

特约专栏

凝胶网络嵌入对凝胶-单晶复合物性质的调控

刘育京, 李寒莹

(浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 自然界中, 生物矿物单晶在结晶过程中可以吸收大量的生物大分子, 从而形成力学性能增强的单晶复合物。与生物矿化现象相类似, 在凝胶介质中生长的单晶被证明能在结晶过程中吸收周围的凝胶网络, 从而形成两相三维互穿的凝胶网络-单晶复合物。在单晶基质中嵌入凝胶网络可以改变晶体生长习性从而调控其形貌, 并且可以提高或调控晶体本征性质。同时, 凝胶网络也可以作为载体使多种功能性纳米材料嵌入单晶, 从而赋予单晶非本征的性质, 这些发现都为拓展单晶未来潜在应用提供了重要参考。综述了通过凝胶网络嵌入以调控单晶性质和功能化单晶的研究进展, 从凝胶网络嵌入影响晶体形貌、提升单晶力学性能、调控半导体单晶禁带宽度和引入功能纳米材料功能化单晶等 4 个方面进行了介绍和讨论, 并对今后的研究方向和应用前景进行了展望。

关键词: 生物矿化; 凝胶-单晶复合物; 凝胶网络; 形貌; 力学性能; 禁带宽度; 功能化;

中图分类号: TQ427. 26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)08-0613-06

Regulating the Properties of Gel-Single Crystal Composites by the Incorporation of Gel Networks

LIU Yujing, LI Hanying

(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In nature, biogenic crystalline materials often incorporate surrounding biomacromolecules during crystallization, forming mechanically strengthened single crystal composites. Similarly, single crystals grown from gel media can incorporate gel-networks, leading to a three-dimensional interpenetration structure without disrupting the long-range ordering. By virtue of the incorporation of gel networks, the habits of single crystal are changed and the intrinsic properties of the single crystal are improved. Moreover, functional nanomaterials can be introduced into single crystals accompanied with the incorporation of gel-networks, endowing the crystalline host with non-intrinsic properties. As such, the incorporation of gel networks may expand the potential applications of the single crystal host. In this paper, we discuss the recent progress of regulating single crystal properties or functionalizing single crystals by the incorporation of gel-networks, including the revolution of crystal morphologies, enhanced mechanical properties, regulation of semiconductor band gap and the functionalization of single crystals. Finally, the potential application of the gel-single crystal composite is predicted.

Key words: biomineralization; gel-single crystal composites; gel networks; morphology; mechanical property; band gap; functionalization

1 前 言

单晶, 通常化学组成单一, 形状规则, 其内部晶格

在三维空间内长程有序排列。然而, 自然界中生物体通过生物矿化作用调控组装的无机矿物单晶则可以吸收大量生物大分子而形成“单晶复合物”^[1-4]。比如, 在棘皮动物(如海胆、海蛇尾)与软体动物的贝壳中形成的部分生物矿物被证明是由方解石单晶和生物大分子共同形成的具有复杂结构的有机/无机复合晶体。这种单晶复合物内部形成的复杂结构及有机客体相的嵌入使其获得了相应增强的力学性能^[1, 5-10]。

生物体组装单晶在结构性能上体现的优势激发了科学家们极大的研究兴趣, 即通过在单晶基体中嵌入客体

收稿日期: 2018-06-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB643503); 国家自然科学基金项目(51625304, 51461165301)

第一作者: 刘育京, 男, 1988 年生, 博士后

通讯作者: 李寒莹, 男, 1980 年生, 教授, 博士生导师, Email: hanying_li@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.08.07

材料改变单晶结构,从而提升其本征性质,甚至是赋予其非本征性质。目前,具有广泛化学组成的客体材料被证明可以嵌入单晶基体以获得种类丰富的人工合成单晶复合物^[11-18]。一方面,客体材料可以在结晶介质中作为离散相存在,比如粒子^[19, 20]、胶束^[21, 22],另一方面,客体材料可以形成连续的结晶骨架诱导结晶,比如有序的聚合物模板^[14]和光子晶体^[23, 24],也包括无序的凝胶网络^[25-27]。有趣的是,作为历史悠久的晶体生长工艺,在 20 世纪 60 年代,凝胶晶体生长法被证明可以在生长的单晶内嵌入凝胶介质^[28]。受此启发,近年来通过在凝胶介质中引入化学反应^[29]和溶质的物理过饱和处理^[30],制备得到的单晶复合物种类得到了极大地拓展^[27, 30-32],而扫描透射电子显微技术则证明凝胶组分以连续的三维网络形式在单晶基体均匀分布^[13]。研究进一步发现,晶体生长速率^[33]、凝胶网络强度^[33]及晶体-凝胶间相互作用^[34, 35]等因素的调控是制备这种具有三维互穿结构的单晶复合物的关键。由于单晶基体在吸收高分子网络的同时可以保持单晶晶格长程有序性,因此凝胶网络-单晶复合物很好得契合了材料学发展的两大趋势——有序化与复合化,借此,我们可以赋予单晶更为优异的物理化学性质,以推动其从结构性质研究向更广泛的应用发展。本文简要评述了基于凝胶介质嵌入对于凝胶网

络-单晶复合物的结构性能的影响,并展望了其潜在的应用可能。

2 嵌入凝胶网络对于单晶形貌的影响

凝胶晶体生长法可以有效控制晶体成核密度并抑制液体传质对流^[36],以此获得高质量的单晶,因此,结晶介质中的凝胶网络可以有效限制溶质离子的传质而影响单晶形貌。相关研究表明,由于琼脂糖凝胶网络限制了高浓度 Ca^{2+} 的传质方式,从而使制备得到的方解石单晶形貌由经典的菱面体转变为星形^[37-39]。除了通过凝胶介质影响溶质传质作用而调控单晶形貌,近来,凝胶网络的嵌入同样被证明可以影响结晶动力学而改变单晶的各向异性,从而改变单晶形貌。Li 等^[40]在裸露有羧酸根离子的自组装单分子层上生长方解石晶体,通过引入溶液和凝胶介质来比较制备得到的方解石单晶形貌差异。在两种介质中生长的方解石均在(012)晶面上成核生长而得到取向均一的晶体,然而,与溶液中生长的晶体长宽比 2.1 ± 0.22 相比,在浓度为 3 w/v% 的琼脂糖凝胶中生长的晶体长宽比降低至 1.2 ± 0.04 (图 1a)。同时,在琼脂糖凝胶中生长的方解石晶体进一步被证明吸收了凝胶网络,因此,凝胶网络的嵌入被认为可以降低其表面能的各向异性,从而改变晶体形貌。

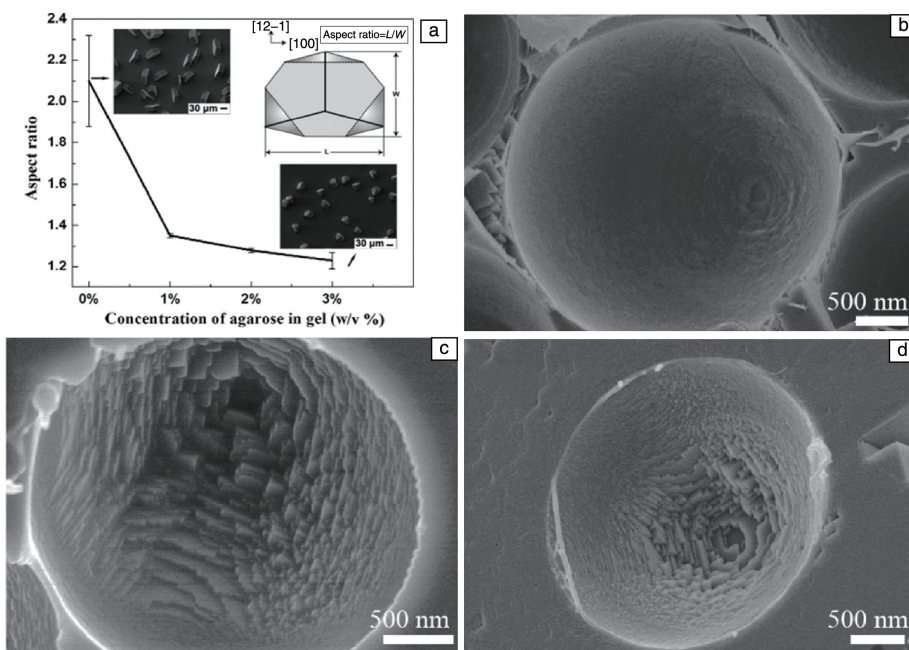


图 1 方解石晶体的长宽比随琼脂糖凝胶浓度变化曲线(a), 插图: 为模拟计算的在(012)面成核的方解石晶体俯视图^[40]; 方解石晶体与聚苯乙烯微球间界面形貌的扫描电镜照片, 生长介质分别为: (b) 1 w/v% 琼脂糖 IB, (c) 0.1 w/v% 琼脂糖 IB, (d) 1 w/v% 琼脂糖 IX^[42]

Fig. 1 The aspect ratio of calcite crystals as a function of the concentration of the agarose gel (a), inset: top view of a computer simulation of a calcite crystal nucleated on the (012) plane^[40]; SEM images of the interface morphology between calcite single crystal and PS sphere, calcite single crystal is crystallized within 1 w/v% IB agarose (b), 0.1 w/v% IB agarose (c), and 1 w/v% IX agarose (d), respectively^[42]

对于单晶复合物, 其界面形貌的调控对于材料性能具有重要意义。由于结晶动力学和热力学的影响, 各向异性的单晶会在界面处形成有棱角形貌而与界面产生非紧密且非连续的接触^[41], 这对于晶体的界面工程是不利的, 因此, 在构建单晶复合材料的过程中, 如何调控单晶形貌使其能适应不同的接触面形状就显得尤为重要。Ye 等^[42]通过对比在溶液和琼脂糖凝胶中生长的方解石晶体/聚苯乙烯微球界面处形貌发现, 在溶液中生长的方解石晶体与有机聚苯乙烯微球的接触面非常粗糙, 这与无机晶体生长习性相一致。当在介质中加入可被方解石吸收的琼脂糖 (Sigma 型号: Agarose IB) 凝胶后, 接触面开始变得光滑, 且伴随着凝胶浓度的提升, 晶体与微球的界面光滑程度逐渐提高 (图 1b, 1c)。当引入不易被方解石吸收的琼脂糖 (Sigma 型号: Agarose IX) 凝胶后, 粗糙的界面再次产生 (图 1d)。这说明凝胶的嵌入对于单晶的各向异性产生了影响, 同时凝胶网络孔洞内各晶体生长锋间离子传质被切割延阻, 也很可能是界面处形貌光滑的重要原因。

3 嵌入凝胶网络对于单晶力学性能的提升

凝胶网络-单晶复合物可以吸收含量比较可观的客体组分, 且内部客体组分以连续网络形式存在, 这与部分生物矿物单晶具有相似的组成和结构, 对于此种单晶复合物的力学性能的研究和机理阐释也得到了广泛的研究报道。Garcia-Ruiz 通过一系列工作证明, 在溶菌酶蛋白质单晶内可以嵌入硅胶/琼脂凝胶网络^[32, 43, 44]。对于蛋白质晶体, 其较低的力学强度以及多变的分子构型性使其在性质表征、工程应用等方面存在诸多不便。然而吸收了硅胶网络的溶菌酶蛋白质单晶却可以在室温条件下的 X 射线衍射测试中得到清晰完整的单晶衍射数据, 说明了这种“杂化”蛋白质单晶的力学强度得到了提高, 为蛋白质晶体的精确物理化学性质表征及潜在的应用发掘提供了可能。这里, 亲水性硅胶网络的嵌入对于晶体获得相应增加的力学强度以及化学稳定性 (如对脱水作用的抑制) 起到了重要作用^[43]。

琼脂糖凝胶网络作为由大量纤维形成的连续相结晶骨架, 其对于单晶基体的力学性能提升也产生了积极影响。Liu 等通过透射电子显微镜-扫描探针显微镜 (TEM-SPM) 联用技术原位监测了在溶液和琼脂糖凝胶中生长的方解石单晶长方体切片样品的挤压断裂抵抗性能^[45]。相比于在溶液中生长的纯净方解石单晶, 嵌入琼脂糖凝胶网络的方解石单晶的韧性提高了 75%。观察两种方解石单晶样品断裂前后的形貌可知, 在样品断裂处没有凝胶纤维存在 (图 2), 这说明当挤压应力作用于晶体上时, 含有纤维的单晶基体需要更大的应力或者能量来破坏纤

维, 继而使单晶的晶格发生滑移等塑性形变最终导致断裂。与此同时, 凝胶网络可以有效阻碍裂纹尖端的发展 (图 2d), 对照传统的纤维增韧机制, 即当应力产生的裂纹发展方向与纤维取向不一致时, 在裂纹尖端处纤维会连结裂纹的两个表面并为裂纹面提供相互靠近的应力, 从而阻止裂纹的发展^[46, 47]。据此, 参考原位观察到的方解石样品断裂情况, 说明由凝胶网络引发的纤维增韧作用是方解石单晶断裂性能提升的原因。

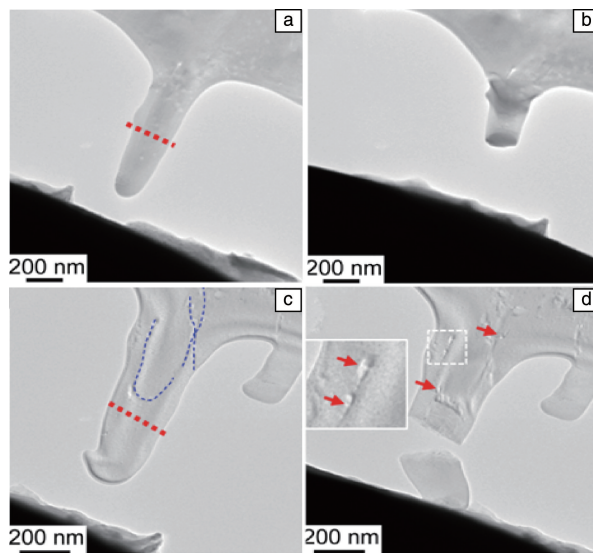


图2 在溶液中(a, b)与凝胶中(c, d)生长的方解石单晶的长方体切片受到挤压断裂前(a, c)、后(b, d)的透射电子显微镜照片, 红色虚线为断裂处, 蓝色虚线为凝胶纤维, 红色箭头指向受到阻碍的裂纹尖端^[45]

Fig. 2 TEM images of the solution-grown calcite crystal cuboids (a, b) and the gel-grown calcite crystal cuboids (c, d) before (a, c) and after (b, d) compression rupture, the red and blue dotted lines highlight the rupture surfaces and the fibers respectively, the red arrows point at the microcrack bridging regions, the insets show subsections of the TEM images where the microcracks with lower contrast are highlighted^[45]

4 嵌入凝胶网络调控半导体单晶禁带宽度

致力于拓展仿生单晶复合物的应用, 研究者相继制备出了凝胶网络-半导体单晶复合材料, 如无机半导体晶体碘化铅/硫化铅-硅胶^[31]、有机半导体萘晶体/二苯基萘晶体-苯基硅胶^[35]。对于凝胶网络-半导体单晶材料而言, 不断发掘半导体单晶和嵌入的凝胶网络种类对于未来合成具备优异光电性能的单晶异质结构具有重要意义。而从凝胶网络-半导体复合单晶的本征性质出发, 其禁带宽度 (又称带隙) 是其最重要的属性之一, 通过相应的手段可以对禁带宽度进行调控, 即能带工程。Hu 等^[48]制备得到硅胶-碘

化铅单晶复合材料, 漫反射光谱显示硅胶嵌入碘化铅晶体后导致了其禁带宽度的增大(图 3)。作者同时发现随着单晶基体与嵌入客体材料的界面面积的增大以及界面处静电

相互作用的增大, 禁带宽度进一步提高。因此, 通过凝胶网络的嵌入改变半导体单晶的禁带宽度, 将可能为半导体能带工程提供新颖且简单易行的途径。

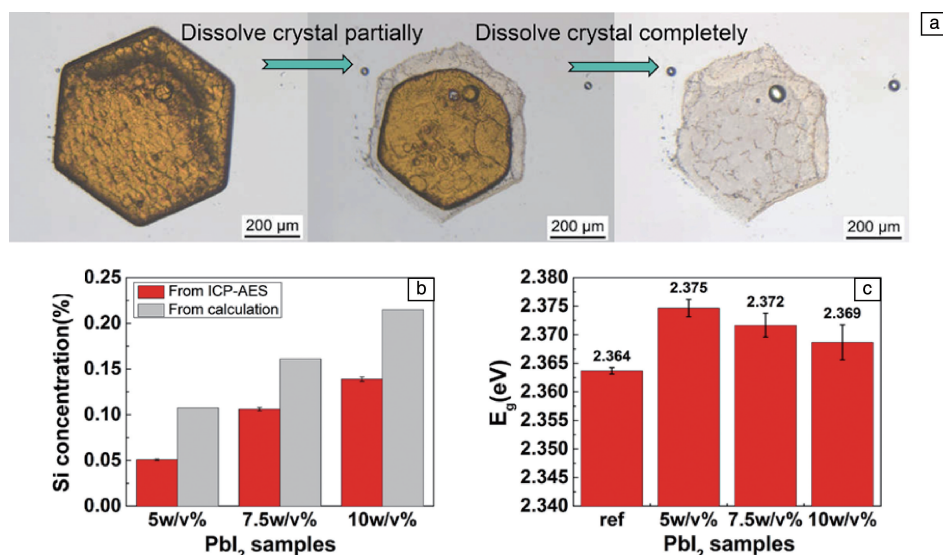


图 3 在 5 w/v% 硅胶中生长得到的 PbI₂ 晶体在溶解前(左)、部分溶解(中)和完全溶解(右)时的光学显微镜照片(a); 在不同浓度硅胶中生长的 PbI₂ 晶体中的 Si 质量分数(b); PbI₂ 参照样以及在不同浓度硅胶中生长得到的 PbI₂ 的禁带宽度值(参照样为 99.999% PbI₂)(c)^[48]

Fig. 3 Metallographs of PbI₂ crystals grown from silica gels (5 w/v%) before (left), during (middle) and after (right) dissolution of the crystals (a); mass ratios of Si in PbI₂ crystals grown from silica gels with varied concentrations (b); and E_g values of referenced PbI₂ and PbI₂ crystals grown from silica gels with varied concentrations, ref: reference, PbI₂, 99.999% (c)^[48]

5 引入第三组份实现单晶功能化

凝胶网络嵌入单晶可以获得两相复合结构从而调控单晶基体的性能, 而利用凝胶网络对结晶介质内第三相甚至多相客体材料的扩散限制作用, 可以使多相客体材料伴随着凝胶网络一同嵌入单晶, 从而提升单晶本征性质甚至赋予单晶非本征性质。Liu 等^[26]利用凝胶晶体生长法将分散在琼脂糖凝胶中的金纳米粒子和四氧化三铁纳米粒子嵌入方解石晶体从而使无色逆磁的方解石晶体染色并获得顺磁性(图 4a, 4b)。复合晶体在吸收了大量的纳米粒子和聚合物网络后依旧保持单晶的性质。进一步的研究证明, 凝胶网络的嵌入是纳米粒子嵌入的先决条件, 提高凝胶网络的浓度, 提高纳米粒子的粒径, 有利于纳米粒子的嵌入。类似的, Kim 等^[49]利用木葡聚糖凝胶作为晶体生长介质, 在方解石晶体中嵌入氧化锌和四氧化三铁纳米粒子, 同样赋予方解石单晶非本征的光学和磁学性能。Liu 等继而利用琼脂糖凝胶在方解石单晶内部引入多壁碳纳米管和氧化石墨烯纳米片, 以此提升了方解石单晶的韧性^[45]。

传统的将纳米粒子嵌入晶体的工艺通常是通过纳米粒子表面的修饰作用, 使纳米粒子与单晶产生较强的相

互作用, 即润湿晶体, 从而嵌入生长中的晶体^[50-51]。然而, 这种方法需要对纳米材料进行较为复杂的表面配体设计合成与修饰, 对于开发更普遍的纳米材料嵌入体系造成一定的限制。凝胶法作为一种更加简便有效的方法可以在单晶基体中嵌入具有更广泛结构及化学组成的纳米材料, 因此利用凝胶法实现单晶的功能化对于未来改进单晶结构、赋予单晶高度可调的性质具有重要意义。

此外, 利用凝胶法构建三元单晶复合物还被证明可以用来探究单晶基体与客体材料间积极的相互作用。Liu 等^[52]将分散在琼脂糖凝胶中的碲化镉和聚合物量子点嵌入方解石晶体, 两种量子点在方解石晶体内分散性良好, 以此获得了具有荧光发射的单晶基体, 并以此复合单晶为颜色转换层制备了白光发光二极管。同时, 与分散在水溶液和琼脂糖凝胶中的量子点相比, 嵌入方解石单晶的量子点光稳定性和荧光寿命明显提升(图 4c)。在单晶基体内量子点的荧光性质的增强主要由于分子有序密集排列的单晶外壳对于氧分子扩散的阻止, 保护了量子点, 使其减少光氧化过程带来的荧光衰减。因此, 通过揭示单晶基体对于内部纳米材料性质的积极影响, 有力支持了单晶复合物在更多领域的潜在应用。

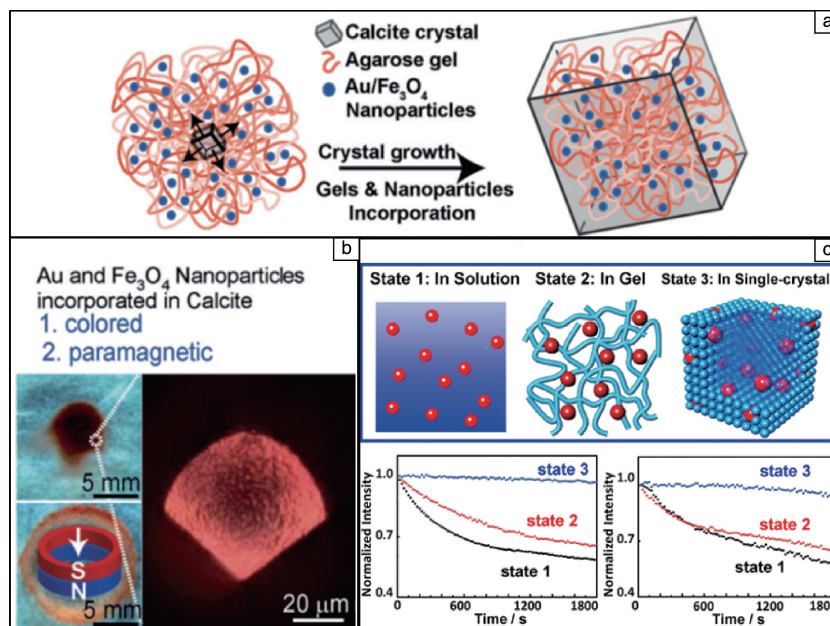


图4 在分散有纳米粒子的琼脂糖凝胶中生长方解石晶体示意图(a); 在分散有金纳米粒子和四氧化三铁纳米粒子的琼脂糖凝胶中生长的方解石晶体的光学显微镜图片(b), 图4b中两张照片说明了磁性方解石晶体在外加磁场作用下的运动^[26]; 分散在水溶液(state 1)、凝胶介质(state 2)和嵌入单晶基体(state 3)中的两种碲化镉量子点随时间变化的稳态光致发光谱^[52]

Fig. 4 Crystallization in gel media containing dispersed nanoparticles (a); metallographs of the colored and paramagnetic calcite crystals grown in an agarose gel containing both Au and Fe_3O_4 nanoparticles (b), the two images on the left record how the crystals moved outward in a magnetic field^[26]; evolutions of time-dependent steady-state PL spectra of CdTe-525 and CdTe-595 QDs dispersed in aqueous solutions (state 1), gel media (state 2) and incorporated inside calcite single-crystals (state 3), respectively (c)^[52]

6 结 语

凝胶网络-单晶复合物实现了三维互穿复合结构与基体长程有序分子排列的结合与统一, 这一独特的结构特点不仅为生物矿化过程的研究提供了新思路, 也为制备拥有优异特性的新型单晶复合功能材料提供了可能性。对这一现象背后的机理, 尽管目前有了大致的理解, 却仍需进一步深入挖掘, 这需要系统地扩展一系列晶体与凝胶组合形成的单晶复合物种类, 同时利用更为先进的微观表征技术来探究网络-晶体界面性质甚至凝胶网络嵌入的动态过程。另一方面, 这种两相甚至多相网络互穿的单晶异质结构也可以被发掘出更多的应用潜力。例如有机太阳能电池^[53]、有机光探测器^[54]等有机光电材料领域, 传统研究中广泛采用了本体异质结结构, 即电子给体与受体依照合适的相分离尺寸形成三维互穿的双连续结构^[55], 这与凝胶网络-单晶复合物所具备的结构相类似。而更为重要的一点是, 已有研究表明材料有序程度的提高有助于显著增强其本身的光电转换性能^[56, 57]。有机半导体凝胶网络嵌入有机半导体单晶基体这一兼具高比表面积与长程有序的单晶复合

材料将很可能表现出更加优异的光电转化性能。同时, 以凝胶网络作为媒介向单晶中引入(多种)功能性纳米材料的策略也为制备功能化单晶复合材料提供了简便的途径, 在纳米材料赋予单晶多种功能的同时, 二者表现出某些性质的协同增强效应也值得被期待。

参考文献 References

- [1] Vekilov P G, De Yoreo J J, Weiner S. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*[J], 2003, 54(1): 57-93.
- [2] Veis A. *Science*[J], 2005, 307(5714): 1419-1420.
- [3] Nudelman F, Sommerdijk N A J M. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(27): 6582-6596.
- [4] Kabalah-Amitai L, Mayzel B, Kauffmann Y, et al. *Science*[J], 2013, 340(6131): 454-457.
- [5] Nudelman F, Chen H H, Goldberg H A, et al. *Faraday Discussions*[J], 2007, 136: 9-25.
- [6] Aizenberg J, Hanson J, Koetzle T F, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1997, 119(5): 881-886.
- [7] Aizenberg J, Tkachenko A, Weiner S, et al. *Nature*[J], 2001, 412(6849): 819-822.
- [8] Li H Y, Xin H L, Kunitake M E, et al. *Advanced Functional Materials*

- [J], 2011, 21(11): 2028–2034.
- [9] Dauphin Y. *Journal of Biological Chemistry*[J], 2003, 278(17): 15168–15177.
- [10] Politi Y, Arad T, Klein E, et al. *Science*[J], 2004, 306(5699): 1161–1164.
- [11] Muñoz-Espí R, Chandra A, Wegner G. *Crystal Growth & Design*[J], 2007, 7(9): 1584–1589.
- [12] Lu C, Qi L, Cong H, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(20): 5218–5224.
- [13] Li H Y, Xin H L, Muller D A, et al. *Science*[J], 2009, 326(5957): 1244–1247.
- [14] Finnermore A S, Scherer M R J, Langford R, et al. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(38–39): 3928–3932.
- [15] Kim Y Y, Ribeiro L, Maillot F, et al. *Advanced Materials*[J], 2010, 22(18): 2082–2086.
- [16] Park R J, Meldrum F C. *Advanced Materials*[J], 2002, 14(16): 1167–1169.
- [17] Park R J, Meldrum F C. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14(14): 2291–2296.
- [18] Metzler R A, Tribello G A, Parrinello M, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(33): 11585–11591.
- [19] Sindoro M, Feng Y, Xing S, et al. *Angewandte Chemie*[J], 2011, 123(42): 10072–10076.
- [20] Lu G, Li S, Guo Z, et al. *Nature Chemistry*[J], 2012, 4(4): 310–316.
- [21] Kim Y Y, Ganesan K, Yang P, et al. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 890–896.
- [22] Estroff L A, Cohen I. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 810–811.
- [23] Li C, Qi L. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(13): 2388–2393.
- [24] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, et al. *Nature*[J], 2013, 495(7440): 215–219.
- [25] Li H Y, Estroff L A. *CrystEngComm*[J], 2007, 9(12): 1153–1155.
- [26] Liu Y J, Yuan W, Shi Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(16): 4127–4131.
- [27] Li H Y, Fujiki Y, Sada K, et al. *CrystEngComm*[J], 2011, 13(4): 1060–1062.
- [28] Nickl H J, Henisch H K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1969, 116(9): 1258–1260.
- [29] Dalal P V, Saraf K B, Shah S. *Crystal Research and Technology*[J], 2009, 44(1): 36–42.
- [30] Chen L, Ye T, Jin X, et al. *CrystEngComm*[J], 2015, 17(42): 8113–8118.
- [31] Liu W, Liu Y J, Chen L, et al. *Chinese Chemical Letters*[J], 2015, 26(5): 504–508.
- [32] Gavira J A, García-Ruiz J M. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*[J], 2002, 58(10): 1653–1656.
- [33] Li H Y, Estroff L A. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(4): 470–473.
- [34] Chen L, Ye T, Liu Y J, et al. *CrystEngComm*[J], 2014, 16(30): 6901–6906.
- [35] Ren J, Huang B, Chen L, et al. *CrystEngComm*[J], 2016, 18(5): 800–806.
- [36] Henisch H K. *Crystals in Gels and Liesegang Rings*[M]. UK: Cambridge University Press, 1988.
- [37] Yang D, Qi L, Ma J. *Chemical Communications*[J], 2003(10): 1180–1181.
- [38] Grassmann O, Müller G, Löbmann P. *Chemistry of Materials*[J], 2002, 14(11): 4530–4535.
- [39] Zhan J, Lin H P, Mou C Y. *Advanced Materials*[J], 2003, 15(7–8): 621–623.
- [40] Li H Y, Estroff L A. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(17): 5480–5483.
- [41] Nielsen M H, Aloni S, De Yoreo J J. *Science*[J], 2014, 345(6201): 1158–1162.
- [42] Ye T, Jin X Y, Chen L, et al. *Chinese Chemical Letters*[J], 2017, 28(4): 857–862.
- [43] García-Ruiz J M, Gavira J A, Otálora F, et al. *Materials Research Bulletin*[J], 1998, 33(11): 1593–1598.
- [44] Gavira J A, Van Driessche A E S, García-Ruiz J M. *Crystal Growth & Design*[J], 2013, 13(6): 2522–2529.
- [45] Liu Y J, He K, Yuan W, et al. *Chinese Chemical Letters*[J], 2018, doi: 10.1016/j.ccl.2018.05.044.
- [46] Launey M E, Ritchie R O. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(20): 2103–2110.
- [47] Ritchie R O. *Materials Science and Engineering: A*[J], 1988, 103(1): 15–28.
- [48] Hu C, Ye T, Liu Y, et al. *Materials Chemistry Frontiers*[J], 2018, 2(2): 362–368.
- [49] Kim Y Y, Schenk A S, Walsh D, et al. *Nanoscale*[J], 2014, 6(2): 852–859.
- [50] Chernov A A. *Modern Crystallography III: Crystal Growth, Vol. 36*[M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [51] Kulak A N, Semsarilar M, Kim Y Y, et al. *Chemical Science*[J], 2014, 5(2): 738–743.
- [52] Liu Y J, Zang H, Wang L, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(20): 7537–7543.
- [53] Li G, Zhu R, Yang Y. *Nature Photonics*[J], 2012, 6(3): 153–161.
- [54] Schilinsky P, Waldauf C, Brabec C J. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(20): 3885–3887.
- [55] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. *Science*[J], 1995, 270(5243): 1789–1791.
- [56] Jakowetz A C, Böhm M L, Sadhanala A, et al. *Nature Materials*[J], 2017, 16(5): 551–557.
- [57] Ran N A, Love J A, Takacs C J, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(7): 1482–1488.



专栏特约编辑张立群

张立群：男，1969年生，北京化工大学材料科学与工程学院教授、院长，教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，国家杰出青年基金获得者，国家“973”项目首席科学家。教育部弹性体材料节能与资源化工程中心主任，中国轮胎产业技术创新联盟技术委员会主任、中国合成橡胶工业协会技术委员会主任、中国化工学会理事（橡塑材料绿色制造专业委员会主任委员）、中国材料研究学会理事（高分子材料工程专业委员会副主任委员）、中国复合材料



特约撰稿人杨 槐

学会荣誉理事。作为通讯作者发表SCI收录文章200余篇。入选 Elsevier 2014~2017 年中国高被引学者名单。100 余次受邀在大型国际会议上做大会报告、邀请报告、大会共同主席和分会主席。以第一申请人获授权发明专利 80 余项。以第一获奖人获得国家技术发明二等奖 2 项，省部级一等奖 7 项。曾获得全国优秀科技工作者、第九届中国青年科技奖、何梁何利基金青年创新奖、光华工程科技奖等，还获得了美国化学会橡胶分会“Sparks-Thomas



特约撰稿人李寒莹

Award”、日本化学工学会“Asia Research Award”、国际聚合物加工学会“Morand Lamba Award”。

杨 槐：男，1965年生，北京大学终身教授、博士生导师，教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者、英国皇家化学会会士。1989 年和 1992 年分别获吉林大学学士和硕士学位，1992 年成为该校博士生，1994 年 10 月~2003 年 7 月先后作为中日联合培养博士生、日本九州大学访问研究员、日本福岡工业、科学和

技术振兴财团研究员、日本科学技术振兴事业团研究员从事研究工作；2002 年获日本九州大学博士学位。研究方向为功能性液晶材料，是下一代液晶显示材料蓝相液晶材料的发明人之一，构建了超宽反射波段的 N*LC 材料体系，开发了系列 TFT-LCD 液晶材料并在京东方液晶显示器中得到应用；系统地研究了 PDLC 和 PSLC 薄膜的材料分子设计、微结构调控和大规模制备工艺，该两项材料技术分别实现了产业化和技术转让；首次提出了 PD&SLC 的概念和制备方法。在 *Adv. Mater.* 等国际学术期刊上发表 SCI 论文 260 余篇；申请国家发明专利 130 余项，已获授权 60 余项；获国家技术发明二等奖 1 项、教育部自然科学和技术发明一等奖各 1 项（均为第一完成人）。

李寒莹：男，1980年生，浙江大学教授。本科和硕士毕业于浙江大学高分子科学与工程学系，2009 年获美国康奈尔大学材料系博士学位。之后，在美国斯坦福大学做博士后研究。2011 年入选国家首批“青年千人计划”，同年底到浙江大学工作。2012 年获国家基金委优秀青年科学基金资助，2016 年获国家基金委杰出青年科学基金资助。研究工作致力于将材料有序化与复合化思想有机融合，面向光电应用，形成了“单晶复合有机光电功能材料与器件”的独特研究方向。2013 年在柏林“12th Polymers for Advanced Technologies (PAT) Conference”上获得首届“PAT Lifetime Achievement Award (Junior)”。2017 年担任 *Chinese Chemical Letters* 杂志执行副主编。