

# 第三季度工作报告

(2011.10-12)

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

## 目 录

<b>一、研究工作进展 .....</b>	<b>1</b>
主要论文.....	1
主要进展.....	2
<b>二、学术交流 .....</b>	<b>12</b>
高分子科学前沿报告 .....	12
高分子科学系列讲座.....	13
学术报告.....	14
学术交流活动.....	14

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2012年02月15日

## 一、研究工作进展

实验室2011年二季度在Appl. Phys. Lett., Chem. -Eur. J., Dalton T., J. Mater. Chem., Langmuir, Macromol. Biosci., Macromolecules, Opt. Express., Org. Electron., Sensor. Actuat. B-Chem.等SCI收录杂志上发表学术论文87篇, 其中影响因子大于3的15篇(实验室为第一单位)。

### 主要论文

1. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer  
Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma\*  
Appl. Phys. Lett., 99(16), 163303, 2011
2. An unusual organoyttrium alkyl complex containing a  $[C_5HMe_3(\eta^3-CH_2)-C_5H_4N-\kappa]^-$  ligand and an elusive cyclopentadienide-based scandium tuck-over zwitterion obtained by C-H bond activation  
Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*  
Chem. -Eur. J., 17(51), 14578-14585, 2011
3. Scandium alkyl complex with phosphinimino-amine ligand: Synthesis, structure and catalysis on ethylene polymerization  
Danfeng Li, Shihui Li, Dongmei Cui\*, Xuequan Zhang, Alexander A. Trifonov  
Dalton T., 40(10), 2151-2153, 2011
4. Synthesis of vanadium(III) complexes bearing iminopyrrolyl ligands and their role as thermal robust ethylene(co)polymerization catalysts  
Mu Jing-Shan, Wang Yong-Xia, Li Bai-Xiang, Li Yue-sheng\*  
Dalton T., 40(14), 3490-3497, 2011
5. Color tuning of novel 2,1,3-naphthothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole based D-A-D' type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents,  
Lei Chen, Lixiang Wang\*, Xiabin Jing, Fosong Wang,  
J. Mater. Chem., 21(28), 10265, 2011
6. Polyelectrolyte multilayer supported Pt nanoparticles as catalysts for methanol oxidation  
Xin Zhang, Xingjie Zan, Zhaohui Su\*  
J. Materi. Chem., 21 (44), 17783-17789 2011
7. Analysis of the lamellar structure of semicrystalline polymers by direct model fitting of SAXS patterns  
Stefan Fischer, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men\*  
J. Phys. Chem. B, 115 (47), 13803-13808, 2011

8. Temperature and relative humidity dependency of film formation of polymeric latex dispersions  
Xuelian Chen, Stefan Fischer, Yongfeng Men\*  
Langmuir, 27 (21), 12807-12814, 2011
9. Self-assembly of virus particles on flat surfaces via controlled evaporation  
Yuan Lin, Zhaohui Su\*, Guihua Xiao, Balizan, Elizabeth, Kaur Gagandeep, Zhongwei Niu, Qian Wang\*  
Langmuir, 27 (4), 1398-1402, 2011
10. Fabrication of surfaces with extremely high contact angle hysteresis from polyelectrolyte multilayer  
Liming Wang, Jingjing Wei, Zhaohui Su\*  
Langmuir, 27(24), 15299–15304
11. Fusiform micelles from nonlinear poly(ethylene glycol)/polylactide copolymers as biodegradable drug carriers  
Taihang Li, Ruiyan Han, Mingzhe Wang, Changbai Liu\*, Xiabin Jing, Yubin Huang\*  
Macromol. Biosci., 11(11),1570-1578, 2011
12. Strain Hardening and Strain Softening of Reversibly Cross-Linked Supramolecular Polymer Networks  
Donghua Xu\*, Stephen L. Craig\*  
Macromolecules, 44(18), 7478-7488, 2011
13. Phosphonate functionalized oxadiazole derivative as an efficient electron transporting material for solution-processed blue electrophosphorescent devices  
Jianhong Lü, Zihua Ma, Bin Meng, Dan Sui, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, Xiabin Jing, Fosong Wang, Junqiao Ding\*, Lixiang Wang\*  
Opt. Express., 19(23), A1241-A1249, 2011
14. Highly sensitive gas sensor enhanced by tuning the surface potential  
Xiujin Wang, Shiliang Ji, Haibo Wang, Donghang Yan\*  
Org. Electron., 12(12), 2230-2235, 2011
15. Room temperature nitrogen dioxide chemresistor using ultrathin vanadyl-phthalocyanine film as active layer  
Xiujin Wang, Shiliang Ji, Haibo Wang, Donghang Yan  
Sensor. Actuat. B-Chem., 160(1), 115-120, 2011

### 主要进展

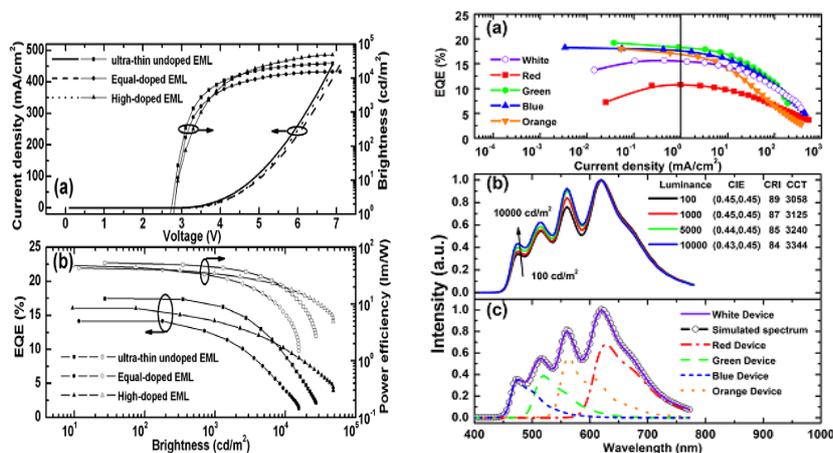
1. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer  
Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma  
Appl. Phys. Lett., 99(16), 163303, 2011

掺杂技术是实现有机发光二极管高效率的常用途径，但是真空蒸镀掺杂需要多源共蒸，掺杂浓度不易控制，而且工艺较复杂。我们采用简单的非掺杂的方法，制备了具有超薄发光

层的橙光磷光器件，器件结构为：ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/(fbi)<sub>2</sub>Ir(acac)(0.05 nm)/TmPyPB(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)，其中发光层只有 0.05nm。这种橙光器件在 1000cd/m<sup>2</sup> 的亮度下，外量子效率可以达到 16.4%，比相同掺杂和高浓度掺杂器件的效率还要高。我们还将这种超薄非掺杂的概念用于白光发光器件中，实现了高效率和高显色指数的四色白光。白光的器件结构为：

ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/NPB(40 nm)/ TCTA(5 nm)/TCTA:8%(piq)<sub>2</sub>Ir(acac)(3 nm)/TCTA:8%Ir(ppy)<sub>3</sub>(2.5 nm)/TCTA:15%FIrpic(4.5 nm)/(fbi)<sub>2</sub>Ir(acac)(0.05 nm)/TmPyPB(30 nm)/ LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)

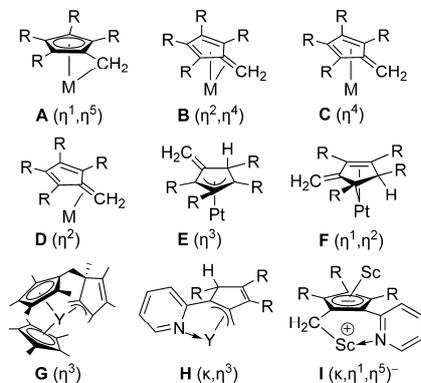
其中 0.05nm 的非掺杂超薄层(fbi)<sub>2</sub>Ir(acac)被夹在蓝光发光层和电子传输层之间。白光器件在亮度为 10cd/m<sup>2</sup> 时外量子效率达到最大值 15.8%，即使在 1000cd/m<sup>2</sup> 亮度时外量子效率仍然可以达到 15.2%，衰减不到 4%。而且这种白光器件具有很高的显色指数，在 100cd/m<sup>2</sup> 亮度时可以达到 89，即使在 1000cd/m<sup>2</sup> 亮度时仍然可以达到 87。此外，我们还对这种四色白光器件的光谱进行了分析，研究发现，蓝、绿、橙和红光的外量子效率分别为 17.6%，18.2%，16.8%，10.8%，它们的比例分别为 11.1%，15.8%，28.4%，44.7%，其中低效率的红光成份较多，因此，如果使用更高效率的红光磷光发光材料，这种白光器件的效率将会进一步增加。



2. An unusual organoyttrium alkyl complex containing a [C<sub>5</sub>HMe<sub>3</sub>(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>)-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-κ] ligand and an elusive cyclopentadienide-based scandium tuck-over zwitterion obtained by C-H bond activation  
 Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*  
 Chem. -Eur. J., 17(51), 14578-14585, 2011

立足于中国丰富的稀土资源，稀土金属有机化学在过去的三十年取得了很大的发展。在发展的长河中，稀土金属烷基配合物由于其在催化聚合及有机合成反应方面的优势一直以来

都受到人们的广泛关注。特别是稀土金属烷基配合物引发的碳氢键活化反应备受亲睐。目前，碳氢键活化反应在甲基取代的环戊二烯基金属配合物中扮演着重要的角色，因为它能够导致中心金属形成各种各样有趣的配位模式 ( $\eta^1$ - $\eta^5$ )。这些配位模式的发现鼓励我们借助于碳氢键活化反应的优势去开发一些新的稀土金属配位模式，以期丰富稀土金属有机化学。

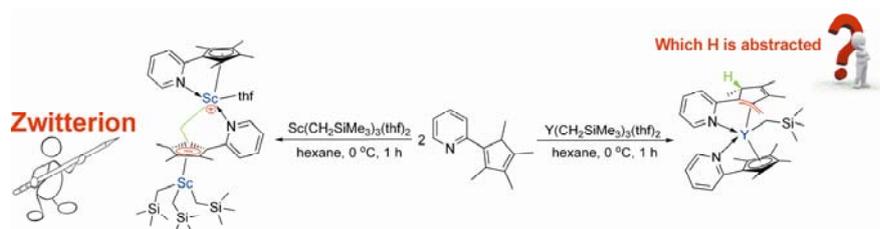


不同的金属配位模式

另一方面，两性离子金属配合物由于同时拥有金属阳离子配合物的优异反应性和中性配合物的良溶性及耐溶剂能力已经得到广泛的开采。许多基于碳负离子的两性离子金属配合物已经被发现有着丰富的反应性。然而对于稀土金属而言，基于碳负离子的两性离子稀土金属配合物的合成是非常困难的，其强烈地取决于所使用的辅助配体，因此辅助配体的选择至关重要。

立足于我们课题组之前的研究工作，本文选择吡啶基官能化的环戊二烯化合物作为辅助配体，重点探索其与稀土三烷基化合物的反应性。通过有趣的碳氢键活化反应，我们获得了一些新颖的稀土配合物结构，并对其形成提出了合理的机理。通过配体与钪三烷基化合物的不同比例反应，我们得到了第一个基于  $[C_5HMe_3(\eta^3-CH_2)-C_5H_4N-\kappa]$  单阴离子的钪单烷基配合物。在这个配合物中，碳氢键活化反应意外地发生在烯丙基甲基的碳氢键上，而不是在环戊二烯基的碳氢键上。此外，通过配体与钪三烷基化合物的不同比例反应，我们分离得到了第一个基于环戊二烯基碳负离子的两性离子钪配合物。在这个配合物中，通过碳氢键活化反应，双阴离子配体  $[\eta^5:\kappa-C_5Me_3(\eta^1-CH_2)-C_5H_4N]^{2-}$  以  $\kappa:\eta^5:\eta^1$  独特的配位方式键接于两个钪中心金属。这些研究成果虽然一定程度上丰富了现代稀土金属有机化学，但也表明碳氢键活化反应还有着许多地方需要人们去探索，同时基于环戊二烯基的配位化学的开发在未来仍然是一个挑战。

本文核心图如下：



### 3. Scandium alkyl complex with phosphinimino-amine ligand: Synthesis, structure and catalysis on ethylene polymerization

Danfeng Li, Shihui Li, Dongmei Cui\*, Xuequan Zhang, Alexander A. Trifonov

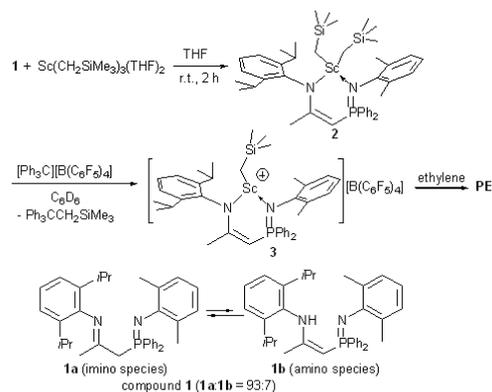
Dalton T., 40(10), 2151-2153, 2011

聚乙烯在人民生产和生活中有广泛的应用，是一种必不可少的高分子材料。在过去的半个多世纪，乙烯聚合的研究始终是学术和工业领域中的一个重要方向。催化剂对于乙烯聚合的影响很大，不同的催化剂可得到不同结构的聚乙烯。迄今为止，乙烯聚合的催化剂主要是过渡金属和后过渡金属催化剂。稀土金属催化剂在共轭烯烃和极性单体的选择性聚合上表现出优秀的性质，但是能催化乙烯聚合的稀土金属催化剂相对很少。因此，开发具有良好乙烯聚合性质的稀土金属催化剂是一项很有意义的课题。

经研究表明，配体结构是影响稀土催化剂能否引发乙烯聚合最重要的因素。Piers 所报导的  $\eta^5$ -双亚胺稀土烷基配合物聚合乙烯活性只有  $10^4 \text{g/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ，我们在  $\eta^5$ -双亚胺骨架上引入磷元素制备了单膦亚胺类化合物 (**1**)，此类化合物与三烷基铝反应得到了相应的稀土铝双烷基配合物 (**2**)。此类配合物在有机硼盐的作用下可以催化乙烯聚合，活性达到  $10^6 \text{g/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ 。

我们探讨了不同的助催化剂与配合物 **2** 作用时对乙烯聚合的影响。常温常压下，有机硼盐  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  所参与组成的催化体系对乙烯聚合具有最高活性， $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  其次；当中性  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  做助催化剂时，活性非常低；最为常用的助催化剂 MAO，却无法诱导配合物 **2** 引发乙烯聚合。配合物 **2** 与  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  所组成的催化体系催化乙烯聚合时，分子量分布为 2.0 左右的单峰，并且分子量随时间的延长而增加。因此表明该催化体系是一种单活性中心并具有可控性的催化体系。经过核磁跟踪证明，配合物 **2** 与  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  所组成的催化体系的活性种为阳离子活性种 **3**。

试验结果表明，单膦亚胺类配体可以提供给铝双烷基配合物一个非常合适的空间位阻和电子效应，配合物 **2** 在有机硼盐的作用下可以高活性催化乙烯聚合，活性达到  $10^6 \text{g/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ 。



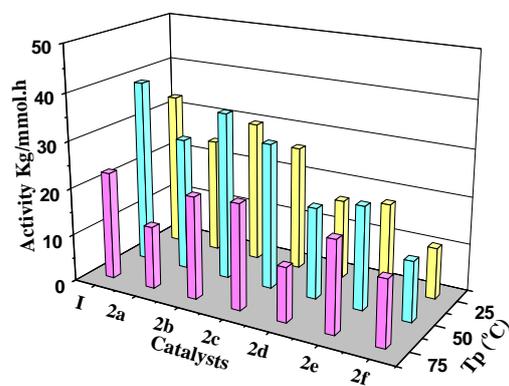
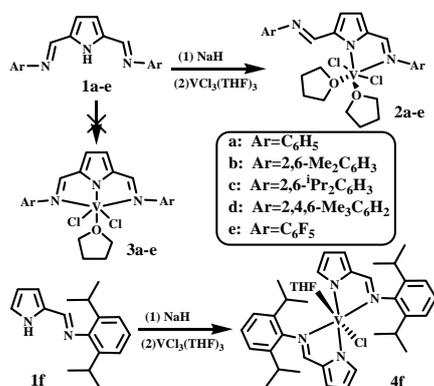
#### 4. Synthesis of vanadium(III) complexes bearing iminopyrrolyl ligands and their role as thermal robust ethylene(co)polymerization catalysts

Jingshan Mu, Yongxia Wang, Baixiang Li, Yuesheng Li\*

Dalton T., 40(14), 3490-3497, 2011

继茂金属催化剂的研究发现并成功应用于工业生产以后，设计与合成高活性、结构明确、单活性中心的非茂过渡金属烯烃聚合催化剂吸引了人们越来越多的关注。钒催化剂作为最早的Ziegler-Natta催化剂之一，因其在生产高分子量聚乙烯，乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯弹性体和间规聚丙烯等方面的广泛应用而受到关注。不过由于钒催化剂活性种在聚合过程中容易还原为没有活性的低价态，使其在应用中受到限制。因此设计高热稳定性，高催化活性的新型钒催化剂引起人们的广泛兴趣。

虽然吡咯双亚胺配体并没有像最初设计的那样与金属钒发生三齿配位，但是配合物 **2a-e** 在助催化剂  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  和再活化剂  $\text{Cl}_3\text{CCOOEt}$  的作用下仍表现出了较高催化活性和优异的高温稳定性能。GPC 表明催化得到了高分子量、窄分布的聚乙烯。 $^{13}\text{C}$  NMR 没有发现不饱和末端的存在，说明聚合体系没有发生  $\beta\text{-H}$  消除或向单体的链转移反应。如图所示，配体的取代基和聚合温度均对催化活性有很大的影响。在相同聚合条件下，催化剂 **2a-e** 在  $50^\circ\text{C}$  时表现出最高的聚合活性。而双吡咯亚胺钒催化剂 **2f** 则在  $75^\circ\text{C}$  具有最高活性，这可能是大的位阻能更有效的抑制催化剂的双分子失活。

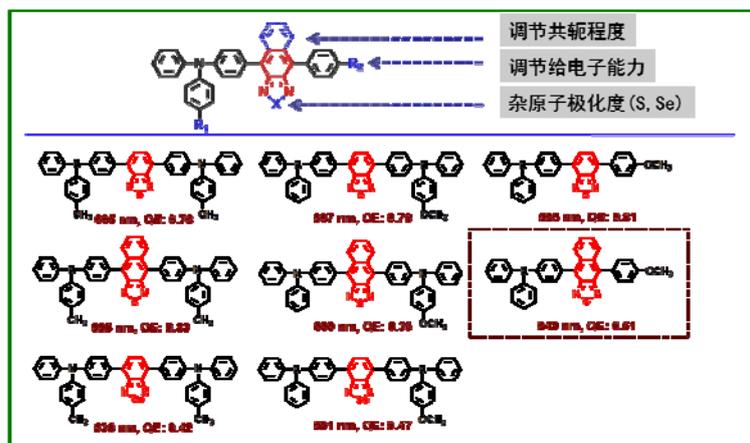


总之，我们合成和表征了一系列吡咯双亚胺钒(III)烯烃聚合催化剂。通过密度泛函计算和单晶 X-ray 表征都证明这类三齿配体只发生了两齿配位，另一亚胺向远离金属中心的方向弯曲。在助催化剂和再活化剂的存在下，这些催化剂展示出了高活性和良好的高温热稳定性。得到高分子量、单峰分布聚乙烯表明聚合体系为单活性中心。进一步研究表明，催化剂的热稳定性与配体的位阻效应和电子效应有关。当配体位阻增大或者引入吸电子五氟苯胺取代基时，催化剂的热稳定性显著提高。

5. Color tuning of novel 2,1,3-naphthothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole based D-A-D' type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents,  
 Lei Chen, Lixiang Wang\*, Xiabin Jing, Fosong Wang,  
 J. Mater. Chem., 21(28), 10265, 2011

红光聚合物电致发光器件是实现全色显示和照明的一个重要的发展方向。目前，实现红光聚合物的有效途径之一是将少量含有强的推拉电子单元的红光掺杂剂（D-A-D'）引入到聚芴的主链或侧链。对于这样一个体系，最终的器件性能很大程度上决定于所选用的红光掺杂剂的性质，如：发光波长（ $\lambda$ ），荧光量子产率（ $\phi_f$ ）等。而目前文献中鲜有高荧光量子产率的饱和红光（ $\lambda \geq 628\text{nm}$ ）的报道，并且其  $\phi_f$  也都是由极性溶剂中测得，当掺杂到类似非极性环境的聚芴中时，所得的发光波长和色坐标往往偏离期望值。因而，设计合成在非极性环境中具有高荧光量子效率的饱和红光掺杂剂材料是一项非常有意义的工作。

为了实现上述目标，王利祥课题组设计合成了一系列基于萘并噻二唑和苯并硒二唑的新型 D-A-D'型红光掺杂剂分子（其具体结构如图所示）。在苯并噻二唑作为电子受体的基础上，通过将苯环扩展为萘环，用大极性的硒原子替换硫原子以及改变其中一个电子给体的供电子能力等三种途径来实现对发光波长及荧光量子产率的调节，进而获得高效的饱和红光掺杂剂分子。



Journal of Material Chemistry, 21(28), 10265-10267 (2011)

通过上述三种途径，我们获得了一系列可以在非极性溶剂中实现高效饱和红光发射的分子，其中分子 MC6（图中虚线框内）在甲苯溶液中的最大发射位于 643nm， $\phi_f$  达到了 0.51。并且，将该分子 MC6 引入聚芴的侧链所合成的红光聚合物分子的电致发光器件获得了发光峰位于 632nm，最大电流效率达 3.04 cd/A，色坐标（0.63,0.35）的优异的器件性能。

6. Analysis of the lamellar structure of semicrystalline polymers by direct model fitting of SAXS patterns

Stefan Fischer, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men\*

J. Phys. Chem. B, 115 (47), 13803-13808, 2011

我们采用不同的密度分布模型对聚乙烯的散射图案进行拟合，发现片晶的有限堆积对拟合结果有决定性的影响，而晶区与非晶区之间过渡层的存在与否对拟合结果的影响不大。拟合结果证明每组片晶层是由4-5块片晶构成的，因而片晶堆积的相关长度是110-140纳米。由于这种结构的尺寸明显小于可见光的波长，所以样品显示出高度的透明性。通过计算具有相关性的片晶的数量，在高温退火过程中部分的熔化发生在片晶层的边界。

7. Temperature and relative humidity dependency of film formation of polymeric latex dispersions

Xuelian Chen, Stefan Fischer, Yongfeng Men\*

Langmuir, 27 (21), 12807-12814, 2011

由于水基型乳胶体系的复杂性及成膜过程受诸多因素的影响，因而对乳胶成膜过程及机理的深入研究仍然是一大难题。围绕乳胶成膜过程中结构变化与性能之间的关系，我们利用大科学设备-同步辐射小角X射线散射技术有选择地研究了不同的干燥环境（温度和湿度）及不同的退火温度下成膜的过程及机理。传统的观点将乳胶的成膜过程分为三个阶段：乳胶粒子完全分散在水溶剂中（Stage I），由于水份的蒸发粒子形成密堆积结构（Stage II），水份进一步蒸发在驱动力下粒子完全形变且形成菱形十二面体结构（Stage III）。在我们体系中除了这三个阶段之外还观察到三个中间过程：1) Stage I\*，即乳胶干燥过程中结晶的初始点出现点。温度的改变影响了结晶的起始点。在这之后晶格的收缩是线性变化直到粒子表面扩散层相互接触，且发现蒸发速率越快晶格的收缩越快。2) Stage I\*\*，即晶格在某个干燥条件下的收缩由慢到快所出现的转变点。在这之后晶格的收缩速率突然加速直到晶格常数保持不变。这个转变是因为粒子间的扩散层相互接触并逐渐被压缩，压缩的过程中粒子表面的有效电荷逐渐被减少从而排斥作用力减弱。3) Stage II\*，即粒子只发生部分形变时所对应的阶段。对于干燥温度高于其玻璃化温度的样品，粒子的形变很可能发生在其相互接触之前，快速的晶格收缩导致在晶体的晶格常数几乎不变时乳胶膜中还有一定量的水份。有趣的是，乳胶在14°C下干燥时( $T_g = 20\text{ }^\circ\text{C}$ )，动态干燥的结果表明乳胶粒的形变发生在粒子的完全接触后且形变过程中水份由于水份完全被蒸发出去，所以乳胶膜中的粒子发生了完全形变。从而说明这个干燥条件下粒子的形变是由高分子和水之间的界面张力所导致。

8. Fusiform micelles from nonlinear poly(ethylene glycol)/polylactide copolymers as biodegradable drug carriers

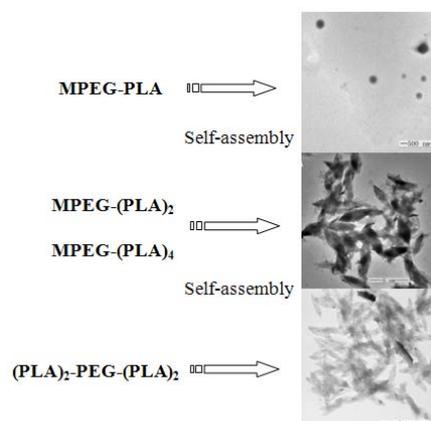
Taihang Li, Ruiyan Han, Mingzhe Wang, Changbai Liu\*, Xiabin Jing, Yubin Huang\*

Macromol. Biosci., 11(11),1570-1578, 2011

在生物医用领域中，高分子药物是最为炽热的研究方向之一。这是由于高分子药物具有小分子药物无法比拟优势：比如，药剂用量少，药效持久等特点。目前制备高分子药物最为经典的方式，是用生物高分子材料做为载体，运用物理包裹或化学键合的方法担载一些抗癌药物。在运用线性高分子聚合物物理包裹药物时，包裹效率低，担载药物量低是最为常见的现象。因此如何实现高的担载效率和担载量，是物理包裹高分子药物研究的一个难点。

本文设计和合成了哑铃型，Y2 和 Y4 型大分子引发剂，采用开环自由基聚合的方式制备了非线性的两亲性聚乙二醇和聚乳酸共聚物，从而在水中可自组装成纺锤形的胶束，且通过透射电子显微镜（TEM）和场发扫描电子显微镜（SEM）得到了进一步的证实，这样的结果在之前未见类似报道，且这种胶束可通过调整亲疏水链段比例实现胶束大小尺寸从纳米级到微米级。细胞实验表明本文所值得的高分子材料具有良好的生物相容性。

利用这种胶束物理包裹药物，药物担载率和担载量相比与传统线性高分子材料形成的胶束均有明显的提高，且体外药物释放行为研究表明药物释放是一种缓释的行为，在临床应用上具有潜在的用途。



9. Phosphonate functionalized oxadiazole derivative as an efficient electron transporting material for solution-processed blue electrophosphorescent devices

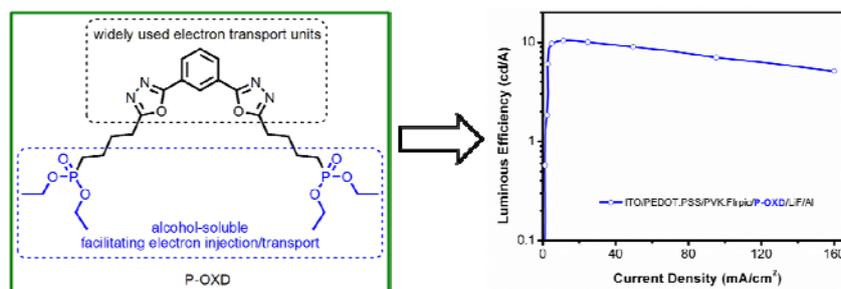
Jianhong Lü, Zhihua Ma, Bin Meng, Dan Sui, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, Xiabin Jing, Fosong Wang, Junqiao Ding\*, Lixiang Wang\*

Opt. Express., 19(23), A1241-A1249, 2011

近年来，以聚合物作为主体材料的单一或者共混的电致磷光器件（PhPLEDs）受到越来越

越广泛的关注。主要原因是该类体系既能够发挥磷光材料可以同时利用单线态/三线态激子，理论内量子效率可达 100%的优势，又能够实现溶液加工，进而简化器件制备工艺，降低成本，更适用于大面积柔性显示器的制备。而这类器件通常需要用对氧气，水十分敏感的金属（Ca, Ba 等）作为阴极，会导致器件的性能不稳定。为了解决这一问题，各类阳离子型，两性，中性的聚电解质材料相继被开发出来。聚电解质材料既可以水溶或醇溶，旋涂于发光层之上可以避免“交叉相溶”的发生，又可以用对水氧稳定的高功涵的金属（Al, Au 等）作为阴极，因而获得了比较好的器件性能。但是，聚合物材料存在着结构不确定，纯化困难等固有缺点，因而设计合成水/醇溶的小分子材料成为电致磷光领域亟待解决的问题。

针对上述问题，王利祥课题组提出了将磷酸二乙酯基团通过非共轭的连接方式引入经典的噁二唑类电子传输材料的设计思想，开发出一类新型的电子传输材料 P-OXD。该材料具有以下特点：1) 噁二唑单元具有很好的电子传输能力；2) 磷酸二乙酯基团的引入使材料可以溶于醇类溶剂，且有利于电子从阴极向发光层的注入/传输。具体分子结构如下图所示：



Optics Express, 19 (23), A1241-A1249 (2011)

以P-OXD为电子传输层制备的双层蓝光磷光器件，器件结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK:Flrpic (10 wt.)/P-OXD/LiF/Al的最大电流效率达到了10.5 cd/A，最大亮度8200 cd/m<sup>2</sup>，色坐标(0.16,0.33)。结果表明，P-OXD是一类很有潜力的醇溶性小分子电子传输材料。

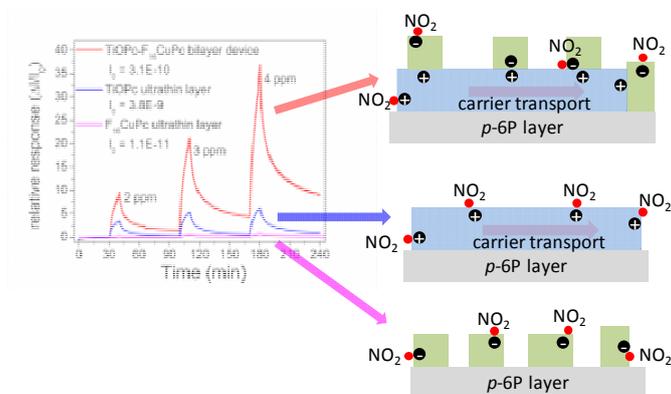
#### 10. Highly sensitive gas sensor enhanced by tuning the surface potential

Xiujin Wang, Shiliang Ji, Haibo Wang, Donghang Yan\*

Org. Electron., 12(12), 2230-2235, 2011

弱外延超薄膜的表面电势分布窄，而薄膜的氧化还原特性与表面电势有关。在弱外延超薄膜表面引入第二种半导体形成异质结，改变弱外延超薄膜的表面电势，调控薄膜的氧化还原特性。以 p 型半导体 TiOPc 制备弱外延超薄膜和 n 型半导体 F<sub>16</sub>CuPc 为基础形成 p-n 异质结，研究这种双层超薄膜的 NO<sub>2</sub> 的气体响应特性。采用 KPFM 方法分析 TiOPc-F<sub>16</sub>CuPc 界面的电荷转移特征，TiOPc 一侧为空穴累积状态，F<sub>16</sub>CuPc 一侧为电子累积状态，F<sub>16</sub>CuPc 纳米晶区为电子累积区。在 TiOPc-F<sub>16</sub>CuPc 双层超薄膜体系中，由于 F<sub>16</sub>CuPc 的引入形成异质结在薄膜的表面产生富电子区域，这些区域使 NO<sub>2</sub> 在薄膜表面的氧化还原过程更容易发生，NO<sub>2</sub> 分子的吸

附位置除了原有的 TiOPc 薄膜的晶界吸附外, TiOPc 晶体的表面吸附同时也被 TiOPc-F<sub>16</sub>CuPc 异质结效应增强, 含有异质结构的双层超薄膜比原有的 TiOPc 弱外延超薄膜更敏感, TiOPc-F<sub>16</sub>CuPc 双层超薄膜的室温检测限达到 250 ppb。不连续的 F<sub>16</sub>CuPc 纳米晶在 TiOPc 薄膜表面并没有达到电势饱和区。



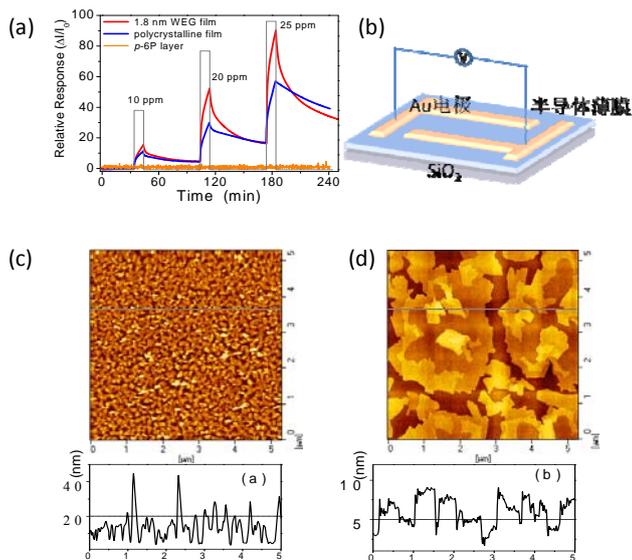
通过选择不同厚度或者不同种类的半导体材料可实现对弱外延超薄膜表面电势的调控, 以满足对不同种类的待测气体的检测需求并调控薄膜敏感性, 为实现可控的气体响应和进一步实现有机传感器的选择性提供了有利条件。

11. Room temperature nitrogen dioxide chemresistor using ultrathin vanadyl-phthalocyanine film as active layer  
 Xiujin Wang, Shiliang Ji, Haibo Wang, Donghang Yan  
 Sensor. Actuat. B-Chem., 160(1), 115-120, 2011

有机半导体气敏传感器目前主要采用非晶和多晶薄膜体系。这些体系遇到的问题是室温响应速度慢、回复困难、一致性差, 多晶厚膜被待测气体掺杂, 在短时间内响应不能完全回复, 多晶薄膜的电导率低、缺陷密度高、缺陷种类多, 薄膜内载流子传输难以得到准确的控制。本文采用 *p*-6P 弱外延生长的 VOPc 超薄膜做为敏感层检测器件的 NO<sub>2</sub> 传感特性, 弱外延超薄膜具有类单晶的品质, 缺陷密度小, 深能级晶界缺陷可以通过异质结效应填充, 在室温传感器的应用方面有发展潜力。从响应强度上看, 弱外延超薄膜厚度薄于多晶超薄膜, 响应强度要高于多晶超薄膜。从回复时间上看, 弱外延超薄膜的回复时间更短, 其回复性能也好于多晶超薄膜。采用开尔文力显微镜 (KPFM) 表征, 对多晶 VOPc 超薄膜来说, 薄膜结晶性差, 晶体尺寸小, 晶界数目较多, 因此单位面积上缺陷态多, 电势分布较宽; 对弱外延超薄膜来说, 薄膜高有序, 结晶性好, 晶体尺寸大, 晶界数目少, 单位面积上的缺陷态浓度低, 电势分布较窄。不同分子层厚度的弱外延超薄膜器件对比表明, 膜越厚, 气体向薄膜体内扩

散现象越严重，室温下扩散至薄膜体内的气体解吸附困难，基线产生严重漂移。

由于弱外延超薄膜高有序，缺陷态少等特点，气体传感机理与传统的多晶超薄膜体现出区别。弱外延超薄膜表面以晶区为主，晶界数目少，气体吸附主要发生在晶体表面，缺陷态分布窄，解吸附过程较快，接近一个分子层的膜厚避免了气体在薄膜体内的扩散效应，薄膜高有序使由气体掺杂导致的电导变化能被更有效的体现。因此超薄膜器件更适合用作室温传感。该结果为进一步研究新型室温传感器件提供有利的发展前提。



## 二、学术交流

### 高分子科学前沿报告

#### ☉ 第十六讲

报告题目：聚焦 OLED 显示与照明—从基础研究到未来的应用

报告人：马东阁 研究员

单位：高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间：2011 年 10 月 31 日（星期一）下午 14:00



#### ☉ 第十七讲

报告题目：新型聚烯烃链结构研究进展

报告人：姬相玲 研究员

单位：高分子物理与化学国家重点实验室



报告时间：2011 年 12 月 22 日（星期三）下午 14:00

☉ 第十八讲

报告题目：共轭高分子合成化学

报告人：耿延候 研究员

单位：高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间：2011 年 12 月 28 日（星期三）下午 15:00



## 高分子科学系列讲座

☉ PSLAB117-PS2011-19

报告题目：Crystallization and Structure Formation in Donor-Acceptor Block  
Copolymers for Applications in Organic Photovoltaics

报告人：Prof. Thomas Thurn-Albrecht

单位：Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany

报告时间：2011 年 10 月 24 日（星期一）上午 9:30



☉ PSLAB118-PS2011-20

报告题目：新型取向碳纳米管/聚合物复合光电材料

报告人：彭孝军 教授



☉ PSLAB119-PS2011-21

报告题目：三价钴配合物催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷烃交替共聚合

报告人：吕小兵 教授



☉ PSLAB120-PS2011-22

报告题目：有机气体分离膜的制备与应用研究

报告人：贺高红 教授

单位：大连理工大学

报告时间：2011 年 10 月 25 日（星期三）下午 13:00



➤ **PSLAB121-PS2011-23**

报告题目: Organic materials for nanophotonic applications

报告人: Dr. Qiying Chen

单位: Memorial University of Newfoundland, Canada

报告时间: 2011 年 11 月 23 日 (星期三) 上午 10:00



➤ **PSLAB122-PS2011-24**

报告题目: Phase Behavior of Soft Matter

报告人: 张平文 教授

单位: 北京大学

报告时间: 2011 年 12 月 2 日 (星期五) 上午 9:30



## 学术报告

报告题目: 复杂超分子聚合物的构筑及其形成机制研究

报告人: 汪峰 副教授

单位: 中国科学技术大学

报告时间: 2011 年 12 月 21 日 (星期三) 上午 9:00

## 学术交流活动的

➤ **高分子物理与化学国家重点实验室—精细化工国家重点实验室学术交流报告会, 2011.10.25, 长春**

1. 染料分子功能调控 (彭教军教授)
2. 烯烃结构可控聚合与新催化剂 (李悦生研究员)
3. 三价钴配合物催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷烃交替共聚合 (吕小兵教授)
4. Biodegradable Biomedical Polymeric Materials (黄宇彬研究员)
5. 有机气体分离膜的制备与应用研究 (贺高红教授)
6. Deformation Mechanism of Semi-Crystalline Polymers (门永锋研究员)

10 月 25 日, 大连理工大学精细化工国家重点实验室精细化工国家重点实验室主任彭孝军教授等一行 8 人组成学术代表团访问长春应化所, 进行学术交流, 加深相互了解, 促进经验学习。

25 日上午, 高分子物理与化学国家重点实验室主任韩艳春研究员、实验室科研骨干陪同精细化工

国家重点实验室代表团参观了高分子物理与化学国家重点实验室以及长春应化所科技馆等。参观访问期间，韩艳春研究员对代表团的来访表示欢迎，并向来宾介绍了实验室的总体情况。双方就交流实验室管理、运行和发展等主题进行了广泛而热烈的讨论。

25 日下午，双方科研人员召开了学术交流会。高分子物理与化学国家重点实验室李悦生研究员、黄宇彬研究员和门永锋研究员分别以烯烃结构可控聚合与新催化剂、可降解生物医用高分子材料、结晶高分子形变机理为题作了报告；精细化工国家重点实验室代表团彭孝军教授、吕小兵教授、贺高红教授则围绕染料分子功能调控、三价钴配合物催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷烃交替共聚合及有机气体分离膜的制备与应用等主题从不同的角度、不同的侧面反映了高分子科学领域的新发展，使与会人员受益匪浅。

报告会上，双方科研人员还一一解答了与会人员提出的问题。



☉ 吉林大学—中科院长春应化所—浙江大学化学新材料学术交流会暨超分子结构与材料—高分子物理与化学国家重点实验室第七届学术交流报告会，2011.12.11，长春

1. 微波辅助点击化学聚多肽的合成及其在内毒素选择性吸附的应用（黄宇彬）
2. 静电组装膜中的抗衡离子与组装膜的功能化（苏朝晖）
3. 高分子光电器件中的界面工程（谢志元）

☉ 高分子物理与化学国家重点实验室 2011 年度青年骨干交流会，2011.11.21，长春

高分子物理与化学国家重点实验室为了培育浓厚的学术氛围和加强人才的培养，自 2006 年起，推出了系列学术活动，包括“高分子科学系列讲座”、青年骨干学术报告会和“高分子科学前沿报告”等。每年举行 1 次的青年骨干学术报告会，旨在加强对实验室青年研究骨干的培养，帮助把握正确的研究方向和研究定位，使其研究工作真正面向国际前沿科学问题和符合实验室整体研究布局。另外，高分子物理与化学国家重点实验室还在科技部的自主研究课题中特设了“启动基金”和“青年基金”，以加强 35 岁以下青年人才的培养。

11 月 21 日，2011 年度（第六届）高分子物理与化学国家重点实验室青年骨干学术交流报告会成功举行。目前高分子物理与化学国家重点实验室具有博士学位的副研和助研已达 49 位。此次报告会由 2011 年度新招聘、新留所的 2 位副研究员和 7 位助理研究员分别报告了各自的研究进展。许东华、刘勇刚副研究员，崔杰、龙映云、刘剑刚、毛骏、刘凌志、石恒冲、吴春姬助理研究员等分别以超分子聚合物网络的流变性质、高分子的动力学与生物膜物理、剪切流动下两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为研究、核磁共振技术在高分子研究中的应用、PCDTBT/PCBM 体系太阳能电池有源层形貌调控、生物相容性嵌段型聚电解质的合成及其胶束行为研究、新型相变材料的设计、合成及应用、具有双连续结构和低 PA6 含量的 PA6/LLDPE 合金相形态形成机理的研究、限制几何构型催化剂的合成、表征及催化乙烯/1-辛烯共聚合等为题做了主题报告。



☉ 纳米复合-唐涛课题组和复旦大学刘天西课题组联合组会，2011.12.21，长春

1. 电纺聚酰亚胺/碳纳米管复合纤维用于同质增强聚酰亚胺薄膜的研究（陈丹）
2. 催化聚合物降解制备金属/碳材料及其应用（龚江）
3. 结合乳液和层层自组装法制备石墨烯/高分子导电复合材料（樊玮）
4. 零价铁@石墨烯复合材料的制备及其在环境方面的应用（郭娟）
5. 三臂星型聚苯乙烯/C60 纳米复合材料的流变学行为（谭海英）
6. 静电纺丝法制备层状双氢氧化物/生物高分子纳米复合纤维药物控释系统的研究(缪月娥)
7. 原位界面反应对 PP/C60 纳米复合材料的微观结构及熔体性质的影响（万东）
8. 通过构筑“试管刷”状的氧化锌/二氧化硅复合结构制备具有光催化和可循环性能的韧性薄膜（王瑞玉）
9. 利用化学键接与物理非键作用协效促进碳纳米管在聚丙烯中应力取向响应性（王宇杰）
10. 石墨烯-碳纳米管杂化粒子及其在聚乙烯醇材料中的应用（张超）

## 11. 纳米炭黑/三氧化二镍组合催化聚烯烃制备碳纳米管及其机理（闻新）

本次学术交流的主题是纳米复合材料，报告人以在读研究生为主，目的是给他们提供学术交流的平台，促进研究生的成长。交流得到了高分子物理化学重点实验室的大力支持，韩艳春主任参加了会议交流并讲话。交流期间应化所唐涛研究员课题组先后有 5 位同学介绍了自己的工作，复旦刘天西教授课题组有 6 位同学介绍了自己的工作，大家针对这些同学的工作进行了深入的讨论。刘天西教授课题组陈丹、缪月娥、张超同学的工作分别是 CNT、LDH、石墨烯纳米粒子通过静电纺丝法制备纳米复合材料，并针对静电纺丝过程如何通过合理的过程控制制备均匀分散的聚合物纳米复合材料。刘天西教授课题组樊玮、王瑞玉、郭娟同学的工作主要是围绕纳米杂化材料和石墨烯的自组装展开，工作介绍了纳米杂化材料的制备过程并对其中存在的科学问题进行了深入讨论。唐涛研究员课题组龚江同学、闻新博士主要介绍了聚合物降解制备碳纳米管的方法。谭海英同学主要研究了支化聚合物对 C60 分散和迁移行为的影响，万东同学研究了原位界面反应对 PP/C60 纳米复合材料的微观结构及熔体性质的影响。王宇杰同学研究了 CNT 在聚合物中的取向问题。交流期间大家针对每位报告人工作涉及的纳米复合材料制备中存在的问题进行了激烈讨论，并发表了自己的观点，也针对自己工作中存在的问题寻求大家的帮助。这次交流不仅是对研究生的锻炼，也为如何培养研究生提供了思路，同时也为两个课题组今后的深入交流奠定了基础。

