

1003-7713/2005/03-406-5

偏二甲肼在氟化镁涂层表面的吸附与反应*

舒勇华, 刘宏立, 樊菁**, 崔季平

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100080)

摘要: 研究了偏二甲肼在氟化镁涂层表面的吸附和化学反应情况. 首先用液相或气相偏二甲肼沾染氟化镁涂层表面, 再将涂层置于真空环境足够长时间, 然后通过对比沾染前、后涂层表面的红外吸收光谱、X 射线光电子能谱和漫反射率, 了解涂层表面的吸附状况和性能变化. 实验表明, 覆盖于氟化镁涂层表面的偏二甲肼液膜分子, 在真空环境下充分脱附的时间约为 2 h, 充分脱附后的涂层表面只有单层化学吸附存在, 其质量密度约为 27 ng/cm^2 , 实验后氟化镁涂层表面的漫反射率下降了 10% ~ 15%; 在 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 的偏二甲肼饱和和蒸气中沾染 10 min 后, 氟化镁涂层表面的原子组成和漫反射率变化很小, 红外吸收光谱也没有偏二甲肼特征峰出现.

关键词: 偏二甲肼; 氟化镁涂层; 表面吸收光谱; 漫反射率

中图分类号: V211.73 文献标识码: A

Absorption and Reactions of 1,1-dimethyl-hydrazine on the Surface of Magnesium Fluoride Coating*

Shu Yonghua, Liu Hongli, Fan Jing**, Cui Jiping

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The absorption and chemical reactions of 1,1-dimethyl-hydrazine ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) on the surface of magnesium fluoride (MgF_2) coating was studied. The coating surface is firstly contaminated by liquid or gaseous $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, and then it is placed into a vacuum environment for a long period. Contrasting the infrared absorption spectra, X-ray photoelectron energy spectra and diffusive reflectivity of MgF_2 coating surfaces before and after experiment, it may be learned that the absorption and chemical reactions occur at the surface. The experimental results show that the molecules of a liquid film of $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ over MgF_2 coating surface take about two hours to desorb adequately in a vacuum environment, after the adequate desorption, there only exists a single chemical absorption layer over the coating surface, with a mass density of about 27 ng/cm^2 . The diffusive reflectivity of MgF_2 coating surface decreases about 10% - 15% after the contamination of liquid $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. For MgF_2 coating surfaces immersed in $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ vapor at the pressure of 3 kPa for ten minutes, there are neither changes in their atomic constitution and diffusive reflectivity, nor characteristic peaks of $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ appear in their infrared absorption spectrum.

Key words 1,1-dimethyl-hydrazine, MgF_2 coating, Surface absorption spectrum, Diffusive reflectivity

1 引言

偏二甲肼作为强力燃料, 在太空技术中被广泛应用. 其排放物在航天器表面的吸附及与表面发生

化学反应造成表面性能的变化是工程上关心的问题^[1]. 问题可概括为两方面^[2]: 偏二甲肼在固体表面上的吸附及其与表面的反应; 吸附与表面反应引起的表面性能的变化. 从实际出发又可将问题分成

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10425211, 10402042).

** Corresponding author, Email: jfan@imech.ac.cn Received 22 March 2004; in final form 4 October 2004.

气相和凝聚态(液滴或固粒)偏二甲肼与固体表面的相互作用. 这两类过程有共同点, 即它们都是吸附过程, 然而凝聚态的吸附物质浓度比气相高得多, 对它们进行研究与对比是有意义的.

本工作考虑沉积于金属铝上的氟化镁涂层, 涂层厚度约为 $40\ \mu\text{m}$. 关于氟化镁涂层吸附性质已有不少研究^[3-5], 但有关偏二甲肼在氟化镁涂层表面吸附和反应的研究还很少. 本工作采用傅立叶变换红外吸收光谱、紫外和可见光分光光谱、X 射线光电子能谱测量方法, 观测氟化镁涂层经过液态或气态偏二甲肼沾染后, 它的表面吸附和反应特性以及性能的变化情况.

2 表面吸附实验方法

2.1 实验装置

实验装置由石英吸附系统、温控系统、真空系统等组成(如图1). 球柱形的石英吸附室, 上部为内径 $4\ \text{cm}$ 、高 $4\ \text{cm}$ 的圆柱, 下部为内径 $4\ \text{cm}$ 的半球体. 铝基片为长方形, 面积约 $7.5\ \text{cm}^2$, 通过四个角点, 水平放置在吸附室下端. 吸附室右面经真空缓冲腔体与真空泵系统相连, 左面连接装有液态偏二甲肼的石英管, 作为气态实验的蒸气源. 在吸附室与真空缓冲系统和蒸气源的连接管路上, 均装有高真空金属阀(密封极限 $10^{-6}\ \text{Pa}$). 吸附室上部由一个金属盖板密封. 该盖板装有两对金属电极, 其中一对与固定在试片表面的热敏电阻连接, 通过测量热敏电阻值换算可以获得试片的温度. 石英吸附室与蒸气源管浸泡在一个内盛酒精冷媒的玻璃制冷箱中, 由数字温控仪和氟利昂压缩机组成的温控系统的调节范围为 $-40\sim 0\ ^\circ\text{C}$.

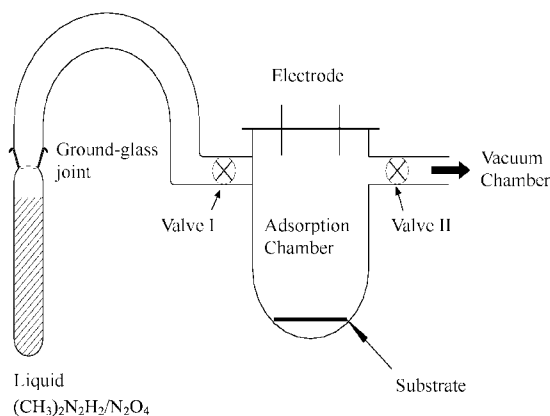


图1 石英吸附实验装置侧视图

Fig. 1 Side view of a quartz experimental device for surface absorption

真空系统由涡轮分子泵、干式螺旋泵和真空缓冲腔体组成. 以干泵做前级是为了避免普通机械泵前级引起的油污染, 这对偏二甲肼吸附实验很重要, 因为机械泵油中所包含的碳元素会影响偏二甲肼质谱和 X 射线光电子能谱的检测精度. 真空缓冲腔体直径和高度均为 $50\ \text{cm}$, 通过一个直径 $20\ \text{cm}$ 的闸板阀与真空泵相连. 腔体的极限压力为 $3 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$, 由于腔体的体积比吸附室大得多, 当连接阀 I 打开后, 吸附室压力将快速下降, 并在达到预定真空度后保持稳定.

2.2 气态吸附实验步骤

为避免漫反射试片背面可能附着的各种杂质和油渍等对实验结果的影响, 首先用无水乙醇擦洗试片背面, 然后观测吸附前涂层表面的红外吸收光谱、X 射线光电子能谱和漫反射率; 试片放入吸附室后, 盖好吸附室的金属盖板, 通过温控系统使试片和盛液态偏二甲肼的石英试管的温度保持在 $-10\ ^\circ\text{C}$; 将石英吸附室抽真空至 $5 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$, 然后打开阀 I 使石英试管内液态偏二甲肼的蒸气扩散进入(如图1所示); 经过足够长的时间($10\ \text{min}$), 使吸附室达到 $-10\ ^\circ\text{C}$ 偏二甲肼的饱和蒸气压, 试片表面也达到该压力下的饱和吸附. 关闭阀 I, 将吸附室内的剩余气体抽空后取出试片, 观测吸附后氟化镁涂层表面的红外吸收光谱、X 射线光电子能谱和漫反射率, 并与吸附前的测量数据对比, 了解气态吸附对试片表面组成和性能的影响.

2.3 液态吸附实验步骤

将液氮冷冻制成的 $1\sim 2\ \text{mm}$ 偏二甲肼固态颗粒置于 $-10\ ^\circ\text{C}$ 的氟化镁涂层表面, 由于偏二甲肼熔点只有 $-215.6\ \text{K}$, 因此这些固粒会很快熔化并扩散成为液膜. 这意味着固态和液态偏二甲肼在 $-10\ ^\circ\text{C}$ 的氟化镁涂层表面的吸附过程很接近, 因此, 我们直接将液态偏二甲肼滴在涂层表面进行实验.

3 偏二甲肼氟化镁涂层表面吸附测量

首先观察液态偏二甲肼的吸附效应, 包括表面红外吸收光谱、漫反射率和 X 射线光电子能谱.

图2给出了沾染偏二甲肼后氟化镁涂层表面的红外吸收光谱随时间的变化. 实验之前, 首先利用金镜对我们使用的 NEXUS 670 红外光谱仪进行校正, 并记录此时的氟化镁涂层的红外吸收光谱. 实验后, 试片从石英吸附室取出后, 立即测量氟化镁涂层表面的红外吸收光谱. 偏二甲肼的分子结构为

(CH_3)₂-N-NH₂. 从图2可以看到,在最初的检测中(图2曲线1),在3000和1000 cm^{-1} 附近出现了显著的偏二甲肼红外吸收峰,其中2960和2930 cm^{-1} 的特征峰分别对应于 CH_3 和 CH_2 的反对称伸缩振动,2860 cm^{-1} 的特征峰对应于 CH_3 和 CH_2 键的对称伸缩振动,1450 cm^{-1} 的特征峰对应于 CH_3 键的剪式振动.155 min后的光谱检测中还有微弱的偏二甲肼特征峰出现(曲线2),但214 min后检测时偏二甲肼的特征峰完全消失(曲线3).

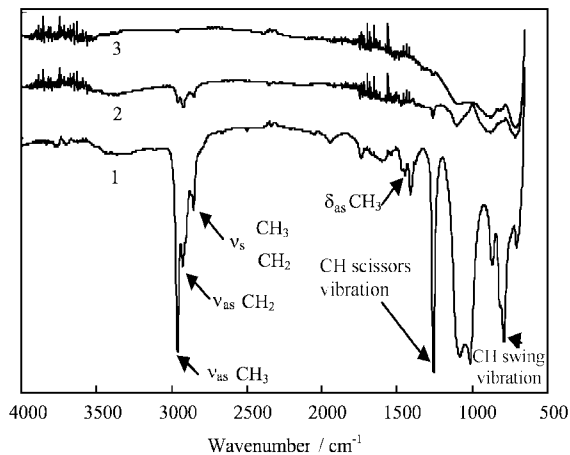


图2 液态偏二甲肼吸附实验后,氟化镁涂层表面的红外光谱随时间的变化

Fig. 2 Variation of infrared spectra of MgF_2 coating surface versus time after absorption experiment of liquid $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$

紫外和可见光与X射线分别具有激发分子中原子外层电子和内层电子的能力,通过它们可以了解红外光谱看不到偏二甲肼特征峰时,表面是否仍然有这种物质存在.我们使用的TU1901光度计,首先向样品表面发射一束紫外或可见光,它利用一个积分球收集并检测从样品表面反射的光子,通过对比反射光与入射光,了解样品表面对紫外和可见光的吸收情况.如果样品表面对紫外和可见光是完全吸收或不吸收的,测量获得的漫反射率与光的波长的关系,都是直线,但取值不同,分别为0和1.实际材料表面的漫反射率曲线通常介于这两种极端情形之间.本工作关心的是氟化镁涂层表面,使用时首先要进行漫反射率的地面标定,然后当成标准用做在轨卫星受太阳光辐射的测量.

对于三个相同试片,编号为1#、2#、3#,我们首先测量实验前它们的氟化镁涂层表面的漫反射率;然后在涂层表面滴上液态偏二甲肼,在压力为 5×10^{-4} Pa的吸附室中放置2 h后,再取出测量它们涂

层表面的漫反射率.图3对比了1#试片的氟化镁涂层表面沾染前、后的漫反射率曲线.三组实验一致,表明液态偏二甲肼污染所导致的氟化镁涂层表面漫反射率的下降幅度约为10%~15%.

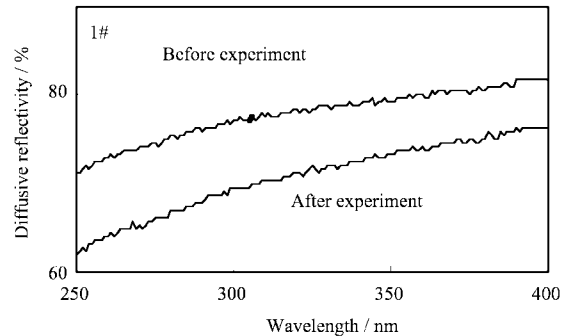


图3 氟化镁涂层表面漫反射率在液态偏二甲肼吸附实验前、后的比较

Fig. 3 Comparison of the diffusive reflectivity of MgF_2 coating surface before and after absorption experiment of liquid $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$

图4给出了氟化镁涂层表面液态偏二甲肼沾染前、后的X射线光电子能谱.通过计算X光电谱中各个特征峰的面积,可以确定表面各种元素的含量.当样品厚度大于5倍电子平均自由程,由特征峰面积度量的表面能谱强度

$$I = n_r S \quad (1)$$

其中, n_r 为特征峰对应元素在表面的相对摩尔浓度; S 为灵敏度因子.我们使用的XSAM800型号的X射线光电子能谱仪的 S 值都是相对氟原子1s轨道电子标定的,表1列出了本工作用到的6种元素在特定轨道下的 S 值.

分别对实验前、后 $\text{Cl}1s$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{F}1s$ 、 $\text{Mg}2p$ 特征峰进行能量积分,将获得的 I 值代入(1)式,求出 n_r (表1).实验前,涂层表面氟原子和镁原子的 n_r 值之比为8902:3953,大致满足2:1的配分关系;由于空气中的碳原子很容易在表面吸附,碳原子的表面摩尔含量约为35%.实验后,表面氟原子和镁原子的相对摩尔含量显著减小,氟和镁的 n_r 值之比为1.3:1,远离2:1配分关系,偏二甲肼的主要成分碳原子的表面摩尔含量增加了1倍,达到了70%,并有氮原子出现,氢原子由于X光电子能谱很弱,没有观察到.这说明吸附过程中,偏二甲肼和氟化镁有显著的化学反应,具有强氧化性的表面氟离子与还原剂偏二甲肼结合后,在真空脱附过程中被带走,导致了表面氟原子和镁原子比例的减少.

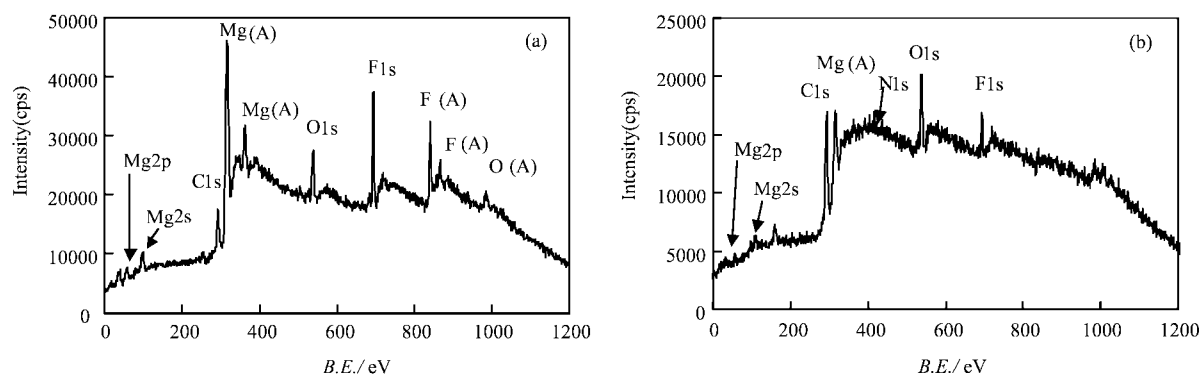


图 4 氟化镁涂层表面 X 射线光电子能谱,在液态偏二甲肼吸附实验前后的比较
(a). 吸附实验前; (b). 吸附实验后.

Fig. 4 Comparison of the X-ray photoelectron energy spectra of MgF_2 coating surface before (a) and after (b) absorption experiment of liquid $(CH_3)_2N_2H_2$

表 1 液态偏二甲肼吸附实验前、后氟化镁涂层表面原子组成比较

Table 1 Comparison of atomic constitutions of MgF_2 coating surface before and after absorption experiment of liquid $(CH_3)_2N_2H_2$

Elements	Before absorption experiment			After absorption experiment		
	n_r	I	S	n_r	I	S
Cl 1s	4715	0.493	9563	6012	0.493	12195
Ni 1s	0	0.813	0	289	0.813	355
O 1s	4294	0.914	4698	2865	0.914	3135
F 1s	8902	1	8902	1416	1	1416
Mg 2p	1680	0.425	3953	447	0.425	1052

实验前,氟化镁涂层表面的分子数密度等于它的质量密度 3.148 g/cm^3 与摩尔质量 62.31 g/mol 之比

$$N_v = 3.148/62.31 = 0.05 \text{ mol/cm}^3 \quad (2)$$

X 射线光电能谱仪的探测深度 $h = 200 \text{ nm}$, 因此实验前氟化镁原子的探测面密度为:

$$N_{s, MgF_2} = N_v h = 10 \text{ nmol/cm}^2 \quad (3)$$

实验后,氟化镁涂层表面的偏二甲肼摩尔密度可以通过氮原子和镁原子的能谱强度及 N_s^* 获得:

$$N_{s, C_2N_2H_8}^* = \frac{1}{2} \frac{n_{r, N}^*}{n_{r, Mg}^*} N_{s, MgF_2} = 0.45 \text{ nmol/cm}^2 \quad (4)$$

其中,上标 * 表示吸附后. 相应的吸附质量密度为:

$$M_{C_2N_2H_8}^* = 0.45 \times 60 = 27 \text{ ng/cm}^2 \quad (5)$$

在真空环境中,吸附在氟化镁涂层表面的偏二甲肼分子逐渐脱附,使得它的红外吸收光谱特征峰越来越弱(图 2). 偏二甲肼的分子质量为 10^{-22} g , 分子直径约为 5.34 \AA , 单层饱和吸附值为:

$$M_{a, s} = 10^{-22}/(5.34 \times 10^{-8})^2 = 35 \text{ ng/cm}^2 \quad (6)$$

与实验后氟化镁涂层表面的偏二甲肼质量密度 27 ng/cm^2 相当,这说明置于大气室温环境几个小时后,涂层表面只剩下单层吸附的偏二甲肼分子. 这些现象容易通过化学动力学^[2]解释,即表面物理吸附的吸附能低,可以多层吸附,也容易脱附;表面化学吸附要与表面原子形成共价键,通常为单层吸附,吸附能高,不容易脱附.

对气态偏二甲肼的吸附实验,我们重复了以上三种测量. 结果表明,实验前、后氟化镁涂层表面的红外光谱中除大气中 CO_2 和水蒸气外,看不到偏二甲肼或其它物质的特征峰,同时两条曲线差别很小,扣除实验前的背景,实验后红外光谱几乎是一条直线. 氟化镁涂层表面气态偏二甲肼实验前、后的漫反射率测量曲线彼此重合,说明吸附影响可以忽略. 图 5 给出了实验前、后氟化镁涂层表面 X 射线光电能谱的全谱,它们的峰形分布形似. 表 2 给出了通过积分原子特征峰面积和(1)式求出原子的 n_r 值. 由于不是原位观测,实验前、后各种原子的 n_r 值略有不同,但均无氮原子出现,另外镁原子和氟原子的摩尔

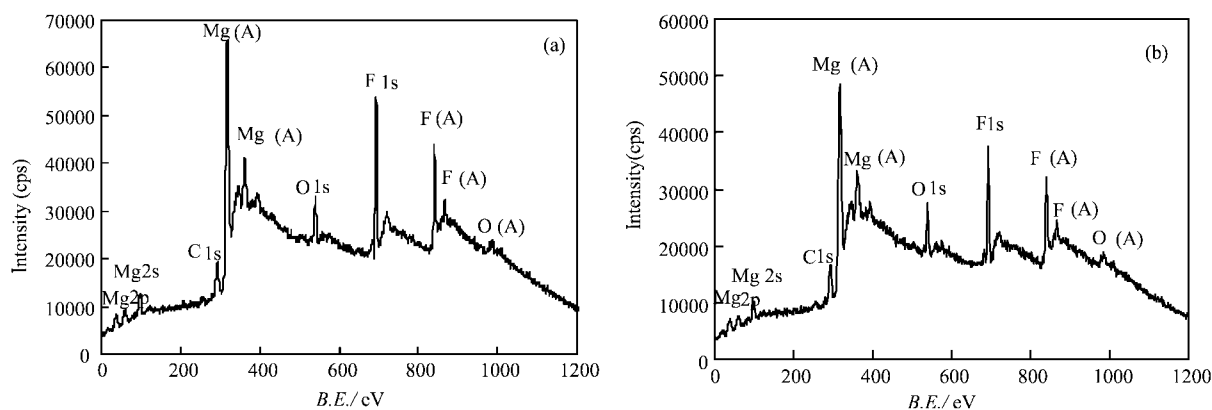


图5 氟化镁涂层表面的X射线光电子能谱,在气态偏二甲肼吸附实验前后的比较
a. 吸附实验前; b. 吸附实验后.

Fig. 5 Comparison of the X-ray photoelectron energy spectra of MgF_2 coating surface before (a) and after (b) absorption experiment of gaseous $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$

表2 气态偏二甲肼吸附实验前、后氟化镁涂层表面原子组成比较

Table 2 Comparison of atomic constitutions of MgF_2 coating surface before and after absorption experiment of gaseous $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$

Elements	Before absorption experiment			After absorption experiment		
	n_i	I	S	n_i	I	S
C_{1s}	4452	0.493	9030	4352	0.493	8827
O_{1s}	4314	0.914	4720	4157	0.914	4548
F_{1s}	13475	1	13475	10469	1	10469
Mg_{2p}	2299	0.425	5409	1931	0.425	4544

比很接近,表明没有显著的化学反应发生.

气态与液态偏二甲肼实验结果的显著差别,可以由化学动力学解释.偏二甲肼与氟化镁之间的二体反应速率正比于偏二甲肼浓度. -10°C 的偏二甲肼饱和和蒸气质量密度比液态低4个数量级^[6],由于目前气态吸附实验时间与液态相近,因此,气态偏二甲肼与氟化镁分子的作用量也应比液态反应总数低 10^4 ,因此对改变表面原子组成的影响很小.

4 结论

偏二甲肼作为还原剂与氟化镁表面有化学反应发生并造成表面的侵蚀.从X射线光电子能谱可见,偏二甲肼与氟化镁表面的相互作用主要表现为氟与吸附的偏二甲肼的反应而被提取,主要表面上存在有近乎单层的偏二甲肼分子的吸附层.实验后的氟化镁表面层的漫反射率下降10%~15%.

致谢:本工作得到上海航天局805所技术合同基金(040905021200)支持.作者感谢航天总公司上海805所周遇仁高级工程师、中国科学院空间中心

张仲谋研究员、中国科学院生态中心贺泓研究员和北京理化测试分析中心陈萦工程师等在本工作过程中的深入讨论和帮助.

参 考 文 献

- [1] Fan J (樊菁), Liu H L (刘宏立), Jiang J Z (蒋建政), Peng S L (彭世毓), Shen Q (沈青). *Acta Mechanica Sinica* (力学学报), 2004, **36**: 129
- [2] Laidler K J. *Chemical Kinetics*, New York: Happer & Row, 1987.
- [3] Chang C S, Hon M H, Yang S J. *Journal of Material Science*, 1991, **26**: 1627
- [4] DeSalvo R, Said A A, Hagan D J, VanStryland E W, SheikBahae M. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, **32**: 1324
- [5] Dumas L, Quesnel E, Pierre F, Bertin F. *Journal of Vacuum Sciences and Technology A*, 2002, **20**: 102
- [6] Aston J G, Wood J L, Zolki T P. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, **75**: 6202