

中国科学院理化技术研究所“一三五”规划

季度进展报告

2018 年第四季度

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	10
培育二 环境友好材料与绿色生产工艺	17
培育三 激光显示及产业化	20
培育四 分散能源气体液化分离技术与应用	22
培育五 液态金属材料前沿技术	35

突破一 先进激光技术的创新与应用

概述：在研项目 38 项，结题 14 项；招聘光学和机械设计专业劳务派遣人员 3 名；改造中关村园区 150m² 科研用房；召开调度会议 8 次。

(一) 本方向本季度重要进展

在大功率固体激光及系统和变频固体激光等方面取得重要进展。
(略)

(二) 下一步工作计划

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：在研项目 14 项；设置赵密广和陈厚磊 2 名主任助理，招聘库房管路及检验劳务派遣人员各 1 名；共召开 20 次调度会议。

(一) 本方向本季度重要进展

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

将继续在型号用制冷机、小型制冷机和制冷机平台建设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

(一) 本方向本季度重要进展

1.冷箱: 2500W@4K 冷箱现场集成工作进行中，2K 冷箱所有部件到货，并验收完毕。完成新 1000W 冷箱集成设计，并完成 1000W 和新 2500W 的所有招标。与相应中标企业进行相关部件和集成工作的交流。

2.集成:

2500W@4.5K/500W@2K 制冷机：完成 2500W@4.5K 制冷机系统包括低压/高压喷油式氦气螺杆氦压缩机组、高精滤油器、气体管理面板、六台气动调节阀等压缩机小循环调试，完成气动调节阀 CV1212、CV1111~CV1115 的 PID 参数整定，实现低压/高压压缩机小循环的远程一键式开机与高/中/低压的稳定运行；测试不同工况，高/中/低压均能快速调节达到稳定工况，为 2500W@4.5K 制冷机系统整机调试运行打下了坚实基础。完成 4K 冷箱、冷量测试系统和 2K 两两之间的多种低温传输管线研制与现场测试，漏率均达到 $10^{-11}\text{Pa}^*\text{m}^3/\text{s}$ 量级，真空度 $4.7*10^{-3}\text{Pa}$ （要求 $10^{-8}\text{Pa}^*\text{m}^3/\text{s}$ 量级）。

多透平与换热器组耦合调控平台：完成与兰州近物所新 2500W@4.5K 氦制冷机的合作协议签约，可以直接服务于兰州近物所的 HFSS 磁体冷却；完成与兰州近物所的流程 PID 会签评审，推进冷箱容器、换热器等对外订货；完成集成相关关键部件的方案及采购。

200W@4.5K 制冷机：与中科富海共同开展 200W@4.5K 制冷机的调试试验，于 2018 年 11 月 30 日，为韩国国家核聚变研究所(NFRI)研制的 200W@4.5K 氦制冷机首次调试取得圆满成功。经调试，系统制冷温度顺利达到 4.5K，制冷量超过 240W。

3.流程与控制: 对现有 250W 制冷机流程进行了改进，250W 制冷机的制冷量提高了 11%，压缩机功耗降低了 14%，制冷机的单位制冷量功耗下降了 24%，系统效率明显上升，完成流程及 P&ID 设计；协调理化所与中科富海公司共同研制完成出口韩国 200W 制冷机。

4.冷压缩机: 初步完成捷克冷压缩机组在性能测试平台上的集成组装、调试，获得了一些初步结果，但也存在一些问题，如系统冷漏、冷压缩机组连接管路的在低温下的应力影响、平台需要进一步完善。完成了研制的冷压缩机单机在室温、液氮温区的安装调试。

5.氦螺杆压缩机: 2500W 压缩机开机调试，配合集成方向完成小循环调试；完成 1000W 平台的压缩机和滤油器验收；完成 250W 平台的压缩机和滤油器验收。

6.透平膨胀机: 完成了 200W@4.5K 氦制冷机透平膨胀机的加工、装配、调试工作。经测试，一级透平的效率达到了 73%，二级透平的效率达到 68%。完成了 2500W 氦透平膨胀机叶轮的设计及部分零部件的加工工作，并已将 2500W 下蜗壳交予冷箱方向进行集成。完成了 1000W 氦透平叶轮设计及部分零部件的加工工作。

（二）下一步工作计划

1.冷箱: 完成 2500W@4K 冷箱现场集成，500W@2K 冷箱开展现场集成，完成新 2500W 集成设计和 250W 冷箱设计。

2.集成: 2500W@4.5K/500W@2K 制冷机：完成整机系统的常温管线和低温管线组装，实现整机系统总装，并对各个焊口进行探伤特检工作；完成制冷机系统的置气和纯化工作；完成制冷机系统用冷水

机组升级改造和群控联调；制冷机系统初步具备首次整机调试的条件。

多透平与换热器组耦合调控平台：各关键部件的实时监管、验收和整机集成方案设计工作。200W@4.5K 制冷机：与中科富海共同开展 200W@4.5K 制冷机的再次实验，配合韩国公司的现场验收。

3.冷压缩机：平台改造，并在解决冷漏和应力影响因素的情况下，重新进行捷克冷压缩机组在性能测试平台上的调试，并和生产厂家捷克 ATEKO 保持沟通。获得进一步结果后，拆卸下捷克冷压缩机，更换成自主研制的冷压缩机组进行组装和性能测试。

4.氦螺杆压缩机：豪顿压缩机测试验收；配合新 250W 平台、1000W 平台和新 2500W 平台进行压缩机滤油方向的工作。

5.透平膨胀机：依据整体进度安排，继续完成 2500W 氦制冷机透平膨胀机的整机加工和装配工作，并在室温平台进行稳定性测试。完成 1000W 氦透平膨胀机叶轮的加工工作，并着手开始整机装配。完成新 2500W、新 250W 氦透平膨胀机的设计工作。

突破四 仿生智能超浸润界面材料体系构筑与调控

概述：本季度在研项目 55 项，其中新增 1 项。

（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 26 篇，其中包括 Nat. Mater. 1 篇， Nat. Commun. 1 篇， Sci. Adv. 1 篇， Angew. Chem. Inter. Ed. 2 篇， J. Am. Chem. Soc. 1 篇， Adv.

Mater. 1 篇, Adv. Funct. Mater. 2 篇, ACS Nano 2 篇, NPG Asia Mater. 1

篇, 代表性研究进展介绍如下:

1. 仿生超浸润界面材料: 为解决双层结构驱动材料在使用过程中容易磨损的问题, 我们发展了通过梯度填充法制备了一种 Janus 型聚(离子液体-甲基丙烯酸甲酯)共聚物反蛋白石光子晶体膜(图 1), 该膜上表面聚集亲水的聚离子液体, 呈亲水性, 而下表面富集疏水的聚甲基丙烯酸甲酯, 呈疏水性。所制备样品两面的不同性能主要是由于光照聚合过程中离子液体和甲基丙烯酸甲酯不同的聚合行为而造成的相分离, 导致其化学组成沿薄膜厚度方向的梯度分布。所制备薄膜的 Janus 性使之遇水蒸气后具有明显的定向弯曲行为, 在 4 s 内弯曲角度接近 1440° , 并伴有亮丽的结构色变化。薄膜的驱动行为可以通过薄膜的化学组成、孔洞大小及溶剂种类来调节。他们通过 COMSOL 模拟了样品的定向驱动性能, 并利用单个薄膜吸水后的驱动行为实现了单根机械轴的运动。该研究工作为发展新型光子晶体的光学器件提供借鉴。该研究成果发表在 ACS Nano., 2018 并选做封面。

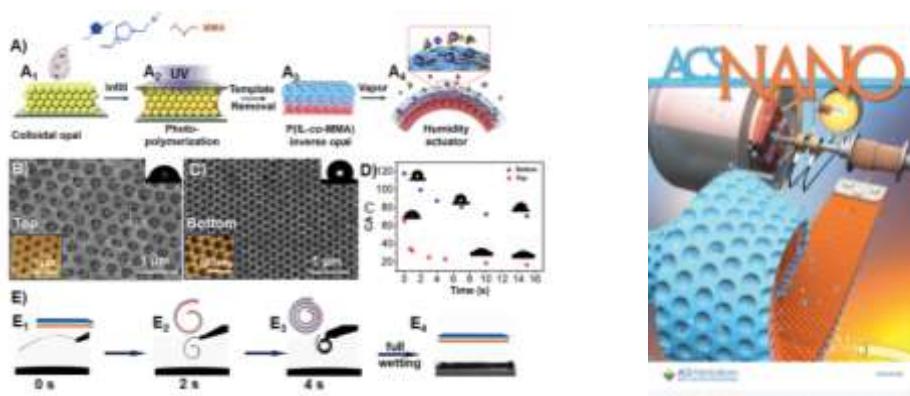


图 1. Janus 型聚共聚物反蛋白石光子晶体膜

2. 仿生纳米孔道: 近年来, 仿生智能纳米孔道研究颇受关注, 研究者们已成功实现多种智能响应纳米通道体系, 包括光响应、pH 响应、离子响应、电压响应等。其中, 光刺激因其不仅能够对系统进

行精确的时空间调控，而且能够作为能量源来对系统进行供能驱动，因此成为研究热点。我们利用含偶氮苯基团的 DNA 链段组装于聚合物纳米通道模板上，构建了光调控的纳米通道。该系统利用了 DNA 的高度可编程性和偶氮苯分子的光响应特性，构建了光响应分子机器，结合人工固态纳米通道技术，实现了光驱动的 ATP 分子跨膜传递（图 2），其传递速率是自由扩散的 27.8 倍。该工作受生物体启发，独特地利用光来调控 DNA 适配体的展开和折叠，从而实现对生物分子的捕获-释放-转运过程，并通过稳健且可调节的过程实现特定分子的无损转运。

该体系为光驱动分子马达和可控物质传输及分离的研究提供了思路，并且可进一步拓展到其他物质的光驱动跨膜输运。相关研究成果以题 Light-Driven ATP Transmembrane Transport Controlled by DNA Nanomachines 发表在 J. Am. Chem. Soc. 2018。

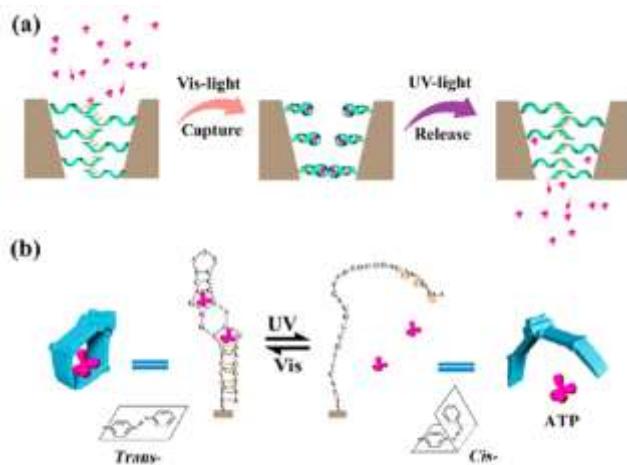


图 2. 光控 ATP 分子的跨膜传递机理

在自然界中，细胞新陈代谢的维持和调节大多是通过跨膜传递蛋白来实现，比如，离子通道和离子泵能够调节细胞内外的离子或者分子的跨膜传输。研究学习模仿这些生物机器和生物马达一直是科学家们追逐的热点。虽然科学家们制备了不同的人工分子机器和人工纳米

通道，但是要实现如生物分子机器或者生物分子马达那样精细调控的功能，尚存在很大的挑战。

在前期的工作基础上，设计并构筑了人工分子马达体系，该体系能够在光驱动下使特定分子在人工纳米孔道中实现选择性传递。该工作以 *Bacteriorhodopsin-Inspired Light-Driven Artificial Molecule Motors for Transmembrane Mass Transportation* 为题发表在 *Angew. Chem. Inter. Ed.* , 2018。研究人员在聚合物纳米孔孔壁修饰上偶氮苯衍生物分子，发现该体系能在紫外光 (UV, 365 nm) 和可见光 (430 nm) 同时照射下可以实现将环糊精衍生物选择性地从膜的一侧传递到另外一侧。传递速率能够达到 $9.5 \times 10^6 \pm 5.21 \times 10^5$ 个/秒，超过了大部分生物离子通道 ($>10^6$ 个/秒) 和分子传递载体 ($\sim 10^2$ 个/秒)。在该传递过程中，偶氮苯分子的疏水性，可逆光反应以及光驱动翻转-旋转运动在该体系中扮演了过滤器，搅拌器以及传送带的作用，使得环糊精分子能够选择性地在孔道中进行快速传递。该体系有望于应用到药物传递或者分离提纯领域。

3. 仿生粘附界面材料：对伤口周围体液的处理是伤口愈合的先决条件，它包括止血和去除多余体液。目前关于止血的研究有很多，而多余的体液对伤口恢复的影响常常被忽视。伤口周围过多的体液会使伤口过度水合，阻碍伤口的自我修复。传统的亲水性敷料能吸收部分体液，但是不可避免的在敷料和伤口界面会存在残留体液，使伤口恢复变得缓慢甚至阻碍伤口恢复。研究发现，伤口敷料表面的润湿性通常会影响伤口周围体液的润湿行为。亲水敷料容易被润湿，使伤口

过度水合；疏水敷料能够阻止体液和伤口的接触，但是也不能促进多余体液的去除。

近来研究发现，一些具有不对称湿润性的材料如具有梯度润湿性的聚酯棉、聚氨酯/聚醋酸乙烯酯复合纤维膜等具有独特的转移水滴的性能。因此，对敷料表面润湿性的控制也许能够让敷料具有“体液管理”的功能。我们在亲水棉质医用纱布表面通过静电纺丝得到一层疏水的聚氨酯纳米纤维阵列薄层，形成能够主动将伤口处多余体液按单一方向“压”出伤口的敷料，保持伤口与敷料界面适度的干爽性，防止伤口部位过度水合，同时促进伤口的愈合（如图3）。但是在去除多余体液的过程中，仍会有一些细菌粘附在创面从而导致后期的感染。因此，研究者还在上述敷料的基础上引入银纳米粒子使得敷料具备一定的抗菌性能。该工作发表在 *Adv. Mater.*, 2018。

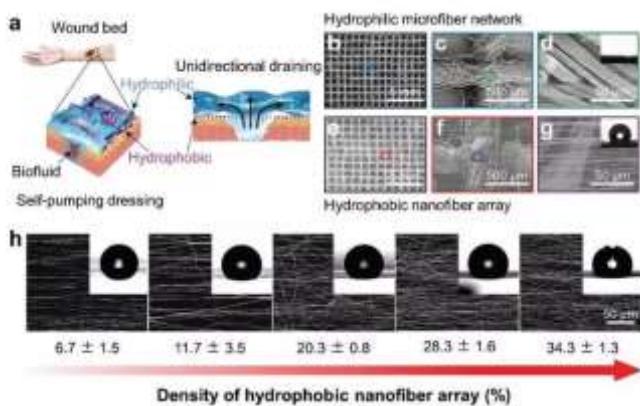


图3. (a) 将多余体液排出伤口的敷料的结构设计、(b-d) 亲水微米级棉质网络和 (e-g) 疏水聚氨酯纳米纤维的 SEM 照片和 (h) 不同纺织强度下聚氨酯纳米纤维的疏水性能

4. 仿生微纳米结构的构筑和加工：聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGda)类水凝胶具有良好的生物相容性，因此在生物组织工程、生物医学等

领域，尤其是涉及到细胞行为研究方面具有重要意义。而水凝胶细胞支架可以为细胞生长提供良好的三维生长微环境，能更好地调控细胞的生长行为，但作为必不可少的影响因素之——细胞支架的强度是否适合细胞生长还有待研究。

我们提出了利用交联剂增加水凝胶材料强度的思路，并对未添加和添加了交联剂的低分子量的PEGda水凝胶体系进行了系统研究(图4)。通过考察激光功率和扫描速度的变化对细胞支架形貌和强度的影响，优化实验条件，获得了保真度极高的细胞支架结构。研究结果发现，交联剂的引入能有效地提高细胞支架的强度。进一步，各种形貌的细胞支架结构被用于细胞培养和观察，发现该细胞支架的生物相容性良好，有望为生物光子学的应用打下基础。

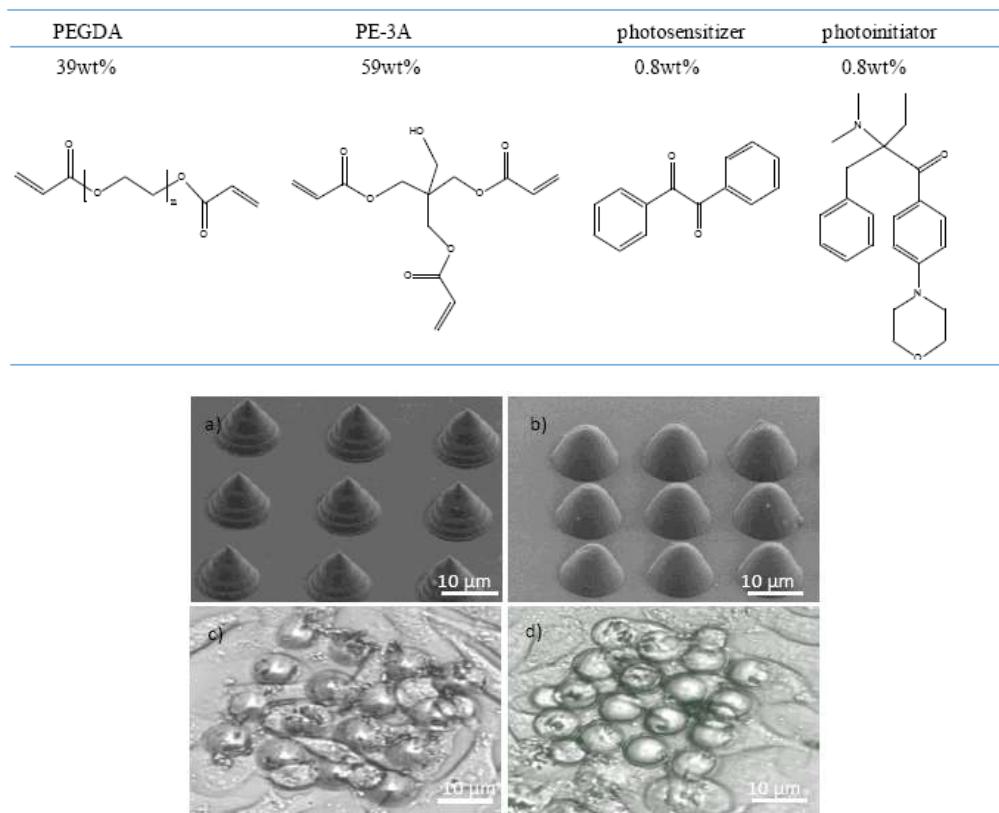


图 4. 水凝胶材料体系的组分、细胞支架结构及细胞行为研究

(二) 下一步工作计划

1. 围绕仿生超浸润智能界面材料体系：高灵敏聚合物/AIE 荧光气体传感器研究，（1）实现液相检测；（2）拓展至其他导电聚合物复合材料。
2. 围绕仿生离子通道膜材料的应用，着重从以下几个方面开展研究：（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；（3）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. 围绕界而粘附材料的设计以及制备，着重开展浸润性调控的抗菌敷料研究。
4. 围绕仿生多尺度结构的设计和构筑，着重从以下两个方面开展研究：（1）继续研究水凝胶细胞支架的制备及应用，并继续研究咔唑基类光功能材料在微尺度结构构筑中的应用。研究咔唑基化合物及其复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）深入研究多尺度结构的快速构筑关键技术，探索实现大尺寸、任意复杂二维、三维微结构的制备技术，为更多跨尺度结构的快速制备提供核心技术。

培育一 光化学转换与光化学合成

(一) 本方向本季度重要进展

1. 二维材料及其衍生物在太阳能转化 CO_x 为高附加值化学品方

面的进展综述

水滑石等二维材料及其衍生物作为一种高效、稳定的光(热)催化剂，在能源和环境领域备受关注。鉴于课题组在水滑石二维纳米材料的可控制备及其光(热)催化CO、CO₂加氢等方面的特色研究成果，张铁锐团队应邀在国际化学领域知名期刊 *Chem. Soc. Rev.* DOI: 10.1039/c8cs00607e 发表综述(图5)。该综述系统的总结了以水滑石为代表的二维材料及其衍生物在光(热)催化CO_x(CO或CO₂)还原方面的代表性研究工作。文章从五个方面展开讨论：(1) CO_x光催化还原的研究意义及面临的挑战；(2)当前CO_x光催化还原机理的理论推测和实验验证；(3)以水滑石为代表的二维材料在CO_x光催化还原过程中展现出的优势及性能提升的途径；(4)先进的材料表征技术，CO_x光催化还原性能测试和反应装置；(5)CO_x光催化还原研究的未来发展方向及展望。为设计合成高效光催化还原CO_x为高附加值化学品的新型二维纳米材料提供了理论指导和技术支持。

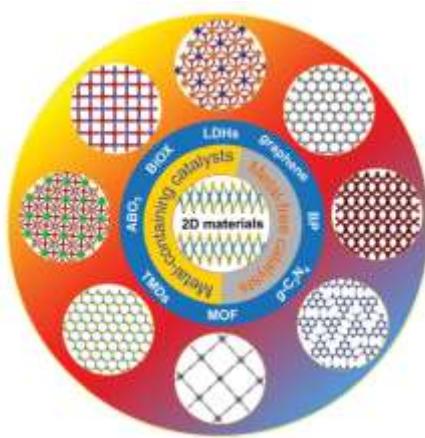


图5. 代表性二维催化材料示意图

2、改进的微乳液自下而上自组装策略制备内壁嵌有纳米材料的空心球结构

开发了一种新颖、简便、通用的内壁嵌入纳米材料的介孔空心纳米结构的合成策略，实现了内嵌有 Pt- γ -Fe₂O₃ 二聚体的空心纳米反应器的可控构筑（图 6）。由于空心结构中的纳米颗粒可以和底物更好地接触，具有更好的传质效率，比未添加高沸点有机物形成的团簇结构在 4-硝基苯酚加氢催化中展现出更优异的催化活性和循环稳定性。这种简便的方法不仅摆脱了传统方法对硬模板的需要，并且具有很好的通用性。内部封装的客体材料丰富多变，诸如量子点、纳米颗粒、纳米棒等多种材质和形貌的纳米材料都已成功实现封装。因此这种内部纳米颗粒和高沸点油相分子的可拓展性有望实现功能性纳米材料和油溶性功能分子（如油溶性药物）的集成，对催化、精确医疗等领域中材料的设计制备具有借鉴意义。相关研究成果发表于 *Small Methods, 2018*。

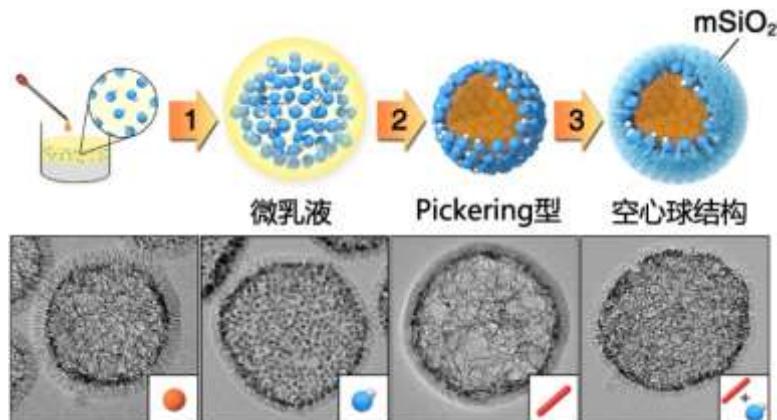


图 6. 内壁嵌有纳米材料的空心球结构的制备示意图

3、超小单层 ZnCo-水滑石纳米片的可控合成及电催化分解水产氧性能

由于二维材料中低配位的边缘位点相比于体相位点具有更高的催化活性，这也驱使了科学家们不断探索具有高比表面积的超薄超小二

维纳米材料合成新途径。通过简单的超声处理方法实现了粒径在 3.5 nm 左右，厚度为 0.5 nm 的超小单层 ZnCo-水滑石纳米片的可控合成（图 7）。通过此方法合成的超小单层纳米片相对于体相 ZnCo-水滑石纳米片能够暴露更多的不饱和配位点和氧空位，因此展现出更好的电催化分解水产氧性能。密度泛函理论计算结果表明，超小单层 ZnCo-水滑石纳米片表面的氧空位有利于促进对反应物水分子的吸附，进而增强其电催化分解水产氧能力。该研究结果为设计合成高效廉价的电催化分解水超薄超小二维纳米材料提供了新思路。相关研究成果发表在国际能源领域知名期刊 *J. Energy Chem.*, 2018。

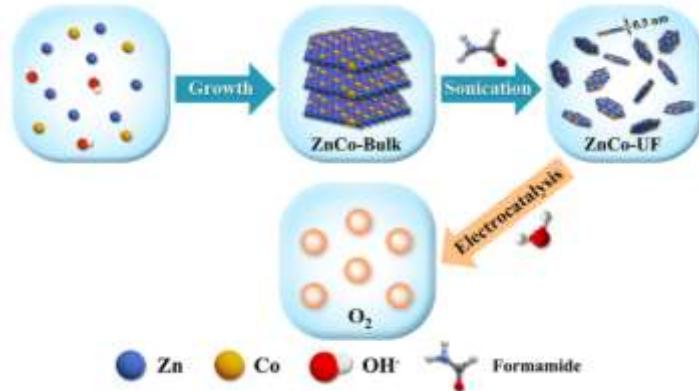


图 7. 超薄超小 ZnCo-LDH 纳米片制备示意图

4、具有高效空间电荷分离效率的 Nb_2O_5 纳米棒超级结构

分散 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 纳米晶为前驱体，经过简单的水热酸化实现了单斜晶系 Nb_2O_5 纳米棒超级结构的可控制备（图 8）。SEM 测试结果表明， Nb_2O_5 纳米棒长度约为 $2 \mu\text{m}$ ，直径约为 200 nm 。TEM 结果进一步表明，大尺寸的纳米棒又是由直径约为 30 nm 的小纳米棒组装而成，说明得到的是一种 Nb_2O_5 纳米棒超级结构。研究表明，在光照射下产生的光生电子和空穴既可以沿着纳米棒方向迁移，也可以迁移到邻近

的其他纳米棒上，进而有效抑制了光生电子与空穴的复合，实现了高效光催化分解水制氢。光解水制氢结果表明， Nb_2O_5 纳米棒超级结构的紫外光分解水制氢速率为 $91 \mu\text{mol}/\text{h}$ ，是商业化 Nb_2O_5 粉末的 151 倍。催化性能提升的主要原因有两点：(1) Nb_2O_5 纳米棒超级结构具有较大的比表面积，能够提供更多的催化活性位点；(2) 超级结构有利于光生电子和空穴的快速分离，进而有效抑制了光生电子与空穴的复合，实现了高效光催化分解水制氢。相关研究成果发表在 *Mater. Today Chem.*, 2018。

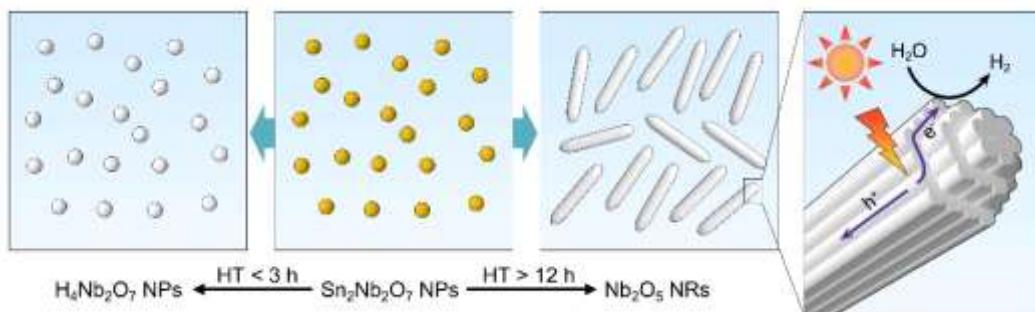


图 8. Nb_2O_5 纳米棒超级结构的制备示意图

5、硫离子调控 CdSe 量子点促进光催化产氢

我们通过引入无机硫离子对水相合成的 CdSe 量子点表面进行修饰，发现初始的硫离子生长在量子点表面晶格中，而进一步加入的硫离子以配体的形式存在量子点表面。硫离子配体的修饰不仅避免了量子点的团聚，还显著影响了量子点的光催化性能，最优条件下，硫离子修饰的量子点光催化产氢活性提高 4 倍，每小时产氢转化数达到 7950。研究表明，表面晶格硫离子更利于电子传递而配体硫离子促进了空穴的转移。这种简单的硫离子修饰方法为光催化剂设计提供了新思路。相关研究成果发表在 *Adv. Mater.*, 2019。

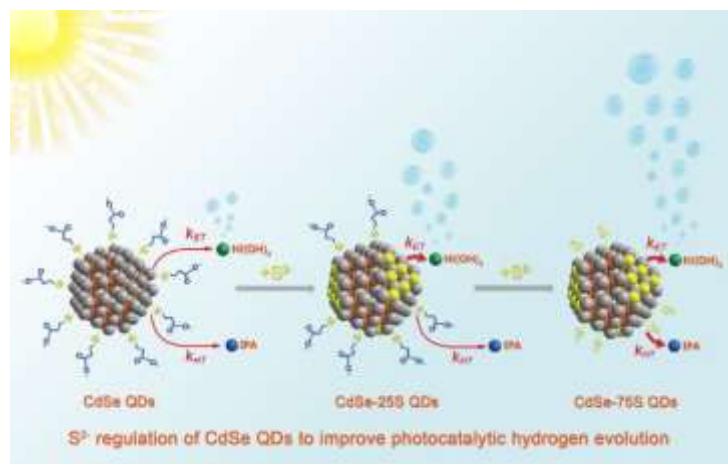


图 9. 硫离子调控 CdSe 量子点促进光催化产氢

6. 非镉量子点磷化铟光催化制氢

目前量子点人工光合成制氢体系特别是含镉量子点(如 CdS QDs 和 CdSe QDs) 体系已展示出优秀的催化活性和稳定性, 然而二元非镉系量子点光催化制氢的潜力有待开发。与西南石油大学、苏黎世大学以及中国科学院化学研究所相关研究人员合作创新性地将 InP 二元量子点引入人工光合成制氢体系, 结合最新的合成策略, 成功制备了一系列形貌规整且具有不同带隙的 InP 量子点, 实现了高效的光催化制氢, 催化效率可与 CdSe 量子点相比拟。进一步地, 结合量子点表面易修饰的特性制备了一系列有机和无机配体的 InP/ZnS 量子点, 从机理上证实量子点表面的硫离子配体作为量子点空穴传递的中继体, 有效促进了体系的电荷分离和后续的催化过程。在最优条件下, 量子点制氢的催化转化数高达 128,000, 525 nm 光照的内量子效率高达 31%。相关研究成果发表在 *Nat. Commun.*, 2018。

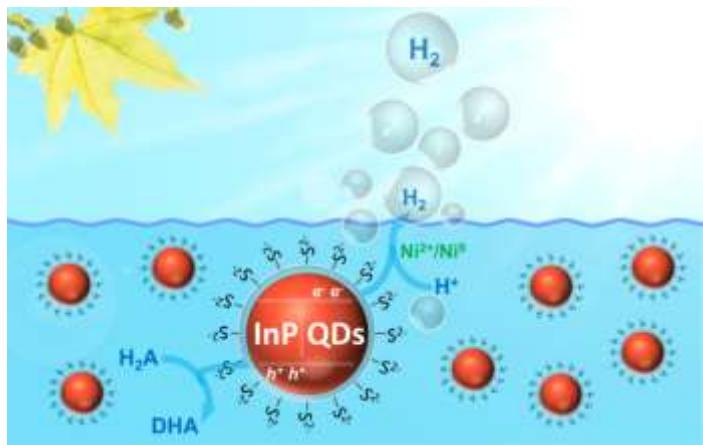


图 10. 非镉量子点磷化铟光催化制氢

7. 新型共轭碳纳米环的构筑

借助原创的蒽光二聚-解聚合成策略，利用蒽二聚体作为核心合成子，通过调控边臂的长度和弯曲角度实现了从蒽二聚体钝角边高效关环，进而合成了新型共轭碳纳米环分子，并对其光物理和电化学性质进行了表征。该工作进一步显示了蒽光二聚-解聚合成策略在大张力共轭大环合成领域的独特应用，发表于 Chin. J. Chem., 2018 并被选为该期刊封面。

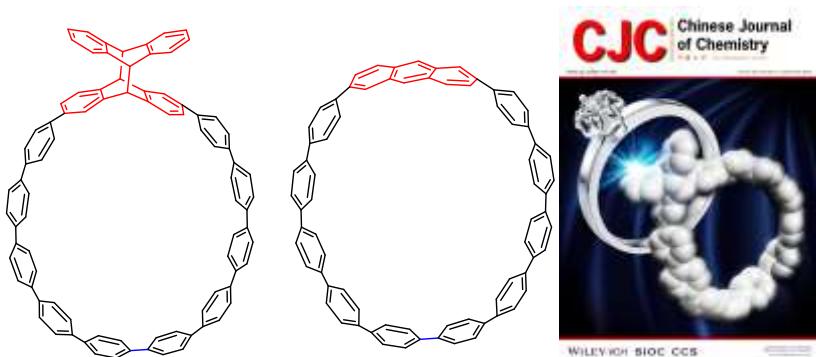


图 11. 合成碳纳米环研究新进展

8. 可见光催化选择性合成炔基环丁烷

炔基环丁烷，即链接有炔基结构的环丁烷，是一类重要的分子骨架，能够高效的转化成为其他有用的活性化学结构。传统的炔基环丁

烷的合成方法包括过渡金属催化的交叉偶联反应，亲核加成反应，以及强碱催化的长链的炔基卤代烃的分子内环化。吴骊珠研究员团队报道了第一例可见光催化的分子间的炔烯和烯烃的[2+2]环加成反应。该反应具有很好的底物适用性，能够高效，高选择性地合成各类炔基环丁烷。详细的机理研究表明炔烯包括非芳香的炔烯能够通过能量传递的方式被 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 敏化。此外在路易斯酸 $\text{Ph}_3\text{AuNTf}_2$ 的协助下，该 [2+2] 环加成反应也能够被三重态能量更低的光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 实现或者在光照下直接进行。相关研究成果发表在 *Org. Lett.*, 2018。

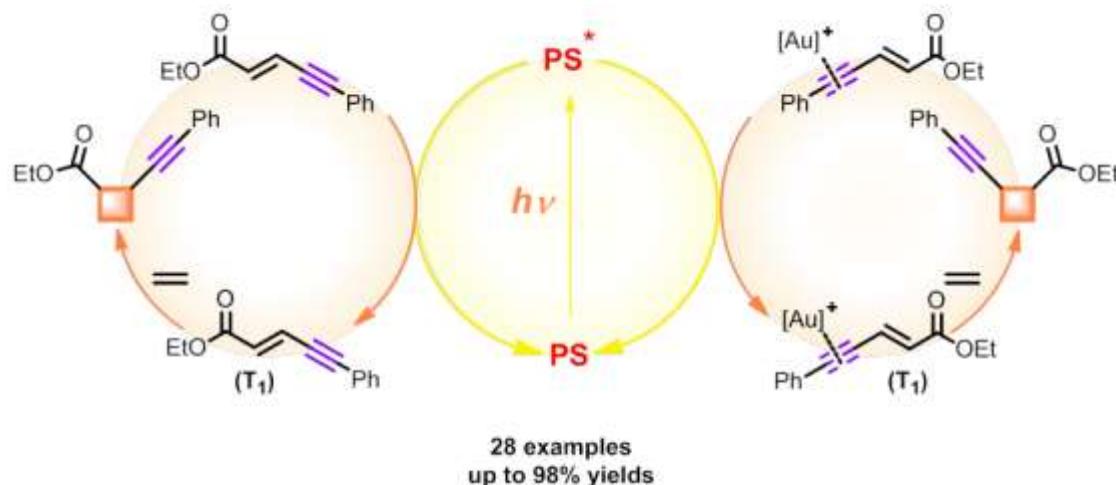


图 12. 可见光催化选择性合成炔基环丁烷

(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：本季度在研项目 2 项，新增项目 1 项。

(一) 本方向本季度重要进展

1、中埃绿色生物制造联合实验室正式签约

“中科院“一带一路”项目“埃塞俄比亚牛羊骨资源调研、分析检测及绿色酶法明胶示范工程”成功立项,12月14日,中科院理化所与埃塞俄比亚工业部肉与奶制品工业发展研究所共同组建的“中埃绿色生物制造联合实验室”在埃塞俄比亚工业部正式签约,并举行揭牌仪式,埃塞骨粒加工项目开始前期设计和筹建工作。

2、建立酶法明胶骨粒标准及测试方法

对于不同来源地(四川、宁夏、河南、河北、内蒙古、广西、山东、青海)、不同畜种(猪、牛、羊)、不同质地的骨粒(硬质骨、松质骨、杂骨),确立了骨粒的检测指标和检测方法,检测项目包括骨粒的水分、油脂残留率、视密度、蛋白质含量和白度。根据检测结果,建立了骨粒指标资料库。

3、针对不同骨粒类型建立酶解工艺资料库

对不同质地、畜种、产地的骨粒进行酶法制胶工艺优化,确立了不同骨粒相应的酶法制胶工艺参数,包括前处理、酶解、后处理等工序的控制,针对不同的骨粒能够制备出质量达到药用明胶标准或食用明胶标准的明胶产品,建立了不同质地骨粒的酶解工艺资料库。

4、对东宝生物的酶法明胶生产线进行进一步优化

根据之前物料传送不均,浆液传送困难,增加了骨料传送设备,对磨骨机进料方式及管路进行了部分改造,改进后的明显提高了物料分罐的均匀程度,使得酶解效果进一步改善;针对酶解后的胶渣残留胶液

较多的现象，增加了清洗工序，实现部分胶液的回收，提高了明胶的得率。第四季度进行了百吨级投料试验，得到干胶 10.1 吨，骨耗与前期相比显著降低，吨胶骨耗从原来的 10 吨以上下降到 8 吨，基本达到工业生产成本控制要求。

5、降解塑料制品畅销国内外

2018 年国内外降解塑料需求增加迅速，使得我们授权生产的企业山西金辉兆隆和杭州鑫富药业的装置产能饱和，产品畅销国内外。协助海南禁塑，和海南环保厅、市场监管局、海南大学等联合就海南禁塑提出系列政策建议和技术支持。

6、制备的可控诱导期降解地膜获得突破并示范效果良好

与中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、新疆农垦科学院、新疆石河子大学和新疆石河子农业科学研究院合作，通过添加降解速率调节剂和抗菌缓释剂的新型可控诱导期降解塑料地膜完成了从结构设计、配方调整，工艺开发到生产示范等技术的研制，制备的可控诱导期降解地膜在山西寿阳和新疆建设兵团第六师、第八师、第九师综合配套栽培技术核心示范区进行的百亩规模的试验和示范，效果良好，取得了作物产量与冉聚乙烯地膜无显著差异的好结果。

7、海水降解塑料取得进展

完成了海水降解塑料结构设计、在海水中降解有效性验证，建立了海水降解过程检测和监测方法，研究表明设计开发的海水降解塑料具有海水降解和堆肥降解双重功能。为海水降解塑料的开发和推广奠定了基础，完成新型结构的海水降解塑料制备工艺开发，进行了百吨

级规模的中试工艺试验。中试产品已经制备了部分制品提供军队后勤部门试用。

（二）下一步工作计划

1、进一步开展酶法明胶用工业酶的准工业化生产制造

在酶制剂中试结果的基础上，与相关企业洽谈酶制剂放量生产的合作，根据酶制剂生产流程要求和规模，需要给厂家配套相应的过滤装备和部分干燥设备，预计 2019 年一季度完成酶制剂生产条件的准备。

2、稳定东宝的酶法明胶生产和优化生产条件

下一步针对后处理工序高温操作工段时间过长，造成明胶粘度下降的现象，将进一步优化处理流程，筛选过滤介质和简化胶渣清洗流程，以保证明胶产品最终的粘度指标。

3、根据”一带一路”项目任务书，制定 2019 年中埃联合实验室的工作计划，并稳步推进埃塞骨粒厂建设。

培育三 激光显示及产业化

概述：在研项目 3 项，主要为国家重点研发计划 3 项。

（一）本方向本季度重要进展

1.理化所牵头承担的重点研发计划“双高清/大色域激光显示整机研发及表征评估”项目超额完成中期检查

项目组开展了红绿蓝三基色激光模组、消散斑及白平衡、超高清图像处理、超短焦镜头、光学微结构屏幕以及整机集成关键技术研究，建成了激光显示整机及关键器件表征评估平台，研制出 100 英寸 4K 超

高清大色域样机，完成了任务书规定的中期研发任务并达到了中期考核指标。

开发出高效率、小型化、高可靠红绿蓝三基色激光模组，RGB模块输出功率分别可达7.7W、7.1W和32.5W，白光模组功率57.6W，电光效率>21%；研制出基于MEMS散斑抑制系统，将散斑对比度降低至4.15%。开发了高精度激光恒流驱动模块及色温反馈控制模块，实现色温漂移量 $\Delta T < 350K$ ；开发出分辨率2K、投射比0.21、MTF达0.5@80lp/mm、均匀性90%的超短焦投影镜头；研制出增益系数1.101、视角>120度的微结构投影屏幕原理样机；突破了精密/复杂结构整机一体化的设计和制造、高画质图像处理等整机关键技术，开发出三基色4K激光家庭影院样机，输出亮度4050 lm，电光效率13.1 lm/W，色域 $\geq 160\%$ NTSC，整机寿命为21200小时；开发出激光显示整机及关键器件4种测试表征设备，其中2种设备通过第三方认证。

发表SCI/EI论文13篇，申请发明专利44件，获软件著作权3项，提出1件国际标准、3件国家标准和2件行业标准，培养博士/硕士15人。

2. 中科极光开发出新一代车载激光显示产品，在第四季度实现新增销售超过 200 台，产业化工作进展顺利

在 2018 年第四季度，杭州中科极光科技有限公司积极开展三基色激光显示产品市场推广和新产品的开发。围绕车载大屏幕显示系统应用需求，开发出分体式三基色 LD 激光投影产品，通过了严苛的可靠性认证实验，如振动、冲击、高低温、湿热等试验，并通过车载试验测试，设备性能可靠、显示效果清晰，得到了用户单位的高度评价，

作为新一代车载系统的最大亮点，并获得新增订单超过 200 套。



图 13. 分体式三基色 LD 车载显示设备

(二) 下一步工作计划

1. 鉴于重点研发计划激光显示项目提前完成中期目标，项目组将汇总各课题研究进展，力争提前完成项目所有考核指标，并加快国产化激光器的应用研究，以期开发出基于国产化红绿蓝三基色 LD 的激光显示整机。

2. 激光显示设备在车载领域已经实现了商用并取得了较好的应用效果，下一步项目组将重点拓展分体式激光显示设备在信息显示、指控中心等人机交互大屏幕显示系统的应用。

培育四 分散能源气体液化分离技术与应用

概述：2018 年第四季度主要在适用于液化技术体系的基础研究、液化核心技术研究、样机开发及现场应用 3 个层面开展了工作。

(一) 本方向本季度重要进展

1. 基础研究

1.1 两相流动及传热基础研究

基于如图 14 所示的流动冷凝实验平台，测得了纯质 R14 的两相流型数据。工况为饱和压力范围 1-3MPa，质量流率范围 $100-650 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，干度范围 0-1。

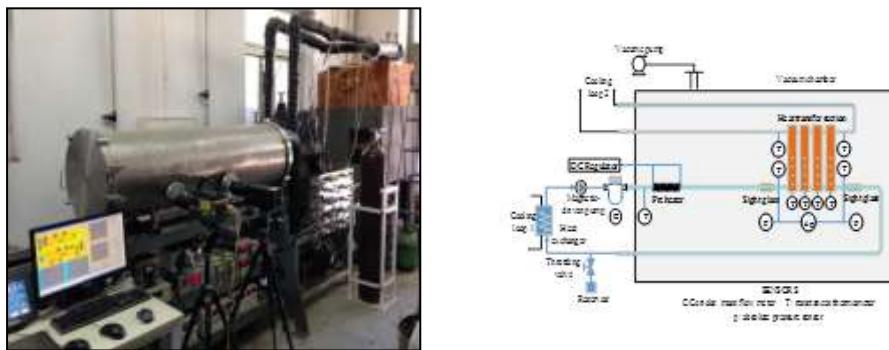


图 14. 流动冷凝实验平台

在流型实验研究中主要观测到六种流型：塞状流（Plug flow），块状流（Slug flow），过渡流（Transition flow），波状-环状流（Wavy-annular flow），平滑-环状流（Smooth-annular flow）和波动层状流（Wavy-stratified flow），如图 15 所示。塞状流一般在低干度时出现，其特点是具有一个个长条形气泡，且该气泡位于管顶部，如图 15(a)所示；随着干度变大，气液相流速比增大，导致气泡合并形成块状流，该流型在管底部存在较厚的连续液层，且气液相界面波动较大，界面波浪拍打至管顶部形成管内间断全液区域，如图 15(b)所示；随着干度进一步变大，液相含量减少，而气相流速增大，管底部形成间接性液层，且上管壁形成连续液膜，气液相界面波浪仍能拍打至管顶部，该流型为过渡流，如图 15(c)所示；过渡流后出现的是环状流，主要分成波状-环状流（如图 15(d)）和平滑-环状流（如图 15(e)）。平滑-环状流的特点是沿管圆周方向液膜较薄且厚度较均匀，而波状-环状流管底部液膜较厚，但气液相界面波浪已无法拍打至管顶部；波动

层状流（如图 15(f)）发生在较低的质量流速时，气液相分别流动在管道顶部和底部。

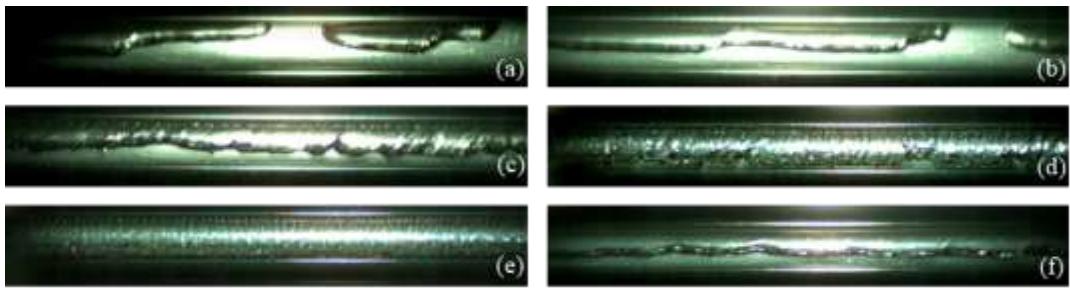


图 15. 两相流型图片:(a) **Plug flow**, (b) **Slug flow**, (c) **Transition flow**, (d) **Wavy-annular flow**, (e) **Smooth-annular flow** 和 (f) **Wavy-stratified flow**

流型转变特性的研究：如图 16 所示为质量流率对两相流型的影响。波动层状流主要发生在较低的质量流率，这主要因为较低的惯性力。另外，除了波动层状流以外，两相流型的转换干度随质量流率的上升而下降。这主要因为较高的质量流率导致较大的两相流速，较大的惯性力，这会导致转换发生在一个较小的干度。此外，通过对比图 16 (c) 与图 16 (a) 和图 16 (b) 可以发现波动层状流在高饱和压力下可以发生在更广的流率范围。如表 1 所示，气相密度随饱和压力的上升而上升，这会导致一个较小的气相速度和气相惯性力，这会使施加于气液界面的扰动力减小。另外，在低干度时，表面张力可以促进波动层状流转变为塞状流和弹状流，但是表面张力随饱和压力的上升而下降，这也会导致波动层状流更易产生。

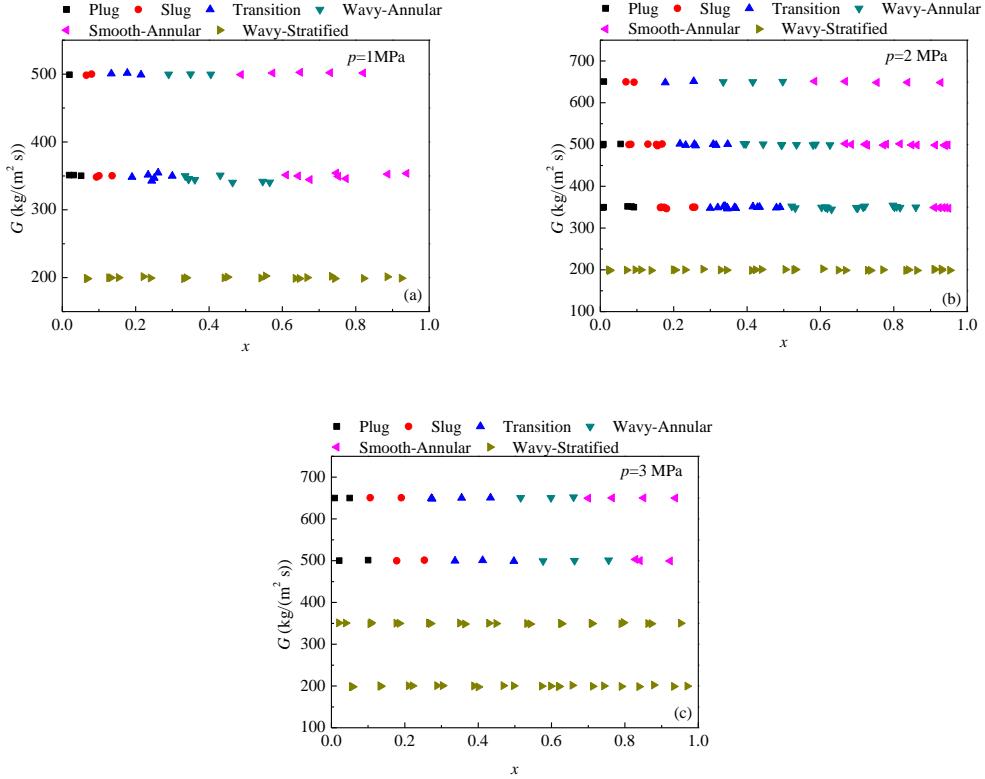


图 16. 质量流率对 R14 流型的影响

表 1. R14 的热力学物性

Fluid	p (MPa)	T (K)	ρ_l (kg/m^3)	ρ_v (kg/m^3)	μ_l ($\mu\text{Pa s}$)	μ_v ($\mu\text{Pa s}$)	σ (mN/m)	Bd
R14	1.00	188.39	1337.50	69.52	117.39	12.31	4.77	41.73
	2.00	207.32	1172.20	151.52	85.99	14.89	2.10	76.27
	3.00	219.98	998.97	272.10	63.86	18.31	0.62	184.48

图 17 所示为饱和压力对两相流型的影响。波动层状流除外，两相流型转换干度随饱和压力的上升而变大。首先，饱和压力导致一个较小的液相密度和较大的气相密度，这会导致较大的液相速度和较小的气相速度，两相速度差变小，两相间的剪切力变小。因此环状流会出现在一个较小的干度范围。另外，下降的液相密度和上升的气相密度会导致一个较小的气泡空隙率。表面张力可以使液相分布在管壁上，

表面张力随饱和压力的变大而变小，所以液相更容易聚集在管道底部。

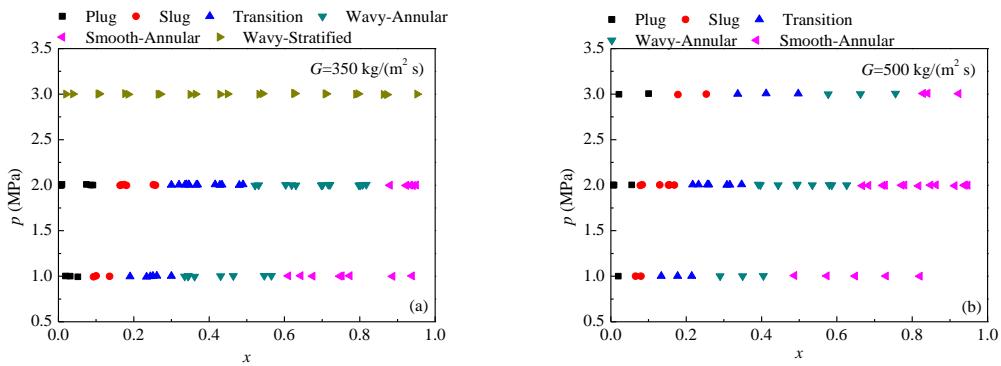


图 17 饱和压力对 R14 流型的影响

1.2 新型氨吸收热泵循环热力学模型构建

提出了一种梯级利用余热的新型吸收式热泵系统。该系统的特点是可以对余热进行梯级利用，内部回热充分，提高余热利用效率，降低㶲损失。此外，增加中间压力蒸发器/吸收器，为系统增加额外可调量 P_m ，可优化系统在低温工况下的性能。

系统流程图 18 所示，烟气中的高温显热和低温潜热分别被烟气预热器和一级蒸发器梯级利用，增强了余热利用能力；一级吸收器吸收压力可调，吸收热温度较高，用于溶液回热，二级吸收器吸收压力由环温决定，吸收热用于加热回水，增强了吸收效果和内部回热，改善了系统在低环温下的性能。

通过 ASPEN 对模拟结果表明：蒸发温度 TE 从 -15°C 降低到 -27°C 时，一次能源效率 PEE 从 1.45 降低至 1.28，COP 从 1.72 降低至 1.55，TE = -27°C 时，COP 相较单效系统提高了 20%；随着中间压力 PM 的升高，COP 先增大后减小；在每个 TE 下，存在一个最佳中间压力 PM_{op} ，对应于最大 COP 和最优性能；而 PM_{op} 随 TE 的降低而逐渐

升高；相较于将 PM 设定在 0.7MPa 不变，根据环温变化而调节 PM 后的系统性能得到一定改善，尤其当 TE 低于 -20℃ 时，改善效果更显著，COP 由 1.54 提高到 1.59；相较于仅将烟气余热供给一级蒸发器的系统，梯级利用烟气余热的系统拥有更大的供热量，COP 和 PEE 提高约 2%。

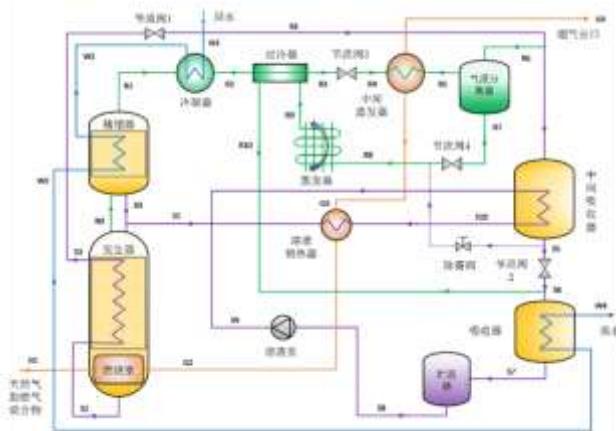


图 18. 温度梯级利用新型热泵流程

1.3 混合工质节流制冷循环基础热力学问题

通过研究多温区带相分离器的自复叠构型混合工质节流制冷循环（Mixed-refrigerant Joule-Thomson refrigeration cycle, MRJT）中高沸点分离液在节流前是否需要过冷的必要性。通过黑箱法和熵分析法发现，在一级分离 MRJT 循环中，分离出的液体在节流前是否过冷不改变循环的熵效率，不改变中间级回热器、混合器和分离液节流元件处熵损失之和。虽然分离液进行过冷会减小其节流以及混合过程的熵损失，但同样增大了其在中间级回热器中由于不等温传热的不可逆性引起的熵损失。通过在 100 K, 120 K 和 140 K 三个制冷温度下的实际 MRJT 算例也证实了理论分析的结果，如图 19 所示。

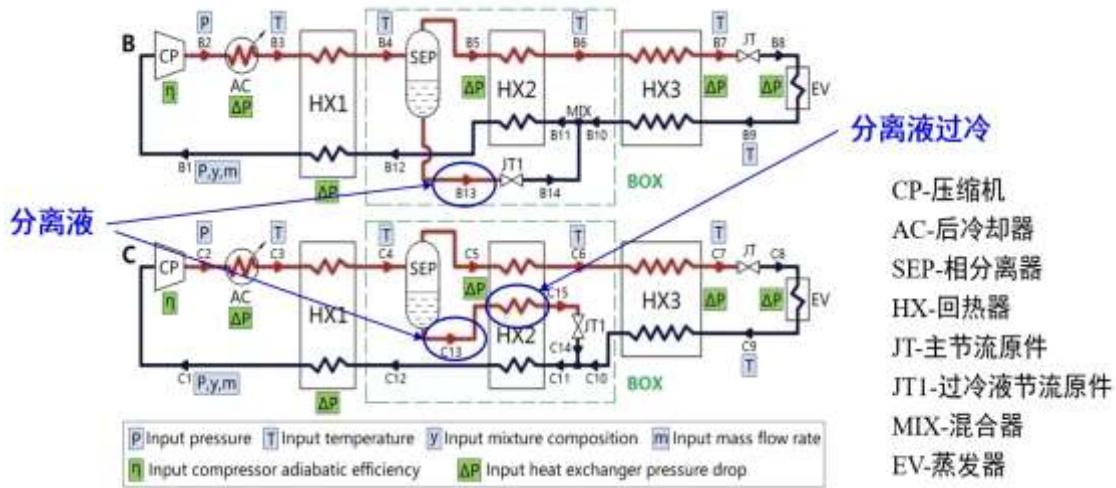


图 19.一级分离 MRJT 制冷循环分离液过冷 (Cycle C) 与不过冷 (Cycle B) 的构型

2. 核心技术研究

2.1 新型氨吸收系统发生器

发生器是余热输入的部件，其结构和性能直接影响到余热利用程度和吸收式系统的性能。为了换热器内部传热传质，同时为了缩小系统体积，针对发生器进行紧凑化设计。新型发生器结构如下图 20 所示。模拟结果表明，采用微通道技术，呈蜂片状板式结构的发生器，传热传质特性好，结构紧凑，较传统设备体积降低 50%。此外，为了强化换热进而减小设备体积，提出了一种同轴式套管换热形式，如下图 8 所示。螺旋槽纹结构，能起到双侧强化换热的作用，流体在管内既有沿轴向的流动，也有沿着螺旋旋转流动，产生局部二次流，加剧了近壁面处流体与中心流体的混合，加强了湍流强度，使传热系数增大。

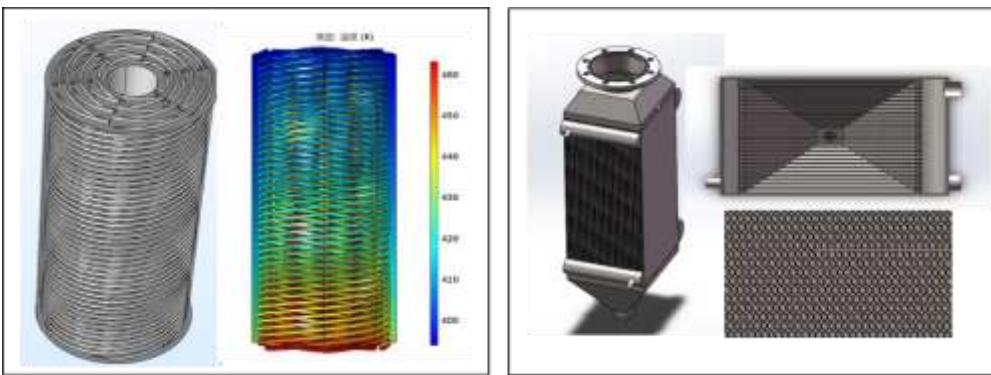


图 20. 两种新型发生器结构

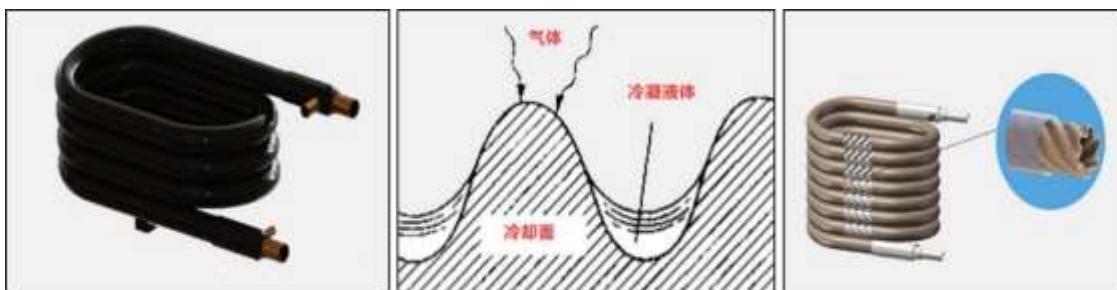


图 21. 新型吸收器结构

2.2 新型氨吸收系统

“连续变温”技术可以利用有限热容热源获得更多的供热量，使得系统各部分的温度与余热温度实现良好的温度匹配，降低系统熵损失，提高系统效率。

基于前期的模拟工作，设计并搭建了氨吸收制冷实验台，提出了一种加热结构，将系统的加热区域从发生器延伸到蒸馏塔的提馏段，研究不同热分布的影响。实验装置如图 22 所示，实验台采用塔底导热油循环，塔身电加热环加热的方式提供热源，通过改变导热油温度、流量以及电加热环的电压从而实现分布式加热的发生结构。每个电加热环可以独立控制，提出的加热结构可以方便有效地调节热量分布，有助于研究不同热源分布对系统性能的影响。

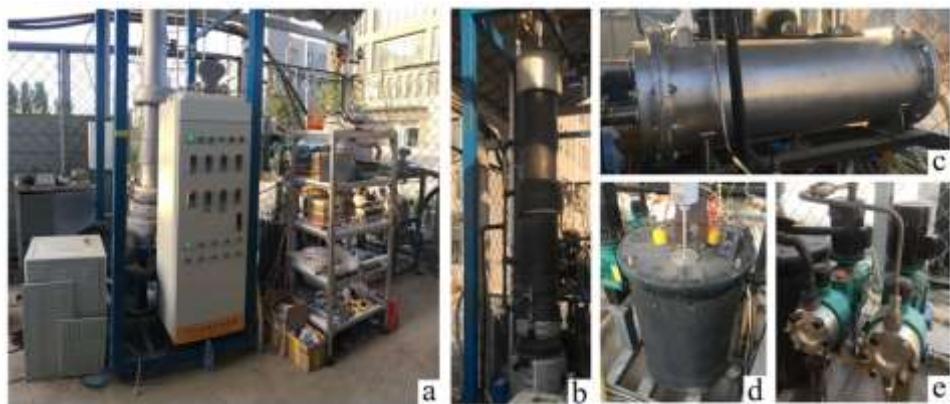


图 22. 实验装置实物图

表 2 实验台主要部件参数

部件	描述	备注
发生器	有效容积: 0.02m^3	夹套间壁换热
精馏塔	高度: $750\text{ mm} \times 2$ 直径: 159 mm	填料型号: CY 700
冷凝器	换热面积: 2 m^2	管壳式换热器
蒸发器	高度: 630 mm 直径: 430 mm 换热面积: 1.2 m^2	恒温水箱/盘管
溶液热交换器	板数: 24 换热面积: 2 m^2	板式换热器
吸收器	长度: 990 mm 换热面积: 4.8 m^2	满液式吸收器
溶液泵	功率: 500W	液压隔膜计量泵

实验系统各部件主要参数如表 2 所示, 该实验台探究了不同热源分布比例对系统 COP 的影响, 随着提馏段段中加热量的增加, 热源的利用率大幅增加, 而系统的 COP 略有下降。在进料口下方保持未加热的阶段可以有效地减缓 COP 的降低。当提馏段的热量分布达到总热量的 23% 时, 系统 COP 达到 0.37, 热源利用率较传统系统提高了 80%。综合考虑系统性能 COP 和热源利用率的综合影响, 引入系统余热转换效率 COPwh, 实验结果表明, 当系统在提馏段下部加热时, COPwh 的最优值可以达到传统的 175%。

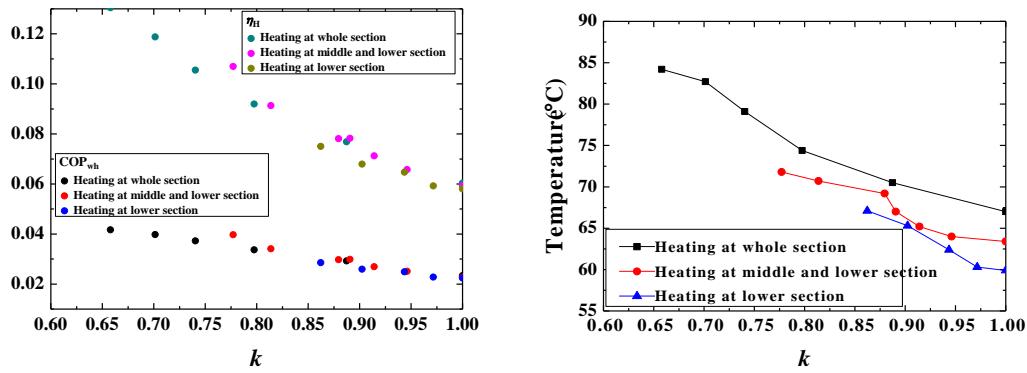


图 23.不同热负荷分布情况下系统性能和发生器加热比例的关系

2.3 液化厂站余热利用技术

分散能源气体液化现场余热可以通过吸收式系统进行回收与利用，综合考虑液化过程中余热“量”与“质”，“冷”与“热”的匹配和回收利用，从而获得系统效率的提升，实现能源利用的最大化。提出的变温热源驱动的新型氨水吸收式制冷技术，可以通过精馏塔，将换热结构从单一的发生器扩展到精馏塔的提馏段，来增大系统对余热资源的利用温跨，提高余热利用率，整机的可靠性和成本相较于一般的双级、GAX 系统具有很大的优势。

表 3 不同发生器内部的换热结构性能研究

换热形式	导热油入口温度 (K)	导热油出口温度 (K) (气相换热)	导热油出口温度 (K) (液相换热)	导热油进出口温差 (K) (气相换热)	导热油进出口温差 (K) (液相换热)	Aspen Plus 模拟温差 (K)
套管式	411	406.56	400.98	4.44	10.02	8.1575
缠绕管式	411	404.35	395.19	6.65	15.81	8.1575
板翅式	411	405.24	395.39	5.76	15.61	8.1575
纵翅套管	411	404.12	397.12	6.88	13.88	8.1575
独立板式	411	405.53	401.51	5.47	9.49	8.1575

为了实现变温发生的实际应用，在现有模拟、论证实验的结果基础上，针对其内部换热结构展开研究，并对发生器结构进行了优化。由于新型发生器不仅需要考虑换热效果，还需要重点考虑氨蒸汽和氨水溶液在其内部的传质效果，所以本项目一次研究了多重内部结构的换热性能特性，模拟结果如表 3 所示。

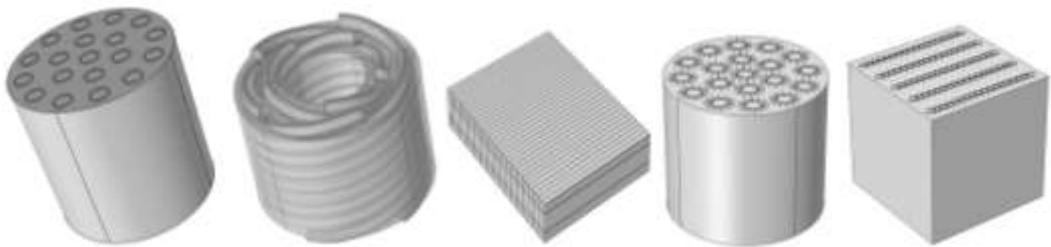


图 24. 发生器内部结构方案

综合结构的换热性能、加工可行性和热应力等实际考虑，采用缠绕管式换热结构，并将散装调料分布于换热管间隙中，以保证传质过程的有效进行。实际换热结构示意图如图 25 所示。在每一层缠绕管之间增加肋片，从而保证轴向氨水介质轴向流的通畅，使得提馏过程中不会出现液泛现象。所有缠绕管在上下两端封装汇集并引出提馏段，与塔釜出口的导热油循环相连，通过阀门控制流量，替换原有实验台的提馏段。



图 25. 新型提馏段内部换热结构局部图及整体图

2.4 适用于小型装置和低压气源的新型含氧气体液化流程

基于全不可燃 MRJT 循环建立了适用于含氧低压气体($< 0.8 \text{ MPa}$)的液化流程，并分析了其大量使用普冷设备的可行性。该流程在保证性能的前提下对硬件要求较低，环境适应能力强，有助于降低实机的建造和运行成本。

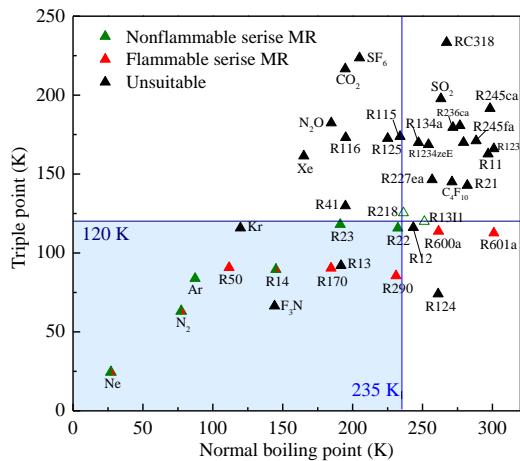


图 26. 全不可燃混合工质候选组元的常压沸点与三相点

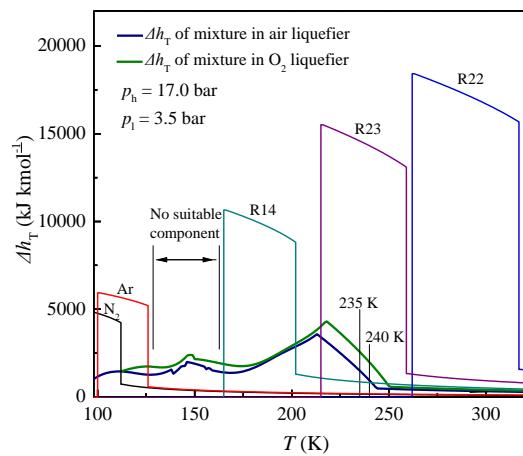


图 27. 不可燃混合工质及其组元在不同温度下的等温节流效应(Δh_T)

首先通过工质筛选，在考虑安全性、三相点、毒性等因素后确定了 Ne, N₂, R14, R23, R22 作为全不可燃混合工质的组元。由于缺乏合适的高沸点组元，因此采用双混合工质流程以获得更低的预冷温度，即流程由 MRJT 主冷循环、MRJT 预冷循环和开式原料气循环组成，各循环的操作压力均在单级油润滑普冷压缩机和小型空压机的允许范围内。在不改变核心制冷机的情况下该流程可连接瓶装氮气或 PSA 吸附制氮机直接液化氮气。通过模拟计算得到该流程在液化氧气时冷端温度为 111 K，液化比功耗为 $0.71 \text{ kWh L}^{-1} @ 0.7 \text{ MPa (a)}$ ，性能系数 FOM 为 27.90%。液化空气时冷端温度为 98 K，液化比功耗

为 0.73 kWh L^{-1} @ 0.7 MPa (a), 性能系数 FOM 为 24.76%。由于该流程中工质均为不可燃 (A1 类), 因此无需额外的载冷循环, 简化了系统结构。

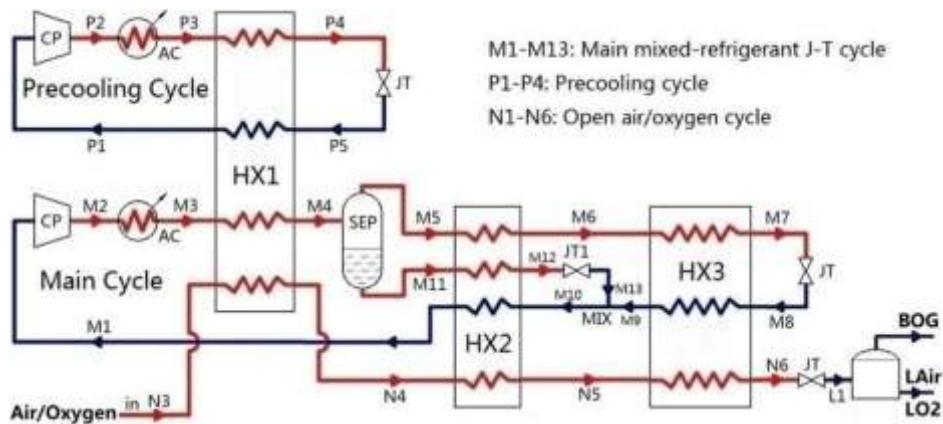


图 28. 采用全部可燃工质的混合工质空气/氧气液化流程结构图

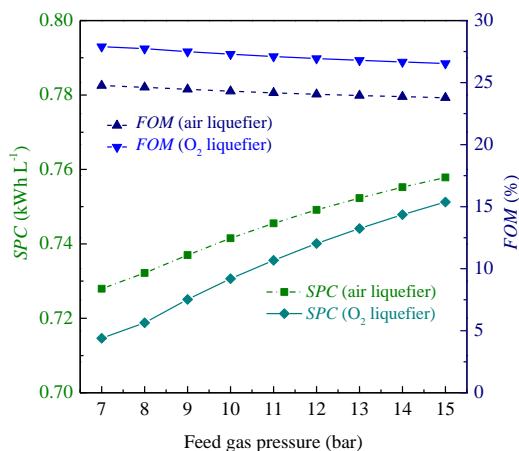


图 29. 各进气压力空气、氧气液

化器性能

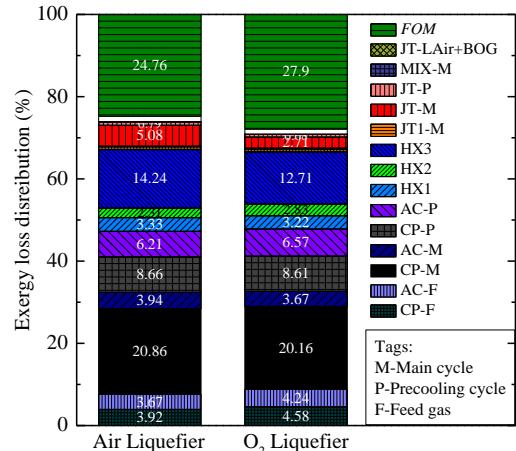


图 30. 空气/氧气液化器各部件

损失分布

3. 样机开发及现场应用

获得了云南马龙 10 万方/天、甘肃庆城 3 万方/天 LNG 项目合同 2 个 (由实施单位中科睿凌北京低温设备有限公司具体执行), 预计实施后, 合计形成 $950 \text{ kNm}^3/\text{d}$ 以上液化应用规模。2018 年中投产项目, 至 2018 年底已经顺利达产。



图 31. 新建设天液化项目现场

(二) 下一步工作计划

1. 基础研究及液化技术方面

进一步完善混合工质传热和物性方面的研究，总结归纳 LNG 温区工质的热流动计算、预测方法，以及热物理粘度密度预测机理机制。

10 L/h 以上的混合工质液氮装置的技术的完善和优化，与气体分离系统深度整合模式，探索以全不可燃工质气体为制冷剂的液化装置并进行试验测试，探索含氧气体安全液化技术体系的可行性。

进一步深入研究混合工质节流制冷循环在较高温区与复叠式制冷循环等普冷循环的性能，进行比较分析，指出适应的制冷循环构设计和优化方法。

利用新搭建的实验系统测试变温发生器，实现基于载热流体连续变温发生的吸收式制冷/热泵系统。进一步完善氨吸收理论及技术体系，为进一步各种工况下的实验研究打好基础。

2. 应用方面

继续推进天然气液化建站方面的规模应用工作。进一步完善多规格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：本季度在研项目 13 项，新增项目 2 项，组织协调会议 3

次。

(一) 本方向本季度重要进展

1. 发现液态金属微量氧化润湿金属颗粒形成固液气多相介质

研究表明，除了电刺激和化学刺激导致的“吞噬现象”外，液态镓铟合金在单纯的持续搅拌过程中也可润湿金属颗粒（如镍粉），从而形成有非牛顿流体特性的多相介质，如图 32 所示。前者依靠消除液态金属和金属颗粒表面的氧化膜，在液态金属和金属颗粒之间形成金属键达到润湿效果，而后者是一个纯粹的液态金属氧化后润湿颗粒表面的过程。SEM 扫描图像表明镍颗粒表面的氧化物在搅拌过程中并没有被去除，而 XPS 测试也表明混合介质内部存在液态金属的氧化物，证实了液态金属氧化物在颗粒表面的粘附，如图 33 所示。

液态金属与镍粉混合后表现出了可塑性，对各种基底良好的粘附性，可以用来制作可修复的液态金属电路，如图 34 所示。相关研究成果以题 Direct Writing and Repairable Paper Flexible Electronics Using Nickel-Liquid Metal Ink 发表在 Advanced Material Interfaces, 2018 并选为封面（图 35）。

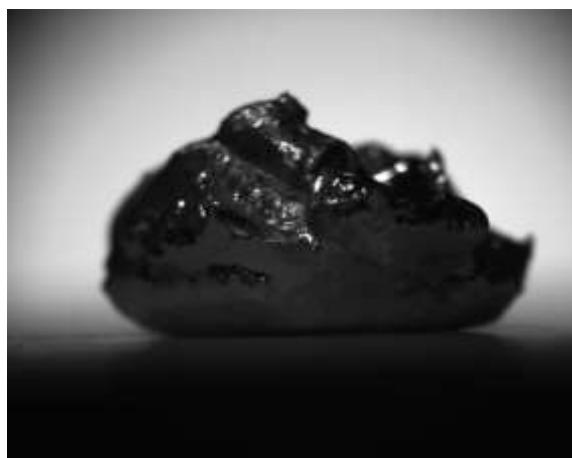


图 32. 液态金属与金属颗粒混合后形成的粘稠多相介质

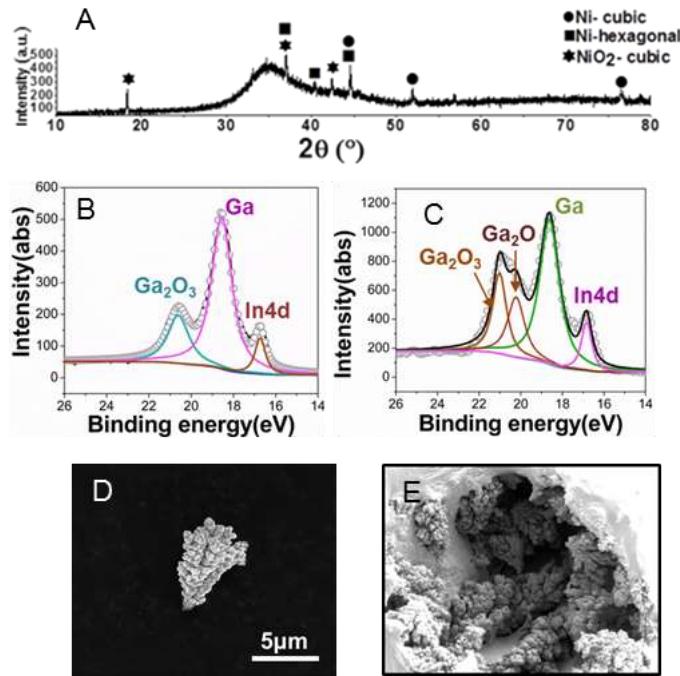


图 33. 证明固体颗粒与液态金属结合方式的证据:(a)XRD 测试结果, 表明镍粉表面的氧化物没有被去除; (b)(c) 两种不同的 XPS 测试结果, 表明混合物内部存在液态金属氧化物; (d) 未作任何处理的镍粉形貌; (e) 与液态金属混合后镍粉的形貌

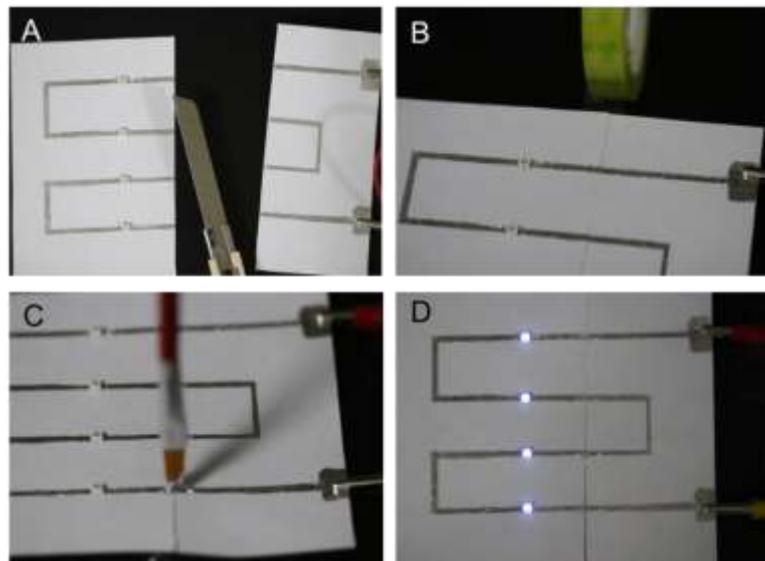


图 34. 纸基液态金属可修复电路: (a) 测试电路被切断 (b) 将电路用胶带简单连接 (c) 在断裂处补充适量液态金属-镍粉混合物 (d) 液态金属-镍粉混合物跨越存在的缝隙使电路导通

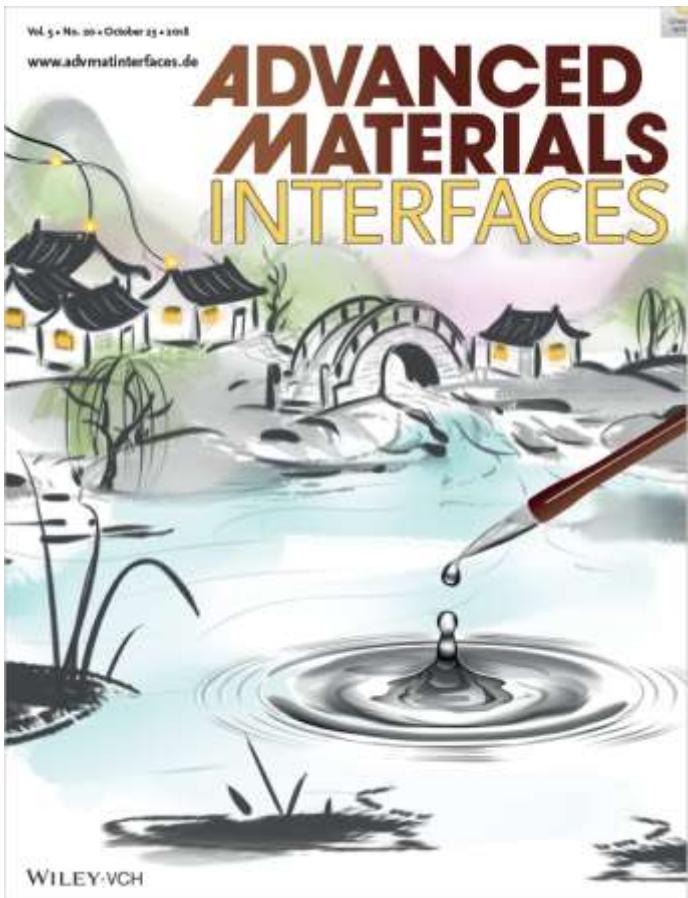


图 35. Direct Writing and Repairable Paper Flexible Electronics

Using Nickel-Liquid Metal Ink 封面

2、“墨”上花开：协同氧化激发的液态金属分形

基于液态金属的金属性，利用过氧化氢和基底间的协同氧化，在石墨板上方便快捷地实现了一种有趣的液态金属分形。将液态金属置于石墨板上，成功实现液态金属可以在石墨板上自发地铺展。机理在于液态金属和石墨板因为标准电极电势的差异，会自发地形成原电池。这个过程中，作为负极的液态金属丢失电子，表面被氧化，从而使表面张力变小，进而实现了液态金属在石墨板上的自发铺展。这里是利用了液态金属的金属性，通过引入石墨板，构成原电池，从而解决了液态金属因自身表面张力巨大，在电解液中通常以球形方式存在的问题。

题，为下一步的分形演化奠定了基础。由于电化学氧化的作用，液态金属在石墨上不再保持拥有高表面张力状态的椭球形，而是呈现出被氧化后的圆饼状。此时，引入过氧化氢作为氧化剂，和石墨板协同作用共同氧化液态金属，氧化后的液态金属的表面张力急剧下降，因而液态金属的表面会形成一种张力梯度，从而引起马拉高尼流动，使得液态金属快速铺展，最终，成功地实现了液态金属的分形，因为这种分形需要基底和过氧化氢共同氧化方可实现，故而被称之为协同氧化激发的液态金属分形。此外，依据通用的机理分析，预测液态金属分形现象在其他符合条件的基底上也可以被实现。这种基底需要可以与镓基合金形成原电池并且作为正极，使液态金属失去电子被氧化。实验结果证实，液态金属分形可以在铜板和镍板上实现。相关成果以题为“Liquid metal fractals induced by synergistic oxidation”在线发表在 *Science Bulletin*, 2018。

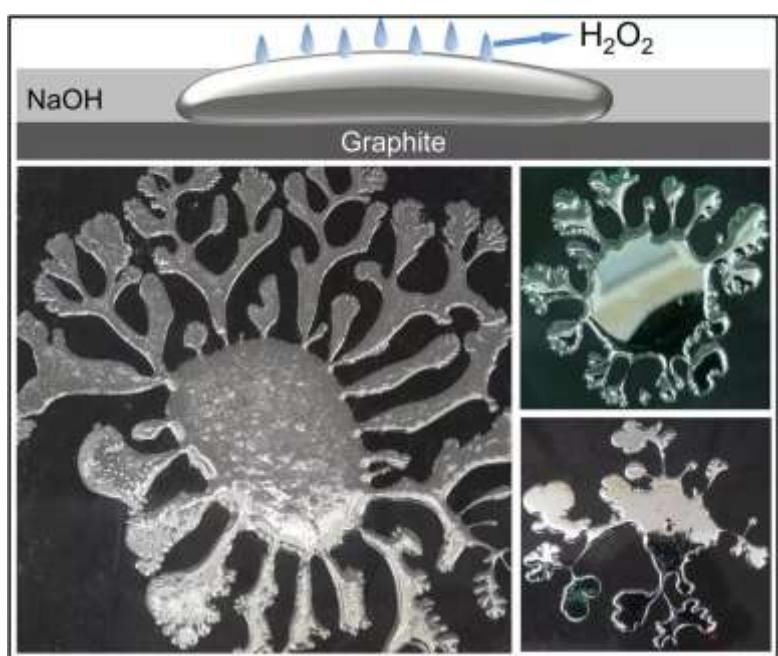


图 36. 过氧化氢激发的枝状液态金属分形

3、发现基于液态金属结构色的可伪装柔性机器人

柔性机器人是一个新兴的领域，从机械学，物理学到生物学已经获得了越来越广泛的关注。具有刚性对应物的传统材料很难实现灵活地转变为多种形态。镓基液态合金具有优异的导热性和导电性，低粘度，良好的流动性和生物相容性，在前期的研究中，其展现出了在外加电场和牺牲金属的刺激下产生变形和运动的能力，在柔性机器人领域被寄予厚望，通过研究发现，液态金属表面在牺牲金属或电场的刺激下可产生变色现象，使得液态金属具备了类似章鱼等头足纲动物柔软可变形变色的特点。研究表明，镓基液态金属的变色是由于其表面产生了百纳米厚的三氧化二镓介孔薄膜，其色彩来源有干涉和散射两种形式（图 37）。当放置在石墨基底上并与电解质溶液中的铝箔混合时，由于三氧化二镓薄膜的瑞利散射和薄膜-金属界面出现的微纳米空腔，液态金属表面上出现银白色到金色最后到黑暗的颜色变化。而在电场的调节下，薄膜的上下表面光滑，入射光发生薄膜干涉，使得液态金属表面可以出现类彩虹色的分布。此结果为开发具有智能伪装功能的柔性机器人的设计提供了重要思路（图 38）。相关成果以题为“Coloration of Liquid-Metal Soft Robots: From Silver-white to Iridescent”发表在 ACS Applied Materials & Interfaces, 2018。

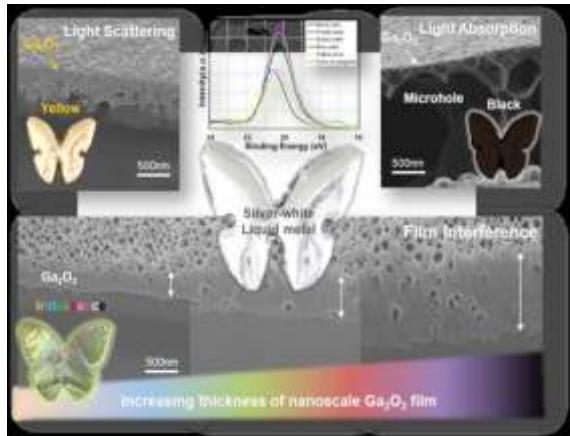


图 37.结构色及其变色原理



图 38.可伪装变色的柔性机器人展示

4. 于中国工程院院刊《能源前沿》撰文系统阐述一大类即发即用型氢能源技术

氢气作为一种清洁高效的可再生能源，目前市场上 94% 的氢能都产自于碳氢化石能源的重整，此方法技术复杂，会增加碳排放，而且原料不可再生。电解水或光解水产氢也是一种热门的制氢方法，但其能量效率有待提高。金属作为一种非常规的产氢材料，具有颇高的能量密度，早在 20 世纪 40 年代，金属水解反应就被当作一种获取水下动力来源的途径。

研究组在中国工程院院刊《能源前沿》发表题为“Metal-based direct hydrogen generation as unconventional high density energy”长篇综述。文中介绍了基于金属的直接产氢方法研究进展和相关非常规氢能源利用的最新技术。根据金属活性，金属水解反应的难易程度可分为三种。对极为活泼的金属而言，其在室温下就可以与水发生剧烈反应。而对较为活泼的金属而言，在一定处理条件下可以触发其水解反应。对于极不活泼的金属而言，其水解反应的发生则需要比较严苛的

反应条件。为了更加清晰地揭示金属与水反应的反应机理，文章从分子层面（图 39）分析，介绍了运用分子动力学模拟和计算量子化学方法研究的最新进展。同时，文章以几种典型金属为例，从材料处理方式和产氢性能的差异入手，对金属与水反应的最新进展进行了对比，总结了不同金属的储氢能力、不同金属制氢的应用前景以及面临的挑战。经过对比发现，活泼金属类似于金属钠和钾适合于需要快速制氢的场合；广义而言，金属铝、镁及其合金是非常有前景的产氢材料，可以实时提供清洁高效的能源动力。从长远来看，基于金属的直接产氢方法在未来能源技术中具有广阔的应用前景。

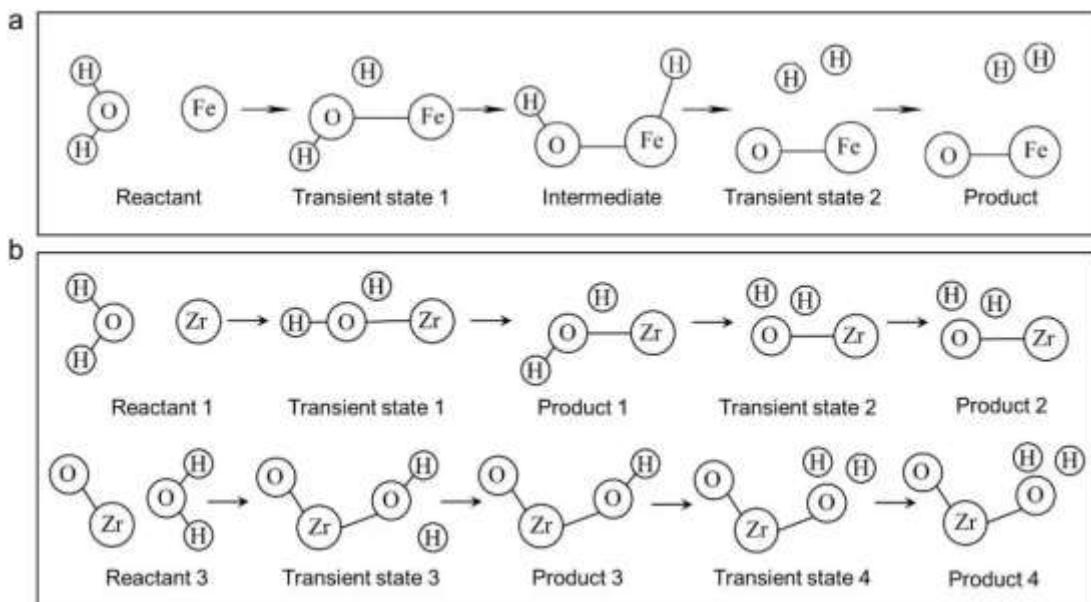


图 39. Mechanisms and paths of metal-water reactions

5、液态金属纸基柔性电子电路转印技术

液态金属镓铟合金暴露在空气中被氧化后，其表面形成的氧化膜在不同材料表面的粘附力存在明显差异。一般而言，液态金属在纸张材料上的粘附性往往较差，同时，大量实验发现，液态金属在一种高分子聚合物材料——聚丙烯酸甲酯（PMA）基底上却具有异常高的

粘附力。因此，研究小组基于液态金属在不同基底表面上的黏附性差异机制，建立了一种高效的液态金属电子转印方法(图 40)：首先将对液态金属粘附性较好的 PMA 胶水，按预先设计好的电路图案印刷制备到对液态金属粘附性较差的纸张表面上，之后再将经过特殊处理的纸张平铺在液态金属表面，通过施加一定的压力，即可将液态金属牢固的转印到纸基底上，经过一定组装和集成，最终形成所需要的目标电子电路。而在此之前，要将液态金属自动地直接印刷到纸张上尚存在很大技术困难。

此次建立的新型纸基电子电路制备方法成本低、简便快捷，可迅速制备大面积电路。转印在纸基上的液态金属电路不仅具有良好的导电性，而且可以保持极佳的电学稳定性，即使在纸张弯折变形状态下，液态金属电路仍能够保持电路连接的稳定性。此外，该方法制备的纸基液态金属电路具有良好的自修复能力（图 41），易于用作制备可重构天线等电子装置。为进一步降低液态金属电路的制造成本、实现资源再利用以及保护环境，提出了一种使用酸性溶液回收纸基液态金属电路的方法。

该研究成果以题为“*One-Step Liquid Metal Transfer Printing: Toward Fabrication of Flexible Electronics on Wide Range of Substrates*”（图 42）发表在 *Advanced Materials Technologies* 并选为封面。

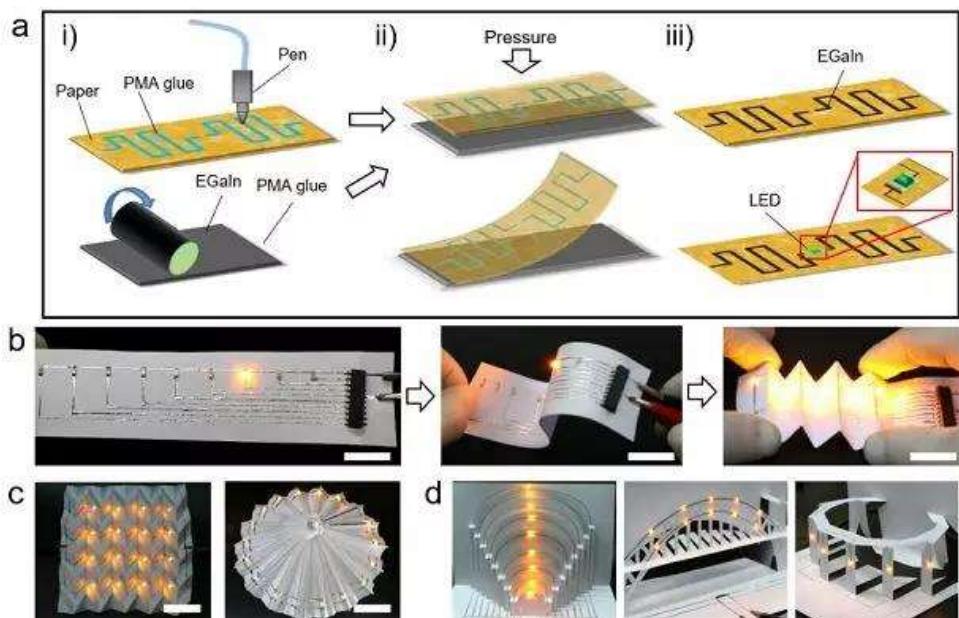


图 40. a) 基于液态金属的纸基转印柔性电路的制备流程示意图; b) 纸基液态金属 LED 阵列电路在弯曲和弯折状态下的电路稳定性测试; c) 纸基液态金属电路制作的纸质电子工艺品; d) 纸基 3D 立体电路。

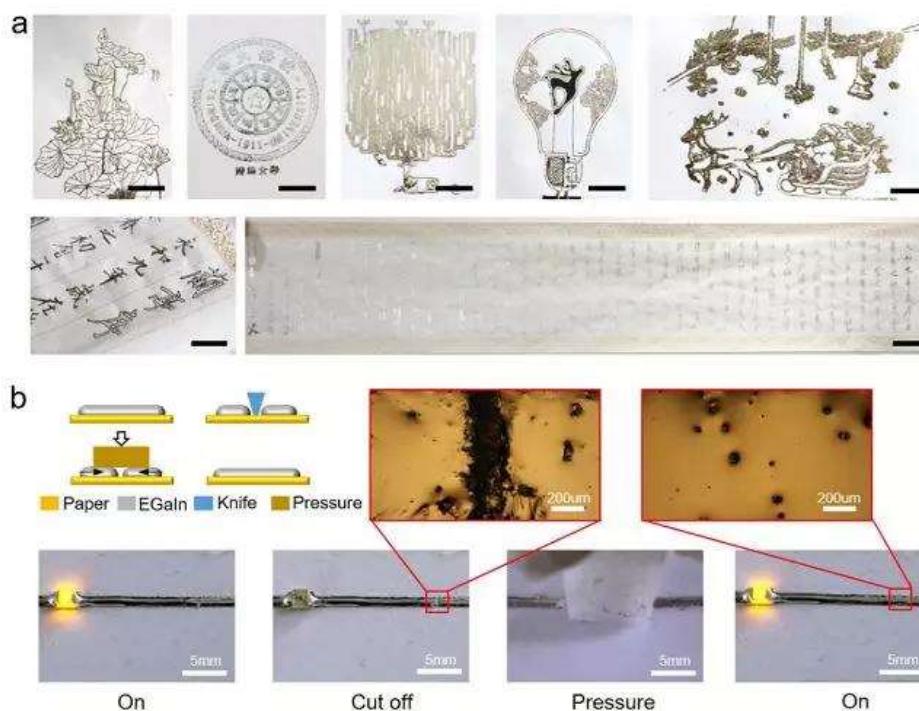


图 41. a) 基于液态金属转印技术制备的纸基大面积电路或图案; b) 纸基液态金属电路的可修复能力展示。

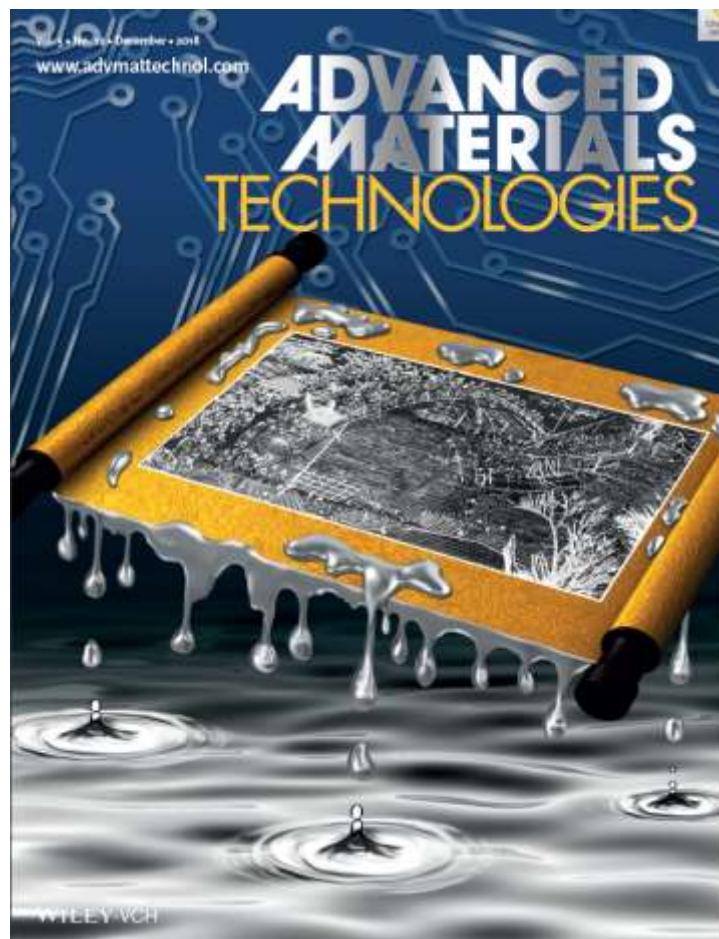


图 42. One-Step Liquid Metal Transfer Printing: Toward Fabrication of Flexible Electronics on Wide Range of Substrates 封面

6、揭示液态金属表面非常规 Faraday 波及其电学切换效应

竖直振动的液体表面出现非线性亚谐驻波被称为法拉第波，这是经典的流体力学不稳定难题。制约法拉第波模态的参数很多，其中，工作流体性质具有根本性影响。传统针对法拉第波的研究多在常规流体如水和油类进行，主要因其较为适中的密度和较小的表面张力。与此不同的是，液态金属的密度远高于常规流体，导电性强，表面张力极大。迄今为止，学术界从未有过针对液态金属这一特殊流体对振动响应的相关研究，此次发现揭开了丰富的液态金属法拉第波现象，如显著区别于以往的表面波特性、悬浮液滴效应，以及无法在非导电流

体上实现的电控切换效应等，由此打开了诸多新的探索和应用空间。

实验发现，通过调节驱动频率和加速度，液态金属液池表面会呈现出一系列高度对称的规则表面波图案（图 43）。同时，液态金属液滴能够十分稳定地悬浮于金属液池上。多个液滴会自动组装成表面波图案对应的类晶体结构（图 44）。另外，液态金属得益于自身优良的导电性，使其能够通过外加电场灵活快速切换表面波状态（图 45）。

液态金属法拉第波体系中呈现出十分丰富的表面波模式，能够借助调节外界驱动参数来按需激发，并能通过外加电场实现快速有效的调节。同时悬浮液滴可以自组装成表面波对应的图案结构，因此该系统十分适合于研究图形成形、模态变化和液滴自组装理论。其次，悬浮的液态金属液滴具有更高的自由度，不受基底材料的影响，对于研究液态金属机器人、智能马达、柔性泵、血管机器人等具有较为重要的科学意义和应用价值。

该研究成果以题为“Electrically switchable surface waves and bouncing droplets excited on a liquid metal bath”发表在 Physical Review Fluids, 2018。

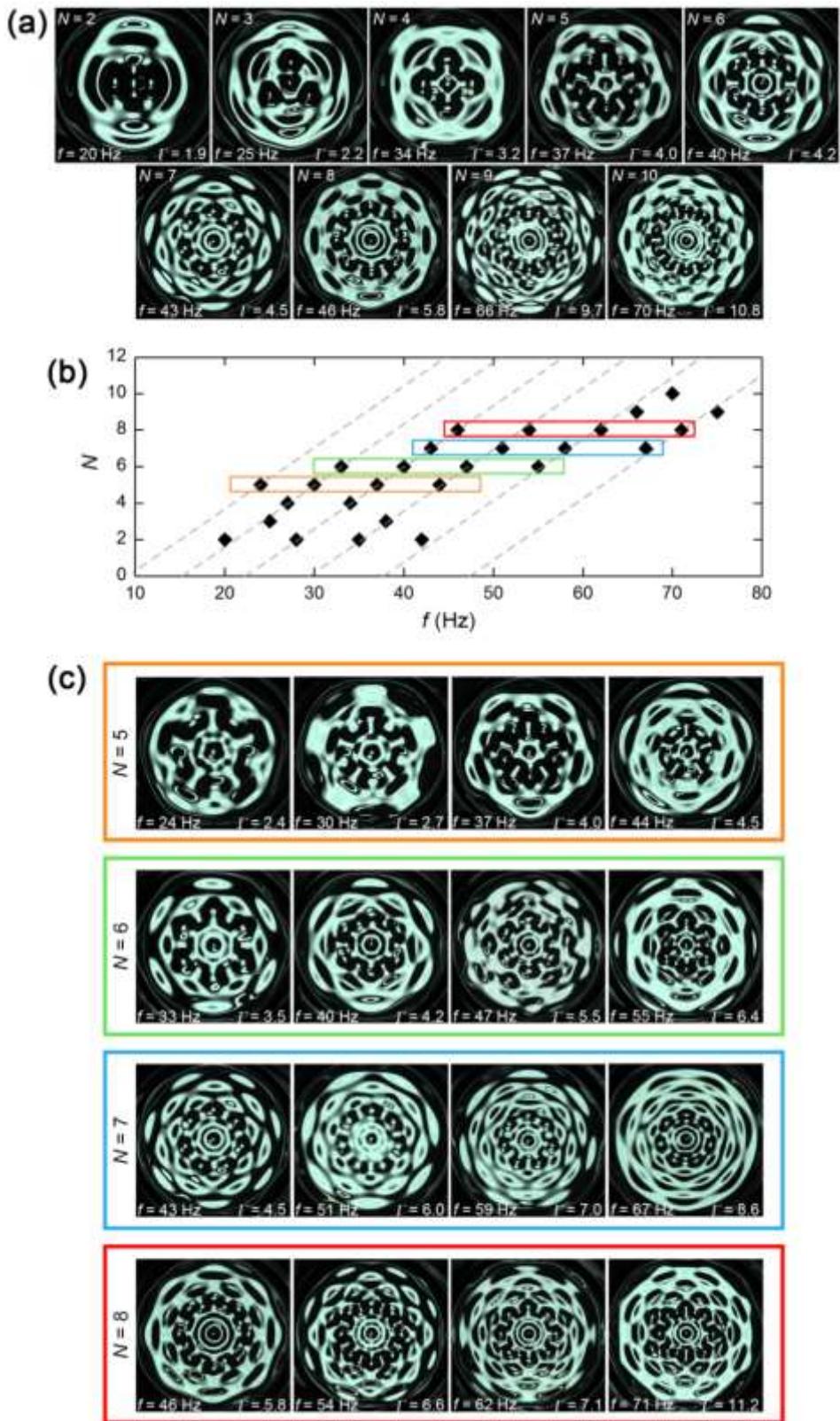


图 43. (a) 高度对称的规则表面波图案，折叠对称数 N 从 2 到 10；(b) 不同驱动频率下的表面波图案形状汇总；(c) 四组具有相同对称折叠数的表面波图案， N 分别对应于 5-8

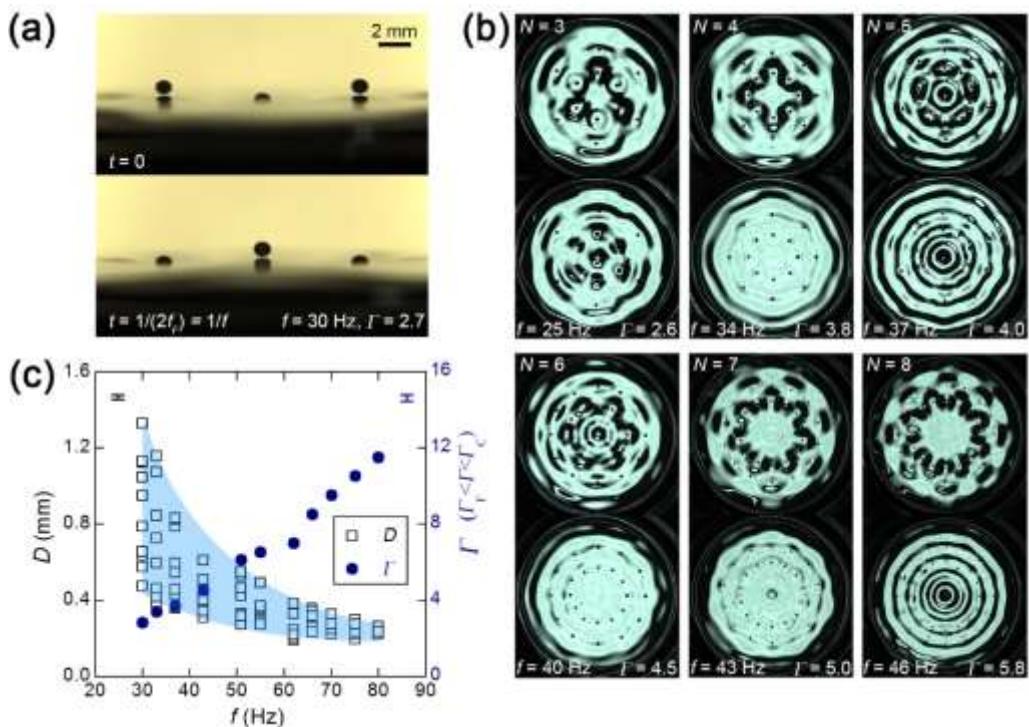


图 44. (a) 悬浮液态金属液滴的侧视图; (b) 多个液态金属液滴自组装为对应的表面波图案 ($N=3-8$); (c) 不同驱动频率下能够悬浮的液滴直径范围 (蓝色区域)

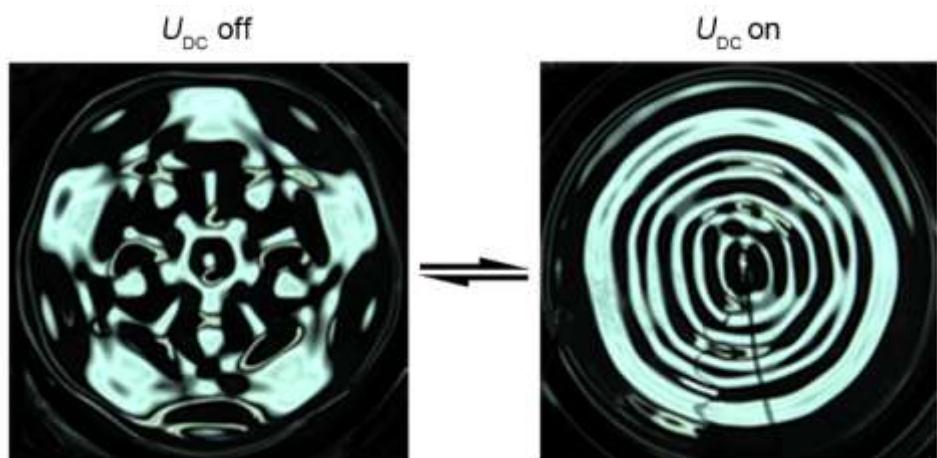


图 45. 通过施加电场灵活切换液态金属的表面波模态

7、出版国内外首部《液态金属印刷电子学》与《液态金属 3D 打印技术》系列著作及产业报告

联合清华大学研究组，在液态金属先进制造领域出版了两部前沿学术著作：《液态金属印刷电子学》、《液态金属 3D 打印技术：原理及应用》（上海科学技术出版社，2019）；此前，由团队与云南科威液态金属谷研发中心联合推出的产业研究报告《一个全新工业的崛起：中国液态金属工业发展战略研究报告》（云南科技出版社，2018）也于近期面世。这几部历时数年完成的著作，在国内外均属首次出版，填补了学术文献及产业研究空白，初步构建了相应的理论、技术与工业应用体系，一定程度上探明了新兴的液态金属产业发展路径。

《液态金属印刷电子学》系统阐述了液态金属印刷电子学的基本理论与技术体系，涉及液态金属功能电子墨水的制备方法，以及一系列可适应从一维、二维到任意固体材质表面的液态金属电子打印方法、装备及典型的应用问题等方面。

《液态金属 3D 打印技术原理及应用》的出版，系统构建了液态金属 3D 打印技术体系，总结了液态金属作为打印材料所具有的性能特点和独特优势，讲解了典型的液态金属 3D 打印方法及应用，并展望了未来发展方向。

《一个全新工业的崛起：中国液态金属工业发展战略研究报告》阐述了液态金属谷的经营模式、发展原则和产业规划，并从液态金属材料、印刷电子、消费电子、液态金属 3D/4D 打印、云平台、液态金属文化创意、医疗健康产业、液态金属热控产业、能源利用、液态金属微流控技术、液态金属柔性智能机器、液态金属回收等不同领域进行了总结，并提出了若干产业政策建议和发展策略。



图 46. 出版著作及报告封面

(二) 下一步工作计划

- 1、进一步探索液态金属氧化膜产生结构色的不同模式。
- 2、进一步对液态金属变形和驱动背后的机理进行定量解释，以期提出普适性的理论并开拓更多的液态金属变形和驱动方式。
- 3、进一步挖掘液态金属法拉第波系统内的科学问题，包括不同种类外场和边界条件对表面波的影响，液滴在液态金属柔性基底上的运动行为，多个液滴间的相互作用等。
- 4、进一步拓展液态金属在医疗、柔性机器、可穿戴电子、印刷电子与 3D 打印领域的应用。