

新分子“派”出大本事

中科院先导专项“功能 π —体系的分子工程”成果盘点

■通讯员 李丹 本报记者 甘晓

π (pi, 读音“派”), 是一个神奇的希腊字母。我们知道它, 是从圆周率开始的。对于化学家而言, π 更多的是指一种化学键。在 π 键中, 不同原子的电子云以“肩并肩”的方式排列重叠, 原本束缚在每一个原子周围的电子, 能够在形成化学键的两个原子间移动。

更令化学家惊奇的是, 在一些有机分子中, 电子能够在多个原子间自由“奔跑”, 带有这类 π 键的分子被称为 π —共轭分子。早在 20 世纪初, 美国化学家鲍林就提出共振、杂化等概念, 并对这类 π 键进行了深入思考, 从此 π —共轭分子进入科学家的视野。

化学家们逐渐认识到, 正是由于离域 π 轨道上电子的迁移, 这些分

子有了一些特殊的物理性质和化学性质。他们继而开始钻研利用这些分子的特殊性质, 到底能够实现怎样的神奇功能。

其中, 实现热、光、电等能量的相互转换最让人期待。例如, 利用导电的性质能制备有机半导体、晶体管; 日本科学家因制备聚乙烯导电塑料获得 2000 年的诺贝尔化学奖; 依靠不同温度下导电率的变化, 制备出热电材料; 在光照下, 合适的 π —共轭分子会把光能高效转变成电能; 改变 π 电子的能量状态, 让有机材料发出激光。

在科学家眼里, 这些功能都是大 π 键“派”出的大本事!

如今, 这类分子已成为化学研究中最耀眼的明星之一。如何高效设计

和合成 π —共轭分子、如何精准调控其组装结构和电子行为, 则是这一领域最具挑战性的基础科学问题。

2014 年, 中国科学院启动战略性先导科技专项 (B 类)“功能 π —体系的分子工程”(以下简称先导专项)。在先导专项支持的 5 年里, 由中国科学院院士朱道本、万立骏担任首席科学家, 来自中国科学院化学研究所 (以下简称中科院化学所)、长春应用化学研究所、上海有机化学研究所以及微电子研究所等多家单位的科研人员通力合作, 产生一批原创性的具有世界领先水平的创新成果。其中, 各式各样的“明星分子”被创造, 并应用于光电器件的设计和组装。这些材料具备低成本、机械柔性、溶液加工、

易剪裁等特性, 已经满足显示驱动、传感及有射频标签等的应用要求。

科学家们在国际知名学术期刊发表 1183 篇论文, 申请 169 项发明专利, 其中 64 项已获授权, 专项目标和技术指标全面超额完成。在中科院化学所为该先导专项组织的国际评估中, 参与评估的国际同行专家对项目取得的成绩作出极高评价:“这个项目取得了巨大成功, 超过了最初的目标, 发展了令人兴奋的材料和器件研究的完整平台。”

同时, 基于专项的科学研究成果, 科学家们还发展出具有自主知识产权的柔性器件制备与集成技术, 有力推动我国在这一战略新兴产业上的发展, 为有机电子工业颠覆未来生活做好了科学与技术的准备。

1 有机热电材料

未来绿色能源的新翘楚

热电效应是一种基本的并且普遍存在的能量转换现象。基于这一效应, 利用温差发电以及在电场驱动下制冷都能实现。以 π —共轭分子材料为代表的有机热电材料具备优异溶液加工性、柔韧性和低热导率, 展现突出的热电性能。

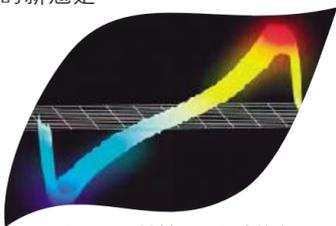
1986 年, 来自中科院化学所与德国马普所的科研人员合作, 发现 BEDT-TTF 单晶在不同温度下可以展现截然相反的热电势, 这意味着, 有机体系具有成为良好热电材料的潜力。20 多年后, 有机热电材料的基础研究才逐渐步入繁荣发展期。

在先导专项支持下, 科研团队发展了一系列高性能材料体系, 制备了新功能有机热电器件。朱道本介绍, 科学家们在该领域的突出工作包括:

首先, 获得了刷新热电性质新纪录的热电材料。研究人员用化学的方法, 制备一种配位聚合物, 克服了结构无序性对提高热电性能的阻碍, 大幅提高了材料的导电率, 体现热电性能的热电优势 (ZT 值) 达到 0.3, 这是 n 型分子热电材料的最高值。

第二, 发展了一种快速寻找新热电材料的方法。研究人员提出了高迁移率半导体的场调控热电性能新方法, 加快寻找有前景的有机热电材料。这种新方法为理性设计有机热电材料奠定了基础。

第三, 制备了一批基于热电材料的新器件。例如, 首次利用微结构有



有机热电材料的帕尔贴效应温度分布。

机热电材料制备了自供电温度—压力双参数传感器, 率先构建悬浮有机热电器件并实现电致制冷……这些器件的成功制备, 展示了有机热电材料在自供电健康监测和超薄固态制冷方面的广阔应用前景。

国际评估专家指出, 在有机电子学常常局限于场效应晶体管、发光二极管和太阳能电池等“常规的可能应用”时, 中科院化学所在有机热电材料领域的工作突破了这些局限。

“课题组的年轻科研人员经常畅想有机热电材料的未来, 一个有趣的场景令人印象深刻。”朱道本说, “外出野营时, 带上一把有机热电材料做的烧水壶, 就不用受手机没电之苦——水壶上连一根充电线, 烧水的热能转换成电能, 水热了, 也给手机充了电。”

研究人员认为, 热能来源广泛、成本低, 热电材料有望在解决能源危机、环境问题等全人类面临的重大挑战中发挥重要作用。

2 石墨炔

开辟碳材料的新世界

在化学家眼里, “一颗永流传”的钻石和黑乎乎的石墨粉都代表同一种元素——碳。他们用“杂化态”的概念来区分这些看上去差异很大的碳。例如, sp^3 杂化可以形成金刚石, sp^2 与 sp 杂化则可以形成碳纳米管、富勒烯和石墨炔等。sp 和 sp^2 杂化共存则形成一种特殊的二维碳材料——石墨炔。

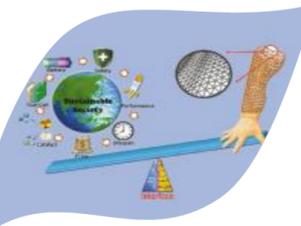
这种新材料理论上具有独特的物理和化学性质。科学家们一直非常期待, 石墨炔能够成为下一代新的电子和光电器件的关键材料。

2010 年, 中科院化学所研究员李玉良领导的科研团队首次制备了二维碳同素异形体石墨炔。在先导项目支持下, 研究人员合成出不同形态的石墨炔, 通过杂原子掺杂实现了石墨炔的重要功能, 并深入探索了石墨炔在许多方面的应用潜力。

他们开发了一种新方法, 使用铜纳米线作为催化剂来大规模制备平均厚度只有 1.9 纳米的高质量超薄石墨炔纳米片。同时通过“周环置换反应”成功在薄层石墨炔上引入了新型 sp 杂化氮原子, 带来了优异的氧化还原性能。

在石墨炔应用上, 研究人员尝试将石墨炔掺入太阳能电池, 首次将石墨炔作为电池活性层的主体材料, 当石墨炔活性材料含量为 25% 时, 制备的钙钛矿太阳能电池效率最高可达 21.01%。

李玉良介绍, 最近, 石墨炔在电催化方面展现的不俗实力令科学家们感到格外振奋。研发团队首次提出了一种制备原子催化剂的新策略, 并成功制得了锚定于石墨炔表面相互独立的零价镍/铁原子催化剂。通过电催化还原, 这种原子催化剂能将氮气或水高选择性、高效率地转变为无碳燃料——氨或氢气, 为解决不断加剧的能源和环境问题带来了巨大



石墨炔的应用。

的希望。

“所有这些发表的研究成果都是石墨炔领域标杆性成果, 显示了石墨炔作为材料应用的巨大潜力。”国际评估专家表示。

在科学家们看来, 作为具有中国自主知识产权的新材料, 石墨炔将为新型碳材料的基础研究及未来应用开辟新世界。

3 有机半导体

从新分子迈向传感器

半导体是人们熟悉的材料。缀以“有机”二字, 便意味着令人期待的未来; 超灵敏压力传感器、高精度红外光传感器、人工智能元件器将成为可能。

有机半导体指的是具有半导体性质的一类有机材料。和传统半导体相比, 有机半导体材料具有原料易得、廉价、重量轻、制备工艺简单、环境稳定性好以及可制作成大面积柔性器件等优点。

在先导专项支持下, 一支专门从事有机半导体研究的科研队伍组建起来。他们不仅创造出多种多样的有机半导体分子, 还开发出多种有机场效应晶体管传感器。国际评估专家表示:“这些工作代表了当前最先进的水平, 所发展的 n 型材料是世界上最好的。”

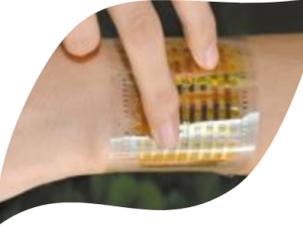
中科院化学所所长张德清介绍, 科研团队在 d- π 共轭及单层共价有机框架 (sCOF) 方面开展了国际上有特色的研究。例如, 一种新合成的二维纳米片薄膜, 具有已知配位聚合物中最高导电率, 并在可见光区显示出良好的透光率, 在透明电极领域显示出强大的应用潜力; 一种自支撑二维 COF 薄膜因具有均匀的形貌、大面积、一定范围内可控厚度以及一定取向的结晶性, 有望成为高性能半导体材料。

“高载流子迁移率的有机/聚合物半导体的设计和制备使得我们能

够进一步研究多功能有机场效应晶体管 (OFET), 尤其是传感和智能设备。”张德清指出。

例如, 新型的柔性浮栅 OFET (SGOFET) 实现了超灵敏的压力传感, 有望应用于可穿戴医疗设备和压力测绘技术。一种无需滤光片的视网膜近红外光传感器具有敏锐的颜色区分能力。此外, 研究人员制备了一种模仿生物突触的 OFET, 并首次集成了压力传感器和突触式 OFET, 在人工智能元件中显示出广阔的应用前景。

总之, 在先导专项支持下, 科研人员基于化学传感器、压力传感器、光电探测器甚至各种感知系统的 OFET 取得了较大进展。“未来, 在科学界和产业界的共同努力下, 有机场效应晶体管能够在医疗保健和人工智能系统中得到广泛应用。”张德清期待。



实现高灵敏度传感。

4 有机光伏

让“万物互联”梦想照进现实

“万物互联”——未来生活将和物联网的普及紧密相关, “万物”感知世界的信息节点则需要电能驱动。

有机光伏技术发展将对“万物互联”产生巨大推动。中科院化学所研究员侯剑辉介绍, 在先导专项支持下, 科研团队设计了新的有机光伏材料, 并基于新材料提升光伏效率的理论极限, 不断推进有机光伏电池实现更高的性能。

上世纪 50 年代, 科学家发现一些具有共轭结构的有机分子可以实现光伏效应。1990 年前后, 采用有机材料制备光伏器件的基本方法逐步确立, 有机光伏方向逐渐成为化学与材料学领域的研究热点。

根据前期的理论预测, 有机光伏电池的光电转换效率极限约为 10%。近年来, 一场有机光伏的“极限运动”在世界范围内展开。2014 年前后, 中国学者的工作已代表世界有机光伏研究领域的最高水平。

中科院化学所科研人员同时在“给



有机光伏电池的柔性特征。

体材料”和“受体材料”两方面发力。2011 年, 他们首先设计了一种具有共轭侧基的 BDT-T 聚合物作为新型给体材料。此后, 他们进一步完善该材料体系。“科学家采用这类聚合物开展了大量基础研究, 取得了许多突破性结果; 尤其是近 3 年来, 关于光伏效率的突破都是采用这类聚合物作为给体材料实现的。”侯剑辉表示。

在受体材料方面, 研究人员则将科学研究的目标从富勒烯转向非富勒烯。他们在聚合物给体的结构单元上引入两个氟取代基, 在非富勒烯受体的末端基团中引入四个氟取代基, 使有机光伏电池获得了超过 13% 的光伏效率, 创造了当时的世界最高纪录。这项工作已被引用 1000 多次。国际评估专家指出:“这为受到钙钛矿电池冲击而日渐衰落的聚合物太阳能电池研究注入了新的活力。”

基于上述基础研究工作, 研究人员针对室内应用的低功耗、离网电子产品能源供应专门设计了有机光伏电池。由于该电池与室内光源具有良好的匹配性, 其光伏效率达到了 26%, 并且具有出色的稳定性——在室内光源连续照射超过 1000 小时, 依然可以保持其初始效率。

不久的将来, 在室内使用温度传感器、体重计等微功率电子产品, 可通过室内光源直接获得电能, 摆脱电源线或反复充电过程的束缚。“万物互联”梦想将以更便捷的方式走进人们的生活。

5 有机微纳激光

许“视觉革命”一个未来

全色域、高亮度、极限高清、真 3D……这是激光显示即将掀起的一场“人类视觉史上的革命”, 微纳激光将在其中扮演重要角色。

微纳激光是指纳米结构中的受激发射, 它们产生强烈的相干光信号, 在光通信、集成光子回路和显示技术中展现出了广阔的应用前景。有机共轭分子的纳米组装结构可以实现与传统的无机半导体材料显著不同的激光行为, 是微纳激光的“未来之星”。



基于有机微纳激光阵列的激光显示。

2008 年, 中科院化学所研究团队报告了世界首例有机纳米激光, 展示了有机材料在光子学领域的独特优势。该所研究员赵永生介绍, 想要更有效地利用有机微纳激光, 必须首先从激发态层次理解不同有机材料中的电子从基态到激发态、发出激光再回到基态的动力学过程。

在先导专项的支持下, 研究团队

首先开展了有关激发态动力学的理论研究。研究小组研究了有机材料特有的 Frenkel 激子与光子的耦合行为。耦合形成一种新的量子态——激子极化激元, 这种半光半物质的准粒子为调控材料的光电性质带来了新的机会。研究团队围绕光捕获体系中有有机半导体微晶中的“激子漏斗效应”, 实现了具有连续可调激光波长的微激光器。

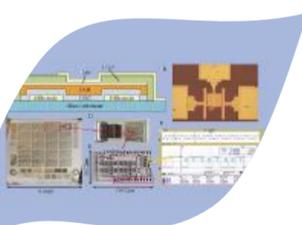
同时, 研究团队提出了有机“打印光子学”功能器件和集成回路, 可高精度地得到大面积的光学结构, 解决了有机光子学材料走向集成化过程中面临的关键瓶颈问题。2015 年发布的“自然指数”将这项成果作为中国科学家的代表性工作进行了介绍。

在理论及器件制备的基础上, 用有机材料实现激光显示的目标越来越近。研究团队制备了具有像素化微激光阵列的全彩色激光显示面板。“这项工作基础研究的良好示范, 可能会很快阐释重要的新产品。”国际评估专家评价。

“当前, 一个难度系数超高的问题仍未解决。”赵永生表示, “有机纳米材料只能通过激光激发后才能发射激光, 这限制了其真正大规模应用。”有机电泵浦激光是几十年来全世界科学家争相攻克的难题, 经过该领域研究人员的共同努力, 近期已经取得了关键突破。科研人员相信, 有机电泵浦激光的实现, 将为这场“视觉革命”开创崭新的未来!

6 有机薄膜晶体管

给全世界贴上“标签”



有机薄膜晶体管示意图。

超市收银员扫描商品的二维码获得价格, 是我们熟悉的场景。有一天, 我们不再需要给商品贴上二维码, 也可以了解它们的信息——“射频识别”将发挥大作用。

这是一种非接触式的自动识别技术, 基本原理是由扫描器发射一种特定频率的无线电波能量给“标签”, 驱动“标签”中的电路将内部的代码送回扫描器, 以实现“识别”的目标。

中国科学院微电子研究所副研究员耿均介绍, 这项技术的应用近来获得了快速的增长, 未来几年有望在传统领域及供应链管理中占据一席之地。

其中, 有机材料的本征柔性和低成本, 将极大地扩展射频识别标签的应用场景——像塑料袋一样柔软又便

宜的射频识别标签, 可以贴在任何地方用来接收信号, 给全世界贴上“标签”的目标已不再遥远。

在先导专项的支持下, 化学家们制造了有机薄膜晶体管, 为制备新型射频识别标签奠定了材料基础。

如何在有机材料上设计和制作电路, 成为接下来的首要问题。“由于有机半导体薄膜的无序性特征, 载流子的传输特性与传统半导体材料具有很大差异。”耿均说, “传统晶体管中使用的电子设计自动化 (EDA) 工具已不适用于有机电路。”

为此, 研究团队发展了有机薄膜晶体管的迁移率模型, 建立了一种包含漏电流模型、电容模型以及参数提取方法的“薄膜晶体管紧凑模型”, 并开发了新的 EDA 软件工具。

基于上述基础工作, 研究人员成功制作了包括逻辑门、环形振荡器、触发器、计数器、解码器和只读存储器等基本电路单元在内的射频识别标签。

国际评估专家指出:“团队取得的进步令人鼓舞, 应尽快与工业伙伴合作, 快速进入大规模生产。”

耿均指出, 这项研究距离实际应用还有相当长的距离, 标签的稳定性和寿命有待提升。

“不过, 我们仍然有理由相信, 这是有机薄膜晶体管向射频识别标签应用迈出的坚实一步。”耿均说。