



# 醇相导电聚合物配方PEDOT:F的合成、性质和应用

周先敏, 董馨韵, 戴沁煊, 蒋友宇\*, 周印华\*

华中科技大学武汉光电国家研究中心, 武汉 430074

\* 联系人, E-mail: [youyujiang@hust.edu.cn](mailto:youyujiang@hust.edu.cn); [yh\\_zhou@hust.edu.cn](mailto:yh_zhou@hust.edu.cn)

2025-12-25 收稿, 2026-02-15 修回, 2026-02-24 接受, 2026-02-25 网络版发表

国家自然科学基金(52425307, 52273180)资助

**摘要** 水相聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)导电聚合物具有高导电、光学透明、可涂布加工等优点, 自1990年发明以来, 已被广泛应用于固态电容、抗静电涂层、印刷光电子、热电器件、柔性电子以及生物电子等领域。然而, PEDOT:PSS存在以下不足: 酸性强、易于吸湿、浸润性差, 这些缺点限制了PEDOT:PSS的应用。2022年, 醇相导电聚合物配方PEDOT:F的成功开发为该领域带来突破。研究人员通过抗衡离子替代策略, 采用可醇溶的全氟磺酸离子聚合物(PFSA)替代PSS实现了醇相分散的导电聚合物配方。该配方克服了PEDOT:PSS润湿性差、酸性强、易吸湿的问题, 同时兼具高功函、高透光率以及优异印刷特性。本文首先介绍了醇相PEDOT:F的合成, 其次介绍了PEDOT:F的酸碱性和、浸润性、吸湿性、电导率及功函数等光电性质, 然后综述了其在有机太阳能电池、钙钛矿太阳能电池、叠层太阳能电池、柔性太阳能电池以及大面积全印刷太阳能电池等器件中的应用进展, 最后展望了醇相PEDOT导电聚合物的发展方向及其在其他领域的应用前景。

**关键词** 导电聚合物, PEDOT, 醇相分散, 全溶液印刷, 柔性光伏, 界面稳定性, 全氟磺酸离子聚合物

研究人员通过在噻吩环引入亚乙二氧基, 构建六元环共轭结构, 合成了3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)。这一结构的最大优势在于其掺杂态聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)表现出良好的稳定性, 即使在高湿度下也展现出优异的稳定性, 这为PEDOT后续的改性和应用打下了坚实基础。研究者引入水溶性聚电解质聚(苯乙烯磺酸)(PSS)进行聚合, 形成了聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)水性分散体。其中, PEDOT起电子导电作用, 处于氧化态且带正电, 对阴离子聚合物PSS为抗衡离子, 带负电, 与PEDOT之间存在库仑相互作用, 辅助PEDOT分散在溶液中。此外, PSS的分子量通常远大于PEDOT(100倍左右), 且PSS与PEDOT的质量比大于2.5, 这些使得PSS可有效辅助PEDOT均匀分散在水溶液中<sup>[1,2]</sup>。该PEDOT:PSS复合配方兼具优异溶液加工性、高稳定性和高电导率, 是目

前最成功的商业化导电聚合物。PEDOT:PSS具有以下优点: (1) 水分散液具有优异的溶液加工性, 可兼容旋涂、喷墨打印、狭缝涂布以及刮涂等溶液加工工艺; (2) 光学透过性佳, 厚度为100 nm的薄膜在可见光区域的透过率可达90%; (3) 电导率高且可调范围广, 通过调控组分比例、添加改性剂或优化后处理工艺, 其薄膜电导率可在 $10^{-4}$ ~ $10^4$  S/cm内可调, 最高电导率可以达到15000 S/cm<sup>[3]</sup>; (4) 离子电导率高, 可以达到1 S/cm<sup>[4,5]</sup>; (5) 功函数高, 范围为5.0 eV左右, 利于与其他功能层形成良好的能级匹配以收集空穴; (6) 具备可逆的氧化还原性, PEDOT可经化学或者电化学作用实现可逆的氧化还原, 进而实现变色或者电导率调控。基于上述优势, 水相PEDOT:PSS在柔性可穿戴器件<sup>[6-8]</sup>、生物电子<sup>[9,10]</sup>、储能<sup>[11,12]</sup>等多个领域展现出广阔应用潜力。

水相PEDOT:PSS存在以下本征性缺陷: (1) 强酸性。

**引用格式:** 周先敏, 董馨韵, 戴沁煊, 等. 醇相导电聚合物配方PEDOT:F的合成、性质和应用. 科学通报

Zhou X, Dong X, Dai Q, et al. Alcohol-dispersed conducting polymer PEDOT:F formulation: synthesis, properties, and applications (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/CSB-2025-5957](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5957)

PEDOT:PSS水分散液的pH通常介于1.5~2.5, 呈强酸性, 在与银、铝等金属电极或ZnO等金属氧化物或含胺等易质子化薄膜接触时, 易引发化学腐蚀, 导致界面电阻增大乃至器件整体失效<sup>[13,14]</sup>. (2) 高吸湿性. PSS链段中的磺酸基团亲水性强, 致使PEDOT:PSS薄膜在潮湿环境下易吸水. 这不仅造成其电导率等电学性能显著下降, 还可能因水分子扩散促使相邻功能层发生酸化降解, 从而大幅缩短器件的稳定性和寿命<sup>[15,16]</sup>. (3) 浸润性差. 水的表面张力高达72 mN/m, 而聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等常用柔性基底的表面能较低, 疏水性强, 这导致PEDOT:PSS水溶液在涂布时易发生收缩、团聚等现象, 难以形成均匀、连续的薄膜<sup>[17,18]</sup>. 针对上述问题, 研究人员提出了多种解决方案: (1) 分散液改性. 例如, 通过引入碱性添加剂改善酸性问题, 如添加乙醇胺<sup>[19,20]</sup>, 可在一定程度上中和PEDOT:PSS水分散液的酸性, 但这类添加往往会影响体系的分散稳定性, 并导致电导率下降. 为改善涂布性能, 常需加入流平剂或润湿剂, 然而这些绝缘性助剂的引入同样会降低薄膜的电导率. (2) 替换对阴离子PSS<sup>[21]</sup>. 研究人员采用新型的聚合物对阴离子替代PSS, 进而开发出油相(如甲苯、苯甲醚为溶剂)PEDOT分散体系, 从而从根本上避免酸性腐蚀问题. 另一类方法是通过调控阴离子聚合物中磺酸基团含量, 实现中性水相PEDOT分散液的制备. 总的来说, 尽管上述问题长期受到科研与产业界的共同关注, 仍缺乏一种既能全面解决酸性、吸湿性与成膜性问题, 又能兼顾高电导率、高稳定性及良好工艺兼容性的理想方案.

作者团队采用全氟磺酸离子聚合物(PFSA)作为抗衡离子和分散剂, 替代传统PSS; PFSA在水和乙醇中均具有良好的分散性, 通过“水相合成, 醇相分散”的策略, 成功开发了醇分散PEDOT导电聚合配方PEDOT:F<sup>[22]</sup>. 水相PEDOT:PSS和醇相PEDOT:F的化学结构式如图1(a)和(b)所示. PEDOT:F具有以下优势: (1) 全氟磺酸在醇溶剂中难以电离出氢离子, 分散液无明显酸性; (2) 全氟分子结构赋予其强疏水性, 显著提升了薄膜的湿度稳定性, 有效抑制吸湿问题; (3) 醇类溶剂表面张力较低, 对多数基底浸润性良好, 无需额外添加助剂即可实现均匀涂覆. 因此, 醇相PEDOT:F从根本上解决了传统PEDOT:PSS面临的酸性腐蚀、高吸湿性及成膜性差等关键问题. 基于该体系的有机光伏电池不仅光电转换效率显著提升, 器件稳定性也明显增强. 当前, 醇相PEDOT:F配方已被广泛应用于有机太阳能电池、钙

钛矿太阳能电池、叠层器件、柔性电池及卷对卷印刷电池等领域. PEDOT:F助力实现了全印刷型有机光伏模组, 并且助力刷新当前大面积(204 cm<sup>2</sup>)有机光伏模组的效率记录, 并提升了卷对卷涂布有机光伏器件、硅-聚合物异质结光伏器件、有机-钙钛矿叠层光伏器件的能量转换效率. 本文系统综述了醇相PEDOT:F的合成机理、性质及其在光伏领域的应用, 最后展望了醇相PEDOT分子设计方向和应用前景.

## 1 醇相PEDOT:F导电聚合物的合成

相比水溶剂, 醇作为分散溶剂具有以下优点: (1) 无明显酸性. 由于酸在乙醇(或甲醇)中的解离常数比在水中低约5个数量级, 因此醇分散液可有效降低酸性. (2) 浸润性高. 短链醇类溶剂的表面张力仅为22~30 mN/m (25℃), 远低于水(72 mN/m). 因此, 在无需流平剂、润湿剂等助剂的情况下, 醇分散液可实现在各种衬底上均匀成膜.

研究人员通过溶剂交换策略对商业化PEDOT:PSS水分散液进行改性制备醇分散PEDOT:PSS. 该方法采用离心、超滤或渗透等手段逐步脱除PEDOT:PSS水溶液中的水分, 加入分散介质逐步转变为醇, 最终获得PEDOT:PSS醇分散液<sup>[23,24]</sup>. 然而, 醇类溶剂介电常数低(如乙醇仅为24.3), 不仅难以有效促进PSS的电离, 也难以与PSS链段中的磺酸基团形成稳定的氢键作用, 导致作为阴离子聚合物的PSS在醇中溶解性极差(常温下溶解度一般低于5 mg/mL). 因此, 单纯依赖溶剂交换策略无法从根本上克服PSS的材料局限性, 制备的产物多为不稳定的醇分散体系或凝胶状沉淀, 难以满足器件加工对分散液均匀性、稳定性的要求.

开发稳定且高性能的PEDOT醇分散液难点在于: (1) 绝大多数磺酸根对阴离子聚合物难溶于醇或者分散于醇; 同时, 对阴离子聚合物在醇类溶剂中电离作用弱, 导致其与PEDOT阳离子的静电作用降低, 加剧相分离, 从而无法形成稳定的醇分散体系. (2) 醇介质中PEDOT的氧化聚合难以实现. 常用的Fe<sup>3+</sup>等氧化剂容易与具有还原性的醇类发生化学反应, 无法有效引发PEDOT单体的氧化聚合, 因此难以在纯醇相中直接合成PEDOT. 基于以上限制, “水相合成, 醇相分散”的策略成为制备PEDOT醇分散液的有效途径.

“水相合成, 醇相分散”策略要求所用对阴离子聚合物在水和醇溶剂中均具有良好的溶解性或者分散性. 与PSS类似, 大多数阴离子聚合物(如聚(乙烯磺酸)

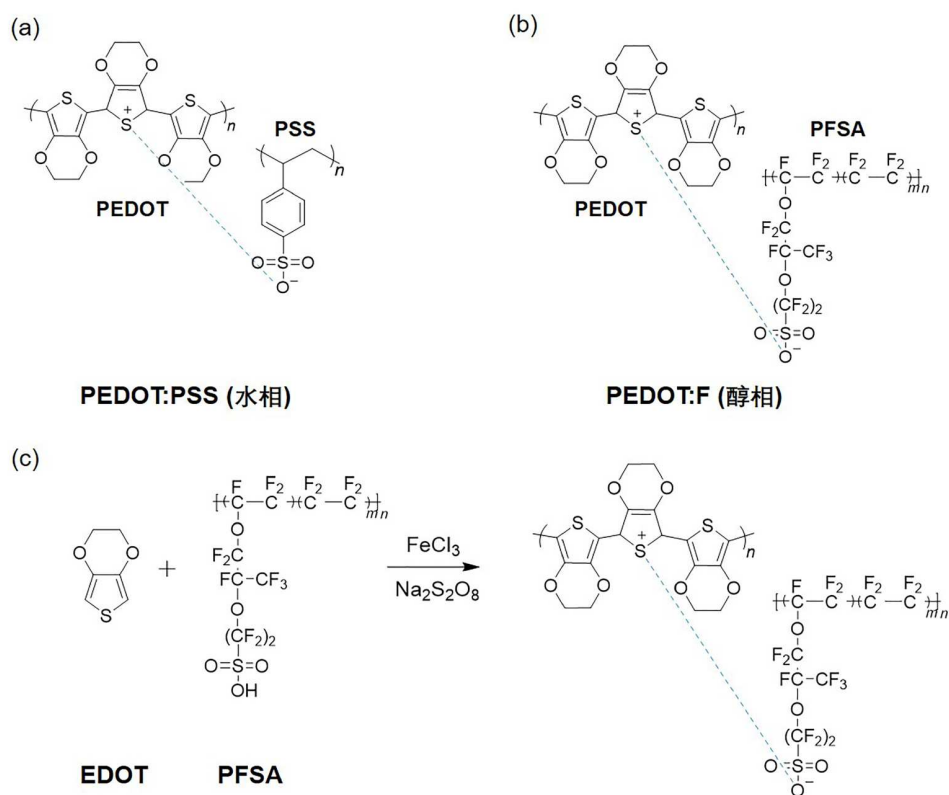


图1 (网络版彩色)(a) PEDOT:PSS和(b) PEDOT:F的化学结构式; (c) PEDOT:F的化学合成路线

Figure 1 (Color online) Chemical structures of (a) PEDOT:PSS and (b) PEDOT:F; (c) chemical synthesis route of PEDOT:F

(PVSA)、聚(4-苯乙烯磺酸-共聚-马来酸)(PSS-co-MA)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)(PAMPS)仅溶于水,不适合用于开发醇分散PEDOT配方<sup>[22]</sup>。全氟磺酸离子聚合物(PFSA)在水和醇溶剂中均具有良好的溶解性。PFSA由疏水的聚四氟乙烯主链与经亲水性磺酸基团修饰的全氟乙烯醚侧链共聚而成,其独特的化学结构赋予其两个特征溶解度参数( $16.71 \sim 17.37 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$ 和 $9.61 \sim 10.08 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$ )。因此,PFSA在水(溶解度大于 $50 \text{ mg/mL}$ )和乙醇(溶解度大于 $20 \text{ mg/mL}$ )中都有较好的溶解<sup>[25]</sup>。同时,PFSA在异丙醇、正丁醇等其他醇类溶剂中也具有良好的溶解性<sup>[22]</sup>。基于上述特性,作者选用PFSA代替PSS作为抗衡离子,通过“水相合成,醇相分散”的策略制备了PEDOT:F醇相分散液,其化学合成路线如图1(c)所示。

与水相PEDOT:PSS导电聚合物的合成机理相同, PEDOT:F在水中的合成为化学氧化聚合,其合成过程如下: (1) 将全氟磺酸离子聚合物(PFSA)分散液分散在水中, 然后加入3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)机械搅拌形成乳液; (2) 加入过硫酸盐或者Fe(III)盐作为氧化剂进

行聚合; (3) 使用阳离子/阴离子交换树脂或半透膜渗析或多次离心分离固液, 对制备的水分散液水洗纯化以去除残留的未反应杂质; (4) 将离心后的固体经强力超声或高压剪切处理可分散在乙醇中。研究还表明, 通过改变PFSA侧链长度和磺酸基团的接枝密度, 同样可实现PEDOT醇分散液, 进一步证实了PFSA类型阴离子聚合物在制备PEDOT醇分散液方面的有效策略<sup>[22]</sup>。分散液的储存稳定性是决定其实际应用前景的关键因素, 其受以下因素影响: PEDOT与PFSA的比例直接影响胶粒表面电荷与空间位阻, 比例失衡易引发聚集或体系重构; 合成过程中氧化剂类型、反应条件、纯化程度及分散溶剂的选择共同影响胶体粒径, 降低粒径尺寸可有效抑制沉降, 使得聚集体系趋于稳定<sup>[26]</sup>。

## 2 醇相PEDOT:F导电聚合物的性质

### 2.1 醇相PEDOT:F酸碱性

由于对阴离子聚合物PFSA在醇类溶剂中电离率低, PEDOT:F醇分散液无明显酸性。ZnO是一种常用的

n型半导体材料,在紫外光区有明显的光学吸收,对酸性敏感,易被酸破坏.如图2(a)所示,当水相PEDOT:PSS分散液旋涂到ZnO薄膜表面,其紫外吸收峰明显减弱甚至消失,表明强酸性环境破坏了ZnO结构(反应为 $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ).当使用醇相PEDOT:F分散液旋涂到ZnO薄膜表面,ZnO薄膜光学吸收未发生明显变化,证明了该醇相分散液酸性较弱,不会腐蚀下层ZnO.因此,醇相PEDOT:F无明显酸性,可有效避免对金属氧化物或有机半导体材料的酸性腐蚀,从而抑制材料光电性能退化,提高光电器件的长期稳定性.

## 2.2 醇相PEDOT:F抗溶剂性

### 2.2.1 疏水性

吸湿性是影响导电聚合物薄膜长期稳定性的核心因素,吸湿性过高会导致薄膜溶胀、电学性能下降,甚至引发相邻功能层的化学腐蚀.因此,降低PEDOT薄膜的吸湿性对器件的长期稳定性也尤为关键. PSS分子链

中的磺酸根具有强亲水性,易与水分子形成氢键网络,同时强酸性极易电离吸水,因此PEDOT:PSS薄膜吸湿性极为显著.与PSS不同,PFSA含有大量的氟碳链段,疏水性显著提升.氟原子的电负性高,不易与水分子形成氢键<sup>[27]</sup>,因此, PEDOT:F薄膜本身具有优异的疏水性.如图2(b)所示,将涂布制备的PEDOT:PSS和PEDOT:F厚膜直接放置在盛满水的培养皿中, PEDOT:F在水中浸泡7天后仍保持完整,而PEDOT:PSS浸泡30 s后即吸水膨胀破碎.该结果直观证明PEDOT:F不易吸水,具有较强的抗湿能力和稳定的薄膜形态,从而有助于提升器件在潮湿环境下的长期稳定性.

### 2.2.2 抗醇溶剂性

PEDOT:F薄膜对其他溶剂也具有优异的抗溶剂性能.如图2(c)所示,埃朗根-纽伦堡大学Egelhaaf团队通过在PEDOT:F薄膜上层刮涂异丙醇相AgNWs电极制备有机太阳能电池器件,结果显示该器件具有优异的稳定性:经120℃加热2 h及太阳光光照200 h后,仍能保

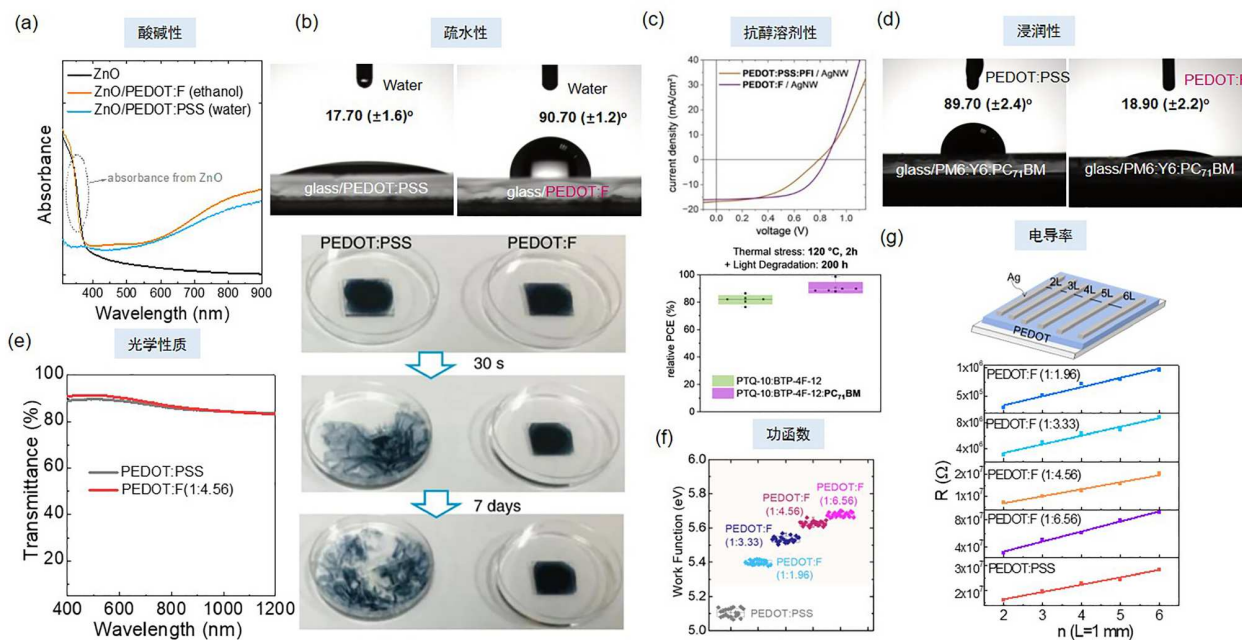


**图 2** 醇相PEDOT:F导电聚合物的性质<sup>[22]</sup>. (a) 在氧化锌及氧化锌上涂布水相PEDOT:PSS、醇相PEDOT:F后的薄膜吸收光谱; (b) 水在PEDOT:PSS、PEDOT:F薄膜表面的接触角及将这两种薄膜浸入水中不同时间后的光学照片; (c) 在PEDOT:F薄膜上层刮涂AgNWs异丙醇溶液电极的有机太阳能电池器件电压-电流特性曲线(上图)和光照稳定性(下图)<sup>[28]</sup>; (d) 水相PEDOT:PSS及醇相PEDOT:F在活性层表面的接触角; (e) PEDOT:PSS、PEDOT:F薄膜透过光谱; (f) PEDOT:PSS、PEDOT:F薄膜功函数; (g) 上图为PEDOT:PSS和PEDOT:F薄膜电导率测试模型示意图, 下图为PEDOT:F和PEDOT:PSS薄膜测试电阻与样品宽度的关系图

**Figure 2** Properties of alcohol-dispersed PEDOT:F conducting polymer<sup>[22]</sup>. (a) Absorbance spectra of ZnO before and after coating aqueous PEDOT:PSS and alcohol-dispersed PEDOT:F; (b) contact angles of water droplets on PEDOT:PSS and PEDOT:F films and pictures of the films immersed into water; (c)  $J$ - $V$  curves (top) and light stability (bottom) of organic solar cells with AgNWs isopropanol solution electrodes blade-coated on top of PEDOT:F films<sup>[28]</sup>; (d) contact angles of aqueous PEDOT:PSS and alcohol-dispersed PEDOT:F on active layers; (e) transmittance spectra and (f) work functions of PEDOT:PSS and PEDOT:F films; (g) schematic structure of conductivity measurement (top), and resistance of films as a function of measure channel length (bottom) for PEDOT:PSS and PEDOT:F films

持90%的初始效率,证明PEDOT:F对上层醇溶剂具有良好阻挡性能<sup>[28]</sup>。为进一步提升PEDOT:F薄膜的抗溶剂渗透性能,作者采用交联的策略,利用PFSA上的磺酸基与交联剂聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDE)中的羟基之间的化学交联反应,进一步增强了醇分散PEDOT:F薄膜的抗溶剂性能<sup>[29]</sup>。因此, PEDOT:F醇相分散液可广泛应用于全溶液加工光电子领域。

### 2.3 醇相PEDOT:F浸润性

浸润性是实现器件高性能的关键因素,浸润性低会导致薄膜成膜均匀性变差、界面接触电阻升高,还会引发层间空隙与缺陷,最终造成器件性能降低,在大面积加工器件中这一问题尤为严重。

乙醇的表面张力仅为22~23 mN/m(25℃),远低于水(72 mN/m)。此外, PFSA分子中的氟碳链段具有一定疏水性,可通过调节其比例实现分散液的表面能调节。醇溶剂的特性与PFSA的分子结构共同决定了PEDOT:F溶液优异的浸润性能。如图2(d)所示,醇相PEDOT:F分散液在疏水的半导体活性层上的接触角为18.9°,而水相PEDOT:PSS活性层上的接触角高达89.7°,前者可自发铺展形成连续、致密的薄膜,避免了水分散液因收缩团聚导致的薄膜不均匀、表/界面缺陷等问题。这表明PEDOT:F醇分散液在疏水表面具有较好的浸润性,易于加工成膜,可通过调节PFSA的比例实现其在不同表面能基底上的成膜。此外,醇分散液浸润性的提升,可避免使用流平剂、润湿剂等助剂,减少添加绝缘物质的电学性能损失。

### 2.4 醇相PEDOT:F光学性质

由于聚合物对阴离子PFSA在可见光区无特征吸收, PEDOT:F薄膜的光学吸收特性主要取决于PEDOT部分。PEDOT:F薄膜在可见-近红外区域有明显的光学吸收特征,其主要来源于掺杂态PEDOT中极化子与双极化子的吸收带,这一特征与PEDOT:PSS薄膜相似。不同比例的PEDOT:F在光学吸收行为的差异主要源于PEDOT掺杂度的变化,其掺杂率通常在30%左右,与PEDOT:PSS体系相近。如图2(e)所示, PEDOT:F(1:4.56)在可见光区域(400~780 nm)的平均透光率为85%~90%,与PEDOT:PSS(AI4083)的光学透过率水平相当。

PEDOT:F的光学特性可通过化学掺杂、电化学掺杂及后处理等方式灵活调控。例如,加入胺类碱性添加剂可使PEDOT发生去掺杂,此时极化子吸收特性消失,

同时出现本征态PEDOT的吸收峰,薄膜颜色从透明变为深蓝色。该去掺杂后的薄膜在氧化性物质或电化学氧化的作用下可实现再次掺杂,恢复其高透明状态。这种可逆、可调的光学性质使PEDOT:F在电致变色器件、光学传感等领域具有广泛的应用前景。

### 2.5 醇相PEDOT:F电学性质

#### 2.5.1 功函数

功函数是表征材料表面电子逃逸难易程度的关键参数,在光电器件中直接决定界面能级对齐与电荷传输效率。对PEDOT:F等溶液加工功能层而言,可控的功函数是实现高效、稳定器件的重要设计维度之一。醇分散的PEDOT:F含有C-F偶极结构,因此体系具有较高的功函数。通过调控EDOT与PFSA的摩尔比,可对PEDOT:F的性质进行有效调节。随着抗衡离子(PFSA)比例的增加, PEDOT:F薄膜的功函数相应升高,可在5.4~5.7 eV范围内连续调控(图2(f)),均高于商用的水相PEDOT:PSS(AI 4083)导电聚合物(约5.0~5.2 eV)。醇相PEDOT:F中抗衡离子比例越高, C-F键在表面覆盖的密度越大,有助于在半导体界面处形成向上的能带弯曲并建立欧姆接触,从而实现高效率的空穴收集。

#### 2.5.2 电导率

依据电导率公式 $\sigma = ne\mu$ (其中 $\mu$ 为载流子迁移率,  $n$ 为自由载流子浓度,  $e$ 为单位电荷), PEDOT薄膜的电导率受掺杂浓度与薄膜的纳米形貌(如PEDOT链有序堆积程度及绝缘性掺杂剂尺寸)共同调控。与水相PEDOT:PSS相似,通过调控PEDOT与绝缘性对阴离子PFSA的比例,可实现醇相PEDOT:F电导率的调控。如图2(g)所示, PEDOT:F薄膜的电导率随着聚合物对阴离子PFSA比例的上升而逐渐下降,当二者摩尔比例从1:1.96调整至1:6.56时,薄膜电导率从 $6.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 降至 $6.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。其中,比例在1:3.33~1:4.56的PEDOT:F,其电导率与商业化水相PEDOT:PSS(AI 4083)相当。导电聚合物的电学性质决定了其应用场景,因此醇相PEDOT:F可全面覆盖低电导率水相PEDOT:PSS的应用领域,如抗静电涂层、光电子器件(有机/钙钛矿光伏、OLED发光)中的空穴传输层。

然而,醇相PEDOT:F的电导率目前仍主要处于 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 范围,离高电导率PEDOT:PSS(水相,  $1000 \text{ S/cm}$ )仍有多数量级的差距,这限制了其在高电导率场景下的应用(如印刷电极、高功率器件)。从材料结构与组成角度分析,其电导率提升主要面临以下几

方面瓶颈: (1) 绝缘性PFSA占比过高. PFSA中磺酸根基团密度有限, 为维持电荷平衡, 需引入较高比例的绝缘性全氟碳链, 限制了其电导率. (2) PEDOT链有序性不足. PFSA的空间位阻效应及醇溶剂的快速挥发可能抑制PEDOT链的自组装, 导致载流子迁移率偏低. 为突破电导率瓶颈, 未来可从以下方面展开研究: (1) 分子设计. 开发高磺酸根密度的新型全氟对阴离子, 或对EDOT进行功能化修饰以增强链间有序性. (2) 复合策略. 与高电导PEDOT:PSS共混, 或引入碳纳米材料构建混合导电网络. 目前, 通过“二合一电极”策略将醇相PEDOT:F与乙醇相PEDOT:PSS复合, 已成功实现电导率达 $529.6 \pm 16.3$  S/cm的印刷电极, 为大面积全印刷光伏模组提供了可行的材料方案<sup>[18]</sup>.

## 2.6 醇相PEDOT:F机械柔性

导电聚合物具有高分子天然机械柔性的特点, 在现今的光伏/储能以及未来的热电/生物电子等柔性电子领域具有广阔的应用前景. 然而, 优异的机械柔性(诸如弯曲、折叠和拉伸)需要高分子链“无序自由”, 受力时易于延展; 而导电性则需要分子链“整齐排列”且具有高结晶度. 这一分子层面的天然矛盾使得导电聚合物的力学和电学综合性能调控复杂.

在柔性光电器件中, 界面之间的机械结合强度是影响器件整体力学稳定性的关键因素. 上述接触角测试结果表明, PEDOT:F在常见非富勒烯活性层(如PM6:Y6、PM6:BTP-eC9等)表面可形成连续、致密的薄膜. 研究人员已经初步探究了PEDOT:F在柔性可拉伸光伏器件中的性能, 并实现了目前反式结构可拉伸有机太阳能电池的最高效率之一(在2.1.2中介绍)<sup>[30]</sup>. 然而, PEDOT:F中PFSA链段的全氟碳结构单元与非富勒烯活性层之间无明显分子相互作用, 在动态机械应力下易引发界面分层风险. 为进一步提升其机械性能, 未来可设计PEDOT:F薄膜与活性层薄膜之间的界面相互作用增强策略, 如引入黏附性聚氨酯超薄层, 在保证电学性能的同时, 有望进一步提高界面在动态形变下的机械耐久性, 从而推动高性能柔性光电器件的发展.

## 3 醇相PEDOT:F导电聚合物的应用

### 3.1 有机光伏器件

有机太阳能电池因其成本低、质轻以及可溶液加工的优点, 在光伏建筑一体化、可穿戴电子设备等领

域展露出独特商业化应用潜力. 有机太阳能电池的结构由阳极、空穴传输层、光活性层、电子传输层和阴极组成. 其中, 空穴传输层作为连接阳极与光活性层的关键功能层, 承担界面匹配、高效电荷分离与传输以及提升器件稳定性的重要作用, 直接影响电池的效率与寿命. 水相PEDOT:PSS是目前应用最为广泛的可印刷空穴传输层材料, 目前实验室小面积高性能器件均采用其作为空穴传输层. 然而, PEDOT:PSS易腐蚀ITO、AgNWs、Ag等电极, 同时其高吸湿性易导致界面及光活性层退化, 严重制约了电池的长期稳定性. 此外, PEDOT:PSS与目前高效非富勒烯光活性层存在润湿性差、能级失配等问题<sup>[31]</sup>, 将其应用于反式有机光伏器件的空穴传输层或电极时会导致开路电压和填充因子降低, 从而显著降低器件整体效率.  $\text{MoO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 等高功函的金属氧化物可通过纳米颗粒或溶胶-凝胶前驱体形式分散于醇类溶剂中用于可印刷的空穴传输层. 这类醇相氧化物材料电学性能(如电导率、功函数)和光学带隙与金属阳离子价态、表面态密切相关. 高价态金属阳离子氧化性强, 易与醇发生氧化还原反应, 稳定性不足; 低价态金属阳离子寄生吸收强, 导致器件电流及效率降低. 因此, 醇相加工型高功函金属氧化物对于实现高效率有机光伏器件仍然具有挑战<sup>[32,33]</sup>. 醇相PEDOT:F导电聚合物材料目前在有机太阳能电池领域的应用最为成熟且广泛. 该材料凭借其与大面积工艺的良好兼容性及应用潜力, 已成为推动大面积有机光伏器件产业化进程的关键空穴传输层材料.

#### 3.1.1 刚性有机光伏器件

如图3(a-d)所示, 醇相PEDOT:F在有机光伏电池中具有优异的普适性, 能够与多种有机光伏活性层(富勒烯/非富勒烯受体、深/浅能级给体)及不同器件结构(反式/正式结构)相兼容, 促进空穴提取, 从而实现高填充因子和高开路电压. 无论是在富勒烯体系(如P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT能级为-5.0 eV)还是非富勒烯体系(如PM6:BTP-eC9, PM6能级为-5.5 eV), PEDOT:F均能实现与传统蒸镀 $\text{MoO}_3$ 空穴传输层相当的器件性能. 在反式结构中, 以醇相PEDOT:F取代水相PEDOT:PSS作为阳极界面层, 器件效率从12.3%显著提升至16.4%. 此外, 醇相PEDOT:F展示出优异的厚度和温度不敏感性, 在15~65 nm的膜厚范围以及室温100℃热处理条件下, 器件性能基本保持稳定, 这说明其在大面积加工工艺中具有良好的兼容性. 进一步地, 华中科技大学Jiang等

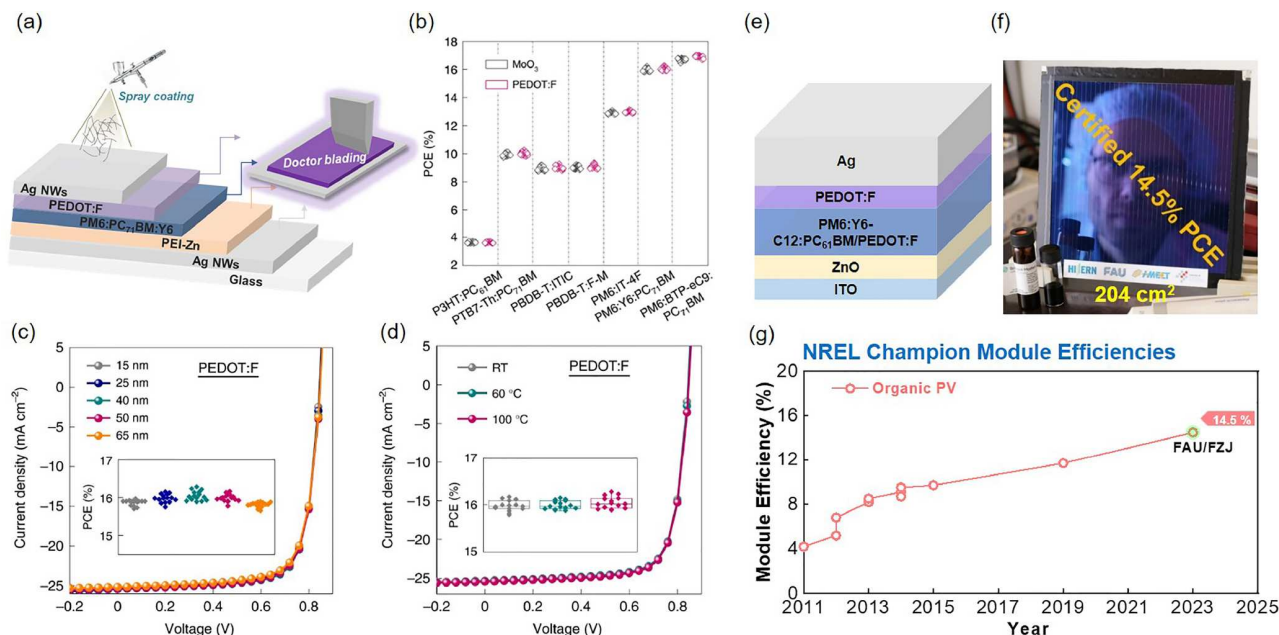


**图 3** 醇相PEDOT:F导电聚合物在刚性有机光伏器件中的应用。(a~d) 全印刷有机太阳能电池应用<sup>[22]</sup>。(a) 器件结构; (b) PEDOT:F在不同有机光活性层器件中的普适性; (c) 不同厚度和(d) 退火温度的PEDOT:F的器件性能对比。(e, f) 大面积有机太阳能电池模组应用<sup>[28]</sup>。(e) 器件结构; (f) 模组实物图。(g) NREL有机太阳能电池模组效率记录图

**Figure 3** Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in rigid organic photovoltaic devices. (a~d) Applications in fully-printed organic solar cells<sup>[22]</sup>. (a) device structure; (b) universality of PEDOT:F in devices with different organic photoactive layers; performance of organic solar cells based on PEDOT:F with (c) different thicknesses and (d) different annealing temperatures. (e, f) Applications in large-area organic solar cell modules<sup>[28]</sup>. (e) device structure; (f) optical image of the module. (g) NREL efficiency record chart of organic solar cell modules

人通过刮刀涂布醇相PEDOT:F和喷涂AgNWs溶液电极制备全印刷有机太阳能电池模组, 实现13.07%的能量转换效率(有效面积为12.2 cm<sup>2</sup>), 为当时报道全印刷有机太阳能电池中的最高效率<sup>[22]</sup>。为进一步放大面积, 埃尔朗根-纽伦堡大学Distler等人开发了集成加速度的刮刀涂布工艺来解决在涂布大膜时因溶液储量减少而导致的膜厚不均匀问题。如图3(e, f)所示, 该团队通过刮刀涂布醇相PEDOT:F作为空穴传输层, 制备了基于PM6:Y6-C12:PC<sub>61</sub>BM的刚性有机光伏模组, 其有效面积为204 cm<sup>2</sup>, 认证效率为14.5%, 刷新了美国可再生能源国家实验室(NREL)制订的模组效率纪录表<sup>[34]</sup>(如图3(g)所示)。此外, 该团队优化空气涂布PEDOT:F的参数, 在涂布前对基底进行加热(45°C), 这有助于控制成膜均匀性; 并且探究了醇相PEDOT:F和AgNWs溶液电极的适配性, 通过刮刀涂布工艺制备了刚性全印刷半透明太阳能电池模组, 其功率转换效率为10.77%(有效面积为10.17 cm<sup>2</sup>)<sup>[28]</sup>。在半透明有机太阳能电池的智能窗户应用中, PEDOT:F因可见光波段光学透过性优异, 被Cheng等人用作空穴传输层, 搭配PM6:BTP-eC9活性

层, 成功实现50.7%的高平均可见光透射率(AVT)与5.29%的光电转换效率(PCE), 适配窗户采光与发电双重需求<sup>[35]</sup>。

目前, 醇相PEDOT:F的薄膜电导率处于10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>量级, 能够完全覆盖传统水相PEDOT:PSS在低电导率应用场景下的性能需求。然而, 受限于当前的导电性能瓶颈, 可印刷的醇相PEDOT:F的应用范围难以拓展至对电导率要求更高的电极领域。针对醇相PEDOT:F难以满足高电导率电极应用需求的问题, 研究人员采用高电导率的PEDOT:PSS与其复合的策略, 最终开发出性能达标的高电导率电极。如图4(a~c)所示, Wei等人将PEDOT:PSS转移印刷到PEDOT:F上, 获得电导率为550 S cm<sup>-1</sup>的PEDOT:F/PEDOT:PSS聚合物顶电极, 并基于PM6:Y6:PC<sub>71</sub>BM活性层制备了功率转换效率为12.46%的小面积有机太阳能电池<sup>[36]</sup>。如图4(d~g)所示, Dong等人则将醇相PEDOT:F作为添加剂加入他们开发的醇相e-PEDOT:PSS溶液中, 获得了兼具高功函数、高电导率的醇相“二合一电极”配方。基于刚性ITO底电极制备了能量转换效率为12.80%的半透明有机太阳能

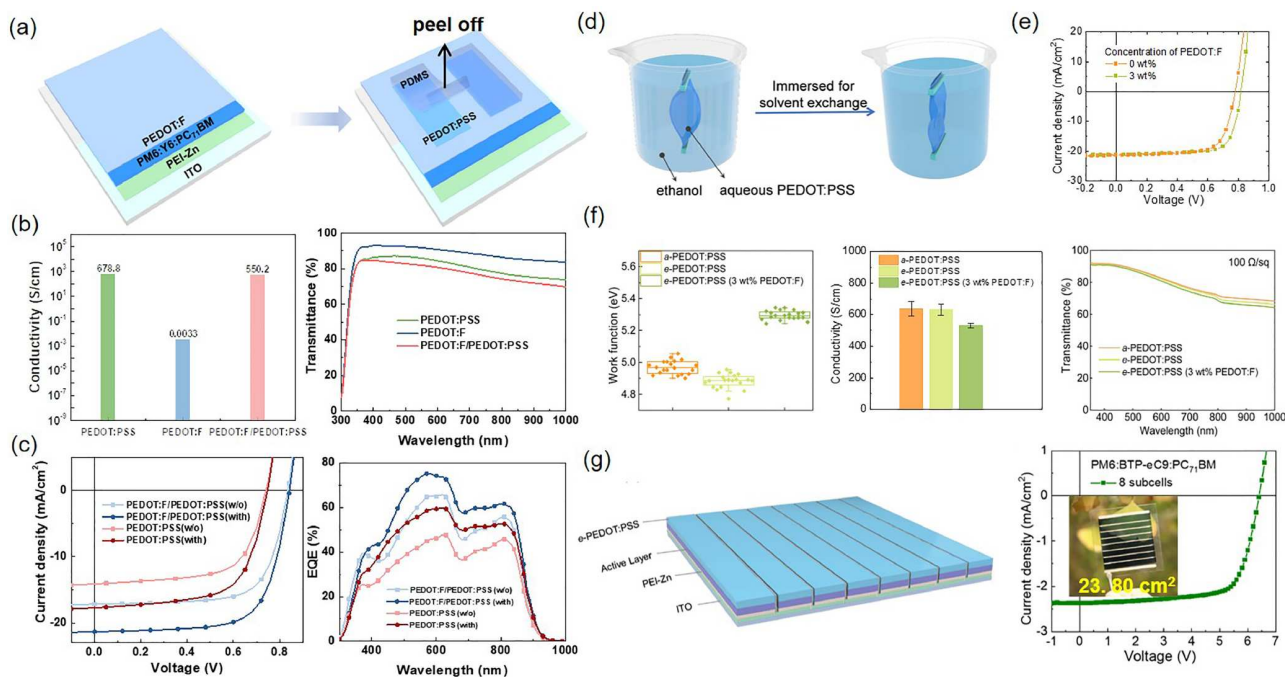


**图 4** 高电导率的PEDOT:PSS与醇相PEDOT:F的复合电极在刚性有机光伏器件中的应用。(a~c) PEDOT:F/PEDOT:PSS转印电极在有机太阳能电池中的应用<sup>[36]</sup>。(a) PEDOT:F/PEDOT:PSS顶电极的制备工艺示意图, (b) PEDOT:F/PEDOT:PSS的电学性质和光学性质, (c) 对应有有机太阳能电池的器件性能; (d~g) e-PEDOT:PSS在有机太阳能电池中的应用<sup>[18]</sup>。(d) e-PEDOT:PSS电极的制备工艺示意图; (e) e-PEDOT:PSS电极的配方优化, (f) e-PEDOT:PSS电极的电学性质和光学性质, (g) 有机太阳能电池模组结构图和器件性能

**Figure 4** Application of composite electrodes based on highly conductive PEDOT:PSS and alcohol-dispersed PEDOT:F in rigid organic photovoltaic devices. (a~c) Applications of PEDOT:F/PEDOT:PSS transfer electrodes in organic solar cells<sup>[36]</sup>: (a) schematic diagram of preparation process for PEDOT:F/PEDOT:PSS top electrodes, (b) electrical and optical properties of PEDOT:F/PEDOT:PSS, (c) device performance of organic solar cells; (d~g) Applications of e-PEDOT:PSS in organic solar cells<sup>[18]</sup>: (d) schematic diagram of preparation process for e-PEDOT:PSS electrodes, (e) formulation optimization of e-PEDOT:PSS electrodes, (f) electrical and optical properties of e-PEDOT:PSS electrodes, (g) module structure diagram and device performance of organic solar cells

电池, 为当时已报道采用一体化溶液电极的有机太阳能电池中的最高效率。此外, 他们通过刮刀涂布的工艺实现了功率转换效率为10.94%的刚性模组(有效面积为23.8 cm<sup>2</sup>)<sup>[18]</sup>。醇相PEDOT:F与高电导率PEDOT:PSS复合, 能够突破自身电导率瓶颈, 实现高电导率溶液电极应用, 为全印刷的光电器件提供了电极的解决方案。

### 3.1.2 柔性有机光伏器件

光伏器件的轻量化、机械柔性及溶液可加工特性, 在柔性供能领域极具应用潜力。在柔性模组的研发与应用中, 为了避免上层电极溶剂对下层PEDOT:F薄膜的溶解对器件性能造成的不利影响, Xie等人采用溶液电极的工艺在其上层转印AgNWs-PEDOT:PSS电极, 规避了溶剂对PEDOT:F空穴传输层薄膜的影响, 实现了有效面积为21 cm<sup>2</sup>的基于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性基底的模组制备, 其功率转换效率为12.3% (图5(a))<sup>[37]</sup>。此外, 为进一步提升PEDOT:F薄膜的抗溶

剂性, 如图5(b)所示, Wei等人又对其进行交联改性以增强膜自身抗溶剂渗透能力, 并采用常规旋涂AgNWs顶电极的工艺制备了顶入射的柔性有机太阳能电池模组, 功率转换效率为12.38%(有效面积为21.18 cm<sup>2</sup>)<sup>[29]</sup>。Zhou等人优化了大面积有机活性层的刮刀涂布均匀性, 在该团队前期开发的AgNWs-em-PI柔性基底上制备了基于PM6:BTP-eC9:PC<sub>71</sub>BM的模组。该模组有效面积达64.19 cm<sup>2</sup>, 功率转换效率达到14.07%, 实现了当前有效面积大于50 cm<sup>2</sup>的柔性模组中最高效率 (图5(c))<sup>[38]</sup>。

澳大利亚联邦科学与工业研究组织的Vak等人探究了醇相PEDOT:F导电聚合物作为空穴传输层在卷对卷(R2R)规模化制备中界面传输层的兼容性与工艺适配问题。高功函数的PEDOT:F能有效匹配活性层与顶电极的能级, 减少空穴传输过程中的能级势垒, 研究表明其与活性层具有优异的界面兼容性, 是其最终实现

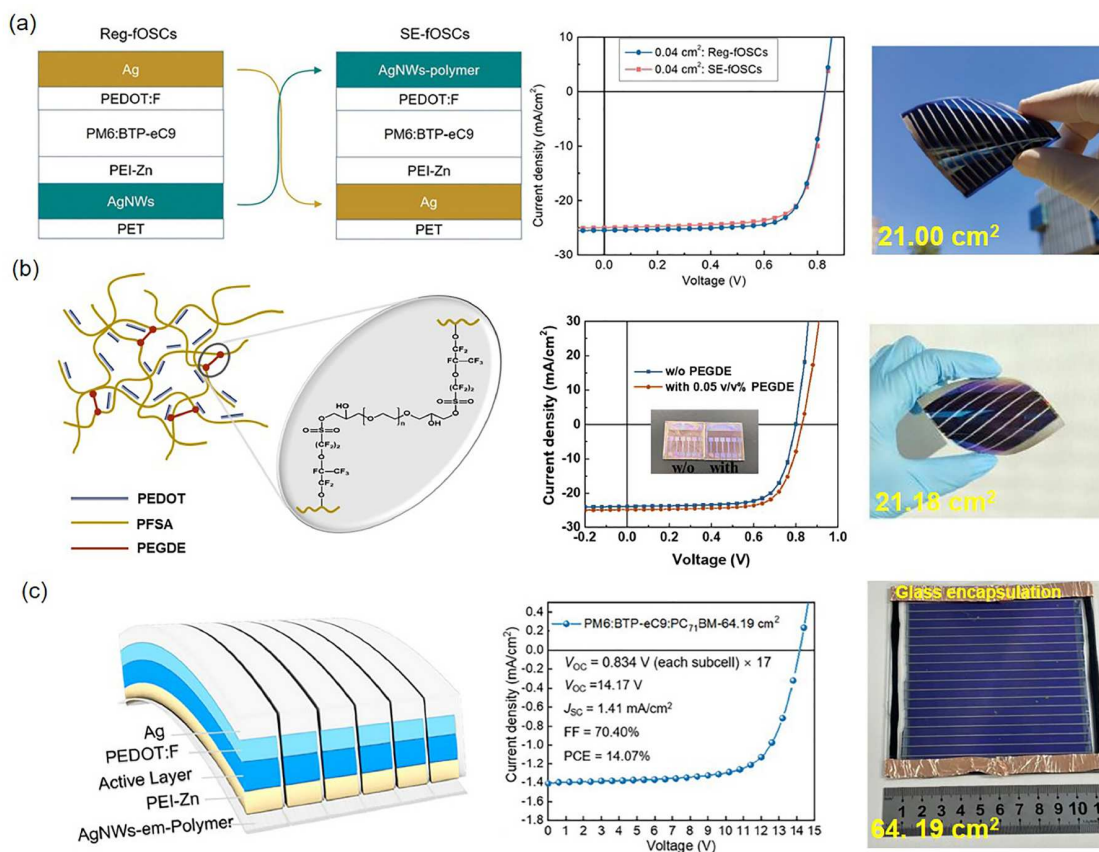


**图 5** 醇相PEDOT:F导电聚合物在柔性有机光伏器件中的应用。(a) 基于PET柔性基底的有机光伏模组的结构图、单节器件光电性能和模组实物图<sup>[37]</sup>；(b) 交联PEDOT:F在基于PET柔性基底的有机光伏模组中的应用：交联PEDOT:F示意图、单节器件光电性能和模组实物图<sup>[29]</sup>；(c) 基于AgNWs-em-PI柔性基底的有机光伏模组结构图、模组器件性能和实物图<sup>[38]</sup>

**Figure 5** Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in flexible organic photovoltaic devices. (a) Structure diagram, photovoltaic performance of single device and physical diagram of organic photovoltaic module based on PET flexible substrate<sup>[37]</sup>; (b) application of cross-linked PEDOT:F in organic photovoltaic module based on PET flexible substrate: schematic diagram of cross-linked PEDOT:F, photovoltaic performance of single device and module picture<sup>[29]</sup>; (c) structure diagram, device performance and module picture based on AgNWs-em-PI flexible substrate<sup>[38]</sup>

11.8%全R2R制备有机太阳能电池世界纪录效率的关键因素之一(此前文献最高为5.6%，该团队前期工作为9.35%)<sup>[39]</sup>。该研究采用R2R工艺制备柔性全印刷有机太阳能电池器件，如图6(a~c)所示。在该研究中，PEDOT:F采用与卷对卷生产完全兼容的狭缝式挤出涂布工艺：原液以1:1体积比用异丙醇稀释，在空气环境中溶液以30  $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率供料，涂布速度为30 cm/min，随后涂布顶部电极材料(S315)，然后两层一同进行100°C、30 s的热退火。工艺关键是与后续电极层采用“湿压湿”连续涂布集成，实现了界面优化与流程简化。

在柔性光伏中，实现可拉伸的器件功能可使其适配于可穿戴电子、柔性能源等应用场景，也是有机光伏领域的重要发展方向。然而，传统界面传输层材料的

机械性能差，例如水相PEDOT:PSS空穴传输层在拉伸过程中会破裂导致器件性能下降<sup>[40]</sup>。为提升柔性器件的机械性能，如图6(d, e)所示，天津大学Wang等人通过引入醇相PEDOT:F空穴传输层，结合该团队研发的电子传输层QBr-PEI-50的协同作用，基于PM6:FDA-m-TAT活性层制备了高性能有机太阳能电池，其能量转换效率为14.01%，这是目前反式结构可拉伸有机太阳能电池的最高效率之一。此外，其具有良好的机械稳定性，在21%应变下仍能保持80%的初始效率，并在500次20%应变循环后其初始效率保留率约70%<sup>[30]</sup>。

以上研究成果充分表明，醇相PEDOT:F的涂布参数可调范围大且其具有良好的电荷传输特性，有望推动实现高效率全印刷有机光伏器件卷对卷量产。

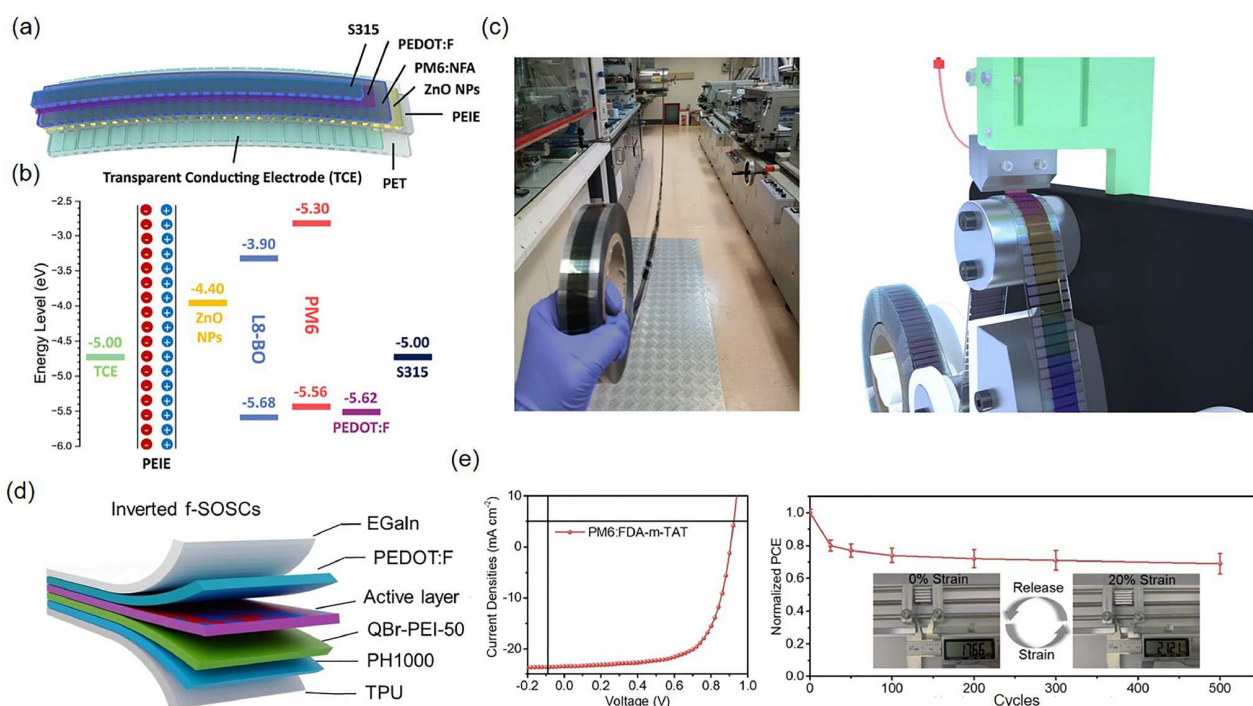


图6 (a~c) 醇相PEDOT:F导电聚合物在高通量R2R生产柔性有机光伏器件中的应用<sup>[39]</sup>: (a) 器件结构图; (b) 器件各功能层的能级图; (c) 基于高通量R2R生产的柔性有机太阳能电池实物图和工艺示意图。 (d, e) 醇相PEDOT:F导电聚合物在可拉伸柔性有机太阳能电池中的应用<sup>[30]</sup>: (d) 器件结构图; (e) 可拉伸器件的光电和机械性能

**Figure 6** (a~c) Applications of alcohol-dispersed PEDOT:F in high-throughput R2R production of flexible organic photovoltaic devices<sup>[39]</sup>: (a) device structure diagram; (b) energy level diagram of each functional layer of the device; (c) optical image and process schematic diagram of flexible organic solar cells fabricated via high-throughput R2R production. (d, e) Applications of alcohol-dispersible PEDOT:F conductive polymers in stretchable flexible organic solar cells<sup>[30]</sup>: (d) device structure diagram; (e) photovoltaic and mechanical properties of the stretchable device

### 3.2 钙钛矿光伏器件

钙钛矿太阳能电池采用金属卤化物钙钛矿作为吸光层材料。该类材料的化学通式为 $ABX_3$ ，其中A位通常为甲胺( $MA^+$ )、甲脒( $FA^+$ )或 $Cs^+$ 等阳离子，B位为铅( $Pb^{2+}$ )或锡( $Sn^{2+}$ )等二价金属阳离子，X位则为碘( $I^-$ )、氯( $Cl^-$ )或溴( $Br^-$ )等卤素阴离子。得益于制备工艺简便、成本低廉、光电转换效率高以及形态灵活等优势，钙钛矿光伏已成为新能源领域一项具有革命意义的技术方向。在短短十余年间，其实验室效率已从最初的3.8%迅速提升至目前的27%以上，并已逐步迈入产业化阶段，全球范围内已建成多条百兆瓦级中试产线。

钙钛矿太阳能电池在器件结构上与有机太阳能电池类似，其性能与稳定性均高度依赖于空穴传输层的质量。2013年，Guo等人基于PEDOT:PSS空穴传输层首次构筑了p-i-n型平面钙钛矿电池结构，该结构目前已被广泛应用于产业化推进<sup>[41]</sup>。然而，传统水相

PEDOT:PSS高吸湿性、酸性会导致钙钛矿活性层降解，限制了器件的效率和稳定性。基于醇相PEDOT:F的优势，Qin等人在n-i-p结构钙钛矿太阳能电池的活性层与空穴传输层之间引入一层醇相PEDOT:F导电聚合物，PEDOT:F能够在钙钛矿的上表面形成致密的保护层，有效防止水分侵入，保障器件长期稳定性，其在干燥空气环境中储存7680小时后能够维持约92%的初始效率(如图7(a, b)所示)。同时，作为界面修饰层，由于其可以填充晶界并覆盖钙钛矿晶粒表面，有利于载流子的传输，使得填充因子从67.41%提升至79.34%，并实现了24.81%的高能量转换效率<sup>[42]</sup>。

为制备全印刷钙钛矿太阳能电池，研究人员通常选用高导电性与高透光性兼具的AgNWs溶液作为电极材料。然而，在n-i-p型钙钛矿太阳能电池中，AgNWs与空穴传输层Spiro-OMeTAD界面兼容性差，导致电荷提取受阻，进而限制器件效率和稳定性。如图7(c, d)所示，中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所马昌期

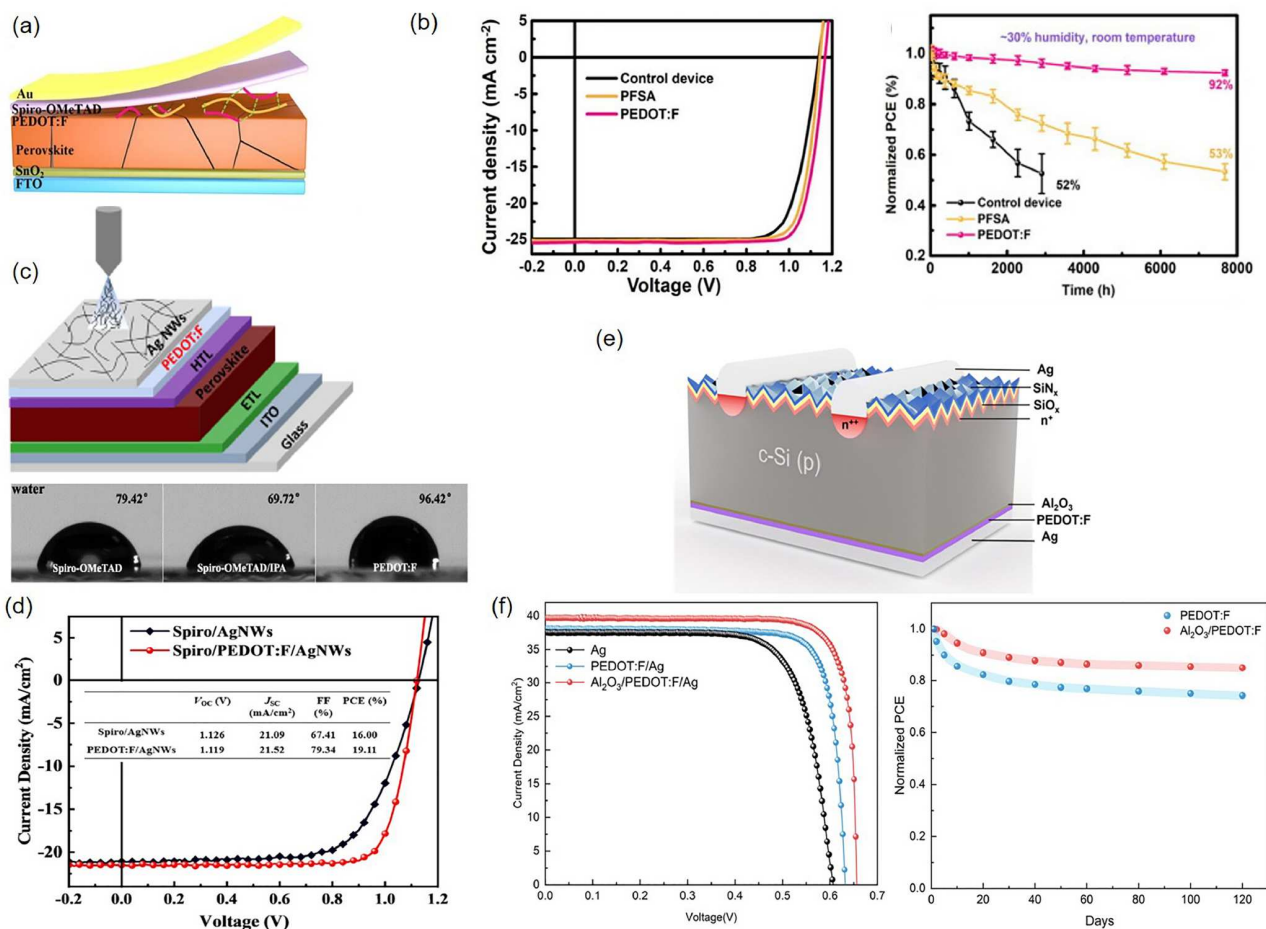


图 7 (a-d) 醇相PEDOT:F导电聚合物在钙钛矿光伏器件中的应用: (a) PEDOT:F在钙钛矿活性层与Spiro-OMeTAD层中间的器件结构图以及 (b) 对应器件光电性能和稳定性<sup>[42]</sup>; (c) PEDOT:F在Spiro-OMeTAD空穴传输层与AgNWs溶液顶电极中间的器件结构图以及(d) 对应器件光电性能与水在Spiro-OMeTAD和PEDOT:F薄膜上的接触角<sup>[43]</sup>. (e, f) 醇相PEDOT:F导电聚合物在硅异质结光伏器件中的应用<sup>[44]</sup>: (e) 器件结构图以及(f) 对应器件光电性能和稳定性

**Figure 7** (a-d) Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in perovskite photovoltaic devices: (a) device structure diagram of PEDOT:F between the perovskite active layer and the Spiro-OMeTAD layer, and (b) corresponding photovoltaic performance and device stability<sup>[42]</sup>; (c) device structure diagram of PEDOT:F between the Spiro-OMeTAD hole transport layer and the AgNWs solution top electrode, and (d) corresponding photovoltaic performance of the device, and contact angles of water on Spiro-OMeTAD and PEDOT:F films<sup>[43]</sup>. (e, f) Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in silicon heterojunction photovoltaic devices<sup>[44]</sup>: (e) device structure diagram and (f) corresponding photovoltaic performance and device stability

等人在界面层Spiro-OMeTAD与电极AgNWs之间引入醇相PEDOT:F导电聚合物中间层。由于PEDOT:F在Spiro-OMeTAD层上具有良好的润湿性, 并且能够促进顶电极和Spiro-OMeTAD之间的电荷传输, 器件获得了19.11%的功率转换效率。相较于Spiro-OMeTAD, PEDOT:F薄膜具有更好疏水性, 这使得器件获得更好的稳定性, 其在最大功率点测试1800小时后, 初始效率保持率从30%提升至64%, 稳定性得到显著提升<sup>[43]</sup>。

### 3.3 硅异质结光伏器件

晶硅太阳能电池是目前产业最成熟的光伏技术。

近年来, 硅异质结太阳能电池通过引入非晶硅等异质材料, 实现良好的界面钝化以抑制载流子复合, 显著提升了器件的光电转换效率, 目前实验室效率已突破27%<sup>[45]</sup>。其中, 硅-有机太阳能电池可以通过溶液法低温制备简化工艺、降低成本, 兼具柔性拓展潜力与场景适配性, 是高效低成本光伏技术的重要发展方向。目前, 可印刷并具有优异表面钝化效果的用于与硅构建异质接触的有机半导体选择较少, 限制了有机-硅异质结电池的发展<sup>[46]</sup>。苏州大学能源与材料创新研究院Yang等人选用高功函数(5.8 eV)、低酸性的醇相PEDOT:F导电聚合物作为空穴选择性接触材料, 实现

了优异的界面接触,并结合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 共同优化界面接触与钝化.他们采用全面积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEDOT:F}/\text{Ag}$ 背接触结构,制备的p型晶体硅太阳能电池实现了21.6%的功率转换效率,创下有机-硅异质结电池效率纪录.此外,器件展示出优异稳定性,暴露在空气中120天后仍保留85%的初始效率<sup>[44]</sup>(如图7(e, f)所示).该研究为晶体硅太阳能电池提供了低成本、高性能的解决方案.

### 3.4 叠层光伏器件

叠层太阳能电池通过堆叠不同带隙的吸光层实现太阳光的分层高效吸收,是突破单结电池理论效率极限(肖克利-奎伊瑟极限)最有前景的技术路径.互连层是实现叠层电池高效工作的保障,它须同时具备好的电学连接、光学透过性以及对相邻层间的有效物理隔离.传统互连层中常依赖真空镀膜技术(如磁控溅射、蒸镀),成本高、能耗大,且在大面积制备上存在瓶颈.此外,常用的氧化钼( $\text{MoO}_x$ )空穴传输层存在稳定性差、易扩散的问题<sup>[47]</sup>,性能受严重制约.可印刷的醇相PEDOT:F导电聚合物可作为互连层中的空穴传输层,为实现叠层太阳能电池的低成本、大面积,以及卷对卷生产提供了材料选择方案.

如图8(a)和(b)所示,在钙钛矿-有机串联太阳能电池的研究中,埃尔朗根-纽伦堡大学Brabec等人用溶液法制备的醇相PEDOT:F替代传统热蒸发 $\text{MoO}_x$ 作为互连层中的空穴传输层,借助PEDOT:F薄膜具有低表面能、疏水的特性,可调控下层Au原子蒸发过程的扩散,使叠层太阳能电池光电流密度提升超 $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ .最终制备的钙钛矿 $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 与有机PM6:L8-BO:BTP-eC9组合的n-i-p型叠层太阳能电池实现了2.23 V的高开路电压以及25.34%的冠军功率,且器件具有优异的稳定性:在氮气氛围中储存4000 h后PCE仅下降2.11%<sup>[48]</sup>.

如图8(c-f)所示,在叠层全有机光伏电池的研究中,Liu等人进一步提出了全溶液制备的PEDOT:F/ $\text{ZnO}$  NPs中间互连层方案.由于其具有良好的电导率( $2.28 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ )、光学透明度(400~900 nm波段透过率为88%~93%)且能保护底层活性层不被溶解,该工作获得的叠层器件光电转换效率达16.61%、填充因子77.2%,在氮气氛围下,LED光照315 h保持85%的初始效率.该互连层方案在三结串联有机太阳能电池均得到有效验证(功率转换效率为14.65%、填充因子79.0%).该全溶液加工的互连层避免了真空沉积工艺,降低了串联有机太阳能电池的制备复杂度和成本,为

串联太阳能电池的规模化生产提供了有效方案<sup>[49]</sup>.

## 4 总结与展望

醇相导电聚合物配方PEDOT:F从分子设计层面出发,解决了传统PEDOT:PSS存在酸性强、润湿性差、易于吸湿的问题.该醇分散液兼具优异的基底浸润性与印刷工艺兼容性,可适配刮刀涂布、喷墨打印、卷对卷等多种溶液加工技术. PEDOT:F已成功应用于有机光伏、钙钛矿光伏、硅异质结光伏及叠层光伏器件,尤其在面积模组、柔性可拉伸器件的全印刷制备中表现突出,推动了光伏器件效率与稳定性的同步提升. PEDOT:F分散液易于常温、常压、大规模制备;另外,其电子导电性能优于传统热蒸发型空穴传输层 $\text{MoO}_x$ ,在大面积激光工艺模组化时有更优的加工匹配度,在未来光伏器件大面积制备中有望成为不可替代的空穴传输材料.

未来,醇相PEDOT导电聚合物的发展可围绕分子结构设计提升电导率与应用拓展方向持续突破:(1) 分子结构设计提升电导率.目前PEDOT:F的电导率离PEDOT:PSS(水相,  $1000\text{ S}/\text{cm}$ )有多个数量级的差距,限制其目前仅能作为空穴传输层应用;当前其电导率提升受限的原因仍是分子层面的限制,与PEDOT:PSS相比,PFSA单位摩尔质量中的磺酸根较少,为实现电荷平衡而引入了更多绝缘的PFSA.解决这一问题应从分子层面出发,一方面开发新型的全氟聚合物对阴离子,其具有高的磺酸根浓度与PEDOT正电荷相作用,在水和醇中需均具有良好的分散性,以实现在低质量百分含量时,该聚合物对阴离子可帮助PEDOT很好地在醇中分散;另一方面对EDOT分子改性,赋予聚合物阳离子在醇中一定的溶解性,降低对对阴离子醇分散的依赖,协同优化醇相导电聚合物分散液的电导率.此外,为了进一步简化合成工艺、降低成本,需开发在醇中高稳定的氧化剂,以实现醇分散液的合成.(2) 拓展应用领域.目前醇相PEDOT:F在光伏领域已经展现出了独特的潜力,未来需要进一步拓展至其他领域.如可应用于固态电容器件中,降低流平剂、表面活性差等助剂的使用,实现多孔电极的填充,提升电容量;其本身疏水性强、酸性弱的优势有利于提升电容器件的稳定性.另外,其在浸润性和稳定性方面的优势使其在柔性显示(如OLED像素驱动层)、生物电子(如柔性传感电极)、能量存储(如超级电容器界面修饰)等领域具有广阔潜力.

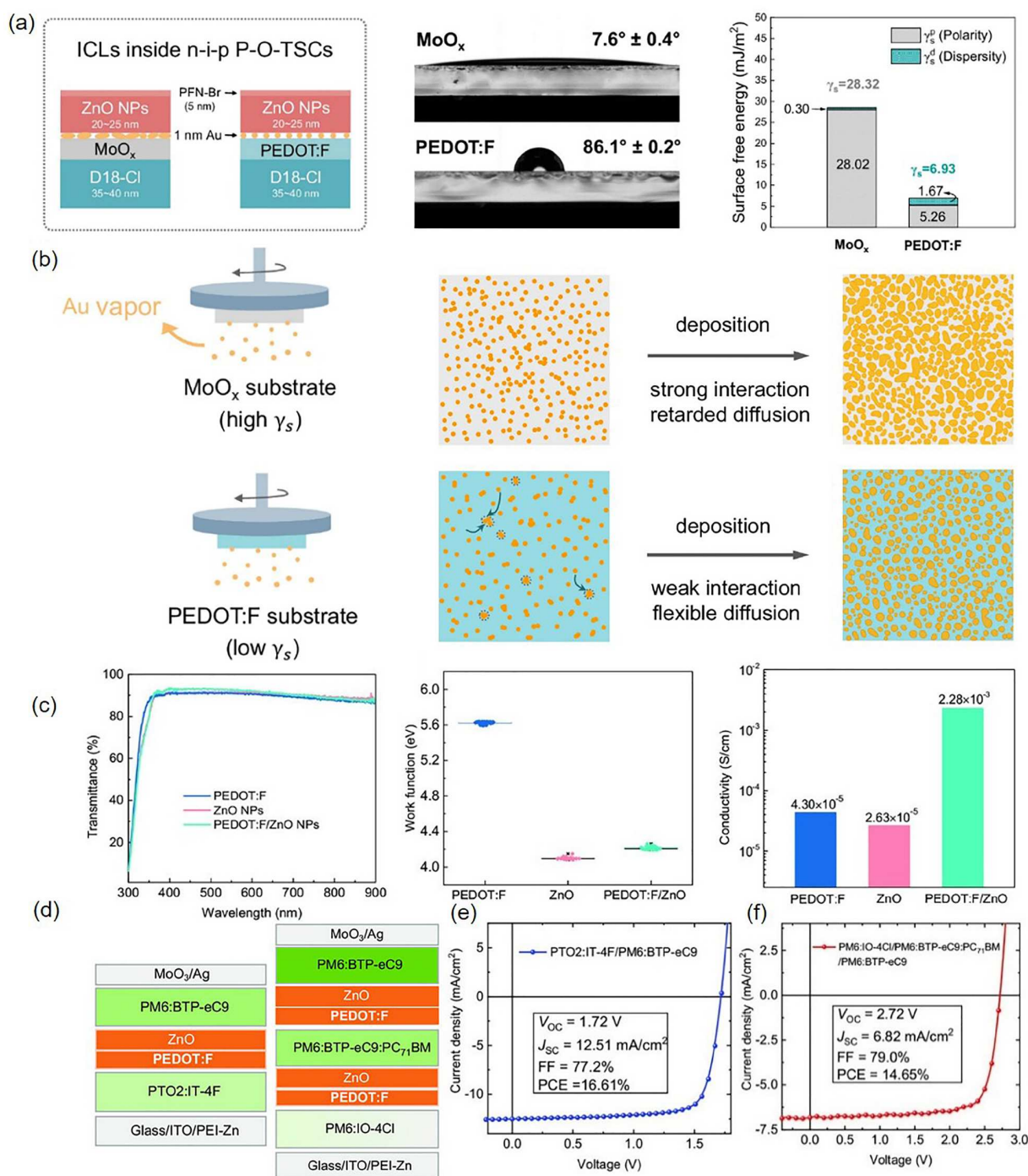


**图 8** (a, b) 醇相PEDOT:F导电聚合物在钙钛矿-有机叠层光伏器件中的应用<sup>[48]</sup>: (a) 互连层的结构图、水在MoO<sub>x</sub>和PEDOT:F薄膜上的接触角和对应薄膜表面能; (b) PEDOT:F薄膜调控上层Au原子蒸发示意图。 (c-f) 醇相 PEDOT:F导电聚合物在有机-有机叠层光伏器件中的应用<sup>[49]</sup>: (c) PEDOT:F/ZnO NPs互连层的光学透射率、功函数和电导率; (d) 两节和三节叠层电池结构图及对应(e) 两节叠层电池和(f) 三节叠层电池的光电性能

**Figure 8** (a, b) Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in perovskite-organic tandem photovoltaic devices<sup>[48]</sup>: (a) structure diagram of the interconnection layer, contact angles of water on MoO<sub>x</sub> and PEDOT:F films, and corresponding surface energy of the films; (b) schematic diagram of PEDOT:F film regulating the evaporation of Au atoms in the upper layer. (c-f) Application of alcohol-dispersed PEDOT:F in organic-organic tandem photovoltaic devices<sup>[49]</sup>: (c) optical transmittance, work function, and electrical conductivity of the PEDOT:F/ZnO NPs interconnection layer; (d) structure diagram of the two-junction and three-junction tandem cells, and corresponding photovoltaic performance of the (e) two-junction tandem cell and (f) three-junction tandem cell

## 参考文献

- 1 Ouyang J. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, 2013, 34: 423–436
- 2 Zhang X, Yang W, Zhang H, et al. PEDOT: PSS: from conductive polymers to sensors. *Nanotechnol Precision Eng*, 2021, 4: 045004
- 3 Qian X, Qiu J, Hu B, et al. Metal-like conductivity in acid-treated PEDOT: PSS films: surpassing 15,000 S/Cm. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 17164–17178
- 4 Rivnay J, Inal S, Collins B A, et al. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat Commun*, 2016, 7: 11287
- 5 Wang H, Ail U, Gabrielsson R, et al. Ionic Seebeck effect in conducting polymers. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500044
- 6 Park S, Heo S W, Lee W, et al. Self-powered ultra-flexible electronics via nano-grating-patterned organic photovoltaics. *Nature*, 2018, 561: 516–521
- 7 Fan X, Nie W, Tsai H, et al. PEDOT: PSS for flexible and stretchable electronics: modifications, strategies, and applications. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900813
- 8 Guo Y, Otley M T, Li M, et al. PEDOT: PSS "wires" printed on textile for wearable electronics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 26998–27005
- 9 Sanchez-Sanchez A, del Agua I, Malliaras G G, et al. Chapter 6 - Conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-based polymers and their applications in bioelectronics. In: Aguilar M R, San Román J, eds. *Smart Polymers and Their Applications (Second Edition)*. Sawston: Woodhead Publishing, 2019. 191–218
- 10 Gkoupidenis P, Schaefer N, Garlan B, et al. Neuromorphic functions in PEDOT: PSS organic electrochemical transistors. *Adv Mater*, 2015, 27: 7176–7180
- 11 Cai G, Darmawan P, Cui M, et al. Highly stable transparent conductive silver grid/PEDOT: PSS electrodes for integrated bifunctional flexible electrochromic supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501882
- 12 Du C, Cheng X, Zhang G, et al. Molecular bonding engineering enables ultra-stable electrochromic energy storage in flexible PEDOT devices. *Adv Mater*, 2026, 38: e16740
- 13 de Jong M P, van IJzendoorn L J, de Voigt M J A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2255–2257
- 14 Kim S, Kim S Y, Chung M H, et al. A one-step roll-to-roll process of stable AgNW/PEDOT: PSS solution using imidazole as a mild base for highly conductive and transparent films: optimizations and mechanisms. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5859–5868
- 15 Lang U, Naujoks N, Dual J. Mechanical characterization of PEDOT: PSS thin films. *Synth Met*, 2009, 159: 473–479
- 16 Bießmann L, Kreuzer L P, Widmann T, et al. Monitoring the swelling behavior of PEDOT: PSS electrodes under high humidity conditions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 9865–9872
- 17 Maisch P, Eisenhofer L M, Tam K C, et al. A generic surfactant-free approach to overcome wetting limitations and its application to improve inkjet-printed P3HT: non-fullerene acceptor PV. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 13215–13224
- 18 Dong X, Zhou X, Liu Y, et al. Two-in-one alcohol-processed PEDOT electrodes produced by solvent exchange for organic solar cells. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 1511–1519
- 19 Wang Z J, Li J W, Zhang D Y, et al. Improving efficiency of inverted perovskite solar cells via ethanolamine-doped PEDOT: PSS as hole transport layer. *Chin Phys B*, 2022, 31: 087802
- 20 Guo B, Yin Q, Zhou J, et al. Semiconductive polymer-doped PEDOT with high work function, conductivity, reversible dispersion, and application in organic solar cells. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 8206–8214
- 21 Jiang Y, Liu T, Zhou Y. Recent advances of synthesis, properties, film fabrication methods, modifications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), and applications in solution-processed photovoltaics. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2006213
- 22 Jiang Y, Dong X, Sun L, et al. An alcohol-dispersed conducting polymer complex for fully printable organic solar cells with improved stability. *Nat Energy*, 2022, 7: 352–359
- 23 Lee J J, Gandla S, Lim B, et al. Alcohol-based highly conductive polymer for conformal nanocoatings on hydrophobic surfaces toward a highly sensitive and stable pressure sensor. *NPG Asia Mater*, 2020, 12: 65
- 24 Charba A, Mumtaz M, Brochon C, et al. Preparation of water-free PEDOT dispersions in the presence of reactive polyisoprene stabilizers. *Langmuir*, 2014, 30: 12474–12482
- 25 Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. *Chem Rev*, 2017, 117: 987–1104
- 26 Zhang Z, Liu X, Luo Q, et al. Morphology of nanometer-sized PEDOT: PSS nanoparticles. *Macromol Rapid Commun*, 2025, 46: 2500045
- 27 Ferrell W H, Kushner D I, Hickner M A. Investigation of polymer–solvent interactions in poly(styrene sulfonate) thin films. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2017, 55: 1365–1372
- 28 Wachsmuth J, Distler A, Liu C, et al. Fully printed and industrially scalable semitransparent organic photovoltaic modules: navigating through

- material and processing constraints. *Sol RRL*, 2023, 7: 2300602
- 29 Wei W X, Zhou X M, Dong X Y, et al. Cross-linking PEDOT:F hole-transporting layer to enhance photovoltaic performance of flexible organic solar cells (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2023, 44: 20230069 [韦晚霞, 周先敏, 董馨韵, 等. 交联PEDOT:F空穴传输层提升柔性有机光伏电池性能的研究. *高等学校化学学报*, 2023, 44: 20230069]
  - 30 Wang C, Xin Y, Gu H, et al. An n-doping cross-linkable quinoidal compound as an electron transport material for fully stretchable inverted organic solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202415440
  - 31 Zhou X, Dong X, Liu Y, et al. Effect of wetting surfactants on the work function of PEDOT:PSS for organic solar cells. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 3766–3772
  - 32 Li X, Xie F, Zhang S, et al. MoO<sub>x</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as hole and electron transport layers through functionalized intercalation in normal and inverted organic optoelectronic devices. *Light Sci Appl*, 2015, 4: e273
  - 33 Hadipour A. Solution-processed room temperature nickel oxide hole transport layer for perovskite solar cells. *Kuwait J Sci*, 2025, 52: 100367
  - 34 Basu R, Gumpert F, Lohbreier J, et al. Large-area organic photovoltaic modules with 14.5% certified world record efficiency. *Joule*, 2024, 8: 970–978
  - 35 Yu H, Chen L, Wang J, et al. Energy-generating smart windows based on reversible metal electrodeposition. *Mater Horiz*, 2026, 13: 2052–2059
  - 36 Wei W, Dong X, Zhou X, et al. Optimizing conducting polymer top electrodes for nonfullerene organic solar cells. *Adv Mater Inter*, 2022, 9: 2201427
  - 37 Xie C, Liu Y, Wei W, et al. Large-area flexible organic solar cells with a robust silver nanowire-polymer composite as transparent top electrode. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2210675
  - 38 Zhou X, Liu X, Dong X, et al. Achieving uniform meniscus-assisted coating films by modulating three-phase contact lines for flexible large-area organic photovoltaic modules. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: e07399
  - 39 An N G, Ng L W T, Liu Y, et al. Mass-customization of organic photovoltaics and data production for machine learning models precisely predicting device behavior. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 9524–9537
  - 40 Lee S, Jeon Y, Lee S Y, et al. Intrinsically stretchable organic solar cells without cracks under 40% strain. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2300533
  - 41 Jeng J, Chiang Y, Lee M, et al. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater*, 2013, 25: 3727–3732
  - 42 Shi C, Li J, Xiao S, et al. Alcohol-dispersed polymer complex as an effective and durable interface modifier for n-i-p perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2024, 93: 243–252
  - 43 Zhao Z, Liu Y, Ding C, et al. Fully solution-processed n-i-p type perovskite solar cells with efficiency over 19% enabled by a hydrophobic PEDOT:F interlayer and silver nanowire top electrode. *Flex Print Electron*, 2024, 9: 015002
  - 44 Lou X, Bi Q, Diao Y, et al. High-efficiency organic–silicon heterojunction solar cells with high work function PEDOT: F-based hole-selective contacts. *J Mater Chem A*, 2025, 13: 7777–7785
  - 45 Wu H, Ye F, Yang M, et al. Silicon heterojunction back-contact solar cells by laser patterning. *Nature*, 2024, 635: 604–609
  - 46 Zielke D, Pazidis A, Werner F, et al. Organic-silicon heterojunction solar cells on n-type silicon wafers: the BackPEDOT concept. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 131: 110–116
  - 47 Li Y, Li Y, Zhang G, et al. Stable molybdenum nitride contact for efficient silicon solar cells. *Physica Rapid Res Ltrs*, 2021, 15: 2100159
  - 48 Tian J, Liu C, Forberich K, et al. Overcoming optical losses in thin metal-based recombination layers for efficient n-i-p perovskite-organic tandem solar cells. *Nat Commun*, 2025, 16: 154
  - 49 Liu Y, Xie C, Dong X, et al. An efficient solution-processed interconnecting layer for large-area tandem organic solar cells. *Sol RRL*, 2023, 7: 2300642

Summary for “醇相导电聚合物配方PEDOT:F的合成、性质和应用”

# Alcohol-dispersed conducting polymer PEDOT:F formulation: synthesis, properties, and applications

Xianmin Zhou, Xinyun Dong, Qinxuan Dai, Youyu Jiang\* & Yinhua Zhou\*

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

\* Corresponding authors, E-mail: [youyujiang@hust.edu.cn](mailto:youyujiang@hust.edu.cn); [yh\\_zhou@hust.edu.cn](mailto:yh_zhou@hust.edu.cn)

Conductive polymers have emerged as pivotal materials that bridge conventional substrates with advanced optoelectronic and energy devices, among which poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) has been the most extensively studied and widely applied. Nevertheless, PEDOT:PSS aqueous dispersions are plagued by several inherent shortcomings, including poor wettability on hydrophobic substrates, strong acidity that corrodes electrodes, and high hygroscopicity leading to device degradation. These limitations have significantly constrained their broader adoption. Consequently, the development of stable, high-performance alcohol-dispersed PEDOT formulations has become a critical scientific issue and a key technological challenge in the field of conductive polymers.

To address these challenges, researchers have developed PEDOT:F—a novel alcohol-dispersible conductive polymer system. It is synthesized via oxidative polymerization of EDOT in water using perfluorosulfonic acid ionomer (PFSA) as both counterion and dispersant, followed by purification and redispersion in alcohols. PFSA exhibits unique dual solubility parameters, enabling excellent dispersibility in both aqueous and alcoholic media, thereby overcoming the alcohol-insolubility bottleneck inherent to PSS. The resulting PEDOT:F alcohol dispersions demonstrate superior wettability on hydrophobic surfaces and are highly compatible with various printing techniques such as blade coating, inkjet printing, and roll-to-roll processing. The derived films retain high optical transparency, offer tunable work function and conductivity through adjustment of the PEDOT:PFSA ratio, and exhibit exceptional moisture resistance owing to the hydrophobic fluorocarbon segments in PFSA. This review systematically summarizes the synthesis, fundamental properties, and photovoltaic applications of PEDOT:F, highlighting its role in advancing next-generation optoelectronic technologies.

In photovoltaic applications, PEDOT:F has demonstrated transformative potential across diverse device architectures. For organic photovoltaics (OPVs), it enables the fabrication of large-area, fully printed modules with high performance, offering excellent compatibility with solution processes while ensuring uniform film formation on hydrophobic substrates. It also facilitates the development of flexible and stretchable organic devices by maintaining electrical and mechanical stability under deformation, thereby unlocking opportunities in wearable energy systems. In perovskite solar cells (PSCs), PEDOT:F serves as an efficient hole transport layer that passivates surface defects, reduces recombination losses, and enhances long-term stability through its moisture-resistant nature—all achievable via low-cost solution processing. Moreover, PEDOT:F functions effectively as a hole-selective contact in silicon heterojunction cells and as a reliable interconnect layer in tandem configurations, promoting efficient charge transfer between sub-cells. Its versatile performance underscores its pivotal role in advancing high-performance and durable solar technologies.

The future development of alcohol-dispersible PEDOT conductive polymers hinges on molecular design strategies aimed at achieving higher conductivity and broader applicability. Currently, the conductivity of PEDOT:F is limited by the relatively low sulfonate density in PFSA counter-anions, restricting its use primarily to hole transport layers. Innovations such as novel perfluoropolymer counter-anions, chemical modification of EDOT, and the development of alcohol-stable oxidants are needed to optimize both conductivity and synthetic routes. Beyond photovoltaics, PEDOT:F holds considerable promise for applications in solid-state capacitors, flexible displays, bioelectronics, and energy storage devices, leveraging its advantageous properties—including hydrophobicity, weak acidity, excellent wettability, and environmental stability.

**conductive polymer, PEDOT, alcohol-phase dispersion, all-solution printing, flexible photovoltaic, interface stability, perfluorosulfonic acid ionic polymer**

doi: [10.1360/CSB-2025-5957](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5957)