

中国科学院理化技术研究所“一三五”规划

季度进展报告

2019 年第三季度

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	5
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	23
培育三	激光显示及产业化	27
培育四	分散能源气体液化分离技术与应用	30
培育五	液态金属材料前沿技术	39

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 23 项，结题 17 项；招聘光学博士 3 名，招聘光学和机械设计专业劳务派遣人员 4 名；召开调度会议 10 次。

（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、TJ 固体激光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

下一步将继续在大功率固体激光、TJ 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 11 项，共召开 1,3 次调度会议。

（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、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

概述：本方向本季度在研项目 1 项，即“液氮到超流氦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. 透平膨胀机方向：完成了 2500W 氦制冷机透平膨胀机的低温测试，在整个测试过程中，透平的稳定性表现优异，没有出现任何异常，通过测试发现其热力性能也表现良好，最高效率高于 75%，满足验收指标；完成了 1000W 氦透平膨胀机机芯的组装及厂内调试工作，并完成了出厂前的全部测试，等待冷箱集成后现场安装透平；完成了新 250W 两个透平膨胀机的一维设计和三维设计；完成了富海 400W 和 500W 四个膨胀机的三维设计及机芯部件设计工作，并开始零部件的加工。

2. 冷压缩机方向：完成冷压缩机正样组的设计和加工。优化设计了冷压缩机第一轮样机的叶顶间隙，并在性能测试平台上的进行了测试。完成了平台的实验结果的处理分析，室温泵部分打包运回廊坊。

3. 冷箱方向：完成了 500W@2K 冷箱现场集成，完成了 2500W 冷箱改造，正开展新 2500W 现场集成，正开展新 250W 冷箱现场集成工作，完成了 1000W 冷箱现场集成。

4. 集成与调试方向：2500W@4.5K/500W@2K 制冷机：1) 解决 10kV 高压压缩机空开过热问题，完成压缩机组（含开关柜和软起柜）可靠性能的 72 小时测试；2) 开展制冷大循环调试实验：完成气体纯化模式和杜瓦快速降温模式，完成气动调节阀 PID 参数整定，完成液化模式和制冷模式，于 2019 年 7 月 20 日在流程设计压

力满负荷运行时测得最大制冷量为 1712W。并实验分析给出系统制冷量没有达标的主要原因，提交技术委员会；3) 改进后 2500W@4.5K 制冷机再次开机实验，依次完成气体纯化模式和杜瓦快速降温模式，并于 2019 年 9 月 27 日测评得到系统稳定制冷量为 2717W（大于任务书指标 2500W）。4) 完成 2K 相关的室温循环泵组从合肥到廊坊的拆卸和搬运。

多透平与换热器组耦合调控平台（即新 2500W@4.5K 制冷机）：1) 完成与兰州近物所 180 万元横向合同的签订；2) 完成向兰州近物所提供工程设计报告和相关可靠性分析报告。

1000W@4.5K 制冷机：在中山基地开展制冷机的现场布局设计，并与中科富海中山基地最终确认在中山基地的布局方案和调试计划。

5. 压机滤油方向：完成负压压缩机及配套的滤油器，配合集成方向进行 2500W 压缩机的调试。

6. 流程与控制方向：完成 2500W@4.5K 制冷机与控制系统的联合调试，在 4.5K 温度条件下得到了 2717W 的稳定制冷量，控制系统在制冷机试运行阶段实现了无故障运行，保证了制冷机系统的稳定、安全运行。

（二）下一步工作计划

1. 透平膨胀机方向：依据整体进度安排，继续开展完成 2500W 氦制冷机透平膨胀机的低温测试，开展 2500W 制冷机的透平调试工作；按进度要求完成 1000W 氦透平膨胀机机芯的安装工作；开展新

250W 透平膨胀机的厂内组装工作。按合同进度要求继续推进富海 400W 和 500W 四个膨胀机的厂内安装工作；按合同进度要求完成富海 FHL40 两个膨胀机的现场安装。完成透平方向的总结工作。

2. 冷压缩机方向：性能测试平台全部打包运回廊坊。冷压缩机正样在实验室室温下与下蜗壳的安装调试。冷压缩机正样运到廊坊安装到 2K 冷箱上，并和 2500W@4.5K 系统完成联调，达到 500W@2K 的性能指标，完成项目任务。完成冷压缩机方向验收报告的撰写。

3. 冷箱方向：完成新 2500W 冷箱现场集成，完成新 250W 冷箱现场集成工作。

4. 集成与调试方向：2500W@4.5K/500W@2K 制冷机：1) 完成 2500W@4.5K 制冷机的最大制冷量评估；2) 完成 500W@2K 系统的组装总成，检漏、打压和置气工作，并开展 500W@2K 系统的调试工作；3) 完成集成与调试方向结题报告和相关工艺包文件；4) 完成档案相关文件及档案验收工作。

多透平与换热器组耦合调控平台（即新 2500W@4.5K 制冷机）：完成调控平台的常温管线和低温管线组装，实现整机系统总装。

1000W@4.5K 制冷机：根据中山基地开展制冷机的现场布局设计，完成现场常温管道连接和 1000W@4.5K 制冷机的组装总成。

新 250W@4.5K 制冷机：完成设备间的常温管线和低温管线组装，实现整机系统总装。

5. 压机滤油方向：完成负压压缩机及配套的滤油器测试验收；根据集成进度，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。

6. 流程与控制方向: 完成 500W@2K 制冷机控制系统的搭建和调试工作, 完成 1000W、新 2500W 和新 250W 制冷机控制系统的搭建工作。

突破四 仿生智能超浸润界面材料体系构筑与调控

概述: 本方向本季度在研项目 50 项, 其中新增 0 项。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 31 篇, 其中包括, Nat. Commun. 3 篇, PNAS 1 篇, J. Am. Chem. Soc. 1 篇, Angewandte Chemie International Edition 2 篇, Adv. Mater. 4 篇, Adv. Funct. Mater. 1 篇, ACS Nano 2 篇, NPG Asia Materials 1 篇。

(一) 本方向本季度重要进展

1. 仿生超浸润界面材料

(1) 农药是防御重大生物灾害、保障国家粮食安全的物质基础。农作物的高产离不开农药的使用。但是, 农作物叶片的超疏水性抑制了液滴的沉积, 增加了施药的难度。农药在喷洒到叶片表面后大部分由于撞击飞溅的现象而飞散到环境中, 药剂的有效沉积率不足 1%。飞溅的农药液滴不仅造成了大量的农药浪费, 同时也严重的威胁着施药人员的身体健康, 尤其是飞散到环境中的农药会随气流溅落到土壤和水源中, 这对生态环境和食品安全问题造成更为严重的影响。减药高效的农药喷洒方式及农药助剂是提高农药液滴在超疏水叶片沉积

效率的有效方式，是保障国家粮食、食品与生态安全的重要环节。尽管国内外相继发展了多种方式，但是药剂在超疏水叶片表面的有效沉积率依然不足 30%。面对这一问题，我们通过添加极少量柔性聚合物聚氧乙烯醚(PEO)和表面活性剂(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)复合助剂，解决了水滴在水稻、小麦、葱类等超疏水植物叶片上的各向异性撞击损失问题，这一研究对提升农药等化学药品使用效率，大幅减少农药使用量、保护环境将起到重要作用(ACS Nano, 2019, 13, 7966)。同时，通过采用动态组装的方式构建了蠕虫状胶束，在 Jamming 的作用下快速形成网状结构，促使液滴在与超疏水基底碰撞的后牢固的固定在超疏水表面，形成均匀的圆形的液滴形状，相关工作发表在先进材料 (Advanced Materials, 2019, 31, 1904475) 上。

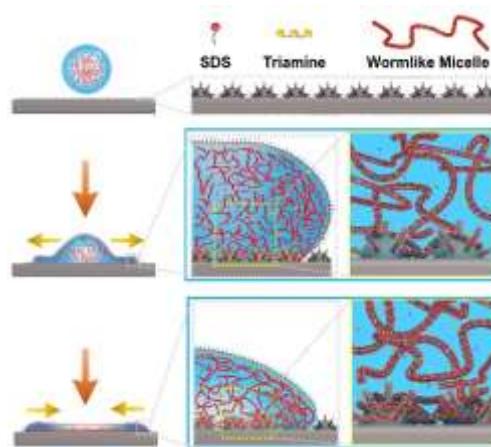


图 1. 蠕虫状胶束 Jamming 作用促进液滴在撞击铺展过程中的铆钉

(2) 密码学在安全通信中至关重要。常规的算法加密(例如 Rivest-Shamir-Adleman 系统) 依赖于传统计算机无法破解的复杂数学算法，如大质数的分解，然而随着量子计算机的发展，这些算法将被破解。为了制造理论上不可破解的密码系统，其中一条路径就是利用物理不可克隆函数(PUF)。通过使用易于制造且难以复制的随机组装图案，

可有效避免未经授权的复制，确保信息的安全性。例如，通过激光散射从不均匀介质中产生的散斑图案已被证明具有很高的安全性，可防止克隆。最近，碳纳米管、忆阻器和硅集成电路均被用于制备加密元器件。目前加密元器件面临的主要挑战是提高加密的可靠性和简化加密元器件的制备过程。

仿生中心研发了一种用于全光子加密元器件的双能级激光发射系统，该系统由随机的有机纳米激光阵列组装而成（*Adv. Mater.*, 2019, 31, 1807880, 如图 2)。具有多个亚振动能级和多重发射的有机分子被随机地组装成具有精确位置、严格排列和尺寸随机的单晶阵列。在光波导过程中，其本征光学自吸收触发了 660 nm 和/或 720 nm 处的双波长激光输出。高可靠性和稳定的双激光性能使得所制备的高熵纳米激光阵列具有可靠的加密功能。全光子物理不可克隆函数具有自保护性，可以防止制造过程中的随机液体破裂和不同激光波长之间的尺寸分布重叠导致的侧通道干扰。溶液法制备过程和全光子测量保证了随机加密元器件的大规模、低成本制备和高效读取。

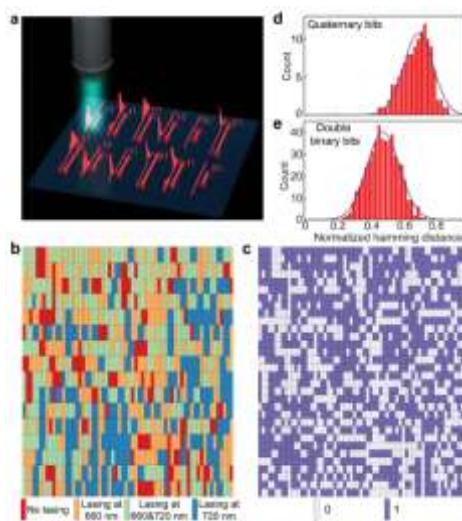


图 2. 基于随机有机单晶激光阵列的加密元器件

(3) 光子晶体图案在传感检测、防伪、光学显示和其它光学器件等方面体现了重要的应用。光子晶体图案的制备经历了最初的非响应性被动式光晶图案，能响应外场刺激的主动式光晶图案及经外场调控后固定的图案三个发展阶段。非响应性光晶图案的制备是通过乳胶颗粒基于模板的自组装或使用乳胶墨水喷墨打印直接获得。响应性光晶图案是在光晶单元中引入光、热、电、磁或溶剂响应材料。所制备的图案可以通过结构色变化来可逆地响应外部刺激，但是一旦离开特定的外部响应条件，图案会随之消失。固定的光晶图案是在外场调控的前提下制备好特殊的图案，然后通过光热或特殊的交联固化作用使图案固化。但图案一旦固化，就不能调控。为满足不断增加的应用需求，需要发展一种新型可控的光晶图案，可根据实际需要实现图案的保留或擦除，这对光晶图案和基材的可重复使用至关重要。

通过电聚合制备聚 3, 4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 光子晶体 (PEDOT-IO-0) (图 3)，发现所制备 PEDOT-IO 具有四种状态和三种不同的开关形式：第一个开关是从 PEDOT-IO-0 到 PEDOT-IO-I (中性态) 的不可逆的还原过程。第二个开关是 PEDOT-IO-I (中性态) 和 PEDOT-IO-I (氧化态) 之间的可逆电化学过程，伴随着由于离子掺杂/脱掺杂引起的可逆带隙 (结构颜色) 变化。第三个开关是水处理 PEDOT-IO-I (氧化态) 形成 PEDOT-IO-II，由于水诱导 LiClO_4 分子 (Li^+ 和 ClO_4^- 离子) 的去除和周期性结构收缩，引起光晶带隙的蓝移。通过将 PEDOT-IO-I(氧化态)水诱导 LiClO_4 分子去除效应与 PEDOT-IO-I 的电化学调制相结合，可以实现可逆的水写/电擦多色光晶图案。

该研究工作为基于光子晶体的光学材料和器件的制备提供新的思路，工作发表在 *Adv. Funct. Mater.* 2019, 1808473 上。

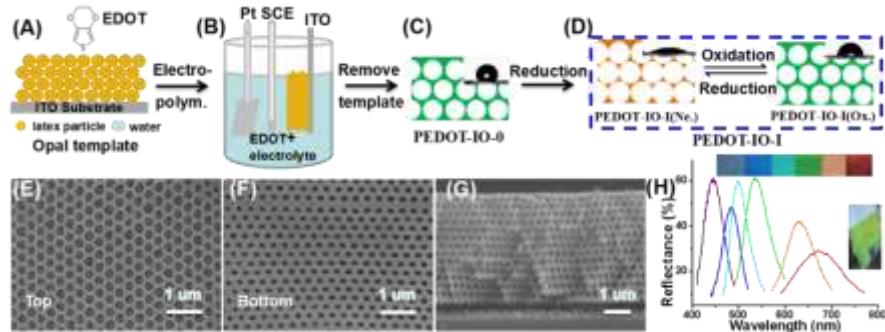


图 3. PEDOT-IO-0 的制备及 PEDOT-IO-I 的电化学切换

2. 仿生纳米通道

(1) 随着能源需求的不断增长，存在于河水与海水的交界处的盐差能（也被称为蓝色能源）作为一种储量大、方便获取的能源受到了科学家们的极大关注。反向电渗析技术(RED)是一种具有广阔前景的盐差能获取方法，它是通过捕获自然水域中不同水体间的吉布斯自由能来获得持续的电能输出。RED 体系中最关键的组件就是离子交换膜。通过提升膜材料的性能来获得更高的更稳定的能量捕获成为众多科研人员努力的方向。以膜为基础的纳米流体系统和纳米流体技术在纳米微环境中表现出良好的离子输运调控能力，这为获取盐差能带来了新的思路。

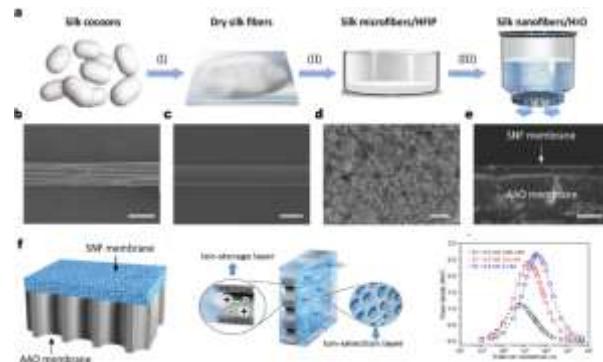


图 4. 蚕丝基复合纳孔膜优异的离子传输性能以及高的功率密度输出

在前期的理论研究基础上，为进一步提高盐差能转换电能性能，以天然的蚕丝为原料，经过多步处理获得蚕丝纳米纤维，进而组装成蚕丝纳米纤维膜。将这种带有负电荷的蚕丝膜与电荷电性可调(pH 响应)的氧化铝膜进行复合组装成异质复合膜，用于盐差能的捕获。实验结果显示该复合膜比单一的膜在能量转换性能上有了明显的提高，通过理论模拟展示了复合膜所具有独特的离子传输与能量捕获的优异特性。复合体系在 50 倍的盐度梯度下输出的能量密度达到 2.86 W/m^2 。此外，实验结果表明，这种具有孔道结构、化学组成和表面电势非对称的复合膜能够促进有效促进离子的输运。该膜在较宽的 pH 值范围内具有较宽的工作环境，特别是在碱性溶液，复合膜展现出优异的能量转换性能，这为将复合膜应用于工业废水中能量的提取奠定基础。值得注意的是，得益于 β 折叠在蚕丝蛋白的丰富含量以及复合膜之间的氢键作用，该膜材料表现了长时间稳定性，这也为实际应用奠定了基础。相关工作发表在《自然·通讯》杂志 *Nat. Commun.* 2019, 10, 3876 上。

(2) 纳米通道内离子的输运主要由尺寸、电荷和浸润性共同调控。目前报道的纳米通道具有离子选择性和单向性传输(整流)的有效端的尺寸大多限制在 10-30 纳米，因为当孔的直径大于 Debye 长度的 10 倍时，很难观察到整流现象。在百纳米以上到亚微米尺度通道中实现离子整流和传导的可持续调控更是鲜有报道。

我们首次将温敏性亲水聚合物通过糖和邻羟甲基苯硼酸半酯的动态共价键，层层组装到锥形亚微米通道内(小孔端尺寸为 400 纳米)，

实现了离子整流和传导大范围的持续可调(图5)。通过控制聚合物组装层数,可以调节通道小孔端的有效尺寸,从而调节离子整流和传导。在通道内加入竞争性的分子,可以将聚合物从孔道去除,实现纳米通道内离子的可逆输运性质。

由于所用的聚合物具有温度响应性,在不同的温度下表现出不同的形态和浸润性,因此在每一个聚合物组装状态下,改变温度可以实现离子整流和传导的进一步调节。通过控制聚合物层层组装的层数及温度,可以实现亚微米通道中离子传导在三个数量级范围内可调。工作发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 12481. 上。

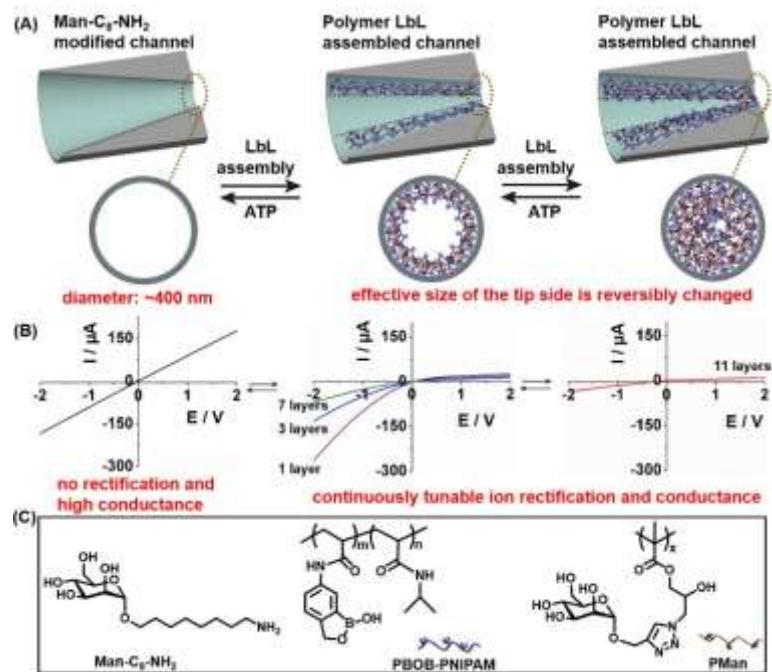


图5. 离子整流和传导大范围的持续可调

3. 仿生粘附界面材料

(1)夏天的高温让人难以忍受,一出门就像置身一个大火炉中。为了解决这一问题,我们提出了一种疏水性/超亲水性 Janus 聚酯/硝化纤维素纺织品,该织物嵌入具有亲水性内表面的锥形微孔阵列,可

以实现定向液体传输(具有 1246% 的超高定向水传输能力)并可以保持人体温度(比棉织物高 2-3° C), 可以快速将汗液从佩戴者的皮肤一侧传输到外部, 从而使皮肤产生更干燥、更温暖的感觉 (图 6)。该工作发表在期刊 *Adv. Mater.* 2019, 1904113 上。

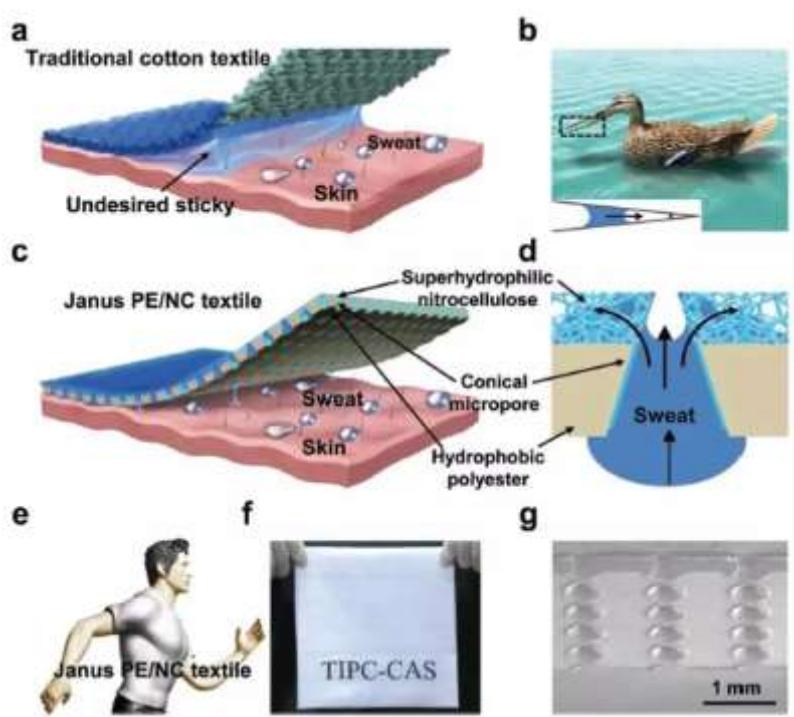


图 6. a)传统棉织物和湿润皮肤之间的毛细作用力的示意图。b)受限空间中的不对称液体传输。c)用 **Janus PE/NC** 纺织品覆盖人体的汗液输出路径示意图。d)横跨 **Janus PE/NC** 纺织品的圆锥形微孔, 其设计用于通过不对称曲率输送汗液。e) **Janus PE/NC** 纺织品的示意图。f)制作的 **16 cm×16 cm JanusPE/NC** 纺织品的照片(打印字母 **TIPC-CAS**)。g) **Janus PE/NC** 纺织品的 SEM 图像

4.超浸润有机图案化材料与器件

(1) 高质量超薄的有机单晶半导体纳米结构在集成电子和光电器件领域一直受到广泛关注。然而制备这种晶体质量高、精确定位且

形貌可控的超薄有机结构一直是集成器件领域的巨大挑战。因此我们发展了一种通过将结晶过程限域在几百个纳米空间的技术，高效制备了多种不同尺寸和形状的有机单晶。通过控制施加在可变性模板上的压力，我们可以精确控制其限域结晶过程，从而制备出具有精确取向、厚度在 10nm 到 $1\mu\text{m}$ 之间的有机单晶（图 7）。这种独特的制备方法具有很好的普适性，在一些具有长程有序的小分子、聚合物、金属卤化物钙钛矿以及纳米粒子都可以用同样的方法制备超薄纳米结构。可以说，通过这种技术来控制微区限域的结晶动力学，无疑为集成光电器件的制备提供了很好的解决思路。该工作发表在 *Nat. Commun.* 2019 上。

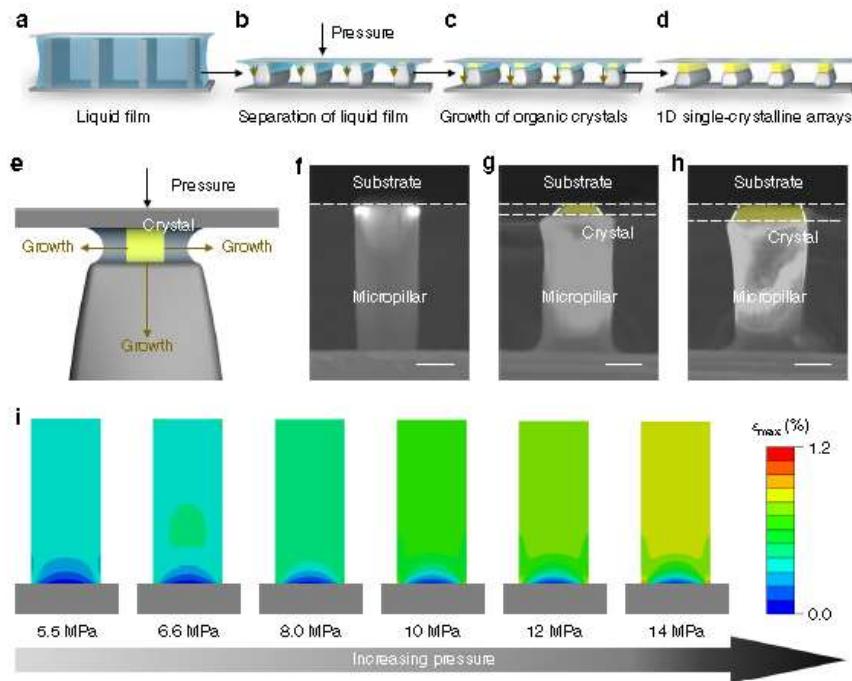


图 7. 一维有机单晶的可控退浸润过程

(2) 对于下一代显示器件 QLED 的发展来说，精确的控制量子点纳米粒子的阵列制备，无疑是提高显示性能和分辨率的关键技术。然而，传统的液相法组装技术无法同时实现量子点的大尺度和高质量的

组装。例如，在实现大面积的量子点纳米粒子组装时会使器件表面缺陷增多，影响器件性能质量。因此，我们发展了一种通过不对称修饰的模板诱导量子点组装的方法，由于模板不同区域浸润性的不同，在退浸润过程中液膜分割成独立的液桥，保证了在退浸润过程中，独立液桥中量子点粒子的质量传输，实现了大面积，高质量的量子点阵列制备。通过将组装完成的量子点阵列转移到合适的基底上，完成了高质量的 QLED 器件制备。该工作发表在 ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019 上。

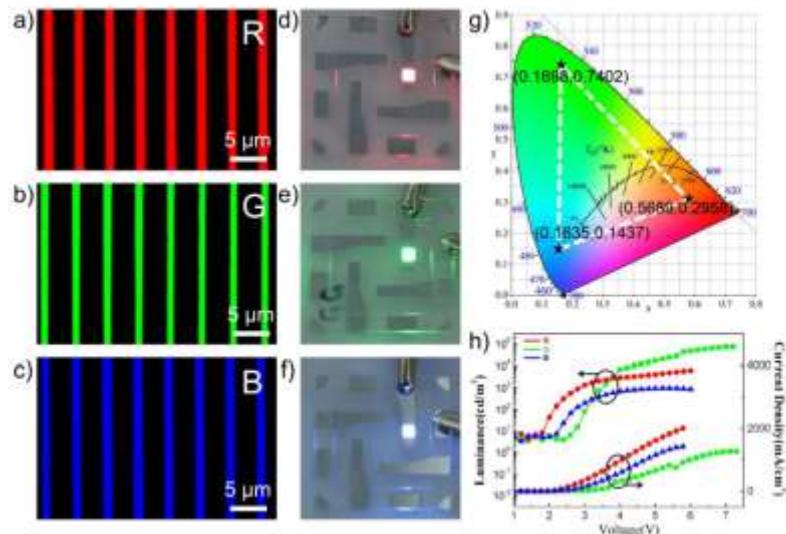


图 8. 器件制备及其性能

5. 仿生微纳米结构的构筑和加工

(1) 伴随着微纳加工技术的发展，具有纳米级表面粗糙度、毫米尺度的结构如菲涅尔透镜、光子晶体解复用器、微流道阵列等跨尺度二维或三维结构已经逐渐地渗入到微机械、光通信、仿生等高技术领域。常见的三维结构加工方法如熔融沉积制造、选择性激光烧结、电子束光刻等技术各有优缺点，很难去平衡加工效率与加工结构的表

面精度之间的关系，飞秒激光加工相对于以上加工方法具有较高精度、分辨率的优势，其加工的区域仅发生在光子束密度极高的中心区域，从而可以突破光学衍射极限；并且加工材料广泛，适用于聚合物、金属、纳米复合材料的加工。虽然飞秒激光直写技术能够实现高精度结构的制备，弥补传统的增材制造技术的缺憾，但是加工毫米尺度的结构却耗时很长，难以实现毫米尺度结构的快速成型。

我们基于飞秒激光双光子加工平台进行改进，通过与大位移的线性移动台相结合，采用无掩模光刻对大尺度结构进行快速制备，开展纳米级表面粗糙度、毫米尺度的复杂三维结构的快速制造技术的研究。一方面，我们提出了通过采用逐步优化的 3D 打印技术，加工具有纳米级表面粗糙度、毫米级尺度的三维微结构（3DS）的方法。通过几何关系分析了加工过程中在纵向上聚合物高度和加工输入参数之间存在差异的原因。通过使用飞秒激光与大位移线性移动台相结合的加工策略，加工的聚合物三维结构在高度上可达到 2.2 mm，在激光功率为 80 mW 时，加工效率可达到为 $0.26 \text{ mm}^3/\text{h}$ 。固定加工体积改变沿半径方向的加工步进时，当使用最小步进间隔时，微型 3DS 的表面粗糙度可达到 9 nm，这为后面逐步优化方法提供了一定的参考价值。通过逐步优化方法，制备了具有 1.2 mm 的高度和 274 nm 的表面粗糙度的 3DS，其加工效率得到了明显的提高（图 9）。

另一方面，我们基于数字微镜器件无掩模光刻系统可以实现快速，精确及低成本的制备的优势，利用无掩膜光刻系统制备出具有不同小周期($2.4 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $4.8 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $9.7 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $19.5 \text{ } \mu\text{m}$)，和相应的不同大周期

的聚合物复合光栅。对小周期为 $7.9 \mu\text{m}$, 大周期为 $200 \mu\text{m}$ 的光栅进行光学性能测试, 实验测得的衍射角与理论分析吻合, 可为光学滤波器、传感器和光纤设备等结构的制备与应用提供基础。

综上所述, 我们基于飞秒激光加工技术中所涉及的兼顾加工效率与表面精度的问题, 开展的纳米级表面粗糙度、毫米尺度的复杂三维结构的快速制造技术的研究具有重要的实用价值。

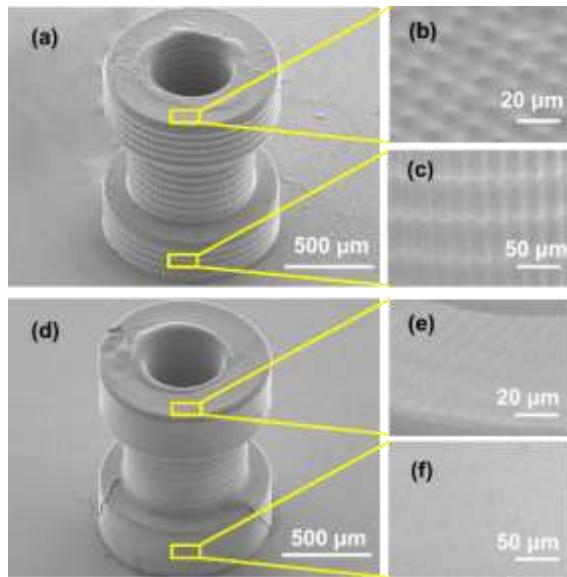


图9. (a)未使用逐步优化策略下加工尺寸为 1.2 mm 三维结构 SEM 图; (b)顶面局部的放大图; (c)侧面局部的放大图; (d)使用逐步优化策略下加工尺寸为 1.2 mm 三维结构 SEM 图; (e)顶面局部的放大图; (f)侧面局部的放大图

(二) 下一步工作计划

1. 围绕超浸润界面限域可控组装, 着重从以下几个方面开展研究: (1) 高灵敏聚合物/AIE 荧光气体传感器用于液相检测; (2) 纳米限域化学反应和纳米材料合成。

2. 围绕仿生纳孔膜材料的离子输运性质及应用, 着重从以下两

个方面开展研究: (1)寻找具有优异离子输运性质和低成本的材料, 应用于仿生纳孔膜的设计与制备; (2)利用现有的高性能工程高分子材料进行盐差发电膜材料的开发与器件组装。

3. 围绕界面粘附材料的设计以及制备, 着重开展水下粘附材料的研究。

4. 围绕有机一维微/纳米功能材料的制备与排列, 着重从以下几个方面开展研究: (1)多组分异质结构阵列图案化制备; (2)高性能光电功能阵列器件的构筑。

5. 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)继续开展飞秒激光加工 HSQ 无机材料与结构, 研究实现无机结构高分辨加工的机理, 为无机半导体材料的应用和信息科学的发展提供科学基础; (2)继续拓展飞秒激光微纳加工技术在跨尺度、大面积结构制备方面的应用, 制备细胞支架、芯片等典型结构, 并研究其性能, 为仿生超浸润科学前沿研究领域的发展提供有力工具。

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. 光催化选择性合成烯基膦氧化物

直接活化H-膦酰基化合物构筑C-P键是合成膦氧化物的最为直接的方法之一, 然而, 贵金属和氧化剂的使用往往限制该方法的进一步应用。利用廉价易得的钴肟配合物作为光催化剂实现了H-膦酰基化合物向膦酰基自由基的转化, 在温和条件下高产率、高选择性地实现H-膦酰基化合物与不同种类的不饱和碳碳键(端烯、端炔和内炔)的

加成，为直接构筑烯基膦氧化物提供了原子经济的新途径。相关研究发表于 *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13941。

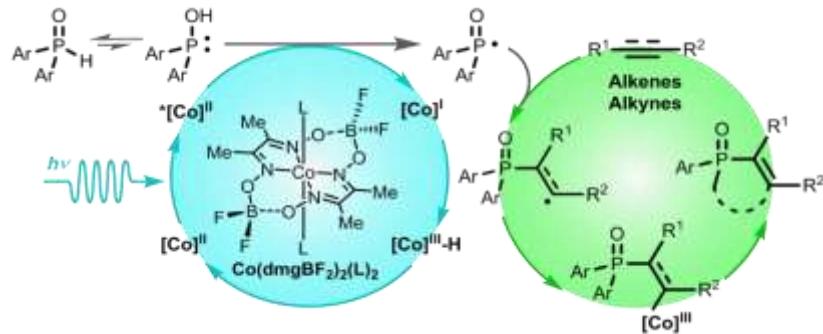


图 10. 光催化选择性合成烯基膦氧化物

2. 光电催化 P-H / C-H 交叉脱氢偶联

电催化有机合成是当前有机合成研究的热点之一，与电催化 C-P 键的构筑相比，光电催化体系由于结合可见光的能量可大大降低反应电压，从而实现更好的节能。利用光电催化系统，实现了 P-H / C-H 交叉脱氢偶联反应，该方法具有良好的官能团兼容性、较宽的底物范围和较好的产率，为活化 P-H 键构筑 C-P 键提供了一条新思路。相关研究结果发表在 *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10376 上。

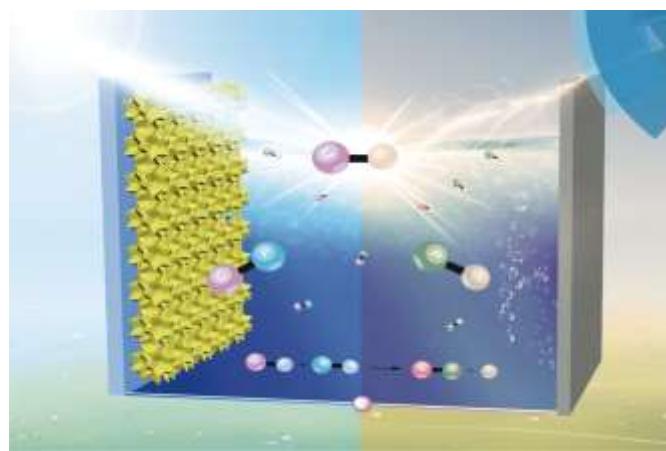


图 11. P-H / C-H 交叉脱氢偶联反应

3. 芳香化合物 C-H 键的区域选择性胺化

目前芳烃的选择性胺化需要过渡金属参与，并在导向基团的辅助下完成。利用电化学氧化 C-H/N-H 交叉偶联，在温和、简单条件下实现了芳烃的邻位选择性胺化，避免了导向基团的参与，不需要金属和氧化剂，相关研究结果发表在 *Org. Lett.* **2019**, 21, 5581。

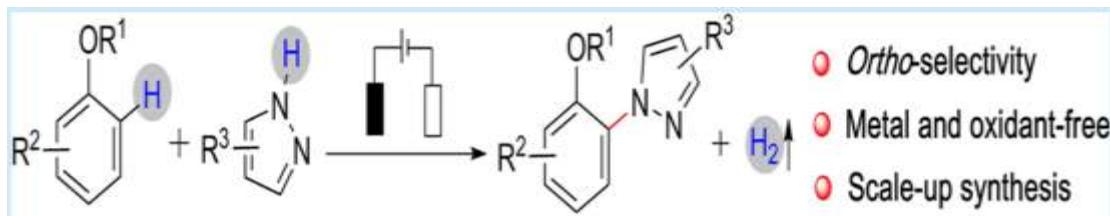


图 12. 化学氧化 C-H/N-H 交叉偶联反应

4. 太阳能驱动二氧化碳还原耦合有机氧化反应

利用光还原的方式将二氧化碳转化为具有高附加值的化学品和太阳能燃料(如 CO、HCOOH、CH₃OH、CH₄等)受到了研究人员越来越多的关注，也被认为是解决能源危机和环境问题的重要途径之一。半导体量子点(QDs)具有低成本、易制备、光捕获能力强、多激子生成、载流子易调控以及表面位点丰富等优势，是目前最具潜力的建立高效人工光合系统的光催化材料之一。利用半导体量子点被激发的电子和空穴，将太阳能驱动的有机氧化反应和二氧化碳还原相结合，在二氧化碳还原产生太阳能燃料(一氧化碳)的同时获得了高附加值的有机化学品(频那醇)，从而避免了牺牲性试剂的引入，提高了反应的经济性。这一策略为实现高效太阳能到化学能的转换提供了新的途径。相关研究成果发表于 *Chem* **2019**, DOI: 10.1016/j.chempr.2019.06.019.上。

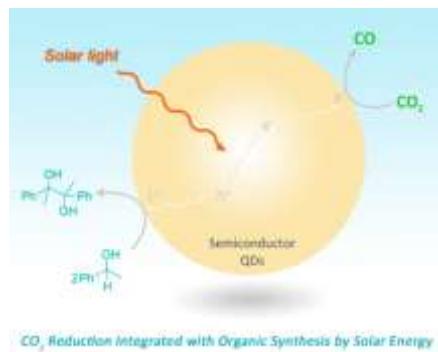


图13. 半导体量子点光催化CO₂还原耦合氧化有机合成反应

课题团队还在*Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900709上综述了近年来半导体量子点在二氧化碳光还原领域的最新进展，旨在深入剖析半导体量子点独特的光物理和结构特性，揭示其作为光催化二氧化碳还原催化剂的重要优势，从而为该领域的进一步发展提供合理的导向。

5. 黑磷/红磷量子点异相结光催化分解水制氢

黑磷作为一种新兴的二维材料，具有层数依赖的直接带隙、宽的光谱响应、高的载流子迁移率、丰富的活性位点等诸多优点，近几年来被广泛用于光催化太阳能转换领域。我们以红磷为原料，两步法原位制备了黑磷/红磷量子点异相结光催化剂，并且在不加任何牺牲剂条件下实现了光催化分解水产氢。相关研究成果发表在近期的 *Chem. Commun.* **2019**, doi:10.1039/c9cc06146k 期刊上。

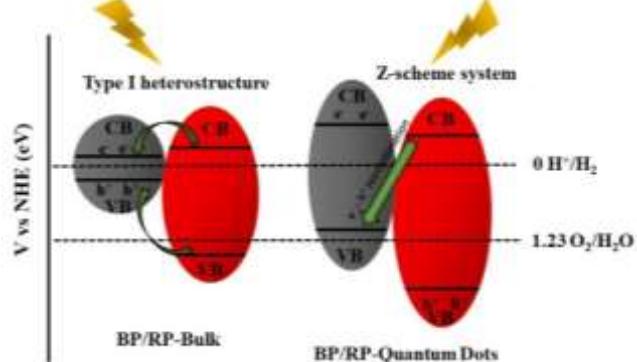


图 14. 黑磷/红磷量子点异相结光催化分解水制氢

6. 光催化合成氨的进展与综述

近年来, 利用清洁、可持续的太阳能在常温常压下光催化合成氨受到基础与应用研究领域的广泛关注。我们在 *EnergyChem*, 2019, 1, 100013 上对光催化合成氨领域的发展进行了全面详细的综述, 涵盖了光催化氮气还原过程的基本理解, 光催化材料的综述, 高效催化材料和反应体系的设计策略, 并提供了氨检测方法的选择指南以及光催化合成氨性能的合理评估流程, 为科研人员执行严谨的光催化合成氨实验提供指导, 以促进该领域的良性发展。

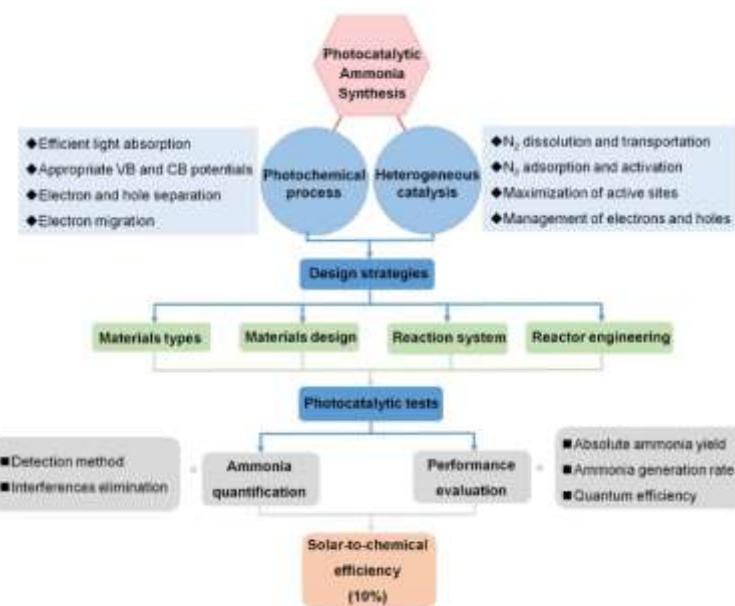


图 15. 光催化合成氨的研究思路及要点概述

此外, 我们还对半导体缺陷工程对光催化固氮性质的影响进行了归纳整理, 重点研究了纳米结构调控 (特别是二维材料和多孔结构) 和界面工程 (包括空位生成、金属掺杂和应变) 对氮气活化和转化的促进作用, 并对近年来光催化固氮中半导体催化材料设计所取得的突破性进展进行了总结和展望, 为这一激动人心的新兴领域的研究工作提供了有力指导。相关工作已发表 *ACS Catal.* 2019, 9, 9739 上。

7. 新型单膦配体 diAnthPhos 的合成及在催化反应中的应用

我们利用光化学合成策略，以蒽[4+4]光二聚体为刚性骨架，设计并合成了简便易得、对空气稳定的新型单膦配体 diAnthPhos。diAnthPhos 具有很好的实用性，研究表明，diAnthPhos 可以催化 Miyaura 硼化反应、Suzuki-Miyaura 偶联、Negishi 偶联和羰基 α 位偶联反应等一系列偶联反应。此外，利用 Pd-diAnthPhos 催化体系还可以实现不同杂芳环底物之间碳碳键偶联的一锅 Miyaura 硼化/Suzuki 偶联方法。该工作为光化学合成新型配体的设计和应用提供了新的思路。相关研究成果发表于 *Org. Lett.* **2019**, *21*, acs.orglett.9b02414，并被选为封面文章。

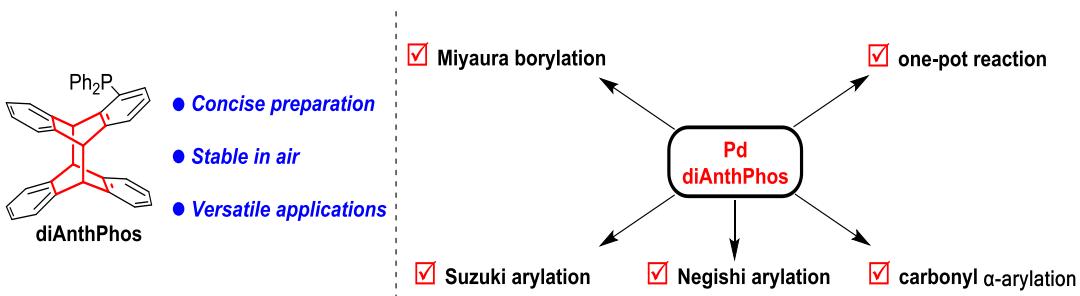


图 16. 新型单膦配体 diAnthPhos 的合成及在催化反应中的应用

8. 热活化 TTET 促进的 TTA 上转换

提高太阳光谱利用率需要尽可能多地捕获和转化长波长光子，而三重态-三重态湮灭(TTA)上转换是实现这一途径的重要手段。光敏剂与湮灭剂之间的三重态-三重态能量传递(TTET)通常要求光敏剂的三重态能级高于湮灭剂的三重态能级，我们将苯并卟啉光敏剂(1.59 eV)通过共结晶掺杂在湮灭剂二苯基蒽(1.77 eV)晶体中，利用热活化促进 TTET 实现 TTA 上转换，固态下 TTA 上转换量子效率超过 5%。

该研究工作打破了构筑 TTA 上转换体系的常规认识，为发展新型和高效的光捕获上转换体系提供了新的思路和实验依据。相关研究成果发表于 *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, DOI 10.1021/acs.jpclett.9b02393。

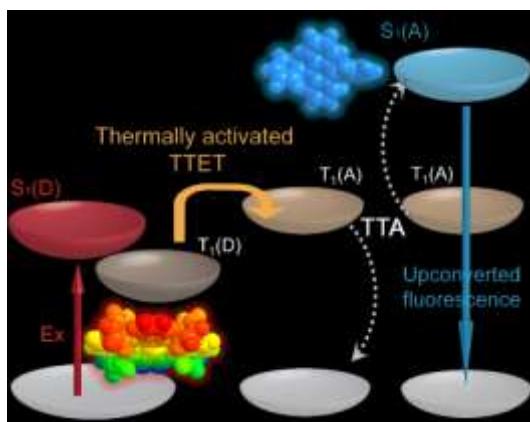


图 17. 热活化 TTET 促进 TTA 上转换

（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、二氧化碳还原和光催化固氮合成氨体系的研究，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 2019 年第二季度在研项目 4 项。

（一）本方向本季度重要进展

1. 中科院“一带一路”项目

2019 年 9 月 20 日，中埃双方进行联合实验室设备签收及开箱仪式，相关实验设备运达联合实验室 EMDIDI 研究所，共计 19 种、21 台套设备，基本满足非洲骨粒及皮料的制备、理化性质检测等原料基础分析的要求。EMDIDI 研究所为联合实验室提供了独栋实验楼，为

联合实验室工作人员提供配套的工作环境。双方讨论了 2019-2020 年联合实验室工作计划，并就具体工作内容进行了分工。



图 18. 中埃联合实验室

2. 专用特异性重组蛋白酶在酶法明胶中的工业化应用

2019 年 8 月与企业合作完成特异性重组蛋白酶的准工业化制备，得到酶制剂干粉 15 公斤，酶活 2000IU/g。2019 年 9 月，采用自制重组蛋白酶在东宝生物酶法明胶生产线开展明胶生产试验，所得明胶具

体指标如下：明胶粘度 $5.07\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；冻力 327g；透过率 620nm 94%，450nm 80%。指标达到国家标准。



图 19. 明胶生产现场

3. 羊皮胶原蛋白肽生产技术工业化实施

2019 年 7 月开展羊皮蛋白中试制备，得到羊皮蛋白 5 公斤，经检测，产品达到国家胶原蛋白标准；同期收集生产废水、废渣，进行成份检测，并联合生产企业和环保公司进行环保设计，8 月完成 200 吨羊皮蛋白项目环评报告撰写，9 月完成专家意见回复，并通过公示。目前项目已获得开工许可。10 月羊皮蛋白肽项目正式启动。



图 20. 羊皮蛋白项目进展

(二) 下一步工作计划

- 根据“一带一路”项目实施计划，2019年10月将由中埃双方通过调查问卷和实地考察的方式开展埃塞畜牧资源的官方调查，了解全国牲畜骨、皮的资源分布，并收集动物原料相关的安全性检测报告。2019年12月，将安排埃方工作人员来华进行技术培训，为埃塞动物骨质样品的加工和检测做准备。同时进一步推动埃塞酶法明胶项目工程建设。
- 将开展20吨级发酵罐的酶制剂放量生产实验，并就已得到的菌株进一步优化发酵工艺参数，并优化固液分离及酶的纯化等后处理工艺体件，提高收率以降低成本。此外将对所制备的酶进行定点突变

改造，以提高了其对于胶原端肽部分的水解特异性，降低对胶原中心区域（Gly-X-Y）水解，从而提高酶解可控性，并进一步提高明胶质量。

3. 推动呼伦贝尔羊皮蛋白生产线的工程建设，进一步通过中试试验优化羊皮的前处理工艺，简化前处理的步骤，提高工艺稳定可靠性。同时开展羊皮蛋白的抗氧化活性和皮肤渗透性研究，为产品的应用推广奠定基础。

培育三 激光显示及产业化

概述：2019年第3季度在研项目4项，包括国家重点研发计划3项，广东省重点领域研发计划1项，新增北京市科技计划“新一代信息通信技术培育”——8K超高清三基色激光显示控制芯片及整机研发课题1项。

（一）本方向本季度重要进展

1.北京市科委项目“8K超高清三基色激光显示控制芯片及整机研发”获得立项

理化所作为课题牵头单位，联合中科院微电子所，申报了2019年北京市科技计划“新一代信息通信技术培育”——8K超高清三基色激光显示控制芯片及整机研发课题，围绕8K超高清激光显示控制芯片、三基色激光光源核心技术开展攻关，配套开展散斑抑制、光/机/电/热/声一体化集成等关键技术研究，研制出具有国际领先水平的8K超高清激光显示整机。

课题将重点围绕超高清、三基色激光显示系统及关键核心技术开

展系统性研发，以 8K DLP 控制芯片和高速接口技术、大色域三基色激光模组设计与开发为重点，配套开展实用化散斑抑制技术、整机系统光、机、电、热整合等关键技术研究。其中中科院理化所负责 8K 超高清三基色激光显示整机研发与应用研究任务，中科院微电子所负责面向激光投影显示应用的 8K 超高清成像控制芯片研究任务。本课题开发的 8K 超高清显示控制芯片及激光显示整机是填补本领域空白、有望取得先发优势的创新成果，如果能在重大活动（如 2022 年北京冬奥会）实现展示应用，可通过以点带面的形式快速提高此先进成果的影响力，并加速其在大屏幕/超大屏幕、电视/家庭影院、计算机/游戏机显示、微型投影/办公投影、手机投影/头盔显示、真三维显示等人机界面六大市场实现商业应用。目前课题已通过北京市科委组织的实施方案论证，课题任务、研究目标、技术路线得到了专家组的一致认可，现已进入任务书阶段。

2. 8 万流明三基色 LD 纯激光投影工程机产品成功应用于人民大会堂国庆 70 周年文艺晚会

理化所联合杭州中科极光科技有限公司开发出 8 万流明三基色 LD 纯激光投影工程机产品，该三基色 LD 纯激光投影工程机具有亮度高、寿命长、效率高、色域大、可靠性高、节能环保以及成本低等优点，可应用于公共大屏幕显示器、数字电影放映机、工程投影机以及灯光照明等先进智能融合显示系统，特别适用于大型文旅项目和舞台亮化，与音乐、舞蹈、戏剧、影视等新媒体技术相结合，展现出无与伦比的光影体验，是显示设备的最高端产品。

三基色 LD 纯激光投影工程机成功应用于 10 月 1 日人民大会堂国庆《奋斗吧中华儿女》70 周年文艺晚会和全国各地国庆庆祝活动，以唯美视觉盛宴形式为祖国庆生，以先进的科技成果庆为祝新中国成立 70 周年献礼！

理化所和中科极光开发的高亮度三基色 LD 纯激光投影工程机在亮度、色彩、对比度、功耗等核心技术指标远远超高国外同类产品，达到了国际领先水平，在众多竞品中脱颖而出，在晚会上实现了逼真、绚丽的舞美效果，将舞台的场景从地面延伸到穹顶，打破视觉界限，让观众视线“不出戏”，更好的融入到演出之中，习近平总书记等党和国家领导人同 4000 多名观众一起在人民大会堂观看《奋斗吧中华儿女》70 周年文艺晚会，该工程机成功保障了在人民大会堂举办的 2019 年庆祝新中国成立 70 周年专场文艺演出，现场效果获得了中央首长和全国各界代表的表扬。



图 21. 三基色激光工程投影机应用于《奋斗吧中华儿女》文艺汇演

另外，高亮度三基色 LD 纯激光投影工程机还广泛服务了全国各地国庆庆祝活动，从北京的奥林匹克森林公园“我爱你中国”激光水幕投影，温州山水实景的“水上漂”水幕投影，到武汉之巅的“两江四岸庆国庆”，再到西安城墙“光影艺术秀”和成都美术馆“遇见成

都”等等，以唯美视觉盛宴形式参与到了各地为祖国庆祝的行列中。

三基色激光显示技术和产品在国庆 70 周年重大活动的示范应用，极大地提高了社会认知度和影响力，并将进一步推广至智能电视、文教娱乐、安防监控、医疗健康、智能交通、工业制造等应用领域，加速我国具有自主知识产权的三基色激光显示技术的技术创新和产业化，推动我国显示技术和产业进入国际领先水平。

（二）下一步工作计划

进一步加强三基色激光显示产品在重大项目、重大工程的应用，快速提高产品的影响力和核心竞争力，力争实现 2019 年销售超过 1 亿元。

培育四 分散能源气体液化分离技术与应用

概述：本方向围绕分散能源气体液化分离技术与应用，2019 年三季度在 3 个层面开展了工作，包括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。

（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阶段性成果

基于如图 22 所示的流动冷凝实验平台，继续围绕纯质 R14 的流动冷凝开展了系列工作。测试了纯质 R14 的两相流动传热压降的数据。工作的压力范围 1-3 MPa，质量流率范围 $100-650 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，热流密度范围 $8.3-28.2 \text{ kW m}^{-2}$ ，干度范围 0-1。

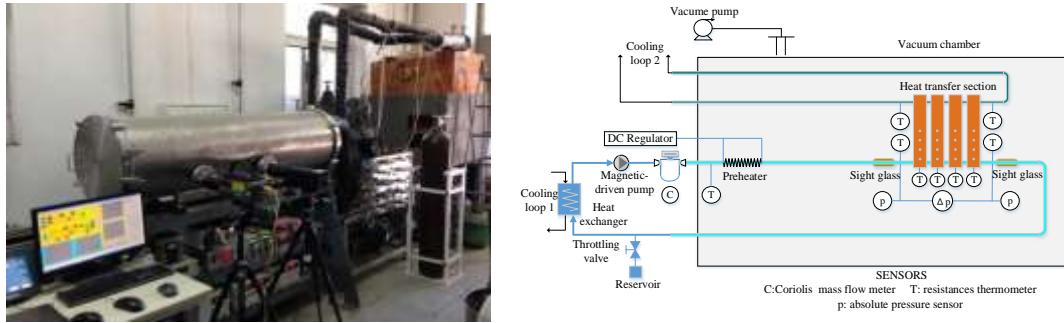


图 22. 流动冷凝实验平台

通过实验, 图 23 展示了总压降、摩擦压降和动量压降随干度的变化, 可见三个压降均随干度的增大而增大, 摩擦压降主导总压降的大小。而动量压降的比值随热流密度的上升而上升。原因是质量流率的增大会大大的提升摩擦压降, 进而导致总压降上升。

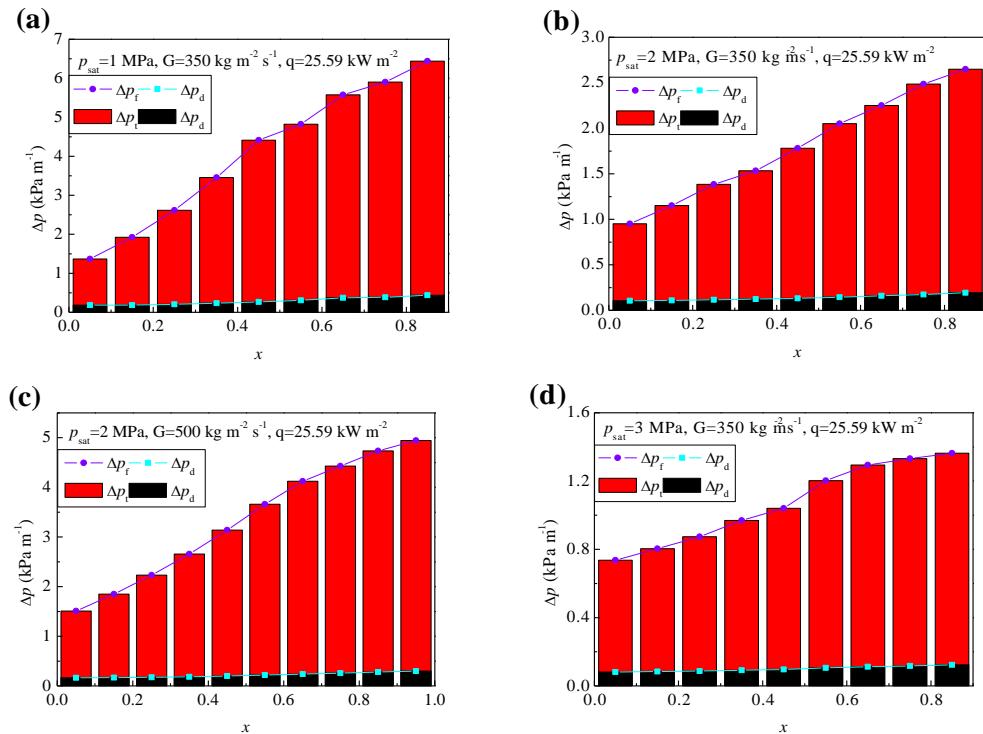


图 23. 总压降、摩擦压降和动量压降

实验发现摩擦压降随质量流率的增大而增大, 且随着饱和压力的增大和干度的减小, 质量流率对摩擦压降的影响程度减小, 如图 24 所示。原因是质量流率越大, 气液相流速越大, 导致流体与壁面间的

摩擦力增大，使得摩擦压降增大。而饱和压力越大，气相密度和粘度越大，液相密度和粘度反而减小，气液相密度比会增大，使得气相流速和两相流速差减小，从而导致摩擦压降减小。不同热流密度下摩擦压降也进行了研究，发现摩擦压降不受热流密度的影响。

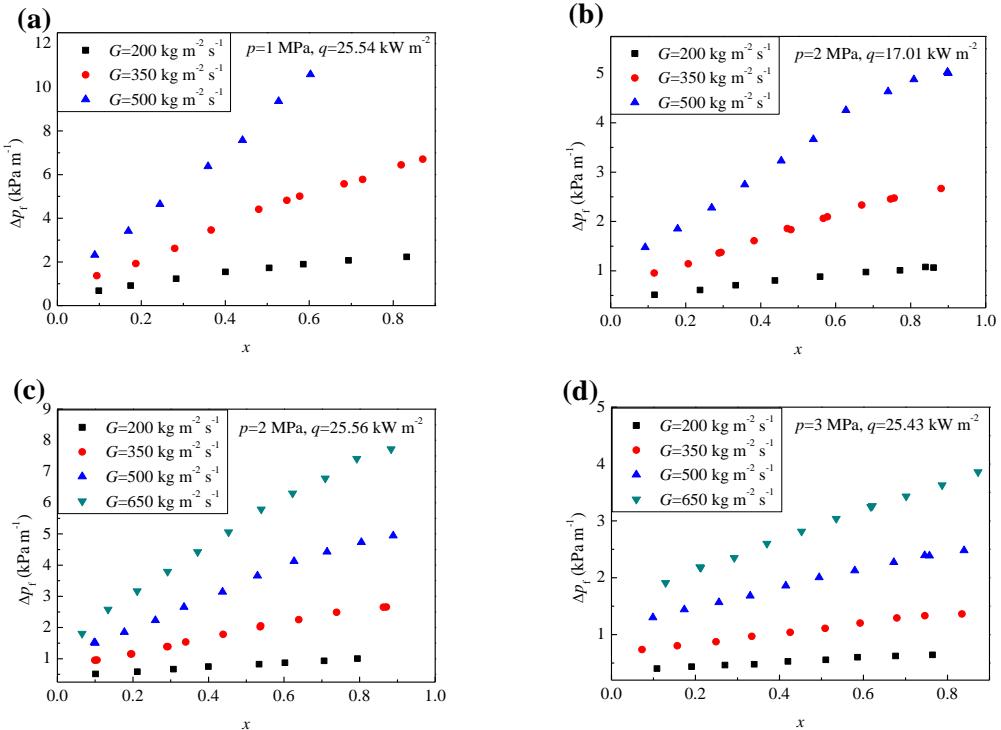


图 24. 质量流率对摩擦压降的影响

1.2 深度余热回收双效型氨水吸收式制冷系统循环研究

针对现场存在大量的低温套缸水余热难以利用的问题，为了充分利用现场余热，通过回收现场余热，来满足现场的冷量需求，设计了一种新型的余热深度回收氨水吸收式系统，如图 25 所示。由于氨水的解析过程后进入冷凝器之前需要精馏装置，因此传统的氨水双效系统由于系统复杂，成本造价高而很少应用于实际生产。本次提出的系统，引入中间压力发生器回收套缸水低温余热。氨蒸汽直接进入中间吸收器提高溶液浓度，进而提高系统进入精馏塔的浓度，进而提高系

系统的制冷量，且不需要精馏装置。该流程分为五个支路：导热油支路，套缸水支路，冷却水支路，制冷剂支路，溶液支路。

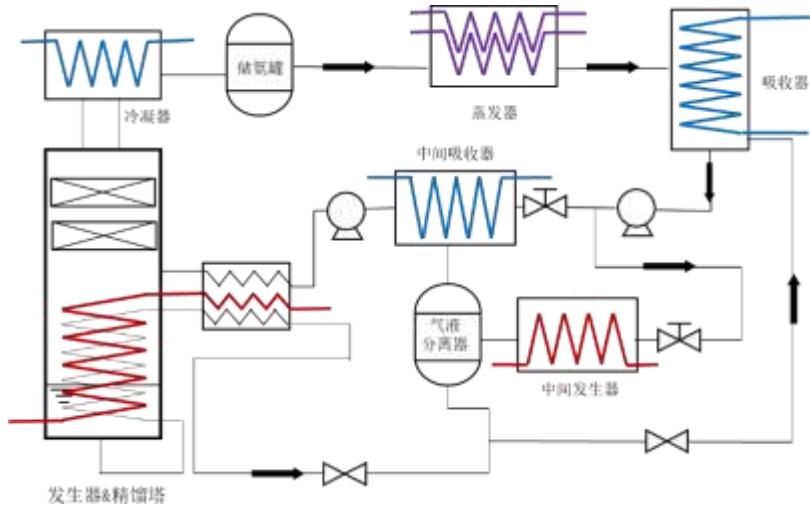


图 25. 余热深度回收氨水吸收式制冷系统

整个循环过程，充分利用了烟气余热和套缸水的低温余热，烟气余热降至 60°C，可以实现烟气余热的深度回收利用。当中间压力为 0.6MPa 时，发生温度为 173°C 时，当系统提供 243kW 的高温余热，即满足现场 300kW 的制冷需求。

1.3 混合工质等温节流效应与回热器冷热流匹配的关系

在之前的研究中，混合工质制冷系统的最大制冷量由混合物在全温区的最小等温节流效应决定，从而提出了基于等温节流效应 (Δh_T) 的工质组分优化方法。然而在实际系统中，回热器内冷热流体的匹配对效率起决定性作用，而回热器内温度-负荷分布图可直观表现冷热流体的匹配情况，可作为工质组分优化的参考，以实现最小平均温差为目标。因此对混合物等温节流效应和回热器温度（温差）分布的内在关联进行分析，可将两种优化方法整合。在理想的

回热器中，根据能量和物料守恒，并在微元分段中进行近似处理，

可得到（1）式：

求解微分方程（1）得式（2）：

$$d[\Delta h_T(T_1)] \approx d(HTC_{p_h} \Delta T) \quad (1)$$

$$\Delta h_T(T_1) \approx HTC_{p_h} \Delta T + C \quad (2)$$

由于热当量 HTC 可视作正值，由式（2）可见 Δh_T 与 ΔT 函数增减性相同，因此在图 26 中二者曲线中极值点分布规律极为接近，二者的规律变化具有高度的内在关联。而冷热流体 HCT 的相对大小决定了 ΔT 曲线的增减性和极值点。通过上述分析，指出了混合工质等温节流效应、回热器温差分布于冷热流体匹配之间的内在关联，为优化方法的选择的制定提供了参考。

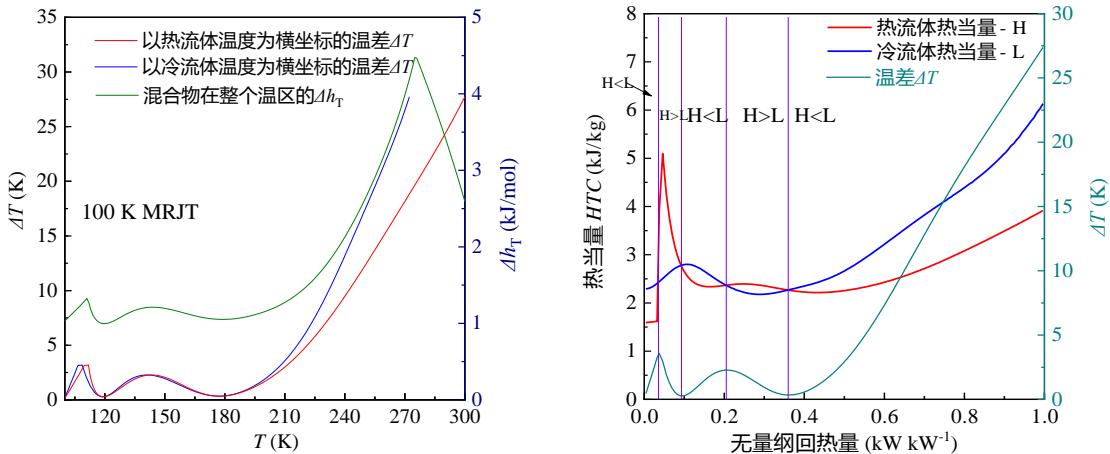


图 26. 理想条件下 100 K 固定温度热负荷 MRJT 制冷循环回热器温差分布、混合物等温节流效应与等效热当量

2. 核心技术研究

2.1 余热驱动吸收式样机实验研究及经济性分析

在之前的工作中，搭建了一套具有新型发生器结构的余热驱动氨水吸收式制冷样机，其发生器包括塔釜再沸器和提馏段加热器两部分，

可分别利用两种不同品位余热资源。本季度对该系统进行了实验研究，分析了再沸器占比对余热利用效率和性能系数的影响；根据实验结果，对系统模拟流程进行了修正，并将其作为预冷级整合进天然气液化模拟流程，开展了在天然气液化场站用于液化系统预冷的经济性分析。

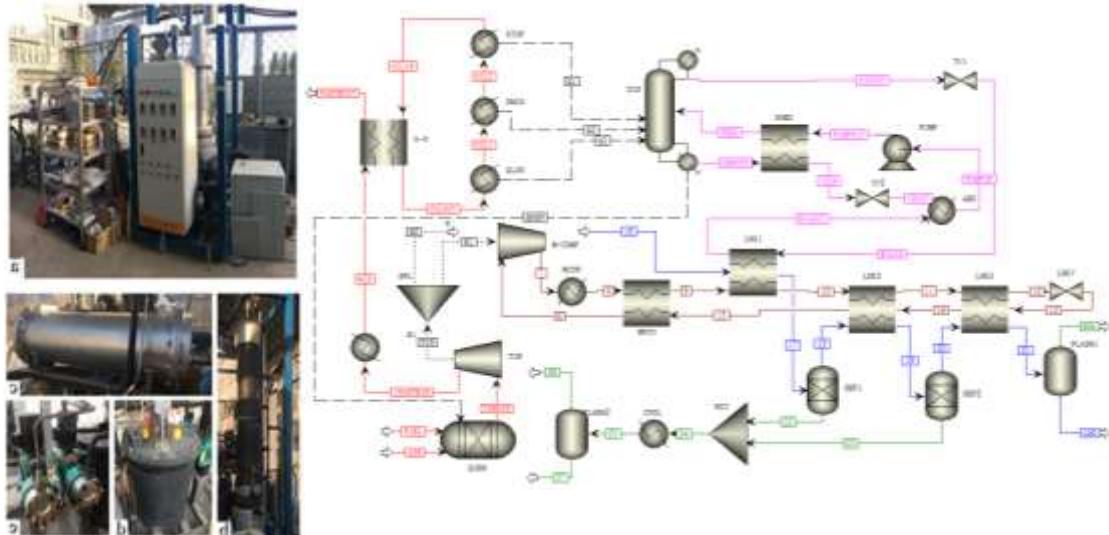


图 27. 用具有新型发生结构的吸收式系统流程图与样机实物图

通过 Aspen Plus 软件构建了分别采用传统压缩制冷和具有新型发生结构的吸收式制冷系统作为预冷级的天然气液化流程。对于后者（图 27），其吸收式系统的塔釜再沸器利用夹套冷却液的余热，而提馏段加热器利用燃烧后的尾气中的余热。根据实验结果，这两部分的余热利用量分别为 744.6 kW 和 440 kW ，即塔釜再沸器占比约为 0.36；此时的吸收式系统的 COP 为 0.34，即产生了 407 kW 的制冷量。

经济性分析显示，如图 28，采用新型吸收式预冷的 3 万标方天然气液化设备，天然气消耗量由 8.74 mol/h 降低至 8.32 mol/h ，每年可节省天然气消耗量 8.2 万标方，减少运行成本 13.1 万元。压缩式和新型吸收式预冷的天然气液化装置的设备总价分别为 700 万元和 746 万元，采用新型吸收式系统的天然气液化装置的投资回收期约为 3.5 年。

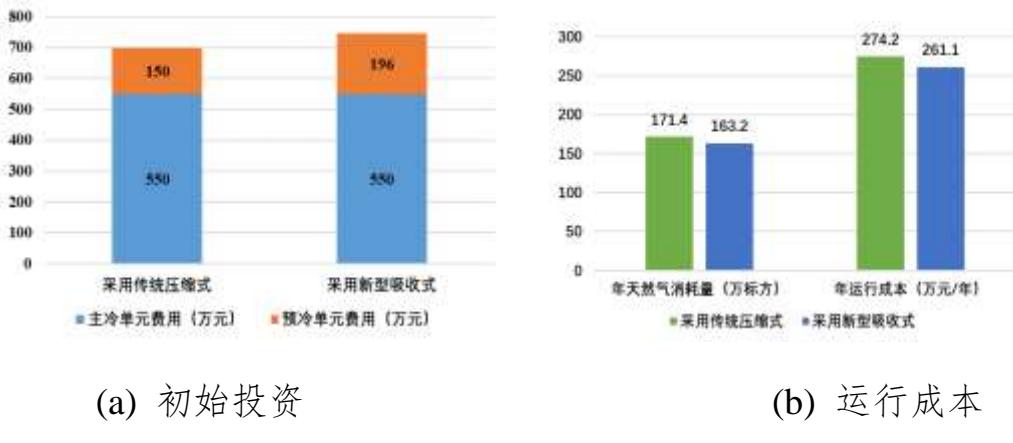


图 28. 两种天然气液化流程的初始投资与运行成本对比

2.2 新型氨吸收大温跨高温系统研究

基于前期的新型热泵模拟计算中, 已经验证了具有中间蒸发和中间吸收过程的吸收式热泵可回收烟气潜热, 提高系统性能。根据先前的理论和仿真研究, 搭建了带有中间过程的 AHP 系统的实验台。

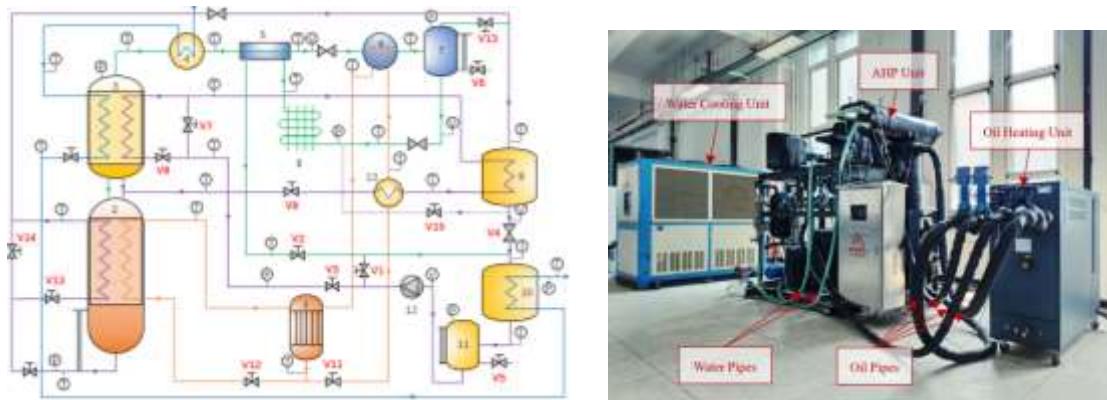


图 29. 新型吸收式热泵系统流程图与试验台

试验台如图 29 所示, 包括油加热回路, 水冷却回路和 AHP 系统。其中吸收式热系统, 由发生器、精馏塔、冷凝器、蒸发器、中间蒸发器、中间吸收器、吸收器构成, 烟气中的高温显热和低温潜热分别被烟气预热器和中间蒸发器梯级利用, 增强了余热利用能力; 中间吸收器压力较高, 可促进溶液的吸收过程。该试验台具有两种加热模式, 包括单效模式和中间过程模式, 可对实验结果进行对比。

实验台具有单效模式和具有中间过程的模式。实验结果表明通过引入中间过程，吸收器吸收了额外的氨蒸汽，回收的热量从 12.8 kW 增加到 19.5 kW。此外，吸收器的传热温差降低了 80% 以上，温度匹配更好，降低了传热的不可逆损失，提高了系统 COP，如图 30 所示。

实验证明中间蒸发和中间吸收过程可以提高系统在低环温工况下的系统性能，降低系统高低压差大小对系统性能的影响。

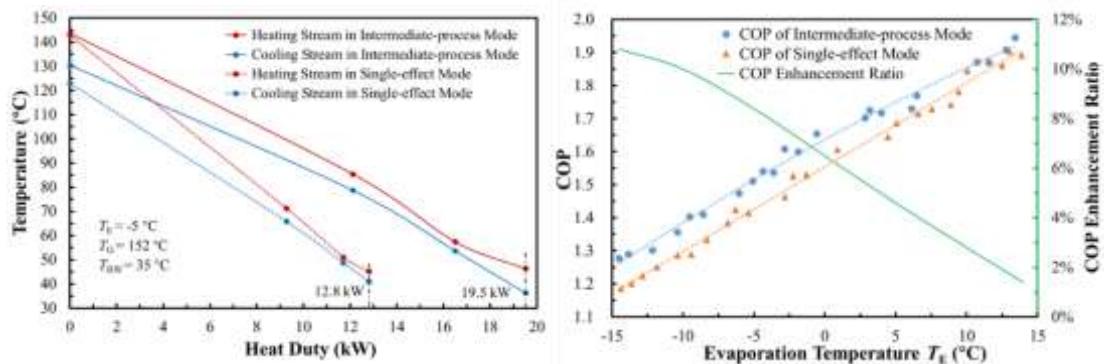


图 30. 两种模式下吸收器的 T-Q 图与 COP 对比

2.3 高压混合工质氮气液化流程的优化

部分企业需要对高压氮气进行液化，但高压氮气的液化过程与低压氮气有较大区别。高压下显热部分占比更大，非线性程度更高，潜热占比较少，因此需要对之前的低压氮气液化流程进行改进。其中高压液氮的过冷 (82 K) 具有较大难度。一方面液氮过冷与混合工质的温度-负荷匹配不佳，与 LNG 工业中过冷段的问题一致。另一方面混合工质制冷机在较低制冷温度下效率衰减严重。为解决该问题，在低压氮气液化流程的基础上，构建了新的液化流程，如图 31 所示。高压原料氮气 (28 bar) 经混合工质制冷机冷却至 100 K 左右；然后在氮气路低温端的过冷换热器中将液氮过冷至 82 K。其中少量液氮 (约 7%) 在 100 K 被引出节流至 79 K 后，在过冷换热器中蒸发提供冷量，

然后在回热器中回收剩余冷量，最后复温后汇入原料气。显然，混合工质制冷机冷端温度越低，需要节流产生冷量的液氮越少，但制冷机效率也越低，因此在实现氮气液化和过冷的同时要保证混合工质制冷机的效率不致过低。优化可见制冷机冷端温度在 100 K 式系统整体比功耗最低，约 0.33 KWh/kg。

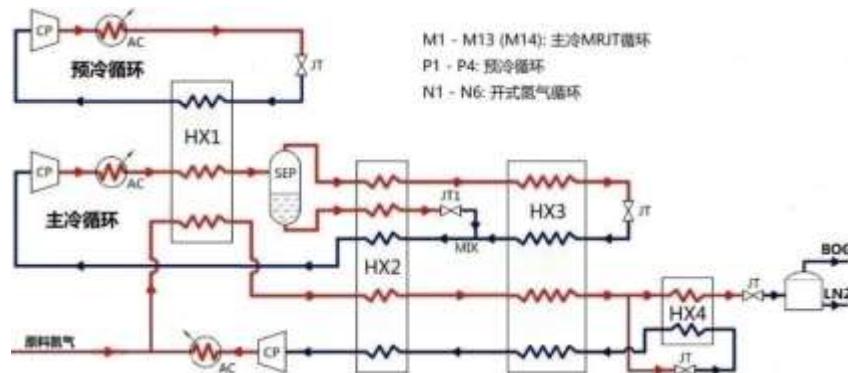


图 31. 混合工质高压氮气液化流程

3. 样机开发及应用

前期已建设成功陕西榆林 6 万方/天项目（风冷），并投入生产。现又在当地建成采用水冷设备的 6 万方/天液化场站，由实施单位中科睿凌（北京）低温设备有限公司具体执行，设备高度橇装化，节约了大量建设时间及费用，自动化程度高，可靠性好。各项环境保护指标符合国家允许的排放标准，不会对当地环境造成危害。



图 32. 榆林 6 万方/天（水冷）天然气液化场站

（二）下一步工作计划

1. 基础研究及液化技术方面

在基础研究方面，进一步获取混合工质及其组元的两相传热和流动实验数据，并探索其作用机理，尝试新的仿真手段，替代部分实验研究。核心技术方面，进一步提升液化系统的效率和应对复杂形式热负荷的能力，探索混合工质系统与其他流程结构的耦合，提升系统效率，使系列规格装置更符合节能减排要求。从技术系统性角度，一方面进一步完善板翅式换热器的设计，提高分配均匀性；另一方面创新流程组织设计方法，并总结适应复杂热负荷形式的分散能源气体液化系统优化设计技术。

混合工质氮气液化装置的实测验证工作已完成，目前已开发出多套规格装置，下一步将针对复杂变工况热负荷开展系统性的实验工作，检验多种复杂形式热负荷下的能源气体液化装置的性能，验证新的流程结构和优化方法。

2. 应用方面

继续推进天然气、煤层气等能源气体液化建站方面的规模应用工作。进一步完善建站工艺，争取年度内设计出氨吸收式预冷系统，并尽快研制样机，与液化系统进行耦合，利用余热驱动预冷机组，降低分散能源气体液化场站的整体电功耗，提高节能减排效果。

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 13 项，其中新增 1 项。召开协调

会议 3 次。

（一）本方向本季度重要进展

1. 提出一种新的基于室温液态金属冲击基板打印准二维材料及晶体管的方法

β -Ga₂O₃ 是一种新兴的半导体材料，其具有 4.6-4.9 eV 的超宽带隙，高击穿电场和较大的 Baliga 品质因数 (Baliga's Figure of Merit, BFOM)，是制备下一代高功率电子器件的候选材料之一。然而，由于 β -Ga₂O₃ 膜大面积沉积具有很高的难度，实现基于 β -Ga₂O₃ 膜的电子器件一直是颇具挑战性的问题。实际上，包覆 Ga 基液态金属表面的氧化层在制造大面积 β -Ga₂O₃ 膜方面可以拓展出惊人的新应用。

研究组提出了一种利用液态金属表面氧化物与基板之间的冲击过程来印刷和制备硅片级薄膜半导体的新方法，相应研究阐明了液态金属液滴下降高度和后处理温度对氧化物层形成的影响，有望优化大面积 β -Ga₂O₃ 薄膜制造方法。基于薄的 β -Ga₂O₃ 层，通过比传统掺杂方法更容易、更快捷的方法成功实现了具有高迁移率 ($\sim 21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 和高开关比 ($\sim 7 \times 10^4$) 的晶体管器件。另外，研究还揭示了附着有 β -Ga₂O₃ 的硅片电性能的变化规律，其显示出较低的击穿电压。可以预期的是，此项成果将促进基于 2D 半导体材料的电子器件实用化。

研究成果以“通过室温液态金属氧化层印刷准二维 β -Ga₂O₃ 半导体构建电子器件”(Printing of quasi-two-dimensional semiconducting β -Ga₂O₃ in constructing electronic devices via room temperature liquid metals oxide skin) 为题发表在国际知名期刊 *Physica Status Solidi (RRL)*

- Rapid Research Letters 上。

2. 提出一种基于液态金属制备在宽温区内可调的导体-绝缘体转变材料的通用策略

长期以来，可在导电和绝缘之间转变的材料受到科学家们广泛的关注，此类材料被称为 CIT (Conductor-Insulator Transition) 材料。传统的 CIT 材料均或多或少的存在一些局限，比如化学结构复杂、实现条件苛刻（工作于极高压力）、不够稳定容易失效等。这些缺点阻碍了 CIT 材料的进一步应用。此外，目前所实现的 CIT 材料通常情况下都是固态并且其导电绝缘的温度转变范围较窄。总的说来，为解决实际应用问题，实现一种可在宽温区工作的液态导电绝缘转变(Liquid Conductor-Insulator Transition, LCIT)材料具有十分重要的理论和实际价值。

研究组在此问题研究上取得了关键突破，提出了一种基于液态金属制备在宽温区内可调的导体-绝缘体转变材料的通用策略，其原理区别于传统的研究思路，不再拘泥于改变物质的微观结构，而是利用复合材料内部物质间的相互配合，实现材料的导电绝缘转变功能。这种 LCIT 材料由液态金属液滴和溶剂混合而成（图 33a）。随着温度的改变，LCIT 材料的导电率可以相差 9 个数量级（图 33c,33d）。研究表明 LCIT 材料中的液态金属液滴反常的体积膨胀率(图 34)起到了至关重要的作用。温度较低时，凝固态金属液滴体积膨胀实现相互连接，LCIT 材料变成了导电态（图 33b）。温度较高时，融化的液态金属液滴体积发生收缩，导致液态金属液滴相互分离，LCIT 材料变成绝缘

态。这个过程是完全可逆的并且理论上可以重复无限次。上述研究以背封面（图 35）故事的形式在国际权威期刊 *Materials Horizons* 上发表。

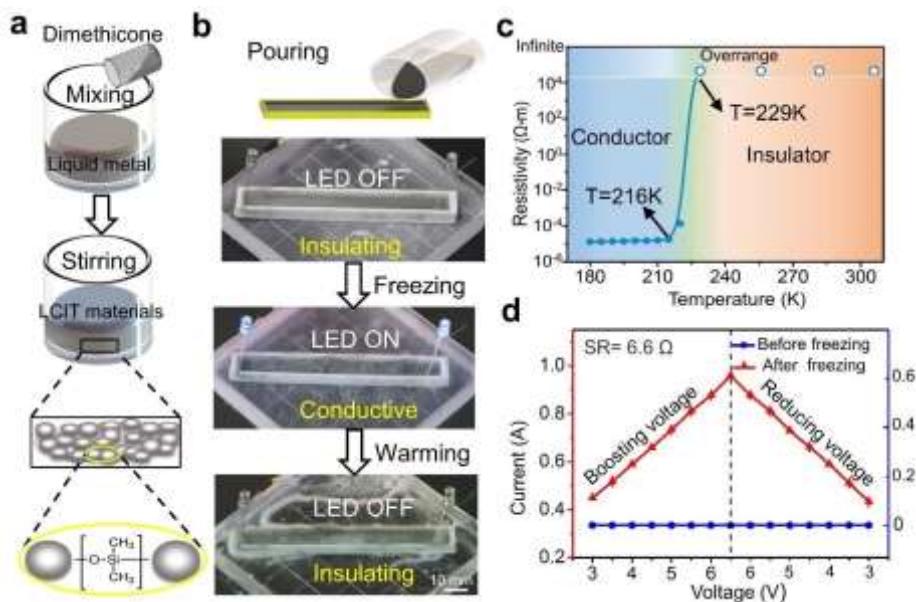


图 33. LCIT 材料的制备方法及电学性能测试



图 34. 液滴反常的体积膨胀 图 35. 封面: LCIT 材料机理示意图

3. 提出基于液态金属建立室温打印柔性薄膜晶体管及集成电路新方法

晶体管是电子器件中的核心元件之一，Pad 或其他电子产品处

理器中已集成数以百万甚至数以亿计的晶体管。但是现代电子技术是建立在硅(Si)、锗(Ge)及砷化镓(GaAs)等无机半导体材料的基础上，部分低端应用以非晶硅(a-Si)、多晶硅(p-Si)材料为基础。这些器件的制备一般采用半导体技术及光刻工艺，工艺十分复杂，制作成本昂贵，对环境要求苛刻，不适宜大面积生产。此外，传统的硅基电子缺乏柔性和，无法满足日益增长的便捷和柔性的需求。液态金属具有优异的导电性及稳定性，相应电子器件可以直接打印并应用于各种非常规及柔性基板上，不仅克服了传统电子器件制作工艺复杂、成本昂贵、要求苛刻、缺乏柔性等弊端，而且能有效发挥柔性器件可弯曲、拉伸、折叠，且轻量化、大面积、个性化、低成本制造电子器件等方面的优势。

研究组首次尝试在柔性基板上直接打印制备出了性能优异且稳定的大面积液态金属-碳纳米管晶体管阵列，实现了液态金属墨水与具有优异电学性能及良好电子传输特性的碳纳米管墨水的联合打印。研究人员在这个领域构建了世界第一个基于液态金属打印的柔性 p 型晶体管器件；此外，为了与传统电路设计兼容、降低静态功耗并提高电路噪声容限，研究人员还通过印刷不同种类的液态金属源漏电极，在柔性基板上同时实现了第一个基于液态金属的 n 型和双极性晶体管，且两种晶体管均具有与 p 型器件相媲美的优异性能，打破了目前常温下在环境条件下 n 型晶体管难以稳定实现的桎梏。尤为突出的是，所有导电类型的晶体管均具有优异的可弯折性及时间稳定性。从这种意义上讲，该成果为进一步构建基于液态金属的大面积印刷集成电路及功能器件奠定了坚实的基础。

此项全打印大面积液态金属柔性薄膜晶体管器件的工作，以题为“Printed Flexible Thin-Film Transistors based on Different Types of Modified Liquid Metal with Good Mobility”发表在 SCIENCE CHINA Information Sciences (doi: 10.1007/s11432-019-9918-4) 上。

4. 开发出一种液态金属智能服装的制备方法

液态金属是一类低熔点的合金材料，可以在室温环境中保持液体形态。将液态金属与服装结合，则可以创造出智能的衣服。

研究组开发了一种液态金属智能服装的制备方法。利用这种方法可以方便快捷地在棉布上制备出大面积的液态金属电路，电路可以随服装被任意折叠和拉伸。基于此制备方法，研究人员设计出具有人机交互、无线供电、柔性显示（图 36）以及人体热管理（图 37）等多种功能的智能服装系统。传统制造服装的布料往往由纤维编织而成，具有粗糙的表面形貌。前期的研究发现这种粗糙的界面使得液态金属难以附着在其表面。因此，研究人员使用丝网印刷方法首先在棉布表面覆盖一层聚乙酸乙烯酯（PVAC）胶膜，这层胶膜渗透进布料纤维之间的空隙，并在布料表面形成光滑平整的界面，而且这层胶膜具有对液态金属具有极好的粘附性，可以将液态金属牢固地黏附在其表面。此外，在该项研究中研究人员使用了掺杂金属铜微颗粒的半液态金属浆料（Cu-EGaIn）代替液态金属镓铟合金，这种浆料相比液态金属镓铟合金具有更高的导电性($6 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$)，并且其较高的塑形能力使得服装电路结构更为稳定，使用滚轮涂布的方法即可快速黏附到 PVAC 胶膜上。最后，为提高液态金属服装电路的稳定性和防水能力，研究

人员将 Ecoflex 胶膜覆盖在液态金属电路表面，完成电路封装。

这种液态金属智能服装的制备方法操作简单，不需要复杂昂贵的制备设备，与刚性电子器件结合可以制造出多功能、大面积的可穿戴柔性电子设备，为开发个性化定制智能服装提供了新的解决途径。该成果以“Semi-liquid Metal enabled Highly Conductive Wearable Electronics for Smart Fabrics”为题发表在国际知名期刊 *ACS Applied Materials & Interfaces* 上。



图 36. (a-b) 液态金属交互式智能服装电路；(c-e) 液态金属可拉伸 LED 服装电路；(f) 液态金属无线供电服装电路

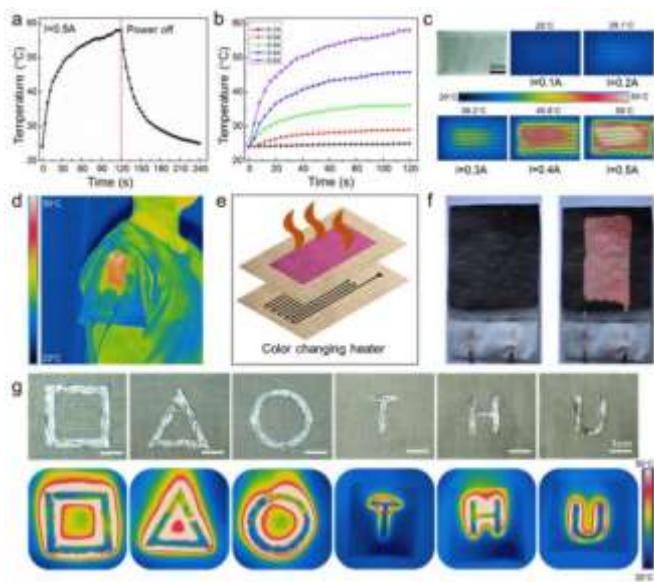


图 37. 液态金属热管理服装电路

5. 研发出一种基于磁性液态金属的多功能柔性电路

研究组发现，在室温下呈液态的镓及其合金，拥有良好的导电性、柔性和生物相容性，可作为一种绝佳的液态柔性导电材料，用于制备可拉伸的柔性电子器件及电子电路。团队成功研发出了一种基于磁性液态金属的多功能柔性电路。这种多功能柔性电路具有可修复、可降解以及可转印等功能。

在这项工作中，研究人员将特定质量分数的铁粉掺杂在镓铟合金中，配制成一种磁性液态金属浆料。掺杂在液态金属中的固态铁颗粒不仅降低了液态金属的流动性，使其更易塑形和印刷，而且可以通过外加磁场控制磁性液态金属浆料中的铁颗粒运动。此外，早期的研究发现这种掺杂固态金属颗粒的液态金属浆料在不同基底材料表面的粘附性具有显著差距。基于该原理，研究人员将对磁性液态金属粘附性较高的果糖胶水事先涂敷在对磁性液态金属浆料粘附性较差的 PVA 薄膜表面，之后将该薄膜压覆在涂布磁性液态金属浆料的基板

上。在磁场作用下，磁性液态金属浆料被转印到涂覆有果糖胶水的 PVA 薄膜表面（图 38a）。该项工作使用的三种材料（磁性液态金属、PVA 薄膜以及果糖）分别赋予该柔性电路可修复、可降解以及热转印等功能（图 38c,d,e）。该成果以“Magnetic liquid metal (Fe-EGaIn) based multifunctional electronics for remote self-healing materials, degradable electronics and thermal transferprinting” 为题发表在国际知名期刊 *Advanced Science* 上。

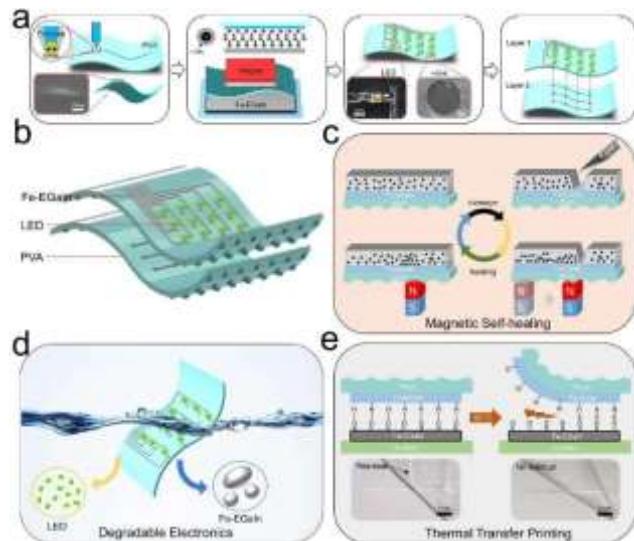


图 38. a 磁性液态金属电路的制备流程；b 双层磁性液态金属柔性电路；c 磁性液态金属使能的电路修复过程；d PVA 薄膜使能的可降解电路；e 果糖使能的电路热转印过程

6. 发现旋转磁场触发的液态金属液滴不融合效应

近年来，镓基室温液态金属液滴展现出一系列丰富且独特的流体及界面现象，大量研究都聚焦于液态金属液滴的制造、驱动、操控及应用。在这些过程中需要注意的一个基本问题是单个液滴与液池之间的不融合现象。液滴不融合会影响液态金属在芯片冷却、柔性电路、3D 打印、药物输送等方面的应用。除此以外，不融合效应对于研究

柔性基底上的液态金属液滴运动特性、液滴与液池之间的相互作用等具有重要意义。

本研究利用镓基液态金属自身优良的导电性，通过外加一个旋转磁场感应产生的洛伦兹力驱动其流动。随着驱动转速的改变，盛放于圆形容器内的液态金属呈现出不同的流动结构。同时，单个液态金属液滴可以在相同成分的液态金属液池上悬浮。液滴不融合的机理在于上下两部分液态金属之间存在一层极薄的流动的溶液膜，这层液膜提供了一个竖直方向的润滑力从而将液滴托举起来。除此以外，底部流动的液态金属液池借助此溶液膜将动力传递给上部的悬浮液滴，驱动液滴随着液池的流动而运动。液滴的运动状态可以通过改变驱动磁场的转速以及液滴的尺寸进行调控。

本研究提出的无接触式的磁场驱动液态金属不融合系统，由于不会改变流体本身的化学性质，因而整个系统十分稳定，适合长时间工作。此外，通过设计合适的磁场结构，液态金属液滴可以按照预定轨迹在液池上运动。多个不同大小的液滴可以在液池上追逐、碰撞和融合，为研究液滴运动和液滴相互作用提供了一个可靠的途径。此项旋转磁场触发的液态金属不融合液滴的工作，以题为“Noncoalescent liquid metal droplets sustained on a magnetic field-circulated liquid metal bath surface”发表在 Applied Physics Letters (doi: 10.1063/1.5113529) 上。

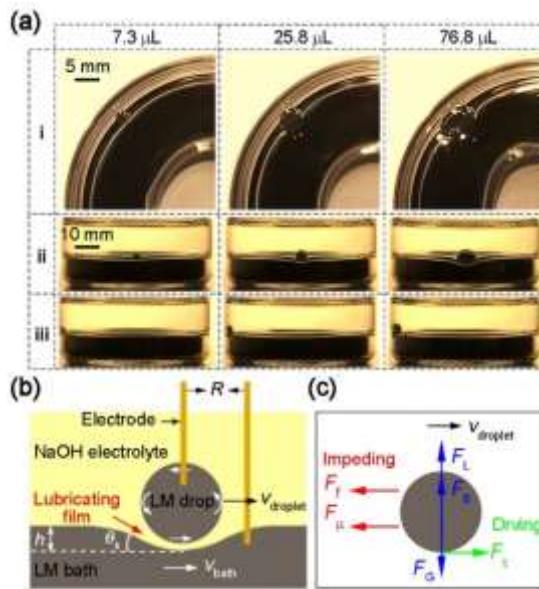


图 39. (a) 不同大小的不液态金属不融合液滴; (b) 液滴不融合机理示意图; (c) 液滴受力示意图

(二) 下一步工作计划

- 1、结合光刻方法，提高基于氧化镓的晶体管集成度，尝试制备半导体功能器件。采用气氛控制和机械剥离的方法，探索液态金属与硅/二氧化硅晶片作用的具体过程及作用原理。。
- 2、基于液态金属制备宽温区导体-绝缘体转变材料的通用策略，制备不同温区的导电绝缘材料并尝试进行实际应用的探索。
- 3、探究液体金属材料在多功能纤维制备以及智能面料领域的应用。
- 4、拓宽对液态金属不融合液滴的操控途径、继续探索柔性基底上不融合液滴的运动特性以及液滴间的相互作用等。
- 5、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、纳米技术、量子计算机领域的应用。