·研究亮点评述·

叠层聚合物太阳电池取得接近15%的光伏效率*

张 希**

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 聚合物太阳能电池(polymer solar cell，简称PSC)是重要的光电转换器件. 近年来，基于非富勒烯型电子受体的聚合物太阳能电池(NF-PSC)发展迅速. 迄今为止，单结NF-PSC的光伏效率已经达到13%以上，超过了传统的富勒烯型聚合物太阳能电池. 相比于单结NF-PSC，叠层NF-PSC有助于克服外量子效率受限和热损耗偏高的问题. 然而，叠层NF-PSC的构筑，对于材料的设计要求更高，器件制备的难度也更大，因而发展相对缓慢. 最近，侯剑辉等对叠层NF-PSC中的前、后子电池之间的光谱匹配性进行了优化调制，选用窄带隙的PTB7-Th:IEICO-4F作为后电池，宽带隙的J52-2F:IT-M作为前电池，来构建叠层NF-PSC，将光伏效率进一步提升到了14.9%，目前为该领域的最高值. 本文将简要介绍NF-PSC的发展概况，评述这一突出的研究成果，总结中国学术界在NF-PSC领域做出的卓越贡献，并展望该领域的广阔前景.

关键词 聚合物太阳能电池，非富勒烯型聚合物太阳能电池，叠层太阳能电池，光伏效率

聚合物太阳能电池(polymer solar cell，简称PSC)具有可通过溶液涂布方式制备大面积柔性器件的突出优点，提升其将太阳能转换为电能的效率(简称：光伏效率)是当前重要研究目标之一. 自Heeger等从1995年发明PSC以来[1]，虽然多种有机半导体均可表现出光伏特性，但是由聚合物电子给体和富勒烯电子受体组成的光伏材料体系备受关注. 富勒烯材料具有球状共轭结构，由其参与的电荷转移和传输过程对分子取向依赖性低，在材料体系和形貌调控方法较少的前期，更容易获得较高的光伏效率. 然而，经过多年发展，由聚合物给体和富勒烯受体构建的PSC的光伏效率已逐渐达到瓶颈. 如图1所示，在2011年含富勒烯受体的单结和叠层PSC的光伏效率达到11%，之后一直停滞不前. 因此亟待验证非富勒烯型聚合物太阳能电池(NF-PSC)在实现更高光伏效率方面的可行性.

相比于富勒烯电池，NF-PSC易于实现宽而强的吸收光谱，且同等光学带隙(E_g)下易于实现更高的开路电压，但对给/受体之间匹配性的要求更高. 随着有机光伏材料的日趋丰富和器件制备技术的逐渐提高，高效率NF-PSC的实现逐渐成为可能. 2015年，占肖卫等报道了基于A-D-A结构的非富勒烯受体(ITIC)以及光伏效率达6.8%的NF-PSC，表明ITIC是一种极具潜力的新型受体[2]. 2016年，中国科学院化学研究所侯剑辉课题组采用新型聚合物给体(PBDB-T)与ITIC共混，实现了给/受体之间吸收光谱和分子能级的良好匹配以及较为理想的相分离结构，成功地制备了具有11%光伏效率的NF-PSC[3]. 此后，该课题组针对PBDB-T和ITIC进行优化设计，逐步将单结NF-PSC的光伏效率推进至13%以上[4]. 如图1所示，侯剑辉课题组陆续报道了3个由中国计量院验证的同期世界最高效率. 与此同时，国内多个课题组也在其他非富勒烯有机太阳能电池的研究中取得快速进展，基于全小分子[5]和全高分子活性层[6]的单结电池的突出结果均由我国学者报道，表明中国在此研究方面已经走在了世界最前列.

尽管NF-PSC在拓宽光响应谱带和提升输出电压方面具有突出优势，但是仍然面临外量子效率受限和热损耗偏高的问题. 构筑具有叠层结构

* 2018-01-15收稿.

** 通讯联系人，E-mail: xi@mail.tsinghua.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18019

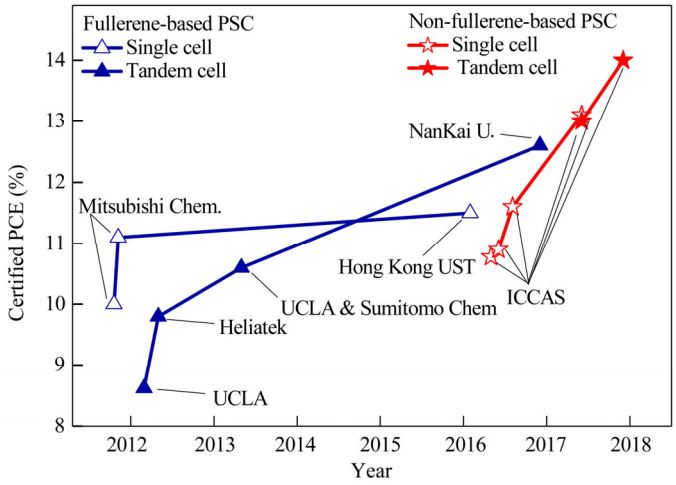

Fig. 1 Recent progress in power conversion efficiency of fullerene-based and non-fullerene-based polymer solar cells

The data are obtained from the chart of "Best Research-Cell Efficiencies" published by National Renewable Energy Laboratory and the certified photovoltaic results in literatures.

的NF-PSC是克服上述问题，从而进一步提升光伏效率的有效途径. 然而，由于叠层电池中涉及的材料种类多，器件制备难度大，其发展仍滞后于单结结构的NF-PSC. 近期，侯剑辉等人对叠层NF-PSC中的前、后子电池之间的光谱匹配性进行了优化调制. 他们通过一系列对比实验，选用窄带隙的PTB7-Th:IEICO-4F作为后电池(E_g = 1.24 eV)和宽带隙的J52-2F:IT-M作为前电池(E_g = 1.59 eV)构建叠层电池，实现了对300 ~ 1000 nm区间的太阳光的高效吸收，获得了超过13 mA/cm^{2}的短路电流密度. 同时，由于前、后子电池均具有较低的能量损耗，整个器件的开路电压达到了1.65 V. 相比于该团队前期取得的结果[7]，该叠层NF-PSC的光响应谱向长波方向拓宽了100 nm，短路电流密度提升了近2 mA/cm^2，因此，其光伏效率也从13.1%提升至14.9%. 美中不足的是，该电池封装之后效率略有衰减，由中国计量科学研究院验证的光伏效率降低至14.0%，但仍然是领域内取得的最高效率. 该高效率叠层NF-PSC的研究结果发表在《高分子学报》期刊上[8].

鉴于非富勒烯型聚合物太阳能电池研究的重要性，为了继续保持我国在光伏活性材料和器件制备研究方面的引领地位，国家自然科学基金委员会化学部已经于2017年开始，以重点项目群的方式支持多个研究集体开展协同创新研究. 在未来的研究中，进一步大幅提升NF-PSC的光伏效率仍然势在必行，这类电池能否达到与无机或有机/无机杂化光伏技术相比拟的光伏效率尚未可知. 另外，随着光伏效率的迅速提升，也需要重视和解决NF-PSC在实际应用中面临的问题，如：电池稳定性与衰减机制、大面积制备技术、高效率材料低成本制备等. 期待我国学者在此领域继续做出独特和独有的贡献，为改善能源结构贡献中国策略.

REFERENCES

1 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270: 1789 – 1791
2 Lin Y, Wang J, Zhang Z G, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. Adv Mater 2015, 27: 1170 – 1174
3 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganas O, Gao F, Hou J. Adv Mater, 2016, 28: 4734 – 4739
4 Zhao W, Li S, Yao H, Zhang S, Zhang Y, Yang B, Hou J. J Am Chem Soc, 2017, 139: 7148 – 7151
5 Bin H, Yang Y, Zhang Z G, Ye L, Ghasemi M, Chen S, Zhang Y, Zhang C, Sun C, Xue L, Yang C, Ade H, Li Y. J Am Chem Soc, 2017, 139: 5085 – 5094
6 Zhang Z G, Yang Y, Yao J, Xue L, Chen S, Li X, Morrison W, Yang C, Li Y. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 13503 – 13507
7 Cui Y, Yao H, Gao B, Qin Y, Zhang S, Yang B, He C, Xu B, Hou J. J Am Chem Soc, 2017, 139: 7302 – 7309
8 Cui Yong(崔勇), Yao Huifeng(姚惠峰), Yang Chenyi(杨晨熠), Zhang Shaoqing(张少青), Hou Jianhui(侯剑辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2018, (2): 223 – 230

A Tandem Polymer Solar Cell Based on Non-fullerene-acceptors Yields an Efficiency Approaching 15%

Xi Zhang*
(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract In polymer solar cells (PSCs), the blends of polymer donors and fullerene-based acceptors have been predominantly used for over two decades. This situation has been challenged owing to the rapid progress in non-fullerene (NF) PSCs. Up to now, the power conversion efficiencies (PCEs) of single-junction NF-PSCs have reached over 13% and surpassed that of the fullerene-based counterparts. Tandem double-junction solar cells are intrinsically more potential for enhancing PCE but bring more challenges for material design and device fabrication. Recently, in order to optimize light response spectrum of tandem NF-PSCs and hence to promote PCE, Hou *et al*. modulated the photoactive layer compositions by adopting a series of polymer donors and NF-acceptors. They found that light response spectrum of the blend of J52-2F:IT-M was well complementary with that of PTB7-Th:IEICO-4F, and as a result, the tandem NF-PSC based on these two blends could offer a broad and strong light response spectra covering 400 – 1000 nm. After optimizing device fabrication process, they realized a PCE of 14.9%, which is the top value in the field. Herein, by making a brief overview of NF-PSCs and highlighting this outstanding result, this short essay not only aims to attract attention to the rapid progress made by Chinese academic community but also delivers the expectation for the bright future of NF-PSCs.

Keywords Polymer solar cells, Non-fullerene polymer solar cells, Tandem double-junction solar cells

* Corresponding author: Xi Zhang, E-mail: xi@mail.tsinghua.edu.cn

· 研究亮点评述 ·

构筑“甜蜜的”纳米结构促进细胞内吞*

刘冬生**

(清华大学化学系　北京 100084)

摘　要　复旦大学陈国颂教授等通过巧妙的高分子链结构设计，共价键与非共价相互作用的分级协同，精确地控制了糖功能基元在纳米粒子表面的分布，研究了糖功能基元分布对细胞内吞的影响.

关键词　含糖聚合物，组装，纳米，结构调控

糖不仅是生命活动中重要的能量载体，还是人类最早利用的重要生物质材料. 近年来的研究发现，多糖及糖蛋白在生命活动中起着重要的调控作用，研究其作用机制已经成为当前化学、生命科学和医学的前沿热点课题. 我国的科学家在此领域也非常活跃：北京大学医学部叶新山[1]和中国科学院上海有机化学研究所俞飚[2]等致力于发展新的合成方法以合成复杂寡糖结构，北京大学化学与分子工程学院陈兴[3]等用代谢的方法标记了细胞表面的糖元，研究其在细胞表面的分布. 苏州大学陈高健等[4]开展了糖聚合物方面研究，并用于干细胞分化的调控.

最近，复旦大学的陈国颂教授等[5]通过己内酯和炔基取代的戊内酯进行开环共聚，制备了嵌段和无规共聚的2种聚酯主链高分子，之后再通过点击化学引入甘露糖和半乳糖作为侧基，制备了如图1所示的3种不同糖元分布的功能高分子. 这些高分子侧链亲水，主链疏水，可以单独或者

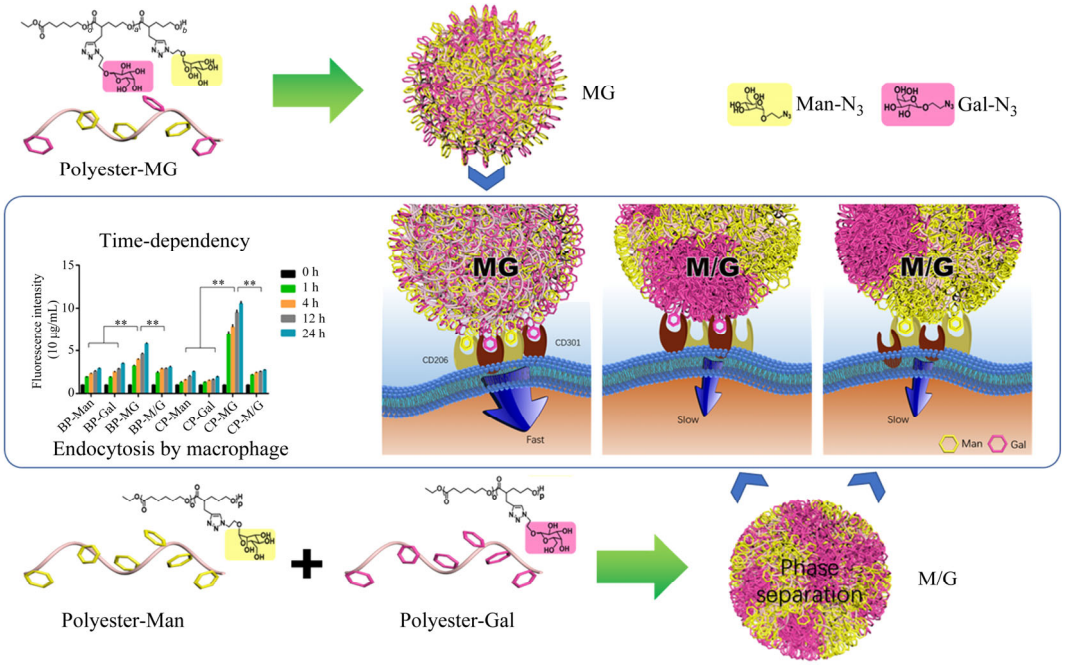

Fig. 1　Architecture-dependent uptake of glycocalyx-mimicking nanoparticles

* 2018-02-11收稿，2018-03-02修稿.

** 通讯联系人，E-mail: liudongsheng@tsinghua.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18059

通过共混制备成粒径较为均一的纳米颗粒；由于甘露糖接枝功能化后聚酯主链较易结晶，而半乳糖接枝后主链更不易结晶，所以化学接枝与物理共混会使糖元在表面的分布产生不同程度的相分离. 之后的细胞相互作用研究发现：相较于单一组分的颗粒，同时具有2种糖原修饰的纳米颗粒具有更高的亲和性，混合最均匀的表面具有最好的被细胞内吞的能力；说明细胞表面的不同糖受体不仅相互关联，还分布均匀.

天然多糖种类繁多、结构复杂，因此在人工合成、表征及分离纯化等方面都非常具有挑战性. 此项研究通过巧妙的高分子链结构设计，共价键与非共价相互作用的分级协同，精确地控制了功能基元在纳米粒子表面的分布，为解决生命科学中的挑战性问题提供了新思路和新方法，也为生物大分子研究开辟了新方向.

此项研究得到了国家自然科学基金委重大研究计划“可控自组装”重点(项目号 91227203)以及集成项目(项目号 91527305)的持续支持.

REFERENCES

1 Wu Y, Xiong D C, Chen S C, Wang Y S, Ye X S. Nat Commun, 2017, 8: 14851
2 Yu B. Acc Chem Res, 2018, 51: 507 – 516
3 Qin W, P Lv, X Fan, Quan B, Zhu Y, Qin K, Chen Y, Wang C, Chen X. Proc Natl Acad Sci USA, 2017, 114: E6749
4 Liu Q, Yu Z L, Yu Y, Zhao Z A, Hu S, Yuan L, Chen G, Chen H. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 11518 – 11527
5 Wu L, Zhang Y, Li Z, Yang G, Kochovski Z, Chen G, Jiang M. J Am Chem Soc, 2017, 139: 14684 – 14692

Construct “Sweet” Nanostructure for Enhanced Cell Uptake

Dong-sheng Liu*
(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Prof. Chen and coworkers from Fudan University developed a graceful strategy to control the sugars’ dispersion on particle surface, which can significantly influence their cellular uptake.
Keywords Glycopolymers, Assembly, Nanostructure, Structure

* Corresponding author: Dong-sheng Liu, E-mail: liudongsheng@tsinghua.edu.cn

· 研究亮点评述 ·

图灵结构聚酰胺分离膜突破纳滤膜的透水极限*

王献红**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 图灵结构(turing structures)是指自然界生物和生命现象中呈现的丰富多彩、令人叹为观止的美妙图案，其形成机理是图灵的反应-扩散理论. 这种结构有什么用？与高分子科学有什么关联？最近浙江大学张林团队在Science上发表了制备图灵结构聚酰胺分离膜的最新研究成果，他们采用添加亲水性大分子聚乙烯醇调控界面聚合过程中水相单体哌嗪的扩散系数，增大了与油相中均苯三甲酰氯单体的扩散系数之差，巧妙满足了图灵的反应-扩散理论的基本要素，制备出纳米尺度的泡囊、管状等三维图灵结构，其水传递速度是商业膜的3～4倍，突破了现有纳滤膜的透水极限(upper-bound线)，并采用金纳米颗粒作为标记物，可视化地验证了图灵结构对膜分离性能的贡献. 该工作不仅制备出一种具有优异脱盐性能的高分子薄膜，更重要的是将图灵结构从理论研究层面推进到了应用实践，为更多本质上属于“反应-扩散体系”的高分子材料制备增加了一个新的研究维度.

关键词 图灵结构，聚酰胺，纳滤膜，反应-扩散理论

我们经常能从自然界的生物和生命现象中发现丰富多彩、令人叹为观止的美妙图案，典型的如在蜻蜓翅膀、贝克或植物身上，甚至花豹和斑马类高等动物上也经常能发现一种随机中蕴含着规律的斑点或条纹图案，这是什么结构？怎么形成的？与高分子科学有什么关联？

如果仔细观察，这些斑点或条纹组合出了一种妙不可言的次序，而以这种次序构建的图案，早在1908年就被俄罗斯数学家沃洛诺伊从数学原理上解析为沃洛诺伊图(Voronoi diagram，该图是一组由连接两邻点直线的垂直平分线组成的连续多边形组成，而*N*个在平面上有区别的点，按照最邻近原则划分平面，每个点与它的最近邻区域相关联)[1]. 1952年英国伟大的数学家和逻辑学家，也是人工智能的奠基人艾伦图灵在“形态发生的化学基础”论文中[2]，首次从数学生物学原理出发，提出了影响更为深远的解释，并将其称为“图灵结构”. 其核心思想在于：任何复杂自然图案都是通过2种不同特征反应物的相互反应或相互作用而产生的，其形成机理可通过“反应-扩散理论”来解释. 图灵将引发形态变化的2种不同的反应物称为“激活因子”(促进反应的发生)和“抑制因子”(对反应产生抑制作用)，两者相遇后可同时发生反应过程和扩散过程，若反应后均匀扩散，整个体系处于热力学平衡态，通常不会产生复杂的有序图案. 当两者的扩散效率差异达到一定程度时，会导致体系失稳偏离平衡态，进而形成具有周期性变化的复杂图案. 那么图灵结构与高分子科学的联系在哪儿？

浙江大学化学工程与生物工程学院张林课题组于2018年5月4日在《科学》上发表论文[3]，在聚砜表面出发，构建了世界上第一张聚酰胺高分子材料的纳滤膜，这是以高分子科学为纽带，“图灵结构”从数学生物学理论迈向水处理为代表的实际应用的关键一步.

纳滤膜是20世纪80年代末期问世的一种分离膜，其表层具有1 nm左右的微孔结构，截留分子量约为200～2000，介于反渗透膜和超滤膜之间.

* 2018-05-13收稿，2018-05-14修稿.

** 通讯联系人，E-mail: xhwang@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18119

纳滤膜不仅广泛应用于海水淡化预处理和硬水软化，还用于食品和医药生产中的高效、低能耗提取与浓缩过程等重要领域. 目前纳滤膜主要通过在多孔聚砜支撑基膜上进行界面聚合反应实现：首先将均苯三酰氯和哌嗪2种小分子单体分别溶于有机相(如正己烷或正庚烷)和水相中，随后2种单体在油水界面处发生扩散聚合反应，快速形成一层平整致密、厚度可控的聚酰胺薄膜. 张林等巧妙地发现了图灵的反应-扩散方程在聚酰胺薄膜制备过程中应用的条件，他们将哌嗪视为激活因子，均苯三酰氯则视为抑制因子，但在传统界面聚合条件下这2种单体的反应和扩散能力差不多，整个体系接近热力学平衡，不具备形成图灵结构的条件. 为此他们通过在哌嗪水溶液中添加聚乙烯醇类亲水性大分子的方式，利用氢键网络和高的溶液黏度，调控界面聚合过程中水相单体哌嗪的扩散系数，进一步增大了与油相中均苯酰氯单体的扩散系数之差，由于哌嗪可以在界面聚合反应的同时吸收所产生的盐酸以促进界面聚合反应的持续进行，从而成功激活“反应-扩散方程”，在基膜上形成了具有三维“图灵结构”的聚酰胺薄膜. 通过调节聚乙烯醇的含量，他们成功制备了具有管状或囊泡状的2种不同形貌的纳米尺度“图灵结构”纳滤膜(如图1所示)，并采用金纳米颗粒作为标记物，可视化地验证了图灵结构对膜分离性能的贡献. 这类中空的管状或泡状图灵结构，不但增加了膜表面积，也降低了水透过的阻力，使得分离膜在高截盐率前提下，水通量是常规纳滤膜的3～4倍，突破了纳滤膜的透水极限. 且该方法仅在传统制备纳滤膜的过程中添加了聚乙烯醇的工序，因此可以利用现有生产线快速实现工业化.

不过“图灵结构”纳滤膜还有许多令人感兴趣的问题待探讨，首先水通量的增加是否只是源于膜表面的图灵结构？因为图灵结构纳滤膜的聚酰胺皮层厚度比传统纳滤膜降低了一半，有可能

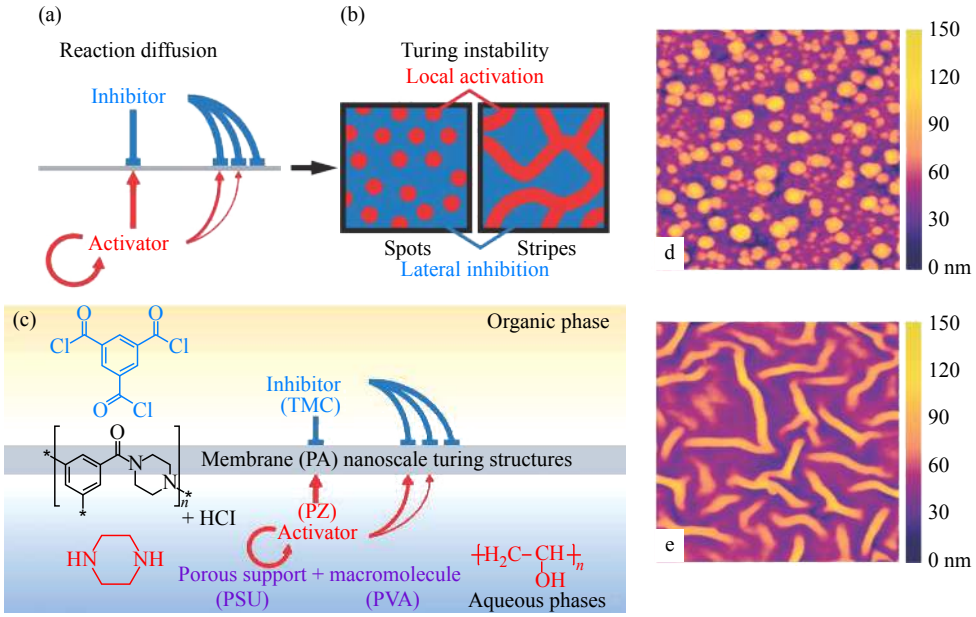

Fig. 1 Turing-type structures in interfacial polymerization. (a) Schematic diagram of activator-inhibitor interaction in a reaction-diffusion process. Reactions leading to turing structures rely on competing activation (red) and inhibition (blue) kinetic pathways. (b) Spatial representation of local activation and lateral inhibition. In two dimensions, turing structures generally consist of spots or stripes. (c) Schematic illustration of interfacial polymerization turing system. The inhibitor (TMC) is dissolved in the organic phase (top), and the activator (PZ) and the macromolecule (PVA) are dissolved in the aqueous phases (bottom). The membrane (PA) with nanoscale Turing structures forms on the porous support (PSU). (d and e) AFM topography images of the Turing-type PA membranes. Bright yellow and orange regions correspond to the formed solid-state nanoscale Turing structures. Initial concentrations for nanoscale spots (d) are [TMC] = 6 mmol/L, [PZ] = 28 mmol/L, and [PVA] = 12 mmol/L, and for nanoscale stripes (e), [TMC] = 8 mmol/L, [PZ] = 23 mmol/L, and [PVA] =32 mmol/L. Scan area is 2 mm × 2 mm.

降低水透过阻力. 另外根据X射线光电子能谱和接触角数据只能证明聚酰胺上皮层的化学结构与传统纳滤膜差不多，而聚乙烯醇与均苯三酰氯发生界面聚合后，在基膜附近可能会增加聚酰胺下皮层的亲水性而提高水通量. 其次“图灵结构”纳滤膜的抗污染性能也是值得关注的一个问题，因为表面图案化后，微生物和有机小分子更加容易附着堆积，造成可能的水通量下降.

不管图灵结构纳滤膜能否真正实现商业化，它的出现是图灵结构迈出实验室走向应用历程中最为坚实的一步，为更多本质上属于“反应-扩散体系”的高分子材料制备增加了一个新的研究维度.

REFERENCES

1 Voronoi G. J Reine Angew Math, 1908, 133: 97 − 178
2 Turing A M. Phil Trans R Soc B: Biol Sci, 1952, 237: 37 − 72
3 Tan Z, Chen S F, Peng X F, Zhang L, Gao C J. Science, 2018, 360: 518 − 521

Breaking Upper-bound Line of Water Permeability by Polyamide Nanofiltration Membrane with Turing Structures

Xian-hong Wang*
(*Changchun Institute of Applied Chemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Changchun 130022*)

Abstract Turing structures are beautiful ordered patterns widely found in nature, not only in insects and animals, but also in various plants, and Alan Turing proposed reaction and diffusion mechanism in his paper titled as “The Chemical Basis of Morphogenesis”. How can polymer science be related to Turing structures? Recently Professor Zhang in Zhejiang University published a paper in Science clearly reporting the preparation of polyamide nanofiltration membrane with Turing structures. By introducing hydrophilic polyvinyl alcohol into the aqueous phase to reduce the diffusion rate of piperazine *via* hydrogen bonding and increase solution viscosity, the Turing’s reaction-diffusion condition can be realized, and manipulation of shapes by control of reaction conditions enabled the creation of membranes with bubble or tube structures. These membranes exhibit excellent water-salt separation performance that surpasses the upper-bound line of traditional desalination membranes. This highlight recommends the breakthrough in polyamide membrane with excellent desalination performance by Chinese scientists, and the profound influence on preparation of more advanced polymer materials *via* “reaction-diffusion system” is expected.

Keywords Turing structures, Polyamide, Nanofiltration membrane, Reaction-diffusion theory

* Corresponding author: Xian-hong Wang, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn

· 研究亮点评述 ·

有机催化实现含硫高分子的精确合成*

宛新华[1]** 王献红[2]**

([1]北京分子科学国家研究中心 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

([2]中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 脂肪族含硫高分子是一类重要的功能聚合物材料. 催化含硫一碳化合物(氧硫化碳(COS)、二硫化碳(CS_2))与环氧化物共聚制备含硫高分子是近年迅速发展起来的合成路线. 最近，张兴宏等使用由有机Lewis碱和硫脲构成的无金属催化体系，实现了COS与环氧化合物室温“活性”阴离子共聚，得到了100%交替、头尾结构含量 > 99%、数均分子量近1×10^5和窄分布(1.13 ~ 1.23)的聚单硫代碳酸酯，催化剂活性达112 h^{-1}，揭示了硫脲和Lewis碱分别选择性活化环氧和COS并协同催化共聚的反应机制.

关键词 含硫高分子，有机催化，氧硫化碳，环氧化合物

含硫高分子主要是指主链含硫原子的一类高分子，其中芳香族含硫高分子如聚苯硫醚、聚砜等是一类工程塑料，主要采用缩聚方法生产，脂肪族含硫高分子如聚硫醚和聚硫代碳酸酯等则以光气和硫醇等为原料通过缩聚或经成环再开环等路线制备，成本较高，至今很少获得应用. 采用廉价的原料和非光气路线发展含硫高分子的合成新路线是突破含硫高分子应用瓶颈的关键.

含硫高分子的单体是含硫化合物. 除了矿产单质硫，燃煤、炼油等过程中也副产大量单质硫，绝大部分都是被动储存，是困扰这些行业环保化的重大难题. 若能将廉价的硫作为主要元素合成高分子材料，并实现规模应用，则具有重大战略意义. 单质硫(S)直接合成高分子需要特别的共聚单体，难度较大，但是S与CO反应生产氧硫化碳(COS)则已经实现工业化，因此从COS出发合成含硫高分子是一条有竞争力的合成路线.

浙江大学的张兴宏团队从2008年开始分别采用双金属催化剂(图1(a))和(salen)CrCl/鎓盐体系催化COS与环氧化物共聚，合成了聚硫代碳酸酯，并发现其具有高的折光指数(1.55 ~ 1.65)，高的透光率(> 90%)，在光学树脂方面有潜在的应用，但是如何将金属催化剂从树脂中分离仍然是一个大问题[1].

为发展无金属残留的催化体系，2017年张兴宏等采用三乙基硼(TEB)和Lewis碱组成有机Lewis酸碱对，通过协同硼的配位性质和Lewis碱的活化能力，实现了无金属催化COS和环氧化物的交替共聚(图1(b))，催化剂活性达到119 h^{-1}，得到了无色透明的含硫共聚物[2]，但三乙基硼易燃、毒性较大的问题依然难以解决.

2018年张兴宏团队在自然通讯(Nature Communications)发表其最新成果[3]，他们创新性地采用硫脲(thiourea)和有机路易斯碱(Lewis base)构成的无金属催化体系(图1(c))，实现了室温下催化COS与环氧化合物的“活性”阴离子交替共聚反应，催化剂活性达112 h^{-1}，得到了无色透明、无金属残留的聚单硫代碳酸酯. 该催化体系消除了氧-硫交换反应，首次实现了聚合物一次结构的精确控制，所得聚合物具有100%交替结构，且头尾结构含量超过99%，同时数均分子量接近1×10^5，分子量分布指数低于1.25. 他们通过共聚动

* 2018-06-09收稿.

** 通讯联系人，E-mail: xhwan@pku.edu.cn; xhwang@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18139

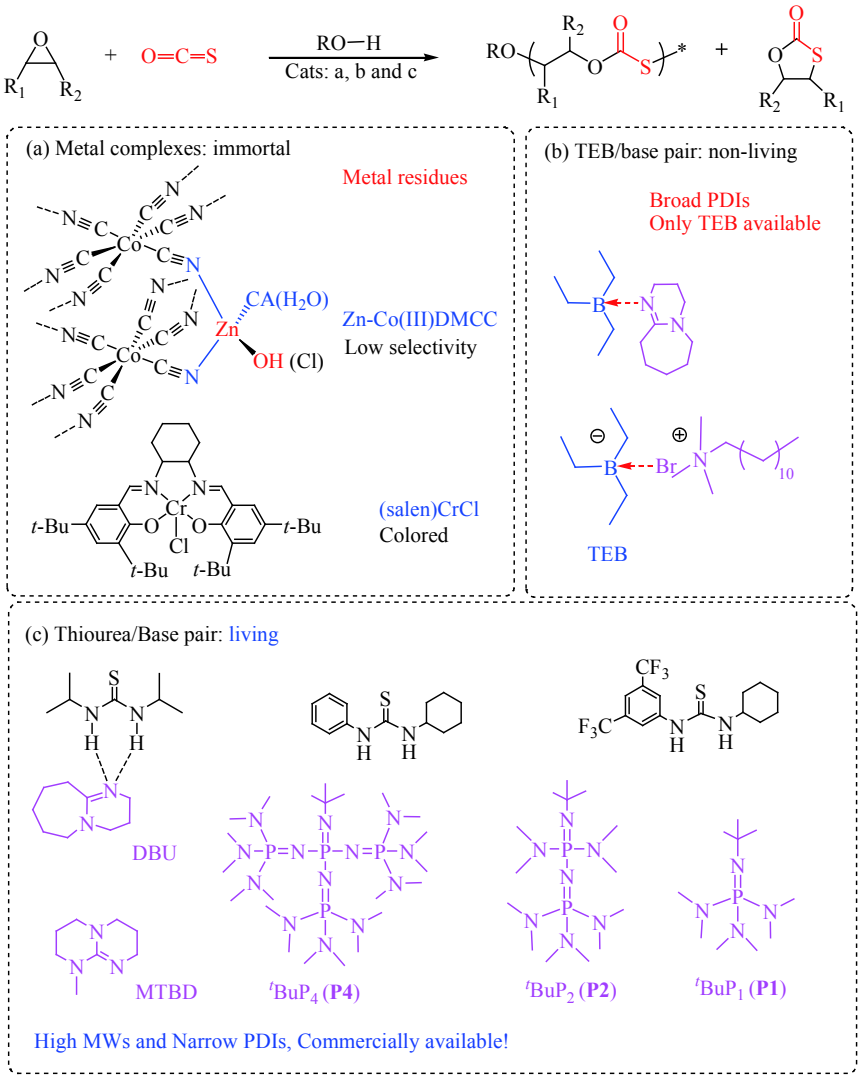

Fig. 1 Catalysts for COS/epoxide copolymerization: (a) metal catalysts, (b) TEB/LB pairs, (c) TU/base pairs. All the catalysts are developed by Xing-hong Zhang and his co-workers.

力学常数与Lewis碱和硫脲结合常数的定量测定，揭示了硫脲作为氢键供体选择性活化环氧以及Lewis碱选择性活化COS协同催化的反应机制.

金属催化剂通常比较容易实现聚合物一次结构的控制，但是无金属的有机催化共聚面临的最大挑战在于目标聚合物的一次结构难以精确控制. 张兴宏团队最新成果的价值正是突破了有机催化体系的这个瓶颈，不仅丰富了高分子合成化学的科学知识，为解决“极性”杂原子单体的聚合提供了新的可行方案. 更为重要的是，上述成果有可能推动含硫高分子在光学树脂领域的规模应用，为解决我国煤炭和炼油等行业大量的单质硫问题提供了一个有价值的选项.

当然这类有机催化体系是否具有单体普适性，如对更为廉价的含硫单体二硫化碳与环氧化物的共聚，是否同时兼具优良的催化活性和聚合物结构精确控制能力，仍然值得深入探讨. 此外，即使最终聚合物中没有金属离子，有机催化体系残留在聚合物中是否对聚合物的性能有影响，也是今后值得关注的问题.

REFERENCES

1 Zhang X H, Liu F, Sun X K, Chen S, Du B Y, Qi G R. Macromolecules, 2008, 41: 1587 − 1590
2 Yang J L, Wu H L, Li Y, Zhang X H, Darensbourg D J. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 5774 − 5779
3 Zhang C J, Wu H L, Li Y, Yang J L, Zhang X H. Nat Commun, 2018, 9: 2137 − 2146

Metal-free Access to Precise Synthesis of Sulfur-containing Polymers

Xin-hua Wan[1*], Xian-hong Wang[2*]

([1]*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences*, *Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education*, *College of Chemistry and Molecular Engineering*, *Peking University*, *Beijing 100871*)

([2]*Changchun Institute of Applied Chemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Changchun 130022*)

Abstract Sulfur-containing polymers are important functional materials and can be used as optical, anti-corrosion and antifouling materials. Using C1 monomers (*i.e*. carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS_2)) to copolymerize with epoxides have been rapidly developed in very recent years. Recently, Xing-Hong Zhang *et al*. reported a metal-free living copolymerization of COS with epoxides *via* the cooperative catalysis of organic Lewis pairs including organic bases and thioureas as hydrogen-bond donors, afforded poly(monothiocarbonate)s with 100% alternating degree, > 99% tail-to-head content, high molecular weight (up to 9.84×10^5) and narrow molecular weight distributions (1.13 – 1.23). The turnover frequencies (TOFs) of the catalyst are as high as 112 h^{-1} at 25 °C. Kinetic and mechanistic results suggest that the supramolecular specific recognition of thiourea to epoxide and base to COS promoted the copolymerization cooperatively. The synthesis of sulfur-containing polymer developed by Xing-Hong Zhang and co-workers is very promising to the utilization of C1 monomers derived from the use of oil and coal.

Keywords Sulfur-containing polymers, Carbonyl sulfide, Epoxide, Organocatalysts

* Corresponding authors: Xin-hua Wan, E-mail: xhwan@pku.edu.cn
Xian-hong Wang, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn