



逐层沉积工艺+紫外光掺杂技术大幅提高氧化锌导电率

新型透明导电薄膜助推有机光伏发展

◎魏路 本报记者 王春

与以硅为代表的无机半导体材料相比,有机半导体具有成本低、材料多样、功能可调、可柔性印刷制备等诸多优点,这使得有机光伏突破“硅光伏”的诸多局限。但有机光伏要想顺利走向市场,还有一个关键问题需要解决,那便是要研制出

可适用于高性能有机光伏器件的透明电极材料。

近日,东华大学先进低维材料中心特聘研究员唐正课题组在《自然·通讯》上发表了他们的一项研究成果——一种全新的逐层沉积工艺制备的透明导电薄膜材料,并明确了薄膜的导电机制。使用该薄膜材料作有机光伏器件的阴极,实现了光伏器件的“免氧化铟锡(ITO)”,推动了有机光伏的市场化。

寻找可替代氧化铟锡的透明电极材料

目前,有机光伏器件的正面一般采用具有高透光性的透明电极材料,以保证光线能够高效的进入器件内部,并通过这种材料进行高效的光电转换。同时,该材料还必须具备高导电率,以实现光转化的电流以最低的损耗从光伏器件中导出。

ITO是有机光伏器件最常用的透明电极材料,具有高导电率、低光学吸收率、高表面平整度等显著优点,但铟元素是稀有金属,地壳分布量小且分布较为分散,价格昂贵。ITO的使用会大幅提高有机光伏器件的制造成本。更重要的是,全球铟元素的预估储量无法满足有机光伏器件大规模工业化发展的要求。

因此,寻找ITO的替代品就成为有机光伏迈向市场的关键之一。

常见的ITO的替代材料,如氟掺杂的氧化锡(FTO)、铝掺杂的氧化锌(AZO)等透明电极材料,光学吸收率高、光透过率较差,严重限制了有机光伏器件的光电转换效率;而纳米金属网格、碳纳米管、石墨烯等新兴透明电极材料的表面粗糙度高,导致

沉积在电极之上的吸光薄膜质量较差,从而难以用于构建高性能有机光伏器件。还有许多其他透明材料虽然具有理想的导电率,但是因为薄膜厚度问题,电阻过大,同样不适用于有机光伏器件。

有机光伏器件的透明电极材料需要具有高透光性、高导电性、低表面粗糙度、低使用成本等特点。“此外,其还需要具有和有机半导体材料的电子结构相匹配的表面功函数。”唐正补充道,“这个表面功函数是决定光转化的电荷能否高效地从有机半导体材料中转移到电极,从而转移到外电路中的关键。”

氧化锌一直被研究者们认为是可替代ITO的非常理想的透明电极材料。在自然状态下,氧化锌具有N型导电性,且具有较低的功函数,和有机半导体材料的电子结构匹配性好;同时,溶液法制备的氧化锌薄膜具有极高的可见光和近红外光的光透过率,材料及制备的成本也非常低。但极低的导电率,严重限制了氧化锌作为透明电极薄膜在有机光伏器件上的应用。

让导电率极低的氧化锌持续高效导电

在早期研究中,一般通过元素掺杂,如铝掺杂、镓掺杂、硼掺杂或氟掺杂,来提高氧化锌的导电率。但元素掺杂不仅降低了氧化锌薄膜的透光率,也会影响有机光伏器件的使用寿命。因此,在有机光伏器件的实际使用中,元素掺杂的氧化锌并未得到广泛应用。

“我们所要解决的难题就是:如何让原本导电率极低的氧化锌保持持续高效的导电率。”唐正告诉科技日报记者。

基于紫外光掺杂技术,唐正课题组创新性开发了一种不需要元素掺杂,便可大幅提高氧化锌导电率的策略。

有机光伏器件的透明电极材料需具有高透光性、高导电性、低表面粗糙度、低使用成本等特点。此外,其还需要具有和有机半导体材料的电子结构相匹配的表面功函数。唐正课题组通过逐层沉积工艺制备出的紫外光掺杂氧化锌薄膜,达到了有机光伏器件透明电极材料应具备的技术要求。

虽然“紫外光掺杂可提高氧化锌的导电率”在此前已有文献报道过,但是其导电率提升幅度有限,掺杂后的氧化锌依然无法用作有机光伏器件的透明薄膜电极。

基于溶胶—凝胶技术,唐正课题组通过多次逐层沉积工艺,制备多层薄膜,来提高氧化锌薄膜中的氧空位的浓度,从而大幅提高紫外光掺杂的效率,成功将紫外光掺杂后的氧化锌的导电率提高到了500西门子/厘米,比早期研究报道的紫外光掺杂的氧化锌薄膜的导电率高了2—5倍。

“简单来说,氧化锌吸收紫外光后会产生电荷,电荷越多,导电性越高。随着紫外光的消失,电荷也逐渐消失。氧空位的作用就是让氧化锌产生更多的电荷,并保证电荷不会消失,成为一个持续拥有电荷的导体。”唐正解释道,逐层沉积法的目的便是通过逐层增加氧化锌薄膜的厚度,提高氧空位的浓度,实现氧化锌导电率的提高。

和早期研究结果不同,逐层沉积工艺制备出的紫外光掺杂氧化锌薄膜的表面功函数低、表面粗糙度低,同时,薄膜厚度可以简单的通过提高氧化锌薄膜的沉积次数来得到提升,实现了高性能有机光伏器件透明电极材料所需要具备的技术要求。

由于逐层沉积工艺制备出的紫外光掺杂氧化锌薄膜还具有紫外屏蔽作用,这相当于给有机光伏器件擦了一层“防晒霜”。相对于基于ITO的器件,其展示出了更加优异的器件使用寿命。

“这也是我们研究的意外之喜。”唐正笑着说道。

未来光伏技术将开辟全新应用领域

“进一步提高氧化锌的导电率是我们下一步的研究方向。”唐正说,目前,逐层沉积工艺制备的紫外光掺杂氧化锌薄膜的导电率,可以满足构建实验室尺度的有机光伏器件。要实现有机光伏器件大规模工业化,其透明电极薄膜的导电率当然是越高越好。

据介绍,唐正课题组制备的紫外光氧化锌薄膜的最大尺寸可达5×5厘米。未来,通过使用狭缝挤压涂布法等工业化兼容的薄膜沉积法,制备具有更大面积的逐层沉积的紫外光掺杂氧化锌薄膜或将助推有机光伏市场化进程。

不久的将来,有机光伏技术不仅可以与传统的“硅光伏”技术形成应用互补,同时也会开辟光伏技术全新的应用领域。例如,有机光伏器件可以在弱光环境下,通过吸收环境光、室内光,对室内的电子元件进行持续供电,因此可以解决电子元件依赖外部电源这一严重制约物联网技术发展的关键问题,促进物联网技术的快速发展。

用“淀粉”做负极,钠离子电池性能更好

◎通讯员 郜蓉 实习记者 韩荣

你能想象吗?通过化学反应,淀粉或许可以成为电池的一部分。近日,中国科学院山西煤炭化学研究所陈成猛研究员带领的科研团队,利用酯化改性后的淀粉,通过低温氢气还原和高温碳化反应制备了钠离子电池负极材料——硬炭,相关论文发表于储能领域顶级期刊《储能材料》。

需要研发储钠效率更高且廉价稳定的负极材料

当下,锂离子电池几乎充斥了可充电电池市场。而我国目前用于制备锂离子电池的锂资源主要依赖于进口,成本较高。与之相比,钠资源分布广泛,成本低,且钠离子电池高低温性能优异,安全性也更加稳定,因此钠离子电池体系不断得到关注。

陈成猛介绍,随着钠离子电池体系的不断完善以及学术界和产业界的积极互动,钠离子电池有望在新能源汽车、大规模储能以及储能电网等多个领域中得到应用,是一种很有市场前景的新技术。

而硬炭作为一种新型负极材料,被认为是最具有商业化潜力的钠离子电池负极材料。它由类石墨的微观结构和开口的角状微晶组成,这种独特的微晶结构不仅可以提供丰富的储钠位点,



而且其稳定的骨架结构以及较低的工作电势同样使它备受关注。

然而,科研人员发现钠离子电池在实际应用中存在一定阻碍,其中硬炭电极的比容量和首次库伦效率普遍较低,严重限制了钠离子电池整体电化学性能的发挥。因此需要研发储钠效率更高且廉价稳定的负极材料。

为进一步提高硬炭的储钠性能,普遍的解决方案是对硬炭表面进行包覆、修饰、杂原子掺杂,

硬炭是一种钠离子电池负极材料。它由各种前驱体包括糖类、聚合物以及生物质等在高温下碳化制备而成。硬炭的性能不仅与制备方式有关,而且很大程度上取决于所用前驱体的性质。研究人员通过调节前驱体中氧元素含量实现了对硬炭微观结构的调控。

或者高温炭化来调控其微观结构。但制备方法的高能耗、高复杂性以及掺杂炭材料的高工作电势需要进一步优化。

通过氧元素含量的变化实现对硬炭微观结构调控

陈成猛介绍,硬炭是由各种前驱体包括糖类、聚合物以及生物质等在高温下碳化制备而成

的。在研究过程中,陈成猛科研团队发现硬炭的性能不仅与制备方式有关,而且很大程度上取决于所用前驱体的性质。

“制备硬炭的前驱体一般是具有热固性的树脂、聚合物以及生物质等。除碳以外,氧是众多前驱体中存在最多的元素,并且在高温热解及炭化过程中不断被释放。”因此,陈成猛表示,前驱体中氧含量的多少将会影响其热解过程以及最终硬炭的微观结构。

根据这一设想,陈成猛科研团队利用低温氢气还原策略对酯化淀粉原料进行预处理,通过改变还原温度来调节反应产物前驱体中氧元素含量。随后,他们又对不同反应温度下的样品进一步高温炭化,制备了硬炭,也就是通过氧元素含量的变化实现了对最终产物——硬炭的微观结构调控。

为研究不同的氢气还原反应温度对最终材料结构的影响,科研人员选择了多个还原温度展开试验,有力证实了氧元素含量对硬炭性能的影响。

尽管目前的研究成果为后续进行高性能硬炭的开发奠定了良好的基础,但同时陈成猛也提到,硬炭受不同前驱体和制备条件的影响,其实际结构十分复杂,很难构建一个通用模型。

陈成猛表示,下一步团队还会从原材料出发,构建硬炭的结构模型,搭建相应的数据库,并针对特定应用场景进行硬炭的开发,例如高功率、超低温以及高温等。

寻材问料

科研人员受捕蝇草启发 让水凝胶也能做到“条件反射”

科技日报讯(洪恒飞 记者江耘)近日,科技日报记者从中国科学院宁波材料技术与工程研究所获悉,该所智能高分子材料团队陈涛研究员受捕蝇草对飞虫的触碰刺激响应启发,在传统水凝胶中引入过饱和的盐溶液,开发了一种对触碰刺激具有多功能响应的新型智能高分子水凝胶,并探索了其在智能软体驱动器上的驱动感知一体化应用。

对于飞虫的触碰刺激,捕蝇草可以快速形成电信号响应,从而驱动捕虫夹闭合。在光、热、磁、电、化学物质等外部环境的刺激下,高分子水凝胶也会产生相应的变化。刺激响应型高分子水凝胶是一类重要的智能材料,具有类生命体的软、湿特性,通过化学修饰、功能复合、特异性结构设计等策略,在药物控释、光学器件、柔性传感与软体驱动等领域展现出应用潜力。其中,软驱动器是以软材料为基础构建的新型驱动装置,具有与章鱼等软体生物类似的柔性驱动模式,是未来智能软体机器人发展的重要基础。

“过饱和是使高分子水凝胶产生结晶的基础。在水凝胶中的局部位置添加水溶液可以实现过饱和盐溶液在水凝胶中的区域化分布,最终实现智能高分子水凝胶在触碰刺激下的图案化结晶。”该团队科研人员解释道,这在智能信息平台的触碰响应加密—解密领域展现出了一定的应用潜力。

据介绍,过饱和盐溶液的结晶过程还伴随着明显的放热现象,而放出的热量可以快速提高材料本身的温度,而温度的提高又会导致材料电阻性质发生显著改变,使该智能水凝胶同时具有触碰刺激—放热响应与触碰刺激—电信号响应功能。借助温度探测设备和电流监测设备就可同时观测到该材料在触碰刺激下的放热响应行为和电信号响应行为。

研究团队仿造捕蝇草的“触碰刺激—电信号—驱动信号”的级联响应机制成功设计了“触碰刺激—热信号—驱动信号”级联响应模式,最终实现智能高分子水凝胶软驱动器的触碰刺激—驱动响应。

“有趣的是,智能高分子水凝胶的触碰刺激—电信号响应行为赋予了该智能软驱动器额外的触感知功能,实现了该智能软驱动器的感知驱动一体化功能集成。”该团队科研人员表示,这种触碰响应后的高分子水凝胶可以通过加热—冷却过程恢复过饱和状态,实现材料的结构与功能“再生”,为下一代智能软体机器人的研究提供了新的思路。

新型银基电接触材料

兼具高弹性、高电导率和高强度

科技日报讯(记者郝晓明)科技日报记者从中国科学院金属研究所获悉,借鉴贝壳、骨骼等天然生物材料具有微观三维互穿结构的特性和优势,该所刘增乾研究员、张哲峰研究员团队发明了一种兼具高弹性、高电导率和高强度的新型银—镍钛合金电接触材料。相关研究成果在《今日应用材料》上发表并申请了两项发明专利。

电接触材料是控制电路通断、导电以及承担载荷或受力的关键结构—功能一体化材料,其性能直接关系到电力系统与电气设备的安全稳定。

除导电和抗电弧侵蚀外,电接触材料还需具备优异的力学性能以满足承担载荷或受力以及长期服役需求,其中弹性变形能力尤为关键。

银基电接触材料具有电导率和热导率高、接触电阻小而稳定等优点,广泛应用于不同电力负荷范围的电路与电器中。但银基电接触材料的弹性应变极限都不超过0.5%。因此,如何在保证高电导率的前提下提高其弹性变形极限是高弹性电接触材料发展的关键问题。

研究人员利用银和镍钛之间超过300℃的熔点差异,采用工业生产电接触材料中常用的无压熔渗工艺,将银熔体浸渗到热压烧结的多孔镍钛骨架中,并通过综合调控骨架烧结温度和熔渗温度,在避免发生界面反应的前提下,实现了银熔体完全填充骨架,获得了不含杂质相的致密银—镍钛合金电接触材料。

科研人员介绍,该材料实现了弹性、强度与电导率的优异结合,使得新型银—镍钛电接触材料有望在电路与电气等领域获得广泛应用。材料中银和镍钛两相各自保持连续,并且在三维空间相互贯穿,两相界面表现为冶金结合。在变形过程中,该电接触材料实现了超过1.7%的大弹性变形能力,这种能力是常用块体导电金属材料3倍以上。

此外,该电接触材料还表现出较好的抗压和抗拉强度,与现有银基电接触材料相比,在同等电导率前提下,强度约提高一倍。

富锂锰基正极材料研究获进展

科技日报讯(记者王键豪 实习记者宋迎迎 通讯员刘佳)近日,科技日报记者从中国科学院青岛生物能源与过程研究所获悉,该研究所崔光磊研究员团队在高比能锂电池正极材料富锂锰基层状氧化物(LLOs)的阴离子氧稳定性调控和锂离子传输异质结方面取得重要进展。相关成果分别发表在《先进能源材料》和《德国应用研究》。

据介绍,LLOs是一种新型的锂电池正极材料,可发生阴、阳离子的可逆氧化还原反应,具有远高于高压钴酸锂、高镍三元正极材料的放电比容量,在开发高能量密度锂电池尤其是全固态锂离子电池时极具应用潜力。

目前,阴离子氧的氧化还原反应会导致LLOs的非稳态O_{2p}空穴和氧气的产生,严重降低电池稳定性、循环寿命和安全性能,成为制约高比能、高安全全固态电池技术发展的瓶颈。

为解决上述问题,该团队提出一种非恒温烧结的新型材料制备技术,实现了LLOs体相晶格氧的稳定化并减少了非稳态O_{2p}空穴的产生。同采用传统恒温烧结技术相比,采用非恒温烧结技术制备的正极材料其放电比容量、循环稳定性等电化学性能得到显著提升。

此外,非恒温烧结技术的可行性在无钴富锂锰基正极材料体系也得到了验证。

同时,该团队基于原位差分相位衬度成像的扫描透射电子显微镜技术(DPC-STEM),首次研究了LLOs在硫化物固态电池中的电化学反应机制,观测到LLOs中纳米尺度的两相分离是导致锂离子在正极材料体相、界面处存在传输异质的决定因素。

该项工作研究了微观晶体结构与锂离子传输动力学、正极材料电化学性能之间的构效关系,揭示了全固态电池中LLOs正极材料性能衰减的微观机制,为精准优化LLOs的晶体结构、改善正极/电解质的界面锂离子传输动力学提供了指导。