

功能pi-体系的分子工程

1 立项背景及意义

pi-分子是指分子中碳原子通过 sp^2 或 sp 键合方式相互连接或与杂原子连接，形成离域轨道的有机分子。pi-分子的合成、反应以及芳香性等性质研究一直是化学科学的核心内容之一。对pi-分子的研究也为其他学科发展带来新的机遇。pi-分子体系在信息、能源、生命等诸多领域的广泛应用，催生和促进了有机光电功能材料与器件研究领域的发展。pi-体系可以实现光电转换、电光转换、热电转换、分子荧光、化学信号响应，因此催生了基于pi-体系的有机光伏器件（OPV）、有机发光二极管（OLED）、有机场效应管（OFET）、生物/化学荧光检测及荧光成像器件等。更为关键的是，pi-分子材料可以通过分子设计、分子剪裁和分子组装，调控其结构与性能，实现器件功能的多元化。采用pi-分子材料，可通过打印、印刷等方法制造大面积的柔性器件。功能pi-分子这些独特的优势与特点决定了基于pi-分子的有机与大面积电子学是硅电子学建立以来的另一重大事件。pi-分子体系的分子工程研究涉及到化学、物理、材料、半导体、微电子等多个学科，是具有前瞻性、探索性、交叉性和重大应用前景的基础研究领域。我国在该领域的研究中已取得了一些重要成果，研究水平与国际基本同步，目前正处在一个即将取得突破的关键时期，亟需多学科、建制化的科研组织模式。

pi-分子体系在下一代电子器件、能源、信息、人口健康等领域具有重要的应用前景，世界各国与国际大

司纷纷投入巨资，抢占该领域研究的制高点。但目前pi-分子体系的研究仍处于基础与应用基础研究阶段，仍然存在许多科学难题和技术挑战，亟需国家层面的统筹部署、持续支持，充分整合已有的科研人才和装备条件，通过科研组织模式的创新，进一步提高科研效率，率先取得突破。

2014年5月22日，中科院正式启动了“功能pi-体系的分子工程”战略性先导科技专项（B类），以中科院化学所为依托单位，首席科学家由朱道本院士和万立骏院士担任。pi-分子体系的特点与功能是由体系中载流子的独特行为所决定的。因此，开展pi-分子体系领域的研究，需要解决的关键核心科学问题是：如何设计综合性能优异的新pi体系分子；如何理解微纳结构组装规律、调控原理，影响相关物理性能的机制是什么；如何实现高性能光电器件的构筑（新设计、新方法和新技术）？针对上述关键问题，专项团队以分子精准创制-结构可控调控-智能化功能应用为主线展开战略攻关，将研究重点集中在pi-分子的设计构建与高效合成、pi-分子的组装与调控和pi-分子的器件工程3个方面。通过先导科技专项的支持，集聚一支有国际影响的科研队伍，系统开展创新研究和协同攻关，进一步提升我国pi-分子体系的研究水平，抢占该领域的基础和应用研究制高点。

2 专项进展

功能pi-体系的分子工程是多学科交叉前沿领域，是

战略必争领域,是中科院优势领域之一,孕育着众多创新的机遇。

专项目标将集成中科院在 π - 分子材料方面的研究优势,全面引领该领域的发展;集中优势队伍、协同创新,尽快在功能 π - 体系的组装以及器件方面取得新的突破,形成在该领域具有国际影响的“创新高地”;形成具有自主知识产权的柔性器件的制备和集成技术,抢占技术制高点,催生并支撑新兴产业。

专项在领衔科学家朱道本院士和万立骏院士的带领下,围绕专项统筹规划,针对关键科学问题,集中优势力量联合攻关。通过两年的研究,在 π - 分子的设计构建与高效合成、 π - 分子的组装与调控、 π - 分子的器件工程研究方面取得了重要进展,圆满完成了专项计划任务和指标,在 *Nature* 子刊及化学和材料领域最有影响的国际刊物(如 *JACS*、*ANGEW*、*Advanced Materials* 等)上发表论文 109 篇,申请发明专利 49 项,授权专利 12 项。专项取得了一系列成果,其中部分代表性科研成果如下。

2.1 创制高迁移率有机半导体材料

分子设计与合成一直是分子科学的核心,而功能分子的理性设计与剪裁是 π - 分子功能体系的创新源头。围绕专项研究目标与任务,专项团队提出创新性设计策略,合成了一批高迁移率有机半导体材料,性能指标达到国际领先水平,部分成果引领了该领域的发展。

(1) 创制了系列综合性能优异的 p - 型有机半导体材料,其性能达世界领先水平。获得了正己基取代二苯并三噻吩(C6-DBTDT, 分子结构如图 1)的两种晶相的单晶,发现 α 相的单晶载流子迁移率高达 $8.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,而 β 相单晶表现出更优的电学性能,最高迁移率为 $18.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。为目前报道的小分子有机半导体材料迁移率最高的材料之一。这两种晶相电学性能的差异是其中不同的分子堆积方式导致的,相关结果发表在 *Advanced Materials* 上。

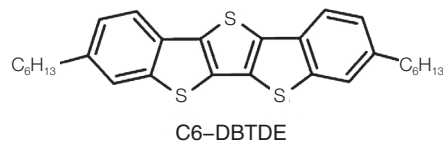


图 1 p -型有机半导体材料 C6-DBTDT

(2) 发展了综合性能优异的 n - 型有机半导体材料。设计合成了呋喃-噻吩类寡聚物配式分子 TFT-CN, 由于分子间存在强的 π - π 和 $\text{CN} \cdots \text{H}$ (Thiophene) 相互作用,有利于载流子传输。采用溶液方法制备的 TFT-CN 晶体管,其迁移率达 $7.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,是目前报道的可溶液加工空气稳定的 n - 型有机半导体的最高数值之一(图 2)。相关结果发表在 *Advanced Materials* 上。

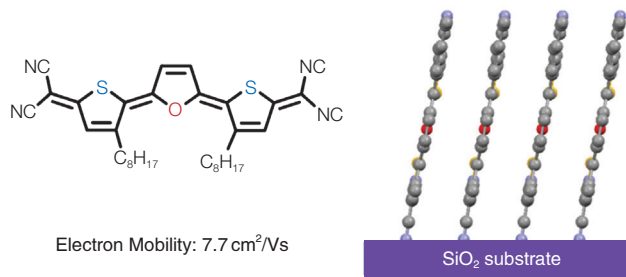


图 2 TFT-CN 在薄膜中的排列方式

(3) 基于芳香性配体为给体,过渡金属离子为受体形成的新的给受体体系的结构和输运性能的研究。通过多齿配体六巯基苯与二价铜离子在室温下进行液-液界面反应,成功制备了具有高结晶度的二维晶格组成薄膜 $(\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6)_n$ (图 3),该薄膜的室温电导率超过 1500 S cm^{-1} ,电子和空穴迁移率均达到 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,其性能指标达到目前有机材料的最高水平。此结果显示了此类二维共轭体系研究高性能有机电输运功能材料的巨大潜力。相关成果发表在 *Nature Communications* 上。

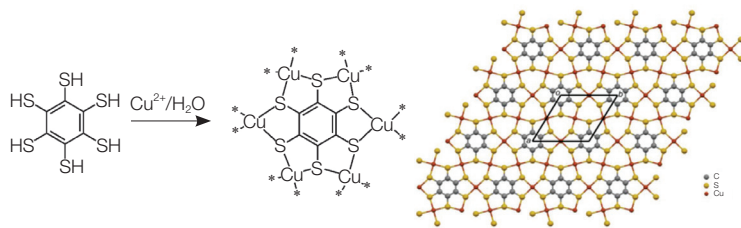


图 3 二维晶格组成薄膜 $(\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6)_n$

2.2 石墨炔的大面积高效合成和应用研究

利用自组装和气相沉积相结合的方法成功实现了大面积石墨炔薄膜的可控生长,通过调控偶联反应条件并结合自组装生长技术合成了 10 cm^2 级的大面积石墨炔薄膜,并对其进行了表征,研究了其性质(图4)。结果表明,厚度为 22 nm 的石墨炔薄膜的迁移率可达到 $100\text{—}500\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。首次发现石墨炔薄膜是一类性能优良的锂离子电池负极材料和超级电容器材料,研究结果表明,由于石墨炔具有 sp 和 sp^2 的二维三角空隙、大表面积、电解质离子快速扩散等特性,基于石墨炔的锂离子电池具有优良的倍率性能、大功率、大电流、长效的循环稳定性等特点。如在 500 mA/g 的电流密度下经历 400 次循环之后的比容量高达 520 mAh/g ,接近于理论计算值 744 mAh/g ,大大高于石墨和石墨烯等碳材料,并具有优良的稳定性,在 2 A/g 的电流密度下经历 1 000 次循环之后其比容量依然高达 420 mAh/g ,具有绝大多数锂离子电池负极材料所不具备的优势。用石墨炔作为修饰材料构筑的钙钛矿太阳能电池,不仅提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性,还使其光电转换效率达到 15.9% 。部分研究结果已经发表在 *Advanced Materials*、*JACS* 等刊物上。英国著名杂志 *NanoTech* 在 2015 年以“2015—2025 年二维材料机遇分析”为专题,将石墨炔列为该专题的第七章进行评述,指出其在电子、汽车、航空航天、电信、医疗以及高冲击领域的重要潜在应用价值。

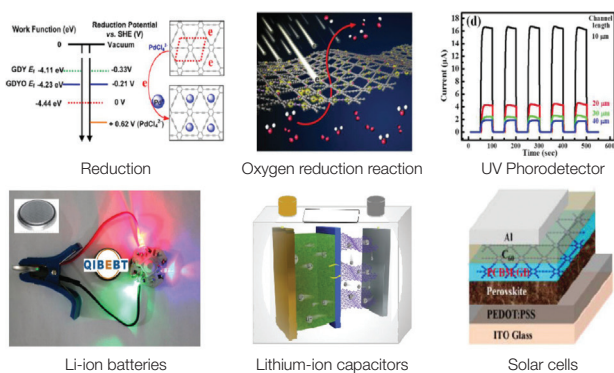


图4 石墨炔的大面积高效合成和应用研究

2.3 可外场调控的界面组装取得突破

(1) 温和电场诱导形成双层花状结构。STM 不仅可以作为表征手段观测分子在物质表面的吸附结构,还可以作为外界刺激影响分子在表面的吸附行为。利用 STM 电场的影响构建了苯三酸/三唑衍生物的双层花状结构。并考查了影响双层花状结构形成的因素:偏压大小、针尖与样品间距、电场方向等。研究发现相对于文献报道的 10^9 V/m 的电场的影响,此次电场强度仅有 10^5 V/m 的数量级,是在温和电场诱导下形成的双层花状结构。通过改变电场的极性,双层花状结构会向单层 Kagome 结构的相转变(图5),相关结果发表在 *ANGEW* 上。

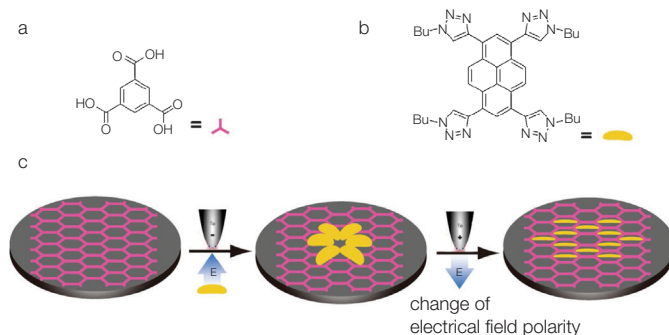


图5 温和电场诱导形成双层结构向单层 Kagome 结构的相转变

(2) 电场诱导卤键复合结构的构筑。系统研究了氢键、卤键等非共价作用对功能分子组装结构的调控规律,发展了利用电场调控构筑基于卤键开放框架组装结构的方法。通过设计分子组装前驱体的作用位点,选择了全氟取代的碘苯类分子为卤键给体,吡啶类衍生物作为卤键受体,利用三维晶体中常见的 $\text{I}\cdots\text{N}$ 键,在电场的诱导下首次形成了二元复合开放卤键网络结构(图6),并系统地研究了电脉冲参数、合成单元化学结构对卤键结构的影响。实验结果显示,在一定的脉冲电压范围内,以电刺激的方法,通过设计不同的卤键合成单元,可以得到线形或者多孔状结构等卤键复合结构。这一结果有助于认识卤键的物理化学本质,并为构筑表面卤键超分子组装结构提供了一个全新的方法。相关文章发表在 *JACS* 上。

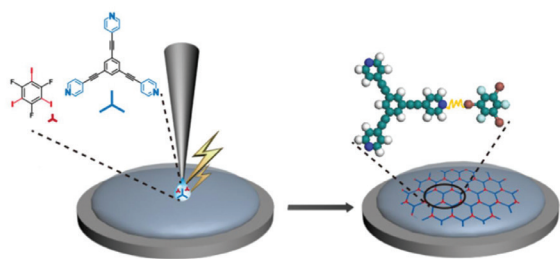


图6 电刺激诱导卤键网络结构形成示意图

2.4 创造超高压力传感器灵敏度记录

多功能化是有机器件进一步发展与应用的重要趋势之一,而传感器是多功能器件的突破口之一,相关方向的快速发展迫切需要人们发展新结构和新原理传感器。项目组融合功能材料开发和器件结构设计,充分利用有机光电功能器件的自身特点,构建了系列高性能和具有应用前景的柔性传感器。有机薄膜晶体管(OTFT)具有信号转换和信号放大功能,理论上讲是构建超高灵敏度压力传感器件的理想载体之一。尽管人们已基于弹性介电层制备了性能优异的OTFT压力传感器($\leq 8.4 \text{ kPa}^{-1}$),该类器件面临介电层的弹性极限问题,超高灵敏度压力传感器件($\geq 100 \text{ kPa}^{-1}$)难以实现。项目组首次成功构建了柔性悬浮栅有机薄膜晶体管(SGOTFT),有效避免了介电层弹性极限问题并使得器件的压力传感特性决定于栅极的机械性质。基于该原理构建了灵敏度高达 192 kPa^{-1} 的超高灵敏度压力传感器,是同类器件的最优结果(图7)。相关研究结果发表在 *Nature Communications* 上。

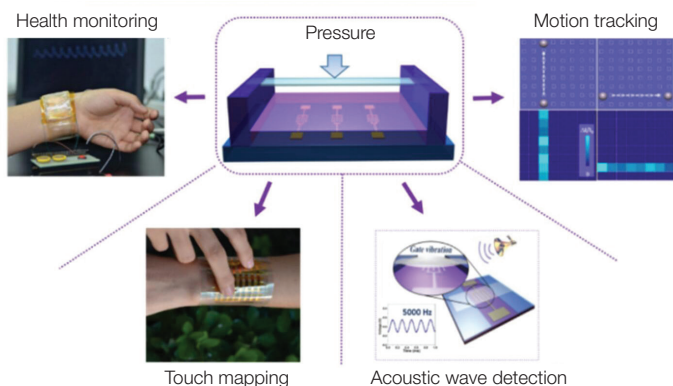


图7 超高压力传感器

项目组应邀在 *Advanced Materials* 和 *Material Horizons* 上撰写了研究进展和综述文章,系统阐述相关研究成果。制备的三组分集成有机光传感器,其密度仅为 850 mg/m^2 ,厚度低至 470 nm ,并且该有机感光电路,分立元件和像素在极端挠曲环境下(挠曲半径 $5 \mu\text{m}$)依然能正常工作。受到 Materials views China 网站和 X-MOL 化学平台积极报道。

2.5 有机电路取得新突破

(1) 有源驱动发光二极管阵列。在有机半导体材料的同一材料中同时实现高迁移率与高固态荧光量子产率面临巨大挑战,但有机发光晶体管与有机电泵激光迫切需要这类材料的支撑。我们发展了2,6-二苯基蒽这一有机半导体材料,该材料的单晶具有41.2%的荧光量子产率,同时也具有高达 $34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的空穴迁移率。基于该材料的发光二极管亮度达到 6627 cd m^{-2} ,开启电压为 2.8 V 。基于该材料优异的发光性能和场效应性能,制备了有源驱动发光二极管阵列,证明该材料的发光二极管器件可以有效被其场效应晶体管驱动,及其在有机光电器件应用中的巨大潜力(图8)。相关结果发表在 *Nature Communications* 上。

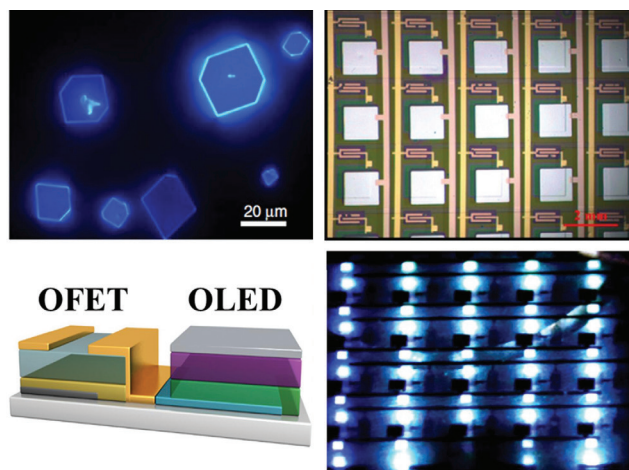


图8 有源驱动发光二极管阵列

(2) 高分辨率的OTFT-OLED样品制备。OTFT已经出现30年,单元器件性能已经接近多晶硅水平,但集成器件性能还落后于非晶硅。本项目发展弱外延生长

薄膜晶体技术, 实现集成器件性能 $>1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 超越了商业非晶硅集成器件的水平。采用实验室技术条件实现 170PPI 分辨率的 OTFT-OLED 样品制备 (图 9), 该样品接近苹果 iPad mini 180PPI 分辨率水平。采用工业条件, 容易实现高分辨率集成器件。这些成果为我国推动场效应晶体管的应用研究打下了坚实的理论基础和技术储备。

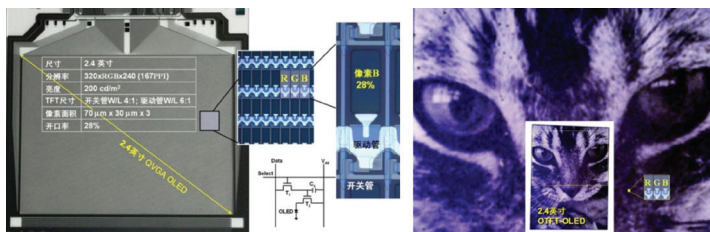


图9 2.4英寸OLED用QVGA OTFT阵列玻璃基板

2.6 突破聚合物光伏材料与器件世界纪录

近年来, 由于在光吸收和能级调制方面具有突出的优势, 非富勒烯型有机电子受体材料在聚合物太阳能电池中表现出巨大的应用潜力。但是, 在研究初期, 非富勒烯型聚合物太阳能电池的光伏效率仍然远低于采用富勒烯受体所获得的结果。项目研究人员分别采用针对市售的聚合物电子受体材料 (N2200) 和小分子电子受体材料 (ITIC) 的各项光电特性和聚集态结构特征, 设计了多种新型聚合物给体材料, 制备了具有世界领先效率的光伏器件。通过对聚合物 PBDB-T 和 N2200 共混光伏体系的研究, 成功揭示了具有二维共轭的 BDT 聚合物与聚合物受体之间能形成有利的分子取向 (即共轭平面平行), 从而使聚合物/非富勒烯太阳能电池的性能提升了 2 倍。该工作为新型全聚合物太阳能电池的材料设计与形貌调控提供了重要借鉴, 相关研究成果发表在 *Advanced Materials* 上。

其中, 采用基于苯并三氮唑的聚合物 (J51) 与 N2200 共混制备了光伏器件, 实现了 8.27% 的光伏效率, 该结果是全聚合物太阳能电池文献报道的最高效率; 采用聚合物 PBDB-T 与 ITIC 共混制备器件, 通过全面优化光伏器件制备工艺的途径实现了 11.2% 的光伏效

率; 近期, 研究人员又进一步对 ITIC 的分子结构进行优化设计, 获得了一种具有较高 HOMO 和 LUMO 能级的新型电子受体材料, 并采用其将非富勒烯型聚合物太阳能电池的效率推进到 12.1%, 该结果是当前整个有机光伏领域文献报道的世界最高结果 (图 10)。

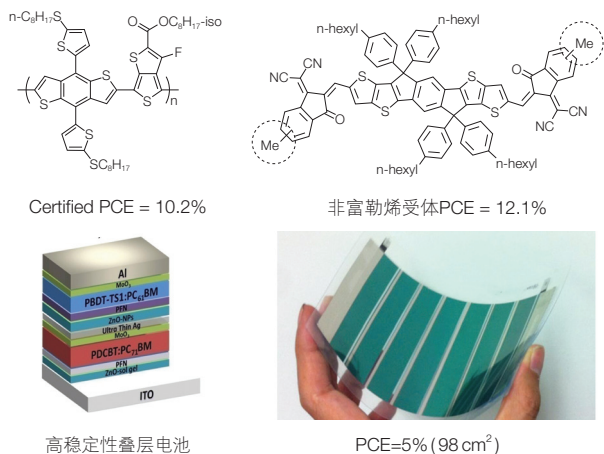


图10 非富勒烯型聚合物太阳能电池突破聚合物光伏材料与器件的世界纪录

2.7 总结

“功能 pi-体系的分子工程”专项自启动以来, 在综合性能优异的 pi-分子的功能材料、pi-分子的可控组装、多功能场效应晶体管器件及器件集成、高效有机光伏器件等方面取得了一系列重大进展和突破, 聚集了代表国内高水平的研究团队, 正在努力形成在该领域具有重要国际影响的“创新高地”。

3 专项未来重点工作及展望

通过功能 pi-体系的分子工程先导专项的实施, 全面提升中科院在 pi-分子材料与器件领域的创新能力, 在该领域首先实现从中国制造向中国设计的转变, 引领该领域的发展, 从而实现以下目标。

(1) 发展绿色高效合成新方法, 创制若干引起同行广泛关注的“明星 pi-分子”, 形成系列具有原创性、高水平及拥有自主知识产权的研究成果, 使我国在 pi-分子科学与技术前沿交叉方向的研究成为具有国际影响的创新高地。

(2) 建立研究 pi-功能体系组装过程以及构效关系

的新技术和新方法，提出和发展 pi-分子组装方法学，实现多组分 pi-分子的可控组装，创制多功能分子材料。

（3）明晰影响 pi-分子材料和性能的结构规律，在 pi-分子材料的载流子传输机制、界面调控等方面取得重要突破，提出新的理论模型，发展若干功能导向的新器件结构与新原理器件。

（4）在揭示 pi-分子体系科学规律的同时，获得一系列综合性能优异的 pi-分子材料，满足不同器件的需求，构建具有实用化前景的高性能光电器件。例如：有机光伏器件（OPV）单元器件能量转换效率超过 10%，力争达到 15%；大面积柔性 OPV 器件效率达到 6%；有机场效应晶体管（OFET）单元器件迁移率达到 5—35 cm² V⁻¹ s⁻¹，大面积柔性 OFET 器件迁移率≥3.0 cm² V⁻¹ s⁻¹、开关比≥10⁶、阈值电压≤10 V，满足有源矩阵显示驱动、

传感器和射频标签的要求。

通过本专项的实施，在 pi-体系的构建、组装以及器件基础研究层面上实现原始创新，有力推动该领域的发展，进而实现技术集成的重大突破，为相关产业的可持续发展奠定坚实的技术基础，满足国家在新材料、新能源等方面的战略需求，使我国在未来有机电子工业领域的竞争中占有领先地位。形成自主知识产权的 pi-分子材料体系，实现核心 pi-分子体系从中国制造（Made in China）到中国设计（Designed in China）的跨越发展。通过最富挑战性的交叉前沿研究，造就最优秀的、富有创造力的一代科研人才，形成具有重要国际影响的 pi-分子体系研究高地，保障国家的持续竞争力。

（依托单位：中科院化学所）

专家点评

专项围绕 pi-分子的设计与合成、pi-分子的组装与调控和 pi-分子的器件工程三个科学问题开展系统研究，取得了一系列创新成果。如通过 pi-体系分子结构的创新，包括新型一维和二维材料体系共轭体系的创制，以及对侧链工程和分子能级调控策略的发展，大幅度提高了 pi-分子材料的载流子迁移率；解决了石墨炔宏量合成的国际性难题，实现了大面积薄膜材料的制备，揭示了石墨炔在锂离子电极材料、超级电容器、太阳能电池修饰层材料、电催化等诸多领域具有显著优于传统材料的特性；在 pi-分子的组装与调控方面实现了可电场调控的界面组装、提出了利用氢键将手性分子的手性信息传递和控制非手性分子组装体手性的方法；结合本项目发展的高性能新型 pi-分子，创制了系列新型结构的电子器件，包括具有突破性高灵敏度的压力传感器，并实现了器件阵列、电路的高分辨率集成。

专项充分发挥中科院多学科人才和组织协调的优势，建立了跨学科联合交叉研究体系，实施过程中化学家、材料学家和物理学家等领域专家协同参与，充分体现了交叉合作的理念。重视青年人才的培养，在人才队伍建设上取得较好成绩。团队年龄结构合理、创造力强，有很好的延续性。

点评专家

洪茂椿 中科院院士，亚太材料科学院院士，发展中国家科学院院士，中科院福建物质结构所研究员、学术委员会主任。主要从事新材料与器件、无机功能材料、

纳米材料、无机-有机杂化材料的制备、结构与性能的关系和应用研究。发表论文近 300 篇，申请专利 8 项。