

# 中国科学院理化技术研究所“一三五”规划 季度进展报告

2018 年第一季度

---

突破一	先进激光技术的创新与应用 .....	1
突破二	液氮温区 KJ 制冷技术创新及其应用 .....	1
突破三	大型低温制冷系统技术研发及工程应用 .....	1
突破四	仿生智能超浸润界面材料体系构筑与调控 .....	4
培育一	光化学转换与光化学合成 .....	16
培育二	环境友好材料与绿色生产工艺 .....	19
培育三	激光显示及产业化 .....	21
培育四	分散能源气体液化分离技术与应用 .....	23
培育五	液态金属材料前沿技术 .....	24

## **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 39 项，其中新增 5 项、结题 3 项；招聘光学和机械设计专业劳务派遣人员 5 名；改造了 100m<sup>2</sup> 的科研用房；召开 5 次协调会议。

### **（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皮秒固体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和变频固体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 5 次协调会议。

### **（一）本方向本季度重要进展**

本季度在型号用制冷机、小型制冷机和制冷机平台建设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 2500W@4K 冷箱集成设计；开展 500 W@2K 冷箱集成设计；继续 2500W@4K 和 500 W@2K 冷箱各子部件的加工；开展了 1000W 制冷机换热器，阀门设计，等待招标。

**2.集成：**完成 250W@4.5K 低温制冷机更换原尺寸换热器，上热下冷布置；完成历时 52 小时 250W 制冷机测试制冷机性能；制冷机运行至设计制冷模式，制冷量 294W，制冷机运行至接近最大流量工况，制冷量 314W；液化模式下达到 75L/h 液化率。基于与中科富海签订《10kW@20K 氮制冷装置样机拷机合作意向书》，于 3 月 19 日完成 10kW@20K 制冷机搬离廊坊现场，运往上海浦江特种气体有限公司。根据廊坊车间分布，2500W@4.5K/500W@2K 制冷机集成方案再次调整。室温真空循环泵组在合肥完成现场安装和空气测试。冷量测试系统（1000L 和 2000L）到货验收。

**3.流程设计：**完成了 2500W 低温制冷机控制策略的设计；完成 1000W 制冷机的 PID 设计和新 250W 制冷机的控制系统硬件采购。

**4.冷压缩机：**完成了冷压缩机的整机工程图纸绘制；外协加工磁悬浮、电机、蜗壳和整机系统；继续进行高速级样机的实验测试和磁悬浮控制，获得了一系列有价值的实验数据；确定冷压缩机（组）性能测试平台设计方案，完成了平台部件选型和部件加工设计；完成冷压缩机性能测试平台室温泵在测试现场的就位。

**5.氮螺杆压缩机：**完成 2500W 冰轮高压级压缩机补充测试，完

成 2500W 雪人 中压级压缩机改进和测试，完成 2500W 油分离系统改进；完成新增两个平台的压缩机设计评审。

**6.透平膨胀机：**完成了 1000W 制冷系统氮透平膨胀机的整体设计，提交了完整的设计报告；完成了所有下蜗壳的设计工作，并已交付加工单位进行加工；完成了 2500W 制冷系统氮透平膨胀机的一维设计及工作轮设计；完成了气体轴承实验台的设计工作，并已交付加工单位进行加工；完善了 250W 制冷系统氮透平膨胀机质量文件，补充了相关的工艺文件。

## （二）下一步工作计划

**1.冷箱：**新 250W 和 1000W 相关部件设计；2500W@4K 冷箱开始集成，所有部件到现场；完成 500 W@2K 冷箱集成设计，部分部件到货。

**2.集成：**依据廊坊现场确定最终集成方案并经过技术委员会会签通过；完成 2500W@4.5K/500W@2K 制冷机用的 10kV 和 380V 电力改造；完成 2500W@4.5K/500W@2K 制冷机用的配套冷却水系统改造；完成 2500W@4.5K/500W@2K 制冷机用手动开关阀门的订购。

**3.流程设计：**完成 2500W 制冷机控制模块的采购，控制柜和电源柜的设计；完成 1000W 制冷机控制系统软件的编制。

**4.冷压缩机：**进一步进行冷压缩机高速级样机的实验测试、修正和磁悬浮控制系统的实验调试工作，部分完成冷压缩机第一轮样机组整机集成安装和控制逻辑的编写，完成性能测试平台部分设备的集成、组装。

**5.氮螺杆压缩机：**2500W 雪人压缩机到货廊坊，2500W 油分离系统到货廊坊，2500W 冰轮压缩机作好发货准备，完成 2500W 豪顿压缩机测试，新增两个平台的压缩机研制按计划进行。完成 1000W@4.5K 制冷机的常温气动调节阀门、手动开关阀门的选型与采购；完成 1000L 广口液氮杜瓦方案论证与采购。

**6.透平膨胀机：**继续完成 1000W 氮透平膨胀机的整机设计和加工工作；完成下蜗壳的加工工作，并将下蜗壳交付于冷箱方向；完成气体轴承实验台的加工和调试工作；继续推进 2500W 制冷系统氮透平膨胀机的设计工作；编写 2500W 制冷系统氮透平膨胀机的工艺文件。

## **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 50 项，其中新增 6 项；召开协调会议 2 次。

### **（一）本方向本季度重要进展**

本季度在仿生超浸润界面材料、仿生纳米孔道，超浸润有机图案化材料与器件、仿生粘附界面材料、仿生微纳米结构的构筑和加工等方面展开了系统深入的研究，取得了一系列原创性研究成果，发表 SCI 论文 40 篇，其中包括 Chem. Soc. Rev. 1 篇、J. Am. Chem. Soc. 3 篇、Adv. Mater. 2 篇、Angew. Chem. Int. Ed. 1 篇、Sci. Adv. 1 篇、ACS Nano 1 篇。

1. 仿生超浸润界面材料：从球孢菌蘑菇的孢子突然从植物表面排出的行为现象中学习，发现液体可以通过静电充电以较高速度定向

地从超疏水表面跳跃并离开超疏水表面。我们开发了一种简单有效的方法，通过静电场来操纵液滴的弹道跳跃行为。 $3\ \mu\text{L}$  液滴可以沿着弹道弹出，在从表面跳离约  $10\ \text{ms}$  后，液滴短时间内运动速度达到了  $1.1\ \text{m s}^{-1}$ 。即使处于过冷状态，大的静止水滴也可以在几十毫秒内完全从表面驱离。我们也使用从超亲水性到超疏水性的表面基底研究证明了表面浸润性和静电诱导的液滴跳跃行为之间的关系。除水和过冷水滴外，粘性液体乙二醇也可在静电作用下从超疏水表面驱离。此外，液滴运动方向可以通过调节静止液滴在静电场上方的位置精确地进行操纵。即使在管中，水滴也可以在超疏水表面沿不同方向高速旋转。这种静电调控的液滴弹道发射具有基础和实际的应用，例如在自清洁，防结冰，冷凝传质换热等方面(*Adv. Mater.* **2018**, *8*, 1703838)。

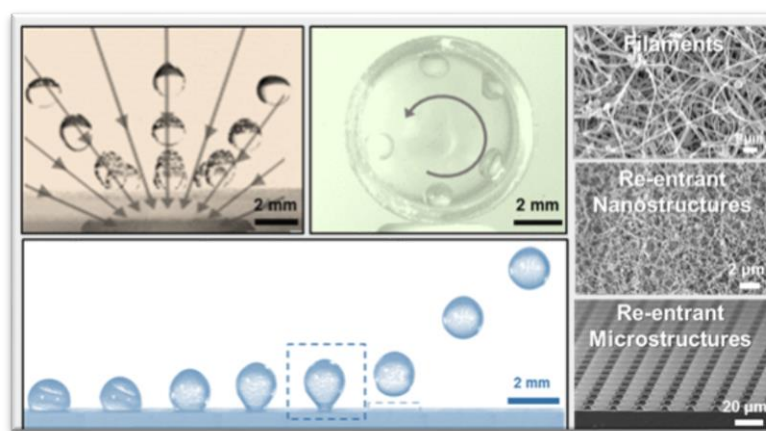


图 1 静电调控的液滴弹道发射用于液滴发射控制

从自然界植物光合作用获得灵感：光能不能直接存储，但可以先转化为化学能或生物能，进而实现存储利用。试验中，基于此前发展的弱碱性环境溶胀响应的聚合物光子晶体水凝胶，将其浸泡于水溶液中并加入光碱试剂孔雀石绿，在光照条件下产生  $\text{OH}^-$ ，使环境的 pH 值从 5.5 上升到 9.2。随 pH 逐渐增加，聚甲基丙烯酸骨架开始电

解并溶胀，体积变化带来光子晶体结构色红移。通过调节合适的交联剂，可以实现 209 nm 的光子晶体反射峰波长红移。我们通过把光信号先转变为化学信号，从而实现宽波长范围的光子带隙移动。该工作在全光通讯等领域具有良好的应用前景（*Chem. Commun.* **2018**, 54, 3057）。

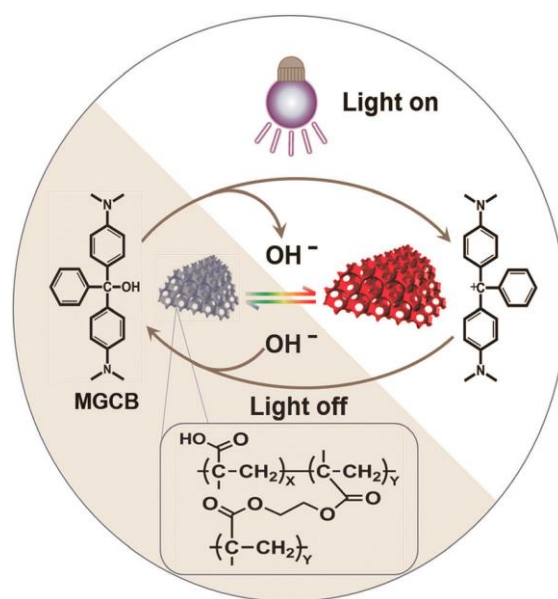


图 2 基于光碱试剂的光子晶体光响应示意图

将表面修饰了硅烷侧链的石墨烯量子点溶液填充到蛋白石光子晶体模板中，随后热聚合并去除模板，制备得到了高强度的碳点光子晶体。当分别用 375、480 和 560 nm 的光激发时，制备的样品呈现出了三色荧光的性质。同时制备样品呈现出荧光增强的特性，这是由于光子晶体周期性的结构增强了激发光或发射光和样品之间的多次作用。具体来说，在 560 nm 光激发下，荧光强度增大的倍数最大可达 26.54 倍。并且基于激发光和碳点光子晶体带隙之间的匹配情况，可以实现不同程度的荧光增强。利用硅柱模板法制备双层结构的图案化碳点光子晶体，结合碳点光子晶体的三色荧光性能，可以使其很好的

应用在防伪领域（如图 3，上层是纯的碳点聚合物，下层是碳点光子晶体）。进一步，利用高温下碳点光子晶体断面上的坍塌而造成的蓝移现象制备了另一种图案化的碳点光子晶体 (*Nanoscale* **2018**, *10*, 4642)。

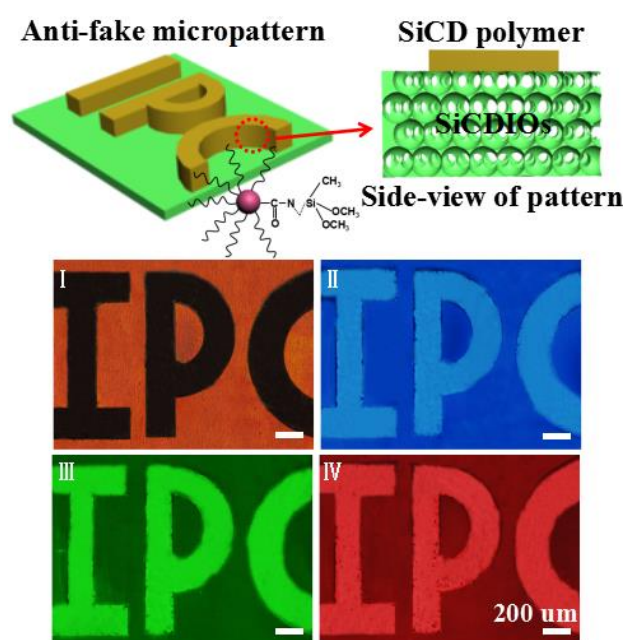


图 3 硅柱模板法制备的图案化碳点光子晶体和其三色荧光性质

2. 仿生纳米孔道：限域环境中的浸润行为在生命体中的物质传输和信号传导过程中扮演重要角色。同时，研究在纳米尺度空间内水在外界刺激下的行为，特别是光刺激和电场刺激，很有挑战性同时也具有重要意义。然而，对于现有的电场响应或者光响应纳米通道来讲，纳米尺度空间内的疏水作用机理却依然模糊并缺乏实验支持。利用偶氮苯衍生物功能化的聚合物纳米通道，设计了通过光电场调控的可控制物质传输的疏水纳米通道。利用所设计的功能性疏水纳米通道，可以通过控制纳米通道的表面浸润行为来实现通道的导通态和非导通态。另外，我们发现这些疏水纳米通道的表面是粗糙的，其接触角为



67.3°, 与开放体系疏水表面（接触角大于 90°）具有很大不同。我们的工作对于研究纳米限域环境的水行为提供了新的视角(*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4552)。

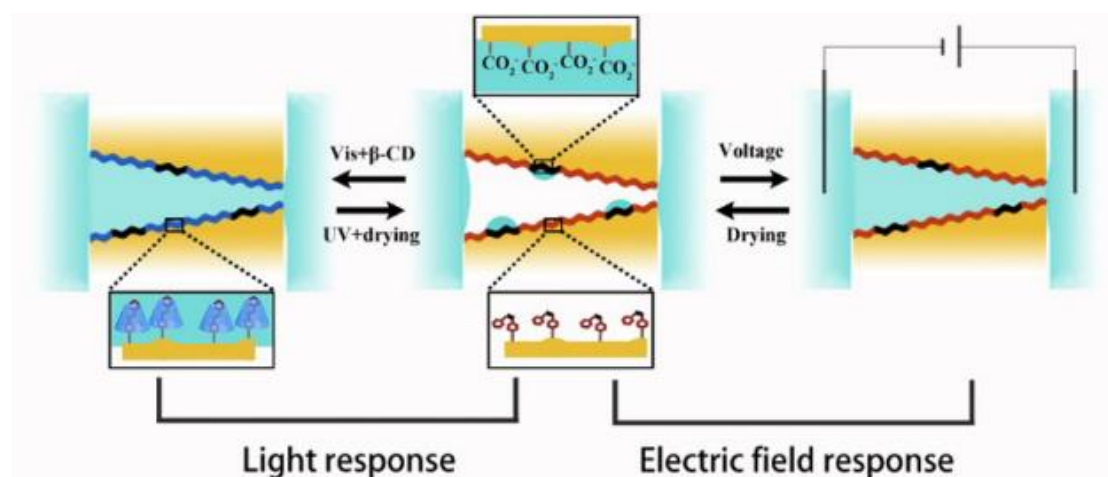


图 4 在纳米限域环境中的光电调控浸润性行为

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着双门控机制，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，该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，不仅为日后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(*J.*

*Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1083)。

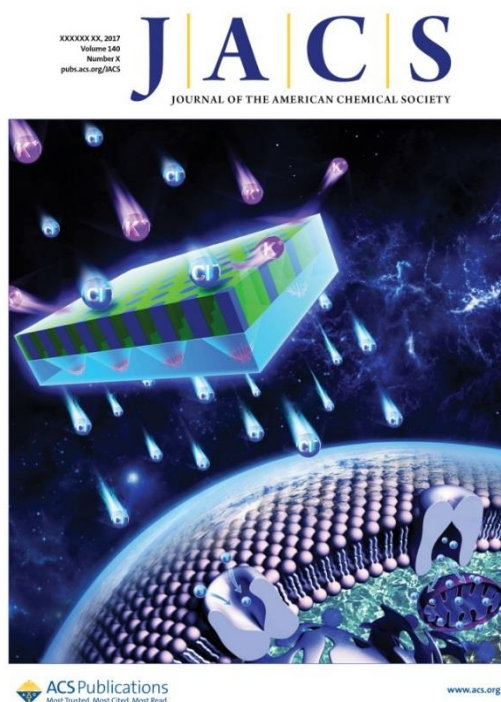


图 5 仿生的异质离子泵薄膜

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,结合工作基础,我们详细综述了2010年以来该领域的发展。详细讲述了如何构筑非对称的纳米通道薄膜体系,从选择的材料的维度上出发,零维、一维、二维以及块体材料都可以作为基本构筑单元;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;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;最后对该领域的未来发展趋势进行了展望(*Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 322.)。

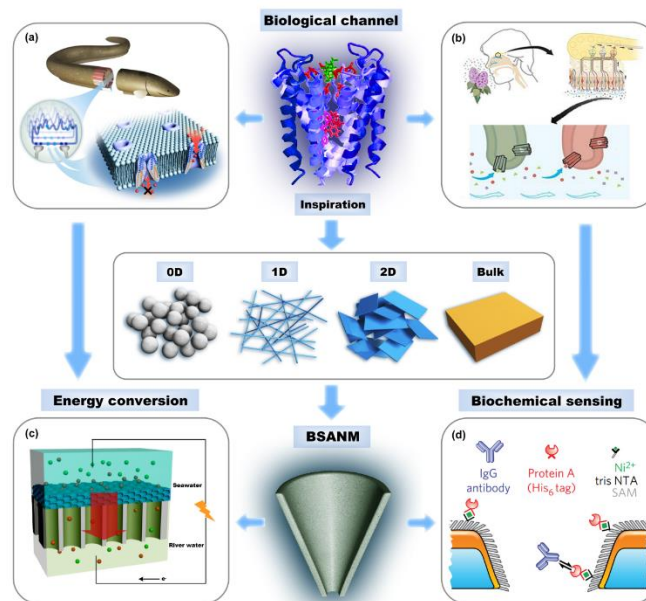


图 6 仿生智能的非对称纳米通道薄膜

3. 超浸润有机图案化材料与器件：利用高粘附的三相界面制备有机聚合物半导体的一维阵列。利用带有高黏附位点的微柱基底，通过控制在三相界面的液膜收缩和液桥形成过程，制备了大面积自组装的石墨烯/聚合物微纳结构阵列并且作为场效应晶体管进行器件化。将聚合物溶液中加入分散均匀的石墨烯，形成有机无机复合材料。通过控制溶液的浓度可以调节所得微纳结构的尺寸。同时控制外界环境的温度和适度，调节溶剂挥发的速度，可以对有机聚合物和小分子自组装的周期进行调节，提高纳米线分子的有序排列和纳米线成线率。通过这种液桥自组装的方法制备以及有机/无机复合材料的引入，大大提高了器件的热稳定性，同时保持了聚合物材料的高效性 (*Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1705377)。

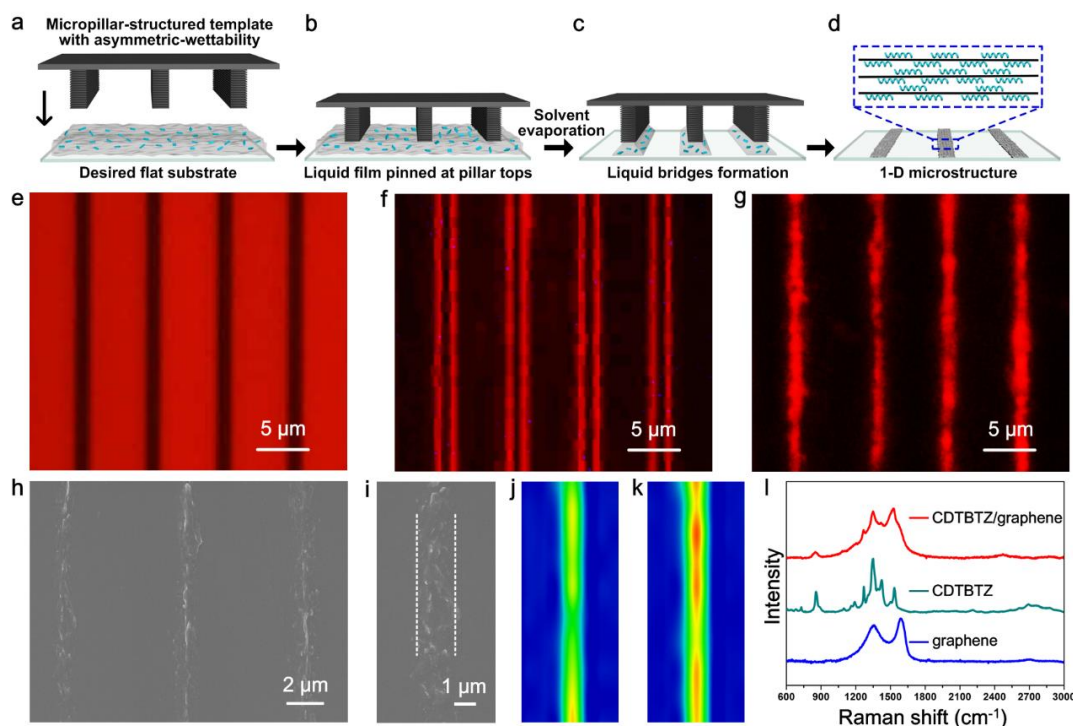


图 7 大面积自组装的有机/无机复合材料阵列

4. 仿生粘附界面材料：受生物启发的智能水凝胶受到了广泛的关注，这是由于在软机器人，药物输运，细胞捕获等多个领域存在潜在应用。尤其是在人造关节领域，这些仿生智能水凝胶通过将响应性因素引入到聚合物网络，从而实现可控的超低摩擦性质。目前，这些研究主要关注表面化学组成、结构以及机械性能。然而，关节的润滑是一个非常复杂的动态过程，该过程与关节表面以及润滑的液体息息相关。通过结合触变性超分子网络与聚合物网络，我们合成了生物启发的水凝胶，展示了剪切力响应的润滑性能。其中触变性超分子网络在剪切力的作用下，实现了水凝胶的润滑功能。与此同时，PAAm和PVA双网络作为支撑骨架提供了较高的机械性能。这项工作为设计人造润滑关节提供新的研究思路(*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3186–3189)。



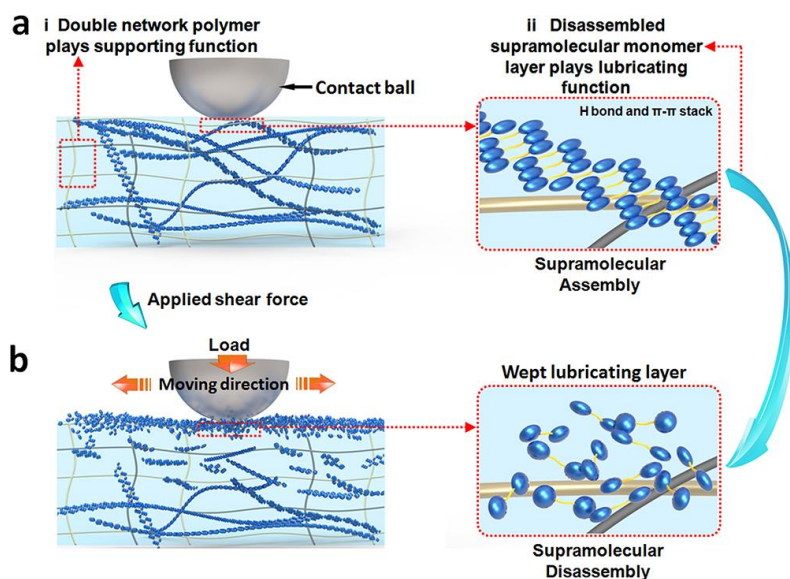


图8 受生物启发的超分子水凝胶润滑原理

自从乔治发明尼龙粘扣(hook-loop fastener, 魔术贴)以来, 尼龙粘扣被广泛应用在各个领域;但是在使用过程中往往伴随着噪音和钩子的断裂等。这是由于钩子自身的结构决定的: 钩子具有易粘附和不易脱粘附的特征。蜻蜓的头与肩膀利用杵型微结构可以实现数以万计的分离与粘附且没有损伤。受杵型微结构启发, 我们利用杵型钩子代替传统的钩子制备出新的 pestle-loop 粘扣(包括杵片和毛片两部分)。杵片可以在与毛片粘附、分离 30000 次后仍保持形状;而钩片在 4000 次时钩子已经被拉直或者断裂了。Pestle-loop 粘扣分离时的噪音为  $49 \pm 7.4$  dBs, 远远低于魔术贴分离时的噪音( $70 \pm 3.5$  dBs)。不同于传统尼龙粘扣, Pestle-loop 粘扣具有一个从  $0.4 \pm 0.14$  N 到  $6.5 \pm 0.72$  N 的可调节的剥离力。同时 Pestle-loop 粘扣的切向粘附力大约是魔术贴的两倍 (Adv. Sci. 2018, 1700787)。

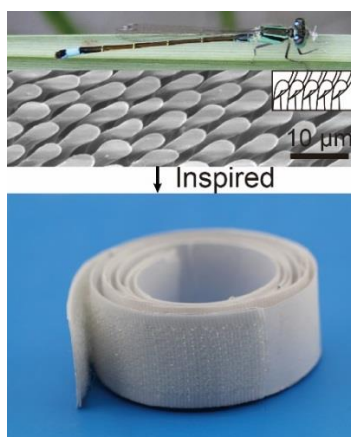


图 9 受生物启发的超耐用 pestle-loop 粘扣

5. 仿生微纳米结构的构筑和加工：由于卟啉类衍生物具有独特的荧光特性，卟啉环作为一种能够高效光吸收的结构单元，广泛应用到光电材料、高分子或者染料中，在近年来得到极大关注。我们开展了乙炔基卟啉吡啶盐的光动力活性研究。将新型的  $A-\pi-D-\pi-A$  型对称结构的卟啉基阳离子型染料首次作为光敏剂应用到光动力治疗，化合物在 442 nm 波长的激发下表现出很强的抑菌效果，其良好的抗菌活性展示了其在光动力治疗应用中的巨大潜力。在抑菌圈测试中，黑暗和激光照射下 BMEPC 对革兰氏阴性菌的抑菌圈直径可分别达 15 mm 和 14 mm，BMEMC 对革兰氏阴性菌的抑菌圈直径可分别达 12.5 mm 和 15 mm，表明相当强的抗菌活性。最小抑菌浓度测试表明，在激光照射下，BMEPC 和 BMEPC 对大肠杆菌的最小抑菌浓度值 MIC 分别是在 2.8 到 3.5  $\mu\text{M}$  和 9.4 到 18.7  $\mu\text{M}$  范围之内。在暗条件的控制组里，BMEPC 和 BMEPC 的最小抑菌浓度值 MIC 值间隔在 3.5 到 6.9  $\mu\text{M}$  和 112.5 到 131.3  $\mu\text{M}$  之间（图 10）。在细菌存活率测定中，对于 BMEPC，激光照射 10 min 后，在琼脂培养基板上面没有看到有肉眼可见的成形大肠杆菌菌落，可以认为几乎没有大肠杆菌可以存活。对

于 BMEPC，在 30 s 的激光照射后，大肠杆菌就被抑制住了。大幅提高的光诱导的抗菌活性主要可以通过在激光照射下具有大的共轭体系的卟啉基的光敏剂较强的光吸收能力和稳定的阳离子型自由基的形成来解释。在波长为 442 nm 的激光照射下，光诱导产生的氮自由基以及随后在与大肠杆菌作用过程中的消耗后所造成的对应的氮自由基的峰强度下降变化通过电子顺磁共振谱可以检测到，这部分自由基能够有效地杀灭革兰氏阴性菌。跟之前报道的光敏剂相比，BMEPC 和 BMEMC 能够在一个更宽泛的波长范围内被激发并且展现出增强的生物相容性。这些结果都表明 BMEPC 和 BMEMC 作为典型的卟啉基光敏剂可以被应用到细菌感染和光动力治疗的具有相当潜力的抗菌试剂(*ACS Omega* **2018**, 3, 3737–3743)。

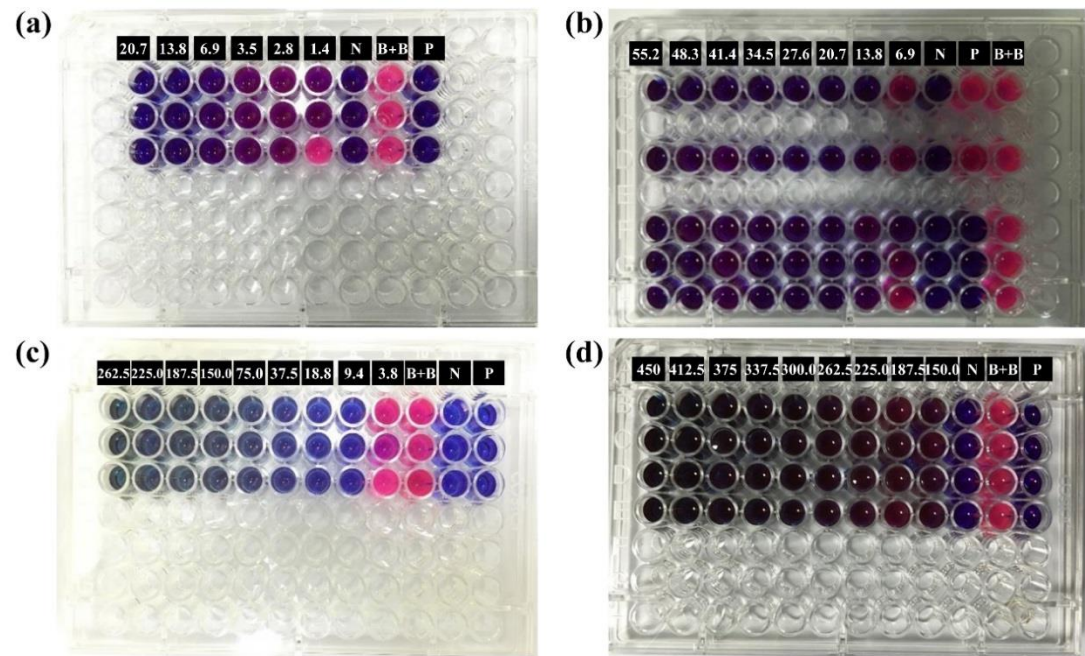


图 10 卟啉基光敏剂光动力活性研究

## (二) 下一步工作计划

1. 围绕仿生超浸润智能界面材料体系：(1) 在继续深入研究超浸

润材料及静电对液体及液滴的可控及定向驱动运输研究的基础之上进行静电驱动水滴的基础理论研究，并发展其他的不对称结构，采用静电驱动的方式，用于液滴及液体的定向输运。(2) 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. 围绕仿生离子通道膜材料的应用：(1) 仿生功能材料方面：通过对仿生离子通道的结构与功能化调控，实现具有多刺激精确可控离子输运的体系构建；(2) 能量转换材料方面：通过对膜材料结构与组成的调控研究，提升膜材料的能量转换效率。

3. 围绕有机一维微/纳米功能材料的制备与排列：(1) 突破无机材料定点定向生长的关键技术；(2) 提高这种制备方法的稳定性，解决大面积制备均匀单晶阵列的技术问题。

4. 围绕仿生粘附界面材料体系：(1) 通过电化学沉积或模版复型等方法制备仿生人造吸盘；(2) 制备水下粘附材料。

5. 围绕仿生微纳米结构的构筑和加工：(1) 研究卟啉基光功能材料在微尺度结构构筑中的应用。研究卟啉基化合物作为双光子引发剂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；(2)研究多尺度结构的快速构筑技术。针对微纳结构对大面积、高精度和多尺度的要求，研究能够兼顾大面积快速加工多尺度结构的制备技术，优化多尺度结构制备的均匀性和一致性，为多尺度结构的制备提供技术支撑。

## 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 17 项，其中新增 5 项。

### (一) 本方向本季度重要进展

#### 1、磷掺杂硫化镉光催化分解水

硫化镉具有适合的能带位置和带隙宽度，被广泛用作可见光催化分解水材料。由于快速的光生载流子复合以及光腐蚀问题，硫化镉在光催化产氢过程中需要加入电子给体作为牺牲剂。牺牲剂一方面可以消耗光生空穴，克服硫化镉的光腐蚀问题；另一方面可以抑制光生电子和空穴的复合，增加光生电子的寿命。近来，我们对传统的水热法合成硫化镉进行改进，利用水合肼对六方硫化镉进行轻度还原，获得了富含硫空位缺陷的硫化镉；随后对其进行磷掺杂，制备强 n 型半导体，促使其费米能级位置与硫空位能级靠近，从而延长光生电子寿命，长寿命的光生电子具有足够的动力学能力迁移到硫化镉表面发生质子还原反应，实现了硫化镉在不加牺牲剂的条件下光催化分解纯水产氢。相关研究成果发表在 *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705941。

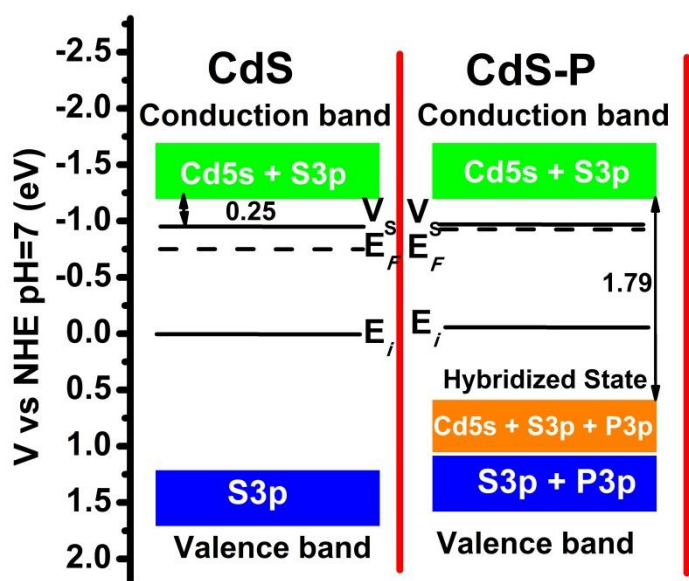


图 11 磷掺杂硫化镉能级变化示意图

## 2、超小单层水滑石纳米片用于高效电催化水氧化性能研究

通过简单的超声剥离方法实现了粒径小于 3 nm、厚度 0.65 nm 超小单层镍铁水滑石纳米片的可控制备。得到的纳米片展现出良好的电催化分解水产氧的活性，其产氧活性优于商品的  $\text{IrO}_2$  催化剂，而且 10 小时内产氧活性几乎没有明显变化。进一步的 EXAFS 结果表明，小于 3 nm 超小 NiFe-LDH 单层纳米片相对于单层 NiFe-LDH 有大量的氧缺陷以及金属缺陷。DFT 计算结果则表明缺陷的引入有利于增加水滑石的金属性，使得水滑石由半导体性向导体性转变，有利于提高电催化氧化水的活性。并且该制备方法能够拓展到其他超小水滑石的制备上，比如锌铝水滑石和镍铝水滑石。该研究结果为超小超薄水滑石的制备以及新型非贵金属电催化分解水材料提供了新的思路。相关研究结果已发表在国际能源领域知名期刊 *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1703585。

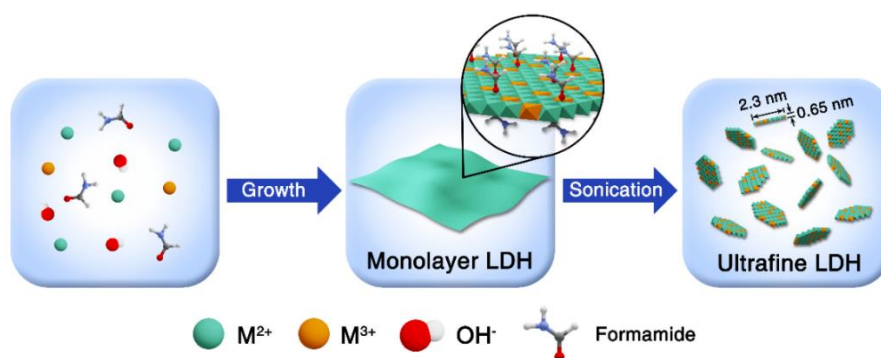


图 12 小于 3 nm 的超小单层 NiFe-LDH 合成示意图

### 3、一维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 微米管的可控制备及高效光催化分解水制氢性能

以三聚氰胺为前驱体，无模板剂的条件下，通过简单的水热合成方法成功制备了一维  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  前驱体微米棒，进一步通过氮气气氛下煅烧实现一维  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  微米管的可控制备。研究表明，通过水热处理得到的一维棒状前驱体为三聚氰胺-三聚氰酸的聚合物，通过高温煅烧后转变为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。制备得到的一维  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  微米管表现出优异的可见光催化产氢性能，产氢速率是块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 3.1 倍，活性提高的原因主要是由于一维  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  微米管具有较大的比表面积和一维管状结构，有利于光生电子-空穴的有效分离。相关研究结果发表在 *Nano. Res.*, **2018**, DOI: 10.1007/s12274-018-2003-2 上。

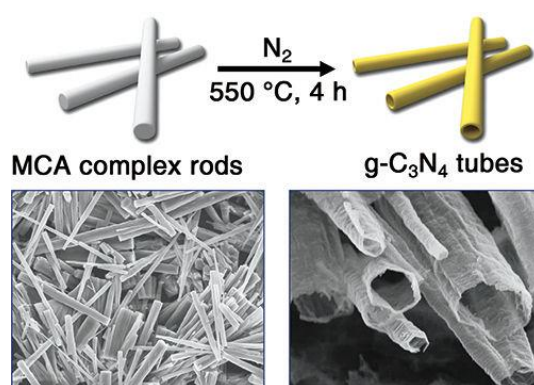


图 13 一维  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  微米管的制备过程示意图

## （二）下一步工作计划

将在前期工作基础上，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 2 项；围绕酶法明胶关键技术的讨论会共召开 3 次；招聘技术工人 1 人。

### （一）本方向本季度重要进展

1.通过发酵实验，筛选了表达菌株，得到了高表达工程菌，并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，进一步开展 300 立升工业酶制剂的中试开发工作,得到中试批量生物酶，通过酶法胶实验，确定该酶完全达到酶法胶使用要求，通过计算，工业酶的制造降低酶制剂成本 30% 以上。

2.以广西为中国南方骨源代表，收集牛、羊、猪骨头各 60 斤，分别来自腿骨、肋骨和其他杂骨，根据上季度确定的骨粒预制方案，完成全流程处理，脱脂后残油 $\leq 3\%$ ，水分小于 15%，并检测蛋白含量、粒度、白度、重金属、湿比重等指标。目前正开展北方内蒙古骨粒的收集工作。

3.开展酶法胶在胶囊制备过程中的工艺研究，及明胶基本结构对胶囊物化性质的研究，发现明胶分子结构对明胶溶液的剪切黏度产生很大影响，剪切黏度直接与胶囊制备过程温度、流变和蘸胶速率及提拉速率相关，通过调节胶囊制备参数，可以明显改善胶囊的酥脆问题。

目前发现酶法胶胶囊药粉填装速率整体偏慢，目前正在开展相关研究工作。

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、节能的破碎装备，进一步尝试多种齿形破碎机磨盘，目前已完成工业化实验，达到了使用功率和磨碎老化及工业磨盘修复等技术要求。目前正在进行配套设备和管路改造，预计 5 月底进行完整工业实验。

5.山东悦泰新材料公司 15 万吨 PBAT/PBS 生产线建设，基础设施和工程设计建设均已完成，生产线相关设备陆续到位安装过程中。

6.与河北雄安企业合作开发降解礼品袋，在保证礼品袋使用性能和降解特性的前提下，开发完成高填充技术和礼品袋制品的产业化生产技术。

7.降解地膜制品已经在新疆进行数月大田实验，取得了关键突破，保墒和保水性能显著提升，降解周期可延长至 90 天以上。

## （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完善及产地追溯同位素分析仪的预处理装置的加工；酶法明胶胶囊崩解时间、药物溶出度的进一步完善，药粉填装速率慢问题的研究；酶法明胶工业酶制剂的工业化放量生产；骨素酶法明胶生产工艺的完善与 3 0 0 0 吨 / 年生产线连续运行调试。

**降解树脂工艺方面：**陆续完成 15 万吨生产线设备安装和后续调试工作；通过大田实验进一步推进高保水降解地膜的关键技术研发。

## 培育三 激光显示及产业化

概述：本方向本季度在研项目 3 项，包括国家重点研发计划 3 项，项目进展顺利，同时完成了 2017 年度各项目的财务决算；召开协调会 3 次。

### （一）本方向本季度重要进展

4K 超短焦投影镜头是小型化、高亮度、超高清激光显示产品关键器件，根据整机设计要求，联合上海理工大学，设计和开发了激光显示用 4K 超短焦镜头，采用新型折返式激光投影超短焦镜头系统设计，减小了系统体积，优化和矫正各种像差和畸变，解决以往镜片数量多而带来的加工装配工艺复杂、制造成本高、精度不易保证、良品率低等问题，具备小投射比、低成本、超短焦距、大视场角、大相对孔径、高清晰度等技术优点，可满足 4K、0.66” DMD 应用要求，实现了适用亮度约 4000lm，投射比 $<0.21$ ，变焦比 0.9-1.1 的超短焦光学镜头研发。

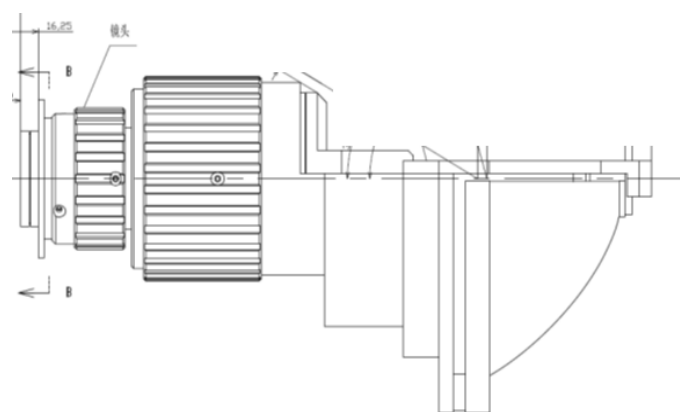


图 14 4K 超短焦镜头设计

在整机集成方面，与重点研发计划项目中参与单位青岛海信开展合作，重点突破了整机系统控制、光电集成、精密制造以及光机电热

一体化技术，研究紧凑的内部结构设计以减小整机体积，在满足外观和功能设计需求的同时保证了产品的制造性和稳定性。与 RGB 可见光激光器高效率匹配的光学引擎架构的设计、研究；系统研究了整机供电系统能源分配方案与拓扑结构；优化整机内部风场分布，提高散热效率；研究整机噪声控制与密封设计，提高可靠性。

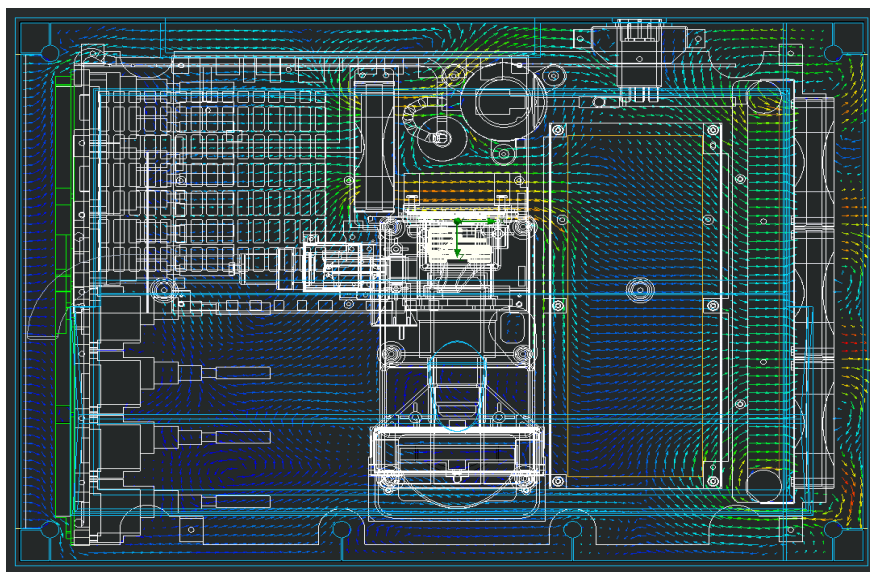


图 15 4K 三基色 LD 激光电视内部热流设计

通过上述关键技术的突破，项目组在 4K 整机的光学引擎设计和驱动控制、电路、结构和热流设计等方面确定了较好的研究成果，结合双高清/大色域激光显示中 4K/10bit 视频信号传输编解码、色彩管理以及显示增强技术研究，研发出了 4K 三基色 LD 原理样机，关键技术指标如 4K 超高分辨率、高亮度（>4000 流明）、大色域（ $\geq 160\% \text{NTSC}$ ）等均满足中期考核要求，项目实施顺利。





图 16 4K 超高分辨率三基色 LD 原理样机

## （二）下一步工作计划

继续围绕 4K 三基色 LD 激光电视开展工程化关键技术研究，包括进一步提高 4K 光学引擎性能的同时减小体积，为整机的轻量化和高可靠性提供必要保障。

## 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 2 项，召开协调会议 5 次。

### （一）本方向本季度重要进展

1. 探讨低温冷箱双作用方案可行性，即二氧化碳冷箱低温精馏分离及低温液化结合的总方案。进行了理论计算和分析。下一步尝试细化的流程计算。

2. 天然气建站方面：合计已形成近  $750\text{kNm}^3/\text{d}$  液化应用规模。

3. 液化装置应用方面：获得了新的 LNG 项目合同，进行装置设计。

4. 余热利用方面，进一步测试，验证了提出的理论，并进行了量化分析。开展了新型吸收式系统关键部件的方案设计。



## （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，重点推进低温冷箱双作用方案工艺开发。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

概述：本方向本季度在研项目 12 项，其中新增 3 项；召开协调会议 3 次。

### （一）本方向本季度重要进展

#### 1. 发现了液态金属的金属键润湿特性

镓基液态金属与金属基体的界面相互作用可强烈改变接触角、吸附能、界面张力和接触区的成分组成。特别是镓基液态金属(LM)与其金属间化合物层之间的界面存在着许多神秘而奇特的润湿现象，至今尚未完全清晰。我们发现镓基液态金属液滴可以快速的在被  $\text{CuGa}_2$  表面包覆铜基体实现铺展润湿。该润湿现象的机理是由于基体表面的金属间化合物  $\text{CuGa}_2$  提供了稳定的金属键诱导了液态金属润湿行为。并基于密度泛函理论建立了金属键润湿模型，然后进行第一原理密度泛函理论计算。计算结果表明， $\text{CuGa}_2(010)$ 的功函数约为  $4.47\text{eV}$ ，与纯液态  $\text{Ga}(4.32\text{eV})$ 的功函数相当。这表明  $\text{Ga}$  与  $\text{CuGa}_2$  板之间的价电子很容易发生交换，从而形成了较强的价电子杂化和金属键。

如图 17 所示，在碱性溶液中  $\text{Ga}$  液滴在纯铜基体上表现为不润湿行为。在  $\text{HCl}$  溶液中，由于界面处形成了  $\text{Cu-Ga}$  金属间化合物， $\text{Ga}$  液滴在铜基底上呈现部分润湿行为。在本研究中，纯  $\text{Ga}$  液滴在碱

性或酸性溶液中放置于  $\text{CuGa}_2$  层表面后,可迅速转变为铺展润湿状态。

图 17c 显示了在  $\text{CuGa}_2$  表面上的 Ga 液滴的相应接触角,测定的接触角分别为  $15.65^\circ$ 和  $14.08^\circ$ 。我们将该铺展润湿现象命名为金属键润湿。

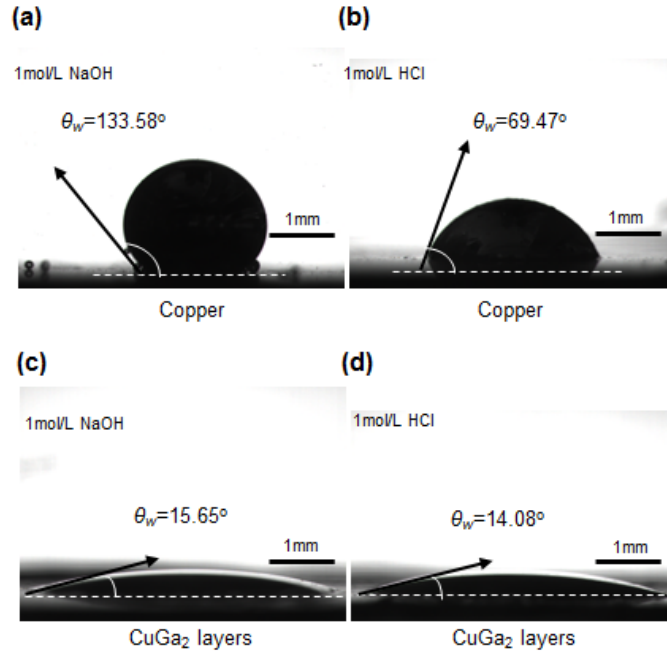


图 17 在 310 K 下,纯 Ga 液滴的静态接触角:(a)NaOH 溶液中的铜基体;(b)HCl 溶液中的铜基体;(c)NaOH 溶液中的  $\text{CuGa}_2$  基体;(d)HCl 溶液中的  $\text{CuGa}_2$  基体

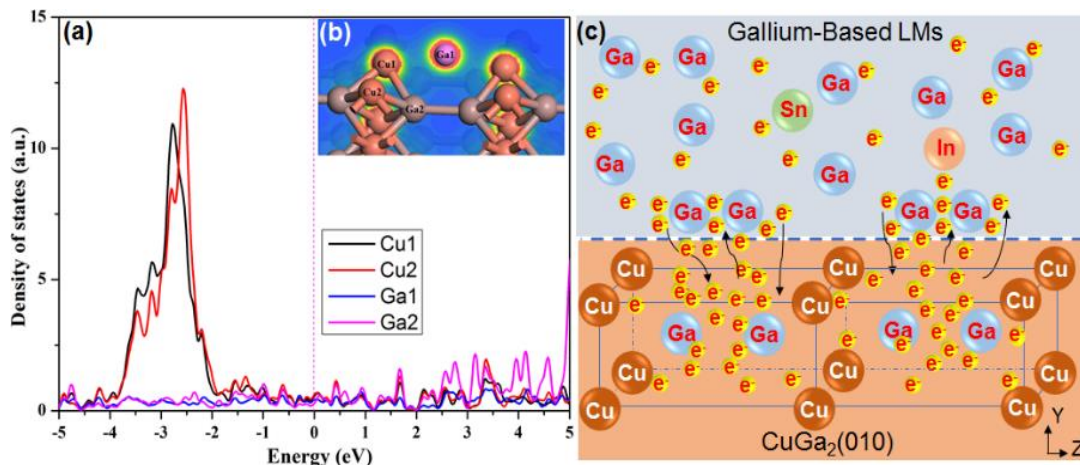


图 18 (a) $\text{CuGa}_2(010)$ 面上 Ga 原子的总态密度, (b)Ga/ $\text{CuGa}_2(010)$ 原子吸附模型, (c) Ga/ $\text{CuGa}_2$  金属键润湿模型原理图

如图 18a 所示, Ga 原子在  $\text{CuGa}_2(010)$ 面上总态密度显示出两个

明显的 Ga1-Ga<sub>2</sub> 杂化峰，分别在+4.3eV 和+4.5eV 左右，这与液态 Ga 的功函数是一致的。计算结果表明液态 Ga 中的 Ga1 原子与 CuGa<sub>2</sub>(010) 中的 Ga<sub>2</sub> 原子的价电子杂化形成了金属键。在+2.8eV 和+4.0eV 左右的杂化峰是 Ga1-Cu1 和 Ga1-Cu<sub>2</sub> 之间的金属键相互作用形成的。这些金属键导致了液态金属 Ga 在 CuGa<sub>2</sub> 表面的铺展润湿。

这项研究在液态金属领域揭示了金属键润湿行为，其在液态金属电子电路打印、液态金属腐蚀等领域具有潜在应用潜力。相关研究成果发表于《*ACS Applied Materials & Interfaces*》杂志（Cui et al., **Metallic Bond-Enabled Wetting Behavior at the Liquid Ga/CuGa<sub>2</sub> Interfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, . 2018, 10, 9203-9210, DOI: 10.1021/acsami.8b00009**）。

## 2. 开发出基于加镍液态金属导电涂料的柔性电子制备新工艺

通过在镓基液态金属合金内参杂金属镍粉的方法制备出可在多种材料表面黏附的新型液态金属导电涂料。由于参杂进液态金属中的镍粉促进了液态金属自身的氧化过程，使得液态金属的流动性和表面张力下降，从而对多种材料具有极好的黏附效果。加镍液态金属导电涂料通过掩膜方法涂刷柔性硅胶材料表面，并制作成无线充电线圈和导线，用于人体生理信号的检测，如图 19 所示。

研究表明加镍液态金属导电涂料在柔性基底发生较大程度的变形状态下仍可以保持相对稳定的导电性，并且不会对电子器件之间的连接造成影响。这种特性使得该方法制备的柔性电子设备可以用于可穿戴医疗等领域。相关研究成果发表于《*Advanced Engineering*

*Materials*》杂志 (Guo et al., Ni-GaIn amalgams enabled rapid and customizable fabrication of wearable and wireless healthcare electronics, *Advanced Engineering Materials*, DOI: 10.1002/adem.201800054.)。

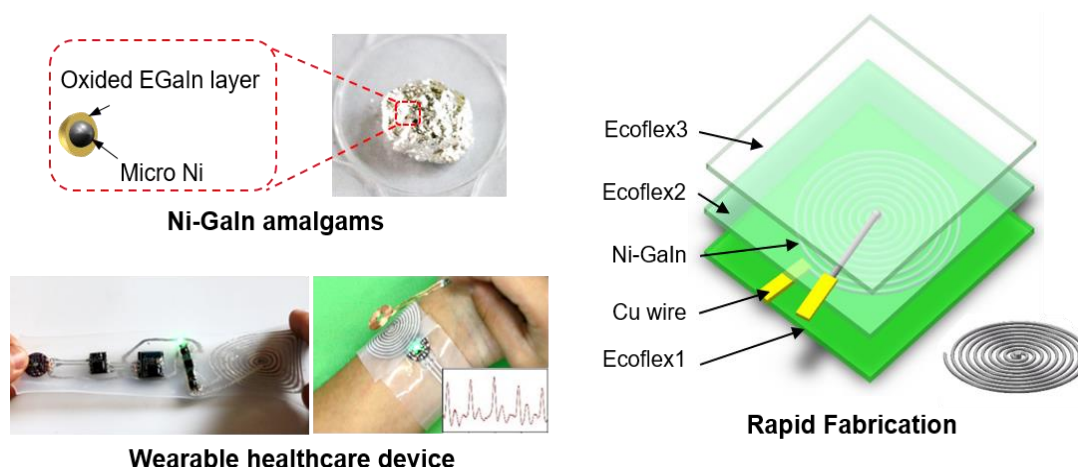


图 19 镍镓铟掺杂合金可穿戴健康监护手环和镍镓铟柔性电路结构图

### 3. 开发出基于液态金属的适行化皮表生物电极

利用液态金属的柔性导电性以及良好的生物相容性等特点, 将其制备出能够良好接触皮肤并能进行适行化贴附的皮表生物电极, 用于实现生物电信号的检测以及电刺激治疗, 如图 20 所示。相较于传统的刚性电极, 该液态金属生物电极能实现电极与皮肤表面的良好接触, 极大地减小了接触阻抗, 降低信号测量过程中的测量误差。与医院常用测量心电的电极贴进行比较, 液态金属生物电极所测得的兔子心电信号更为均匀, 如图 21 所示。

此外, 通过有限元仿真的方法, 我们建立不同的生物模型分析液态金属电极用于电刺激治疗。当制作人体大面积的适行化电极时, 由于人体骨骼的影响, 传统的钢板电极会导致有的部位接触有的部位不接触, 这会极大影响疾病治疗的效果。例如在心脏起搏的急救过程中,

瞬时电压会非常高，如果人体与电极板接触不好，不仅达不到心脏起搏急救的效果，还会严重烧伤皮肤。而液态金属能与人体进行良好的接触，降低接触电阻，减少能量损耗，并且涂抹方便，能定制化涂抹适应每位患者，极大得提到了柔性电刺激治疗的效果。因此，液态金属适行化皮表电极的优点使得其在电刺激疾病治疗中具有广泛应用前景。相关研究成果发表于《*Journal of Micromechanics and Microengineering*》杂志（Wang et al., Conformable liquid metal printed epidermal electronics for smart physiological monitoring and simulation treatment, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2018, 28, 034003.）。

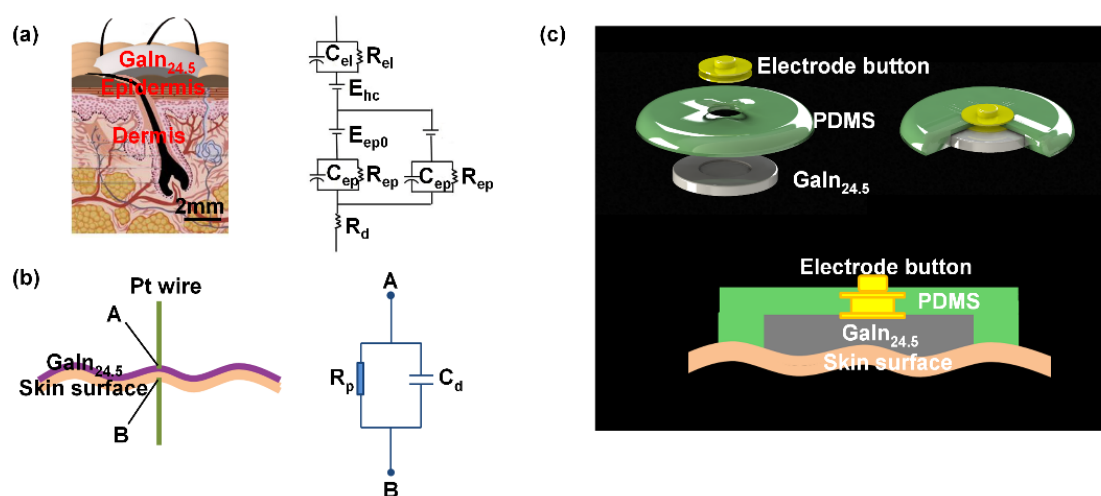


图 20 液态金属生物电极模型

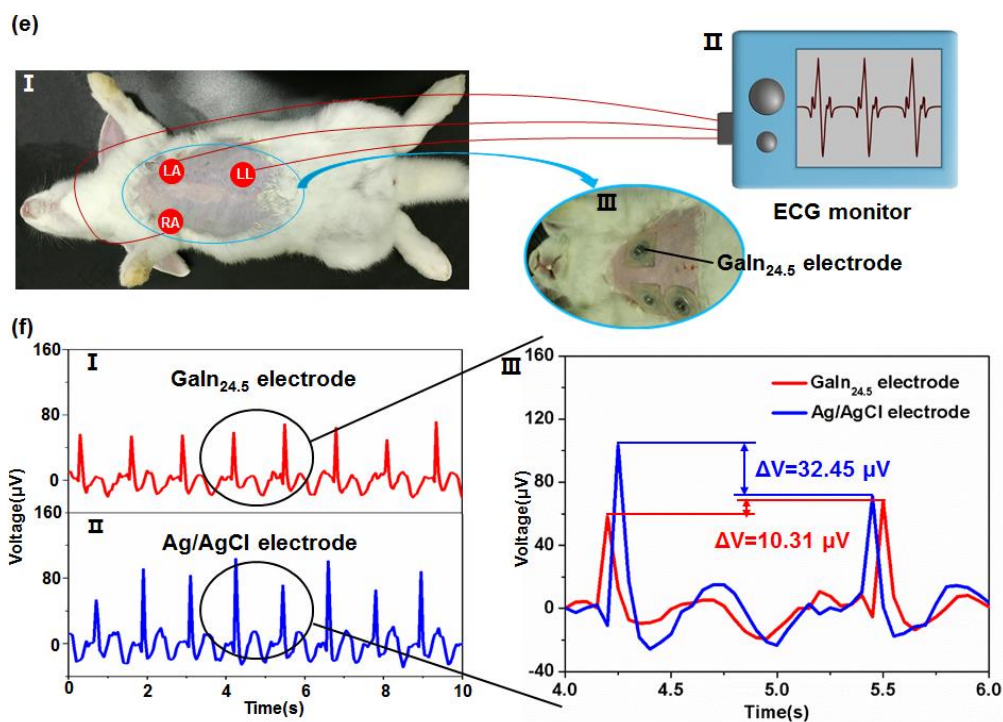


图 21 液态金属电极与传统  $\text{Ag/AgCl}$  电极心电信号测量结果比较

## (二) 下一步工作计划

1. 研究液态金属与其它金属的界面反应和界面润湿行为，拓展化学键润湿范围，形成液态金属化学键润湿理论。
2. 通过添加高性能纳米材料对液态金属进行改性研究，同时拓展其应用领域。
3. 进一步拓展液态金属生物电极在医疗领域的应用研究。