

# 20年磨一“粒”

■本报记者 温才妃 通讯员 法伊莎

在刚玉纳米颗粒研究这条路上,李建功一走就是20余年。

如今,在兰州大学物理科学与技术学院,他带领研究团队,站在了该领域的世界最高峰。

就在近日,李建功团队还在《科学》上发表评论文章,以充分的论据,对这家顶刊之前发表的一篇论文结论提出了有力质疑。

## 两度挑战《科学》权威

事情是这样的:2019年10月,李建功在《科学》上看到一篇德国科学院院士费迪·舒特团队的论文。论文称该团队研制成功比表面积140平方米/克、平均颗粒尺寸13纳米的刚玉纳米颗粒,并宣称之前尚无人制备出比表面积高于100平方米/克的刚玉纳米颗粒。

要了解刚玉纳米颗粒,先要了解氧化铝陶瓷。氧化铝陶瓷是陶瓷中综合性能最好、价格最低、最常用的一种。阿尔法氧化铝,也叫刚玉,是大块氧化铝热力学上最稳定的一种。纳米陶瓷颗粒领域有一个共识:纳米陶瓷颗粒的比表面积越大,颗粒尺寸越小,催化性能越好,致密化得到的陶瓷性能也越好。

李建功的团队已在2015至2018年先后研制出尺寸小于5纳米、比表面积161平方米/克至253平方米/克的刚玉纳米颗粒。要不要对前述论文的不实之处予以否定?

最终李建功抱着对科学负责的态度,在《科学》发表评论文章,报道了其团队先后开发的三种高效制备方法,他们制备的刚玉纳米颗粒比表面积均高于100平方米/克。这一文章否定了舒特团队的结论,并且指出,舒特的材料其实是30-200纳米的硬团聚体,而非13纳米的纳米颗粒,并分析了其颗粒粗大但比表面积较高的原因。

事实上,这是李建功团队第二次对《科学》刊登的内容发起挑战了。

1997年,李建功看到《科学》发表的现代热力学研究领域世界知名专家、普林斯顿大

学教授纳夫罗斯基团队的一篇论文:阿尔法氧化铝,当比表面积高于100平方米/克,或颗粒尺寸小于15纳米时,成为热力学非稳定相。这成为了刚玉纳米颗粒制备的瓶颈和“魔咒”,很多人尝试多年都无法突破。

坚信制备细小刚玉纳米颗粒有重大价值的李建功,下定决心一定要把这条路走通。他迎来送往20届学生,带领团队一走就是7000多个日夜。

## 没人走的路,难在哪儿

20多年的研究之路,李建功把它分成以下阶段。

“1998年到2003年我们就是瞎试,把前人所有可能的方法都试一遍,发现一转变阿尔法相就团聚成大颗粒。看来《科学》说的可能是真的。”李建功说。

2003-2008年,他们才渐渐有了思路,通过第二相包裹降低刚玉表面能,或者提供充足能量让刚玉纳米颗粒在非平衡条件下形成。

“通俗地说,就是让刚玉纳米颗粒形成时被另一相包围着,这样刚玉纳米颗粒的自由表面就变成了与另一相的界面,选择合适的第二相,就可使这个界面能低于刚玉的表面能。”李建功解释。

最初,虽然思路正确,但效果却不尽人意。2008-2013年间,多名研究生按照李建功的思路做实验,却只得到了15纳米以上的颗粒。

2013年6月的一天,团队成员蒲三旭随手将离心分离后看似清澈无物的离心清液倒入用过的废盐酸烧杯中,原本清澈的废液突然变成乳白色,这一次意外竟成为了科研突破的重大转折点。

蒲三旭兴奋地说:“前面很多师兄师姐没有离心得到细小纳米颗粒,是因为颗粒悬浮在液体中,由于表面有双电层互相排斥,非常稳定。加入盐酸,颗粒表面的双电层被破坏,这些细小的纳米颗粒就都沉淀出来了。既然浓盐酸可以让大小不同的所有纳米颗粒



沉降,那么用不同浓度的盐酸,是不是也可以让不同尺寸的纳米颗粒沉降呢?”蒲三旭和团队成员李璐通过实验证实了这一猜想,这种方法被称为“分级聚沉法”。

2013年前后,团队这条路不仅走通了,在李建功的指导下,四位兰大材料科学与工程专业的研究生还探索出几条制备细小刚玉纳米颗粒的路径。

团队成员曹文斌、郭瑞云开发的是共沉淀-煅烧-选择腐蚀法,通过液相化学反应,发生共沉淀,制备刚玉纳米颗粒。2012年,当时读研二的曹文斌提出了“用铁做隔离相”的想法。终于,他们得到平均尺寸9纳米、尺寸分布2-27纳米、比表面积161平方米/克的刚玉纳米颗粒。

怎样把相近的颗粒分别分离出来?这时候蒲三旭开发的分级聚沉法就派上用场,从尺寸分布很宽的纳米颗粒中分离出了尺寸分布窄的纳米颗粒。

2016年,李璐开发出直接球磨法,以粗大的微米级刚玉粉体为原料,直接高能球磨,再经酸洗,得到8纳米的刚玉纳米颗粒,这也是最简便高效的一种方法。

## “削铁如泥”不是梦

从1998年几百纳米大小的刚玉硬团聚,

到2017年改进球磨工艺,团队真正分离出尺寸4.8纳米、纯度99.96%的刚玉纳米颗粒。

用了近20年,目前李建功团队真正在刚玉纳米颗粒方向达到世界最高水平。“有时候每年全实验室也就产出两三篇文章,恐怕也是全校最少的了。”但凭着清晰的思路以及可预期的未来,科学理想主义者李建功2011-2021年间连续4次获得国家自然科学基金的支持,最多时团队有三十多名学生共同攻克这一方向。

就这样,团队从几百做到30纳米再到20纳米,再到偶尔见15纳米的颗粒,最终做到3.3纳米,在《科学》上总结出三种高效制备方法。

目前,他们正在以超细刚玉纳米颗粒为原料,与国内外合作,通过超高压热压技术,朝着致密度99%以上和平均颗粒尺寸15纳米以下的细晶氧化铝纳米晶陶瓷发起冲击。

李建功兴奋地说,刚玉纳米颗粒的成功制备,为今后在催化、医学、复合材料、磨料等领域的应用提供了可能,也为韧性氧化铝纳米晶陶瓷的研发奠定了基础。“未来,也许你手中的纳米陶瓷水杯掉在地上不会摔碎;将纳米刚玉颗粒涂在车床高耐磨度刀具表面,‘削铁如泥’就会变成现实……”

相关论文信息:  
<https://doi.org/10.1126/science.abb0142>

## 发现·进展

中国科学技术大学

# 玻璃形成与热力学平衡温度有潜在关联

本报讯(记者杨凡 通讯员桂运安)中国科学技术大学物理学院教授徐宁研究组在双组分材料体系的玻璃形成能力的研究中取得了重要进展。相关成果近日在线发表于《自然-通讯》。

玻璃是由单一原子或颗粒构成的体系,由于易结晶,其形成能力一般很差。化合物或不同组分组成的材料由于组成单元结构的复杂性以及在尺寸等方面的差异,可以形成几何结构阻碍来阻碍结晶,从而利于玻璃的形成。在众多玻璃形成体系中,较为简单的一类是由两种粒径不同的圆球构成的模型体系(简称双分散体系)。研究表明,这种体系的玻璃形成能力与两种组分的粒径比和占比有关。以往的研究主要基于几何阻碍(焓效应)来探讨影响玻璃形成能力的因素,能量效应对玻璃形成能力的影响讨论得较少。

徐宁研究组以双分散体系为研究对象,通过研究表明,表征非平衡体系性质的玻璃形成能力与热力学平衡温度有潜在关联,从而建立起了非平衡和平衡体系的联系。该研究同时给出了通过调节作用势的强弱来调控玻璃形成能力的新方案,并且指出,熔化温度和压强之间有良好的线性关系的材料有利于玻璃的形成。

相关论文信息:  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16986-z>

河北大学与清华大学

# 开发复合金属氧化物提升吸附除磷量

本报讯(记者高长安)记者7月2日从河北大学生命科学学院生态与环境治理研究所获悉,该研究所教授王洪杰团队与清华大学曲久辉院士团队合作,在北京同步辐射装置支持下,在复合过渡金属氧化物吸附材料开发与吸附除磷机理研究方面取得新进展,为此类功能材料的开发及应用提供了新的科学线索。相关论文发表于《环境科学与技术》和《美国化学会应用材料与界面》。

过渡金属氧化物材料展现出较好的吸附除磷应用前景,但其对磷酸盐作用机制的研究尚待深入,吸附除磷效果也有待提高。

研究人员通过以镧铁硝酸盐溶液为前驱体、以乙醇为溶剂进行材料合成实验。发现晶格氧是复合金属氧化物材料与磷酸盐作用的活性位点,镧铁双金属轨道杂化激活晶格氧至未配位态,增加了与磷酸盐的相互作用。研究进一步发现,复合材料中铁作为分散剂改变了镧原有的棒状结构,材料孔径和孔体积增加,使材料与磷酸盐作用的活性位点增加,从而促进了对磷酸盐的吸附。

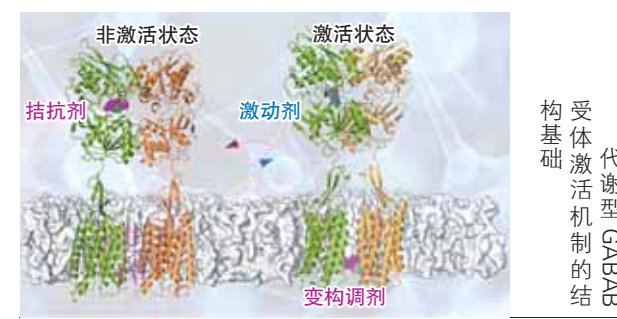
此外,研究人员通过将镧锆金属离子掺杂制备了镧锆复合氧化物材料,详细考察了镧吸附前后镧锆复合氧化物材料的电子结构变化,讨论了材料表面的磷酸盐物种类型及含量,研究了镧锆复合氧化物的磷酸盐吸附强化机制。

该研究开发了一种通用的高效除磷双金属氧化物材料的制备方法,与单金属镧或镧氧化物相比,镧锆复合氧化物对磷酸盐的吸附容量提升了近4倍。

相关论文信息:  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01939>  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b05397>  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03777>

浙江大学与华中科技大学

# 打开大脑冷静机制的“大门”



本报讯(记者崔雪芹)近日,《细胞研究》首次报道了人源全长异源二聚体GABAB受体的多种状态精细三维空间结构,该发现阐明了GABAB受体的激活机制,揭示了受体正向变构调节剂的新结合口袋。该成果由浙江大学基础医学院生物物理学系研究员张岩课题组与华中科技大学生命科学与技术学院刘金峰课题组等联合取得。

GABAB是哺乳动物中枢神经系统中最重要的抑制性神经递质受体,参与大脑冷静的调控。科研人员发现GABAB受体与其他G蛋白偶联受体(GPCR)家族受体以单体形式(单扇门)存在不同,它是由“两扇门”组成并且协同发挥作用的。分别负责接收外界刺激信号,再将外界信号传向细胞内。

论文第一作者、医学院博士后毛春友说:“这就好比一扇上锁的门,你需要从已有的成千上万的钥匙中找到特定的钥匙去打开这个门,这个工程量是巨大的,需要耗费大量的时间金钱进行测试。但是如果我给你展示门锁的锁芯构造,你就能推测出来钥匙的形状特征,不用一一测试了。”

科研人员揭示了新颖的GPCR激活机制。张岩表示,课题组发现GABAB全新的并且是特异的门锁结构,其意义在于未来可通过计算机辅助的方式进行药物筛选,加速药物发现,快速找到特定的钥匙。

该研究成果为基于结构的药物设计提供了解析度最高的模板,为今后靶向GABAB受体的药物研发奠定了重要基础。

相关论文信息:  
<https://doi.org/10.1038/s41422-020-0350-5>

## 简报

### 中科院北京分院推出科学家经典文章音视频

本报讯 为庆祝建党99周年,中国科学院科技创新发展中心(北京分院)精心遴选、录制150余篇科学家经典文章音频(视频),6月30日起在学习强国、官方微信等平台陆续推出。

据了解,本次活动旨在激励引导广大科技工作者传承好、弘扬好老一辈科学家爱国、创新、求实、奉献、协同、育人等精神,不忘初心、牢记使命,彰显国家战略科技力量的社会责任,助力创新型国家和世界科技强国建设。(刘如楠)

### “青年红色筑梦之旅”启动

本报讯 近日,第六届中国国际“互联网+”大学生创新创业大赛“青年红色筑梦之旅”(以下简称红旅)全国启动仪式在深圳和北京同步举行。

据介绍,本届大赛红旅活动全面聚焦52个未脱贫摘帽贫困县实际需求,引导广大青年学生扎根中国大地、了解国情民情,用创新创业实践助力精准扶贫脱贫,推动高校的智力、技术和项目资源在贫困地区落地生根,帮助百姓脱贫致富,带动当地经济社会发展。(朱汉斌)

### 中国科学家首获SPE最高荣誉

本报讯 近日,中国石油大学(华东)教授姚军当选为国际石油工程协会(SPE)荣誉会员。该荣誉会员是SPE向个人颁发的最高荣誉,自1941年设立以来,全球仅有156人获此荣誉,姚军成为首位获此荣誉的中国本土科学家。

SPE荣誉会员称号授予向SPE提供过杰出服务或在SPE技术范围内取得卓越科学或工程成果的会员。(廖洋 杨永飞)

### 山西煤层气增产技术研究取得新突破

本报讯 记者近日从山西省科技厅获悉,山西省科技重大专项“低渗煤层煤层气分段压裂水平井增产技术研究”项目日前正式通过专家评审。该技术的成功突破,有助于实现松软低渗煤层煤层气资源高效抽采,技术成果可在松软煤层低渗区进行推广应用。

该项目成功建立松软低渗煤层水平井分段压裂层位优选评价技术方法,形成了适用于沿煤层顶板钻进的水平定向射孔技术和松软低渗煤层水平井分段压裂新工艺。项目已实现日抽采量超5000立方米,最高日抽采量突破11000立方米。(程春生)

## 广州产业高级化指数排名全国第二

本报讯(记者朱汉斌)近日,由广州市社会科学院和社会科学文献出版社共同出版的《广州蓝皮书:广州创新型城市发展报告(2020)》(以下简称《蓝皮书》)正式对外发布。《蓝皮书》从科学与技术创新、企业与产业创新、创新要素与环境三个维度构建广州创新型城市指数。结果显示,2014~2019年广州创新型城市指数分别为100.00、140.71、180.64、219.79、288.14和367.75,2019年同比增长27.63%,年均增长29.75%,呈现快速增长的态势。

2019年,广州发表SCI论文36164篇,同比增长20.57%,比全国平均增速高2.99%。从发表机构来看,中山大学发表论文10349

篇,位居第一,占广州总量的28.62%;其次是华南理工大学(5861篇)和南方医科大学(3070篇);广州大学、华南师范大学和广东工业大学增长速度在30%以上。

此外,《蓝皮书》中,《广州产业高质量发展评估及对策》报告在新发展理念指导下构建产业发展质量评价指标体系,并对14个城市进行量化评估,结果表明,在14个城市中,广州是除北京之外第三产业占GDP比重超过70%的城市,产业高级化指数仅次于北京,排名第二。

## 北京落实科研诚信承诺制 简化项目审计

本报(记者郑金武)近日,北京市科委发布《关于落实“放管服”要求进一步改善北京市科技计划项目经费监督管理的若干措施》(以下简称《若干措施》),以贯彻国家和北京市有关完善科研项目资金管理、赋予科研机构和人员更大的自主权等改革政策,促进经费监督与经费管理改革同步,尊重科技创新规律,鼓励和保护创新,激发广大科研人员的积极性、主动性和创造性。

《若干措施》指出,将完善组织机制,强化内部审计监督作用。在项目或课题结题时,将有效利用科技计划项目承担单位内部审计力量和成果,对其内部审计发现且

已经纠正的问题,不再在科技计划项目验收(结题)经费审计报告中反映。

同时,积极落实管理权限下放。《若干措施》提出,承担单位依法依规制定的与科研项目经费管理相关的科研类差旅费、会议费、专家咨询费管理办法,科研项目预算调剂、间接费用统筹使用、结余资金使用、科研仪器设备采购管理、劳务费分配等管理制度,以及符合科研实际需要的内部报销规定等文件,符合科学、客观、合理原则的,在科技计划项目经费审计监督中,均可作为确认经费支出的优先依据。《若干措施》提出,将创新经费监督管理

方式,试点承担单位“诚信典型”管理,落实科研诚信承诺制,对于内控管理和财务管理等制度健全且已有效执行、承诺对北京市科技计划项目经费管理采取相应监督举措且信用良好、设有内部审计机构的局级(含副局级)以上行政事业单位,经备案,可纳入北京市科技计划项目经费监督“诚信典型”管理。纳入“诚信典型”管理试点的承担单位,其内部审计机构出具的科技计划项目经费审计报告或加盖单位财务部门和审计部门等印章的经费总决算表可作为验收(结题)依据,在规定时间内免于本市科技计划项目验收(结题)经费审计。