

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	3
培育一 光化学转换与光化学合成	13
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	23
培育四 分散能源气体液化分离技术与应用	27
培育五 液态金属材料前沿技术	37

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 26 项，新增 3 项，引进中国电子集团十一研究所光学专业副高 1 名，招聘劳务派遣人员 4 名；召开调度会议 8 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 8 项，研保项目 1 项，共召开 12 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“液氦到超流氦温区大型

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：依据整体进度安排，继续配合完成2500W氦制冷机透平整机的低温测试，实验过程中2500W所有透平表现良好，达到指标；1000W氦透平膨胀机完成了组装等待联合调试通知；完成了新2500W透平膨胀机的厂内组装工作，完成了新250W透平膨胀机的厂内组装工作。按合同进度要求继续完成富海400W和500W四个膨胀机的厂内组装调试工作，完成了透平方向的总结工作。

2. 冷压缩机方向：完成了负压压缩机及配套滤油器的验收；完成了豪顿压缩机的验收。

3. 冷箱方向：参与500W@2K调试，开展了数据分析，提出了意见，完成了2K冷箱后续工作，完成了新250W冷箱现场集成工作，新250W冷箱已经就位，完成了新2500W冷箱在外地集成，运回廊坊。

4. 集成与调试方向：2500W@4.5K/500W@2K制冷机：1) 完成2500W@4.5K制冷机的制冷量评估，目前能得到稳定制冷量为2840W@4.5K；2) 完成500W@2K系统的组装总成，检漏、打压和置气工作，并开展2500W@4.5K/500W@2K系统的三次联合调试实验，目前能达到制冷量509.9W@2.1K；3) 完成集成与调试方向相关工艺包文件；4) 准备档案相关文件及档案验收工作。

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。

5. 压缩机方向：完成了负压压缩机及配套滤油器的验收；完成了豪顿压缩机的验收。

6. 流程与控制方向：完成了 500W@2K 制冷机控制系统的搭建和调试工作，并参与 2K 制冷机系统的联合调试，结果表明，2500W 制冷机控制系统能够满足任务所规定的指标要求，且性能可靠；完成 1000W、新 2500W 和新 250W 制冷机控制柜、控制界面的搭建工作。

（二）下一步工作计划

组织做好“液氮到超流氦温区大型低温制冷系统研制”项目的验收工作。

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 22 篇，其中包括 Adv. Mater. 2 篇，Adv. Funct. Mater. 2 篇，ACS Nano 1 篇。

（一）本方向本季度重要进展

1. 仿生超浸润界面材料

（1）活性-低聚物表面活性剂诱导高速液滴均匀地铺展在超疏水表面上液滴高速撞击在目标表面形成尺寸精确且形状均匀的铺展区域在喷墨打印、喷涂、生物阵列设计和高性能电子电路的制备中具有

重要的作用。尤其对于生物芯片设计，在芯片制备和样品检测过程中，稳定液滴形状并避免附近液滴的交叉污染至关重要。在这些应用中选择超疏水表面作为基底是最合适的，因为它具有良好的自清洁和防污损能力，可以有效防止其他材料的沉积，并限制液体的铺展。这既可以提高打印的分辨率，又避免了咖啡环效应。

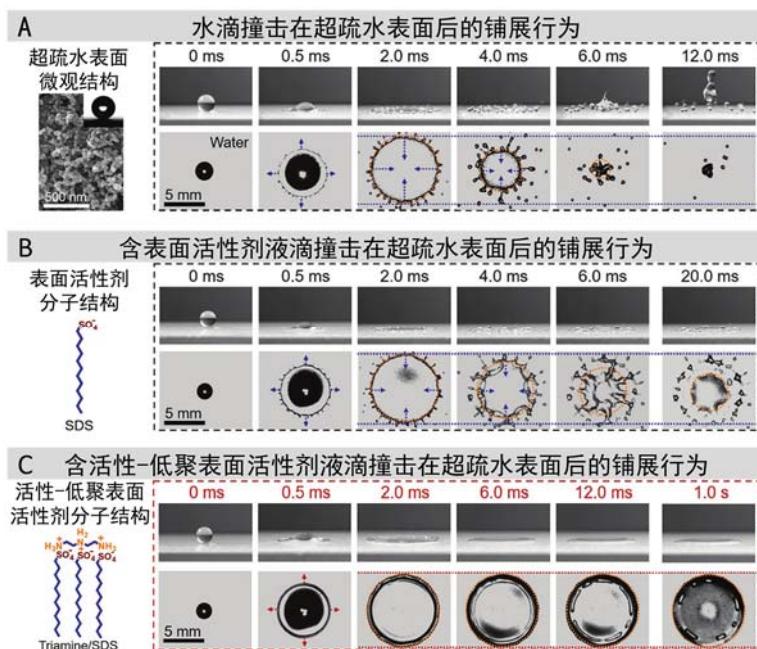


图 1. 不同的液滴在超疏水表面的撞击铺展行为

与中国科学院化学研究所王毅琳研究员合作，选取了一种由十二烷基硫酸钠和二乙基三胺通过静电相互作用非共价合成的活性低聚表面活性剂，在单体表面活性剂和低聚表面活性剂之间达到动态平衡。通过在液体中引入活性低聚表面活性剂的粘附作用，在超疏水表面上实现了无飞溅和无回弹的均一圆形液滴扩散以及高分辨率的喷墨打印图案（图 1）。在碰撞过程中，活性低聚表面活性剂分子聚集成立态的、蠕虫状的胶束网络，与超疏水基底微纳米结构缠绕，束缚了固液界面，钉扎了三相接触线，有效抑制了外围的扩散，使得液滴保持均

匀的扩散形态。利用这种活性低聚表面活性剂造成的受限的液滴浸润行为，可以提高超疏水表面的打印分辨率并显著降低生物医学检测的检测阈值。这种受控的液滴沉积将扩大其在涉及喷雾或液滴沉积过程的领域中的应用范围，如用于疾病检测的图形生物阵列打印和用于高性能电子电路的大面积均匀薄膜的制备。相关工作发表在 *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904475 上。

(2) 静电操纵水滴的可控高速运动：可操纵的液体运输是多种生物过程和技术应用的奠基石，比如微流体、打印、生物阵列和油水分离技术。没有对液体的控制，这些应用就无法照常运转，其中对水滴多样的操纵是一个重要问题。液滴的运动通常是通过基底功能化修饰或利用液滴中添加响应物来控制的，但由于液滴运动速度不快或快速时难以停止，因此在超疏水表面上操纵水滴仍存在诸多限制。我们开发了一种可控、快速、无损的“全能型”液滴操纵方法，即在静电场作用下，在超疏水表面实现了平面内任意方向的移动和停止或钉扎。同时，通过平面外的静电充电实现了一个水滴的启动移动状态和停止钉扎状态之间的可控动态转换。静电充电过程可以方便地在几毫秒内改变水滴移动方向（图 2）。此外，水滴的运动可以控制在一个复杂的路径，甚至可以有选择地从任何一点将水滴发射出来。这种静电操作方法将有助于提高液体无损运输的速度，以及减少摩擦来降低不必要的粘附。本研究的发现将有助于进一步探索微反应和组合化学中多液滴之间的反应和相互作用，以及开发用于生化和医学检测的微小系统。

相关工作发表在 *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1905449 上。

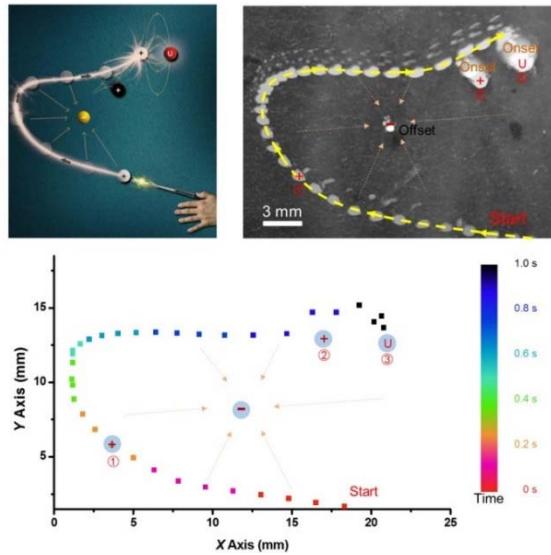


图 2. 静电操纵水滴在平面内的弧线运动

(3) 能量梯度作用下的尖诱导液柱发射和液滴制备：微液滴对各行各业都有重要意义，如农药喷雾，喷涂、雾化、乳化、催化等过程。高粘度液滴在油墨印刷和生物打印等方面又极为常用。但是高粘度液滴往往需要更大的外力，同时容易堵塞喷嘴。因此，如何简单的快速的制备均匀的宽粘度范围的微液滴是人们亟待解决的一个问题。受狗抖水过程中微液滴沿纤维簇发射现象启发，我们通过利用开放体系实现对高粘度液滴的有效制备。通过改进现有的圆盘旋转雾化技术，将这一开放体系下的液滴发射过程可控化。在边缘多尖结构诱导下，液体沿着尖端发射形成稳定的液柱和均匀微液滴的过程，发射的液滴粘度可以达到 $2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。通过改进设计，双层多尖旋转盘(SSMD)可以进一步提高液体铺展的能量梯度，使得这一发射过程更为可控，液滴生产更高效。液滴尺寸和液滴分布可通过叶尖结构、液体性质和旋转速度进行精细调控。这一装置可应用到乳化，无人机喷雾等领域。尖状结构的设计还可以引

入到各种流体或者微流体装置设计中，如喷涂和打印装置。同时这一原理也可以用于液滴操控、液体输送和水蒸气收集等领域。相关工作发表在 *ACS Nano* 2019, 13, 11, 13100-13108 上。

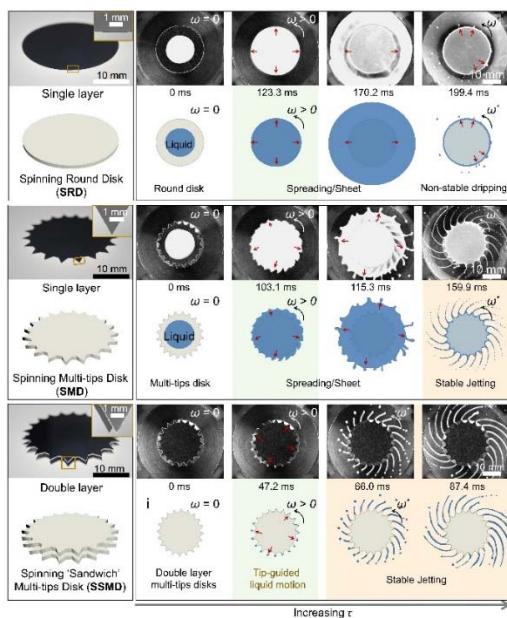


图 3. 尖状边缘诱导液柱稳定发射及均匀液滴形成

2. 仿生粘附界面材料

在仿生粘附界面材料方面，王树涛研究团队在 *Advanced Functional Materials* 上发表了题为“Bioinspired Multiscale Wet Adhesive Surfaces: Structures and Controlled Adhesion”的综述，对具有多尺度微纳结构的湿态粘附表面，从生物到仿生制备进行了系统的总结，为进一步设计与构筑具有特定粘附功能的仿生湿态粘附表面提供指导。

仿生湿态粘附表面在智能机器人、可穿戴器件和生物医药等领域具有广泛的应用前景（图 4）。而自然界中的许多生物为了适应复杂的生活环境，进化出了具有独特功能的生物湿态粘附表面（图 5）。探究生物粘附机理，可以为设计具有优异湿态粘附性能的人造表面提供指导，并推动其在不同领域的应用。该文从表面微纳结构的角度对生物

和人造湿态粘附表面进行了系统的总结。首先，介绍了典型生物湿态粘附表面的研究进展。接着讨论了自然生物粘附的基本模型和常用的测试仪器，进而强调了受生物启发设计的人造湿态粘附表面（图 6）。然后简要介绍了构筑粘附表面的典型方法。最后，对开发具有可控粘附的仿生湿态粘附表面存在的挑战和机遇进行了展望。



图 4. 仿生湿态粘附表面在相关领域的应用

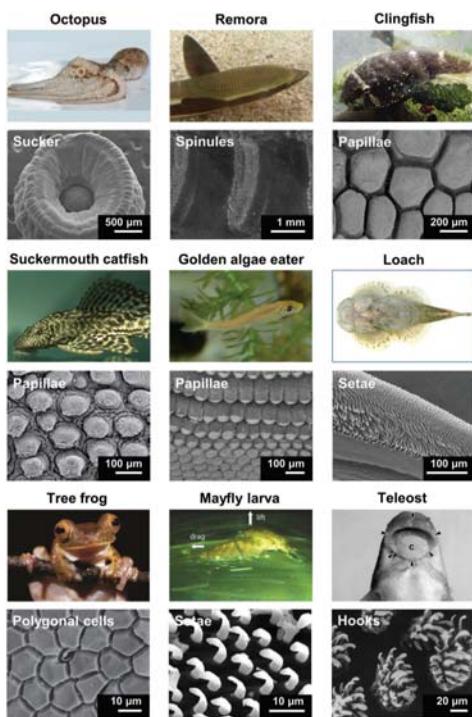


图 5. 自然界中具有独特湿态粘附表面的典型生物及其表面多尺度微观结构

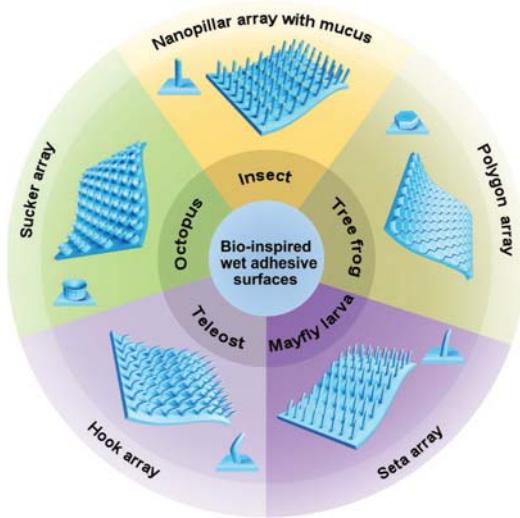


图 6. 受生物启发设计具有独特微纳结构的仿生湿态粘附表面

3. 超浸润有机图案化材料与器件

钙钛矿纳米线的制备与排列一直是光电领域中重点研究的领域之一。高的结晶度，精确可控的晶体取向以及增强其环境稳定性一直是以金属卤化物钙钛矿为基础的光电子器件研究的重点方向。有机无机钙钛矿 FAPbI_3 拥有一个合适的能带隙 1.48 eV 和好的热稳定性,而它的 α -相却在环境温度下热力学不稳定极易转变为非钙钛矿相,因此稳定 α -相 FAPbI_3 至关重要。已经证明了制造固态合金和表面功能化可以稳定 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 多晶薄膜。在第一种方法中, 通过加入甲基铵 (MA^+)、铯(Cs^+)、铷(Rb^+)和溴(Br^-)离子来调节有效的耐受因子, 以达到稳定的 α -钙钛矿相。然而, 固态合金常常会引起不必要的带隙增大。另一种表面功能化方法是引入体积较大的有机阳离子, 如正丁铵 (BA^+)或 PEA^+ , 来控制钙钛矿的表面能。表面功能化也为实现高增益光电探测器创造了新的可能性, 而高增益光电探测器需要长距离的光载流子传输。因此, 实现高效的载流子传输和高性能的光电探测器, 要求制备的 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 纳米线有高的结晶度、大的粒径尺寸和钝化的表面。我们利用液桥诱导技术制备了插入 PEA^+ 阳离子的 FAPbI_3 大面积纳米线阵列。通过不对称润湿性的模板诱导形成离散的毛细管液桥,

来调节 FAPbI_3 钙钛矿晶体的成核位置和生长方向，使制备的纳米线具有高结晶度、大晶粒尺寸和(001)晶体取向。通过我们方法制备的一维结构阵列具有良好的环境稳定性，能在 50% 环境湿度和 90% 的光强条件下储存 28 天。基于这些高质量的一维结构制备的光电探测器的响应率达到了 5282 A W^{-1} ，探测率达 $1.45 \times 10^{14} \text{ Jones}$ 。文章发表在 *Adv. Fun. Mater* (已接收)。

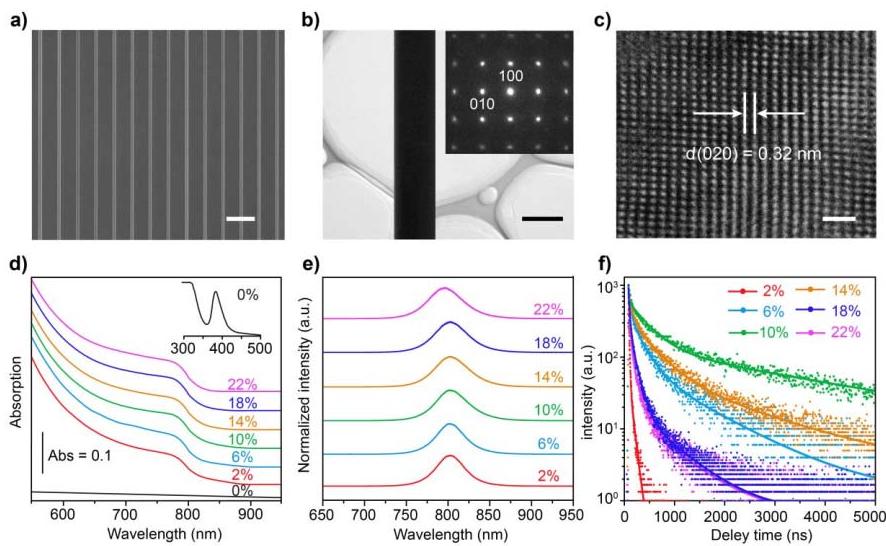


图 7. 高质量 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 钙钛矿纳米线单晶阵列用于高性能光检测器

4. 仿生微纳米结构的构筑和加工

(1) 光驱动的微纳米致动器是生物医药微机电领域的重要研究领域。目前，设计和加工生物相容性的百微米以下尺度、响应时间秒量级的光致微致动器十分困难。通过将四氧化三铁纳米粒子引入含温度响应单体 NIPAm 的水凝胶光刻胶中，我们构筑了光响应的水凝胶体系。通过紫外曝光固化上述水凝胶，制备了升高温度体积收缩、激光照射发生变形的响应性宏观水凝胶材料。利用双光子聚合的方法在四氧化三铁纳米粒子含量为 0, 0.48 和 0.95wt% 的水凝胶光刻胶中进行了微结构加工，研究了不同四氧化三铁纳米粒子含量光刻胶的聚合

特性。在此基础上，设计并加工了 26 微米的双臂微悬臂结构。在近红外激光的照射下，该微悬臂结构展示了可逆的光致变形，光响应时间低至 0.033 秒。此外，光致变形时，两个悬臂之间的距离可以通过激光照射的位置以及激光能量进行调节。由于水凝胶的生物相容性好，小的尺寸以及快速响应特性，这种微型光驱动的致动器在生物微机电领域展示了潜在的应用前景。相关工作发表在 Sensors & Actuators B: Chemical 2019, 304, 127345。

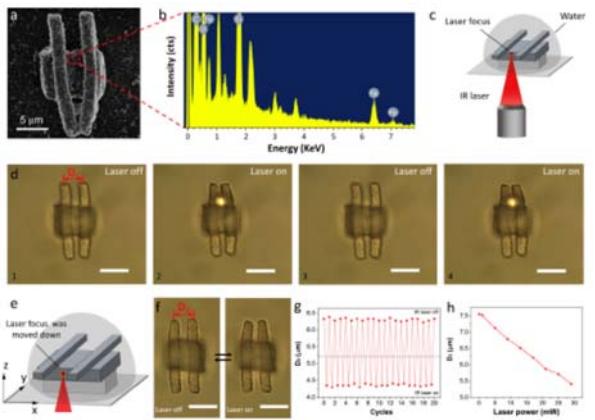


图 8. 双光子聚合加工含四氧化三铁纳米粒子的水凝胶微悬臂结构的光驱动行为

(2) 3D 打印技术作为一种可以有效的实现多孔金属植介入物的个性定制化加工的手段已经在临床骨修复得到推广应用。通过研究具有不同孔隙率的未处理金属打印样件表面对细胞生长行为的影响，可以为优化多孔结构设计，改善打印件表面状态的后续处理方式、方法提供有效指导和参考，以便使缩短金属植介入物和自体骨之间骨愈合的时间，并延长植介入物在体内的使用寿命。我们通过电子束熔融(EBM)的方法加工了具有不同孔隙率的 Ti6Al4V(Ti64)金属植介入物模型。由于电子束扫描轨迹的不同，不同孔隙率样品当前成型粉层之间熔化的状

态是不一致的，随着金属粉末重熔效果的减弱，样品表面的粗糙度(Ra)从 11.2 微米减小到 1.05 微米。因此孔隙率为 0 的致密 Ti64 植入物模型表面具有最高的表面粗糙度，但是由于重熔效果的影响其表面形状平整，而重熔效果很弱的高孔隙率模型表面则具有最小的表面粗糙度和明显的岛状结构。在这些样品上进行成纤维细胞的培养，在细胞粘附生长的前期（1~4 天），我们观察到成纤维细胞在多孔结构表面的增殖数量明显少于致密样品表面，且在多孔结构表面细胞的迁移分布具有更为明显的倾向性，多集中于岛状结构的顶部和边缘区域，而在致密样品表面则没有观察到相似的情况。成纤维细胞本身具有倾向于在光滑的表面生长的特性，但是由于金属粉末重熔导致的表面形貌变化使得成纤维细胞在这些模型表面的增殖迁移行为受到了影响。因此采用 EBM 方法制备 3D 多孔金属结构需要对电子束的扫描路径进行优化，或者在对加工结构进行后续表面处理时要考虑表面形貌变化产生的影响，以避免植入物表面出现菌膜易生区。研究成果发表于 ACS Applied Bio Materials 2019, 2(2), 697-703 。

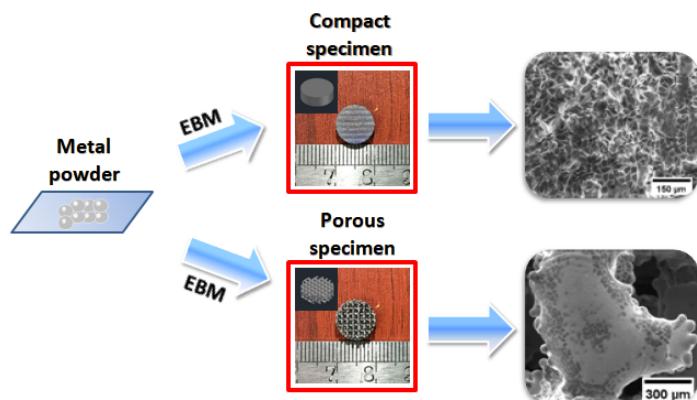


图 9. EBM 制备的不同孔隙率 Ti6Al4V 模型以及成纤维细胞在表面的粘附增殖分布

(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. 围绕界面前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，着重从以下两个方面开展研究：(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. 新型刺激响应荧光大环分子——领结芳烃

功能大环分子在超分子化学领域一直扮演着十分重要的角色，我们结合聚集诱导发光单元和柱芳烃单元，设计合成了新型的荧光双大环化合物——领结芳烃(BowtieArene)。由于分子堆积状态的差异，导致领结芳烃在晶态及不同比例四氢呋喃/水混合溶剂中的荧光性质存在显著不同，从而展现出了力致变色和蒸汽致变色的能力，有望为分子传感、细胞成像及数据安全等领域提供新的创新机遇。相关工作发表 Angew. Chem. Int. Ed. doi:10.1002/anie.201913340 上，并被选为 VIP 文章。

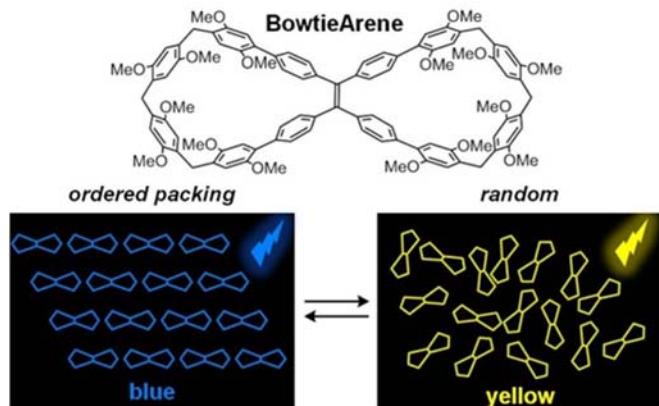


图 10. 新型的荧光双大环化合物——领结芳烃

2. 量子点组装体敏化光阴极光电催化制氢

利用不同量子点间互补的可见光吸收能力以及典型的 type-II 交错式能级结构，可控地合成了一种“手拉手”的量子点组装体，并将其首次应用于敏化光阴极光电制氢体系中。与由单种量子点、物理混合的两种量子点、传统的核壳量子点以及连续沉积的双量子点体系相比，这种组装体结构的引入不仅能够提高体系对可见光的利用率，而且可以有效地实现光生载流子在电极界面间的定向分离和传输过程，可以获得实现相对更高的光电流(-140 A cm^{-2})。该工作不仅为量子点在

敏化光电制氢体系中的应用指明了新的研究方向，而且也为未来对人工光合成领域载流子的调控提供了新的思路。相关工作发表在 *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 26098。

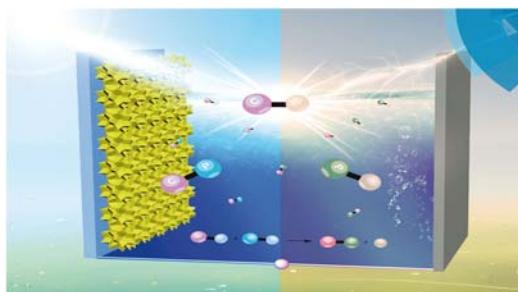


图 11. 量子点组装体敏化光阴极光电催化制氢

3. 高效上转换光捕获催化产氢体系的构筑

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。我们利用苯并卟啉钯光敏剂和二苯乙炔基蒽衍生物湮灭剂，首先构筑了可以捕获红光并上转换成绿光的水溶性上转换体系。进而将此上转换体系与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂耦合，实现了低功率密度的红光(629nm, 2.4mW/cm^2)的捕获并利用于催化产氢，该研究工作发表在 *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 16270，并被选为 VIP 文章和内封面向读者推荐。

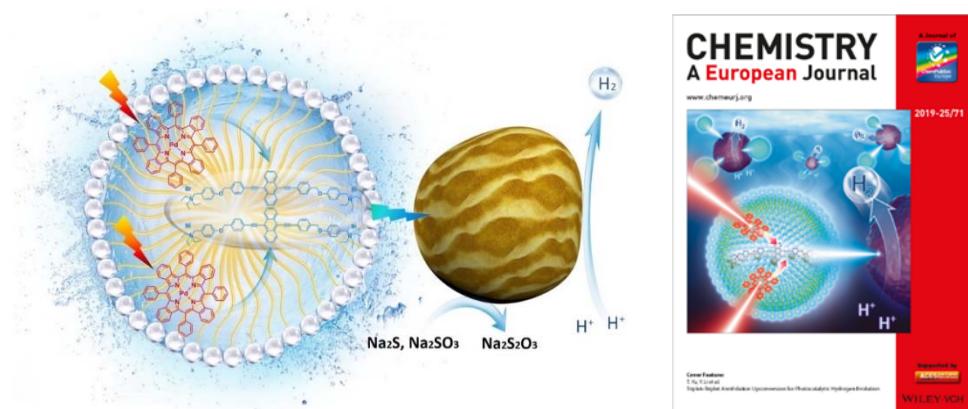


图 12. 高效上转换光捕获催化产氢体系的构筑

4. 过渡金属单原子催化剂的大批量通用合成

单原子催化剂因为结合了均相催化剂和非均相催化剂的优点而成为催化领域研究的热点。我们采用配体辅助策略，以邻菲罗啉作为配体与多种过渡金属离子络合，随后浸渍负载于商业炭黑表面，干燥后在 600°C 下煅烧，成功获得了九种类型过渡金属单原子催化剂，不同过渡金属单原子催化剂随着原子序数的增加其电催化 CO₂ 还原性能呈火山型规律，其中镍单原子催化剂 CO₂ 还原到 CO 选择性高达 98%。该制备方法简单通用，可以一次性放量合成 1.6 kg 镍单原子催化剂。相关研究结果发表在 *Nat. Commun.* 2019, 10, 4585。

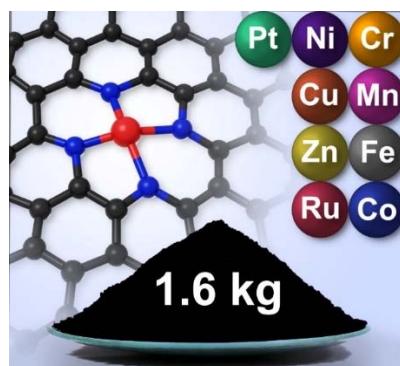


图13. 一次性放量合成 1.6 kg 镍单原子催化剂

5. 氧化锰调控镍基催化剂光热催化 CO 加氢制备低碳烯烃

开发了一种新型金属镍基光热催化剂 (Ni/MnO)，活性金属镍表面由于氧化锰的电子转移产生了明显的电子富集现象，降低了不饱和反应中间体加氢的能量和脱附能，大幅提升了光热催化 CO 加氢制备低碳烯烃的选择性。相关研究成果发表在 *Adv. Energy Mater.* 2019, doi: 10.1002/aenm.201902860。

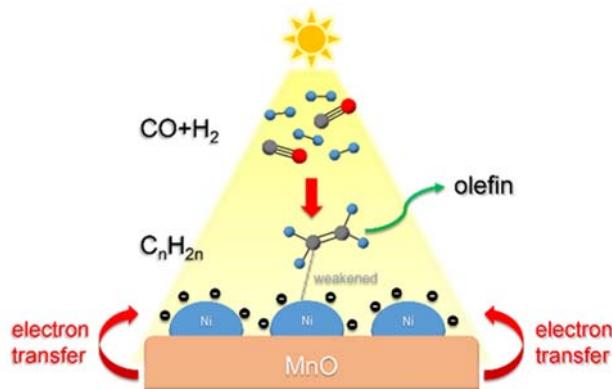


图 14. 氧化锰调控镍基催化剂光热催化 CO 加氢制备低碳烯烃

6. 富电子铜位点修饰的锌铝水滑石纳米片用于高效光催化固氮合成氨

通过简便的铜掺杂方法制备了富含氧空位的锌铝水滑石纳米片，其高效的光生电子-空穴分离/迁移能力以及氮气吸附能力使得其光催化固氮合成氨速率得到大幅提升。相关研究结果发表在 *Adv. Energy Mater.*, doi: 10.1002/aenm.201901973。

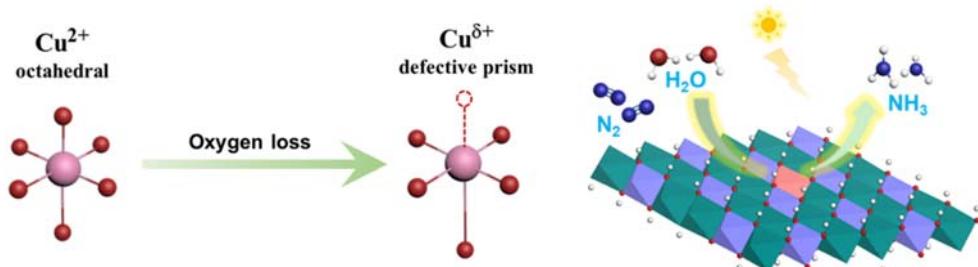


图 15. 铜掺杂方法制备富含氧空位的锌铝水滑石纳米片及用于高效光催化固氮合成氨

7. 二维光催化剂设计的综述

2D 材料作为半导体光催化剂也已经广泛应用于水分解、CO₂ 还原, N₂ 固定以及许多其他重要的光反应中。因此, 目前大量的实验正探索合成 2D 光催化剂, 并且越来越多地将计算方法用于分析新型 2D 光催化材料。我们在 *Mater. Today*. 2019, doi:10.1016/j.mattod.

2019.10.022 上总结了关于高效太阳能转换 2D 光催化剂的开发和设计的最新文献，特别强调 2D 光催化剂的合成和计算研究对 2D 光催化剂电子结构、能带结构、电荷迁移率和反应途径的基本理解的重要性。

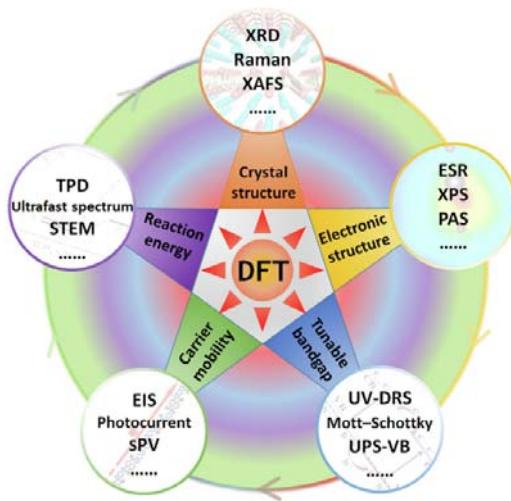


图 16. 二维光催化剂合成与计算研究

8. 黑磷异质结光催化剂综述

近年来，利用黑磷材料进行光催化太阳能转换引起了人们的极大兴趣，基于我们课题组在构建黑磷异质结方面的突出工作，*Chem. Eur. J.* 期刊高级副主编邀请我们为该期刊撰写题为“Black Phosphorus-based Semiconductor Heterojunctions for Photocatalytic Water Splitting”的专题综述。该综述详细分析了基于黑磷异质结在光催化分解水领域中的发展状况，面临的困境以及未来的发展方向。相关工作发表在 *Chem. Eur. J.* **2019**, DOI: 10.1002/chem.201904594.

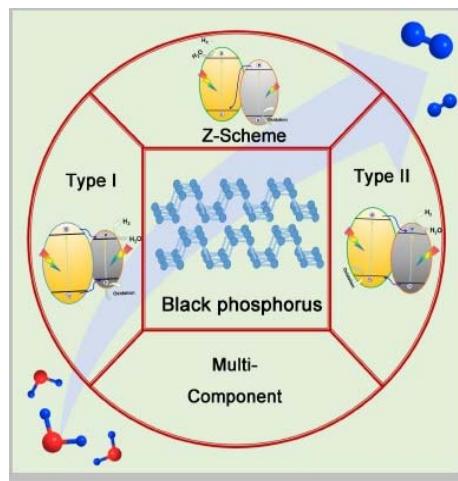


图 17. 黑磷异质结光催化剂性能

(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 年第四季度在研项目 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 12 月 18 日~24 日，埃塞工业部 EMDIDI 研究所 Hailesilasie Weres 所长一行来我所访问交流，并召开了中埃绿色生物制造联合实验室年度工作会议，会上就中科院“一带一路”合作的具体政策和实施进展、理化所全面情况、埃塞国家农业政策和畜牧发展现状及 EMDIDI 研究所情况进行介绍和交流，进一步推动了我院“一带一路”专项“埃塞俄比亚牛羊皮骨资调研、分析检测及绿色酶法明胶示范工程”的实施进程，期间我所对埃方工作人员进行了明胶相

关技术培训，采用课堂授课和实验操作等方式，就明胶的历史、明胶的性质、明胶应用、生产技术、检测方法、产品标准等内容进行了系统的讲解。埃方人员表示，此次培训收获很大，将对埃塞明胶及其相关工业的建立和发展起到巨大推动作用。此外双方确认将在2020年，采用调查问卷和实地考察的方式，联合开展埃塞畜牧情况及皮、骨资源的详细调研，为后续科研工作开展和技术转化实施奠定基础。



图 18. 中埃联合实验室第一次会议和埃方人员培训

2. 羊皮胶原蛋白肽生产技术工业化实施

2019年10月羊皮蛋白肽项目破土动工，厂区整体占地约50亩，按照设计方案完成部分基建工作，2019年11月下旬，由于天气寒冷，暂停施工，预计到2020年4月份复工；同期开始羊皮收储和预处理

工作，包括工业级预处理设备购置、脱毛脱油、清洗冻存等工业化实验工作，目前完成 20 万张羊皮的收储与部分预处理加工工作。



图 19. 施工现场



图 20. 羊皮加工、冻存

3. 明胶电纺纤维膜工业化制造项目

“明胶电纺纤维膜工业制造技术及其止血应用研究”项目获得中科院区域重点项目支持，该项目是采用静电纺丝技术，将医用明胶制成为纳米纤维膜材料，并研究其在止血领域的应用。目前基本完成工业

级静电纺丝专用设备的开发，并完成包括配液、输送、收放卷、分切、交联、包装等辅助制造环节建设，工业制备调试仍在进行中。项目组对明胶纤维膜样品进行了初步安全性评估，基本满足国家要求，并通过动物实验初步验证了该材料的伤口快速止血和促愈功能。

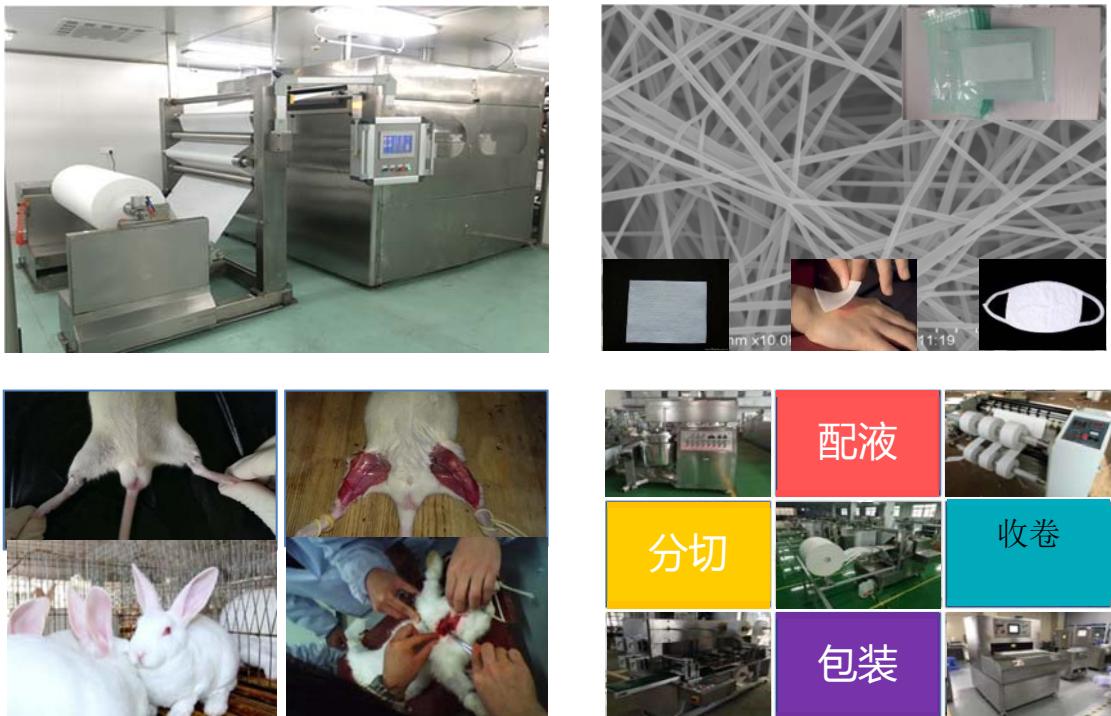


图 21. 明胶电纺纤维膜

(二) 下一步工作计划

1. 根据“一带一路”项目实施计划，2020 年 1 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。2020 年 3-4 月，理化所将派人前往埃塞，进行骨样处理和检测。同时进一步推动埃塞酶法明胶项目一期工程建设，形成万吨骨粒加工能力。
2. 羊皮蛋白项目：优化羊皮处理工艺，完成羊皮蛋白脱色、除味、快速溶解等相关产品技术开发，为羊皮蛋白量产奠定基础；配合合作

企业完成 200 吨/年羊皮蛋白相关预处理设备、生产设备和环保设备的选型和订购；开展羊皮蛋白中试样品的理化性质检测，协助企业建立羊皮蛋白产品标准。

3. 明胶电纺纤维膜项目：下一步将优化制造工艺条件，形成稳定批量化制造，测定相关理化性质，系统开展临床前研究（安全性评估和动物实验），同时通过开展复合纤维膜制备研究，实现多功能复合纤维膜制造。

培育三 激光显示及产业化

概述：2019 年第 4 季度在研项目 5 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，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。截止到 2019 年 12 月，本年度实现销售超过 1.36 亿元，进一步拓展了三基色激光显示产品的应用市场和影响力。

（一）本方向本季度重要进展

1. 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”项目顺利通过年度考核，项目成果入选“战略性先进电子材料”重点专项成果

本项目开展了一体化三基色激光模组、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，研制出高流明 100 英寸 4K 超高清大色域样机，完成了任务书规定的年度研发任务和考核指标，取得的阶段性成果如下：

(1) 自主攻克了高效冷却、非相干合束等关键技术，开发出20W级一体化、小型化白光激光模组，具备了面向高/中/低不同应用场景的激光光源的开发能力。



图22. 20W级一体化、小型化白光激光模组

(2) 首次提出散斑影响度激光显示评价方法，建立了基于人眼感知的散斑评价体系；开展高精度激光恒流驱动技术及高精度反馈控制技术研究，实现色温漂移量 $\Delta T < 100K$ 。

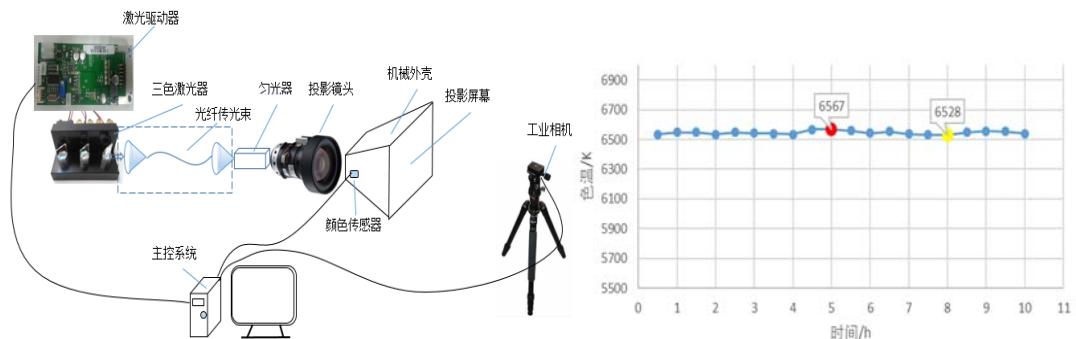


图23. 白平衡硬件控制平台

图24. 色温测试曲线

(3) 开发出分辨率4K、投射比0.21、MTF达0.5@90lp/mm、均匀性90%的超短焦投影镜头；研制出增益系数1.48、视角>170度的光学微结构投影屏幕；开发出面向激光显示应用的快响应蓝相液晶材料，驱动电压<10V，响应时间<2ms。

(4) 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4896 lm，电光效率13.9 lm/W，色域 $\geq 160\%$ NTSC，整机寿命为21200

小时。

基于项目在三基色激光显示关键材料及产业应用方面取得丰硕成果，该项目也入选了“战略性先进电子材料”重点专项21项重大成果之一，在2019年12月17日高技术中心组织的“西苑高技术会议”上对外发布。

2. 开发出 4K 超高清紧凑型 100 英寸三基色激光电视等新型激光显示产品，进一步丰富了产品序列，2019 年度实现销售超过 1.36 亿元

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，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；开发出 4K 超高清 100 英寸 RGB 三基色全激光电视产品，与目前现有的激光电视相比，在保持了色域广 (~150%NTSC)、亮度高 (3000lm)、寿命长 (超过 2 万小时)、观看舒适度高等优势的基础上，外观设计更加简约，实现了体积更为小巧、重量更轻的产品设计，体积仅为 39×36×12cm (长*宽*高)，重量 8.8Kg，功耗 190W，是目前据报道到的能效比最高、体积最小巧的三基色激光显示产品，既兼具色彩绚丽、舒适、自然的高保真图像显示，也符合绿色节能发展趋势，是未来家居客厅、商用显示的最佳选择。产品先后在国家重大科技成果展（郑州）、西苑高技术会议（北京）等展示，引起了广泛好评，为下一步进入家居、酒店等领域应用奠定了基础。



图 23. 4K 三基色 LD 激光电视现场展示 (郑州)

指标	参数	国内某品牌
光源类型	红绿蓝三基色 LD (三色)	激光荧光粉 (单色、双色)
尺寸	80—120inch	80—120inch
分辨率	4K (3840×2160) 兼容	4K (3840×2160) 兼容
流明	3000 lm	2000 lm
色域	>150%NTSC	>120%NTSC
对比度	>3000:1	>3000:1
投影距离	40—50cm	40—50cm
投射比	0.25:1	0.25:1
场景	Home TV	Home TV
重量	8.8Kg	25Kg
体积	39×36×12 (cm ³)	65×45×20 (cm ³)
功耗	190W	300W

表 1. 4k 三基色 LD 激光电视产品参数

2019 年，基于三基色 LD 的家庭影院、数字院线产品、分体式激

光显示器、工程投影显示设备，共四大类 7 种三基色激光显示系列产品，实现销售超过 1.36 亿元，年平均增长率达 229%，完成了年初制定的目标，产业化取得了新进展，推动了具有自主知识产权的激光显示产业化进程，形成了一条卓有成效的激光显示成果转化途径。

（二）下一步工作计划

1. 鉴于重点研发计划激光显示项目即将在 2020 年结题，理化所作为牵头单位将汇总各课题研究进展，准备迎接验收。同时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. 重点拓展激光显示产品在家居、酒店领域的推广和应用，开辟新的增长点。

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 年四季度继续在 3 个层面推进了研究工作，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 24 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 $100\text{-}650 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，热流密度范围 $8.3\text{-}28.2 \text{ kW m}^{-2}$ ，干度范围 0-1。

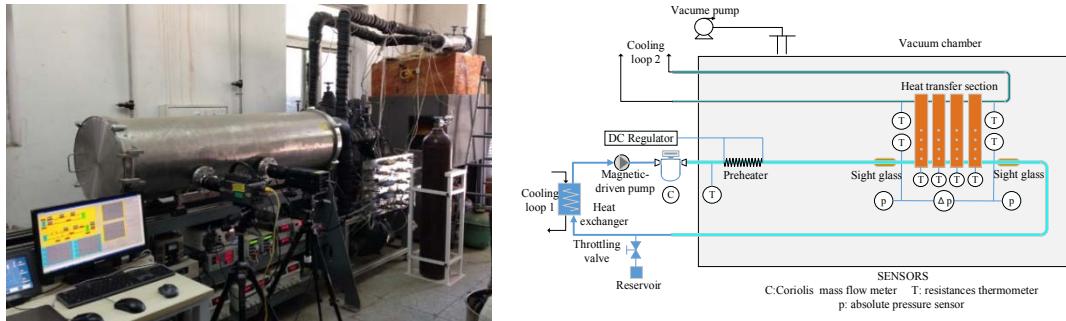


图 24. 流动冷凝实验平台

基于所获取的 R14 两相压降数据，通过理论分析和数据拟合对不同的流型发展出了新的两相摩擦压降关联式。

对于两相流动摩擦压降，可以写成单相压降乘以两相乘子的形式，如公式 1 所示。我们认为总摩擦压降由液相摩擦压降、气相摩擦压降和两相的相互作用共同组成，因此提出了如公式 2 所示的两相乘子形式。

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{f,lp} = \left(\frac{dp}{dz}\right)_l \phi_l^2 \quad (1)$$

$$\phi_l^2 = 1 + \frac{C}{X^n} + \frac{1}{X^2} \quad (2)$$

将公式 2 代入公式 1，两相摩擦压降可以写成如下所示三部分加和的形式。

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{f,lp} = \left(\frac{dp}{dz}\right)_l \phi_l^2 = \left(\frac{dp}{dz}\right)_l + C \left(\frac{dp}{dz}\right)_l^{1-\frac{n}{2}} \left(\frac{dp}{dz}\right)_v^{\frac{n}{2}} + \left(\frac{dp}{dz}\right)_v \quad (3)$$

公式中 C 是 Chisholm 数，由两相流动状态决定，两相流态受惯性力、粘性力、表面张力和重力综合作用。雷诺数表征惯性和粘性力的比值，图 25 展示了两相速度的比值与 C/X^n 有密切的关系。

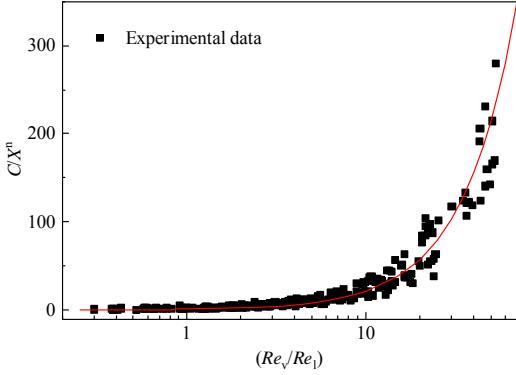


图 25. C/X^n 与 Re_v/Re_l 的关系

另外, Bond 数是重力和表面张力的比值, 两相速度主要由两相密度决定, 因此, 针对不同流型, 推导出了如下的关联式。

波动层状流:

$$C = 7.16 Bd^{-0.15} \left(\frac{Re_v}{Re_l} \right)^{0.14} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{-0.18}, \quad n=0.85 \quad (4)$$

间歇流:

$$C = 2.19 Bd^{-0.11} \left(\frac{Re_v}{Re_l} \right)^{0.34} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{-0.38}, \quad n=0.6 \quad (5)$$

环状流:

$$C = 2.62 Bd^{-0.03} \left(\frac{Re_v}{Re_l} \right)^{0.11} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{-0.36}, \quad n=1.1 \quad (6)$$

为了评估当前关联式的预测能力, 将新关联式与 R14 压降数据和从 19 篇文献中导出的 2317 个实验数据点进行对比, 新关联式对 R14 实验数据预测的平均绝对相对偏差为 12.18% 并且所有数据点的预测偏差均在 30% 以内, 如图 26 所示。另外, 从 19 篇文章中获取的实验数据覆盖较宽的试验工况: 管径 0.83-18mm, 质量流率 6.3-1400 kg/(m² s), 饱和温度 84-393 K, 干度范围 0.05-0.99, 14 种工质 (R134a, R22, R32, R152a, NH₃, water, N₂, R50, R600a, R1234yf, R1234ze(E), R245fa, R125 and R236ea)。新关联式对 2317 个文献数据点的预测偏

差为 17.39% 并且 87.26% 的数据点的预测偏差均在 30% 以内，如图 27 所示。这说明了新关联式可以可靠地预测大范围工况的流动冷凝实验数据。

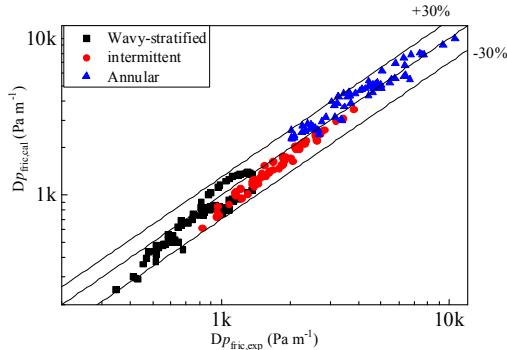


图 26. 新关联式与 R14 实验数据的对比

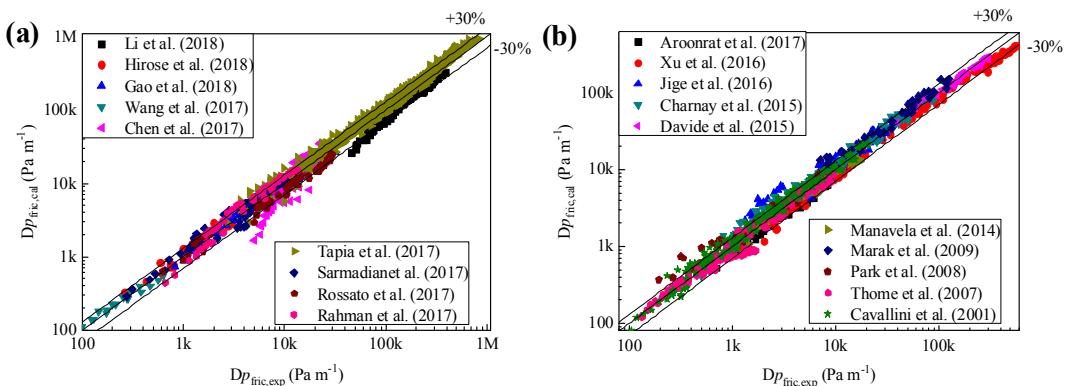


图 27. 新关联式与文献中实验数据的对比

1.2 双热源驱动的变温发生吸收式制冷系统研究

结合前期变温发生的研究机理和液化天然气现场余热特点，模拟设计了一种双热源驱动的变温发生吸收式制冷系统。通过高压级回收高温烟气余热、低压级回收中低温缸套水余热，使得系统能够充分利用现场余热，满足实际生产中的预冷需求。通过 P-T 图解释阐明双热源变温发生吸收式制冷系统的优点，并与传统单效系统和双级系统进行对比。结果表明，本文提出的双热源变温发生吸收式制冷系统，较传统单级系统制冷量可提高 50% 以上，系统 COP 和㶲效率较传统双级系统分别提高了 15% 和 20%，且不需要精馏装置。

系统流程图如图 28 所示，为了便于换热器与发生器耦合设计，

减小发生器的发生体积，选用导热油为中间导热介质，从烟气中吸热向系统供热。系统循环包括以下几个部分：高压发生器（GEN），精馏器（REC），冷凝器（CON），蒸发器（EVA），低压吸收器（LP-ABS），高压吸收器（HP-ABS），溶液泵（P），节流阀（TV），调节阀（V），汽液分离器（SEP），溶液热交换器（SHE），气体-油热交换器（GO-HE）。来自低压吸收器的氨水溶液分为两股，一股进入中间发生器回收缸套水余热，一股进入中间吸收器，提升溶液浓度，浓溶液而后在通过溶液热交换器进入到高压发生器，完成发生过程。

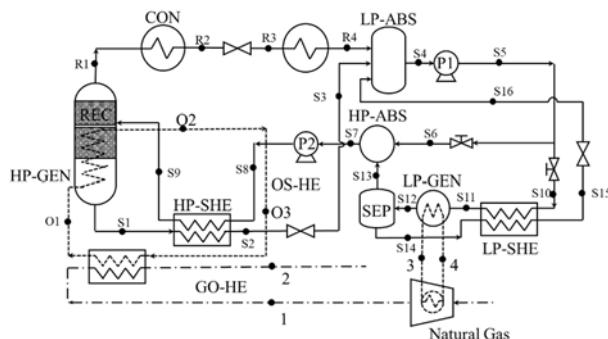


图 28. 双热源驱动的变温发生吸收式制冷系统

如 29 所示，传统单效系统不能回收中低温缸套水余热，发生温度较高，余热利用温跨较低。而传统的双级系统不适用于同时具备高低热源的余热利用现场，且低压发生器的氨蒸汽与高压级满足质量守恒定律，导致高低压发生器均需要精馏器。而本课题提出的双热源驱动氨水吸收式制冷系统能够提高溶液浓度，大幅增加高压级发生器余热利用温跨，提高制冷量，提高能源利用效率。

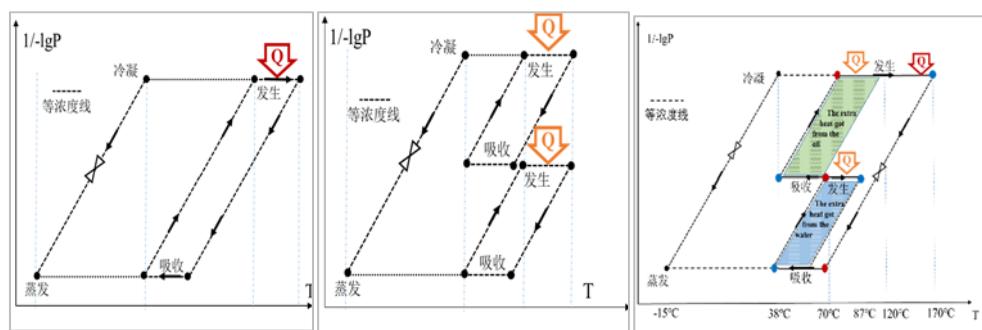


图 29. 各系统 P-T 图对比

如图 30 所示，通过探究高压级发生温度对系统性能的影响，结果表明，随着高压级发生温度的升高，双热源变温发生吸收式系统的 COP 逐渐增大，当温度高于 110℃时，系统 COP 高于传统双级系统。随着高压级发生温度的升高，双级系统的㶲效率先增大后缓慢降低。当热源温度高于 100℃时，双热源变温系统的㶲效率高于传统双级系统。结果表明，本课题所提出的系统在现场同时具备高低热源的条件下，更具有优势，COP 和㶲效率分别可提高 15% 和 20%。由于中间压力同时影响吸收过程和发生过程，中间压力升高抑制中间发生过程，但会促进吸收过程，因此有必要优化中间压力和中间流量配比，结果表明当发生温度为 170℃，蒸发温度为 -10℃，冷凝温度为 39℃ 时，最优中间压力为 0.8MPa，最佳流量配比为 0.88。

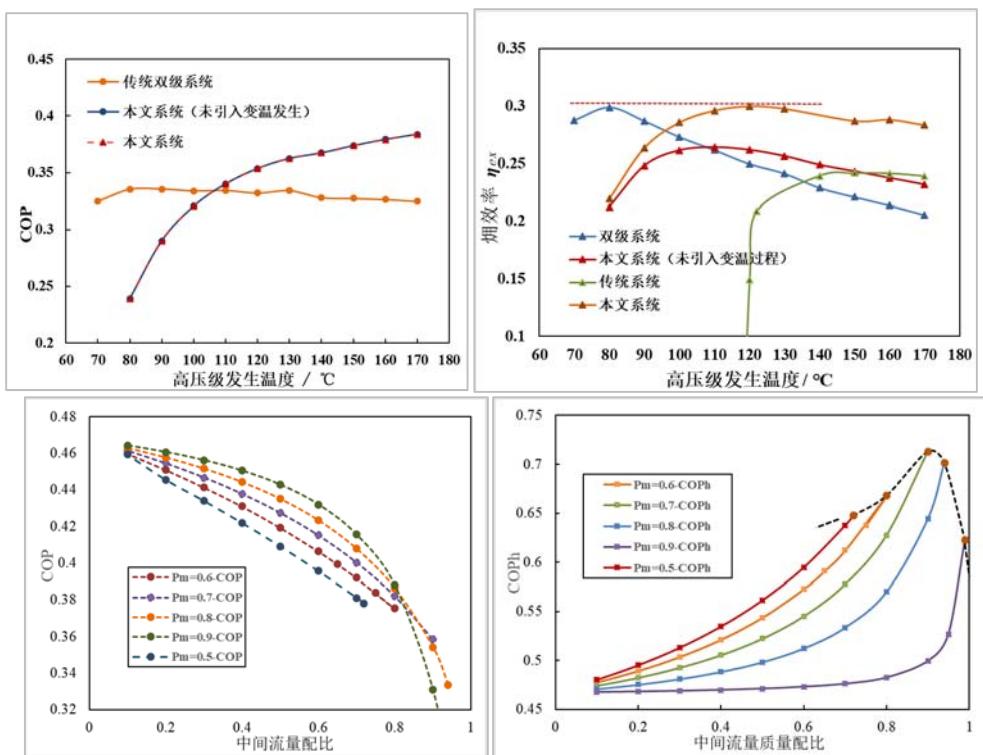


图 30. 各参数对系统性能的影响

1.3 多元空气-烃类混合物冷却/回热与分离特性研究

油气 VOCs 低温冷凝回收是分散能源气体液化分离技术的一个重要技术应用场景。为构建高效节能的回收系统，研究了油气 VOCs

这种典型空气-烃类混合物的冷却/回热与分离特性。针对含有不同组元和配比的油气 VOCs，在 7.0 bar（绝压）下计算了不同温度下混合物各组元在气相中的浓度变化规律（图 31a）与混合物等效比热变化规律（图 31b）。可见 235 K 下 C3 及以上烃类绝大部分已被冷凝，气相中的残余均低于 0.7%。在此温度以下的低温捕集（特别是 150 K 以下）的主要对象为 C2。对于同时包含显热与潜热的混合物等效比热 HTC （如式（7）所示），在 200 K 尤其是 235 K 以上温区的 HTC 较大，表明大量烃类在该温区内释放潜热，冷凝负荷较大。而在 135-200 K 之间混合物的等效比热接近常数，冷凝负荷极小，绝大部分是空气的显热释放，非常适宜采用回热的方式利用处理后洁净冷空气来冷却该物料。

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(xh_g + (1-x)h_l)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p h_v + xc_{p,g} + (1-x)c_{p,l} \quad (7)$$

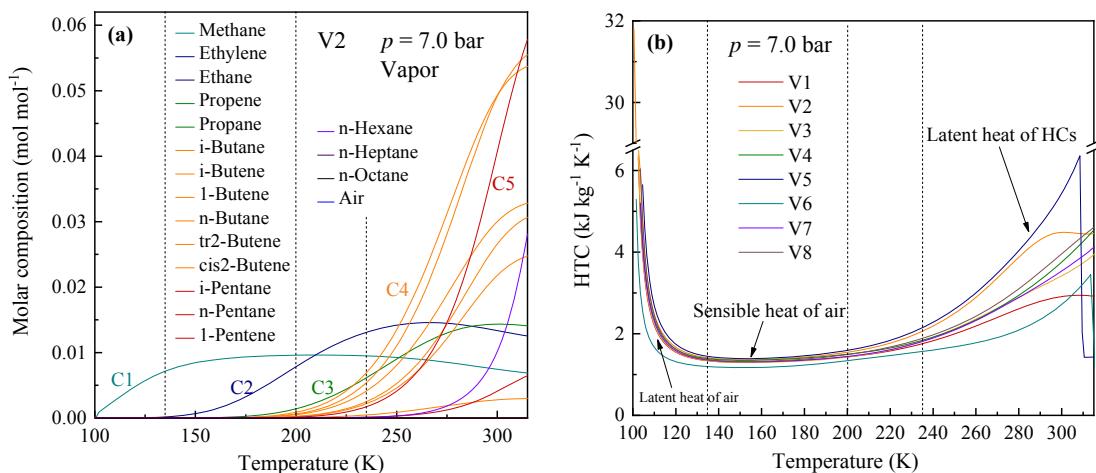


图 31. 不同温度下多种空气-烃类混合物各组元在气相中的浓度变化规律（a）与混合物等效比热变化规律（b），压力为 7.0 bar

2. 核心技术研究

2.1 新型氨吸收大温跨高温系统研究

在前期实验工作中，通过搭建具有中间过程的 AHP 实验台，完成了初步的验证实验，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。

基于该热泵试验台，将实验结果与前期模拟结果进行对比，结果表明，实验结果与模拟结果的偏差为 7% ~ 17%，蒸发温度越高，偏差越小，这主要为系统漏热造成。如图 32 所示，探究了各参数对系统性能的影响，随着发生温度的升高，COP 先增大后缓慢减小，供水温度逐渐升高，主要是由于一定范围内发生温度升高，促进发生器的氨水的解析，使得系统性能的提升。随着中间压力的升高，系统 COP 先增大后减小，但系统余热利用量逐渐减小。系统最优的运行工况为发生温度 150℃，最佳中间压力为 1.1MPa。随着回水温度的升高，系统 COP 逐渐降低，供水温度逐渐升高，随着热水流量的增大，COP 逐渐升高，供水温度逐渐降低。

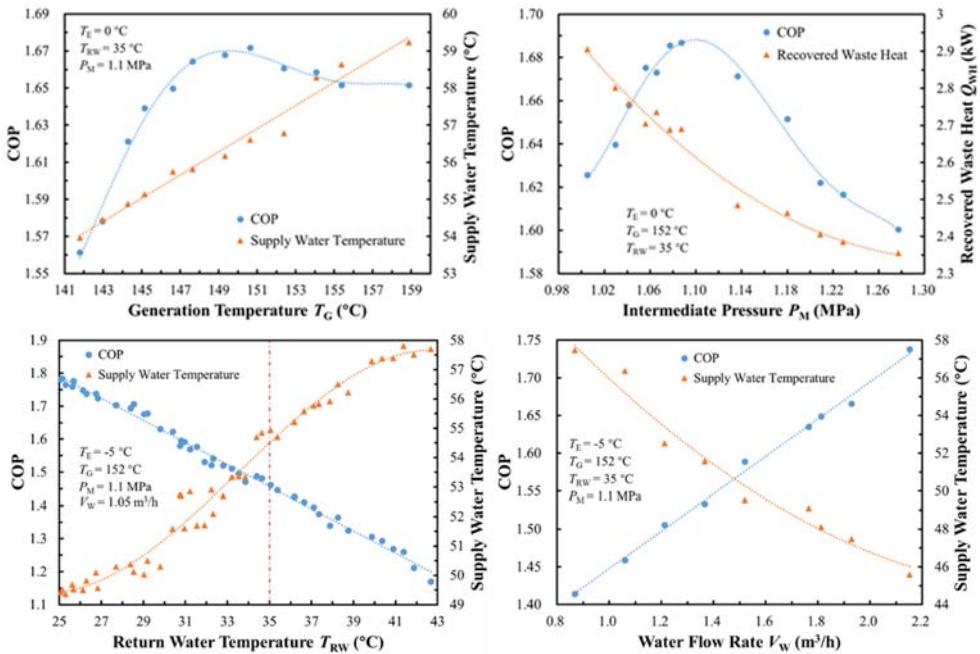
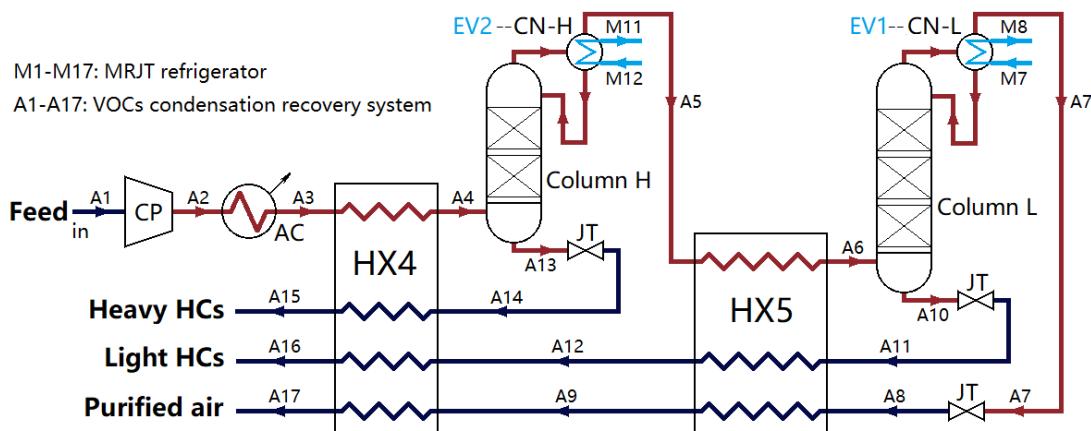


图 32. 不同参数下吸收式热泵实测性能及其与模拟值的对比

2.2 油气 VOCs 低温冷凝回收流程研究

油气 VOCs 冷凝回收具有重要的节能环保意义和经济价值，也是

分散能源气体液化分离技术的一个重要技术应用场景，与天然气液化、氮气液化、空气分离等技术具有较高的关联度。为解决现有冷凝回收系统排放残留较高、能耗较大、制冷系统结构复杂等问题，基于混合工质制冷技术和低温精馏原理，构建了一种油气 VOCs 低温冷凝回收系统，直接、高效地实现 56 mg/m^3 的非甲烷总烃排放标准，具有排放残余低、能耗小、规模化生产成本低的优势，其流程结构如图 33 所示。其中油气 VOCs 增压至 7.0 barA 后依次进入两级回热器和精馏塔冷却并分离烃类，精馏塔塔顶冷凝器由混合工质制冷机供冷，低温级精馏塔冷凝捕集温度 103 K。而去除烃类的洁净空气、两级精馏塔分离出的烃类则在节流后返回回热器提供冷量，冷却来流，实现冷量回收，提高节能效果。该系统理论处理能力为 $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ，对于某一实际油气 VOCs 配比，该系统每小时可回收 448.7kg 烃类，总回收比功耗为 0.1607 kWh/Nm^3 ，仅相当于燃烧 6.4% 回收得到的烃类（假设 30% 的燃料热值转化为电能），理论每小时收益约为 1374 人民币（回收所得烃类成分与液化石油气接近，依次为标准估价）。总体来看，该系统可实现油气 VOCs 的高效低残留回收，具有良好的应用前景。



3. 样机开发及应用

基于混合工质节流制冷技术研发了一系列氮气液化器，对氮气进行分布式冷却液化，效率较高。该系列液氮机大量采用普冷领域成熟的部件，如单级油润滑压缩机、翅片管冷凝器、自制套管式换热器等，其建造成本明显低于采用斯特林、G-M 等制冷机的氦气回热式商用液氮机。该系列液氮机采用 PSA 制氮机供应氮气，实测最低比功耗为 1.77kWh/L（包含制氮机功耗），优于大部分现有的商用液氮机，具有明显的性能和成本优势。目前该系列液氮机已成功研制出多个型号，覆盖 1-50L/h 液氮需求，正稳步推进批量化生产。



图 34. 5 L/h 液氮机与 10 L/h 液氮机实物

（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关键组元的相变流动及传热实验数据，分析其作用机理；同时结合 CFD 模拟仿真软件，对多元混合物的流动传热特性进行研究。另外，继续推进混合工质各

组元有效作用温区与作用机理的定量研究，理清尚不明朗的机理性问题。核心技术方面，进一步提升液化系统的效率，针对不同负荷类型优化流程结构，使系列规格天然气液化装置与氮气液化装置更符合节能减排要求。从技术系统性角度，一方面进一步完善换热器的设计，减小结构重量和热容，提高降温速率；另一方面创新流程组织设计方法，并总结为适应多种分散能源气体液化系统的设计原则和理论体系。

下一步将依托搭建的液化装置实验平台，针对多种冷却负荷复杂的气体混合物开展系统性的实验工作，并研究系统变工况性能，验证新的流程结构和优化方法的有效性。

2. 应用方面

继续推进天然气、煤层气、氮气等能源气体液化场站与液化设备方面的规模应用工作。进一步完善系统建造工艺，优化设备设计；并结合新型氨吸收式预冷系统，构建新型液化场站，利用余热驱动预冷机组，降低气体液化场站的整体功耗。

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，召开协调会议 3 次。

（一）本方向本季度重要进展

1. 出版国内外首部英文著作《面向芯片、器件与系统的液态金属先进冷却》

在国家出版基金资助下，刘静研究员出版了一部旨在阐述最新尖端冷却技术的英文著作：《面向芯片、器件与系统的液态金属先进冷却》（上海科学技术出版社，2020）。在这部历时近 10 年完成的学术著作中，作者系统总结了国内外特别是由其团队首创并系统发展起来

的液态金属芯片冷却理论与技术体系。该书系国内外首次出版，填补了相应学术文献空白。

此部著作的及时出版可望高效推动液态金属芯片散热这一新兴学科领域的可持续健康发展。全书注重阐述新原理、新方法与新应用，交叉性强，学科领域跨度大，内容前沿，是一本兼具理论学术意义和实际参考价值的学术著作，可供热科学、物理、电子、计算机、机械、器件、材料、设计等领域的研究人员、工程师以及大专院校有关专业师生、研究生阅读参考。



图 35. 英文著作《面向芯片、器件与系统的先进液态金属冷却》

2. 研制出一种可实现快速光热复温的液态金属纳米颗粒

在理想情况下，较高的升温速率可以确保生物样品在复温期间不会形成冰晶。然而，在低浓度冷冻保护剂中实现更快的升温速率是目前所遇到的挑战。目前用于实现快速光热复温的材料有金纳米颗粒，氧化石墨烯和二硫化钼。但是，金的昂贵价格，氧化石墨烯和二硫化钼复杂的合成过程可能会限制其实际应用。因此，迫切需要发展一种具有简单合成过程和柔韧性的纳米系统，来充当冰晶生长抑制剂，从而实现减少的晶体成核和超快速的复温。

研究组在此问题的探索中取得了突破进展，提出了使用一种高分子修饰的液态金属纳米颗粒在近红外激光照射下实现对人骨髓间充质干细胞的冷冻保存，并在降温和复温过程中实现对冰晶生长的抑制。使用 2.0 M 乙二醇，2.0 M 丙二醇，0.5 M 海藻糖和液态金属纳米颗粒以实现玻璃化。具体冷冻保存的复温策略如下图 36 所示，与没有液态金属纳米颗粒和激光照射的情况相比，通过液态金属纳米颗粒激光介导的细胞活力提高了 3 倍。而且通过此方法冷冻保存后的干细胞在细胞表面标记物和基因表达以及冷冻保存后它们经历成脂，成骨和成软骨分化的能力都没有受到影响。此外，与常规复温相比，当使用液态金属纳米颗粒和激光照射时，成功冷冻保存的血管显示出相对改善的完整结构。相关科研成果发表在 *Acta Biomaterialia*, 2020, 102, 403-415, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.11.023>。

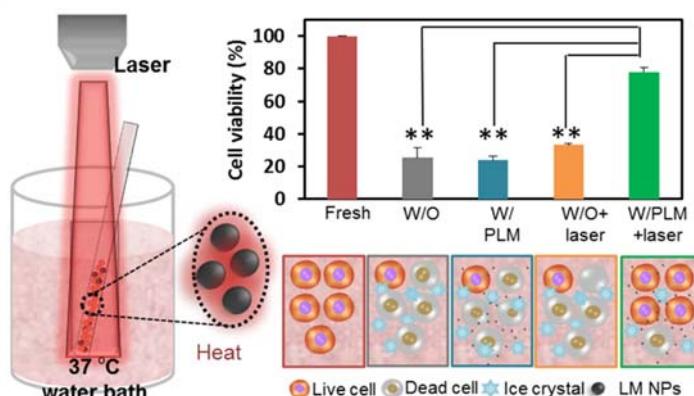


图 36. 液态金属纳米颗粒在近红外激光介导下对人骨髓间充质干细胞的复温原理图和复温后的细胞存活率

3. 实现了铝协助的液态金属液滴的高频自激振荡

周期性的振荡广泛存在于自然界和人体中，例如周期性跳动的心跳。师法自然，对这些振荡行为的模仿，极大地促进了科学与技术的发展。对心脏搏动的模仿一直在进行，一个令人印象深刻的例子便是

汞心脏 (MBH)。自发现以来便获得了持续的关注和深入的研究。但是，一个不能忽视的问题是汞的毒性，这在很大程度上限制了 MBH 系统的应用。因此，摆脱有毒性的汞，利用镓基液态金属实现自激振荡具有重大的理论和实际意义。

研究组在此问题研究上取得了关键突破，实现了一种高频的液态金属自激振荡。背后的原理主要在于铝的加入改变了液态金属的表面状态，使其处于不稳定状态。合适的基底则提供了一个优异的电子传递载体，使得液态金属液滴出现周期性的状态改变，从而实现高频振荡（图 37）。进一步地，研究探索了更多基底对体系内电子传递的影响，定量测试了液态金属液滴在基底上的表面电势，据此归纳出一种实现液态金属振荡的通用策略。本项研究更新了液态金属复合体系中的电子传递知识，有望用于未来的柔性振荡器系统。上述研究以背封面（图 38）故事的形式发表在 *Soft Matter*, 2019, 15, 8971-8975, DOI: 10.1039/c9sm01899a。

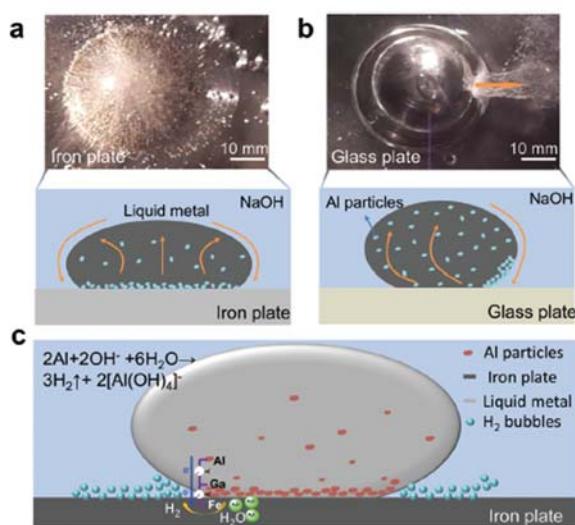


图 37. 液态金属液滴高频振荡背后的机理

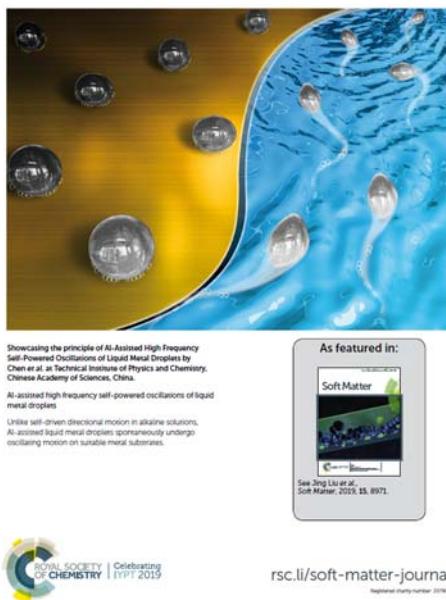


图 38. 内封面：液态金属液滴高频自激振荡

4. 研制出全新一代的功能复合型肿瘤栓塞剂：液态金属/海藻酸钙（LM/CA）水凝胶

医学界近年来发展出血管栓塞治疗肿瘤的方法，旨在通过栓塞剂造成实体肿瘤供血动脉和微血管缺血坏死，继而达到饿死肿瘤的目的。无疑，在这一医学实践中，栓塞剂的选择对于保障治疗效果和病患生存率，具有举足轻重的作用。国内外发展至今，兼具良好操作性、高效栓塞性和高清晰造影效果的栓塞剂均十分欠缺。

研究组历经多年努力，研制出全新一代的功能复合型肿瘤栓塞剂：液态金属/海藻酸钙（LM/CA）水凝胶，其操作灵活简便，可注射、可显影、可载药，可根据需要制成具有特定功能的肿瘤制剂。研究中引入镓铟合金液态金属（LM-liquid metal）经超声打碎成微小颗粒，均匀分散在海藻酸钠（SA-sodium alginate）水溶液中，结合钙离子溶液，可以在体原位快速形成固态液态金属/海藻酸钙（CA-calcium alginate）水凝胶（图 39）。这种水凝胶有着高度的血管顺应

性、亲水性好、结构均一、可塑性好，注入体内后与血管的结合致密牢靠，可作为高性能血管栓塞剂堵塞血管，通过引发肿瘤及周围组织缺血坏死实施肿瘤治疗。LM/CA 水凝胶的突出优点在于，具有快速固化能力，可实现血管内定点迅速栓塞；其次，由于液态金属具有优异的 X 光显影能力，使得该水凝胶在血管中具有可视性，大大提升了手术操作过程中材料的精准定位。此项成果在线发表在 *small*, 2019, 1903421, DOI: 10.1002/smll.201903421。

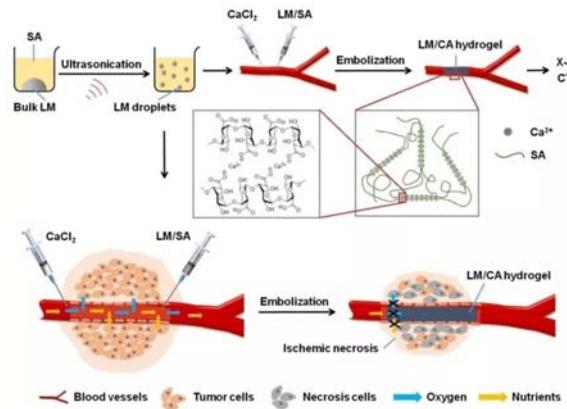


图 39. LM/CA 水凝胶的制备及注射栓塞血管过程示意图

5. 提出一种基于液态金属电极的柔性微液滴传感器

人体汗液测量一直被应用在囊性纤维化、自主神经病的医学诊断和耐力运动员的电解质平衡评估。目前，人体汗液传感器通常用固态金属，如铜、金，作为电极。固态电极容易在弯折中失效，导致传感器无法实现汗液的测量。另外常用汗液传感器的电极与汗液直接接触，工作过程中电极容易被腐蚀，从而影响测量信号的稳定性和准确度以及缩短传感器的使用寿命。本研究组提出一种基于液态金属电极的柔性微液滴传感器，该传感器不仅具有非常好的柔性，还在电极表面设计了一层 PDMS 绝缘层，避免了电极与汗液的直接接触，并可以贴附

在实验者手腕上测量皮肤的产汗速率。

研究首次提出了基于一对 U 型液态金属电极构成电容传感器。当不同大小的液滴经过传感器的检测区域时, U 型电极可以生成 3 种不同类型的多平原电容信号波, 如图 40 所示。从多平原电容信号波中, 可以直接计算液滴的大小和流动速度。通过实验验证, 该传感器具有很好的柔性, 弯曲至 96 度后仍然能准确地测量液滴的大小和流动速度, 如图 41 所示。最后, 我们利用该传感器完成了对人体皮肤表面产汗速率的测量, 如图 42 所示。实验中利用气体将连续的汗液分散成汗液-气体液滴, 液滴经过传感器检测区域时会产生多平原的电容信号波。从该电容信号波, 可以计算出汗液液滴的体积, 从而可以得到该时间段人体皮肤的产汗速率。该研究成果发表在 *Lab on a chip*, 2019, DOI:10.1039/c9lc00995g, 并被编辑推荐为亮点文章。

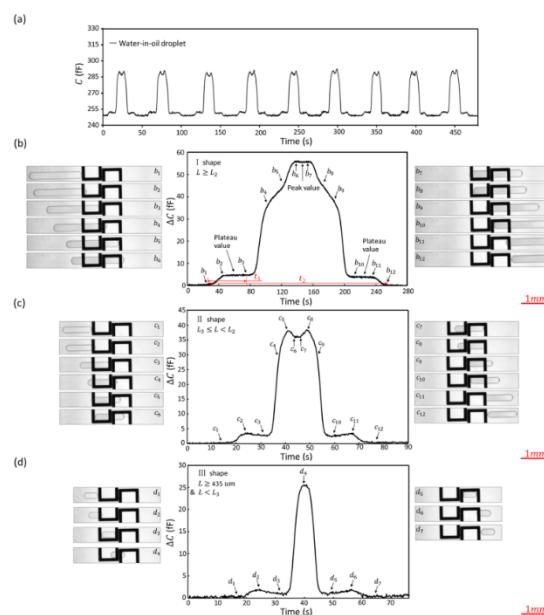


图 40. 一对 U 型电极可产生 3 种类型的多平原的电容信号波

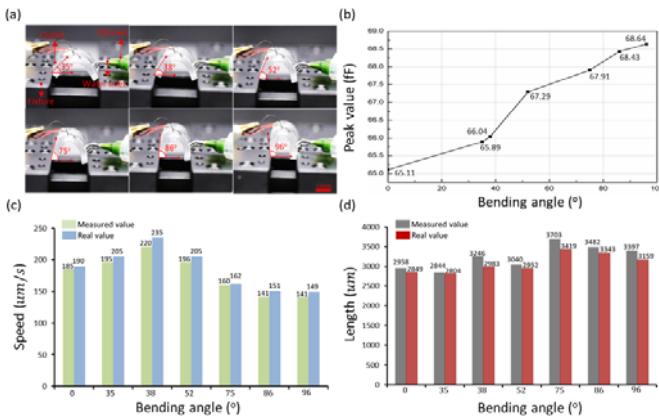


图 41. 传感器的柔性测试

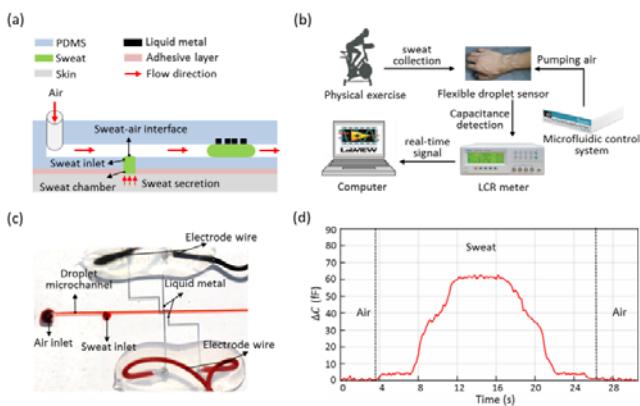


图 42. 人体皮肤表面产汗速率的测量

6. 提出一种基于天然冷冻保护剂组合提升红细胞冻存活率方法

在现代医学中，红细胞的保存对临床输血至关重要，但它也面临着不必要的浪费和有限的储存期限。用甘油对红细胞进行低温保存能够延长红细胞的贮藏时间，但由于复杂的去甘油过程，使其难以广泛应用。发展高效、无毒、低成本的保存红细胞方法能够延长血液的有效保存期，对于全国乃至全球临床医学领域有着十分重要的意义及实际经济效益。

研究组在此问题的研究中取得了关键突破，提出一种基于天然冷冻保护剂组合提升红细胞冻存活率的方法。该冷冻保护剂组合包括了生物相容性好，抗冻性能高的 L -脯氨酸和海藻糖，以一种简单的快

速冻存及复温的保存方法低温保存红细胞，获得了低至 $11.2\pm2.73\%$ 溶血率（图 43）。并且冻存后的细胞形态和功能均保持良好。进一步的机制研究表明，L-脯氨酸在冻结过程中通过渗透到细胞中抑制冰晶的形成和生长。而海藻糖在冻结过程中可以抑制冰的生长，在解冻过程中可以抑制冰的再结晶（图 44）。上述研究以《Natural Cryoprotectants Combinations of L-proline and Trehalose for Red Blood Cells Cryopreservation》为题发表在 *Cryobiology*, 2019, 91, 23-29, DOI: 10.1016/j.cryobiol.2019.11.002。

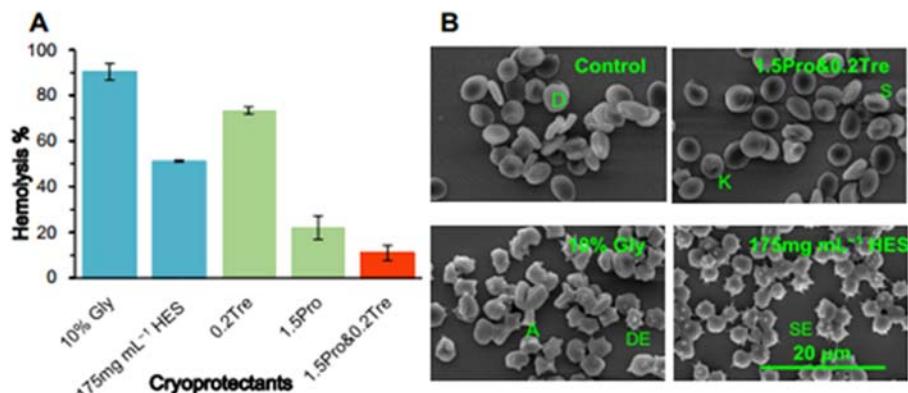


图 43. 红细胞冻存活率提升

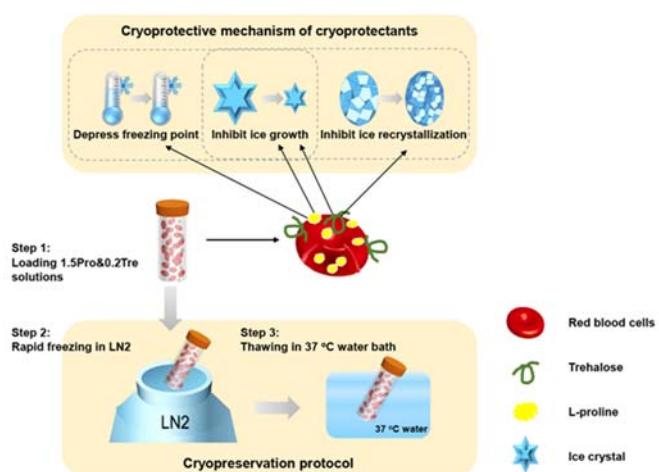


图 44. TOC: 基于 L-脯氨酸&海藻糖-冷冻保护液的冻存方法提升红细胞冻存活率

7. 基于印刷式液态金属皮肤电磁学效应实现多位点肿瘤适形的治疗

由法拉第电磁感应定律可知，导体在交变的电磁场下能够产生感应电流，随之可引起该导体发热。这其中的感应电流又称为涡流，很多大型设备为了减少能量的损耗，需要采取相应措施防止涡流产生。最新研究发现，可以将涡流能根据导体表面形状分布实现适形化加热的规律应用到生物体的肿瘤治疗领域。由于磁场没有组织穿透深度限制并且对人体无害，很多研究者开始利用磁热治疗（Magnetic-mediated hyperthermia, MMH）的方法来实现疾病的治疗。液态金属作为一种易于大面积印刷的高导电高导热材料，将其置于交变电磁场下能迅速产热升温，因而可将其引入作为磁热转换介质材料进行肿瘤治疗。

研究组将图案化镓基液态金属（主要使用 GaIn 合金）导电材料与电磁感应相结合，实现了对电子皮肤（electronic skin, e-skin）电路的适形化大面积加热并将其与疾病治疗相结合。氧化过程能增加 GaIn 对基底表面的粘附性能，使得液态金属可被直接印刷到皮肤表面形成皮肤电子电极网络体系。由于 GaIn 合金良好的导电性和导热性，此类材料在交变电磁场作用下能够迅速产生热量以加热电路及电极所覆盖的区域。使用过程中突出的优点在于，只要是在电磁场区域内的液态金属均能够被加热，由此可实现多点同时选择性升温。基于液态金属电子皮肤电磁热效应，研究小组建立了借助空间电磁场控制的多位点肿瘤无线治疗技术。这种结合了液态金属打印电子与电磁感应的

治疗技术，有望成为便捷式全身性热疗及多位点肿瘤治疗领域的一项突破性治疗手段。相关研究成果在线发表在 Advanced Functional Materials , DOI: 10.1002/adfm.201907063。

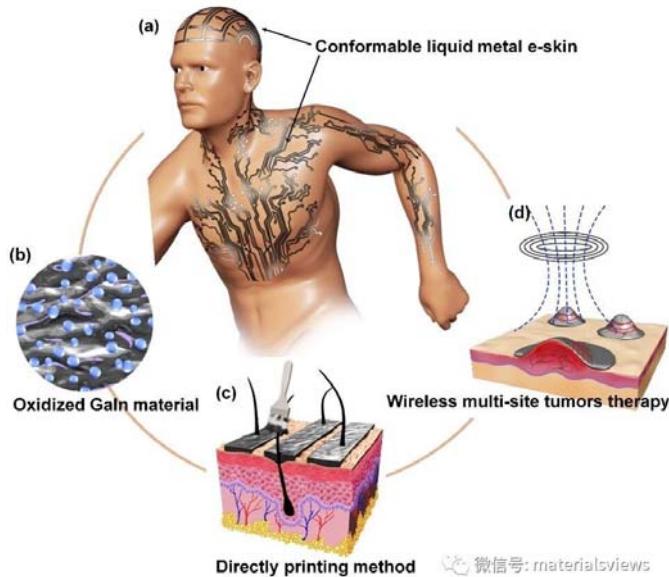


图 45. 印刷式液态金属皮肤电磁学效应

(二) 下一步工作计划

- 1、研究冻存后微小生命体的生命结构和功能的完整性探索（例如记忆）以及生命活体冷冻过程中相变及热分析。
- 2、基于栓塞剂的特点设计一套专用的特殊注射装置，用于方便快捷的完成栓塞剂的注射使用
- 3、通过结构优化和理论研究，提高传感器的性能，实现对汗液中物质种类浓度的测量，实时监控和预防人体疾病。
- 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、纳米技术、量子计算机领域的应用。