

·成果简介·

“电子聚合物中若干基本化学问题研究” 取得重要成果

李会玲* 董建华†

(* 中国科学院化学研究所,北京 100080;† 国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[关键词] 重大项目成果,电子聚合物,化学

国家自然科学基金委员会化学科学部组织的“九五”重大项目“电子聚合物中若干基本化学问题研究”经过4年的研究,完成了预定的研究目标和内容,于2003年8月通过专家组结题验收。

该项目承担单位有中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院化学研究所、中国科学院理化技术研究所、北方交通大学和华南理工大学等,项目负责人是中国科学院长春应用化学研究所王佛松院士。

1 电子聚合物研究领域及其重要意义

电子聚合物是导电聚合物和发光聚合物的总称。上世纪70年代以来,传统意义上绝缘体聚合物中的某些品种表现出半导体、导体、导电性,它的发现为低维固体电子学、分子电子学的建立和完善做出重要贡献,有望在能源、光电子器件、传感器、分子导线和分子器件、电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上广泛应用。至20世纪90年代,发现共轭聚合物具有电致发光特性,展现了共轭聚合物平板显示的诱人前景,甚至可以产生“激光”,使电子聚合物具有导电、发光、电磁及光电、磁转化功能。其中某些品种已实现实用化,如有机聚合物光电导材料制备的光电导鼓在激光打印机和复印机中已占据了很大份额。电子聚合物是一种新型光电功能材料,其结构特征是共轭分子链,具有一系列独特的电学、光学、力学和电化学性能,具有很大的应用前景和潜力,有望发展出许多崭新的技术和产品,被称为“有机电子工业”的产业正在兴起。目前世界各国都十分重视电子聚合物的研究,导电聚合物的发现和研究成果于2000年获诺贝尔化学奖,进一步表明了这一研究

领域的重要性和意义。

2 重大项目主要成果

项目以电子聚合物中导电聚合物和发光聚合物为主要研究对象,以发展电子聚合物的导电理论和发光理论为重点,研究化学结构(包括基团、链段、分子链和聚集态)与激发过程、激发状态之间的关系,围绕这个重点,分为4个部分:电子聚合物的激发过程和激发态;新型电子聚合物的分子设计和合成;电子聚合物的光化学研究;器件制作和高技术应用中的关键技术研究等,分为6个子课题。

2.1 聚合物电致发光材料与器件

有机电致发光具有高亮度、视角宽、响应快、驱动电压低、在低温也能照常使用等特点,是一个基于有机光电子材料、有机半导体材料基础上的跨学科的研究项目,是当前国际上学术研究及产业化研究的一个热点。自1987年美国柯达公司报道有机分子电致发光、1990年英国剑桥大学报道聚合物电致发光以来,世界各国纷纷开展研究与开发,在今后几年内,有机电致发光显示屏将主要应用于手机、数码相机、车载显示器、家电显示器、PDA等信息设备上。在国家自然科学基金等资助下,我国科学家自20世纪90年代初就开展了这一领域研究,本项目在此领域主要研究电子聚合物相关科学问题。经过4年的研究,研究人员在电子聚合物的导电理论和发光理论、新的电子聚合物的合成与器件的关键技术研究方面取得了一系列重要的成果,主要成果有:在导电理论和发光理论方面,发现了有机与无机杂化薄膜器件中的固态阴极射线激发方式,以及载流子注入

国家自然科学基金重大项目。
本文于2003年9月8日收到。

复合发光与固态阴极射线发光、碰撞发光等发光机制的并存及叠加,为电致发光器件的设计提出了新思想。

在新型发光功能电子聚合物方面,逐步形成了发光聚合物的分子设计思想,采用控制有效共轭长度、利用分子内能量转移、提高主链刚性(T_g)、分子链间隔离、发光和传输功能一体化等分子设计思想,合成了多种结构新颖、性能优异的发光和传输聚合物,在发光颜色调节、发光效率提高等方面取得了显著进展。

对一系列发光聚合物的 FET 迁移率进行了研究;建立了 FET 器件制备体系;设计合成了一系列结构新颖、性能独特的发光材料,如首次报道的主链含硒的发光聚合物,这类聚合物与硫属聚合物相比,其发光光谱大大红移,载流子迁移率提高,在此基础上有望发展出与无机光通讯相连接的近红外发光光源;对以咪唑为主链和杂环化合物共聚的新型分子内能量转移型电致发光共聚物进行了研究,首次报导了以咪唑为主链的分子内能量转移型发蓝光高分子。相关聚合物的发光颜色可以在可见光区内调控,有利于发展近红外区的发光聚合物,这一研究论文发表后引起国际学术界的注意;将三线态发光材料的研究成果运用到高分子发光器件中,改进了小分子三线态发光器件的性能,提高了高分子发光器件在高电流强度下的稳定性。

2.2 电子聚合物光氧化过程

基于电子聚合物的光电器件的寿命和性能稳定性是电子聚合物应用中的一个重要而基本的问题。本课题研究人员以电子聚合物结构单元为模型化合物,模拟了电子聚合物的光氧化过程,阐明了单重态氧、超氧负离子和氧电荷转移络合物生成的几率、机制和动态学,获得了一些有意义的结果,对指导聚合物设计有一定意义。

2.3 聚合物电致发光电化学池

聚合物电致发光电化学池(LEC)是在两电极之间夹入一层含有可氧化还原掺杂的荧光共轭聚合物和离子导电的聚合物固体电解质的复合膜,当电池两极加上适当电压时,共轭聚合物在正极上被氧化发生 p-型掺杂,在负极上被还原发生 n-型掺杂,形成的两种电荷载流子向内部扩散形成 p-n 结并复合发光。本项目在聚合物电致发光电化学池研究方面开展了共轭聚合物光物理和在改善共轭聚合物和离子导电聚合物之间的相容性、提高复合膜的离子电导、加快 LEC 的响应时间、稳定性等方面进行了深

入研究,取得了一些可喜的结果,有些研究结果引起国内外同行的关注。

2.4 抗静电、金属防腐和防污导电高分子涂料

随着导电高分子研究的发展,科学家发现有些导电高分子具有优异的金属防腐性能,同时具有优良的抗海洋生物污染的性能。但导电高分子溶解性差和与金属表面黏附力弱使得导电高分子在抗静电、金属防腐和防污等高新技术应用方面存在难以攻克的问题。本项目研究人员针对抗静电、金属防腐和防污等高新技术应用方面的关键问题,研制了水溶性聚苯胺掺杂剂,得到了水分散的掺杂态聚苯胺,进而获得导电聚苯胺与水溶性聚合物的共混导电体系,调节组分间的相容性,实现聚苯胺在水溶性聚合物母体中的网络式分布;研究了导电聚合物及其复合物的抗腐蚀和防污机理,制成环氧基和聚氨酯基防腐涂料。

2.5 成果统计与项目延伸

项目组 4 年期间共发表期刊论文 294 篇,其中 SCI 论文 230 篇,撰写学术专著 11 章,中国专利授权 7 项,申请中国专利 17 项,鉴定成果 2 项。项目实施期间,项目组积极开展国内外学术交流,培养了一批青年学术骨干,组织了高水平国际学术会议 5 次,如世界材料大会发光分会、世界合成金属大会等;国内学术会议 4 次,培养博士后 8 人、博士生 27 人、硕士生 28 人。4 年来,开展了课题之间的交流,积极开展多渠道实质性的国际交流与合作;形成了一支高水平的科研队伍,该项目主要研究队伍已转入国家重大基础研究计划“973”和国家高技术“863”计划中。

2.6 项目成果国际关注情况

项目组的研究成果还在国际上受到重视,如曹镛院士关于有咪唑与芳环和芳杂环单元的共聚物的工作发表于 *Macromolecules*, 2002, 35, 6080 - 6082, 被美国化学会网站于 2002 年 9 月 22 日“Heart Cut”作专题评述;王利祥研究员关于带大的三苯胺侧基的聚合物 TPPA-PV 的工作发表于 *Chem Mater* 2002, 14, 4484, 被美国化学会 2003 年 1 月 6 日出版的 *Chem Research New* 作专题评述。项目组成员在 4 年中应邀在国际学术会议做特邀报告 15 次、分组报告 37 次,国内学术会议特邀报告 13 次。

总之,该项目按照计划圆满完成,达到了预定的目标。研究了电子聚合物的激发过程和激发态,丰富和发展了电子聚合物能带理论和激发态理论。合成了多种电子聚合物,研究解决了包括功能团、分子

链、聚集态、相界面和层界面在内的多层次结构问题,考察了结构与光、电性能的关系,为改善和提高相关材料和器件的性能,实现电子聚合物在高技术上的应用,提供了理论指导和技术依据。项目总体水平达到并保持了与国际前沿水平同步,为推进我国有机电子学、光电子学学科的形成和发展发挥了及其重要的作用。

3 电子聚合物领域发展展望

信息技术的快速发展呼吁新型的信息分子材料与崭新的工作原理。在众多的有开发前景的候选材料中,电子聚合物在光电子、光子学领域内,以其优异的性质,特别是表现出的丰富的功能和近几年来快速发展的势头,引起了国际学术界、工业界的高度

注意,而成为正在崛起的新一代的信息功能材料。被称为“塑料电子学”、“塑料激光”、“分子电子学”、“纳米电子学”和“聚合物光子学”的新型分支交叉学科方向正在世界发达国家建立起来。化学领域最热门文献中相当大的部分都是这一研究领域的论文。国际上目前在电子聚合物领域研究方面有以下新的动态:(1)具有纳米结构的电子聚合物:将导电聚合物与其他聚合物或纳米碳管制备成纳米复合纤维,可得到纳米尺度的器件;(2)电子聚合物基分子导线、分子马达、分子开关和分子器件;(3)电子聚合物在高技术中的应用正在加快:潜在应用领域包括:智能、光电性能、能量存储、传感器、人造肌肉和骨骼损伤修复等。其中,聚合物电致发光已接近产业化,在光伏达电池、传感器方面的研究取得了新的突破。

ACHIEVEMENTS IN THE MAJOR PROJECTS ON “FUNDAMENTAL CHEMISTRY RESEARCH ON ELECTRONIC POLYMERS”

Li Huiling* Dong Jianhua†

(* Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, † Department of Chemical Science, NSFC, Beijing 100085)

Key words achievements of major project, electronic polymers, chemistry

·资料·信息·

关于朱少醒抄袭他人论文的通报

上海交通大学朱少醒、吴冲锋、张则斌于2000年在《系统工程方法应用》(第9卷第1期第11—16页)上发表了论文《基于随机图论的股市“羊群效应”》,并标注国家自然科学基金资助。经调查核实,该篇论文的内容抄袭了法国学者 Rama COPNT 和 Jean-Philippe BOUCHAUD 的论文《Herd behavior and aggregate fluctuations in financial markets》(发表于1998年1月)。朱少醒背着其博士生导师吴冲锋和第三作者张则斌,执笔抄袭他人文章并发表,负有全部责任;吴冲锋作为朱少醒的博士生导师,负有管理、教

育不严之责;张则斌的研究方向与该项目毫无关系,也不是基金项目的合作者,在此挂名是错误的。

朱少醒抄袭他人文章投稿并标注国家自然科学基金资助,违背了科学道德,对国家自然科学基金造成了不良影响。经监督委员会办公会议研究,决定给予朱少醒、吴冲锋、张则斌通报批评,取消朱少醒两年(2003—2004年)的国家自然科学基金申请资格。

(摘自国家自然科学基金委员会监督委员会通报)