

国外贮氢材料研究及其应用

虞 心 南

(中国科学院物理研究所)

氢是一种理想的二次能源。它作为未来世界的新能源而占有重要地位。最引人注目的是氢产自于水,燃烧产物仍旧是水,其单位重量热值为汽油的三倍。因此,氢作为清洁能源,受到世界各国广泛重视。

氢能利用包括生产、贮存和运输三方面。用高压钢瓶或液氢贮存的缺点是容器笨重,贮氢密度低,还需消耗能量,直接使用又有危险。自从1958年ZrNi,1967年Mg₂Cu,1968年Mg₂Ni,1974年TiFe,1970年LaNi₅,1977年TiMn_{1.5}等贮氢合金的研究工作发表以来,国际上贮氢材料的研究甚为活跃,美、苏、日、英、法、西德、瑞士等工业发达国家,作了许多工作。

由表1可见,贮氢材料的贮氢密度为气态氢的1000倍,液氢的两倍,比固态氢密度还高。

由于贮氢合金氢化时伴随有热效应,吸放氢速度快,平台压力低,具有选择性吸收等特性,人们对此类材料的研究和应用,远远超出贮氢,成为较有前途的功能材料。

表 1

状 态	氢原子密度 (原子/cm ³)	氢重量%
标准状态的气态氢	5.4×10^{19}	100
20K的液态氢	4.2×10^{22}	100
4K的固态氢	5.8×10^{22}	100
MgH ₂	6.6×10^{22}	7.66
TiH	9.1×10^{22}	4.04
LaNi ₅ H _{6.7}	7.6×10^{22}	1.58
TiFeH _{1.95}	5.7×10^{22}	1.84

一、贮氢材料的研究

按贮氢材料的性质可分成以LaNi₅为代表物理

的稀土系,以TiFe为代表的钛系,以Mg₂Ni, Mg₂Cu为代表的镁系,以及Zr, V, Nb等其它金属系四大类。按照氢化物的分解温度,可分为低温氢化物和高温氢化物两类。

贮氢材料应当具备的条件是:(1)贮氢容量大;(2)活化容易;(3)吸放氢动力学性能好;(4)重量轻;(5)抗毒性能强;(6)经济;(7)不易粉化;(8)使用寿命长。

1. 合金的制备方法

(1) 氩气氛下非自耗电弧炉或中频感应炉熔炼。

(2) 熔盐保护法: 在高纯Al₂O₃坩埚中,用熔盐(KCl + LiCl)保护不使其氧化,将坩埚放入马福炉中,在氩气氛下灼烧,产物再在 1×10^{-4} Torr真空下均匀化处理。

(3) 粉末法: 镁粉和稀土金属在氩气氛下混匀,然后压制成棒,在密封的不锈钢坩埚中熔融。

(4) 置换法: 在氩气氛下,将稀土氧化物与镁粉按比例混合,在0.07atm下加热,冷却后除去MgO。

(5) 其它方法: 如电解法、还原法和用直接或间接还原钛铁矿的方法来生产TiFe贮氢合金。

2. 晶体结构

(1) LaNi₅及AB₅型化合物的晶体结构: LaNi₅属CaCu₅型六方晶系结构,如图1所示。D. Shaltiel等人^[1]用X射线衍射测定了LaNi₅氢化前后的晶格常数变化,见表2。

(2) TiFe等AB型化合物的晶体结构: TiFe属CsCl型立方晶系结构,结构很简单。

(3) La₂Mg₁₇的晶体结构: La₂Mg₁₇属Th₂Ni₁₇型六方晶系结构($a = 10.36 \text{ \AA}$, $c = 10.24 \text{ \AA}$),

表 2

化合物	晶体结构	a (Å)	c (Å)	V 晶胞(Å ³)	ΔV /每个氢原子
LaNi ₃	六方晶系	5.017	3.982	86.80	—
LaNi ₃ H _{6.7}	六方晶系	5.440	4.310	110.50	3.53

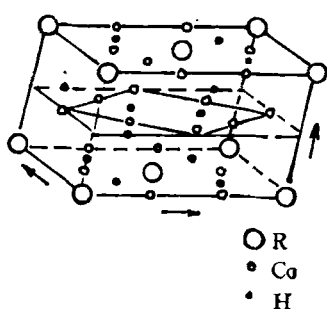


图1 CaCu₂的晶体结构(R为稀土元素)

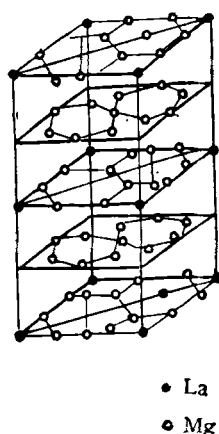


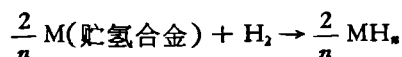
图2 La₂Mg₁₂的晶体结构

见图2。CeMg₁₂属斜方晶系属正方晶系ThMn₁₂型结构($a \approx b = 10.33 \text{ \AA}$, $c = 77.5 \text{ \AA}$)。LaMg₁₂和RMg₁₂是CeMg₁₂的同型物。

3. 氢化机理

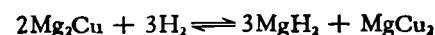
Beck^[2]认为,形成氢化物必须具备以下基本条件是:(1)四面体间隙半径大于0.46 Å;(2)氢与金属以共价键结合。前者取决于吸氢前的晶体结构,后者与金属的负电性参数等化学因素有关。

稀土系和钛系的贮氢材料的氢化反应如下:



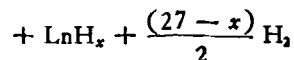
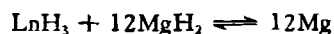
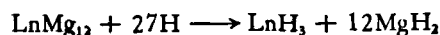
(金属氢化物) ± ΔH(氢化生成热)

Mg₂Ni和Mg₂Cu的氢化反应是:



为了提高Mg₂Cu的平台压力,需加热到280—330°C。

LnMg₁₂(Ln = La, Ce, Mm)型贮氢合金的氢化反应是:



上述反应表明, LnH₃起了催化作用。

Van. Mal. Buschow等人^[3]假定AB_n型合金中金属原子可用Wigner-Seitz原子模型。形成化合物后的A, B原子周围不再是同类原子,由于化学性、负电性参数与电子密度不等,电子向负电性更大的原子迁移,使一种原子变小,另一种膨胀,吸氢后,只存在A-H和B-H的界面,见图3。

LaNi₃氢化后晶胞体积胀大27%。Bowman和Barness分别用中子衍射和核磁共振方法来确定氢在LaNi₃中存在形式。Kuijper用中子衍射测定了某些RCO₃(R为稀土)型化合物的氢化物结构及氘的位置。

W. E. Wallace给出了用氘代替氢的LaNi₃D₆的中子衍射试验结果。对吸氢机理, Schlapbach, Shenoy和Pous等人都进行了研究。

4. 贮氢材料的特性

(1) 活化

贮氢合金在初次吸氢前需要活化。LaNi₃

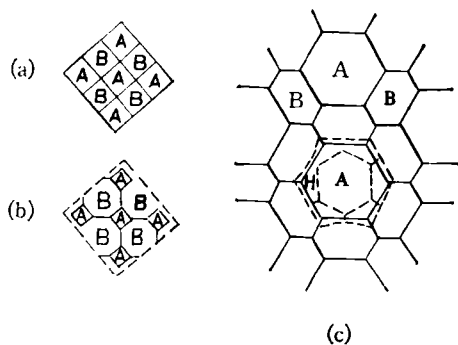


图 3

(a) 原始尺寸的原子排列; (b) 电子迁移后; (c) 吸氢后

在室温下 20—40 atm 氢压即可活化, 活化孕育期是表面氧化膜引起的。TiFe 活化需抽真空至 10^{-4} — 10^{-5} Torr 和加热到 300—400°C, 难于活化的原因是表面约 200—300 Å 厚的富氧膜阻碍与氢反应。TiMn_{1.5} 在室温下不经活化可吸氢, 形成 TiMn_{1.5}H_{2.14} 的氢化物。

(2) PCT 图

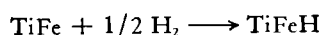
评价贮氢性质, 通常用它们的吸放氢等温线(即 PCT 图)来表示。LaNi₅ 的 PCT 图给出其平台压力约为 2.5 atm, 形成金属氢化物的焓变

$$\Delta H = -7.6 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2,$$

熵变

$$\Delta S = -26 \text{ Cal/K} \cdot \text{mol} \cdot \text{H}_2.$$

TiFe 与氢的交互作用如下:



因为它有第二步氢化, 故有两个平台, 它们相应的氢化物为 TiFeH_{1.04} 和 TiFeH_{1.95}。La₂Mg₁₇ 的贮氢量可达 La₂Mg₁₇H₁₂。

吸放氢平台压力的滞后现象的原因尚不清楚。有人认为, 这是由于氢化后使体积膨胀, 引起基体不可逆变形造成的; 也有认为是氧的表面污染所致。

(3) 吸放氢速率

材料的吸氢速率随氢压增加, 放氢速率随温度增加。LaNi₅ 在 50°C 时, 初期放氢为 210 ml/min·g, 20°C 时仅为 32 ml/min·g。放氢速率的对数与温度倒数间呈直线关系。TiFe 一旦活化后, 吸氢速率很快。镁系合金吸氢时通常需

加温(20—400°C)。

(4) 粉化

由于氢化时的体积膨胀造成的应力超过断裂应力, 导致合金粉化。蒲生孝治等^[4]给出了 TiMn_{1.5} 1000 个循环后的 X 射线衍射结果。说明材料的粉化现象。粉化和微观断裂造成的新鲜表面有利于氢进入晶格。但对工程应用带来困难。因此, 成型已成为至关重要的研究课题。

5. 表面性质

(1) 表面电子结构

W. E. Wallace 等^[5]用同步辐射研究了 LaNi₅ 清洁表面和氧化后表面的电子结构。光电子谱的实验结果, 描述了 Cu 部分取代 LaNi₅ 中的 Ni 之后, 光电子发射强度和费米能级 E_F 以下的能态能量的关系, 解释了 Cu 加入后增加了氢化物的不稳定性 and 降低了氢蒸汽压的矛盾, 以及 LaNi_{5-x}Cu_x 的氢化性质。

(2) 表面分凝

L. Scapbach 等^[6]用俄歇电子谱、X 光电子谱和低能电子衍射等分析手段, 研究了在超高真空下单晶 LaNi₅ 的分凝现象以及它与纯氧、纯氢的关系, 得出了 LaNi₅ 中镍的表面分凝是氧驱动的。分凝的结果, 表面镍浓度达到二倍于体浓度值, 而镍浓度只相当体浓度的 1/3, TiFe 在室温下几乎不分凝, 经过 1500 次循环后, 钛分凝到约 50 Å 的表层里面, 沉积出金属态铁, 提高了 TiFe 的活性。Mg₂Ni, Mg₂Cu 也有类似的分凝发生。对 Mg₂Ni 的 X 光电子谱分析表明, 近 80% 的镁和所有的镍在表面呈金属态。当暴露于 10L_{O₂} 中(L 为暴露量, |L = 10⁻⁶ Torr·s, 下标 O₂ 表示氧气氛), 镁约有 55% 被氧化, 而镍仍保持金属态。

(3) 表面吸氢机制

W. E. Wallace 总结了 LaNi₅-H 系统的研究成果, 提出了 LaNi₅ 的吸氢模型, 解释了它的动力学性质, 并提出决定吸氢速率的限制性环节是分子氢分裂成原子氢和原子氢沿 La₂O₃ 与 Ni 的界面通道扩散的过程。

6. 中毒与使用寿命

G. D. Sandroock 等人^[7]选择了 AB₅ 型 LaNi₅,

AB型TiFe和 $Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti$ 三种典型的贮氢合金,研究了 O_2 , H_2O 和CO中毒现象,认为 O_2 , H_2O 对TiFe和 $Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti$ 有连续影响,而对LaNi₅不同,开始贮氢量降低,尔后几乎完全恢复。CO的影响要比 O_2 和 H_2O 严重。据文献报道,1wt%的氧可使贮氢能力降低25%。这是由于形成了组分大致为 $Ti_{10}Fe_7O_3$ 的相所引起的。因为一个氧原子要与5.67个金属原子相结合,所以在制备材料时,控制的氧含量应低于0.1wt%,最好低于0.01wt%。氮、碳与TiFe也能形成相应的化合物,降低贮氢量。

L. Schlapbach等^[6]对LaNi₅进行了100次吸放氢循环后,其中约1%的镧被氧化,经5000—10000次高纯氢循环后,贮氢量约减少

50%。有文献指出,LaNi₅在室温至300℃间,经1550次循环后,逐渐形成永久性氢化物,贮氢量降到原来的26%左右。

Reilly^[9]等人对TiFe做了5478, 19568, 30000次循环后,未发现贮氢量变化和TiH₂, TiFe₂或Fe的生成。

蒲生孝治等^[4]报道了Ti-Mn系合金寿命试验结果,得到TiMn_{1.5}在2000次循环之内,贮氢性能急剧恶化,后趋于平缓,经10000次循环后,衰减率<30%,多元Ti-Mn合金在100次循环内性能迅速恶化,10000次后衰减20—25%。而LaNi₅经4000次循环后,贮氢量下降>60%。如用加热脱气法再生,Ti-Mn系合金几乎不能恢复,而LaNi₅可回升约60%。Ti-Mn系合金经10000次循环后,全体等温线向左靠,贮氢量与残存量减小,平台压力升高(见图4)。其恶化原因是氢气中杂质与Ti-Mn系合金生成相应的氧化物、氮化物以及真空泵油蒸汽所造成的污染。

二、贮氢材料的应用

七十年代以来,各国科学家把贮氢材料用于工程实践,作了许多有益的尝试,有些已经接近或达到应用水平。

1. 汽车燃料

燃氢汽车美、苏、日、西德都在积极研究。车用贮氢合金主要是TiFe, TiFe与Mg₂Ni, TiFe与汽油(即氢油混燃)。表3列出几种燃氢汽车的情况。

西德Mercedes-Benz汽车公司在公共汽车上装有一个Mg₂Ni和两个TiFe贮氢器,其中一个TiFe贮氢器用于车内空调。在改造了300辆市内公共汽车以氢为动力后,使斯图加特市每年节油100万加仑以上。Mercedes-Benz T型车上安装了TiFe贮氢器。美国Billings公司改造了一辆可乘19人的中型面包车。此外,Adt和Swain成功地改装过一台1970型Toyota汽车。氢汽车比用相同的汽油功效提高50%。燃氢汽车的优点在于:(1)氢能源取之

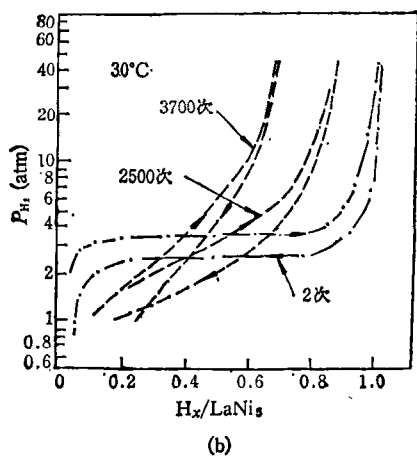
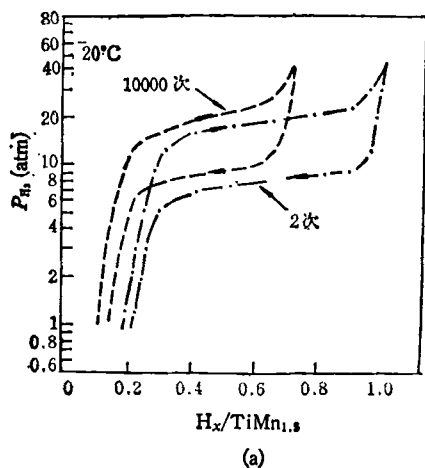


图 4

表 3

车辆种类	制 造 者	车辆总重 (kg)	氢化物重 (kg)	行驶距离 (km)
吉 普 车	Billings (AMC)	1584	176 (TiFe)	110
公共汽车	Billings (Winnebago)	4090	1002(TiFe)	120
公共汽车	Billings (Argosy)	—	907(TiFeMn)	129—274
试 验 车	Daimler Bcuz	—	200(TiFe)	100—150
公共汽车	Daimler Bcuz	2400	66 (Mg ₂ Ni) 133(TiFe)	200
小 汽 车	Daimler Bcuz	1600	100(TiFe) 50(汽油)	>100 (在城市)

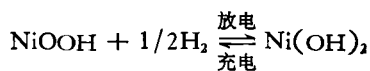
不尽;(2)减少环境污染;(3)氢与汽油可按任意比例混燃。其缺点是重量比汽油重(但比电池轻),没有现成的加氢站。

2. 用于平衡电站负荷

利用低负荷时过剩的电力制取氢,贮存起来,在用电高峰时将氢放出来,供燃料电池产生电能,并入电网,以达到电站负荷均衡,是具有现实意义的。Reilly^[9,10]按照新泽西州PSE & G公司的计划建造一个含6.4kg有效氢的TiFe贮存器。F. J. Salzaned等^[9]人正在建造一座在用电高峰时提供26MW的电站平衡装置,最终得到功率为26.6MW,总效率为37%。贮氢材料在电站负荷平衡技术应用中,具有效率高、安全可靠,投资少等特点,因而日益为各国所重视。

3. 用于能源电池

镍-氢次级电池作为通讯卫星的能源,具有寿命长、稳定等特点。理论上的能量密度为378W·h/kg,它在充电时产生氢,放电时消耗氢。充、放电过程如下:



电池内部充电后,氢压可高达30atm以上。为了降低电池内压,减小电池容积,并保证安全,Earl^[11]提出了用LaNi₅吸氢来降低电池内部压力,他在镍-氢电池上连接一个装有5.29g LaNi₅的反应器,使压力降至2.5—6atm,经过1000次循环,未发现被电池内的介质(含O₂, H₂O和

物理

KOH)所污染。在15A·h镍-氢电池上用66.47g LaNi₅,效果更好。

4. 贮热与致冷

热是一种难于贮存的能量,通常需把热能转变成其它形式能量加以贮存。贮氢材料化学蓄热法,是利用它在吸放氢时的反应热,以达到蓄热或致冷的目的。

Lundin^[12]把贮氢材料用于太阳能加热和热泵系统,总的热效率达16%,相当于每单位体积贮热床贮存的热量,是卵石床的17倍,是水箱贮热的7倍。G. G. Libowitz给出了两种适合家庭使用的贮热外形设计。

作为蓄热材料应具备可逆性好,反应速度快,单位蓄热量大,适用温度范围广等特点,贮氢材料基本上能满足这些要求。贮氢材料蓄热法与其它蓄热法比较列于表4。

表 4

贮 热 方 法	热容量 kcal/l
卵石床(充填率67%,温升20℃)	7.69
水(温升20℃)	19.94
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(脱水平衡)	85.15
LaNi ₅ H ₆ (充填率50%)	165.0
Mg ₂ NiH ₄ (充填率50%)	355.0
TiFeH(ΔH=-7kCal/molHz 充填率50%)	133.5
TiFeH _{1.7} (充填率50%)	190.0

5. 氢化物热泵

M. Grven等使用CaNi₂和LaNi₅两种能匹

配的氢化物作热泵进行过系统的研究。并发表了一种利用太阳能的 HYCSOS 热泵用于空调。美国海军水下系统中心利用 LaNi₅ 等贮氢材料设计了各类热泵。根据同一原理, Van. Mal 还设计了用 LaNi₅ 氢化物致冷的氢致冷机。

6. 氢化物压缩机与泵

Boser^[13,14] 和 Powell^[15] 分别用 LaNi₅ 和 TiFe 设计与制造了高压氢泵。Boser 的氢泵每秒可供 0.015g、50atm 的氢气。因无需机械加压,为太阳能、地热等利用开辟了应用前景。美国 Sandia 国家实验室^[16]使用氢作工质的抽水泵,提供了太阳能的抽水方法。它以平板式太阳能集热器提供约 80℃ 的热水作热源, 20℃ 的井水作冷却水,内装 LaNi_{4.63}Al_{0.37} 1.5 kg, 占氢化物床的 3/4, 贮氢量为提 15l 水理论需要量的 400%, 设计提水深度为 60m。

7. 氢贮存

美国 MPD 工艺公司的贮氢罐重 23.6kg, 能贮氢 0.2kg, Billings 能源公司为住宅设计了内装 1793.3kg、重 Ti₉₁Fe₄₄Mn₅ 的中碳钢贮氢器。荷兰飞利浦公司试制的贮氢瓶, 与高压钢瓶相比, 重量减轻 1/5, 压力为原来的 1/15。Ti-Mn 系合金制作的贮氢罐高 500 mm, 直径 102 mm, 内容积 2l, 能贮氢 2.9Nm³^[4]。

表 5 是日本和美国贮氢容器比较。

表 5

	日 本	美 国 BNI.
合金类别	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	TiFe
贮氢合金用量	106kg	400kg
直 径	25cm	30cm
长 度	75cm	200cm
贮 氢 量	16Nm ³	70Nm ³
活化压力	8atm	50atm
活化温度	80℃	400—450℃
贮氢压力	8atm	35atm
吸氢温度	~15℃	~15℃
放氢温度	75℃	55℃
装置形式	内部间壁式	内部冷热式

8. 氢气纯化

J. C. Mccul^[17] 发展了一种内装 LaNi₅、可贮氢 226l、杂质含量低于 50ppb 的名叫 H₂YCell

的超纯氢贮存器, 它携带方便。H. Wenzl^[18] 设计了一个内装 7.5kg TiFe 超纯氢净化器, 进口氢纯度为 99.9%, 出口氢纯度达 99.9999%, 杂质含量 <1ppm。目前, 美、日、法、英、西德等国, 都积极开展这方面的工作。

9. 用于气体分离

Biris^[19] 研究了 LaNi₅ 的吸氙性能。用 FeNi 对 7% 氙混合气分离同位素, 可使氙浓缩到 50%。

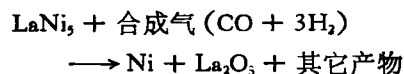
文献[20]报道了三个 LaNi₅ 床从工业尾气中(含氢 60%, 含 NH₃ 1—3%, 还含有其它气体如 CH₄, N₂, Ar) 提取氢, 回收率达 75—95%。据认为贮氢材料分离法比其它方法更具有吸引力的原因是: (1) 对 NH₃ 不需作预处理, (2) 氢浓度 <15% 仍能工作。分离效果见表 6。

表 6

	进 气	副 产 品	氢 产 品
温度(℃)	20.0	50.0	23.0
氢成分(mol%)	60.0	13.2	99.0
其它成分	40.0	86.8	1.0

10. 用于催化剂

贮氢材料是一种很好的催化剂, 如 TiFe, LaNi₅ 表面分凝产生的原子簇 Ni 和 Fe 就有很强的催化活性。CO 和氢的合成气在 381℃ 时通过 LaNi₅ 后被发现, 95% 的 CO 已分别转化为 CH₄(83%), CO₂(17%), C₂H₆, C₂H₄。LaNi₅ 在催化过程中变化如下:



LaNi₅ 中 Ni 和 La₂O₃ 的混合物才是真正起催化作用的物质。如果用扫描电镜观察作过催化剂的 LaNi₅, 发现底部是 LaNi₅, 上面是 La₂O₃, 面上有许多 Ni 的小岛。在用普通湿法制备的 SiO₂ 载体上 Ni 的转换率为 0.5—1.1 × 10³/s, 而用 LaNi₅ 得到的 Ni/La₂O₃ 的转换率为 2.7。Ni/MmO₂ 和 Ni/ThO₂ 转换率更高。活性大的原因尚不清楚, 估计载体起了很大作用。

LaNi₅ 用于乙烯氢化也有较高催化活性, 并与稀土金属有关。ThNi₅ 制得的催化剂还具有

抗 H₂S 中毒的能力。

贮氢材料从七十年代以来,受到世界各国的普遍关注,在材料制造和应用研究方面发展非常迅速,现已成为当今功能金属材料和氢能利用领域中重要组成部分。当前国际上较为活跃的研究工作有:(1)吸放氢机制及动力学过程的研究;(2)杂质中毒及再生方法;(3)防止粉化和成型;(4)提高使用寿命;(5)寻找重量轻、经济的新材料;(6)工程应用研究等。随着研究的深入和工业技术的发展,作为新能源的氢以及贮氢材料,必将在各个广阔领域内得到应用。

参 考 文 献

[1] D. Shaltiel et al., *J. Less-Common Met.*, **55**(1977), 53.
[2] B. L. Beck, *Intermetallic Compounds*, John Wiley and Sons. Inc., New York, (1967), 511.
[3] H. H. Van Mal et al., *J. Less-Common Met.*, **35**(1974), 65.
[4] 蒲生孝治,森脇良夫,柳原伸行,岩城勉, National technical Report, **29-1**(1983), 84.

[5] J. H. Weaver et al., *J. Tmpl. Phys.*, **51**(1980), 11.
[6] L. Schlapbach et al., Supplement to the Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zurich, August, (1978), 1.
[7] G. D. Sandrok et al., *J. Less-Common Met.*, **73**(1980), 161.
[8] J. J. Reilly, Report BNL-230477, (1977).
[9] J. J. Reilly et al., Report BNL-50590, (1975).
[10] J. J. Reilly et al., Proc. 26th Power Sources Sym., Atlantic City, New Jersey, (1974), 11.
[11] M. W. Earl et al., Proc. 26th Power Sources Sym., Atlantic City, New Jersey, (1974), 24.
[12] C. E. Lundin, the Metallurgist and Materials Technologist, **7**(1977), 367.
[13] O. Boser et al., Proc. 26th Power Sources Sym., (1974), 3.
[14] O. Boser et al., Record of 10th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., Newark Delam, (1975), 1363.
[15] J. R. Powell et al., Record of 10th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., (1975), 1339.
[16] C. J. M. Northrup et al., *J. Less-Common Met.*, **74**(1980), 419.
[17] J. C. Mccue, *J. Less-Common Met.*, **74**(1980), 333.
[18] H. Wenzl, *J. Less-Common Met.*, **74**(1980), 351.
[19] A. Biris et al., *J. Less-Common Met.*, **49**(1976), 477.
[20] J. Kaplan, *Chemical Engineering*, **9**(1982), 34.



自由电子激光在紫外及远红外端取得新进展

近来,自由电子激光在短波长端(紫外)和长波长端(远红外)取得了新进展^[1]。法国 Orsay 一研究组利用 ACO 储存环的电子束(166MeV)获得波长为 1.06 μm 的高功率脉冲 Nd:YAG 激光的三次谐波输出,即波长为 3550 Å 的近紫外光。他们认为,如用波长为 2480 Å 的准分子激光作为输入光源就可得到 827 Å 的三次谐波输出,从而进入极紫外范围。

这里所遇到的技术问题是空气及材料对真空紫外的吸收。其次,增益与频率的二分之三次方成反比,当激光波长缩短时,激光器的长度必须增加。他们的激光器长度为 1.3m。他们认为,如果有一储存环为 5m 的直线段可供自由电子激光器使用,就立即能做成波长为 2000 Å 的自由电子激光振荡器。再则,电子束与人射光束必须精确的重合。他们相信谐波产生技术可以提供优良的实用真空紫外和极紫外的源。

此外,美国的斯坦福大学和洛斯·阿拉莫斯国家实验室等机构的研究人员也都观察到激光在自由电子激光器上的高次谐波输出。

在远红外方面,美国的加州大学利用自由电子激

光得到了波长为 400 μm 的相干辐射。他们使用的是普通的 6MeV 的静电加速器,电子通过 5.6m 长的自由电子激光器后有 95% 回到加速器重复使用。这样既提高了效率又延长了脉冲持续时间。他们得到了峰值功率为 3000W、脉冲宽度为 50 μs 、重复频率为 10Hz 和平均功率为 100W 的远红外输出。他们希望将来能回收 99.9% 的电子,使脉宽增加到 100 μs ,并达到兆瓦量级的输出功率。为了适合在远红外区工作,他们还设计出一种波导和镜子相结合的谐振腔。他们计划用 40—50MeV 的静电加速器制成二级自由电子激光器,可从毫米波直到紫外波段连续调谐,并有高的功率。

美国的贝尔实验室正在用电子回旋加速器研制波长为 400 μm 的自由电子激光器。这种远红外激光在固体物理、化学反应和非线性现象的研究中都极有用处,而现在还没有其它的高功率可调谐的远红外激光器可供使用。

(尹元昭)

[1] *Physics Today*, **37-11**(1984), 19.