

中国感光学会 40 周年庆祝大会
暨第三十一届科技年会论文摘要集

CS / ST

二〇二三年五月
昆 明

中国感光学会 40 周年庆祝大会 暨第三十一届科技年会论文摘要集

目 次

大会报告

- 01 感光影像技术的新发展方向—激光显示技术.....许祖彦(01)
- 02 可见光引发的表面活性接枝交联聚合及应用.....杨万泰(02)
- 03 光驱动智能染料:从靶标识别到肿瘤诊疗.....彭孝军(03)
- 04 人工光合成.....吴骊珠(04)
- 05 超高精细光刻胶的研发.....杨国强(05)
- 06 新型光电器件-结构与工艺.....邹德春(06)
- 07 大力发展裸眼 3D 及三维互联网对社会经济发展的重大战略意义.....杨克庆(07)

技术报告

- 08 一种阳离子绿色涂料技术的应用探索.....张学龙(15)

第一分会场:电致变色材料、器件及其应用

- 09 导电聚合物分子结构设计与电致变色性能.....熊善新(18)
- 10 具高对比度柔性有机电致变色材料及器件.....
.....刘平,曾金明,万之君,张雪健,朱咪咪,蒋传煜(19)
- 11 氧化钨多彩电致变色调制.....王振,武琦,王小雨,赵志刚(20)
- 12 服用柔性电致变色材料与器件.....范宏伟,孙健其,白智元,李然,李克睿(21)
- 13 氧化物和普鲁士蓝电致变色材料.....马董云,王金敏(22)
- 14 基于电活性荧光离子液体的反射/发射双模显示器件.....晁单明(23)
- 15 阴离子辅助变色 $\text{WO}_3\text{-NiO}$ 器件性能研究.....王乐滨,张翔,李垚(24)
- 16 芳胺基聚合物电致变色材料的分子设计,合成与性能研究.....
.....牛海军,李东旭,高艳雨,林晓雪,郑荣荣,张旭,王文(28)

17 电致变色纳米材料与大尺寸多功能器件.....	蔡国发(30)
18 感光溶胶凝胶法制备图案化氧化物电致变色薄膜.....	任洋, 刘荣欣, 刘萍, 赵高扬(31)
19 可溶性 D-A 型电致变色聚合物合成及表征.....赵金生, 明守利, 张艳, 张玉岭, 岳好国, 麻曰强(32)
20 “锌”型电致变色器件.....	李海增, 于伟泳, 刘林华(33)
21 反射式无机电致变色器件构筑.....	张翔, 李文杰, 李垚, 赵九蓬(34)
22 重新定义阴极电致变色氧化物.....	温瑞涛(35)
23 三线态敏化可见光光致变色染料设计制备及生物应用.....	张隽佶, 田禾(36)
24 多孔框架基电致变色材料的设计和性能研究.....	冯吉飞, 罗怡, 蔡国发(37)
25 电致变色储能多功能器件及其在成像领域的应用研究.....	钟晓岚(38)
26 基于非共价键策略的新型电致变色材料与器件.....	张宇模, 张晓安(39)
27 可溶液加工电致变色聚合物的设计合成、颜色调控及其显示器件.....	张诚(40)
28 双波段电致变色智能窗及其可见-近红外分区调光性能.....	曹盛(41)
29 可选择性调控可见光与近红外的双波段电致变色智能窗.....	张圣亮, 张校刚(42)
30 基于 WO ₃ 纳米岛修饰 ITO 电极实现镜面-黑色-透明态可逆转换的双稳态电沉积型智能窗器件.....	尹伊, 吴涛, 廖鹏鲲(43)
31 大幅面全无机电致变色薄膜的研发及产业化.....	王群华, 刘江, 吉顺青(44)
32 聚合物电致变色储能系统的设计制备及器件应用.....	李维军, 张诚(45)
33 聚芳砜类高性能电致变色聚合物的 D-A 结构设计策略.....陈峥, 韩韞韬, 邢真, 王琦琳, 姜振华(46)
34 动态红外热辐射调控纤维的构筑及性能研究.....刘东奇, 张雷鹏, 徐高平, 王博, 宋姗姗, 任子琛, 李垚(47)
35 基于结构色和介电弹性体的新型电致变色材料.....	肖明(48)
36 磁控溅射制备具有增强电致变色性能的 Sn-NiO 薄膜和全固态器件.....赵英明, 张翔, 李梓同, 赵九蓬, 李垚(49)
37 基于普鲁士蓝的柔性反射型电致变色器件.....	李梓同, 张翔, 赵九蓬, 李垚(50)
38 不同氧含量下的 NiO 对全固态电致变色器件性能的影响.....孙文海, 张翔, 陈明俊, 李文杰, 李垚, 赵九蓬(51)
39 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /WO ₃ 复合电致变色层全固态器件在可见和红外波段的应用.....肖英俊, 张翔, 赵九蓬, 李垚(52)

40 长寿命全固态电致变色器件.....	李文杰, 张翔, 赵九蓬, 李垚 (53)
41 动态交联的自修复水凝胶电解质在柔性电致变色器件中的应用.....陈启俊, 施雨辰, 盛凯, 郑建明, 徐春叶 (54)
42 基于WO ₃ /氧化还原对/催化对电极结构的高稳定电致变色器件.....王子韬, 沈奎, 谢海懿, 薛彬, 郑建明, 徐春叶 (55)
43 一维二氧化钛电致变色材料的制备与性能研究.....	夏柳芬, 虞雷, 熊剑 (56)
44 基于Mg ²⁺ 电解质WO ₃ /NiO体系电致变色性能研究.....	陈曦, 张翔, 李垚 (57)
45 室温化学溶液法构筑高性能电致变色器件.....	程威 (58)
46 高性能电致变色与结构致色材料的结构设计 with 性能调控.....	张如范 (59)
47 多色彩、多波段有机电致变色器件的研究.....	邢星, 孟鸿 (60)
48 新型电聚合三苯胺聚合物薄膜和具有实时监测储能状态的卓越多功能电致变色储能系统材料.....	黄麒麟, 李维军, 张诚, 马於光 (61)
49 Scalable Inkjet Printing of Electrochromic Smart Windows for Building Energy Modulation.....	Jingwei Chen, Pooi See Lee (62)
50 基于复合材料的高稳定性多功能电致变色器件.....卢泽霖, 苏英杰, 王帆, 刁训刚, 钟晓岚 (63)
51 基于可调谐电致变色器件的小型化光谱仪...田梦寒, 刘保磊, 王帆, 刁训刚, 钟晓岚 (64)	
52 大尺寸电致变色智慧节能玻璃的量产化及未来的发展.....陈福荣, 郑耕哲, 邱世鸿, 林升辉, 吴忠恕, 廖家庆 (65)
53 Visualization of Prussian blue-based flexible electrochromic energy storage device.....Yilin Ding, Mengying Wang, Zheyue Mei, Xungang Diao (66)
54 兼具动态热辐射调控与电磁屏蔽柔性器件的设计与构筑.....张雷鹏, 宋姗姗, 王博, 刘东琦, 任子琛, 郝婷婷, 赵九蓬, 李垚 (67)
55 Growth of porous NiCoO ₂ nanowire network for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation.....Pengyang Lei, Jinhui Wang, Yuanhao Gao, Guofa Cai (69)
56 电驱动锂化多孔氧化镍薄膜的大面积制备与电致变色性能研究.....刘涌, 赵方园, 程子强, 韩高荣 (70)
57 Wide-temperature electrochromic Zn-ion supercapacitor based on anion-doped-PANI/WO ₃ for intelligent energy storage.....	

Chengfu Deng, Lei Liu, Zhibing He, Jinglin Huang, Tao Wang, Yansong Liu, Yong Yi, Kai Du	(71)
58 可逆金属电沉积智能窗.....	段羽(72)
59 Polyaniline-Based infrared dynamic patterned encoder with multiple thermal radiation characteristics.....	Zichen Ren, Gaoping Xu, Bo Wang, Shanshan Song, Tingting Hao, Dongqi Liu, Yike Zhang, Jiupeng Zhao, Leipeng Zhang, Yao Li (74)
60 智能光热调控材料研究.....	曹逊, 金平实, 黄爱彬, 邵泽伟(75)
61 基于超薄高透明离子导体膜的柔性电致变色器件.....龚辉, 李昂, 付国兴, 张倩倩, 汪浩(76)
62 双波段钛酸锂基电致变色材料与器件.....	白婷, 张雍婷, 张倩倩, 汪浩(77)

第二分会场：辐射固化材料及技术

63 无光引发剂PVA-SBQ/PVA水凝胶的研究及其光固化3D打印和在柔性传感器件中的应用.....	朱晓群, 李超, 聂俊(78)
64 基于Diels-Alder的光固化自修复聚氨酯研究.....	梁红波, 王郑越, 周建萍, 周旺(79)
65 上转换材料辅助近红外光聚合机制及其应用研究.....	胡鹏, 邹修成, 朱俊哲, 刘仁(80)
66 化学发光诱导阳离子光聚合研究.....	罗逸骢, 汪宸, 刘晓暄, 李治全(82)
67 林木生物质资源的光理化特性研究与高效利用.....	陈志俊(83)
68 NIR-Sensitized Cationic Photopolymerization of Oxetanes with High Power NIR LED.....Yulian Pang, Hongjun Jiao, Yingquan Zou, Bernd Strehmel (84)
69 推拉电子取代的二苯乙烯基酯类光引发剂的制备与性能研究.....郭新月, 王伟杰, 万德成, 金明(85)
70 Nitrogen Doped Carbon Dots as Visible Light Initiators for 3D Printing.....Xing Huang, Mengquan Shi, Yuxi Zhang, Yunlong Zhang, Yuxia Zhao (86)
71 基于氟橡胶构建的高性能光致聚合物型全息记录介质.....郭斌, 王铭轩, 张荻琴, 孙敏远, 高浩强, 毕勇, 赵榆霞(87)
72 用于制备全息光波导的光致聚合物的研究.....郭斌, 王铭轩, 张荻琴, 孙敏远, 毕勇, 赵榆霞(88)
73 基于香豆素生色团的光引发剂在光聚合领域的研究进展.....	樊书珩, 庞玉莲, 邹应全(89)
74 植物油基光固化材料的研究进展.....	袁腾, 杨卓鸿(90)

- 75 迈克尔加成光固化聚酰亚胺材料研究.....杨建文, 封俊俊 (92)
- 76 感光成像法制备原位光还原石墨烯量子点的电致发光图.....
.....王菁, 易妹, 辛阳阳, 庞玉莲, 邹应全 (96)

第三分会场：光催化材料

- 77 碳基材料表面性质调控及其光催化还原 CO₂ 机制研究.....潘云翔 (97)
- 78 缺陷水滑石基纳米光催化材料.....张铁锐 (98)
- 79 多功能双层纸上的光热辅助三相光催化.....王谱, 施润, 张铁锐 (99)
- 80 揭示光/电催化合成氨中常见的氨检测雷区.....李东, 赵运宣, 张铁锐 (100)
- 81 Z型 α -Fe₂O₃/Cu₂O光催化剂的构建及其对伯胺选择性氧化偶联反应的光催化性能研究...
.....李臻, 叶珊, 吕树祥, 王雁飞 (102)
- 82 直接Z型MIL-88B(Fe)/BiOBr异质结可见光吸附催化协同光芬顿高效降解环丙沙星: 影响
因素、机制洞察、降解途径与毒性分析.....刘亭亭, 王志华 (103)
- 83 富氧空位Au/BiOCl光催化剂同时吸附、活化和在原位还原CO₂.....李义磊, 李发堂 (105)
- 84 超薄 LDHs 辅助 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原.....赵晴, 李义磊, 李发堂 (106)
- 85 简易构建银掺杂 ZIF-8 提高光催化降解四环素活性.....刘沛文, 王志华 (107)
- 86 过渡金属硫化物高效光催化析氢和二氧化碳还原研究.....
.....张艺钟, 王君妍, 唐沅, 于涛 (108)
- 87 基于光生电荷调控的光催化研究进展.....井立强 (109)
- 88 Carrier Kinetics in Photocatalysis by Time-Resolved Ultrafast Spectroscopy.....
.....Shan Yu, Fengying Zhang, Kaibo Zheng, Ying Zhou (110)
- 89 共轭聚合物光催化研究.....陈雄 (111)
- 90 零碳能源的光-电-化学高效转换究.....郑建云, 王双印 (112)
- 91 Metal-organic framework MIL-68(In)-derived carbon -doped In₂O₃@BiOBr to enhance
photocatalytic activity for photodegradation of ciprofloxacin... Yansheng Li, Zhihua Wang (113)
- 92 光活化的氧化石墨烯用于催化还原二氧化碳和六价铬...刘禹含, 旷宇, 余梅, 尚静 (114)
- 93 硫锌镉纳米孪晶表面羟基化改性及其光催化木质纤维素制氢.....刘峰, 刘茂昌 (115)
- 94 室温快速原位合成羟基化合物及其电解水性能研究.....
.....赵云霞, 鲍文涛, 杨金凤, 于锋 (116)

- 95 Solution plasma assisted synthesis of oxyhydroxides for advanced electrocatalytic splitting water.....Qian Yang, WenTao Zhao, Feng Yu (117)
- 96 光诱导 Ru/SrTiO₃ 催化剂电荷转移促进甲烷干重整.....唐赢, 李洋洋, 鲍文涛, 于锋(118)
- 97 化学法剥离制备类球状水滑石纳米材料及其光电解水性能研究.....鲍文涛, 唐赢, 杨金凤, 张莉莉, 于锋(119)

第四分会场：光化学与光生物

- 98 固态发光探针与原位生物成像.....李珂, 任天兵, 袁林, 张晓兵(120)
- 99 过渡金属磷化物的腐蚀与光腐蚀及其抑制研究.....吕功煊(121)
- 100 水溶性大环的自适应手性及其生物分子识别.....曹利平(122)
- 101 组装诱导有机室温磷光.....马骧(123)
- 102 咕吨染料分子工程.....杨有军(124)
- 103 聚集诱导延迟荧光材料与高性能 OLED 器件.....赵祖金(125)
- 104 可见光促进的自由基重排反应.....朱晨(126)
- 105 量子点人工光合成二氧化碳还原.....李旭兵(127)
- 106 氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体.....潘世烈(128)
- 107 叔丁基取代 aza-BODIPY 染料的研制及光谱性能.....赵君竹, 张东享, 姜新东(129)
- 108 生物医用光学探针.....丁丹(130)
- 109 光驱动生物正交反应及光活性探针.....张艳(131)
- 110 有机半导体荧光探针及生物成像应用.....吴长锋(132)
- 111 二维分子晶体及其光探测器.....李荣金(133)
- 112 新型光学探针的结构调控与成像应用.....李凯(134)
- 113 生物相容性可见光化学.....陈以昀(135)
- 114 高性能光气分子荧光探针的合理设计及其性能调控.....陈天宏, 朱北童, 姜利荣, 曾林涛(136)
- 115 超分子荧光配位组装过程研究及功能强化.....徐林(137)
- 116 细胞器动态超分辨荧光成像.....徐兆超(138)
- 117 多芳基吡咯光敏剂的给体设计与光热治疗.....李梓婷, 任飞, 董宇平, 石建兵(139)

118	蒽光二聚反应的合成应用.....	丛欢(140)
119	基于有机半导体的圆偏振光检测.....	林建斌(141)
120	可见光催化炔酰胺合成氮杂环.....	叶龙武(142)
121	蒽-萘酰亚胺紧合型电子给-受体二元化合物(Dyad)系间窜越和电子自旋选择性的研究	张雪, 赵建章(143)
122	有机硫化物的光化学合成.....	钟建基, 肖潜, 石经(144)
123	长余辉纳米材料控制合成及生物医学应用研究.....	袁荃(145)
124	可见光促进苄位/烯丙位 C(sp ³)-H 氧化反应.....	刘超, 刘慧, 陈珊怡, 赖启洪, 蔡顺有(146)
125	人工光合成:立方晶型碳化硅的光电催化分解水研究.....	简经鑫, 佟庆笑(147)
126	单分子双靶标荧光探针.....	牛广乐, 于晓强(148)
127	超分子光疗染料.....	徐江飞(149)
128	光化学上转换体系光物理性质研究.....	曾毅, 李嫣(150)
129	光功能超分子配合物结构设计与应用探索.....	孙庆福(151)
130	从单个分子到分子聚集态科学.....	李振(152)
131	基于四苯基苯的聚集诱导发光分子构筑及其在器件的应用.....	秦安军(153)
132	手性氢键催化不对称自由基反应.....	江智勇(154)
133	刺激响应超分子功能材料.....	伍晚花(155)
134	生物体系激发态性质、光化学反应及非绝热过程的理论研究.....	崔刚龙(156)
135	能量转移途径活化的光化学转化:从环加成到胺脒化反应.....	刘强, 何建, 袁盼锋(157)
136	基于 G 四联体荧光复合物的生物成像研究.....	聂舟(158)
137	光介导的不对称 C(sp ³)-H 官能团化反应研究.....	束晓敏, 环磊桃, 徐纪涛, 霍浩华(159)
138	白光热活化延迟荧光照明器件.....	许辉(160)
139	全色有机微纳激光阵列的可控构筑及其显示应用.....	闫永丽, 周忠豪, 王康, 战秀芹, 赵永生(161)
140	钙钛矿太阳能电池研究.....	崔光磊(162)
141	羧酸对铁诱导三价砷光氧化的影响.....	王雅洁, 龚先河, 邱崔(163)
142	复合光催化剂的基础研究.....	徐艺军(164)
143	基于分子催化剂构建光解水体系.....	李斐(165)
144	自组装人工光合作用体系制备太阳燃料.....	王锋(166)

145 晶态二维多孔聚合物的设计构筑及光电性质.....	张涛 (167)
146 有机光诊疗剂的诊疗性能调控.....	蓝敏焕 (168)
147 仿生金属化 MOF 用于光酶催化 CO ₂ 还原.....	刘健 (169)
148 光增强的纳米催化对抗耐药细菌感染.....	刘晶, 王龙伟, 陈春英 (170)
149 新型金属有机超分子荧光组装体系构筑及性质研究.....	杨海波 (171)
150 人工光合敏化剂.....	郭颂 (172)

第五分会场:” 留住历史 记住乡愁” 活动影像的保存和利用

151 胶片电影数字化修复与历史记忆的延续.....	李慧琴 (173)
152 关于胶片电影数字画面修复技术的探讨.....	蔡岩 (177)
153 声像档案抢救修复刻不容缓.....	陈新新 (182)

第六分会场: 3D 立体影像技术及应用

154 3D 立体影像技术产业的发展.....	顾金昌 (183)
155 集成成像技术在高分辨立体喷绘与立体印刷的应用研究.....	谢俊国, 王海燕 (188)
156 面向远程教育应用的双目立体显示系统.....	冯洁, 周秉锋 (192)
157 激光立体合成照片冲印系统介绍.....	黄文君 (194)
158 基于激光雷达的三维数据应用.....	张硕, 潘鸣奇, 毕勇, 孙敏远, 袁园, 高伟男 (211)
159 基于几种高分子全息记录材料的真彩色立体全息显示.....	朱建华 (214)
160 光致聚合物型全息记录材料研究.....	张荻琴, 赵宇, 郭斌, 张震, 朱建华, 赵榆霞 (218)
161 紫外激光银盐全息干板研制及粒子场测量.....孙承华, 赵宇, 叶雁, 李作友, 胡秀杰, 周树云 (219)
162 光计算赋能的全息显示研究.....	王君, 雷祥丽, 杨欢 (222)
163 基于微透镜阵列的裸眼 3D 印刷技术研究.....	陈琳轶, 陈广学 (223)
164 单波长时分复用技术用于体全息材料衍射效率实时测试.....赵宇, 李生福, 张荻琴, 赵榆霞, 叶雁, 李作友, 李泽仁, 朱建华 (226)
165 立体感量化分析.....	苏胜强 (228)
166 3D 卤化银影像结构设计与开发.....	邵国安, 马秋安, 蒋天楠, 顾金昌 (229)

第七分会场：声像识别新技术与应用

- 167 人工智能背景下视频人像同一认定的发展与演变.....台治强(232)
- 168 多波段光源提取血指纹在命案现场中的决定性作用.....孙雪萌(233)
- 169 关于美颜化人像智能识别的思考.....谢菲, 杨武杰(234)
- 170 基于 MFCC 特征说话人语音分割及识别系统设计.....杨晖(235)
- 171 基于深度学习的声纹识别研究综述.....邵冬梅, 楚宪腾(236)
- 172 基于视频的车辆行驶速度测量方法研究.....邵冬梅, 高宇, 何威(237)
- 173 人脸识别技术应用探究.....陈大明, 刑帅鑫(238)
- 174 声像资料真实性鉴定实战与新技术.....曾锦华, 邱秀莲, 施少培(239)
- 175 视频中嫌疑目标追踪方法.....刘禹麟(240)
- 176 手机 APP 换头图像检验方法研究.....郝贵举, 曾雪莹, 邵冬梅(241)

第八分会场：生物与医学成像

- 177 基于分子影像的病理学实践.....张宏(242)
- 178 I/II 型红光碳点光敏剂用于线粒体靶向光动力治疗.....葛介超, 张云秀, 汪鹏飞(243)
- 179 乐凯医疗技术现状及在研新产品问题阐述.....卢志凯, 马超(244)
- 180 免疫荧光染色项目介绍.....王肖鹏(245)
- 181 医学影像技术若干进展及问题.....周树云, 张宏(246)
- 182 淋巴瘤靶向的 ImmunoPET 显像研究.....康磊(249)
- 183 功能纳米荧光复合球的合成与应用研究.....任湘菱, 刘鑫, 黄忠兵, 孟宪伟(250)
- 184 心肌淀粉样变性 1 例.....于聪聪, 豆晓锋, 张宏(252)
- 185 年轻小鼠肠道菌群移植对自然衰老小鼠认知功能改善的初步研究.....
.....周瑞, 钱淑芳, 罗晓芸, 赵水林, 徐周娇, 田梅, 张宏(254)
- 186 High Dynamic Range Blood Flow Rate Measurement in Large-diameter Vessel.....
.....Yuan Yuan, Yong Bi, Xiaocao Gao, Minyuan Sun, Weinan Gao (255)
- 187 经典型 sweet 综合征的 ^{18}F -FDG PET/CT 表现一例.....陈钊, 邱永康, 杨琦, 康磊(257)
- 188 放射性核素标记核酸适配体在乳腺癌显像的研究.....
.....邱永康, 闫平, 张春丽, 王荣福, 康磊(258)
- 189 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 标记的抗 miR-155 寡核苷酸-磷脂纳米颗粒的初步评价.....

.....	杨琦, 闫平, 张春丽, 王荣福, 康磊 (259)
190 生化诊断用干式试剂片的应用研究.....	孙伟娜, 卢志凯 (260)
191 CUR/ZnCe-LRH 二维材料对缓解缺血性再灌注损伤方面的研究.....
.....	马晓彤, 郭帅天, 周树云, 关山月 (261)
192 术中肺癌细胞精准切除的长余辉纳米探针的制备.....	姜振宁, 郝晓迈, 熊英, 王征 (264)
193 稀土近红外二区发光纳米材料的骨髓分布与成像研究.....	杜平, 孙聆东, 严纯华 (265)
194 二维纳米材料在肿瘤诊疗一体化方面的研究.....	关山月, 杨雪婷, 周树云 (266)

第九分会场：数字成像技术及应用

195 面向远程教育应用的双目立体显示系统.....	冯洁, 周秉锋 (268)
196 辅助旋转牵引对约束面光固化成型分离过程的影响.....	胡敏, 冯云鹏, 程灏波 (270)
197 宽波段长波红外成像系统及装调检测方法研究.....
.....	张志勇, 冯志伟, 白先勇, 段帷, 徐刚, 朱晓明, 喻子晗 (271)
198 基于 THz-TDS 和 SEM 成像信息显示的宝石研究...余佳桐, 冯云鹏, 张志勇, 申景坤 (272)	
199 基于三频外差法的条纹投影微小面形测量系统.....	程伟哲, 文永富, 冯云鹏, 胡敏 (273)
200 一种基于无人机遥感的实时增量式全景图生成框架.....
.....	李荣昊, 蔡翔远, 陈晓桐, 魏江南, 赵红颖 (274)
201 基于稠密像素匹配的森林结构参数提取方法.....
.....	蔡翔远, 李荣昊, 陈晓彤, 魏江南, 赵红颖 (275)
202 基于深度学习的数字全息显微成像技术研究.....	王华英, 王硕, 江夏男 (276)
203 基于反射式变栅距光栅的近红外可调谐光纤激光微位移传感器.....
.....	赵佳麒, 冯云鹏, 廖宁放, 程灏波 (277)
204 车载 LED 红外光电产品的封测技术.....	朱杰用 (278)
205 低亚表面损伤光学元件柔性制造机理研究.....	苗雨露, 冯云鹏, 程灏波 (279)
206 精密助航灯光动态检测误差校准研究.....	吴贵先, 冯云鹏, 程灏波 (280)
207 精密助航灯光动态检测误差校准研究.....	王夏锴, 冯云鹏, 张志勇 (281)
208 基于草图的风格化艺术图像自动生成.....	韩健红, 郭德闻, 冯洁, 周秉锋 (282)

第十分会场：生物高分子与医学应用

209 稳定同位素技术在动物源性产品及其原料质量安全中的应用.....	
.....姜迪,李爽,杜林,姚剑,钱渊(283)	
210 光激活复合纳米结构的设计与生物医学应用.....	钱海生(284)
211 仿生结构太阳光驱动水蒸发装置的长效设计.....	陆杨,薛敬哲(285)
212 明胶蛋白:平台型载体材料用于肿瘤治疗.....	查正宝(286)
213 产研融合加速创新 助力产业高质量发展.....	倪峰(287)
214 眼科医生与工程技术人员的对话.....	吴慧娟,杨康怡(288)
215 基于CO ₂ 利用与封存的高碳废弃生物质水热炭化技术.....	
.....刘振刚,尚业雯,罗磊,王佳晓(289)	
216 生物质废弃物资源的综合利用.....	熊英(290)
217 生物降解地膜研发与应用.....	何文清,刘琪,刘家磊(291)
218 明胶生物材料与医学应用.....	郭燕川(292)
219 聚合物强化功能组装及材料应用.....	徐益升,郑智源,吴越(293)
220 基于威高集团医疗器械项目探讨生物基功能大分子材料的应用.....	张晓伟,李娜(294)
221 光聚合制备温度响应性形状记忆水凝胶电解质传感器.....	
.....黄海龙,付晓彬,刘一阳,苗海越,刘洪涛,钱渊(295)	
222 酶交联水凝胶在组织修复中的应用.....	孙迪(297)
223 Al-MCM-41 催化剂高效催化生物质平台化合物 γ -戊内酯制丁烯.....	
.....杜欣伟,王鹏,单炜军,于海彪,熊英(299)	
224 In situ sprayed NIR-responsive hydrogel as a transdermal MTX delivery platform for stratum corneum barrier penetration against psoriasis	Hao Chen, Jiangmei Xu, Yongxin Jiang, Jiangwei Sun, Wang zheng, Xu Yan, Haisheng Qian(300)
225 3D打印快速制造磷酸镁/磷酸锶复合多孔支架.....	
.....曹霄峰,王毅虎,马铭,卢伟鹏,郭燕川(301)	
226 明胶基质对Eu(III)有机配合物掺杂复合膜光致发光特性影响.....	
.....吉芳起,周威,张泽,郭燕川,张兵(304)	
227 双药物释放的静电纺丝3D支架用于糖尿病伤口治疗.....	陈新,郭燕川(305)
228 耐极端温度的抗菌导电凝胶用于柔性双响应传感器...朱忆,陈宇,卢伟鹏,郭燕川(306)	
229 表面增强拉曼光谱(SERS)应用于头发角蛋白结构检测...韩国豪,卢伟鹏,郭燕川(307)	
230 胶原蛋白纳米纤维眼膜的表面调控及性能评估.....	

.....	宋叶萍, 徐秋红, 祝文威, 卢伟鹏, 郭燕川 (308)
231 用于明胶中内毒素去除的硅胶基聚乙烯亚胺吸附剂.....
.....	张炜杰, 张兵, 王毅虎, 卢伟鹏, 王佳宁, 郭燕川 (309)
232 可再生生物质制备杂原子掺杂炭材料.....	于锋 (310)
233 胶粘剂在眼科的研究应用进展.....	杨康怡, 梁之桥, 陈宣竹, 吴慧娟 (311)
234 牛骨胶原肽的促成骨细胞矿化活性.....
.....	王佳宁, 张兵, 卢伟鹏, 刘俊丽, 张炜杰, 王毅虎, 马铭, 曹霄峰, 郭燕川 (313)
235 医用镁合金植入物表面光交联可降解电泳沉积涂层的构筑.....
.....	李小杰, 潘凯, 施慧, 刘晓亚 (314)
236 装载掺铈锌基纳米颗粒的微针贴片加速糖尿病创面愈合.....
.....	王婉妮, 王宇杰, 杨娟, 钱海生 (315)
237 Controllable Synthesis of Biocompatible Calcium-based Intermediates for Bio-applications
.....	Ma Ming, Guo Yanchuan (317)
238 聚乳酸/CuGaO ₂ 铁电材料制备及其在皮肤修复中的应用.....
.....	刘朝宇, 徐兰兰, 刘孝娟, 张天赐, 石强 (318)

第十一分会场：信息与成像材料研究及应用

239 含环己烷二甲酰亚胺结构功能树脂的制备及在热敏版中的应用研究.....
.....	栗更新, 李华彬, 王群英, 牛红雨, 冯磊, 高英新, 邵国安 (319)
240 平顶网点数码柔性树脂版的最新技术发展.....
.....	高英新, 王晓阳, 黄永山, 张伟, 邵国安, 齐海潮 (325)
241 长链环氧化合物的阳离子转子相光聚合研究.....	毛乔巧, 李锋, 姚淼, 聂俊, 何勇 (331)
242 无引发剂硫醇-烯自由基光聚合的研究.....	巩雅文, 姚淼, 聂俊, 何勇 (333)
243 水溶性 3D 打印支撑材料简述.....	聂冰, 张玉娜, 杨玉杰 (335)
244 近红外光引发的阳离子前线聚合.....	辛阳阳, 肖时卓, 庞玉莲, 邹应全 (340)
245 光响应型多色光子晶体图案的构建.....	李南姝, 刘子寒, 魏杰 (345)
246 磺化法制备萘酚黄 S 工艺研究.....	许锦凤, 李昌德, 马思聪 (349)
247 感光干膜行业现状及其发展趋势.....	丁艳花, 辛阳阳, 王义军, 颜鹏 (350)
248 光响应自愈合水凝胶的制备与应用.....	王雨霏, 陈子浩, 魏杰 (355)

- 249 具有多角度图案化的光子晶体薄膜.....陈子浩,张寒冰,魏杰(359)
- 250 一种噻吩衍生物桥连异靛青结构的半导体材料在场效应晶体管中的应用.....
.....任春兴,曹龙,谭琳,冯宇光,张伟民,李仲晓,吴侗(363)
- 251 一种稀碱水显影的紫外负性光致抗蚀剂.....史海媚,杜泽超,韩俊,尤凤娟,王力元(367)
- 252 一种深紫外光刻胶用底部抗反射涂层材料的制备与性质.....
.....杜泽超,韩俊,尤凤娟,王力元(369)
- 253 光还原法制备还原氧化石墨烯及其应用研究.....易妹,邹应全(370)
- 254 The Preparation of a Kind of Poly(4-Hydroxystyrene) Derivatives and its Application on
BARC for 248-nm Photoresists.....
.....Wang Haoyang, Shi Haimei, Lu Shiwei, Du Zechao, Wang Liyuan (373)
- 255 A non-chemically amplified positive-tone i-line photoresist for high resolution patterning ...
..... Mei Li, Qi Wei, Liyuan Wang (374)
- 256 长链环氧化合物阳离子转子相光聚合研究.....苏擎,李峰,姚淼,聂俊,何勇(376)
- 257 利用表界面相互作用制备微米银网格.....周海华,宋延林(379)

第十二分会场：成像遥感理论、技术及应用

- 258 高光谱遥感时态谱分离胁迫植被机制.....陈三明(381)
- 259 地表偏振模型精度对 TOA 影响及正负偏振效应.....陈伟(382)
- 260 Analysis of standing tree sleep based on LiDAR remote sensing.....Yi Lin(383)
- 261 视觉测量技术及工程应用.....孙岩标(384)
- 262 基于非等间距循环卷积神经网络的卫星序列影像变化检测.....秦乐,杨彬(385)
- 263 光谱-偏振矢量遥感成像机理与方法探索.....姜凯文,晏磊,林沂(387)
- 264 基于微透镜光场相机的三维构像模型方法探究.....赵守江,晏磊(389)
- 265 基于地基激光雷达和定量结构模型评估树枝长度的 3D 异速生长关系.....
.....孙晶京,林沂(391)
- 266 飞行器航迹规划.....汲万峰(393)
- 267 基于 PCA 与 K 均值聚类的自然保护区变化检测.....赵海盟,晏磊(394)

第十三分会场：喷墨印刷技术及应用

- 268 基于液滴操控纳米绿色印刷制造光电功能器件.....宋延林(396)
- 269 基于视错觉的低成本彩色喷墨打印.....焦述铭(398)
- 270 UV 墨水等待时间测量方法研究.....王远,刘巍巍(399)
- 271 UV 墨水喷码质量影响因素研究.....李国栋,曹雷,姚群(401)
- 272 不同类型水性油墨连接料分散性能的研究.....李娜,肖时卓,周树云(403)
- 273 双闭环误差扩散多位调频网在工业喷墨中的应用与实践.....李海峰(406)

第十四分会场：感光影像档案修复保护科学研究与工程应用

- 274 库存无素材易燃拷贝档案现状调研及抢救复制技术.....张晓林(413)
- 275 浅谈传统物理修复环境下关于彩色褪色影片的修复.....杨静(417)
- 276 革命历史时期珍贵照相底片档案修复与保护研究.....
.....罗建旭,程思远,魏永腾,蒙紫晨,齐赟鹏,周亚军(421)
- 277 醋酸纤维素酯胶片微泡病害的修复.....
.....贾智慧,周亚军,郑茂源,梁漪媚,王秋婷,李光昱,李玉虎(425)
- 278 三醋酸纤维素酯片基胶片“醋酸综合症”研究进展.....
.....马尔苏黛,罗建旭,程思远,李玉虎(426)
- 279 敦煌石窟影像档案的发展历程——传统影像时代...张建荣,吴健,宋利良,王春雪(430)
- 280 影像拾遗-上海 1981 乡愁记忆图说.....龚靖波(431)
- 281 脆化卷曲断裂长幅合影照片增韧展平与修复保护研究.....刘姣姣,李玉虎(433)

第十五分会场：先进激光技术与信息功能材料器件

- 282 位阻型光致变色染料体系：光控超结构与新型防伪技术.....朱为宏(434)
- 283 激光焊接透明硬脆材料.....张庆茂(435)
- 284 超快激光超衍射光刻技术现状与发展趋势.....赵圆圆,董贤子,郑美玲,段宣明(436)
- 285 激光诱导击穿光谱信号增强技术及机理...周卫东,李科学,苏雪娇,於有利,李文平(437)
- 286 TGG 磁光晶体电子结构和光谱特性.....
.....张昊天,高宇茜,黄昌宝,陈迎迎,窦仁勤,张庆礼(438)
- 287 钙钛矿材料的准分子激光表面改性及应用.....
.....王时茂,单雪燕,赵啸,孟钢,邓赞红,方晓东(439)

288	飞秒激光双光子微纳 3D 打印技术及应用.....	郑美玲 (440)
289	氧化物纳米结构的精准设计及气体分子识别检测.....	孟钢 (441)
290	高功率低噪声全固态单频连续波激光器.....	卢华东 (442)
291	准分子激光在新型显示制造中的应用.....	游利兵, 朱能伟, 马跃, 刘弘禹, 方晓东 (443)
292	光功能杂化凝胶玻璃器件的制备及其光学应用.....	谢政, 周树云 (444)
293	电子给-受体型有机三阶非线性光功能材料.....	孙继斌, 谢政, 周树云 (445)
294	白光硅烷碳点/晶体复合物的制备与光学性能.....	王晶京, 李云飞, 张海龙, 张文飞, 谢政, 周树云 (447)
295	新型胆甾相液晶结构色材料制备及其应用.....	谢云鹏, 朱琦, 汤树海, 陈广学 (448)
296	基于 Pt 敏化 CuCrO ₂ 的高性能 H ₂ S 化学电阻传感器.....	邓赞红 (449)
297	193nm 紫外激光对 MgF ₂ 窗口材料的损伤阈值研究.....	王玺, 李欣, 董骁 (450)
298	基于低重频纳秒激光器的激光着色技术.....	王一长, 汤少华, 黄忠宇, 周卫东 (451)
299	低信噪比下单光子测距信息恢复方法研究.....	赵楠翔, 孙万顺, 侯阿慧, 方佳节 (454)
300	GdScO ₃ 系列激光晶体及性能.....	孙贵花, 张庆礼, 彭方, 李加红, 张俊蕊 (455)
301	Research on Improving the Effect of Spectral Detection Based on Machine Learning Algorithm.....	Mengji Lu, Mengen Jiang, Jiayuan Tang, Weidong Zhou (456)
302	Discharge character and optical emission in a laser ablation nanosecond discharge enhanced silicon plasma.....	Mengen Jiang, Jiayuan Tang, Mengjie Lu, Weidong Zhou (457)
303	Effect of Laser Wavelength on Laser-Induced Breakdown Spectrum and Evolution of Cavitation Bubble in Bulk Water.....	Jiayuan Tang, Mengji Lu, Mengen Jiang, Na Li, Weidong Zhou (458)
304	通过表面缺陷调控方法增强 ZnO 室温下气敏响应.....	米龙庆, 邓赞红, 常鋆青, 李蒙, 张若凡, 孟钢 (459)
305	基于激光雷达遥感测量的快速建模方法研究.....	汪炜怡, 余东升, 张少飞, 方蔚恺, 方晓东 (460)
306	基于光子输运特征迁移的中子层析重建方法研究.....	杨明翰, 汪建业, 杨晓, 陈帅, 郭虎 (461)
307	新型高密度闪烁体 Zr:GdTaO ₄ 单晶.....	陈迎迎, 张庆礼, 张昊天, 高进云, 何巽, 高宇茜, 郑丽丽, 杨帆, 王小飞, 窦仁勤, 彭晨 (462)
308	基于 Pt@CuCrO ₂ 的高性能 H ₂ S 传感器.....	

-张若凡, 邓赞红, 常鋆青, 米龙庆, 李蒙, 孟钢(463)
- 309 准分子激光脉冲输出抖动控制的实验研究...王怡哲, 林涛, 朱能伟, 游利兵, 方晓东(464)
- 310 准分子激光在半导体集成电路退火中的研究与应用.....喻学昊, 赵志刚, 方晓东(465)

第十六分会场：新一代光电材料和器件

- 311 光学及添加剂工程实现高效、稳定低维 RP 型 CsPbI₃ 太阳能电池.....靳志文(466)
- 312 有机光伏器件稳定性及高通量表征.....杜晓艳(467)
- 313 自铺展成膜法制备钙钛矿太阳电池.....左传天, 刘玲, 张立秀, 肖涵睿, 丁黎明(468)
- 314 基于噻唑酰亚胺的 n-型全受体聚合物的设计及性能研究.....史永强(469)
- 315 应用于非富勒烯有机太阳能电池的高性能关键材料研发.....肖作, 丁黎明(470)
- 316 强限域钙钛矿半导体纳米晶发光二极管.....田建军(471)
- 317 有机薄膜太阳能电池光化学诱导衰减机制研究.....
.....刘博文, 韩云飞, 闫翎鹏, 李泽睿, 骆群, 马昌期(472)
- 318 空间共轭单分子多通道电输运.....赵祖金(473)
- 319 印刷制备柔性可穿戴光伏器件.....胡笑添, 陈义旺(474)
- 320 添加剂对准二维钙钛矿结晶过程的影响研究.....
.....袁永波, 王继飞, 罗师强, 崔少文, 唐湘兰, 陈逸夫(475)
- 321 熔融限域法制备半导体膜及其辐射探测性能研究.....徐萌, 朱孟花(476)
- 322 一种具有可控操作窗口的通用型钙钛矿溶液.....吴聪聪(477)
- 323 有机光电材料与器件的商业化.....杨曦(478)
- 324 钙钛矿材料的缺陷钝化及其高效光电器件的构建.....魏展画(479)
- 325 高性能低成本有机太阳能电池材料设计.....段春晖(481)
- 326 钙钛矿光伏电池界面电子结构与能量损失.....保秦焯(482)
- 327 光交联空穴传导薄膜在量子点发光二极管中的应用.....孙文建, 张清(483)
- 328 基于钙钛矿的微型多光谱探测器.....徐晓宝(484)
- 329 具有平衡能级结构的空穴传输材料在钙钛矿太阳电池中的应用.....张斌(485)
- 330 离子液体钙钛矿光伏电池.....陈永华(486)
- 331 高效稳定钙钛矿太阳能电池.....詹义强(487)
- 332 反向钙钛矿电池的高效界面异质结及其对器件性能的影响.....李晓冬, 方俊锋(488)

333 钙钛矿浅层缺陷钝化制备高效钙钛矿太阳能电池.....	苗亚伟,王豪鑫,翟孟德,陈承,程明(489)
334 白光 OLED 与胶体量子阱 LED 中的器件工程学.....	刘佰全(490)
335 柔性钙钛矿太阳电池界面调控及印刷制备.....	阳军亮,龙操玉,黄可卿,丁黎明(491)
336 电荷传输层界面调控增效钙钛矿太阳能电池研究.....	陈承,王豪鑫,翟孟德,丁兴东,程明(492)
337 钙钛矿纳米线的缺陷调控及光电性能研究.....	周海(493)
338 硒硫化锑太阳能电池.....	陈涛(494)
339 高效率铯甲脒铅卤钙钛矿太阳能电池.....	易陈谊(495)
340 氰基化 n-型高分子的构筑及性能研究.....	冯奎,郭旭岗(496)
341 基于绿色溶剂制钙钛矿薄膜及太阳能电池.....	曹小兵,韦进全(497)
342 高性能全无机钙钛矿太阳能电池及辐照探测器.....	常晶晶(498)
343 全钙钛矿叠层太阳能电池研究.....	姜伊婷,罗锦程,任胜强,陈聪,赵德威(499)
344 基于噻吩酰亚胺基 N-型高分子受体的全聚合物太阳能电池.....	刘斌,孙会靓,郭旭岗(500)
345 钙钛矿单晶:生长、器件与集成.....	陈怡沐(501)
346 钙钛矿量子点的原位光刻制备研究.....	杨高岭,张萍萍,钟海政(502)
347 有机光伏中的高效窄带隙给体材料、应用与相关机理.....	高珂(503)
348 Low-bandgap Nonfullerene Acceptor Based on Thieno[3,2- <i>b</i>]indole Core for Highly Efficient Binary And Ternary Organic Solar Cells.....	Jiamin Cao, Liang Xie, Huangfen Li, Jian Zhang,,Han Young Woo, Ergang Wang (504)
349 吡咯并二噻吩半导体材料实现高性能有机/钙钛矿太阳电池.....	唐卫华(505)
350 硅基纳米材料合成和光学应用拓展.....	杨振宇(506)
351 高效率钙钛矿叠层太阳能电池.....	谭海仁(507)
352 基于湿法冶金的钙钛矿光伏材料低成本宏量制备.....	刘芳洋(508)
353 有机 Li-TFSI 中氟对钙钛矿太阳能电池性能的影响研究.....	吴太,庄荣山,赵荣俊,赵荣梅,朱丽琼,刘高源,王润涛,赵康宏,华雍(509)
354 量子点太阳能电池.....	马万里(510)
355 界面调控钙钛矿太阳能电池能级结构和结晶动力学研究.....	楚亮(511)
356 应用于叠层太阳电池中宽窄带隙钙钛矿的制备.....	严楠,方志敏,刘生忠(512)

357 特种射线成像材料与器件.....	
.....孙承华, 陈龙, 郑金晓, 符玉华, 张梅英, 胡秀杰, 周树云 (513)	
358 钙钛矿前驱体溶液老化关键问题.....	李梦佳, 陈聪 (515)
359 钙钛矿光伏器件界面调控研究.....	薛启帆 (516)
360 聚合物添加剂增强反式钙钛矿电池效率和稳定性研究.....	李炫华 (517)
361 高效稳定的大面积钙钛矿发光器件.....	肖正国 (518)
362 钙钛矿太阳能电池: 电荷传输, 界面修饰和安全性.....	张飞 (519)
363 钙钛矿太阳能电池的缺陷钝化与界面能级协同调控研究.....	熊少兵 (520)
364 有机空穴传输材料掺杂体系与稳定性研究.....	张金宝 (521)
365 高性能钙钛矿半导体室内光伏器件.....	王照奎 (522)
366 光谱表征研究有机无机杂化钙钛矿的形成与降解.....	程远航 (523)
367 蓝光聚合物与显示技术.....	林进义 (524)
368 钙钛矿光伏发光器件.....	严克友 (525)
369 纳米结构材料在钙钛矿太阳能电池与探测器中的应用研究.....	
.....谭付瑞, 黄军意, 梅延涛, 董琛 (526)	
370 数据挖掘辅助气相制备钙钛矿太阳能电池.....	侯绍聪 (527)
371 热活化延迟荧光高分子的构筑与应用.....	丁军桥 (528)
372 单晶钙钛矿材料和器件的稳定性研究.....	董庆锋 (529)
373 高效宽带隙钙钛矿太阳电池的结晶调控.....	李跃龙, 张鑫鹏, 李向宇 (530)
374 氮杂类有机功能材料实现高效稳定钙钛矿电池.....	杨璐, 周慧, 徐东方, 段玉伟 (531)
375 基于中环策略构筑 OLED 新材料.....	宾正杨 (532)
376 锡基钙钛矿太阳能电池开路电压调制策略.....	汪舒蓉, 姚欢欢, 吴成, 郝锋 (533)
377 Mixed Cations Enabled Combined Bulk and Interfacial Passivation For Efficient and Stable Perovskite Solar Cells...Pengfei Wu, Shirong Wang, Hongli Liu, Xianggao Li, Fei Zhang (534)	

协办单位、支持单位宣传

常州强力电子新材料股份有限公司.....	(535)
湖北固润科技股份有限公司.....	(537)
杭州中科极光科技有限公司.....	(539)

虎丘影像科技(苏州)有限公司.....	(541)
天津久日新材料股份有限公司.....	(542)
浙江佑谦特种材料有限公司.....	(543)
Energy Material Advances 期刊.....	(544)
MDPI.....	(545)
上海善施科技有限公司.....	(546)
浙江神目影像科技有限公司.....	(547)

感光影像技术的新发展方向—激光显示技术

许祖彦

中国科学院理化技术研究所，北京 100190

摘要：激光显示采用红绿蓝三基色激光作为显示光源，可以实现超高清、大色域、高观赏舒适度的高保真图像再现，被视为继黑白显示、彩色显示、数字显示之后的下一代显示技术，是激光技术、影像技术、感光技术、半导体技术等高速发展和综合集成的产物，是感光影像技术的一个新发展方向。激光显示市场前景广阔，在超大屏幕/大屏幕、家庭影院/电视、办公投影/微型投影、计算机屏幕/游戏机、手机投影/个性化显示、真 3D 显示等六大市场具有广泛的应用前景。本报告从激光显示技术和产业特点出发，梳理和总结了国内外发展历史、现状、趋势与产业发展路线图，建议应抓住这一大好机遇，加大关键核心技术攻关，自主可控将激光显示产业发展壮大，推动中国显示产业由大变强，为百年民族复兴做出贡献。

可见光引发的表面活性接枝交联聚合及应用

杨万泰

北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029

摘要: 活性光接枝聚合具有步骤简单、反应活化能低、反应时间/区域易于控制的特点, 是表面改性的重要方法。与紫外光引发体系相比, 可见光辐照反应条件更加温和、副反应少、对生物活性物质无损害, 在生物相关领域具有更广阔的应用前景。基于多年的研究基础, 北京化工大学有机材料表面工程研究室近年来开发了基于硫杂蒽酮衍生物的可见光引发表面活性接枝新方法, 本文系统介绍了相关方法涉及的反应机理及其在酶固定化、生物芯片及细胞包覆方面的应用, 并对今后的发展前景予以展望。

关键词: 光接枝; 活性聚合; 可见光

参考文献

- [1] J. Deng, L. Wang, L. Liu, W. Yang, Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 156-193.
- [2] B. Huadong, H. Zhenhua, Y. Wantai, Visible light-induced living surface grafting polymerization for the potential biological applications, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47 (2009) 6852-6862.
- [3] C. Zhao, Z. Lin, H. Yin, Y. Ma, F. Xu, W. Yang, PEG Molecular Net-Cloth Grafted on Polymeric Substrates and Its Bio-Merits, *Scientific Reports* 4 (2014) 4982.
- [4] H. Bin, Z. Xing, Z. Changwen, W. Guan, M. Yuhong, Y. Wantai, Cytocompatible Fabrication of Yeast Cells/Fabrics Composite Sheet for Bioethanol Production, *Macromolecular Rapid Communications* (2018) doi: 10.1002/marc.201800212
- [5] G. Wang, K. Zhang, Y. Wang, C. Zhao, B. He, Y. Ma, W. Yang, Decorating an individual living cell with a shell of controllable thickness by cyto-compatible surface initiated graft polymerization, *Chem Commun (Camb)* 54 (2018) 4677-4680.

光驱动智能染料：从靶标识别到肿瘤诊疗

彭孝军

大连理工大学 化工学院，大连，116024

摘要：通过分子智能设计，提升分子识别、肿瘤早期诊断、手术引导与光动治疗等应用功能。例如，在染料分子上引入识别基团，可以创制出众多荧光染料分子探针系列，对不同客体和环境具有荧光响应。例如，研制出癌细胞高表达特征酶的荧光成像，可实现癌组织、炎症组织和普通组织的区分，为肿瘤精准诊疗提供依据；通过染料分子智能改造，还可以用于肿瘤的光动力治疗（PDT）和声动力治疗（SDT）。其核心是染料光敏剂的靶标选择性、光敏效率、对乏氧状态的适应性。

人工光合成

吴骊珠

中国科学院理化技术研究所，北京 100190

摘要：在 45 亿年自然界的进化中，植物光合作用借助太阳光将二氧化碳和水转化为有机物并释放氧气。向自然界光合作用学习，通过人工光合成实现太阳能的高效利用和转化，是应对全球能源气候挑战、发展合成重要化学品变革性方案、实现碳中和的重要途径。我们研究组长期致力于光化学的研究。通过模拟光合作用系统 PSI 和系统 PSII 工作原理，构建人工光合成系统，开发了高效、稳定、廉价的可见光催化制氢制氧和二氧化碳还原体系。在此，我们汇报相关研究的最新进展。

关键词：光化学；人工光合成；光化学反应与技术

超高精细光刻胶的研发

杨国强^{1,2}

¹中国科学院化学研究所, 北京市海淀区中关村北一街 2 号, 100190

²中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号(甲), 100049

*Email: gqyang@iccas.ac.cn

摘要: 随着半导体芯片制程的推进, 光刻技术也先后历经了G线(436nm)、I线(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm, 包括干式和浸没式)和极紫外(EUV, 13.5nm), 作为光刻工艺中的核心材料, 光刻胶也随之不断发展。光刻胶研发过程, 即是通过材料的设计、配方的优化, 不断提高光刻胶性能的过程。光刻胶的关键光刻性能包括分辨率、灵敏度、线边缘粗糙度(或线宽粗糙度)、对比度、抗刻蚀性、关键尺寸均匀度等。目前, 最先进的商用光刻技术为ArF浸没式光刻和EUV光刻, 为了满足光刻工艺的需要, 高分子型、单分子树脂(分子玻璃)型、有机-无机杂化型光刻胶相继问世。本文将系统评述各类光刻胶材料研发现状、发展趋势和在ArF、EUV光刻中的应用。

关键词: 光刻; 极紫外光刻; 光刻胶; 极紫外光刻胶

参考文献

- [1] Peng, X.; Wang, Y.; Xu, J.; Yuan, H.; Wang, L.; Zhang, T.; Guo, X.; Wang, S.; Li, Y.; Yang, G. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, **303**, 1700654.
- [2] Wang, Y.; Chen, L.; Yu, J.; Guo, X.; Wang, S.; Yang, G. *R. Soc. Open Sci.* **2021**, **8**, 202132.

新型光电器件-结构与工艺

邹德春

北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871

Email: dczou@pku.edu.cn

摘要: 发光、光伏、忆阻等光电器件是能源及信息技术的重要组成部分, 新型器件结构及制备工艺的开发可推动相关领域技术进步和促进产品多功能化、高性能化, 并进一步满足特殊应用领域的需求。本研究团队一直围绕发光、光伏、忆阻等器件的新结构设计及新制备工艺开发, 以柔性可编织、低成本为特色开展研究。先后在有机电致发光方面提出并实现了彩色发光和超高外量子效率光源体普适性结构; 在光伏电池方面提出并实现了基于双电极缠绕结构的柔性可编织纤维形态光伏及光伏/储能集成器件的普适性结构; 在忆阻器方面提出并实现了纤维忆阻器的普适性结构。在器件制备工艺方面提出并实现了高性能压电陶瓷/高分子复合压电薄膜的湿法极化法; 开发了纤维光电器件的高效率半自动制备设备及工艺; 建立了钙钛矿材料的宏量固相合成工艺; 首次实现了高性能钙钛矿薄膜及其光伏器件的磁控溅射法制备工艺, 开发了相应的特殊的磁控溅射设备。

本报告将重点介绍以上这些新型器件结构、新工艺、新设备的特点和研发思路, 与大家分享研发过程的苦与乐。

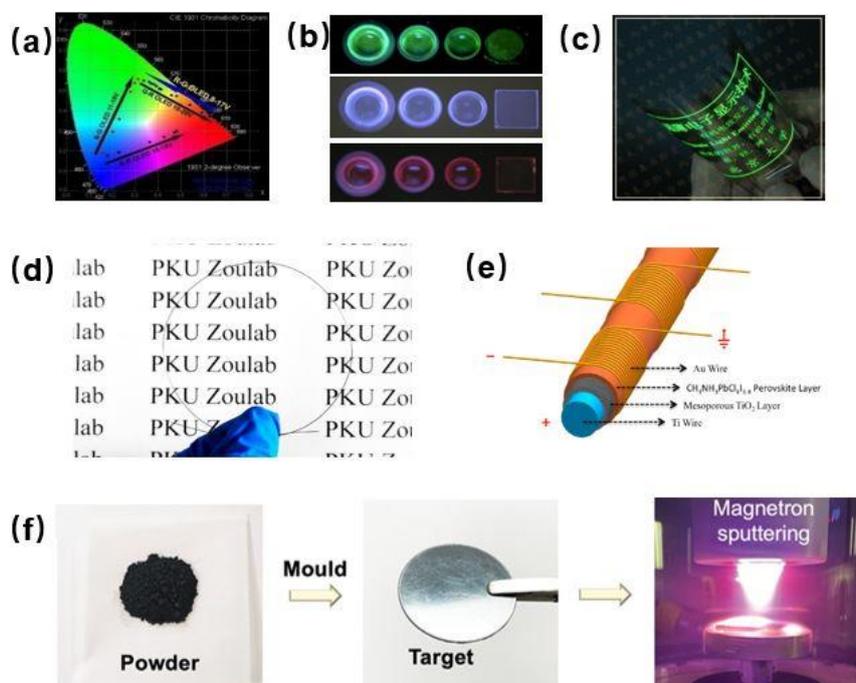


Figure1 (a) 可通过驱动电压大小和极性调控的彩色发光器件; (b) 超高效率光源体结构; (c) 柔性发光器件; (d) 纤维光伏电池; (e) 纤维忆阻器件; (f) 固相合成钙钛矿材料及磁控溅射钙钛矿薄膜

关键词: 发光; 光伏; 忆阻; 柔性; 钙钛矿; 磁控溅射

大力发展裸眼 3D 及三维互联网对社会经济发展的 的重大战略意义

杨克庆

北理立体通三维互联网科学研究院

长期以来,裸眼 3D 技术一直是科技前沿热点领域,许多伟大公司诸如飞利浦、高通、东芝、三星等都在裸眼 3D 领域做出了卓越努力,但一些技术瓶颈制约了他们在裸眼 3D 行业的发展。

如今,全新的裸眼 3D 技术在国内团队的努力下终获根本性突破,更重要的是,国内的技术团队为裸眼 3D 找到了一个前景广阔的应用领域——三维互联网。所谓三维互联网,就是在现有互联网的架构下,互联网网站和 APP 全面兼容 3D 技术,可以兼容提供 2D、3D 服务,三维互联网的两个必需条件是网络服务端的三维化和终端设备的显示三维化。

裸眼 3D 技术以及基于此技术的三维互联网,可以极大地促进国民经济的全面转型升级,符合十九届五中全会提出的创新驱动发展要求,以新产品、新供给,创造新需求,再反过来以新的需求牵引供给的提升。同时这也与发展数字经济的新航向符合,是数字化转型、数字化发展的一个非常重要的切入口,是中国在科技领域的开创性突破,也是中国开辟的全新科技赛道,将使中国在全新领域拥有绝对领先的起跑优势,带动产业的爆发性增长,推动经济“链式发展”。

裸眼 3D 可以促进显示行业进步

裸眼 3D 从本质上讲是显示技术的一次重大跨越,可以促进显示行业的革命性发展。人类的视觉信息传达史就是一部从简单到复杂、从模糊表达到真实再现的进化史。

人类对三维的需求是根据人的本性来决定的,是人类完成自我真实沟通的一种诉求,从象形文字交流情感,到慢慢出现文字,再从文字一步步演进到声音、黑白图像、彩色图像、标清、高清,下一步的演进就是三维显示。近年来三维图像采集技术、精密贴合技术、三维算法、瞳孔追踪定位、终端裸眼三维显示等三维技术的成熟,注定了更加逼真、更无距离感的 3D 显示终将成为显示领域的发展趋势,任何与屏幕显示相关的领域都将迎来深刻的变革,三维立体也终将取代当前的二维平面成为显示领域的新主流。

所有与显示技术相关的设备,例如手机、平板、电脑、电视、广告屏、车载显示屏、电子显微镜、工业显示设备等都有三维迭代升级的需求,这些升级可以催生更多的产业,提供更多就业机会,从而促进社会消费,增强经济活力。

裸眼 3D 可以促进电子信息终端行业进步

裸眼 3D 技术可以极大地促进电子信息终端产品跨越式发展,包括手机、平板电脑、手提电脑、桌面电脑、电视等各个终端产品领域,都有平面显示兼容裸眼 3D 显示的需求,如果裸眼 3D 得以实现,将极大地促进这些行业未来的发展。以手机行业为例,作为一个发展成熟的行业,目前各种技术已十分完善,硬件配置已经超越需求,消费者对置换新机的热情在下降,整个手机行业的市场销量呈萎缩趋势。如果裸眼 3D 成为新的显示发展方向,对硬件会有很多新的需求,例如,它可以带动上游技术的发展,促进手机芯片行业如 CPU、GPU 需求的迭代更新,促进手机屏幕、内存、电池、镜头模组等方面迭代更新,将会给手机行业带来一次蓬勃发展的新机遇。

例如,知名国产手机品牌荣耀,已把裸眼 3D 显示作为了未来发展的主要方向之一,以从根本上带动手机产业的全新增长点,促进手机市场的新的繁荣。

互联网三维化建设将带来互联网的跨越式发展

三维互联网是新一代互联网技术,是互联网技术从二维平面向三维立体的跨越。三维互联网由三维显示技术和三维互联网技术构成,三维互联网技术包含三维浏览器和三维互联网底层技术、三维互联网应用技术。三维互联网向下兼容二维互联网,在未来的互联网既能展示二维的内

容又能展示三维的内容，既要保持服务当下互联网的内容，还要融合三维互联网的内容，这样的互联网内容更丰富更完整，更符合人们的需求。

三维互联网相较传统二维互联网，具有空间坐标信息更多、信息覆盖更全面、更多人机互动等显著优势，可最大程度还原真实世界。如在显示方面，二维互联网主要以文字、图片、声音、视频等二维平面媒体进行展示，而三维互联网展示的是立体场景。目前，三维互联网从底层技术、终端显示、三维网站建设技术三方面都已日渐成熟。

电子信息终端设备 3D 化普及以后，将拉动对 3D 内容的需求。例如，在移动互联网的设备端（主要是手机端），当手机全面兼容裸眼 3D 显示技术以后，将促进移动互联网向三维化跨越，催生 3D 观影、3D 短视频、3D 游戏、3D 直播、3D 购物、3D 社交等各个行业蓬勃发展，带动互联网进行维度的跨越。这其中潜藏着超乎想象的产业能量，会随着 3D 化的升级释放出惊人的经济价值。

三维互联网时代，对现行的硬件和数字内容提出了更高要求。实际生产中，二维向三维的升级过程，以片源内容 60 帧率为例，通过本地测试，以 2D 模式播放和以 3D 模式播放，CPU 占比不同，2D 的占比 38.2%，3D 的占比 50.4%，CPU 消耗会多 20%-60%，芯片计算量将大幅提升，这会对芯片运算能力提出更高的要求，此外，软件开发量、数字内容开发量都会全面提升。这将加快推动我国数字产业实现创新发展，仅从短期来看，至少可为中国创造 1.2 万亿元的 GDP 增量，带动中国 GDP 增长 1-2%（以 2020 年中国 GDP 达到 100 万亿元计算），如果放眼长期，三维互联网的普及将开启互联网经济的全新时代，带动的经济增长将是无法估量的。

三维互联网建设将极大地促进通信行业发展

新一代通信技术 5G 在促消费、助升级、培植经济发展新动能等方面潜力巨大，作为新一轮科技革命的核心通用技术，5G 技术给经济社会带来了空前的想象空间和巨大的潜能，但目前发展仍然存在着一些问题。2020 年 4 月，赛迪智库工业经济研究所发布《中国各省区市“新基建”发展潜力白皮书》，据白皮书表明，5G“新基建”启动伊始，“产能过剩”“建易管难”“入不敷出”等潜在风险值得高度警惕。如果不考虑运营模式与市场实际需求情况，盲目扩大 5G 基站建设规模，不利于 5G 新基建持续健康发展。因此，扩充 5G 使用场景、加快 5G 民用，在当前形势下尤为必要。

移动互联网时代，移动端与互联网的联结是通过通信技术实现。三维互联网时代，所有网上事物的信息都会以更加真实且全面的三维形式呈现，庞大的数据量会以几何级增长，这使得网络的信息流量也会数倍增长。例如，目前市面上 1080P 的高清视频在播放时码率大概为 4~6mbps，但 3D 视频的码率一般要到最少 8~10mbps 才能清晰播放，这就带动了用户对于 5G 大带宽的需要，另外因为分辨率和码率的增加，一个 3D 的视频会比 2D 的视频大 1~3 倍，流量也随之增大。届时，以当前的 4G 网络无法满足三维互联网时代的基本需求，5G 大带宽、低时延、高速率的优势就有了用武之地。因此，三维互联网堪称 5G 的“杀手级”应用，可以极大地促进 5G 通信技术的发展。在三维互联网全面普及之后，必会成为 5G 的最大应用场景。三维互联网与 5G 二者组合发展，能够更好地扩充 5G 使用场景，释放 5G 效能，提升 5G 商业价值，促进经济发展。

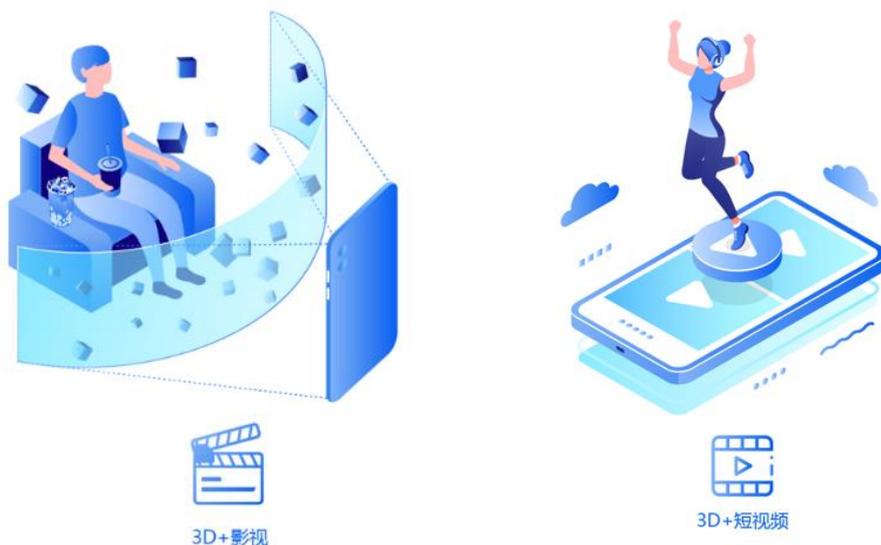
当前，三维互联网与 5G 事业正在开展融合发展，并取得了良好的进展。例如，华为 5G 事业的相关部门，正把三维互联网作为 5G 未来的一个应用方向，向客户展示其作为 5G 最大的、也是全新的应用场景。此外，深圳作为中国的 5G 发展代表之城，也在三维互联网发展上蓄势待发，在深圳举办的 2020 全球 5G 应用大赛上，深圳市立体通技术有限公司重磅推出的“移动网络 3D 院线”作为三维互联网的代表应用案例之一斩获了赛事大奖。

三维互联网对建设数字中国具有重要意义

发展三维互联网产业，对建设数字中国具有重要意义，有利于推动数字产业化发展，加快构筑全民畅享的数字生活。3D 浏览器、3D 观影、3D 社交、3D 游戏、3D 视觉训练、3D 购物、3D 护眼等三维互联网应用将推动购物消费、居家生活、旅游休闲、交通出行等各类生活场景三维数字化，为人民提供更新颖、更丰富、更便捷的数字生活体验，加快构筑全民畅享的数字生活：

在影视娱乐方面，可以在移动互联网端打造移动 3D 院线，三维影像更加立体真实，观众体验感更佳。视频平台打造网络 3D 院线，可实现平台方与用户方、制片方、品牌方的多赢局面。

对视频平台而言，在行业竞争中获得优势，受到资本市场青睐，新增更多盈利模式，迎来新一轮发展机遇。对用户而言，网络 3D 院线通过真实立体的三维影像，焕新观众视觉体验，平台使用忠诚度有望大大提高。对制片方而言，网络 3D 院线拓宽了 3D 影片宣发渠道和播放平台，可以有效降低制片方投资风险，提高票房收益。对品牌方而言，3D 广告的超强代入感有利于提高客户购买率和转化率，提升品牌方投入产出比。



在互联网社交平台方面，3D 技术的引进可以带来新的社交体验。例如，用户可拍摄 3D 图片、3D 视频，立体记录精彩瞬间，也可与他人分享三维影像的真实美好。亲人、朋友间可以进行三维视频通话，让沟通打破屏幕界限，实现了“0 距离”互动。



在网络购物方面，三维立体的产品展示，可以让消费者对产品的形态、细节有更立体的了解，实现完美的商业交易。例如在线购买花卉，三维图形显示技术可以让消费者更加全面地了解叶子的直立性、舒展性，花瓣的层次，花苞的松紧度、新鲜度等细节；在线购买家具，三维技术可让消费者了解家具的各种形态和细节，让消费者能拥有更加真实、自然的商品购买体验，为购物决策提供最真实可靠的依据。



在互联网游戏方面，三维技术的加入，将使游戏场景更加立体呈现，游戏形象更加生动逼真，玩家游戏体验更加震撼。对于游戏行业来说，新技术的加入将会给行业带来很多新机会。



在网络直播方面，三维直播缩短了观众与现场距离，3D 技术可以让场景更真实。例如购物直播，现已渗透到了消费者的日常生活，市场巨大，但产品退货率同样居高不下，其中一个重要原因就是受限于二维显示技术的局限，消费者不能很好地了解商品的细节，有了三维显示技术，购物体验如同还原真实购物现场，有效降低退货率，为消费者带来更好的购物体验；在网络赛事直播方面，三维足球、篮球、乒乓球、网球、高尔夫球等赛事直播，给观众带来新的视觉体验，仿佛亲临现场。各种文艺表演、大型赛事也可以进行 3D 直播；在旅游方面，三维直播旅游，可以让游客足不出户就能享受清晰、真实、全方位的世界风光。



在三维拍摄方面，金融管理上通过三维影像拍摄，客户现场签约可留存立体影像，避免因签约现场影像造假导致的经济纠纷；在保险取证方面，在进行现场事故确认时，通过三维影像立体记录，可真实还原事故现场，同时避免二维影像后期易于造假的弊端，证据链更加完善可靠，事故判定更公正；在公检法的证据链管理方面，三维立体的影像管理和留存，因为不易后期造假，证据更有信服力。



在 3D 视觉训练方面，只需利用手机、平板电脑等移动终端，结合专业 3D 护眼训练操就可以实施以往需在大型医院中才能进行的 3D 视觉训练，让科学护眼变得简单易行，成为科技改变生活、科技造福人类的典型案例。

三维互联网建设会促进各行各业的全面升级

三维互联网建设将改变各行各业发展格局，促进工业、农业、国防、教育、医疗卫生、文化艺术等各行各业全面转型升级，实现跨越式发展：

在工业消费定制方面，三维技术可让消费者在线向生产者提出符合自身要求的商品需求，实现个性化产品定制。例如，可根据顾客的三维数据为其量身定制眼镜，满足客户健康、舒适、时尚等个性化需求，为客户提供独一无二的佩戴体验。三维服装定制，通过三维技术进行量体裁衣，

满足用户的合体性、个性化需求。

在工业产品设计方面，三维互联网技术可以实现复杂产品的显示和传输，将极大地方便工程师开展工作。例如发动机设计，传统的计算机辅助三维模型与裸视三维图形显示技术结合，更能完整地呈现各种机械结构的立体空间关系。

在建筑工程设计方面，通过三维图形显示技术与 BIM 技术相结合，工程设计人员可以十分形象地展示设计成果，梁柱、管道、电路等更加清晰立体。设计人员可以通过三维互联网与施工人员清晰交流，有利于提高项目的施工质量和准确性，更好地促进建筑行业发展。

在教育教学方面，三维技术应用于课堂，将为师生创造一个视觉立体化的多媒体教学课堂，使得教学体验具有身临其境感，提升授课效率。例如数学课上的立体几何，三维技术可以让学生更容易理解空间的概念；生理卫生课上的人体结构，三维技术可以让学生更清晰地了解人体内部结构；地理课上的山川自然环境和宇宙空间，三维技术可以更好的让学生理解透彻，有效提升教学质量。

在医疗手术方面，在前期诊断时，三维技术与 CT 技术相结合，优化 CT 计算机断层扫描技术，创造出新的解决方案，三维立体呈现病变组织的具体空间位置，利于病情精确诊断。在微创手术中，目前的内窥镜是二维平面显示，医生只能通过经验判断实施手术，而通过三维内窥镜显示技术可以看到人体内部病灶与脏器、神经、血管间的空间关系，协助医生精准完成高难度手术，降低手术风险。三维可视化技术还可以协助医生远程医疗。

在交通建设方面，三维技术可以让立体交通路网规划和设计更直观展现出来。

在三维导航方面，在立体桥区的导航指引，三维导航更直观，可立体展现交通场景和驾驶路线，彻底解决了传统二维导航在复杂立交桥、上下桥等道路区产生的遮盖、视觉错误等问题而导致的路线行驶错误。

在安防系统方面，三维技术的引入，可实现安防系统中的人脸识别、指纹录入三维呈现，有效提升安全系数，进一步优化安全防范体系。三维互联网可以协助打造远程安防体系。

在国防军工方面，三维显示技术可真实立体呈现战场环境信息，是提高军队综合作战指挥能力的重要技术支撑。例如在军事教学、训练、演习活动中，三维技术可让指战员、官兵更好地掌握现场的真实情况，为指挥员进行作战规划、作战决策和指挥控制提供更加准确的依据。

在生物研究方面，建立三维动、植物数据库，有利于科研人员研究鉴别新物种。例如在相似物种的鉴别上，据英国《每日邮报》报道，地球上可能存在着亿万种不同物种，这意味着地球上还有大量物种未被发现。三维技术可以全方位记录物种的个体特征，呈现相似物种在形态、结构上的微小差别，以提高物种鉴别的准确性。

在文化艺术方面，裸视三维技术的融合应用，可以更真实地呈现艺术品细节，不仅可以让观众在互联网上不受时空限制、任意角度观看展柜中的展品。与此同时，博物馆库房中那些不宜展出、难得一见、展出风险系数高的珍贵藏品，也可以和普通大众见面，最大程度提高艺术价值。

在农业发展方面，用三维影像技术记录、科普、监控动植物的生长过程以及病虫害的防治，可以提高生产质量及效率。例如农业生产中关于病虫害的防治上，三维立体的害虫图片资料，具有辨识度高的特点。在植物生长过程中出现病虫害，农业生产人员可通过观看三维立体影像资料，迅速判断并采取有效措施，有利于农业科学技术的普及，促进农业发展。

在新闻媒体方面，记者在新闻采访时可以拍摄三维视频和三维照片，网站可以显示三维视频和照片，实现页面三维化，还可以利用三维技术进行广告宣传，给读者新的新闻体验。

在 3D 打印方面，传统的 3D 打印技术属计算机辅助三维技术，裸视三维显示技术替代计算机辅助三维技术，将成为发展趋势。

在搜索网站方面，随着三维信息的大量应用，搜索网站也必将兼容三维技术。

三维互联网建设对中国具有重大意义

1、经济意义：在众多领域打造出千亿级、万亿级产业链

三维互联网产业链长、涉及范围广、跨领域综合性强，是一个可能影响国民经济发展全局的重要技术。

三维硬件及设备市场规模：三维互联网的发展将直接催生裸视三维智慧膜、3D 相机、3D 直播设备等三维硬件产品万亿市场规模。据工信部统计，2019 年仅中国大陆手机用户数已达 16 亿，就裸视三维智慧膜产品而言，作为手机的必备配件，拥有千亿市场体量。全球手机用户数超 70

亿，全球市场体量高达数万亿。加之平板、电脑、电视等数码产品的裸视三维智慧膜市场和 3D 相机、3D 直播设备等三维硬件市场，无论其市场空间还是发展前景，都是空前巨大。将对扩大内需，拉动经济发展起到至关重要的作用。

三维互联网消费市场规模：三维互联网的发展还将给各行各业带来新的机会，例如，网络 3D 院线、3D 游戏、3D 直播的率先打造等都蕴含着巨大的机会，新技术将为人们的美好生活带来新需求，每年将产生数千亿互联网消费。

助力产业升级，全面促进国民经济发展：三维互联网的发展将全面促进应用软件、硬件的迭代更新，催生新产业链，产生巨大的经济效益，带动国民经济发展。软件方面，全球数百万软件工程师已经在二维互联网开发出了上百万个应用软件，发展渐趋饱和。三维互联网的诞生为软件工程师们提供了一个崭新的工作舞台，未来十年随着他们的加入和努力，会有无数三维互联网应用诞生，未来的世界会更科幻、更方便，未来三维软件开发的无法估量。在硬件方面，由于手机的硬件性能已经远远超越软件需求，手机用户对新手机的性能升级兴趣不强，手机销量正逐年呈下降趋势。但三维显示对手机的硬件需求非常高，让手机行业迎来新的发展高潮。三维互联网可以在未来十年极大地促进手机行业的发展。

未来十年将会是三维互联网发展的黄金十年。三维互联网的打造，将加快新一轮科技革命，加速产业变革演进。随着各种新技术、新应用、新业态不断涌现，三维互联网将迎来更强劲的发展动能、更广阔的发展空间。国家互联网中心发布报告显示，截至 2020 年 3 月中国网民数量为 9.04 亿人，互联网普及率达 64.5%。三维互联网的建设所涉及的行业范围之广、参与企业之多、战略意义之大都是空前的。三维互联网是新一轮国际竞争中必须抓住的机会，也是拉动经济新增长的核心引擎。

2、战略意义

发展三维互联网，为消费升级、产业创新、社会治理提供新工具、新要素、新场景。借力裸眼 3D 信息生成和处理技术的不断发展，3D 内容将延伸至更多行业，助力屏幕使用相关领域的技术进步，间接促进工业、农业、国防、教育、医疗卫生、文化艺术等领域的全面转型升级，真正做到让科技赋予人们更好的生活。

发展三维互联网，符合中国“十四五规划”方向。“十四五规划”明确指出，要加快建设数字经济、数字社会、数字政府，以数字化转型整体驱动生产方式、生活方式和治理方式变革，要求“到 2025 年实现数字经济核心产业增加值占 GDP 比重达到 10%。可见，大规模发展数字经济产业，推动全社会数字化转型已作为顶层设计重要部分，而三维互联网正是数字经济领域的全新拓展，可以作为数字经济发展的着力点和支撑点。

发展三维互联网，有利于重构世界互联网新秩序。在互联网的发展历史上，美国拥有绝对的主导优势，全球互联网都架构于美国的底层技术之上。美国贡献于互联网，也霸权于互联网。三维互联网的打造，是互联网行业的一次重大变革，是从二维向三维的维度跨越。与之相适应，底层逻辑和架构都会发生渐进式重大变革，如果中国能率先打造出三维互联网生态和体系，将获得先发优势，为互联网发展作出中国贡献。

发展三维互联网，有利于促进中国 5G 事业发展。三维互联网技术及生态圈，是 5G 的重要应用落地场景，我们应该进一步抢抓 5G 产业历史机遇，丰富 5G 应用场景，赋能 5G 发展的新动能。当今世界的大国竞争中，5G 行业是一个重要的较力场。中国在 5G 基础设施建设上处于世界领先地位，但是应用场景的匮乏会制约 5G 行业的健康发展。三维互联网的建设，拥有庞大的信息量传输需求，将极大的促进通信行业和 5G 的发展。

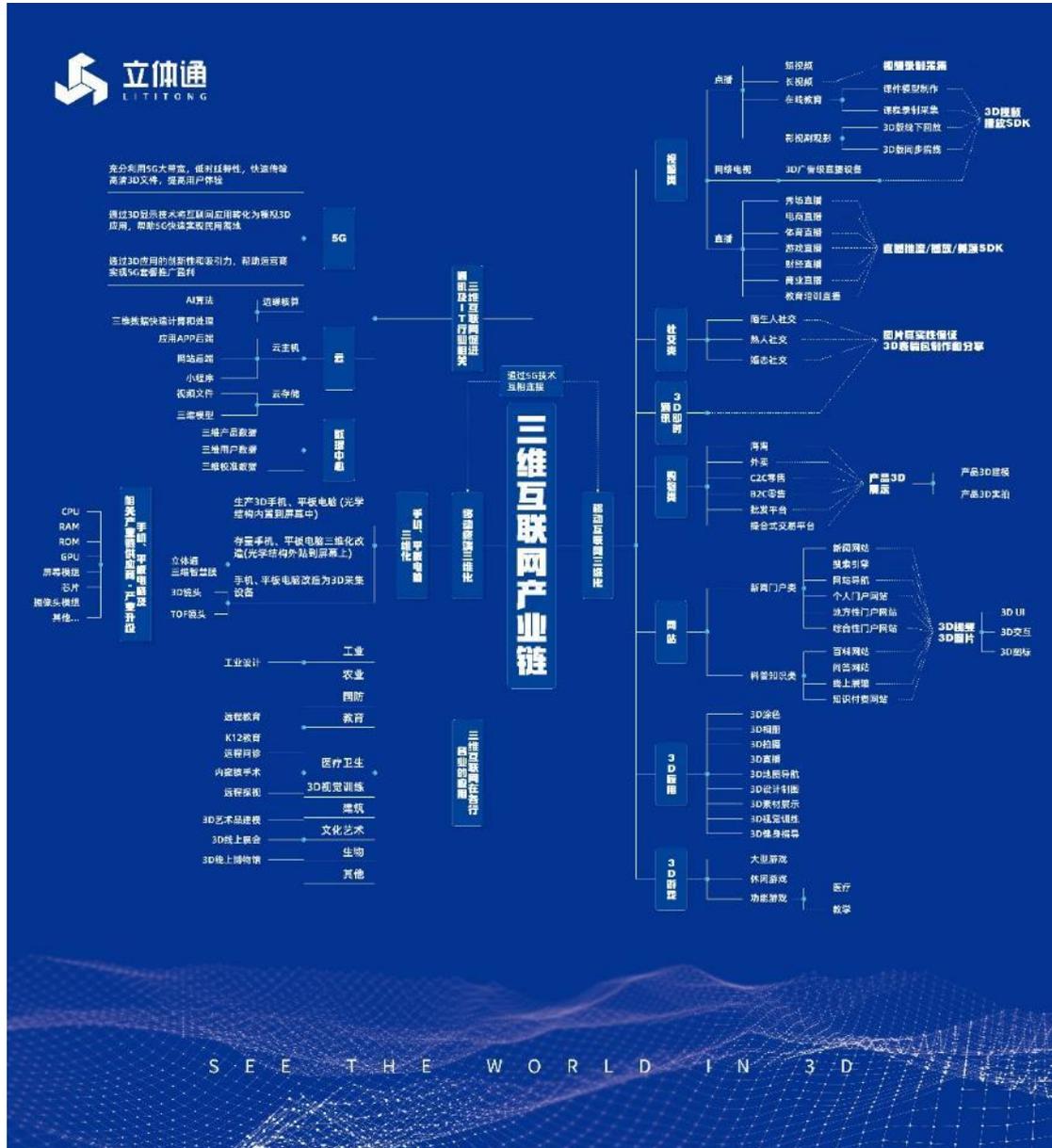
发展三维互联网，有利于加速构建“双循环”发展新格局。我国经济发展拥有充分的后发优势，可一旦融入全球产业链中高端，往往就面临着其他先发优势国家的阻挠，所以必须以自主创新为主，加速双循环格局的形成。但是在一些关键性领域，如果不尽快解决好“卡脖子”等技术瓶颈，双循环就无法畅通，始终受制于人。三维互联网建设，从技术、生态到模式，都将是完全由中国“从 0 到 1”创造的一条全新赛道，具备独立的全流程创新链条，如率先建设成功，将拥有强大的新经济增长动能，其他国家难以望中国之项背。

发展三维互联网，有助于中国抢占科技竞争制高点。当今世界处于以信息全面引领创新、以信息基础重构国家核心竞争力的新阶段，而网络信息技术成为当前全球科技竞争的制高点。以裸眼 3D 显示技术为核心的三维互联网作为未来重大信息技术创新的“动力源”和“助推器”，有助于中国形成未来网络建设的先发优势，在底层技术、行业标准等方面争得先机，在全球创新版图

中掌握主导权，抢占未来科技竞争制高点，最终在全球的发展格局中拥有更大话语权。

发展三维互联网，是中国为全人类做出的新贡献。放眼全人类来说，三维互联网是新一轮信息传递革命的重要推动力量，将在生产、交换、分配和消费方式等方面，全方位、长周期地影响人类社会，助力拓展人类社会生产新领域、创造人类社会新空间。

(附：三维互联网产业生态图)



一种阳离子绿色涂料技术的应用探索

张学龙

常州强力电子新材料股份有限公司，常州，213000



事业板块

电子材料事业部

- PCB干膜光刻胶专用化学品
- LCD彩色光刻胶专用化学品
- 半导体光刻胶专用化学品
- OLED有机材料

绿色感光材料事业部

- 自由基光引发剂
- 阳离子光引发剂
- 电致发光光引发剂
- 氟烷基丙烯酸树脂

半导体材料事业部

- 半导体先进封装材料
- 导电银浆
- 5G信息材料
- 其他先进材料

电子材料事业部

业务概述

视力专注于为全球光敏胶企业提供高性能光引发剂及配套树脂、单体产品，深受全球客户的信赖，同时积极布局OLED领域，实现多元化发展。

干膜光刻胶专用化学品	彩色光刻胶专用化学品	半导体光刻胶专用化学品	OLED有机材料
HAB系列光引发剂	PBG系列光引发剂	IRF半导体光酸	空穴传输材料
干膜光刻胶树脂	RGB光刻胶树脂	KrF半导体光酸	空穴注入材料
干膜光刻胶单体	BM光刻胶树脂	KrF/ArF聚合物单体	电子传输材料
增感剂和助引发剂			电子注入材料
			发光材料

绿色感光材料事业部

业务概述

强力使命：使人类的生活更健康、更便利、更多彩！

公司产品绿色感光材料事业部，主要面向UV涂料/涂装、UV油墨、胶黏剂、增材制造等领域，以获得稳健的收益，是支撑起强力未来发展的基础产业。

产品种类：
新型光引发剂：低气味、无BTX、无生烟毒性、低迁移、长波长适用各类光引发剂增感剂
传统光引发剂：BDK、BP、1173、184、TPO、PAG201、PAG202、PAG30101等
特殊单体：氟烷基丙烯酸系列
面向应用：
UV涂料、UV油墨、UV胶黏剂、3D打印材料等

半导体材料事业部

业务概述

伴随半导体及显示领域市场的快速崛起，相关材料国产化需求爆发，强力以此为契机，积极布局半导体先进封装材料、导电银浆等领域，以求为相关材料国产化贡献力量。

The Next, The Future

目录

CONTENT

- 01 绿色涂料技术背景
- 02 辐射固化涂料现状与挑战
- 03 零VOC辐射固化涂料解决方案
- 04 全国含阳离子绿色涂料应用研究

绿色涂料技术背景

“十四五”规划系列研究

第19期 (总第19期)
中国环境信息研究所 2021年01月05日
“十四五”时期我国碳达峰碳中和机遇与挑战
——“十四五”系列研究第19期

“十四五”规划中提出：
 □ 2030年前中国二氧化碳排放达到峰值、努力在2060年前实现碳中和的两个阶段奋斗目标
 □ VOCs排放总量下降10%以上

控制思路与要求：
强化源头控制.....行业绿色转型升级刻不容缓，鼓励推广“水性工业涂料、粉末涂料、辐射固化涂料、高固体分涂料”。

绿色涂料技术背景

绿色涂料应用分析:

<p>水性涂料—优点</p> <p>粘度易于调节，用水替代挥发性溶剂，降低污染和火灾的隐患</p>	<p>水性涂料—缺点</p> <p>一般含 5-10% 的溶剂，水的蒸发对设备有腐蚀，会有水的二次污染，一般涂层的性能不如油性涂料。</p>
<p>粉末涂料—优点</p> <p>100% 固含量，运输存储方便，涂层机械强度高，厚涂能力强。</p>	<p>粉末涂料—缺点</p> <p>固化温度高，能耗大，在热敏性基材上使用受限，物料利用率低</p>
<p>辐射固化涂料—优点</p> <p>高效、适用范围广、经济、节能、环保。</p>	<p>辐射固化涂料—缺点</p> <p>异形件或不透光场景使用受限</p>

面对低碳时代的到来，迫使人们寻求**更节能、更环保、更高效**的绿色涂料技术。几种涂料技术应该是互相补充，也可以互相渗透结合形成新的技术，例如光固化水性涂料、光固化粉末涂料等。

目录 CONTENT

- 01 绿色涂料技术背景
- 02 辐射固化涂料现状与挑战
- 03 零VOC辐射固化涂料解决方案
- 04 全固含阳离子绿色涂料应用研究

辐射固化涂料应用现状:

辐射固化涂料，在纸张、金属、塑料、木材基材上得到广泛应用，与我们的衣食住行息息相关。2020年，全球辐射固化涂料市场规模达到了354亿元，预计2026年将达456亿元，年复合增长率为4.0%。

数据来源:《2021-2027全球与中国辐射固化涂料市场规模及未来发展趋势》

辐射固化涂料面临的挑战:

目前辐射固化涂料大多数采用自由基固化，还存在下面一些缺点:

- 预聚物粘度大，涂装时要加入大量的活性稀释剂，有时甚至需要加入有机溶剂
- 活性稀释剂主要是丙烯酸酯、二元酯基多元酯，对人体的皮肤、黏膜、眼睛有刺激性，有的有异味
- 固化收缩率较高，影响涂层与基材的附着力
- 厚涂层或者遮盖力强的颜填料导致紫外线不能穿透，造成面干而底不干;
- 三维立体涂装涂层，侧面及阴影部分不能固化。

目录 CONTENT

- 01 绿色涂料技术背景
- 02 辐射固化涂料现状与挑战
- 03 零VOC辐射固化涂料解决方案
- 04 全固含阳离子绿色涂料应用研究

零VOC辐射固化涂料解决方案

1. 低粘度&零VOC

外观	无色透明液体
气味	无
沸点	>260°C
粘度	10-100cpa

典型特点: 挥发性低、能在低粘度体系黏度、相容性好、能与大多数低黏度的非活性稀释剂、以低固化收缩率使用、提升固化速度

应用案例: 无溶剂阳离子UV印刷油墨

漆膜厚度	高固含量(%)	性能
30	30	印刷速度: >300mm/min
50	35	粘度: 50
70	40	附着力: 强
90	45	耐刮擦性能: 强
110	50	耐溶剂: 强
130	55	耐黄变: 强
150	60	耐老化: 强

延伸: 低粘度、零VOC涂料，满足喷涂等施工性

零VOC辐射固化涂料解决方案

2. 降低体积收缩

自由基聚合体积收缩 > 20% 阳离子聚合体积收缩 < 5%

漆膜厚度	高固含量(%)	性能
20	20	固化体系收缩小、挥发低
40	40	耐刮擦性能、耐溶剂
60	60	耐黄变、耐老化

应用案例: 3D打印

延伸: UV涂料，阳离子或混杂体系降低体积收缩，提高附着力

零VOC辐射固化涂料解决方案

3. 厚涂层或有色体系

阳离子光固化的活性中间体超强酸在化学上是稳定的，不会发生偶合而消失，在链终止时超强酸仍存在，因此光照停止后，仍能继续引发交联聚合，存在着“后固化”现象，寿命长，并且升高温度可以加快“后固化”的速度，因此采用阳离子光固化或混杂体系，对于解决厚膜或有色涂层固化是有效的。

零VOC辐射固化涂料解决方案

3. 厚涂层或有色体系

另外，阳离子光固化体系中通过加入链转移剂，例如醇类化合物，在链转移终止时，又可以产生新的超强质子酸，从而继续引发聚合反应，可提高固化的程度。

零VOC辐射固化涂料解决方案

4. 光不透体系

对于光不透体系，还可以采用热酸，进行阳离子热固化。

目录

CONTENT

- 01 绿色涂料技术背景
- 02 辐射固化涂料现状与挑战
- 03 零VOC辐射固化涂料解决方案
- 04 全固含阳离子绿色涂料应用研究

1. 全固含UV木器涂料

传统UV木器涂料配方

成分	质量比	质量比
6310	20	10
DPMA	20	10
6311	20	10
6312	20	10
PA02100	4	2
6313	1	1
6314	1	1
6315	1	1
6316	1	1
6317	1	1
6318	1	1
6319	1	1
6320	1	1

阳离子/自由阳离子混杂体系基础配方

成分	质量比	质量比
6310	20	10
6311	20	10
6312	20	10
6313	20	10
6314	20	10
6315	20	10
6316	20	10
6317	20	10
6318	20	10
6319	20	10
6320	20	10

2. 全固含UV金属涂料

UV金属涂料核心问题——附着力

- 金属的微观结构，一般情况下，金属为原子晶体，键能高，结构紧密，UV涂料难以渗透吸收，有效的接触面积小
- UV固化速度快，体系收缩产生的内应力不能释放
- 新制金属表面自由能高，对杂质的容易吸附

解决方法

- 物理方法：溶剂清洗表面 表面抛光
- 化学方法：
 - 聚合物成活性稀释剂与金属表面形成氢键
 - 选择体积小收缩小的低聚物和活性稀释剂
 - 添加附着力促进剂
 - 阳离子光固化体系
- 施工方式：光固化时采用弱光多次过机的方式，延长涂层处于高弹和粘流态的时间，使收缩应力充分释放。

2. 全固含金属涂料——轻防腐涂料案例

阳离子体系基础配方

成分	质量比	质量比
6310	20	10
6311	20	10
6312	20	10
6313	20	10
6314	20	10
6315	20	10
6316	20	10
6317	20	10
6318	20	10
6319	20	10
6320	20	10

测试结果

测试项目	测试方法	测试结果
附着力	ASTM D3359	1B
硬度	ASTM D3363	2
冲击强度	ASTM D256	1
耐化学性	ASTM D1708	1
耐溶剂性	ASTM D1708	1
耐水性	ASTM D1708	1
耐盐雾	ASTM D1708	1
耐老化	ASTM D1708	1

2. 全固含金属涂料——案例重防腐涂料

阳离子固化基础配方

成分	质量比
6310	20
6311	20
6312	20
6313	20
6314	20
6315	20
6316	20
6317	20
6318	20
6319	20
6320	20

测试结果

测试项目	测试结果
附着力	100% 5mm/30min
硬度	120°C 5mm/30min
冲击强度	50J/m
耐化学性	4+
耐溶剂性	12级
耐水性	74天起泡、不脱落
耐中盐雾	<400h 无异常 >400h 轻微的“白点”、无锈点

3. 全固含塑料涂料

塑料涂料的核心问题——附着力

- 塑料是一种非吸收性基材，不能依靠涂料像基材中的渗透产生各种机械锚合达到附着力的目的
- 与非吸收性的金属材料相比，属于“惰性”材料，不能形成达到有效附着所需的化学键
- 塑料挤出过程和注塑成型过程油性助剂渗出造成涂层和基材类型，导致附着力不佳
- 塑料基材的附着只能通过微弱的分子间作用力而产生，这就要求涂料具有较低的表面张力和良好的对基材的润湿能力。

解决方法

- 塑料基材：电晕或火焰处理
- 涂料配方：
 - 低粘度、低表面张力的活性稀释剂，提高与基材表面的润湿、铺展
 - 使用能对塑料有一定润湿性的活性稀释剂
 - 使用体积小收缩小的活性稀释剂和低聚物（阳离子光固化体系）
 - 添加附着力促进剂
 - UV固化后，加入红外后烘工序，使UV固化后体系收缩产生的内应力得以释放

3. 全固含塑料涂料——案例PP基材涂料

阳离子体系基础配方

成分	质量比
6310	20
6311	20
6312	20
6313	20
6314	20
6315	20
6316	20
6317	20
6318	20
6319	20
6320	20

性能测试

测试项目	测试结果
膜厚	1-3um
固化速度	5min
附着力	0级
外观	平整

化妆品瓶-PP部件

PP保险杠

强力绿色涂料介绍

自由基光引发剂：原善性：NPS-20400
原善性：K2P156、PPS-066、S0PB0-011
原善性：PA073401、PA031103

阳离子光引发剂：原善性：PA02100、PA02101
原善性：PA022101

增稠剂：原善性：P88110、P88111
原善性：P88112

活性稀释剂：原善性：TCM201、TCM202、TCM203、TCM204、TCM205、TCM206、TCM207、TCM208、TCM209、TCM210、TCM211、TCM212、TCM213、TCM214、TCM215、TCM216、TCM217、TCM218、TCM219、TCM220、TCM221、TCM222、TCM223、TCM224、TCM225、TCM226、TCM227、TCM228、TCM229、TCM230、TCM231、TCM232、TCM233、TCM234、TCM235、TCM236、TCM237、TCM238、TCM239、TCM240、TCM241、TCM242、TCM243、TCM244、TCM245、TCM246、TCM247、TCM248、TCM249、TCM250、TCM251、TCM252、TCM253、TCM254、TCM255、TCM256、TCM257、TCM258、TCM259、TCM260、TCM261、TCM262、TCM263、TCM264、TCM265、TCM266、TCM267、TCM268、TCM269、TCM270、TCM271、TCM272、TCM273、TCM274、TCM275、TCM276、TCM277、TCM278、TCM279、TCM280、TCM281、TCM282、TCM283、TCM284、TCM285、TCM286、TCM287、TCM288、TCM289、TCM290、TCM291、TCM292、TCM293、TCM294、TCM295、TCM296、TCM297、TCM298、TCM299、TCM300

热敏剂：原善性：TA010101、TA010102、TA010103、TA010104、TA010105、TA010106、TA010107、TA010108、TA010109、TA010110、TA010111、TA010112、TA010113、TA010114、TA010115、TA010116、TA010117、TA010118、TA010119、TA010120、TA010121、TA010122、TA010123、TA010124、TA010125、TA010126、TA010127、TA010128、TA010129、TA010130、TA010131、TA010132、TA010133、TA010134、TA010135、TA010136、TA010137、TA010138、TA010139、TA010140、TA010141、TA010142、TA010143、TA010144、TA010145、TA010146、TA010147、TA010148、TA010149、TA010150、TA010151、TA010152、TA010153、TA010154、TA010155、TA010156、TA010157、TA010158、TA010159、TA010160

强力使命：让人类的生活更健康、更便利、更多彩！

TRONLY® 强力新材

Thank You

常州市强力电子新材料股份有限公司
江苏省常州市武进区遥观镇钱家工业园
TEL: 0519-88380708
E-MAIL: chenyanan@tronly.com
邮编: 213000

致力于成为全球光固化领域的技术引领者

导电聚合物分子结构与电致变色性能

熊善新

西安科技大学化学与化工学院，陕西省西安市雁塔路 58 号，710054

E-mail: xionsgx@xust.edu.cn

导电聚合物在交变电压下，会发生可逆的氧化还原反应，其光学特征（透光率，反射率和颜色等）也因此而产生可逆的变化。这一电致变色性质使得其在显示、智能窗、军用隐身、卫星热控等领域具有广阔的应用前景。我们对导电聚合物分子结构进行设计，合成具有非常规的支化、交联及二维拓扑分子结构的电致变色材料（图 1）。利用非线性型分子结构实现对导电聚合物聚集态结构和微纳结构的调控，以及利用不同分子结构和氧化还原单元引起的带隙变化获得具有不同电致变色性能的导电聚合物。分别合成了带功能侧基的聚苯胺、支化聚苯胺和交联聚苯胺；具有三苯胺、蒽醌、三嗪和茈萘基等氧化还原中心的共轭有机框架类导电聚合物。系统研究了不同分子结构以材料电致变色性能的影响，获得数种具有高对比度、快响应速度和高稳定性的电致变色材料及可应用于民用和军事领域的透射型和反射型电致变色器件。

关键词： 导电聚合物；电致变色；微纳结构；非线性分子结构

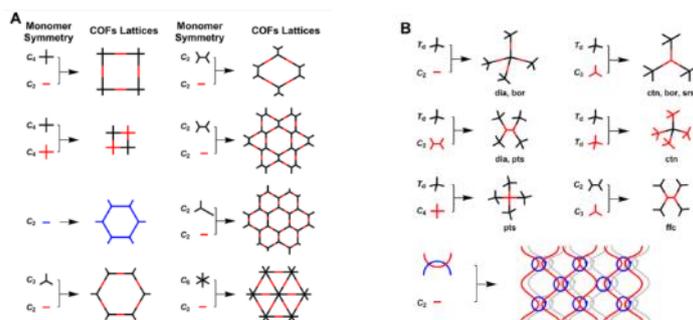


图 1 二维 (A) 和三维 (B) 共价有机框架材料的拓扑结构

参考文献

- [1] Xiong, S.; Lv, F.; Yang, N.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, Y.; Chu, J.; Zhang, R.; Dang, Y.; Yan, N.; Xu, J.; *Sol. Energ. Mater. Sol. Cel.* **2022**, 10.1016/j.solmat.2022.111969.
- [2] Lv, F.; Xiong, S.; Zhang, J.; Wang, X.; Chu, J.; Zhang, R.; Gong, M.; Wu, B.; Liu, G.; Luo, W.; *Electrochimica Acta*, **2021**, 398, 10.1016/j.electacta.2021.139301
- [3] Xiong, S.; Wang, Y.; Wang, X.; Chu, J.; Zhang, R.; Gong, M.; Wu, B.; Li, Z.; *Sol. Energ. Mater. Sol. Cel.* **2020**, 209, 10.1016/j.solmat.2020.110438.
- [4] Xiong, S.; Lan, J.; Yin, S.; Wang, Y.; Kong, Z.; Gong, M.; Wu, B.; Chu, J.; Wang, X.; Zhang, R.; Li, Y. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cel.* **2018**, 10.1016/j.solmat.2017.01.003.

具高对比度柔性有机电致变色材料及器件

刘平^{a*}, 曾金明^a, 万之君^a, 张雪健^a, 朱咪咪^a, 蒋传煜^b

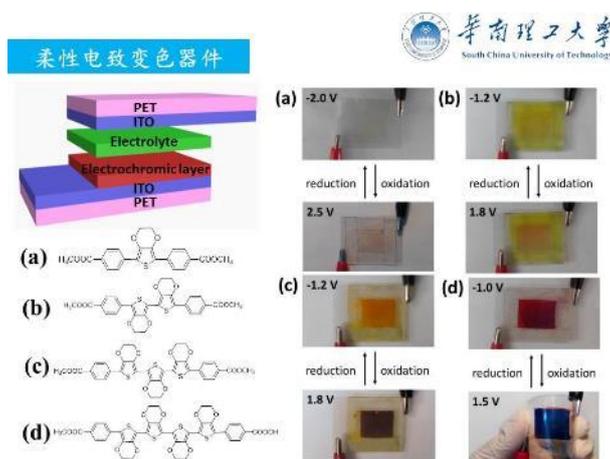
^a 华南理工大学, 材料科学研究所, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东广州, 510640

^b 珠海凯为光电科技有限公司

Email: mcpliu@scut.edu.cn

作者合成了一系列齐聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(EDOT)衍生物, 这些齐聚 EDOT 衍生物分别为: 2,5-二(对苯甲酸甲酯)-3,4-乙撑二氧噻吩(1EDOT-2B-COOCH₃)、5,5'-二(对苯甲酸甲酯)-2,2'-二(3,4-乙撑二氧噻吩)(2EDOT-2B-COOCH₃)、5,5''-二(对苯甲酸甲酯)-2,2':5',2''-三(3,4-乙撑二氧噻吩)(3EDOT-2B-COOCH₃)和5,5'''-二(对苯甲酸甲酯)-2,2':5',2'':5'',2'''-四(3,4-乙撑二氧噻吩)(4EDOT-2B-COOCH₃)研究了这些齐聚 EDOT 衍生物及其相应器件的电致变色性能。研究结果发现, 齐聚 EDOT 衍生物在电化学掺杂与去掺杂时可以发生可逆的颜色变化, 其中基于 4EDOT-2B-COOCH₃ 的电致变色器件表现出高的光学对比度, 其在 700 nm 处达到 75.2% 的光学对比度。

关键词: 齐聚(3,4-乙撑二氧噻吩); 电致变色材料; 柔性电致变色器件



参考文献

- [1] Zeng, J. M.; Liu, P.; et al. Synthesis and Electrochromic Properties of Star-Shaped Oligomers with Phenyl Cores. *Chem, Asian J.* **2017**, *12*, 2202-2206
- [2] Wan, Z. J.; Liu, P.; et al. Multicolored, Low-Voltage-Driven, Flexible Organic Electrochromic Devices Based on Oligomers. *Macromol, Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700886
- [3] Zeng, J. M.; Liu, P.; et al., Flexible electrochromic energy-saving windows with fast switching and bistability based on a transparent solid-state electrolyte. *Mater, Chem. Front.* **2019**, *3*, 2514.
- [4] M. M. Zhu. J.; Liu, P.; et al. Multicolored and high contrast electrochromic devices based on viologen derivatives with various substituents. *Synthetic Metals* **2020**, 116579
- [5] X. J. Zhang. J.; Liu, P.; et al. A fast-response electrochromic device based on a composite gel film comprising triphenylamine derivatives and WO₃. *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 5503-5508

氧化钨多彩电致变色调制

王振^{1,*}, 武琦², 王小雨², 赵志刚^{2,*}

¹海南大学, 海南省海口市, 570228

²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏省苏州市, 175600

*Email: zwang2020@hainanu.edu.cn; zgzha02011@sinano.ac.cn

摘要正文: 无机电致变色材料由于其固有特性而表现出差的颜色调制多样性, 限制了无机电致变色材料的应用发展。我们通过使用部分反射的金属钨层代替传统的集流体保证入射光在氧化钨的两个界面处产生相匹配的反射光, 提出并设计了一种超紧凑的不对称法布里-珀罗 (Fabry-Perot, F-P) 谐振腔基的氧化钨电致变色器件。与传统反射型电致变色电极平坦的反射光谱相比, 这种改进的电致变色电极可以实现不同频率波的谐振腔共振并表现出更高的反射率, 展现为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等不同颜色。但光在F-P谐振腔中介质层表面传播时, 只存在平行于界面的传输波, 光的限域小, 使得F-P腔基电致变色器件的颜色饱和度不高。为了解决这一不足, 本文提出了一种基于周期叠加 W/WO_3 的多层金属-介质超材料 (multilayered metal-dielectric metamaterials, MMDMs) 结构电致变色电极, MMDMs结构支持垂直于金属/介质界面的光传输, 电磁场可以通过非共振波导耦合一层层传递通过整个堆叠结构, 从而增强一定频率下的光限制。其中, 金属/介质材料的选择、厚度和周期数的调节等都可以对整个结构的“带宽”“带隙”进行调制, 通过这些参数的优化, 特定频率的光被更好的限制在这个结构中来抑制边带反射, 从而减小反射谱的半高宽, 增加品质因子Q。因此, 该MMDMs结构电致变色电极比F-P腔基器件展现出更高的颜色饱和度。

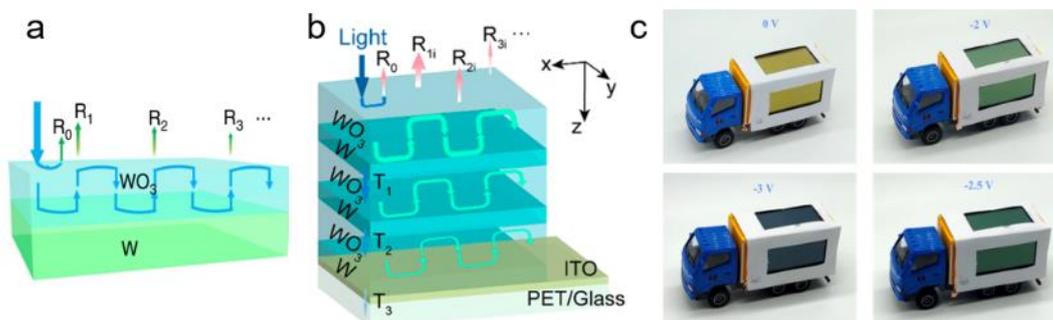


Figure 1. Schematic of light propagation in W- WO_3 F-P (a) and MMDMs (b) structured EC electrodes at normal incidence; (c) Optical images of the WO_3 multicolor electrochromic device captured at different color states.

关键词: 氧化钨; 多彩色; F-P谐振腔; MMDMs结构

参考文献

- [1] Z. Wang, X. Wang, S. Cong, J. Chen, H. Sun, Z. Chen, G. Song, F. Geng, Q. Chen, Z. Zhao, Towards full-colour tunability of inorganic electrochromic devices using ultracompact fabry-perot nanocavities. *Nat. Commun.* 2020, 11 (1), 302.
- [2] Q. Wu, X. Wang, P. Sun, Z. Wang, J. Chen, Z. Chen, G. Song, C. Liu, X. Mu, S. Cong, Z. Zhao, Electrochromic Metamaterials of Metal-Dielectric Stacks for Multicolor Displays with High Color Purity. *Nano Lett.* 2021, 21 (16), 6891-6897.

服用柔性电致变色材料与器件

范宏伟¹, 孙健其¹, 白智元¹, 李然¹, 李克睿^{1*}

¹东华大学, 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海, 201620

*Email: likr@dhu.edu.cn

摘要正文: 近些年, 随着多功能可穿戴技术的快速发展, 服装色彩的智能化受到广泛关注。但是现代纺织服装工业中, 颜色一经染色成型, 就无法更改, 这些单一的颜色极大限制了彩色服饰在自适应伪装、可穿戴显示、可视化检测等领域的应用。针对以上需求, 报告人及团队基于电致变色技术, 面向服用电致变色器件在柔性、功能性、透气性、集成度等方面的关键问题, 开展了一系列的研究工作, 本次报告将围绕柔性电致变色器件用固态电解质的开发以及纤维化构筑技术两个方面展开。首先基于金属有机框架材料, 利用多级孔道结构的设计, 协同提高了电解质的离子电导率与光学透过效果, 实现了柔性电致变色器件的构筑; 针对二维电致变色器件与现有服装织物的基元结构不相容所导致的贴合性、透气性不足等问题, 开展了电致变色器件纤维化的研究, 开发了多种结构的纤维器件, 通过自主搭建的设备平台, 实现了纤维的连续化加工制备, 在自适应伪装、可穿戴显示等领域展现出巨大的应用潜质。

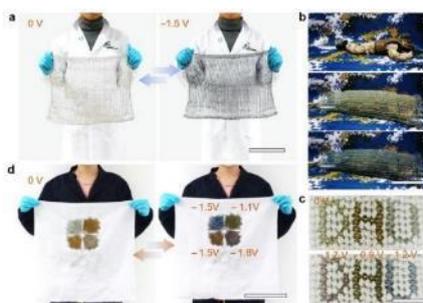


Fig. 1 Figure title in English

关键词: 电致变色; 智能服装; 凝胶电解质; 纤维化

参考文献

- [1] Hongwei Fan, *et al.* Science China Materials, 2020, 63 (12), 1-8
- [2] Zhiyuan Bai, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (38), 42955-42961
- [3] Hongwei Fan, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (25), 28451-28460
- [4] Jianqi Sun, *et al.* Advanced Energy Materials, 2020, 10(31): 2000709.

氧化物和普鲁士蓝电致变色材料

马董云, 王金敏*

上海理工大学, 上海市军工路 516 号, 200093

*Email: jmwang@usst.edu.cn

摘要: 电致变色是指材料的光学属性在外加电场的作用下发生稳定、可逆的颜色变化, 在材料外观上表现为颜色和透明度的可逆变化。电致变色的机理涉及电子得失以及离子的同时注入/抽出, 电致变色性能受到材料中电荷传输的动力学以及电解质、材料及其界面中离子迁移的影响。纳米结构的电致变色材料具有较短的电荷传输距离, 这有利于电致变色器件中的电荷传输; 纳米材料较大的比表面积可改善材料与电解质的接触, 从而提高材料的电致变色性能。本报告将介绍我们近年来在无机纳米结构的合成、薄膜与器件制备及其电致变色性能方面开展的一些研究结果, 包括水热合成的氧化钨纳米棒、在透明导电玻璃上直接生长的氧化钨、普鲁士蓝和普鲁士绿薄膜、氧化镍纳米片和花状微纳结构、电沉积的普鲁士蓝薄膜以及基于这些材料的电致变色器件, 探索它们在智能窗、显示器和自充电电池领域的应用^[1-5]。

关键词: 氧化物; 普鲁士蓝; 电致变色

参考文献

- [1] J. Wang, L. Zhang, L. Yu, Z. Jiao, H. Xie, X. W. Lou, and X. W. Sun A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nat. Commun.* 2014, 5: 4921.
- [2] B. Yang, D. Ma, E. Zheng, and J. Wang A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, 192: 1-7.
- [3] D. Ma, T. Li, Z. Xu, L. Wang, and J. Wang Electrochromic devices based on tungsten oxide films with honeycomb-like nanostructures and nanoribbons array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2018, 177: 51-56.
- [4] J. Qian, D. Ma, Z. Xu, D. Li, and J. Wang Electrochromic properties of hydrothermally grown Prussian blue film and device. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2018, 177: 9-14.
- [5] D. Ma, and J. Wang Inorganic electrochromic materials based on tungsten oxide and nickel oxide nanostructures. *Sci. China Chem.* 2017, 60: 54-62.

基于电活性荧光离子液体的反射/发射双模显示器件

晁单明

吉林大学化学学院，吉林省长春市朝阳区前进大街 2699 号，130012

*Email: chaodanming@jlu.edu.cn

摘要正文：电致变色反射显示技术由于其户外可读性好、绿色环保、阅读舒适性佳等优点，受到科研工作者越来越多的关注。然而，反射式显示的运行强烈依赖于环境光源，无法在黑暗和光线不足的环境中使用。电致变色/电控荧光双功能材料具有独特的电化学诱导颜色和荧光同时变化的特点，为开发反射/发射双模式的集成显示器件提供了可能^[1]。现阶段，已有许多电致变色/电控荧光双功能有机小分子被设计合成，其相应的电致变色/电控荧光器件在外加电压的作用下同时表现出显著的颜色变化和荧光转换行为。这些双功能有机材料的设计合成，极大地促进了反射/发射双模式显示装置的快速发展。然而，这些已经报道的电致变色/电控荧光器件的显示性能距离实际应用还相差甚远，主要表现在响应速度慢和循环稳定性差。本课题组提出了一种含有三苯胺（电致变色基团）、四苯乙烯（荧光基团）和甲基咪唑（离子传导基团）的电活性荧光离子液体（EFIL-TTM）。并制备了全固态电致变色/电控荧光的双功能器件（EFIL-TTM//BQ）。该器件表现出出色的反射/发射双模式显示行为，并且具有低驱动电压、响应速度快和循环稳定性好等优势^[2]。

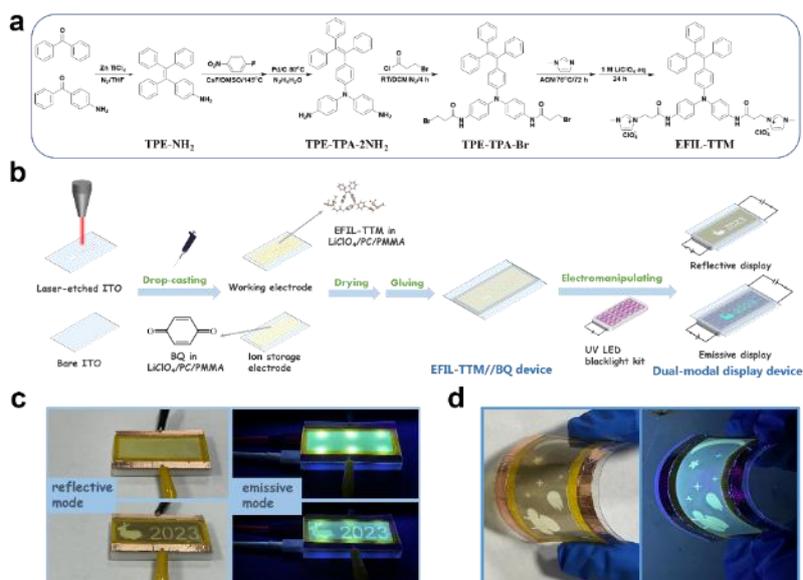


Fig. 1 (a) The synthesis route of EFIL-TTM. (b) The fabrication of EFIL-TTM//BQ device and reflective/emissive dual-modal display device. (c) The photograph of the dual-modal display device assembled by EFIL-TTM//BQ device and UV LED backlight kit. (d) The image of flexible EFIL-TTM//BQ device.

关键词：电致变色；电控荧光；反射/发射双模显示；颜色/荧光变化

参考文献

- [1] P. Audebert, F. Miomandre, *Electrofluorochromism: from molecular systems to set-up and display*, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 575.
- [2] R. Huang, X. Jia, M. Zhou, Y. Xie, D. Chao, *A new electroactive ionic liquid enables high-performance reflective/emissive dual-modal display device*, *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459, 141664.

阴离子辅助变色 WO₃-NiO 器件性能研究

王乐滨¹, 张翔², 李垚²

(1. 中山大学 材料学院, 深圳 518000; 2. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001)

E-mail: 893869386@qq.com

摘要: 针对 WO₃-NiO 器件中, WO₃ 薄膜与 NiO 薄膜之间电荷容量不匹配的问题, 采用 OH⁻阴离子辅助变色方法, 探究了 NiO 薄膜在不同含水量的锂盐电解质中循环时的电致变色性能, 提高了 NiO 薄膜的电荷容量; 当电解质中 H₂O 的质量分数达到 8 wt.% 时, 其电荷容量比在无水 LiClO₄-PC 电解质中循环时的电荷容量提高 6.8 倍, 同时显著提升 NiO 薄膜的光谱调制幅度(最大为在 511nm 处的 59.5%)。组装了结构为 ITO/WO₃/电解质/NiO/ITO 结构的电致变色器件, 器件具有良好的光学调制能力, 长寿命稳定性可达 10000 次循环无衰减, 并组装成了大面积柔性电致变色器件。

关键词: 电致变色; 电荷容量; 氧化钨; 氧化镍

WO₃-NiO 电致变色器件由于其具有成本低、易制备、性能稳定等特点, 因而受到了研究人员们的广泛关注。与 WO₃ 相比, NiO 的电荷储存能力低, 组装成 WO₃-NiO 器件后会造成容量不匹配的问题, 这一问题将直接导致 WO₃-NiO 器件出现褪色态透过率低、可见光调制幅度小、库伦效率低、循环稳定性差等不良现象, 极大地限制了 WO₃-NiO 器件的应用领域。本文采用阴离子辅助变色方法, 通过向电解质中加入不同质量百分比的去离子水(H₂O), 引入 NiO 薄膜与 OH⁻的协同变色反应, 旨在提升 NiO 薄膜和 WO₃-NiO 器件电荷容量。NiO 薄膜可以在碱性溶液中稳定循环, 且表现出良好的光谱调制幅度, 但由于组装成器件后, WO₃ 薄膜作为酸酐无法在碱性电解质中长时间存在, 由此限制了 WO₃-NiO 器件的发展, 在本文中采用向 LiClO₄-PC 电解质中加入少量的 H₂O, 既可以向电解质中提供 OH⁻离子使之与 NiO 薄膜发生电致变色反应, 又可以使电解质保持酸碱中性, 以此来达到辅助变色与提升 NiO 薄膜电荷容量的效果。

采用电子束蒸镀技术, 在 1 × 4 cm² 的氧化铟锡(ITO, R_{sq} = 8 Ω/sq, T_{vis} > 85%)镀膜玻璃上沉积 NiO 薄膜, 蒸发料为 NiO 颗粒, 颗粒度为 3~6 μm, 纯度 99.99%, 室温沉积, 本底真空度为 9 × 10⁻⁴ pa, 薄膜沉积速率约为 0.5 nm/s, 沉积厚度为 400 nm。向浓度为 1 mol/L 的 LiClO₄-PC 溶液中分别加入不同质量分数(0、2、4、6、8 wt.%)的去离子水, 将 NiO 薄膜分别放入其中进行电化学及光谱测试。WO₃-NiO 器件结构为: 基底/ITO/WO₃/电解质/NiO/ITO/基底, 其中基底为 PET 或玻璃。采用以下步骤进行组装电致变色器件: I. 分别在 ITO 基底上沉积 WO₃ 和 NiO 薄膜; II. 电解质的制备, 配置浓度为 1 mol/L 的 LiClO₄-PC 溶液, 向其中加入不同质量分数 H₂O, 并按照质量比电解质溶液: 紫外固化胶=1:1 的比例充分混合; III. 器件的封装, 使电解质均匀分布在 WO₃ 和 NiO 层之间, 并置于 120 W 紫外线灯下照射 1 min 使电解质固化。

H₂O 加入到 PC 中后, PC 中羰基的 O 原子可与 H₂O 分子中的 H 原子间形成氢键, 可使加入的 H₂O 均匀分散在 PC 中, PC 与 H₂O 分子间相互作用关系如图 1 所示。在外加电场的作用下 H₂O 可电离出 OH⁻, 与 NiO 发生电致变色反应, 进而使 NiO 薄膜电荷容量及电致变色性能得以提升。在组装器件时, 电解质经固化后, 其中的 H₂O 分子仍可以自由态的形式被固定在树脂基交连分子构成的框架内, 可在外加电场的作用下电离生成 OH⁻、H⁺, 并为电致变色器件提供更多的电解质离子与反应过程。

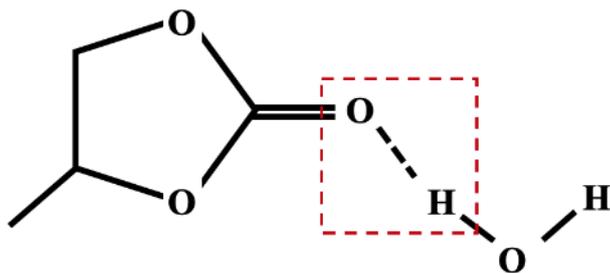


图 1 PC 与 H₂O 相互作用关系
Fig. 1 Interaction relation of PC and H₂O

如图 2(a)所示, 将 NiO 薄膜置于不同 H₂O 含量的 LiClO₄-PC 电解质中循环时的 CV 曲线, 循环的电压窗口为 -1.4 V ~ +1.4 V, 随着电解质中 H₂O 含量的提升, CV 的包覆面积明显增大, 意味着 NiO 薄膜电荷容量的提升。如图 2(b)所示, 在不同水含量的电解质中, NiO 薄膜的充电容量可以保持稳定 50 次。在含 8 wt% H₂O 电解液中循环的 NiO 膜的电荷容量为 24.4 mC/cm², 是不含 H₂O 电解液(3.6 mC/cm²)的 6.8 倍。结果表明, 由于 NiO 与 OH⁻ 发生反应, 使 NiO 薄膜的电荷容量显著增加, 从而显著提高了离子存储能力。图 2(c)显示了 NiO 薄膜在褪色态和着色态下的可见光波段透过光谱, 随着电解质中 H₂O 含量提升, NiO 薄膜光谱调制幅度随之增大。如图 2(d)所示, 图 2(d)为 NiO 薄膜在不通电介质中循环时在波长为 550 nm 处的透过光谱, 随着电解质中 H₂O 含量的增加, 着色速度加快。当使用 8 wt% H₂O 的电解液时, NiO 薄膜的着色速度最快, 漂白时间和着色时间分别为 1.3 s 和 2.6 s。详细数据列于表 1 中。

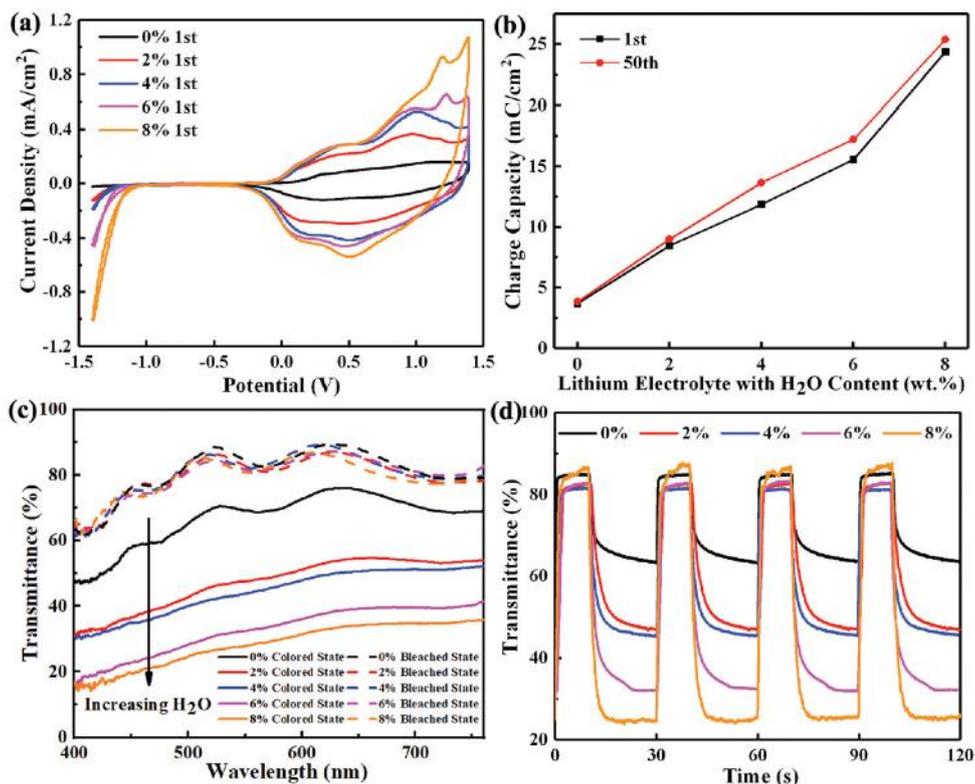


图 2 NiO 薄膜在不同 H₂O 含量的 LiClO₄-PC 电解质中循环时的电致变色性能

Fig. 2 EC performance of NiO films in the electrolytes with different content of H₂O

(a) CV curves of NiO films from -1.4 V to +1.4 V with a scan rate of 50 mV/s, (b) charge capacity of NiO films at the 1st and 50th cycle, optical transmittance spectra of NiO films at visible region (c) and 550 nm (d).

表 1 NiO 薄膜在不同 H₂O 含量电解质中循环时光谱调制幅度及响应时间

H ₂ O content	Q_{in} (mC/cm ²)	Q_{ex} (mC/cm ²)	ΔT @550nm	ΔT_{max} @511nm	t_b/s	t_c/s
0 wt.%	3.68	3.37	15.2%	18.5%	0.6	7.7
2 wt.%	8.47	8.23	35.2%	40.4%	2.3	7.1
4 wt.%	12.44	11.87	38.5%	44.6%	1.9	5.4
6 wt.%	15.56	15.26	49.2%	54.1%	1.2	5.0
8 wt.%	25.40	22.38	53.1%	59.5%	1.3	2.6

如图 3 所示是 WO₃-NiO 器件结构示意图，该器件采用的是经典电致变色器件五层结构，其中 ITO 两层作为透明导体，WO₃ 和 NiO 膜分别作为电致变色层和离子储存层，电解质层由 LiClO₄-PC、不同含量的 H₂O 和紫外固化剂组成。在器件测试过程中，电解质为 WO₃ 和 NiO 薄膜提供了 Li⁺、OH⁻ 和 H⁺ 等多种离子，这些离子均可以参与到电致变色反应当中，由于更多的反应离子和更多的电化学反应，因此相比于传统电致变色器件，该研究中的器件具有更高的电荷容量以及更大的光谱调制幅度。

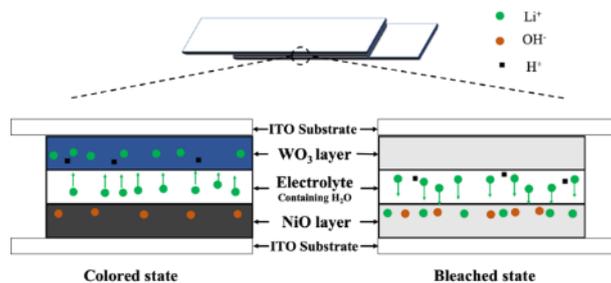


图 3 器件结构及变色过程示意图

Fig.3 Schematic of coloring and bleaching process in the ECDs

使用不同 H₂O 含量的 LiClO₄-PC 电解质组装 WO₃-NiO 器件，器件的部分电致变色性能如表 2 中所示，随着电解质中 H₂O 含量的提升，器件的电荷容量、光谱调制幅度具有明显增加。如图 4(a)所示为玻璃基底器件，器件面积为 100 cm²，图 4(b)为 PET 柔性基底器件，器件面积为 500 cm²。

表 2 使用不同含水量锂盐电解质器件的电致变色性能

Table 2 EC properties of ECDs using lithium electrolyte with different content of H₂O

H ₂ O (wt.%)	Q_{in} (mC/cm ²)	Q_{ex} (mC/cm ²)	η (%)	ΔT @550 nm (%)	t_b/s	t_c/s
0	8.4	8.5	98.4	39.1	0.9	2.7
2	9.4	9.5	98.6	52.4	0.9	2.5
4	10.4	10.5	99.0	53.3	0.8	2.5
6	11.5	11.6	99.0	61.0	0.9	2.5
8	13.6	13.7	99.2	62.5	0.9	2.9

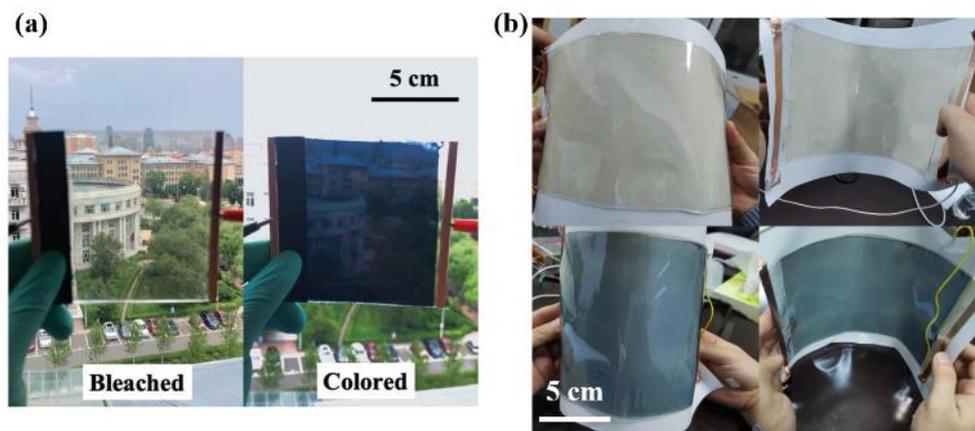


图 4 玻璃基底(a), PET 基底(b)的 $\text{WO}_3\text{-NiO}$ 电致变色器件
Fig. $\text{WO}_3\text{-NiO}$ ECDs with Glass substrate (a) and PET Substrate (b)

芳胺基聚合物电致变色材料的分子设计，合成与性能研究

牛海军^{1,*}, 李东旭¹, 高艳雨¹, 林晓雪¹, 郑荣荣¹, 张旭¹, 王文²

¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院, 无机功能材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150080

² 材料科学与工程系, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 15000

* Email: niuhaijun@hlju.edu.cn

摘要正文: 当前, 柔性可穿戴聚合物受到了广泛关注, 出现了具有传感、发光和太阳能转换功能的该类材料。人们希望同一材料具有多种响应特性, 比如传感、记忆和电致发光, 在很小的芯片上集成多种功能, 使器件做得更小。电致变色材料是一种光学性质, 如颜色、透明度等对电压具有响应的材料, 可以应用于诸如显示器、防眩后视镜、智能窗、军事伪装等。三苯胺及其衍生物电致变色材料具有良好的光电活性而受到采用。本文综述了三苯胺类材料的结构、发展历史、设计思想, 并设计合成表征了系列含有不同结构的三苯胺基团的柔性聚氨酯、聚酰亚胺等非共轭型聚合物、D A 共轭型聚合物。通过调控三苯胺结构和取代类型, 得到具有不同的能带的几种聚合物, 在中性状态下呈透明无色或浅色的状态, 在氧化态呈现出红色、绿色和蓝色。同时该类聚合物对光、电、pH、爆炸物等外界刺激做出响应。结果表明, 该系列材料可以集成于同一微小器件上, 具有多功能性, 在光电领域具有潜在应用价值。

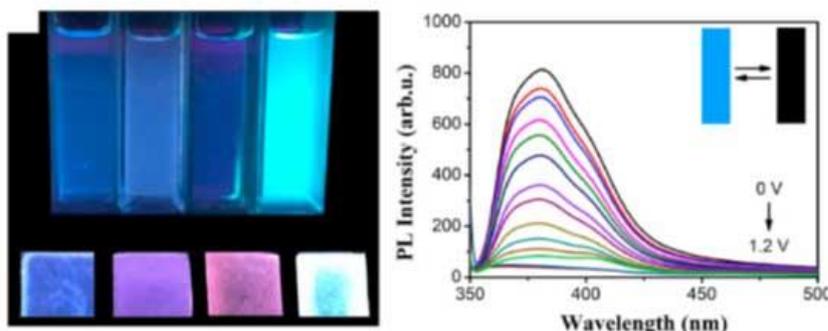


Fig. 1 Photograph of solutions and films under 365 nm UV light and (d) PL changes of TBCz-LPSQ at different applied potentials

关键词: 电致变色; 聚酰胺; 聚氨酯; 三芳胺; 多功能性

参考文献

- [1] Xiaoxue Lin, Qingyi Lu, Caiyu Yang, Yan Wang, Wei Zhang, Dongxu Li, Yanyu Gao, Haijun Niu*, and Wen Wang, Multifunctional donor-acceptor conjugated polymers containing isoindigo and benzothiadiazole moieties for electrochromic, photoelectric sensor, 2,4,6-trinitrophenol detection and resistance memory device, *J Mater Sci*, 2021,56: 12001-12017
- [2] Dongxu Li, Yan Yang, Caiyu Yang, Wei Zhang, Yan Wang, Xiaoxue Lin, Yanyu Gao, Xinying Lv, Haijun Niu*, Wen Wang, Aggregation-induced emission enhancement -active triarylamine-based polyamides containing fused ring groups towards electrochromic smart window and sensor for HCl and TNP, *Dye Pigm.* 2021,184: 108799

Preparation and Electrochromic, Photoluminescence Properties of Flexible Multifunctional Polymers containing triarylamine unit

Haijun Niu^{1,*}, Dongyu Li¹, Yanyu Gao¹, Xiaoxue Lin¹, Rongrong Zheng¹, Xu Zhang¹, Wen Wang²

¹ Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Department of Macromolecular Science and Engineering, School of Chemical, Chemical Engineering and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150086

² School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080

A series of triarylamine (TAA) monomers were designed and synthesized which were introduced with the methods of polycondensation and post-functionalization. Introducing the functional groups to polymer skeleton will endow the properties of TAA to the polymers. The series of polymers can respond to four kinds of different stimulies (pH, electricity, light and explosives) and exhibit a series of functions such as photoelectric conversion, fluorescence detection, memory storage and electrochromism. The coloring time and the bleaching time of the polymers are short upon the application of voltage. At the same time, the polymer films are capable of exhibiting the quenching effect of fluorescence. The memory device made of the polymer films exhibited the non-volatile memory storage behavior. The fluorescence intensity of the polymer solution increased with the pH decreased. In addition, the quenching effect of fluorescence occurred when the polymer solution exposed to explosives.

电致变色纳米材料与大尺寸多功能器件

蔡国发*

河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封, 475004

* Email: caiguofa@henu.edu.cn

摘要正文: 电致变色是指器件在外加电场的作用下其光学属性发生稳定、可逆变化的现象, 在智能窗、防炫目后视镜、低能耗显示、红外隐身等诸多光电器件领域具有重要应用前景。然而, 由于器件中各功能组分层的界面兼容性差, 导致器件存在光学调制范围小、循环稳定性差、器件尺寸小和功能相对单一的关键问题。基于此, 我们通过解析变色层-电解质层耦合机制, 提出了可控制备金属氧化物基纳米材料的新方法及改性新策略, 研制了用于构筑大尺寸电致变色器件的系列金属氧化物基变色材料, 大幅提升了离子和电子传输速率的适配度, 获得了光学调制范围高达 97.7% 的多孔 WO_3 薄膜材料, 创造了光学调制范围的新纪录, 为构建大尺寸高性能电致变色器件奠定了基础。在电致变色材料成膜及器件构建方面, 通过调控油墨各组分以及与基底间的相互作用, 克服了变色材料与透明电极界面兼容性差的难题, 实现了高性能电致变色纳米材料的大面积可控组装, 研发了制备大面积均匀变色薄膜的关键新技术, 并在国际上率先构建了大尺寸 ($50 \times 50 \text{ cm}^2$) 高性能的电致变色器件, 为低成本、大尺寸、高性能电致变色器件的构建及规模化生产提供了关键技术和理论基础。在器件功能研发方面, 通过精确设计各功能层的匹配关系, 构筑了大尺寸柔性变色器件, 并建立了集显示、储能、变色和传感等功能于一体的多功能器件新体系, 将传统无机电致变色器件的潜在应用拓展到可穿戴智能光电器件等领域。

关键词: 电致变色; 智能窗; 光学调制; 湿法制备; 大尺寸

参考文献

- [1] G. F. Cai, P. Cui, W. X. Shi, S. Morris, S. N. Lou, J. W. Chen, J. H. Ciou, V. K. Paidi, K. S. Lee, S. Z. Li and P. S. Lee, One-Dimensional π -d Conjugated Coordination Polymer for Electrochromic Energy Storage Device with Exceptionally High Performance. *Advanced Science*, 2020, 7, 1903109.
- [2] G. F. Cai, J. W. Chen, J. Q. Xiong, A. L. S. Eh, J. X. Wang, M. Higuchi, and P. S. Lee, Molecular Level Assembly for High Performance Flexible Electrochromic Energy Storage Devices. *ACS Energy Letters*, 2020, 5, 1159-1166.
- [3] G. F. Cai, X. Cheng, M. Layani, A. W. M. Tan, S. H. Li, A. L. S. Eh, D. C. Gao, S. Magdassi, and P. S. Lee, Direct Inkjet-Patterning of Energy Efficient Flexible Electrochromics, *Nano Energy*, 2018, 49, 147-154.
- [4] G. F. Cai, P. Darmawan, X. Cheng, P.S. Lee, Inkjet Printed Large Area Multifunctional Smart Windows. *Advanced Energy Materials*, 2017, 1602598.
- [5] G. F. Cai, J. X. Wang, P. S. Lee, Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49, 1469-1476.
- [6] G. F. Cai, P. Darmawan, M. Cui, J.X. Wang, J.W. Chen, S. Magdassi, P.S. Lee, Highly Stable Transparent Conductive Silver Grid/PEDOT:PSS Electrodes for Integrated Bifunctional Flexible Electrochromic Supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 2016, 6, 1501882

感光溶胶凝胶法制备图案化氧化物电致变色薄膜

任洋^{1,2,*}, 刘荣欣¹, 刘萍¹, 赵高扬^{1,2}

¹西安理工大学材料学院, 西安市金花南路 5 号, 710048

²西安理工大学现代分析测试中心, 西安市金花南路 5 号, 710048

*Email: renyang@xaut.edu.cn

摘要正文: 本报告涉及的研究工作以功能氧化物电致变色薄膜的图案化新方法为研究对象, 合成了一系列具有紫外感光性的金属配位化合物, 并将其用于溶胶凝胶法, 创造性地发展了“感光溶胶凝胶技术”。利用合成金属配位化合物自身的感光特性, 可以获得传统方法难以获得的图案化氧化物薄膜; 与激光干涉技术相结合, 可以获得微米级甚至纳米级阵列。同时, 进一步研究了这种新方法在电致变色器件中应用的可行性, 最具代表性的成果表现在以下两个方面: 1. 利用 β 二酮类化合物及 2,2-吡啶与金属有机盐进行螯合, 获得的金属螯合物对紫外光具有较强的感光特性, 感光后的金属螯合物发生分解, 在有机溶剂中的溶解度急剧降低, 采用掩模工艺及溶胶凝胶技术获得了图案化的氧化钨电致变色薄膜; 2. 采用激光干涉结合感光溶胶凝胶技术在导电玻璃基板上制备了 NiO、TiO₂ 阵列, 该阵列具有比光面 NiO 薄膜及 TiO₂ 薄膜更优的电致变色能力。

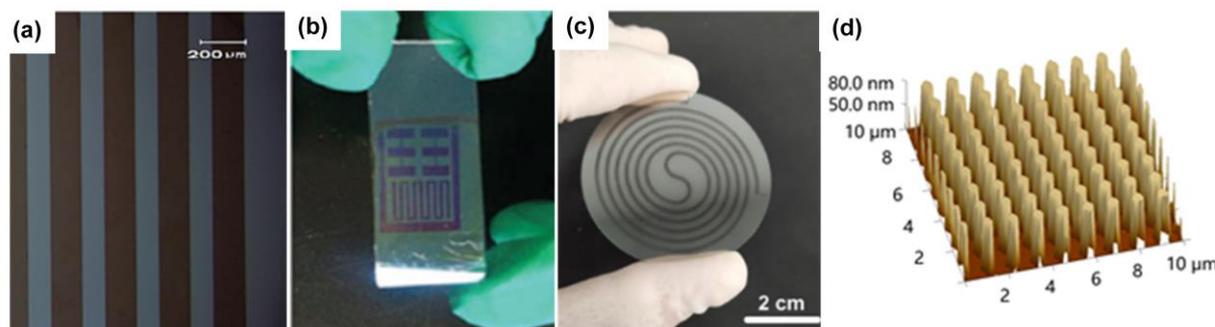


Fig. 1 Patterns of different electrochromic materials: (a) is for WO₃; (b) is for NiO; (c) and (d) are for TiO₂.

关键词: 感光溶胶凝胶; 电致变色; 性能增强; 图案化; 薄膜

参考文献

- [1] Y. Ren, Y. Gao, G.Y. Zhao. Facile single-step fabrications of electrochromic WO₃ micro-patterned films using the novel photosensitive sol-gel method. *Ceram. Int.* 2015, 41: 403-408.
- [2] Y. Gao, Y. Ren, G.Y. Zhao. Preparation of photosensitive sol and patterned tungsten oxide films by using 2,2-dipyridyl as a chemical modifier. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017, 82: 569-573.
- [3] Y. Ren, X.G. Zhou, G.Y. Zhao. Facile preparation of FTO nanocrystalline films with excellent NIR electrochromic properties by a novel chelating solution route. *Mater. Lett.* 2018, 213: 204-207.
- [4] Y. Ren, X.G. Zhou, H. Zhang, L. Lei, G.Y. Zhao. Preparation of a porous NiO array-patterned film and its enhanced electrochromic performance. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6: 4952-4958.
- [5] Y. Ren, T. Fang, Y. Gong, et al. Enhanced electrochromic performances and patterning of Ni-Sn oxide films prepared by a photosensitive sol-gel method. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7: 6964-6971.
- [6] Y. Ren, T. Fang, H.Y. He, et al. Fine patterned TiO₂:Nb transparent conducting films prepared by a photochemical etching technique. *Chem. Eng. J.* 2020, 380: 122617.

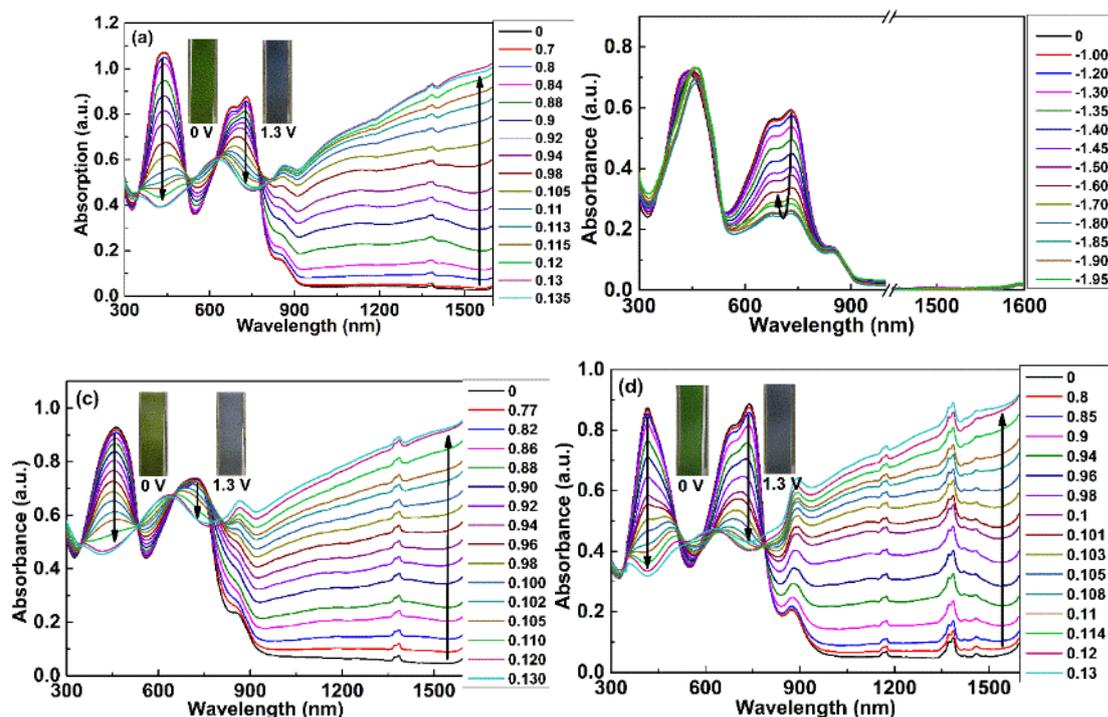
可溶性 D-A 型电致变色聚合物合成及表征

赵金生*, 明守利, 张艳, 张玉岭, 岳好国, 麻曰强

聊城大学, 化学化工学院, 化学储能与新型电池技术山东省重点实验室

E-mail: zhaojinsheng@lcu.edu.cn

本研究将噻吩并异靛蓝作为受体, 支链烷基化的咪唑和环戊二噻吩作为供体通过铃木偶联法合成了三种新型的具有较低带隙 D-A 型共轭聚合物, 即 DC-TIIG-X ($X=1, 2, 3$)。通过 $^1\text{H NMR}$, FT-IR 和 XPS 曲线验证三种聚合物的成功合成, 循环伏安曲线显示聚合物具有明显的 N/P-型掺杂能力和双极性性能。紫外-可见-近红外测试表明三种聚合物 DC-TIIG-X ($X=1, 2, 3$) 较低的光学带隙, 依次为 1.32, 1.50, 1.43 eV。光谱电化学研究表明三种共聚物在中性状态下在 414-462 和 728-739 nm 处显示明显的绿色特征峰, 并且受体含量越低绿色饱和度越高。电致变色动力学表明 DC-DIIG-X 在可见和近红外区保持长时间稳定, 在可见光区对比度为 10%-40%, 近红外区的对比度为 78%-83%, 在 4 s 时间间隔内小于 2 s 的响应时间, 近红外区较高着色效率 $274\text{-}433\text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 。



“锌”型电致变色器件

李海增^{1,2*}, 于伟泳¹, 刘林华^{1,2}

¹山东大学前沿交叉科学青岛研究院, 青岛, 266237

²山东大学能源与动力工程学院, 济南, 250061

*Email: haizeng@sdu.edu.cn

光热辐射调控技术在太阳能热利用、建筑节能、军事伪装及航天器热控等领域具有广泛的应用前景。近年来, 微纳光子学的发展为光热辐射调控技术的交叉创新提供了新的成长空间。但是传统的微纳光子器件一经制定, 其光热辐射调控特性便难以改变, 因而无法实现对光热辐射特性的智能按需动态调控。电致变色, 通过改变电压调控电致变色材料的光学性质, 从而可以实现对光热辐射特性的按需动态调控, 由此展示出极具前景的应用价值。

基于上述技术需求及交叉学科发展需要, 为推进中国可持续发展, 实现碳中和建筑及低能耗信息器件的战略目标, 李海增教授团队长期从事“电致变色光热辐射特性调控器件”的研究。为解决传统电致变色光热调控器件能耗以及电路设计存在的问题, 李海增教授团队设计了一种“锌”型耗能可回收电致变色器件^[1], 并提出了混合电解质体系用于高性能电致变色器件的设计思路^[2,3], 致力于下一代电致变色器件的绿色可持续发展的实用技术的研究^[4]; 此外, 李海增教授构建了基于“锌”型电致变色器件的“透明多彩”显示新模式^[5,6], 解决了传统电致变色显示器中电极对称性以及颜色多彩性等关键技术难题。

本报告将介绍近年来“锌”型电致变色技术的发展趋势, 并将重点介绍其在建筑节能、信息器件、航空航天和军事装备等战略领域的应用前景。

关键词: 电致变色; “锌”型电致变色器件; 光热调控

参考文献

- [1] H. Li*, et al. Emerging Zn Anode-Based Electrochromic Devices, *Small Sci.*, 2021, 2100040.
- [2] H. Li*, et al. Rechargeable aqueous hybrid Zn²⁺/Al³⁺ electrochromic batteries, *Joule*, 2019, 3, 2268.
- [3] H. Li*, et al. Rechargeable Aqueous Electrochromic Batteries Utilizing Ti-Substituted Tungsten Molybdenum Oxide Based Zn²⁺ Ion Intercalation Cathodes, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1807065.
- [4] H. Li*, et al. Transparent Zinc-Mesh Electrodes for Solar-Charging Electrochromic Windows, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2003574.
- [5] H. Li*, et al. Transparent inorganic multicolour displays enabled by zinc-based electrochromic devices, *Light Sci. Appl.*, 2020, 9, 121.
- [6] H. Li*, et al. Electrochromic Battery Displays with Energy Retrieval Functions Using Solution-Processable Colloidal Vanadium Oxide Nanoparticles, *Adv. Optical Mater.*, 2020, 8, 1901224.

反射式无机电致变色器件构筑

张翔^{1*}, 李文杰², 李垚¹ 赵九蓬²

¹ 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001

² 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001

*Email: zhangxhit@hit.edu.cn

摘要: 电致变色材料是一种在外加电场下, 颜色可以发生可逆转变的材料。电致变色材料可调的光谱范围广, 可以实现从可见到中远红外的宽波段调控, 在智能窗、显示、防炫目后视镜、智能热控和伪装等领域具有广范应用前景。本研究中, 我们设计了一种由无机电致变色材料三氧化钨组装的生物灵感变色龙皮肤电致变色装置(ECD), 根据减去色混合理论, 可以实现从黄色、浅绿色到深绿色的可逆颜色变化。该器件既可以做成全固态器件(图1), 也可以制备成柔性可弯曲的器件(图2)。

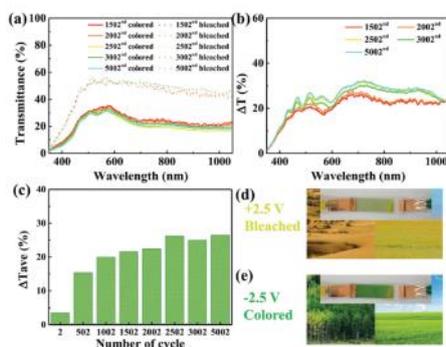


图1 (a)ECD 在彩色状态和漂白状态下的透光谱。(b)ECD 的发射率调制。(c)400–1050nm 波长内的平均透射率调制。(d)ECD 处于漂白状态的数码照片和秋天沙漠和草原的照片。(e)ECD 的数码照片和绿色森林和草地的照片。

施加的电压为+, 2.5V 漂白, 施加的电压为-2.5V 染色, 持续时间为30s^[1]。

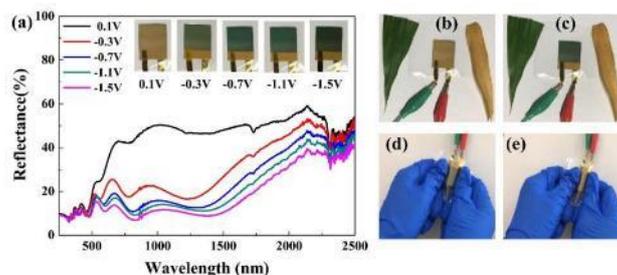


图2 (a) 柔性 ECD 在不同电压下的反射光谱和数码照片, (b) (c) 柔性 ECD 与漂白和彩色状态下叶片的颜色比较, (d) (e) 弯曲条件下 ECD 的数码照片^[2]。

关键词: 电致变色; 无机材料; 氧化钨; 显示

参考文献

- [1] Inorganic all-solid-state electrochromic devices with reversible color change between yellow-green and emerald green. *Chemical Communications*, 2020, 56.
- [2] Zhang X, Li W, Li X, et al. Bio-inspired electrochromic skin based on tungsten oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230:111195.

重新定义阴极电致变色氧化物

温瑞涛

南方科技大学

E-mail: wenrt@sustech.edu.cn

电致变色材料是指在外界电场刺激时，材料的光学性能（如吸收、透射和反射等）产生可逆变化的一类材料。传统意义上电致变色氧化物分为两类，如图所示，分别为阴极变色和阳极变色氧化物。在离子和电子双注入时，薄膜产生着色过程的被称为阴极变色氧化物，例如 WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 和 TiO_2 。相反地，当离子和电子双注入时薄膜产生退色过程的被称为阳极变色氧化物，如 NiO , IrO_2 等。其中， V_2O_5 被认为介于阴极和阳极电致变色氧化物，定义为双性电致变色氧化物，原因是当离子电子双注入时紫外-可见光波段的透过率上升，而近红外部分的透过率下降，区别于阴极或阳极电致变色材料单一的波段调控。本次报告将探讨阴极电致变色氧化物的变色机理。我们发现除 TiO_2 以外所有的阴极电致变色氧化物都可以实现双波段的调控。其双波段调控的根本原因在于不同类型的小极化子跃迁所处的吸收峰位不同。因此，本质上并不存在双性电致变色氧化物。

Electrochromic oxides

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

三线态敏化可见光光致变色染料设计制备及生物应用

张隽杰*, 田禾

华东理工大学化学与分子工程学院, 梅陇路 130 号, 上海, 200237

*Email: zhangjunji@ecust.edu.cn

摘要正文: 光致变色 (photochromism) 染料是一类在不同波长光激发下进行可逆异构的一类功能染料分子。光致变色分子通常需要在紫外光激发条件下进行变色反应, 存在高耗能、损伤大、穿透性差以及光源相对较贵的缺点。因此, 用更温和的可见光替代紫外光激发以提升光致变色染料稳定性、拓宽其应用领域是当今光致变色染料的研究热点之一。我们提出高效三线态敏化可见光光致变色新策略, 成功将光致变色分子的激发光波长从紫外光区大幅红移至可见光区, 规避了传统紫外光激发光毒性强、穿透性差等缺陷^[1]。相比于现有的可见光光致变色策略, 新策略具有下列优势: 1) 实现可见光光致变色的同时大幅提升各项光控性能。三线态敏化可以阻止光控分子单线态激发过程中光副反应的通路, 有效减少光副产物的产生, 从而提升其抗疲劳性。三线态敏化的方法规避了常规共轭增长等方法所导致的光控功能受损的风险 (Trade-off), 保证了光控分子的本征性能 (光量子产率、转化率等)。2) 设计制备灵活高效, 可见光激发波长选择多样。三线态敏化光致变色分子体系的构建只需在三线态能级匹配的原则下按照不同激发波长要求对现有的光控分子与敏化剂进行灵活配对, 进行混合/掺杂或简单的共价连接, 减化了分子的设计; 分子性能具有可预估性, 降低了合成与产品开发的难度, 可以实现不同可见光波长激发的分子“定制”。基于此类可见光光致变色染料, 我们进一步拓展了其在生物领域的精细化应用: 1) 光控荧光探针的细胞精准成像^[2-4]; 2) 光控生物功能水凝胶细胞行为调控^[5,6]。

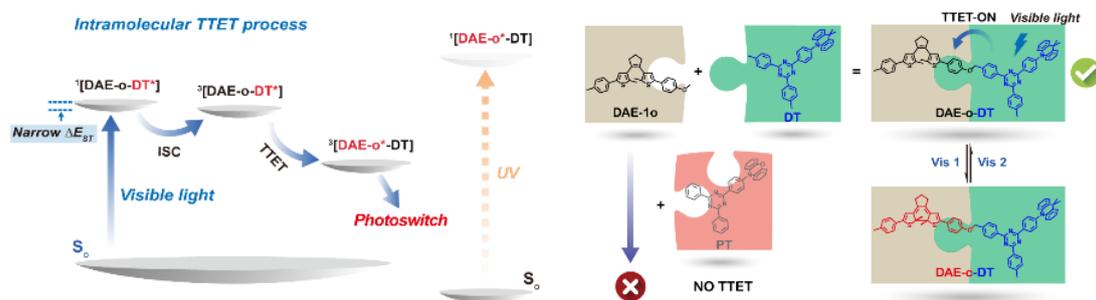


Fig. 1 Novel visible light photochromism strategy through triplet-sensitization.

关键词: 光致变色; 可见光; 三线态敏化; 二芳基乙烯

参考文献

- [1] Zhang, Z.; Wang, W.; Jin, P.; Xue, J.; Sun, L.; Huang, J.; **Zhang, J.***; Tian, H.; *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 4232.
- [2] **Zhang, J.**; Fu, Y.; Han, H.; Zang, Y.; Li, J.*; He, X.*; Feringa, B.; Tian, H.*; *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 987.
- [3] Chai, X.; Han, H.; Sedgwick, A.C.; Li, N.; Zang, Y.; James, T. D.; **Zhang, J.***; Hu, X.; Yu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Li, J.*; He, X.*; Tian, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 18005.
- [4] Fu, Y.; Han, H.; **Zhang, J.***; He, X.*; Feringa, B.; Tian, H.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 8671.
- [5] Li, Z.; Davidson-Rozenfeld, G.; Vazquez-Gonzalez, M.; Fadeev, M.; **Zhang, J.***; Tian, H.; Willner, I.*; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 17691.
- [6] Li, Z.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, W.; Song, Y.; **Zhang, J.***; Tian, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5157.

多孔框架基电致变色材料的设计和性能研究

冯吉飞^{1,*}, 罗怡¹, 蔡国发^{1,*}

¹河南大学, 河南省开封市河南大学金明校区, 475004

*Email: jffeng1990@163.com

摘要正文: 电致变色是指外加电场的作用下材料的颜色发生稳定可逆变化的现象, 在智能窗、显示、防眩晕后视镜等领域均具有的潜在的应用。基于电致变色的定义, 材料的电致变色性能与电子的转移与离子的扩散紧密相关。而目前研究的电致变色材料由于其内部缺乏均匀有序的孔道, 使得离子在其内部扩散较慢, 以及电致变色活性位较少, 从而导致其电致变色响应时间较长, 着色效率低等问题。因而, 报告人通过构筑合适的多孔框架基材料 (金属-有机框架材料和氢键有机框架材料), 通过引入均匀有序的孔道, 来加速电解液离子在其内部的扩散, 从而来解决目前电致变色材料响应时间较长的问题。而且有序的孔道也可以增加材料的比表面积, 从而暴露出更多的活性位点, 从而提高材料的比着色效率。进一步通过框架材料的高晶态性质, 来进一步提升材料的循环稳定性。综上, 报告人相信多孔框架基材料可以成为新兴的电致变色材料。

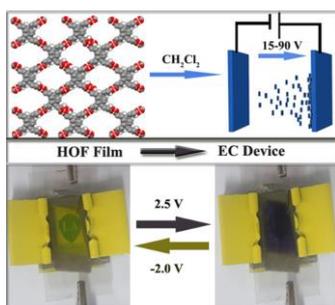


Fig. 1 (a) The scheme of preparation of HOF film via electrophoretic deposition and (b) the pictures of electrochromic device switching of the potential between 2.5 and -2.0 V.

关键词: 电致变色; 氢键有机框架; 电泳沉积; 薄膜; 器件

参考文献

- [1] J. F. Feng, T. F. Liu, R. Cao. An Electrochromic Hydrogen-Bonded Organic Framework Film. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59:22392-6.

The Construction and Performance of Porous-Frameworks Based Electrochromic Materials

Ji-fei Feng^{1,*}, Yi Luo¹, Guofai Cai^{1,*}

¹School of materials, Henan University, Jinming Campus, Kaifeng, 475004

The electrochromic materials studied till now are lack of the regular porosity itself, which hindered the ions diffusion, making the longer response time and low electrochromism efficiency. For this, the reporter presented a new strategy to construct the crystalline frameworks based electrochromic materials. Via introducing the regular porosity, the ions diffusion capacity can be enhance, which accelerate the response time. In addition, the porosity can also increase the active sites which can improve the color efficiency. Moreover, the high crystalline can further strengthen the cycle stability of the materials. So, the reporter believe that the porous frameworks materials are a promising kind of novelty electrochromic materials.

电致变色储能多功能器件及其在成像领域的应用研究

钟晓岚

北京航空航天大学物理学院 北京 100191

Email: zhongxl@buaa.edu.cn

电致变色技术凭借自身绿色环保、低能耗等特点受到广泛关注,其中电致变色材料作为核心部分,对器件整体变色性能优劣起着关键性作用,在智能窗、显示器等领域具有广阔的应用前景,且在过去的五年中,已有大量电致变色产品问世。

近年来人们非常关注如何拓展电致变色材料在光电领域的应用,多种新型储能、节能一体化器件被竞相报道。本报告介绍了北航电致变色中心在无机电致变色器件、无机/有机复合电致变色器件中的一些实例及最新进展,同时将电致变色器件拓展至成像领域,结合成像算法,获得了集成度高、灵敏度好的微型光谱仪^[1-12]。

参考文献

- [1] Su & Zhong, et al., *Chemical Engineering Journal* 456 (2023) 141075
- [2] Wang & Zhong, et al., *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 3944–3952
- [3] Lu & Zhong, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 14126
- [4] Liu & Zhong, et al., *Nano Energy* 62 (2019) 46–54
- [5] He & Zhong, et al., *Electrochimica Acta* 280 (2018) 163–170
- [6] He & Zhong, et al., *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 218 (2020) 110740
- [7] Liu & Zhong, et al., *Journal of Inorganic Materials* 36 (2021) 128
- [8] Liu & Zhong, et al., *Vacuum and Cryogenics* 26 (2020) 345–360
- [9] Yu & Zhong, et al., *Electrochimica Acta* 332 (2020) 135504
- [10] Li & Zhong, et al., *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 15593–15598
- [11] Yu & Zhong, et al., *Electrochimica Acta* 318 (2019) 644–650
- [12] He & Zhong, et al., *Electrochimica Acta* 316 (2019) 143–151

基于非共价键策略的新型电致变色材料与器件

张宇模*, 张晓安

吉林大学 超分子结构与材料国家重点实验室 吉林省长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: zhangyumo@jlu.edu.cn

电致变色材料, 因其具有独特的记忆效应、器件易于构筑的吸光调控模式等优点, 在吸光显示、变色玻璃、智能穿戴以及自适应伪装等领域展现了显著的应用潜力和价值。研究团队针对电致变色技术的机理单一、稳定性差等关键科学问题开展研究, 设计开发出一系列基于非共价键策略的新型电致变色材料与器件。

本课题的研究工作表明该方法有效的将电响应材料和开关分子的优点有机的结合在一起, 借助了开关分子的颜色丰富性、有机材料的可修饰性、以及分子内/分子间氢键等超分子相互作用的可调控性, 成功的拓展了有机电致变色材料的设计思路, 丰富了有机电致变色机理。基于该策略开发的一类全新的双稳态电致变色材料, 具有出色的双稳态特性、优良的稳定性、优异的着色效率, 并展现了在电子广告牌、电子纸、柔性显示、多色显示、电子价签等领域的应用潜力。

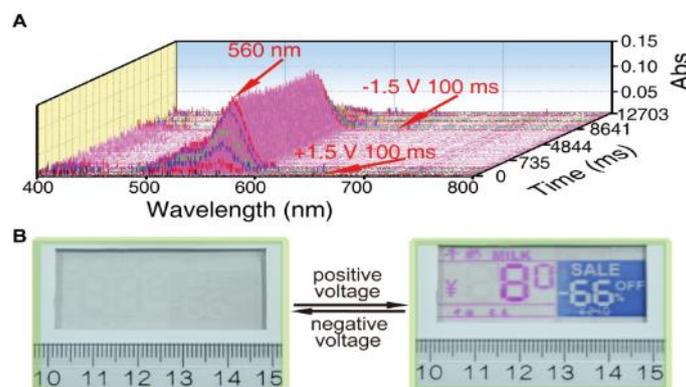


Fig. 1 Absorption spectra (A) and the prototype (B) of the bistable electrochromic shelf label.

关键词: 质子耦合电子转移; 双稳态; 电致变色; 氢键; 可逆电致酸/碱

参考文献

- [1] Yang, G.; Yu, Y.; Yang, B.; Lu, T.; Cai, Y.; Yin, H.; Zhang, H.; Zhang, N.; Li, L.; Zhang, Y.-M.;* Zhang, S. A multiple chirality switching device for spatial light modulators, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 2018.
- [2] Wang Y.; Shen, Y.; Wang, S.; Chen, Q.; Gu, C.; Zhang, W.; Yang, G.; Chen, Q.; Zhang, Y.-M.;* Zhang, S. A see-through electrochromic display via dynamic metal-ligand interactions, *Chem.* **2021**, *7*, 1308.
- [3] Wang Y.; Zhang, Y.-M.;* Zhang, S. Stimuli-Induced Reversible Proton Transfer for Stimuli-Responsive Materials and Devices, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 9, 2216.
- [4] Zhang, W.; Zhang, Y.-M.*; Xie, F.; Jin, X.; Li, J.; Yang, G.; Gu, C.; Wang, Y.; Zhang S. *, A single-pixel RGB device in colorfull alphanumeric electrofluorochromic display, *Adv. Mater.*, **2020**, 2003121.
- [5] Wang, Y.; Wang, S.; Wang, X.; Zhang, W.; Zheng, W.; Zhang, Y.-M.*; Zhang, S.* A multicolour bistable electronic shelf label based on intramolecular proton-coupled electron transfer, *Nat. Mater.*, **2019**, *18*: 1335.

可溶液加工电致变色聚合物的设计合成、颜色调控及其显示器件

张诚

浙江工业大学化学工程学院, 浙江省, 杭州市, 310014

*Email: czhang@zjut.edu.cn

摘要正文: 电致变色聚合物 (ECP) 具有结构种类多、颜色丰富、驱动电压小、响应速度快、记忆效应好等优点, 在柔性显示器件领域具有潜在的应用前景。颜色调控和显示器件设计制备一直是该领域的研究热点。本报告从可溶液加工电致变色聚合物的分子设计、溶液共混以及叠层复合等方面对聚合物薄膜的颜色进行调控, 从而实现全色显示; 进一步通过对器件结构设计优化, 组装了基于可溶液加工聚合物的电致变色原型显示器件, 对于高性能ECP材料的开发及应用具有重要的理论意义。

围绕噻吩类衍生物设计合成了一系列不同颜色的可溶液加工电致变色聚合物材料, 并获得了变色切换时间小于1s、对比度达60%、稳定性达到20000次的高性能电致变色器件^[1]。同时, 通过结构设计合成了分别能实现黄/品红/青色到高透射的水溶性ECP材料。进一步利用减色法理论, 通过叠层和共混两种策略实现了颜色调控及其在显示器件中的应用^[2]。此外, 采用全溶液加工方式设计并组装了一种横向结构电致变色柔性显示器件, 其具有高的光学对比度、快速的切换时间以及良好的弯折性能, 在便携式、可穿戴显示领域具有巨大的潜力^[3]

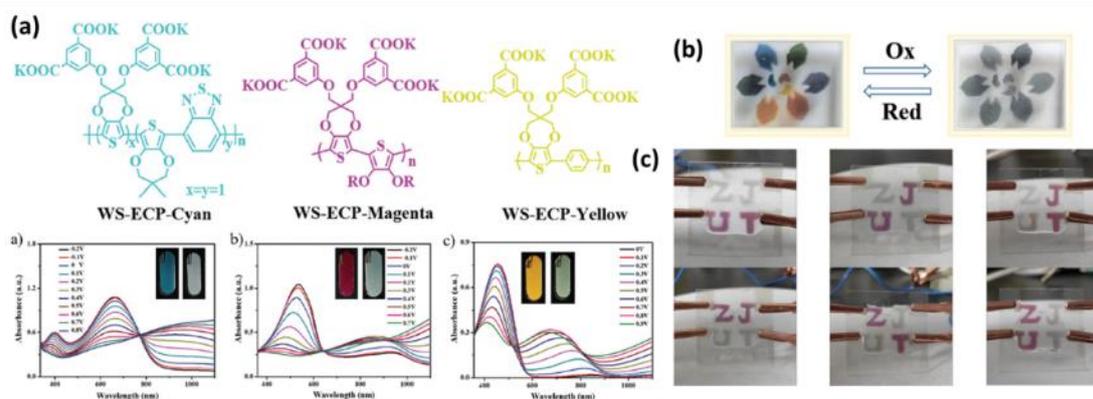


Fig. 1 (a,b) 水溶性三基色ECP的结构、光谱电化学及颜色调控; (c) 横向结构电致变色柔性显示器件

关键词: 电致变色; 导电聚合物; 可溶液加工; 颜色调控; 显示器件

参考文献

- [1] H. Fu, Y. Tang, F. Zhan, L. Zhang, W. Zhan, Y. Dong, W. Li *, and C. Zhang*, Dual polymer electrochromic sunglasses with black to anti-blue-ray conversion based on new anti-blue-ray transparent polymer. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 461, 141848
- [2] D. Dai, M. Ouyang, L. Zhang, H. Fu, B. Tao, W. Li, X. Lv, R. Bai, Y. Dong, C. Zhang, Water-soluble CMY primary color electrochromic polymers: design, synthesis and full color control, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 1339-1348.
- [3] X. Lv, H. Xu, Y. Yang, M. Ouyang, M. Xia, C. Liu, D. S. Wright, C. Zhang, Flexible laterally-configured electrochromic supercapacitor with feasible patterned display, *Chem. Eng. J.*, **2023**, 458, 141453.

双波段电致变色智能窗及其可见-近红外分区调光性能

曹盛*

广西大学, 南宁, 530004

* Email:caosheng@gxu.edu.cn

双波段电致变色智能窗能选择性地控制可见光和近红外热量进入建筑物, 最大限度的利用太阳光辐射, 实现建筑物在加热、冷却和人工照明系统中的最佳能效, 满足室内居住者舒适度需求的同时降低建筑能耗。双波段电致变色智能窗在现代节能建筑领域展现出重要应用前景, 迅速成为电致变色领域的前沿研究热点。本报告将介绍本小组近年来在双波段电致变色材料和器件的一些研究进展: 发展了氟化物辅助合成法来精细调控二氧化钛纳米晶等离子体吸收性能, 实现了单组分纳米晶双波段电致变色智能窗, 并提出和设计了耗能回收双波段电致变色智能窗; 通过钨离子掺杂活化了二氧化钛纳米晶在多价离子电解液的电化学性能, 并实现了高性能钨阳极电致变色器件; 通过发泡剂和离子掺杂来调控了氧化钨纳米晶薄膜的物态性能, 实现了基于溶胶凝胶薄膜的高性能双波段电致变色智能窗; 通过脉冲电沉积法调控聚苯胺薄膜的形貌, 结合电解液类型筛选, 提高了聚苯胺薄膜的光学调制范围和循环稳定性, 为发展基于渐进电化学调控聚苯胺极化子强度和醌式结构来获取双波段多色电致变色性能奠定了基础。

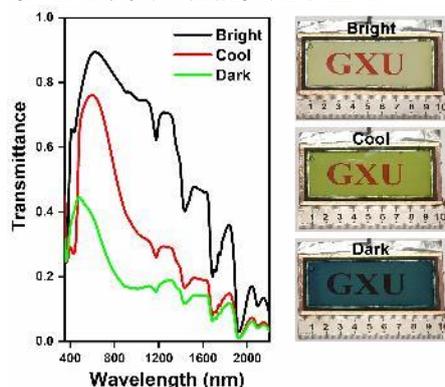


Fig. 1 多色双波段电致变色器件性能

关键词: 双波段; 智能窗; 纳米晶; 电致变色

参考文献

- [1] Q. Wang, S. Cao,* Q. Meng, K. Wang, T. Yang, J. Zhao, B. Zou, Robust and stable dual-band electrochromic smart window with multicolor tunability. *Mater. Horiz.*, 2023, 10, 960-966.
- [2] Q. Meng, S. Cao,* J. Guo, Q. Wang, K. Wang, T. Yang, R. Zeng, J. Zhao, B. Zou*, Sol-gel-based porous Ti-doped tungsten oxide films for high-performance dual-band electrochromic smart windows. *J. Energy Chem.*, 2023, 77, 137-143.
- [3] Y. Liang, S. Cao,* Q. Wei, R. Zeng, J. Zhao, H. Li,* W. W. Yu, B. Zou*, Reversible Zn²⁺ insertion in tungsten ion activated titanium dioxide nanocrystals for electrochromic windows. *Nano-Micro Lett.*, 2021,13, 196.
- [4] S. Cao, S. Zhang, T. Zhang, Q. Yao, J.Y. Lee*, A visible light-near infrared dual-band smart window with internal energy storage. *Joule*, 2019, 3: 1152-1162.
- [5] S. Cao, S. Zhang, T. Zhang, J.Y. Lee*, Fluoride-assisted synthesis of plasmonic colloidal Ta-doped TiO₂ nanocrystals for near-infrared and visible-light selective electrochromic modulation. *Chem. Mater.*, 2018, 30: 4838-4846.

可选择性调控可见光与近红外的双波段电致变色智能窗

张圣亮*, 张校刚

南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 江苏省南京市江宁区将军大道29号, 211106

*Email: zhangsl@nuaa.edu.cn

摘要正文: 目前我国建筑能耗约占社会能耗总量的1/3, 发展节能建筑, 降低建筑能耗是我国实现“双碳”战略目标的客观需求。电致变色智能窗能够按需调控太阳辐射的透过率, 在实现遮阳、美观、保护隐私的基础上, 可有效降低建筑能耗(比普通玻璃窗可以节约20-40%的能耗), 在节能建筑领域具有重要的应用前景。近年来, 可以选择性调控可见光与近红外的双波段电致变色智能窗逐渐引起了科研界和产业界的关注。鉴于其光谱选择性调控的特性, 双波段电致变色智能窗可实现对太阳光与太阳热的智能化管理, 在最大限度利用自然光照的同时, 大幅降低太阳热量的摄入, 从而显著降低建筑在照明和空调系统的能耗, 比传统电致变色智能窗可以节约10-20%的能耗。然而目前双波段电致变色智能窗仍面临材料匮乏, 制备复杂、响应速度慢、使用寿命短等瓶颈问题。基于此, 我们建立了单组分双波段电致变色材料与器件新体系(TiO_{2-x} 纳米晶^[1]、 WO_{3-x} 纳米线^[2]), 利用单组分材料替代复杂的复合材料, 实现了对可见光与近红外的选择性调控, 简化了材料制备过程, 并且在整个太阳光谱范围内获得了>90%的光调制范围, 系统研究并阐明了单组分电致变色材料选择性调控可见光与近红外的机理。此外我们使用价格低廉, 离子半径较小的 Al^{3+} 代替传统的单价阳离子, 创新发展了一种基于 Al^{3+} 嵌入驱动的高性能双波段电致变色智能窗(图1)^[3], 利用 Al^{3+} 三电子反应以及较小的离子嵌入数量, 显著提升了智能窗的响应速度和循环寿命。我们还构建了一种多功能电致变色集成系统^[4], 集能量回收功能与光谱选择性调控于一体, 显著降低了建筑以及器件自身的能耗, 研究成果显著促进了双波段电致变色智能窗的发展与应用。

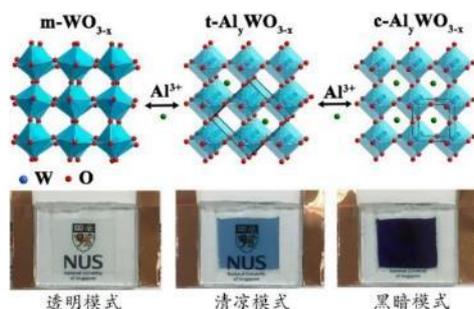


Fig.1 The dual-band electrochromic devices based on the Al ion intercalation

关键词: 电致变色; 双波段电致变色智能窗; 光谱选择性调控

参考文献

- [1] S. Zhang, S. Cao, T. Zhang and J. Y. Lee Plasmonic oxygen deficient TiO_{2-x} nanocrystals for dual-band electrochromic smart windows with efficient energy recycling. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2004686.
- [2] S. Zhang, S. Cao, T. Zhang, Q. Yao, A. Fisher and J. Y. Lee Monoclinic oxygen-deficient tungsten oxide nanowires for dynamic and independent control of near-infrared and visible light transmittance. *Materials Horizons*, 2018, 5: 291-297.
- [3] S. Zhang, S. Cao, T. Zhang, A. Fisher and J. Y. Lee Al^{3+} intercalation/de-intercalation-enabled dual-band electrochromic smart windows with a high optical modulation, quick response and long cycle life. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 2884-2892.
- [4] S. Zhang, S. Cao, T. Zhang, Q. Yao, H. Lin, A. Fisher and J. Y. Lee Overcoming the technical challenges in Al anode-based electrochromic energy storage windows. *Small Methods*, 2019, 4: 1900545.

基于 WO_3 纳米岛修饰 ITO 电极实现镜面-黑色-透明态可逆转换的双稳态电沉积型智能窗器件

尹伊^{1,*}, 吴涛¹, 廖鹏鲲¹

¹电子科技大学, 四川省成都市高新区(西区)西源大道 2006 号, 611731

*Email: yinyi@uestc.edu.cn

摘要正文: 通过①在镀有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基板上溅射生长 WO_3 纳米岛 (WNs) 构造粗糙电极表面并经过 3-巯丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 改性处理; ②在含 Ag 凝胶电解质中引入离子液体 (IL) 以形成阴离子阻挡层, 获得了双稳态 Ag 基电沉积型智能窗器件^[1]。该器件可在透明、黑色和镜面状态间实现快速可逆转换, 并在开路条件下维持黑色和镜面状态的长时间稳定 (>30 分钟)。该智能窗 (SW) 器件通过将凝胶电解质注入到 WN_s 修饰的 ITO 上电极和具有光滑表面的 ITO 下电极之间, 并利用聚二甲硅氧烷 (PDMS) 和紫外固化胶封装得到。在正反电压下, 该 SW 器件可以分别在上下 ITO 电极表面上沉积 Ag, 实现从透明状态转变为黑色态 (+2.5 V/9.4 s, 透过率<10%) 或镜面态 (-2.5 V/8.3 s, 反射率>80%)。含 IL 的高粘性电解质中的双电层有助于形成对 Br⁻ 离子的屏障, 从而保护 Ag 层在开路时不被溶解^[2]。与传统电致变色 SW 器件相比, 这种多功能节能 SW 器件在诸多应用中显示出巨大的潜力和竞争力。

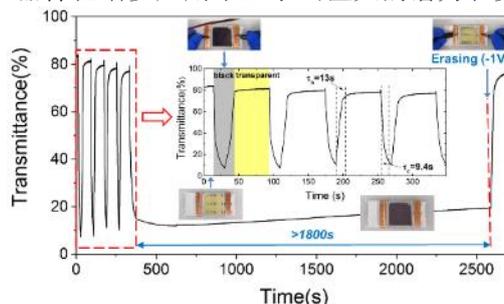


Fig.1. The switching and stable properties of this bistable smart window device. Inserted images show real samples photo of bistable SW device which reversibly switched between transparent/colored state under an alternating potential and retained its colored states under open circuit conditions.

关键词: WO_3 纳米岛; 双稳态; 电沉积型智能窗; 离子液体

参考文献

- [1] Y. Yin, H. Y. Zhu, P.K. Liao, C.Y. Lan, and C. Li. Bistable Silver Electrodeposition-Based Electrochromic Device with Reversible Three-State Optical Transformation By Using WO_3 Nanoislands Modified ITO Electrode. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 2102566
- [2] C. Park, S. Seo, H. Shin, B. D. Sarwade, J. Na, and E. Kim. Switchable silver mirrors with long memory effects. *Chem. Sci.* 2015, 6, 596.

大幅面全无机电致变色薄膜的研发及产业化

王群华, 刘江, 吉顺青

江苏繁华应材科技股份有限公司

Email:wangqunhua@fanhuaglobal.com

目标产品是拥有完全自主知识产权的“磁控溅射多层膜材料的大幅面电致变色智能调光玻璃 (EC 玻璃) (1.5m×1.8m)”, 是节能调光领域的核心部件, 可广泛应用于建筑幕墙、汽车、高铁动车、船舶、飞机、智能家居、平面显示等领域, 仅建筑领域就可达千亿市场规模。

繁华应材首创“局域化等离子体”大面积磁控精准溅射工艺及连续式准静态镀膜工艺, 实现全固态 EC 器件多层镀膜均匀化; 创新研发大幅面连续磁控溅射镀膜自动成套装备, 开发了等离子体发射光谱闭环控制系统和靶电压闭环控制系统。

实现 ITO/WO₃/IC/NiO/ITO 多层膜不破空连续镀制。产品可见光透射范围 66%~1%, 响应时间 <5min/平方米, 循环寿命>50000cyls, 遮阳系数 0.5~0.1, 可在低驱动电压 (<3V) 下, 发生稳定可逆的颜色连续变化, 实现对光强和能量的自动/主动调控达到冬暖夏凉, 实现高效节能和智能化。

目标是建成全国规模最大的 EC 薄膜及 EC 玻璃生产制造基地, 已建厂房 4 万 m², 新建产线 2 条, 达产后形成年产 30 万平方米 EC 玻璃的产能。

(1) 核心技术成果来源

成果来源于我公司自主研发, 以及与北京航空航天大学产学研合作。

(2) 拥有自主知识产权

已在薄膜材料制备、器件结构、制造工艺、工装等方面申请核心专利 18 件, 其中发明专利 17 件 (授权 5 件)。

(3) 获得奖励及重大科技计划支持等

获国家重点研发项目 1 项、自然科学基金项目 4 项、省重点研发项目 1 项。

(4) 项目已实现的主要技术突破和创新点

1、创新设计了 TC/EC₂/IC/EC₁/TC/GLASS 全新固态全无机电致变色玻璃器件结构, 设计了无机全固态 EC 的中试真空镀膜生产线和可量产高性能的电致变色器件结构, 突破了产业化技术瓶颈。

2、创新研发了薄膜掺杂新材料 (阴阳极互补的掺杂型 WO₃ 和 NiO 材料), 通过掺杂和电磁场溅射制备出高稳定、多离子通道的纳米薄膜。

3、首创了-局域化等离子体技术, 解决了无机全固态 EC 玻璃器件结构稳定性和衰减的难题。

4、创新研发了大幅面连续磁控溅射镀膜自动成套装备, 开发了等离子体发射光谱闭环控制和靶电压闭环控制系统, 突破了电致变色玻璃变色幅度、环境稳定性、成本及良率的技术瓶颈。

(5) 项目所处阶段

1.5m×1.8m 电致变色玻璃项目产品已进入产业化量产阶段。通过 CTC 第三方检测认证及玻璃研究院等专家鉴定, 该产品达到国际先进水平。1.2 平方米的产品经北京航玻新材料科技有限公司试用, 性能良好稳定。

聚合物电致变色储能系统的设计制备及器件应用

李维军, 张诚

浙江工业大学化学工程学院, 浙江杭州, 310014

Email: liwj@zjut.edu.cn

聚合物电致变色在柔性显示、军事伪装、智能窗等领域具有深远的应用前景和潜力, 其本质是聚合物发生氧化还原反应形成掺杂态而产生的光学性质变化。而基于聚合物材料的超级电容器、锂电池等也是目前储能领域的研究热点, 其与聚合物的电化学氧化还原过程也密切相关。因而, 研究基于聚合物的电致变色储能系统具有重要的理论意义和应用价值。通过构筑三苯胺-三嗪结构的共轭微孔聚合物材料, 发现三苯胺发生电化学氧化后会形成氧化态结构共振, 三苯胺阳离子自由基可以转变成三嗪阳离子自由基, 进而获得了比电容高达 81 mAh g^{-1} 的杂化储能系统 (图 1 左)。而聚合物锂电池的充放电曲线中呈现一个不稳定的低电压放电平台, 经开放电化学池实验证明了电解质的 HF 掺杂促使聚合物的三嗪基团形成新的 n 掺杂过程是低电压平台产生的原因 (图 1 右)。以上结果表明基于聚合物的光学性质变化来研究其电化学氧化还原过程以及形成的氧化态或还原态结构和性质, 对于揭示聚合物基储能系统的材料结构性质关系也是一个非常有效的方法。

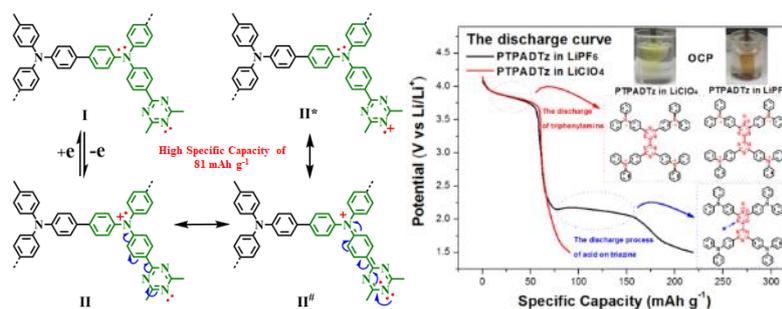


图 1 三苯胺-三嗪结构聚合物的氧化态结构共振示意图 (左) 和三苯胺-双三嗪结构聚合物的锂电池放电曲线及酸掺杂示意图 (右)

关键词: 聚合物材料; 电致变色; 电化学储能; 变色储能器件

参考文献

- [1] Y. Dai, W. Li,* et al, *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7, 16397–16405.
- [2] Z. Chen, N. Xu, W. Li,* et al, *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7, 16347–16355.

聚芳砜类高性能电致变色聚合物的 D-A 结构设计策略

陈峥*, 韩韞韬, 邢真, 王琦琳, 姜振华

吉林大学, 高性能聚合物合成技术国家地方联合工程实验室, 长春, 130012

Email: chenzheng2031@jlu.edu.cn

摘要正文: 由于在变色性能、生产成本、加工工艺等方面的显著优势, 具有特种工程塑料结构特点的高性能聚合物成为近十年来电致变色材料领域的研究热点之一, 如聚酰胺、聚酰亚胺和聚芳砜类电致变色聚合物。研究表明: 实现高性能聚合物电致变色性能突破的关键在于有针对性的开发符合不同结构类型聚合物特点的结构设计方案。在本文中, 我课题组基聚芳砜类聚合物的机构特点, 开发出两种能够用于制备高性能聚芳砜类电致变色聚合物的有效 D-A (Donor-Acceptor) 结构设计策略, 并实现了聚芳砜类电致变色聚合物的性能突破。首先开发针对聚芳砜的“主链 D-A 结构”设计方案, 通过简单的两步 C-N 亲核取代法成功制备一类新型的聚芳胺砜 (PAAS) 类电致变色聚合物: PAAS 在保留聚芳砜材料优异热稳定性特点的同时, 又拥有更浅的中性态颜色以及良好的溶解性, 其电致变色性能非常理想, 效果最好的 PAAS-TPPA-OMe 有着超过 3900 次的循环寿命、极低的驱动电位 (0.26 V)、快速的开关时间 (6.0 s 着色/4.3 s 褪色)、理想的高对比度 (688 nm 处达 87%、928 nm 处达 94%) 和相当高的着色效率 ($500 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ and $1131 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) [1]。然后开发针对聚芳砜的“孤立 D-A 结构”设计方案, 通过简单的亲核取代缩聚制备高性能的聚芳醚砜 (PAAES) 电致变色聚合物, 阐明 D-A 结构的存在对材料电致变色性能的重要影响和制备具有优异电致变色性能聚芳醚砜类材料的高度可行性[2]。

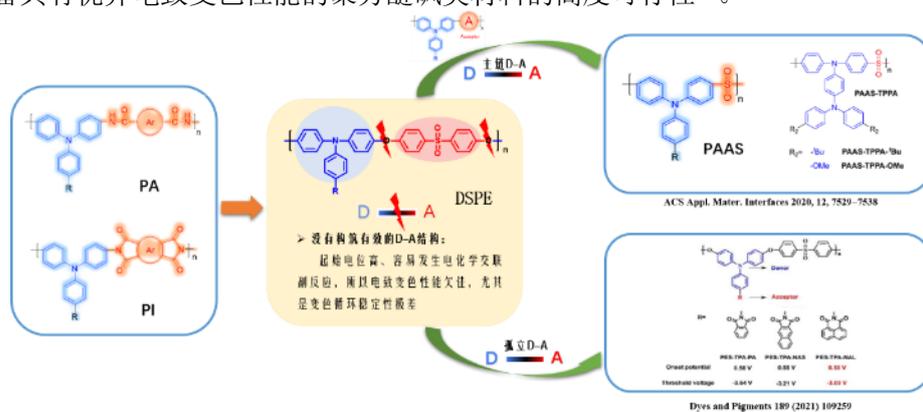


Figure 1. The "main chain D-A structure" and "isolated D-A structure" strategies.

关键词: 电致变色聚合物; 高性能聚合物; 聚芳砜; D-A 结构

参考文献

- [1] Han, Y.; Xing, Z.; Ma, P.; Li, S.; Wang, C.; Jiang, Z.; Chen, Z., Design Rules for Improving the Cycling Stability of High-Performance Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers. *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12* (6), 7529-7538.
- [2] Xing, Z.; Wang, Y.; Han, Y.; Zhai, Y.; Tian, Y.; Qi, S.; Zhu, X.; Jiang, Z.; Chen, Z., The effect of constructing discontinuous side chain D-A structure on high-performance poly (ether sulfone)s optoelectronic materials. *Dyes and Pigments* **2021**, *189*.

动态红外热辐射调控纤维的构筑及性能研究

刘东奇¹, 张雷鹏², 徐高平², 王博², 宋姗姗¹, 任子琛¹, 李垚^{2,+}

¹哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江省哈尔滨市, 150001

²哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江省哈尔滨市, 150001

*Email: ldq416abc@163.com

摘要正文:近年来,随着智能可穿戴电子产品的发展和智能服装概念的兴起,对具有可改变智能多色功能的纤维和服装的需求日益迫切。由于具有许多吸引人的功能和独特的一维结构,多色纤维在日常生活中得到了广泛的应用,包括透气性、透湿性、基于纤维结构的机械拉伸,以及丰富的色彩伪装安全警示和防伪性能^[1-11]。本研究以碳纤维为基底,通过恒电位电化学沉积法,成功制备了碳纤维/PVDF/金多孔纤维膜/聚苯胺器件结构的纤维材料。通过参数调整可以改变电致变色纤维器件在可见光和近红外波段的反射率和吸收率,达到高发射率变化和低太阳吸收比的目的,从而达到高效动态热调节的目的。优化后的电致变色纤维器件具有良好的红外发射率控制能力,在8-14 μm波段红外发射率 ϵ 为0.461,在2.5-25 μm波段红外发射率 ϵ 为0.448。同时,本技术可实现纤维的变色稳定、透气性高、延展性好等特点,在可见、红外伪装、智能变色织物等领域具有良好的应用前景。优异的红外电致变色性能和柔性编织能力为动态红外调控、智能变色织物、热管理、自适应热伪装等相关技术的应用提供了广阔的前景。

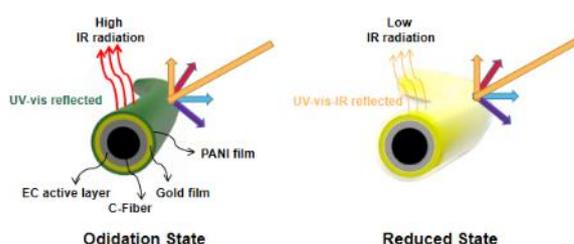


Fig. 1 The schematic for the working principle of the fiber device with UV-vis-IR modulation function.

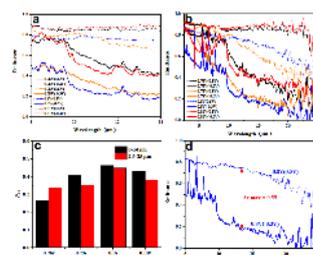


Fig. 2 Spectral emittance curves of PANI films obtained from different polymerization potentials in 8-14 μm and 5-25 μm (a,b), $\Delta\epsilon$ data of PANI films with different $\Delta\epsilon$ data of PANI films with different polymerization potentials (c), $\Delta\epsilon$ data with the optimum polymerization potential (d).

关键词: 动态红外热辐射调控; 纤维; 电致变色; 智能变色织物; 自适应热伪装

参考文献

- [1] Liu, Z. F.; Zhang, Q. H.; Wang, H. Z.; Li, Y. G. Structural Colored Fiber Fabricated by a Facile Colloid Self-Assembly Method in Micro-Space. *Chem. Commun.* 2011, 47, 12801–12803.
- [2] Ding, Y. J.; Invernale, M. A.; Sotzing, G. A. Conductivity Trends of PEDOT-PSS Impregnated Fabric and the Effect of Conductivity on Electrochromic Textile. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 1588–1593.
- [3] Li, Q., Li, K., Fan, H., Hou, C., Li, Y., Zhang, Q., & Wang, H. (2017). Reduced graphene oxide functionalized stretchable and multicolor electrothermal chromatic fibers. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(44), 11448–11453.
- [4] Li, Kerui; Zhang, Qinghong; Wang, Hongzhi; Li, Yaogang (2014). Red, Green, Blue (RGB) Electrochromic Fibers for the New Smart Color Change Fabrics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(15), 13043–13050.
- [5] B. Yoon, S. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1958.
- [6] Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, G. Lopez, A. R. Burns, D. Y. Sasaki, J. Shelmutt, C. J. Brinker, *Nature* 2001, 410, 913.
- [7] X. Chen, S. Kang, M. J. Kim, J. Kim, Y. S. Kim, H. Kim, B. Chi, S.-J. Kim, J. Y. Lee, J. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1422.
- [8] J. Lee, E. J. Jeong, J. Kim, *Chem. Commun.* 2011, 47, 358.
- [9] Bora Yoon; Dae-Young Ham; Oktay Yarimaga; Hyosung An; Chan Woo Lee; Jong-Man Kim (2011). Inkjet Printing of Conjugated Polymer Precursors on Paper Substrates for Colorimetric Sensing and Flexible Electrothermochromic Display. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49(11), 5492–5497.
- [10] A.G. Macdiarmid, J.C. Chiang, W.S. Huang, B.D. Humphrey, T.P. McAndrew, N. Somasiri, Protonic acid doping – a new approach for converting organic polymers to the metallic state, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 189 (1985) 15–19.
- [11] A.G. Macdiarmid, S. Mu, N. Somasiri, W. Wu, Electrochemical characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous electrolyte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 187–190.

基于结构色和介电弹性体的新型电致变色材料

肖明

四川大学高分子科学与工程学院

Email: mingxiao@scu.edu.cn

结构色是通过微纳米结构和光的散射及干涉作用，选择性地反射特定波段的光谱形成的。它们和传统颜料相比，不易褪色，耐溶剂洗涤，而且更容易设计成刺激响应的变色材料。电场刺激具有可程序化、快速、可控性强等优点，但是电场驱动结构色材料变色主要机理是，电场移动溶液中胶体粒子，改变粒子的物理排列而改变颜色。这个过程由于有电流通过，常常伴有氧化还原副反应，从而减低使用寿命。为此，我们提出一种基于介电弹性的全固态的电响应光子材料。介电弹性体是一类在电场作用下能够发生大形变的聚合物材料，具有良好的回复性。我们让胶体粒子在弹性体介质里组装成相关排列后，产生结构色。当电场驱动弹性体变形时候，里面的胶体粒子的间距发生变化，反射光的颜色随着改变。另外，我们使用胶体粒子组装成无序相关排列，所形成的颜色没有光子晶体那样的高角度依赖性。所以即使介电弹性体面外变形时候（如褶皱或屈曲），样品也不会因形成的曲面而产生不均匀的彩虹色。我们预期这类新型电致变色材料将会在彩色显示、变色机器人、军事隐蔽色以及智能玻璃等领域具有重要应用。

磁控溅射制备具有增强电致变色性能的 Sn-NiO 薄膜 和全固态器件

赵英明¹, 张翔^{1,*}, 李梓同¹, 赵九蓬², 李焱^{1*}

¹哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨, 150001

²哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨, 150001

*Email: yaoli@hit.edu.cn

摘要: 本文采用简单的一步磁控溅射工艺制备了具有优异电致变色性的Sn-NiO薄膜。薄膜中Sn元素含量通过调节二氧化锡靶的溅射功率来进行调节。研究表明Sn⁴⁺对NiO薄膜微观结构的修饰细化了晶粒尺寸, 扩大了电化学活性表面, 促进了锂离子的扩散, 从而提高了薄膜的电致变色性能。与纯NiO相比, 在10 W溅射功率下制备的Sn-NiO薄膜获得了大的透过率调制。此外, 利用优化后的Sn-NiO薄膜作为阳极电致变色层制备无机全固态电致变色器件, 该器件显示出优异的电致变色性能。

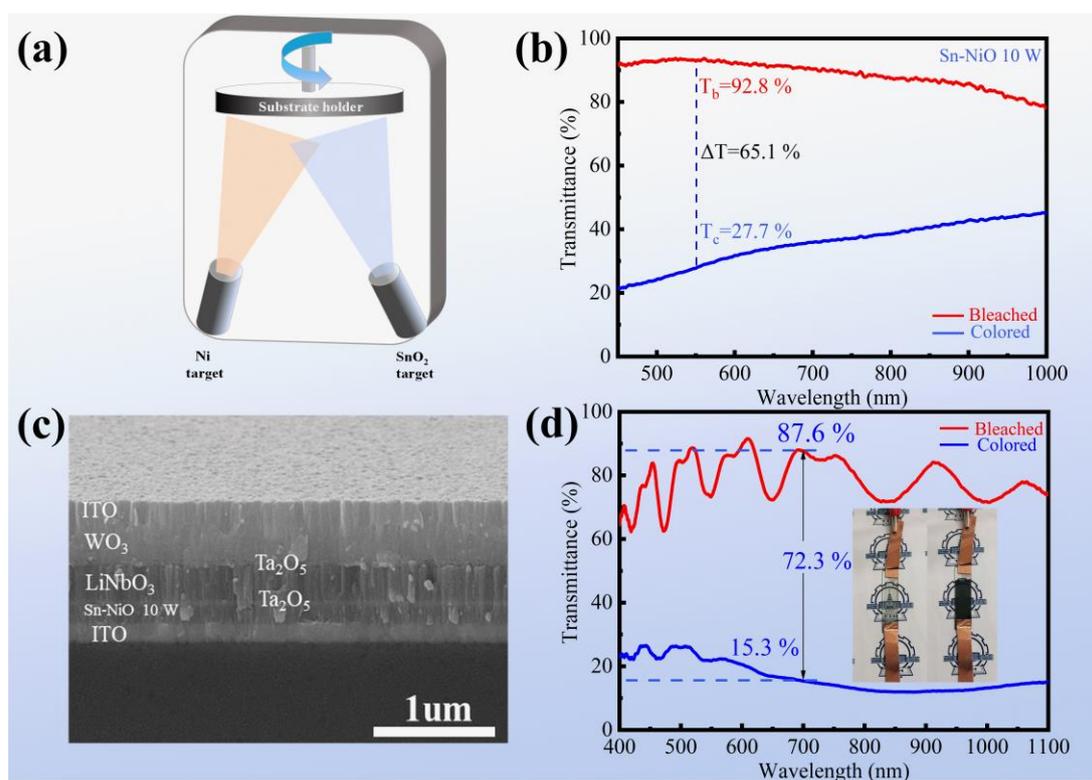


Fig. 1 (a) Sn-NiO薄膜制备示意图; (b) Sn-NiO薄膜的透过率调制 (550 nm); (c) 全固态器件截面SEM图; (d) 全固态器件的透过率调制 (700 nm) 及着褪色照片

关键词: 电致变色; Sn-NiO薄膜; 全固态器件; 磁控溅射

参考文献

[1] Zhao Y, Zhang X, Chen X, et al. Preparation of Sn-NiO films and all-solid-state devices with enhanced electrochromic properties by magnetron sputtering method, *Electrochimica Acta*, 367 (2021) 137457.

基于普鲁士蓝的柔性反射型电致变色器件

李梓同¹, 张翔^{1,*}, 赵九蓬², 李垚^{1,*}

¹哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨, 150001

²哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨, 150001

*Email: yaoli@hit.edu.cn

摘要: 我们基于普鲁士蓝薄膜制备了柔性的反射型电致变色器件。基于减色理论, 通过外加偏置电压, 所展示的电致变色器件表现出从树叶绿色到沙漠黄色的可逆颜色变化。观察到漂白的快速响应时间为0.9秒, 着色为1.3秒, 这比大多数已知报道都要快很多。此外, 该器件在不影响其性能的情况下表现出超过100次循环的高电致变色稳定性。这种柔性的电致变色器件有望在可穿戴电致变色显示器和伪装中获得广泛的潜在应用。

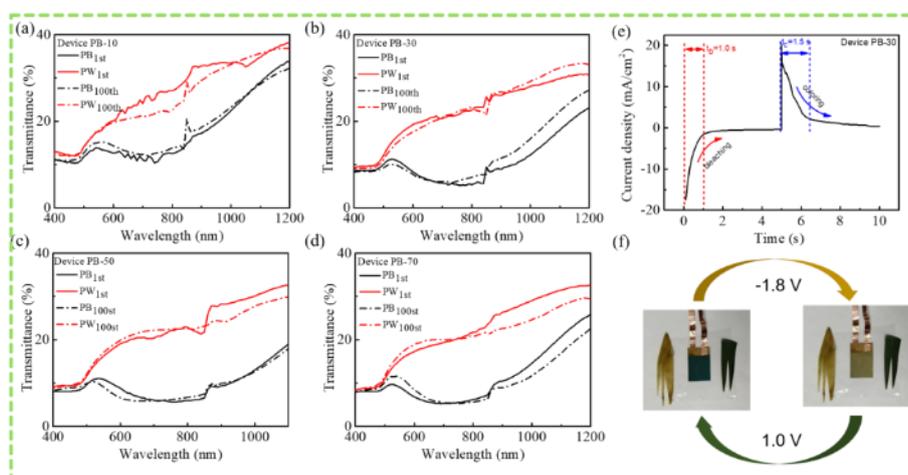


Fig.1 (a)器件PB-10、(b)器件PB-30、(c)器件PB-50、(d)器件PB-70在-1.8 V~1.0 V 电位窗口下100 次循环前后的反射曲线。(e) 器件PB-50在-1.8和1.0 V之间切换的响应时间。(f) 器件PB-50的数码相机照片。

关键词: 普鲁士蓝; 电致变色器件; 柔性; 树叶绿色到沙漠黄色

参考文献

- [1] Li Z, Tang Y, Zhou K, Hao W, et al. Improving electrochromic cycle life of prussian blue by acid addition to the electrolyte. *Materials* (Basel, Switzerland) (2018).
- [2] Li X, Chu J, Cheng Y, et al. Novel Prussian blue@Carbon-dots hybrid thin film: the impact of Carbon-dots on material structure and electrochromic performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2020.

不同氧含量下的NiO对全固态电致变色器件性能的影响

孙文海¹, 张翔², 陈明俊, 李文杰, 李焱^{1*}, 赵九蓬

¹ 哈尔滨工业大学航天学院复合材料与结构研究所, 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号, 150006

*Email: 709851302@qq.com

摘要正文: 全固态电致变色器件结构Glass/ITO/NiO/Ta₂O₅/Li/WO₃/ITO的通过使用锂(Li)金属作为电解质,控制电解质离子的含量,通过电子束和电阻蒸发方法进行制备。在此电致变色器件中,使用了氧化钨(WO₃)和氧化镍(NiO)分别作为电致变色层和互补层,WO₃和NiO之间的氧化钽作为离子导体层。通过石英晶体沉积监测仪测量各层之间的厚度的,研究蒸镀过程中不同氧含量下的NiO对电致变色器件性能的影响。电化学和光谱表征了光学性能,结果表明不同氧含量下的NiO对器件的透射率调制、响应时间和循环稳定性有很大的影响。6sccm下蒸镀制备的NiO的电致变色器件显示出最好的电致变色性能,在680nm波长处透过率调制幅度高达89.269%。在智能窗户领域显示出巨大的应用潜力。

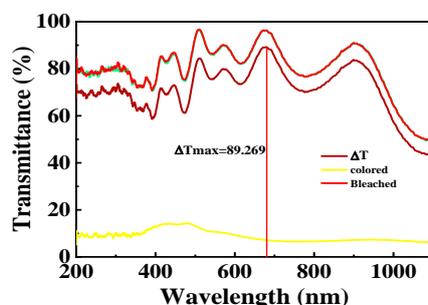


图. 1 6sccm下制备的NiO全固态器件透过率变化

关键词: 透过率变化; NiO; 全固态器件

参考文献

- [1] W. Li, X. Zhang, X. Chen, Y. Zhao, L. Wang, M. Chen, J. Zhao, Y. Li, Y. Zhang, Effect of independently controllable electrolyte ion content on the performance of all-solid-state electrochromic devices. Chem. Eng. J. 2020,398: 125628

A Visible-to-Infrared Broadband all-solid-state Electrochromic Device Based $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{WO}_3$ for Optical and Thermal Management

Yingjun Xiao¹, Xiang Zhang^{2*}, Jiupeng Zhao^{1*}, and Yao Li^{2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China.

²National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China.

E-mail: zhangxhit@hit.edu.cn; jpzhao@hit.edu.cn; yaoli@hit.edu.cn

Abstract

Recently, broadband electrochromic material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is attractive for applications like smart windows and thermal management. In the present work, all-solid-state electrochromic device based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)/ WO_3 has been constructed for optical and thermal management. Upon electrochemically manipulating, the LTO/ WO_3 composite electrochromic layer have a collaborative effect on properties of ECD in visible optical and infrared thermal management. The infrared (IR) emittance and transmittance of the devices compose of different thickness LTO film is studied in detail. LTO/ WO_3 -based all-solid-state electrochromic devices compose with 120 nm thickness exhibits a superior emittance modulation range is about 0.34 in the spectral range 2.5-25 μm . Meanwhile, the ECD show an average transmittance modulation above 60% in the spectrum range of 400-1100 nm. To sum up, the demonstrated capabilities of LTO make electrochromic devices based on LTO/ WO_3 composite electrochromic layer highly promising for the optical and thermal management in visible-infrared regions.

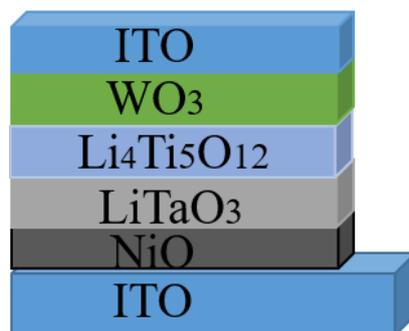


Fig. 1. Structural schematic diagram of ITO/NiO/LiTaO₃/Li₄Ti₅O₁₂/WO₃/ITO

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{WO}_3$, all-solid-state, Visible-to-Infrared, optical and thermal management

参考文献

- [1] X. Zhang, Y. Tian, W. Li, S. Dou, L. Wang, H. Qu, J. Zhao, Y. Li, Preparation and performances of all-solid-state variable infrared emittance devices based on amorphous and crystalline WO_3 electrochromic thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200, (2019)
- [2] 张翔, 李文杰, 王乐滨, 陈曦, 赵九蓬, 李垚. 无机电致变色材料反射特性研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36 (05) : 451-460.

长寿命全固态电致变色器件

李文杰¹, 张翔^{2,*}, 赵九蓬^{1,*}, 李垚²

¹ 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨, 150001

² 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨, 150001

*Email: jpzhao@hit.edu.cn

摘要: 退火温度对电致变色薄膜和器件的光学透过率调制、响应时间和循环稳定性等性能有重要影响。虽然退火温度对单层膜性能的影响已有很多报道, 但对退火温度与电致变色器件之间的关系研究很少。本文采用蒸发法制备了全固态电致变色器件, 结构为玻璃/ITO/NiO/ZrO₂/Li/WO₃/ITO, 并在200-400℃的不同温度下进行了退火。结果表明, 器件的循环稳定性与退火温度密切相关。由于锂离子在WO₃层中的不可逆插入, 低温退火的器件循环稳定性较差。400℃退火的器件在400-1050nm波长下循环50000次后仍具有50.2%的光调制范围。我们分析了退火温度对器件的影响机理, 具有重要的实际应用价值。

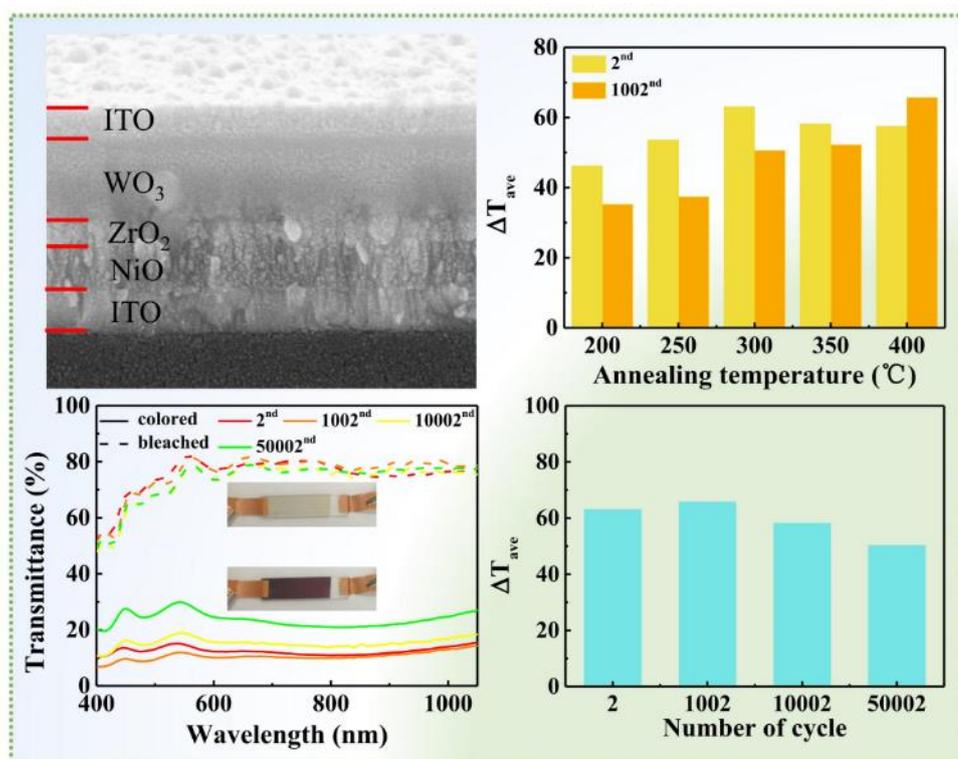


Fig. 1 (a) 截面SEM照片; (b) 不同热处理温度的光调制幅度; (c) 不同循环次数后的透过光谱 (插图为着色和褪色的实物照片); (d) 不同循环次数后的光调制幅度

关键词: 氧化钨; 电致变色器件; 全固态; 退火温度; 蒸发

参考文献

- [1] Li W, Zhang X, Chen X, et al. Long life all-solid-state electrochromic devices by annealing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 224:110992..

动态交联的自修复水凝胶电解质在柔性电致变色器件中的应用

陈启俊, 施雨辰, 盛凯, 郑建明*, 徐春叶*

中国科学技术大学, 安徽合肥, 230026

*Email: chunye@ustc.edu.cn

柔性电致变色器件 (ECDs) 在实际使用中由于反复变形会出现机械损伤^[1,2], 这将对电致变色性能造成不利影响, 因此研发一种适用于 ECD 的自修复凝胶电解质是必要的也是亟需的。为此, 我们设计并合成了一种具有自愈合能力、良好拉伸性和离子导电性的水凝胶电解质。这里以修饰有羟基结构的共聚物作为凝胶的骨架材料, 硼砂的水解产物硼酸盐离子可以与其形成可逆的“硼酸盐-二醇”复合物, 同时高密度的氢键相互作用也会在凝胶中形成。基于这样的动态交联结构, 此水凝胶电解质展现出接近 100% 的自修复效率、超过 10 倍的伸长率。以聚(3,4-(2',2'-二甲基-丙烯二氧基)噻吩) (PProDOT-Me₂) 为电致变色层, 制备了基于该自修复凝胶电解质的柔性电致变色器件。经过 1000 次工作循环, 该器件保持了较好的光学调制能力和机械稳定性。这项研究也为制备用于多种柔性电化学器件 (ECDs、超级电容器和电池) 的自修复凝胶电解质提供了一种新的策略。

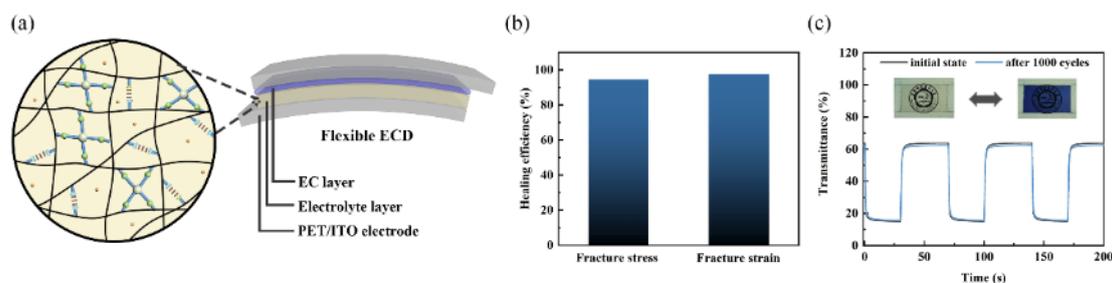


Fig. 1 (a) Schematic illustration for polymer network structure of the hydrogel electrolyte and the flexible ECD. (b) Healing efficiency of the hydrogel in terms of fracture stress and strain. (c) Transmittance response curves of the flexible ECD at initial state and after 1000 cycles.

关键词: 自修复; 动态交联; 水凝胶电解质; 拉伸性; 柔性电致变色器件

参考文献

- [1] W. Wang, S. Guan, M. Li, J. Zheng and C. Xu A novel hybrid quasi-solid polymer electrolyte based on porous PVB and modified PEG for electrochromic application. *Org. Electron.* 2018, 56: 268-275.
- [2] S. Guan, W. Wang, J. Zheng and C. Xu A method to achieve full incorporation of PMMA-based gel electrolyte in fiber-structured PVB for solid-state electrochromic device fabrication. *Electrochim. Acta* 2020, 354: 136702.

基于WO₃/氧化还原对/催化对电极结构的高稳定电致变色器件

王子韬, 沈奎, 谢海懿, 薛彬, 郑建明*, 徐春叶*

中国科学技术大学, 安徽合肥, 230026

*Email: chunye@ustc.edu.cn

三氧化钨 (WO₃) 薄膜因其对可见-近红外波段光线优异的调制能力以及出色的可逆性, 被认为是极具应用前景的阴极电致变色材料。尽管在对WO₃薄膜的研究上已经有超过50年的历史, 但受限于传统对电极材料薄膜与WO₃薄膜间不匹配的电荷存储量, 互补型电致变色器件常表现出循环稳定性不佳, 低驱动电压下着色不深等现象。这不利于WO₃基电致变色器件在建筑物智能窗等领域的开发与应用。与研发高电荷存储量的阳极对电极材料不同的是^[1], 将氧化还原对溶于电解液中并使用合适的催化对电极提高其反应活性是一条更为简便有效的方式^[2], 来解决电致变色器件中对电极与WO₃电极间电荷量不匹配的问题。本研究引入了一种无色透明的氧化还原对——四甲基硫脲及其二硫盐 (TMTU/TMFDS²⁺) 和对其有着优异电催化能力的过渡金属硫化物 (CoS, NiS和MoS₂) 作为催化对电极材料, 来与WO₃电极匹配并制备了一种电致变色材料/氧化还原对/催化对电极结构的电致变色器件。特点如下: 1) 器件分别在-1.2 V和1.0 V的驱动电压下10 s内即可完全着、褪色, 并在648 nm处最大光学透过率差值达到67.8%; 2) 在10万次着、褪色切换后, 器件的透过率调制和切换速率几乎无衰退; 3) 氧化还原对和催化对电极具有丰富的种类, 拓展了电致变色器件中对电极材料的选取范围。

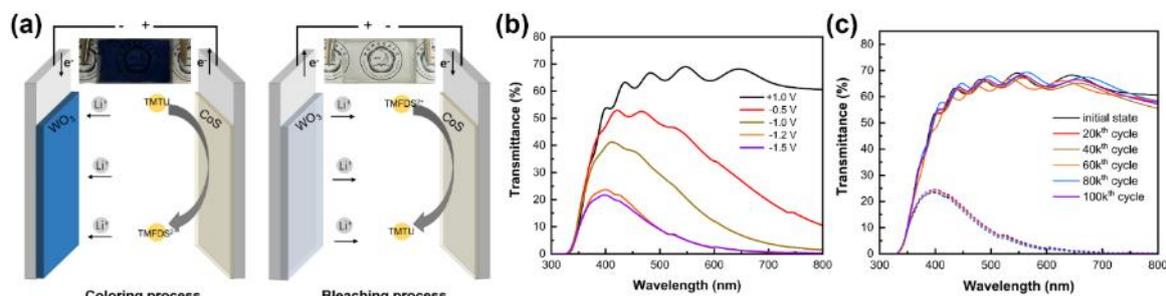


Fig. 1 (a) The working mechanism of the WO₃/redox/catalytic electrode ECD under negative and positive bias. (b) The transmittance spectra of the ECD with CoS catalytic counter electrode at different voltages. (c) The cyclic stability of the ECD with CoS catalytic counter electrode for 100,000 switching cycles.

关键词: 三氧化钨; 氧化还原对; 催化对电极; 循环稳定性; 电致变色器件

参考文献

- [1] Y. Wei, J. Zhou, J. Zheng, and C. Xu Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V₂O₅ film. *Electrochim. Acta* 2015, 166: 277-284.
- [2] K. Sheng, F. Xu, K. Shen, J. Zheng, and C. Xu Electrocatalytic PProDOT-Me₂ counter electrode for a Br⁻/Br₃⁻ redox couple in a WO₃-based electrochromic device. *Electrochem. Commun.* 2020, 111: 106646.

一维二氧化钛电致变色材料的制备与性能研究

夏柳芬¹, 虞雷¹, 熊剑^{1,*}

¹湖北工业大学, 湖北 武汉, 430068

*Email: 1939558174@qq.com

摘要: 自20世纪以来, 能源危机、环境污染等问题已经严重影响了人们的生活。为了减少能源的损耗, 满足当前人们在不同季节和不同时段下对室内室温和采光量的不同需求, 基于电致变色材料可动态调节太阳光强和热辐射量的智能窗 (smart window) 逐步成为了研究的热点^[1-3]。二氧化钛作为一种常见的过渡金属氧化物, 在电致变色、新能源、光催化、医疗卫生和生物传感等领域有着广阔的应用前景。此前, 锐钛矿型、金红石型和板钛矿型TiO₂被证明具有电致变色性能^[4], 其中锐钛矿型TiO₂的电致变色性能最好, 但其光调制能力仍达不到实际应用的需求。相比于锐钛矿型TiO₂, TiO₂-B的晶型结构更加开放, 有利于离子的注入和脱出, 且其一般为一维纳米结构而具有极大的比表面积, 利于电解液的渗透, 从而缩短薄膜中离子的迁移距离^[5]。本文以B型二氧化钛 (TiO₂-B) 为主要研究对象, 探究了晶型和外加电压对TiO₂电致变色性能的影响, 并进一步采用掺杂、复合等手段对其进行改性研究, 主要目的是为了改善TiO₂电致变色材料光调制幅度小、变色效率低、循环寿命短等缺陷。结合水热法和刮刀法和后续热处理制备了TiO₂-B、锐钛矿TiO₂、TiO₂-B和锐钛矿混合相TiO₂纳米管薄膜, 相比于锐钛矿TiO₂以及锐钛矿和TiO₂-B混合相TiO₂薄膜, TiO₂-B纳米管薄膜呈现出更好的电化学活性, TiO₂-B纳米管薄膜本身具有良好的光透过率, 在膜厚2 μm时的光透过率为83%。在633 nm, 外加电压为-0.8 V下, TiO₂-B纳米管薄膜的光调制幅度可达28%, 着色效率为66.9 cm²/C。结合水热法和离子交换法制备了氮元素掺杂的TiO₂-B纳米管薄膜, 与纯TiO₂-B纳米管薄膜相比, 氮元素掺杂的TiO₂-B薄膜的电化学活性更高, 具有更大的光调制幅度、更高的着色效率和更短的响应时间, 在外加电压为-1.6 V下633 nm处复合薄膜的光调制幅度可达76% (纯TiO₂-B薄膜为63%), 着色效率为35.38 cm²/C (纯TiO₂-B薄膜为21.72 cm²/C), 着色时间和漂白时间分别为22.2 s/4 s, 循环100圈后复合薄膜的光调制幅度可维持初始的69%。结合水热法和沉积法制备了氧化石墨烯复合的TiO₂-B纳米管薄膜。复合薄膜在漂白态下于633 nm处的光透过率可达91%。与纯TiO₂-B纳米管薄膜相比, 氧化石墨烯复合的TiO₂-B纳米管薄膜具有更大的光调制幅度、更高的着色效率和良好的循环性能。在-1.6 V下633 nm处的光调制幅度可达77%, 着色效率为38.1 cm²/C, 经过100次循环后, 薄膜的光调制幅度可基本维持不变。本文结果表明, TiO₂-B纳米管具有优良的电致变色性能。氮元素掺杂可改善TiO₂-B薄膜的离子迁移能力和电荷转移能力, 提高薄膜的电致变色性能。氧化石墨烯复合的电致变色薄膜因具备良好的机械性能而展现出优良的循环性能。

关键词: 电致变色; TiO₂-B纳米管; 氮掺杂; 氧化石墨烯; 光学性能

参考文献

- [1] Wang H, Yao CJ, Nie HJ, et al. Recent progress in integrated functional electrochromic energy storage devices. *J. Mater. Chem. C.* 2020; 8:15507-15525.
- [2] Jia HX, Cao X, Jin PS. Advances in inorganic all-solid-state electrochromic materials and devices. *J. Inorg. Mater.* 2020; 35:511-524.
- [3] Wu W, Wang M, Ma JM, et al. Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect. *Adv. Electron. Mater.* 2018; 4:1800185.
- [4] Maiorov V A. Electrochromic glasses with separate regulation of transmission of visible-light and near-infrared radiation (Review)[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2019, 126(4): 412-430.
- [5] Cong S, Tian Y, Li Q, et al. Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(25): 4260-4267.

基于 Mg^{2+} 电解质 WO_3/NiO 体系电致变色性能研究

陈曦, 张翔, 李垚*

哈尔滨工业大学航天学院, 黑龙江哈尔滨, 15000

*Email: 577420016@qq.com

摘要正文: 目前无机电致变色器件中使用最多是基于 H^+ 和 Li^+ 的电解质。但是, 在变色过程中 H^+ 会侵蚀变色薄膜, Li^+ 的制备和使用均存在安全性问题, 这些都制约了无机电致变色材料的应用和发展。针对这一问题, 使用离子半径最接近 Li^+ , 同时地壳中含量较多的元素 Mg 的离子作为电解质离子代替 Li^+ 应用于电致变色领域。通过实验研究, 对 WO_3/NiO 体系基于 Mg^{2+} 电解质的电致变色行为进行了系统的研究, 构建了基于 Mg^{2+} 电解质的阴极变色 WO_3 薄膜和阳极变色 NiO 薄膜的电致变色体系, 实现了 WO_3 薄膜大的光学透过率调制幅度和快的响应速度, NiO 薄膜在波长630 nm处光学透过率调制幅度亦达到5.5%, 表明 Mg^{2+} 电解质代替 Li^+ 电解质用于 WO_3/NiO 薄膜的电致变色器件具有可行性。基于液态、凝胶 Mg^{2+} 电解质构建的 WO_3/NiO 互补型器件, 实现了高调制幅度与快响应电致变色特性, 在整个光谱范围内的光学透过率调制幅度分别达到40%和35%, 着色响应时间响应时间分别为6.4 s和13.9 s, 褪色响应时间分别为5.3 s和1.3 s。原位构筑了全固态 Mg^{2+} 电解质 WO_3/NiO 电致变色器件, 克服了固体电解质与薄膜间的界面结合问题, 实现了工程实用电致变色性能, 波长822 nm处透过率调制幅度为66.4%, 着色和褪色响应时间分别为19.2 s和8.3 s。

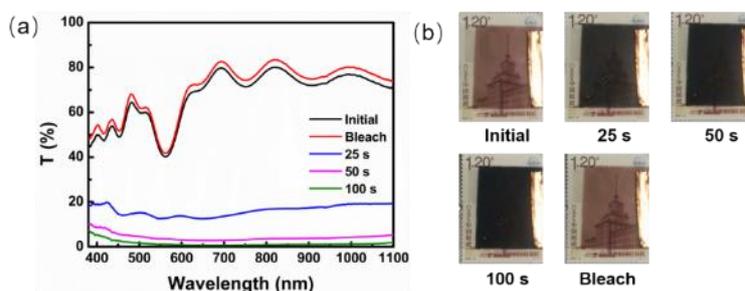


Fig. 1 The electrochromic performances of all solid state electrochromic device

关键词: 电致变色; 氧化钨薄膜; 氧化镍薄膜; 全固态; 真空镀膜

参考文献

- [1] Xi Chen, Wenjie Li, Lebin Wang, Yingming Zhao, Xiang Zhang, Yao Li and Jiupeng Zhao. Annealing effect on the electrochromic properties of amorphous WO_3 films in Mg^{2+} based electrolytes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 275:124745.
- [2] Xi Chen, Wenjie Li, Shuliang Dou, Lebin Wang, Yingming Zhao, Xiang Zhang, Yao Li and Jiupeng Zhao. MgF_2 as abundant and environmentally friendly electrolytes for high performance electrochromic devices[J]. Journal of Materiomics, 2021.
- [3] Xi Chen, Shuliang Dou, Wenjie Li, Dongqi Liu, Yongfu Zhang, Yingming Zhao, Yao Li, Jiupeng Zhao and Xiang Zhang. All solid state electrochromic devices based on the LiF electrolyte[J]. Chemical Communications, 2020, 56:5018-5021.

室温化学溶液法构筑高性能电致变色器件

程威*

厦门大学材料学院，福建省厦门市思明区厦门大学材料学院科学楼，361005

*Email: weicheng@xmu.edu.cn

电致变色玻璃窗在外加电压作用下显示可逆的光学性质变化，从而可动态的调控进入建筑物的光和热量以节省建筑物能耗。目前商用电致变色窗中所用的金属氧化薄膜基本由物理溅射法制备。溅射法是一项非常昂贵且高耗能的薄膜制备技术，因为该方法需要高真空条件以及非常复杂的设备。高昂的制备成本限制了电致变色窗在建筑物中大规模推广应用。我们开发出了一种低成本的基于溶液处理的室温光化学法以制备一系列电致变色金属氧化物薄膜如非晶 WO_3 、 MoO_3 及 Nb_2O_5 和离子存储金属氧化物薄膜如非晶 V_2O_5 、 NiO_x 。^[1-4] 基于非晶 WO_3 和 NiO_x 薄膜以及聚合物电解质成功构筑出了性能优异的固态电致变色器件。光化学法利用紫外光分解由溶液处理法（旋涂或喷涂）沉积在衬底上的金属氯化物薄膜形成目标非晶金属氧化物薄膜，具有低温、设备便宜及操作简单等优点。将紫外光分解法与可规模化的溶液沉积技术如喷涂法相结合便可在大尺寸（面积=100 cm^2 ）导电玻璃衬底上沉积均匀的电致变色金属氧化物薄膜，从而制备出大面积电致变色器件。因此，光化学沉积金属氧化物薄膜的方法有望在工业上被用于制备电致变色玻璃窗，从而为电致变色技术在建筑物中的大规模推广奠定基础。

关键词：光化学法；非晶金属氧化物；电致变色器件

参考文献

- [1] Cheng, W.; He, J.; Dettelbach, K. E.; Johnson, N. J. J.; Sherbo, R. S.; Berlinguette, C. P., Photodeposited Amorphous Oxide Films for Electrochromic Windows. *Chem* 2018, 4 : 821.
- [2] Cheng, W.; Moreno-Gonzalez, M.; Hu, K.; Krzyszkowski, C.; Dvorak, D. J.; Weekes, D. M.; Tam, B.; Berlinguette, C. P., Solution-Deposited Solid-State Electrochromic Windows. *iScience* 2018, 10:80
- [3] Cheng, W., Photodeposition of Electrochromic Metal Oxide Films. *Chem* 2018, 4 : 659
- [4] Berlinguette, C. P.; Cheng, W., US20200165161A1 (专利)

高性能电致变色与结构致色材料的结构与性能调控

张如范*

清华大学化工系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084

Email: zhangrufan@tsinghua.edu.cn

电致变色作为一种主动变色技术近年来越来越受到学术界和产业界的重视,然而现有的电致变色材料依然存在可调控的颜色种类较少,功能单一,循环稳定较差等问题,难以满足实际的应用需求。针对上述问题,我们构建了 $W_{18}O_{40}/TiO_2$ 三维类松针状异质结构,该结构材料可以在透明、蓝色和蓝黑色之间相互切换,具有明显的双波段调控性能(在 633 nm 处能阻挡 81.4% 的可见光,在 1800 nm 处能阻挡 91.3% 的近红外光,并且具有很快的响应速率(褪色和着色时间分别为 0.9 和 1.2 s)和优异的循环稳定性。我们还通过巧妙的纳米结构设计和新型材料的引入,开发了包含 V^{4+} 和 V^{5+} 的双价态 $V_xO_{2x+1}(x>2)$ 过渡金属氧化物,双价态的协同调控使材料实现了多色彩电致变色性能,并通过原位还原实现了 Au 纳米颗粒的均匀修饰,使得材料的导电性、离子/电子传输效率有效提升,从而使得材料的电致变色颜色对比度和响应速度都大大提升,最终实现了灰色、蓝色、绿色、黄色、橘红色五种色彩变化。此外,针对碳纳米管单调的黑色远远无法满足当今多彩世界的审美需求并因而极大地限制了它们在柔性可穿戴设备、智能织物、柔性电子、透明显示等许多领域广泛应用的难题,我们提出了利用结构致色实现碳纳米管彩色化的思路。通过在碳纳米管纤维表面覆盖一层厚度仅为 50~300 纳米的二氧化钛致密涂层,使碳纳米管纤维表面呈现出鲜艳的颜色。所制备的彩色碳纳米管纤维具备超强的耐久性以及显著的阻燃性能。

关键词: 电致变色; 结构致色; 双波段调控; 建筑节能; 碳纳米管

参考文献

- [1] Ya Huang, Rufan Zhang*, et al., *Advanced Optical Materials*, 2022, 10, 2101783.
- [2] Baoshun Wang, Rufan Zhang*, et al., *Nano Letters*, 2022, 22, 3713-3720.
- [3] Ya Huang, Rufan Zhang*, et al., *Advanced Optical Materials*, 2022, 10, 2102399.
- [4] Fengxiang Chen, Rufan Zhang*, et al., *Science Advances*, 8, 26, eabn5882.

Multi-Color and Multi-band Engineering of Organic Electrochromics

Xing Xing^{1,*} Hong Meng²

¹Shenzhen Research Institute of Northwestern Polytechnical University, Shenzhen, 518057 China

²School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen, 518055 China

Email: xingxing@nwpu.edu.cn

Smart windows regulate the indoor solar radiation by adjusting their optical transmissive properties, offering an efficient way toward energy - saving buildings, vehicles, etc. Organic electrochromism is one of the most promising solutions due to its facile control and versatile material structures.

Our recent research focuses on the bottleneck problems for the real application of organic electrochromism, such as: multi-color is difficult to achieve in one electrochromic device; organic electrochromism cannot give zero - transmission through the whole visible range, leading to the windows that can always be looked through and limited for applications in the public sector; very few electrochromic materials could display optical response in UV range *etc.* Our work offers innovative solutions regarding the difficulties in this area, through electrolyte engineering (Fig. 1.)^[1,2] and structural engineering of electrochromic materials^[3-5], respectively. Our work significantly improves the performance of organic electrochromics from different aspects, which is remarkable pavement for further industrial applications of organic electrochromism.

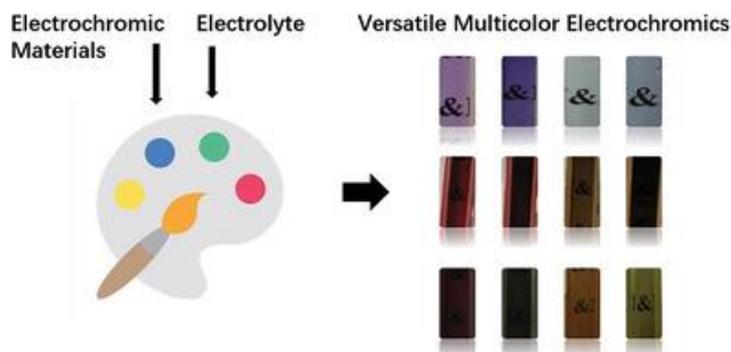


Fig. 1. Multi-color electrochromic devices achieved through a color-palette strategy

Keywords: conjugated polymers, organic electronics, electrochromic device engineering, smart window

References

- [1] Mi Wang, Xing Xing*, Igor F. Perepichka, Yuhao Shi, Deyun Zhou, Peiheng Wu, Hong Meng*, “Electrochromic Smart Windows Can Achieve an Absolute Private State through Thermochromically Engineered Electrolyte” *Advanced Energy Materials*, 2019, 9, 190043.
- [2] Xing Xing*, Mi Wang, Hong Meng, “Color Palette Tactic for Multicolor Electrochromics Enabled by Electrolyte Thermochromic Engineering” *Adv. Optical Mater.* 2022, 2200941.
- [3] Lirong Yu, Xing Xing*, Daiqi Fang, Hong Meng*, “Highly Transparent Conjugated Polymer as the Counter Electrode in Electrochromic Smart Windows” *Adv. Optical Mater.* 2022, 2201423.
- [4] Xing Xing*, Qi Zeng, Mikhail Vagina, Mats Fahlman, Fengling Zhang* “Fast Switching Polymeric Electrochromics with Facile Processed Water Dispersed Nanoparticles” *Nano Energy*, 2018, 47, 123.
- [5] Yanan Zhu, Xing Xing*, Zhenguo Liu, Hong Meng*, “A step towards the application of molecular plasmonic-like excitations of PAH derivatives in organic electrochromics” *Chinese Chemical Letters*, 2023, 107550.

新型电聚合三苯胺聚合物薄膜和具有实时监测储能状态的卓越多功能电致变色储能系统材料

黄麒翟¹, 李维军^{1,*}, 张诚^{1,*}, 马於光^{2,*}

¹浙江工业大学, 杭州, 310014

²华南理工大学, 广州, 510640

*Email: liwj@zjut.edu.cn; czhang@zjut.edu.cn; ygma@scut.edu.cn

超级电容器因其高功率密度和快速充放电率等优点而受到广泛关注。在电极上有氧化还原过程的赝电容器能够克服电双层电容器和电池的容量和传质限制,是具有更高性能的储能系统的有力竞争者。电致变色器件具有与赝电容器相同的工作原理和相似的层状结构,可以相互整合成一个电致变色储能(EES)系统,能够通过外观的颜色变化实时监测储能水平。EES的发展是促进多功能储能系统智能化和可持续运行的有效创新。

本文设计并合成了三种具有星形供体-受体结构的新三苯胺(TPA)基有机单体,通过外围三苯胺基团之间的偶联,通过电化学聚合成功获得了相应的五种具有不同的、丰富的颜色切换的聚合物薄膜。基于这三种聚合物薄膜作为电极,以吡嗪并[2,3-g]喹啉受体为核心的聚合物 pPh-4TPA 实现了快速切换的电致变色性能,在可见光区具有 80.5%的大光学对比度,并具有 $277.21 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 的高着色效率,是 TPA 基电致变色材料中最好的结果之一。同时, pPh-4TPA 还显示出高达 $423 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($475 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的高比电容, $115.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量和无与伦比的速率性能。基于 pPh-4TPA 聚合物薄膜组装的不对称电致变色储能装置表现出 $105.12 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($107 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的最大能量密度和 $45 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($45.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的功率密度,这都是迄今为止报道的纯有机电致变色赝电容器中最高能量和功率密度,同时伴随着充电和放电过程中外观的可逆颜色变化。

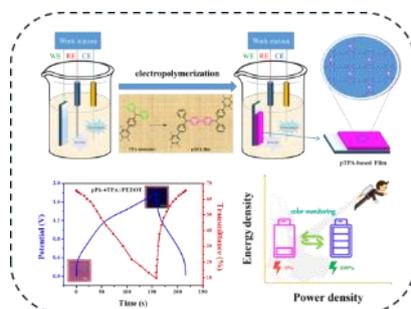


Fig. 1 Electrochromic energy storage system with high energy density and high power density

关键词: 电致变色储能; 星形结构; 高性能

参考文献

- [1] Q. Huang, W. Li, C. Zhang and Y. Ma, New electropolymerized triphenylamine polymer films and excellent multifunctional electrochromic energy storage system materials with real-time monitoring of energy storage status, *Chem. Eng. J.*, 2023, 461, 141974.
- [2] Q. Huang, W. Li, and C. Zhang, New Donor–Acceptor–Donor Conjugated Polymer with Twisted Donor–Acceptor Configuration for High-Capacitance Electrochromic Supercapacitor Application, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 13807–13817.

Scalable Inkjet Printing of Electrochromic Smart Windows for Building Energy Modulation

Jingwei Chen^{1,*} Pooi See Lee²

¹School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266404, China

²School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, 639798, Singapore

Email: chenjingwei@ouc.edu.cn

Stimulated by electric field modulation, electrochromic devices can manipulate light transmission at different wavelengths. Electrochromic smart windows can effectively regulate indoor temperature and economize energy use in heat, ventilation, and air conditioning, achieving energy saving in buildings.^[1] However, issues including high cost, sluggish kinetics, and difficulty in scalable production still persist in commercial electrochromic smart windows. As such, scalable production of WO₃ nanoparticles were realized using sol-gel method. Through adjusting the physiochemical properties of solvents (e.g., surface tension and viscosity), WO₃ nanoparticle-based inkjet printable inks were formulated. After optimizing the inkjet printing parameters, large area, fast response, homogeneous and porous electrochromic electrodes were obtained, eventually leading to construction of large area (900 cm²) electrochromic smart windows with large optical modulation range (60%), fast response (coloration time 43s, bleaching time 70s) and long memory retention (transmittance maintained < 10% for 7 hours).^[2] Through outdoor testbed examination under all-weather conditions, it is verified that this electrochromic smart window can lower indoor temperature under different weather conditions and reduce building heat gain and cooling load. Specifically in a sunny day, 42.3% of building heat gain and 28.9% of cooling load can be saved, emphasizing the application potential of electrochromic smart window in green buildings.

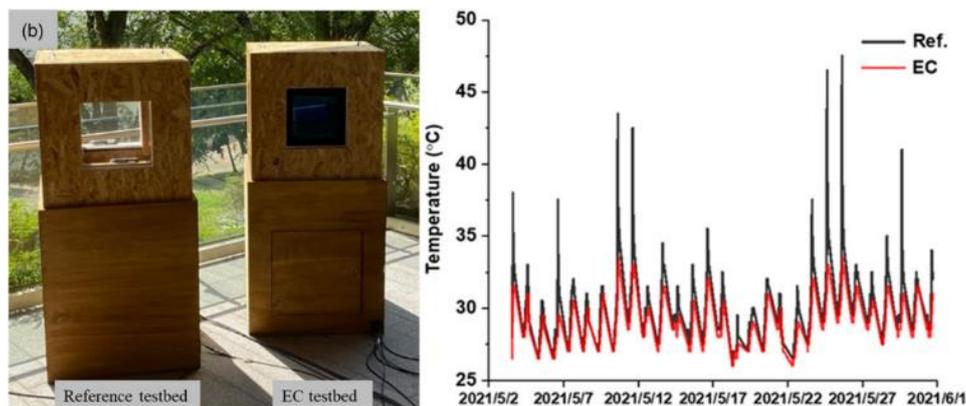


Fig. 1. Temperature monitoring of reference testbed installed with normal IGU and EC testbed installed with electrochromic smart windows.

Keywords: inkjet printing, scalable, temperature monitoring, smart window, green building

References

- [1] Yujie Ke+, **Jingwei Chen**+, Gaojian Lin+, Shancheng Wang, Yang Zhou, Jie Yin, Pooi See Lee, Yi Long, "Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond" *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1902066.
 [2] **Jingwei Chen**, Alvin Wei Ming Tan, Alice Lee-Sie Eh, Pooi See Lee, "Scalable Inkjet Printing of Electrochromic Smart Windows for Building Energy Modulation" *Adv. Energy Sustain. Res.*, 2022, 3, 2100172.

基于复合材料的高稳定性多功能电致变色器件

卢泽霖¹, 苏英杰¹, 王帆¹, 刁训刚², 钟晓岚^{1,*}

¹ 物理学院, 北京航空航天大学, 北京 100191

² 能源与动力工程学院, 北京航空航天大学, 北京 100191

*Email: zhongxl@buaa.edu.cn

摘要正文: 无机电致变色材料由于其优异的安全性和简单的制备方法受到人们的广泛关注。然而, 它的应用受到响应时间慢、颜色变化单调、低着色效率和稳定性差等限制。尽管人们为提高其性能做出了巨大贡献, 但是在上述方面如何全面改进仍然是一个很大的挑战。这里, 我们使用具有特殊裂纹结构的普鲁士蓝 (PB) 作为支撑, 并复合二氧化锰 (MnO_2) 材料以制备新的电致变色纳米复合材料 PB/ MnO_2 。这种新的 PB/ MnO_2 复合电致变色材料可以在两种材料的协同作用下实现不同颜色的叠加。同时, MnO_2 多孔结构和 PB 裂纹结构提供了离子通道, 并且由于 PB 纳米颗粒的存在, 扩大了材料有效接触电解质的面积, 从而缩短反应的响应时间。通常, 具有多孔和裂纹结构的材料在稳定性方面是较差的, 但在这项工作中由于 MnO_2 孔的紧密性弥补了这一缺陷, 甚至使 PB/ MnO_2 材料具有优异的循环稳定性 (1500 次循环后, 占原始表面电容的 99.62%)。此外, 我们使用 PB/ MnO_2 材料作为电极, 制备了多功能电致变色储能器件。结果显示该器件可以提供高达 1.10 V 的开路电压, 并且可以在短时间内实现明显的颜色变化时间 (响应时间为 2.98s/3.62s), 着色效率高达 2019.57 cm^2/C 。这在当前的研究中是非常罕见的。这项工作为设计用于消费电子产品的下一代安全智能混合储能系统提供了新的思路。

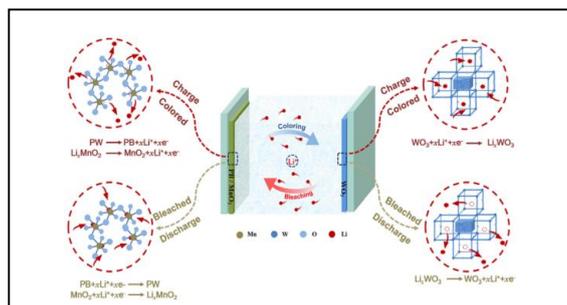


Fig. 1 Schematic diagram of coloring/bleaching principle of device.

关键词: 电致变色; 能量存储; 复合材料; 高稳定性

参考文献

- [1] Y. J. Su, Y. Wang, Z. L. Lu, et al. A dual-function device with high coloring efficiency based on a highly stable electrochromic nanocomposite material. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456.
- [2] M. H. Tian, X. Q. Liu, et al. High performance PANI/ MnO_2 coral-like nanocomposite anode for flexible and robust electrochromic energy storage device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253.
- [3] Y. Wang, X. L. Zhong, X. Q. Liu, et al. A fast self-charging and temperature adaptive electrochromic energy storage device. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10, 3944-3952.
- [4] Z. L. Lu, X. L. Zhong, X. Q. Liu, et al. Energy storage electrochromic devices in the era of intelligent automation. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23, 14126-14145.

基于可调谐电致变色器件的小型化光谱仪

田梦寒¹, 刘保磊¹, 王帆¹, 刁训刚², 钟晓岚^{1,*}

¹ 物理学院, 北京航空航天大学, 北京 100191

² 能源与动力工程学院, 北京航空航天大学, 北京 100191

*Email: zhongxl@buaa.edu.cn

小型化计算光谱仪可以结合器件光谱响应和重建算法获得入射光谱, 小尺寸和低重量的特点使其在便携式应用中具有很大的潜力。我们报告了一种基于电致变色的小型片上光谱仪, 将电致变色器件直接集成在探测器上, 可以计算重建入射光谱。同时电致变色器件具有电可调谐的光谱响应, 在施加不同电压时, 可以提高采样率, 使其具有更高的光谱分辨率。我们认为具有电调谐光谱变化的电致变色器件可以应用于高分辨率计算光谱传感的设计、开发和测量。

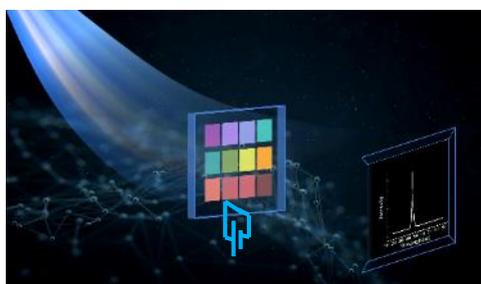


Fig. 1 Schematic diagram of computational spectral

关键词: 电致变色; 计算光谱

参考文献

- [1] M.H. Tian, X.Q. Liu, X.G. Diao, X.L. Zhong, High performance PANI/MnO₂ coral-like nanocomposite anode for flexible and robust electrochromic energy storage device, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253: 112239.
- [2] Y.J. Su, Y. Wang, Z.L. Lu, M.H. Tian, F. Wang, M.Y. Wang, X.G. Diao, X.L. Zhong, A dual-function device with high coloring efficiency based on a highly stable electrochromic nanocomposite material, *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141075.
- [3] Y. Wang, X.L. Zhong, X.Q. Liu, Z.L. Lu, Y.G. Su, M.Y. Wang, X.G. Diao, A fast self-charging and temperature adaptive electrochromic energy storage device, *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10:3944-3952.

大尺寸电致变色智慧节能玻璃的量产化及未来的发展

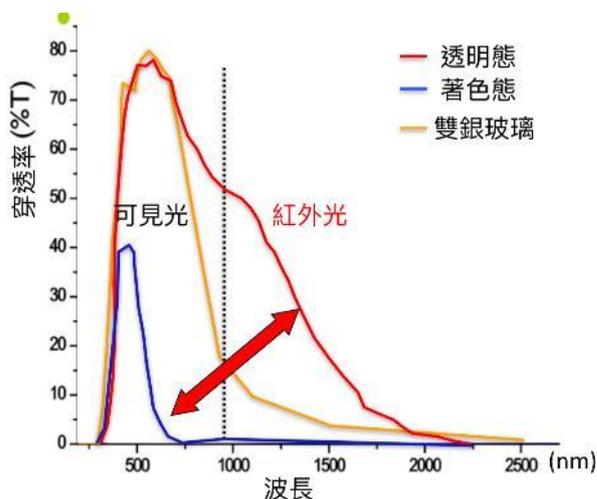
陈福荣^{a,b}, 郑耕哲^b, 邱世鸿^b, 林升辉^b, 吴忠恕^c, 廖家庆^c

- a. 香港城市大学材料科学与工程系,
b. 青岛凯欧斯光电有限公司
c. 台湾盛贸科技公司

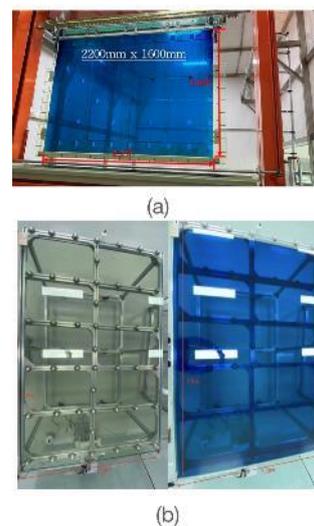
电子变色智能节能窗已经验证是目前可以比拟水泥墙隔热的产品，因为可以用电(3 伏特)来调控让红外光(辐射热)进入室内的比例。其原理是利用同时注入电子和正离子将透明态的氧化钨薄膜转变成为可以将红外光(辐射热)部分或是全排除在户外的蓝色的着色态氧化钨薄膜。反应式如下：



此原理已经在多文献中发表前后八十多年，但是能够达到大面积量产化的公司团队凤毛麟角，最有代表性的是美国两家 SAGE 及 VIEW。这两家的技术路线，基本上采取半导体制程的制造理念，整条设备在高温真空的条件，溅镀变色电极和电解质膜并且合成中空玻璃。在我报告里头，我将介绍在青岛凯欧斯光电公司发展的大面积量产技术。基本上是在常温常压下采取湿式镀膜，并且用固态电解质膜合成大面积(1.2mx1.8m)电子变色节能玻璃。基本上变色的 WO_3 电极的结构是纳米晶粒，非常有利于离子的迁入与迁出，可以提升电致变色的效率，性质以及稳定性。图一展示我们的玻璃对太阳光谱可见光及红外光的透射率。图二是我们大尺寸的电致变色玻璃的图片。对可见光的穿透率范围是 5% (着色态)-63% (透明态)，对辐射热的屏蔽系数 SHGC 值是 0.1 (着色态)-0.47 (透明态)。我们将展示已经安装和即将安装大面积的示范案例。在我的报告中正本清源地，我也会讨论一下一般人都会混淆的其他非节能性的电致变色技术和节能性技术的对比。



图一 太阳光谱对我们电致变色玻璃透射率



图二 大尺寸电致变色玻璃 (a) 2.2mx1.8m

Visualization of Prussian blue-based flexible electrochromic energy storage device

Yilin Ding, Mengying Wang*, Zheyue Mei, Xungang Diao*

Beihang University, Beijing (China)

Email: mercy@buaa.edu.cn, diaoxg@buaa.edu.cn

Flexible multi-color display has become a popular trend in electrochromic energy storage devices. Herein, we present the flexible Li-based electrochromic energy storage devices (EESD) based on Prussian blue. For the EESD based on Prussian white@ MnO₂ (PWM) and WO₃ electrode, the energy level can be quantified by transmittance spectrum and chrominance difference. Meanwhile, it can endure 10000 times cyclic voltammetry cycle without obvious degradation at wide voltage windows (-2 V~+2.5 V). For the EESD based on Prussian blue and MnO₂ electrode, it has a fast response speed of 0.5 s and a high coloring efficiency of 144.2 C/cm². As an energy storage device, the device has excellent magnification capability and volume energy/power density (84.2 mWhcm⁻³/23.3Wcm⁻³). Its energy level can be visualized by color contrast and optical modulation.

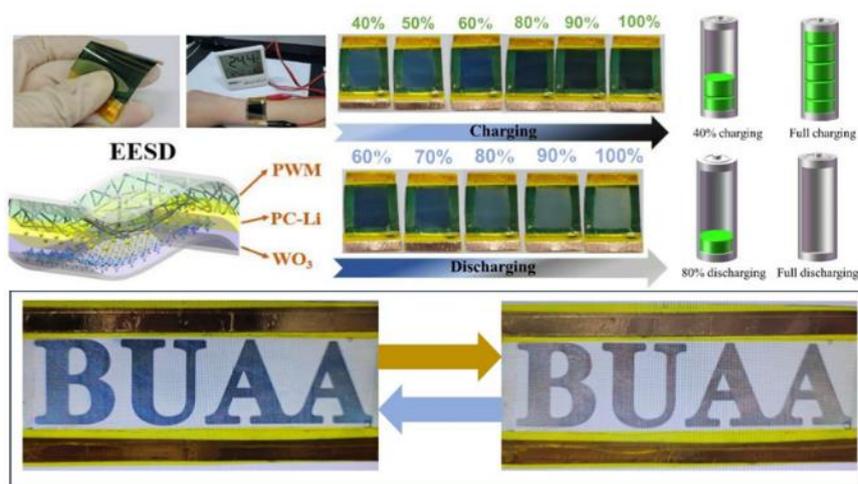


Fig. 1 Prussian blue-based flexible electrochromic energy storage device

References

- [1] Ding Y.L., Wang M.Y., Mei Z.Y., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(43): 48833-48843.
- [2] Ding Y.L., Wang M.Y., Mei Z.Y., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, *Accepted*.

兼具动态热辐射调控与电磁屏蔽柔性器件的设计与构筑

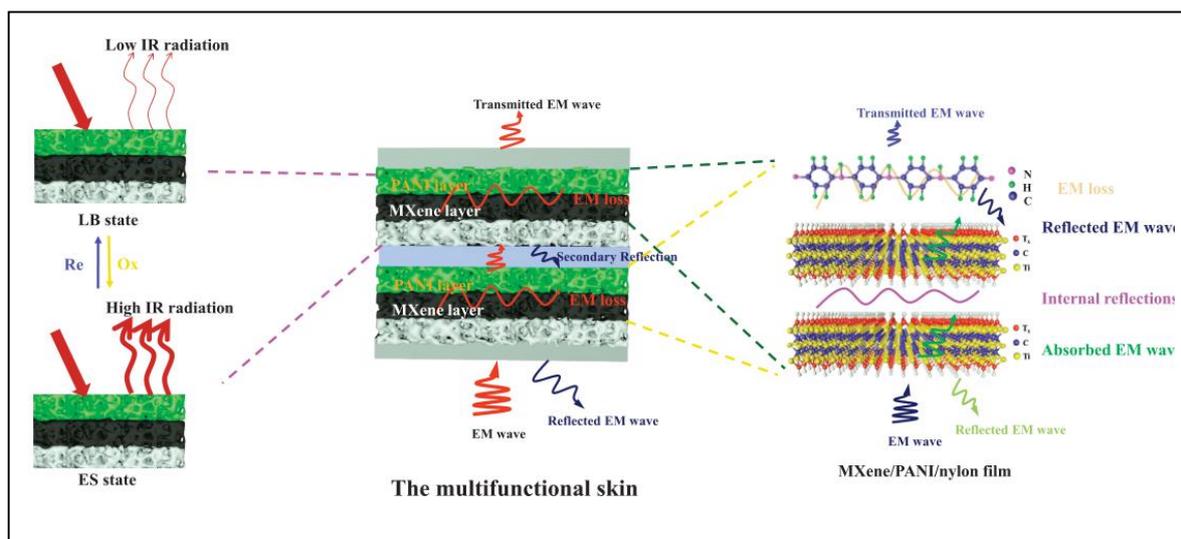
张雷鹏^{1*}, 宋姗姗², 王博¹, 刘东琦², 任子琛², 郝婷婷¹, 赵九蓬², 李焱¹

¹ 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨, 150001

² 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨, 150001

*Email: leipengzhang@hit.edu.cn

摘要正文: 对于高功率电子设备, 其对表面热辐射的动态管理以及电磁波的屏蔽效能具有迫切的需求。本研究采用聚苯胺作为动态热辐射调控的功能层, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为导电电极, 同时利用二者对电磁波屏蔽的协同效应设计构筑双功能柔性器件。聚苯胺在外加电压作用下, 能够实现氧化还原状态的动态切换, 进而实现红外发射率的动态调控, 与此同时, 聚苯胺的电磁损耗和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的超高导电性协同实现较好的电磁屏蔽能力。由于器件独特的结构设计, 其在 $2.5\text{--}25\mu\text{m}$ 波长范围内能够实现 0.32 的发射率调制能力, 在 25°C 的条件下能够实现 119.1 W/m^2 的热辐射能量调制, 同时在 X 波段 ($8.2\text{--}12.4\text{ GHz}$) 的总屏蔽效能为 36.3 dB 。此外, 该多功能器件在可见光区始终保持黑色状态, 实现可见与红外兼容性。



关键词: 热辐射调控; 电磁屏蔽; 双功能器件

参考文献

- [1] Song, S., Xu, G., Wang, B., Liu, D., Ren, Z., Wang, C., Zhao, J., Zhang, L., Li, Y.. A Multifunctional Flexible Electronic Skin for Dynamic Thermal Radiation Regulation and Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(46), 52379-52389.
- [2] Xu, G., Wang, B., Song, S., Ren, Z., Liu, D., Zhang, L., Li, Y. Dual - Dynamic Modulation of Thermal Radiation and Electromagnetic Interference Shielding with the Self - Healing Electrochromic Device. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(7), 2101381.

Design and construction of flexible device with dynamic thermal radiation regulation and electromagnetic interference shielding

Leipeng Zhang^{1*}, Shanshan Song², Bo Wang¹, Dongqi Liu², Zichen Ren², Tingting Hao¹, Jiupeng Zhao², Yao Li¹

¹ Center for Composite Material and Structure, Harbin Institute of technology, Harbin, 150001

² School of Chemistry and Chemistry Engineering, Harbin Institute of technology, Harbin, 150001

A multifunctional electronic device with thermal radiation regulation and electromagnetic interference shielding is urgent for electronic systems because of the thermal radiation emission and electromagnetic wave pollution. Herein, a flexible electronic device was designed and fabricated, where the polyaniline served as the functional layer and $Ti_3C_2T_x$ was employed as the conductive electrode. The transformation of emeraldine salt and leucoemeraldine base of polyaniline makes the skin achieve an infrared emissivity modulation, and the electromagnetic loss of PANI and ultrahigh electrical conductivity of $Ti_3C_2T_x$ make it exhibit EMI shielding ability. Benefiting from the special structural design, the multifunctional device exhibits an excellent infrared emissivity modulation ability ($\Delta\varepsilon$) of 0.32 with emissive power of 119.1 W/m^2 at the wavelength range of $2.5\text{--}25 \mu\text{m}$ and total shielding effectiveness of 36.3 dB over the X-band (8.2–12.4 GHz). Meanwhile, the multifunctional device remains black in the visible spectrum but a changeable thermal radiation in the infrared spectrum.

Growth of porous NiCoO₂ nanowire network for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation

Pengyang Lei,^{1,2} Jinhui Wang,¹ Yuanhao Gao,^{2*} Guofa Cai^{1*}

¹ Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China.

² College of Chemical and Materials Engineering, Xuchang University, Xuchang, Henan, 461000, China.

Reporter: Pengyang Lei (student), *Email: caiguofa@henu.edu.cn

Metal oxide-based electrochromic materials are highly desired owing to their high optical modulation and good environmental stability. However, the monometal oxide is still not competent to satisfy the electrochromic neutral tinting over the broad visible-near-infrared (Vis-NIR) range. Here, we report a bimetallic NiCoO₂ nanowire electrochromic film which can simultaneously achieve a large optical modulation over the wide-band Vis-NIR range (64.2% at 550 nm and 41.8% at 1000 nm) and high gravimetric capacity (33.6 mAh g⁻¹ under 0.25 A g⁻¹). In addition, the NiCoO₂ nanowire film also exhibits transparent-to-brownish grey switching characteristics with fast switching speed (6.8/6.7 s) and good optical memory (24000 s). Moreover, the optimized NiCoO₂ and the MnO₂ films are further assembled into the multifunctional smart window, which can monitor the energy storage status in real-time via the color variation. It is believed that the design strategy for bimetallic oxides can immensely extend the application of electrochromic smart windows with dual-band regulation and neutral tinting.

Keywords: Electrochromism; NiCoO₂; Wide-band optical modulation; Transparent-to-neutral tinting; Smart window

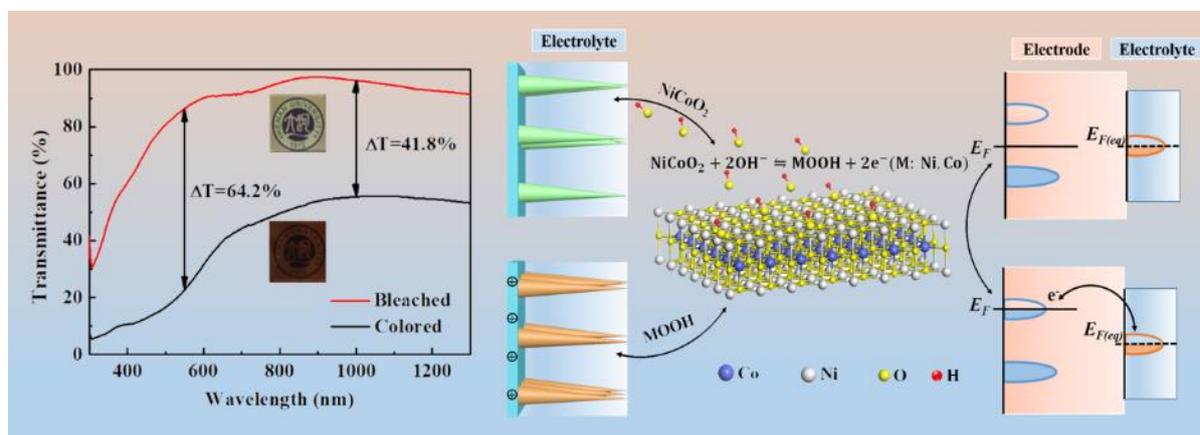


Fig. 1 A uniform porous NiCoO₂ nanowire film was successfully grown on transparent conductive substrate for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation; An abridged general view of the electrochemical reaction process corresponding to the NCO-105 nanowire film and the change of the electronic structure.

[1] P. Y. Lei, J. H. Wang, and G. F. Cai, Growth of porous NiCoO₂ nanowire network for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation. *J. Mater. Chem. C*, 2021, Accepted Manuscript.

电驱动锂化多孔氧化镍薄膜的大面积制备与电致变色性能研究

刘涌, 赵方园, 程子强, 韩高荣

浙江大学 材料科学与工程学院

表面与结构改性无机功能材料教育部工程研究中心

Email: liuyong.mse@zju.edu.cn

氧化镍是智能节能玻璃的关键基础材料之一, 但是普通氧化镍存在电荷容量低、电导率低、光调制幅度低等问题, 难以满足建筑节能需求。本工作基于化学浴方法, 提出了一种简单的电化学锂化工艺方法, 并使用 SEM、HRTEM、XRD、XPS 等技术对比研究了不同锂含量的氧化镍薄膜在结构和电致变色性能方面的关系。结果表明, 电化学锂化工艺使多孔型 NiO 薄膜中的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例从 1.12 增加到 1.46, 薄膜储锂能力、有效离子扩散速率、光调制幅度和着色效率都随之得到了有效的改进。优化后的 NiO 电极储锂能力达到 $6.4\text{mC}/\text{cm}^2$, 550nm 处的光调制幅度为 35.7%, 明显高于未锂化 NiO 电极 ($Q=4.4\text{mC}/\text{cm}^2$, $\Delta T=24.3\%$)。同样以优化后的 NiO 作为阳极、 WO_3 作为阴极的互补型电致变色器件表现出优异的服役性能。该电化学锂化方法不仅能够制备性能优异的 NiO 薄膜, 而且易于实现大面积制备, 具有极大的应用价值。

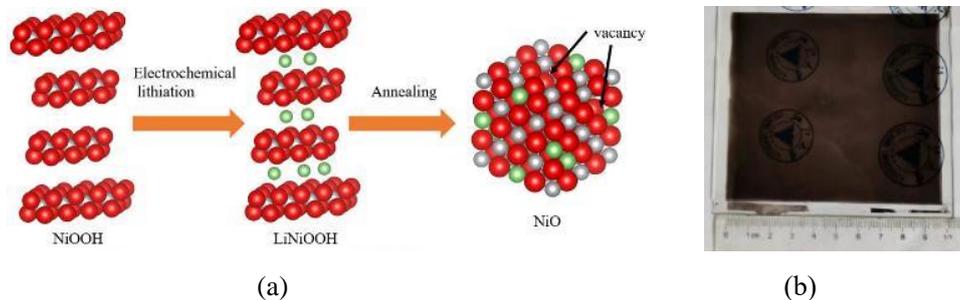


图 1 (a). 电驱动锂化示意图和(b). $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 电化学锂化 NiO 薄膜电极样品

参考文献

1. F. Y. Zhao, Z. Q. Cheng, G. Xu, Y. Liu, G. R. Han, A facile electrochemical lithiation method to prepare porous nickel oxide electrodes with high electrochromic performance, *Electrochimica Acta*, 441: 141863(2023)
2. F. Y. Zhao, H. Y. He, Z. Q. Cheng, Y. K. Tang, G. Li, G. Xu, Y. Liu, G. R. Han, Improving electrochromic performance of porous nickel oxide electrode via Cu doping, *Electrochimica Acta*, 417: 140332(2022)

Wide-temperature electrochromic Zn-ion supercapacitor based on anion-doped-PANI//WO₃ for intelligent energy storage

Chengfu Deng, Lei Liu, Zhibing He, Jinglin Huang,
Tao Wang, Yansong Liu, Yong Yi*, Kai Du*

School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang

Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang

School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan

Abstract

Supercapacitors (SCs), one of the most promising energy storage devices, can better balance the high energy density of batteries and the high power density of capacitors to meet people's energy storage needs. Recently, electrochromic energy storage devices (EESDs), such as electrochromic Zn-ion supercapacitors (EZSCs), incorporating electrochromism and energy storage into a single platform that visually indicates the working status through a real-time color change, attracting considerable attention in energy-saving buildings and intelligent electronics. However, typical EZSCs generally consist of Zn metal electrode and normal liquid electrolytes, resulting in dendrite issues, restricted operating temperatures, and inferior cycle stability. Herein, an all-solid-state dendrite-free EZSC was constructed based on sulfate anion doped polyaniline (PANI-SO₄) positive electrode, monoclinic WO₃ (m-WO₃) negative electrode, and Zn²⁺-based gel electrolyte. Benefiting from the complementary synergistic effect of electrodes and electrolytes, the EZSC avoids heavy Zn metals, addresses the dendrite formation problem, and exhibits remarkable electrochromic and electrochemical performances. The EZSC possesses high energy/power density (97 W h kg⁻¹/976.2 W kg⁻¹), significant optical modulation, high coloration efficiency, along with outstanding cycling stability. Notably, EZSC shows stable and reversible color change (from light yellow to dark blue) under different voltages (0-1.5V). The EZSC operated stably at a wide temperature range (-30~60°C). This work provides a novel strategy to construct next-generation dendrite-free electrochromic Zn-ion energy storage devices (EZESDs) for smart consumer electronics even in harsh environments.

可逆金属电沉积智能窗

段羽^{1,2*}

¹集成光电子学国家重点联合实验室

²吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春, 130012

*Email: duanyu@jlu.edu.cn

摘要正文: 窗户玻璃作为建筑围护结构中对外开口部分, 经由其与外界的热能交换和阳光辐射产生的耗能超过建筑围护结构能源消耗量的 50%。因此, 开发可以减少窗户能源耗散的智能窗 (smart windows) 对于节能减排意义重大。基于可逆金属电沉积的电致变色技术具有高的光学对比度、红外反射强以及简单的制备工艺, 在未来智能窗技术 (Reversible Electrodeposition, RED) 中将发挥重要作用, 但是 RED 实用化目前仍然存在变色速率慢、循环稳定性差、无法低温工作等问题亟待解决。我们使用 NiO 作为对电极制备了一种低着色电压的可逆银电沉积器件。表面面积为 8 cm² 的 RED 器件在 -2.5 V 的电压下, 仅需 14.8 s 即可在 400-700 nm 的波长范围内从透明状态变为透射率小于 0.9% 的不透明状态。对于 4.5 cm² 的面积较小器件, 着色响应时间达到 7.95 s, 漂白时间为 19.2 s, 对比度为 79%, 而且, 1500 次循环后, 对比度仍为初始状态的 80%, 表明该智能玻璃具有较好的循环稳定性。接下来的研究中我们通过改善器件结构和材料组合, 首次尝试了在东北冬季室外环境 (零下 22 摄氏度) 的低温变色测试, 希望该工作对进一步推进 RED 的实用化发挥作用。



Fig. 1 House model of reversible metal electrodeposition smart glass.

关键词: 智能窗; 可逆金属电沉积; 变色速度; 低温工作; 循环稳定性

参考文献

- [1] 段羽, 柳斌, 陈琛, 普热梅斯拉夫·德塔, 陈平, 专利授权号: ZL201811298165.6, 公告日 2020 年 01 月
- [2] 段羽, 王振宇, 专利授权号: ZL202010590396.5, 公告日 2021 年 06 月

Reversible metal electrodeposition smart window

Yu Duan^{1, 2*}

¹ State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics

² School of Electronic Science and engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012

*Email: duanyu@jlu.edu.cn

As the external opening part of the building envelope, the energy consumption of window glass through its heat exchange with the outside world and sunlight radiation exceeds 50% of the energy consumption of the building envelope. Therefore, the development of smart windows which can reduce the energy dissipation of windows is of great significance for energy conservation and emission reduction. The electrochromic technology based on reversible metal electrodeposition has high optical contrast, strong infrared reflection and simple preparation process. It will play an important role in the future smart window technology.

Polyaniline-Based infrared dynamic patterned encoder with multiple thermal radiation characteristics

Zichen Ren¹, Gaoping Xu², Bo Wang², Shanshan Song¹, Tingting Hao², Dongqi Liu¹, Yike Zhang², Jiupeng Zhao^{1,*}, Leipeng Zhang^{2,*}, Yao Li^{2,*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001, PR China

²Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China

ABSTRACT: A high-level infrared dynamic patterned encoder (IR-DPE) possesses prospective applications for energy-harvesting and information, but a simple and reliable method to fabricate remains challenging. Herein, we first report an IR-DPE with multiple thermal radiation characteristics based on polyaniline (PANI). During the process, we experimentally explore the relation between the thickness of V₂O₅ and the emissivity of PANI to obtain up to six emissivity levels and achieve the IR pattern integrated into multiple thermal radiation characteristics. The device shows the multiple thermal radiation characteristics at the oxidized state, realizing pattern visible with the IR camera and the same thermal radiation properties at the reduced state, leading to the pattern concealed in the IR regime. In addition, the highest emissivity tunability of the device is to be tuned from 0.40 to 0.82 ($\Delta\varepsilon=0.42$) at 2.5–25 μm . The results show the enormous potential of IR-DPEs for IR information transfer and thermal management.

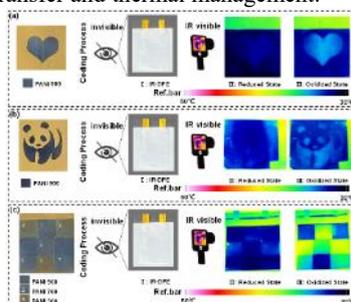


Fig. 1 Visible patterns and coding progress of IR information transfer of IR-DPE. (a) “heart”. (b) “panda”. (c) “checkerboard”.

KEYWORDS: Multiple thermal radiation characteristics; PANI; In-situ polymerization; IR information transfer; Thermal management

REFERENCES

- [1] Chen, X.; Bisoyi, H.K.; Chen, X.F.; Chen, X.M.; Zhang, S.; Tang, Y.Q.; Zhu, G.Q.; Yang, H.; Li, Q. Hierarchical Self-assembly of an Excitation-wavelength-dependent Emissive Fluorophore and Cucurbiturils for Secondary Encryption. *Matter* 2022, 5, 3883-3900.
- [2] Hu, L.D.; Fan, Y.; Liu, L.; Li, X.M.; Zhao, B.Z.; Wang, R.; Wang, P.Y.; El-Toni, A.M.; Zhang, F. Orthogonal Multiplexed Luminescence Encoding with Near-Infrared Rechargeable Upconverting Persistent Luminescence Composites. *Adv. Optical Mater.* 2017, 5, 1700680.
- [3] Chen, R.; Zhang, L.P.; Zhou, Y.L.; Ren, Z.C.; Zhang, Y.Y.; Guo, B.; Xing, X.; Odunmbaku, G.O.; Li, Y.; Sun, K.; In-situ Synthesis of Large-area PANI Films via Sequential Solution Polymerization Technique for Electrochromic Applications. *Giant* 2021, 8, 100072.
- [4] He, Y.; Pan, D.; Chi, H.; Luo, F.Y.; Jiang, Y.; Ge, D.T.; Bai, H. Continuous and Patterned Conducting Polymer Coatings on Diverse Substrates: Rapid Fabrication by Oxidant-Intermediated Surface Polymerization and Application in Flexible Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 5583-5591.
- [5] Wang, J.-G.; Liu, H.Y.; Liu, H.Z.; Hua, W.; Shao, M.H. Interfacial Constructing Flexible V₂O₅@Polypyrrole Core-Shell Nanowire Membrane with Superior Supercapacitive Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 18816-18823.

智能光热调控材料研究

曹逊*, 金平实, 黄爱彬, 邵泽伟

中国科学院上海硅酸盐研究所

高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室

Email: cxun@mail.sic.ac.cn

在“双碳”的国家战略背景推动下,面对建筑节能对太阳能光热的综合调控提出的更高要求,需要满足夏季隔热/冬季保温的双重功能;聚焦无机智能光热调控材料与器件研究,与“双碳”国家战略需求结合,针对主动智能光热综合调控的速度慢、稳定性差等难题,提出利用质子中继式传输新方式,实现 H^+ 在固态电解质中的超快速传递,大幅提升器件变色速度及稳定性。针对自适应光热综合调控的难题,提出多层复合膜系新结构,实现可见光-太阳能调节率的双提升。二氧化钒(VO_2)是典型自适应光热调控的代表材料,光学性能调谐与稳定性是制约其走向应用的基本科学问题和难题。阐明 VO_2 薄膜劣化机制并建立长寿命薄膜制备方案;研制高性能 VO_2 自卷曲多级调控结构;为光热材料走向应用提供理论与技术支撑。

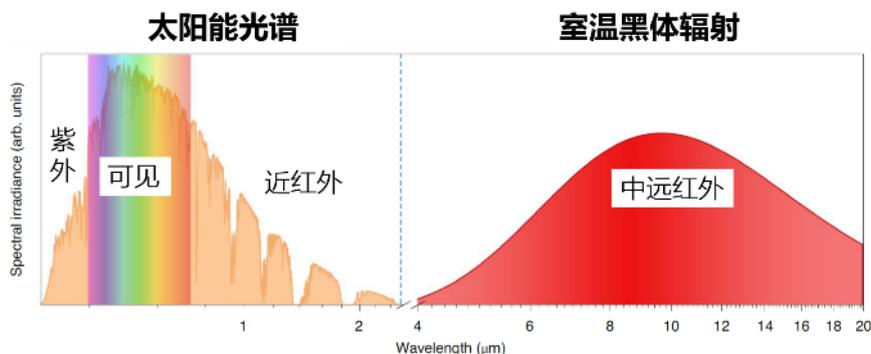


图1 光热综合调控光谱图

参考文献

- [1]. Z. Shao, X. Cao*, All-solid-state proton-based tandem structure achieving ultrafast switching electrochromic windows, *Nature Electronics* 2022, 5, 45-52
- [2]. X. Li, C. Cao, X. Cao*, Y. Mei*, Self-Rolling of vanadium dioxide nanomembranes for enhanced multi-level solar modulation, *Nature Communications*, 2022, 13, 7819.
- [3]. S. Zhao, X. Cao*, Dynamic full-color tunability of high-performance smart windows utilizing absorption-emission effect, *Nano Energy*, 2021, 89, 106297.
- [4]. X. Cao*, T. Chang, H. Luo, Challenges and opportunities towards real application of VO_2 -based smart glazing, *Matter* 2020, 2, 862-881.
- [5]. T. Chang, X. Cao*, Mitigating deterioration of vanadium dioxide thermochromic films by interfacial encapsulation, *Matter* 2019, 1(3), 734-744.

基于超薄高透明离子导体膜的柔性电致变色器件

龚辉, 李昂, 付国兴, 张倩倩*, 汪浩*

北京工业大学材料与制造学部, 北京市, 100124

zhangqianqian@bjut.edu.cn

摘要: 柔性电致变色器件 (ECDs) 在新兴的可穿戴和便携式电子产品、电子纸/广告牌和其他先进显示器应用中具有诱人的应用前景, 因此引起了人们的广泛兴趣^[1]。然而, 缺乏具有高柔性和超薄特性的柔性电致变色器件的合理设计仍然是一个挑战, 限制了其在实际应用中的发展^[2]。本文提出了一种柔性超薄离子导电膜 (ICF), 将聚偏氟乙烯聚合物与电解质结合, 组装成多色电致变色器件。结果, 所获得的 ICF 表现出超过 90% 的极高的可见光范围透射率, 室温下的离子电导率为 0.11 mS cm^{-1} , 大的电化学窗口 (3.55 V) 以及优异的机械柔韧性, 使其成为电致变色应用的优秀候选者。通过利用离子导电膜, 所制备的基于聚苯胺 (PANI) 电极的 ICF 基电致变色器件表现出从黄绿色到绿色和深蓝色的可逆颜色转换, 以及超薄特性、优异的柔韧性和高的机械稳定性, 优于用传统凝胶电解质制备的 ECDs 的行为。通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 全面研究了聚苯胺在电化学过程中的电致变色行为。此外, 该器件还显示出在宽温度范围 (-10-60 °C) 下具有多色性质的有效电致变色。这项工作为组装高性能柔性 ECD 在多色显示器和可穿戴电子产品中的潜在应用提供了一种可行的方法。

参考文献

- [1] Li W, Bai T, Fu G, et al. Progress and challenges in flexible electrochromic devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 240: 111709.
- [2] Jiao X, Wang J, Yuan Z, et al. Smart current collector for high-energy-density and high-contrast electrochromic supercapacitors toward intelligent and wearable power application [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 254-265.

双波段钛酸锂基电致变色材料与器件

白婷, 张雍婷, 张倩倩*, 汪浩*

北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124

zhangqianqian@bjut.edu.cn

摘要: 双波段电致变色智能窗能够动态、独立地控制入射太阳辐射和可见光, 被认为是降低建筑物功耗的智能技术。开发高性能的双波段电致变色材料及调光控热器件, 对推动其在建筑节能和军事伪装等领域的实际应用有着重要意义^[1]。目前的研究主要是将有机材料与无机材料、无机材料之间进行复合, 但是其循环稳定性差, 光学调制幅度小; 并且需要选择匹配的可见光和近红外光的成分, 操作繁琐, 工艺复杂, 不利于推动这些复合材料的实际应用。而单组分电致变色材料, 通过一种材料就可以实现双波段的调控, 光学调制幅度大, 循环稳定性好。因此, 成为现在的研究热点^[2]。在此, 开发了一种新的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电致变色材料以实现双波段光学调制行为, 可以通过精确控制活性材料中的锂含量进一步改善这种行为。它可以通过调节可见光和近红外光的透射率来分别调制光和热。这使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以亮、冷、暗三种截然不同的模式运行, 以满足各种室内需求。不同模式之间的可见光和近红外光区域的光学透射率对比度均达到 60% 以上, 并且可以实现大范围的表观温度调节 (7 °C)。基于双波段电致变色 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原型设备进一步发展成为房屋模型的智能窗户, 在高温环境下表现出良好的光学和热调制行为。这项工作为实现智能节能窗应用的双波段电致变色光学调制提供了一种新的材料体系。

参考文献

- [1] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, et al. Tunable near-Infrared and Visible-Light Transmittance in Nanocrystal-in-Glass Composites [J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 323-6.
- [2] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Properties, Requirements and Possibilities of Smart Windows for Dynamic Daylight and Solar Energy Control in Buildings: A State-of-the-Art Review [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(2): 87-105.

无光引发剂 PVA-SBQ/PVA 水凝胶的研究及其光固化 3D 打印和在柔性传感器件中的应用

朱晓群*, 李超, 聂俊

北京化工大学材料科学与工程学院, 光聚合研究中心, 北京 100029

水凝胶是一种高含水量且具有三维立体网络结构的柔性材料。聚乙烯醇 (PVA) 水凝胶研究广泛, 但凝胶成型主要基于氢键作用或结晶行为, 形状依赖于模板, 缺乏可定制性。本研究使用苯乙烯基吡啶 (盐) (SBQ) 功能化的 PVA, 利用 SBQ 的光二聚特点, 赋予 PVA 可光固化性能。利用聚乙烯醇-苯乙烯基吡啶 (非离子化 PVA-SBQ) 实现无光引发剂的光固化 3D 打印 PVA 基水凝胶; 利用聚乙烯醇-苯乙烯基吡啶盐 (离子化 PVA-SBQ) 的导电性, 制备了可稳定传感的水凝胶器件。

将聚乙烯醇-苯乙烯基吡啶 (PVA-SBQ) 与 PVA 按照不同比例混合, 研究了水凝胶的机械性能随配比及处理工艺的变化规律。最终选择 1: 1 的 PVA-SBQ/PVA 前驱体溶液, 通过调整打印参数, 实现了高精度 3D 打印。与自由基光聚合不同的是, 该体系利用 SBQ 的光二聚反应, 不需要添加光引发剂, 打印的产品中无光引发剂及其残基的残留, 通过体外细胞实验证明该水凝胶细胞毒性低, 生物相容性好, 在生物组织工程领域将具有很好的应用前景。

使用离子化的 PVA-SBQ 与 PVA 的混合溶液, 通过原位光固化制备了水凝胶, 并将其应用于应变传感器。所制备的器件实现了水凝胶电阻随应变的线性响应, 灵敏度 (GF) 为 1.2, 传感性能稳定 (200 次稳定循环), 检测范围宽 (1%、2%、5%、10% 等小拉伸应变, 30%、50%、100% 等大拉伸应变)。此外, 探究了水凝胶传感器在人体传感方面的应用, 实现了人体运动, 如脉搏、手指弯曲等的稳定监测。此外, 将丙三醇引入到体系中, 制备了可耐低温的柔性传感器, 该传感器可在 -30 °C - 30 °C 温度范围内正常使用并具有稳定的传感性能, 在 -30 °C 时仍可监测手指弯曲等人体运动。

关键词: 光二聚; SBQ; PVA 基水凝胶; 3D 打印; 抗冻; 柔性传感器

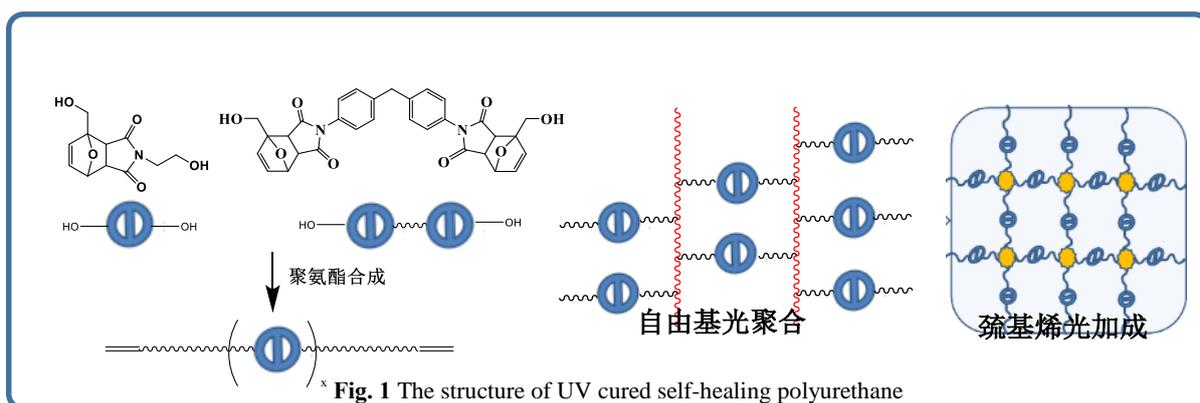
基于Diels-Alder的光固化自修复聚氨酯研究

梁红波^{1,*}, 王郑越, 周建萍, 周旺

¹南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌丰和南大道 696 号, 330063

*Email: liahongbo@163.com

摘要正文: 光固化涂料作为节能环保涂料的典型代表, 具有低能耗、效率高、环保、经济效益高和适应性广的“5E”特性, 应用日益广泛, 作为表面涂层, 难以避免会受到损伤, 然而高度交联的光固化分子网络不溶不融、难以重塑, 也就难以进行修复, 近年来受到自修复材料研究的启发, 光固化自修复涂料的研究成为了一个研究热点。本文首先分析了光固化自修复涂层的研究进展, 重点针对自修复涂料的快速修复和高力学性能难以协调的难题, 将刚性Diels-Alder (DA) 结构引入光固化聚氨酯结构中, 合成系列基于可逆DA结构的光固化聚氨酯丙烯酸酯, 在分析交联光固化网络中DA结构热可逆行为基础上, 对比探讨含DA二元醇结构、大分子二元醇结构等对热可逆行为和自修复性能的影响。对比分析自由基光聚合和巯基-烯光加成聚合对涂层自修复行为的影响, 巯基-烯光加成聚合更好调控DA结构在交联网络中的均匀分布, 提高了DA结构的逆反应对交联网络解聚的影响, 降低修复温度, 提高修复深度和效率, 制备的固化漆膜在90℃下35s 即可完全修复表面划痕, 10分钟即可完全修复26.62μm深的划痕。



关键词: 光固化; 自修复; 聚氨酯

上转换材料辅助近红外光聚合机制及其应用研究

胡鹏, 邹修成, 朱俊哲, 刘仁*

江南大学化学与材料工程学院, 光响应功能分子材料国家联合研究中心,

江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122

Email: liuren@jiangnan.edu.cn

近红外 (NIR) 光诱导聚合 (NIRP) 为大分子合成和材料制造提供了新的视野, 因为 NIR 光源具有高穿透性, 低风险, 无自引发和聚合物降解的特性^[1-3]。相较于有限数量的 NIR 光引发剂, 上转换辅助光聚合 (UCAP) 中掺杂镧系元素的上转换材料 (UCMs) 可以将 NIR 光转换为紫外可见光作为内部辅助光源, 以诱导可用的光引发剂引发聚合, 已应用于活性/受控自由基聚合, 手性大分子合成, 生物医学材料和 3D 打印等领域^[4-6]。但是 UCAP 复杂的光引发过程导致其缺乏评价方法, 因此无法准确选择或快速开发最佳的光引发体系以吸收足够数量的光子进行聚合。

本文引入光引发剂与 UCMs 之间的光谱匹配程度, 并量化引发体系的自由基活性和聚合效率, 建立评价 UCAP 光引发体系的系统性方法。另外, 构筑 UCm 辅助的光聚合过程模型, 该模型描述了 UCAP 引导的 NIR 光化学中的光衰减梯度和剂量依赖性动力学。通过量化 UCMs 和光引发剂之间的光谱匹配程度, 成功选择了可从 UCm 吸收足够光子的可用光引发剂。模型实验计算了光引发体系的引发活性, 并在对引发活性进行排序后比较了其聚合能力。我们发现 Ir-784, ITX, Om-819 和 Om-TPO 都在 UCAP 技术中具有巨大的应用潜力 (图 1)。UCAP 过程的热效应提高了光引发体系的聚合能力, 并进一步提高了材料的机械性能 (图 2)。

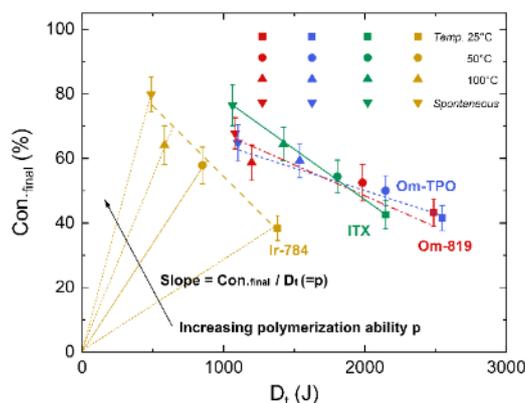


图 1 不同光引发体系在不同温度下光剂量 D_t 对最终转化率函数

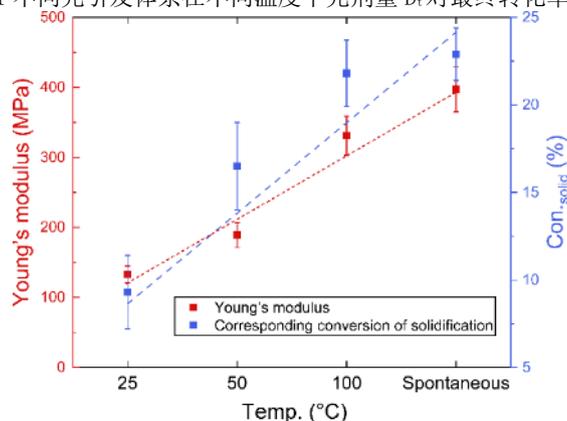


图 2 Ir-784/UCm 光引发体系在不同温度下固化样品的杨氏模量对应转化率曲线

相较于传统的 UV 固化, 聚合方式的改变势必会影响固化材料的宏观力学性能。为了探究 UV 与 NIR 固化材料力学性能的差异, 分别对两种聚合方式制备的样条进行拉伸强度和断裂伸长率进行测试。实验固定光照时间, 通过调整光强使材料分别在 UV 和 NIR 辐照下达到相近转化率 (<

±5%)。如图 3 所示,随着转化率的增加,两种固化方式的材料拉伸强度均逐渐增加,而通过 NIR 固化方式制备的材料,在相近转化率下,拉伸强度均大于 UV 固化材料,但断裂伸长率略小于 UV 固化材料。因此,上转换材料辅助近红外光聚合技术为高性能光固化材料的研究提供了新的路径。

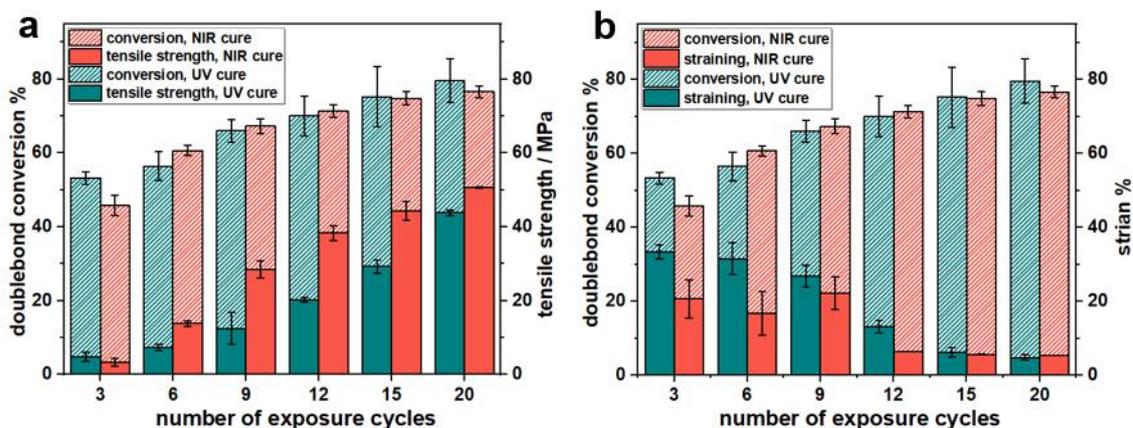


图 3 两种固化方式所制备材料的(a)拉伸强度与(b)断裂伸长率对比

关键词: 近红外光; 上转换材料; 引发体系; 聚合机制

参考文献

- [1] Kocaarslan A., Tabanlı S., Eryurek G., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14507.
- [2] Kütahya C., Schmitz C., Strehmel V., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7898.
- [3] Wu S., Blinco J. P., Barner-Kowollik C. *Chem. A Eur. J.* **2017**, *23*, 8325.
- [4] Pang Y., Fan S., Wang Q., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11440.
- [5] Yang G., Zhu L., Hu J., et al. *Chem. A Eur. J.* **2017**, *23*, 8032.
- [6] Xie Z., Deng X., Liu B., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 30414.

化学发光诱导阳离子光聚合研究

罗逸骢¹, 汪宸², 刘晓暄¹, 李治全^{1,*}

¹广东工业大学材料与能源学院, 广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, 510006

²江南大学化学与材料工程学院, 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号, 214122

*Email:lzq@gdut.edu.cn

具有节能环保、高效快速特点的光聚合技术已广泛应用于涂料、3D打印、光学器件和聚合物合成等领域。目前光聚合反应大多需在外部光源, 如汞灯、LED灯或激光等辐照下完成, 这些光源不仅需要持续的外部能量供给和复杂的仪器设备, 而且光的穿透深度有限, 导致光聚合的应用范围受限。化学发光 (Chemiluminescence, CL) 是一种在化学或生物环境中通过化学反应产生光子的过程。CL具有生物相容性好、光强均匀、可在体系内部灵活选择发光位点等优势, 有效弥补了传统光源在诱导光聚合时存在的不足, 可拓宽光聚合在生物医药领域的应用范围。

目前, 已报道的CL诱导光聚合主要基于自由基聚合机理。阳离子光聚合反应由于具有无氧阻聚、材料毒性和刺激性低、可在无光条件下发生“后固化”等独特性能而广受关注。本研究以长共轭硫鎓盐作为阳离子光引发剂, 在CL辐照下, 硫鎓盐C-S键断裂并释放质子酸诱导乙烯基正丁醚、N-乙烯基吡啶及环氧环己烷发生阳离子光聚合。通过CL诱导双官能度阳离子单体发生交联聚合, 制备了具有聚集诱导发光特性的聚合物材料¹, 丰富了CL光聚合的反应类型, 拓宽了阳离子光聚合的应用范围。

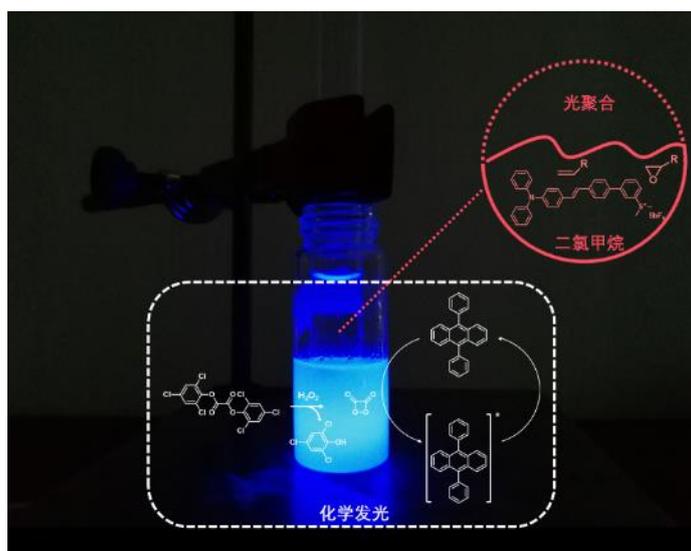


Fig. 1 Chemiluminescence induced cationic photopolymerization

关键词: 化学发光; 光聚合; 阳离子;

参考文献

- [1] C. Wang, X. Meng, Z. Li, M. Li, R. Liu and Y. Yagci, Chemiluminescence induced cationic photopolymerization using sulfonium salt. *ACS Macro. Lett.*, 2020, 9: 471–5.

林木生物质资源的光理化特性研究与高效利用

陈志俊

东北林业大学，材料科学与工程学院，黑龙江省哈尔滨市动力区和兴路26号，150000

摘要：

在国家资源与能源安全愈演愈烈的当下，可再生林木生物质的¹高效利用受到科研与产业界的广泛关注。当前对林木生物质资源的利用研究主要基于其化学反应特性、燃烧特性以及重组与复合特性等。虽然基于上述特性对林木生物质可进行有效的加工处理，但是依旧存在加工效率不够高且过程中污染和能耗较大等问题。在研究中，我们课题组发现林木生物质中的理化结构与光作用时会产生相应的现象与功能。针对这一特点，围绕“林木组分结构-光学性能”调控的关键科学问题，揭示林木组分对光子能量的吸收与响应规律，调控其激发态能量释放途径(发光、热转换以及电子转移)，建立林木资源加工与利用的光化学基础。

关键词： 林木；生物质；光理化特性；高效利用

NIR-Sensitized Cationic Photopolymerization of Oxetanes with High Power NIR LED

Yulian Pang^{1,2}, Hongjun Jiao², Yingquan Zou^{1,*}, Bernd Strehmel³

¹College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, China, 100875

²Hubei Gurun Technology Co., LTD., Jingmen, Hubei Province, China, 448000

³Department of Chemistry, Institute for Coatings and Surface Chemistry, Niederrhein University of Applied Sciences, Krefeld, Germany, 47798

NIR-sensitized cationic photopolymerization focused on a series of oxetanes exhibited remarkable reactivity. The heptamethine cyanine carrying a cyclopentene moiety at the central position named S2639 and an iodonium salt comprising the aluminate $[\text{Al}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{F}_9)_4]$ - named S2617 were employed as initiator system in combination with a high-power NIR-LED emitting at 805 nm with an intensity of 1.2 W/cm^2 . Real-time FTIR showed good reactivity of the distinct oxetanes used in this study. Final conversion and reaction rate of OXT-03 depended on concentration of sensitizer rather than on concentration of iodonium salt. Moreover, hybrid photopolymerization based on free radical and cationic photopolymerization used oxetane monomer comprising $-\text{Si}(\text{OR})_3$ moiety in combination with TMPTA in different ratios. Results showed that in case that the ratio of TMPTA:GR-Si123 was 1:1, free radical polymerization rate of TMPTA was similar compared to the cationic polymerization rate of GR-Si123. Addition of TMPTA resulted in improvement of solubility of the initiator components in the mixture while dissolution in the neat GR-Si123 can be seen more or less as poor. This mixture of monomers comprising either a cationic or radical polymerizable group facilitated formation of interpenetrating polymer networks (IPNs). In addition, epoxide and acrylate ester showed similar acceleration of cationic polymerization of oxetane in both UV and NIR-sensitized photopolymerization. DMA investigations resulted in $\tan\delta$ complementing the respective glass transition T_g . Here, the ratio of TMPTA:GR-Si123 = 1:1 resulted in the lowest T_g .

Key words: NIR-LED, NIR-sensitized cationic photopolymerization, Free radical and cationic hybrid photopolymerization, Oxetanes

推拉电子取代的二苯乙烯基脲酯类光引发剂的制备与性能研究

郭新月¹, 王伟杰², 万德成³, 金明*

同济大学材料科学与工程学院高分子材料系, 上海市曹安公路 4800 号, 201804

*Email: 1910589@tongji.edu.cn

摘要正文: 设计并合成了三种基于二苯乙烯基的新型脲酯作为LED光聚合的光引发剂。在发色团中引入了三种具有不同推拉电子能力的取代基(硫醚、亚砜和砜), 构成了D- π -A (OXE-S)和A- π -A (OXE-SO, OXE-SO₂)型光引发剂的结构以评估它们对自由基光引发能力的相关影响。使用稳态光解、密度泛函理论计算和在线核磁研究了构效关系、电子特性和光解机制。研究发现溶剂的极性影响该系列脲酯的光反应性。对于D- π -A型的OXE-S, 从乙腈到甲苯的光解速率提高了70倍。在LED照射下, 光引发剂的优异吸收和高效光引发特性证明了它们在光固化应用中的巨大潜力。

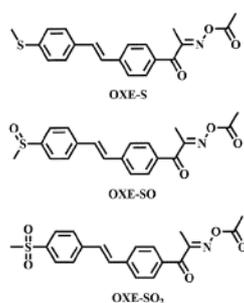


Fig. 1 Molecular structures of PIs

关键词: 脲酯; 光引发剂; 光聚合

Nitrogen Doped Carbon Dots as Visible Light Initiators for 3D Printing

Xing Huang¹, Mengquan Shi^{1,*}, Yuxi Zhang¹, Yunlong Zhang¹, Yuxia Zhao^{1,2,*}

¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 29 Zhongguancun East Road, Haidian District, Beijing, 100190.

² University of Chinese Academy of Sciences, No.19A Yuquan Road, Beijing, 100049.

Email: shimengquan@mail.ipc.ac.cn; yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn

In this study, two nitrogen doped carbon dots (CD-1 and CD-2) were prepared and characterized by AFM, TEM, XPS and FTIR. Both of them have a uniform size around 1-2 nm and abundant amino, carboxyl and hydroxyl groups on their surface, which make their UV-vis absorption spectra extend into the visible light region. Under the irradiation of an LED @405 nm, they can generate active free radicals through oxidizing H₂O and co-initiators by the photogenerated holes to induce the polymerization of acrylate monomers. Notably, CD-2 containing higher nitrogen content (36%), mainly in pyridinic and pyrrolic forms, exhibits significantly enhanced photoinitiation activity compared with CD-1 (17% N, mainly in graphitic form). The photoinitiation efficiency of CD-2 combined with NPG (a commercial co-initiator) is even higher than that of a classic commercial combination (ITX/NPG). In addition, these CDs also present excellent biocompatibility, rendering them with promising application prospects in 3D (bio)printing.

KEYWORDS: Photopolymerization, Visible light initiators, Nitrogen-doped carbon dots, 3D printing, Biocompatibility.

REFERENCES

- [1] S. Y. Lim, W. Shen and Z. Gao. Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44: 362–381.
- [2] B. Kiskan, J. Zhang, X. Wang, A.M.ntonietti and Y.Yagci. Mesoporous Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Visible Light Photoinitiator for Radical Polymerization. *ACS Macro Lett.* 2012, 1: 546–549.
- [3] C. Kutahya, P. Wang, S. Li, S. Liu, J. Li, Z. Chen and B. Strehmel. Carbon Dots as Promising Green Photocatalyst for Free Radical and ATRP-Based Radical Photopolymerization with Blue LEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 3166–3171.

基于氟橡胶构建的高性能光致聚合物型全息记录介质

郭斌^{1, 2} 王铭轩^{1, 2} 张荻琴^{1, 2} 孙敏远¹ 高浩强^{1, 2} 毕勇¹ 赵榆霞^{1, *}

¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

² 中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号甲, 100049

* Email: yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 基于光致聚合物制备的全息光学元件是构建全息光波导系统的重要一环, 其中成膜树脂是光致聚合物的重要组成部分。本文利用羟基作为活性功能基团的氟橡胶与异氰酸酯构建低折射率成膜树脂, 并提高记录单体的迁移能力。添加 16 wt% HT-F197 的全息样片具有最优异的性能, 记录 3600 lines/mm 的全息光栅仅需 4.29 mJ/cm² 的曝光量, 材料感光灵敏度达到 228.10 cm²/J, 衍射效率为 95.76%, 折射率调制为 0.0454, 光漂白后样片在 400-800 nm 的总透光率为 96.21%。这类材料有望应用于高性能全息光学元件及相关 AR 设备的研制。

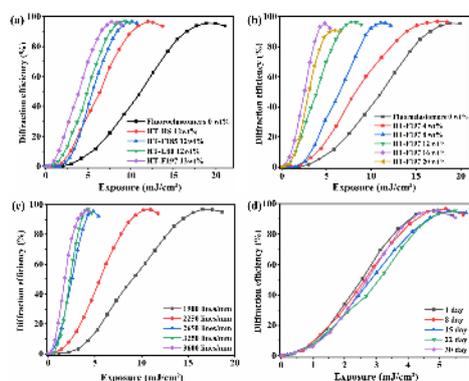


Fig. 1 Holographic exposure characteristics of photopolymer samples containing different fluoroelastomers (a) and different HT-F197 additions (b); holographic exposure characteristics of photopolymer samples containing 16 wt% HT-F197 at different spatial frequencies (c) and after storage for different times (d).

关键词: 光致聚合物; 氟橡胶; 成膜树脂; 体全息光栅

参考文献

- [1] Woo J Y, Kim B K. Transmission holographic polymer - dispersed liquid crystal based on fluorinated polymer matrices[J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(8): 987-994.
- [2] Diqin Zhang, Yu Zhao, Zhen Zhang, Bin Guo, Jianhua Zhu, Yan Ye, Yuxia Zhao. Improving performance of two - stage photopolymers for volume holographic recording by fluorinated epoxy - amine cross - linked matrices [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(20): 52161.

用于制备全息光波导的光致聚合物的研究

郭斌^{1, 2}, 王铭轩^{1, 2}, 张荻琴^{1, 2}, 孙敏远¹, 毕勇¹, 赵榆霞^{1, *}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京 100190;

²中国科学院大学, 北京 100049

*E-mail: yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn

摘要: 增强现实 (AR) 是将虚拟信息叠加到真实场景之上, 能够对真实环境进行增强显示, 是实现人机深度融合的新一代显示技术的重要发展方向。基于全息光波导系统头戴式增强现实显示器 (HMD-AR) 的核心元件是一对耦合光栅, 与传统的光刻方案相比, 通过体全息成型制备光栅的方案具有快速成型、结构紧凑、工艺简单的特点, 具有极大的发展潜力。为提升 HMD-AR 系统的成像能力, 扩大其视场范围, 作为耦入和耦出元件的体全息光栅 (VHG) 须具有高的折射率调制度 (Δn)。光致聚合物是制造高性能透明 VHG 最有潜力的一种记录介质。为了获得具有高 Δn 的 VHG, 在本研究中, 我们设计合成了一系列高折射率的单体, 与低折射率的成膜树脂组合, 制备了厚度为 5-80 μm 的全息记录介质, 采用透射式曝光方案记录了全息光栅。研究了不同单体组合、不同配方和不同厚度对记录介质全息性能的影响, 用其中一种添加了高折射率单体的记录介质在低曝光剂量 (15.41 mJ/cm^2) 下制备得到了具有高分辨率 (3250 lines/mm)、高衍射效率 (95.16%) 和高透光率 (96.62%) 的全息光栅, 其 Δn 值达到 0.046, 具有较大的应用潜力。

关键词: 光致聚合物; 全息光波导; 高折射率单体; 头戴式增强现实显示器 (HMD-AR); 体全息光栅

基于香豆素生色团的光引发剂在光聚合领域的研究进展

樊书珩¹, 庞玉莲^{2,*}, 邹应全^{1,*}

¹北京师范大学化学学院, 北京市海淀区新街口外大街 19 号, 100875

²湖北固润科技股份有限公司, 湖北省荆门市化工循环产业园, 448000

Research progress of coumarin chromophore based photoinitiators in photopolymerization

Shuheng Fan¹, Yulian Pang^{2,*} and Yingquan Zou^{1,*}

¹ College of Chemistry, Beijing Normal University, No.19, Xijiekouwai St. Haidian District, Beijing 100875, People's Republic of China

² Hubei Gurun Technology Co., LTD. Jingmen Chemical Recycling Industrial Park, 448000, Jingmen, Hubei Province, People's Republic of China

Highly sensitive photoinitiators (PIs) under visible light and low light intensity have attracted increasing attention during the past decades. In the search for new structures of PIs, biosourced or bioinspired molecules have been examined as potential candidates for photoinitiation. Among them, coumarins that can be found in various plants were determined as excellent chromophores for these PIs. As an effective fluorescent heterocycle, coumarins have high electron-transfer quantum yields in excited states, making it a versatile chromophore with an electron donor or acceptor. These coumarin chromophore-based structures can be used as efficient PIs in both Norrish type I and type II photoinitiation systems. In this report, an overview of the recent development on coumarin chromophore-based PIs in photopolymerization upon LED is provided.

Keywords: Photoinitiator; Photopolymerization; Coumarin; LED

植物油基光固化材料的研究进展

袁腾, 杨卓鸿*

生物基材料与能源教育部重点实验室, 农业农村部现代农业材料重点实验室, 华南农业大学材料与能源学院,
广东广州, 510642

*Email: yangzhuohong@scau.edu.cn

摘要正文: 全球性化石资源的过度消耗及环境污染问题的日益加剧, 严重制约了石油基合成高分子材料产业的发展。以可再生植物油为原料, 结合紫外光固化技术和光点击反应等绿色高效技术手段, 构建植物油基光固化材料“双绿色”应用体系, 可望有效替代石油基合成高分子材料, 推动植物油在光固化领域的高值化发展。植物油具有易再生、来源广、产量高、价格低等特点, 是我国重要的传统农林经济作物产品, 其分子结构上具有酯基、双键或羟基等活性官能团, 理论上可以直接聚合为树脂或转化为高活性聚合单体。因此植物油脂具备构建高分子材料体系的结构基础, 是大规模取代传统石化类单体和聚合物的理想替代资源。然而植物油中不含有位于分子链端点的高活性官能团, 在工业化应用中存在着双键聚合反应活性低、传统化学改造手段效率不高、难以高值化应用、生产工艺不易控制等科学问题和技术瓶颈。对于性油, 其中的共轭双键聚合反应活性较高, 可以通过紫外光诱导其直接固化为树脂加以利用, 本文介绍了桐油等干性油中双键的紫外光固化反应机理, 并对其应用进行了综述。对于蓖麻油等不干性油, 本文综述了采用光点击反应、环氧化反应、一步酰化法、无溶剂一锅法等绿色高效化学方法将其转化为丙烯酸化合物、环氧化合物、植物油基多元醇、植物油基聚氨酯丙烯酸酯等单体和树脂, 实现其在光固化材料领域中的高值化利用的研究进展。

关键词: 植物油, 光固化材料, 点击化学, 光聚合

参考文献

- [1] Yin Jian, Xiong Yahong, Zhou Xiaohua, Yang Zhuohong, Yuan Teng. An efficient halogen-free reactive flame-retardant active diluent for soy-castor oil-based fire safety UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163, 106683.
- [2] Huang Jinqing, Xiong Yahong, Zhou Xiaohua, Yang Zhuohong, Yuan Teng. A novel polyfunctional polyurethane acrylate prepolymer derived from bio-based polyols for UV-curable coatings applications. *Polymer Testing*, 2022, 106, 107439.
- [3] Li Pengsong, Chu Zhuangzhuang, Chen Yanwu, Yuan Teng, Yang Zhuohong. One-pot and solvent-free synthesis of castor oil-based polyurethane acrylate oligomers for UV-curable coatings applications. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159, 106398.
- [4] Liang Bin, Chen Jieyi, Guo Xiulan, Yang Zhuohong, Yuan Teng. Bio-based organic-inorganic hybrid UV-curable hydrophobic coating prepared from epoxidized vegetable oils. *Industrial Crops & Products*, 2021, 163, 113331.
- [5] Chu Zhuangzhuang, Feng Yechang, Xie Bingqing, Yang Yu, Hu Yang, Zhou Xiaohua, Yuan Teng, Yang Zhuohong. Bio-based polyfunctional reactive diluent derived from tung oil by thiol-ene click reaction for high bio-content UV-LED curable coatings. *Industrial Crops & Products*, 2021, 159, 113117.
- [6] Su Yupei, Zhang Shuting, Zhou Xiaohua, Yang Zhuohong, Yuan Teng. A novel multi-functional bio-based reactive diluent derived from cardanol for high bio-content UV-curable coatings application. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148, 105880. (SCI一区TOP, IF=5.161)
- [7] Su Yupei, Zhang Shuting, Chen Yanwu, Yuan Teng, Yang Zhuohong. One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymer and its application in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148, 105820.
- [8] Feng Yechang, Chu Zhuangzhuang, Man Limin, Hu Yang, Zhang Chaoqun, Yuan Teng, Yang Zhuohong. Fishbone-like polymer from green cationic polymerization of methyl eleostearate as biobased nontoxic PVC plasticizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(23), 18976-18984.
- [9] Man Limin, Hu Yang, Feng Yechang, Yuan Teng, Yang Zhuohong. A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240, 118341.
- [10] Liang Bin, Kuang Shaojie, Huang Jijian, Man Limin, Yang Zhuohong, Yuan Teng. Synthesis and characterization of novel renewable tung oil-based UV-curable active monomers and bio-based copolymers. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 116-124.
- [11] Feng Yechang, Man Limin, Hu Yang, Chen Lu, Xie Bingqing, Zhang Chaoqun, Yuan Teng, Yang Zhuohong. One-pot synthesis of polyurethane-imides with tailored performance from castor and tung oil. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 62-69.
- [12] Liang Bin, Zhao Jiong, Li Gu, Huang Yuekun, Yang Zhuohong, Yuan Teng. Facile synthesis and characterization of novel multi-functional bio-based acrylate prepolymers derived from tung oil and its application in UV-curable coatings. *Industrial Crops & Products*, 2019, 138, 111585.
- [13] Liang Bin, Li Renpu, Zhang Chaoqun, Yang Zhuohong, Yuan Teng. Synthesis and characterization of a novel tri-functional bio-based methacrylate prepolymer from castor oil and its application in UV-curable coatings. *Industrial Crops & Products*, 2019, 135:

- 170-178.
- [14] Man Limin, Hu Yang, Feng Yechang, Zhang Chaoqun, Yuan Teng, Yang Zhuohong. Facile synthesis of a novel bio-based methacrylate monomer derived from tung oil and its application for solvent-free thermosetting coatings. *Industrial Crops & Products*, 2019, 133: 348-356.
 - [15] Huang Jiajian, Yuan Teng, Yang Zhicheng, Man Limin, Hu Yang, Yang Zhuohong. UV/thermal dual curing of tung oil-based polymers induced by cationic photoinitiator. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 126: 8-17.
 - [16] Feng Yechang, Hu Yang, Man Limin, Yuan Teng, Zhang Chaoqun, Yang Zhuohong. Biobased thiol-epoxy shape memory networks from gallic acid and vegetable oils. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 619-628.

迈克尔加成光固化聚酰亚胺材料研究

杨建文, 封俊俊

中山大学材料科学与工程学院, 广州, 510275

关键词: UV 固化; 聚酰亚胺; 低介电常数; 迈克尔加成

聚酰亚胺是一种具有优良性能的聚合物, 通常是由二元酐和二元胺经过缩合反应合成得到的高分子聚合物^[1-4]。因其传统的第二步环化温度通常要达到 350℃ 左右, 这对电子器件耐高温承受能力和能源消耗是巨大挑战, 而紫外光固技术具有低能耗, 快速固化, 环保等一系列优良特性, 使其成为解决聚酰亚胺固化温度高等一些难题的方向^[5-8]。其通过紫外光源提供能量进行固化, 快速固化产品获得薄膜、涂层等, 具有较低的加工温度、高固化速率、低能耗以及低成本等一系列优势。本研究主要通过实验获取迈克尔加成光固化聚酰亚胺前聚体^[9-10]。

本研究采用常规酸酐高效氨化法获得多种 N-H 结构酰亚胺, 再经酰亚胺 N-H 对多元丙烯酸酯的迈克尔加成反应, 高效率获得可光固化的丙烯酸酯化酰亚胺, 光固化产物实为一类聚酯型聚酰亚胺材料。丙烯酸酯结构组合可大幅改善酰亚胺溶解性, 便于涂覆施工。酸酐、双丙烯酸酯结构优化可获得多种性能光固化聚酰亚胺, 含氟酸酐应用可降低树脂固化后介电常数。对合成所得丙烯酸酯化酰亚胺进行了结构表征, 测定了其光固化膜的热性能、吸水性、介电性、力学性能等。

合成设计路线如图 1 所示。

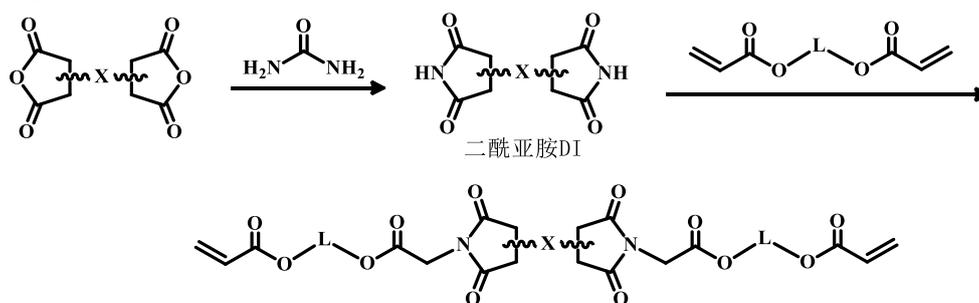
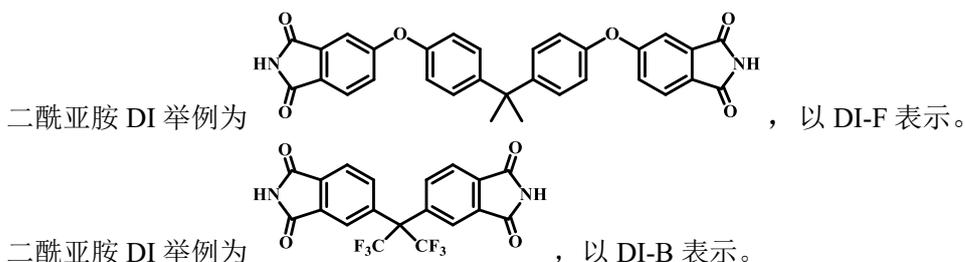


图 1 丙烯酸酯化酰亚胺合成路线



多丙烯酸酯包括 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA)、四甘醇二丙烯酸酯 (TTGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯 (PETTA)

等。

各丙烯酸酯化酰亚胺经光固化成膜后，部分性能测试如下表图所示。

表 1 DI-B 预聚物固化膜的硬度、凝胶率、吸湿性

	DI-B-TGDA	DI-B-NGDA	DI-B-HDDA	DI-B-TMPTA	DI-B-PETTA
硬度	2H	4H	2H	5H	5H
凝胶率	98.1%	96.4%	97.95	97.6%	99.5%
吸湿性	0.69%	0.32%	0.62%	0.12%	0.15%

表 2 DI-F 预聚物固化膜的硬度、凝胶率、吸湿性

	DI-F-TGDA	DI-F-NGDA	DI-F-HDDA	DI-F-TMPTA	DI-F-PETTA
硬度	2H	2H	B	3H	5H
凝胶率	96.5%	95.6%	96.7%	98.9%	98.4%
吸湿性	0.78%	0.50%	0.75%	0.26%	0.24%

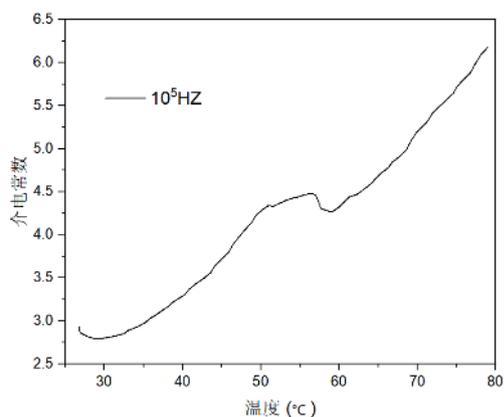


图 2 DI-B-HDDA 固化膜介电常数-温度图

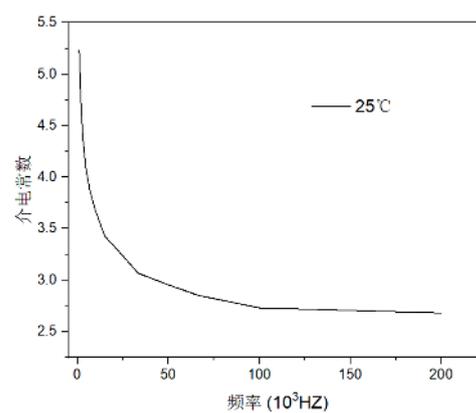


图 3 DI-B-HDDA 固化膜介电常数-频率图

表 3 固化膜的热分解温度

样品	Td10 (°C)	样品	Td10 (°C)
DI-B-TGDA	326.9	DI-F-TGDA	245.4
DI-B-NGDA	339.2	DI-F-NGDA	275.9
DI-B-HDDA	258.2	DI-F-HDDA	200.4
DI-B-TMPTA	384.1	DI-F-TMPTA	319.9
DI-B-PETTA	327.7		

表 4 各固化膜的介电性能和玻璃化转变温度

固化膜	介电常数	介电损耗	玻璃化转变温度 T _g /°C
DI-B-NGDA	2.76	0.018	119.0
DI-B-HDDA	2.86	0.102	68.8
DI-B-PETTA	2.83	0.014	102.2
DI-F-HDDA	2.88	0.042	107.7
DI-F-TMPTA	2.63	0.046	108.5

通过迈克尔加成合成光敏型聚酰亚胺的方法所得出来的固化膜具有较高的热分解温度,以及较低的吸湿性、高的凝胶率,较高的硬度,部分膜具有很好的韧性,同时固化膜在常温的情况下,具有低介电常数,能够很好的满足材料的应用。

参考文献

- [1]韩兵,李铭新,楚存鲁,王建伟.低温固化负性光敏聚酰亚胺的制备与性能[J].工程塑料应用,2022,50(06):31-35.
- [2]郭海泉,杨正华,高连勋.光敏聚酰亚胺光刻胶研究进展[J].应用化学,2021,38(09):1119-1137.
- [3]刘万兴,刘秀峥,杨延斌,王保磊,刘东.对高性能聚酰亚胺材料的研究进展分析[J].天津化工,2022,36(04):19-22.
- [4] Liu Jingcheng, Wang Kuan, Lin Licheng, et al. Synthesis and property of fluorinated polyimides with double bond end groups for UV-cured coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2016(99):103-109.
- [5]Guo Yuxiong, Ji Zhongying, Zhang Yun, et al. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 31(5): 16307-16314.
- [6]佐洪涛. 高透明耐高温聚酰亚胺的分子设计、合成及性能研究[D].东华大学,2022. 2022.000016.

[7]匡敏. 光敏聚酰亚胺的合成与表征[D].苏州大学,2001.

[8]Liu Jingcheng, Wang Kuan, Lin Licheng, et al. Synthesis and property of fluorinated polyimides with double bond end groups for UV-cured coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2016(99):103-109.

[9] 孙自淑. 光敏聚酰亚胺的合成与性能研究[D].安徽理工大学,2006.

[10] 王宽. 光敏性氟化聚酰亚胺的制备及其性能研究[D].江南大学,2017.

Study on Michael Addition photocured polyimide materials

FENG Junjun , YANG Jianwen

Abstract: UV-curable acrylated polyimides were designed and synthesized through ammoniation of polyanhydride and subsequent Michael addition of imide N-H to multi-functional acrylates This kind of resin can be cured by free radical ultraviolet light with photoinitiator. The results of infrared spectroscopy, DSC, TG, dielectric properties and film properties test show that the cured film has good chemical stability, thermal stability, low dielectric properties, tensile properties and low moisture absorption.

Key words: UV curable polyimide low dielectric constant Michael addition

感光成像法制备原位光还原石墨烯量子点的电致发光图型

王菁, 易妹, 辛阳阳, 庞玉莲*, 邹应全*

(北京师范大学 化学学院, 北京 100089)

*E-mail: zouyq@bnu.edu.cn

*E-mail: yulian.pang@gurun-tech.com

摘要: 石墨烯量子点(GQDs)因其优异的物理化学性能, 包括优异的光致发光(PL)性能、低毒性、高生物相容性、良好的电热传导而成为研究热点。这些突出的特性使 GQDs 在光电领域中具有重要的应用前景, 特别是其可以作为电致发光二极管(LEDs)中的发光层。目前 GQDs 的合成路线通常采用自上而下的氧化法, 得到的 GQDs 边缘和表面和表面活性很高, 在后续应用时会产生许多氧化缺陷, 还会产生聚集体和聚集诱导荧光猝灭效应(ACQ), 损害 GQDs 的光电特性。解决好 GQDs 的缺陷问题, 使其光电性能稳定, 才能推进 GQDs 在光电器件中的应用。论文在光固化涂层中利用光引发剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦酰氧(XBPO), 紫外光固化实现了 GOQDs 的原位还原, 得到表面缺陷降低的 rGOQDs; 这样得到的 rGOQDs, 荧光发射蓝移, 发射带宽变窄, 发光色纯提高, 这有利于单色蓝光器件的构建; 论文利用感光成像法得到了 rGOQDs/感光胶复合薄膜图型; 通过在 GOQDs/感光胶中添加氧化石墨烯(GO), 利用感光成像同时实现 GOQDs 和 GO 的原位还原, 提高了膜层的导电性, 成功制备了基于 GO/rGOQDs/感光胶薄膜的电致发光图型。

关键词: 感光成像; 图案化; 石墨烯量子点; 光致发光; 电致发光

Electroluminescence Patterns of in situ Photoreduced Graphene Quantum Dots Prepared by Photographic Imaging

Jing Wang, Mei Yi, Yangyang Xin, Yulian Pang* and Yingquan Zou*

(School of chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100089, China)

Abstract: Graphene Quantum Dots (GQDs) have become a hot research topic due to their excellent physical and chemical properties, including excellent photoluminescence (PL) performance, low toxicity, high biocompatibility, and good electrothermal conduction. These outstanding properties make GQDs have important applications in the optoelectronic field, especially as a luminescent layer for Light-Emitting Diodes (LEDs). Currently, GQDs are usually synthesized by the top-down oxidation method. The edges and surfaces of GQDs obtained have high activity, and many oxidation defects will be generated in the subsequent application, as well as the aggregation and aggregation-induced fluorescence quenching effect (ACQ), which damages the photoelectric properties of GQDs. To solve the defects of GQDs and make its photoelectric performance stable, the application of GQDs in photoelectric devices can be promoted. In this paper, the in-situ reduction of GOQDs was achieved by UV curing technology initiated by the photoinitiator phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (XBPO) was used in UV-curing coatings. After UV curing, in-situ reduction of GOQDs was realized and rGOQDs with reduced surface defects were obtained. And their fluorescence emission blue, emission bandwidth narrowed, and luminous color purity improved, which is conducive to the construction of monochrome blue-emitting devices. We finally realized the patterned luminescence of rGOQDs/photoresist films using photosensitive imaging technology. By adding graphene oxide (GO) to GOQDs/photoresist, photosensitive imaging technology was used to achieve in-situ reduction of GOQDs and GO simultaneously, improving the conductivity of the film layer. Finally, the electroluminescence patterns based on GO/rGOQDs/photoresist composite films was successfully constructed.

Keywords: Photosensitive imaging; Patterning; Graphene quantum dots; Photoluminescence; Electroluminescence

碳基材料表面性质调控及其光催化还原 CO₂ 机制研究

潘云翔

上海交通大学

E-mail: yxpan81@sjtu.edu.cn

光催化CO₂还原反应是节能减排的理想途径。催化剂的CO₂吸附性能是影响光催化CO₂还原反应效率的关键，高效强化CO₂吸附对于提升CO₂转化率和目标产物选择性具有重要意义。但现有催化剂的CO₂吸附性能较差，严重降低CO₂转化效率。此外，现有催化剂普遍需使用Pt等贵金属，这不利于大规模商业化应用。为此，我们通过对石墨烯和碳纳米管进行表面功能化，增加石墨烯和碳纳米管表面COOH基团浓度，在无任何贵金属的情况下，有效强化了CO₂吸附和转化，显著提升了光催化CO₂还原反应中的CO₂转化率和甲醇选择性，甲醇选择性高达93%。石墨烯和碳纳米管表面的COOH基团可以有效增强质子溢流，将CO₂转化成为活性HCO₂^{δ-}物种这一CO₂到甲醇转化过程中的关键中间物种，从而显著提升了光催化CO₂还原反应中的甲醇选择性。研究成果对于构筑非贵金属碳基光催化CO₂还原具有重要科学价值。

参考文献

- [1] Y.-X. Pan*, H. Cong, Y. Men, *et al.*, *ACS Nano* **2015**, *9*, 11258.
- [2] Y.-X. Pan*, Z. Sun, H. Cong, *et al.*, *Nano Res.* **2016**, *9*, 1689.
- [3] Y.-X. Pan, Y. You, S. Xin, Y. Li, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4123.
- [4] F. Zhang, H. Zhuang, J. Song, Y. Men, Y.-X. Pan*, *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *226*, 103.
- [5] Y. Men, Y. You, Y.-X. Pan*, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13071.
- [6] Y. Men, Y. Liu, Q. Wang, Z. Luo, S. Shao, Y. Li, Y.-X. Pan*, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *200*, 167.
- [7] Y.-X. Pan*, H. Zhuang, H. Ma, J. Cheng, J. Song, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *194*, 71.
- [8] L. Zhu, Y. Liu, X. Peng, Y. Li, Y.-L. Men, P. Liu, Y.-X. Pan*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 12892-12900.

缺陷水滑石基纳米光催化材料

张铁锐*

中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: tierui@mail.ipc.ac.cn

发展高效、低成本的光催化材料是光催化技术工业实用化的关键。因组成结构可调、制备简便且不含有贵金属等优点, 水滑石基纳米材料被认为是一种非常有前景的光催化材料。近两年, 我们课题组通过在水滑石表面创造缺陷位和构造界面结构的手段, 分别实现了对反应物 CO_2 、 N_2 等吸附和活化的增强, 以及中间反应物种反应路径的调控, 进而提升了光催化 CO 、 CO_2 和 N_2 加氢反应的催化活性和生成高附加值产物的选择性。^[1-10]

关键词: 光催化; 水滑石; 缺陷; 太阳燃料

参考文献

- [1] T. Zhang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60: 2554
- [2] T. Zhang, et al. *Adv. Energy Mater.* 2020, 10; 2002199
- [3] T. Zhang, et al. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48; 1375
- [4] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2019, 31; 1806482
- [5] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2018, 30; 1800527
- [6] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2018, 30; 1704663
- [7] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2018, 30; 1803127
- [8] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2017, 29; 1703828
- [9] T. Zhang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 27; 7824
- [10] T. Zhang, et al. *Adv. Mater.* 2016, 55; 4215

多功能双层纸上的光热辅助三相光催化

王谱¹, 施润¹, 张铁锐^{1,*}

¹中国科学院理化技术研究所, 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室, 北京, 100190

*Email: tierui@mail.ipc.ac.cn

作为未来环境技术之一, 光催化已经被研究了几十年。尽管在催化剂设计方面做出了巨大努力, 但广泛使用的粉末分散体系和光电极系统仍然受到缓慢的界面传质和化学过程的限制。我们利用商业化的二氧化钛和碳纳米材料开发了一种在气-液-固界面自支撑的双层碳纸, 通过三相界面上的快速氧扩散可以促进活性氧的光生成, 而界面光热效应促进了苯酚高级氧化的自由基反应。在全太阳光谱辐照下, 三相体系的反应速率比双相体系高13倍, 在90分钟内对高浓度苯酚实现了88.4%的矿化率。双层碳纸还表现出超过40次循环稳定性和太阳光驱动的可行性, 具有通过集成三相流反应器实现大规模光催化应用的潜力。

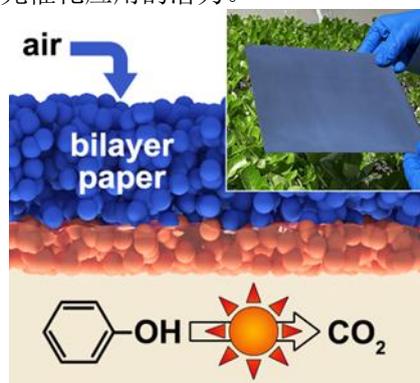


Fig. 1 Photothermal-assisted triphase photocatalysis

关键词: 光热; 光催化; 三相催化; 多功能双层碳纸; 大规模利用

参考文献

- [1] Huang, H., Shi, R., Zhang, X., Zhao, J., Su, C. and Zhang, T. (2021), Photothermal-assisted triphase photocatalysis over a multifunctional bilayer paper. *Angew. Chem. Int. Ed.*. Accepted Author Manuscript. <https://doi.org/10.1002/anie.202110336>.

Photothermal-assisted triphase photocatalysis over a multifunctional bilayer paper

Author (Pu Wang)¹, Second Author (Shi.)¹, Corresponding Author (Zhang)^{1,*}

¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

Photocatalysis as one of the future environment technologies has been investigated for decades. Despite great efforts in catalyst engineering, the widely used powder dispersion and photoelectrode systems are still restricted by sluggish interfacial mass transfer and chemical processes. Here we develop scalable bilayer paper from commercialized TiO₂ and carbon nanomaterials, self-supported at gas-liquid-solid interfaces for photothermal-assisted triphase photocatalysis. The photogeneration of reactive oxygen species can be facilitated through fast oxygen diffusion over triphase interfaces, while interfacial photothermal effect promotes following free radical reaction for advanced oxidation of phenol. Under full spectrum irradiation, the triphase system shows 13 times higher reaction rate than diphasic controlled system, achieving 88.4% mineralization of high concentration phenol within 90 min full spectrum irradiation. The bilayer paper also exhibits high stability over 40 times cycling experiments and sunlight driven feasibility, showing potentials for large scale photocatalytic applications by being further integrated into a triphase flow reactor.

揭示光/电催化合成氨中常见的氨检测雷区

李东¹, 赵运宣¹, 张铁锐^{1,*}

¹中国科学院理化技术研究所,中国科学院光化学转化与功能材料重点实验室, 北京, 100190

*Email: tierui@mail.ipc.ac.cn

大自然中的固氮酶激发了新型光催化和电催化合成氨系统的发展,该系统可用水和氮气作为原料,在常温和常压条件下驱动氮气还原成氨。近年来,越来越多的研究团队致力于开发新型高效的光/电合成氨的催化剂和反应体系,光/电催化合成氨也逐渐成为基础和应用的热门新领域。然而,大多数报道的文章中氨产量依然偏低,反应后的氨浓度普遍低于0.5 ppm(甚至小于0.2 ppm),而0.2 ppm是很多氨检测方法的检测限。因此,这往往导致许多论文中报道的氨的产量可能不十分准确乃至失去参考意义,光/电催化合成氨中低浓度氨的精准定量成为了亟待解决的问题。该工作系统地评估了多种常用的氨定量方法(Indophenol blue method, Nessler's reagent method, Ion chromatography method and ¹H nuclear magnetic resonance method)对低浓度氨定量(<0.2 ppm)的优点和局限性。结果表明,通常条件下,在0.2 ppm以下的氨检测会因检测方法的检测限不同而导致较大的误差。通过调节检测方法的参数,可以实现检测方法的检测限从0.2 ppm降低到0.1 ppm,甚至更低。通过多种氨检测方法的互相矫正,可以克服光/电催化合成氨领域中低浓度氨检测面临的挑战。基于以上研究,该工作旨在指出低浓度氨检测雷区,并总结出了一套严格的氨检测流程图以及其他定位催化体系或催化剂性能的参考标准,以实现光/电催化合成氨中更准确可靠的氨检测,避免光/电催化氨合成中的不合理性能比较。

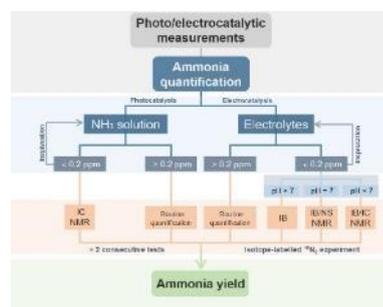


Fig. 1 Flow diagram of suggested protocols to rigorously conduct ammonia quantification (IB=indophenol blue method, NS=Nessler's reagent method, IC=ion chromatography method, and NMR= ¹H nuclear magnetic resonance method).

关键词: 氨; 检测; 光催化; 电催化

参考文献

- [1] Zhao, Y., Wu, F., Miao, Y., Zhou, C., Xu, N., Shi, R., Wu, L.-Z., Tang, J. and Zhang, T. (2021), Revealing Ammonia Quantification Minefield in Photo/Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* <https://doi.org/10.1002/anie.202108769>.
- [2] Zhao, Y. X., Shi, R., Bian, X. A., Zhou, C., Zhao, Y. F., Zhang, S., Wu, F., Waterhouse, G. I. N., Wu, L.-Z., Tung, C.-H., Zhang, T. R., *Adv. Sci.* 2019, 6, 1802109. <https://doi.org/10.1002/advs.201802109>.

Revealing Ammonia Quantification Minefield in Photo/Electrocatalysis

Author (Dong Li)¹, Second Author(Zhao.)¹, Corresponding Author(Zhang)^{1,*}

¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China, Beijing, 100190

Photo/electrocatalytic ammonia synthesis -a low-carbon and sustainable process has recently developed fast while the ammonia yields over state-of-the-art photo/electrocatalysts are still very moderate. Such low concentration of synthesized NH₃ brings about a challenge to the reliable quantification of the product in photo/electrocatalysis. Notably, we found that the quantitative detection of ammonia concentration below 0.2 ppm is error-prone, which is likely the case happening in the majority of photo/electrocatalytic NH₃ synthesis, thus arising concerns about the rationality and accuracy for low-concentration ammonia quantification in these processes. Herein, we discuss the methodology used and analyze the reliability of various detection methods for the detection of trace ammonia in aqueous media. By regulating the parameters of detection methods, the experimental detection limitation can be expanded from 0.2 ppm to 0.1 ppm, even lower. The challenges facing the detection of low concentration of ammonia in photo/electrocatalysis can be overcome by integration with multiple detection methods. According to the data presented, we also propose an effective criterion for precise quantification of ammonia, avoiding the unreasonable comparisons in photo/electrocatalytic ammonia synthesis.

Z型 α -Fe₂O₃/Cu₂O光催化剂的构建及其对伯胺选择性氧化偶联反应的光催化性能研究

李臻^{1,*}, 叶珊¹, 吕树祥¹, 王雁飞¹

¹天津科技大学, 天津市滨海新区开发区第十三大街 29 号, 300457

*Email: lizhen@tust.edu.cn

摘要正文: 亚胺是一类重要的中间体, 能够发生还原、加成、缩合和环加成等一系列的反应^[1]。同时, 此类化合物具有很好的抗菌作用, 其药理学活性和生物学活性使其在医药和生物领域得到广泛的应用。胺与羰基化合物共沸缩合、硝基化合物加氢偶联等传统的亚胺合成方法存在很多缺陷: 原子经济性低、操作条件复杂、使用毒性较大的反应物料。尽管伯胺氧化偶联反应合成亚胺的方法具有原子经济性高的特点, 但是通常需要使用的催化剂为贵金属或难以分离且具有高毒性的过渡金属配合物。太阳光是一种无限的清洁的可持续能源, 光催化反应已经越来越被重视, 特别是光催化有机合成展现出了广阔的应用前景^[2]。光催化提供了一种绿色清洁的伯胺氧化偶联合成亚胺的方法。设计和构建高效、廉价、低毒的光催化剂具有重要的学术价值和应用前景。Z型半导体光催化剂是一种理想的光催化剂模型^[3]。Z型光催化剂已被用于水裂解、CO₂还原、有机物降解^[4]。本研究设计制备了一种 α -Fe₂O₃/Cu₂O的Z型光催化剂, 此光催化剂对伯胺氧化偶联反应来说具有良好的催化活性, 收率和选择性可达到69.3%和89.7%。其良好的光催化性能源于独特的Z型结构, 在可见光的照射下, 光生电荷有效分离, 与传统II型半导体异质结不同, 还原性较高的光生电子和氧化性较高的光生空穴, 分别保留在Cu₂O导带和 α -Fe₂O₃的价带, 有利于中间活性物质的生成, 进而提高了光催化剂的性能。

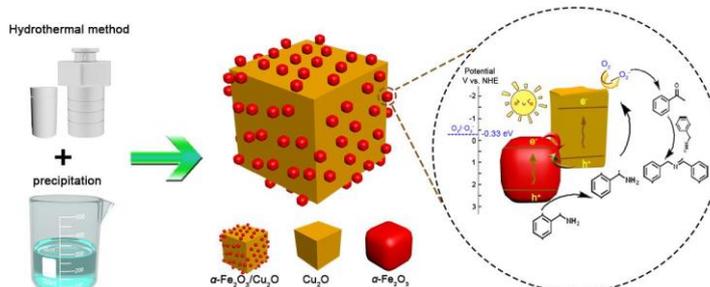


Fig. 1 The preparation of α -Fe₂O₃/Cu₂O composite catalyst and the postulated mechanism for the photocatalysis

关键词: Z型; 光催化剂; 亚胺; 氧化铁; 氧化亚铜

参考文献

- [1] B. Chen, L.Y. Wang, S. Gao Recent advances in aerobic oxidation of alcohols and amines to imines. *ACS Catal.* 2015, 5: 5851-5876.
- [2] X. Lang, X. Chen, J. Zhao Heterogeneous visible-light photocatalysis for selective organic transformations. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43: 473-486.
- [3] Q.L. Xu, L.Y. Zhang, J.G. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, M. Jaroniec Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Mater. Today* 2018, 21: 1042-1063.
- [4] J.Y. Guo, Z.Y. Zhang, T. Guan, L.W. Mao, Q. Ban, K. Zhao, T.P. Loh Photoredox-catalyzed stereoselective alkylation of enamides with N-hydroxyphthalimide esters via decarboxylative cross-coupling reactions. *Chem. Sci.* 2019, 10: 8792-8798.

直接Z型MIL-88B(Fe)/BiOBr异质结可见光吸附催化协同光芬顿 高效降解环丙沙星：影响因素、机制洞察、降解途径 与毒性分析

刘亭亭¹, 王志华^{1,*}

¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京, 100029

*Email: zhwang@mail.buct.edu.cn

摘要正文: 在这项研究中, 通过水热法分别制备出圆片状的 BiOBr 和纺锤体型 MIL-88B(Fe), 并通过简单的机械球磨法制备出了系列直接 Z 型 MIL-88B(Fe)/BiOBr 异质结 (表示为 MB-x), 并得到了各种表征技术的肯定。所有制备的 MB-x 复合材料暴露于可见光下的光芬顿激发 H₂O₂ 降解环丙沙星 (CIP)。MB-x 异质结都表现出比纯 MIL-88B(Fe) 和 BiOBr 更为优异的光催化性能和结构稳定性 (5 轮吸附-光催化实验), 可以有效提高电子-空穴对迁移速率。特别地, MIL-88B(Fe) 含量为 25 wt% (MB-13 (0.20 g/L)) 借助光芬顿工艺表现出最佳的性能, 在可见光驱动下 (90 分钟内) 可以消除 95.1% 的 CIP。与此同时, 还研究了初始 pH 值、催化剂投加量及共存物质对 CIP 降解的影响。此外, 通过 LC-MS 分析 CIP 可能的降解路径及中间体的毒性。最后, 提出了直接 Z 型机制, 并通过性物质捕捉实验、电子自旋共振 (ESR) 信号以及电化学测定都进一步证实了这一机制。该研究为 Fe-MOF 与 BiOX 半导体构筑异质结用于光芬顿体系高效处理废水中有机污染物提供了新的思路。

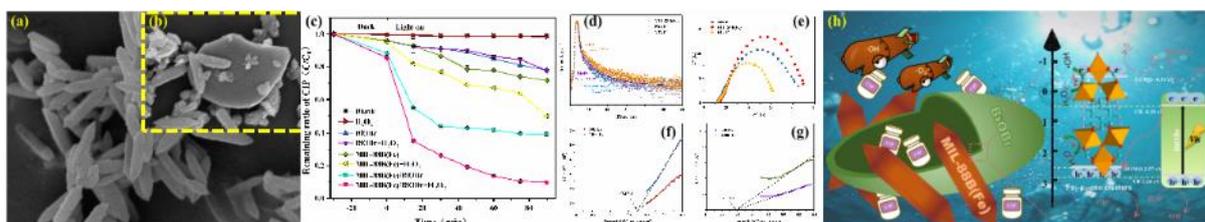


Fig. 1 (a, b) SEM images of MIL-88B(Fe), MIL-88B(Fe)/BiOBr, (c) Each reaction by visible light in the Fenton-like system; Reaction conditions: 0.5 g/L of sample dosage, 100 mL of 10 mg/L CIP, H₂O₂ = 5 μL, pH = 5.7, (d) Instantaneous photocurrent and time-resolved fluorescence decay spectra, (e) EIS impedance spectra of MIL-88B(Fe), BiOBr and MB-x heterojunction, Mott-Schottky curve at different test frequencies of (f) BiOBr and (g) MIL-88B(Fe), (h) Possible mechanism of CIP removal on MIL-88B(Fe)/BiOBr Z-scheme heterojunction under visible light irradiation

关键词: 金属有机骨架; 机械球磨法; 光芬顿; Z-型异质结; 环丙沙星

参考文献

- [1] Zhao, C.; Wang, Z, H.; Li, X.; Yi, X, H.; Chu, H, Y.; Chen, X.; Wang, C, C. CHEM ENG J. 2020, 389: 123431.
[2] Li, H.; Zhao, C.; Li, X.; Fu, H, F.; Wang, Z, H.; Wang, C, C. J ALLOY COMPD. 2020, 844: 156147.

Efficient degradation of ciprofloxacin by Z-scheme MIL-88B(Fe)/BiOBr heterojunction catalyzed by photo-Fenton: influencing factors, mechanism insights, degradation pathways and toxicity analysis

Tingting Liu¹, Zhihua Wang^{1,*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing, 100029, China

In this study, wafer-shaped BiOBr and spindle-type MIL-88B(Fe) were prepared by hydrothermal method, and a series of Z-scheme MIL-88B(Fe)/BiOBr heterojunctions (MB-*x*) were prepared by simple ball milling, and various characterization techniques were confirmed. All the prepared MB-*x* composite were exposed to visible light to stimulate H₂O₂ to degrade ciprofloxacin (CIP), which all showed better photocatalytic performance and structural stability than pure MIL-88B(Fe) and BiOBr. Particularly, the content of MIL-88B(Fe) is 25 wt% (MB-13 (0.20 g/L)) showed the best performance, which can eliminate 95.1% under visible light driving (within 90 minutes) CIP. Meanwhile, the effects of initial pH, catalyst dosage and coexisting substances on the degradation of CIP were also studied. Finally, the Z-scheme mechanism was proposed and further confirmed by active species capture, electron spin resonance (ESR) signals and electrochemical measurements. The combination of Fe-MOF and BiOX was confirmed to be an effective strategy for pollutant removal and cleaner production.

Key Words: Metal-organic framework, Mechanical ball milling, Photo-Fenton, Z-scheme heterojunction, Ciprofloxacin

富氧空位Au/BiOCl光催化剂同时吸附、活化和在位还原CO₂

李义磊, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 050018

*Email: lifatang@126.com

光催化二氧化碳(CO₂)还原的主要过程是激发的电子被运输到表面活性位点以还原被吸附的二氧化碳分子。显然, 电子转移到活性位点是这一过程的关键步骤之一。然而, 目前的 CO₂ 吸附、活化和电子还原都发生在催化剂不同的位置, 这大大降低了光催化效率。本文通过自发化学氧化还原方法, 制备了具有增强界面相互作用的 Au-BiOCl-OV 电浆子光催化剂, 在不使用牺牲剂的情况下, 通过同时吸附、活化和原位还原 CO₂ 来实现 CO₂ 的转化。

通过将金(Au)加载到氧空位(OV)上, Au 与 BiOCl-OV 形成了直接而紧密的界面接触, 其精细的结构被 SEM、TEM、EPR 和 XPS 证实, 不仅能有效地提高光的利用效率和光载体分离能力, 而且还能同时吸附、活化和原位还原 CO₂。由于 Au 和氧空位的协同作用, Au-BiOCl-OV 在不需牺牲剂的情况下表现出优异的光催化性能和优异的稳定性, 其 CO 和 CH₄ 产率达到 4.85 μmol g⁻¹ h⁻¹, 是传统 NaBH₄ 还原法制得的 C-Au-BiOCl-OV 的 2.8 倍。本研究提出了一种新的生产高效协同催化光催化二氧化碳减排的策略。

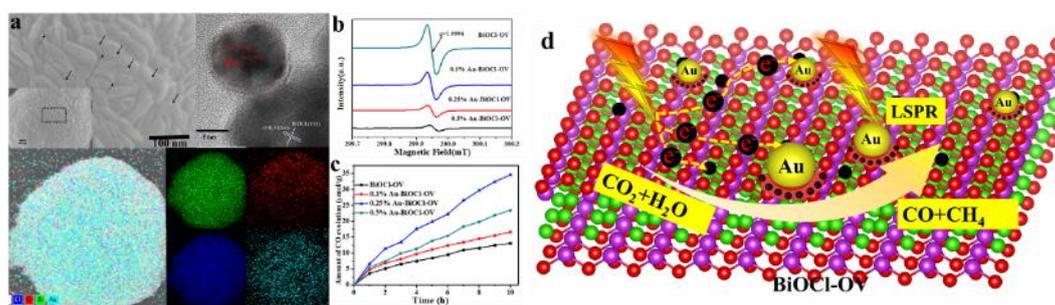


Fig. 1 图1 a) 0.25% Au-BiOCl-OV样品的SEM, TEM和EDX元素映射图像; b) x% Au-BiOCl-OV样品的ESR光谱; c) 不用样品CO随着时间的变化; d) 光催化CO₂还原机理示意图。

关键词: 光催化; 二氧化碳还原; 氧空位

参考文献

- [1] X. Chang, T. Wang, J. Gong, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 2177–2196.
- [2] Y. Wang, X. M. Chen, J. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 38–41.
- [3] F. T. Li, Y. L. Li, X. J. Wang, R. H. Liu, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 7985–7995.
- [4] Y. L. Li, Y. Liu, X. H. Liu, F. T. Li, *Nanoscale*, 2021, 13, 2585–2592.
- [5] C. Bie, B. Zhu, F. Xu, L. Zhang, J. Yu, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1902868.

超薄 LDHs 辅助 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原

赵晴, 李义磊, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 051100

*Email: lifatang@126.com

近年来由于人类对煤、石油等化石燃料的使用导致二氧化碳排放量屡创新高。将二氧化碳光催化还原为可再生太阳能燃料是同时解决全球变暖和能源危机的有效途径。

g-C₃N₄ 是一种 2D 层状结构的材料被 Wang 等人作为光催化剂引入^[1]。此后, 该材料因其价廉、易制备、稳定性好而成为一种有前途的光催化剂, 然而由于比表面积小, 电子-空穴快速复合, 纯 g-C₃N₄ 的光催化活性太低而不能满足实际应用^[2]。探索用于提高 CO₂ 光还原性能的有效催化剂仍然具有挑战性。

本研究将 g-C₃N₄ 与 Co-MOFs 耦合, 采用离子辅助刻蚀法构筑了一种具有原子层厚度的 g-C₃N₄/Co-LDH 异质结复合材料。g-C₃N₄ 和 Co-LDH 纳米片的紧密接触诱导了这两种纳米片之间的强烈相互作用, 从而提高电子的传输能力。在没有任何助催化剂的情况下, g-C₃N₄/Co-LDH 在还原 CO₂ 方面表现出优异的光催化活性和高选择性。这种新型 2D/2D g-C₃N₄/Co-LDH 异质结构有望在 CO₂ 光催化还原方面表现出巨大潜力。

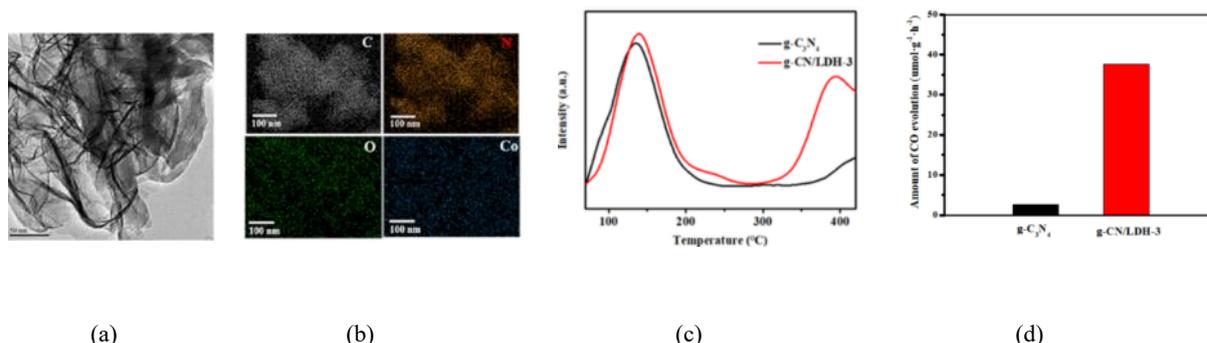


Fig. 1 (a)TEM images of Co-LDH, (b)Elements mapping of g-C₃N₄/Co-LDH, (c) CO₂-TPD spectra of g-C₃N₄ and g-C₃N₄/LDH-3, (d) CO production rate on different photocatalysts under visible-light irradiation.

关键词: 光催化; CO₂ 还原; 超薄 LDH

参考文献

- [1] Xiao Tian, Ying-jie Sun, Jiang-yan He, Xiao-jing Wang*, Jun Zhao, Shi-zhang Qiao, Fa-tang Li*, Surface P atom grafting of g-C₃N₄ for improved local spatial charge separation and enhanced photocatalytic H₂ production, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 1-3.
 [2] Shao-jia Liu, Fa-tang Li*, Yi-lei Li, Ying-juan Hao, Xiao-jing Wang, Bo Li, Rui-hong Liu, Fabrication of ternary g-C₃N₄/Al₂O₃/ZnO heterojunctions based on cascade electron transfer toward molecular oxygen activation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 212: 115-128.

Facile construction of Ag doped ZIF-8 to enhance photocatalytic activity for photodegradation of tetracycline

Peiwen Liu¹, Zhihua Wang^{1,*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beisanhuandonglu 15hao, Beijing 100029, China

*Email: zhwang@mail.buct.edu.cn

Abstract: Zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) has attracted wide attention in the field of photocatalysis because of its high stability, large specific surface area, regular pore structure and simple synthesis. However, its wide application is limited by the rapid recombination of photogenerated charge carriers. Through doping, recombination and derivatization, the light absorption range and light absorption capacity of ZIF-8 can be improved, so as to improve its photocatalytic capacity. Our research group introduced Ag into ZIF-8 through a simple room temperature synthesis method. The adsorption capacity and photocatalytic activity of the synthesized Ag@ZIF-8 were studied by removing tetracycline from aqueous solution under white light irradiation. The experimental results show when 10 mg/L TC was degraded by the Ag@ZIF-8 system, the removal efficiency of TC reached 100% within 120 mins, values that were much higher than pure ZIF-8 reported previously. This study provides ideas for metal doping of MOF.

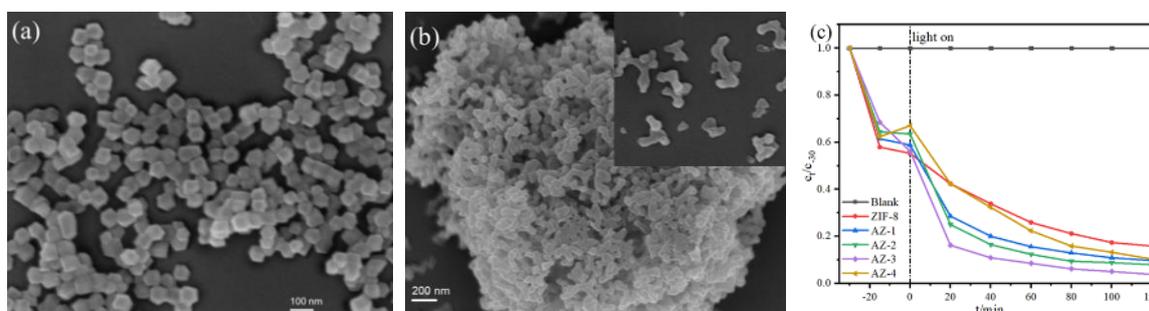


Fig. 1(a) SEM images of ZIF-8 samples, (b) SEM images of Ag@ZIF-8 samples, (c) TC removal performance of different samples.

Key word: ZIF-8; Metal doping; Photocatalysis; tetracycline

Acknowledgements: This research was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21876008).

Reference

- [1] Liu J X, Li R, Wang Y F, Wang Y W, Zhang X C, Fan C M. The active roles of ZIF-8 on the enhanced visible photocatalytic activity of Ag/AgCl: Generation of superoxide radical and adsorption [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 693: 543-549.
- [2] Yang H, He X W, Wang F, Kang Ya, Zhang J. Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 21849-21851.
- [3] Daniel S, Manal A, Moustafa R, Mazen A, Mohamad H. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 1812-1823.
- [4] Chang N, Chen Y R, Xie F, Liu Y P, Wang H T. Facile construction of Z-scheme AgCl/Ag-doped-ZIF-8 heterojunction with narrow band gaps for efficient visible-light photocatalysis [J]. *Colloids Surf, A* 2021, 616(5): 126351.
- [5] Fan G D, Luo J, Guo L, Lin R J, Zheng X M, Shane A. Doping Ag/AgCl in zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) to enhance the performance of photodegradation of methylene blue [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 44-52.

过渡金属硫化物高效光催化析氢和二氧化碳还原研究

张艺钟, 王君妍, 唐沅, 于涛*

School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, No. 135 Yaguan Road, Jinnan District, Tianjin, 300350, People's Republic of China

E-mail: yutao@tju.edu.cn

摘要: 金属硫化物半导体具有较宽的光响应范围和合适能带结构, 有利于光催化还原 CO_2 和光解水产 H_2 。通过水热沉淀法制备了含有 S 空位且 Cu (I/II) 和 Sn (II/IV) 比值不同的 Cu_3SnS_4 。控制 Sn (II) 含量可以调控 Cu_3SnS_4 的导带位置。DFT 计算表明, Cu (I) 和 Sn (IV) 作为 CO_2 和 H_2O 的吸附位点, 同时 Cu(I)对 CO 有较强的吸附能力, 有利于进一步质子化生成 CH_4 。S 空位导致 Cu (I) 和 Sn (II) 的出现, 且抑制了电子-空穴复合, 提高了反应活性 (CH_4 产率为 $22.65 \mu\text{mol/g/h}$) 和选择性 ($\text{CH}_4 \sim 83.10\%$); 通过温和的吸附-硫化过程制得表面态和限域态 CdS 基壳聚糖干凝胶球光催化剂 (CXB@CdS), 借助壳聚糖骨架上的氨基 (- NH_2) 和羟基 (-OH) 诱导产生的富电子微环境以引导光生空穴的定向转移, 有效抑制了 CdS 光腐蚀, 相比纯 CdS 显示出更优异光催化产氢性能; 利用 UV/ Na_2SO_3 过程产生强还原能力的水合电子, 构建了 Cd⁰ 修饰 CdS 微米级负载型薄层光催化剂 (CMB@CdS/Cd), Cd 的出色导电性, Cd 和 CdS 之间形成的内建电场和欧姆接触, 促进了光生载流子分离和光催化产氢性能提升; 通过连续两步吸附-硫化过程在壳聚糖水凝胶球中构建了 CdS-NiS_x 光/助催化剂体系 (CHB@CdS-NiS_x)。NiS_x 以无定形态量子点的形式均匀分布在 CdS 的表面, 形成了良好的界面接触。NiS_x 可以俘获电子以促进光生载流子的分离, 从而导致产氢性能增强。

关键词: 光催化; 产氢; CO_2 还原; 光解水; 人工光合成

参考文献

- [1] Yuchen Guo, Tao Yu*, Jinhua Ye*, et. al., *Nano Energy*, 2022, 95:107028.
- [2] Wang Junyan, Yu Tao*, et. al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, 10.1016/j.apcatb.2021.120498
- [3] Zhang Yizhong, Yu Tao*, et. al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020, 277, 119152
- [4] Li Zhiqiang, Tang Yuan, Yu Tao*, et. al. *ChemSusChem*, 2021, doi.org/10.1002/cssc.202101670

基于光生电荷调控的光催化研究进展

井立强

功能无机材料化学教育部重点实验室、黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080

E-Mail: jinglq@hlju.edu.cn

针对在水分解中光生空穴与水反应慢和可见光激发的高水平能级电子利用率差等显著影响半导体材料光催化性能的科学问题, 近年来成功地发展了系列基于光生电荷调控的改性策略。一是发展了表面修饰无机酸如磷酸和较强电负性的卤素离子如 Cl^- 等的极化策略, 可有效地实现对光生空穴进行诱捕; 二是发展了宽带隙纳米氧化物如 TiO_2 和 SnO_2 等的复合改性策略, 并构建了电子桥和注重维度匹配, 这样适当水平电子能级平台的引入显著地改善了可见光响应的纳米氧化物如 BiVO_4 等和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等可见光激发的适当能级水平电子的利用率; 三是也利用酞菁金属配合物等与窄带隙纳米氧化物和氮化碳等构筑了新 Z 型异质结构等新体系, 有效地改善了光生电荷分离和可见光利用范围, 并引入助催化作用。通过以上策略, 显著地提高了纳米光催化产氢和还原 CO_2 等绿色能源生产的活性。同时, 重点利用气氛可控的和时间分辨的表面光伏技术、瞬态吸收光谱和原位红外光谱等, 深入地揭示了所采用的以上策略显著地改善光催化性能的有关光生电荷分离的关键机制。

关键词: 光生电荷调控; 表面极化; 电子能量平台; 新 Z 型异质结; 光催化

资助项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1805255)。

参考文献

- [1] J. Bian, F. Q. Bai*, J. W. Tang*, L. Q. Jing*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10873.
- [2] Y. D. Liu, Z. B. Li*, Z. S. Jiang*, L. Q. Jing*, et al. *Appl. Catal. B* **2019**, 254, 260.
- [3] Z. Q. Zhang, L. L. Bai, Z. J. Li, Y. Qu*, L. Q. Jing*. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 10879.
- [4] X. Y. Chu, Y. Qu, L. L. Bai*, Z. D. Yang*, L. Q. Jing*, et al. *Adv. Sci.* **2020**, 2001543(10).
- [5] B. Li, L. Q. Sun*, L. Q. Chen*, L. Q. Jing*, et al. *Appl. Catal. B* **2020**, 270, 118849(10).
- [6] J. L. Yang, M. Z. Xie*, W. H. Han*, L. Q. Jing*, et al. *ACS Appl. Mater. Inter* **2020**, 12, 28264.
- [7] J. Bian, F. Q. Bai*, J. W. Tang*, L. Q. Jing*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, available online.
- [8] J. N. Feng, J. Bian*, L. L. Bai*, L. Q. Jing*, et al. *Appl. Catal. B*, **2021**, 295, 120260.
- [9] R. Sun, Z. Q. Zhang*, S. Y. Zhang*, L. Q. Jing*, et al. *Chem. Eng. J* **2021**, 426, 131266.
- [10] Y. Y. Wang, L. L. Bai*, L. Q. Jing*, H. G. Fu*, et al. *Adv Mater.* **2021**, accepted.

Carrier Kinetics in Photocatalysis by Time-Resolved Ultrafast Spectroscopy

Shan Yu¹, Fengying Zhang, Kaibo Zheng, Ying Zhou^{1,*}¹School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China²The Division of Chemical Physics and Nano-Lund, Lund University, Lund, 22100, Sweden

Email: yushan@swpu.edu.cn; yzhou@swpu.edu.cn

Abstract: As the vital process involved in photocatalytic reaction, the separation and transmission dynamics of photo-generated carriers are strongly influenced by the surface chemistry, and the surface ligand engineering is treated as a powerful method to modulate photocatalytic performance. Herein, the photo-induced charge carrier dynamics over different ligands capped InP/ZnS QDs were explored. Time-resolved photoluminescence (TRPL) and transient-absorption spectroscopy (TA) confirmed the ultrafast hole extraction capability of S²⁻ ligand compared with other ligands. Furthermore, ultrafast transient mid-IR absorption spectroscopy (TRIR) disclosed the ultrafast hole transfer rate of S²⁻ ligand is 4.2 ps, and the injected holes significantly renormalized the local structure and are long-lived at S²⁻ ligand > 4.5 ns. Such observation explained the enhancement of photocatalytic performance for different ligands capped QDs, and also provide a deep understanding on the role of surface ligands in the photocatalytic process over colloidal QDs.

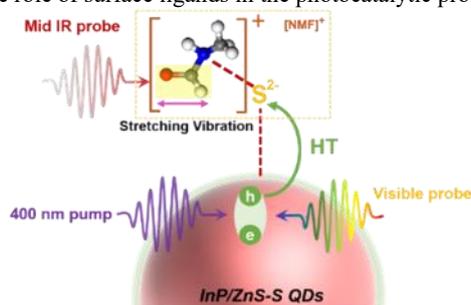


Fig. 1 Scheme illustration of typical photophysical processes of InP/ZnS-S QDs

Keywords: Ultrafast spectroscopy; InP quantum dots.

Reference

[1] Y. Liu, Y. Zhou, M. Abdellah, *et al*, Inorganic ligands-mediated hole attraction and surface structural reorganization in InP/ZnS QD photocatalysts studied *via* ultrafast visible and midinfrared spectroscopies, *Science China Materials*, 2022, 65, 2529–2539.

[2] Q. Pan, M. Abdellah, Y. Cao, *et al*, Ultrafast charge transfer dynamics in 2D covalent organic frameworks/Re-complex hybrid photocatalyst, *Nature Communications*, 2022, 13, 845.

共轭聚合物光催化研究

陈雄^{1,*}

¹福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: chenxiong987@fzu.edu.cn

摘要正文: 光催化技术是未来解决能源和环境问题的理想途径之一。但目前从太阳能到化学能的转化效率仍较低,其主要瓶颈在于缺乏兼具高量子效率、高可见光利用率高和高稳定性的光催化剂。有机聚合物半导体光催化材料具有成本较低,合成方式多样,化学结构和电子能级结构易于精确调控,光吸收范围宽等特点,有望作为无机半导体光催化剂的重要补充,具有巨大的发展空间。目前,包括线性聚合物(LPs)、聚合物氮化碳(PCN)、共价有机框架材料(COFs)、共价三嗪框架结构(CTFs)、共轭微孔聚合物(CMPs)等在内的一系列共轭聚合物半导体材料被开发出来应用于光催化研究。在本研究中,我们通过结构设计,构筑了一系列给-受体(D-A)型共轭聚合物,在实现了光学带隙结构和/或电荷分离能力的调控的同时也获得了更好的激子分离效率,并通过引入电子输出“触手”官能团、调整电荷转移途径等手段获得了提升的光催化性能^[1-7]。

关键词: 多相光催化; 光催化产氢; 共轭聚合物; 光生电荷调控; 激子结合能

参考文献

- [1] Z. A. Lan, X. Chen, X. Wang, et al. Conjugated Donor-Acceptor Polymer Photocatalysts with Electron-Output “Tentacles” for Efficient Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B-Environ.* 2019, 245: 596-603.
- [2] Z. A. Lan, X. Chen, X. Wang, et al. Reducing the Exciton Binding Energy of Donor-Acceptor-Based Conjugated Polymers to Promote Charge-Induced Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58: 10236-10240.
- [3] Z. A. Lan, X. Chen, X. Wang, et al. A Fully Coplanar Donor-Acceptor Polymeric Semiconductor with Promoted Charge Separation Kinetics for Photochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60: 16355-16359.
- [4] S. Chai, Y. Fang, X. Chen, et al. Rational Design of Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Environ. Sci.: Nano* 2022, 9: 2464-2469.
- [5] L. Zhai, Z. Xie, Q. Xu, X. Chen, L. Mi, et al. Constructing Synergistic Triazine and Acetylene Cores in Fully Conjugated Covalent Organic Frameworks for Cascade Photocatalytic H₂O₂ Production. *Chem. Mater.* 2022, 34: 5232-5240.
- [6] Z. Xie, X. Chen, X. Wang, et al. A heptazine-based polymer photocatalyst with donor-acceptor configuration to promote exciton dissociation and charge separation. *Appl. Catal. B-Environ.* 2023, 325: 122312.
- [7] Z. Xie, X. Yang, L. Zhai, C. X. Cui, X. Chen, et al. Vinylene-linked covalent organic frameworks with manipulated electronic structure for efficient solar-driven photocatalytic hydrogen production. *Chin. J. Catal.* 2023, accepted.

零碳能源的光-电-化学高效转换

郑建云*, 王双印

湖南大学化学化工学院, 长沙, 410082

*Email: jyzheng@hnu.edu.cn

光电化学能直接实现太阳能转化为化学能, 弥补光热转换和光伏转换的瞬时性和难储存/运输等问题, 是太阳能分布式发展和清洁化利用的理想途径。光电化学合成的“绿氨”是一种清洁的零碳能源载体, 可长期稳定地储存太阳能和氢能, 实现长距离的能源运输和应用, 符合国家“双碳目标”战略需求。在零碳能源的光电化学转换体系中, 当前的研究主要存在着两大难题: 光电极固有问题和氨合成反应固有难题。针对上述关键科学问题, 本人聚焦光生载流子动力学行为、光电极材料防护工程和固液界面催化性能, 开展光电化学固氮合成氨研究, 主要的创新点如下: 阐明和增强光电极的载流子动力学行为: 研究光电极内部的光生载流子动力学行为, 揭示了光生载流子以极化子形式进行转移和储存, 建立了额外内场为载流子的定向分离和转移提供驱动力, 为理性设计高效光电极指明了新的研究方向。设计和开发稳定的层级结构光电极: 针对光电极在工况下易腐蚀和失效的问题, 开发了系列功能明确的层级结构光电极, 分别探究了吸光器、保护层和助催化剂对光电化学稳定转换行为的影响规律, 研究缺陷工程对光电极稳定性和效率的调控机制, 为获得实用化的光电极提供理论支撑和技术指导。探究光电化学合成氨的反应机制和路径: 分析光电化学氮还原合成氨的反应路径, 阐明了光电极表面吸附、活化和氢化氮气分子的活性位点, 明确了光电极的表面微环境与催化活性之间的构效规律, 为光电化学合成绿氨指明路径。

参考文献

- [1] B. Wu, Y. Lyu, W. Chen et al, *JACS Au*, 2023, DOI: 10.1021/jacsau.2c00690
- [2] X. Zhang, X. Zhu, S. Bo et al., *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 5337
- [3] J. Zheng, Y. Lyu, M. Qiao et al, *Chem*, 2019, **5**: 617-633
- [4] J. Zheng, Y. Lyu, M. Qiao et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 18604-18609
- [5] J. Zheng, Y. Lyu, R. Wang et al, *Nat. Commun.*, 2018, **9**: 3572

Metal-organic framework MIL-68(In)-derived carbon -doped In_2O_3 @BiOBr to enhance photocatalytic activity for photodegradation of ciprofloxacin

Yansheng Li¹, Zhihua Wang^{1,*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beisanhuandonglu 15hao, Beijing 100029, China

*Email: zhwang@mail.buct.edu.cn

Abstract: The BiOBr has attracted wide attention the field of photocatalysis because of its small band gap, visible light response ability and high catalytic activity. The one-dimensional In_2O_3 materials derived from In-MOFs have large surface area and regular pore structure. Through the combination of the two materials, the absorption range and absorption capacity of In_2O_3 @C@BiOBr can be improved to enhance its photocatalytic ability. Our research group introduced the metal-organic framework MIL-68(In)-derived carbon-doped In_2O_3 into BiOBr through a simple room temperature synthesis method. The photocatalytic degradation of CIP by In_2O_3 @C@BiOBr was investigated under visible light. The experimental results show when 10 mg/L CIP was degraded by the In_2O_3 @C@BiOBr system, the removal efficiency of CIP reached 97.7% within 90 mins. This study provides ideas for the modification of MOFs material derivatives.

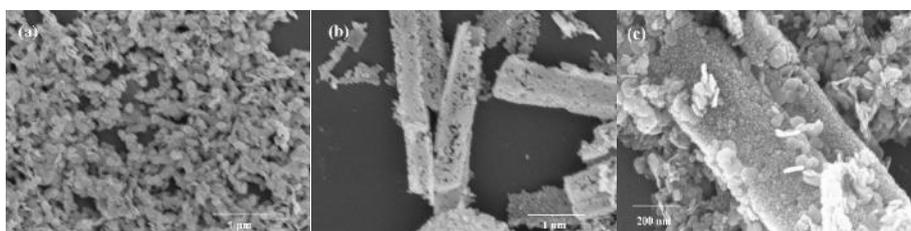


Fig. 1(a) SEM images of BiOBr samples, (b) SEM images of C@ In_2O_3 samples, (c) SEM images of In_2O_3 @C@BiOBr samples.

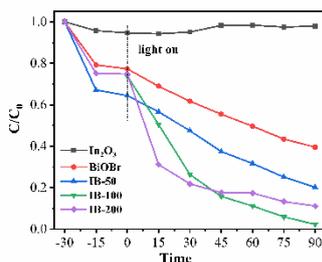


Fig. 1 CIP removal performance of different samples.

Key word: Photocatalysis; Ciprofloxacin In_2O_3 BiOBr; Carbon skeleton

Acknowledgements: This research was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21876008).

Reference

- [1] Xu M, Zhao X, Jiang H, Chen S, Huo P. MOFs-derived C- In_2O_3 /g-C₃N₄ heterojunction for enhanced photoreduction CO₂ [J]. *Environ. Chem.*, 2021, 9: 106469.
- [2] Pi Y, Jin S, Li X, Tu S, Li Z, Xiao J. Encapsulated MWCNT@MOF-derived In_2S_3 tubular heterostructures for boosted visible-light-driven degradation of tetracycline. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 256: 117882.
- [3] Yang Z, Li J, Cheng F, Chen Z, Dong X. BiOBr/protonated graphitic C₃N₄ heterojunctions: intimate interfaces by electrostatic interaction and enhanced photocatalytic activity [J]. *Alloy. Compd.* 2015, 634: 215–222.
- [4] Liu Z, Wu B, Xiang D, Zhu Y. Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method [J]. *Mater. Res. Bull.* 2012, 47: 3753–3757.
- [5] Xu J, Li L, Guo C, Zhang Y, Wang S. Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation [J]. *Chem. Eng.* 221 (2013) 230–237.

光活化的氧化石墨烯用于催化还原二氧化碳和六价铬

刘禹含, 旷宇, 余梅, 尚静*

北京大学环境科学与工程学院, 北京市海淀区颐和园路 5 号, 100871

*Email: shangjing@pku.edu.cn

氧化石墨烯(GO), 已被广泛用作光催化反应中的助催化剂。然而, 关于GO作为独立的光催化剂进行光催化还原的内在能力以及光辐射对GO的活化作用的研究有限。我们通过对GO进行可见光和紫外光辐照制备了一系列还原的梯度的还原的氧化石墨烯(rGO)样品, 直接用作光催化剂的研究中, 实现了光催化还原二氧化碳(CO₂)为一氧化碳(CO)和甲烷(CH₄), 以及光催化还原铬(VI)为铬(III)。我们研究了rGO作为独立的光催化剂的还原能力, 这为开发基于GO的改性光催化剂提供了理论支持和技术参考。

在rGO光催化还原CO₂的研究中, 与原始GO相比, 模拟阳光(SS)和紫外线辐照后的GO均表现出增强的光催化CO₂还原能力。在这里, 辐照起到了两个重要的作用: (1) 辐照GO以消除光催化反应中光解释放的CO; (2) 光还原GO以产生缺陷并恢复大的 π 共轭网络, 获得光解饱和和光活化的GO, 用于光催化还原CO₂。X射线光电子和拉曼光谱的研究表明, 辐照后的GO的缺陷密度和 π 共轭含量不断增加; 电子自旋共振和瞬时吸收光谱的研究表明, 光电子产量增加并延长了光生电荷载体的寿命, 从而有效提高了GO的光催化效率。

在rGO光催化还原六价铬(Cr)的研究, 发现紫外辐射是一种有效的GO修饰方法, 能够将GO表面的含氧官能团还原为缺陷碳和 π 共轭C=C (sp²域), 使其具有了更窄的带隙, 进而具有更高的光催化活性。其中, 紫外辐射1 h的rGO具有最高的缺陷密度和电子产生效率, 表现出最佳的Cr(VI)还原效率, 约为GO的三倍, 其催化性能优于普通光催化剂P25 TiO₂和大多数已报道的GO基的纳米光催化剂。此外, 低pH值下和添加柠檬酸作为空穴捕获剂均可进一步提高光催化活性。

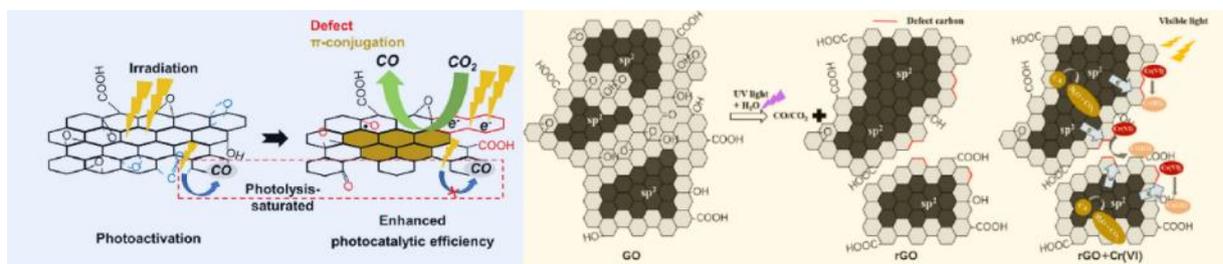


Fig. 1 Schematic diagram of the photocatalytic reduction of CO₂ and Cr(VI) on rGO samples.

关键词: 光催化; 还原的氧化石墨烯; 二氧化碳还原; 六价铬还原

参考文献

- [1] Y. Kuang, J. Shang, and T. Zhu Photoactivated Graphene Oxide to Enhance Photocatalytic Reduction of CO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12: 3580-3591.
- [2] M. Yu, J. Shang, and Y. Kuang Efficient photocatalytic reduction of chromium (VI) using photoreduced graphene oxide as photocatalyst under visible light irradiation. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, 91: 17-27.

硫镉镓纳米孪晶表面羟基化改性及其光催化木质纤维素制氢

刘峰¹, 刘茂昌^{1,*}

¹ 动力工程多相流国家重点实验室, 西安交通大学, 西安, 710049

*Email: maochangliu@mail.xjtu.edu.cn

太阳能驱动的光催化全解水制氢是解除当前能源环境危机, 实现“双碳”目标的有效途径之一。其中, 缓慢的四电子水氧化反应动力学过程极大地限制了高效制氢反应的进行。光催化木质纤维素重整制氢由于更加有利的氧化反应动力学和更具价值的氧化产物, 为大规模的太阳能制氢利用提供了理想途径。然而, 高效稳定的光重整催化剂以及反应系统的开发限制了该技术的实际应用。本文通过利用不含贵金属的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 纳米孪晶(CZS)、碱性溶液和未处理的木质纤维素原料/组分实现了高效的木质纤维素光重整制氢活性, 可见光下的纤维素重整活性达到 $7.23 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 400 nm处的产氢表观量子效率达到12.74%。基于该反应体系, 我们开发了室外 7.2m^2 复合抛物面聚光器反应系统, 该反应系统在直接太阳光照射下产生了大量可观察到的氢气气泡, 其氢气生产速率可达 615 mL h^{-1} , 显示出通过实际太阳能驱动木质纤维素光重整制取氢气的巨大潜力。我们通过系统的表征证明了碱性溶液pH诱导的CZS纳米孪晶羟基化表面, 基于碱性溶液中有利的反应动力学/热力学, 能够实现优异的光生空穴转移效率和快速的羟基自由基生成, 从而实现高效的木质纤维素光重整活性。该工作显示了木质纤维素光重整制氢的巨大应用潜力, 为开发高效的光催化剂及光重整反应系统提供了借鉴。



Fig. 1 Schematic of the pH-triggered hydroxylation-hydroxyl radical-photoactivity in the lignocellulose photoreforming.

关键词: 光催化; 制氢; 木质纤维素重整; 反应系统; 纳米孪晶

室温快速原位合成羟基化合物及其电解水性能研究

赵云霞¹, 鲍文涛¹, 杨金凤², 于锋^{1,2,3*}

¹石河子大学 化学化工学院 化工绿色过程兵团重点实验室, 石河子 832003, 中国

²石河子大学 兵团工业技术研究院, 石河子 832003, 中国

³石河子大学 碳中和与环境催化技术实验室, 石河子 832003, 中国

*Email: yufeng05@mail.ipc.ac.cn

摘要: 氢能具有能量密度大、零碳排放、零污染等特点, 被认为是最具有竞争力的清洁资源。电解水制氢技术为解决日益增长的能源需求与不断恶化的环境问题提供了有效策略。羟基氧化物一般在碱性和中性电解质溶液中能够表现出高电催化活性, 且价格低廉, 是一种最为理想的、可代替贵金属催化剂。本文采用室温原位生长的方法制备 S 掺杂 MNiOOH (M=Fe、Co、Ni、Cu), 其具有多孔连续互连结构和较好的亲水性, 在碱性电解质中表现出优异的电催化性能。S-FeNiOOH 作为 HER 和 OER 催化剂, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度时, HER 和 OER 的过电位分别是 248 mV 和 293 mV。在全解水测试中, 应用电压仅需 1.81 V, 实现 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并具有 100 h 的稳定性。通过使用简单高效的合成方法, 为在电解水中的实际应用提供一种制备策略, 此项研究一定程度上推进氢经济和电解水的发展。

关键词: 羟基化合物; 电催化; 电解水反应; 析氧反应; 掺杂



Fig. 1 S-MNiOOH (M=Fe, Co, Ni, Cu) catalyst preparation schematic diagram

参考文献

- [1] Xx A , Feng Y A , Jgl E , et al. Polyoxometalate intercalated NiFe layered double hydroxides for advanced water oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(3):1802-1809..
- [2] Liu M , Guo X , Hu L , et al. Fe₃O₄/Fe₃C@Nitrogen-Doped Carbon for Enhancing Oxygen Reduction Reaction[J]. ChemNanoMat, 2019, 5.
- [3] Li Y , Wang W , Wang F , et al. Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dyes via Defect-Rich TiO₂ Prepared by Dielectric Barrier Discharge Plasma[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5):720.

Solution plasma assisted synthesis of oxyhydroxides for advanced electrocatalytic splitting water

Qian Yang¹, WenTao Zhao¹, Feng Yu^{1,2*}

¹Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

²Carbon Neutralization and Environmental Catalytic Technology Laboratory (CN&ECT Lab), Bingtuan Industrial Technology Research Institute, Shihezi University, Shihezi 832003, China

*Emails: yufeng05@mail.ipc.ac.cn (F. Yu)

Abstract: Herein, we report a solution plasma method, specifically, the formation of a number of hydroxyl oxides on nickel foam by solution plasma treatment at room temperature and pressure and without any chemical addition. This green and pollution-free preparation method forms a hydroxyl oxide layer with more active sites on the surface without changing the morphology or surface area of nickel foam, while the in situ grown catalyst ensures fast electron transfer and good stability. The oxyhydroxide electrode exhibited excellent electrocatalytic performance in alkaline electrolytes, specifically, FeNiOOH as HER and OER catalysts required only 257 mV and 320 mV of overpotential to achieve a current density of 50 mA·cm⁻² with little decrease in activity during 50 h stability tests. This work provides an effective strategy to rationalize self-supporting electrodes composed of nanostructured arrays on conducting substrates, creating new opportunities to find more advanced materials.

Keywords: solution plasma, transition-metal oxyhydroxides, water splitting, green energy efficiency

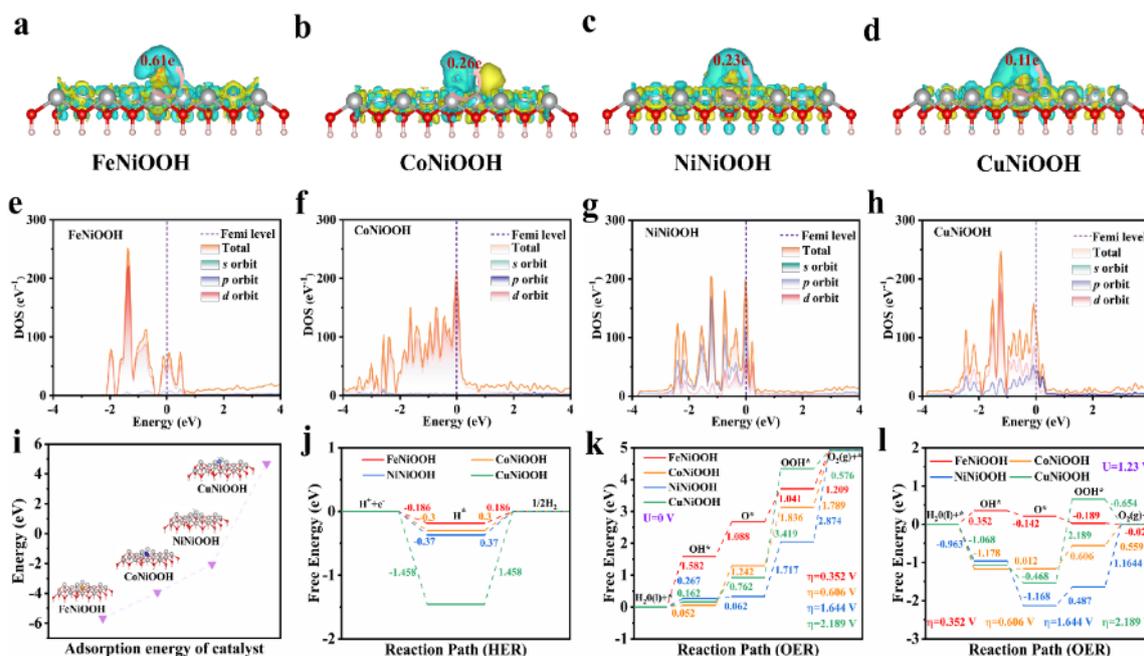


Fig.1 (a-d) Charge difference density and bader charge transfer diagram, (e-h) Partitioned wave projection density of states (PDOS), (i) H₂ adsorption energy (j) HER Gibbs free energy diagram, (k) OER (U=0V) Gibbs free energy diagram, (l) OER (U=0V) OER (U=1.23V) Gibbs free energy diagram;

References:

- [1] Y.Y. Li, Z. S. Liu, and F. Yu, Experimental and theoretical insights into an enhanced CO₂ methanation mechanism over a Ru-based catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121903.
- [2] K. Lu, Z. Y. Wang, and F. Yu, Construction of graphitic-N-rich TiO₂-N-C interfaces via dye dissociation and reassembly for efficient oxygen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133246.
- [3] K. Lu, Z. Y. Wang, and F. Yu, Synergistic effect of F doping and WO₃ loading on electrocatalytic oxygen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138590.

光诱导Ru/SrTiO₃催化剂电荷转移促进甲烷干重整

唐赢¹, 李洋洋¹, 鲍文涛¹, 于锋^{1,2,*}

¹石河子大学 化学化工学院 化工绿色过程兵团重点实验室, 石河子 中国, 832003

²石河子大学 兵团工业技术研究院 碳中和与环境催化技术实验室, 石河子 中国, 832003

*Email: yufeng05@mail.ipc.ac.cn (F.Yu)

摘要: 太阳能驱动的光热甲烷干重整反应可以将两种温室气体CH₄和CO₂转化为有价值的合成气, 同时有利于太阳能的收集和储存。然而, 传统的光热催化剂在低温下产量低, 在高温下光照增强的催化活性不足。在此, 我们报告了一种由Ru负载在SrTiO₃纳米颗粒上的光热催化剂。在350°C和300W氙灯的照射下, H₂和CO的产率是热催化过程的7.9至9.9倍。即使在600°C, 光热过程的产率也是纯热过程的1.5至1.4倍。原位辐照XPS结合密度泛函理论计算表明, 在Ru/SrTiO₃催化剂中, 光照能够诱导电子从SrTiO₃转移到Ru并参与到CH₄脱氢和H₂生成的过程中, 降低其反应能垒。同时, 光生电子能够提高逆水气反应的能垒, 减少此副反应的发生。这项工作加深了人们对光热甲烷干重整反应机制的理解, 为今后太阳能光热转化温室气体提供了有益的指导。

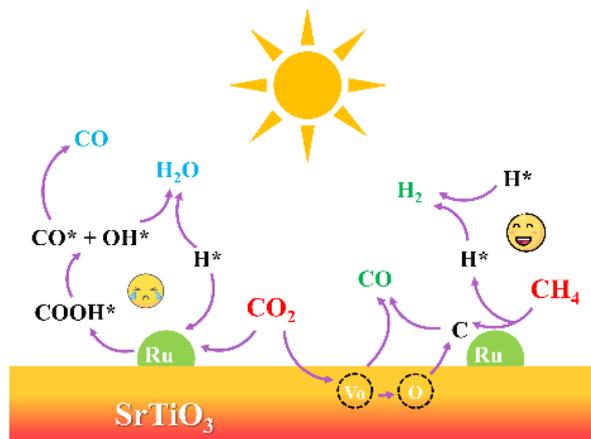


Fig. 1 Schematic diagram of photothermal DRM reaction over Ru/SrTiO₃ catalyst

关键词: 甲烷干重整; 光热催化; 电子转移; 反应机制

参考文献

- [1] Y. Li, Z. Liu, F. Yu, Experimental and theoretical insights into an enhanced CO₂ methanation mechanism over a Ru-based catalyst. *Appl. Catal. B*. 2022, 319, 121903.
- [2] Y. Li, Z. Liu, F. Yu, Photo-Assisted CO/CO₂ Methanation over Ni/TiO₂ Catalyst: Experiment and Density Functional Theory Calculation. *Chemcatchem*. 2022, 14 (17), e202200182.
- [3] W. X. Yan, W. T. Bao, F. Yu, Enhanced CO hydrogenation performance via two-dimensional NiAl-layered double oxide decorated by SiO₂ nanoparticles, *Int J Hydrogen Energy*, 2022, online.
- [4] Y. Q. Li, J. Q. Tian, F. Yu, Robust photo-assisted removal of NO at room temperature: Experimental and density functional theory calculation with optical carrier, *Green Energy Environ*. 2022, online.
- [5] J. W. Li, Q. L. G. Dou, F. Yu, Revealing the active sites of the structured Ni-based catalysts for one-step CO₂/CH₄ conversion into oxygenates by plasma-catalysis. *J CO₂ Util.* 2021, 52:101675.

化学法剥离制备类球状水滑石纳米材料及其 光电解水性能研究

鲍文涛^{a,*}, 唐赢^a, 杨金凤^{a,*}, 张莉莉^{b,*}, 于锋^{a,c,*}

^a石河子大学 化学化工学院 兵团化工绿色重点实验室, 石河子 832003, 中国

^b新加坡科技研究局 化学品、能源和环境可持续发展研究院(ISCE²), 裕廊岛 627833, 新加坡

^c石河子大学 兵团工业技术研究院, 碳中和与环境催化技术团队, 石河子 832003, 中国

通讯地址: e-mails: yangjinfeng@shzu.edu.cn (J. Yang), zhang_lili@ices.a-star.edu.sg (L. Zhang) and yufeng05@mail.ipc.ac.cn (F. Yu)

摘要: 利用太阳光进行水分解产生绿氢对可持续发展具有重要意义, 但如何提高太阳光利用率仍然是一个巨大的挑战。在此, 报告一种高效的 Si-ZnAl-LDH 催化剂, 用于光辅助电催化分解水。所制备的 Si-ZnAl-LDH 非晶态纳米片材料不仅提高太阳光的吸收波长, 而且还增强光的捕获能力, 非晶态纳米片材料具有合适的能带结构进行电催化的同时也满足光催化的要求。通过大面积化学剥离得到的无定形纳米片具有丰富的催化活性相, 从而提高催化性能。具体来说, Si-ZnAl-LDH 在光辅助电催化分解水的过程中表现出良好的氢气进化反应(HER)和氧气进化反应(OER)性能。在光辅助条件下, 达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度时, HER 的过电位为 108 mV, OER 的过电位为 260 mV。Si-ZnAl-LDH 在全电池中作为电解水催化剂使用时, 在 1.673 V 的低电压下实现 10 mA cm^{-2} 的电流密度。DFT 理论计算催化剂光反应和暗反应条件下的电荷差分密度, 投影态密度及有效能带。结果表明, Si 的引入能够有效提升材料的催化性能, 通过改变体系的电荷分布, 进而调整活性位点的局部电子结构, 光反应过程, 降低电子跃迁所需的激发能, 增加原子轨道的杂化程度, 进而提升整体的催化性能。这项工作为合成具有良好光电响应的 LDH 纳米片提供一种新的制备策略。

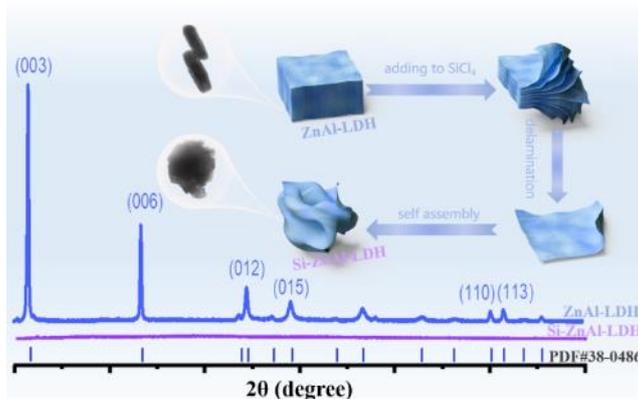


Fig. 1 Schematic diagram of the process of exfoliating ZnAl-LDH nanosheets by SiCl_4

关键词: 水滑石; 光电催化; 电解水反应; DFT理论计算

参考文献

- [1] Y. Li, Z. Liu, F. Yu, Experimental and theoretical insights into an enhanced CO_2 methanation mechanism over a Ru-based catalyst. *Appl. Catal. B.* 2022, 319, 121903.
- [2] Y. Q. Li, J. Q. Tian, F. Yu, Robust photo-assisted removal of NO at room temperature: Experimental and density functional theory calculation with optical carrier, *Green Energy Environ.* 2022, online.
- [3] W. X. Yan, W. T. Bao, F. Yu, Enhanced CO hydrogenation performance via two-dimensional NiAl-layered double oxide decorated by SiO_2 nanoparticles, *Int J Hydrogen Energy*, 2022, online.

固态发光探针与原位生物成像

李珂, 任天兵, 袁林, 张晓兵*

化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙, 410082

*Email: xbzhang@hnu.edu.cn

原位成像检测细胞内生物分子(如各种蛋白酶)具有非常重要的生物学意义。然而, 已有的酶荧光探针大多是基于水溶性荧光染料, 与酶作用后产生的荧光信号分子会快速扩散远离酶的反应位点, 因此很难捕获细胞内相关酶的原位信息。我们利用具有分子内质子转移性质的HPQ化合物开发了固态发光荧光成像探针, 用于蛋白水解酶活性的检测及原位成像研究, 开发了新型适用于商业激光共聚焦显微镜的固态发光荧光染料HTPQ, 并构建了酶荧光成像探针HTPQA, 实现了活细胞内碱性磷酸酶活性的原位成像检测。针对细胞膜表面原位成像的特殊要求, 开发出强疏水性、弱脂溶性荧光近红外发光染料HYPQ, 构建了刺激响应型探针, 实现了细胞膜表面长时间成像, 并利用肿瘤标志物Cathepsin B作为靶标, 设计具有肿瘤长时间原位成像能力的近红外固态发光探针HYPQ-B, 用于长时间手术导航, 指导肿瘤精准手术切除。近期, 我们进一步开发了近红外II区固态发光荧光染料HPQ-LZ, 同时解决传统探针易扩散及成像深度有限的问题, 为开发活体深层组织原位生物成像探针提供新平台。

关键词: 固态发光; 有机小分子探针; 荧光生物成像; 近红外II区荧光

参考文献

- [1] X. Zhang, M. Waibel, J. Hasserodt, *Chem. Eur. J.* 2010, **63**, 792-795.
- [2] H. Liu, X. Zhang, J. Hasserodt, W. Tan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56**, 11788-11792.
- [3] T. Ren, L. Yuan, X. Zhang, W. Tan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 800-805.
- [4] K. Li, L. Yuan, W. Tan, W. Tan, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, **118**, e2018033118.

Solid-state fluorochrome-based molecular probes for in situ bioimaging

Ke Li, Tianbing Ren, Lin Yuan, Xiao-Bing Zhang*

State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China

Email: xbzhang@hnu.edu.cn

Molecular fluorescence imaging of the activity of target enzymes in cells and tissues is significant for biomedicine. Current molecular fluorescent probes are generally based on fluorophores that are soluble in the cytoplasm. These responsive probes largely fail to provide in situ information about biocatalytic activity. An ESIPT-based solid-state fluorophore HTPQ was developed that is strictly insoluble in water and emits intense fluorescence in the solid state, which was further utilized in the design of an enzyme-responsive, fluorogenic probe (HTPQA), targeting alkaline phosphatase. We further screened out a novel type of omni-insoluble NIR solid-state fluorochrome termed HYPQ, and a *de novo* strategy was then proposed to realize long-term *in situ* bioimaging on the cell membrane.

Key words: Solid-state fluorochrome, Molecular probe, Fluorescent bioimaging, NIR II fluorescence

过渡金属磷化物的腐蚀与光腐蚀及其抑制研究

吕功焯

中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000

Email: gxlu@lzb.ac.cn

过渡金属磷化物近年来受到学术界的广泛关注, 它做为催化剂或者助催化剂, 在电催化和光(电)催化分解水反应中表现出比较好的活性。然而水介质中过渡金属磷化物的稳定性一直是一个有争议的问题。N. Lewis 近期发现 CoP 在 H_2SO_4 溶液中会生成高价的 Co 物种和磷的氧化态物种, A.J. Bard 也发现即使在有电化学偏压的情况下 CoP 在 HER 过程中也不够稳定, CoP 会被氧化腐蚀为对应的产物, 腐蚀现象也不能完全避免[1-3]。本文以磷化镍为研究对象, 详细比较了不同制备方法得到的金属磷化镍在暗态和光照条件下与水发生反应的规律。结果表明, 磷化镍在暗态条件下可自发与水发生反应, 生成游离态的金属阳离子和磷酸阴离子, 同时生成氢气。升高温度和光照会明显加速这个过程。在磷化镍表面涂覆对水稳定的氧化物层, 可以在一定程度上抑制和减缓腐蚀。

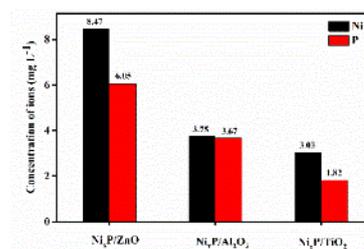
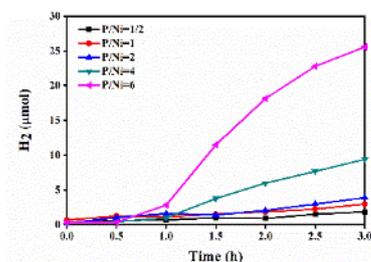


图 1 不同 P/Ni 比 Ni_xP 与水反应产氢对比 图 2 涂敷不同氧化物后 Ni_xP 与水反应后溶液中 Ni²⁺和 PO₄³⁻含量

关键词: 过渡金属磷化物; 腐蚀; 抑制; 氧化物层

参考文献

- [1] W. L. Zhen, et al., Appl. Catal. B. 2018, 221: 243-257.
- [2] F. H. Saadi, et al., JACS, 2017, 139: 12927-12930.
- [3] H. S. Ahnt, et al., Anal. Chem., 2017, 89: 8574-8579.

水溶性大环的自适应手性及其生物分子识别

曹利平*

西北大学, 西安, 710127

*E-mail: chcaoliping@nwu.edu.cn

针对水溶性分子识别体系的设计和多重识别响应机制的科学问题,我们以水溶性大环分子的合成为突破口,选取吡啶阳离子和四苯乙烯分子建筑模块构筑水溶性荧光大环主体分子。在此合成设计中,吡啶阳离子结构单元增强了大环分子的水溶性和主客体识别能力;四苯乙烯结构单元赋予了大环分子优良的荧光性质和自适应手性响应功能。基于分子模块的结构特点,我们成功合成了具有单环、双环、分子笼以及超分子有机框架等一系列水溶性的大环主体分子或组装体,^[1-3]并且进一步探索了它们对生物活性分子(包括氨基酸、核糖核苷、多肽以及蛋白质)等客体分子的荧光、CD 以及 CPL 信号的多重响应识别,实现了在水相体系中的手性检测、手性表征、手性荧光等方面的应用。^[4-9]

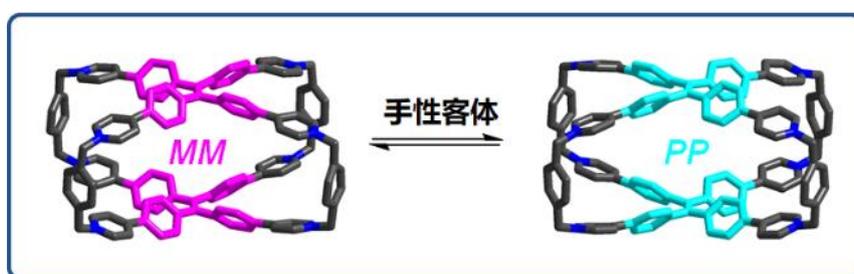


Fig. 1 Adaptive chirality of TPE-based cage for the multiple responses of biomolecules.

关键词: 超分子化学; 主客体化学; 大环; 四苯乙烯; 自适应手性

参考文献

- [1] Y. Li, Y. Dong, X. Miao, Y. Ren, B. Zhang, P. Wang, Y. Yu, B. Li, L. Isaacs, L. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 729.
- [2] Y. Li, Y. Dong, L. Cheng, C. Qin, H. Nian, H. Zhang, Y. Yu, L. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 8412.
- [3] H. Duan, Y. Li, Q. Li, P. Wang, X. Liu, L. Cheng, Y. Yu, L. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 10101.Z
- [4] L. Cheng, K. Liu, Y. Duan, H. Duan, Y. Li, M. Gao, L. Cao, *CCS Chem.*, 2020, 2, 2749.
- [5] Y. Li, Q. Li, X. Miao, C. Qin, D. Chu, L. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60, 6744.
- [6] H. Zhang, L. Cheng, H. Nian, J. Du, T. Chen, L. Cao, *Chem. Commun.*, 2021, 57, 3135.
- [7] H. Duan, F. Cao, H. Hao, H. Bian, L. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, 16837.
- [8] H. Nian, A. Li, Y. Li, L. Cheng, L. Wang, W. Xu, L. Cao, *Chem. Commun.* 2020, 56, 3195.
- [9] L. Cheng, H. Zhang, Y. Dong, Y. Zhao, Y. Yu, L. Cao, *Chem. Commun.* 2019, 55, 2372.

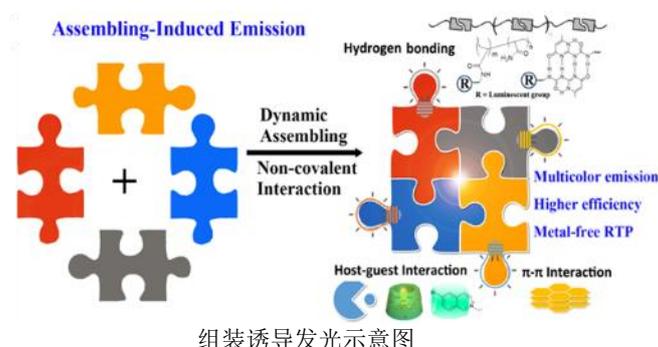
组装诱导有机室温磷光

马骧*

华东理工大学, 上海, 200237

*Email: maxiang@ecust.edu.cn

摘要: 有机功能染料在照明显示、生物成像和医学诊疗等领域有着广泛应用。如何拓展传统有机染料分子等发光母体更为丰富的发光性能以及功能调控、降低材料合成成本、提高分子材料构建过程的经济性, 仍然是面临的重要挑战。拟采用“组装诱导发光”的策略, 对染料的荧光发射波长和有机室温磷光效率进行了有效地调控, 成功构建了可调控多色荧光和室温磷光发射的功能染料体系, 发展了系列光刺激-响应的功能材料, 有效拓展了功能染料的应用新领域。



关键词: 组装诱导发光; 有机室温磷光; 功能染料

参考文献

- [1] Ma, X.; Tian, H. et al. Assembling-Induced Emission: An Efficient Approach for Amorphous Metal-Free Organic Emitting Materials with Room-Temperature Phosphorescence. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 738.
- [2] Ma, X. et al. Light-Responsive Circularly Polarized Luminescence Polymers With INHIBIT Logic Function. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabf9668.
- [3] Ma, X. et al. Red-light Excited Efficient Metal-free Near-Infrared Room-Temperature Phosphorescent Films. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, nwab085.
- [4] Ma, X. et al. Real-Time Visual Monitoring of Kinetically Controlled Self-Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2855-2860.
- [5] Ma, X. et al. Tunable-Emission Amorphous Room - Temperature Phosphorescent Polymers Based on Thermoreversible Dynamic Covalent Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3459-3463.

咕吨染料分子工程

杨有军

华东理工大学药学院, 上海市梅陇路 130 号, 200237

E-mail: youjunyang@ecust.edu.cn

合成有机染料是一类重要的精细有机化学品。染料的应用领域非常广泛,从初期的纺织印染、河流示踪,到后来用于荧光增白、化学分析、生物染色、光动力治疗和彩色照相,再到今天的生物成像、荧光传感、疾病诊断、药物发现、染料激光、滤色镜片、光电材料、信息存储、发光二极管、太阳能电池、非线性光学、光热转换、红外屏蔽、光催化合成等。

近年来,生物医学领域对新的功能染料产生了重大需求。荧光探针可用于生物传感,疾病靶向的染料可用于手术导航,光激活染料可用于超分辨定位成像,近红外染料可用于活体诊疗、photo-caging 用于药物的光控释放。咕吨染料具有优异的光物理性质,如消光系数大、荧光量子产率高、不易光漂白且具有丰富的化学修饰位点,因此是一个构建各类功能染料的良好分子平台。

本团队在咕吨染料的合成方法学、母核结构改造以及功能化衍生等方向开展了系统性的工作。代表性成果包括:

1) 综合使用分子轨道扰动与共轭延伸的思路,并结合空间位阻保护的方法,开发系列高性能近红外荧光染料母核,将可用于细胞显微成像的光谱区间从 400–750 nm 大幅拓展至 400–1100 nm¹; 2) 基于理性设计,实现了氢离子的正向协同检测,开发希尔型 pH 荧光探针,将 pH 探针的酸碱响应范围从 2 个 pH 单位大幅压缩至 0.5 pH 单位,实现在细胞以及组织水平的高灵敏 pH 检测²; 3) 基于 N-亚硝化推拉电子染料的设计思路,合成系列光控、光激活的小分子一氧化氮供体,光照释放一氧化氮同时伴随荧光增强,实现一氧化氮的释放位点与动力学的实时精确观测,并在细胞水平开展验证性应用研究³⁻⁵; 4) 开发新的合成方法,构建结构多样性咕吨染料化合物库 (>70 个分子),并筛选发现大量具有抗耐药菌活性的化合物,部分活性化合物具有抑菌谱广 (WHO 罗列的 12 种超级细菌中的 11 种)、活性高 (与一线药物相当)、杀菌快速、且不易产生诱导耐药性等优点⁶。其它正在开展的研究包括多染料母核分子体系的构建与性质研究,潜在应用领域包括单分子 FRET 成像与单线态裂变等相关应用研究。

关键词: 咕吨染料; 红外成像; 光激活; 抗菌

参考文献

- [1] Lei, Z.; Li, X.; Luo, X.; He, H.; Zheng, J.; Qian, X.; Yang, Y*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2979-2983.
- [2] Luo, X.; Yang, H.; Wang, H., et al., Qian, X.; Yang, Y*. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 5803-5809.
- [3] Zhang, Z.; Wu, J.; Shang, Z.; et al., Qian, X.; Xiao, Y.; Xu, Z.; Yang, Y*. *Anal. Chem.*, **2016**, *88*, 7274-7280.
- [4] He, H.; Ye, Z.; Xiao, Y.; Yang, W.; Qian, X.; Yang, Y*. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 2164-2169.
- [5] He, H.; Ye, Z.; Zheng, Y.; et al., Qian, X.; Yang, Y*. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 2842-2845.
- [6] Luo, X.; Qian, L.; Xiao, Y., et al., Chen, D.,* Qian, X.,* Yang, Y.* *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 258.

聚集诱导延迟荧光材料与高性能OLED器件

赵祖金*

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州, 510640

*Email: mszjzhao@scut.edu.cn

摘要正文: 聚集诱导发光 (AIE) 材料在聚集态下能够高效发光, 是非掺杂 OLED 的理想发光材料, 但是大多数 AIE 材料仍然属于荧光材料范畴, 其在器件中的最大激子利用率只有 25%, 很大程度上限制了器件效率的进一步提高, 所以在 AIE 材料中引入新的光物理机制, 如热活化延迟荧光 (TADF)、三线态-三线态激子湮灭等才有望在 AIE 材料的激子利用率和 OLED 效率等方面取得更大突破。我们开发出了具有聚集诱导延迟荧光 (AIDF) 特性的新型发光材料, 实现了 AIE 和延迟荧光的有机结合, 在保证高效固态发光的前提下, 提高了材料在器件中的激子利用率。利用我们开发的 AIDF 材料制备的非掺杂 OLED 的亮度达到 100000 cd m^{-2} 以上, 效率高达 72.9 cd A^{-1} , 81.8 lm W^{-1} 和 22.7%, 可以与掺杂器件的性能相媲美, 而且非掺杂器件的外量子效率从最大值到亮度为 1000 cd m^{-2} 时的效率滚降几乎为零, 亮度为 5000 cd m^{-2} 时的外量子效率仍然保持在 20.1%, 器件的效率稳定性特别优异。这主要是受益于材料的 AIE 特性, 其发光基团之间的相互作用较小, 能够很大程度上抑制激子湮灭, 降低效率滚降。在此基础上, 进一步通过调控分子的水平偶极取向, 可以进一步提高器件的效率。利用羰基作为受体、螺吡啶等作为给体, 并引入咪唑衍生物调控分子载流子传输平衡, 成功获得了一系列天蓝光分子, 分子的荧光量子效率高达 99%, 水平取向率达到 88%。利用这类分子制备的天蓝光非掺杂 OLED 器件的效率高达 26%, 效率滚降很小。所制备的天蓝光掺杂 OLED 器件的效率更是高达 38% 以上, 达到目前文献报道的最高效率。这些高性能发光材料在制备白光 OLED 器件方面也表现出优异的性能, 效率稳定性也获得提高。

关键词: 聚集诱导发光; 热活化延迟荧光; 聚集诱导延迟荧光; 水平偶极取向; 有机发光二极管

参考文献

- [1] Y. Fu, H. Liu, D. Yang, D. Ma, Z. Zhao,* and B. Z. Tang, Boosting External Quantum Efficiency to 38.6% of Robust Sky-Blue Delayed Fluorescence Molecules by Optimizing Horizontal Dipole Orientation, *Sci. Adv.* **2021**, *In press*.
- [2] Z. Cai, X. Wu, H. Liu, J. Guo, D. Yang, D. Ma, Z. Zhao,* and Ben Zhong Tang, Realizing Record-High Electroluminescence Efficiency of 31.5% for Red Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *In press*.
- [3] H. Liu, J. Zeng, J. Guo, H. Nie, Z. Zhao,* B. Z. Tang,* High-Performance Non-doped OLEDs with Nearly 100% Exciton Use and Negligible Efficiency Roll-Off, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9290.
- [4] J. Huang, H. Nie, J. Zeng, Z. Zhuang, S. Gan, Y. Cai, J. Guo, Z. Zhao,* and B. Z. Tang*, Highly Efficient Nondoped OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off Fabricated from Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12971.
- [5] J. Guo, J. Fan, L. Lin, J. Zeng, H. Liu, C.-K. Wang, Z. Zhao,* and Ben Zhong Tang,* Mechanical Insights into Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Materials with Anti-Kasha Behavior, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801629.

可见光促进的自由基重排反应

朱晨^{1,*}

¹苏州大学材料与化学化工学部 苏州市工业园区仁爱路 199 号 215123

*Email: chzhu@suda.edu.cn

摘要正文: 烯烃广泛存在于有机化合物中,同时烯烃作为廉价易得的大宗化学原料也被广泛地用于合成化学中。因此,通过自由基参与的烯烃双官能团化将普通烯烃转化为其他有价值的化合物是一种理想的合成策略。目前,该反应仍具有一定的底物局限性,烯烃范围主要局限于活化的烯烃(芳基烯烃、邻位有杂原子或 π 基团取代的烯烃等);而对于非活化烯烃例如烷基烯烃等,双官能团化反应仍具有较大的挑战性。

我们课题组利用可见光促进的自由基重排反应,通过分子内氰基、杂芳基、肟基、炔基迁移实现的非活化烯烃的双官能化反应。^[1]然而这些转化局限于特殊设计的非活化烯烃底物。随后,我们又进一步升级了自由基重排反应策略,提出了“对接—迁移”并成功用于烯烃的双官能化反应,实现了烯烃的氟烷基—杂芳基化、烷基—杂芳基化、芳基—杂芳基化、氟烷基—炔基化、氟烷基—烯基化、烯基—炔基化反应(Fig. 1)。^[2]在该反应模式下,烯烃的范围得到了较大的扩展,无论是活烯烃或非活化烯烃都能够被兼容。

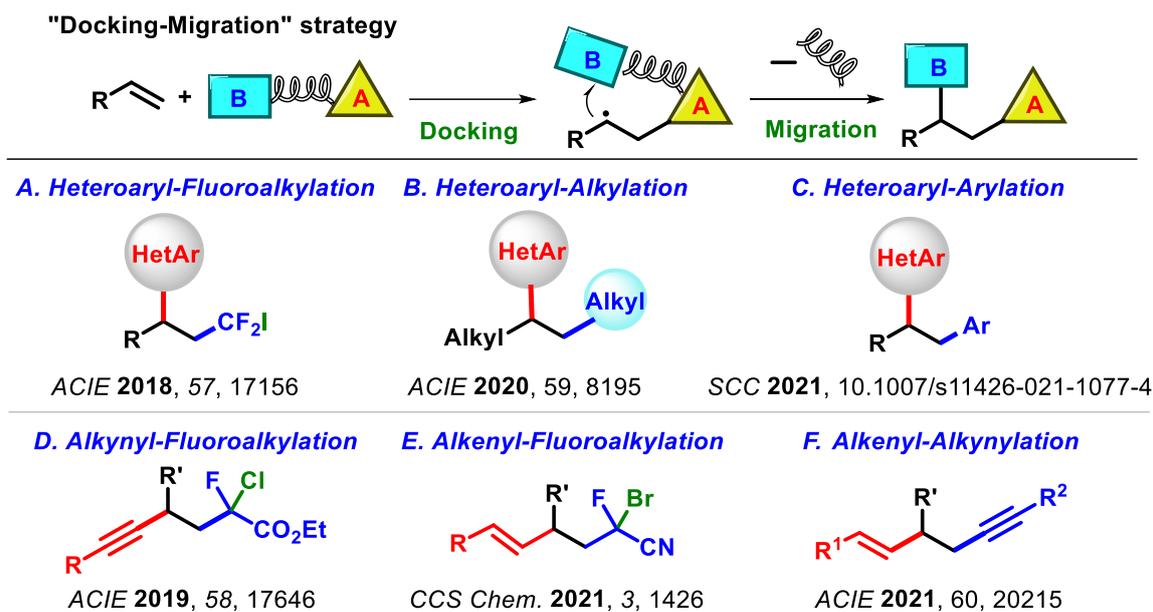


Fig. 1 Alkene difunctionalization by radical-mediated rearrangements

关键词: 可见光催化; 自由基反应; 烯烃双官能化; 官能团迁移; 自由基重排反应

参考文献

- [1] Wu, X.; Zhu, C. *Acc. Chem. Res.* 2020, 53, 1620; (b) Wu, X.; Ma, Z.; Feng, T.; Zhu, C. *Chem. Soc. Rev.* 2021, doi: 10.1039/D1CS00529D.
- [2] (a) Yu, J.; Wu, Z.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 17156; (b) Liu, J.; Wu, S.; Yu, J.; Lu, C.; Wu, Z.; Wu, X.; Xue, X.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 8195; (c) Wang, M.; Zhang, H.; Liu, J.; Wu, X.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 17646; (d) Yu, J.; Zhang, H.; Wu, X.; Zhu, C. *CCS Chem.* 2021, 3, 1426; (e) Wei, Y.; Zhang, H.; Wu, X.; Zhu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 20215; (f) Ji, M.; Wang, X.; Liu, J.; Wu, X.; Zhu, C. *Sci. China Chem.* 2021, doi:10.1007/s11426-021-1077-4.

量子点人工光合成二氧化碳还原

李旭兵

中国科学院理化技术研究所

Email: lixubing@mail.ipc.ac.cn

可见光催化二氧化碳 (CO₂) 还原能够以太阳光作为唯一的能量输入在温和条件下获得太阳能燃料, 被认为是CO₂转换和利用的理想途径。近年来, II-VI族量子点 (Quantum Dots) 得益于其在可见光捕获、激子生成、电荷传输等方面的先天性优势, 逐渐成为人工光合成化学转换领域的宠儿。我们将介绍利用半导体量子点为光催化剂实现二氧化碳还原等领域的最新研究进展, 并重点阐述光催化CO₂还原的机制^[1-4]。

参考文献

- [1] Li, X.-B.; Xin, Z.-K.; Xia, S.-G.; Gao, X.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.* *Chem. Soc. Rev.* **2020**, **49**; 9028.
- [2] Guo, Q.; Liang, F.; Li, X.-B.*; Gao, Y.-J.; Huang, M.-Y.; Wang, Y.; Xia, S.-G.; Gao, X.-Y.; Gan, Q.-C.; Lin, Z.-S.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.* *Chem* **2019**, **5**; 2605.
- [3] Wu, H.-L.; Li, X.-B.*; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.* *Adv. Mater.* **2019**, **31**; 1900709.
- [4] Li, X.-B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, **58**; 10804.

氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体

潘世烈^{1,*}

¹中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆乌鲁木齐北京南路 40-1 号, 830011

*Email: slpan@ms.xjb.ac.cn

深紫外非线性光学晶体作为产生短波相干光源技术的核心器件,其探索和生长具有重要的研究意义。制备深紫外非线性光学晶体材料关键科学问题在于有效的实现带隙、非线性光学系数、双折射率三个关键性能参数之间的平衡。前期研究表明F原子引入硼酸盐体系不仅有利于紫外截止边蓝移,还易形成以F原子为中心的畸变多面体,导致大的倍频增益,同时增加光学各向异性,提高双折射率。基于此我们提出具有 $[\text{BO}_{4-x}\text{F}_x]$ ($x=1, 2, 3$)基团的氟化硼酸盐可以作为探索紫外、深紫外非线性光学晶体材料的优选体系。在该思路的指导下,我们成功设计合成出一系列综合性能优异的氟化硼酸盐非线性光学晶体 $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ ($\text{A}=\text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K/Cs}, \text{Rb/Cs}$)和 $\text{MB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$),这类材料突破了深紫外非线性光学材料“宽透过率-大有效倍频系数-合适双折射率”各性能指标之间的限制,打破深紫外瓶颈,均有望实现深紫外激光倍频输出,是非常有前景的深紫外非线性光学晶体。

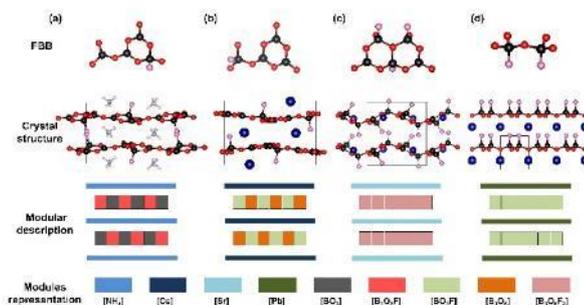


Fig. 1 Fundamental building block, crystal structure, and modular description of fluorooxoborate-based deep-UV nonlinear optical crystal

关键词: 光电转换材料; 深紫外; 非线性光学晶体; 氟化硼酸盐

参考文献

- [1]. Mutailipu, M and Pan, S. L.* etc. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 791.
- [2]. Shi, G. Q.; Pan, S. L.* and Poepelmeier, K. R.* etc. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10645.
- [3]. Wang, X. F and Pan, S. L.* etc. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 14119.
- [4]. Wang, Y and Pan, S. L.* etc. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 2150.
- [5]. Zhang, Z. Z and Pan, S. L.* etc. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 6577.
- [6]. Mutailipu, M and Pan, S. L.* etc. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 6095.
- [7]. Xia, M.; Mutailipu, M* and Pan, S. L.* etc. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 14650

叔丁基取代 aza-BODIPY 染料的研制及光谱性能

赵君竹¹, 张东亭¹, 姜新东^{1,*}

¹沈阳化工大学, 辽宁沈阳, 110142

*Email: xdjiang@syuct.edu.cn

相对于全位点可修饰的多样结构BODIPY染料的光谱性能的不足, 作为其改良型荧光团aza-BODIPY染料¹, 具有高的摩尔消光系数、窄的半峰宽等优异光谱特性。但aza-BODIPY的1,7或3,5位芳基取代的限制结构², 及功能化集中在芳基衍生化, 导致其缺乏多样结构, 制约其多样化应用。因而, 本报道突破芳基取代aza-BODIPY结构禁锢, 旨在aza-BODIPY的3,5位引入非芳基, 丰富其结构, 合成了3,5位叔丁基aza-BODIPY (Fig. 1), 首次洞察非芳基在aza-BODIPY体系的3,5位取代对光谱性能、构效关系、 $\pi\pi$ 堆积、AIE效果等影响。

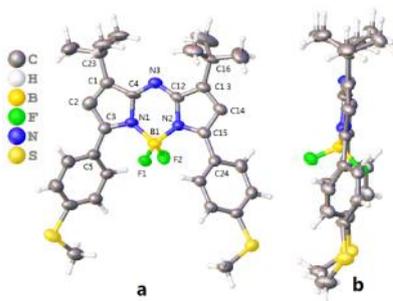


Fig. 1 Structure of tBu-aza-BODIPY

关键词: 氟硼吡咯; 非芳基; 染料

参考文献

- [1] Y. Ge and D. F. O'Shea, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 3846-3864.
[2] H. Lu, J. Mack, Y. Yang and Z. Shen, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4778-4823.

生物医用光学探针

丁丹*

南开大学生命科学学院, 天津市卫津路 94 号, 300071

*Email: dingd@nankai.edu.cn

摘要正文: 分子影像材料能够对疾病的诊断、药物疗效评估以及研究疾病的发生发展机制提供极为重要的信息。丁丹课题组的研究工作聚焦于光学成像, 并致力于发展新型的生物医用有机高分子光学功能材料。课题组设计制备了一系列新型的半导体共轭高分子, 聚集诱导发光分子, 以及富含分子内运动单元的有机/高分子, 结合生物医用高分子, 发展了能够用于荧光成像、光声成像、以及长余辉发光成像的分子/纳米探针, 实现了其在肿瘤切除手术导航、干细胞等功能细胞示踪、疾病相关生物分子检测、疾病体内诊断与治疗等生物医用。课题组以Jablonski光物理图为指导方针, 通过分子结构设计和生物体系内分子堆积的调控来实现生物医学功能的可控性和最优化; 探索激发态分子内运动与生物医学功能和效果之间的内在联系; 并且侧重分子/纳米探针对疾病微环境的特异响应性。

关键词: 荧光探针; 聚集诱导发光; 生物医用

参考文献

- [1] F. Guang, G. Zhang, and D. Ding Design of superior phototheranostic agents guided by Jablonski diagrams. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49: 8179–234.

Biomedical Used Optical Probes

Dan Ding*

¹College of Life Sciences, Nankai University, 94 Weijin Road, Tianjin, 300071

Development of efficient fluorescent probes with intense far-red/near-infrared (FR/NIR) emission (> 650 nm) is of great importance in biosensing and bioimaging research. To date, a large variety of materials, including organic dyes, fluorescent proteins and inorganic quantum dots (QDs), has been extensively studied for the purpose of FR/NIR fluorescence imaging. Organic dyes and fluorescent proteins, however, suffer from limited molar absorptivity and low photobleaching thresholds, while inorganic QDs are highly cytotoxic in an oxidative environment: this has greatly limited the scope of their in vitro and in vivo applications. Exploration of novel FR/NIR fluorescent probes with a high biological compatibility, strong photobleaching resistance, and efficient light emission is highly desirable for biosensing and bioimaging. Herein, we designed and synthesized new FR/NIR fluorescent probes based on semiconducting polymers or fluorophores with aggregation-induced emission (AIE) characteristics. We then explored the biomedical applications of these new fluorescent probes, which were demonstrated as very promising probes for in vitro and in vivo biosensing and bioimaging applications.

光驱动生物正交反应及光活性探针

张艳^{1*}

¹ 南京大学化学化工学院, 南京仙林大道 163 号南京大学仙林校区, 210023

*Email: njuzy@nju.edu.cn

光激发具有对生物体系无创伤、且可实时定点开启的优势, 以发展光活性时空分辨分子工具为主要任务的光化学生物学在研究动态生命体系中可望发挥重要作用。生物正交反应则使得利用外源探针对复杂生物体系进行原位、在体的探索成为可能。由于生命体系的复杂性, 开发能在生命体系中以高特异性成键、且干扰正常生命活动的生物正交反应极具挑战性, 因此生物正交工具箱里的分子工具一直非常匮乏, 其中尤其缺乏具有时空分辨率的生物正交分子工具。用光来驱动生物正交反应, 则有望开发出丰富的高时空分辨率的分子工具, 为单细胞甚至亚细胞水平的动态分子事件的解析提供独特的化学生物学方法和技术。光反应中的高能激发态和高活性中间体在复杂生物体系中如何实现可控的专一反应, 这是开发光驱动生物正交反应必须挑战的一大难题。具有光诱导特异性成键反应的官能团, 如何通过对生物大分子的结构修饰获取具有时间空间分辨率的光活性生物功能探针, 也是光化学生物学研究的重要方向。本报告将主要介绍我们课题组开发的由可见光驱动的DVPC生物正交反应¹⁻², 以及基于温和紫外光诱导诱导的四氮唑-烯烃光点击反应构筑时空分辨生物功能探针³⁻⁴方面的研究进展, 展示光化学与化学生物学尤其是生物正交化学研究相融合的研究可实现的创新与互相促进作用。

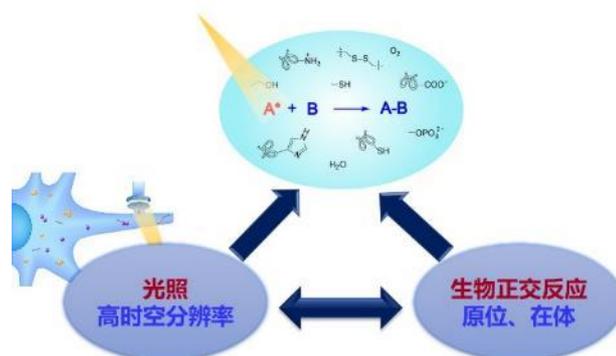


Fig. 1 Figure title in English

关键词: 光激发; 生物正交反应; 时空分辨; 光活性探针

参考文献

- [1] Li, J.; Kong, H. Zhu, C.; Zhang, Y. Photo-controllable bioorthogonal chemistry for spatiotemporal control of bio-targets in living systems, *Chem. Sci.* 2020, 11, 3390-3396.
- [2] Li, J.; Kong, H.; Huang, L.; Cheng, B.; Qin, K.; Zheng M.; Yan, Z.; Zhang, Y. Visible Light-Initiated Bioorthogonal Photoclick Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140: 14542-14546.
- [3] Li, J.; Huang, L.; Xiao, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Zhou, Z.; Zhang, C.; Zhang, Y. Photoclickable MicroRNA for the Intracellular Target Identification of MicroRNAs. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138: 15943-15949.
- [4] Wang, Y.; Weng, J.; Lin, J.; Ye, D.; Zhang, Y. NIR Scaffold Bearing Three Handles for Biocompatible Sequential Click Installation of Multiple Functional Arms, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142: 2787-2794.

有机半导体荧光探针及生物成像应用

吴长锋¹

¹南方科技大学, 广东省深圳市南山区学苑大道 1088 号南方科技大学工学院南楼, 518055

*Email: wucf@sustech.edu.cn

摘要正文: 有机半导体材料具有优异的光电特性, 广泛应用于柔性电子学及有机光电子器件中。利用溶剂突然变化, 可以将有机半导体聚合物制备成为小尺寸、高亮度的聚合物点荧光探针。通过调控尺寸和组分, 获得了闪烁型小尺寸聚合物点, 并将该类探针用于光学涨落超分辨成像 (SOFI)。进一步设计多功能聚合物, 增强光闪烁特性, 结合扩展显微术实现高阶SOFI成像, 用普通荧光显微镜实现了空间分辨率30nm的超分辨成像。利用染料掺杂的方法对各种聚合物纳米粒子进行了光学性质的调控, 通过聚合物和染料分子之间的能量传递可以获得高灵敏的生物传感器, 用于体内小分子的高灵敏实时检测。设计窄带隙有机半导体, 提高近红外二区发光量子效率, 实现了可穿透颅骨的高清晰小鼠脑血管成像。

二维分子晶体及其光探测器

李荣金*

天津大学, 天津市南开区卫津路 92 号, 300070

*Email: lirj@tju.edu.cn

摘要正文: 有机半导体器件的活性层大多是多晶厚膜, 存在缺陷密度高、接触电阻大等难以克服的内在问题。有机单晶质量高、缺陷少, 但大多以微纳晶形式存在, 器件制备困难, 难以集成应用。二维分子晶体为单分子层或数个分子层厚的有机半导体单晶薄膜。二维分子晶体结合了薄膜易集成和单晶高性能的优势, 可突破有机半导体面临的一系列问题, 获得高性能光探测器。然而二维分子晶体的生长极具挑战, 限制了其性能研究和应用。围绕二维分子晶体, 我们提出表面能决定低维单晶形貌的理论, 并在此基础上进一步提出二维组装分子设计策略; 发明液态衬底空间限域法, 实现二维分子晶体的层数可控制备; 提出基于单晶绝缘层制备高性能器件的思路, 揭示薄至单分子层的有机半导体层数依赖的光电性能。

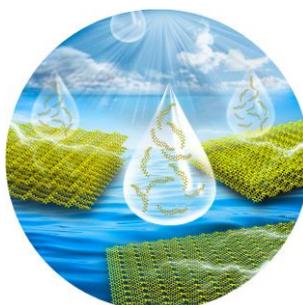


Fig. 1 Growth of 2DMCs on liquid substrate.

关键词: 有机半导体; 有机单晶; 二维分子晶体; 光探测器

参考文献

- [1] Yao, J.; Zhang, Y.; Tian, X.; Zhang, X.; Zhao, H.; Zhang, X.; Jie, J.; Wang, X.; Li, R.; Hu, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 16082.
- [2] Fu, B.; Wang, C.; Sun, Y.; Yao, J.; Wang, Y.; Ge, F.; Yang, F.; Liu, Z.; Dang, Y.; Zhang, X.; Shao, X.; Li, R.; Hu, W., *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1901437.
- [3] Wang, Q.; Yang, F.; Zhang, Y.; Chen, M.; Zhang, X.; Lei, S.; Li, R.; Hu, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5339.

新型光学探针的结构调控与成像应用

李凯^{1,*}

¹南方科技大学生物医学工程系

*E-mail: lik@sustech.edu.cn

摘要正文: 分子影像在基础研究与临床应用中占有重要的地位。其中, 光学成像具有灵敏度高、成本低、仪器操作方便等优势, 在生物医学尤其是疾病诊疗等生命分析应用中引起了研究人员的广泛关注, 而性能优异的分子与纳米成像剂是其中至关重要的工具。为解决传统诊疗剂面临的挑战, 我们基于共轭聚合物与聚集诱导发光材料开发了一系列新型分子与纳米成像剂, 通过分子结构调控, 优化其光学性能, 应用于细胞疗法及肿瘤诊疗^[1]。该类有机材料具有良好的生物相容性、较高的亮度、较好的光学稳定性和多样性, 为新型诊疗探针的开发提供了一些思路。首先, 我们合成了一系列可以进行长效细胞示踪的纳米示踪剂, 这一类示踪剂表现出比商业化产品Qtracker系列更加优异的性能^[2], 可以进行长达40天以上的在体细胞示踪同时不影响被标记细胞的活性, 为解答肿瘤的生长过程以及干细胞等功能性细胞的体内命运提供了一种简便直接的分析手段。另外, 基于该类纳米示踪剂, 我们发展了一系列疾病诊疗纳米平台。首先, 建立了一种新型miRNA体内递送系统, 即利用纳米示踪剂携带miRNA在剪切稀化的可注射水凝胶中进行大鼠心脏缺血部位的miRNA递送, 此递送系统稳定性高、毒性较低, 且显著提高了miRNA在心肌细胞和血管内皮细胞中的转染效率^[3-4], 可促进心肌梗死大鼠模型的心脏功能修复; 另外, 设计了基于双键的一类分子马达, 通过分子调控, 这一类分子可以表现出优异的光动力或光热性能, 用于光动力抗耐药菌感染以及低温光热肿瘤诊疗中^[5,6]。其中, 一类亚胺基分子马达体现出了高达90%的光热转换效率, 可在较低功率密度下实现对小鼠肿瘤的检测与有效抑制, 为新型小分子光热成像剂的开发提供了思路。综上所述, 基于共轭聚合物与聚集诱导发光材料的新型成像体系, 将促进新型诊疗探针的开发与活体成像应用。

关键词: 光学探针; 活体成像

参考文献

- [1] G. Yang, J.-S. Ni, Y. Li, M. Zha, Y. Tu, K. Li*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60: 5386-5393.
- [2] G. Jin, D. Mao, P. Cai, R. Liu, N. Tomczak, J. Liu, X. Chen, D. Kong, D. Ding*, B. Liu*, K. Li*. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25: 4263-4273.
- [3] X. Qin, H. Chen, H. Yang, H. Wu, X. Zhao, H. Wang, T. Chour, E. Neofytou, D. Ding, H. Daldrup-Link, S. C. Heilshorn, K. Li*, J. C. Wu*. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28: 1704939.
- [4] H. Yang*, X. Qin, H. Wang, X. Zhao, Y. Liu, H.-T. Wo, C. Liu, M. Nishiga, H. Chen, J. Ge, N. Sayed, O. J. Abilez, D. Ding, S. C. Heilshorn, K. Li*. *ACS Nano* 2019, 13: 9880-9894.
- [5] J.-S. Ni, T. Min, Y. Li, M. Zha, P. Zhang, C. L. Ho, K. Li*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 10179-10185.
- [6] J.-S. Ni, X. Zhang, G. Yang, T. Kang, X. Lin, M. Zha, Y. Li, Li. Wang, K. Li*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 11298-11302.

生物相容性可见光化学

陈以昀*

中国科学院上海有机化学研究所, 生命有机化学国家重点实验室

上海市零陵路 345 号, 200032

* E-mail: yiyunchen@sioc.ac.cn

光具有高度的时空分辨率, 可以提供精准的调控手段。生物相容性可见光化学反应是实现在分子水平光调控生物体系的强有力工具¹。我们发展了一系列基于光催化或无需额外试剂的生物相容性可见光化学反应^{2a-h}, 并通过硼酸的光脱硼羟化反应²ⁱ与叠氮的光敏化偶联反应^{2j}在活细胞内首次实现了可见光去笼生物活性分子及选择性标记蛋白质, 展现了生物相容性可见光化学在生物大分子、活细胞、及神经元中的应用可行性, 具有光调控模式动物直至实现光诊断治疗的良好前景。

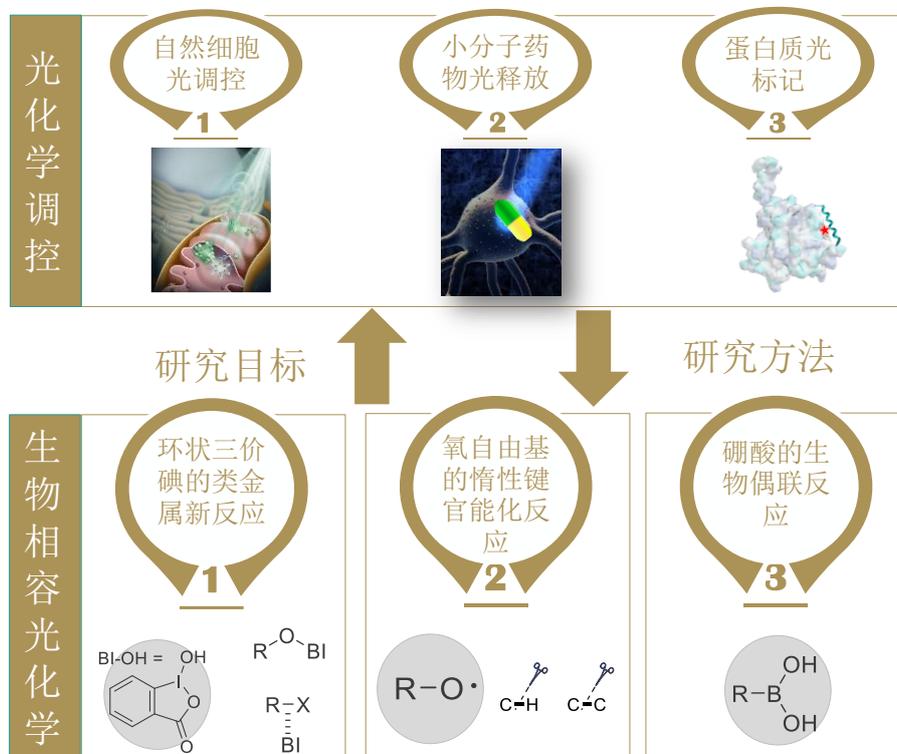


Fig. 1 Biocompatible Visible-Light-Chemistry

关键词: 光调控; 生物相容性反应; 可见光化学; 高价碘; 烷氧自由基

参考文献

[1] (a) Hu, C.; Chen, Y.* *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 884; (b) Chen, Y.* *Chemphotochem.* **2020**, 4, 319.

[2] (a) Huang, H.; Zhang, G.; Gong, L.; Zhang, S.; Chen, Y.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2280; (b) Huang, H.; Jia, K.; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1881; (c) Huang, H.¹; Zhang, G.¹; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 7872; (d) Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, F.; Hu, C.; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 1872; (e) Jia, K.; Zhang, F.; Huang, H.; Chen, Y.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1514; (f) Zhang, J.; Li, Y.; Xu, R.; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 12619; (g) Jia, K.; Pan, Y.; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 2478; (h) Xie, S.; Li, D.; Huang, H.; Zhang, F.; Chen, Y.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11, 16237; (i) Wang, H.; Li, W.; Zeng, K.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Xu, T.*; Chen, Y.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 561; (j) Wang, H.¹; Zhang, Y.¹; Zeng, K.¹; Qiang, J.¹; Cao, Y.; Li, Y.; Fang, Y.; Zhang, Y.*; Chen, Y.* *JACS Au* **2021**, 11, 16, 10565.

高性能光气分子荧光探针的合理设计及其性能调控

陈天宏, 朱北童, 姜利荣, 曾林涛*

广西大学, 轻工与食品工程学院, 南宁, 530004

*Email: zlt1981@126.com

摘要正文: 光气是一种剧毒性的化学武器, 也是一种不可或缺的化工原料, 常用于合成药物、染料和分子材料。为了保障公共安全和生产安全, 我们合理设计了一系列可视化检测光气的荧光探针。首先, 我们把具有双识别位点的柔性丙醇胺基团引入到蒽酰亚胺荧光团上, 设计了一种基于分子内电荷转移原理(ICT)的比率型荧光探针A[1]。该荧光探针实现了对光气的快速响应 (≤ 5 min) 以及低检出限 (LOD = 2.3 nM)。为了提高探针的灵敏度和响应速度, 我们提出了一种结构新颖的识别基团2-氨基苯酚, 并构建了一种PET型荧光探针B[2,3]。该探针对于光气显示优良的识别性能, 具有超低的检出限 (LOD = 4.6 nM)、响应速度快 (≤ 15 s)、专一性高。为了得到双功能荧光探针, 我们采用邻苯二胺作为识别位点, 以蒽酰亚胺为荧光团, 构建了基于光致电子转移原理(PET)的点亮型荧光探针C[4]。该探针不仅对光气显示优良的灵敏度和选择性, 还能检测神经毒剂氯磷酸二乙酯。我们把以上探针做成便携性试纸, 实现了对光气便捷、快速、实时的检测, 为监控安全生产和公共安全提供了一种有效手段。

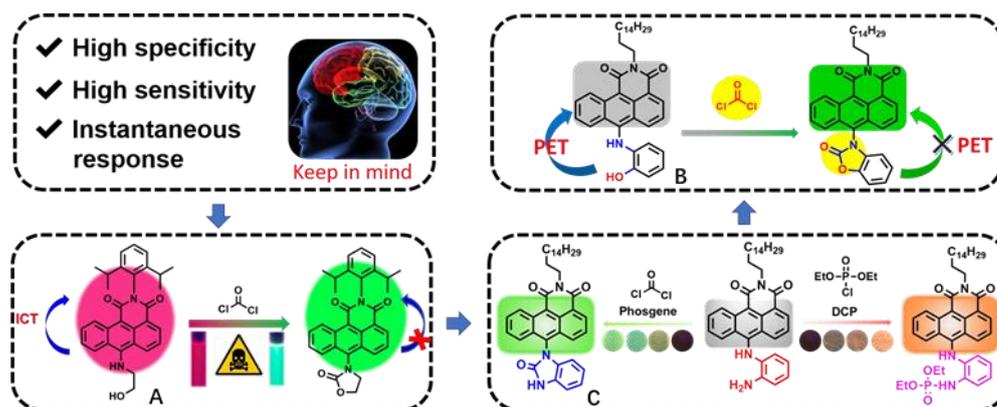


Fig. 1 The chemical structures and working mechanisms of fluorescent sensors for phosgene.

关键词: 光气; 荧光探针; 可视化; 蒽酰亚胺

参考文献

- [1] Q. Hu, C. Duan, J. Wu, D. Su, L. Zeng, R. Sheng. Colorimetric and ratiometric chemosensor for visual detection of gaseous phosgene based on anthracene carboxyimide membrane. *Anal. Chem.* 2018, 90: 8686-8691.
- [2] L. Zeng, H. Zeng, S. Wang, S. Wang, J.-T. Hou, J. Yoon. A paper-based chemosensor for high specific, ultrasensitive, and instant visual determination of toxic phosgene. *Chem. Commun.* 2019, 55, 13753-13756.
- [3] T. Chen, L. Jiang, J.-T. Hou, W. Wang, L. Zeng, G.-M. Bao. A portable chromogenic and fluorogenic membrane sensor for ultrasensitive, specific and instantaneous visualizing of lethal phosgene. *J. Mater. Chem. A.*, 2020, 8: 24695 - 24702.
- [4] L. Zeng, H. Zeng, L. Jiang, S. Wang, J.T. Hou, J. Yoon. A single fluorescent chemosensor for simultaneous discriminative detection of gaseous phosgene and a nerve agent mimic. *Anal. Chem.* 2019, 91: 12070-12076.

超分子荧光配位组装过程研究及功能强化

徐林*

华东师范大学, 上海, 200062

*Email: lxu@chem.ecnu.edu.cn

摘要正文: 自组装是超分子化学的核心研究内容之一。近年来, 化学家们通过配位键导向自组装高效构筑了大量结构精美的超分子组装体^[1]。但是, 由于配位键导向自组装过程的高度复杂性, 实现配位键导向自组装的组装过程和动态性的原位监测一直是超分子自组装领域的难点和挑战。其次, 由于配位键导向金属组装体系是基于动态的配位键构筑而成, 使得所制备的金属组装体系的稳定性相对较弱, 这在一定程度上限制了金属组装体系的应用和发展。因此, 研究超分子配位组装的组装过程和机理以及实现其稳定性功能强化是该领域的重点和难点。

我们课题组一直致力于超分子荧光化学领域的研究。前期我们通过荧光共振能量转移(FRET)方法首次实现了配位键导向自组装过程和动态性的原位实时监测, 发展了一种高效、高灵敏、无损伤的实时监测组装过程的方法和策略^[2a]。近期, 我们将该方法拓展到复杂正交组装体系, 实现了通过二级FRET技术研究复杂正交组装体系的组装过程^[2b]。此外, 我们发展了限域配位自组装策略以及亚组件牺牲诱导效应分别构筑了稳定性增强的新型超分子金属大环和金属笼^[3], 解决了超分子金属组装体系稳定性较弱及容易聚集的问题, 并探索了它们在超分子光催化、光学全息成像以及多模态光诊疗等方面的功能和应用^[4]。

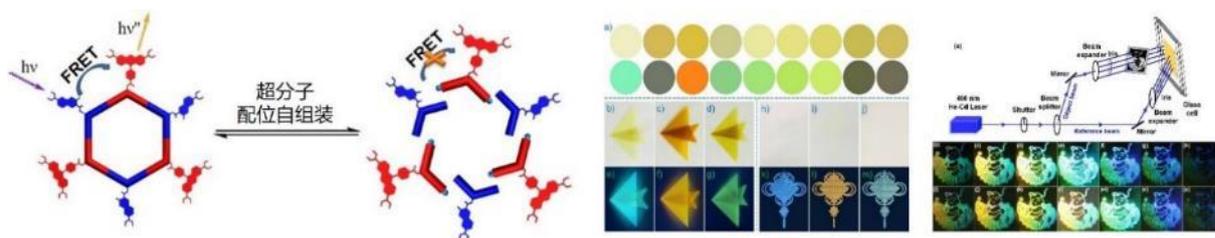


Fig. 1 The construction of supramolecular fluorescent metallacycles and metallacages

关键词: 超分子化学; 自组装; 超分子荧光材料

参考文献

- [1] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. *Chem. Rev.* 2013, 113: 734-777.
- [2] a) C.-B. Huang, L. Xu, J.-L. Zhu, Y.-X. Wang, B. Sun, X. Li, H.-B. Yang, Real-time monitoring the dynamics of coordination-driven self-assembly by fluorescence-resonance energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139: 9459-9462. b) P.-P. Jia, L. Xu, Y.-X. Hu, W.-J. Li, X.-Q. Wang, Q.-H. Ling, X. Shi, G.-Q. Yin, X. Li, H. Sun, Y. Jiang, H.-B. Yang, Orthogonal self-assembly of a two-step fluorescence-resonance energy transfer system with improved photosensitization efficiency and photooxidation activity. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143: 399-408.
- [3] L.-J. Chen, S. Chen, Y. Qin, L. Xu, G.-Q. Yin, J.-L. Zhu, F.-F. Zhu, W. Zheng, X. Li, H.-B. Yang, Construction of porphyrin-containing metallacycle with improved stability and activity within mesoporous carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140: 5049-5052.
- [4] a) Y.-X. Hu, X. Hao, L. Xu, X. Xie, B. Xiong, Z. Hu, H. Sun, G.-Q. Yin, X. Li, H. Peng, H.-B. Yang, Construction of supramolecular liquid-crystalline metallacycles for holographic storage of colored images. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142: 6285-6294. b) J.-L. Zhu, L. Xu, Y.-Y. Ren, Y. Zhang, X. Liu, G.-Q. Yin, B. Sun, X. Cao, Z. Chen, X.-L. Zhao, H. Tan, J. Chen, X. Li, H.-B. Yang, Switchable organoplatinum metallacycles with high quantum yields and tunable fluorescence wavelengths. *Nat. Commun.* 2019, 10: 4285-4296.

细胞器动态超分辨荧光成像

徐兆超*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连市中山路 457 号, 11602

*Email: zcxu@dicp.ac.cn

摘要正文:

超分辨荧光成像突破衍射极限, 在纳米尺度至单分子水平可视化生物分子, 以前所未有的时空分辨率研究活细胞结构和动态过程, 已成为生命科学研究的有力工具。然而, 如何获得更高空间分辨率 (低至 0.1 nm), 如何在保障空间分辨率前提下获得更高时间分辨率 (低至微秒), 最终实现细胞内生物分子全景时空超分辨成像, 依然面临巨大挑战。荧光团是超分辨荧光成像的关键, 荧光团通过结构的改造获得性能的巨大提高, 可望解决以上问题。报告从荧光团的发光原理和分子结构关系讨论开始, 介绍我们近期在荧光染料的结构改造和在亚细胞器动态超分辨成像中的进展。

关键词: 超分辨荧光成像; 荧光探针; 细胞器; 动态

参考文献

- [1] X. Liu, Q. Qiao, W. Tian, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**: 6960.
- [2] Q. Qi, W. Chi, Y. Li, et al. *Chem. Sci.*, **2019**, **10**: 4914.
- [3] W. Chi, Q. Qiao, C. Wang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**: 20215.
- [4] W. Chi, J. Chen, W. Liu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, **142**: 6777.
- [5] C. Wang, Q. Qiao, W. Chi, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**: 10160.
- [6] W. Chi, Q. Qiao, R. Lee, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, **58**: 7073.

多芳基吡咯光敏剂的给体设计与光热治疗

李梓婷, 任飞, 董宇平, 石建兵*

北京理工大学材料学院, 北京市海淀区中关村南大街 5 号, 100081

*Email: bing@bit.edu.cn

摘要正文: 癌症已经成为威胁人们健康、降低幸福指数的无形杀手。目前, 针对癌症的治疗方法有手术、化疗、放疗等。其中, 光热疗法(PTT)正在成为浅表癌的有效治疗方法, 而具有长波长、高光热转换效率的光敏剂的开发对PTT的发展至关重要。一般来说, 要想获得长波长吸收/发射的光敏剂, 要么延长分子的共轭结构, 要么引入给体(D)-受体(A)形成推-拉结构。由于大共轭结构往往带来溶解性难题, 因此, D-A结构设计是合成近红外吸收/发光染料的常用策略。在已有的研究工作中, 通过加强拉电子效果来红移近红外波长是主流, 而探索供体效应对近红外波长以及光热转换效率影响的工作很少。此外, 给电子基团中氮原子的杂化状态以及基团大小对光敏剂的光热效率研究也鲜有报道。

将不同杂化状态的含氮取代基作为给体引入到多芳基吡咯2,5位上的苯环对位上, 合成了4种不同结构的D-A多芳基吡咯分子MAP1-FE~MAP4-FE(图1)。通过多芳基吡咯分子中的给体优化, 获得了新型近红外光敏剂, 并实现了长波长、高效率的光热效果。初步研究表明, 该光敏剂对小鼠乳腺癌细胞(4T1)有明显的消融效果。

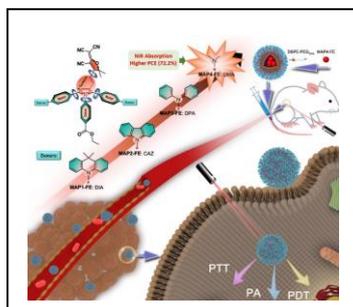


Fig. 1 The chemical structures of multi-arylpyrrole (MAP) and its schematic photothermal therapy

关键词: 聚集诱导发光; 近红外染料; 光热疗法; 恶性肿瘤

参考文献

- [1] F. Ren, J. Shi, B. Tong, Z. Cai, Y. Dong. Effects of fused rings linked to the 2,5-position of pyrrole derivatives with near-infrared emission on their aggregation-enhanced emission properties. *Mater. Chem. Front.* 2019, 3:2072-6.
- [2] F. Ren, Z. Li, K. Li, X. Zheng, J. Shi, C. Zhang, H. Guo, B. Tong, L. Xi, Z. Cai, Y. Dong. Donor strategy for promoting nonradiative decay to achieve an efficient photothermal therapy for treating cancer. *Sci. China Chem.* 2021, 64(9):1530-9.
- [3] 任飞, 石建兵, 佟斌, 蔡政旭, 董宇平. 具有聚集诱导发光性质的近红外荧光染料[J]. *化学进展* 2021, 33(3):340-53.

蒽光二聚反应的合成应用

从欢^{1,*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市中关村东路 29 号, 100190

*Email: hcong@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 蒽及其衍生物在长波紫外光 (300-400nm) 照射下在9,10位发生[4+4]二聚反应是最早被发现、研究最系统的光化学反应之一; 反应生成的光二聚体在中波紫外光 (250-290nm) 或加热的条件下可逆向分解, 重新芳构化生成蒽系衍生物。蒽的光二聚反应具有底物多样、操作简便、(不同条件下)过程可逆等性质, 该反应已被成功应用于高分子化学、超分子化学、分子开关和能量存储等研究领域。尽管如此, 目前蒽光二聚体反应在合成化学中的应用尚未被充分发掘, 尤其以光二聚体出发作为核心反应原料进行合成鲜有报道, 其中主要的研究瓶颈在于蒽光二聚体的立体异构体鉴定、分离, 以及较差的溶解性。本课题组近年来力求克服上述研究难点, 围绕蒽光二聚体分子结构中独特的分子刚性、潜手性和可逆性, 开发了一系列新型功能分子, 例如大张力共轭大环分子、可逆水下胶水、手性单膦配体等; 并进一步对这些分子的性质与功能应用进行了研究。

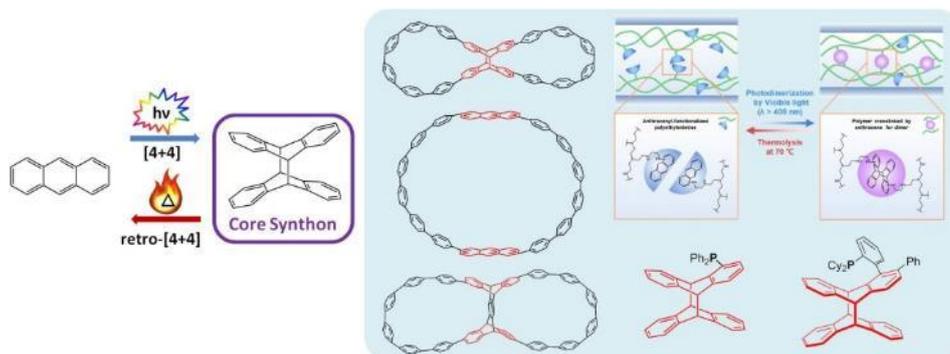


Fig. 1 Synthetic Applications of Anthracene [4+4] Photodimerization Reaction

关键词: 蒽光二聚反应; 共轭大环; 可逆水下胶水; 手性单膦配体

参考文献

- [1] (a) Huang, Z.-A.; Chen, C.; Yang, X.-D.; Fan, X.-B.; Zhou, W.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*: 11144. (b) Xu, W.; Yang, X.-D.; Fan, X.-B.; Wang, X.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*: 3943.
- [2] Wang, Z.; Guo, L.; Xiao, H.; Cong, H.; Wang, S. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*: 282.
- [3] (a) Wang, X.; Liu, W.-G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Org. Lett.* **2019**, *21*: 8158. (b) Wang, X.; Liu, W.-G.; Liu, L.-T.; Yang, X.-D.; Niu, S.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Org. Lett.* **2021**, *23*: 5485.

基于有机半导体的圆偏振光检测

林建斌*

厦门大学化学化工学院, 厦门市思明区, 361005

*Email: jb.lin@xmu.edu.cn

构筑基于高性能有机半导体的圆偏振光 (CPL) 光电检测器件需要兼具高载流子迁移率和强 CPL 响应的核心半导体材料, 但高迁移率与强 CPL 响应意味着分子设计的困局: 高迁移率依赖于 π -分子骨架的平面性, 而强 CPL 响应需要扭曲的 π -分子结构。

基于我们在茚二酰亚胺分子 (PDI) 选择性修饰方面的工作积累^[1], 通过“合并策略”构建内核为平面 PDI, 外侧为杂环双螺烯结构的分子。PDI 骨架有利于实现载流子的高效传输, 而螺烯结构可实现对圆偏振光的高选择性响应, 从而达成 CPL 响应和半导体性质之间的统一。该结构同时还带来了近红外区吸收和双极性传输等优异性质。以该分子为活性层制备的半导体在光照条件下, 可分别以 p 型和 n 型模式赋予相应有机光电晶体管 450 和 120 mA W^{-1} 的高光响应性, 以及较高的外部量子效率 (89%)。多种特性使得该手性有机半导体实现首次在近红外光谱范围的高效 CPL 检测 (Fig. 1a)^[2]。

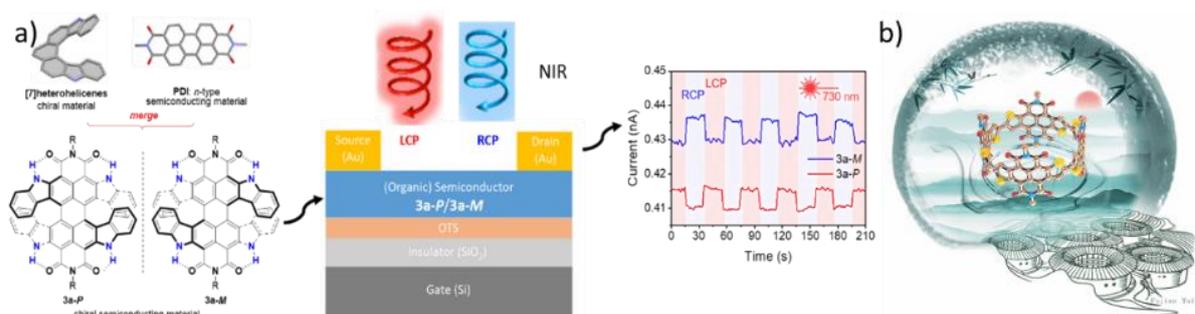


Fig. 1 a) Schematic representation of the skeleton merging approach for CPL detection, b) Chiral π -Conjugated Nanopillar Molecules.

受自然界光合作用系统中, 捕光色素-蛋白复合体高度对称的立体环状结构启发, 我们最近发展了一类手性纳米柱分子 ([4]C-NDTI, Fig. 1b)^[3]。独特的圆柱形管状结构使得此类分子具有非常高的吸收不对称因子 (g_{abs}), 同时萘并二噻吩二酰亚胺 (NDTI) 单元的大 π 平面及缺电性使得这类分子可以选择性径向二维堆积, 实现手性 π -分子之间的多维 π - π 组装。未来, 我们将进一步研究其在手性有机功能材料方面的应用。

关键词: 有机半导体; 圆偏振光; 茚二酰亚胺; 纳米柱分子

参考文献

- [1] a) F. Su, G. Chen, P. A. Korevaar, F. Pan, H. Liu, Z. Guo, A. Schenning, H.-J. Zhang,* J. Lin,* Y. B. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15273; b) H. Li, P. Shao, S. Chen, G. Li, X. Feng, X. Chen, H.-J. Zhang,* J. Lin,* Y. B. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3712.
- [2] L. Zhang, I. Song, J. Ahn, M. Han, M. Linares, M. Surin, H.-J. Zhang, J. H. Oh,* J. Lin,* *Nat. Commun.* **2021**, 12, 142.
- [3] L. Zhang, G. Zhang, H. Qu, Y. Todarwal, Y. Wang, P. Norman, M. Linares,* M. Surin, H.-J. Zhang,* J. Lin,* Y.-B. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, DOI: [10.1002/anie.202107893](https://doi.org/10.1002/anie.202107893).

可见光催化炔酰胺合成氮杂环

叶龙武*

厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

*Email: longwuye@xmu.edu.cn

摘要正文: 氮杂环化合物广泛存在于药物、生物活性分子和天然产物之中。炔酰胺是一类酰胺基与炔基直接相连的化合物, 具有如下特性: 易合成, 稳定, 部分商业可得; 可一步合成氮杂环分子; 可从炔酰胺的多个位点定点引入官能团。但是, 有关炔酰胺的研究仍面临诸多困境: 不对称催化极具挑战; 反应模式单一, 主要局限于贵金属催化; 相关的杂环结构多样性合成非常受限。我们通过设计双官能团炔酰胺底物, 建立了基于炔酰胺的手性金属催化、手性有机酸催化、手性有机碱催化 and 可见光催化等催化新模式, 为系列重要手性氮杂环的多样性合成提供了新方法、新策略和新途径 (Fig. 1) [1]。本报告将重点介绍通过可见光催化炔酰胺串联环化反应合成氮杂环的研究工作 [2]。

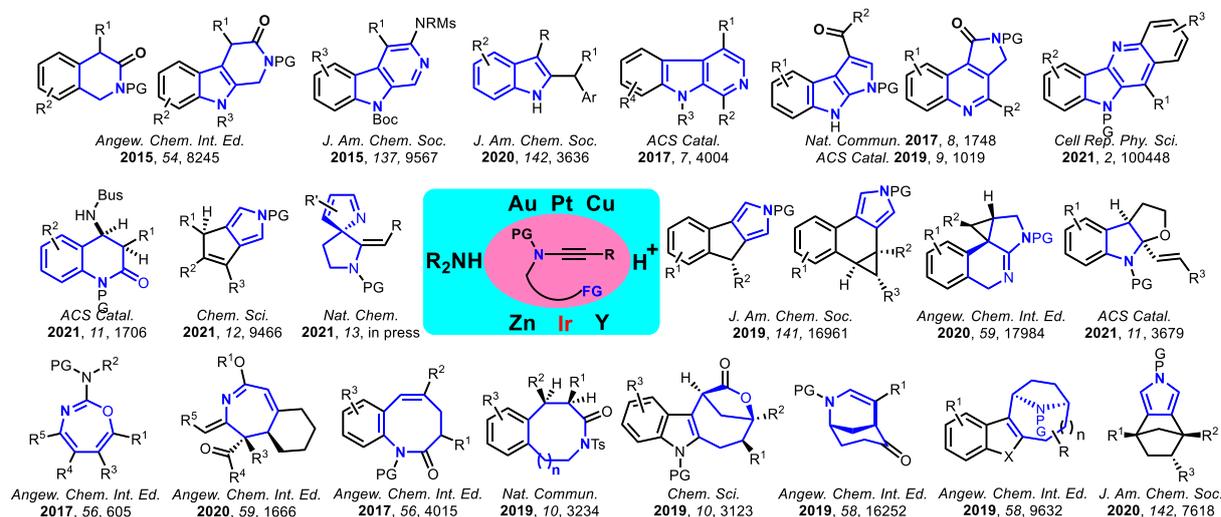


Fig. 1 Divergent N-heterocycle synthesis from ynamides.

关键词: 光催化; 自由基; 环化; 串联反应; 炔烃

参考文献

- [1] (a) F.-L. Hong, and L.-W. Ye Transition metal-catalyzed tandem reactions of ynamides for divergent N-heterocycle synthesis. *Acc. Chem. Res.* 2020, 53: 2003–2019. (b) Y.-B. Chen, P.-C. Qian, and L.-W. Ye Brønsted acid-mediated reactions of ynamides. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49: 8897–8909. (c) B. Zhou, T.-D. Tan, X.-Q. Zhu, M. Shang, and L.-W. Ye Reversal of regioselectivity in ynamide chemistry. *ACS Catal.* 2019, 9: 6393–6406.
- [2] (a) Z.-S. Wang, Y.-B. Chen, H.-W. Zhang, Z. Sun, C. Zhu, and L.-W. Ye Ynamide Smiles rearrangement triggered by visible-light-mediated regioselective ketyl-ynamide coupling: rapid access to functionalized indoles and isoquinolines. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142: 3636–3644. (b) Z.-S. Wang, Y.-B. Chen, K. Wang, Z. Xu, and L.-W. Ye One-pot synthesis of 2-hydroxymethylindoles via photoredox-catalyzed ketyl-ynamide coupling/1,3-allylic alcohol transposition. *Green Chem.* 2020, 22: 4483–4488. (c) T.-D. Tan, T.-Y. Zhai, B.-Y. Liu, L. Li, P.-C. Qian, Q. Sun, J.-M. Zhou, and L.-W. Ye Controllable synthesis of benzoxazinones and 2-hydroxy-3-indolinones by visible-light-promoted 5-endo-dig N-radical cyclization cascade. *Cell Rep. Phy. Sci.* 2021, 2: in press.

蒽-萘酰亚胺紧合型电子给-受体二元化合物(Dyad)系间窜越和电子自旋选择性的研究

张雪¹, 赵建章^{1,*}

¹大连理工大学化工学院, 大连市凌工路 2 号大连理工大学西部校区, 116024

*Email: zhaojzh@dlut.edu.cn (J. Z.)

将蒽 (Anthracene, An) 单元作为电子给体, 萘酰亚胺 (Naphthalimide, NI) 单元作为电子受体, 通过改变连接位点和连接基团, 制备了一系列 An-NI 电子给受体二元化合物 (dyad), 并利用稳态、瞬态光谱和电子顺磁共振波谱等手段, 研究了电子耦合作用与电荷转移 (Charge transfer, CT) 性质以及分子构型与自旋轨道电子转移系间窜越 (Spin-orbit charge transfer intersystem crossing, SOCT-ISC) 之间的关系^[1]。对于单键连接的二元化合物来说, 当分子处于接近垂直的几何构象 (二面角为 81°) 时, 能够产生高效的系间窜越和长寿命三重激发态 ($\Phi_T = 92\%$, $\tau_T = 438 \mu\text{s}$), 这种高效的 SOCT-ISC 过程仅需要 376 fs, 从而抑制了电荷复合回到基态的过程 (该过程需要 3.04 ns)。研究还发现, 当电子给受体通过苯环连接时, 尽管分子采取几乎共面的几何构象 (二面角为 15°), 也观察到了有效的 SOCT-ISC (二氯甲烷中的单线态氧量子产率为 40%)。时间分辨电子顺磁共振 (TREPR) 波谱表明三重态的电子自旋极化, 即 ISC 的电子自旋选择性, 高度依赖于二面角和给受体之间的连接基团, 而这两个因素直接影响了电子耦合强度^[2]。当分子中电子给体和受体之间耦合较弱时, 电荷分离和分子内三重态能量转移在 80 K (TREPR 测试温度, 溶液呈冷冻状态) 时受到抑制, 因此观察到了与衍生化的 An 或者 NI 基本一致的电子自旋极化方式。该类电子给受体型二元化合物可用作三重态-三重态湮灭上转换 (Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC) 的三重态光敏剂, 通过直接激发 CT 吸收带, 实现了较高的上转换量子产率 ($\Phi_{UC} = 12.9\%$) 以及较大的反斯托克斯位移 (0.72 eV)。

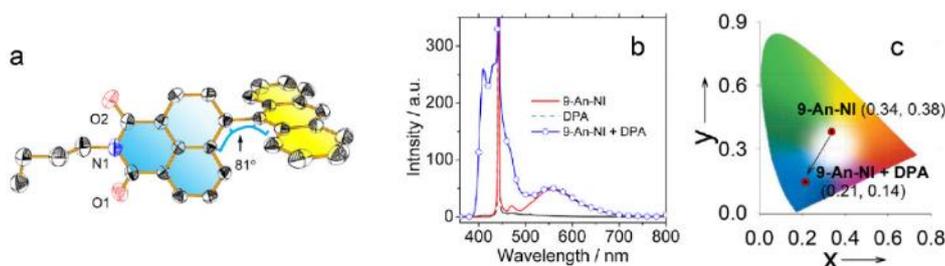


Fig. 1 (a) The ORTEP view of the molecular structure of the dyad determined with single crystal X-ray diffraction analysis of **9-An-NI** with 50% thermal ellipsoids; (b) Upconversion with photosensitizer **9-An-NI**. Excited with 445 nm laser (5.2 mW, 13.5 mW cm⁻²). $c[\mathbf{9-An-NI}] = 3.0 \times 10^{-5}$ M, $c[\text{DPA}] = 4.0 \times 10^{-5}$ M in deaerated dichloromethane and (c) CIE diagram of the emission of the upconversion, excited with 445 nm laser.

关键词: 蒽; 电荷转移; 系间窜越; 电子自旋极化; 三重态-三重态湮灭上转换

参考文献

- [1] K. Chen, I. V. Kurganskii, X. Zhang, A. Elmali, J. Zhao, A. Karatay, M. V. Fedin., Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor/Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes., *Chem. -Eur. J.*, 2021, 27, 7572-7587.
- [2] X. Zhang, X. Chen, and J. Zhao. Electron spin-controlled charge transfer and the resulted longlived charge transfer state: from transition metal complexes to organic compounds. *Dalton Trans.*, 2021, 50, 59-67.

有机硫化物的光化学合成

钟建基^{1,*}, 肖潜, 石经

¹汕头大学理学院化学系, 广东省汕头市大学路 243 号, 515063

*Email: jjzhong@stu.edu.cn

摘要正文: 有机硫化物广泛存在于天然产物、药物分子以及功能材料分子中, 是一类重要的有机化合物, 因此, 碳-硫键的构建具有重要价值。然而, 由于硫的高反应活性以及金属毒化作用, 有机硫化物的合成对反应条件比较敏感, 其选择性可控合成充满挑战。而光催化绿色、温和的反应特点, 使其有望成为合成有机硫化物的一种强有力工具。本文将主要介绍我们近期在有机硫化物的光化学合成方面取得的一些工作进展¹⁻⁵。



Fig. 1 Photochemical synthesis of organosulfur compounds

关键词: 光化学合成; 有机硫化物; 马氏加成

参考文献

- [1] X.-K. Qi, H. Zhang, Z.-T. Pan, R.-B. Liang, C.-M. Zhu, J.-H. Li, Q.-X. Tong, X.-W. Gao, L.-Z. Wu, J.-J. Zhong, Photoinduced synthesis of fluorinated dibenz[b,e]azepines via radical triggered cyclization. *Chem. Commun.* **2019**, 55: 10848-10851.
- [2] H. Zhang, Q. Xiao, X. K. Qi, X. W. Gao, Q. X. Tong, J. J. Zhong, Selective photoredox decarboxylation of alpha-ketoacids to allylic ketones and 1,4-dicarbonyl compounds dependent on cobaloxime catalysis. *Chem. Commun.* **2020**, 56: 12530-12533.
- [3] Q. Xiao, H. Zhang, J.-H. Li, J.-X. Jian, Q.-X. Tong, J.-J. Zhong, Directing-Group-Assisted Markovnikov-Selective Hydrothiolation of Styrenes with Thiols by Photoredox/Cobalt Catalysis. *Org. Lett.* **2021**, 23: 3604-3609.
- [4] J. Shi, X.-W. Gao, Q.-X. Tong, J.-J. Zhong, Light-Promoted and Tertiary-Amine-Assisted Hydroxysulfenylation of Alkenes: Selective and Direct One-Pot Synthesis of β -Hydroxysulfides. *J. Org. Chem.* **2021**, DOI: 10.1021/acs.joc.1c01610.
- [5] H. Xu, H. Zhang, Q. X. Tong, J. J. Zhong, Photoredox/cobaloxime co-catalyzed allylation of amines and sulfonyl hydrazines with olefins to access alpha-allylic amines and allylic sulfones. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, DOI: 10.1039/D1OB01307F.

Photochemical Synthesis of Organosulfur Compounds

Jian-Ji Zhong^{1,*}, Qian Xiao, Jing Shi

¹Department of Chemistry, Shantou University, Daxue Road 243, Shantou, 515063

Organosulfur moieties are important organic molecules and extensively exist in natural products, pharmaceuticals, and functional materials. Hence, the construction of C-S bond is valuable. However, due to its high reactivity and catalyst poison, it is a challenging task to realize its selective-control synthesis. Photocatalysis, characterized with a green and mild reaction conditions, has the potential to be a powerful synthetic tool for organosulfur synthesis. Herein, we would like to introduce our latest work on photochemical synthesis of organosulfur compounds.

长余辉纳米材料控制合成及生物医学应用研究

袁荃*

湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南省长沙市, 410082

*Email: yuanquan@whu.edu.cn

摘要正文: 长余辉是描述激发光关闭后发光仍然持续的光学现象^[1,2]。长余辉材料具有发光寿命长等特点, 在生物医学领域得到了广泛应用。然而, 目前长余辉纳米材料控制合成相关研究非常少^[1]。我们发展了基于溶剂热法的长余辉纳米材料控制合成方法, 得到了镓锗酸锌、锗酸锌等长余辉纳米材料^[3-5]。这些长余辉纳米材料具有良好的分散性、均一的尺寸和明亮的长余辉发光, 而且颗粒尺寸和长余辉发光性能可以进行精确调控。我们还发展了基于高温热分解反应的长余辉纳米材料控制合成方法, 得到了镓酸锌、硫化锌、氟化钙等一系列超小长余辉纳米颗粒, 这些长余辉纳米颗粒的尺寸都在5 nm以下, 具有明亮的长余辉发光^[6]。进一步, 我们研究了长余辉纳米材料的余辉发光性能和晶体缺陷之间的关系。我们发现余辉发光强度随晶体缺陷浓度的增加呈现出先增强后减弱的趋势, 这是因为晶体缺陷浓度的增加一方面可以储存更多的激发光能量来增强余辉发光, 另一方面又会产生浓度猝灭效应使余辉发光减弱^[3,7]。我们还发现长余辉纳米材料的表面缺陷对余辉发光有严重的猝灭效果, 通过表面包覆等方法可以有效钝化表面缺陷、增强余辉发光^[8]。最后, 我们系统探究了长余辉纳米材料在生物传感、生物成像、疾病治疗等领域中的应用, 实现了体液中肿瘤标志物检测、无背景成像和细菌感染性疾病的诊疗^[3,4,9-12]。我们的工作为长余辉纳米材料的控制合成提供了方法, 能够为长余辉纳米材料的发光机理研究提供帮助, 对推进长余辉纳米材料的生物医学应用具有重要意义。

关键词: 长余辉; 纳米材料; 晶体缺陷; 生物传感; 生物成像

参考文献

- [1] Wang, J.; Ma, Q. Q.; Wang, Y. Q.; Shen, H. J.; Yuan, Q. *Nanoscale* 2017, 9, 6204.
- [2] Ma, Q. Q.; Wang, J.; Li, Z. H.; Lv, X. B.; Liang, L.; Yuan, Q. *Small* 2019, 15, 1804969.
- [3] Wang, J.; Ma, Q. Q.; Hu, X. X.; Liu, H. Y.; Zheng, W.; Chen, X. Y.; Yuan, Q.; Tan, W. H. *ACS Nano* 2017, 11, 8010.
- [4] Wang, J.; Ma, Q. Q.; Zheng, W.; Liu, H. Y.; Yin, C. Q.; Wang, F. B.; Chen, X. Y.; Yuan, Q.; Tan, W. H. *ACS Nano* 2017, 11, 8185.
- [5] Hu, S. S.; Li, Z. H.; Luo, Q.; Ma, Q. Q.; Chen, N.; Fu, L. N.; Wang, J.; Yang, R. H.; Yuan, Q. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 2322.
- [6] Lv, X. B.; Chen, N.; Wang, J.; Yuan, Q. *Sci. China: Mater.* 2020, 63, 1808.
- [7] Ma, Q. Q.; Wang, J.; Zheng, W.; Wang, Q.; Li, Z. H.; Cong, H. J.; Liu, H. J.; Chen, X. Y.; Yuan, Q. *Sci. China: Chem.* 2018, 61, 1624.
- [8] Fu, L. N.; Wang, J.; Chen, N.; Ma, Q. Q.; Lu, D. Q.; Yuan, Q. *Chem. Commun.* 2020, 56, 6660.
- [9] Wang, J.; Ma, Q. Q.; Liu, H. Y.; Wang, Y. Q.; Shen, H. J.; Hu, X. X.; Ma, C.; Yuan, Q.; Tan, W. H. *Anal. Chem.* 2017, 89, 12764-12770.
- [10] Wang, Y. Q.; Li, Z. H.; Lin, Q. S.; Wei, Y. R.; Wang, J.; Li, Y. X.; Yang, R. H.; Yuan, Q. *ACS Sens.* 2019, 4, 2124.
- [11] Liu, H. R.; Li, Z. H.; Shen, R. C.; Li, Z. H.; Yang, Y. B.; Yuan, Q. *Nano Lett.* 2021, 21, 2854.
- [12] Li, Z. H.; Wang, J.; Shen, R. C.; Chen, N.; Qin, X. Y.; Wang, W. J.; Yuan, Q. *Small* 2021, 2100562.

可见光促进苄位/烯丙位 C(sp³)-H 氧化反应

刘超¹, 刘慧¹, 陈珊怡¹, 赖启洪¹, 蔡顺有^{*1}

¹ 闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州, 363000

*Email: caishy05@mnnu.edu.cn

近年来, 可见光催化已经发展成为一种温和且强大的有机合成工具, 实现了众多传统方法很难甚至无法实现的有机反应。虽然已取得了很多重要的研究成果, 但是利用可见光催化发展出新的、有效的 C(sp³)-H 选择性官能团化反应仍然是合成化学中最重要也为热门的研究课题之一。因此, 在过去的几年里, 本研究小组围绕着可见光催化这个核心主题, 在室温的反应条件下, 实现了一系列新型的 C(sp³)-H 键直接官能化反应, 为多取代苯酚以及不饱和烯酮的制备提供了一种有效的合成方法。这些方法均具有操作简单、反应条件温和、良好的底物适用性同时避免了昂贵过渡金属的使用, 符合当前绿色合成化学的发展方向。

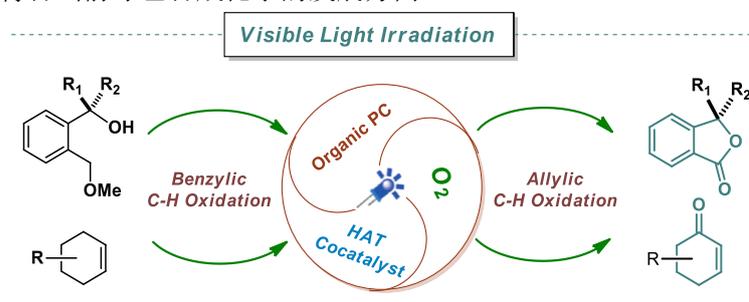


Fig. 1 Photocatalytic C(sp³)-H bond functionalization

关键词: 可见光催化; C-H键活化; 苯酚合成; 不饱和烯酮合成

参考文献

- [1] a) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* 2002, 417, 507. b) Godula, K.; Sames, D. *Science* 2006, 312, 67; c) Bergman, R. G. *Nature* 2007, 446, 391.
- [2] a) Lu, M.; Qin, H.; Lin, Z.; Huang, H.; Weng, W.; Cai, S. Y.* *Org. Lett.* 2018, 20, 7611; b) Lu, M.; Lin, Z.; Chen, S.; Chen, H.; Huang, M.; Cai, S. Y.* *Org. Lett.* 2019, 21, 9929; c) Cai, S. Y.* Xu, Y.; Chen, D.; Li, L.; Chen, Q.; Huang, M.; Weng, W. *Org. Lett.* 2016, 18, 2990; d) Cai, S. Y.* Tian, Y.; Zhang, J.; Liu, Z.; Weng, W.; Huang, M. *Adv. Synth. Catal.* 2018, 360, 4084; e) Lu, M.; Zhang, T.; Tan, D.; Chen, C.; Huang, M.; Cai, S. Y.* *Adv. Synth. Catal.* 2019, 361, 4237; f) Liu, H.; Liu, C.; Chen, S.; Lai, Q.; Lin, Y.; Cai, Z.; Huang, M.; Cai, S. Y.* *Green Chem.* 2021, DOI: 10.1039/D1GC02297K.

人工光合成: 立方晶型碳化硅的光电催化分解水研究

简经鑫^{1,*}; 佟庆笑¹

¹ 汕头大学, 广东省汕头市金平区大学路 243 号, 515063

*Email: jxjian@stu.edu.cn

摘要正文: 受自然界的光合作用启发, 人工的光电催化分解水体系可以利用太阳能制备可再生、无污染的氢燃料, 这为缓解人类日益严峻的能源短缺和环境污染问题提供了机遇。半导体材料是构筑光电催化体系的关键, 自体系开创以来, 氧化物, 硫化物, 氮化物, 磷化物, 碳化物和单质硅等半导体已被广泛报道。立方晶型碳化硅(3C-SiC)具有合适的能带结构和带隙宽度, 可以作为光电极材料用于太阳能分解水制氢制氧, 理论上能达到10%的太阳能-氢能转化效率, 引起了人们的广泛关注! 但由于碳化硅易形成多晶, 高质量的3C-SiC在晶体生长上是一个巨大的挑战, 直到近期我们通过升华法才成功实现了生长高质量、无DPB缺陷的3C-SiC单晶^[1]。随后, 我们将这一高质量3C-SiC单晶应用于光电催化分解水, 并结合非贵金属催化剂(NiO, Ni:FeOOH等)构筑了一系列高效、稳定的光电催化分解水体系^[2-5]。进一步地, 我们将3C-SiC与仿生催化剂相结合构筑人工光合成体系, 实现了太阳能分解水制氢制氧。

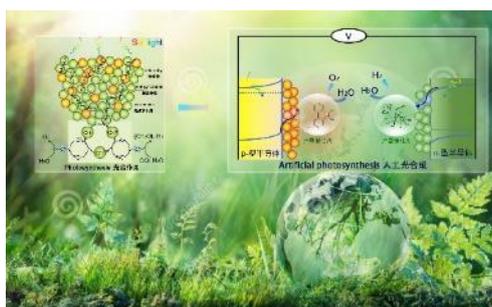


Fig. 1 Bio-inspired artificial photosynthesis based on 3C-SiC.

关键词: 碳化硅; 太阳能转化; 水分解; 氢能源

参考文献

- [1] **Jian, J. X.;** Sun, J. W. A Review of Recent Progress on Silicon Carbide for Photoelectrochemical Water Splitting, *Solar RRL*, **2020**, *4*: 2000111.
- [2] **Jian, J. X.;** Shi, Y. C.; Ekeroth, S.; Keraudy, J.; Syvajarvi, M.; Yakimova, R.; Helmersson, U.; Sun, J. W. A nanostructured NiO/cubic SiC p-n heterojunction photoanode for enhanced solar water splitting. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*: 4721.
- [3] **Jian, J. X.;** Shi, Y. C.; Syvajarvi, M.; Yakimova, R.; Sun, J. W. Cubic SiC Photoanode Coupling with Ni:FeOOH Oxygen-Evolution Cocatalyst for Sustainable Photoelectrochemical Water Oxidation, *Solar RRL*, **2020**, *4*: 1900364.
- [4] Li, B.[#]; **Jian, J. X.;** Chen, J.; Yu, X.; Sun, J. Nanoporous 6H-SiC Photoanodes with a Conformal Coating of Ni-FeOOH Nanorods for Zero-Onset-Potential Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*: 7038.
- [5] **Jian, J. X.;** Jokubavicius, V.; Syvajarvi, M.; Yakimova, R.; Sun, J. Nanoporous Cubic Silicon Carbide Photoanodes for Enhanced Solar Water Splitting, *ACS Nano* **2021**, *15*: 5502

单分子双靶标荧光探针

牛广乐*, 于晓强*

山东大学, 山东省济南市历城区山大南路 27 号, 250100

*Email: niugl@sdu.edu.cn; yuxq@sdu.edu.cn

摘要正文: 荧光探针在生物体系中通常局限在靶向单一区域, 而构筑多区域同时靶向的荧光探针具有一定的挑战。针对细胞内不同细胞器靶向特性以及基于亚细胞器内不同的微环境, 我们巧妙地构筑了一系列双细胞器靶向的单分子荧光探针, 实现了重要生物分子和生物过程的可视化: (1) 利用脂滴和内质网含水量的微小差异, 基于激发态分子内质子转移制备了微量水环境敏感的荧光探针 PPC 和 EPC, 首次实现了脂滴和内质网的橙色-绿色双色荧光成像, 并观察到了脂滴在内质网区域产生的过程¹; (2) 利用细胞核和线粒体内不同 pH 环境, 首次报道了 pH 响应的单分子荧光探针 HMBI, 用于细胞核和线粒体的同时靶向和双色荧光成像, 以及药物处理细胞凋亡过程中的可视化监测²; (3) 利用胆固醇波动引起的细胞膜通透性的改变, 构筑了环境敏感型的单分子荧光探针, 实现了空间分布可控性的调控³。这些初步结果为研制其他单分子双靶标荧光探针以实现生物信息的获取和解析提供了重要借鉴。

关键词: 单分子荧光探针; 双靶标; 细胞器; 生物过程

参考文献

- [1] L. Guo, M. Tian, Z. Zhang, Q. Lu, Z. Liu, G. Niu, X. Yu Simultaneous Two-Color Visualization of Lipid Droplets and Endoplasmic Reticulum and Their Interplay by Single Fluorescent Probes in Lambda Mode. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143: 3169-79.
- [2] R. Yang, X. He, G. Niu, F. Meng, Q. Lu, Z. Liu, X. Yu A Single Fluorescent pH Probe for Simultaneous Two-Color Visualization of Nuclei and Mitochondria and Monitoring Cell Apoptosis. *ACS Sens.* 2021, 6: 1552-9.
- [3] X. Li, G. Niu, M. Tian, Q. Lu, Y. Cui, X. Yu Two-Color Visualization of Cholesterol Fluctuation in Plasma Membranes by Spatial Distribution-Controllable Single Fluorescent Probes. *Anal. Chem.* 2021, 93: 9074-82.

超分子光疗染料

徐江飞*

清华大学化学系, 北京, 100084

*Email: xujf@mail.tsinghua.edu.cn

有机近红外光热染料通常需要较大的共轭结构, 其分子合成和水溶性修饰具有一定的难度。有机自由基具有特殊的双线态结构, 其带隙相较于基态染料显著变窄。我们提出了利用超分子自由基二聚体构筑近红外II区光热染料的新策略。有机自由基MPT⁺与CB[8]形成超分子自由基二聚体后, 其带隙由于主体增强的分子间电荷转移作用而进一步变窄, 进而将吸收红移至近红外II区, 并展现出稳定、高效的近红外II区光热转换性质, 其光热转换效率达到54.6%。

光敏剂残留是光动力学疗法有待解决的问题之一。我们构筑了具有自降解性质的超分子光敏剂, 为高效安全的光动力学治疗提供了新策略。通过CB[7]的主客体相互作用调节BODIPY光敏剂的光物理和光化学性质, 在提升敏化氧气产生活性氧物种效率的同时, 也加速了光敏剂自身的氧化降解速率。在实施光动力学治疗时, 超分子光敏剂敏化产生的活性氧物种快速累积并引发细胞凋亡, 同时光敏剂自身被氧化而不断消耗, 治疗完成后可降解为不具有光活性的低毒物质。

关键词: 光热治疗; 近红外光热染料; 超分子自由基; 光动力学疗法; 超分子光敏剂

参考文献

- [1] Y. Yang, P. He, Y. Wang, H. Bai, S. Wang, J.-F. Xu,* X. Zhang,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16239.
- [2] B. Tang, W.-L. Li, Y. Chang, B. Yuan, Y. Wu, M.-T. Zhang, J.-F. Xu,* J. Li, X. Zhang,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 15526.
- [3] B. Yuan, H. Wu, H. Wang, B. Tang, J.-F. Xu,* X. Zhang,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 706.
- [4] B. Yuan, H. Wang, J.-F. Xu,* X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 26982.

光化学上转换体系光物理性质研究

曾毅^{1,2*}, 李嫣^{1,2}

¹中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190

²中国科学院大学 北京 100049

* zengyi@mail.ipc.ac.cn

光化学上转换是利用三重态-三重态湮灭过程将低能量光子转换成高能量光子的上转换技术, 它能够赋予人工光能转换体系自然界光捕获体系所不具备的功能。光化学上转换过程涉及光吸收、三重态-三重态能量传递、三重态能量迁移、三重态-三重态湮灭以及荧光等光物理过程, 认识并调控这些光物理过程是发展具有应用价值的光化学上转换体系的关键。本报告将汇报我们近年来在光化学上转换体系的构筑和光物理机制研究的系列进展, 旨在为发展新型光能转换体系提供理论和实验依据。

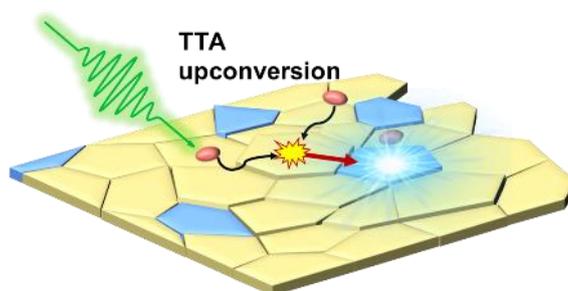


Fig. 1 A cartoon of photochemical upconversion in solid-state

关键词: 光化学上转换; 三重态-三重态湮灭; 光物理

参考文献

- [1] Li, L.; Zeng, Y.; Chen, J. P.; Yu, T. J.; Hu, R.; Yang, G. Q.; Li, Y., *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 6239.
- [2] Joarder, B.; Yanai, N.; Kimizuka, N., *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 4613.
- [3] Zeng, Y.; Chen, J. P.; Yu, T. J.; Yang, G. Q.; Li, Y., *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 357.

感谢国家自然科学基金(21673264, 21573266, 21672226)、中科院先导研究计划(XDB17000000)和中科院青年创新促进会(2017032)的资助

光功能超分子配合物结构设计与应用探索

孙庆福*

结构化学国家重点实验室，中科院福建物质结构研究所，福州 350002

*E-mail: qfsun@fjirsm.ac.cn

摘要正文：金属-有机大环和多面体型超分子配合物在识别传感、仿生催化、靶向药物等方面拥有广泛的应用前景。本报告将就我们课题组近年来在功能配位超分子体系的结构设计与可控合成、发光调控与光学传感、生物成像与仿酶光催化等方面的研究进展进行汇报。

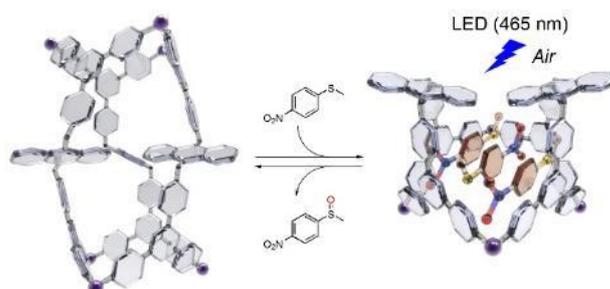


Fig. 1 Photooxidase mimicking with adaptive coordination molecular capsules.

关键词：配位自组装；分子笼；发光调控；传感与成像；光催化

参考文献

- [1] Li, X.-Z.; Zhou, L.-P.; Yan, L.-L.; Yuan, D.-Q.; Lin, C.-S.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8237.
- [2] Liu, C.-L.; Zhang, R.-L.; Lin, C.-S.; Zhou, L.-P.; Cai, L.-X.; Kong, J.-T.; Yang, S.-Q.; Han, K.-L.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.
- [3] Zhang, T.; Zhou, L.-P.; Guo, X.-Q.; Cai, L.-X.; Sun, Q.-F. *Nature Commun.* **2017**, *9*, 15898.
- [4] Cai, L.-X.; Li, S.-C.; Yan, D.-N.; Zhou, L.-P.; Guo, F.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4869.
- [5] Li, X.-Z.; Zhou, L.-P.; Yan, L.-L.; Dong Y.-M.; Bai, Z.-L.; Sun, X.-Q.; Diwu J.; Wang S.; Bünzli, J.-C.; Sun, Q.-F. *Nature Commun.* **2018**, *9*, 547.
- [6] Wang, Z.; He, L.; Liu, B.; Zhou, L.-P.; Cai, L.-X.; Hu, S.-J.; Li, X.-Z.; Li, Z.; Chen, T.; Li, X.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16409.
- [7] Cheng, P.-M.; Cai, L.-X.; Li, S.-C.; Hu, S.-J.; Yan, D.-N.; Zhou, L.-P.; Sun, Q.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *59*, 23569.
- [8] Guo, X.-Q.; Zhou, L.-P.; Hu, S.-J.; Cai, L.-X.; Cheng, P.-M.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6202.
- [9] Cai, L.-X.; Yan, D.-N.; Xuan, J.-J.; Li, S.-C.; Zhou, L.-P.; Tian, C.-B.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2016.
- [10] Yan, D.-N.; Cai, L.-X.; Cheng, P.-M.; Hu, S.-J.; Zhou, L.-P.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *Accepted*.

从单个分子到分子聚集态科学

李振

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

天津大学分子聚集态科学研究院, 天津 300072

Email: lizhen@whu.edu.cn

科学的研究遵循由简至繁、自浅入深的探索历程, 变化的分子结构缤纷了万千世界, 炫酷的发光现象璀璨了衣食住行。一滴滴水珠融入大海, 一个个分子汇聚成材, 群体与个体相互关联, 当分子排列牵引了堆积方式, 分子聚集态行为随之呈现出可能的梦幻性能。

本报告将通过有机力致发光、有机室温磷光等典型实例, 展现分子聚集态的奇妙发光行为。

基于四苯基苯的聚集诱导发光分子构筑及其在器件的应用

秦安军

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东省分子聚集发光重点实验室, 广州 510640

*Email: msqinaj@scut.edu.cn

聚集诱导发光 (Aggregation-induced emission, AIE) 是唐本忠院士于2001年提出的一个科学概念, 是指一类在溶液中发光微弱或不发光的分子在聚集态或者固态发光显著增强的现象。由于AIE材料可充分利用分子的自然聚集来提高发光效率, 因此引起了全世界研究人员的兴趣。目前, AIE材料已经在光电、传感和生物医学等领域得到了广泛的应用, 并且显示了优于传统发光材料的特征。从分子结构角度而言, 所报道的AIE材料还主要是基于四苯基乙烯 (TPE)、多苯基取代硅杂环戊二烯 (silole)、二苯乙烯蒽等的体系。为了进一步扩展AIE领域的研究, 需要设计并制备更多的AIE分子体系并扩展其应用范围。

根据分子内运动受限 (Restriction of intramolecular motion, RIM) 的AIE机理, 在全面分析现有AIE分子体系, 特别是TPE和silole体系的优缺点基础上, 设计并制备了新型的以四苯基苯 (tetraphenylbenzene, TPB) 为核心的AIE分子体系。通过在TPB上共价连接受体基元腈基及给体基元二苯胺或者三苯胺等, 可以将TPB的发光从紫外区调控到蓝光区域。值的指出的是以这类基于TPB的AIE分子为发光层制备的非掺杂有机发光二极管的外量子效率可达7%以上, 且具有低的效率滚降。其原因是这类材料良好的分子取向以及高三线态的利用, 为设计高效的深蓝光OLED器件提供了材料基础。

关键词: 聚集诱导发光; 四苯基苯; 非掺杂器件; 低效率滚降; 深蓝光

参考文献

- [1] P. Han, C. Lin, D. Ma, A. Qin, B. Z. Tang, Violet-Blue Emitters Featuring Aggregation-Enhanced Emission Characteristics for Nondoped OLEDs with CIEy Smaller than 0.046, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 46366–46372.
- [2] P. Han, Z. Xu, C. Lin, D. Ma, A. Qin, B. Z. Tang, Tetraphenylbenzene-based AIEgens: the Horizontally Oriented Emitters for highly Efficient Non-doped Deep Blue OLEDs and Host for High-Performance Hybrid WOLEDs, *J. Mater. Chem. C* 2020, 8: 7012-7018.

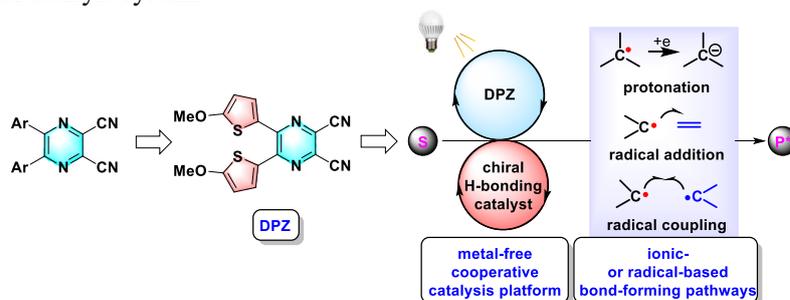
手性氢键催化不对称自由基反应

江智勇

河南师范大学化学化工学院, 河南省新乡市, 453007

*Email: jiangzhiyong@htu.edu.cn

Chiral H-bonding catalysis is a powerful platform for asymmetric synthesis.¹ Nevertheless, the rather low energy of hydrogen-bonding interactions has inspired the development of generic platforms with high reactivity, thus effectively expanding the utility of this platform by enabling the use of more kinds of readily accessible feedstocks as substrates and providing new, direct and mild synthetic approaches. To this end, we have developed a transition metal-free cooperative photocatalysis and chiral hydrogen-bonding catalysis platform by devising a highly efficient organophotosensitizer, DPZ.² A series of important asymmetric transformations, in which the stereocentres were formed via either ionic-type or radical-type bond-forming pathways, have been developed.³ The successful development of novel enantioselective protonation reactions and the construction of all-carbon quaternary stereocentres via highly reactive radical coupling reactions demonstrate the robust ability of both DPZ as a photocatalyst and the flexible dual catalyst system.



关键词: Photocatalysis; Chiral hydrogen-bonding catalysis; Cooperative catalysis; Asymmetric catalysis; Radicals

参考文献

- [1] MacMillan, D. W. C. *Nature* **2008**, *455*, 304.
 [2] 1) Lv, X.; Xu, H.; Yin, Y.; Zhao, X.; Jiang, Z. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1480; 2) Liu, X.; Ye, X.; Bureš, F.; Liu, H.; Jiang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11443; 3) Yang, H.; Li, H.; Wei, G.; Jiang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19696.
 [3] 1) Lin, L.; Bai, X.; Ye, X.; Zhao, X.; Tan, C.-H.; Jiang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13842; 2) Yin, Y.; Dai, Y.; Jia, H.; Li, J.; Bu, L.; Qiao, B.; Zhao, X.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6083; 3) Cao, K.; Tan, S. M.; Lee, R.; Yang, S.; Jia, H.; Zhao, X.; Qiao, B.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5437; 4) Li, J.; Kong, M.; Qiao, B.; Lee, R.; Zhao, X.; Jiang, Z. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2445; 5) Li, F.; Tian, D.; Fan, Y.; Lee, R.; Lu, G.; Yin, Y.; Qiao, B.; Zhao, X.; Xiao, Z.; Jiang, Z. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1774; 6) Yin, Y.; Li, Y.; Goncalves, T. P.; Zhan, Q.; Wang, G.; Zhao, X.; Qiao, B.; Huang, K.-W.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19451; 7) M. Kong, Y. Tan, X. Zhao, B. Qiao, C.-H. Tan, S. Cao, Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4024.

刺激响应超分子功能材料

伍晚花

¹ 四川大学化学学院，成都市望江路 29 号，610065

*Email: wuwanhua@scu.edu.cn

摘要正文：材料在光、热、气、电、pH 等外部刺激下的可逆刺激响应是实现材料在传感器、光电器件、医学工程、机器人、信息存储等领域应用的重要前提。建立在分子运动和超分子组装结构控制基础上的刺激响应型超分子功能新材料，具有可设计、响应快、调控手段多样化的特点，在智能材料领域具有独特优势。我们一直致力于通过分子结构设计和超分子组装手段解决刺激响应材料构筑中分子可控的运动与排列这一关键科学问题，使用光物理信号“正-负”、“0-1”的改变以及独特的三线态湮灭上转换发光作为材料刺激响应的信号输出，发展了具有多重刺激响应的新型智能分子机器、可逆响应的固相超分子传感材料和新型光子能量上转换材料等组装结构清晰、分子运动精准可调、构效关系明确的超分子功能材料。在本报告中，我们将着重介绍课题组在新型光子能量上转换材料构筑中的最新研究进展。

关键词：超分子组装；光化学与光物理；三线态湮灭上转换

生物体系激发态性质、光化学反应及非绝热过程的 理论研究

崔刚龙

北京师范大学化学学院、理论及计算光化学教育部重点实验室, 100875

*Email: ganglong.cui@bnu.edu.cn

生物体系具有极其复杂的环境效应, 对发色团的激发态性质、光物理过程及光化学反应起着重要且不可忽略的调控作用, 其实验和理论研究都极具挑战。近年来, 课题组致力于研究发色团在系列生物体系中的激发态性质、光物理和光化学反应机理。^[1-6] 在该汇报中, 我主要介绍课题组在红光受体方面的一些工作。光敏色素蛋白是一种红光受体, 对植物的生长发育等生命过程起着关键的调节作用。有趣的是, 蓝藻光敏色素 Cph1 和蓝藻色素 AnPixJ 具有相同的藻蓝蛋白(PCB)发色团, 但它们的激发态行为非常复杂且不相同。我们采用高精度的激发态电子结构计算方法结合多尺度理论模拟, 研究了 PCB 发色团在 Cph1 和 AnPixJ 蛋白环境中的光化学反应机理及非绝热过程。计算结果显示不同蛋白环境中与发色团相互作用的氢键网络完全不同, 导致 S_1 , T_1 , 和 S_0 极小能量结构的电子性质有显著区别。氢键网络的差异同时影响了 S_1 , T_1 , 和 S_0 电子态上的光异构化路径及非绝热过程, 最终使得 Cph1 环境中 PCB 主要以内转换过程失活到基态, 但 AnPixJ 环境中主要以系间窜跃为主。该工作解释了为什么 AnPixJ 中的激发态弛豫要比 Cph1 中的慢得多, 100 ns vs. 30 ps。此外, 我们发现通过改变氢键网络的质子态性质可以调控 AnPixJ 的非绝热过程。工作不仅证明了氢键网络性质可以显著影响生物生色团的光化学机理及非绝热过程, 同时也为理解红光受体的光响应行为及机理提供了重要的机理见解。^[7]

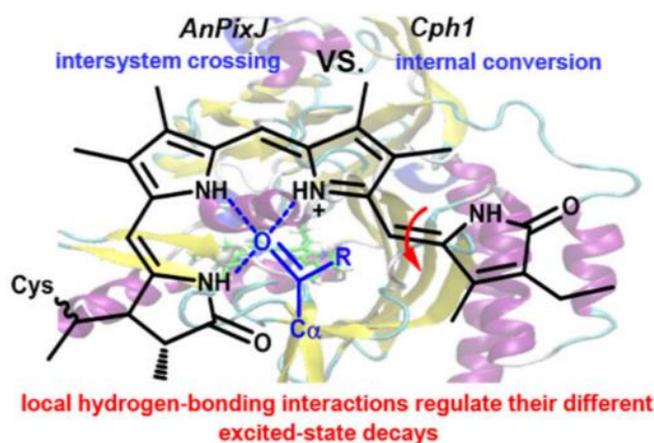


Fig. 1: QM/MM calculations reveal that hydrogen-bond networks interacting with the PCB chromophore governs the distinct excited-state relaxations of red-light photoreceptors Cph1 and AnPixJ.

关键词: 激发态电子结构; 光化学反应; 非绝热过程; 氢键网络; 生物光受体

参考文献

- [1] Zhang, Q.Q.; Chen, X.B.; Cui, G.L.; Fang, W.H.; Thiel, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8649.
- [2] Xia, S.H.; Cui, G.L.; Fang, W.H.; Thiel, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2067.
- [3] Chang, X.P.; Gao, Y.J.; Fang, W.H.; Cui, G.L.; Thiel, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9341.
- [4] Wu, D.; Wang, Y.T.; Fang, W.H.; Cui, G.L.; Thiel, W., *Chem.-Asian J.* **2018**, 13, 780.
- [5] Wang, Q.; Xie, X.Y.; Han, J.; Cui, G.L., *J. Phys. Chem. B.* **2020**, 121, 10467.
- [6] Zhang, T.S.; Fang, Y.G.; Song, X.F.; Fang, W.H.; Cui, G.L., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 2470.
- [7] Liu, X.Y.; Zhang, T.S.; Fang, Q.; Fang, W.H.; González, L.; Cui, G.L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 18688.

能量转移途径活化的光化学转化：从环加成到胺肟化反应

刘强^{1,*}, 何建¹, 袁盼锋¹

¹ 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃省兰州市天水南路 222 号, 730000

*Email: liuqiang@lzu.edu.cn

摘要正文: 通过三重态光敏剂和底物分子间能量转移途径活化有机分子, 不再依赖于电子转移途径涉及的氧化还原电势, 在可见光驱动的光化学转化中具备独特的优势。^[1] 此外, 三重态分子较长的寿命以及易于逸出溶剂笼的自由基物种, 使得一些单重态分子间难以实现的反应成为可能, 从而有利于拓宽自由基反应的应用范围。最近, 课题组在研究三重态能量转移途径活化有机分子、实现高效光化学转化中取得了以下研究进展: ① 发展了一系列同时具有更高三重态能量和更长激发态寿命的光催化剂, 并发现部分光催化剂在可见光驱动马来酰亚胺分子和含不饱和键分子环加成反应中, 表现优异的催化活性。^[2] ② 利用简单的铜盐与硫氰酸根离子原位形成光敏剂, 经能量转移活化烯基叠氮, 实现了可见光照射下经铜盐促进的分子间环化反应, 为制备4-烷基/芳基-2-氨基噻唑提供了无贵金属参与的新途径。^[3] ③ 中性条件下通过三重态光敏剂活化和能量调控, 实现了由N-NO均裂/自由基加成偶联/光致异构化等历程主导的、具有高度Z/E-可控的胺肟化反应。^[4] 我们将汇报课题组在上述研究方向的详细进展。

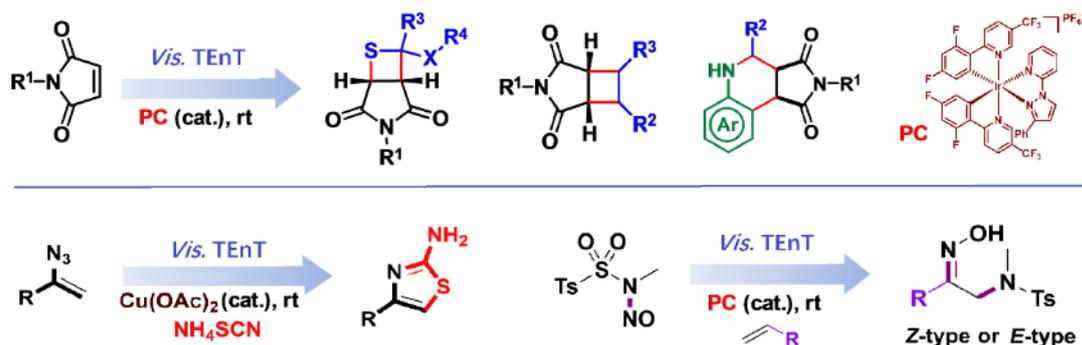


Fig. 1 A diagram of our recent progress on TEnT-mediated photo-transformations.

关键词: 光敏剂; 能量转移; 环加成反应; 胺肟化反应; 可见光

参考文献

- [1] F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius. Triplet energy transfer photocatalysis: unlocking the next level, *Chem* **2020**, 6: 1888-903.
 [2] J. He, Z.-Q. Bai, P.-F. Yuan, L.-Z. Wu, Q. Liu. Highly efficient iridium-based photosensitizers for Thia-Paternò-Büchi reaction and aza-photocyclization. *ACS Catal.* **2021**, 11:446-55.
 [3] W.-L. Lei, T. Wang, K.-W. Feng, L.-Z. Wu, Q. Liu. Visible-light-driven synthesis of 4-alkyl/aryl-2-aminothiazoles promoted by in situ generated copper photocatalyst. *ACS Catal.*, **2017**, 7:7941-5.
 [4] P.-F. Yuan, T. Huang, J. He, X.-T. Huang, X.-L. Jin, C. Sun, L.-Z. Wu, Q. Liu. Controllable Z/E-selective synthesis of α -amino α -ketoximes from N-nitrososulfonamides and aryl alkenes under neutral conditions. *Org. Chem. Front.* **2021**, DOI: 10.1039/d1qo01101d.

基于 G 四联体荧光复合物的生物成像研究

聂舟^{1,*}

¹湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 长沙, 湖南, 410082

*Email: niezhou.hnu@gmail.com

在生物体内, 一些富G序列通过Hoogsteen氢键和 $\pi - \pi$ 堆积作用折叠形成G四联体的四链结构。G四联体在端粒保持、转录和翻译调控中起着重要作用。近年来, 相关研究发现丙肝病毒等病毒基因组中也存在G四联体结构, 并在病毒的生命周期中扮演着重要角色。我们发展了一系列的G四联体探针, 开展了其在生物成像领域的研究, 具体研究工作如下: (1) 发展了末端转移酶 (TdT酶) 介导G四联体合成的信号放大方法, 基于此开发了一种快速灵敏、免标记和免洗的监测细胞凋亡的新方法 (TAGS法), 实现了细胞和组织中凋亡细胞的原位荧光成像; (2) 模拟荧光蛋白的发光机制, 开发出了基于G四联体的具高量子产率、优异的抗光漂白性和双光子荧光等独特的性质人工红色荧光蛋白模拟物, 成功地将人工模拟红色荧光蛋白用于细胞膜靶蛋白的成像以及双光子组织成像; (3) 改造硫黄素T分子获得的新型的G四联体荧光探针能够高特异性、快速地结合丙肝病毒 (HCV) 基因组中的G四联体, 而实现对活细胞中的HCV成像及监控; (4) 我们将反应型小分子与G四联体自组装构建了一种新型的核酸传感器, 对细胞膜微环境中的信号分子 (例如SO₂衍生物和NO) 进行比例型监测。(5) 以功能性核酸作为工具包, 我们构建了一种DNA介导的化学诱导二聚 (D-CID) 纳米装置, 实现了非遗传受体改造的细胞行为调控, 并进一步发展了近红外光激活的DNA纳米激动剂, 实现了远程调控活体动物细胞信号传导和行为。

关键词: G四联体; 生物成像; DNA模拟物

参考文献

- [1] X. Luo, B. Xue, Z. Nie and et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 5182-5191.
- [2] G. Feng, X. Luo, Z. Nie and et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 6590-6594.
- [3] M. Wang, Z. Nie and et al. *Nano Lett.* 2019, 19, 2603-2613.
- [4] H. Li, Z. Nie and et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 10226-10230.
- [5] G. Feng, Z. Nie and et al. *Nucleic Acids Res.*, 2017, 45, 10380-10392.
- [6] Z. Liu, X. Luo, Z. Nie and et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89, 1892-1899.
- [7] Z. Liu, Z. Nie and et al. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 6875-6878

光介导的不对称C(sp³)-H官能团化反应研究束晓敏¹, 环磊桃¹, 徐纪涛¹, 霍浩华^{1,*}¹厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

*Email: hhuo@xmu.edu.cn

摘要正文: 光与过渡金属镍的协同催化已经发展成为一种高效构建C-C的方法, 但相应的对映选择性转化依然具有巨大挑战性, 特别是对称的C(sp³)-H官能团化反应研究。针对这个难题, 我们发展了一种高效的光致溴自由基介导的C(sp³)-H键活化策略, 并成功应用于手性 α -氨基酮, α -芳基酮和 α -芳基酯的高效不对称合成。这个方法具有出色的底物普适性和良好的官能团兼容性, 并能应用于产物的克级合成和后期官能团修饰。值得指出的是, 这个方法使用的是商品化的简单手性配体, 商品化的有机羧酸作为酰基化试剂, 可操作性强, 具有很好的应用前景。

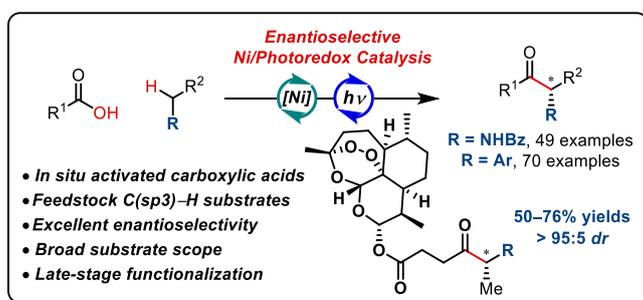


Fig. 1 Enantioselective C(sp³)-H acylation enabled by dual nickel and photoredox catalysis

关键词: 镍催化; 光催化; C-H官能团化

参考文献

- [1] X. Shu, L. Huan, Q. Huang, H. Huo, Direct Enantioselective C(sp³)-H Acylation for the Synthesis of α -Amino Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 19058–19064.
- [2] L. Huan, X. Shu, W. Zu, D. Zhong, H. Huo, Asymmetric Benzylic C(sp³)-H Acylation via Dual Nickel and Photoredox Catalysis. *Nat Commun* 2021, 12, 3536.

Thermally Activated Delayed Fluorescence Based White OLED Lighting

Hui Xu

¹ Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry (MOE), Heilongjiang University, 74 Xuefu Road, Harbin 150080, China

*Email: hxu@hlju.edu.cn

Abstract:

White thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials and devices emerge rapidly.¹ TADF materials based on organic molecular systems endow the devices with the merits of low cost, sustainability and environmental friendliness and so on. Therefore, white TADF diodes have the huge potential in daily lighting applications. However, the large polarity, serious quenching and marked dependence on device structures of TADF molecules induce the big challenges in developing high-performance TADF white OLEDs (WOLED). To avert these issues, most of TADF WOLEDs adopted complicated device structures of multiple hosts and emitting layers (EML).

Based on our previous works about blue TADF materials and devices, in recent years, we further realized high-performance single-EML TADF WOLEDs, through optimizing excite-state characteristics and aggregation behaviors of hosts and blue TADF molecules, and tuning carrier and exciton allocation processes between blue and yellow dopant. The maximum external quantum efficiencies were beyond 30%, accompanied by effectively suppressed efficiency roll-offs, reaching the state-of-the-art levels of white phosphorescent OLEDs.²⁻⁵

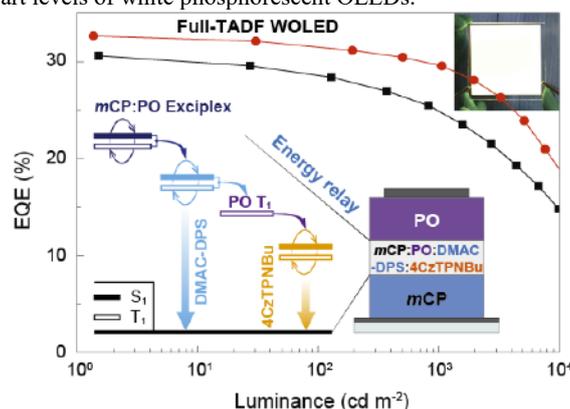


Fig. 1 EQE curves, device structure and photo and energy transfer process of energy-relaying featured exciplexes based all-TADF WOLEDs.

Keywords: TADF, OLED, Exciton Allocation, Energy Transfer, White, Lighting

References

- [1] Han C, *et al.* Ladder-like energy-relaying exciplex enables 100% internal quantum efficiency of white TADF-based diodes in a single emissive layer. *Nat Commun* **12**, 3640 (2021).
- [2] Zhang J, Wei Y, Xu H. High-power-efficiency thermally activated delayed fluorescence white organic light-emitting diodes based on asymmetrical host engineering. *Nano Energy* **83**, 105746 (2021).
- [3] Li Y, Li Z, Zhang J, Han C, Duan C, Xu H. Manipulating Complementarity of Binary White Thermally Activated Delayed Fluorescence Systems for 100% Exciton Harvesting in OLEDs. *Adv Funct Mater* **31**, 2011169 (2021).
- [4] Zhang J, Han C, Du F, Duan C, Wei Y, Xu H. High-Power-Efficiency White Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes Based on Selectively Optimized Intermolecular Interactions. *Adv Funct Mater* **30**, 2005165 (2020).
- [5] Sun J, *et al.* Charge-Transfer Exciton Manipulation Based on Hydrogen Bond for Efficient White Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Adv Funct Mater* **30**, 1908568 (2020).

全色有机微纳激光阵列的可控构筑及其显示应用

闫永丽*, 周忠豪, 王康, 战秀芹, 赵永生

中国科学院化学研究所, 北京市海淀区中关村北一街 2 号, 100190

*Email: ylyan@iccas.ac.cn

摘要正文: 研究表明, 人类83%以上的信息是通过视觉获取的, 显示的重要性不言而喻。相比于传统的阴极射线管、液晶、LED等显示技术, 激光显示具有全色域、高亮度等颠覆性优势, 被认为是下一代显示技术的核心。通过对红绿蓝三基色激光进行投影的方式, 激光显示已经在激光电视、激光影院等领域实现了商品化。然而, 这种利用投影三基色激光的方式限制了激光显示在手机等平板领域的应用。将红绿蓝三色的微纳激光作为单个像素, 构建主动发光的全色激光阵列作为显示面板, 是发展平板激光显示的关键。我们充分发挥有机材料在溶液加工方面的优势, 利用喷墨打印的方式精准构建了红绿蓝微纳激光阵列作为显示面板, 实现了主动发光激光显示。在制得的面板上, 每个像素点都由三个独立的红绿蓝激光器组成。远场图像表明, 这样制备的像素点具有良好的混色效果, 且色域覆盖范围超过标准RGB空间的45%。进而, 我们利用水系和油系有机染料溶液的浸润性差异, 通过分步喷墨打印技术精准构筑了有机核壳异质结微纳激光器阵列, 在全可见光谱范围内调谐激光颜色。基于核壳异质结阵列构筑了不同颜色的激光显示面板, 将显示的色域范围扩大到超过标准RGB空间的66%, 从而可以表达更丰富的色彩。在此基础上, 利用浸润性辅助的丝网印刷技术, 发展了大面积的微纳激光阵列结构精准批量制备, 并实现了多色的激光出射。且这种印刷法制备的微激光器可以与LED的器件结构有效兼容, 构建微型LED阵列面板, 最终实现了电驱动的主动发光显示, 用于信息滚动播出, 视频播放等, 为激光显示在平板及可穿戴设备等领域的应用提供了一种可行的方案。

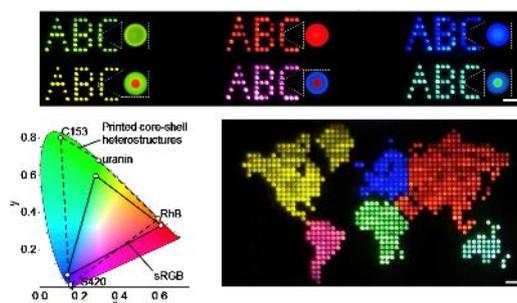


Fig. 1 Laser displays based on organic printed core-shell microlaser array panels

关键词: 有机微纳激光; 激光阵列; 全色激光; 激光显示

参考文献

- [1] Z. Zhou, J. Zhao, Y. Du, K. Wang, J. Liang, Y. Yan, and Y. S. Zhao. Organic printed core-shell heterostructure arrays: a universal approach to all-color laser display panels. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 11814-8.
- [2] Z. Zhou, C. Qiao, K. Wang, L. Wang, J. Liang, Q. Peng, Z. Wei, H. Dong, C. Zhang, Z. Shuai, Y. Yan, and Y. S. Zhao. Experimentally observed reverse intersystem crossing-boosted lasing. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 21677-82.
- [3] K. Wang, Y. Du, J. Liang, J. Zhao, F. F. Xu, X. Liu, C. Zhang, Y. Yan, and Y. S. Zhao. Wettability-guided screen printing of perovskite microlaser arrays for current-driven displays. *Adv. Mater.* 2020, 32: 2001999.
- [4] X. Zhan, F. F. Xu, Z. Zhou, Y. Yan, J. Yao, and Y. S. Zhao. 3D Laser Displays Based on Circularly Polarized Lasing from Cholesteric Liquid Crystal Arrays. *Adv. Mater.* 2021, 33: 2104418.

钙钛矿太阳能电池研究

崔光磊*

中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛市崂山区新源路 189 号, 266101

*Email: cuigl@qibebt.ac.cn

效率、稳定性和大面积制备是太阳能电池技术能否走向大规模商业化的核心问题。本课题组在钙钛矿太阳能电池方向围绕以上三个问题进行了一系列研究。(1) 率先提出了FA阳离子钙钛矿材料体系; 并通过A位有机阳离子、碱金属离子的调控作用实现了对钙钛矿晶体结构演变的有效控制、避免了杂相的生成。设计了Cs₄PbI₆中间相反应新路径, 实现了全比例FA-Cs钙钛矿多晶薄膜的制备;(2) 设计合成新型聚合物分子, 在钙钛矿薄膜表面构筑绝缘层结构。合成了一系列含有与Pb配位作用的聚合物分子, 在钙钛矿结晶过程中原位钝化钙钛矿薄膜表面缺陷, 显著提升器件的开路电压, 由1.12 eV提升到1.20 eV, 器件的光电转换效率达到23%; (3) 器件稳定性方面, 溶液体系中引入硼酸类分子, 一方面其能够稳定钙钛矿溶液体系、抑制副反应, 并通过B-I相互作用抑制MAI的去质子化, 明显提升了钙钛矿薄膜的离子迁移活化能, 实现了提升器件稳定性的目的;(4) 大面积组件方面, 开发了气体修复技术。该技术具有普适性, 基于气体修复的方法实现了钙钛矿的大面积制备工艺的开发, 实现了10 cm²小面积组件20%的光电转换效率。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 效率; 稳定性; 大面积制备



图1. 课题组代表性工作总结

参考文献

- [1] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1485.
- [2] C. Li, Y. Zhou, L. Wang, Y. Chang, Y. Zong, L. Etgar, G. Cui, N. P. Padture, S. Pang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7674.
- [3] Z. Zhou; Z. Wang; Y. Zhou; S. Pang; D. Wang; H. Xu; Z. Liu; N. P. Padture; G. Cui, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 1-6.
- [4] Z. P. Shao, H. G. Meng, X. F. Du, X. H. Sun, P. L. Lv, C. Y. Gao, Y. Rao, C. Chen, Z. P. Li, X. Wang, G. L. Cui, S. P. Pang, *Adv. Mater.* **2020**, 2001054.
- [5] X. Wang, Y. Fan, L. Wang, C. Chen, Z. Li, R. Liu, H. Meng, Z. Shao, X. Du, H. Zhang, G. Cui, S. Pang, *Chem* **2020**, 6, 1369.

Iron-induced photo-oxidation of arsenite in the presence of carboxylic acids

Yajie Wang*, G. X. He, C. Qiu

¹School of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guizhou Province, Guiyang, 550025

*Email: yajiewang@gzmu.edu.cn

Arsenic contamination has become the cause for concern due to its toxicity and carcinogenicity^[1]. Arsenic is highly toxic in its inorganic form, inorganic arsenite (As(III)) is more toxic and mobile than inorganic arsenate (As(V))^[2]. Thus, the process of oxidative conversion of the As(III) into As(V) is of significance. Iron is able to impact the arsenic speciation via photo-chemical reaction occurring in waters. Besides aquacomplexes, the photo-reactivity of iron can be modified in the presence of carboxylic acids. Given the occurrence of iron and carboxylic acids reported in environment^[3], As(III) transformation could be significantly affected by iron and carboxylic acid under solar irradiation.

Photo-oxidation of As(III) in the presence of iron and 8 different carboxylic acids under solar irradiation have been investigated. The kinetics and mechanisms of photo-oxidation of As(III) at acidic and circumneutral conditions were established through the formation of As(V), ferrous ion, and hydroxyl radical.

Results suggest that the iron-induced photo-oxidation could be considered as an important photo-chemical process for As(III) transformation in the presence of carboxylic acid. In acidic condition, the presence of carboxylic acids at relatively low concentration (50 μ M) promoted the photo-oxidation of As(III), except for propionic acid, glutaric acid and succinic acid (Fig.1a). In circumneutral condition, oxalic acid and citric acid at high concentration (500 μ M) accelerated the As(III) oxidation (Fig.1b).

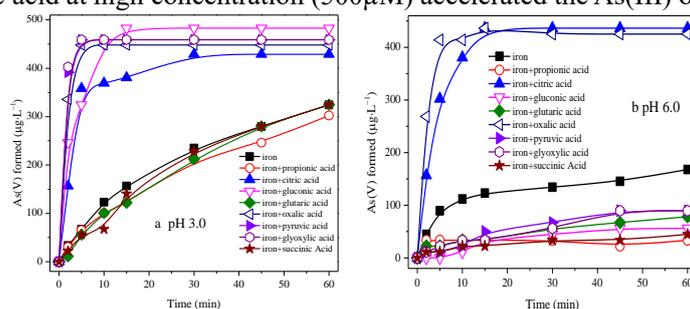


Fig. 1 Effects of different carboxylic acids on the photo-oxidation of As(III) in the presence of iron under solar irradiation (a pH3.0: $[\text{Fe(III)}]_0 = 50.0 \mu\text{M}$, $[\text{carboxylic acid}]_0 = 50.0 \mu\text{M}$, $[\text{As(III)}]_0 = 500.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; b pH 6.0: $[\text{Fe(III)}]_0 = 50.0 \mu\text{M}$, $[\text{carboxylic acid}]_0 = 500.0 \mu\text{M}$, $[\text{As(III)}]_0 = 500.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Keywords: Photo-oxidation, Arsenite, iron, Carboxylic acid

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21667011) and Science and Technology Fund of Guizhou Province (No. [2018]1078).

Reference

- [1] L. Rodríguez-Lado, G. Sun, M. Berg, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China. *Science*, 2013, 341, 866-869.
- [2] M. Costa. Review of arsenic toxicity, speciation and polyadenylation of canonical histones. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2019, 375, 1-4.
- [3] J. Chen, W.R. Browne. Photochemistry of iron complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2018, 374, 15-35.

复合光催化剂的基础研究

徐艺军*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学化学学院, 福州, 350116

*Email: yjxu@fzu.edu.cn webpage: <http://xugroup.fzu.edu.cn>

以太阳能作为能量来源的光催化技术有望为利用可再生清洁能源缓解能源和环境问题提供一条绿色途径。探究如何提高光催化剂的光吸收、电荷分离与转移以及表面反应这三个过程的效率是设计构建高效光催化体系需要解决的关键科学问题和研究前沿^[1]。

基此, 我们在复合型光催化剂的设计构建、构效关系和催化应用方面开展了系列研究工作, 主要进展包括: (1) 通过设计优化金属纳米粒子的近场和介电环境, 实现了其对球形载体近场散射光的回收利用, 显著提高金属纳米粒子对可见光光子的有效利用, 促进光催化性能的显著提高^[2], 建立基于界面近场散射的光学吸收模型并证明了其具有一定的普适性; (2) 利用具有良好导电性的石墨烯^[3], 分别通过优化组分间的界面接触^[4]、界面电荷转移的传输路径^[5], 改善石墨烯的导电性^[6], 构建多通道电荷传输路径^[7]等策略, 实现光生电子和空穴的空间分离和转移; (3) 调控复合光催化剂的微观结构和组分的空间分布^[8], 为表面反应提供均一的环境和更多的活性位点, 实现光生电荷的定向转移和有效利用, 提高催化反应净效率^[9]。

关键词: 复合光催化剂; 表界面化学; 光催化; 光吸收; 电荷分离和迁移

参考文献

- [1] Qi, M.-Y.; Conte, M.; Anpo, M.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J., *Chem. Rev.*, **2021**, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00197>.
- [2] a) Zhang, N.; Han, C.; Xu, Y.-J.; Foley Iv, J. J.; Zhang, D.; Codrington, J.; Gray, S. K.; Sun, Y., *Nat. Photonics*, **2016**, **10**(7): 473; b) Zhang, N.; Han, C.; Fu, X.; Xu, Y.-J., *Chem*, **2018**, **4**(8): 1832; c) Han, C.; Li, S.-H.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J., *Chem. Sci.*, **2018**, **9**(48): 8914; d) Zhang, N.; Qi, M.-Y.; Yuan, L.; Fu, X.; Tang, Z.-R.; Gong, J.; Xu, Y.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, **58**(29): 10003; e) Qi, M.-Y., Li, Y.-H.; Anpo, M.; Xu, Y.-J. *ACS Catalysis*, **2020**, **10**: 14327.
- [3] a) Yang, M.-Q.; Zhang, N.; Pagliaro, M.; Xu, Y.-J., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**(24): 8240; b) Zhang, N.; Yang, M.-Q.; Liu, S.; Sun, Y.; Xu, Y.-J. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**(18): 10307; c) Xie, X.; Chen, C.; Tang, Z.-R.; Jiang, J.; Xu, Y.-J., *Nat. Sustainability*, **2019**, **2**(9): 856.
- [4] Zhang, Y.; Tang, Z.-R.; Fu, X.; Xu, Y.-J. *ACS Nano*, **2011**, **5**(9):7426.
- [5] Zhang, N.; Yang, M.-Q.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *ACS Nano*, **2014**, **8**(1): 623.
- [6] Lu, K.-Q.; Chen, Y.; Xin, X.; Xu, Y.-J. *Appl. Catal., B*, **2018**, **224**: 424.
- [7] Han, C.; Chen, Z.; Zhang, N.; Colmenares, J. C.; Xu, Y.-J. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, **25**(2): 221.
- [8] a) Weng, B.; Lu, K.-Q.; Tang, Z.; Chen, H. M.; Xu, Y.-J., *Nat. Commun.*, **2018**, **9**(1): 1543; b) Li, S.-H.; Zhang, N.; Xie, X.; Luque, R.; Xu, Y.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **130**(40): 13266; c) Chen, Y.; Xie, X.; Xin, X.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J., *ACS Nano*, **2019**, **13**(1): 295.
- [9] Han, C.; Li, Y.-H.; Li, J.-Y.; Qi, M.-Y.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, **60**: 7962.

基于分子催化剂构建光解水体系

李斐*

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连市凌工路 2 号, 116024

*Email: lifei@dlut.edu.cn

摘要正文: 构建水氧化反应和还原反应相耦合的光电化学池是实现太阳能到太阳能燃料转换的重要方式。相比于传统的半导体基光电化学池, 利用吸附于 TiO_2 等宽带半导体基底的光敏染料来吸收可见光的染料敏化光电化学池 (DSPEC) 在架构上更接近于自然界通过生物分子组装所形成的光合作用体系。Ru-bda (bda = 联吡啶二甲酸) 是一类高效的模拟酶分子水氧化催化剂, 然而采用广泛使用的磷酸锚定基团将催化剂 Ru-bda 和光敏剂 RuP (RuP = 磷酸修饰的三联吡啶钌) 负载于 TiO_2 基底构建染料敏化光阳极却始终无法获得理想的光电催化性能。为此, 我们开发了以吡啶为吸附基团的 Ru-bda 催化剂, 这一微小的结构变化使光阳极的光电流密度提高了 12 倍, 光谱电化学等测试揭示了锚定基团对于界面反应活性物种的重要影响。以 TiO_2 -RuP, Ru-bda 体系为基础, 利用 ALD 沉积的方式将无机半导体 NiO 作为空穴传输层嵌入光敏剂和催化剂之间, 模拟光合作用体系 II 中酪氨酸 (TyrZ) 摆渡电子的功能和天然体系电子传递链, 该策略使光阳极稳定性获得大幅提升。此外, 发展了完全不含贵金属的染料敏化光阳极 (TiO_2 -Organic dye, Co4O4 cubane catalyst) 等。在还原端, 围绕质子和 CO_2 的还原, 开发了高效分子催化剂和耦合分子催化剂的杂化光阴极。

关键词: 人工光合作用; 分子催化剂; 水氧化; 质子还原; 光电催化

参考文献

- [1] Y. Zhu, D. Wang, F. Li, T. J. Meyer et al., *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 4610
- [2] D. Wang, F. Niu, F. Li, T. J. Meyer et al., *PNAS*, **2020**, 117, 12564
- [3] S. He, F. Huang, Q. Wu, P. Zhang, Y. Xiong, J. Yang, R. Zhang, F. Wang, L. Chen, T. Liu, F. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 25939
- [4] Y. Wang, F. Li, X. Zhou, F. Yu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 6911
- [5] D. Chen, L. Zhang, J. Du, H. Wang, J. Guo, J. Zhan, F. Li, F. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 24022

自组装人工光合作用体系制备太阳燃料

王锋*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 430074

*E-mail: wangfengchem@hust.edu.cn

自然界光合作用系统能够有效将太阳能转化为化学能。基于超分子组装的光合系统中, 各功能基元形成特定的空间排布并产生协同催化效应。我们基于对自然界光合作用系统结构和功能的理解, 利用人工合成部件构筑了若干人工光合作用组装体, 用于可见光催化制氢及二氧化碳还原, 取得了如下结果: i) 通过自组装构筑三元/二元光催化剂, 提升光敏剂与催化中心之间光诱导电子转移效率, 实现光催化制氢及 CO_2 还原效率提升。ii) 通过精准组装定位, 构筑“仿生”人工光合作用组装体, 实现对自然界光合细菌结构和功能模拟。iii) 通过自组装改善光催化中心表/界面微化学环境, 实现水相高活性、高选择性光催化 CO_2 还原。本报告将汇报以上研究进展。

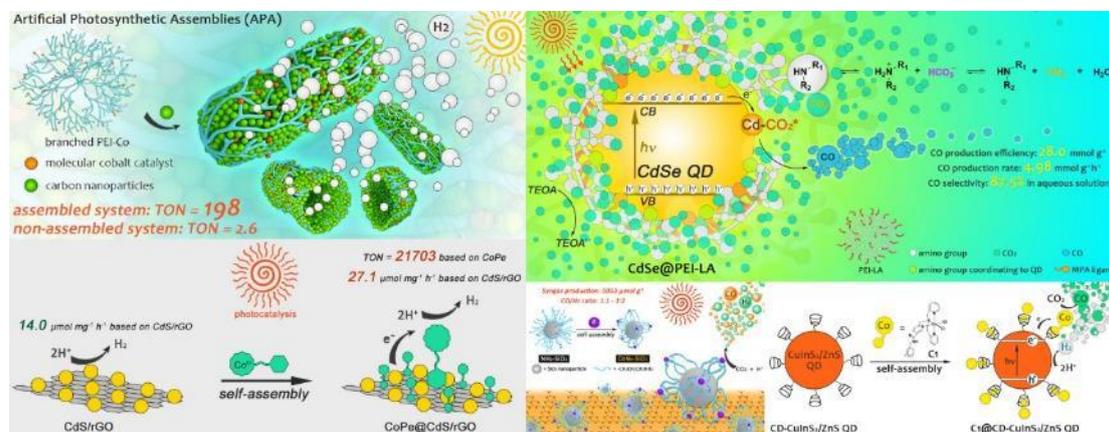


Fig. 1 Artificial photosynthetic assemblies for H_2 production and CO_2 reduction

关键词: 超分子组装; 超分子光化学; 人工光合作用; 光催化制氢; 二氧化碳还原

参考文献

- [1] J.-C. Hu, S. Sun, M.-D. Li*, W. Xia, J. Wu, H. Liu, F. Wang*, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 14490-14493.
- [2] W. Xia, J. Wu, J.-C. Hu, S. Sun, M.-D. Li, H. Liu, M. Lan, F. Wang*, *ChemSusChem*, 2019, 12, 4617-4622.
- [3] J.-C. Hu, M.-X. Gui, W. Xia, J. Wu, Y.-N. Zhou, N. Feng, J. Xiao, H. Liu, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 10475-10482.
- [4] J. Wu, W. Xia, M. Lan, X.-J. Xing, J.-C. Hu, L. Huang, J. Liu, Y.-Y. Ren, H. Liu, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 21690-21699.
- [5] J. Liu, Y.-Y. Ren, J. Wu, W. Xia, B.-Y. Deng, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 19346-19368.
- [6] Y.-Y. Ren, W. Xia, B.-Y. Deng, J. Liu, F. Wang*, *Molecular Catalysis*, **2022**, 520, 112168.
- [7] J. Wu, B.-Y. Deng, J. Liu, S.-R. Yang, M.-D. Li, J. Li, F. Wang*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 29945-29955.

晶态二维多孔聚合物的设计构筑及光电性质

张涛^{1*}

¹海洋新材料与应用技术重点实验室, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波, 315201

*E-mail: tzhang@nimte.ac.cn

二维多孔聚合物是一类由重复有机单元通过共价键连接具有二维拓展结构的多孔晶体材料。该类材料具有高结晶度、均一孔径分布和高比表面积等特点, 因此广泛应用于气体储存和分离、能源储存、光电催化等领域。其中二维 sp^2 -碳共轭共价有机框架(sp^2c -COFs)具有有序 π 堆叠、丰富活性位点、可调谐开放纳米孔道结构、可定制化分子构筑基元与强共价连接键等特点。并且得益于碳碳双键增强的 π 共轭电子跃迁、超高的化学/热稳定性及高电子迁移率等特性, sp^2c -COFs的高效构建是有机半导体光电催化等领域内研究的热点^[1]。然而, sp^2c -COFs的构筑受阻于高度不可逆的 $C=C$ 成键过程; 此外, 目前报道的 sp^2c -COFs都是以粉末形式存在的, 粉末的不溶性和共价有机薄膜制备困难的问题, 阻碍了这些材料在相关领域的应用。本次报告将讨论 sp^2c -COFs的化学结构设计策略、大面积高质量薄膜的界面构筑技术、以及这些材料在光电催化领域的应用性能^[2-6]。

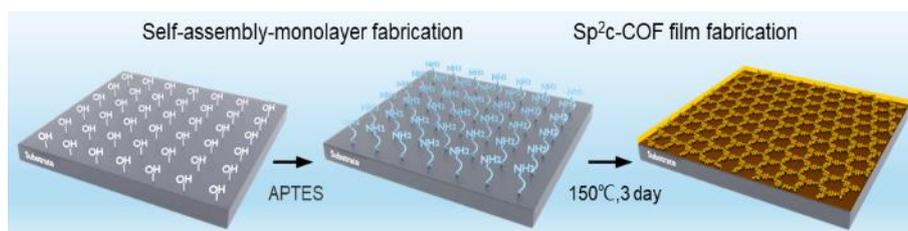


Fig. 1 Interfacial synthesis of crystalline COF films.

关键词: 二维多孔聚合物; 共价有机框架; 有机薄膜材料; 光电催化

参考文献

- [1] Shunqi Xu, Marcus Richter, Xinliang Feng, *Acc. Mater. Res.* **2021**, 2, 4, 252.
- [2] Shengxu Li, Yikun Geng, Shunqi Xu, Bo Teng, Petko Petkov, Zhongquan Liao, Birgit Jost, Yu Liu, Xinliang Feng, Bozhen Wu, Tao Zhang, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 1594.
- [3] Shengxu Li, Rui Ma, Shunqi Xu, Tianyue Zheng, Huaping Wang, Guangen Fu, Haoyong Yang, Yang Hou, Zhongquan Liao, Bozhen Wu, Xinliang Feng, Li-Zhu Wu, Xu-Bing Li, Tao Zhang, *ACS Catal.* **2023**, 13, 1089.
- [4] Shengxu Li, Rui Ma, Shunqi Xu, Tianyue Zheng, Guangen Fu, Yanling Wu, Zhongquan Liao, Yongbo Kuang, Yang Hou, Dashuai Wang, Petko Stoev Petkov, Kristina Simeonova, Xinliang Feng, Li-Zhu Wu, Xu-Bing Li, Tao Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 13953.
- [5] Ke Wang, Haoyong Yang, Zhongquan Liao, Shengxu Li, Mike Hamsch, Guangen Fu, Stefan C. B. Mannsfeld, Qi Sun, Tao Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 5203.
- [6] Tao Zhang, Yang Hou, Volodymyr Dzhagan, Zhongquan Liao, Guoliang Chai, Markus Loeffler, Davide Olianias, Alberto Milani, Shunqi Xu, Matteo Tommasini, Dietrich R. T. Zahn, Zhikun Zheng, Ehrenfried Zschech, Rainer Jordan, Xinliang Feng, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1140.

有机光诊疗剂的诊疗性能调控

蓝敏焕^{1*}

¹中南大学, 湖南长沙, 410083

*E-mail: minhuanlan@csu.edu.cn

光诊疗具有选择性高、创伤性小、无抗药性、可视化治疗等优点, 在肿瘤诊疗领域具有独特的优势。其中光诊疗剂的性能, 包括吸收、荧光、活性氧产率、光热转换等参数对肿瘤诊疗效果具有重大的影响。近年来, 我们设计了一系列有机光诊疗剂, 分别通过引入重原子、扩展共轭结构、引入位阻基团、引入水溶性基团、引入AIE基团等策略, 将光诊疗剂的吸收和荧光拓展至近红外区, 有效地调控了其活性氧和光热转换的效率。进一步通过与两亲性聚合物进行组装, 制备得到了水溶性的有机纳米颗粒, 成功应用于肿瘤的荧光成像和光疗。

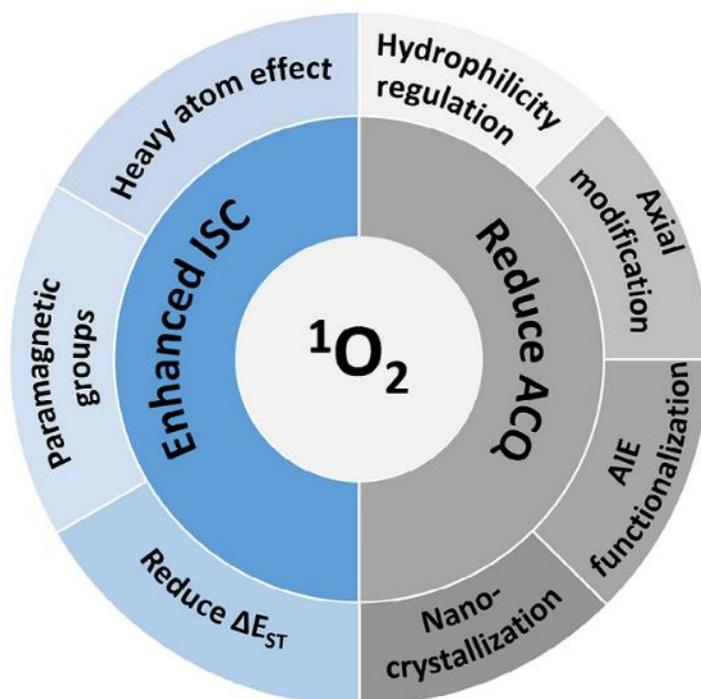


Fig. 1 Schematic diagram of representative strategies to construct PS with high $^1\text{O}_2$ quantum yield.

关键词: 光诊疗; 近红外; 活性氧; 光热转换

参考文献

- [1] Li, B.; Pang, E.; Zhao, S.; Deng, G.; Wang, S.; Wang, B.; Wu, J.; Niu, G.; Song, X.; Lan, M. *Chem. Biomed. Imaging* **2023**, ASAP.
- [2] Pang, E.; Huang, R.; Zhao, S.; Yang, K.; Li, B.; Tan, Q.; Tan, S.; Lan, M.; Wang, B.; Song, X. *J. Mater. Chem. B* **2022**, *10*, 9848.
- [3] Xing, X.; Yang, K.; Li, B.; Tan, S.; Yi, J.; Li, X.; Pang, E.; Wang, B.; Song, X.; Lan, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 7939.
- [4] Pang, E.; Zhao, S.; Wang, B.; Niu, G.; Song, X.; Lan, M. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214780.
- [5] Yang, K.; Yu, B.; Liu, W.; Zhang, Z.; Huang, L.; Zhao, S.; Wang, B.; Yi, J.; Yuan, J.; Zou, Y.; Lin, C.; Song, X.; Lan, M. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, ASAP.

仿生金属化 MOF 用于光酶催化 CO₂ 还原

刘健^{1*}

中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛, 266101

*E-mail: liujian@qibebt.ac.cn

摘要正文: 氧化还原酶是一类典型的生物催化剂, 其在化学品合成、新药开发等领域发挥着至关重要的作用。然而, 大部分氧化还原酶都需要消耗计量比的辅酶 (NADH/NAD⁺) 才能呈现持续高效的催化活性。如何实现 NADH 的高效再生, 进而实现光耦合的酶催化用于高附加值化学品的合成 (如 CO₂ 还原) 是该领域的研究热点。

我们在过去几年致力于光能驱动的辅酶再生, 首先提出并设计了基于氮化碳材料的仿生光催化辅酶再生体系并逐步拓展到其他共轭聚合物体系。其主要包括: (1) 基于共轭体系和辅酶 (生物氢 NAD(P)H) 中烟酰胺、腺嘌呤的 π - π 相互作用, 首次将石墨相氮化碳用于光催化辅酶 NADH 再生, 并进一步拓展了光敏体系, 构筑了包括氮掺杂石墨炔、基于三嗪骨架的噻唑并噻唑以及二苯并噻吩砜共轭微孔聚合物的光催化辅酶再生体系; (2) 设计制备仿生单原子负载二维氮化碳催化剂, 利用 Co₁/C₃N₄ 中不饱和配位的 Co 单原子锚定 Rh 络合物 [Cp^{*}Rh(bpy)(H₂O)]²⁺, 基于上述 π - π 相互作用和 Rh 络合物的特异性电子转移, 实现了高选择性和产率的 1, 4-NADH 光催化再生。

近来, 我们从模拟金属酶的二级配位结构出发, 利用 MIL-125-NH₂ 上的氨基功能化实现 Rh 络合物的固定。固定铑络合物后的 MIL-125-NH₂ 由于超快的光生载流子传输, 可以实现在一小时内 70.9% 的 NADH 高转化率。此外, 将甲酸脱氢酶固定在两侧具有不同浸润性的纤维素膜上。固定在疏水侧上的甲酸脱氢酶可以利用生成的 NADH 将局域富集的 CO₂ 高效转化为甲酸, 其转化率可达到 24 小时内 24 mM unit⁻¹。疏水侧负载的甲酸脱氢酶活性要高于游离的酶和亲水侧负载的酶, 且具有较好的稳定性。上述工作展现了利用 MOF 的有机配体来构筑催化仿酶活性中心的潜力, 并将辅酶的高效原位再生和酶的固定耦合起来, 实现了光酶协同 CO₂ 到甲酸的转化。

关键词: NADH 再生; 光催化; CO₂ 还原; 氮化碳; MOF

参考文献

- [1] Y. Zhang, Y. Zhao, R. Li, J. Liu, Sol. RRL 2020, 5(2): 2000339
- [2] W. Liu, W. Hu, L. Yang, J. Liu, Nano Energy 2020, 73, 104750
- [3] F. Lan, Q. Wang, H. Chen, Y. Zhang, B. Huang, H. Liu, J. Liu, R. Li, ACS Catal. 2020, 10, 12976-12986
- [4] Z. Zhang, W. Liu, Y. Zhang, J. Bai, J. Liu, ACS Catal. 2021, 11, 313-322
- [5] J. Liu, M. Antonietti, Energy Environ. Sci. 2013, 6(5): 1486-1493
- [6] G. Lin, Y. Zhang, Y. Hua, C. Zhang, C. Jia, D. Ju, C. Yu, P. Li, J. Liu, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, e202206283.

光增强的纳米催化对抗耐药细菌感染

刘晶^{1,*}, 王龙伟¹, 陈春英^{1,*}

¹国家纳米科学中心, 北京市中关村北一条 11 号, 100190

*Email: jliu@nanoctr.cn

耐药细菌感染是人类面临的重大健康问题。我国近期发布的《遏制微生物耐药国家行动计划（2022-2025 年）》，进一步强调解决微生物耐药的重要性。纳米催化产生的过量自由基破坏细菌生命物质（蛋白、脂质等），对耐药细菌杀伤和逆转细菌抗生素耐药性具有重要作用。然而，自由基容易失活，扩散半径有限，限制了耐药细菌杀伤的疗效。基于此，本研究基于精准构建光增强的纳米催化材料提高自由基产率，并通过理化性质调控增强其与细菌表面相互作用实现细菌捕获（从物理拓扑相互作用到结合力更强的化学反应），在不同耐药细菌感染模型中都显示了良好的抗菌效果。

关键词： 耐药细菌感染治疗；光增强纳米催化；细菌捕获

新型金属有机超分子荧光组装体系构筑及性质研究

杨海波*

华东师范大学, 上海, 200062

*Email: hbyang@chem.ecnu.edu.cn

近年来, 拓扑被认为是一个重要的维度来实现新材料的创制, 已经成为化学拓扑学、高分子科学以及超分子科学等多学科交叉的前沿领域。我们围绕超分子拓扑聚合物精准构筑这一挑战, 发展了超分子拓扑聚合物精准构筑的高效策略, 例如配位键导向逐级自组装策略、配位键自组装-后聚合策略等, 并成功实现了一系列星形、支化型以及交联型等具有特定拓扑结构的新型金属有机超分子组装体系的构筑, 探索了拓扑结构对其性能的影响^[1]。例如, 通过逐级可控的发散式合成策略, 在国际上率先实现了轮烷作为重复单元、具有支化拓扑结构的轮烷树状分子体系的精准合成^[2]。特别是, 我们利用其独特的三维支化拓扑结构, 发展了一系列新型光功能支化聚轮烷体系, 并在人工光捕获、光催化、圆偏振发光材料和光驱动软物质材料等领域展示了潜在的应用前景^[3]。

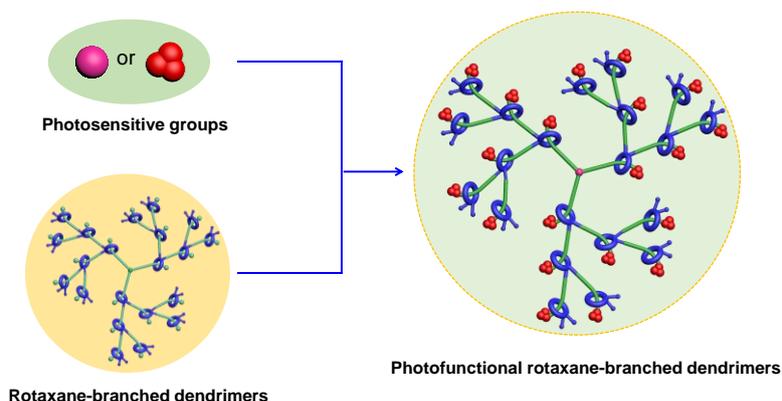


Figure 1. Schematic representation of photofunctional rotaxane-branched dendrimers with photosensitive groups incorporated on the branches or the core.

关键词: 化学拓扑学; 超分子拓扑聚合物; 轮烷树枝状分子; 光功能化

参考文献

- [1] (a) Chen, L.-J.; Yang, H.-B. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2699; (b) Wang, X.-Q.; Li, W.-J.; Wang, W.; Yang, H.-B. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4091.
- [2] (a) Wang, W.; Chen, L.-J.; Wang, X.-Q.; Sun, B.; Li, X.; Zhang, Y.; Shi, J.; Yu, Y.; Zhang, L.; Liu, M.; Yang, H.-B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 5597. (b) Wang, X.-Q.; Wang, W.; Li, W.-J.; Chen, L.-J.; Yao, R.; Yin, G.-Q.; Wang, Y.-X.; Zhang, Y.; Huang, J.; Tan, H.; Yu, Y.; Li, X.; Xu, L.; Yang, H.-B. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3190; (c) Li, W.-J.; Wang, W.; Wang, X.-Q.; Li, M.; Ke, Y.; Yao, R.; Wen, J.; Yin, G.-Q.; Jiang, B.; Li, X.; Yin, P.; Yang, H.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8473.
- [3] (a) Li, W.-J.; Hu, Z.; Xu, L.; Wang, X.-Q.; Wang, W.; Yin, G.-Q.; Zhang, D.-Y.; Sun, Z.; Li, X.; Sun, H.; Yang, H.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16748. (b) Li, W.-J.; Wang, X.-Q.; Zhang, D.-Y.; Hu, Y.-X.; Xu, W.-T.; Xu, L.; Wang, W.; Yang, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18761. (c) Li, W.-J.; Gu, Q.; Wang, X.-Q.; Zhang, D.-Y.; Wang, Y.-T.; He, X.; Wang, W.; Yang, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9507.

人工光合敏化剂

郭颂

天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院, 滨水西道 391 号 12 号教学楼, 300384

*Email: guosong@email.tjut.edu.cn

摘要正文: 金属有机框架(MOF)作为一类多孔晶态材料, 具有明确的结构和良好的稳定性, 是耦合催化中心与光敏中心构筑高效光人工合成系统的理想平台^[1-5]。在该领域, 通过耦合³MLCT型传统光敏剂(比如Ru(bpy)₃²⁺、Ir(ppy)₂(bpy)⁺)与催化剂加速了光催化系统中光生电子转移/提高催化效率。然而, ³MLCT型光敏剂普遍存在可见光吸收能力弱、激发态寿命短等问题, 严重限制了高效人工光合成体系的开发。如何通过精准分子调控, 进一步提升光活性MOFs的敏化能力实现人工光合成效率的大幅度提升是当前该领域面临的重要科学挑战。为了克服传统MOF敏化能力弱的局限, 我们将长激发态寿命、强可见光吸收的³IL型光敏剂与催化剂整合于MOF材料中构筑新型复合催化剂(UiO67-Ir-Cou 6/M, M=Co/Cu), 通过调控MOF激发态类型显著提升其光敏化能力, 加速界面、框架内电荷转移, 提升光能利用率与光合成效率, 为开发新型高效异相晶态敏化剂提供了新思路^[1]。

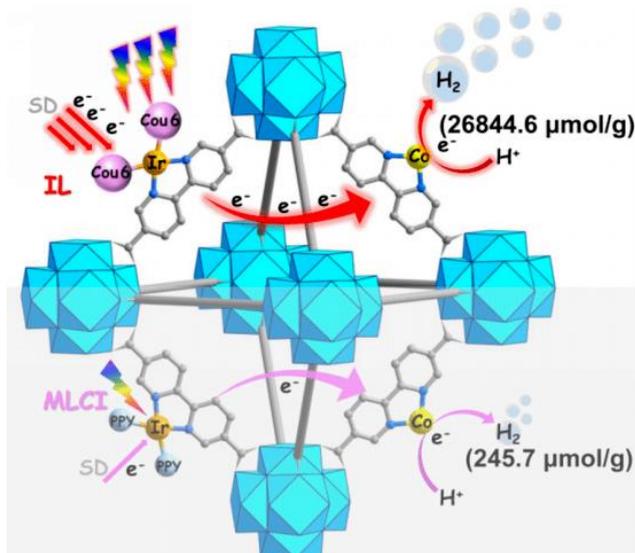


Fig. 1 Proposed catalytic cycles for photocatalytic H₂ evolution with UiO67-Ir-Cou 6/Co and UiO67-Ir-ppy/Co as the photocatalysts.

关键词: 光敏剂; 金属有机框架; 光合成

参考文献

- [1] S. Guo, L. H. Kong, P. Wang, S. Yao, T. B. Lu, and Z. M. Zhang. Switching excited state distribution of Metal-Organic Framework for dramatically boosting photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, e202206193.
- [2] S. S. Fu, S. Yao, S. Guo, G. C. Guo, W. J. Yuan, T. B. Lu, and Z. M. Zhang. Feeding carbonylation with CO₂ via the synergy of single-site/ nanocluster catalysts in a photosensitizing MOF. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143: 20792–1
- [3] P. Wang, S. Guo, H. J. Wang, K. K. Chen, N. Zhang, Z. M. Zhang, and T. B. Lu. A broadband and strong visible-light-absorbing photosensitizer boosts hydrogen evolution. *Nat. Commun.* 2019, 10: 3155–6.
- [4] Y. Z. Peng, G. C. Guo, S. Guo, L. H. Kong, T. B. Lu, and Z. M. Zhang. Charge transfer from donor to acceptor in conjugated microporous polymer for enhanced photosensitization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60: 22062–9.
- [5] P. Wang, R. Dong, S. Guo, J. Z. Zhao, Z. M. Zhang, and T. B. Lu. Improving photosensitization for photochemical CO₂-to-CO conversion. *Nat. Sci. Rev.* 2020, 7: 1459–7.

胶片电影数字化修复与历史记忆的延续

李慧琴

八一电影制片厂

Email: 475522692@qq.com

摘要正文: 胶片电影具有较高的历史价值和时代意义,通过现代技术对胶片电影进行数字化修复,可以重现历史记忆,增强革命教育,填补社会转型期民众价值观空白,引导思想走向,延续传统价值观念。面对现存胶片电影存在的主要损伤,首先应对胶片进行前置修复,然后是胶片数字化扫描、自动修复、手动修复、声音修复及调色,再进行输出及鉴定,最终让胶片电影达到 2K 或 4K 甚至更高标准,再上荧屏,用传统经典电影的价值观念引导、教育民众,延续历史记忆。

关键词: 胶片电影修复; 历史记忆再生产; 胶片损伤; 数字化修复

一、胶片电影修复的时代意义

学习历史,是为了面向未来。胶片电影作为文化艺术和思想历史的一角,通过数字化修复技术,对感悟传统社会和革命时期思想,延续历史记忆,避免社会转向具有重要的时代意义。

(一) 重现历史记忆, 增强革命信念

英国哲学家托马斯·霍布斯将国家或国民的整体比喻成一个人,并指出记忆,也就是“集体记忆”对国家或国民整体的重要性,国家通过集体的历史记忆来凝聚国民,形成集体共识。实际上,从 20 世纪 90 年代开始,世界各国逐渐开始关注历史记忆问题。在起初,通过保护文化遗产,加强宣传,增强民众知名度和心理认同。后来,通过修复历史文化遗产、文字档案、影视作品来增强历史记忆。而且随着技术的发展,传统胶片电影等影像资料修复越来越受到重视,借助现代修复技术,对传统胶片电影等影像资料进行历史记忆再生产,还原以传统胶片电影为代表的影像资料,再现当时的文化艺术和思想价值取向,对重塑当代民众价值观、凝聚集体记忆具有重要现实意义。

对中国而言,作为反映传统文化艺术思想作品的中国胶片电影充分展现了中国革命时期及新中国成立后的社会记忆和价值取向。通过现代技术修复中国胶片电影,再现中国的重大事件、重要人物,以及历史细节和民众个体面貌,一方面可以让民众欣赏中国传统电影艺术,另一方面也可以让民众感悟历史情境,增强革命感情,坚定社会主义和共产主义信念,延续革命传统。

(二) 填补价值真空, 避免社会转向

党的十九大报告指出,当前我国社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需求和不平衡不充分的发展之间的矛盾。对于精神思想和文化艺术领域,主要矛盾是人民日益增长的美好精神需求与文化艺术成果不平衡不充分的发展之间的矛盾。

当前,我国改革进入深水区,政治、经济、社会、文化均进入全面深化转型期,社会的深刻转型,将面临一定的社会断裂和记忆断层,一部分历史记忆可能会悄无声息地从原有社会中淡出。随着时间流逝,社会新群体的崛起,蓦然回首,传统的价值取向或许出现断裂,对传统的记忆形成空白。因此,当下加强以传统胶片电影为代表的影像资料和其他文化遗产的数字化修复,对历史记忆再生产,有助于增强传统经典电影作品的供给,改善现有电影供给的结构,增强民众的国家认同和集体观念,延续传统精神,也可以有效应对文化多元化和全球化的冲击,提高文化定力和文化自信,这样应该更加有利于实现中华民族的伟大复兴。

(三) 现代性反思兴起, 传统文化需求激增

改革开放后,我国经济取得了举世瞩目的成绩,经济总量世界第二位,人均可支配收入超过 1 万美元,社会经济的快速发展使得民众的物质需求得到了极大的满足,文化消费也逐渐兴起。随着大数据、人工智能技术的发展,移动互联网终端让每个民众都可以随时随地消费文化产品和服务,进一步促进文化消费的增长。随着文化消费兴起,及物质消费过度追求产生的各种异化现状,人性和精神的失落与飘无定所越来越严重,民众对现代性不断进行反思,并逐渐形成一股思潮,这是发达国家经历了物质财富发展到一定阶段后,出现的必然文化现象,中国民众对现代性的反思也日益增多。

民众在对现代性的反思过程中,对历史文化需求会不断增强,一方面试图从历史经验、教训、文化思想中寻求答案,另一方面对历史和文化也会进行反思。当下,对胶片电影修复再生产,增加电影市场的经典电影、革命电影供给,为民众了解历史文化、革命传统提供便利,通过传统胶片电影增强对民众价值观的影响,引导现代性反思的方向,延续传统价值观念,减弱现代性反思对社会秩序和国家稳定的不利冲击。

二、胶片电影的主要损伤及成因

胶片电影是以感光胶片为载体拍摄的电影,由于胶片的特殊性,在胶片电影重复播放、保存中会出现一系列物理、化学损伤。对于胶片电影而言,主要的损伤包括化学衰变、物理划痕、随机噪声、视频抖动、亮度闪烁等。

(一) 化学衰变

脏点。胶片影像层主要是明胶,明胶的主要成分是蛋白质,在一定的温湿度情况下,明胶降解,胶片会自然霉变,轻则出现脏点。而且胶片显像是一个相对复杂的过程,胶片从制作到冲洗的过程中,需要不同的化学试剂,这些化学试剂也会因各种因素出现不同程度的脏点。若明胶、化学添加剂降解明显,胶片会成片的出现画质不清,甚至难以播放和修复。

醋酸综合症。该综合症是醋酸纤维素胶片特有的化学损坏,危害较大,我国与世界其他国家一样,使用醋酸纤维素胶片的电影数量都不少。醋酸综合症发生之后,表现为胶片保存的库房有醋酸味,胶片被大量晶体覆盖甚至出现变形,再严重则是整盘胶卷粘成一块。醋酸综合症轻则导致胶片物理和光学性能下降,图像清晰度下降;重则导致胶片脆化,播放器难以拉展播放,进而致使影片无法数字化修复。从产生的原因来看,一是醋酸纤维素胶片的片基材料由浓硫酸催化乙酸酐和天然纤维素而得,该片基材料一旦发生水解,一方面片基更容易吸水,导致胶卷变形扭曲,另一方面释放醋酸,导致明胶降解,模糊淡化影像层。而且这一过程一旦发生,无法遏制。二是电影胶片存放环境的湿度、温度、通风状况、存储盒的材料等等,都会不同程度影响醋酸综合症的发生。

(二) 物理划痕

物理划痕主要是胶片电影重复使用和保存过程,因摩擦而产生的划痕,这些划痕在胶片电影播放时,表现为或黑或白竖条纹。物理划痕根据严重程度可以简单分为严重划痕、轻微划痕。

严重划痕一般表现为垂直划痕,在胶片上呈线性的剥落现象,而且经常覆盖多帧,通常 3-10 个像素宽度,倾斜度小于 5 度,产生的主要原因是电影在传输和播放过程中因胶片表面机械或坚硬的颗粒摩擦所导致的。轻微划痕,有人称之为毛道划痕,一般在全帧中广泛存在,属于较短而细小的划痕,产生的主要原因是电影在保存、运输、播放过程中空气中的细小颗粒摩擦所致。

此外,由于静电的作用,空气中的细小颗粒(灰尘)、毛发、纤维可能会吸附在胶片上,若没有及时清洗,会形成物理斑点。在某种程度上,产生摩擦则为轻微划痕;吸附未摩擦,则形成物理斑点。

(三) 随机噪声

随机噪声在电影中普遍存在,不管胶片电影,还是数字电影,随机噪声都普遍存在。在胶片电影时代,由于胶片本身、技术水平的限制,随机噪声相对严重。根据噪声源的不同,随机噪声主要有颗粒噪声、CCD 或 CMOS 噪声和加性热噪声等。随机噪声是胶片电影常见的全局性损伤,对电影画质的影响较大,目前对随机噪声的数字修复工作主要是针对颗粒噪声,其他噪声通过机器软件自动修复。

颗粒噪声。在视频图像上表现为小颗粒的噪点,产生的主要原因包括两种可能,一是胶片的镀银层不均匀,二是不同亮度的信号在 A/D 转换后量化时所形成。

CCD 或 CMOS 噪声。摄像器材中 CCD 或 CMOS 噪声(电荷耦合装置)或 CMOS(互补金属氧化物半导体)造成的噪声,这类噪声是 CCD 或 CMOS 器件在摄像过程中产生的,噪声的程度与摄像器材的技术层次密切相关。此外,加性热噪声,这类噪声是摄像器材在摄像过程中,光导摄像管产生的。

(四) 抖动

抖动主要有两种类型,一是摄像机运动引起抖动,二是胶片扫描时引起抖动,前者受制于摄像器材的技术精密程度,后者受制于胶片和播放器本身的质量。

摄像机运动。摄像器材在拍摄过程中,因运动噪声而引起的胶片视频的序列抖动和模糊,在电影播放时表现为画面抖动,画质不流畅。

胶片读取不稳定。在胶片电影扫描时,相邻的帧时常有轻微的位置改变,导致画面跳动或者

晃动,导致胶片读取不稳定的具体因素包括胶片的齿孔不均匀、胶片尺寸不均匀、播放机械齿轮精度不均等等。

(五) 亮度闪烁

亮度闪烁是相邻的帧,在色彩、亮度上的明显反差,胶片电影在播放时这一缺陷会较大影响电影的画质,观看人视觉上的感受是同一场景的色彩和亮度不时出现反差。产生这一问题的原因包括,摄像机拍摄时的不规则曝光、拍摄灯光的干扰、操作过程中胶片化学雾化、胶片冲洗等等。

三、胶片电影修复的步骤原理及方法

胶片电影修复的前提是胶片本身的修复和保存,然后才进行视频获取,损伤检测、损伤修复,借助现代技术手段,一步步将胶片电影修复。

(一) 前置修复

胶片电影修复首先是修复胶片本身。物理环境的温度、湿度越高,明胶、化学添加剂越容易降解、分解,醋酸纤维素胶片越容易发生醋酸综合症,因此对于胶片电影的前期保存修复至关重要。一是改善保存环境,不断接近最佳国际认可的温湿度(湿度范围:30-50%RH,温度:-5-5℃)环境,难以达到这一标准时,可以考虑改善通风环境、采用密封冷冻等方式长期保存胶片。二是加强胶片外层保护,如运用聚乙烯袋封装胶片,吸收水分和醋酸,延缓、避免胶片的化学衰变;为胶片加装保护片,加强胶片除酸防酸,采用复合材料保护胶片等等。三是特别保存修复醋酸综合症胶片,对于已发生醋酸综合症而未粘的胶片,运用清洗技术对产生醋酸综合症的胶片进行清洗和修复,从而将晶体析出、形体复原,然后进行脱酸,最后专门收藏;对于已发生醋酸综合症且粘的胶片,先进行技术剥离,然后晶体清洗、气泡修复、形体恢复,接下来脱酸和加固,最后专门收藏。

此外,对于物理损坏较大的胶片,需要借助人工拼接、粘贴等手段,使得胶片影像连续,为后续视频获取提供便利。

(二) 胶片的数字化扫描

针对胶片化学衰变的预处理是胶片视频获取的前提,胶片的物理划痕、随机噪声、视频抖动、亮度闪烁等损伤,一般是在视频获取之后,进行一一检测和修复。

所谓视频获取,是指将胶片中一帧一帧的影像数字化,即胶片数字化扫描。目前视频获取的技术方式越来越智能,比如电影《红高粱》、《解放了的中国》均采用德国阿莱公司生产的胶片扫描仪,采用慢速扫描模式,实现了胶片视频的扫描和获取。

(三) 自动修复

损伤检测是胶片电影修复的中心步骤,这是损伤修复的前提。通过损伤检测,了解影像损伤具体情况,进而确定修复方案和任务。一部分损伤可以通过机器自动修复,另一部分损伤需一帧一帧人工修复。随着设备技术进步,损伤检测以及对部分损伤的自动修复,可以同时进行。值得说明的是,随着人工智能技术的发展,视频获取、损伤检测、部分自动修复均可同时进行,对于简单损伤的处理越来越便捷。

初次调色。一般而言,在自动修复之前,先对扫描后的影像进行初次调色,这样可以使得影像更加清晰,划痕、脏点、亮度闪烁等损伤更加明显,如此便于修复师进行修复。

检测及自动修复方法。物理划痕检测,主要的检测方法分为单帧内检测划痕、多帧内利用划痕的延续特性检测划痕,前一种方法主要是利用贝叶斯技术的 Kokaram 算法和利用韦伯定律人眼视觉感知的 Buni 算法,后一种方法的代表算法是利用卡尔曼滤波器的 Joyeux 算法。划痕自动修复,也称为划痕重建,一般采用像素插值重建法,简单快速的插值法是利用临域的像素加权来代替丢失的划痕数据,复杂的插值法是利用模型进行插值,这一方法在实际中应用不多。颗粒噪声检测及自动修复,去除噪声的方法主要有非线性阈值去噪法、基于统计学的去噪算法、基于线性最小均方误差的去噪算法和自适应去噪法等。

视频抖动检测及自动修复,在视频运动中,可以将视频抖动转化为静态图像序列的整体不规则运动来处理,需要处理的视频抖动主要是摄像机运动引起视频抖动,有效的方式是对获取的视频进行实时数字处理,通过视频信号补偿方法消除抖动。亮度闪烁检测及自动修复,去除视频抖动之后,进行镜头分割,在此基础上检测、标注亮度闪烁参数并自动修复,主要方法有多帧灰度均值变化判断、多帧灰度直方图移位检测、多帧灰度直方图主瓣移位检测等。

上述对不同损伤检测及自动修复是从理论和方法上介绍的,在实际工作中,损伤检测及自动修复完全通过机器和软件来实现。

(四) 手动修复

自动修复可以去掉部分损伤,或者降低损伤的程度,但自动修复往往对整体影像也会有一定影响,所以自动修复一般采用最小的参数设置,然后借助修复师在对一帧一帧的影像进行手动修复和优化。因此,一般而言,手动修复是胶片电影数字化修复中耗时最长的步骤。

手动修复。修复师对胶片电影的手动修复,不仅要修复影像损伤,还需要对声音进行修复,也需要对影像色彩进行调节。胶片电影修复的理想状态是恢复电影“原生态”,但影像具体需达到什么色调,胶片电影的“原生态”是什么,这些都是见仁见智的,因此人工修复又是一项主观创作的工程,通过数字化修复,目的是让电影恢复其崭新的生命力和表现力,这一过程中,既要了解电影的背景、主旨,顺应原作者的意图,也需要当下大众心理所理解。

复核检查。修复师在修复完成后,需有高级修复师进行影像的复核检查,发现遗漏或忽略的细节后,再次返工修复,最后达到“完美”状态,恢复电影的“原生态”。

(五) 声音修复及调色

除了对影像损伤的修复,还需对声音进行修复,一般通过自动化修复的基础上再进行手动修复,这样可以增强声音的连续性、避免断音,降低杂音、确保音量稳定,也可以使声音更加浑厚、饱满,进而烘托电影的氛围。

最终调色。最终调色是当手动修复完工后,本着“修旧如旧、尊重主创”的原则,对修复完成的影像最终调色,让影像的色彩还原正常,保持影调统一,最终让修复的电影达到标准。

(六) 输出及鉴定

声画合成。将修复好的影像和声音合成在一起,同时配备字幕,并确保字幕与影像、声音同步协调。

专家鉴定。声画合成后,基本完成了胶片电影数字化修复的工作,最后还需要邀请电影行业的专家对修复后的电影进行鉴定点评,查漏补缺。

四、结论

百年来留存下来的胶片电影,不仅记录着历史和时代的变迁,而且是艺术和文化的结晶,承载着民族的历史记忆。胶片电影修复,重上荧屏,在社会转型的今天,一方面可以弥补价值空白,引导民众的价值观,延续传统思想,另一方面可以促进民众反思,避免西方文化毒瘤影响。

从现有胶片电影存在的损伤来看,主要包括化学衰变、物理划痕、随机噪声、视频抖动、亮度闪烁等,借助化学、技术手段,对这些损伤进行一一修复,达到修复标准。在人工智能等技术的推动下,胶片电影视频获取、损伤检测、自动修复,可以一体进行。目前,手动修复是胶片电影修复最耗时的一环,也是最为关键的步骤,不仅涉及对影像的修复,还要对声音修复,色彩的调整也不容忽视。在修旧如旧的原则下,尽量恢复胶片电影的“原生态”,这个过程中,修复师对影片的主观创作水平对当下民众认可具有重要影响。

参考文献

- [1]张燕. 新媒体时代档案记忆再生产转型研究[D].上海大学,2020.
- [2]赵世瑜. 传说·历史·历史记忆——从 20 世纪的新史学到后现代学[J].中国社会科学,2003(02):175-188.
- [3]白鹤. 浅谈数字环境下胶片电影长期保存的意义[J]. 现代电影技术,2014(01):51-53.
- [4]贾智慧. 胶片档案“醋酸综合症”治理研究[D].陕西师范大学,2017.
- [5]徐进. 电影胶片数字修复关键技术研究[D]. 上海交通大学,2011.
- [6]周磊. 电影胶片修复及噪声处理关键技术研究[D]. 上海交通大学,2008.
- [7]王峥,孙帆. 浅谈《红高粱》4K 高帧率的修复方案[J]. 大众文艺:学术版,2019(14):199-200.
- [8]焦翔,孙帆,金晶. 彩色纪录片《解放了的中国》修复工作解析[J]. 现代电影技术,2020,501(04):48-53.
- [9]赵阳. 光影的重现——浅谈胶片电影的数字化修护[J]. 现代电影技术,2010(07):27-31.
- [10]黄耀祖,王建雄. 我国的胶片电影数字修复工作探讨[J]. 现代电影技术,2006(09):18-22.

关于胶片电影数字画面修复技术的探讨

蔡岩

八一电影制片厂 北京 100161

摘要: 本文阐述了电影修复的现实意义,介绍了当前电影修复工艺流程,通过修复中主要的问题探究修复技术。详细探讨了画面修复中的相关技术知识,对现有的修复技术手段进行解析以及对修复电影的前景展望。

关键词: 胶片电影修复;修复技术;修复意义

电影是一门综合艺术,它记录和反映了各个时期的人文、政治、军事、经济等各方面的重大事件。胶片电影发展至今已经有一百多年的历史,八一厂最早的一部电影也要追溯到 69 年前,是 1952 年拍摄完成的一部军事教育片《河川进攻》。电影为人类的发展和进步做出了卓越的贡献,被称为世界上的第八艺术,即光和影的艺术。重温一部熟悉的电影,仿佛是一场与历史的对话。无法复制的环境、无法重回的时代,让老电影承载了历史的厚重。透过它们,我们可以看到那段波澜壮阔的岁月长河,感受血与火的精神洗礼。让优秀影片重现风采,再次展播,提振文化自信是老影片修复的使命。

1 胶片电影数字修复的必要性和意义

现存胶片电影的保存状态堪忧。胶片储存对环境的要求高,需要在适宜的温湿度条件下避光保存。彩色胶片和黑白胶片对温湿度的要求不尽相同,应尽量分开储存。硝酸片基影片在保存过程中会自行分解,释放出有害气体,对安全片基破坏作用大,会造成黑白影片画面密度减淡,彩色影片的画面染料褪色。

1.1 胶片电影修复的必要性

老电影都是以胶片作为载体记录光影的。根据柯达公司的测定,在温度低于 -18°C ,湿度低于 30%的情况下,通过加速老化试验,胶片可以保存近一千年,但是实验室理想条件是需要高昂的设备来实现。而大多数的胶片储存环境并不理想,胶片会受到各种因素影响导致寿命大大的缩短。受到储存条件限制以及放映使用磨损,导致胶片存在不同程度损伤的问题,如尘埃、划痕、粘连、霉斑、撕裂、油渍等。随着时间越长,翻拍次数越多,影片原有的色彩也会褪色失真,清晰度递减也越严重。

1.2 数字修复的意义

先进的数字修复技术可以实现传统的物理、化学修复所无法实现的修复效果。修复后的胶片电影可以进行数字化保存。数字影片的保存对环境要求更加简单,减少了维护库房的开销,同时便于拷贝传播,真正做到让经典流传,使得老一代艺术家和电影工作者的心血结晶能够发挥更大的作用。

2 胶片电影修复流程

胶片电影数字修复是将原始胶片上的模拟信号进行数字转换、修复、后期合成和输出的整个流程。

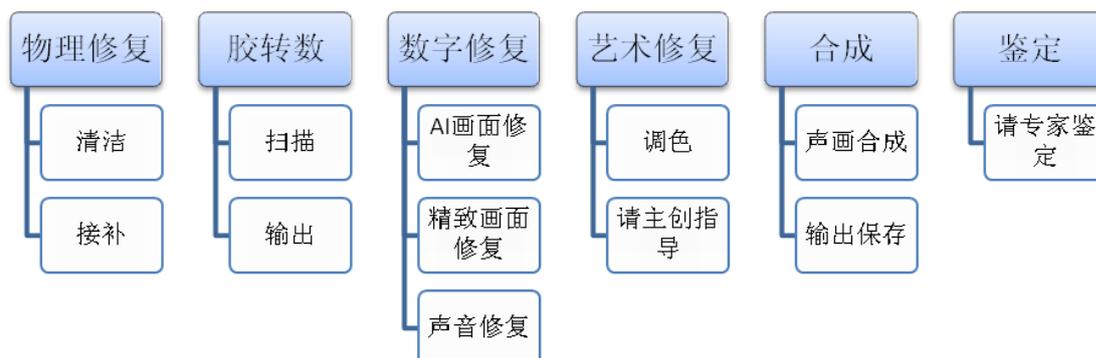


图 1 胶片电影数字修复流程

2.1 物理修复

首先进行物理修复。通过手工擦拭清除掉画面上存在的灰尘、油渍等杂质，修补片身撕裂等问题。胶片在长时间的保存过程中，其感光性能，物理性能都会发生自然老化。在修复时要严格遵守操作程序，避免对胶片产生二次伤害。

2.1.1 台面鉴定

在进行物理清洁修复前需要物理修复师先通过人工倒片摸清胶片的真实状态，观察胶片是否出现酸化现象、药膜是否完整、齿孔是否存在破损以及接头粘连程度等问题。并详细记录在鉴定记录单中。

2.1.2 清洁修复

根据台面鉴定发现的问题，物理修复师通过人工拼接、粘贴等操作来消除胶片上大的裂痕，在齿孔破损处用胶带粘贴加固，然后对胶片进行物理和化学清洁，尽可能的消除油污、灰尘、霉斑等损伤。为后续数字修复工作节省时间、并且提高修复质量。然而这个工艺还有很大的局限性，它对很多损伤和严重的霉斑还是无能为力，需要数字修复来解决。

2.2 胶片数字化(胶转数)

胶片数字化工艺是利用胶片扫描仪将影像从胶片影像即模拟影像转换成数字影像。模拟图象的空间坐标和明暗程度都是连续变化的，计算机无法直接处理。需要用胶转数设备（我们现使用 Cinter 扫描仪）把胶片扫描到工作站完成数字化转换后，开始后续数字修复。

2.3 数字化修复——画面修复

画面修复是电影修复流程中的重要一环，这是整个修复过程中工程量最大的阶段。经过胶转数处理后，胶片上的问题都会反映在数字画面上，成为影像的一部分。随着分辨率的提升，画面问题也会更加突出。数字化修复技术的日臻完善，让我们可以利用修复设备和专业软件较好地解决这些问题，让破损、模糊的老电影恢复原貌，呈现光彩；还可以对电影图像质量进一步增强，充分满足观众的视觉需求。

2.3.1 AI 画面修复

这个环节是对影片进行整体修复，利用计算机的自动识别技术，可以预处理一部分问题。人工智能经过深度学习，仅需投入少量人力就能批量完成一系列修复动作，提高了工作效率，降低了成本。修复的主要原理就是计算比较连续的矩阵，找出其中不规律的地方进行数字图像处理，

也就是通过像素的位置变化进行分析修复。损伤缺失部分就是在获得可修复区域内，以符合人眼视觉感知特性的要求为标准，对区域进行像素填充。AI 修复也会发生一些计算错误，比如原本非连续的片毛、划道等问题，软件没能用正确信息覆盖有问题的地方，反而在正确的画面上填充了错误信息，会极大增加后面手动修复的难度。再比如一个以砖墙为背景的摇镜头中，砖与砖之间深色的缝隙被计算机当作问题模糊处理掉了。轻风吹拂树叶，叶片的晃动，计算机无法智能分析，将部分树叶错误修复掉，造成细节缺失，严重的会形成闪烁。部分军事题材影片中有大量作训动作，动作幅度大、变化快，会被 AI 计算机当作是问题错误修复。这些都需要人工一帧一帧去纠正恢复。修复中需要特别注意条件的设定，宁缺勿过避免画质信息的丢失以及修复过度形成新的问题。

2.3.2 精致画面修复

精致画面修复需要数字修复师结合专业软件的计算机图像处理技术由人工逐帧手动修复。每位修复师一天仅点击鼠标就需要上万次，一个镜头的修复需要几小时甚至几天的时间，需要十分的耐心和专业度。现在主要用 PFCLEAN、DIAMANT、DRS Nova 这三款软件。各个修复软件都有不同的特色优点，也各有不足，修复时需要修复师根据画面问题综合运用处理。现在修复的影片其拍摄和制作的时间较早，而且纪录片多。早期的纪录片又比故事片在拍摄环境和保存条件上恶劣许多，画面损伤较为严重，多种问题交叉呈现。

工作流程上一般是将能够改善后续模块工作效果的模块安排在前，将干扰后续模块工作效果的模块安排在后。拿到一段受损影片首先需要处理的是全局性问题，例如闪烁问题，通过亮度闪烁处理模块，系统可以获得更加准确的全局运动估计和局部运动估计计算。

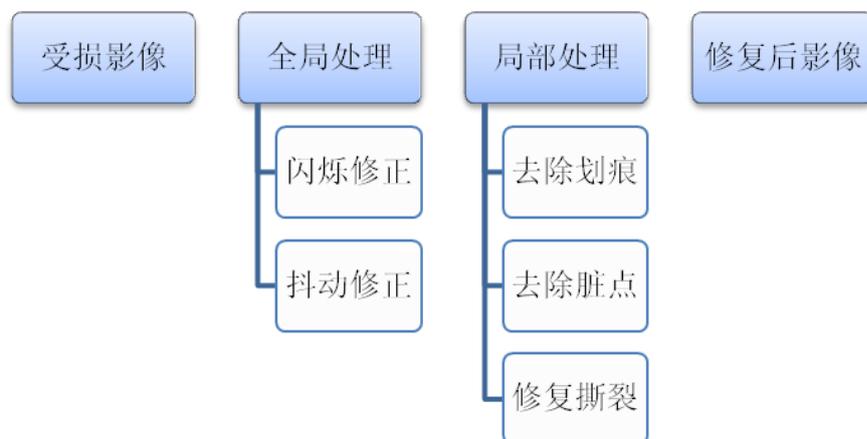


图 2 受损影像处理流程图

(1) 闪烁修正

对于原始画面亮度变化的真实反应，一般是保留的。需要处理的是由于胶片老化、乳剂层化学变化以及像素较差的画面翻拍造成的闪烁问题。在很短的时间内，图像亮度发生了明显的跳跃变化，严重的闪烁不仅会影响观影效果，还会引起视觉疲劳。一般画面闪烁多是以亮度闪烁为主，前后画面亮度差异大。明显闪烁问题通常发生在单个镜头，但也有个别影片，全篇闪烁都很严重。帧间闪烁问题都是利用软件的自动功能对局部闪烁和全局闪烁进行修复处理。对于简单的画面闪烁可以少分区，复杂的需要多分区。针对移镜头、摇镜头的平滑设定要低于固定镜头，过度平滑会造成失真。有效的亮度闪烁修复可以减少后续划痕、噪点、斑块修复中软件误检测的概率。

(2) 抖动修正

齿孔受损，画格间的接头，都会导致影像片段位置不能正确“定位”出现垂直跳动或左右摇

摆。胶片电影是通过洗印工艺生产制作的，保存和使用不当会发生干燥收缩。放映时强光照射的高温，保存及运输环境的温湿度的变化，都会导致胶片发生卷曲变形，所以画面抖动也经常伴有卷曲现象。软件处理这种问题，原理基本上就是通过运算将画面中固定不动的部分找出来，然后计算出本来应该不动的却因为抖动而产生了位置移动的部分，记录其位移轨迹，再把整体画面按照轨迹向反方向移动，这样画面以一个固定部分为中心变得稳定起来。现在软件的自动功能一般都可以处理的很好。也有一些特别情况，比如在一个片段中靠近接头的几帧，帧间抖动现象特别严重，就需要将这些帧单独处理。DRS Nova 软件对此类问题的修复效果较好，修复师根据画面抖动情况找出相对不动的位置作为参照点，设定参数手动处理，这里需要一些经验和技巧。

(3) 去除划痕

影片画面上出现的划痕有很多表现形式，有竖划痕，横向划痕以及细小碎的毛道划痕，连续或是间隔出现。还有一些在放映或使用不当摩擦产生的多角度不规律痕迹。划痕主要由两方面原因造成，一是在经过机器时造成的，胶片电影的生产制作要经过印片机、洗片机、清洁机等设备，需要通过放映机播放，转为数字信号时要经过胶转数设备，这些都可能对影片造成永久性的伤害，这类划痕在相邻多帧中的同一位置都会出现，一般以垂直方向为主。如果累及乳剂层划痕会带有颜色，修复就来就要更加复杂一些，需要利用图像通道功能分层处理。另一方面是由于空气中的尘埃吸附在胶片的表面之间发生摩擦产生的划痕，此类划痕的特点是，不规则、细碎、浅表。这类问题中垂直划痕是现有软件解决最好的，软件计算处理划痕一般分为两类，基于帧内的修复和基于多帧的修复。帧内修复是在一帧内，利用损伤临近区域的像素对损伤区域进行修复。多帧修复是空时结合修复，需要以正确的运动和运动补偿技术为基础，利用当帧的前帧及前后帧信息对指定区域进行填充。PFCLEAN 自动处理运算能力佳，设定合适的参数后可以解决大部分问题。接下来就是修复师将少量软件自动修复后的遗漏查找出来，针对遗漏情况手动填补处理。由于摩擦产生的细小碎划痕出现时通常多而密集且无规律方向、尤其是斜向的划痕，软件完全无法识别，都要靠修复师人眼找单帧手动修复完成。需要注意的是在使用软件自动功能处理时可能出现的两种情况，一是修复前后画面差别不大，划痕没有被有效去除。二是画面中如果有金属边缘、建筑的竖向装饰、杆状物等很容易被误认为是划痕而被部分擦除，破坏画面细节信息。

(4) 去除脏点

由于静电作用，空气中的灰尘会附着在胶片表面，形成脏点。例如影片《激战文登川》画面上脏点、脏斑多且连续而密集，解决起来复杂且繁琐。在用软件的自动模式处理一段画面时要特别注意细节。比如山石边缘的锐度和表面自身的粗糙感、阳光照射下环境的明暗变化，起伏的云朵等经常会被错误去除掉原有的细节，严重的会生成色块，需要用手动修复工具来纠正错误的地方。手动修复的方法主要是，修复师先找出脏点，标识出位置，借鉴前后单帧或多帧画面相同位置中的正确信息重新计算覆盖掉脏点。如果前后帧色彩、亮度差别较大，这样处理效果就不理想。需要综合运用多种工具。比如设置柔化或是借鉴当帧中脏点周边最为相似的像素信息覆盖脏点。这类问题在影片中大量存在，是手动修复中工作量较大的部分。

(5) 修复撕裂

胶片片本身具有优良的物理机械性能，拉升强度高、尺寸稳定、耐候性好，但抗疲劳强度差，容易产生应力开裂。操作不当或者机器故障使胶片张力过大时，非常容易导致胶片撕裂。胶片撕裂常会发生在胶片的薄弱环节，比如画面接头处。这类撕裂一般会横向贯穿多帧画面，需要在物理修复环节粘贴撕裂的片身，即使经过物理修复，撕裂也是可见的。数字化之后，物理修复的痕迹会清晰地出现在画面上，极大影响观影效果。数字修复需要解决物理修复后的痕迹问题，主要方法是利用前后画面来进行移位填补，手动把撕裂范围缩小成为一条线，然后虚实对齐不留

空当自动移动对齐修复，这里需要注意角度的细微变化。

(6) 霉斑问题

霉斑主要呈现为半透明状态，侵入画面的霉斑物理清洁无法去除，需要靠数字化修复来解决。分析霉斑产生的原因就要溯源到胶片中重要的涂层材料——明胶。明胶又叫凝胶，是用动物的皮或骨制成的动物胶，是一种透明的蛋白质。胶片中的含水量也相对较高，因此非常容易生霉。霉菌分泌的蛋白酶会将明胶蛋白分解，即蛋白质的肽键水解。这一化学变化会使明胶液化变质，附着在其中的银颗粒就会失去保护，影像质量也会严重下降。随着水解反应的持续发展，影像最终会完全流失，失去原有价值。如果霉斑所在画面处于运动幅度较小的镜头，可以参照前后帧相应位置的正常画面，借助软件的自动差值计算来解决。如果霉斑所在画面运动幅度较大，软件计算容易出现错误造成画面出现色块，需要调整参照画面做到更加精准的借鉴单独选框进行修复。需要注意的是，问题画面如果有闪烁或是抖动情况，需要先处理画面的闪烁和抖动问题，如果不先进行此项工作，软件在进行计算时容易产生偏差造成色块、人物变形等问题。

(7) 胶片颗粒感的美

电影修复是门技术活，同样需要富有创作的审美。胶片的颗粒感来自于胶片感光剂中的卤化银，感光快的溴化银乳剂颗粒较大，显影得到的银粒也较粗。碘化银、氯化银感光慢，显影得到的银粒也较细。胶片颗粒的排列是自然随机的，颗粒始终在运动，这种特质使得画面更有纹理，生动而多变。即使是静物，比如一株花草虽然没有移动，也是鲜活的。颗粒感渗进画面中的每一样物件使其充满动感，呈现胶片电影独特的美。在解决画面问题需要使用降噪处理时也要充分考虑拍摄年代、故事背景，保留应有的颗粒感，适度修复。

2.4 数字修复——声音修复

画面升级，声音质量自然也要同步修复，重建“听觉”满足现在的放映标准。通常来说，电影声音分为对白、环境氛围、特殊效果、拟音和音乐五类，声音修复需要将各类型的声音分离，然后去掉底噪，最后按照画面的声相重新混音。

2.5 调色

完成画面修复后就要进行调色即艺术修复，具有年代感的影片调色、人物皮肤的颜色、镜头的景深等都要结合老电影原本的风格去重现。需要对画面的反差、对比度进行调整，最终调色要保证影调统一、色彩还原正常，特别是人物肤色的还原以及亮部和暗部的层次丰富。

2.6 声画合成与修复质量鉴定

在以上修复工作都完成后，需要对影片声音、画面、字幕等所有组成部分进行合成，这是影片修复的最后一步，完成声画合成的影片会先输出存储再邀请专业鉴定老师对影片进行技术鉴定。检验合格的片子将交由资料室整理保存。

电影是文化的重要组成部分，具有重要的带动和引领作用，优秀的影片不仅能够丰富观众多元化的观影需求，更具有历史、艺术、产业等多方面意义。相信随着科技的进步，AI 技术在电影行业的不断优化，未来修复技术也会有更进一步的发展。修复工作会更加高效，修复的影片画质更清晰、细节更加真实、自然。虽然岁月流逝，光影流转，新片层出不穷，题材宽阔深刻。但经典老片如同祖传的珍宝，等着我们继续拨开浮尘，更高效地展现它的风姿，焕发它耀眼的光彩。让观众可以透过它们，感受到精神的鼓舞、电影的魅力。

参考文献

- [1] 北京电影学院摄影技术教研组. 感光胶片的原理与应用 [M] 中国电影出版社, 1989
 [2] 徐进. 电影胶片数字修复关键技术研究 [M] 博士电子期刊出版, 2011

声像档案抢救修复刻不容缓

陈新新

江苏华夏电影胶片修复技术有限公司，江苏省如皋市高新区软件园二期智慧谷，226500

*Email: 158634171@QQ.com

摘要正文：声像档案是人类社会或个人形成的对国家和社会有保存价值的各类音、视频、照片等档案内容，以声像为主并辅以文字说明的历史记录。一般有胶片、录音带、录像带、光盘、软盘、留声蜡筒、钢丝录音带、数据磁带等不同介质的保存形式，是近代百年以来丰富且珍贵的音像内容资源。

有别于纸质档案和实物档案等传统档案，声像档案材质特殊，物理稳定性各有差异，常出现整体变形、受潮、发霉、黏连、干燥（或湿润）等物理损坏，对档案的保管和利用造成不可逆的损失。声像档案介质不断推陈出新，品种规格、制式繁多，老介质生命周期走向终结；读取设备损毁、消失，功能恢复难度较大，部分已无法找到配件，这些问题都给声像档案的数字化保存带来很大的难度。如，早期 1/4 寸、1/2 寸、1 寸、2 寸开盘录像带、松下 MII 录像带等介质的数字化读取，在全世界都是难题。由此可见，对于声像档案的抢救性修复迫在眉睫。根据近年来国家档案局对于档案数字化的总体要求，对声像档案的抢救修复已逐步成为全国档案系统的重点工作，如何准确地分辨各类声像档案，了解各类介质的特性，以及如何科学、有效地对声像档案进行保护和开发应用，是本课题研究的重点。

关键词：声像档案；抢救修复；档案数字化；国家档案局

3D 立体影像技术产业的发展

顾金昌

江苏华新立体影像有限公司 226300

Email: rdeast@163.com

摘要: 3D 立体影像技术是一项综合庞大的影像系统工程,包括立体图像信息的采集、立体影像的冲印制作、裸眼 3D 立体影像的显示系统、3D 立体影像技术的应用等。3D 立体影像技术是继传统平面彩色影像的必然演进,未来的发展方向是结合数码影像及光学,机械,电子集成,光敏信息无线传输,软计,卤化银感光涂布等高新综合技术,研制生产高像素的立体照相机、立体影像拍摄导轨、立体影像激光冲印机、立体涂布光栅感光材料、智能相框等相关立体影像上下游配套器材。立体影像技术所涉及到的婚纱影像、广告、传媒、党建、科教文、医疗、军事、展览展示、以及广播影视等各个不同领域。成为产品推广、公众宣传及影像播放的最佳显示产品。

项目背景: 3D 立体影像产业连续被纳入国家“十二五”、“十三五”战略性新兴产业发展规划,2018 年被列入国家“十三五发展学科项目”。2020 年被列入国家“十四五重点研发项目”。3D 立体影像产业是高端科技型产业,是文旅产业的基础性产业,符合十九届五中全会提出“面向世界科技前沿”战略要求,符合“以国内大循环为主体、国内国际双循环”的市场需求。

江苏华新公司是集科技研发、智能制造、市场运营及终端服务为一体的,形成完整产业链的 3D 立体影像高科技文化领军企业。经中科院查新中心报告:华新公司研发的立体图像摄影轨道,大型立体影像激光冲印设备和立体涂布光栅感光新材料,这三项新技术填补了影像领域的空白,解决了 3D 影像领域存在的“立体照片制作难”的这一技术难题。

关键字: 立体图像摄影轨道;大型立体影像激光冲印设备和立体涂布光栅感光新材料



图 1 江苏华新立体影像有限公司研发的 3D 立体影像产业链

3D 立体影像可广泛应用于婚纱影像、广告、传媒、教育、医疗、军事、展览展示以及广播影视等各个不同领域。据《感光影像学科发展报告》的观点:“只要有传统平面影像的地方就有

3D 立体影像发展的地方”。近年来，各行业组织、团体、企业不断尝试新的设计和市场应用，推动着该项技术的发展，尤其是我们江苏华新立体影像有限公司和上海华新超唯立体影像技术与央企中核同创公司合作在立体影像激光冲印设备和立体涂布光栅感光材料等方面取得了一系列的科技成果。

立体影像激光冲印技术是传统影像产业的一个全新应用领域，且立体影像激光冲印设备又是立体影像产业链中的关键性技术项目，技术难度高，产业化难度大，是世界性技术难题。它界于传统平面影像和三维动态影像之间，在国内外市场还是一片空白。目前国内外主流的立体照片的制作方法采用的是“先成像后贴合”工艺，其工艺流程是前期图像采集，经 3D 软件处理（或 2D 转 3D）再打印成像，然后再粘贴光栅复合而成，这种手工制作工艺繁琐、复杂、粗糙、落后，且只能做 20—40 线内的光栅，还易产生光波，摩尔斯物理条纹等缺陷，成像不佳，只能进入一般要求不高的广告和影像市场，普通家庭因受视距及环境空间所限，只能采用 60 线-100 线的视距光栅，但手工又无法制作，因此立体照片至今一直无法进入到千家万户。究其原因主要是卤化银涂布光栅感光材料和相关配套图像采集及自动化立体影像冲印设备的缺失使得立体影像图片一直未能形成商品化，也未能让影像和广告行业所接受。



图 2 大型立体影像激光冲印设备



图 3 立体涂布感光光栅

为了彻底解决国内外影像领域存在的立体图像制作难成像不佳问题，江苏华新立体影像公司的科研团队提出立体图像的获取应该“要以拍摄为主，扣图分层处理为辅”；立体图像的制作必须要以“先合成后成像为主，先成像后合成为辅”的两个技术论述，这为 3D 立体影像技术产业发展过渡到全新应用领域“立体影像激光冲印技术”指明了方向。

在研发立体影像激光冲印设备关键的 RGB 激光扫描成像系统的过程中，就遇到行业技术难点，众所周知，红光波长 635 NM，绿光波长 532 NM，蓝光波长 440 NM，通过 RGB 三色激光扫描一幅 1 米宽的图像，红绿蓝三束光在同处发射一米长的数据，就会形成：红线 1.05 米，绿线 1 米，蓝线 0.995 米的激光扫描色长线，最终造成扫描的图像红绿蓝有三色模糊感，用在传统平面照片还可以，但用在立体影像激光冲印设备上那就明显不行。要得到一张高清的立体照片，就必须要在不改变 RGB 的发射数据情况下，首要解决红，绿，蓝三束光因光波段不同造成 RGB 三束光的线长不一致的技术问题，否则就无法得到合格满意的高清立体图片，目前国内团队已取得初步进展。

此外成像系统中的振镜扫描系统也至关重要，振镜扫描系统主要由位置传感器、扫描电机、扫描反射镜及伺服电路几部分组成。其中扫描电机在系统中最难实现，扫描电机是一种摆动式电动机，就电机结构而言，扫描电机可分为动铁式电机、动圈式电机以及动磁式电机三种。动磁式相比前两种方式的优点是动磁式电机结构的电磁转矩非常大，可以方便地受定子励磁来控制，所以只有动磁式电机才能达到 30 寸以上的幅面，满足大幅面立体影像激光冲印系统的技术要求。考虑到立体影像的图像数据量，为了保证成像的速度、效率、成像的细腻程度，动磁振镜扫描电机的转速必须要高达几万转，这类电机核心技术被国外控制，国内目前还没有厂家能达到转速的技术要求。受到高科技禁运的大背景，高速振镜扫描电机很难购买，无法进行大批量生产，国内研发团队也正在进行大量的研发工作。

另外我们江苏华新立体影像公司的科研团队目前正在进行立体涂布光栅感光材料技术的

攻关，它是一种直接涂布在光栅反面的卤化银感光立体冲印材料，这种材料通过冲印机激光引擎对光栅精准照射投影成像，形成立体潜影后，再通过药液冲洗即可，采用这种卤化银立体涂布光栅感光材料冲印的立体照片光泽度好，色彩艳丽，栩栩如生，活灵活现，保存期长，是真正可以被市场接受的立体照片，目前已取得初步成果。



图4 立体涂布光栅挤压生产线

据中感学会和中国 3D 产业联盟提供的数据预测：3D 立体影像可广泛应用于广告、婚纱儿童影像、教育、旅游、文化、医疗、军事，保密等行业，相关市场空间随着技术的发展，3D 立体影像产业将在未来撬动上万亿元的新兴市场。

立体涂布光栅感光耗材是立体影像产业链中的关键性项目，技术难度高，产业化难度大，是世界性技术难题。该耗材在透明光栅的反面直接涂上卤化银感光材料，经过立体影像冲印机的激光引擎，对准涂布光栅的表面投影至感光材料形成立体潜影，再经过药液冲洗立体照片，它综合了银盐感光材料技术和工艺优势，采用卤化银微颗粒成型和增感技术、外置防光晕影像质量提升、涂布光栅保护技术等。



图5 大型立体影像激光冲印设备

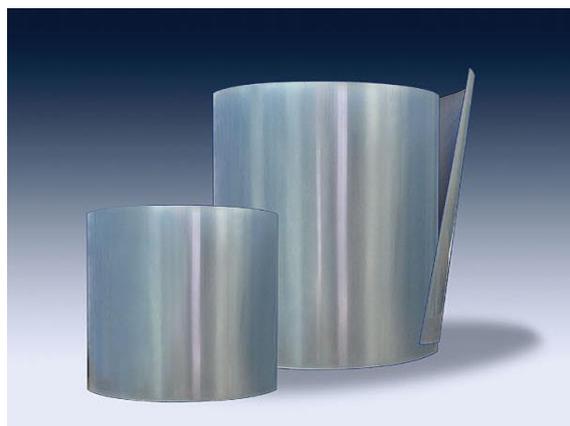


图6 立体涂布感光光栅

随着 5G 通信时代的来临，万物互联、区块链、3D/VR/AR 等领域将会得到飞速发展，其中 3D 立体影像技术产业也必然在新时代担任国家所倡导的文化复新一带一路的宣传主力军。加上传统平面影像转向三维立体影像是未来影像领域发展的必然趋势和方向。

立体影像冲印是 3D 影像产业的一个全新应用领域。也是传统二维图像展示和动态图像展示两种展示效果中间无可取代的一种展示效果，江苏华新立体影像公司投入巨资研发的立体影像激光冲印设备和立体涂布光栅感光材料不同于立体印刷和立体打印的现有设备和材料及技术，目前国外市场还是空白，并已向国家知识产权局及美、日、俄、欧盟等九个国家和地区申办了 80 多项知识产权保护。另还有十多个软件著作权及数十项商业原素的秘密配方。



图 7 国内外 80 多项知识产权

国内市场刚起步。立体冲印产业未来会在国内呈现出欣欣向荣的发展景象，各个领域都可窥见立体冲印产品的踪迹。常见的有：婚纱儿童影像行业和宾馆酒店商场及机场地铁影院等装饰广告领域，可以说：“只要有传统平面影像的地方就有 3D 立体影像发展的地方”，目前在我国的上海、江苏、广东等地已形成一批重要的 3D 立体影像产业基地。立体涂布光栅感光材料就是在熔点 300 度的 PC 光栅的背面直接涂布卤化银感光材料，通过立体影像激光冲印设备冲印的立体照片光泽度好，色彩艳丽，保存期长，未来将会发展成为 3D 立体影像产业的又一亮点。

党的十九大报告指出，我国社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需要和不平衡不充分的发展之间的矛盾。如何满足“人民日益增长的美好生活需要”？实质是消费升级：从吃饱穿暖到吃好穿好，从基本功能到综合性能，从简单实用到品位追求等。3D 立体影像技术，采用了视差营造、景深拓展、层间优化、多维展示等先进技术，在画面表现上可以体现出栩栩如生、活灵活现、身临其境的独特效果，为人们开创出新的艺术境界。和普通的平面、静态画相比，“立体影像”可以让画变得具有以下多种神奇效果。

未来视觉的三大类型：裸眼 3D、VR、AR，其之间不是替代关系，而是为不同场景下提供视觉服务。无需借助辅助设备即可观看 3D 效果的裸眼 3D，是立体影像技术的发展方向，裸眼 3D 立体影像的观看已经摆脱了外在装备的束缚，更加适应人性化的个体需求，也更加符合人类视觉生理原理。3D 立体影像实现途径之一，是通过新兴的拍摄技术和立体影像激光冲印设备便捷实现。直接展现在我们面前的是几可乱真的新奇的“造梦”空间，蕴含着巨大的市场空间。

供给侧改革是中国经济改革的主线，从提高供给质量出发，用改革的办法推进结构调整，扩大有效供给。供给侧改革的根本目的是提高社会生产力水平，落实好以人民为中心的发展思想。随着当前 VR、AR 等交互技术的发展，交互体验的 3D 观影方式也成为 3D 立体影像竞相追逐的目标。其中虚拟现实技术是其中发展最为迅速的前沿科技。随着消费级产品不断推出，基于 3D 立

体影像的虚拟现实成为广受关注的发展热点，虚拟现实为 3D 立体影像行业发展注入新的动力。

目前，我国 3D 立体影像市场正随着 3D 产业整体发展而呈现良好的发展机遇。由于 3D 立体影像产业是一项集光学、机械、电子、化工、计算机软件等的跨界的综合的系统，需要多方面技术及工程制造业的互相配合，涉及广泛的资源及组织，要成功地发展中国的 3D 立体影像事业，中国的影视及感光工业等应相互协同，采用国际国内通用标准，包括产品规格、质量的指导及监管，重视人才的培养，才能保证系统的完整匹配及长期的稳定发展。中国的摄影工业应利用这个发展机遇，使我国快速发展成为世界 3D 立体影像技术领域的创新主导国家。

特向有关部门建议：

- 1、在政策层面引导和支持 3D 立体影像产业发展，尤其是在市场导入方面，市场需要引导和培育，政府出台相应扶持政策和优先发展战略，树立良好的产业示范效应。
- 2、积极引进人才，作为新兴产业，发展中人才是第一，如果没有足够的人才支撑，产业发展将会非常缓慢。可通过高校、学术界引进人才，开办中国 3D 影像工程技术学院，为国家培养大量 3D 影像技术急需的各层次人才。
- 3、引导产业聚集推进产学研合作，引进中科院和高校资源，注重引导产业整合和开展产学研合作，促进 3D 影像产业转型升级。
- 4、地方政府要重点支持有竞争力的核心企业发展成为生态型核心企业，提供足够的资源和资金支撑。
- 5、重视 3D 文化创意产业的发展，借助国家文化产业大发展政策，大力支持 3D 立体影像内容制作、3D 科普制作、3D 游戏开发及 3D 博物馆、3D 展览馆建设等相关文化项目建设，通过文化产业发展带动 3D 立体影像产业发展。

集成成像技术在高分辨立体喷绘与立体印刷的应用研究

谢俊国^{1*}, 王海燕¹

¹广东轻工职业技术学院, 广东 广州 510300

*Email: 3d-photo@163.com

摘要: 高分辨率是衡量立体喷绘和立体印刷质量的重要参数。为获得高质量的三维显示, 本文提出了提升集成成像图像分辨率的方法: 利用单相机纵横平移拍摄静物替代微透镜阵列进行图像采集, 并利用小光圈加大景深范围获取高质量的阵列采集图样; 利用计算集成算法对场景进行仿真映射, 得到高质量的仿真微图像阵列; 通过高精度印刷或喷绘与微透镜阵列板复合时, 形成集成成像的实、虚显示模式, 对微图像阵列成像。通过节距 3mm 的 20*20 方切微透镜阵列制作的集成成像实验样板, 验证了微透镜阵列与微图像阵列间距及成像空间符合高斯成像规律所呈现的不同深层图像的 3D 显示效果, 实验结果与理论计算一致。该研究在立体喷绘和立体印刷中实现高分辨率 3D 图像显示有极大应用前景。

关键词: 集成成像; 微透镜阵列; 微图像阵列; 立体印刷; 分辨率

1 引言

现有裸眼 3D 喷绘或印刷品都是基于视差原理的柱镜光栅成像实现的, 具有立体感强, 图像层次分明, 视觉冲击力强的特点, 广泛应用于 3D 防伪、3D 广告、3D 灯箱、3D 包装等高端印刷领域。但现有技术的立体喷绘与立体印刷的显示分辨率取决于光栅材料的节距, 为达到高分辨率的 3D 图像效果必须采用高密度的光栅材料, 高密度的光栅材料加工困难、对位困难, 造成产品次品率高, 增加生产成本。集成成像显示是裸眼 3D 显示技术的一种, 属空间成像, 具有连续视差, 视觉舒适不易疲劳, 其中集成成像在实、虚显示模式下可以用低密度光栅材料显示高分辨率的 3D 图像; 低密度光栅材料对位容易, 成品率高, 可大大降低 3D 喷绘或 3D 印刷的成本, 具有极大的市场应用和推广价值。

本文提出提升集成成像图像分辨率的方法, 以获取高分辨率的 3D 喷绘或 3D 印刷品制品。在图像采集、图像显示过程中分别采用不同手段并进行分析, 并用实验验证了方法的正确性。

2 理论分析

2.1 相机采集

在记录阶段, 传统的集成成像系统通常使用透镜阵列来记录图像图像信息, 但微透镜阵列往往因加工精度及微小尺度等原因使采集数据及精度不能满足要求, 利用单反相机纵横平移模仿微透镜阵列进行采集可获得极好的 3D 场景数据。为使相机焦平面尽可能深景深的获得清晰的深度图像, 通过减小光圈加大景深范围获取高质量的集成成像采集图样 (图 1)。

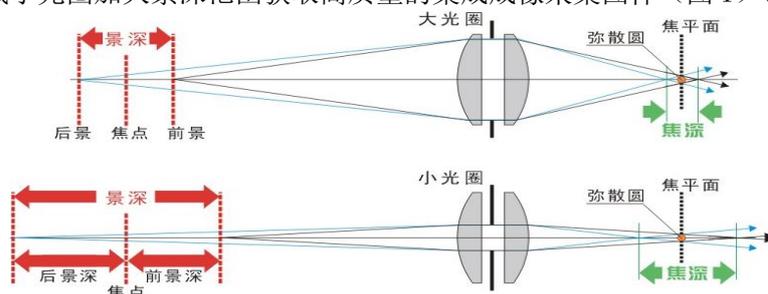


图 1 光圈大小对景深的影响

散焦斑直径 Φ 计算公式如下:

$$\Phi = \frac{|L - L_0|f}{L(L_0 - f)} D$$

其中 L_0 为拍摄焦点物距, D 为光圈直径, L 为前景或后景物距, f 为镜头焦距。显然, 减小 D 或 f 可减小前后景深的散焦, 获取更多景深数据。

2.2 计算机辅助生成单元图像阵列

在印刷与喷绘领域，往往根据平面图像的前后景关系对平面图像进行立体化，最常见的为平面分层，分开的各层作为立体图像前中后景，业界常称之为“假立体”。这种“假立体”虽然不如实景拍摄的“真立体”真实，但片源来源广，视觉上立体感强，因此在印刷领域广泛采用。

此外，利用在 3DS Max 或 maya 等软件建模搭建虚拟场景和采集系统也是常用的手段之一。3D 软件建模的功能强大，广泛应用于 3D 广告喷绘与立体印刷。其工作流程大致如图 2 所示：

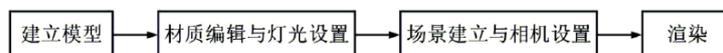


图 2 3D 软件建模基本流程

软件中搭建虚拟相机阵列（图 3）采集生成单元图像阵列的，避免拍摄过程中仪器限制、系统对焦等因素的影响，可得到精确的、高分辨率的、清晰的单元图像阵列。

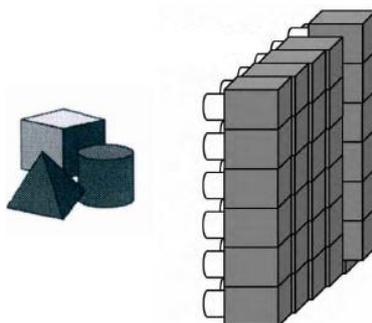


图 3 虚拟相机采集

而对前述平面图像立体化的平面分层素材，可直接根据几何关系在 PS 软件中拆分合成单元图像阵列。这种计算机辅助虚拟光学方法来完成的单元图像阵列，完全消除光学采集过程中的光线衍射误差、实验器材误差和平台搭建误差，分辨率高，采集图像比较理想。

2.3 实、虚显示模式提高显示分辨率

根据微透镜阵列与单元图像阵列记录介质的间距 g 与微透镜焦距 f 间的关系，集成成像有三种显示模式——实模式、虚模式和聚焦模式。 $g=f$ 的显示模式称聚焦模式，此种显示模式的记录介质上单元图像阵列像素经微透镜折射形成平行出射光线，可实现较大深度范围的 3D 景深，显示像点尺寸等同于透镜节距，显示分辨率取决于微透镜节距，微透镜节距越小，分辨率越高，同时微透镜阵列板越薄，特适合薄型 3D 印刷品。

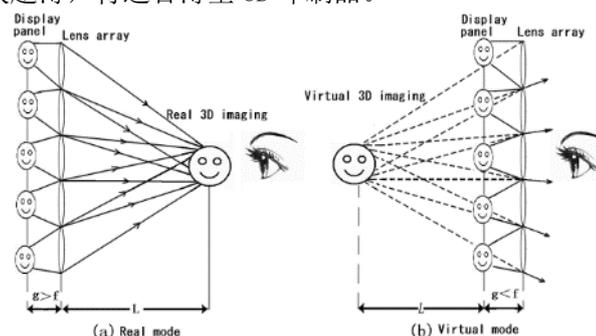


图 4 集成成像的实、虚显示模式

当 $g > f$ 的显示模式称实模式，如图 4 (a) 所示，此时所显示的 3D 图像浮现于微透镜阵列前方，为一实像；当 $g < f$ 的显示模式称虚模式，如图 4 (b) 所示，此时所显示的 3D 图像处于微透镜阵列后方，为一虚像；实、虚显示模式下，当记录介质上的图像阵列通过微透镜阵列重构 3D 图像时，在中心深度平面上可重构最清晰的高分辨率图像，以下进行分析。

2.3.1 中心深度平面的 3D 成像的分辨率

中心深度平面是指记录介质上各像素经微透镜阵列折射成像后形成的系列交点所组成的平面，也即满足高斯成像公式：
$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{L}$$
 距离微透镜阵列 L 的各像素的共轭成像平面。

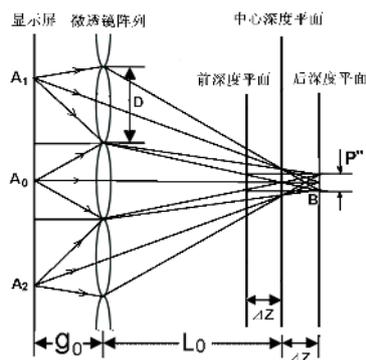


图5 集集成像实模式成像光路

以实像显示模式为例，如图5所示，在共轭成像情况下， A_0 成像于中心深度平面，记录介质上像素被透镜阵列放大，由几何关系可得到中心深度平面上的像素尺寸为：

$$P = \frac{L_0}{g_0} p \quad (1)$$

其中， L_0 为微透镜阵列到中心深度平面的距离， g_0 为显示屏距微透镜阵列的距离，这里 $g_0 > f$ ， p 为记录介质像素尺寸， P 为中心深度平面上的3D像的像素尺寸，其倒数为显示图像的分辨率 R ：

$$R = \frac{1}{P} = \frac{g_0}{L_0 p} = \frac{g_0}{L_0} r \quad (2)$$

由上式可见，在中心深度平面上成像的3D图像的分辨率正比于记录介质像素分辨率，与微透镜元的节距无关，这一特点有别于聚焦显示模式。因此，实/虚显示模式不必过于追求减小微透镜阵列的节距，可以用较宽节距微透镜阵列或光栅材料显示高分辨率的3D图像；低密度微透镜阵列材料对位容易，成品率高，可大大降低3D喷绘或3D印刷的成本，提高光学系统的性能。

3. 实验结果

选用节距3mm的20*20方切微透镜阵列见图6(a)，(b)进行集集成像光学显示模式验证。选取“梅花香自苦寒来”和“忍”字的平面书法作品，用分层技术在PS中做出两图层，根据方切微透镜参数、几何关系和小孔成像原理在软件中映射合成实模式红色“忍”字及黑色虚模式“梅花香自苦寒来”书法的单元图像阵列，计算机辅助生成单元图像阵列输出打印到相纸形成60mm×60mm的图样，见图6(c)。

调整微透镜阵列与图片介质间距，从微透镜阵列正面观察到清晰的凹进板面的黑色书法字体，此时红字模糊(图6d)；进一步加大介质与微透镜阵列间距，红字“忍”字清晰显现，黑色书法字体模糊(图6e)。验证了不同物距所呈现的不同层次3D图像由清晰到模糊的变化，符合高斯成像规律。进一步制作2.52mm节距的高清晰手表广告集集成像样板及用双层透明膜印制不同物距的合成图样，得到较大深度范围的高分辨率集集成像作品。

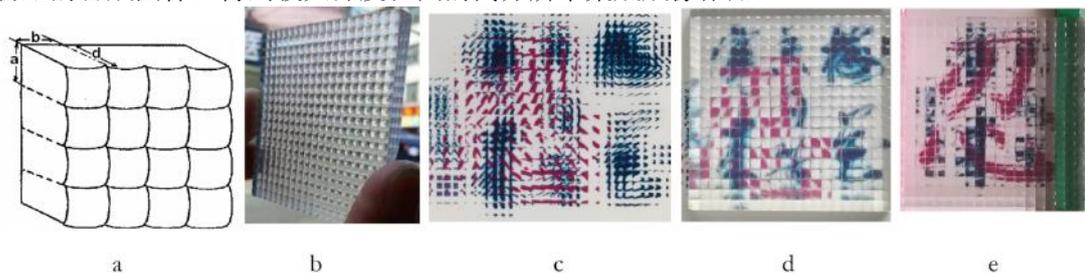


图6 方切微透镜阵列的集集成像实验样板

以上实验也说明在参数匹配良好的情况下,实、虚显示模式中心深度平面的图像显示分辨率最高最清晰。进一步用双层透明膜印制不同物距合成图样与微透镜阵列复合,观察到不同深度层次的高分辨3D图像,提高了集成成像3D显示的深度范围。以上通过几何光学的分析,对集成成像实/虚显示模式的分辨率作了分析,进一步推导出在中心深度给定分辨率下的深度范围,通过实拍数据采集进行实验,实验结果验证了该深度范围图像显示效果极佳,实/虚显示模式分辨率明显优于聚焦模式和传统基于视差原理的多视点裸眼立体显示的分辨率,理论与实验结果相符,为集成成像系统的设计和充分发挥集成成像三维显示的自身优势提供了实验依据。

参考文献

- [1] Park J H, Hong K, Lee B. Recent progress in three-dimensional information processing based on integral imaging[J]. *Appl. Opt.*, 2009, 48(34): 77-94.
- [2] Cho M, Daneshpanah M, Javidi B. Three-dimensional optical sensing and visualization using integral imaging[J]. *Proc. IEEE*, 2011, 99(4): 556-575.
- [3] Kyoji M, Noriaki S. Full-color digitized holography for large scale holographic 3D imaging of physical and nonphysical objects[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(1): A150-A156.
- [4] Yan Zhiqiang, Yan Xingpeng, Jiang Xiaoyu, et al. Computational integral imaging reconstruction of perspective and orthographic view images by common patches analysis [J]. *Optics Express*, 2017, 25(18): 21887-21900.
- [5] 王琼华. 3D 显示技术与器件 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 219-224.
- [6] Huan Deng, Qionghua Wang, Dahai Li. Method of generating orthoscopic elemental image array from sparse camera array[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, Vol.10, Issue 6, pp. 061102.
- [7] J.H.Park, S.Jung, H.Choi, and B. Lee. Integral imaging with multiple image planes using a uniaxial crystal plate. *Opt. Express*. 2003, 11(16): 1862-1875.

面向远程教育应用的双目立体显示系统

冯洁^{1,*}, 周秉锋¹

¹ 北京大学王选计算机研究所, 北京市海淀区中关村北大街 128 号, 100871

*Email: feng_jie@pku.edu.cn

摘要: 近年来社会生产生活方式逐渐发生重大变化, 远程协同工作的需求不断扩展。特别是全球疫情发生以来, 远程会议、远程教育、远程医疗等已成为不可缺少的部分。现有的远程教育系统仍然主要依靠文本、图像、视频等传统信息交换方式, 与线下实体教学环境差异大, 无法满足用户对真实感和沉浸感的需要, 知识内容展示不全面、不直观、交互操作不足等问题直接影响着学习效率和教学质量。

另一方面, 网络通讯技术的进步和低成本传感器的普及, 使高质量三维场景建模、立体显示、虚拟现实与增强现实、以及远程交互等技术都取得了很大进展, 在三维立体虚拟环境中进行实时交互成为未来发展的新趋势。因此, 我们针对远程教育中存在的问题展开研究, 利用基于图像的高效三维建模技术快速建立高真实感的三维环境模型, 再利用三维立体显示系统及增强现实设备, 实现高质量三维虚拟环境的实时立体绘制, 从而提供一种具有高沉浸感、具备多种实时交互能力的虚拟环境。在此基础上提出的面向高质量远程教育的人机交互系统框架, 比一般的视频会议增加了更丰富的三维场景信息、以及基于增强现实的远程交互和信息可视化能力, 可以为实现更直观高效的远程教育系统提供关键技术支持。

上述系统的关键基础是高质量的三维虚拟环境及其实时立体绘制技术。我们不依赖于昂贵的三维数据采集设备, 而仅采用通用型相机采集的场景图像/视频作为输入, 这将有利于系统的实际应用。通过基于图像的快速三维重建技术, 我们可以恢复出三维场景的稠密、精确的深度图数据, 并在指定的视角下绘制出具有照片真实感的新视点视图。在此基础上, 根据用户的位置和视角方向, 计算出具有适当视差的左右眼视点并合成对应的场景视图, 即可通过双目立体绘制方法产生三维场景的立体影像。在系统构架上, 可以在服务器端生成教学环境的三维虚拟场景, 然后根据客户端传回的用户定位信息, 合成相应的场景立体视图, 通过网络传输给远程用户, 并在客户端的立体显示系统中进行绘制。



Fig. 1 Schematic diagrams of the remote display and interaction system for online education based on stereo projection. Left: Remote conference room based on large screen stereo projection. Right: Small-scale stereo display system based on desktop stereo projection.

根据用户使用场景不同, 客户端可以分别进行大屏幕立体显示以及桌面小范围场景立体显示。全方位的立体显示系统能为用户提供更好的沉浸感和交互操作体验。对于较大的场景, 我们采用双目立体相机拍摄场景视频, 或通过两路单目相机从不同视角同步采集以获取场景的立体视频。场景立体视频可通过网络实时传输到客户端, 并通过由两台投影仪组成的双目立体投影系统在大屏幕上上进行立体显示。经过适当的相机位置校准, 可以达到将远程与本地的环境进行虚拟拼接的目的, 使身处不同空间的用户获得共处一室的交互体验。对于较小范围的三维场景或目标物体, 我们采用一种基于桌面投影的小型立体显示系统进行虚拟浏览。该系统采用小型便携式立体投影仪, 直接在桌面上进行立体投影显示。这种显示系统对硬件要求较低, 适用于小规模教学场景的

立体呈现, 例如立体图形演示、物理化学虚拟实验、科学可视化等。

此外, 用户还可以通过增强现实技术, 将图像、三维模型等数据信息在三维场景中进行叠加立体显示。对于抽象数据, 也可以通过可视化方法在虚拟环境中更形象直观地进行展示, 以增进教学中对抽象知识的理解。

关键词: 立体显示; 远程教育; 虚拟现实; 基于图像的三维建模

参考文献

- [1] G. Chaurasia, S. Duchene, O. Sorkine-Hornung and G. Drettakis. Depth synthesis and local warps for plausible image-based navigation. *ACM Transactions on Graphics*, 2013, 32(3):1-12.
- [2] D. Chen, J. Feng and B. Zhou. Novel View Synthesis Using Feature-Preserving Depth Map Resampling. *Proc. the 14th International Conference on Computer Graphics Theory and Applications (GRAPP 2019)*. pp. 193-200.
- [3] J. F. Evers-Senne and R. Koch. Image based interactive rendering with view dependent geometry. *Computer Graphics Forum*, 2003, 22(3):573-582.
- [4] Y. Furukawa and C. Hernández. Multi-View Stereo: A Tutorial. *Foundations and Trends in Computer Graphics and Vision*, 2015, Vol. 9: No. 1-2, pp 1-148.
- [5] N. Snavely, S. M. Seitz and A. R. Szeliski. Photo Tourism: Exploring Photo Collections in 3D. *ACM Transactions on Graphics*, 2006, 25(3): 835-846.

Stereo Display System for Remote Education Applications

Jie Feng^{1,*}, Bingfeng Zhou¹

¹ Wangxuan Institute of Computer Technology, Peking University,
No. 128 Zhongguancun North Street, Haidian District, Beijing, 100871

In recent years, remote meetings and education have become indispensable. Existing remote education systems mainly rely on traditional information exchange methods such as text, image, and video. They are greatly different from the offline teaching environments and cannot meet the needs of reality and immersion, for the display of knowledge content is incomplete, unintuitive, and lack of interactive operations.

According to these problems, we introduce efficient image-based 3D modeling technology to quickly establish a high-realistic 3D environment model, and then use 3D stereo display systems and augmented reality equipment to achieve a high-quality 3D virtual environment. On this basis, a human-computer interaction system framework for high-quality remote education is proposed, which includes richer 3D scene information, as well as capabilities of remote interaction and information visualization, and can provide key technical support for a more intuitive and efficient remote education system.

激光立体合成照片冲印系统介绍

黄文君

中航华东光电（上海）有限公司

Email: 329041607@qq.com

摘要: 立体照片是利用光学与视觉原理使观察者在观看照片时,可以在不同的位置看到不同的立体图像。它被认为是照相与摄像产业的未来,立体照片能够给人们带来更丰富的色彩、更广阔的视野、更为真实的立体感观效果,因此该技术现在已经成为多媒体领域的研究热点。

三维立体照片分为裸眼立体照片和非裸眼立体照片,非裸眼立体照片是指用两台相机拍摄出的一种照片。将右边拍摄的影像(通常是红色)和左边拍摄的影像(通常是蓝色)像素叠加起来,通过佩带特殊的色彩滤镜(立体眼镜),就能看到三维的效果。这种照片的缺陷是必须佩带立体眼镜。现在比较流行的是裸眼立体照片,裸眼立体照片又叫光栅立体照片是通过对一组(通常3张照片以上)实拍照片的加工制作,通过光栅来实现实景立体效果的立体照片,在观看的时候不需要配戴眼镜。这种照片可以制作成各种相框来欣赏立体效果。

本文所诉的项目是在建的全国三维数码产业园的重点项目,由上海超唯立体影像公司通过专利质押融资 600 万人民币(该项目已经获得 3 项国家发明专利和一项国际专利)来进行前期的设备研发和生产。

本文对立体照片的制作原理进行了理论分析,根据立体照片成像的光学原理,并结合计算机数字图像处理技术,来详细描述了立体照片的拍摄方法、计算机辅助彩色立体照片的合成原理、基于激光数码照片冲印的系统来合成立体照片的成像方法,以及整个激光数码立体照片冲印系统的软硬件实现。

关键词: 计算机数字立体照片合成及处理技术; 柱镜光栅; 激光立体照片冲印

1 绪论

引言

根据海外媒体报道,日前有 130 多年光辉历史的胶卷大王美国柯达公司已经按照美国《破产法》第十一章相关条款,正式递交了破产保护申请。这家 1880 年创办于美国纽约州罗切斯特市的、全球最大的影像产品及相关服务生产和供应商,往昔的无限风光已经成了往事。与其相对应的是 2010 年一部《阿凡达》引爆了立体电影热,它最终实现了 27 亿美元的票房,这给于整个影像行业带来了巨大震撼,立体影像商业上的成功正在不断验证并强化着影像行业革新的意义。照相行业能不能借助立体电影热来恢复往日的辉煌呢?答案是肯定的。

传统的照相系统将空间内的三维世界成像在一个平面上,从而丢失了场景的三维信息。从一个照相观看者的角度来看,以这种方式再现的影像是缺乏空间真实感的。立体合成照片可以清晰的看出各个物体的远近,能够再现场景三维信息的具有纵深感的图像,它可使存在于 2D 照片中失去的颜色深度与距离视差信息重现,使人们在照片上观看图像时富有极强的立体感,因此立体照片在医学、广告,以及电影与艺术等多个多媒体领域受到广泛的重视。

立体视觉的原理

立体合成照片的原理是以人眼的立体视觉为依据的。人类对于立体视觉与人眼生理之间的相互关系的研究已有两千多年的历史,在两千多年前,有人已经提出了立体视觉的定义,认为在人观看空间景物时能直观地产生出立体感,是由于人的左、右眼从不同空间位置观看同一物体时,两眼获得的景象存在着一定差异而产生的。近年来,对于生物的视觉机理的研究相当热门,并且取得了一定的进展,对人眼立体视觉的大量实验研究结果表明,在人眼对三维景象辨认产生立体感的主要机理包括如下几种效应:

调节效应,当人眼观看小于 5 米距离的物体时,人眼通过改变肌肉的张弛程度来改变眼球晶状体的曲率,从而使晶状体凸透镜的焦距产生变化,使物体能在视网膜上清晰成像。这种人眼通过睫状肌肉张弛所作的变化称为调节效应。通过研究表明,就算在一只眼观看物体时,这种生理调节效应也是存在的,故我们也称他是一种单眼深度感知心理暗示。调节效应只有在与双眼心理暗示共同配合下,且景物距离人眼较近时才会起作用。

运动视差效应,当观看者或被观看对象在活动时,由于视线方向的连续变化,眼中的视网膜成像也不断发生变化。其实就是连续地从几个方向观看景物,类似于有几只眼睛观看景物的状况,这种利用观看者与观看对象间的运动使空间物体的相互位置产生变化,来判断出物体间的景深关系,我们叫做运动视差效应。研究表明运动视差这一视觉因素形成立体视觉的有效距离为 300 m 以内。

线性透视效应,当所视空间中含有长廊,轨道,马路等平行线分量时,通过人眼人们会觉的这些平行线将会聚于视线远方的某一点。如图 1.1 两条平行的轨道看起来正在会聚成一条,



图 1.1 线性透视效应

基于这一现象的成像法称为透视法。透视效应是在平面上表现物体远近感的最有效方法。这种效应在绘画艺术中被广为应用。经过研究表明，线性透视是视线方向内平行线上所对应多个点随着视距的增大，而在视网膜上所成像点距离线性减小的结果。

融合效应，用双眼观看物体时，假如景物所成的像不是落在左、右眼视网膜的相应点上，则所观看的仍是二重像或称复像。使这种复像成为人眼中单像的效应被称为融合。在融合时，眼球必须作旋转运动。产生融合时，眼外肌肉会收缩或扩张，使融合状况发生变化。故融合时的眼外肌的运动及两眼的融合状况便成为立体视觉的信息。

视网膜成像效应，同一个的景物，在观看距离不同时，在视网膜上成像的大小也不一样。距离越远，成像便越小。因此视网膜成像效应是通过视网膜成像的相对大小来判断物体的远近关系。实验表明这一视觉因素的有效距离为 500 m 以内。

双眼视差效应，两眼之间的距离是 5.8~7.2 cm，故用双眼同时观看同一物体时，左、右眼在视网膜上的影像不同，此种差异被称为双眼视差。双眼视差对于分辨物体的大小与空间物体的位置有着密切的关系。即双眼视差与深度距离成正比，而与视距的平方成反比。根据研究证实，人眼视差检测极限约为角度 5° ~ 10° 。更小的双眼视差人眼已无法感知。同时实验也证明当视距超过 250m 时，人眼便失去立体感。现代发展起来的各种由平面二维图像产生出立体三维图像的技术正是利用了这一基本机理。本文所介绍的立体照片就是利用这一生理效果来实现使二维照片显示出立体感。

立体合成照片的分类

立体合成照片根据观看方式的不同主要分为两大类，一种比较传统的使用辅助工具观看的立体照片，该种立体照片需要观看者佩戴眼镜、头盔等辅助设备来观看处理过的平面图片，如图 1.2。



图 1.2 经过处理的立体图

有辅助工具型三维显示技术通过模拟人眼生理特点的获取三维信息的方法，使左、右眼看景物时分别观察到具有视差的两幅图像来实现三维显示效果。如图 1.3 就需要佩戴红蓝眼镜来观看，才能获得强烈的效果。



图 1.3 红蓝眼镜

由于使用辅助工具观看的立体照片，需要观看者佩戴相应的工具，这样必然会影响了观看舒适度，且观看到的图像大多不随不同视角(向)而变，影响了真实感。另一种是无辅助工具型立体照片，即裸眼立体照片。它是利用双眼视差效应，使用柱镜或狭缝光栅技术，使各个观察点都能看到的图像对应于拍摄位置看到的三维景物。

这一无需外部工具就能实现立体照片的技术使裸眼立体照片成为最具有发展前景和发展可能的立体照片技术。裸眼立体照片根据使用的光栅的不同主要分为两类：

1. 狭缝光栅式立体照片

狭缝光栅有点类似于在农村看到的栅栏，如图 1.4，光只能从狭缝中通过。观察者前后调整与相纸的距离，在某个特定距离下，透过狭缝每只眼睛刚好能看到属于其中一个视图的那组像素，而不能看到属于另一个视图的像素。

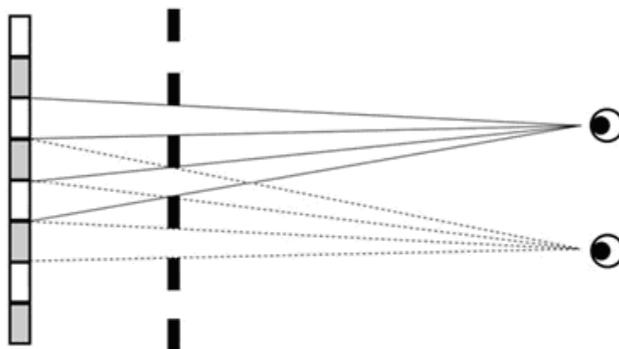


图 1.4 狭缝光栅

该立体照片成本较低，制作简单，但缺陷是降低了照片的亮度为原来的一半，而且可视范围小，在 3D 视区的中心地带才可以观看，否则很容易因两眼无法分别看到两幅图像而失去三维效果，限制了观看自由度。

2. 柱面透镜式立体照片

柱面透镜式立体照片是利用柱透镜光栅的光学分像作用，使视图中不同像素发出的光到达不同的眼睛。如图 1.5。

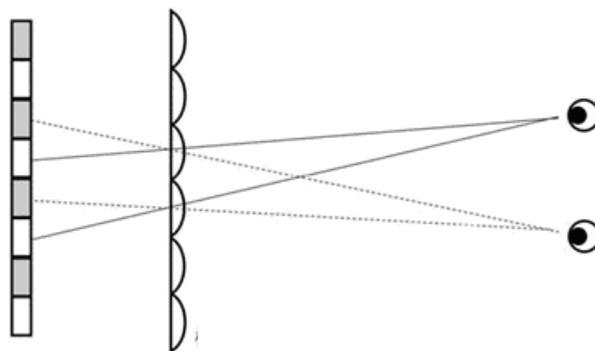


图 1.5 柱面光栅

目前立体照片为了达到好的效果主要采用柱面透镜式立体照片。

数码冲印系统

数码冲印机又被叫做数码彩扩机，现有的数码彩扩机按照曝光器件分类有多种方式，大致可以分为：面阵 LED 与面阵 CRT、LED 扫描、VFD 真空管+光纤、激光扫描等。由于采用曝光原理各不相同，因此在使用寿命和成像效果，造价等多方面存在着巨大的差异。

1. 光纤扫描系统

此种设备采用了 LED 发光管或 VFD 真空管等特殊发光器件，并利用光导纤维将发光像素排成红绿蓝三行。对相纸进行线性扫描曝光。与激光扫描数码冲印机相比，该系统优点在于此器件寿命较长。使用成本较低。LED 发光管由红绿蓝三色组成，具有相当好的色纯度及稳定性。发光源使用寿命可达 5~10 万小时。但系统使用大量的特殊器件，由于生产批量较小，设备成本仍然居高不下。价格比较昂贵。

2. 面阵 LED 与面阵 CRT 系统

LDD(即 LED+LCD)是一种比较新型出现的数码曝光技术。它的技术突破表现：高成像质量、有很好的色彩表现力、光源逐点可调证逐点曝光的均匀、使用寿命长，成本较低等优点。但由于图像大小受制于 LCD 本身的分辨率，对于大幅照片拼接速度慢而且精度控制较困难，所以该系统不适合用于大幅面照片。

3. 激光扫描系统

激光扫描冲印系统是采用红绿蓝三色激光器对相纸进行扫描曝光。相对于传统冲印的白光曝光。技术优势主要体现在两个方面：1) 色彩表现力较佳，激光扫描冲印系统加色法的红绿蓝激光曝光具有更强的光谱独立性使照片生成的色纯度更高 2) 曝光一致性更好，由于激光冲印系统采取逐点扫描的曝光方式，使成相点与点之间不会互相干扰，从而使曝光品质大幅度提高。

激光立体照片彩扩机是采用激光扫描冲印系统的基本原理，进行开发这样能够快速地完成色彩艳丽的大幅面照片。以后将广泛应用于立体婚纱照，巨幅广告的冲印工作中。

2 立体合成照片的原理

如第一章第 2 节所述，通过人眼产生立体感的主要因素有单眼调节效应、运动视差、融合、视网膜成像以及双眼视差效应等。立体照片主要是利用双眼视差的原理来使照片产生立体感，本章将通过立体照相的原理和立体照片的制作方法以及介绍双眼视差的数学模型，为设计立体照片的冲印系统提供理论依据。

立体照片的原理

双眼视差是照片形成立体感的主要因素，双眼视差指由于左右眼的瞳孔距离和注视角度不同，造成左右眼视网膜上的物体成像存在一定程度的水平差异。在观察物体的时候，双眼由于相距约 65 mm，所以相当于两眼从不同方向观察物体。这种在两眼视网膜结像中出现细微的水平像位差，称为双眼视差 (binocular parallax) 或立体视差 (stereoscopic vision)。视差是属于深度信息的客

观物理现象，由于两眼的水平高度基本相同，所以双眼视差所产生的主要是水平视差，这是人眼会产生立体视觉的生理基础。立体照片便是利用双眼视差的原理来让照片产生立体感。

利用双眼视差的立体照片的数学模型

根据眼睛的构造，当人们在观察物体时，人眼是沿着眼睛晶状体和视网膜中心的直线方向进行观察的。观察某一景物时，如图 2.1，我们转动眼睛使两眼的直视该物体的某一点。观看位于有限距离 I 处的物体 P 时，左右眼都要旋转角度，两眼视线和之间的角度 ϵ 被称为视差角。物体越远，视差角度越小，观看无限远的物体时视差角趋向于零。即平行。反之物体越近，视差角度越大。这种人类按视差角度来估计物体距离人眼的远近的视角在生物光学领域被叫做视差体视角。

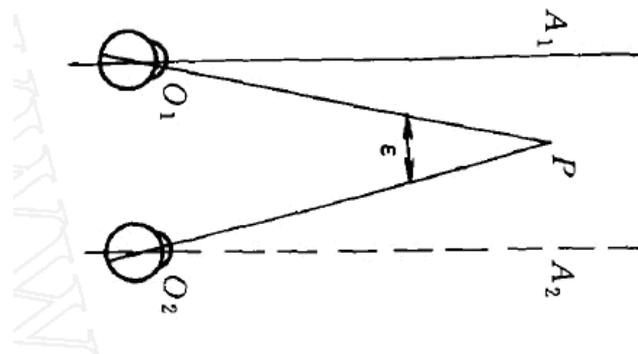


图 2.1 两眼视差角的几何模型

如图 2.2 设在正人眼正前方有三个远近不同的物体，当我们用左、右两眼同时观看时，相当于在 AB 处放一张纸片，在纸与右眼的直线视线相交处，依次生成交点。同样从左眼的视线看与 AB 的相交处为组成的图像，由于右眼只能看到左眼只能看到组成的图像，这两幅图像映射到人类的意识中，就形成了这幅从远到近的立体图像，这就是视差立体效应。

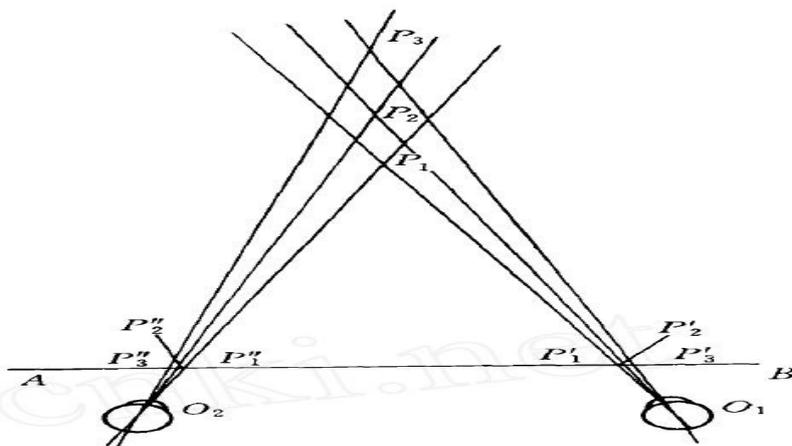


图 2.2 视差立体效应的几何图

在生活中我们可以再做一个简单的实验证明这种效应，如图 2.3 所示，取一张白纸，在纸上画两个相同大小的圆，任何再在其一边（左边或右边）的圆附近作一个文字标记，这里假设为 A 。然后再取一张黑纸片垂直放在两个圆的正中。当我们观看白纸时，一开始还能看到白纸上两个圈，不久两个圈很快靠拢，最后会会聚成一个，并且我们会感觉这个圆不是在纸上而是在白纸后面，而只有一个眼睛看到的那个字符 A ，仍然停留在白纸上。这个现象表示当我们看白纸时，已经不是一个平面图像，而是有距离关系的立体图像，这个生物光学现象就是视差立体效应。柱镜光栅片产生的立体感就是利用以上的方法实现的。

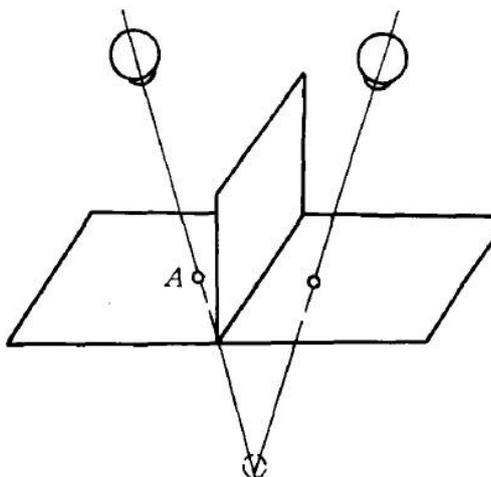


图 2.3 视差立体效应实验

利用双眼视差的立体照片的视觉模型见图 2.4。以左右两眼间连线为 x 轴，两眼 midpoint 为原点建立空间坐标系 XYZ 。其中左右两眼的坐标为 $L(\frac{E}{2}, 0, 0)$, $R(-\frac{E}{2}, 0, 0)$ 其中 D 是两眼直接的距离，如果是亚洲人一般取 65 mm。P 点物体的所在位置， $P_L(X_L, Y_L, Z_L)$ 与 $P_R(X_R, Y_R, Z_R)$ 是立体照片的所显示的不同 P 点的位置。D 为人眼离照片的距离。

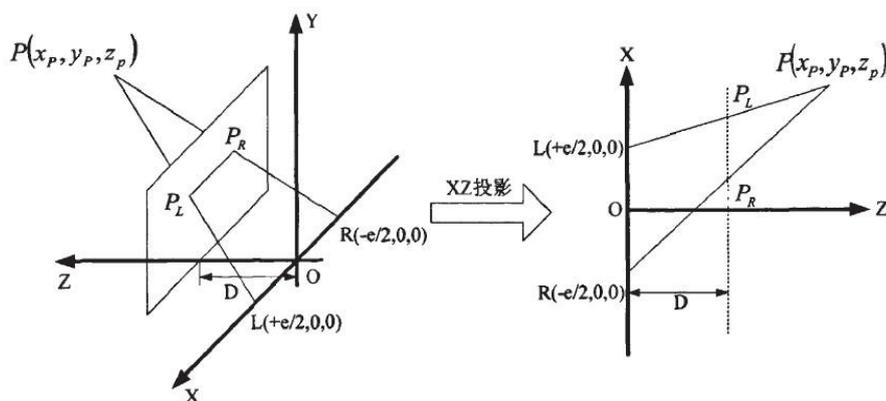


图 2.4 立体照片成像的数学模型

通过二维投影得到 P 点的立体照片上坐标分别为

$$X_L = \frac{X_p - \frac{E}{2}}{Z_p} D + \frac{E}{2} \quad (2-1)$$

$$X_R = \frac{X_p + \frac{E}{2}}{Z_p} D - \frac{E}{2} \quad (2-2)$$

$$Y_R = Y_L = \frac{Y_p}{Z_p} D \quad (2-3)$$

$$Z_R = Z_L = D \quad (2-4)$$

因此，双眼视差 H 为

$$H = X_R - X_L = \frac{D - Z_p}{Z_p} * E \quad (2-5)$$

由公式 (2-5) 可知, 人眼感受到的深度信息 Z_p 与双眼视差及观看立体照片的距离 D 有关, 也就是说在拍摄时, 原始拍摄物体越近, 立体照片的立体感会越强。在观看时, 立体照片离双眼越远立体感也会越强。

立体照片的制作流程

立体照片是将一组有轻微角度差别拍摄的照片序列, 按一定的规则来合成一幅照片, 经柱镜光栅折射后使图像分别映入左右眼中, 借助双眼的视差效应使人产生立体感。这就是光栅成像技术。图 2.1 所示, 它的制作流程是通过特殊方法拍摄的有一定角度差的一组图像, 经过计算机按一定规律 (将像素一条条紧密排列的在一起) 合成一张数码图片。

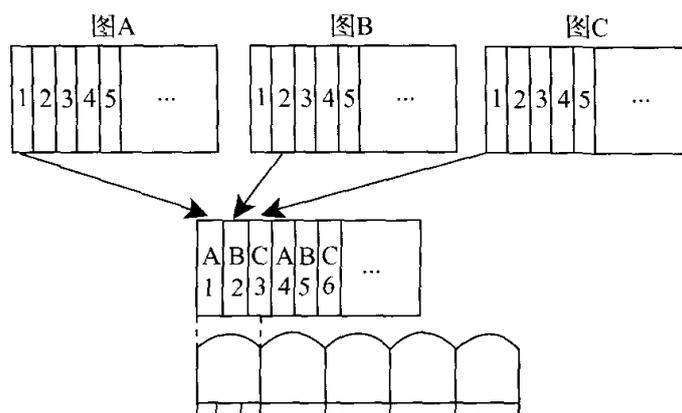


图 2.5 用三幅图像合成立体照片

再根据覆盖光栅的栅距的不同, 数码缩放图片后进行合成, 这样可以使每一组图像打印在一个栅距内的相纸上, 如图 2.5, 经过覆盖在相纸上的柱镜光栅的折射分像, 画面中的景物在左右眼中呈现出立体效果。观看这种照片, 不用佩戴立体眼镜, 肉眼就可以看到三维立体图像。而且立体图像可以反映出景物的三维关系, 能够自然的再现出物体的空间感和真实感。

制作立体照片首先是原始图像序列的获取, 图像序列可以使用多镜头的立体相机或单镜头相机在多个角度来进行拍摄。实验表明, 通过单个相机沿一定弧度的方向来拍摄图像, 这种方式也叫会聚式拍摄法, 这样所做出立体照片立体感和真实感是最好的。然后是光栅的获取, 因为不同线数 (每英寸包含的柱镜数量) 的光栅, 它适合在不同的距离上观看, 立体照片的幅面如果越大, 那么有效地观看的距离会越远, 所以选用的光栅线数将会越少。新型的光栅相纸是将彩色相纸的纸基涂塑在光栅背面, 在扩印过程中通过改变激光点的入射角度将每一个图像序列按规律射入到光栅相纸上曝光, 这样形成的立体照片立体感更强, 也解决了会聚式拍摄法所引起的垂直方向的垂直视差。

一幅 $M*N$ 的二维序列立体照片, 是由 2 幅平面照片组成, 从数学角度来看左边的图像可以表示为

$$F_L = \begin{bmatrix} f_L(1,1) & 0 & f_L(3,1) & \cdots & f_L(M-1,1) & 0 \\ f_L(1,2) & 0 & f_L(3,2) & \cdots & f_L(M-1,2) & 0 \\ f_L(1,3) & 0 & f_L(3,3) & \cdots & f_L(M-1,3) & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ f_L(1,N) & 0 & f_L(3,N) & \cdots & f_L(M-1,N) & 0 \end{bmatrix} \quad (2-12)$$

右边的图像可表示为:

$$F_R = \begin{bmatrix} 0 & f_R(2,1) & \cdots & 0 & f_R(M,1) \\ 0 & f_R(2,2) & \cdots & 0 & f_R(M,2) \\ 0 & f_R(2,3) & \cdots & 0 & f_R(M,3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & f_R(2,N) & \cdots & 0 & f_R(M,N) \end{bmatrix} \quad (2-13)$$

最终合成后的立体照片为

$$F_S = F_L + F_R \quad (2-14)$$

即

$$F_S = \begin{bmatrix} f_L(1,1) & f_R(2,1) & \cdots & f_L(M-1,1) & f_R(M,1) \\ f_L(1,2) & f_R(2,2) & \cdots & f_L(M-1,2) & f_R(M,2) \\ f_L(1,3) & f_R(2,3) & \cdots & f_L(M-1,3) & f_R(M,3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ f_L(1,N) & f_R(2,N) & \cdots & f_L(M-1,N) & f_R(M,N) \end{bmatrix} \quad (2-15)$$

将图像序列合成方法合成的立体图像显示在柱透镜光栅上,使每一组图像中的每行像素分辨显示在一个光栅栅距内,这样就可以通过柱镜的分像的效果分别折射进入双眼内,使人产生立体视觉感。

基于柱镜光栅立体照片的数学模型

柱镜光栅是一片由许多规格完全一致的柱面透镜组成的片状光学元件,其背面是透明的平面,另一面是透镜组成的曲面。单个柱透镜单元如图 2.6 所示,主要的四个参数是厚度、长度、节距以及曲率半径。在从垂直方向看相当于平行平板,对光线不起会聚作用,而水平方向来看,每一个柱透镜单元相当于会聚透镜,起立体成像作用。正是这一点,使柱透镜光栅板具有了这种特殊的光学功能,即照片上的任意一点可以经柱透镜折射为平行光束。柱镜光栅的这一个折射特性使得它对图像具有左右分像的效果。

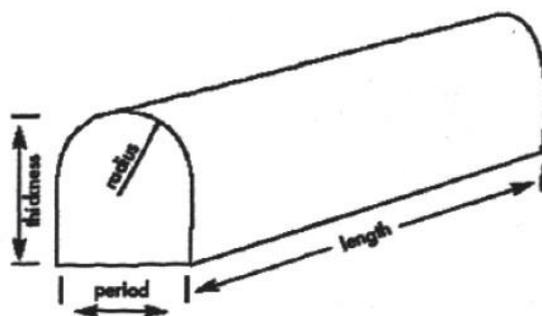


图 2.6 单个柱透镜单元结构图

柱镜光栅的几何光路图,如图 2.7,其中光栅宽度为 W ,厚度为 D , C 点为柱镜单元的节点,它到光栅平面的距离为 a ,光栅板的曲率半径为 R ,焦距为 f 一般来讲柱镜光栅的焦距就是其厚度 D ,柱镜光栅的折射率为 n 。取 OO' 为 x 轴,原点 O 在 x 轴上。

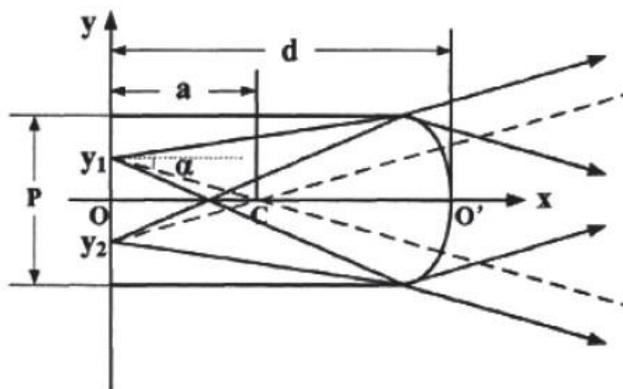


图 2.7 柱镜光栅的几何光路图

根据单球面折射系统成像公式，有：

$$\frac{1}{X-D} + \frac{n}{D} = \frac{n-1}{R} \quad (2-16)$$

当 $X \rightarrow \infty$ 时

$$D = \frac{n}{n-1} R = f \quad (2-17)$$

一般柱镜的折射率 $n=1.5$ ，因此， $f=3R$ 。

当 y 从原点发出一束极细的与 x 轴平行的光束，传输角为 $\alpha=0^\circ$ 如果不从原点而在 y 轴上发出光束，传输角为

$$\alpha = \arctan \frac{y}{a} \quad (2-18)$$

从图 2.7 上看 $a=D-R$

$$\alpha = \arctan \frac{y}{D-R} \quad (2-19)$$

将式 2-12 代入得

$$\alpha = \arctan \frac{ny}{f} \quad (2-20)$$

根据上式， $n=1.5$ ，焦距 f 大于零，所以在柱镜平面上不同位置所发的光，经柱镜折射后沿着各自不同的方向传播，在中心点上方发射的平行光束会向上传输，在中心点下方发射的平行光束会向上传输，这就是柱镜光栅的分像作用。这样柱镜光栅下的图像序列在视网膜上分别成像，经中枢神经处理后，形成相应的立体图像。通过双眼的移动，获取不同的图像序列，所以图像序列越多图像感觉越立体。

3 激光立体合成照片冲印系统介绍

激光立体合成照片冲印系统设计框图

立体照片因其特有的立体感及新颖动人的特性很容易抓住人们的视线，打动那些追求新奇活力的顾客。如果将立体照片用于广告制作上，可以成为客户推广商品和提高市场形象的极佳手段和新奇的广告媒体。在立体盛行的时代，立体照片需求量很大。

该系统由上海华新超唯立体影像技术有限公司开发，系统框图见图 3.1。

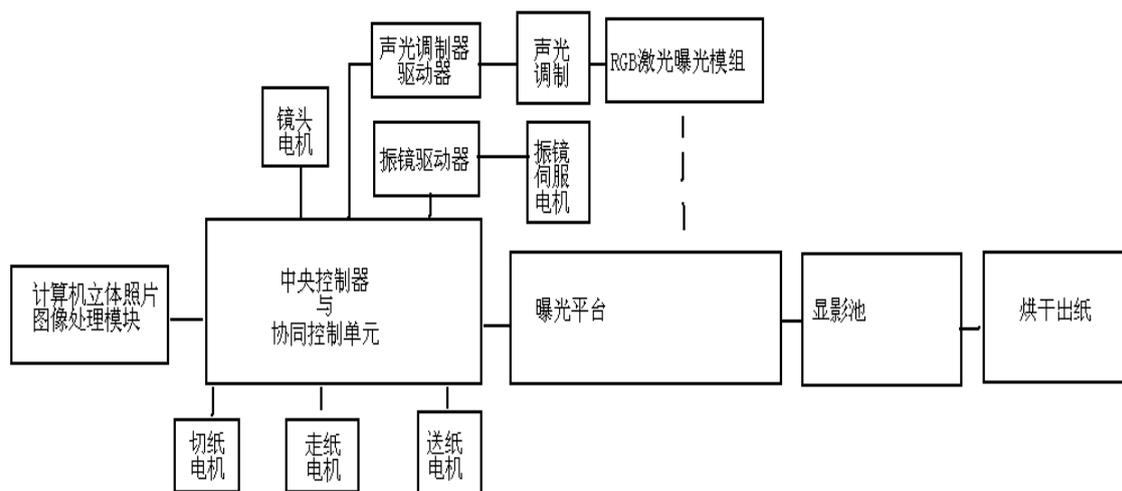


图 3.1 激光立体合成照片冲印系统设计框图

该系统已经获得中国专利，中国专利号是 201210013209.2,国际专利处于申请阶段，国际专利申请号是 PCT/CN 2009 1/075653。图 3.2 是激光立体照片冲印样机。



图 3.2 激光立体照片冲印样机

激光立体合成照片冲印子系统功能

激光数码立体冲印系统是：由将数字图像数据转换成颜色分量分别(例如 R、G、B)控制声光调制器，使对彩色感光材料品、青、黄三染料层光谱最灵敏的三束激光光强进行调制，光学系统进行扫描，通过结合相纸纵向走纸以及改变扫描角度，来实现对图像序列的数字曝光，利用现有彩色冲片机显影，得到彩色立体照片。

目前，采用激光曝光的冲印系统，主要包括如下几个主要设备：

1) 激光曝光模组，激光曝光模组是将存储在计算机中的图像数据分量分离出光电信号并转换成模拟信号，分别控制 RGB3 支激光发射管的发射功率以及扫描时间来达到相纸曝光，最后冲印显影形成色彩层次分明，线条清晰，色彩逼真的照片。图 3.3 就是激光曝光模组。

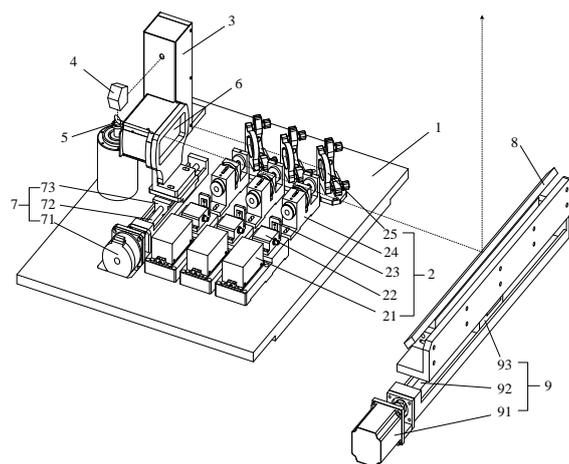


图 3.3 激光曝光模组结构图

2) 振镜扫描系统, 振镜扫描系统由位置传感、扫描镜, 扫描电机及伺服控制电路几部分组成。其整体性能指标包括振镜转角范围、响应时间、移动可靠性、线性度和温漂等, 在激光数码立体冲印系统中对振镜的性能要求就是精度高、扫描速度快、扫描角大、使用寿命长。振镜扫描电机见图 3.4。



图 3.4 振镜扫描电机

3) 中央控制器与协同控制单元, 主要由 MCU 通讯控制, FPGA 图像处理及激光控制和电机驱动等几个部分构成 (见图 3.5)。系统控制器可以对数字 IO 卡 7350 (见图 3.6) 中传递过来的图像中的颜色分量进行分离, 并根据振镜扫描系统响应特性对速度进行补偿模块, 实现相纸与图像中的像素一一对应。并通过移动 XY 电机实现立体照片的水平视差效果。



图 3.5 中央控制器与协同控制单元



图 3.6 PCIe-7350 高速数字 I/O 卡

4) 图像序列处理, 图像序列处理主要由计算机完成, 在计算机中对每一个图像进行颜色与均匀性以及 GAMMA 修正使其满足扩印刷系统的要求, 并对图像序列进行立体调整, 分组, 缩放, 裁剪, 双邻域匹配, 光栅误差修正等工作。完成图像处理后将立体照片的数据传递给系统控制器进行成像工作。

4 控制系统的硬件设计

控制系统介绍

控制系统主要由 MCU 通讯控制单元, FPGA 图像处理及激光控制单元和电机驱动单元, 振镜控制单元以及协调控制单元这几个部分构成见图 4.1 中央控制系统

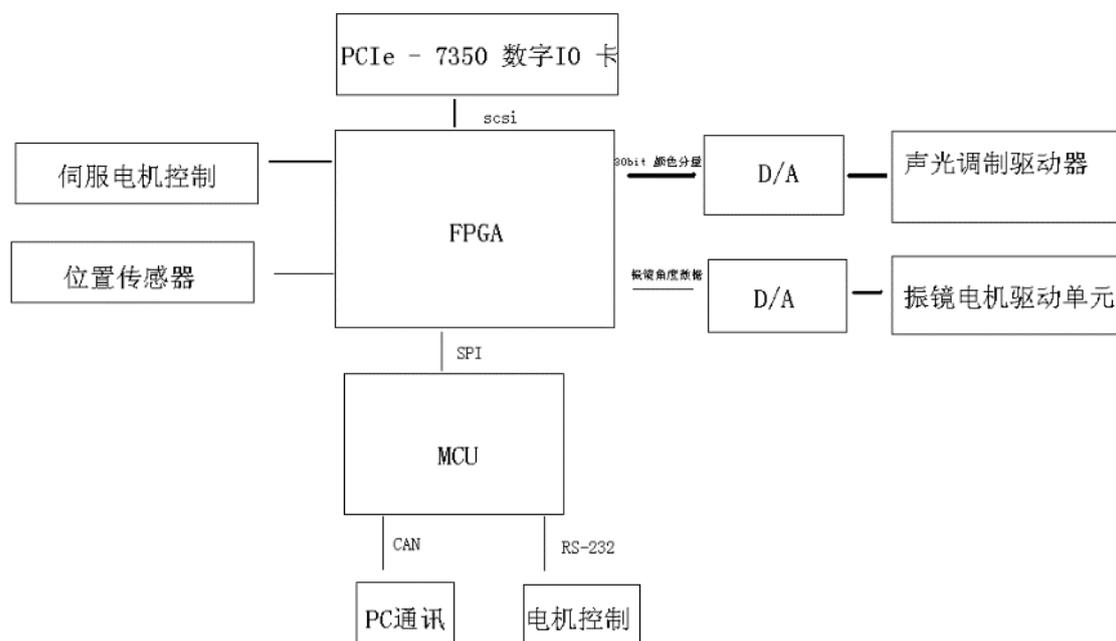


图 4.1 中央控制器系统图

MCU 通讯控制单元使用新华龙的 C8051F022 芯片, C8051F022 系列器件是一种高集成度的混合信号系统 MCU 芯片有一个真正 8/12 位多通道 ADC, C8051F022 有一个与 8051 兼容的微控制器内核有 8k 字节的 FLASH 存储器还有用硬件实现的 UART 和 SPI 串行接口不是在用户软件中用位操作模拟此系列产品的特点是有 22 或 32 个通用的 I/O 引脚其中有一些能用于指定的数字外设接口任意一个 I/O 引脚均可配置成为模拟输入至 ADC 仅限于 F220/1/6 和 F206 请看表 1.1.1 产品选择指南可快速查看每种 MCU 的特性片内还有 VDD 监视器硬件看门狗定

时器 WDT 和时钟振荡器片内 FLASH 存储器可在系统多次重复编程且能用于非易失性数据的存储在集成外设中可分别关断单个或所有外设以节省功耗所有产品均有 256 字节的 SRAM 片内 JTAG 调试功能允许使用安装在最终应用系统上的 MCU 进行非侵入方式不使用片内资源全速在系统调试系统调试支持存储器寄存器的察看和修改设置断点监视点单步及运行和停机命令在用 JTAG 口调试时所有的模拟和数字量外设均可全功能运行 C8051F022 可在工业温度范围-45 +85 内以 2.7V 3.6V 电压工作封装为 48 脚 TQFP 和 32 脚 LQFP 端口 IO 都容许 5V 输入信号电压。

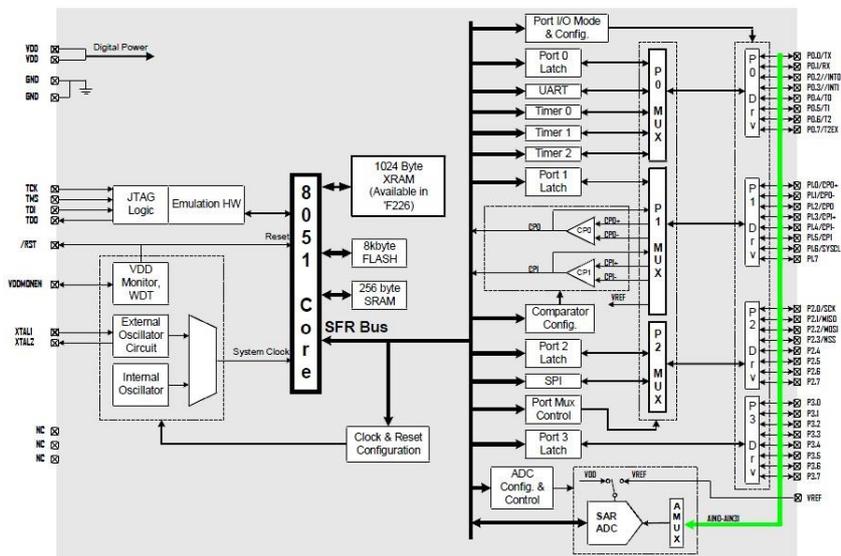


图 4.2 C8051F02X 系统框图

FPGA 图像处理单元采用工业级 ACTEL 的 A3P250 芯片,它是 ACTEL 公司的基于 FLASH 工艺 130nm 7 层金属铜的大容量 FPGA,它的系统门数到 250K,内部含有千 BIT 双端口的 SRAM, 6 路时钟调节电路,一路集成 PLL,并配置了相移,乘法/除法,延时功能和外部反馈等功能。他的最高可达 300M 的接口性能可以很好的满足激光扫描扩印的需要。

FPGA 的硬件图如下:

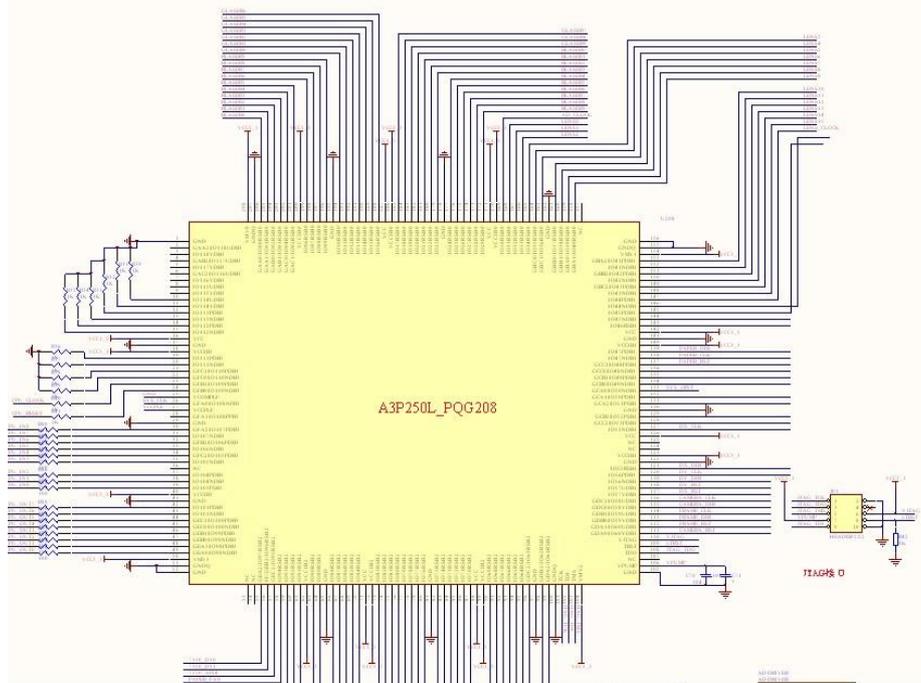


图 4.3 A3P250L 接口电路图

为了 FPGA 性能的稳定与可靠必须要使用工业级的 DC-DC 电源来为他供电, A3P250L 有两路分别是 3.3V 与 1.5V, SPX3819M5-L-3-3 与 SPX3819M5-L-1-5 是两款低功耗, 高效率 LDO 芯片能够最大提供 500MA 的电流, 非常适合用在 A3P250L 上。电路图如下:

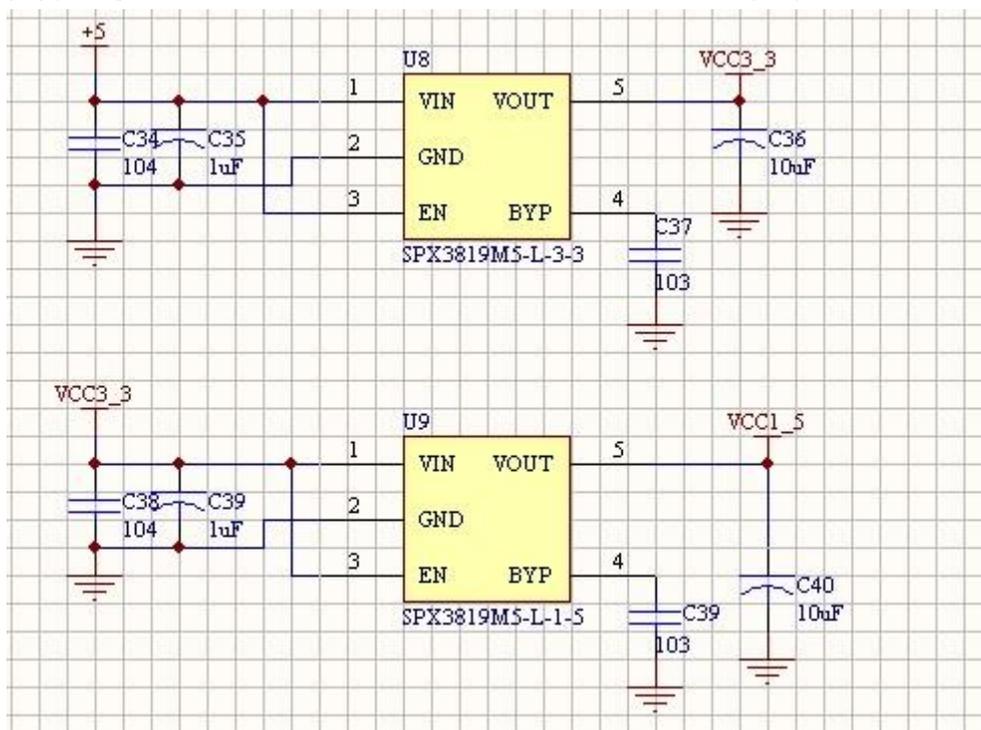


图 4.4 A3P250L 供电电路

调控制单元

为了正确扩印一张立体照片, 激光器, 振镜电机, 平台电机的协同控制非常关键, 根据第 2 章所谈到的立体照片成像原理, 通过协同控制来实现立体照片扩印的有两套流程

一) 会聚式相机拍摄的立体照片

1) FPGA 内部的激光发生单元获取来自 PCIe-7350 卡上暂存的照片序列中的第一张照片的照片像素点的 RGB 三色的亮度信息, 激光曝光系统根据该照片信息发射激光光束, 激光光束经过反射镜反射后照射到覆有柱镜光栅的感光相纸上, 驱动伺服电机在相纸上一行行的匀速的进行第一次扫描曝光。

2) 曝光结束后, 伺服电机回到零位, 并向该镜头移动装置发出偏移指令, 让镜头发生偏移动, 通过该镜头移动装置控制镜头做出相应的移动, 使得本步骤中的镜头相对步骤 1 中的镜头形成光入射角度的错位。

3) FPGA 内部的激光发生单元获取来自计算机的照片序列中的另一张照片的照片信息, 激光曝光系统根据该另一张照片信息发射激光光束, 该激光光束经过反射镜反射后照射到感光相纸, 进行第二次扫描曝光;

4) 重复步骤 S2 和 S3, 直至将所有照片均扫描曝光完毕。

二) 平行式相机拍摄的立体照片

1) FPGA 内部的激光发生单元获取来自 PCIe-7350 卡上暂存的已经被合成的平行式立体照片中的 RGB 三色的亮度信息, 激光曝光系统根据该照片信息发射激光光束, 激光光束经过反射镜反射后照射到感光相纸上, 由于平行式立体合成照片在宽度上的 DPI 值等于系统 DPI 值乘以立体照片的序列数。所以在振镜做扫描时他的所扫描的精细度比会聚式更高。

2) 曝光结束后, 伺服电机回到零位扫描曝光完毕。

3) 照片成像后覆上柱镜光栅实现立体照片

以上步骤便是结合第 2 章所叙述的立体照片成像原理, , 形成一副鲜艳, 生动的立体照片。

多张照片合成立体照片序列的软件实现

立体照片扩印软件是由 VC.NET2005 编写的一款具有与中央控制器的通讯，图像的色彩还原处理，色彩反差控制，数码照片的旋转，大幅照片拼图，色调处理，锐度处理，对比度处理，黑白处理，旧照片特效，红眼修正等计算机图像处理功能，以及立体照片序列处理功能的立体扩印机配套软件。见图 4.5。

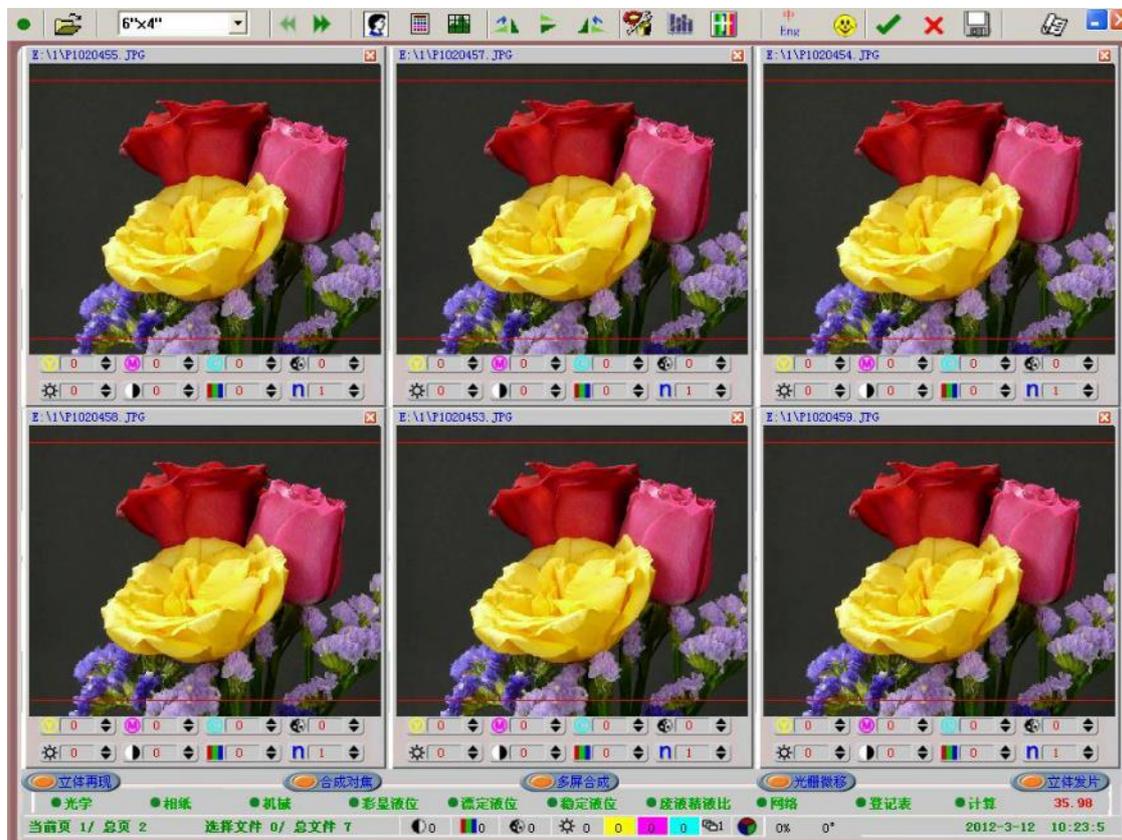


图 4.5 立体照片扩印软件

平行式立体照片的处理

在第二章已经分析过，立体照相机主要有两种，一种是平行式立体相机，另一种是会聚式立体相机。平行式立体相机的软件处理方式简单只需要将每幅图片按序列分行插入一张大图便可以实现。在立体照片扩印软件中我是这样实现的：

第 2 章提到平行照相机的照片由于相机的结构空间原因无法制作 3 张以上的立体图片序列，由于张数较少很难制作专业逼真的立体照片。

为了制作更逼真的立体照片，在软件里也设计了关于会聚式立体相机生成立体照片的计算机处理方法。

会聚式立体照片的处理

会聚式立体相机一般是由相机阵列或者轨道式相机拍摄而成见图 4.6，由于角度问题和会聚式立体相机会存在水平与垂直误差，所以为了能够逼真呈现立体效果，一定对拍摄出的照片序列做寻找序列焦点，对焦，裁剪的软件操作修复误差。



图 4.6 轨道式相机拍摄出的立体照片序列

软件流程如下：

- 1) 寻找序列焦点，寻找焦点目的主要是寻找每一张图片的相似点，用户在第一张图片序列上手自动点出一个焦点后，找出其他图片的像素点中那一区域与他最相似，那就是焦点。
- 2) 对焦，得到每张照片的焦点后，需要使每张照片以焦点为标准对起。
- 3) 裁剪，对焦之后会造成有些图像偏左，有些图像偏右。通过裁剪缩小每张照片使照片焦点相同，尺寸相同。

参考文献

- [1] 刘定良, 唐春霞, 徐立娟. 基于 AD7896 的激光器出射功率测量与控制设计. 《现代电子技术》. 2009 (16)
- [2] 姚晓强, 严惠民. 基于 CPLD 的数码冲印输出控制系统. 《光学仪器》. 2004 (6)
- [3] 吴勇. 激光数码冲印输出控制系统研究. 浙江大学: 光学工程 硕士学位论文. 2005
- [4] 谭力, 向前涌, 刘玉玲, 余飞鸿, 叶子. 激光数码冲印机颜色校正方法研究. 《光子学报》. 2004 (6)
- [5] 吴勇. 激光数码冲印输出控制系统研究. 浙江大学: 光学工程 硕士学位论文. 2005
- [6] 崔晓萌. 立体印刷的立体视觉原理. 《今日印刷》. 2007 (2)
- [7] 邱发奎. 我所认识的立体印刷新发展. 《印刷技术》. 2006 (25)
- [8] 梁婷, 张颖, 徐红梅, 李铭. 数字立体照片摄制技术初探. 《数字与缩微影像》. 2010 (3)
- [9] 张辉. 计算机合成立体成像技术研究. 北京理工大学: 光学工程学位论文. 2000
- [10] 孙学明. 三维图像技术的发展综述及四镜头立体图像的合成. 首都师范大学: 光学学位论文. 1998
- [11] 董永贵, 沈立, 冯冠平, 晏思贤. 一种基于柱透镜光栅的计算机辅助彩色立体图片合成方法. 《光学技术》. 1999 (3)
- [12] 李有观. 各式各样的照相机. 《照相机》. 2001 (1)
- [13] 王立敏. 基于双目立体视觉的三维重建技术研究. 西安理工大学: 控制理论与控制工程学位论文. 2008
- [14] 王炜. 基于 net 的在线相册及冲印平台的教学设计. 《中国校外教育 (理论)》. 2008 (7)
- [15] 郑敏敏, 严惠民, 张秀达. 数码冲印系统的 LCOS 驱动设计. 《光学仪器》. 2006 (5)
- [16] 刘占伟, 刘厚泉. 基于 Web 和工作流的冲印管理系统的设计. 《计算机技术与发展》. 2006 (16)
- [17] 刘定良, 徐立娟, 唐春霞. 彩色冲印系统中 RGB 激光发射功率的测量与控制技术. 《测控技术》. 2009 (3)
- [18] 侯少杰, 孟现飞, 沈琦. 基于 .Net 的网上数码冲印系统的设计. 《计算机工程与设计》. 2005 (2)
- [19] 穆宝忠, 刘玉玲, 陆祖康, 余飞鸿. 数码冲印颜色空间转化的神经网络优化. 《浙江大学学报 (工学版)》. 2006 (9)
- [20] 武亚蓉. 飞剪控制功能块应用于冲印机. 《科学之友》. 2010 (32)
- [21] 冒晓东, 曾立新. 数码照片冲印服务模式的分析. 《照相机》. 2006 (4)
- [22] 赵吉. 发挥全业务优势布局网络冲印. 《通信世界 B》. 2009 (8)
- [23] 方彦. 基于 UML 的网上冲印管理系统的建模研究. 《宁德师专学报 (自然科学版)》. 2007 (3)
- [24] 陈原. 激光冲印黑白照片. 《照相机》. 2003 (8)
- [25] 王明刚, 李志能. DLP 技术在数码冲印上的应用. 《光学仪器》. 2004 (5)
- [26] 郭娟. 数码冲印引领数字生活新时尚. 《照相机》. 2004 (11)
- [27] 朱敏光. 立体电影——第三次电影技术革命. 《科技信息》. 2009(30)
- [28] 高五峰. 数字立体电影放映技术的新进展. 《现代电影技术》. 2010(9)
- [29] 郭娟. 数码冲印引领数字生活新时尚. 《照相机》. 2004(11)[31] 王瑞. 国内外数码冲印市场发展概况. 《影像材料》. 2002(4)[32] 汪永明. 国产数码冲印机研制成功. 《影像材料》. 2002(3)
- [30] 何君勇, 李路海. 喷墨打印技术进展. 《中国印刷与包装研究》. 2009(6)[34] 王桂花. 数码照片输出类型及产品性能. 《影像材料》. 2003(6)

基于激光雷达的三维数据应用

张硕¹, 潘鸣奇^{1,2}, 毕勇¹, 孙敏远¹, 袁园¹, 高伟男^{1*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

²中国科学院大学, 北京, 100049

* Email: wngao@mail.ipc.ac.cn

人工智能是引领未来的战略性技术, 智能视觉系统是人工智能的核心重要组成部分, 相当于它的“眼睛”。正如人类所获得的目标信息75%来自图像, 通过智能视觉系统获取的三维图像蕴含着丰富的信息量, 其中包括方位信息、位置信息、速度信息、姿态信息等, 同时包含表面特性、几何形状参数、内部结构参数、运动参数和特征量的变化以及生物与生命信息。^[1]因而需要的是一种速度快、信息量大、功能多的智能化技术, 那么激光雷达技术以其出众的性能逐渐成为这个领域的发展主流。

激光雷达 (Laser Detection And Ranging, LADAR) 则是以激光作为辐射源, 利用反射光回波强度、相位、偏振、光谱等物理参数对测量目标距离、速度、位置、成分等进行主动测量的光电遥感设备。^[2]激光是一种单色相干光源, 工作波长较短, 频率更高, 能量更高, 因而具有极高的分辨率和抗干扰能力, 这为它在各方面的应用奠定了基础, 广泛应用于各个领域。

本研究中心在雷达理论模型、关键器件性能、高效率光学系统、数据信息处理、典型应用等方面进行了深入研究。基于模块化方案设计研制了激光雷达系统整机, 最终研制实现有效测距范围0.5m-30m, 测距相对误差2%, 成像分辨率320×240, 有效视场角90°×74°, 最高帧率60fps的激光雷达系统整机。图1是激光雷达系统的总体架构图。

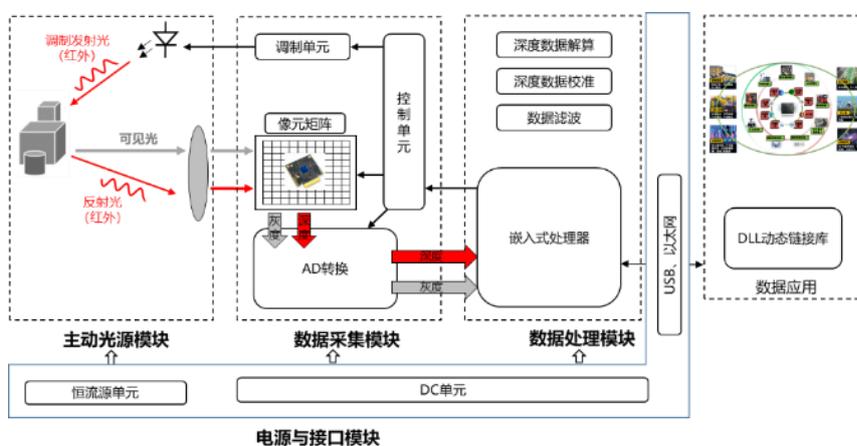


Fig. 1 Block diagram of the ladar system

在应用方面, 激光雷达可实现目标物体的高帧频的实时三维数据输出、目标物体的基于深度数据的实时目标识别、目标物体的基于三维数据的运动行为分析、目标物体的基于深度数据的实时特征提取等。如图2所示, 激光雷达可输出四种图像数据: 深度图、点云图、幅值图、灰度图, 以满足不同应用场景的使用。

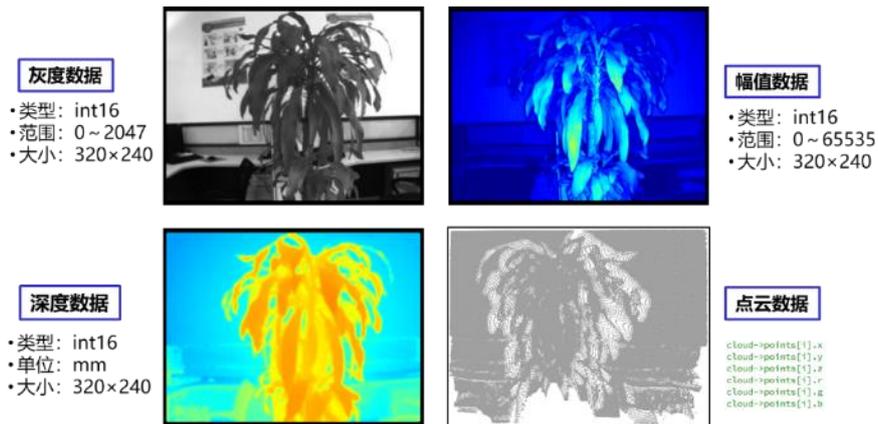


Fig. 2 Multi data type diagram of lidar

对于激光雷达系统来说,更具实用价值的是三维信息,即点云数据。点云是在同一空间参考系下表达目标空间分布和目标表面特性的海量点集合,在获取物体表面每个采样点的空间坐标后,得到的是点的集合,称之为“点云”(Point Cloud),如图3所示。点云已成为继地图和影像后的第三类空间数据^[3],通过对获取到的多视角的点云数据进行降噪、超分辨率、拼接,结合同场景下的可见光信息,利用曲面拟合技术,可以实现对现实物体的三维重建,恢复出逼真的原始三维物体或表面。通过对获取到的多视角的点云数据进行降噪、超分辨率、拼接,结合同场景下的可见光信息,利用曲面拟合技术,可以实现对现实物体的三维建模与重构,恢复出逼真的原始三维物体或表面。在自动驾驶、无人机、机器人、地貌测绘、安防监控、智慧城市、物联网、现代农业,文物保护、生物医学等高新科技领域,基于激光雷达点云数据的三维重建技术凭借其精准的几何信息和真实的视觉效果占据了重要地位。例如在机器人、无人机、自动驾驶汽车等应用中,激光雷达获取场景的三维模型可以用于绘制地图、导航、障碍物识别等,有非常高的准确率;在文物保护领域,三维模型能够扫描、存储文物的模型,还可用于虚拟展示,有效避免文物在展示过程中造成破坏;在生物医学领域,准确的三维模型可以方便术前制定方案、术中进行专家远程会诊、教学等,降低患者风险。

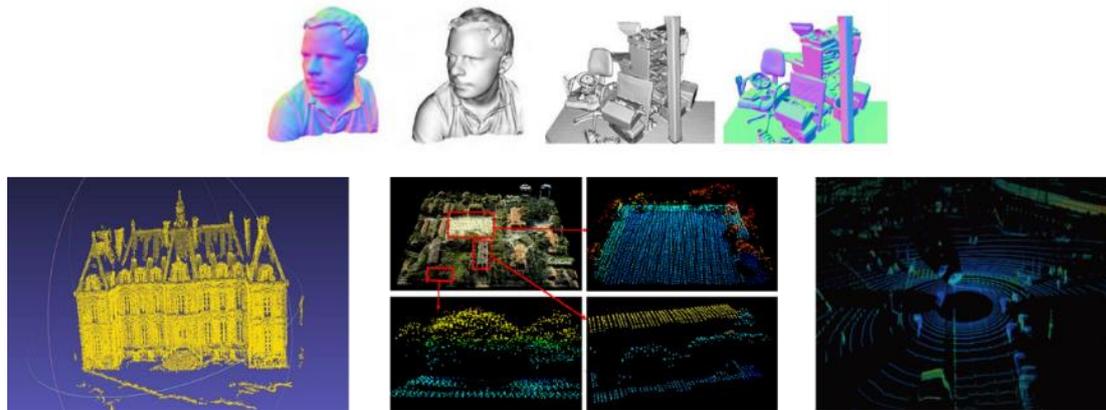


Fig. 3 Application of lidar three-dimensional data

关键词: 激光雷达; 面阵激光雷达; 点云数据; 空间信息

参考文献

- [1] 戴永江. 激光雷达技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2010
- [2] 熊辉丰. 激光雷达 [M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- [3] 杨必胜, 梁福逊, 黄荣刚. 三维激光扫描点云数据处理研究进展、挑战与趋势[J]. 测绘学报, 2017, 46(10):1509-1516.

Application of Three-Dimensional Data based on Laser Radar

Shuo Zhang¹, Mingqi Pan^{1,2}, Yong Bi¹, Minyuan Sun¹, Yuan Yuan¹, Weinan Gao^{1,*}

¹Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

* Email: wngao@mail.ipc.ac.cn

Abstract: Three-dimensional spatial data based on ladar contains rich information, which is widely used in automatic driving, robotics, landscape mapping, security monitoring, smart city, Internet of Things, modern agriculture, meanwhile shows advantages in the process of continuous technology development. A prototype of ladar system with effective ranging range of 0.5m-30m, ranging relative error of 2 %, imaging resolution of 320×240 , effective field of view angle of $90^\circ \times 74^\circ$ and maximum frame rate of 60fps was developed. In terms of application, we realized the real-time data output of target object with high frame rate, real-time target recognition and feature extraction based on depth data, and motion behavior analysis based on three-dimensional data.

Key words: Ladar; Point cloud; Spatial information

基于几种高分子全息记录材料的真彩色立体全息显示

朱建华^{1,*}

¹ 四川大学物理学院, 四川省成都市望江路 29 号, 610064

*Email: zhujh@scu.edu.cn

真彩色立体全息显示技术在裸眼三维显示、文物及艺术品展示、医学成像等领域有重要的应用价值, 具有高衍射效率、高空间分辨率、高灵敏度、高信噪比等优良性能的全息记录材料是推动真彩色立体全息显示技术发展及应用的关键, 本文介绍四川大学物理学院信息光学研究组在高性能单色和全色铬酸盐明胶、单色和全色光致聚合物等高分子全息记录材料方面的研究进展, 主要涉及全息记录材料的制备、配方优化、性能测试、真彩色全息图记录及再现等。

1、红敏铬酸盐明胶材料及反射全息图的再现波长调节技术^[1]

红敏铬酸盐明胶 (MBDCG) 全息记录材料以法国惰性明胶作为成膜剂, 亚甲基蓝 (MB) 作为光敏剂, 四甲基胍 (TMG) 作为增感助剂, 铬酸钾作为交联剂, 该材料的优化配方、制备及后处理过程见文献 1。针对 MBDCG 记录的反射全息图, 我们提出了一种控制其再现波长的新方法, 其特点是在干板制作阶段均匀加入不同浓度的水溶性有机试剂丙稀酰胺作为预膨胀剂, 该预膨胀剂在反射全息图的后处理阶段溶于水, 使明胶层发生均匀收缩, 从而使再现波长向短波方向移动 (见图 1、2), 通过控制丙稀酰胺浓度, 可在整个可见光区大范围定量控制再现全息图的波长 (图 3), 从而再现获得不同颜色的三维全息图像 (图 4)。

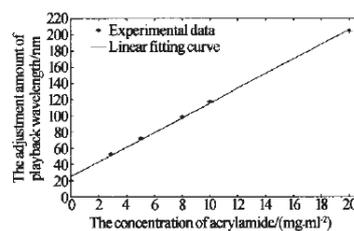
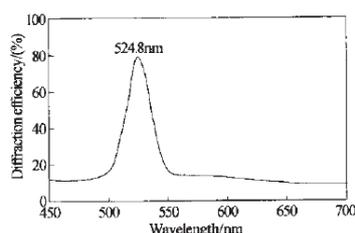
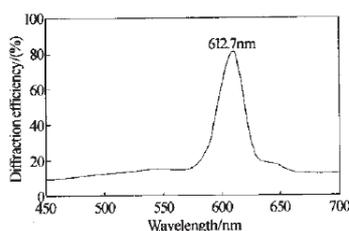


Fig. 1 Spectral selectivity curve of MBDCG reflection grating without preswelling reagent. Fig. 2 Spectral selectivity curve of MBDCG reflection grating without preswelling reagent. Fig. 3 The adjustment amount of playback wavelength as a function of the concentration of acrylamide.



图 4 采用波长调节技术记录的反射全息图的三维再现图像

• Fig. 4 The reconstructed images of white-light-illuminated reflection hologram

2、全色铬酸盐明胶材料制备及真彩色反射全息图记录^[2-3]

通过在 MBDCG 感光膜中引入蓝敏、绿敏光敏剂若丹明 6G, 并控制感光膜的 PH 值, 我们成功研制了三基色感光度达 $30 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、衍射效率大于 85%、分辨率大于 5000 线/mm 的全色铬酸盐明胶全息记录新材料。其配方构成、感光膜制备、全息图记录及后处理过程见文献 2, 下面给出其光谱响应曲线 (图 5)、三基色感光灵敏度曲线 (图 6)、反射体全息光栅的光谱选择性曲线 (图 7)。图 8 为采用三基色激光在单层全色铬酸盐明胶材料上记录的真彩色反射全息图的白光再现像, 具有色彩饱和度好、亮度高及三维立体感强的特点。

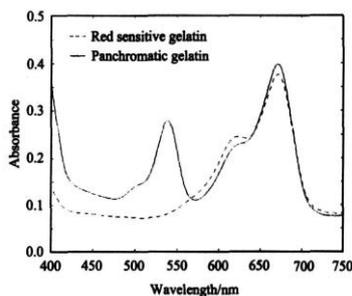


Fig. 5 The spectral absorbance of a red-sensitive gelatin and panchromatic gelatin materials.

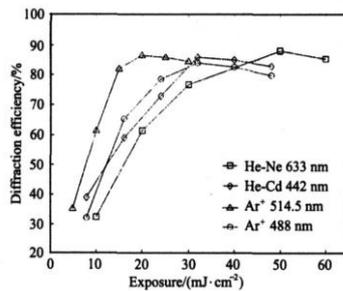


Fig. 6 Diffraction efficiency of volume gratings as a function of exposure for different laser lines.

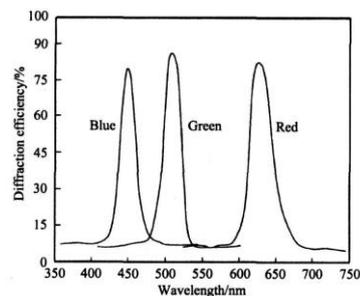


Fig. 7 The spectral selectivity curves of single-line Lippmann holographic gratings.



Fig. 8 The photograph of a white-light-illuminated Lippmann color hologram.

3、红敏光致聚合物的制备及空间分辨力增强^[4-5]

光致聚合物全息记录材料具有可实时成像、不需后处理的突出优点，我们制备的红敏光致聚合物全息记录材料采用丙烯酰胺作为主要单体，亚甲基双丙烯酰胺和丙烯酸作为促进剂和补充单体，亚甲基蓝作为光敏剂，三乙醇胺作为光引发剂，实验配方、感光膜制备过程见文献4、5。针对已报道的聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物材料空间分辨力不高的问题，我们提出了一种采用低分子量的聚乙烯醇作为成膜剂来增强该材料空间分辨力的新方法。采用不同分子量(72000, 15000, 9000)的聚乙烯醇成膜剂制成光致聚合物，对其衍射效率和空间分辨力等指标进行了对比实验(图9、10、11)。实验表明选用低分子量(9000)的成膜剂可将该体系光致聚合物的分辨力提高到3000线/mm以上，实验中仅需40mJ/cm²左右的曝光量即可获得85%以上的衍射效率。

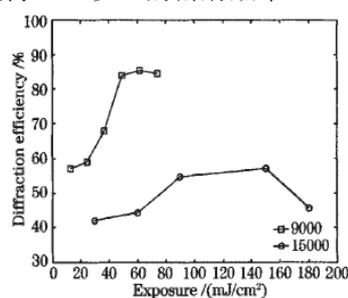
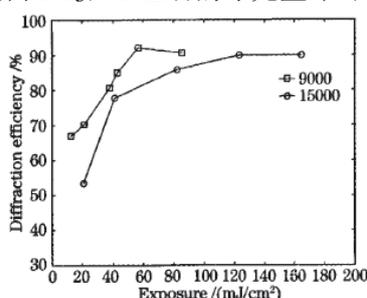
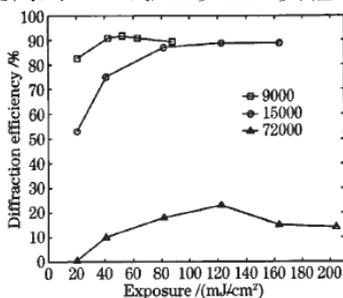


Fig. 9-11 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder, the spatial frequency of grating is 1200 line/mm (Fig. 9)、2000 line/mm (Fig. 10)、3000 line/mm (Fig. 11).

4、全色光致聚合物的制备、全息记录特性及波长复用全息存储^[6]

在红敏光致聚合物基础上，通过优选亚甲基蓝、曙红Y、吡啶橙分别作为红敏、绿敏、蓝敏光敏剂，制作出了全色光致聚合物全息记录材料(图12为该材料的紫外-可见光吸收光谱)，由图13的全息记录特性测量结果可以看出，该材料在红、绿、蓝三基色激光记录下均具有大于90%的衍射效率和较高的感光灵敏度(70mJ/cm²左右)。我们在该全色全息干版的同一位置处用632.8nm、514.5nm和488nm三个波长的激光进行了波长复用全息存储实验，其再现图像如图14所示，记录的波长复用全息图再现像亮度和清晰度均较高，且相互之间无明显的串扰噪声，可见该材料对红光、绿光和蓝光均具有较优良的全息记录性能，在全色全息显示、三维高密度全息存储等领域有良好的应用前景。

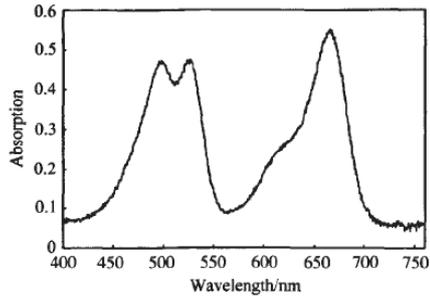


Fig. 12 Absorption spectra of panchromatic photopolymers.

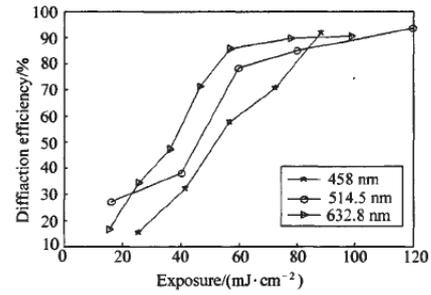


Fig. 13 Diffraction efficiency of the panchromatic photopolymer grating as a function of exposure.

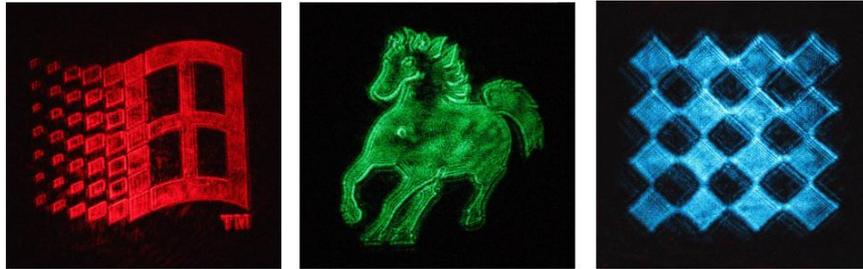


Fig. 14 Reconstructed images of wavelength-multiplexing holographic storage with panchromatic photopolymers.

关键词：真彩色立体全息显示；全息记录材料；铬酸盐明胶全息记录材料；光致聚合物全息记录材料

参考文献

- [1] Jianhua Zhu, Guangxing Dong, Xiaowei Guo, Li Chen, Jianfeng Li; Methylene-blue sensitized dichromated gelatin: wide-range colour adjustment of reflection hologram[J], *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2004, 6:132-136.
- [2] Jianhua Zhu, Yixiao Zhang, Guangxing Dong, Yongkang Guo, Lurong Guo; Single-layer panchromatic dichromated gelatin material for lippmann color holography[J], *Opt. Comm.*, 2004, 241:17 - 21.
- [3] 朱建华,徐敏,郭永康,郭履容;全色铬酸盐明胶全息记录新材料[J], *光电子·激光*, 2007, 18(6):701-705.
- [4] 徐敏,朱建华,陈力,郭小伟,冯立,夏传琴;红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物全息记录材料的空间分辨力增强研究[J], *光学学报*, 2007, 27(4):616-620.
- [5] Jianhua Zhu, Guixi Wang, Yi Hao, Bang Xie, Andrew Y S Cheng; Highly sensitive and spatially resolved polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymer for real-time holographic applications[J], *Opt. Express*, 2010, 18(17):18106-18112.
- [6] 魏明宾,李泽仁,谢棒,王贵喜,朱建华;全色光致聚合物的全息记录特性及应用研究[J], *影像科学与光化学*, 2012, 30(1):26-32.

Three-dimensional True-color Holographic Display Based on Polymer-type Holographic Recording Materials

Jianhua Zhu^{1,*}

¹ College of Physics, Sichuan University, Chengdu, 610064

*Email: zhujh@scu.edu.cn

Abstract: Three-dimensional true-color holographic display technology has practical applications in the fields of naked-eye 3D imaging, visual representation of artworks and Cultural Relics, medical imaging, etc. High-quality holographic recording material, which has high diffraction efficiency, high photosensitivity, high spatial resolution and signal-to-noise ratio, is one of the key factors for the development of 3D true-color holographic display technology and successful applications. In this paper, the research progress on two kinds of Polymer-type holographic recording materials, i.e., monochromatic and panchromatic chromate gelatin, monochromatic and panchromatic photopolymer, are introduced. The main contents are involved in preparation of photosensitive film, improvement of recipe, measurement of holographic recording characteristics, recording of reconstruction of 3-D true-color holograms.

Keywords: Three-dimensional true-color holographic display; Holographic recording material; Chromate gelatin; Photopolymer

光致聚合物型全息记录材料研究

张荻琴¹, 赵宇², 郭斌^{1,4}, 张震³, 朱建华³, 赵榆霞^{1,4*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190;

²中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川绵阳, 621900;

³四川大学物理学院, 四川成都, 610065;

⁴中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 光致聚合物因其高灵敏度、高衍射效率、大动态范围、制造工艺简单和无需化学后处理等优点, 被认为是最具实用潜力的全息记录材料。其主要成分包括成膜树脂、聚合单体、光敏剂、引发剂、增塑剂等, 是利用光照使单体聚合后与成膜树脂形成折射率调制的位相型全息光栅来记录与再现信息。

为提高材料的感光灵敏度, 针对532 nm商用激光器, 设计并合成一系列感绿光敏剂(如图1a所示), 研究了光敏剂的光谱特性、敏化引发单体聚合反应动力学及其在光致聚合物中的全息性能。四种光敏剂在DMF溶液中的最大吸收波长依次为498 nm、521 nm、526 nm和538 nm, 与532 nm激光器匹配性良好, 且敏化引发单体聚合效率均很高。进一步对含四种光敏剂的光致聚合物样品在532 nm的全息性能进行评价。四种样品的单光栅衍射效率为88-90%, 2000 lp/mm光栅Bragg选择角半峰宽分别为1.03°、0.90°、0.90°、0.93°, 灵敏度BTMI > PRZA > BTAP > BTCP。同时, 样品能有效记录和分辨微米尺寸的点, 并实现60幅全息图角度复用。故含BTMI的样品全息性能最优, 选择角亦最小, 且具有良好的图像存储与再现性能。

为提高材料的衍射效率和角度选择性, 设计并合成一系列具有不同长度氟基[-(CF₂)_mCF₃]的含氟环氧树脂(如图1b所示), 折射率为1.44-1.46, 环氧基团的反应活性随着氟基长度的增加而增加。进一步研究基于含氟环氧树脂-胺交联基质的光致聚合物在532nm的全息性能。样品感光灵敏度均随含氟树脂量增加而增大, 即23% FTGE > 16% FTGE ≥ 8% FTGE, 但灵敏度23% Prop-FTGE > 23% Penta-FTGE > 23% Buta-FTGE ≥ 0% FTGE, 2000 lp/mm光栅Bragg选择角半峰宽分别为0.24°、0.85°、0.58°、1.03°, 说明光栅形成由树脂粘度和含氟量两者共同影响。在单脉冲瞬态(脉冲宽150-200 ps)曝光中, 含23% Prop-FTGE样品瞬态响应最为灵敏。故含23% Prop-FTGE样品灵敏度最高, 选择角最小, 在曝光量22.1~28.0 mJ/cm²时衍射效率效应4.4%。

因此, 光敏剂BTMI和含氟环氧树脂Prop-FTGE样品分别在各自体系中获得最优异的全息性能, 通过对光致聚合物进一步组分优化, 将有可能制造出高质量的全息记录介质, 应用于高密度全息数据存储、超快全息和光学元件制造等。

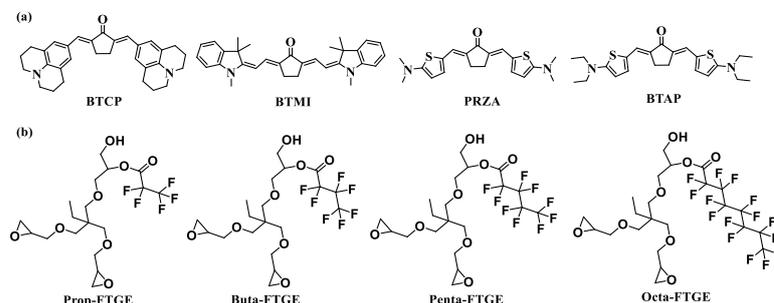


Fig. 1 The chemical structures of (a) green-sensitive photosensitizers and (b) fluorinated epoxy resins with low refractive index

紫外激光银盐全息干板研制及粒子场测量

孙承华^{1,*}, 赵宇², 叶雁², 李作友², 胡秀杰¹, 周树云¹

¹中国科学院理化技术研究所, 北京海淀, 100190

²中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川绵阳, 621900

*Email: sunchenghua@mail.ipc.ac.cn

早在1947年, 由丹尼斯·加博尔发明了全息照相, 但至1960年第一台激光器诞生以后, 全息照相技术才得以快速发展。到目前为止, 全息照相已经被用于无损检测^[1]、粒子场检测^[2]等诸多领域^[3]。对于粒子场检测, 全息照相同时具有大景深、三维视场、高精度等特点, 成为不可替代的技术。

银盐全息干板是一类以光学玻璃为支持体, 以纳米卤化银为感光成像单元的特种感光材料, 在所有的感光材料中, 其空间分辨率最高。与传统感光胶片和数字成像系统相比, 其空间分辨率分别高出1~3个数量级。当前CCD、CMOS数字成像系统的感光单元(像素)尺寸最小也有数个微米, 无法满足百纳米级全息干涉条纹记录的需求。银盐全息干板在各种成像技术的竞争中占有优势地位, 在三维全息成像、光学精密测量、高密度信息存储等领域得到广泛应用, 特别是在高速粒子场检测中起着重要的作用。微粒场的微粒尺寸为几微米到几十微米、运动速度为几千米/秒, 高速瞬态激光全息技术作为其主要测量技术, 为了获得微粒的即时瞬态图像, 减少动态模糊, 激光脉冲宽度要非常短, 需要达到纳秒甚至皮秒量级。其中, 为了实现对高速运动的微粒的尺寸、形状、粒径分布和空间场分布的测量以及对微粒的运动速度和轨迹的记录分析, 空间解像力需达到微米以下。

本研究中心依据瞬态激光全息照相系统的激光类型, 研制开发了针对532nm皮秒时间响应的绿激光银盐全息干板, 以及694.3nm纳秒时间响应的瞬态红光银盐全息干板。在瞬态激光全息照相系统中, 激光波长越短, 系统能达到的分辨率越高。所以, 我们在此基础上针对355nm皮秒瞬态激光全息照相系统, 设计制备了紫外激光银盐瞬态全息干板, 利用计算机控制的双注仪, 图1为计算机控制的双注仪的示意图, 通过科学的组方, 设计氯溴碘的比例, 控制银盐和卤盐的注入速率、反应时间、反应温度、PAg值等参数, 制备得到立方晶型的大约50nm的氯溴碘化银微晶。

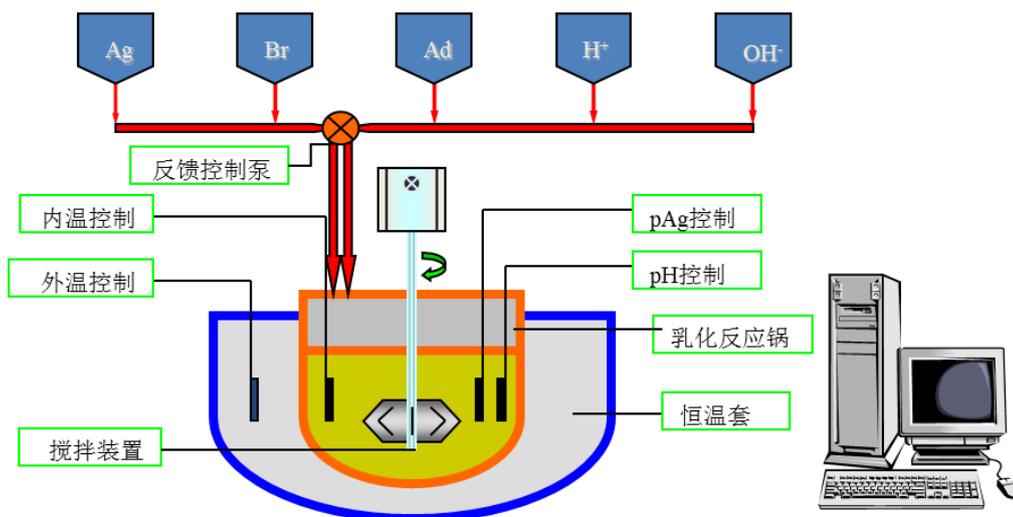


Fig. 1 Double Jet Instrument Controlled by a Computer

在研究过程中,为了使其在355nm波段具有较高的感光灵敏度,而在532nm波段安全不敏感,以及为了解决皮秒激光脉冲曝光时的高照度互易律失效问题,通过联合使用多种贵金属离子掺杂技术,如铊盐、铟盐、铕盐三联应用,在卤化银微晶中提供电子陷阱,很好地解决了材料的互易律失效问题。将制备好的氯溴碘化银乳剂通过精密的平板涂布机涂布在玻璃基底上,制备成紫外激光银盐全息干板,使制备的紫外激光全息干板图像不均匀性控制在3%以内。

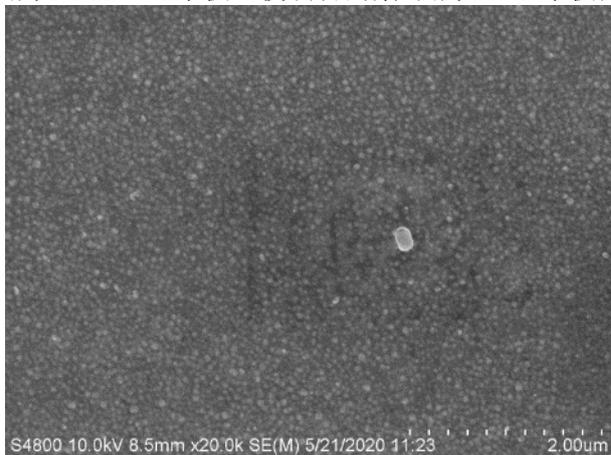


Fig.2 SEM image of silver halide nanoparticles



Fig.3 The photography of silver halide holographic plate

在中物院一所的试验中,用于高速粒子场中微米级微粒目标的成像、测量。Fig.4为高速粒子场动态试验结果,清晰地记录了1-8 μm 粒子的大小分布。

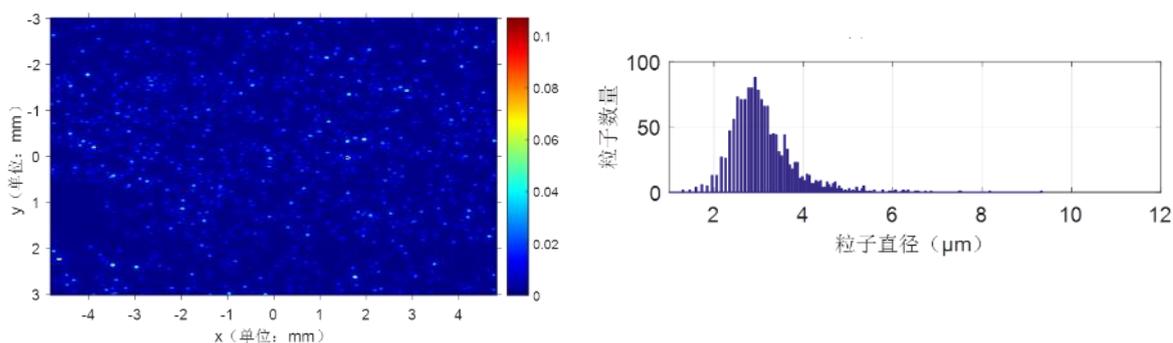


Fig. 4 Results of Dynamic Measurement for High-speed Particle Field

关键词: 全息干板; 紫外激光; 皮秒瞬态成像; 粒子场记录

参考文献

- [1] A. Kniazkov, et al. Advanced holographic nondestructive testing system for residual stress analysis. *SPIE*. 1999, 73–81.
- [2] M. Millan, C.R. Whipey. Holographic measurement of ejecta from shocked metal surface. *High speed photography and photonics*. 1988, 553–555.
- [3] M. Reicherter, et al. Fast digital hologram generation and adaptive force measurement in liquid-crystal –display-based holographic tweezers. *Appl.Opt.* 2006, 45(5)888–896.

Ultra-Violet Sensitive Silver Halide Holographic Plate used for Particles Field Measurement in Picosecond Imaging System

Chenghua Sun^{1,*}, Yu Zhao², Yan Ye², Zuoyou Li², Xiujie Hu¹, Shuyun Zhou¹

¹Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190

² Institute of Fluids Physics, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900

Abstract: Based on the development of green sensitive silver salt holographic plate and red sensitive silver salt holographic plate, we designed and prepared the ultraviolet sensitive silver salt holographic plate for the 355 nm picosecond laser holographic system. The silver halide nanoparticles were prepared via a computer-controlled double-jet method and the plate were coated on glass. The plate was used to measure micro-meter particles field, the size distribution and space location could be well recorded.

Key words: Holographic plate; Ultra-violet laser; Picosecond transient imaging; Particles field recording

光计算赋能的全息显示研究

王君^{1,*}, 雷祥丽¹, 杨欢¹

¹ 四川大学电子信息学院, 成都 四川, 610065

*Email: jwang@scu.edu.cn

摘要正文: 全息显示由于能提供人眼所需的全部视差和深度信息, 被公认为是理想的真三维显示技术, 在国防、医疗、消费等领域应用前景十分广阔。随着计算机技术的发展, 计算机生成全息图(CGH)在三维显示中起到十分重要的作用。然而, 由于CGH需要消耗大量的计算资源, 同时全息显示的视场角受全息图显示器件的物理限制, 目前任然有计算生成速度和视场角受限两大难题制约着CGH的发展和應用。此外, 全息图的重建质量提升也研究的一个热点。近年来, 针对计算全息显示的上述难点问题开展研究, 我们课题组取得了一系列的研究进展。

在视场角扩大方面, 我们提出了: 1、统一、精确的柱面衍射模型及快速计算方法, 实现了360°视场角的显示^[1]; 2、球面自衍射模型及自衍射迭代算法, 扩大全息视场角的同时提升了球面全息图的重建质量^[2]; 3、柱面自衍射模型及自衍射迭代算法, 扩大全息视场角的同时提升柱面全息图的重建质量^[3]; 在计算速度提升方面, 我们提出了: 1、基于部分角谱法的快速纯相位全息图生成方法, 该方法首次利用光学傅里叶透镜代替了全息图生成过程中的数值傅里叶变换, 大幅度提升了计算生成速度^[4]; 2、基于二次相位和双相位编码的纯相位傅里叶全息图快速计算生成方法, 该方法首次实现了傅里叶域的双相位编码快速生成纯相位全息图^[5]; 同时, 在全息重建质量提升方面, 我们提出了: 1、利用光程差限制函数, 简单有效地解决了柱面全息显示中的遮挡问题, 提升了柱面全息的重建质量^[6]; 2、基于自适应权重的GS迭代算法的纯相位全息图生成方法, 该方法解决了权重GS迭代算法不收敛的问题, 大幅提升了纯相位全息图的重建质量^[7]; 3、混叠复用的纯相位全息图生成方法, 该方法首次将通常需要剔除的混叠现象变废为宝, 提升了全息图的重建质量^[8]。

在前期研究的基础上, 为了扩大全息显示的重建距离, 我们提出了基于光计算的卷积衍射算法的全息显示方法^[9]。该方法利用傅里叶透镜的光计算能力, 不仅可以大幅提升菲尼尔全息图的计算生成速度, 而且可以有效拓展全息再现的距离。据我们所知, 该方法首次将高质量的全息重建距离拓展到1米以上, 有效解决了全息图的生成速度和重建距离受限的问题。

为了提升计算全息图的计算生成速度和再现质量, 我们提出了利用光衍射神经网络, 将迭代优化算法的部分计算量转移到重建端, 采用光计算的方式, 可以大幅提升全息图的计算生成速度; 同时, 重建端的光衍射神经网络的图像质量提升能力, 可以提升全息图的重建质量。模拟实验结果证明了我们提出方法的有效性。

关键词: 计算全息; 全息显示; 傅里叶光学; 光计算; 光衍射神经网络;

参考文献

- [1] Jun Wang, Qiong-Hua Wang*, Yuhon Hu, Unified and accurate diffraction calculation between two concentric cylindrical surfaces. *Journal of the Optical Society of America A*, 35(1), A45-A52, Jan. 2018.
- [2] Bingyi Li, Jun Wang*, Chun Chen, Yuejia Li, Ruoxue Yang, and Ni Chen, Spherical self-diffraction for speckle suppression of spherical phase-only hologram, *Optics Express*, 28(21), 31373-31385, Oct. 2020.
- [3] Feng-Ming Jin, Yang Wu, Jun Wang*, Chun Chen, and Yu-Hen Hu, Speckle suppression using cylindrical self-diffraction for cylindrical phase-only hologram, *IEEE Photonics Journal*, 13(1), 7000111, Feb. 2021.
- [4] Chun Chen, Ke-Ming Chang, Chan-Juan Liu, Jun Wang*, Qiong-Hua Wang, Fast hologram generation using intermediate angular-spectrum method for high quality compact on-axis holographic display, *Optics Express*, 27(20), 29401-29414, Sep. 2019.
- [5] Yang Wu, Jun Wang*, Chun Chen, Chanjuan Liu, Fengming Jin, Yuhon Hu, Generation of phase-only Fourier hologram based on double phase method and quantization error analysis, *IEEE Photonics Journal*, 12 (5), 7000913, Sep. 2020.
- [6] Yuejia Li, Jun Wang*, Chun Chen, Bingyi Li, Ruoxue Yang, Ni Chen, Occlusion culling for computer-generated cylindrical hologram based on space-limit function, *Optics Express*, 28(12), 18516-18528, Jun. 2020.
- [7] Yang Wu, Jun Wang*, Chun Chen, Chan-Juan Liu, Feng-Ming Jin, and Ni Chen, Adaptive weighted Gerchberg-Saxton algorithm for generation of phase-only hologram with artifacts suppression, *Optics Express*, 29(2), 1412-1427, Jan. 2021.
- [8] Chun Chen, Min-Yang He, Jun Wang*, Ke-Ming Chang, Qiong-Hua Wang, Generation of phase-only holograms based on aliasing reuse and application in holographic see-through display system, *IEEE Photonics Journal*, 11(3), 1-11, June 2019.
- [9] Jun Wang*, XiangLi Lei, Yang wu, Fengming Jin, Ni Chen, Holographic display with optical computational Fresnel convolution to broaden distance, *Optics Express*, 30(3) 4288-4301, Jan. 2022.

基于微透镜阵列的裸眼3D印刷技术研究

陈琳轶^{1,2}, 陈广学^{2,*}

¹深圳职业技术学院, 深圳市南山区留仙大道 7098 号, 518055

²华工丽颜(广东)新材料科技有限公司, 佛山市顺德区陈村镇兴业 4 路顺联机械城, 528313

*Email: chengx@scut.edu.cn

摘要: 基于微透镜阵列的裸眼3D印刷技术, 无需借助眼镜、头盔等任何助视设备或观察技巧, 即可实现360°全角度范围内的裸眼3D显示效果, 能够显著提高产品的信息显示水平、趣味性和防伪性能, 增加产品的视觉冲击力和感官体验, 大大提升产品的附加值, 在包装、印刷、出版、防伪、装饰、显示等领域具有十分重要的工程化应用价值。然而, 目前基于微透镜阵列的moiré显示理论分析方法仅关注moiré图案的阵列放大特征, 忽略了moiré图案的空间方向特征和单元放大特征; 另外, 基于微透镜阵列的裸眼3D印刷技术工程化的成本高、效率低、不能快速响应生产任务, 限制了其大规模的商业化应用。围绕以上问题, 本文在现有几何变换方法的基础上, 提出了针对正六角形孔径、蜂窝排布的微透镜阵列的, 兼顾moiré图案周期放大、单元放大、空间方向等成像特征的moiré显示理论分析方法; 并选取了2种典型情况, 分别计算和测试了moiré图案周期、方向角、周期放大率以及单元放大率的理论值和实验值, 比较了理论值和实验值之间的差异。提出了一种基于微透镜阵列的裸眼3D印刷集成工艺技术, 即卷对卷的UV-LED紫外纳米压印工艺和高分辨率的UV胶印工艺相结合的工艺技术; 详细介绍了微透镜阵列光学膜的纳米压印制造工艺流程和微图文阵列的UV胶印制造工艺流程; 从PET承印基材性能、UV-LED紫外压印光刻胶性能、压印力、压印速度等方面对微透镜阵列光学膜制造质量的影响进行了研究和分析; 从CTP出版分辨率、印刷速度和印刷压力等方面对微图文阵列制造质量的影响进行了研究和分析。结果表明: 2种典型情况下, moiré图案周期、方向角、周期放大率以及单元放大率的实验值和理论值之间的误差率都在2%以下, 从而验证了基于微透镜阵列的moiré显示理论分析方法的有效性。所用的紫外压印光刻胶具有较低的黏度、良好的界面性能和较小的固化体积收缩率, 非常有利于光刻胶在压印过程中对模具凹槽的填充以及微透镜阵列成型和脱模过程的进行。对于微透镜阵列光学膜的紫外纳米压印制造: 要选择合适的压印力, 既要确保压印力的大小足以使光刻胶能够充分地填充模具凹槽, 又要避免压印力过大使微透镜阵列的结构受到挤压变形, 从而导致损坏模具; 当压印速度控制在5 m/min-7 m/min时, 微透镜阵列的复型精度较高且成型质量较为稳定, 不会出现气泡缺陷或拉断缺陷。对于微图文阵列的UV胶印制造: 随着出版分辨率的增大, 微图文变得越发细腻, 且网点扩大等图文变形现象也越不明显, 微图文阵列的出版精度一般应选在12800 dpi以上; 当印刷速度控制在20 m/h-30 m/h, 印刷压力控制在0.05 Pa-0.15 Pa时, 微图文阵列的印刷质量及裸眼3D显示效果相对达到最佳。集成工艺技术的应用可以实现良好的裸眼3D显示效果, 能够使得微透镜3D印刷技术工程化应用的效率提高约90%, 成本降低约33%, 并能对生产任务进行快速响应, 具有高度的灵活性。

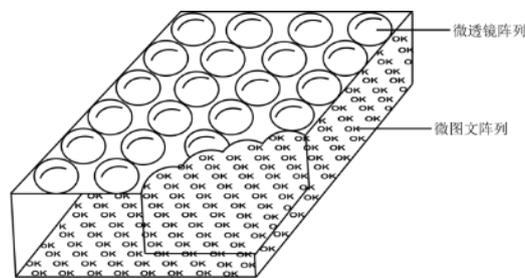


Fig. 1 Schematic diagram of naked-eye 3D imaging principle based on microlens array

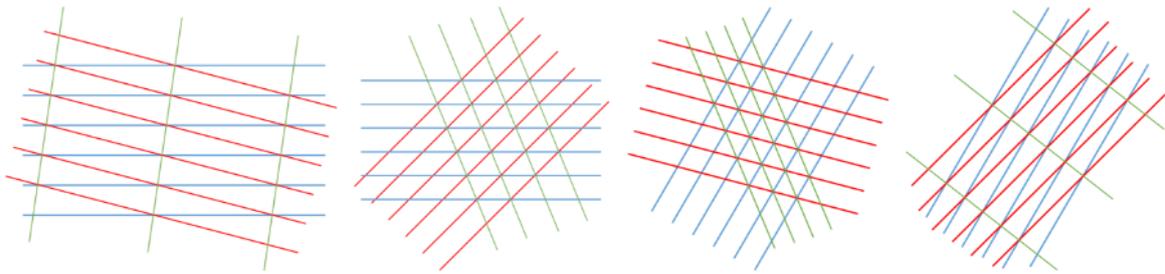


Fig. 2 Schematic diagram of moiré pattern generated by the superposition of two groups of double cluster line gratings simulating the spatial arrangement of microlens array and micrographic array, in which blue is the grating line cluster of microlens array, red is the grating line cluster of micrographic array, and green is the grating line cluster of moiré pattern

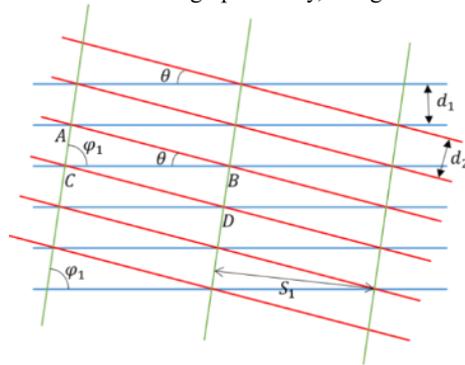


Fig. 3 Calculation diagram of moiré pattern generated by overlapping grating line clusters simulating the spatial arrangement of microlens array and micrographic array

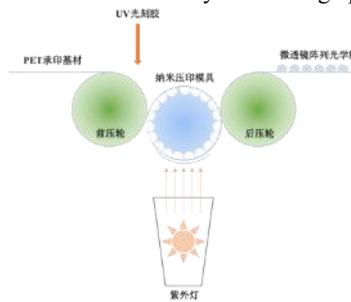


Fig. 4 Schematic diagram of film-making principle of microlens 3D optical film manufacturing machine

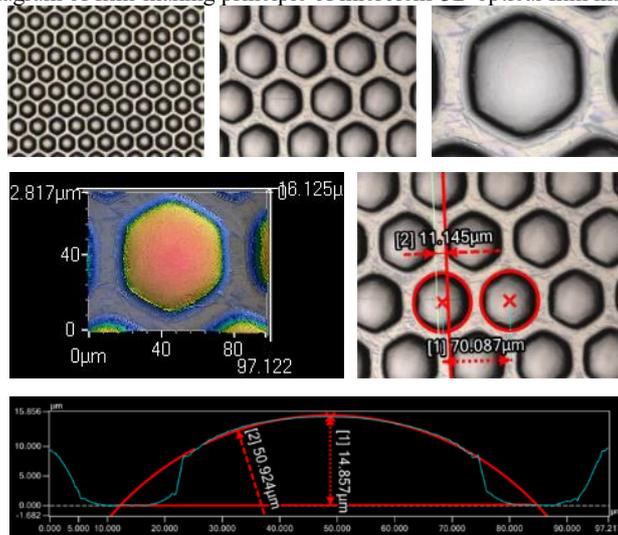


Fig. 5 Test marking diagram of plane and three-dimensional morphology and geometric dimensions of microlens array when the imprinting speed is 7 m/min

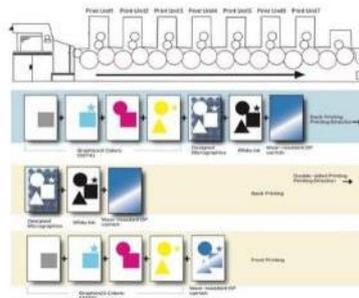


Fig. 6 Schematic diagram of UV offset printing process of micrographic array

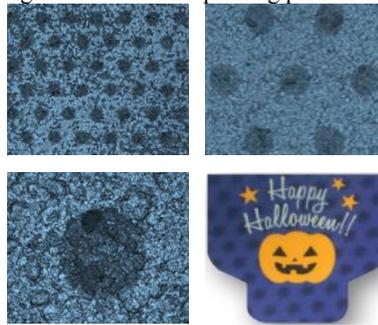


Fig. 7 Microlens 3D printed sample and planar morphology of its micrographic array under laser confocal microscope

关键词：3D印刷；3D显示；微透镜阵列；纳米压印；moiré光学效应

参考文献

- [1] 王琼华. 3D显示技术与器件[M]. 科学出版社, 2018.
- [2] 刘德森. 微小光学与微透镜阵列[M]. 科学出版社, 2013.
- [3] 周伟民等. 纳米压印技术[M]. 科学出版社, 2012.
- [4] Isaac Amidror, Itzhak Amidror, et al. The theory of the moiré phenomenon[M], Springer: 2000.
- [5] Hersch R, Chosson S. Band Moire images[J]. Acm Transactions on Graphics, 2004, 23(3):239-248.
- [6] Hutley M C, Hunt R, Stevens R F, et al. The moire magnifier[J]. Pure Applied Optics, 1994, 3(2):133.
- [7] Amidror I, Hersch R D. Mathematical moiré models and their limitations[J]. Journal of Modern Optics, 2010, 57(1):23-36.
- [8] Amidror I. Spectral analysis and minimization of moiré patterns in color separation[J]. Journal of Electronic Imaging, 1994, 3(3):295-317.
- [9] Amidror I, Hersch R D. The role of Fourier theory and of modulation in the prediction of visible moiré effect[J]. Journal of Modern Optics, 2009, 56(9):1103-1118.
- [10] Otto M, Bender M, Hadam B. Characterization and application of a UV-based imprint technique[J]. Microelectronic Engineering, 2001, 57:361-366.

Research on Naked-eye 3D Printing Technology Based on Microlens Array

Chen Linyi^{1,2}, Chen Guangxue^{2,*}

¹Shenzhen Polytechnic, No. 7098, Liuxian Blvd., Nanshan District, Shenzhen, Guangdong, 518055

²Huagong Liyan (Guangdong) New Material Technology Com., Ltd., Room 418-1, No. 4, Xingye Road, Chencun Village, Shunde District, Foshan, Guangdong, 528313

*Email: chengx@scut.edu.cn

Abstract: In this paper, a moiré display theoretical analysis method was proposed for microlens array with regular hexagonal aperture and honeycomb arrangement, which gave consideration to the imaging characteristics of moiré pattern, such as periodic amplification, unit amplification and spatial direction. An integrated technology of naked-eye 3D printing based on microlens array was proposed, which was a combination of the roll to roll UV-LED nanoimprinting technology and the high-resolution UV offset printing technology. The nanoimprint manufacturing process of microlens array optical film and UV offset manufacturing process of micrographics array were introduced in detail. The influence of pet substrate performance, UV-LED imprint photoresist performance, imprint force and imprint speed on the manufacturing quality of microlens array optical film were studied and analyzed. The influence of CTP publishing resolution, printing speed and printing pressure on the manufacturing quality of micrographic array were studied and analyzed.

单波长时分复用技术用于体全息材料衍射效率实时测试

赵宇^{1,5}, 李生福¹, 张荻琴^{2,3}, 赵榆霞²,
叶雁^{*1}, 李作友¹, 李泽仁¹, 朱建华⁴

1 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900

2 中科院理化技术研究所, 北京 100190

3 中国科学院大学, 北京 100049

4 四川大学, 四川 成都 610065

5 yu_zhao@caep.cn

* shellyy@caep.cn

摘要: 如果需要采用体全息技术对一些比较快速的研究对象进行多幅记录, 则要求体全息材料一方面具有比较高的灵敏度, 另一方面在脉冲曝光时不存在严重的高照度互易律失效问题。本文针对高灵敏度体全息材料的开发, 建立了一套基于单波长时分复用技术的体全息材料衍射效率实时测试系统, 并进行了大量的测试应用。体全息材料在开发过程中往往存在一系列的问题, 如: 光敏剂会不断的更换导致吸收曲线在批次间存在非常大的差异; 未针对收缩问题添加惰性成分导致收缩率比较明显; 单体成分的改变导致分辨率发生变化而需要在不同分辨率下进行测试。为克服这些问题对测试系统的影响, 最终形成了本文的单波长时分复用技术路线。采用单波长可避免另一个波长的探测光对光化学过程造成的影响, 而且也不用精细的调节探测光的最佳入射角度; 采用时分复用技术还可以很好的保持探索光总是精确满足 Bragg 条件; 采用干涉光束不同口径的方案可以使光束调节由完全重合简化为小光斑落入大光斑, 显著降低了调节精度。本文所描述方案及对应的衍射效率等关键信息提取方法如图 1 所示, 获得的多次重复测试效果如图 2 所示。

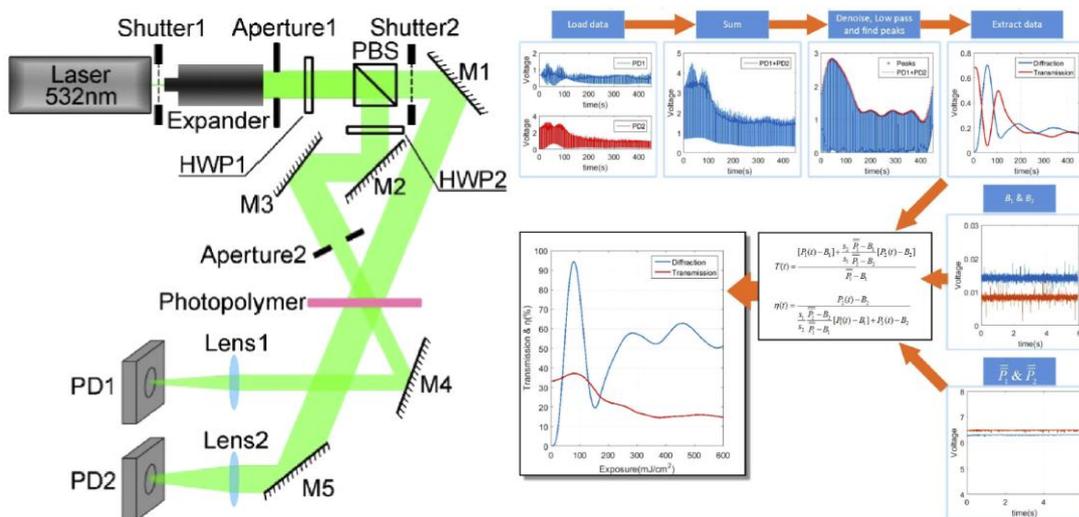


图 1 单波长时分复用技术方案 (左) 及数据提取方法 (右)

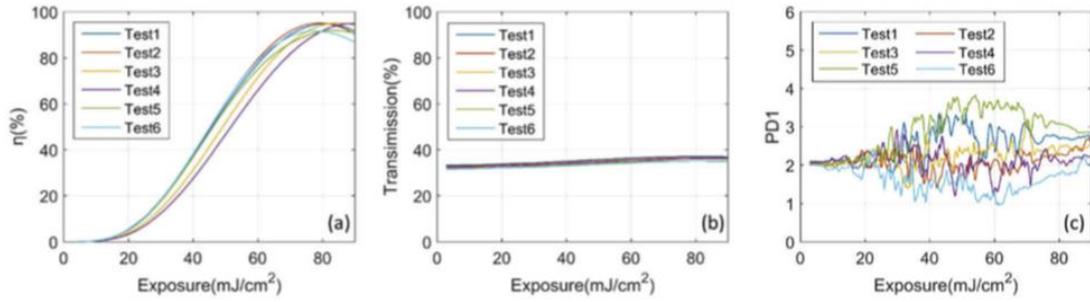


图 2 某样品重复测试结果

关键词：体全息材料；时分复用；衍射效率；灵敏度

参考文献

1. K. Curtis and D. Psaltis, "Characterization of the Dupont photopolymer for three-dimensional holographic storage," *Appl. Opt.* 33(23), 5396–5399 (1994).
2. D. Yin, H. Pu, B. Gao, H. Dai, and J. Liu, "Analytical rates determinations and simulations on diffusion and reaction processes in holographic photopolymerization," *Appl. Phys. Lett.* 94(21), 211108 (2009).
3. K. Omura and Y. Tomita, "Photopolymerization kinetics and volume holographic recording in ZrO₂ nanoparticle- polymer composites at 404 nm," *J. Appl. Phys.* 107(2), 023107 (2010).
4. T. Mikulchyk, S. Martin, and I. Naydenova, "N-isopropylacrylamide-based photopolymer for holographic recording of thermosensitive transmission and reflection gratings," *Appl. Opt.* 56(22), 6348–6356 (2017).

立体感量化分析

苏胜强

深圳开放大学 深圳 518001

Email: 317860223@qq.com

摘要: 无论是立体拍摄或是立体显示, 最重要的是要有一个合适的立体感。合适的立体感应该是和真实的立体世界看起来是一致的, 不能过大或者过小。立体感通常是一种感觉, 能否量化呢? 本文首先在分析红青图与“屏”的变化规律的基础上找到了图像立体感的测量方法, 并对立体感值做了测量和统计分析。然后根据相机拍摄原理分 5 种情况推导出适用于中远距离摄影的立体感公式, 进而推广出适用于近距离和微距摄影的公式。最后对公式的适用性和参数影响等方面做了探讨。

关键词: 立体感; 定量分析; 公式

Stereoscopic quantitative analysis

Su Shengqiang

Shenzhen Open University, Shenzhen, 518001

Abstract: whether it is stereoscopic shooting or stereoscopic display, the most important thing is to have an appropriate stereoscopic sense. The appropriate three-dimensional sense should be consistent with the real three-dimensional world, not too large or too small. Stereoscopic sense is usually a kind of feeling. Can it be quantified? Firstly, based on the analysis of the change law of red cyan map and "screen", this paper finds the measurement method of image stereo sense, and measures and statistically analyzes the stereo sense value. Then, according to the camera shooting principle, the three-dimensional feeling formula suitable for medium and long-distance photography is deduced in five cases, and then the formula suitable for close-up and macro photography is extended. Finally, the applicability of the formula and the influence of parameters are discussed.

Key words: stereoscopic sense; Quantitative analysis; formula

3D 卤化银影像结构与开发

邵国安¹，马秋安¹，蒋天楠¹，顾金昌²

(1.乐凯华光印刷科技有限公司，河南 南阳 473003；2 上海华新立体影像有限公司²)

摘要：

3D 影像因其独特的性能优势、广阔的市场前景和较高的技术难度，连续被列入国家重点研发项目。乐凯华光印刷科技有限公司结合在银盐感光材料领域多年的研发生产技术积累，对 3D 影像关键耗材进行了系统研究。该耗材的主要结构是在透明光栅的背面依次涂布底层、感光乳剂层和保护层。无酚底层的开发使产品符合绿色环保要求，多功能保护层的开发解决了因光栅的存在而无法在背面涂布防光晕层的技术难点。

关键词：3D 影像；光栅；感光；银盐

前言：

3D 立体影像产业连续被纳入国家“十二五”、“十三五”战略性新兴产业发展规划，2018 年被列入国家“十三五发展学科项目”。2020 年被列入国家“十四五重点研发项目”。3D 立体影像产业是高端科技型产业，是文旅产业的基础性产业，符合十九届五中全会提出“面向世界科技前沿”战略要求，符合“以国内大循环为主体、国内国际双循环”的市场需求。

3D 立体影像市场的应用十分广泛，据《感光影像学科发展报告》的观点：“只要有传统平面影像的地方就有 3D 立体影像发展的地方”。并且 3D 立体影像技术与电影电视、液晶显示、动漫电镜游戏、VR 与 AR、全息、广告传媒、展览展示等产业关系密切，是视觉技术发展的趋势和方向，也是影像市场消费升级的主要途径和方式。

立体涂布光栅感光耗材是立体影像产业链中的关键性项目，技术难度高，产业化难度大，是世界性技术难题。该耗材在透明光栅的反面直接涂上卤化银感光材料，经过立体影像冲印机的激光引擎，对准涂布光栅的表面投影至感光材料形成立体潜影，再经过药液冲洗立体现影，它综合了银盐感光材料技术和工艺优势，采用卤化银微颗粒成型和增感技术、外置防光晕影像质量提升、涂布光栅保护技术等。

乐凯华光印刷科技有限公司隶属于中国航天科技集团公司旗下的中国乐凯集团有限公司，是同时具有胶印版材、印刷胶片、电子菲林、柔性树脂版等产品研发及生产能力、全方位为印刷业服务的国有大型高新技术企业。乐凯华光为我国印刷工业告别“铅与火”进入“光与电”和数字化时代，并向数字化和绿色环保并重发展做出了突出贡献。

乐凯华光是经周恩来总理批准建设的三线企业，1972 年建厂，1977 年建成投产，1997 年完成整体搬迁，并于 2006 年启动华光园区建设，2010 年改制为乐凯华光印刷科技有限公司。经过 40 多年的发展，企业目前拥有总资产 24 亿元、员工 3000 多人，胶印版材年生产能力 9000 万平方米，银盐胶片年生产能力 2000 万平方米，聚酯薄膜年生产能力 5000 吨，柔性树脂版年生产能力 70 万平方米，PCB 胶片年生产能力 1000 万平方米；正在建设的年生产能力 2400 万平方米环保型数码印刷版材生产线和年生产能力 30 万平方米的数码柔版生产线投产后，乐凯华光胶印版材生产能力将达到 1 亿平方米以上，柔版生产能力将达到 100 万平方米以上，生产规模将双双进入全球行业前列。

乐凯华光印刷科技有限公司建厂之初就聚焦银盐感光材料的研发生产和工艺研究，首创国内沉降水洗、油溶成色剂分散、多层挤压涂布工艺、模拟数字涂布拖动系统自动控制等先进技术。先后开发的电影胶片、胶卷、印刷拷贝片、激光照排片、影像输出片、电子菲林等填补了国内空白，目前仍是全球四家电子菲林研发生产企业中唯一的中国企业，为民族企业发展壮大做出了积极贡献。多年的银盐感光材料研发生产技术积累，为 3D 影像感光材料开发奠定了坚实基础。

一、3D 影像的特点和优势

3D 黑白影像，影调纯正、层次丰富、立体感强，一直吸引着人们的眼球。相对于彩色影像

而言，3D 黑白影像更具有含蓄性、更富有想象力、更显得简约而不简单。

3D 黑白影像的特点：

1、高度的提炼，3D 黑白影像是把五彩缤纷的繁杂世界抽象为黑与白的纯粹影像，将色彩和景物在画面中进行了“隐没和删除”，这种提炼和概括显得那么神秘和神圣，变得含蓄、纯净，有象征性，更能使人产生联想。

2、简明的对比，既鲜明又醒目，能产生一种特殊的美感，更有利于影像主题的表现。

3、变幻的灰色，黑白影像最大的魅力在于它由不同密度的灰产生的不同层次，才使得画面的变换更丰富、质感更真实、影调更和谐。

3D 黑白影像的品质

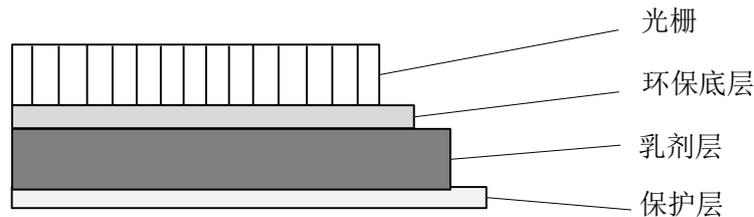
1、适当的反差，丰富的层次。影像的明暗对比是反差，每一个影像都有合适的反差，适当的反差就是为了影像拥有丰富的层次。

2、纯正的影调，真实的质感，影调也称调子，即黑白影像中黑灰白的纯正程度，也是景物的明暗关系在影像上的表现程度。

3、细腻的颗粒，高度的清晰。3D 黑白影像的颗粒越细腻，聚焦越清晰，其细部表现真实感和震撼力就越强烈。

二、3D 影像感光耗材结构

立体涂布光栅感光耗材是在透明光栅的背面直接涂上卤化银感光乳剂，经过立体影像冲印机的激光引擎，对准涂布光栅的表面投影至感光材料形成立体潜影，显影加工后形成影像，其结构如下：



1、光栅：单面光栅，一方面作为 3D 影像胶片的支持体，同时单面的光栅起到透光和折光作用，透光作用使得卤化银感光乳剂接收曝光能力显影加工形成影像，有规则的光栅，在人眼的视觉系统中形成立体影像。

2、环保底层：保证了感光涂布液和影像在光栅上牢固的结合力。

3、感光乳剂层：是 3D 影像胶片的核层，由纳米级卤化银颗粒组成的功能层，通过曝光、显影加工成影像。

4、保护层：对乳剂层和影像其保护作用，同时特殊的添加剂完善乳剂性能，形成完美的影像。微米级的毛面剂颗粒设计，赋予 3D 胶片完善的物化性能，满足用户运输、储存、使用需求。

3D 影像胶片使用过程，是采用激光照排的方式，将影像信息通过转换变成电信号，驱动激光头发光照射到 3D 影像胶片上，形成潜影，再通过药液处理形成影像，其主要过程如下：

1) 激光曝光机曝光

2) 3D 影像冲洗机显影定影

3) 3D 影像加工完善

三、3D 影像感光耗材品质技术实施

3D 影像感光技术是在传统银盐感光技术的基础上，根据 3D 影像的特点形成卤化银颗粒细腻、感光度适中、反差适宜、影像清晰的银盐感光材料。银盐感光材料是以卤化物和硝酸银反应生产卤化银感光中心为基础，并在卤化银颗粒内部通过金属掺杂、颗粒表面处理形成了满足感光需要的感光材料。乐凯华光的 3D 卤化银乳剂，通过卤化物、硝酸银一次成核、二次变加速乳化技术，奠定了均匀、细腻的卤化银感光基础，独特的铈铟盐掺杂技术，不但完善了乳剂性能，同时形成明暗对比适宜的画面。非水溶增感染料微颗粒分散增感技术，达到了适宜感光度。

基于 3D 光栅面曝光，原有的背面防光晕工艺无法实施，采用乳剂护膜和防光晕组合技术，

在感光乳剂保护膜中加入适宜的防光晕染料,吸收穿过乳剂层的光线,避免该光线散射、反射造成的光晕,同时水性防光晕染料在涂布加工工艺中有控制的部分渗透进乳剂层中,也起到了很好的内防光晕效果。

环保无酚底层提供了环保绿色的健康立体影像,更加适宜国家环保政策要求。传统意义上的感光涂层材料是以间苯二酚为腐蚀剂的环境违和产物,不但造成环境危害,同时也为客户使用中的人身健康造成影响,通过以聚氨酯成膜物为主体,形成环保型无酚底层,提高了环境友好性。

光栅涂布工艺的实现,有赖于涂布拖动系统、传动系统的优化升级和光栅的特殊保护,避免在涂布过程中光栅的破坏和功能层损害。

上海华新立体影像公司是集科技研发、智能制造、市场运营及终端服务为一体的、形成完整产业链的 3D 立体影像高科技文化领军企业,其研发的立体图像摄影轨道、大型立体影像激光冲印设备,填补了世界立体影像领域的空白,为立体影像耗材的后期制作奠定了坚实的基础。

结束语:3D 立体影像作为满足人民精神生活的载体,必将随着人们审美观的个性化会越来越具有潜力,发展银盐立体影像技术,成为该领域的支撑,将会是一个很好的发展方向。

参考文献

- [1]姚荣国. 在卤化银感光材料中应用的表面活性剂. 感光材料, 1986 (5): 45-49.
- [2] 冷士良, 陆青, 宋志轩主编. 化工单元操作设备. 北京: 化学工业出版社, 2007 年 8 月第一版
- [3][美]柯亨 (Cohen. E. D.), [美]古塔夫 (Guttoff. E. B.) 编, 赵伯元译. 现代涂布干燥技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1999 年 10 月第一版.
- [4]易继凯等. 电气传动自动控制原理与设计. 北京: 北京工业大学出版社. 1997-10, 第一版.
- [5]胡友德等. 伺服系统原理与设计 (修订版). 北京: 北京理工大学出版社. 1999.

人工智能背景下视频人像同一认定的发展与演变

台治强

西北政法大学公安学院，西安市长安南路 300 号，710063

Email:xfdtaiizhiqiang@163.com

摘要正文：人是案件侦查的关键因素，每一个案件都是围绕受害人和犯罪嫌疑人的确认和识别展开的，人身识别与同一认定是案件侦查和刑事诉讼的核心问题，人身识别的技术方法在不断发展演变。从古代的神示法如神誓法和神判法，到后来通过证人辨认和当事人确认与辨认的人证法，再到通过痕迹、物品、微量物证等的物证法，直至现代利用生物特征、声像资料、电子信息 and 大数据等，其中通过人像进行人身识别是最为主要的技术和途径。本文主要从以下三个方面进行阐述：

一、人像同一认定技术的发展演变

人像同一认定是通过比较、分析，对影像资料记载的人体的同一性问题所进行的科学判断。人像同一认定技术的发展演变可划分为三个阶段：基于人工特特比对的传统人像同一认定技术——传统范式，基于人工智能的人脸自动识别技术——特征匹配范式和基于人脸特征相似度分数似然比的技术方法——未来范式。

二、人像同一认定的难点与局限性

(一) 现实中存在很多长相相似的人
 (二) 影像人像质量的复杂因素条件
 (三) 同一人不同时期、不同环境、不同妆容、不同条件拍摄的人像差异
 (四) 模糊人像、伪装人像及局部人像不能满足同一认定的基本条件
 (五) 挑战与风险：面对多变的、相对的、无条件的人体外貌现象，人像同一认定的可能性与科学性何在？

三、基于动态三维人体测量的模糊视频人像同一认定方法的展望

- (一) 贝蒂隆人体测量法回顾
- (二) 人体动态识别技术
- (三) 基于动态三维人体测量的模糊视频人像同一认定方法
- (四) 利用人体骨骼识别技术进行视频人像同一认定的探索

关键词：人像同一认定；人像特征；动态识别；骨骼技术

参考文献

- [1] 徐磊等，人像检验鉴定探讨[J]，刑事技术，2020（2）；
- [2] 兰玉文等，基于监控视频的人体动态特征应用识别技术研究[J]，警察技术，2013（6）；
- [3] 黎智辉等，基于人脸特征相似度分数似然比的人脸比对方法[J]，刑事技术，2019（1）；
- [4] 杨洪臣等，一种基于骨架算法的人体动态特征曲线提取算法[J]，中国刑事警察学院薛宝，2017（6）。

多波段光源提取血指纹在命案现场中的决定性作用

孙雪萌¹

¹辽阳市公安局文圣分局

摘要：随着公安科技的发展，近些年来，技术侦查、网络侦查以及图像视频侦查在寻找锁定犯罪嫌疑人上的快速反应，使得传统的刑事案件现场勘查以及现场分析越来越被边缘化。但是在新兴的侦查手段无法指认犯罪嫌疑人的时候，传统的刑事案件现场勘查取得的物证可以为案件提供重要的证据。本文利用多波段光源配合提取命案现场血指纹，确定了犯罪嫌疑人，为审讯提供了支持，在后期的诉讼和审判中起到了决定性的作用。

关键词：血指纹；多波段光源；命案

关于美颜化人像智能识别的思考

谢菲¹，杨武杰²

¹中国人民公安大学侦查与刑事科学技术学院

²广东省公安厅刑事侦查局

摘要：近年来，网络飞速发展，网络犯罪日渐增多，通过网络“裸聊”实施诈骗是众多新型犯罪中的一种，2020 年以来，广东省“飓风 51 号”网络“裸聊”诈骗系列案成功告破。此类案件的背后有多层结构，从“加好友”到“视频裸聊”引诱，再到获取被害人不雅视频 敲诈勒索，每一个环节都有专人负责，分工明确。而视频“裸聊”过程是直接暴露罪犯人像的过程，于是也成为了破获案件、寻找犯罪线索的重要突破口。但是视频裸聊中的“美女”往往会通过美颜软件、化妆、灯光以及角度调整等方式进行美化以达到引诱目标人物的目的，而这些美化方式在一定程度上使嫌疑人的脸形产生变化，致使计算机无法准确检测，从而逃脱人像比对系统的识别。于是，对美颜、化妆、姿态纠正的人像处理技术成为提高人像识别正确率的重要一环，也是确定犯罪嫌疑人、破获案件的重要一环。

关键词：美颜；人像识别；网络诈骗

基于 MFCC 特征说话人语音分割及识别系统设计

杨晖¹

¹ 中国刑事警察学院

摘要: 说话人识别作为司法语音检验的重要组成部分,在国家安全保卫部门的一线实战应用有着广泛而深远的意义和发展用途。本文主要针对高斯混合模型(GMM)对说话人识别的方法、原理、流程进行详细分析,对预处理后的说话人语音信号进行基于 MFCC 特征提取和训练说话人模型,将待测话者语音进行模式匹配和判决。自动分割聚类的说话人识别的可视化平台能够对说话人模型进行训练和说话人识别,该说话人识别系统能够实现以下功能:直观显示语音波形,同时能够训练说话人模型,不断丰富说话人语音模型和增加训练样本库,最终能够较为准确地对说话人进行识别。

关键词: 说话人识别; 高斯混合模型; 语音分割聚类; 端点检测

基于深度学习的声纹识别研究综述

邵冬梅¹, 楚宪腾¹

¹中国刑事警察学院

摘要: 声纹识别是生物特征识别领域的一个重要分支, 由于其独特的方便性、经济性和准确性等优势, 已成为人们日常生活与工作中重要的身份认证方式。然而在实际应用场景下, 对说话人识别系统的准确性、鲁棒性、迁移性、实时性等提出了巨大的挑战。近年来, 深度学习在特征表达和模式分类方面表现优异, 为说话人识别技术的进一步发展提供了新方向。本文从说话人识别流程出发, 介绍了目前运用深度学习进行说话人识别的流行方法, 并分析和总结了各算法的优点与网络结构, 最后总结了深度学习在说话人识别中的现状, 并展望了深度学习框架下说话人识别研究的前景, 以期推动说话人识别技术的进一步发展。

关键词: 深度学习; 说话人识别; 神经网络

基于视频的车辆行驶速度测量方法研究

邵冬梅¹, 高宇¹, 何威²

¹中国刑事警察学院公安信息技术与情报学院

²上海市现场物证重点实验室

摘要: 本文选取基于视频的车辆行驶速度测量方法研究为题, 主要针对在无法直接使用软件进行测速的条件限制下, 通过监控视频对目标车辆的速度测量方法进行研究。首先分析光流法以及背景差分法这两种监控检测方法, 其次分析了基于帧间差分法和智能算法的检测原理, 在此基础上对车辆速度的检测方法进行了研究, 主要包含运动目标的定位、追溯以及车辆测速的方法。

关键词: 速度检测; 运动目标定位; 背景差分

人脸识别技术应用探究

陈大明¹，刑帅鑫²

¹ 吉林市公安局刑侦支队

² 中国刑事警察学院

摘要：近年来，人脸识别技术发展十分迅速，其本身具有操作简易、低成本、高效率的优势，在公安工作中更是有着广泛的应用，但在目前还只是停留在浅层次上，并没有得到深入应用。本文主要从公安的实际工作入手，重点深入探究人脸识别技术在公安工作中的应用，从实际出发剖析了当前人脸识别技术在应用上存在的问题、障碍，探讨解决人脸识别应用障碍的相关方案，展望人脸识别技术在公安工作中的应用前景。

关键词：人脸识别技术；人像；公安工作；应用

声像资料真实性鉴定实战与新技术

曾锦华^{1,*}, 邱秀莲², 施少培¹

¹司法鉴定科学研究院, 上海市光复西路 1347 号, 200063

²华东政法大学司法鉴定中心, 上海市长宁区华阳路 112 号, 200042

*Email: zengjh@ssfjd.cn

摘要: 声像资料真实性鉴定是声像资料司法鉴定的重要组成部分, 本文以 CNAS《图像真实性鉴定》能力验证计划(编号 2021SF-CNAS 035)为例, 研究探讨声像资料真实性鉴定领域实践关键技术, 涵盖文件属性和元数据检验技术、电子数据检验技术、单帧(幅)图像画面检验技术、录像内容检验技术、录制/拍摄设备特性检验技术、录像录音检验技术、人工智能模式识别检测技术等, 并在此技术上研究探讨声像资料真实性鉴定行业新技术新方法。人工智能模式识别技术为声像资料真实性鉴定提供了全新的检验技术和检验角度, 可以极大辅助鉴定人对声像资料真实性鉴定问题的专业判断。

关键词: 声像资料; 图像真实性鉴定; 录音真实性鉴定; 能力验证; 实战应用

视频中嫌疑目标追踪方法

刘禹麟¹

¹沈阳市公安局大数据视频侦查支队

摘要：在视频侦查工作中，确定嫌疑目标是开展视频侦查的起点，而目标追踪是视频侦查工作的延续和拓展，可以确定嫌疑目标的方向和范围，在追踪过程中，还能够发现许多可以进行侦查拓展的信息，比如提供技侦和网侦应用、提供生物检材提取地点和提供调查访问对象等，由此，嫌疑目标追踪工作的重要性可见一斑。

关键词：视频侦查；嫌疑目标；嫌疑目标追踪

手机 APP 换头图像检验方法研究

郝贵举¹, 曾雪莹¹, 邵冬梅¹

¹中国刑事警察学院

摘要: 随着科学技术的发展以及手机 App 图像处理软件兴起, 使得人脸图像换头易于操作、效果逼真, 加大了辨别难度。为解决该问题, 本文通过对图像成像过程和图像本身光学物理特征分析以及数字图像篡改痕迹分析两种手段, 对市面上几种常见的换脸软件篡改的人脸图像进行了实验, 得到了如下结果: 利用人脸图像各部位像素同一性、光照一致性、脸部边缘化检验以及错误级别分析, 可以检验出换头的人脸伪造图像; 利用光学设备差的设备同一性认定与人脸图像透视一致性检验无法检验使用照片换脸生成的人脸伪造图像以及直接拍照换脸的人脸伪造图像。

关键词: 手机 APP; 图像检验; 成像过程; 光学物理特征; 数字图像篡改

基于分子影像的病理学实践

张宏^{1, 2, *}

¹浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 杭州市浙大路 38 号, 310027

²浙江大学医学院附属第二医院核医学科, 杭州市解放路 88 号, 310009

*Email: hzhang21@zju.edu.cn

重大疾病精准诊治的重要前提是弄清疾病病理学特征。病理学是研究人体疾病发生原因、发生机制、发展规律的一门学科, 在基础医学和临床医学之间起了巨大的桥梁沟通作用。病理学的发展, 已经极大扩展了我们对疾病的认识, 并对临床患者的诊治管理产生了深远的影响。然而, 当前的病理学实践需要侵入性操作, 所取标本也无法完全反映病灶的异质性, 这些因素制约着病理学的进一步发展。近年来, 随着影像学, 尤其是分子影像学的发展, 许多组织、细胞和亚细胞水平的分子和生物学行为得以活体进行定性和定量研究。越来越多疾病的病理生理改变, 能够通过分子影像进行精准评价。临床上正在形成一套基于分子影像的病理生理可视化体系, 并具备变革当前病理学实践的巨大潜力。

我们提出基于分子影像的病理学实践新理论“透明病理”, 通过特异性“透明化”疾病, 多尺度在体呈现评价病理生理改变, 实现更好地支撑从基础研究到临床转化的精准医学新实践。

关键词: 分子影像; 病理学; 透明病理

I/II 型红光碳点光敏剂用于线粒体靶向光动力治疗

葛介超^{1,*}, 张云秀, 汪鹏飞

¹中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190

*Email: jchge2010@mail.ipc.ac.cn

摘要正文:

碳点在生物成像诱导光动力治疗(PDT)上受到广泛关注。但设计合成 I/II 型活性氧(ROS)可调控且兼具近红外发射的碳点(RCDs)仍是一个挑战。本文制备了三种 RCDs, 表现出等量的超氧阴离子($O_2^{\cdot-}$, I 型 PDT)产生和递增的单线态氧(1O_2 , II 型 PDT)的量子产率。详细的结构、光学表征以及理论计算表明, 由于具有类似的碳核共轭结构导致三种 RCDs 的氧化还原电位相同, 表现出相等的向 O_2 转移电子的能力, 使得产生的 $O_2^{\cdot-}$ 效率一致; 而表面态的不同(C=O 和吡啶 N 含量增加)促进了能量从单重态到三线态的系间窜越效率, 更利于将能量转移给 O_2 形成 1O_2 , 使得 1O_2 量子效率逐渐增高。此外, RCDs 固有的线粒体靶向能力使其能够诱导细胞程序性凋亡, 从而在体外和体内实验均可实现高效的抗肿瘤 PDT 效果。本工作为设计和开发具有可调 ROS 生成的线粒体靶向多功能纳米光敏剂提供了重要参考价值。

关键词: 红光碳点; I/II 型光敏剂; 线粒体靶向; 光动力治疗

乐凯医疗技术现状及在研新产品问题阐述

卢志凯¹, 马超²

乐凯医疗科技有限公司, 河北省保定市乐凯南大街 6 号, 071054

Email:luzk@luckyfilm.com

摘要正文: 乐凯医疗科技有限公司的前身是乐凯黑白感光材料厂和保定薄膜有限公司, 所以技术源头有两个, 一个是黑白感光材料生产制造技术, 一个是聚脂薄膜生产制造技术。发展到现在, 乐凯医疗研发部的核心技术有三点: (1) 基于PVA体系的热敏微胶囊涂层医用干式胶片研发生产技术, (2) 基于明胶体系的卤化银感光x光工业探伤胶片研发生产技术, (3) 聚酯材料拉伸成膜研发生产技术。以及一些以此为基础衍生的新技术。乐凯医疗在研发生产过程中, 积累了很多经验, 也不断遇到新的挑战, 本文归纳整理了一些具体的技术问题, 与与会专家进行探讨, 在精细化工成膜和涂层技术方面进行探讨, 也在技术应用市场方面进行沟通。

关键词: 乐凯医疗; 黑白感光材料; 医用干式胶片; 工业探伤

免疫荧光染色项目介绍

王肖鹏

乐凯医疗科技有限公司，河北省保定市乐凯南大街 6 号，071053

Email:wangxp@luckyfilm.com

摘要正文：本文主要介绍了一种通过显微图像进行病理诊断的染色试剂及数码荧光显微扫描仪设备。主要原理是使用荧光标记技术，把荧光基团的共价键连接到蛋白、核酸等能够识别分子物质上。通过荧光光源用一定波长的光激发显微镜下标本内特异性结合的荧光物质，使之发射荧光，通过荧光显微镜观察目标病原体并采集荧光图像。与传统光学显微镜检技术对比的优点就是能精确的标记病原微生物或癌细胞，使之染上彩色荧光。标记后的病原微生物或癌细胞很容易与背景或其他非致病微生物或正常细胞鉴别辨认，提高诊断的特异性与准确性。该方法可用于皮肤科真菌病诊断和妇科分泌物常规诊断，具有荧光染色方法简单，检测周期短，灵敏度高，漏诊率低，检测成本综合性价比高等优点。

关键词：荧光标记；染色试剂；荧光显微镜；病理诊断

Abstract: The article mainly introduces a staining reagent and digital fluorescence microscopy scanner equipment for pathological diagnosis by microscopic image. The main principle is to use fluorescent labeling technology to attach the covalent bonds of fluorophores to proteins, nucleic acids, etc. to recognize molecular substances. The fluorescence light source is used to excite the fluorescent substance specifically bound in the specimen under the microscope with a certain wavelength of light, make it emit fluorescence, observe the target pathogen through the fluorescence microscope and acquire fluorescence images. The advantage of traditional light microscopy techniques is that it can accurately label pathogenic microorganisms or cancer cells and stain them with color fluorescence. The labeled pathogenic microorganism or cancer cell is easily identified from background or other non-pathogenic microorganisms or normal cells, improving the specificity and accuracy of diagnosis. The modified method can be used for the diagnosis of dermatological mycosis and routine diagnosis of gynecological secretions, and has the advantages of simple fluorescent staining method, short detection cycle, high sensitivity, low missed diagnosis rate, and high cost performance of detection cost.

Keywords: fluorescent labeling; staining reagents; fluorescence microscopy; Pathological diagnosis

医学影像技术若干进展及问题

周树云^{1*}, 张宏^{2**}

1.中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

2.浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 浙江杭州, 310011

* Email: zhou_shuyun@mail.ipc.ac.cn

** Email: hzhang21@zju.edu.cn

摘要: 本文根据中国感光学会向中国科协推荐的 2021 年重大工程技术建议书“如何系统提升医学影像诊断技术水平”改编而成。文中概要描述了医学放射影像技术相关的射线成像材料、成像器件的现状制约医学影像发展的主要瓶颈问题。此外, 也介绍了人工智能在提高影像判读成功率和效率方面的应用潜力, 给出了系统提升医学影像诊断技术水平的若干建议。

关键词: 感光化学; 医学影像; 分子影像学; 人工智能

医学影像诊断在重大疾病精准诊治中发挥重要作用。但目前医学影像在影像获取、处理和运用等方面都存在不足。其中, CT、MRI、PET 等放射医学影像装备的成像器件性能有待提高、感光成像器件等关键核心技术被国际公司垄断、影像的判读主要依靠医生经验导致判断标准不一致等, 是制约医学影像发展的主要瓶颈。如何通过提升医学影像装备的成像分辨率、提高关键核心部件的自主可控水平、利用人工智能、深度学习等提升影像判读水平, 从而系统提升医学影像诊断技术, 提高疾病诊断准确率, 成为感光与影像领域的关键工程技术问题。

医学影像学是利用探测源, 如可见光、X 射线、磁场、超声波等, 获取人体组织结构的影像, 让医生可以直观看到病灶部位的情况, 从而对疾病进行诊断。随着科技的不断发展, 医学影像学在疾病诊疗中发挥着越来越重要的地位, 如肿瘤的分类分级、冠心病、脑卒中等心脑血管疾病的准确定位和介入治疗、以及消化系统、神经系统、骨科、牙科、医学整容等, 可以说, 医学影像技术覆盖了临床医学的各个学科。其中, 常用的医学影像技术包括计算机 X 射线成像 (Computer Radiography, CR, Digital Radiography, DR)、计算机断层成像(Computer Tomography, CT)、磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging, MRI)、正电子发射计算机断层扫描 (Positron Emission Tomography, PET)等。

CR/DR 是最常见的射线成像技术, 它利用不同组织器官对 X 射线的吸收和素衰减的差异实现成像, 该技术成本较低, 应用最为广泛。但是 CR/DR 只能获得目标的结构信息, 难以获得深层次的病理信息。此外, 在 CR 系统中, IP 板 (Imaging Plate) 起了传感、存储和发光的作用, 是整个 CR 系统的关键部件, 长期以来被柯达和富士等公司垄断。CT 技术是利用 X 射线对病患部位进行断层扫描成像, 获得目标部位任意方位的解剖图像, 目前临床应用的 CT 的空间分辨率可以达到 0.5~1.0mm, 但是由于感光成像探测器的灵敏度低等问题, CT 成像过程中需要的辐射剂量高, 约 1 毫希弗, 根据联合国原子辐射效应委员会的统计, 每人每年接受的自然辐射剂量限值平均为 2.4 毫希弗。MRI 技术是利用人体各组织中含水比例的不同导致的氢元素在磁场下呈现强度差异的氢元素信号, 获得不同组织器官及病灶部位的影像信息。为了提升影像的对比度, 磁共振成像时常常需要使用造影剂, 含锰等重金属的造影剂大多有生理毒性。

随着影像技术的发展, 医学影像由传统的组织结构成像向功能成像方向发展, 分子影像应运而生。分子影像学(Molecular Imaging)是应用影像学的方法对活体状态下的生物过程进行细胞和分子水平的定性和定量研究。PET 技术是分子影像设备的典型代表, 该技术是向生物体内注

入正电子放射性同位素标记物，标记物产生的正电子与人体组织的负电子湮灭产生时间上具有同时性但方向上几乎相反的一对 γ 光子，通过探测 γ 光子并图像重建，获取组织器官的三维影像。但是受到 γ 光子探测器技术的限制，PET 只能达到几毫米的成像精度。

总体而言，上述医学影像设备大部分被 GE、西门子、飞利浦国际跨国公司垄断，国内联影、东软、迈瑞等企业也开发出国产化设备，但与国外高端医学影像设备相比不占优势。在 X 射线、 γ 射线探测器、闪烁体以及输出胶片、影像的数字化处理等方面等，我国与国外相比尚存在一定差距。

在 CR 系统的关键部件 IP 板方面，市场上柯达、富士等主流产品的成像分辨率为 3.4 LP/mm，菲森等齿科用 IP 板的成像分辨率可达 16.7 LP/mm，中科院理化所研发的 IP 板分辨率也达到了与国外牙医片相当的水平。但是，IP 板与 X 射线胶片的成像分辨率还有 1~2 个数量级的差别。近年来，纳米荧光粉和超薄屏技术的出现，使人们看到进一步提升 CR 成像系统分辨率的曙光，但目前相关技术还处于实验室阶段，高分辨率 IP 板尚存在诸多工程难点和挑战。

CT 系统中的 X 射线探测器主要由闪烁体和光电转换器件等组成，其中闪烁体由最早的 NaI (Ti)、CsI(Ti) 等发展到 Eu 掺杂的 Y_2O_3/Gd_2O_3 固熔体透明陶瓷，余晖时间缩短至 0.1ms 左右，有利于提高 CT 系统的扫描速度，但是灵敏度并没有明显提高，做一次 CT 的辐射剂量依然在 1 毫希弗左右。如何研发新型高效的 X 射线成像材料和探测器件，降低辐射剂量，是 CT 系统面临的挑战。

自 PET 设备问世以来，其核心部件 γ 射线探测器从最初的 NaI (Ti)、BGO 闪烁体，发展到目前主流的 LSO 和 LYSO 闪烁体，发光产额提高到了 3.2×10^4 光子/MeV，符合时间窗口精确到了 4ns 左右，提高了时间分辨率，但空间分辨率还在几毫米量级。中国电子科技集团公司第 26 研究所等国内单位开展了 LYSO 闪烁体的研究，在大尺寸晶体等方面取得进展。浙江大学等建立了分子影像重点实验室系统开展了 PET 相关临床应用研究。近年来，钙钛矿闪烁体由于具有高射线吸收系数、高载流子迁移率、可低温溶液法生长等特性，有可能使 γ 光子的探测效率提高 10 倍以上，并具有成本低、易于大尺寸成像等优点，是极具潜力的射线探测材料。国内西北工业大学、中科院理化所等单位开展了钙钛矿材料和器件的研究。但是钙钛矿闪烁体材料易于潮解，如何突破器件制备关键工艺，是该材料实用化和工程化面临的巨大挑战。

此外，如何对获得的医学影像进行深度剖析、挖掘深层次信息，最大限度地获取病灶信息，是医学影像处理和运用的一大挑战。近年来，随着人工智能和深度学习技术与医学影像的结合，影像组学成为该领域的热点。影像组学是基于多模态医学影像处理分析的技术，从目前 CT、MRI 和 PET/CT 等现有医疗设备中获取的影像中自动提取海量数据进行分析，挖掘更多信息，提高疾病诊断准确率。目前国外已报道了人工智能在医疗影像中用于肺部结节分类、脑微出血检测、乳腺病变、糖尿病视网膜病变等影像识别的研究，基于深度学习技术的医疗影像技术在应用中已经能够逐渐接近经验丰富的放射科医师的诊断水平。人工智能和深度学习技术在医学影像中的应用有望使未来医学影像的模式发生颠覆性变化，诊疗水平产生飞跃。但是该方向需要影像技术与计算机技术的交叉融合，国内研究起步较晚，亟待数字影像和计算机相关科技工作者的重视和投入。

综上所述，要想系统提升医学影像的诊断技术水平，需要在医学影像设备相关的感光成像材料、核心器件等方面开展关键技术研究，并与临床医学、核探测技术及人工智能等计算机技术交叉融合，开展协同攻关，方能使我国的医学影像装备及诊断技术得到质的提升。

Progress and Problems in Medical Imaging Technique

Shuyun Zhou^{1*}, Hong Zhang^{2*}

¹Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 100190

²College of Biomedical Engineering & Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou, 310011

This paper is adapted from the 2021 major engineering technical proposal titled "how to systematically improve the technical level of medical image diagnosis", which was recommended by China Photographic Society to China Association for Science and Technology. This paper briefly describes the current situation of radiographic materials and imaging devices related to medical radiographic technology, as well as the main bottlenecks restricting the development of medical imaging. In addition, the potential application of artificial intelligence in improving the accuracy and efficiency of image interpretation is also mentioned. Some suggestions for systematically improving the technical level of medical image diagnosis are proposed.

Key Words: Photographic Chemistry; Clinic Imaging; Molecular Imaging; Artificial Intelligence

淋巴瘤靶向的 ImmunoPET 显像研究

康磊*

北京大学第一医院核医学科, 北京, 100034

*Email: kanglei@bjmu.edu.cn

摘要:

目的: 非霍奇金淋巴瘤是全球第十大常见癌症, 其中 CD20 过表达的 B 细胞淋巴瘤最为常见。Obinutuzumab (Gazyva) 是 FDA 批准的完全人源化单克隆抗体, 靶向成熟 B 细胞上的 CD20。我们前期研究中, 使用 ^{89}Zr -Df-obinutuzumab 能够特异性的在活体水平显示 CD20 表达情况。然而, 完整抗体具有较长血液循环会增加辐射和图像背景。相比之下 F(ab')_2 片段不但保留较高的靶向性, 而且从血液和其他正常组织中消除快, 从而提供更高的肿瘤靶本比。本研究制备 obinutuzumab F(ab')_2 片段并放射性标记用于淋巴瘤的 CD20 免疫 PET 成像。

方法: 使用 IdeS 酶制备 Obinutuzumab F(ab')_2 片段, 并用 Promega 公司提供的蛋白 A 珠进一步纯化。同时制备对照组非特异性 IgG F(ab')_2 片段。在使用 HPLC 和凝胶电泳评估 obinutuzumab- F(ab')_2 后, 将其与 p-SCN-Bn-NOTA (NOTA) 偶联, 标记 ^{64}Cu 。用荧光素染料标记 F(ab')_2 片段用于流式细胞术和体外共聚焦测定。皮下种植 CD20 阳性 Ramos 淋巴瘤模型。注射 ^{64}Cu -NOTA-obinutuzumab- F(ab')_2 或 ^{64}Cu -NOTA-IgG F(ab')_2 后进行 PET 成像和生物分布研究。最后, 进行组织学分析以验证 CD20 表达。

结果: Obinutuzumab 经 IdeS 系统制备高纯度的 Obinutuzumab- F(ab')_2 , 经 SDS-PAGE 和 HPLC 分析证实。 ^{64}Cu -NOTA-obinutuzumab- F(ab')_2 标记产率超过 90%。PET 成像显示 Ramos 模型中, 注射 ^{64}Cu -NOTA-obinutuzumab- F(ab')_2 后 10min、4、16、24 和 48 小时, 肿瘤摄取分别为 4.3 ± 1.8 、 7.5 ± 1.8 、 7.1 ± 1.1 、 6.8 ± 1.0 和 5.45 ± 0.5 %ID/g ($n = 4$)。注射后 48 小时肿瘤靶本比最高, 其中肿瘤与血液的比率为 5.6 ± 1.5 , 肿瘤与肌肉的比率为 22.8 ± 8.4 。相比之下, ^{64}Cu -NOTA-IgG- F(ab')_2 在 Ramos 模型中未见肿瘤显示, 其最高的肿瘤摄取仅 1.9 ± 0.3 %ID/g ($n = 4$)。生物分布和肿瘤组织的免疫荧光染色进一步证实以上结果。

结论: 本研究显示 ^{64}Cu -NOTA-obinutuzumab- F(ab')_2 在 CD20 阳性淋巴瘤中具有快速和持久的肿瘤摄取, 为在未来的临床应用提供新型免疫 PET 成像剂。

关键词: obinutuzumab; F(ab')_2 ; PET; CD20; 淋巴瘤; ^{64}Cu

基金项目: 本课题受国家自然科学基金面上项目 (81871385)、北京市科技新星人才计划 (编号 Z171100001117024) 和北京市科技新星计划交叉学科合作课题 (编号 Z181100006218126) 资助。

功能纳米荧光复合球的合成与应用研究

任湘菱¹, 刘鑫^{1,2}, 黄忠兵², 孟宪伟^{1,*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

²四川大学, 四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, 610065

*Email: mengxw@mail.ipc.ac.cn

无机纳米荧光材料具有激发光谱宽且连续分布、发射光谱窄而对称、发光颜色可调、光化学稳定性高、荧光寿命长等优越的荧光特性, 因而受到研究人员的广泛关注, 有望应用于太阳能电池、显示技术、生物检测和医药领域。但无机纳米荧光材料在实际应用中也遇到了一些问题。其中一个突出的问题是, 无机纳米荧光材料的尺寸都很小(通常小于 10 nm), 这就为材料的后处理和应用带来了困难。特别是当无机纳米荧光材料偶联了基因、蛋白等生物小分子后, 很难从偶联体系中分离。目前常用的透析等方法, 虽然能较为有效的分离, 但处理过程中无机纳米荧光材料和生物小分子的损失较大(有时能达到 50% 的损失)。鉴于生物材料通常价格昂贵, 这种后处理方法就极大地增加了成本。离心处理是一种更为有效的分离方法, 但要分离小尺寸的无机纳米荧光材料需要高速离心(约 2 万转以上), 这样不仅能耗大、成本高, 更大的问题是高速离心有可能破坏量子点与生物小分子的偶联, 并影响生物小分子的生物活性。因此合成功能纳米荧光复合球, 将无机纳米荧光材料负载或包覆在较大尺寸的颗粒上, 使其易于离心处理, 是解决问题的有效方法之一^[1]。

本文采用纳米负载工艺, 将无机纳米荧光材料 CdTe 量子点负载在中空二氧化锆颗粒(ZrO₂)^[2]和锆基金属-有机框架材料(Zr-MOFs)^[3]表面, 合成新型量子点荧光微球。通过控制反应时间获得了不同发射波长的荧光微球, 发射峰从 520-600 nm 可调, 在紫外灯照射下分别显示出绿色、黄色和红色。中空 ZrO₂ 和 Zr-MOFs 提供了适宜的载体, 有利于量子点的分散。由于在载体上负载, 荧光微球可以方便的通过离心进行后处理或修饰, 从而弥补了量子点不易后处理、抗体修饰困难和步骤繁琐等不足。

免疫层析技术(Immunochromatographic Assay, ICA)是结合免疫技术和色谱层析技术的一种分析方法, 具有特异性强、操作简单、快速等优点, 已经广泛应用于临床诊断、环境监测、食品安全等领域^[4]。传统的 ICA 以胶体金为标记物, 通过条带显色对目标物定性检测或半定量分析。这种方法虽然简单快速, 但总体灵敏度较差, 难以实现准确定量^[5], 因此提高免疫层析试纸(ICS)的灵敏度对于 ICA 发展具有重大的意义。近些年, 荧光 ICA 得到了快速发展, 这种技术既保留了传统胶体金试纸条现场快速检测的优点, 又兼具荧光检测技术高灵敏度的特点, 为提高 ICS 的检测性能提供了一种新思路。提高标记材料的信号强度对增强灵敏度有着重要的影响, 与单独的荧光物质相比, 荧光微球将大量的荧光物质嵌入到每一个粒子中, 极大地增强了信号强度, 这可以显著的提高 ICS 的灵敏度。更重要的是, 微球载体还能保护易受影响的荧光材料不受周围环境(氧含量、pH 值、离子浓度等)的影响, 从而提高其寿命, 并具有长期稳定性。

通过将合成的 ZrO₂@CdTe 荧光微球表面偶联 CRP 标记抗体, 构建检测 CRP 的 ICS, 研究了 ICS 对 CRP 的检测灵敏度(ZrO₂@CdTe 合成路线和 ICS 组装示意图见 Fig.1)。当样品中不存在 CRP 抗原时仅观察到参比线上有明亮的黄色荧光, 而在 CRP 抗原存在的情况下, 检测线和参比线上均可以观察到明亮的黄色荧光。此外, 随着 CRP 浓度的降低, 检测线上的黄色荧光逐渐变弱。当 CRP 浓度低于 1 μg/L 时, 黄色荧光几乎完全不可见。因此, 免疫层析试纸中 CRP 视觉检测限(vLOD)为 1 μg/L, 比 ELISA 和胶体金 ICS 的灵敏度低 1000 倍(约为 1 mg/L)^[6]。基于 CdTe 量子点的多色发光, 构建多重 ICS, 在 CRP 和 cTnT 检测过程中不存在交叉反应性, 表明其可以同时用于检测这两种心肌生物标志物。多重 ICS 对 CRP 和 cTnT 的 vLOD 分别为 10 μg/L 和 0.1 mg/L, 并且显示了优异的特异性。合成的 Zr-MOF@CdTe 荧光微球可以与 h-FABP 抗体偶联, 特异性地检测 hFABP。由于 Zr-MOFs 的高比表面积和孔隙率, 使得 CdTe 量子点负载量更大。组装的 ICS 检测快速, 最佳的检测时间从 20 min(基于 ZrO₂@CdTe 荧光微球)缩短为 8 min。单线 ICS 对于 h-FABP 的 vLOD 为 1 μg/L。并建立了同时检测 h-FABP 和 cTnT 的多重

ICS。以上结果表明 $\text{ZrO}_2@\text{CdTe}$ 和 $\text{Zr-MOF}@\text{CdTe}$ 荧光微球是具有优异性能的荧光 ICS 探针，可以同时、快速、便捷的检测多种目标物。

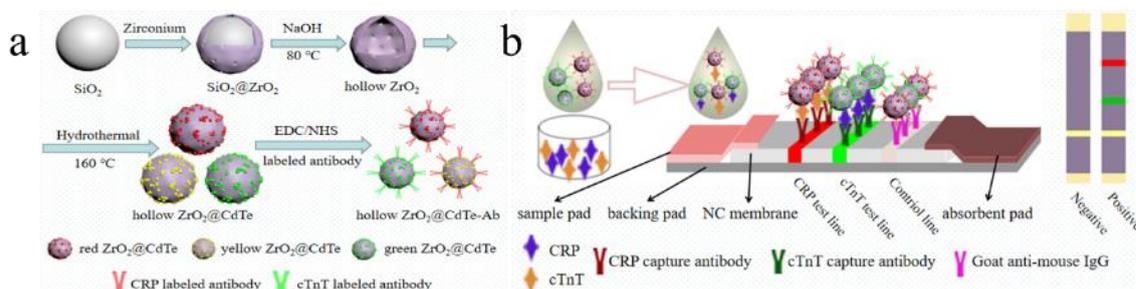


Fig. 1 (a) Experimental process for the preparation of $\text{ZrO}_2@\text{CdTe}$ -Ab conjugates. (b) Schematic representation of the LFA for CRP and cTnT detection

关键词: 功能纳米荧光复合球; 碲化镉量子点; 中空二氧化锆; 金属-有机框架材料; 免疫层析试纸条

参考文献

- [1] J. J. Ge, X. L. Ren, X. Z. Qiu, H. T. Shi, X. W. Meng, and F. Q. Tang, Fast synthesis of fluorescent $\text{SiO}_2@\text{CdTe}$ nanoparticles with reusability in detection of H_2O_2 , *J. Mater. Chem. B* 2015, 3: 6385-6390.
- [2] X. Liu, X. L. Ren, L. F. Chen, J. Zou, T. Li, L. F. Tan, C. H. Fu, Q. Wu, C. H. Li, J. Y. Wang, Z. B. Huang, and X. W. Meng, Fluorescent hollow $\text{ZrO}_2@\text{CdTe}$ nanoparticles-based lateral flow assay for simultaneous detection of C-reactive protein and Troponin T, *Microchimica Acta* 2021, 188: 209.
- [3] J. Zou, X. Liu, X. L. Ren, L. F. Tan, C. H. Fu, Q. Wu, Z. B. Huang, and X. W. Meng, Rapid and simultaneous detection of heart-type fatty acid binding protein and cardiac troponin using a lateral flow assay based on metal organic framework@CdTe nanoparticles, *Nanoscale* 2021, 13: 7844-7850.
- [4] A. S. Novikova, T. S. Ponomaryova, and I. Y. Goryacheva, Fluorescent AgInS/ZnS quantum dots microplate and lateral flow immunoassays for folic acid determination in juice samples, *Microchim Acta* 2020, 187: 427.
- [5] F. D. Nardo, S. Cavallera, C. Baggiani, C. Giovannoli, and L. Anfossi, Direct vs mediated coupling of antibodies to gold nanoparticles: the case of salivary cortisol detection by lateral flow immunoassay. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11: 32758-32768.
- [6] D. Orla, W. Kieran, K. Kevin, and D. Sean, Quantitative detection of C-reactive protein using phosphocholine-labelled enzyme or microspheres, *Anal Biochem.* 2003, 312: 175-181.

心肌淀粉样变性1例

于聪聪¹, 豆晓锋², 张宏^{1,*}

^{1,2}浙江大学医学院附属第二医院, 杭州市解放路 88 号, 310009

*Email: hzhang21@zju.edu.cn

病例资料 患者男, 50岁, 因反复胸闷气急1年余就诊。自诉1年前出现快走数分钟或干重体力活时胸闷气促, 休息后能缓解, 偶伴双下肢及颜面水肿, 症状反复出现。查体: 神志清, 精神可, 两肺呼吸音清, 未闻及干湿性啰音。心率70次/分, 心律齐, 心脏瓣膜听诊区未及杂音。双下肢无水肿。实验室检查: 血常规: 白细胞计数 $3.2 \times 10^9/L \downarrow$, 尿常规: 尿蛋白 $2+g/L \uparrow$, 免疫球蛋白+补体(血清): 血 λ 轻链 $3.57g/L \uparrow$ 、轻链 κ/λ 比值 $0.49 \downarrow$, BNP $681.9pg/mL \uparrow$, 红细胞沉降率 $26.00mm/h \uparrow$, 心肌酶谱、电解质全套、凝血谱全套、24h尿轻链、细胞免疫功能全套未见明显异常, 骨髓活检未见淀粉样物质沉积。心超: 心室心肌肥厚伴回声改变, 双房增大, 左室舒张功能减低, 左室收缩功能正常低值, 心肌淀粉样变性待排, 请结合临床, 轻度肺动脉高压, 下腔静脉增宽, 体循环回流障碍。心脏磁共振增强: 心肌弥漫性增厚伴异常强化, 提示浸润性心肌病, 心肌淀粉样变性待排。99mTc-PYP心肌显像示: 视觉评分1级, 心肌淀粉样变性不能排除; 全身葡萄糖代谢显像: 心肌、主动脉弓管壁糖代谢弥漫性增高, 结合临床考虑为淀粉样变。多发性骨髓瘤组套、免疫固定电泳提示LAM型M蛋白, 心肌活检、免疫组化、免疫电镜和质谱分析后确诊为AL型心肌淀粉样变(LAM型)。

讨论 心肌淀粉样变性(CA)是继发性限制性心肌病最常见的类型, 指异常折叠蛋白分子构成的不可溶性纤维沉积物在心肌聚集而导致的以心力衰竭、心律失常和心肌缺血为主要表现的临床综合征^[1]。淀粉样沉积物的刚果红反应、苹果绿双折射反应组织学染色是心肌淀粉样变性诊断的金标准, 绝大多数病例可能被误诊为肥厚型心肌病^[2]。心肌淀粉样变性有许多类型, 临床上最常见的淀粉样变性为AL型, 此外还包括淀粉样蛋白A型(AA型)、转甲状腺素蛋白型(ATTR型)、 β_2 微球蛋白型(A β_2 M型), 其中AA型与炎症反应有关, ATTR型与老年性系统性淀粉样变和家族性淀粉样变有关, A β_2 M型常见于血液透析患者^[3-4]。所有类型的心脏淀粉样变都有共同的病理基础, 即细胞外淀粉样蛋白沉积。心肌淀粉样变最初表现为心脏的舒张功能异常, 随后发展为限制性心肌病。该病例以反复活动后胸闷、气短为主要临床表现, 多次住院治疗效果欠佳, 属顽固性心力衰竭。患者既往体健, 可排除高血压性心脏病、瓣膜性心脏病等引起的心力衰竭。心超、MRI提示心肌淀粉样变, 完善血液学检查和99mTc-PYP, 均为阳性需要组织学检查确认, 单独血液学阳性, 考虑AL-CA, 需要组织学确认, 单独99mTc-PYP阳性, 考虑心脏ATTR-CA, 两者均阴性, 为非AL/ATTR-CA。该病例给我们的启示是, 临床中当我们遇到心超提示心肌异常肥厚且伴有大量蛋白尿的患者时, 应怀疑多发性骨髓瘤导致心肌淀粉样变的可能, 进一步行骨髓穿刺或活检、心脏MRI、心脏活检以明确诊断, 争取早发现、早诊断、早干预, 改善患者预后。

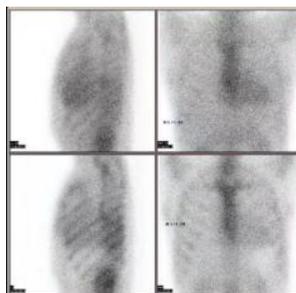


Fig. 1 99mTc-PYP myocardial imaging: The anterior and left imaging showed that there was more radioactivity in the heart, and its concentration was lower than that of the ribs. The visual score was level 1, and the H/L ratios for 1 and 3 hours were respectively 1.42, 1.20.

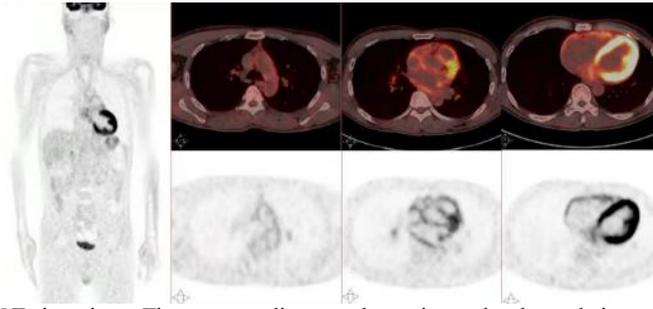


Fig. 2 18F-FDG PET/CT imaging: The myocardium and aortic arch showed increased radioactivity uptake, $SUV_{max}=5.29$.

关键词: 心肌淀粉样变性; PET/CT; ^{99m}Tc -PYP

参考文献

- [1] Falk RH, Alexander KM, Liao R, Dorbala S. AL (Light-Chain) Cardiac Amyloidosis: A Review of Diagnosis and Therapy. *J Am Coll Cardiol*, 2016; 68(12):1323-1341.
- [2] Lee SP, Lee ES, Choi H, Im HJ, Koh Y, Lee MH. ^{11}C -Pittsburgh B PET imaging in cardiac amyloidosis. *JACC Cardiovasc Imaging*. 2015;8(1):50-9.
- [3] Zhang LX, Martineau P, Finnerty V, Giraldeau G, Parent MC, Harel F, et al. Comparison of ^{18}F -sodium fluoride positron emission tomography imaging and ^{99m}Tc -pyrophosphate in cardiac amyloidosis. *J Nucl Cardiol*. 2020.
- [4] Takasone K, Katoh N, Takahashi Y, Abe R, Ezawa N, Yoshinaga T. Non-invasive detection and differentiation of cardiac amyloidosis using (^{99m}Tc)-pyrophosphate scintigraphy and (^{11}C)-Pittsburgh compound B PET imaging. *Amyloid*. 2020;27(4):266-74.

Young Fecal Microbiota Transplants Improve Cognition of Natural Aged Mice via Affecting Neuroinflammation, Microglia Activation and Glucose Metabolism

Rui Zhou¹, Shufang Qian¹, Xiaoyun Luo¹, Shuilin Zhao¹, Zhoujiao Xu¹, Mei Tian¹, Hong Zhang¹*

¹Department of Nuclear Medicine and Medical PET Center, The Second Hospital of Zhejiang University School of Medicine, Hangzhou 310009, China

*Email: hzhang21@zju.edu.cn

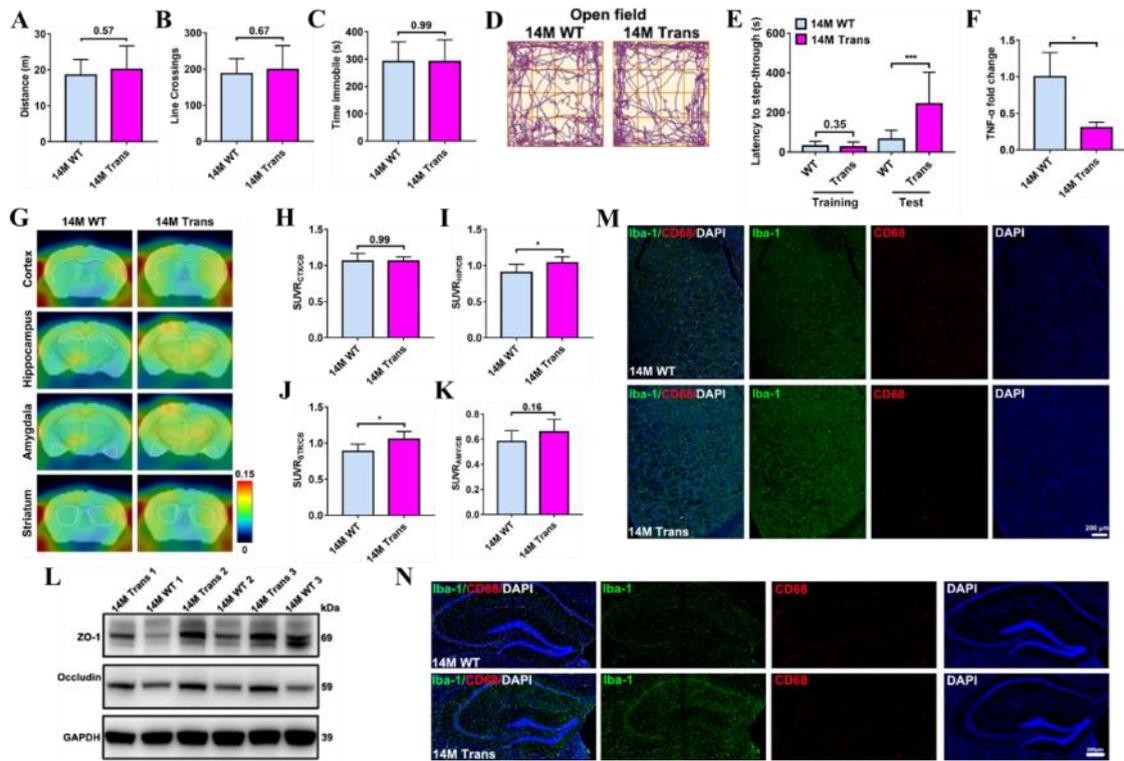
Background: The gut-brain axis has been recognized to play a critical role in health and disease. Gut microbiota dysbiosis during aging affects multiple systems including digestive system, circulated system and central nervous system. Fecal microbiota transplants have been applied to treat intestinal disease. However, whether fecal transplants from young donors could improve cognition decline induced by aging is still unclear. In this study, we investigated the effect of young fecal microbiota transplants in cognition of natural aged mice.

Methods: Young fecal microbiota was collected from young donors (3 months, n = 10). Aged mice (14 months, n = 40) were randomly assigned into two groups, 14M control (14M WT, n = 20) and 14M Trans (n = 20). All the group received antibiotic treatment for two weeks, followed by young fecal microbiota transplantation twice a week for two weeks in 14M Trans group. After this two-week period, 14M Trans group received microbiota transplantation once a week for five months. Open field assay and passive avoidance assay were used to evaluate the motor function and memory of aged mice, respectively. ¹⁸F-fluorodeoxyglucose (¹⁸F-FDG) scanning was performed to estimate the glucose metabolism of brain. Western blot, reverse transcription-polymerase chain reaction (RT-qPCR), and immunofluorescence were performed to depict the changes of neuroinflammation and microglia activation in the brain.

Results: Open field assay showed that aged mice received young fecal microbiota transplants had no difference in motor function compared with 14M WT group (A-D). However, 14M Trans group performed better in passive avoidance assay, which indicated that the cognition of 14M Trans group was improved (E). ¹⁸F-FDG scanning showed that the glucose uptake in hippocampus ($p < 0.05$) and striatum ($p < 0.05$) not cortex and amygdala were significantly increased in 14M Trans group (G-K). Western blotting results indicated that tight junction proteins (ZO-1 and occludin) expression in blood-brain barrier (BBB) were markedly increased in 14M Trans group (L). Besides, TNF- α , a common inflammatory factor, expressed less in the brain of 14M Trans group, which indicated that the inflammation level was decreased in the brain of 14M Trans group (F). Activated microglia plays a key role in neuroinflammation development. Immunofluorescence staining revealed that the ratio of activated microglia was significantly decreased in hippocampus (N, $p < 0.05$) and striatum (M, $p < 0.01$).

Conclusion: Our results showed that young fecal microbiota transplants could attenuate the cognition decline in natural aged mice. Glucose metabolism was improved in natural aged mice, especially in hippocampus and striatum. TNF- α and activated microglia were decreased after young fecal microbiota transplantation. These results suggested that young fecal microbiota transplantation might improve cognition of natural aged mice via affecting neuroinflammation, microglia activation and glucose metabolism.

Keywords Young fecal microbiota, Cognitive aging, Microglia, FDG PET



(A-C) The distance (A), line crossings (B) and time immobile (C) in natural aged mice after 5 months treatment of young fecal microbiota transplants (14M WT, n = 9; 14M Trans, n = 7); (D) Represented image of mice trajectory in open field; (E) Mouse in 14M Trans (n = 8) had a longer latency to step into the dark compartment compared with mouse in 14M WT (n = 9); (F) TNF- α expression level in 14M Trans (n = 3) was significantly lower than 14M WT (n = 3); (G) Represented image of ^{18}F -FDG scanning; (H-K) Statistic analysis of cortex (H), hippocampus (I), striatum (J) and amygdala (K) in 14M Trans (n = 6) and 14M WT (n = 7); (L) Western blot results showed the expression level of ZO-1 and occludin in 14M Trans (n = 3) and 14M WT (n = 3); (M and N) Represented immunofluorescence images of activated microglia (Iba1⁺/CD68⁺) in 14M Trans and 14M WT.

心肌灌注激光散斑血流成像

—— High Dynamic Range Blood Flow Rate Measurement in Large-diameter Vessel

Yuan Yuan¹, Yong Bi^{1*}, Xiaocao Gao^{1,2}, Minyuan Sun¹, Weinan Gao¹

¹ Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Email: biyong@mail.ipc.ac.cn

In pace with the development of economy, the coronary heart disease is gradually increasing. Coronary artery bypass grafting (CABG) is the main method for the treatment of severe coronary heart disease. However, accurate position of thrombus before CABG and accurate quantification of revascularization after CABG is a knotty problem.

Laser speckle blood flow imaging (LSBFI) as a minimally invasive full field imaging technique has attract extensive attention in the measurement of flow. We propose a newly compound technique to measure high dynamic range blood flow rate in the large-diameter vessel, which combines the dynamic scattering light (DLS) and the laser speckle contrast imaging (LSCI) method, possessing the advantages of the high temporal resolution of DLS and the robust property of LSCI. By controlling second-order spatial correlations of laser speckle through two imaging systems, the speckle temporal intensity autocorrelation function $g^2(t)$ and the decorrelation time τ_c are directly measured using high-speed camera. It found out the enhanced spatial second-order correlation helps to measure the blood flow with higher dynamic range and that the measured parameter β and the blood flow dynamics n were accurately determined. For further improving the dynamic range, the modified LSCI method was adopted and the decorrelation time as a function of blood flow rate was constructed. It reveals feasibility in measuring the high flow rate in large-diameter vessels and provides significant guidance for the future biomedical study of the myocardial perfusion in CABG, ghost imaging and ghost cytometry.

Keywords: Laser speckle; Dynamic scattering type; Large-diameter vessels; High dynamic range

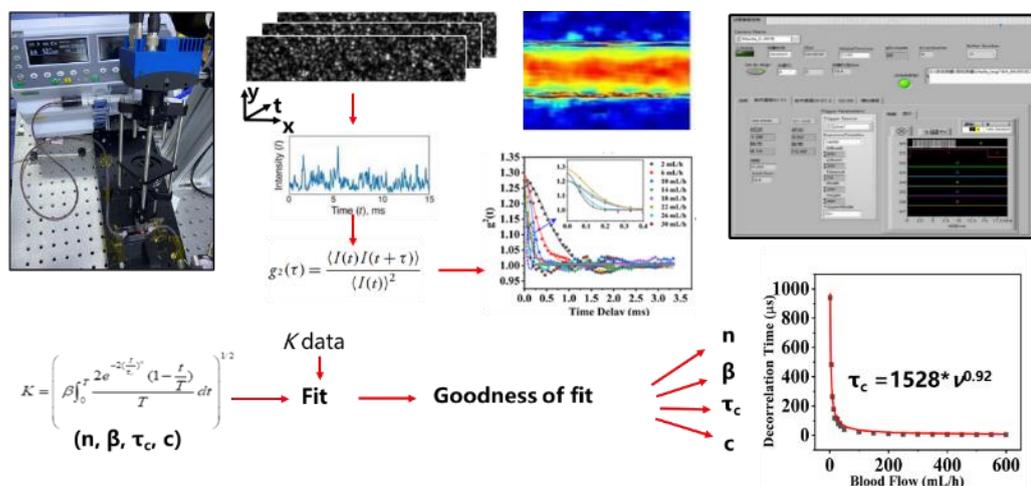


Fig. 1 Phantom experiment

经典型 sweet 综合征的 ^{18}F -FDG PET/CT 表现一例

陈钊, 邱永康, 杨琦, 康磊*

北京大学第一医院核医学科, 北京, 100034

*Email: kanglei@bjmu.edu.cn

摘要:

病例资料 患者女, 41 岁, 间断皮肤红色硬结 11 年, 因近 1 周可疑消化道出血伴间断腹痛入院。患者起病以来, 四肢红色水肿性硬结新旧交替出现, 可自行缓解, 伴多关节肿痛及间断口腔溃疡, 体重未见明显改变。近 1 月患者大便次数增多伴不成形, 间断餐后腹痛, 夜间体温最高 39°C , 实验室检查: 白细胞计数 $5.10 \times 10^9/\text{L}$; 便潜血阳性; 抗核抗体阳性; 肿标未见异常。 ^{18}F -FDG PET-CT: 四肢多处皮肤稍增厚伴皮下脂肪层密度增高, FDG 摄取增高, SUVmax 2.1; 双侧锁骨上区、腋窝及腹股沟多发小淋巴结, FDG 摄取轻度增高, SUVmax 2.4; 结直肠弥漫 FDG 摄取增高, SUVmax 13.9, 肠壁未见明显增厚。视野内骨骼 FDG 摄取弥漫增高, SUVmax 5.0, 骨质未见破坏。脾脏饱满, FDG 摄取轻度增高, SUVmax 2.7 (同层面肝脏 SUVmax 2.6)。结合病史, 考虑经典型 sweet 综合征伴肠道炎性改变、炎性淋巴结, 伴贫血及发热继发改变可能大。患者皮肤活检病理示中性粒细胞浸润。肠镜示结直肠溃疡, 病理提示炎性; 抗酸阴性。骨穿未见异常。最终, 临床考虑 sweet 综合征合并肠道白塞病。Sweet 综合征 (急性发热性中性粒细胞性皮肤病) 是较罕见的炎性疾病, 主要特征为发热、中性粒细胞增多、压痛性红斑, 30-60 岁女性好发。诊断 sweet 综合征需要满足 2 个主要标准及 4 个次要标准中的 2 个, 主要标准包括突发的疼痛性红斑, 病理证实中性粒细胞浸润; 次要标准包括发热达 38°C , 伴恶性肿瘤、炎性疾病、妊娠或有感染病史, 全身糖皮质激素或碘化钾治疗反应好, 实验室检查满足以下 4 项中的 3 项: ESR $>20\text{mm/h}$ 、CRP 阳性、白细胞计数 $>8.0 \times 10^9/\text{L}$ 、中性粒细胞 $>70\%$ 。 ^{18}F -FDG PET/CT 检查在此病人的诊治中不仅可以排除肿瘤性疾病, 还可以协助判断肠道炎性疾病的活动性, 对于疾病分型、病程监测、指导预后具有重要意义。

关键词: sweet 综合征; ^{18}F -FDG PET/CT

基金项目: 本课题受国家自然科学基金面上项目 (82171970)、国家自然科学基金面上项目 (81871385)、北京大学临床医学+X 青年项目 (PKU2021LCXQ023)、中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室开放基金 (2020KF-01) 资助。

放射性核素标记核酸适配体在乳腺癌显像的研究

邱永康, 闫平, 张春丽, 王荣福, 康磊*

北京大学第一医院核医学科, 北京, 100034

*Email: kanglei@bjmu.edu.cn

摘要:

目的: 适配体是折叠成以高特异性和亲和力以及特定三维结构的小分子DNA或RNA片段。适配体正在成为一类新的分子的放射性药物。本研究使用锝-99m (^{99m}Tc) 放射性标记的核酸适配体作为一种新型肿瘤靶向药物, 使其用于乳腺癌荷瘤小鼠的活体显像。

方法: 在本研究中, 使用AS1411这一DNA适配体, 能够特异性结合到在多个癌细胞的细胞膜过表达核仁。将六碳胺基团连接于AS1411末端通过偶联NHS-MAG3达到放射性核素 ^{99m}Tc 标记的目的。使用评价其放射化学纯度和稳定性, 在MCF-7细胞系中进行细胞摄取实验评价其细胞摄取率。MTT法用于评估在体外的抗肿瘤作用。此外, 在活体乳腺癌模型中, 评价 ^{99m}Tc 放射性标记的适配体的肿瘤显像效果。

结果: 成功将 ^{99m}Tc 标记适配体AS1411并获得较高的标记率和放化纯, 且在新鲜人血清中具有高度稳定性。在细胞摄取实验中, 放射性标记的适配体显示在MCF-7细胞比 ^{99m}Tc 显著高摄取。 ^{99m}Tc 放射性标记的核酸适配体显示出对肿瘤细胞较强的抑制能力, 而 ^{99m}Tc 则无抑制作用。活体给药后, 活体显像结果显示, 在MCF-7荷瘤裸鼠模型中, 放射性标记的适配体与 ^{99m}Tc 高锝酸盐之间具有显著差异, 提示其在活体水平放射性标记的适配体与肿瘤的靶向结合与肿瘤探测能力。

结论: 肿瘤靶向的适配体通过进行放射性核素标记后, 有望成为新型的活体肿瘤显像剂。

关键词: ^{99m}Tc ; 核酸适配体; 乳腺癌; AS1411

基金项目: 本课题受国家自然科学基金面上项目 (81871385)、北京大学临床医学+X青年项目 (PKU2021LCXQ023)、中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室开放基金 (2020KF-01) 资助。

^{99m}Tc 标记的抗 miR-155 寡核苷酸-磷脂纳米颗粒的初步评价

杨琦, 闫平, 张春丽, 王荣福, 康磊*

北京大学第一医院核医学科, 北京, 100034

*Email: kanglei@bjmu.edu.cn

摘要:

目的 由于抗 microRNA-155 寡核苷酸 (AMO) 穿透细胞膜的能力较弱, 导致 AMO 靶向细胞质中 microRNA 的效率较低, 限制了 AMO 在体内的广泛应用。本研究合成了 AMO-磷脂共轭产物, 期望通过 AMO 亲水性和磷脂疏水性基团提高其传递效率。并对包被纳米颗粒的 AMO-磷脂进行 ^{99m}Tc 标记, 进行细胞传递和体内成像评价。

方法 我们首先设计并合成具有化学结构修饰的 AMO, 然后通过 NHS-MAG3 偶联进行 ^{99m}Tc 标记。^{99m}Tc 标记的 AMO 与磷脂化学耦合成形成 AMO-磷脂。具有阳离子脂质体和 DSPE-PEG2000 的 AMO-磷脂可以和 PLGA 结合形成 AMO 磷脂包被的颗粒 (AMO-PCNP)。通过凝胶电泳和凝胶成像鉴定标记产物。最后进行血清稳定性和 HeLa 细胞摄取、荧光分布等体外评价。

结果 合成了具有部分 2'-OMe 和 PS 修饰的 AMO 以提高其稳定性。凝胶电泳结果显示 micro-PET 成像的放射性条带与 AMO 条带的位置一致, 表明 ^{99m}Tc 标记的 AMO-PCNP 没有降解。Western blot 结果表明, 单独的 AMO 和结合的 AMO 均可以上调 HeLa 细胞中 miR-155 的靶蛋白之一 C/EBP β 的表达, 证明了其特异性结合和抑制能力。^{99m}Tc 标记的 AMO-PCNP 细胞摄取显著高于单独的 AMO。荧光蛋白 (FAM) 标记的 AMO 展示了其在肿瘤细胞中特异性结合和有效分布的能力, 以及其在细胞水平上的良好稳定性。活体给药后, 体内分布和成像结果显示在 HeLa 肿瘤异种移植模型中, ^{99m}Tc 标记的 AMO-PCNP 与阴性对照探针之间存在明显差异, 这表明 ^{99m}Tc 标记的 AMO-PCNP 在体内具有特异性结合和有效细胞传递能力。

结论 ^{99m}Tc 标记的 AMO-PCNP 在宫颈肿瘤细胞和活体水平都能进行特异性结合和有效的细胞传递, 为将来肿瘤成像提供了潜在的分子探针。

关键词: AMO; ^{99m}Tc; AMO-PCNP; 分子探针

基金项目: 本课题受国家自然科学基金面上项目 (82171970)、国家自然科学基金面上项目 (81871385)、北京大学临床医学+X 青年项目 (PKU2021LCXQ023)、中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室开放基金 (2020KF-01) 资助。

生化诊断用干式试剂片的应用研究

孙伟娜*, 卢志凯

乐凯医疗科技有限公司, 河北省保定市竞秀区乐凯南大街 6 号, 071054

*Email: 767456165@qq.com

摘要正文: 检验医学干化学分析技术作为起步最早的即时检测技术手段之一, 是临床检验近些年来研究和发展的热门方向, 它集当代化学、光学、酶学、化学计量和计算机技术于一体, 并已作为定量分析法达到常规湿化学法的测定水平。新冠疫情的爆发为即时检测产品带来了巨大增量市场空间, 对内改变了门诊就医的常态, 对外为优质的中国医疗器械提供了被全球客户发现并认可的历史性机遇, 提供逐步走上国际舞台的机会。后疫情时代, 即时检测技术仍大有可为, 作为其中重要的一个分支, 干化学技术产品因其操作简单、干试剂易于保存、检测速度快、样本消耗量小等优点, 在全世界范围内的急诊、体检、疾病筛查、保健检测等生化检测方面作为湿化学检测法的重要参考, 是传统医学检验的重要补充。但目前高精度的定量分析干化学产品主要依赖进口, 检验成本高, 限制了其在临床检验中的应用和基层诊疗机构的推广。本研究将从生化诊断用干式试剂片的发展历史入手, 介绍干式试剂片的组成结构和应用场景, 并就干式试剂片的各组成部分开展深入的实验研究, 通过对实验样片的性能测试验证其在临床检验中的实用性。



图 1 临床诊断用干式试剂片分类

关键词: 干化学; 临床检验; 多层膜干片

参考文献

- [1] 周玉宝等. POCT检测现状与质量管理[J]. 国际检验医学杂志, 2014. 35(21): 3003-3006.
- [2] 刘丹. 干式生化分析方法的建立及其方法学评价[J]. 长春理工大学, 2014, 60-65.
- [3] 叶飞飞等. 微通道反应器合成纳米BaSO₄颗粒及其在干片多功能层上的应用[J]. 化工学报, 2019. 70(03): 1179-1187.
- [4] 万士林等. 临床生化检验新技术[J]. 技术分析, 2000, 6(2): 29-31.
- [5] 田亚平. 干式多层复合薄膜化学分析[J]. 中华检验医学杂志, 2007, 30(12): 1424-1427.
- [6] 杨惠宇等. 干式生化膜片的制备及其应用[J]. 应用化学, 2015, 32(8): 963-968.
- [7] 张利娟. 干化学分析技术在临床检验中的应用[J]. 广东化工, 2015, 42(17): 94-95.
- [8] 杨自华等. 检验医学干化学分析技术进展[J]. 综述与专论, 2005, (4): 1-4.

CUR/ZnCe-LRH 二维材料 对缓解缺血性再灌注损伤方面的研究

马晓彤, 郭帅天, 周树云, 关山月*

中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

Email: guanshanyue@mail.ipc.ac.cn

摘要: 本研究基于层板可控性稀土类水滑石 (The Rare-earth Hydroxide, LRH) ZnCe-LRH, 负载抗氧化性能姜黄素 (curcumin, CUR), 合成了超分子功能材料。采用 ESR 表征测试, 检测了自由基清除效果; 动物荧光成像验证了材料在小鼠脑内的聚集情况, TTC 染色证明了材料对再灌注损伤小鼠的治疗效果。该复合材料具有高效清除自由基的能力, 并有望在脑卒中领域得到进一步的应用。

关键词: 稀土类水滑石; 氧化应激损伤; 脑卒中再灌注

1 引言

脑卒中位列我国致死疾病之首, 脑卒中发生时会导致血流中断, 神经元死亡、炎症和神经血管损伤等一系列问题, 需要及时治疗开通闭塞血管, 再灌注恢复血流循环^[1]。但是脑卒中再灌注后大脑会再次受到损伤, 这种损伤是一个多方面综合的病理过程, 主要包括氧化应激反应、钙离子调节功能异常、炎症反应、兴奋性氨基酸毒性作用等多种机制, 其中最不容忽视的是氧化应激反应产生过量氧自由基 (ROS) 所带来的损伤, 清除过量自由基对预防再灌注损伤起到关键作用。

人体内的抗氧化酶, 可以将体内形成的过量自由基转化为伤害较小的或无害的物质。但是, 这些天然酶不稳定, 循环半衰期短, 并且在疾病发展过程中难以充分补充, 不能连续清除自由基。人工合成的抗氧化材料具有比天然酶更稳定的催化作用, 并由其经济性可大规模制备。稀土类水滑石由于其组成和结构的可控性及良好的生物相容性, 在生物医学领域得到了广泛的应用。受此启发, 设计实现其性能可控, 且高效清除 ROS 的氧化还原金属材料在生物医学领域具有重要意义^[2]。

本文通过水热法合成了 ZnCe-LRH, 并通过氢键及范德华力负载姜黄素, 合成出了高效抗氧化性能的复合超分子材料 CUR/ZnCe-LRH, 并对其材料性能进行分析, 体内体外实验均得到了良好的效果, 有望对脑卒中再灌注损伤的治疗提供有益思路。

2 实验方法

2.1 材料与仪器

实验所用到的六水合硝酸锌 (分析纯)、六水合硝酸铈 (分析纯)、尿素 (分析纯)、姜黄素 (分析纯)、黄嘌呤 (分析纯)、黄嘌呤 (0.4U/g) 氧化酶均购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2 制备方法

(1) ZnCe-LRH 的制备

采用尿素共沉淀法制备 ZnCe-LDH。按照摩尔比 6:1 称取 1.782 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.434 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 放入装有 100mL 蒸馏水的三口烧瓶中溶解, 再向其中加入 1 g 的尿素。将混合好的溶液倒入水热釜中, 在 100 °C 下反应 48 h, 等待反应结束后反复离心洗涤, 在冷冻干燥机中干燥待用。

(2) CUR/ZnCe-LRH 的制备

CUR/ZnCe-LDH 负载水滑石通过混合搅拌法。在三口烧瓶中倒入 1 g ZnCe-LDH、50 ml 蒸馏水充分分散。再称取 0.25 g 姜黄素分散在 50 ml 去离子水中, 向其中滴加 2 mol/L 的 NaOH 溶液 4 mL 使其溶解, 然后将两种溶液混合, 将 pH 值调节到 10 左右, 磁力搅拌, 隔绝空气黑暗条件下, 常温反应 48 h, 产物经过滤、洗涤, 在真空冷冻干燥器内干燥, 即得到 CUR/ZnCe-LDH, 样品研磨后密封保存。

3 结果与讨论

3.1 ESR 抗氧化测试

使用电子自旋共振 (ESR) 光谱检测材料对羟基自由基及超氧阴离子的捕获效果^[3]。首先使用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 进行反应生成 $\cdot\text{OH}$ ，由于 DMPO 与 CUR/ZnCe-LDH 在捕获自由基方面存在竞争关系，所以信号强度的降低的越多证明材料的捕获效果越好。从图 Fig.1a 可以看出单纯的 Fenton 反应信号最强，ZnCe-LDH 和 CUR/ZnCe-LDH 相比，其中 CUR/ZnCe-LDH 捕获效果最好。超氧阴离子由黄嘌呤及黄嘌呤氧化酶反应生成，并使用 BMPO 捕获，从图 Fig.1b 中可以看出，未加入材料的 Control 具有最强的超氧信号峰，随着 ZnCe-LRH 和 CUR-ZnCe-LRH 的加入超氧信号峰逐渐减弱，证明 CUR/ZnCe-LRH 的超氧清除效果最好。

3.2 小鼠荧光成像

为了研究 ZnCe-LRH、CUR/ZnCe-LDH 在大脑的聚集能力，使用小鼠体内荧光成像技术对材料效果进行评估，如图 Fig. 1c 所示，选择 MCAO 小鼠模型，分别通过尾静脉注射 200 μL 浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 ICG 负载 ZnCe-LDH、CUR/ZnCe-LDH。从图中可以看出静脉注射 1、3、5h 后，小鼠脑内出现强荧光，在 5 个小时内荧光强度没有发生明显减弱，并且注射 CUR/ZnCe-LDH 组比注射 ZnCe-LDH 组脑内荧光强度高。证明 CUR/ZnCe-LDH 能到达小鼠脑内，效果最好，材料大量地在脑内富集有助于缓解缺血性脑卒中的再灌注损伤。

3.3 TTC 染色

图 Fig. 1d 是用 ZnCe-LDH、CUR/ZnCe-LDH 治疗脑卒中再灌注小鼠 24 h 后使用 TTC 染色的脑部照片。从 TTC 染色的颜色中可以判断小鼠大脑的梗死程度，白色为梗死区域，红色为正常组织。从图中可以看出 Control 组中小鼠大脑经过染色全部为红色，小鼠大脑没有发生梗死。Saline 组中小鼠卒中后再灌注注射了生理盐水没有进行治疗，小鼠大脑出现了大面积梗死，治疗组静脉注射 ZnCe-LDH 和 CUR/ZnCe-LDH 后小鼠大脑梗死面积明显减小，CUR/ZnCe-LDH 注射组的小鼠治疗效果最好。

4 结论

研究了稀土类水滑石负载姜黄素的超分子材料，并成功应用于缓解缺血性脑卒中的氧化应激损伤。通过自旋共振 (ESR) 分析表明，该产物对羟基自由基和超氧自由基均有较高的清除能力。在体内的研究结果进一步证实了 Cur/ZnCe-LRH 可有效到达小鼠大脑病灶部位，减少脑梗死面积，从而增强神经保护。这一研究证明了 CUR/ZnCe-LRH 作为缓解脑卒中再灌注损伤药物具有良好的应用前景。

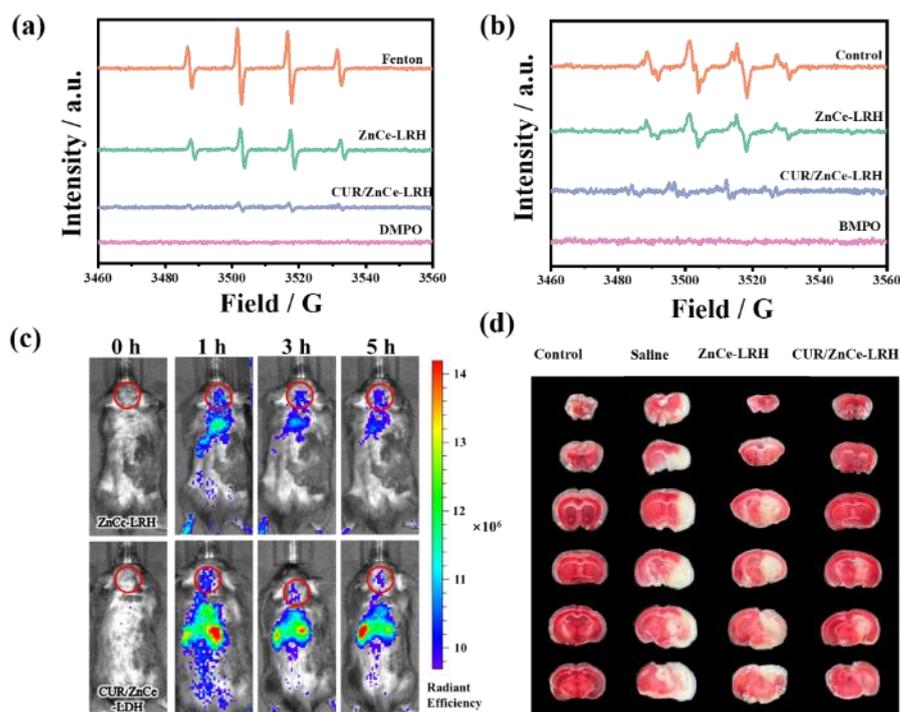


Fig. 1 (a) ESR spectra analysis of the $\bullet\text{OH}$ scavenging by ZnCe-LRH, and Cur/ZnCe-LRH. (b) ESR spectra analysis of the $\bullet\text{O}_2^-$ scavenging by ZnCe-LRH and Cur/ZnCe-LRH, respectively. (c) Fluorescence imaging of accumulation of ICG-labelled ZnCe-LRH and CUR/ZnCe-LRH in MCAO mice model at different time points. (d) Photographs of TTC-stained brain slice after treatment with ZnCe-LRH and CUR/ZnCe-LRH in MCAO mice modal.

参考文献

- [1] Kim H K, Lee J J, Choi G, et al. Gadolinium-based neuroprognostic magnetic resonance imaging agents suppress CO_{x_2} for prevention of reperfusion injury after stroke[J]. *J Med Chem*, 2020, **63**(13): 6909-23.
- [2] Lobo-Sánchez M, Nájera-Meléndez G, Luna G, et al. ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **153**: 61-69.
- [3] Shi J, Yu W, Xu L, et al. Bioinspired nanosponge for salvaging ischemic stroke via free radical scavenging and self-adapted oxygen regulating[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(1): 780-9.

Study on the treatment of ischemic reperfusion injury with CUR/ ZnCE-LRH two-dimensional materials

Xiaotong Ma, Shuaitian Guo, Shuyun Zhou, Shanyue Guan*

Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

In this study, supramolecular functional materials were synthesized by means of ZnCe-LRH loaded with curcumin (CUR), an antioxidant property. The free radical scavenging effect was detected by ESR characterization test. Animal fluorescence imaging verified the aggregation of the material in the mouse brain, and TTC staining proved the therapeutic effect of the material on reperfusion injury mice. The composite material has high free radical scavenging ability and is expected to be further applied in the field of stroke.

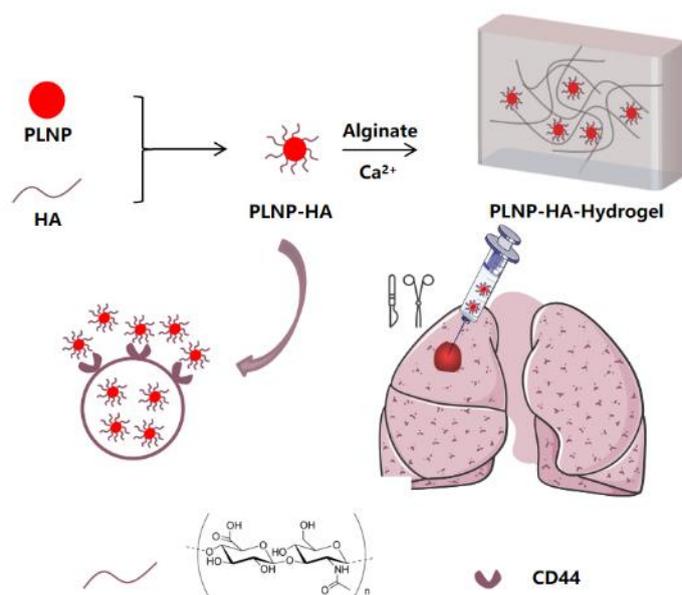
术中肺癌细胞精准切除的长余辉纳米探针的制备

姜振宁¹、郝晓迈¹、熊英¹、王征²

1. 辽宁大学

2. 辽宁省肿瘤医院

肺癌切除术前准确定位病灶并进行完整的外科切除将有益于患者的远期生存。光学分子影像技术具有实时、高灵敏度和高分辨率的优势，其在肺癌手术切除中具有潜在应用价值。近年来，长余辉纳米探针（PLNP）在生物成像中的应用得到了越来越多的关注，其能够在无外界光激发时，持续发出近红外光，具有高信噪比，实现无背景干扰的深层组织成像。透明质酸（HA）是一种天然生物大分子多糖，生物相容性好，易于化学修饰，并能基于 HA 与 CD44 受体的特异性结合实现肿瘤靶向。本工作设计合成一种 HA 修饰的长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ，紫外灯激发产生的余辉衰减完全后，用发光二极管照射，探针可再次被激活。将长余辉纳米探针分散于海藻酸钙水凝胶中，制备一种持久性发光水凝胶，其具有良好的可注射性，可轻松注射到肿瘤部位，HA 作为靶向剂使其满足持续发光成像并可以靶向肺癌细胞，以实现术前肿瘤的精确定位，指导术中精确的手术切除。



稀土近红外二区发光纳米材料的骨髓分布与成像研究

杜平¹, 孙聆东^{1,*}, 严纯华^{1,*}

¹北京大学, 稀土材料化学与应用国家重点实验室, 北京, 100871

*Email: sun@pku.edu.cn, yan@pku.edu.cn

摘要正文:

纳米颗粒在生物体内的分布和变化情况是纳米医学领域的重要问题。既往研究表明, 具有一定尺寸的纳米颗粒经静脉注射进入生物体后, 主要分布于单核吞噬细胞系统(MPS)中, 包括肝脏、脾脏和淋巴结。除此之外, 近期研究表明, 一些材料在骨骼中有所分布^[1], 而关于此方面的研究相对较少。

近年来, 具有非侵入性、无辐射损伤、分辨率高、组织穿透性好、成像快速、操作简单、成本低廉等优点的近红外二区(1000-1700 nm)成像作为新一代光学成像技术受到了广泛的关注, 为骨组织活体光学成像提供了可能。在本文中, 我们主要通过近红外成像研究了稀土纳米颗粒在骨骼内的分布与滞留情况。合成了在1530 nm处具有较强发光的六方相NaGdF₄@NaYbF₄:Er,Ce@NaYF₄纳米晶, 研究了不同表面修饰(PAA, PAA-PEG, DSPE-mPEG, PMH-PEG)与尺寸对其在骨髓中分布的影响; 并对颗粒在不同介质中的稳定性, 以及生物体内毒性进行了评估。结果表明, 稀土颗粒注射进入小鼠体内后会在骨髓内有一定富集, 且表面含有羧基的颗粒会更多地分布于骨髓中; 颗粒的骨髓分布与尺寸相关, 25 nm和50 nm的颗粒在骨髓中快速富集并长期保留。在以上材料中, PMH-PEG修饰的材料表现出最佳的材料稳定性和生物相容性, 是进行骨髓成像的最佳选择。

关键词: 稀土纳米材料; 近红外成像; 骨髓成像

参考文献

[1] Chen, D. D.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Liu, Z. H.; Fang, X. F.; He, S. Q.; Wu, C. F., *Nano Letter* 2021, 21 (1), 798-805.

二维纳米材料在肿瘤诊疗一体化方面的研究

关山月*, 杨雪婷, 周树云

中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

*Email: guanshanyue@mail.ipc.ac.cn

癌症是目前危及人类生命安全的头号杀手, 严重威胁着人类的生命健康¹, 因此肿瘤的早期诊断和精准治疗是目前临床上提高患者治疗疗效及生存周期的挑战性难题。目前传统成像技术灵敏性和特异性较低, 传统治疗方法毒副作用大、易复发易转移等使癌症治疗效果大打折扣, 因此寻求有效而精准的诊疗一体化纳米平台刻不容缓^{2, 3}。基于此, 我们通过将钌配合物 Ru 与单片层水滑石自组装, 成功将 Ru 负载到水滑石纳米片上构筑了新型的诊疗一体化探针, 由于 LDH 纳米片独特的可调控性与表面限域效应, 极大地增强了配合物的稳定性, 并且还赋予了配合物的双光子激发能力, 这将有利于更深组织的体内成像。另外, 由于钌配合物对缺氧环境的特异性响应, 从而提高了其对肿瘤部位的特异性响应, 这极大地提高了探针的灵敏性。此外, 水滑石不仅作为药物载体, 还可以显著抑制电子与空穴的复合, 使更多的电子传输到水滑石的表面, 这有效的提高了单线态氧的产生效率。并且, 由于复合材料荧光发射与单线态氧产生所需要的激发波长不同, 因此可以通过调控激发光来实现成像与治疗的转换。这为肿瘤成像与治疗的精准化提供了新的策略。

为了进一步拓宽水滑石基复合材料在肿瘤诊疗一体化方面的应用, 我们进一步我们通过将青蒿素(Art)负载到超薄 MgFe-LDH 纳米片(uLDHs)上获得了一种新型纳米复合物 Art/uLDHs 用于铁死亡介导的化学动力学疗法 (CDT)⁴⁻⁶。Art/uLDHs 不仅实现了 Art 与载体之间的自组装, 还可以作为自由基产生剂。经过系列机理研究表明, Art/uLDHs 能够在肿瘤微环境(低 pH, 谷胱甘肽过表达等)下原位激活 Art 并自循环产生有毒的碳自由基, 而不再过度依赖于细胞中的 H₂O₂, 不仅如此, Art/uLDHs 还可以消耗肿瘤细胞中的抗氧化物质如谷胱甘肽(GSH)。活性氧物种(ROS)的积累与 GSH 的消耗可以进一步氧化不饱和脂肪酸产生脂质过氧化物(LPO), LPO 的过表达可以诱导细胞发生铁死亡。体内和体外结果均表明, Art/uLDHs 是一种高效的铁死亡介导化动力学治疗的纳米试剂。这项工作通过精细调控材料以提高癌症治疗效果, 为铁死亡介导的化动力学治疗带来了新愿景。

关键词: 水滑石纳米片; 诊疗一体化探针; 光动力学治疗; 化学动力学

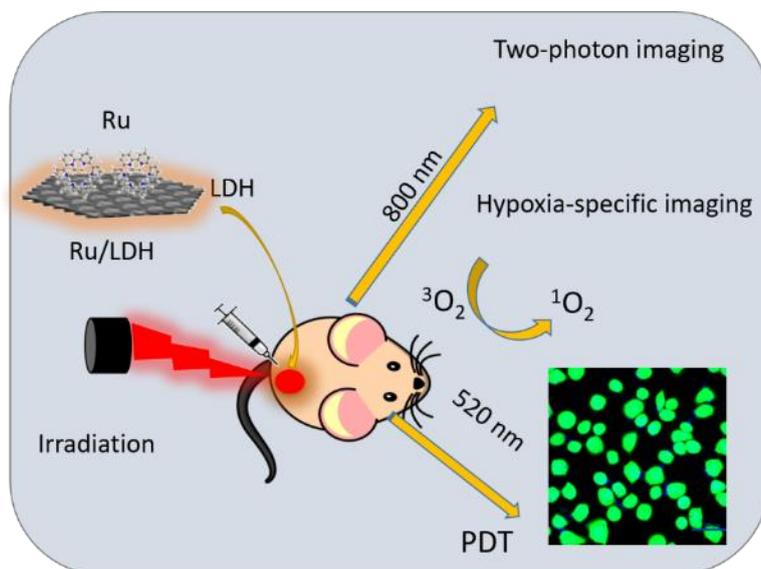


Figure 1. Schematic illustration of Ru/LDH for hypoxia-specific cancer imaging and photodynamic therapy.

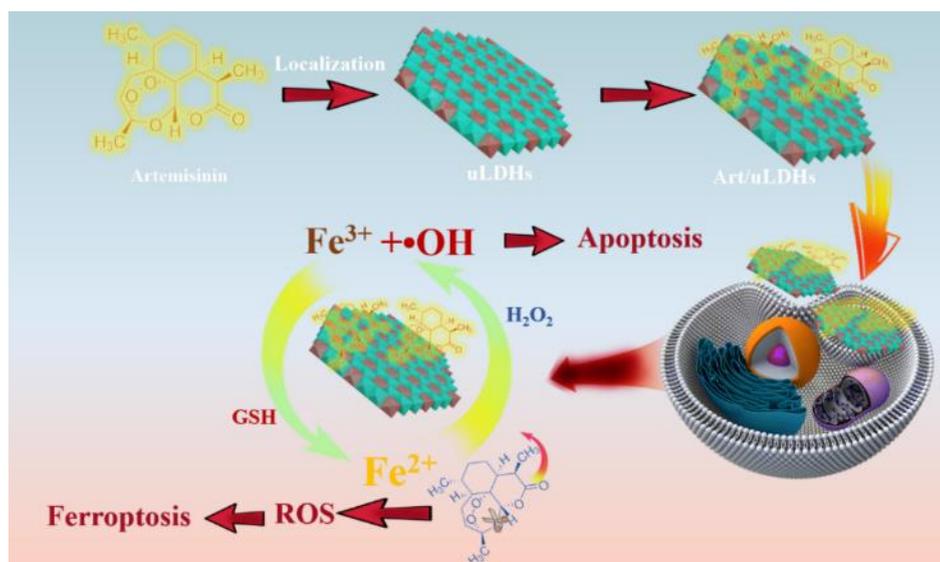


Figure 2. Schematic illustration of the preparation of Art/uLDHs NCs sample.

参考文献

- [1] Wang, Y.; Gong, N.; Li, Y.; Lu, Q.; Wang, X.; Li, J., Atomic-Level Nanorings (A-NRs) Therapeutic Agent for Photoacoustic Imaging and Photothermal/Photodynamic Therapy of Cancer. *J Am Chem Soc* **2020**, *142* (4), 1735-1739.
- [2] Ma, Y.; Huang, J.; Song, S.; Chen, H.; Zhang, Z., Cancer-Targeted Nanotheranostics: Recent Advances and Perspectives. *Small* **2016**, *12* (36), 4936-4954.
- [3] Du, Y.; Jiang, Q.; Beziere, N.; Song, L.; Zhang, Q.; Peng, D.; Chi, C.; Yang, X.; Guo, H.; Diot, G.; Ntziachristos, V.; Ding, B.; Tian, J., DNA-Nanostructure-Gold-Nanorod Hybrids for Enhanced In Vivo Optoacoustic Imaging and Photothermal Therapy. *Adv Mater* **2016**, *28* (45), 10000-10007.
- [4] Xu, T.; Ma, Y.; Yuan, Q.; Hu, H.; Hu, X.; Qian, Z.; Rolle, J. K.; Gu, Y.; Li, S., Enhanced Ferroptosis by Oxygen-Boosted Phototherapy Based on a 2-in-1 Nanoplatform of Ferrous Hemoglobin for Tumor Synergistic Therapy. *ACS Nano* **2020**, *14* (3), 3414-3425.
- [5] Liang, C.; Zhang, X.; Yang, M.; Dong, X., Recent Progress in Ferroptosis Inducers for Cancer Therapy. *Adv Mater* **2019**, *31* (51), e1904197.
- [6] Meng, X.; Deng, J.; Liu, F.; Guo, T.; Liu, M.; Dai, P.; Fan, A.; Wang, Z.; Zhao, Y., Triggered All-Active Metal Organic Framework: Ferroptosis Machinery Contributes to the Apoptotic Photodynamic Antitumor Therapy. *Nano Lett* **2019**, *19* (11), 7866-7876.

Two-dimensional nanomaterials towards cancer diagnosis and therapy

Shanyue guan, Xueting Yang, Shuyun Zhou
 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences.
 *Email: guanshanyue@mail.ipc.ac.cn

面向远程教育应用的双目立体显示系统

冯洁^{1,*}, 周秉锋¹

¹ 北京大学王选计算机研究所, 北京市海淀区中关村北大街 128 号, 100871

*Email: feng_jie@pku.edu.cn

摘要: 近年来社会生产生活方式逐渐发生重大变化, 远程协同工作的需求不断扩展。特别是全球疫情发生以来, 远程会议、远程教育、远程医疗等已成为不可缺少的部分。现有的远程教育系统仍然主要依靠文本、图像、视频等传统信息交换方式, 与线下实体教学环境差异大, 无法满足用户对真实感和沉浸感的需要, 知识内容展示不全面、不直观、交互操作不足等问题直接影响着学习效率和教学质量。

另一方面, 网络通讯技术的进步和低成本传感器的普及, 使高质量三维场景建模、立体显示、虚拟现实与增强现实、以及远程交互等技术都取得了很大进展, 在三维立体虚拟环境中进行实时交互成为未来发展的新趋势。因此, 我们针对远程教育中存在的问题展开研究, 利用基于图像的高效三维建模技术快速建立高真实感的三维环境模型, 再利用三维立体显示系统及增强现实设备, 实现高质量三维虚拟环境的实时立体绘制, 从而提供一种具有高沉浸感、具备多种实时交互能力的虚拟环境。在此基础上提出的面向高质量远程教育的人机交互系统框架, 比一般的视频会议增加了更丰富的三维场景信息、以及基于增强现实的远程交互和信息可视化能力, 可以为实现更直观高效的远程教育系统提供关键技术支持。

上述系统的关键基础是高质量的三维虚拟环境及其实时立体绘制技术。我们不依赖于昂贵的三维数据采集设备, 而仅采用通用型相机采集的场景图像/视频作为输入, 这将有利于系统的实际应用。通过基于图像的快速三维重建技术, 我们可以恢复出三维场景的稠密、精确的深度图数据, 并在指定的视角下绘制出具有照片真实感的新视点视图。在此基础上, 根据用户的位置和视角方向, 计算出具有适当视差的左右眼视点并合成对应的场景视图, 即可通过双目立体绘制方法产生三维场景的立体影像。在系统构架上, 可以在服务器端生成教学环境的三维虚拟场景, 然后根据客户端传回的用户定位信息, 合成相应的场景立体视图, 通过网络传输给远程用户, 并在客户端的立体显示系统中进行绘制。



Fig. 1 Schematic diagrams of the remote display and interaction system for online education based on stereo projection. Left: Remote conference room based on large screen stereo projection. Right: Small-scale stereo display system based on desktop stereo projection.

根据用户使用场景不同, 客户端可以分别进行大屏幕立体显示以及桌面小范围场景立体显示。全方位的立体显示系统能为用户提供更好的沉浸感和交互操作体验。对于较大的场景, 我们采用双目立体相机拍摄场景视频, 或通过两路单目相机从不同视角同步采集以获取场景的立体视频。场景立体视频可通过网络实时传输到客户端, 并通过由两台投影仪组成的双目立体投影系统在大屏幕上上进行立体显示。经过适当的相机位置校准, 可以达到将远程与本地的环境进行虚拟拼接的目的, 使身处不同空间的用户获得共处一室的交互体验。对于较小范围的三维场景或目标物体, 我们采用一种基于桌面投影的小型立体显示系统进行虚拟浏览。该系统采用小型便携式立体投影仪, 直接在桌面上进行立体投影显示。这种显示系统对硬件要求较低, 适用于小规模教学场景的立体呈现, 例如立体图形演示、物理化学虚拟实验、科学可视化等。

此外,用户还可以通过增强现实技术,将图像、三维模型等数据信息在三维场景中进行叠加立体显示。对于抽象数据,也可以通过可视化方法在虚拟环境中更形象直观地进行展示,以增进教学中对抽象知识的理解。

关键词: 立体显示; 远程教育; 虚拟现实; 基于图像的三维建模

参考文献

- [1] G. Chaurasia, S. Duchene, O. Sorkine-Hornung and G. Drettakis. Depth synthesis and local warps for plausible image-based navigation. *ACM Transactions on Graphics*, 2013, 32(3):1-12.
- [2] D. Chen, J. Feng and B. Zhou. Novel View Synthesis Using Feature-Preserving Depth Map Resampling. *Proc. the 14th International Conference on Computer Graphics Theory and Applications (GRAPP 2019)*. pp. 193-200.
- [3] J. F. Evers-Senne and R. Koch. Image based interactive rendering with view dependent geometry. *Computer Graphics Forum*, 2003, 22(3):573-582.
- [4] Y. Furukawa and C. Hernández. Multi-View Stereo: A Tutorial. *Foundations and Trends in Computer Graphics and Vision*, 2015, Vol. 9: No. 1-2, pp 1-148.
- [5] N. Snavely, S. M. Seitz and A. R. Szeliski. Photo Tourism: Exploring Photo Collections in 3D. *ACM Transactions on Graphics*, 2006, 25(3): 835-846.

Stereo Display System for Remote Education Applications

Jie Feng^{1,*}, Bingfeng Zhou¹

¹ Wangxuan Institute of Computer Technology, Peking University,
No. 128 Zhongguancun North Street, Haidian District, Beijing, 100871

In recent years, remote meetings and education have become indispensable. Existing remote education systems mainly rely on traditional information exchange methods such as text, image, and video. They are greatly different from the offline teaching environments and cannot meet the needs of reality and immersion, for the display of knowledge content is incomplete, unintuitive, and lack of interactive operations.

According to these problems, we introduce efficient image-based 3D modeling technology to quickly establish a high-realistic 3D environment model, and then use 3D stereo display systems and augmented reality equipment to achieve a high-quality 3D virtual environment. On this basis, a human-computer interaction system framework for high-quality remote education is proposed, which includes richer 3D scene information, as well as capabilities of remote interaction and information visualization, and can provide key technical support for a more intuitive and efficient remote education system.

辅助旋转牵引对约束面光固化成型分离过程的影响

胡敏¹, 冯云鹏^{1,2,*}, 程灏波¹

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究所有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: roc@bit.edu.cn

摘要正文: 在众多增材制造技术中, 基于约束面图像投影的光固化立体成型技术在打印精度和商用成熟度方面有着独特的优势。在成型的过程中, 固化的树脂层与约束面之间的分离力会影响成型的可靠性, 严重时将导致工件变形甚至成型失败。为减小分离力, 目前的方法有采用非粘性膜、倾斜树脂槽、平移抬升基板和振动约束面等。与上述方法相比, 本文提出的一种旋转辅助分离的方法不仅结构简单、设备便宜, 同时可以有效减小分离力。通过内聚力模型仿真分离过程, 结果表明施加旋转后可以减小分离力, 同时缩短分离时间。采用普通商用LCD打印设备对不同横截图案成型件进行实验, 在施加旋转后不同成型件分离力减小程度不同, 最大降幅达14.0%, 同时分离距离缩短16.7%, 表明了该方法的有效性。

关键词: 约束面光固化立体成型; 分离力; 内聚力模型; 旋转

宽波段长波红外成像系统及装调检测方法研究

张志勇^{1,2}, 冯志伟^{1,2,3*}, 白先勇^{1,2}, 段帷¹, 徐刚¹, 朱晓明¹, 喻子晗¹

1 中国科学院国家天文台, 北京市朝阳区大屯路甲 20 号, 100101

2 中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号, 100049

3 中国科学院天文光学重点实验室, 北京市朝阳区大屯路甲 20 号, 100101

*Email: zhwf@naoc.cas.cn

摘要正文: 介绍了近期开展的“用于太阳磁场精确测量的中红外观测系统”(Accurate Infrared Magnetic field Measurements of the Sun, AIMS) 望远镜8-10 μm 成像终端的研制工作。针对该波段信号强度低、环境热背景噪声高, 而探测器性能较差等技术难点, 该成像终端在光学设计上, 采用了两次成像消除背景杂散光方案, 并将系统置于真空制冷环境中。为尽量减小真空舱体积, 采用了透射式光学系统设计。但在真空制冷环境下光学元件曲率和折射率的变化, 以及结构的形变都会严重影响系统像质, 为此设计了基于宽波段中红外可调谐激光光源的计算机辅助干涉测量装调检测方案, 并采用点扩散函数测试方法进行了验证, 测试结果表明, 该终端系统达到了衍射极限。利用该终端系统开展了试观测, 在国内首次获得了8-10 μm 宽波段太阳黑子像。本文的装调检测方法可为其他宽波段长波红外成像系统提供参考。

关键词: 长波红外; 真空制冷; 可调谐激光光源, 干涉检测方法; 太阳黑子像

基于THz-TDS和SEM成像信息显示的宝石研究

余佳桐^{1,2}, 冯云鹏^{1,3}, 张志勇^{1,*}, 申景坤¹

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²昆明物理所, 云南, 昆明, 650223

³深圳市三孚北理新材料科学研究所有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: 309289553@qq.com

摘要正文: 针对现有宝石产地鉴定方法的局限性, 本文分析了两种南方红玛瑙在太赫兹时域光谱和扫描电镜成像及伴随能谱分析测试中的性能特点和异同。产地鉴定提供了一种新的鉴定手段, 提供简单、快速、可靠的无损检测方法和有效信息。云南宝山玛瑙在1.8THz左右有吸收峰, 云南丽江玛瑙只有2.6THz左右有吸收峰。两种玛瑙的微观结构大致相同, 两者的主要特征是层状隐晶结构和近球形颗粒结构。球形粒状晶体之间有明显的孔隙, 少数区域结构略有不同。不同的是, 云南丽江南红整体上比云南宝山南红要紧凑一些。云南宝山南红的主要成分是Si、O和C, 还有少量Al等微量杂质元素, 主要以氧化铝和碳酸盐的形式存在。云南丽江南红以Si和O元素为主, 主要成分比较均匀, 变化不大。没有观察到杂质元素。这两种玛瑙的主要成分是氧化硅。研究成果对不同类型宝石的鉴别和真假宝石的鉴别也具有一定的参考价值, 有望成为宝石检测的一种新的技术手段。

关键词: 太赫兹时域光谱技术; 扫描电镜; 能谱分析; 南红玛瑙;

基于三频外差法的条纹投影微小面形测量系统

程伟哲¹, 文永富¹, 冯云鹏^{1,2,*}, 胡敏¹

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究所有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: roc@bit.edu.cn

摘要正文: 本文将三频外差相位解包裹算法应用于条纹投影轮廓术测量中, 并凭借工业投影仪、体视显微镜、单个CCD相机、中性密度滤波片和光学位移平台搭建了低成本的微小面形测量系统, 最终结合基于双目视觉的标定方案实现了系统的整体标定和三维测量。文中选择了MEMS器件硅晶圆的部分表面和喷涂有显影剂小挂件的部分表面作为测量对象, 实验结果表明本系统可以正确恢复出微小面形的三维形貌。

关键词: 三频外差解包裹; 条纹投影轮廓术; 微小面形测量; 体视显微镜

一种基于无人机遥感的实时增量式全景图生成框架

李荣昊¹, 蔡翔远², 陈晓桐³, 魏江南⁴, 赵红颖^{1,*}

¹⁻⁴ *北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871

*Email: zhaohy@pku.edu.cn

摘要正文: 相比于卫星遥感, 无人机遥感能够在低空快速有效地捕获高分辨率图像, 因此在各个领域越来越受欢迎。然而, 无人机多航带大图像序列的实时全景图生成仍然具有挑战性。我们提出一种仅使用无人视频流, 不依赖全球定位系统和地面控制点等辅助信息的实时增量无人机全景图生成框架, 我们的框架可以在最小化累计误差的前提下输出具有最优视觉效果的高质量全景图。为了实现这一目标, 我们采用了多种策略。首先, 我们对视频流中的每一新增帧进行模糊位姿估计, 并筛选关键帧以提高算法效率; 然后, 利用估计的模糊位姿得到关键帧与其他帧的匹配关系, 构建局部优化图像集, 对于模糊位姿, 我们提出基于最小化加权重投影误差的优化新方法对当前帧进行精确位置计算, 从而减小累积误差引起的几何形变和视差。最后, 我们采用基于拉普拉斯金字塔的加权分割融合方法对局部图像进行实时融合和更新, 以达到最佳的全景图视觉效果。我们进行了一系列实验, 实验表明我们的系统可以实时输出高质量的全景图。我们提出的关键帧筛选策略和局部优化策略能够最小化累积误差, 我们的图像融合策略能够有效提高全景质量。

关键词: 无人机遥感; 局部优化算法; 单应估计

基于稠密像素匹配的森林结构参数提取方法

蔡翔远¹, 李荣昊¹, 陈晓彤¹, 魏江南¹, 赵红颖^{1*}

¹北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871

*Email: zhaohy@pku.edu.cn

摘要正文: 摄影测量法和激光雷达法是无人机平台上获取森林结构参数的常用方法, 相比之下, 摄影测量法成本较低, 被广泛使用, 但是重建效果受到图片质量和数量的制约。本研究探讨了不同的像素匹配方法对森林区域三维重建的影响, 研究发现, 基于稠密像素匹配的三维重建流程能够有效地减少重建需要影像的数量, 同时也保证了单木的检出率和结构参数提取精度。同时由于稠密的像素匹配在稀疏重建之后就得到了足够描述树木结构参数的点云, 因此可以省去稠密重建的步骤, 提高了数据更新的频次。通过与主流的三维重建方法进行比较发现, 我们的方法可以在影像数量较少的时候依然保证树木重建的完整性和结构参数提取的精度。

关键词: 无人机遥感; 三维重建; 深度学习

基于深度学习的数字全息显微成像技术研究

王华英^{1, 2}, 王硕¹, 江夏男^{3, *}

¹河北工程大学, 河北省邯郸市, 056038

²河北省计算光学成像与光电检测技术创新中心, 河北省邯郸市, 056038

³河北博夏光电信息科技有限公司, 河北省邯郸市, 056000

*Email: pbxsyngzi@126.com

数字全息显微成像技术是信息光学、光电子技术以及计算机科学与技术的有机结合, 具有无损伤、全视场、非接触、处理灵活、方便储存等优点, 同时能获得三维定量的振幅和相位分布。近年来随着深度学习的快速发展, 基于深度学习的神经网络层出不穷, 许多领域内原来无法解决的问题都可以通过深度学习方法取得突破。其在数字全息领域的应用也越来越广泛, 例如超分辨^[1-3]、解包裹^[4-5]、自聚焦及重建^[6-10]等, 为显微成像领域开辟了一条新的研究方向。通过对深度学习网络结构的理论分析, 仿真模拟图和真实样品的实验验证, 对提高信噪比、相位解包裹、超分辨及自聚焦重建方面进行了研究, 主要工作内容包括:

提出了一种基于 AU-Net 提升全息图条纹信噪比的方法, 抑制散斑噪声从而获得高质量全息图。学习低分辨率全息图到高分辨率图的映射关系, 获得降噪模型。此算法降低了对实验系统稳定性的要求, 实验结果表明提出的深度学习算法不仅可以对全息图降噪, 而且能够抑制重建相位图中的散斑噪声, 并最大限度显示实验样品的细节信息。

提出了一种改进 U-Net 的相位解包裹方法, 在残差块之后加入 SE 通道注意力模块, 并使用深度可分离卷积替代部分传统卷积。利用矩阵随机生成的大量模拟相位图作为数据集训练, 达到对真实全息图相位解包裹目的。本方法通过不同实验样本解包裹, 并且与其它解包裹算法结果对比, 实验结果表明, 本文所提方法样品边缘更平滑, 背景平坦, 实验测试集与离散余弦解包裹结果的结构相似性指数从平均 0.932 提升至 0.973, 峰值信噪比由平均 21.60 提升至 29.18。

提出了一种基于深度学习的多尺度全息图端到端重建方法, 一方面可实现超分辨重建, 另一方面可实现对不同离焦距离的全息图自聚焦重建。改进后的网络模型 GUE-Net 和 CUE-Net 参数量更少, 计算量小速度快。用人血红细胞和鸡血细胞两种样品对所提出的网络性能进行验证, 重建结果与传统方法对比背景更平滑, 可抑制散斑噪声的影响, 重建速度更快。利用训练好的 256×256 像素大小的模型直接测试大视场的全息图, 可对多尺度全息图进行重建, 并能补偿相位畸变和离焦像差。通过优化深度神经网络结构与参数, 实现了对多尺度大视场生物样本的超分辨和自聚焦重建, 提高了数字全息重建图像的质量和速度。

关键词: 数字全息; 深度学习; 相位解包裹; 超分辨成像; 端到端重建

基于反射式变栅距光栅的近红外可调谐光纤激光微位移传感器

赵佳麒¹, 冯云鹏^{1,2}, 廖宁放^{1,*}, 程灏波¹

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: liaonf@bit.edu.cn

摘要正文: 提出并设计了一种基于变栅距光栅的可调谐光纤激光微位移传感器。采用电子束曝光技术在石英基底表面实现了50 mm长度及10 mm宽度的变栅距光栅制备, 其栅线间距从576.08 nm增至1686 nm, 衍射波段为1015.4 nm到1655.12 nm。熔接耦合器两输出端构建全反镜激光器谐振腔, 并使用980 nm LD泵浦源、激光器增益介质掺铒光纤及选频器件变栅距光栅搭建可调谐光纤激光器, 通过改变照射在变栅距光栅表面光斑的位置实现激光可调谐输出及对位移的测量。实验结果表明: 激光器阈值功率为158.04 mW, 输出单激光波长1560.49 nm的边模抑制比为29.38 dB, 激光3dB带宽为0.039 nm。在300 μm 位移量程内可调谐光纤激光位移传感器激光输出波长从1554.73 nm增至1560.25 nm, 灵敏度为0.022 nm/ μm , 线性系数为0.993。

关键词: 变栅距光栅; 光纤光学; 可调谐光纤激光器; 光学微位移传感

车载LED红外光电产品的封测技术

朱杰用^{1,*}

¹深圳市华标微光技术有限公司，广东，深圳，518109

*Email: yb1107zf@126.com

摘要正文： 根据高工智能汽车研究院监测数据显示，搭载视觉驾驶员行为监测（DMS）模块的汽车数量不断攀升，预计未来五年内将突破5000万辆。凭借非接触、低成本、高可靠性，高智能的优势，基于近红外技术的DMS正成为市场上的主流选择。因此，高效稳定的红外950nm光源是DMS系统工作基础。本文全面介绍了LED 950nm EMC3838光源模块的封装工艺和测试技术。在EMC3838封装工艺要求：EMC红铜支架需要镀钯金等贵金属；保证导线键合良率以及导电性和稳定性；在固晶工艺环节，需要纳米银胶进行固定晶片；焊线工艺线弧需具有优秀抗冷热冲击性；模压工艺过程改善注胶时间，固化温度以降低气泡率提高胶体强度、附着力和折射率等。完成封装后的产品还需要进行盐雾测试、硫化测试、低温老化测试、高低温循环测试、高低温存储测试、热阻测试、高温波长偏移测试、光强分布测试等。最终确保封装后的EMC光源具有高可靠性，为DMS系统提供稳定合格的光源，确保监测图像质量。

关键词： 近红外LED；封装工艺；可靠性测试

低亚表面损伤光学元件柔性制造机理研究

苗雨露¹, 冯云鹏^{1,2}, 程灏波^{1,*}

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: chb@bit.edu.cn

摘要正文: 磁流变抛光技术在应用于高能激光、航空航天等领域光学系统的核心光学元件的制造中, 以其超高加工精度和出色的亚表面损伤抑制效果, 得到了广泛应用。本文通过分析磁流变抛光技术的材料去除机理, 建立了材料去除数学模型, 开展工艺实验, 对影响材料去除的工艺参数进行分析, 获得最佳工艺组合; 并应用于 $\Phi 100\text{mm}$ 平面镜抛光实验, 表面质量从 PV 值 1.856λ 下降至 0.476λ , RMS 值从 0.303λ 下降至 0.055λ , 验证了实验所得的磁流变抛光工艺参数。

关键词: 磁流变; 抛光模型; 去除函数;

精密助航灯光动态检测误差校准研究

吴贵先¹, 冯云鹏^{1,2}, 程灏波^{1,*}

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: chb@bit.edu.cn

摘要正文: 菲涅尔透镜不仅具有凸透镜的聚光性, 而且在缩短照明系统长度和减轻系统质量方面有很大优势, 所以基于菲涅尔透镜设计 LED 准直匀光照明光学系统。首先, 用 ZEMAX 对准直系统进行设计优化, 为了验证菲涅尔准直系统的优越性还设计了球面准直系统, 优化借宿后, 菲涅尔系统准直度为 0.54° , 球面系统准直度为 1.65° , 准直度提升了 67.27%。然后, 采用双排复眼透镜加聚光透镜的匀光方法, 结合菲涅尔准直系统进行匀光系统的优化设计。设计完成后, 用 LightTools 仿真系统照明效果, 仿真结果表明在一定范围的照明面内均匀度可以达到 95% 以上。菲涅尔准直匀光系统的系统长度为 223.98mm。设计的系统具有很高的准直度或照明均匀度, 可以应用于航标灯、光电检测、光固化 3D 打印和投影照明系统等不同领域。

关键词: LED; 菲涅尔透镜; 准直性; 均匀度

精密助航灯光动态检测误差校准研究

王夏镓¹, 冯云鹏^{1,2}, 张志勇^{1,*}

¹北京理工大学深圳研究院, 广东 深圳, 518057

²深圳市三孚北理新材料科学研究所有限公司, 广东, 深圳, 518057

*Email: 309289553@qq.com

摘要正文: 精密助航灯光系统是机场中引导飞机起降的重要部分, 采用动态测量克服静态检测需要拆装灯具、效率较低的问题, 极大提升检测速度与频率。针对精密助航灯光动态检测时易受环境影响及运动不稳定性等干扰, 本文分析了运动误差对动态检测中照度的影响, 确定了主要误差来源, 重点对照度数据和器件进行补偿和校准, 获得了照度误差仿真图, 为提升动态检测下照度测量的准确度和精度提供校准参考。

关键词: 照明检测; 动态检测; 照度标定

基于草图的风格化艺术图像自动生成

韩健红¹, 郭德闻¹, 冯洁^{1*}, 周秉锋¹

¹北京大学王选计算机研究所, 北京市海淀区中关村北大街 128 号, 100871

* Email: feng_jie@pku.edu.cn

摘要: 自深度学习技术兴起以来, 从草图自动生成风格化艺术数字绘画一直是受到热烈讨论的课题。但是, 从潦草的简笔画合成具有视觉美感的数字绘画作品, 在理论和工程上都具有相当大的挑战。现有的基于深度学习的工作主要依赖于特定种类的大规模数据集。这些庞大的数据集带有劳动密集型的人工标注, 是训练此类模型所必需的。然而对于艺术绘画图像的合成工作, 此类庞大的数据集在现有研究中还不存在。此外在以往的研究工作中, 合成百万像素级的超大图像时需要相对苛刻的实验环境和显存带宽。针对这些问题, 本文探索了如何使用单幅参考图像作为训练数据集, 从而对艺术绘画这一类特殊数据进行流派和内容的精准预测, 并且在有限显存的条件下生成百万像素级的艺术绘画图像。

本文提出了一个用于从手绘草图合成高分辨率风格化数字艺术图像的统一框架。采用一个基于二阶段生成式对抗网络 (GAN) 的结构将生成过程分解为两部分, 分别关注图像全局的整体生成和局部的细节生成。第一阶段中, 生成式对抗网络专注于从草图到风格化艺术图像的整体跨域映射, 而第二阶段则是从低分辨率、低细节度的图像生成高分辨率、高细节度图像的同域精修。在此主干结构上, 我们还设计了绘画流派编码器和参考库这两条辅助分支, 分别用于促进整体和细节的生成。

绘画流派编码器是本文提出的一个潜在特征向量的注入分支。此模块的输入是共享固定分辨率的流派代表性图像, 因此所提取的潜在特征向量可以以统一的结构注入到主分支中。绘画流派是一种高级特征, 我们假设一位艺术家在创作类似作品时保持着统一的绘画表现形式。因此对于同一幅画, 从画作的任何位置选择一个固定大小的图像块, 绘画流派编码器所学习到的特征应该与解码器的结果一致。由此我们自然地构建了一个从局部绘画图像块到共享流派编码器的统一映射。由于这部分是一个特征工程, 并且与主分支保持密切联系, 因此绘画流派编码器的参数仅通过解码器的监督学习进行优化。

而基于参考库策略, 我们提出的相关性注意力模块可以保证从用户潦草的草图中生成语义细节的质量。参考库是由基于预训练的 VGG 生成的。对于每一个训练集, 将数字绘画分解成若干个位于随机位置的样本, 然后找出这些随机样本的特征编码以进行参考库的聚类。受全局注意力机制的启发, 相关性注意力模块将全局注意力机制中的“自注意”机理拓展到输入与参考库中随机样本之间的映射关系, 用于提高语义需求对象的综合质量。

我们的框架采用基于分治的深度学习算法, 即: 先将一幅大尺寸的草图创作图分解成小块以便适应有限的设备内存, 然后从每个小块分别合成目标绘画图像。最后, 在保持全局一致性的同时将生成的结果融合在一起。通过这种策略, 可以利用有限的计算资源生成百万像素级别的图像。

本文提出的框架可以应用在艺术绘画图像扩展、古代艺术遗产修复和重构等场景。我们通过大量实验证明了方法的有效性, 并进行了定性和定量的分析。所提出的框架对东西方、古代和近代艺术绘画均适用, 在所有流派上都取得了令人满意的结果。用户的创作意图可以轻易地以某种指定艺术流派表达出来。与现有方法不同, 本文方法能够生成复杂或不规则的构图, 同时保持视觉上令人愉悦的纹理细节。

关键词: 可控式数字艺术图像生成; 图像补全; 对抗生成网络; 深度学习

稳定同位素技术在动物源性产品及其原料质量安全中的应用

姜迪¹, 李爽^{1,2}, 杜林¹, 姚剑¹, 钱渊^{1,*}

¹中国科学院上海应用物理研究所, 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号, 201800

²华东理工大学化工学院, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 200237

*Email: qianyuan@sinap.ac.cn

随着动物源性产品加工链的复杂性不断增加以及世界范围内疯牛病、禽流感等动物疫情的频发, 科学评估动物源性产品及其原料的真实性和产地安全性显得尤为重要。动物组织中的稳定同位素是一种与产地环境密切相关且不易被人为更改的指纹标签, 已被广泛应用于动物源性产品的质量安全研究中。本文首先对动物源性产品加工过程中稳定同位素的分馏是否影响加工后成品溯源有效性的研究进展进行了归纳, 在此基础上, 总结分析了近年来稳定同位素技术在动物源性产品及其原料真伪鉴别和产地溯源中的应用现状。其中, 绿色有机产品的认证一直是食品安全领域研究的热点, 碳氮稳定同位素分析为这一问题的解决提供了思路和方法, 二者结合可以实现对某些有机无机产品的区分^[1]。此外, 动物组织中的氢稳定同位素强相关于产地饮水和食物, 与碳氢稳定同位素结合并辅以化学计量学手段可以为动物源性产品及其原料的产地溯源提供有力的技术支撑^[2]。最后, 对该技术应用中的局限性和前景进行了讨论和展望, 以期动物源性产品及其原料质量安全技术的发展提供参考。

关键词: 稳定同位素; 动物源性产品; 产地溯源; 质量安全

参考文献

- [1] Y. Zhao, S. M. Yang and D. H. Wang. Stable carbon and nitrogen isotopes as a potential tool to differentiate pork from organic and conventional systems[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(11): 3950-3955.
[2] S. M. Sun, B. L. Guo and Y. M. Wei. Origin assignment by multi-element stable isotopes of lamb tissues[J]. *Food chemistry*, 2016, 213: 675-681.

光激活复合纳米结构的设计与生物医学应用

钱海生^{1, 2, *}

¹生物医学工程学院, 安徽医科大学, 安徽, 合肥, 230032

²安徽省转化医学研究院, 安徽, 合肥, 230032

光响应纳米结构材料吸收光子后, 当满足一定的条件时, 吸收体分子的电子从低能级跃迁到高能级而处于激发态, 而处于激发态的电子极不稳定, 当电子从高能级向低能级跃迁时, 会以光或热量的形式释放能量, 释放的热量导致吸收体局部温度升高, 温度升高后导致热膨胀而产生压力波, 这就是光声信号。产生荧光、可以用于荧光成像、部分可能会转化为热, 可以用于光热成像, 光热释放药物, 光热治疗, 因为隙间穿越, 产生光声信号, 可以光声成像; 产生的光或者热通过能量转移给其他的分子可以产生活性氧, 并用于光动力治疗以及能源应用。

课题组努力构建了金属硫化物半导体结构以及其与上转换荧光纳米材料的复合物等近红外光响应纳米结构体系, 研究了能量传递的原理, 并应用于药物的控制释放, 光热/光动力治疗肿瘤。金属硫化物空心纳米结构由于其具有优异的光学性质, 光照下可产生大量的活性氧自由基, 可被用于光控制化学动力学治疗肿瘤, 光催化降解难分解有机污染物以及作为药物载体用于药物缓控制释放等, 在纳米医学、能源以及环境化学等领域有广阔的应用前景。而, 肿瘤乏氧的微环境给肿瘤的光动力治疗造成了极大的障碍, 上转换荧光纳米晶体与半导体复合可解决肿瘤乏氧治疗的难题, 材料在近红外的照射下可以通过能量的转移不需要氧气存在的条件下产生高毒性的羟基自由基。而且这种纳米结构材料产生活性氧的效率比以往的有机光敏剂要高很多。

关键词: 生物材料; 光激活; 生物医学应用

仿生结构太阳光驱动水蒸发装置的长效设计

陆杨^{*1}, 薛敬哲¹

¹合肥工业大学化学与化工学院, 安徽省合肥市屯溪路 193 号, 230009

*Email: yanglu@hfut.edu.cn

摘要正文: 太阳光驱动水蒸发是海水淡化和污水净化领域的新科技, 所用的蒸发材料不仅要能加速水蒸发, 还需具备长期稳定性。特别是蒸发材料在各种自然水体中容易被微生物黏附和定殖, 所造成的生物污损会导致蒸发性能显著下降。因此, 抗生物污损是发展太阳光驱动水蒸发器件需要解决的重要课题。本课题组围绕仿生太阳光驱动水蒸发支架展开抗生物污损设计, 构建了蚕丝蛋白-硫化银纳米线仿生取向多孔支架、磁性蚕丝蛋白仿生支架、石墨烯/壳聚糖-氧化锌双层仿生多孔支架和仿橡木多孔支架。研究发现, 通过抗菌纳米材料、磁感应制热和仿生抗菌涂层等手段, 仿生多孔支架能在高浓度菌液中抑制微生物粘附定殖、保持孔道畅通, 维持原有86.4-94.6%的水蒸发性能。常规支架则因微生物污损而堵塞孔道, 引起水蒸发速率下降至初始性能的56.8-65.6%。此外, 上述仿生多孔支架可在自然湖水中抑制微生物污损, 保持88.8-99.5%的蒸发性能。

关键词: 仿生支架; 太阳光水蒸发; 抗生物污损; 海水淡化

明胶蛋白：平台型载体材料用于肿瘤治疗

查正宝^{1,*}

¹合肥工业大学，安徽省合肥市，230009

*Email: zbzha@hfut.edu.cn

摘要正文：

明胶蛋白（Gelatin）是胶原的水解产物，是一种无脂肪的高蛋白，在食品、化妆品及医药等领域应用广泛。实体肿瘤微环境中高表达的基质金属蛋白酶2/9可水解胶原及明胶蛋白，促进肿瘤侵袭、转移。近年来，我们通过明胶蛋白改性，成功构建明胶蛋白-阿霉素前药及“AND”逻辑门控递送系统，可有效降低化疗药物对正常组织的毒副作用，实现肿瘤治疗药物的“减毒增效”。并探究将明胶蛋白作为一种平台型构筑单元，与其它功能性生物医药材料（如聚多巴胺、磁性蒙脱石、碳酸钙及免疫节点抑制剂）组装成为局部植入剂，在肿瘤术中窗口期局部缓释给药，可实现肿瘤局部治疗、全身治疗及长期治疗的效果。

关键词：明胶蛋白；药物递送；水凝胶；肿瘤免疫治疗

产研融合加速创新 助力产业高质量发展

倪峰*

上海现代制药股份有限公司，上海浦东新区建路陆 378 弄，200000

*Email: nifeng1@sinopharm.com

摘要正文：近年来医药行业迅猛发展，医药行业正发生颠覆性的变革，创新给医药企业带来无限的机遇和挑战。新技术、新装备、新疗法的出现对医药企业的创新管线布局提出了更高要求。本报告结合国内外医药行业发展动向，对医药领域的创新进行多层次多角度的解析。从宏观策略、实施路径和技术方法等角度出发，结合企业的创新实践和行业典范，尝试剖析医药研发由单学科向交叉学科、由单一创新向会聚创新的深刻转变。为企业管理者和研发人员在创新医药布局 and 开发提供借鉴。

关键词： 高端制剂；精密制造；关键技术；产学研

眼科医生与工程技术人员的对话

吴慧娟^{1,*}, 杨康怡¹

¹北京大学人民医院眼科, 北京, 100044

*Email: huijuanwu@vip.sina.com

摘要正文:

眼是视觉器官, 由眼球及其附属器、视路和视中枢组成。其中眼球主要由屈光传导系统(角膜、晶状体和玻璃体)和感光成像系统(视网膜)构成。眼球虽然比大部分的身体其它器官小, 但是含有不同的结构, 并且每个结构都有其独特的功能。眼科是研究眼部疾病的学科。在中国, 针对不同类型或特定部位的疾病分化形成了13个亚专业学组, 包括防盲治盲、白内障、青光眼、角膜病、眼底病、斜视与小儿眼病、眼视光、眼外伤、眼眶病与整形、眼免疫、眼病理、视觉生理、神经眼科学。

在临床工作中, 最常用的眼科形态学检查为裂隙灯显微镜检查, 可以直接或者在房角镜、检眼镜的辅助下直观地观察结膜、角膜、巩膜、虹膜前部、前房角、晶状体、玻璃体、脉络膜和视网膜和视盘的状态。但是, 裂隙灯显微镜不能多层次地展示眼部结构的解剖及病理变化。除了传统的计算机断层成像、磁共振成像以外, 针对眼部小而精的独特的眼部结构, 诞生了更适用于眼部的检查方法。其中, 超声生物显微镜利用超高频超声技术, 观察眼前节如角膜、巩膜、虹膜、睫状体及前部视网膜脉络膜的检查, 其中睫状体对于青光眼发病机制研究有着重要作用。但是超声生物显微镜的穿透力度较弱, 探测深度仅为4-5mm, 虽然能显示睫状体和睫状体之后的玻璃体韧带, 但这需要患者额外的配合度以及检查医生的操作熟练度。血管造影检查在眼底疾病的诊断治疗中也起到了重要作用, 但其作为有创性检查, 会导致不良反应甚至过敏性休克。光学相干断层成像术作为非侵入性, 无接触的检查技术, 目前在各种类型的眼底疾病、青光眼的视神经纤维层厚度研究中开展了广泛的研究应用。光学相干断层血管成像术能定量评估血流情况, 在青光眼、眼底病和视神经疾病领域有着巨大的潜力。

在眼科疾病治疗方面, 生物医学材料也有着广泛的应用前景。在角膜疾病中可作为人工泪液、角膜接触镜、角膜支架和角膜胶粘剂应用。在青光眼疾病中, 不同生物材料制备的植入可达到降低眼压、抗术后瘢痕化等作用。在视网膜疾病中, 生物材料围绕人工玻璃体替代物、视网膜支架应用于神经元的损伤和修复展开。

眼科医生仍面临着以下两个问题: 某些疾病的诊断可能需要更准确的测量技术; 现有的材料可能存在缺陷, 需要更好的材料来替代。这些都需要工程技术人员的帮助, 希望眼科医生和工程技术人员能继续加强交流, 推动医疗行业和技术的发展, 造福更多的患者。

关键词: 眼科; 成像技术; 疾病治疗; 生物医学材料

基于CO₂利用与封存的高碳废弃生物质水热炭化技术

刘振刚^{1,*}, 尚业雯¹, 罗磊¹, 王佳晓¹

¹中国科学院生态环境研究中心, 北京市海淀区双清路 18 号, 100085

²中国科学院大学, 北京市怀柔区雁栖湖东路 1 号, 101408

*Email: zgliu@rcees.ac.cn

摘要正文: 废弃生物质是碳素的直接载体。将数量巨大的废弃生物质转化为稳定碳库是实现双碳目标的重要途径。水热炭化技术因其高效、低耗等特点已经成为废弃生物质快速转化的重要热化学技术。本文基于目前水热技术在废弃生物质资源化利用中的研究现状, 系统阐述了水热炭化技术的发展沿革、炭化过程、炭化产物的特性, 特别面向能源以及环境材料的重要应用前景包括固碳的潜势。最后, 展望构建CO₂利用与封存目的的高碳废弃生物质水热炭化技术的发展, 期望有助于未来实现废弃生物质高效生态固碳的目的。

关键词: 废弃生物质; 生态固碳; 水热炭; 可再生能源; 土壤改良

生物质废弃物资源的综合利用

熊英

¹ 辽宁大学化学学院, 辽宁省沈阳市皇姑区崇山中路 66 号, 110036

*Email: xiongying@lnu.edu.cn

摘要正文: 生物质每年以约1700亿吨的速度不断再生, 如以能量换算, 相当于目前石油年产量的15~20倍。本报告围绕生物质废弃物高效利用, 针对镓、锗、铟的化学特性, 阐述对生物质中不同有效成分进行功能化修饰、空间结构的设计和合成、及其对分散金属离子的吸附性能、吸附机理等, 开发用于分散金属提取分离的绿色生物质材料。例如多氨基稻壳纤维素、二醇结构蟹壳壳聚糖、多酚结构蟹壳壳聚糖、羧羟基稻壳纤维素、多醇羟基稻壳纤维素、甲基咪唑修饰稻壳纤维素/壳聚糖、柿单宁/壳聚糖生物质功能材料、离子印迹的磁性蟹壳壳聚糖、褐藻微纳材料、柿单宁/氧化石墨烯、可调变单宁/二氧化硅介孔微纳材料等。

关键词: 生物质废弃物; 分散金属; 分离提取

生物降解地膜研发与应用

何文清^{1,*}, 刘琪¹, 刘家磊¹

¹中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所 / 农业农村部农膜污染防治重点实验室, 100081

*Email: hewenqing@caas.cn

摘要正文: 农用覆盖薄膜在农业生产中发挥着重要作用。然而, 该类薄膜的大规模使用也产生了非常严重的污染问题。全生物降解地膜因不会对农田产生白色污染而备受关注。聚己二酸丁二醇酯 (PBAT) 既具有优良生物降解性又具有良好的机械加工性能, 是近年来全生物降解地膜所使用的主要原材料。然而, 对农用薄膜的降解期有明确的要求。目前, 市场上可用的可降解材料很难满足所有作物对其降解期的要求。PBAT的理化性质、降解过程、降解机理和延缓其降解的方法已成为行业内研究的热点。添加扩链剂、光稳定剂、抗水解剂和抗菌剂已作为延长其功能期的关键助剂。降解速率可控、降解周期稳定、制备成本低新型全生物降解高分子材料的研发将为降解地膜的大面积推广提供技术支撑。

关键词: 地膜; 降解高分子; 农膜污染; 功能期

明胶生物材料与医学应用

郭燕川*

中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 明胶是一种天然的蛋白质高分子材料, 是动物胶原部分降解的产物, 具有低免疫原性、可降解性、可吸收性等生物学特征; 其分子结构含有-OH、-NH₂、-COOH 等多种活性基团, 便于进行化学改性和功能化; 同时明胶所具备溶胶凝胶特性、发泡性、成膜性使其能够满足多种加工方式的要求, 基于以上特点生物明胶作为生物基医用材料的重要基本组分, 已广泛用于口服胶囊、止血海绵、人工血浆、疫苗稳定剂等制品, 本报告汇总了近期在明胶研究方面所取得的一些研究成果, 介绍了明胶的组成结构、绿色提取、精制纯化、微纳加工及其在创新医疗器械、药物载体、组织工程、再生医学领域应用, 并为明胶生物基材料的未来发展与应用拓展做出了展望。

关键词: 明胶; 绿色提取; 药物载体; 组织工程; 再生医学

聚合物强化功能组装及材料应用

徐益升^{*}, 郑智源, 吴越

¹华东理工大学, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 200237

^{*}Email: yshxu@ecust.edu.cn

摘要正文: 通过反应器优化, 利用微纳尺度下多种化工稳定性强化技术对纳米材料的生长和聚集行为进行结构和稳定性调控, 发展了功能聚合物纳米材料可控先进制造的新理论和新工艺, 制备了一系列荧光成像、载药纳米材料, 并可通过连续组装过程得以规模化放大。此外课题组对纳米载体的结构、形貌以及性能调控, 探究体系的抗肿瘤以及抗菌性能。

关键词: 瞬时纳米沉淀; 聚电解质; 稳定性控制

基于威高集团医疗器械项目探讨生物基功能大分子材料的应用

张晓伟*, 李娜

威海洁瑞医用制品有限公司, 山东省威海市火炬高技术产业开发区威高西路 6-1 号, 264200

Email:15092590052@163.com

生物基功能大分子是一种备受关注的高分子材料, 在医疗器械领域中有广泛的应用前景。生物基高分子骨修复材料、外周和中央输注系统和心血管修复材料等是当前研究的热点之一, 这些材料具有定制化特性, 能够根据不同的需求进行定制, 以实现特定的治疗效果。生物基高分子传感器和控释系统则有望实现疾病的早期诊断和治疗。然而, 这些材料在制备和性能调控等方面仍然面临许多挑战。例如, 材料的生物相容性、机械强度、生物降解性、控释效率等问题需要进一步解决。尽管如此, 随着生物医学工程技术的不断发展和完善, 相信生物基功能大分子将会在医疗器械领域中得到更广泛的推广和应用。因此, 未来的研究应该注重在生物基功能大分子材料的性能调控和制备技术上, 以更好地实现其在医疗器械领域中的应用和发展。

关键词: 生物基; 大分子材料; 医疗器械; 材料应用; 治疗诊断

光聚合制备温度响应性形状记忆水凝胶电解质传感器

黄海龙, 付晓彬, 刘一阳, 苗海越, 刘洪涛*, 钱渊*

中国科学院上海应用物理研究所, 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号, 201800

huanghailong@sinap.ac.cn; liuhongtao@sinap.ac.cn; qianyuan@sinap.ac.cn

近年来, 随着柔性科技的飞速发展, 柔性可穿戴电子设备以其重量轻、成本低、灵活性高、适应性强等特点, 受到人们的广泛关注, 围绕柔性可穿戴电子设备开展了大量的研究工作, 并且取得了显著成果, 如应力应变传感器、压力传感器、人造肌肉、电子皮肤、柔性机器人等^[1-5]。这其中以人体运动传感领域的发展尤为突出, 与传统的传感器不同, 可穿戴传感器能够直接对运动部位进行精准、实时、连续的监测, 并通过电信号的形式及时反馈, 实现对人体运动的同步监控。然而, 当前的可穿戴人体运动传感器主要以可拉伸传感器为主, 通过外力作用使传感器产生形变, 从而以电信号的形式反馈。但经过多次的往复拉伸后, 传感器基底材料由于应力松弛效应, 普遍会产生严重的形变问题, 使得传感器无法与身体保持紧密的贴附, 进而造成传感器灵敏度衰减, 失去实时监测的功效, 这大大缩短了现有传感器使用寿命, 严重阻碍了可穿戴传感器在人体运动监测领域的发展。

本工作中, 我们将离子型水凝胶电解质与形状记忆聚合物相结合, 设计制备了一种具有温度响应性的形状记忆水凝胶电解质用于人体运动传感器。通过构建双网络水凝胶体系, 增强水凝胶的力学性能, 满足可拉伸柔性传感器的应用需求。利用水凝胶自身优异的保水性与稳定性, 确保水凝胶电解质的电化学性能。同时, 在水凝胶电解质体系中引入温度响应性形状记忆功能, 用以解决由于应力松弛导致的不可恢的形变复问题。本文以天然高分子海藻酸钠 (SA) 为骨架结构, 丙烯酸和丙烯酰胺为功能单体, 氯化锂为电解质, 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮为光引发剂, 利用光引发聚合, 在紫外光照下一步法制备得到具有双网络结构的水凝胶电解质 (SAMA)。该水凝胶电解质表现出优异的力学性能 (最大形变量为 1100%, 应力值为 0.43MPa), 并且通过调控水凝胶电解质中的金属离子含量, 能够有效调控水凝胶电解质自身力学性能, 从而满足人体运动传感器的不同应用需求。如图 1 所示, 其中 SAMA-3 水凝胶电解质的最大形变量达到 1100%, 对应应力值为 0.43MPa。

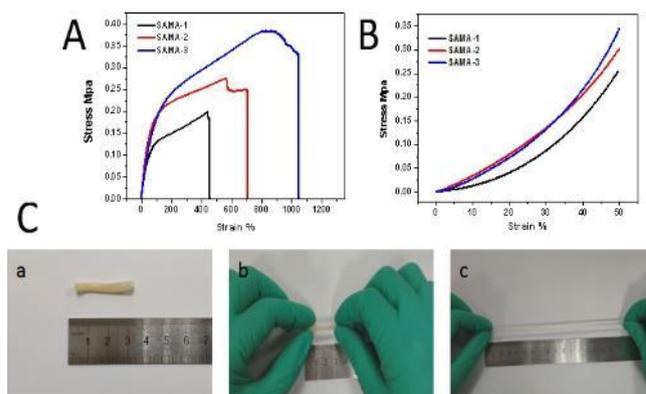


Figure 1. The mechanical properties of SAMA (1-3) hydrogels : (A) Tensile stress–strain curves and (B) Compress stress–strain curves. (C) Demonstration of the flexible SAMA-3 hydrogels electrolytes.

基于 SAMA 水凝胶自身优异的力学性能和导电性, 以其为可拉伸人体运动传感器, 分别对手指, 手肘和膝盖运动进行检测, 均表现出优异的检测性能。对于肢体运动的幅度、频率、速度以及运动周期能够实时反馈, 并且展现出优异的检测稳定性, 确保可拉伸传感器的高灵敏度与时效性 (如图 2 所示, 以腿部运动为例)。

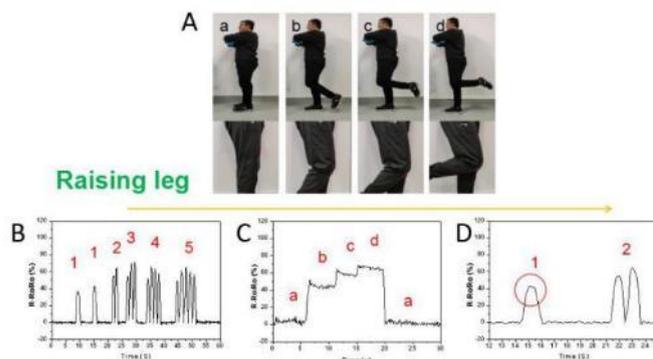


Figure 2. Body motion detection of SAMA-3 hydrogels : (E) Schematic of SAMA-3 hydrogel mounted on the knee for monitoring the leg motion state. (F-H) Resistance changes of the motion sensor during repeated bending and releasing processes.

此外, SAMA 水凝胶电解质还具备灵敏的温度响应性, 在温度刺激作用下表现出优异的形状记忆特性, 如图 3 所示。我们通过外力作用使 SAMA-3 发生不可恢复的形变, 当将其加热到响应温度点以上时, SAMA-3 在 30 秒内迅速恢复到原有形状, 且降低温度后保持稳定, 没有反弹。不仅如此, SAMA-3 水凝胶电解质还展现出优异的重复利用特性, 经过 50 次形变-恢复循环后, SAMA 水凝胶电解质传感器仍然能够保持稳定的运动检测性能。这种具有温度响应的形状记忆水凝胶电解质在柔性可穿戴运动传感器领域具有广阔的应用前景。

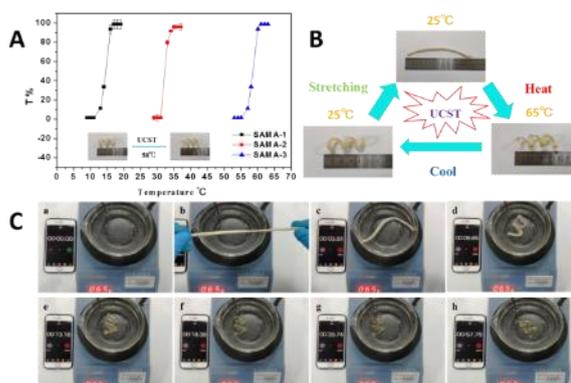


Figure 3. (A) Temperature response properties of hydrogels SMA-1, SAM-2 and SAM-3, respectively. Insert: the helical shape SAMA-3 temperature response. (B) The shape memory performance of SAMA-3 hydrogel helical-line-helical process. (C) The time-dependent relative shape changes at 65°C. The recyclability of SAMA-3 hydrogels after 50 shape memory cycles: (D) resistance changes and (E) length changes.

关键词: 水凝胶; 光聚合; 柔性传感器; 温度响应; 形状记忆

参考文献

- [1] Y. R. Yang, and W. Cao, Wearable and Flexible Electronics for Continuous Molecular Monitoring. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 1465-1491
- [2] W. Gao, H. Ota, D. Kiriya, K. Takei, and A. Javey, Flexible Electronics toward Wearable Sensing. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 3, 523-533
- [3] W. Yan, C. Q. Dong, Y. Z. Xiang, S. Jiang, A. Leber, G. Loke, W. X. Xu, C. Hou, S. F. Zhou, M. Chen, R. Hu, P. P. Shum, L. Wei, X. T. Jia, F. Sorin, X. M. Tao, and G. M. Tao. Thermally drawn advanced functional fibers: New frontier of flexible electronics. *Materials Today* 2020, 35, 168-194
- [4] Q. Pang, D. Lou, S. J. Li, G. M. Wang, B. B. Qiao, S. R. Dong, L. Ma, C. Y. Gao, and Z. H. Wu, Smart Flexible Electronics-Integrated Wound Dressing for Real-Time Monitoring and On-Demand Treatment of Infected Wounds. *Adv. Sci.* 2020, 7, 1902673.
- [5] P. P. Wang, M. M. Hu, H. Wang, Z. Chen, Y. Q. Feng, J. Q. Wang, W. Ling, and Y. Huang. The Evolution of Flexible Electronics: From Nature, Beyond Nature, and To Nature. *Adv. Sci.* 2020, 7, 2001116.

酶交联水凝胶在组织修复中的应用

孙迪^{1*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: sundi@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 无法控制的出血是外科创伤和意外伤害期间死亡的主要原因。由于动脉血流的高压和速度, 阻止动脉破裂引起的出血仍然具有挑战性¹⁻²。酶响应水凝胶已成为动脉破裂后止血的有前途的解决方案, 这主要是由于其高止血效率和特异性。虽然, 酶响应水凝胶具有高效性和特异性。但是, 现有的酶响应水凝胶存在弱交联。我们报道了一种结合转谷氨酰胺酶反应和希夫碱反应的止血材料的设计, 该材料能够有效地阻止猪和大鼠动脉血管模型的出血, 胶凝时间约为10秒, 且无需在血管损伤两端使用止血钳。此外, 止血材料在大鼠肝脏模型中起到抗粘连屏障的作用。本研究描述了一种有效的、可注射的水凝胶溶液, 用于实质器官出血性疾病的快速微创止血治疗。

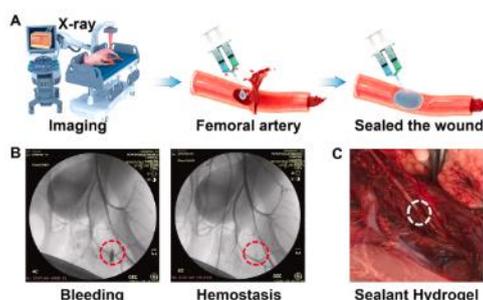


Fig. 1 Sealant properties of the OPEG-AG-G hydrogel in a porcine arterial bleeding model. (A) Schematic diagram of the injectable and enzyme cross-linked OPEG-AG-G hydrogel implemented via percutaneous hemostatic intervention and diagnostic arterial hemostatic angiography as an effective hemostatic in the pig artery model. (B) Representative X-ray fluoroscopy images of the bleeding and hemostasis in the pig artery model. (C) Macroscopic view of the OPEG-AG-G hydrogel-sealed artery.

关键词: 酶交联; 水凝胶; 止血

参考文献

- [1] S.J. Wu, H. Yuk, J. Wu, C.S. Nabzdyk, X. Zhao, A multifunctional origami patch for minimally invasive tissue sealing, *Adv. Mater.* 2021, e2007667.
- [2] L. Zhou, C. Dai, L. Fan, Y. Jiang, C. Liu, Z. Zhou, P. Guan, Y. Tian, J. Xing, X. Li, Y. Luo, P. Yu, C. Ning, G. Tan, Injectable self-healing natural biopolymer-based hydrogel adhesive with thermoresponsive reversible adhesion for minimally invasive surgery, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 2007457.

Application of enzyme crosslinked hydrogel in tissue engineering

Di Sun^{1*}

¹CAS Key Laboratory for Biomedical Effects of Nanomaterials and Nanosafety, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology of China, Beijing 100190,

Uncontrolled bleeding is the main cause of death during surgical trauma and accidental injury. Due to the high pressure and speed of arterial blood flow pture 1-2. Enzyme responsive hydrogel has become a promising solution for hemostasis after arterial rupture, mainly due to its high hemostasis efficiency and specificity. Although, enzyme responsive hydrogels have high efficiency and specificity. However, the existing enzyme responsive

hydrogels have weak cross-linking. The hemostatic material that combines transglutaminase reaction and Schiff base reaction. This material can effectively prevent the bleeding of pig and rat arterial vascular models. The gelation time is about 10 seconds, and there is no need to use hemostatic forceps at both ends of the vascular injury. In addition, hemostatic materials play an anti-adhesion barrier role in the rat liver model. This study describes an effective and injectable hydrogel solution for rapid and minimally invasive hemostasis of bleeding diseases of parenchymal organs.

Al-MCM-41 催化剂高效催化生物质平台化合物 γ -戊内酯制丁烯

杜欣伟, 王鹏, 单炜军, 于海彪*, 熊英*

辽宁大学 化学学院, 辽宁 沈阳, 110036

*Email: yuhb@lnu.edu.cn (于海彪); xiongying_1977@hotmail.com (熊英)

摘要正文:

丁烯作为一种基础的化工原料, 常用于燃料制备, 化学品加工等领域^[1]。目前, 丁烯的工业生产仍采用传统的石油裂解技术, 这不仅强烈依赖于化石能源, 而且会对环境造成严重的破坏。生物质能作为一种绿色可再生能源, 是未来解决世界环境能源危机的重要突破口之一。与此同时, 生物质能的高效利用则是未来生物质能发展的根本保障。 γ -戊内酯, 可由生物质平台化合物乙酰丙酸及其酯类经加氢还原等一系列步骤合成, 来源广泛, 生产清洁无污染, 可替代石油高效环保地制备丁烯, 实现对生物质能源的高效利用, 符合绿色、低碳、可持续新发展的催化发展理念^[2]。在本课题组前期研究工作基础上^[3-5], 本研究以浸渍法制备了具有高催化活性的介孔固体酸催化剂 Al-MCM-41。研究表明, 所得到的 Al-MCM-41 催化剂具有超大的比表面积和二维六方孔道, 孔结构高度有序, 铝物种同晶取代了 MCM-41 分子筛骨架中的 Si^{4+} 阳离子, 在催化剂表面产生了大量的 Brønsted 和 Lewis 酸位点。大量的弱酸位点与适当的 B/L 酸摩尔比使得 Al-MCM-41 在 γ -戊内酯脱羧制备丁烯反应中表现出优异的催化性能。在优化反应条件下, 质量分数为 7 wt.% 的 Al-MCM-41 催化剂在 300 °C 的釜式反应温度和 2 h 的反应时间内可以达到 90% 的丁烯产率, 且 γ -戊内酯的转化率保持在 99% 以上。在经过 7 次的循环稳定性测试后, 催化剂仍能保持良好有序的介孔结构, 丁烯产率也可维持在 75% 以上, 催化循环稳定性优异 (Fig. 1)。

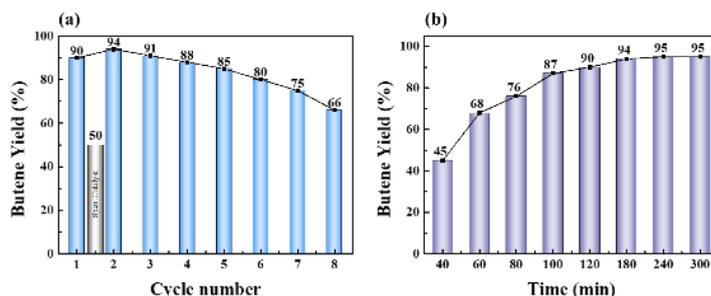


Fig. 1 The catalytic activity and reusability of the 7wt% Al-MCM-41 catalyst (a); Effects of different reaction time on GVL decarboxylation reaction over the 7wt% Al-MCM-41 catalyst (b)

Reaction condition: weight of the catalyst 0.1 g, weight of GVL 1 g, N_2 pressure 0.1 Mpa, reaction time 2 h. For reusability test, the catalyst was calcined at 600 °C for 1 h under an air flow to remove carbon deposition after each cycle

关键词: 丁烯; 生物质能; γ -戊内酯; Al-MCM-41; 脱羧

参考文献

- [1] M. Bender, An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins- C_4 hydrocarbons [J]. ChemBioEng Reviews, 2014, 1(4): 136-147.
- [2] H. T. Wang, Y. S. Wu, S. Guo, et al. γ -Valerolactone converting to butene via ring-opening and decarboxylation steps over amorphous SiO_2 - Al_2O_3 catalyst [J]. Molecular Catalysis, 2020, 497(111218):1-9.
- [3] H. B. Yu, X. Jia, P. Wang, et al. High efficiency Al modified mesoporous SBA-15 catalyst for biomass-derived γ -valerolactone decarboxylation to butene [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 327: 111432.
- [4] H. B. Yu, P. Wang, X. W. Du, et al. Catalyst characterization and catalytic evaluation of 3wt% Al-KIT-6 toward biomass-derived γ -valerolactone decarboxylation to butene [J]. Fuel, 2022, 324: 124815
- [5] Y. Xiong, X. W. Du, P. Wang, et al. Fast synthesis of K-4Al catalyst with acid sites for catalyzing biomass-derived γ -valerolactone to butene [J]. Molecular Catalysis, 2022, 533: 112798

In situ sprayed NIR-responsive hydrogel as a transdermal MTX delivery platform for stratum corneum barrier penetration against psoriasis

Hao Chen¹, Jiangmei Xu², Yongxin Jiang¹, Jiangwei Sun³, Wang zheng³, Xu Yan⁴, Haisheng Qian^{3,*}

¹ School of Basic Medical Sciences, Anhui Medical University, Hefei, 230032, P. R. China.

² Department of Dermatology and Rheumatology Immunology, Xinqiao Hospital, Third Military Medical University (Army Medical University), Chongqing, 400037, P. R. China.

³ School of Biomedical Engineering, Anhui Provincial Institute of Translational Medicine, Anhui Medical University, Hefei, 230032, P. R. China.

⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, P. R. China.

*Correspondence to shqian@ahmu.edu.cn

Abstract

Psoriasis is a chronic inflammatory skin disease that involves keratinocytes over-proliferation and excessive activation of immune cells. The strategy to alleviate psoriasis with topical anti-inflammatory therapy remains challenging due to limited therapeutic effects and low skin penetration of drugs. Herein, we designed a near-infrared (NIR) light-triggerable thermosensitive hydrogel-based drug reservoir, GNRs+MTX@PLEL, which was fabricated by mixing methotrexate (MTX) and gold nanorods (GNRs) into PDLLA-PEG-PDLLA (PLEL) hydrogel. NIR light irradiation could activate the photothermal GNRs, and the generated local hyperthermia could not only induce keratinocyte apoptosis but also boost MTX release for psoriasis treatment in a synergistic way. What's more, rapid phase transition enhanced hydrogel penetration through stratum corneum upon NIR light irradiation on the imiquimod (IMQ)-induced psoriasis mice model. Overall, the light-activatable hydrogel-based platform could utilize NIR as a "trigger switch" to release MTX more precisely, and photothermal-enhanced anti-psoriasis treatment during the reversible phase change process.

Keywords: thermosensitive hydrogel, MTX, phase transition, penetration

3D 打印快速制造磷酸镁/磷酸锶复合多孔支架

曹霄峰¹, 王毅虎¹, 马铭¹, 卢伟鹏¹, 郭燕川^{1,*}

¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

* Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

引言

人体骨骼是一种复杂的自然矿化组织, 对较小尺寸的缺损具有自我修复能力, 但当骨缺损超过临界尺寸时则无法进行自我修复[1]。合成的骨修复材料克服了自体骨和异体骨的缺点, 受到了人们广泛的关注[2]。基于磷酸镁的骨修复材料包括粉末、骨水泥以及多孔支架等, 是一类新型的骨修复材料, 克服了磷酸钙材料的不足, 同时具有优异的生物相容性, 可在体内/体外持续降解, 在骨修复领域具有巨大的应用前景, 受到了越来越多的关注[3]。与其他合成骨修复材料类似, 磷酸镁骨修复支架的 x 射线不透性质普遍不足, x 射线照射下无法与自然骨区分, 无法通过 x 射线手段观察手术植入效果, 支架降解以及新骨长入等[4]。本研究中, 通过在磷酸镁支架中复合 SrHPO₄ 粉末作为 x 射线造影剂, 显著提高了支架的 x 射线不透性[5]。

材料与方法

将 MgO 和 SrHPO₄ 粉末均匀混合, 再与 F127 水溶液调拌制成可用于 3D 打印的糊状物, 压力条件下挤出, 以层层堆叠的方式获得具有预先设计结构的 3D 多孔支架生料。在磷酸盐水溶液中浸泡初步固化, 获得初级产物。再将其放置在磷酸盐溶液中进行水热处理, 制得 MgNH₄PO₄·H₂O/SrHPO₄ 复合多孔支架 (图 1)。表征了复合支架的物相, 结构, 元素组成以及分布, 孔隙率, 体外降解等。研究了复合支架对于 MC3T3-E1 成骨细胞的细胞毒性以及负载。

结果与讨论

3D 打印过程中, SrHPO₄ 的加入不影响浆料的挤出性质。XRD 结果表明复合支架中磷酸镁的物相为 MgNH₄PO₄·H₂O, 与未添加 SrHPO₄ 的支架相比未发生改变, 同时经过一系列的处理过程 SrHPO₄ 物相也未发生改变。Sr 具有较高的原子量, 使得 SrHPO₄ 具有良好的 x 射线吸收性质, 可作为 x 射线造影剂。X 射线不透性实验显示随着 SrHPO₄ 含量的增加, 复合支架的 x 射线不透性提高 (图 2)。体外降解实验表明复合支架具有可降解性质, 持续释放 Mg、Sr、P 元素 (图 3)。MTT 实验显示与纯的 MgNH₄PO₄·H₂O 支架相比, 含有 9.34% SrHPO₄ 的复合支架的浸提液能够提高 MC3T3-E1 成骨细胞的增殖 (图 4)。细胞黏附实验显示 MC3T3-E1 细胞能够被负载在不同 SrHPO₄ 含量的复合支架上 (图 5)。

结论

本研究中, 通过一种简单、温和的 3D 打印-室温浸泡-水热处理的三步过程制造了 MgNH₄PO₄·H₂O/SrHPO₄ 复合多孔支架, SrHPO₄ 作为 x 射线造影剂显著提高了复合多孔支架的 x 射线不透性质。体外降解实验结果显示复合支架可持续降解, 持续释放 Mg、Sr、P 元素。细胞实验结果表明复合不同含量 SrHPO₄ 的支架对于 MC3T3-E1 成骨细胞具有良好的生物相容性以及亲和性。本研究工作表明 MgNH₄PO₄·H₂O/SrHPO₄ 复合多孔支架在骨修复领域具有良好的应用前景。

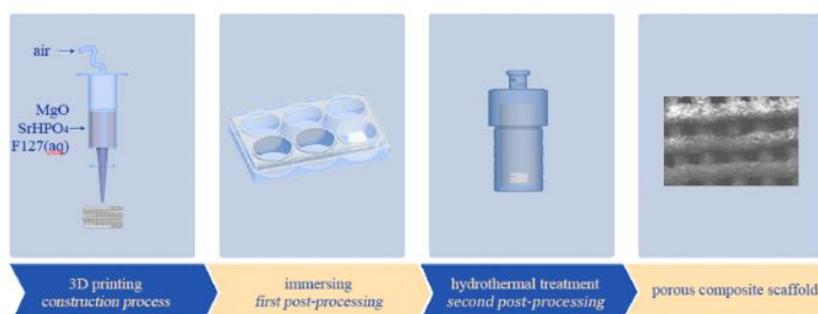


Figure 1. Schematic diagrams of manufacturing process of the MgNH₄PO₄·H₂O/SrHPO₄ porous composite scaffolds.

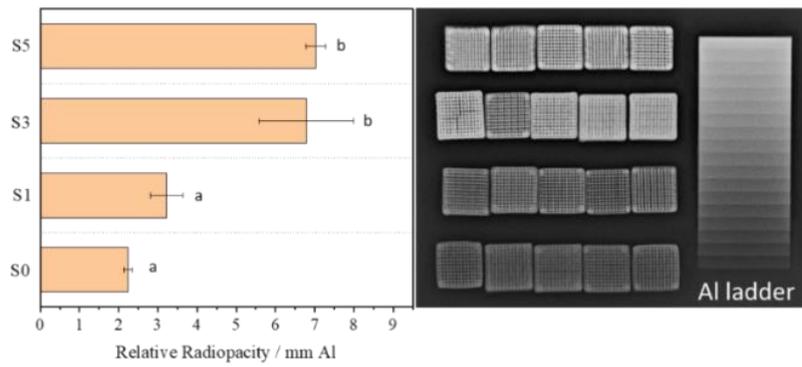


Figure 2. Relative radiopacity of $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O/SrHPO_4$ porous composite scaffolds calculated by image analysis with respect to an aluminum standard. Different small letters represent statistically significant differences ($p < 0.05$) whereas same small letters represent nonstatistically significant differences ($p > 0.05$).

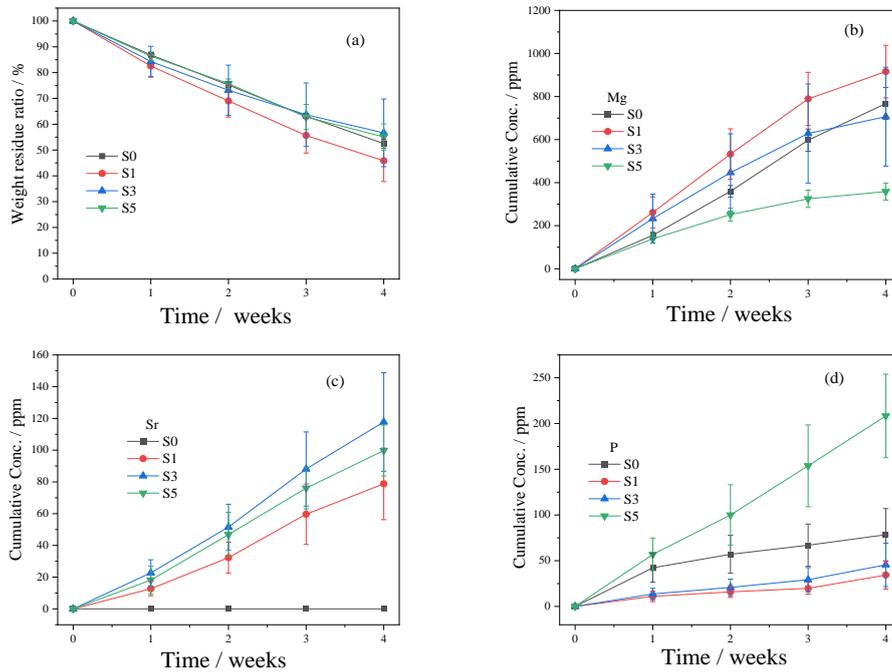


Figure 3. (a) in vitro degradation of porous composite scaffolds. The accumulated concentration of Mg, Sr, and P element, (b) - (d), respectively.

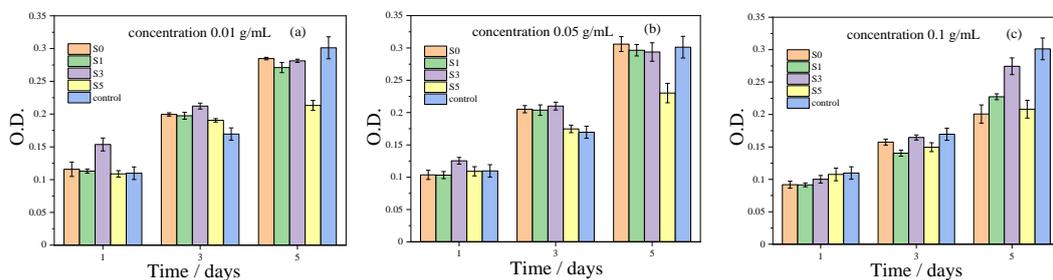
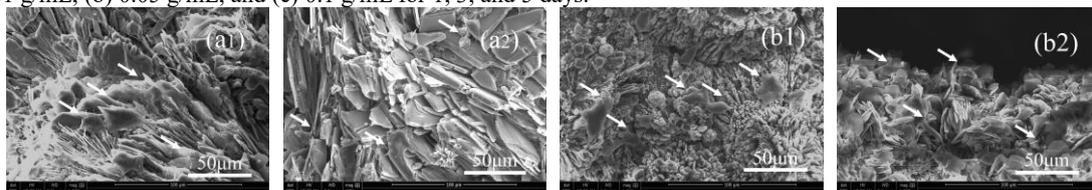


Figure 4. MTT cell viability assay of MC3T3-E1 osteoblast precursor cells exposed to various extract concentrations (a) 0.01 g/mL, (b) 0.05 g/mL, and (c) 0.1 g/mL for 1, 3, and 5 days.



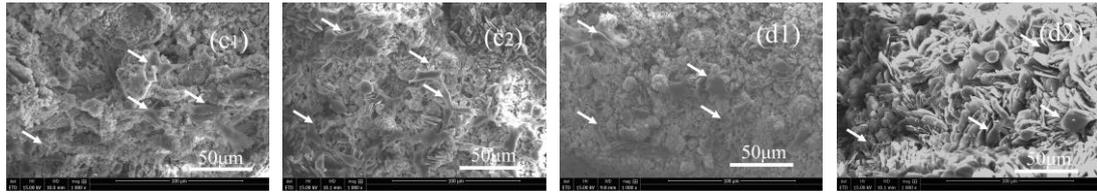


Figure 5. SEM images of the cell adhesion experiments of the porous composite scaffolds S0, S1, S3, and S5 (a-d) for 3 and 5 days. (a1,b1,c1,d1) for 3 days; (a2,b2,c2,d2) for 5 days.

关键词：磷酸镁；磷酸锶；3D 打印；复合多孔支架；x 射线不透性

参考文献

- [1] 刘昌胜, 硬组织修复材料与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] G. L. Koons, M. Diba, A. G. Mikos Materials design for bone-tissue engineering. *Nat. Rev. Mater.* 2020, 5: 584-603.
- [3] J. Van der Stok, E. M. M. Van Lieshout, Y. El-Massoudi, G. H. Van Kralingen, P. Patka Bone substitutes in the Netherlands a systematic literature review. *Acta Biomater.* 2011, 7(2): 739-50.
- [4] N. Ostrowski, A. Roy, P. K. Kumta Magnesium Phosphate Cement Systems for Hard Tissue Applications: A Review. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016, 2: 1067-83.
- [5] X. F. Cao, W. F. Ge, Y. H. Wang, M. Ma, Y. Wang, B. Zhang, J. N. Wang, Y. C. Guo Rapid fabrication of $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O/SrHPO_4$ porous composite scaffolds with improved radiopacity via 3D printing process. *Biomedicine*, 2021, 9: 1138.

明胶基质对 Eu(III)有机配合物掺杂复合膜光致发光特性影响

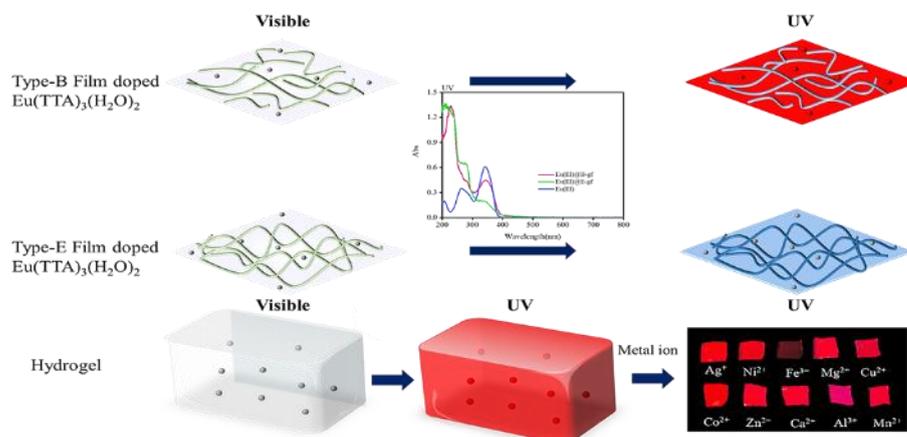
吉芳起¹, 周威^{1*}, 张泽¹, 郭燕川², 张兵^{2,*}

¹北京工商大学化学与材料工程学院化学系, 北京, 100048

²*中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

摘要:

选取不同提取工艺的碱法(B型)、酶法明胶(E型)为基质, 分别掺入 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bipy}$ 或 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$, 制备了一系列明胶基复合膜。所有的 B 型明胶基复合膜和掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 的 E 型明胶基复合膜在 365 nm 激发下均实现红色发光, 而掺杂的 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 或 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bipy}$ 的 E 型明胶基复合膜只有来自明胶基质的弱蓝色发光。研究发现, B 型明胶的弱紫外吸收确保了 Eu(III)的单配体、双配体配合物均可获得足够激发能量以发射荧光; 而紫外吸收能力较强的 E 型明胶则限制了掺杂物的能量吸收, 只有 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 对 E 型明胶拥有足够强的吸收紫外线的的能力。明确了基质和掺杂物之间的紫外吸收竞争是主导复合膜荧光发射的主因, 为同类型复合膜的制备提供理论指导。基于基质和掺杂剂的最佳匹配原则, 制备了掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 的明胶基水凝胶, 提出了金属离子传感应用的"双重效应"机制。B 型和 E 型明胶基水凝胶均对 Fe^{3+} 表现出明显的发光淬灭, 检测极限约为 $1.15\mu\text{mol/L}$, 在快速检测 Fe^{3+} 的荧光传感器具有潜在应用。同时水凝胶极易吸附金属离子, 其颜色变化与相应金属离子溶液的颜色一致, 在制备便携式的金属离子比色光学检测器方面具有潜在应用。



双药物释放的静电纺丝3D支架用于糖尿病伤口治疗

陈新^{1, 2}, 郭燕川^{1, 2, *}

¹中国科学院理化技术研究所光化学转换与光电材料重点实验室, 北京, 100190

²中国科学院大学理化技术研究所, 北京, 100049

*Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

糖尿病足是糖尿病常见的并发症之一, 严重影响着患者的日常生活, 甚至威胁生命^[1]。静电纺丝纳米纤维敷料比表面积大, 药物包封率高, 已广泛应用于糖尿病伤口愈合领域, 然而纳米纤维膜纵向塌缩, 无法良好模拟细胞外基质, 限制了其应用^[2, 3]。本文利用同轴电纺, 以装载抗菌药 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PI)的明胶(Gel)为壳层, 装载抗氧化药物姜黄素(Cur)的聚乳酸(Pla)为芯层, 经均质处理, 制得了短纤维支架。其中, 聚赖氨酸快速释放和姜黄素的持久释放, 有利于抵抗初期细菌感染和长期抗氧化。同时短纤维支架表现出了良好好的吸水性、止血性、抗氧化、抗菌和促细胞增殖与迁移能力, 给糖尿病伤口敷料的设计提供了新思路。

关键词: 静电纺丝; 短纤维; 药物释放; 糖尿病伤口

参考文献

- [1] G. Theocharidis, H. Yuk, H. Roh, L. Wang, I. Mezghani, J. Wu, A. Kafanas, M. Contreras, B. Sumpio, Z. Li, E. Wang, L. Chen, C. F. Guo, N. Jayaswal, X. L. Katopodi, N. Kalavros, C. S. Nabzdyk, I. S. Vlachos, A. Veves and X. Zhao, A strain-programmed patch for the healing of diabetic wounds. *Nat Biomed Eng*, 2022. 6. 10. 1118-1133
- [2] Y. Chen, X. Dong, M. Shafiq, G. Myles, N. Radacsi and X. Mo, Recent Advancements on Three-Dimensional Electrospun Nanofiber Scaffolds for Tissue Engineering. *Advanced Fiber Materials*, 2022. 4. 5. 959-986
- [3] Y. Li, J. Wang, D. Qian, L. Chen, X. Mo, L. Wang, Y. Wang and W. Cui, Electrospun fibrous sponge via short fiber for mimicking 3D ECM. *J Nanobiotechnology*, 2021. 19. 1. 131

耐极端温度的抗菌导电凝胶用于柔性双响应传感器

朱忆^{1,2}, 陈宇¹, 卢伟鹏¹, 郭燕川^{1,2*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

²中国科学院大学, 北京, 100190

*Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文:近年来,水凝胶基柔性传感器在电子皮肤和人机界面领域成为研究的热点^[1,2]。然而,水凝胶中的水分在低温下会发生冻结或在高温下迅速蒸发,会严重影响传感器的性能^[3]。因此,在极端温度环境下保持良好的抗冻保湿性能至关重要。本研究报道了一种耐极端温度的油水凝胶传感器的构建策略。首先通过紫外光引发聚合制备具有良好力学性能的明胶/聚丙烯酰胺/粘土复合水凝胶,然后将该水凝胶浸入优化后的 ZnCl_2 /水/甘油体系中,得到了具有优异的抗冻(-82°C)和持久保湿(70°C , 40天以上)性能的导电凝胶。得益于 Zn^{2+} 和明胶的存在,使该凝胶具有良好的抗菌活性和生物相容性。在此基础上,我们设计了一种宽工作温度范围($-60^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$)的双响应传感器,并显示出优异的应力和温度灵敏度,且具有长期稳定性。该传感器将能够满足极地、沙漠等地区科学考察和数据监测的人机界面需求。

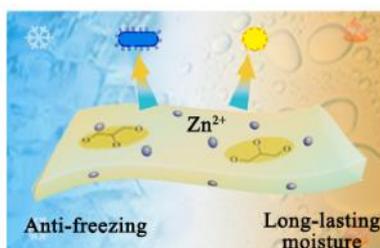


Fig. 1 Images of the extreme temperature-tolerant conductive gel

关键词: 导电凝胶; 光引发聚合; 抗冻保湿; 抗菌活性; 双响应传感器

参考文献

- [1] Park, S.; Heo, S. W.; Lee, W.; Inoue, D.; Jiang, Z.; Yu, K.; Jinno, H.; Hashizume, D.; Sekino, M.; Yokota, T.; Fukuda, K.; Tajima, K.; Someya, T. Self-Powered Ultra-Flexible Electronics via Nano-Grafting-Patterned Organic Photovoltaics. *Nature* 2018, 561, 516-521.
- [2] Wang, C.; Xia, K.; Zhang, Y.; Kaplan, D. L. Silk-Based Advanced Materials for Soft Electronics. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 2916-2927.
- [3] Zhu, Y.; Lin, L.; Chen, Y.; Song, Y.; Lu, W.; Guo, Y. Extreme Temperature-Tolerant Conductive Gel with Antibacterial Activity for Flexible Dual-Response Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 56470-56479.

表面增强拉曼光谱（SERS）应用于头发角蛋白结构检测

韩国豪²，卢伟鹏¹，郭燕川^{1,2*}

¹中国科学院理化技术研究所，北京，100190

²中国科学院理化技术研究所杭州研究院，杭州，310016

*Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文：表面增强拉曼光谱（SERS）技术作为一种新型的光感测试技术，在环境监测、食品安全、生物蛋白检测等领域显示出巨大的应用潜力^[1]。其检测是基于在合适频率的入射光照射下，吸附在SERS基底上的分子与金属表面等离子体发生等离子共振而引起分子拉曼散射信号明显增强。人的头发主要由角质蛋白、角质蛋白相关蛋白（KAP）等组成的，它们的二级结构彼此不同，反映了不同的蛋白质功能和性质。当头发发生病变时，其细胞内的分子组成和结构可能发生变异^[2]。病变组织的特征成分结构变化可以作为拉曼检测的生物标志物。本文设计了一种双壳层纳米微球作为SERS基底，通过测定水解状态下发质角蛋白，提取拉曼光谱谱图的指纹特征^[3]，对样品群特征进行初步的聚类分析，在拉曼谱图关联性的基础上，采用高斯-洛伦兹曲线拟合，将指纹特征数据拟合为蛋白二级结构特征峰累加的形式，根据其中 α -螺旋、 β -折叠、 γ -转角、 β -转角、无规卷曲等结构比例系统研究角蛋白二级结构相关的理化机理，探究年龄和烫染发等因素对头发角蛋白的影响。

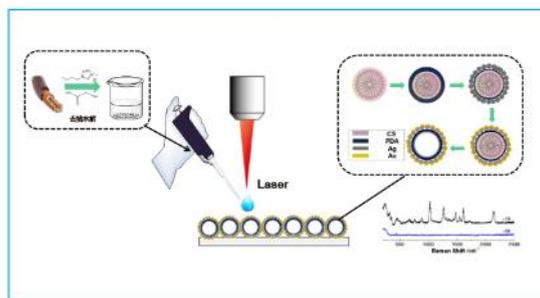


Fig. 1 Schematic diagram of preparation of silver @ Gold double-shell hollow nano microsphere substrate

关键词：SERS；光感测试；头发角蛋白；纳米微球；核壳结构

参考文献

- [1] Lan Jiang, Mehedi Hassan, Shujat Ali, Huanhuan Li, Ren Sheng. Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021(112): 225-240.
- [2] 贾泽宝, 吴水平, 徐德彪. 头发受损评价方法的研究概况[J]. *日用化学工业*, 2013, 第43卷(2): 148-152.
- [3] Sweta Sharma, Aarti Jaiswal, K. N. Uttam. Synthesis of Sensitive and Robust Lignin Capped Silver Nanoparticles for the Determination of Cobalt(II), Chromium(III), and Manganese(II) Ions by Colorimetry and Manganese(II) Ions by Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) in Aqueous Media[J]. *Analytical Letters*, 2021(54): 2051-2069.

胶原蛋白纳米纤维眼膜的表面调控及性能评估

宋叶萍¹, 徐秋红², 祝文威³, 卢伟鹏^{1,4}, 郭燕川^{1,4*}

¹中国科学院理化技术研究所杭州研究院, 浙江杭州, 310000

²上海淼森生物科技有限公司, 上海, 200233

³杭州中科润德生物技术发展有限公司, 浙江杭州, 310000

⁴中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

*Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 胶原蛋白肽是胶原蛋白经酶解或热水解而制成, 具有良好的生物相容性、易吸收性、保湿性和抗氧化等特性, 能够有效地渗入角质层和真皮层, 改善皮肤问题, 延缓衰老, 被广泛应用于护肤品中^[1-3]。本研究以明胶为主体成分, 胶原蛋白肽、芋螺肽和透明质酸钠等为活性成分, 利用自研的工业化静电纺丝设备, 通过工艺参数调控, 制备了应用于化妆品脸部护理的纳米纤维眼膜。进一步的形貌测试、物化分析和功效评价表明: 该纤维膜具有优良的亲水性能, 能瞬时吸收水分, 良好的透皮吸收效果, 能即时平滑皮肤纹理、降低泛红, 且在长期使用(一周)后, 能够长效平滑皮肤纹理、抚平细纹皱纹。

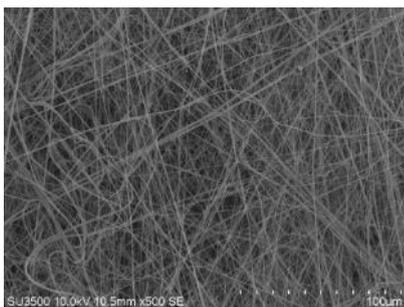


Fig.1 SEM image of the collagen nanofiber

关键词: 胶原蛋白肽; 静电纺丝; 纳米纤维; 功效评价; 平滑淡纹;

参考文献

- [1] 王凤林, 万林春, 李谨谨, 等. 暹罗鳄鱼鳞胶原蛋白多肽对小鼠免疫功能的影响. 中国医药科学, 2011; 1(24): 34 - 35.
- [2] Ma Q, Liu Q, Yuan L, et al. Protective Effects of LSGYGP from fish skin gelatin hydrolysates on UVB-Induced MEFs by regulation of oxidative stress and matrix metalloproteinase activity. *Nutrients*, 2018; 10(4): 420.
- [3] Hong Hui, Fan Hongbing, Chalamaiah Meram, et al. Preparation of low-molecular-weight, collagen hydrolysates (peptides): Current progress, challenges, and future perspectives[J]. *Food Chemistry*, 2019, 301:121-131.

用于明胶中内毒素去除的硅胶基聚乙烯亚胺吸附剂

张炜杰^{1,2}, 张兵^{1,*}, 王毅虎¹, 卢伟鹏¹, 王佳宁¹, 郭燕川^{1,2,*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

²中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号 (甲), 100049

*Email: zhangbing@mail.ipc.ac.cn, yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 明胶是一种提取自哺乳动物皮、骨、结缔组织等部位的天然生物大分子蛋白质, 因其独特的理化性质和优异的生物相容性被广泛应用于组织工程中。内毒素作为一种热源物质进入人体后, 会引起强烈炎症反应, 严重时还会导致死亡。为保证组织工程材料的生物安全性, 其内毒素含量需被严格把控。作为组织工程材料的重要基材之一, 去除明胶中的内毒素极为重要。内毒素化学稳定性极强, 通常可通过长时间高温干热、强酸、强碱及强氧化剂灭活等方法去除, 但此类条件均会引起蛋白变性, 因此去除明胶中内毒素时应采用亲和吸附的方法。聚乙烯亚胺是一种带正电的聚阳离子物质, 可在温和条件下与带负电的内毒素络合。本研究以硅胶为基质接枝聚乙烯亚胺, 制备了用于明胶中内毒素去除的硅胶基聚乙烯亚胺内毒素吸附剂SG-PEI。以内毒素去除率为指标, 确定了实验条件下SG-PEI的最佳制备工艺, 并通过扫描电镜、红外光谱、热重分析、元素分析、比表面积分析、零点电荷测定等表征手段研究了SG-PEI的理化性质; 通过吸附实验考察了pH、吸附剂用量、吸附时间对SG-PEI在明胶溶液中的内毒素吸附量的影响, 结果表明SG-PEI可将明胶中内毒素含量降低至20 EU/g以下; 对数据拟合后确定SG-PEI在实验条件下符合拟一级动力学和Langmuir等温吸附模型。采用凝冻强度、粘度、成分分析、液相色谱、核磁、圆二色光谱等表征手段, 对比明胶与经SG-PEI吸附处理后制得的超低内毒素明胶的结构与性质, 结果表明SG-PEI吸附处理不会改变明胶的结构与性质。

关键词: 明胶; 内毒素; 聚乙烯亚胺; 吸附

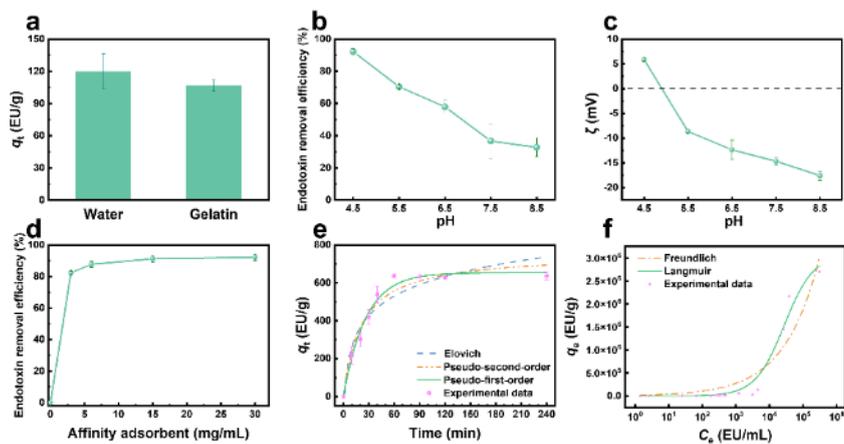


Fig. 1 (a) Endotoxin adsorption capacity of SG-PEI in water and gelatin solution; effect of (b) pH and (c) affinity adsorbent dosage on endotoxin removal by SG-PEI; (d) ζ potential of gelatin solution; (e) adsorption kinetic models and (f) isotherm models of endotoxin removal by SG-PEI.

可再生生物质制备杂原子掺杂炭材料

于锋^{1,2,*}

¹石河子大学 化学化工学院 兵团化工绿色过程重点实验室, 石河子 832003

²石河子大学 兵团工业技术研究院, 石河子 832003

*Email: yufeng05@mail.ipc.ac.cn

摘要: 面向生态文明建设与固废资源化的需求, 依托区位和资源优势, 围绕可再生生物质含碳固废“变废为宝”的共性问题 and 关键技术, 提出了从“理解含碳固废——构筑碳结构——利用炭材料”的视角开展研究工作, 实现了含碳固废制备新型炭材料过程中孔隙结构的构筑与石墨化程度的调控。报告将介绍几种含碳固废衍生杂原子掺杂炭材料用做电化学能源转化与储存电极材料, 包括: 基于新疆大量废弃的棉花秸秆和棉籽壳, 构筑了富含多级孔结构的功能炭电极材料; 以壳聚糖为原料制备了“类石墨烯”炭材料, 实现了类石墨烯孔隙结构和石墨化程度的调控; 基于炭材料宏量制备过程中的热处理方式与工艺流程, 发展了炭浴、沙浴和微波浴等热处理技术。这些工作有利于丰富适应我国含碳固废特征的资源化利用模式, 为新型炭材料的设计和应用提供理论支撑和技术指导, 推动可再生生物质含碳固废“减量化、资源化、无害化”的绿色循环发展进程, 为生态文明建设提供有力的科技保障。

关键词: 生物质; 可再生资源; 含碳固废; 类石墨烯; 杂原子掺杂

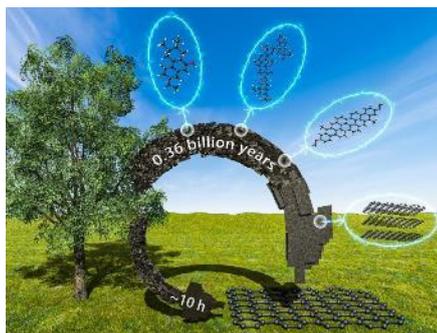


Fig.1 Biomass derived graphene and graphene-like carbons.

参考文献

- [1] D.D. Ouyang#, L.B. Hu#, G. Wang, et al., A review of biomass-derived graphene and graphene-like carbons for electrochemical energy storage and conversion. *New Carbon Materials*, 2021, 36(2): 350-372.
- [2] X.R. Zhang, Y.Q. Wang, K. Wang, et al., Active sites engineering via tuning configuration between graphitic-N and thiophenic-S dopants in one-step synthesized graphene nanosheets for efficient water-cycled electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129096.
- [3] L.B. Hu, F. Yu*, F. Wang, et al., Overwhelming electrochemical oxygen reduction reaction of zinc-nitrogen-carbon from biomass resource chitosan via a facile carbon bath method. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(5): 1207-1212.
- [4] Y.N. Lin#, H. Chen#, Y.L. Shi, et al., Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene-Like Carbon from Industrial Dye Wastewater for Use as a High-Performance Supercapacitor Electrode. *Global Challenges*, 2019, 3(11): 1900043. (Cover Paper)
- [5] Y.Q. Wang, M.Y. Zhu, Y.C. Li, et al., Heteroatom-doped porous carbon from methyl orange dye wastewater for oxygen reduction. *Green Energy & Environment*, 2018, 3(2): 172-178. (Invited Paper)
- [6] H. Chen, Y.C. Guo, F. Wang, et al., An activated carbon derived from tobacco waste for use as a supercapacitor electrode material. *New Carbon Materials*, 2017, 32(6): 592-599. (新型炭材料2017年度优秀论文奖)

胶粘剂在眼科的研究应用进展

杨康怡¹, 梁之桥¹, 陈宣竹¹, 吴慧娟^{1,*}

¹北京大学人民医院眼科, 北京, 100044

*通讯作者: 吴慧娟, Email: huijuanwu@vip.sina.com

眼部伤口, 如手术或创伤后的伤口, 可能会渗漏并使病原体进入眼内, 造成威胁视力的感染, 因此特别需要特殊操作来封闭眼部伤口。据估计, 全球每年有超过1200万例手术使用尼龙线缝合来闭合眼部伤口^[1]。显微手术缝合眼部伤口, 特别是角膜伤口, 对外科医生的技能要求相对较高, 同时也常伴随着许多缺点: 包括术后散光, 继发炎症反应, 继发生新血管, 增加微生物感染的风险等问题^[2]。为了克服这些问题, 胶粘剂在眼科手术中作为缝线的替代品应运而生。自从1968年报告将2-氰基丙烯酸酯正庚酯胶粘剂应用于封闭角膜穿孔开始^[3], 胶粘剂已经在眼科使用了50多年。当前研究的眼用胶粘剂主要分为两大类: (1) 基于氰基丙烯酸酯、聚乙二醇基和树枝状大分子聚合物的合成胶粘剂; (2) 基于蛋白质(如纤维蛋白、血清白蛋白、胶原蛋白、明胶)和多糖(如软骨素、葡聚糖、壳聚糖、透明质酸)的天然衍胶粘剂(图1)。本文对以上两类胶粘剂的设计合成; 在眼部的研究进展; 以及它们应用于眼部的优点、局限性和潜力进行逐一介绍。

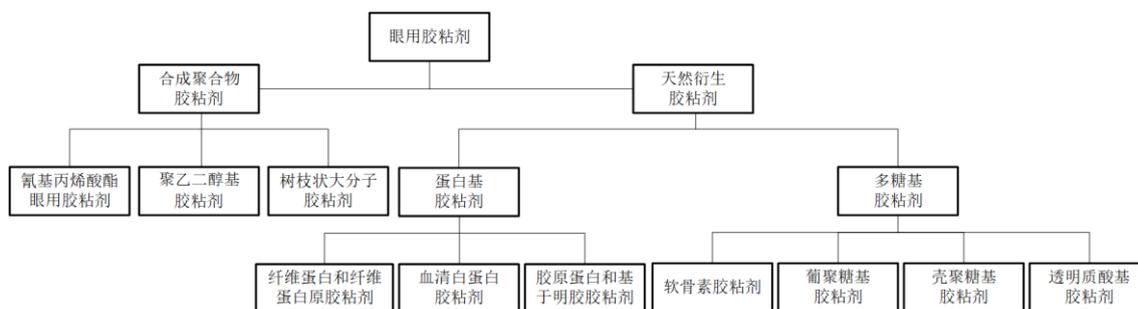


Fig. 1 Classification of existing ocular adhesives.

1 合成聚合胶粘剂的研究现状

常见的合成聚合胶粘剂包括基于氰基丙烯酸酯和聚乙二醇的胶粘剂。

氰基丙烯酸酯较强的化学固化, 加上合适的生物力学性能和快速聚合, 使其在医疗应用中具有一定吸引力。但氰基丙烯酸酯类胶粘剂普遍存在以下缺点, 如聚合速度极快从而增加操作难度; 有细胞毒性; 缺乏透明度; 其不可降解的特性会导致炎症反应、限制组织愈合、甚至组织坏死等并发症, 从而影响视力^[2, 4, 5]。

另一类是聚乙二醇及其衍生物胶粘剂。聚乙二醇固有的良好的水溶性、抗蛋白质吸附性、低免疫原性、低毒性和低成本以及可进行多种化学修饰等特性使其成为理想的胶粘剂原料^[6]。美国食品药品监督管理局 (U.S. Food and Drug Administration, FDA) 批准的 ReSure[®]和获得欧洲认证 (Conformite Europeenne, CE) 的 OcuSeal[®]都是基于 PEG 的封闭白内障手术中角膜切口的产品, 二者均存在粘连强度不足、降解时间较短和缺乏稳定性等问题^[3, 7]。另有部分标签外应用于眼科的聚乙二醇衍生物胶粘剂产品, 但其有效性和安全性有待进一步探索。

2 天然衍生胶粘剂的研究现状

天然衍生胶粘剂主要分为多糖基和蛋白基胶粘剂两大类。

多糖基胶粘剂当下的研究重点放在了硫酸软骨素、葡萄聚糖、透明质酸和壳聚糖这四种特定的天然多糖上。硫酸软骨素具有良好的生物安全性以及可定制多种化学特性的优势, 但硫酸软骨素最常来源于动物组织, 存在生物安全性和批次间差异的问题^[8]。葡萄聚糖基胶粘剂在动物眼研究中对封闭角膜伤口和眼表移植植物固定展现了优异性能, 但因其可用于化学修饰的官能团导致调整性能的潜力较小^[9, 10]。透明质酸基胶粘剂在兔模型中可封闭角膜切口, 但其光聚合技术可能会引起人们对光诱导组织损伤和实验装置相对复杂的担忧^[11]。壳聚糖和吡咯菁绿组成

的利用红外线促进固化的胶粘剂在牛眼研究中能承受较大的抗泄漏压力，但其在眼科的应用还缺乏动物实验和临床应用的数据支持，尚未通过 FDA 批准^[12]。

蛋白基胶粘剂的研究热点为纤维蛋白、血清白蛋白、胶原蛋白和明胶。纤维蛋白具有良好的生物相容性、生物降解性和再吸收能力，阻碍纤维蛋白胶粘剂发展的主要限制是来自献血者的传播疾病的风险，最安全的制备方法是自体制备，但该技术昂贵的，并且在制备时间和产品性能方面存在问题^[13]；同时纤维蛋白胶固化所需的时间过长；在湿润表面的粘附性较差；抗渗透压力也相对较弱^[12, 14]。血清白蛋白是哺乳动物血液中含最丰富的蛋白质，此类血清白蛋白胶粘剂产品需警惕细胞毒性和免疫风险^[15]。胶原蛋白天然存在于角膜基质中，外源性胶原蛋白包括动物源和重组胶原蛋白，现已有用牛或猪的 I 型胶原蛋白与戊二酸酐在低强度激光照射下反应从而与角膜组织交联用于修复角膜伤口^[16]。明胶是由角膜中的内源性成分胶原蛋白部分水解而成，脱水交联的甲基丙烯酸酯明胶膜可作为角膜移植术中的角膜内皮细胞载体，并显示出优越的透明度、弹性模量和白蛋白渗透性^[17]。但甲基丙烯酸酯明胶的固化时间过长，并且在机械和粘合性能相对较差^[18]。甲基丙烯酸酯明胶的机械性能可以通过交联调整，现已开展将其和氧化葡聚糖组成的可见光交联复合水凝胶用于兔眼角膜移植术研究，这种水凝胶显示出比纤维蛋白胶更好的黏附强度，但其固化时间未得到改善^[19]。

关键词：胶粘剂；眼部伤口；合成聚合胶粘剂；天然衍生胶粘剂

参考文献

- [1] Grinstaff. M. W, Designing hydrogel adhesives for corneal wound repair. *Biomaterials*. 2017, 28(35): 5205–5214.
- [2] Santiago. G. T, Sharifi. R, Yue. K, Sani. E. S, Kashaf. S. S, Alvarez. M. M, Leijten. J, Khademhosseini. A, Dana. R, and Annabi N, Ocular Adhesives: Design, Chemistry, Crosslinking Mechanisms, and Applications. *Biomaterials*. 2019, 197: 345-367.
- [3] Webster. R. G, Jr. Slansky. H. H, Refojo. M. F, Boruchoff. S. A, and Dohlman. C. H, The use of adhesive for the closure of corneal perforations. Report of two cases. *Archives of ophthalmology* (Chicago, Ill. : 1960). 1968, 80(6): 705–709.
- [4] Rana. M, Savant. V, A brief review of techniques used to seal corneal perforation using cyanoacrylate tissue adhesive. *Contact Lens and Anterior Eye*. 2013, 36(4): 156–158.
- [5] Ciapetti. G, Stea. S, Cenni. E, Sudanese. A, Marraro. D, Toni. A, and Pizzoferrato. A, Cytotoxicity testing of cyanoacrylates using direct contact assay on cell cultures. *Biomaterials*. 1994, 15(1): 63–67.
- [6] Sanborn. T. J, Messersmith. P. B, and Barron. A. E, In situ crosslinking of a biomimetic peptide-PEG hydrogel via thermally triggered activation of factor XIII. *Biomaterials*. 2002, 23(13): 2703–2710.
- [7] Tan. J, Foster. L, and Watson. S. L, Corneal Sealants in Clinical Use: A Systematic Review. *Current eye research*. 2020, 45(9): 1025–1030.
- [8] Reyes. J. M, Herretes. S, Pirouzmanesh. A, Wang. D. A, Elisseeff. J. H, Jun. A, McDonnell. P. J, Chuck. R. S, and Behrens. A, A modified chondroitin sulfate aldehyde adhesive for sealing corneal incisions. *Investigative ophthalmology & visual science*. 2005, 46(4): 1247–1250.
- [9] Araki. M, Tao. H, Sato. T, Nakajima. N, Sugai. H, Hyon. SH, Nagayasu. T, and Nakamura. T, Creation of a uniform pleural defect model for the study of lung sealants. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*. 2007, 134(1): 145–151.
- [10] Chenault. H. K, Bhatia. S. K, Dimaio. W. G, Vincent. G. L, Camacho. W, and Behrens. A, Sealing and healing of clear corneal incisions with an improved dextran aldehyde-PEG amine tissue adhesive. *Current eye research*. 2011, 36(11): 997–1004.
- [11] Miki. D, Dastgheib. K, Kim. T, Pfister-Serres. A, Smeds. K. A, Inoue. M, Hatchell. D. L, Grinstaff. M. W, A Photopolymerized Sealant for Corneal Lacerations. *Cornea*. 2002, 21(4): 393–399.
- [12] Shahbazi. J, Marçal. H, Watson. S, Wakefield. D, Sarris. M, and Foster. L. J, Sutureless sealing of penetrating corneal wounds using a laser-activated thin film adhesive. *Lasers in surgery and medicine*. 2011, 43(6): 490–498.
- [13] Everts. P. A, Knape. J. T, Weibrich. G, Schonberger. J. P, Hoffman. J, Overdevest. E. P, Box. H. A, and Zundert. A, Platelet-rich plasma and platelet gel; a review. *The Journal of Extra-corporal Technology*. 2006, 38(2): 174–187.
- [14] Sharma. A, Kaur. R, Kumar. S, Gupta. P, Pandav. S, Patnaik. B, and Gupta. A, Fibrin glue versus N-butyl-2-cyanoacrylate in corneal perforations. *Ophthalmology*. 110(2) (2003) 291–298.
- [15] Kobayashi. K, Summary of recombinant human serum albumin development. *Biologicals*. 2006, 34(1): 55–59.
- [16] Noguera, G, Lee. W. S, Castro-Combs. J, Chuck. R. S, Soltz. B, Soltz. R, and Behrens. A, Novel Laser-Activated Solder for Sealing Corneal Wounds. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*. 2007, 48(3): 1038–1042.
- [17] Watanabe. R, Hayashi. R, Kimura. Y, Tanaka. Y, Kageyama. T, Hara. S, Tabata. Y, and Nishida. K, A Novel Gelatin Hydrogel Carrier Sheet for Corneal Endothelial Transplantation. *Tissue Engineering Part A*. 2011, 17(17–18): 2213–2219.
- [18] Annabi. N, Rana. D, Shirzaei Sani. E, Portillo-Lara. R, Gifford. J. L, Fares. M. M, Mithieux. S. M, and Weiss. A. S, Engineering a sprayable and elastic hydrogel adhesive with antimicrobial properties for wound healing. *Biomaterial*. 2017, 139: 229–243.
- [19] Zhao. X, Li. S, Du. X, Li. W, Wang. Q, He. D, and Yuan. J, Natural polymer-derived photocurable bioadhesive hydrogels for sutureless keratoplasty. *Bioactive Materials*. 2022, 8: 196–209.

牛骨胶原肽的促成骨细胞矿化活性

王佳宁¹, 张兵², 卢伟鹏², 刘俊丽², 张炜杰², 王毅虎², 马铭², 曹霄峰², 郭燕川^{1,*}

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

²中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号 (甲), 100049

*Email:yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 已经有研究报道牛骨胶原肽可以促进成骨细胞的矿化。但是, 可以促进矿化的活性胶原肽组分尚不清楚。因此, 在本论文中, 采用快速蛋白色谱、反相硅胶柱层析、凝胶柱层析等不同的色谱分离方法对牛骨胶原蛋白水解物进行矿化活性追踪分离并对活性最强的组分进行 LC-MS-MS 分析。6 条胶原蛋白肽被鉴定出来。它们的序列分别是: LPGIDGRPGPIGPAG (羟基化), GLTGPIGPPGPAG (羟基化), LPGIDGRPGPIGPAG (羟基化), APGPVGPVG (羟基化), GPAGPSGPAG 和 GAPGSPGPAG。6 条多肽随后进行矿化活性测试。测试结果表明: 6 条多肽可以显著促进成骨细胞矿化。并对胶原蛋白肽的矿化机制进行初步探索。其可能的机制是促进矿化相关基因骨钙素 (OC)、碱性磷酸酶 (ALP)、I 型胶原 (Col-1 α 1)、Runx 相关转录因子 2 (Runx-2) 的表达。另外, 对多肽 LPGIDGRPGPIGPAG (羟基化) 进行了多肽与整合素 α 5 β 1 的分子对接测试。分子对接结果表明多肽和整合素 α 5 β 1 存在氢键相互作用、离子相互作用。推测多肽的作用靶点可能是整合素 α 5 β 1。以上结果表明胶原蛋白肽对于骨质疏松症的预防有着积极的作用。

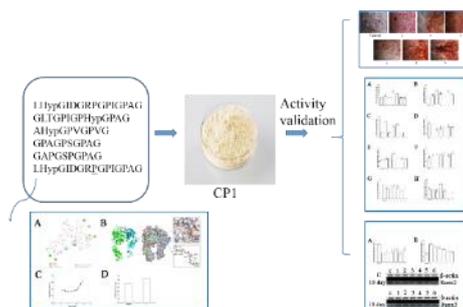


Fig. 1 Graphical Abstract

关键词: 生物活性肽; 牛骨胶原肽; 细胞矿化促进活性; 成骨活性; 质谱

医用镁合金植入物表面光交联可降解电泳沉积涂层的构筑

李小杰*, 潘凯, 施慧, 刘晓亚

合成与生物胶体教育部重点实验室, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122

*Email: xjli@jiangnan.edu.cn

摘要: 近年来, 镁合金由于其良好的生物相容性和生物可降解性被视作制备可降解医用植入物(如骨植入物、心血管支架)的最佳金属材料^[1]。然而, 镁合金在生理环境中的快速腐蚀会导致植入物力学性能的过早损失及周围组织的炎症反应, 严重影响了临床应用效果^[2]。实践和研究表明, 通过廉价、可设计性强的聚合物涂层改性, 能够在不影响基材化学组成和机械性能的同时有效地抑制镁合金的腐蚀并改善表面的生物活性。近年来, 我们结合光交联和电泳沉积技术, 在医用镁合金及其植入物表面制备了一系列可降解生物功能涂层, 改善了基材的耐蚀性和表面的生物活性^[3]。具体地, 设计合成了一系列含有香豆素、咖啡酸、烯丙基等光敏基团的可降解双亲聚合物。随后, 通过将双亲聚合物通过自组装在水相中制备得到功能胶体粒子。这些胶体粒子将会通过一步电泳沉积在镁合金表面沉积成膜, 涂层内的光敏基团在紫外辐照后会发生交联反应。光交联能够构建更为致密的涂层结构, 极大提高了涂层的防腐性能, 同时对材料进行了灭菌处理。电泳沉积技术能够在具有复杂几何形状的镁合金医用植入物(如血管支架、骨钉等)表面制备均匀、厚度可控的涂层材料, 可控性强、制备条件温和。因此, 这种简便通用的策略能够根据镁合金植入物结构和功能, 通过聚合物结构设计, 组装基元的选择及沉积条件的控制, 定制光固化涂层的功能。这种通用的表面涂层制备策略, 成功延缓了镁合金的降解速率, 延长了植入物的使用寿命, 同时有效改善了镁合金的表面生物相容性, 并且有望推广至更多医用金属表面改性领域。

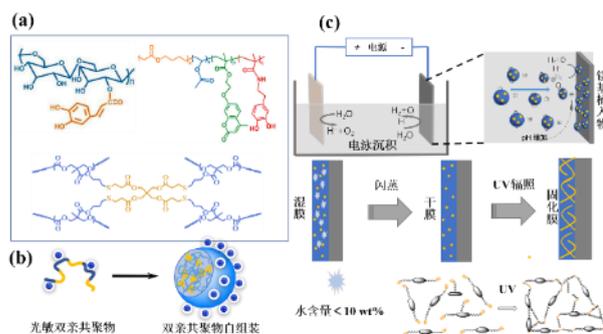


Fig. 1 Schematic illustration of stepwise fabrication of photo-cross-linking coatings on Mg-alloy implants by the EPD method: (a) Chemical structure of photosensitive polymers, (b) the preparation colloidal particles as electrophoretic paint, and (c) The cathodic electrodeposition and UV curing process.

关键词: 光交联; 镁基植入物; 电泳沉积; 腐蚀控制

参考文献

- [1] H. Shi, L. Hong, K. Pan, W. Wei, X.Y. Liu, and X.J. Li Biodegradable polyacrylate copolymer coating for bio-functional magnesium alloy. *Prog. Org. Coat.* 2021, 159: 106422.
- [2] K. Pan, X.J. Li, L. Meng, L. Hong, X.Y. Liu; Photo-Cross-Linked Polycarbonate Coating with Surface-Erosion Behavior for Corrosion Resistance and Cytocompatibility Enhancement of Magnesium Alloy. *ACS Appl. Bio Mater.* 2020, 3: 4427-4435.
- [3] K. Pan, X.J. Li, L. Meng, L. Hong, X.Y. Liu; Preparation of photo-crosslinked aliphatic polycarbonate coatings with predictable degradation behavior on magnesium-alloy stents by electrophoretic deposition. *Chem. Eng. J.*, 2022, 1: 131596.

装载掺铈锌基纳米颗粒的微针贴片加速糖尿病创面愈合

王婉妮¹, 王宇杰¹, 杨娟¹, 钱海生^{1,*}

¹生物医学工程学院, 安徽医科大学, 安徽, 合肥, 230032

*Email: hsqian@ahmu.edu.cn

糖尿病患者会导致高血糖状况以及各种并发症, 包括心血管疾病、神经损伤(神经病变)、肾脏损伤(肾病)、眼睛损伤(视网膜病变)、听力障碍、痴呆, 尤其是伤口愈合延迟, 这是糖尿病伤口愈合最严重的并发症之一。据报道, 高达 15% 的糖尿病患者最终会患慢性皮肤伤口溃疡, 这是全世界非创伤性截肢最常见的原因。糖尿病引起的慢性伤口长期暴露于环境中, 具有较高的感染风险。与正常伤口的愈合过程相比, 糖尿病皮肤伤口明显表现出急性细菌感染、缓慢和持续的炎症、愈合障碍、新血管阻塞和细胞外基质(ECM)成分缺乏。目前, 临床治疗包括血糖控制、外科清创、移植物移植和伤口敷料。但是, 仍然没有持续有效和广泛适用的治疗方法来治疗慢性不愈合的糖尿病创面, 这些伤口变得越来越严重, 死亡率和致残率很高, 威胁着全世界的人类健康。

基于糖尿病患者伤口创面的多种叠加因素, 比如细菌感染、氧化应激和免疫系统的调节等多方面, 在此, 我们希望通过利用新型载体微针进行联合治疗使得纳米药物能够在糖尿病患者伤口愈合的不同阶段药物都能发挥作用。以 $AA-[Zn(OH)_4]^{2-}$ 作为前驱体, 通过离子交换法合成 $AA-[Zn(OH)_4]^{2-}/Ce$ (ZCO), 将 ZCO 封装在酶反应性天然聚合物透明质酸微针(HA)中, 获得 ZCO-HA 微针。微针利用 HA 的酶敏感性在伤口部位缓慢释放 ZCO, 同时 Zn^{2+} 会被快速释放从而打破细菌的氧化平衡, 引发氧化应激破坏 DNA、蛋白质和脂质从而杀伤耐药细菌; 在炎症阶段, 缓慢释放的 Zn^{2+} 和 $Ce^{3+/4+}$ 通过清除 ROS 来减轻氧化应激, 从而通过 NF- κ B 途径降低巨噬细胞的炎症状态, 从而表现出抗炎能力; 在增殖阶段, ZCO-HA 通过促进血管内皮生长因子(VEGF)、血小板-内皮细胞粘附分子(CD31)表达促进成纤维细胞、内皮细胞增殖并迁移到伤口中, 促进肉芽组织形成和胶原沉积, 最终加速糖尿病伤口愈合。该系统为解决糖尿病患者伤口创面的复杂而动态的问题并促进伤口愈合效果的提供了一种新的策略。

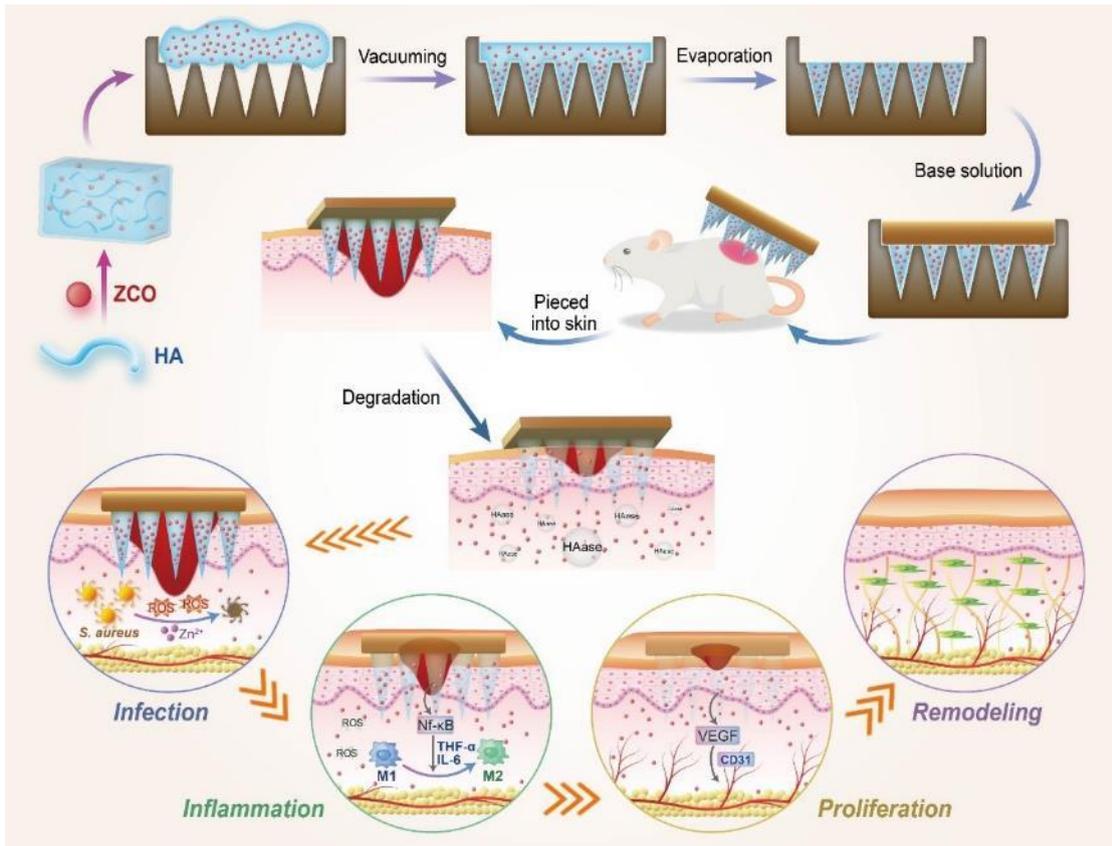


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation and application of the ZCO-HA MN

关键词：纳米药物；抗菌；抗炎；血管生成；糖尿病伤口愈合

Controllable Synthesis of Biocompatible Calcium-based Intermediates for Bio-applications

Ma Ming¹, Guo Yanchuan^{1,2,*}

¹Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Material, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

²School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

Email: yanchuanguo@mail.ipc.ac.cn

Abstract

Calcium-based biominerals, including calcium phosphates, calcium carbonates(CC), calcium silicate and calcium fluoride, distributes diversely among the abiotic and biogenic minerals/biominerals and are widely utilized for bio-applications including diagnosis, treatment and theranostics. They are often synthesized and crystallized from free ions in the solution, undergoing a non-classical crystallization pathway rather than the classical crystallization pathway. Here, we used three different disturbances (i.e., mechanical stirring (ms), ultrasonication (us), and composed ms+us) to affect the crystallization process of calcium carbonate. As is well known, phase selectivity of the synthetic CC is of considerable interest and determines its physicochemical properties and destined applications. Results reveals that these disturbing ways are the easiest way to stabilize the intermediate phase of amorphous calcium carbonate (ACC) for prolonged periods of time (1-60min), which will be a powerful way for large-scale fabrication of pure ACC nanoparticles (about 100nm) without addition of any chemicals.

Keywords: calcium-based biomaterials, amorphous calcium carbonate, disturbances

聚乳酸/CuGaO₂铁电材料制备及其在皮肤修复中的应用

刘朝宇¹, 徐兰兰¹, 刘孝娟², 张天赐¹, 石强^{1,*}

¹中国科学院长春应用化学研究所, 高分子化学与物理国家重点实验室, 长春, 130022

²中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春, 130022

*Email: shiqiang@ciac.ac.cn

摘要正文: 铁电材料具有压电、热电、铁电光伏特性等多功能性, 近年来在生物传感、组织工程、抗菌等生物医学领域备受关注。针对实际应用, 聚合物-无机铁电复合材料是兼顾铁电性与生物相容性的有效策略。本文以聚乳酸溶液为载体, 分散无机铁电CuGaO₂(CGO)纳米颗粒, 通过静电纺丝方法制备复合铁电薄膜。结果表明, CGO纳米颗粒能够均匀分散于聚乳酸基体中, 保持12 h不聚沉, 确保薄膜的均匀化制备。所制备的薄膜生物相容性良好, 具有压电效应, 并且能够在可见光波段实现光电响应, 这归因于其CGO窄带隙(1.47 eV)、全光谱吸收的特性。同时, 静电纺丝过程中对溶液施加的高压使得CGO纳米颗粒实现预极化、聚乳酸偶极子呈现定向排列。性能测试结果表明: 无机粒子添加显著增强了聚乳酸基体的力学性能(Et提升了3倍); 薄膜在日光灯照射下催化产生ROS(溶液环境), 对金黄色葡萄球菌具有优良的抗菌效果(抗菌率可达99%), 并且能够有效防止细菌粘附; 在小鼠的伤口感染模型中显著促进皮肤伤口修复。

关键词: 聚乳酸; 铁电材料; 抗菌; 皮肤修复。

含环己烷二甲酰亚胺结构功能树脂的制备及在热敏版中的应用研究

栗更新*, 李华彬, 王群英, 牛红雨, 冯磊, 高英新, 邵国安

乐凯华光印刷科技有限公司, 南阳, 473003

E-mail: 13733127366@163.com

摘要: 本研究对含环己烷二甲酰亚胺结构功能树脂在热敏感光胶中的应用机理进行阐述, 讨论了该树脂的制备, 以及该树脂作为阻溶剂在热敏版中的应用, 可以有效的增加版材抗碱性, 提高版材的显影宽容度。该树脂在感光胶配方中比例达 11% 时, 样版的感光度、抗碱性、平网均匀性、网点还原性以及存放稳定性达到最佳性能, 版材的宽容度也最大。

关键词: 环己烷二甲酰亚胺; 制备; 热敏版; 阻溶剂

1 前言

近年来计算机直接制版技术 (CTP)^[1] 在印刷领域逐渐普及^[2,3], 目前 CTP 版材主要有热敏、光敏银盐和光敏聚合三大类。热敏技术比较成熟, 主要应用到报业、书刊及商业印刷, 市场占有率较高, 用户使用广泛, 其中一些印品对版材性能要求很高, 耐印力要高^[4], 显影宽容度要大^[5,6], 小网点还原要好, 其中涂层配方技术在制版中起着及其重要作用。

一个完整的热敏版涂层配方主要含有成膜树脂、阻溶剂、促溶剂、着色染料及增感染料等^[7], 传统的阳图热敏 CTP 版材所用阻溶剂的化合物是磺酸酯^[8], 磷酸酯, 芳香酸酯, 芳香族磺酸酯, 芳香二砷, 三嗪类^[9,10], 芳香酮, 芳香醛, 芳香胺, 芳香酯, 这些化合物可以单独或者混合后使用。美国 Disciascio David^[11] 和 So Ying Hung^[12] 采用重氮萘醌化合物的衍生物作为阻溶剂。美国 HALEY NEIL F^[13]、DEBOER CHARLES D^[14] 采用碘鎓盐或六氟磷酸鎓盐作为阻促溶剂, 国内有采用活性酯醚化合物或者含有活性醚的内酯化合物^[15,16], 作为酸分解前具有高度阻溶性, 酸解后在显影液中具有高度促溶性。国内也有用包括乙烯基硅氧烷、苯基硅氧烷、基硅氧烷等有机硅^[17] 作为阻溶剂, 解决感光层附着力差的问题, 还能使感光层稳定, 提高显影宽容度。余尚先^[18]、邹应全等^[19] 采用羧基酚醛树脂活性酯及醚化物作为阻溶剂, 曝光区在产生的质子酸的作用下分解释放出碱溶性基团—羧基或者酚羟基, 使得曝光区与非曝光区的溶解差别大。以上专利都是采用曝光前对显影液有抑制显影作用的化合物, 曝光后抑制显影作用消失而形成图像。其缺点是所提供的阻溶剂全是些小分子化合物, 分子量太小, 产物的成膜性能欠佳, 在显影液里的阻溶性能也弱。冯磊^[20] 等利用聚氨酯改性的酚醛树脂作为阻溶促溶剂, 这是一种异氰酸基阻溶剂, 虽然是一种大分子阻溶剂, 但热分解效率有限, 还不易清底。闫安^[21] 等采用混酚树脂与间酚树脂共同作用提高成膜树脂的抗碱性, 指出两种组分共同作用时, 树脂所表现出的抗碱性远大于单一组分作用的结果, 但对宽容度没有涉及。

本文主要研究在热敏感光胶中加入一种含环己酰胺结构功能树脂, 使版材有较高的感光度、提高网点质量, 增大显影宽容度。

2 机理

2.1 热敏成像原理

利用光热转化原理, 即当通过红外激光 (830nm) 在版材上进行成像扫描曝光时, 扫描部分红外吸收染料吸收光转化为热能, 使得曝光区与非曝光区形成溶解反差^[22]。曝光区在产生的质子酸的作用下分解释放出碱溶性基团—羧基或者酚羟基, 具有碱溶性, 显影处理时被溶解掉, 露出亲水的版基成为亲水的空白部分; 未见光区域的热敏涂层没有发生分解反应, 不具有碱性, 显影处理后仍然留在版面成为亲油的图文部分。

2.2 阻溶机理

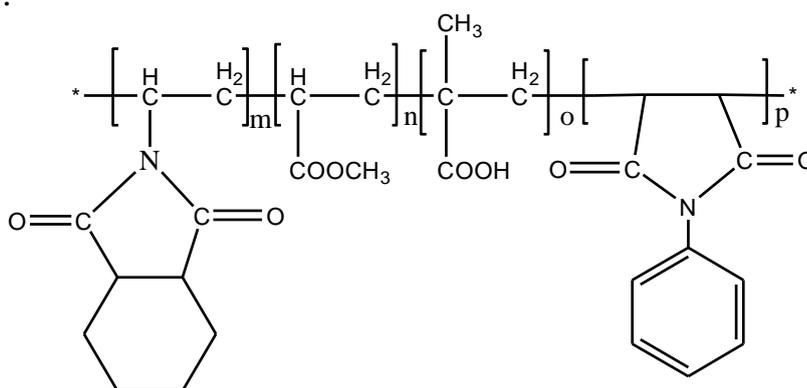
传统阻溶剂一般是采用曝光前对显影液有抑制显影作用的化合物, 曝光后抑制显影作用消失而形成图像。其缺点是所提供的阻溶剂全是些小分子化合物, 分子量太小, 产物的成膜性能欠佳, 在显影液里的阻溶性能也弱。该类型阻溶剂加入量一般不超过 10%。用量少时, 则成像组合物的阻溶能力弱, 对碱显影液的抵抗力差, 对网点的保护不够, 显影过程中留膜率低, 不仅影响图像分辨率和网点再现性, 也会降低版材的耐印力。反之, 用量大时, 它的显影能力下降, 会降低版材的感度, 易于产生留底、上脏现象, 也会降低图像的分辨率和网点再现性。

2.3 含环己酰胺结构功能树脂感光胶阻溶机理

环己酰胺结构功能树脂分子结构中含有酰胺基团和羧基基团，其在热敏版成膜树脂中可与分子内形成氢键，也可与酚羟基形成氢键，所以在非曝光区域形成牢固的成膜层结构，而在曝光区域，由于受热作用，分子内或分子间氢键打开，增加显影反差；另外利用丙烯酸树脂与热塑性酚醛树脂具有不相容性，通过二者的共混形成微相分离结构，可抑制横向的溶解速率。显影时，纵向溶解时扩散快，横向溶解速率受到明显的抑制作用；而且此丙烯酸树脂，本身具有一定的酸值，不影响感度，从而能有效提高版材网点质量，增大其显影宽容度，同时提高了版材的抗醇性及耐印力。此丙烯酸树脂，作为一种添加成膜树脂，取代了传统感光组合物中的阻溶剂，具有良好的阻溶作用。

含环己烷二甲酰亚胺结构树脂由为 N-乙烯基环己烷二甲酰亚胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺^[23]共聚而成。

结构式如下：



3 实验

3.1 试剂

N-乙烯基环己烷二甲酰亚胺，N-苯基马来酰亚胺，上海物竞；丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸，日本三菱阳阳；过氧化苯甲酰，福森化学；N,N-二甲基乙酰胺，联碳化学；丙酮、丁酮来自天津化学试剂一厂。

酚醛树脂 PD-1646，美国汉森化学；产酸剂 NINS，乐凯华光；红外吸收剂，上海物竞；对甲苯磺酸，成都科龙化工试剂厂；BYK306，(BYK Chemie, Wallingford, CT, USA)；甲基紫，西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司；TPD-2 显影液，南阳华兴工贸有限公司。

3.2 实验设备及仪器

傅里叶红外光谱仪，NicoletS5 型，美国 ThermoNicolet 公司；
 爱色丽 500 型分光密度仪：X-Rite 500 Series Spectroder sitometer 美国爱色丽；
 爱色丽印版网点测量仪：X-rite Iplate II SN6474 美国爱色丽；
 适合冲洗加工热敏版材的冲洗机：MV-GH88II 马西德威；
 制版机：柯达 Trendsetter 800-III 热敏制版机（外鼓式）；
 扫描电镜 SEM：KYKY-EM3200 中科科仪。

3.3 含环己烷二甲酰亚胺结构树脂 (M) 制备

向 500ml 烧瓶瓶中加入 N-乙烯基环己烷二甲酰亚胺 31g、丙烯酸甲酯 21g、甲基丙烯酸 12g、N-苯基马来酰亚胺 36g、过氧化苯甲酰 1.0g、N,N-二甲基乙酰胺 200g，氮气保护，开搅拌 200r/min，升温至 90℃，反应 8 小时后，加入 1g 对苯二酚终止反应，最后反应液分散于水中，过滤出析出物，然后真空干燥得产物 M，重均分子量 22000-25000。

3.4 含有环己烷二甲酰亚胺结构共聚物树脂的应用

3.4.1 感光胶配方

感光胶参考配方（各组份按重量份：酚醛树脂 PD-1646 74-64；产酸剂 NINS 10；M 5-15；红外吸收剂 6；溶解促进剂（对甲苯磺酸）2；表面活性剂（BYK306）1；甲基紫 2；1-甲氧基-2-丙醇 800；1-丁酮 100）。

3.4.2 热敏版样版制备

将此感光涂布液涂布至已处理过的新鲜铝板基上，涂布量为 1.5-1.6g/m²，然后将涂布好的版材送至烘箱干燥，干燥风温 100℃，干燥时间 5 分钟，得到热敏版样版。

3.4.3 检测方法

用上述仪器和设备对热敏阳图 CTP 版材涂层质量进行曝光、显影、网点的测试，测试方法我们按照中华人民共和国化工行业标准提供的《阳图热敏 CTP 版》^[24]进行检测，同样按照行业标准对不同显影液的成像性能进行检测。

4 实验结果与讨论

4.1 FT-IR 分析

图 1 是 M 树脂的红外光谱图

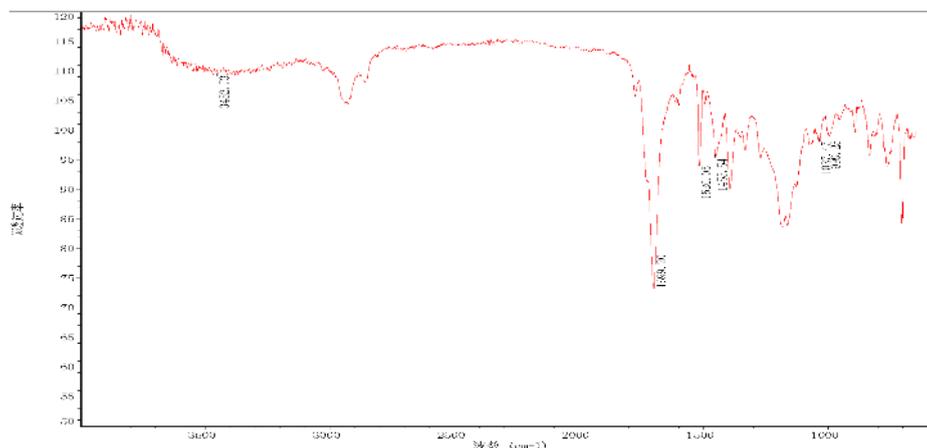


图 1 M 树脂的红外光谱图

Fig 1 FT-IR spectra of M resin

从图 1 的光谱图中可以观察到酰亚胺 C-N 1384 cm^{-1} 伸缩振动，聚合物中酯基团-OC=O 的不对称伸展和对称伸展峰 1774 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} ，以及环己烷 1037 cm^{-1} , 999 cm^{-1} 的峰的出现， $2960, 2856$ 是-CH₃, -CH₂-的 C-H 伸缩振动。可观察到苯环 1520 cm^{-1} 、 1455 cm^{-1} 附近的峰，羟基 3452 cm^{-1} 峰出现由此证明成功合成了含有环己烷二甲酰亚胺结构共聚物树脂。

4.2 M 树脂在感光胶配方中的应用

根据含有环己烷二甲酰亚胺结构共聚物树脂 M 在感光胶配方重量不同，用 TPD-2 显影液考察样板性能。

4.2.1 M 在配方中对感光性能影响

表 1 是样板在 TPD-2 显影液中 25°C 25S 显影条件下感光度、干净点和密度损失情况。

表 1 感光性能

Table 1 photographic performance

M 在感光胶中重量比 (%)	样板编号	感光度 (W)	干净点 (W)	密度损失 (%)
5	样板 1	5.25	2.75	18.3
7	样板 2	7	3.5	10.4
9	样板 3	7.75	4	9.2
11	样板 4	8.25	4.25	8.4
13	样板 5	8.5	5	7.9
15	样板 6	8.75	5.75	7.7

4.2.1.1 M 在感光胶中重量对版材感光性能影响

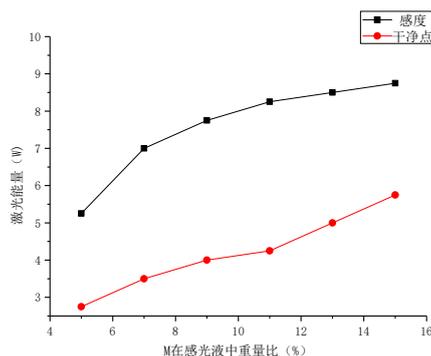


图 2 M 树脂对热敏版材感光性能影响

Fig 2 Influence of M resin on the photographic performance of thermal plates

由图 2 可以看出，随着 M 在感光胶配方中比例增加，样版的感度及干净级能量曲线呈上升趋势，易即样版相对感度变慢及干净级变差，当 M 在感光胶配方中比例达 7%-15%时，样版感度变化趋势变缓，保持相对稳定，当 M 在感光胶配方中比例超过 11%后，样版干净级变化斜率变大，感度与干净级差变小，会对存放稳定性产生影响。

4.2.1.2 M 在感光胶中重量对版材密度损失影响

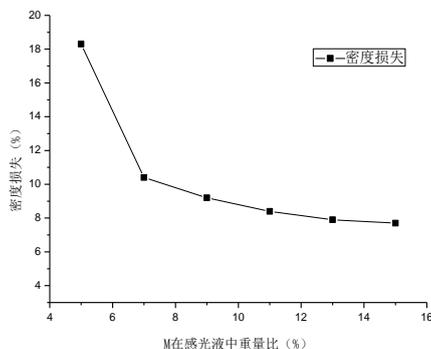


图 3 M 树脂对热敏版材密度损失影响

Fig 3 Influence of M resin on the density loss of thermal plates

由图 3 可以看出，随着 M 在感光胶配方中比例较小时，样版密度损失明显偏大，当 M 在感光胶配方中比例增加，样版的密度损失减少，说明该树脂在版材涂层配方中阻溶效果明显。当 M 在感光胶配方中比例达 7%-15%时，样版感度变化趋势变缓，保持相对稳定。

4.2.2 M 在配方中对宽容度影响

表 2 是样版在 TPD-2 显影液中 23°C25S、25°C25S、27°C25S 显影条件下平网、网点和网线成像情况。

表 2 平网及图像数据

Table 2 The 50% screen and imaging datas

M 在感光胶中重量比 (%)	样版编号	23°C25S			25°C25S			27°C25S		
		50%平网 %	3%网点 %	网线	50%平网 %	3%网点 %	网线	50%平网 %	3%网点 %	网线
5	样版 1	42.1	1.4	2P	40.2	1.2	3P	38.4	0.9	4P
7	样版 2	47.6	1.6	2P	46.38	1.5	2P	44.5	1.3	3P
9	样版 3	49.5	2.0	1P	49.0	1.9	2P	48.7	1.8	2P
11	样版 4	50.3	2.3	1P	50.0	2.2	1P	49.7	2.1	1P
13	样版 5	51.0	2.3	1P	50.5	2.2	1P	50.2	2.1	1P
15	样版 6	52.1	2.5	1P	51.2	2.3	1P	50.5	2.2	1P

4.2.2.1 M 在感光胶中重量对版材平网影响

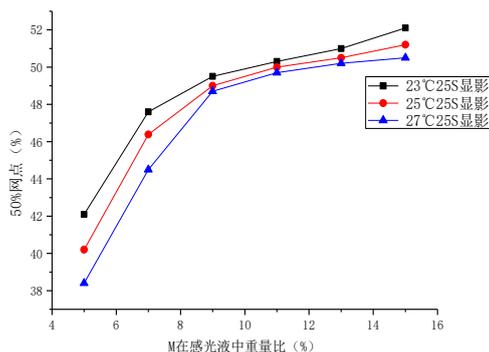


图 4 M 树脂对热敏版材 50%平网影响

Fig 4 Influence of M resin on the 50% screen of thermal plates

由图 4 可以看出, 当 M 在感光胶配方中比例在 5%-9% 时, 样版的 50% 网点曲线呈明显上升趋势, 即样版平网均匀性在提高, 当 M 在感光胶配方中比例达 9%-13% 时, 23°C-27°C 显影温度区间样版的 50% 网点变化趋势变缓, 保持在 48.7%-51.0% 稳定范围, 当 M 在感光胶配方中比例超过 13% 后, M 阻溶过大, 50% 网点有放大现象, 会对印刷色彩还原产生影响。

4.2.2.2 M 在感光胶中重量对版材小网点影响

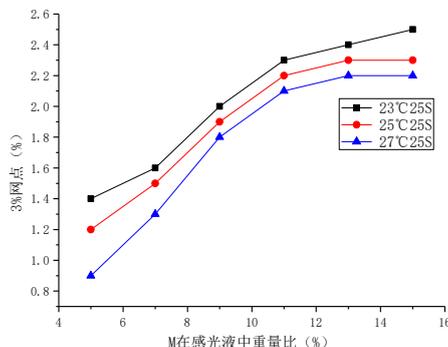


图 5 M 树脂对热敏版材网点影响

Fig 5 Influence of M resin on the net point of thermal plates

由图 5 可以看出, 随着 M 在感光胶配方中比例在 5%-11% 时, 样版的 3% 网点曲线呈明显上升趋势, 即样版小网点在提高, 当 M 在感光胶配方中比例达 11%-13% 时, 样版 3% 网点变化趋势变缓, 显影温度在 23°C-27°C 之间保持在 2.1%-2.3% 稳定范围, 当 M 在感光胶配方中比例超过 13% 后, M 阻溶过大, 弱显 23°C 25S 时 3% 网点面积扩大, 会对印刷色彩锐利度产生影响。

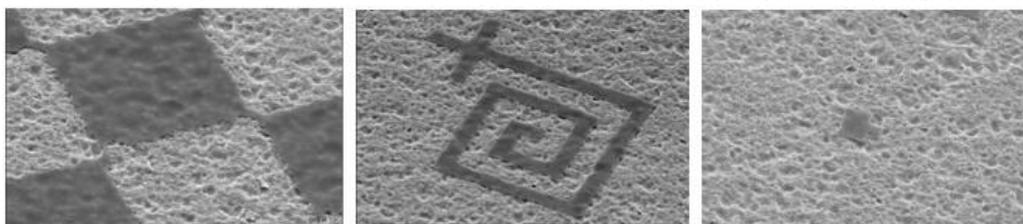


图 6 M 树脂对热敏版材网点网线影响

Fig 6 Influence of M resin on the net point and line of thermal plates

图 6 是 M 在感光胶配方中比例达 11% 时, 25°C 25S 显影条件下样版 4 的感度处 50% 网点、网线及 3% 网点还原情况, 从图像可以看出, 网点还原饱满, 网线充实, 在此条件下样版性能也是最好的。

5 结论

本文主要讨论了含有环己烷二甲酰亚胺结构共聚物制备, 以及该树脂作为阻溶剂在热敏版中的应用, 随着在配方中比例的增多, 可以有效的增加版材抗碱性, 提高版材的显影宽容度。当 M 在感光胶配方中比例 5%-9% 时, 样版的感光度偏高, 抗碱差, 高温显影平网均匀性也差, 小网点质量不好; 当 M 在感光胶配方中比例 9%-13% 时, 显影温度在 23°C-27°C 之间样版感光度、

抗碱性相对稳定,平网均匀性较好,小网点质量好;当 M 在感光胶配方中比例 15% 时, M 阻溶过大,弱显情况下干净点变差,会对存放稳定性产生不利影响,考虑到环己烷二甲酰亚胺结构共聚物树脂价格较高, M 增多会增加感光胶成本,也不易多加;当 M 在感光胶配方中比例达 11% 时,样版的感光度、抗碱性、平网均匀性、网点还原性以及存放稳定性达到最佳性能,样版的宽容度也最大。

参考文献

- [1] Neil.F.Haley. Radiation-sensitive composition containing a resole resin and a novolac resin and use thereof in lithographic printing plates[P].US5340699.1994.08.23.
- [2] 王雪飞,余尚先. 从专利看爱克发公司热敏 C T P 版材研究概况[J]. 信息记录材料.2002(3): 42-44.
- [3] 杨金瑞, 张改莲, 孔琳等. 富士胶片公司热敏 CTP 版材的研制开发新动态[J]. 信息记录材料.2003(4): 24-28.
- [4] Ken-ichi Shimazu. Lithographic printing plate giving high chemical resistance[P].US6294311.2001.09.25.
- [5] Linkier Stefan, Demmers Karen. Method for making lithographic printing plate[P].WO20090628527A1.2009.05.22.
- [6] Andriessen Hieronymus.A heat-sensitive lithographic printing plate precursor[P].WO2009030279A1.2009.03.12.
- [7] 余尚先, 王雪飞, 邹应全. 重氮萘醌系光热活性化合物及其合成方法 [P]. CN14655682004-1-17.
- [8] UranoToshiyuki.Positive Photosensitive composition positive and photosensitivelithographic printing plate and method for forming a positive image[P].EP0934822B1.2005.05.04.
- [9] 冯秀梅, 章鹤龄, 邵继宝等. T A Z -110 产酸源在热交联 C T P 版材中的应用研究[J]. 首都师范大学学报.2012(2):10-12.
- [10] 王健, 王文广, 张伟民等. 三嗪类化合物的合成及其产酸性能研究[J]. 感光科学与光化学(影像科学与光化学).2006(6): 436-443.
- [11] DISCIASCIO DAVID [US]; BASH LEE B [US]; CALEY ERIKA M [US]; WU NAN. Method and System for Determining Software License Compliance[P]. US20090249494A1. 2009.10.01.
- [12] So Ying Hung [US]. AQUEOUS DEVELOPABLE BENZOCYCLOBUTENE-BASED POLYMER COMPOSITION AND METHOD OF USE OF SUCH COMPOSITIONS[P].WO2006044338A1. 2006.04.27.
- [13] HALEY NEIL F [US]. Radiation-sensitive composition containing a resole resin, a novolac resin, a latent bronsted acid, an infrared absorber and terephthalaldehyde and use thereof in lithographic printing plates[P].US5466557A.1995.11.14.
- [14] DEBOER CHARLES D [US]; HALEY NEIL F [US]. Method of imaging a lithographic printing plate[P].US5491046A.1996.02.13.
- [15] 沙栩正, 邹应全.高感度连苯三酚缩丙酮树脂活性醚化物的阳图热敏 CTP 版材及其制备方法[P]. CN200910242466.1.2010.06.16.
- [16] 沙栩正, 庞玉莲, 邹应全. 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂活性醚化物的合成与成像应用[J].高分子学报.2012(12):1448-1458.
- [17] 郑卫平, 陈有才, 刘凯, 王丽娟.一种阳图热敏 CTP 感光胶及其制备方法[P].CN 201910858672.9.2019.09.11.
- [18] 余尚先, 王雪飞, 顾江楠, 邹应全. 基于线性酚树脂的高酸解活性酯醚化合物或醚化合物及其合成方法[P]. CN1459463. 2002.05.22.
- [19] 邹应全, 沙栩正. 羧基酚醛树脂活性酯及醚化物的合成[P].CN200910236587.5. 2010.04.14.
- [20] 冯磊, 牛红雨, 栗更新, 王群英, 薛新琴, 张刚. 一种感光组合物及其在阳图热敏 CTP 版材中的应用[P].CN201110451144.5. 2011.12.30.
- [21] 闫安, 曹进, 张伟民, 蒲嘉陵. 热敏 CTP 版材成膜树脂的碱溶性研究[J]. 北京印刷学院学报.2010.18(4):35-37.
- [22] 高虎, 骆光林. 热敏 C T P 版材的成像机理[J]. 印刷世界.2005(1): 21-23.
- [23] M.勒瓦龙, G.布里纳.包含聚(羟基芳基羧酸乙烯酯)的辐射敏感组合物和元件[P].CN200980151905.6.2011.11.23.
- [24] 邵国安, 赵伟建, 潘展. 《阳图热敏 CTP 版》.中华人民共和国化工行业标准 HG/T3804-2005.2006.01.17.

Study On Synthesis of Functional Resin Containing Cyclohexanedicarboximide Structure and its Application in the Thermal Plate

Li Geng-xin, Li Hua-bin, Wang Qun-ying, Niu Hong-yu, Feng Lei, Gao Ying-xin, Shao Guo-an
(Luky Huaguang Printing Technology Co. Ltd., Nanyang 473003, China)

Abstract: In this study, the application mechanism of a functional resin containing cyclohexanedicarboximide structure in thermal photosensitive emulsion was described and preparation of the resin and its application as a inhibitional resin in thermal plates were discussed. Results showed that it could effectively improve the alkali resistance and development latitude of the plate. When the proportion of the resin in the photosensitive liquid formula reached 11%, the optimal sensitivity, alkali resistance, flat screen uniformity, dot reproduction and storage stability of the sample plate were achieved, as well as the development latitude of the plate.

Keywords: cyclohexanedicarboximide; synthesis; thermal plate; dissolution inhibitor

平顶网点数码柔性树脂版的最新技术发展

高英新*, 王晓阳, 黄永山, 张伟, 邵国安, 齐海潮

乐凯华光印刷科技有限公司, 南阳, 473003

E-mail: gaoyingxin@163.com

摘要: 本文概述了平顶网点数码柔性树脂版的实现方式, 对各种技术的专利做了深入分析, 解释了 UV-LED 曝光下网点下凹的原因, 指出了中国市场柔版的研发方向。

关键词: 平顶网点; 柔性树脂版; 数码柔版; 曝光

1 前言

最近几年, 柔性树脂版平顶网点制版技术发展迅速, 通过优化高光网点结构和实地加网技术, 将柔版制版及印刷质量提高的一个新的高度, 拓展了柔性版印刷的适应性。

在环保压力下, 越来越多的传统凹印软包装企业关注柔版印刷的发展。精细化柔印线数一般为 133lpi, 但目前 150lpi、175lpi 的高线数柔印也能经常看到, 尤其平顶网点数码薄版的推出, 提升了印刷质量, 加之柔印高车速、印机结构简单、承印材料广泛, 柔印具备了与凹印和胶印竞争的技术基础。

2 平顶网点柔版的实现方式

常规数码柔版结构如图 1 所示:



Fig.1 The Structure of Digital Flexographic Printing Plate

常规数码柔版, 揭去保护膜, 在激光雕刻机上用激光雕刻黑膜, 将黑膜烧蚀成需要的图案, 然后用 UV-A 或 UV-LED 曝光版材, 见光部分的弹性体交联, 非曝光部分弹性体通过溶剂显影或热显影去除, 实现图案还原。常规数码柔版采用 UV-A 曝光, 因为空气中氧气影响, 网点头部不能充分聚合, 形成“子弹头网点”。

图 2-4 为常规数码柔版曝光以及冲版后所形成的子弹头网点。由于数码柔版曝光的区域与空气直接接触, 空气中氧气会抑制版材的固化, 本来应该被固化的图像部分网点有一部分会被显影液给冲洗掉, 结果只能形成子弹头形状的圆头网点。其大小与电子文档本身的网点大小不一样, 且小很多。如果要得到 1% 网点, 那么需要在数码柔版的黑膜上对应 4-6 倍大小的面积曝光才能产生相应的网点, 这就是常规数码柔版需要网点矫正曲线的原因。常规数码版制做的版材线数不高, 一般 133lpi, 达不到 150lpi 以上。

为了解决上述问题, 平顶网点应运而生。从图 1、图 2 可以看出, 网点形成与曝光过程、版材等相关的因素有: 空气中的氧抑制、光源、烧蚀黑膜和弹性体。由此出发, 就形成了平顶网点版材的各种解决方法。

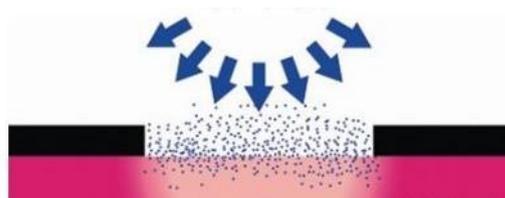


Fig.2 Schematic Diagram of Exposure of Digital Flexographic Printing Plate



Fig.3 "Bullet" Dot

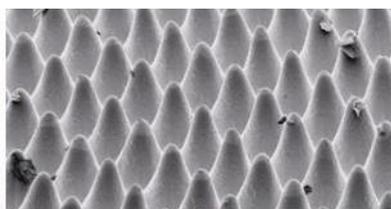


Fig.4 "Bullet" Dot of Finished Digital Flexo Plate

2.1 曝光设备中充惰性气体，形成平顶网点

典型代表是用杜邦 Digiflow 流程制得的版材。在曝光机里的光罩里充氮气，氮气由机器外制氮机或氮气瓶提供，当氮气达到一定浓度后，曝光常规版材，形成平顶网点。该方法需要额外制氮设备，体积庞大，且氮气每次制版时保持恒定并不容易，故不是形成平顶网点的好方法。

2.2 覆膜阻断氧气，形成平点网点

一种方案的典型代表麦德梅的 LUX 覆膜工艺，在激光雕刻的黑膜上，覆上 25-30 微米厚的 PE 或 PET 膜，阻断氧气，曝光，形成平点网点。

另一种方案是柯达的 NX 制版体系，激光烧蚀黑膜涂布在 175 微米的 PET 上，采用 830nm 激光烧蚀，烧蚀的黑膜物料气化或升华，然后将烧蚀好的带有 PET 的黑膜附在没有粘结层的弹性体上，通过片基阻隔氧气曝光，形成平顶网点。

这两种方案，各有优劣。柯达用专门的雕刻和覆膜设备，配套自己的版材，封闭性比较强。麦德梅需要专业的覆膜设备，覆 PE 膜或 PET 膜。这两种方案容易产生气泡和受灰尘影响，操作起来较为麻烦。

2.3 用水阻断氧气曝光，形成平顶网点

该方法乐凯华光发明的专利技术。实践证明，可以形成平顶网点。但同样需要专门的制版设备，操作起来比较麻烦。

2.4 UV-LED 曝光，形成平顶网点

随着光源技术的发展，UV-LED 光源已经成熟。常用波长在 395nm 和 365nm，对应的各自能量在 1-4W/cm²和 0.5-2W/cm²。而 UV-A 主波长在 370nm，一般能量 10-30mW/cm²。通过 UV-LED 强曝光，加快弹性体表面感光树脂的聚合速度，使得来自氧气的聚合抑制竞争变得微不足道，从而形成平顶网点。典型的制版机是 Flint 公司的 NEXt 制版机、科贸的 UV-LED 曝光机、ESKO UV-IN-LINE 制版机均可利用非平顶柔版实现平顶网点柔版。需要注意的是因为 LED-UV 能量的差异，会对网点边沿、肩角以及细线肩部产生差异，同时不同能量、不同扫描次数、扫描速度快慢等也会对网点的下陷深度有不同影响^[1, 2]，需要仔细调整弹性体配方来适应不同厂家的 LED-UV 曝光装置。

2.5 烧蚀黑膜层上涂布阻氧层，形成平顶网点

该种方案将阻氧层涂布在烧蚀黑膜层上，然后复合在感光弹性体上，烧蚀黑膜时，该层不被破坏。当弹性体曝光时，阻止氧气扩散到感光树脂的表面，从而形成平顶网点。

阻氧层有三种体系，一是水溶体系，二是溶剂体系，三是半溶剂半水体系。设计关键在于阻隔层的氧渗透率满足 $\leq 6.9 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{sec}$ 、阻隔层与弹性体的粘结力大于阻隔层和烧蚀黑膜层的粘结力、激光烧蚀黑膜时不被激光产生的能量破坏，无裂纹产生、在洗版溶剂中能溶解和溶胀。典型版材有富林特的 NEF 版材、华光 DTF 系列版材。该种方案还有一个优势，在阻隔层掺杂纳米 SiO₂、纳米固体颗粒，可以形成海岛结构的凸起，转到柔软的感光弹性体表面，在实地和网点形成物理的微网穴，提高油墨转移能力，从而提升印刷品实地密度。

2.6 弹性体化学组分改性, 形成平顶网点

该种方案最好, 利用感光弹性体的配方组分调整, 抑制氧气聚合的影响, 直接形成平顶网点。这样的典型版材代表有 Flint 的 FTF、杜邦的 EPR、麦德美的 ITP60、华光的 DTF 系列版材。该体系版材使用方便, 操作容易, UV-A 和 UV-LED 光源的曝光机均可使用, 但要平衡好版材老化问题, 否则印刷后二次上机印刷容易开裂。

3 平顶网点柔版专利技术综述

本节对各个专利技术分别描述, 重点关注 UV-LED 曝光、阻氧层设计和感光弹性体设计等技术。

3.1 曝光设备中充惰性气体, 形成平顶网点技术

杜邦专利^[3]曝光装置充氮气, 详细测试了氧气浓度对网点还原的影响, 氧气浓度在 100-190000ppm, 网点面积有变化, 部分版材网点还原可以接受氧气浓度较高的条件, 专利^[4]描述氧气浓度在 100-190ppm 最好。

3.2 覆膜阻断氧气, 形成平顶网点技术

柯达激光烧蚀黑膜技术专利不多。专利^[5]披露一般激光烧蚀黑膜可以是两层甚至多层。

专利^[6]披露, 在支持体和热烧蚀影像层设置一层反射指数比支持体低的透明层, 在制版时, 可以大大降低低角度 UV 光对细小网点的散射作用, 从而提高细小网点还原, 提升网点肩角至 50 度以上, 提升曝光宽容度。透明层和影像层之间可以有中间层、阻隔层, 影像层之外可以有外涂层。实例 1 在 100 微米 PET 上依次涂布透明层、中间层、阻隔层、影像层和外涂层。实例 3 在 100 微米 PET 上依次涂布透明层、阻隔层、影像层和外涂层。透明层一般涂布氟系聚合物, 如 Dyneon@FC2211、Fluon@ADI 化合物, 反射指数 1.4 以下。该专利有很大参考价值, 是研究 Flexcel NX 热敏成像层的第一手资料。

专利^[7]是专利^[6]的延伸, 聚合物选用和运用更合理完善。

专利^[8]是 830nm 激光烧蚀黑膜的进一步延伸, 有改进, 权利要求项变少但更精妙。

专利^[9]是 Kodak 公司新型 Flexcel NX 数字柔印版的技术专利, 详细介绍了烧蚀黑膜的组成、烧蚀过程、图案转移和复合、曝光成像等过程。

专利^[10,11]更详细的公开了敷合激光烧蚀黑膜等设备、工艺条件要求。该装置尽可能降低版材横向性变形, 侧向变形控制在长度的 0.02% 以内。

专利^[12]是柯达常规柔板制版技术来源。弹性体上有透明的防粘层, 该层含有可以混溶的 20-80% 的聚酰胺和 20-80% 的合成橡胶。覆合后, 烧蚀黑膜与防粘层的剥离力控制在 127-508g/cm, 不使用抽真空膜, 也能保证两者光学接触, 获得较高的分辨率。亦即通过调整防粘层的粘性达到与激光烧蚀黑膜的紧密结合, 省略抽真空步骤, 利于提升制版效率。

麦德美 LUX 工艺形成的平顶网点技术, 一推出来, 引起大家关注。专利^[13]优化覆膜曝光参数, 形成网点还原更适合瓦楞纸箱印刷。用网点面积、网点肩角、网点之间深度、网点高度来定义网点, 参见图 5-8, 有了可以描述网点的参数。图 5 中网点肩角 $\theta < 50^\circ$, 图 6 中 $\theta_1 < 70^\circ$ 且 $\theta_2 < 45^\circ$ 比较好的网点肩角。对于图 7, 平顶网点的 $r_0/P < 5\%$, 即曲率半径和网点直径之比小于 5%, 平顶网点形状良好。

优良的网点, 需要考虑: 一是网点表面的平面性和粗糙度, 二是网点肩角, 三是网点之间的深度, 四是网点顶部过渡到网点肩部的边缘锐利度, 详细参见专利^[14]。

麦德美专利^[15]推荐用聚乙烯缩丁醛树脂制得的膜材作为覆膜材料, O_2 的透过率小于 $6.9 \times 10^{-11} m^2/sec$ 。这是 LUX 工艺的专利来源之一。

3.3 UV-LED 曝光, 形成平顶网点技术

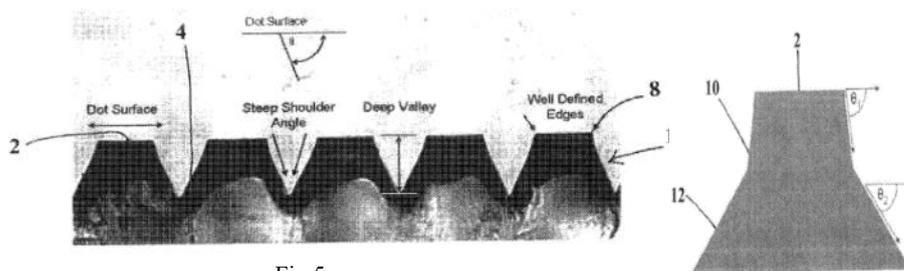


Fig.5

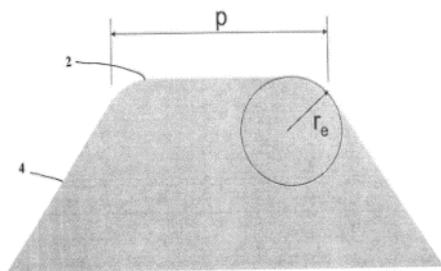


Fig.7

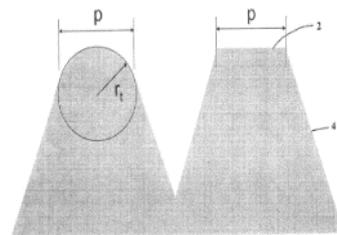


Fig.8

LED 技术的发展和完善, 逐步成为柔版曝光的主要光源, 与 UV-A 光源相比, 能量大, 使用常规柔版可以制作成平顶网点, 契合了柔印向高线数、高清柔印发展。但是 LED 曝光会产生网点中心的下凹现象, 且随着曝光量不同、曝光次数和曝光速率快慢不同, 每种版材的网点中心下凹深度不同。

Flint 专利^[6]描述了不同曝光组合对网点是否平点、网点深度、网点边缘突起的影响。

美国专利^[7]提出首先进行低能量曝光, 再用一个或多个高曝光周期, 版材可形成平顶网点或圆平点网点。

李帅^[1]研究了平台式 UV-LED 曝光单元曝光参数对网点下凹 (Cupping) 的影响。采用恒定 LED 光源能量 80%, 实验 1 固定扫描速度, 改变扫描次数, 发现随着扫描次数增加, 下凹深度增加, 加压实验, 掉点个数增加, 耐摩擦力下降。实验 2 固定扫描次数, 改变扫描速度, 下凹深度随扫描速度增加而减小。实验 3 组合不同扫描次数和扫描速度, 整体上首次扫描速度越慢, 下凹深度越大。整体上首次扫描速度过慢会导致耐摩擦力下降, 扫描速度过快同样导致网点成型不稳定。该文用实验数据建立起曝光时间、速度、扫描次数对网点下凹的影响, 并对版材耐摩擦做了很好关联。

采用 UV-LED 曝光, 为什么引起网点下凹, 直到目前仍没有清晰解释。笔者解释如下: 柔版的感光树脂体系, 为自由基聚合机理, 交联单体受扩散控制。强曝光下, 曝光区自由基浓度很快升高, 引发单体和感光树脂表面聚合, 同时单体从感光树脂的下层向上层自由扩散以及从非曝光区的边沿水平向曝光区扩散, 这时与氧抑制竞争, 曝光区的氧气浓度增高, 向曝光区和非曝光区的边沿扩散, 同时自由基向下和向水平扩散。曝光交联的地方, 密度升高, 产生向网点中心的拉应力, 对曝光区和非曝光区的边沿产生拉伸, 边沿逐步升高凸起, 而到 100 微米的厚度以下, 氧气的影响几乎忽略不计, 自由基扩散控制, 造成图文和非图文的边沿聚合, 从而造成两网点之间的下凹降低。曝光能量低, 则扩散慢, 大部分聚合单体已经消耗, 再加上高能量曝光, 单体不再明显扩散, 故网点边沿凸起变小且网点之间深度加深。

UV-LED 灯的波长不同, 需要相应的引发剂与其配套。作为 LED 引发剂, 需要几个方面的要求: 光引发剂的吸收光谱与 UV-LED 光源的发射光谱相互匹配, 具有高活性中间体量子产率, 在单体和固体树脂中溶解性好, 热稳定性及在配方体系中存储性好, 低迁移率, 低气味、耐黄变、低毒性、价格低等^[18]。

3.4 烧蚀黑膜层上涂布阻氧层, 形成平顶网点的技术

Flint 中国专利^[9]对阻隔层做了详细介绍, 要点在于弹性体和激光烧蚀黑膜设置阻隔氧气的屏障层, 该层能溶于水或水醇混合体系, 厚度 100nm-400nm, 最好 100-249nm, 透氧率 $(100\text{cm}^3 \times 100\mu\text{m}) / (\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar})$ 。阻隔氧气的屏障层中还可以含有无机金属氧化物或半金属氧化物 SiOx, 采用溅射法形成。

一般阻氧层极性高, 对商业上的显影液而言不溶解, 另一个比较脆, 厚度比较厚, 则安装到激光鼓上容易脆裂, 本专利则通过优化, 尽管阻氧层硬且脆, 但在拉伸、安装在激光鼓上不被撕裂, 且能溶在现有的含烷烃的显影液中。

专利^[20]采用聚酰胺、聚丙烯酸、聚氧化乙烯作为阻挡层, 可水洗。

专利^[21]阻氧层厚度 1-20 μm , 氧的扩散系数小于 $6.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 至少 75% 以上的透光率。

专利^[22]使用水溶性阻氧层, 但需要先水冲洗, 后溶剂洗两步法去除阻氧层, 比较麻烦。

Flint 的中国专利^[23]在 LAMS 黑膜和弹性体之间设置阻氧层, 解决了层间粘结力和阻氧层不

能溶于或分散于溶剂显影液的问题。阻氧层构成 50-99%的低水解度的聚乙烯酯或聚乙烯缩丁醛作为主体,添加 3-15%的低聚物或聚合乙酰胺聚合物,0-50%的 2-6 μmSiO_2 或硅酸盐,1-30%的其他填料。实地和网点均带有纹理,阻氧层与弹性体之间的粘结力 67.1cN/4cm,阻氧层和 LAMS 层的粘结力 15.7cN/4cm。这篇专利意味着 Flint 阻氧层设计成熟,推出了真正的表面自带纹理的平顶网点柔版。

3.5 弹性体化学组分改性,形成平点网点的技术

弹性体化学组分改性,形成平点网点的技术,专利披露的方法不多。美国杜邦专利^[24]中提到 Cyrel®EPR 是改性的弹性体组分,查近年杜邦柔版所有专利,均没有披露该技术。本专利是杜邦实地加网 EASY Brite 网点技术的技术来源。

麦德美在弹性体组分化学改性方面申请了一系列专利,如专利^[25,26,27]。专利^[25]主要是特定浓度的特定抗氧化剂会产生低于特定尺寸的圆顶网点,其高度小于平顶网点的高度。

麦德美产品真正成熟的专利^[27],自身带有平点网点,展现了良好的光稳定性,不易降解。解决了 LUX ITP60 版保存容易开裂问题。主要办法是添加防老剂 TNP 三(壬基酚)亚磷酸盐、抗老剂 2,6-二-特丁基-4-(4,6-双(辛基硫)-1,3,5-三嗪-2-亚氨基)苯酚(以及光引发剂 379 组合物。该专利有很好的借鉴作用,值得进一步研究。

专利^[28]2014 年为 Choi 和 O'Brate 联合申请,与麦德美专利内容相似,也有不同。应该说麦德美在此专利上做了不少改进工作,才有上述麦德美的一系列专利。其他公司比较少见弹性体化学改性而形成自平顶网点柔版专利,这应该是柔版开发公司的高度商业化机密。

4 柔版研发趋势

根据以上技术进展和专利分析,中国柔性树脂版研发方向如下:

- 1) 平顶网点数码柔版,应成为目前研究的主攻方向。
- 2) 自带纹理的自平顶网点技术,在研发上述平顶网点柔版技术时要一并考虑,才能与杜邦、富林特、麦德梅处于同一水平线上,不会产生代差。
- 3) 必须熟悉柔版相关产业链的最新进展,适应印前技术创新、版材实地加网、高清柔印、300-350m/min 高车速柔印。尤其要关注卫星式柔印机和机组式柔印机的差异,关注版材动态回弹、表面张力、中硬度版网点还原、耐 UV 油墨能力等在高速柔印机上的印刷表现,针对不同应用改进现有的数码柔版和开发差异化的产品。

参考文献

- [1]李帅.平台式 UV-LED 曝光单元曝光参数对网点下凹的影响[J].CI FLEXO TECH, 2017,8:25-30
- [2]李玉山,沈文艳,富林特柔性版平顶网点技术解决方案[J].CI FLEXO TECH, 2019,2:41-18
- [3] Michael Lee Rudolph,Joseph Anthony Perrotto,Dhiren V. Patel et al US2009/0191483A1.
- [4] Michael Lee Rudolph US2009/0186308A1.
- [5] Gregory L.Zwadlo US2006/0257780A1.
- [6] Gregory L.Zwadlo,David E.Brown,Elsie A.Fuhrenkamm et al US20080305407A1.
- [7] Gregory L. Zwadlo,David E.Brown,Elsie A.Fuhrenkamm et al US201001677209A1.
- [8] Gregory L. Zwadlo,David E.Brown,Elsie A.Fuhrenkamm,etal.US20120219773A1.
- [9]Gregory L. Zwadlo WO2006/124279A2.
- [10] Gregory L. Zwadlo,Peter A. Stolt, Christopher G.Staudt et al.US20090000735A1.
- [11] G.L.茨瓦德罗.P.A.斯托特,C.G.斯陶特等,CN101689029A.
- [12] Gregory L. Zwadlo US20120237871A1.
- [13] David Recchia,Timothy Gotsick,Ryan Vest US20170297358A1.
- [14]David Recchia,Timothy Gotsick US2011/0079158A
- [15] Laurie A. Byrant US8492074B2.
- [16] P.弗朗茨基维茨,T.温兰德,M.拜尔,CN10727827A.
- [17]Sievers Wolfgang US20200016916A2.
- [18]庞玉莲,赵丽英,高明,邹应泉,适用于 UV-LED 光源的新型引发剂的合成和性能研究[J].影像科学与光化学,辐射固化专刊,2019,37(5):438-444
- [19] A.贝克尔,M.拜尔,A.赖夫施耐德.CN105452960B.
- [20] Yoshimoto Kzuya,Kawakami Tetsuma,Munekuni Yasuyuki et al EP2284612A1.
- [21]Haba Belgacem,Crisp Richard, Dewitt,Zohni Wael WO2012/145114A1.
- [22] Stebani Uwe,Armin Becker,Beyer Matthias et al WO2015/040094A2.
- [23] M.拜尔,A.贝克尔,CN107969149A.
- [24] Bradely K.Taylor,Scott W. Richard WO2019/226737A1.
- [25] C.博卡法塔内,CN107924120A.
- [26] C.包卡夫坦,崔钟汉,CN108885392A.
- [27] Boukaftane Chouaib, Lee Erric WO2018/191051A1.
- [28] Jonghon Choi;Kerry O'Brate US880896B.
- [29] P.弗朗茨基维茨,A.贝克尔,CN105531628A.

The Latest Progress of Flat Top Dot Digital Flexographic Printing Plate

Gao Yingxin*, Wang Xiaoyang, Huang Yongshan, Zhang Wei, Shao Guoan, Qi Haichao

(Lucky Huaguang Graphics Co.,LTD Nanyang, China 473003)

Abstract: This paper outlined the implementation mode of flat top dot digital flexographic printing plate and the patents were deeply analyzed. It was explained the reason of dot cupping under exposure of UV-LED light. The latest trend of R&D in domestic market of digital flexographic printing plate also pointed out.

Keywords: Flat Top Dot; Flexographic Graphic Printing Plate; Digital Flexo Plate; Exposure

长链环氧化合物的阳离子转子相光聚合研究

毛乔巧, 李锋, 姚淼, 聂俊, 何勇*

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: heyong@mail.buct.edu.cn

光引发聚合技术以其反应速度快、所需能量少、条件温和等众多优势在近几十年内被广泛研究。而这其中更多地集中在了液态光聚合, 对于固态光聚合体系, 由于固态下有发生聚合的单体种类少, 涉及的研究甚少。尽管如此, 相比于液态光聚合, 固态光聚合在抗氧阻聚和降低体积收缩方面有明显的优势, 近几年报道了自由基链式光聚合可以在具有特殊有序向的相态(转子相)下发生, 为固体光聚合领域带来了发展方向, 因此进一步拓展并完善转子相光聚合的研究是具有重要理论和实际意义的。

本文针对阳离子转子相光聚合体系展开系统的研究, 因为与自由基聚合相比, 阳离子聚合有着自身独特的优点, 如无氧阻聚和活性聚合。选择长烷基链环氧单体作为研究主体, 将不同链长的环氧化物共混构建二元体系, 通过研究单纯和共混体系相态及光聚合性能, 从而为转子相理论及转子相光聚合的发展做出贡献。

首先, 我们合成了四种不同链长的环氧化物, 分别是: 十八烷基缩水甘油醚 (OGE)、十六烷基缩水甘油醚 (HGE)、十四烷基缩水甘油醚 (TGE) 和十二烷基缩水甘油醚 (DGE)。其中十八烷基缩水甘油醚 (OGE) 和十六烷基缩水甘油醚 (HGE) 存在转子相, 但 OGE 具有相对稳定的 RII 转子相, 转子相阳离子光聚合结果表明, 不同于短链脂肪族环氧单体聚合过程中存在诱导期, 由于长链间存在的相互作用, OGE 聚合过程中不存在诱导期。OGE 在 RII 转子相可以达到与液相相媲美的转化率 (58%)。

其次, 将 OGE 与 HGE 构建二元体系, 研究发现能够诱导形成稳定的转子相, 相比于纯 OGE 体系, 二元体系明显降低了转子相向晶相的转变温度, 扩大了转子相的温度区间。使得在 OGE 不能发生聚合反应的较低温度区间, 由于掺杂长链单体诱导出转子相, OGE 可以发生聚合反应并获得较高的聚合转化率。

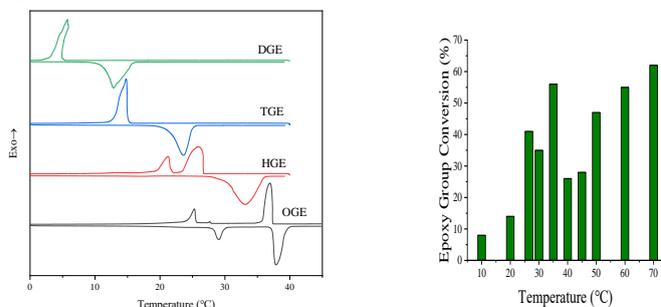


Figure 1 (a)Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of epoxy compounds with different chain lengths (b) Conversion of epoxy at different temperatures

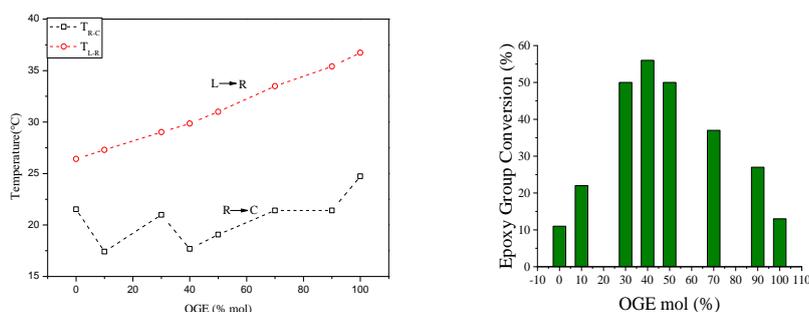


Figure 1 (a)Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of epoxy compounds with different chain lengths (b) Conversion of epoxy at different temperatures

Figure 2 OGE/HGE binary blend system with different proportions (a) Phase diagram of cooling process (b) Epoxy conversion (polymerization temperature: 20 °C). The hollow points represent the peak temperature of phase transition in DSC test

关键词: 十八烷基缩水甘油醚; 转子相; 相容性

参考文献

- [1] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges and opportunities [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 6245-6260.
- [2] Yagci Y, Onen A, Reetz I. Structure and reactivity of addition fragmentation agents in photochemically and thermally induced cationic polymerization[J]. *Macromol.Symp*, 2001, 174(1): 255-268.
- [3] Sangermano M, Nicol Razza, Crivello J V. Cationic UV-Curing: Technology and Applications[J]. *Macromol.Mater. Eng*, 2014, 299: 775-93.
- [4] Muller A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points [J]. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1932, 138: 514-530.
- [5] Doucet J, Denicolo I, Craievich A. X-ray study of the "rotator" phase of the odd-numbered paraffins $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, and $C_{21}H_{44}$ [J]. *J.Chem.Phys.*1981, 75(3): 1523-1529.
- [6] Mukherjee P K. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: a review [J]. *Phys, Rep.* 2015, 588: 1-54.
- [7] Matheson R, Smith P. A simple thermodynamic analysis of solid-solution formation in binary systems of homologous extended-chain alkanes[J]. *Polymer*, 1985, 26(2): 288-292.

无引发剂硫醇-烯自由基光聚合的研究

巩雅文, 姚淼, 聂俊, 何勇*

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: heyong@mail.buct.edu.cn

硫醇-烯光聚合体系具有反应速度快、抗氧阻聚及体积收缩率低等优点。除此之外, 硫醇与烯可以在不添加光引发剂的情况下进行光聚合, 能够有效避免传统光聚合中由光引发剂裂解碎片所带来的气味与毒性等问题。硫醇可以吸收 254 nm 左右的光发生硫氢键断裂产生硫自由基, 从而引发硫醇-烯光聚合。然而, 主发射波长为 365 nm 的光源也被发现可以引发高效的硫醇-烯光聚合, 但由于该波段与硫醇的吸收光谱并不匹配, 365 nm 光是否在硫醇-烯光聚合中起到了关键作用存在着争议。

为此, 本文选择了五种不同光源, 254 nm 点光源、全波段高压汞灯、高压汞灯加 320-500 nm 滤光片、365 nm LED 点光源和 365 nm LED 点光源加 366 nm 滤光片。这五种光源在 254 nm 处的发射比例依次降低, 在 365 nm 处的发射比例依次升高, 其中高压汞灯加 320-500 nm 滤光片与文献中所用的“主发射波长为 365 nm 的光源”相同。研究发现对于季戊四醇四-3-巯基丙酸酯 (PETMP) 与 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 体系而言, 在 365 nm 处光强相同的情况下, 随着光源在 254 nm 处发射强度的降低, 巯基丙酸硫醇与丙烯酸酯单体的光聚合速率与转化率均逐步降低, 聚合转化率从 100% 降低至 60%。由于巯基丙酸类硫醇与丙烯酸酯之间存在暗反应, 为了排除暗反应的影响, 随后选择了结构更为简单的烷基硫醇 (正十二硫醇 NDM) 进一步研究。可以发现, 十二硫醇与丙烯酸酯单体在较低 254 nm 发射强度的光源照射下, 聚合转化率能够被进一步降低 (约为 40%)。这意味着即使光源的主发射波长为 365 nm, 实际上对硫醇-烯光聚合起到关键作用的光为光源辐射的少量 (甚至极少量) 254 nm 光。

最后, 研究了不同含量的硫醇引发丙烯酸酯光聚合的情况, 发现 254 nm 光源即使在光强很低 (0.2 mW/cm^2) 的条件下, 仅 0.5 mol% 的十二硫醇就可快速提高丙烯酸酯聚合速率, 且硫醇含量越高, 丙烯酸酯光聚合速率和转化率越高。

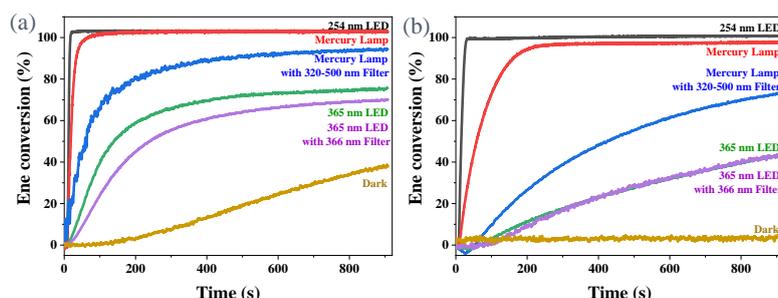


Fig. 1 Conversion of PETMP-HDDA and NDM-HDDA systems with no added photoinitiator: (a) 1:1 stoichiometric mixture of PETMP-HDDA; (b) 1:1 stoichiometric mixture of NDM-HDDA.

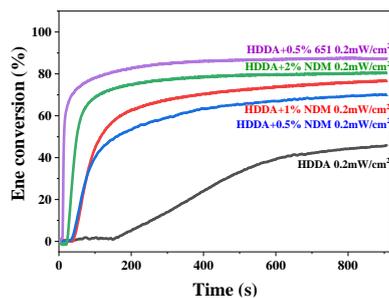


Fig. 2 Conversion of acrylate system with different thiol content under 254 nm point light.

关键词: 无引发剂; 硫醇-烯; 动力学

参考文献

- [1] N. B. Cramer, J. P. Scott, and C. N. Bowman. Photopolymerizations of Thiol-Ene Polymers without Photoinitiators. *Macromolecules*. 2002, 35: 5361-5365.
- [2] N. B. Cramer, S. K. Reddy, and M. Cole. Initiation and Kinetics of Thiol-Ene Photopolymerizations without Photoinitiators. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42: 5817-5826.
- [3] S. K. Reddy, N. B. Cramer, and A. K. Brien. Rate mechanisms of a novel thiol-ene photopolymerization reaction. *Macromol. Symp.* 2004, 206: 361-374.
- [4] T.Y. Lee., T. M. Roper¹., and C. E. Hoyle. Copolymerization Mechanism of Photoinitiator Free Thiol-Vinyl Acrylate Systems. *ACS Symp.* 2006, 941: 17-28.
- [5] N. B. Cramer N, C. N. Bowman. Kinetics of Thiol-Ene and Thiol-Acrylate Photopolymerizations with Real-Time Fourier Transform Infrared. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39: 3311-3319.
- [6] N. P. Skerrett, N. W. Thompson. The photolysis of mercaptans. *Trans Faraday Soc.* 1938, 34: 1238-1239.
- [7] N. P. Skerrett, N. W. Thompson. The photolysis of mercaptans. *Trans Faraday Soc.* 1941, 37: 81-82.
- [8] M. S. Kharasch, J. Read, and F. R. Mayo. *Chem Ind.* 1938, 57, 752.

水溶性 3D 打印支撑材料简述

聂冰^{1,*} 张玉娜² 杨玉杰³

乐凯华光印刷科技有限公司, 河南省南阳市车站南路 718 号, 473000

Email: ice342169985@163.com

摘要: 本文介绍了 FDM 打印技术和 SLA (光固化) 打印技术所适用的水溶性 3D 打印支撑材料以及这两种支撑材料的发展情况和研究现状。

关键词: 水溶性支撑材料; 3D 打印; FDM; SLA

前言

3D 打印技术是目前快速成型技术的一种, 该技术是通过逐层添加材料来完成的, 具有巨大的发展空间和良好的应用市场。3D 打印的关键是 3D 打印材料 (包括固体材料和支撑材料), 它们的种类和性能决定了 3D 打印技术的应用范围。水溶性 3D 打印支撑材料是 3D 打印材料的一种, 在剥离支撑材料中使用广泛, 已经成为国内外各大 3D 打印公司研究的主要方向。

1 适用于 3D 打印技术的水溶性 3D 打印支撑材料

支撑材料的主要作用是对产品的悬挂部分提供有效的保护, 使横截面部分不会发生所谓塌陷或者变形。鉴于以上原因就必须要求支撑材料具有一定的力学性能, 同时也需要与印刷品有一定的附着力。在印刷之前, 需要将支撑材料挤出成直径为 1.75 mm 的单丝, 并送入打印机喷嘴。要求支撑材料具备优良的成丝性, 并实现挤出成型的目标。由于 3D 打印的工艺特性, 支撑材料必须能够经受住相当高的温度, 还能够拥有优异的流动性、收缩率较小的特性^[1]。

1.1 FDM 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料

3D 打印技术主要有熔融沉积成型 (FDM)、光固化成型 (SLA)、选择性激光烧结 (SLS) 等。其中, 熔融沉积成型是采用离散堆叠成型的原理, 分层制造的 3D 成型方法。熔融沉积成型方法使用的两种材料: 一种为沉积固体零件的成型材料, 一般经常用到的固体材料有 ABS、石蜡和 PC; 一种则为沉积型腔或悬臂零件的支撑材料。对于结构复杂的产品, 内部有空间或悬空部分, 用支撑材料进行填充, 可辅助实体材料成型。而产品成型后, 需要除去其中的支撑材料, 溶解法通常用于去除载体材料。

1.2 SLA (光固化) 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料

光固化材料 3D 打印简称光固化 3D 打印, 所用打印材料一般为液体材料, 是根据液滴喷射原理, 采用紫外光固化工艺, 其过程如下: 首先建立零件的三维模型, 在计算机的控制下逐层获得截面 STL 数据, 喷涂一定厚度的固体材料和支撑材料, 利用紫外光固化得到一层固体, 将材料与支撑材料之间的界面层进行反复堆放。最后, 使用水枪冲洗并移除支撑材料, 以获得所需产品。光固化支撑材料也是与固体材料类似的紫外光固化树脂混合物, 其原理是将光固化支撑材料按设定的路径从支撑喷嘴喷出, 然后用紫外线灯照射, 使支撑材料发生光固化反应, 其固化产物具有一定的力学性能, 以支撑固体材料成型。目前已经有公司研制出水溶性光固化材料, 该材料成型后温差较低, 其收缩率良好, 可提高零件的质量和精度。

2 水溶性 3D 打印支撑材料的发展情况

2.1 FDM 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料发展情况

世界上最大的 FDM 制造商之一的美国 Stratasys 公司, 拥有先进的成型材料以及支撑材料。1992 年 Stratasys 公司着手研发可剥离的支持材料, 该材料能够容易地从模压件上剥离下来。模塑件的形状不会因支撑材料的剥落而损坏。本工艺适用于成型结构简一、中空少的零件。该公司在 1999 年研发的水溶性载体材料 (丙烯酸共聚物) 可用超声波清洗剂或碱性水 (浓缩洗衣粉) 等把其部分溶解掉, 特别适用于制造中空心的细小零件, 还解决了支撑材料难以用手取出或因太弱而断裂的问题, 并且可以增加支撑接触面的光滑度。

随着 3D 打印技术的不断发展, 日本公司在 3D 打印支撑材料研究上也下足了功夫。其中以日本三菱公司为代表, 三菱化学控股集团子公司 Verbatim 于 2014 年进入 3D 打印材料市场, 2017 年对外宣布开发出一款用于 3D 打印高性能水溶剂载体材料 BVOH。该产品适用于需要支持零件的双机 3D 打印机, 支撑部分溶于水后容易去除。水溶性载体材料是一种新型的聚丙烯 (PP) 印刷材料, 具有良好的化学、耐热、抗疲劳性能, 它的挤压速度可达 30mm/S, 如果放在水中, 很容易溶解。为了使支撑材料获得更好的打印效果, 三菱公司建议在 200℃ 到 230℃ 之间

的温度进行打印，并将打印床加热至 70℃ 至 80℃。根据相关数据显示，Verbatim 在使用 BOVH 时坚持使用自己公司生产的 3D 打印材料，包括 PLA、PET 和 ABS。该公司在欧洲网站上，目前仅售卖 1.75mm 直径的 BOVH 支撑材料，如图 1 所示，2.85mm 直径支撑材料还没有投放市场。



Fig. 1 1.75mm diameter BOVH support material

2017 年 5 月 25 日，著名的 3D 打印材料制造商 3DFuel 推出了 Hydro-Support，他们声称这是迄今为止最好的水溶性支撑材料，这种材料仅仅需要在水中浸泡几个小时，就会溶解一部分，假如使用热水，整个过程会更快。因此，拆除用它来印制的支撑结构是非常简单的。当然，你如果懒得移除它，还可以等待它完全自行溶解，但这需要更长的时间，大约 24 小时，而且，液压支架的性能也非常接近普通 PLA。因此，印刷结构具有较高的拉伸强度，非常适合成为支撑。

目前，Hydro Support 可通过 3DFuel 的网站出售，直径分别为 1.75 mm 和 2.85 mm，价格为 64.99 美元（约人民币 446 元）/500g/卷。尽管该价格没有明显的竞争优势，但如果 Hydro 支架的性能如 3DFuel 所示那样，它仍然是一种值得推广的 3D 打印水溶性支撑产品。

2.2 SLA（光固化）打印技术所适用的水溶性打印支撑材料发展情况

光固化打印技术所适用的水溶性打印支撑材料的发展比较缓慢。根据相关搜索查出，目前光固化打印技术所适用的水溶性打印支撑材料没有在市场上进行销售。近年来，以色列 Objet（3D 打印行业的知名公司）开发了一种水溶性光固化支撑材料，品牌为 FULLCure705，并推出了配套的光固化 3D 打印机。该品牌的光固化支撑材料工作温度仅为 55℃。喷射稳定性好，成型后温差不大，成型精度高，它可以用水枪清洗和移除，但通常会提前固化，喷嘴会堵塞，并且该产品价格高。

另外，日本 KIENS 公司提出移植器官 3D 打印产品技术，其中产品外的水溶性支撑材料是采用光固化打印技术，说明该项技术和水溶性支撑材料仍然受到高度的研究和关注。日本 KIENS 公司就该项技术的相关专利已经达到了 5 篇之多，均在 2010-2017 年间选择公开。

3 水溶性 3D 打印支撑材料的研究现状

3.1 FDM 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料研究现状

用于 FDM 技术的水溶性印刷支撑材料是可溶解或溶解于水的亲水性聚合物材料，膨胀形成溶液或分散体。水溶性载体材料的亲水性主要来源于分子中所含的亲水基团，常见的亲水性基团包括羧基、邻苯二甲酰胺基、醚基等。这些亲水基团不仅使材料亲水，而且使材料具有许多优异的性能，如良好的附着力、润滑性、成胶性、絮凝性、增稠性等。选择水溶性材料作为 FDM 支撑材料时，除了符合上述 FDM 支撑材料的性能要求，还要考虑实际操作条件。例如 FDM 成型机上的双喷嘴一个是用于喷射成型材料，另一个用于喷射支撑材料，两个喷嘴的相互距离较近，并且目前市场 FDM 成型材料主要是（丙烯腈/琥珀腈/苯乙烯共聚物（ABS））。考虑到两个喷嘴之间会有传热现象，支撑材料的温度应与 ABS 相似，其中 T_s 和熔化温度也应与 ABS 相似。用于 FDM 工艺的水溶性支撑材料大概有两种：一种为聚乙烯醇（PVAL）水溶性支撑材料，另一种为丙烯酸（AA）类共聚物性支撑材料^[2]。

3.1.1 PVAL 类水溶性支撑材料

PVAL 分子链中含有大量的羟基，因此材料具有良好的水溶性和成键性能，其自身的力学性能也比较好，这是使用 PVAL 作为水溶性支撑材料的基础。但由于 PVAL 分子链上存在大量的羟基，使其在分子之间和分子内形成氢键，容易结晶，导致材料的熔化温度高于分解温度，从而造成熔化加工困难。因此，大量的论文和专利着重在 PVAL 类的水溶性支撑材料的改性方面上进行研究。

3.1.1.1 PVAL 的增塑

为了实现 PVAL 的热塑性加工，目前研究的比较多的方法，一共有四种，分别为：共混改

性、高分子化学改性、控制聚合度、醇解度四种方法。下面将一一介绍这四种方法。

3.1.1.1.1 PVAL 的共混改性

所谓共混改性,就是通过加入能降低分子间作用力的材料来降低 PVAL 的熔点,从而提高其熔体加工性能。降低分子间作用力有两种方法,一种是加入低分子量塑化剂,二是加入其他高分子材料与 PVAL 复合。富含羟基、酰胺基、醇胺基的低分子量增塑剂容易与 PVAL 的羟基形成氢键,从而破坏 PVAL 的结晶度,同时具有润滑作用,这是实现 PVAL 热塑性加工的常用方法。这类增塑剂有很多,常用的有水、甘油、乙二醇、聚乙二醇、聚丙烯乙二醇、己内酰胺等^[3]。然而,使用单一的低分子量增塑剂的效果并不理想,大量研究表明,该复合增塑体系对 PVAL 具有良好的增塑效果。例如:甘油和氯化镁、甘油和聚乙二醇、聚乙二醇和己内酰胺等^[4],可以防止增塑剂的迁移,最终实现 PVAL 的熔融挤出和 3D 打印。

当前市场上比较优良的混炼改性产品,如“MATER.BI”产品是意大利 Novemont/Ferruzzi 开发的,“NOVON”产品是美国 WARMER-LANBERT 开发的^[5],它们为 PVAL 水溶性支撑材料的研发提供了新的研究方向。

3.1.1.1.2 PVAL 的共聚改性

共聚改性是将一些极性较弱的单体聚合在 PVAL 主链上,改变分子链的结构规律,减小分子间的作用力,从而达到提高熔体加工性能的目的。与共混改性相比,该方法解决了增塑剂容量迁移、挥发和易吸湿的问题,但其过程是复杂的。目前,国外已出现工业化产品,例如,日本合成化学公司生产的 AX-PVAL 的熔融温度为 200-210℃;美国 KURARAY POVAL CP 系列 PVAL 可在 170℃ 下热成型。这些产品的出现,加快了 3D 打印技术的发展。

3.1.1.1.3 聚合物化学改性

聚合物化学改性是指在 PVAL 分子链上接枝其他基团,通过破坏 PVAL 的结构规律来减少分子间的作用力,提高其熔体加工性能。这类研究有很多,如在 PVAL 分子链上接枝 PEG、柠檬酸、丙烯酰氯等,通过化学改性,降低了 PVAL 的熔融温度和结晶度,从而实现热塑性加工。由于脱除溶剂和催化剂的工艺步骤,PVAL 高分子化学改性也可作为共混共聚改性的有益补充。但是因为 PVAL 的化学改性技术难度大,工艺复杂,成本高,所以工业化较难实现。

3.1.1.1.4 控制 PVAL 聚合度和醇解度

PVAL 的性能和其分子量和醇解度的关系密切,分子量越低,其分子相互间作用力越小,熔融温度也越低,醇解度也越低,它越容易溶于水。因此可通过调整聚合度和醇解度的方法来实现 PVAL 的熔融挤出,从而获得性能优良的水溶性 PVAL 支撑材料。

3.1.1.2 PVAL 的热稳定性

如果将 PVAL 用作支撑材料,不但会对材料挤出和印刷过程的热稳定性造成影响,还对 PVAL 与固体材料有影响。例如:主要是对 ABS 和 PLA 长间接触时的传热效果产生影响,这种情况就对 PVAL 的热稳定性提出了更苛刻的要求。当前,提高 PVAL 热稳定性的方法有两种:一是添加热稳定剂,特别是无机热稳定剂。根据相关文献指出,纳米 SiO₂ 会提高 PVAL 的分解温度,Mg(OH)₂ 和 MgCl₂ 能够延缓和抑制 PVAL 的降解^[6]。添加无机物需要更大的活化能使 PVAL 进行热分解,碱性无机盐就可以中和 PVAL 分解的乙酸分子,从而提高 PVAL 的热稳定性。另一种方法是通过化学接枝反应将热稳定基团接枝到 PVAL 的分子链上,但是这种方法会降低 PVAL 的水溶性,虽然化学接枝可以提高 PVAL 的热稳定性,但是接枝方法更复杂,需要精密的设备。在短时间内,它并没有工业化生产价值。

3.1.2 丙烯酸(AA)类共聚物性支撑材料

丙烯酸(AA)类共聚物合成的主要原料是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,其水溶性和它的羧基含量有直接相关。当前,丙烯酸类共聚物主要是通过液体聚合和乳液聚合得到的液态产品,目前没有固体产品,一般作为增稠剂使用,挤出成型一般是不能实现的。如果使用丙烯酸树脂作为 3D 打印支撑材料,则需要对丙烯酸酯共聚物的合成配方和工艺进行调整,以提高共聚物的流变性能,使它可以熔融加工成型。

因为丙烯酸(AA)类共聚物的性能主要是由其合成单体决定的,它们还能对共聚物性能产生不同的影响。聚合单体在树脂中分为硬单体、软单体和功能性单体三大类,并在树脂中起到重大作用。研究者通过对软硬单体的比例调整,可增大共聚物的玻璃化转变温度之间的范围,并调整热力学性能和加工性能,可以达到挤出和打印的需求。在水溶性支撑材料的配方中,控制羧基的含量是另外一个重要的因素。因为羧基含量的增加可以提高树脂材料的水溶性,增强其附着力,但会使材料的力学性能大大降低^[7]。研究表明,可以引入含羟基的单体来改善丙烯酸

共聚物的水溶性。这些研究为水溶性支撑材料的设计提供了理论指导和实践依据。

目前制备丙烯酸 (AA) 类共聚物的方法目前有溶液聚合方法和乳液聚合方法^[8]。溶液聚合方法所得到的丙烯酸 (AA) 类共聚物有很好的水溶性, 其相对分子量不是很高, 用它作为水溶性支撑材料使用时的主要问题是力学性能体现不佳。但是用乳液聚合的方法则能获得较高的相对分子量的共聚物。然而, 用乳液聚合法制得丙烯酸 (AA) 共聚物的水溶性与亲水基团的含量相关。一定的临界值时亲水基团的共聚物才能具有水溶性。在相对分子质量大于 200000 时, 随着相对分子质量的继续增加而共聚物的水溶性会迅速降低。此外, 有研究声称, 共聚物的玻璃化转变问题可以用来提高其水溶性, 因为较高的玻璃化转变温度会有利于水溶性的提高^[9]。

将丙烯酸 (AA) 类共聚物用于 3D 打印支撑材料是丙烯酸树脂应用的新发现。据相关报道, 目前有 Belland、BASF、Degussa 等公司推出了一些适用于 3D 打印的水溶性丙烯酸酯类共聚物。该项技术的应用和研究, 推动了 3D 打印新的发展和研究方向。

3.2 SLA (光固化) 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料研究现状

最早对适用于 SLA (光固化) 打印技术的水溶性打印支撑材料研究的是以色列 Objet 公司, 但是产品的设备价格较高, 产品容易堵塞喷头, 所以并没有打开市场。Levy 等研究者采用的水溶性温敏材料是 ABA 型三嵌段低聚物, 其中 A 为亲水性链段, B 为疏水性链段, 引入硅表面活性剂来降低支撑材料的张力, 添加阻聚剂 4-甲氧基苯酚、自由基光引发剂 α -氨基酮、溶剂 1,2-丙二醇等助剂, 制备了一种光固化 3D 打印支撑材料, 这种支撑材料具有反向热凝胶 (Reverse Thermal Gelation, RTG) 的性质, 但是, 该支持材料的原材料昂贵, 力学性能较差^[10]。

Napadensky 等^[11]研究者引入交联剂丙烯酸组分 (如丙烯酸类单体、丙烯酸类低聚物), 以增强支撑材料的力学性能。研究者使用非活性成分甲氧基聚乙二醇, 来增加支撑材料的水溶性; 添加表面活性剂、自由基光引发剂、稳定剂等助剂, 研制了一种新型固化快、粘度低的光固化支撑材料。但是该支撑材料溶解速率慢, 水溶解度低、固化收缩率大。

黄兵等^[12]研究者利用光固化单体与温敏材料之间的协同增强效应, 引入光固化单体聚乙二醇二丙烯酸酯 (SR610), 温敏材料 F127 为预聚物, 并添加其他助剂 (如流平剂、光引发剂、阻聚剂), 研制了一种用于光固化 3D 支撑材料。研究者详细研究了支撑材料各种成分对表面张力、粘度、挥发率、硬度、光固化速率等性能的影响, 验证了这种支撑材料的可行性, 但是该研究没有中试, 只停留在实验室小试阶段。

国内有博士论文中提出用聚乙二醇丙烯酸酯基新型支撑材料作为新的水溶性支撑材料。理论基础是聚羧酸是高效减水剂, 综合性能优良。聚乙二醇丙烯酸酯 (PEGMA) 是新一代高效减水剂的代表, 极强的亲水基团与水分子形成氢键。酯的水解生成羟基和羧基, 从而易溶于水或与水形成氢键, 改变了聚乙二醇丙烯酸酯的结构, 所以聚乙二醇丙烯酸单酯可以快速地、轻易地溶于水中, 方便去除。跟传统 UV 固化树脂比较, 聚乙二醇丙烯酸酯的优点是无毒、易去除、固化收缩率低, 这篇论文还提出了用酯化反应制备聚乙二醇丙烯酸单酯, 但是聚乙二醇丙烯酸酯的合成工艺和其分离提出方法尚未成熟, 需要进一步探索和研究。

虽然有众多研究者关注 SLA (光固化) 打印技术所适用的水溶性打印支撑材料。但是除了以色列公司以外, 目前所有的研究都处于实验室阶段, 需要进一步论证其的制备和性能, 这是光固化水溶性支撑材料在国内外没有合适产品的主要原因。希望在不久的将来, 研制出一种性能优异的适用于 SLA (光固化) 打印技术的水溶性打印支撑材料。

4 结语

随着科技的进步, 3D 打印的应用范围不断扩大, 打印材料技术及配套材料的研发已成为外国 3D 打印企业研发的主要方向。然而, 目前国内对印刷支撑材料的研究还在刚刚发展的阶段, 物理材料和支撑材料可选性小已经成为国内 3D 打印技术发展的主要障碍, 尤其是支撑材料的空白, 严重影响了我国 3D 打印技术的发展。研发具有自主知识产权的水溶性印刷支撑材料具现实意义和社会价值是十分重要的。

参考文献

- [1] 姜希雅, 廖欢, 苏凌峰, 王建武, 譙泮原, 何志才, 水溶性 3D 打印支撑材料研究进展. 塑料科技[J], 2018, 1: 117-121
- [2] 刘斌, 赵春振, 王保民, 熔融沉积成型水溶性支撑材料的研究与应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 10: 86-89
- [3] Zhu G, Wang F, Dong S, et al. Thermal, Mechanical and Chemical Properties of Hydrophilic Poly(vinyl alcohol) Film Improved by Hydrophobic Poly(propylene glycol) [J]. Polymer Plastics Technology, 2013, 52(4):422-426
- [4] Preparation and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blend for the controlled release of nano-insulin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(1):82-87
- [5] Chiellini E, Cinelli P, Antone S, et al, Environmentally degradable polymeric materials (EDPM) in agricultural applications: An overview [J]. Polimery, 2002, 47(7-8):538-544

- [6] Yocum R, Nyquist E, Functional monomers [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1973
- [7] 伊洋, 阳离子型水性丙烯酸树脂的合成、改性及成膜机理的[D]. 北京:中国地质大学, 2009
- [8] K, Y Liu, Y Liu, Modification and Plasticizing Process of Poly(Vinyl Alcohol) [J]. Packaging Journal ,2013,9(7):2393-2424
- [9] 陈卫, 熔融沉积成型用聚乙烯醇支撑丝材的制备及产业化[D].武汉工程大学, 2015
- [10] 王祥, 水溶性光固化 3D 打印支撑材料的制备与性能研究[D].南京航空航天大学, 2016
- [11] Napadensky E, Netanya, et al. Compositions and methods for use in three dimensional model printing[P]. US6569373 B2, 2003.
- [12] 黄兵, 三维打印支撑材料及成型工艺的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2009

Brief introduction of water-soluble supporting materials for 3D printing

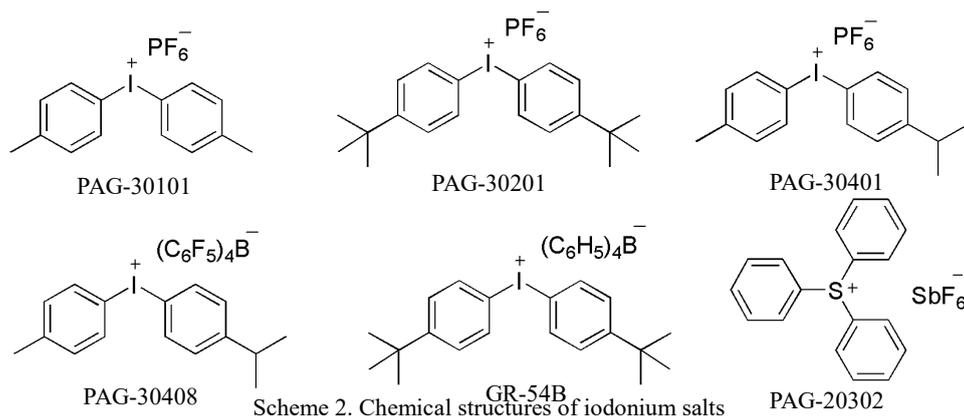
Nie bing^{1,*}, Zhang yuna², Yang yujie³

(Lucky Huaguang Graphics Co.,LTD Nanyang, China 473000)

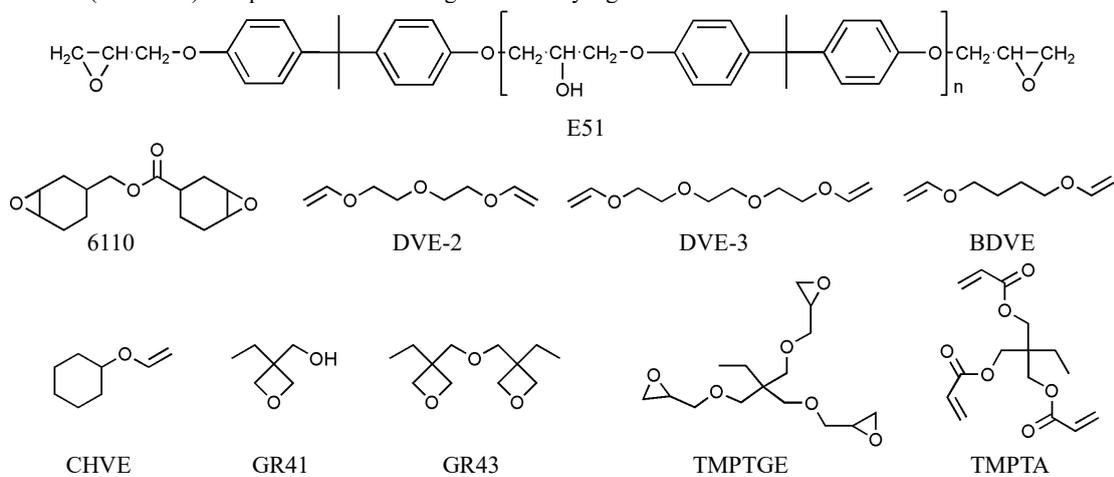
*Email: ice342169985@163.com

Abstract: In this paper, the water-soluble 3D printing supporting materials suitable for FDM printing technology and SLA (Light Curing) printing technology are introduced, as well as the development and research status of these two supporting materials.

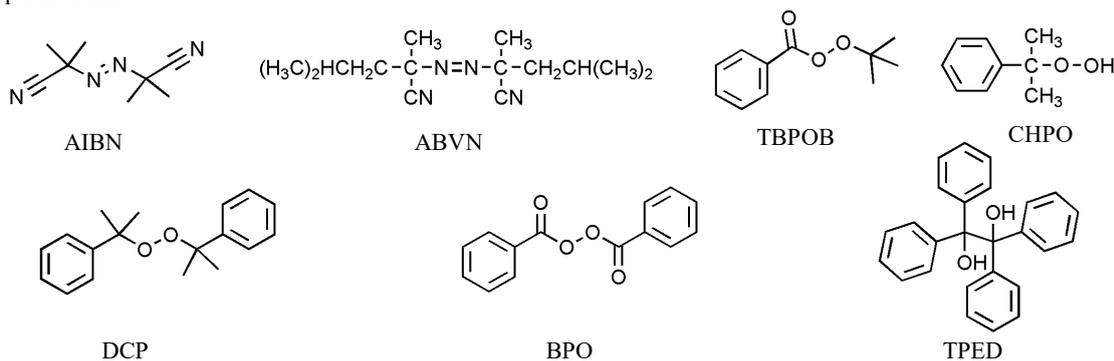
Key words: Water-soluble supporting materials, 3D printing, FDM, SLA



Monomers. E51 is bisphenol A diglycidylether resin whose epoxy value is 0.51 (Scheme 3) which was purchased from Nanya plastics. 6110, DVE-2, DVE-3, BDVE, and CHVE (Scheme 3) were purchased from Hubei Xinjing. GR41, GR43 (Scheme 3) were purchased from Hubei Gurun. TMPTGE (Scheme 3) was purchased from Hubei Yuanchuang. TMPTA (Scheme 3) was purchased from Jiangsu Kailinruiyang.



Thermal free radical initiators. Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dicumylperoxide (DCPO), Cumene hydroperoxide (CHPO), tert-Butyl peroxybenzoate (TBPOB), Dicumylperoxide (DCPO), Benzoyl peroxide (BPO), 1,1,2,2-tetraphenylethanediol (TPED) (Scheme 4) were purchased from Energy-chemical. All materials were used without further purification.



3. Results and discussion

3.1 Cationic polymerization initiated by NIR sensitizer and iodonium salt

Three different NIR sensitizers all have good absorption at 808nm which can match with our light source. They comprise nucleophilic groups and may not form protons upon 790 nm LED, 100 mW/cm² exposure¹¹. The conversion of BDVE and E51 initiated by IR-1, IR-3 is higher than IR-2 (Fig. 1).

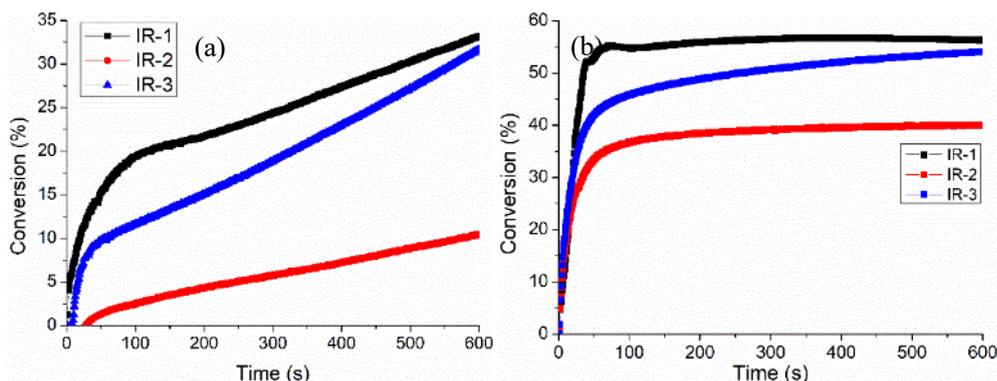


Fig. 1 (a) Conversion of BDVE with IR-1, IR-2, IR-3 (0.3 wt %) and iodonium salt 30201 (3 wt %) irradiated by 808 nm NIR laser, 2.5 W/cm². (b) Conversion of E51 with IR-1, IR-2, IR-3 (0.5 wt %) and iodonium salt 30201 (3 wt %) irradiated by 808 nm NIR laser, 2.5 W/cm².

3.2 Cationic photopolymerization of different monomers

The different cationic polymerization monomers (Scheme 3) were investigated. The two-component initiation is NIR sensitizer (IR-3, 0.5 wt %) and iodonium salt (30201, 3 wt %). The final conversions of E51, BDVE and DVE-2 are equal. But the polymerization rate of E51 is faster before 50s. The final conversions of GR43 is the lowest. In cationic photopolymerization, alkyl glycidyl ethers and oxetanes can form metastable secondary oxonium ions by tautomeric hydrogen bond which are stable²⁶⁻²⁸. So the conversion of GR43 is low. Because basic character of the corresponding ether oxygen atom is less than oxygen in aryl glycidyl ethers, the secondary oxonium intermediates of aryl glycidyl ethers are not stable. E51 has high conversion. Epoxy on cyclohexane rings have no nearby oxygen atoms, cycloaliphatic epoxide (6110) do not form the stable secondary oxonium ion. But the flexibility of epoxy on cyclohexane rings is limited. So the conversion of 6110 is lower than E51 (Fig. 2).

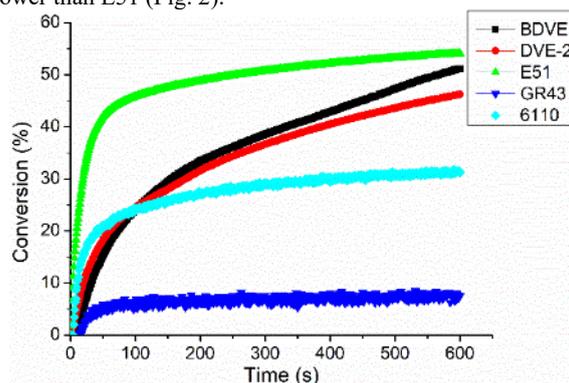


Fig. 2 Conversion of different monomers (BDVE, DVE-2, E51, GR43, 6110) with IR-3 (0.5 wt %) and iodonium salt 30201 (3 wt %) irradiated by 808 nm NIR laser, 2.5 W/cm².

3.3 Frontal polymerization of different kinds of monomers

In comparison with different kinds of monomers (BDVE, E51, 6110, GR43, TMPTA) on the frontal polymerization, Three-component initiation system including iodonium salt 30401 (3 wt %), thermal initiator AIBN (2 wt %) and NIR sensitizer IR-3 (0.1 wt %) was used. In these monomers, only BDVE can give the frontal polymerization (Fig. 3). BDVE has high reactivity and releases a lot of heat. The temperature can reach 205.3 °C in the 1 cm point, the velocity (V_f) is 2.5 cm s⁻¹ (Table 2). If there is no iodonium salt or thermal initiator AIBN in the formulation, frontal polymerization can't happen. Two-component system including NIR sensitizer and iodonium salt can initiate cationic polymerization and release heat which can disassociate AIBN to produce isobutyronitrile radicals. Free radical promoted cationic polymerization was discovered many years ago. Electron donor radicals can be oxidized to reactive cations to initiate the cationic polymerization²⁹⁻³¹. But isobutyronitrile radical is an electrophilic radical which does not oxidize in the presence of onium salts. It can attack the iodonium cation to form intermediate which can react with NIR sensitizer to form H⁺ to initiate polymerization³². Polymerization of TMPTA causes release a lot of heat of each polymerizing double bond (-83.6 kJ mol⁻¹)³³. The temperature can reach 185.7 °C in the 1 cm point. But it can't give the frontal polymerization.

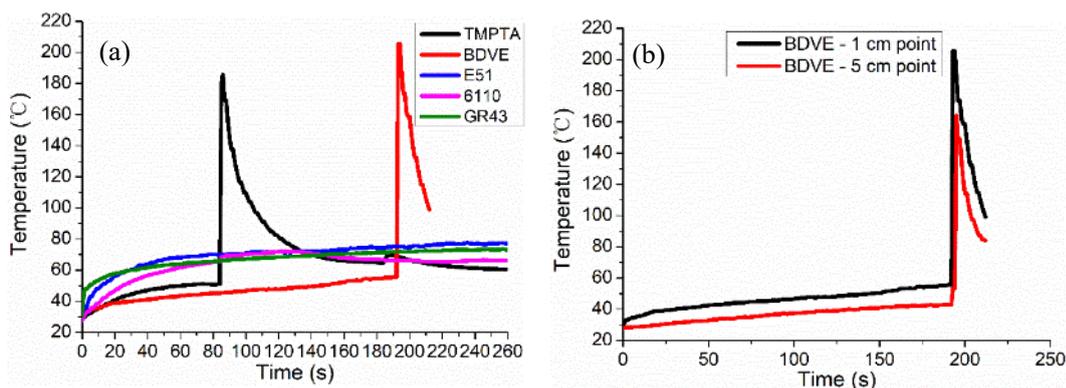


Fig. 3 (a) The temperature of frontal polymerization in 1 cm point by irradiating a mixture of different monomers containing 3 wt % 30401, 2 wt % AIBN, 0.1 wt % IR-3 at 808 nm, 2.5 W/cm². (b) The temperature of frontal polymerization in 1 cm point and 5 cm point by irradiating a mixture of BDVE containing 3 wt % 30401, 2 wt % AIBN, 0.1 wt % IR-3 at 808 nm, 2.5 W/cm².

Table 2 Front parameters of different monomers polymerized via RICFP

Monomer	T _{1 cm} [°C] ^a	T _{5 cm} [°C] ^b	V _f [cm s ⁻¹]
BDVE	205.3	164.3	2.5
E51	79.8	-	-
6110	72.1	-	-
GR43	73.5	-	-
TMPTA	185.7	-	-

^a The maximum temperature of 1 cm point, ^b The maximum temperature of 5 cm point

3. Conclusions

The combination of NIR sensitizer and iodonium salt initiating system exhibited the capability to initiate the polymerization of cationic polymerizable monomers upon 808 nm NIR laser exposure. The heat released by NIR sensitizer and the polymerization reaction can dissociate AIBN to achieve Radical Induced Cationic frontal polymerization (RICFP) of vinyl ethers and epoxides. By changing the different kinds of monomers, thermal initiators and their concentration, we can modulate the front velocity and starting time of RICFP. We first realized RICFP using near-infrared laser. In the future, we will choose more efficient NIR sensitizers and cationic co-initiators to improve the efficiency of frontal polymerization. Additionally, the NIR light initiated frontal polymerization used in organic coating or composite material will be presented in forthcoming papers.

Acknowledgement

Authors acknowledge Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials (Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences) and Hubei Gurun company for supporting this study.

References

- Guo, Z.; Nam, S.; Park, S.; Yoon, J., A highly selective ratiometric near-infrared fluorescent cyanine sensor for cysteine with remarkable shift and its application in bioimaging. *Chemical Science* **2012**, *3* (9), 2760-2765.
- Tan, X.; Luo, S.; Long, L.; Wang, Y.; Wang, D.; Fang, S.; Ouyang, Q.; Su, Y.; Cheng, T.; Shi, C., Structure-Guided Design and Synthesis of a Mitochondria-Targeting Near-Infrared Fluorophore with Multimodal Therapeutic Activities. *Advanced Materials* **2017**, *29* (43), 1704196.
- Brömme, T.; Schmitz, C.; Oprych, D.; Wenda, A.; Strehmel, V.; Grabolle, M.; Resch-Genger, U.; Ernst, S.; Reiner, K.; Keil, D.; Lüs, P.; Baumann, H.; Strehmel, B., Digital Imaging of Lithographic Materials by Radical Photopolymerization and Photonic Baking with NIR Diode Lasers. *Chemical Engineering & Technology* **2016**, *39* (1), 13-25.
- Schmitz, C.; Strehmel, B., Photochemical Treatment of Powder Coatings and VOC-Free Coatings with NIR Lasers Exhibiting Line-Shaped Focus: Physical and Chemical Solidification. *ChemPhotoChem* **2017**, *1* (1), 26-34.
- Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gignes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J., High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314-1324.
- Pang, Y.; Fan, S.; Wang, Q.; Oprych, D.; Feilen, A.; Reiner, K.; Keil, D.; Slominsky, Y. L.; Popov, S.; Zou, Y.; Strehmel, B., NIR-Sensitized Activated Photoreaction between Cyanines and Oxime Esters: Free-Radical Photopolymerization. *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, *132* (28), 11537-11544.
- Shiraishi, A.; Ueda, Y.; Schlapfer, M.; Schmitz, C.; Brömme, T.; Oprych, D.; Strehmel, B., NIR-Sensitized Photopolymerization with Iodonium Salts Bearing Weak Coordinating Anions. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2016**, *29* (4), 609-615.
- Schmitz, C.; Pang, Y.; Gulz, A.; Glaser, M.; Horst, J.; Jager, M.; Strehmel, B., New High-Power LEDs Open Photochemistry for Near-Infrared-Sensitized Radical and Cationic Photopolymerization. *Angew Chem Int Ed Engl* **2019**, *58* (13), 4400-4404.
- Mokbel, H.; Dumur, F.; Lalevée, J., On demand NIR activated photopolyaddition reactions. *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 4250-4259.
- Schmitz, C.; Strehmel, B., NIR LEDs and NIR lasers as feasible alternatives to replace oven processes for treatment of thermal-responsive coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2019**, *16* (6), 1527-1541.
- Schmitz, C.; Halbhuber, A.; Keil, D.; Strehmel, B., NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *100*, 32-46.
- Bonardi, A. H.; Bonardi, F.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Noirbent, G.; Grant, T. M.; Fouassier, J. P.; Dumur, F.; Lessard, B. H.; Gignes, D.; Lalevée, J., Photoinduced Thermal Polymerization Reactions. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8808-8820.

13. Bonardi, A.-H.; Bonardi, F.; Noirbent, G.; Dumur, F.; Gignes, D.; Dietlin, C.; Lalevée, J., Free-radical polymerization upon near-infrared light irradiation, merging photochemical and photothermal initiating methods. *Journal of Polymer Science* **2020**, *58* (2), 300-308.
14. Crivello, J. V., Effect of Temperature on the Cationic Photopolymerization of Epoxides. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2008**, *45* (8), 591-598.
15. Golaz, B.; Michaud, V.; Leterrier, Y.; Månson, J. A. E., UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photopolymerization of a cycloaliphatic epoxy resin. *Polymer* **2012**, *53* (10), 2038-2048.
16. Pojman, J. A., Frontal Polymerization. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Matyjaszewski, K.; Möller, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 957-980.
17. Sangermano, M.; Antonazzo, I.; Sisca, L.; Carello, M., Photoinduced cationic frontal polymerization of epoxy-carbon fibre composites. *Polymer International* **2019**, *68* (10), 1662-1665.
18. Tran, A. D.; Koch, T.; Knaack, P.; Liska, R., Radical induced cationic frontal polymerization for preparation of epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2020**, *132*, 105855.
19. Sangermano, M.; D'Anna, A.; Marro, C.; Klinkovits, N.; Liska, R., UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part B Engineering* **2018**, *143*, 168-171.
20. Bomze, D.; Knaack, P.; Koch, T.; Jin, H.; Liska, R., Radical induced cationic frontal polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 3751-3759.
21. Zhang, W.; Yang, S.; Wang, C.-F.; Chen, S., Anisotropic Biphase Frontal Polymerization toward in Situ Generation of Dual-Component Polymers. *Macromolecules* **2015**, *48* (16), 5543-5549.
22. Carion, P.; Ibrahim, A.; Allonas, X.; Croutxé-Barghorn, C.; L'Hostis, G., Frontal free-radical photopolymerization of thick samples: Applications to LED-induced fiber-reinforced polymers. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2019**, *57*, 898-906.
23. Potzmann, P. M.; Lopez Villanueva, F. J.; Liska, R., UV-Initiated Bubble-Free Frontal Polymerization in Aqueous Conditions. *Macromolecules* **2015**, *48* (24), 8738-8745.
24. Tu, J.; Chen, L.; Fang, Y.; Wang, C.; Chen, S., Facile synthesis of amphiphilic gels by frontal free-radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (4), 823-831.
25. Tang, W.-Q.; Mao, L.-H.; Zhou, Z.-F.; Wang, C.-F.; Chen, Q.-L.; Chen, S., Facile synthesis of 4-vinylpyridine-based hydrogels via laser-ignited frontal polymerization and their performance on ion removal. *Colloid and Polymer Science* **2014**, *292* (10), 2529-2537.
26. Crivello, J. V., Cationic photopolymerization of alkyl glycidyl ethers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (9), 3036-3052.
27. Park, S.; Kilgallon, L. J.; Yang, Z.; Ryu, D. Y.; Ryu, C. Y., Molecular Origin of the Induction Period in Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxies and Oxetanes. *Macromolecules* **2019**, *52* (3), 1158-1165.
28. Falk, B.; Zonca Jr., M. R.; Crivello, J. V., Photoactivated Cationic Frontal Polymerization. *Macromolecular Symposia* **2005**, *226* (1), 97-108.
29. Abdul-Rasoul, F. A. M.; Ledwith, A.; Yagci, Y., Photochemical and thermal cationic polymerizations promoted by free radical initiators. *Polymer* **1978**, *19* (10), 1219-1222.
30. Baumann, H.; Müller, U.; Pfeifer, D.; Timpe, H. J., Lichtinitiierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen. III. Photoinduzierte Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen durch Benzoinderivate. *Journal für Praktische Chemie* **1982**, *324* (2), 217-226.
31. Yağci, Y.; Ledwith, A., Mechanistic and kinetic studies on the photoinitiated polymerization of tetrahydrofuran. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, *26* (7), 1911-1918.
32. Brömme, T.; Schmitz, C.; Moszner, N.; Burtscher, P.; Strehmel, N.; Strehmel, B., Photochemical Oxidation of NIR Photosensitizers in the Presence of Radical Initiators and Their Prospective Use in Dental Applications. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (3), 524-532.
33. Tryson, G. R.; Shultz, A. R., A calorimetric study of acrylate photopolymerization. *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition* **1979**, *17* (12), 2059-2075.

光响应型多色光子晶体图案的构建

李南姝, 刘子寒, 魏杰*

北京化工大学, 北京 100029

*Email: weij@mail.buct.edu.cn

摘要: 光子晶体 (PCs) 材料与光敏材料相结合, 能够在保持其结构色的同时对外界光环境变化进行响应, 在图案化显示方面具有极大潜力。本文设计并制备了螺吡喃 (SPMA) 修饰的核壳结构聚合物微球, 在 365nm 紫外光辐照下, 螺吡喃基团发生光化学反应并产生荧光; 使用喷涂法在纸基上组装微球, 构建了多色光子晶体图案。这种光子晶体图案在自然光下显示出明亮的结构色, 在 365nm 紫外光照下发出红色荧光, 具有双模式的光响应特性, 展现了在色彩显示和光学防伪等领域的应用前景。研究中利用透射电子显微镜检测微球的核壳结构, 利用扫描电子显微镜、荧光光谱仪、紫外-可见吸收光谱仪、光纤光谱仪表征了光子晶体的微观形态和光学性能。

关键词: 光子晶体; 核壳结构; 光响应性; 多色图案

1 引言

光子晶体是一类由介电常数 (或折射率) 不同的介质材料在空间上呈周期性的有序地排列构成的材料, 其显著特点就是具有光子带隙和结构色。频率处于光子带隙 (或称为光子禁带) 中的光将不被允许从中传播。本文利用光子晶体和光敏材料螺吡喃进行复合, 设计并制备了一种光响应型光子晶体, 在不同光照条件下可以显示光子晶体结构色或荧光色, 这一特性在图案显示和防伪识别方面具有广泛应用, 设计原理如图 1 所示。

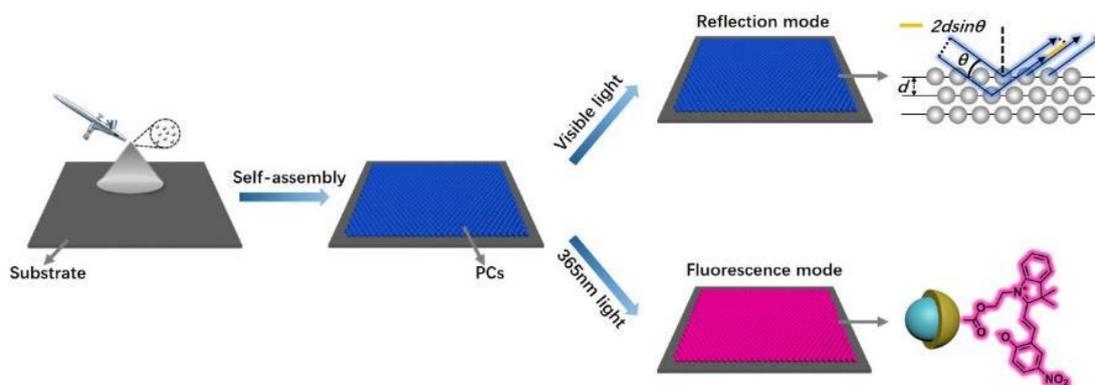


Figure 1. Schematic diagram of preparation process and principle of photo-responsive photonic crystals.

2 实验部分

2.1 荧光单体 SPMA 的制备

SPMA 的合成方法如图 2 所示。将 SPOH、三乙胺 (TEA)、 CHCl_3 充分混合, 缓慢加入丙烯酰氯的 CHCl_3 溶液, 于室温下反应 12 小时。除去溶剂, 过柱提纯, 获得的淡黄色固体即为 SPMA。

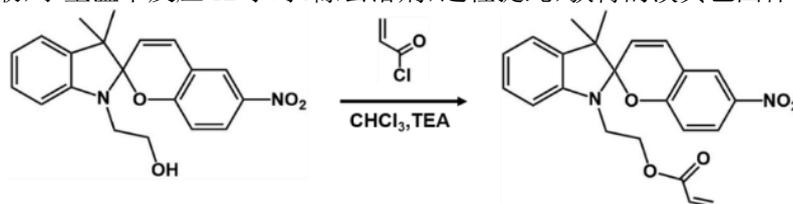


Figure 2. Schematic diagram of synthesis route of SPMA.

2.2 核壳结构聚合物微球的制备

通过半连续逐步乳液聚合法制备具有核壳结构的聚合物微球。将苯乙烯(St)和乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)在水溶液中预乳化,以亚硫酸氢钠和过硫酸钠(SPS)为催化剂启动反应,制备 PS 种子;继续缓慢滴加 St、 SDS 的水乳液,得到 PS 核;缓慢滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 SDS 的水乳液,反应得到核-中间层结构;缓慢滴加 SDS、MMA、SPMA 和丙烯酸(AA)的水乳液,反应得到具有核壳结构的聚合物微球。

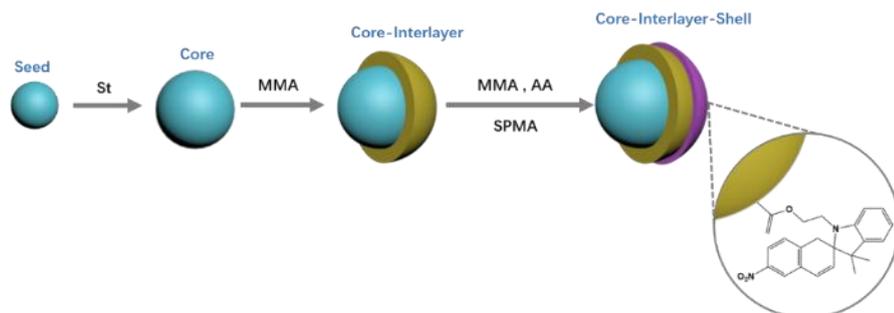


Figure 3. Schematic diagram of synthesis route of SPMA-modified core-interlayer-shell particles.

2.3 光子晶体的图案化

将聚合物微球乳液装入喷笔中,在覆有镂空掩膜的纸基上进行喷涂,待乳液的溶剂在喷笔中的气体的作用下挥发后移除掩膜,得到光子晶体图案。

3 结果与讨论

3.1 SPMA 的光化学性质

SPMA 光化学反应过程如图 4(a)所示,其在 365nm 紫外光下开环,在可见光或加热时闭环。用 365nm 光曝光前后的紫外-可见光吸收光谱如图 4(b)所示,曝光后 560 nm 处的吸光度上升,同时 SPMA 溶液变色。SPMA 的荧光光谱如图 4(c)所示,SPMA 本身无荧光,在紫外光照射下,发生开环反应的同时发出荧光,其荧光激发峰在 725 nm 处。

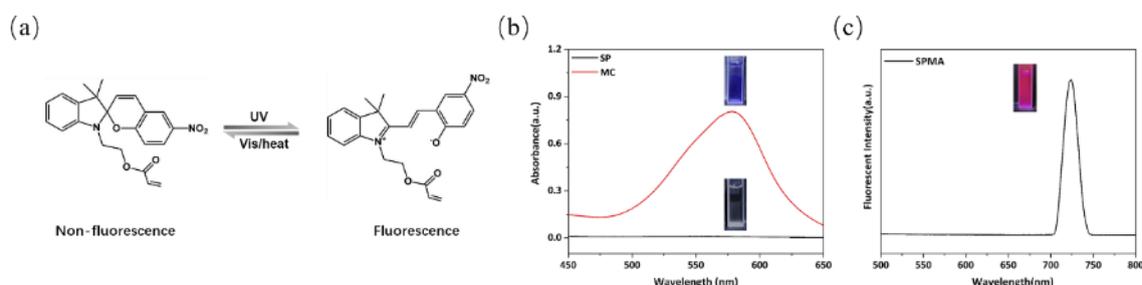


Figure 4. (a) Photochemical reaction diagram of SPMA; (b) UV-vis absorption spectra of SPMA; (c) Fluorescence spectra of SPMA.

3.2 聚合物微球的结构表征

半连续逐步乳液聚合法制备的聚合物微球的过程中,使用透射电镜监测每步反应中微球形态和大小,如图 5(a)所示。反应中种子、核、核-中间层、核壳微球粒径分别为 49 nm、142nm、154nm、168nm。对 SPMA 以及含有与不含 SPMA 的微球进行热失重测试,如图 5(b)所示,SPMA 的热分解温度区间为 250-600℃,两种核壳微球的热分解区间都为 350-400℃,说明 SPMA 成功接枝在聚合物上。图 5(c)为核壳聚合物乳液的荧光光谱图,其荧光激发峰与 SPMA 的谱图一致。

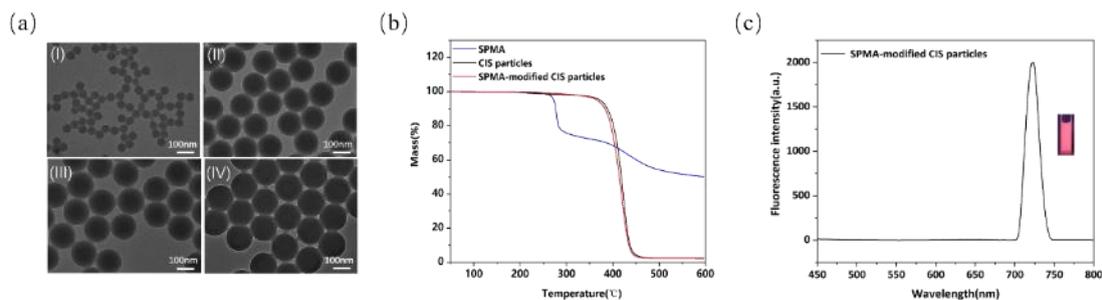


Figure 5. (a) Transmission electron microscopy of SPMA-modified CIS particles; (b) TGA diagram of SPMA, CIS particles and SPMA-modified CIS particles; (c) Fluorescence spectra of SPMA-modified CIS particles.

3.3 光子晶体的制备与图案化

利用喷涂法组装形成光子晶体，其反射光谱如图 6(a)所示，粒径不同的光子晶体有不同的反射峰。扫描电镜图如图 6(b)所示，微球大小均匀，排布有序。图 6(c)显示光子晶体在 365nm 光照前后的反射光谱图，表明 365nm 光照不影响微球的光子带隙。此外对光子晶体的荧光特性进行研究，光子晶体经过 365 nm 紫外光照后，进行荧光光谱测试，三种颜色光子晶体的荧光发射峰都在 725 nm 附近。

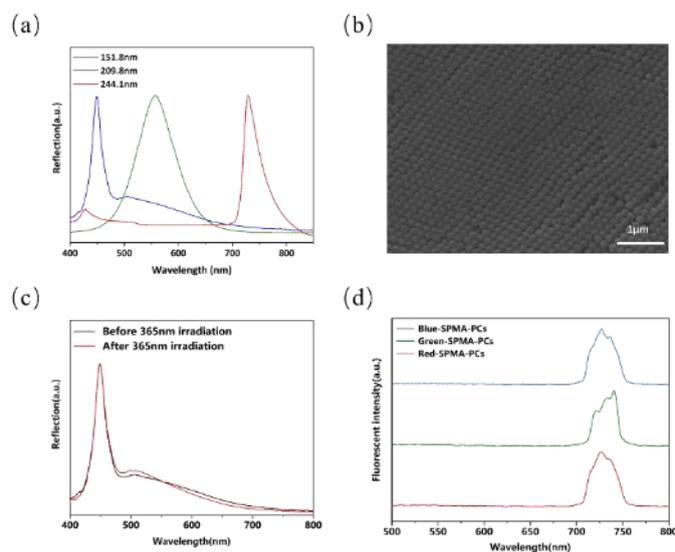


Figure 6. (a) Reflection spectra of PCs; (b) Scanning electron microscope images of PCs; (c) Reflection spectra of PCs before and after irradiation with 365nm light; (d) Fluorescence spectra of three color PCs.

利用喷涂法在纸基上组装形成光子晶体图案，如图 7 所示，喷涂三种不同粒径的乳液，得到三种颜色的数字图案。图案在可见光下显示出光子晶体的结构色，经过 365 nm 紫外光照后，发出荧光色。



Figure 7. Photos of PCs: reflection mode on the left and fluorescence mode on the right.

参考文献

- [1] Z.Gao, D.Gao, C.Huang, H.Zhang, J.Guo, and J.Wei. Dual-Responsive SPMA-Modified Polymer Photonic Crystals and Their Dynamic Display Patterns. *Macromol. Rapid Commun.* 2018:1800134.
- [2] Z.Gao, C.Huang, D.Yang, H. Zhang, J.Guo, J.Wei. Dual-mode multicolored photonic crystal patterns enabled by ultraviolet-responsive core-shell colloidal spheres. *Dyes Pigm.* 2018, 148:108-117.
- [3] L.Xu, H.Zhang, J.Wei. Fabrication of multicolored patterns based on dye-doped cholesteric liquid crystals. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2019, 18:1638-1648.
- [4] M.Zhu, L.Zhu, J.J.Han, W.Wu, J.K.Hurst, and A.D.Q. Li. Spiropyran-Based Photochromic Polymer Nanoparticles with Optically Switchable Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128:4303-4309.

Fabrication of Photoresponsive and Multicolor Photonic Crystal Patterns

Li Nan-shu, Liu Zi-han, Wei Jie *

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029*)

Abstract: Photonic crystals (PCs) combined with photosensitive materials can respond to the changes of external light environment while maintaining their structural color, which has great potential in the pattern-based display. In this paper, spiropyran (SPMA) modified core-shell polymer microspheres were designed and prepared. Under the irradiation of 365nm ultraviolet light, spiropyran took photochemical reaction and produced fluorescence. Multi-color PC patterns were constructed by assembling microspheres on paper substrates by spraying method. This PC pattern shows bright structure color under visible light while emits red fluorescence under 365nm ultraviolet light. It has dual-mode light response characteristics and shows application prospects in color display and optical anti-counterfeiting fields. In this study, transmission electron microscope was used to detect the core and shell structure of the microspheres, and scanning electron microscope, fluorescence spectrometer, UV-Vis absorption spectrometer, and fiber spectrometer were used to characterize the microstructure and optical properties of the PCs.

Keywords: Photonic crystal; Core-shell structure; Photo-responsibility; Multicolor pattern

磺化法制备萘酚黄 S 工艺研究

许锦凤, 李昌德, 马思聪

沈阳感光化工研究院有限公司, 沈阳, 110141

摘要: 萘酚黄 S 是一种生物染料, 也可作为感光染料的中间体, 用于染料及助剂的合成。本文对磺化法制备萘酚黄 S 的工艺进行研究, 在磺化步骤中考察了邻二氯苯、四氢呋喃和环丁砜三种溶剂, 最终选择环丁砜作为反应溶剂。其配比为每克 1-萘酚加入 4 毫升环丁砜。磺化反应温度为 120-140°C, 反应时间为 5 小时。得到 99%含量的目标产品, 收率为 70%。

关键词: 1-萘酚; 萘酚黄 S; 溶剂; 合成

参考文献

- [1] Xiao Hu, Lauren P. Schewitz-Bowers, et al. The Bromodomain and Extra-Terminal Protein Inhibitor OTX015 Suppresses T Helper Cell Proliferation and Differentiation[J]. Current Molecular Medicine, 2018(18):594-601
[2] 杨固长, 陈锡如. 氨基酸沉淀剂的合成及性能[J]. 四川大学学报, 2001, 33(1): 51-54

A Study on synthesis of Naphthol Yellow S via sulfonation

Jinfeng Xu, Changde Li, Sicong Ma

Shenyang Photosensitive Chemical Research Institute, Shenyang, 110141

Abstract: The synthesis of naphthol yellow S from naphthol via sulfonation was well studied in this work. Naphthol yellow S was synthesized by sulfonation, nitration and salting out. 1-Naphthol was chosen as the starting material of this reaction. The effect of solvents, solvent feeding ratio, the effect of temperature and duration on the reaction was investigated. The optimized procedure was determined. The purity could reach 99% with a yield of 70%.

Keywords: 1-Naphthol; Naphthol yellow S; Solvent; Synthesis

感光干膜行业现状及其发展趋势

丁艳花¹, 辛阳阳^{1*}, 王义军², 颜鹏²

¹ 北京师范大学化学学院, 北京市新街口外大街 19 号, 100875

² 保定市乐凯新材股份有限公司, 河北省保定市和润路 569 号, 071051

*E-mail: xyy2337@163.com

摘要: 感光干膜, 广泛应用于一些航空航天、消费电子、通信设备等终端领域的 PCB 制造, 而且在国家战略性需求的大背景下, 市场将对光致抗蚀干膜的需求越来越大。本文简单梳理了目前感光干膜行业发展状况, 以及鉴于感光干膜短期内仍无法摆脱对进口的依赖, 文章最后对感光干膜的市场发展和技术发展两方面进行了展望。

关键词: 感光干膜; 印制电路板;

引言

目前, 随着 5G 商业化、人工智能、可穿戴、云计算等下游领域的新兴需求涌现, PCB 行业迎来新的增长点, 据 2021 年 4 月份美国电子市场著名调研机构 Prismark 统计, 2020 年全球 PCB 产业产值达到 652 亿美元, 其中中国大陆的 PCB 市场规模约占据全球市场总额的 53.8%。而光刻胶作为 PCB 行业不可或缺的材料之一, 至今仍然以进口为主; 2020 年 9 月, 国家发改委发布《关于扩大战略性新兴产业投资 培育壮大新增长点增长极的指导意见》, 意见表示, 加快新材料产业强弱项, 具体涉及加快在光刻胶、大尺寸硅片、电子封装材料等领域实现突破。可见在政策催化、市场规模扩大和市场份额提升的情况下, 高质量 PCB 光刻胶国产替代势在必行。

1 感光干膜行业发展状况

1.1 感光干膜概述

1.1.1 感光干膜定义

感光干膜通常由三层构成, 从下到上, 依次为聚脂薄膜 (PET) 载体, 厚度一般为 15~19 μm , 主要作用是承载感光层, 隔绝氧气、避免氧阻聚现象, 同时防止感光层被划伤, 然后是核心部分, 即感光层, 厚度 12~100 μm , 主要用于 PCB 制造过程中的蚀刻、电镀、掩孔等工艺, 最上面是聚乙烯薄膜 (PE), 厚度通常为 21 μm , 用于保护感光层, 防止机械划伤。另外, 感光干膜作为 PCB 光刻胶最主要的一种, 已被广泛应用于 PCB 的制程中, 但由于其低成本、易粘附于各种基材 (玻璃, 金属, 塑料等)、操作简单、厚度可控且均一、不含溶剂, 无需后烘, 有益于操作者等优点^[1-3], 而受到较多科研工作者的青睐, 目前在芯片实验室^[4-8]、微机械系统加工^[9]、柔性电子器件^[10-12]、可穿戴皮肤电极^[13]、传感器悬臂梁^[14]以及微细电解加工用掩膜的制造^[15,16]等方面也有较多探索。

1.1.2 感光干膜的关键性能参数

感光干膜产品是否能够进入下游 PCB 制造厂商供应链, 关键由其性能直接决定, 而感光干膜的核心性能指标为:

- 光谱特性。以聚酯薄膜作参比, 测试吸收光谱曲线, 从而确定光谱吸收区域波长及安全光区域。目前技术要求规定, 干膜光谱吸收区域波长为 310~440 nm, 安全光区域波长为 ≥ 460 nm。
- 显影性和耐显影性。感光干膜的显影性是指干膜经过贴膜、曝光及显影后所获得图像效果的好坏, 即电路图像应是清晰的, 未曝光部分应去除干净无残胶。干膜的耐显影性是指曝光后的干膜可以超过的显影时间程度, 主要反映显影工艺的宽容度。两者直接影响生产印制板的制造效率和质量。
- 感度, 即光敏性。衡量感光干膜对光的灵敏程度; 通常用 41 级曝光尺来测量, 曝光显影后曝光尺残留阶数越多, 感度越高, 则所需曝光能量越低。
- 分辨率。影响 PCB 的最高制造精度。感光干膜的分辨率数值越小越好。
- 密着性。影响 PCB 的制造精度。感光干膜的密着性数值越小越好。
- 去膜性。主要指曝光显影后形成的图案在 3%NaOH 碱液中剥离的快慢程度, 直接影响 PCB 的制造效率。
- 耐蚀刻性和耐电镀性。耐蚀刻性指的是曝光后的干膜感光层, 应能耐三氯化铁蚀刻液、过硫

酸铵蚀刻液、酸性氯化铜蚀刻液、硫酸-过氧化氢蚀刻液的蚀刻。在上述蚀刻液中，干膜表面应无发毛、渗漏、起翘和脱落现象；耐电镀性是指在酸性光亮镀铜、氟硼酸盐普通铅合金、氟硼酸盐光亮镀锡铅合金以及上述电镀的各种镀前处理溶液中，曝光后的干膜感光层应无表面毛发、渗镀、起翘和脱落现象。两者影响 PCB 制造的质量可靠性。

1.2 感光干膜产业链现状剖析

感光干膜产业链结构包括上-中-下游，其中上游主要是感光干膜研发所需原材料供应商以及设备供应商；中游即为感光干膜制造商；下游则为其终端应用领域，主要用来制造航天技术、计算机、医疗仪器、消费电子、汽车电子、通信电子等的印刷电路板（PCB）等。

1.2.1 上游分析

在感光干膜配方研发中，所需原材料包括成膜树脂，活性单体、低聚物，光引发剂及其他助剂等，其中树脂用量占比最大（约占感光层质量的 50%~70%），其次是单体，光引发剂和助剂；相应地，树脂占总成本的 50%，单体占 35%，光引发剂和其他助剂占 15%，可见感光干膜的核心原材料为碱溶性树脂，而且不同结构单元的树脂可以赋予感光干膜不同的性能，所以，对于感光干膜制造商而言，若能同时布局碱溶性树脂生产，则一方面，可以降低干膜生产成本，另一方面，有助于开发新型干膜产品。此外，表 1 总结了感光干膜研发所用原材料的种类、在配方中的作用、具体成分及其对应供应商。整体而言，干膜原材料的国内供应商较少。但是对于光引发体系而言，目前国内强力新材已经实现了上游光引发剂等的国产化，并占据市场主导地位，打破国际垄断。而对于单体、低聚物而言，市场还是主要被日本、美国等厂商占据。

Table 1 Summary of main raw materials of dry film photoresist and corresponding global key suppliers

原料	主要作用	成分	品牌供应商
碱溶性成膜树脂	作为光刻胶的基本骨架，在配方中占比最大，主要决定膜的热稳定性，柔韧性，显影性等	(甲基)丙烯酸树脂	常州强力电子新材料股份有限公司、长兴材料工业股份有限公司、综研化学株式会社、张家港迪爱生化工有限公司、杭州福斯特应用材料股份有限公司 沙多玛化学有限公司、三菱化学株式会社、国精化学有限公司、新中村化学工业株式会社、陶氏杜邦、美源商事株式会社、日本丸红株式会社、日本曹达株式会社、日本丸善实业、西安瑞联新材料股份有限公司
活性单体及低聚物	曝光后发生光聚合反应，改变溶解度，同时调节膜的各种性能	乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯等	常州强力电子新材料股份有限公司、IGM 艾坚蒙集团公司、BASF 巴斯夫有限公司、台湾优禧股份有限公司、日本黑金化成株式会社
光引发体系	曝光时，产生活性种，引发单体聚合，是配方中的关键组分，决定光刻胶的感度、分辨率等	双咪唑类引发剂，N-苯基甘氨酸，米氏酮等	常州强力电子新材料股份有限公司、IGM 艾坚蒙集团公司、BASF 巴斯夫有限公司、台湾优禧股份有限公司、日本黑金化成株式会社

资料来源：公开资料整理

对于上游设备供应商方面，感光干膜工艺过程中主要使用光刻机、显影机、检测与测试等设备，该类设备主要依赖美国、日本、荷兰等。特别是，新兴的激光直接成像设备，欧美、日本等发达国家完全占主导地位，目前，主要生产企业有 Orbotech、芯碁微电子、影速集成电路、大族数控、新诺科技、德龙激光、芯硕精密机械等，其中 Orbotech 位列全球第一，市场占比高达 96% 以上。可见，我国在行业上游设备市场方面不具备竞争优势，而且在高端领域仍存在供需缺口。

1.2.2 中游分析

中游，主要涉及感光干膜的研发、制造和销售。具体地，全球范围所有制造感光干膜的企业如表 2 所示，目前全球研发感光干膜的厂家主要包括 7 家大型外资企业和 8 家国内企业。整体来看，感光干膜，作为 PCB 行业不可或缺的关键辅料，基本仍为外资所垄断，其中台湾长兴化学、日本旭化成、日本日立化成三家企业就占据了全球总市场 80% 以上的份额，而且三家企业各有独特优势，旭化成具有高精度产品生产实力，日立产品线布局较为全面，长兴化学产品性价比比较高。而对于国内企业而言，感光干膜因技术含量高、设备投资大、市场壁垒高、规模效应显著，行业集中度较高，使得国产干膜性能与国外相比存在较大差距，以及国内干膜企业数量较少、起步晚，其中发展较好的杭州福斯特应用材料股份有限公司自从 2019 年放量起，成功切入头部 PCB 企业深南电路、景旺电子等，2020 年全球市场占有率达到了 3.87%。现阶段，我国感光干膜行业生产实力弱，但国内企业正在快速崛起，未来有望实现进口替代。未来，在感光干膜国产化进程加快的趋势下，制造商将具有很大的发展空间。

Table 2 Summary of dry film photoresist manufacturers worldwide

序号	企业性质	生产企业名称	生产地
1		日立化成株式会社	日本
2		旭化成株式会社	日本
3		长兴材料工业股份有限公司	台湾
4	外资企业	韩国 KOLON	韩国
5		美国杜邦	美国
6		长春化工	台湾
7		意大利莫顿公司	意大利
8		杭州福斯特应用材料股份有限公司	中国浙江
9		湖南鸿瑞新材料股份有限公司	中国湖南
10		广东泰亚达光电有限公司	中国广东
11	内资企业	湖南五江高科技材料有限公司	中国湖南
12		清远市汇合彩新材料有限公司	中国清远市
13		斯坦得企业(集团)	中国安徽马鞍山
14		珠海市能动科技光学产业有限公司	中国珠海市
15		深圳惠美亚科技有限公司	中国深圳市

资料来源：公开资料整理

1.2.3 下游分析

PCB 行业下游终端应用领域的发展直接关系到感光干膜行业的发展。根据 2021 年 4 月美国电子市场著名调研机构 PrismaMark 发布的报告显示, 2020 年全球 PCB 总产值达到 652.19 亿美元, 而我国 PCB 产值达到约 312 亿美元, 占全球总产值的 52.5%, 同时据中商产业研究院预测, 我国 PCB 产值在 2021 年产值可达到 370.5 亿美元。在此情况下, 全球感光干膜产值规模随之不断增加, 2020 年已经达到 12 亿美元左右。未来, 随着汽车电子、可穿戴设备、5G 商用建设、医疗器械等下游领域的新兴需求涌现, PCB 行业将迎来新的增长点, 市场将对感光干膜需求更加旺盛, 因此感光干膜的市场规模将一直持续增长, 具有广阔的发展空间。

2 我国感光干膜行业面临的挑战

随着全球 PCB 产业向我国大陆地区转移, 我国进入感光干膜行业布局的企业数量开始增多, 相关技术瓶颈不断突破, 现阶段, 我国已经具备感光干膜量产能力。但还主要存在以下问题:

(1) 配方壁垒高, 感光层配方是感光干膜的核心技术壁垒。感光干膜中的感光层各物质组分及其配比直接决定干膜的成本、性能, 因此, 我国大部分企业生产的产品主要是中低端产品, 无法满足国内需求。

(2) 涂膜技术问题。涂覆技术直接影响感光干膜的均匀程度, 进而影响产品质量。

(3) 资金限制。前期在设备方面需投入大量资金, 因此行业进入门槛高, 国内生产企业数量普遍规模偏小且较少。

总之, 我国感光干膜市场仍被外资企业所垄断, 国内企业市场份额占比小。

3 展望

3.1 感光干膜行业市场发展趋势

(1) 感光干膜行业市场分析

随着中国经济的不断发展, 汽车电子、智能机器人、智能手机、5G 商用建设、医疗电子等众多电子产业将持续发展, 我国对 PCB 板的需求量将不断增长, 进而带动感光干膜行业市场规模持续扩大, 市场发展态势持续向好。据 PrismaMark 统计预测, 2020 年全球感光干膜出货量为 11.26 亿平方米, 同比增长 3.59%, 2016-2020 年复合增长率为 4.41%, 若以 6 元/平方米的销售价来计算, 2020 年全球感光干膜市场规模大约在 67.6 亿元左右, 预计到 2023 年全球感光干膜出货量为 13.05 亿平方米, 市场规模将达到 78.3 亿元左右。

(2) 我国感光干膜行业市场价格走势预测

据行业人士透露, 2020 年我国福斯特感光干膜成本为 3.38 元/平方米, 较同样落在中低端水平的长兴产品 (3.8 元/平米) 生产成本低 11%。未来随着我国感光干膜行业技术水平不断提高, 生产效率也将逐渐提高, 企业生产成本将有所下降, 促使我国感光干膜行业价格下降。另外, 随着我国感光干膜行业企业不断增多, 市场竞争逐渐激烈, 企业将不得不降低价格进而获得更多市场份额。因此, 我国感光干膜行业市场价格将呈现逐渐降低的趋势。

3.2 感光干膜技术发展趋势

(1) 目前, 我国感光干膜解析度最高能达到 15 μm , 主要覆盖中低端产品。随着我国电子产品

及零部件逐渐小型化, PCB 也将在实现相同功能的情况下不断缩小, 这就进一步要求感光干膜能为下游应用领域提供更细的电路宽度, 从而切入下游高端市场, 增加市场份额。

(2) 随着电子产业的高端化发展, PCB 产品质量提升, 传统曝光技术已面临生产技术瓶颈。因此, 无掩膜激光直接成像 (LDI) 技术得到快速发展。根据新思界产业研究中心发布的《2021-2026 年激光直接成像设备行业风险投资态势及投融资策略指引报告》显示, 2020 年我国激光直接成像设备市场需求量达到 343 台, 而全球激光直接成像设备市场需求量约为 800 台, 即中国占据全球市场的 42.9% 左右。可见, 中国无疑是激光直接成像设备最大消费市场。因此现阶段, 为了迎合 LDI 市场的需求, 急需开发出同时适用于双波长 (355 nm 和 405 nm) LDI 曝光机的低成本、高性能、有市场竞争力的 LDI 感光干膜。

(3) 在感光干膜工艺制造方面, 当前使用的曝光设备光源波长为 350~410 nm 的紫外光, 这种紫外线穿透性差, 光固化配方中一些具有共轭结构的组分或色素物质对紫外光有较强吸收, 从而导致光强衰减严重, 出现干膜表层和底层固化差异性, 造成成像精度差。另外, 紫外光易产生臭氧污染环境, 光源寿命短, 设备价格更高。因此有待研发新型光源的曝光设备以及与之相配套的感光干膜产品。

(4) 2018 年, 日立化成在马来西亚柔佛州的子公司日立化成 (柔佛州) 有限公司内建立了新的技术中心, 对通过使用感光干膜形成的印刷线路板的电路形状和电路宽度等各种特性进行测定评估, 并分析各种印刷线路板失效的原因, 可以缩短印刷电路板的开发周期, 并且能够在印刷电路板形成电路的过程中, 及时提供能够提高产量的改善方法。因此未来, 更多企业可通过不断开发新设备、创新生产工艺, 从而对感光干膜生产技术进行改进。

(5) 目前, 感光干膜, 除了广泛应用于 PCB 外, 国内外科研工作者也将其尝试应用于制备掩膜、微流控芯片、微电子机械系统的微纳模具、封装纳米通道、制备聚合物微悬臂梁、制作柔性 OLED 图案化电极和可穿戴设备等领域, 因此对于感光干膜制造商而言, 可配合国内外科研工作者, 研发更多种类的产品, 从而进一步拓宽其应用领域。

4 结语

总而言之, 随着 5G、互联网、云计算、人工智能的快速发展, 印刷电路板迎来了良好发展机遇, 而我国又作为全球最大的 PCB 生产国, 全球 PCB 产能向我国大陆地区转移, 这无疑为我国感光干膜行业带来充足发展空间。现阶段, 尽管感光干膜行业具有较高的技术、资金等进入壁垒, 使得我国感光干膜行业生产实力弱, 但是在国家利好政策的大力扶持下, 国内企业正在快速崛起, 相信未来有望实现进口替代。

参考文献

- [1] P. Vulto, N. Glade, L. Altomare, J. Bablet, L.D. Tin, G. Medoro, I. Chartier, N. Manaresi, M. Tartagni, R. Guerrieri, Microfluidic channel fabrication in dry film resist for production and prototyping of hybrid chips, *Lab Chip* 2005, 5, 158-162.
- [2] S. Farjana, M. Ghaderi, S. Rahiminejad, S. Haasl, P. Enoksson, Dry Film Photoresist-Based Microfabrication: A New Method to Fabricate Millimeter-Wave Waveguide Components, *Micromachines* 2021, 12, 260.
- [3] C. H. An, S. Kim, H. J. Lee, B. Hwang, Facile patterning using dry film photo-resists for flexible electronics: Ag nanowire networks and carbon nanotube networks, *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 4804-4809.
- [4] Tsai, Y. C., Jen, H. P., Lin, K. W., Hsieh, Y. Z., Fabrication of microfluidic devices using dry film photoresist for microchip capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 2006, 1111, 267-271.
- [5] Dry film microchips for miniaturized separations. *Electrophoresis* 2009, 30, 4219-4224
- [6] Yuan-Chien Tsaia, Shung-Jim Yang. Fabrication of a Flexible and Disposable Microreactor Using a Dry Film Photoresist. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, 53, 683-688.
- [7] Smejkal P, Breadmore M C, Guijt R M, et al. Analytical isotachopheresis of lactate in human serum using dry film photoresist microfluidic chips compatible with a commercially available field-deployable instrument platform. *Analytica Chimica Acta* 2013, 803, 135-142.
- [8] Mulloni, V, Capuano, A, Adami, A, Quaranta, A, Lorenzelli, L: A dry film technology for the manufacturing of 3-D multi-layered microstructures and buried channels for lab-on-chip. *Microsystem Technologies*, 2018, 25, 3219-3233.
- [9] 朱昊枢, 胡进, 朱新生. 用于微电子机械系统的干膜光刻工艺研究. *苏州大学学报*, 2011, 27, 53-56.
- [10] S. Kim, B. Ag nanowire electrode with patterned dry film photoresist insulator for flexible organic light-emitting diode with various designs. *Hwang Materials & Design*. 2018, 160, 572-577.
- [11] Chee-Hong An, a Sunho Kim, a Hoo-Jeong Lee. Facile patterning using dry film photo-resists for flexible electronics: Ag nanowire networks and carbon nanotube networks. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 4804-4809.
- [12] S. Kim et al. Etchant-free patterning of silver nanowire transparent electrode using dry-film photoresists for organic light-emitting diodes. *Materials Letters*. 2017, 09, 433-436.
- [13] Yu, X, Xie, Z, Yu, Y, Lee, J, Vazquez-Guardado, A, Luan, H, Ruban, J, Ning, X, Akhtar, A, Li, D, Ji, B, Liu, Y, Sun, R, Cao, J, Huo, Q, Zhong, Y, Lee, C, Kim, S, Gutruf, P, Zhang, C, Xue, Y, Guo, Q, Chempakasseril, A, Tian, P, Lu, W, Jeong, J, Yu, Y, Cornman, J, Tan, C, Kim, B, Lee, K, Feng, X, Huang, Y, Rogers, JA: Skin-integrated wireless haptic interfaces for virtual and augmented reality. *Nature* 2019, 575, 473-479.
- [14] Nilsen M, Dannberg O, Frohlich T, Strehle S. Direct polymer microcantilever fabrication from free-standing dry film photoresists. *J. Micromech. Microeng.* 2020, 30, 095012 (13pp).
- [15] 琚金星. 阳极掩膜微细电解加工微小凹坑试验研究[D].大连:大连理工大学, 2013.

[16] 蔡伟伟.基于干膜掩模的电解加工微小凹坑阵列试验研究[D].南京:南京航空航天大学,2015.

An analysis on present situation and development trend of dry film photoresist industry

Yanhua Ding, Yangyang Xin

College of Chemistry, Beijing Normal University, No. 19 XijiekouwaiSt. Haidian District, Beijing, 100875

Abstract: Dry film photoresist is widely used in PCB manufacturing in aerospace, consumer electronics, communication equipment and other terminal fields. In addition, as the national strategic needs industry, the market demand for dry film photoresist will be more and more large. In this paper, the current development status of dry film photoresist industry is briefly summarized. Besides, in view of the fact that dry film photoresist still cannot get rid of the dependence on imports in the short-run, the market development and technology development of dry film photoresist are finally prospected.

Key words: Dry film photoresist; Printed Circuit Board;

光响应自愈合水凝胶的制备与应用

王雨霏, 陈子浩, 魏杰*

北京化工大学, 北京 100029

*Email: weij@mail.buct.edu.cn

摘要: 水凝胶是一种高含水量的三维网状聚合物材料, 可以引入特定结构单元或小分子材料使其具有自愈合、光响应等特性。本文设计并制备了两种基于丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 的光响应自愈合水凝胶。一是引入具有光致变色性能的七钼酸铵 (Mo_7), 使水凝胶在 365nm 紫外光照下逐渐变成棕色。二是引入具有荧光的香豆素基衍生物 (AHMPC), 使水凝胶在 365nm 紫外光照下发出蓝色荧光。此外, 丙烯酸与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯通过静电相互作用结合使水凝胶具有自愈合性能, 因此两种水凝胶可进行自愈合拼接成一块水凝胶。这种拼接的水凝胶不同部分具备不同的光响应特性, 在信息显示、信息加密存储和光学器件等领域有着广阔的应用前景。

关键词: 水凝胶; 光响应; 自愈合; 信息显示

1 引言

水凝胶是一种亲水的三维网状聚合物材料, 可以吸收大量水溶胀而不溶解, 具有柔性和可拉伸等性能, 可以通过结构设计引入功能性基团和分子从而赋予水凝胶特定的功能。本文在自愈合水凝胶的基础上分别引入具有光致变色性能的 Mo_7 和光致发光性能的 AHMPC 荧光分子, 并将两种水凝胶进行拼接自愈合后可得到一块水凝胶, 不同部分具有不同光响应时间和颜色, 这一特性在信息显示和编码加密等方面具有广泛的应用, 设计原理如图 Figure 1 所示。

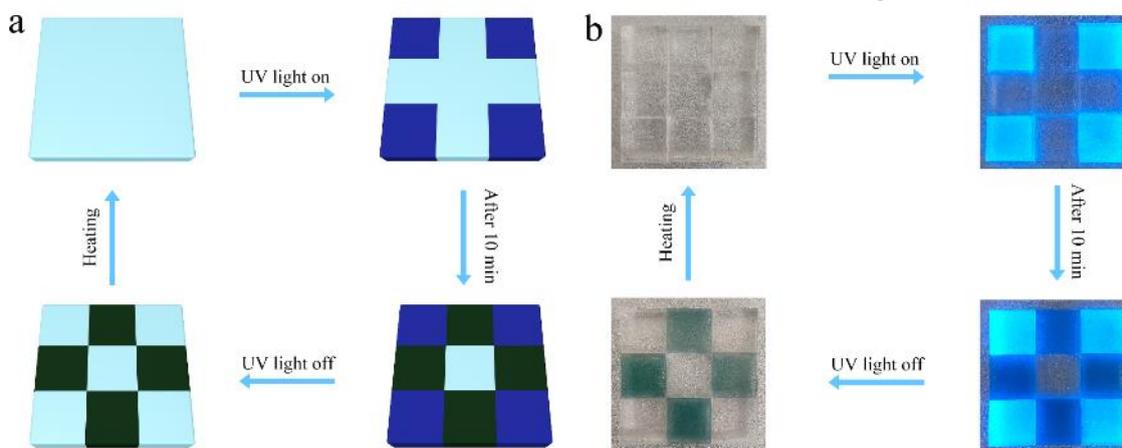


Figure 1. Photo-responsive process of the self-healing hydrogel.

2 实验部分

2.1 香豆素基可聚单体 AHMPC 的制备

香豆素基可聚合单体 AHMPC 由 7-羟基-4-甲基香豆素经醚化和酰氯化反应两步制备得到, 合成路线如图 Figure 2 所示, 将 7-羟基-4-甲基香豆素 (HMC), 3-溴-1-丙醇和碳酸钾溶解于丙酮中, 搅拌加热回流, 反应结束后将混合溶液经过滤、旋蒸、洗涤后, 烘干得到中间产物 HPMC。

将 HPMC 溶解于二氯甲烷中, 加入三乙胺作为催化剂, 混合溶液中缓慢滴加丙烯酰氯, 之后继续搅拌反应, 产物用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析分离, 得到白色粉末香豆素基可聚单体 AHMPC。

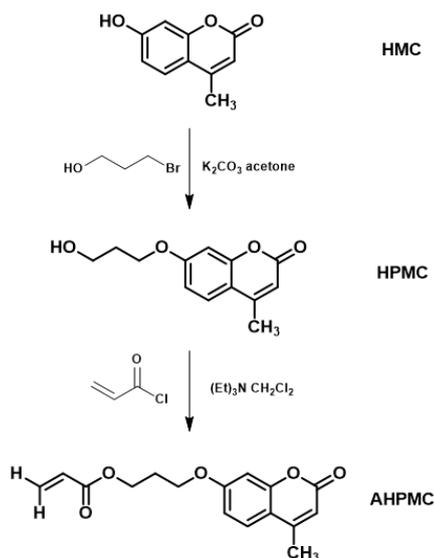


Figure 2. Schematic diagram of synthesis route of AHMPC.

2.2 光响应自愈合水凝胶的制备

首先，将丙烯酸（AA）、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（DMAEMA）、丙烯酰胺（AM）溶于去离子水中。加入引发剂过硫酸钾（KPS）和促进剂四甲基乙二胺（TEMED），搅拌均匀后倒入模具中。最后常温固化得到 PAM-AD 水凝胶。类似的在上述水凝胶中分别加入 Mo_7 和 AHMPC，采用相同的制备方法和过程，最终得到 PAM-AD/ Mo_7 和 PAM-AD/AC 光响应自愈合水凝胶，制备过程如 Figure 3 所示。

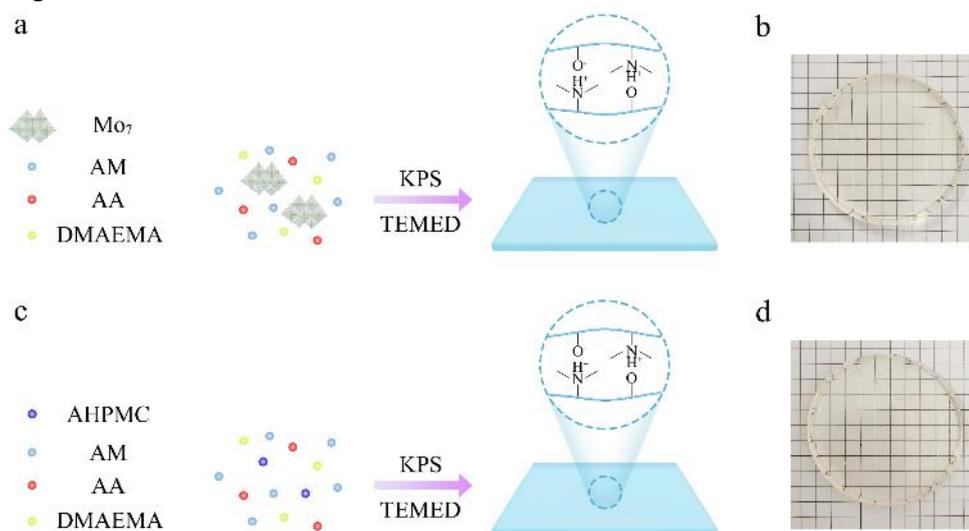


Figure 3. (a) Schematic diagram of the synthesis route for PAM-AD/ Mo_7 hydrogel. (b) Corresponding photographs of PAM-AD/ Mo_7 hydrogel. (c) Schematic diagram of the synthesis route for PAM-AD/AC hydrogel. (d) Corresponding photographs of PAM-AD/AC hydrogel.

3 结果与讨论

3.1 水凝胶的光响应性能

两种水凝胶的光响应原理及颜色变化如 Figure 4 所示。在 365nm 紫外光照下 Mo_7 被还原化合价态发生变化并逐渐变成棕色，在空气中加热后 Mo_7 又会被氧化为原化合价态，颜色消失。因此 PAM-AD/ Mo_7 水凝胶可在 365nm 紫外光照下逐渐变成棕色，加热后又会恢复成透明态。由于 AHMPC 的引入，使得 PAM-AD/AC 水凝胶具备的荧光性能，在 365nm 紫外光照下水凝胶会发出蓝色荧光，光照消失荧光也立即消失。

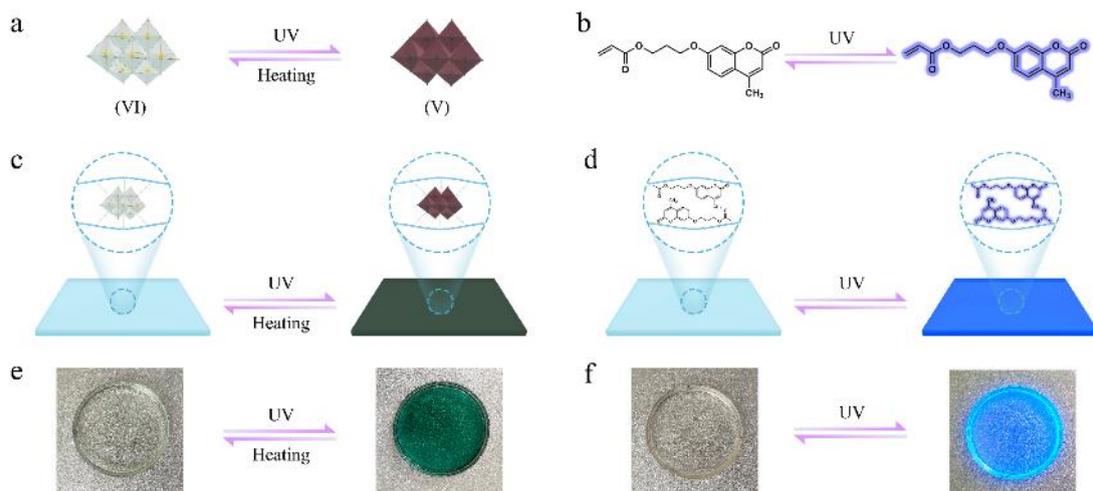


Figure 4. (a) Photochromic property of Mo₇. (b) Photoluminescence property of AHPMC. (c) Photochromic property of PAM-AD/Mo₇ hydrogel. (d) Photoluminescence property of PAM-AD/AC hydrogel. (e) Corresponding photographs of PAM-AD/Mo₇ hydrogel. (f) Corresponding photographs of PAM-AD/AC hydrogel.

3.2 水凝胶的自愈合性能

水凝胶的自愈合性能如 Figure 5 所示, 将水凝胶前体溶液倒入指定模具中, 固化后得到 PAM-AD 水凝胶。对两块水凝胶分别进行染色后沿中心切开, 再各取一半沿切口贴放到一起, 密封放置 24 小时后, 水凝胶完成自愈合。

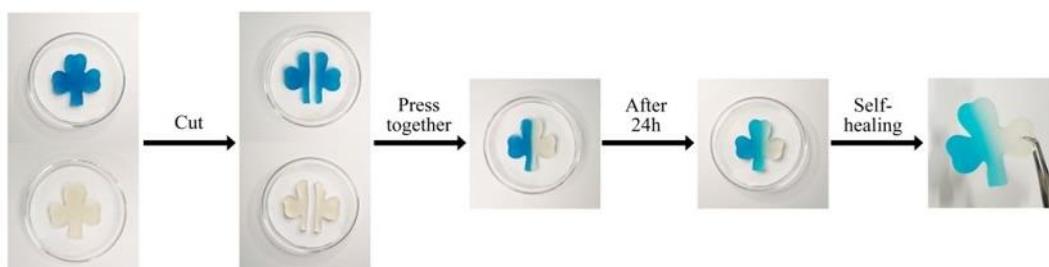


Figure 5. Self-healing property of PAM-AD hydrogel.

3.3 光响应自愈合水凝胶用于信息加密显示

在指定模具中, 分别得到 PAM-AD、PAM-AD/Mo₇ 和 PAM-AD/AC 正方体水凝胶块, 按一定的顺序进行拼接, 密封放置完成自愈合后得到一块组合的水凝胶。此组合的水凝胶可用于信息的加密显示如 Figure 6 所示。初始状态, 水凝胶为透明状态, 可以清楚看到水凝胶下面无序的英文字母。用 365nm 紫外光照射, 可以看到 PAM-AD/AC 水凝胶部分发出蓝色荧光显示字母“HELLO”。继续照射 10 分钟, 可以看到 PAM-AD/Mo₇ 水凝胶部分变成棕色。此时 PAM-AD 水凝胶部分无颜色变化显示字母“BUCT”。关闭紫外灯并加热, 水凝胶又恢复到初始的透明状态。

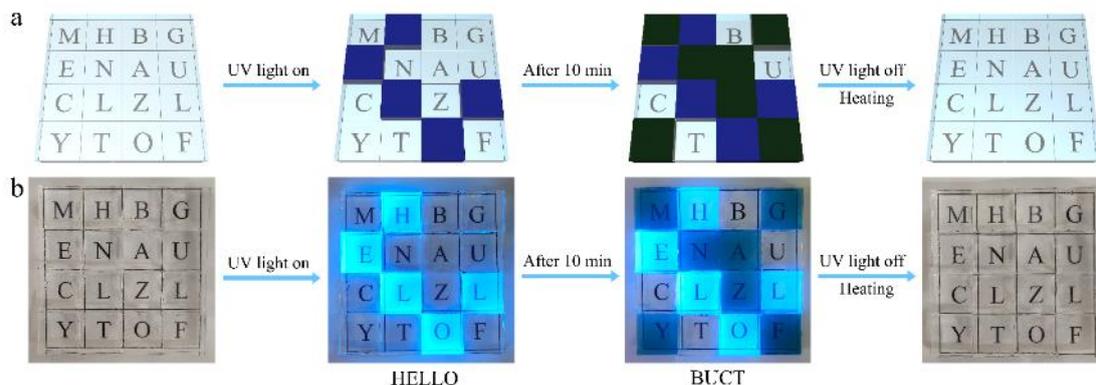


Figure 6. The photo-responsive self-healing hydrogel for information encryption display.

参考文献

- [1] Y. Cheng, K. Ren, C. Huang, J. Wei, Self-healing graphene oxide-based nanocomposite hydrogels serve as near-infrared light-driven valves, *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 298: 126908.
- [2] Y. Cheng, K. Ren, D. Yang, J. Wei, Bilayer-type fluorescence hydrogels with intelligent response serve as temperature/pH driven soft actuators, *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 255: 3117-3126.
- [3] C. Huang, Y. Cheng, Z. Gao, H. Zhang, J. Wei, Portable label-free inverse opal photonic hydrogel particles serve as facile pesticides colorimetric monitoring, *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 273: 1705-1712.
- [4] Y. Cheng, C. Huang, D. Yang, K. Ren, J. Wei, Bilayer hydrogel mixed composites that respond to multiple stimuli for environmental sensing and underwater actuation, *J. Mat. Chem. B* 2018, 6: 8170-8179.

Fabrication and application of photo-responsive self-healing hydrogels

Wang Yu-fei, Chen Zi-hao, Wei Jie *

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029*)

Abstract: Hydrogel is a three-dimensional network polymer material with high water content. It is possible to introduce specific structural units or small molecular materials to endow the hydrogel with self-healing, photo-responsive, and other characteristics. In this paper, two photo-responsive self-healing hydrogels based on acrylamide (AM), acrylic acid (AA), and 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) were designed and fabricated. One is the introduction of ammonium heptamolybdate (Mo_7) with photochromic properties to make the hydrogel gradually turn brown under 365nm ultraviolet light. The other is to introduce fluorescent coumarin derivatives (AHMPC) to make the hydrogel emit blue fluorescence under 365nm ultraviolet light. In addition, AA and DMAEMA were combined through electrostatic interaction to endow the hydrogel with self-healing properties, so the two hydrogels could splice into one hydrogel. Different parts of the spliced hydrogel have different light response characteristics and have broad application prospects in the fields of information display, information encryption storage, and optical devices.

Keywords: Hydrogel; Photo-response; Self-healing; Information display

具有多角度图案化的光子晶体薄膜

陈子浩, 张寒冰, 魏杰*

北京化工大学, 北京 100029

*Email: weij@mail.buct.edu.cn

摘要: 光子晶体 (PCs) 是一种长程有序的微结构, 其角度依赖性程度与材料自身折射率大小密切相关。本文利用折射率不同的材料之间具有的角度依赖性差异, 设计制备了具有多角度图案化功能的光子晶体薄膜, 通过胶体自组装与光固化将 CdS 和 SiO₂ 结合来构建光子晶体图案。由于 CdS 和 SiO₂ 之间的折射率差异, 导致了二者角度依赖性的不同。在入射光角度增大时两种材料的反射光波长呈现出不同程度的蓝移, 宏观上表现为在相同入射角下呈现的结构色不同。本研究通过这种差异性实现了多角度图案化的功能, 展现了在色彩显示、信息存储以及光学防伪等领域的应用前景。研究中利用扫描电子显微镜检测光子晶体, 以及多角度图案化薄膜的微观结构, 利用光纤光谱表征了薄膜的角度依赖性、反射波长等光学性能。

关键词: CdS 光子晶体; 高折射率; 角度依赖性; 图案化

1 引言

光子晶体是一类由折射率不同的介质材料在空间上呈周期性的有序地排列构成的材料, 其显著特点就是具有光子带隙和角度依赖性。频率处于光子带隙中的光将不被允许从中传播。本文利用高折射率 CdS 光子晶体和传统 SiO₂ 光子晶体进行复合, 设计并制备了一种具有多角度图案化功能的光子晶体薄膜, 在入射光角度的变化下, 两种光子晶体材料能够在同一角度显示出截然不同的结构色, 以此来实现图案化的功能, 这一特性在信息记录和防伪识别方面具有广泛应用, 设计原理如 Figure 1 所示。



Figure 1 Patterning principle of multi-angle patterned photonic crystal film

2 实验部分

2.1 CdS 胶体粒子的制备

CdS 胶体粒子通过水热法制备, 将 Cd(NO₃)₂·4H₂O (1 M) 和硫脲(TU) (1 M) 分别溶解在 DEG 中作为原液。将 0.6 g PVP 溶解在 30 mL 的 DEG 中, 并将溶液加热到 180°C 后, 将 100 μL Cd 和 100 μL TU 原液快速注入烧瓶中, 180°C 加热 5 min, 并且快速冷却。待溶液冷却后, 向容器中加入 Cd(NO₃)₂·4H₂O 和 TU 进行进一步生长。在粉末溶解后将溶液加热到 140°C, 并在此温度下维持 5 小时。最后, 将制得的胶体分散液使用去离子水离心清洗 3 次出去多余溶剂。固体在烘箱中干燥后, 得到粒径均一的 CdS 胶体颗粒。

2.2 CdS-PEGDA 薄膜的制备

采用胶体粒子自组装和紫外固化的方法制备了光子晶体薄膜。如 Figure 2 所示将 CdS 分散液旋涂到基板上进行自组装。在薄膜形成后, 将 PEGDA 前驱体溶液添加到模具中。随后将带有特定图案的镂空掩膜覆盖, 在紫外光下固化 10min。固化后, 去除掩模和多余的光子晶体, 得到特定形状的 CdS-PEGDA 光子晶体薄膜。

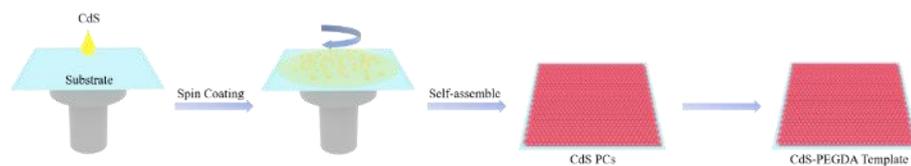


Figure 2 Preparation of CdS-PEGDA photonic crystal film

2.3 多角度图案化光子晶体膜的制备

首先将 CdS-PEGDA 光子晶体薄膜置于基板中，随后将 SiO_2 分散液加入到同一基板中，置于进行自组装，如 Figure 3 所示。自组装过程结束后，将配置好的 PEGDA 前驱体溶液加入到基板中，并且将基材置于紫外光下固化。将固化后的光子晶体薄膜从衬底上去除，得到了具有多角度图案化功能的光子晶体薄膜。

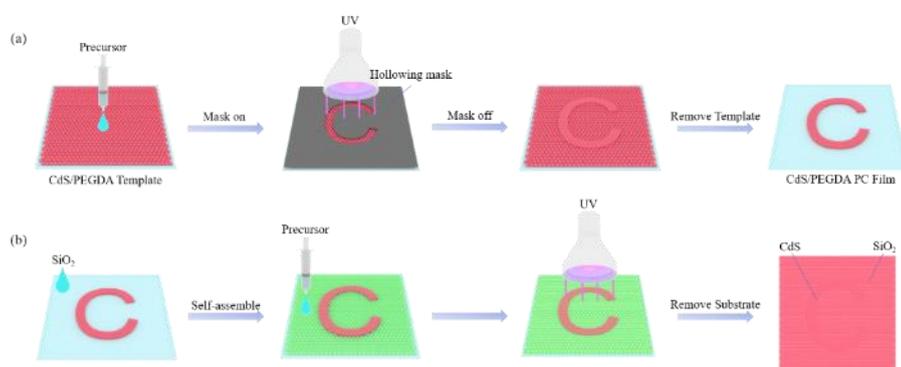


Figure 3 Preparation of multi-angle patterned photonic crystal film

3 结果与讨论

3.1 多角度图案化光子晶体薄膜的结构表征

本研究通过胶体粒子的自组装和光固化方法制备了多角度图案化光子晶体薄膜。为了保证 CdS 和 SiO_2 材料的结合，采用 PEGDA 作为介质，使两种光子晶体角度依赖性差异能够得到良好的体现。Figure 4 为 CdS 和 SiO_2 光子晶体结合 PEGDA 的 SEM 图像。由 Figure 3a 可以看出，PEGDA 在毛细力的作用下与 CdS 胶体颗粒紧密结合，在紫外光的照射下固化形成一个整体。Figure 4b 显示二氧化硅胶体颗粒也以同样的方式与 PEGDA 结合。此外，通过 PEGDA 之间的交联，形成了含有两种不同折射率材料的光子晶体薄膜。

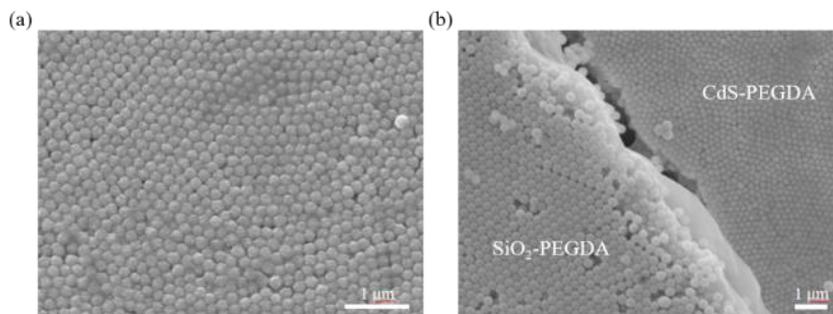


Figure 4 (a) SEM image of CdS-PEGDA; (b) SEM image of multi-angle patterned photonic crystal film

3.2 多角度图案化光子晶体薄膜的角度依赖性

由布拉格衍射方程可知，当光的入射角增大时，长程有序结构的反射波长会出现一定程度的蓝移。随着折射率的逐渐增大，入射角对反射光波长的影响会减弱。硫化镉的折射率较大，入射角变化时，入射角对结构色影响较小。相反，二氧化硅的折射率相对较小，入射角对结构颜色

的影响会增强。如 Figure 5 所示当入射角为 10° 时，两种薄膜反射出相同的红色结构颜色，当入射角为 30° 时，CdS-PEGDA 薄膜的结构色保持在橘红色，而 SiO_2 -PEGDA 薄膜反射光波长蓝移更多，结构色转变为绿色。

我们通过光纤光谱对薄膜的角度依赖性进行了表征。由 Figure 6 的反射光谱可以看出，CDS-PEGDA 光子晶体薄膜在入射角为 10° 、 30° 和 60° 时结构色呈现为红色、橙色和黄色，而 SiO_2 -PEGDA 光子晶体薄膜在相同入射角时结构色呈现为红色、绿色和蓝色，两种薄膜的角度依赖性存在较大差异。

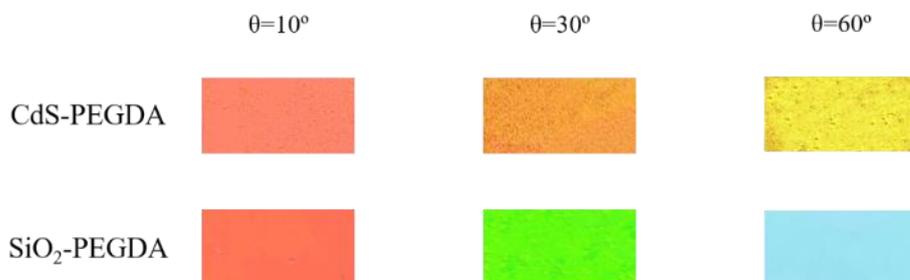


Figure 5 Angle dependence of CdS-PEGDA and SiO_2 -PEGDA and films

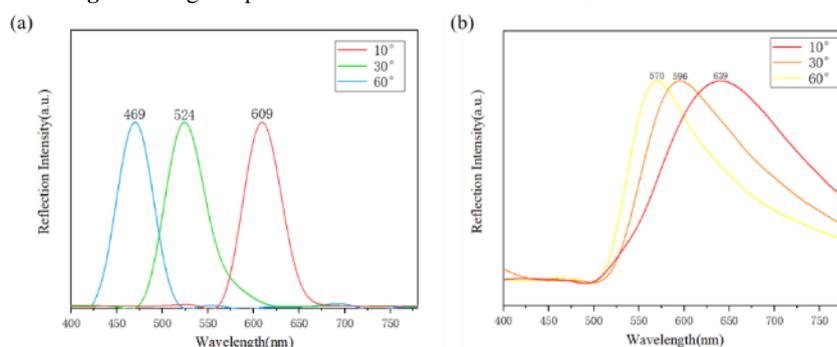


Figure 6 (a) reflection spectra of SiO_2 -PEGDA film; (b) reflection spectra of CdS-PEGDA film

3.3 多角度光子晶体图案的表征

我们设计了多种镂空掩膜制备了具有不同图案的多角度图案化光子晶体薄膜，以此来利用 CdS 和 SiO_2 两种材料角度依赖性的差异实现图案化的功能。该薄膜包含两种折射率不同的光子晶体，在 10° 时呈现相同的结构色，但当入射角为 30° 时，两种光子晶体的反色波长蓝移出现差异。由 CdS 组成的图案颜色变化程度较小，而 SiO_2 衬底的颜色变化较大，这种角度依赖性的差异使得薄膜可以通过入射角的变化来进行信息记录、存储以及显示。

图案化标签是一种重要的信息存储方式。通过改变掩模上的镂空，我们设计了带有字母图案的光子晶体薄膜使其能够存储更多的信息。如 Figure 7 所示，字母“L”为多角度图案光子晶体薄膜形成的标志。当入射角为 10° 时， SiO_2 -PEGDA 衬底为红色，无法观测到字母“L”的信息。当入射角增到 30° 时， SiO_2 -PEGDA 组成的部分转变为绿色，由 CdS-PEGDA 组成的字母仍为红色。通过这种角度依赖性的差异在口红的外壳上形成了一个具有角度变化显示功能的防伪标签。

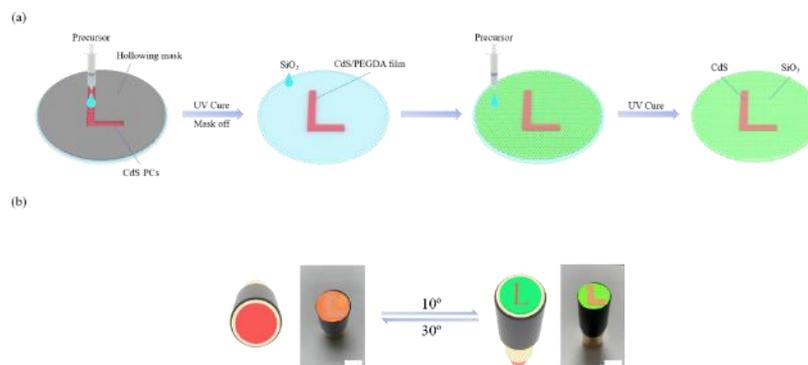


Figure 7. (a) Preparation of multi-angle photonic crystal logo (b) Multi-angle patterned photonic crystal film as the logo on lipstick

参考文献

- [1] Su X, Xia H, Zhang S, et al. Vivid structural colors with low angle dependence from long-range ordered photonic crystal films[J]. *Nanoscale*, 2016:3002-3009.
- [2] X. Su, j. Chang, s. wu, b. tang and s. Zhang, Synthesis of Highly Uniform Cu₂O Spheres by a two-step Approach and their Assembly to Form Photonic Crystals with Brilliant Color *Nanoscale*, 2016.
- [3] Fabrication of tough photonic crystal patterns with vivid structural colors by direct handwriting[J]. *Nanoscale*, 2017, 9.
- [4] Miao-Miao L I, Quan-Qian L, Zhang L B, et al. Recent Progress on Angle-Independent Responsive Photonic Crystals[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018.
- [5] J. Hou, m. Li, y. Song, Patterned Colloidal Photonic Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, DOI: 10.1002/anie.201704752.
- [6] Structural Color Patterns on Paper Fabricated by Inkjet Printer and Their Application in Anticounterfeiting[J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017.

Multi-angle Patterned Photonic Crystal Film

Chen Zi-hao, Zhang han-bing, Wei Jie *

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029*)

Abstract: Photonic crystals (PCs) is a kind of long-range ordered microstructure, whose angle dependence is closely related to the refractive index of the material itself. In this paper, based on the disparate angle dependence between materials with different refractive index, photonic crystal films with multi-angle patterned function were designed and prepared, and photonic crystal patterns were constructed by combining CdS and SiO₂ colloidal particles through self-assembly and UV curing. Due to the refractive index disparity between CdS and SiO₂, the angle dependence between them is different. When the incident angle increases, the reflection wavelengths of the two materials show different degrees of blue shift, which is macroscopically manifested as different structure colors at the same incident angle. This research realizes the function of multi-angle pattern through this difference, and shows the application prospect in the fields of color display, information storage and optical anti-counterfeiting. In this study, the microstructure of the photonic crystal and multi-angle patterned photonic crystal film was detected by scanning electron microscope. Optical fiber spectrum was used to characterize the optical properties of the film, such as angle dependence and reflection wavelength.

Keywords: CdS photonic crystal; High index of refraction; Angle dependence; Patterning

一种噻吩衍生物桥连异靛青结构的半导体材料 在场效应晶体管中的应用

任春兴, 曹龙, 谭琳, 冯宇光, 张伟民, 李仲晓, 吴侗*

北京印刷学院 印刷与包装学院, 北京 102600

摘要: 本文分别以噻吩并[3,2-b]噻吩 (TT) 和 2,2'-联二噻吩 (DT) 桥连异靛青分子, 并用 4-三氟甲基苯作为封端基团, 制备了小分子半导体 ITTI 和 IDTI。 ^1H - ^{13}C H M B C, ^1H - ^1H N O E S Y 和 ^1H N O E 等核磁测试表明分子采取单一的, 稳定的 Z, Z 构型。电化学表征 ITTI 和 IDTI 的 HOMO 能级分别约为 -5.32 和 -5.30 eV, 可作为 p 型半导体材料。ITTI 和 IDTI 溶液法制备 OFET 器件的空穴迁移率分别为 0.045 和 0.075 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 开关比均大于 10^6 , 且器件具有良好的空气稳定性。

关键词: 异靛青衍生物; Z, Z 构型; 有机场效应晶体管

1 引言

自 1986 年 Tsumura 等人^[1]报道了第一个有机场效应晶体管以后, 该领域迅速引起了研究者的广泛关注。相应的, 有机半导体材料也发展迅猛。异靛青结构衍生物和 3,6-二噻吩-吡咯并吡咯二酮 (DPP) 结构衍生物作为有机半导体材料, 受到了广泛地研究。

基于异靛青和 DPP 的分子结构特点, 我们将噻吩衍生物 (TT 或 DT) 引入到两个二氢吲哚-2-酮单元之间, 用两个双键将三部分连接起来, 并以 4-三氟甲基苯作为封端基团构成了受体-给体-受体 (ADA) 结构的化合物 (ITTI 和 IDTI)。同时对其得分子构型, 光化学, 电化学特性及其器件性能进行了研究。

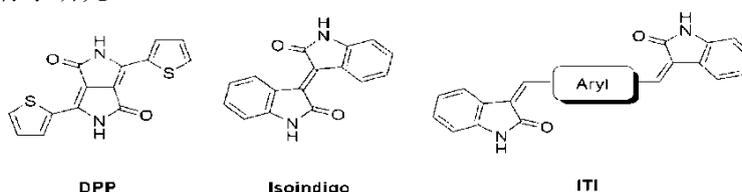


Figure.1-1 Molecular structures of DPP, isoindigo and ITI

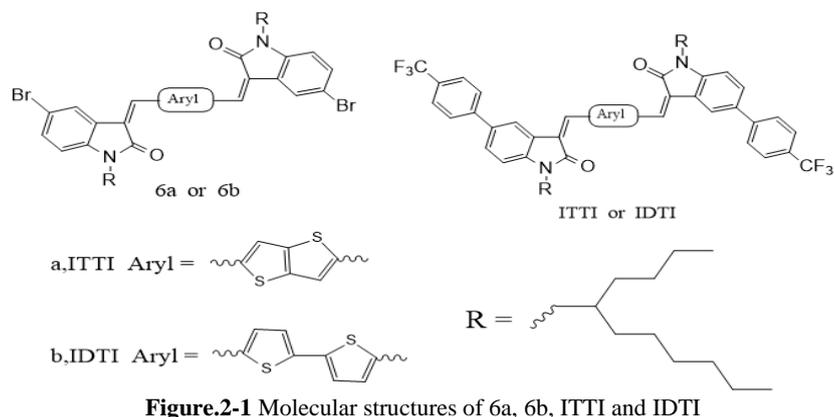
2 实验

2.1 材料的合成

噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二甲醛 (1)^[2], 2,2'-联二噻吩-5,5'-二甲醛 (2)^[3], 5-溴羟吲哚 (3)^[4]和 5-(碘甲基)十一烷 (5)^[5]参照文献方法合成。化合物 6a, 6b, ITTI 和 IDTI 的具体合成路线见文献^[6]。

*E-mail:wuti@bigc.edu.cn

该研究工作得到北京市自然科学基金资助项目(2172024), 北京高校高层次人才交叉培养计划(22150121003/062)资助。



2.2 OFET器件的制备

有机场效应晶体管器件采用底电极/底接触结构，在 SiO_2/Si 基底上（高掺杂的硅衬底作为栅极，热氧化二氧化硅绝缘层的厚度为 300 nm）预先利用掩模板沉积上金源漏电极，沟道长度为 0.04 mm，宽度为 1.4 mm。在真空条件中在 SiO_2/Si 基底上修饰上十八烷基三氯硅烷（OTS）的自组装单分子层，电容为 11.5 nFcm^{-2} 。配置半导体材料的 10 mg/ml 三氯甲烷溶液，在 OTS 修饰后的 SiO_2/Si 基底上旋涂半导体材料。有机场效应器件的性能用 Keithley 4200 SCS 半导体参数测试仪在室温下空气中测定。计算公式： $I_{\text{DS}} = (W/2L)C_i\mu(V_{\text{GS}} - V_{\text{th}})^2$ ，其中 W/L 是沟道宽/长； C_i 是绝缘层单位面积的电容； V_{GS} 是栅极电压； V_{th} 阈值电压。

3 结果与讨论

3.1 材料的构型表征

化合物 6a 和 6b 的 $^1\text{H NMR}$ 谱在低场 ($>6.0 \text{ ppm}$) 均为单峰，表明化合物为对称结构，两个双键为同一种构型 [7]。化合物 6a 的 $^1\text{H NOE}$ 谱（见 figure3-1）中激发 $\text{H}_{12,12'}$ (7.93 ppm) 在 7.61 ppm ($\text{H}_{10,10'}$) 和 7.58 ppm ($\text{H}_{4,4'}$) 都产生 NOE 谱，证明 $\text{H}_{4,4'}$ ， $\text{H}_{10,10'}$ 和 $\text{H}_{12,12'}$ 均相关，化合物 6a 为 Z, Z 构型 [8]。同理，化合物 6b 的 $^1\text{H NOE}$ 谱（见 Figure3-1）中激发 $\text{H}_{12,12'}$ (7.71 ppm) 在 7.47 ppm ($\text{H}_{13,13'}$)，7.62 ppm ($\text{H}_{10,10'}$) 和 7.63 ppm ($\text{H}_{4,4'}$) 均产生 NOE 谱，证实化合物 6b 也为 Z, Z 构型。

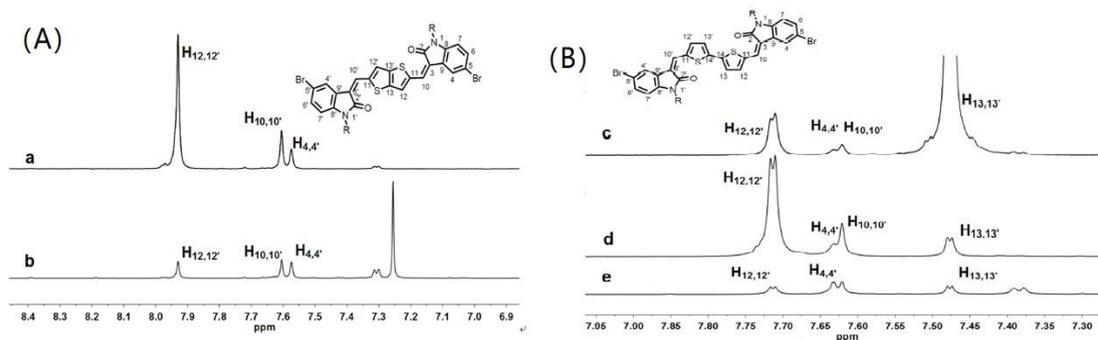


Figure.3-1 (A) $^1\text{H NOE}$ of 6a (a) excited $\text{H}_{12,12'}$ (b) 600MHz $^1\text{H NMR}$; (B) $^1\text{H NOE}$ of 6b (c) excited $\text{H}_{13,13'}$ (d) excited $\text{H}_{12,12'}$ (e) 600MHz $^1\text{H NMR}$

比较化合物 6a 和 ITTI，6b 和 IDTI 的 $^1\text{H NMR}$ 谱，除了 7.87–7.67 ppm 和 7.94–7.74 ppm 处的新峰对应的 4-三氟甲基苯基上的氢原子，其它峰信号基本相同。推断出 ITTI 和 IDTI 也为 Z, Z 构型。对此我们推断分子中内酰胺的羰基和噻吩衍生物存在空间位阻导致 ITI 结构易于采取 Z, Z 构型，同时羰基碳原子和相邻的噻吩衍生物（TT 和 DT）上的硫原子存在 O-S 相互作用使这种构型能够稳定下来，使化合物能够保持单一构型。

3.2 材料的表征

合成化合物 ITTI 和 IDTI 在 330℃ 以上才开始出现失重, 表明它们具有良好的热稳定性。通过循环伏安曲线, 计算出化合物 ITTI 和 IDTI 的最高占有轨道 (HOMO) 能级分别约为-5.32 和-5.30 eV, 最低未占有轨道 (LUMO) 能级分别约为-3.22 和-3.21 eV^[9]。具体数据总结见表 Table 3-1。

Table 3-1 Optical and electrochemical performance data of ITTI and IDTI

Compound	solution ^a		film		experiment					theory ^d			E_{gap}^e /eV
	λ_{abs} /nm	ϵ /M ⁻¹ cm	λ_{abs} /nm	λ_{abs}^b /nm	$E_{\text{ox1}}^{\text{onset}}/e$ V	$E_{\text{ox2}}^{\text{onset}}/e$ V	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	ΔE^c /eV	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	ΔE /eV	
ITTI	490	15115	548	546	0.89	1.19	-5.32	-3.22	2.10	-5.35	-2.86	2.49	1.91
IDTI	518	13873	506	506	0.86	1.11	-5.30	-3.21	2.09	-5.24	-2.80	2.45	1.97

[a] Trichloromethane solution; [b] Annealed at 140 °C for 10 minutes; [c] ΔE is calculated depending on uv-vis absorption spectroscopy of the solution; [d] E_{HOMO} , E_{LUMO} and ΔE are calculated in B3LYP/6-31G (d, p) by Gaussian 09; [e] E_{gap} is calculated depending on uv-vis absorption spectroscopy of the film.

3.3 材料薄膜晶体管的电学性能表征

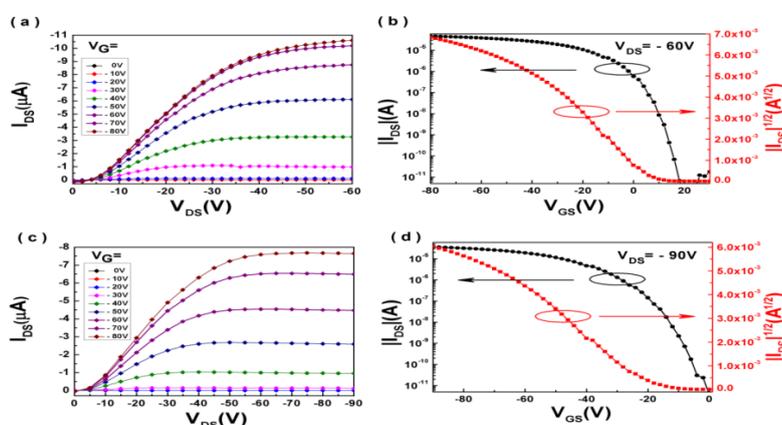


Figure.3-2 (a) Output curve and (b)transfer curve of OFET device of ITTI annealed at 140 °C for 10 minutes; (c) Output curve and (d)transfer curve of OFET device of IDTI annealed at 160 °C for 10 minutes

化合物 ITTI 的 OFET 器件空穴迁移率随退火温度升高而增大, 从 0.01 cm²V⁻¹s⁻¹ 到 0.045 cm²V⁻¹s⁻¹, 开关比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^6$ 。化合物 IDTI 的 OFET 器件空穴迁移率则先升高后有所降低。当在空气中 140 °C 退火 10 分钟时, 迁移率达到最大 0.075 cm²V⁻¹s⁻¹。两者均可实现溶液法制作 OFET 器件, 并具有良好的空气稳定性。

3.4 材料薄膜的表征

分析 XRD 图和 AFM 图可以发现, ITTI 薄膜在不同 T_{sub} 均表现为相似的堆积行为。因而, ITTI 薄膜的 OFET 器件的迁移率只在同一数量级发生变化, 从 0.01 增大到 0.045cm²V⁻¹s⁻¹。

而 IDTI 薄膜则随 T_{sub} 升高从无定形态逐渐形成小的晶粒, 再逐渐增大晶粒尺寸。当晶粒尺寸大到一定程度, 晶隙变大。因而随退火温度升高, IDTI 薄膜的 OFET 器件的迁移率先升高后降低。

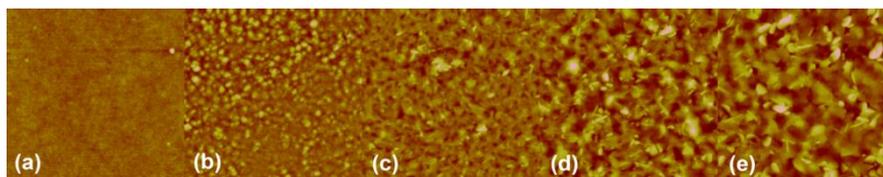


Figure.3-3 IDTI film AFM high-level map (a) Room temperature dry; (b) Annealed at 80 °C for 10 minutes; (c) Annealed at 120 °C for 10 minutes; (d) Annealed at 140 °C for 10 minutes; (e) Annealed at 160 °C for 10 minutes. (5×5μm)

对比 ITTI 薄膜和 IDTI 薄膜 XRD 图中一级衍射峰, 可发现其薄膜的分子层间距离 (15.7~16.0Å) 比 ITTI 薄膜 (17.4 Å) 小。而根据 Gaussian 09^[10]可计算得到 IDTI 和 ITTI 的 π -

共轭分子轴的长度分别为 26.3Å 和 24.2Å, 所以 IDTI 分子中两个 N-烷基的分子内距离更远, 有利于分子间的更紧密堆栈, IDTI 分子在固态可以采取更紧密的堆栈, 其薄膜的 OFET 器件具有比 ITTI 更高的空穴迁移率^[11-12]。

4 结论

本研究首次设计并成功合成了一类噻吩桥连异靛青 (ITI) 结构的半导体材料。该结构分子通过 C=C 连接两个吡啶羧-2 酮单元和一个对称的噻吩衍生物单元。¹H-¹³C H MBC, ¹H-¹H NOESY 和 ¹H NOE 等核磁测试表明分子采取单一的, 稳定的 Z,Z 构型, 我们推测噻吩单元和相邻的羰基之间远程的 O-S 相互作用使其能够采取稳定的 Z,Z 构型, 有利于分子在固态形成有序堆积。ITI 分子同异靛青分子相比具有与电极金的功函更加匹配的 HOMO 能级。4-三氟甲基苯封端的 ITI 衍生物 (ITTI 和 IDTI) 的薄膜 OFET 器件表现为 p-型传输性能, 且器件具有良好的空气稳定性。

参考文献

- [1]Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210-1212.
- [2]Lance, S. F.; Brian, I.; Kevin, A. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 1, 3465-3470.
- [3]Murray, M. M.; Kaszynski, R.; Kaisaki, D. A.; Chang, W.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8152-8161.
- [4]Wilk, B. K.; Rubezhov, A.; Helorn, J. L.; Routel, L. R.; Potoski, J. R. *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, 37, 283-285.
- [5]Letizia, J. A.; Salata, M. R.; Tribout, C. M.; Facchetti, A.; Mark, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679-9694.
- [6]Ti Wu; Chunmeng Yu; Yunlong Guo; Hongtao Liu; Gui Yu; Yu Fang; Yunqi Liu*; Synthesis, Structures, and Properties of Thieno[3,2-b]thiophene and Dithiophene Bridged Isoindigo Derivatives and Their Organic Field-effect Transistors Performance, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(43): 22655-22662.
- [7]Andreani, A.; Burnelli, S.; Granaiola, M.; Leoni, A.; Locatelli, A.; Morigi, R.; Rambaldi, M.; Varoli, L.; Landi, L.; Prata, C.; Berridge, M. V.; Grasso, C.; Fiebig, H.-H.; Burger, A. M.; Kunkel, M. W. *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 4563-4570.
- [8]Moragas, M.; Cervello, E.; Port, A.; Jaime, C.; Virgili, A.; Ancian, B. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8689-8695.
- [9]Du, C.; Guo, Y.; Liu, Y.; Qiu, W.; Zhang, H.; Gao, X.; Liu, Y.; Qi, T.; Lu, K.; Yu, G. *Chem.Mater.* **2008**, 20, 4188-4190.
- [10]Frisch, M. J. et. al. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [11]McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328-333.
- [12]Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20130-20133.

A Series of Organic Semiconductors of Thiophene Derivatives Bridged Isoindigo Structure and Their Organic Field-effect Transistors

Chunxing Ren, Long Cao, Lin Tan, Yugang Feng, Weimin Zhang, Zhongxiao Li, Ti Wu*
(1.Beijing Institute Of Graphic Communication, Beijing 102600)

Abstract: In this paper, small molecule semiconductors ITTI and IDTI were prepared by bridging isoindigo with thieno[3,2-b]thiophene (TT) and dithiophene (DT) and using 4-(trifluoromethyl)phenyl as capping groups. ¹H-¹³C HMBC, ¹H-¹H NOESY and ¹H NOE experiments indicated the molecules adopted the single and stable Z, Z configurations. The electrochemical characterization showed that the HOMO energy levels of ITTI and IDTI are -5.32 and -5.30 eV, respectively, which can be used as p-type semiconductor materials. The hole mobilities of OFET devices of ITTI and IDTI prepared by solution methods exhibited 0.045 and 0.075 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectively, and the on-off ratios were greater than 10⁶. Meanwhile the devices had good air stability.

Keywords: Isoindigo derivatives; Z, Z configurations; Organic field effect transistor

一种稀碱水显影的紫外负性光致抗蚀剂

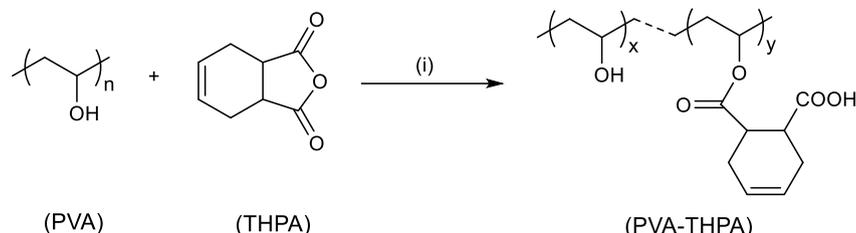
史海媚, 杜泽超, 韩俊, 尤凤娟, 王力元*

北京师范大学化学学院, 北京 100875

*Email: wly@bnu.edu.cn

环化橡胶-双叠氮负胶具有成膜性好、价格低廉、耐湿法蚀刻性好等优点, 目前在低端的半导体加工中仍有较大的用量, 主要用于分立器件和 $5\ \mu\text{m}$ 、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 集成电路的制作^[1-4]。然而, 这类光刻胶需要使用二甲苯类有毒性的有机溶剂作为溶剂和显影液, 不仅污染环境, 还危害操作人员的健康。稀碱水显影的光刻胶相比于有机溶剂显影的光刻胶来说, 具有低毒性、无腐蚀、降低废液处理成本和环境友好等优点^[5-6]。因此, 研制出可用稀碱水显影的性能上可替代环化橡胶-双叠氮体系的负性光刻胶仍然具有重要的意义。本文将不饱和脂肪酸酐与聚乙烯醇进行酯化反应得到部分酯化的产物, 将其与双叠氮化合物 BAC-M 一起组成稀碱水显影紫外负性光刻胶。

聚乙烯醇酯化物的制备反应过程如下所示。通过改变四氢苯酐与聚乙烯醇单体的比例, 依次得到酯化率分别为 30%、40%、50%、60% 的聚乙烯醇的四氢苯酐酯化物。



Scheme 1. Preparation of PVA-THPA: (i) DMSO, 110~115 °C, N₂, 8 h

将聚乙烯醇酯化物、双叠氮化合物 BAC-M 和其它助剂组成非化学增幅型紫外负性光刻胶, 并对其进行初步的成像性能测试。结果表明, 该体系的负胶在硅片表面的成膜性好, 光刻胶膜的碱溶性与聚乙烯醇的酯化率相关。以 50% 酯化率的 PVA 四氢苯酐酯化物为例, 未曝光区在 2 wt% Na₂CO₃ 水溶液中易溶, 无需后烘, 曝光区耐碱性随着曝光量的增大而增强, 当曝光量为 300 mJ/cm² 时, 在 2 wt% Na₂CO₃ 中可实现显影成像, 初步实验表明其分辨率可以达到 5 μm。



Figure 1. SEM pattern of photoresist with resolution of ~5 μm.

将上述负性光刻胶得到的在硅片上的光刻胶图形放置于王水（浓盐酸与浓硝酸的体积比为 3:1）中, 进行耐湿法蚀刻性能评价。在王水中浸泡 30 min 后, 其膜层厚度无明显减薄; 在 SEM 下观察光刻胶图形质量, 与未浸泡之前相比, 图形没有发生明显变化。表明这种负胶具有很好的耐湿法蚀刻性能。

关键词: 水显影; 负性光刻胶; 聚乙烯醇; 双叠氮化合物

参考文献

- [1] 王力元, 余尚先. 叠氮系负型感光剂的合成和性能研究[J]. 感光材料, 1999, (S1): 63-65.
- [2] 庞玉莲, 邹应全. 光刻材料的发展及应用[J]. 信息记录材料, 2015, 16(1): 36-51.
- [3] 余尚先, 顾江楠. 叠氮抗试剂研究进展[J]. 化学通报, 1986, 12: 0441-3776.
- [4] Willson C G, Dammel R A, Reiser A, et al. Arnost. Photoresist materials: a historical perspective[J]. SPIE. Proceedings, 1997: 28-41.
- [5] 胡友慧, 兰伟, 张晓萍. 水溶性叠氮光敏剂的合成研究[J]. 感光材料, 1998, 4: 24-26.
- [6] Harvard J M, Pasini D, Frechet J M J. The design and study of watersoluble positive and negativetone imaging materials[C]. In: Proc. SPIE, Advances in Resist Technology and Processing X V, 1998, 3333: 111-121.

一种深紫外光刻胶用底部抗反射涂层材料的制备与性质

杜泽超, 韩俊, 尤凤娟, 王力元*

北京师范大学化学学院, 北京 100875

*Email: wly@bnu.edu.cn

由于硅片等基体表面的光反射现象, 使得入射光与反射光相干涉, 从而在光刻胶内部形成驻波效应甚至多重曝光, 导致图形的线条出现锯齿状, 造成了图形分辨率的下降。底部抗反射涂层 (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) 是适用于基体与光刻胶之间用来吸收透射光的一类材料, 可以有效的减少驻波效应所造成的图形缺陷。

二苯甲酮是一种很好的紫外吸收剂, 将二苯甲酮基团引入到作为 248-nm 光刻胶主体结构材料的聚对羟基苯乙烯 (Poly(p-hydroxystyrene) PHS) 侧链中, 制备得到的高分子紫外吸收剂与光刻胶具有良好的相容性。将 2-氨基二苯甲酮与 4-氨基二苯甲酮分别重氮化得到两种重氮盐, 将所得重氮盐与 PHS 通过偶氮化反应在 PHS 侧链中引入二苯甲酮基团, 得到两种含有二苯甲酮的 PHS 偶氮染料。这两种偶氮染料在 248nm 处有较强的紫外吸收, 且其热分解温度高。将 PHS 偶氮染料与适当的交联剂配制成热交联的 BARC 材料。这种 BARC 材料可在硅片表面形成非常均匀的薄膜。在 200℃ 热固化后, 在光刻胶常用溶剂与稀碱水显影液中均不溶。将其与自制的 248-nm 光刻胶配合, 以汞灯的 254 nm 波长光为曝光光源进行简单曝光成像实验, 得到清晰的线条图形, 显影干净无残留。制备的 BARC 样品送到应用单位采用 KrF 激光光刻设备进行光刻实验评价, 成像线条图形的截面如下图所示, 表明 BARC 样品能有效的消除驻波效应造成的锯齿状缺陷, 使所得图形侧壁光滑。

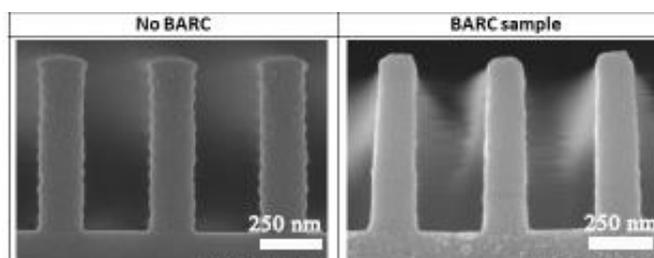


Figure. SEM images of 248-nm photoresist pattern profiles: (a) no BARC (b) with BARC.

关键词: 底部抗反射涂层; 聚对羟基苯乙烯; 紫外吸收剂; 二苯甲酮

参考文献

- [1] Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10):3779-3804.
- [2] Bourke L, Blaikie R J. Evanescent-coupled antireflection coatings for hyper-numerical aperture immersion lithography[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2014, 32(6):06FE03 - 06FE03-5.
- [3] Park E M, Choi J, Kang B H, et al. Investigation of the effects of bottom anti-reflective coating on nanoscale patterns by laser interference lithography[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(13):4220-4224.
- [4] Guilmeau I D, Sturtevant J L, Guerrero A F, et al. Evaluation of wet-developable KrF organic BARC to improve CD uniformity for implant application[J]. International Society for Optics and Photonics, 2004, 5:376:461.

光还原法制备还原氧化石墨烯及其应用研究

易妹, 邹应全*

(北京师范大学, 北京, 100875)

Email:202131150004@mail.bnu.edu.cn

摘要: 石墨烯因具备高导电性而备受关注, 在能源、材料等领域具有很广阔的应用前景。本文主要介绍了光还原法制备还原氧化石墨烯的优势, 简单介绍了近些年来石墨烯材料在电子器件、储能材料、功能传感器等方面的应用, 并对未来石墨烯材料的发展进行了展望。

关键词: 还原氧化石墨烯; 光还原法; 应用

1. 引言

石墨烯 (Graphene) 是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料。由于石墨烯具有独特的电子结构性能, 优异的光学、力学、电学特性等, 使其在材料、能源、光电器件、生物医学等领域具有很好的应用前景。石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、有机合成法、氧化还原法等。然而, 这些方法存在操作复杂、产率低等缺点, 不可避免的限制了石墨烯在不同科学领域的广泛应用。氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 作为石墨烯的一种衍生物, 因其结构上包含丰富的含氧官能团, 如羟基、羧基以及环氧基团, 使得它在实际应用上具有重要的优势。例如, GO 可以大规模生产, 通过共价接枝与各种有机官能团功能化, 并且 GO 含有共价连接的含氧基团使它易分散于有机溶剂和聚合物基质中, 适用于和各类物质结合增强性能^[1, 2]。然而, GO 也存在一些缺点, 含氧官能团会破坏电子移动的路径, 导致 GO 的导电性远低于石墨烯, 从而严重影响了在电子器件等领域的应用。为了恢复导电性, 需要找到合适的方法使 GO 还原得到还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO)。

目前, RGO 正逐渐成为一种很有潜力的材料, 因为它不仅具有类似石墨烯的性质包括好的导电性, 并且容易大量制备^[3]。目前常见的还原方法有化学还原、热还原, 微波还原、电还原、光还原等。化学还原法是一类常见的还原方法, 其优点在于对 GO 的还原比较彻底, 因此得到的 RGO 含氧官能团少、导电性好。Lee^[4]等人利用喷墨打印技术将用水合肼还原后的 RGO 墨水直接打印在聚酰亚胺 (polyimide, PI) 薄膜上。随着打印次数增加, PI 膜上 RGO 的负载量随之增加, 可以大大提高薄膜导电性。再通过高温烧结去除薄膜中过量的表面活性剂, 最终可以使石墨烯薄膜电导率提高至 122 S/m。但是, 化学还原法用到的还原剂如水合肼等都是有毒有害的物质, 对环境不利。光还原法是在光照条件下将 GO 还原的方法, 相比于传统的化学还原、热还原法, 光还原过程温和、操作简便、环境友好, 得到的 RGO 薄膜不仅可以与柔性材料如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 结合使用, 而且在光还原的过程中可以同时图案化, 得到的图案化导电薄膜在微电子器件中有很好的应用, 如透明电极、场效应晶体管^[5]等。因此, 本文主要关注利用光还原法来制备还原氧化石墨烯及其相关应用。根据光源波长的不同, 我们可以将其分为紫外光还原、可见光还原、近红外光还原等方法。

2. 光还原法制备还原氧化石墨烯

2.1 紫外光还原法

紫外光辐射是一种应用广泛、技术成熟的光还原方法。紫外光的波长范围在 10-400 nm 范围内, 在紫外光辐射下, GO 可以获得能量将含氧官能团消除, 恢复结构中的 sp^2 区域。其中, GO 还原的程度与紫外光的光强、曝光时间等有很大关系。Gonçalves^[6]等人采用电子束技术在纸上刻蚀出了图案化的 RGO 薄膜, 图 1 (A) 所示是刻蚀后的薄膜图案。不仅保持了良好的机械性能和柔性, 而且被电子束照射的区域 GO 被还原, 还原后的薄膜导电性提高了 3×10^4 倍。通过调节电子束辐射剂量和束斑大小可以得到还原程度不同的 RGO 薄膜, 并且可应用于细胞培养。

GO 除了受紫外光照后被直接还原外, 还能够光照条件下被光引发剂还原。一般地, 在光源照射下, 光引发剂会吸收一定波长的能量, 产生活性物种如自由基或者自由离子, GO 与活性物种反应后得到电子被还原。Xue^[7, 8]证明了 GO 在 395 nm 紫外光照条件下能被双-2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛 (GR-FMT) 和苯基双 (2,4,6-三甲苯基甲酰基) 氧化膦 (GR-XBPO) 这两种光引发剂还原得到 RGO。如图 1 (B) 所示, GR-FMT 在光照下裂解成活性自由基 A 和 B, 自由基 A 可以消除 GO 表面的含氧官能团, 将 GO 还原; 自由基 B 则可以与氧气结合, 克服光聚合反应中的氧阻聚。利用该法制备 RGO 操作简单、周期短并且可以大量制备, 是一种简单高效的光还原方法。Xue^[9]等人还将还原后的 RGO 加入到 SU-8 光刻胶中进行紫外光刻, 得到图案化的 RGO/SU-8 薄膜, 并且薄膜具有较好的导电性, 当 RGO 添加量为 4 wt% 时, 电导率可达 0.5 S/cm。

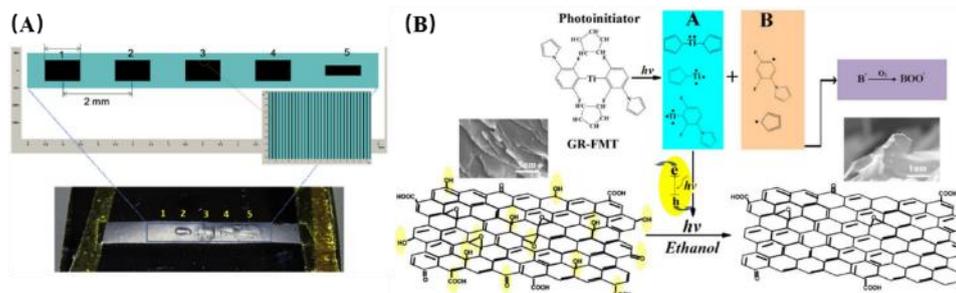


Fig. 1 Reduced graphene oxide films were prepared by Ultraviolet photo-reduction method.

(A) Schematic representation and optical photograph of the five GO exposed areas. (B) Schematic process of GO reduced by GR-FMT under UV irradiation.

2.2 可见光还原法

可见光辐射还原 GO 是一类常见的方法, 由于可见光的波长范围在 400-800 nm 的范围内, 因此该法具有可见性、操作简便的优点。不同于紫外光, 可见光的波长更长使得在光还原过程中可以吸收足够的光能和更多的热能。因此, 利用可见光辐射还原 GO 也是一种简单高效的方法^[5]。Zhou^[10]等人通过激光直写技术采用 663 nm 波长的激光还原 GO 图案, 如图 2 (A) 所示, 热能是由激光切割效应产生的, 因此 GO 薄膜可以吸收热量来提高温度达到蒸发阈值, 使得 GO 薄膜在空气中还原。这种方式可以更加精准的控制 GO 的还原和图案化。Cote^[11]等人采用可见光还原法利用相机闪光过程中产生的光热瞬间还原 GO 薄膜, 并利用掩模版在柔性基底上制备出了 RGO 导电图案, 电阻仅有每平方 9.5 KΩ。如图 2 (B) 展示了还原后的 RGO 感应器薄膜, 感应器的响应/恢复时间取决于 RGO 和水分子的相互作用, 将其用于检测湿度, 可以显著提高传感性能。

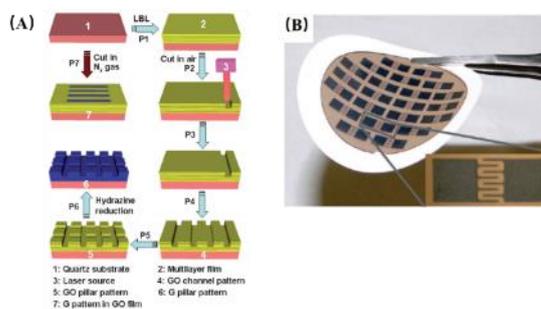


Fig. 2 Reduced graphene oxide films were prepared by visible photo-reduction method.

(A) Schematic illustration of the micro-patterns on GO nanosheets with an optical microscope-focused laser beam. (B) Photographs of RGO/polystyrene interdigitated sensors deposited on a Nylon filter paper.

2.3 应用

石墨烯因为具有超高的载流子迁移率, 高导电性, 高透明度以及优异的机械性能, 使其已经成为了发展下一代电子器件和储能材料最具潜力的材料, 利用石墨烯及其衍生物制备的材料在锂离子电池、超级电容器、传感器中有很好的应用前景。Ye^[12]等人利用激光直写技术在柔性基底上制备了图案化的石墨烯基微型超级电容器, 表现出超高的功率密度。通过测试电容器在两种凝胶中的电化学阻抗图谱, 发现等效串联电阻分别为 23.1 Ω 和 9.8 Ω, 表明该石墨烯电容器具有优良的导电性和高效的离子传输。然而, 目前石墨烯的实际应用仍面临着一些挑战。一是要

提高石墨烯的制备效率,达到大规模制备的水平;二是要改善石墨烯的可加工性;三是要制备出高精度的图案化石墨烯材料。利用光还原法制备 RGO 可以很好的解决上述的三个问题,该方法能够大量制备出加工性好、图案精度高的石墨烯材料。将光还原得到的 RGO 与其他有机物、聚合物等结合制成纳米复合材料,或者将 GO 与其他材料结合后进行原位还原,都可以得到兼具石墨烯和聚合物优势的石墨烯复合材料,使石墨烯薄膜能够真正应用到实际生活中。

3. 总结与展望

本文总结了石墨烯及其衍生物的特点、光还原法制备还原氧化石墨烯的种类和优势以及石墨烯材料在能源、电子器件等领域的应用。石墨烯优异的光学、电学特性使其在柔性电子器件、超级电容器、传感器上具有很大的优势和应用前景,因此受到学者的广泛关注。然而,要制备出高质量的石墨烯复合材料仍然面临着挑战,包括如何改善石墨烯的溶解性、在 GO 还原过程中如何提高导电性以及石墨烯薄膜的图案精度等,这些问题制约了石墨烯复合材料的发展与应用。而光还原法是一种很好的解决方法,未来希望从材料、设备、技术等方面不断地改进和优化,实现石墨烯复合材料在生产生活中的应用。

参考文献

- [1]. Du, W., et al., Organic dispersions of graphene oxide with arbitrary concentrations and improved chemical stability. *Chemical Communications*, 2017. 53(80): p. 11005-11007.
- [2]. Zhao, X., et al., Interactive Oxidation-Reduction Reaction for the in Situ Synthesis of Graphene-Phenol Formaldehyde Composites with Enhanced Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. 6(6): p. 4254-4263.
- [3]. Tarcan, R., et al., Reduced graphene oxide today. *Journal of materials chemistry. C, Materials for optical and electronic devices*, 2020. 8(4): p. 1198-1224.
- [4]. Lee, C., C. Chen and C. Chen, Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 230: p. 296-302.
- [5]. Jiang, H., et al., Review of photoreduction and synchronous patterning of graphene oxide toward advanced applications. *Journal of materials science*, 2020. 55(2): p. 480-497.
- [6]. Gonçalves, G., et al., Reductive nanometric patterning of graphene oxide paper using electron beam lithography. *Carbon*, 2018. 129: p. 63-75.
- [7]. Xue, B., Y. Zou and Y. Yang, UV-assisted reduction of graphite oxide to graphene by using a photoinitiator. *Journal of Materials Science*, 2017. 52(9): p. 4866-4877.
- [8]. Xue, B., Y. Zou and Y. Yang, A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction. *Journal of Materials Science*, 2017. 52(21): p. 12742-12750.
- [9]. Xue, B., Y. Zou and Y. Yang, A photochemical approach for preparing graphene and fabrication of SU-8/graphene composite conductive micropatterns. *Materials & Design*, 2017. 132: p. 505-511.
- [10]. Zhou, Y., et al., Microstructuring of Graphene Oxide Nanosheets Using Direct Laser Writing. *Advanced Materials*, 2010. 22(1): p. 67-71.
- [11]. Cote, L.J., R. Cruz-Silva and J. Huang, Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(31): p. 11027-11032.
- [12]. Ye, J., et al., Direct Laser Writing of Graphene Made from Chemical Vapor Deposition for Flexible, Integratable Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Power Output. *Advanced Materials*, 2018. 30(27): p. 1801384.

The Preparation of a Kind of Poly(4-Hydroxystyren) Derivatives and its Application on BARC for 248-nm Photoresists

Wang Haoyang¹, Shi Haimei¹, Lu Shiwei², Du Zechao¹, Wang Liyuan^{1*}

1. Beijing Normal University, 2. Hebei Liye Chemical Products Co., Ltd

Email: 1506505023@qq.com

Abstract In this paper, we try to introduce the benzophenone group into poly(4-hydroxystyrene) (PHS) molecules to prepare the bottom anti-reflective coating (BARC) material for 248-nm photoresist, since the benzophenone group has strong absorption of light at 248nm wavelength and PHS is widely used as film-forming resin for 248-nm photoresists. At the presence of base, benzoyl chloride compounds with different substituents were reacted with PHS to obtain the esterified products, and which then underwent rearrangement reaction to give PHS derivatives containing benzophenone groups under the catalysis of Lewis acid. The structure and properties of the PHS derivatives were studied by using FT-IR, ¹HNMR and UV spectrometer. BARC materials for 248-nm photoresists can be formed by the polymers together with crosslinking agent and thermal acid generator, which can form uniform films on the surface of wafers and are insoluble in common photoresist solvents and dilute aqueous base developer after thermal curing at around 200°C. The prepared BARC sample is evaluated by KrF laser lithography experiments together with photoresist and the imaging results show that it can effectively eliminate the defects caused by reflective light and reduce the roughness of the photoresist pattern sidewall.

Keywords Bottom Anti-Reflective Coating, 248-nm photoresist, Poly(4-hydroxystyrene), Benzophenone group

A non-chemically amplified positive-tone i-line photoresist for high resolution patterning

一种用于高分辨率成像的非化学增幅型正性 i-线光刻胶

Mei Li, Qi Wei, Liyuan Wang*

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

E-mail:202221150107@mail.bnu.edu.cn

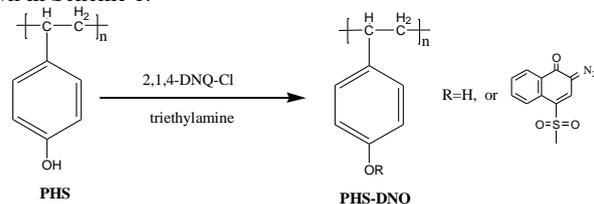
ABSTRACT. Poly (4-hydroxystyrene) (PHS) was functionalized by photoactive 2-diazo-1-naphthoquinone-4-sulfonyl chloride (2,1,4-DNQ-Cl) to form a new type of photoactive compound, PHS-DNQ. A single-component positive-tone photoresist can be formed by the compound and showed good film formability and good solubility in common solvents for photoresists. The photolithographic performance of the single-component non-chemically amplified positive-tone i-line photoresist was investigated using laser interference lithography and surface plasmons (SPs) lithography and afforded half-pitch (hp) 50 nm line and space (L/S) patterns.

Key words: poly (4-hydroxystyrene), non-chemically amplified resist, interference lithography, surface plasmons

1. INTRODUCTION

There is a growing interest in developing new lithography technologies to fabricate nanoscale devices for nanotechnology applications. Interferometric lithography¹⁻⁴ is a powerful technique for nano-electromechanical and nano-photonics devices. Lately the use of surface plasmons (SPs) instead of photons as an exposure source was rapidly developed^{3,5-15}. By using conventional exposure sources and photoresist, SPs lithography can fabricate fine subwavelength patterns.

Non-chemically amplified photoresist system has been widely used to reduce the diffusion of PAG during the PEB process¹⁶⁻²⁰. In this work, we developed a positive-tone non-chemically amplified photoresist composed of PHS-DNQ which were prepared as shown in Scheme 1.



Scheme 1 Preparation of PHS-DNQ.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Preparation of PHS-DNQ

Two kinds of PHS were used in this experiment with different molecular weight (2000 and 9400 respectively) and similar molecular weight distribution ($M_n/M_w=1.15$), which were purchased from Nippon Soda Co.Ltd. PHS-DNQ with different esterification ratio of 20-40% were prepared by changing the molar ratio of 2,1,4-DNQ and phenolic hydroxyl groups.

2.2 Resists formulation and exposure experiments

A one-component resist solution of 10 wt% of PHS-DNQ photoactive compounds in propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) was filtered through a 0.1 μm polytetrafluoroethylene membrane filter and was then spin-casted onto a 4 inch silicon wafers (2000 r/min, 30 s) vapor primed with hexamethyldisilazane (HMDS), which were baked at 90°C for 1 min to form an approximately 0.1 μm thick film. Exposure was performed on laser interference lithography and surface plasmons (SPs) lithography equipments. After exposure, the films were developed in a 2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution for 1 min at room temperature and then rinsed with de-ionized water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Solubility of PHS-DNQ

PHS-DNQ showed good solubility in commonly used solvents for photoresists such as ethyl lactate, PGMEA and cyclohexanone. The solubilities of the compound in polar protic solvents, such as methanol and water, are quite low. So a one-component resist solution of PHS-DNQ can be formed by dissolving the photoactive compounds in propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA).

3.2 Photolithographic performance

The photolithographic performance of the PHS-DNQ resist was first evaluated by using the laser interference

lithography. As seen in Figure 1(left), clear SEM image of positive pattern with 100nm line width pattern were obtained with low exposure dose ($44 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). The DNQ sulfonates percent of 30-35% is most suitable to obtain excellent performance. The molecular weights of PHS also have strong effect on the photolithography performance of the resist, generally a high molecular weight of PHS, e.g. Mw of 9200, will result in poor adhesion and low photosensitivity, as seen in the figure1 (right).

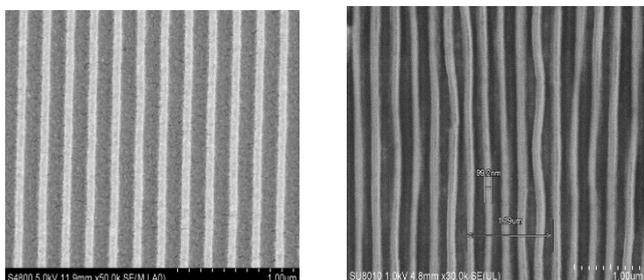


Figure 1. SEM images of PHS-DNQ resist with Mw of 2000(left)and 9400(right) under laser interference lithography

Using the PHS-DNQ resist derived from the low molecular weight PHS, the photolithographic performance in SP interference lithography technique was also evaluated and, as seen in Figure 2, SEM images of hp 50 nm L/S patterns with 100 nm depths were obtained with an exposure dose of $42.8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. This result indicated that the SP lithography technique with PHS-DNQ resist had potential resolution of hp 50nm and below.

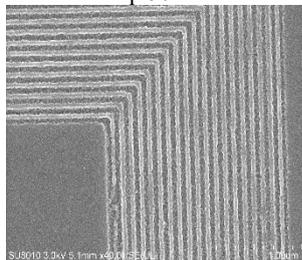


Figure 2. SEM image of positive pattern with 50nm line width under surface plasmons (SPs) lithography

4.CONCLUSIONS

Single-component non-chemically resists composed of DNQ functionalized PHS showed high resolution of half-pitch 50nm in the i-line exposure experiments based on the surface plasmons lithography and afforded clear 100nm line/space patterns in the laser interference lithography experiments. The i-line photoresist can be used for high resolution patterning.

References:

- (1) Murillo, R.; van Wolferen, H. A.; Abelman, L.; Lodder, J. C. *Microelectronic Engineering* **2005**, 78-79, 260-265.
- (2) Xie, Q.; Hong, M. H.; Tan, H. L.; Chen, G. X.; Shi, L. P.; Chong, T. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 449, 261-264.
- (3) Xia, D.; Zhang, J.; He, X.; Brueck, S. R. J. *Applied Physics Letters* **2008**, 75, 071105 - 071105-3.
- (4) Rodriguez, A.; Echeverra, M.; Ellman, M.; Perez, N.; Verevkin, Y. K.; Peng, C. S.; Berthou, T.; Wang, Z.; Ayerdi, I.; Savall, J.; Olaizola, S. M. *Microelectronic Engineering* **2009**, 86, 937-940.
- (5) Ueno, K.; Takabatake, S.; Nishijima, Y.; Mizeikis, V.; Yokota, Y.; Misawa, H. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 657-662.
- (6) Ozbay, E. *Science* **2006**, 311, 189-193.
- (7) Fang, N. *Science* **2005**, 308, 534-537.
- (8) Sreekanth, K. V.; Murukeshan, V. M. *Optics Communications* **2011**, 284, 2042-2045.
- (9) Wei, X.; Du C.; Dong, X.; Luo, X.; Deng, Q.; Zhang, Y. *Opt Express* **2008**, 16, 14404-10.
- (10) Wei, X.; Luo, X.; Dong, X.; Du C. *Opt Express* **2007**, 15, 14177-83.
- (11) Lee, H.; Liu, Z.; Xiong, Y.; Sun, C.; Zhang, X. *Opt Express* **2007**, 15, 15886-91.
- (12) Lee, H.; Xiong, Y.; Fang, N.; Srituravanich, W.; Durant, S.; Ambati, M. 更. S. C. *New Journal of Physics* **2005**, 7, 255.
- (13) Liu, Z.; Wang, Y.; Yao, J.; Lee, H.; Srituravanich, W.; Zhang, X. *Nano Letters* **2009**, 9, 462-466.
- (14) Srituravanich, W.; Fang, N.; Sun, C.; Luo, Q.; Zhang, X. *Nano Letters* **2004**, 4, 1085-1088.
- (15) Liu, Z.; Wei, Q.; Zhang, X. *Nano Letters* **2005**, 5, 957-961.
- (16) Rathasack, B. M.; Tabery, C. E.; Stachowiak, T. B.; Dallas, T. E.; Xu, C.; Pochkowski, M. 更. W. C. 1999; Vol. 3873.
- (17) Baylav, B. *Microelectronic Engineering* **2010**.
- (18) Canalejas-Tejero; Carrasco, S.; Navarro-Villoslada, F. *Journal of Materials Chemistry C* **2012**, 1, 1392 - 1398.
- (19) Singh, V.; Satyanarayana, V. S. V.; Sharma, S. K.; Ghosh, S.; Gonsalves, K. E. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2, 2118.
- (20) Yu, A.; Liu, H.; Blinco, J. P.; Jack, K. S.; Leeson, M.; Younkin, T. R.; Whittaker, A. K.; Blakey, I. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1449-1455.

长链环氧化合物阳离子转子相光聚合研究

苏擎¹, 李峰¹, 姚淼^{1,1,2}, 聂俊^{1,2}, 何勇^{1,1,2}

(1.北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

(2.北京化工大学常州先进材料研究院, 常州, 213164)

光引发聚合技术以其反应速度快、所需能量少、条件温和等众多优势在近几十年内被广泛研究。而这其中更多地集中在了液态光聚合, 对于固态光聚合体系, 由于固态下有能力发生聚合的单体种类少, 涉及的研究甚少。尽管如此, 相比于液态光聚合, 固态光聚合在抗氧阻聚和降低体积收缩方面有明显的优势, 近几年报道了自由基链式光聚合可以在具有特殊有序性的相态(转子相)下发生, 为固体光聚合领域带来了发展方向, 因此进一步拓展并完善转子相光聚合的研究是具有重要理论和实际意义的。

本文针对阳离子转子相光聚合体系展开系统的研究, 因为与自由基聚合相比, 阳离子聚合有着自身独特的优点, 如无氧阻聚、活性聚合。选择长烷基链环氧单体作为研究主体, 将不同链长的环氧化合物共混构建二元体系, 通过研究单纯和共混体系相态及光聚合性能, 从而为转子相理论及转子相光聚合的发展做出贡献。

首先, 我们合成了四种不同链长的环氧化合物, 分别是: 十八烷基缩水甘油醚(OGE)、十六烷基缩水甘油醚(HGE)、十四烷基缩水甘油醚(TGE)和十二烷基缩水甘油醚(DGE)。其中十八烷基缩水甘油醚(OGE)和十六烷基缩水甘油醚(HGE)存在转子相, 且 OGE 具有相对稳定的 RII 转子相。转子相阳离子光聚合结果表明, 不同于短链脂肪族环氧单体聚合过程中存在诱导期, 由于长链间存在的相互作用, OGE 聚合过程中不存在诱导期。OGE 在 RII 转子相可以达到与液相相媲美的转化率(58%)。

其次, 将 OGE 与 HGE 构建二元体系, 研究发现能够诱导形成稳定的转子相, 相比于纯 OGE 体系, 二元体系明显降低了转子相向晶相的转变温度, 扩大了转子相的温度区间。使得在 OGE 不能发生聚合反应的较低温度区间, 由于掺杂长链单体诱导出转子相, OGE 可以发生聚合反应并获得较高的聚合转化率。

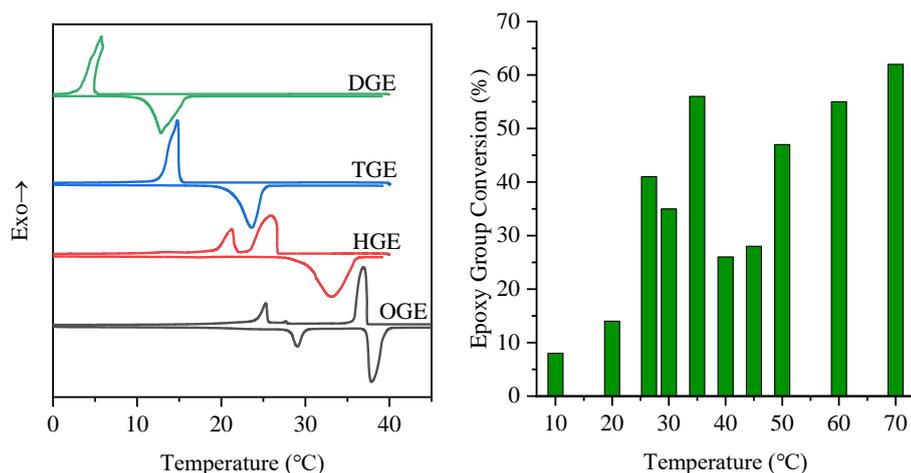


图 1 (a) 不同链长环氧化合物的差示扫描量热法 (DSC) 分析图 (b) 不同温度下 OGE 环氧转化率

¹ E-mail: heyong@mail.buct.edu.cn, yaom@mail.buct.edu.cn

国家自然科学基金(No. 22101019)资助项目

江苏省自然科学基金(No. BK20200188)资助项目

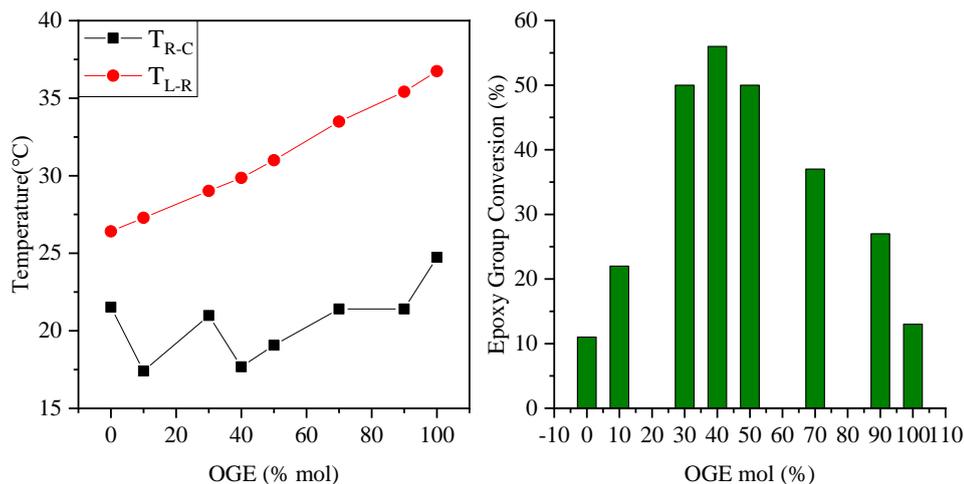


图 2 不同比例 OGE/HGE 二元共混体系 (a) DSC 图 (b) 环氧转化率 (聚合温度: 20 °C)

本研究首次确定了长链环氧化合物存在着转子相,证明了环氧化合物可以发生阳离子转子相光聚合,从而将转子相光聚合从自由基体系扩充到阳离子体系。结果显示,阳离子转子相光聚合可以展现比阳离子液体光聚合更高的转化率,并且通过共混的方法成功实现了转子相温度区间的扩大以及转子相向晶相转变温度的降低。本文对于转子相光聚合以及低温光聚合的研究具有重要的理论意义,并将对转子相光聚合的应用能够起到促进作用。

关键词: 十八烷基缩水甘油醚; 转子相; 相容性

参考文献

- [1] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. *Macromolecules*, **2010**, *43*: 6245-6260.
- [2] Crivello J V, Lam J W. *Chemischer Informationsdienst*, **1978**, *9(15)*: 3055-3058.
- [3] Yagci Y, Onen A, Reetz I. *Macromolecular Symposia*, **2001**, *174(1)*: 255-268.
- [4] Sangermano M, Nicol Razza, Crivello J V. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2014**, *299*: 775-93.
- [5] Muller A. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **1932**, *138*: 514-530.
- [6] Doucet J, Denicolo I, Craievich A. *Journal of Chemical Physics*, **1981**, *75(3)*: 1523-1529.
- [7] Mukherjee P K. *Physics Reports*, **2015**, *588*: 1-54.
- [8] Matheson R, Smith P. *Polymer*, **1985**, *26(2)*: 288-292.
- [9] Denicolo I, Craievich A, Doucet F. *Journal of Chemical Physics*, **1984**, *80(12)*: 6200-6203.
- [10] Yao M, Nie J, He Y. *Macromolecules*, **2018**, *51*: 3731-3737.
- [12] Yao M, Nie J, He Y. *Macromolecules*, **2018**, *52(15)*: 5904-5910.

STUDY ON CATIONIC ROTATOR PHASE PHOTOPOLYMERIZATION OF LONG CHAIN EPOXY COMPOUNDS

SU Qing¹, LI Feng¹, YAO Miao^{1,2}, HE Yong^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

(2. Changzhou Institute of Advanced Materials, Changzhou, 213164)

Photoinitiated polymerization technology has been widely studied in recent decades for its advantages of fast reaction speed, low energy consumption and mild operation conditions. But most of them are concentrated in liquid photopolymerization, while there are few kinds of monomers that can polymerize in the solid state. However, compared with liquid polymerization, solid-state photopolymerization has obvious advantages in decreasing oxygen inhibition and reducing volume shrinkage. In recent years, it has been reported that free radical chain photopolymerization can occur in the rotator phase, which has brought a development direction for the field of solid photopolymerization. In order to further expand and perfect the research of rotator phase photopolymerization.

In this work, the cationic rotator phase photopolymerization system was studied systematically. Long-chain epoxy compounds were selected as the research subject. Firstly, we synthesized four epoxy compounds with different chain lengths: octadecyl glycidyl ether (OGE), hexadecyl glycidyl ether (HGE), tetradecyl glycidyl ether (TGE), and dodecyl glycidyl ether (DGE). Among them, octadecyl glycidyl ether and hexadecyl glycidyl ether was proven to exist in rotator phases, and the *RII* rotator phase of OGE is relatively stable. The results of cationic photopolymerization of the rotator phase show that compared with the short-chain aliphatic epoxy monomer, there is no induction period in the polymerization process of OGE, due to the interaction between long chains. And the conversion of OGE in *RII* phase is comparable to that of liquid phase (58%).

Secondly, OGE and HGE were used to construct a binary system, and it was found that the stable rotator phase could be induced. Compared with pure OGE system, the transition temperature of the OGE rotator phase to the crystal phase is lowered, and the temperature range of the rotator phase is expanded. As a result, OGE can photopolymerized and reach a higher conversion due to the induction of rotator phase by blending long chain monomers in the lower temperature range where OGE cannot photopolymerized.

In this study, it was confirmed for the first time that the long chain epoxide also had rotator phase, and their cationic rotator phase photopolymerization could occur. Thus, the rotator phase photopolymerization was extended from free radical system to cationic system. It has been demonstrated that the cationic rotator phase photopolymerization may show higher conversion than cationic liquid photopolymerization, and the expansion of the rotator phase temperature range and the decrease of the transition temperature from rotator phase to crystal phase could achieve through the blending method. The result obtained in this work is theoretically important for the rotator phase photopolymerization and low-temperature photopolymerization research and could improve the application ability of rotor phase photopolymerization.

Keywords: octadecyl glycidyl ether, rotator phase, compatibility

利用表界面相互作用制备微米银网格

周海华¹, 宋延林^{1,*}

¹中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: seaflower@iccas.ac.cn

摘要正文: 柔性电子的快速发展要求透明电极的组成材料具有较好的柔韧性及延展性, 因传统的透明电极常用氧化铟锡 (ITO) 玻璃, 这类材料脆性大、延展性较差及在自然界中含量较少使得其制备成本较高, 需要寻找替代材料。多种替代材料如导电聚合物、石墨烯、碳纳米管、金属氧化物、金属等被尝试用于制备透明电极, 金属材料中银材料尤其是制备成网格形状后具有较好的透光率、优异的导电性及具有与弹性基材的良好粘附性, 使其成为较好的替代材料之一。^[1-10] 它的制备方法也引起了广泛的研究兴趣, 已发现的制备方法有喷墨印刷、凹印、丝印、柔印、压印或微接触印刷等^[11-17]。本文利用刚柔并济的微模板, 采用纳米压印的方法, 诱导银纳米颗粒进行有序自组装制备微米银网格。通过改变刚性模板的设计参数及柔性涂层的性能, 制备了不同形貌的微米银网格。并通过模拟计算, 研究了银网格的形成机理及控制因素。制备的银网格具有较好的透明度及优良的导电性, 本研究为银网格在柔性电子中的应用提供一种新型制备方法。

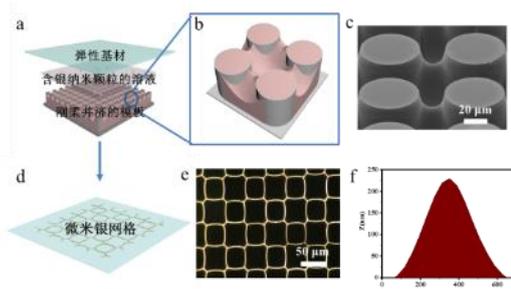


Fig. 1 Fabrication of Ag grids by the designed templates. a, d) Schematic illustration of the fabrication process of the Ag grids. b, c) Magnified schematic and SEM image of the template in a). e) The microscope photograph of the resulting Ag grids. f) AFM investigation of the cross-sectional profile of the Ag line in the grids.

关键词: 银网格; 自组装; 柔性电子; 透明度; 方阻

参考文献

- [1] H. Zhou, Y. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 3493.
- [2] X. Han, R. Xu, B. Sun, J. Xu, W. Hong, G. Cai, K. Qian, *Adv. Electron. Mater.* 2021, 7, 2000948.
- [3] J. Qiu, X. Wang, Y. Ma, Z. Yu, T. Li, *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4, 3760.
- [4] J. W. Shin, H.-R. Lim, H.-B. Cho, Y.-T. Kwon, Y.-H. Choa, *Nanoscale* 2021, 13, 8442.
- [5] J. Xu, R. Li, S. Ji, B. Zhao, T. Cui, X. Tan, G. Gou, J. Jian, H. Xu, Y. Qiao, Y. Yang, S. Zhang, T.-L. Ren, *ACS Nano* 2021, 15, 8907.
- [6] J. Zhou, H. Liu, Y. Sun, C. Wang, K. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 2011133.
- [7] G. Jeong, J. Seo, Y. Kim, D.-H. Seo, J. M. Baik, E. Jeon, G. Lee, H. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 22000.
- [8] C. E. Owens, R. J. Headrick, S. M. Williams, A. J. Fike, M. Pasquali, G. H. McKinley, A. J. Hart, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 2100245.
- [9] A. Jannat, N. Syed, K. Xu, M. A. Rahman, M. M. M. Talukder, K. A. Messalea, M. Mohiuddin, R. S. Datta, M. W. Khan, T. Alkathiri, B. J. Murdoch, S. Z. Reza, J. Li, T. Daeneke, A. Zavabeti, J. Z. Ou, *ACS Nano* 2021, 15, 4045.
- [10] S. Huang, Y. Liu, M. Jafari, M. Sijaj, H. Wang, S. Xiao, D. Ma, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2010022.
- [11] S. M. Sim, S. H. Lee, K. H. Cho, J. H. Yu, *J. Electr. Eng. Technol.* 2021, 16, 2157-2165.
- [12] T. Wan, P. Guan, X. Guan, L. Hu, T. Wu, C. Cazorla, D. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 34086.
- [13] S. Ganesan, D. Gupta, *Mater. Res. Express* 2019, 6, 125120.
- [14] I. Kim, B. Ju, Y. Zhou, B. M. Li, J. S. Jur, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 24081.
- [15] M. Ohsawa, N. Hashimoto, *Microelectron. Reliab.* 2019, 98, 124.
- [16] K. Torres-Rivero, C. Pérez-Rifols, J. Bastos-Arrieta, A. Florido, V. Martí N. Serrano, *Nanomaterials* 2020, 10, 1280.
- [17] V. Raman, J. Jo, H.-K. Kim, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2020, 120, 105277.

Fabrication of the Micro-Silver Grids by Interfacial Interaction

Haihua Zhou¹, Yanlin Song^{1,*}

¹Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190

With the rapid development of the flexible electronics, the component of the transparent electrodes should have the characteristics as good flexibility and extensibility. The traditional material used in electrodes is indium tin oxide (ITO) which has some drawbacks as brittleness, poor extensibility, and scarcity in nature. Many materials such as conductive polymers, graphene, carbon nanotubes, metal oxides, and metals have been investigated as substitutes to ITO. Among metal materials, silver (Ag) especially Ag grids have been one of the most competitive alternatives to ITO with virtues as high transmittance, excellent conductivity, good adhesion to the flexible substrates. Thus the fabrication methods have aroused wide research interest and many methods such as inkjet printing, gravure printing, screen printing, flexographic printing, imprint lithography, and micro-contact printing etc. have been tried. In this paper, a rigid-flexible template accompanied with nano-imprint and self-assembly of Ag nanoparticles method has been used to prepare Ag grid. Various Ag grids have been fabricated by changing the design of the rigid template and the characteristics of the flexible coatings. The formation mechanism and control ingredients have been research by computational simulation. The resultant Ag grids have good transparency and excellent conductivity. This work affords a new fabrication method which will help the application of Ag grids in flexible electronics.

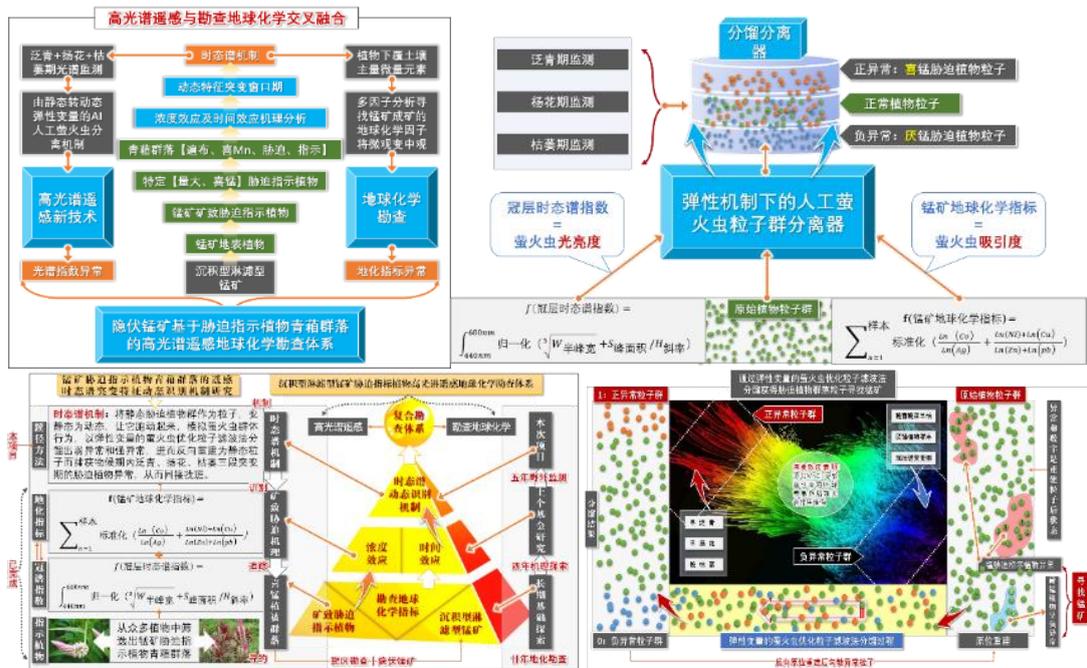
高光谱遥感时态谱分离胁迫植被机制

陈三明

桂林航天工业学院计算机科学与工程学院，广西桂林金鸡路 2 号，541004

Email: 515991397@QQ.COM

摘要：遥感地球化学勘查体系的理论研究与实践是当前交叉学科探索的热点之一，高光谱遥感植物地球化学勘查研究是其中的一个难点。面对我国锰矿勘查重大需求，在前期研究确立了指示植物青葙群落 Mn 元素浓度响应机理的基础上，聚焦“锰矿胁迫指示植物青葙群落受矿致胁迫影响的时空特征及变化规律”这一科学问题另辟蹊径，引入植物遥感“时态谱”，探索青葙簇“时态谱动态特征突变”的响应及识别机制。定性上视静态植物为动态粒子，发展了胁迫青葙指示群落分布的识别分离方法：弹性变量萤火虫粒子群动态分馏识别法；定量上通过高分五号影像反演生化组分估算锰矿次生晕地化指标。定性定量瓶颈突破，借助胁迫植物的分离建立一套完整的定量遥感时态谱突变特征动态识别机制，从而在中观层面构建勘查地球化学与遥感技术的科学映射关联，完善了高光谱遥感胁迫植物地球化学隐伏锰矿的勘查体系，为东盟锰资源遥感快评确立以交通换资源的南向战略决策提供科学依据。



关键词：时态谱；胁迫植物；粒子分离；高分遥感

地表偏振模型精度对 TOA 影响及正负偏振效应

陈伟

中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院，北京市海淀区学院路丁 11 号，100083

*Email: chenw@cumtb.edu.cn

摘要正文：偏振信号对气溶胶光学厚度和气溶胶微物理参数敏感。然而，在目前的大多数的偏振遥感应用中，对偏振的符号也就是偏振的振动方向都忽略不记，认为偏振方向是次要的因此。因此，在利用偏振信息进行遥感反演中，大部分利用的是偏振反射信号的绝对值信息。因此，这种忽略是否会给遥感带来不确定性还没有引起广泛关注。在本研究中，通过地表测量(带符号)和模型拟合(无符号)所得的两种地表偏振反射率，通过辐射传输计算获得TOA偏振反射率，从而对比忽略地表偏振反射正负所带来的TOA偏振反射率的差异。我们的结果表明，7%的表面测量偏振反射率是负的，而在矢量辐射传输计算后，这一比例增加到20~50%。虽然测量数据和模型数据的绝对值之间的相关性很高(> 0.99)，但当引入正负偏振影响时，相关性将下降到小于0.5甚至0.2，RMSE将增加10倍。当亚像元出现偏振相反的混合像元时，这些差异会给偏振遥感反演带来很大的不确定性。此外，当同时存在负偏振和正偏振时，异物同偏和同物异偏也是一个问题。我们的研究对于偏振信号在未来的应用中获得准确可靠的结果具有特别重要的意义。

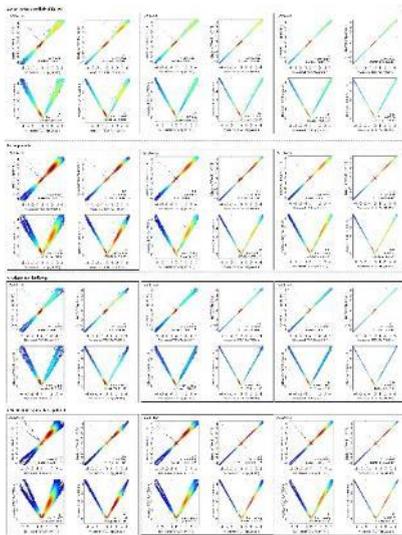


Fig. 1 Comparison between measured and modeled R_p for four typical surface types at different aerosol loadings (a: evergreen needleleaf forest; b: croplands; c: urban and built-up; d: barren/sparsely vegetated lands).

关键词： Top of Atmosphere; Bidirectional Reflectance Distribution Function; Negative, Polarization

参考文献

- [1] Bilal, M., Nichol, J.E., Wang, L.C., 2017. New customized methods for improvement of the MODIS C6 Dark Target and Deep Blue merged aerosol product. *Remote Sensing of Environment* 197, 115-124.
- [2] Bradley, C.L., Diner, D.J., Xu, F., Kupinski, M., Chipman, R.A., 2019. Spectral Invariance Hypothesis Study of Polarized Reflectance With the Ground-Based Multiangle SpectroPolarimetric Imager. *Ieee Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 57, 8191-8207.
- [3] Breon, F.M., Maignan, F., 2017. A BRDF-BPDF database for the analysis of Earth target reflectances. *Earth System Science Data* 9, 31-45.

Analysis of standing tree sleep based on LiDAR remote sensing

Yi Lin^{1,*}

¹ School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

* Email: yi.lin@pku.edu.cn

Abstract:

Do and how do standing trees sleep? Understanding of such circadian rhythms that occur on a near-24-h cycle due to ecological adaptations to environment is challenging. Although a series of successes are achieved, image-based techniques suffer from a lot of restrictions, e.g., illumination at night but with disturbances and deficiency in 3D structure mapping, especially for standing trees outdoors. Terrestrial Light Detection And Ranging (LiDAR), has newly arisen as an efficient tool of measuring 3D plant structure at plot level with high spatial resolution and millimeter accuracy. Recently, circadian rhythms in plant geometry have been accurately monitored at millimeter scale and sub-hour temporal resolution by Terrestrial LiDAR, even in outdoor conditions. However, the collected point clouds cannot directly provide biochemical parameters of plants, and this has restricted people from comprehensively understanding of plant sleep. As a potential solution plan, hyperspectral LiDAR systems are getting more and more mature. In this study, we tested the applicability of hyperspectral LiDAR for scientific exploring, aiming at standing trees sleep. Specifically, more geometry parameters were proposed, beyond the traditional ones such as point cloud height percentiles and their displacement in time relative to the starting position, and more vegetation indices were assumed to make the biochemical trend analyses. Their combination reflected more sleep characteristics of standing trees. This attempt has pointed out a way for better studying standing trees sleep.

Keywords: standing tree sleep, terrestrial Light Detection And Ranging (LiDAR), hyperspectral LiDAR

References:

- [1] A. Zlinszky, A. Barford Short interval overnight laser scanning suggest sub-circadian periodicity of tree turgor. *Plant Signal. Behav.* 2018, 13: 2.
- [2] E. Puttonen, C. Briese, G. Mandlbürger, et al. Quantification of overnight movement of birch (*Betula pendula*) branches and foliage with short interval terrestrial laser scanning. *Front. Plant Sci.* 2016, 7:222.
- [3] A. Zlinszky, B. Molnár, A.S. Barford Not all trees sleep the same—High temporal resolution terrestrial laser scanning shows differences in nocturnal plant movement. *Front. Plant Sci.* 2017, 8: 1814.
- [4] S. Barak, E.M. Tobin, R.M. Green, C. Andronis, S. Sugano All in good time: the Arabidopsis circadian clock. *Trends Plant Sci.* 2000, 5, 517–522.
- [5] C. Darwin, F. Darwin The Power of Movement in Plants. 1880, London: John Murray.

Acknowledgments

The work was financially supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFE0112700) and the National Natural Science Foundation of China (No. 32171782).

视觉测量技术及工程应用

孙岩标¹

¹天津大学, 天津市南开区卫津路 92 号, 300072

*Email: yanbiao.sun@tju.edu.cn

摘要正文: 确定空间精确位姿的定位信息作为空域信息流的重要组成部分, 与时域、状态信息共同构成了智能工厂业务流的三大数据指标。定位信息的精确性、实时性、高动态性及覆盖完整性, 是智能工厂前端感知质量的重要评价维度, 也是实现多工位/多工艺协同、制造资源优化、质量效率提高和系统安全提升的基础。由于视觉传感具有非接触、高动态、高效率、信息丰富、测量范围大等优点; 多传感/多信息级联测量模式具有高完整性、空间易扩展性、传感设备易集成等优点; 所以, 融合视觉传感及级联测量模式的大场景视觉测量是保障智能工厂中定位信息的完整性、实时性、高精度和高动态获取的关键技术。为此, 本报告将重点讨论基于视觉传感的“光定位”工厂的概念及原型系统, 及相关基本原理和关键技术。

关键词: 视觉测量; 摄影测量; 几何量

参考文献

- [1]Muelaner J E, Maropoulos P G. Large volume metrology technologies for the light controlled factory[J]. Procedia CIRP, 2014, 25: 169-176.
- [2]Robson S, MacDonald L, Kyle S. Optimised multi-camera systems for dimensional control in factory environments[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2018, 232(10): 1707-1718.
- [3]刘虹. 三维扫描测头位姿跟踪的立体视觉方法研究与实现[D].合肥工业大学, 2015.
- [4]钟凯. 组合式大尺寸测量系统研究[D]. 华中科技大学, 2009.
- [5]李宏庆. 基于视觉的六自由度机械臂控制技术研究[D]. 南京理工大学, 2009.
- [6]闫国瑞. 机器人制孔视觉测量系统开发研究[D]. 浙江大学, 2013.
- [7]刘新宇. 面结构光在三维测量中的应用技术研究[J]. 航空制造技术, 2019, 62(10):83-87.
- [8]张维光. 线结构光多分辨率测量系统[J]. 重型机械, 2013(3):6-10.

IRCNN: An Irregular-Time-Distanced Recurrent Convolutional Neural Network for Change Detection in Satellite Time Series

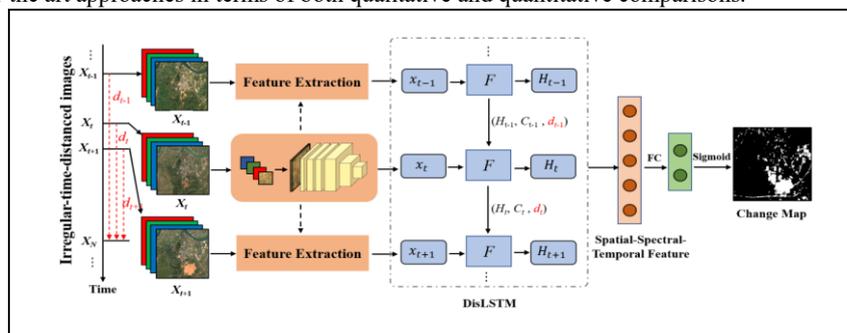
Le Qin^{1,2,*}, Bin Yang^{1,2}

¹College of Electrical and Information Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

²Key Laboratory of Visual Perception and Artificial Intelligence of Hunan Province, Changsha 410082, China;

*Email: hnuqinle@hnu.edu.cn

Abstract: Deep learning (DL)-based methods incorporating convolutional neural network (CNN) and recurrent neural network (RNN) have been successfully applied to change detection in satellite time series. However, traditional RNN assumes identical time interval between images, which is hardly satisfied in satellite time series because of clouds and shadows. In this letter, a novel irregular-time-distanced recurrent convolutional neural network (IRCNN) is proposed. IRCNN has three sub-networks: deep siamese CNN for extracting spatial-spectral features, irregular-time-distanced long short-term memory (DisLSTM) for extracting spatial-spectral-temporal features, and fully connected layers for predicting change map. It is end-to-end trainable with samples automatically generated using the prior knowledge from continuous change detection and classification (CCDC) approach and a thresholding method. IRCNN was tested over five study areas using Landsat time series collected between 2013 and 2020. Experiments showed a better performance of IRCNN, compared to the state-of-the-art approaches in terms of both qualitative and quantitative comparisons.



Keywords: change detection, long short-term memory, time series, convolutional neural network, deep learning.

References

- [1] A. Singh, "Digital change detection techniques using remotely-sensed data," *Int. J. Remote Sens.*, vol. 10, no. 6, pp. 989–1003, 1989.
- [2] Z. Zhu, C. E. Woodcock, C. Holden, and Z. Yang, "Generating synthetic landsat images based on all available landsat data: Predicting landsat surface reflectance at any given time," *Remote Sens. Environ.*, vol. 162, pp. 67–83, 2015.
- [3] C. Liu, Q. Zhang, H. Luo, S. Qi, S. Tao, H. Xu, and Y. Yao, "An efficient approach to capture continuous impervious surface dynamics using spatial-temporal rules and dense landsat time series stacks," *Remote Sens. Environ.*, vol. 229, pp. 114–132, 2019.
- [4] Z. Zhu and C. E. Woodcock, "Continuous change detection and classification of land cover using all available landsat data," *Remote Sens. Environ.*, vol. 144, pp. 152–171, 2014.
- [5] Z. Zhu, J. Zhang, Z. Yang, A. H. Aljaddani, W. B. Cohen, S. Qiu, and C. Zhou, "Continuous monitoring of land disturbance based on landsat time series," *Remote Sens. Environ.*, vol. 238, pp. 111–116, 2020.
- [6] R. E. Kennedy, Z. Yang, and W. B. Cohen, "Detecting trends in forest disturbance and recovery using yearly landsat time series: 1. landtrendrtemporal segmentation algorithms," *Remote Sens. Environ.*, vol. 114, no. 12, pp. 2897–2910, 2010.
- [7] C. Huang, S. N. Goward, J. G. Masek, N. Thomas, Z. Zhu, and J. E. Vogelmann, "An automated approach for reconstructing recent forest disturbance history using dense landsat time series stacks," *Remote Sens. Environ.*, vol. 114, no. 1, pp. 183–198, 2010.
- [8] J. Verbesselt, A. Zeileis, and M. Herold, "Near real-time disturbance detection using satellite image time series," *Remote Sens. Environ.*, vol. 123, pp. 98–108, 2012.
- [9] X. X. Zhu, D. Tuia, L. Mou, G. S. Xia, L. Zhang, F. Xu, and F. Fraundorfer, "Deep learning in remote sensing: A comprehensive review and list of resources," *IEEE Geosci. Remote Sens. Mag.*, vol. 5, no. 4, pp. 8–36, 2018.
- [10] Y. Zhan, K. Fu, M. Yan, X. Sun, H. Wang, and X. Qiu, "Change detection based on deep siamese convolutional network for optical aerial images," *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.*, vol. 14, no. 10, pp. 1845–1849, 2017.
- [11] X. Luo, X. Li, Y. Wu, W. Hou, M. Wang, Y. Jin, and W. Xu, "Research on change detection method of high-resolution remote sensing images based on subpixel convolution," *IEEE J. Sel. Topics Appl. Earth Observ. Remote Sens.*, vol. 14, pp. 1447–1457, 2021.
- [12] M. Zhang and W. Shi, "A feature difference convolutional neural network-based change detection method," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 58, no. 10, pp. 7232–7246, 2020.

- [13] H. Chen and Z. Shi, "A spatial-temporal attention-based method and a new dataset for remote sensing image change detection," *Remote Sens.*, vol. 12, no. 10, pp. 1662–1684, 2020.
- [14] H. Chen, Z. Qi, and Z. Shi, "Remote sensing image change detection with transformers," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, pp. 1–14, 2021.
- [15] J. Chen, Z. Yuan, J. Peng, L. Chen, H. Huang, J. Zhu, Y. Liu, and H. Li, "Dasnet: Dual attentive fully convolutional siamese networks for change detection in high-resolution satellite images," *IEEE J. Sel. Topics Appl. Earth Observ. Remote Sens.*, vol. 14, pp. 1194–1206, 2021.
- [16] Q. Shi, M. Liu, S. Li, X. Liu, F. Wang, and L. Zhang, "A deeply supervised attention metric-based network and an open aerial image dataset for remote sensing change detection," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, pp. 1–16, 2021.
- [17] H. Lyu, H. Lu, and L. Mou, "Learning a transferable change rule from a recurrent neural network for land cover change detection," *Remote Sens.*, vol. 8, no. 6, pp. 506–527, 2016.
- [18] L. Mou, L. Bruzzone, and X. X. Zhu, "Learning spectral-spatialtemporal features via a recurrent convolutional neural network for change detection in multispectral imagery," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 57, no. 2, pp. 924–935, 2019.
- [19] H. Chen, C. Wu, B. Du, L. Zhang, and L. Wang, "Change detection in multisource vhr images via deep siamese convolutional multiple-layers recurrent neural network," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 58, no. 4, pp. 2848–2864, 2020.
- [20] R. Gao, Y. Tang, K. Xu, Y. Huo, S. Bao, S. L. Antic, E. S. Epstein, S. Deppen, A. B. Paulson, K. L. Sandler, P. P. Massion, and B. A. Landman, "Time-distanced gates in long short-term memory networks," *Med. Image Anal.*, vol. 65, p. 101785, 2020.

光谱-偏振矢量遥感成像机理与方法探索

姜凯文¹, 晏磊^{1*}, 林沂¹

¹北京大学遥感与地理信息系统研究所, 北京市海淀区颐和园路 5 号, 100871

*Email: jiangkaiwen@pku.edu.cn; lian@pku.edu.cn

电磁波方程中沿传播方向上的振幅、波矢方向、波长、时间四个参量, 构成了标量遥感四大分辨率, 即辐射分辨率、空间分辨率、光谱分辨率、时间分辨率。偏振作为电磁横波的特征性标志, 是垂直于光传播方向的二维矢量, 是独立于前四者的新一维度的信息参量。在常规标量遥感四大分辨率的基础上, 加入偏振分辨率, 即偏振维度的信息挖掘能力, 可进一步挖掘光学遥感信息, 提升遥感定量化水平。从量子角度来说, 偏振的加入才能对光子态形成完备描述, 因此全参量矢量遥感也才能使得未来光学遥感探测水平具备提升到光量子级别的潜力。目前遥感对于偏振维度的研究、开发、应用, 还远不如上述三个参量那么普及和成熟。当前国内外已有很多在轨的高分辨率、多/高光谱的卫星载荷, 但是能够探测偏振信息的卫星载荷则较少, 而高分辨率的偏振载荷则完全没有, 即当前星载遥感仪器要么是非偏振高分辨率, 要么是偏振低分辨率。全参量矢量遥感是现有标量遥感进一步发展的未来, 当前矢量遥感手段相关理论和技术依然是匮乏的, 在此背景下, 本研究将以偏振高分辨率光谱成像方法为切入点, 探索偏振矢量遥感成像机理与方法。主要包括:

首先, 从电磁波方程出发, 解析了标量遥感四大分辨率的光学物理本质, 解析了电磁波偏振矢量特性, 参考标量遥感四大分辨率的定义, 提出偏振分辨率定义, 探讨偏振矢量与常规标量结合的全参量矢量遥感成像机理。为实现遥感技术从标量遥感到矢量遥感的跨越, 达到光量子级分辨率提供理论支持。

然后, 以光谱-偏振成像为具体对象, 研究了偏振矢量和常规标量结合的技术途径。提出分焦面偏振探测与光栅\滤光片结合的高空间分辨率、高时间分辨率偏振光谱成像方法。包括在分焦面偏振探测的偏振滤光膜之上再分块镀上光谱滤光膜从而直接画幅式成像、在分焦面偏振探测的偏振滤光膜之上条带镀上光谱滤光膜从而推扫成像、与狭缝和光栅结合并推扫成像这三种方式。分焦面偏振探测获得的偏振通道数据在焦面上耦合, 针对其耦合特点, 研究了必要的分焦面偏振探测数据全分辨率恢复处理算法, 提出一种基于偏振强度比约束(PIRC)的恢复算法, 算法精度水平和处理速度综合能力在目前同类算法中取得最优效果。该偏振光谱成像和处理方法可为无人机、卫星的高分辨率光谱-偏振成像载荷提供解决方案。

最后, 探索了时间-光谱-偏振结合的三维矢量实时动态成像应用。以彩色偏振光谱相机为数据获取工具, 研究时间-光谱-偏振结合的矢量实时动态成像应用, 包括了HDR图像融合增强、偏振图像颜色表征、偏振目标跟踪。传统的HDR方法由多张不同曝光参数的图像融合, 这限制了其在运动场景下的应用。而光通过 0° 、 45° 、 90° 、 135° 不同的偏振通道时, 有不同的亮暗差异。所以采用分焦面偏振成像的方式, 一次曝光获得4个不同通光量(不同偏振角度)的影像, 再进行HDR融合。省去了配准步骤, 增加拍摄、处理效率的同时, 还可解决HDR多次曝光而难以适应运动平台的缺陷。针对偏振信息, 定义了偏振颜色RGB空间(Polar-RGB)和偏振颜色HSI空间(Polar-HSI)来表征、显示偏振信息。每个波长上均可以独立形成Polar-RGB图像, 很多地物目标在普通光强图像中难以辨别, 而在polar-RGB图像中则非常容易区分。进一步, 将偏振颜色进行颜色特征提取, 并应用到动态目标跟踪中。增加了偏振信息后, 跟踪器对于某些目标的跟踪提升了鲁棒性。

关键词: 矢量遥感; 偏振分辨率; 光谱偏振成像; 分焦面偏振探测; 偏振特征

参考文献

- [1] Lei Yan, Kaiwen Jiang, Yi Lin, Hongying Zhao, Ruihua Zhang, Fangang Zeng. Polarized Intensity Ratio Constraint Demosaicing for the Division of a Focal Plane Polarimetric Image [J]. Remote Sensing. 2022, 14(14), 3268

- [2] Kaiwen Jiang, Lei Yan, Zihan Zhang, Hongying Zhao. Improving the anti-occlusion ability of correlation filter-based trackers via segmentation [J]. *Applied Intelligence*. 2022, 53(3), 2815-2824
- [3] Qiu S M, Fu Q, Wang C L, et al. Linear Polarization Demosaicking for Monochrome and Colour Polarization Focal Plane Arrays [J]. *Computer Graphics Forum*, 2021, 40(6): 77-89.
- [4] Tyo J S, Goldstein D L, Chenault D B, et al. Review of passive imaging polarimetry for remote sensing applications [J]. *Appl Optics*, 2006, 45(22): 5453-5469.
- [5] 晏磊,姜凯文,樊邦奎,郑玉泉,王明志,勾志阳,胡秀清,左正康,付瑜,赵红颖.遥感信息质量提升的源端方法及其地学-光电参量关联物理基础[J].*中国科学:技术科学*,2021,51(01):65-77.
- [6] 李淑军, 姜会林, 朱京平, 偏振成像探测技术发展现状及关键技术 [J]. *中国光学*, 2013, 6(06): 803-809.
- [7] 孙伟伟, 杨刚, 陈超, 中国地球观测遥感卫星发展现状及文献分析 [J]. *遥感学报*, 2020, 24(05): 479-510.
- [8] 王新全, 相里斌, 黄旻, 成像光谱偏振仪研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(07): 1968-1974.
- [9] 周强国, 黄志明, 周炜. 偏振成像技术的研究进展及应用 [J]. *红外技术*, 2021, 43(09): 817-828.

Research on the Theory and Method of Polarization Vector Remote Sensing Imaging

Kaiwen Jiang¹, Lei Yan^{1,*}, Yi Lin¹

¹Spatial Information Integration and 3S Engineering Application Beijing Key Laboratory, Institute of Remote Sensing and Geographic Information System, Peking University, Beijing 100871;

Full parameter vector remote sensing is the future of the further development of existing scalar remote sensing, and the current theories and technologies related to vector remote sensing are still lacking. In this context, this study will explore the mechanism and methods of vector remote sensing imaging. The main contents include: Firstly, referring to the definitions of the four major resolutions of scalar remote sensing, a definition of polarization resolution is proposed. Then, a high spatial resolution and high temporal resolution polarization spectral imaging method combining focal plane polarization detection and grating/filter is proposed. Finally, using a color polarization spectral industrial camera as a data acquisition tool, we study vector real-time dynamic imaging applications that combine time spectrum polarization, mainly for image enhancement and image polarization feature extraction. It opens up a new direction for real-time dynamic remote sensing applications of polarization spectral imaging in the future.

基于微透镜光场相机的三维构像模型方法探究

赵守江^{1,*}, 晏磊¹

¹ 北京大学地球与空间科学学院, 北京市海淀区颐和园路 5 号, 100871

*Email: 1601110606@pku.edu.cn

摘要: 摄影测量是利用光学二维影像获取被摄物体的形状、大小、位置、特性及其相互关系的学科。为了重建三维场景, 传统摄影测量求解三维的采用多视几何的手段, 从多张有同名点的二维影像中恢复三维信息。但是二维图像只记录了光线投影到像平面的强度信息, 无法记录光线在空间内方向信息, 因此恢复三维信息需要多角度重复观测, 效率比较低。同时在三维重建过程中的物体需要处于静止状态, 分时采集无法获取运动物体的深度信息。

随着光场成像技术的出现, 微透镜光场相机已经能够获取光线在相机内部的方向信息, 这种特性使得单张光场影像即可获取目标的三维信息, 为获取场景三维信息提供新的方向。相比于传统相机成像方式, 光场成像的三维重建方式更加高效真实, 但与此同时在光场影像三维深度提取过程中也存在一些问题亟待解决, 比如影像遮挡导致误匹配, 重建深度图分辨率低等, 同时目前领域内多数研究者所提出的光场深度提取算法只能提供相对深度信息, 而不能准确快速获取目标物体的真实三维信息。

基于以上现状, 为了能够更加高效准确获取三维信息, 本文从光场相机深度提取以及定标模型出发, 针对上述问题开展了光场成像三维重建的模型方法探究, 同时对绝对深度测量开展一系列的实验验证, 具体包括以下几个方面:

1) 系统地提出了微透镜光场相机进行三维成像的整套方法流程, 包括光场原始数据的预处理, 将单幅光场数据分解为子孔径影像阵列, 然后根据光场子孔径图像之间的几何关系, 进行计算并采用立体匹配的方法来求解相对深度信息, 最后借助于相机定标的结果并对深度信息进行深度定标, 从而恢复出被拍摄目标的绝对深度信息^[1]。

2) 针对光场深度计算中遮挡导致的误匹配问题, 本文在子孔径影像立体匹配框架下, 提出了一种基于像素分类的深度估算方法。根据像素分类的结果, 并通过自适应选择的方式确定其相应的成本量函数, 最后利用 SGM 以及 GC 图割全局优化, 本文局部深度估计方法的性能明显优于其他方法, 更能够保持场景中的边缘信息, 预测深度值更接近于真值, 同时时效性更好。

3) 针对目前采用微透镜影像分解成多视几何影像进行深度图计算时, 深度图分辨率受到限制等问题, 本文采用基于视场角影像重聚焦的方法构建代价立方体, 保障不同像方景深影像的配准, 同时完成高分辨率深度图的重建。之后采用 BP 优化以及 MRF 优化来获取既连续全局优化的深度图, 通过与现有的方法对比, 本文提出的方法可以使得深度图明显优化^[2]。

4) 在对目标绝对深度的测量中, 本文从微透镜相机的光学结构出发, 首次提出并验证了一种绝对深度定标的模型, 推导并建立起深度距离信息与视差信息的线性关系表达, 同时提出利用棋盘格补偿定标中深度测量时的误差, 可以利用少量的点完成准确的深度定标。

本论文针对光场三维重建深度提取以及目标深度测量中的几个关键问题进行了深入研究, 并尝试通过本文提出的模型解决影像遮挡, 重建深度图分辨率低等问题, 通过对比实验的论证分析, 本文提出的模型方法能够有效解决上述问题。同时针对目标绝对深度的测量进行了理论模型构建以及实验验证, 验证了光场相机三维信息获取的可行性和有效性, 也进一步证明光场三维重建的研究在未来近景摄影测量中的重要性。

关键词: 光场成像; 三维重建; 像素分类; 影像重聚焦; 绝对深度定标

参考文献

- [1] Zhao Shoujiang, Liu Fan, et al. Microlens Light Field Imaging Method Based on Bionic Vision and 3-3 Dimensional Information Transforming[J]. *Journal of Geodesy and Geoinformation Science*, 2020, v.2(02):72-79.
- [2] 赵守江, 赵红颖, 杨鹏, 赵海盟, Anand Asundi, 晏磊. 基于仿生视觉的单相机光场成像及3-3维直接转换基础[J]. *测绘学报*, 2018, 47(06):809-815.

Research on modeling methods of three-dimensional construction based on microlens light field camera

Zhao Shoujiang^{1,*}, Yan Lei¹

¹ Peking University, Beijing, 100871

In this paper, several key problems in light field 3D reconstruction depth extraction and precision measurement are deeply studied, and the model proposed in this paper attempts to solve the problems of image occlusion and low resolution of reconstructed depth map. Through comparative experimental demonstration and analysis, the results show that the model proposed in this paper can effectively solve the above problems. At the same time, the theoretical model construction and experimental verification are carried out for the absolute depth measurement, which is still lack at present, which verifies the feasibility and effectiveness of 3D information acquisition by light field camera, and further proves the importance of light field 3D reconstruction in close range photogrammetry in the future.

基于地基激光雷达和定量结构模型评估树枝长度的 3D 异速生长关系

孙晶京^{1,2} 林沂^{1,*}

¹ 北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871

² 山西农业大学基础部, 山西晋中, 030801

*Email: yi.lin@pku.edu.cn

摘要: 树枝是叶子、花和其他器官的载体。树枝的拓扑结构决定了树冠结构, 并直接影响光捕获、水分输送、机械支撑和风速。然而传统异速生长关系的研究绝大多数使用树的标量属性(比如长度、体积、树枝直径频率分布等), 而未考虑其生长的 3D 空间信息。因此, 在 3D 空间下探讨树枝间的异速生长关系, 对理解树冠形态和分支规律具有重要作用, 有助于进一步理解树木的生长策略和适应机制, 从生理角度解释树木的生长发育机制。在本研究中, 我们采用定量结构模型(AdQSM)对 10 棵树的 3D 点云数据进行 3D 重建, 提取每条树枝的结构参数(长度、树枝级别、树枝间夹角和树枝天顶角), 利用标准主轴分析法建立不同方向(垂直、水平)、不同分枝级别下的树枝间长度的异速生长关系, 并比较不同方向及不同分枝级别下的异速生长因子。我们的结果表明, 父枝长度与其直接子枝(所有后继子枝)的长度和、直接子枝(所有后继子枝)长度的垂直分量和以及直接子枝(所有后继子枝)长度的水平分量和成异速生长关系, 且水平分量上的异速因子与标量下的异速因子较为接近。在不同分枝等级下, 父枝与直接子枝的异速生长因子较为一致, 父枝与所有后继子枝的异速因子随等级增大而变小。父枝长度的水平分量与直接子枝的长度和、直接子枝长度的垂直分量和以及直接子枝长度的水平分量和之间的异速生长因子分别大于父枝长度的垂直分量与直接子枝的长度和、直接子枝长度的垂直分量和以及直接子枝长度的水平分量和之间的异速生长因子, 且其更接近于标量下的异速生长因子。我们的研究对理解植物结构-功能关系具有特别重要的意义。

关键词: 地基激光雷达; 定量结构模型; 3D 异速生长; 树枝长度

项目资助: 国家重点研发计划项目(2022YFE0112700); 山西省基础研究计划项目(20210302124236); 山西农业大学博士科研启动项目(2021BQ99)

参考文献

- [1] Gonzalez de Tanago, J., Lau, A., Bartholomeus, H., Herold, M., Avitabile, V., Raunonen, P., Martius, C., Goodman, R.C., Disney, M., Manuri, S., Burt, A., Calders, K., 2018. Estimation of above-ground biomass of large tropical trees with terrestrial LiDAR. *Methods Ecol Evol* 9, 223–234. <https://doi.org/10.1111/2041-210X.12904>
- [2] Lau, A., Bentley, L.P., Martius, C., Shenkin, A., Bartholomeus, H., Raunonen, P., Malhi, Y., Jackson, T., Herold, M., 2018. Quantifying branch architecture of tropical trees using terrestrial LiDAR and 3D modelling. *Trees* 32, 1219–1231. <https://doi.org/10.1007/s00468-018-1704-1>
- [3] Lau, A., Martius, C., Bartholomeus, H., Shenkin, A., Jackson, T., Malhi, Y., Herold, M., Bentley, L.P., 2019. Estimating architecture-based metabolic scaling exponents of tropical trees using terrestrial LiDAR and 3D modelling. *Forest Ecology and Management* 439, 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.02.019>
- [4] Lin, Y., Hyypä J., 2022. Towards 3D basic theories of plant forms. *Commun Biol* 5, 703. <https://doi.org/10.1038/s42003-022-03652-x>

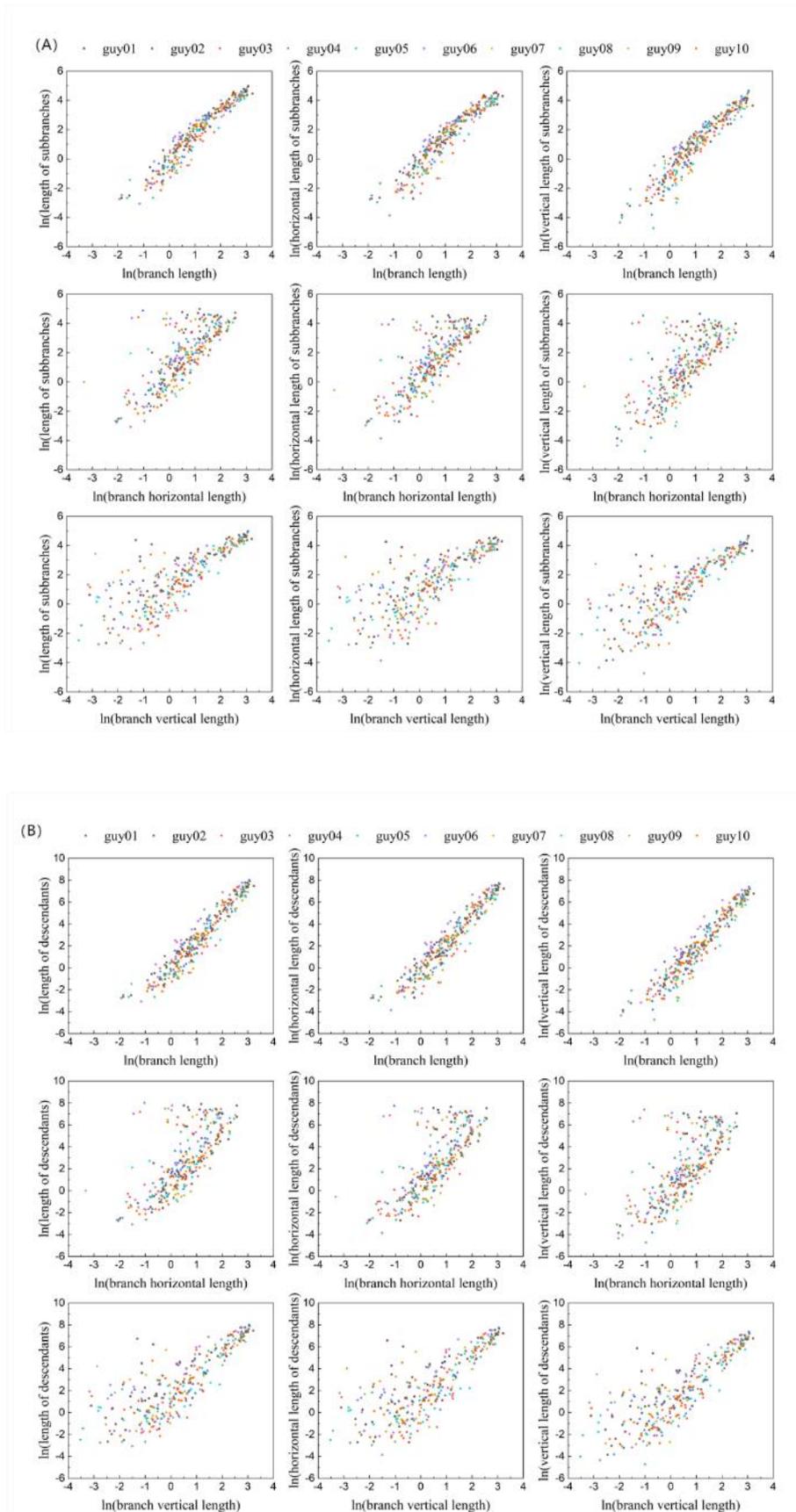


图 1. 1 级分枝下父枝长度与直接子枝（所有后继子枝）间的异速生长关系 (A)父枝长度与直接子枝间的异速生长关系 (B)父枝长度与所有后继子枝间的异速生长关系

飞行器航迹规划

汲万峰

海军航空大学, 烟台芝罘区, 264001

Email: 3368993237@qq.com

摘要正文: 在现代战争中, 航迹规划是飞行器安全突防必不可少的支持手段, 是提高飞行器作战效能的关键技术之一。围绕飞行器航迹规划进行研究, 研究内容包括: 基于遗传算法的航迹预规划; 突发威胁情况下的航迹重规划; 多飞行器协同航迹规划。围绕航迹预规划, 根据山体障碍、恶劣气候、防空火力等威胁源的特点, 建立威胁函数模型, 进一步建立航迹规划目标函数模型。根据遗传算法全局搜索能力强的特点, 研究基于遗传算法的航迹预规划的方法, 设计了一种基于动物捕食搜索策略的遗传算法, 综合平衡遗传算法的全局探索和局部开发能力, 通过仿真算例验证了模型及算法的有效性。围绕航迹重规划问题, 针对威胁联网情况下的航迹重规划进行研究, 研究不同状态下的突发威胁源的威胁模型, 运用粒子群算法进行航迹重规划问题寻优。围绕多飞行器协同航迹规划问题, 提出了一种基于协同裕度和面向任务分配的协同航迹规划方法, 建立了协同裕度模型和结合任务分配的协同航迹规划目标函数模型, 采用分解算法进行协同航迹规划, 并通过仿真算例验证了协同航迹规划的有效性。

关键词: 航迹规划; 威胁联网; 协同航迹规划

参考文献

- [1] 秦硕,朱凡,刘永学.多UAV协同路径规划研究[J].系统仿真学报,2008,20(23):6356-6358.
- [2] 魏铁涛,屈香菊.多机协同与多目标分配任务规划方法[J].北京航空航天大学学报.2009, 35(8):917-924.
- [3] Gokham Inalham,Stipanovic Dusan M,Tomlin Claire J.Decentralized optimization with Application to Multiple Aircraft Coordination[C].Proc.of the 41st IEEE Conference on Decision and Control.Las Vegas.2002.
- [4] YANG Y,MINAI A A, POLYCARPOUMM.Decentralized cooperative search by networked UAVs in an uncertain environment[C].Proceedings of the 2004 American Control Conference, 2004:5558-5563.

基于 PCA 与 K 均值聚类的自然保护区变化检测

赵海盟, 晏磊

桂林航天工业学院广西高校无人机系统技术与应用重点实验室

广西壮族自治区桂林市金鸡路 2 号, 541004

Email: zhaohaimeng@guat.edu.cn

摘要: 遥感作为观测地球地物重要的技术手段, 已普遍应用于生态环境监测、植被监测、农作物估产、国土空间规划、全球变化研究等多个领域。卫星遥感影像数据变化检测为生态环境监管部门提供更为准确、及时的环境变化分析、评估, 为生态环境质量综合评价提供了有效支持。本文选取广西国家级自然保护区两期不同时相的 Landsat 卫星遥感影像, 实现了 PCA 算法与 K 均值聚类算法相结合的变化检测, 检测结果显示农作物耕种时节的部分地表植被变化及细微的少量机耕道路变化都被有效检出, 正确率优于 98%。同时, 实验对比结果也说明高质量的遥感影像及精确的地理配准更有利于提高变化检测精度。

关键词: PCA; K-means 聚类; 变化检测; 卫星遥感; 自然保护区

参考文献

- [1] SUN X X, ZHANG J X, YAN Q, GAO J X. A Summary on Current Techniques and Prospects of Remote Sensing Change Detection [J]. Remote Sensing Information, 2011(01):119-123.
- [2] ZHANG L, CHEN Z Q, XIE B R, ZHU H W. A Survey of Change Detection Algorithms for Remote Sensing Images [J]. Computer and Information Technology, 2022, 30(05).
- [3] Coppin P, Jonckheere I, Nackaerts K, Muys, B., & Lambin. Digital change detection methods in ecosystem monitoring: a review [J]. International journal of remote sensing, 2004, 25(9):1565-1596.
- [4] TONG G F, LI Y, DING W L, YUE X Y. Review of Remote Sensing Image Change Detection. Journal of Image and Graphics, 2015, 20(12).
- [5] GUO J Y, ZHAO H M, HAN X R, LI J L, LI L H, YANG H J, YANG B. Evaluation of ecological environment quality of Golden Camellia National Nature Reserve from 2005 to 2009 [J]. Bulletin of Surveying and Mapping, 2021 (11):5.
- [6] LIAN M. Image Correction Algorithms in Remote Sensing [D]. Beijing University Of Chemical Technology, 2007.

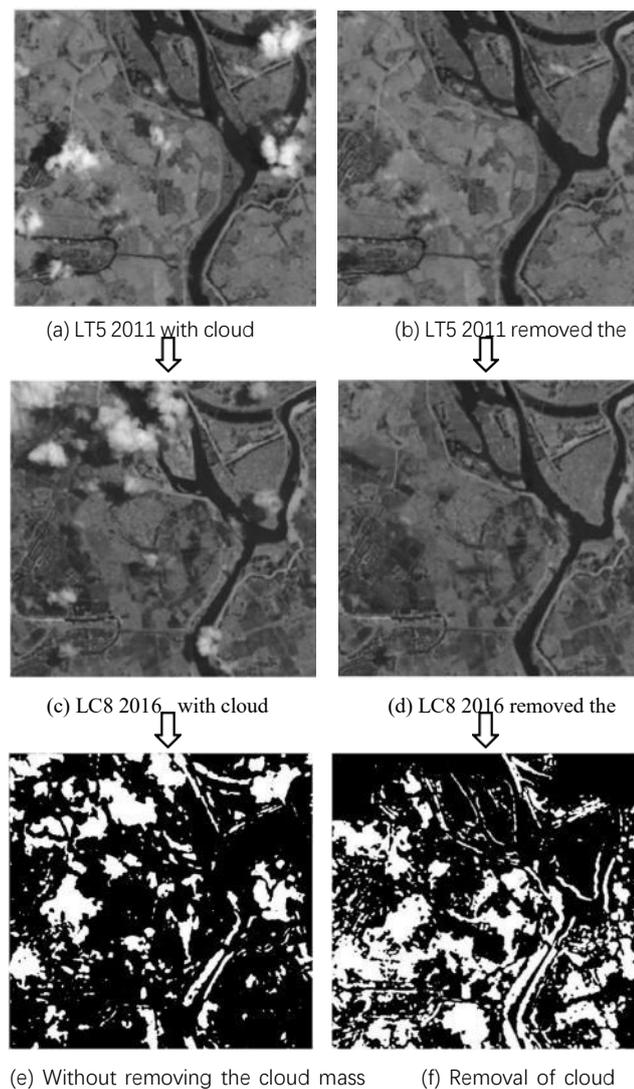


Figure 1 Results of change detection

表1 检测结果的变化检测评估表

评价指标	像素 (个)
漏检数 (FN)	2329
虚检数 (FP)	1864
总错误数 (OE)	4193
总数 (Total, T)	219024
总正确率 (ORC)	98.086%

基于液滴操控纳米绿色印刷制造光电功能器件

宋延林^{1,*}

¹中国科学院化学研究所, 北京市海淀区中关村北一街2号, 100190

*Email: ylsong@iccas.ac.cn

摘要正文: 基于纳米材料制备及功能墨滴图案化的基础科学问题, 通过研究纳米材料构建浸润性差异的材料表面, 发展了系统的绿色印刷技术; 深入研究了印刷技术基本单元“点、线、面、体”精细控制的关键科学技术问题, 实现了纳米材料的可控印刷与器件组装和光电功能器件的印刷制备。基于聚合物乳胶纳米颗粒的大规模制备与自组装精细控制, 发展了纳米颗粒自组装光子晶体涂层材料, 利用光子晶体结构色取代传统颜料、染料, 以非金属材料实现金属色制备。同时, 将绿色纳米印刷技术应用于功能性聚合物光子晶体的图案化制备, 并发展了一系列高性能的光学传感和检测器件。推动光子晶体在高效发光、高灵敏光学检测等基础研究与应用领域取得突破。



Fig. 1 Droplet Manipulation-based Nano Green Printing technology for Fabricating Optoelectronic Devices

关键词: 液滴操控; 印刷制造; 纳米材料; 图案化; 功能器件

参考文献

- [1] a) D. Tian, Y. Song, and L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 5184-5209. b) L. Wu, F. Li, Y. Song, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 15, 2237-2242.
- [2] a) M. Kuang, L. Wang, and Y. Song, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 6950-6958. b) H. Liu, Y. Song, et al., *Nat. Commun.*, 2019, 10, 950. c) Y. Huang, J. Wang, Y. Song, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 17053-17058. d) D. Guo, Y. Song, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 130, 16358-16362.
- [3] a) B. Su, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2014, 26, 2501-2507. b) S. Chen, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2015, 27, 3928. c) M. Su, Y. Song, et al., *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605223.
- [4] a) M. Su, F. Li, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2016, 28, 1369. b) Z. Huang, Y. Song, et al., *Nat. Commun.*, 2017, 8, 14110. c) Z. Zhang, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2013, 25, 6714-6718. d) J. Jiang, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2016, 28, 1420-1426. e) D. Guo, Y. Song, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 18-21.
- [5] a) L. Wu, Y. Song, et al., *Research*, 2018, 2, 4795604. b) M. Su, Y. Song, et al., *Adv. Mater.* 2018, 30, 1703963. c) Q. Pan, Y. Song, et al., *Adv. Mater.*, 2020, 32, 1907280. d) L. Wu, Y. Song, et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11, 521. e) Y. Zhang, Y. Song, et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11, 4685.

Droplet Manipulation-based Nano Green Printing technology for Fabricating Optoelectronic Devices

Yanlin Song^{1,*}

¹ Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190

Based on the droplet drying process on the surfaces of different wettability, controllable nanoparticles assembling and stereo structures patterning could be achieved. Through controlling the droplet spinning motion and movement of the vapor-solid-liquid three phase contact lines, the basic units (dot, line, plane and stereo structures) via the printing technology can be precisely controlled. Significantly, we achieved the silver nanoparticles assembled conductive patterns with single nanoparticle resolution. Our further work on assembling metal nanomaterials or graphene via printing process, patterned various linear or curved 1D/2D structures on diverse substrates. The desirable conductive patterns contribute the remarkable application on sensitive electrical skin, transparent touch screen, multi-layer circuits, ultra-integrated

complex circuits, solar cells and soft actuators. Moreover, stereo structures can be prepared through manipulating the solid-solid interface, which contributes to a versatile additive manufacture procedure. This achievement on printed electronics and additive manufacture are benefited from the fundamental researches on interfacial wettability manipulation, morphology control of drying droplets, as well as functional nanomaterial fabrication, which constructs the theoretical and technical system of Green Printing Technology

基于视错觉的低成本彩色喷墨打印

焦述铭

鹏城实验室, 广东 深圳 518055

Email: jiaoshm@pcl.ac.cn

视错觉是指人类视觉感知的图像与物理现实不一致的现象。视错觉发生时, 人的眼睛就会被“欺骗”。视错觉在视觉科学、心理学、艺术创作和大众文化中受到了广泛的关注。但以往在图像处理、显示、印刷等技术工程应用中, 视错觉现象还较少被研究和应用。作为将信息技术与视错觉相结合的独特尝试, 我们提出一种基于颜色同化网格视错觉的低成本彩色喷墨打印方案。

在颜色同化网格视错觉中, 彩色图片首先被由线条或点组成的网格降采样。然后, 网格上颜色像素的饱和度会被适当地增强, 而网格外的彩色像素则将转换为灰度像素。最终, 我们能得到一个包含大部分灰度像素, 小部分彩色像素的合成图像, 如图 1 所示。但合成后的图像仍然会被人眼很大程度上感知为全彩色图像。

在彩色喷墨打印中, 单色灰度(黑白)颜料的成本显然低于全彩色颜料的成本。利用以上提到的视错觉, 我们可以把 RGB 彩色图片中大量像素替换为灰度的单色像素, 同时大体上可以保持原本彩色图像的视觉效果, 这样在打印时可以显著降低成本。例如从图 2 中可以看到, 图像中大量背景像素是灰度的, 但在不放大的情况下难以察觉。此外以往研究还显示, 在这一方案中网格的分布位置可以被用于图像信息蕴藏^[1]。



Fig. 1 原始的全彩色图片、灰度图片与合成的颜色同化网格视错觉图片(以不同网格采样)



Fig. 2 合成的视错觉图片局部放大: (a)线采样网格; (b)点采样网格

关键词: 视错觉; 灰度; 彩色; 喷墨打印; 信息隐藏

参考文献

- [1] Shuming Jiao and Jun Feng, "Image steganography with visual illusion," *Opt. Express* 29(10), 14282-14292 (2021)

UV墨水等待时间测量方法研究

王远¹，刘巍巍²，

¹乐凯华光印刷科技有限公司，南阳市，473000

²乐凯华光印刷科技有限公司，南阳市，473000

*Email: wangyuanbbh@163.com

摘要正文：墨水到达喷嘴喷射前，由于成分挥发或其它原因，在喷嘴附近的液体成分与墨水本体（位于打印头后部的墨水输送管道）的成分不同。这种差异就会引起墨水物理化学性质的不同（如，黏度增加或表面张力下降），可能导致适合墨水喷印所需的性能发生偏离，使得长时间停滞液滴不能喷出，这种现象被业内称为“第一滴问题”。停滞时间内墨水位于一个单独孔口而不能被正常喷出，称为“等待时间（latency）”。^[1]一般来说，该问题主要存在于水性和溶剂型墨水，而UV墨水也会由于某些成分的影响，造成等待时间不良的问题。

若墨水存在等待时间不良问题，停滞一段时间后不处理喷嘴，则可能造成图像残缺或前几个墨点落点延迟，对于图像细节要求高的任务会有比较严重的影响，比如PCB字符喷印和可变数据喷印领域。

UV墨水等待时间一般较长，为了检测到墨水等待时间的细微差别，需要特殊的测试方法。检测等待时间，首先要观察到墨滴缺失或者位置出现偏移，对于微米级的墨点来说，需要准确的参考点才能确定其位置是否正确。

喷头的众多喷嘴都是独立工作的，每个喷嘴打印前的等待时间是独立的，只要某些喷嘴连续喷射数次，那么在后续的极短时间内，这些喷嘴都不会再遇上“第一滴问题”，因此，可以以进入正常工作状态的喷嘴喷出的墨点为基准，来检测其它喷嘴喷出墨点的落点是否准确。

笔者针对等待时间的测量制作了专门的测试图，类似喷头检测图，测试图局部如图1所示。

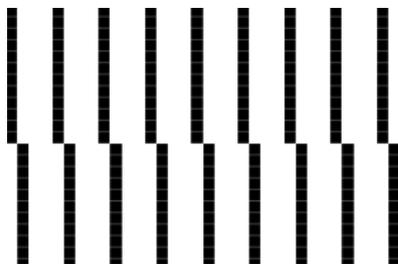


Fig. 1 Test chart for latency

图中横向的每个像素对应一个喷嘴，黑色像素是喷嘴要打印的内容，在打印上半部分时，只有一部分（1/4）喷嘴工作，首先工作的喷嘴在克服“第一滴问题”后进入正常工作状态，最后的一排墨点可作为基准，然后进入下半幅图的打印，另一部分喷嘴开始工作，此时如果前几个墨点缺失或出墨延迟，就会与上一排的墨点拉开距离，形成肉眼可见的断层。这样就可以直观检测到非常轻微的“第一滴问题”。如图2所示。

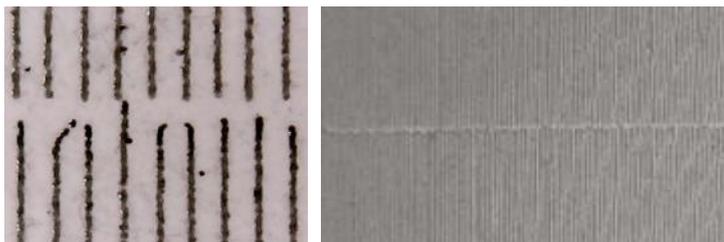


Fig. 2 Printed sample

左侧为显微镜下断层处局部，可观察到下半区的前几个墨点未能按照测试图与上半区墨点衔接，

大约前4个墨点出现了延迟，右侧为直接拍照照片局部，即使不用显微镜也能观察到断层。有了直观的检测方法，等待时间的测量就变得简单，喷头待机一段时间，打印测试图，不出现断层的最大时间就是该墨水的等待时间。

等待时间的测量对墨水研发有重大意义，使“第一滴问题”这种微观现象变得可观测，可量化。有了表征方法后，即可调整墨水的成分组合，分别进行等待时间的测试，找出影响等待时间的组分并替换，达到提升墨水待机性能的目的。

关键词：第一滴问题；等待时间；UV墨水；测试方法

参考文献

[1] Shlomo Magdassi, 喷墨打印油墨化学[M]. 赵红莉, 蓝闽波, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2015:19.

UV 墨水喷码质量影响因素研究

李国栋, 曹雷, 姚群*

乐凯华光印刷科技有限公司, 河南省南阳市车站南路 718 号, 473000

*Email: 13707639094@163.com

摘要正文:

数字印刷技术因其取消了分色拼版、制版和打样等繁琐步骤, 全数字化生产, 过程简单^[1], 近年来已逐步替代部分传统印刷。其中可变数据印刷是数字印刷的主要优势, 在印刷领域采用喷墨方式进行可变数据的印刷应用比较广泛, 且呈不断上升的趋势^[2]。

随着UV墨水应用领域拓展, UV喷墨已涉足高速可变数据打码领域, 主要打印二维码及条码等可变数据。该领域主要采用LED光源固化高速喷码技术, 采用ONEPASS印刷方法, 对于墨水的要求更高^[3,4], 技术难点在于: 1、高车速下对墨水流畅性和连续性有更高的要求; 2、高车速下要求高黑度。因喷墨印刷喷头的点火频率的限制, 车速提高需要采用不同的技术, 一方面增加喷头数量, 这样会增加成本; 一方面降低分辨率, 降低墨层的厚度, 要求墨水的黑度要比高分辨率时的黑度高; 3、固化速度越来越快。车速高就意味着墨水在光源照射下的时间越短, 因光源的功率高一方面能耗大, 另一方面, 有一些基材在温度高是会形变融化或燃烧, 因此光源的功率不能太高, 需要墨水固化所需的能量越低。

针对以上问题, 本文主要从印刷车速、设备打印参数、UV墨水性能、基材适应性四个方面研究了喷码质量的影响因素, 得到如下结论:

1、压电喷头的点火频率和走纸方向的打印分辨率, 是影响打印车速的重要原因, 具体的换算公式为: 喷头点火频率(KHz) $\approx \frac{\text{打印分辨率(dpi)}}{1500} \times \text{印刷车速}(m/min)$, 由公式可知, 喷头点火频率一定的情况下, 打印分辨率和印刷车速成负相关。下表为主流喷头最高点火频率与打印分辨率打印车速对照表, 单个喷头常用印刷车速在100m/min以下, 要实现更高的印刷车速, 目前市场上需要多个喷头拼接来实现; 或者单喷头低分辨率, 这对墨水提出了更高的要求: 需要高黑度、低固化速度、高铺展。

表1 主流喷头最高点火频率与打印分辨率打印车速对照表

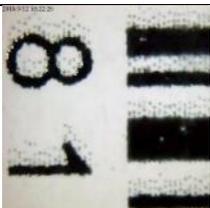
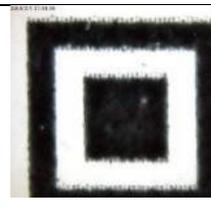
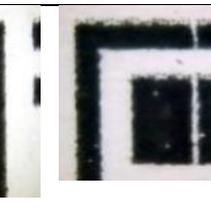
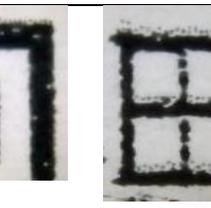
Table 1 Comparison of maximum ignition frequency, print resolution, print speed of mainstream piezoelectric nozzles

	喷头最高	喷头自身	常用	稳定车速	最高车速
	点火频率KHZ	分辨率dpi	打印分辨率dpi	m/min	m/min
理光5420	30	600	400/500/600	80-100	150
京瓷KJ4A	30	600	400/500/600	80-100	150
富士QE30	33	100	400/500	60-80	100

2、通过单因素实验研究温度、电压、波形影响因素对喷码质量的影响, 并通过正交实验得出合适的打印参数。选取优化后的条件进行打印, 由表2 可得到打出的印品质量达到或超过方正设备进口墨水印品效果。

表 2 打印参数优化前后图像质量对比表

Table 2 Comparison of the image quality of different print parameters

华光 优化前	华光 优化后	华光 优化后	方正 H500s 设备配套墨 (参照)	
				
条码局部放大	条码局部放大	图形局部放大	图形局部放大	文字局部放大

3、以富士QE30打印喷头为研究对象,借助于墨滴观测仪,从表面张力和粘度两个方面研究了墨水与喷头的匹配性,得到墨水合适的表面张力在21-24mN/m,合适的打印粘度为10-11cP;借助于成熟的打印设备,获得了高车速下墨水所需的LED固化能量为300-400mj/cm²,获得了高车速下墨水所需黑度为2-2.2。

4、墨水的表面张力一定的情况下,实验得到基材表面能至少要比墨水高7-10 mN/m以上,墨水在基材上才能有较好的铺展效果;在低表面能基材上(OPP、PE)还要对基材进行电晕和等离子体处理。

综上,通过对UV喷码墨水喷码质量的研究,得到了适合高速喷码打印所需墨水和设备的基本参数。对开发和推广UV高速喷码墨水有较强的指导意义,将现有墨水应用领域从广告扩展到印刷、包装及其他工业领域,对公司转型具有战略意义。

关键词: 数字印刷; UV墨水; 喷码; 可变数据

参考文献

- [1]王世勤.数字印刷技术的发展及现状[J]. 影像技术, 2009, 21(3):3-12.
- [2]黄蓓青.标签UV喷墨墨水的发展与应用[J]. 标签技术, 2011, 05(5):20-22.
- [3]曹雷,姚群,李国栋,等. 一种高速UV喷码墨水及其制备方法:中国, 201911290517[P], 2010.
- [4]QIN Ming-ming, 秦明明, LI Ying-feng,等. 弱紫外光照下UV喷墨墨水的固化分析[C]// 中国感光学会五次理事会暨学术年会. 中国感光学会, 2013.

不同类型水性油墨连接料分散性能的研究

李娜^{1,2}, 肖时卓^{1*}, 周树云^{1*}

1 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190;

2 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者 xsz@mail.ipc.ac.cn, zhou_shuyun@mail.ipc.ac.cn

摘要: 水性油墨主要是由连接料、着色剂、助剂和去离子水等物质组成, 其中连接料直接影响油墨的粘度、附着性能、干燥速度, 并且影响光泽度及油墨转移性能。本文选择聚乙烯醇、水性聚氨酯、水性丙烯酸等类型连接料制备四色水性油墨, 并用行星式球磨机(1~1.2mm氧化锆珠)粗分散4h, 测试油墨的分散性和稳定性。实验结果表明, 对红色、蓝色水性油墨, 水性聚氨酯树脂的粗分散性和稳定性更好, 质量分数0.6%的水性聚氨酯分别使红色、蓝色油墨的粗分散平均粒径达538nm、398nm。水性丙烯酸更适合做黄色、黑色水性油墨的连接料。

关键词: 水性油墨; 连接料; 粗分散

1 引言

水性油墨以绿色环保、制造成本低、耐候性好等优异性能^[1], 在食品包装、烟酒包装、儿童玩具包装等包装装潢印刷领域占有相当大的比重, 且随着人们环境保护意识提高, 对“绿色”印刷材料的需求将越来越高涨^[1,2]。现有技术基本解决了水性油墨的稳定性、色彩和光泽等问题, 但干燥速度慢、易堵塞喷头等仍是限制我国印刷及其相关行业的发展的因素。因此, 开发一款分散性好, 不堵塞喷头的水性油墨, 从而替代进口高档水墨, 可以节约印刷成本, 亦可以促进我国印刷事业的发展。

目前水性油墨配方中选用的着色剂、连接料、助剂等, 使油墨在稳定性、耐水性、耐氧化性、耐日晒牢度及图像清晰度方面都有了很大的进步^[3]。为进一步提升水性油墨的印品质量, 需要严格把控水性油墨的物理参数, 主要有粘度、粒径、表面张力、PH值等。粘度和粒径直接影响油墨的流变性, 连接料是影响油墨粘度和粒径最重要的因素^[4,5], 常用的是水性聚氨酯、水性丙烯酸酯、聚乙烯醇、环氧树脂等类型连接料。探究不同类型水性油墨连接料对颜料的分散性能, 筛选出分散性和稳定性较优的连接料, 对来自自主合成连接料也有重要指导意义。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

聚乙烯醇 2488, 上海美梦佳贸易公司; 水性聚氨酯 A、水性聚氨酯 B, 深圳市吉田化工有限公司; 水性丙烯酸, 济宁华凯树脂有限公司; 酞菁蓝 BGS, 天津市亮凯科技有限公司; 颜料黄 180, 海门泽雅化工有限公司; 色素炭黑, 杭州黑源化工有限公司, 以上试剂均为工业级; 颜料红 254, 分析纯(梯希爱(上海)化成工艺发展有限公司); 行星式球磨机(QM-3SP2, 南京大学仪器厂); 粒度电位分析仪(马尔文, Zetasizer Nano ZSE)。

2.2 水性油墨粗分散及性能测试

粗分散: 将按配方称量、搅拌润湿过的水性油墨, 与1~1.2mm氧化锆珠共同放入球磨罐中, 在转速45Hz条件下球磨时4h。

粒径测定: 用Zeta电位分析仪测定水性油墨颗粒的粒径。在25°C, 将待测油墨加入比色皿划线的最高刻度以下, 稳定2min后测定粒径, 数据结果参考平均粒径。

稳定性测定: 室温下, 将各配方油墨放置7d, 观察油墨底部是否沉淀。若无沉淀, 测定油墨放置7d后粒径, 与初始球磨出料物粒径相比。

3 结果与讨论

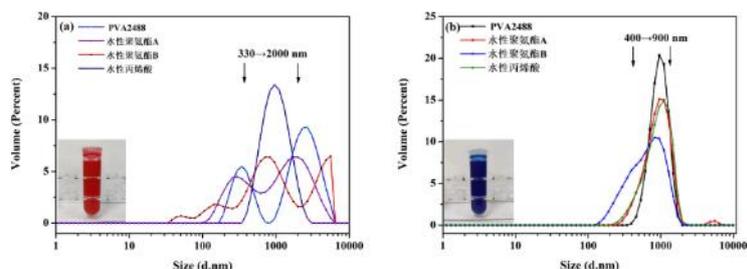


Fig. 2 The dispersibility of different types of resin of ink formulations: (a) the particle size distribution of red ink; (b) the particle size distribution of blue ink.

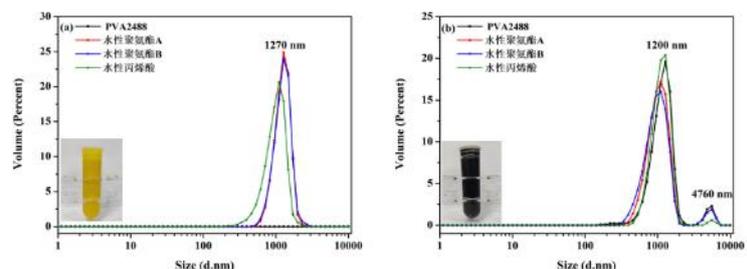


Fig 3 The dispersibility of different types of resin of ink formulations: (a) the particle size distribution of yellow ink; (b) the particle size distribution of black ink.

选择质量分数0.6%的聚乙烯醇2488、水性聚氨酯A、水性聚氨酯B和水性丙烯酸分别对颜料红254、酞菁蓝BGS、颜料黄180、炭黑进行分散。如图（Fig.2）对红色油墨，聚乙烯醇和水性丙烯酸连接料粗分散平均粒径在800~1200nm，水性聚氨酯A粗分散平均粒径538nm，水性聚氨酯B的粗分散平均粒径638nm，放置7d稳定性最好的连接料是水性聚氨酯A。对蓝色油墨，除连接料水性丙烯酸外，其余连接料均可使酞菁蓝BGS单分散，分散性最好的是水性聚氨酯B，平均粒径398nm。如图（Fig.3）对黄色和黑色油墨，水性丙烯酸对颜料黄180、炭黑的分散性更好，可使二者的粗分散平均粒径达847nm、615nm，其余连接料分散平均粒径在1 μ m以上。

4 结论

不同类型的连接料，分子基团（氢键、醚键等）、链结构、分子链柔性、分子量等因素有所差别，不但关系到连接料的水溶性，而且影响对颜料的润湿和分散。水性聚氨酯类连接料可使颜料红254、酞菁蓝BGS的分散性和稳定性更好，而水性丙烯酸连接料可使颜料黄180、炭黑分散性更好。水性红色油墨的多分散性、炭黑的分散稳定性等问题有待进一步改善。同时，颜料分散稳定性也与表面活性剂、分散剂等助剂的类型和用量相关。

参考文献

- [1] 辛秀兰. 水性油墨[M].北京: 化学工业出版社, 2005:4-7.
- [2] 张黎明; 辛秀兰. 水性喷墨油墨的研究现状及发展[J].包装工程. 2010, 31 (11), 128.
- [3] 李孟倩; 苏腾龙. 浅析喷墨墨水的发展现状及应用[J].信息记录材料. 2017, 18 (06), 1.
- [4] Jiantao, Z.; Zhimin, W.; Di, X.; Langsheng, P.; Yuejin, L. Preparation and properties of a novel low crystallinity cross-linked network waterborne polyurethane for water-based ink. *Progress in Organic Coatings* 2019.
- [5] Chengyong, G.; Tieling, X.; Guoqiang, C. Research on micro mechanism of water-based disperse ink and optimization of driving waveform for inkjet ink. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020.

Dispersion performance of different types of resins of the Water-based Ink

Na Li^{1,2}, Shizhuo Xiao^{1,*}, Shuyun Zhou^{1,*}

¹ Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, Beijing 100190

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: Water-based ink is mainly composed of resins, pigments, additives and so on, the resin is an important component which directly decided the viscosity, adhesion and drying speed, as well as the transfer performance of the ink. Four-color water-based inks have been prepared with polyvinyl alcohol, water-based polyurethane, water-based acrylic, and dispersed by planetary ball mill with 1~1.2mm Zirconia beads for 4h. Experiments results showed that 0.6wt% water-based polyurethane has good dispersibility and stability for red ink and blue ink, while water-based acrylic is more suitable for yellow ink and black ink.

Keywords: Water-based ink, Resins, Dispersion Process

双闭环误差扩散多位调频网在工业喷墨中的应用与实践

李海峰

北京方正印捷数码技术有限公司，北京上地五街九号方正大厦，100085

摘要: 现有的喷墨印刷中采用的误差扩散调频网原理是把原图像的每个点的灰度值与阈值相比较再赋值，然后把源图像点的灰度与生成点的灰度之间的误差一次扩散反馈到该像点周围的像点上。本文中设计的是在传统的误差扩散调频挂网技术基础上利用多阈值的误差扩散技术，采用双闭环反馈的控制方法，新增网型闭环控制机制，实现了将传统的调频网与调幅网进行了有机的结合，输出多级墨滴喷墨设备所要求的图像输出数据，达到了混合加网的效果，集调频，调幅网的长处于一身。采用本文所述的方法可以在输出设备分辨率较低的情况下，输出高质量层次饱满的半色调图像。该挂网方法可以有效地解决喷墨印刷领域，因调频网点在打印设备上低分辨率输出时造成的网点层次容易丢失的问题，同时降低了因随机分布特性所带来的纹理，大大改善了成像质量，使得图像层次过渡更加平滑，各个层次网点分布更加均匀，高光部分更加细腻。

关键词: halftone; error diffusion; inkjet; 半色调; 调频网

1. 引言

众所周知，在制版、打印、印刷领域，半色调挂网的输出载体多是 CTP 直接制版机，激光（喷墨）打印机，喷墨印刷机等，受工艺的限制，调幅挂网技术主要应用于 CTP 制版印刷领域，而调频挂网技术多用于商业激光打印机和工业喷墨印刷领域上。当前，在高速喷墨印刷方式如火如荼发展的今天，尤其是喷头设备分辨率不高的大背景下，结合喷头有别于传统印刷设备的多级灰度呈现技术的推广和普及，将传统调频网技术进行对应的优化，使其能够在喷头低分辨率下，并且在相对印刷适性较差的承印物（例如非涂层纸或非涂层数码纸）上呈现高质量的印刷效果，成为当前传统印刷向数码印刷转型与过渡的主要技术门槛之一。尤其喷墨印刷在按需印刷强力需求的推动下，催生了照片级输出效果的具有调幅网特性的调频挂网技术的不断完善和发展空间，为整个印刷技术迎接数码印刷时代的到来奠定了技术拓展基础。

2. 双闭环误差扩散技术设计方案

2.1 误差扩散技术原理概要

误差扩散（Error Diffusion）是一种图像半色调调频挂网方法。由 Floyd & Steinberg 于 1975 年提出。其技术理论思想是通过把原图像的每个点的灰度值与阈值相比较，大于阈值的点记为白色点，小于阈值的点记为黑色点。然后把源图像点的灰度与生成点的灰度之间的误差扩散到该像点周围的像点上，使该点的误差在最终的结果中表现不明显。同时生成的黑白图能够保持源图的亮度。图 2.1.1 是误差扩散技术原理示意图。

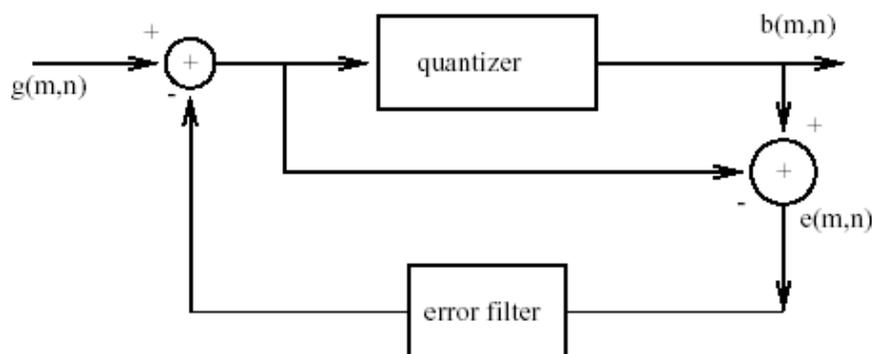


图 2.1.1 误差扩散示意图

其中 $g(m, n)$ 是源灰度图像， $b(m, n)$ 是误差扩散后的二值图像。**Quantizer** 是量化器，定义如

下。

$$b(m,n) = \begin{cases} 0 & g(m,n) < 0.5 \\ 1 & g(m,n) \geq 0.5 \end{cases} \quad (2.1.1)$$

Error filter 是扩散滤波器，用于确定误差的扩散方式。最早 Floyd & Steinberg 给出了一个 Floyd-Steinberg 过滤器[Hearn,D., 1998]，如图 2.1.2

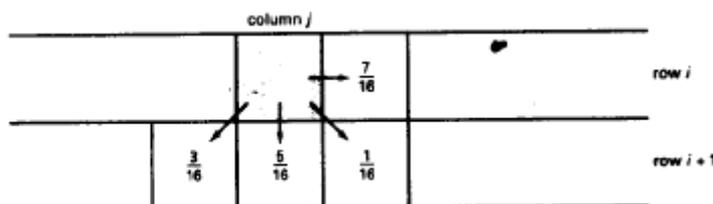


图 2.1.2 Floyd-Steinberg 误差扩散滤波器

这里所有数字之和为 16，设 $e(m,n) = g(m,n) - b(m,n)$ 是当前像素点处的扩散误差，将 $e(m,n)$ 的 $7/16$ 加到像素点 (m,n) 的右方像素， $3/16$ 加到左下方像素， $5/16$ 加到正下方像素， $1/16$ 加到右下方像素。然后对下一像素进行同样处理。如式(2.1.2)。

$$\begin{aligned} g(m+1,n) & += \frac{7}{16}e(m,n); \\ g(m-1,n+1) & += \frac{3}{16}e(m,n); \\ g(m,n+1) & += \frac{5}{16}e(m,n); \\ g(m+1,n+1) & += \frac{1}{16}e(m,n) \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

2.2 喷墨多级灰度加网技术原理

喷墨成像通过电脉冲作用在压电材料或者热发泡器件上，产生瞬间压力并将墨水喷射出去的原理进行成像，而喷墨多级灰度加网技术核心原理是多个调频网点的发生方法，实现每个像素最多可达 256 级灰度层次的挂网。参见下图 2.2.1:

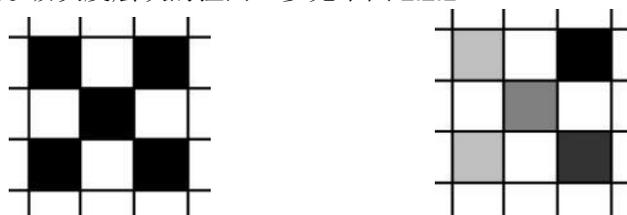


图 2.2.1 二值成像与多位深度成像

图 2.2.1 中，每个正方形栅格代表一个设备成像像素，传统的成像都是二值成像，即一个栅格要么不成像，保持空白，要么完全成像，如左图所示；而多层次挂网技术在每个栅格上，可以成像多种层次的灰度，右图是每个像素能够成像 4 级灰度的示意。多灰度挂网技术是软件挂网技术与硬件成像相结合的技术，大大提高了成像灰度层次，提高了视觉分辨率。图 2.2.1 中左图的 3×3 个栅格里，从完全不成像（即 0 个成像栅格）到完全成像（即 9 个成像栅格）总共可以呈现 10 个灰度级别；而右图中，由于每个栅格都有四级灰度（0、1、2、3 级），在 3×3 个栅格中，最大成像深度为 27 级，总共可以呈现 28 个灰度级，成像层次比二值成像明显丰富。

2.3 多级灰度控制机制在误差扩散中的应用及问题

基于上述误差扩散挂网与多级灰度挂网原理，不难想像在误差扩散中引入多级灰度控制的应用想法，现实中的确也是可以这么实现的。多级灰度控制方式在误差扩散中是通过如下技术路线得以应用：

参照图 2.1.1 中误差扩散原理图，对于待处理的图象，对其每个像素进行阈值运算，运算的结果被转换为半色调图象的相应象素，这里的阈值有别于二值挂网技术，其大小是不固定的，而是根据输出设备的特性在图像层次取值范围内设定，即采用设定多个阈值的方法实现多位深度的挂网效果：

在实际应用中，多阈值的实现方式可以通过均分整个图像层次区域的方法，但是由于喷墨成像设备通常使用不同浓度或者体积的油墨、色剂或者其它呈色材料来体现不同的成像深度，不同成像深度之间的比例可能是不均匀的，因此多位成像的调频阈值设定也可以设置成不均匀的，既我们在划分层次区域的时候，可以根据输出设备的特性，将全色调区域划分成不等分的多个区域（区域的多少由设备所能支持的成像位深度所决定）。其原理图如下图 2.3.1 所示：

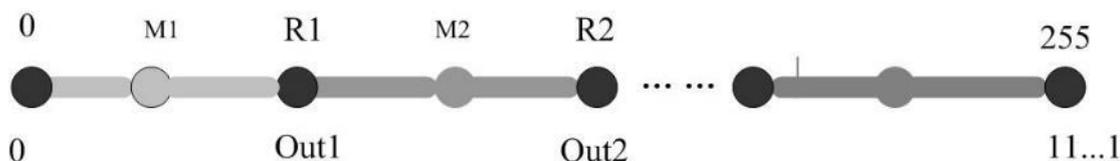
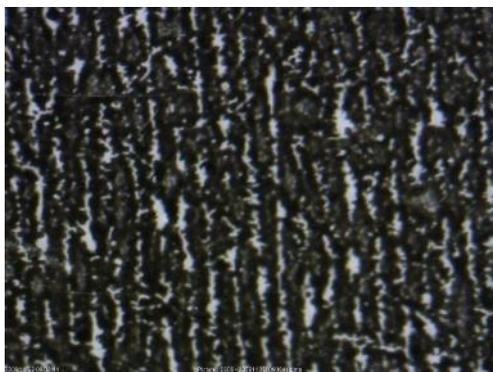


图 2.3.1 多阈值误差扩散

通过上述方法实现的挂网效果，在应用于实际喷墨印刷时，会产生小墨滴漂移或飞墨现象，对于高光层次再现有一定损失，而对于中间调或暗调部分，因为调频网点的随机分布特性，墨滴搭接后，由于墨滴的随意搭接导致油墨的网点扩大增大概率很高，同时油墨的流动性不均匀性也易造成墨层厚度不一致问题，引起中间阶调纹理及颗粒度明显，深色调密度单调性及均匀性下降。其效果如下图 2.3.2：



2.4 基于双闭环控制的误差扩散设计方案

基于上述几节所描述的现有技术原理及其相关技术问题，同时结合半色调挂网技术在喷墨印刷中的应用情况，主要涉及上文提及的调频网点的应用领域没有调幅网点宽，其原因主要受制于调频网点的点子大小一定并且过小，如果输出物理设备精度，油墨沾附性以及承印载体的吸附性都达不到要求的话，调频网点再现图像的效果会远远赶不上调幅网点，这归功于调幅网点点子大小随着层次的变化不断变化，保证了有足够的油墨转移到承印物上，但在喷墨印刷的低分辨率下（一般在 600dpi 左右），调幅网的应用又有其无法规避的平滑度的技术瓶颈，因此如何在现有误差扩散挂网调频网技术基础上，设计一种结合 FM 和 AM 两种挂网优势的混合网点势在必行。

本文提出如下一种技术解决方案，该技术方案能够在喷墨输出设备分辨率较低的情况下，有效地解决了网点层次容易丢失的问题，并能同时降低因随机分布特性所带来的纹理，因而可以输出高质量层次饱满的半色调图像。其技术原理图如下图 2.4.1

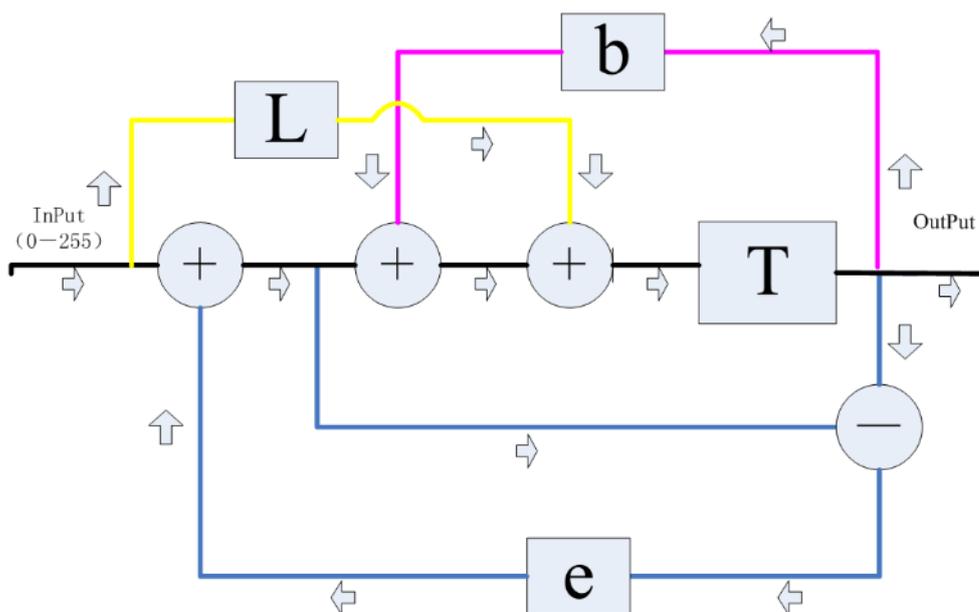


图 2.4.1 双反馈原理图

其中的蓝色闭环反馈线与图 2.1.1 是一致的，其代表误差扩散的第一层闭环反馈数据链，其作用原理参照前述 2.1.1 和 2.1.2 章节描述，其是整个算法的基础。本文在现有误差扩散的基础上增加了第二层的闭环反馈数据链-红色链路 b ，该链路代表了基于网型控制算法上的数据传输方向上的网型误差扩散操作，其扩散权重控制方向与蓝色误差扩散闭环方向一致，权重单独设置。处理原理是在图像进行半色调转换过程中，每个象素用一个固定的阈值进行阈值运算，运算的结果被转换为半色调图象的相应象素。与此同时，将此结果象素用一个扩散滤波器 b 按权重比例扩散至当前处理象素周围的未被处理的象素上。在随后的处理中，被求阈值的象素值是原稿象素值和被扩散至此象素上的误差扩散值及网型扩散值的加权和。实际应用中，为保证运算效率，将网型控制滤波器 b 转换成查找表。

基于误差扩散的图像处理所带来的效果就是图像锐化，可能会使得处理后的图像产生细微纹理增强的视觉效果，尤其此时因为第二层反馈带来的调频网点已经具有调幅网的特性，即网点变大，更会搅局纹理现象。因此需要作相应的钝化优化处理来减弱这些不必要的锐化效果。我们在原理图 2.4.1 中生成了 256 级的钝化控制表 L ，该表内的值是一组负数，通过输入象素值索引该表。误差扩散被求阈值的象素值是原稿象素和被扩散至此象素上的误差扩散值及网型控制值以及钝化表值的加权和，下面是钝化处理前后的网点纹路对比图 2.4.2。

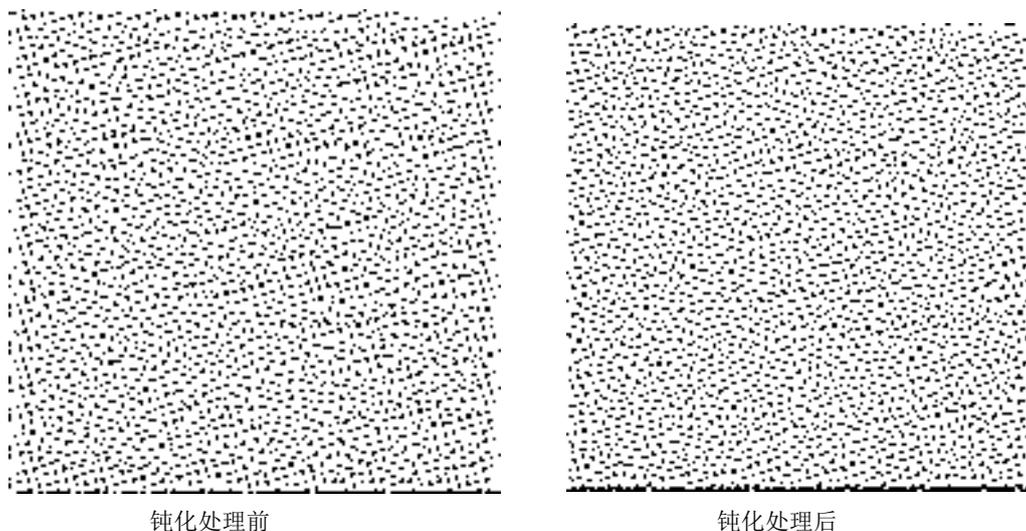


图 2.4.2 钝化处理前后对比

综上所述，以上描述的技术方案可以在原有误差扩散调频挂网技术的基础上，在高频与低频中加入了中间频率，实现了除网角之外调幅网点的相关特征，达到了调频与调幅共存的网点特性，从而实现了在喷墨印刷生产过程中，两种网点混合挂网的输出效果。

3. 双闭环误差扩散调频网的应用实践分析

结合上面基于双反馈的误差扩散挂网技术方案，北大方正电子有限公司在数字化流程软件中成功开发出了匹配自有数码喷墨印刷机的独特多位深挂网技术，该技术摒弃了传统误差扩散调频网在喷墨印刷中丢点和层次并级等痼疾问题，真正做到了混合挂网的输出效果，其具体生成流程如下图示，

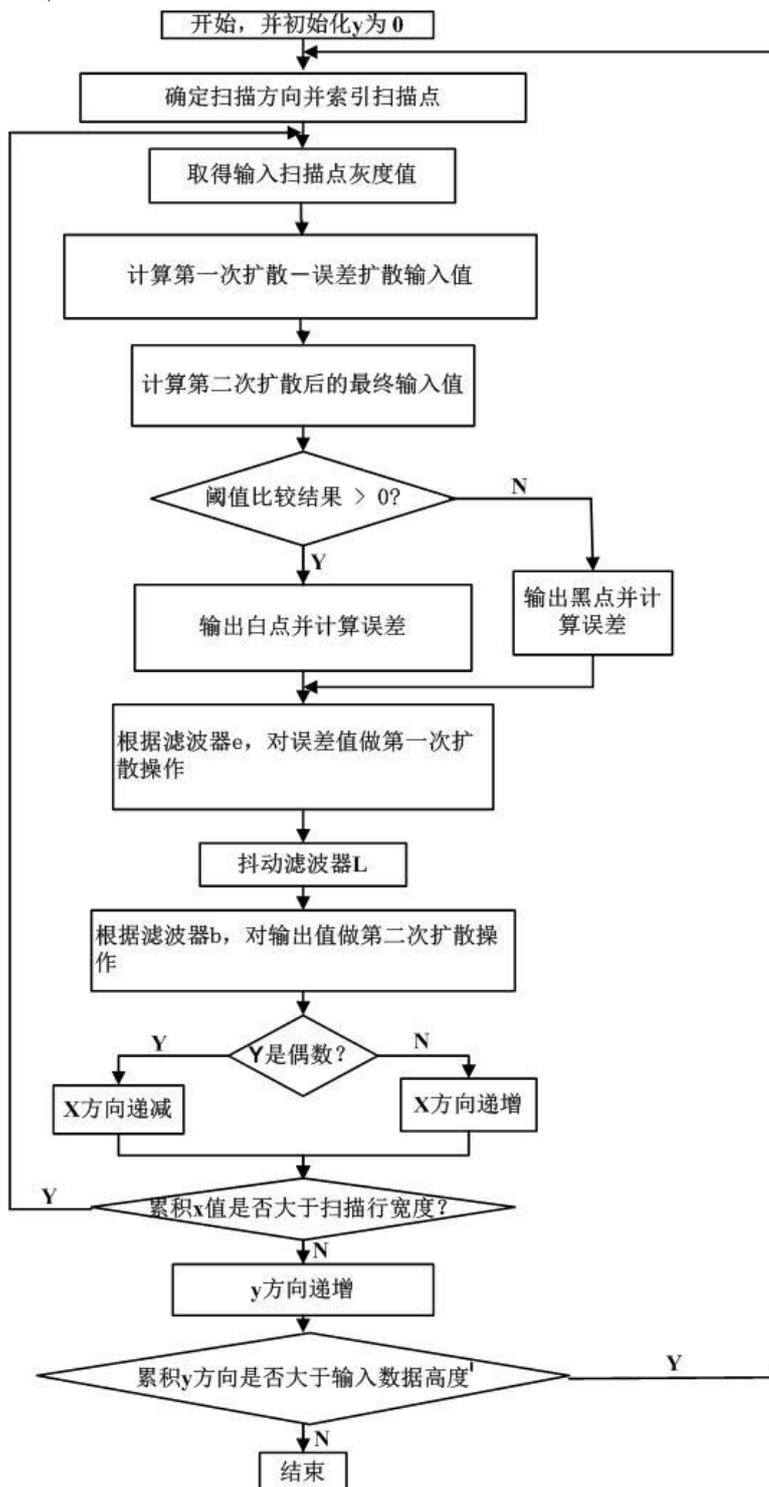


图 3.1 数据处理流程

通过前述技术的设计研发及产品化，同时结合方正自主研发的打印控制器软件，在解释完成 PDF 后即完成喷墨印刷挂网处理，处理效率和质量得到极大提升。尤其是由于采用了基于误差扩散的基本算法基础上的双反馈技术，实现了将传统的调频网与调幅网在应用于数码喷墨领域的同时进行了有机的结合，达到了混合加网的效果，集调频，调幅网的长处于一身。采用本文所述的方法可以在输出设备分辨率较低的情况下，输出高质量层次饱满的半色调图像。该挂网方法可以有效地解决了喷墨印刷中因调频网点在打印设备上低分辨率输出时造成的网点层次容易丢失的问题，同时降低了因随机分布特性所带来的纹理。

这其中，我们做了大量的实验及数据采集，下图是我们针对传统误差扩散调频网与本文的挂网点阵进行的对比图：

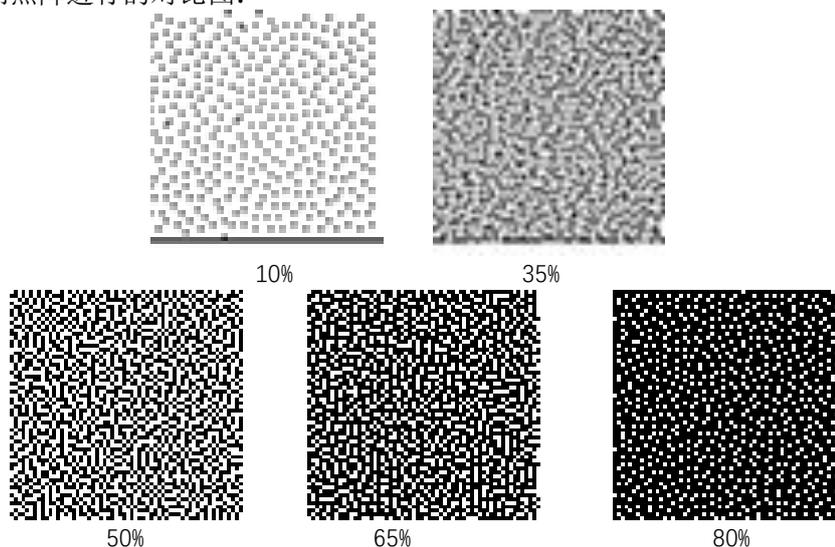


图 3.2 一次反馈误差扩散调频网点阵效果

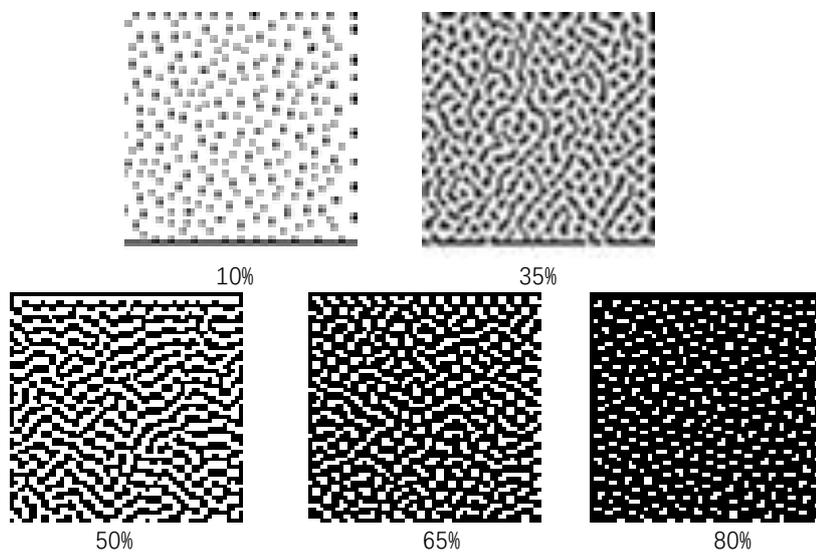


图 3.3 二次反馈误差扩散调频网点阵效果

通过以上两组点阵对比，不难发现，新的二次反馈的调频网明显具有网点大小可变的特性，同时，各个网点在中间层次和暗部层次是有序搭接，这样保证在喷墨印刷过程中，墨滴到纸张后，墨水的墨层厚度及墨水流动是可控的，这样保证暗部阶调密度均匀的同时，能够有效提升图文的平滑度，对文字质量的改善也起到至关重要的作用。

下面是我们通过使用本文的双反馈的误差扩散挂网方法实现的 2 位深调频挂网的点阵数据图示：

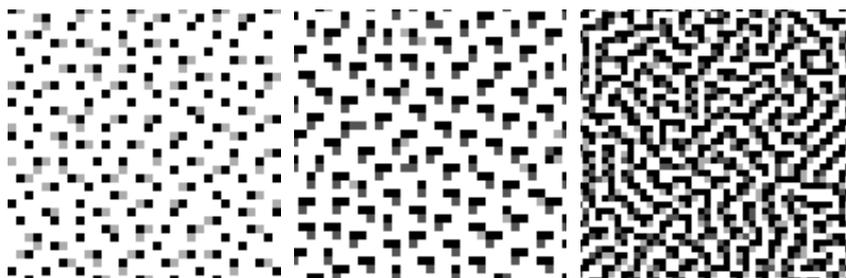
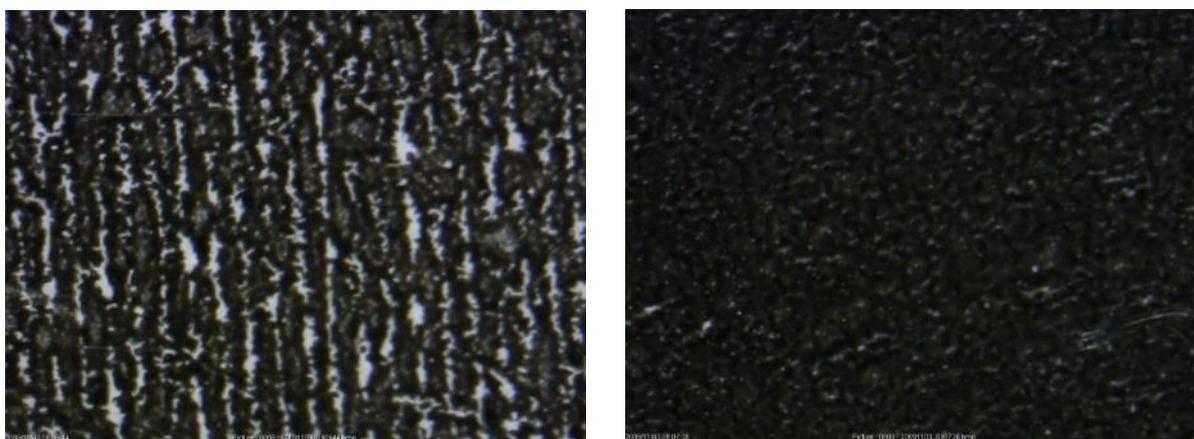


图 3.4 二位深双反馈误差扩散调频网点阵效果

从图中不难看出，在喷墨印刷中，通过在调幅特性的调频网点周围添加小墨滴，来减弱或降低调幅特性带来的网点大小颗粒性效应，这对于在低分辨率下实现稳定的网点输出是至关重要的。

在实际喷墨印刷时，我们通过对使用本文描述的方法前后的样张深色层次的效果，完全达到技术预期目标，实际样张对比数据图如下：



一次反馈调频网

二次反馈调频网

图 3.5 技术处理前后效果对比

由上面的深色样张技术处理前后的放大镜下的观测效果可以看出，一次反馈的调频网墨层不均匀，墨水在纸面的流动性不良带来的颜色密度明显偏低，而经过两次反馈处理后的暗部层次墨水均匀，颜色密度明显提升，这对于提升设备整体色域有极大的裨益。

4. 结论

经实践验证，本文中设计的基于双反馈的多位深误差扩散挂网技术达到数码喷墨工业化产的各项技术指标，使用该技术在喷墨印刷中生成的印品完全符合印刷制造过程中的对印品质量检测的目的。其贴近喷墨印刷行业对印品质量的市场需求，可以有效的提升印品质量，改善墨水在纸面的转移，使得印刷质量在整个印刷过程中保持色泽及密度的一致，改善和稳定喷墨印刷中色彩呈现，加强印品的细节和图像反差，在低分辨率下输出细腻平滑的图片效果。同时本文对于喷墨印刷领域的新近出现的独特的图像处理控制理论的研究以及半色调图形图像学的研究开发具有一定的参考价值。

参考文献

- [1]. Victor Ostromoukhov, Roger D. Hersch: STOCHASTIC CLUSTERED-DOT DITHERING, 1999
- [2]. [Delbastita, P.A. 1992] Delbastita, P.A., Screening Techniques, Moiré in Four Color Printing, TAGA conference, Vancouver B.C., April 1992
- [3]. [Eschbach, R., 1991] Eschbach, R, Knox, K.T., Error-diffusion algorithm with edge enhancement, *J. Opt. Soc. Am. A* 8/12. 1844-1850, 1991
- [4]. [Lau et al, 1998] Daniel L. Lau, Gonzalo R. Arce and Neal C. Gallagher, Green-noise digital halftoning, Dec. 1998.
- [5]. [Ulichney, R., 2000] Ulichney, R.A., A Review of Halftoning Techniques *SPIE*, 3963, 378-391, 2000
- [6]. [何献忠, 1995] 何献忠, 李萍, 优化技术及其应用 (第二版), 北京理工大学出版社 1995

库存无素材易燃拷贝档案现状调研及抢救复制技术

张晓林

中国电影资料馆西安电影资料库, 陕西省西安市临潼区秦陵南路 2 号, 710600

Email: 15129215878@163.com

摘要: 本文主要就库存的无素材易燃拷贝档案影片现状进行了调研, 在调研过程中发现有部分素材的保存质量令人堪忧, 急需进行必要的抢救复制, 影片的修复方法主要包括两方面: 前期的加固修补和后期的影片复制, 前者利用物理及化学手段去除影片表面上的脏迹霉斑, 后者利用印片机重新印制成翻底片、翻正片或拷贝, 对此进行了比较详细的论述, 这些工作都是为了提高资料影片的保存和复制质量。

关键词: 易燃拷贝; 抢救复制; 声画翻底片

1 前言

我库组织人员对从北京库转运来的易燃拷贝与库存素材进行逐一核对, 发现有 952 部 (即 2539 本) 易燃拷贝没有库存素材; 在对易燃拷贝实物的清查过程中发现: 个别易燃拷贝的技术质量已经变得非常差, 影片严重发黄变质, 影像几乎消失; 这些没有库存素材的易燃拷贝大多是 1960 年以前的, 少数是故事片, 大部分是新闻纪录片, 具有非常重要的历史价值, 目前它们是唯一存在的影像。因此我们建议对这些易燃拷贝进行抢救复制。

2 无素材易燃拷贝影片库房保存现状

2.1 库房条件

西安库 2019 年新建易燃片库投入使用, 库房的设计和建设完全按照国际标准的要求进行。

2.2 注意库房通风

经常性地对库房通风, 以保持库内空气清新, 以便于片基缓慢分解出的酸性、腐蚀性气体的排放, 减少酸性气体的积累。

2.3 控制库房温湿度, 尽量保持库房恒温恒湿

新建易燃片库执行温度 5—8℃, 相对湿度 50%—60%, 我们特别重视温湿度的恒定控制。

2.4 重视预防火灾与水灾

易燃片的片基主要是硝酸纤维素脂, 遇到明火即发生剧烈燃烧甚至爆炸, 所以在保存过程中库房要远离火源, 严禁带打火机进入库房, 库内禁止使用明火。要定期检查电器设备和线路确保正常, 按规定设置灭火设备和自动报警装置。并定期检查库内的水暖管道及库房屋顶是否渗漏水, 防止水浸泡影片或严重受潮, 造成影片粘连、发霉等无法使用。

2.5 防止霉菌对影片拷贝的损害

保持库房的清洁卫生, 库房的窗户应该封闭, 门应具备良好的密封性能, 进入库内的空气应进行净化处理。新接收的影片拷贝经消毒处理后方可入库。对发生霉变的影片, 要轻拿轻放, 避免霉菌孢子扩散污染环境和影响工作人员健康。发现此类问题要及时隔离、处理, 小范围的霉斑可用 75% 的乙醇棉球进行擦洗, 如果霉变比较严重, 应该由专业人员通过专用设备来处理。

2.6 无素材易燃拷贝影片的保存现状

易燃拷贝影片是上世纪六十年代以前的产品, 由于胶片电影拷贝就是用于日常的电影放映, 所以放映场次的多少、放映机的优劣、放映环境温度、湿度、干净程度等这些外在因素对它的质量具有直接的影响; 同时影片本身的化学变化会造成影片齿孔收缩、霉变、胶片自然脱水、彩色片褪变色、发生醋酸综合症等^[1]。尽管现在的保存环境条件很好, 但现存的有些无素材易燃电影拷贝, 还是发生了比较严重的变化, 如果任其发展, 损失不可估量。下面这两张照片是上世纪 30 年代所拍摄的照片, 所使用的就是易燃片基 (即硝酸纤维素片基), 该影片发生了严重的粘连、画面银影像被严重腐蚀变黄。



图 1 上世纪 30 年代所拍摄的影片

3 无素材易燃影片拷贝的抢救复制

影片的复制是通过采用不同种类的印片方法（间歇接触式、连续接触式、间歇光学式）在胶片上复制胶片，在复制新拷贝的同时达到修复影片损伤的目的。

3.1 复制工艺流程及每个环节所使用的设备^[1]

影片素材鉴定→底剪修补、声画合成→配光→印片→洗片→成品鉴定→包装入库。

3.1.1 底剪：对档案资料影片进行核对、整理加固修补、音画合成、清洁影片等。

(1) 核对影片片名、本数、本次是否正确，片头尾是否完整。

(2) 对影片齿孔及片身的破损撕裂缺失等处进行修补，检查接头、技巧是否合格等。

(3) 音画合成是把声底与画底同印在拷贝上，确保放映时，画面上的口型、音响效果与声音吻合。对音画不合的影片进行合成并为印片工序提供挂片记号。



图 2 Kcm 声画合成机和脚踏接片机

3.1.2 配光：由于胶片型号、拍摄场地、灯光、天气等客观原因，不可能拍摄到整部密度、颜色完全一致的底片。在印制拷贝时，就要根据不同的密度和颜色，给出不同的曝光量和滤色片，这一确定光量和滤色片的工作叫配光。



图 3 海泽丁配光机

3.1.3 印片：将底片或其他转印片上的影像通过印片机光的照射和输片运转传递给未曝光的生胶片，使之曝光形成潜影。



图 4 马提波电脑印片机和面板式印片机

3.1.4 洗片：通过它对已曝光但还看不见画面（潜影）的胶片进行化学处理，使潜影形成稳定可视的影像，成为有画面的底片和正片。被加工胶片在洗片机中要完成一系列有序的化学反应过程，它见证从摄影到底片素材完成、配光、印片曝光及药力控制等各环节的最终结果。



图 5 4401 黑白底片洗片机和申贝彩色正片洗片机

3.1.5 鉴定：包括台面鉴定和银幕鉴定

(1) 台面鉴定是对新复制的影片划道、齿孔损伤、干燥斑、干燥过度、脏斑、接头等进行鉴定，并指出出现问题的工序并及时改正。

(2) 银幕鉴定指对新复制影片划道、脏斑、闪烁、堵光门、牛顿环、颜色和密度、清晰度、稳定性、均匀度、清洁度、声画同步等进行鉴定，确定影片是否合格。

3.2 黑白旧拷贝（代翻正）制作声画翻底的复制及技术控制

电影档案资料除原底原声需要复制外,还有很大一部分是没有原底素材而以旧拷贝替代翻正需要复制成翻底素材的。目前库存的大量无素材易燃拷贝就属于这种情况。此种情况与用翻正制作翻底有很大的不同,主要表现在画面总反差过大,层次损失严重,缺少翻正片较大的宽容度及信息容量。在复制加工中应根据这一特性采取一些补救措施,才能制作出质量较好的声画翻底。

3.2.1 黑白声画翻底的复制过程

(1) 进行复制前的修复处理、清洁漂洗、整理^[2]。

(2) 拷贝业务看片,各有关工种通过银幕鉴定,全面了解掌握该拷贝的技术与工艺质量,为复制作准备。

(3) 从本的头或尾选择具有代表整部画调、密度的一两个画格作为素材小拷贝和供复制翻底测量用的标准片(采用具有人物头像的 8 级灰板)接在一起,交配光试验使用。

(4) 配光、制作声画翻底。

(5) 印洗声画翻底。

(6) 台面鉴定填写技术鉴定书,包装入库。

3.2.2 复制中采取的技术措施和应注意的问题^[3]

(1) 为保证获得影调正确还原,在复制中要严格控制加工工艺和药液含量,选择最佳的显影温度和显影时间,一般显影温度控制在 17℃—18℃之间,显影时间为 4—5'30"。同时应严格遵守两项原则: A.使用复制素材特性曲线的直线部分; B.翻正翻底乘积等于或小于 1。旧拷贝的反差系数一般在 2.5-3.0 之间,按翻正翻底的乘积小于 1 的原则,以拷贝代翻正制作翻底的反差系数应是 $2.5=0.4$, $3.0=0.33$,即翻底应控制在 0.33—0.4 之间为宜。但考虑到声和画为一条翻底,故

需兼故声带的反差因而不宜过小,格码值可相应控制在 0.45—0.50 的范围。通过做显影时间格码曲线来选择声画翻底的显影时间。另外,必要时还可采用印片闪烁曝光技术,以增加 0.10—0.30 的均匀的灰雾密度,主要是用于提升曲线的趾部密度,从而降低了曲线下端的反差,也即压低了画面强光部分的反差。

(2) 资料影片复制具有其自身的特点,控制格码数值并不是恒定的,要根据不同的素材情况做具体分析,要依据每一主题做出的小卷试验,通过银幕效果来比较画调反差密度同旧拷贝接近时,方能决定整部声画翻底实印、实洗条件。

(3) 以拷贝为素材复制声画翻底,密度控制要靠主观视觉评价和客观数据测定相结合的方法。密度控制尤为重要(翻底 D 允许误差范围不应超出 ± 0.1): 密度偏小,反差小、画调软,印出的正片发灰,景物层次不清;密度大,反差大、粒子粗画面上的主要层次细部减少,强光部和阴影部层次损失更为明显。

(4) 在印翻底前,对旧拷贝密度不均匀的一定要进行光号调整使翻底密度衔接致,尽量做到不跳光印拷贝。

(5) 必须使用接触式间歇印片机,遇到早期齿孔收缩片边裂口多的素材,调整抓片行程,把印片速度控制在每秒 8 格以内,以保证印片的分辨率和素材的安全,避免扎伤、挑伤劈片等。

(6) 凡遇到长距离滑移、拷贝本身密度不衔接的影片,只能使用连续式贝尔号印片机,采用手拨光号跳光的办法。避免分格线错位和密度不接。

(7) 对收缩破损严重的易燃拷贝,要谨慎对待不宜上放映机,以免造成火灾事故。以上均按国家制定的《35mm 影片洗印加工技术质量要求》和中国电影资料馆制定的《35mm 电影资料影片复制技术质量要求》制作。

4 结语

当无素材易燃拷贝的声画翻底复制完成后,整个的复制工作就算完成了。有了声画翻底就可以复制新的拷贝,也可以进行后续的胶转数工作。这项工作的重要意义在于: 1、填补这些易燃拷贝没有库存素材的空白; 2、抢救了濒临消失的珍贵影片,使之能够永久保存下去; 3、培养了影片资料物理修复、复制方面的技术人才队伍。

参考文献

[1]赵晓莉主编.电影资料影片修复与复制技术[M],西安出版社,2019年5月第2次印刷:1-6

[2]冷传松 赵晓莉 张晓林. 影片资料的加固漂洗与整理修复[J].现代电影技术,2009(1):42-44

[3]夏国伟等. 洗印化学[M](上册)1982.9月:49-53

浅谈传统物理修复环境下关于彩色褪色影片的修复

杨静

中国电影资料馆西安电影资料库 陕西省西安市临潼区秦陵南路二号西安电影资料库 710000

Email:Yangjing810@126.com

摘要: 本文从传统物理修复中-配光的角度总结了不同程度褪色影片复制的成品状况, 其中对轻度褪色和褪为单色的影片进行了较为详细的阐述, 侧重对在日常工作中所出现的各类问题进行了总结、分析和解决方案。提出了物理修复和数字修复相结合的观点。

关键词: 褪色; 片基; 偏色

中国电影资料馆珍藏着大量的以胶片为载体的档案影片素材, 这些影片中就包括了很大部分的彩色影片, 从 50 年代初期开始出现黑白片和彩色片更替的历史变革, 至此有越来越多的彩色影像出现在了观众视野里, 从而开始了一个带有色彩的全新体验。但是随着时间的推移, 那些具有历史意义的彩色影片不可避免的出现了褪色的问题。

彩色胶片经过曝光、显影加工后, 最终所得到的是彩色染料影像。彩色胶片的染料画面经过长期储存后很难做到不褪色。如何修复不同程度的褪色影片, 传统物理修复能否重现其原有的色彩, 其中有什么问题和困难。我们主要从配光工序方面来说:

1. 首先我们来了解一下配光的概念、职责:

1.1 一部影片是由几十、上百个镜头组成的, 在拍摄过程中由于使用的胶片; 拍摄时灯光, 场地的不同; 时间, 天气等客观条件影响, 拍摄的原底在密度、颜色等方面不可能一致, 在印制拷贝时, 就要根据不同的状况给出不同的曝光量和滤色片, 这一确定光量和滤色片的工作就叫配光。

1.2 资料影片的复制一般情况下只做一个拷贝, 拷贝鉴定要求颜色偏差不超过 15%, 密度偏差在 ± 1.5 光号以内。配光完成后的成品要求影片光调统一, 色彩尽可能正确还原。镜头与镜头之间、本与本之间颜色密度、画调相互衔接。印制出的拷贝能再现原景物的色彩明亮度及气氛要求, 银幕放映时给人以真实和谐、自然统一的感觉, 要求很高技术难度很大。

2. 配光的工作是正确还原原景物, 能否还原很大一部分取决于彩色片褪色的程度, 现执行的影片素材台面鉴定技术标准褪色分无褪色、轻度褪色、中度褪色、重度褪色四级。轻度的色彩饱和度和度有所减退, 但不影响分色和亮度。重度褪色的画面呈现为单色。一般情况下没有褪色和轻度褪色的影片能够达到色彩鲜艳, 低密度层次丰富, 高密度表现不失真。但是对于褪色较为严重的影片, 从传统的物理修复角度来说除三色分离法可以使色彩再现外, 没有其他方法可以还原影片色彩。三色分离是根据原拷贝褪色的具体情况选加补色马斯克。马斯克和原褪色拷贝叠加在一起作为素材再进行分离做翻底, 这样就把原褪色拷贝中失去的颜色补加进去了, 但是由于三色分离工艺对印片机定位针的精确度要求极高, 而且胶片的使用量很大成本较高, 已经不采用这用方法。

对于无褪色和轻度褪色的影片来说, 可以通过配光、调整印片条件、药液分析等的协调还原其原貌, 例如图一-新复制的拷贝基本还原了旧拷贝的画质, 颜色饱和, 画面层次基本没有损失, 层次丰富, 反差、密度合适。



(图一) 左边为原旧拷贝, 右边为新复制的拷贝

对于褪色较为严重的影片则无法实现以上效果, 例如图二, 影片已经褪为单色, 新复制的拷贝在配光时只能做到接近原旧拷贝, 无法还原影片应有的原始色彩。造成这种情况的主要问题归

结于彩色平衡：在测定彩色胶片的照相性能时，可在一张特性曲线纸上分别绘制出黄染料层、品染料层及青染料层三条特性曲线。如果这三条曲线重合为一条曲线，就说明彩色胶片中三乳剂层的照相性能是完全一致的。但实际生产的彩色胶片，它的三条感光特性曲线是不可能重合一致的。这三条曲线的差异情况，就表示了乳剂层的彩色平衡情况。这三条曲线差异越小、越接近重合，就称之为彩色平衡好；三条曲线差异越大，就称之为彩色平衡差，而当彩色平衡超过一定范围时，就不符合使用要求了。



(图二) (左边为原褪色旧拷贝中间为复制后的新拷贝右边为新复制的画翻底)

3. 褪色影片在配光时出现的问题：

3.1 首先是设备问题，通常情况下，都是利用配光机进行配光，这样可以直观的看到银幕效果，从而快速确定印片曝光量。目前我们所使用的是一台 1998 年改造过的海泽丁电子配光机，之前工作重心多为早期黑白资料影片，所以配光机主要应用于黑白资料影片的配光，随着彩色片修复工作量的加大，在工作中配光机呈现出了一些问题：在用彩色底片配光时出现了配光机屏幕显示的画面和洗印出的试验片颜色、密度差别很大的情况，(见图三)针对这个问题我们还是采用配光机进行首次配光，洗出一条小底试验片，再依据这个小底试验片在配光台上人工目测手工逐个镜头进行细调的方案。



(配光机屏幕显示的画面)



(试验片显示的画面)

3.2 无小底彩色底片的配光：资料影片不全，缺失两格或十格小底，这种情况下有两种自制小底方法，一种是在整部影片中挑选出极具代表性的 2—3 个镜头洗印出来后作为配光用小底，俗称拉大底。另一种是底剪人员在影片的片头或片尾处剪下一格画面接成十格小底。自制的小底片的调色依然是配光机和台面人工配光相结合的方式，在确定红 R 绿 G 蓝 L 的光号数值后，以此为依据在台面上逐镜头完成整部影片的配光工作，再将计算后的 RGB 光号值逐本逐镜头输入配光机。即为不同密度不同颜色的底片的印片曝光量。

3.3 早期影片在拍摄时一部影片中会出现两到三种以上的片基。它们之间本身的质量存在差异，再经过长期储存变质、褪色程度也不尽相同。这就给配光工作带来了诸多的麻烦。

3.3.1 在以往的工作中出现过黑白片整部影片的片基带有颜色，例如《孙中山总理奉安典礼》原拷贝的片基呈桔红色，在印制画翻底时给印片前置补加了 50%的青滤色片，因为黑白翻底属于盲色片，直接印制带色片基对画面的感光度、清晰度和颗粒度都会有一定的影响。而增加滤色片后胶片的感光度和反差以及清晰度都得到了提高。

3.3.2 彩色片没有遇到整本片基带色的情况，但是一本影片中有些镜头所使用的片基出现带色的情况时有发生，例如《党的女儿》从图四左边的画原底可以看出片基呈品红色，复制的拷贝整体偏绿，中间和右边的两条试验片的印片和洗片条件相同，但是 G 的曝光量相差 10 个，正常情况下 10 个光号人的眼睛是可以看出明显差别的，但是我们从成品中却没有看出这种差别。而

且这种镜头不集中是分散在一本胶片中的，处理起来很是麻烦。这种情况的最好处理方法就是后期数字修复。



(图四) 左边为画原底中间和右边分别为两次试验片

3.4 偏色，所谓偏色是指画面所表现出来的不是被摄物体本来的颜色或近似本来颜色。这包括整个画调不对或部分颜色不对。如在同一镜头内颜色突然改变或换镜头时颜色突然改变。例如《早春二月》如图五和图六，这种情况放映到银幕上会有跳跃感，观众看着很不舒服。这种情况在这部影片中很多很散很乱，想采用传统物理调光来调整颜色非常困难。



(图五)

(左边为画原底右边为复制的拷贝)



(图六)

3.5 以上褪色、带色片基、偏色等问题衍生出的又一问题，调光所用的光号不够用。

现使用的配光机和印片机均采用的是加色法系统。加色法系统是通过控制各单色光红、绿、蓝混合量的方法来产生正确的光量和色光。印片机装有一套二色性干涉膜滤色镜的光学系统，它能够使光源发出来的白光，通过在各二色性滤色镜表面上的反射和透视而有效地分成单一的红、绿、蓝三种光束，其光量强度则由分设在各自光路中的三个光阀予以个别控制变量，光阀开度分级一般为 $0.025 \log E$ ，三个光阀光号范围从最小到最大共有 50 级即 1-50 号光可调。但是由于以上特殊情况导致了光号不够用的情况。例如《党的女儿》在图七中我们看到 G 已经达到 50、B 也已经只有 01，没有可以调整的余地。这种情况下可以调整前置、印片电压等，但是这也是有限度的。

3.6 小底与画原底的片基颜色、画面密度和反差存在差异，而且是分散的部分镜头，由于是台面人工配光后再输入配光机，以上说过画面存在很大差异，配光人员无法发现问题，这对实印的拷贝来说是个未知的危险。如果按照图八显示的，以小底的条件复制画原底密度、反差都会偏小。

FilmName: 卷1本 卷2本			
NO.	FABR	R G B	FCC
001	26 17 06		
002	31 42 16		
003	27 50 13		
004	32 35 03		
005	34 50 00		
006	27 46 07		
007	33 43 06		
008	32 46 00		
009	29 50 05		
010	29 50 05		
011	28 50 05		
012	25 43 07		
013	28 39 04		
014	33 50 04		
015	33 49 00		
016	17 39 01		
017	25 42 04		
018	23 43 03		
019	31 50 04		
020	26 36 02		
021	23 42 01		
022	31 42 02		
023	29 43 02		
024	26 41 01		

2020.7.25. 16:53Print

(图七)



(图八)

综上所述,对于不褪色或轻褪色的影片来说,胶片复制无论是从画质还是细节表现来说都是首选。但是对于存在以上特殊问题的影片来说,物理修复很难呈现影片原有的色彩,在复制技术上也很有难度。最有效的修复方式就是采用数字修复。然而最根本的还是妥善的保存好这些珍贵的影像资料,尽可能延缓它们的衰老。

参考文献

- 【1】赵晓莉主编 电影资料影片修复与复制技术 [M] 西安 西安出版社 2019 123-127

革命历史时期珍贵照相底片档案修复与保护研究

罗建旭, 程思远, 魏永腾, 蒙紫晨, 祁赟鹏, 周亚军*

陕西师范大学历史文化遗产保护教育部工程研究中心 陕西 西安 710119

zhouyajun@snnu.edu.cn

摘要: 本文对延安革命纪念馆、古田会议纪念馆等收藏的革命历史时期的照片底片进行了调查研究,发现霉菌是危害其安全保存的主要病害之一,且使其记载的影像模糊不清,清晰度与完整性严重受损。采用氧化腐蚀法去除受霉菌破坏的底片背涂层,可恢复底片记载影像的原貌与清晰度,消除霉菌对底片的影响,并有效延长底片的保存寿命。

关键词: 照相底片; 革命历史档案; 霉菌; 修复保护

1. 前言

革命历史文物内容丰富,记载了大量涉及革命历史时期重大历史事件的重要内容,是党史教育、爱国主义教育的重要素材之一。与纸质类文物和档案相比,照相底片等感光影像类文物与档案更加真实、准确地反映历史原貌。革命历史时期形成的照相底片等感光影像档案记录了革命历史时期重大历史事件的实景,是一类重要的革命历史文物,真实反映了党在革命历史时期的现状。本文对延安革命纪念馆、古田会议纪念馆等我国多家档案馆收藏的革命历史时期形成的照片底片进行了调查研究,发现馆藏的照片底片档案均出现了严重的霉变现象,并发现照相底片片基层霉变较乳剂层严重。前期研究证实了片基层上的霉斑导致底片在洗印过程中对可见光产生漫反射与吸收,导致可见光不能正常穿透底片使相纸正常曝光,使得洗印的照片上形成大量白色斑块,严重影响影像的原貌与清晰度^[1]。在前期的研究基础之上,采用氧化腐蚀法去除霉变照相底片遭霉菌腐蚀的背涂层,可消除霉菌对照相底片的破坏,并有效恢复照相底片上记载的影像,且有效延长底片的保存寿命^[2-3]。

2. 霉菌对照相底片的危害

照相底片中含有大量的明胶,是霉菌等微生物繁衍滋生的重要营养物质来源,所以底片在保存过程中易滋生霉菌等微生物并对其产生破坏。课题组对延安革命纪念馆收藏的照相底片上滋生的霉菌进行分离鉴定,发现底片上滋生的霉菌主要为黑曲霉、烟曲霉、杂色曲霉、聚多曲霉、绳状青霉、草酸青霉、球毛壳霉等多种常见霉菌种属^[2]。研究表明,底片上滋生的霉菌等微生物在生长过程中消耗底片乳剂层与背涂层上的明胶,产生的酸性分泌物加速胶片构成材料的老化降解,其中一些微生物也可以分解胶片基材材料醋酸纤维素酯^[4-7]。前期研究发现片基层霉变之后(图 1a,底片为延安革命纪念馆收藏的延安革命时期照相底片,底片名称为“参军”),霉变严重的底片霉菌几乎完全覆盖底片表面,导致洗印的照片上形成大量的白色斑块(图 1b);采用 Keyence VK-X250K 形状分析激光显微镜观察其表面可以观察到霉变底片背涂层表面含有大量的霉菌菌丝(图 1c),从 3D 形貌(图 1d)可以看出底片霉变后,背涂层表面形成粗糙表面,表面高低起伏介于 $-8\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之间,而未发生霉变的照相底片背涂层表面未观察到霉菌菌丝(图 1e),表面相对光滑,从表面 3D 形貌(图 1f)可以看出,其表面高低起伏介于 $-0.4\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 之间。对比霉变底片与正常底片表面形貌发现底片霉变之后其表面形成不均一的粗糙界面,且霉菌已经侵蚀底片背涂层表面。由于此界面的存在导致可见光在其表面产生漫反射,且此界面上的霉菌会对可见光产生一定的吸收,导致可见光穿透底片的量减少,不能引起相纸有效曝光,因此在洗印的照片影像上产生白色的斑块,使得影像模糊不清,洗印照片清晰度下降。基于此,课题组认为只要消除该粗糙界面就可以恢复照相底片记载影像的清晰度与完整性。

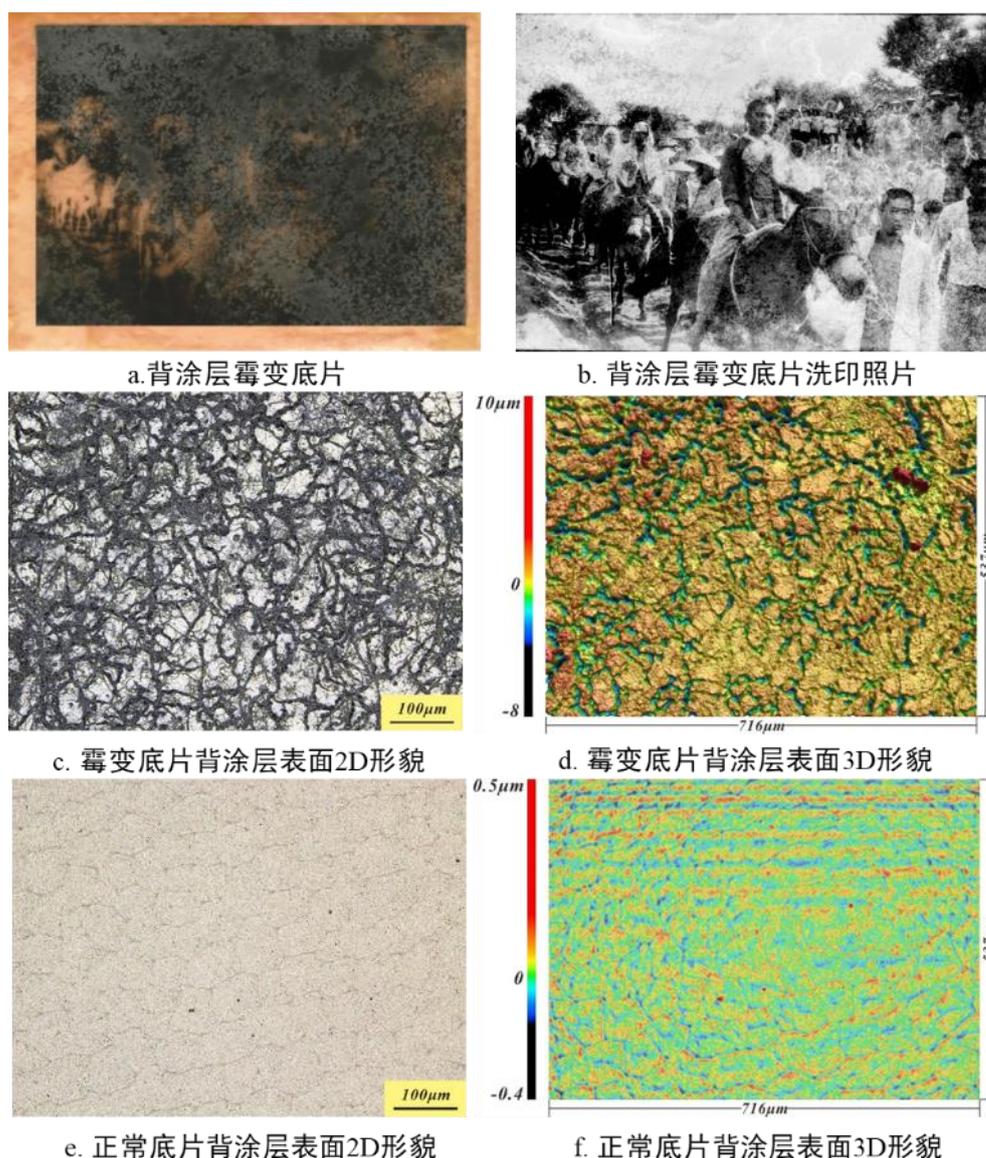


图1 霉变照相底片及其表面形貌
Fig.1 Mildewed photographic negative and its surface morphology

3. 霉变革命历史时期照相底片修复与保护

延安革命纪念馆、古田会议纪念馆等收藏的大量革命历史时期照相底片，包括毛主席、朱总司令等在延安工作生活以及红军到达陕北、抗战战争、解放战争时期的照相底片档案，具有重要的历史文化价值，是研究党在延安时期的重要实物档案，也是能够真实反映延安革命时期的珍贵影像资料。前期调研发现纪念馆、博物馆中收藏的大部分照相底片均发生了严重的霉变现象，且对底片产生了不同程度的破坏。在前期研究基础之上，对延安革命纪念馆、古田会议纪念馆保存的照相底片进行了修复保护。采用氧化腐蚀法对霉变照相底片背涂层进行了去除，具体为采用次氯酸钠腐蚀去除霉变照片底片背涂层，使用抗坏血酸消除残留的次氯酸钠，并用去离子水清洗三次，修复保护效果见图2。

图2a为采用氧化腐蚀法去除图1a延安革命纪念馆收藏的名称为“参军”照相底片霉变背涂层后的效果，可以看出霉变背涂层被去除之后，其表面可以看到胶片上记载的影像。图2b为图2a修复后洗印的照片效果，与图1a比较可以看出，经过修复后洗印的照片上白色斑块消失，影像清晰度显著提高。比较修复前底片表面的2D形貌（图1c）与修复后的表面形貌（图2c）可以看出经过修复之后，底片表面恢复光滑平整，与正常底片的表面形貌（图1e）基本一致。从图

1d, 图 1f, 图 2d 可以看出, 经修复后, 霉变底片背涂层表面的粗糙界面高低起伏由原来的 $8\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之间, 降低到 $0.2\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ 之间, 与未发生霉变的正常底片的表面粗糙程度基本一致。说明此粗糙界面去除后, 底片背涂层对可见光的漫反射与吸收也消除了, 在洗印照片过程中可见光可以有效穿透底片, 使相纸正常曝光, 形成清晰的影像。

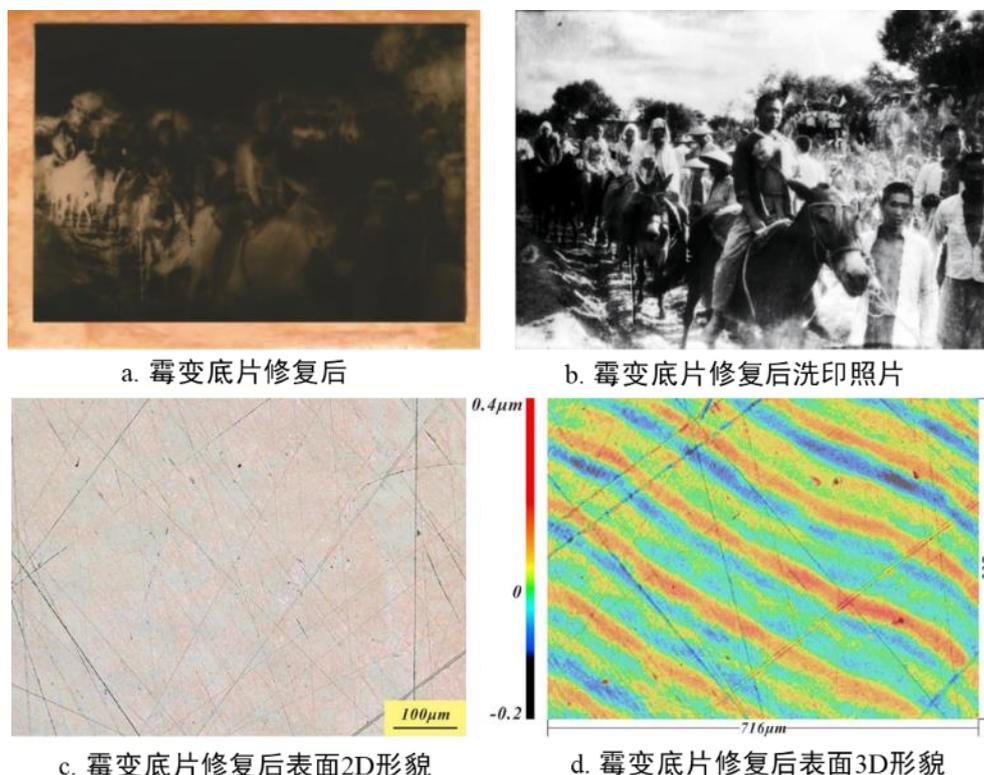


图 2 霉变照相底片修复保护效果
Fig. 2 The restoration effect of mildewed photographic negative

以上述技术为支撑, 自 1999 年以来, 历史文化遗产保护教育部工程研究中心对延安革命纪念馆收藏的党在延安时期光辉历程的照相底片, 包括毛泽东、朱德、陈毅等老一辈革命家在延安工作、生活的场景; 中央红军到达陕北、南泥湾大生产等底片进行了修复与保护, 至今经过近 20 年的时效考验, 采用此方法修复后的底片保存状况良好, 说明此方法应用于霉变照相底片修复保护安全可行。

4. 结语

革命历史时期的照相底片档案承载着大量的革命历史信息, 是党史教育、爱国主义教育的重要资料来源, 修复保护革命历史时期的底片档案具有重大意义。采用强氧化腐蚀去除法可以有效去除照相底片霉变背涂层, 恢复底片记载影像, 并消除霉菌对照相底片的进一步的损坏, 近 20 年的时效考验与实验验证, 证明此方法安全可行, 可进一步推广应用。研究表明, 保存环境中的温度、湿度等因素是导致底片发霉的主要因素之一, 因此, 对于修复后的照相底片建议更换环保型包装材料, 并在适宜的温、湿度环境中保存。

资助项目: 国家自然科学基金面上项目 (22072083); 陕西师范大学大学生创新训练项目 (S202110718164)。

参考文献

- [1] 周亚军, 李玉虎, 马灯翠等. 霉菌对黑白底片档案的危害研究[J]. 档案学研究, 2009, 01: 59-63.
- [2] 祁赞鹏, 汪泳, 罗建旭等. 霉变照相底片档案背涂层霉斑去除[J]. 档案学通讯, 2021, 04: 101-107.
- [3] 祁赞鹏. 霉变银盐感光底片修复与保护研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2017.

- [4] Vivar I, Borrego S, Ellis G, et al. Fungal biodeterioration of color cinematographic films of the cultural heritage of Cuba[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 84(372-380).
- [5] Abrusci C, Marquina D, Santos A, et al. Biodeterioration of cinematographic cellulose triacetate by *Sphingomonas paucimobilis* using indirect impedance and chemiluminescence techniques. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(6): 759-764.
- [6] Abrusci C, Marquina D, Del Amo A, et al. Biodegradation of cinematographic gelatin emulsion by bacteria and filamentous fungi using indirect impedance technique. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, 60(3): 137-143.
- [7] 祁赞鹏, 汪泳, 何雨等. 霉菌对黑白照相底片背涂层影响研究[J]. *影像科学与光化学*, 2020, 01: 9-14.

Research on restoration and protection of precious Photographic Negative Archives in Revolutionary Period of China

Jianxu Luo, Siyuan Cheng, Yongteng Wei, Zichen Meng, Yunpeng Qi, Yajun Zhou*
Engineering Research Center of Historical Cultural Heritage Restoration and Conservation, Ministry of Education,
Xi'an, Shaaxi, 710119

Abstract: In this paper, the photographic negatives of the revolutionary historical period of China collected by Yan'an Revolutionary Memorial Hall, Gutian Conference Memorial Hall and other revolutionary Memorial is investigated. It has found that mildewing was one of the main diseases that harmed its safe preservation, and which made the recorded images blurred, and the clarity and integrity of the negatives are serious damaged. Oxidation corrosion method used to remove the back coating of the film damaged by mold, which can restore the original appearance and clarity of the recorded negative, eliminate the influence of mold on the film, and effectively prolong the preservation life of the negative.

Keyword: photographic negative; archives of revolutionary history; mold; restoration and conservation

The Treatment of Microbubble Disease of 20th Century Cellulose Acetate Microfilm: Application of Ethyl cellulose and Microrepair Method

Zhihui Jia, Yajun Zhou, Maoyuan Zheng, Yimei Liang, Qiuting Wang, Guangyu Li, Yuhu Li*
 School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Center of Historical Cultural Heritage Conservation, Ministry of Education, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi, 710119, China
 *Email: liyuhu@snnu.edu.cn

Abstract

Microbubble disease observed in cellulose acetate microfilm is accompanied by the production of vinegar syndrome, which affects the image integrity. In the present study, samples of cellulose acetate microfilm with microbubble disease were selected to investigate potential treatment methods. Samples were sourced from the Republic of China (AD 1912-1949) microfilm collections held in the Second Historical Archives of China. A combination of optical microscopy and a stainless-steel needle was used to remove plasticizer exudation within microbubbles (Fig. 1). The plasticizer was effectively removed by infiltrating butan-1-ol into the microbubble from a small hole made by the stainless-steel needle. The morphology and roughness of the microbubble surface were characteristic using SEM and confocal microscopy and it was found that the unclear image was caused by light scattering from the rough surface interface. A 5% butan-1-ol solution of ethyl cellulose was used to fill the microbubble interior to obtain a clearer image. The age resistance of the ethyl cellulose filling material was evaluated using dry heat, hydrothermal and UV accelerated aging. The degradation of the film mechanical properties after artificial aging was measured by tensile strength, folding endurance tests and optical density, and it was found that the filling material had good durability. Findings from a comparative study on the roughness and reflectivity of the internal surface of the microbubble before and after filling, allows us to propose that the light scattering phenomenon of the rough interface inside the microbubble is the main reason for the blurry image. The high refractive index of the filling liquid reduces the light scattering phenomenon to obtain a clear image information.

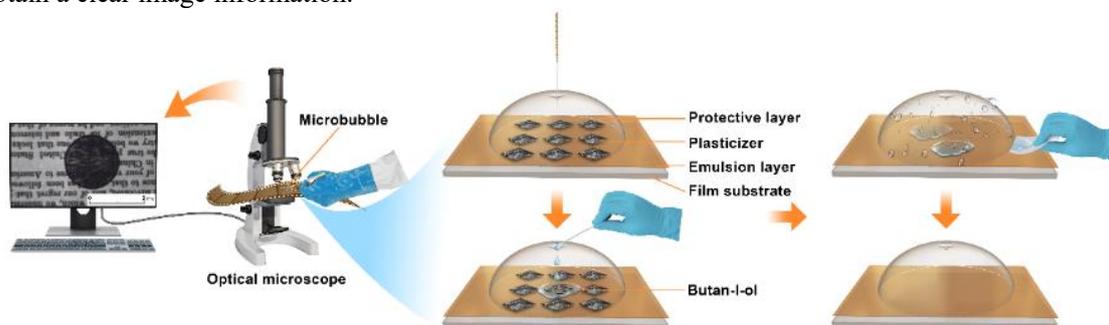


Fig. 1 The process of cleaning plasticizers in microbubbles

Keywords: Cellulose acetate film, Microbubble, Plasticizer exudation, Microrepair technique, Ethyl cellulose

[1] Zhihui Jia, Jing Li, Yuhu Li*, Yunpeng Qi, Daodao Hu, Huiping Xing, Xiaolian Chao. The treatment of microbubble disease of 20th century cellulose acetate microfilm: application of ethyl cellulose and microrepair method. *Herit Sci.* 2020, 8, 97-109.

三醋酸纤维素酯片基胶片“醋酸综合症”研究进展

马尔苏黛, 罗建旭, 程思远, 李玉虎*

陕西师范大学 历史文化遗产保护教育部工程研究中心, 陕西 西安 710100

*Email: liyuhu@snnu.edu.cn

摘要: 自上世纪 40 年代开始, 醋酸纤维素酯逐渐取代硝酸纤维素作为胶片片基的主要材料, 在长达 60 年的时间里被广泛使用, 是目前存量最多的胶片之一。而醋酸纤维素酯胶片在保存过程中, 易受环境温湿度、有害气体的影响而产生“醋酸综合症”, 导致胶片影像模糊不清或是处于自毁状态, 这对胶片的保存与收藏产生极大挑战, 同时也引起科研工作者的广泛关注与研究热情。本文针对三醋酸纤维素酯片基胶片“醋酸综合症”这一病害, 综述了国内外对其影响因素和保护方法的研究进展。

关键词: “醋酸综合症”防治; 醋酸胶片; 环境因素

1 前言

“醋酸综合症”是一种发生于三醋酸纤维素酯片基胶片的病害, 这种病害自 1985 年发现以来^[1,2], 始终困扰着世界各地的影像保存部门, 其宏观表现为释放醋酸气体、胶片表面析出增塑剂磷酸三苯酯晶体、形体扭曲变形、影像层液化^[3-6]等。同时, 胶片的物理性能与光学性能也大幅度下降, 出现图像信息模糊、声音轨道被影响等问题, 而且由于形体变化, 甚至无法进行放映和数字化^[7]。

关于“醋酸综合症”的病害机理, 已经有大量科研工作者对其进行了研究报道, 主要是醋酸纤维酯的水解反应^[8,9]即醋酸纤维素酯(TCA)分子上的乙酰基被水分子中氢氧根取代, 乙酰基与乳剂层或空气中的水分结合形成醋酸, 从而产生醋酸气味。

那么, 环境因素是如何对“醋酸综合症”进行影响的、又该如何改善这些影响带来的危害这两个问题, 成为了几十年以来的研究热点与研究难点。

2 环境因素对醋酸胶片“醋酸综合症”的影响研究进展

迄今为止, 国内外针对“醋酸综合症”这一病害的相关研究已经非常深入, 其中很大一部分是探究环境因素对胶片的影响, 为醋酸综合症产生机制的研究、病害的治理提供了坚实的基础。

早在 1987 年, Allen 等人^[10]就采用回潮率、粘度、紫外吸收、pH 值和不溶度等方法研究了三醋酸纤维素酯胶片的降解, 他们通过不同温度和湿度下的人工老化研究表明, 温度、回潮率和 pH 值是降解机理的重要相关因素, 其降解通常伴随着醋酸的释放, 从而导致 TCA 薄膜分子量的降低。

1988 年, 王一宁^[11]探究了季节变化对三醋酸纤维素酯胶片物理机械性能的影响, 实验结果表明, 胶片的强度没有受到明显影响, 而耐折度即柔韧性受季节影响较大。1988-1990 年间, 美国罗切斯特工艺学院影像保护技术研究所通过模拟实验, 进行了胶片稳定性的相关研究, 证明了温湿度越高越容易发生醋酸综合症, 并总结了其稳定性的评价标准, 同时提出水溶液酸度测试法可用来监测纤维素酯胶片的降解情况^[12-16]。

2004 年, 李铭^[17]基于阿伦尼乌斯公式对醋酸胶片 10 年的高温老化数据进行处理, 并将结果外推至实际存储温度, 证明了醋酸胶片在室温下条件下至少具有 40 年良好的稳定性。

2009 年和 2011 年, 黄晓洲^[18]和左晨曦^[19]等人也总结了霉菌与“醋酸综合症”之间的联系, 这两种病害之前有一定的相互促进作用: 在高温高湿的环境中, 醋酸胶片的乳剂层易滋生霉菌, 而霉菌在生长过程中会产生多种有机酸, 引起醋酸胶片的酸度增大, 从而加速“醋酸综合症”的发生; 同时“醋酸综合症”也促使霉菌生长, 导致胶片模糊不清、互相粘结, 甚至乳剂层脱落。

2015 年, 石美荣^[20]等人模拟了在密闭环境中保存的醋酸胶片, 其保存环境中的醋酸浓度随着胶片降解程度的增加而不断增大; 同时, 伴随着自催化作用, 胶片扭曲变形程度、酸度、含水量、乳剂层面的亲水性均增大, 胶片的机械强度降低, 热稳定性变差。实验结果表明, 密闭环境

加速了已发生降解的醋酸胶片的老化。

2016 年,孙莹莹^[21]等人研究了“醋酸综合症”对涤纶胶片的影响,他们利用人工老化,将涤纶胶片单独老化和与醋酸片一起老化两种处理方式,通过对老化前后密度、pH 值、抗张强度和拉伸率、耐折度等性能的测试,证明了醋酸胶片会对与其长期共同保存的涤纶胶片产生影响,从而提出不同种类胶片应隔离保存的建议,为胶片的保护提供了支持。

2017 年,祁赞鹏^[22]等人研究了“醋酸综合症”对醋酸胶片片基性能的影响,他们通过红外、接触角、吸水性、热分析等表征测试,进一步证明这一病害导致了 TCA 发生降解,同时其极性增强、热稳定性降低、析出增塑剂晶体,实验结果表明低温低湿条件有利于延缓“醋酸综合症”的发生。

2020 年,Ahmad^[23]等人提出了一种预测“醋酸综合症”发病的数学模型,该模型解释了醋酸对脱乙酰反应的自催化作用,对胶片在较低温度下的持久性进行了预测(存储在档案馆中的温度)。结果表明,现有的报道可能高估了膜的持久性,在脱乙酰化速率的模型中没有考虑到自催化作用,由于冷库通常需要将薄膜保存在限制空气流动的密闭空间中,这些条件促进了自催化作用,所以冷库在抑制降解方面可能不如之前认为的有效。

3 醋酸胶片“醋酸综合症”的防治研究

针对感染“醋酸综合症”胶片的防治保护,国内外已有很多研究。

自 1989 年开始,Allen^[24]等人在 50%和 100%的相对湿度和不同的温度下,研究了玻璃、高密度聚乙烯、铝和标准镀锡铁罐中含有的三醋酸纤维素电影胶片卷轴的降解情况。他们用 TCA 失去 10%粘度的时间来测量降解程度,利用阿伦尼乌斯关系将数据与温度的倒易关系绘制成图,并将数据外推到室温(21°C),在相对湿度为 50%的条件下,铁、铝、聚乙烯和玻璃容器的胶片存档寿命分别为 35、50、60 和 110 年;相对湿度为 100%时,同一系列容器的这些值分别显著下降到 3 年、8 年、11 年和 40 年。将类似的实验对无乳剂和增塑剂的薄膜进行,结果在铁容器中,其储存寿命分别显著缩短至 300 天和 1 年。这些结果对于电影胶片的实际档案储存条件和早期实验预测具有极其重要的作用。

1993 年,柯达公司使用分子筛技术有效克服了“醋酸综合症”。分子筛是一种具有均匀微孔的物质,每一类分子筛只允许一定尺寸的分子通过,可以通过控制孔径大小选择吸附的物质。柯达公司将分子筛环绕电影胶片放置,再用聚乙烯袋封装,或是用胶带对外盒封口,实验结果表明此方法可以大幅度延长胶片的寿命^[25],但这一方法需要分子筛的使用量需达到胶片重量的 7%-14%,无法大量使用。之后,日本富士胶片公司、日本佐佐木化学药品公司和日本报映产业共同开发了一种用氧化铝制作的名为“Keep well”的新型胶片保护剂,这是一种既可以吸收水汽又可以吸收有害气体的薄片型胶片保护剂^[26],但使用次数十分有限,用量较大。

1998 年中国电影资料馆开始探索无损检测片基水解程度的方法与材料,研制了无损伤气敏性影像衰变监测试纸,其可从 pH5.4~3.6 区分 10 个等级的 pH 值,并且成功应用于各类胶片酸化程度的监测。与国外同类产品相比,在性能指标、应用范围与操作简便程度上均处于国际领先水平^[1]。1999 年,许建合^[27]等人对该监测试纸的使用方法和特点进行了详细介绍。澳大利亚的一家电影档案馆也发明了一种液态胶片增塑剂,涂在胶片表面既可以阻止“醋酸综合症”的发生又能修复其对胶片造成的损伤^[8,28]。

2001 年,葛向北^[29]又介绍了中国电影资料馆研制的另一成果:“复合除酸防酸材料”,这种复合材料是根据化学吸收(固相吸收)及酸碱中和滴定使指示剂变色的原理研制的防酸除酸产品^[30],其能使已发酸衰变的胶片(pH 值在 5.0 以下)恢复到安全保存范围(pH 值 5.0 以上),它为醋酸胶片的保存创造了一个较为良好的环境,较好地起到了防止、抑制“醋酸综合症”发生、发展的作用。这一成果的性能在当时优于国内外同类产品,是“醋酸综合症”治理与保护的突破性成果。

2003 年,杨业葵^[31]等人对去酸吸附剂及其包装材料进行了筛选研究,同时还进行了胶片实测、吸附速率试验和吸附剂重复利用实验,比较了几种分子筛的效果。实验结果表明,高硅分子筛的抗酸吸附能力较强,对“醋酸综合症”的治疗效果较好。

2007 年,白晓飞^[32]总结了国外电影胶片保存条件与技术,针对“醋酸综合症”可以通过使用美国影像持久性研究所(Image Permanence Institute)发明的 A-D 试纸进行检测。当 A-D 试纸显示为 2 级时,胶片达到变质的临界点,其降解速度会突然加快,胶片影像将不可利用。

众所周知,低温条件下有利于抑制“醋酸综合症”的发生,但会引起胶片发生形变、曲翘、

收缩等, 2011-2012 年张美芳^[33,34]等人对醋酸胶片齿孔收缩的影响因素进行了探究。研究得出, 胶片长期保存在干燥的环境中, 易发生不同程度的收缩; 高湿对齿孔收缩有一定的恢复作用, 湿度越大, 恢复程度越高。实验对醋酸胶片发生齿孔收缩的原因做了初步探索, 对变形胶片的形体恢复具有一定参考作用, 也为进一步对醋酸胶片多种病害进行综合治理奠定基础。

同年, 历史文化遗产保护教育部工程研究中心根据析出晶体为磷酸三苯酯发明了胶片清洗装置^[35,36]、扭曲变形胶片的形体恢复装置以及粘结胶片的揭取装置剂及方法^[37]。

2017 年, Bell^[38]等人探讨了茶叶和茶叶废料作为 TCA 薄膜吸附剂的潜力。通过活性炭、硅胶和分子筛对不同茶叶品种的吸附性能进行了比较, 测试建立了茶叶作为水、乙酸、增塑剂邻苯二甲酸二丁酯等有效吸附的依据, 支持了茶叶作为一种潜在可行的 TCA 膜保存的替代吸附剂的理论。

2019 年, Yamamoto^[39]等人选用碳酸钠和聚丙烯酸钠分别作为醋酸气体去除剂和除湿剂进行实验, 他们发现碳酸钠的存在抑制了薄膜保存容器中醋酸气体浓度的增加, 定量评价了碳酸钠与醋酸气的中和作用; 聚丙烯酸钠能够使容器中的相对湿度控制在 40%RH 左右, 具有良好的保存薄膜效果。实验结果表明, 碳酸钠和聚丙烯酸钠可以有效应用于“醋酸综合症”的防治。

2020, Kammer^[40]等人发现“醋酸综合症”除醋酸外, 可能还存在其他挥发性化合物, 而对其定量和定性评价的研究很少。于是为了深入了解多种挥发性有机化合物(VOCs)的性质、不同膜卷之间的差异, 及引入合适的 MOF 吸附剂进行防治, 他们利用质子转移反应“飞行时间”质谱仪(PTR-ToF-MS)进行了评估, 结果表明除醋酸外还有 N,N 二甲基甲酰胺(DMF), 丁醇, 乙醛, 丙酮或甲酸等挥发性物质。

2021 年, Maria^[41]等人评估了三醋酸纤维素酯胶片的 γ 射线和电子束辐照效应, 并研究了 TCA 薄膜的热稳定性以及 TCA 薄膜交联的可行性。结果表明, 在 6kgy-10kgy 剂量范围内, γ 射线和电子束辐照不会影响或改变胶片组成材料的主要性能; 应用剂量为 50 kGy 的伽马射线和电子束证明了 TCA 薄膜上存在交联效应, 可以考虑用来治疗受“醋酸综合症”影响的薄膜。

综合以上研究成果, 我们可以发现, 针对“醋酸综合症”进行治理的方法主要集中于胶片的数字化修复以及通过监测和控制馆库温湿度条件延长胶片寿命的预防性保护^[3,42-45], 大致分为以下几个方面:

- (1) 低温低湿保存胶片;
- (2) 将已感染的胶片隔离放置;
- (3) 采用透气性好、pH 值为中性的材料制作的装具;
- (4) 每隔几年进行倒片操作;
- (5) 配备气敏性试纸, 定期监测, 掌握胶片的衰变情况。

4 结语

“醋酸综合症”是三醋酸纤维素酯片基胶片病害中最为普遍和致命的一种, 多年以来的研究成果已经证实: 高温高湿易使醋酸胶片感染“醋酸综合症”, 同时对胶片的物理机械性能产生极大影响; 挥发出来的醋酸气体会产生自催化作用, 加快胶片的损坏, 也会对其他材质的胶片产生影响; “醋酸综合症”与霉菌会相互作用, 使醋酸胶片的损毁更加严重。再以上研究进展的基础上, 提出了低温低湿储存、化学吸附、本体清洗、辐照修复等保护思路与防治方法。但目前针对胶片的保存方法仍不够理想, 存在诸多问题, 譬如化学吸附剂使用过多难以保存大量胶片、低温低湿延缓“醋酸综合症”的效果有限、辐射修复还需要大量的实验进行证实等, 因此, 关于“醋酸综合症”的相关治理研究仍具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] 许建合, 孙进步, 戚红莉. 醋酸片基的水解与“醋综合症”[J]. 感光材料, 1998; (02):39-41.
- [2] Brems K. The Archival Quality of Film Bases[J]. Smpte Journal, 2015, 97(12):991-993.
- [3] 周亚军, 李玉虎. 浅谈电影胶片醋酸综合症的危害及其预防措施[J]. 影像科学与光化学, 2011; 29(06):464-470.
- [4] 许建合. 影像媒体的自然衰变与保存[M]. 影像媒体的自然衰变与保存, 1996.
- [5] 李玉虎, 周亚军, 贾智慧, 刘姣姣. 感光影像档案修复与保护关键技术研究[J]. 中国档案, 2018(04):66-67.
- [6] 陈萍. “醋酸综合症”对缩微胶片长期保存的危害[J]. 数字与缩微影像, 2012(02):30-32.
- [7] 杨柳青. 缩微胶片在数字化扫描中的常见问题及解决方案[J]. 数字与缩微影像, 2021(01):7-10.
- [8] 唐宏伟. 浅谈三醋酸纤维素酯片基胶片“醋酸综合症”的预防和对策[J]. 数字与缩微影像, 2020(02):9-11.
- [9] Schilling M, Bouchard M, Khanjian H, et al. Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(6):888-896.
- [10] Allen N S, Edge M, Appleyard J H, et al. Degradation of historic cellulose triacetate cinematographic film: The vinegar syndrome[J].

- Polymer Degradation and Stability, 1987, 19(4):379-387.
- [11] 王一宁. 季节变化对三醋酸纤维素酯片基物理机械性能的影响[J]. 感光材料, 1989(03):49-50.
- [12] P.Z.阿代尔斯坦,李铭. 纤维素酯片基照相胶片的稳定性——第五部分:新近的发现[J]. 影视技术, 1996(06):31-38.
- [13] P.Z.阿代尔斯坦,李铭. 纤维素酯片基照相胶片的稳定性——第三部分:胶片降解的测量[J]. 影视技术, 1996(04):29-35.
- [14] P.Z.阿代尔斯坦,李铭. 纤维素酯片基照相胶片的稳定性——(第二部分:实际储存条件的考虑)[J]. 影视技术, 1994(11):34-39.
- [15] P.Z.阿代尔斯坦,李铭. 纤维素酯片基照相胶片的稳定性——第一部分:实验室试验程序(二)[J]. 影视技术, 1994(10):40-45.
- [16] P.Z.阿代尔斯坦,李铭. 纤维素酯片基照相胶片的稳定性——第一部分:实验室试验程序(一)[J]. 影视技术, 1994(09):33-34.
- [17] 李铭. 感光胶片的稳定性——长期老化研究[J]. 影视技术, 2004(03):24-27.
- [18] 黄晓洲. 三醋酸纤维素酯在感光材料中的应用现状[J]. 科技信息, 2009(21):25-26.
- [19] 左晨曦,李玉虎,何雨,赵艳红. 电影胶片档案的主要病害及其预防措施[J]. 现代电影技术, 2011(08):40-44.
- [20] 石美荣,李玉虎,周亚军,王朝阳,戎岩,贾智慧. 醋酸环境对醋酸胶片物理性能的影响研究[J]. 影像科学与光化学, 2015, 33(03):244-250.
- [21] 孙莹莹,史鹏超. 缩微文献的“醋酸综合症”对涤纶胶片的影响探究[J]. 图书馆杂志, 2016, 35(07):40-46.
- [22] 祁赞鹏,周亚军,张娟,等. 醋酸综合症对胶片片基性能影响研究[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版, 2017, 45(2):5.
- [23] Ahmad I R, Cane D, Townsend J H, et al. Are we overestimating the permanence of cellulose triacetate cinematographic films? A mathematical model for the vinegar syndrome[J]. Polymer Degradation and Stability 2020, 172.
- [24] Allen Norman S, Edge Michele, et al. Degradation of cellulose triacetate cinematographic film: Prediction of archival life[J]. Polymer Degradation and Stability, 1989, 23(1).
- [25] 唐志健. 分子筛——防治醋酸综合症的良药[J]. 感光材料, 1994(06):53.
- [26] 邸世杰. 介绍“Keep Well”——(一种新型胶片保护剂)[J]. 影视技术, 1996(03):39-40.
- [27] 许建合,葛向北,孙进步,戚红莉. 光敏性影像载体衰变监测试纸[J]. 感光材料, 1999(05):38-39.
- [28] 宋欣,王亚亚. 中国民族图书馆缩微胶片病害调研[J]. 数字与缩微影像, 2021(03):1-3.
- [29] 葛向北. 微环境下醋酸纤维素酯胶片的保存[J]. 影像技术, 2001(01):15-17.
- [30] 孟利群,刘五建,刘永久. 缩微文献醋酸综合症的延缓实验研究[J]. 国家图书馆学刊, 2010, 19(03):81-83.
- [31] 杨业葵,周萌,陈菲,陶琴. 影像材料去酸吸附剂的研究[J]. 档案学研究, 2003(06):36-38.
- [32] 白晓飞. 国外电影胶片保存条件与技术[J]. 现代电影技术, 2007(07):31-36.
- [33] 张美芳,金彤. 温度湿度对醋酸胶片齿孔收缩影响的研究[J]. 档案学通讯, 2012(2):4.
- [34] 张美芳,金彤,安鑫,等. 胶片老化收缩变形原因探析[J]. 数字与缩微影像, 2011(2):3.
- [35] 李玉虎,石美荣,周亚军,陈长玉,陶亦勇,张贵平. 一种胶片清洗装置:, CN203941377U[P].
- [36] 李玉虎. 醇类化合物在清洗电影胶片表面磷酸三苯酯中的应用: CN, CN102391916 B[P].
- [37] 李玉虎,贾智慧,晁小练. 一种粘结的电影胶片的揭取装置及其方法:, CN108333863A[P].
- [38] Julianne Bell, Mick Newnham, Petronella Nel. Tea: An Alternative Adsorbent for the Preservation of Cellulose Triacetate Film[J]. AICCM Bulletin, 2017, 38(2).
- [39] Daisuke Yamamoto, Terumitsu Ishii, et al. Use of sodium carbonate and sodium polyacrylate for the prevention of vinegar syndrome[J]. The Imaging Science Journal, 2019, 67(3).
- [40] J Kammer, Truong F, Boissard C, et al. Quantitative and qualitative assessment of VOCs emitted from cellulose acetate movie films by PTR-ToF-MS[J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 47(2).
- [41] Nagai M, Santos P, Otubo L, et al. Gamma and electron beam irradiation effects for conservation treatment of cellulose triacetate photographic and cinematographic films[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 182(6):109395.
- [42] 赵鹏,叶正梗. 三醋酸纤维素酯片基缩微胶片“醋酸综合症”的监测及其保护对策[J]. 影像技术, 2005(02):35-39.
- [43] 唐美凤. 缩微胶片产生“醋酸综合症”的原因及其对策[J]. 缩微技术, 1999(02):33-34.
- [44] 宁三香,陈萍. 缩微胶片的长期保存与保护研究[J]. 数字与缩微影像, 2015(01):1-4.
- [45] 杜庆坪,薛蓉,吴建社. 再论胶片档案的保护[J]. 四川档案, 2000(04):20-21.

敦煌石窟影像档案的发展历程——传统影像时代

张建荣^{1, 2, 3, 4} 吴 健^{1, 2, 3, 4} 宋利良^{1, 2, 3, 4} 王春雪^{1, 2, 3, 4}

1. 敦煌研究院 文物数字化研究所 甘肃 敦煌 736200; 2. 国家古代壁画与土遗址保护工程技术研究中心, 甘肃 敦煌 736200; 3. 古代壁画保护国家文物局重点科研基地, 甘肃 敦煌 736200; 4. 甘肃省古代壁画与土遗址保护重点实验室, 甘肃 敦煌 736200
甘肃省敦煌市沙洲镇南门外巷研究院家属楼
E-mail:787307055@qq.com

摘要: 从上世纪 50 年代开始到 20 世纪, 莫高窟几代摄影工作者在极其艰苦的条件下对敦煌石窟壁画、彩塑等进行长期的石窟文物基础资料拍摄、还对敦煌石窟文物、丝绸之路沿线地区古遗址等内容也同时进行了拍摄, 积累了大量的底片、录像带等石窟影像资料, 这些不同载体的珍贵的石窟影像档案资料, 不仅记录了敦煌石窟在不同时期的状态和变化, 而且也是敦煌石窟保护和研究的重要参考资料, 见证了敦煌石窟影像档案的发展历程, 反映记录了敦煌莫高窟保护、研究、弘扬等各项事业的发展, 展示了莫高窟厚重的文化、人文和历史, 诠释了莫高人“坚守大漠、甘于奉献、勇于担当、开拓进取”的莫高精神。

影像拾遗-上海 1981 乡愁记忆图说

龚靖波

陕西电影家协会 陕西西安

1981 年上海外滩、周家渡、十六浦码头挤满了万吨海轮以及大大小小的船只。晨雾笼罩下的黄浦江畔，两岸高大的建筑群和工业区显得如此妩媚。上海百年的风风雨雨又显得这里百年的过往一切又如此的严峻。每一场雾与霁显露出黄浦江畔特殊的魅力。不管你来过多少次上海，这里的魅力四射都会强烈的吸引你，这就是许多没有来过上海的人十分向往的原因。人们喜欢从现代数往昔，又喜欢从古代了解当下。相传三国东吴修建的龙华塔和龙华寺展示了上海古老的一面，现在的龙华塔是重新修建的。近现代的许多仁人志士在这里为了理想而壮烈就义，更加使得这座古塔巍峨苍劲，龙华烈士的鲜血浇灌了中国革命之花！此刻的前六十年成立的中国共产党在上海召开了第一次代表大会。上海还有一个著名的私人花园，名叫豫园。园内布局曲折，分内园和外园。它汇聚了明清两代的建筑艺术和以小见大的特殊。1853 年，上海小刀会就在这个园林里以反抗压迫、英勇与威武不屈给这座秀美的园林增添了悲壮的色彩。凡是来过上海的人，都少不了逛城隍庙，因为这里保留着上海这座现代化大城市的古老和有趣。这个几百年的建筑已作为古迹在这座城市，作为稀有的点缀而更吸引着人们。这是一个有一百多家的商场、商铺的市场，他们专门销售上海传统的小吃、土特产和传统手工艺品。凡是在别处买不到的、独特的、别具一格的小商品在这里都可以买得到，那怕是小巧玲珑的鸟笼和小鸟、金鱼花草和鱼虫。习惯城市生活的上海人对这里有特殊的偏爱，在这个杂乱热闹的人流拥挤中，可以寻找出各种乐趣与古朴。上海人习惯叫城隍庙为老庙，在老庙周围弄里一直散发着朴素生活气息和生存的点点滴滴。清晨一缕阳光洒向里弄，晨光下女孩和阿爸欢快地打着羽毛球、街坊邻居习惯性的问候聊天伴随着大门口姐妹梳妆打扮、姗姗的学步女童、公用水龙头排队取水、洗衣晾晒、女儿陪着小脚的母亲散步、椅子上的老爷子目识街头的往来，骑车上班的与买菜回家的人群、路边老者翻弄着树根寻思着有用的雕琢、传统竹编童车推着孙子的奶奶躲避三轮车负重前行、街头大树旁扶梯攀登架设电线的工人与树下乘凉下棋的人的惬意。市井民生散发着生生不息的永远，真可谓大千世界、万象传神。

一个多世纪以来的上海早已发展成为东方最大的城市，被誉为亚洲的宝石。尤其是近百年以来这些毗连一片的摩天大厦、英国式的屋顶，美国的、日本的、西德和法国的大楼，都是西方列强在上海这个冒险家的乐园建立起来的。一八六零年，列强们夺取的四百多亩土地在上海中心地带修建了一个专门用来赌博的跑马场，也早已归还给了人民。人民广场开阔明亮人民公园中有一片林荫，他们和四周的林立的高楼遥遥互应与繁华的南京路紧紧相连，是闹中有静极为难得的风光。

南京路是上海的百年商业中心，南京路通向全国，通向全世界！不知有多少人来过这里，又留下了多少个数也数不尽的脚印。1981 年南京路依然有着全国最大的百货商店，这是全国商品最丰富的地方。据当年的统计大约每天有五十万人在这里采购，真是万头攒动，热闹非凡。南京路、淮海路拥挤的行人与仰望高楼的外地人一览历经风雨的百年大厦、眺望大世界上海滩的过往。大大小小的商店进进出出的人们与马路中央交警岗楼处置交通的场景，热闹非常。车水马龙的街道与自行车骑行演义着改开的初始状态。在中国历史上几次技术革命和现代的新技术革命，上海一直是遥遥领先。上海的工业品家喻户晓，产品从半导体到计算机、服装、医药、食品、各类小商品都在全国人民心目中有着崇高的信誉。从而大家对上海有着奇怪性的热爱，用上海话来说就是“颠”。不仅是上海产品非常吃香，在全国各行业当中上海的高超技术也是非常吃香。上海真是一个人才辈出，技术力量雄厚，技术基础和制造基础悠久的中国大都市。

夜幕升起，黄浦江与上海城被一种明亮的、烧红半个天的光霞笼罩，这真是少见的奇景。各种闪烁的灯光是夜上海的眼睛，在这个东方最大的不夜城里到处充满着幻觉。优美的人民大道，散步的人们不知是在夜幕中还是在光幕中行走。上海外滩有多少青年在这里开始了他们爱情幸福的行程并且留下了永生怀念的夜晚。一群青春四射的年轻人骑着时髦的摩托车载着女友行进在夜幕下的上海南京路、淮海路，好似一幅摩登时代的画卷，车灯划过街道交织在华灯初上的商店门头，宛如一段青春交响乐。路边通宵达旦营业的商店、食品店、夜宵店为人们的生活提供

了极大的方便也为这个不夜城增添了丰富的光彩。当然，不夜城永远跳动的脉搏是那些轻工业、重工业的成百上千的工厂、千千万万台机器日日夜夜轰鸣！还有在深夜仍辛勤劳动的数十上百万的上海大众。当深夜末班电车和清晨的第一辆使出的电车衔接起来的时候，也就把上海的夜晚和黎明连接了起来。晨跑的人们迈着稳健的脚步小跑，老年人群坦然自若、潇洒飘逸地练习传统太极拳。这是我国最大的经济中心跳动的主动脉，这是我国最大经济中心跳动的主动脉。也是上海如此繁华如此富有的真正原因。日夜不息的劳动点亮了这个繁华的上海，也磨练了他们的智慧和日新月异的技术。因而也赢得了世界对上海的尊重和爱戴。

上海在八十年代初始就与十多个国家的城市结为友好城市。让热爱祖国热爱和平的人们世代友好的来往吧。生活在美丽黄浦江畔的上海人直到现在还无法将名字细细描绘，正如同黄浦江的激流如此难以琢磨一样。上海人民生活的激流节奏是如此的迅速敏捷，如此分秒必争的夺取激流中的浪花。随后又去追赶前面的又一组浪花，永不停息地追赶，追赶中前进。百年大上海，奔腾黄浦江，当您刚走完了自己的航程，又在吴淞口与浩浩荡荡的中华民族大河长江汇合，聚集了巨大的冲击力在我们心中掀起了万丈波涛，激发着人们携起手来奔向大海，奔向充满希望的理想世界。

脆化卷曲断裂长幅合影照片增韧展平与修复保护研究

刘姣姣^{1,*}, 李玉虎²

¹西北工业大学, 西安市友谊西路 127 号, 710072

²陕西师范大学, 西安市长安区西长安街 620 号, 710119

*Email: liujiaojiao@nwpu.edu.cn

摘要: 承载重要历史价值的明胶纸基长幅照片由于其幅面较大, 纸基层厚而坚硬, 在长期保存过程中易出现卷曲、折条、断裂、难以打开等病害, 严重危害此类文物的安全。然而, 人们对其微观结构、病害机理、修复保护方法缺乏关注。首先, 本文选取典型的民国时期严重脆化卷曲、折条、断裂的巨幅历史照片为研究对象, 在分析和检测其物质结构与元素组成的基础上, 通过调控湿热环境制备出不同卷曲及收缩程度的模拟试样, 研究湿热环境对规律性卷曲和收缩变化的影响因素, 揭示照片微观结构与卷曲变化之间的内在关联; 其次, 通过干湿交替循环制备不同收缩率的照相明胶薄膜样品, 研究不同收缩变化的微观形貌、分子结构、结晶度、官能团变化之间的内在关联, 揭示干湿环境诱发明胶薄膜收缩与照片卷曲断裂病害之间的内在机理; 最后, 在病害产生机理的认知基础上开展脆化卷曲历史照片的修复保护应用研究, 并设计了溶胀解聚、展平、定型等修复工艺程序, 从而消除照片的脆化、卷曲病害。该成果成功应用于国内多家历史照片收藏单位的修复保护工程, 并取得良好效果。

关键词: 乳剂明胶; 纸基照片; 脆化卷曲; 修复保护

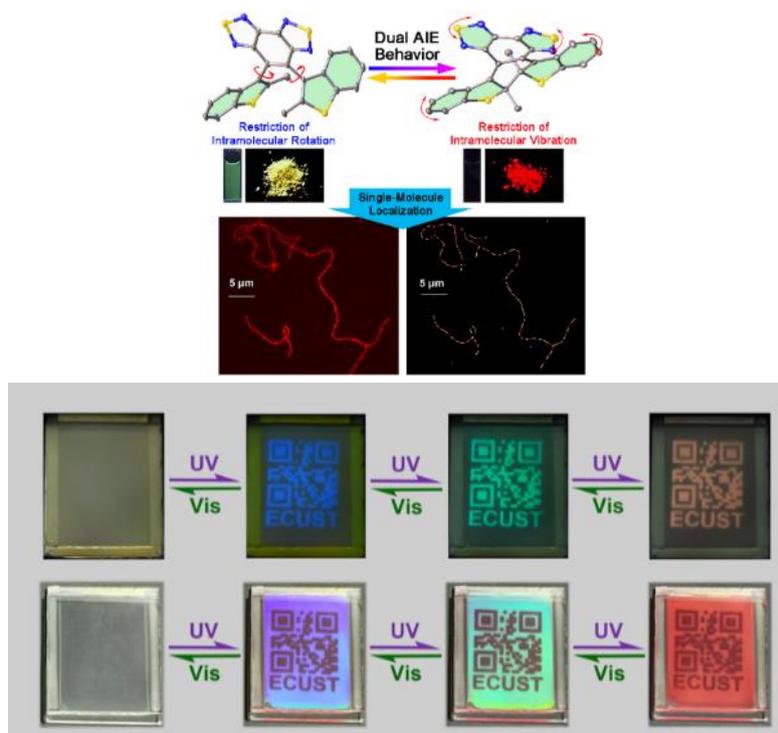
位阻型光致变色染料体系：光控超结构与新型防伪技术

朱为宏

华东理工大学，精细化工研究所 上海，200237

*E-mail: whzhu@ecust.edu.cn

构造人工光控手性超分子体系一直是材料化学和超分子化学中最吸引人的话题。然而，由于缺少合适的组装砌块一直是一大挑战。本文主要介绍苯并二噻二唑位阻型烯桥染料体系，重点放在双稳态、构象异构体及手性异构体的分离等性能的突破，发展了系列不同空间位阻的光致变色染料，首次揭示了该系列光响应分子开环体和闭环体两种光可逆异构体不同模式的聚集诱导发光机制，完美实现了分子内旋转受限(RIR)和分子内振动受限(RIV)两种机制调控，并探讨了空间位阻对光响应性能和 AIE 性能的影响，为发展新型光响应 AIE 单元提供了全新的研究思路和设计准则。同时，该光响应 AIE 单元成功实现了在超分辨荧光成像领域的应用，拓宽了 AIE 材料的应用前景。另外，介绍该位阻型烯桥的超分子手性金属配位大环构筑、光控协同反应和手性专一性可逆调控，以及在液晶体系的光控超结构调控、防伪技术中的应用。



关键词：光响应；光致变色单元；手性专一性调控；协同效应；防伪技术

参考文献

- [1] Li, M. Q.; Chen, L. J.; Cai, Y. S.; Luo, Q. F.; Li, W. L.; Yang, H. B.; Tian, H.; Zhu, W. H. *Chem* 2019, **5**, 634–648; Li, M. Q.; Chen, L. J.; Zhang, Z. P.; Luo, Q. F.; Yang, H. B.; Tian, H.; Zhu, W. H. *Chem. Sci.* 2019, **10**, 4896–4904; Guo, Z. Q.; Yan, C. X.; Zhu, W. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 9812–9825.
- [2] Yang, H.; Li, M. Q.; Li, C.; Luo, Q. F.; Zhu, M. Q.; Tian, H.; Zhu, W. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 8560–8570.
- [3] H. C. Xi, Z. P. Zhang, W. W. Zhang, M. Q. Li, C. Lian, Q. F. Luo, H. Tian, and W. H. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18467–18474.
- [4] Y. S. Cai, Z. Q. Guo, J. M. Chen, W. L. Li, L. N. Zhong, Y. Gao, L. Jiang, L. F. Chi, H. Tian, and W. H. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2219–2224;
- [5] W. L. Li, C. H. Jiao, X. Li, Y. S. Xie, K. Nakatani, H. Tian, and W. H. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4603–4607.

激光焊接透明硬脆材料

张庆茂

华南师范大学信息光电子科技学院, 广州大学城外环西路 378 号, 510006

*Email: zhangqm@scnu.edu.cn

摘要: 玻璃、蓝宝石等硬脆材料广泛应用于光学、微电子、生物医学等领域。在实际使用中常需要将两个或多个玻璃部件连接起来, 甚至需要将同种和异种材料焊接起来。本报告主要介绍采用纳秒或超快激光实现玻璃与玻璃、玻璃与硅片、蓝宝石与蓝宝石, 蓝宝石与不锈钢等同种材料与异种材料焊接的工艺技术和质量评估方法。焊接接头的质量评估参数主要包括焊接强度、透过率、密封性等。研究表明, 采用合适的焊接方法及工艺技术, 可以获得高质量的焊接接头。其中, 脆性材料需要配合金属吸收层才能实现纳秒激光高质量的焊接, 而皮秒激光可以直接焊接脆性材料。另外, 分析了工艺参数、间隙大小、吸收层组分等因素对焊接接头组织、性能影响的规律。

关键词: 玻璃焊接; 玻璃; 蓝宝石; 纳秒激光; 皮秒激光

参考文献

- [1] Zhang JJ, Xu SZ, Dong YK, Zhang CZ, et al., Microwelding of glass to silicon by green ultrafast laser pulses, *Optics & Laser Technology*, 2019, 120:105720.
- [2] Zhang JJ, Chen SH, Lu HL, et al., The effect of gap on the quality of glass-to-glass welding using a picosecond laser. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 134:106248.
- [3] Zhang X, Guo L, Zhang QM, et al., Investigation of the reaction mechanism and optical transparency in nanosecond laser welding of glasses assisted with titanium film, *Applied Optics*, 2020, 59(4):940-947.
- [4] 黄明贺, 张庆茂, 吕启涛, 张洁娟, 郭亮. 紫外激光焊接镀铜玻璃工艺的研究. *中国激光*, 2020, 47(10):93-101.
- [5] 张洁娟, 吕启涛, 郭亮, 张庆茂. 皮秒激光焊接玻璃工艺的研究, *应用激光*, 2016, 36(06):716-722.

Laser welding Hard and brittle materials

Zhang Qingmao

No. 378, West Waihuan Road, Guangzhou Higher Education Mega Center, 510006, China

*Email: zhangqm@scnu.edu.cn

Hard and brittle materials such as glass and sapphire are widely used in optics, microelectronics, biomedicine and other fields. However, for real-world applications, it is often necessary to connect two or more glass parts, and even to weld glass and dissimilar materials. This report mainly introduces the process technology and quality evaluation method of welding the same or dissimilar materials (such as glass and glass, glass and silicon wafer, sapphire and sapphire, sapphire and stainless steel, etc.) by using nanosecond or ultrafast lasers. The quality evaluation parameters of welded joints mainly include welding strength, transmittance, and tightness. The results show that high quality welded joints can be obtained by using appropriate welding methods and processes. Welding with nanosecond laser requires a metal absorption layer, while picosecond laser can complete the welding directly. Besides, the influence of process parameters, gap size, absorption layer composition on microstructure and properties of welded joints is analyzed.

Key words: laser welding glass ; glass ; sapphire; nanosecond laser; picosecond laser

超快激光超衍射光刻技术现状与发展趋势

赵圆圆¹, 董贤子², 郑美玲², 段宣明^{1,*}

¹暨南大学光子技术研究院, 广东省广州市番禺区兴业大道东 855 号, 511443

²中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: xmduan@jnu.edu.cn

摘要正文: 光刻技术与装备不仅是我国受制于人的“卡脖子”问题, 也是纳米器件、量子器件与芯片等后摩尔时代器件与芯片领域开展前沿科学研究不可或缺的工具。利用超快激光非线性光学效应, 不仅可以采用可见、近红外波长激光, 突破光学衍射极限, 实现纳米尺度光刻, 也可通过时空场调制的复合光源, 实现多尺度、跨尺度图形高效光刻。报告将超快激光超衍射纳米光刻原理、复合光源跨尺度光刻方法、相关仪器研发现状, 并对超快激光无掩模超衍射纳米光刻技术的发展前景进行展望。

关键词: 超快激光; 非线性光学效应; 超衍射; 无掩模光刻

参考文献

- [1] Y. H. Liu, Y. Y. Zhao, F. Jin, X. Z. Dong*, M. L. Zheng*, Z. S. Zhao, X. M. Duan*, $\lambda/12$ Super Resolution Achieved in Maskless Optical Projection Nanolithography for Efficient Cross-Scale Patterning. *Nano Lett.* 2021, 21, 3915-3921.
- [2] Y. Y. Zhao, Y. L. Zhang, M. L. Zheng, X. Z. Dong, X. M. Duan, and Z. S. Zhao, Three-dimensional Luneburg lens at optical frequencies. *Laser Photonics Rev.* 2016, 10: 665-672.

激光诱导击穿光谱信号增强技术及机理

周卫东*, 李科学, 苏雪娇, 於有利, 李文平

浙江省光信息检测与显示技术重点实验室

浙江师范大学, 金华, 浙江 321004

*Email: wdzhou@zjnu.cn

激光诱导击穿光谱(LIBS)发展到今天, 尽管已经在有限的若干领域中得到了一些初步应用, 但在对其检测结果的认可度以及应用的广度和深度方面仍远远比不上其它的光谱分析方法。如何实现高灵敏度和高精度的LIBS定量检测, 依然是制约LIBS应用的技术瓶颈。

诸多研究表明, 提高LIBS光谱信号强度是可能提高LIBS检测灵敏度的可选途径之一, 这里将就我们实验室开展的若干LIBS光谱信号增强技术及其增强机理展开讨论: 包括共线双脉冲LIBS技术、正交双脉冲LIBS技术、快脉冲放电增强LIBS技术、以及腔体约束增强LIBS技术等。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 光谱增强

TGG 磁光晶体电子结构和光谱特性

张昊天^{1,2,3,4}, 高宇茜^{1,2,3,4}, 黄昌宝^{1,3,4}, 陈迎迎^{1,2,3,4}, 窦仁勤^{2,3,4*}, 张庆礼^{1,3,4**}

- (1. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所晶体室, 合肥 230031. 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026.
3. 安徽省先进激光技术实验室, 合肥, 230037. 4. 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031.)

铽镓石榴石 ($Tb_3Ga_5O_{12}$, TGG) 是一种综合性能优异的磁光材料, 与此同时, 它也可以作为荧光基质材料和闪烁体材料。因此, TGG 得到了广泛关注和研究^[1-3]。然而, TGG 晶体的电子结构、光学色散特性、带隙和发光机理等方面的研究还未见报道。

本文中, 我们采用密度泛函 (DFT) 理论计算了其电子结构, 得到了可视化的能带结构和沿着高对称点展开的态密度(DOS)。TGG 的价带顶和导带底都位于 G 点, 这表明了它是直接带隙材料^[4]。在 379nm 光源激发下, 测量了提拉法生长得到的 TGG 的光致发光谱, 发现了四个主要的荧光发射峰, 分别位于 625nm(浅红色), 591nm(浅黄色), 544nm(深绿色)和 489nm(浅蓝色)。第一性原理计算表明在 TGG 中, Tb^{3+} 的部分 4f 态成分混入导带, 禁带中部分 5d 态成分混入 4f 态, 从而使宇称禁戒部分解除, 导致 $^5D_4 \rightarrow ^4F_3$ ($J=0-6$) 跃迁^[5]。

Table Electronic band gap by DFT method, optical band gap by WDD model and Tauc's plot

E_g (eV)	$E_g^{opt(WDD)}$ (eV)	$E_g^{opt(T)}$ (eV)
3.83	3.76	3.85

另外测量了 TGG 晶体的折射率和透过谱, 采用 Wemple-DiDomenico (WDD) 模型对其实验折射率进行分析, 得到其色散能为 9.012eV、单振子能量为 24.682eV, 并验证了 TGG 为离子晶体^[6]。用 Sellmeier 方程 $n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 - c} - d\lambda^2$ 对试验折射率进行拟合发现^[4], 在仅描述折射率随波长变化关系时, Sellmeier 方程更为精确, 这是由于其中具有一个 $d\lambda^2$ 修正项。用 DFT 模型、WDD 模型和 Tauc 图分别^[7,8]确定了 TGG 的带隙为 3.83eV、3.76eV 和 3.85eV。

关键词: TGG; 密度泛函理论; 带隙; 光学色散

参考文献

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical review letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [2] Z. Chen, L. yang, X. Wang, J. Wang, Y. Hang, Highly transparent terbium gallium garnet crystal fabricated by the floating zone method for visible-infrared optical isolators[J]. *Optical Materials*, 2015, **46**: 12-15.
- [3] T. Yanagida *et al.*, Scintillation properties of TGG and TSAG crystals for imaging applications[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, **518**: 51-55.
- [4] S. Ding *et al.*, Theoretical and experimental studies of electronic, optical and luminescent properties for Tb-based garnet materials[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **263**: 123-130.
- [5] H. Chen, P. Loiseau, G. Aka, C. Kränkel, Optical spectroscopic investigation of $Ba_3Tb(PO_4)_3$ single crystals for visible laser applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **740**: 1133-1139.
- [6] E. R. Shaaban, M. El-Hagary, M. Emam-Ismael, M. B. El-Den, Optical band gap, refractive index dispersion and single-oscillator parameters of amorphous $Se_{70}S_{30-x}Sb_x$ semiconductor thin films[J]. *Philosophical Magazine*, 2011, **91(12)**: 1679-1692.
- [7] P. C. Rajesh Kumar, V. Ravindrachary, K. Janardhana, B. Poojary, Structural and optical properties of a new chalcone single crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **354(1)**: 182-187.
- [8] G. T. Dang *et al.*, Bandgap engineering of $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ by a mist chemical vapor deposition two-chamber system and verification of Vegard's Law[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, **113(6)**: 062102.

钙钛矿材料的准分子激光表面改性及应用

王时茂^{1,*}, 单雪燕¹, 赵啸¹, 孟钢¹, 邓赞红¹, 方晓东^{1,2,*}

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031

²深圳技术大学新材料与新能源学院, 深圳, 518118

*Email: shmwang@aiofm.ac.cn, fangxiaodong@sztu.edu.cn

摘要正文:

准分子激光光子能量高、脉冲时间短、热效应小, 本文将其引入近年在光伏/光电领域表现出优异性能的卤化物钙钛矿材料的制备和后处理过程中, 对传统MAPbI₃薄膜和三阳离子混合钙钛矿[(FAPbI₃)_{0.87}(MAPbBr₃)_{0.13}]_{0.92}[CsPbI₃]_{0.08} (目前性能最优的钙钛矿材料之一) 薄膜进行了表面改性研究。

自2009年被首次报道以来钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cells, PSCs) 的性能迅速提升, 目前其光电转换效率记录已达25.5%^[1], 与硅基太阳能电池的效率记录相当, 极具应用前景。但钙钛矿薄膜表面的缺陷会引起光生载流子的复合, 影响PSCs等钙钛矿基光电器件的性能。采用能量密度为2.0 mJ/cm² 的248 nm KrF准分子激光对MAPbI₃薄膜进行辐照, 数个脉冲的辐照即可有效降低薄膜的缺陷浓度, 提升薄膜的荧光寿命, 以其为光吸收层制备的PSCs器件的光电转换效率得到了明显提升^[2]。钙钛矿材料对紫外光的吸收系数高, 248 nm准分子激光只能作用于薄膜表面数十纳米的深度, 适当提升激光的能量密度, 成功在[(FAPbI₃)_{0.87}(MAPbBr₃)_{0.13}]_{0.92}[CsPbI₃]_{0.08}多晶薄膜表面制备了一层PbI₂钝化层, 有效抑制了PSCs器件中的载流子复合, 提升了PSCs的光伏性能。卤化铅钙钛矿材料的准分子激光表面改性方法与成熟的低温多晶硅技术 (Low temperature polycrystalline silicon, LTPS) 兼容, 可望应用于未来钙钛矿基光伏/光电器件的商业化生产。

关键词: 准分子激光; 有机无机杂化钙钛矿; 激光表面改性; 表面缺陷; 钝化

参考文献

- [1] NREL, Best Research-Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev210726.pdf>
- [2] Xueyan Shan, Shimao Wang, Weiwei Dong, Ning Pan, Jingzhen Shao, Xiangqi Wang, Ruhua Tao, Zanhong Deng, Linhua Hu, Fantai Kong, Gang Meng, Xiaodong Fang. Flash Surface Treatment of CH₃NH₃PbI₃ Films Using 248 nm KrF Excimer Laser Enhances the Performance of Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 2019, 3, 1900020.

飞秒激光双光子微纳3D打印技术及应用

郑美玲^{1,*}

¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: zhengmeiling@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 飞秒激光双光子微纳加工技术作为一种3D立体加工技术, 在诸多个性化3D微纳结构的制备中起着不可或缺的作用。目前, 飞秒激光双光子微纳加工技术在微纳光子学、电子学、仿生学等方面都展现出诱人的应用潜力。而水凝胶微结构具有良好的生物安全性, 在生物组织工程领域具有广阔的应用前景。基于飞秒激光双光子聚合原理的微纳3D打印技术, 可以实现3D水凝胶微结构的可控制备。它是利用超快脉冲激光使具有双光子吸收特性的光敏材料仅仅在光子数密度极高的焦点附近区域产生聚合反应, 突破光学衍射极限, 从而实现高精度微纳结构。通过控制焦点位置的相对移动, 使材料沿着焦点扫过的路径逐步发生聚合, 可实现任意形貌3D微结构的制备。利用这一技术制备的高精度水凝胶微纳结构, 并应用于细胞行为研究, 对组织工程领域意义重大。本报告将对飞秒激光双光子微纳3D打印技术及应用进行阐述。

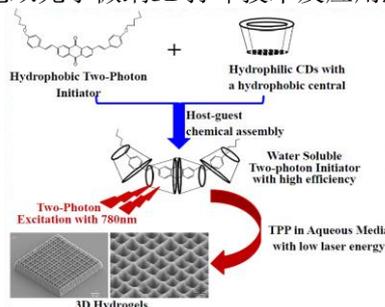


Fig. 1 Schematic of femtosecond laser 3D printing in aqueous phase.

关键词: 飞秒激光; 双光子3D打印; 功能微纳结构

参考文献

- [1] Y. Y. Zhao, Y. L. Zhang, M. L. Zheng, X. Z. Dong, X. M. Duan, and Z. S. Zhao, Three-dimensional Luneburg lens at optical frequencies. *Laser Photonics Rev.* 2016, 10: 665-672.
- [2] W. Gao, H. Chao, Y.-C. Zheng, W.-C. Zhang, J. Liu, F. Jin, X.-Z. Dong, Y.-H. Liu, S.-J. Li, and M.-L. Zheng, Ionic carbazole-based water-soluble two-photon photoinitiator and the fabrication of biocompatible 3D hydrogel scaffold. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13: 27796-27805.

氧化物纳米结构的精准设计及气体分子识别检测

孟钢^{1,*}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所, 准分子激光与材料研究室

安徽合肥蜀山湖路 350 号, 230031

*Email: menggang@aiofm.ac.cn

摘要正文: 氧化物半导体纳米材料因具有优异的理化性能、出色的空气/水稳定性、丰富的种类, 而成为构造下一代小尺寸、低功耗气体分子识别芯片(机器嗅觉)的理想构建单元。如何设计氧化物纳米材料、激活并放大材料对痕量待测气体分子的(低功耗)识别检测是实现机器嗅觉的关键。本文分为两部分, 第一部分介绍脉冲激光沉积(PLD)精准合成金属氧化物纳米线、单根悬浮纳米线器件、及在超低功耗分子检测中的应用; 第二部分内容为气体响应信号的放大、及吸附气体分子热调制特征提取。

关键词: 脉冲激光沉积; 氧化物半导体; 气体传感器; 缺陷控制; 气体分子识别

高功率低噪声全固态单频连续波激光器

卢华东

量子光学与光量子器件国家重点实验室，山西大学光电研究所，山西省太原市坞城路 92 号，030006

*luhuadong@sxu.edu.cn

全固态单频连续波激光器，具有高光束质量、低噪声、窄线宽以及高相干性等优点，在原子物理、精密测量、激光雷达和激光制导等基础研究及国防和军事领域中有广泛重要应用。然而，随着科学技术的飞速发展，已有的单频激光器因其功率受限、单频性能脆弱等问题，不能满足量子技术、量子测量和量子光学等新兴科学和技术发展需求。为了研制高功率低噪声全固态单频连续波激光器，我们在谐振腔内引入非线性光学效应，首次提出了激光器实现单频运转的物理条件，基于该物理条件，通过优化激光器的参数，实现了激光器的长期稳定单频运转。该物理条件也为研制不同种类、不同波长的单频激光器提供了理论依据。在此基础上，设计了单谐振腔双激光晶体结构，大幅度减小了单个激光晶体的热透镜效应，将单谐振腔单频1064nm激光的输出功率从33.7W提高到101W；发展了利用负热光系数晶体主动动态补偿激光器内光学元件正热透镜效应的技术和方法，将全固态单频连续波绿光激光器的输出功率从18W提升到30.2W，二者均是目前国际上同类激光器的最高指标。通过控制非线性光学效应提高了全固态单频连续波激光器的功率和频率稳定性以及降低激光器的强度噪声，2小时的功率波动由反馈前的 $\pm 0.59\%$ 降低到反馈后的 $\pm 0.26\%$ ，1分钟内频率漂移也从21.82MHz减小到9.84MHz，分析频率1MHz以上的强度噪声均降低到量子噪声极限。同时，结合腔内锁定标准具和非线性光学效应的共同作用，实现超宽范围的频率连续调谐，频率连续调谐范围扩展到222.4GHz，同样是目前国际上的最高指标。研制的高功率低噪声全固态单频连续波激光器有力推动了量子技术、原子物理、精密测量等领域的快速发展。



Fig. 1 All-solid-state single-frequency continuous-wave laser

关键词：单频激光器；非线性光学效应；热透镜效应

参考文献

- [1] H. Lu, J. Su, Y. Zheng, and K. Peng, Physical conditions of single-longitudinal-mode operation for high-power all-solid-state lasers. *Opt. Lett.*, 2014, 39: 1117-1120.
- [2] Q. Yin, H. Lu, J. Su, and K. Peng, High power single-frequency and frequency-doubled laser with active compensation for the thermal lens effect of terbium gallium garnet crystal. *Opt. Lett.*, 2016, 41: 2033-2036.
- [3] Y. Guo, M. Xu, W. Peng, J. Su, H. Lu, and K. Peng, Realization of a 101 W single-frequency continuous wave all-solid-state 1064 nm laser by means of mode self-reproduction. *Opt. Lett.*, 2018, 43: 6017-6020.
- [4] P. Jin, H. Lu, Q. Yin, J. Su and K. Peng, Expanding continuous tuning range of a CW single-frequency laser by combining an intracavity etalon with a nonlinear loss. *IEEE J. Sel. Top. In Quantum Electron.*, 2018, 24: 1600505.

准分子激光在新型显示制造中的应用

游利兵^{1,2}, 朱能伟¹, 马跃¹, 刘弘禹¹, 方晓东^{1,2*}

¹深圳技术大学 新材料与新能源学院, 广东 深圳 518118

²深圳盛方科技有限公司, 广东 深圳 518173

*Email: fangxiaodong@sztu.edu.cn

摘要正文: 准分子激光具有波长短、能量大、脉宽窄、功率高等特点, 是目前紫外波段输出功率最大的激光器。准分子激光装备广泛应用于工业、医疗和科研等领域。本文介绍了准分子激光在新型显示制造中的应用, 主要包括准分子激光退火制备低温多晶硅、准分子激光柔性显示基底剥离、Micro-LED蓝宝石基底剥离、准分子激光Micro-LED巨量转移和Mini/Micro-LED准分子激光修复。进一步介绍了团队在上述新型显示制造应用中的相关研究工作和成果。

关键词: 准分子激光; 新型显示; 激光退火; 激光剥离; 巨量转移

参考文献

- [1] 陈星, 游利兵, 代甜甜, 王宏伟, 杨礼昭, 程超, 方晓东, 308nm准分子激光剥离聚酰亚胺薄膜实验研究[J]. 激光技术, 2020, 44(01): 100-107.
- [2] 尹广玥, 游利兵, 陈星, 邵景珍, 陈亮, 王庆胜, 方晓东, 准分子激光线形光束晶化非晶硅薄膜[J]. 量子电子学报, 2019, 36(02): 219-225.
- [3] 尹广玥, 游利兵, 王庆胜, 褚状状, 陈亮, 方晓东, 用于低温多晶硅制备的线光束整形系统[J]. 中国激光, 2017, 44(09): 185-195.
- [4] 尹广玥, 游利兵, 方晓东, 用于平板显示LTPS制备的ELA光束整形系统[J]. 激光技术, 2016, 40(03): 383-387.
- [5] 赵家敏, 游利兵, 余吟山, 方晓东, 0.73J脉冲能量KrF准分子激光器的特性[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(11): 3060-3064.
- [6] 赵家敏, 游利兵, 余吟山, 方晓东, 大能量高功率准分子激光的应用及关键技术[J]. 量子电子学报, 2013, 30(06): 696-702.
- [7] 余吟山, 游利兵, 梁勳, 方晓东, 准分子激光技术发展(邀请论文)[J]. 中国激光, 2010, 37(09): 2253-2270.

光功能杂化凝胶玻璃器件的制备及其光学应用

谢政^{1,*}, 周树云¹

¹中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: zhengxie@mail.ipc.ac.cn

摘要正文: 围绕高技术领域对非线性光学和发光/转换材料与器件的需求, 开展了有特色的非线性光限幅激光防护/调制、碳点发光/转换等光功能杂化透明材料与器件等基础和应用研究。1). 材料方面: 利用平面二维共轭调控的学术思想解决非线性光学材料与发光碳点高性能的瓶颈问题, 发现了其结构/性能的精确调控规律, 成功制备紫外-长波近红外超宽波段响应的非线性光学材料和可见光全波段高效发光转换的碳纳米点; 2). 杂化材料固态器件化方面: 提出了可聚合纳米材料主客体共聚制备高性能固体透明杂化材料——光功能特种功能玻璃的新方法, 开展了多维度杂化有机硅共聚凝胶体系及其透明杂化材料/器件的研究, 实现掺杂功能材料种类、浓度和器件形态等方面高度可控; 建立一系列纳米、有机、高分子杂化光功能凝胶材料体系和玻璃器件。3). 应用方面: 开展了前述材料和器件在非线性光限幅、激光防护/调制和发光等多个领域的应用研究。本报告将主要汇报上述方面的研究成果。

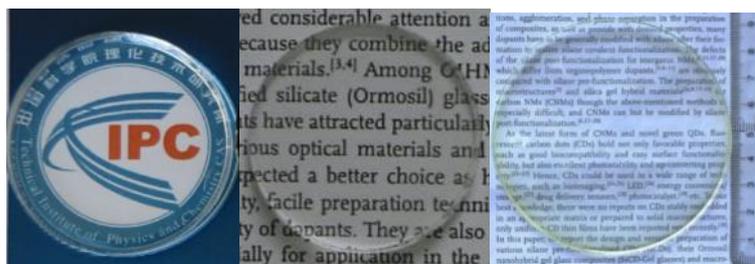


Fig. 1 Photographs of optical functional hybrid gel glass, coating and film devices

关键词: 光功能凝胶玻璃器件; 光学应用; 非线性光限幅; 发光

参考文献

- [1] L. Xu, J. Sun, T. Tang, H. Zhang, Z. Wang,* Z. Xie,* W. Y. Wong,* et al Metallated Graphynes As a New Class of Photofunctional 2D Organometallic Nanosheets. *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2021, 60(20): 11326-11334.
- [2] Z. Xie, F. Wang, and C. Liu* Organic-Inorganic Hybrid Functional Carbon Dot Gel Glass. *Adv. Mater.* 2012, 24(13): 1716-1721.
- [3] F. Wang, Z. Xie, H. Zhang, C. Liu,* and Y. Zhang* Highly Luminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 23(6): 1027-1031.
- [4] F. Xing, J. Wang, Z. Wang, Y. Li, X. Gou, H. Zhang, S. Zhou, J. Zhao,* and Z. Xie* Covalently Silane-Functionalized Antimonene Nanosheets and Their Copolymerized Gel Glasses for Broadband Vis-NIR Optical Limiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021, 13(1): 897-903.

电子给-受体型有机三阶非线性光功能材料

孙继斌*, 谢政, 周树云

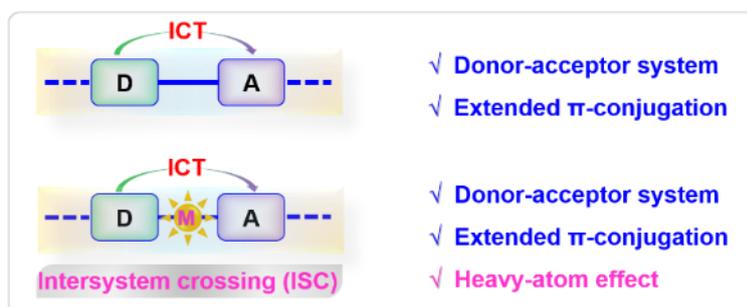
中国科学院理化技术研究所, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

*Email: sunjibin@mail.ipc.ac.cn

有机非线性光学材料由于具有高的非线性光学系数、低响应阈值、快响应时间以及性能易于通过结构修饰进行调控等优点被广泛研究。^[1-3] 基于非线性光学效应(如非线性吸收、非线性折射或散射、分子内电荷转移或能量转移吸收等)的光限幅材料,其透过率随激光强度表现出“高阻低通”的特性,当材料被低强度激光照射时表现出高透过率,而被高强度激光照射时表现出低透过率。因此,基于非线性光学效应的光限幅材料,在激光防护领域具有重要的应用前景。电子给-受体型有机共轭分子/聚合物,由于其大的 π -共轭体系和强的给-受体相互作用,能够形成强的分子内电荷转移,有利于促进非线性光学效应。^[4-6]

如图1所示,本研究利用电子给受体相互作用、 π -共轭体系的扩展及重金属原子效应等分子设计理念,以碗状分子素馨烯、强电子给体四硫富瓦烯和刚性结构电子受体吡咯并吡咯二酮为核心功能骨架,设计并成功构筑了新型电子给受体型有机共轭分子/聚合物,开发了系列性能优于富勒烯、卟啉和酞菁等的有机非线性光学材料。^[7-9]

(a) Construction of D-A conjugated molecules/copolymers



(b) The five-level model illustration of molecules incorporating with heavy-atom effect

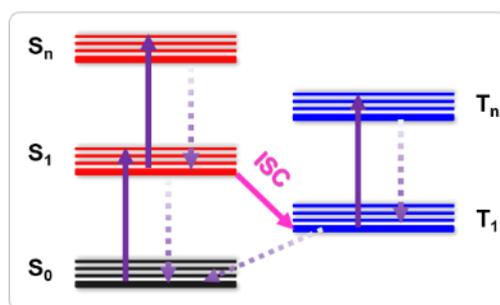


Figure 1. The design concepts of electron donor-acceptor (D-A) type π -conjugated molecules/copolymers for novel organic nonlinear optical materials. (a) the construction of D-A type conjugated molecules/polymers with and without heavy-atom (M) in conjugated backbone; ICT is intramolecular charge-transfer. (b) the five-level model illustration of organic nonlinear optical materials (S_{0-n} : the ground state and the n th excited singlet-states, T_{1-n} : the 1st excited triplet-state and the n st excited triplet-state; the purple solid arrow, purple dot arrow, and pink solid arrow represent the absorption, decay, and ISC pathways, respectively.)

研究结果表明,电子给-受体型共轭结构的构筑,分子共轭骨架有效扩展,且存在分子内给-受体间强相互作用,因此这类材料存在强的分子内电荷转移吸收,从而有效地促进了材料的非线性光学性能。其中,以素馨烯衍生物作为电子给体的给-受体型共轭分子性能优于传统光限幅材

料C60, 具有低的限幅阈值; 以四硫富瓦烯为电子给体的含Pt(II)给-受体型共轭分子和已吡咯并吡咯二酮为电子受体的给-受体型共轭聚合物表现出宽波段非线性光学性能。另外, 研究发现共轭骨架中金属原子的引入, 对材料反饱和和吸收非线性光学性能具有显著的提升, 因此, 该类材料在基于光限幅效应的激光防护领域具有潜在的应用。

关键词: 电子给-受体; 共轭分子/聚合物; 非线性光学; 光限幅

参考文献

- [1] Dini, D.; Calvete, M. J.; Hanack, M. Nonlinear Optical Materials for The Smart Filtering of Optical Radiation. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13043.
- [2] Zhou, G.-J.; Wong, W.-Y. Organometallic Acetylides of Pt-II, Au-I and Hg-II as New Generation Optical Power Limiting Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2541.
- [3] Gu, B.; Zhao, C.; Baev, A.; Yong, K.-T.; Wen, S.; Prasad, P. N. Molecular Nonlinear Optics: Recent Advances and Applications. *Adv. Opt. Photonics* **2016**, *8*, 328.
- [4] Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Zhang, X.; Chen, Y. A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275.
- [5] Liu, Z.-B.; Tian, J.-G.; Guo, Z.; Ren, D.-M.; Du, F.; Zheng, J.Y.; Chen, Y.-S. Enhanced Optical Limiting Effects in Porphyrin Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 511.
- [6] Huang, C.; Li, Y.; Song, Y.; Li, Y.; Liu, H.; Zhu, D. Ordered Nanosphere Alignment of Porphyrin for the Improvement of Nonlinear Optical Properties. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3532.
- [7] J. Sun, B. Yuan, X. Hou, C. Yan, X. Sun, Z. Xie, X. Shao and S. Zhou, Broadband optical limiting of a novel twisted tetrathiafulvalene incorporated donor-acceptor material and its Ormosil gel glasses. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 8495.
- [8] J. Sun, Z. Liu, C. Yan, X. Sun, Z. Xie, G. Zhang, X. Shao, D. Zhang, and S. Zhou, Efficient Construction of Near-Infrared Absorption Donor-Acceptor Copolymers with and without Pt(II)-Incorporation toward Broadband Nonlinear Optical Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 2944.
- [9] X. Hou, J. Sun, Z. Liu, C. Yan, W. Song, H. Zhang, S. Zhou, and X. Shao, Opening two benzene rings on trichalcogenasumanenes toward high performance organic optical-limiting materials, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10981.

The Electron Donor-Acceptor Type Organic Nonlinear Optical Materials

Jibin Sun,* Zheng Xie, Shuyun Zhou

Technical institute of physics and chemistry, Chinese academy of sciences
Zhongguancun East Road No. 29, Haidian District, Beijing, 100190

Email: sunjibin@mail.ipc.ac.cn

Keywords: electronic donor-acceptor, conjugated molecules/copolymers, nonlinear optics, optical limiting.

白光硅烷碳点/晶体复合物的制备与光学性能

王晶京^{1,2}, 李云飞¹, 张海龙^{2,*}, 张文飞³, 谢政^{1,*}, 周树云¹

¹中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京市海淀区中关村东路 29 号, 100190

²北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京市海淀区学院路 30 号, 100083

³深圳大学光电工程学院, 广东省深圳市南山区粤海街道, 518061

*Email: zhengxie@mail.ipc.ac.cn; hlzhang@ustb.edu.cn

摘要正文: 碳点是一种零维碳材料, 是离散的近球状的纳米粒子, 其尺寸通常在10nm 以下^[1]。碳点的硅烷功能化是一种重要的表面钝化和功能化的方法^[2]。本论文报道了一种简单、经济并且环保的白光硅烷碳点/晶体复合物制备方法。使用硅烷偶联剂、多元酸和乙醇为原料, 通过高温高压溶剂热法, 一锅法制得硅烷碳点与多元酸复合物晶体, 该复合物的荧光量子产率为20%。进一步将乙烯基硅油和含氢硅油按照比例进行混合, 加入制得的复合物晶体, 充分混合均匀后, 将其滴加到365nm LED芯片模具中, 室温干燥固化, 得到SiCDs@多元酸晶体基白光LED, 其色坐标为(0.35, 0.40), 显色指数为81.0, 色温为5430K。总之, 将碳点负载于晶体中对于碳点表面钝化、减少外部环境影响、提高LED的使用寿命具有重要作用。此外, 初步进行了这类碳点的激光发射和激光防伪应用研究。

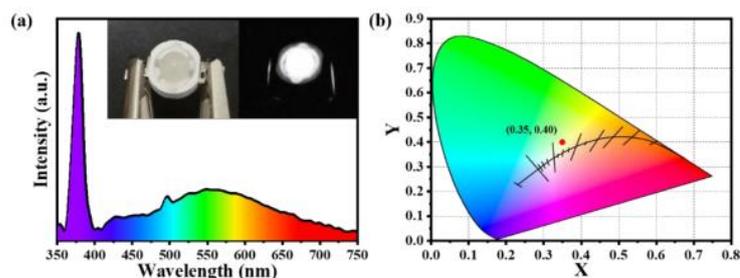


Fig. 1 (a) Fluorescence spectrum, (b) CIE-1931 chromaticity diagram of SiCDs@crystal LED.

关键词: 碳点; 晶体; 发光; 复合材料; 碳点激光

参考文献

- [1] Lei B, Zhang Z L, Tian Z Q, et al. Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(48):5801-6.
 [2] Xie Z, Wang F, Liu C Y. Organic-Inorganic Hybrid Functional Carbon Dot Gel Glasses[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(13):1716-1721.

新型胆甾相液晶结构色材料制备及其应用

谢云鹏¹, 朱琦^{1,2}, 汤树海², 陈广学^{1,*}

¹华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东广州, 510640

²广东壮丽彩印股份有限公司, 广东汕头, 515000

*Email: chengx@scut.edu.cn

摘要正文: 胆甾相液晶(CLC)是一种颜色可在受控外部刺激下进行变化的结构色材料, 但是胆甾相液晶作为软物质, 在实际应用过程中存在封装等技术瓶颈, 限制了其应用和发展。本研究在聚合物分散液晶(PDLC)材料基础上, 通过胆固醇油醇碳酸酯(COC)和 4-氰基-4'-戊基联苯(5CB)的混合胆甾相液晶与聚乙烯醇(PVA)水溶液的发生乳化反应, 得到了一种白色 CLC/PVA 分散体系结构色材料, 其干燥成膜后将具有明显的颜色效果, 并且具备良好的温致变色性能。上述材料与现有印刷技术相结合, 可以实现高效率、低成本的结构色图案化定制, 在包装显示和智能防伪等领域应用潜力巨大。

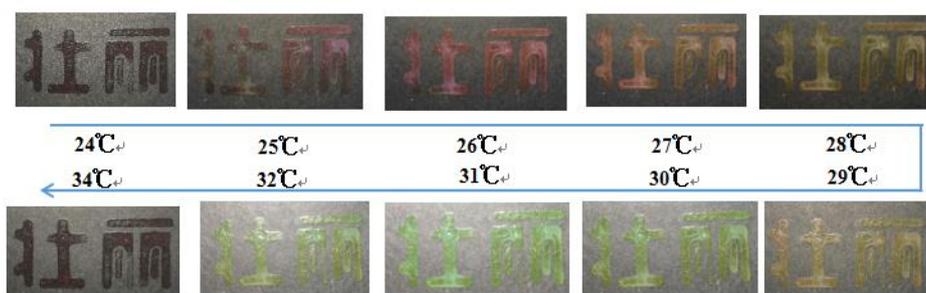


Fig.1 The color change of pattern as the temperature increases from 24 to 34°C

关键词: 结构色; 胆甾相液晶; 聚合物分散液晶; 图案化

参考文献

- [1]Schwartz M, Lenzini G, Geng Y, et al. Cholesteric Liquid Crystal Shells as Enabling Material for Information-Rich Design and Architecture.[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30):1707382.
- [2]Yang C, Wu B, Jian R, et al. 3D-Printed Biomimetic Systems with Synergetic Color and Shape Responses Based on Oblate Cholesteric Liquid Crystal Droplets[J]. *Advanced Materials*, 2021:2006361.
- [3]Guan, Yu, Zhang, et al. Preparation of temperature-response fibers with cholesteric liquid crystal dispersion[J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 546:212.
- [4]刘欢欢. 温度响应的智能变色传感材料的合成与性质研究[D]. 吉林大学, 2020.
- [5]关玉. 胆甾相液晶纺织品的制备及其温度响应性能研究[D]. 江南大学, 2020.
- [6]Zhu Qi, Tang Shuhai, Tian Junfe, et al. Preparation of novel cholesteric liquid crystal and its application in structural color. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2021, 754:766.

Preparation of novel cholesteric liquid crystal structural color materials and its application

Author (Yunpeng Xie)¹, Second Author(Qi Zhu.)^{1,2}, Corresponding Author(Guangxue Chen)^{1,*}

¹State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

²Guangdong Zhuangli Color Printing Co., Ltd., Shantou 515000)

Abstract: Cholesteric liquid crystal (CLC) is a structural color material that color can be conveniently tuned under controlled external stimulation. However, CLC is a soft material, having a problem with the encapsulation, limits its application in color materials. Based on the polymer dispersion liquid crystal (PDLC), a white CLC/PVA dispersion structural color materials are prepared in polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution, by the emulsification reaction with cholesteryl oleyl carbonate(COC) and 4-Pentyl-4'-cyanobipheny(5CB). The drying films of this materials have a significant color and good temperature-sensing discolored properties. The novel CLC structural color materials combined with existing printing techniques, can achieve high efficiency, low-cost structural color patterning for potential application in packaging and intelligent security.

Key words: structural color; cholesteric liquid crystal; polymer dispersion liquid crystal; patterning

基于 Pt 敏化 CuCrO₂ 的高性能 H₂S 化学电阻传感器

邓赞红

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 准分子激光与材料研究室

安徽合肥蜀山湖路 350 号, 230031

*Email: zhdeng@aiofm.ac.cn

摘要正文: 尽管基于金属氧化物半导体 (MOS) 的化学电阻传感器具有高响应、小尺寸、低功耗、硅兼容性和低成本等优点, 但由于气体/氧化物界面的非特异性电荷交换 (氧化还原反应), MOS 传感器具有广谱响应或低选择性的缺点, 阻碍了其在智能社会中的应用。为此, 研究者在调节工作温度的基础上, 提出了形态/缺陷工程、贵金属纳米颗粒修饰、异质结构等多种策略来有选择性地放大特定的气体/氧化物电荷相互作用, 以实现特定气体具有高选择性的 MOS 传感器。本文采用甘氨酸-硝酸盐溶液燃烧合成的方法设计了 Pt 敏化 CuCrO₂ 传感器, 保证了 Pt 在原子水平上的分散。0.4 at% Pt 敏化可大大提高 CuCrO₂ 的 H₂S 响应特性, 在 100 °C 的低操作温度下, 对 10 ppm H₂S 的响应达到了 1250, 比纯 CuCrO₂ 的响应提高了 35 倍, 而且具有优异的选择性 (对 NO₂、SO₂、NH₃ 及其他常见挥发性化合物气体的响应均小于 2) 和良好的重复性。研究表明, 单原子 Pt 位点的卓越溢出催化效应对 H₂S 的突出响应特征起主导作用。

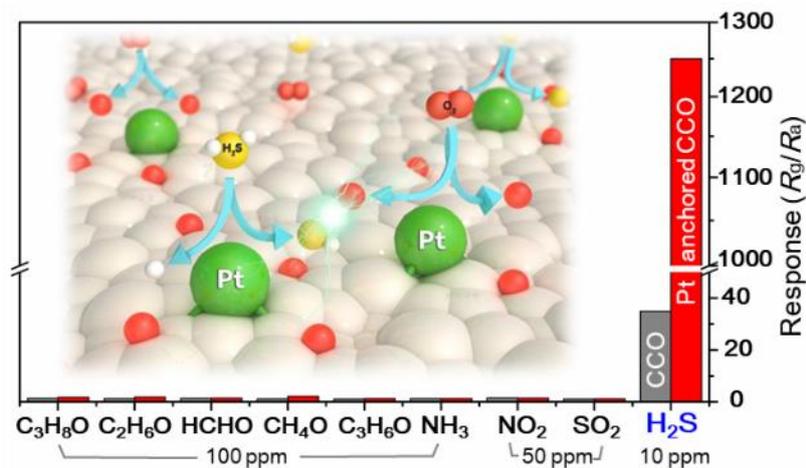


Fig. 1 Pt single atom anchoring, possessing outstanding reactivity and selectivity, substantially boosts the highly sensitive and selective H₂S response of CuCrO₂ chemiresistor.

关键词: CuCrO₂; 化学电阻传感器; 单原子; 选择性

参考文献

- [1] Potyrailo, R. A., Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet. *Chemical Reviews* 2016, 116 (19), 11877-11923.
- [2] Zou, X.; Wang, J.; Liu, X.; Wang, C.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Xiao, X.; Ho, J. C.; Li, J.; Jiang, C.; Fang, Y.; Liu, W.; Liao, L., Rational Design of Sub-Parts per Million Specific Gas Sensors Array Based on Metal Nanoparticles Decorated Nanowire Enhancement-Mode Transistors. *Nano Letters* 2013, 13 (7), 3287-3292.

193nm紫外激光对MgF₂窗口材料的损伤阈值研究

王玺^{1, 2, *}, 李欣^{1, 2}, 董晓^{1, 2}

¹ 国防科技大学 电子对抗学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037

² 国防科技大学 电子对抗学院 先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037

*Email: eastangus@126.com

摘要正文: 研究深紫外激光对MgF₂窗口材料的损伤特性具有重要的应用背景。开展了真空紫外波段193 nm ArF准分子激光对MgF₂窗口材料的损伤实验, 获取了相关阈值数据, 通过三维时域有限差分法(3D-FDTD)研究表面缺陷对激光电场的调制作用, 并通过热传导方程分析MgF₂窗口材料内的温度场及应力场分布, 建立了相应的多物理场(电场、热场、力场)模型, 并结合损伤形貌分析了193nm深紫外激光对MgF₂窗口材料的损伤机理。实验研究表明, 193nm紫外激光辐照MgF₂窗口材料时, 窗口的后表面先于前表面损伤, MgF₂窗口材料的前表面损伤阈值为9.74J/cm², 后表面损伤阈值为2.523J/cm², 后表面损伤阈值远低于前表面; 后表面损伤区域随着脉冲数的增加呈现指数型增长, 而前表面损伤形貌随着脉冲数的增加呈现线型趋势, 后表面损伤程度严重于前表面。结合损伤形貌分析, 造成MgF₂窗口材料损伤的诱因是其中的表面缺陷, 由于表面缺陷对于入射激光的调制, 使得后表面电场强度强于前表面电场强度, 因此在激光辐照作用下, 窗口材料的后表面处由于耦合了更多的激光能量, 产生了较大的温度梯度, 而产生碎裂性损伤。

关键词: 紫外激光; 激光损伤阈值; MgF₂窗口; FDTD

参考文献

- [1] Shen C, Chambonneau M, Cheng X, Xu Z, Jiang T. Identification of the formation phases of filamentary damage induced by nanosecond laser pulses in bulk fused silica[J]. Applied Physics Letters, 2015,107(11):111101.
- [2] Xi Wang, Jingzhen Shao, Hua Li, Jinsong Nie, Xiaodong Fang. Analysis of damage threshold of K9 glass irradiated by 248nm KrF excimer laser[J]. Optical Engineering 2016, 55(2): 027102.
- [3] 王玺, 方晓东. KrF 激光和脉冲 CO₂ 激光损伤 K9 玻璃的实验对比与分析[J]. 红外与激光工程, 2016, 45 (12): 1206009.
- [4] 王玺, 李志明, 谢运涛, 聂劲松. 紫外准分子激光损伤典型光学材料的特性分析[J]. 发光学报, 2018, 39 (5), 692-698.
- [5] 徐子媛, 彭小聪, 赵元安, 等. CaF₂ 晶体的不同晶面在 355nm 脉冲激光辐照下的损伤特性[J]. 中国激光, 2019, 46(11): 1103001.
- [6] Xi Wang, Yue Hu, Jiacheng Wu, Xin Li, Jingzhen Shao. Study on damage of CaF₂ windows irradiated by 248nm ultraviolet excimer laser[J]. Proceedings of SPIE, 2019, 11063: 110630L.
- [7] Jingzhen Shao, Xu Liang, Libing You, Ning Pan, Ying, Shimao Wang, Zanhong Deng, Xiaodong Fang, Xi Wang. Laser-induced damage and periodic stripe structures of CaF₂ single crystal by ArF excimer laser[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(2):021403.
- [8] Xin Li, Xianan Dou, Hong Zhu, Yue Hu, Xi Wang. Nanosecond laser-induced surface damage and its mechanism of CaF₂ optical window at 248nm KrF excimer laser [J]. Scientific Reports, 2020, 10:5550.

基于低重频纳秒激光器的激光着色技术

王一长¹, 汤少华¹, 黄忠宇¹, 周卫东^{1*}

¹浙江师范大学, 物理与电子信息工程学院, 浙江省金华市婺城区迎宾大道 688 号, 321000

*E-mail:wdzhou@zjnu.cn

相较于飞秒激光器的庞大与昂贵, 纳秒激光器的使用有助于解决金属激光着色技术在工业上推广的成本问题。激光诱导周期性表面结构 (LIPSS) 的形成是金属激光着色技术的基本原理之一, 这种类似于光栅的周期性结构使照明光发生衍射, 从而让材料在不同的角度能够观察到不同的颜色^[1,2]。

本研究基于低重频纳秒激光器, 在钛金属上对 LIPSS 的加工参数进行优化, 以实现保证加工图案具有较高分辨率的同时提高加工效率。实验采用的纳秒激光波长为 1064nm, 重频率为 15Hz, 单脉冲最高能量可以达到 28mJ, 脉冲宽度为 5-7ns, 光斑能量分布为高斯分布, 光斑的大小随着基底与物镜之间距离的变化而变化, 加工时激光垂直照射于基底表面^[2,3], 承载基底的加工平台可在与基底平行的平面内任意移动。

激光能量以及基底与聚焦物镜的距离影响烧蚀区域的功率密度, 只有当烧蚀区域的功率密度超过金属材料的烧蚀阈值后^[4], LIPSS 才可能会形成。而扫描速度则主要影响烧蚀区域的累积能流密度^[5], 累积能流密度不足或过剩都会导致 LIPSS 的缺失。实验通过调控上述三种变量, 探究 LIPSS 的生长分布情况与这些变量之间的关系。在激光功率为 65mW、30mW、15mW 时, 得到具有较好 LIPSS 分布的单行烧蚀线的宽度分别为 0.321mm、0.278mm、0.207mm, 如图 1。同时, 越小的激光功率需要更小的基底与聚焦物镜的距离, 使得光斑能量分布更集中, 加工出来的烧蚀线的边缘更加清晰, 这将有利于加工基于逐行扫描方案的平面图案的。在上述三种单行烧蚀线的基础上, 研究行距与行间 LIPSS 生长分布的关系, 得到最窄不具有 LIPSS 分布的行间宽度分别为 0.120mm、0.093mm、0.022mm, 如图 2。人眼在明视距离的分辨率约为 0.1mm, 因此若只用于肉眼观察, 30mW 下加工出来的图形已经满足要求。

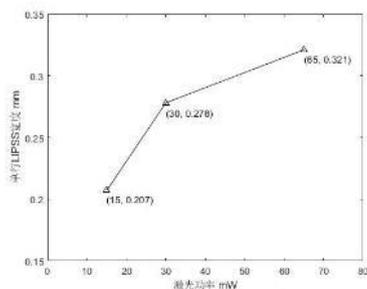


图 1 激光能量与最优单行 LIPSS 宽度的关系

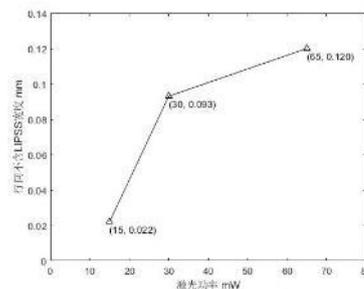


图 2 激光能量与行间不含 LIPSS 区域宽度的关系

LIPSS 的朝向与 p 极化的线偏光的极化方向垂直^[6], 通过控制激光的偏振方向实现了对 LIPSS 朝向的控制。在探究 LIPSS 极化方向与激光偏振方向的关系时发现, LIPSS 更倾向于在其所朝向的两端处产生, 如图三。可以发现在激光的偏振方向为 0° 时, LIPSS 较好的分布在烧蚀斑的四周, 而当激光偏振方向不为 0° 时, LIPSS 集中分布于与激光偏振方向相垂直的两端。这使得在单行加工时, 若 LIPSS 朝向不与扫描方向垂直, 相反的两个扫描方向会改变 LIPSS 在烧蚀线上的分布, 如图 4。而当 LIPSS 朝向与扫描方向垂直时, 即激光偏振方向为 0° 时, 扫描方向将不对 LIPSS 的分布产生影响, 如图 5。需要指出的是暂时还没有找到较好解释该现象的原因, 但就某些观测的实际应用场景来说, 通过优化参数使 LIPSS 行间分布的分辨率超过观测场景下仪器的分辨率极限后, 这一问题将是可忽视的。



图 3 单点烧蚀斑中，LIPSS 总是趋向于分布在其极化方向的两端，红色箭头为激光的偏振方向，从左到右与水平方向夹角分别为 0° , 40° , 70°

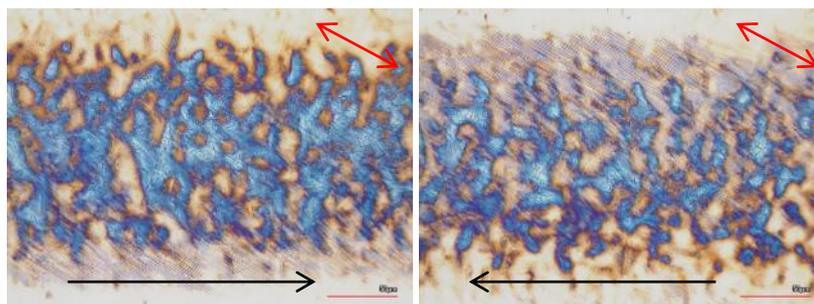


图 4 单行扫描后的形貌图，红色箭头为激光偏振方向，与水平方向成 40° 夹角，黑色箭头为扫描方向，左图扫描方向为从左往右，右图扫描方向为从右往左，可以发现左图中 LIPSS 分布在烧蚀线的下侧，右图中 LIPSS 分布在烧蚀线的上侧

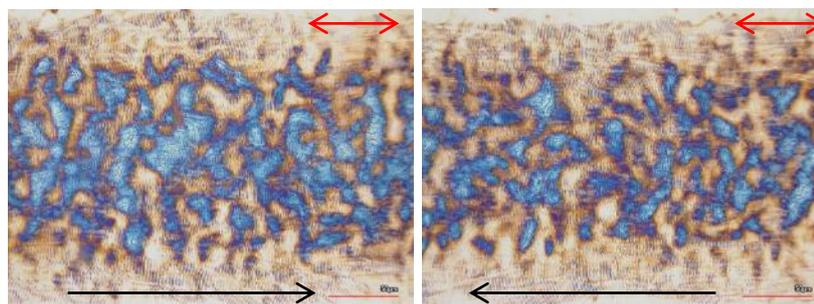


图 5 单行扫描后的形貌图，红色箭头为激光偏振方向，与水平方向成 0° 夹角，黑色箭头为扫描方向，左图扫描方向为从左往右，右图扫描方向为从右往左，两种相反的扫描方向下，LIPSS 都较均匀地分布在烧蚀线的两侧

最后结合上述优化后的加工条件，通过控制扫描速度，在基底材料上实现了文字图案的制作，其具有较好的分辨率及结构色表现，如图 6 所示。从工业应用的角度来看，增加离焦量有利于增大烧蚀斑的直径，从而在相同时间内加工更大的面积；同时，提高激光器的重频率可以在控制烧蚀区域累积能流密度不变下提高扫描速度，这也可以提高加工效率。另一方面，当增大光斑的直径会导致激光能量在光斑中的分布趋缓，此时若激光器能量发生波动会导致光斑边缘，能量分布处于基底材料烧蚀阈值附近的区域增大，从而使烧蚀斑的边缘变得不均匀，此时若进行逐行扫描则势必会影响加工图形整体的分辨率。E. I. A GEEV^[7]等人提到了不仅可以采用逐行扫描的方式进行平面图形的加工，也可以采用逐个像素点加工的方案，这种方案在保持行距不变的情况下将每行的加工也离散化，进一步提高了加工效率，同时也减小了由于光斑边缘重叠而导致烧蚀过度的面积，从而提高分辨率。



图 6 激光功率为 60mW 时，在长宽为 1cm 的基底上加工的文字图形

关键词：纳秒激光着色，激光诱导周期性表面结构

参考文献

- [1] Jincheng Wang, Chunlei Guo, Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals, *Appl. Phys. Letters*, 2005, **87**(25):51914(1-3).
- [2] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, Chunlei Guo, Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals, *Journal of Appl. Phys.*, 2007, **101**(3):034903.
- [3] H. G. Liu, W. X. Lin, and M. H. Hong, Surface coloring by laser irradiation of solid substrates, *APL Photonics*, 2019, **4**:051101.
- [4] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm , *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**(11).
- [5] A. Y. Vorobyev and C. Guo, Colorizing metals with femtosecond laser Pulses, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4):041914.
- [6] Vadim Veiko, et al., Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking, *Optics Express*, 2014, **22**(20):24342.
- [7] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, Laser-induced periodic surface structure. I. Theory, *Physical Review B*, 1983, **27**(2).
- [8] E. I. AGEEV, et al., Controlled nanostructures formation on stainless steel by short laser pulses for products protection against falsification, *Optics Express*, 2018, **26**:2117.

The Technology of Laser Colorization based on Nanosecond-laser with Low Repetition Rate

Yichang Wang¹, Shaohua Tang¹, Zhongyu Huang¹, Weidong Zhou^{1,*}

¹College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, 688 Yingbin Avenue, Wucheng District, Jinhua City, Zhejiang Province, 321000

Parameters of the nanosecond-laser with low repetition rate are refined in order to make the laser colorization more efficient so that can be popularized in industries. The width of single-line ablation is 0.321mm, 0.278mm, 0.207mm with the power of laser at 65mW, 30mW, 15mW respectively. Besides, the minimized width of non-LIPSS area is 0.120mm, 0.093mm, 0.022mm, respectively, when the laser power is the same as above. So that the resolution of an image which is fabricated at the power of 30mW is fine enough for observation by a naked eye. The polarization of laser induced periodical surface structure (LIPSS) is perpendicular to the polarization of laser. But at our experiments, LIPSS tend to distribute in the both end of the ablation spot which is perpendicular to the polarization of laser. This phenomenon can lead to the contrary distribution of LIPSS in single line fabrication.

Key Word: Laser Colorization, Laser Induced Periodical Surface Structure

低信噪比下单光子测距信息恢复方法研究

赵楠翔^{1, 2, *}, 孙万顺^{1, 2}, 侯阿慧^{1, 2}, 方佳节^{1, 2}

¹国防科技大学 电子对抗学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037

²国防科技大学 电子对抗学院 先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037

*Email: southfly@163.com

摘要正文: 单光子雷达测距可以通过多次累积获得光子累积波形, 由此获取准确目标测距信息。但受到光噪声、探测器死时间等因素影响, 累积得到的光子回波信号与目标理想回波信号相比往往会产生畸变, 制约了目标测距信息提取的准确性。为此开展光子测距信息恢复算法研究, 建立光子累积波形模型, 提出基于部分模拟退火的光子波形多粒子恢复方法。通过仿真, 验证了该方法对于低信噪比目标光子回波恢复性能较好, 得到的光子累积回波与理想回波差异度低于0.005, 测距误差优于3.4cm。对目标光子探测实验表明, 该方法对于纵深多目标测距信息也可以较好恢复, 得到目标纵深测距误差为3.45cm。

关键词: 光子探测; 信息恢复; 波形畸变; 测距误差; 目标回波

参考文献

- [1] Priedhorsky W C, Smith R C, Cheng Ho. Laser ranging and mapping with a photon-counting detector[J]. Applied Optics, 1996, 35(3): 441-452.
- [2] Ryan E W, Aongus M, Andrew M W, et al. Subcentimeter depth resolution using a single-photon counting time-of-flight laser ranging system at 1550 nm wavelength[J]. Optics letters, 2007, 32(15):2266-2268.
- [3] Xue L, Li M, Zhang L B, et al. Long-range laser ranging using superconducting nanowire single-photon detectors[J]. Chinese Optics Letters, 2016, 14(7):1671-7694.
- [4] Krichel N J, McCarthy A, Buller G S. Resolving range ambiguity in a photon counting depth imager operating at kilometer distances[J]. Optics express, 2010, 18(9):9192-9206.
- [5] Hou, A H, Hu, Y H, Zhao N X, Full-waveform distortion characteristics of photon counting Lidar at different dead-time[J]. 2020, 223:165448
- [6] Hou A H, Hu Y Y, Zhao N X, et al. Zhou. Full-waveform fast correction method for photon counting Lidar[J]. Chinese Optics Letters, 2021, 19(05): 052701.
- [7] 黄科, 李松, 马跃, 等. 单光子模式激光测高探测概率模型与精度分析[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 1110001.
- [8] Zhao M B, He J, Fu Q. Simulation Modeling and Analysis of Full-Waveform Ladar Signatures[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6):246-259.
- [9] Hou, A H, Hu, Y H, Zhao N X, Full-waveform distortion characteristics of photon counting Lidar at different dead-time[J]. 2020, 223:165448

GdScO₃系列激光晶体及性能

孙贵花, 张庆礼, 彭方, 李加红, 张俊蕊

中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路 350 号安光所, 230031

*Email: ghsun@aiofm.ac.cn

摘要正文: GdScO₃ 晶体属于正交晶系, 声子能量低, 在减小声子弛豫发生几率、解除稀土离子的 4f 组态内的跃迁禁戒和提高发光效率等方面具有优势, 是一种性能优良的激光晶体基质。为此, 我们开展了 GdScO₃ 激光晶体生长及性能研究工作。通过构建低梯度的温场, 采用提拉法生长出了 Dy、Dy,Tb、Nd、Yb、Yb,Ho 和 Tm,Ho 掺杂的 GdScO₃ 激光晶体。对晶体结构、光谱特性进行了表征, 分析了退火前后晶体颜色变化的原因, 计算了吸收、发射振子强度、线强、跃迁概率、能级寿命和积分发射截面等重要光谱参数, 结果表明 Dy:GdScO₃ 和 Dy,Tb:GdScO₃ 晶体是可实现 578 nm 激光输出的候选晶体, 而 Nd:GdScO₃、Yb:GdScO₃、Yb,Ho:GdScO₃ 和 Tm,Ho:GdScO₃ 也表现出更高的量子效率、更大的发射截面、可调谐等特性。

关键词: 激光晶体; GdScO₃晶体; 晶体生长; 光谱性能

Research on Improving the Effect of Spectral Detection Based on Machine Learning Algorithm

Mengji Lu*, Menggen Jiang, Jiayuan Tang, Weidong Zhou

Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004 China

Three algorithm models for quantitative analysis based on laser-induced breakdown spectroscopy were constructed: SVM, LSSVM and RVM. The research results showed that the stability of multiple measurement results of SVM model was higher than that of traditional quantitative analysis method, with no obvious advantage in accuracy. The accuracy of measurement results of LSSVM model is higher than that of SVM model and traditional quantitative analysis model, and the stability of multiple measurement results has no obvious advantage. The accuracy of RVM model is higher than that of SVM model, and the stability of multiple measurement results is higher than that of LSSVM model. This paper also studied the influence of model input on the detection effect of RVM model, and found that the stability of the normalized multiple measurement results was higher, and the detection effect of the peak area as the model input was higher than that of the peak intensity as the model input.

Discharge character and optical emission in a laser ablation nanosecond discharge enhanced silicon plasma

Mengen Jiang*, Jiayuan Tang, Mengjie Lu, Weidong Zhou

Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004

A nanosecond discharge enhanced laser plasma source is developed. Preliminary experimental results indicate that the combination technique of laser ablation with a nanosecond discharge will greatly enhance the optical emission intensity of laser plasma of soil. It is likely this technique will gain practical application in the analysis where great sensitivity but less damage to sample is required. It is therefore of interest to know the details of the electric parameters and their effect on the characteristics of the plasma. In this article, the optical emission spectroscopy of silicon plasma generated by the laser ablation fast pulse discharge plasma spectroscopy (LA-FPDPS) with a nanosecond discharge circuit will be presented. The temperature and electron number density of the nanosecond discharge silicon plasma were estimated. In addition, the discharge character, stability as well as the effect of discharge voltage, capacitance on the optical emission has been investigated.

Effect of Laser Wavelength on Laser-Induced Breakdown Spectrum and Evolution of Cavitation Bubble in Bulk Water

Jiayuan Tang*, Mengji Lu, Menggen Jiang, Na Li, Weidong Zhou *

Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China

Abstract This research adopts 532 nm and 1064 nm laser sources to study laser-induced cavitation bubbles and their time evolution and the spectra of laser-induced plasma emission in bulk water, respectively. The effects of laser wavelength and focus position of the focusing lens on cavitation bubbles and spectral intensity are discussed in detail. The results show that under the same experimental parameters, laser-induced cavitation bubbles have two periods of expansion-contraction oscillation in both cases. Nevertheless, cavitation bubbles produced by the 1064 nm laser have larger diameters and higher expansion speeds, and their intensity of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) reaches 2.3 times that in the case of the 532 nm laser. Spectral intensity, cavitation bubble size, and their stability are closely related to the focus position of the focusing lens. A focus 10-12 mm below the water surface can not only produce cavitation bubbles with larger diameters and favorable stability, but also reduce the relative standard deviation of the spectral line intensity of LIBS from 20% to 13% and thereby improve the stability of the intensity.

通过表面缺陷调控方法增强 ZnO 室温下气敏响应

米龙庆^{1,2}, 邓赞红¹, 常盭青^{1,2}, 李蒙^{1,2}, 张若凡^{1,2}, 孟钢^{1*}

(¹中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽合肥蜀山湖路 350 号, 230031

²中国科学技术大学, 安徽合肥市蜀山区金寨路 96 号, 230026)

*E-mail: menggang@aiofm.ac.cn

摘要: 宽带隙 ZnO 材料作为代表性金属氧化物半导体 (MOS) 在气体检测方面具有悠久的历史。传统上, 人们用本征缺陷来解释 ZnO 的气敏性质, 并通过掺杂, 构建异质/异型结构等方式来提高 ZnO 表面的氧空位浓度。然而, 氧空位的电离状态才是决定了气体分子竞争吸附的关键因素, 中性氧空位主要吸附环境中的 O₂, 而双电离态的氧空位可以促进 NO₂ 等强极性分子的吸附, 但电离态氧空位通常利用高温 (400°C) 退火的方式获得, 这将不可避免地提高 ZnO 材料的结晶度并减少了表面氧空位的浓度, 从而降低了器件的响应值。本工作采用低温调控 ZnO 表面氧空位的方法, 制备出表面具有丰富电离态氧空位的 ZnO 材料。同时, 降低了 ZnO 的光/暗电流, 可以有利地捕捉极性气体与材料表面电荷交换的过程。此外, 该器件对低至 20 ppb 的 NO₂ 响应值为 2, 在 20 个循环测试后响应值几乎不变。

关键词: ZnO; NO₂ 传感器; 低温; 氧空位

基于激光雷达遥感测量的快速建模方法研究

汪炜怡^{1,2}, 余东升¹, 张少飞², 方蔚恺^{1,*}, 方晓东¹

¹中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽, 合肥, 230031

²中国科学技术大学, 安徽, 合肥, 230027

*Email: weikaif@aiofm.ac.cn

摘要正文: 面向大气气溶胶消光系数的快速建模是激光雷达遥感测量领域的重要问题之一。本研究从稀疏采样-重建的角度出发, 在大气气溶胶消光系数一般反演模型的基础上引入深度学习方法, 提出了一种能够实现大气气溶胶消光系数快速重建的端到端深度网络模型。首先, 该模型利用基于通道注意力机制的堆叠自编码 (Stack Auto-Encoder, SAE) 网络结构将激光雷达回波信号映射至低维特征空间, 接着通过解码网络将气溶胶分布的低维抽象特征重新映射到高维消光系数表示空间。该模型大幅降低了对激光雷达采样数据量的需求, 提高了遥感测量环节的效率, 进而从源头降低了气溶胶消光系数反演所需的总时间。实验结果表明, 在允许的误差范围内, 所提出的SAE网络模型能够减少超过50%的激光雷达采样数据量。这表明基于SAE的网络模型有能力显著提升激光雷达对大气气溶胶的遥感测量效率。

关键词: 激光雷达; 深度学习; 堆叠自编码网络; 注意力机制; 消光系数

基于光子输运特征迁移的中子层析重建方法研究

杨明翰¹, 汪建业^{1*}, 杨晓¹, 陈帅¹, 郭虎¹²

¹中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽, 合肥, 230031

²中国科学技术大学, 安徽, 合肥, 230027

*Email: jianye.wang@inest.cas.cn

摘要正文: 随着成像与中子源技术的发展, 中子层析 (n-CT) 正逐步成为一种在工业无损监测、材料分析、临床等领域具有广阔应用潜力的新兴层析成像技术。与传统的X-CT相比, 高通量中子源难以获得, 并且中子透射过程会产生更为强烈的散射效应, 这使得传统解析或迭代重建方法生成的图像发生显著退化, 降低n-CT的可用性。另一方面, 随着深度学习理论的发展, 以深度卷积、自编码器等复杂网络结构为基础的监督学习方法在CT重建领域取得了良好的应用效果, 因此有必要对基于深度学习的n-CT重建技术开展深入应用研究。然而, 远高于X-CT的成像代价使得用于监督学习的n-CT样本难以获得, 这也成为了当前n-CT深度学习重建所面临的重要问题之一。本研究从特征迁移的角度出发, 首先利用X-CT与n-CT投影过程的相似性, 从传统X-CT图像中提取统计意义上的部分共性特征; 再基于蒙特卡洛方法获取理想条件下的n-CT成像特征; 最后在U-Net深度网络框架的基础上, 通过最大化均值差异 (MMD) 实现从X-CT到n-CT深度重建的半监督学习。实验表明本研究所提出的迁移学习框架能够在少样本条件下实现高精度的n-CT重建, 为n-CT技术的进一步发展提供了方法参考。

关键词: n-CT; X-CT; 层析重建; 特征迁移; 最大化均值差异

新型高密度闪烁体Zr:GdTaO₄单晶

陈迎迎^{1,2}, 张庆礼^{1,2,*}, 张昊天^{1,2}, 高进云¹, 何巽^{1,2}, 高宇茜^{1,2}, 郑丽丽¹, 杨帆³, 王小飞¹, 窦仁勤¹, 彭晨³

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031

²中国科学技术大学, 合肥, 230026

³南开大学, 天津, 300071

*Email: zql@aiofm.ac.cn

摘要正文: 采用提拉法首次成功合成了高质量Zr:GdTaO₄闪烁体单晶, 其密度为8.84 g/cm³, 高于著名高密度闪烁体PbWO₄。Zr在Zr:GdTaO₄单晶中的有效分凝系数为0.288。Zr:GdTaO₄的光产额和能量分辨率与GdTaO₄相近, 其快闪烁衰减分量为9.51 ns, 与PbWO₄的快衰减相近, 其慢闪烁衰减分量为755.61 ns。而GdTaO₄的快闪烁衰减分量为101.82 ns, 慢闪烁衰减分量为3290.52 ns。Zr⁴⁺掺杂显著加快了Zr:GdTaO₄的闪烁衰减。热释光光谱表明 Zr⁴⁺掺杂抑制了Zr:GdTaO₄中深陷阱的产生, 并使得原来的浅陷阱数量减少, 从而抑制了迁移的电子和空穴被浅陷阱或深陷阱捕获的过程, 进而加快了 Zr:GdTaO₄的闪烁衰减。Zr:GdTaO₄单晶是目前已知的闪烁衰减时间小于10 ns且密度最大的闪烁体, 可用于高能物理领域的电磁量能器中。

关键词: Zr:GdTaO₄; 闪烁体; 发光

基于 Pt@CuCrO₂ 的高性能 H₂S 传感器

张若凡^{1,2}, 邓赞红¹, 常鋆青^{1,2}, 米龙庆^{1,2}, 李蒙^{1,2}, 孟钢^{1*}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽合肥蜀山湖路 350 号, 230031

²中国科学技术大学, 安徽合肥市蜀山区金寨路 96 号, 230026

* E-mail: menggang@aiofm.ac.cn

摘要: 本文介绍了一种利用甘氨酸燃烧法合成制备单原子铂负载的CuCrO₂纳米材料。研究表明, 通过铂负载, Pt@CuCrO₂在100℃下对10 ppm H₂S的响应值高达1250, 比纯CCO高出35倍, 但其抗湿性、长期稳定性较差。因此, 我们通过热蒸发法在Pt@CuCrO₂敏感层上蒸镀了一层基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的疏水、透气薄膜。PDMS性质稳定、本征疏水, 可有效隔绝环境中水汽的浸入, 减弱了环境湿度对传感器的影响, 同时显著提升了传感器在湿度环境中的长期稳定性; 此外, PDMS膜中大量微孔可有效阻挡结构、性质同H₂S极相似的甲硫醇分子(直径略大), 充当“分子筛”的作用, 进一步提升了传感器对H₂S的选择性, 实现了“一石二鸟”的功效。这为H₂S传感器在石化、天然气等领域的实际应用提供了新思路。

关键词: CuCrO₂; H₂S传感器; 选择性; 抗湿

准分子激光脉冲输出抖动控制的实验研究

王怡哲, 林涛, 朱能伟*, 游利兵, 方晓东

深圳技术大学 新材料与新能源学院, 广东 深圳, 518118

*Email: zhunengwei@sztu.edu.cn

摘要正文: 超短脉冲激光及其与物质的相互作用在强场物理、材料化学、生物医疗等领域有着广泛的应用,而紫外以及深紫外超短脉冲激光相较于红外激光波长更短、能量更大、峰值功率更高,因此具有独特的用途优势。为了获得更大能量更高功率的深紫外超短脉冲激光,最为有效的技术方式是在种子腔注入飞秒激光脉冲作为种子光源,倍频后进行脉冲放大。相较于固体激光,以惰性气体为增益介质的准分子激光器在深紫外飞秒脉冲的放大方面有着独特的优势。

在实际应用过程中,一般要求种子光达到准分子激光器的时刻与准分子激光器放电泵浦时刻精确同步。但种子光在信号控制器作用下的脉冲重复频率的不稳定性引起的时间抖动现象以及激光运行热平衡过程中发生的温漂都会对飞秒激光器与准分子激光器之间的实时同步产生影响。通过长期实验,发现二栅控制氢闸流管可以获得无漂移现象的低抖动准分子激光输出,其触发脉冲与激光光脉冲之间延时时间固定,抖动 5ns。实验表明,作为高压开关的二栅控制闸流管相比一栅控制闸流管,在热平衡稳定过程中无出光延时时间的温漂现象。

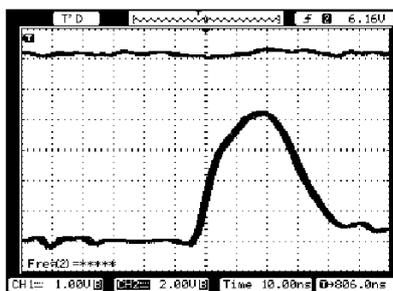


Fig. 1 Optical pulse jitter time is maintained at 5ns

关键词: 超短脉冲激光; 低抖动; 准分子激光放大器; 温漂

参考文献

- [1] S. Backus, C.G. Durfee, M.M.Murnane, et al. High power ultrafast lasers [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69(3):1207-1223.
- [2] Yanqi Liu, Yuxin Leng, Xiaoming Lu, et al. Splicing technology of Ti:sapphire crystals for a high-energy chirped pulse amplifier laser system[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, 0(2):1-8.
- [3] 张骥. 紫外超短脉冲激光能量储存环技术的初步研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2003.
- [4] Nabekawa Y, Kondo K, Sarukura N, et al. Terawatt KrF/Tisapphire hybrid laser system[J]. *Optics Letters*, 1993, 18(22) : 1922-1924.
- [5] Ozharar S, Ozdur I, Quinlan F, et al. Jitter reduction by intracavity active phase modulation in a mode-locked semiconductor laser[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(5): 677-679.
- [6] Pi Yihan, Tian Haochen, Li Runmin, et al. Timing Jitter and Intensity Noise Characterization of a 122-MHz All-PM NALM Mode-Locked Fiber Laser[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2021, 33(24) : 1439-1442.
- [7] Zvorykin V D, Ionin A A, Levchenko A O, et al. Ti:sapphire/KrF hybrid laser system generating trains of subterawatt subpicosecond UV pulses[J]. *Quantum Electronics*, 2014, 44(5): 431-439.
- [8] 丁明军, 李玺钦, 黄雷, 等. 100kV 重复频率高压脉冲电源[J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(4): 4.

准分子激光在半导体集成电路退火中的研究与应用

喻学昊, 赵志刚, 方晓东*

深圳技术大学新材料与新能源学院, 广东省深圳市坪山区兰田路 3002 号, 518118

*Email: fangxiaodong@sztu.edu.cn

摘要正文: 由于准分子激光器输出激光峰值功率高、波长在紫外区, 准分子激光作用于物质表面时大量能量能迅速的被物质表面吸收, 便于对材料表面温度梯度的控制。因此, 准分子激光退火在半导体集成电路芯片制造中得到越来越广泛的应用。本文通过调研介绍和讨论准分子激光退火在离子掺杂控制、超浅结形成、绝缘体上硅和应变材料结构制备、沟道外延层生长、金属互连、3D集成等工艺中的研究进展。

关键词: 准分子激光; 激光退火; 半导体制造工艺; 热预算

光学及添加剂工程实现高效、稳定低维 RP 型 CsPbI₃ 太阳能电池

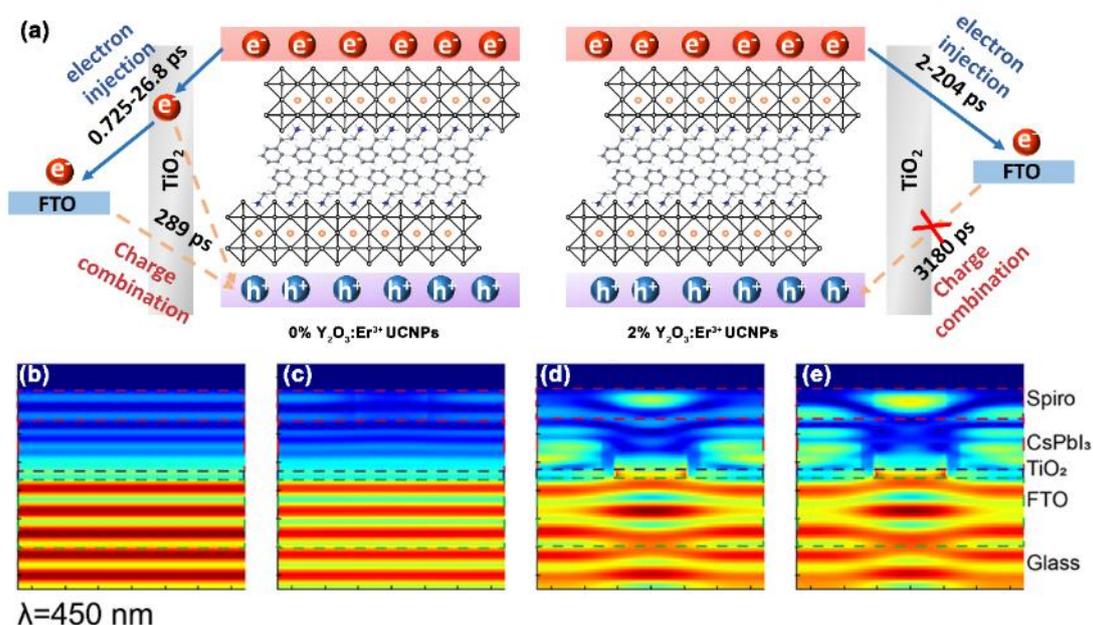
靳志文^{1*}

¹兰州大学, 物理科学与技术学院, 730000

Email:jinzw@lzu.edu.cn

低维无机 CsPbI₃ 具有较优的热力学稳定性及相稳定性, 在近些年得到了持续的关注, 并且准二维 ($n = 40$) 中获得 13.76% 突破性的效率。然而, 进一步拓展低维 CsPbX₃ 材料的实际应用面临以下两个问题: (1) 快速结晶过程中的动力学导致相纯度差、薄膜形貌差及缺陷数目多; (2) 不完全的太阳光谱利用率, 尤其在红外光部分 (占据约 46%) 制约了 CsPbI₃ 太阳能电池的光电转化效率。

在这项工作中, 我们引入了 Y₂O₃:Er³⁺ UCNP 去解决低维 RP 型 CsPbI₃ 薄膜结晶过程中的结晶动力学, 优化器件的形貌及其光电学性质。并在此基础上, 实现其光谱范围的拓宽, 获得创纪录效率的二维及准二维 CsPbI₃ 电池, 实现较优的稳定性。本文的出发点和亮点为: (1) Y₂O₃:Er³⁺ UCNP 与前驱体中的二甲基碘铵 (DMAI) 形成氢键来控制薄膜的结晶速率, 优化薄膜的形貌, 获得形貌起伏小的 CsPbI₃ 薄膜, 提高了载流子寿命, 降低了陷阱密度; (2) 飞秒瞬态吸收测试证实了准二维 CsPbI₃ 薄膜的相位纯度提高和非辐射复合抑制; (3) 实验表征证实性能的改善另一方面是由于 Y₂O₃:Er³⁺ UCNP 增强的可见光吸收, 而不是红外部分。并结合理论模拟分析光场在器件中的分布, 计算光场在不同层的吸收。发现引入折射率不同的 UCNP 会引起光场扰动, 提高 CsPbI₃ 光捕获能力; (4) 2D 及准 2D CsPbI₃ PSCs 在所有报道的 2D CsPbX₃ 中获得了创纪录的 PCE。



(a) 二维 CsPbI₃ 的载流子行为示意图; (b-e) Y₂O₃:Er³⁺ NCNP 下 γ -CsPbI₃ 薄膜的光学模拟图。

关键词: Y₂O₃:Er³⁺ UCNP, Ruddlesden-Popper, 2D, CsPbI₃, 太阳能电池, 效率

参考文献

[1] L. Liang, M. Liu, Z. Jin, Q. Wang, H. Wang, H. Bian, F. Shi, S. Liu, *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1796-1804.

有机光伏器件稳定性及高通量表征

杜晓艳¹

¹ 山东大学, 济南市山大南路 27 号, 250100

*E-mail: duxy@sdu.edu.cn

摘要正文: 随着近年来有机太阳能电池材料的突破性进展, 实验室小面积电池的能量转换效率已超过18%, 在高效率的基础上提高稳定性是目前急需解决的关键问题之一。近几年, 对有机太阳能电池稳定性和衰减机制进行深入研究。揭示了ITIC受体端基和侧链修饰与其器件光稳定性的直接关联[1], 阐明了高效共混体异质结电池分子扩散受限相分离诱导的电子传输陷阱产生机制[2], 并采用高通量自动化平台结合机器学习算法实现了快速有效的多维度多目标优化有机光伏材料和器件[3]。通过拟合活性层紫外可见吸收光谱, 挖掘给受体比例、厚度以及结晶性和有序度等信息, 结合机器学习, 实现了对光伏特性和器件初始burn-in衰减的预测, 揭示了同时提高器件效率和稳定性的关键薄膜厚度和形貌调控方法。为提高有机太阳能电池效率和稳定性的研究提供了新思路。

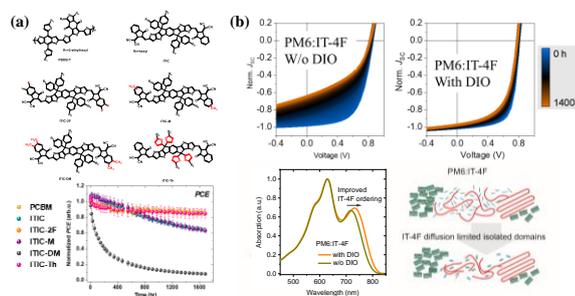


Fig. 1 (a) Side-chain and end-group engineering of ITIC and its influence on photo-stability of the corresponding organic solar cells. (b) Morphology degradation related to diffusion-limited aggregation of non-fullerene acceptors.

关键词: 有机太阳能电池; 非富勒烯受体; 稳定性; 高通量

参考文献

- [1] X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, A. Classen, T. Unruh, N. Li and C. J. Brabec, Efficient polymer solar cells based on non-fullerene acceptors with potential device lifetime approaching 10 years. *Joule*, 2019, 3: 215-226.
- [2] X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, O. Almora, A. Classen, J. Qu, F. He, T. Unruh, N. Li and C. J. Brabec. Unraveling the microstructure-related device stability for polymer solar cells based on non-fullerene small molecular acceptors. *Adv. Mater.* 2020, 1908305.
- [3] X. Du, L. L. ier, T. Heumueller, J. Wagner, C. Berger, T. Osterrieder, J. Wortmann, S. Langner, U. Vongsaysy, M. Bertrand, N. Li, T. Stubhan, J. Hauch and C. J. Brabec, Elucidating the full Potential of OPV materials utilizing a high-throughput robot-based platform and machine learning. *Joule*, 2021, 5(2): 495-506.

自铺展成膜法制备钙钛矿太阳能电池

左传天*, 刘玲, 张立秀, 肖涵睿, 丁黎明*

国家纳米科学中心, 北京市海淀区中关村北一条11号, 100190

*Email: zuocht@nanoctr.cn; ding@nanoctr.cn

目前制备金属卤化物钙钛矿薄膜常用的方法是旋涂、狭缝涂布、丝网印刷、刮涂、喷涂、线棒涂布等, 这些方法需要用到各种各样的涂布设备。我们首次报道一种滴涂自铺展工艺制备钙钛矿薄膜, 只需将钙钛矿溶液滴到基底中心, 溶液会自发铺展成均匀的薄膜, 不需要使用涂布设备^[1]。随后又做了一系列深入地研究工作, 通过氮气吹干的方式调控薄膜干燥速度, 可以改善形貌, 提高效率^[2]。用易挥发的甲胺乙腈溶剂体系, 可以在室温下自铺展成膜, 电池效率超过 18%^[3]。还可以通过高温快速干燥方式改善薄膜形貌, 同时提高湿度耐受性, 在湿度 88% 时, 电池效率仍可以超过 18%^[4]。另外, 我们将滴涂法用于制备无机钙钛矿薄膜, 通过在溶液中加入异丙醇, 改善溶液浸润性, 得到的电池效率可以超过旋涂法制备的电池效率^[5]。最近我们又开发一种两步滴涂法制备钙钛矿薄膜, 首先滴一滴碘化铅/溴化铅溶液, 铺展成膜后滴 FAI/MAI 溶液, 反应后得到钙钛矿薄膜, 最高电池效率达 21.08%^[6]。用 $\text{FA}_{0.88}\text{MA}_{0.12}\text{PbBr}_3$ 作为吸光层时, 电池效率达 10.86%, 是 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ 钙钛矿太阳能电池的最高效率。另外, 我们还尝试了“全手工”工艺制备钙钛矿太阳能电池, 利用商业化的碳浆制备电极代替蒸镀的银电极, 无需用到复杂的实验设备(手套箱、匀胶机和其他涂布设备、蒸镀设备等)就可完成电池制备, 电池效率达 14.04%。

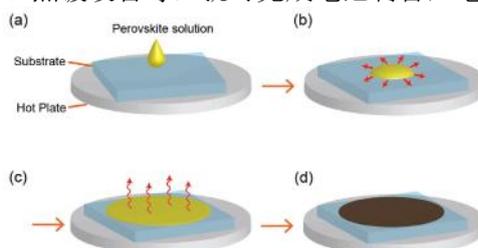


Fig. 1 Illustration of the drop-coating process.

关键词: 自铺展成膜法; 滴涂法; 钙钛矿太阳能电池

参考文献

- [1] C. Zuo, A.D. Scully, D. Vak, W. Tan, X. Jiao, C.R. McNeill, D. Angmo, L. Ding, M. Gao, Self-Assembled 2D Perovskite Layers for Efficient Printable Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1803258.
- [2] C. Zuo, A.D. Scully, W.L. Tan, F. Zheng, K.P. Ghiggino, D. Vak, H. Weerasinghe, C.R. McNeill, D. Angmo, A.S.R. Chesman, M. Gao, Crystallisation control of drop-cast quasi-2D/3D perovskite layers for efficient solar cells, *Commun. Mater.* 1 (2020) 33.
- [3] L. Zhang, C. Zuo, L. Ding, Efficient MAPbI₃ solar cells made via drop-coating at room temperature, *J. Semicond.* 42 (2021) 072201.
- [4] C. Zuo, L. Ding, Drop-Casting to Make Efficient Perovskite Solar Cells under High Humidity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 11242.
- [5] H. Xiao, C. Zuo, F. Liu, L. Ding, Drop-coating produces efficient CsPbI₂Br solar cells, *J. Semicond.* 42 (2021) 050502.
- [6] L. Liu, C. Zuo, L. Ding, Self-spreading produces highly efficient perovskite solar cells, *Nano energy*, 2021, 90: 106509.

基于噻唑酰亚胺的 n-型全受体聚合物的设计及性能研究

史永强*

安徽师范大学, 化学与材料科学学院, 安徽省芜湖市, 241002

*Email: shiyq@ahnu.edu.cn

高性能 n-型有机半导体材料对于有机电子领域的发展不可或缺, 其中 n-型聚合物材料大多采用给体-受体(donor-acceptor)结构, 但是给体单元的引入容易造成聚合物呈现 p-型或者双极型。为了获得纯 n-型特性, 全受体(Acceptor-Acceptor 或 all-acceptor)结构是较为理想的解决方案, 其在实现单极性 n-型有机薄膜晶体管方面有显著优势。发展 n-型有机半导体主要依靠新颖的缺电子构建单元, 然而高度缺电子受体单元在合成上有很大的挑战, 由于合成挑战和同时拉电子基团带来的空间位阻, 缺电子的 n-型有机半导体材料非常稀缺, 这种材料鲜有报道。

相对于富电子噻吩单元, 噻唑是缺电子单元, 并且减小了空间位阻, 通过分子内 S...N 非共价键相互作用, 增加了聚合物骨架的平面性 (图1), 使聚合物具有更低的前沿轨道能级, 这种全受体聚合物 PDTzTI 在晶体管里面表现 N-型性能, 电子迁移率为 $1.61 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 很低的漏电流 10^{-10} – 10^{-11} A 和高的开关比 10^7 – 10^8 。该聚合物 PDTzTI 作为电子传输层完全取代 PCBM 被应用在钙钛矿电池里面, 得到的最高能量转化效率 PCE = 20.86%。而且, 这种全受体聚合物在有机热电领域也得到了很好的应用, 掺杂之后得到的电导率达到 4.6 S cm^{-1} , 功率因子为 $7.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。

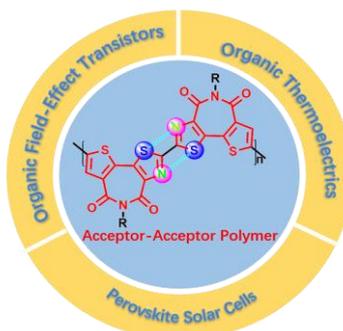


Fig. 1. The imide-functionalized acceptor-acceptor n-type polymer applied in organic field-effect transistors (OFETs), organic thermoelectrics (OTEs), and perovskite solar cells (PVSCs).

关键词: 噻唑酰亚胺; 受体-受体聚合物; 有机场效应晶体管; 有机热电; 钙钛矿太阳能电池

参考文献

- [1] Shi, Y., Guo, H., Qin, M., Zhao, J., Wang, Y., Wang, H., Wang, Y., Facchetti, A., Lu, X., Guo, X*, "Thiazole Imide-Based All-Acceptor Homopolymer: Achieving High-Performance Unipolar Electron Transport in Organic Thin-Film Transistors". *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1705745
- [2] Shi, Y., Guo, H., Huang, J., Zhang, X., Wu, Z., Yang, K., Zhang, Y., Feng, K., Woo, H Y., Ortiz, R. P.*, Zhou, M*, Guo, X*, "Distannylated Bithiophene Imide: Enabling High-Performance nType Polymer Semiconductors with an Acceptor-Acceptor Backbone". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 14449-14457
- [3] Shi, Y., Guo, H., Qin, M., Zhao, J., Sun, H., Wang, H., Wang, Y., Zhou, X., Facchetti, A., Lu, X*, Zhou, M., Guo, X*, "Imide-Functionalized Thiazole-Based Polymer Semiconductors: Synthesis, Structure-Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Thin-Film Transistor Performance". *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 7988-8001.
- [4] Shi, Y*, Ding, L*, "n-Type acceptor-acceptor polymer semiconductors". *J. Semicond.*, **2021**, *42*, 100202.

应用于非富勒烯有机太阳能电池的高性能关键材料研发

肖作¹, 丁黎明^{1,*}

¹国家纳米科学中心, 北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190

*Email: ding@nanoctr.cn

摘要正文: 近年来, 随着高性能非富勒受体材料和宽带隙聚合物给体材料的不断涌现, 有机太阳能电池的能量转换效率快速提高, 目前已经超过18%, 与其他类型太阳能电池的效率差距进一步缩小, 有机太阳能电池的竞争力大幅增强。在本报告中, 我将介绍我们团队近年来在非富勒受体和宽带隙聚合物给体的研究进展。在非富勒受体材料方面, 我们研发了一系列含碳氧桥梯形稠环核心单元的ADA非富勒烯受体, 由于碳氧桥梯形稠环单元的强给电子特征和较好的平面性, 使得这类材料具有窄的光学带隙、优异的近红外吸光能力以及良好的电子迁移率, 这类受体在单结和叠层太阳能电池上都展现了优异的性能^[1]。在宽带隙聚合物给体材料方面, 我们研发了一系列基于稠环受体单元的DA共聚物给体, 由于稠环受体单元的吸电子能力强、平面性好、芳香性高的特点, 使得共聚物给体具有较深的HOMO能级, 较高的空穴迁移率和较大的带隙, 因此与窄带隙非富勒烯受体完美互补, 尤其是基于稠环受体单元DTBT的D18系列给体, 在有机太阳能电池中最高实现18.74% (认证18.2%) 的能量转换效率^[2], 是目前最优秀的一类给体材料。

关键词: 有机太阳能电池; 非富勒烯受体; 共聚物给体; 稠环单元

参考文献

- [1] Z. Xiao, S. Yang, Z. Yang, J. Yang, H.-L. Yip, F. Zhang, F. He, T. Wang, J. Wang, Y. Yuan, H. Yang, M. Wang, and L. Ding. Carbon-Oxygen-Bridged Ladder-Type Building Blocks for Highly Efficient Nonfullerene Acceptors. *Adv. Mater.* 2019, 31:1804790.
- [2] X. Meng, K. Jin, Z. Xiao, and L. Ding. Side chain engineering on D18 polymers yields 18.74% power conversion efficiency. *J. Semicond.* 2021, 42:100501.

强限域钙钛矿半导体纳米晶发光二极管

田建军*

北京科技大学, 新材料技术研究院/融合创新研究院, 100083

* Email: tianjianjun@mater.ustb.edu.cn

量子点发光二极管 (QD-LED) 是宽色域、高清显示的理想自主发光元件之一。近年发展起来的金属卤化物钙钛矿量子点, 表现出更宽的色域 (~140%), 在高清显示技术领域引起了广泛关注。然而, 纯蓝光 (460-470 nm 波长) 钙钛矿 QD-LED 的效率和亮度很低, 而且工作稳定性非常差, T_{50} 仅为几十秒至十几分钟, 成为该材料体系 LED 应用和商业化的主要瓶颈。为了实现高稳定和高亮度的纯蓝光钙钛矿 QD-LED, 我们依据量子点限域效应来调控发射波长, 进而避开混合卤素, 同时提高激子结合能和辐射复合效率, 再采用表面化学、掺杂和自组装结构设计等多种策略来改善纳米晶的结构稳定性和光电性能, 获得稳定高效的纯蓝光 QD-LED。如我们设计核壳结构和表面短链双齿配体钝化、Cu 离子掺杂提高 Pb-X 结合能、以及多种方式协同作用等, 进而获得结构和环境稳定性优异的量子点或纳米晶。在此基础上, 实现了电致发光峰为 469 nm、亮度超过 $10,000 \text{ cd m}^{-2}$ 、 T_{50} 达到 59h 的纯蓝光钙钛矿 QD-LED, 这是目前报道亮度最高和寿命最长的纯蓝光钙钛矿 LED 器件。

关键词: 钙钛矿; 量子点; 发光二极管; 纯蓝光

有机薄膜太阳能电池光化学诱导衰减机制研究

刘博文¹, 韩云飞¹, 闫翎鹏¹, 李泽睿¹, 骆群¹, 马昌期^{1*}

¹中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, i-Lab, 印刷电子技术研究中心, 苏州
*Email: cqma2011@sinano.ac.cn

有机薄膜光伏电池因其质量轻、柔软可弯折以及超高的重量比功率密度等优点, 在光伏建筑一体化、临近空间飞行器以及物联传感等方面具有广阔的应用前景。除了效率外, 稳定性成为聚合物薄膜光伏电池应用过程中最为关键的技术难点。本课题组前期的研究中发现, 聚合物:富勒烯薄膜光伏电池中活性层中富勒烯分子的光二聚过程是导致器件性能衰减的主要因素^[1-3]。而聚合物:非富勒烯光伏电池中金属氧化物与有机共轭分子之间的光化学诱导降解是导致器件性能衰减的最主要因素^[4-5]。本报告将介绍本课题组在有机薄膜光伏电池界面衰减行为及其稳定方法方面的研究进展。

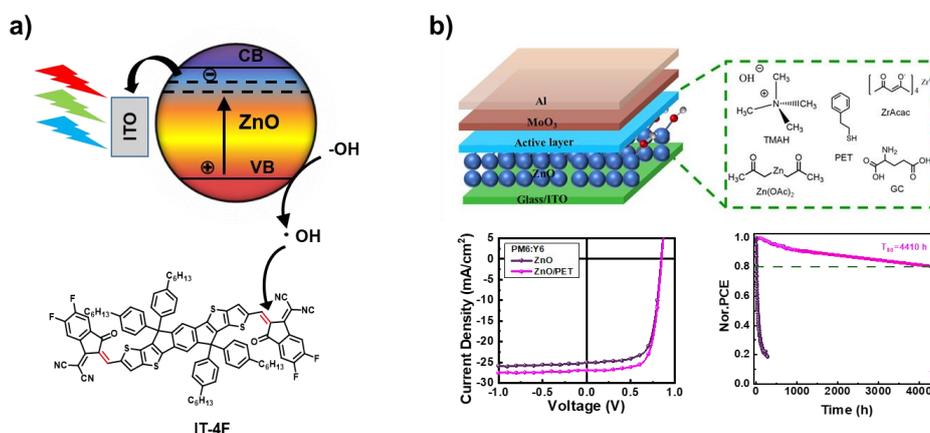


图1. (a). ZnO界面光诱导分解非富勒烯受体的反应机理^[4]; (b). ZnO表面酸碱处理提升聚合物非富勒烯光伏电池的稳定性^[5]

参考文献

- [1] Li, Z.; Shan, J.; Yan, L.; Gu, H.; Lin, Y.; Tan, H.; Ma, C.-Q., The Role of Hydrogen-Bond Between Piperazine and Fullerene Molecule in Stabilizing Polymer:Fullerene Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (13), 15472-15481.
- [2] Yan, L.; Ma, C.-Q., Degradation of Polymer Solar Cells: Knowledge Learned from the Polymer:Fullerene Solar Cells. *Energy Technol.* **2021**, *9* (4), 2000920.
- [3] Liu, B.; Han, Y.; Li, Z.; Gu, H.; Yan, L.; Lin, Y.; Luo, Q.; Yang, S.; Ma, C.-Q., Visible Light-Induced Degradation of Inverted Polymer:Non-Fullerene Acceptor Solar Cells: Initiated by the Light Absorption of ZnO Layer. *Solar RRL* **2021**, *5* (1), 2000638.
- [4] Han, Y.; Dong, H.; Pan, W.; Liu, B.; Chen, X.; Huang, R.; Li, Z.; Li, F.; Luo, Q.; Zhang, J.; Wei, Z.; Ma, C.-Q., An Efficiency of 16.46% and a T80 Lifetime of Over 4000 h for the PM6:Y6 Inverted Organic Solar Cells Enabled by Surface Acid Treatment of the Zinc Oxide Electron Transporting Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (15), 17869-17881.

空间共轭单分子多通道电输运

赵祖金*

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州, 510640

*Email: mszjzhao@scut.edu.cn

摘要正文: 有机光电功能材料在器件中的应用与其载流子传输密切相关, 分子层面的电输运研究对于理解和提高材料与器件的性能具有重要的指导意义。分子的电输运性能主要和分子本身的共轭结构以及传输通道的数量相关联。传统的分子通常只有一个导电通道, 极大地限制了电输运能力。我们利用空间共轭的折叠四苯基乙烯分子骨架, 制备了新型的折叠型单分子导线, 利用扫描隧道显微镜-裂分结技术和量子化学计算等测试分析手段, 论证了该类折叠型分子导线同时具有价键共轭通道和空间共轭通道的多通道电输运特性。进一步利用环状六苯基苯等空间共轭骨架制备了新型单分子导线, 通过甲氧基对外围苯环的电子云密度进行调控。随着苯环上电子云密度的升高, 空间共轭得到加强, 从而使空间共轭通道的电输运能力增强, 最终使得分子的导电性能显著提高。进一步引入杂环分子加强空间共轭作用, 使得该类分子导线的导电性能远远优于相应的传统价键共轭单分子导线。同时, 结合理论计算等方法, 阐明了空间共轭对于电输运的重要作用, 提出了集成空间共轭通道和价键共轭通道的单分子多通道电输运机制和分子设计理念, 为提高分子导线的导电能力和稳定性提供了新思路。在此基础上, 我们制备了新型的双链折叠的单分子并联电路和螺旋形单分子电位计, 利用价键共轭通道和空间共轭通道之间的电输运协同作用, 以及分子中锚定基团和电极的链接方式的调控, 实现了优异、可控的单分子电输运性能。该类新型单分子器件对于开发导电性能优异、可调的单分子功能器件具有重要意义。

关键词: 空间共轭; 多通道电输运; 单分子导线; 单分子并联电路; 单分子电位计

参考文献

- [1] J. Li, P. Shen, S. Zhen, C. Tang, Y. Ye, H. Hong,* Z. Zhao,* and B. Z. Tang, Mechanical single-molecule potentiometers with large switching factors from *ortho*-pentaphenylene foldamers, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 167.
- [2] S. Zhen, P. Shen, J. Li, Z. Zhao,* and B. Z. Tang, Giant Single-Molecule Conductance Enhancement by Strengthening Through-Space Conjugation with Thienyls, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100364.
- [3] S. Shen, M. Huang, J. Qian, J. Li, S. Ding, X.-S. Zhou, B. Xu, Z. Zhao,* and B. Z. Tang, Achieving Excellent Multichannel Conductance in Through-Space Conjugated Single-Molecule Parallel Circuits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4581.
- [4] S. Zhen, J.C. Mao, L. Chen, S. Ding, W. Luo, X.-S. Zhou,* A. Qin, Z. Zhao,* and B. Z. Tang,* Remarkable Multichannel Conductance of Novel Single-Molecule Wires Built on Through-Space Conjugated Hexaphenylbenzene, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 4200.
- [5] L. Chen, Y.-H. Wang, B. He, H. Nie, R. Hu, F. Huang, A. Qin, X.-S. Zhou,* Z. Zhao,* and B. Z. Tang,* Multichannel Conductance of Folded Single-Molecule Wires Aided by Through-Space Conjugation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4231.

印刷制备柔性可穿戴光伏器件

胡笑添^{1*} 陈义旺¹

¹ 南昌大学化学学院, 南昌市学府大道街 999 号, 330031

*Email: happyhu@ncu.edu.cn

钙钛矿太阳能电池在柔性可穿戴电子设备和节能建筑一体化方面具有独特的优势和巨大的应用潜力, 然而, 其本身的易脆性、结晶性等问题以及柔性透明电极材料的选择限制了柔性钙钛矿太阳能电池的进一步发展和商业化应用拓展。我们通过以柔性印刷工艺为支撑, 以柔性仿生设计为创新点, 围绕柔性太阳能电池集成设计与大面积印刷工艺开展研究: 通过墨水协同分散和剪切冲量调控的方法, 实现了多种光电功能材料的形貌一致性印刷; 开发了基于新原理、新概念, 具有自主知识产权的高精度光电器件印刷系统, 并实现大面积柔性透明电极和光伏模组的印刷制备。

参考文献

- [1] Meng, X.; Cai, Z.; Zhang, Y.; Hu, X.*; Xing, Z.; Huang, Z.; Huang, Z.; Cui, Y.; Hu, T.; Su, M.; Liao, X.; Zhang, L.; Wang, F.; Song, Y.*; Chen, Y.*; Nat. Commun. **2020**, 11, 3016.
[2] Meng, X.; Xing, Z.; Hu, X.*; Huang, Z.; Hu, T.; Tan, L.; Li, F.*; Chen, Y.*; Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 16602.

添加剂对准二维钙钛矿结晶过程的影响研究

袁永波*, 王继飞, 罗师强, 崔少文, 唐湘兰, 陈逸夫

中南大学, 物理与电子学院, 超微结构与超快过程湖南省重点实验室, 长沙, 湖南, 410083;

* E-mail yuanyb@csu.edu.cn

准二维 (Quasi-2D) 钙钛矿的晶体生长具有各向异性、过程复杂、对大体积有机阳离子构形敏感等特点。理解和调控 Quasi-2D 钙钛矿的结晶行为是制备高质量钙钛矿薄膜的关键。本报告将围绕形核机制、晶体取向、生长速率、界面修复进行探讨, 介绍添加剂影响 Quasi-2D 钙钛矿结晶行为的几种可能方式:

首先, 具有多组分的钙钛矿前驱体溶液, 各组分溶解性的差异导致的偏析结晶过程对结晶核的形成和薄膜形貌演化具有关键性影响。因此, 控制 PbI_2 的溶剂化合物 (简称 PDS) 的形成和分布成为控制薄膜形貌的关键。研究表明采用 NH_4Cl 作为添加剂可有效抑制溶液中 PDS 沉淀的产生, 实现对溶液中的钙钛矿结晶核密度的调节, 使层状钙钛矿从液面自上而下的生长行为变成主要生长机制。同时通过 NH_4Cl 降低形核密度, 可实现 BA 基 Quasi-2D 钙钛矿晶粒尺寸的提升。

在获得较大晶粒尺寸的前提下, 调节晶体的生长速率对于进一步提高薄膜结晶质量、减少无序结构十分关键。研究表明通过在前驱体溶液中添加少量结晶抑制剂, 可在晶体生长前沿形成抑制剂富集区, 引入调节晶体生长的“阀门”效应。基于这一策略, 通过调节投料比, 可在一定范围内连续调节 PEA 基、PMA 基和 NMA 基 Quasi-2D 钙钛矿的结晶度。结晶优化后的钙钛矿电池表现出更长的载流子复合寿命和更高的能量转换效率。

另外, 直立生长的 Quasi-2D 钙钛矿其生长前沿为(100)和(001)面, 易形成倒金字塔型的粗糙底部。当晶粒较大时, 底部粗糙度将超过溶液的形貌平整化能力, 最终导致界面处形成大量微孔和电学虚接触, 不利于载流子的收集。报告中将介绍利用添加剂修复 Quasi-2D 钙钛矿底部界面接触的相关进展。

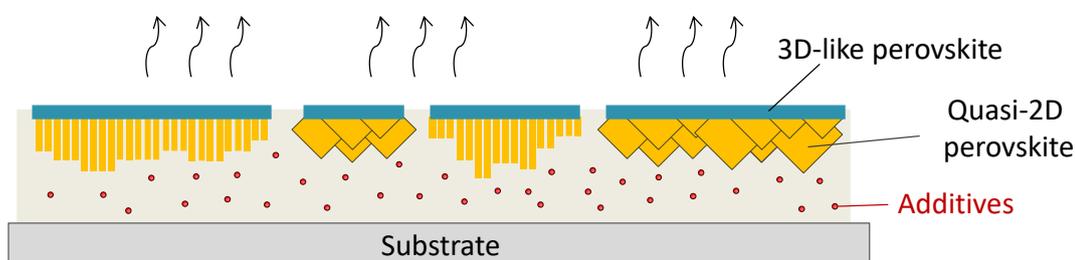


图 1. 类三维钙钛矿在液面诱导准二维钙钛矿形核, 并发生自上而下的直立生长

熔融限域法制备半导体膜及其辐射探测性能研究

徐萌¹, 朱孟花^{1,*}

¹西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 材料学院, 陕西 西安 710072

*Email: mhzhu@nwpu.edu.cn

摘要正文: 典型的第三代CdZnTe半导体探测器对X射线和 γ 射线有较高的空间和能量分辨率, 且响应速度快、灵敏度高, 现已广泛应用。然而, 目前成份均匀, 性能稳定的CdZnTe单晶的产率依然较低, 晶体内部存在高密度生长态缺陷, 成本高、缺乏柔性等缺点限制了大规模的商业应用。因此, 探索低成本、光电性能优异的新型辐射探测材料, 诸如兼具大面积、连续及柔性特征的钙钛矿、有机半导体膜等具有重要意义。熔融限域法具有操作简单、成本低及成膜质量高等优点, 避免了溶液成膜过程中出现孔洞、空隙等宏观缺陷, 已在半导体薄膜制备中展开应用。这里, 我们分别以全无机卤化物钙钛矿CsPbX₃和小分子有机半导体为研究对象, 采用熔融限域法制备了半导体膜, 并将其应用到辐射探测领域。通过优化熔融限域法制备工艺, 得到CsPbX₃器件电阻率为 $3.17 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 暗电流漂移为 $9.9 \times 10^{-7} \text{nA} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, 探测器的上升响应时间为144.1 ms, 20 kVp和50 kVp管电压下X射线灵敏度最高可达 $32399.5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $4992.5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; 检测限远低于 $8.6 \text{nGy}^{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, X射线成像空间分辨率为 $1.4 \text{LP/mm}^{[1]}$ 。与无机半导体相比, 有机半导体材料拥有着不可比拟的优势。使用熔融限域法制备出高度取向的且高结晶质量的4HCB (4-hydroxycyanobenzene)有机半导体膜^[2], 面积可达 $15 \times 18 \text{mm}^2$ 。基于²⁴¹Am @ 5.49 MeV α 粒子的飞行时间技术, 测试得到熔融限域法制备的4HCB器件的空穴的迁移率为 $10.62 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在(002)方向上, 迁移率可以和4HCB单晶相比拟。在X射线响应测试中, 探测极限可以达到 $3.475 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$, 低于医学诊断应用的剂量的下限 $25 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在20 kVp的管电压下, 灵敏度为 $93.9 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可在超低电压0.1 V下工作, 器件暗电流仅为0.02 pA, 且暗电流保持良好的稳定性。熔融限域法为制备大面积、高集成度、高辐射探测能力的厚膜半导体探测器提供了新的途径。

关键词: 熔融限域法; X射线; 灵敏度; 检测限; 成像

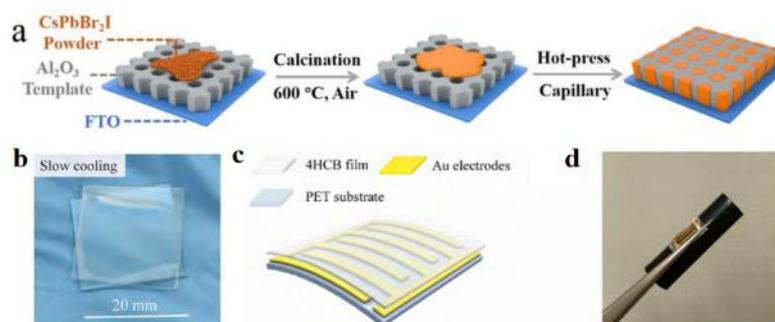


图1. (a) The schematic illustration of the hot-press process; (b) A photograph of 4HCB OSC film using the SCM technique; (c) Schematic of the device structure, the organic film is fabricated onto interdigitated gold electrodes pre-deposited on PET substrate; (d) photo of 4HCB device is wrapped around a plastic tube (8 mm in diameter) to show its flexibility.

参考文献

- [1] Menghua Zhu; Xinyuan Du; Guangda Niu; Weiwei Liu; Weicheng Pan; Jincang Pang; Wenyu Wang; Chao Chen; Yadong Xu; Jiang Tang; Template directed perovskite X-ray detectors towards low ionic migration and low interpixel cross talking, *Fundamental Research*, 2022, 2(1): 108-113.
- [2] Meng Xu; Menghua Zhu; Dou Zhao; Sixin Chen; Shilin Liu; Quanchao Zhang; Pei Yuan; Binbin Zhang; Paul Sellin; Wanqi Jie; Yadong Xu, Orientation and mobility control of 4HCB organic film for flexible X-ray detectors with high performance, *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 135, 46-53.

一种具有可控操作窗口的通用型钙钛矿溶液

吴聪聪*

湖北大学材料科学与工程学院, 武汉, 430062

*Email: ccwu@hubu.edu.cn

摘要正文: 钙钛矿太阳能电池由于其优异的光谱吸收和电荷传输性能受到学术界和工业界广泛的研究重视。经过数年的发展, 其光电转换效率和环境稳定性得到了重大的进步。钙钛矿太阳能电池已经具备工业化生产的实践基础, 但制约其工业化进程的主要问题是大面积钙钛矿薄膜的制备, 目前尚缺乏一种能连续、快速、稳定地印刷高质量钙钛矿薄膜的制备工艺。针对此技术难题, 我们开发了一种不同于传统、高挥发性的钙钛矿溶液^[1]。利用钙钛矿晶体与胺类物质的反应, 生成一种液态钙钛矿中间相, 将此钙钛矿中间相与低沸点、高挥发性溶剂混合, 不需经过任何后处理, 在室温条件下可快速结晶制备出表面质量好、结晶度高以及稳定性高的钙钛矿薄膜。通过对溶剂的调控, 我们实现了钙钛矿薄膜结晶时间窗口的可控调节, 可应用于各种沉积工艺, 扩展了钙钛矿薄膜的制备方法。另外, 基于该方法制备的太阳能电池展现出极好的环境稳定性, 无封装电池在空气中连续暴露测试250天, 其效率并未衰减^[2]。并且该钙钛矿薄膜具有晶体取向性和优异的电荷传输性能, 载流子扩散长度高达2.9 μm , 制备p-i-n和n-i-p结构的钙钛矿太阳能电池, 可分别获得22.3%和23.1%的转换效率^[3]。我们提出的新型薄膜制备工艺突破了传统前驱体溶液制备工艺的局限, 具有可采用绿色溶剂、一步沉积、快速制备的优点, 有望引领大面积钙钛矿研究的发展方向, 推进我国钙钛矿太阳能电池的产业化发展。

关键词: 可控; 操作窗口; 室温结晶; 大面积制备; 工业化生产

参考文献

- [1] C. Wu, H. Li, Y. Yan, B. Chi, J. Pu, J. Li, M. Sanghadasa, S. Priya, Cost-effective sustainable engineering of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells through slicing and restacking of 2D layers, *Nano Energy*. 36 (2017) 295–302.
- [2] C. Wu, K. Wang, Y. Yan, D. Yang, Y. Jiang, B. Chi, J. Liu, A.R. Esker, J. Rowe, A.J. Morris, M. Sanghadasa, S. Priya, Fullerene Polymer Complex Inducing Dipole Electric Field for Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1804419.
- [3] K. Wang, C. Wu, Y. Hou, D. Yang, T. Ye, J. Yoon, M. Sanghadasa, S. Priya, Isothermally Crystallize Perovskites at Room-Temperature, *Energy Environ. Sci.* (2020).

有机光电材料与器件的商业化

杨曦^{1,*}

¹广州追光科技有限公司, 广州市黄埔区南云五路 11 号, 510700

*Email: xiyang@chasinglight.cn

摘要正文:

有机半导体材料及其光电器件, 由于低成本、性能易调、结构多样性、柔性、轻薄、透明等诸多优势, 在半导体领域显示了巨大的应用潜力。在显示领域, OLED 技术已经成功商业化, 在中小尺寸和大尺寸显示面板领域分别占据了逐年递增的市场份额; 在光伏领域, 有机光伏技术可实现光伏组件的轻薄化、柔性化和半透明化, 占据传统晶硅光伏所无法实现的应用市场, 有望成为下一个走向商业的有机半导体技术。我们将从产业角度, 着重介绍材料发展、器件工艺、市场规模、和应用前景, 分析和展望有机半导体技术的发展现状和未来趋势。

关键词: 有机半导体技术; 有机光伏技术

Commercialization of Organic Optoelectronic Materials and devices

Xi Yang^{1,*}

¹ Guangzhou ChasingLight Technology Co., Ltd, 11 Nanyun Fifth Road, Huangpu District, Guangzhou, P. R. China, 510700

Abstract

Organic semiconductor materials and optoelectronic devices have shown great application potential in semiconductor field due to many advantages, such as low cost, easy performance adjustment, structural diversity, flexibility, lightness and thinness, and transparency. In display field, OLED technology has been successfully commercialized, occupying an increasing market share in the field of small and medium-sized display panels, and large-size display panels, respectively. In the field of photovoltaics, organic photovoltaic technology can realize the lightness, thinness, flexibility and translucency of photovoltaic modules, occupying an application market that cannot be achieved by traditional crystalline silicon photovoltaics, and is expected to become the next organic semiconductor technology to be commercialized. From the industrial perspective, we will focus on introducing material development, device technology, market scale, and application prospects, analyze and forecast the development status and future trends of organic semiconductor technology.

钙钛矿材料的缺陷钝化及其高效光电器件的构建

魏展画

华侨大学发光材料与信息显示研究院/材料科学与工程学院

厦门市集美区集美大道 668 号

* Email: weizhanhua@hqu.edu.cn

金属卤化物钙钛矿是近年来兴起的优异光电半导体材料，主要优点有可溶液法制备、材料成本低、缺陷容忍度高、量子效率高，在 LED 和太阳能电池等方面显现出巨大的研究和应用价值。

在钙钛矿 LED 应用方面，传统工艺方法制备得到的钙钛矿薄膜质量较差，体现为孔洞多、晶体无序堆积和非辐射复合缺陷多等。因此 2018 年以前报道的钙钛矿 LED 器件的外量子效率都远远低于 OLED 和 QLED。过去几年，我们在钙钛矿发光层的制备和优化方面做了一些研究，取得了一些创新性的成果。我们在 CsPbBr₃ 单层结构的基础上引入 CH₃NH₃Br 壳层构筑准核壳结构，钝化缺陷的同时平衡了载流子的注入，首次实现了超 20% 的外量子效率¹。为了进一步提高器件性能，我们在 CsPbBr₃ 晶体表面原位生成更为稳定的 Cs₄PbBr₆ 钝化层，构建了 I 型异质结，提高载流子的辐射复合效率，继而将器件外量子效率提升至 22%²。此外，我们在晶粒取向调控、器件结构优化和非铅钙钛矿发光层等方面也做了些研究。

在钙钛矿太阳能电池应用方面，碘铅甲脒钙钛矿(FAPbI₃)具有热稳定性好、吸光光谱宽等优点，如何获得高质量的 FAPbI₃ 薄膜是制备高效率钙钛矿太阳能电池的关键问题。但由于其光活性相在室温下不稳定，因此亟需探索优良的稳定剂，使得在尽可能少吸光损失的前提下获得稳定的 FAPbI₃ 钙钛矿。有鉴于此，我们提出了使用钙钛矿型稳定剂的策略。我们将少量预合成的 CsPbBr₃ 钙钛矿(2%)添加到碘化铅前驱体溶液中，使旋涂得到的碘化铅薄膜中部分保留 CsPbBr₃ 的立方晶体格子，并与碘化铅晶粒发生化学相互作用，增大了碘化铅的层间距，从而促进其转化为光活性的钙钛矿相，得到了高质量的钙钛矿薄膜，继而得到了效率高达 23.3%，工况寿命超过 1000 小时的太阳能电池器件^[3-4]。此外，我们在 SnO₂ 电子传输层制备与修饰、富勒烯衍生物制备及其在电池中的应用等方面也做了些研究。

关键词：钙钛矿；发光二极管；太阳能电池；缺陷钝化

参考文献

- [1] Lin, K.; Xing, J.; Quan, L. N.; de Arquer, F. P. G.; Gong, X.; Lu, J.; Xie, L.; Zhao, W.; Zhang, D.; Yan, C.; Li, W.; Liu, X.; Lu, Y.; Kirman, J.; Sargent, E. H.*; Xiong, Q.*; Wei, Z.*; Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature* **2018**, 562 (7726), 245-248.
- [2] Lin, K.; Sargent, E. H.*; and Wei, Z.* *et al.*, submitted
- [3] Xie, L.; Lin, K.; Lu, J.; Feng, W.; Song, P.; Yan, C.; Liu, K.; Shen, L.; Tian, C.; Wei, Z.*; *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20537
- [4] Shen, L.; Xie, L.*; and Wei, Z.* *et al.*, submitted

High-performance Perovskite Optoelectronic Devices via Defect Passivation

Zhanhua Wei

Institute of Luminescent Materials and Information Displays, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, No. 668 Jimei Avenue, Xiamen 361021, China

* Email: weizhanhua@hqu.edu.cn

Metal halide perovskites (MHPs) are emerging as promising optoelectronic materials with advantages like easy solution-based fabrication, low material cost, high defect tolerance, and high PLQY. The MHPs have shown great potential in applications like LEDs and solar cells.

As for the perovskite-based LEDs, it is highly challenging to prepare a high-quality perovskite emitting layer by the conventional method. The as-prepared perovskite films always show too many pin-holes, dis-ordered lattice, and non-radiative defects. As a result, the corresponding device performance, especially for the external quantum efficiency (EQE), is far behind organic LEDs and quantum dot LEDs. Our group has been focusing on the field of perovskite LEDs for years. We prepared a quasi-core-shell structure of CsPbBr₃@CH₃NH₃Br, passivated the non-radiative defects, improved charge injection balance, and achieved a milestone EQE of over 20%.¹ To further boost device performance, we covered a robust Cs₄PbBr₆ layer on the surface of CsPbBr₃ crystals, forming type-I junction and increasing exciton confinement. As a result, we got an impressive EQE of over 22%.²

Moreover, we will also show some progress in perovskite solar cells.

Keywords: Perovskite, LEDs, Solar Cells, Defect Passivation

Reference:

- [1] Lin, K.; Xing, J.; Quan, L. N.; de Arquer, F. P. G.; Gong, X.; Lu, J.; Xie, L.; Zhao, W.; Zhang, D.; Yan, C.; Li, W.; Liu, X.; Lu, Y.; Kirman, J.; Sargent, E. H.*; Xiong, Q.*; Wei, Z.*, Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature* **2018**, *562* (7726), 245-248.
- [2] Lin, K.; Sargent, E. H.*; and Wei, Z.* *et al.*, submitted

高性能低成本有机太阳能电池材料设计

段春晖

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广州市五山路 381 号, 510640

*Email: duanchunhui@scut.edu.cn

有机太阳能电池(OSCs)是一种极富商业前景的光伏技术,受到了学术界和产业界的持续关注。近年来,得益于非富勒烯受体及与之匹配的聚合物给体的开发,OSCs的能量转换效率不断取得突破,目前单结和叠层器件的转换效率均已超过18%。然而,实现OSCs的大规模工业生产仍面临诸多问题。从材料的角度来看,一是光伏活性材料的结构非常复杂,合成路线十分冗长,导致材料成本高昂;二是光伏活性材料的品质存在巨大的批次间差异性,不仅无法保障高性能器件的重复制备,而且进一步提升了材料成本;三是目前广泛研究的高性能光伏材料的核心构建单元受制于国(境)外专利的保护。

针对这些问题,我们开发了多种具有自主知识产权的核心构建单元^[1-3]。这些构建单元结构简单,易于大批量制备。在此基础上,进一步发展了多个新型光伏聚合物,这些聚合物易于合成、性能优异。特别是成功开发了一个具有优异的批次间重复性的高性能聚合物,是有机太阳能电池模组大规模制备的理想材料^[3]。

关键词: 有机太阳能电池; 构建单元; 器件性能; 材料成本; 批次间重复性

参考文献

- [1] B. Zhang, et al, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1904247.
- [3] S. Pang, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8813.
- [5] X. Yuan, et al, *Energy Environ. Sci.* **2021**, DOI: 10.1039/D1EE01957K.

钙钛矿光伏电池界面电子结构与能量损失

保秦焯*

华东师范大学, 物理与电子科学技术学院, 上海, 200241

Email: qybao@clpm.ecnu.edu.cn

钙钛矿光伏器件内部存在大量的非辐射复合能量损失, 制约了其光电转换效率的提升。大量的工作已证实界面电子结构匹配在减小器件能量损失方面起着至关重要的作用。我们把天然分子辣椒素作为添加剂引入到钙钛矿半导体, 利用自行设计、定制的高分辨、高精密光电子能谱原位分析系统发现钙钛矿半导体的表面电子结构经历了从原先的 p 型到 n 型的完全转变, 霍尔效应测量进一步证实了这一新的现象。探索发现这种转变源于钙钛矿半导体表面区域自发形成的 p-n 同质结, 同时证实了该同质结结构位于薄膜表面以下大约 100 nm 处。钙钛矿半导体表面电子结构的转变与顶部电子传输层(n 型)更加匹配, 促进了界面电荷传输, 减少了界面处电荷非辐射复合损失。在以上界面现象的指导下, 课题组构建并实现了功率转换效率为 21.88% 和填充因子为 83.81% 的钙钛矿光伏器件, 这两个数值均是已报到的多晶 MAPbI₃ 的 p-i-n 结构器件的最高值。该工作对钙钛矿半导体界面电子结构特性与器件能量损失机制提供了深入的理解。

关键词: 光电子能谱; 界面电子结构; 钙钛矿光伏; 能量损失

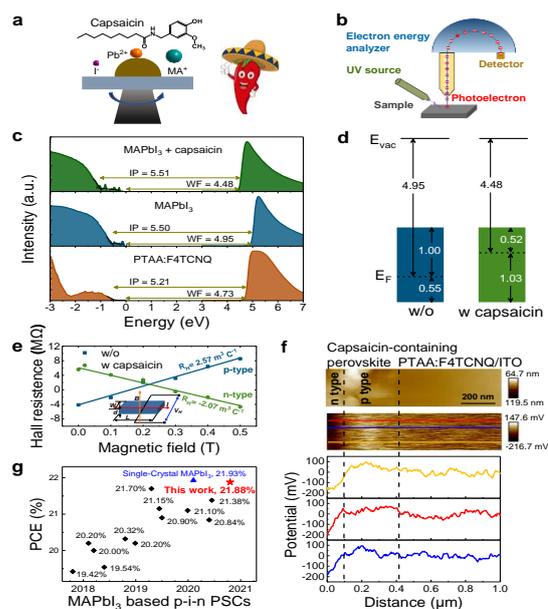


图 1. 钙钛矿表面电子结构从 p 到 n 型的转变, 以及光伏器件性能

参考文献

- [1] Q. Bao* et al. Joule 5, 467, 2021
 [2] Q. Bao* et al. Adv. Energy Mater. 11, 2101394, 2021
 [3] Q. Bao* et al. Nano Energy 79, 105505, 2021

光交联空穴传导薄膜在量子点发光二极管中的应用

孙文建, 张清*

上海交通大学, 化学化工学院, 200240

*Email: qz14@sjtu.edu.cn

摘要正文: 高性能和溶液加工的量子点发光二极管 (QLEDs) 被认为是下一代显示技术。功能层薄膜形貌的控制对提高 QLED 器件性能具有重要的意义。我们使用二苯甲酮交联基团, 在紫外光 (365 nm) 照射下, 通过自由基反应交联高分子空穴传导层 (HTL), 这种方法避免了使用高温处理。交联使得 HTL 薄膜具有耐溶剂性, 同时改善了薄膜的空穴传导性能。使用这种交联的 HTL, 通过旋涂或者喷墨打印制备了 QLEDs 器件, 分别取得了到 21.4% 和 18.1% 外量子效率。

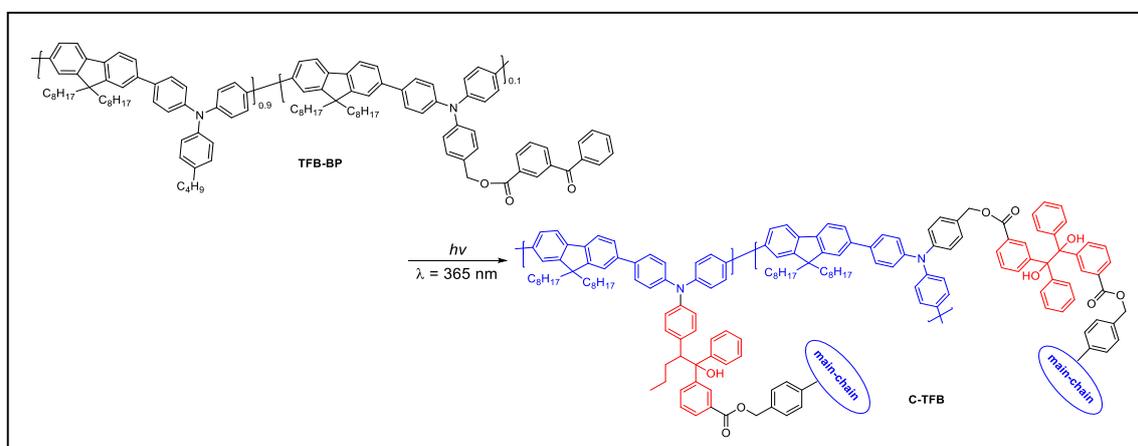


Fig. 1 Photo-Cross-Linking of TFB-BP Polymer

关键词: 量子点发光; 交联高分子薄膜; 耐溶剂性; 空穴传导高分子

参考文献

- [1] W. Sun, L. Xie, X. Guo, W. Su, Q. Zhang Photocross-Linkable Hole Transport Materials for Inkjet-Printed High-Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 58369–58377.
- [2] W. Sun, Y. Deng, Y. Jin, X. Guo, Q. Zhang "Solvent Resistant Hole-Transporting Thin Films via Diacetylene Cross-Linking and Their Applications in Solution-Processed QLEDs" *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020, 2, 3274–3281.

基于钙钛矿的微型多光谱探测器

徐晓宝^{1*}

¹南京理工大学材料科学与工程学院, 南京市玄武区孝陵卫 200 号, 210094

*Email: xiaobaoxu@njjust.edu.cn

探测成像技术能够模仿视觉系统, 通过对目标清晰成像, 实现对目标物的实时观测、目标跟踪和瞄准并反馈到显示器上, 广泛应用于军事、环境能源、航空航天、工业生产、信息通信等领域, 已经成为社会现代化和军事信息化的必要组成部分。其中, 可见近红外光探测器在探测成像技术中应用普及, 如日常生活中的相机、电子眼及高光谱等。随着信息化进程的推进, 对可见近红外光探测器的功能化需求越来越迫切, 如复杂环境中弱信号的探测, 需要有效提高信噪比; 成像系统的小型化和智能化, 需要实现自主光谱分辨, 去除额外光学辅助系统; 辅助高能射线感知, 需要实现低剂量、快速识别和定位等。该功能化的实现依赖于微观电学、光学以及材料调控, 需要精细结构设计^[1,2]。但是, 主流硅基可见近红外探测器在制备过程已然面临苛刻的加工工艺, 使用微观加工如刻蚀等工艺也很容易引起界面漏电流, 且载流子动力学过程难以调控^[3], 无法实现光谱分辨、高能射线感知^[4,5]等特定需求。钙钛矿材料因具有高的光子收割效率以及缺陷容忍, 使得该材料作为光学活性层, 在高性能探测成像领域具有较大的优势。除此之外, 钙钛矿材料兼具有机与无机化合物的优点, 如具有类似于无机物的高载流子迁移率 ($1\sim 1000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), 较低光生激子的束缚能 ($2\text{-}40\text{ meV}$), 以及类似于有机物的分子结构可调、光学禁带可控和溶液加工等。诸多特性让钙钛矿材料可以通过微纳调控, 在可见近红外光谱范围内实现功能型探测成像, 如高效的光谱分辨、偏振响应。

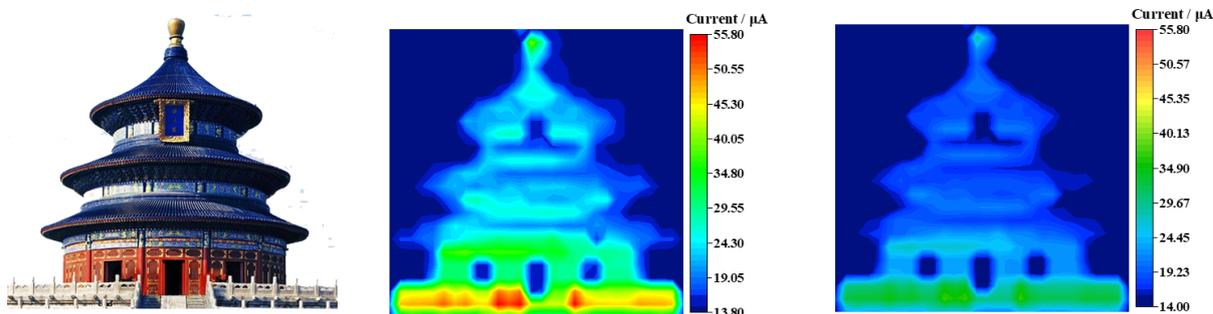


图1.基于钙钛矿多晶薄膜的偏振探测成像

参考文献

- [1] F. Cao, J. Chen, D. Yu, S. Wang, et al. *Adv. Mater.*, 32, 1905362 (2020).
- [2] J. Xue, Z. Zhu, X. Xu, et al. *Nano Lett.*, 18, 7628 (2018).
- [3] J. Chen, J. Wang, X. Xu, et al. *Nat. Photonics*, (accept).
- [4] F. Cao, D. Yu, W. Ma, et al. *ACS Nano* 14, 5183 (2020).
- [5] D. Yu, P. Wang, F. Cao, et al. *Nat. Commun.*, 11, 3395 (2020).

Energy Alignment on the Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells

Bin Zhang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University,

Guiyang 550025, P. R. China

* Corresponding author: zhangb@gzu.edu.cn

The energy loss (E_{loss}) control via interfacial engineering was significantly an indispensable methodology to realize high-performance all-inorganic perovskite solar cells (PVSCs). Herein, three novel polytriphenylamine-based polymer derivatives (H-Z1, H-Z2 and H-Z3) were synthesized, and the energy levels of these polymers could be tuned feasibly through introducing the electron-withdrawing group of trifluoromethyl in triphenylamine (TPA) unit. These very deep HOMO energy levels would be very beneficial for improving the open-circuit voltages (V_{oc} s) in PVSCs with the potentially decreased E_{loss} s. Due to the gradually deepening of HOMO energy levels from H-Z1, H-Z2 to H-Z3, the V_{oc} s were elevated from 1.23, 1.28 to 1.30 V, respectively, where the E_{loss} s were decreased from 0.69, 0.64, to 0.62 eV for H-Z1, H-Z2 and H-Z3, respectively. Interestingly, both of the H-Z1 and H-Z2 based devices showed highest PCEs over 14% in all-inorganic PVSCs, which were effectively comparable to the results of reference device by using Spiro-OMeTAD as HTL. Hence, through the efficient atomic engineering and chemical modification in corresponding p-typed polymers, the excellent hole transport polymers would be achieved for high-performance and stable PVSCs with very low E_{loss} .

离子液体钙钛矿光伏电池

陈永华

南京工业大学，南京，210009

Email: iamyhchen@njtech.edu.cn

钙钛矿光伏区别传统光伏最大的特色之一即可溶液加工性，溶剂的重要性不言而喻，其要求绿色、无污染、空气中制备以及易于操作等。我们开发了一系列新颖的离子液体溶剂（醋酸甲胺 MAAc、醋酸丁胺 BAAC、甲酸甲胺 MAFa）空气中制备钙钛矿薄膜并获得了高效稳定的钙钛矿太阳能电池的方法，打破了传统使用的高毒性、强配位的质子型 DMF、DMSO、NMP 等溶剂的限制。^[1-5]基于离子液体溶剂体系，我们获得了高效的层状钙钛矿太阳能电池，器件在最大功率输出下连续工作 1000 小时，器件效率衰减不到 15%，表现出极好的稳定性；构筑了一系列不同量子阱宽度的纯相二维 Ruddlesden-Popper 钙钛矿薄膜及其高效的钙钛矿太阳能电池应用为探索二维 Ruddlesden-Popper 层状钙钛矿本征光物理性质提供了实验基础；实现了室温下、高湿度空气中甲脒基钙钛矿的制备，获得了高效且稳定的钙钛矿光伏电池，达到了国际该领域的先进水平。

参考文献

- [1] W. Hui, L. Chao, H. Lu, **Y. Chen**,* W. Huang,* et al Science, 371 (2021) 1359-1364.
- [2] C. Liang, H. Gu, Y. Xia, **Y. Chen**,* G. Xing,* W. Huang,* et al Nat. Energy 6 (2021) 38-45.
- [3] H. Ren, S. Yu, L. Chao, L. Zhang,* **Y. Chen**,* W. Huang,* et al Nat. Photonics 14 (2020) 154-163.
- [4] L. Chao, Y. Xia, B. Li, G. Xing, **Y. Chen**,* Wei Huang,* Chem 5 (2019) 995-1006.
- [5] X. Wang, X. Ran, X. Liu, H. Gu, Y. Xia*, **Y. Chen**,* and W. Huang,* et al Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 13354-13361.

高效稳定钙钛矿太阳能电池

詹义强

复旦大学信息科学与工程学院

* E-mail yqzhan@fudan.edu.cn

具有ABX₃结构的金属卤化物钙钛矿是目前研究最为广泛的光电子材料之一，特别是在太阳能电池的应用方面。在短短十几年时间，太阳能电池的效率就飞跃至25.2%，非常接近晶硅太阳能电池的水平。目前，大多数高效率的钙钛矿型太阳能电池都是由多种A阳离子或多种X离子混合而成。然而，由于挥发性甲胺的损失和不同离子的相分离，导致了钙钛矿太阳能电池的长期稳定性欠佳。 α -FAPbI₃具有理想的立方晶体结构，与混合阳离子钙钛矿相比，具有更低的带隙，同时也没有易挥发的甲胺基团，因此被人们认为是最合适的太阳能戴电池吸光材料。然而，黑相的 α -FAPbI₃在室温下不稳定，容易转变为黄色的 δ -FAPbI₃。因此，获得高效、稳定的 α -FAPbI₃对钙钛矿的研究具有重要意义。在这里，我们报告了一种新的分布沉积方法，利用MASCN蒸气处理黄色相的FAPbI₃钙钛矿薄膜来制备高度结晶的纯黑色相FAPbI₃钙钛矿薄膜，其功率转换效率高达23.5%。我们获得了1.18v的高开路电压（VOC），对应于1.48ev的带隙能量，仅损失300mev，是目前有报道的最低的开路电压损失。该方法的报道为提升钙钛矿材料的长期稳定性，进一步推进钙钛矿太阳能电池产业化起到了积极地作用。

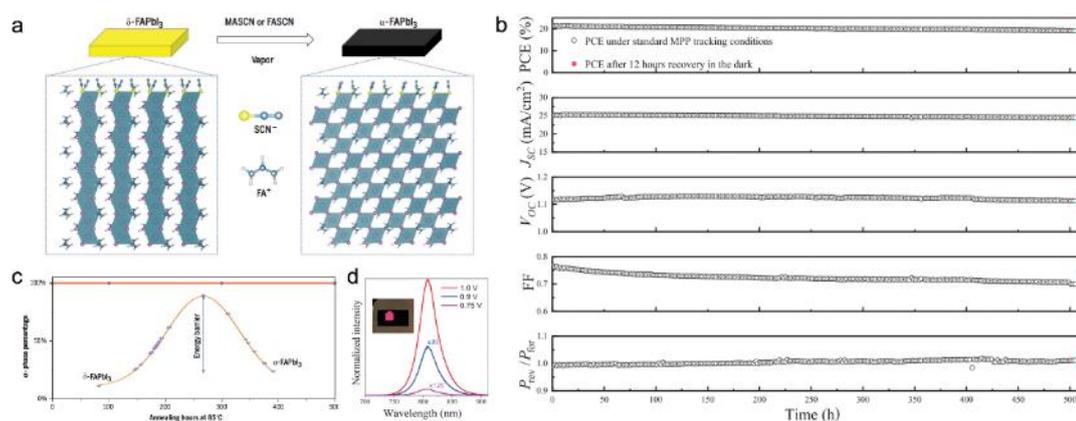


图 1. (a) 有机气相辅助沉积技术动力学过程示意图 (b) 器件 500 小时工作条件稳定性研究 (c) 薄膜 500 小时，85°C 加热老化条件下稳定性研究 (d) 器件电致发光研究及实物图

关键词：甲脒铅碘，相变，稳定性

参考文献

- 【1】 *black phase FAPbI₃ perovskite solar cells*, *Science* 2020 370, 74 eabb8985
 【2】 Haijuan. Zhang et al., *Highly Efficient 1D/3D Ferroelectric Perovskite Solar Cell*, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 2100205

反向钙钛矿电池的高效界面异质结及其对器件性能的影响

李晓冬, 方俊锋*

东师范大学物理与电子科学学院, 上海市东川路500号物理楼435室, 200241

*Email: jffang@phy.ecnu.edu.cn

摘要正文: 钙钛矿类光伏器件具有成本低、加工工艺简单、轻薄便携、可实现大面积柔性器件等优点,是具有广阔的应用前景的新一代太阳能电池。在钙钛矿光伏器件的设计与制备当中,界面特性对器件的性能起着至关重要的作用,能显著影响到器件的载流子抽提效率,因此,良好的界面特性是实现高效器件的必要前提条件,同时界面材料也会对器件的稳定性提高起到至关重要的作用。前期我们采用带有羧酸类极性基团且自身稳定的有机界面材料,可以显著抑制钙钛矿太阳能电池的迟滞效应,并实现高效的器件性能。在此基础上,我们提出自交联的有机小分子添加剂策略,采用 TMTA 在 MAPbI₃ 体系中,实现了效率 19-21%,水氧或 85OC 下 1000 小时,效率衰减小于 8%;在 1 个标准太阳能下(不过滤紫外光),0.84V 持续负载的情况下,持续工作 400 小时,效率仍可保持 80%,这是目前基于 MAPbI₃ 体系报道最好的稳定性之一。近期,针对金属电极容易被少量迁移的卤素离子腐蚀进而影响器件稳定性的问题,提出了电化学防腐的策略,采用 BTA 有机小分子在 Cu 电极形成电化学保护层,有效抑制卤素离子对电极的腐蚀,进一步显著提高了电池在水氧、热、特别是光照负载工作状态下的稳定性。为高效稳定的钙钛矿电池研究提供了一定的前期实验基础和理论指导。

关键词: 钙钛矿; 光伏; 效率; 稳定性; 界面

参考文献

- [1] Li, X. D.; Fu, S.; Zhang, W. X.; Ke, S. Z.; Song, W. J.; Fang, J. F.* *Sci. Adv.* 2020, 6, eabd1580
- [2] Li, X. D.; Zhang, W. X.; Wang, Y. C.; Zhang, W. J.; Wang, H. Q.; Fang, J. F.* *Nat. Commun.* 2018, 9, 3806
- [3] Fu, S.; Li, X. D.; Liu, S. Y.; Wu, Y. L.; Zhang, W. X.; Wang, Y. M.; Bao, Q. Y.; Fang, J. F.* *Adv. Energy Mater.*, 2019, 1901852.
- [4] Fu, S.; Wan, L.; Zhang, W. X.; Li, X. D.; Song, W. J.; Fang, J. F.* *ACS Energy Letters* 2020, 5, 10, 3314-
- [5] Fu, S.; Zhang, W. X.; Li, X. D.; Wan, L.; Wu, Y. L.; Chen, L. J.; Liu, X. H.; Fang, J. F.* *ACS Energy Letters* 2020, 5, 676-684
- [6] Fu, S.; Li, X. D.; Liu, S. Y.; Wu, Y. L.; Zhang, W. X.; Wang, Y. M.; Bao, Q. Y.; Fang, J. F.* *Adv. Energy Mater.*, 2019, 1901852.
- [7] Li, X.; Usman, K.; Zhang, W.; Fang, J. F.* *Adv Energy Mater* 2018, 8, 1702730
- [8] Zhang, W.; Wang, Y. C.; Chang, Li, X. D.; Song, C. J.; Wan, L.; Usman, L.; Fang, J. F.* *Adv. Sci.* 2018, 1800159
- [9] Wang, Y.; Li, X.; Zhu, L.; Liu, X.; Zhang, W.; Fang, J. F.* *Adv. Energy Mater* 2017, 7, 1701144
- [10] Wang, Y. C.; Chang, J. W.; Zhu, L. P.; Li, X. D.; Song, C. J.; Fang, J. F.* *Adv Funct Mater* 2018, 28 (9).

钙钛矿浅层缺陷钝化制备高效钙钛矿太阳能电池

苗亚伟¹, 王豪鑫¹, 翟孟德¹, 陈承¹, 程明^{1,*}

¹江苏大学能源研究院, 江苏省镇江市学府路 301 号, 212013

*Email: mingcheng@ujs.edu.cn

摘要正文: 近年来, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 备受关注。迄今为止, PSC 的光电转换效率 (PCE) 已从 2009 年的 3.8% 急剧增加至 25% 以上。然而研究表明, 通过溶液法制备的多晶钙钛矿在结晶过程中结晶速率过快, 导致在钙钛矿的表面与晶界处形成大量缺陷, 严重影响了 PSCs 的性能。鉴于此, 本课题组利用分子工程手段, 构筑了一系列氟取代, 吡啶取代的小分子添加剂, 通过前驱液及反溶剂调控, 有效减少钙钛矿薄膜的表面及晶界处的浅能级缺陷, 抑制非辐射复合和提升其 PCE 与稳定性。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化; 添加剂工程

白光OLED与胶体量子阱LED中的器件工程学

刘佰全^{1,*}

¹ 中山大学, 广东省广州市, 510006

*Email: liubq33@mail.sysu.edu.cn

摘要正文: 白光有机发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED) [1-4]和胶体量子阱LED (CQW-LED) [5-8]在新一代显示和照明技术中应用前景广阔,因为它们具有高效率、低功耗、快速响应、超薄厚度、超轻重量、可柔性化等优异性能。一方面,尽管已经报道了大量高效的白光OLED,但它们的器件结构通常比较复杂,激子俘获效率不够高。另一方面,虽然CQW-LED已有相关的探索,但与其他类型的LED(例如OLED、胶体量子点LED和钙钛矿LED)相比,CQW-LED的性能仍然远远落后。本报告中,为了进一步改善白光OLED和CQW-LED的性能,我们采用了不同的方法来调控器件中电荷和激子的分布。深入阐明了电荷注入和输运、激子产生和复合、薄膜形态、材料组成等因素对器件性能的影响。最终,开发了一系列高性能白光OLED和CQW LED。

关键词: 半导体发光二极管; 白光; 量子阱; 效率; 光电子

参考文献

- [1] **Baiquan Liu**, Han Nie, Xingbang Zhou, Shibei Hu, Dongxiang Luo, Dongyu Gao, Jianhua Zou, Miao Xu, Lei Wang, Zujin Zhao, Anjun Qin, Junbiao Peng, Honglong Ning, Yong Cao, Ben Zhong Tang. Manipulation of Charge and Exciton Distribution Based on Blue Aggregation-Induced Emission Fluorophors: A Novel Concept to Achieve High-Performance Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* 2016, 26, 776.
- [2] Dongxiang Luo, Yanfeng Yang, Ye Xiao, Yu Zhao, Yibin Yang, **Baiquan Liu**. Regulating Charge and Exciton Distribution in High-Performance Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes with n-Type Interlayer Switch. *Nano-Micro Letters* 2017, 9, 37.
- [3] Dongxiang Luo, Qizan Chen, Yuan Gao, Menglong Zhang, **Baiquan Liu**. Extremely Simplified, High-Performance and Doping-Free White Organic Light-Emitting Diodes Based on Single Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter. *ACS Energy Letters* 2018, 3, 1531.
- [4] **Baiquan Liu**, Sujuan Hu, Lingjiao Zhang, Peng Xiao, Le Huang, Chuan Liu. Blue Molecular Emitter-Free and Doping-Free White Organic Light-Emitting Diodes with High Color Rendering. *IEEE Electron Device Letters* 2021, 42, 387.
- [5] **Baiquan Liu**, Yemliha Altintas, Lin Wang, Sushant Shendre, Manoj Sharma, Handong Sun, Evren Mutlugun, Hilmi Volkan Demir, Record High External Quantum Efficiency of 19.2% Achieved in Light-Emitting Diodes of Colloidal Quantum Wells Enabled by Hot-Injection Shell Growth. *Advanced Materials* 2020, 32, 1905824.
- [6] Yemliha Altintas, **Baiquan Liu**, Pedro Ludwig Hernandez-Martinez, Negar Gheshlaghi, Farzan Shabani, Manoj Sharma, Lin Wang, Handong Sun, Evren Mutlugun, Hilmi Volkan Demir. Spectrally Wide-range Tunable, Efficient and Bright Colloidal Light-Emitting Diodes of Quasi-2D Nanoplatelets Enabled by Engineered Alloyed Heterostructures. *Chemistry of Materials* 2020, 32, 7874.
- [7] **Baiquan Liu**, Manoj Sharma, Junhong Yu, Sushant Shendre, Chaturanga Hettiarachchi, Ashma Sharma, Aydan Yeltik, Lin Wang, Handong Sun, Cuong Dang, Hilmi Volkan Demir. Light-Emitting Diodes with Cu-Doped Colloidal Quantum Wells: From Ultrapure Green, Tunable Dual - Emission to White Light. *Small* 2019, 15, 1901983.
- [8] **Baiquan Liu**, Savas Delikanlia, Yuan Gao, Didem Dede, Kivanc Gungor, Hilmi Volkan Demir. Nanocrystal Light-Emitting Diodes Based on Type II Nanoplatelets. *Nano Energy* 2018, 47, 115.

柔性钙钛矿太阳能电池界面调控及印刷制备

阳军亮^{1,*}, 龙操玉¹, 黄可卿¹, 丁黎明²

¹中南大学物理与电子学院, 湖南长沙, 410083

²国家纳米科学技术中心, 中国北京, 100190

*Email: junliang.yang@csu.edu.cn

摘要正文: 柔性钙钛矿太阳能电池 (*f*-PSCs) 在柔性能源、移动能源等领域具有广泛的应用前景。然而, 由于柔性形变特性, *f*-PSCs性能仍远低于刚性器件。为了提升*f*-PSCs性能, 通过优化*f*-PSCs电子传输层, 降低基底反射和钙钛矿薄膜缺陷, 将*f*-PSCs器件光电转换效率提升到19.5%^[1]; 进一步使用2D钙钛矿(CF₃PEA)₂(FA)_{n-1}PbI_{3n+1}对3D钙钛矿进行界面修饰, 钝化3D钙钛矿薄膜缺陷, 调节界面能级结构, 提升3D钙钛矿电荷传输性, 获得了效率达21.1%的*f*-PSCs (北京计量院验证效率20.5%), 并且具有优异的长期稳定性和抗弯折性能^[2]; 同时, 基于墨水配方调控和界面优化, 卷对卷印刷制备出高效率的*f*-PSCs, 展现出潜在应用前景^[3]。

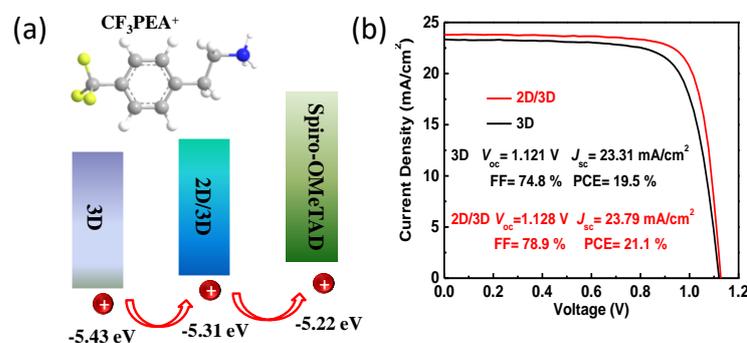


Fig. 1 (a) Schematic illustration of molecular structure of CF₃PEA⁺ and energy-level diagram of 3D, 2D/3D perovskite and Spiro-OMeTAD. (b) J-V curves of 3D and 2D/3D *f*-PSCs under 1 sun illumination.

关键词: 钙钛矿; 柔性; 界面; 稳定性; 印刷

参考文献

- [1] K.Q. Huang, Y.Y. Peng, Y.X. Gao, J. Shi, H.Y. Li, X.D. Mo, H. Huang, Y.L. Gao, L.M. Ding, J.L. Yang, High-performance Flexible Perovskite Solar Cells via Precise Control of Electron Transport Layer, *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9, 1901419.
- [2] C.Y. Long, K.Q. Huang, J.H. Chang, C.T. Zuo, Y.J. Gao, X. Luo, B. Liu, H.P. Xie, Z.H. Chen, J. He, H. Huang, Y.L. Gao, L.M. Ding, J.L. Yang, Creating a Dual-Functional 2D Perovskite Layer at the Interface to Enhance the Performance of Flexible Perovskite Solar Cells, *Small*, 2021, DOI: 10.1002/sml.202102368.
- [3] C.D. Gong, S.C. Tong, K.Q. Huang, H.Y. Li, H. Huang, J. Zhang, J.L. Yang, Flexible Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Fabricated via Sequential Roll-to-Roll Microgravure Printing and Slot-die Coating Deposition, *Sol. RRL*, 2020, 4, 1900204

电荷传输表界面调控增效钙钛矿太阳能电池研究

陈承^{1*}, 王豪鑫¹, 翟孟德¹, 丁兴东¹, 程明^{1,*}

¹江苏大学能源研究院, 江苏省镇江市学府路 301 号, 212013

*Email: chencheng@ujs.edu.cn (陈承); mingcheng@ujs.edu.cn (程明)

摘要正文: 在钙钛矿太阳能电池中, ETL/钙钛矿和 HTL/钙钛矿界面能级排布及电荷抽取传输效率, 电极间良好的欧姆接触均对钙钛矿太阳能电池的光电转换性能起到决定性作用, 因此, 设计构筑有效的缺陷钝化及高效界面电荷传输材料对进一步提升电池性能具有重要的意义。本课题组利用分子工程手段, 通过对共轭小分子材料的分子构型、供吸电性、外围取代基等方面的调变, 调控分子偶极、表面静电势及分子能级, 设计开发出一系列性能优异的电荷传输材料, 应用于钙钛矿太阳能电池, 获得了>23%的光电转换性能。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 电荷传输层; 能级调控

钙钛矿纳米线的缺陷调控及光电性能研究

周海

东莞理工学院 松山湖大学路 1 号, 东莞

Email: hizhou@dgut.edu.cn

近年来, 由于有机-无机金属卤化物钙钛矿超快的电荷产生速率、高的吸收系数、良好的缺陷容忍度以及较大的载流子迁移率等, 其在高性能光伏太阳能电池, 发光二极管, 光电探测器和激光器等领域已得到了较成功的应用。然而, 由于有机-无机金属卤化物钙钛矿的阳离子在氧气和湿气中的不稳定性阻碍了其商业化前景。作为替代, 全无机 CsPbX₃ (X = Cl, Br 和 I) 钙钛矿材料因其较高的热稳定性而引起极大的兴趣。但是全无机钙钛矿多晶薄膜载流子迁移率较低 (<10 cm² V⁻¹ s⁻¹), 薄膜中的陷阱态密度较高 (~10¹⁴ cm⁻³), 因此其钙钛矿探测器的响应度与线性动态范围较小。相对于钙钛矿多晶薄膜的缺点, 单晶钙钛矿器件由于具有更高的载流子迁移率 (>100 cm² V⁻¹ s⁻¹) 与较低的陷阱态密度 (10¹⁰ cm⁻³), 可以实现较高的响应度和线性动态范围。

基于此, 本课题组从单晶的全无机钙钛矿微米晶与纳米线出发, 构筑微米晶与纳米线光电探测器器件, 并研究其性能与应用^[1-8]。

关键字: 钙钛矿; 微米晶; 纳米线; 光电探测器

参考文献

1. Pengbin Gui, Hai Zhou,* Fang Yao, Zehao Song, Borui Li, Guojia Fang,* Space-confined growth of individual wide band gap single crystal CsPbCl₃ microplatelet for near-ultraviolet photodetection, *Small*, 2019, 1902618.
2. Ronghuan Liu, Hai Zhou,* Zhaoning Song, Xiaohan Yang, Dingjun Wu, Zehao Song, Hao Wang* and Yanfa Yan*, Low-Reflection, (110)-Orientation-Preferred CsPbBr₃ Nanonet Films for Application in High-Performance Perovskite Photodetectors, *Nanoscale*, 2019, 11(19), 9302-9309.
3. Hai Zhou, Zhaoning Song, Corey R. Grice, Cong Chen, Jun Zhang, Yifan Zhu, Ronghuan Liu, Hao Wang* and Yanfa Yan,* Self-Powered CsPbBr₃ Nanowire Photodetector with a Vertical Structure, *Nano Energy*, 2018, 53, 880-886.
4. Hai Zhou, Junpeng Zeng, Zhaoning Song, Corey R. Grice, Cong Chen, Zehao Song, Dewei Zhao, Hao Wang* and Yanfa Yan* Self-Powered All-Inorganic Perovskite Microcrystal Photodetectors with High Detectivity, *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9, 2043-2048.
5. Hai Zhou, Zhaoning Song, Corey R. Grice, Cong Chen, Xiaohan Yang, Hao Wang* and Yanfa Yan,* Pressure-Assisted Annealing Strategy for High-Performance Self-Powered All-Inorganic Perovskite Micro-Crystal Photodetectors, *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9(16), 4714-4719.
6. Hai Zhou, Zhaoning Song, Changlei Wang, Corey R Grice, Zehao Song, Dewei Zhao, Hao Wang,* Yanfa Yan,* Double Coating for the Enhancement of the Performance in a MA_{0.7}FA_{0.3}PbBr₃ Photodetector, *ACS Photonics* 2018, 5(6), 2100-2105.
7. Dingjun Wu, Hai Zhou,* Zehao Song, Ronghuan Liu, Hao Wang* The Effect of N,N-dimethylformamide on MAPbI₃ Nanowires for Application in Flexible Photodetectors, *J. Mater. Chem. C* 2018, 6(32), 8559-8848.

硒硫化锑太阳能电池

陈涛

中国科学技术大学 教授、博士生导师

摘要：硒硫化锑【 $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ 】是一种新兴太阳能电池光吸收材料，其带隙随着 S/Se 比例的变化可以在 1.1-1.8 eV 范围调节，且具有较高的光吸收系数(在可见光范围最高可达 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 量级)。另外，该化合物对水、氧较为稳定，所含元素较为丰富且化合物环境友好。综合以上特点，硒硫化锑非常适合做单结以及叠层太阳能电池的光吸收材料，作为一种新兴光伏材料，对其基本性质的理解以及发展合适的材料制备方法以提高光电效率是重要的课题。本报告主要介绍我们课题组近期在制备硒硫化锑太阳能电池的所开展的工作，包括缺陷性质与缺陷抑制^[1-3]、晶体取向的调控^[4,5]、水热沉积制备高质量硒硫化锑薄膜^[5,6]。通过高质量薄膜最终实现了 $>10.0\%$ 的光电转换效率突破，使之成为继有机/无机杂化钙钛矿之后又一效率超过 10%的光伏材料。

参考文献

- [1] *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 3260.
- [2] *J. Chem. Phys.*, **2020**, 153, 124703.
- [3] *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 4540.
- [4] *Adv. Mater.*, **2021**, 2006689.
- [5] *Nat. Energy*, **2020**, 5, 587-595.
- [6] *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 2002341.

高效率铯甲脒铅卤钙钛矿太阳能电池

易陈谊

清华大学电机系

Email:yicy@tsinghua.edu.cn

铯甲脒铅卤钙钛矿具有热稳定性和相稳定性好等优点,¹⁻³是目前在叠层钙钛矿太阳能电池中使用最广泛的钙钛矿材料。⁴⁻⁶然而因为铯铅卤与甲脒铅卤材料溶解性的巨大差异,铯甲脒铅卤的钙钛矿薄膜制备比常用的含甲胺的钙钛矿材料更为困难,导致铯甲脒铅卤钙钛矿的效率还远低于含甲胺的钙钛矿。

本报告中,我们将介绍本实验室制备高效率铯甲脒铅卤钙钛矿的研究工作。通过多种条件的优化,我们成功的获得了超过 23% 认证效率的铯甲脒铅卤钙钛矿太阳能电池,达到了含甲胺钙钛矿太阳能电池相当的效率水平。此外,该方法制备的钙钛矿电池比常规方法制备的钙钛矿电池器件具有更好的稳定性。本研究将对无甲胺钙钛矿电池的发展具有重要促进作用。

参考文献

- [1] Yi, C. Y.; Luo, J. S.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Gratzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Rothlisberger, U.; Gratzel, M., Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ Sci* **2016**, *9* (2), 656-662.
- [2] Lee, J. W.; Kim, D. H.; Kim, H. S.; Seo, S. W.; Cho, S. M.; Park, N. G., Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Adv Energy Mater* **2015**, *5* (20).
- [3] Li, Z.; Yang, M. J.; Park, J. S.; Wei, S. H.; Berry, J. J.; Zhu, K., Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem Mater* **2016**, *28* (1), 284-292.
- [4] Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Bush, K. A.; Prasanna, R.; Green, T.; Wang, J. T. W.; McMeekin, D. P.; Volonakis, G.; Milot, R. L.; May, R.; Palmstrom, A.; Slotcavage, D. J.; Belisle, R. A.; Patel, J. B.; Parrott, E. S.; Sutton, R. J.; Ma, W.; Moghadam, F.; Conings, B.; Babayigit, A.; Boyen, H. G.; Bent, S.; Giustino, F.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.; McGehee, M. D.; Snaith, H. J., Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science* **2016**, *354* (6314), 861-865.
- [5] McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Horantner, M. T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J., A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science* **2016**, *351* (6269), 151-155.
- [6] Leijtens, T.; Bush, K. A.; Prasanna, R.; McGehee, M. D., Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nat Energy* **2018**, *3* (10), 828-838.

氰基化 n-型高分子的构筑及性能研究

冯奎¹, 郭旭岗^{1,*}

南方科技大学, 广东省深圳市南山区学苑大道 1088 号, 518055

*E-mail: guoxg@sustech.edu.cn

摘要正文: 近年来, 具有好的机械柔韧性、可拉伸性和器件稳定性的有机电子器件受到了科研工作者的广泛关注。n-型高分子构建单元主要包括: 酰胺、酰亚胺、硼氮配位键和氰基等。其中氰基功能化是一种构建缺电子单元的有效方式, 但是由于缺乏溶解性, 其应用十分有限。在此, 我们基于氰基的强拉电子能力与其他 n-型构建单元结合, 我们开发了两类高效的 n-型高分子半导体, 如下所述:

(1) 将氰基引入苯并噻二唑(BT)中构成强拉电子的 5,6-二氰基-2,1,3-苯并噻二唑(DCNBT)。我们利用强“给体-受体”相互作用的策略, 使用含氧桥联的引达省单元与 DCNBT 构建了两个 n-型高分子半导体 DCNBT-TPC 和 DCNBT-TPIC, 取得了超窄带隙 (1.38 eV 和 1.28 eV) 并在长波区域具有很强的吸收, 打破了长期以来限制高分子受体材料在全高分子电池中性能的瓶颈。基于 DCNBT-TPIC 制备的全高分子太阳能电池器件获得了 22.52 mA cm⁻² 的短路电流密度和 10.22% 的能量转换效率。基于 DCNBT-TPC 制备成三元全高分子太阳能电池可获得超过 12% 的能量转换效率。

(2) 联噻吩酰亚胺 (BTI) 具有较好的平面性, 但其拥有两个给电子的噻吩使其 LUMO 能级较高, 不利于 n-型性能的实现。我们在 BTI 骨架上引入氰基构建了一系列氰基化的噻吩酰亚胺构筑了一系列“受体-受体”型 n-型高分子。它们应用在有机热电器件中可以实现电导率最高可达 23.3 S cm⁻¹, 功率因子可至 10 μW m⁻¹ K⁻², 是目前 n-型热电器件的最高值之一。

这些结果表明氰基可以用来构建 n-型高分子并取得了优异的器件性能, 也反映了氰基作为强拉电子基团能明显提升高分子的 n-型性能。

关键词: n-型高分子; 窄带隙; 氰基化; 能量转换效率; 电导率

参考文献

- [1] K. Feng, H. Guo, H. Sun, X. Guo*. n-Type Organic and Polymeric Semiconductors Based on Bithiophene Imide Derivatives. *Acc. Chem. Res.* 2021, DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00381.
- [2] K. Feng, H. Guo, J. Wang, Y. Shi, Z. Wu, M. Su, X. Zhang, J. H. Son, H. Woo, X. Guo*. Cyano-Functionalized Bithiophene Imide-Based n-Type Polymer Semiconductors: Synthesis, Structure-Property Correlations, and Thermoelectric Performance. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143: 1539-1552.
- [3] K. Feng, W. Shan, S. Ma, Z. Wu, J. Chen*, H. Guo, B. Liu, J. Wang, B. Li, H. Y. Woo*, S. Fabiano*, W. Huang, X. Guo*. Fused Bithiophene Imide Dimer-Based n-Type Polymers for High-Performance Organic Electrochemical Transistors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, DOI: 10.1002/ange.202109281.
- [4] K. Feng, J. Huang, X. Zhang, Z. Wu, S. Shi, L. Thomsen, Y. Tian, H. Y. Woo, C. R. McNeill, X. Guo. High-Performance All-Polymer Solar Cells Enabled by n-Type Polymers with an Ultranarrow Bandgap Down to 1.28 eV. *Adv. Mater.* 2020, 32: 2001476.
- [5] Z. Li*, K. Feng*, J. Wang, M. Li, Q. Xu*, X. Li, X. Guo*. Highly Efficient All-Polymer Solar Cells Processed from Nonhalogenated Solvents. *ChemSusChem* 2021, 14, 1-9.

基于绿色溶剂制钙钛矿薄膜及太阳能电池

曹小兵¹, 韦进全^{2*}

1. 五邑大学

2. 清华大学

摘要:

随着钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性不断提高,人们开始解决制约其产业化的关键问题。在溶液法制备钙钛矿薄膜过程中,需要大量使用毒性有机溶剂(如 DMF 和氯苯),这对人身健康和生态环境安全带来很大威胁。针对两步法制备 CsPbBr₃ 薄膜和溶剂工程制备 α -FAPbI₃ 薄膜过程溶剂中的溶剂毒性问题,本报告将从新型绿色溶剂体系的开发、前驱体的选择以及新制备方法的研发多角度出发,呈现多种基于绿色溶剂制备钙钛矿薄膜及太阳能电池的新方法,以实现环境友好条件下制备钙钛矿薄膜及太阳能电池,为后续大规模生产钙钛矿太阳能电池奠定基础。

关键词: 钙钛矿薄膜; 绿色溶剂; 太阳能电池; 光伏性能

高性能全无机钙钛矿太阳能电池及辐照探测器

常晶晶

西安电子科技大学

Email : jjingchang@xidian.edu.cn

摘要:

钙钛矿太阳能电池因转换效率高、成本低等优势受到学术界和产业界的广泛关注。钙钛矿的薄膜质量和器件界面接触对于钙钛矿电池器件的性能和稳定性起着至关重要的作用。因此,有效地控制钙钛矿薄膜组分、制备条件及界面接触是实现高性能稳定器件的常用策略。本次汇报针对全无机钙钛矿,研究了氧化物/钙钛矿异质结调控、二次结晶策略、分子/离子混合钝化、双面钝化等方法对于薄膜质量及器件性能的提升。同时也探讨了其在光电探测和辐照探测领域的应用。

参考文献

- [1] L. Zhou, X. Guo, Z. Lin, J. Ma, J. Su, Z. Hu, C. Zhang, S. (Frank) Liu, J. Chang, Y. Hao, *Nano Energy* **2019**, *60*, 583.
- [2] J. Ma, J. Su, Z. Lin, L. Zhou, J. He, J. Zhang, S. Liu, J. Chang, Y. Hao, *Nano Energy* **2020**, *67*, 104241.
- [3] J. He, J. Su, Z. Lin, J. Ma, L. Zhou, S. Zhang, S. Liu, J. Chang, Y. Hao, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2101367.
- [4] J. Ma, J. Su, Z. Lin, J. He, L. Zhou, T. Li, J. Zhang, S. Liu, J. Chang, Y. Hao, *ENERGY Environ. Mater.* **2021**, eem2.12212.
- [5] J. Ma, Z. Lin, X. Guo, L. Zhou, J. He, Z. Yang, J. Zhang, Y. Hao, S. Liu, J. Chang, *J. Energy Chem.* **2021**, DOI 10.1016/j.jechem.2021.08.021.
- [6] P. Zhao, J. Su, Y. Guo, L. Wang, Z. Lin, Y. Hao, X. Ouyang, J. Chang, *Nano Res.* **2021**, DOI 10.1007/s12274-021-3801-5.
- [7] P. Zhao, J. Su, Y. Guo, L. Wang, Z. Lin, J. Zhang, Y. Hao, X. Ouyang, J. Chang, *Mater. Today Phys.* **2021**, *20*, 2.

全钙钛矿叠层太阳能电池研究

姜伊婷, 罗锦程, 任胜强, 陈聪, 赵德威*

太阳能材料与器件研究所, 后续能源材料与器件教育部工程研究中心, 材料科学与工程学院,
四川大学, 成都, 610065

*Email: dewei.zhao@scu.edu.cn and dewei_zhao@hotmail.com

单结钙钛矿太阳能电池的效率快速提高到认证的25.5%。叠层结构被认为是打破Shockley-Queisser单结理论极限效率的行之有效方法。由于低温制备、潜在的低成本、柔性等优点, 钙钛矿基叠层太阳能电池的研究极具吸引力。同时, 锡基钙钛矿因其理想的带隙和高的载流子迁移率而成为制备高效无铅钙钛矿太阳能电池的有前途的候选者。

我们围绕如何构建高效钙钛矿-钙钛矿(全钙钛矿)叠层太阳能电池, 介绍锡铅混合窄带隙钙钛矿材料(1.25 eV)的合成与单结器件制备, 进一步地讨论添加剂对锡铅混合钙钛矿材料生长与缺陷态影响, 重点报告SnF₂作为单一添加剂对窄带隙锡铅混合钙钛矿薄膜光电性质与高效电池性能的影响。同时, 采用了两步法制备窄带隙钙钛矿并通过界面修饰, 有效地提升了窄带隙钙钛矿电池的寿命。我们将介绍无铅锡基钙钛矿材料与器件方面的研究进展。

关键词: 窄带隙锡铅混合钙钛矿; 钙钛矿太阳能电池; 锡基钙钛矿太阳能电池; SnF₂添加剂

参考文献

- [1] Qiyu Chen, Jincheng Luo, Rui He, Huagui Lai, Shengqiang Ren,* Yiting Jiang, Zhenxi Wan, Wenwu Wang, Xia Hao, Ye Wang, Jingquan Zhang, Iordania Constantinou, Changlei Wang, Lili Wu, Fan Fu,* Dewei Zhao*, "Unveiling Roles of Tin Fluoride Additives in High-Efficiency Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Perovskite Solar Cells", *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11, 2101045

基于噻吩酰亚胺基N-型高分子受体的全聚合物太阳能电池

刘斌¹, 孙会靓¹, 郭旭岗^{1,*}

¹南方科技大学, 深圳市南山区学苑大道 1088 号, 518055

*Email: liub3@sustech.edu.cn

摘要正文: 相对基于非富勒烯小分子受体的太阳能电池, 全聚合物太阳能电池 (all-PSCs) 展现出优异的光、热稳定性和机械性能。然而, all-PSCs 的能量转化效率 (PCE) 一直落后于其它类型的有机太阳能电池。N-型聚合物受体主要由两个著名的分子萘二酰亚胺 (NDI) 和茱二酰亚胺 (PDI) 主导。尽管取得了巨大成功, 但由于其空间结构导致聚合物分子骨架扭曲, 从而在很大程度上限制了载流子的传输; 此外, 分子轨道能级难以调控, 使得基于它们的 all-PSCs 通常伴随很大的能量损失。基于此, 报告人的研究工作主要基于双噻吩酰亚胺 (BTI) 基有机高分子受体展开, BTI 分子与 NDI 和 PDI 相比, 其噻吩环具有更高的化学活性, 并且空间位阻大幅度减小, 便于对其化学结构和器件性能进行优化。本报告主要从分子策略及器件工程等维度展开探讨, 探索制备高效、稳定、环保的 all-PSCs 器件:

(1) 分子设计角度: 首先, 通过侧链修饰设计出一系列 BTI 基聚合物受体, all-PSCs 在不使用任何添加剂的情况下形成聚合物链优先的 face-on 取向和良好的共混膜形态, 产生更加平衡的高效载流子迁移率。同时, 首次将硫...氧非共价键 (S...O) 作用引入聚合物受体中^[1-2], 提出通过构建分子内 S...O 作用来增加分子共面性和刚性进而构建高性能聚合物受体的分子策略。

(2) 器件工程角度: 利用新型 A-A 骨架的规则窄聚合物受体 L15 和 MBTI 探索三元共混的 all-PSCs 器件^[3], 归因于级联的能级排列和少量 MBTI 引起的形貌调节效应, 使得光电转换效率 (>16%) 取得突破。此外, 利用非卤溶剂替代有害的 CF 溶剂来制备 all-PSCs, 以实现高效、环保的 all-PSCs^[4]。同时, 在空气环境中制备的基于 *o*-XY 处理的 PM6:L14 器件由于其更好的疏水性, 其 PCE 可达到接近 15.0%, 进一步证明了绿色加工溶剂的巨大应用前景。

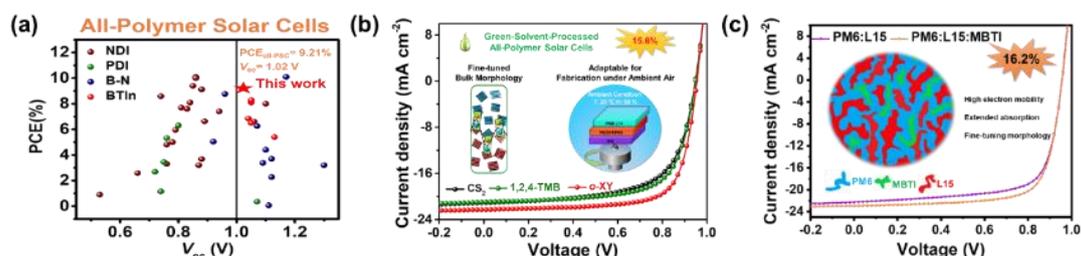


Fig. 1 Achieving highly efficient all-polymer solar cells based on bithiophene imide organic semiconductors.

关键词: 噻吩酰亚胺; N-型高分子受体; 全聚合物太阳能电池

参考文献

- [1] H. Sun, B. Liu, X. Guo, et al. Imide-Functionalized Heteroarene-Based n-Type Terpolymers Incorporating Intramolecular Noncovalent Sulfur...Oxygen Interactions for Additive-Free All-Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials* 2019, 29 (42): 1903970.
- [2] B. Liu, J. Wang, H. Sun, X. Guo, et al. A Terpolymer Acceptor Enabling All-Polymer Solar Cells with a Broad Donor: Acceptor Composition Tolerance and Enhanced Stability. *Solar RRL* 2020, 4 (11): 2000436.
- [3] H. Sun, B. Liu, X. Guo, et al. Regioregular Narrow Bandgap n-Type Polymers with High Electron Mobility Enabling Highly Efficient All-Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* 2021, 33: 2102635.
- [4] B. Liu, H. Sun, X. Guo, et al. Achieving Highly Efficient All-Polymer Solar Cells by Green-Solvent-Processing under Ambient Atmosphere. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14 (8): 4499.

钙钛矿单晶：生长、器件与集成

陈怡沐

哈尔滨工业大学（深圳）理学院

摘要:近年来,金属卤化钙钛矿材料因为其出色的半导体光电性质与可溶液处理的性质,在光伏、显示发光、光探测、激光等一系列新型光电子器件领域展现出了巨大的发展潜力。然而,主流的多晶钙钛矿材料中存在大量的结构缺陷,阻碍了钙钛矿光电子器件在性能、稳定性、可靠性等方面的进一步提升。在此背景下,单晶钙钛矿为改善这些问题提供了可行的方案。单晶钙钛矿因为结构缺陷的大幅度减小,从而抑制了载流子的非辐射复合、离子的迁移与水氧的入侵,有望推动钙钛矿光电子器件的进一步发展。然而,现阶段单晶钙钛矿光电子的器件研究仍处于初级的阶段,在单晶薄膜/微纳阵列的可控生长,器件集成制备以及与半导体工艺的兼容上需要更多的深入研究。在此基础上,我们系统研究了单晶钙钛矿的可控生长与器件制备。通过对钙钛矿单晶衬底的保护,实现了钙钛矿材料与半导体微纳加工工艺的兼容,并得到了大面积、均一的钙钛矿单晶微结构阵列,首次实现了钙钛矿单晶 micro-LEDs 的制备;在此基础上,我们通过钙钛矿-钙钛矿异质外延体系实现了钙钛矿的可控应变工程,并完了对钙钛矿光电性质与光探测器件性能的调控。此外,我们还提出了钙钛矿的外延稳定效应,为钙钛矿单晶的长期结构稳定提出了新的思路;通过对外延钙钛矿单晶薄膜的转移,我们提出了一种制备高性能钙钛矿单晶器件的新方法,实现了高效单晶钙钛矿太阳能电池的制备。结合中性机械平面的概念,我们进一步实现了柔性的钙钛矿单晶太阳能电池器件。

钙钛矿量子点的原位光刻制备研究

杨高岭^{1,*}, 张萍萍², 钟海政²

¹北京理工大学光电学院, 北京市海淀区中关村南大街 5 号, 100081

²北京理工大学材料学院, 北京市海淀区中关村南大街 5 号, 100081

*Email: glyang@bit.edu.cn

摘要正文: Micro-LED具有高解析度、高对比度、高亮度等优势, 被认为是未来显示行业一个重要的发展方向。量子点色转换技术是实现Micro-LED全彩化的一条重要路线, 能有效解决红光Micro-LED发光效率低、三色芯片巨量转移难度大等问题。然而, 由于喷墨打印分辨率的限制, 高分辨率量子点色转换像素图案成为业内普遍面临的难题。光刻是半导体产业的支撑技术之一, 已被用于制造多种精密的光学和电子元件, 可以实现纳米级的超精细图案分辨率。但是在直接光刻量子点的过程中, 强烈的紫外曝光和反复的清洗烘干过程会对量子点发光层造成严重的破坏。为了解决这些问题, 本报告介绍了一种钙钛矿量子点原位光刻制备的方法, 钙钛矿前驱体在铅溴配合物的催化作用下发生光聚合反应实现图案化, 随后钙钛矿量子点在像素内原位生成。钙钛矿量子点原位光刻制备能有效的避免外加引发剂和催化剂的残留对薄膜稳定性的影响; 减少溶剂反复清洗和烘干过程对量子点光学特性的破坏; 更重要的是, 量子点在光刻图案化完成之后原位生成, 避免了曝光过程中的高能紫外光对钙钛矿量子点的破坏。利用钙钛矿量子点原位光刻制备的量子点像素高度可达10 μm , 能充分吸收蓝光或紫外光, 提高光转换效率; 像素尺寸最小为5 μm , 对应的分辨率高达 2450 ppi, 满足AR\VR显示对高分辨率色转换像素的需求; 此外, 通过调节卤素的种类和比例, 我们也实现了对红、绿、蓝三色像素图案的构造。

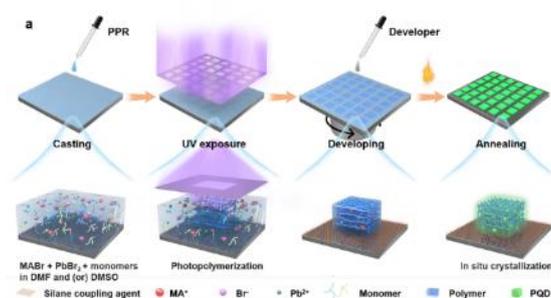


Fig. 1 Schematic illustrations of the in situ direct photolithography method of perovskite QDs.

关键词: 钙钛矿量子点; 光刻; 原位制备, 图案化

参考文献

- [1] 张萍萍, 杨高岭, 康果果, 石建兵, 钟海政, 量子点光刻技术及其显示应用[J]. 应用化学, 2021, 38(9): 1175-1188.
- [2] L. F. Shi, L. H. Meng, F. Jiang, Y. Ge, F. Li, X. G. Wu and H. Z. Zhong In Situ inkjet printing strategy for fabricating perovskite quantum dot patterns. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29: 4990-9.
- [3] W. J. Zhan, L. H. Meng, C. D. Shao, X. G. Wu, K. B. Shi and H. Z. Zhong In situ patterning perovskite quantum dots by direct laser writing fabrication. *ACS Photonics* 2021, 8:765-770.

有机光伏中的高效窄带隙给体材料、应用与相关机理

高珂^{1*}

¹ 山东大学, 山东省青岛市即墨滨海路 72 号

*Email: kegao@sdu.edu.cn

高效窄带隙给体材料是有机太阳能电池材料设计的重点与难点, 我们通过多重分子工程合成系列宽吸收、低能量损失的卟啉类材料, 初步探讨从化学结构到低能量损失的关系。并将材料应用于多类太阳能电池器件, 助力多种类型太阳能电池实现光电转换效率新突破。譬如获得全小分子太阳能电池器件的最高认证效率。

多维尺度形貌是影响有机光伏器件性能的重要因素, 其成因复杂、表征难度高, 很难在实空间与倒易空间同时验证; 此外, 有机光伏领域亟需一个综合且通用的模型, 用于描述活性层共混薄膜在非平衡态下的形貌转变与器件性能间的关系, 加深对形貌演变的理解, 指导器件效率和稳定性的提升。

报告人将从材料的设计开发与应用展开, 重点介绍多维尺度形貌在有机太阳能电池中的验证, 及对器件优化的指导与广泛应用; 最后, 聚集基于非平衡态相图的普适性理论模型, 通过结合热力学与动力学, 用于理解OPV中的形貌演变过程, 为深入理解有机太阳能电池中形貌生成过程与器件优化提供理论支撑。

关键词: 有机太阳能电池; 给体材料; 多维尺度形貌

参考文献

- [1] L. Nian[#], Y. Kan[#], K. Gao^{*}, M. Zhang, N. Li, G. Zhou, S. Jo, X. Shi, F. Lin, Q. Rong, F. Liu^{*}, G. Zhou, A. Jen^{*}. Approaching 16% Efficiency in All-SmallMolecule Organic Solar Cells Based on Ternary Strategy with a Highly Crystalline Acceptor. *Joule* 2020, 4: 2223-2236.
- [2] Z. Wang, K. Gao^{*}, Y. Kan, M. Zhang, C. Qiu, L. Zhu, Z. Zhao, X. Peng, W. Feng, Z. Qian, X. Gu, A. Jen^{*}, B. Tang, Y. Cao, Y. Zhang, F. Liu^{*}. The coupling and competition of crystallization and phase separation, correlating thermodynamics and kinetics in OPV morphology and performances. *Nat. Commun.* 2021, 12: 332.
- [3] K. Gao[#], S. Jo[#], X. Shi[#], L. Nian^{*}, M. Zhang, Y. Kan, F. Lin, B. Kan, B. Xu, Q. Rong, L. Shui, F. Liu^{*}, X. Peng^{*}, G. Zhou, Y. Cao, A. Jen^{*}. Over 12% Efficiency Nonfullerene All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Sequentially Evolved Multilength Scale Morphologies. *Adv. Mater.* 2019, 31: 1807842.
- [4] K. Gao[#], J. Miao[#], L. Xiao, W. Deng, Y. Kan, T. Liang, C. Wang, F. Huang, J. Peng, Y. Cao, F. Liu^{*}, T. Russell^{*}, H. Wu^{*}, X. Peng^{*}. Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* 2016, 28: 4727-4733.
- [5] K. Gao[#], Z. Zhu[#], B. Xu[#], S. Jo, Y. Kan, X. Peng^{*}, A. Jen^{*}. Highly Efficient Porphyrin-Based OPV/Perovskite Hybrid Solar Cells with Extended Photoresponse and High Fill Factor. *Adv. Mater.* 2017, 29: 1703980.

Low-bandgap Nonfullerene Acceptor Based on Thieno[3,2-*b*]indole Core for Highly Efficient Binary And Ternary Organic Solar Cells

Jiamin Cao^{1,*}, Liang Xie¹, Huangfen Li¹, Jian Zhang^{2,*}, Han Young Woo³, Ergang Wang^{4,*}

¹Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecule of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, 411201 Xiangtan, China

²School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Center of Electronic Information Materials and Devices, Ministry of Education, Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin, 541004, China

³Department of Chemistry, KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Anam-ro 145, Seoul 02841, Republic of Korea

⁴Department of Chemistry and Chemical Engineering/Applied Chemistry, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, Sweden

A low-bandgap nonfullerene acceptor (NFA) TIT-2FIC based on thieno[3,2-*b*]indole-thiophenes core has been developed. Compared with the analogue NFAs DTC(4Ph)-4FIC^[1] and IT-4F, TIT-2FIC exhibited remarkably red-shifted absorption, and up-shifted HOMO and LUMO energy levels. In addition, TIT-2FIC showed interesting universal miscibility with the donors nonfluorinated PBDB-T and fluorinated PM6, therefore the corresponding organic solar cells achieved promising power conversion efficiency (PCEs) of 11.80% and 13.00%. Furthermore, the ternary PM6:TIT-2FIC:Y6 cell pronounced a high PCE of 17.22%, being significantly improved from that of 16.04% for the binary PM6:Y6 cell. Similar improvement in PCEs from 13.41% to 14.46% was also observed in the ternary PM6:TIT-2FIC:IT-4F cell with TIT-2FIC as the third component. These results indicated that TIT-2FIC is universally applicable as an acceptor with nonfluorinated or fluorinated polymer donor materials in both binary and ternary cells.

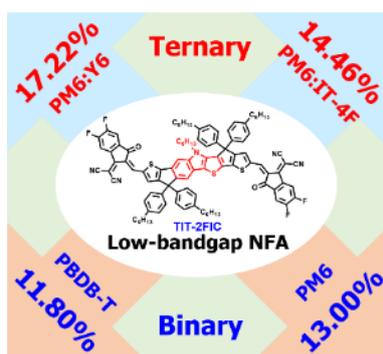


Fig. 1 Chemical structure of NFA TIT-2FIC and its photovoltaic performances

Keywords: Organic solar cells, Nonfullerene acceptors, Thieno[3,2-*b*]indole, Frontier energy levels, Power conversion efficiency

References

- [1] T.-W. Chen, C.-C. Chang, Y.-T. Hsiao, C. Chan, L. Hong, L. Zhong, W.-T. Chuang, J. Hou, Y. Li, and C.-S. Hsu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11: 31069-77.
- [2] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139: 7148-51.

吡咯并二噻吩半导体材料实现高性能有机/钙钛矿太阳能电池

唐卫华*

厦门大学材料学院, 厦门思明区思明南路 422 号, 厦门 361005

*Email: whtang@xmu.edu.cn

随着非富勒烯受体和空穴传输材料的飞速发展, 有机/钙钛矿太阳能电池近几年在器件性能上获得巨大突破。单节有机光伏的光电转换效率已突破17%; 钙钛矿电池的认证效率已超过23%。本课题组率先开发了吡咯并二噻吩 (DTP) 稠合给体核的新型电子受体, 并系统开展了分子工程、器件工程与物理研究, 实现了光电转化效率16%以上的聚合物太阳能电池^[1-7]; 提出稠环给体单元末端侧链化锁定分子构象, 实现高效率免器件后处理的有机光伏; 发展了单聚合物给体双电子受体的三元光伏器件。通过构建非对称稠环电子受体, 实现分子构象锁定、获取效率14%以上的有效光伏。基于吡咯并二噻吩的高空穴迁移特性, 我们开发系列可溶液加工、免掺杂、成本仅Spiro-OMeTAD的~1/30的新型吡咯并二噻吩核空穴传输层材料, 实现效率21%以上、非封装器件保存60天在手套箱效率不变而在空气中仍能保持85%以上的钙钛矿太阳能电池^[8,9], 为当前有机小分子空穴传输层、免掺杂、稳定器件的最佳性能之一。

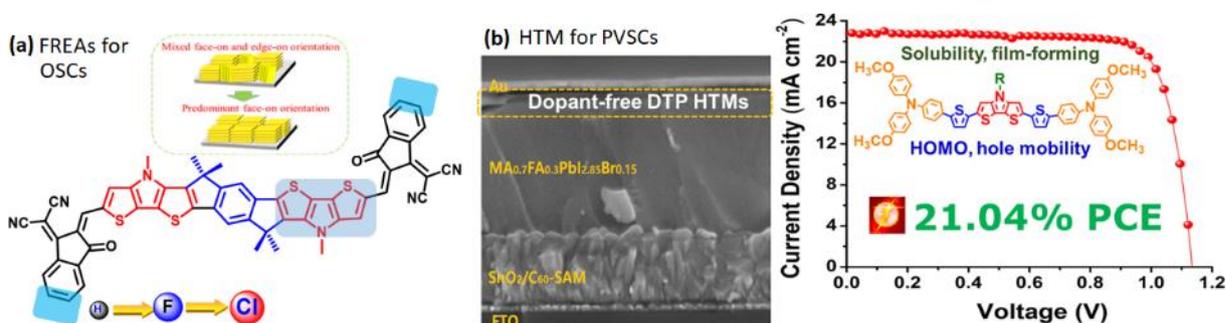


Fig. 1 DTP fused-ring acceptors or cored hole-transporting materials for high-efficiency organic/perovskite solar cells

关键词: 吡咯并二噻吩; 有机太阳能电池; 稠环电子受体; 空穴传输层材料; 钙钛矿太阳能电池

参考文献

- [1] Sun, J.; Ma, X.; Zhang, Z.; Yu, J.; Zhou, J.; Yin, X.; Yang, L.; Geng, R.; Zhu, R.; Zhang, F.; Tang, W. *Adv. Mater.* 2018, **30**:1707150.
- [2] Ma, X.; Gao, W.; Yu, J.; An, Q.; Zhang, M.; Hu, Z.; Wang, J.; Tang, W.; Yang, C.; Zhang, F. *Energy Environ. Sci.* 2018, **11**:2134.
- [3] Feng, H.; Song, X.; Zhang, Z.; Geng, R.; Yu, J.; Yang, L.; Baran, D.; Tang, W. *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**:1903269.
- [4] Yang, L.; Wang, H.; Zhang, Z.; Cao, J.; Du, F.; Yu, J.; Tang, W. *Chem. Eng. J.* 2022, **427**:131828.
- [5] Geng, R.; Song, X.; Feng, H.; Yu, J.; Zhang, M.; Gasparini, N.; Zhang, Z.; Liu, F.; Baran, D.; Tang, W. *ACS Energy Lett.* 2019, **4**:763-770.
- [6] Li, W.; Cheng, M.; Zhang, Z.; Cai, J.; Zhang, H.; Gurney, R. S.; Liu, D.; Yu, J.; Tang, W.; Wang, T. *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**:1807662.
- [7] Wang, H.; Yang, L.; Lin, P.-C.; Chueh, C.-C.; Liu, X.; Qu, S.; Guang, S.; Yu, J.; Tang, W. *Small* 2021, **17**:2007746.
- [8] Zhou, J.; Yin, X.; Dong, Z.; Ali, A.; Song, Z.; Shrestha, N.; Bista, S. S.; Bao, Q.; Ellingson, R. J.; Yan, Y.; Tang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **131**: 13855.
- [9] Yin, X.; Zhou, J.; Song, Z.; Dong, Z.; Bao, Q.; Shrestha, N. Bista, S. S.; Ellingson, R. J.; Yan, Y.; Tang, W. *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**:1904300.

硅基纳米材料合成和光学应用拓展

杨振宇^{1*}

¹中山大学化学学院, 广州市海珠区新港西路 135 号, 510275

*Email: yangzhy63@mail.sysu.edu.cn

摘要正文: 与传统三维结构的金属卤化物钙钛矿光伏材料, 准二维钙钛矿由于具有更高的稳定性和可控制的势阱结构而引起了广泛的研究兴趣。在三维钙钛矿结构中插入结构较大的有机阳离子能增加晶体形成能并调节三维晶体部分的生长方向, 从而有利于材料和设备稳定性。然而, 传统构造准二维钙钛矿的有机阳离子大多数导电性能较差; 同时由于较大体积的有机物插入其中, 导致三维晶体取向的一致性受到影响。这些因素都会导致钙钛矿层的离子迁移率下降, 限制了器件的性能。在这个报告中, 我们将提及一些新型的具有共轭结构和多功能位点的有机配体以及由他们所构成的准二维钙钛矿晶体结构。单晶结构分析显示, 由于具有较为明显的离域共轭结构, 可以调整准二维钙钛矿带隙附近的电子结构, 从而提高载流子输运性能。而另外一些则可以有效调节三维晶体的生长取向, 使得在高有机物/无机物嵌入比的情况下无机晶体部分依然能垂直于基底进行生长, 从而有利于载流子在该方向上复合/分离的能力, 因而可以构造由潜力的准二维钙钛矿吸光层或者光/电致发光结构。此外, 我们亦将会介绍最近一些关于利用溶剂化学反应实现二维钙钛矿晶体转换的几个例子。

高效率钙钛矿叠层太阳能电池

谭海仁*

南京大学，现代工程与应用科学学院，南京，210023

*Email: hairentan@nju.edu.cn

摘要正文：金属卤化物钙钛矿太阳能电池以其优异的光电性能、高效率、低成本等优点，近年来备受世界各国研究机构和产业界的青睐。钙钛矿材料带隙可调且可低温制备的特点，使其能与其它窄带隙光伏材料，如晶硅、铜铟镓硒、窄带隙钙钛矿等制备更高效率的叠层太阳能电池。报告将简要总结课题组近年来在钙钛矿叠层太阳能电池的研究进展；探讨高效率钙钛矿叠层太阳能电池的关键光电设计、器件物理以及器件制备，重点讨论钙钛矿能带工程、缺陷态调控与表界面钝化、隧穿结结构及复合机制、叠层光电匹配设计等对叠层太阳能电池性能的影响^[1-5]，进而从器件物理的角度探索提升钙钛矿叠层太阳能电池效率的新途径和新方法。

关键词：钙钛矿；叠层太阳能电池；隧穿结；稳定性；缺陷调控

参考文献

- [1] H. Tan* et al., *Nature Energy* 5, 870–880 (2020).
- [2] H. Tan* et al., *Nature Energy* 4, 864–873 (2019)
- [3] H. Tan* et al., *Advanced Materials* 1907392 (2020)
- [4] H. Tan* et al., *ACS Energy Letters* 5, 2819–2826 (2020)
- [5] H. Tan* et al., *Journal of Semiconductors* 41, 051201 (2020)

基于湿法冶金的钙钛矿光伏材料低成本宏量制备

刘芳洋

中南大学 冶金与环境学院

Email: liufangyang@csu.edu.cn

钙钛矿太阳能电池的商业化迫切需要开钙钛矿光伏材料的低成本宏量化制备技术。本报告以退役铅酸电池中废旧铅膏为原料，采用湿法冶金的技术思路，从铅的高效浸出、价态调控、定向除杂、可控卤化、深度干燥等方面开展研究，在实验室即可实现日产超十公斤的碘化铅低成本制备。以该法获得的碘化铅制备成钙钛矿薄膜太阳能电池，在光电转换效率、稳定性等性能均与日本 TCI 等国外公司原料制备电池的性能相当。在此基础上，开展钙钛矿光伏材料宏量化制备研究：向碘化铅的 γ -丁内酯、DMF 及 DMSO 等溶液中引入甲胺、甲脒或铯的卤化物，利用钙钛矿材料逆温结晶的特点获得钙钛矿多晶粉末，并通过对钙钛矿晶体物相分离、组分调控、杂质分布等的研究，建立了优化的钙钛矿光伏材料宏量制备技术原型。



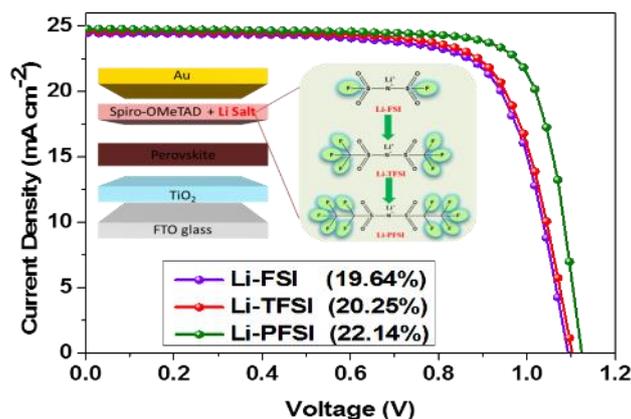
有机 Li-TFSI 中氟对钙钛矿太阳能电池性能的影响研究

吴太, 庄荣山, 赵荣俊, 赵荣梅, 朱丽琼, 刘高源, 王润涛, 赵康宏, 华雍*

云南大学 材料与能源学院

* Email:huayong@ynu.edu.cn

双三氟甲磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 作为高效钙钛矿型太阳能电池 (PSCs) 空穴传输层 (HTL) 中不可缺少的添加剂, 被广泛应用于提高 HTL 空穴迁移率和电导率。然而, Li-TFSI 的吸湿性会加速钙钛矿材料的分解, 降低了 PSCs 器件在空气中的稳定性。因此, 我们成功地应用疏水性更强的 Li-PFSI 取代了传统的 Li-TFSI, 大大提高了 PSCs 的光伏效率和长期稳定性。基于 Li-PFSI 的 PSCs 器件取得 22.14% 光电转化效率, 高于采用 Li-TFSI 的电池 (20.25%)。基于 Li-PFSI 的未封装 PSCs 器件在环境空气 (相对湿度约为 40%) 中储存 1000 小时后表现出良好的稳定性: 保持约 90% 的原始效率, 而基于 Li-TFSI 和 Li-FSI 的器件的 PCE 分别衰减到 81% 和 65%。在此工作中, 我们首次通过改变含氟基团的数量 (2, 6, 10), 来系统地研究 Li-TFSI 中氟取代基团对 PSCs 的 HTL 性能、光伏效率和稳定性的影响。我们发现, 氟取代越多, 载流子提取/转移过程越快, 载流子寿命越长, 载流子复合率和钙钛矿缺陷态越低, HTL 薄膜越均匀, 疏水性越高。总之, 这项工作可以为今后设计高效稳定的 PSCs 添加剂提供新的思路。



量子点太阳能电池

马万里*

苏州大学

Email: wlma@suda.edu.cn

摘要:

基于低温溶液法制备的量子点太阳能电池具有制备成本低、易于批量化生产和稳定性优异等特点,引起了人们的极大关注。特别是近年来钙钛矿量子点材料的出现,将单结量子点电池的效率提升到超过 18%。与有机和钙钛矿薄膜材料相比,量子点成膜过程中不需要精细的结晶性和形貌调控,并且具备更加优异的稳定性,在印刷大面积器件、多层器件结构构筑和柔性器件制备方面均有潜在优势。本报告将介绍我们课题组在 PbS 和新型钙钛矿两类量子点太阳能电池方面的研究进展。包括:1) PbS 量子点太阳能电池制备工艺简化、导电量子点油墨的直接合成和大面积产业化初探;2) 通过钙钛矿量子点表面钝化调控,提升量子点薄膜的电荷传输,实现高效稳定的光伏器件效率。

关键词: 量子点; 太阳能电池; 表面调控

界面调控钙钛矿太阳能电池能级结构和结晶动力学研究

楚亮

南京邮电大学

Email:chuliang@njupt.edu.cn

摘要: 在钙钛矿太阳能电池的设计中,有效的界面调控可降低界面带偏,抑制界面电荷复合和电池的迟滞,增强钙钛矿成膜,实现高效的器件性能。(1)在 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池中,我们采用 g-C₃N₄ 超薄纳米片修饰 TiO₂ 和钙钛矿之间的界面,实现了电子传输层和钙钛矿之间的能级对齐,有效提高了成膜质量和界面电荷传输,电池开路电压和效率得到了明显提升。(2)在 p-i-n 反型结构钙钛矿太阳能电池中,我们采用单层石墨烯覆盖 NiO_x 空穴传输层,有效抑制了 NiO_x 的缺陷对薄膜质量的负面影响,薄膜晶粒提高了一倍,同时增强了界面能级的匹配,器件性能由 18.24%提升到 19.21%。(3)在碳电极钙钛矿太阳能电池中,通过在钙钛矿与碳电极界面间引入低压处理 CuSCN 层提高了空穴载流子的输运能力,抑制了 CuSCN 溶液中的极性二乙硫溶液对钙钛矿的破坏,提高了钙钛矿结晶度,从而使碳电极钙钛矿太阳能电池的效率由 10.06% 提高到 13.05%,而且降低了迟滞现象。(4)开发了一种稳定的类钙钛矿材料(CH₃)₃SPbI₃ 纳米线阵列,在空气中存放两个月后测试依然保持着原来的形貌和晶型,该材料应用于太阳能电池并采用 VO_x 空穴传输材料的效率为 2.07%,进一步提高空穴传输能力有望提高器件性能。

应用于叠层太阳能电池中窄带隙钙钛矿的制备

严楠¹, 方志敏^{1,*}, 刘生忠^{1,*}

¹材料科学与工程学院, 陕西师范大学, 西安市长安路 620 号, 西安, 710119

*Email: fangzm@snnu.edu.cn; szliu@dicp.ac.cn

摘要正文: 利用钙钛矿带隙连续可调的特性, 发展钙钛矿基叠层太阳能电池是实现光电转换效率突破的重要方法。我们通过引入少量长链有机胺盐实现了窄带隙Pb-Sn基钙钛矿沿(100)晶面的择优生长, 提高了载流子迁移率和寿命。并通过DFT理论计算证实了(100)晶面具有更低的缺陷态密度, 有利于降低非辐射复合。基于此获得了效率超过20%的窄带隙Pb-Sn基钙钛矿太阳能电池。此外, 我们通过在反溶剂中引入对氟苄胺对宽带隙钙钛矿表面进行缺陷钝化, 降低非辐射复合, 显著提高了器件的开路电压, 基于1.68 eV宽带隙反式钙钛矿太阳能电池同样获得了超过20%的效率。高效宽带隙反式钙钛矿太阳能电池对于推动钙钛矿/硅叠层器件的发展具有重要意义。

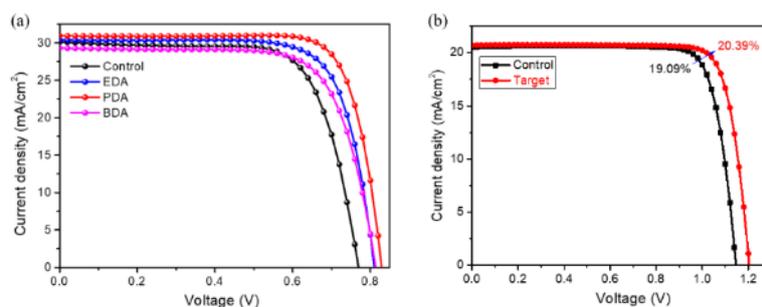


Fig. 1 J - V curves for (a) narrow bandgap and (b) wide bandgap perovskite solar cells.

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 叠层; 带隙调控; 光电转换效率

参考文献

- [1] R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, et al. Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn (II) oxidation in precursor ink. *Nat. Energy*, 2019, 4: 864-873.
- [2] J. Xu, C. C. Boyd, Z. J. Yu, et al. Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems. *Science*, 2020, 367:1097-1104.

特种射线成像材料与器件

孙承华^{1*}, 陈龙^{1,2}, 郑金晓^{1,2}, 符玉华¹, 张梅英¹, 胡秀杰¹, 周树云¹

1 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190;

2 中国科学院大学, 北京 100049

*Email: sunchenghua@mail.ipc.ac.cn

射线探测技术成为无损检测领域五大检测方法中应用最广泛的一种。当强度均匀的射线束穿透被照物体时, 物体内部区域存在缺陷或者结构差异, 将对射线的衰减就会发生改变, 从而获得物体内部的缺陷和物质分布。根据射线种类的不同, 分为X射线、 γ 射线以及中子射线等, 其相应的射线探测器材料与器件也是不同的。为了获得被照物体内部精细结构信息, 其探测系统的分辨率以及射线探测效率要高, 为此射线成像材料的设计开发尤其重要。本研究组长期开发研究不同种类的射线成像材料, 并将其形成器件, 对X射线和中子射线均进行了应用展示。

其中, 光激励发光材料是指其受到一定能量的射线辐照时, 产生大量的电子/空穴对, 从而把一定量的光子以亚稳态的形式储存起来, 当材料受到低能量的光激励时, 贮存的光子以发光的形式释放。常见的光激励发光材料为掺杂铕的钡氟卤化合物晶体 (BaFX:Eu^{2+}), 是一种物理化学性能均优异的光激励发光材料。本研究组进行光激励发光材料的设计、可控制备、涂布工艺优化等研究, 并在冷中子、快中子以及X射线进行了应用。通过调控不同合成方法, 研究光激励发光材料的荧光量子效率、光激励发光性能等。采用高温固相合成法制备 BaFBr:Eu^{2+} 微米级荧光材料, 通过调整不同卤素的含量, 最终获得荧光量子效率高、光激励发光性能良好的微米级荧光材料。将此材料与高分子粘接剂进行物理混合, 筛选合适涂布方式, 最终制备成IP板材, 在快中子成像方面, 可以实现对2Mev以及14Mev快中子成像, 成像灰度值大于30000, 分辨率达到0.3 mm, 优于国内外同类产品。

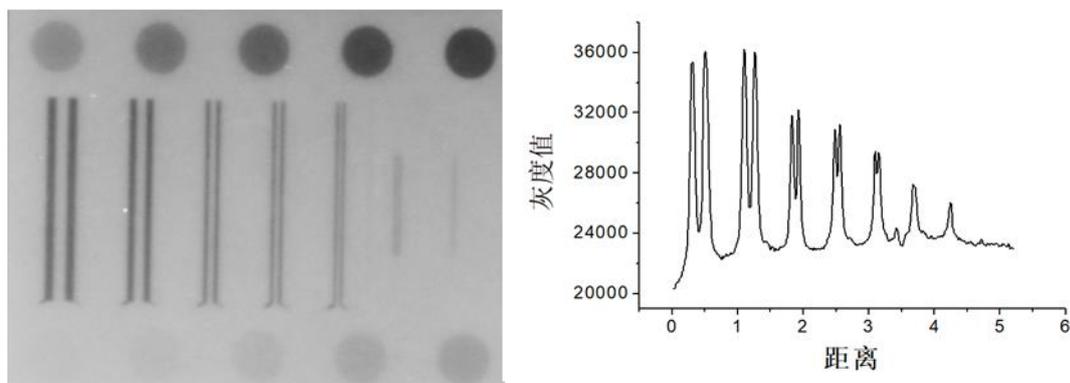


Fig. 1 fast neutron resolution template imaging.

此外, 还采用了溶液合成法, 制备纳米级光激励发光材料材料, 通过控制反应温度、反应浓度和溶剂类型等条件, 实现纳米颗粒的形貌和尺寸可控。¹⁻³通过对纳米级光激励发光材料进行退火等后处理, 使其获得较强的光激励发光性能。在口腔牙齿诊断方面, 可以清晰获得牙槽、根管等结构, 为牙齿的诊断及治疗提供了详细信息。



Fig 2. The photograph of IP and the image of teeth

近年来，卤化物钙钛矿具有高射线吸收系数、高迁移率、长载流子寿命、合适的带隙等优势广泛应用于射线成像领域。钙钛矿材料在超灵敏X射线传感和低剂量数字X射线成像技术具有巨大的潜在应用价值。本研究组自2019年以来尝试了将钙钛矿纳米单晶应用到X射线成像领域中，通过微流体法合成CsPbBr₃纳米晶，通过改变注射速度，前驱体浓度，配体含量等变量，探究这些变量与晶体生长尺寸，生长质量，X射线敏感性之间关系。初步实现了30 kV 200 μA下X射线辐照下显示出较强的辐射发光。

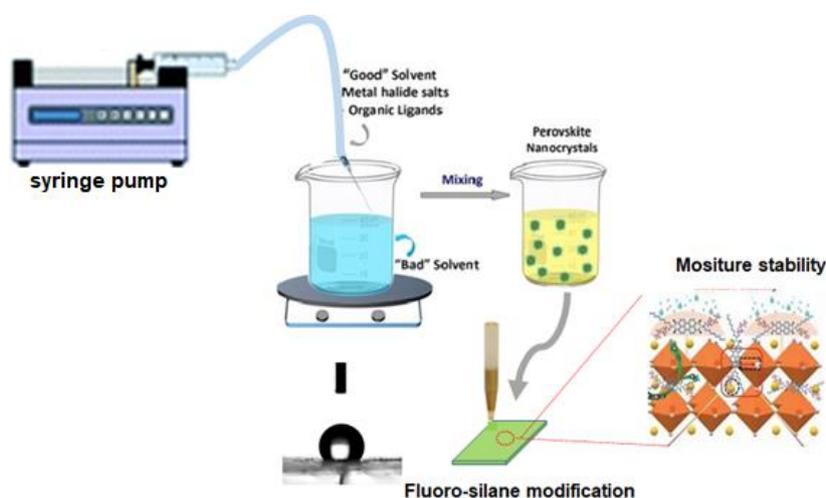


Fig. 3 Scheme of fabrication of CsPbBr₃ nanocrystals.

关键词：射线成像；光激励发光材料；钙钛矿

参考文献

- [1]梁庆华, 史瑶, 马望京, 杨新民, 李智, 混合溶剂热合成BaFBr: Eu²⁺微纳米晶及其性能表征[J].影像科学与光化学, 2012, 1: 34-43.
- [2] Qinghua Liang, Yao Shi, Wangjing Ma, Zhi Li and Xinmin Yang, Uniform square-like BaFBr:Eu²⁺ microplates: controlled synthesis and photoluminescence properties, RSC Advances, 2012, 2(12): 5403-5410.
- [3] Long Chen, Yang Wu, Heyong Huo, Bin Tang, Yuhua Fu, Xiujie Hu, Chenghua Sun, Shuyun Zhou, Study on the fluorescence properties of micron-submicron-nano BaFBr: Eu²⁺ phosphors, New J. Chem., 2020, 44, 13118-13124.

The investigation of Special ray imaging materials and devices.

Chenghua Sun^{1*}, Long Chen^{1,2}, Jinxiao Zheng^{1,2}, Yuhua Fu¹, Meiyong Zhang¹, Xiujie Hu¹, Shuyun Zhou¹

¹Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 29 Zhongguancun East Road, Haidian District, Beijing, 100190

² University of Chinese Academy of Sciences, No.19(A) Yuquan Road, Shijingshan District, Beijing, 100049

*Email: sunchenghua@mail.ipc.ac.cn

钙钛矿前驱体溶液老化关键问题

李梦佳, 陈聪*

河北工业大学 材料科学与工程学院 (天津)

* E-mail: chencong@hebut.edu.cn

摘要:

钙钛矿光伏电池的认证效率 (25.7%) 已能媲美晶硅太阳能电池 (26.7%)。然而作为光伏产品, 钙钛矿光伏电池需要承受苛刻使用环境和长时间老化可靠性测试。众所周知, 钙钛矿对空气和水分敏感, 但这并不是最致命的问题。封装可以有效避免湿气和氧气对钙钛矿光伏电池的侵蚀破坏。但是, 深入研究发现光照、温度、应力等因素也会影响器件效率和运行可靠性。另一方面, 目前广泛使用的钙钛矿薄膜几乎都是通过前驱体溶液工程加工制备的。这其中始终存在一个普遍问题, 即前驱体溶液会随着不同的配制保持时间, 也会出现严重的老化问题。溶液随时间老化的问题会导致光伏电池光电性能重现性差, 出现横向以及纵向对比器件之间严重光伏特性和稳定性差异。碘离子的氧化、有机阳离子的去质子化和有机胺-有机阳离子的反应被认为是溶液老化的重要原因。鉴于此, 研究团队发展了一种钙钛矿前驱液稳定和协同缺陷钝化策略, 有效的解决该领域存在的可靠性差、深能级缺陷态密度高等关键科学问题。具体是开发了一种含有-NHNH₂和-COOH的3-胍基苯甲酸(3-HBA)作为稳定剂。该稳定剂中-NHNH₂能够还原碘单质缺陷为碘离子, 从而抑制碘离子的氧化。与此同时, -COOH产生的质子能够抑制有机阳离子的去质子化反应及胺-阳离子反应。通过-NHNH₂和-COOH官能团的协同作用抑制了以上降解反应进而稳定前驱体溶液。同时, 团队在NiO_x基反式钙钛矿光伏电池上实现了23.3%的认证效率。

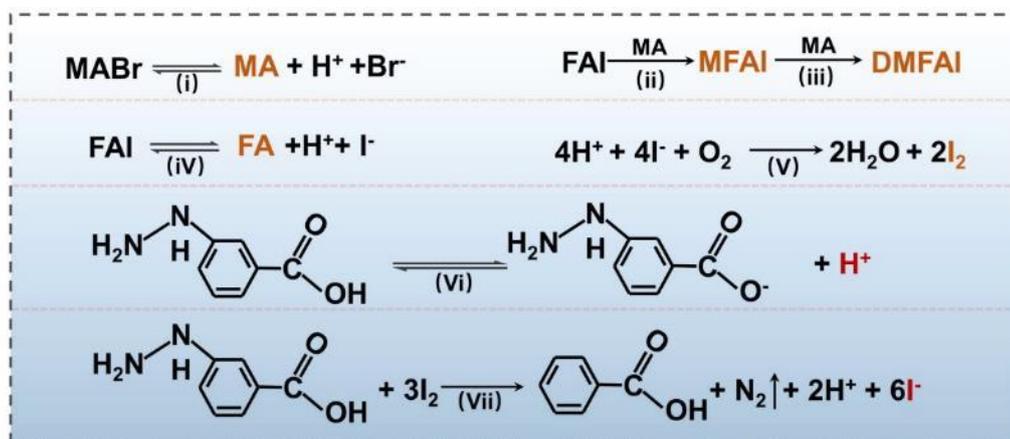


图 1: 前驱体溶液的化学反应过程和溶液老化抑制机理示意图

关键词: 钙钛矿; 溶液老化; 稳定性; 缺陷

参考文献

[1] Li, M.; Chen, C.*; et al., Stabilizing Perovskite Precursor by Synergy of Functional Groups for NiO_x-Based Inverted Solar Cells with 23.5% Efficiency. *Angewandte Chemie International Edition* 2022, 61 (35), e202206914.

钙钛矿光伏器件界面调控研究

薛启帆*

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室 广东广州 510640

*Email: qfxue@scut.edu.cn

摘要正文：报告人提出一种D-A- π -A-D分子构型，用于制备高效且低成本的非掺杂空穴传输材料。通过分子构型设计，赋予了目标分子DTB-FL良好的层状分子堆积排列以及延伸的 π 共轭长度，确保其优异的空穴传输性能。此外，基于DTB-FL所制备非掺杂空穴传输层展现出良好的表面钝化效果以及匹配的界面能级排列，使得空穴传输层/钙钛矿界面处的非辐射复合得到有效抑制，电荷的分离与提取效率大幅提升。基于DTB-FL所制备的钙钛矿电池实现了21.5%的光电转换效率，是当时基于非掺杂小分子空穴传输材料钙钛矿电池器件的最高效率之一。在稳定性方面，DTB-FL材料展现出的高表面抗水性、良好的薄膜形貌质量以及增强的表面缺陷钝化效果，使得所制备器件在湿度、光照和高温环境下均呈现出优异的长效稳定性。同时，我们采用交替的苯并二噻吩和双噻吩酰亚胺单元构建了两种新型无掺杂的聚合物空穴传输材料PBTI和PFBTI。合适的能级、良好的成膜性、高的空穴迁移率和表面钝化效应使PBTI和PFBTI成为出色的空穴传输材料用于钙钛矿太阳能电池。

关键词：有机/聚合物空穴传输材料；钙钛矿太阳能电池；非掺杂；缺陷钝化

参考文献

- [1] Yuanqing Bai, Zhisheng Zhou, Qifan Xue*, Chunchen Liu, Ning Li, Haoran Tang, Jiabin Zhang, Xinxin Xia, Jie Zhang, Xinhui Lu, Christoph J. Brabec, Fei Huang*, *Advanced Materials*, 2022, 34, 2110587.
- [2] Tianqi Niu, Weiya Zhu, Yiheng Zhang, Qifan Xue*, Xuechen Jiao, Zijie Wang, Yue-Min Xie, Ping Li, Runfeng Chen, Fei Huang, Yuan Li*, Hin-Lap Yip*, Yong Cao. *Joule* 2021, 5, 249.

聚合物添加剂增强反式钙钛矿电池效率和稳定性研究

李炫华

西北工业大学材料学院，西安，710072

E-mail: lixh32@nwpu.edu.cn,

本报告设计合成了含有三氟甲基和羰基的聚合物材料，作为一种调节钙钛矿薄膜结晶的新型调节剂，有效钝化了晶界处的未配位的铅原子缺陷和固定甲胺、甲脒阳离子，抑制了非辐射能量损失，降低电荷传输损失；研究同时探讨了添加剂抑制钙钛矿活性层深浅能级缺陷及其关系。修饰后的钙钛矿太阳能电池显示出23.5%的最佳功率转换效率和高的0.862填充因子（FF），对应于具有1.59 eV带隙的钙钛矿太阳能电池肖克利-奎伊瑟极限FF（0.904）的95.4%。除此之外，通过设计新型室温自交联的聚合物封装材料，电池在45°C、连续光照下，最大功率点连续追踪1000小时后，保持初始效率90%以上，表现出优异的操作稳定性。

关键词：反式钙钛矿电池； 聚合物； 钝化； 封装材料

高效稳定的大面积钙钛矿发光器件

肖正国¹

¹物理系, 中国科学技术大学, 合肥市金寨路 96 号, 230026

*Email: zhengguo@ustc.edu.cn

摘要正文: 金属卤化物钙钛矿材料因其优异的光电特性成为制备太阳能电池和LED的极佳材料。其中钙钛矿LED具有发光半峰宽窄、发光波长可调、亮度高等优点。钙钛矿LED的外量子效率在短短七年时间从<1%提高到25%以上, 已接近OLED的水平, 在照明和显示领域展现出巨大应用前景。

大面积钙钛矿LED的制备是实现其应用的关键, 常用的旋涂法难以制备大面积钙钛矿LED。在本次报告中, 我将介绍课题组最近几年在涂布法制备高效大面积钙钛矿LED的进展。主要包括: 1. 利用涂布法制备高质量MAPbI₃纳米晶薄膜, 面积达到54cm², 钙钛矿LED的外量子效率达到16.1%; 并进一步通过优化空穴传输层提升了发光亮度; 2. 利用溶剂工程与组分调控制备大面积天蓝光钙钛矿LED。

关键词: 钙钛矿发光二极管; 纳米晶; 刮涂法; 大面积

参考文献

[1] *Nat. Commun.* **12**, 147 (2021).

[2] *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2203650 (2022).

[3] *Adv. Mater.* **34**, 2108939 (2022).

钙钛矿太阳能电池：电荷传输，界面修饰和安全性

张飞^{1,*}

¹天津大学化工学院，天津市南开区卫津路 72 号，300072

*Email: fei_zhang@tju.edu.cn

摘要正文：由于其独特的物理化学性质，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率在过去十年中大幅上升，从最初的3.8%上升到目前认证的25.7%。制约其商业化的关键因素逐渐从单纯追求效率转向器件的长期运行稳定性和铅泄露问题。在这次报告中，我们首先讨论了如何改善二维钙钛矿的电荷传输。其次，介绍一些以前报道过的提高器件效率和稳定性的界面修饰方法。最后，汇报一些有效的化学吸附铅的结果。

关键词：钙钛矿电池；铅泄露；稳定性

钙钛矿太阳能电池的缺陷钝化与界面能级协同调控研究

熊少兵^{1*}

¹复旦大学, 上海市杨浦区邯郸路 220 号, 200433

*Email: xiongshaobing@fudan.edu.cn

近年钙钛矿太阳能电池发展迅速, 但钙钛矿中的大量缺陷和器件中不理想的界面特性会造成大量复合损失, 严重制约着器件效率向理论极限的迈进, 并且对器件的稳定性有着深远影响。因此, 我们提出钙钛矿太阳能电池的缺陷钝化与界面能级协同调控研究。在本研究中, 我们深入探索了基于添加剂工程调控钙钛矿结晶动力学、钝化缺陷、增强晶体结构的内在机制, 实现了天然添加剂辣椒素 (Capsaicin) 在钝化缺陷过程中钙钛矿表面能级由 p 型到 n 型的转变, 并报道了一种利用单一添加剂丙烯酸五氟苯酚酯 (PFPA) 钝化钙钛矿缺陷的同时诱导表面能级 p 型调控的策略。缺陷钝化和能级调控的协同效应极大地促进了钙钛矿层和钙钛矿/电荷传输层界面的电荷传输, 同时抑制了缺陷诱导的复合和界面复合。基于此, 构筑了高性能 p-i-n 和 n-i-p 钙钛矿太阳能电池。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化; 界面能级调控; 光电子能谱; 协同效应

有机空穴传输材料掺杂体系与稳定性研究

张金宝^{1*}

¹厦门大学材料学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号

* Email: jinbao.zhang@xmu.edu.cn

摘要正文: 近几年, 钙钛矿太阳能电池的转换效率和稳定性得到不断提升, 展示出较高的产业应用前景。其中, 界面传输材料作为不可或缺的器件组分, 对电荷收集、钙钛矿结晶调控和器件稳定性起至关重要的作用。但是, 常用的空穴传输材料PTAA和spiro-OMeTAD 空穴传输材料面临导电性低、表面润湿性差和界面稳定性差等问题, 严重限制其规模化应用。针对上述问题, 我们系统探索了掺杂体系中化学添加剂的作用机制, 厘清了添加剂对器件效率和稳定性的单一和协同效用。其次, 我们利用真空蒸镀方法制备无掺杂空穴传输层, 通过引入溶剂后处理的方法有效改善薄膜微观结构和导电性, 将器件效率提升至20%以上。进一步探索了蒸镀无掺杂薄膜的光浸润效应, 并提出了光致卤素迁移的物理机制。

关键词: 空穴传输材料; 稳定性; 钙钛矿

高性能钙钛矿半导体室内光伏器件

王照奎*

苏州大学功能纳米与软物质研究院, 苏州, 215123

*Email: zkwang@suda.edu.cn

基于金属卤化物半导体材料的钙钛矿太阳能电池, 近年来异军突起, 在新能源领域展现出了非常光明的产业化前景。尽管已有长足的发展, 钙钛矿薄膜的晶化动力学过程以及产生的缺陷态仍然是影响钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性进一步提高的主要因素。钙钛矿光伏器件的核心是钙钛矿吸光层在光场作用下的能量转换过程, 以及以界面为载体的电荷转移和输运过程, 钙钛矿薄膜的晶化、缺陷态钝化以及相关调控是该领域最重要的关键问题。另外, 近年来, 人们逐渐认识到利用低照度光伏技术为电子产品及电网供电的巨大市场潜力。钙钛矿材料带隙可调, 通过改变钙钛矿组分, 可以保证器件的最大感光度与特定场合使用的人造光源的光谱相吻合, 可以更好地利用在室内电子产品的供电领域。本报告主要介绍报告人近年来在钙钛矿晶化动力学过程、缺陷态钝化、以及高性能钙钛矿室内光伏器件制备方面的研究成果。

关键词: 金属卤化物钙钛矿; 室内光伏; 缺陷

光谱表征研究有机无机杂化钙钛矿的形成与降解

程远航*

南京理工大学新能源学院, 江苏省江阴市福星路 8 号, 214443

*Email: yhcheng@njust.edu.cn

摘要:

控制结晶以获得高质量均匀的钙钛矿薄膜一直是钙钛矿光电子器件发展的一个重要研究方向, 然而, 监测钙钛矿薄膜形核结晶过程仍具有一定挑战。本报告, 我们将首先介绍利用自主开发的原位动态光学表征技术实现对 MAPbI_3 和 MAPbI_2Br 的形核结晶过程的监测, 并提出在不同条件下制备的具有不同组分的钙钛矿薄膜的成膜机制。其次我们将介绍利用高灵敏度的亚带隙外量子效率 (s-EQE) 光谱实现监测钙钛矿光伏电池老化过程中缺陷态的演变, 进而揭示其衰减物理机制, 即发生: 1) 离子从钙钛矿晶格中解离的过程; 2) 离子迁移过程; 3) 电极反应引发的离子消耗过程。最后通过用化学惰性的氧化铟锡(ITO)代替金属电极, 实现超高稳定性的钙钛矿光伏器件。

关键词: 动态原位光致发光光谱; 亚带隙外量子效率光谱; 钙钛矿结晶, 钙钛矿老化机制

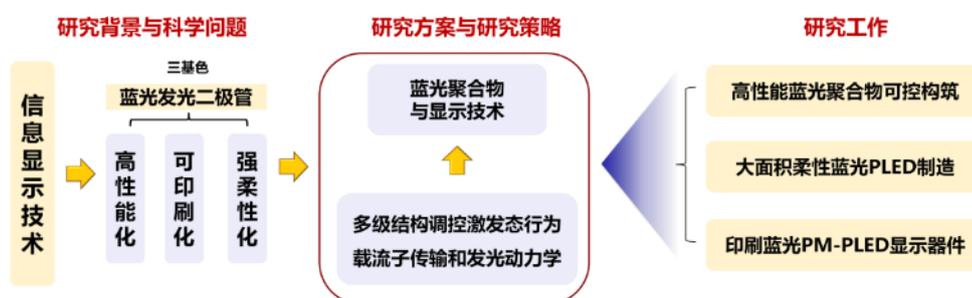
蓝光聚合物与显示技术

林进义¹

¹南京工业大学, 江苏南京, 21000

*Email: iamjylin@njtech.edu.cn

摘要: 针对柔性印刷深蓝光发光二极管 (LED) 的低效率、不均匀性和不稳定性问题, 我们主要聚焦于基于蓝光聚合物的高性能、窄谱带、柔性印刷显示器件的相关研究: 1) 发现无序聚集缺陷的蓝光不稳定性机制, 发展了多级结构有序化策略构建高效稳定发光中心, 构筑高性能蓝光印刷聚合物LED (PLED) 与PM-PLED显示器件; 2) 提出超分子自封装策略, 抑制缺陷结构形成, 呈现单链激子限域效应, 实现了大面积PM-PLED显示器件的印刷制造; 3) 发展了超分子方法构建多级动态结构, 兼具高效蓝光与本征柔性, 应用于柔性光子器件。



关键词: 蓝光聚合物; 发光二极管; 印刷技术; 柔性发光; 显示技术

钙钛矿光伏发电器件

严克友^{1,*}

¹华南理工大学, 广州市番禺区广州大学城

*Email: kyyan@scut.edu.cn

摘要正文: 钙钛矿是一种新型光电材料,但其其光伏发电性能及其稳定性受限于薄膜质量和界面材料及其工艺限制。本课题组系统研究钙钛矿的成膜过程,形貌控制和界面对光电性能的影响及其对应的组分调控,添加剂和界面修饰策略。本报告阐述表界面缺陷浓度和异质界面对钙钛矿光伏发电性能的影响规律,针对表界面缺陷和能级匹配问题,提出了界面层修饰和钝化策略,减少非辐射复合,制备高性能光伏发电器件,阐明光伏发电倒易关系,为综合提高器件使用效能提供理论和技术支撑。

关键词: 钙钛矿; 光伏; 发光; 倒易关系; 高效率

纳米结构材料在钙钛矿太阳能电池与探测器中的应用研究

谭付瑞^{1,*}, 黄军意¹, 梅延涛¹, 董琛¹

¹河南大学光伏材料省重点实验室, 河南, 开封, 475004

*Email: frtan@henu.edu.cn

摘要正文: 本工作在钙钛矿太阳能电池和探测器中引入系列纳米结构和材料, 优化晶界、界面质量, 提升材料与器件的光电学性能。其中, 硫化铅胶体量子点具有与无机钙钛矿晶格匹配的键合功能, 可作为平铺在衬底表面的种子以诱导无机钙钛矿在表面的晶格匹配外延生长, 获得结晶致密、界面缺陷密度低、界面电荷转移效率高的无机钙钛矿薄膜, 从而提升太阳能电池的光伏性能; 多晶钙钛矿薄膜中晶界难免存在, 将n型二维MXene配合p型有机分子Spiro-OMeTAD, 联合梯度分布在钙钛矿晶界处, n型MXene在靠近阴极的晶界处聚集, p型Spiro在靠近阳极的晶界处聚集, 将电荷复合的电学恶性晶界改善为传导电荷的良性晶界, 该方法具有普适性; 宽带隙无机二维钙钛矿具有较好的空气稳定性和较好的电学传输特性, 将Cs₂PbI₂Cl₂无机二维钙钛矿制备成垂直纳米片结构, 可有效提升光伏结构自驱动探测器的紫光探测性能。

关键词: 纳米结构; 太阳能电池; 探测器; 电荷传输

数据挖掘辅助气相制备钙钛矿太阳能电池

侯绍聪^{1,*}

¹工作单位武汉大学电气与自动化学院, 武汉

*Email: sc.hou@whu.edu.cn

摘要正文: 在过去的十年中, 以旋涂、刮涂等为代表的湿法沉积制备的钙钛矿太阳能电池研究取得了飞速的发展, 光电转换效率和稳定性均取得了令人振奋的进展。近年来, 真空热蒸镀和磁控溅射等气相沉积制备钙钛矿太阳能电池也得到了广泛的关注。但是, 气相沉积往往需要使用特殊的设备, 当前研究相对较少, 存在较多的科学和技术问题亟待解决。我们通过挖掘已有的数据, 用于训练机器学习模型, 进一步预测更高的器件效率及其制备条件。我们的方法有助于更有效的指导和推动大规模钙钛矿太阳能电池实用化。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 气相沉积; 机器学习

热活化延迟荧光高分子的构筑与应用

丁军桥^{1,*}

¹ 云南大学化学科学与工程学院, 昆明, 650091

² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022

*Email: dingjunqiao@ynu.edu.cn

热活化延迟荧光 (TADF) 能够借助于环境热能, 实现三线态激子到单线态激子的有效反系间窜跃和同时利用, 从而获得理论上100%内量子效率, 已经发展成为继荧光和磷光之后的第三代有机电致发光材料。本报告首先介绍我们在TADF高分子构筑方面的最新进展, 然后将其分别作为主体和空穴传输材料, 成功地应用到量子点发光二极管, 组装了高效率的有机/无机杂化器件。

关键词: TADF高分子; 量子点发光二极管; 有机/无机杂化器件

单晶钙钛矿材料和器件的稳定性研究

董庆锋*

吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室

* E-mail: qfdong@jlu.edu.cn

摘要: 钙钛矿材料具有优异的载流子传输性能及高效的光电转换能力, 在光伏、发光及探测领域发展十分迅速。成为新型光电材料及器件领域重点发展方向之一。然而, 钙钛矿材料是离子型半导体, 在电场下会发生离子移动效应, 是钙钛矿材料稳定性的重要瓶颈; 同时, 多晶薄膜中大量的表界面进一步增加了材料缺陷密度及加速了离子移动效应。本报告将介绍基于单晶钙钛矿材料及器件稳定性的研究工作, 讨论钙钛矿材料中的离子缺陷及电荷缺陷, 以及其对器件性能的影响。进一步的, 将讨论钙钛矿光电应用中的共性离子移动问题, 并介绍针对离子缺陷抑制的相关工作。研究主要基于钙钛矿单晶缺陷及载流子行为展开, 通过单晶表面及体缺陷的精密调控, 在太阳能电池、光探测及射线探测器等器件中研究并抑制离子移动效应, 增加器件效率及稳定性, 进而获得单光子级别的光电转换及探测能力, 为面向电池及探测等领域开发电子级钙钛矿高纯晶体材料及高性能器件。

关键词: 钙钛矿单晶, 稳定性, 离子移动, 单晶电池, 射线探测

参考文献

- [1] **Q. Dong**, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang*/ Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals/ *Science* 2015, 347, 967.
- [2] Y. Kang, A. Wang, R. Li, Y. Song, X. Wang, H. Li, W. Xu, L. Zhang, **Q. Dong***/ Thermal Shock Fabrication of Ion-Stabilized Perovskite and Solar Cells/ *Advanced Materials* 2022, 2203166.
- [3] Y. Kang, R. Li, A. Wang, J. Kang, Z. Wang, W. Bi, Y. Yang, Y. Song and **Q. Dong***/ Ionogel-perovskite matrix enabling highly efficient and stable flexible solar cells towards fully-R2R fabrication/ *Energy & Environmental Science* 2022, 10.1039/D2EE01326F
- [4] Y. Song, L. Li, M. Hao, W. Bi, A. Wang, Y. Kang, H. Li, X. Li, Y. Fang*, D. Yang & **Q. Dong***/ Elimination of Interfacial-electrochemical-reaction-induced Polarization in Perovskite Single Crystals for Ultra-sensitive and Stable X-ray Detector Arrays/ *Advanced Materials*, 2021, 33, 2103078
- [5] Y. Song, W. Bi, A. Wang, X. Liu, Y. Kang, **Q. Dong***/ Efficient lateral-structure perovskite single crystal solar cells with high operational stability/ *Nature Communications* 2020, 11, 274.

高效宽带隙钙钛矿太阳能电池的结晶调控

李跃龙^{1,*}, 张鑫鹏¹, 李向宇¹

¹光电子薄膜器件与技术研究所, 南开大学, 天津市津南区同砚路 38 号, 300350

*Email: lyl@nankai.edu.cn

摘要: 宽带隙钙钛矿是叠层太阳能电池中必不可少的功能层, 由于卤素溴组分含量较高, 结晶过程中大量的卤素迁移导致结晶后的薄膜中形成大量缺陷位点, 即非辐射复合中心。针对宽带隙钙钛矿太阳能电池开路电压损耗严重, 卤素光照下相分离等问题, 我们采用不同极性醇类混合乙酸乙酯作为绿色反溶剂, 能够改善卤素原子的迁移同时改变钙钛矿中络合物的结晶取向。时间监测的稳态荧光光谱 (PL) 和X射线衍射图谱 (XRD) 表征进一步证实, 在绿色反溶剂乙酸乙酯中加入适量的异丙醇能够控制钙钛矿的结晶和生长过程。因此, 对于1.67 eV 带隙正式钙钛矿太阳能电池, 实现了20.04%的效率和420 mV的最小开路电压损失。

关键词: 叠层太阳能电池; 宽带隙钙钛矿; 开压损失; 结晶调控; 卤素迁移

氮杂类有机功能材料实现高效稳定钙钛矿电池

杨璐, 周慧, 徐东方, 段玉伟*

新能源高等研究院, 陕西师范大学, 西安 710119

*Email: organicdywxy@163.com

钙钛矿太阳电池由于激子结合能小、电荷载流子传输距离和寿命长等优势成为最具商业化前景的薄膜电池。^[1]然而, 单节电池的电转化效率(目前最高 25.7%)与理论极限效率 33%还有较大差距, 电池长期工作稳定性较差, 这主要受限于钙钛矿与电荷传输层界面处存在的大量多物种缺陷, 如欠配位的阳离子缺陷(Pb^{2+} , Cs^+ , FA^+)、空位缺陷(V_{Pb} , V_{I})和反位缺陷(I_{Pb})等。研究表明: 多杂原子类有机功能材料(多杂类有机材料)通过如氢键、抓氢键、范德华力、阳离子- π 相互作用、 π - π 堆积、疏水效应、配位键、路易斯酸碱、电子静电等相互作用实现对钙钛矿多物种缺陷的抑制。^[2-6]本报告主要围绕氮杂类有机功能材料促进高效稳定钙钛矿电池的研究介绍两个代表性工作, 如图 1 所示。

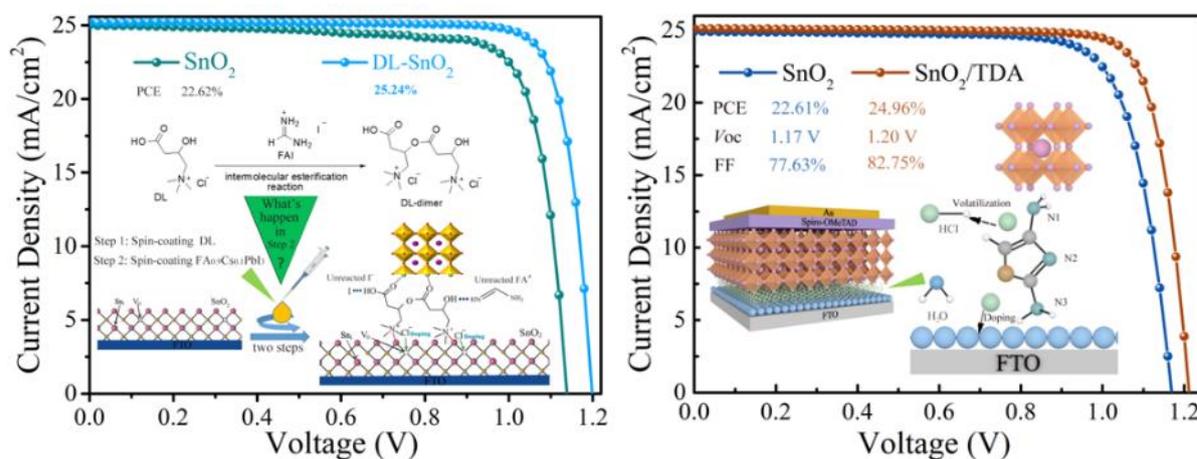


图 1. 氮杂类有机功能材料促进高效稳定钙钛矿太阳电池的应用

关键词: 钙钛矿电池; 氮杂; 有机功能材料; 高效

参考文献

1. H. Min, M. G. Kim*, T. J. Shin*, S. I. Seok*, *Nature* **2021**, 598, 444-450.
2. J. G. Wang, Y. H. Che, Y. W. Duan*, S. Z. Liu*, et al., *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2201681.
3. Y. H. Che, Z. K. Liu*, Y. W. Duan*, S. Z. Liu*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202205012.
4. S. Zhan, Y. W. Duan*, Z. K. Liu*, S. Z. Liu*, et al., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12, 2200867.
5. L. Yang, H. Zhou, Y. W. Duan*, Z. K. Liu*, et al., *Adv. Mater.*, **2023**, DOI.org/10.1002/adma.202211545.
6. H. Zhou, L. Yang, Y. W. Duan*, Z. K. Liu*, et al., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, DOI.org/10.1002/aenm.202204372.

基于中环策略构筑OLED新材料

宾正杨*

四川大学化学学院，四川省成都市武侯区四川大学望江校区，610064

*Email: binzhengyang@scu.edu.cn

摘要正文：传统的OLED材料的中心骨架通常具有柔性非环结构或刚性环状平面结构。对于非环结构，分子内基团的自由旋转将不可避免地产生能量耗散，从而降低分子的发光效率；而对于环状平面结构，其刚性平面的特点容易导致分子之间的紧密 π - π 堆积，从而产生严重的激子淬灭。

面对以上问题，作者提出了“刚柔并济”的中环分子设计策略，其中七元环高度扭曲的构象有利于抑制分子之间的紧密 π - π 堆积，而环状构象有利于抑制分子内基团的自由旋转，从而提高分子的发光效率，并降低聚集态下的激子淬灭，从而获得了兼具高载流子迁移率和低激子淬灭的二苯并环庚酮类主体材料、高发光效率和低单三线态能隙的七元环二酰亚胺类TADF材料、高辐射跃迁速率和高反系间穿越速率的三芳胺类窄光谱硼氮共振类发光材料。

以上包含中环结构的非传统主体材料、TADF材料和硼氮共振类窄光谱发光材料有效提高了器件效率、降低了器件效率滚降并延长了器件寿命。

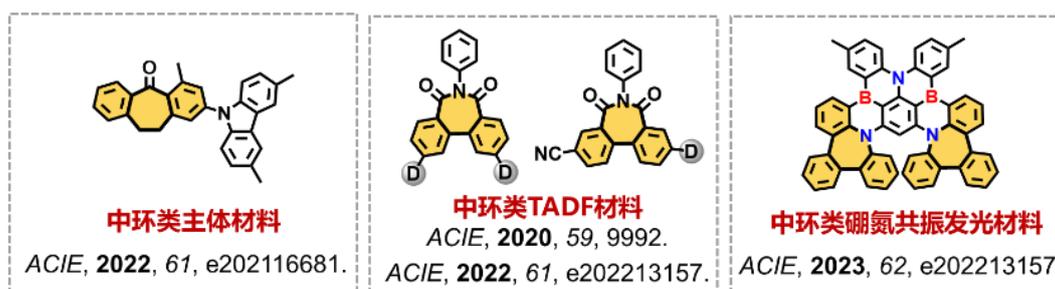


Fig. 1 “Medium-ring” strategy for the development of structurally non-traditional OLED materials.

关键词：中环策略；主体材料；热活化延迟荧光材料；窄光谱发光材料；有机发光二极管

参考文献

- [1] Z. Huang, Z. Bin*, J. You*, et al. Molecular Design of Non-doped OLEDs Based on a Twisted Heptagonal Acceptor: A Delicate Balance between Rigidity and Rotatability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59: 9992.
- [2] W. Ma, Z. Bin*, J. You*, et al. Structurally Nontraditional Bipolar Hosts for RGB Phosphorescent OLEDs: Boosted by a “Butterfly-Shaped” Medium-Ring Acceptor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61: e202116681.
- [3] Z. Huang, Z. Bin*, J. You*, et al. Modified Intramolecular-Lock Strategy Enables Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Non-Doped OLEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61: 202213157.
- [4] B. Lei, Z. Bin*, J. You*, et al. Medium-Ring Strategy Enables Multiple Resonance Emitters with Twisted Geometry and Fast Spin-Flip to Suppress Efficiency Roll-Off. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62: 202218405.

锡基钙钛矿太阳能电池开路电压调制策略

汪舒蓉, 姚欢欢, 吴成, 郝锋*

电子科技大学 材料与能源学院 成都 611731

*Email: haofeng@uestc.edu.cn

摘要正文: 卤化锡钙钛矿太阳能电池已成为最有前途的铅替代品之一, 目前锡基钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 已超过14%, 但其性能和稳定性仍远远落后于铅基钙钛矿太阳能电池。这主要归因于 Sn^{2+} 易氧化为 Sn^{4+} , 进而产生大量的Sn相关缺陷。同时, 锡基钙钛矿结晶速度快, 导致薄膜质量差, 结晶度低。此外, 不同电荷传输层基底对锡基卤化物钙钛矿薄膜的结晶性以及界面处电荷提取有显著影响, 最后对器件的效率提高和长期稳定性具有巨大挑战。本课题组针对目前锡基钙钛矿太阳能电池存在的问题, 分别利用具有强配位能力的4-氨基-3-羟基苯甲酸 (4A3HA)、三聚氰胺和醋酸甲咪 (FAAc), 具有维度调控能力的PEAI、PEABr、和PEASCN, 以及新型电子传输材料C60-ETPA等方面延缓锡基钙钛矿薄膜结晶、钝化缺陷、调节锡基钙钛矿薄膜的取向生长、以及进行能级调控工作。该课题组目前在自主合成的电子传输层材料C60-ETPA下制备的锡基钙钛矿太阳能电池PCE已经达到12.88%, 具有超过2000小时氮气氛围优异稳定性。

参考文献

- [1] J. Liu, H. Yao, S. Wang, C. Wu, L. Ding*, F. Hao*, Origins and Suppression of Sn(II)/Sn(IV) Oxidation in Tin Halide Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 2023, <https://doi.org/10.1002/aenm.202300696>
- [2] S. Wang#, H. Yao#, W. Zhu#, C. Wu, Z. Tang, J. Liu, L. Ding*, F. Hao*, Stabilization of Perovskite Lattice and Suppression of $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ Oxidation for High Efficiency Tin Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 2023, 2215041
- [3] S. Wang, L. Yan, W. Zhu, Z. Cao, L. Zhou*, L. Ding*, F. Hao*, Suppressing the Formation of Tin Vacancy Yields Efficient Lead-Free Perovskite Solar Cells, *Nano Energy*, 2022, 99, 107416.

Mixed Cations Enabled Combined Bulk and Interfacial Passivation For Efficient and Stable Perovskite Solar Cells

Pengfei Wu^{1,2}, Shirong Wang^{1,2}, Hongli Liu^{1,2}, Xianggao Li^{1,2}, Fei Zhang^{1,2*}

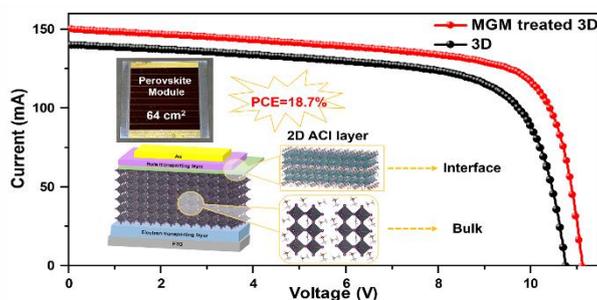
¹ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

² Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China

*Email: fei_zhang@tju.edu.cn

Here, we report a mixed GAI and MAI (MGM) treatment method by forming a 2D alternating-cation-interlayer (ACI) phase ($n=2$) perovskite layer on the 3D perovskite, modulating the bulk and interfacial defects in the perovskite films simultaneously, leading to the suppressed nonradiative recombination, longer lifetime, higher mobility, and reduced trap density. Consequently, the devices' performance is enhanced to 24.5% and 18.7% for 0.12 and 64 cm², respectively. In addition, the MGM treatment can be applied to a wide range of perovskite compositions, including MA-, FA-, MAFA-, and CsFAMA- based lead halide perovskites, making it a general method for preparing efficient perovskite solar cells. Without encapsulation, the treated devices show improved stabilities. The 3D film-based PSCs dropped to ~60% of their original PCE after 1440 h, while the MGM-treated 3D film-based PSCs still retained ~80% of their initial PCE. This work offers a feasible strategy to design efficient and stable perovskite solar cells by applying new high- n 2D($n \geq 2$) /3D heterojunctions along with bulk passivation.

Key words: Alternating-cation-interlayer; Defects; Perovskite solar cells; Stability



常州强力电子新材料股份有限公司

TRONLY®
强力新材

常州强力电子新材料股份有限公司

常州强力电子新材料股份有限公司是一家以应用研究为导向，立足于产品自主研发创新的高新技术企业。目前公司主营产品包括：光引发剂、树脂、单体、增感剂等电子材料光刻胶专用化学品；自由基引发剂、阳离子引发剂、氧杂环丁烷单体&树脂、增感剂等光固化配方产品用原材料；OLED显示用有机发光材料；最新布局半导体先进封装材料、高端显示材料等领域。

自2000年成立以来，公司持续创新、发展，现已成为全球电子材料与绿色感光材料专用化学品领军企业。公司通过在各项领域的技术积累，不断升级，实现更多新业务的开拓，以求公司可持续发展。



TRONLY®
强力新材

强力新材事业板块



电子材料事业部

- ◆ PCB干膜光刻胶专用化学品
- ◆ PCB专用树脂单体
- ◆ LCD彩色光刻胶专用化学品
- ◆ 半导体光刻胶专用化学品
- ◆ OLED有机材料



绿色感光材料事业部

- ◆ 自由基光引发剂
- ◆ 阳离子引发剂
- ◆ 氧杂环丁烷单体
- ◆ 增感剂



半导体材料事业部

- ◆ 半导体先进封装材料
- ◆ 高端显示材料

常州强力电子新材料股份有限公司
CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.

地址：江苏省常州市武进区遥观钱家工业园钱家路8号
No.8 Qianjia Road, Wujin District, Changzhou, Jiangsu

电话：0519-85226278

传真：0519-85226277

网址：www.tronly.com

邮箱：info@tronly.com

湖北固润科技股份有限公司



股票代码/Stock Code: 835595

公司简介

COMPANY PROFILE

湖北固润科技股份有限公司成立于2011年3月，注册资本9495万元。位于湖北省荆门化工循环产业园，占地28万平方米，是高性能UV光引发剂、单体及低聚物的专业制造商。是“新三板”挂牌企业（股票简称：固润科技，股票代码：835595）、国家高新技术企业、ISO9001质量认证企业、ISO14001环境认证企业、中国感光学会辐射固化专业委员会理事单位。公司建立了完善的自主研发与产学研合作相结合的创新机制，在光固化材料领域与北京师范大学、武汉工程大学、天津大学、北京化工大学、江南大学、南昌大学等行业内知名院校建立了长期紧密的合作关系，建有国家级示范院士工作站、湖北省光固化材料工程技术研究中心、湖北省博士后创新实践基地等系列研发创新平台。目前公司正在建设绿色光固化材料产业基地项目和研究院项目，随着项目的建设，公司创新能力不断提升，业绩稳步增长。





股票代码/Stock Code : 835595

光固化材料专业生产商

Manufacturer of Photoinitiator / Monomer

自由基型光引发剂 FREE RADICAL PHOTOINITIATOR

784 819 TPO TPO-L ITX DETX 907 369 184 1173
BP MBF BDK

阳离子型光引发剂 CATIONIC PHOTOINITIATOR

茂铁盐系列 硫鎓盐系列 碘鎓盐系列

阳离子单体和树脂 CATIONIC MONOMER & RESIN

氧杂环丁烷单体 乙烯基醚单体 有机硅单体 脂环族环氧树脂

中间体 INTERMEDIATE

苯基二氯化磷 二苯基氯化磷 2,4,6-三甲基苯甲酰氯

其他 OTHERS

磺酸肟酯系列 三嗪系列 香豆素肟酯系列

湖北固润科技股份有限公司

Hubei Gurun Technology Co. Ltd.

地址：湖北省荆门市化工循环产业园

Address: Jingmen Chemical Recycling Industrial Park, Hubei, China

电话：0724-2498999

传真：0724-8658505

邮箱：sales@gurun-tech.com

网址：www.gurun-tech.com

杭州中科极光科技有限公司



杭州中科极光科技有限公司



关于我们

杭州中科极光科技有限公司是中国科学院理化技术研究所、杭州经济技术开发区、风险投资和技术团队等共同投资成立的有限责任公司，于2015年成立。

以许祖彦院士、毕勇博士为学术带头人，组建了一支集产、学、研为一体的研发团队，开展了多项关键技术攻关和新型样机研发。

公司目前已建成6,000余平米的研发生产基地，拥有年产3万台激光显示产品的现代化柔性产线，可提供激光光源应用至家庭影院、工程投影、影院及城市亮化等全套解决方案。

中科极光坚持自主创新，组建了国家级激光显示联合实验室，目前已承担国家重点研发计划5项。核心技术团队围绕RGB 纯激光显示关键技术自主开发申请66 项专利，主要技术指标达国际领先水平。

服务热线：
400-025-6060

杭州·总部
地址：杭州下沙经济开发区21号大街600号

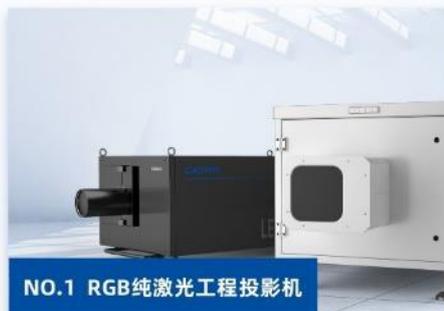
北京·营销中心
地址：北京海淀区中关村东路财富大厦C座807



中科极光微信公众号



中科极光·激光显示产品应用



NO.1 RGB纯激光工程投影机

- 三基色：RGB纯激光光源
- 高光效：17.8 lm/W
- 大色域：NTSC 150%
- 高亮度：最高可达 88,000 lm
- 长寿命：30,000 h
- 适用性：水幕、墙体、纱幕等各类被照面



NO.2 RGB纯激光影院光源

- 三基色：RGB纯激光光源
- 超低能耗：15 lm/W
- 高亮度：10,000~80,000 lm 亮度规格产品
- 无损改造：不影响正常营业
- 可靠性：首台产品0 故障运行10,000+ 小时
- 适用性：巴可、科视、NEC 等多种放映平台



NO.3 RGB纯激光超短焦投影

- 三基色：RGB纯激光光源
- 超大屏：90~120英寸
- 超短焦：0.25:1
- 高亮度：370~420 nit
- 长寿命：30,000 h
- 适用性：各类家用空间、商务空间

服务热线：
400-025-6060

杭州·总部
地址：杭州下沙经济开发区21号大街600号

北京·营销中心
地址：北京海淀区中关村东面财富大厦C座807



中科极光微信公众号

虎丘影像科技(苏州)有限公司

hu.q

虎丘影像(苏州)有限公司
Huqiu Imaging (Suzhou) Co., Ltd

1

虎丘影像(苏州)有限公司是国内专业的影像设备研发和生产商之一,公司前身是苏州虎丘照相器材厂,创建于1978年,至今已有40年的历史。公司产品涉及照相、医疗、印刷、工业等领域,主要生产产品有:医用图像打印机、医用胶片冲洗机和多功能自助取片机。

2

我公司取得了德国莱茵公司的ISO9001:2000质量管理体系认证证书,医用冲洗机产品获得了欧洲CE、德国GS产品安全认证。2019年,我公司打破了国外产品对中国市场的长期垄断,推出了全球首创的热敏工程图打印机,彻底解决了激光打印对人体和环境造成伤害的重大问题。

3

虎丘影像研发、生产,销售易联热敏环保工程打印系统产品,通过全国区域市场健全的销售网络和售后服务系统及远程Web管理(无需安装客户端),为千万家文印行业用户提供线上线下设备销售,融资租赁,耗材销售服务,和为打印输出用户提供线上线下打印输出服务。



Elincloud

— 易联云网 —

地址: 苏州市高新区鹿山路369号22栋

网站: www.hu-q.com

电话: 13607196248

电话: 0512-66368881

联系人: 刘兵

Email: lb@hu-q.com

天津久日新材料股份有限公司



光引未来

股票代码:688199.SH



光固化产业为核心 半导体产业为重点

● 总公司

地址:天津市华苑新技术产业园区工华道
1号智慧山C座贰门3/5/6楼
电话:022-58330788、58330796
www.jiuri.com.cn

● UV技术应用部

地址:天津市西青区学府工业区学府西路1号慧谷科技园东区
D12号B座302
定制UV固化解决方案(光引发剂&特种UV树脂)
电话:022-8643 5136

浙江佑谦特种材料有限公司



UVCHEM

Wabon
水性UV涂料

环境友好型UV涂料
安全、环保、低碳

佑谦专注产品创新，拥有高性能和水性UV涂料核心技术，产品广泛应用于化妆品包装，汽车零部件以及酒包装等行业的高端领域。



01 水性镀膜涂料

02 水性罩光涂料

03 水性烤漆



公司：浙江佑谦特种材料有限公司
网站：<http://www.uvchem.com>
地址：浙江省绍兴市上虞区小越街道

Energy Material Advances 期刊

北京理工大学
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

SCIENCE PARTNER JOURNALS

Energy Material Advances
(能源材料前沿)

Energy Material Advances 是北京理工大学 (BIT) 和美国科学促进会 (AAAS) / Science 共同打造的综合性高水平国际化英文科技期刊, 也是AAAS旗下“Science Partner Journal”项目里首个面向能源与材料交叉领域的学术期刊, 国际刊号 p-ISSN:2692-7640, e-ISSN: 2097-1133, 国内统一连续出版物CN10-1792/T。

Energy Material Advances 编委团队成员均为活跃在新能源材料领域的专家学者及高被引科学家, 国际编委比例超65%。

主编:



吴锋

- 中国工程院院士
- 国际欧亚科学院院士
- 亚太材料科学院院士



Jun Liu

- 华盛顿大学教授
- 华盛顿研究基金清洁能源创新会主席

我们的特色:

- 高效传播:** 所有收录文章, 将在 Science 官方网站上为读者提供免费下载服务, Science 期刊的营销和推广将为您研究成果提供更为广泛和有效的宣传。
- 开放获取:** 所有读者将更为便利地获取您的学术思想, 以助力读者的科学研究, 读者无需承担任何费用。
- 快速发表:** 稿件处理流程快速且保证同行评审质量。作者在稿件提交后平均两周左右获得首次审稿决定。
- 免费发表:** 作者在2023年7月之前发表无需承担发表费用, 文章处理费用由期刊主办方承担。

Energy Material Advances 发表研究类文章、综述类文章、短通讯、展望和社论等类型的学术作品。

期刊聚焦领域 (包含但不限于):

- 洁净能源材料
- 纳米新能源材料
- 高能量密度材料
- 二次电池
- 超级电容器
- 新能源汽车应用基础材料研究
- 燃料电池
- 太阳能电池
- 二氧化碳捕捉
- 规模储能
- 生物能源

部分已投稿科学家

John B. Goodenough	美国德克萨斯大学奥斯汀分校 (诺奖获得者)
吴锋	中国北京理工大学 (中国工程院院士)
李灿	中国科学院院士
Ju Li	美国麻省理工学院
胡勇胜	中科院物理研究所
赵修松	英国皇家化学会会士
Wan Ki Bae	韩国成均馆大学
Omar F. Mohammed	沙特阿卜杜拉国王科技大学

Energy Material Advances 已入选2020年度中国科技期刊卓越行动计划高起点新刊项目, 期刊文章于2021年1月正式上线, 已陆续被CAS、CNKI、CSCD、DOAJ、INSPEC、SAO/NASA ADS、Scopus、ESCI等重要数据库收录, 2023年将迎来第一个影响因子。

专刊征稿

- Multiscale Simulations for Energy Materials (能源材料的多尺度模拟)
- Multivalent Ion Batteries for Energy Storage (多价离子储能电池)
- Aqueous Flow Batteries for Stationary Energy Storage (水系液流电池储能)
- Nanomaterials Frontier Towards Hydrogen Energy (面向氢能的前沿纳米材料)
- Solid State Batteries (固态化电池)
- Na-Ion Batteries (钠离子电池)

Energy Material Advances 投稿网址: <https://www.editorialmanager.com/energymatadv>
编辑部联系方式: Email: energymatadv@bitpjournals.org.cn Tel: (+86) 10 68948375



期刊微信公众号



期刊网站二维码

MDPI



applied sciences



an Open Access Journal by MDPI

Editor-in-Chief

Prof. Dr. Takayoshi Kobayashi

Meet us at booth #1-12

Message from the Editor-in-Chief

As the world of science becomes ever more specialized, researchers may lose themselves in the deep forest of the ever increasing number of subfields being created. This open access journal *Applied Sciences* has been started to link these subfields, so researchers can cut through the forest and see the surrounding, or quite distant fields and subfields to help develop his/her own research even further with the aid of this multi-dimensional network.

Author Benefits

-  Open Access
-  Discounts on Article Processing Charges (APC)
-  Coverage by Leading Indexing Services
-  No Copyright Constraints
-  Rapid Publication
-  No Space Constraints, No Extra Space or Color Charges

Joint journals:



Journal of
Imaging



sensors



chemosensors

Applied Sciences
Editorial Office
applsci@mdpi.com

MDPI, St. Alban-Anlage 66
4052 Basel, Switzerland
Tel: +41 61 683 77 34

► www.mdpi.com/journal/applsci



Academic Open Access Publishing
since 1996

上海善施科技有限公司



|| 光 + 化学 + 产业化 ||

善施科技成立于2019年10月，立足“光与化学”，致力于发展 光仪器装备与 光转化技术，致力于打造 光+化学+仪器装备开发平台。集中服务于 医药、材料、环境、香料等化学化工领域，为绿色合成方法、工艺开发以及创新功能分子研制提供全维度支持，为太阳能合成技术产业链全维度建立开拓领航。

光仪器装备

善施科技坚持自主研发，以光转化设备为核心，以工业化应用为导向，进行创新研制仪器、生产设备的研究、设计、生产，服务于 科研实验室、医药化工合成、环境治理、生物医疗 等领域。

光转化技术

善施科技同时专注于光转化技术的开发、应用，致力于通过光、光热、光电、光磁等技术的创新融合，帮助实现 温和条件下的医药合成、生物降解、原油脱硫等工艺的创新生产，集中服务于 医药研发、材料修饰、化工生产、环境治理、农业升级 等领域。

AL系列

• 平行光反应仪 •



【 灵便 适配 】

- 6种工位，光源可调
- 50+种反应 (365-850nm)
- 光源精准，功率可调 (0-12W)
- 多尺寸定制 (40/25/50/100 mm)
- 高压控制，消漏保护，防爆升级
- 高兼容性，兼容、替代、无缝一体化

AS系列

• 光反应仪 •



【 精密 光控 】

- 单工位，70+种反应通道
- 1.0 英寸，紫外光源 (250-370 nm)
- 4.0 英寸，紫外光源 (320-350 nm)
- 5.0 英寸，紫外光源 (360-950 nm)
- 光强精准可调 (0-10 mW)
- 定时开关 (10-999 h)

AF系列

• 平行光反应仪 •



【 定时 温控 】

- 40工位，紫外光源 (2-1200)
- 精准温控系统，精准温控及温控材料
- 温控范围 (2-50°C) ±1
- 温度 (2000 m, 任意)
- 内置程序
- 定时开关 (0-99 h)

AK系列

• 高通量光反应仪 •



【 高效 灵活 】

- 高通量高通量平行阵列
- 多品种组合，灵活适配
- 开放式，连续进样
- 内置程序
- 定时开关 (0-99 h)

AM系列

• 开放式光源 •



【 强势 高能 】

- 光源输出功率 (100W)
- 光源波长可调
- 内置程序



电话: +86-021-52907809
 邮箱: sales1@sh-ssstech.com
 地址: 上海浦东新区中江路989号902

浙江神目影像科技有限公司

 神目影像



浙江神目影像科技有限公司

成立于2018年12月，座落于历史悠久、风景秀丽的兰溪市“光膜小镇”，总投资2亿元，占地30亩，建筑总面积25000平方米。公司具备精密涂布加工影像记录材料产品的能力和条件，同时凭借在现代涂布技术方面的丰富经验，以及与“上海交通大学”联合建立的“产、学、研”技术平台，实现了在产、在研、在试的良性循环，开发出多种影像记录材料。公司集研发、生产、销售为一体，高效创新，打造影像记录材料产业园。

销售经理：胡智 电话：18005798577

企业使命：让影像呈现得更加清晰