

封闭循环 TEA CO₂ 激光器 用催化剂的实验研究

齐继兰 刘世明 万重怡

(中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

摘要 在不同的催化剂和不同温度的条件下, 用磁氧分析仪监测了封离型 TEA CO₂ 激光器中 O₂ 含量随时间或脉冲次数的变化。对实验现象进行了分析。对几种催化剂的特性给出了详细的比较。

关键词 激光器, 封离循环 TEA CO₂ 激光器; 催化剂

1. 引言

由于封离型 TEA (Transversely Excited Atmosphere) CO₂ 激光器具有结构紧凑、携带方便、操作简单和造价低廉等优点。因此, 它在测距、目标跟踪和许多科学研究领域具有广阔的应用潜力。这种激光器在使用中存在的主要问题是, 由于放电引起 CO₂ 分子的离解, CO₂ 含量不断的降低, 激光器的输出功率随之下降。O₂ 和 CO 的含量逐渐增多, 引起激光器放电的不稳定, 当 O₂ 的含量达到 1~2% 时, 将可使放电从辉光放电过渡到弧光放电^[1], 这时激光器就不能工作了。

为了解决上述问题, 采用催化剂, 使发生



反应。催化剂的类型很多, 一般分成固体催化剂和均匀催化剂两大类。激光器内 O₂ 含量降低的快慢, 反映催化剂的优劣。我们用磁氧分析仪通过对激光器系统中 O₂ 含量和放电起弧的监测, 对几种催化剂做了对比实验。为了缩短整个实验时间, 把激光器运转条件调到接近起弧的状态。本实验的目的是为了找出催化效果好、耗能低和造价低的实用催化剂, 不在于观察激光输出。

2. 实验

(1) 实验装置示意图如图 1 所示。激光器内激活媒质的体积为 $2 \times 2 \times 60 \text{cm}^3$, 储能电容为 $0.06 \mu\text{F}$, 采用针放电的紫外预电离方式。催化循环系统包括: 循环泵(流量为 15L/min)、反应器、热交换器和磁氧分析仪(德国 Magnos3, 测量氧的精度为 $1/10000$)。整个系统的容积约为 3000cm^3 。激光媒质为 1:1:4 的 CO₂-N₂-He 的混合气, 激光器以自动重复方式工作。

(2) 无催化剂时,对系统的 O_2 含量进行了监测。激光器内无任何催化剂时,放电产生的 O_2 含量与放电电压以及脉冲次数的关系如图 2 所示。随着放电,激光器内的 CO_2 分子存在一个平衡离解浓度。在初始约 50 次脉冲放电期间内, CO_2 离解很快,所以 O_2 含量上升也很快。以后, O_2 含量随放电次数的变化接近线性。放电电压越高,注入到主放电中的能量越多, CO_2 离解也就越严重,所以在高电压下测得的 O_2 含量较高。曲线终端对应的 O_2 含量是起弧率大于 50% 时允许的最高 O_2 含量,我们称它为 O_2 容限,用 ρ_i 表示。从高到低三种电压对应的 ρ_i 值分别为 0.75%、0.70% 和 0.56%。在我们选取的主放电电压范围内,电压越高, ρ_i 值越大。在储能电容一定的条件下,存在一个最佳主放电电压^[2],电压高于或低于这个最佳值, ρ_i 均减小。 ρ_i 值也与电极表面状况有关。新抛光的均匀场电极 ρ_i 值高,经过多次放电后, ρ_i 值迅速地下降到一个稳定值。

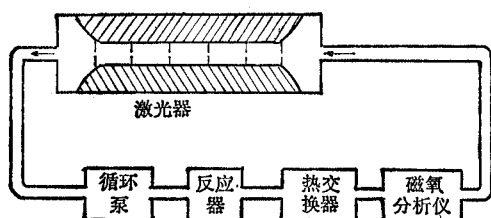


图 1 实验装置示意图

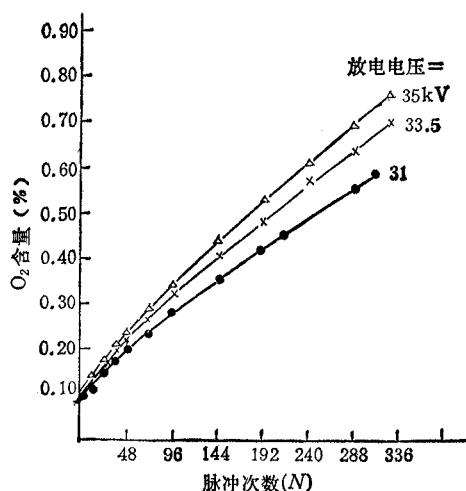


图 2 无催化剂时, O_2 含量随放电脉冲次数和主放电电压的变化

(3) 对 $Pt-Al_2O_3$ 、 $Pd-Al_2O_3$ 和 Pt 丝(直径为 0.01mm)等固体催化剂的实验,前二者皆为圆球状(直径为 2—3mm)。激光媒质初始的 O_2 含量均调到 0.70%。在激光器不放电的条件下,运转催化循环系统,观察 O_2 含量随时间和催化剂温度的变化。在同样时间内, O_2 含量降得越低,催化效果就越好;在同样的 O_2 含量下,催化温度越低越好。

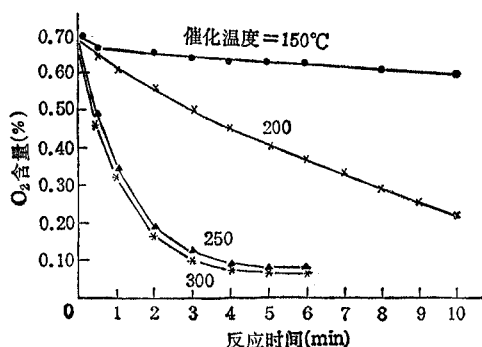


图 3 催化剂为 $Pd-Al_2O_3$ 时, O_2 含量随时间和催化温度的变化

$Pd-Al_2O_3$ 的实验曲线如图 3 所示。随着催化温度升高, O_2 含量很快地下降。当催化温度升为 250℃ 时, O_2 含量急骤下降。催化温度超过 250℃ 以后, O_2 含量下降趋势变化不大,我们称 250℃ 为催化剂的饱和催化温度。

上述 3 种固体催化剂的实验曲线变化趋势相似,为了便于比较,把这 3 种催化剂的主要实验数据列在表 1 内。

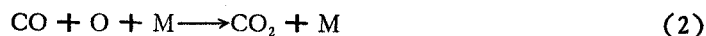
表 1 3 种固体催化剂的主要实验数据

催化剂	催化剂重量(g)	最低催化温度(°C)	饱和催化温度(°C)	1min 后(饱和催化温度下)的 O ₂ 含量(%)	O ₂ 含量降到 0.1% 时(饱和催化温度下)所需的时间(min)	催化剂单价(元/kg)
Pt-Al ₂ O ₃	44.0	100	250	0.29	4	~7000
Pd-Al ₂ O ₃	44.0	150	250	0.35	5	380
Pt 丝	36.7	350	450(未饱和)	0.26(450°C)	3(450°C)	10000

从表 1 可看出, Pt-Al₂O₃ 和 Pd-Al₂O₃ 的催化特性非常接近, 只是在催化效果相同时, 即在相同的 O₂ 含量下, Pd-Al₂O₃ 的催化温度略高于 Pt-Al₂O₃, 但 Pd-Al₂O₃ 的价格低廉. Pt 丝催化效果虽然很好, 但它要求催化温度高, (在我们的条件下, 只做到 450°C,) 而且价格昂贵. 综合考虑, 在这 3 种固体催化剂中, Pd-Al₂O₃ 最有实用价值.

(4) 对均匀催化剂 CO 和 H₂ 的实验. 这种实验需要运转激光器, 因为气体催化剂只有在激光器放电时才起催化作用.

(a) 在激光媒质中加入一定量的 CO, 将发生



过程. M 为第三体. 正如图 4 中虚线所示, CO 的加入, 降低了 O₂ 的含量, 减少了 CO 的离解. 图中三条曲线对应的 CO 含量分别为 1.3%, 1.9% 和 2.6%. 随着 CO 含量的增高, O₂ 含量相对地降低, ρ_r 值也跟着减小, 它们分别是 0.86%, 0.65% 和 0.57%. 此外, 激发态 CO 分子与基态 CO₂ 分子之间的非弹性碰撞也是一个泵浦 CO₂ 激光上能级的通道, 它使激光输出尾部拖长和峰值功率降低. 所以, 在激光媒质中, CO 的含量一般控制在 3—4%^[3].

(b) H₂ 的催化机制被认为是下述过程:



或

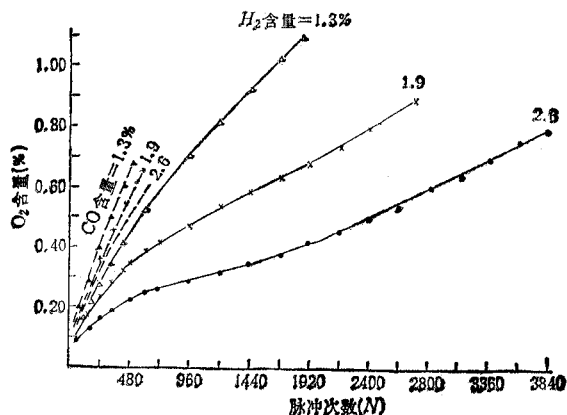


图 4 CO 和 H₂ 分别为催化剂时, O₂ 含量随脉冲次数和 CO, H₂ 含量的变化

H_2 的实验结果如图 4 中实线所示。从曲线看出, H_2 的加入大大地减少了 CO_2 的离解。 H_2 的含量越高,测得的 O_2 含量就越低。在初始约 400 次脉冲放电期间内, O_2 含量增加比较快。从(3)式和(4)式可看出, CO_2 的形成是靠 OH ,故此过程依赖于 O_2 的来源。在初始阶段,混合气中的 O_2 浓度很低, H_2 的催化作用比较弱,不能有效地控制 CO_2 的离解。增高 H_2 含量对催化有利,但 H_2 含量过高,会引起放电不稳定。 ρ_i 值也随 H_2 含量增高而减小,故要综合考虑。当 H_2 含量为 1.3%, 1.9% 和 2.6% 时, ρ_i 值分别为 1.10%, 0.89% 和 0.80%。此外,(5)式示出,放电过程中也有 H_2O 产生, H_2O 对一些腔片和激光器内部的绝缘有害。文献[4]给出, H_2 的浓度最好控制在 1—2% 之间。由于本实验未考虑激光输出功率,故 H_2 的含量有所偏高。

(c) 为了比较 CO 和 H_2 的催化效果,我们给氧含量曲线定义一个曲线上升率 K ,即这条曲线上升最快部份的斜率,其倒数 $1/K$ 反映催化速率的大小, ρ_i/K 则反映激光器寿命的长短。表 2 给出 CO 和 H_2 在含量为 2.6% 时的实验数据。

表 2 CO 和 H_2 的主要实验数据 (催化剂含量为 2.6%)

催化剂	$1/k$	$\rho_i(\%)$	$\rho_i/k(\%)$	激光器寿命(脉冲次数)
CO	0.48	0.57	0.27	576
H_2	2.27	0.80	1.81	3816

从表 2 可以看出, H_2 的催化效果远好于 CO 。 H_2 作为催化剂时,激光器寿命将近是 CO 情况的 7 倍。从(2),(3),(4)和(5)式可知, CO 催化过程是中性三体过程,而 H_2 催化过程是中性两体过程。后者的反应速率是前者的 2500 倍^[4]。

(d) 我们认为, CO 和 H_2 组合使用会显著地提高催化效果。有的作者已实际采用^[5]。为了节省实验时间,我们只观察初始的一段时间(3600 次脉冲),放电远未达到起弧状态。为了便于综合比较,我们把一些实验曲线一道画在图 5 里,有关数据给在表 3 中。

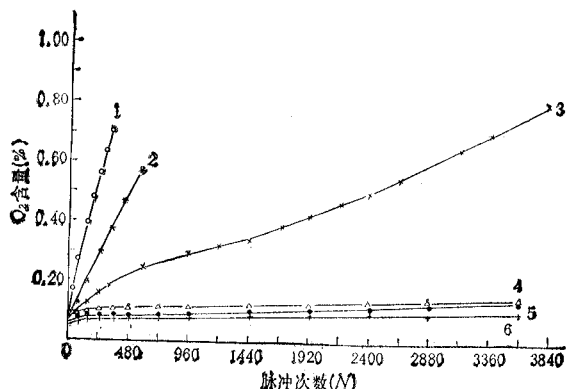


图 5 几种催化剂催化效果的比较

表 3 图 5 曲线的主要数值

曲线	放电电压 (kV)	催化剂	催化温度(°C)	催化剂含量 (%)或重量 (g)	ρ_i (%)	240 次脉冲后 的 O ₂ 含量 (%)	激光寿命(脉冲次数)
1	33.5	无	室温	0	0.70	0.56	328
2	33.5	CO	室温	2.6	0.57	0.30	567
3	33.5	H ₂	室温	2.6	0.80	0.16	3816
4	33.5	Pd-Al ₂ O ₃	250	44	未达到	0.11	3600 (寿命远未终止)
5	33.5	CO H ₂	室温	2.6 2.6	未达到	0.08	3600 (寿命远未终止)
6	33.5	CO Pd-Al ₂ O ₃	250	2.6 44	未达到	0.07	3600 (寿命远未终止)

曲线 1, 2, 3 都没达到稳定平衡态。曲线 4, 5, 6 是我们感兴趣的。三条曲线非常接近, 居中的曲线 5 是 CO 和 H₂ 的组合使用情形, 它的催化效果好于固体催化剂 Pd-Al₂O₃, 而略低于 Pd-Al₂O₃ + CO, 但它不需加热, 故是有实用价值的催化剂。在大气压下, 气体分子的平均自由程变短, 约为 $5 \times 10^{-5} \text{mm}^{[6]}$, 增加了分子间的碰撞几率, 使得均匀催化剂作用增强。此外, CO 和 H₂ 的共同作用是加强催化, 而不是互相抵消。因此, 组合的 CO 和 H₂ 是实用而有效的催化剂。

3. 结论

在封离型 TEA CO₂ 激光器里, 加入催化剂是解决激光器寿命和输出稳定性的关键。通过实验研究, 我们认为, 决定封闭循环 TEA CO₂ 激光器寿命的两个主要参量是 ρ_i 和催化剂的催化速率。 ρ_i 与气体成份、放电电压、预电离和电极表面状况等多种因素有关, 应尽量选择最佳的运转条件, 使 ρ_i 增大。选择催化效果好的催化剂, 便是增加催化速率。多方面考虑, 我们认为 CO 和 H₂ 的组合使用是比较好的选择。

本实验通过磁氧分析仪监测 O₂ 浓度随时间或放电脉冲次数的变化, 评价和选择催化剂, 这是一个可靠、直观和省时间的实验方法。

参 考 文 献

- [1] D. S. Stark, M. R. Harris, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **16**(1983)6, 492—496.
- [2] H. Shields, A. L. S. Smith, B. Norris, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**(1976)11, 1587—1603.
- [3] P. W. Pace, M. Lacombe, *IEEE J. of QE*, **QE-14**(1978)4, 263—274.
- [4] Hirokazu Hokazono et al., *J. Appl. Phys.* **62**(1987)5, 1585—1593.
- [5] Yutaka Uchida et al., *Japanese J. of Appl. Phys.*, **29**(1990)7, 1266—1269.
- [6] D. S. Stark et al., *IEEE J. of QE*, **QE-11**(1975)9, 774—778.

THE EXPERIMENTAL STUDIES OF THE CATALYSTS FOR THE CLOSED-CYCLE TEA CO₂ LASER

Qi Jilan Liu Shiming Wan Chongyi

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract For various catalysts at different temperature, the percentages of O₂ concentration versus time or number of discharge pulses were obtained in a closed-cycle TEA CO₂ laser with the magnetic oxygen analyzer. The experimental phenomena were analysed. Several catalysts were compared in detail.

Key words Laser; A closed-cycle TEA CO₂ laser; Catalyst