

催化循环提高 TEA CO₂ 激光器 运转寿命的研究

庄斗南 林英仪

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文在研究催化循环紫外预电离 TEA CO₂ 激光器运转过程中所出现的失压、失压曲线、气体成分与放电颜色变化、成弧几率、 E/P 值与 O₂ 含量关系和激光能量变化等物理、化学现象的基础上得到含铂 Al₂O₃ 球的催化还原速率常数为 $4 \times 10^{-31} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, 并将它与纯铂丝的性能作比较。以每秒 B 次运转时, 一升放电体积的合适循环泵速为 $6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 。按照这些参数设计, 并采用附加纯气剂等措施的催化循环紫外预电离 TEA CO₂ 激光器比不催化循环时的一次充气寿命提高三个数量级。

一、引 言

对变质气体的分析可以发现, 紫外预电离 TEA CO₂ 激光器运转寿命短的主要原因是 CO₂ 气体在放电过程中的分解。其中, 火花和电弧放电是导致气体分解的重要原因。采用催化剂使气体的分解产物 CO 和 O₂ 还原, 消除气体中的水气, 已获得很好的效果, 气体使用寿命已从原来的 500 次提高到 40 万次以上。根据气体成分和放电状态分析, 本文的装置可继续运转到百万次以上。应用催化剂可以使这类激光器的应用(如同位素分离、测距和物理实验等)大大提高工作效率。对于一些为了增加激光谱线而采用同位素 CO₂ 气体的 TEA CO₂ 激光器, 由于气源十分昂贵, 所以, 延长一次充气的使用寿命显得特别重要。

二、实验装置

系统(图 1)由触媒 1(或称催化剂, 包括加热炉和控温器), 热交换器 2, 循环泵 3(带气体取样头), 气压表 4 和激光器 5 等部分组成。图中 6 和 7 分别为真空泵和气源部分。

触媒是含铂的 $\phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ 的 Al₂O₃ 球, 工作温度维持在催化反应温度以上(一般在 220~320°C 之间); 在螺旋状铜管外通以冷却水进行热交换; 循环泵为隔膜式, 流量约 13 l/min; 激光器是紫外预电离型结构, 采用置于网孔阴极下方的 24 对钨针进行火花放电, 得到 1200~2000 Å 的紫外光, 作

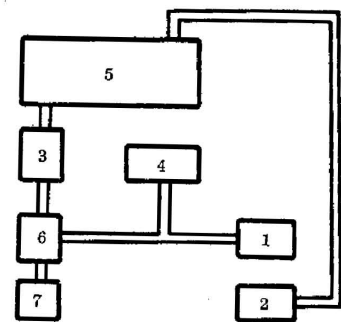


图 1 催化循环紫外预电离 TEA CO₂ 激光系统

Fig. 1 Catalytic circulating uv-preionization TEA CO₂ laser system (6 and 7 are the vacuum pump and the gas containers respectively)

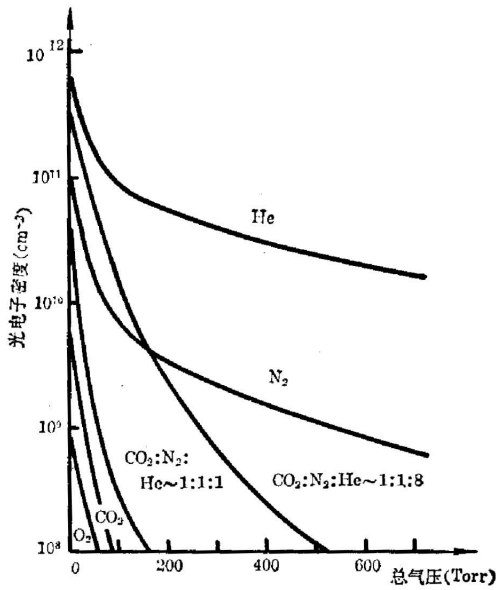


图2 紫外光预电离条件下, 各种典型气体中的预电离电子密度

Fig. 2 The uv-preionization electron density for various typical gases

为产生初始电子的预电离源。

三、实验现象及其分析

1. 放电特性、成弧几率与气体成分变化的关系

激光器放电特性(包括 E/P 值、放电颜色和成弧几率等)与工作气体成分有密切关系。

实验表明,紫外预电离 TEA CO₂ 激光放电过程中,导致气体使用寿命短暂的主要原因是 CO₂ 气体分解。其中,由于电弧和火花放电分解气体的速率约为激光正常放电时的一倍以上。

CO₂ 被分解所产生的 O₂ 是负电性气体,它的存在使 TEA CO₂ 激光器中宝贵的初电子大幅度减少。实验指出, O₂ 气中的光电子密度是最低的,见图 2 (用微波干涉仪测量离火花 12 厘米处的电子密度)。

所以, O₂ 含量对激光特性有很重要的影响。新鲜的工作气体(或 O₂ 含量低于 0.1% 的气体)对 E/P 值的要求很宽,通常在 $E/P = (18 \sim 40) \text{V/cm} \cdot \text{Torr}$ 的范围内,都能作到均匀无弧放电,放电颜色为紫红;然而, O₂ 含量增加到 (0.2~0.4)% 之间,则正常运转的 E/P 值范围缩小到 $(22 \sim 25) \text{V/cm} \cdot \text{Torr}$ 左右,成弧几率增加,放电颜色变淡; O₂ 含量进一步增加,当含量在 (0.5~0.7)% 范围或甚至更高时,放电出现粗丝或成弧,成弧几率明显增加,可高于 40%,放电颜色呈白色,几乎难于找到合适的放电条件。

如果器件在非催化循环条件下运转,仅经历约 500 次的稳定放电,即单位激励体积的气体只能经受约 57 次的稳定放电(充气 7l, 激发区仅 0.8l, 所以, 7l 气体运转 500 次相当于充以 0.8l 气体时, 运转 57 次)。

实验中,通过取样抽测气体成分得知,非催化循环运转时,在开始 500 次放电中, O₂ 含量迅速增加到 0.7% (或 CO 含量增加到 1.4%), 相应的 CO₂ 分解量为 1.4%, N₂ 含量基本不变;在催化循环时,激光放电过程中 O₂ 含量长时间保持低于 (0.1~0.2)%, 气体成分基本稳定,只是时间较长时, N₂ 有所增加。

2. 激光特性与激光能量变化规律

本实验所用激光器的激发体积为 $50 \times 4 \times 4 \text{cm}^3$, CO₂:N₂:He~100:60:400 Torr, 总气压 560 Torr。在器件运转过程中,反复测量单线激光能量,得到如下规律:

(1) 非催化、静态运转。新鲜气体运转到 500 次时,能量下降 1/3 (见图 3), 相应的放电颜色显著变淡,当放电约 800 次时,颜色变白,输出能量约减少一半。对于工作时间长的气体,停止催化循环,激光能量下降更为迅速,如图 4 曲线(a)所示。

(2) 对处于图 4 曲线(a)状态的气体恢复流动,激光能量又可回升,这相当于延缓了能

量下降的速度。但达到 1100 次时,能量仍下降到初始值的 $\frac{1}{3}$ 左右,如图 4 曲线(b)所示。

(3) 已失效的气体一旦恢复催化循环,则迅速恢复到新鲜气体时的激光能量输出,如图 4 曲线(c)所示。而且,保持这种激光能量稳定输出可达数十万次以上。催化效应进一步证实了气体成分变化对激光器运转特性的影响。

3. 气体分解、还原速率和泵速与运转脉冲重复率的关系

对于紫外预电离 TEA CO₂ 激光器,CO₂ 分解产生 O₂ 的速率 K_1 与 R 成正比,

$$K_1 = C_1 R \quad (1 \cdot \text{Torr} \cdot \text{sec}), \quad (1)$$

式中, R 为每秒运转次数,在我们的实验中, $R = 1 \text{ sec}^{-1}$, $E/P = 26.8 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}$, 常数 $C_1 \approx 5.5 \times 10^{-2} \text{ Torr} \cdot \text{l}$ 。根据文献[1]的数据(O₂ 产生速率为 $0.15 \text{ l} \cdot \text{Torr}/11$ 放电气体,1 个脉冲)计算, $C_1 \approx 1.2 \times 10^{-1} \text{ Torr} \cdot \text{l}$ 。其中 O₂ 产生速率约为我们的两倍多。考虑到火花的强弱和 E/P 值等因素对 K_1 的影响,估计上述差别主要原因是所取的运转参数有所差别。

采用催化循环使 CO 和 O₂ 复合还原时, O₂ 含量减少速率为:

$$K_2 = C_2 m P_{O_2} \quad (1 \cdot \text{Torr} \cdot \text{sec}^{-1}), \quad (2)$$

式中, C_2 是与催化剂本身和催化条件(如催化温度)等因素有关的常数, m 为催化剂质量(g), P_{O_2} 是气体中的 O₂ 含量(Torr)。在本实验条件下, $C_2 \approx 4 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。

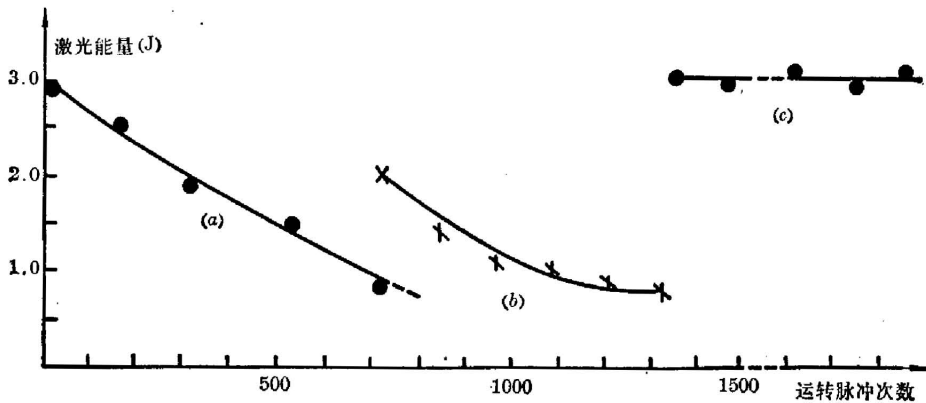


图 4 工作 41 天的气体,分别在停止催化循环(a)仅流动气体(b)以及恢复催化循环后(c)的激光能量变化曲线。

Fig. 4 The laser energy vs operating times. The total operation duration is 41 days.

设计催化循环装置时,需保证 O₂ 含量低于 0.1%。由 (1) 和 (2) 式知,若 $K_1 \leq K_2$, 则

$$m \geq C_1 R / C_2 P_{O_2} \quad (3)$$

将上面 C_1 和 C_2 数值代入 (3) 式,得 $m \geq 24.6$ 克。相应的循环泵速 $v \geq V/t$,

其中, V 为气体体积。产生 0.1% O₂ 含量所需时间 $t = 0.1\% V \cdot P / K_1$ 。在我们的实验条件

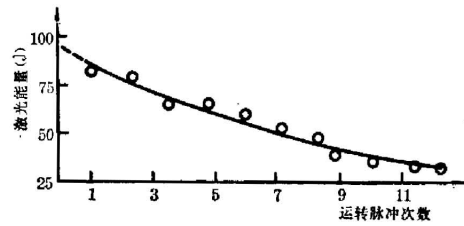


图 3 新鲜气体的激光能量变化

Fig. 3 The laser energy vs operating times for the newly filled gases

下, $v \geq 6R$ l/min。

显然, 本器件以每秒 1 次运转时, 只要 24.6 克催化剂和 6 l/min 循环泵就可以了。实验中, 我们用 50 克催化剂和 13 l/min 循环泵是有余量的。若以重复率 R 次/秒运转, 则需催化剂 $24.6R$ 克和 $6R$ l/min 的循环泵相配合, 热交换器的热交换速率也需提高。

采用纯白金丝作催化剂也有很好的效果。它和含铂的 Al_2O_3 球相比, 性能有较大区别(见表 1)。表中 C'_2 是当式 (2) 中的 m 由催化剂的表面积 S 代替时, 与 C_2 的相应数值*。

表 1 两种催化剂主要性能比较

Table 1 Comparison of the important characters between two catalysts

参 数 催 化 剂	单位表面积 还原速率 C'_2 ($l \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$)	反应温度 ($^{\circ}C$)	吸附气体 性 能	铂质量($g, K_2 =$ $1.531 \cdot Torr \cdot sec^{-1}$)	参考文献
含铂的 Al_2O_3 球 ($\phi 1 \sim 2$ mm)	6.7×10^{-10}	220~320	强	2	
纯铂丝($\phi 0.2$ mm)	5.4×10^{-4}	1100	无	40	[2]

从表 1 可见, 纯铂丝比含铂的 Al_2O_3 有高得多的还原速率系数, 但是, 对于达到同一还原速率 ($K_2 = 1.531 \cdot Torr \cdot sec^{-1}$) 时所需的铂质量, 前者为后者的 20 倍; 纯铂丝需要高得多的温度, 而且几乎没有吸气的性能。

4. 失压现象与催化剂特性

实验时, 充气 560 Torr 之后, 气压随着时间的推移逐步下降, 减少量从几十 Torr 到 100 Torr 左右。这种现象我们称为“失压”。一旦激光器放电运转、催化剂升温时, 气压会有所回升。

这里绘出两条实验曲线, 图 5 的 (a) 和 (b)。二者都显示了继续运转、储气 2~3 个月的长时间过程中器件失压的规律。初始的日子里, 失压量 (ΔP) 迅速增加。长时间后, 趋于稳定值。失压量达到 70~80 Torr 以上。其中数据波动是受室温变化所影响。

失压现象与催化剂直接相关。本实验中所用 Al_2O_3 球催化剂具有吸附特性, 而且对 H_2O 和 O_2 具有较好的吸附性能, 因此, 从吸附的角度看, Al_2O_3 催化剂有利于纯化气体。然而, 温度升高时, Al_2O_3 会放气, 因此, 温度不能太高。鉴于上述特点, 我们在器件运转时, 采用不需加热的辅助吸附剂, 并联进管道中起纯化气体作用。催化剂的存在虽然可以净化气体, 但也导致气压下降, 为此可以适当提高初始气压或长期运转后适当补充一些气体。

5. 运转寿命

使工作气体失效的原因除放电过程中 CO_2 分解外, 还有密封系统内组成元件放气和慢漏气等因素, 如果系统每天因放气或慢漏气约 5 Torr, 则连续运转时间将下降到 4~6 天。因此, 采取催化循环技术的同时, 还要保证系统密封性好, 对器壁和组成元件要进行除气处理。

初步试验表明, 只要采取简单的措施, 该器件已经能运转 40~50 万次以上, 气体密封寿命也已在二个月以上。按放电颜色、 E/P 值和激光特性估计, 系统可能运转百万次以上。

* C'_2 按 1 克 Al_2O_3 200 m^2 的表面积计算^[1]; 含铂量 1%; 纯铂丝直径 0.2 mm; 因 Al_2O_3 是多孔结构的, 表面积不易测量, 故本文在 (2) 式中用 m 代 S , 不影显计算结果, 因为 $m \propto S$ 。

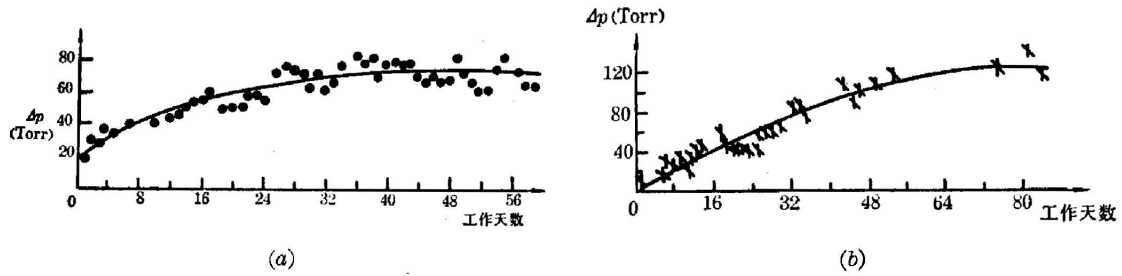
图 5 ΔP 随运转天数的变化

Fig. 5 The loss of the gas pressure ΔP vs the operating days The experimental data
(a) From Nov. 9th, 1982 to Jan. 5th, 1983. (b) From Dec. 17th, 1981 to March 14th, 1982.

6. 过量氧气的处理和充气成分的选择

器件长期运转以后, 气体成分会有所变化, N_2 有所增加, O_2 含量经还原后仍有多余。在这种情况下, 我们试验以 O_2 二倍的 CO 补充到系统内, 经催化后, 取样分析, O_2 含量已低于 0.1%, 器件恢复正常运转。为了防止 N_2 气含量过高, 充气时 N_2 比比最佳值偏低一些。

此外, 根据本实验规律分析, 我们认为催化循环方法可以推广于多种类型的 CO_2 激光器, 尤其是高功率流动型 CO_2 激光器。

王怡曼和丁爱臻同志参加了实验工作。

参 考 文 献

- [1] Michael S. Sorem *et al*; *Rev. Sci. Instrum.*, 1981, **52**, No. 8 (Aug), 1195.
[2] D. S. Stark *et al*; *J. Phy. E: Sci. Instrum.*, 1978, **11**, No. 4 (Apr), 316.

Research of some phenomena of the catalytic-circulating UV-TEA CO_2 laser system

ZHUANG DOUNAN AND LING YINGYI

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

(Received 22 January 1983, revised 6 June 1983)

Abstract

This paper reports and analyses some phenomena of the catalytic-circulating uv-preionization TEA CO_2 laser system. The physical-chemical phenomena reported here include the characteristics of discharge, the composition of gas, the probability of spark, the loss of gas, the rate of dissociation, redox and cooling of gas and so on. Some experimental rules have been obtained and some rate-constants of the reaction process are given.