

理化所一三五季报

2014 年第二季度

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 21 项。召开各类技术研讨、协调会议 25 次。人才团队建设方面：拟引进激光显示领域专家 1 名，光学专业博士 2 名，机械设计、人才派遣 8 人。

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

突破二 大型氦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 7 次；在条件保障方面开展廊坊基地建设。

本方向本季度重要进展：

2014 年 4 月 22 日，以中国科学院理化技术研究所自主研制的 2kW@20K 低温氦制冷机为冷源的航天一院冷氦增压系统型号产品性能测试平台运行成功，并完成产品模拟真实工况性能测试（见图 1、2）。在长达 30 多个小时的试验运行中，制冷机运行可靠、性能稳定，确保了性能测试平台的氦气充注、降温及快速放气等关键过程调控平稳，达到 20MPa@20K 液氢温区冷氦增压的试验目标，圆满地完成了正式产品预定性能试验，为后续型号应用奠定了基础。

10kW@20K 制冷机已完成压缩机、冷箱等子系统调试，廊坊基

地试验平台初具规模，目前在廊坊基地全面开展制冷机整体系统的集成与调试工作（见图 3、4、5），为专项在 8 月完成任务目标奠定基础。

本季度其它重要活动与会议：

2014 年 6 月 23 日，中科院党组成员、副秘书长、北京分院院长、京区党委书记何岩一行到理化所廊坊园区调研，调研“一三五”规划进展，参观了廊坊基地大型低温制冷技术与应用研究中心，充分肯定了理化所取得的成绩。

2014 年 6 月 25 日下午，中科院副秘书长吴建国一行到理化所廊坊基地调研“重大突破”实施情况。在参观理化所廊坊基地建设情况并听取“一三五”规划实施进展及近年工作情况报告后，吴建国副秘书长对“大型氢氦低温制冷技术与系统应用”重大突破取得的进展给予高度评价，他指出理化所多年来在科研装备研制方面积累了丰富的经验，形成了良好的发展土壤，建立了合理的人才梯队，完全有可能成为我院高端科研装备研制的试验田。最后要求研究所加快大型低温制冷技术二期的筹备工作。

2014 年 6 月 27 日，院监理专家尹萍与崔大副研究员到廊坊基地检查专项工作进展，在现场参观了基地建设情况、询问了专项工作进度与完成情况，了解目前经费执行情况，并对后续工作计划部署与未来发展提出建议。

为推动“大型低温制冷设备研制”专项攻关阶段各项工作任务顺利实施，项目指挥部分别于 5 月 28 日、6 月 19 日、7 月 9 日、7

月 21 日召开专项工作讨论会，重点检查工作进度，协调工作问题、落实条件保障、筹备验收材料等，有效推动专项工作计划落实。为确保按计划顺利完成专项任务进度，项目指挥部在廊坊基地成立专项现场联合指挥小组，由廊坊基地办公室和技术组联合组成，其中技术组负责制定和落实工作计划，廊坊办负责组织协调、落实所需的各项要求。通过采取技术与协调双重管理机制，保障专项顺利实施。



图 1 航天一院试验测试控制大厅



图 2 2kW@20K 制冷机试验系统现场



图 3 冷却水机组



图 4 压缩机与滤油系统



图 5 廊坊基地集成调试现场

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. 深紫外固态激光光源前沿装备研制（二期）

（1）ns、 ~ 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 1.8 W 1336.6 nm 激光输出；进行了稳频、窄线宽、窄调谐等技术调研；激光器用电源已经到货，部分关键器件即将到货。

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

针对装备需求，改进低温系统设计要求，实现可上下可调、旋转可调，已完成合同的签订；基本完成基频振荡激光器研制，获得 7.6 W 稳定连续锁模 1342 nm 激光输出；正在进行放大系统实验，及整机机械设计；已订购二倍频、四倍频晶体，部分晶体已到货。

（3）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)

基本完成了整体布局优化设计;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,部分器件即将到货;已完成二倍频用机械结构验收,正在进行真空腔体的加工。

(4) ps、10 Hz、177.3 nm、15 μ 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)

基本完成了 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;正在进一步提高 177.3nm 激光的单脉冲能量,并进行深紫外激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) 完成第一台 177.3nm DUV-DPL 工程化样机调试,并交付用户

完成了 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及 177.3nm 激光稳定性测试;177.3nm DUV-DPL 已交付科仪正在配合进行深紫外激光光发射电子显微镜联机调试(见图 6)。

(2) 后续 DUV-DPL 设计及关键部件加工

完成了偏振可调 DUV-DPL 设计及关键模块的改进,目前正在加工;完成了第二台及第三台 DUV-DPL 基频紫外泵浦激光源的购买及免税办理等,目前激光器已经到位;同应用单位之间继续沟通协调。

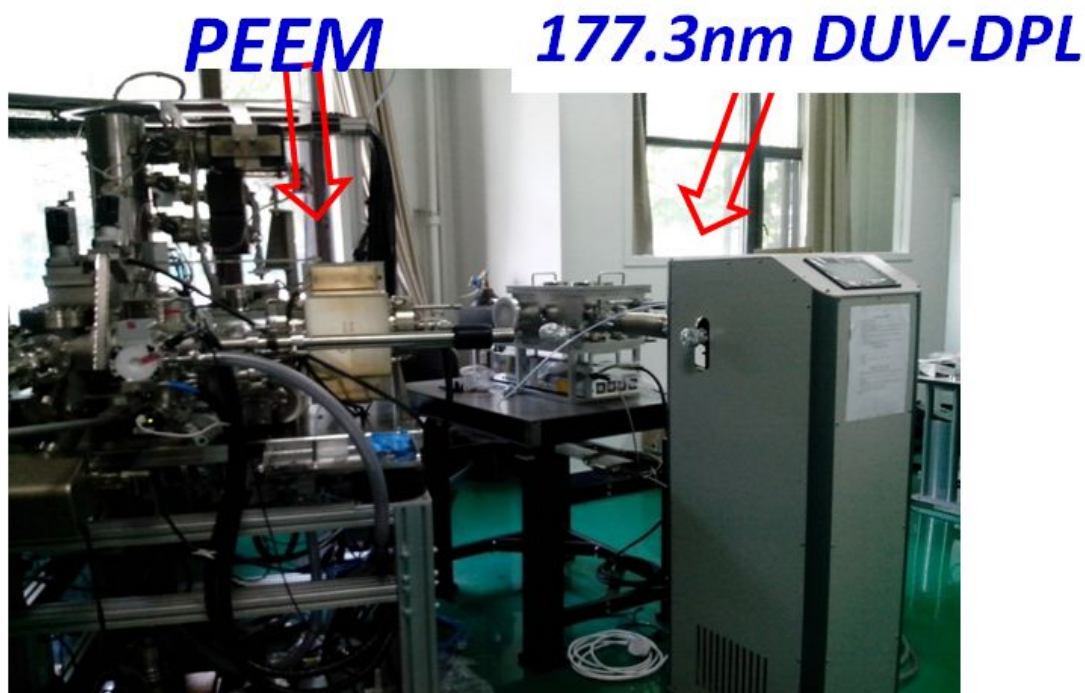


图 6 177.3 nm DUV-DPL 系统

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。

本季度继续开展光化学转换与光化学合成研究工作，在人工光合成催化剂的制备、光合成催化剂的光催化产氢等方面取得了显著进展。

(1) 光催化制氢

通过固载实现疏水 [Fe-Fe] 氢化酶在水中光催化产氢

将分子催化剂固载到适当的载体能够改善催化剂的催化性能以及为催化剂的实际应用提供可行途径。我们将疏水的人工模拟氢化酶分子固载到 MCM-41 介孔分子筛中，固载后的氢化酶-分子筛复合体系能够很好地分散在水相体系中。以氢化酶-分子筛复合体系作为催化剂， $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]\text{Cl}$ 为光敏剂，三乙胺为牺牲体构建光催化产氢体

系, 分子筛固载模拟氢化酶能够提高模拟氢化酶的稳定性, 并实现纯水相中高效光催化还原水产氢。本工作提供了一种非共价的方法, 方便有效地解决疏水氢化酶难以用到光催化还原水产氢的问题(*Chin. J. Chem.*, 2014, 32, 479), 该研究工作被中国化学选为封面文章向读者重点推荐。

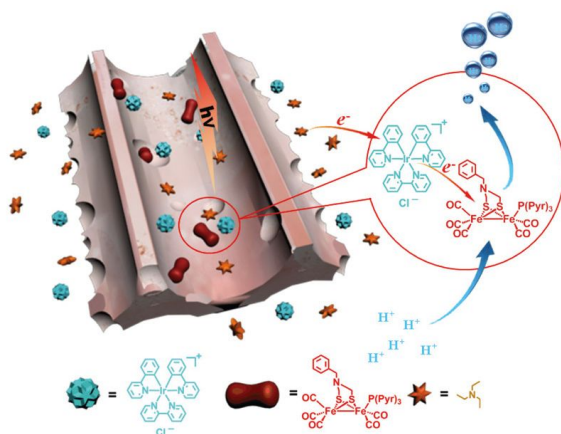
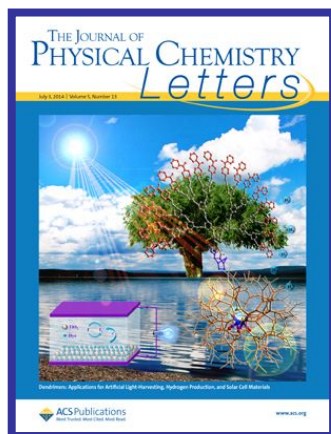
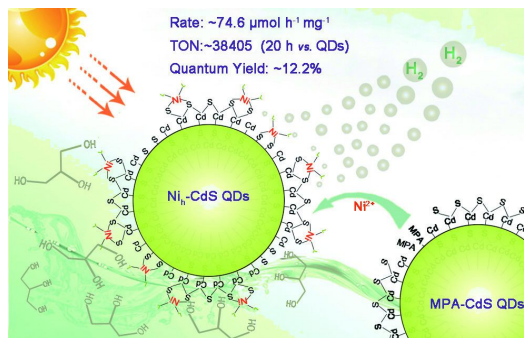


图 7 分子筛固载人工模拟氢化酶催化产氢示意图

鉴于我们长期以来在光功能树枝形聚合物方面出色的研究工作, 应美国 *J. Phys. Chem. Lett.* 杂志主编 Prashant Kamat 教授邀请撰写了 Perspective 综述文章(*J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2340), 并作为封面文章向读者推荐。



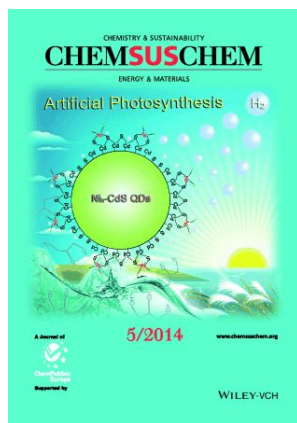
光合成催化剂 Nih- CdS 的光催化产氢研究



利用 MPA-CdS 量子点和无机镍盐在可见光照射下原位制备了 Nih- CdS 人工光合成催化剂。通过稳态和时间分辨的谱学技术表征和证实了量子点表面 S 的悬空键原位和金属 Ni^{2+} 离子配位生成实际的

催化中心，原位生成催化中心可通过自修复不断在反应过程中重生，从而保证了体系的催化活性及稳定性。光照 20 小时，Ni_h-CdS 的光催化重整甘油制氢速率为 $74.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ，产氢效率 TON 达 38405。在 410 nm 光照射下，光催化产氢的内量子效率为 12.2%。

本工作所发展的人工光合成催化剂结构新颖、性能优异、价廉实用；所发展的合成策略为人工光合成制氢领域的发展提供了新的思路和途径。相关研究结果发表在国际化学类期刊 *ChemSusChem* 上，被选为内封面文章向读者重点推荐(*Chem. Sus. Chem.*, 2014, 7, 1468)。



(2) 可见光催化自组装构筑 Nih-CdTe 空腔结构的光催化剂

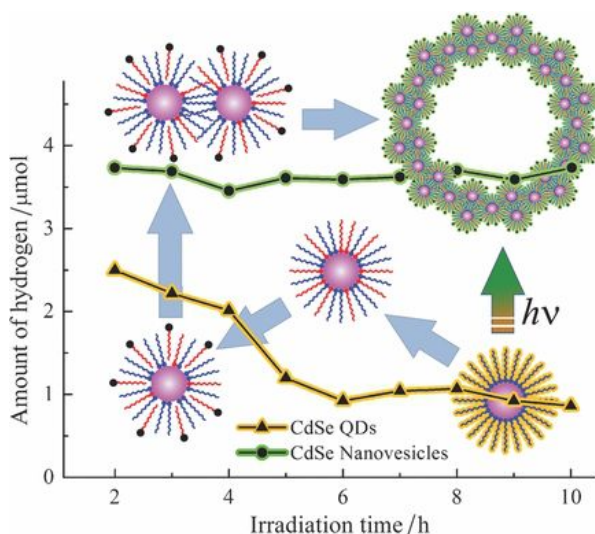
首次利用 CdTe 量子点及廉价金属镍盐，在可见光催化协助下原位构筑了 Nih-CdTe 空腔结构的光催化剂。通过稳态和时间分辨的谱

学技术证实光催化过程中 CdTe 量子点表面的巯基丙酸 (MPA) 氧化解离, 使 CdTe 量子点选择性地在氢气气泡的水-气界面聚集, 在光催化反应协助下自组装形成 $\text{Ni}_h\text{-CdTe}$ 纳米空心球。这与传统热化学模板法 (如 Si 球、碳球、微乳液等) 制备空腔结构催化剂的机制完全不同。利用这一方法, 还可以制备具有空腔结构的 $\text{Ni}_h\text{-CdSe}$ 和 $\text{Ni}_h\text{-CdS}$ 人工光合成催化剂, 说明该方法具有一定普适性。

本工作所发展的构筑策略简化了体系的构筑思路及方式, 不仅显著降低了催化剂制备成本, 而且对理解和模拟自然界光合作用的工作原理和发展实用价值的人工光合成制氢体系具有重要意义。相关研究结果发表在国际化学领域顶级期刊 *J. Am. Chem. Soc.* 上 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8261)。



(3) 光驱动自组装获得囊泡结构及其在光催化分解水产氢中的应用



发展了一种新的具有通用性的光驱动组装方法，在纳米晶表面修饰简单、商业化的硫醇配体，利用巯基的光氧化反应实现其在纳米晶表面的迁移，进而在溶剂极性的诱导下驱动纳米晶组装得到纳米囊泡。更重要的是，由于纳米囊泡的空心结构效应与良好的机械强度，其性能发生了显著的变化，在光催化反应中具有重要的应用前景。以硒化镉量子点为例，当其组装为纳米囊泡、作为光催化分解水产氢的催化剂时，由于其良好的光吸收性能，极大的提高了可见光的利用率，其催化活性明显提高；同时由于纳米囊泡的结构稳定性，在长时间的光催化分解水产氢实验中，其催化活性具有更好的稳定性。

本工作发展的硫醇光氧化驱动无机纳米晶组装的方法，不仅极大的丰富了光驱动无机纳米晶的组装体系，加深了人们对无机纳米晶自组装过程的认识和理解，同时获得的纳米囊泡在可见光分解水产氢等领域具有重要的实际应用前景。相关研究结果发表在国际材料学领域顶级期刊 *Adv. Mater.* 上 (*Adv. Mater.*, 2014, DOI: 10.1002/adma.201401182)，同时被选为内封面文章向读者重点推荐。

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，完成验收 1 项；召开各类调度、检查和汇报会议 4 次。

本季度所长基金平台项目、微波光子 973 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。本季度围绕酶法明胶关键技术的讨论会共计召开 4 次；在人才团队方面引进技术人员 1 名；在条件保障方面：本季度完成廊坊基地酶法明胶中试实验过滤配套设备的购买与安装。

本方向本季度在以下方向取得重要进展：

宁夏快速明胶生产工艺项目，2014 年 6 月在宁夏进行大生产实验,所得明胶粘度满足合同指标要求，其他指标合格，正在进行技术总结，准备验收；东宝生物半酶法生产工艺项目，6 月下旬赴东宝进行二次连续生产，所得产品的粘度、冻力等指标达到合同要求；湛江鱼皮明胶生产工艺项目，本季度开展了生产线工艺设计，2014 年 6 月完成了厂房和设备布置图设计，2014 年 7 月中旬，开始厂房建设施工。

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 11 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

内蒙古鄂尔多斯 3 万方/天煤层气液化装置现场基本上完成了 3 个月的试运行，期间发现了一些问题并及时进行了改进优化。

(2) 煤层气液化装置应用方面

山西晋城煤层气液化试验基地，完成了日处理量 1 万方和 1.5 万方液化装置的安装及管道和电缆连接。目前，1.5 万方液化装置正在进行现场调试。

(3) 石油伴生气应用方面

通过调研长庆油田延安地区石油伴生气的利用情况，发现石油伴生气经过轻烃回收后，干气基本上被白白排放了。目前，正在与相关公司进行联合，拟将现有轻烃回收设备改造，整合为既生产 LPG，又生产 LNG 的适用于石油伴生气的双产品液化装置。