

# 第四季度工作报告

(2010.10.01-12.31)

<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 .....	18

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2011年03月10日

## 一、研究工作进展

实验室2010年四季度在ACS Nano, Adv. Funct. Mater., Angew. Chem. Int. Ed., Chem. Commun., Dalton T., Energy Environ. Sci., IEEE J. Sel. Top. Quant., J. Phys. Chem. B, 114(49), J. Polym. Sci. Poly. Chem., Langmuir, Macromol. Rapid Comm., Macromolecules, Org. Electron., Phys. Chem. Chem. Phys.等SCI收录杂志上发表学术论文57篇, 其中影响因子大于3的21篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states  
Qingjiang Yu, Yinghui Wang, Zhihui Yi, Ningning Zu, Jing Zhang, Min Zhang, Peng Wang\*  
ACS Nano, 4, 6032-6038, 2010
2. Pure and saturated red electroluminescent polyfluorenes with dopant/host system and PLED efficiency/color purity trade-offs  
Lei Chen, Baohua Zhang, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang,\* Xiabin Jing, Fosong Wang  
Adv. Funct. Mater. 20(18), 3143-3153, 2010
3. A hierarchical assembly process to engineer a hydrophobic core for virus-like particles  
Zhaohui Su, Qian Wang\*  
Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2-5, 2010
4. Self-discriminating and hierarchical assembly of racemic binaphthyl-bisbipyridines and silver ions: From metallocycles to gel nanofibers  
Yabing He, Zheng Bian\*, Chuanqing Kang, Lianxun Gao\*  
Chem. Commun., 2010
5. Scandium alkyl complex with hosphinimino-amine ligand: Synthesis, structure and catalysis on ethylene polymerization  
Danfeng Li, Shihui Li, Dongmei Cui\*, Xuequan Zhang, Alexander A. Trifonov  
Dalton T., 00(0), 000-000, 2010
6. Stable and efficient dye-sensitized solar cells: Photophysical and electrical characterizations  
Qingjiang Yu, Difei Zhou, Yushuai Shi, Xiaoying Si, Yinghui Wang, Peng Wang\*  
Energy Environ. Sci., 3(11), 1722-1725, 2010
7. Influence of the electrolyte cation in organic dye-sensitized solar cells: Lithium versus dimethylimidazolium  
Renzhi Li, Daxing Liu, Difei Zhou, Yushuai Shi, Yinghui Wang, Peng Wang\*  
Energy Environ. Sci., 3(11), 1765-1772, 2010
8. Oligothiophene dye-sensitized solar cells  
Jingyuan Liu, Renzhi Li, Xiaoying Si, Difei Zhou, Yushuai Shi, Yinghui Wang, Xiaoyan Jing, Peng Wang\*  
Energy Environ. Sci., 3(12), 1924-1928, 2010

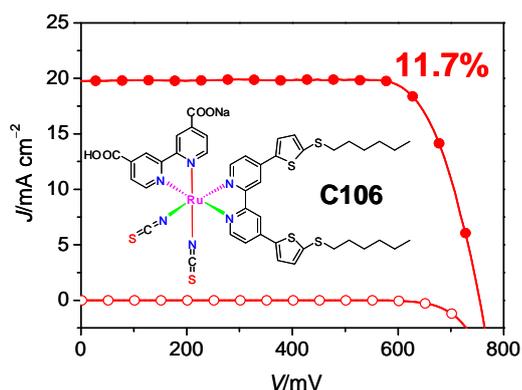
9. The role of morphology control in determining the performance of P3HT/C-70 bulk-heterojunction polymer solar cells  
Haowei Tang, Guanghao Lu, Xiaoniu Yang\*  
IEEE J. Sel. Top. Quant., 16 (6), 1725-1731, 2010
10. Weak Epitaxy Growth of Phthalocyanine on 2,5-Bis(4-1,1':4',1'-terphenyl)-thiophene and the Effect of Phase State of Inducing Layer  
Tong Wang, Lizhen Huang, Junliang Yang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan  
J. Phys. Chem. B, 114, 16408-16413, 2010
11. Monte carlo simulation of self-assembly of symmetric ABC three-arm star copolymers under cylindrical confinement  
Jianhui Song, Tongfei Shi\*, Jizhong Chen, Lijia An\*  
J. Phys. Chem. B, 114(49), 16318-16328, 2010
12. Synthesis of novel hyperbranched poly(ester-amide)s based on neutral  $\alpha$ -amino acids via "AD + CBB" couple-monomer approach  
Youmei Bao, Xiaohui Liu, Xiulan Tang, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Poly. Chem., 48(23), 5364-5374, 2010
13. Copper(0)-Mediated Living Radical Polymerization of Acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP"  
Xiaohui Liu, Guibao Zhang, Baixiang Li, Yungang Bai, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Poly. Chem., 48(23), 5439-5445, 2010
14. Self-assembly of virus particles on flat surfaces via controlled evaporation  
Yuan Lin, Zhaohui Su\*, Guihua Xiao, Elizabeth Balizan, Gagandeep Kaur, Zhongwei Niu, Qian Wang\*  
Langmuir, 00(00), 000-000, 2010
15. Fibrils Formed by Dendron-b-oligoaniline-b-dendron Block Co-oligomer  
Wei Xiong, Hanfu Wang\*, Yanchun Han  
Macromol. Rapid Comm., 31(21), 1886-1891, 2010
16. Phosphonate-functionalized polyfluorene film sensors for sensitive detection of iron(III) in both organic and aqueous media  
Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong,\* and Lixiang Wang\*  
Macromolecules 43 (21), 8917-8923, 2010
17. Synthesis of novel star polymers with vinyl-functionalized hyperbranched core via "arm-first" strategy  
Zhongmin Dong, Xiaohui Liu, Ying Lin, Yuesheng Li\*  
Macromolecules, 43(19), 7985-7992, 2010.
18. Modular functionalization of amphiphilic block copolymers via radical-mediated thiol-ene reaction  
Jun Yue, Xiaoyuan Li, Guojun Mo, Rui Wang, Yubin Huang, Xiabin Jing\*  
Macromolecules, 43(23), 9645-9654, 2010

19. Efficient multilayer electrophosphorescence white polymer light-emitting diodes with aluminum cathodes  
Tengling Ye, Minrong Zhu, Jiangshan Chen, Dongge Ma\*, Chuluo Yang\*, Wenfa Xie, Shiyong Liu  
Org. Electron., 12(1), 154-160, 2010
20. Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: Fluorescence, phosphorescence and electromers  
Tenglin Ye, Jiangshan Chen, Dongge Ma\*  
Phys. Chem. Chem. Phys., 12(77), 15410-15413, 2010
21. A general synthesis of high-quality inorganic nanocrystals via a two-phase method  
Nana Zhao, Wei Nie, Jun Mao, Muquan Yang, Dapeng Wang, Yuhan Lin, Yandi Fan, Ziliang Zhao, Hua Wei, Xiangling Ji\*  
Small, 6(22), 2558-2565, 2010

#### 主要进展如下:

1. High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states  
Qingjiang Yu, Yinghui Wang, Zhihui Yi, Ningning Zu, Jing Zhang, Min Zhang, Peng Wang\*  
ACS Nano, 4, 6032-6038, 2010

高性价比的染料敏化太阳电池在全球低碳经济中有望扮演重要角色。目前制备功率转换效率达 11% 电池时所使用的染色液含有高毒、高挥发的乙腈，纳米薄膜的着色也需数十小时，很难满足“卷对卷”柔性电池生产的要求。针对以上问题，我们基于前期开发的宽光谱、高吸收率染料 C106，使用低毒、低挥发的二甲基亚砷来配置染色液，实现了 5 分钟快速着色。利用此工艺制备的器件功率转换效率达 11.7-12.1%，是迄今为止染料敏化太阳电池公开发表的最高效率。我们进一步利用激光诱导瞬态吸收和电阻抗技术全面剖析了吸附于纳晶表面的锂离子对电池性能影响的内在起源：锂离子调控了二氧化钛导带底的下移，促进了染料/二氧化钛界面的激子解离，并减缓了二氧化钛/电解质界面的电荷复合。



图：C106 结构式和 AM1.5G 光照下的  $J$ - $V$  曲线。

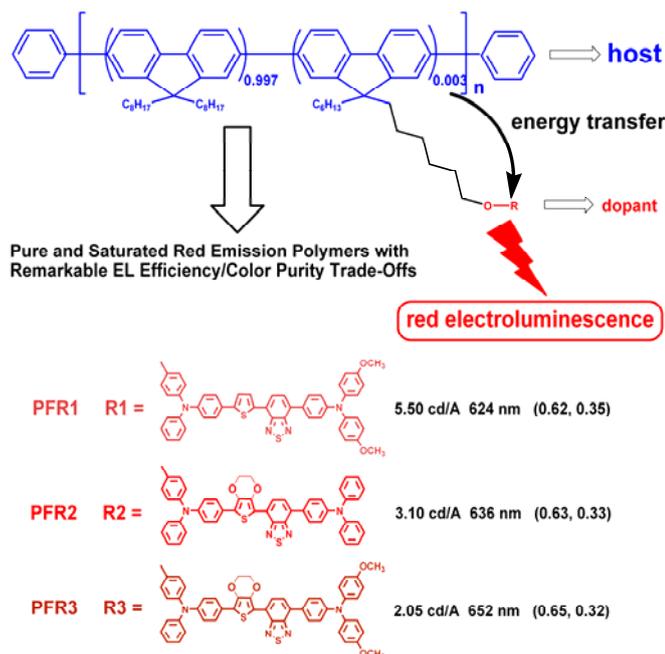
## 2. Pure and saturated red electroluminescent polyfluorenes with dopant/host system and PLED efficiency/color purity trade-offs

Lei Chen, Baohua Zhang, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang\*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Adv. Funct. Mater. 20(18), 3143-3153, 2010

现有的红光高分子电致发光器件存在的一个重要问题是：效率较高时，其发光波长一般不在纯正的红光发射区内，器件的 CIE 色坐标不能满足显示需求；而当发光波长足够红，CIE 色坐标较好时，其效率又偏低，因此必须在发光效率和 CIE 色坐标间获得对立平衡。针对这些问题，王利祥课题组通过引入不同的烷氧基团逐渐增加给受体型红光掺杂剂的给电子单元能力，从而精确调控红光分子的发光波长和荧光量子效率，获得一系列红光模型化合物。将它们接入到聚芴主体侧链，通过主体向客体的完全能量转移，得到一系列发光波长和发光效率精细调控的红光高分子，通过器件优化，最终获得具有良好 CIE 色坐标的高效红光高分子器件。分子设计如图所示。

其中 PFR1 单层器件实现了 3.83 cd/A, CIE(0.63, 0.35)，最大发射波长 624 nm 的红光发射。PFR2 单层器件实现了 2.29 cd/A, CIE(0.64, 0.33)，最大发射波长 636 nm 的红光发射。就我们所知，这是目前达到饱和红光发射的效率最好的荧光高分子器件。通过引入 PF-EP 电子注入层优化器件结构，红光高分子器件的电致发光效率得到进一步提高，其中 PFR1 实现了 5.50 cd/A, CIE(0.62, 0.35)，最大发射波长 624 nm 的红光发射。这一效率已经远超文献报道的达到相近 CIE 色坐标的荧光红光高分子器件，为进一步设计高效红光高分子材料提供了坚实基础。



### 3. A hierarchical assembly process to engineer a hydrophobic core for virus-like particles

Zhaohui Su, Qian Wang\*

Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2-5, 2010

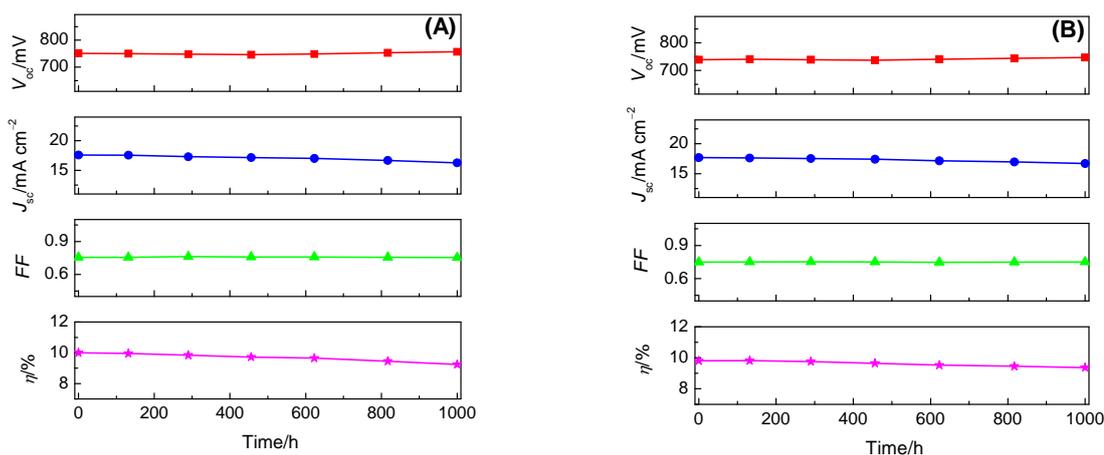
基团的本征界面偶极和磷酸酯基团与热的金属 Al 原子接触界面的配位键合。

### 4. Stable and efficient dye-sensitized solar cells: Photophysical and electrical characterizations

Qingjiang Yu, Difei Zhou, Yushuai Shi, Xiaoying Si, Yinghui Wang, Peng Wang\*

Energy Environ. Sci., 3(11), 1722-1725, 2010

对于太阳能电池大面积户外应用，器件长期稳定性至关重要，避免电解质挥发是首先要解决的问题。在本论文中，我们结合前期开发的宽光谱、高吸收率C106染料，通过引入金属锂离子到低挥发电解质中来调控染料/二氧化钛/电解质界面电荷转移动力学，实现了电流正变化系数大于电压负变化系数，获得器件效率从8.9%到10.0%的提升。这种基于低挥发电解质、效率达10%的器件在千小时光热老化测试中表现出优良的稳定性(图A)，打破了含锂器件稳定性差的一贯认识，证明了复杂系统中界面稳定性对长期器件操作的决定作用。我们还通过在低挥发性电解质中引入SiO<sub>2</sub>纳米粒子，研制出具有可逆互变（超声液化、静置固化）特性的固态纳米凝胶薄膜，并基于此薄膜在国际上率先制备出功率转化效率达9.9%的高稳定准固态染料敏化太阳能电池（图B）。



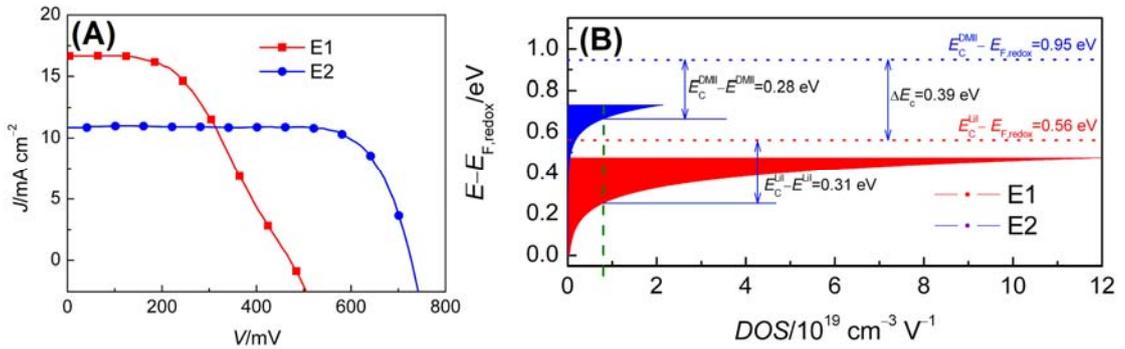
图：(A) 基于液态低挥发电解质和 (B) 可逆互变纳米凝胶薄膜电池的千小时光热老化光伏参数。

## 5. Influence of the electrolyte cation in organic dye-sensitized solar cells: Lithium versus dimethylimidazolium

Renzhi Li, Daxing Liu, Difei Zhou, Yushuai Shi, Yinghui Wang, Peng Wang\*

Energy Environ. Sci., 3(11), 1765-1772, 2010

染料敏化太阳电池正逐渐成为未来低碳经济中低成本太阳能利用最具吸引力的选择之一。该器件光电转化的关键步骤主要发生在二氧化钛/染料/电解质界面，因而器件界面调控成为近年来中的一个研究热点。在各种调控策略中，普遍使用的方法是调整电解质的组分，因为电解质中的阴离子和阳离子均可能影响纳晶表面态分布、界面电荷转移以及电子输运。在本工作中，我们系统研究了电解质中锂离子和咪唑阳离子对有机染料敏化太阳电池的光物理和电子学特性的影响，包括光吸收、电子注入、电荷收集以及二氧化钛纳晶薄膜的导带边移动和表面态分布。发现锂离子可以使有机给受体染料在介孔薄膜上的吸收光谱发生大幅度红移，拓宽其对太阳光谱的响应范围，并提高界面激子解离和纳米薄膜对光生电子的收集效率，显著提高器件的短路电流（图 A）。另外还发现锂离子可能与碘离子形成双电层，增加了电子与碘三离子复合的隧道距离，有效的抑制了界面电荷复合。但是大量使用锂离子可引起二氧化钛导带边的大幅度下移（图 B），从而导致开路电压以及功率转化效率的降低。本工作暗示在今后的研究中需要进行电解质工程来同时提高器件的光电压和光电流，从而提升器件功率效率。



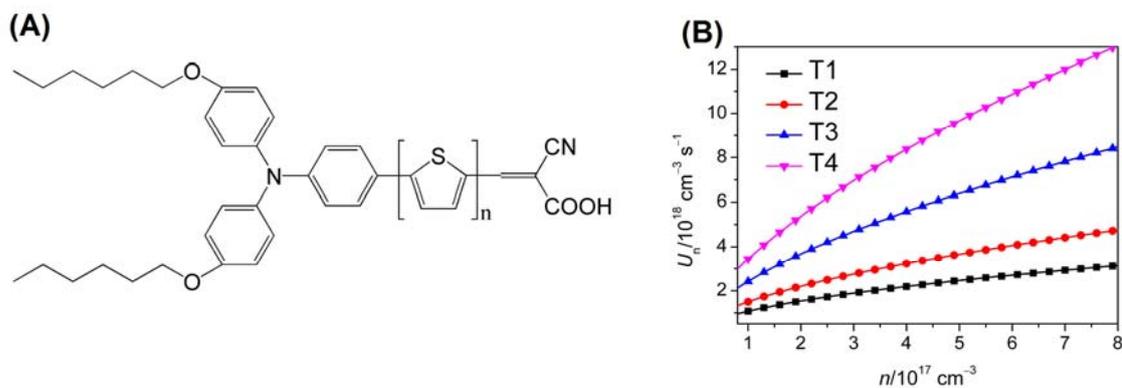
图：(A)不同电解质中电池的  $J$ - $V$  曲线。(B)不同电解质对二氧化钛表面态的调控。E1 的阳离子为锂离子；E2 的阳离子为二甲基咪唑离子。

## 6. Oligothiophene dye-sensitized solar cells

Jingyuan Liu, Renzhi Li, Xiaoying Si, Difei Zhou, Yushuai Shi, Yinghui Wang, Xiaoyan Jing, Peng Wang\*

Energy Environ. Sci., 3(12), 1924-1928, 2010

在过去几年中，全球数十个研究小组对有机染料敏化太阳电池的发展做出了巨大的贡献，器件性能获得连续提高。虽然大量结构各异的有机染料被合成，但深入的器件物理分析较少。我们通过增加染料分子的噻吩单元，制备了四种给受体有机染料(图 A)。通过瞬态吸收/发射光谱与电阻抗技术揭示了噻吩染料敏化电池中热力学与动力学的内在关联。发现超快激子解离和高效染料再生确保了器件中净电荷分离效率接近 100%，不受共轭长度变化的影响；电阻抗模拟分析阐明了二氧化钛中的电子与电解质中的碘三离子的复合主要受电子反应级数控制。扩展染料共轭度增大了复合反应级数，加快了界面电荷复合(图 B)，降低了二氧化钛导带边，从而导致开路电压随噻吩单元的增加而逐渐降低。



图：(A)：噻吩染料的结构：T1 ( $n=1$ )；T2 ( $n=2$ )；T3 ( $n=3$ )；T4 ( $n=4$ )。

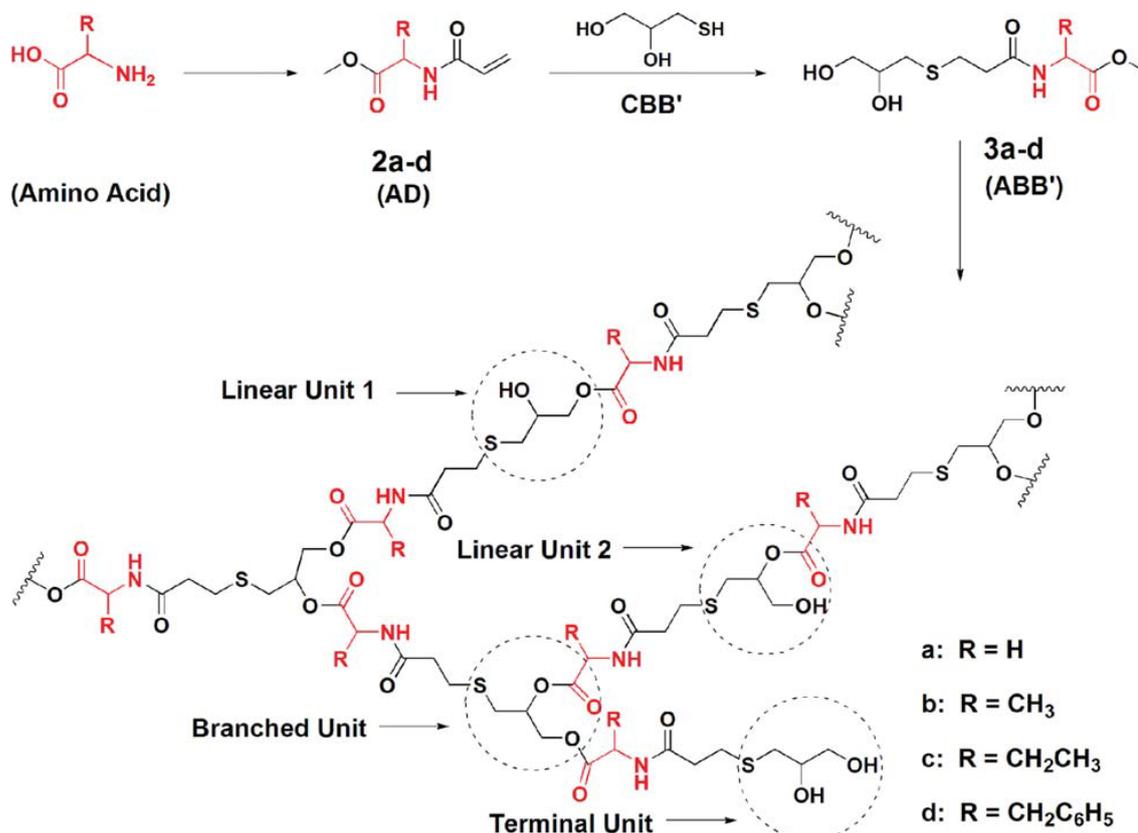
(B): 复合速度随自由载流子浓度变化的规律。

## 7. Synthesis of novel hyperbranched poly(ester-amide)s based on neutral $\alpha$ -amino acids via $^2AD + CBBc^{2'}$ couple-monomer approach

Youmei Bao, Xiaohui Liu, Xiulan Tang, Yuesheng Li\*

J. Polym. Sci. Polym. Chem., 48(23), 5364-5374, 2010

近年来,树状大分子在生物医药和生物材料方面的应用研究引起了学术界的广泛关注。由于绝大多数树状大分子的合成繁琐费时、成本高、效率低,人们使用易合成的亲水性树枝状聚酰胺-胺(PAMMA),但它的细胞毒性很大。针对这一情况,我们以天然无毒的中性氨基酸为基本原料,经过N-酰化和迈克尔加成反应合成了一系列AB<sub>2</sub>型单体,再经过酸催化的酯交换自缩聚反应,一步原位合成了一系列富含羟基、可完全生物降解的超支化聚酯酰胺。



同时我们还利用碱性氨基酸为基本原料合成了AB<sub>4</sub>单体,经过相似的过程合成了系列超支化聚酯酰亚胺。到目前为止,由不对称AB<sub>4</sub>型单体制备超支化聚合物的报道极少,主要原因是这类超支化聚合物的结构过于复杂,模型化合物合成困难,这给支化度的表征带来了困难。仅通过化学环境差异的分析(不需模型化合物),对所



体有可能合成更高分子量的可控丙烯酸成纤维聚合物。

## 9. Fibrils Formed by Dendron-b-oligoaniline-b-dendron Block Co-oligomer

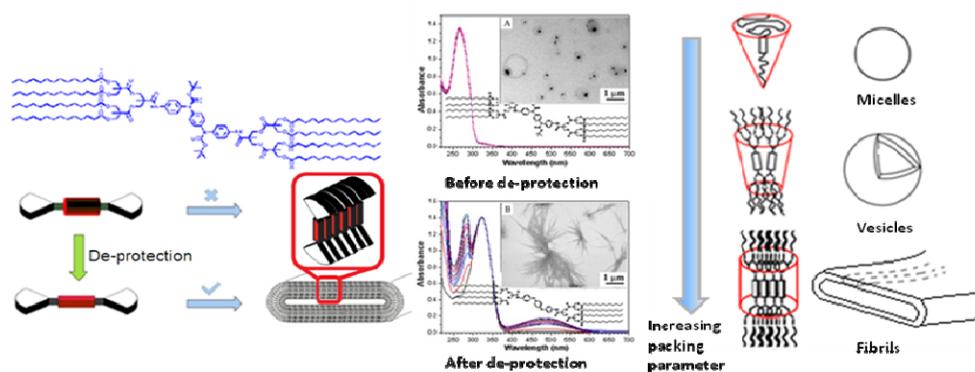
Wei Xiong, Hanfu Wang\*, Yanchun Han

Macromol. Rapid Comm., 31(21), 1886-1891, 2010

分子自组装是实现多层次有序纳米功能材料的有效途径,对于研制先进功能材料有着重要的理论意义及应用价值。实验证明,组装单元的分子构筑对分子的自组装过程及其稳定形态存在着巨大的影响。在各种典型的构筑单元中,树枝大分子因其规整的结构及灵活的运动能力,在自组装领域的研究中受到特别的注意。与其它高分子相比,树枝大分子具有明确的分子量及化学结构,在分子的外形上则呈现出结构对称的扇状、圆锥状或球状。这些特殊的分子形状使树枝大分子能够通过形状效应,在溶液或熔融状态下自组装形成球形或圆柱形的超分子结构,并通过与其它超分子相互作用关系的协同作用进一步在更高的层次上形成有序结构。根据 Israelachvili 的堆积参数理论,在固定组成比例、相界面等参数的前提下,树枝大分子的聚集行为可以通过分子几何拓扑结构实现精确控制。文献中对堆积参数的调节主要就是通过改变树枝体代数,进而控制分子的拓扑结构来实现的,然而树枝体代数的变化需要大量的合成工作,限制了树枝大分子在超分子自组装领域的深入应用。另外,文献表明,聚集体形貌是在两亲性、 $\pi$ - $\pi$ 共轭、氢键作用等的协同下的结果,而直接引入 $\pi$ 共轭或氢键等基元会影响分子堆积参数的预测。

为了更好地理解树枝体的形状效应和分子间的 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用的关系及其对自组装形貌平衡态的影响,我们提出了一种新方法,即通过在苯胺链段上引入二碳酸二叔丁酯(简称 Boc)保护基团,利用苯胺齐聚物的保护/解保护,实现了在同一体系可控引入 $\pi$ -共轭分子来调整自组装平衡驱动力。材料的合成方面,我们采用了草酰氯酰化的二代聚酯树枝体与苯胺三聚体偶联,获得树枝-苯胺-树枝嵌段齐聚物。研究表明,保护态样品在 THF 中能够自组装形成薄壁囊泡,解保护后则实现了从囊泡到一维纤维的可控转变。本组以前的研究工作表明,将线性聚苯乙烯链段取代非线性树枝体嵌段得到的聚苯乙烯-苯胺-聚苯乙烯嵌段共聚物在 THF 中解保护前后分别得到的是胶束和囊泡的自组装形貌。这是由于线性嵌段齐聚物中 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用的引入增加苯胺齐聚物链段间的相互作用,使体系的堆积参数上升。而非线性树枝体的引入又在此基础

上增加了分子间范德华作用力，使堆积参数进一步增大，最终导致了纤维状聚集结构的形成（结果和机理如下图所示）。进一步的研究表明解保护后的树枝-苯胺-树枝嵌段齐聚物与单壁碳纳米管（SWNTs）在 THF 中形成的复合体系具有显著的荧光淬灭性质，这验证了苯胺链段与 SWNTs 间存在的  $\pi$ - $\pi$  共轭作用。而这一快速电子转移/能量传递性质也为苯胺齐聚物在有机电子器件中的进一步应用提供了方向。

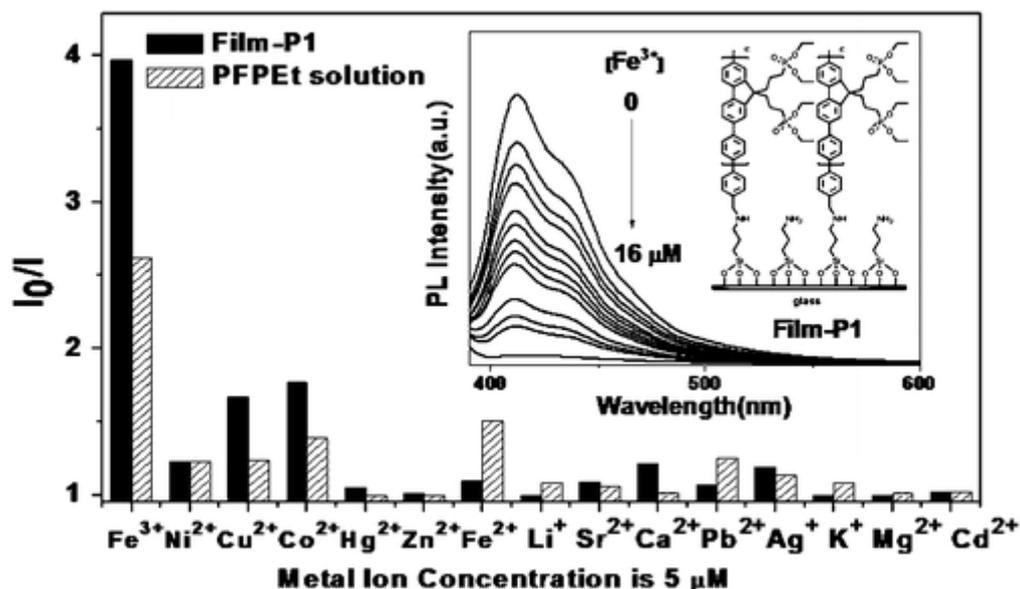


## 10. Phosphonate-functionalized polyfluorene film sensors for sensitive detection of iron(III) in both organic and aqueous media

Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong,\* and Lixiang Wang\*

Macromolecules 43 (21), 8917-8923, 2010

荧光化学传感器由于其固有的高灵敏度，低成本以及快速实现等优点，而被广泛用于各种分析物的检测。但是对于荧光传感器的研究，大多数集中在用于有机溶液或水溶液中的选择性受体和发光团的设计上。而与用于溶液态下的分子传感器相比，固体传感器如膜传感器更具有实际应用价值，然而，薄膜传感器在溶液中很少能够保持原有的选择性，灵敏度以及稳定性。共轭聚合物具有良好的加工性能，能通过旋涂方法制备成薄膜，但是许多不利因素的限制了共轭聚合物旋涂薄膜在传感方面的应用。例如，固态下聚合物链紧密的  $\pi$ -堆积及位阻削弱了受体与分析物的相互作用，降低灵敏度。而且，物理方法成膜的不稳定性不可避免的导致聚合物的泄露，从而污染目标系统，无法进行准确的定量分析。



王利祥课题组将共价组装膜技术应用共轭聚合物薄膜传感器的设计上,得到了共价固定于玻璃表面的磷酸酯聚芴薄膜荧光传感器。该薄膜荧光传感器在有机溶液及水溶液中,均具有对  $\text{Fe}^{3+}$ 极好的选择性和灵敏度,其选择性超过了其他各种常见金属离子,同时实现了共轭聚合物薄膜在有机及水体系下的  $\text{Fe}^{3+}$ 对较低  $\text{Fe}^{3+}$ 浓度的定量分析;其检测限在两种体系中分别低至  $8.4 \text{ ppb}$  和  $0.14 \text{ ppm}$ ,是荧光薄膜检测  $\text{Fe}^{3+}$ 的最好结果。相应聚合物的四氢呋喃溶液对  $\text{Fe}^{3+}$ 的检测限为  $56 \text{ ppb}$ ;而旋涂膜在水溶液中的检测限为  $1.4 \text{ ppm}$ 。两者均比共价组装膜的值差了一个数量级。同时共价固定的共轭聚合物薄膜传感器具有良好的可逆检测性能,说明该共轭聚合物薄膜传感器在离子检测上的优势,有希望制备成高效的  $\text{Fe}^{3+}$ 的荧光传感器件。

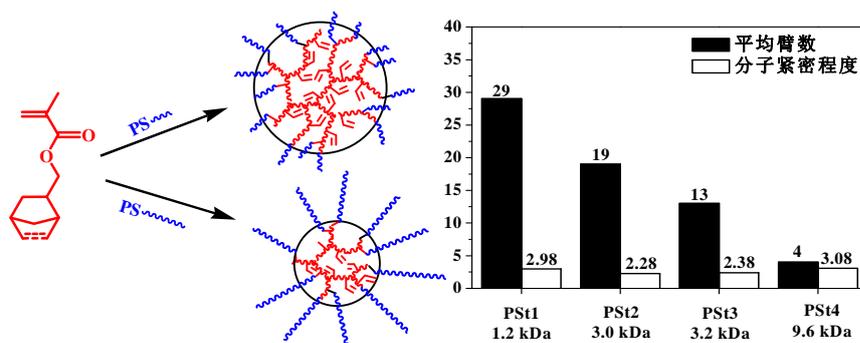
## 11. Synthesis of novel star polymers with vinyl-functionalized hyperbranched core via “arm-first” strategy

Zhongmin Dong, Xiaohui Liu, Ying Lin, Yuesheng Li\*

Macromolecules, 43(19), 7985-7992, 2010.r

星型聚合物是一类具有特殊核-壳结构的树状支化分子,具有独特的三维空间椭球型结构,在润滑油、涂料、隐形眼镜、催化剂及药物载体等领域有着广阔的应用前景。合成星型聚合物的方法主要有“core-first”方法、“coupling-onto”方法和“arm-first”方法三种。其中,“core-first”方法普适性较好,适用于合成具有多种核结构(如,小分子核,超支化核等)的核功能化星型聚合物,但所得星型聚合物臂数不高,臂长不均

一；“coupling-onto”方法能够合成结构明确的星型聚合物，但其聚合产物通常含有一个小分子核，臂数较低。比较而言，“arm-first”方法在合成臂长均一的多臂星型聚合物和杂臂星型聚合物等方面具有独特的优势，而且合成路线简单，因而受到了高分子科学家们的广泛关注。然而，利用这一方法合成的星型聚合物通常含有一个交联的核，很难进行核功能化反应。另外，当星型聚合物臂长较低时，核的交联结构对聚合产物的溶解性有不利影响，因此这种方法也不适用于合成大核-短臂型的星型聚合物。如果能够利用“arm-first”方法合成内部为超支化核的星型聚合物，这些问题就可以迎刃而解，但可惜的是，目前尚无此方面的报道。前期工作表明，利用 RAFT 自由基聚合技术调控不对称双烯单体的自由基聚合反应，能够得到高支化度、高双键含量的超支化乙烯基聚合物，相对的，如果选择线型大分子链转移剂调控此类单体聚合，则有望得到核超支化的多臂星型聚合物。



我们选用低竞聚率比值的新型不对称双乙烯基单体，在合适的反应条件下，通过 RAFT 活性自由基聚合抑制交联反应，获得了含有大量悬挂降冰片烯基团的高分子量新型超支化聚合物。此外，我们利用  $^1\text{H NMR}$  和 GPC 等分析手段对所合成的支化形成机理以及聚合物结构和性能进行了详细的表征和解释。在此基础上，我们建立了应用“arm-first”技术制备含有超支化核的多臂星型聚合物的合成方法。选用线型大分子链转移剂调控不对称双烯单体的自由基聚合反应，能够得到分子内部具有超支化核的多臂星型聚合物，且其核上富含悬挂双键，可通过后功能化改性为各种核功能化的星型聚合物。

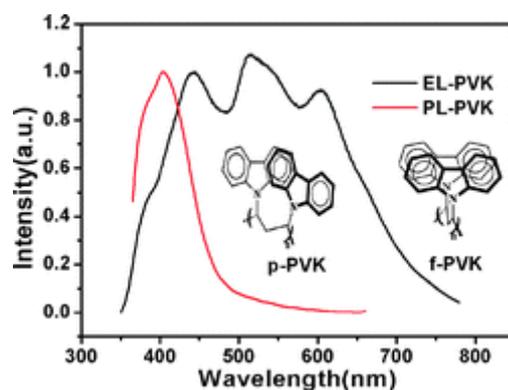
## 12. Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: Fluorescence, phosphorescence and electromers

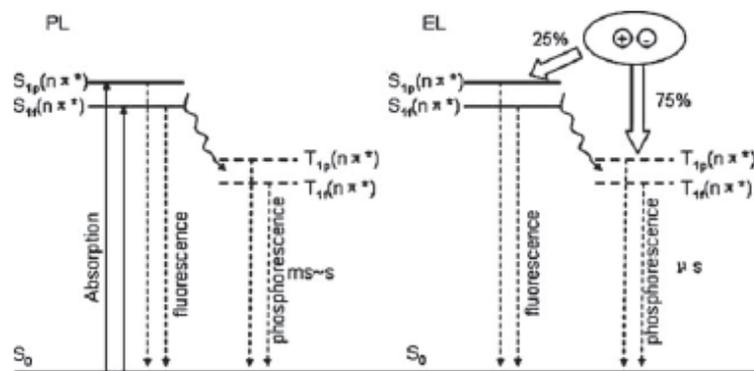
Tenglin Ye, Jiangshan Chen, Dongge Ma\*

聚乙烯基咔唑(PVK)是目前制备磷光聚合物发光二极管 (PLED) 最常用的主体材料之一, 因此研究它的光电特性对提高磷光 PLED 的性能具有重要意义。

我们研究了纯 PVK 聚合物薄膜的光学性质, 制备的发光器件为 ITO/PEDOT/PVK(120 nm)/CsF/Ca/Al, 发现在室温条件下 PVK 的电致发光 (EL) 与光致发光 (PL) 完全不同 (如下图所示)。PVK 的 PL 为蓝光, 由 405 nm 的主峰和 380 nm 左右的肩峰组成, 这两个峰分别对应于 PVK 的两种构型 f-PVK 和 p-PVK, 其中 f-PVK 为两个咔唑基团完全重叠, 而 p-PVK 为两个咔唑基团部分重叠。然而, PVK 的 EL 为白光, 在 445 nm、512 nm 和 604 nm 处各有一个明显的主峰, 在 380 nm 处有一个肩峰, 器件在 11 V 时色坐标为 (0.32, 0.34)。有文献报道, PVK 在蓝光 445 nm 和 380 nm 处的发光分别归结于 f-PVK 和 p-PVK 的荧光发射。我们对 PVK 在绿光和红光部分的 EL 进行了深入细致的研究。通过低温 (80 K) EL 和 PL 测试, 我们发现 f-PVK 和 p-PVK 在 516 nm 和 493 nm 处有磷光发射, 因此室温下 PVK 在绿光部分 (512 nm 左右) 的 EL 应该为它的磷光发射。为了进一步证实绿光为 PVK 的磷光发射, 我们测量了它的瞬态 EL, 通过对 EL 衰减部分进行双指数拟合, 我们得到了 0.45  $\mu$ s 和 1.4  $\mu$ s 两个衰减寿命, 由于微秒级的衰减寿命只可能来源于三重态激子, 从而证实了我们的推断。此外, 通过测量不同电压下的 EL 光谱, 我们发现 PVK 在红光部分 (604 nm 左右) 的发光来源于电子异构体 (electromer) (PVK+PVK-)\* 的发射。

综上所述, 我们用单一 PVK 制备了白光 PLED 器件, 并证实其蓝、绿、红三部分的发光分别来源于 PVK 的荧光、磷光和电子异构体发光。更为重要的是, 我们发现 PVK 在电激发的条件下可以产生大量三重态激子, 其三重态能级为 2.51 eV 左右, 因此 PVK 更适合于用作绿光和红光的磷光主体材料。





### 13. A general synthesis of high-quality inorganic nanocrystals via a two-phase method

Nana Zhao, Wei Nie, Jun Mao, Muquan Yang, Dapeng Wang, Yuhan Lin, Yandi Fan, Ziliang Zhao, Hua Wei, Xiangling Ji\*

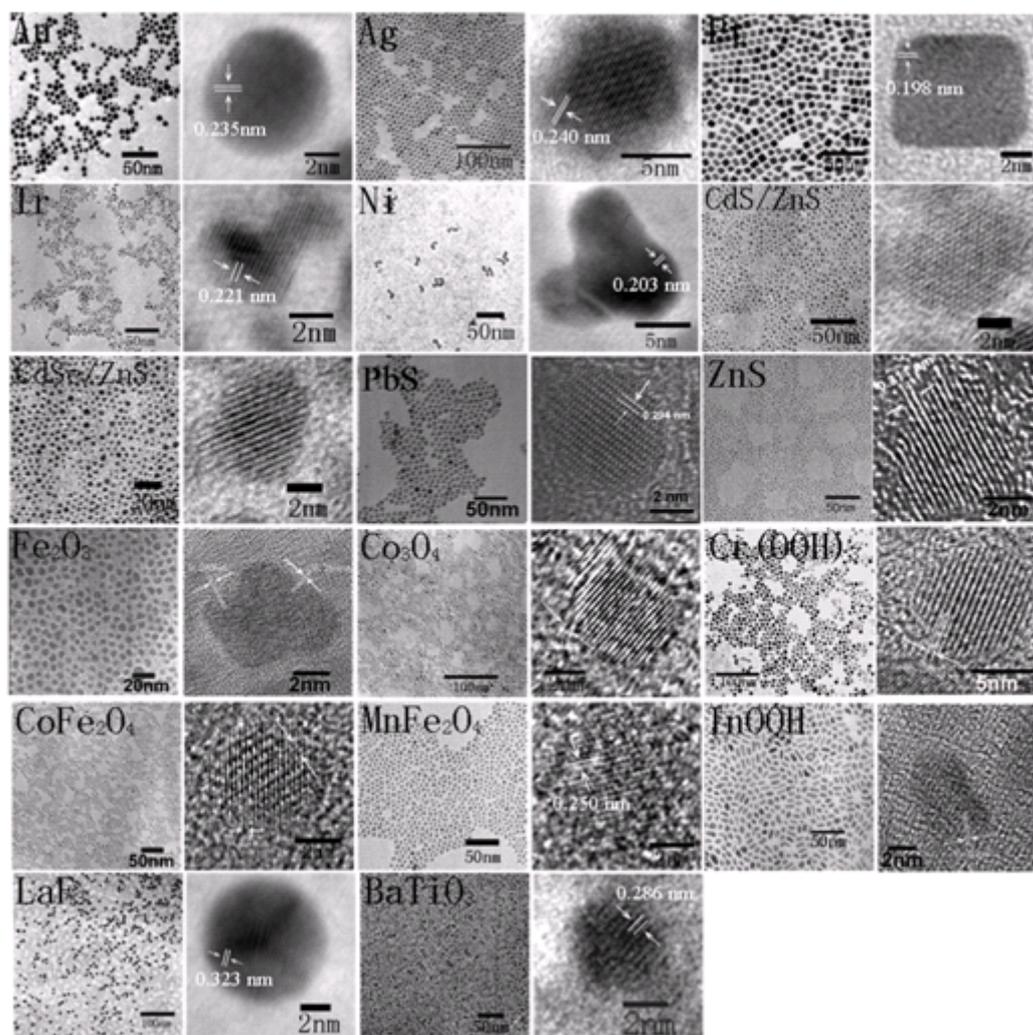
Small, 6(22), 2558-2565, 2010

无机纳米晶是纳米材料中重要的一类，由于具有量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等，而赋予其光电磁等功能，在发光显示、太阳能电池、生物标记、磁记录等领域显示了巨大的应用前景。近年来一直是纳米材料研究的前沿和焦点。高质量无机纳米晶具有高结晶性、缺陷少、粒径分布窄、形貌规整等特点，适于自下而上（Bottom-up）的组装技术，可构筑多层次有序组装体，为微电子器件提供了材料基础。毫无疑问，高质量无机纳米晶对基础研究和实际应用都具有非常重要的价值。

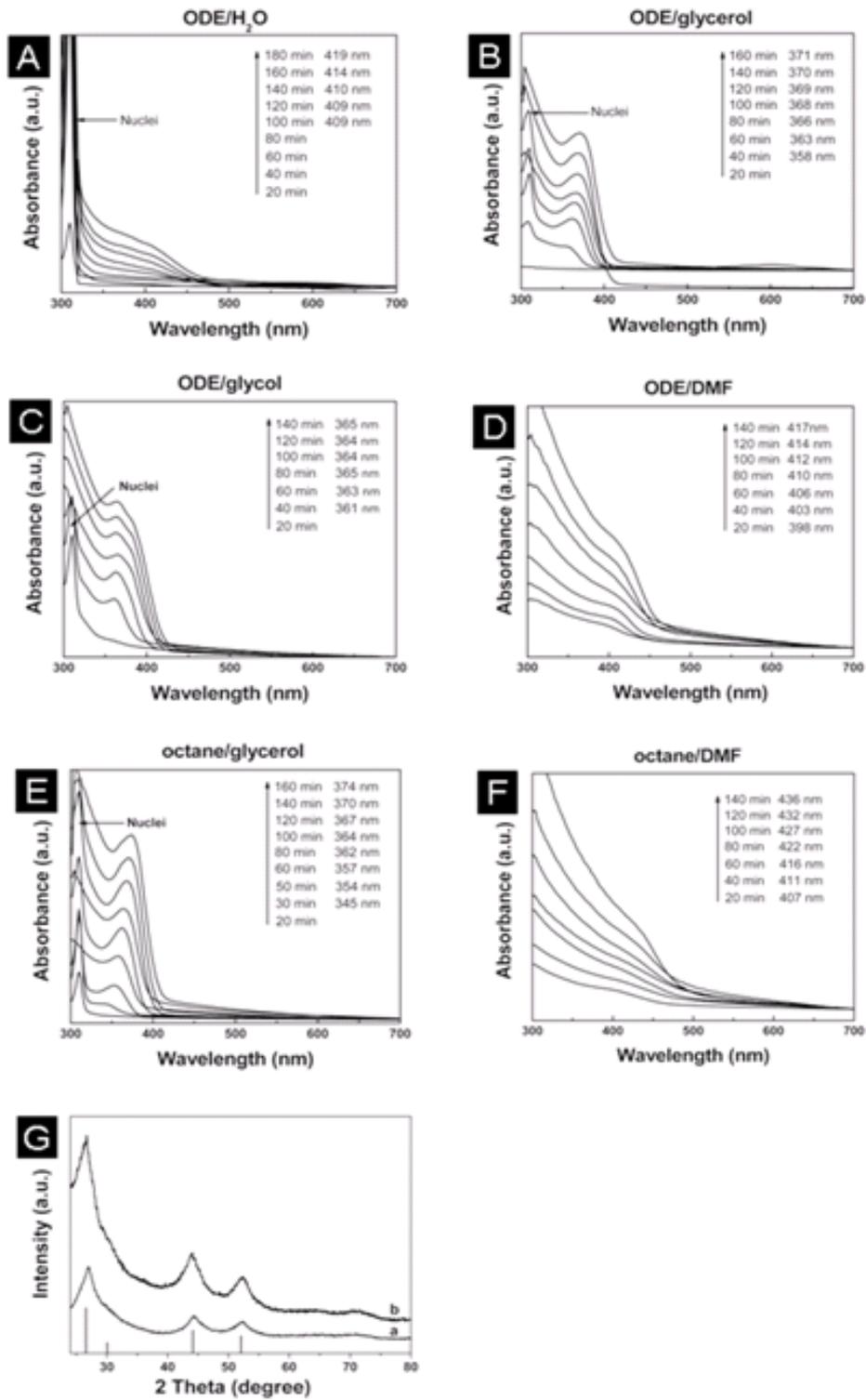
针对传统的单相法制备中存在的反应温度高、粒径分布宽等问题，我们发展了反应条件温和、操作简便、实验重现性好的新型液-液两相法，制备高质量无机纳米晶。该方法具有成核和生长过程几乎同时发生、两过程都很漫长的特点。这里，在前面两相法制备高质量 CdS, CdSe, CdSe/CdS, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的基础上，制备了一系列高质量的无机纳米晶，包括发光的半导体及核壳结构纳米晶、金属、具有磁性的金属氧化物、氢氧化物、稀土氧化物等纳米(Au, Ag, Pt, Ir, Ni, CdS/ZnS, CdSe/ZnS,

PbS, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr(OOH)<sub>3</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, InOOH, LaF<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>)。纳米晶的尺寸和形貌通过调整反应时间、包裹剂类型、反应温度等条件来实现。同时，调整两相的溶剂或用配体交换的方法可制备具有不同表面亲疏水性质的纳米晶，所合成的纳米晶不仅可以溶于非极性溶剂，也可以溶于极性溶剂。

该项研究工作证明，两相法作为一种反应条件较温和、简单易行、重现性好的制备方法，可以成为一种普适而有效的合成高质量无机纳米晶的通用方法。



**Figure 1.** TEM images of and the corresponding RTEM image of Au (7.0 nm), Ag (6.5 nm), Pt (7.6 nm), Ir (2.7 nm), Ni (12.0nm), CdS/ZnS (2.5 nm), CdSe/ZnS (2.5 nm), PbS (6.6 nm), ZnS (2.4 nm), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.3 nm), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2.9 nm) Cr(OOH)<sub>3</sub>(7.1 nm),CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2.5nm), MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3.7 nm), InOOH (13.2 nm), LaF<sub>3</sub> (7.5 nm), BaTiO<sub>3</sub> (4.3 nm).



**Figure 2.** UV–Vis absorption spectra of CdS synthesized in ODE/H<sub>2</sub>O (A); ODE/glycerol (B); ODE/glycol (C); ODE/DMF (D); octane/glycerol (E); octane/DMF (F) at different reaction times, and X-ray diffraction (XRD) pattern of CdS nanocrystals (G): (a) octane/DMF , (b) ODE/DMF.

## 二、学术交流

### 高分子科学前沿报告会

报告题目: 稀土配合物的设计合成与可控聚合

报告人: 崔冬梅 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: 2010年12月24日(星期日)下午 14:00-16:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: Charge-Controlled Crystallization of Proteins

报告人: Dr. Fajun Zhang

单位: Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen

报告时间: 2010年12月24日(星期五)上午 9:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: Mechanical Behavior of Electrospun Polymer Fibers

报告人: Prof. S.-C. Wong

单位: University of Akron, USA

报告时间: 2010年12月17日(星期五)上午 9:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: 从聚电解质刷的溶胀行为预测 Metal-S 键的断裂

报告人: 马宏伟 研究员

单位: 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

报告时间: 2010年12月2日(星期四)上午 9:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: 基于化学和生物工具的 DNA 检测

报告人: 朱进 教授

单位: 南京大学

报告时间: 2010年10月11日(星期一)上午 9:00



## 高分子科学前沿报告会

报告题目: 烯烃结构可控配位聚合与新催化剂

报告人: 李悦生 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: 2010年10月10日(星期日)下午 14:00-16:00



## 高分子科学系列讲座

报告题目: Nanocomposites: Barriers to Commercialization

报告人: Dr. JEFFREY W. GILMAN

单位: National Institute of Standards and Technology, USA

报告时间: 2010年10月08日(星期五)上午 9:00

