

第一季度工作报告

(2014.01-2014.03)

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

目 录

一、研究工作进展.....	1
主要论文.....	1
主要进展.....	4
二、学术交流.....	30
高分子科学系列讲座.....	30

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2014年05月05日

一、研究工作进展

实验室 2014 年一季度在 *ADV MATER*, *ACS APPL MATER INTER*, *ANGEW CHEM INT EDIT*, *APPL CATAL B-ENVIRON*, *CHEMBIOCHEM*, *DALTON T*, *ENERG ENVIRON SCI*, *ENVIRON SCI TECHNOL*, *INORG CHEM*, *J PHYS CHEM C*, *MACROMOL RAPID COMM*, *MACROMOLECULES*, *NANOSCALE*, *ORG ELECTRON*, *ORGANOMETALLICS*, *PHYS CHEM CHEM PHYS*, *POLYM CHEM-UK*, *SOL ENERG MAT SOL C* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 67 篇, 其中影响因子大于 3 的 27 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Dithienocarbazole and Isoindigo based Amorphous Low Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Polymer Solar Cells
Yunfeng Deng, Jian Liu, Jiantai Wang, Lihui Liu, Weili Li, Hongkun Tian, Xiaojie Zhang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Fosong Wang)
ADV MATER, 26 (3), 471-476, 2014.
2. Self-host blue-emitting iridium dendrimer with carbazole dendrons: Nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes
Debin Xia, Bin Wang, Bo Chen, Shumeng Wang, Baohua Zhang, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
ANGEW CHEM INT EDIT, 53 (4), 1048-1052, 2014.
3. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells
Jun Liu*, Michael Durstock, Liming Dai*
ENERG ENVIRON SCI, 7(4), 1297-1306, 2014.
4. Thin film fabricated from solution-dispersible porous hyperbranched conjugated polymer nanoparticles without surfactants
Xiaofu Wu, Haibo Li, Yuxiang Xu, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
NANOSCALE, 6(4), 2375-2380, 2014.
5. Striking influence of chain structure of polyethylene on the formation of cup-stacked carbon nanotubes/carbon nanofibers under the combined catalysis of CuBr and NiO
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Jingdong Feng, Xuecheng Chen, Lu Wang, Ewa Mijowska, Xin Wen, Tao Tang*
APPL CATAL B-ENVIRON, 147, 592-601, 2014.

6. Syntheses of well-defined functional isotactic polypropylenes via efficient copolymerization of propylene with omega-halo-alpha-alkenes by post-metallocene hafnium catalyst
Xiaoyan Wang, Yongxia Wang, Xincui Shi*, Jingyu Liu, Changle Chen, Yuesheng Li*
MACROMOLECULES, 47 (2), 552-559, 2014.
7. Effects of Solvent Evaporation Rate and Poly(acrylic acid) on Formation of Poly(ethylene oxide)-block-polystyrene Micelles from Emulsion
Mei Su, Zhaohui Su*
MACROMOLECULES, 47(4), 1428-1432, 2014.
8. Tuning radial lamellar packing and orientation into diverse ring-banded spherulites: effects of structural feature and crystallization condition
Yiguo Li, Haiying Huang, and Zongbao Wang*, Tianbai He*
MACROMOLECULES, 47 (5), 1783-1792, 2014.
9. Nanosized carbon black combined with Ni₂O₃ as "universal" catalysts for synergistically catalyzing carbonization of polyolefin wastes to synthesize carbon nanotubes and application for supercapacitors
Xin Wen, Xuecheng Chen, Nana Tian, Jiang Gong, Jie Liu, Mark H. Rummeli, Paul K. Chu, Ewa Mijowska, Tao Tang*
ENVIRON SCI TECHNOL, 48 (7), 4048-4055, 2014.
10. Influence of molecular weight on polymorphs and temperature-induced structure evolution of regioregular poly(3-dodecylthiophene)
Yan Guo, Lei Wang, Yuanyuan Han, Yanhou Geng, Zhaohui Su*
POLYM CHEM-UK, 5 (6), 1938-1944, 2014.
11. A chlorinated phenazine-based donor-acceptor copolymer with enhanced photovoltaic performance
Ying Li, Bin Meng, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*
POLYM CHEM-UK, 5 (6), 1848-1851, 2014.
12. Parallel carbon nanotube stripes in polymer thin film with remarkable conductive anisotropy
Jinrui Huang, Yutian Zhu*, Wei Jiang*, Jinghua Yin, Qingxin Tang, Xiaodong Yang
ACS APPL MATER INTER, 6 (3), 1754-1758, 2014.
13. A surface with superoleophilic-to-superoleophobic wettability gradient
Guangyu Zhang, Xin Zhang, Meng Li, Zhaohui Su*
ACS APPL MATER INTER, 6(3), 1729-1733, 2014.
14. Fabricating a cycloolefin polymer immunoassay platform with a dual-function polymer brush via a surface-initiated photoiniferter-mediated polymerization strategy
Jiao Ma, Shifang Luan*, Lingjie Song, Jing Jin, Shuaishuai Yuan, Shunjie Yan, Huawei Yang, Hengchong Shi, Jinghua Yin*
ACS APPL MATER INTER, 6(3), 1971-1978, 2014.

15. Gradient structure-induced temperature responsiveness in styrene/methyl methacrylate gradient copolymers micelles
Chao Zheng, Haiying Huang*, Tianbai He*
MACROMOL RAPID COMM, 35(3), 309-316, 2014.
16. Improving the morphology of PCDTBT:PC70BM bulk heterojunction by mixed-solvent vapor-assisted imprinting: inhibiting intercalation, optimizing vertical phase separation, and enhancing photon absorption
Jiangang Liu, Qiuju Liang, Haiyang Wang, Mingguang Li, Yanchun Han*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang
J PHYS CHEM C, 118 (9), 4585-4595, 2014.
17. Rigidifying the pi-linker to enhance light absorption of organic dye-sensitized solar cells and influences on charge transfer dynamics
Zhaoyang Yao, Lin Yang, Yanchun Cai, Cancan Yan, Min Zhang, Ning Cai, Xiandui Dong, Peng Wang*
J PHYS CHEM C, 118(6), 2977-2986, 2014 .
18. High-efficiency inverted tandem polymer solar cells with step-Al-doped MoO₃ interconnection layer
Jian Liu, Shuyan Shao, Gang Fang, Jiantai Wang, Bin Meng, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
SOL ENERG MAT SOL C, 120, 744-750, 2014.
19. Design, synthesis, and optoelectronic properties of dendrimeric Pt(II) complexes and their ability to inhibit intermolecular interaction
Hui Li, Jing Li, Junqiao Ding, Wei Yuan, Zilong Zhang, Luyi Zou, Xingdong Wang, Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang
INORG CHEM, 53 (2), 810-821, 2014.
20. Phosphinimino-amino magnesium complexes: synthesis and catalysis of heteroselective ROP of rac-Lactide
Hongyan Xie, Zehuai Mou, Bo Liu, Ping Li, Weifeng Rong, Shihui Li, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 33 (3), 722-730, 2014.
21. Highly 3,4-selective living polymerization of isoprene and copolymerization with epsilon-caprolactone by an amidino n-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) complex
Changuang Yao, Dongtao Liu, Ping Li, Chunji Wu, Shihui Li, Bo Liu, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 33 (3), 684-691, 2014.
22. Magnetic field effects on electroluminescence in phosphorescence organic light emitting diodes
Kai Xu, Dezhi Yang, Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*
ORG ELECTRON, 15(2), 590-594, 2014 .

23. Cooperative effects of solvent and polymer acceptor co-additives in P3HT:PDI solar cells: Simultaneous optimization in lateral and vertical phase separation
Mingguang Li, Lei Wang, Jiangang Liu, Ke Zhou, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanhou Geng, Yanchun Han*
PHYS CHEM CHEM PHYS, 16 (10), 4528-4537, 2014.
24. Ordered fibrillar morphology of donor-acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: Insight into photophysics and mechanism
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han
PHYS CHEM CHEM PHYS, 16 (4), 1441-1450, 2014.
25. Living ring-opening homo- and copolymerisation of epsilon-caprolactone and L-lactide by cyclic beta-ketiminato aluminium complexes
Yan Liu, Wei-Shi Dong, Jing-Yu Liu*, Yue-Sheng Li
DALTON T, 43 (5), 2244-2251, 2014.
26. Synthesis and characterization of phosphine(thio)phenolate-based half-zirconocenes and their application in ethylene (co-)polymerization
Xiao-Yan Tang, Ying-Yun Long, Yong-Xia Wang, Jing-Yu Liu, Yue-Sheng Li
DALTON T, 43 (1), 222-230, 2014.
27. Caged peptides to control enzymatic activity within hydrogel scaffolds
Yuan Lin*, Qian Wang*
CHEMBIOCHEM, 15(6), 787-788, 2014

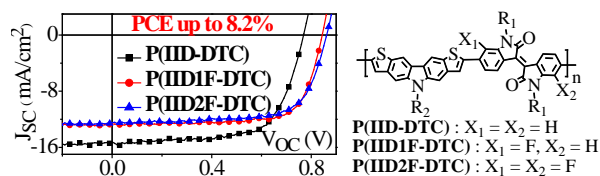
主要进展

1. **Dithienocarbazole and Isoindigo based Amorphous Low Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Polymer Solar Cells**
Yunfeng Deng, Jian Liu, Jiantai Wang, Lihui Liu, Weili Li, Hongkun Tian, Xiaojie Zhang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Fosong Wang)
ADV MATER, 26 (3), 471-476, 2014.

与传统的硅基电池相比，聚合物有机太阳能电池由于具有质量轻、成本低、可大面积加工和可制备柔性器件等优势而备受人们的关注，但是，相对于硅基电池来说，聚合物太阳能电池的能量转化效率比较低。从材料方面来说，聚合物的能级、光谱、迁移率对器件的能量转化效率有着重要的影响。因此，各国研究者通过设计新的材料来调节以上三个参数，从而提高器件的能量转化效率。在众多的材料体系中，给体-受体(D-A)型聚合物是应用最为广泛和最成功的。

异靛蓝是一个平面性好、刚性强的电子受体，基于其为受体的D-A型聚合物材料具有较

低的HOMO能级及较高的迁移率，因此，在太阳能电池材料中有着很大的应用潜力。本文中，我们选择自主开发的二噻吩并咔唑稠环单元作为给体片段、异靛蓝及其氟代衍生物作为受体单元，合成了**P(II-DTC)**、**P(II1F-DTC)**和**P(II2F-DTC)**三个D-A型窄带隙共轭聚合物，详细研究了它们的光物理性质和光伏性能。



这三个聚合物具有较为刚性的结构，分子间相互作用较强，场效应迁移率分别为 5.5×10^{-3} , 3.2×10^{-3} 和 3.1×10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。F 原子的引入使聚合物的 LUMO 和 HOMO 能级均有所降低，三个聚合物的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.22/-3.54 eV、-5.30/-3.67 eV 和 -5.36/-3.74 eV，也就是说，F 原子的引入对带隙影响不大，但可以提高光伏器件的开路电压。以 PC₇₁BM 为电子受体，采用溶液旋涂方法制备了正置太阳能电池器件，三个聚合物中，**P(II-DTC)** 具有最高的能量转化效率，达到 7.2%，**P(II1F-DTC)** 和 **P(II2F-DTC)** 的效率分别为 6.5% 和 7.0%，加入 1% 的 DIO，**P(II1F-DTC)** 和 **P(II2F-DTC)** 的器件效率能够提升至 7.0% 和 7.2%。三个聚合物的倒置器件的能量转换效率都有较大的提升，**P(II-DTC)**、**P(II1F-DTC)** 和 **P(II2F-DTC)** 的效率分别为 8.2%、7.9% 和 7.6%，8.2% 的器件效率是目前基于异靛蓝为受体单元的 D-A 型聚合物报道的最高值。

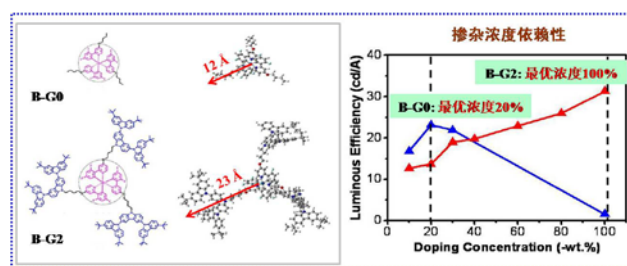
2. Self-host blue-emitting iridium dendrimer with carbazole dendrons: Nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes

Debin Xia, Bin Wang, Bo Chen, Shumeng Wang, Baohua Zhang, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

ANGEW CHEM INT EDIT, 53 (4), 1048-1052, 2014.

磷光金属配合物具有强的浓度淬灭效应，因此必须分散在主体材料中来制备掺杂器件。但是，由于掺杂浓度低，导致器件制备过程中浓度的精确控制十分困难，从而影响器件的批次重复性。同时，由于潜在的相分离问题，导致器件寿命降低。为了解决这些瓶颈，开发具有非掺杂特性的磷光材料，特别是蓝光磷光材料，显得尤为迫切。树枝状分子是构筑非掺杂蓝光磷光材料的一种有效途径。早在 2005 年，P. L. Burn 小组就基于联苯树枝发展了蓝光树枝状铱配合物，并获得了外量子效率为 3.8% 的非掺杂器件。但是，这种非掺杂器件的组装是

以效率损失为前提条件的，即非掺杂器件的性能要远远低于掺杂器件。



为此，我们选取氟代的苯基吡啶蓝光铽配合物作为中心核，第二代的咔唑齐聚物作为树枝，采用非共轭的连接方式，设计合成了分子半径为 23 Å 的树枝状蓝光铽配合物 B-G2。在单个的 B-G2 分子中，我们认为，咔唑树枝能够作为中心核的主体，自身形成 self-host 体系。因此，B-G2 表现出优异的非掺杂器件性能，外量子效率高达 15.3% (31.3 cd A^{-1} , 28.9 lm W^{-1})，色坐标为(0.16, 0.29)。值得注意的是，B-G2 具有独特的掺杂浓度依赖性。不同于模型化合物 B-G0 在 20% 的掺杂浓度下获得最好的器件性能，B-G2 的最优掺杂浓度为 100%。也就是说，B-G2 的非掺杂器件性能要高于其掺杂器件。这是目前为止国际上关于没有效率损失的非掺杂磷光器件的首次报道。

3. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells

Jun Liu*, Michael Durstock, Liming Dai*

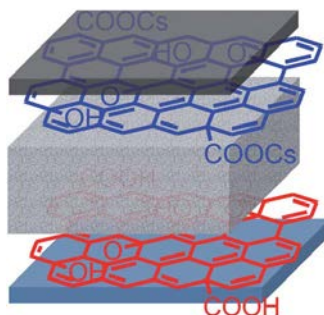
ENERG ENVIRON SCI, 7(4), 1297-1306, 2014.

作为一类新兴的界面层材料，氧化石墨烯及其衍生物具有低成本、可溶液加工、独特的二维结构、化学结构易修饰和光电性质可调等特点。目前，氧化石墨烯及其衍生物可用作聚合物太阳能电池的空穴传输层和电子传输层，其器件效率与经典界面材料相当，且具有良好的稳定性。本文总结了聚合物太阳能电池氧化石墨烯界面材料领域近几年的研究进展。

本文首先总体介绍了聚合物太阳能电池界面材料的作用及常用界面材料的优缺点，并结合氧化石墨烯的结构特点，对氧化石墨烯类界面材料的可溶液加工、光电性质可调、成本低等优势，以及导电性较差、还原后溶解性降低等有待改进之处进行了阐述。随后，总结了作者和其他小组研究在开发聚合物太阳能电池氧化石墨烯类界面材料方面的进展，主要包括两个方面：

(1) 作为空穴传输层时，通过化学还原、热还原和使用导电填料等方法，提高氧化石墨烯界面层的导电性，提高器件效率；以及与其他界面材料复合提高器件性能，(2) 作为电子传输层时，通过引入低功函碱金属降低功函，以及与其他材料复合提高器件性能。最后，对氧化石墨

烯类界面材料在聚合物太阳能电池中的应用进行了展望，包括调节氧化石墨烯功函与高效给体/受体材料能级结构相匹配，改变氧化石墨烯的亲水/疏水性质与不同的电极材料相匹配。



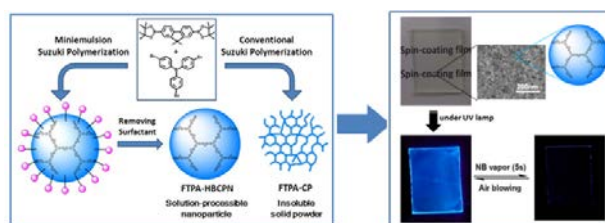
4. Thin film fabricated from solution-dispersible porous hyperbranched conjugated polymer nanoparticles without surfactants

Xiaofu Wu, Haibo Li, Yuxiang Xu, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*

NANOSCALE, 6(4), 2375-2380, 2014.

孔材料，尤其是具有 π 共轭体系的多孔有机材料，在光电子，传感，催化，分子储存与分离等领域有潜在的应用前景。但是，大多数多孔共轭有机材料是具有三维僵硬骨架的不溶固体粉末，严重限制其加工性能及薄膜制备。而在实验室和实际应用中，薄膜加工在器件集成中其重要作用。制备溶液可加工的共轭聚合物纳米粒子可以解决这一问题。但是，目前具有三维骨架的多孔共轭聚合物纳米粒子分散性差或借助乳化剂分散，从而限制其性能与应用。

鉴于上述问题，王利祥课题组利用 Suzuki 细乳液聚合方法，成功制备了具有三维共轭网络结构的多孔超支化共轭聚合物纳米粒子。该方法通过后处理完全除去乳化剂，得到无乳化剂的纳米粒子，其尺寸为 20~60 nm，同时具有良好的孔性能，比表面积为 225 m²/g。重要的是，不同于常规不溶的多孔共轭聚合物粉末，所制得的纳米粒子具有良好的分散性能，可以不借助乳化剂分散在有机溶剂中，并且能够进行溶液加工，可通过旋涂方法制备透明均匀的并能保持粒子形貌的薄膜。由于多孔粒子薄膜有利于分析物分子的扩散，作为薄膜荧光传感器，该纳米粒子薄膜的荧光可以被硝基芳香化合物蒸汽高效的淬灭，尤其是硝基苯可以在 5s 内使荧光淬灭 92%。同时，被淬灭的荧光能够可逆回复。与结构相似的线性聚合物所制备的密实膜相比，纳米粒子薄膜表现出对硝基芳香化合物显著优异的检测效果。

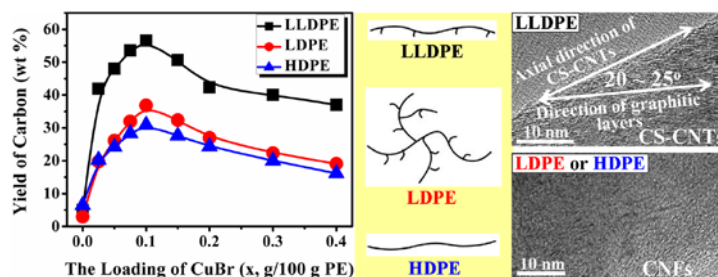


5. Striking influence of chain structure of polyethylene on the formation of cup-stacked carbon nanotubes/carbon nanofibers under the combined catalysis of CuBr and NiO

Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Jingdong Feng, Xuecheng Chen, Lu Wang, Ewa Mijowska, Xin Wen, Tao Tang*

APPL CATAL B-ENVIRON, 147, 592-601, 2014.

随着塑料制品的广泛应用以及传统的石油能源制品的日益枯竭，如何将废旧塑料转化为高附加值材料一直是聚合物回收领域的一个关键问题。传统的焚烧和填埋废旧塑料的方法不仅浪费资源，而且污染环境。将废旧塑料转化为碳材料是一种废旧塑料转化的新方法。废旧塑料中有大量的聚乙烯（PE），而 PE 有三种典型的结构：具有大量短支链的线性低密度 PE（LLDPE）、大量长支链的低密度 PE（LDPE）和几乎没有支链的高密度 PE（HDPE），因而考察不同链结构的 PE 的碳化反应规律非常必要。我们课题组以 LLDPE、LDPE 和 HDPE 为研究对象，利用 CuBr/NiO 组合催化剂，考察不同链结构的 PE 的碳化反应规律，系统研究了 PE 的链结构对碳材料的产率、形貌和微观结构的影响。发现当采用 LLDPE 作为碳源时，碳材料的产率始终大于 LDPE 和 HDPE。LLDPE 作为碳源时制备的碳材料是比较长而直的“杯叠”碳管，而用 LDPE 或者 HDPE 作为碳源时制备的碳材料是短而弯曲的碳纤维。



(APPL CATAL B-ENVIRON, 147, 592-601, 2014)

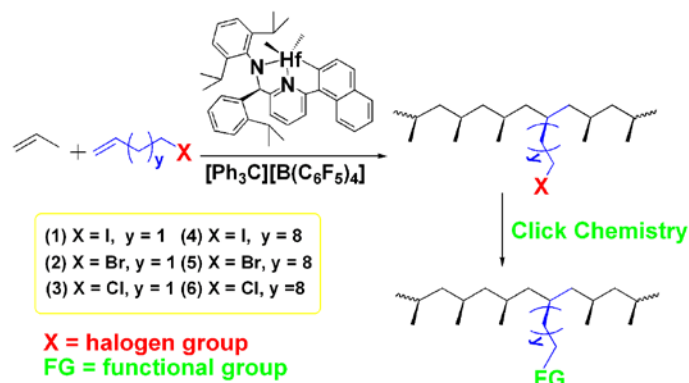
进一步分析了支链结构对 PE 的降解产物影响，发现 CuBr 分解生成的 Br 自由基可以显著催化 LLDPE 降解生成的小分子化合物的脱氢和芳构化反应，从而生成大量的小分子碳氢化合物和芳香族化合物，这些降解产物在催化剂 NiO 作用下生成比较长而直的“杯叠”碳管。而 Br 自由基对 LDPE 的降解产物的脱氢和芳构化作用并不明显，LDPE 最后降解生成大量的

长链烯烃和少量的小分子气体和芳香族化合物，这些降解产物在催化剂 NiO 作用下生成短而弯曲的碳纤维。此外，Br 自由基可以显著促进 HDPE 的无规断裂，从而生成了大量的长链烯烃和少量的小分子气体和芳香族化合物，与 LDPE 类似，最后得到的碳材料是短而弯曲的碳纤维。这部分工作探索了不同链结构 PE 的碳化反应规律，一方面为混合废旧聚合物的碳化奠定了基础，另一方面也为“杯叠”碳管的制备提供了新的途径。“杯叠”碳管在微电子、废水处理、复合材料、能源、电化学传感器和不均相催化等领域有潜在的应用。

6. Syntheses of well-defined functional isotactic polypropylenes via efficient copolymerization of propylene with omega-halo-alpha-alkenes by post-metallocene hafnium catalyst

Xiaoyan Wang, Yongxia Wang, Xincui Shi*, Jingyu Liu, Changle Chen, Yuesheng Li*

MACROMOLECULES, 47 (2), 552-559, 2014.



聚丙烯（主要指等规聚丙烯），具有优异的力学强度和加工性能、卓越的耐化学腐蚀和良好的电气绝缘性能、低廉的价格以及可循环再利用等优点，是世界上产量最大、应用最广泛的高分子材料之一。然而，聚丙烯是非极性高分子且结构单一，这一内在缺陷已成为阻碍提高聚丙烯材料性能、扩大其应用范围的瓶颈问题。长久以来，聚丙烯的功能化，即在聚丙烯分子链中引入极性基团，就一直是学术界和工业界都非常感兴趣的领域，在这一领域的研究也从未间断过。丙烯极性单体的直接共聚是制备功能化聚丙烯最简捷有效的途径。然而，由于缺乏耐受极性基团且立体定向的催化剂，这种方法在实施过程中面临很多困难。

文献报道表明，二甲基吡啶胺铪/有机硼催化体系能有效催化丙烯与长链1-烯炔的共聚得到高分子量高等规度聚合物，在本文中，我们首次用这种体系来催化丙烯与一系列末端卤代1-烯炔的立体定向共聚，通过原位核磁实验、DFT计算及电喷雾质谱等手段详细研究了末端卤代1-烯炔对催化体系的毒化作用，发现末端卤素基团对活性中心的毒化作用由强到弱的顺序为氯>溴>碘，长链的卤代单体与催化体系的相容性好。我们以这种直接共聚的方式简捷高效

地合成了一系列高分子量($M_w > 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)、高卤代单体单元含量(高达11.7 mol%)、高等规度([mmmm] > 99%)的功能化聚丙烯,并初步探索了这些卤代聚丙烯作为反应性聚烯烃中间体通过点击化学等途径高效制备其它功能化聚丙烯的潜力。

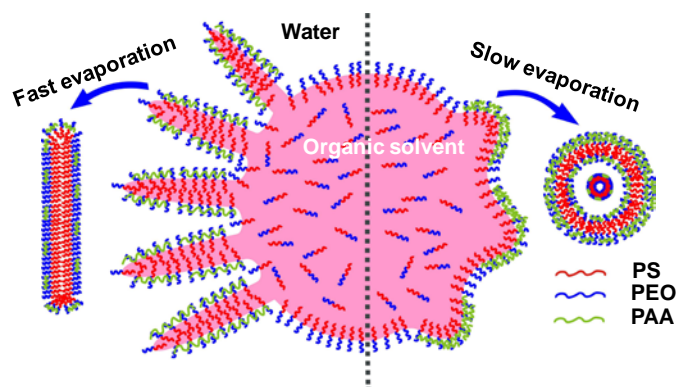
7. Effects of Solvent Evaporation Rate and Poly(acrylic acid) on Formation of Poly(ethylene oxide)-block-polystyrene Micelles from Emulsion

Mei Su, Zhaohui Su*

MACROMOLECULES, 47(4), 1428-1432, 2014.

与小分子表面活性剂相比,嵌段共聚物组装得到的胶束结构更加稳定,作为药物载体受到人们的广泛关注。近期的研究发现非球形胶束在药物的最终分布、细胞吸收等方面要优于球形胶束。制备胶束最常用的方法是向嵌段共聚物溶液中逐步引入选择性溶剂,但该方法的包裹效率低,会导致负载物的沉淀。另一种方法是“乳液法”,也就是采用与水不混溶的共溶剂溶解嵌段共聚物,在有机溶剂和水的界面上组装生成胶束。采用这种方法可以很容易地得到微米级的棒状胶束,还能对纳米粒子进行有效地包裹,大大提高包裹效率。然而关于“乳液法”还有许多问题悬而未决,包括溶剂挥发速率、传质动力学、及界面上的分子链构象调整三者之间的协同关系。

在本工作中,我们研究了在聚丙烯酸(PAA)存在下,聚环氧乙烷-聚苯乙烯嵌段共聚物(PEO-b-PS)在油/水界面上的组装行为。当使用的有机溶剂挥发较快时(如二氯甲烷),得到了棒状结构的胶束,而当溶剂的挥发性较弱时(如1,2-二氯乙烷),得到的是囊泡(如下图所示)。我们的实验证明溶剂的挥发速率,特别是溶剂的挥发速率、聚合物链的扩散及界面上的分子链构象调整的相互协调对胶束的最终形貌起着非常重要的作用。



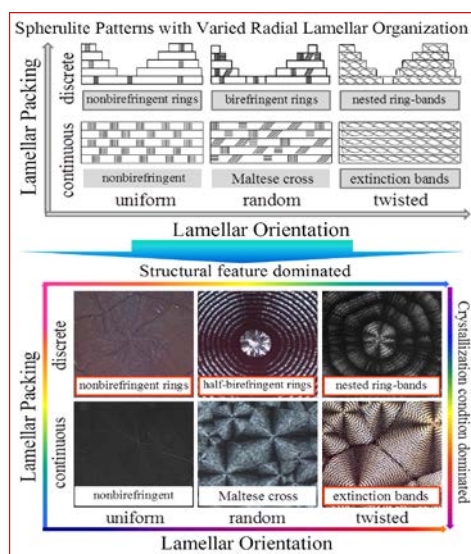
Macromolecules, 2014, 47 (4):1428-1432

8. Tuning radial lamellar packing and orientation into diverse ring-banded spherulites: effects of structural feature and crystallization condition

Yiguo Li, Haiying Huang, and Zongbao Wang*, Tianbai He*

MACROMOLECULES, 47 (5),1783-1792, 2014.

球晶是聚合物结晶的典型形态，其中环带球晶因迷人的形貌和复杂的结构而备受关注。通常认为消光环带是片晶沿球晶径向周期扭曲导致偏光下双折射周期变化的结果，而在薄膜体系中，物质耗尽诱导晶体节奏生长使得球晶径向厚度产生周期起伏同样能呈现同心环带结构。已知柔性聚合物结晶聚集体是由片晶按照一定规则组织而成，因此不同环带结构可看成是径向片晶组织的结构。对于球晶，径向片晶堆积和片晶取向决定着最终的晶体形态。理论上，在薄膜体系中，根据径向片晶堆积和片晶取向的变化，同种聚合物至少可以产生六种球晶形态，其中四种可以呈现环带特征。然而过去的研究表明，同种聚合物只局限于形成一种环带球晶。



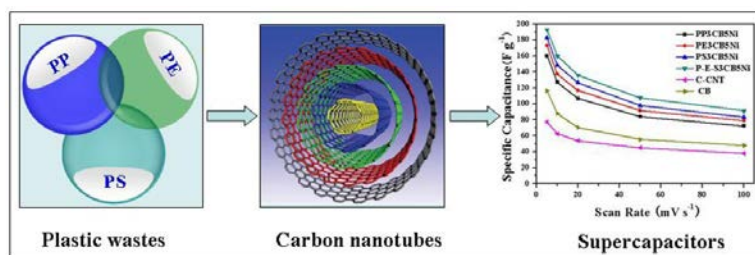
Macromolecules, 47(5), 1783-1792, 2014

本工作通过调控聚合物分子链的微弱改变，结合对结晶条件的调控，进而实现对薄膜体系中球晶径向片晶堆积和片晶取向的调控，首次得到了同种聚合物的黑十字球晶、零消光非经典环带球晶、半消光非经典环带球晶和经典环带球晶，并通过改变链结构得到了图上所示的其他球晶形貌，进而结合实验结果和文献对比分析了链结构和结晶条件的改变对球晶径向片晶堆积和片晶取向的影响作用，最终明确了控制不同聚合物环带球晶的关键所在。结果表明：链结构的变化对控制球晶径向片晶取向起主导作用，结晶条件的变化只是影响片晶扭曲程度；但是结晶条件的变化却对调控径向片晶堆积起关键作用。

9. Nanosized carbon black combined with Ni₂O₃ as "universal" catalysts for synergistically catalyzing carbonization of polyolefin wastes to synthesize carbon nanotubes and application for supercapacitors

Xin Wen, Xuecheng Chen, Nana Tian, Jiang Gong, Jie Liu, Mark H. Rummeli, Paul K. Chu, Ewa Mijowska, Tao Tang*

ENVIRON SCI TECHNOL, 48 (7), 4048-4055, 2014.



Environ. Sci. Technol. 2014, 48 (7): 4048–4055

随着人们对环保问题的日益关注，塑料废弃物的回收再利用问题已成为当前高分子材料领域的研究热点之一。利用聚合物的催化碳化反应，将废旧聚合物中的碳元素转化为纳米结构碳材料，是实现聚合物“变废为宝”的良好途径。然而，废旧聚合物中组分复杂，难以一一分离，一般的催化剂由于受到选择性限制难以将不同分子结构的聚合物完全碳化。因此，开发一种通用型的组合催化剂，将不同结构的聚烯烃材料和聚苯乙烯碳化来制备碳纳米管，是实现废旧聚烯烃材料高值化回收的有效途径。

在我们组前期工作的基础上，本文报道了一种新型组合催化剂（纳米炭黑和三氧化二镍），它可以高效地促进聚烯烃和聚苯乙烯的催化碳化，生成多臂碳纳米管。其碳化机理为：纳米炭黑可以催化上述聚合物降解选择性生成大量苯的衍生物，这些芳香族的化合物进一步在镍催化剂和纳米炭黑的共同作用下脱氢碳化生成碳纳米管。由于制备的碳纳米管具有特殊的弯曲结构和较大的比表面积，而且含有较多的含氧官能团，将其用作超级电容器的电极材料，具有较高的比电容和良好的稳定性。

10. Influence of molecular weight on polymorphs and temperature-induced structure evolution of regioregular poly(3-dodecylthiophene)

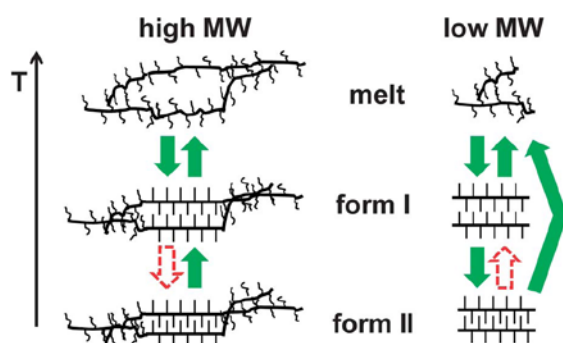
Yan Guo, Lei Wang, Yuanyuan Han, Yanhou Geng, Zhaohui Su*

POLYM CHEM-UK, 5 (6), 1938-1944, 2014.

聚 3-烷基噻吩 (P3AT) 是一种典型的共轭高分子，具有优异的光电性能及丰富的相结构，

引起了人们的持续关注。由于其共轭主链的刚性及主链与烷基侧链之间的不相容性，P3AT 倾向于以 π - π 堆积形成片层状晶体结构，侧链作为其间的间隔层。当侧链采取不同的排列方式时能形成多晶型结构，其中报道最多的是 form I 与 form II。以往的实验研究发现，升温时 form II 在低于熔点温度时转变成 form I，因此 form I 被认为是热力学稳定态，但对聚 3-丁基噻吩晶型的理论计算表明，form II 的结构相对于 form I 而言更加有序且稳定。

在本工作中，我们采用变温红外光谱、X 射线衍射及差示扫描量热仪等研究了不同分子量（5300, 14800, 59000）的聚 3-十二烷基噻吩（P3DDT）的 form I 及 form II 晶型及其转变。对于高分子量的 P3DDT（14800, 59000），无论通过溶剂的快速挥发成膜或从熔融状态结晶均得到 form I 晶型；对于低分子量的 P3DDT（5300），溶剂挥发成膜得到 form II 晶型，升温过程中 form II 直接熔融，在随后的降温过程中 form II 能再次生成，且减小降温速度时，form II 的比例增加，具体过程见下图所示。这些结果说明 form II 是热力学稳定态，但其产生受到动力学的限制。因此，高分子量的聚噻吩由于链的折叠及相互缠结，有利于形成动力学上占优势的 form I，而短链聚噻吩由于没有链的折叠及缠结，更易得到热力学稳定的 form II 晶型。



11. A chlorinated phenazine-based donor-acceptor copolymer with enhanced photovoltaic performance

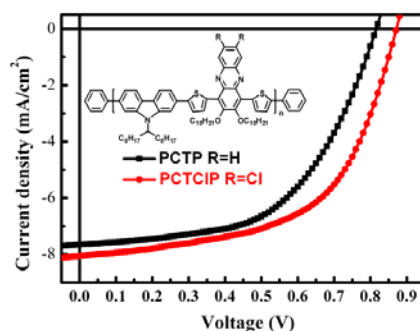
Ying Li, Bin Meng, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*

POLYM CHEM-UK, 5 (6), 1848-1851, 2014.

基于共轭聚合物和富勒烯衍生物（PCBM）的体异质结太阳能电池由于具有可以溶液大面积低成本加工，柔性，重量轻等优点，越来越受到世界的广泛关注。一般而言，共轭聚合物需要具备较窄的带隙和较低的 HOMO 能级来获得高的光伏电池能量转化效率。对于目前广泛研究的给受体型聚合物，材料带隙的降低往往伴随着 HOMO 能级的升高。最近，人们通过在受体单元上引入吸电子氟取代基的办法能够同时降低材料的 HOMO 能级和 LUMO 能

级，然而材料的带隙往往保持不变。因而寻找一种有效的方法能够同时降低材料的带隙和 HOMO 能级对于发展新型高效的聚合物光伏材料具有重要的意义。

为此，王利祥课题组研究了一种能够同时降低材料带隙和 HOMO 能级的方法。理论计算表明，在给受体型聚合物的受体单元引入吸电子的氯取代基能够降低材料 HOMO 能级的同时，带隙也会变窄。他们在聚合物 PCTP 的受体单元中引入吸电子的氯取代基，研究了氯取代基的引入对于材料的光学，电化学以及光伏性能的影响。实验结果表明，与聚合物 PCTP 相比，氯取代的聚合物 PCTCIP 具有更窄的光学带隙和更低的 HOMO 能级。相应的光伏器件也表现了较高的短路电流，较高的开路电压以及能量转化效率。经过器件优化，基于 PCTCIP 光伏器件的能量转化效率达到 4.06%。这一研究工作表明，氯取代的给受体型聚合物是一类潜在的高效聚合物光伏电池材料。



12. Parallel carbon nanotube stripes in polymer thin film with remarkable conductive anisotropy

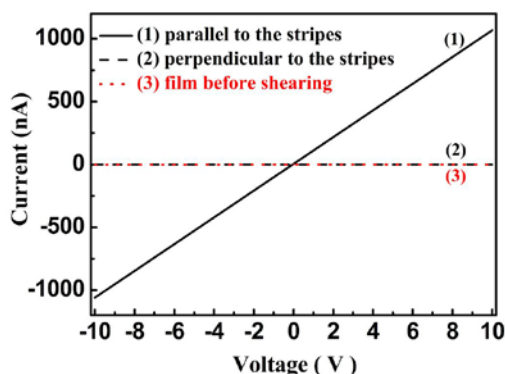
Jinrui Huang, Yutian Zhu*, Wei Jiang*, Jinghua Yin, Qingxin Tang, Xiaodong Yang

ACS APPL MATER INTER, 6 (3), 1754-1758, 2014.

自从长径比大的碳纳米管、石墨烯（GE）等这些导电填料问世以来，导电高分子复合材料受到了越来越多的关注。由于导电填料无规地分散在聚合物基体中，这些导电高分子复合材料的导电性能是各向同性的。近年来，导电各向异性高分子材料在封装连接、电子元件、光学元件、包装、军事等领域有着重要的应用而受到了广泛的关注。

我们通过剪切台原位观察了 PP/SEBS/1.5 wt% MWCNTs 纳米复合材料在剪切流场中形貌的演变过程，发现 MWCNT 的形成过程就是 SEBS 相或者聚集体不断融合的过程：首先 MWCNT 和 SEBS 先形成小聚集体，然后小聚集体融合成大聚集体，最后聚集体融合成垂直于流场方向的条带结构。由于含有 MWCNT 平行条带结构的 PP 薄膜中具有规则取向结构，该复合材料应该具有显著的导电各向异性。我们通过两点法对条带方向及垂直条带方向进行

导电测试，发现垂直于 MWCNT 条带方向的电阻率 ($1.78 \times 10^9 \Omega \cdot m$) 要比平行于条带方向的电阻率 (2.41×10^3) 高出了 6 个数量级，材料显示出显著的导电各向异性，如下图所示。



ACS Appl. Mater. 6(3) 1754-1758, 2014

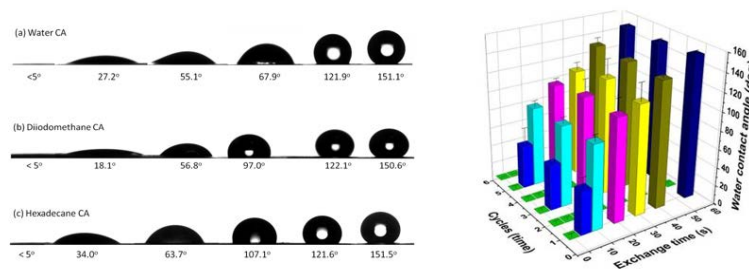
13. A surface with superoleophilic-to-superoleophobic wettability gradient

Guangyu Zhang, Xin Zhang, Meng Li, Zhaohui Su*

ACS APPL MATER INTER, 6(3), 1729-1733, 2014.

润湿性从超亲油到超疏油变化的梯度润湿性表面在流体运输、纳米摩擦学以及实验室芯片技术等方面有重要的应用前景。研究表明固体表面润湿性主要由其表面化学组成和表面微观几何结构共同决定。关于可应用于不同领域的、多种形式的超疏水表面或超亲水表面已有大量文献报道，人们并在此基础上构筑了水的梯度润湿性表面，但是油的表面能远低于水，如何获得对于油具有特殊润湿性的表面，尤其是梯度润湿性表面依然有待研究。

在本工作中，我们在长条形的粗糙铝基底上以聚二烯丙基氯化铵 (PDPA) 和聚磺化苯乙烯 (PSS) 组装了聚电解质多层膜 (PEM)，再将其沿长度方向以恒定速度浸入到全氟辛酸钠 (PFO) 溶液中，此过程中 PEM 中的抗衡离子 Cl^- 与 PFO 离子发生交换，在基底表面上形成了高氟代烷基基团的梯度分布。基底表面的微纳结构与低表面能化学基团的梯度分布使得此表面具有梯度润湿性，变化范围可以从超亲油到超疏油 (如下图所示)。同时，由于抗衡离子的交换具有可逆性，该表面的梯度润湿性还可以重复擦写。



ACS Applied Materials & Interfaces, 6(3), 1729-1733, 2014

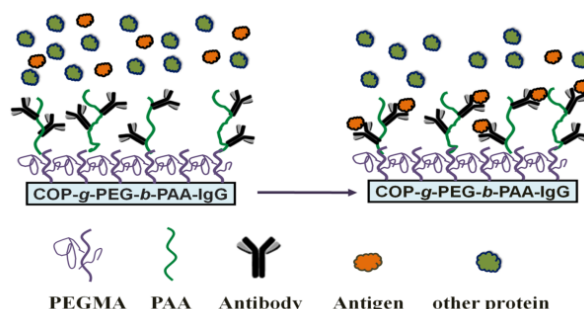
14. Fabricating a cycloolefin polymer immunoassay platform with a dual-function polymer brush via a surface-initiated photoiniferter-mediated polymerization strategy

Jiao Ma, Shifang Luan*, Lingjie Song, Jing Jin, Shuaishuai Yuan, Shunjie Yan, Huawei

Yang, Hengchong Shi, Jinghua Yin*

ACS APPL MATER INTER, 6(3), 1971-1978, 2014.

免疫分析是通过抗体与抗原的特异性识别作用，结合荧光，酶联等技术来选择性识别和测定可以作为抗体和抗原检测物质的微量分析法。由于利用生物大分子间的特异性作用，免疫分析具有灵敏度高，特异性强，重复性好，操作简便等优点，被广泛用于医学诊断，治疗，药物及环境监测等领域。然而，目前免疫试剂盒仍面临以下问题：由于非特异性蛋白吸附引起检测结果假阳性，以及抗体负载量小引起的灵敏度低。通常，研究者通过在表面接枝一层带有官能团的聚合物刷来提高抗体固定量，但是这样同时会导致非特异性蛋白在基底上吸附。显然，这一内在矛盾通过接枝单层聚合物刷难以解决。



ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 1971–1978

为了实现检测平台同时具有抗非特异性蛋白吸附以及抗体负载量大的特点，本文提出通过在表面接枝双功能层状高分子刷的研究方法（设计思路如上图）。即利用光引发-转移-终止活性聚合，首先在环状聚烯烃（COP）基底上引发接枝一层密集的甲基丙烯酸聚乙二醇酯（PEGMA）高分子刷，利用其良好的亲水性以及链柔顺性抑制非特异性蛋白吸附；利用活性聚合的再引发特点，在 PEGMA 底层再接枝聚合丙烯酸（PAA），通过接枝链上大量的羧基活性位点，实现抗体的高负载量。

免疫检测结果显示：相对物理吸附法，PAA 上层使抗体固定量提高了两倍；而且亲水性的 PEGMA 底层使抗体活性得到保持，同时使表面非特异性蛋白吸附降低约 70%，最终所构建检测平台具有良好的抗干扰能力。

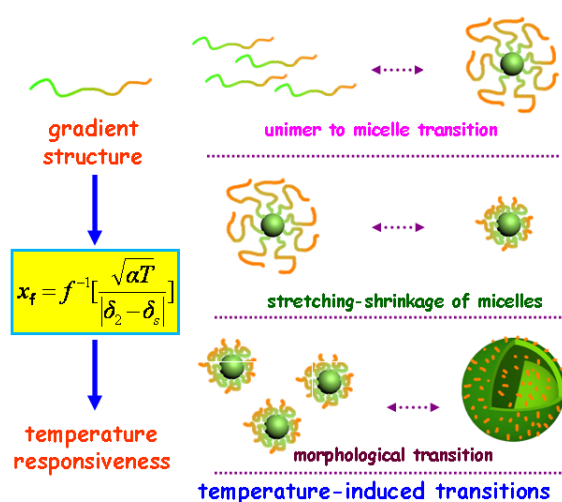
15. Gradient structure-induced temperature responsiveness in styrene/methyl methacrylate gradient copolymers micelles

Chao Zheng, Haiying Huang*, Tianbai He*

MACROMOL RAPID COMM, 35(3), 309-316, 2014.

温敏性胶束一般能够随着温度的轻微变化而发生明显的结构转变，在生物医用等领域具有重要应用价值。然而通常情况下由于溶剂组成与嵌段共聚物组成都是固定的，一般的嵌段共聚物胶束在室温下很难呈现出温敏性，温敏性胶束一般都局限在少数几种含有 LCST 组分的嵌段共聚物体系。

为了克服这一局限，本工作研究了梯度共聚物胶束体系的内禀温敏性。通过结合胶束的核-冠模型与共聚物链内的梯度结构，我们构建了梯度共聚物胶束的结构模型。通过模型分析，我们发现梯度共聚物胶束的界面不像嵌段共聚物胶束的界面那样是固定不变的，界面的位置和组成能够随着溶剂性质以及温度的变化而改变，说明梯度共聚物胶束比嵌段共聚物胶束对温度更加敏感。同时我们以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物为例，证实了在不同的溶剂组成下，温度的变化能够诱导梯度共聚物胶束发生（1）单聚体与胶束之间的转变；（2）胶束的伸展与收缩；（3）胶束的形貌转变（如图所示）。而相应的嵌段共聚物在同样的条件下并未体现出温敏性，因而我们认为这样的温敏行为是体系中的梯度结构所导致的。本研究工作揭示了梯度共聚物胶束体系的内禀温敏性，即任意组分或组成的梯度共聚物只要形成胶束都能呈现出某种形式的温敏行为，这将大大拓展我们对温敏性胶束的构建策略。



Macromolecular Rapid Communications, 35(3),309-316, 2014

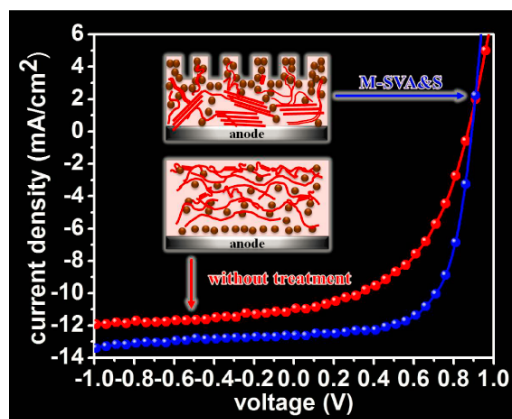
16. Improving the morphology of PCDTBT:PC70BM bulk heterojunction by mixed-solvent vapor-assisted imprinting: inhibiting intercalation, optimizing vertical phase separation, and enhancing photon absorption

Jiangang Liu, Qiuju Liang, Haiyang Wang, Mingguang Li, Yanchun Han*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang

J PHYS CHEM C, 118 (9), 4585-4595, 2014.

聚合物太阳能电池具有制备过程简单、成本低、重量轻、可制成柔性器件等突出优点，引起了人们的广泛关注。由于 PCDTBT 具有较深的 HOMO 能级，与富勒烯共混可为光伏器件提供较高的开路电压及优越的性能稳定性，因此 PCDTBT/富勒烯共混体异质结构是目前倍受关注和较为成功的组合。然而由于 PCDTBT 带隙宽度宽，在可见光区域光子吸收效率较低，不利于器件短路电流提高；其次，PCDTBT 与富勒烯可形成双分子穿插结构，抑制富勒烯形成连续相，不利于电荷转移态分离及电子传输；另外，共混体系中富勒烯分子表面能高于聚合物表面能，富勒烯倾向于富集在薄膜底端，不利于载流子传输及收集。

因此优化 PCDTBT/PC₇₀BM 体系光吸收行为及相分离行为将成为优化器件性能的关键。韩艳春巧妙的将混合蒸汽处理与虹吸法图案化有机薄膜相结合，优化了薄膜横向及垂直方向相分离结构，并有效的提高了光伏器件的光子吸收效率。混合蒸汽成分为二硫化碳及四氢呋喃（体积比为 1: 1）。其中，二硫化碳可溶胀 PCDTBT，促进聚合物分子运动；四氢呋喃可诱导富勒烯聚集成核，形成微晶；从而抑制了富勒烯分子与 PCDTBT 分子之间的双分子穿插行为，促进给受体发生相分离，在低富勒烯含量下形成纳米级互穿网络结构。另外，由于 PDMS 表面能较高，蒸汽诱导虹吸过程中在表面能的驱动下富勒烯分子将向薄膜表面富集；同时，混合蒸汽中四氢呋喃可促进富勒烯分子表面结晶成核，在两者的共同作用下形成了富勒烯表面富集的垂直相分离结构，优化了载流子收集效率。通过混合蒸汽诱导虹吸处理后，薄膜表面形成光栅结构，由于表面等离子共振效应，使得薄膜光子吸收效率增加，从而增大了器件短路电流。经处理后，PCDTBT/PC₇₀BM 体系光伏器件能量转换效率提高 1.5 倍，可由 4.67% 提高至 7.20%。



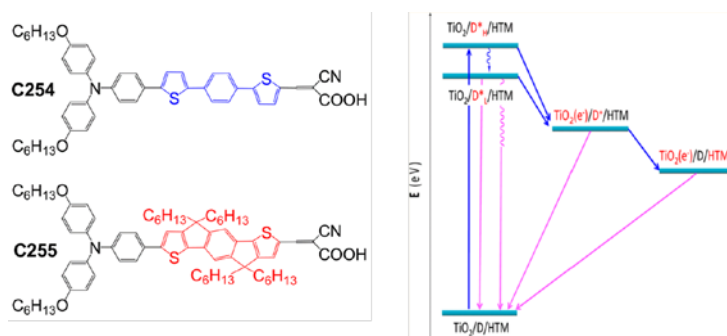
J PHYS CHEM C, 118 (9), 4585-4595, 2014

17. Rigidifying the pi-linker to enhance light absorption of organic dye-sensitized solar cells and influences on charge transfer dynamics

Zhaoyang Yao, Lin Yang, Yanchun Cai, Cancan Yan, Min Zhang, Ning Cai, Xiandui Dong, Peng Wang*

J PHYS CHEM C, 118(6), 2977-2986, 2014 .

光敏染料作为染料敏化太阳能电池的核心元件已成为该领域研究的热点。无金属有机染料分子以其原材料丰富和分子剪裁灵活的特点, 获得了广泛关注和研究。在有机 D- π -A 染料中, 除了给体和受体单元以外, π 共轭单元的电子和结构特性对染料分子的能级、光吸收以及二氧化钛/染料/电解质界面多通道电荷转移动力学都具有重要影响, 从而决定器件的最终性能。在本工作中, 王鹏课题组合成了两种三苯胺-氨基丙烯酸有机染料 C254 和 C255, 分别以 DTB 和更刚性的 IDT 单元为共轭单元, 分子结构如下图所示, 并系统的分析了结构变化对光吸收、以及飞秒到毫秒时间尺度的电荷转移动力学的影响。



J Phys. Chem. C, 118(6), 2977-2986, 2014

研究发现 π 单元的刚性化提高了 HOMO 能级, 减小了分子能隙, 红移了吸收光谱, 而减小空穴注入驱动力并没有影响到空穴注入效率。飞秒瞬态吸收测试表明, 这两个分子表现

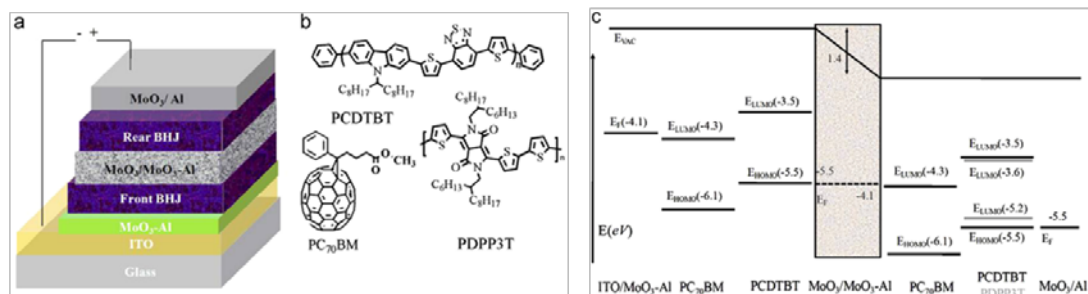
出类似的从高能激发态到二氧化钛的电子注入速率，但是相对于 C254，共轭单元刚性化的 C255 具有更低的从弛豫的低能激发态到二氧化钛的电子注入速率。IDT 单元的两个 sp³ 杂化碳原子所连接的四个己基侧链使得 C255 具有更大的分子尺寸，其在二氧化钛表面形成更致密的自组装分子层，减小了二氧化钛与电解质界面的电荷复合，提高了器件效率。

18. High-efficiency inverted tandem polymer solar cells with step-Al-doped MoO₃ interconnection layer

Jian Liu, Shuyan Shao, Gang Fang, Jiantai Wang, Bin Meng, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
SOL ENERG MAT SOL C, 120, 744-750, 2014.

近年来，随着光伏材料的不断开发和器件结构的不断优化，基于聚合物体异质结构的光伏电池能量转换效率已经超过 9%，这表明作为一种新型绿色能源技术聚合物太阳能电池距离商业化又迈进了一步。然而，由于聚合物半导体的迁移率较低，载流子在其中的扩散距离较短，这使得有机光伏器件中活性层的厚度受到限制，而较薄的活性层薄膜不能够实现入射太阳光子的完全利用，从而造成能量损失。解决这一问题的一种途径即通过叠层结构将两个或多个子电池连接在一起，拓宽吸收光谱，增加吸收效率，最终提高器件的能量转换效率。

在叠层电池中，中间电极的构造对电池最终的性能有很大的影响。在本文中，我们采用一种逐步对 MoO₃ 层进行 Al 掺杂的办法来构造中间连接层。该中间连接层具有很高的透光率，并且可以有效阻挡有机溶剂的渗透。同时，这种 MoO₃/MoO₃-Al 层具有功函数可调的特点，其中 MoO₃ 中被 Al 还原的部分功函数较低，作为中间电极的阴极界面层；而没有掺杂 Al 的 MoO₃ 功函数较高，用作中间电极的阳极界面层，能够满足电子和空穴在中间层进行有效复合的需要，实现开路电压的叠加。



Solar Energy Materials & Solar Cells 120, 744–750, 2014

通过理论模拟，我们得出制备叠层电池的子电池的最佳厚度。器件结果表明，当使用 20nm 的 MoO₃-Al/MoO₃ 中间连接层将 65nm 和 105nm 的两 PCDTBT:PC₇₀BM 活性层连接起来构成

倒置叠层聚合物太阳能电池，器件的性能达到 6.88%，等效外量子转化效率达到 80%，高于相同活性层厚度下的单结太阳能电池。我们进一步使用窄带隙的 PDPP3T 代替 PCDTBT 作为后子电池中的电子给体材料，进一步拓展叠层电池的吸收光谱，使其与太阳光谱更匹配。在前后子电池的厚度分别为 150nm 和 120nm 时器件性能达到最佳， $V_{OC}=1.53$ V， $J_{SC}=8.21$ mA/cm²，FF=58.2%，PCE=7.31%。这些结果表明 MoO₃/MoO₃-Al 层可以作为一种有效的中间连接层用于未来的高效叠层聚合物光伏电池研究中。

19. Design, synthesis, and optoelectronic properties of dendrimeric Pt(II) complexes and their ability to inhibit intermolecular interaction

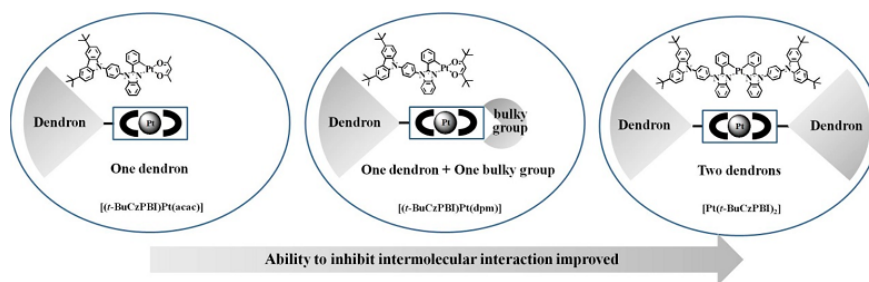
Hui Li, Jing Li, Junqiao Ding, Wei Yuan, Zilong Zhang, Luyi Zou, Xingdong Wang,

Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang

INORG CHEM, 53 (2), 810-821, 2014.

有机金属磷光铂(II)配合物是构成有机发光器件(OLED)的重要材料，也是近年来人们成功采用重原子方法改善和提高 OLED 发光量子产率的成果之一，已成为电致发光领域研究的前沿和重点研究内容。然而，由于铂(II)配合物的平面配位构型、16e 配位不饱和性及共轭、刚性配体间的 π - π 堆积作用，致使铂(II)配合物分子间相互作用很强，导致在高掺杂浓度或固态时易于形成聚集体或激基缔合物的发射和自淬灭的发生，带来诸如效率降低、发光颜色红移、光谱变宽和寿命变长等问题，降低铂(II)配合物的发光性能。

一种有效的改善办法是采用树枝状分子结构，利用大体积树枝的位点隔离和包封作用来抑制铂(II)配合物的分子间相互作用。前期的研究工作表明外围大体积、刚性树枝基团能够在一定程度上抑制分子间相互作用，提高铂(II)配合物发光效率。但是，由于平面四方配位构型铂(II)配合物分子本身立体性差、配位数少，刚性连接的树枝具有方向性，因而这些刚性连接的外围树枝基团未起到期望的隔离和包封作用，导致所制备的树枝状铂(II)配合物之间仍存在分子间相互作用。本文通过增加辅助配体端基位阻或采取均配配位构型，解决外围树枝包裹作用不完全的问题，进一步增强抑制分子间相互作用的能力，进而提高铂(II)配合物的发光效率。具体研究思路如下图所示：



Inorg. Chem., 53(2), 810-821, 2014

研究表明：由于增强了抑制分子间相互作用的能力，这些新型的树枝状铂(II)配合物的发光性能得到了显著的改善，包括提高的发光效率、未出现聚集体发射的 EL 光谱及缓慢的效率衰减。其中，铂(II)配合物(*t*-BuCzCzPBI)Pt(dpm)的最大发光效率达到 29.31 cd/A (EQE: 9.04%)。尽管均配铂(II)配合物的发光核发生严重的扭曲导致该类树枝状铂(II)配合物的发光性能较差，但仍表现出较强的抑制分子间相互作用的能力。以上研究结果表明这样的分子设计策略是成功可行的，为获得高效铂(II)配合物发光材料提供一条新的途径。

20. Phosphinimino-amino magnesium complexes: synthesis and catalysis of heteroselective ROP of *rac*-Lactide

Hongyan Xie, Zehuai Mou, Bo Liu, Ping Li, Weifeng Rong, Shihui Li, Dongmei Cui*

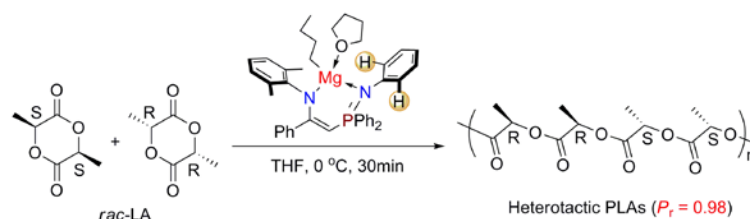
ORGANOMETALLICS, 33 (3), 722-730, 2014.

迈入 21 世纪，人类社会面临了白色污染、资源枯竭和能源匮乏等问题。聚乳酸 (PLA) 材料因其具有生物可降解性和生物相容性的特点，被广泛应用于农业、纺织、包装和医药等领域，成为了 21 世纪最有希望的“绿色材料”及生物医用材料。

聚乳酸材料的物理和机械性能以及降解性能与聚合物链的构型有密切关系，如聚乳酸材料的结晶行为、熔点和力学性能等。丙交酯配位开环聚合可以得到分子量可控，低分子量分布，且具有立体选择性的聚乳酸。因此，在过去十几年中，许多科学家一直致力于寻找能高活性、高选择性催化 *rac*-丙交酯开环聚合的金属催化剂。但是，金属镁配合物高杂同选择性催化 *rac*-丙交酯开环聚合的报道却并不多。Chisholm 课题组在 2002 年发现， β -双亚胺镁配合物能高效高选择性催化 *rac*-丙交酯开环聚合，得到高杂同聚乳酸 ($P_r = 0.90$)。将 β -双亚胺主体结构中的碳原子用更“大”更“软”的磷原子取代就可以得到双膦亚胺甲烷 (BPI) 或者胺基膦亚胺 (PIA) 配体，配体的空间位阻增加，中心金属的电子密度降低。

我们合成了一系列胺基膦亚胺镁单烷基配合物，并对其进行了单晶结构表征。所有镁配合物在四氢呋喃中均能高活性催化 *rac*-丙交酯开环聚合。配体上吸电子取代基 (CF_3) 会降

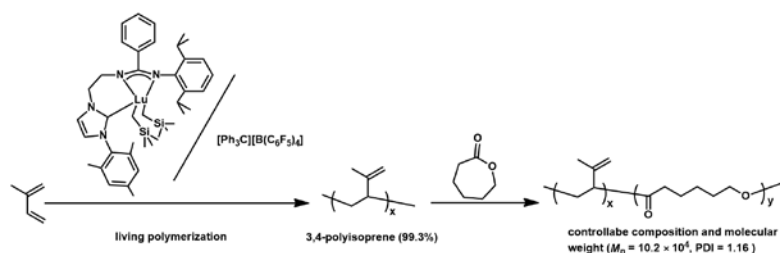
低配合物的催化活性。同时，随着配体上取代基从 *i*Pr 变为 H，杂同选择性从 0.67 增大到 0.92，这说明在该催化体系中，杂同选择性随着空间位阻的减小而增大。当聚合温度降低至 0°C 时，聚合反应的杂同选择性最高到达了 0.98，这是目前文献报道的有机镁催化剂催化丙交酯开环聚合所得到的最高杂同选择性。我们还对该体系催化丙交酯开环聚合的动力学进行了研究，得到了动力学方程： $-d[\text{LA}]/dt = 3.78 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{LA}][\text{Mg}]$ 。



21. Highly 3,4-selective living polymerization of isoprene and copolymerization with epsilon-caprolactone by an amidino n-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) complex
Changuang Yao, Dongtao Liu, Ping Li, Chunji Wu, Shihui Li, Bo Liu, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 33 (3), 684-691, 2014.

3,4-聚异戊二烯具有优异的抗湿滑性能、低滚动阻力和耐磨耗性能，它是高性能橡胶的一种重要组分。然而，天然橡胶只包含顺-1,4 结构的三叶胶和反-1,4 结构的杜仲胶，3,4-聚异戊二烯必须通过人工合成的方法才能得到。到目前为止，能够催化异戊二烯高 3,4-选择性聚合的体系并不多，活性聚合体系更少。另一方面，两嵌段共聚物被广泛用作共混时的增溶剂。活性阴离子聚合是制备极性-非极性两嵌段共聚物最为有效的办法。然而，阴离子聚合很难获得高选择性的非极性单体聚合物，而且在与内酯共聚时容易发生烷基劈裂和酯交换。配位聚合能够弥补这方面的不足，但在极性单体共聚时催化剂（特别是前过渡金属催化剂）容易中毒，因此用配位聚合的方法来制备极性-非极性两嵌段共聚的例子并不多。

为此，我们设计合成了一类新的稀土金属配合物—脒基官能化氮杂环卡宾配体支持的镧双烷基配合物，发现其在等摩尔量有机硼盐的作用下，能够催化异戊二烯高活性高 3,4-选择性（99.3%）活性聚合。该催化体系可以通过控制投料比来获得不同分子量的聚合物；而且，该催化剂对温度有很好的耐受性，在 0°C 到 80°C 温度范围内，聚合物的 3,4-选择性几乎不受影响。更为重要的是，该活性体系在催化异戊二烯聚合之后，继续加入己内酯单体，能够制备聚异戊二烯-聚己内酯两亲性两嵌段共聚物。能够通过简单地控制投料比来制备不同链长的两嵌段共聚物。随着聚己内酯链段长度的增加，聚合物的亲水性显著提高。



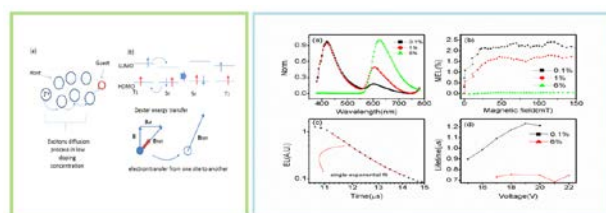
22. Magnetic field effects on electroluminescence in phosphorescence organic light emitting diodes

Kai Xu, Dezhi Yang, Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

ORG ELECTRON, 15(2), 590-594, 2014 .

不含铁磁层的有机电致发光器件 (OLED) 在磁场下也有其特殊的响应, 室温下较低的磁场 (<200mT) 就能明显的改变器件的电流、亮度等特性。磁场下 OLED 的响应因其特殊性受到了广泛的关注, 目前对于 OLED 在磁场下的响应机理主要有极化子对模型和激子模型。极化子对模型认为磁场影响了器件载流子传输过程中极化子对形成的概率, 从而对器件的电流、亮度产生影响, 而在激子模型中则认为磁场影响了单线态生成的浓度从而引起了器件电流、亮度的变化。磷光材料由于含有 Ir 等重金属元素, 自旋轨道耦合强, 导致外磁场对其分子内磁场几乎没有影响, 所以将磷光掺杂器件作为对比可以深入研究磁场响应机理与 OLED 器件工作机理。

本文研究了在磷光掺杂器件中不同主客体三线态能级差和不同掺杂浓度下器件在磁场下的亮度响应, 并对其不同的响应曲线提出了合理的解释。研究表明: 磷光材料掺杂浓度越高器件电致发光随磁场的变化 (MEL) 越小, 在全磷光发光时器件 MEL 基本为零, 这是由于磁场下主体三线态寿命增强, 从而使由主体向客体传递的三线态增加引起的, 进一步的寿命测试也佐证了这一观点; 另外磁场还会引起 MEL 出现线型增加的曲线, 这主要来源于磁场下主客体间能量传递速率增加引起的, 从主客体不同能级差的磷光掺杂器件的 MEL 变化中可以得到这一结论。一般磷光器件的 MEL 会受到这两种影响的同时作用, 从而表现出不同的曲线线型。



ORG ELECTRON, 15(2), 590-594, 2014

23. Cooperative effects of solvent and polymer acceptor co-additives in P3HT:PDI solar cells:

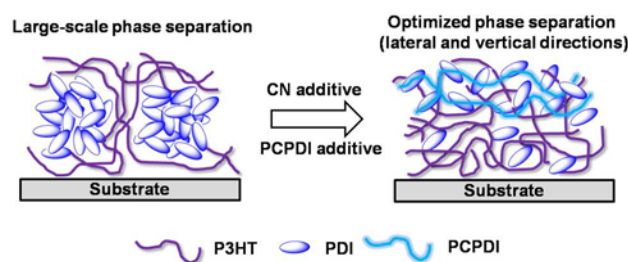
Simultaneous optimization in lateral and vertical phase separation

Mingguang Li, Lei Wang, Jiangan Liu, Ke Zhou, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanhou Geng, Yanchun Han*

PHYS CHEM CHEM PHYS, 16 (10), 4528-4537, 2014.

花二酰亚胺及其衍生物 (PDI) 是一类具有优异电学特性的非富勒烯受体材料。与传统的富勒烯类受体材料相比, PDI 类的材料通常表现出较强的摩尔吸收系数、光化学稳定性以及沿着 π - π 堆积方向上较高的电子迁移率。目前, 通过设计合成得到的各种 PDI 类受体材料已经取得了与富勒烯体系相当的器件效率。然而, 传统的 PDI 类材料往往具有较强的结晶性, 因此基于 PDI 体系的有机共混薄膜往往会产生大尺寸的分相形貌, 从而在 PDI 相形成稳定的分子间态, 进而抑制激子的分离。此外, 在垂直方向较差的电子迁移率往往导致严重的非成对复合, 因而降低了电荷传输效率。

为了有效调节基于 PDI 非富勒烯体系的分相形貌, 我们采用双添加剂的方法优化聚噻吩/乙基丙基取代的花二酰亚胺(P3HT/EP-PDI)体系的薄膜形态, 改善器件性能。首先选择常见的溶剂添加剂氯萘 (CN) 来调节横向给受体的纳米尺度分相形貌。通过引入 0.75vol% 的氯萘添加剂, EP-PDI 的结晶尺寸由微米级的聚集尺寸降低到纳米尺寸。与此同时, P3HT 的晶体尺寸也明显降低。改善后的薄膜分相形貌促进了电荷的分离, 使短路电流 (J_{sc}) 提高了 5 倍。之后向体系中引入一种高分子受体材料花二酰亚胺与咪唑的交替共聚物 (PCPDI) 作为固体添加剂进一步调节薄膜的垂直分相形貌并构建更为平衡的载流子传输通道。引入 PCPDI 后, EP-PDI 有效地被 PCPDI 诱导至薄膜上表面。同时, P3HT 的结晶性明显受到了抑制。通过引入第三组分实现了 PDI 体系的开路电压 (V_{oc}) 得到成倍提高。双添加剂的方法 (CN 和 PCPDI) 使薄膜的横向和垂直分相形貌同时得到了改善, 最终实现了开路电压 (V_{oc}) 与短路电流 (J_{sc}) 的同步改善。



Phys Chem Chem Phys, 16 (10), 4528-4537, 2014

双添加剂调节了溶剂分子与给受体分子、第三组分与给受体分子的相互作用，实现了薄膜相分离结构（包括横向和垂直方向）的有效调控，同时改善了 PDI 体系的光伏性能，建立起了基于 PDI 非富勒烯体系的薄膜形态与器件性能的直接联系。通过简单的物理手段我们可以实现非富勒烯体系光伏电池开路电压 (V_{OC}) 与短路电流 (J_{SC}) 的同步提高。

24. Ordered fibrillar morphology of donor-acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: Insight into photophysics and mechanism

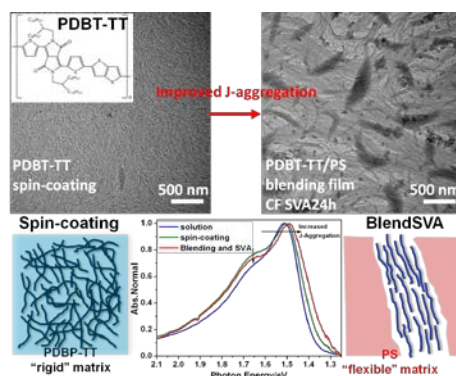
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han

PHYS CHEM CHEM PHYS, 16 (4), 1441-1450, 2014.

给体-受体材料由于分子内和分子间强烈的给体-受体电子相互作用使得其共轭性相对传统的聚噻吩类共轭聚合物得到显著提高，强烈的链内共轭作用使得分子聚集状态体现能量更加稳定的 J-聚集形式，有利于分子有序性和薄膜结晶性的提高，具有十分优异的电荷传输性能。但是此类分子的强刚性也带来了在溶液中链缠结严重和分子尺寸大运动受限等问题，使得在非热处理条件下溶液成膜形貌的有序性难以提升。为此，在本工作中我们采用了溶剂蒸汽退火，与柔性聚合物共混以及二者结合的方法，通过调节给体-受体聚合物如 PDBT-TT 的部分溶解状态来提高薄膜中的分子有序性。

首先，从形貌角度，经过氯仿溶剂蒸汽退火的纯相薄膜中纤维形貌得到改善同时取向程度得到提高，但是存在大量晶区碰撞；与 PS13.7k(1/10, w/w)共混后的旋涂薄膜出现了由平行排列的 10 nm 左右宽度纤维组成的束状多级有序结构，并表现出较好的取向性。共混薄膜在经过溶剂蒸汽退火后，束状结构内部的纤维排列的有序程度进一步增加，同时界面更加清晰，说明蒸汽退火的共混薄膜具有最高的形貌有序性。通过 UV-Vis 吸收光谱和 PL 发射光谱，薄膜形貌有序程度的提高对映光物理性质的改善，如红移的光谱吸收峰和荧光发射峰，更大的 Davydov 裂分值以及更多比例的 J-聚集，说明形貌的有序性的提高源于分子 J-聚集强度和含量的提高。通过 Raman 光谱发现，溶剂蒸汽环境或共混单独作用会使分子构象倾向 coil，有利于分子的解缠结和进一步有序重排，也说明 PS13.7k 具有“固体溶剂”的特性。Raman 光谱显示蒸汽退火的共混薄膜的分子平面性相对其余后处理薄膜更高，同时 XRD 结果表明其保持很高的结晶性，说明共混和蒸汽环境的协同作用促进了多级有序形貌和高分子聚集有序性的形成。这归结于 PS13.7k 和 PDBT-TT 相分离形成的分散首先空间为分子有序重构提供了柔性模板，促进刚性链

运动的同时抑制分子链的再次缠结，而溶剂蒸汽则通过调整分子构象和改善分子链运动进一步促进分子的有序重排，使分子链沿着热力学更稳定的方式堆砌，即在诱导分子链有序取向堆砌的同时使分子链的 J-聚集强度和含量均得到显著提升。这样，我们得到了一种温和有效的改善给体-受体聚合物聚集有序程度的方法，对此类分子形貌调控具有指导意义。

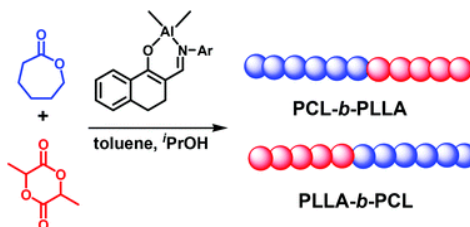


25. Living ring-opening homo- and copolymerisation of epsilon-caprolactone and L-lactide by cyclic beta-ketiminato aluminium complexes

Yan Liu, Wei-Shi Dong, Jing-Yu Liu*, Yue-Sheng Li

DALTON T, 43 (5), 2244-2251, 2014.

脂肪族聚酯，作为环境友好型生物可降解材料得到了广泛的关注。其中又以聚丙交酯和聚己内酯的研究最多。目前制备高分子量的聚丙交酯、聚己内酯的方法，主要是以金属配合物为催化剂，按照配位插入机理进行开环聚合。又因为这两种聚合物的一些关键物理特性相差很大并相互补充，而通过合成二者的嵌段共聚物，有望获得到比其均聚物性能更优异的高分子材料。因此，寻找高效的金属配合物作为己内酯、丙交酯均聚及二者共聚的催化剂，成为当前研究工作的重点之一。在我们组对于 β -二酮单亚胺类铝配合物的研究基础上，为进一步探索电子效应和位阻效应对催化剂活性的影响，成功合成出了一系列 β -二酮单亚胺类铝配合物， $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{O}[\text{ArN}=\text{CHC}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_4)]\}$ (**C1**, Ar = 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; **C2**, Ar = C_6H_5 ; **C3**, Ar = C_6F_5)。



通过 ^1H 和 ^{13}C NMR 以及元素分析验证了所得配合物的结构，另外利用 X-射线单晶衍射进一步确定了配合物 **C1-3** 的结构。结构分析表明，这些配合物以铝为中心呈四面体构型。在异

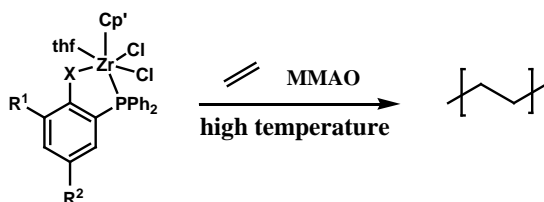
丙醇的活化下，这些配合物能在高温(80 °C)高效可控催化 ϵ -己内酯(ϵ -CL)和 L-丙交酯(L-LA)的开环聚合。其中 **C1**/PrOH 体系在优化的条件下对 ϵ -CL 聚合表现出极好的催化性能。分子量随转化率线性增加，分子量分布基本保持在 1.1 左右。这些结果表明，**C1**/PrOH 以活性聚合方式催化 ϵ -CL 开环聚合。而含有五氟苯基的铝配合物 **C3**，对丙交酯聚合表现出极好的活性，仅 4 小时就能使单体转换率几乎达到 100%，是目前催化效率最高的希夫碱配位的铝催化剂。以金属配合物 **C1** 为催化剂，利用其活性聚合特性，通过顺序加料法，依次加入己内酯、丙交酯单体，制备出聚己内酯-*b*-聚丙交酯二元嵌段共聚物(PCL-*b*-PLA)。另外，**C3** 能够通过顺序加料法首先制备出含丙交酯链末端的大分子引发剂，再引发己内酯单体开环聚合，从而得到聚丙交酯-*b*-聚己内酯二元嵌段共聚物(PLA-*b*-PCL)。该催化体系是目前少有的能高效催化得到 PLA-*b*-PCL 的例子，这在己内酯/丙交酯共聚领域有着积极的意义。

26. Synthesis and characterization of phosphine(thio)phenolate-based half-zirconocenes and their application in ethylene (co-)polymerization

Xiao-Yan Tang, Ying-Yun Long, Yong-Xia Wang, Jing-Yu Liu, Yue-Sheng Li

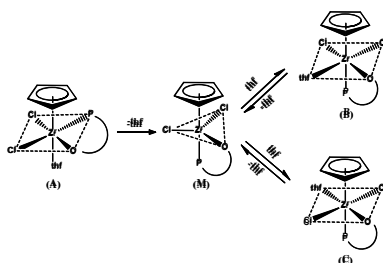
DALTON T, 43 (1), 222-230, 2014.

单茂型第 4 族配合物作为烯烃聚合催化剂有着优良的特性，因此在金属有机催化领域和高分子化学领域都引起了人们的广泛关注。而近期的研究表明在配体中引入软给电子体，如 P 和 S 原子，能够有效的稳定活性中心。我们组曾报道了一系列含酚-膦配体的单茂钛配合物，能高效催化乙烯与降冰片烯的共聚合，得到高降冰片烯插入率与高分子量的共聚物。为了提高配合物的催化效率和热稳定性，我们合成了一系列含(硫)酚-膦配体的单茂钛配合物， $\text{Cp}'\text{Zr}(\text{thf})\text{Cl}_2[\text{X}-2-\text{R}^1-4-\text{R}^2-6-(\text{PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$, **2a**: X = O, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **2b**: X = O, $\text{R}^1 = \text{'Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **2c**: X = O, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{'Bu}$; **2d**: X = O, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **2e**: X = S, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$, **3b**: X = O, $\text{R}^1 = \text{'Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **3c**: X = O, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{'Bu}$; **3d**: X = O, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **3e**: X = S, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$)。



通过 ^1H , ^{31}P 和 ^{13}C NMR 以及元素分析验证了所得配合物的结构，另外利用 X-射线单晶

衍射进一步确定了配合物 **2a-b** 和 **2d-e** 的结构。结构分析表明这些配合物以锆为中心呈八面体构型。通过变温 ^{31}P NMR 谱图发现, 环戊二烯基取代的配合物 **3b-d** 存在异构体交换过程(如下图)。以配合物 **3c** 为例, 我们利用密度泛函理论(DFT)计算表明, 它拥有三种能稳定存在的异构体, 这与实验结果一致。在改性的甲基铝氧烷(MMAO)活化下, 这些配合物可在高温(75~100°C)高效催化乙烯聚合。当 $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$ 时, 能够催化得到高分子量的聚乙烯($M_w > 400\ 000$); 当 $\text{Cp}' = \text{Cp}$ 时, 则能高活性催化乙烯聚合, 催化活性可达 $17580\ \text{kg/molZr}\cdot\text{h}$ 。这可能是因为大位阻的五甲基环戊二烯基不仅抑制了乙烯的配位, 也抑制的链转移反应, 从而降低了活性但提高了分子量。这是目前少有的在高温条件下仍能高活性催化乙烯聚合, 得到高分子量聚乙烯的成功例子, 因此具有很好的应用前景。



27. Caged peptides to control enzymatic activity within hydrogel scaffolds

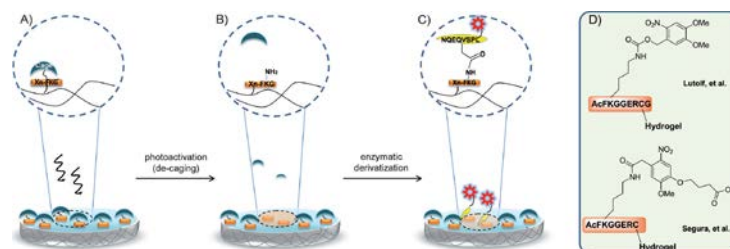
Yuan Lin*, Qian Wang*

CHEMBIOCHEM, 15(6), 787-788, 2014

开发三维动态有序的新型生物材料是现代材料化学领域非常具有挑战性的一个研究方向。尤其对于组织工程的生物材料而言, 如何调控生物信息分子在材料中的三维分布以及如何增加生物材料的动态可响应性是其成功应用的关键。一般而言, 细胞在体内的微环境主要由细胞外基质 (Extracellular Matrix, ECM) 蛋白及其它由细胞分泌到细胞外基质中的生物大分子所构成, 这些生物大分子构成复杂的网架结构, 支持并连接细胞, 并且调节组织构建及细胞的一系列生理活动。而细胞外基质的结构特点包括: 其骨架蛋白 (如collagen, laminin) 构成体系化结构的水溶胶 (hierarchy), 具有大小合适的孔隙分布, 生物化学信号和生物物理信号常常呈三维有序排列。

最近, 多光子刻蚀 (multiphoton lithography) 技术与化学方法相结合被用来在水凝胶三维体系中构建新型生物材料。然而, 受到蛋白分子的稳定性和活性的限制, 导致多光子刻蚀技术在三维空间构筑对细胞具有响应性的生物材料还具有很大的挑战性。为了解决这个问题, 温和且对蛋白质具有特异性修饰的酶催化反应技术得到广泛的关注。如图所示, 首先将修饰有可

通过光照解保护的多肽（AcFKGGERC）混入到水凝胶当中，然后经过可控的定点光照使其解保护，接下来利用酶催化反应将另一段多肽（NQEQVSPL）连接到（AcFKGGERC）上。通过基因修饰或化学修饰，可将多种官能团与NQEQVSPL作用，从而赋予水凝胶更多的性能。



ChemBioChem 2014, 15, 787–788

这种基于酶催化反应的方法不仅很好的保持了蛋白质的性质，同时进一步推进了三维动态有序新型生物材料的开发，该方法将在未来的生物领域得到广泛的应用。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

NO. PSLAB183-PS2014-01

报告题目：基于可再生资源高分子的催化合成

报告人：张越涛 教授

报告人单位：吉林大学

报告时间：2014年3月12日（星期三）上午9:00

报告内容：张越涛教授先后在国际重要化学期刊发表学术论文 40 余篇。主要从事茂金属化合物的合成与催化、有机硅化合物的合成与催化、FLPs(Frustrated Lewis Pairs)以及氮杂环卡宾（NHC）催化高分子合成、生物质降解与可再生能源等方面的研究。取得了一系列重要的研究成果。现已发表 SCI 收录论文 43 篇，（其中第一作者 17 篇。包括：J. Am. Chem. Soc. 4 篇；Angew. Chem. Int. Ed. 2 篇；Chem. Eur. J. 1 篇；Macromolecules 2 篇；Organometallics 3 篇等）。发表论文被他引 623 次。

