
5.4.2 不同对离子的水醇溶共轭聚合物	113
5.4.3 无可移动对离子的水醇溶共轭聚合物	115
5.4.4 可交联水醇溶共轭聚合物	121
5.5 基于水醇溶共轭聚合物的空穴注入材料	124
5.6 基于水醇溶共轭聚合物的全印刷有机发光二极管	127
5.7 本章小结	128
参考文献	128

第6章 新型太阳电池与光电探测器中的水醇溶共轭聚合物	130
6.1 引言	130
6.2 有机太阳电池简介	132
6.2.1 有机太阳电池的发展历程	132
6.2.2 有机太阳电池的器件结构及工作原理	133
6.2.3 基于水醇溶共轭聚合物的活性层材料	134
6.2.4 基于水醇溶共轭聚合物的空穴传输材料	138
6.2.5 基于水醇溶共轭聚合物的电子传输材料	141
6.3 钙钛矿太阳电池	150
6.3.1 钙钛矿太阳电池简介	150
6.3.2 基于水醇溶共轭聚合物的界面修饰材料	151
6.4 染料敏化太阳电池	153
6.4.1 染料敏化太阳电池简介	153
6.4.2 水醇溶共轭聚合物作为染料敏化剂	156
6.5 有机光电探测器	157
6.5.1 有机光电探测器简介	157
6.5.2 基于水醇溶共轭聚合物的界面修饰材料	160
6.6 本章小结	161
参考文献	161
第7章 有机场效应晶体管中的水醇溶共轭聚合物	170
7.1 引言	170
7.2 有机场效应晶体管简介	170
7.2.1 有机场效应晶体管的结构	170
7.2.2 有机场效应晶体管的工作原理	172
7.2.3 接触电阻	173
7.3 水醇溶共轭聚合物在有机场效应晶体管中的应用	175
7.3.1 水醇溶共轭聚合物修饰源漏电极	175
7.3.2 水醇溶共轭聚合物修饰或替代介电层	180
7.4 水醇溶共轭聚合物在发光场效应晶体管中的应用	186
7.4.1 发光场效应晶体管简介	186
7.4.2 水醇溶共轭聚合物修饰源漏电极	187
7.5 本章小结	189

参考文献	190
第 8 章 有机传感与成像中的水醇溶共轭聚合物	191
8.1 引言	191
8.1.1 荧光共振能量转移原理	192
8.1.2 荧光猝灭原理	194
8.1.3 构象变化原理	196
8.2 化学传感	196
8.2.1 离子检测	196
8.2.2 分子和气体检测	200
8.2.3 爆炸物检测	202
8.3 生物传感	203
8.3.1 DNA	203
8.3.2 蛋白质和酶	204
8.3.3 生物活性小分子	206
8.4 热传感	208
8.5 生物成像、疾病检测与诊断	209
8.5.1 生物成像	209
8.5.2 疾病检测和诊断	212
8.6 本章小结	215
参考文献	216
第 9 章 水醇溶共轭聚合物的其他应用	222
9.1 热电材料	222
9.1.1 热电材料简介	222
9.1.2 无机热电材料和共轭聚合物热电材料	223
9.1.3 水醇溶共轭聚合物热电材料	224
9.2 生物电子	229
9.2.1 生物电子简介	229
9.2.2 水醇溶共轭聚合物在生物电子中的应用	230
9.3 导电水凝胶	232
9.3.1 导电水凝胶简介	232
9.3.2 水醇溶共轭聚合物在导电水凝胶中的应用	233

9.4 有机共轭聚合物复合材料	235
9.4.1 有机共轭聚合物复合材料简介	235
9.4.2 基于水醇溶共轭聚合物的复合材料	236
9.5 抗菌聚合物	239
9.5.1 抗菌聚合物简介	239
9.5.2 抗菌聚合物工作原理	240
9.5.3 水醇溶共轭聚合物在抗菌方面的应用	240
9.6 其他方面应用	244
9.6.1 电致变色器件	244
9.6.2 超级电容器	246
9.6.3 光催化制氢	246
9.7 本章小结	247
参考文献	247
索引	252

第 1 章

水醇溶共轭聚合物的设计与合成

本章主要介绍水醇溶共轭聚合物的结构设计及合成方法。首先对水醇溶共轭聚合物的发展历程进行了简述,介绍水醇溶共轭聚合物的基本概念及独特性能。然后对水醇溶共轭聚合物进行分类,重点阐述其结构调控及光电性能,系统介绍其合成方法及基于水醇溶共轭聚合物的化学反应。

1.1 水醇溶共轭聚合物的发展历史

20 世纪 70 年代, Alan J. Heeger、Alan MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 等发明了导电聚合物,在交替的单双键 π 共轭结构上引入合适的掺杂剂,使得材料中的电子或空穴能够在材料介质中移动,从而使有机共轭材料具备一定的导电性。此发明开辟了导电聚合物这一新兴领域,为有机电子学奠定了基础。与传统的无机导电材料相比,导电聚合物具备质量轻、来源广、易修饰、容易加工及柔性等诸多优点,并可以实现从绝缘体、半导体到导体的大跨度变化,从而使其具有多方面优异的应用性能,在诸多领域中都取得了广泛的应用^[1,2]。

传统的导电聚合物具有共轭的主链和非共轭的烷基侧链。其中烷基侧链使导电(共轭)聚合物可溶于有机溶剂,从而可用溶液法加工成膜。1987 年,Heeger 等^[3]将含有离子型侧链的单体通过电化学聚合得到了一种可以溶于水和醇类的共轭聚合物,并且该种水醇溶共轭聚合物具备较高的导电性。自此,水醇溶共轭聚合物的研究开始引起越来越多的重视,一系列含有不同亲水性侧链和主链的共轭聚合物被开发出来,并被成功用于生物/化学传感、生物成像、有机电致发光、场效应晶体管(field effect transistor, FET)等方面。近年来,水醇溶共轭聚合物在有机光伏(organic photovoltaic, OPV)、钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cell)、有机

电致变色器件及有机光探测器等领域也得到了成功的应用^[4-7]。

1.2 水醇溶共轭聚合物的基本特征

有机共轭聚合物中单双键交替形成的共轭主链决定了其能级、带隙等基本光电特性。如图 1-1 所示,有机共轭聚合物的主链结构决定了其电子亲和能 (electron affinity, EA) 和离化势 (ionization potential, IP)。电子亲和能表示有机共轭聚合物接受电子的难易程度,一般可以近似为相对于真空能级的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级。离化势则近似为最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)。HOMO 和 LUMO 的能级差确定了有机共轭聚合物的带隙 (E_g)。有机共轭聚合物中依次交替的单双键可以形成醌式共振结构,使得电子可以在整条聚合物链上离域^[8,9]。

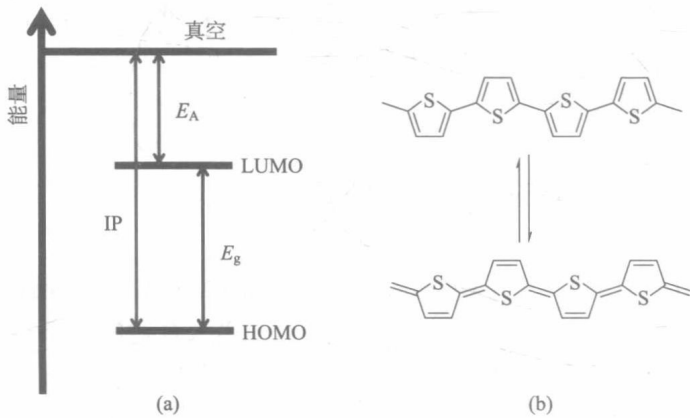


图 1-1 有机共轭聚合物的能级示意图(a)及共轭结构苯醌式转变示意图(b)

有机共轭聚合物中增溶的烷基链保证了聚合物能够采用溶液法成膜。水醇溶共轭聚合物是在传统(油性)有机共轭聚合物的基础上发展起来的一种新型共轭聚合物。它最基本的特征是可以同时具备有机共轭聚合物的半导体特性及在水、醇等强极性溶剂中良好的溶解性。水醇溶共轭聚合物的水醇溶特性赋予了其良好的生物相容性以及可以采用环境友好型溶剂加工的特性,因此在生物传感与成像及多层有机电子器件的应用方面有着独特的优势^[10-13]。

水醇溶共轭聚合物的基本结构(图 1-2)包括共轭主链和非共轭侧链。共轭主链决定了水醇溶共轭聚合物的光学(如发光)、电学(如电荷传输)、磁学等基本性能。非共轭侧链一般采用具有较强极性的亲水性基团(如离子基团等),使得水醇

溶共轭聚合物能够溶于强极性溶剂中。在传统有机共轭聚合物中,侧链一般不参与共轭主链的光电过程。但是在水醇溶共轭聚合物中,侧链的亲水性基团有可能影响甚至参与共轭主链的光电过程,进而影响水醇溶共轭聚合物的光电性能。例如,在某些水醇溶共轭聚合物中存在亲水性基团对于共轭主链的荧光猝灭现象,以及在一些 n 型水醇溶共轭聚合物中存在亲水性基团对于共轭主链的自掺杂现象。此外,亲水性基团也可通过聚集-解聚集、掺杂-去掺杂等作用来影响水醇溶共轭聚合物的光电性能。

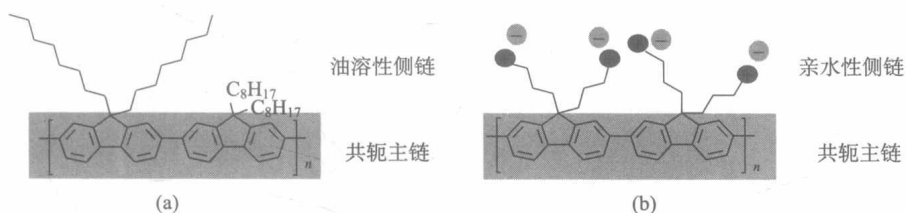


图 1-2 传统有机共轭聚合物(a)和水醇溶共轭聚合物(b)示意图(以聚芴主链为例)

1.3 水醇溶共轭聚合物的结构设计

水醇溶共轭聚合物的亲水性基团使其可以溶于水或醇类溶剂中。通过对水醇溶共轭聚合物的侧链和主链进行调节可以对其性质及光电应用进行调控。

1.3.1 水醇溶共轭聚合物的侧链调控

亲水性基团是水醇溶共轭聚合物能够溶于水或醇等极性溶剂的保证。通过化学合成将亲水性侧链悬挂在共轭聚合物上,是实现水醇溶共轭聚合物的一种重要方法。水醇溶共轭聚合物侧链上的亲水性基团可以分为以下几类:非离子型亲水性基团、阴离子型亲水性基团、阳离子型亲水性基团和两性盐类亲水性基团。

1. 非离子型亲水性基团

非离子型亲水性基团是指不含可移动自由离子的亲水性基团,主要可以分为以下几类。

1) 胺类及其氧化物

胺(本章中所指均为脂肪胺类化合物)是一类在有机化学中应用较为广泛的化合物。胺类化合物的氮原子上具有孤对电子,使其表现出独特的性质。例如,胺类化合物具有一定的碱性,可以与多种酸类化合物生成盐。这一特性可使胺类化合物溶于强极性的水、醇等溶剂中,将胺类化合物引入共轭聚合物的侧链中可以制备水醇溶共轭聚合物。Liu 等^[14]将叔胺类基团引入聚芴为主链的聚合物中,制