

# 理化所一三五季报

## 2017 年第四季度

### 突破一 先进激光技术的创新与应用

概述：本方向本季度在研项目 43 项，其中新增 3 项、结题 2 项；引进动能系统总质量师常务副总指挥 1 名、光学和机械设计专业劳务派遣人员 2 名；改造了 100m<sup>2</sup> 的科研用房；召开 10 次调度会议。

#### （一）本方向本季度重要进展

本季度在大功率固体激光及系统、中红外变频固体激光和钠信标激光等方面取得重要进展。（略）

#### （二）下一步工作计划

下一步将继续在大功率固体激光、钠信标、中红外变频固体激光和钠信标激光等方面开展相关工作。（略）

### 突破二 液氮温区 KJ 制冷技术创新及其应用

概述：本方向本季度在研项目 7 项；共召开 6 次调度会议。

#### （一）本方向本季度重要进展

本季度在 20m 制冷机、型号用制冷机和小型制冷机等方面取得重要进展。（略）

#### （二）下一步工作计划

下一步将继续在 20m 制冷机、型号用制冷机和小型制冷机等方面开展相关工作。（略）

## 突破三 大型低温制冷系统技术研发及工程应用

概述：本方向本季度在研项目 1 项，即“液氮到超流氮温区大型低温制冷系统研制”项目，是中国科学院国家重大科研装备研制专项计划实施的项目之一，分为 6 个子方向。

### （一）本方向本季度重要进展

1. 冷箱：完成一轮 250W@4.5K 冷箱换热器改造，准备测试；完成 2500W@4K 冷箱设计和集成设计；完成 2500W@4K 冷箱和 500W@2K 冷箱换热器、阀门验收；完成超流氮负压换热器平台验收。

2. 集成：完成 250W@4.5K 制冷机验收试验，保证整机连续稳定运行，制冷能力 280W@4.32K，整机能效比 536W/W，各项指标均优于考核指标，整机性能达到国际先进水平。完成 250W@4.5K 制冷机整机实验方案、测试报告和验收实验 PPT 等技术文件。完成 250W@4.5K 制冷机用透平的性能验证实验，更换迷宫气减压阀后，通过调节透平制动功率，透平运转在接近 217krpm，一二级透平效率分别为 65.67%和 66.79%。通过调节透平效率可以恢复到较高水平，并保持稳定 19 小时。完成 250W@4.5K 制冷机在液化模式下的性能实验，液化模式下获得最大液化率为 83L/h，优于设计性能指标。

完成 2500W@4.5K 制冷机室温真空循环泵组的测试验收方案；完成 2500W@4.5K 制冷机冷量测试系统、在线气体分析仪、分子泵组等关键设备的收货和验收。完成廊坊六号楼 10kV 和 380V 电力改造系统的方案以及合同采购。完成常温管道阀门的订购。完成 2018 年度制冷机集成调试年度计划。

3. 流程设计：完成 1000W@4.5K 制冷机的流程计算和优化设计，完成 2500W@4.5K 制冷机控制系统硬件和仿真系统硬件的采购。配合中心 250W@4.5K 制冷机的验收，完成控制系统的改进和调试工作，

达到任务要求。

**4. 冷压缩机：**完成冷压缩机整机仿真和设计的验收。完成了高速级样机（60krpm）组装和运行调试，进行了升速、降速和负压等系列实验。完成冷压缩机第一轮样机（组）各个部件设计并交付加工。完成冷压缩机性能测试平台设计方案的评审，开始进行冷压缩机性能测试平台的搭建。

**5. 氦螺杆压缩机：**完成 2500W@4.5K 冰轮和雪人压缩机验收，完成 2500W@4.5K 油分离系统验收。

**6. 透平膨胀机：**在 250W@4.5K 制冷机上完成透平膨胀机 72 小时稳定测试，并通过验收；在 250W@4.5K 制冷机上完成透平膨胀机液化模式下的测试，透平效率测试结果为 67%~71%；完成了氦透平膨胀机低温性能实验台冷箱加工及验收；完善和整理了 250W@4.5K 透平膨胀机相关质量文件；协助完成相关技术档案资料归档工作；继续推进 2500W@4.5K 的六个透平膨胀机相关设计，确定了膨胀机热力参数；启动 1000W@4.5K 制冷机三个透平膨胀机热力设计。

## （二）下一步工作计划

**1. 冷箱：**围绕 250W@4.5K 更小尺寸换热器性能开展测试；继续开展 2500W@4K、500W@2K 冷箱各子部件的加工；做好 2500W@4K 冷箱集成的准备工作；进行 1000W@4.5K 制冷机换热器、阀门、冷箱集成的设计和招标。

**2. 集成：**更换换热器后，完成 250W@4.5K 制冷机的性能实验，及其液化模式下的性能实验；完成 2500W@4.5K 制冷机室温真空循环泵组的系统安装及外围测试系统。

**3. 流程设计：**完成 2500W@4.5K 制冷机控制策略设计，新 250W@4.5K 制冷机的控制系统硬件采购；完成 1000W@4.5K 制冷机

的 PID 设计。

**4. 冷压缩机：**完成冷压缩机性能测试平台室温泵就位和冷箱的初步集成安装。完成冷压缩机第一轮样机（组）各个部件的加工。进一步进行高速级样机的实验测试。完成高速电机测试平台和磁悬浮性能测试平台调试验收。

**5. 氮螺杆压缩机：**完成 2500W@4.5K 豪顿压缩机测试与验收。

**6. 透平膨胀机：**继续开展 250W@4.5K 制冷系统透平膨胀机的质量文件和技术文件的整理工作；完成 2500W@4.5K 氮透平膨胀机的工作轮的设计；继续推进氮透平膨胀机低温性能实验台的搭建；继续完成气体轴承实验台的加工和调试工作；继续推进 1000W@4.5K 氮透平膨胀机的相关设计。

## 突破四 仿生智能超浸润界面材料体系构筑与调控

概述：本方向本季度在研项目 55 项，其中新增 5 项。召开协调会议 2 次。本季度在仿生超浸润界面材料、仿生纳米孔道能源材料与能源器件、仿生粘附界面材料、仿生微纳米结构的构筑和加工等方面开展了系统深入的研究，取得了一系列原创性研究成果，发表 SCI 论文 22 篇，其中包括 1 篇 Chem. Soc. Rev.、2 篇 J. Am. Chem. Soc.、6 篇 Adv. Mater.、2 篇 Angew. Chem. Int. Ed.和 1 篇 ACS Nano。

### （一）本方向本季度重要进展

#### 1. 仿生超浸润界面材料体系构筑与应用

用 3D 打印技术仿生制备了类猪笼草口缘结构的模型，并利用 Micro-CT 成像的方法分析了水为什么会在猪笼草口缘区定向铺展的

机理。在微观尺寸下,受到尖锐的微观结构的影响,水不会发生绕流的现象。还利用 3D 打印设计了一种分离装置,将这两种薄膜表面分别搭建在两个弯曲的基底上;在两个薄膜的中间连续滴加油水微液滴,水相会沿着上表面向一侧移动,而油则会顺着下表面往另一个聚集。通过对仿生表面的微观结构设计,实现了微量油水液滴的高效分离。小至几微升的油包水微液滴在无需提供外界能量输入的前提下仅需几毫秒就可以在弯曲的类猪笼草表面自发地分离为纯水相和纯油相。更重要的是,这个方法可以用于油相之间表面能差小至  $14.7 \text{ mN/m}$  油包油液滴以及粘度高达数百厘泊的高粘度液体的分离,这极大的拓宽了微量混合液滴分离的应用领域 (Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 13623)。

利用带电聚合物网络与离子液体之间的静电相互作用设计制备了一种兼具优异机械性能和高电导率的新型离子液体凝胶透明薄膜,首次实现了极端条件如高真空以及-70 到 100 摄氏度宽温度条件下的信号检测,为极端条件下的可穿戴设备提供了关键材料。研究人员利用静电相互作用将离子液体 (1-乙基-3-甲基咪唑酰胺[EMIm][DCA]) 引入到带电的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)双网络内部。一方面,带电的 PAMPS 双网络凝胶提供了良好的机械强度和优良的恢复性能;另一方面,通过静电相互作用而锁定在带电的双网络内部的自由离子液体提供了高达  $1.7 \sim 2.4$  的离子导电率。研究表明,设计的离子液体凝胶薄膜也可以用作传感器,尤其是在极端条件下也表现出非常稳定的传感性能。此项研究为极端条件下可穿戴设备的发展提

供了关键材料 (Adv. Mater. 2017, DOI: 10.1002/adfm.201704253)。

## 2. 仿生纳米孔道能源材料与能源器件

可控离子、分子运输是生物功能的基础,同时也是按需给药、能量转换及海水淡化等应用的前提。将尺寸、形状可控的人工智能纳米通道多孔膜和多肽分子 (CGGC) 相结合,在电解质溶液中溶解氧的作用下,多肽分子在孔道内缓慢进行构型转变,进而实现自驱动的门控效应,最终控制分子运输速率和剂量。同时,在外加刺激 (DTT) 的作用下,孔道内的多肽进行可逆的构型转变,因此这种体系能够实现长效、可重复、可调节的按需分子运输功能 (Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 151)。

生命体离子泵在体液调节,肌肉收缩,以及信号传递等生命活动中起着十分重要的作用。与生命体中具有单一门控机制的离子通道不同,生命离子泵往往具有双门控机制,即在离子运输的路径上存在着两个门控点。两个门控的交替开关可以实现离子的泵浦效应,同时的开关可以让离子泵暂时扮演着离子通道的角色。之前报道的仿生离子泵只能够实现非选择无方向性的泵浦效应,以及不可控的门控效应,离生命离子泵的精妙功能还有很大差距。通过在具有锥形纳米通道的聚对苯二甲酸乙二醇酯多孔膜的大口端一侧涂覆嵌段共聚物膜,在小口端接枝分子刷,我们成功制备了一种复合离子泵薄膜,这种体系能够实现单向的、阴离子选择性的离子泵浦功能,同时也能够实现可控的离子门控机制,不仅为将来制备其他离子泵体系如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$  提供了宝贵的平台,也在能源转换,传感,以及脱盐领域有着广泛的应

用前景。该成果发表在美国化学会会志上,并被选作封面文章(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, ASAP)。

生命体非对称的纳米通道在生命活动中起着十分重要作用。近年来,受生命体离子通道启发的仿生智能的非对称纳米通道体系得到了飞速的发展,结合之前的工作基础,详细综述了 2010 年以来该领域的发展。首先,详细的讲述了如何构筑非对称的纳米通道薄膜体系,从选择材料的维度上出发,零维、一维、二维以及块体材料都可以作为基本构筑单元;然后我们详细阐述了非对称纳米通道薄膜的基本性质,即离子选择性、离子整流性、离子门控效应以及结构与功能之间的构效关系;接下来,我们综述了仿生智能的非对称纳米通道薄膜在能源转换以及传感领域的领域;最后我们对该领域的未来发展趋势进行了展望(Chem. Soc. Rev. 2018, in press, DOI: 10.1039/c7cs00688h)。

### 3. 仿生粘附界面材料

水下粘附在组织转移,医疗以及海洋运输等领域具有非常广阔的应用前景。然而,目前商用的聚合物粘附剂在水环境中,极容易削弱或失去其粘附性。自然界中,一些海洋生物,例如贻贝、藤壶或管足虫,展现出优良的水下粘附性以至于可以非常坚固的黏附在海底岩石上;这种特性为解决商用粘附剂的水下粘附问题提供了很好的解决方法。在这些海洋生物中,贻贝通过分泌贻贝足丝蛋白质,展现了独特的水下粘附性。已经证实,在贻贝足蛋白质中含有大量的邻苯二酚基团,是其独特的水下粘附特性的主要来源。因此,受贻贝水下粘附特性启发,很多通过邻苯二酚作为端基链或边基链的贻贝仿生聚合物在

过去十几年被广泛的研究和开发。我们总结了最近贻贝启发水下粘附剂聚合物的研究进展,从其邻苯二酚功能化设计到他们自身在界面层,抗生物污染、水凝胶自愈和、生物粘附剂以及药物传输方面的潜在应用,为未来商用水下粘附剂的发展提供相应的理论基础和帮助(Chin. J. Chem. 2017, 35, 811-820)。

#### 4. 仿生微纳米结构的构筑和加工

从理论上建立了基于入射光和反射光调制的聚焦三维光场分布模型,并从实验上研究了不同功率、不同扫描速度以及不同焦点位置对加工聚合物线宽与高度形貌的影响,形成线宽可以控制在 100 nm 以下、层数可调控的多层结构制备的稳定性实验条件,将为更多复杂光子学器件以及仿生结构的构筑提供重要思路(Appl. Phys. Lett. 2017, 111, 223102)。

利用双光子聚合微加工技术制备了牛血清白蛋白(BSA)基三维微尺度结构,研究发现这类结构具有可控的表面形貌和 pH 响应性能。随着 BSA 浓度的增加,结构表面形貌从明显粗糙且多孔状渐变为细腻光滑状,实现了从粗糙到光滑的可控转变。利用高浓度的蛋白设计、制备了具有可逆 pH 响应性能和“表情多变”的熊猫脸微浮雕,发现这种微尺度结构在酸性和碱性环境的循环中都表现出了可逆溶胀性能。进一步设计、制备了具有网孔结构的微筛功能性器件,在不同 pH 环境下可以被调控出具有不同尺寸的网孔。表面形貌可控的蛋白质基微尺度结构与器件的构筑,将为其在组织工程、再生医学、生物仿生和传感领域的潜在应用开辟新途径(ACS Appl. Mater. Interfaces



2017, 9, 42247 – 42257 )。

此外，与中科院微电子所进行联合技术开发，自主设计搭建了曝光区域精确可控的紫外直写光刻样机，目前已经圆满地实现了整套系统的协同控制，已经完成在用户单位的调试工作。这对技术转化和微纳加工样机的开发具有重要意义。

## （二）下一步工作计划

1. 围绕仿生超浸润智能界面材料体系：聚焦仿生超浸润界面的关键科学问题，着重从以下几个方面开展研究：揭示多尺度（分子、纳米、微米）结构与化学组成对超浸润特性调控的静态微观机制，建立超浸润界面特性的普适性理论模型；阐明通过特异超浸润界面性能组合，创造特殊新功能界面材料体系的协同原理；建立超浸润界面化学的知识体系；发展超浸润材料性能、界面化学过程表征以及材料规模化制备的技术体系；探索功能性流体，如离子液体、电磁流体等的超浸润基本原理以及功能材料的制备；完善超浸润界面材料表征的新型仪器设备与规模化制备的关键技术和工艺。

2. 围绕新型仿生纳米孔道的构筑及其在能源转换方面的应用，围绕限域孔道体系物质可控传输体系，着重从以下几个方面开展研究：

（1）利用先进的纳米加工技术和丰富的合成手段制备并组装纳米结构孔道基元，实现特定离子或分子选择性通过限域孔膜材料，揭示其离子传输本质，实现限域空间内离子或分子的可控传输。进一步通过先进的表征分析技术，力争从微观层次上揭示非对称限域离子传输调控机制的本质；（2）将受限孔道在简单水体系电解液中的离子传输行

为转移到面向实际应用的复杂环境体系,研究并获取可控离子传输的规律。从热力学、动力学以及理论仿真模拟等方面研究复杂环境体系的离子在非对称限域体系的可控传输。

3. 围绕仿生粘附界面材料体系,着重从以下几个方面开展研究:

(1) 研究独特的生命界面体系表面粘附现象,揭示界面粘附的多尺度结构、化学组成与粘附性能的构效关系。为研究和建立多尺度界面粘附模型提供依据;(2) 制备仿生粘附可控的界面材料,研究水环境下细胞的动态识别粘附、抗粘附等性质,探索可用于癌细胞分离新技术,以期为恶性肿瘤的治疗提供新途径。

4. 围绕仿生微纳米结构的构筑和加工,着重从以下两个方面开展研究:(1) 研究仿生多尺度结构的构筑技术。针对仿生结构中同时存在大面积、高精度和多尺度的特点,研究能够兼顾大面积快速加工多尺度结构的制备技术;拓展半导体硅基衬底上批量化的多尺度结构制备技术,优化多尺度结构制备的均匀性和一致性,为更多仿生多尺度结构的制备提供技术支撑;(2) 研究生物相容性材料及其微尺度结构的构筑。研究生物相容性材料在仿生微纳结构制备中的作用,考察材料和结构对其生物相容性的影响,为生物组织工程领域提供新材料和新方法。

## 培育一 光化学转换与光化学合成

概述：本方向本季度在研项目 12 项，召开协调会议 2 次。

### （一）本方向本季度重要进展

#### 1. CoFe 合金化合物的可控制备及高效光热催化二氧化碳加氢性能研究

通过简单的共沉淀方法制备了 CoFeAl-LDH 纳米片，通过控制氢气还原温度，可控实现了水滑石中不同金属的溢出顺序，得到了三种负载型催化剂（ $\text{FeO}_x/\text{CoAl-MMO}$ ， $\text{FeO}_x\text{-CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  和 CoFe 合金/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ），在光驱动  $\text{CO}_2$  加氢中展现出不同的催化选择性。低温还原得到的  $\text{FeO}_x$  基催化剂， $\text{CO}_2$  还原产物为 CO；中温还原得到的  $\text{FeO}_x\text{-CoO}_x$  基催化剂，产物主要为  $\text{CH}_4$ ；还原温度大于等于 600 温度得到的 CoFe 合金纳米颗粒负载于无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂（CoFe alloy/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ），在紫外可见光光照 2 小时后， $\text{CO}_2$  转化率可以高达 78.6%，高碳烃化合物  $\text{C}_{2+}$  的选择性首次达到 35.2%。一系列对照试验证实该过程为光热催化过程，密度泛函理论进一步证明 CoFe 合金更有利于 C-C 键偶联，进而实现高附加值碳烃化合物的生成。这项光驱动  $\text{CO}_2$  加氢制高碳烃的工作，为  $\text{CO}_2$  光驱动催化转化提供了一条清洁可持续的新路径。相关研究结果已发表在国际材料领域顶级期刊(*Adv. Mater.*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201704663)，并被选为内封面文章向读者重点介绍。

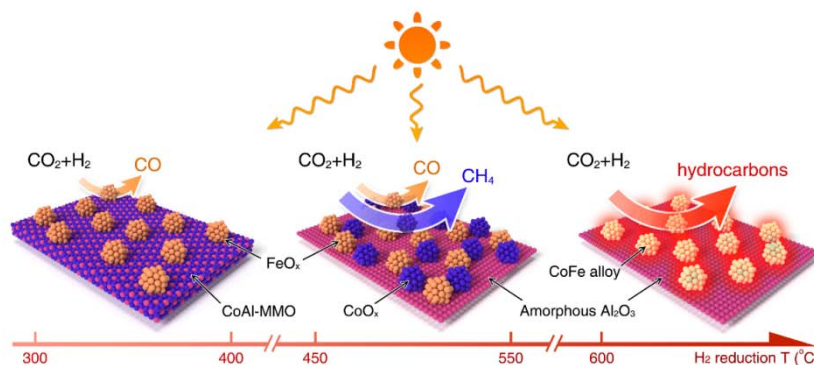


图 1 CoFe 合金合成制备过程及相应的光热催化效果图

## 2. 介孔二氧化硅保护的超薄 $\text{Ni}_3\text{FeN}$ 的合成及其高效催化氨硼烷水解产氢的研究

通过将  $\text{NiFe-LDH}$  前体封装于介孔二氧化硅中, 在高温氨气氛围中煅烧, 由于介孔二氧化硅的保护作用, 催化剂不会在高温氨化过程中发生团聚, 最终形成大小在 20 nm 左右, 厚度在 3.0 nm 左右的超薄  $\text{Ni}_3\text{FeN}$ , 其催化性能相较于体相  $\text{Ni}_3\text{FeN}$  有了显著提高, 并展现出优异的催化氨硼烷水解产氢的性能。此外, 上述合成方法可以普适的拓展到其他超薄氮化物 (如  $\text{Ni}_3\text{N}$ ) 的制备中。相关结果发表于国际能源领域知名期刊 (*Adv. Energy Mater.* 2017, DOI: 10.1002/aenm.201702780) 上。

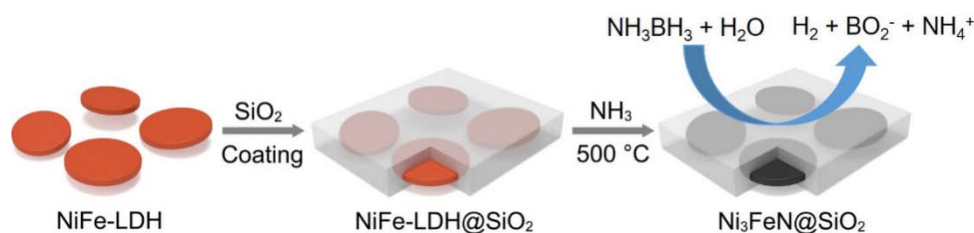


图 2 超薄  $\text{Ni}_3\text{FeN}$  合成示意图

## 3. 氮掺杂浓度对 N-CQDs/ $\text{TiO}_2$ 复合光催化材料的产氢性能影响

通过在水热反应中调控前驱体的比例, 成功制备了氮掺杂浓度连

续可调的 CQDs, 且掺杂浓度不改变 N-C 键构型, 为进一步研究掺杂浓度与光催化活性间的联系提供了理想条件。其中最高的氮掺杂浓度的 CQDs 量子产率达到 66.8%。由于出色的量子产率, 当 CQDs 作为光敏剂与  $\text{TiO}_2$  复合后表现出优良的光催化产氢性能。在紫外光与可见光激发下, 催化活性均与氮掺杂浓度成正比。实验证实氮掺杂元素的引入可以有效抑制 CQD 光生电子被捕获态能级弛豫, 进而促进电荷分离。这种氮掺杂浓度可控的合成方法为优化设计 CQDs 基光催化材料提供了新的策略。该工作发表在国际化学领域知名期刊 (*ChemSusChem*2017, DOI: 10.1002/cssc.201700943) 上。

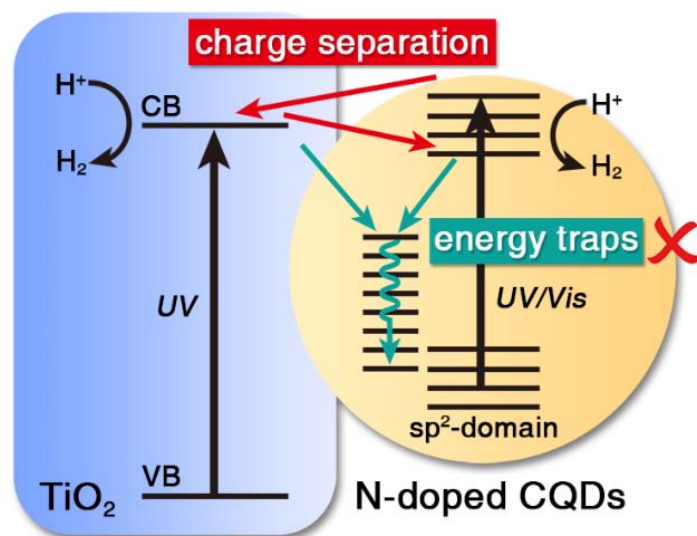


图3 氮掺杂改性 CQDs/ $\text{TiO}_2$  光激发电子转移示意图

#### 4. 钙钛矿氧化物光催化 $\text{CO}_2$ 还原反应最新研究进展

钙钛矿氧化物及其衍生物作为一种高效、稳定的光催化材料, 在许多能量转换反应和环境处理中已经得到了广泛的研究。鉴于在氧化物半导体光催化材料方面的特色研究工作, 应邀在国际能源领域知名期刊 (*Solar RRL* (2017, 1 (11), 1700126) 发表综述一篇, 系统总结了关于钙钛矿氧化物及其衍生物在光催化  $\text{CO}_2$  还原方面的重要工作。从材料学的角度将相关工作归纳为三个主要方面对光催化过程进行

了详细讨论，分别是：1) 钙钛矿结构与组成成分；2) 缺陷态的形成及作用；3) 界面异质结构。上述关键因素对钙钛矿氧化物电子结构、光激发电子转移性质以及表面反应物的吸附和反应动力学的影响规律也在进行了系统论述。这一系统的总结性工作不仅有助于读者更好地理解钙钛矿氧化物在光催化  $\text{CO}_2$  还原反应中的构效关系，更为高效光催化  $\text{CO}_2$  还原新材料的设计提供了理论指导。

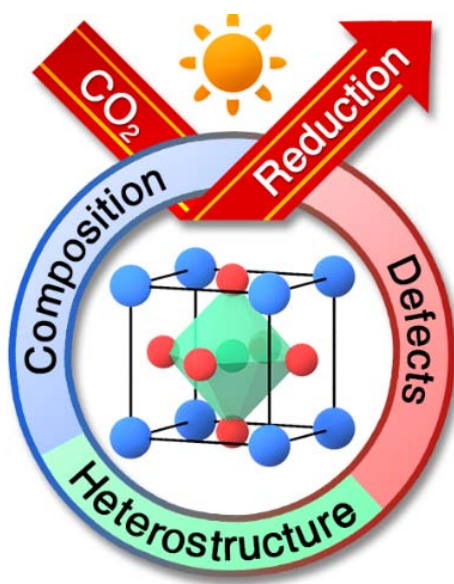


图 4 钙钛矿氧化物光催化  $\text{CO}_2$  还原反应

## 5. 金属磷化物光/电催化分解水产氢的研究

光催化分解水产氢是光-化学能转换的重要形式，开发廉价、高效、稳定的催化剂是其中的研究热点之一。过渡金属磷化物由于其独特的结构和性质，在光催化水分解反应中展现了与贵金属催化剂媲美的催化活性。近来，我们对金属磷化物在光催化分解水产氢、电催化水氧化以及光电催化分解水中的研究进展进行了总结，并对该领域的挑战以及将来发展趋势进行了展望。相关结果以封面文章的形式发表（*ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201701450）。



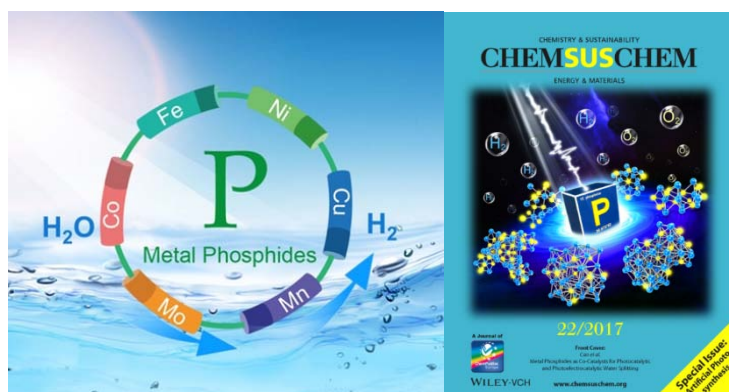


图 5 金属磷化物光催化分解水

## 6. 高选择性光敏氧化苄醚的研究

染料敏化半导体材料在能源领域有着广泛而重要的应用。尽管作用机理相关且颇具催化潜质，使用该类材料作为光催化剂实现可控精细有机合成的探索尚有待深入挖掘。研究发现苄醚可以可见光照射条件下与空气中的分子氧反应，高选择性的生成相应的苯甲酸酯产物，并具有广泛的底物范围。机理实验时，在反应混合物中分离得到了过氧半缩醛分子，并通过动力学表征、同位素标记、电子自旋共振等手段表明该分子为反应的重要中间体，并且表明反应通过光催化的两步自由基机理进行。相关研究结果已发表（*ACS. Catal.* **2017**, 7, 8134）。

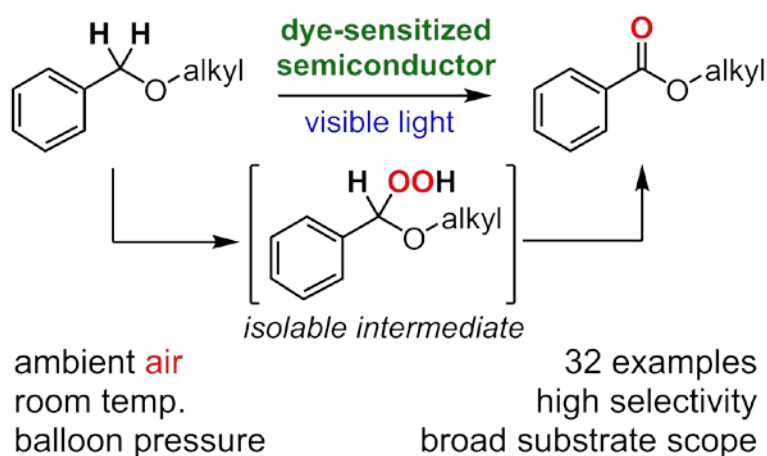


图 6 高选择性光敏氧化苄醚

## 7. 纳米晶体上转换的研究

三重态-三重态湮灭上转换 (TTA upconversion) 技术在太阳能转换具有广阔的应用前景。发展高效的聚集态或固态 TTA 上转换体系对其应用研究起着至关重要的作用, 该工作结合聚集诱导发光化合物的特性, 设计合成具有聚集诱导发光性质的三重态能量受体, 构筑聚集态/固态 TTA 上转换体系。主要进展是利用二苯乙烯基蒽 (DSA) 和四苯基四苯并钯卟啉 (PdTPBP) 构筑了固态 TTA 上转换体系, 实现了在光敏剂掺杂纳米晶中将红色激发光上转换为绿色荧光。透射电镜和 XRD 实验结果表明光敏剂掺杂的 DSA 纳米晶具有与 DSA 单晶类似的规整堆积结构, 光敏剂掺杂并没有明显影响 DSA 纳米晶的结构。随后对纳米晶 TTA 上转换体系的性能进行了系统研究。研究结果表明纳米晶 TTA 上转换体系的激发阈值  $I_{th}$  约为  $36 \text{ mW/cm}^2$ , 在  $640 \text{ nm}$  激发光功率密度为  $120 \text{ mW/cm}^2$  时上转换量子效率  $\Phi_{UC}$  为  $0.29 \pm 0.02\%$ , 该研究作为开发聚集态三重态能量受体以及改进固态 TTA 上转换体系效率提供了重要的实验基础, 研究结果已发表 (*ChemSusChem* **2017**, *10*, 4610)。

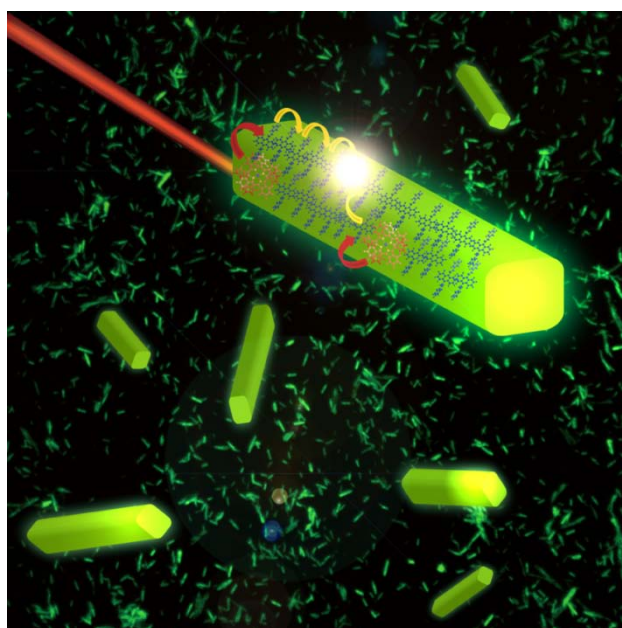




图 7 光敏剂掺杂的纳米晶体上转换过程示意图

## （二）下一步工作计划

在前期工作基础上，继续进行高效、稳定和廉价的太阳能光催化制氢和二氧化碳还原体系的研究，利用光化学反应新技术以及可见光催化继续开发惰性键活化新反应研究。

## 培育二 环境友好材料与绿色生产工艺

概述：本方向本季度在研项目 3 项；围绕酶法明胶关键技术和降解树脂工艺的讨论会共计召开 4 次；招聘技术工人 2 人。

### （一）本方向本季度重要进展

#### 1. 酶法明胶方向的主要进展如下。

（1）通过发酵实验，筛选了表达菌株，得到了高表达工程菌；摸索了工业酶制剂的分离和干燥条件，经检测酶活达到 10000UI/g。目前开展 300 立升工业酶制剂的中试开发工作，并准备进行酶制剂的工业化试产。

（2）建立了骨粒标准方法学研究，并确定骨粒预制方案。目前正在进行多种骨粒的预处理与检测。

（3）开展了酶法胶在胶囊制备过程中的工艺研究，完成了多批次、不同指标酶法胶硬胶囊的开发；开展了胶囊崩解、胶囊酥脆等指标检测方法学研究；开展明了胶基本结构对胶囊物化性质的研究。

（4）进一步对浸碱预处理的骨粒开展酶法明胶制备工艺研究，优选了高效、节能的破碎设备，并着手准备进行生产试验。

## 2. 可降解塑料方向的主要进展如下。

开展了山东悦泰新材料公司 15 万吨 PBAT/PBS 生产线的建设工作，完成了上海聚友化学工程公司的工程设计，开展了 15 万吨/年 PBS/PBAT 生产线建设工作。

针对 PLA/PBAT 强度低、材料气密性差等问题进行了合金化研究，开展了 PBS/PBAT 和 PLA、PHB 等降解塑料及生物纤维增强技术的研究工作。在保证制品使用性能前提下开发碳酸钙、淀粉、秸秆纤维高填充技术；突破了购物袋、垃圾袋、瓦楞纸箱等不同制品专用料产业化生产的关键技术，开发了制品制备适宜工艺和关键技术，购物袋快递袋产品获得认证并已经面市。



图 8 15 万吨 PBAT 生产线厂房

产品欧盟认证

## （二）下一步工作计划

酶法明胶关键技术方面：明胶原料骨粒标准的建立及产地追溯研究，进一步完善酶法明胶胶囊制备工艺，酶法明胶工业酶制剂的工业化放量生产，完善骨素酶法明胶生产工艺、调试 3000 吨/年生产线。

降解树脂工艺方面：版纸产品应用，如手提袋的推广应用；推进高保水降解地膜的试制研究；为 15 万吨 PBAT 生产线厂房建设提供

持续技术支持。

### **培育三 激光显示及产业化**

概述：本方向本季度围绕高性能激光家庭影院和大型公共激光显示（含激光电影放映机）等激光显示产品化开展研究工作。在研项目 3 项，新增 1 项；召开激光显示年度进展汇报会 1 次。

#### **（一）本方向本季度重要进展**

通过了科技部高技术中心组织的年度进展汇报，同时作为自主创新科研成果之一与相关单位探讨了激光显示材料及器件在军民融合领域的应用，并开发出了显示样机，拓展了激光显示的应用领域。另外，为加快推动激光显示核心器件国产化，摆脱关键材料和器件受制于人的局面，提前布局开展国产化半导体激光器研发，已取得重要进展，极大的推动了激光显示产业的自主发展。

**1. 参加了 2017 年度“战略性先进电子材料”重点专项项目进展讨论会暨科技军民融合技术应用需求交流会。**

为推动科技军民技术深度融合，更好满足国防工业部门对战略性先进电子材料的需求，加快专项及项目研究成果转移转化，根据“战略性先进电子材料”重点专项年度工作安排，参加了专项办主办的项目进展集中汇报暨科技军民融合技术应用需求交流会，向专项总体专家组专家介绍了激光显示项目的总体部署、实施方案及年度进展，同

时与相关部门专家针对专项研究内容介绍技术需求,根据专项阶段性成果深化交流对接的可能性。

围绕大屏幕特种指挥显示系统应用需求,理化所及杭州中科极光科技有限公司提前布局,开展了特种环境下激光投影显示整机设计与开发开展工作,相继突破了紧凑型投影光学引擎设计技术;红绿蓝三基色激光高效光束整形及热设计技术;基于投影面材质、形状感知的投影图像自动校正技术;与其它信息化设备多接口集成技术以及整机系统光、机、电、热一体化设计技术,最终研制出可应用于特种复杂环境的超短焦激光投影显示整机。达到指标:投影显示尺寸 $\geq$ 杂环吋;分辨率 4K;色域 $\geq$ 色域 $\geq$ 的超短焦激;高亮度 $\geq$ 高亮度 $\geq$ 超短焦;超短焦投影镜头投射比 $\leq$ 超短焦投影镜;光源寿命 $\geq$ 光源寿命 $\geq$ 小时(半光衰);具备图像几何校正功能、快速部署和多种投影面适应能力;具有多种信息化接口(DVI、HDMI、VGA、音频等)集成等功能;具有计算机网络控制接口并编写网络控制软件。已完成样机的环境适应性加固,根据 GJB150 试验要求,顺利通过特种环境的振动(频率范围 5.5Hz~200Hz,峰值加速度 15g)、冲击(23ms,峰值加速度为 40g)、温度(-30~+50 度)试验,技术成熟度已达 5 级,可适用自动控制、信息处理终端等大屏幕指挥显示系统,解决了传统加固显示设备低温性能差、启动时间长、响应速度慢、抗振动冲击特性差、机动性差、重量高及平台适装性差等问题,具有投影尺寸大、可快速开关机、工作温度范围宽、力学适应性强、体积小、功耗低等优势,适应现代化战争需求,是优良的替代设备。



图 9 激光投影显示样机

## 2. 国产化三基色 LD 激光显示产业化取得重要进展

围绕红光、蓝光国产化 LD 样品开展整机设计，同时搭建了国产化三基色 LD 表征测试平台，对功率、寿命等整机实用化关键参数进行了评测。作为 LD 的主要应用场景，整机对三基色 LD 提出了更高的要求。红光 LD 方面，理化所围绕 640nm COS 封装的国产化 LD 开展了红光模组设计与开发，斜率可达  $0.76\text{W/A@20}^\circ\text{C}$ ，已实现了 70 小时以上正常工作。蓝光 LD 方面，基于 TO 封装的蓝光 LD 样品开展了寿命评估实验，基本实现 70 小时内正常工作。

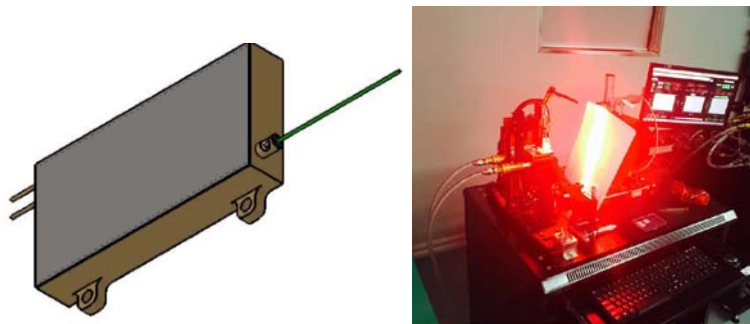


图 10 红光 LD 表征评估实验

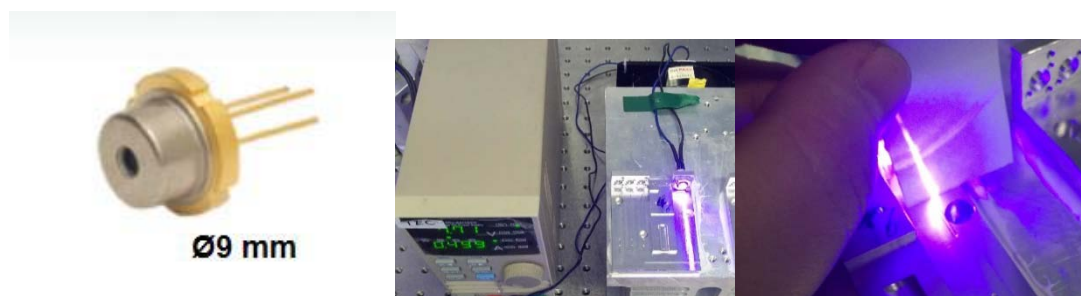


图 11 蓝光 LD 性能评测实验

## （二）下一步工作计划

1. 激光显示技术具有快启动、低能耗、大色域、小体积、轻重量、易于实现大尺寸显示等优点，尤其是采用三基色半导体激光器的激光显示设备，其光电效率高、体积紧凑、大色域显示，恶劣环境适应性强，在多种应用场合具有巨大的潜力。项目组将继续围绕特种显示设备在多种领域的应用开展实用化研究。

2. 继续围绕国产化三基色 LD 激光电视开展进一步研发，如基于国产化红蓝 LD 的小型化高性能激光模组、高效率控制驱动、相变制冷等关键技术开展工作，加速实现国产化三基色 LD 激光电视的研发。

## 培育四 分散能源气体液化分离技术与应用

概述：本方向本季度在研项目 3 项，召开协调会议 5 次。

### （一）本方向本季度重要进展

1. 在前处理工艺方面，形成针对煤层气、沼气等的活性氧化铁干法脱硫工艺和多级变压吸附脱碳工艺。

2. 天然气建站方面已形成近 700kNm<sup>3</sup>/d 液化应用规模。

3. 液化装置应用方面，部署在陕西榆林地区的液化现场，2 套日处理量 6 万方液化装置顺利达产，完成 6 万方/天新型高效全工艺链优化建站工艺。

4. 余热利用方面，建立了余热驱动型的吸收式制冷样机系统，进行了初步测试，验证了提出的理论；并进一步重点开展了新型吸收式系统的新流程理论计算。

## （二）下一步工作计划

继续推进天然气液化建站方面的规模应用工作，重点推进液化工工艺综合研发实验平台，以氮气液化为测试对象，综合考虑系统液化性能和安全性能。进一步完善 1、1.5、3 万方/天新型高效全工艺链优化建站工艺。

## 培育五 液态金属材料前沿技术

本方向本季度在研项目 8 项，召开协调会议 3 次。

### （一）本方向本季度重要进展

#### 1. 发现 NaOH 溶液中 Ga-In 液态金属表面气体喷发现象

近期发现了 NaOH 溶液中 Ga-In 液态金属表面产生类似火山喷发状的气体喷发现象。这种气体喷发现象会随着液态金属合金中的 In 含量的增加而愈加剧烈；同时当溶液  $\text{pH} > 10$  时，气体喷发量会随着 pH 值的增加而增加。

Ga-In 液态金属表面产生的气体主要是 Ga 与 NaOH、水反应产生出来的氢气。当 NaOH 溶液 pH 值增大时，液态金属表面镓氧化物容



易被 NaOH 溶液反应稀释掉, Ga 与 NaOH 溶液接触面会增大, 产氢反应会更剧烈, 气体喷发现象也就更明显。液态金属合金中 In 的存在会显著增加镓氧化物薄膜的晶格, 降低镓氧化物薄膜能带, 从而使得产氢反应愈加剧烈, 气体喷发也就更加明显; 并且 In 含量越高, 气体喷发现象越明显。

NaOH 溶液中 Ga-In 液态金属表面气体喷发现象的发现对于深入理解液态金属表面与界面现象, 对于研发全液态可变形柔性机器, 以及产氢等具有重要的科学价值和应用前景。相关研究成果已发表 (*Applied Physics Letters*, 111, 241906, 2017)。

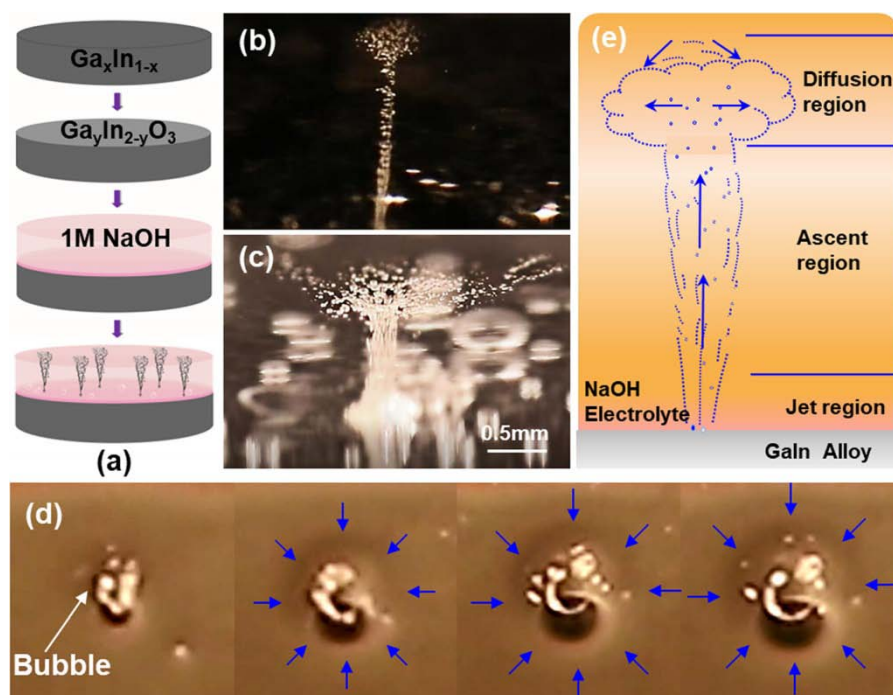


图 12 NaOH 溶液中 Ga-In 液态金属表面气体喷发现象

## 2. 研制出“自生长，可游泳”的液态金属功能材料

通过在盐酸的作用下使液态金属吸附纳米铁颗粒制备出液态金属磁流体, 再通过高强度永磁体富集铁颗粒。将制得的高铁含量(25%)磁流体在盐酸或者氢氧化钠溶液中加热, 几分钟后液态金属迅速膨胀



并且漂浮至液体表面，内部呈现多孔结构。这种多孔结构产生的原因是，在加热过程中，负载铁颗粒的液态金属内部发生了化学反应，镓与盐酸反应产生大量的氢气，同时铁颗粒的存在也加速了镓的氧化，氧化物的增多使得材料的粘度快速增加，高粘度材料内部气泡的快速产生导致多孔结构的形成。

这种材料加热膨胀之后，从液体状态可以变成柔软的固体，同时通过搅拌和加入盐酸可以使得固体材料恢复成原来的液体状态，这一过程重复 100 次后材料仍然具有膨胀性能。柔软的固体多孔金属经过氢氧化钠浸泡十分钟，风干 24 小时后即可得到非常坚硬的多孔金属材料。通过加热膨胀后，液态金属功能材料漂浮至水面，可以在水底可以托起一定的重物。未来可以用于海底作业打捞重物等方面。同时这种材料的自生长特性结合其良好的导电性以及适形性还可以用于不规则结构内部的电路连接。研究成果以封面形式发表在《Materials Horizons》杂志上（Materials Horizons, DOI: 10.1039/C7MH00989E）。

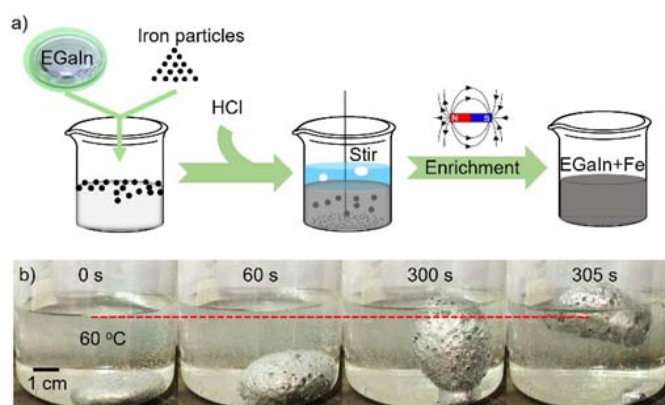


图 13 PLUS-M 液态金属功能材料的制备流程和特性表征

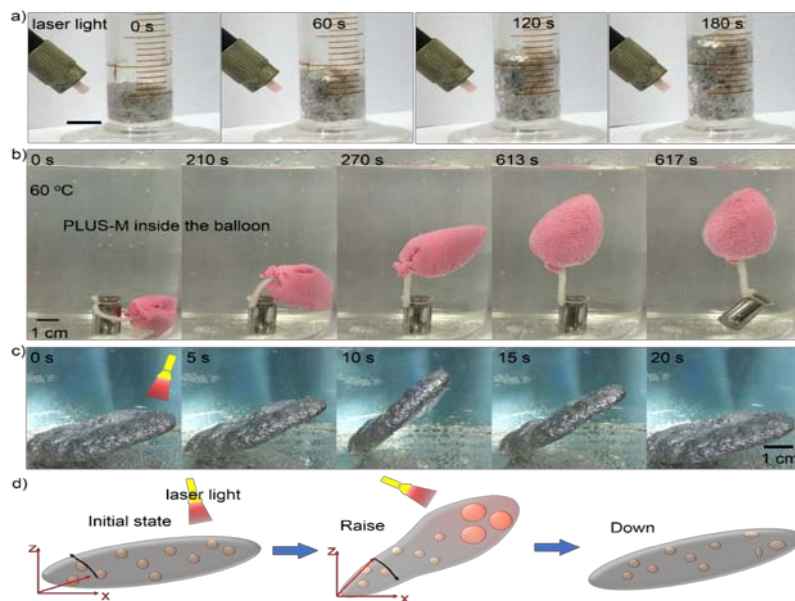


图 14 加热控制功能材料在水底上浮和下沉

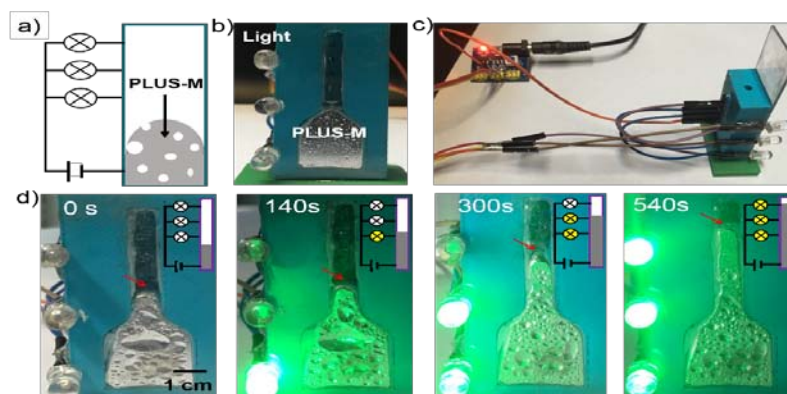


图 15 PLUS 功能材料用于电路的连接

### 3. 研制出彩色荧光液态金属模拟仿生变色龙

研究小组通过在液态金属中可控掺入荧光稀土微/纳米颗粒，制备出一系列彩色荧光液态金属功能材料。将高纯度的液态金属 GaIn24.5 合金与 800nm~20 一系外径荧光稀土颗粒按一定比例升温混合；并通过不同的制备方法控制形成了不同尺度 400 径荧光稀土颗粒按直径大小的荧光液态金属液滴“弹珠”。液态金属液滴对微/纳米颗粒的负载量约为 0.6% 左右。在紫外光激发一段时间后，彩色荧光金属液滴能在黑暗中稳定的发射各种明亮的紫、绿、橙、蓝色荧光。

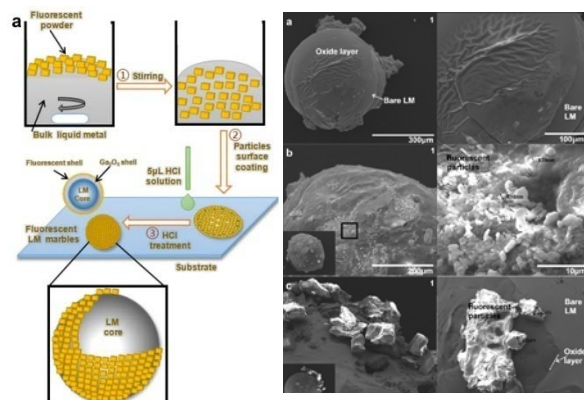


图 16 彩色荧光液态金属材料制备过程示意图彩色荧光液态金属材料表面 SEM 结构表征

在液态金属表面氧化物的粘附作用下，微/纳米荧光颗粒能在液态金属表面保持稳定。彩色荧光金属液滴还保持了液态金属原有的优良的电导率、柔性、高导热性等功能和物理化学性质，不同尺度颜色的荧光金属液滴之间还可以不断的劈裂、合并、吞噬和自旋运动。

研究小组发现，当把铜电极的阴极插入荧光液态金属液滴时，发现液滴可不断地释放各种颜色的荧光微粒，仿佛“天女散花”一般。直至金属内部微粒全部释放，裸露金属液滴变为银白色。这一现象的深层机理与液态金属在不同电解溶液中的电化学反应和表面形成的双电层引发的“马兰戈尼流”现象有关。另外，电压的改变也可使其荧光金属液滴的表面张力和粘附力发生变化，从而引发荧光微粒的加速释放。

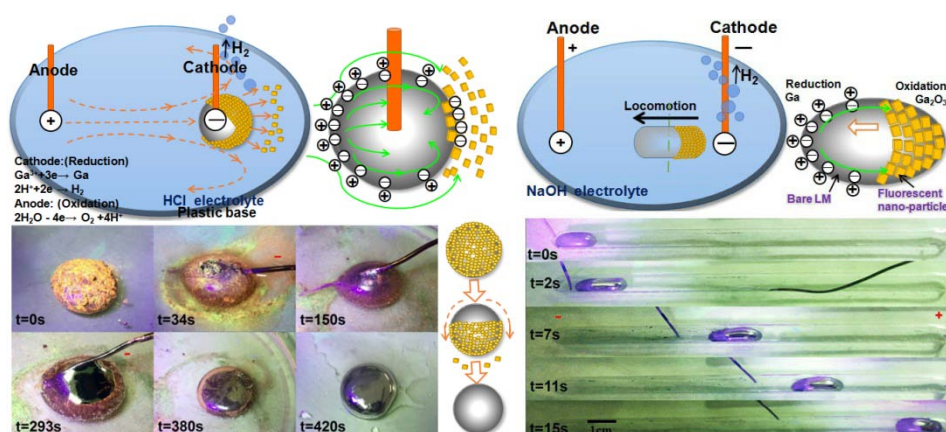


图 17 阴极刺激液态金属引发荧光释放含有荧光半球的液态金属在电极间运动

另外，通过在不同的酸碱溶液中使用不同电极的刺激，荧光液态金属还可完成一系列的运动、变形、变色等活动。这项研究在液态金属领域实现了金属的荧光化与自发发光行为，其应用领域已经渗透到荧光液态金属生物造影、荧光柔性机器人、荧光液态金属电路打印、荧光液态金属 3D 打印等广泛行业。相关研究成果发表于《ACS Applied Materials & Interfaces》杂志（ACS Applied Materials & Interfaces, DOI: 10.1021/acsami.7b17233.）。

## （二）下一步工作计划

1. 利用 NaOH 溶液中 Ga-In 液态金属表面气体喷发基本现象，开发出效率更高、更安全、可控的产氢技术。
2. 深入“自生长，可游泳”的液态金属功能材料的实际应用探索，特别是在可变形柔性机器、仿生材料方面的应用。
3. 深入彩色荧光液态金属功能材料在医学造影、粒子示踪、柔性机器、桌面电子电路打印、3D 打印等领域的应用研究，最大提升这种功能材料的应用价值。