

# 理化所一三五季报

2014 年第三季度

## 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 16 项，其中新增 1 项，结题 4 项。

人才团队建设方面：拟引进电子科学与技术博士 1 名，引进激光战略领域专家一名，光学专业劳务派遣人员 3 名。

本季度在大功率固体激光、钠信标、皮秒激光、短波紫外激光方面取得重要进展。（略）

## 突破二 大型氢氦低温制冷技术与系统应用

概述：本方向本季度在研项目 1 项，召开的工作会议 5 次。

本方向本季度重要进展：

在全所上下的大力支持下，经过项目组成员夜以继日的努力工作，该方向本季度取得重要进展，10kW@20K 大型低温制冷系统于 8 月 31 日在理化所廊坊基地实现成功运行，并于 9 月 17 日至 19 日基于远程控制实现了整机自动开关机及连续 72 小时稳定运行和性能测试。通过测试，该大型低温制冷系统的主要性能指标达到制冷量大于 10kW@20K、透平效率大于 70%。

10kW/20K 大型低温制冷设备的成功研制，标志着我国自主设计与制造液氢温度级大型低温制冷设备能力的形成，可以满足未来国家战略高技术发展的需求；对我国打破垄断，自主研发大型低温制冷设

备 ,特别是对液氮温度乃至超流氦温度大型低温氦制冷系统的研制奠定了技术基础和工业基础 ;对我国高新科学技术的发展具有重要的支撑作用。



图 1 10kW@20K 大型低温制冷系统

### 突破三 深紫外晶体器件、激光光源及应用

概述：本方向本季度在研项目 2 项，召开的调度会议 4 次。

本方向本季度重要进展：

#### 1.深紫外固态激光源前沿装备研制（二期）

（1）ns、 $\sim 167$  nm DUV-DPL（为铝离子光频标配套）

基本确定了基频源系统方案和备用方案；初步开展了基频源实验研究，实现了 2 W 1336.6 nm 激光输出；进行了线宽、波长稳定性、调谐精度等测试，基本满足要求。

（2）ps、MHz、 $\sim 165$  nm 或  $\sim 167$  nm DUV - DPL（为大动量极低温深紫外激光光电子能谱仪配套）

完成了基频振荡激光器研制，获得 6.4 W 稳定连续锁模 1342 nm 激光输出；经过一级放大后获得了 12.5 W 皮秒 1243 nm 激光输出。

( 3 ) ps、120 MHz、177.3 nm、1.5 mW DUV - DPL ( 为大动量极低温深紫外激光光电子能谱仪、深紫外激光调制反射光谱仪配套 )

进一步优化了整体光源布局 ,使得深紫外光源体积小、结构紧凑 ,便于安装及调试维护 ;进一步优化了干泵与脂润滑分子泵组合的准无油抽气系统一体化泵组模块 ,使之更有效与光源相匹配 ;进一步优化了 DUV-DPL 控制系统 ,使其结构紧凑 ,体积缩小。

( 4 ) ps、175-210 nm 宽调谐 DUV - DPL ( 为可调谐深紫外激光光源近常压光发射电子显微镜和深紫外激光磁光与磁圆 ( 线 ) 二色性谱仪配套 )

基频源及相关器件已经完成免税办理 ,目前激光器已经到货并进行了验收 ;已完成二倍频用机械结构验收 ,正在进行真空腔体的加工。

( 5 ) ps、10 Hz、177.3 nm、15  $\mu$  J / 脉冲 DUV - DPL ( 为高灵敏度深紫外/红外离子化检测质谱光谱仪配套 )

完成了 ps\10Hz\177.3nm DUV-DPL 的系统搭建、模块测试与光路调试及优化 ,并测试了激光输出参数 ;正在进行深紫外激光光源与质谱光谱仪的对接。

## 2.新型深紫外全固态激光源及其前沿装备开发

### ( 1 ) 177.3nmDUV-DPL 整体结构优化设计

进一步优化了一体化光源( 包括基频泵浦激光源、整形匹配光路、DUV 光路模块 ) ,使得深紫外光源体积小、结构紧凑 ,便于安装及调试维护 ;进一步优化了干泵与脂润滑分子泵组合的准无油抽气系统一

体化泵组模块，使之更有效与光源相匹配；进一步优化了 DUV-DPL 控制系统，使其结构紧凑，体积缩小。整套 177.3nm DUV-DPL 系统性能稳定、外观可视化程度高、维护性好。(如图 2 所示)

## (2) 真空腔体及偏振可调系统设计

为满足用户要求 177.3nm 深紫外激光偏振可调的需求，进行了 177.3nm 线偏振光变换椭圆偏振光、圆偏振光及偏振方向控制的设计，进行了高真空用波片精密控制电动系统的设计及相关器件购买；并在深紫外激光腔体上设计了偏振可调调节装置。(如图 3 所示)

## (3) 关键模块加工及测试

完成了偏振可调 DUV-DPL 系统中基频泵浦激光器的购买及验收，光路匹配模块、真空腔体及真空获取模块的设计并加工完毕(如图 4 所示)。并进行了一体化光源的安装调试及真空泵组的测试与联调。

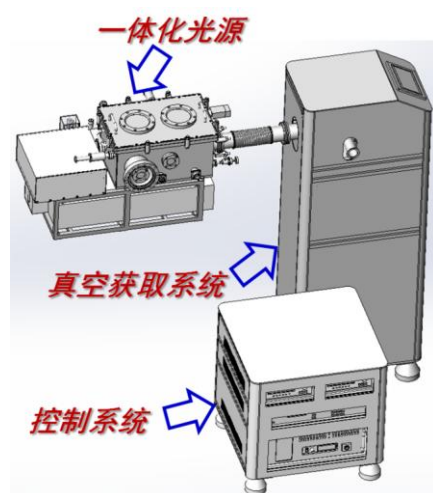


图 2. 177.3nm DUV-DPL 整体优化设计

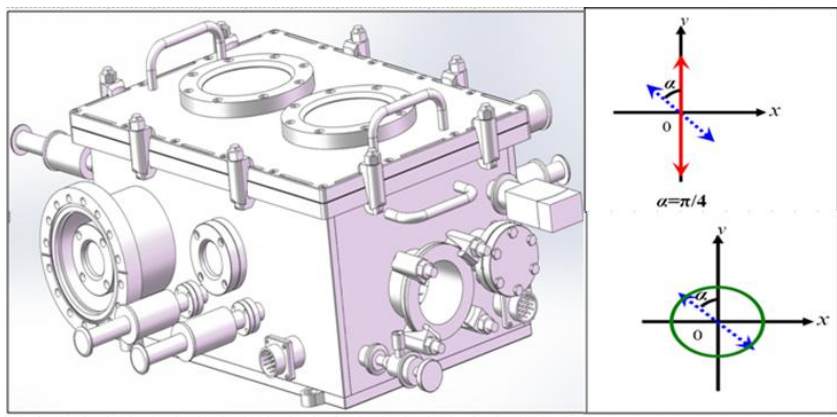


图 3. 偏振可调模块设计



图 4. 偏振可调 DUV-DPL 基频模块、匹配模块、真空腔体及泵组系统

## 培育一 光化学转换与光化学合成

概述：本方向本季度在研项目 22 项。

本季度继续开展光催化分解水制氢及催化产氧方面的研究工作，并在利用非贵金属催化产氢、化学产氧等方面取得了显著成果。

### (1) 可见光驱动铁纳米催化剂的原位可控制备与光催化持续的氢产生

以荧光素为光敏剂、三乙胺或三乙醇胺为电子给体， $\text{FeCl}_3$  作为前体催化剂，构筑了一个廉价的非贵金属可见光光催化制氢水溶液体系。我们发现，在可见光辐射下能可控得到不同大小的铁纳米粒子催

化剂，并伴随着高效的氢产生。取决于三乙胺或三乙醇胺和  $\text{Fe}^{3+}$  形成的物种不同，制备得到的纳米粒子直径分别在 10-15 以及 30-50 nm 范围内，光催化产氢初始速率存在较大区别。在三乙醇胺水溶液体系中，观测到明显的产氢诱导期存在。为提高产氢效率，避免铁纳米粒子团聚，我们选取了三种材料（石墨烯、 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  分子筛和羧甲基纤维素钠）加入到制氢体系中，发现铁纳米粒子催化剂较好地分散在这几种材料上，产氢效率大幅度提高。通过对铁纳米粒子、原位纳米粒子生成及负载后形成的材料结构分析与制氢效率的比较，该催化体系清晰的光催化反应过程显示该方法具有较好的应用潜力。在光催化制氢水溶液体系中，作为廉价、低氧化还原电位  $\text{Fe}^{3+}$  光驱动的原位可控还原为零价金属纳米粒子，并在同一体系中作为产氢催化剂，该项研究具有明显的创新性并发表在国际化学类期刊 *ChemSusChem* 上(Chem,Sus,Chem.,2014,7,1924)。(如图 5 所示)

## (2) $\text{CdS}/\text{Ni}_2\text{P}$ 体系的光催化分解水制氢研究

磷化镍( $\text{Ni}_2\text{P}$ )是一种高效的加氢脱硫催化剂,但是其在催化产氢方面，特别是光催化产氢的研究还很少。我们合成了水溶性  $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米粒子并将其引入以  $\text{CdS}$  纳米棒为光敏剂，乳酸为牺牲剂的均相光催化产氢体系中（如图 6 所示）。通过研究发现， $\text{Ni}_2\text{P}$  不仅是一种高效的光催化产氢催化剂并且表现出出色的光稳定性。当  $\text{CdS}$  浓度为  $7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ， $\text{Ni}_2\text{P}$  浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$  时，经过 20 个小时的光照 TON 达到 26300 (vs. $\text{Ni}_2\text{P}$ )，TOF 达到  $2110 \text{ h}^{-1}$  (最初两小时)。经过 110 个小时的光照， $\text{Ni}_2\text{P}$  依然具有高效的催化活性。综上， $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米粒

子是一种新型的廉价、高效、稳定的产氢催化剂。该研究工作发表在化学通讯杂志上 ( Chem Commun., 2014, 50, 10427 )。

### (3) 水溶性钌( $\text{Ru}^{\text{II}}$ )配合物在电催化、光催化以及光电催化水氧化方面的研究

制备高效稳定的产氧催化剂是提高全水分解的一个重要方法。提高催化剂的水溶性或将催化剂固定在电极材料表面有利于催化剂在电催化, 光催化和光电催化方面的研究。近年来通过 $\pi\pi$ 相互作用, 共价键相连等一系列的方法将催化剂负载到电极表面得到了广泛的研究。我们在经典的  $\text{Ru}^{\text{II}}$  联吡啶产氧催化剂的配体上引入羧基, 不但提高了催化剂的水溶性, 而且通过形成酯基将催化剂连接到 ITO 导电玻璃上。实现了其在电催化条件下的水氧化。经过 10 h 的电解, 其 TON 值可以达到 15000, 体现了体系不俗的稳定性。同时将  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  光敏剂连接到 ITO 表面实现了光电催化, 其光电流密度可以达到  $85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在均相的三组分体系中, 经过 1 h 光照, 光产氧的 TON 值可以达到 600, 在目前所报道的文章中属于较高水平。(如图 7 所示) 该项研究工作发表在欧洲化学杂志上(Chem. Eur. J., 2014, 20, 13957)并作为 VIP 文章向读者推荐。

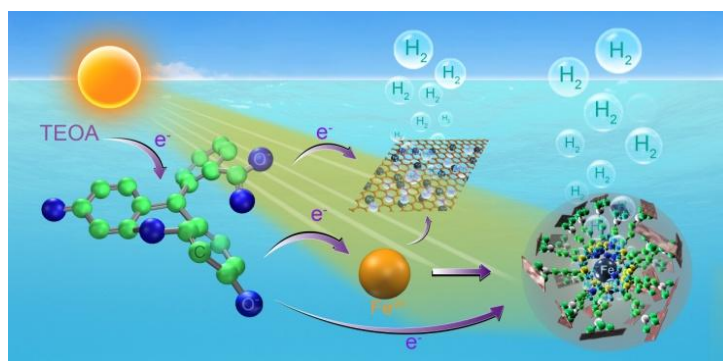


图 5. 可见光驱动铁金属离子还原制备纳米催化剂光解水制氢示意图



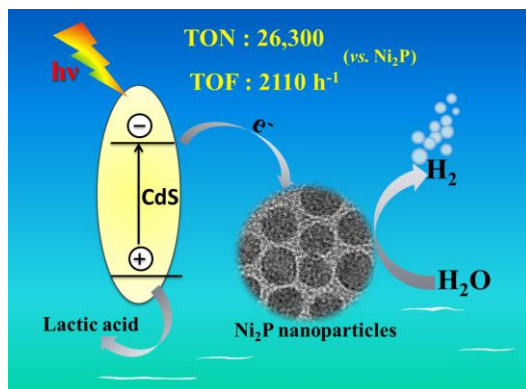
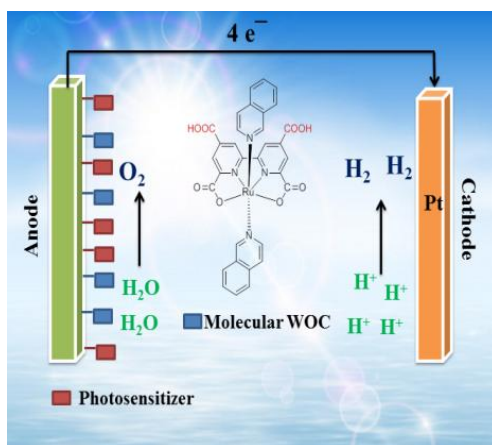
图 6. 贵金属 CdS/ $\text{Ni}_2\text{P}$  的高效光催化分解水制氢示意图

图 7. 光电催化体系产氧示意图

## 培育二 有机光信息材料与加工装备

概述：本方向本季度在研项目 8 项；召开各类调度、检查和汇报会议 3 次。

本季度微波光子 973、光处理技术项目有重大进展。(略)

## 培育三 清洁生产技术与环境友好材料

概述：本方向本季度在研项目 4 项。围绕酶法明胶关键技术的讨论会共计召开 3 次。在条件保障方面的变化：招聘技术工人 1 人。

本方向本季度重要进展：

(1) 宁夏快速明胶生产工艺项目



本季度进行了生产工艺优化，目前明胶的吨胶耗骨仍不稳定，有待于进一步提高生产得率，同时已完成技术总结初步撰写，并完成技术查新，准备近期在宁夏省进行技术鉴定。

### (2) 东宝生物半酶法生产工艺项目

7、9 月分别赴东宝进行小试和 600 吨中试放量实验，已基本解决明胶色泽问题，鉴于明胶基本指标已达标，准备与东宝进行生产技术交接，实现 600 吨生产实验线连续生产。

### (3) 湛江鱼皮明胶生产工艺项目

7 月中旬，完成主体设备定制，准备开始厂房建设施工。8 月，由于湛江开发区污水处理总站建设不合格，造成开发区内部企业全部建设工作停滞，现在还在等待规划审批和开工许可。

## 培育四 空间制冷技术及其应用

概述：本方向本季度在研项目共计 10 项，共召开各类项目协调会、调度会、评审会共 20 余次。

本季度完成 1 台专用制冷机交付。(略)

## 培育五：分散能源气体液化分离技术与应用

概述：本方向本季度在研项目共计 3 项。

本方向本季度重要进展：

### (1) 偏远天然气气井方面

本季度结合内蒙古鄂尔多斯 3 万方/天煤层气液化装置现场运行 5

个月的现场经验，取得了宝贵的一手试运行数据，并拟定出了一系列的优化整改方案。

### (2)煤层气液化装置应用方面

本季度于山西晋城煤层气液化试验基地，完成了日处理量 1.5 万方液化装置调试，截至目前已试运行近 3 个月。试运行期间，装置稳定可靠。目前，日处理 1 万方液化装置也正在进行现场调试。

### (3)石油伴生气应用方面

本季度已和陕西延安公司达成石油伴生气液化回收意向，油田伴生气液化回收方案及流程设计均以完成。该方案针对石油伴生气的特性，可生产 LPG 和 LNG 两种产品，具有非常好的经济价值和非常广阔的市场前景。