

# 第二季度工作报告

(2010.04.01-06.31)

<http://ps-lab.ciac.jl.cn>

## 目 录

|                |    |
|----------------|----|
| 一、研究工作进展 ..... | 1  |
| 主要论文 .....     | 1  |
| 主要进展 .....     | 3  |
| 二、学术交流 .....   | 28 |

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2010年08月09日

## 一、研究工作进展

实验室2010年二季度在*Adv. Funct. Mater.*, *Chem. Commun.*, *Chem. Soc. Rev.*, *Dalton T.*, *J. Chem. Phys.*, *J. Control. Release*, *J. Mater. Chem.*, *J. Membrane Sci.*, *J. Phys. Chem. B*, *J. Phys. Chem. C*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, *Langmuir*, *Macromol. Rapid Comm.*, *Macromolecules*, *Org. Electron.*, *Organometallics*, *Polymer*, *Soft Matter*, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, *Tetrahedron* 等SCI收录杂志上发表学术论文62篇, 其中影响因子大于3的33篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

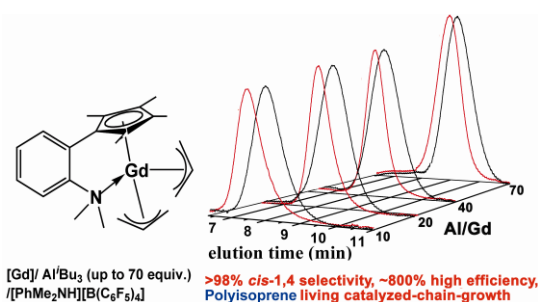
1. Enhanced charge transportation in semiconducting polymer/insulating polymer composites: the role of an interpenetrating bulk interface  
Guanghao Lu, Haowei Tang, Yan Huan, Sijun Li, Ligui Li, Yuzhen Wang, Xiaoniu Yang\*  
*Adv. Funct. Mater.*, 20(11), 1714-1720, 2010
2. Living catalyzed-chain-growth polymerization and block copolymerization of isoprene by rare-earth metal allyl precursors bearing a constrained-geometry-conformation ligand  
Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*, Zhaomin Hou, Xiaofang Li  
*Chem. Commun.*, 46(17), 3022-3024, 2010
3. Chiral binaphthylbisbipyridine-based copper(I) coordination polymer gels as supramolecular catalysts  
Yabing He, Zheng Bian\*, Chuanqing Kang, Yanqin Cheng, Lianxun Gao\*  
*Chem. Commun.*, 46(20), 3532-3534, 2010
4. Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes  
Qi Wang, Dongge Ma\*  
*Chem. Soc. Rev.*, 39(7), 2387-2398, 2010
5. The behavior of pyrrolyl ligands within the rare-earth metal alkyl complexes. Insertion of C=N and C=O double bonds into Ln- $\sigma$ -C bonds  
Yi Yang, Dongmei Cui\*, Xuesi Chen  
*Dalton T.*, 39(16), 3959-3967, 2010
6. Heterogeneous crystallization of hard spheres on patterned substrates  
Wensheng Xu, Zhaoyan Sun\*, Lijia An\*  
*J. Chem. Phys.*, 132(14), 144506, 2010
7. Enhancement of TAT cell membrane penetration efficiency by dimethyl sulphoxide  
Hu Wang, Chun-Yan Zhong, Jiang-Feng Wua, Yubin Huang\*, Chang-Bai Liu  
*J. Control. Release*, 143(1), 64-70, 2010
8. Double-responsive polyampholyte as a nanoparticle stabilizer: application to reversible dispersion of gold nanoparticles  
Shenghai Li, Yuntao Wu, Junhua Wang, Qiang Zhang, Yongli Kou, Suobo Zhang\*  
*J. Mater. Chem.*, 20(21), 4379-4384, 2010
9. Polyamide thin-film composite membranes prepared from a novel triamine, 5-diamino-N-(4-aminophenyl)-benzamide monomer and m-phenylenediamine  
Haifeng Wang, Lei Li, Xiaosa Zhang, Suobo Zhang\*  
*J. Membrane Sci.*, 353(1-2), 78-84, 2010
10. Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes  
Qiang Zhang, Zhang, Qifeng Qiang, Suobo Zhang\*, Shenghai Li  
*J. Membrane Sci.*, 354(1-2), 23-31, 2010
11. Polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene) in form iii upon heating: in situ synchrotron small- and wide-angle x-ray scattering studies  
Zhiyong Jiang, Yingying Sun, Yujing Tang, Yuqing Lai, Sergio S. Funari, Rainer Gehrke, Yongfeng Men\*  
*J. Phys. Chem. B*, 114(18), 6001-6005, 2010
12. High-efficiency hybrid polymer solar cells with inorganic p- and n-type semiconductor nanocrystals to collect photogenerated charges  
Shuyan Shao, Fengmin Liu, Zhiyuan Xie\*, Lixiang Wang  
*J. Phys. Chem. C*, 114(19), 9161-9166, 2010
13. Facile one-step fabrication of an undercut structure by solution dewetting on a water/ice mold  
Longjian Xue, Rubo Xing\*, Yanchun Han  
*J. Phys. Chem. C*, 114(21), 9845-9849, 2010

14. Facile, efficient functionalization of polyethylene via regioselective copolymerization of ethylene with cyclic dienes  
Hong Miao, Li Pan, Weiping Ye, Dongpo Song, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 48(8), 1764-1772, 2010
15. Synthesis and characterization of polyfluorenes containing bisphenazine units  
Ming Wang, Hui Tong, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang \*, Xiabin Jing, Fosong Wang  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 48(9), 1990-1999, 2010
16. Accelerating dewetting on deformable substrates by adding a liquid underlayer  
Lin Xu, Gnter Reiter, Tongfei Shi\*, Lijia An\*  
Langmuir, 26(10), 7270-7276, 2010
17. Variable-focus liquid microlenses with adjustable 3-D curved housings  
Benhui Hu, Longjian Xue, Ping Yang, Yanchun Han\*  
Langmuir, 26(9), 6350-6356, 2010
18. Crystallization-induced phase segregation based on double-crystalline blends of poly(3-hexylthiophene) and poly(ethylene glycol)s  
Kui Zhao, Zicheng Ding, Longjian Xue, Yanchun Han\*  
Macromol. Rapid Comm., 31(6), 532-538, 2010
19. Microphase separation of block copolymer thin films  
Jilin Zhang, Xinhong Yu, Ping Yang, Juan Peng, Chunxia Luo, Weihuan Huang, Yanchun Han\*  
Macromol. Rapid Comm., 31(7), 591-608, 2010
20. Grignard metathesis chain-growth polymerization for poly(bithienylmethylene)s: Ni catalyst can transfer across the nonconjugated monomer  
Shupeng Wu, Yuequan Sun Li Huang, Jianwei Wang, Yihan Zhou, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
Macromolecules, 43(10), 4438-4440, 2010
21. Two Lamellar to Fibrillar Transitions in the Tensile Deformation of High-Density Polyethylene  
Zhiyong Jiang, Yujing Tang, Jens Rieger, Hans-Friedrich Enderle, Dieter Lilge, Stephan V. Roth, Rainer Gehrke, Walter Heckmann, Yongfeng Men\*  
Macromolecules, 43(10), 4727-4732, 2010
22. The mechanisms for introduction of n-dodecylthiol to modify the P3HT/PCBM morphology  
Jiangang Liu, Shuyan Shao, Hanfu Wang, Kui Zhao, Longjian Xue, Xiang Gao, Zhiyuan Xie, Yanchun Han\*  
Org. Electron., 11(5), 775-783, 2010
23. Efficient tandem polymer photovoltaic cells using inorganic metal oxides as a transparent middle connection unit  
Xiaoyang Guo, Fengmin Liu, Bin Meng, Zhiyuan Xie\*, Lixiang Wang  
Org. Electron., 11(7), 1230-1233, 2010
24. Efficient white polymer light-emitting diodes based on the control of a emissive polymer morphology through solvent processing  
Xiaodi Niu, Jingbo Liu, Zhiyuan Xie\*  
Org. Electron., 11(7), 1273-1276, 2010
25. Accessible, highly active single-component  $\beta$ -ketiminato neutral nickel(ii) catalysts for ethylene polymerization  
Dongpo Song, Jiqian Wu, Weiping Ye, Hongliang Mu, Yuesheng Li\*  
Organometallics, 29(10), 2306-2314, 2010
26. Stereoselective polymerization of styrene with cationic scandium precursors bearing quinolyl aniline ligands  
Dongtao Liu, Yunjie Luo, Wei Gao, Dongmei Cui\*  
Organometallics, 29(8), 1916-1923, 2010
27.  $\beta$ -diketiminato rare-earth metal complexes. structures, catalysis, and active species for highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene  
Danfeng Li, Shihui Li, Dongmei Cui\*, Xuequan Zhang  
Organometallics, 29(9), 2186-2193, 2010
28. pH-dependent self-assembly of amphiphilic poly(l-glutamic acid)-block-poly(lactic-co-glycolic acid) copolymers  
Yanan Yang, Jing Cai, Xiuli Zhuang, Zhaopei Guo, Xiabin Jing, Xuesi Chen\*  
Polymer, 51(12), 2676-2682, 2010
29. Self-assembly of linear ABC coil-coil-rod triblock copolymers  
Yingdong Xia, Jizhong Chen\*, Zhaoyan Sun, Tongfei Shi, LijiaAn\*, Yuxi Jia  
Polymer, 51(14), 3315-3319, 2010
30. Synthesis, structure and ethylene (co)polymerization behavior of new nonbridged half-metallocene-type titanium complexes based on bidentate  $\beta$ -enaminoketonato ligands  
Sanrong Liu, Baixiang Li, Jingyu Liu, Yuesheng Li\*  
Polymer, 51(9), 1921-1925, 2010
31. A simple model for the anomalous intrinsic viscosity of dendrimers  
Yuyuan Lu, Tongfei Shi, Lijia An\*, Liping Jin, Zhen-Gang Wang  
Soft Matter, 6(12), 2619-2622, 2010
32. Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO<sub>3</sub> as anode buffer layer  
Fengmin Liu, Shuyan Shao, Xiaoyang Guo, Yun Zhao, Zhiyuan Xie\*  
Sol. Energ. Mat. Sol. C., 94(5), 842-845, 2010
33. Novel C3-symmetrical triphenylbenzene-based organogelators with different linkers between phenyl ring and alkyl chain  
Yabing He, Zheng Bian\*, Chuanqing Kang, Yanqin Cheng, Lianxun Gao\*  
Tetrahedron, 66(19), 3553-3563, 2010

主要进展如下：

|    |  |
|----|--|
| 1. | Living catalyzed-chain-growth polymerization and block copolymerization of isoprene by rare-earth metal allyl precursors bearing a constrained-geometry-conformation ligand<br>Zhongbao Jian, Dongmei Cui*, Zhaomin Hou, Xiaofang Li<br>Chem. Commun., 46(17), 3022-3024, 2010   |
|    | <p>在过去的几十年里，链转移聚合一直都成为研究者们关注的热点。其主要原因在于，相比于单组分催化剂催化聚合，链转移聚合有着许多的优势，例如原子经济、分子量可控、非常高的催化效率、以及聚合物的末端功能化。然而在链转移聚合中，由于链转移剂通常具有潜在的毒化催化剂的作用，因此链转移过程通常会导致链终止反应，从而只能得到齐聚物或较低分子量的聚合物。为了解决这个问题，研究者们发现催化链增长聚合(CCG)一种很好的方法，即在聚合过程中，增长链金属中心与链转移剂之间可以发生快速、可逆的交换作用，并且整个聚合过程中没有链终止反应发生。通过选择合适的催化体系，乙烯活性催化链增长聚合、苯乙烯准活性催化链增长聚合被纷纷实现。然而对于共轭双烯烃催化链增长聚合，则通常会出现选择性下降、分子量加宽等现象，其主要原因就是得不到一个活性的聚合过程。</p> <p>为了实现聚共轭双烯烃的活性催化链增长聚合，崔冬梅课题组立足于稀土催化剂催化共轭双烯烃高选择性可控聚合的思想，开发了一类新颖的氨基苯基官能化的限制几何构型稀土金属烯丙基化合物，在烷基铝和有机硼盐的作用下，对异戊二烯高顺 1,4 选择性聚合进行了系统的研究。</p> <p>系统的研究结果表明，利用优选的稀土三组分催化体系 <math>(C_5Me_4-C_6H_4-o-NMe_2)Gd(\eta^3-C_3H_5)_2/Al^iBu_3/[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]</math> (如图)，首次成功</p> |

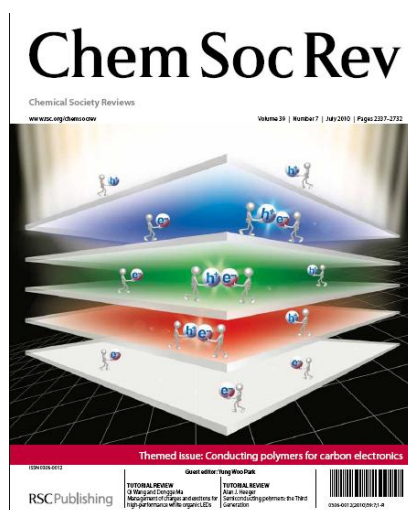
实现了异戊二烯的高顺 1,4 选择性催化链增长聚合。在聚合过程中随着链转移剂  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  与催化剂比例的增加(5~70)，聚异戊二烯的分子量呈反比例下降(9.6~0.9)，分子量分布保持不变(1.33~1.39)，并且高顺 1,4 选择性仍然保持不变(97.8%~98.2%)，催化效率最高可达 800%，这主要源于在聚合过程中增长链中心金属钆与链转移剂  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  之间发生了快速、可逆的交换作用。根据上述结果，我们进一步研究了异戊二烯、异戊二烯-丁二烯的嵌段共聚，GPC 测试(如图)结果表明异戊二烯的高顺 1,4 选择性催化链增长聚合具有活性聚合特征。就我们所知，这是第一个异戊二烯活性、高顺 1,4 选择性催化链增长聚合的报道。



2. Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes  
 Qi Wang, Dongge Ma\*  
 Chem. Soc. Rev., 39(7), 2387-2398, 2010

有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)以其制备工艺简单、成本低、发光颜色可在可见光区内任意调节以及易于大面积和柔韧弯曲等优点，被认为是未来重要的显示技术之一，在未来照明光源领域也显示了诱人的应用前景。一般认为，如果 OLEDs 的发光效率超过 100 lm/W，就有可能取代一般照明。本文综述了我们在白光 OLED 方面取得的最新进展，详细讨论了影响白光 OLED 的关键因素，通过对设计的荧光/磷光混合白光 OLED 以及单一主体单发光层和单一主体多发光层两种全磷光型白光 OLED 的机理研究，表明有效的控制注入的电

荷和激子是获得高性能白光 OLED 的关键。对于白光 OLED 的进一步发展也做了阐述，为了推动 OLED 在照明领域的应用与发展，目前需要从材料、器件结构及其工艺等方面入手，发展实用化的制造技术，提高器件性能，降低成本。



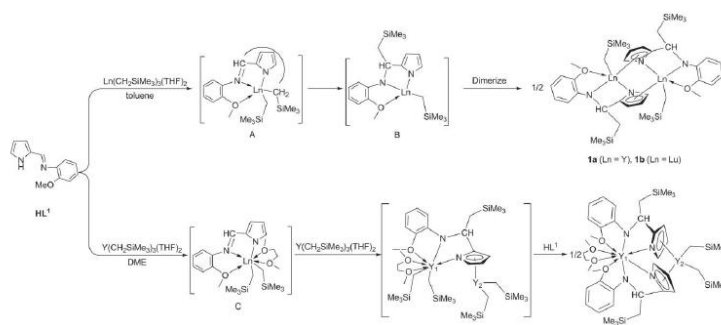
3. The behavior of pyrrolyl ligands within the rare-earth metal alkyl complexes. Insertion of C=N and C=O double bonds into Ln-σ-C bonds  
Yi Yang, Dongmei Cui\*, Xuesi Chen  
Dalton T., 39(16), 3959-3967, 2010

在过去几十年里，人们对稀土金属有机化学的研究主要集中在茂稀土配合物上。人们合成了很多种茂基稀土配合物，这些化合物在聚合以及氢-氨化反应中表现出很高的催化活性。然而，稀土茂基双烷基化合物主要采用盐消除法合成。用这种方法合成稀土烷基化合物存在一个比较常见的问题，就是在过程中会生成盐附产物，导致配合物的分离比较困难。而非茂配体，尤其是含氮多齿配体，如脒，二酮双亚胺，胍，水杨醛亚胺等，因为它们可以与金属形成很强的相互作用，以及其独特的可调节的空间效应和电子效应而易于调节中心金属的配位不饱和度，从而引起人们极大的兴趣。不过，吡咯基亚胺配体还没有引起人们足够的注意。目前只有少数几个研究小组如Gambarotta小组，Arnold小组及我们课题组合成出的

少数几个例子。其中不乏对极性单体聚合及氢-氨化反应中表现出高活性的催化剂。然而，人们对吡咯基亚胺配体上芳香环上的临位取代基及反应溶剂对稀土烷基配合物结构的影响的研究还很少。

另一方面，混配(茂及非茂)稀土金属配合物同样引起了人们极大的兴趣。例如，五甲基环茂二烯基/双-三甲基硅基二苯基磷亚胺基-次甲基 ( $C_5Me_5/CH(PPh_2NSiMe_3)_2$  稀土化合物可以引发己内酯的可控聚合；我们课题组报导的三甲基硅基四甲基环茂二烯/ $N, O$ -双齿配体稀土化合物可以引发L-丙交酯的开环聚合。所以，开“发茂/非茂”混配型配合物，尤其是茂基/吡咯基配体混配的稀土化合物具有非常重要的意义。

为此，我们合成了一系列  $N, N, O$ -三齿吡咯并基亚胺配体及茂基-吡咯基配体，并合成了相应的稀土烷基化合物。



在合成配合物的过程中，我们还发现了稀土烷基对碳-氧双键及碳-氮双键的加成反应，以及吡咯环的 $\eta^1$ 与 $\eta^5$ 两种不同的配位模式，并深入讨论了配体，配合物结构与配合物化学性质之间的关系，对新型高效催化剂的合成具有很好的指导和借鉴意义。

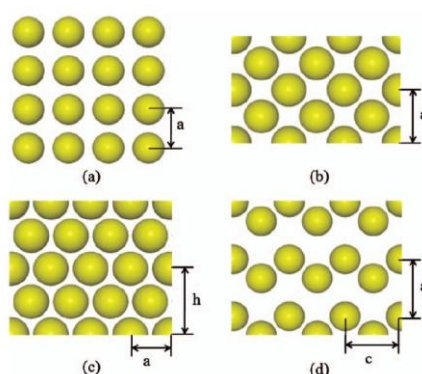
4. Heterogeneous crystallization of hard spheres on patterned substrates  
Wensheng Xu, Zhaoyan Sun\*, Lijia An\*  
J. Chem. Phys., 132(14), 144506, 2010

高分子胶体粒子体系的结晶问题一直是凝聚态物理中的焦点问题，硬球模型作为一种最简单的高分子胶体粒子体系模型，受到了科学工作者的广泛关注。影响硬球胶体体系结晶过程的因素很多，如：基板厚度、模板类型、体系中有无晶核以及晶核的结构、尺寸等等。我们知道，在硬球胶体粒子体系中，最稳定的晶体结构为立方面心 ( FCC ) 结构，而经典成核理论认为，晶核在过冷液体中以球状新相或者多面新相自发形成，如果晶核的尺寸小于临界尺寸，那么在结晶过程中“晶核”会溶解而不会进一步增长。只有当晶核的尺寸达到一定时，结晶才会进一步形成。由此可见，在硬球胶体中引入一定尺寸的晶核会在一定程度上促进结晶的发展。除此之外，在晶体生长的过程中，晶核的结构同样起着相当重要的作用。如果晶核的结构与稳定的 FCC 结构并不匹配，那么硬球胶体的结晶动力学过程会被改变，所形成的晶体结构也有可能发生改变。

基于此，我们采用分子动力学模拟方法，系统地研究了硬球胶体在具有不同结构的模板上的结晶动力学过程。我们选取了两类模板，一类模板从结构上与本体的 FCC 晶体结构类型匹配 ( 100 ; 1100 ; 111 晶面基板 )，另一类模板在结构类型上与本体中不稳定的立方体心 ( BCC ) 结构匹配 ( 方形基板 ) ( 如图一所示 )。我们发现，相比于均相结晶过程，无论模板的结构如何，结晶过程都会大大加速，尤其是结晶的第二个阶段 ( 亚稳流体态 ) 的持续时间可以大大减少。在方形模板下，我们观察到了瞬时的 BCC 晶体结构，即具有 BCC 结构的粒子数目先增加后减少，这表明 BCC 结构可以由两个相互平行的方形模板诱导形成。同时，在模板附近的粒子初始表现为液体，而后迅速转变为具有 BCC 结构类型的固体，随着时间的进一步演化，这些粒子又转变为液体结构，这使得结晶过程变得非常复杂。而对于 ( 100 ; 1100 ; 111 ) 晶面基板，其诱导的结晶过程则非常简单。我们发现，



纯的 FCC 或六方密堆积 ( HCP ) 晶体结构可以单独由 ( 100 ) 或 ( 1100 ) 型模板诱导生成，而不需要借助重力或者其他因素。在 ( 111 ) 型模板的诱导下，体系最终会形成面心立方和六方密堆积的混合结构，这是因为 ( 111 ) 型模板可以同时诱导这两种类型的晶体结构。由此可见，基板的结构可以显著地影响结晶过程，而最终的晶体结构也可以由基板的结构来调控。我们的研究结果对组装特定结构的胶体晶体具有一定的指导意义。

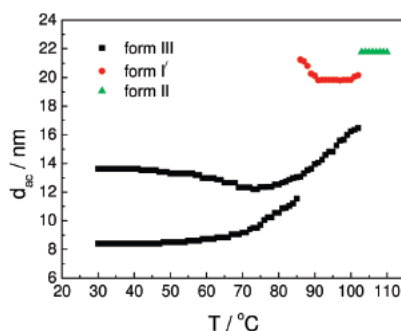


图一：四种不同结构类型的基板。( a )：方形基板；( b )：(100)结构基板 ( c )：(111)结构基板，( d )：(1100)结构基板。

5. Polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene) in form iii upon heating: in situ synchrotron small- and wide-angle x-ray scattering studies  
 Zhiyong Jiang, Yingying Sun, Yujing Tang, Yuqing Lai, Sergio S. Funari, Rainer Gehrke, Yongfeng Men\*  
 J. Phys. Chem. B, 114(18), 6001-6005, 2010

等规聚丁烯-1 ( PIB ) 具有突出的抗蠕变性、耐高温性，是一类重要的半结晶高分子。除了良好的物理性能外，有趣的多晶行为也是它的一个特性。实验表明高分子材料的机械性能和形变行为依赖分子的取向和晶型。因此，理解高分子材料的宏观性能的必要条件是掌握其在加热和退火过程中出现的晶型转变。

人们已经对晶型 II 到晶型 I 转变过程中伴随的形态和构像的改变做了很多深入的研究。然而，对晶型 III 的多晶行为研究相对较少，大概是由于在加热和形变过程中涉及到复杂的相转变。以前对 PIB 的多晶转变研究主要利用 XRD、DSC、TEM 和 NMR 等手段。显然，上面提到的任何一种方法都存在缺陷，都不能阐明晶型在片晶尺度上随温度变化的关系。综合同步辐射 SAXS 和 WAXS 两种技术手段，我们可以在线跟踪样品在加热过程中的形态变化。此技术可使我们从分子和片晶尺度上观察样品微观结构的演变。因此，当前工作的目的是利用 SAXS 和 WAXS 实时观察加热时晶型 III 与其它晶型之间的相转变。实验结果证明，晶型 III 的晶型转变在很大程度上依赖于温度。

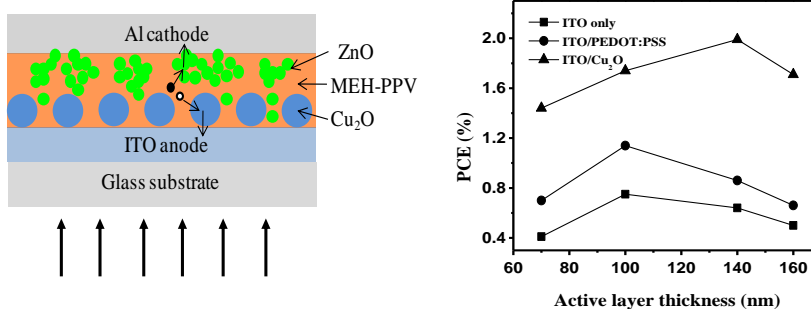


*J. Phys. Chem. B*, 114, 6001-6005(2010)

我们通过一维电子密度相关函数获得样品的长周期值。然后以长周期的温度依赖性为基础，并结合 WAXS 实验结果，我们根据晶型特征划分出 3 个温度区间。第一个温度区间 (30-85 °C)，我们观测到两组具有不同长周期的晶型 III，此外还有少量的晶型 I'。这两组片晶的长周期作为温度的函数在较低温度时表现出不同的变化趋势。而在较高温度时由于发生选择性熔融，两组片晶的长周期都逐渐增加。第二个温度区间 (86-103 °C)，部分的晶型 III 转化为晶型 I'，从而导致晶型 III 和 I' 共存。最后，第三个温度区间 (104-118 °C) 只存在晶型 II，且其长周期基本恒定。

|    |  |
|----|--|
| 6. | <p>High-efficiency hybrid polymer solar cells with inorganic p- and n-type semiconductor nanocrystals to collect photogenerated charges</p> <p>Shuyan Shao, Fengmin Liu, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang</p> <p>J. Phys. Chem. C, 114(19), 9161-9166, 2010</p>  |
|    | <p>聚合物/无机纳米晶杂化太阳能电池结合了聚合物的可溶液加工和无机纳米晶高载流子迁移率等优点，具有巨大的发展潜力。聚合物 MEH-PPV 由于具有好的成膜特性，是太阳能电池中常用的聚合物给体材料；氧化锌是 n-型半导体，具有电子迁移率高、易于制备以及环境友好等优点，是一种性能优良的电子受体材料。目前基于 MEH-PPV 为电子给体、ZnO 为电子受体的杂化太阳能电池的能量转化效率还比较低，主要是由于聚合物 MEH-PPV 空穴迁移率较低，导致 MEH-PPV : ZnO 薄膜中空穴收集效率低，限制了该体系能量转化效率的提高。</p> <p>为解决 MEH-PPV:ZnO 薄膜中空穴收集效率低的问题，我们提出在 ITO 表面通过旋涂方式引入 p-型无机纳米晶 Cu<sub>2</sub>O 做空穴收集“天线”，提高电池的电荷收集效率。光伏电池如图所示，Cu<sub>2</sub>O 纳米晶直径为 30-40 纳米，Cu<sub>2</sub>O 纳米晶深入到 MEH-PPV:ZnO 薄膜内部，增大了 Cu<sub>2</sub>O 与聚合物 MEH-PPV 的接触面积，起到改善空穴收集的作用。当激子在 MEH-PPV 和 ZnO 界面处分离时，电子可通过 ZnO 形成的电子通道传输到阴极，由于 Cu<sub>2</sub>O 具有较高的空穴迁移率，空穴则由 MEH-PPV 转移到 Cu<sub>2</sub>O 并被阳极收集。同以 PEDOT:PSS 为阳极界面层的光伏电池相比，以 Cu<sub>2</sub>O 为阳极界面层的电池的短路电流和填充因子都有大幅度的提高，说明电荷收集效率得到明显改善。此外，由于 Cu<sub>2</sub>O 的 HOMO 能级( 5.4eV )比 ITO 功函 ( 4.8eV ) 以及 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级 ( 5.0eV ) 低，因此器件的开路电压增加。ITO/Cu<sub>2</sub>O 做阳极的器件最佳活化层厚度为 140 纳米，比 ITO 和 ITO/PEDOT:PSS 做阳极的器件的最佳活化层厚度增加了 40 纳米，改善了光吸收效</p> |

率。ITO/Cu<sub>2</sub>O 做阳极的电池的能量转化效率为 2.0% ,是目前该体系报道的最高值 ,与相同活化层厚度以 ITO 为阳极的电池相比提高了 222% , 与以 ITO/PEDOT:PSS 为阳极的电池相比提高了 171%。



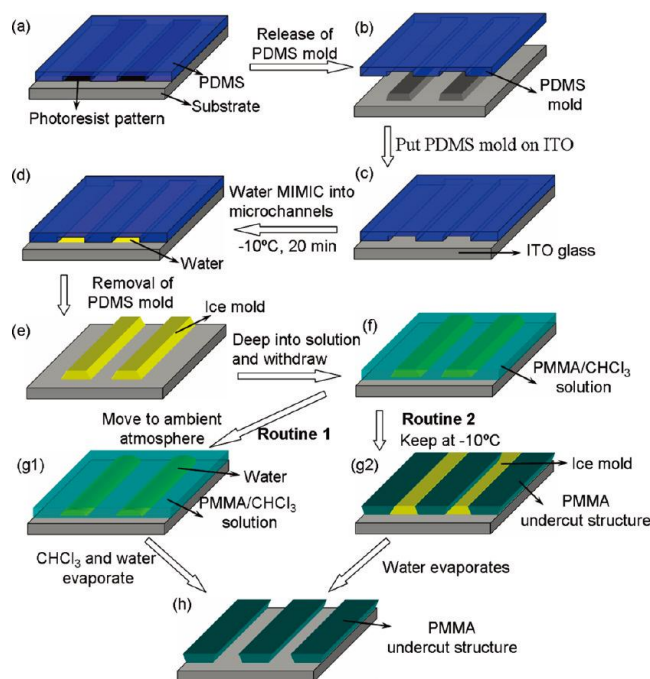
J. Phys. Chem. C, 114(5), 9161-9166, 2010

- 7.** Facile one-step fabrication of an undercut structure by solution dewetting on a water/ice mold  
 Longjian Xue, Rubo Xing\*, Yanchun Han  
 J. Phys. Chem. C, 114(21), 9845-9849, 2010

有机发光二极管 ( Organic light emitting diodes , OLED ) 在平板显示领域有着广泛的应用。发光二极管的像素由 ITO 阳极以及金属条纹阴极组成。其中阳极条纹可以用传统的光刻技术以及湿法刻蚀来制备 ; 但是阴极材料不能用这种方法来制备 , 因为这个过程会破坏下面的有机发光层。所以 , 一般用隔离柱做为掩模板来蒸镀阴极金属 , 而隔离柱是边缘具有倒梯形结构的柱子。倒梯形结构一般由光刻或者软印刷技术来制备。光刻技术主要利用的是曝光过程中紫外线在掩模板下方发生衍射 , 从而在掩模板下发形成倒梯形结构。光刻技术具有很好的重复性以及稳定性 , 但加工过程步骤多 , 且需要昂贵的设备。相对而言 , 软印刷技术要更为简单、高效、便宜。软印刷方法通常利用带有倒梯形结构 PDMS 的模板 ( 负模板 ) 会用来作为模具 , 通过毛细微模塑 ( MIMIC ) 等过程来制备倒梯形结构。也可以利用转移打印的方法直接将倒梯形结构转移到另一个基底上。软印刷的方法

虽然简便，但是，带有倒梯形结构的 PDMS 模板（负模板）首先需要从先倒梯形结构转移过来。另外，MIMIC 过程中溶剂的应用也可能破坏结构。

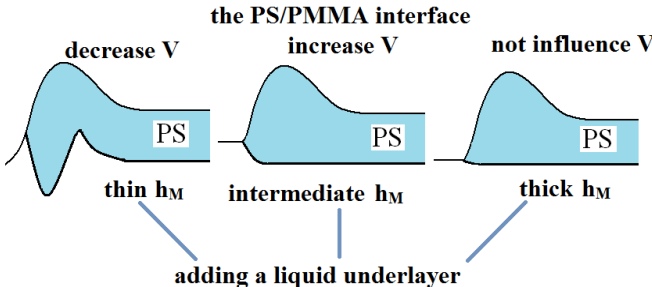
为了克服倒梯形结构加工过程中的以上问题，我们提出了一种通过聚合物溶液在冰（或者水）模板上去润湿的方法制备倒梯形结构。



*J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 9845-9849

由于光刻制备的光刻胶模板横截面是正梯形结构（底边的角度为  $60^\circ$ ），所以其制备的 PDMS 软模板以及通过 MIMIC 的方法制备冰条纹都具有梯形结构。将冰模板浸泡到 PMMA 的氯仿溶液中，并提拉出来。后续的处理条件不同会得到两种不同角度的倒梯形结构。途径一，将样品转移到室温环境中，冰模板会在很短的时间内融化成水（水柱的横截面为弧形结构，与基底接触的角度为  $40^\circ$ ）；氯仿挥发过程中，PMMA 的氯仿溶液在水柱表面去润湿，去润湿的溶液聚集在水柱之间，得到与水薄膜图案互补的 PMMA 倒梯形结构。途径二，将样品保存在  $-10^\circ\text{C}$  的环境下，冰模板的结构得以保留，氯仿溶剂缓慢挥发，并在冰模板表面发生去润湿。溶剂挥发完后将样品转移到室温环境，冰融化成水并挥发，在基底表面留下具有

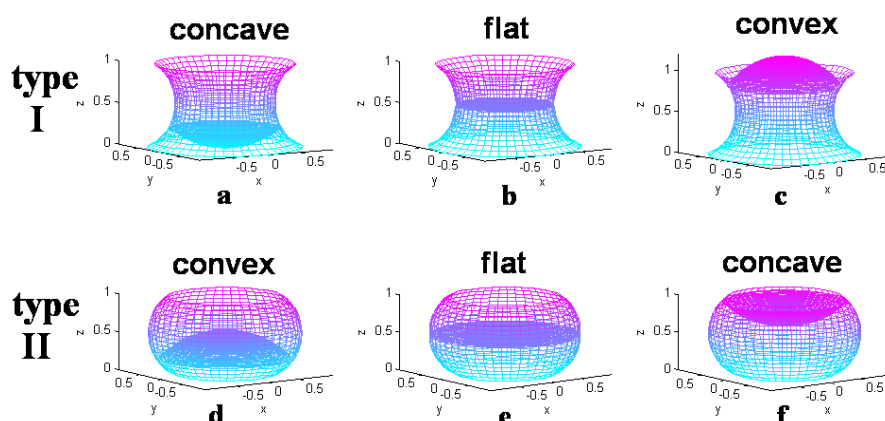
|                  |   |
|------------------|---|
|                  | <p>与冰薄膜微图案三维形貌互补的具有倒梯形横截面的 PMMA 倒梯形结构 ( 角度为 <math>60^\circ</math> )。</p> <p>我们的方法可以扩展应用到其他绝缘高分子材料中，条件仅仅是其要能溶于一种与水不互溶且易挥发的有机溶剂。</p>  |
| <p><b>8.</b></p> | <p>Accelerating dewetting on deformable substrates by adding a liquid underlayer<br/> Lin Xu, Gnter Reiter, Tongfei Shi*, Lijia An*<br/> Langmuir, 26(10), 7270-7276, 2010</p>  |
|                  | <p>液体薄膜的去润湿行为是相当普遍的现象，决定着涂料、粘结剂、浮选、多层吸附等许多工业和技术应用。人们对固体基底上的去润湿动力学行为进行了广泛的探讨和研究，并有了相当深入的理解和认识。但相对与固体基底，在液体或变形基底上的去润湿行为更加复杂，有很多问题还有待解决。前人发现液体基底的变形越大则去润湿越慢，并认为这主要是由于变形越大导致界面摩擦越强进而界面能量耗散越大所致。通常，这种额外的能量耗散会减慢去润湿。但是，我们首次发现了在变形基底上，可以加速去润湿的新形象。</p> <p>我们构建了三层膜体系【低粘度的 PS/高粘度 PMMA( 厚度 <math>H_M</math> )低粘度 PMMA ( 厚度 <math>H_L</math> )】，发现随着中间层厚度 <math>H_M</math> 的增加，不仅能够减慢去润湿的速度而且还会加速去润湿过程；即在一定的 <math>H_M</math> 范围内，可以加速去润湿。我们提出在变形基底上的去润湿受到两个竞争因素的影响：一方面，界面变形引起的界面的能量耗散增加，从而降低去润湿速度；另一方面变形引起的接触角增加导致毛细驱动力增加，从而加速去润湿速度 ( 见下面所示的界面剖面图 )。总之，在复杂基底上的去润湿可能会展现更加令人惊奇的行为，而复杂的基底在自然界广泛存在，我们的研究工作将引起更为系统的工作来探讨在复杂基底上的去润湿行为的理解。</p> |

|                  |  |
|------------------|--|
|                  |  <p style="text-align: center;">Langmuir, 26(10), 7270-7276, (2010)</p>  |
| <p><b>9.</b></p> | <p>Variable-focus liquid microlenses with adjustable 3-D curved housings<br/>         Benhui Hu, Longjian Xue, Ping Yang, Yanchun Han*<br/>         Langmuir, 26(9), 6350-6356, 2010</p>   |
|                  | <p>微流控光学通过融合微流控学和光学、光电子技术合成新颖的功能器件和系统，微流控光学系统的主要特点在于结构的可调化、功能的集成化和系统的微型化。近年来其已发展成一个倍受关注的新兴科研领域，在微图像、信息处理、传感检测等方面有着重要的应用。这些应用主要得益于其中的可调控光学探测系统。微光学系统中焦距的调控便成为了该领域的关键问题，尤其对于微透镜的焦距调控性能。根据经典光学理论，光路由光通过的物理路径和其间介质的折光指数决定的。透镜的焦距调控可以通过透镜本体的折光指数或者透镜的几何曲率改变来实现。其中，对于近来受人们关注的液体微透镜，由于其表面张力较重力而占据主导地位，它的几何曲率的调控因而很容易实现。</p> <p>目前国内外研究小组实现可变焦液体微透镜主要包括下列机制：液滴的电润湿行为，液晶的重排，介质透镜，氧化还原表面活性剂的电化学活化作用,微流泵的外来驱动，微流操控以及刺激响应型水凝胶的自驱动。以上所有方法都集中于借助不同的驱动力去改变液体微透镜的焦距，却很少有报导关注液体微透镜的腔体。事实上，微透镜腔体结构本身可以实现变焦功能，关键在于其三维结构的设</p> |



计。由于微透镜腔体尺寸较小，其内部的液滴几何形貌取决于液滴在侧壁的平衡态接触角。一般来说，一种液体在固定表面上的平衡态接触角是恒定的，所以只有当侧壁的斜率(亦即坡度)呈现变化趋势时才可能使得液滴形貌能发生变化，这就要求透镜腔体侧壁不是直线型结构而必须呈现曲线型结构。

我们以一种简单易行的方法制备了可变焦液体微透镜，并且其具有宽的调焦范围(包含正负焦距区域)和可调控的灵敏度。如上所述，我们的透镜腔体的关键部分在于其侧壁。本工作中有两种形貌的侧壁结构：内向液桥型和外向液桥型。两种侧壁都有着斜率随高度连续变化的特征，所以当调控其中的液滴高度时，液滴就能在不同高度呈现出不同的几何曲率，从而实现微透镜焦距的变化。



这两种腔体内的液体微透镜的变焦机制是相同的，但是两者的变焦趋势是相反的，对于内向液桥型，随液滴高度上升，微透镜将由凹透镜转变至凸透镜；而外向液桥型则由凸透镜转变为凹透镜。另外，这两种曲线型腔体的侧壁曲率半径也是可以调控的，而侧壁曲率半径的大小将直接决定液体微透镜的调焦灵敏度。通过利用梯度表面我们制备了一系列侧壁曲率半径梯度变化的微透镜腔体，从而实现了这些微透镜在相同刺激下的不同响应程度。

10. Crystallization-induced phase segregation based on double-crystalline blends of



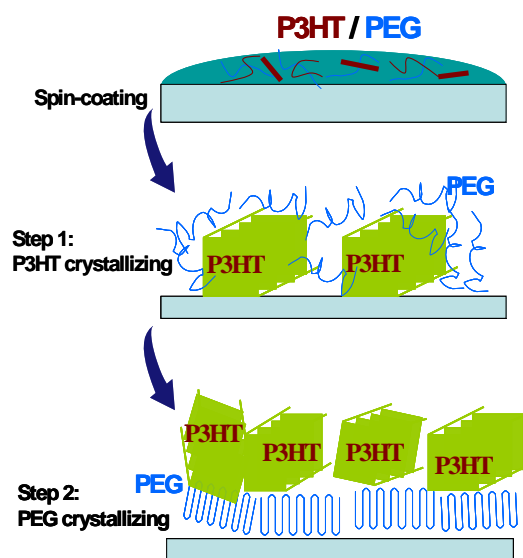
poly(3-hexylthiophene) and poly(ethylene glycol)s

Kui Zhao, Zicheng Ding, Longjian Xue, Yanchun Han\*

Macromol. Rapid Comm., 31(6), 532-538, 2010

聚噻吩共混体系的垂直相分离结构能够大幅度降低成本以及提高环境稳定性。Gorrfi 等人提出采取双结晶体系一步法构建垂直相分离结构,但这种开创性工作缺点在于高温 125 °C 下成膜不利于聚噻吩结晶度。因此这就要求有一种方法能够在室温下构建垂直相分离结构并且聚噻吩具有高结晶性。

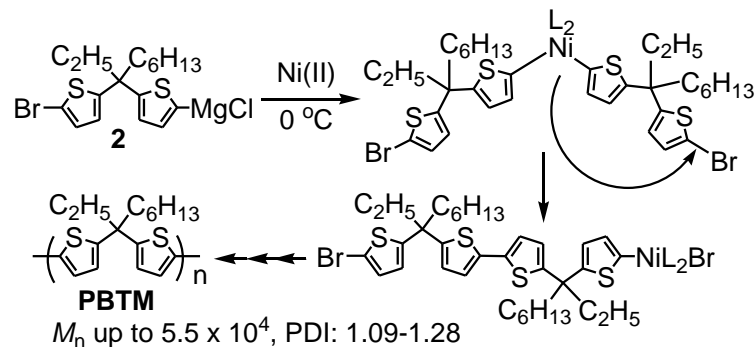
为了克服高温下成膜缺点,韩艳春研究组提出在常温下构建结晶诱导垂直相分离和高聚噻吩结晶性的新方法。通过选择 P3HT/PEG 双结晶体系,调控溶剂效应使 P3HT 在常温下溶液中就有大量的微晶聚集体存在。在常温下快速旋涂成膜时,P3HT 微晶聚集体促使 P3HT 首先发生结晶。然后 PEG 结晶时促使体系发生第二次相分离,结晶焓驱动 P3HT 晶体向表面富集,最终形成 P3HT 高结晶性互穿网络富集表面,PEG 富集下层的垂直相分离结构。垂直相分离示意图如下:



薄膜形貌 AFM 测试表明共混体系在聚噻吩的边缘性溶剂对二甲苯或二氯甲烷体系中形成聚噻吩网络纤维结构;X 射线光电子能谱 XPS 进一步证实聚噻吩网络纤维富集于薄膜表面,体系形成层状相分离结构;X 射线衍射 XRD 证实在层状相

|                   |  |
|-------------------|--|
|                   | <p>分离结构中聚噻吩具有高结晶度。</p>   |
| <p><b>11.</b></p> | <p>Grignard metathesis chain-growth polymerization for poly(bithienylmethylene)s: Ni catalyst can transfer across the nonconjugated monomer</p> <p>Shupeng Wu, Yuequan Sun Li Huang, Jianwei Wang, Yihan Zhou, Yanhou Geng*, Fosong Wang</p> <p>Macromolecules, 43(10), 4438-4440, 2010</p>  |
|                   | <p>GRIM (Grignard metathesis) 聚合方法作为一种合成共轭高分子 (如聚噻吩, 聚苯, 聚吡咯) 的活性聚合方法引起了广泛的重视。目前研究表明该聚合方法的活性特征来源于分子内催化剂转移。同时, 有文献表明, Ni催化剂可以与<math>\pi</math>体系形成络合物并通过“ring-walking”过程转移到末端的C-Br键上完成氧化加成, GRIM聚合的分子内催化转移有可能就遵循类似的机理。因此, 我们认为对于一些相邻芳香环处于合适相对空间位置的不共轭体系, 催化剂也可以完成分子内的转移, 使得GRIM聚合方法可适用于不共轭芳香聚合物的合成。为了验证这种想法, 我们选用了双噻吩甲烷的衍生物 (2) 作为聚合单体, 改变催化剂和单体的比例获得一系列聚合物(PBTM), 发现所得聚合物的分子量可控, 分散度较窄, 当分子量高达 <math>5.5 \times 10^4</math> 时分散度仅为1.28, 并且单体与催化剂量比例和分子量成正比关系。与此结果对应, 聚合动力学测试表明分子量和转化率存在正比关系。此外, MALDI-TOF测试结果表明PBTM的端基主要是H/Br。上述结果均表明2的GRIM聚合遵循链式机理并具有活性特征。</p> <p>该聚合的活性性质通过嵌段共聚物的制备被进一步确定。在单体2聚合结束 (<math>M_n = 5.5 \times 10^3</math>, PDI = 1.13) 后加入第二聚合单体, 即2-溴-5-氯化镁-3-己基噻吩 (3), 发现聚合物的分子量进一步增大, 同时分散度仍然较窄 (<math>M_n = 9.7 \times 10^3</math>, PDI =</p> |

1.26), 从而证实PBTM的端基具有活性, 能引发3的聚合。



**12.** Two lamellar to fibrillar transitions in the tensile deformation of high-density polyethylene  
 Zhiyong Jiang, Yujing Tang, Jens Rieger, Hans-Friedrich Enderle, Dieter Lilge,  
 Stephan V. Roth, Rainer Gehrke, Walter Heckmann, Yongfeng Men\*  
 Macromolecules, 43(10), 4727-4732, 2010

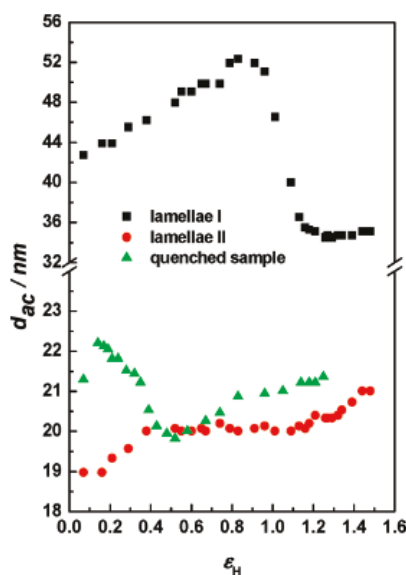
以前的实验结果表明临界应变而非临界应力决定半结晶高分子的拉伸形变行为。作为临界应变定律的基本结果, 高分子体系在形变过程中的应变是均匀分布的。因此, 我们得到

$$\varepsilon_H(Cry.) = \varepsilon_H(Amor.) = \varepsilon_H$$

其中  $\varepsilon_H(Cry.)$  和  $\varepsilon_H(Amor.)$  以及  $\varepsilon_H$  分别表示晶区的应变、非晶区的应变以及整个样品的应变。半结晶高分子体系通常是由两个相互贯通的网络构成, 包括缠结的流体部分和晶区。当体系发生形变时, 力首先通过晶区网络来传导。晶区网络的形变迫使缠结的非晶部分发生取向。当应变足够大时, 由缠结的非晶区网络产生的力达到一个临界值, 而在此应力下片晶变得不再稳定, 从而导致片晶的分解和纤维的生成, 这就是临界应变定律中的 C 点。样品在 C 点所对应的应变处发生形变机理的转变, 即从小晶块的滑移过渡为缠结网络的拉伸。通过对一系列不同结晶度的聚乙烯的弹性性质的分析, 半结晶高分子的应变均匀分布性质只有在小于 C 点的应变时才成立。根据以上分析, 对于发生相分离的两相体系, 其在拉伸形变

的过程中应该出现两个对应于 C 点的临界应变值。事实上,利用真应力-应变曲线,高密度聚乙烯和低密度聚乙烯共混物在拉伸的过程中出现两个临界应变值,分别为  $\varepsilon_H(C) = 0.4$  (高密度聚乙烯) 和  $\varepsilon_H(C) = 0.6$  (低密度聚乙烯)。那么,我们能不能从介观尺度上观察到这种现象?

我们的出发点是通过改变结晶条件从而控制体系的晶体形态和相结构,然后利用小角 X 射线散射观察高温结晶的单峰聚乙烯的形变行为。该样品是由线性的长链和带支链的短链组成的。由于这两组分的结晶能力存在较大的差异,因此高温结晶将导致体系内发生相分离。



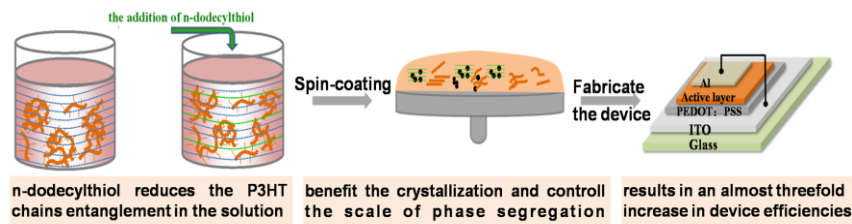
*Macromolecules*, 43, 4727-4732(2010)

我们利用扫描同步辐射小角 X 射线散射方法研究了等温结晶聚乙烯在拉伸形变过程中的结构演化,结果如图所示。实验结果证明,等温结晶导致样品中出现相分离,生成了两组周期性不同的片晶。在形变的过程中,样品依次发生片晶内部小晶块之间的滑移和应力诱导的晶块破碎-重结晶现象。另外,样品在拉伸的过程中出现两个临界应变值,分别位于 0.4 (片晶 2) 和 1.2 (片晶 1),这是因为两组片晶具有显著不同的非晶区的平均厚度,从而导致非晶区网络具有不同的模量。

|     |   |
|-----|---|
| 13. | <p>The mechanisms for introduction of n-dodecylthiol to modify the P3HT/PCBM morphology<br/>         Jiangang Liu, Shuyan Shao, Hanfu Wang, Kui Zhao, Longjian Xue, Xiang Gao,<br/>         Zhiyuan Xie, Yanchun Han*<br/>         Org. Electron., 11(5), 775-783, 2010</p>   |
|     | <p>有机体异质结太阳能电池形貌与电池性能关系密切：有源层中给体、受体的结晶行为会直接影响到有源层的光子吸收及载流子迁移率；有源层中给体/受体微区尺寸的大小则决定了器件的激子分离效率及载流子传输/收集效率。因此，通过热退火、溶剂退火、添加劣/非溶剂、添加添加剂等手段优化有源层形貌是提高太阳能电池性能的有效途径之一。而添加添加剂方法简便，与工业化生产制备过程兼容性好，因而得到了大家的广泛关注。目前优化添加剂种类已成为利用添加剂改善器件性能领域的一主要任务，但由于添加剂优化薄膜形貌的机理尚不明确，因此理解添加剂如何提高薄膜中 P3HT 结晶性，促进 P3HT/PCBM 相分离程度已成为本领域的一关键问题。( 1 ) 影响溶液中 P3HT 的聚集状态：通过观察我们发现 P3HT 在氯苯溶液中以两种状态存在——单链分子及多个分子链相互缠结的无定型聚集体。P3HT 分子结晶遵循单链分子构象转变机理-分子先进行构象转变，调整为棒状构象；然后再进行分子间的<math>\pi</math>-<math>\pi</math>叠加聚集成微晶。然而由于 P3HT 柔性侧链的存在，导致在溶液状态下部分分子相互缠结，形成无定型的聚集体。这种缠结作用限制了 P3HT 分子的构象转变，因此不利于 P3HT 分子结晶。而加入正十二烷基硫醇后，烷基硫醇与氯苯作用能够改变 P3HT 分子间的相互作用，减少分子链间的缠结程度。因此溶液中单分散的 P3HT 分子链数量会随着正十二烷基硫醇含量的增加而升高，聚集体的尺寸则逐渐变小。从而增强了 P3HT 分子的运动能力，促进其构象转变，最终达到增强其结晶性的目的。( 2 ) 增加薄膜相分离程度：成膜过程中，烷基硫醇的加入改变了成膜动力学。成膜过程中 P3HT 先析出，而 PCBM</p> |

则溶解于正十二烷基硫醇中。因此在 P3HT 析出过程中，添加剂将会减弱 PCBM 对 P3HT 分子聚集结晶的干扰，亦能提高 P3HT 结晶性。而薄膜中 PCBM 只能溶解于 P3HT 无定型区域，由于 P3HT 结晶性的提高，减小了无定型 P3HT 的含量，因此使溶解在无定型区域的 PCBM 含量降低，从而促使了 PCBM 的聚集析出，最终促进 P3HT/PCBM 相分离的形成。

器件研究表明，通过加入烷基硫醇利于有源层对光的吸收，同时通过调节烷基硫醇含量能够使微区尺寸达到一个平衡点-调和激子分离和载流子传输/收集的矛盾，使器件性能达到最优。我们发现当添加剂含量为 2.0 vol% 时，器件能量转换效率达到峰值-2.62%。



Organic Electronics 11 (2010) 775-783

**14.** Efficient tandem polymer photovoltaic cells using inorganic metal oxides as a transparent middle connection unit

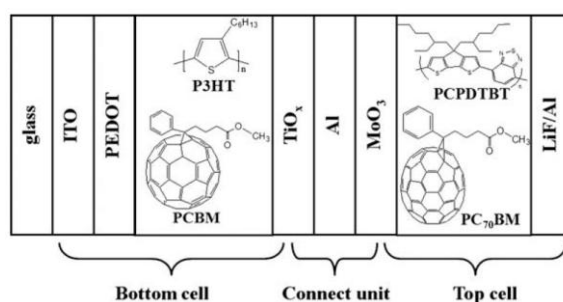
Xiaoyang Guo, Fengmin Liu, Bin Meng, Zhiyuan Xie\*, Lixiang Wang

Org. Electron., 11(7), 1230-1233, 2010

由于聚合物薄膜太阳能电池具有制作工艺简单、成本低、重量轻以及可制备在柔性衬底上等优点，已经成为国际科学研究的热点领域。受聚合物材料吸收光谱较窄的限制，聚合物太阳能电池不能充分利用太阳光，从而限制了其能量转换效率。而采用具有不同吸收光谱的材料作为活性层来制备叠层结构聚合物太阳能电池就可以拓宽聚合物太阳能电池的吸收光谱，使其更好地与太阳光光谱匹配，

从而更有利于太阳能电池能量转换效率的提高。

对于叠层结构聚合物薄膜太阳能电池，中间连接层的选择对叠层电池性能有着至关重要的影响。作为叠层电池的中间连接层，它不仅要具有高的光透过率，而且要能够为子电池中产生的电子和空穴提供有效的复合途径，同时中间连接层还要起到保护下层活性层的作用。目前报道的叠层聚合物太阳能电池多采用聚(3,4-乙烯基二氧噻吩) (PEDOT) 掺杂聚苯乙烯磺酸 (PSS) 作为中间连接层，然而 PEDOT : PSS 在可见光区有吸收，这会影响顶电池对光的吸收。为了避免 PEDOT : PSS 对器件带来的负面影响，同时考虑作为中间连接层需具备的条件，我们采用具有高光透过率和高迁移率的无机金属氧化物作为中间连接层，吸收互补的两种聚合物材料分别作为子电池的给体材料制备了叠层结构聚合物太阳能电池。其中氧化钛 ( $\text{TiO}_x$ ) 作为底电池的电子传输层，三氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ ) 作为顶电池的空穴传输层，铝 (Al) 作为电荷复合层，具体的器件结构及所使用的活性层材料如图所示：



The cell architecture and materials used in tandem polymer solar cell.

Organic Electronics 11, 1230–1233 (2010)

研究结果表明：在 $\text{TiO}_x$ 和 $\text{MoO}_3$ 之间插入一薄层Al不仅可以实现电子和空穴有效的复合，而且可以使 $\text{TiO}_x/\text{MoO}_3$ 界面的能级发生重排，减小电子和空穴复合时的能量损失，从而实现了有效的串联连接。制备的叠层电池的开路电压为1.12V，是

|                   |  |
|-------------------|--|
|                   | <p>两子电池开路电压之和 ( 0.56V和0.60V ) , 能量转换效率达2.92% , 较两子电池的能量转换效率 ( 2.37%和1.92% ) 有明显提高。</p>   |
| <p><b>15.</b></p> | <p>Efficient white polymer light-emitting diodes based on the control of a emissive polymer morphology through solvent processing<br/>Xiaodi Niu, Jingbo Liu, Zhiyuan Xie*<br/>Org. Electron., 11(7), 1273-1276, 2010</p>  |
|                   | <p>白光有机电致发光器件(WOLEDs)做为新型固态照明光源和液晶显示背光源应用前景广阔。其中 ,基于溶液加工制备方法的白光聚合物电致发光器件( WPLEDs )因为其低成本等优势而备受关注 , 但通常采用的以共混多组分为白光发光层的 WPLEDs 由于存在相分离的问题 , 器件效率和 EL 光谱稳定性不佳。为此 , 基于单一白光高分子的白光器件由于从本质上克服了物理共混体系相分离问题而成为当前 WPLEDs 发展的热点方向。</p> <p>以聚芴(PF)为主体的单一白光高分子备受关注 , 高发光效率的单一白光高分子材料不断涌现。但是目前对于白光聚合物薄膜微结构对其光电性能的影响研究较少。聚芴薄膜微结构比较丰富 , 对其光电性能有较大影响。我们系统研究了甲苯溶剂蒸汽处理对聚芴类单一白光高分子 PF-BT05 薄膜形态结构和器件发光性质的影响 , 利用溶剂蒸汽处理有效改善了器件的电致发光性能。薄膜 XRD、吸收光谱、光致发光光谱实验结果显示 :溶剂蒸汽可诱导 PF-BT05 发光层薄膜中 PF 主链形成 <math>\beta</math> 相结晶。与未处理的参比器件相比 , 发光层薄膜经溶剂蒸汽处理之后 , PF 主链的发光峰位置从 422nm 红移至 439nm 和 467nm,且在整个 EL 光谱中的相对强度显著增强。白光电致发光器件的色坐标从 ( 0.45 , 0.46 ) 移动到 ( 0.39 , 0.39 ) , 白光质量得到明显改善。</p> |



器件评价结果表明：发光层溶剂蒸汽处理之后的器件 EL 光谱稳定，器件的最大发光亮度和电流效率分别达到了 37820 cd/m<sup>2</sup> 和 12.1 cd/A，相比未经过处理的参比器件（24840 cd/m<sup>2</sup> 和 8.2 cd/A）均提高了 50% 左右。其改善的原因是溶剂蒸汽诱导 PF 主链形成的结晶部分可充当蓝光的自掺杂剂，起到提升器件发光效率和改善器件白光光谱质量的双重功能。

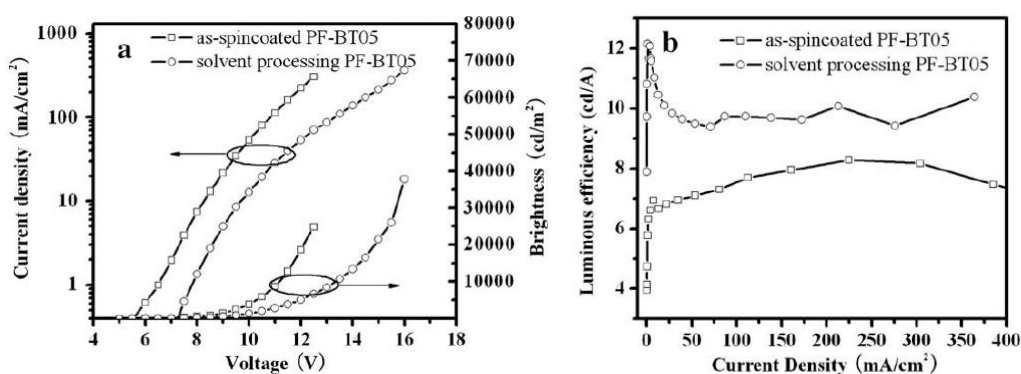


图-1 (a)电致发光器件的电压-电流密度-亮度关系曲线；(b)电致发光器件的发光效率特性曲线。

Organic Electronics, 2010, 11, 1273-1276.

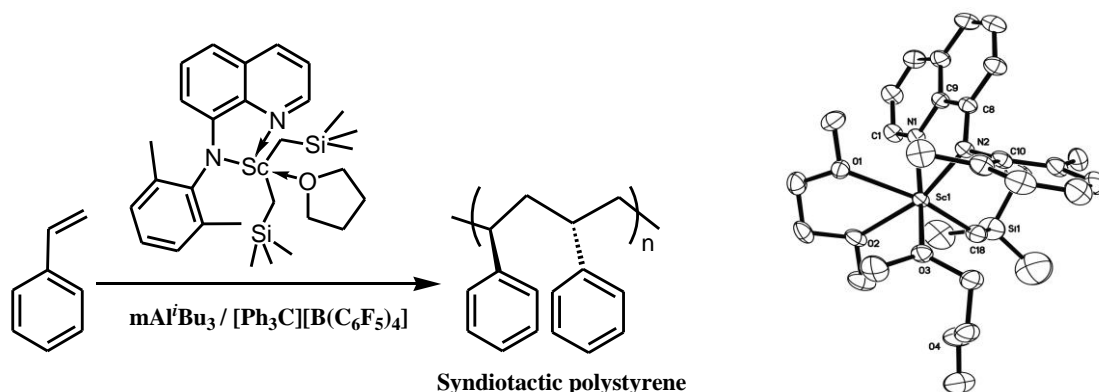
**16.** Stereoselective polymerization of styrene with cationic scandium precursors bearing quinolyl aniline ligands

Dongtao Liu, Yunjie Luo, Wei Gao, Dongmei Cui\*

Organometallics, 29(8), 1916-1923, 2010

聚苯乙烯是五大通用工程塑料之一，按照聚合物链的结构可以分为无规聚苯乙烯，等规聚苯乙烯，间规聚苯乙烯。无规聚苯乙烯已用做工业产品达五十多年，等规聚苯乙烯由于结晶速度太慢不能进行工业化生产应用。1985年由日本出光兴产（Idemitsu）的 Ishihara 等发现了高活性的间规聚合均相催化剂，制得了高结晶度的间规聚苯乙烯，它克服了无规聚苯乙烯热变形温度低的主要缺点，是一种具有广阔应用前景的新型工程塑料，具有熔点高、弹性模量高、耐化学品和溶剂、

耐水和水蒸气等优良性能。由于在自动化、电子应用等领域被认为是很有用的工程材料，间规聚苯乙烯引起了人们的极大兴趣和高度重视。目前能够有效催化苯乙烯间规聚合的催化剂主要是钛配合物，而稀土催化剂相对较少，并且都局限在茂或杂茂螯合稀土配合物。非茂稀土配合物催化苯乙烯聚合一般只能得到间规度较低的聚合物。我们报道了一种能够在常温下可以催化苯乙烯高活性间规聚合的非茂稀土烷基配合物。



我们利用喹啉基 NN-双齿配体与三烷基钪配合物反应合成了一系列双烷基钪配合物，并研究了该类配合物在助催化剂烷基铝和有机硼盐的作用下，对于苯乙烯的间规选择性聚合的规律。我们发现该类配合物对苯乙烯的间规选择性与烷基铝的种类有着非常密切的关系，同时增大配合物配体上的空间位阻会使聚苯乙烯的间规度下降。并且，我们利用配合物与有机硼盐反应，分离得到了聚合活性种的中间体，对我们进一步研究聚合反应机理提供了有力的帮助。

工作创新点主要表现在：1) 首次合成了一种喹啉基 NN-双齿的非茂钪双烷基配合物；2) 利用该类配合物可以催化苯乙烯间规选择性聚合；3) 我们首次合成喹啉基稀土阳离子配合物，即该聚合反应活性中间体。

- 17.**  $\beta$ -diketiminato rare-earth metal complexes. structures, catalysis, and active species for highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene

Danfeng Li, Shihui Li, Dongmei Cui\*, Xuequan Zhang

Organometallics, 29(9), 2186-2193, 2010

高顺式 1,4-聚异戊二烯是综合性能优良的合成橡胶品种之一，在民用、汽车、飞机制造、航空航天等方面有着广泛的应用。特别是当聚异戊二烯结构中顺 1,4 含量达到 99% 时其性能即可与天然橡胶相媲美。因此开发一种新的催化剂，可以高选择性、可控地催化异戊二烯聚合，同时低成本、高产率是很重要的。因此我们选择了原料易得并且成本低廉、合成方法简单的  $\beta$ -双亚胺稀土氯化物，希望其具有高顺式 1,4 选择性、并可控地催化异戊二烯聚合。

我们合成了一系列  $\beta$ -双亚胺稀土氯化物(1-6)、 $\beta$ -双亚胺金属钪烷基配合物(7)和  $\beta$ -双亚胺金属钪硼氢化物(8)。其中，配合物 1-6 在有机硼盐  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  和  $\text{Al}i\text{Bu}_3$  的作用下可以得到顺 1,4 含量  $> 98.5\%$  的聚异戊二烯 ( r.t., 1 h )。同样条件下，

配合物 7 的选择性略有下降，但活性

明显升高 ( 10 min )，而配合物 8 则

不能催化异戊二烯聚合。我们对影响  $\beta$ -双亚胺稀土氯化物催化异戊二

烯的因素，如温度，有机硼盐，烷基

铝和单体比例等进行了仔细研

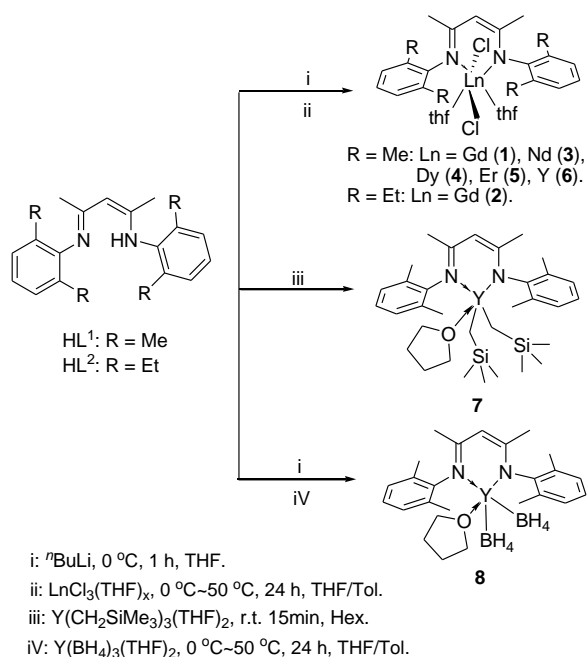
究。并且聚合过程中发现加料顺序

对聚合结果有明显的影响：当加料

顺序为  $\beta$ -双亚胺稀土氯化物，有机硼盐和  $\text{Al}i\text{Bu}_3$  可以高活性高选择性催化异戊二

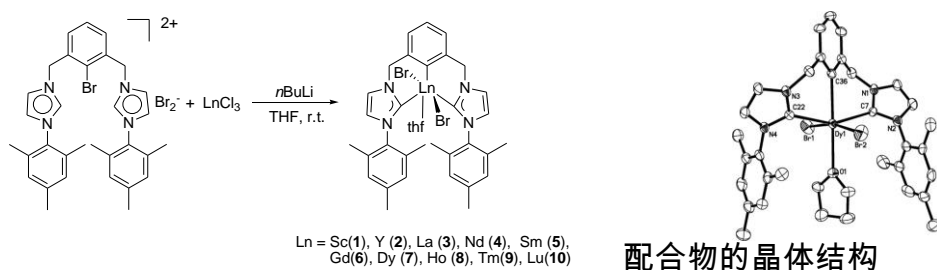
烯聚合；当加料顺序为  $\beta$ -双亚胺稀土氯化物， $\text{Al}i\text{Bu}_3$  和有机硼盐则完全没有催化

活性。对这种有趣的现象，我们进行了深入研究。我们用核磁跟踪的方法证实了

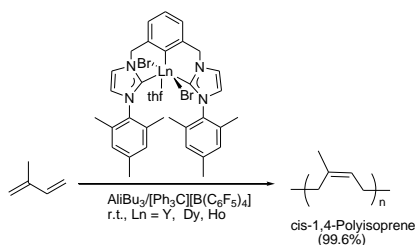


|                   |   |
|-------------------|---|
|                   | <p>第一种反应机理，当<math>\beta</math>-双亚胺稀土氯化物6先与有机硼盐<math>[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]</math>反应时，生成中性配体和<math>\text{PhNMe}_2</math>，最终得到<math>[\text{YCl}_2(\text{THF})_x][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]</math>，再与<math>\text{Al}i\text{Bu}_3</math>得到可能含有Y-C或Y-H的活性种，所以可以引发异戊二烯聚合；对应第二种加料顺序，通过晶体表征我们得到有力证据，<math>\beta</math>-双亚胺稀土氯化物6与<math>\text{Al}i\text{Bu}_3</math>得到了簇合物<math>[\text{L}^1_3\text{Y}_3\text{Cl}_5][\text{Cl}(\text{Al}i\text{Bu}_3)_2]</math>，再与<math>[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]</math>反应得到<math>[\text{L}^1_3\text{Y}_3\text{Cl}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]</math>，整个反应过程中，没有Y-C和Y-H的生成，因此其无法引发异戊二烯的聚合。</p> <p>合成简单，原料易得并且成本低廉的<math>\beta</math>-双亚胺稀土氯化物对于异戊二烯聚合有着显著的优点：高活性，高选择性，可控性。我们对其聚合机理的研究对于以后催化剂的设计具有指导意义。</p> |
| <p><b>18.</b></p> | <p>CCC-pincer bis(carbene) lanthanide dibromides. Catalysis on highly cis-1,4-selective polymerization of isoprene and active species<br/> Kui Lv, Dongmei Cui*<br/> Organometallics, 29(13), 2987-2993, 2010</p>   |
|                   | <p>高顺式 1,4-聚异戊二烯是综合性能优良的合成橡胶品种之一，在民用、汽车、飞机制造、航空航天等方面有着广泛的应用。特别是当聚异戊二烯结构中顺 1,4-含量达到 99%时其性能即可与天然橡胶相媲美。自上世纪 60 年代中国第一个发明稀土化合物能催化双烯烃聚合以来，各大橡胶公司在此基础上开发了一系列催化体系。稀土催化体系在对异戊二烯的催化活性和顺 1,4-选择性方面均优于其他金属如钛、镍等催化体系，而且所得的聚异戊二烯和聚丁二烯橡胶具有综合性能优越如凝胶少、易加工、耐磨、抗撕裂以及生胶强度高等特点。但大于 99%的顺 1,4-选择性需降低聚合温度(至少-20 °C)才能实现。</p> <p>为了实现异戊二烯的高顺 1,4 选择性聚合，得到高性能的合成橡胶材料，我</p>  |

们课题组合成了一系列 CCC-钳型三齿稀土双卡宾催化剂。



该类配合物结构新颖，由原位方法合成，操作简单，原料方便易得；配体与金属中心以共价键的形式连接，加之卡宾与金属配位作用较强，取代基易于调节，从而使这类配体起到调整配合物空间效应、刚性及手性的作用；同时，钳形结构配体，与金属中心键合占据了 Meridional 或 Psuedo-meridional 配位点，使剩余的金属轨道起到催化作用。因此，钳型-卡宾配体结合了钳形配体的螯合效应和卡宾强给电子效应，可能赋予配合物优异的稳定性，使其能在比较苛刻的反应条件下应用，使配合物在均相催化领域具有很好的应用前景。



事实证明，这类新型的 CCC-钳型三齿稀土双卡宾配合物在烷基铝与有机硼盐的作用下对异戊二烯聚合在室温下有大于 99%的顺-1,4 选择性，分子量分布较窄。所得聚合物的各项性能指标均达到国际领先水平。而且其顺-1,4 选择性在 20 ~ 80 °C 范围内能够保持。同时我们也对该体系的活性种进行了深入研究，发现其活性种是氢桥连的稀土-铝阳离子，该结果无论是对优化现有催化剂还是对合成新型高效催化剂都具有非常重要的意义。

|                   |  |
|-------------------|--|
| <p><b>19.</b></p> | <p>Self-assembly of linear ABC coil-coil-rod triblock copolymers<br/> Yingdong Xia, Jizhong Chen*, Zhaoyan Sun, Tongfei Shi, LijiaAn*, Yuxi Jia<br/> Polymer, 51(14), 3315-3319, 2010</p>  |
|                   | <p>嵌段共聚物由于不同嵌段间在化学上的不相容性会导致相分离的发生，这种相分离又受到嵌段间连接性的影响只能发生在微观的链尺度上。通过改变分子链的拓扑结构和不同嵌段组成比，人们可以得到不同的微相结构，进而调控高分子材料的性能。除此以外，还可以通过增加单体的种类，来获得更加复杂的微相结构。柔性嵌段高分子体系的微相分离行为已经取得了广泛和深入研究，与之相比，含有刚性嵌段的高分子体系的相行为研究却十分有限。含有刚性嵌段的高分子通常具有独特的物理特性和相分离结构，如含有共轭 <math>\pi</math> 键单元的嵌段高分子有可能通过自组装形成新型的光学、电子器件，因而受到广泛关注。</p> <p>为了深入了解含有刚性嵌段高分子可形成的微相结构，我们利用格子自治场方法在三维空间研究了线形 ABC coil-coil-rod 三嵌段共聚物的微相分离行为。我们发现了线形 ABC 三嵌段共聚物在三维空间的九种微相分离形态，如图所示。发现如果刚性嵌段的含量在 50%或以上，不管两种柔性组分含量比例如何，层状相都是最稳定的。当刚性嵌段的含量在小于 50%时，在保持两种柔性组分含量相等条件下，层状相占据了相图的大部分空间，非层状相只占据相图的小部分。当一种柔性组分含量较低时，体系的相分离行为与 coil-rod 两嵌段共聚物相同。</p> |

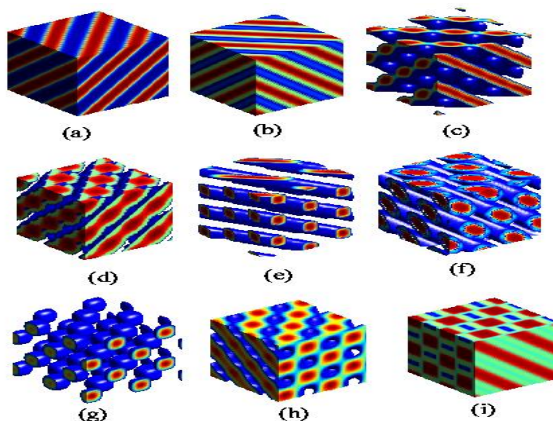


Fig. Ordered morphologies obtained in our present work. (a) “two-color” lamellar phase (LAM2); (b) “three-color” lamellar phase (LAM3); (c) “two-color” perforated lamellar phase (PL2, the components A and B are eliminated for clarity); (d) “three-color” perforated lamellar phase (PL3, the component A is eliminated for clarity); (e) strip (S, the components A and B are eliminated for clarity); (f) core-shell hexagonal lattice phase (CSH, the component A is eliminated for clarity); (g) micelle (M, the components A and B are eliminated for clarity); (h) gyroid (G, the components A and B are eliminated for clarity); (i) metastable interpenetrated hexagonal lattice phase (HEX2).

**20.** A simple model for the anomalous intrinsic viscosity of dendrimers

Yuyuan Lu, Tongfei Shi, Lijia An\*, Liping Jin, Zhen-Gang Wang

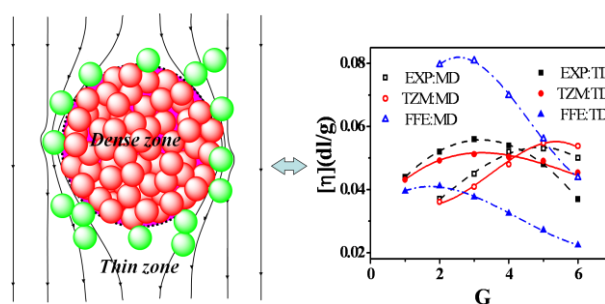
Soft Matter, 6(12), 2619-2622, 2010

树枝形高分子是一种新型的高分子材料。由于它具有低粘度、高流变性等独特的物理化学特性，因而在流变添加剂、生物材料、纳米材料、医药载体、基因工程等领域获得了广泛应用。此外，树枝形高分子的广泛应用前景催生了大量的理论、模拟和实验研究，而许多应用与树枝形高分子的特殊的流变性质相关。特性粘度是高分子稀溶液流变性质的重要物理量之一。Zimm 模型或 Rouse 模型是现有高分子理论中的基本模型，然而人们发现了树枝形高分子的特性粘度的反常现象，很难用单一 Zimm 模型或 Rouse 模型来描述。迄今为止，除了 Fox-Flory 公式能够定性预测特性粘度存在最大值外，而且定量偏差太大，还没有一个理论可以完全解释树枝形高分子特性粘度出现反常的现象，更不用说在定量上获得与实验数据一致的结果。



在本工作中，我们借助了自洽场理论，计算了树枝形高分子的径向密度分布函数。理论上分析了树枝形高分子的内部结构，根据内部结构，提出了结合 Zimm 和 Rouse 方法的两区域模型（如下图所示）。该模型可以有效地避开树枝形高分子弱的自相似性（标度不变性），浓核内部不同链节间复杂的多体相互作用和浓核对其外围链节的屏蔽效应以及回转半径与粘度半径或流体力学半径与粘度半径间不成比例的难题。

进一步，我们得到了树枝形高分子的特性粘度公式。此公式不仅可以定性揭示 Fréchet 等人在实验上发现的三个显著的反常特征（1.随着树枝形高分子“代数”(generation)的增加，特性粘度具有最大值；2.与单枝相比，三枝的特性粘度在相对较低的“代数”达到最大值；3.在低代时，三枝的特性粘度比单枝的大，在高代时反而小。），而且可以定量或半定量的得到与实验数据一致的结果（如下图所示）。



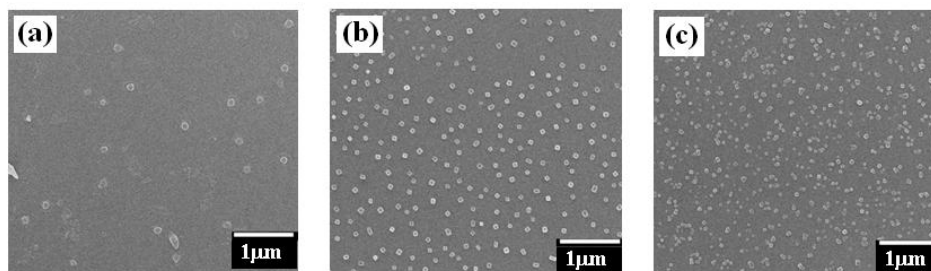
Soft Matter, 6, 2619-2622 (2010)

另外，我们阐述了与树枝形高分子特性粘度反常的物理机制，揭示了树枝形高分子特性粘度的本质，即特性粘度反映了树枝形高分子携带溶剂能力的大小。最后我们澄清了特性粘度的最大值与树枝形高分子的“代数”之间的关系，即树枝形高分子的特性粘度越大，其所对应的平均携带溶剂的能力就越大。这一发现将有助于树枝形高分子在流变添加剂，药物或颗粒运输等领域的应用。



|     |  |
|-----|--|
| 21. | <p>Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO<sub>3</sub> as anode buffer layer<br/> Fengmin Liu, Shuyan Shao, Xiaoyang Guo, Yun Zhao, Zhiyuan Xie*<br/> Sol. Energ. Mat. Sol. C., 94(5), 842-845, 2010</p>   |
|     | <p>聚合物薄膜光伏电池由于其成本低、质量轻、柔性好以及可溶液加工等优点成为近年来的热点研究课题。在聚合物光伏电池阳极界面处，一方面存在较大的空穴注入势垒抑制电荷有效收集，另一方面由于电子给体和受体材料同时和阳极接触会产生较大的漏电流，降低了光伏电池的能量转换效率，因此需要在阳极和光敏层中间插入一层阳极缓冲层来改善其性能。目前阳极缓冲层的材料主要有两类：聚(3,4-环二氧乙基噻吩)：聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)和过渡金属氧化物(MoO<sub>3</sub>, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等)。这两类材料作为阳极缓冲层面临的主要问题是：PEDOT:PSS 具有酸性会刻蚀 ITO，从而降低器件的寿命；而过渡金属氧化物做缓冲层一般是采取真空蒸镀或磁控溅射方法制备，不利于大规模生产。</p> <p>我们制备了一种可溶液加工的 MoO<sub>3</sub> 纳米晶材料，并将其作为阳极缓冲层应用到聚合物薄膜光伏电池中，光伏电池的能量转换效率甚至高于以 PEDOT:PSS 为阳极界面层的电池的效率。粒径大约为 60 纳米的 MoO<sub>3</sub> 水溶液在不同转速下旋涂在 ITO 表面形成不连续的阳极缓冲层，如图所示：(a)5000rpm，(b)3000rpm，(c)1500rpm。转速为 3000rpm 时形成的 MoO<sub>3</sub> 阳极缓冲层器件(P3HT:PCBM 为活化层)性能最好，能量转化效率为 3.14%。该器件与没有阳极缓冲层的器件(能量转化效率仅为 1.09%)相比，开路电压、短路电流和填充因子都有大幅度提高，说明旋涂的 MoO<sub>3</sub> 纳米晶阳极缓冲层不仅降低了空穴界面势垒，而且抑制了漏电流，提高了电荷收集效率。以溶液加工的 MoO<sub>3</sub> 为界面层制备的光伏电池的能量转换效率与以 PEDOT:PSS 和蒸镀的 MoO<sub>3</sub> 做阳极缓冲层的电池性能相似，说明旋涂制备的 MoO<sub>3</sub> 是一种较好的阳极界面材料。其良好的溶液加工特性和稳定性使其在</p> |

大面积聚合物薄膜光伏电池制备中获得应用。



| PV cells                                       | Voc<br>(V) | Jsc<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | PCE<br>(%) | FF   |
|--|------------|------------------------------|------------|------|
| ITO/PEDOT:PSS                                  | 0.65       | 8.31                         | 2.87       | 0.53 |
| ITO only                                       | 0.46       | 5.49                         | 1.09       | 0.43 |
| ITO/spin-coated MoO <sub>3</sub><br>(5000 rpm) | 0.55       | 7.97                         | 1.79       | 0.41 |
| ITO/spin-coated MoO <sub>3</sub><br>(3000 rpm) | 0.64       | 8.36                         | 3.14       | 0.59 |
| ITO/spin-coated MoO <sub>3</sub><br>(1500 rpm) | 0.50       | 7.49                         | 1.25       | 0.35 |
| ITO/evaporated MoO <sub>3</sub>                | 0.65       | 8.49                         | 3.10       | 0.56 |

Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94(5), 842-845, 2010

## 二、学术交流

### 高分子科学前沿报告会

报告题目: 大分子自组装动力学

报告人: 姜伟 研究员

单位: 中科院长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间: 2010年04月16日(星期五)下午14:00-16:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: Highly reactive alkyl and hydrido complexes of rare-earth metals supported by N,N-ligands

报告人: Prof. Alexander A. Trifonov



单 位: G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of  
Russian Academy of Sciences, Russia

报告时间: 2010 年 05 月 12 日 ( 星期三 ) 下午 14:00

### 高分子科学系列讲座

报告题目: 聚合物基纳米复合材料高性能化和功能化研究

报 告 人: 于中振 教授

单 位: 北京化工大学材料科学与工程学院

报告时间: 2010 年 05 月 13 日 ( 星期四 ) 上午 10:30



### 高分子科学系列讲座

报告题目: (Bio)Functional Polymer Surfaces Generated via  
Surface-Initiated, Controlled Radical Polymerization

报 告 人: Prof. Harm-Anton Klok

单 位: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Switzerland

报告时间: 2010 年 5 月 31 日 ( 星期一 ) 上午 9:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes as Novel  
Catalysts for Organic. Synthesis and Olefin Polymerization

报 告 人: Prof. M. Nishiura

单 位: University of Genova, Italy

报告时间: 2010 年 06 月 08 日 ( 星期四 ) 上午 8:00



## 高分子科学前沿报告会

报告题目: 水处理、新能源、环境领域中的高分子膜材料

报告人: 张所波 研究员

单位: 中科院长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间: 2010年06月18日(星期五)下午14:00-16:00



## 高分子科学系列讲座

报告题目: Recent progress in Polymer Solar Cell

报告人: Dr. Gang Li

单位: Solarmer Energy, Inc., USA

报告时间: 2010年06月19日(星期六)下午15:00

