

徐宇曦——未来三年研究计划

研究背景和总体目标：自从斯陶丁格在 1920 年代提出高分子的概念，在近一百年高分子科学取得了巨大的进展，高分子材料深刻的影响着我们的日常生活。不管是天然高分子还是合成高分子，传统高分子学科里讨论的高分子都是一维线状结构，这种一维结构导致了高分子链的柔顺性和功能上的多样性以及应用上的巨大成功，然而有没有可能高分子可以拓展到二维结构？近三四年来，二维高分子逐渐开始引起学界的思考和研究兴趣，普遍认为二维高分子应该具备如下特征^[1-3]：（1）平面片状结构；（2）重复单元的周期性或结构的有序性；（3）具有重复单元分子或原子的厚度（单层性）；（4）力学强以满足自支撑性。正如传统一维高分子一样，研究者们期待二维高分子的独特平面结构会带来新的物理、化学性质和广泛的应用，比如说二维高分子平面内可以形成精确形状和尺寸的有序均一的微米或纳米孔从而可以极大增加其比表面积和降低其密度，这些特点可以使得二维高分子在膜材料、纳米器件、传感催化、光电子学、生物医用材料、气体分离等应用方面展示出巨大的潜力^[1-3]。然而，关于二维高分子的研究才刚刚开始，在基础和应用研究方面二维高分子都是一个充满机遇和挑战的全新领域。

苏黎世联邦理工学院 A. D. Schluter 教授和多伦多大学 Ian Manners 教授两位著名高分子学者是二维高分子的积极推动者，他们提出石墨烯是一种天然二维高分子，但是石墨烯的 bottom-up（自下而上）合成基本都是通过高温的化学气相沉积法，这种方法不能调节分子结构，而调控分子结构正是一维线性高分子所取得巨大成功的基础。因此，理性设计合成新结构的二维高分子是基础和应用研究的首要前提，也是目前研究的重要挑战。当前合成二维高分子主要采用“自下而上”和“自上而下”的两大类方法。苏黎世联邦理工学院 A. D. Schluter 教授在这方面做出了开拓性的工作。他们于 2011 年在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上首次报道利用 Langmuir-Blodgett 方法在水/空气界面制备了单层的二维配位聚合物^[4]。这个方法将六齿三联吡啶分子配体的氯仿溶液滴加到含二价铁离子 Fe(II) 的水溶液表面形成单分子膜，在压缩到 10 mN/m 的时候，三联吡啶分子配体和 Fe²⁺ 的配位反应在整个二维平面发生导致聚合生成二维配位聚合物并被转移到各种基底上。原子力显微镜确认了片层厚度为 1.3 nm 与单分子层厚度一致，透射电镜显示该二维配位聚合物是力学强的能在微栅基底的 20×20 μm² 的孔洞上自支撑。光学显微镜显示最大的二维配位聚合物尺寸可超过 500×500 μm²。他们进一步扩展通过结合三齿三联吡啶分子配体和多种金属离子如 Fe(II), Co(II/III), Zn(II), 和

Pb(II)采用同样的方法并用各种表征技术确认可以合成一系列的二维配位聚合物^[5]。有意思的是，他们利用原子力显微镜压痕（indentation）实验测出了二维配位聚合物的平面弹性模量与石墨烯相当并通过逐层沉积技术（layer-by-layer）在厘米尺度的基板上制备了二维配位聚合物的多层组装体。在此基础上，他们先合成了六齿三联吡啶和 Zn(II)的二维配位聚合物并将其转移到基板上，然后将非图案化和图案化的二维配位聚合物浸入到 Fe(II)的水溶液当中进行金属离子置换分别得到了双元金属离子配位的无序和嵌段二维共聚物^[6]。

与此同时，A. D. Schluter 教授于 2012 年在 Nat. Chem.上首次报道合成了二维共价高分子^[7]。他们利用含光反应活性的二乙炔基蒽基团的三重对称的刚性大环单体，该单体可以在二维空间有序堆积形成层状单晶，通过紫外光照发生[4+2]环加成反应，二乙炔基蒽基团在二维空间相互交联生成二维高分子，该二维高分子可以通过液相剥离出来。AFM 分析剥离出来的片层具有单分子层厚（2.5 nm）和 1-2 μm 的尺寸。透射电镜和选区电子衍射表面该二维高分子具有高度的结构有序性。为了延展二维共价高分子的尺寸，A. D. Schluter 教授和美国内华达大学 T. K. Benjamin 教授同时在 Nat. Chem.上报道利用含蒽基团的三重对称单体和[4+4]光环化反应合成了二维高分子单晶，并通过液相剥离获得了十几微米的单分子层厚的二维高分子^[8,9]。他们之后合成具有相似结构的两亲分子利用水/空气界面作为单体二维堆积和聚合的界面制备了大尺寸的二维高分子^[10,11]。这些结果都是二维高分子化学的重要进展，在表面镀膜、分子电子学等方面有着重要的潜在应用。

世界上其他一些学者也做出了突出的工作，如日本东京大学 Nishihara 教授于 2013 年采用相似的水/空气界面方法制备了双二硫烯和 Ni(II)的二维配位聚合物^[12]，不同的是他们不需要通过 LB 膜的压力可以直接在外界压力条件下获得二维大分子，使得制备过程进一步简化。AFM 结果表明该二维高分子具有单分子层的厚度（0.6 nm）和十几个平方微米的尺寸，更重要的是他们利用 STM 对二维高分子进行了表征确定了大分子内部的六方排列和结构的有序性。因此该合成的二维高分子具有高度的电子离域结构并展示出可逆的氧化还原活性。康奈尔大学 Dichtel 教授于 2011 年在单层石墨烯上通过溶剂热的方法成长二维共价有机框架得到了 20-200 nm 的薄膜^[13]；他们同时也采用液相超声剥离方法得到了少数几层的二维共价有机框架，但是目前都得不到单分子层厚的二维共价高分子^[14]。

尽管一些科学家在二维高分子领域做出了重要的探索，但是因为这一领域的研究才刚刚开始还存在着如下一些重要的科学问题亟待解决：（1）二维高分子

- 的高效合成存在巨大挑战；（2）二维高分子的独特物理、化学性质依然不明；
- （3）二维高分子的有序可控自组装和其他构筑单元的共组装的规律有待探明；
- （4）基于二维高分子的新型功能材料及其独特应用有待发掘。

本项目拟针对上述重要问题和挑战系统深入的开展数种二维高分子的基础和应用研究，本项目将开发高效合成可溶液加工的二维高分子的新方法、阐明二维高分子的结构与物化性质的关联性、可控制备二维高分子的组装功能材料并实现其性能的最优化，推动二维高分子这个新领域在世界范围的发展，建立个人在世界范围内的研究特色和影响力，为增加我国在二维高分子研究的影响力贡献力量。

研究内容和工作方式：本项目拟对石墨型氮化碳聚合物、含三嗪环聚合物和共价有机框架三种功能二维高分子进行探索。

（一）二维高分子的高效制备

（a）石墨型氮化碳聚合物

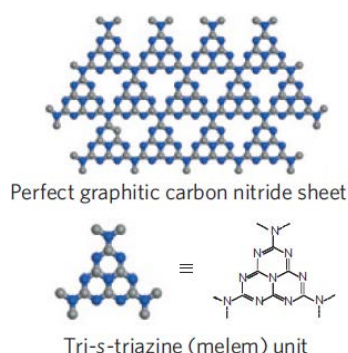


图 1：石墨烯氮化碳聚合物的分子结构

石墨型氮化碳聚合物在光催化、电催化和光电转化领域具有重要的应用前景，通常是通过三聚氰胺热缩聚形成的二维高分子，但是利用该方法得到的产物是类似石墨的层状堆积粉末^[15]。之前研究者们通过各种液相剥离的方法获得了少数几层的氮化碳聚合物且尺寸都在微米以下，但是迄今为止还没有高产率获得单原子层厚的大尺寸的二维高分子的简便方法^[15]。由于石墨烯氮化碳聚合物含有丰富的N原子，拟利用独特的非氧化性超酸三氟甲磺酸（绝大多数超酸都具有强氧化性）对其进行质子化促进其剥离。由于三氟甲磺酸具有极强的酸性即质子化能力并且不具有强氧化性，所以可以预期这个方法将高效的促进石墨型氮化碳聚合物的单层剥离并且不破坏其本身的结构和尺寸。我们的初步研究已经发现高浓度的石墨烯氮化碳聚合物在超酸中可快速剥离并形成均一的凝胶，证实了该方法的可行性。

（b）含三嗪环聚合物

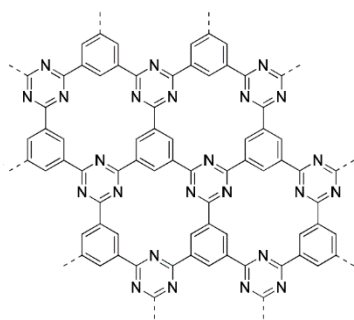


图 2：由三乙腈基苯聚合的含三嗪环聚合物的分子结构

含三嗪环聚合物在气体吸附分离以及纳米光电器件中具有重要的应用前景，目前主要是通过熔融 ZnCl_2 高温催化乙腈基团环化聚合的方法获得类石墨层状堆积粉末状产物^[16]，然而到目前为止没有研究报道尝试单层三嗪环聚合物的制备。因此，一方面，跟石墨型氮化碳聚合物类似，拟利用三氟甲磺酸对含三嗪环聚合物进行质子化促进其有效剥离；另一方面，有文献报道三氟甲磺酸可以催化乙腈基团环化聚合^[17]，拟通过将单体直接加入到三氟甲磺酸中同步发生聚合和质子化反应获得单层三嗪环聚合物。

(c) 共价有机框架

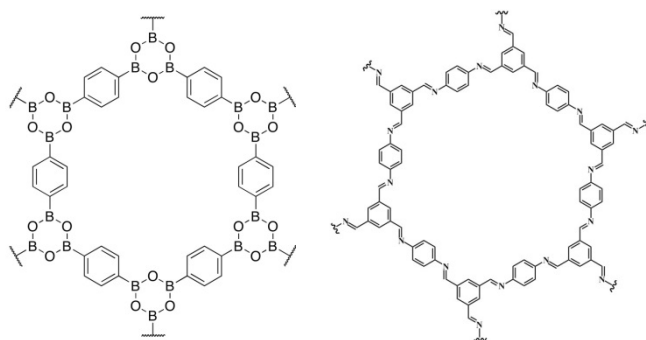


图 3：基于 B-O 键和 C=N 键的两类共价有机框架的分子结构

共价有机框架在气体吸附分离、催化、能源存储和转化方面具有重要的应用前景^[16]。如上文所说，目前高效制备单层共价有机框架仍然是个巨大挑战。因此，一方面，拟利用三氟甲磺酸对含氮的共价有机框架进行质子化促进其剥离；另一方面，拟在合成共价有机框架的过程中加入稳定分子如茈丁酸或者表面活性剂，避免单层有机共价框架在聚合的过程中发生堆积。

利用元素分析和各种显微镜及光谱技术对上述制备的二维高分子进行结构和形貌表征。

(二) 二维高分子的化学修饰/功能化

拟通过化学共价反应(环加成反应, Click 反应, 重氮盐反应等)和非共价作用(π - π 相互作用, 氢键作用或静电作用等)在上述几种二维高分子表面修饰各种功能基团(如亲水或疏水基团、超分子识别组装功能基团、 π 共轭电子给/受体等)控制二维高分子在各种溶液体系中的稳定分散和拓展其组装复合和功能应用, 实现各种功能基团在二维高分子上的可控修饰位点、数目和多样性, 并探索对称或非对称以及可逆的化学修饰, 研究修饰基团对二维高分子的结构和性质的影响。

(三) 二维高分子的溶液行为

以高分子物理为基础, 深入探究上述几种二维高分子及其功能化衍生物在溶液中的各种分子性质, 如二维高分子在水相和有机相中的分散性和稳定性, 溶剂化二维高分子的分子微观构象及柔顺性, 溶液的粘度、流变和依数性与二维高分子的结构和尺寸的关系, 功能化二维高分子的两亲性和液晶态等, 揭示二维高分子的分子结构与溶液性质的一般规律, 并总结其与一维线性高分子在溶液性质上的异同点, 为二维高分子的加工组装与复合提供理论基础。

(四) 二维高分子的组装复合

一方面, 利用 Langmuir-Blodgett、Layer-by-Layer, spin-coating 和抽滤诱导等组装方法可控制备上述二维高分子的单层或多层异质结薄膜器件和自支撑柔性薄膜材料, 研究其基本的电子输运、光电响应、电化学活性等物理、化学性能, 建立二维高分子的分子结构与物化性能之间的关系; 另一方面, 在二维高分子表面可控生长或组装无机纳米粒子、有机共轭分子及其纳米晶、生物功能分子等功能基元, 同时将二维高分子与一维高分子进行组装复合, 深入理解二维高分子与其他复合组装单元的相互作用和组装机理, 精确调控复合组装单元的结构及其与二维高分子之间的界面特性, 得到在分子或是纳米尺度上均一高效复合的功能组装材料, 研究复合组装体的基本物理、化学性能, 如光电转换、电催化、生物相容性和刺激响应性等。

(五) 二维高分子功能材料的应用探索

在二维高分子的分子结构—组装复合—性质功能的研究基础上, 探索上述几种二维高分子功能材料在光电子器件、气体分离、催化、能源存储器件、生物医学、工程材料等方面的应用, 例如: 制备二维高分子自组装薄膜用于大面积晶体管、光探测器和气体选择性分离; 将二维高分子用作电子受体与聚噻吩等复合用于有机太阳能电池; 将二维高分子与 π 共轭电子给/受体的组装体用于非线性光学器件; 将二维高分子及其与纳米金属、半导体或碳纳米材料的复合物用于光解水和氧气还原催化剂; 将二维高分子与碳纳米材料的组装复合物用于超级电容

器和锂有机电池的电极材料；将二维高分子用于荧光成像或药物载体；将二维高分子用作纳米填料增强增韧传统高分子或是制备仿生贝壳高力学性能复合材料。总结材料结构与性能之间的关系，给将来的技术产品开发提供理论和实验依据。

预期成果：（1）实现数类代表性二维高分子如石墨型碳化氮、三嗪、二维聚酰亚胺、二维聚对苯等的化学高效合成；（2）深入表征并理解二维高分子的结构及其与物理、化学性质之间的关系，并与一维高分子进行对比；（3）开发二维高分子的组装复合新方法获得具有优异性能的二维高分子功能材料并实现其独特的应用优势；（4）在高水平期刊上发表论文十篇左右，申请发明专利 3-5 项，培养研究生 2-3 名。