

高温下 CF_4 在 H_2 中 解离的反应动力学研究

何宇中 范秉诚 崔季平

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

摘 要

用单脉冲激波管研究了有少量 CF_3Cl 参予下的 CF_4 与 H_2 的混合物在高温下的反应动力学, 发现主要产物为 C_2F_4 和 CF_3H 。对实验结果的分析表明, 反应过程为一个双中心链反应。始发反应为 CF_3Cl 的 C-Cl 键的断裂, 继之以由 H_2 和 CF_4 为媒介的双中心链传递, 最后测得温度由 1000 至 1080K, 压力为 0.1MPa 下的 CF_4 表现分解速率常数为 $k_{\text{eff}} = 10^{13.7} \exp(-55000/RT) \text{l}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 对这一结果进行分析, 得到以下相关的反应速度常数

$$k(\text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot) = 10^{15} \exp(-81000/RT) \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CF}_3 \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{H} \cdot) = 10^{8.6} \exp(-8800/RT) \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CF}_4 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{CF}_3 \cdot + \text{HF}) = 10^{11.4} \exp(-20000/RT) \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CF}_3 \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{H}) = 10^{8.0} \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

1 引言

四氟化碳是一种重要的化工原料, 在现代技术中有重要应用价值。过去若干年中, 利用四氟化碳在等离子体放电条件下裂解, 用于半导体硅材料的表面刻蚀就是一例。 CF_4 中极强的氟碳键对其化学稳定性与反应能力的影响, 到如今人们仍知之甚少。Tschuikow-Roux^[1]在单脉冲激波管中研究了 CF_3H 的裂解, 发现其裂解通道为 F 与 H 的三中心消去反应。继之, Tschuikow-Roux^[2]又研究了 C_2F_6 (全氟乙烷) 的裂解, 其主要反应通道为 C-C 键的断键反应。Tsang^[3]在单脉冲激波管中研究了 CF_3Br 的裂解, 反应通道为 C-Br 键的断键反应。Modica 和 La Graff^[4]在普通激波管中研究了 C_2F_4 的高温下的分解, 认为 C=C 键的断裂是主要的反应通道。

由于碳氟化合物的稳定性好, 用单脉冲激波管来研究它的困难是难于找到比它更为稳定的自由基清扫剂。为了克服这一困难, 文献[2]中采用 H_2 作为自由基清扫剂, 同时也作为一个自由基的键传递载体, 通过对键反应的历程及最终产物 T 研究分析来考察主要反应通道。这是一种可行的单脉冲激波管研究碳氟化合物热稳定性的成功的方法。

1993年11月12日收到

2 对目前体系的反应历程分析

对于目前的体系，激波加热后的反应历程应当包括：

(1) 链的引发反应：



CF_3Cl 中的 C-Cl 键强度为 85kcal/mol ，比 CF_4 中的 C-F 键 124kcal/mol 小得多。因此，在 1060K 时，前者的反应速率将比后者要快 10^8 倍。目前，本实验采用 $[\text{CF}_3\text{Cl}]_0 / [\text{CF}_4]_0 = 3 \times 10^{-3}$ ，在激波加热脉冲时间 $\tau_L \sim 10^{-3}$ 秒的情况下， CF_4 非常稳定，其解离度很小，可以不予考虑。

(2) 链的发展反应：

首先是



将始发的两个活性中心通过对 H_2 的提取反应而转化成 H 原子，然后是 H 原子攻击 CF_4 而有提取反应



转回反应 (3)，即 $\text{CF}_3 \cdot$ 对 H_2 提取反应，反应在 (3) 和 (4) 之间交替进行，交替一次的特征时间 τ 为

$$\tau = (k_3 k_4 [\text{H}_2] [\text{CF}_4])^{-1/2}$$

在本实验进行的条件下 τ 的值为 10^{-5} 秒，远小于激波管加热时间 $\tau_L (\sim 10^{-3}$ 秒)，这样就可以由微量的 CF_3Cl 的分解得到明显可测的 CF_4 的消耗，提供了研究 H 原子攻击 CF_4 ，从 CF_4 上提取 F 原子的反应机理和速率常数的测定。

(3) 链的终止反应：

在文献[2]中，提出链的终止是由于 CF_3 复合成 C_2F_6 。在本项研究中，据分析链过程当中亦有 CF_3 自由基存在。但是在随后的产物检测中，是从色谱分析上和色谱质谱联用的分析中，我们并未发现 C_2F_6 。我们推测链的终止反应是由



* 表示是“热分子”

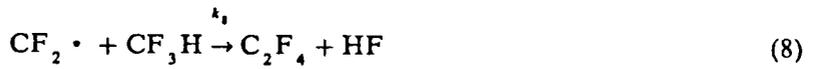
继之以快反应



最后有



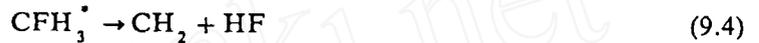
或者有



根据我们最近研究 C_2F_4 在 H_2 存在条件下的分解^[14], 我们知道同时还可以发生 CF_2 对 H_2 的协同插入反应



继之以 α 消去反应和更进一步的协同插入反应



最后是



总效果是消除一个 CF_2 产生一个 CF_4 和两个 H 原子, 通过反应 (7) (8) 和反应 (9) 的几率, 可由最终产物 C_2F_4 和 CH_4 的多少来确定, 应当指出, 事实上本实验并未发现 $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$ 和 CFH_3 分子, 说明含氟的甲烯基 CF_2 与 H_2 的反应是协同插入反应, 产物因富含能量 (80-90kcal/mol) 将很快地分解。

由于链反应中链过程的周期 τ 很小 (10^{-5}s) 其反应的非定常到定常的过渡时间 (感应期) 与之同级, 远小于实验时间 τ_L 。从 $[\text{CF}_2]$ 、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{CF}_3]$ 及 $[\text{CF}_3\text{H}]$ 的定常平衡方程可以解得

$$[\text{H}] = \left(\frac{k_1 k_3 [\text{CF}_3\text{Cl}][\text{H}_2]}{k_5 k_4 [\text{CF}_4]} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1-\beta}} \quad (10)$$

其中 β 为通过反应 (9) 通道的几率, $1-\beta$ 为 (7) 或 (8) 通道的几率。

由以上反应机理分析, CF_4 的分解只有一个反应通道 (4), 故有速率方程

$$\frac{d[\text{CF}_4]}{dt} = -k_4 [\text{CF}_4][\text{H}] \quad (11)$$

将 (11) 代入得

$$\frac{1}{[\text{CF}_4]} \frac{d[\text{CF}_4]}{dt} = k_{eff} \left(\frac{[\text{CF}_3\text{Cl}]}{[\text{CF}_4]} \right)^{1/2} [\text{H}]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1-\beta}} \quad (12)$$

由于 CF_4 、 CF_3Cl 和 H_2 在实验中消耗的比例很小, 右方可以由其初始值代替, 而有解

$$\lg \frac{\Delta[\text{CF}_4]}{[\text{CF}_4]_0} - \frac{1}{2} \lg \left(\frac{[\text{CF}_3\text{Cl}]}{[\text{CF}_4]_0} \right) = -\frac{1}{2} \lg [\text{H}_2]_0 - \lg \tau_L + \frac{1}{2} \lg (1-\beta) = \lg k_{eff} \quad (13)$$

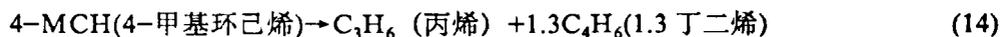
其中

$$k_{eff} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} \quad (13)'$$

而 $\Delta[\text{CF}_4]$ 为反应掉的 CF_4 的浓度, 下标 0 为起始配样中的浓度。(13) 式左方为可测量, 因此可以直接测定 k_{eff} 并且由 (13)' 式之形式对其中含有的未知的速率常数进行推定。

3 实验

实验是在单脉冲激波管上进行的^[5], 用已知的 4-MCH(4-甲基环己烯)的开环反应作为对比速率^[6],



$$k_c = 10^{15.3} \exp\left(-\frac{33400}{T}\right) \text{s}^{-1} \quad (15)$$

4-甲基环己烯为德国 Fluka 化学公司出品的 99%GC 级纯度。在激波管上进行高温裂解实验, 产物中由不纯物 3-甲基环己烯裂解产生的己烯量小于产物丙烯的 0.1 倍。实验中配样 4-甲基环己烯的含量为 200ppm, 是 CF_4 含量的 1%。为避免受主反应系统中的 $\text{CF}_3\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 的攻击造成误差, 实验过程中同时检测产物 C_3H_6 和 $1\text{-}3\text{C}_4\text{H}_6$ 的比例, 在 5% 误差范围之内其比例为 1:1, 说明 4-MCH 开环反应未受其余自由基反应的干扰。

CF_4 由中国科学院上海有机所提供, 未经进一步提纯。由色谱仪检测, CF_4 气体中含有 0.3% 的 CF_3Cl 。这在本实验中成为链反应的引发剂, H_2 和 Ar 为普通商用纯氢和纯氩。

实验共用三种样品:

样品 A: 1.75% CF_4 + 50ppm CF_3Cl + 3% H_2 + 200ppm MCH + Ar

样品 B: 2.3% CF_4 + 70ppm CF_3Cl + 5.9% H_2 + 200ppm MCH + Ar

样品 C: 2.0% CF_4 + 60ppm CF_3Cl + 2% H_2 + 200ppm MCH + Ar

用气相色谱仪对终产物进行色谱分析, 色谱柱为填充柱 GDX-103, 由火焰离子检测器进行检测。在中国科学院生态环境研究中心的色谱-质谱联用仪上对各谱峰进行定性分析, 证实产物中的碳氟化物只有两种, 即 C_2F_4 和 CF_3H 。产物中还有 CH_4 。由于 C_2F_4 在本色谱柱的保留时间与 C_2H_4 的保留时间几乎相同, 而 4-MCH 含不纯物其裂解产物有 C_2H_4 , 对 C_2F_4 谱峰的定量造成干扰。单独进行的实验表明杂质产生的 C_2H_4 与 C_2F_4 相比少于 10%, 可忽略不计。实测得到产物浓度之间成正比例, $[\text{C}_2\text{F}_4]:[\text{CF}_3\text{H}]:[\text{CH}_4]=1:0.63:2.8$, 见图 1 和图 2。由 $[\text{C}_2\text{F}_4]$ 与 $[\text{CH}_4]$ 之比得知 $\beta=0.6$ 。在 (13) 式中 $\Delta[\text{CF}_4]=2[\text{C}_2\text{F}_4]+[\text{CF}_3\text{H}]+[\text{CH}_4]$, 将所测定的比例关系代入, 得 $\Delta[\text{CF}_4]=5.4[\text{C}_2\text{F}_4]$, 于是可以用 $[\text{C}_2\text{F}_4]$ 的测量结果直接求得 k_{eff} 的实验值。

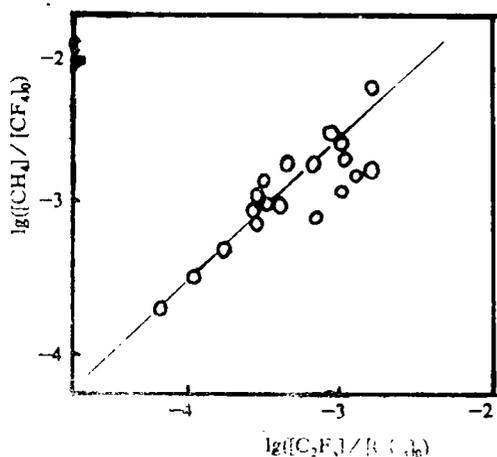


Fig.1 The correlation between the products CH_4 and C_2F_4 .

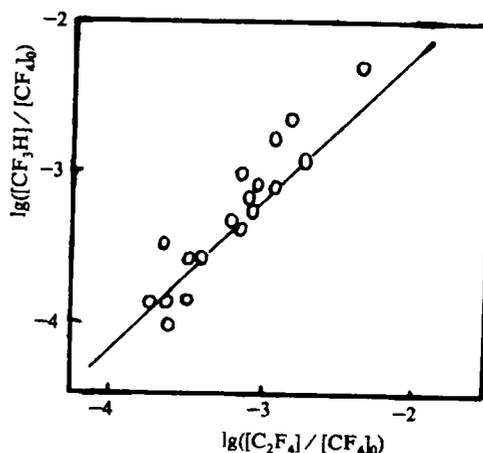


Fig.2 The correlation between the products CF_3H and C_2F_4 .

4 结果与讨论

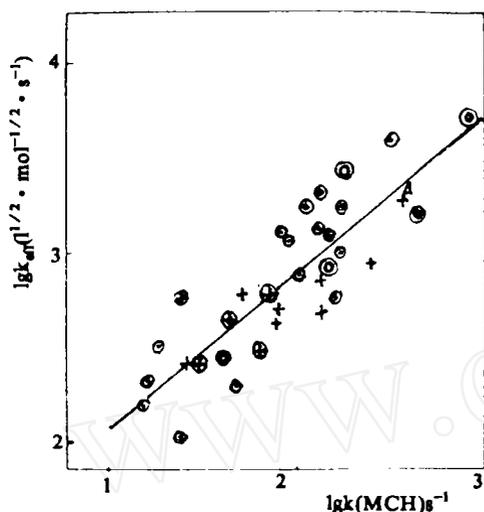


Fig.3 Comparative rate study on the decomposition CF_4 with 4-methyl-1-cyclohexene decomposition as the internal standard

⊙: A $P_1 = 8 \times 10^3 \text{ Pa}$
 ⊕: B $P_1 = 8 \times 10^3 \text{ Pa}$
 ⊖: C $P_1 = 8 \times 10^3 \text{ Pa}$
 Δ: C $P_1 = 1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$
 +: C $P_1 = 1.07 \times 10^4 \text{ Pa}$
 P_1 : initial pressure at the shock tube

实验结果用对比速率形式表达, 以对比物 4-MCH 的裂解速率常数 k_c 作内标, 有表达式

$$\lg k_c = \lg \left\{ -\ln \left(1 - \frac{[C_3F_6]}{[MCH]_0} \right) \right\} - \lg \tau_L \quad (16)$$

实验结果见图 3. 拟合得到解析表达式为

$$\lg k_{eff} = 0.821 \lg k_c + 1.2 \quad (17)$$

上式中 k_{eff} 的单位为 $l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$, k_c 的单位为 s^{-1} . 将 k_c 的表达式 (15) 代入 (17), 得到

$$k_{eff} = 10^{13.7} \exp \left(-\frac{55000}{RT} \right) l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (18)$$

k_{eff} 中包含有 4 个反应速率常数 k_1 , k_3 , k_4 和 k_5 , 现在我们来分别加以讨论.

(i) 反应 (1) 为 CF_3Cl 的 C-Cl 断键反应, 其键能为 86 kcal/mol ^[7]. Tsang^[3] 对卤代烃做的激波管实验和 RRKM 计算分析表明, 这类反应速率常数之指前因子在 10^5 s^{-1} , 而活化能比键能小约 5 kcal/mol . 于是我们确定 k_1 有如下形式:

$$k_1 = 10^{15} \exp \left(-\frac{81000}{RT} \right) \text{ s}^{-1} \quad (19)$$

(ii) 反应 (3) 的速度常数 k_3 , Tschuickow-roux^[2] 建议使用 Aysough^[10] 的实验值

$$k_3 = 10^{8.6} \exp \left(-\frac{8800}{RT} \right) l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (20)$$

(iii) 反应 (4) 是 H 攻击 CF_4 的提取反应. 根据我们对一系列有机物的氢攻击提取反应速率常数的综合分析^[8], 其反应速度常数的指前因子 A 基本上不随被攻击对象变化. 我们取为 $10^{11.4} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与 H 攻击 CH_4 相同. 而活化能 E_{a4} 根据 (13) k_{eff} 的表达式, 应有 $E_{a4} = 2E_{eff} - E_{a1} - E_{a2}$ 而得到其值为 20 kcal/mol . 于是

$$k_4 = 10^{11.4} \exp \left(-20000 / RT \right) l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (21)$$

(iv) 反应 (5) 为一复合反应, 其速率常数与温度近似无关, 根据 (13) 式应有

$2\lg A_{eff} = \lg A_1 + \lg A_3 + \lg A_4 - \lg A_5$, 我们得到

$$k_5 = 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (21)'$$

反应 (4) 的速率常数研究报导不多。Westenberg 和 de Haas^[11] 研究了一卤代烷在 H 攻击下的速率常数, 结果是氟代烷与氯代烷相差不多, 而一溴代甲烷却大很多。将他们所得的速率常数表达式外推到 1000K 下, 各速率常数值分别为 $k(\text{CH}_3\text{Br}) = 2.0 \times 10^9$, $k(\text{CH}_3\text{Cl}) = 3.5 \times 10^8$, $k(\text{CH}_3\text{F}) = 1.6 \times 10^8 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, 氟代烷与氯代烷差不多。推测其中的原因是他们对于 CH_3F 所做的实验实际上观测到的不是提取(abstraction)F, 应当是提取了 H。本实验由 k_4 给出的 H 攻击 CF_4 的结果, 在 1000K 下, 速率常数为 $1.1 \times 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 可以说明[11]中关于 H 原子提取一氟代甲烷的结论是不正确的。引人注目的是 k_4 中的激活能为 20.8 kcal/mol, 比 H 原子攻击甲烷的速率常数表达式中的活化能大了 4 kcal/mol。从反应的放热性上考查, H 原子提取 CF_4 上的 F 放热为 24 kcal/mol, 而 H 原子提取 CH_4 中的 H 放热为 1 kcal/mol, 其结果却是前者的过程比后者需要更大的活化能。说明被提取的原子在所在的分子上的键能, 对决定过程活化能起重要作用。Harris 与 Wamser^[12] 认为, 对提取反应的活化能与相对放热量平行的说法是不够全面的。

在前面的分析中, 我们认为链终止反应为 CF_3 与 H 的复合, 而不是 CF_3 与 CF_3 的复合, 依据是通过色谱-质谱仪联机检测产物, 未看到 C_2F_6 。对比这两种不同的复合通道的速率 R_5 与 R_r :

$$R_5 = k_5 [\text{CF}_3][\text{H}] \quad (22)$$

$$R_r = k_r [\text{CF}_3]^2 \quad (23)$$

在链反应达到稳恒的情况下, 有

$$[\text{H}] = k_3 [\text{H}_2][\text{CF}_3] / k_4 [\text{CF}_4] \quad (24)$$

于是

$$\frac{R_r}{R_5} = \frac{k_r k_4 [\text{CF}_4]}{k_5 k_3 [\text{H}_2]} \quad (25)$$

将我们已经确定的速率常数代入 (25) 式, k_r 的值取自文献[2], 得到 1000K 下, $R_r/R_5 \sim 10^{-1}$, 符合于实验观测之结果。以 CF_3 和 H 的复合为主要链终止反应的原因是因为反应 (4) 的速度较慢, 这与[2]中的情形不同。

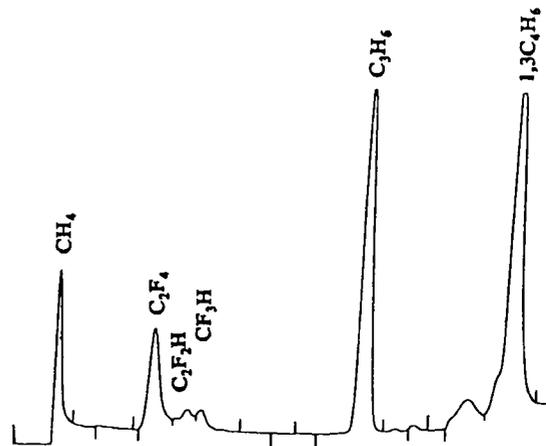


Fig.4 Typical chromatography of the gas mixtures of $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ with 4-MCH as a comparative after shock heated.

航天飞行器在高速飞行中外部受强激波加热, 防护材料烧蚀产物在尾流中包括有含氟物在内的反应动力学方程已有列上 20 至 40 个之多, 在含碳氢与碳氟聚合物混合材料气相烧蚀产物中, 由于氢的存在, 氟化物必然受到氢的攻击而被还原。Creeswell 等人^[13] 的烧蚀边界层的计算中未计及碳氟化物与 H_2 的作用是不完善的。

5 结论

CF₄与H₂的混合物在1000至1080K范围内,在有微量CF₃Cl存在情况下,由CF₃Cl的C-Cl键断键反应引发了CF₄与H₂之间的链反应。由所测得的 $d[\text{CF}_4]/dt$ 给出:

$$k(\text{CF}_4 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{CF}_3 \cdot + \text{HF}) = 10^{11.4} \exp(-20000/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

改正了Westenberg与de Haas的结果。

本研究得到国家自然科学基金及国防科工委预研基金的支持。中科院大连化学物理所分子反应动力学国家重点实验室吕日昌研究员提出宝贵意见。上海有机氟材料研究所朱霞珍参加了有益的讨论。在此一并致谢。参加实验工作的还有本组刘玉珍。

参 考 文 献

- [1] Tschuikow-Roux, E. and Marté, J.E., *J.Chem.Phys.*, **42**, 2049(1965).
- [2] Tschuikow-Roux, E., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2251(1965).
- [3] Tsang, W., *J.Phys. Chem.*, **90**(3), 414(1986).
- [4] Modica, A.P. and Lagraff, J.E., *J.Chem.Phys.*, **43**, 3383(1966).
- [5] 崔季平, 范秉诚, 何宇中, "化学物理学报", **5**, 374(1992).
- [6] Tsang, W., 《Shock Waves in Chemistry》, P.59 ed. A.Lifshitz. Marcel Defker Inc., (1981).
- [7] Coomber, J.W., White, E., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2656(1967).
- [8] Cui, J.P.(崔季平), He, Y.Z.(何宇中), Tsang, W., *J.Phys.Chem.*, **V. 93**, No.2, 724(1989).
- [9] Pritchard, G.O., Pritchard, H.O., Schiff, H.I., *Trotman-Dickson Trans. Faraday Soc.*, **52**, 849(1956).
- [10] Aysough P.B., *J.Chem. Phys.*, **24**, 944(1956).
- [11] Westenderg, A.A., de Haas, N., *J.Chem.Phys.*, **62**, 3321(1975).
- [12] Harris, J.M., Wamser, C.C., *Fundamentals of Organic Reaction Mechanisms, Sec. 6*, 7(1976).
- [13] D.Creesweel, J., Kaplan, B., Porter, R., Sarkos, C.N-67-37521(1967).
- [14] 何宇中, 范秉诚, 崔季平, "单脉冲激波管中全氟乙烯在有氢的条件下的分解". 中科院力学所科技报告. IMCAS STR-93026.

Kinetics of the Thermal Decomposition of CF₄ in the Presence of H₂ at High Temperature

He Yuzhong Fan Bingcheng Cui Jiping

(Institute of Mechanics Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract

This paper is concerned with the kinetics of the thermal decomposition of tetrafluoromethane in the presence of H₂ and a impurity CF₃Cl in a single-pulse shock tube in the temperature range 1000 to 1080K. The reactants were highly diluted with argon. The principal reaction products containing tetrafluoromethylene and CF₃H. A reaction mechanism involving two-center chains which in compatible with observed products is proposed and the initiation reaction is the broken of C-Cl bond in CF₃Cl.

At pressure $P_1 = 0.1\text{Mpa}$ we find the apparant rate constant

$$k_{eff} = 10^{13.7} \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right) \text{l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

and the relational rate constants

$$k(\text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot) = 10^{15} \exp\left(-\frac{81000}{RT}\right) \text{s}^{-1}$$

$$\text{F}_3 \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{H} \cdot = 10^{8.6} \exp\left(-\frac{8800}{RT}\right) \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CF}_4 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{CF}_3 \cdot + \text{HF}) = 10^{11.4} \exp\left(-\frac{20000}{RT}\right) \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(\text{CF}_3 \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{H}) = 10^{8.0} \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$