

把发光分子关进“笼子” 让“有机夜明珠”光芒更甚

◎本报记者 金凤

早在炎帝时期,人类就发现了长寿命发光的余辉现象,也就是人们常说的“夜明珠”,经过千百年的发展,余辉发光现象依旧常见于无机发光材料,即能发出磷光的高标准天然无机材料。近年来,科学家们一直希望设计出高效的能长时间保持余辉的有机室温磷光材料。

这种执着,让科研工作者们距离梦想更进一步。近日,中国科学院院士黄维、南京工业大学教授安众福联合新加坡国立大学刘小钢教授,提

出“发色团限域”策略,最终实现了分子态高效蓝色室温磷光,成果发表于国际顶尖学术刊物《自然·材料》。

研究团队还“一光多用”,开发出具有多重应用价值的磷光材料器件,并尝试将其应用到指纹识别中。值得一提的是,该材料黏附指纹的能力较强,在鼠标、手机、水杯、档案袋、金属等日常生活中常见物体上,均能很好地显示出来指纹。虽然目前这些应用还处于实验室阶段,但对科研人员来说,这些探索对理解有机磷光材料分子结构、堆积方式与发光性能的关联机制具有重要意义,同时为有机室温磷光材料迈向新应用奠定了基础。

妙手偶得,推开有机室温磷光世界一扇窗

于茫茫黑夜中熠熠闪光的夜明珠,被视为人间宝物。传统的夜明珠,是一种在撤去激发光源后,仍能持续发光的特种蓄光型材料,也被称为磷光材料或长余辉材料。

有机超长磷光材料,被业界誉为“有机夜明珠”,近年来备受关注。继2019年“有机超长磷光材料”首次入选中国科学院与科睿唯安联合发布的《研究前沿》化学与材料科学领域的Top10热点前沿后,2020年该研究方向——有机室温磷光材料再次入选。

目前,中国、新加坡、美国、英国、日本等国科研人员在有机室温磷光材料领域做了很多重要工作,通过引入溴/碘等重原子,引入芳香碳基,形成晶体等具体方法,合成了多种有机室温磷光材料。

“以往,室温磷光材料通常是含贵金属的无机物或金属有机化合物,这些金属在地表的丰度很低、存量有限,而且价格昂贵,例如铱、铂。所以越来越多的研究,开始集中于不含金属的纯有机磷光材料上。纯有机化合物的磷光材料,多由碳、氢、氮等元素构成,他们在地表含量高,合成相对简单,但它们要被限制在77K,即零下196摄氏度的环境中才能长时间发光。”论文的通讯

作者之一安众福说,2010年他还在读博士时,开始研究能够超长时间发光的有机磷光材料,自此打开了磷光世界一扇窗。

2010年的一个傍晚,安众福像往常一样,将有机磷光材料样品附着到硅胶板上,在关掉紫外灯的一瞬间,眼前突然闪过一道亮光。

“我不敢相信自己的眼睛,一般情况下,材料只在紫外灯照射下才会发光,关掉灯亮光也会随即消失。”安众福不甘心,又试了一遍,一闪而过的光依旧存在。他当即换了短波长的紫外灯去照射硅胶板上的样品,这时,不但出现了一道余辉,还持续了10秒左右。

安众福既惊喜又惊讶,有机材料通常很难观测到室温磷光,一般在低温下比较容易实现。而且,在有机材料科学实验中,撤去激发光源后还能发光数十微秒即为“长时间”发光,而他们观测到的磷光却可发光约10秒。他们把这种材料定义为“有机超长余辉材料”。

在导师、中国科学院院士黄维等人的指导下,2015年,安众福所在的科研团队,在世界上首次设计并制备了多个系列的室温单组份有机长寿命磷光材料。

受“冷冻”启发,独特结构提高发光效率

6年前让安众福在有机室温磷光材料领域“初啼新声”的那项研究,核心在于首次提出的“H—聚集结构稳定三重态激子”的设计思想。这种结构设计的研究思路,让研究团队获得一系列新型的小分子和聚合物纯有机超长磷光材料。此次发表的成果,亦能寻得其中痕迹。

“促进单重态和三重态之间的系间穿越,抑制三重态激子的非辐射跃迁是实现纯有机室温磷光的关键。”安众福指出,由于三重态激子的耗散途径很多,如延迟荧光、三重态—三重态湮灭等,这严重影响纯有机室温磷光性能的提升。

“我们阅读大量文献并做了很多尝试后发现,在77K的低温环境中,被冻结的蓝磷光材料更容易高效发光。这启发我们,在室温下限制磷光材料中分子运动,是不是也可以实现蓝色磷光材料的高效发光?”安众福说,在此次研究中,团队基于强作用力的离子键,创造性地提出“发色

团限域”策略,他们以均苯四甲酸(PMA)这一多羧酸化合物为研究模型,通过结构设计,合成了均苯四甲酸四钠盐(TSP)的高效蓝色室温磷光离子晶体材料。

“这相当于把磷光材料的分子包裹在一个由离子键搭建的笼子里,离子键包围在分子周围,周围的抗衡离子将发光的分子,也就是发色团,限定在一个刚性、孤立的笼子里。各个方向的抗衡离子和发色团相互牵制,形成稳定的结构。同时,羧酸基团不仅可以形成离子键,而且还有利于促进激子的系间穿越。”安众福介绍,光激发后,有机离子晶体TSP呈现明亮的蓝色长余辉现象,其寿命可达168.39毫秒。

“研究发现稳态光致发光光谱和磷光光谱几乎完全重叠,仅在325纳米处出现一个极小的荧光峰。较大的磷光峰占比从侧面说明了其高效的磷光效率,磷光效率高达66.9%。”安众福兴奋地说。

压设备局部热处理温差无法控制的难题,蒋文春发明了中频感应加热处理设备,提出了步进式温度调控方法,实现热处理壁厚突破352毫米,热处理总时间缩短43%,温差低于14℃,远小于国家标准40℃的要求;进而提出了“筋板加固刚—柔协同控制方法”及防开裂设计准则,已成功用于国和一号CAP1400核电站钢制安全壳局部热处理。

在上述技术的基础上,蒋文春建立了主副加热分布式热源局部热处理技术,巧妙地利用热处理过程中的反变形原理,通过主加热过程实现焊接接头组织改善、提高材料性能,通过施加副加热带调控内壁应力,从而首次实现了焊接接头组织、性能以及内表面残余应力的多尺度同步调控以及对焊接接头内壁残余应力的调控。

科研攻关路上的坚守与创新

主副加热局部热处理技术的研发成功,是蒋文春团队十几年来坚守与开拓的结果。蒋文春表示,他和他的团队首先实现了理论上的突破,提出了多场耦合集成计算技术,实现了超大承压设备残余应力的精准高效计算,并建立了变波长中子衍射残余应力测试技术,突破了中子测试厚度的局限,从而为超大承压设备局部热处理技术的改进奠定了坚实的理论基础。结合创新性的计算理论与测试方法,蒋文春发现传统热处理后焊缝内壁应力无法有效消除,同时在距离焊缝不

远处出现与焊缝附近相反的应力分布规律。

经过长期深入的探索,他和团队发现这正是由热处理过程宏观变形而产生的收腰变形现象,他们将该现象映射到残余应力调控方面,持续数月进行了多个实际工程部件的测试及数千个模型的数值模拟,得到了副加热施加区域最佳位置与设备尺寸的具体关系,从而提出了主副加热分布式热源局部热处理技术。

“披星戴月的工作状态早已成为了家常便饭。”蒋文春告诉记者,实验成功后,他和团队力求将该技术推广应用到石化制造热处理环节,然而一项新技术的推广面临众多难题。本同意该技术实施应用的企业,还是因为担心安全问题放缓了进程。为此,他和团队成员常驻该企业,几乎每天都去和企业洽谈、汇报,在长达1个多月的坚持下,终于同意将该技术在现场应用。而在炎热的夏季,温度高达近40摄氏度,他和团队成员在容器内部工作,汗水多次把衣服浸透,甚至多次经历中暑的问题。但闷热、尘土飞扬的工作环境并没有难倒他们的团队,他们最终心里只有一个目标,要将该技术推广至整个石化行业。正是有了这样的信念,让他们突破万难,最终在长达3天的筒体内部工作后,将此技术落地。



视觉中国供图

在鼠标、手机、玻璃杯、陶瓷杯、插销、档案袋等介质的表面,都能显示出不同清晰度的指纹,甚至指纹中的呼吸孔均能成功识别。值得一提的是,基于该类材料,研究团队还设计并制备了余辉显示屏。通过电流驱动和系统控制,首次实现了材料在余辉显示领域的应用。

一光多用,在多个领域展现应用前景

最简单的分子却能实现最优异的磷光性能,为了进一步验证“发色团限域”策略实现分子态高效室温磷光的普适性,该团队调整抗衡离子和发色团单元,设计合成了5个蓝色磷光材料、2个绿色磷光材料和5个黄色磷光材料,均实现了长寿命、高效室温磷光。其中,蓝色室温磷光发光效率高达96.5%。

有机离子晶体的高效长余辉和水溶性特征,也让团队看到理想照入现实的希望。他们基于离子晶体TSP制备了加密墨水,通过喷墨打印技术,将有机室温磷光材料TSP打印到需要显示的位置,实现了材料在数据安全方面的应用。

记者看到,在一张纸上,写有“My hometown Nanjing is a charming, bustling, metropolitan city with a long history”。在普通日光下,打印出的纸张看上去平淡无奇。但关掉光源后,“Materials”的蓝色加密信息显示出来,这些蓝色字母的颜色便来自有机室温磷光材料TSP。基于该材料的喷墨打印加工性能,团队还打印了高精度的世界地图,进一步展示了该类材料在加密墨水方面的应用潜力。

不仅如此,这类离子化合物还能与指纹中的油脂等富羟基基团结合,用于指纹识别。

记者看到,在鼠标、手机、玻璃杯、陶瓷杯、插销、档案袋等介质的表面,都能显示出不同清晰度的指纹,甚至指纹中的呼吸孔均能成功识别。

“我们将TSP材料研磨成粉末,洒在鼠标、手机等介质的表面,TSP可以与指纹中的油脂发生作用,就会显示出指纹的轮廓。”安众福解释。

值得一提的是,基于该类材料,研究团队还设计并制备了余辉显示屏。通过电流驱动和系统控制,首次实现了材料在余辉显示领域的应用。

“雷达探测时,会在屏幕上显示位点信息,将TSP植入雷达显示材料中,在电流驱动下,不仅实现了0—9数字的余辉显示,而且因为余辉停留的时间长,可以显示出目标移动的距离和方向轨迹,有利于雷达扫描的示踪显示。”安众福展望,这种显示效果还可以用于医学影响成像,将磷光材料注入生命组织中,在光激发后,可以清楚看到组织中的成像轮廓,但这还需要大量的实验测试。

不过,目前的加密、指纹识别、雷达示踪等尝试都还只是在实验室阶段,要进入产业化还需要长时间的积累和验证。“科研人员的使命是应社会发展需要,不断革新,推动社会变革。”安众福说。

成果播报

我国首套自主知识产权

氦膨胀制冷氢液化系统调试成功

科技日报讯(记者付毅飞)记者从中国航天科技集团六院获悉,由该院101所研制的我国首套具有自主知识产权,基于氦膨胀制冷循环的氢液化系统,近日调试成功,产出液氢、仲氢含量97.4%。

该系统研制历时400多天,90%以上的设备采用国产,填补了我国具有自主知识产权的液氢规模化生产方面的空白,不仅在保障运载火箭燃料供给方面有重要战略意义,也为我国氢能产业中氢的规模化储运提供了技术和装备基础。

据悉,六院101所是我国唯一的液氧液氢火箭发动机试验中心,长征五号使用的大推力液氧液氢发动机、长征三号甲系列运载火箭三级主发动机均在此通过试验考核,助力我国探月工程、北斗导航及各类卫星航天器发射任务。

该所基于在液氢领域近60年的运行维护使用技术和装备基础,逐一攻克并验证了多项关键技术,截至目前已基本完成我国商用市场两个氢液化系统集成建设项目。

近年来,101所还围绕氢能基础设施领域,开发了航天科技集团首套标准化模块式加氢站,研制建设了我国首座液态储氢加氢站,研制开发了我国首套重型车辆车载液氢供气系统,完成国内首例车载液氢瓶火烧和爆破试验,为氢能产业发展提供了有力支撑。

监测并高效分离油脂 新研究让烹饪油烟不再污染大气

◎本报记者 马爱平

中华饮食文化博大精深,但其最具代表性的猛火爆炒、煎炸等烹饪方式会产生大量油烟。

记者从中国21世纪议程管理中心获悉,“十三五”国家重点研发计划“大气污染成因与控制技术研究”项目“油烟高效分离与烟气净化关键技术及设备”取得了显著成效和突破,已于近日顺利完成项目课题结题。

结题报告指出,项目在明晰油烟排放特征、形成数据积累的同时,研发出了一系列核心技术,关键材料与产品,包括研制出8种油烟分离、烟气净化功能组件等,并建成了关键材料、器件生产线;研发出颗粒物与烟气挥发性有机物(VOCs)在线检测装置,设备运行过程在线监控平台和预警系统等9种新装置;研发出5款吸油烟效果好、高效净化型、低噪声油烟治理产品。

项目设立四大目标

烹饪油烟成分复杂,细颗粒物和烟气VOCs浓度较高,不仅污染室内空气、危害人体健康,更是大气污染的重要前体物。

相关研究表明,餐饮油烟在北京市大气PM_{2.5}中的占比约为13%;在京津冀地区所占比例约为6%。而餐饮油烟的污染危害还远不止于此,餐饮油烟中检测出的挥发性有机物达300多种,长时间游离在城市上空,直接威胁着城市居民的健康,高温状态下的油烟凝聚物更具有强烈的致癌、致突变等危害。

“围绕我国近、中期解决大气污染问题的重大科技需求,以大气中PM_{2.5}、臭氧和有机气态污染物防治为重点,我们希望通过项目的实施,构建大气污染‘精细认知—高效治理—科学监管’系统、贯通雾霾污染治理技术体系和管理决策支撑体系。同时,形成可考核、可复制、可推广的污染治理技术方案,全面提升大气污染综合防治能力,最终实现‘大气十条’的空气质量目标,确保重点区域空气质量的有效改善。”“油烟高效分离与烟气净化关键技术及设备”项目负责人、方太集团中央研究院院长李斌在接受科技日报记者采访时表示。

“立项之初,我们就制定了项目的四大目标:首先是最基础的科学问题研究,我们要明晰油烟排放特征及污染特性,形成数据积累;二是突破油烟高效捕集、分离与净化技术;三是研发油烟在线检测技术与设备,建立在线监控平台和预警系统,制定出技术规范;最后,我们要研制出新一代系列高效油烟分离与净化产品,并通过在餐饮、食品加工业和居民住宅小区工程的示范应用,验证产品的有效性。”李斌说。

提高油脂分离度是关键

“在做到高效净化的前提下如何平衡风量、阻力、长期稳定运行和高效过滤净化之间的矛盾,以及如何实现这些技术的集成化和产业化,都是我们需要攻克的关键技术和难点。”项目成员、清华大学环境学院副教授马永亮告诉记者。

我家用吸油烟机的环保技术已经比较成熟,但环保技术应用于餐饮和工业油烟治理,仍有大量技术难题亟须突破。

“其中的一大难点在于提高吸油烟机的油脂分离度,这是决定油烟排放污染的重要指标。油脂分离度越高,从油烟中分离收集到油杯里的油脂就越多,排放到室外大气中的油烟颗粒物就越少。”李斌说。

目前国家对于家用吸油烟机的油脂分离度标准是80%,方太研发团队经过坚持不懈的技术攻关,开发了微米静电分离、纳滤纤维、3D复合滤料等技术,实现油烟分离度>98%。

“运用这些技术的高效净化型吸油烟机,油烟浓度及颗粒物浓度远低于排放限值的要求,实现了净化直排。”李斌表示。

“我们实施了15家餐饮场所、3家食品加工业、5个住宅小区的减排改造,用户认可度高,监测的排放指标也全都符合考核要求,有效减少了异味、噪声扰民。同时,我们也参与了京津冀、长三角、珠三角地区的油烟排放的地方标准、环保吸油烟机团体标准编制,有力地推动了油烟净化技术相关标准的进步,促进了整个油烟净化设备制造业的良性发展。”李斌指出。

中国石化工程建设有限公司王金光表示,“该技术是一次重大的技术突破,已被工业界誉为蒋氏热处理技术。”

为使这项新技术成果尽快产业化,蒋文春和团队成员深入了全国数百家承压设备制造单位,从宣讲到实施技术,再到后期爬上高耸的塔上,进入闷热的筒体内验证技术,征途上洒满了汗水,但从没有人想过放弃。

技术成功落地应用后,在业内得到了强烈的反响,获得了承压设备设计制造行业的认可和推广。目前,该项技术已经成功应用于中国二重、兰石重装等120家企业700余台(套)设备,有效提升了我国自主制造的承压设备质量,助力数个大国重器的制造,提高了我国承压设备生产在国际上的威信力。

此项技术在全球最大常压塔、在“一带一路”沿线国家——尼日利亚全球最大单系列炼厂——3250万吨/年的尼日利亚丹格特(Dangote)炼油厂中应用。蒋文春说,目前该技术在日本、德国、俄罗斯等12个国家得到了推广应用。

如今,蒋文春团队与中国石化工程建设有限公司等20余家单位一同制定申请了《承压设备局部焊后热处理规程》。中国特检院、全国锅炉压力容器标准化技术委员会组织的审定专家组评价该标准为“国际上首次对承压设备局部焊后热处理进行系统性的规定”。

成果从国内走向“一带一路”

“主副加热分布式热源局部热处理技术是超大承压装备局部热处理开创性、革命性的技术, ”