

准分子激光引发石墨和氢的反应

马树森 善新新 姚永邦 秦玉英 蔡连新 王广昌

(中国科学院安徽光机所)

提要: 氢气加石墨在 XeCl(308nm)激光作用下产生了碳氢化合物 CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 等。讨论了可能的反应动力学过程。

Excimer laser induced reaction of graphite with hydrogen

Ma Shusen, Shan Xinxin, Yao Yongbang Qin Yuying, Cai Lianxin, Wang Guangchang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Irradiating graphite in hydrogen atmosphere with XeCl excimer laser light, some hydrocarbons, i. e. CH₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆, were formed. The possible mechanism was discussed.

石墨加氢气在 1.06 μm 红外激光作用下产生碳氢化合物的实验已有报道^[1]。我们采用 XeCl 紫外激光作用于这样的体系也观察到了碳氢化合物的生成,其主要成分是 CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 等。寻找碳的氢化的有效方法是有意义的,这样有可能为煤的利用开辟新的途径。

实验结果及讨论

实验装置如图 1 所示。所用的准分子激光器单脉冲输出能量 32mJ,重复率 3 次/s,脉宽 15ns,所用的石墨为光谱纯,氢气纯度

为 99.99%。四极质谱仪的背底真空度为 4×10⁻⁷ Torr。

样品池中装入截面为 φ12mm 的石墨圆柱,端面和光束入射的方向垂直。样品池抽真空到 10⁻³ Torr,而后用氢气(99.99%)冲洗两次,再充氢到 450 Torr。把充好氢气的样品池接入四极质谱仪的进样系统,在背底真空度 4×10⁻⁷ Torr 下进样到 4×10⁻⁹ Torr,记录的质谱图如图 2(a)所示。然后将激光束在不聚焦情况下照射石墨,照射的功率密度为 ~2 MW/cm²,在 3 次/s 的重复率下照射 2 小时(即 ~22000 个脉冲)。进样气压仍为 4×10⁻⁶ Torr,所得质谱图和未用激光辐照时所得谱图无明显差异,也就是说石墨和 H₂ 没有发生反应。改用 f=157mm 的石英透镜聚焦照射,功率密度约为 150 MW/cm²。此时在端面上产生明亮的光羽。在重复率 3 次/s 情况下,照射 1 小时(即 ~11000

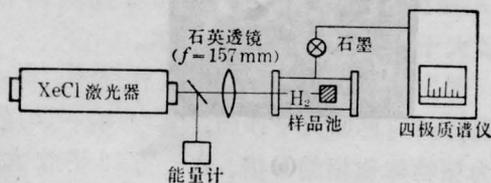
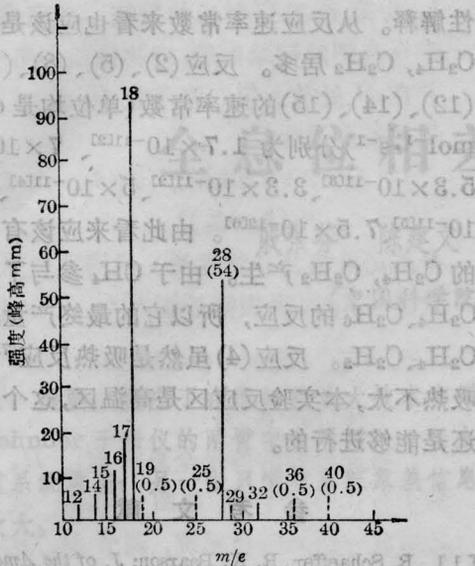


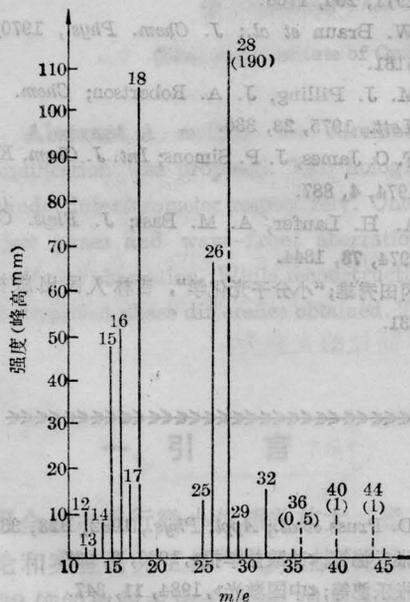
图 1 实验装置示意图

收稿日期:1985年8月5日。



(a) 未光照的质谱图

石墨 + H₂(450 Torr); 未光照; 进样气压 4×10^{-6} Torr



(b) 光照后的质谱图

石墨 + H₂(450 Torr); $\lambda = 308$ nm; $\Delta t = 15$ ns;
 $E = 3$ 次/s; 照射 1 小时; 功率密度 ~ 150 MW/
 cm²; 进样气压 4×10^{-6} Torr

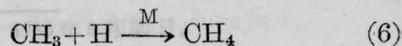
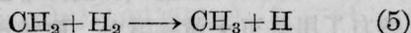
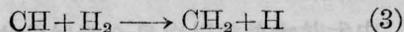
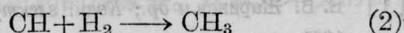
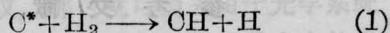
图 2

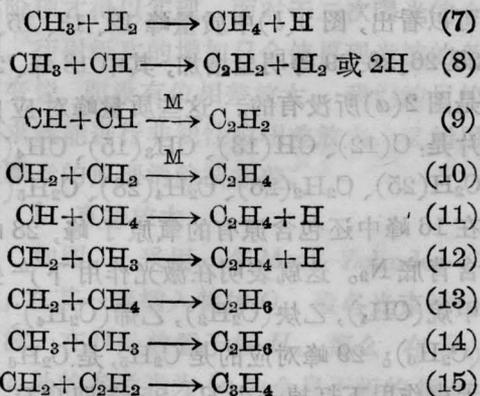
注: 图中的数字表示谱峰的质量数, 括号内的数字表示该峰的峰高, 单位 mm, 太矮的峰用虚线扩大 10 倍表示, 太高的峰用中间断线表示

个脉冲), 进样气压仍为 4×10^{-6} Torr, 所得的质谱图如图 2(b) 所示。比较图 2(a)、(b)

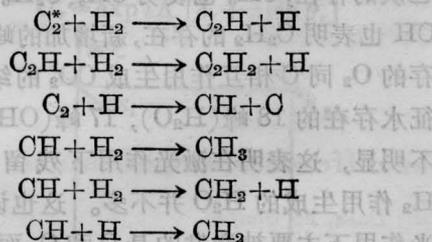
可以看出, 图 2(b) 中质量峰 12、13、15、16、25、26、28、29 等明显增加, 其中 13 峰、26 峰是图 2(a) 所没有的。这些质量峰对应的碎片是: C(12)、CH(13)、CH₃(15)、CH₄(16)、C₂H(25)、C₂H₂(26)、C₂H₄(28)、C₂H₅(29)。在 16 峰中还包含原有的氧原子峰, 28 峰包含背底 N₂。这就表明在激光作用下产生了甲烷(CH₄), 乙炔(C₂H₂), 乙烯(C₂H₄), 乙烷(C₂H₆)。29 峰对应的是 C₂H₅, 是 C₂H₆ 在电子束作用下打掉一个 H; 25 峰即 C₂H 表明乙炔的存在, CH₃ 也表明 CH₄、C₂H₆ 的存在, CH 也表明 C₂H₂ 的存在, 新增加的峰 44 是残存的 O₂ 同 C 相互作用生成 CO₂ 的结果。表征水存在的 18 峰(H₂O), 17 峰(OH) 变化并不明显, 这表明在激光作用下残留的 O₂ 同 H₂ 作用生成的 H₂O 并不多。这也说明在激光作用下主要被激发的是 C 和 C₂ 而不是 H₂ 和 O₂。背底图中的 32、28、18、17、16、14 各峰分别表示 O₂、N₂、H₂O 的存在。图 2(b) 中 32 峰的明显增加尚未得到满意的解释。40 峰的增加, 可认为有微量的丙炔(C₃H₄) 产生。两个谱图中均有很高的氢的质量峰, 这里没有画出, 进样的气体中主要成份是 H₂。

在电子束的作用下 C₂H₆ 也有可能失去 2 个 H 变为 C₂H₄, 即 28 峰, 从谱图中可以看出 29 峰(C₂H₅) 并不高, 所以 28 峰中由 C₂H₆ 所提供的 C₂H₄ 并不多。CO 质量数也是 28, 但它对 28 峰的贡献也是很小的, 因为表征 CO₂ 存在的 44 峰是很小的。因此, 实际产物中 C₂H₄、C₂H₂ 最多。根据所得产物的情况, 可以推论下述的反应过程是生成产物的主要过程:





另一过程是 C_2 受激发后所引起的过程:

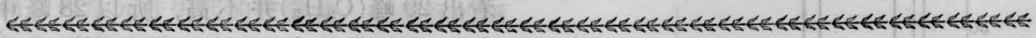


以后的反应进程与上一过程一样。这里 M 是第三体, C^* 是碳的激发态, C_2^* 是自由基 C_2 的激发态。他们是激光作用于石墨表面激发起来的, 主要是热激发。 H_2 在高温下也有可能变成激发态或离解成 H, 但主要反应是热表面反应。显然在反应过程中具有较高浓度的 CH, C_2H 。它们是在激光作用下得到的。这样, 由上述反应就可以给出反应产物的定

性解释。从反应速率常数来看也应该是产物 C_2H_4 , C_2H_2 居多。反应(2)、(5)、(8)、(11)、(12)、(14)、(15)的速率常数(单位均是 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)分别为 $1.7 \times 10^{-11[2]}$ 、 7×10^{-12} 、 $5.3 \times 10^{-11[3]}$ 、 $3.3 \times 10^{-11[3]}$ 、 $5 \times 10^{-11[4]}$ 、 $5 \times 10^{-11[5]}$ 、 $7.5 \times 10^{-12[6]}$ 。由此看来应该有更多的 C_2H_4 , C_2H_2 产生。由于 CH_4 参与了生成 C_2H_4 , C_2H_6 的反应, 所以它的最终产量不如 C_3H_4 , C_2H_2 。反应(4)虽然是吸热反应^[7], 但吸热不大, 本实验反应区是高温区, 这个反应还是能够进行的。

参 考 文 献

[1] R. Schaeffer, R. K. Pearson; *J. of the American Chemical Society*, 1969, **91**, No. 8, 2153~2154.
 [2] M. W. Bosnali, D. Perner; *Z. Naturforsch.*, 1971, **26a**, 1768.
 [3] W. Braun *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5131.
 [4] M. J. Pilling, J. A. Robertson; *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **23**, 336.
 [5] F. C. James, J. P. Simons; *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, **4**, 887.
 [6] A. H. Laufer, A. M. Bass; *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1344.
 [7] 冈田秀雄;“小分子光化学”, 吉林人民出版社, p. 231.



(上接第 713 页)

赵满兴同志参加部分实验工作, 郭照斌同志协助化学分析, 长春应化所王庆元同志协助部分光谱测试一并表示感谢。

参 考 文 献

[1] E. B. Жариков и др.; *Кван. электр.*, 1983, **10**, 1961.

[2] D. Pruss *et al.*; *Appl. Phys.*, 1982, **B28**, 335.
 [3] 张乐德等;《硅酸盐学报》, 1980, **8**, 207.
 [4] 张乐德等;《中国激光》, 1984, **11**, 347.
 [5] C. D. Brandle *et al.*; *J. of Crystal Growth*, 1973, **20**, 1.
 [6] 吕学身;《激光与红外》, 1984, No. 4, 25.
 [7] E. B. Жариков и др.; *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, 1984, **48**, 1330.