

## 消除钙钛矿中劣质成分,实现稳定高效发光

## “溶剂筛”精准发力 二极管性能飙升

◎洪恒飞 高晓静 本报记者 江耘

钙钛矿材料具有光电性能优异、制备成本低的优点。与目前常见的有机发光二极管(OLED)相比,钙钛矿发光二极管可以将色彩纯度提升至少1倍。近年来,钙钛矿发光二极管的发光效率持续提升,但稳定性仍制约其应用。

近日,记者从中国科学院宁波材料技术与工程研究所获悉,该所先进纳米光电材料与器件团队通过开发“溶剂筛”,有效去除薄纳米片相,使钙钛矿材料的稳定性和发光性能大幅提升。由此制备出的钙钛矿发光二极管稳定高效,达到了商业化应用的要求。相关论文发表在国际学术期刊《自然·光子学》上。

## 劣质成分影响材料稳定性

从显像管、液晶、等离子显示到现在广泛应用的OLED显示,新的发光显示材料革新一直推动着发光显示技术参数的不断飞跃。然而,当前OLED显示技术受到有机材料的制约,其稳定性和色彩纯度方面仍有待提升。

为此,寻找新型发光显示材料突破现有瓶颈尤为重要。钙钛矿材料是一类和天然钛酸钙矿石具有相同晶体结构的独特材料,具有光电性能优异、制备成本低的优点。从2014年首个常温钙钛矿发光二极管见诸报端开始,短短10年间,钙钛矿已经成为目前最具前途的光电材料之一。

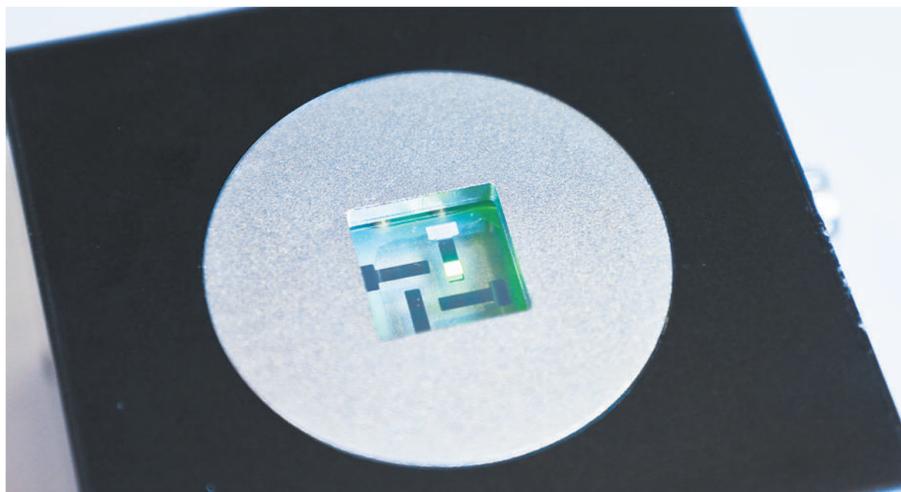
上述论文第一作者、中国科学院宁波材料技术与工程研究所与宁波诺丁汉大学联合培养博士生丁硕介绍,钙钛矿发光二极管被认为是下一代发光显示技术最有竞争力的竞争者之一。常规电子产品正常使用时的亮度大致是100坎德拉每平方米(100cd/m<sup>2</sup>)。在这一亮度的限定条件下,发光二极管的亮度越高,寿命越短。

“因为钙钛矿发光二极管自身结构的限制,其发光效率的上限约为30%。近年来的研究成果中,其发光效率屡屡突破20%,但钙钛矿发光二极管在正常使用亮度下的运行寿命普遍不到20小时。”丁硕说,对于影响钙钛矿材料稳定性的根本来源认知还不够深入,制约着钙钛矿发光二极管性能的提升和商业化应用进程。

研究团队对具有代表性的准二维钙钛矿材料内部的精细纳米结构进行深入分析,找出了内部较薄的纳米片是诱发钙钛矿不稳定的关键来源。丁硕解释说,这些较薄的纳米片是由快速不可控的结晶过程形成的,本身结晶质量差,缺陷较多,容易分解。它们的分解会进一步诱发钙钛矿薄膜整体的分解,从而降低钙钛矿材料的稳定性。

## 混合溶剂精准消解薄纳米片

由于薄纳米片的尺寸在纳米量级,又与其他结构



经过“溶剂筛”处理后的钙钛矿发光二极管呈现明亮的绿色电致发光效果。

受访单位供图

紧密地堆积在一起,想要去除它们的难度不亚于从一片广袤的森林中精准地分捡出某种形状的树叶,常规的宏观处理方法很难奏效。

为此,该团队从滤筛网得到启发,开发出“溶剂筛”——一种极性溶剂和非极性溶剂的组合。通过对溶剂关键参数如极性、配位能力的深入理解和把握,该团队在1个月内便确定了理想的极性溶剂和非极性溶剂组合的参数范围,并在参数范围内开发出以正己胺/氯苯为代表的数十种具有明显筛分能力的“溶剂筛”组合,显著扩展了人们有效调控钙钛矿的能力。

据了解,较薄纳米片比起其他组分更容易溶于极性溶剂。精准调控极性溶剂在溶剂组合中的比例,就可以刚好只溶解掉具有一或二层铅离子的薄纳米片,同时不伤害钙钛矿材料中的其他结构。

丁硕介绍,“溶剂筛”的使用方法非常简单,将合适比例的“溶剂筛”滴在钙钛矿表面,几秒内就能实现对薄纳米片的精确去除,随后通过退火将钙钛矿烘干即可。

科研人员发现,通过“溶剂筛”去除薄纳米片后,对空气极为敏感的钙钛矿材料展现出惊人的稳定性,可在湿润空气中保持发光性能超过100天。这使得通过低成本空气环境制备钙钛矿发光二极管的工艺,有可能取代常规高成本惰性气体保护和真空环境制备工艺。

丁硕告诉记者,用“溶剂筛”处理后的钙钛矿制备的矿发光二极管,展现出在100cd/m<sup>2</sup>亮度下超过5万小时(5.7年)的运行寿命,较处理之前提升了近30倍,是目前所有绿光钙钛矿发光二极管的最高值。同时,

钙钛矿发光二极管的发光效率也达到了29.5%,创造了目前无光提取设计的钙钛矿发光二极管效率的新纪录,显著提高了电转化为光的效率,简化了散热设计的需求。

## 新工具与工业生产流程适配

“这一研究成果扭转了先前人们对于钙钛矿材料本身缺乏稳定性的认知,证明通过合理的结构设计优化可以充分释放钙钛矿材料的本征稳定性潜能,实现了高度稳定的钙钛矿发光二极管制备。”丁硕介绍。

丁硕认为,“溶剂筛”的发明,丰富了人们操控钙钛矿精细纳米结构的工具箱,为未来开发具有独特纳米结构和性能的钙钛矿材料奠定了坚实基础。

如何让“溶剂筛”从实验室走进工业生产流水线?对此,丁硕介绍,“溶剂筛”处理方法简单、所需时间极短、成本低廉,并且其处理工艺与现有半导体工业化生产中广泛采用的清洗工艺非常相似。

具体而言,基于现有半导体清洗设备,通过简单的参数调整,即可实现“溶剂筛”的处理工艺直接与现有半导体工业生产流水线兼容集成,无需进行新设备的开发便可以匹配现有大规模工业化生产的流程,不产生额外的设备成本。

丁硕表示,这项研究结果无疑为钙钛矿材料在发光显示领域的应用铺平了道路,将加快钙钛矿发光显示器件走入千家万户的进程。

## 萃取法钒电解液制备示范线成功运行

科技日报讯(记者陆成宽)记者2月18日获悉,经过十余年攻关,中国科学院过程工程研究所研究员齐涛和研究员王丽娜团队近日成功开发出具有自主知识产权的萃取法短流程低成本制备钒电解液新技术。基于该技术建设的产能1500立方米/年钒电解液示范线已连续稳定运行3个月。

全钒液流电池具有安全性高、循环寿命长等优点,随着风电、光伏等产业的发展,对其需求量迎来爆发式增长。然而,由于初装成本较高,全钒液流电池大

规模商业化应用受到影响,降本增效成为产业化提速的关键。

“作为全钒液流电池的核心材料,钒电解液成本占电池总成本的50%以上。目前常见的钒电解液制备技术多以高纯五氧化二钒为原料。这种技术制备钒电解液不但工艺流程长、成本高,而且质量不稳定。因此,研发短流程、低成本、高纯度的钒电解液制备技术成为行业发展的迫切需求。”齐涛说。

此次,研究团队开发的萃取法短流程制备钒电解液新技术以钒渣钠化焙烧浸

出液为原料,成功实现钒与杂质的深度分离。“这种方法制备出的钒电解液产品的纯度很高,经企业检测,铁、铝、铬、钠等典型杂质含量远低于国标一级品水平。”王丽娜说,更重要的是,示范线的整个生产过程均采用液-液反应分离体系,省去了高纯五氧化二钒的中间制备过程,无氨氮废水排放,大幅简化了工艺流程。

2022年底,中国科学院过程工程研究所与川威集团四川兴欣钒科技有限公司、河北中科同创钒钛科技有限公司签署协议,合作推动新技术验证并在四川

内江建设产能1500立方米/年短流程制备钒电解液示范线。2023年2月,该示范线正式开工建设,10月产出优质产品。目前,相关各方正筹备万吨级生产线建设。

齐涛表示,萃取法短流程制备钒电解液新技术为全钒液流电池高纯度关键材料低成本制备提供了重要技术支撑,将有力增强全钒液流电池产业在大规模储能中的竞争优势,对构建“钒原料+钒新材料+钒新能源”产业体系具有重要的促进作用。

## 门机自动化新模式在山东港口青岛港启用

科技日报讯(记者宋迎迎)记者2月18日获悉,山东港口青岛港在全国首创的门机自动化“一舱多机”“一对二操作”新模式,近日在青岛港前港公司“阿尔法自由”轮11万吨铁矿石卸船作业中

启用。这是我国首个全系统干散货智慧码头的最新建设成果。自此,门机司机无需爬上30多米高的门机进行手动操作,坐在控制中心便可一人同时远程控制两台门机,看看监控、点点鼠标就能完

成铁矿石装卸。

传统散货门机作业时,由于惯性作用,抓料的位置不易控制,存在抓斗撞击船舱的风险。在清舱作业阶段,需要门机与流动机械相互配合,装载机、挖掘机司机下舱时存在一定安全风险。此外,门机司机长时间低头作业,容易患上职业病。

为解决上述问题,山东港口青岛港前港公司决定实施门机自动化改造,创造性地提出了“一舱多机”协同作业和门机自动化“一对二操作”新模式。

山东港口青岛港干散货智慧绿色码头建设项目带头人、前港分公司安全环保科技部副经理赵伟丽介绍,“一舱多机”协同作业包括门机与门机、门机与流动机械两部分的协同作业。

“两台门机在同一舱内作业时,变幅机构存在碰撞的风险。我们在变幅机构的中前端及最高位置安装防撞雷达传感器,避免两机硬件碰撞。同时,软件系统检测到可能发生碰撞时,从机会停止回转避让主机,待主机离开碰撞区域后,从机再继续回转。我们通过硬件与软件

两种防撞策略,确保了门机与门机协同作业时的安全。”赵伟丽说。

此外,门机与流动机械协同作业时,两者可进行实时位置数据交互。利用图像识别技术,系统还可识别出机械与抓斗之间的最短距离,并获取门机PLC中的抓斗高度数据,从而实现抓斗与流动机械的避让,确保门机与流动机械的协同作业安全。

记者了解到,“一舱多机”协同作业和门机自动化“一对二操作”新模式应用后,司机可通过一台控制台就能操纵两台门机。两台门机同时运行时,操作台可实现任意切换,司机可以随时接管任意一台门机。同时,当某一门机自动化运行出现问题时,系统也会自动切换到这台门机,司机直接进行人工干预,保证了运行的安全性。

“新模式的成功应用,为码头工人提供了更安全、更健康的作业环境。同时,新模式较人工作业效率提高5%,为企业带来了更加丰厚的经济回报。这项技术未来有望成为整个行业效率提升和劳动保护的典范。”赵伟丽说。



近日,“一舱多机”“一对二操作”新模式在山东港口青岛港启用。

山东港口青岛港供图

## 成果播报

## 利用废旧电池

## 可将二氧化碳转换为甲酸

科技日报讯(记者吴长锋 吴纯新)2月18日,记者从中国科学院技术大学获悉,该校国家同步辐射实验室教授姚涛团队与华中科技大学教授夏宝玉团队、新西兰奥克兰大学博士王子运合作,综合利用多种同步辐射原位技术,在质子交换膜二氧化碳转换机制的研究中取得重要进展。相关研究成果近日发表于《自然》杂志。

开发各种碳中和技术,对于解决能源与环境问题具有重要意义。基于质子交换膜技术的电催化二氧化碳转化,可生产高附加值化学品和燃料,并可以大电流、长时间稳定工作,是较有前景的实现工业化碳转换的方式之一。利用同步辐射大科学装置的多种先进表征技术研究催化剂和膜电催化系统具有重要的科学意义和应用价值。

研究人员使用废旧铅酸电池制备出了再生铅催化剂,并利用再生铅催化剂在宽pH范围内取得了较高的电催化二氧化碳转化活性。这种方法在2.2伏特电压下、连续工作5200小时的条件下产生甲酸的法拉第效率超过93%,电流密度达到600毫安/平方厘米。

新型热驱动热声制冷系统  
大幅提高整机热制冷效率

科技日报讯(记者陆成宽)2月18日,记者获悉,中国科学院理化技术研究所科研人员近日提出一种新型高效热声制冷系统的流程设计方案,利用该方案研发的热驱动热声制冷系统,其能效比远超过同类型系统,可媲美部分双效吸收式制冷系统。相关研究成果在线发表于《细胞报告物理科学》和《应用物理快报》。

热驱动热声制冷机是一种新兴制冷技术。它基于气体工质的交变流动与邻近固体壁面之间的热相互作用(热声效应)而工作。其中,热声发动机利用温差产生声波传递机械功,而热声制冷系统则消耗声功产生温差和泵热。热声制冷技术一般采用惰性气体工质,被认为是一种具有巨大应用前景的新一代制冷技术。

“然而,目前国内外报道的室温温区的热驱动热声制冷系统的效率仍然较低,在空调制冷温区的性能系数(COP)通常不超过0.5,远低于商业化吸收式制冷技术的性能系数。因此,提高热驱动热声制冷系统的性能系数,是推动热声制冷技术产业化应用的关键。”论文通讯作

## 纳米改性处理剂

## 破解致密气藏高效开发难题

科技日报讯(王玉丫 实习记者刘侠)2月18日,记者从中国石化西南石油局获悉,该局开发出了多种纳米改性核心处理剂,并自主研发纳米改性低伤害压裂液技术,破解了致密气藏“微孔喉液体滞留伤害”的行业性难题。

记者了解到,在我国致密气占天然气资源总量的32%,发展前景广阔,近年来已成为天然气增储生产的重要方向。致密气储存在于比针尖还细小的地下岩石孔隙中,通过仅头发丝十分之一的粗咽喉道流动,移动速度十分缓慢,必须依靠压裂改造才能获得工业气流。

据悉,水力压裂是开发致密气的主要技术手段。压裂液作为传导介质,将地面设备形成的高压传递到地层中,使储层天然气的岩石(储层)产生大量的人工裂缝,构建起天然气流动的快速通道,从而提高气井产量。然而,在压裂改造过程中,侵入岩石孔隙和喉道的压裂液会堵塞天然气流动通道,严重影响气井产量。

为了厘清再生铅催化剂在电催化二氧化碳转化反应中的真实活性结构,研究人员发展并自研了适用X射线吸收谱的膜电极电催化二氧化碳转化原位装置,并分别在合肥光源X射线磁性圆二色线站和北京光源XAFS线站开展了离线和原位表征。利用原位X射线吸收谱技术,研究人员发现再生铅催化剂在电催化二氧化碳转化的还原电位下发生了动态结构演变,金属态铅与碳酸铅在还原电位下一定比例的共存是最终产生甲酸高选择性和活性的关键因素。

研究人员进一步基于合肥光源原位红外光谱学技术和自研原位红外装置,采用碳13同位素标记的二氧化碳开展了电催化二氧化碳转化的原位红外研究,发现碳酸铅表面的气态二氧化碳会首先经过表面活化过程进入碳酸铅晶格,再由晶格中的碳转换成最终的甲酸产物。研究人员结合理论计算揭示了再生铅催化剂的固相动态转变诱导晶格碳活化和二氧化碳转化机理。

姚涛表示,这项研究成果可利用回收的废旧电池把二氧化碳转化为具有高经济价值的甲酸,对碳中和具有重要应用价值。

者、中国科学院理化技术研究所研究员罗二仑说。

此次,研究团队首次揭示了高效热驱动热声制冷系统中声场、温度场以及能流场互相耦合及最佳匹配工作机制,并在此基础上提出了新型的热驱动热声制冷工作流程,大幅提高了系统的整机热制冷效率。

“实验中采用氩气作为工质,在热源温度为450摄氏度、环境温度35摄氏度、制冷温度7摄氏度的标准空调制冷工况下,热驱动热声制冷系统的性能系数达到1.12,制冷功率为2.53千瓦。”罗二仑说,在相近的工况下,该性能系数是以往报道的同类型样机最高水平的2.7倍,并超过现有吸附式和单效吸收式制冷技术的水平,可媲美部分双效吸收式制冷系统。

此外,采用比氩气更经济的氮气作为工质时,在标准空调制冷工况下,热驱动热声制冷系统的性能系数可达0.49,并且展示出与氩气作为工质时不同的工作特性。数值计算结果表明,如果对热驱动热声制冷系统的结构进行优化,其性能系数还可大幅提升。