

第二季度工作报告

(2009.04.01-06.30)

<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	26
三、其他	31

中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室

2009年9月11日

一、研究工作进展

实验室 2009 年二季度在 *Adv. Mater.*, *Adv. Synth. Catal.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Biomaterials*, *Chem. Commun.*, *Dalton T.*, *J. Chem. Phys.*, *J. Mater. Chem.*, *J. Membrane Sci.*, *J. Org. Chem.*, *J. Phys. Chem. B.*, *J. Phys. Chem. C*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, *Langmuir*, *Macromol. Biosci.*, *Macromol. Rapid Comm.*, *Macromolecules*, *Org. Electron.*, *Polymer*, *Soft Matter* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 98 篇, 其中影响因子大于 3 的 41 篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. Manipulating charges and excitons within a single-host system to accomplish efficiency/CRI/color-stability trade-off for high-performance OWLEDs
Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Fosong Wang
Adv. Mater., 21(23), 2397-2401 (2009)
2. Facile, efficient copolymerization of ethylene with bicyclic, non-conjugated dienes by titanium complexes bearing bis(beta-enaminoketonato) ligands
Jingyu Liu, Sanrong Liu, Li Pan, Yuesheng Li*
Adv. Synth. Catal., 351(10), 1505-1511 (2009)
3. Hydrogen-bond-selective phase transfer of nanoparticles across liquid/gel interfaces
Zhengwei Mao, Jinshan Guo, Shuo Bai, Tich-Lam Nguyen, Haibing Xia, Yubin Huang*, Paul Mulvaney, Dayang Wang
Angew. Chem. Int. Ed., 48(27), 4953-4956 (2009)
4. Single-crystal-like organic heterojunction with 40 nm thick charge accumulation layers
Feng Zhu, Jianbing Yang, De Song, Chunhong Li, Donghang Yan*
Appl. Phys. Lett., 94(14), 143305 (2009)
5. Realization of high efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes with highly saturated colors and negligible angular dependence
Qiang Wang, Zhaoqi Deng, Dongge Ma*
Appl. Phys. Lett., 94(23), 233306 (2009)
6. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide)
Peibiao Zhang, Zhongkui Hong, Ting Yu, Xuesi Chen*, Xiabin Jing
Biomaterials, 30(1), 58-70, (2009)
7. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer
Guangliang Zhang, Hari Bala, Yueming Cheng, Dong Shi, Xueju Lv, Qingjiang Yu, Peng Wang*
Chem. Commun., (16), 2198-2200 (2009)
8. The first liquid crystalline phthalocyanine derivative capable of edge-on alignment for solution processed organic thin-film transistors
Shaoqiang Dong, Hongkun Tian, De Song, Zhenhua Yang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Chem. Commun., (21), 3086-3088 (2009)
9. Oligoaniline-Functionalized terpyridine ligands and their ruthenium(II) complexes: synthesis, spectroscopic property and redox behaviors
Dongfang Qiu, Yanxiang Cheng*, Lixiang Wang*
Dalton T., (17), 3247-3261 (2009)
10. Defect evolution and hydrodynamic effects in lamellar ordering process of two-dimensional quenched block copolymers
Kaixu Song, Zhaoyan Sun, Lijia An*
J. Chem. Phys., 130(12), 124907 (2009)
11. Synchrotron investigation on the sheared structure evolution of syndiotactic polypropylene crystallization process
Huiying Wen, Shichun Jiang, Yongfeng Men, Xuequan Zhang, Lijia An*, Zhonghua Wu, Hiroshi Okuda
J. Chem. Phys., 130(16), 164909 (2009)
12. The competition between the liquid-liquid dewetting and the liquid-solid dewetting
Lin Xu, Tongfei Shi, Lijia An*
J. Chem. Phys., 130(18), 184903 (2009)

13. Novel NIR-absorbing conjugated polymers for efficient polymer solar cells: effect of alkyl chain length on device performance
Wei Yue, Yun Zhao, Shuyan Shao, Hongkun Tian, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 19(15), 2199-2206 (2009)
14. Preparation and characterization of poly(piperazineamide) composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine
Lei Li, Suobo Zhang*, Xiaosa Zhang
J. Membrane Sci., 335(1-2), 133-139 (2009)
15. Bump-surface multi-compartment micelles from a Linear ABC triblock copolymer: A combination study by experiment and computer simulation
Zengwei Ma, Haizhou Yu, Wei Jiang*
J. Phys. Chem. B., 113 (11), 3333-3338 (2009)
16. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine
Yiming Cao, Yu Bai, Qingjiang Yu, Yueming Cheng, Shi Liu, Dong Shi, Feifei Gao, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(15), 6290-6297 (2009)
17. Dye-sensitized solar cells based on organic sensitizers with different conjugated linkers: Furan, bifuran, thiophene, bithiophene, selenophene, and biselenophene
Renzhi Li, Xueju Lv, Dong Shi, Difei Zhou, Yueming Cheng, Guangliang Zhang*, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(17), 7469-7479 (2009)
18. Performance enhancement of polymer light-emitting diodes by using ultrathin fluorinated polyimide modifying the surface of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)
Baohua Zhang, Wenmu Li, Junwei Yang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*, Suobo Zhang, Lixiang Wang
J. Phys. Chem. C, 113(18), 7898-7903 (2009)
19. A simple method for preparing carbon nanotubes/clay hybrids in water
Zhe Wang, Xiaoyu Meng, Jianzhong Li, Xiaohua Du, Shiyun Li, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
J. Phys. Chem. C, 113(19), 8058-8064 (2009)
20. Combination of carbon nanotubes with ni₂o₃ for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polyethylene
Haiou Yu, Jie Liu, Zhe Wang, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
J. Phys. Chem. C, 113(30), 13092-13097 (2009)
21. An Extremely high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer in dye-sensitized solar cells: The effects of pi-conjugation extension
Qingjiang Yu, Shi Liu, Min Zhang, Ning Cai, Yuan Wang, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(32), 14559-14566 (2009)
22. Ethylene polymerization and ethylene/hexene copolymerization with vanadium(III) catalysts bearing heteroatom-containing salicylaldiminato ligands
Jiqian Wu, Li Pan, Sanrong Liu, Lipeng He, Yuesheng Li*
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 47, (14), 3573-3582 (2009)
23. Autophobic dewetting of a poly(methyl methacrylate) thin film on a silicon wafer treated in good solvent vapor
Longjian Xue, Yanchun Han*
Langmuir, 25(9), 5135-5140 (2009)
24. Core crosslinking of biodegradable block copolymer micelles based on poly(ester carbonate)
Xiuli Hu, Xuesi Chen, Jizheng Wei, Shi Liu, Xiabin Jing*
Macromol. Biosci., 9(5), 456-463 (2009)
25. The surface modification of hydroxyapatite nanoparticles by the ring opening polymerization of gamma-benzyl-L-glutamate n-carboxyanhydride
Junchao Wei, Aixue Liu, Lei Chen, Peibiao Zhang, Xuesi Chen*, Xiabin Jing
Macromol. Biosci., 9(7),631-638 (2009)
26. Fluorene-based copolymers containing dinaphtho-s-indacene as new building blocks for high-efficiency and color-stable blue LEDs
Xin Guo, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie , Yanhou Geng, Lixiang Wang *, Xiabin Jing , Fosong Wang
Macromol. Rapid Comm., 30(9-10), 816-825 (2009)

27. Order-order transition of C → sdG → sL → S in ABC triblock copolymer thin film induced by solvent vapor
Chunxia Luo, Weihuan Huang, Yanchun Han*
Macromol. Rapid Comm., 30(7), 515-520 (2009)
28. Effect of shear flow on the formation of ring-shaped ABA amphiphilic triblock copolymer micelles
Haizhou Yu, Wei Jiang*
Macromolecules, 42 (9), 3399-3404 (2009)
29. Amino acid-functionalized polyfluorene as a water-soluble Hg²⁺ chemosensor with high solubility and high photoluminescence quantum yield
Chuanjiang Qin, Xiaofu Wu, Baoxiang Gao, Hui Tong, Lixiang Wang*
Macromolecules, 42(15), 5427-5429 (2009)
30. Living copolymerization of ethylene with dicyclopentadiene using titanium catalyst: formation of well-defined polyethylene-block-poly(ethylene-co-dicyclopentadiene)s and their transformation into novel Polyolefin-block-(functional polyolefin)s
Li Pan, Miao Hong, Jingyu Liu, Weiping Ye, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42, (13), 4391-4393 (2009)
31. Synthesis of Hyperbranched Polymers with Pendent Norbornene Functionalities via RAFT Polymerization of a Novel Asymmetrical Divinyl Monomer
Zhongmin Dong, Xiaohui Liu, Xiulan Tang, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42, (13), 4596-4603 (2009)
32. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Poly(ether amide)s with Thermoresponsive Property and Unexpected Strong Blue Photoluminescence
Ying Lin, Jianwei Gao, Hewen Liu, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42, (9), 3237-3246 (2009)
33. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red, green and blue separately monochromatic emission layers
Zhiqiang Zhang, Qi Wang, Yanfeng Dai, Yipeng Liu, Lixiang Wang, Dongge Ma*
Org. Electron., 10(3), 491-495 (2009)
34. Effect of the work function of gate electrode on hysteresis characteristics of organic thin-film transistors with Ta₂O₅/polymer as gate insulator
Chunhong Li, Feng Pan, Xiujin Wang, Lijuan Wang, He Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*
Org. Electron., 10(5), 948-953 (2009)
35. Efficient tandem polymer photovoltaic cells with two subcells in parallel connection
Xiaoyang Guo, Fengmin Liu, Wei Yue, Zhiyuan Xie, a) Yanhou Geng and Lixiang Wang
Organic Electronics, 9, 1174-1177 (2009)
36. Conducting polyaniline film from aqueous dispersion: Crystallizable side chain forced lamellar structure for high conductivity
Hongming Zhang, Xianhong Wang*, Ji Li, Zhishen Mo, Fosong Wang
Polymer, 50(12), 2674-2679 (2009)
37. Synthesis and characterization of functional poly(gamma-benzyl-L-glutamate) (PBLG) as a hydrophobic precursor
Jinshan Guoa, Yubin Huang*, Xiabin Jing, Xuesi Chen
Polymer, 50(13), 2847-2855 (2009)
38. Dispersions of carbon nanotubes in sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and their proton-conducting composite membranes
Nanwen Li, Feng Zhang, Junhua Wang, Shenghai Li, Suobo Zhang*
Polymer, 50(15), 3600-3608 (2009)
39. Study of morphology and phase diagram of the H-shaped (AC)B(CA) ternary block copolymers using self-consistent field theory
Dewen Suna, Zhaoyan Sun*, Hongfei Li, Lijia An*
Polymer, 50(17), 4270-4280 (2009)
40. Counterion exchange at the surface of polyelectrolyte multilayer film for wettability modulation
Liming Wang, Yuan Lin, Zhaohui Su*
Soft Matter, 5(10), 2072-2078 (2009)
41. Investigation of the dewetting inhibition mechanism of thin polymer films
Lin Xu, Xifei Yu, Tongfei Shi*, Lijia An*
Soft Matter, 5(10), 2109-2116 (2009)

主要进展如下:

1. Manipulating charges and excitons within a single-host system to accomplish efficiency/CRI/color-stability trade-off for high-performance OWLEDs
 Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Fosong Wang
 Adv. Mater., 21(23), 2397-2401 (2009)

作为照明光源，以平面发光为特点的OLED具有更容易实现白光、超薄和任意形状等的优点，同时具有高效、绿色环保、安全等优势。因此，白光OLED作为一种新型的固态光源越来越引起人们的关注。为了满足照明应用的要求，白光OLED必须具有高亮度下具有高的功率效率、高的显色指数、良好的光谱稳定性和长寿命。大量的实验研究表明，有效的激子限制对实现高性能白光OLED尤为重要，因此必须对器件结构进行合理设计。

基于全磷光材料，通过创新性器件结构的设计和新型界面修饰技术，我们开发出了高效率全磷光型白光OLED。为了保证器件的高效率、高显色指数和稳定的光谱特性，设计出了含有红、绿、蓝三色光发光层的单一主体多发光层的全磷光型白光OLED。研究表明，发光的厚度和蓝光区的 bipolar 传输特性直接决定了器件的性能，而发光区的厚度和掺杂的铱配合物的三重态激子的扩散长度相关。机理研究发现，绿光和蓝光发射是由于能量传递的结果，而红光发射则是由载流子俘获过程（图1），这种独特的电致发光过程使器件显示了非常高的电致发光性能，最大功率效率达41.3 lm/W，外量子效率21.1%，在1000cd/m²亮度下功率效率达18.9 lm/W，CRI达到了85，色度坐标(0.38,0.45)（图2）。可以看到，该白光OLED在宽的电压范围内也显示非常稳定的白光发射。？

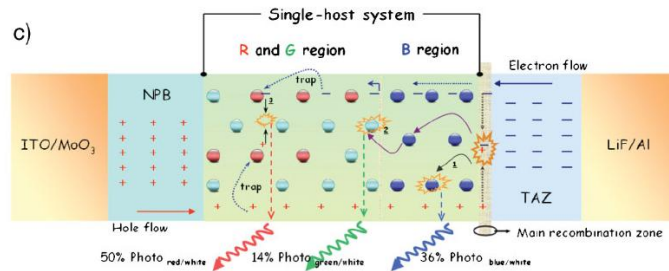


图1 设计的单一主体多发光层全磷光型白光OLED的工作过程

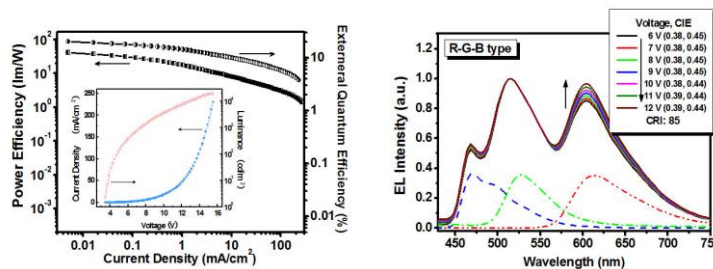


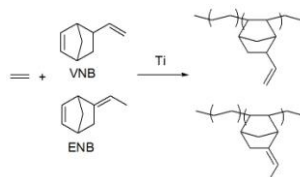
图2 全磷光型白光OLED的光电特性和光谱率特性

2. Facile, efficient copolymerization of ethylene with bicyclic, non-conjugated dienes² by titanium complexes bearing bis(beta-enaminoketonato) ligands
 Jingyu Liu, Sanrong Liu, Li Pan, Yuesheng Li*
 Adv. Synth. Catal., 351(10), 1505-1511 (2009)

近年来，合成带有悬挂不饱和双键的聚烯烃引起人们极大兴趣，这主要是由于悬挂的不饱和双键很容易通过化学改性转化为功能基团，这也为进一步引发接枝聚合提供了场所。获得不饱和聚烯烃的一种简单方法就是烯烃与 α,ω -二烯的直接共聚合。典型的Ziegler-Natta催化剂并不是有效的共聚合催化剂，由于其低的催化活性以及低的共聚单体插入率，因此应用受到一定程度的限制。茂金属催化剂可高效催化烯烃与 α,ω -二烯的共聚合，但如果使用线性 α,ω -二烯（例如，1,5-己二烯 and 1,7-辛二烯）作为共聚单体时，通常会发生环化或交联反应

等副反应。因此，目前发展起来的一种更好的方法就是使用含环烯烃的非共轭二烯作为功能单体，这不仅由于这类单体对催化剂有较小的毒害作用，而且由于其独特的刚性结构可抑制聚合反应过程中交联/环化反应的发生。

乙烯基降冰片烯(VNB)和乙叉降冰片(ENB)的分子刚性较强，在聚合反应中未参与聚合的双键不容易发生交联，有利于后续的功能化和接枝共聚合反应。因此，我们利用具有良好共聚能力的 β -二酮亚胺钛催化剂 $[R_1N=C(R_2)CH=C(R_3)O]_2TiCl_2$ (**1**, $R_1 = Ph$, $R_2 = CF_3$, $R_3 = Ph$; **2**, $R_1 = C_6H_4F(p)$, $R_2 = CF_3$, $R_3 = Ph$; **3**, $R_1 = Ph$, $R_2 = CF_3$, $R_3 = ^iBu$; **4**, $R_1 = C_6H_4F(p)$, $R_2 = CF_3$, $R_3 = ^iBu$; **5**, $R_1 = Ph$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CF_3$; **6**, $R_1 = C_6H_4F(p)$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CF_3$)深入研究这类单体与乙烯的共聚反应，探讨第二官能团对共聚反应的影响，通过优化催化剂的结构、调控聚合反应条件，实现乙烯与这类单体的可控聚合，获得侧链含反应性官能团的聚合物。

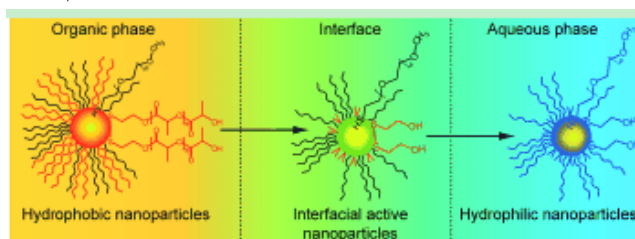


特色与创新点：在非茂 β -二酮亚胺钛催化剂作用下，无论是VNB还是ENB都很容易插入到聚乙烯链中，得到高分子量、均一分布的聚合物。这是第一例用非茂金属催化剂实现乙烯与乙烯基降冰片烯或乙叉降冰片烯高效共聚。该工作丰富了非茂金属催化剂在制备功能化聚烯烃中的应用。

3. Hydrogen-bond-selective phase transfer of nanoparticles across liquid/gel interfaces
Zhengwei Mao, Jinshan Guo, Shuo Bai, Tich-Lam Nguyen, Haibing Xia, Yubin Huang*, Paul Mulvaney, Dayang Wang
Angew. Chem. Int. Ed., 48(27), 4953-4956 (2009)

存在于体液与细胞层之间的多种形式的界面是生物体内重要的防御体系，它们在外来物质与组织器官之间形成了有效的生物屏障。然而，这种防御机制也为人们研究靶向药物以及体内成像带来了不小的障碍。因此，获得具有穿越生物屏障（尤其是油/水界面）并转运物质的功能的载体就成为当前生物制药领域研究的重点之一。胶体纳米粒子（colloidal NPs）具有较好的界面吸附能力，然而由于它巨大的表面溶剂化能量，无法单独穿越界面。从模拟生物体的角度来看，理想的载体应该是一种可以从油相到水相的具有界面吸附和穿越驱动力的体系。

根据以往在可降解高分子合成与功能化以及胶体纳米粒子穿越水/油界面的研究经验，黄宇彬课题组与德国马普胶体与界面研究所的汪大洋教授进行了合作研究，提出了以可降解高分子为外壳、氢键相互作用为穿越驱动力胶体纳米粒子的设计思路，合成的体系中，以可降解的聚乳酸(PLA)和亲水性的PEG通过化学反应键合到疏水性的纳米金粒子或量子点(QDs)表面。分散在油相中纳米粒子最初会聚集到油水界面处，随着PLA的降解，纳米粒子表面的PEG与水相中柠檬酸等分子形成氢键相互作用，拉动纳米粒子穿越油水界面，最终进入水相体系。具体示意图如下所示：



In the swim: Colloidal nanoparticles coated with polylactide (PLA, red) and poly(ethylene glycol) brushes (PEG, black) can transfer from organic to aqueous phases across liquid/liquid or liquid/gel interfaces during degradation of the PLA coating (see picture: first step), which is driven selectively by the hydrogen bonding of the PEG coating with the aqueous phase (second step).

实验结果表明：表面经过PEG,PLA包裹的纳米粒子，随着PLA的降解，可以很好的从有机相转移到水相之中，两相介质即可以是液/液体系，也可以是凝胶/液（即固/液）体系。纳米粒子的界面穿越速度非常迅速，而传送动力学主要取决于纳米粒子在水相的扩散能力和界面处纳米粒子的相对浓度。与水相分子的氢键结合是保证纳米粒子穿越油/水界面的必要条件。该项工作不但有助于人们进一步了解有关分子穿越界面的机理及控制因素，同时也为开发跨越生物屏障的药物传输体系（如穿越皮肤角质层的投药）提供有益的借鉴。

4. Single-crystal-like organic heterojunction with 40 nm thick charge accumulation layers

Feng Zhu, Jianbing Yang, De Song, Chunhong Li, Donghang Yan*

Appl. Phys. Lett., 94(14), 143305 (2009)

我们前期观察到p-CuPc/n-F16CuPc界面存在比本征电导率高7个量级的高电导现象，并通过系统实验确认这种高电导现象源于有机半导体之间的异质结效应，同时该类异质结也是一类新型的异质结—累积型异质结。进一步的深入研究明确了这类异质结的空间电荷区特征：(1)空间电荷是自由电荷；(2)空间电场方向从p区指向n区；(3)空间电荷区厚度在10-15nm之间。

有机异质结的空间电荷区厚度与无机半导体比较偏小，这可能与有机半导体晶体的品质或纯度有关。为了了解这一有机半导体的本征性特征，我们利用前期发展出来的高品质有机半导体薄膜的制备技术—弱外延生长，制备出系列厚度的高品质有机半导体薄膜，实现如下图所示的异质结型有机晶体管。通过有机晶体管阈值标识出CuPc空间电荷区的厚度约40nm，ZnPc、H2Pc和F16CuPc的空间电荷区厚度也达到40nm左右(见下表)。这些结果表明：有机半导体的空间电荷区厚度与晶体的品质和杂质浓度密切相关，通过控制这些因素能够制备出我们所需要的空间电荷区厚度。这一结果，完善了有机异质结的特征，对指导有机异质结的运用有意义。

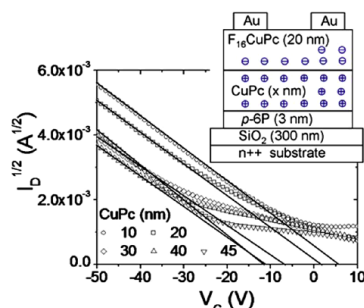


TABLE I. Accumulation thickness of several kinds of phthalocyanine compounds.

	CuPc	ZnPc	H ₂ Pc	F ₁₆ CuPc
Accumulation thickness (nm)	40	46	30	37

5. Realization of high efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes with highly saturated colors and negligible angular dependence

Qiang Wang, Zhaoqi Deng, Dongge Ma*

Appl. Phys. Lett., 94(23), 233306 (2009)

有源矩阵有机电致发光显示技术是实现高质量图像及柔性显示的有效途径。在有源矩阵有机电致发光器件的设计中，光从器件顶部电极发出的顶发射结构与传统的底部发光的器件结构相比具有明显的优势，因为顶发射结构能够保证把驱动线路和晶体管做在器件的底部，因而能够实现高开口率，高分辨率和低能耗。典型的顶发射结构由反射性底电极，有机层和半透明顶电极组成。这种结构会产生明显的光学微腔效应，使得器件的效率和发光色纯度明显提高，但是器件发光会产生较强的角度依赖性，不利于实际应用。而人们所采用的一些减小器件角度依赖性的方法往往会使得器件的制备工艺变得十分复杂。因此，基于简单器件结构的微腔顶发射器件性能的全面优化目前依然面临很大挑战。

通过对器件微腔效应的全面理论分析，结合实验上对两个电极界面的有效修饰，我们优

化了一种具有简单结构（图 1）的微腔顶发射有机电致发光器件的发光性能。采用经典电磁理论对器件的发光特性进行模拟，从而得到最佳的器件结构。而实验上对两个电极载流子注入性能的优化使得光学模拟的结果可以顺利地实现。采用这种方法，我们制备了高效的微腔顶发射器件（图 2），器件发光具有较高的色纯度，更为重要的是光谱的角度依赖性很小（图 3）。而与具有相同有机层结构的底发射器件相比，该器件的效率有很大提高（图 2）。在有源矩阵有机电致发光显示技术的实际应用中，我们所提出的这种器件结构的优化过程更具有可行性。

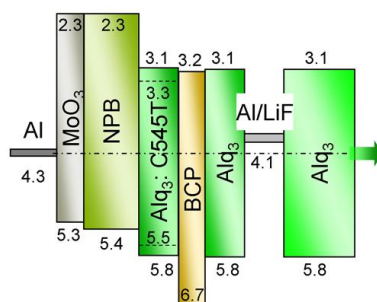


图 1 微腔顶发射器件的结构示意图

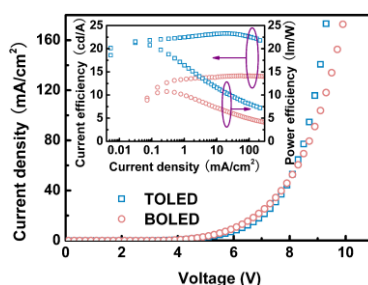


图 2 顶发射和底发射器件性能的比较

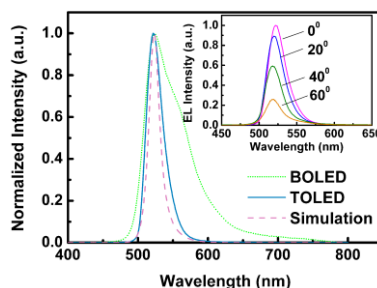
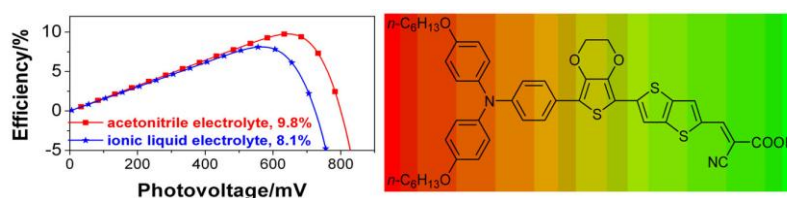


图 3 顶发射和底发射器件光谱的比较

6. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer

Guangliang Zhang, Hari Bala, Yueming Cheng, Dong Shi, Xueju Lv, Qingjiang Yu, Peng Wang*
Chem. Commun., (16), 2198-2200 (2009)



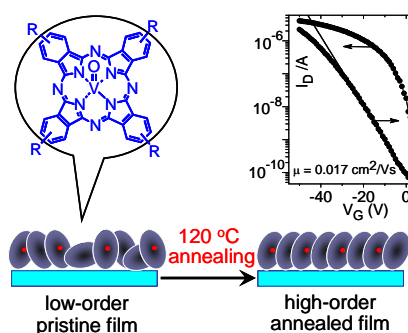
目前应用于染料敏化太阳能电池的主流染料为多吡啶钌配合物，钌染料除具有光吸收系数较低和重金属毒性的问题外，地球上钌储量也有限，在面对未来超大规模应用需求时，这些值得思考。相对于钌染料，全有机染料具有光吸收系数高和分子剪裁灵活的优点，但目前报道的全有机染料基器件稳定性普遍较差。在前期工作基础上，目前的一个策略是使用二己

氧基取代三芳胺衍生物作为电子给体，腈乙酸作为电子受体，通过对桥联体 π 单元的剪裁来提高染料分子的光捕获能力；此外，通过溶剂极性和添加剂调控染料分子在二氧化钛表面的吸附姿态，从而提高激发态染料的解离效率。新开发的C217全有机染料分子应用EDOT和二并噻吩二元 π 单元作为桥联体，将富电子的EDOT和三芳胺衍生物键连来提高分子HOMO，二并噻吩与腈乙酸键连来降低分子LUMO。与C206和C211染料相比，C217染料具有更强的光子捕获能力。利用这种新染料制成的器件在标准气团AM1.5G的测试条件下光电功率转化效率达到9.8%，为目前报道的全有机染料敏化太阳电池最高效率。更重要的是结合低挥发性的电解质，使用该染料可制备出长期光热稳定、功率转化效率达8%的实用化染料敏化太阳电池，这是全球报道的实用型全有机染料敏化太阳电池的最好水平。该工作被MIT Technology Review和Nature China给予新闻评述。

7. The first liquid crystalline phthalocyanine derivative capable of edge-on alignment for solution processed organic thin-film transistors

Shaoqiang Dong, Hongkun Tian, De Song, Zhenhua Yang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang Chem. Commun., (21), 3086-3088 (2009)

金属酞菁化合物的蒸镀型薄膜晶体管器件的迁移率已超过 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，同时，这类化合物具有稳定性好、能带结构与晶体结构可通过调节中心金属原子而调控等优点，已成为最重要的蒸镀型有机半导体品种之一。溶液加工可以充分发挥有机材料在制备器件方面的成本优势，但是，由于溶液加工难以制备高有序大面积酞菁薄膜，可溶性酞菁类高迁移率材料至今鲜有报导。针对这一问题，我们选取酞菁氧钒为核，在外围引入四个烷基，设计与合成了如图所示的可溶性盘状液晶材料，这种盘状液晶材料具有适中的清亮点和较低的粘度，采用溶液旋涂制备的薄膜具有很好的连续性，与已报导的盘状液晶高迁移率材料需通过zone-casting等特殊加工手段制备高有序薄膜不同，利用其液晶性质，这种盘状液晶材料在 120°C 下热退火，即可获得盘状分子呈edge-on排列的高有序薄膜。在此基础上，通过选择适当介电层，制备了场效应迁移率达 $0.017 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的薄膜晶体管器件。

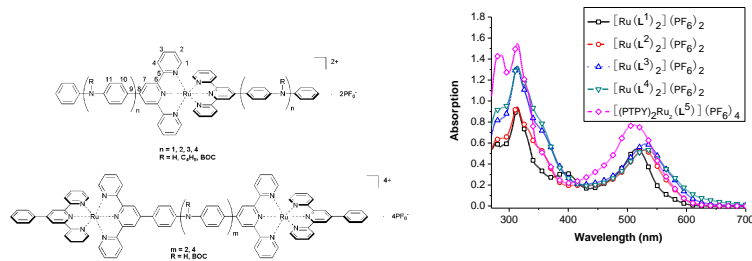


8. Oligoaniline-functionalized terpyridine ligands and their ruthenium(II) complexes: synthesis, spectroscopic property and redox behaviors

Dongfang Qiu, Yanxiang Cheng*, Lixiang Wang* Dalton T., (17), 3247-3261 (2009)

利用三联吡啶配体具有与过渡金属强的配位能力和苯胺具有良好化学稳定性及独特的光电性能，在三联吡啶配体的4'位进行修饰，合成同核或异核超分子体系，研究分子内电子和能量的定向传递过程，可以为人工模拟自然界生物过程提供了简便有效的模型体系。

基于上述思考，我们设计合成了一系列齐聚苯胺功能化的三联吡啶配体及其单核和双核过渡金属 Ru 配合物（见下图），考察齐聚苯胺链长、不同性质取代基、质子酸掺杂和氧化掺杂等对配合物光物理性质的影响。



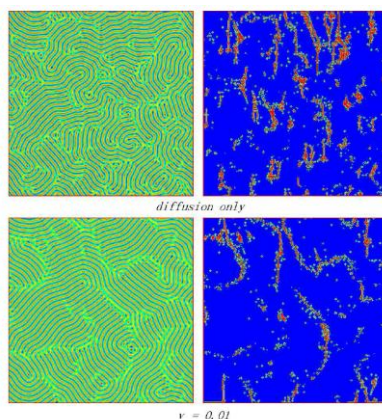
结果表明：供电子齐聚苯胺基团与三联吡啶配体(TPY)单元以及与配合物中心核 $[M(TPY)_2]^{2+}$ 之间形成强的D-A体系，导致配体出现了两个强的 $\pi-\pi^*$ 吸收谱带，金属配合物MLCT最大吸收波长红移，摩尔吸光系数增加；通过改变齐聚苯胺链长和取代基的性质可以调节配合物的光谱响应；含多个苯胺单元($n=3, 4$)的三联吡啶配体和Ru(II)配合物，存在基于齐聚苯胺单元和金属中心的多个氧化还原过程；利用氧化和掺杂等方法可以改变齐聚苯胺单元的化学和电子结构，从而调控配体和配合物在可见光和近红外光区的吸收性质。

9. Defect evolution and hydrodynamic effects in lamellar ordering process of two-dimensional quenched block copolymers

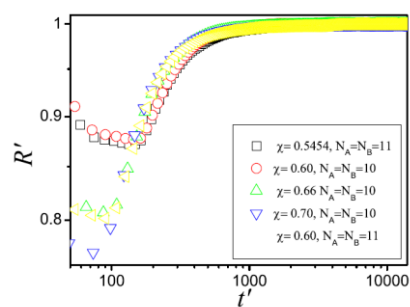
Kaixu Song, Zhaoyan Sun, Lijia An*
J. Chem. Phys., 130(12), 124907 (2009)

理解聚合物薄膜体系的形貌演化动力学具有重要的理论及现实意义。近年来，已经有许多实验及理论模拟工作研究了聚合物共混体系形貌演化的动力学过程，然而，由于嵌段共聚物形貌演化过程的复杂性，相关研究还非常少。对于嵌段共聚物来讲，不能发生宏观尺度的相分离，只能发生微观尺度上的相分离。在微观相分离中，典型的形貌即是层状相。在淬火的条件下，层状形貌的演化伴随着缺陷的发生，而这种缺陷同时又是形貌进一步形成的驱动力。由于缺陷结构的复杂性，这方面的理论研究还非常少见。利用二维数值模拟研究耦合粘性流动的相区增长动力学过程对于理解聚合物薄膜中层状有序的形成过程是非常重要的。

在本工作中，我们利用自行开发的自洽场同格子波尔兹曼耦合的模拟方法，研究了淬火后嵌段共聚物在扩展缺陷存在的条件下，流体力学相互作用对层状有序过程的影响。结果表明，长程流体力学效应对相分离后期的影响非常显著，流体力学效应可以导致不同的形貌图案。为了定量描述缺陷的性质，我们采用了Qian等人提出的算法，定义了缺陷的密度并研究了缺陷的演化过程。在流体力学作用下，缺陷的密度降低。此外，我们进一步研究了相互作用参数和链长对于缺陷演化过程的影响，结果表明，链长对于缺陷的演化过程影响很大。在相分离后期，不同链长的体系缺陷密度的演化行为以及相区尺寸存在着很大差别。这些结果能够为深入细致研究流体力学相互作用对嵌段共聚物相分离动力学的研究提供可靠的理论指导。



体系中缺陷的形貌



重新标度过的相区尺寸演化过程

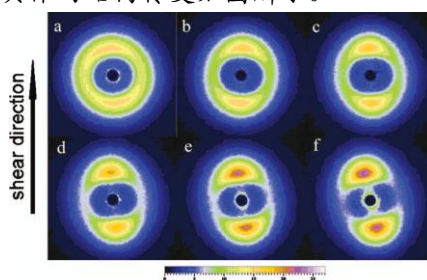
10. Synchrotron investigation on the sheared structure evolution of syndiotactic polypropylene crystallization process

Huiying Wen, Shichun Jiang, Yongfeng Men, Xuequan Zhang, Lijia An*, Zhonghua Wu, Hiroshi Okuda
J. Chem. Phys., 130(16), 164909 (2009)

高分子结晶理论方面的研究一直是高分子物理领域具有挑战性的基础问题之一，传统的成核与生长理论：Hoffman-Lauritzen 次级、表面成核与生长理论很长时间以来占据着重要的位置。然而越来越多的实验结果证明了预有序相的存在，对传统的结晶理论提出了质疑与挑战。采用同步辐射技术跟踪高分子结晶过程的结构演变，将更直接，更清晰地给出结晶过程的结构变化，为高分子结晶理论研究提供有力的证据。

同时，在高聚物的加工过程中，必然受到剪切应力的作用。由于高分子具有区别于小分子独特的长链结构，就会在剪切作用下发生取向，这种分子链或者链段的取向作用会影响其结晶结构，加快结晶进程，进而影响材料的性能。而且，对高聚物熔体施加短时的剪切脉冲，也为研究结晶初期阶段提供了可能。

基于结晶理论与材料加工和应用的需要，以间规立构聚丙烯为研究对象，对其熔体施加一个相对其结晶时间很短的剪切作用，采用同步辐射技术研究间规立构聚丙烯结晶过程的结构演变。研究发现，剪切作用下间规立构聚丙烯结晶的晶型没有变化，只有 200 晶面的取向有较小的变化。而同步辐射小角散射结果显示，剪切作用对晶层厚度和长周期的影响很小，可是其取向有很大的影响，具体的结构转变如图所示。



J. Chem. Phys., 130(16), 164909 (2009)

同时，同步辐射实验数据表明，间规立构聚丙烯的熔体在剪切作用和结晶初级阶段之前，存在预有序的中介相，这是传统的成核与生长理论无法解释的，而 Strobl 提出的中介态理论能很好的解释这一现象。

11. The competition between the liquid-liquid dewetting and the liquid-solid dewetting

Lin Xu, Tongfei Shi, Lijia An*
J. Chem. Phys., 130(18), 184903 (2009)

随着高分子双层膜及多层膜的广泛应用，对高分子双层膜及多层膜的稳定性研究变得更为重要。对高分子单层膜的去润湿行为已经比较清楚了，近年来，很多文献开始报道了双层膜的去润湿行为。高分子双层膜体系涉及三个界面（液气界面，液液界面，液固界面）。因此高分子双层膜体系的去润湿行为就变得更加丰富。虽然大多数实验都报道了两层中只有一

层发生不稳定的情形,但人们还不清楚两层膜都发生不稳定的复杂去润湿行为。本研究工作 PS/PMMA/硅烷化的硅基底作为模型体系,探讨了双层膜中两层都发生不稳定的去润湿行为。研究发现存在两种不同的去润湿途径:(1)上层在下层上发生去润湿,液-液去润湿(途径1);(2)两层在固体基底上发生去润湿,液-固去润湿(途径2)。结果发现液液去润湿过程与液固去润湿过程存在竞争。在低分子量的 PMMA 的基底上(低粘度的基底),对低分子量的 PS ($M_w = 2.5 \text{ kg/mol}$),通过途径2去润湿的占主导地位;然而,对更高分子量的 PS ($M_w = 4.1 \text{ kg/mol}$, and $M_w = 44.0 \text{ kg/mol}$),通过途径1去润湿占主导地位。在分子量的 PMMA 的基底上(高粘度的基底),仅仅发现途径1的去润湿过程。研究发现成孔时间和去润湿速度是影响液液去润湿和液固去润湿之间竞争的主要因素。

(a) 液液去润湿过程



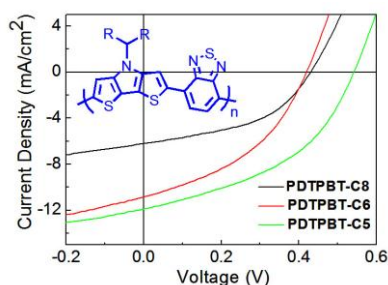
(b) 液固去润湿过程



12. Novel NIR-absorbing conjugated polymers for efficient polymer solar cells: effect of alkyl chain length on device performance

Wei Yue, Yun Zhao, Shuyan Shao, Hongkun Tian, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 19(15), 2199-2206 (2009)

高分子太阳能电池是目前国际研究热点之一,能够有效吸收太阳光谱的近红外吸收高分子材料是制备高效高分子太阳能电池的前提。针对目前近红外强吸收高分子材料品种较少、合成过程相对复杂的问题,我们采用苯并噻二唑为电子受体单元、二噻吩并吡咯为电子给体单元,采用 Stille 交叉偶联反应,合成了系列 D-A 型近红外高分子材料。详细研究了烷基取代基对高分子光物理性质、薄膜形态和器件性质的影响。发现这类高分子的主吸收带位于 600-900 nm,随着烷基链的缩短,不仅高分子薄膜的吸收系数显著增加,而且高分子/C60 衍生物 PCBM 共混薄膜的形态显著改善,导致异质结太阳能电池的器件效率随烷基链的缩短而显著提高。在光强为 100 mW/cm^2 条件下,由典型聚合物 PDTPBT-C5 所制备的太阳能电池的短路电流高达 11.9 mA/cm^2 ,能量转换效率达到 2.80%。



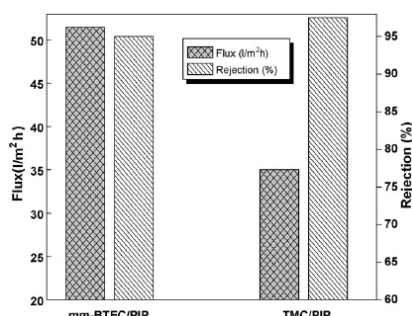
13. Preparation and characterization of poly(piperazineamide) composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine

Lei Li, Suobo Zhang*, Xiaosa Zhang
J. Membrane Sci., 335(1-2), 133-139 (2009)

纳滤膜是在反渗透膜基础上发展起来的一种新型膜分离技术,其分离性能和操作压力介于反渗透膜和超滤膜之间。具有操作压力低、水通量高、可以对无机盐实现选择性分离等优点。在纳滤膜的分离中孔径的筛分效应和电荷的 Donnan 平衡效应同时起作用。目前工业上

的纳滤膜是利用均苯三酰氯和哌嗪通过界面聚合制备的，但是这种纳滤膜的通量较低，有待于提高。

纳滤膜是通过界面聚合的方法制备的一种聚酰胺复合膜。影响复合膜性能的主要因素是单体的结构、复合膜制备条件和后处理工艺。为了提高纳滤复合膜通量低的缺点，本课题组合成了 3, 3', 5, 5'-联苯四酰氯 (mm-BTEC)，和均苯三酰氯比较，由于 mm-BTEC 具有更多的酰氯基团和更大的体积，由 mm-BTEC 制备的纳滤复合膜表面可能具有更多的羧酸基团、更好的水通量和脱盐率。因此，我们利用 mm-BTEC 和哌嗪 (PIP) 通过界面聚合的方法制备得到了新的纳滤复合膜。其性能如图：



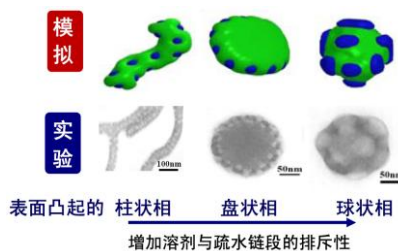
Comparison of NF performance of membranes prepared from mm-BTEC/PIP and TMC/PIP

利用红外光谱和 X-ray 光电子能谱表征膜表面的化学组成。通过研究制备参数（单体浓度，反应时间和溶液的 pH 等）优化膜性能，制备得到的纳滤复合膜显示了良好的性能。纳滤复合膜的水通量有明显的提高，脱盐率略微下降。在操作压力 0.5MP 下，复合膜的通量和对 Na₂SO₄ (500ppm) 的截留分别为 51.5L/m² h 和 95%。流动电势测定结果表明复合膜表面有较高的电荷密度和较低的等电点。

14. Bump-surface multi-compartment micelles from a linear ABC triblock copolymer: A combination study by experiment and computer simulation

Zengwei Ma, Haizhou Yu, Wei Jiang*
J. Phys. Chem. B., 113 (11), 3333-3338 (2009)

由于在纳米材料的制备及药物缓释等方面的特殊作用，两亲性嵌段高分子在选择性溶剂中的自组装研究受到了人们的广泛关注。为了有目的构建新的自组装体及加深对自组装行为的认识，我们将计算机模拟与实验相结合研究了溶剂性质对嵌段高分子自组装行为的影响，得到如下结果：



以 ABC 两亲性三嵌段聚合物为对象，通过自洽场模拟并在实验上成功得到了表面凸起的自组装结构，并发现该组装体的形貌随着溶剂性质的变化发生由柱状到盘状再到球状的转变。通过计算机模拟明确了这些组装体的内部结构，并给出了体系的能量和熵在形态转变过程中的变化。

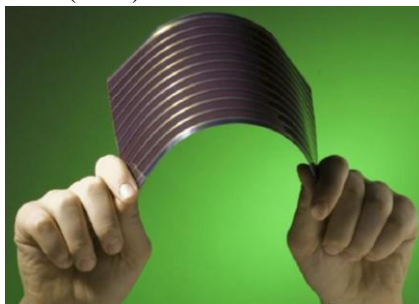
15. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine

Yiming Cao, Yu Bai, Qingjiang Yu, Yueming Cheng, Shi Liu, Dong Shi, Feifei Gao, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(15), 6290-6297 (2009)



虽然目前染料敏化太阳能电池最高功率转化效率还不到晶体硅光伏电池的一半，然而得益于其独特的器件工作模式，室外长期测试表明其发电能力达晶硅电池的 70-80%，并且其成本远低于晶体硅电池。之前全球报道的可实现 11%效率的染料仅有 3 个 (N719, N749 和 C101)。通过一系列平行实验，我们发现新染料 C106 与其类似物 Z907 和 C101 染料相比更适合用薄的光敏层制作高效的太阳电池。利用这种新染料制成的器件在标准气团 AM1.5G 的测试条件下可获得 11.4%的转化效率，这是目前报道的最高效的染料敏化太阳能电池。由于该染料具有极高的光吸收率和优良的光化学与热稳定性，我们已经实现该染料 50 克级制备，并提供样品给英国 G24I 公司、澳大利亚 Dyesol 公司和中科院合肥物质研究院做电池板评价。

16. Dye-sensitized solar cells based on organic sensitizers with different conjugated linkers: furan, bifuran, thiophene, bithiophene, selenophene, and biselenophene
Renzhi Li, Xueju Lv, Dong Shi, Difei Zhou, Yueming Cheng, Guangliang Zhang*, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(17), 7469-7479 (2009)



得益于系统的器件工程和持续的材料创新，钌染料基敏化太阳能电池的效率已经达到 11%。考虑到钌资源有限及其重金属的毒性，最近几年无金属有机染料的研究受到越来越多的重视。相对于钌染料而言，无金属有机染料除摩尔消光系数高和成本低以外，灵活的分子剪裁也为其提供了广阔的发展空间。有机染料的迅速发展得以见证于最近几年。在以前的研究中我们已经证明了二己氧基取代三苯胺是很好的给体单元，结合二并噻吩连接单元和氰基丙烯酸受体，构建了高效的有机敏化剂 C206。因此，我们使用同样的给体和受体，制备了六种 D- π -A 染料 (C209, C210, C213, C214, C215 和 C216)，其 π 共轭单元分别为呋喃、联呋喃、噻吩、联噻吩、硒吩、联硒吩。通过量化计算、瞬态光电衰减实验和电阻抗分析，我们系统的研究了 π 共轭连接单元对染料分子的光吸收、能级、光电流和光电压的影响。我们首次证明了呋喃和硒吩可以在染料敏化太阳能电池中作为稳定的构建模块使用，为未来染料设计拓展了选择范围。我们还发现随着杂原子电负性的降低和 π 共轭单元的增加，光电压的降低抵消了光电流的增强。初步的电阻抗实验证明了外量子效率的轻微降低和电收集无关，从而推测可能与电荷产生有关。目前我们正在做进一步光谱物理实验验证这一假想。

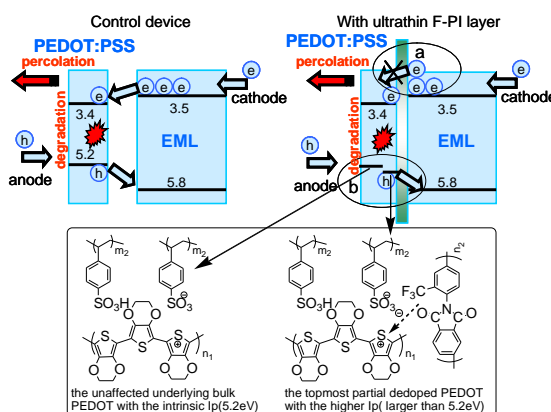
17. Performance enhancement of polymer light-emitting diodes by using ultrathin fluorinated polyimide modifying the surface of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)
Baohua Zhang, Wenmu Li, Junwei Yang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*, Suobo Zhang, Lixiang Wang
J. Phys. Chem. C, 113(18), 7898-7903 (2009)

PEDOT:PSS 用作聚合物电致发光器件 (PLEDs) 的阳极修饰层使得器件效率和寿命都得

到了显著的提升。然而，PEDOT:PSS 存在的问题却成为进一步改进 PLEDs 性能的重要限制因素之一，这主要体现在两方面：PEDOT:PSS 的功函数(5.2eV)仍然不够高使得在 PEDOT:PSS/发光层界面的空穴注入势垒仍然存在；由于 PEDOT 组分的窄带隙，注入的电子经过发光层后很容易进入 PEDOT:PSS 层，此过程一方面造成电子电流的损失，另一方面将加速 PEDOT:PSS 的退化，对器件效率和器件寿命产生十分不利的影 响。当前，进一步提升 PEDOT:PSS 功函数和优化 PEDOT:PSS 表层对电子的阻隔作用是提升 PLEDs 效率和寿命的关键。

此项工作中，基于以上两方面的问题，我们开发出了一种简便有效的 PEDOT:PSS/发光层界面修饰途径。我们选用宽带系的氟代非对称性聚酰亚胺 F-PI 作为 PEDOT:PSS/发光层的界面修饰层。F-PI 的特殊溶解性（易溶与四氢呋喃，不溶与甲苯）使得在 PEDOT:PSS 上旋涂的 F-PI 修饰层不会在旋涂上层发光层时遭到破坏（发光层溶剂为甲苯），这一点是实现 F-PI 界面修饰功能的前提。与参比器件相比，引入 F-PI 修饰层使得器件的最大电流效率改善一倍，起亮电压从 4.2 V 降低到 2.5 V，最大功率效率从 1.95 lm/W 提升到 11.2 lm/W。

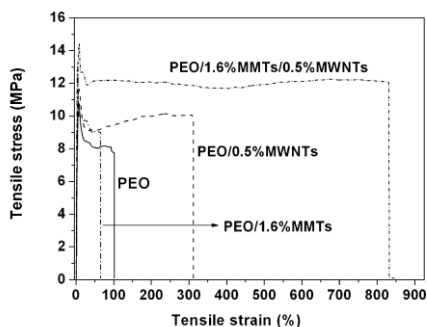
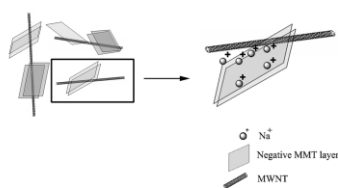
分析结果表明，器件性能的改善源于 F-PI 的双重功能：首先，F-PI 的引入使得从 PEDOT:PSS 到发光层的空穴注入势垒得到降低继而改善了空穴注入。此外，宽带隙的 F-PI 还起到了阻挡电子注入到 PEDOT:PSS 层的作用。从器件 EL 光谱的对比结果可以看出，含 F-PI 修饰的器件 EL 光谱得到窄化，更倾向于与 PL 光谱一致，表明由于 PEDOT:PSS 与发光层直接接触形成低能态的强度由于 F-PI 缓冲层的间隔得到抑制。F-PI 的引入使得器件寿命提高三倍也体现了这一功能。F-PI 引入后对电子的阻挡造成此界面局部电场的强化还进一步的促进了空穴少子的注入。这种方法对制备高效率、长寿命聚合物发光器件具有重要意义。



18. A simple method for preparing carbon nanotubes/clay hybrids in water
 Zhe Wang, Xiaoyu Meng, Jianzhong Li, Xiaohua Du, Shiyun Li, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
 J. Phys. Chem. C, 113(19), 8058-8064 (2009)

有机聚合物/无机纳米复合材料中，除了蒙脱土，科研工作者也使用了碳纳米管制备了聚合物纳米复合材料。碳纳米管不仅有很好的机械和电学性能，科研工作者还发现碳纳米管对聚合物阻燃同样有比较好的效果。可是，处理碳纳米管的方式是有限的，主要是因为碳纳米管在大多数溶剂里面是不溶解的。

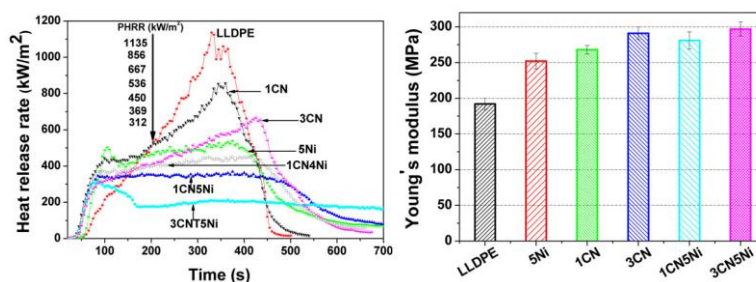
本论文实验发现蒙脱土分散液能使碳纳米管在水溶液中稳定地分散，多壁碳纳米管在水溶液中分散性的提高主要是由于蒙脱土和碳纳米管有很强作用。我们使用了沉降对比、形貌观察、Zeta电位的测试以及拉曼光谱的表征，推断蒙脱土片层中的 Na^+ 在多壁碳纳米管和蒙脱土片层中作为反离子，导致相互间有比较强的相互作用，从而稳定分散。研究这种二元分散体系可以进一步了解碳纳米管/蒙脱土的协同作用对聚合物性能提高的影响。在此基础上，我们制备了PEO/碳纳米管/蒙脱土复合材料，材料力学性能有明显的提高。



工作的创新点主要表现在：1) 发现蒙脱土分散液能使碳纳米管在水溶液中稳定地分散，系统地研究了蒙脱土与碳纳米管相互作用的机理；2) 利用蒙脱土和碳纳米管的相互作用，制备了碳纳米管/蒙脱土复合材料，进一步制备了 PEO/碳纳米管/蒙脱土三元纳米复合材料，材料力学性能相对于二元体系有明显的提高。

19. Combination of carbon nanotubes with Ni₂O₃ for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polyethylene
 Haiou Yu, Jie Liu, Zhe Wang, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
 J. Phys. Chem. C, 113(30), 13092-13097 (2009)

近年来制备聚合物纳米复合材料被认为是一种替代传统卤素阻燃材料的新方法。特别是聚合物/碳纳米管纳米复合材料具有很好的阻燃效果，这主要是由于碳纳米管在基体中形成了网络结构。从而纳米复合材料燃烧过程中在表面形成连续的保护层起到阻隔能量和物质传递的作用来降低热释放速率。但是这种保护层的微观结构中仍有孔隙存在，这对阻燃不利。最近我们课题组发现镍类催化剂能够有效的催化聚烯烃降解产物成炭。如果我们把碳纳米管和镍类催化剂结合，就可能利用镍类催化剂催化聚合物降解产物生成的炭来填充碳纳米管保护层的孔隙使保护层更加的致密，进一步提高复合材料的阻燃性能。



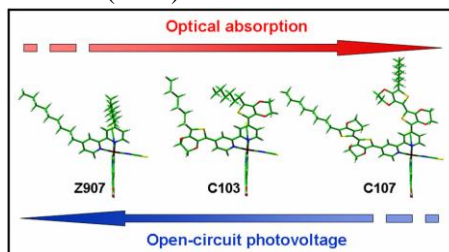
本工作采用熔融共混的方法制备了线性低密度聚乙烯(LLDPE)/MWCNTs/Ni₂O₃ 复合材料。通过锥形量热仪对燃烧性能的测试发现 LLDPE/3%MWCNTs/5%Ni₂O₃ 样品的释热速率峰值与 LLDPE 相比降低幅度最大，降低了 70%左右(左图)；经过力学性能测试表明，LLDPE/3%MWCNTs/5%Ni₂O₃ 样品的模量是 LLDPE 的 1.5 倍(右图)。对阻燃机理进行研究后发现 LLDPE/MWCNTs/Ni₂O₃ 三元体系阻燃效果提高是碳纳米管的网络结构和 Ni₂O₃ 的催化成炭共同作用的结果。残炭是一种碳纳米管和无定形炭交织在一起的连续结构，验证了设想。

本工作的创新点是发现将纳米技术和催化技术相结合是制备能够同时提高阻燃性能和

力学性能的复合材料的新方法。

20. An extremely high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer in dye-sensitized solar cells: The effects of pi-conjugation extension

Qingjiang Yu, Shi Liu, Min Zhang, Ning Cai, Yuan Wang, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 113(32), 14559-14566 (2009)



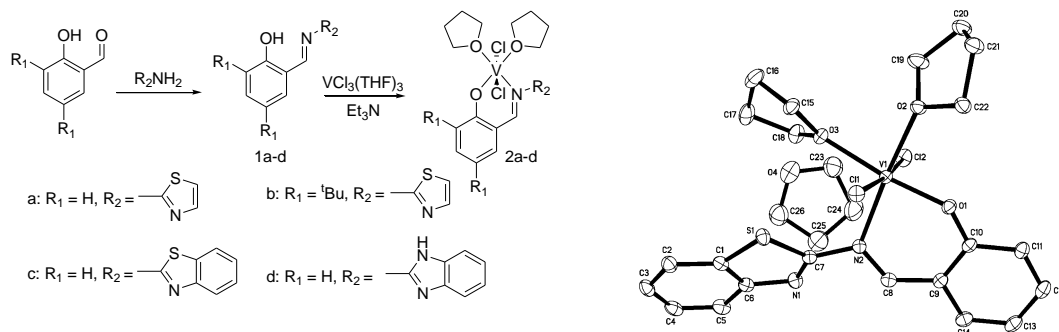
高效的染料敏化太阳能电池使用高挥发、高毒性的乙腈电解质，大大阻碍了其实用化进程，使用低流动性的电解质，电荷收集效率由于电子的扩散长度缩短而降低，导致所获得器件的效率不够高，提高敏化介孔薄膜的光吸收率能弥补这一缺陷。本工作中我们的想法是采用扩大钌染料辅助配体 π 共轭度的方法来提高器件的光捕获能力。先前我们已证明了联3,4-乙二氧基噻吩能用于高效非金属有机D- π -A染料稳定的构筑单元,并能提高器件的光捕获能力,这里我们将双3,4-乙二氧基噻吩与连吡啶共轭偶联,构建一种具有极高的摩尔消光系数钌染料C107。通过一系列平行实验,我们发现这种新染料与其类似物Z907和C103染料相比的确更适合用薄的光敏层制作高效的太阳电池。利用这种新染料制成的器件在标准气团AM1.5G的测试条件下可获得10.7%的转化效率。另外,我们揭示出了钌染料 π 共轭单元的延长对器件的光电流和光电压的影响规律,并详细阐述了其内在原因,为将来染料分子设计提供了有价值的参考。

21. Ethylene Polymerization and Ethylene/Hexene Copolymerization with Vanadium(III) Catalysts Bearing Heteroatom-Containing Salicylaldiminato Ligands

Jiqian Wu, Li Pan, Sanrong Liu, Lipeng He, Yuesheng Li*
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 47 (14), 3573-3582 (2009)

钒金属配合物作为最早发现的Ziegler-Natta催化剂,广泛用于生产高分子量聚乙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯弹性体及间规聚丙烯等。尽管钒催化剂具有重要的商业应用价值,但钒系烯烃聚合催化剂的一个最大缺点是在聚合过程中,钒中心容易从高价态的活性点还原成低价态的非活性点,从而引起催化剂失活,尤其在高温时催化剂的失活非常严重,因此催化剂的寿命在高温时很短,解决这个问题一个办法是引入辅助配体来稳定钒活性中心。

本工作中设计合成了一系列含杂原子水杨醛亚胺钒配合物(如图例1),并将它们用于催化乙烯聚合,水杨醛亚胺骨架上引入杂原子基团,对配合物进行电子性能上的调控。在助催化剂 Et_2AlCl 作用下,70 °C聚合5分钟时这些钒配合物催化乙烯聚合活性最高达 $18.2 \times 10^6 \text{ g PE/mol}_V \text{ h bar}$,所得聚合物为单分散性($\text{PDI} \leq 3.0$)线性聚乙烯,但当聚合时间延长到30分钟时,聚合活性稍有降低,得到典型的双峰分布聚乙烯,其中聚合物中的高分子量与低分子量部分的比例可以通过配体来进行调控。另外,这类钒配合物还能高效催化乙烯与1-己烯共聚聚合,聚合活性最高达 $6.84 \times 10^6 \text{ g Polymer/mol}_V \text{ h bar}$,而且即使在70 °C时聚合30分钟亦能得到高分子量单分散性的共聚物,显示良好的热稳定性。共单体的插入率最高可达27 mol%。通过调控配体中的杂原子基团可以有效调节高温时催化乙烯的聚合和共聚行为以及所得聚合物的分子量和分子量分布。



图例 1. 新型钒催化剂的合成路线及代表性催化剂的分子结构式

特色与创新点: 发明了一类高活性高热稳定性的钒系乙烯均聚、乙烯与 1-己烯共聚催化剂。

22. Autophobic dewetting of a poly(methyl methacrylate) thin film on a silicon wafer treated in good solvent vapor

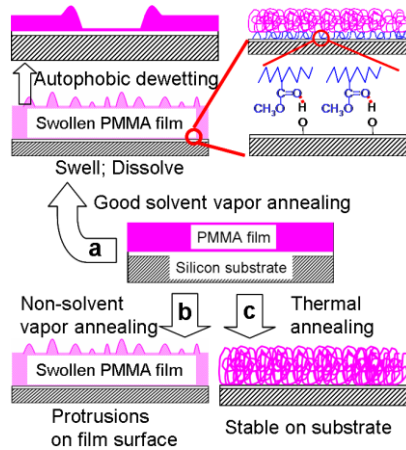
Longjian Xue, Yanchun Han*

Langmuir, 25(9), 5135-5140 (2009)

高分子薄膜在介电涂层、电子仪器组件、光学涂层、非线性光学器件、润滑表面等领域有着广泛的应用前景，受到了科学研究和产业界的高度关注。在这些领域要求高分子薄膜是均匀连续的。在加热或者溶剂氛围中，薄膜会发生破裂和去润湿。从热力学的角度考虑薄膜在基底上能否铺展决定于有效哈马克常数 (effective Hamaker constant, A_{eff}) 的正负。当 $A_{eff} < 0$ 时，薄膜趋近于稳定，薄膜润湿基底； $A_{eff} > 0$ 时，薄膜表面和基底存在相互吸引的作用从而导致旋节机理的去润湿。但是，热稳定的薄膜是否一定是能稳定存在的呢？

PMMA 薄膜在硅片 (SiO_x/Si) 表面是热稳定的。PMMA 薄膜在 SiO_x/Si 上的 A_{eff} 可以通过公式 $A_{eff} = (\sqrt{A_{\text{SiO}}} - \sqrt{A_{\text{PMMA}}})(\sqrt{A_{\text{air}}} - \sqrt{A_{\text{PMMA}}})$ 进行计算。其中 A_{SiO} 、 A_{PMMA} 、 A_{air} 分别是自然氧化层、PMMA 薄膜、空气的哈马克常数。根据报道： $A_{\text{SiO}} = 2.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ， $A_{\text{PMMA}} = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ， $A_{\text{air}} = 0$ 代入公式中，可以得到 PMMA 薄膜在 SiO_x/Si 上的 $A_{eff} = -9.76 \times 10^{-22} \text{ J}$ 。 $A_{eff, \text{PMMA}} < 0$ ，说明 PMMA 薄膜在 SiO_x/Si 上是热稳定的。在氮气氛围下 PMMA 薄膜 ($M_w = 240,000 \text{ g/mol}$ ，约 60nm 厚) 160 °C 加热 24 小时，在 SiO_x/Si 上仍铺展整个基底。唯一发生变化的只是表面粗糙度 RMS 从 0.3nm 增大到约 1.9nm。

当 PMMA 薄膜采用溶剂蒸汽退火处理时，薄膜的稳定性取决于溶剂的性质。在非溶剂（水和环己烷）蒸汽中薄膜被溶胀，由于受限作用表面发生形变，产生很多凸起。吸附的溶剂越多，表面的凸起越多越大。当用良溶剂蒸汽处理时，薄膜发生去润湿现象。在薄膜的上层 PMMA 分子被溶解，获得较大的运动能力；而在基底附近的 PMMA 分子由于与基底发生氢键相互作用而被吸附，构象熵减小。导致了新的界面在两层 PMMA 分子间形成。在熵的驱动下，上层 PMMA 薄膜在吸附的 PMMA 层上发生了自憎润去润湿。而选用良溶剂的表面张力则决定了 rim 结构是否是稳定的。当溶剂的表面张力较大时 ($\gamma_{\text{dioxane}} = 33 \text{ mN/m}$) rim 保持圆形结构，薄膜最后的去润湿形貌为典型的多边形分布的液滴；而当溶剂的表面张力较小时 ($\gamma_{\text{acetone}} = 24 \text{ mN/m}$)，rim 上形成了指状结构（当膜厚小于某个临界值 h_c 时），且指状结构的平均距离 λ 和薄膜的厚度 h 成指数关系 $\lambda \sim h^{1.31}$ 。由于瑞利不稳定性，指状结构增长到一定长度后退化成液滴，液滴的平均直径则和膜厚成线性关系。当薄膜的厚度超过 h_c 时，指状结构则不能生成，孔洞保持圆形结构。



23. Core crosslinking of biodegradable block copolymer micelles based on poly(ester carbonate)
 Xiuli Hu, Xuesi Chen, Jizheng Wei, Shi Liu, Xiabin Jing*
 Macromol. Biosci., 9(5), 456-463 (2009)

分子自组装是指分子或纳米颗粒等结构单元在平衡条件下，通过分子间的氢键、静电相互作用、疏水作用、范德华力、配位作用等弱的非共价键相互作用，自发的缔结成热力学稳定的、结构确定的、性能特殊的聚集体的过程。自 20 世纪 80 年代以来，高分子科学家已经用两亲性嵌段共聚物制备了球形、棒状、囊泡状、空心、管状、纤维状等形态丰富的胶束。由于聚碳酸酯是一类具有良好生物相容性、低的毒性和生物可降解的聚合物，将碳酸酯引入嵌段共聚物将使合成材料更接近于生物的本体材料，提高材料的生物相容性。因此，制备含有碳酸酯链段的共聚物胶束行为受到越来越多的关注。

由于使聚合物胶束聚集的驱动力是非共价键力，胶束的结构和性质的稳定很大程度上依赖于外部环境，如：溶剂的性质、温度和 pH 值等，一旦这些条件发生改变，胶束就很有可能完全或者部分发生解缔，或者发生聚集而沉淀下来。为了得到更稳定的胶束，常用的方法是将胶束的成核嵌段之间或成壳嵌段之间交联。

综合以上思想，本论文设计合成了以聚乙二醇为大分子引发剂引发丙交酯和碳酸酯单体的开环聚合，得到了一系列侧链含有烯丙基基团的两亲性嵌段共聚物，并研究了它们在选择性溶剂中的自组装行为，得到了核-壳结构的胶束，对胶束的粒径、粒径分布、形貌等进行了表征。通过自由基反应交联胶束的核，得到了稳定的核交联的胶束，并初步研究了聚合物胶束与细胞的相互作用。聚合物胶束的制备及其交联示意图如图所示：

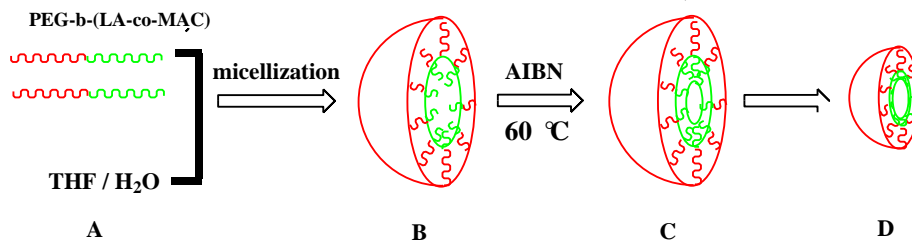


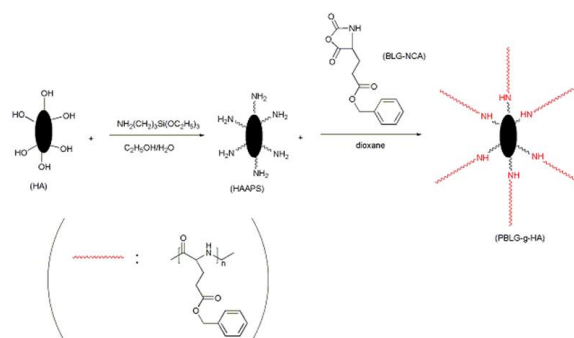
图1. 聚合物胶束交联示意图：(A)-(B)THF和水混合溶剂中形成胶束，(B)-(C)引发剂在胶束中分散，交联胶束的核，(C)-(D)挥发掉有机溶剂，形成胶束水溶液。

24. The surface modification of hydroxyapatite nanoparticles by the ring opening polymerization of gamma-benzyl-L-glutamate n-carboxyanhydride
 Junchao Wei, Aixue Liu, Lei Chen, Peibiao Zhang, Xuesi Chen*, Xiabin Jing
 Macromol. Biosci., 9(7),631-638 (2009)

羟基磷灰石(HA)具有优良的生物相容性和骨传导性，是脊椎动物骨和齿的主要成分，例如，人体骨中 HA 质量百分含量接近 60%，人牙齿的珐琅质表面 HA 质量分数约占 90% 以上。因此，HA 是理想的骨组织替代材料，但是 HA 脆性大、韧性不足、力学性能差。近年来，羟基磷灰石/聚合物复合材料有效地结合了 HA 的骨传导性和聚合物的韧性，可生物降解性等

优点而成为骨修复材料的热点。羟基磷灰石/聚合物复合材料的力学性能在很大程度上取决于无机粒子与聚合物的界面结合力,单纯的羟基磷灰石纳米粒子易团聚,与聚合物界面粘附力差,降低了复合材料的力学性能。因此对羟基磷灰石表面进行化学修饰,引入有机分子具有重要意义。

本文利用开环聚合的方法,在纳米羟基磷灰石表面引发 γ -苄基-L-谷氨酸-N-羰基环内酰胺(BLG-NCA)开环聚合,制备了一种表面接枝聚 γ -苄基-L-谷氨酸的改性羟基磷灰石(PBLG-g-NCA)。其合成路线如图:



通过控制反应物质的比例,改变反应时间,可以获得接枝量为 12%-43% 的 PBLG-g-HA。研究表明,这种改性羟基磷灰石具有很好的生物相容性,能够有效的促进成骨细胞的黏附、增殖,表面疏水性增强,在骨组织工程中具有良好的应用前景。

25. Fluorene-based copolymers containing dinaphtho-s-indacene as new building blocks for high-efficiency and color-stable blue LEDs

Xin Guo, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Macromol. Rapid Comm., 30(9-10), 816-825 (2009)

高分子发光材料与器件在全彩色平板显示方面有着广阔的应用前景,已经受到了科学界的广泛关注和产业界的竞相投入。其中,蓝光高分子发光材料已经成为制约 PLEDs 研究进程的瓶颈。聚芴类发光材料是最有希望得到实际应用的蓝光高分子材料,但是它存在着颜色稳定性差、发光效率低的缺点。为了解决这两个问题,通过将掺杂剂以化学键的方式接入到共轭聚合物主体中,实现掺杂剂单元在聚合物主体中的分子水平分散,得到了分子分散型高分子发光材料,为发光高分子的分子设计提供了一种新方法。但由于目前缺少合适的蓝光掺杂剂分子,使得具有高电致发光效率和高颜色稳定性的分子分散型蓝光高分子发光材料仍然很少。

于是,王利祥课题组将新型的梯形有机共轭单元 dinaphtho-s-indacene (NSI) 作为蓝光掺杂剂引入到发光高分子的分子设计中。NSI 蓝光小分子具有良好的热稳定性、共平面性和较高的荧光量子效率,具有良好的光谱稳定性;同时掺杂剂单元的吸收峰与聚芴主体的发射峰有良好的重合,使得聚合物主体(聚芴)向掺杂剂单元能够发生高效的能量转移,实现了掺杂剂单元的发光,避免了聚芴的发光不稳定性,同时提高了发光效率。为解决蓝光聚合物光谱稳定性差和发光效率低的难题提供了一种新的途径。其具体结构如图所示:



该蓝光高分子材料发射峰位于 440-460 nm,半峰宽仅仅 60 nm,是位于人眼敏感区的纯正的蓝光发射,发射光谱具有良好的热稳定性。其电致发光器件的电流效率达到 3.43 cd/A,色坐标位于(0.152, 0.164),为纯正的蓝光发射。而且,该器件在不同的电压下表现出良好的光谱稳定性。

26. Order-order transition of C -> sdG -> sL -> S in ABC triblock copolymer thin film induced by solvent vapor

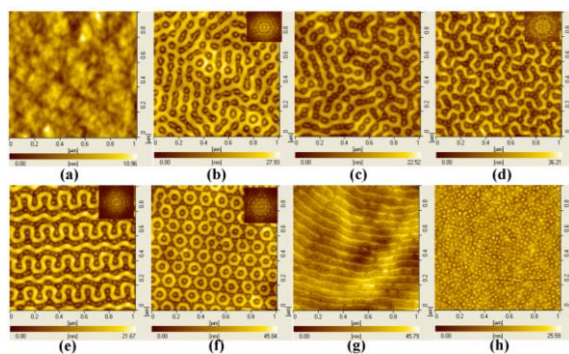
Chunxia Luo, Weihuan Huang, Yanchun Han*

Macromol. Rapid Comm., 30(7), 515-520 (2009)

双连续螺旋结构 (Gyroid, G) 是一种复杂却对称性高的三维有序结构, 在多个应用领域引起人们的广泛关注。在 G 相的网状结构中, 平行于某一晶面 (hkl) 的横截面拥有丰富的二维形貌。这些复杂的特性使得相关的有序有序相转变 (OOT) 动力学研究变得十分复杂, 需要进行深入的研究, 迄今为止, 这方面的研究报导却很少。本工作试图揭示 ABC 三嵌段共聚物薄膜在共溶剂蒸汽中形成的不同的 G 相横截面形貌的内在关系以及 G 相与相邻相 (C, L) 之间的“附生平面” (epitaxial plane)。

我们选择厚度为 223 纳米的 poly(styrene)-b-poly(butadiene)-b-poly (2-vinylpyridine) ($S_{39.1}B_{51.5}V_{9.4}^{112.9}$) 薄膜为研究对象, 室温下将其置于对 PS 链段具有弱选择性的苯蒸汽中处理, 随着处理时间的增加, 在 $S_{39.1}B_{51.5}V_{9.4}^{112.9}$ 薄膜中观察到如下图所示的有序-有序相转变过程: C(001)→sdG(111)→sdG(211)→sdG(110)_{0.25}→sdG(110)_{0.1875}→sL(001)→S (分别见图(b)-图(h))。其中 sdG 相是一种 Sphere in diblock gyroid 的结构。sdG 相与 C 相的附生平面为 C(001)→sdG(111), sdG 相与 sL 相的附生平面为 sdG(110)→sL(110), 而在薄膜表面, sdG(111) 经由 sdG(112) 转变成 sdG(110)。

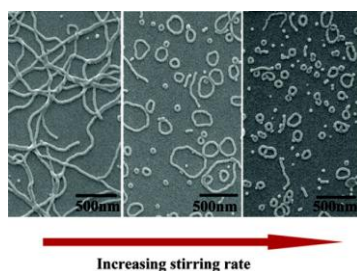
上述 OOT 过程是由溶剂分子对不同组分的亲和性差异所驱动的。当 $S_{39.1}B_{51.5}V_{9.4}^{112.9}$ 薄膜置于苯蒸汽中后, 苯分子优先与 PS 链段接触, 形成总表面积最小的核-壳柱状相, 随着苯分子在薄膜中的扩散, 苯分子开始与 PB 链段接触, PB 和 PS 构成表面积较大的“二嵌段”双螺旋形貌, 此后溶剂分子使得 PS 和 PB 接触继续减小, PB 链段与溶剂分子接触的增加导致其有效体积分数增加, 导致结构变得不稳定, 逐渐转变成球分散于层状相的结构, 随着溶剂分子在薄膜中的继续扩散, SBV 的浓度降低, PS 和 PB 二者相容, 最后薄膜上只能观察到 P_2VP 球, 这种球状结构能在蒸汽环境下存在 3 周以上。



Macromol. Rapid Comm., 2009, 30, 515-520

27. Effect of shear flow on the formation of ring-shaped ABA amphiphilic triblock copolymer micelles
Haizhou Yu, Wei Jiang*
Macromolecules, 42 (9), 3399-3404 (2009)

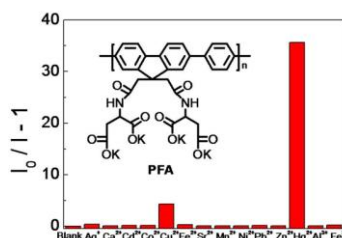
嵌段高分子的自组装通常离不开剪切场的作用, 但是剪切对自组装结果的影响人们却知之甚少。通过改变搅拌速率, 我们系统研究了剪切流场对 ABA 三嵌段共聚物在选择性溶剂的自组装。研究表明搅拌速率不仅影响自组装体的形貌和大小, 而且影响自组装体的形成路线。没有搅拌时, ABA 三嵌段共聚物形成线状胶束, 但有搅拌时, ABA 三嵌段共聚物形成环状胶束, 而且环的尺寸随搅拌速率的增加先增大后减小。在低搅拌速率下, 环状胶束主要由线状胶束首尾相连形成的, 而在高搅拌速率下, 环状胶束主要由线-球-囊泡-环的路线形成的。该工作不仅加深了人们对剪切场下嵌段高分子的自组装行为的认识, 而且为自组装体的形态结构调控提供了新的思路。



28. Amino acid-functionalized polyfluorene as a water-soluble Hg²⁺ chemosensor with high solubility and high photoluminescence quantum yield
 Chuanjiang Qin, Xiaofu Wu, Baoxiang Gao, Hui Tong, Lixiang Wang*
Macromolecules, 42(15), 5427-5429 (2009)

水溶性共轭聚电解质主要是指含离子型官能团侧链的共轭聚合物，这类化合物把传统共轭聚合物的光电性质和聚电解质的水溶性特点结合在一起。近十几年来这个领域的研究受到越来越热切的关注，主要是因为它们在化学、生物荧光传感器中获得的广泛的应用。但是由于共轭聚合物主链的疏水作用，大多数报道的水溶性共轭聚电解质在水溶液中的溶解性较低或不能完全溶解在纯水中。因此导致其在水溶液中产生强烈的聚集，使得荧光量子效率较低，对聚合物传感性能产生较大的影响。为了增加水溶性共轭聚电解质的溶解度和荧光量子产率，研究人员通过采用引入烷氧基侧链、增加带电重复单元的数目等方法。但是，这些方法都没有同时解决上述两个问题。

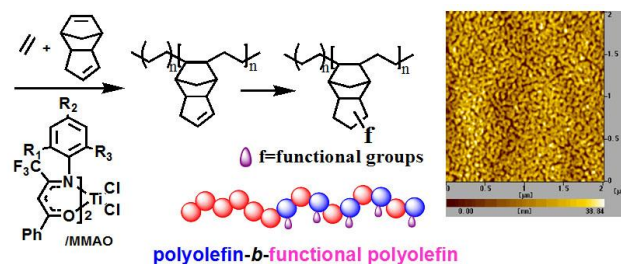
王利祥课题组将树枝状天冬氨酸作为侧基引入到共轭聚芴主链上。随着树枝状天冬氨酸的引入，可以增加每个重复单元的电荷密度，从而提高水溶性；同时大尺寸的树枝状侧基能够有效地防止主链聚集，提高聚合物在水溶液中的荧光量子产率；而且多酰胺侧基可能与金属离子，尤其是汞离子络合，得到水溶性共轭聚电解质汞离子荧光传感器。其具体结构如图所示：



该水溶性共轭聚电解质在水溶液中具有优异的溶解性(100 mg/mL)和相当高的荧光量子产率(89%)，发射光谱也表明水溶液中聚芴没有发生明显的聚集。同时，它还可以作为水溶液中检测汞离子的高选择性、高灵敏性和可逆的荧光传感材料。在缓冲溶液中淬灭常数达 $1.54 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ，对汞离子的检测限可以达到 10 nM。

29. Living copolymerization of ethylene with dicyclopentadiene using titanium catalyst: formation of well-defined polyethylene-block-poly(ethylene-co-dicyclopentadiene)s and their transformation into novel Polyolefin-block-(functional polyolefin)s
 Li Pan, Miao Hong, Jingyu Liu, Weiping Ye, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42, (13), 4391-4393 (2009)

配位活性聚合催化剂广泛的用于制备聚烯烃嵌段共聚物。但由于配位聚合催化剂在极性单体中容易失活，因此利用配位活性聚合催化剂制备功能化聚烯烃嵌段聚合物遇到很大的挑战。近年来发展起来的“反应性中间体”的方法被用于制备结构可控的功能化聚烯烃，与“直接共聚法”形成互补。因此，本工作结合配位活性聚合和“反应性中间体”的方法，制备功能化聚烯烃嵌段聚合物。选用廉价的环状双烯—双环戊二烯(DCPD)为“反应性单体”，它结构特殊，含有降冰片烯和环戊烯两部分双键。

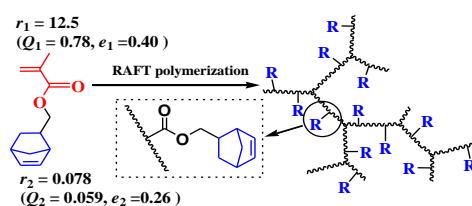


设计合成了一系列 β -二酮钛配合物(如图),将它们用于催化乙烯和DCPD共聚。在助催化剂MMAO的作用下,首次实现了乙烯和DCPD的活性共聚合,并得到高分子量,窄分子量分布($PDI < 1.15$)的交替共聚物。DCPD降冰片烯部分的双键选择性插入到聚乙烯主链中。在任何聚合条件下,这种区域选择性保持不变,并且无交联现象发生。另外,利用活性聚合特性,合成了一段为聚乙烯,另一段为乙烯和DCPD交替共聚物的两嵌段聚合物。通过AFM及TEM测试,证明得到的是结晶-非晶的相分离的嵌段共聚物。该嵌段共聚物中保留下来的双键可以在温和条件下,完全转变成羟基或环氧基团,得到一段为非极性,另一段为极性的两亲性嵌段共聚物。

特色与创新点:设计合成一系列 β -二酮钛催化剂,首次实现催化乙烯和双环戊二烯的高效活性共聚,得到的聚合物结构在大范围内可调控;并且利用反应性中间体的方法,合成得到两亲性嵌段共聚物。

30. Synthesis of hyperbranched polymers with pendent norbornene functionalities via RAFT polymerization of a novel asymmetrical divinyl monomer
 Zhongmin Dong, Xiaohui Liu, Xiulan Tang, Yuesheng Li*
 Macromolecules, 42, (13), 4596-4603 (2009)

在适当的条件下,不对称双烯类单体的均聚可以得到含有悬挂双键的超支化乙烯基聚合物。改变此类单体中两双键的活性差异,可以得到结构差别较大的聚合物。两双键活性差异过小的单体,在聚合过程中很容易发生交联。而利用两双键活性差异很大的单体均聚甚至可以得到侧链含有悬挂双键的线型聚合物。本课题组利用可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合技术调控不对称双烯类单体均聚,已成功合成了含有大量悬挂烯丁基的超支化聚苯乙烯。但由于单体中两双键活性差异较大,所得聚合物的支化度不高($DB = 0.16$)。



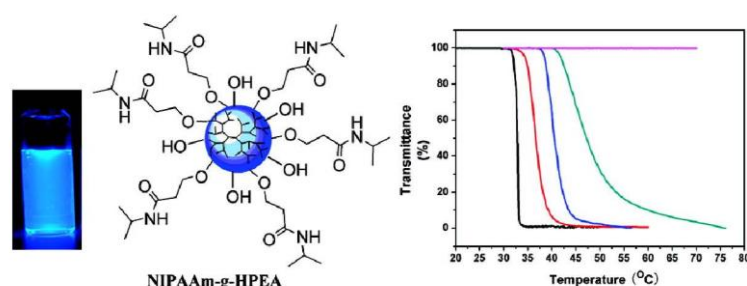
本工作中设计合成了两双键的活性差异较小的新型不对称双烯类单体甲基丙烯酸2-(5-降冰片烯基)-甲酯(NBMMA, $r_1/r_2 = 159$),其RAFT聚合可以得到高支化度($DB = 0.3$),高转化率($Conv. = 91\%$)的超支化聚合物,而且聚合物中残留降冰片烯双键含量接近70%,有利于进一步进行化学修饰以形成各种功能基团。实验表明,聚合温度对支化结构的形成有显著影响,在较高温度下($80^\circ C$)所得的聚合物具有更高的支化程度。此外,GPC和 1H NMR分析证明,高度支化结构在聚合后期($Conv. > 50\%$)逐渐形成,而在低转化率区只能得到低分子量、窄分布的线型聚合物。

特色与创新点:利用含有高活性甲基丙烯酸酯双键和低活性降冰片烯双键的新型不对称双烯类单体合成了高支化度的超支化聚甲基丙烯酸酯,聚合物中含有大量悬挂双键,可供进一步化学修饰。

31. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(ether amide)s with thermoresponsive property and unexpected strong blue photoluminescence

Ying Lin, Jianwei Gao, Hewen Liu, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42, (9), 3237-3246 (2009)

超支化聚合物的表面改性是提高性能和开拓应用范围的一个重要途径。基于充分利用超支化聚合物具有大量末端基团的特点及优势的思维，我们用封端法制备功能性超支化聚合物。温敏性聚合物是如今广为研究的刺激响应性聚合物，它在较低临界溶解温度(LCST)时，聚合物链呈现了从无规线团状到球状的转变，在宏观上表现为相分离和沉淀。温敏性超支化聚合物同时具有超支化聚合物和温敏性聚合物的特性，在药物控制释放、记忆元件开关、传感器等领域具有广泛的应用。获得温敏性超支化聚合物的最通常的方法是，将温敏性聚合物，如最为典型的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAAm)，通过“grafting from”或“grafting to”的方法接到超支化聚合物的表面。



在前期工作基础上，我们利用 *N*-异丙基丙烯酰胺单体和超支化聚醚酰胺(HPEA)的末端羟基进行 Michael 加成反应，采用原位封端的方法，可以成功制备功能性聚合物 NIPAAm-g-HPEA。正如所预期的那样，所得的 NIPAAm-g-HP3 具有温度敏感性，当升高温度时，NIPAAm-g-HPEA 的水溶液经历了从透明澄清到浑浊沉淀的转变。而且这种转变是可逆的，当温度降低时，体系又恢复澄清。而 HPEA 本身并不具备这种性能，它在水里一直保持透明澄清。更为有趣的是，NIPAAm-g-HPEA 显示出强烈的蓝光发射性质，这可能在某些新兴领域具有潜在的特殊应用。

特色与创新点：利用所得超支化聚合物具有大量末端羟基的优势，将 *N*-异丙基丙烯酰胺化合物与之发生原位封端反应，直接得到了具有温度敏感性以及蓝光发射的功能超支化聚合物材料。该工作拓宽了超支化聚合物的应用领域。

32. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red, green and blue separately monochromatic emission layers

Zhiqiang Zhang, Qi Wang, Yanfeng Dai, Yipeng Liu, Lixiang Wang, Dongge Ma*
Org. Electron., 10(3), 491-495 (2009)

作为照明光源，以平面发光为特点的 OLED 具有更容易实现白光、超薄和任意形状等的优点，同时具有高效、绿色环保、安全等优势。因此，白光 OLED 作为一种新型的固态光源越来越引起人们的关注。基于全荧光材料，通过创新性器件结构的设计和新型界面修饰技术，我们开发出了高效率全荧光型白光 OLED。

我们研制的全荧光型白光 OLED 包含了红、绿、蓝三发射层，工作机理研究表明，器件结构中 3 nm 薄的 C545T:Alq3 绿光发光层的引入对改善器件效率、显色指数的光谱稳定性都起到了决定性作用 (图 1)，通过 C545T:Alq3 绿光发光层对载流子和激子的调控，使电子和空穴及其形成的激子能有效地在红、绿蓝光区内复合和发光，最大限度地提高了器件性能。该器件最大亮度超过了 45000 cd/m²，最大效率达到了 20.8 cd/A 和 15.9 lm/W，色度坐标 (0.37, 0.44)，显色指数为 84，在 500 cd/m² 亮度下，功率效率仍可以达到 7.9 lm/W，并显示了很好的光谱稳定性。该器件也显示了非常好的工作稳定性，在 500 cd/m² 亮度下，半衰期寿命超过了 3500 小时(图 2)，这是目前国内外报道的全荧光型白光 OLED 综合性能比较

好的结果。该高效稳定的全荧光型白光 OLED 的实现为实用化器件的研究奠定了很好基础。

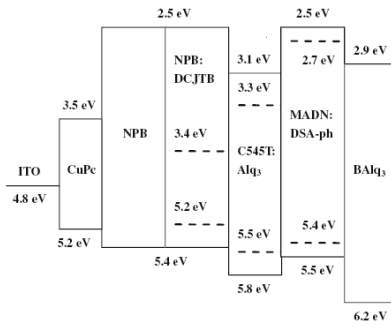


图 1 设计的全荧光型白光 OLED 的能级图

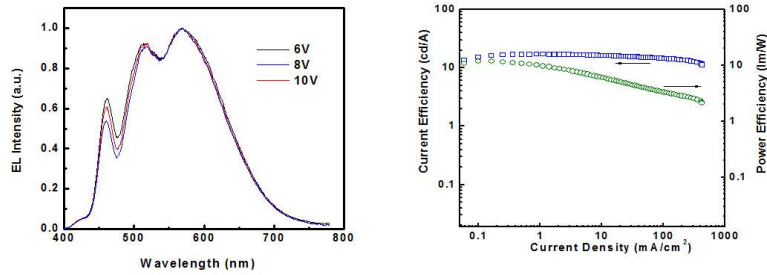


图 2 全荧光型白光 OLED 的光谱和效率特性

33. Effect of the work function of gate electrode on hysteresis characteristics of organic thin-film transistors with Ta₂O₅/polymer as gate insulator
 Chunhong Li, Feng Pan, Xiujin Wang, Lijuan Wang, He Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*
 Org. Electron., 10(5), 948-953 (2009)

有机薄膜晶体管在开和关过程中一般会出现工作电压漂移现象，如下图 c 所示。这种现象称为回滞(hysteresis)，是目前有机薄膜晶体管作为有源基板进一步应用到有机发光显示技术中遇到的一个关键问题。关于回滞现象和产生原因的报道很多，具体影响因素不明确。我们通过系统研究发现，回滞产生原因主要有两个方面：(1)有机半导体层和有机半导体与绝缘栅接触界面存在缺陷，在开关过程中对源/漏之间流动的电荷有捕获与释放作用；(2)金属栅极(gate electrode)与绝缘栅之间在开关过程中存在电荷交换，影响绝缘栅的电容大小。

我们前期对第一种情形进行过系统研究，源漏电极/VOPc/6P/BCBO 的电接触和界面缺陷都非常小，一般条件下观察不到显著的电压回滞现象。

本工作揭示第二种情形。采用不同功函金属 Al、Cr 和 Au 作为栅极与固定功函的绝缘栅 Ta₂O₅ 组合成系列器件。由于它们之间功函差的不同，栅极与绝缘栅之间交换电荷的程度就不同，器件显现出电压回滞的差异。如下表所示，栅金属与绝缘栅的功函差(Barrier height)越大，电压回滞(ΔV_T)就越小。当电荷注入势垒达到一定高度后，可以显著抑制回滞现象的发生。

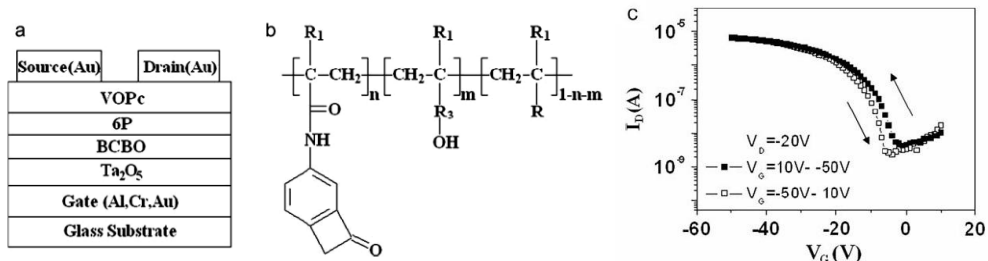


Fig. 1. (a) The structure of VOPc organic thin-film transistors with Ta₂O₅/BCBO double-layer gate insulators, (b) the chemical structure of BCBO, and (c) the transfer characteristics obtained with repetitive gate voltage sweep from VOPc OTFTs with Al as gate electrode.

Table 1
The work functions of metals, other involved device parameters.

Gate electrode	Work function ^a (eV)	Barrier heights ^b (eV)	Threshold voltage shift ^c (V)	Threshold voltage (V)		
				1st	5th	ΔV_T
Al	4.3	0.9	2.6	-7.9	-4.0	3.9
Cr	4.5	-	2.5	-9.2	-6.2	3.0
Au	5.1	1.34	0.7	-15.1	-15.0	0.1

^a The values of metal work function are obtained from Ref. [36].

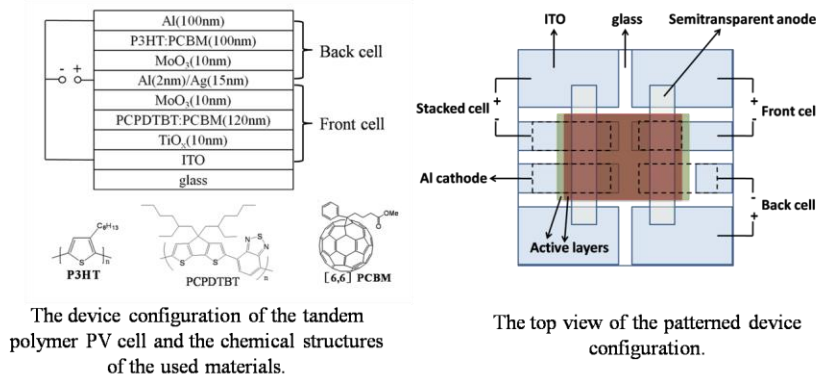
^b The values of barrier heights are obtained from Ref. [34].

^c The threshold voltage shift of hysteresis of *I-V*.

34. Efficient tandem polymer photovoltaic cells with two subcells in parallel connection
Xiaoyang Guo, Fengmin Liu, Wei Yue, Zhiyuan Xie, a) Yanhou Geng, Lixiang Wang
Organic Electronics, 9, 1174-1177 (2009)

聚合物薄膜太阳能电池具有重量轻、制作工艺简单、成本低以及可以制备在柔性衬底上等优点，已经成为国际关注的焦点。但是，同商业化的硅电池相比，聚合物太阳能电池的能量转换效率仍然有待提高。这主要是由于共轭聚合物材料通常具有较窄的吸收谱带，与太阳光光谱不匹配导致吸收光的效率较低。采用吸光范围不同的共轭聚合物材料制备叠层太阳能电池就可以解决这一问题，提高光伏电池的能量转换效率。目前报道的叠层聚合物太阳能电池多为串联结构。对于串联结构叠层聚合物太阳能电池，要求各子电池的输出电流匹配使叠层电池的效率达到最大。但由于共轭聚合物材料的吸收和光电响应差异较大，调节子电池输出电流匹配难度较大。

鉴于串联结构叠层聚合物太阳能电池要求子电池电流匹配的特点，增加了对光敏层材料选择的限制，并且使器件的优化更为复杂。为了解决串联结构叠层器件优化复杂的问题，并同时提高聚合物太阳能电池吸收光谱与太阳光光谱的匹配，我们设计并制备了并联连接的叠层聚合物太阳能电池。并联结构叠层太阳能电池的优点在于，只要求各子电池间具有相近的开路电压，而对不同共轭聚合物电池的开路电压比较接近，叠层电池的电压损失会比较小，而电流是各个子电池电流之和，有利于提高电池的能量转换效率。我们用吸收光谱互补的材料分别作为两子电池的光敏层，并用金属和无机金属氧化物组合作为半透明的中间阳极，将两子电池以并联的方式连接起来，实现了在同一基底上制备并联连接的叠层聚合物太阳能电池。并且通过对ITO以及中间阳极的图案化设计，实现了在同一器件中分别对叠层电池以及两子电池在叠层结构中性能的测试，这样就保证了测试条件的一致性，更有利于对叠层器件的表征。器件结构如图所示：



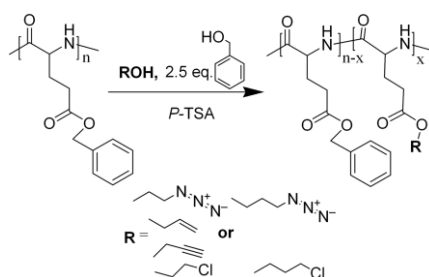
器件研究结果表明：叠层器件的短路电流 ($11.32\text{mA}/\text{cm}^2$) 为两子电池短路电流 ($6.49\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $4.25\text{mA}/\text{cm}^2$) 之和，开路电压 (0.65V) 与两子电池 (0.65V 和 0.60V) 相近，叠层器件的外量子效率曲线覆盖了整个可见光区并且为子电池外量子效率之和，叠层电池能量转换效率 (3.10%) 是两子电池 (1.45% 和 1.24%) 效率之和。

35. Synthesis and characterization of functional poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) as a hydrophobic precursor

Jinshan Guo, Yubin Huang*, Xiabin Jing, Xuesi Chen
Polymer, 50(13), 2847-2855 (2009)

官能化聚合物因其在嵌段、接枝、环状等聚合物的合成及生物活性物质键合等领域的应用价值,一直是近年来研究的热点之一。官能化聚合物通常采用官能化单体共聚的方式得到,这样可以在共聚物中引入大量官能团,但是某些理想的官能化单体存在合成困难、产率低等缺点,这在很大程度上限制了这种方法的应用。

为了更简便地得到官能化聚合物,黄宇彬课题组独辟蹊径,利用聚谷氨酸酯类侧链的酯键与主链的酰胺键的反应活性差别,采用酯交换的方法,方便的在聚谷氨酸酯侧链上引入了含量不等的叁键、叠氮、双键等反应性官能团。具体反应方程式如下:



Synthesis of functional PBLGs through ester exchange reactions

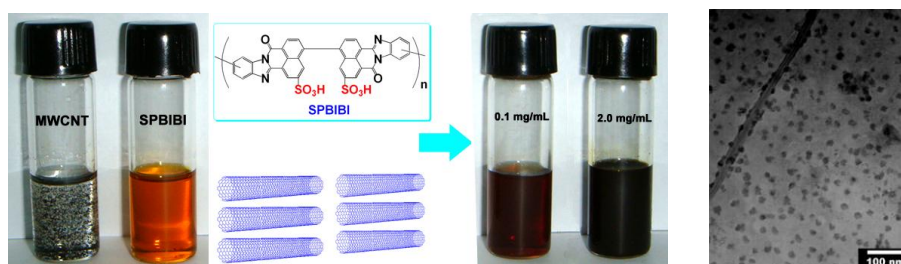
实验中,他们通过在聚谷氨酸苄酯与含官能团的醇进行酯交换的同时加入一定量苄醇的方法,成功地解决了伴随酯交换过程所发生的水解的问题,并优化了酯交换反应条件,成功地获得了结构稳定、活化程度可控的官能化聚谷氨酸苄酯共聚物。用酯交换方法得到的官能化聚谷氨酸酯不但在仍一定程度上保留了聚谷氨酸苄酯的疏水性,其含有的反应性官能团也保持着很好的特异性反应活性。采用乳液合成的方法可以进一步得到表面含官能团的聚谷氨酸酯微球,该体系有望应用于生物活性物质键合、药物传输等领域。

36. Dispersions of carbon nanotubes in sulfonated poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] and their proton-conducting composite membranes

Nanwen Li, Feng Zhang, Junhua Wang, Shenghai Li, Suobo Zhang*
Polymer, 50(15), 3600-3608 (2009)

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其具有运行温度低、起动快、效率高等优点近年来受到了广泛的关注。基于Nafion膜价格昂贵、低湿度高温下质子导电率急剧下降、甲醇透过率高等致命缺点,开发价格低廉、综合性能优异的聚合物膜材料成为该研究领域的发展方向。本研究组首次报道合成了六元环型磺化聚吡咯(SPBI)。此磺化聚合物显示了优异的化学稳定性,耐水解性和尺寸稳定性,是很有希望在PEMFC得到应用的一类膜材料。不过,由于质子传导率不高,在一定程度上限制了其进一步应用。

为了进一步发挥磺化聚吡咯作为质子交换膜材料的优势,本研究组利用大共轭平面与碳纳米管能形成 π - π 共轭的原理,提出了用磺化聚吡咯溶液分散碳纳米管,从而制备MWCNTs/SPBI杂化质子交换膜。利用碳纳米管与磺化聚吡咯分子间的弱相互作用,改善膜微观相分离结构,从而在不牺牲磺化聚吡咯其它优异性能的前提下,质子导电率获得有效地提高。具体结构如下图所示:



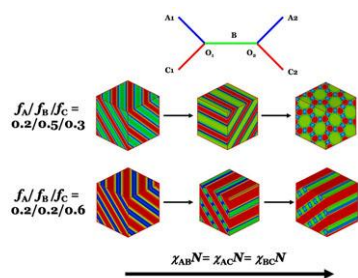
实验结果表明：磺化聚吡咯是一种非常有效的碳纳米管分散剂。它能够分散相对于自身质量 25% 的 MWCNTs，并且 MWCNTs/SPBIBI 分散溶液能够在室温下稳定保存 6 周。同时，MWCNTs/SPBIBI 杂化膜显示了高的质子导电率，如在 70°C, 50RH% 测试条件下，质子导电率为 0.021 S cm^{-1} ，已经与 Nafion117 相当 (0.020 S cm^{-1})，并且是磺化聚吡咯本体膜的四倍 (0.005 S cm^{-1})；在 140°C, 100RH% 条件下，质子导电率为 0.424 S cm^{-1} ，是本体膜的二倍 (0.184 S cm^{-1})，在此测试条件下，Nafion 膜已经失去机械性能，无法使用。

37. Study of morphology and phase diagram of the H-shaped (AC)B(CA) ternary block copolymers using self-consistent field theory

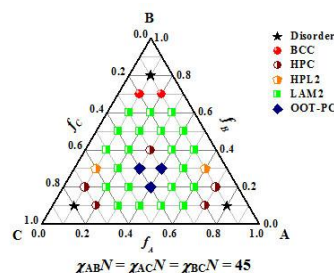
Dewen Suna, Zhaoyan Sun*, Hongfei Li, Lijia An*
Polymer, 50(17), 4270-4280 (2009)

嵌段共聚物是由在热力学上相互排斥的均聚物通过强有力的化学键相互连接所组成，其独特的分子结构决定了个组分之间只能够发生微观相分离，从而形成一系列纳米尺度上的有序结构形貌。嵌段共聚物在许多领域具有十分广泛的应用，因而受到了理论上和实验上的广泛关注。理论和实验结果表明，嵌段共聚物所形成的有序结构形貌不仅依赖于其组成和不同组分之间的相互作用，而且还依赖于具体的链拓扑结构。近年来，随着合成技术的发展，许多具有复杂链拓扑结构的嵌段共聚物被纷纷合成出来，如H形(AC)B(CA)三组分嵌段共聚物体系。这一嵌段共聚物体系有可能在药物释放、大分子自组装和先进材料的制备上具有比较重要的应用，同时，由于嵌段共聚物合成方面的复杂性，在实验上获得这一体系的完整相图是十分困难的，因此，对这一体系的微相分离行为进行理论上的研究就具有十分重要的意义。随着模拟手段的不断发展，许多理论工作致力于研究具有复杂链拓扑结构的嵌段共聚物体系的相行为及其有序结构形貌。然而，出于减少数值计算量的考虑，许多研究都是在二维空间中进行研究的，但是为了更好地描述嵌段共聚物的相行为，在三维空间中的研究是十分必要的，因此，在本研究中，我们采用基于自洽场理论这一描述高分子复杂流体体系相行为最精确的平均场理论的组合筛选方法在三维空间中研究H形(AC)B(CA)三组分嵌段共聚物体系的微相分离行为。

基于自洽场理论的组合筛选方法，我们在三维空间中对H形(AC)B(CA)三组分嵌段共聚物的微相分离行为进行了研究，获得了十二种稳定的有序结构形貌以及七种亚稳定的自组装结构，并获得了体系的相图。研究发现，在相对较弱的相分离区域，较短的嵌段可以与较长的嵌段发生混容从而形成混合的相区；在中等程度相分离的区域，较短的嵌段与较长的嵌段发生相分离从而形成不同的相区，此外，在这两个相分离区域，其微相分离行为强烈依赖于此嵌段共聚物中的桥形链，此时体系与星形ABC三组分嵌段共聚物有较大的不同；在强相分离区域，不同组分的嵌段倾向于彼此相互分离，桥形链的作用可以接近于忽略此时体系的微相分离行为十分类似于星形ABC三组分嵌段共聚物。此外，当体系中A组分或者C组分的含量较小时，体系的相行为十分类似于对称的线形ABA二组分嵌段共聚物；而当体系中B组分的含量较小时，体系的相行为与对称的线形A₂B₂二组分嵌段共聚物类似；同时，在相图的中心区域，随着相分离程度的增强，体系中稳定的自组装结构中的界面的曲率也逐渐增加。这些结果可以用来帮助我们设计复杂嵌段共聚物的微结构。



嵌段共聚物的有序形貌变化



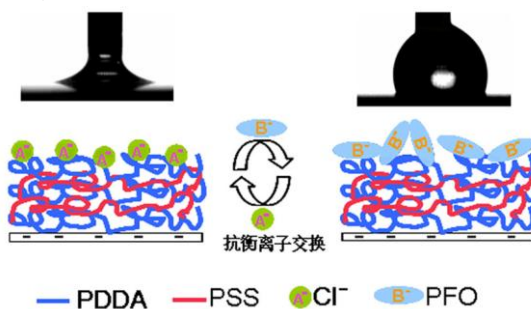
嵌段共聚物体系的相图

38. Counterion exchange at the surface of polyelectrolyte multilayer film for wettability modulation

Liming Wang, Yuan Lin, Zhaohui Su*
Soft Matter, 5(10), 2072-2078 (2009)

表面润湿性的调控一直以来因其广泛的应用性而得到了众多科学工作者的极大关注，多年来发展了许多方法以改变固体表面的润湿性，但这些修饰表面的方法通常是是需要复杂的化学反应，并大多不可逆转。近来报道了一类更简单、适用范围更广泛的新方法，即通过各种化学反应将具有带电基团的功能分子移植到材料表面，然后通过交换带电基团的抗衡离子以改变表面润湿性。然而该方法无一例外地对基底有着特殊的要求并且依赖复杂的化学反应，从而限制了它们大范围的应用。

层层组装技术因简单、普适且成本低廉，已经成为一种成熟有效的制备功能薄膜和修饰固体表面性质的方法。最近，我们提出组装多层膜表面存在的抗衡离子可以被利用，通过离子交换使其表面润湿性大范围、快速且可逆地发生改变。我们以常用的聚二烯丙基二甲基胺(PDDA)和聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)组装得到的多层膜(PDDA/PSS)₃PDDA 为例展示了这个方法。研究还发现，在较高离子强度下组装的多层膜，由于其表面抗衡离子浓度更高，导致其表面润湿性的可调控范围更大，可逆性也更好。另外我们还探讨了离子交换动力学及其与表面润湿性之间的关系。由于静电层层组装原则上可在大多数固体材料表面进行，该方法提供了一种通用的简单快速修饰固体表面性质的途径。



Soft Matter, 5, 2072-2078 (2009)

聚电解质多层膜在一个盐溶液中浸泡几秒至几分钟即可完成表面抗衡离子的交换，其润湿性能够从低至约 10° (F^-) 的亲水区域到高至约 120° ($C_7F_{15}COO^-$) 疏水区域系统地改变，可通过选择溶液中的阴离子以获得所需的润湿性，且这种变化完全可逆，从而达到在固体表面精确快速调控其表面特性的目的。

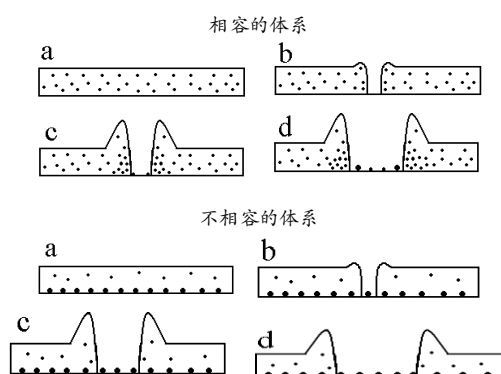
39. Investigation of the dewetting inhibition mechanism of thin polymer films

Lin Xu, Xifei Yu, Tongfei Shi*, Lijia An*
Soft Matter, 5(10), 2109-2116 (2009)

近年来，高分子薄膜在工业领域和生物领域上有大量的应用。但高分子薄膜的不稳定现象是影响其更广泛应用的一个重要因素。高分子薄膜的稳定性在工业和基础研究领域都是一个很重要的问题。近年来，文献报道了很多不同抑制高分子薄膜去润湿的方法和机理。在这

些方法中主要分为两个部分：(1) 热力学上通过加入特殊化合物改变高分子薄膜的润湿参数和有效界面能。(2) 动力学上通过加一些添加物增加高分子薄膜的粘度（特别在三相接触线上的局部粘度）。虽然很多文献报道了抑制高分子薄膜去润湿的方法和机理，但对抑制高分子薄膜去润湿机理仍然有很多问题尚待解决，例如添加物是如何抑制高分子薄膜去润湿以及抑制添加物的遴选依据等。本论文工作以星形梳状高分子 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 作为添加物，研究了添加物与高分子相容性对抑制高分子薄膜去润湿机理的影响，并发现抑制高分子薄膜去润湿的机理与添加物和高分子的相容性有关。

对相容的体系，在去润湿过程中，因为 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 在硅烷化的硅基底上是稳定的，所以随着孔的增长 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 会富集在三相接触线上并形成液滴；又因为 PMMA 在 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 上是稳定的，所 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 液滴在孔的增长过程中会拖住 PMMA 链。这就使得在孔增长过程中液滴的尺寸和去润湿的阻力逐渐增大。随着液滴的尺寸和去润湿的阻力的增大，三相接触线最后被钉住，从而去润湿也被抑制。对不相容的体系，首先，在旋涂过程中 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 在基底上形成富集层；然后 PS 膜在 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 富集层上发生去润湿。只有当 PS 在固体基底上的接触角大于 PS 在添加的 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 上的接触角时，添加的 four-arm P(S-ran-VB-g-PMMA) 才能抑制 PS 膜的去润湿。这一研究不仅揭示了抑制去润湿的机理，而且将为抑制高分子薄膜去润湿的添加物的遴选提供科学依据。



二、学术交流

◆ 高分子科学前沿报告会

报告题目：高分子的软有序化

报告人：何天白 研究员

单位：中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间：2009年6月5日（星期五）上午8:30



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目：Entangled polymeric liquids yield upon sudden large deformation: exploring a new theoretical and experimental foundation of polymer rheology

报告人：Prof. Shi-Qing Wang

单位：University of Akron, USA

报告时间：2009年6月22日（星期一）下午13:30



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: 功能纳米生物材料: 可控合成与有序组装

报告人: 顾忠伟 教授

单位: 四川大学

报告时间: 2009年6月11日(星期四)上午8:30



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Nanoengineering through Self-Assembly Techniques

报告人: Prof. Hongyou Fan

单位: The University of New Mexico/ Sandia National Lab, USA

报告时间: 2009年6月9日(星期二)上午9:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Semiconducting Polymers and Copolymers

报告人: Prof. Ullrich Scherf

单位: University of Wuppertal, Germany

报告时间: 2009年6月5日(星期五)下午14:30



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Experimental Visualization of Singlet and Triplet Photovoltaic Processes in Organic Solar Cells

报告人: 胡斌 副教授

单位: University of Tennessee, USA

报告时间: 2009年6月2日(星期二)下午14:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Design and synthesis of New Polyethylenes of Controlled Architectures by Ethylene "Living" Polymerization with Novel Pd-Diimine Catalysts

报告人: Dr. Zhibin Ye

单位: Laurentian University, Canada

报告时间: 2009年5月18日(星期一)上午9:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Functionalization of transparent epoxy resins and modification of brittle epoxy resins

报告人: 付绍云 研究员

单位: 中科院理化技术所

报告时间: 2009年4月15日(星期三)下午14:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Polymers and Ionic Liquids: A New Class of Solutions and Gels

报告人: Prof. David A. Hoagland

单位: Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts

报告时间: 2009年4月15日(星期三)上午9:00



• 应用化学学术讲座

报告题目: 探索大自然的奥秘——大分子自组装

报告人: 颜德岳 院士

单 位: 上海交通大学

报告时间: 2009年4月13日(星期一) 下午14:00



■ 学术报告

报告题目: 超顺磁纳米粒的表面修饰及其生物医学应用

报告人: 吴 尧 教授

单 位: 四川大学

报告时间: 2009年6月11日(星期四) 上午8:30



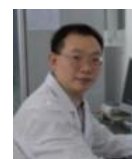
■ 学术报告

报告题目: 亲水性生物降解高分子的合成与生物医药应用

报告人: 何 斌 教授

单 位: 四川大学

报告时间: 2009年6月11日(星期四) 上午8:30



■ 学术报告

报告题目: Molecular sensor of elastic stress in a random flow

报告人: Dr. Yonggang Liu

单 位: Weizmann Institute of Science, ISRAEL

报告时间: 2009年5月27日(星期三) 上午9:00

■ 学术报告

报告题目: Magnetic Field Effects in Organic Semiconductor Devices

报告人: 胡 斌 副教授

单 位: University of Tennessee, USA

报告时间: 2009年5月15日(星期五) 下午13:30



■ 学术报告

报告题目: STM and synchrotron studies of the molecule-substrate interface

报告人: Wei Chen

单 位: 新加坡国立大学

报告时间: 2009年4月27日(星期三) 下午14:00

■ “高分子流变学”课程通知

课程名称: 高分子流变学

主 讲 人: Prof. Shi-Qing Wang

单 位: University of Akron, USA

时 间: 2009.6.21-2009.6.25 上午: 8:30-10:30 下午: 15:00-17:00



三、其他

- 6.22,《美国化学会志》发表我国在稀土催化合成高顺式异戊橡胶的重要进展。崔冬梅课题组聚焦我国在人造天然橡胶方面的重大需求,经过几年的刻苦拼搏,在稀土催化合成高顺式异戊橡胶方面取得重要的进展。相关成果发表在国际著名化学期刊《美国化学会志》。
- 6.18, 长春应用化学研究所首创两相热法制备磁性三氧化二铁纳米晶。姬相玲课题组采用两相热法成功地制备了尺寸形貌可控的三氧化二铁纳米晶,并对其性能进行了研究,相关工作发表在德国《微尺度》杂志上 (*Small*, 2008, 4, 77-81)。
- 5.15, 唐涛研究员课题组发明的“一种碳纳米管材料的制备方法”,近日获得美国商标专利局的授权(专利号为 US 7,410,629B2)。
- 4.21,姚占海、殷敬华等科研人员发明的“一种功能化聚烯烃长效流滴膜及其制备方法”的专利,2009年1月获授权(专利号: 200610016615.9)。
- 4.16, 马东阁领导的研究团队,开发出了一种利用廉价、类似于塑料的有机材料制成的新型发光二极管(LED)。这种设计成简化的“串联”结构的发光二极管可以发出两倍于普通 LED 的光--包括适合家庭和办公室照明的白光。该项成果发表在最新一期的美国物理联合会(AIP)出版的《应用物理杂志》上。
- 3.25, 王鹏课题组在有机染料敏化太阳能电池研究方面取得重要进展,相关成果在线发表于英国化学会《化学通讯》上 (*Chem. Commun.*, 2009, DOI: 10.1039/b822325d)。

- 5.01, 安立佳研究员荣获“吉林省五一劳动奖章”。

- 6.29, 应化所“两庆”篮球赛,高分子重点一队获男子甲组第二名;高分子重点三队并列第四名。比赛还评出攻击、防守最佳阵容。王宗良、赵慧宇荣获男子甲组最佳进攻阵容;高翔获男子甲组最佳防守阵容。
- 6.09, 长春应化所研究生举办第一届“青春飞扬”十佳歌手大赛,08级博士生潘峰同学等被评为十佳歌手;08级硕士生段晓征同学被评为最具人气歌手。