

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.003

生物质衍生没食子酸增强 PEDOT:PSS 膜导电性能及其调控机制



分享本文

徐慧民¹, 李莉娟¹, 欧阳新华^{*1}, 霍延平², 陈礼辉¹, 黄六莲¹, 倪永浩^{1,3}, 胡会超^{*1}

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福州 350002; 2. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006;

3. 新布伦瑞克大学 化学工程系, 弗雷德里克顿, P.O. Box 4400)

摘要: 聚 3,4-乙炔二氧噻吩 (PEDOT) 因其具有柔性可拉伸、生物相容性高、导电及功函数可调控等优势在柔性可穿戴电子器件中显示出广阔的应用前景。近年来, 随着资源危机的日益凸显, 针对 PEDOT:聚苯乙烯磺酸 (PSS) 体系, 研究开发高效绿色可持续的生物质基掺杂剂, 已引起相关研发人员的高度关注。本研究首次报道了采用生物质芳香弱酸——没食子酸 (GA, pKa 为 4.41) 掺杂制备高性能 PEDOT 导电膜的新途径。GA 独特的邻多酚羟基结构创造了稳定的 GA-PSSH 双氢键, 使得 GA-PSSH 的分子结合能显著高于 GA 的石油基强酸异构体 (2,4,6-三羟基苯甲酸, pKa=1.68) 与 PSSH 的分子结合能。GA 掺杂不仅可实现 PEDOT-PSS 的高效相分离, 而且优化了 PEDOT 分子链的构象、聚集结构的形貌及其排列方向。这赋予 GA 具有很高的掺杂效率, 当 GA 掺杂量为 1.2% 时, PEDOT 导电膜的电导率可提升三个数量级, 达到 1 050 S/cm, 导电性能达到已报道的生物质基掺杂剂的最高水平, 且掺杂效率明显优于其它生物质基掺杂剂及其石油基强酸异构体。

关键词: 没食子酸; 导电膜; 聚 3,4-乙炔二氧噻吩; 电导率; 掺杂剂

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)07-2313-13

Enhanced conductivity and regulated mechanism of PEDOT:PSS film with biomass-derived gallic acid

XU Huimin¹, LI Lijuan¹, OUYANG Xinhua^{*1}, HUO Yanping², CHEN Lihui¹, HUANG Liulian¹, NI Yonghao^{1,3}, HU Huichao^{*1}

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

3. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton P.O. Box 4400, Canada)

Abstract: Since poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) has advantages of flexible stretchable, high biocompatibility, and controllable conductivity and work function, it has emerged extensive application prospects in the flexible wearable electronic devices. In recent years, as the increasingly resources crisis, research and development of the high efficient, green, and sustainable bio-based dopant for PEDOT: PSS (polystyrene sulfonate) system has attracted serious concerns of the relevant researchers. For the first time, this work reported a new approach to prepare high-performance PEDOT conductive film using biomass-derived aromatic weak acid, i.e., gallic acid (GA, pKa of 4.41). Its special structure of adjacent multiple phenolic hydroxyl groups created a stable dual-hydrogen bonds combination with PSSH. The binding energy of GA-PEDOT is significantly higher than that of its petroleum-based strong acidic isomer (2,4,6-trihydroxybenzoic acid with pKa of 1.68,) with PEDOT. GA doping not only realized the high efficient phase separation of PEDOT-PSS, but also optimized the conformational of PEDOT molecular chain,

收稿日期: 2020-09-10; 录用日期: 2020-11-08; 网络首发时间: 2020-11-26 15:07:51

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (31700507; 21674123); 国家重点研发计划项目 (2019YFC1905903; 2017YFB0307900)

通信作者: 欧阳新华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为光电材料与光电器件 E-mail: hbc_huichao@163.com, ouyangxh@fafu.edu.cn;

胡会超, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质精炼与生物质基材料

引用格式: 徐慧民, 李莉娟, 欧阳新华, 等. 生物质衍生没食子酸增强 PEDOT:PSS 膜导电性能及其调控机制 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2313-2325.

XU Huimin, LI Lijuan, OUYANG Xinhua, et al. Enhanced conductivity and regulated mechanism of PEDOT:PSS film with biomass-derived gallic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2313-2325(in Chinese).

the optimal morphology and orientation of aggregation structure. This endowed GA with high doping efficiency, and the conductivity of PEDOT conductive film can be upgraded by three orders of magnitude to 1 050 S/cm, only with 1.2% of doping amount of GA. That has reached the highest conductive feature in all reported bio-based dopants, and the doping efficiency of GA is significantly higher than that of bio-based dopant and its petroleum-based strong acidic isomer.

Keywords: gallic acid; conductive film; poly(3, 4-ethylenedioxythiophene); conductivity; dopant

聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)作为一种高性能导电聚合物,因其具有生物相容性高、柔性可拉伸、导电性及功函数可调控性好、对可见光透过率高等诸多优点,已被广泛应用于光伏器件、显示屏、晶体管和多种柔性电子产品^[1-3]。然而,基于 PEDOT:聚苯乙烯磺酸(PSS)直接制备的本征 PEDOT:PSS 纳米膜电导率低(<1 S/cm),无法直接作为导电材料用于高性能光电器件的制作。因此,研究开发 PEDOT 导电性的高效、绿色可持续调控策略已成为近年来人们研究的焦点。

PEDOT 分子链自身具有很高的导电性,然而 PEDOT 在水及其它有机溶剂中的溶解性差,导致难以获得高度分散、可溶液加工的 PEDOT。因此,当前在柔性电极与光电领域中得到广泛应用的 PEDOT 均为采用 PSS 作为分散剂合成的 PEDOT 溶液(PH1000 与 PEDOT4083 等)。但是, PSS 固有的绝缘性极大地限制了 PEDOT:PSS 膜的导电性;在 PEDOT 与 PSS 形成的核壳结构中,导电的 PEDOT 链段内嵌于绝缘的 PSS 内,这阻碍了 PEDOT 链段的高效聚集、难以形成导电体连续相,从而限制了 PEDOT:PSS 膜的导电性。因此,通过向 PEDOT:PSS 溶液加入掺杂剂、溶剂或溶剂后处理,已成为提高 PEDOT:PSS 膜导电性的重要方向^[4-7];这些方法主要是通过将 PSS 转化为 PSSH 及溶剂拆分效应实现 PSS 与 PEDOT 的相分离,或者将 PSS 从 PEDOT:PSS 膜中移除、优化 PEDOT 分子链构象,由此 PEDOT 可形成有序排列的连续相与导电网络、使其导电性得到增强。然而,以强酸^[8,9]、含硫或含氮有机溶剂为代表的高效掺杂剂或溶剂^[10-11],通常具有较强的污染性、毒害性与腐蚀性,而且这些材料或溶剂绝大部分是源于煤、石油等化石资源或矿产资源,对高性能 PEDOT 导电膜的可持续发展构成严重挑战。因此,寻找新型仅由碳、氢、氧三种元素组成的生物质基弱酸性掺杂剂,高效提升 PEDOT:PSS 纳米膜的导电性备受关注。

前期,研究人员发现将生物质衍生物——木糖醇、山梨醇与单宁酸作为掺杂剂,可实现 PSS 与 PEDOT 的相分离及 PEDOT 分子链的构象优化,

从而显著提升 PEDOT:PSS 膜的导电性^[12-16]。然而,这些物质不具备酸性、不能将 PSS 转化为 PSSH,仅依靠掺杂剂与 PSS 之间的弱作用、难以获得很高的掺杂效率,例如:基于 PEDOT:PSS 溶液加入质量浓度为 2.5% 的单宁酸、退火后用去离子水处理仅能将 PEDOT:PSS 膜的电导率提高至 453S/cm^[14]。因此,研究开发新型生物质基掺杂剂仍然至关重要。没食子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸,简称 GA)是一种重要的生物质基多酚类衍生物,其聚合物单宁广泛存在于五倍子、漆与茶等植物。与木糖醇、山梨醇与单宁酸不同,GA 不仅具有弱酸性、可将 PSS 转化为 PSSH,而且其邻多酚羟基结构与 PSSH 具有高强度的氢键作用,赋予 GA 与 PEDOT/PSS 都具有较强的结合力。因此,没食子酸是一种具有发展潜力的生物质基掺杂剂,而且与传统掺杂剂相比具有环保、性质温和、绿色可持续的优势。

本研究首次报道了基于生物质衍生小分子芳香酸——没食子酸掺杂提升 PEDOT:PSS 膜电导率的新途径。由于没食子酸的邻三酚羟基结构与 PSSH 具有很强的分子间相互作用、有效地促进了 PEDOT 链段重排、PSS 移除和两组分相分离(图 1),将 PEDOT:PSS 膜的导电性提升了三个数量级、达到 1 050 S/cm,且掺杂效率显著高于其石油基强酸异构体——2,4,6-三羟基苯甲酸及已报道的其它生物质基衍生物的水平。

1 实验材料及方法

材料: PEDOT:PSS 水溶液(PH1000)购买自台湾 Nichem 公司(浓度 1.0~1.3wt%, PEDOT: PSS 质量比为 1 : 2.5),没食子酸、丙酮、异丙醇均购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,玻璃与石英基片(1.5 cm×1.5 cm)购于无锡戴尔蒙科技有限公司,溶剂后处理使用的水为实验室自制的电阻 18.2 MΩ 去离子水。

玻璃与石英基片预处理:首先,将玻璃与石英基片均依次采用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇溶剂进行超声清洗;然后,将其置于无尘烘箱中干燥;最后,将洁净干燥的基片在紫外线臭

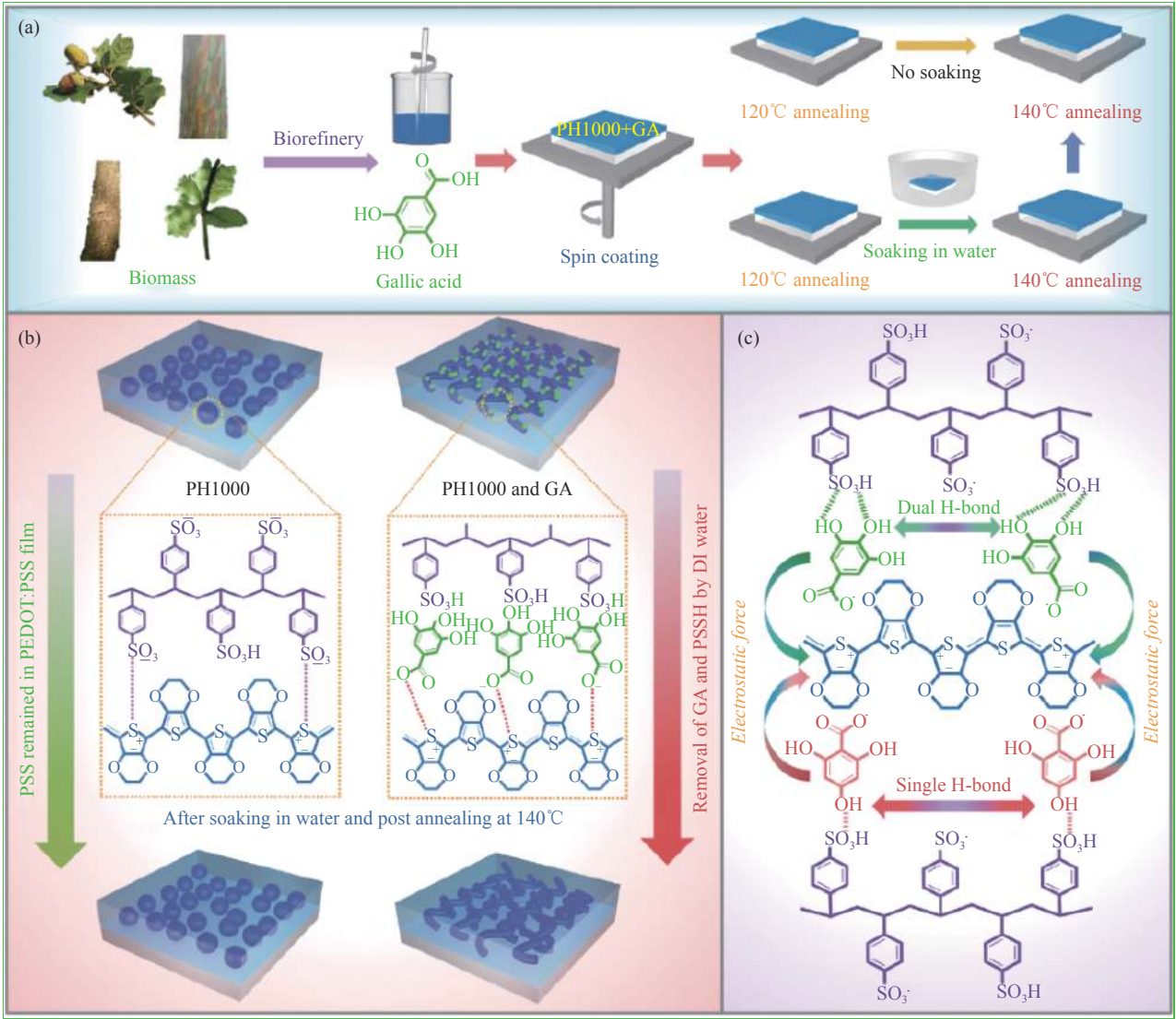


图 1 生物质基 GA 掺杂制备高导电 PH1000 纳米膜的路径 (a)、GA 掺杂与去离子水后处理对导电膜聚集结构的作用机制 (b) 以及 GA、2,4,6-三羟基苯甲酸与 PEDOT、PSS/PSSH 间的静电与氢键作用 (c)

Fig. 1 Pathway of high-conductive PH 1 000 nanofilm prepared by doping with bio-based GA (a), interaction mechanism of GA doping and DI water post-treatment on aggregation structure of conductive film (b), electrostatic and hydrogen bond interaction of GA, 2,4,6-THBA with PEDOT and PSSH/PSS (c)

氧环境下处理 15 min。

PEDOT 导电膜的制备：称取一定质量的 GA 粉末溶于 1.5 mL PH1000 溶液中，将该混合液在室温环境下磁力搅拌 12 h；待 GA 完全溶解后，取 0.2 mL 混合液均匀滴涂在玻璃或石英基片表面，旋涂仪以 3 000 r/min 的转速将 PH1000 /GA 溶液均匀地旋涂在基片表面。将旋涂好的基片先放置于 120℃ 的热台退火 15 min，然后再采用 140~160℃ 的温度继续退火 30 min，该过程制备出的导电膜记为 PH1000 或 PH1000/GA。基于上述过程，将第一次退火后的导电膜先在去离子水中浸泡 10 min、再进行第二次退火，该步骤制备的导电膜记为

PH1000/GA-W。

导电膜的表征：分别采用四探针方形电阻/电阻率测试仪 (KDB-3) 与台阶仪 (德国布鲁克 DektakXT 台阶仪 (探针式表面轮廓仪)) 测试导电膜的方阻与厚度，进而计算出导电膜的电导率。导电膜的紫外可见光谱 (Agilent 8453) 测试所采用的基片为石英基片，以空白石英片为参考校准基线。将导电膜从基片剥离、研磨、KBr 压片后测试其红外光谱 (Bruker Vertex 70 FTIR)。导电膜的 XPS (Thermo ESCALAB 250)、Raman 光谱 (Invia Reflex Renishaw) 与原子力显微镜 (Agilent 5500LS AFM) 表征是对导电膜表面的直接分析，其中 Raman 光谱采

用 532nm Ar 激光为光源、AFM 表征采用轻敲模式。

密度泛函计算：本论文通过密度泛函理论 (DFT) 计算研究 PEDOT-PSS/PSSH、GA-PEDOT/PSSH、2,4,6-THBA-PEDOT/PSSH 的氢键相互作用与分子结合能。所有 DFT 计算均在 Materials Studio 8.0 的 Dmol³ 模块^[36] 中进行，交换关联的电子能量采用广义梯度近似的 GGA-PBE^[37] 进行描述，价电子波函数采用双数值基加极化函数 (DNP)^[38]；采用 Dolg^[39] 和 Bergner^[40] 提出的 ECP 描述核电子，同时采用 COMSO 溶剂化模型^[41-42] 描述溶剂化效应，介电常数设定为 78.54。采用 Grimme 提出的 D2 修正方法进行色散力校正^[43]，以确保可以更好地描述远程电子相互作用。实空间截断半径设为 0.37nm，SCF 设置能量收敛至 1.0×10⁻⁶ Ha；构型优化及能量计算的收敛误差为 1.0×10⁻⁵ Ha，力的误差小于 0.02 Ha/nm；将两分子最优几何结构下的总能量与两者独立存在时能量加和的差值定义为分子结合能。

2 结果与讨论

2.1 没食子酸掺杂 PEDOT:PSS 制备高效导电膜

基于生物质基没食子酸 (GA) 掺杂制备高导电率 PH1000 膜的路径如图 1 所示，本论文分别采用 GA 掺杂 (PH1000/GA)、GA 掺杂-去离子水后处理 (PH1000/GA-W) 两种方式对 GA 的掺杂效果展开研究。图 2(a) 与表 S1 为退火时间、退火温度与去离子水处理时间对 PH1000/GA-W 膜导电性能的影响，可知：采用更高的退火温度与更长的时间易导致 GA 脱羧^[16]，影响去离子水后处理中 GA 的移除，而采用更低温度和更短时间则不利于 PEDOT 软化形成导电体连续相^[17-18]，因此在去离子水处理前后、GA 掺杂导电膜的最佳退火条件为 140℃ 下退火 30 min。此外，提高去离子水后处理时间有利于 GA 与 PSS 的移除及 PEDOT 分子链的重组，而长时间的去离子处理将导致导电膜从基底脱落，所以本研究将导电膜的去离子水后处理时间确定为 10 min。在上述条件下，进一步研究 GA 掺杂量与去离子水后处理对导电膜电导率与膜厚的影响，结果见图 2(b) 与表 S1。随着 GA 掺杂量的增加，PH1000/GA 膜的电导率呈现先快速增加、而后区域稳定的趋势，这说明 GA 掺杂可有效地削弱 PSS 与 PEDOT 的结合力，进而实现两组分的有效相分离、并使 PEDOT 分子链发生重组聚集。从导电膜的厚度变化来看，增加 GA 掺杂量使得 PH1000 溶液的黏度增大，且不可

挥发性溶质含量亦随之增加，进而使得旋涂过程基底涂覆量及 PH1000/GA 膜的厚度显著增加。后续，将该薄膜采用去离子水后处理与再次退火后，PH1000/GA-W 膜的电导率显著升高、平均约为 PH1000/GA 膜电导率的两倍，而且导电膜的厚度显著下降，这说明水处理后可以大量移除薄膜中的不良导电物质 GA 与 PSS。当 GA 的掺杂量达到其在常温水中溶解度 (1.2%) 时，PH1000/GA-W 的电导率达到最大值——1 050 S/cm；继续提高 GA 的掺杂量、PEDOT:PSS 膜电导率不再继续增大，说明 GA 与 PSS/PEDOT 间相互作用不是发生在非均相体系的固液相界面处、而是发生在均相溶液的分子间层面。

对比其它生物质基掺杂剂，GA 掺杂制备的 PEDOT 导电膜，其导电性能 (1.2%-1 050 S/cm) 已

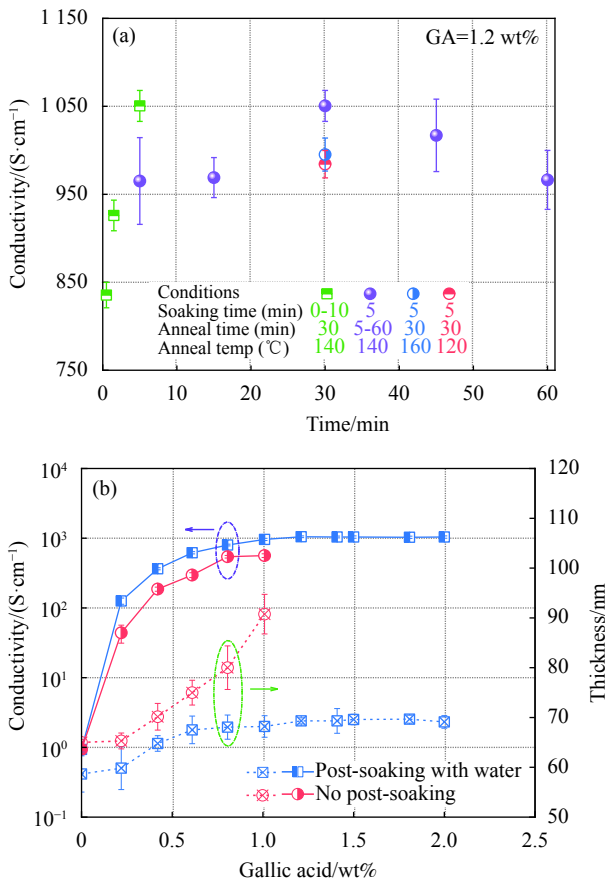


图 2 退火温度、时间与去离子水后处理时间对 PEDOT:PSS 导电膜电导率的影响 (a) 以及没食子酸掺杂与去离子水后处理对 PEDOT:PSS 膜电导率和厚度的影响 (b)

Fig. 2 Effect of DI water post-treatment time, annealing time and temperature on conductivity of PEDOT:PSS conductive film (a), and influence of GA doping and DI water post-treatment on its conductivity and thickness (b)

经达到迄今报道生物质基掺杂剂的最高水平；而且，单位掺杂量下 GA 对电导率提升作用显著高于报道的单宁酸 (2.5%-453 S/cm)^[14]、木糖醇 (50%-407 S/cm)^[12] 和山梨醇 (4%-1 044 S/cm)^[13]，因此它在生物质基掺杂剂中具有最高的掺杂效率。为阐明 GA 调控 PEDOT:PSS 膜导电性的作用机制，论文以下部分将重点针对没食子酸掺杂下导电膜的化学结构、分子间相互作用与机制、PEDOT 分子构象、聚集结构微观形貌及其定向排列展开深入研究。

2.2 导电膜的化学组成与分子间相互作用

2.2.1 FTIR 结果及其分析

导电膜的傅里叶红外光谱特征可以反映它们的化学组分、基团变化与分子间相互作用，三种导电膜 (PH1000、PH1000/GA 与 PH1000/GA-W) 与 GA 的傅里叶红外光谱如图 3 与图 S1 所示。由图 3(a) 可知，GA 酚羟基 (Ph—OH) 的伸缩振动与氢键吸收峰分别出现在 3 496、3 366 和 3 283 cm⁻¹ 处^[19]；在 GA 掺杂的导电膜 PH1000/GA 中，该三处的吸收强度显著降低，而且在 3 532、3 412 和 3 346 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰^[20]，这表明 GA 与 PEDOT、PSSH 形成了强的分子间氢键作用，这有利于增大 PEDOT 与 PSS 的空间距离、实现两者的相分离。由图 3(b) 可知，这种分子间的氢键作用使得 Ph—OH 平面弯曲振动受到限制，因此 Ph—OH 的平面弯曲振动吸收峰由 1 220 cm⁻¹ 移动至 1 211 cm⁻¹^[21]；与此同时，GA 酚羟基-苯环间的 C—O 伸缩振动吸收强度 (1 000-1 500 cm⁻¹、特别是 1 448 cm⁻¹) 发生衰减^[22]。此外，导电膜 PH1000/GA 的 C—H 弯曲振动吸收发生显著变化 (959、488 cm⁻¹ 吸收减弱，906、705、635 和 533 cm⁻¹ 吸收峰消失)^[23]，这表明 PEDOT 分子链间已经形成大规模的平面堆叠与聚集相，进而对 C—H 弯曲振动产生限制。在 PH1000/GA 导电膜的红外光谱中，GA 羧基上的羰基与羟基弯曲振动吸收带 (1 702、1 029 cm⁻¹) 大幅降低，说明 GA 分子上的羧酸已经转变为羧酸根。与此同时，GA 释放的氢离子与 PSS 结合转化为 PSSH，从而显著降低 PSS 与 PEDOT 的静电结合力^[24]。GA 带负电荷的羧酸根与带正电荷的 PEDOT 醌型单元间将产生强静电作用力，在空间上将 PSS/PSSH 与 PEDOT 隔离开来，不仅有利于两者实现稳定的相分离，而且对在后续去离子水处理过程将 PSS/PSSH 从导电膜中溶解移除具有促进作用。此外，导电膜 PH1000/GA-W 的 FTIR 谱图证实，经去离子水后处理后、移除掉绝大部分 GA，这将

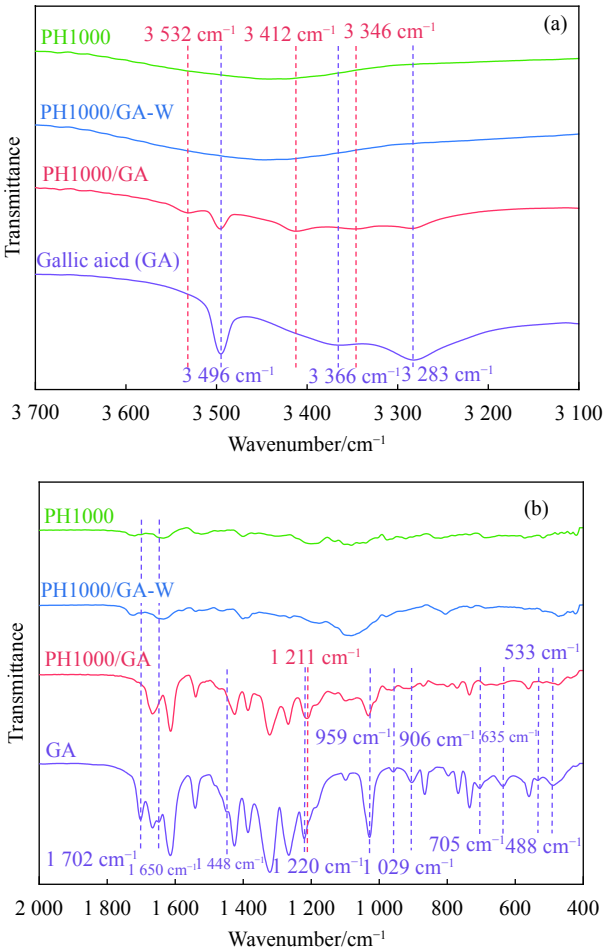


图3 没食子酸与导电膜 PH1000、PH1000/GA、PH1000/GA-W 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of gallic acid and conductive films of PH1000, PH1000/GA and PH1000/GA-W

使 PEDOT 分子链再次重排聚集、提升导电膜的电导率。

2.2.2 拉曼光谱结果及其分析

导电膜的拉曼光谱可实现对 PSS-PEDOT 结合、PEDOT 分子单元构象与单元连接键的表征。图 4 与图 S2 为 PH1000、PH1000/GA-W 和 PH1000/GA 导电膜的拉曼光谱，由图可知：由于 GA 羧酸根与 PEDOT 的强静电作用，导致 PEDOT 电荷密度降低，从而使更多醌式结构转变为苯式结构，因此 GA 掺杂导电膜 (PH100-GA)PEDOT 环 C_α=C_β 的对称伸缩振动吸收峰 (1 430 cm⁻¹) 变窄、峰面积降低、且吸收峰移动至 1 425 cm⁻¹^[25-26]；尽管这种醌式结构向苯式结构的转变不利于 PEDOT 分子链的导电，但是 PEDOT 与 PSS 已经实现显著的相分离、故其导电性急剧升高。该导电膜经去离子水处理后 (PH1000/GA-W)，随着导电膜中 GA 被大量移除，苯式结构转化为醌式结构的程度与 PEDOT 的

正电荷密度显著增加，因此该峰的峰宽显著变窄、更尖锐。导电膜 PH1000/GA-W 的 PEDOT 单元间 $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ ($1\,260\text{ cm}^{-1}$) 与单元环内 $C_{\beta}-C_{\beta}$ ($1\,370\text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰显著降低^[27-28]，再次证实 PH1000/GA-W 中的 PEDOT 以线性排列的醌式结构为主，这种苯式结构向醌式结构的转变使得 PEDOT 链段形成线性排列，在提高 PEDOT 分子链自身导电性的同时，进一步地促使 PEDOT 分子链聚集形成导电体连续相，从而将导电膜的电导率提高至 $1\,050\text{ S/cm}$ 。另外，PEDOT 链段中间 EDOT 单元链与末端基的 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 不对称伸缩振动吸收峰分别位于 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,568\text{ cm}^{-1}$ ^[29]，由于 PSS 与 PEDOT 的结合是 以其末端基掺杂 PSS 为主，因此在本征 PH1000 导电膜中后者是分布宽泛的泛吸收峰带。与之相比，掺杂 PH1000/GA 导电膜的 PSS 掺杂诱导的吸收峰带显著下降，且后续经去离子水处理后进一步下降，

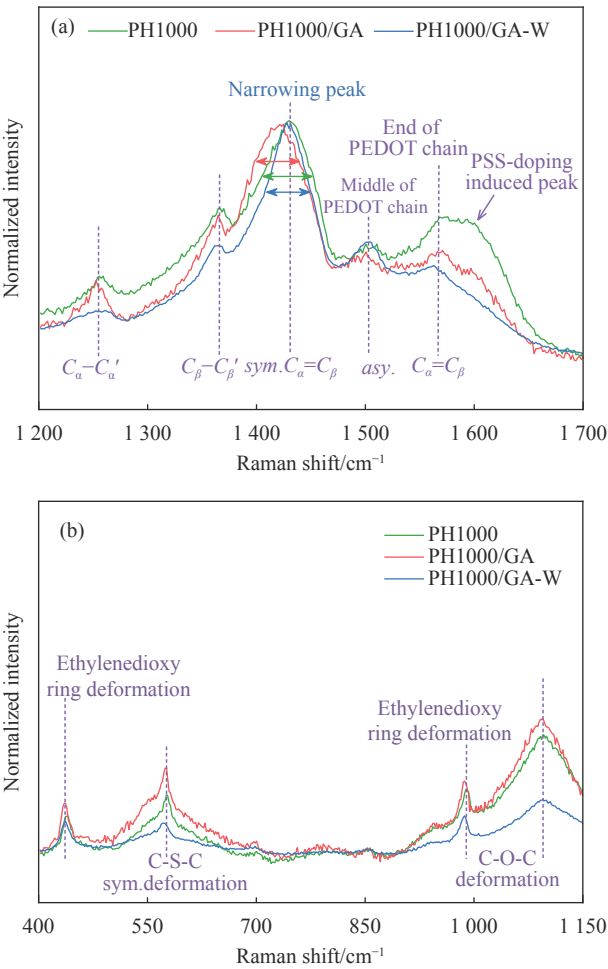


图 4 导电膜 PH1000、PH1000/GA 和 PH1000/GA-W 的拉曼光谱

Fig. 4 Characterization on conductive films of PH1000, PH1000/GA, and PH1000/GA-W by Raman spectrum

说明 GA 的羧酸根与水溶剂高效地破坏了 PEDOT 与 PSS 之间的静电结合、最大程度上实现了两者的相分离，这有利于 PEDOT 分子链间的结合。

由图 4(b) 可知，经去离子水处理后的导电膜，EDOT 单元 $C-S-C$ (575 cm^{-1})、 $C-O-C$ ($1\,100\text{ cm}^{-1}$) 弯曲振动与氧乙基环的变形振动 (435 与 985 cm^{-1}) 吸收峰显著降低，这说明 PEDOT 链段间已形成强的分子间结合，而这种分子间结合对 EDOT 单元的环内振动具有显著的抑制作用，导致四种吸收峰的强度显著下降^[30]。由此可见，掺杂 GA 显著地降低了 PEDOT 与 PSS 之间结合力、实现了两者地有效相分离；后续经去离子水处理后，PEDOT 分子链的醌式单元结构显著增多，随着 PEDOT 线性排列程度的提高及其分子链大规模聚集重排，导电膜形成 PEDOT 导电体连续相，进而显著提高纳米膜的导电性。

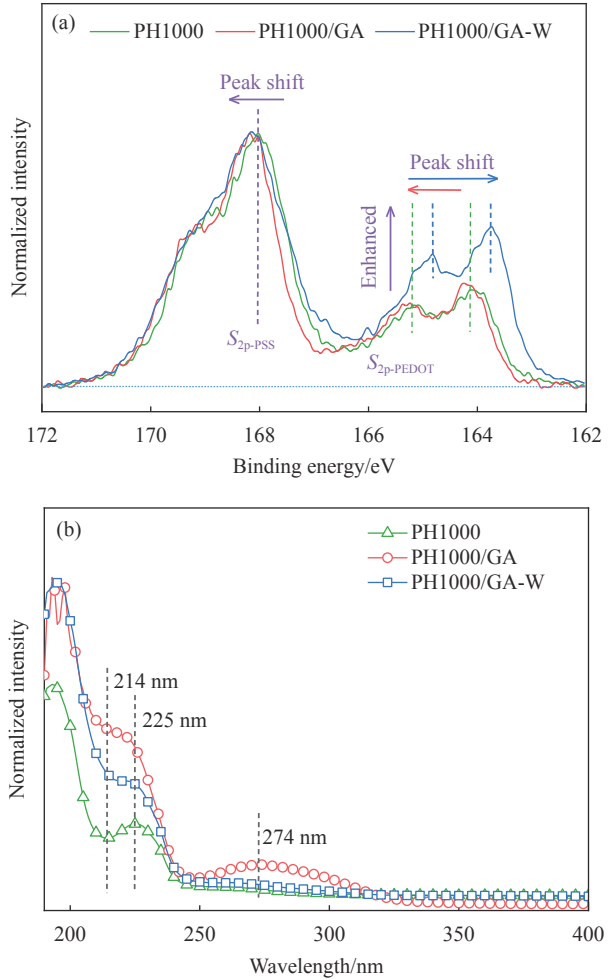


图 5 导电膜 PH1000、PH1000/GA 和 PH1000/GA-W 的 XPS(a) 与 UV-Vis(b) 谱图

Fig. 5 Characterization on conductive films of PH1000, PH1000/GA, and PH1000/GA-W by XPS (a), and UV-Vis (b)

2.2.3 XPS 与 UV-Vis 结果及其分析

三种导电膜的 XPS 硫谱与 UV-Vis 吸收谱如图 5 所示。由图 5(a) 可知，GA 掺杂对导电膜的 PEDOT (163-166 eV) 和 PSS(165-171 eV) 峰面积比无显著影响^[31,32]，然而 PEDOT 苯式结构的增加降低了电子的可移动性，从而使 PEDOT 吸收峰向高结合能方向移动；另外，由于 PSS 转化为 PSSH 后、其富电子程度下降，PSS 吸收峰也向高结合能方向移动。经去离子水处理后，PEDOT 与 PSS 的面积比明显上升，说明部分 PSS/PSSH 在此过程中被溶解去除。此外，由于 PEDOT 分子量构象大量由苯式结构转化为醌式结构，极大地提高了自由电子的移动性，因此 PEDOT 吸收峰向低场移动。基于膜厚归一化的紫外吸收光谱表明，相比本征 PH1000 导电膜，经 GA 掺杂的导电膜在 274 nm 处出现强吸收峰、214 nm 峰谷与 226 nm 吸收峰的吸光强度显著升高^[33]；后经去离子水处理后，导电膜在 274 nm 处吸收峰显著降低，但仍略高于本征 PH1000 导电膜的吸光度，说明 PH1000/GA-W 导电膜的

GA 已被大量去除，但仍有一定残留。因此，从化学组分变化的角度来讲，由于 GA 羧酸根与 PEDOT 之间的静电作用、导电膜中不可避免地仍含有少量的 GA，然而 PH1000/GA-W 导电膜中 PSS 含量已经显著下降。综上所述，生物质基没食子酸增强 PEDOT:PSS 膜导电性的原因，包括 PSS 和 PEDOT 链之间的相分离、PEDOT 分子量链构象改变、PEDOT 聚集重排与不良导电物质 PSS/PSSH 的移除。

2.3 导电膜聚集结构的微观形貌与定向排列

原子力显微镜 (AFM) 与可见吸收光谱可实现对 PEDOT 导电膜的微观形貌与 PEDOT 聚集相排列方向进行表征。图 6 为三种导电膜的 AFM 形貌图与相图 (1 μm×1 μm)，由图可知：本征导电膜的 PEDOT 聚集相尺寸较小、且呈现无序混杂的排列，其相对粗糙度 (RMS) 为 0.681 nm；经 GA 掺杂后形成的导电膜，PEDOT 聚集相尺寸显著增大，其 RMS 提高至 11.9 nm。后续经去离子水处理后，随着大部分 GA 及 PSS 的移除，导电膜的 RMS 降至 1.94 nm。此外，导电膜 PH1000/GA-W 的 PEDOT

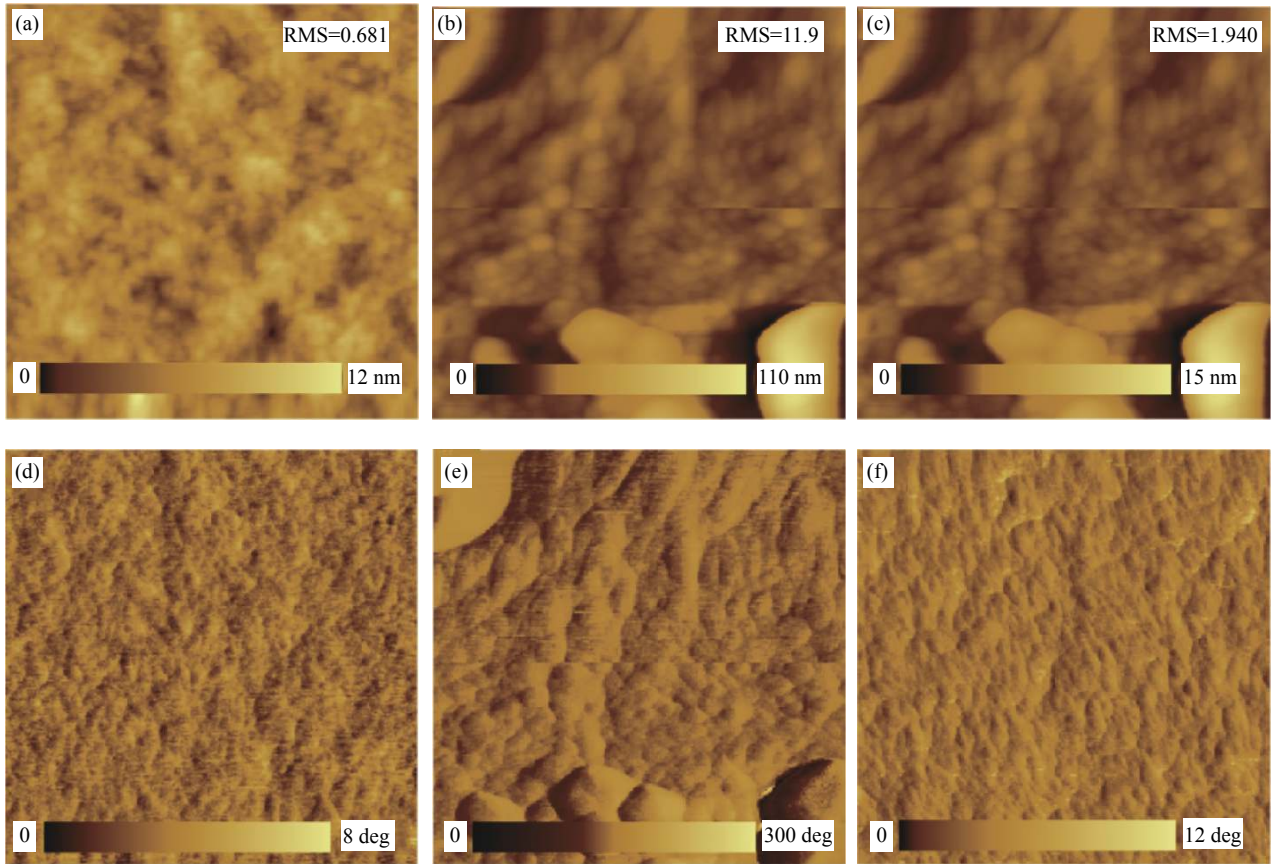


图 6 导电膜 PH1000、PH1000/GA 和 PH1000/GA-W 的 AFM 表面形貌图 ((a)-(c)) 和相图 ((d)-(f))

Fig. 6 AFM images of surface topography ((a)-(c)) and phase mapping ((d)-(f)) of conductive films of PH1000, PH1000/GA and PH1000/GA-W

聚集相呈现出一种高度有序的排列、且聚集相尺寸显著大于 PH1000 导电膜,这有利于 PEDOT 聚集相形成导电体连续相,进而提升 PEDOT:PSS 膜的导电性^[34]。前期报道的研究工作表明, PEDOT 聚集相沿基底的排列方向对导电膜的电导率具有显著影响。由图 5(b) 可知,三种导电膜在 400~700 nm 区域随波长的增加、其吸光度呈现缓慢升高的趋势,这是导电膜中部分 PEDOT 聚集相平行于基底排布的缘故。具体而言,导电膜 PH1000/GA 的吸光度斜率(单位波长)由本征导电膜 PH1000 的 0.113/ μm 上升至 0.224/ μm ,经去离子水后处理的导电膜 PH1000/GA-W 其吸光度斜率略微降低至 0.201/ μm ,但仍比 PH1000 本征导电膜的吸光度斜率高出 77.9%,这说明 GA 掺杂与去离子水后处理使得 PEDOT 的聚集结构排布更多地由垂直于基底排列转化为平行于基底排列,这将大幅度增加 PEDOT 颗粒彼此间的结合区域,从而显著提升 PEDOT 导电膜的电导率^[35]。

2.4 典型掺杂剂制备高性能导电膜的对比研究

为了衡量没食子酸掺杂提升 PEDOT:PSS 膜导电性能的掺杂效率,本研究将上述结果与 pKa 远小于没食子酸(4.41)的石油基强酸异构体——2,4,6-三羟基苯甲酸(2,4,6-THBA, pKa=1.68)和生物物质基苯系聚合物单宁酸(TA, pKa=6.0^[14])的掺杂效果进行比对,结果如图 7、表 1 和表 S2 所示。TA 是没食子酸的自聚合酯化天然产物,由于大量羧基与对位酚羟基被酯化占据、其 pKa 仅为 6.0,氢离

子电离能力的降低使得 PSS 转化为 PSSH 的比例及 TA-PEDOT 静电结合力变差,而且对位酚羟基的减少也削弱了它与 PSS 形成氢键的能力。受上述因素的影响,两者在相同掺杂水平下(1.0%),未经去离子水处理的 GA 掺杂膜导电性能为 TA 掺杂的 227 倍;经去离子水浸泡 5 min 处理后,前者的电导率约为后者的 15 倍。而且,在 TA 的最佳掺杂量(2.5%)下,薄膜的电导率仅为 25 S/cm^[14];由于 TA 分子量较高、后续需要 60 min 的去离子后处理才能将大部分 TA 去除,其电导率继而跃升至 453 S/cm^[14];然而,在没食子酸掺杂下,仅需 0.49% 的掺杂量即可获得与之相同的导电性能。

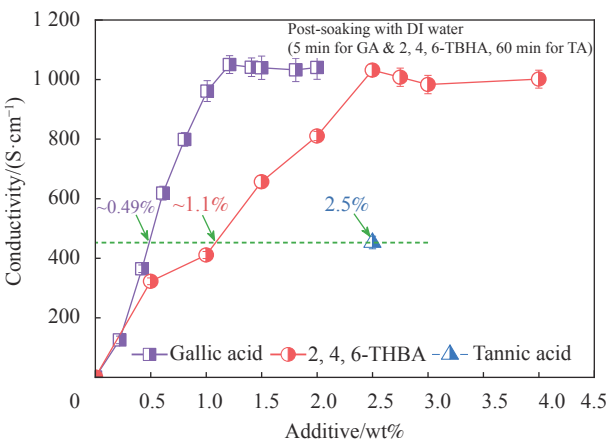


图 7 没食子酸、2,4,6-三羟基苯甲酸和单宁酸掺杂量对纳米膜电导率的影响

Fig. 7 Dependence of conductivity on doping amount of gallic acid, 2,4,6-trihydroxybenzoic acid, and tannin acid.

表 1 没食子酸、2,4,6-三羟基苯甲酸和单宁酸掺杂制备纳米膜的导电性能对比

Table 1 Comparison on conductivity of nanofilms prepared by doping with GA, 2,4,6-THBA, and tannin acid.

Additives	Melting point/℃	pKa	Addition	Post-soaking with DI water	Thickness / nm	σ /(S·cm ⁻¹)
Tannic acid	218	6	1.0%	No ^[14]	135.9±1.2	2.48±0.6
				5 min	67.6±2.7	65.7±2.5
			2.5%	No ^[14]	250.2±3.5	25.0±28
				60 min ^[14]	110.0±1.3	453.0±21
Gallic acid	252	4.41	1.0%	No	90.8±4.0	563±30
			5 min	5 min	68.2±2.2	961±32
			1.2%	5 min	69.3±0.6	1 050±27
2,4,6-THBA	210	1.68	1.0%	5 min	46.5±1.3	411±12

基于上述分析与前期的研究报道,由于石油基异构体——2,4,6-三羟基苯甲酸(2,4,6-THBA)的氢离子电离能力比 GA 高出 2.73 个数量级,其掺杂效果应显著高于 GA。然而,研究发现两者在相同掺杂量(1.0%)下,经去离子水处理后 2,4,6-THBA

掺杂导电膜的电导率(411 S/cm)仅达到 GA 掺杂下导电性能(961 S/cm)的 42.8%;在其最佳掺杂量下(2.5%),薄膜的导电性能(1 032 S/cm)也仅能达到接近 GA 最佳掺杂量(1.2%)的水平(1 050 S/cm),即在相同导电性能下 2,4,6-THBA 的掺杂量约为

GA 的两倍。这说明生物质基没食子酸与石油基 2,4,6-THBA 相比具有明显的分子结构优势，而且该分子结构优势远大于经典理论所述掺杂剂氢离子电离能力的影响。

2.5 没食子酸对 PEDOT 导电膜的调控机制

为了进一步阐释没食子酸增强 PEDOT:PSS 膜导电性能的作用机制，本论文采用密度泛函理论分别对 GA-PEDOT/PSSH、2,4,6-THBA-PEDOT/PSSH 与 PEDOT-PSS/PSSH 分子间氢键作用与分子结合能展开了深入研究(表 2 与图 S3)。结果表明，由于氢键数量与库仑力的下降，PSSH 与 PEDOT 之间的分子结合能(−0.425 eV)显著低于 PSS 与 PEDOT 间的分子结合能(−0.872 eV)，说明酸性掺杂剂引起的氢离子转移过程(PSS→PSSH)将有效地降低两者间的结合力、有利于实现两者的相分离。GA 与 2,4,6-THBA 的羧酸根均可在乙二撑氢原子的介导下与 PEDOT 形成双氢键，由于 2,4,6-THBA 具有更强的氢离子电离能力、更高的电子密度与静电结合力，所以它与 PEDOT 的结合能(−0.343 eV)略高于 GA-PEDOT 的水平(−0.314 eV)，但是两者差别不甚显著。而且，GA、2,4,6-THBA 与 PSSH

的结合能均显著高于它们与 PEDOT 之间的结合能，这说明实现 PEDOT 与 PSS/PSSH 的相分离主要是通过结合 PSSH 实现的；它们与 PSS/PSSH 的高效结合拉大了 PSS/PSSH 分子链与 PEDOT 链段的空间距离，静电结合力随距离的延长而逐渐弱化、从而实现 PEDOT 与 PSS/PSSH 的相分离。与 2,4,6-THBA 相比，GA 的邻位多酚羟基结构使得它可与 PSSH 形成双氢键，而 2,4,6-THBA 酚羟基间彼此相隔一个碳原子、故仅能与 PSSH 形成单氢键(图 1(c))；而且，GA 形成的两个氢键的库伦力(1.530 与 1.574 nN)均略高于 2,4,6-THBA 形成的单氢键库仑力(1.511 nN)，且键长相当。在双氢键的作用下，GA 与 PEDOT 的结合能达到−1.168 eV，不仅远高于 2,4,6-THBA、PEDOT 与 PSSH 间的结合能(−0.787 eV 与 −0.425 eV)，甚至显著高于 PEDOT 与 PSS 之间的分子结合能(−0.872 eV)。这说明 GA 不仅可高效地拆分 PEDOT-PSSH 结合态、而且可同步拆分 PEDOT-PSS 结合态，而 2,4,6-THBA 仅能拆分前者、对后者作用不显著。因此，GA 与 PSSH 之间由双氢键作用诱导的分子间强结合力使得它具有比 2,4,6-THBA 更高的相分离能力与掺杂效率。

表 2 典型结合结构的氢键作用与分子结合能
Table 2 Hydrogen bonds and molecular binding energies of typical binding structure

Binding structure		H-bond distance /10 ⁻¹ nm	Coulomb force /nN	Binding energy /eV
PEDOT	PSSH	2.633	0.192	−0.425
		2.634 (2.889)	0.272 (0.201)	
	PSS	2.874 (2.589)	0.213 (0.271)	−0.872
		2.522 (2.975)	0.292 (0.187)	
2,4,6-THBA	PSSH	1.667	1.511	−0.787
	PEDOT	2.848 (2.467)	0.234 (0.369)	−0.343
GA	PSSH	1.714 (1.653)	1.530 (1.574)	−1.168
	PEDOT	2.495 (2.324)	0.350 (0.396)	−0.314

3 结论

本研究首次报道了基于生物质多酚羟基衍生物——没食子酸(GA)制备高性能 PEDOT 导电膜的新途径，并得到以下主要结论。

(1) 仅需掺杂 1.2% 的 GA 即可将 PEDOT:PSS 膜的导电性提升三个数量级，达到 1 050 S/cm，在已报道的生物质基掺杂剂中具有最高的导电性与调控效率。

(2) 没食子酸掺杂有效地降低了 PEDOT 与 PSS/PSSH 的结合力、移除部分 PSS/PSSH，从而实现两者的高效相分离；这不仅使 PEDOT 分子构象大

规模地由苯式结构转向醌式结构、提高分子链的电荷传导能力，而且显著提升 PEDOT 分子链间的结合能力，改善了 PEDOT 的聚集结构、并使 PEDOT 聚集结构更多地沿平行与基底排列，从而实现了 PEDOT 的高强度有序聚集。

(3) 密度泛函计算表明，没食子酸的特殊分子结构使得它不仅可有效地将 PSS 转化为 PSSH，而且其邻位多酚羟基结构可通过双氢键作用与 PSSH 形成十分稳定的结合，其结合能显著大于 pKa 远小于它的石油基强酸异构体——2,4,6-三羟基苯甲酸与 PSSH 之间的结合能，从而赋予 GA 具有更高

的调控效率。

本研究不仅为高性能 PEDOT 导电膜的制备提供了调控效率最高的生物质基新材料，为新型高效掺杂剂的分子设计提供了新思路，同时也为生物质基没食子酸的高值化利用开辟了新方向。

表 S1 添加或不添加去离子水后处理后的 GA 掺杂导电膜的厚度和电导率

Table S1 Thickness and conductivity of GA-doping conductive films with or without DI water post-treatment

Content of GA/%	PH1000/GA		PH1000/GA-W	
	Thickness/nm	Conductivity/(S·cm ⁻¹)	Thickness/nm	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
0.0	65.0±0.62	0.93±0.02	58.7±3.64	0.93±0.07
0.2	65.3±1.59	43.9±1.02	59.8±4.31	125.8±11.57
0.4	70.1±2.68	186.3±4.63	64.8±1.57	364.8±11.62
0.6	75.0±2.49	296.3±14.53	67.5±2.77	618.9±21.19
0.8	80.1±4.37	543.5±35.36	68.1±2.43	799.2±20.89
1.0	90.7±3.97	563.4±29.9	68.2±2.16	961.5±32.04
1.2	-	-	69.3±0.60	1 050.5±27.31
1.4	-	-	69.3±2.48	1 041.6±28.49
1.5	-	-	69.6±1.06	1 039.9±35.69
1.8	-	-	69.7±0.8	1 032.7±35.66
2.0	-	-	69.1±1.26	1 040.9±36.22

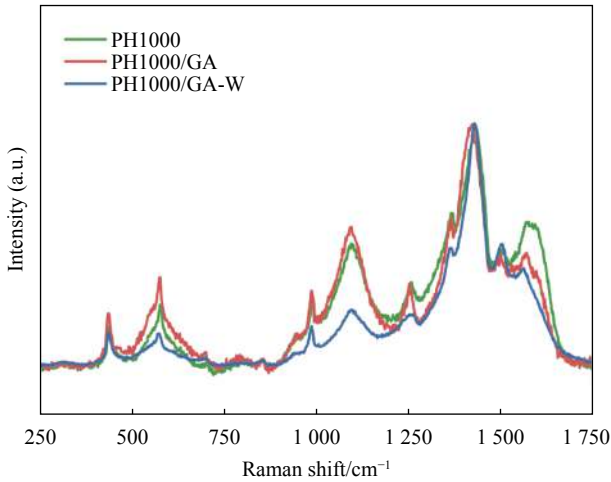
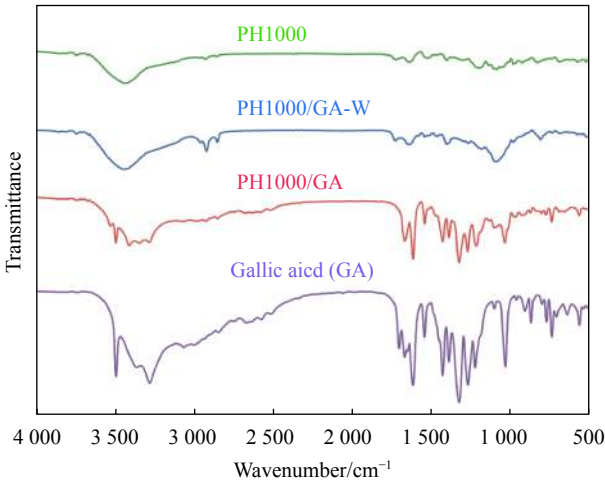


图 S1 FTIR spectra of films fabricated by gallic acid, PH1000 and PH1000/GA with or without post-treatment.

图 S2 Raman spectra of conductive films fabricated by PH1000, PH1000/GA with or without post-treatment

表 S2 2,4,6-THBA 掺杂的 DI 水后处理导电膜的厚度和电导率

Table S2 Thickness and conductivity of 2,4,6-THBA-doping conductive films with DI water post-treatment

2,4,6-TBHA/%	Thickness/nm	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
0.0	58.7±3.64	0.93±0.02
0.5	50.6±1.71	322.6±14.1
1.0	46.5±1.33	411.0±4.12
1.5	44.0±1.70	657.1±6.91
2.0	40.9±1.31	810.6±5.09
2.5	45.3±1.72	1 031.6±8.84
2.75	45.9±2.65	1 007.9±30.7
3.0	45.6±1.85	983.5±30.8
4.0	46.1±1.87	1 001.7±30.1

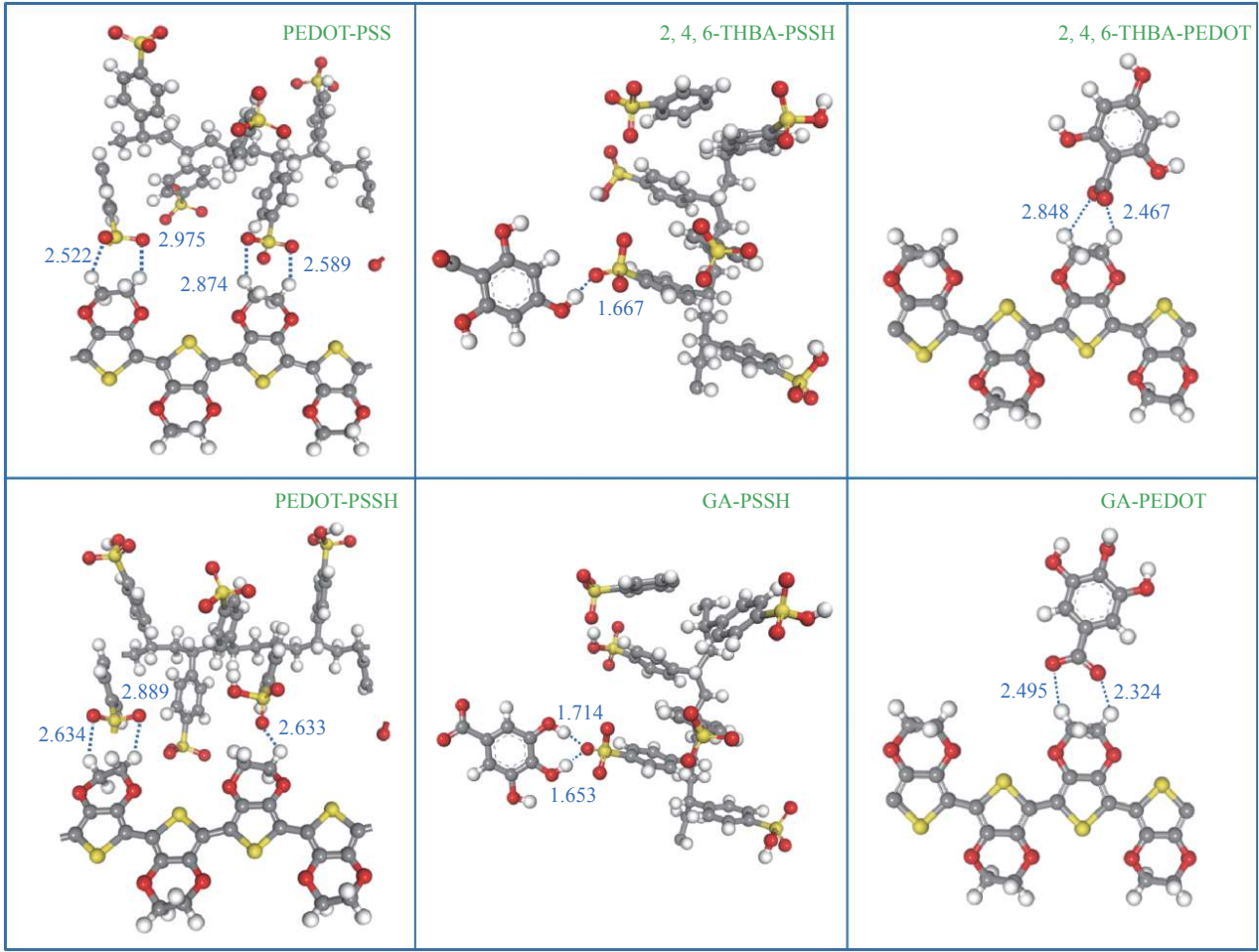


图 S3 PEDOT-PSS/PSSH, GA-PEDOT/PSSH 和 2,4,6-THBA-PEDOT/PSSH 的稳定结构和氢键长 (单位: 0.1 nm)

Fig. S3 Stable conformations and hydrogen bond distances (Unit: 0.1 nm) of PEDOT-PSS/PSSH, GA-PEDOT/PSSH, and 2,4,6-THBA-PEDOT/PSSH

参考文献：

[1] PENG R, WAN Z, SONG W, et al. Improving performance of non-fullerene organic solar cells over 13% by employing silver nanowires doped PEDOT: PSS composite interface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 42447.

[2] LEE C, KANG D J, KANG H, et al. Simultaneously enhancing light extraction and device stability of organic light-emitting diodes using a corrugated polymer nanosphere templated PEDOT: PSS layer[J]. *Adv Energy Mater.*, 2014, 4: 1301345.

[3] FAN X, NIE W, TSAI H, et al. PEDOT: PSS for flexible and stretchable electronics: modifications, strategies, and applications[J]. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900813.

[4] YAN H, JO T, OKUZAKI H. Highly conductive and transparent Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/ Poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) thin films[J]. *Polym J.*, 2009, 41: 1028.

[5] LIM K, JUNG S, LEE S, et al. The enhancement of electrical and optical properties of PEDOT: PSS using one-step dynamic etching for flexible application[J]. *Org Electron.*, 2014, 15: 1849.

[6] FAN X, WANG J. Z, WANG H. B, et al. Bendable ITO-free organic solar cells with highly conductive and flexible PEDOT: PSS electrodes on plastic substrates[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16287.

[7] ZHAO D, ZHANG Q, CHEN W, et al. Highly flexible and conductive cellulose-mediated PEDOT: PSS/ MWCNT composite films for supercapacitor electrodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(15): 13213.

[8] XIA Y, SUN K, OUYANG J. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices[J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 2436.

[9] YEON C, YUN S J, KIM J, et al. PEDOT: PSS films with greatly enhanced conductivity via nitric acid treatment at room temperature and their application as Pt/TCO-free counter electrodes in dyesensitized solar cells[J]. *Adv Electron Mater*, 2015, 1(10): 1500121.

[10] NA S. I, KIM S. S, JO J. D, et al. Efficient and flexible ito-free

- organic solar cells using highly conductive polymer anodes[J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 4061.
- [11] OUYANG J. Solution-processed PEDOT: PSS films with conductivities as indium tin oxide through a treatment with mild and weak organic acids[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2013, 5(24): 13082-13088.
- [12] LI Y, TANIGAWA R, OKUZAKI H. Soft and flexible PEDOT/PSS films for applications to soft actuators[J]. *Smart Mater Struct*, 2014, 23(7): 074010.
- [13] HE H, ZHANG L, GUAN X, et al. Biocompatible conductive polymers with high conductivity and high stretchability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(29): 26185-26193.
- [14] YI Z, ZHAO Y, LI P, et al. The effect of tannic acids on the electrical conductivity of PEDOT: PSS films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 583-588.
- [15] KIM J, PATEL R, JUNG B J, et al. Simultaneous improvement of performance and stability in PEDOT: PSS-Sorbitol composite based flexible thermoelectric modules by novel design and fabrication process[J]. *Macromol Res*, 2018, 26(1): 61-65.
- [16] YANG E, KIM J, JUNG B J, et al. Enhanced thermoelectric properties of sorbitol-mixed PEDOT: PSS thin films by chemical reduction[J]. *J Mat Sci: Mater Electron*, 2015, 26(5): 2838-2843.
- [17] BOLES J S, CRERAR D A, GRISSOM G, et al. Aqueous thermal degradation of gallic acid[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52(2): 341-344.
- [18] KIM N, KANG H, LEE J. H, et al. Highly conductive all-plastic electrodes fabricated using a novel chemically controlled transfer-printing method[J]. *Adv Mater*, 2015, 27: 2317.
- [19] 洪伟良, 刘剑洪, 赵凤起, 等. 纳米Pb(II)-没食子酸配合物的合成及其燃烧催化性能[J]. *化学学报*, 2005(3): 249-253+178.
HONG W L, LIU J H, ZHAO F Q, et al. Synthesis of nano-Pb(II)-gallic acid complexes and their combustion catalytic properties[J]. *Acta Chemica Sinica*, 2005(3): 249-253+178(in Chinese).
- [20] KRILOV A, HOLMGREN A, GREIF R, et al. Effects of gallic acid on metals: An FT-IR study of complexes between gallic acid and sawblade steel[J]. *Holzforschung*, 1993, 47(3): 239-246.
- [21] BOIM M, GORGIEVA S, KOKOL V. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(4): 2388-2398.
- [22] YU Z, XIA Y, DU D, et al. PEDOT: PSS films with metallic conductivity through a treatment with common organic solutions of organic salts and their application as a transparent electrode of polymer solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016: 11629.
- [23] LIU J, LU J F, KAN J, et al. Synthesis of chitosan-gallic acid conjugate: structure characterization and in vitro anti-diabetic potential[J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 62(Complete): 321-329.
- [24] YU Z, XIA Y, DU D, et al. PEDOT: PSS films with metallic conductivity through a treatment with common organic solutions of organic salts and their application as a transparent electrode of polymer solar cells[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2016: 11629.
- [25] REYES-REYES M, CRUZ-CRUZ I, LÓPEZ-SANDOVAL R. Enhancement of the electrical conductivity in PEDOT: PSS Films by the addition of dimethyl sulfate[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(47): 20220-20224.
- [26] TRAN-VAN F, GARREAU, SÉBASTIEN, LOUARN G, et al. Fully undoped and soluble oligo(3, 4-Ethylenedioxythiophene)S: spectroscopic study and electrochemical characterization[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11(5): 1378-1382.
- [27] XIONG S, FU J, LI Z, et al. Modulating the electrochromic performances of transmissive and reflective devices using N,N-Dimethyl formamide modified poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene)/Poly (Styrene Sulfonate) blend as active layers[J]. *J Macromol Sci Part B-Phys*, 2015, 54(7): 799-810.
- [28] CHIU W W, TRAVAS-SEJDIC J, COONEY R P, et al. Studies of dopant effects in Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) using raman spectroscopy[J]. *J Raman Spectrosc*, 2010, 37: 1354-1361.
- [29] SINGH V, ARORA S, ARORA M, et al. Characterization of doped PEDOT: PSS and its influence on the performance and degradation of organic solar cells[J]. *Semicond Sci Technol*, 2014, 29(4): 045020.
- [30] XU B, GOPALAN S A, GOPALAN A I, et al. Functional solid additive modified PEDOT: PSS as an anode buffer layer for enhanced photovoltaic performance and stability in polymer solar cells[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 45079.
- [31] XIA Y, OUYANG J. Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate)[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4141-4147.
- [32] XIA Y, SUN K, OUYANG J. Highly conductive Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells[J]. *Energy & Environ Sci*, 2012, 5(1): 5325-5332.
- [33] FAN Z, LI P, DU D, et al. Significantly enhanced thermoelectric properties of PEDOT: PSS films through sequential post-treatments with common acids and bases[J]. *Adv En-*

ergy Mater, 2017, 7(8): 1602116.

[34] CRISPIN X, JAKOBSSON F L E, CRISPIN A, et al. The origin of the high conductivity of Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate) (PEDOT PSS) plastic electrodes[J]. Chem Mat, 2006, 18(18): 4354-4360.

[35] PETTERSSON L A A, GHOSH S, INGANAES O. Optical anisotropy in thin films of Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-Poly(4-styrenesulfonate)[J]. Org Electron, 2002, 3(3/4): 143-148.

[36] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol[sup3] approach[J] J Chem Phys 2000, 113(18): 7756-0.

[37] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-3868.

[38] DELLEY B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules[J]. J Chem Phys, 1990, 92(1): 508-517.

[39] DOLG M, WEDIG U, STOLL H, et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements[J]. J Chem Phys, 1987, 86(2): 866-872.

[40] BERGNER A, DOLG M, KÜCHLE W, et al. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17[J]. Mol Phys, 1993, 80(6): 1431-1441.

[41] DELLEY B. The conductor-like screening model for polymers and surfaces[J]. Mol Simu, 2006, 32(2): 117-123.

[42] KLAMT A, SCHUEUERMANN G J. Cosmo: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient[J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1993, 2(5): 799-805.

[43] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. J Chem Phys, 2010, 132(15): 154104.