

NH₃-O₂ 体系单脉冲 CO₂ 激光 复相爆燃反应研究

秦启宗 胡祖韶 杨永炎

(复旦大学激光化学研究室)

提要: 研究了以 TEA CO₂ 单脉冲激光辐照在 Pt-Rh(10%) 等金属表面上引发的 NH₃+O₂ 复相爆燃反应。Pt-Rh 等表面的存在明显地降低了引爆反应所需的激光功率密度。该反应的引爆阈值与激光的频率、不同的金属表面和处理方法、以及 NH₃+O₂ 混合气体的总压力和分压比都有关。此外,还测定了该爆燃反应所产生的化学发光光谱,并讨论了反应机理。

Single-pulse CO₂ laser initiated deflagration of NH₃-O₂ mixtures on catalyst

Qin Qizong, Hu Zhushao, Yang Yongyan

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University)

Abstract: The deflagration of ammonia and oxygen on Pt-Rh(10%) and other metallic catalysts initiated by a single pulse from TEA CO₂ laser is reported. The laser power threshold for initiating deflagration on catalyst is lower than that in the homogeneous gas system. The laser ignition threshold depends on the laser frequency, different metals used as the catalysts, the total pressure of gas mixtures and the ratio of partial pressure of NH₃ and O₂. An intense yellowish chemiluminescence is observed after a single laser pulse. The mechanism of the reaction is discussed.

由单脉冲 CO₂ 激光引发的化学反应常伴有强烈的化学发光,已被用于探索新型化学激光器^[1,2]。关于 NH₃-O₂ 体系单脉冲激光爆燃反应, Lin 等^[3] 首先作了简单报道,接着 Avouris^[3] 用光学多道分析器测定了氨氧化反应的瞬时发光光谱,并讨论了反应机理。近来对激光诱导复相催化反应的研究相当活

跃^[4], 由 TEA CO₂ 激光诱导 NH₃ 在铂催化剂上的分解^[5], 以及 CW CO₂ 激光辐照铂片-NH₃+O₂ 反应^[6] 都已有报道。本文将单脉冲激光诱导反应与复相催化相结合,研究了在铂、铑等金属表面上由单脉冲 CO₂ 激光引发的 NH₃+O₂ 爆燃反应。

收稿日期: 1983 年 12 月 28 日。

实 验

NH_3 (99.5%) 和 O_2 (99.2%) 在使用前分别经 CaCl_2 、 KOH 和金属钠丝管, 以除去其中的 CO_2 和 H_2O , 并在液氮温度和真空条件下经多次冷冻-抽气-融化循环纯化。

实验用的双放电式 TEA CO_2 激光器用红外阶梯光栅 (150 条/毫米) 选频, 并用长春光机所生产的 CO_2 激光谱线分析仪监测。曾用 Rofin 7415 光子牵引探测器测定激光主脉冲的时间宽度为 200 毫微秒, 其能量约占整个脉冲的一半。激光束经长焦距反射镜 ($f=40$ 厘米) 后进入反应池, 直接辐照在金属催化剂表面上, 光斑面积约为 0.5 厘米²。

常用的反应池由硬质玻璃制成, 内径为 3.6 厘米, 长 10 厘米, 两端用铜法兰和硅橡胶垫圈固定 KCl 单晶窗片。反应池中部分封接两根钨棒, 可安放 Pt-Rh 丝网或其他金属片等。另外还使用过球形 500 毫升反应池和长 100 厘米反应管, 它们的前窗端可安放 Pt-Rh 丝网 (见图 1)。用于拍摄反应过程中发光光谱的 T 形反应池内壁镀银, 两端用硅橡胶封接光学玻璃片, 中部支管安放 KCl 窗片及 Pt-Rh 丝网。

作为催化剂的 Pt (10% Rh) 网和合金丝的纯度为 99.99%, Pt、Ni、Ag、Cu 和 Fe 金属片的纯度也在 99.9% 左右, 金属丝网在使用前都经三氯乙烯、乙醚和蒸馏水浸洗处理^[7], Pt-Rh 丝网还需经煤气-氧焰灼烧活化。

反应池通过聚四氟乙烯无油活塞与玻璃真空系统相接, 在真空度达 10^{-4} 托左右充入一定配比的 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 混合气体, 然后将反应池放入光路上。将脉冲 CO_2 激光直接辐照在金属表面上引爆反应, 反应是否发生是通过观察反应池内有否产生强烈的发光来确定的。反应前后的气体混合物用傅里叶变换红外光谱仪 (西德 Bruker FTIR-113 V) 分析。

对产物作进一步鉴定, 曾采用高分辨率质谱仪 (美国 Du Pont CEC 21-110B, HRMS)。反应过程中生产的化学发光光谱是用 Zeiss 三棱镜摄谱仪和日本 Fuji-400 快速感光胶片拍摄的, 观察 Pt-Rh 丝网表面在反应前后的形貌变化是采用国产扫描电子显微镜。

结果和讨论

1. 反应的引爆阈值和反应产物

将 CO_2 10P (32) 支的脉冲激光直接辐照 50 托 $\text{NH}_3 + 50$ 托 O_2 混合气体, 反应池内不放置任何金属催化剂, 实验测得引爆该均相体系所需的最低激光功率密度 (简称引爆阈值) 约为 50 兆瓦/厘米², 这与 Avouris 的结果^[3] 相近, 而比文献 [2] 报道的低。但在上述相同的实验条件下, 将激光辐照在经活化的 Pt-Rh 丝网上, 则用功率密度仅为 4 兆瓦/厘米² 的一次脉冲激光, 即能使反应瞬时发生, 并伴有强烈的黄色闪光。图 1 所示的照片是将 100 托 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (1:1) 的混合气体, 在 500 毫升球形反应池和 100 厘米长反应管内, 经单脉冲 CO_2 激光辐照在近 KCl 窗口的 Pt-Rh 丝上而引起的化学发光。当激光辐照在很短的一段 Pt-Rh 丝的表面上, 即能引

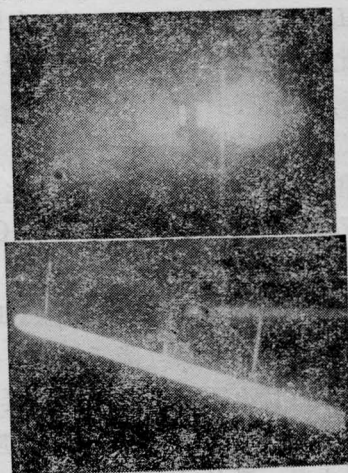


图 1 TEA CO_2 激光单脉冲引发的 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 爆燃反应的化学发光现象

$p_{\text{NH}_3} = 50$ 托; $p_{\text{O}_2} = 50$ 托

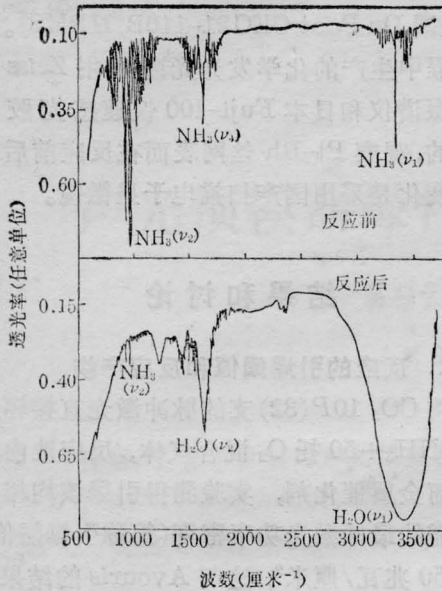


图2 单脉冲激光引发 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 复相爆燃反应前后的红外光谱
(a) 反应前; (b) 反应后

发爆燃反应, 并使整个反应池内的气体产生强烈化学发光。

测定了上述激光复相引爆 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反应前后混合气体的红外光谱见图2。反应后 NH_3 分子的主要振动吸收带都已消失, 只有最强的 $\text{NH}_3(\nu_2)$ 带仍微弱可见。这表明反应后 NH_3 已经很少, 而在红外光谱中的主要吸收带是 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的 ν_1 , ν_2 和 ν_3 振动模所引起的。此外, 在 2211 和 2224 厘米^{-1} 处有微弱的双峰, 表示有少量的 N_2O 存在。由高分辨质谱仪对反应产物作进一步分析, 结果表明 H_2O 和 N_2 是主要的反应产物, 此外还有少量的 N_2O , 这与激光引爆的 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 均相反应的产物^[2] 差别很少。由此可见, 虽然在 Pt-Rh 丝上发生单脉冲激光引爆 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反应的阈值要比均相反应降低很多, 但反应的产物却没有不同。这与我们研究单脉冲 CO_2 激光引爆 $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ 反应所得的结果^[8] 也是一致的。

2. 影响引爆阈值的一些因素

单脉冲 CO_2 激光引爆 $\text{NH}_3 - \text{O}_2$ 体系复相

反应的阈值主要与下列一些因素有关: 不同性质的金属表面, 对表面的不同处理方法, 激光频率以及混合气体的总压力和分压比等。

(1) 不同金属表面的影响。当 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (1:1) 混合气体的总压力为 78 托时, 将 CO_2 10 P(30) 脉冲激光分别辐照在 Pt、Pt(Rh 10%)、Ag、Cu、Fe 和 Ni 的金属表面上, 测得不同的复相反应引爆阈值见表 1。可以看出该反应在不同金属表面上的引爆阈值都在 2.2 兆瓦/厘米² 左右, 只有 Ni 是例外, 即在激光功率密度达到 10 兆瓦/厘米² 时, Ni 表面仍不能引爆反应。为了验证这一反常现象, 曾作过下列实验: 将一小段 Pt-Rh 丝圈安放在反应池中部作为引爆用, 在它的前后各安一片 Ni 网, 而前面一块的中央挖一小孔, 可让激光束通过而入射在 Pt(Rh) 丝表面上。在 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ (1:1) 混合气体的总压力为 100 托时, 单脉冲 CO_2 激光能引爆反应, 但从化学发光的范围来看, 该反应被限制在两片 Ni 网之间的区域内。这表明 Ni 表面对此链反应的传播似乎起了“断链”的作用。

表 1 $\text{NH}_3 - \text{O}_2$ 体系在不同金属表面上的激光引爆阈值

金属或合金	Pt(10%Rh)	Pt	Fe	Cu	Ag	Ni
引爆阈值 (兆瓦/厘米 ²)	3.3	2.4	2.2	2.1	1.9	>10

(2) 对 Pt-Rh 丝作不同方法处理的影响。

实验结果表明, 将 Pt-Rh 丝经煤气-氧焰灼烧活化 1~2 分钟后, 其引爆阈值要比未经活化处理的降低五倍以上。值得注意的是, 当 Pt-Rh 丝表面被脉冲激光辐照一次引爆反应之后, 若将反应池抽空, 再充入 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 混合气体, 并将激光仍辐照在 Pt-Rh 丝表面的原位置上, 发现引爆阈值明显升高, 其数值与未活化的 Pt-Rh 丝相近。但若将激光辐照在 Pt-Rh 丝的另一部分(未经激光直接辐照)的表面上, 则又能重复上述的实验结果。由此可见, 经活化后的 Pt-Rh 丝表面具有明



图3 在 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 激光复相爆燃反应前后Pt-Rh(10%)丝表面的电子显微镜拍摄的照片(放大倍数: 1000倍)

(a) 经煤气-氧焰活化未经激光引爆的Pt-Rh丝; (b) 经激光引爆反应后未被激光直接辐照的Pt-Rh丝表面; (c) 经激光引爆反应后直接受激光辐照的Pt-Rh丝表面

显的降低引爆阈值的特性。

为了进一步考察上述现象, 曾用扫描电子显微镜拍摄了Pt-Rh丝表面经 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 爆燃反应前后的照片。图3(a)和(b)照片表明, 在激光引爆反应后未被激光直接辐照的Pt-Rh丝表面的形貌与反应前的差别不大; 而在(c)照片中看出, 受聚焦激光直接辐照而引爆反应的Pt-Rh丝表面部分出现了明显的有规则的裂纹。这表示该部分表面的性质已发生了明显的变化, 因此不能再用于降低单脉冲激光反应的引爆阈值。

(3) 激光频率的影响。在 $\text{NH}_3 + \text{O}_2(1:1)$ 混合气体为74托时, 使用经相同方法活化过的Pt-Rh丝, 将不同频率的 CO_2 脉冲激光辐照在丝上引爆反应, 测得的引爆阈值如图4所示。其中引爆阈值最低的激光频率为10P(30)支(935 cm^{-1})。这与气态 NH_3

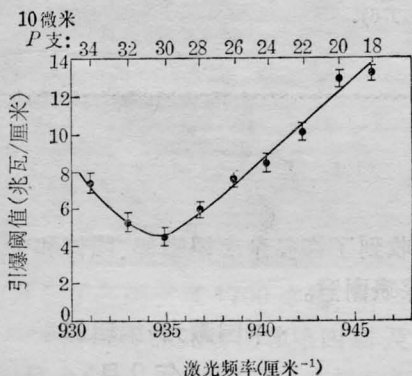


图4 激光引爆阈值与激光频率之间的关系

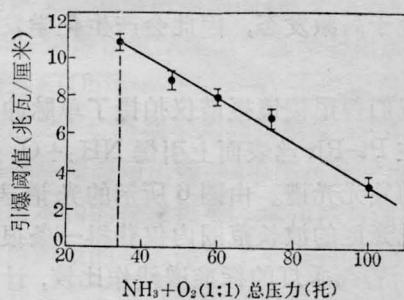


图5 激光引爆阈值与 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 总压力之间的关系

分子(ν_2)接近共振的吸收频率(932 cm^{-1})是相近的, 表示这类单脉冲激光复相反应具有一定的激光频率选择性。

(4) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 混合气体的总压力及 NH_3 和 O_2 的分压比的影响。

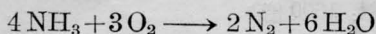
与一般的气相爆燃反应相似, 氨和氧混合气体的总压力对上述激光复相反应的引爆阈值也有较明显的影响。由图5可以看出, 混合气体的总压力越低, 引爆阈值将越高, 至总压力低于34托时已很难引爆该反应了。与均相的 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 激光爆燃反应^[2]相比, 有Pt-Rh丝等金属表面存在, 其引爆所需的总压力极限要比均相的低得多。这也与 $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ 体系单脉冲激光引爆反应所得的结果^[3]是一致的。

在上述的实验条件下, 当总压力为50托时, 测定了不同的 $p_{\text{NH}_3}:p_{\text{O}_2}$ 值对引爆阈值的影响。实验结果表明, 在 $p_{\text{NH}_3}:p_{\text{O}_2}$ 为1:1或

2:3 时, 较低的激光功率密度都能使反应发生; 而在 $p_{\text{NH}_3}:p_{\text{O}_2}$ 为 3:7、3:2 或 7:3 时, 则引爆阈值都大于 10 兆瓦/厘米², 很难使 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 爆燃反应发生, 这与 $\text{NH}_3\text{-O}_2$ 均相体系所得的结果^[9]也是一致的。

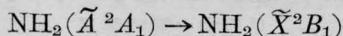
3. 化学发光与反应机理

单脉冲激光引发的爆燃反应都是放热的。按上述测得 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 激光复相反应的产物, 可以写出其它主要反应方程式为



由计算得反应热 $\Delta H_{298} = -303$ 千卡。在此反应过程中产生的很多自由基和原子, 它们往往处于高激发态, 因此会产生化学发光现象。

我们曾用棱镜摄谱仪拍摄了单脉冲 CO_2 激光在 Pt-Rh 丝表面上引爆 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反应产生的发光光谱。由图 6 所示的光谱表明, 在可见光区的波长范围内仅获得一条很窄的谱线。曾与汞灯的标准谱线作比较, 计算得该谱线的波长为 5972 Å, 与自由基



的跃迁频率^[9]相近。但是, 由 NH_2^* 自由基产生的是带光谱, 而我们所得的却是一条很窄的线光谱, 这是值得进一步研究的问题。

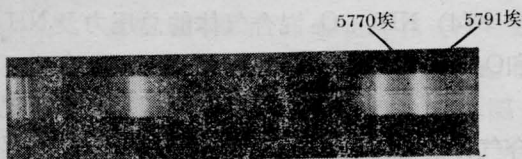


图 6 CO_2 激光单脉冲引爆 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 复相反应的发光光谱

(上: 为标准汞灯光谱; 下: 为反应发光光谱)

$\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 体系激光复相爆燃反应可由支链反应机理来解释。由于该反应的引爆阈值与激光频率有关, 而且从电子显微镜观察到激光引发爆燃反应区的 Pt-Rh 丝表面出现了裂纹, 表示该处曾达到了很高的温度, 因此, 可以认为该支链反应的引发是通过金属表面附近的气态氨分子吸收了脉冲 CO_2 激光而生成振动受激的 NH_3^* 分子, 它能与吸附在表面上的氧原子反应而生成 NH_2 、 NH 、 OH 和 H 等自由基, 同时, 由于脉冲激光直接辐照在金属表面上引起温度迅速升高, 使大量的自由基进入到气相, 很快发生支链反应而引起爆燃。但是, 该反应机理十分复杂, 尚需作进一步深入的研究。

作者对吴征铠教授给予有益的讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] S. H. Bauer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1978, **QE-14**, 237.
- [2] C. T. Lin, C. A. Bertran; *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 2299.
- [3] P. Avouris; *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1797.
- [4] M. E. Umstead *et al.*; *Opt. Eng.*, 1980, **19**, 94.
- [5] A. B. Хвелев *и др.*; *Кван. электр.*, 1977, **4**, 2271.
- [6] A. P. Belikov *et al.*; *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 1981, **7**, 597.
- [7] J. A. Busey, D. L. Trium; *J. Catal.*, 1979, **60**, 430.
- [8] 秦启宗;《化学学报》, (待发表)。
- [9] R. W. B. Pearse *et al.*; "The Identification of Molecular Spectra", Chapman & Hall, London, (1976).

鸣 谢

在庆祝《中国激光》创刊十周年会议期间, 本刊收到了许多杂志编辑部、团体和个人的贺电、贺信, 本刊编辑部对同行的祝贺和鼓励深表谢意。

《中国激光》编辑部

1984 年 9 月