

甲醇交流放电产物的光谱研究

孙殿平, 杨晓华, 刘煜炎, 陈扬骏*

华东师范大学物理系, 光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062

摘要 利用浓度调制光谱技术测量甲醇交流放电分解产物的发射光谱, 在 300~700 nm 之间主要观测到激发态 CO 分子的 $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ Ångström 跃迁带、激发态 CH 分子 430 nm 附近的 $A^2\Delta - X^2\Pi$ 跃迁带系和 390 nm 附近的 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ 跃迁带系以及 CHO (329.82 nm), CH₂O (369.8 nm), CH₃O (347.8 nm), H (巴末耳线系) 的发射谱线。通过光谱强度分析得到, CO 激发态 $B^1\Sigma^+$ 的振动温度达 1 638 K, CH 激发态 $A^2\Delta$ 的振动和转动温度分别为 4 200 和 1 100 K。改变放电电压和样品气压, 测量 CO, CH 和 H 的发射光谱强度的变化关系, 发现增加放电电压或减少样品气压, CO ($B^1\Sigma^+$) 和 H (656 nm) 的发射光谱强度比 CH ($A^2\Delta$) 发射光谱强度增加得快, 从而进一步讨论了甲醇交流放电电离通道和产氢机制。

关键词 交流等离子体放电; 浓度调制光谱技术; 甲醇分解; 制氢

中图分类号: O536 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-1983-04

引言

甲醇被认为是安全、价廉、易操作的储氢材料, 它的来源不依赖于石油, 是目前、也是未来中小规模制氢的重要原料, 并且在燃料电池中有重要的应用^[1]。用等离子体法由甲醇制氢的研究已被 Tanabe 等^[2]首次提出, 可以得到转化率较高的气体产物。李慧青等^[3]利用电晕放电进行甲醇制氢也得到较高的转化率。等离子体法甲醇制氢可以不用催化剂, 并可在很低的环境温度、极短的时间、较小的反应空间内引发反应生成氢气, 是多变条件下小规模生产氢气的理想选择。等离子体作为物质存在的第四态, 正在走进新的化工领域, 如废气处理^[4]、材料表面处理^[5]等。等离子体反应器能量密度大、设备投入小, 非常有可能取代传统甲烷催化重整制氢工艺^[6, 7]。但甲醇放电制氢转化机制及中间过程的研究还较少, 光谱学技术为给出反应过程的中间产物和反应机理提供了重要的手段。本文采用浓度调制光谱测量技术, 测量了单一反应物甲醇交流介质阻挡放电等离子体分解产物的光谱, 研究了在不同参数情况下, 分解产物的光谱基本特征, 进一步探讨了甲醇等离子体分解通道的影响因素, 为设计等离子体甲醇制氢工艺提供了实验依据。

1 实验装置

本文所采用的实验装置在文献[8]中已有详细介绍。样品采用分析纯甲醇, 汽化后通过玻璃毛细管(内径为 2.5 mm)和放电电极, 喷射到不锈钢真空腔内。电极采用圆筒状铜电极密封在玻璃毛细管的前端, 电极中心有一直径为 1 mm 的小孔作为样品束流的喷口。玻璃毛细管另一端通过微调针阀与甲醇相连, 微调针阀控制毛细管内甲醇气压, 其值为 100 Pa 左右。由信号发生器产生的 20 kHz 正弦交流电压, 经功率放大器放大后接升压变压器(1:30)形成高压, 再连接到放电电极上, 对甲醇气体进行放电, 同时产生放电产物的浓度调制。真空腔体直接连接 JK-100 型扩散泵真空机组, 抽速为 90 s⁻¹。腔内极限真空可达 1.1×10^{-4} Pa, 放电时流动气体的动态背景真空小于 0.1 Pa。甲醇经放电后在毛细管中和电极喷口处产生的辉光可以通过与喷束方向垂直的观察窗口来观测。放电辉光经透镜聚焦到分辨本领为 0.1 nm 的光栅单色仪(71sw301 型)输入狭缝上, 经单色仪分光后, 由光电倍增管探测, 被测信号经锁相放大器检测后送入计算机处理。单色仪经 Hg 灯校正, 波长准确度达 ±0.2 nm。放电电压由高压探头(Tektronix P6015)监测。由于生成的瞬态分子的浓度变化频率为放电频率的 2 倍, 因而利用锁相放大器检测时, 采用放电频率的 2 倍作为参考信号进行解调, 即 $2f$

收稿日期: 2007-03-25, 修订日期: 2007-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(10574045, 10434060)和上海市科委基础重大课题(04DZ14009)资助

作者简介: 孙殿平, 1963 年生, 华东师范大学物理系副教授 e-mail: dpsun@phy.ecnu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yqchen@phy.ecnu.edu.cn

(40 kHz)检测,这种方法称为浓度调制光谱。浓度调制光谱测量技术是对被测分子自身特性的调制,属于一种内调制光谱技术,可以在很大程度上抑制来自杂散光的干扰,检测灵敏度,且无本底噪声^[9],适用于放电过程中寿命很短的激发态分子和自由基分子光谱的探测。

2 实验结果与讨论

2.1 甲醇交流放电产物光谱

利用本文实验装置和实验技术对甲醇交流放电过程中间产物的发射光谱进行了测量,结果如图 1 所示。由图可见,在 320~670 nm 的波段范围内存在较强的光谱辐射,这是分子振转带状谱和原子线状谱线叠加在连续辐射背景之上形成的。这些光谱特征可以直接提供交流放电过程中的中间产物和分子振转温度等一系列重要信息,其中较强的分子谱带来自 CH, CO, 还有来自 H 原子的发射光谱线。在提高系统测量灵敏度后,还可以观察到 CHO(329.82 nm), CH₂O(369.8 nm), CH₃O(347.8 nm)和 OH(306.4 nm 在图中没有标出)等分子较弱的发射谱带。通过波长定标后,CH 分子光谱可以归属为在 430 nm 附近的 A²Δ(T_e=2.87 eV)—X²Π跃迁带系和 390 nm 附近的 B²Σ(T_e=3.22 eV)—X²Π跃迁带系。CO 分子光谱归属为 B¹Σ⁺(T_e=10.78 eV)—A¹Π Ångström 跃迁带系,由于 CO 分子 B¹Σ⁺电子态的 v′=2 以上的振动能级是一个预解离能级,因此观测不到 v′≥2 的振动谱带。

H 原子的谱线主要为巴末耳线系,包括 H_α(656.28 nm), H_β(486.13nm)和 H_γ(434.07 nm)。实验中,在 250~900 nm 范围内,未观测到 C 和 O 原子的光谱。

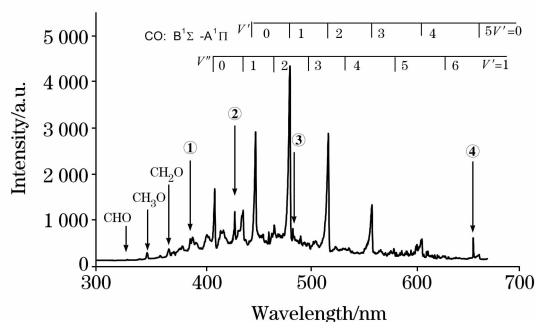
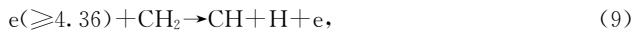
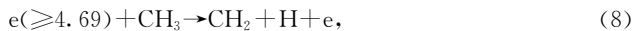
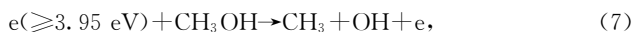
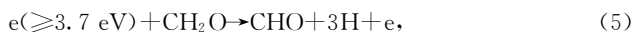
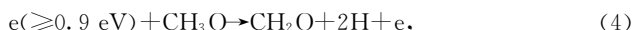
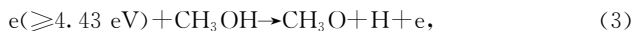
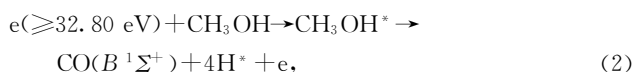
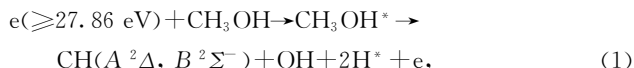


Fig. 1 Emission Spectra of products in methyl alcohol A. C. discharging

①: CH; ²Σ-X²Π; ②: CH; A²Δ→X²Π; ③: H_β; ④: H_α

根据所测得的发射光谱,可以推断甲醇放电过程中的主要产物有 CO, CH, H, CH₃O, CH₂O, CHO 和 OH。根据光谱测量结果以及参考文献^[10, 11],甲醇放电解离的产物和主要通道如下:



其中, H* 是氢原子的激发态(n=3, 4, 5),对应的激发态能量 E_k 分别为 12.09, 12.75 和 13.05 eV。

从上述解离过程可以看出,通道(1)和(2)是电子与分子一次碰撞使甲醇分子达到某一高激发态,然后解离为 CO(B¹Σ⁺)和 4H* 或 CH(A²Δ, B²Σ⁻), OH 和 H*。由于电子逐次碰撞的几率远小于单次碰撞的几率,因此(3)~(9)的通道发生几率较小,其产物的发射光谱强度较弱。比较通道(1)和(2)可知,通道(2)产生氢的效率最高,但需要的能量较大,因此可以通过增加放电电压或增加电子自由程(即降低气压),增加电子能量来提高制氢效率。

2.2 谱线强度随放电电压和气体压强的变化规律

为了进一步研究电子能量对甲醇解离通道的影响,我们测量了不同放电电压和不同样品气体压强对谱线的影响。根据文献^[12, 13],将谱带的带头强度近似正比于该态的辐射强度。激发态分子的发射光谱强度为^[12]:

$$I_{v',v''} = kN_{v'}R_e^2(r)q_{v',v''}/\lambda_{v',v''}^4 \quad (11)$$

式中: I_{v',v''} 为(v', v'')带跃迁强度(实验中取带头的强度)^[13], λ_{v',v''} 是对应跃迁的波长, R_e 是电子跃迁偶极矩,在同一电子态不同的振动跃迁的跃迁偶极矩近似相同^[12], N_{v'} 是激发态的粒子数, q_{v',v''} 是 2 个振动跃迁态间的 Franck-Condon 因子, k 是常数。由(11)式可以得到:

$$\sum_{v'} \lambda^4 I_{v',v''} = kN_{v'}R_e^2(r) \sum_{v'} q_{v',v''} \propto N_{v'} \quad (12)$$

利用实验测量获得 I_{v',v''} 值,并由 $\sum_{v'} (\lambda^4 I_{v',v''})$ 获得跃迁上态的粒子相对布居数。由此可以得到放电过程中 CO(B¹Σ⁺), CH(A²Δ)和 H 原子激发态(n=3, 4, 5)的相对粒子数随放电电压和气体压强的变化趋势和规律。

图 2 给出了甲醇样品气压和放电频率分别为 83 Pa 和 20 kHz 时,各产物粒子数在放电电压 3.5~5.5 kV 范围内的变化规律。随着电压的升高各产物粒子数逐渐增强,CO(B¹Σ⁺)和 H 原子激发态的粒子数增加较快,而 CH(A²Δ)态粒子数增加缓慢。这说明在放电电压低时,有利于反应通道(1);放电电压高时,有利于反应通道(2),即有利于氢气的产生。从反应方程可知,通道(1)需要的解离总能量为 27.86 eV^[11, 12, 14],通道(2)需要的解离能量为 32.80 eV^[11, 12, 14],电压较低时以通道(1)的反应为主导,随着放电电压的增加,不仅电子的平均能量增加,而且大于通道(2)解离能量的电子数增加,电子和甲醇分子的碰撞激发截面增加^[15],使通道(2)的反应逐渐转为主要过程,CO 分子激发态和 H 原子激发态粒子数增多,这与光谱测量结果相一致。

为了进一步研究电子能量对通道(1)和(2)的影响,图 3 给出了放电电压和放电频率分别在 5 kV 和 20 kHz 时,甲醇

样品气压在 75~115 Pa 气压范围内各放电产物谱线强度的变化规律。由图 4 可以看到,随着气压的升高各产物粒子数逐渐降低,其中 CO($B^1\Sigma^+$)态的粒子数减少最快,而 CH($A^2\Delta$)态粒子数变化缓慢。说明在气压高时,有利于反应通道(1),而气压低时,有利于反应通道(2),即有利于氢气的产生。这是由于随着气体压强的增加,虽然甲醇浓度增加,但电子自由程减小,使放电过程中电子累积能量也减小,电子和甲醇分子的碰撞激发截面减少^[15];又由于通道(1)的解离能量较通道(2)的解离能小,故随着气体压强的增加,通道(2)的反应将减缓。

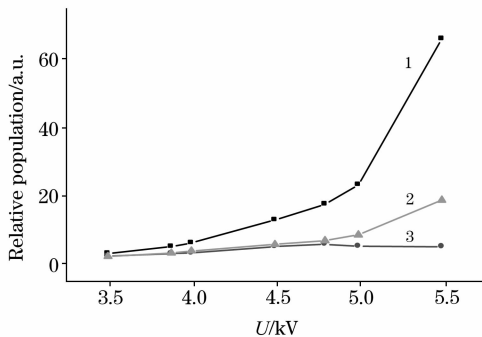


Fig. 2 The relative population of CO ($B^1\Sigma^+$), CH($A^2\Delta$) and H(656 nm) as a function of the discharge voltage
1: CO; 2: H; 3: CH

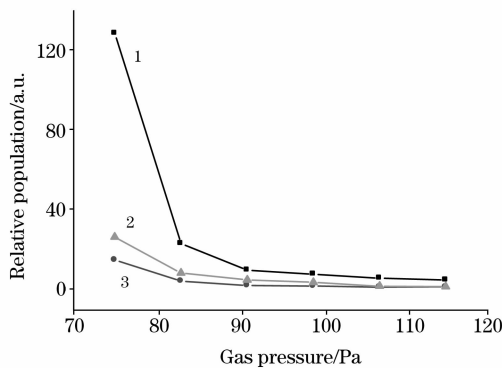


Fig. 3 The relative population of CO ($B^1\Sigma$), CH($A^2\Delta$) and H(656 nm) as a function of gas pressure
1: CO; 2: H; 3: CH

2.3 CO($B^1\Sigma^+$)和CH($A^2\Delta$)激发态振转温度的确定

当母体分子在放电条件下产生解离时,各解离产物的内能有各种分配途径,可以通过对放电产物分子光谱的直接测量,根据谱线强度的分布求出分子的振转温度,从而确切了解内能分配的信息。可以采用 Luque 和 Crosley 的 LIFBASE (version 2.0.53)程序^[16,17]。

在局部热平衡条件下,CO($B^1\Sigma^+$)激发态的各振动能级的粒子数密度,遵循玻尔兹曼(Boltzmann)分布规律^[11],即

$$\ln\left(\sum_{v'}\lambda^4 I_{v'v''}\right) = C - G(v') \frac{hc}{KT_{\text{vib}}} \quad (13)$$

式中: C 是常数, $G(v')$ 是能级 v' 的振动能量, T_{vib} 是振动温度。利用测到的光谱实验数据代入(13)式,可以得到 CO($B^1\Sigma^+$)激发态的振动温度为 $(1\ 638 \pm 50)$ K。由于受单色仪分辨率的限制,CO 分子转动谱线的间隔小于 $2\ \text{cm}^{-1}$,转动谱线无法分辨,因此无法获得转动温度。

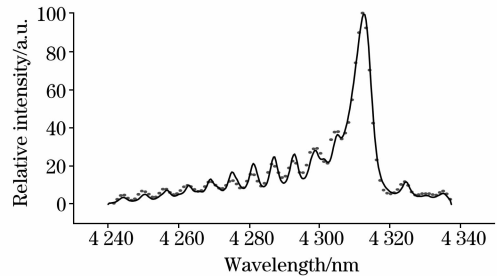


Fig. 4 The optical emission spectrum of CH ($A^2\Delta - X^2\Pi$) band in simulation and experimental data

图 4 中给出了 CH($A^2\Delta - X^2\Pi$)带的发射光谱,由几个振转动带的光谱叠加而成。因此对于 CH($A^2\Delta - X^2\Pi$)带的发射光谱,可以采用 Jorge Luque 和 David R. Crosley 的 LIFBASE(version 2.0.53)程序^[15-17]通过理论模拟来获得较为精确的振动温度与转动温度,图中圆点(\cdot)代表实验值,实线为理论模拟曲线。在甲醇样品气压为 83 Pa,放电电压为 5.5 kV 时,振动温度为 4 200 K,转动温度为 1 100 K,说明甲醇放电解离为 CH 时,大部分剩余能量转化为振动能量,少部分转化为转动能量^[11]。

通过以上计算可知,CH($A^2\Delta$)振动温度比 CO($B^1\Sigma^+$)振动温度高,这是因为甲醇放电解离时,CH($A^2\Delta$)激发态能量 $T_e = 2.87\ \text{eV}$ 较 CO($B^1\Sigma^+$)的 $T_e = 10.87\ \text{eV}$ 小,所以 CH($A^2\Delta$)剩余能量多,转化为振动能量就多,表现为振动温度高。相反,CO($B^1\Sigma^+$)剩余能量少,转化为振动能量就少,所以表现为振动温度低。

3 结 论

采用浓度调制光谱技术测量甲醇交流放电分解的中间产物的发射光谱,主要为 CO 分子的 Ångström $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ 带和 CH 分子在 430 nm 处的 $A^2\Delta - X^2\Pi$ 带。通过光谱强度分析,得到 CO($B^1\Sigma^+$)激发态的振动温度达 1 638 K,CH ($A^2\Delta$)的振动温度为 4 200 K,转动温度为 1 100 K,从而了解解离产物的内能分配。实验表明通过增加放电电压和减少气压,有利于通道(2)的反应;减少放电电压和增加气压有利于通道(1)的反应。实验结果对甲醇放电解离机制和产氢的研究有一定的借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] Pena M A, Gomez J P, Fierro J L G. Appl. Cata. A: General, 1996, 144: 7.
- [2] Tanabe S, Matsuguma H, Okitsu K, et al. Chem. Lett., 2000, (10): 1116.
- [3] LI Hui-qing, ZOU Ji-jun, ZHANG Yue-ping, et al(李慧青, 邹吉军, 张月萍, 等). J. Chem. Ind. Eng. (化工学报), 2004, 55(12): 1989
- [4] ZHAN Jin, GUO Zhi-gang, WANG Bao-guo, et al(詹 劲, 郭志刚, 王保国, 等). J. Chem. Ind. Eng. (化工学报), 2004, 55(5): 747.
- [5] TANG Xiao-liang, FENG Xian-ping, LI Zhi-guang, et al(唐晓亮, 冯贤平, 黎志光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1437.
- [6] Cormier J M, Rusu I. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, 34: 2798.
- [7] WANG Da-wang, MA Teng-cai, CUI Jin-hua(王达望, 马腾才, 崔锦华). J. Chem. Ind. Eng. (化工学报), 2003, 54(9): 1193.
- [8] SUN Dian-ping, ZHU Yi, YANG Xiao-hua, et al(孙殿平, 朱 轶, 杨晓华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1594.
- [9] Gudeman C S, Saykamly R J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1984, 35: 387.
- [10] Vaidya W M. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1941, 178: 356.
- [11] Hideo Okabe. Photochemistry of Small Molecules. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1978. 328.
- [12] Gerhard Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules Inc, New York: D. Van Nostrand Company, 1950, 285.
- [13] Benedictis S D, Dilecce G. Chem. Phys., 1995, 192: 149.
- [14] Kerr J A. Chem. Rev., 1966, 66: 465.
- [15] George Bekef. Principles of Laser Plasmas. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 45.
- [16] Luque J, Crosley D R. "LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.0.53)," SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [17] Luque J, Crosley D R. J. Chem. Phys., 1996, 104(6): 2146.

Study on Decomposition Products of Methanol in AC Discharge by Spectroscopy

SUN Dian-ping, YANG Xiao-hua, LIU Yu-yan, CHEN Yang-qin*

Key Laboratory of Optical & Magnetic Resonance Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract The intermediate decomposition products of methanol (CH_3OH) in an AC discharge were diagnosticated via concentration modulation spectroscopy. Several main vibrational bands of $\text{CO } \text{Ångström } B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ system, $\text{CH } A^2\Delta - X^2\Pi$ system at 430 nm and $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ at 390 nm, as well as $\text{CHO}(329.82 \text{ nm})$, $\text{CH}_2\text{O}(369.8 \text{ nm})$, $\text{CH}_3\text{O}(347.8 \text{ nm})$ and Balmer series spectra of H atom were identified in the region between 300 and 670 nm. Furthermore, the dependences of the emission spectral intensities of the intermediate decomposition products on the discharge voltage and parent gas pressure were investigated in detail. The experiments indicated that the relative population ratio of $\text{CO}(B^1\Sigma^+)$ and H increases with increasing discharge voltage more quickly than that of $\text{CH}(A^2\Delta)$. Several possible reaction passages were given and discussed. Additionally, the vibrational and rotational temperatures of $\text{CH}(A^2\Delta)$ were determined to be about 4 200 and 1 100 K respectively, and the vibrational temperatures of $\text{CO}(B^1\Sigma^+)$ were determined to be about 2 500 K by analyzing the intensity distribution using LIFEBASE computer program. The decomposition mechanism of methanol in the discharge plasma was discussed as well.

Keywords AC plasma discharge; Concentration modulation spectroscopy; Methanol decomposition; H_2 generation

(Received Mar. 25, 2007; accepted Jun. 29, 2007)