

甲烷电离特性的等离子体发射光谱法研究

李金平^{1,2}, 代斌^{2*}, 范婷¹

1. 石河子大学师范学院物理系, 新疆 石河子 832003
2. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832003

摘要 应用等离子体发射光谱法, 用 CCD(charge coupled device) 光栅光谱仪记录并标识了脉冲电晕甲烷等离子体 370 ~ 1 100 nm 的发射光谱, 确定了常温常压下高纯甲烷(99.99%)经 100 kV, 100 Hz 脉冲高压电离后的产物为 H, C⁺, CH, C, C₂, C₃, C₄, C₅ 和烃等。通过分析实验检测到的甲烷等离子体发射光谱, 给出了甲烷经脉冲高压电离形成电晕等离子体的机理和自由基 CH_n(*n* = 3, 2, 1)、碳、烃等产物的电离途径。结果显示甲烷分子经高能电子非弹性碰撞后脱氢程度很高, 大量氢原子及其离子和甲烷自由基在进一步被高能电子作用下合成了烯烃、炔烃、烷烃和高聚碳化物。实验所获得的脉冲甲烷等离子体发射光谱及其机理分析可为甲烷及其转化研究提供相关依据。

关键词 甲烷; 脉冲电晕等离子体; 等离子体发射光谱; 自由基

中图分类号: O433.4; O531 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1979-04

引言

等离子体发射光谱法是一种无干扰并可应用于多种等离子体的特征光谱、电子温度、电子密度、激发温度、粒种组成和粒子能量分布等状态参数的诊断方法^[1-7]。

甲烷是烷烃中结构最简单的一个, 是植物腐烂的最终产物, 广泛存在于石油气, 天然气和沼气中。通过高压脉冲放电使甲烷分子电离, 形成等离子体, 用光栅光谱仪可以实时获得甲烷分子的发射光谱。张秀玲等^[8]用甲烷冷等离子体技术在 250 ~ 670 nm 波长范围内检测到 CH(391, 431 nm)、C(315 nm)、C₂(516 nm) 等的发射光谱。Rie 等^[9]用发射光谱法考察了 Ar/H₂/CH₄ 混合气体等离子体, 检测到了 C(492.64, 493.21, 505.22, 538.01, 561.60, 586.49, 600.60, 601.30, 607.98 nm), C⁺(386.89, 387.17, 426.70, 462.99, 571.25 nm), C₂(501.50 nm), CH(314.41, 431.42 nm) 等的发射光谱。Vandevelde 等^[10]通过甲烷和氢气混合气体等离子体检测到了 C₂(516.5, 512.9 nm), CH(388.9, 431.4 nm) 等的发射光谱。Barshilia 等^[11]通过甲烷、氢气和氩气等离子体检测到了 CH 的发射光谱线 387.5 和 431 nm。黄松等^[12]通过 CF₄/CH₄ 电感耦合等离子体检测到了 C₂(471.5, 516.5, 563.5 nm), H(486.1, 656.3

nm), CH(431.4 nm) 等的发射光谱。

本文实验用高压脉冲电源将高纯甲烷(纯度 > 99.99%)电离形成流注电晕, 通过 CCD 光栅光谱仪检测了 370 ~ 1 100 nm 光谱范围内甲烷的发射光谱, 光谱分析结果显示甲烷经高压脉冲信号电离后除上述文献检测到的 H, CH, C, C₂, C⁺ 外, 还包括 C₃, C₄, C₅ 等的发射光谱。

1 实验

实验流程如图 1 所示, 实验反应器外部压强为 $P = 1.00179 \times 10^5$ Pa, 温度 $T = 281$ K。高压脉冲电压 $V = 100$ kV, 频率 $f = 100$ Hz。光栅光谱仪探测系统为 CCD, 可以实时采集光谱数据。针状电极为正极, 板状电极为负极。由于放电是在常温常压条件下进行的, 所以产生的是非热平衡甲烷等离子体。

2 结果和讨论

2.1 发射光谱分析

通过多次重复放电测量, 得到了相同的甲烷分子发射光谱。将 370 ~ 1 100 nm 内的光谱分成 370 ~ 620, 620 ~ 870, 870 ~ 1 100 nm 三个区间, 如图 2 所示。

收稿日期: 2008-05-08, 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20363003)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0988)联合资助

作者简介: 李金平, 1976 年生, 石河子大学师范学院物理系硕士研究生 e-mail: ljp_tea@shzu.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: db_tea@shzu.edu.cn

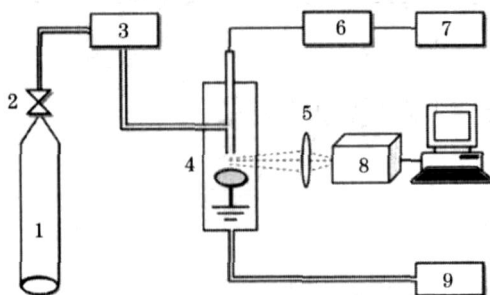


Fig. 1 Schematics of the experimental set-up

- 1: CH₄; 2: Needle valve; 3: Mass flowmeter;
4: Discharge tube; 5: Collector lens;
6: High-voltage pulse power supply;
7: Voltage and frequency controller;
8: Grating spectrograph;
9: Exhaust device for sweep gas

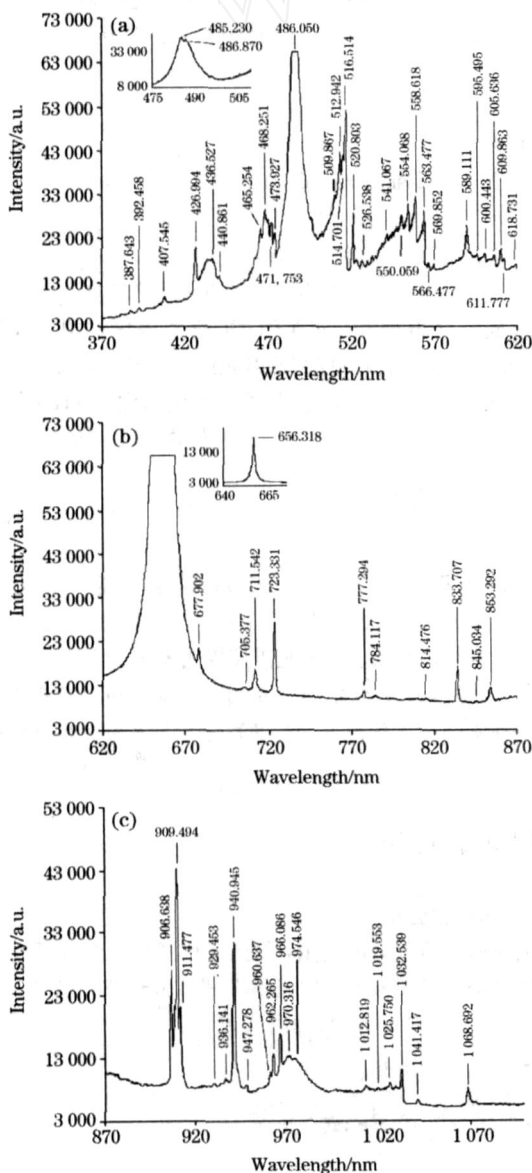


Fig. 2 Methane molecule emission spectrum

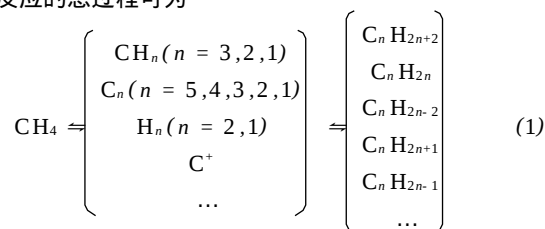
(a): 370~620 nm; (b): 620~870 nm; (c): 870~1100 nm

将上述甲烷等离子体光谱图中标识的光谱线和对应成分列表1。由表1可知,在370~1100 nm光谱区间检测到了H, C⁺, CH, C, C₂, C₃, C₄, C₅等的发射光谱。在检测到的产物中,氢的特征峰最强,在图2(a),图2(b)中H_α和H_β处峰的强度溢出光谱仪检测上限,且在H_β处出现自吸现象,如图2(a)中小图所示。由此说明甲烷经高压脉冲等离子体后电离度很高,高能电子的能量高于甲烷电离能12.98 eV以上。

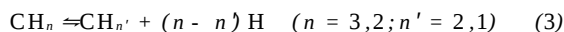
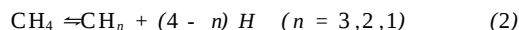
甲烷分子经高能电子非弹性碰撞后碎裂成CH_n(n=3, 2, 1)自由基。这些自由基或是在高能电子轰击下进一步脱氢形成自由基和C_n(n=5, 4, 3, 2, 1),或者随机性合成烯烃、炔烃和烷烃。

2.2 脉冲电离反应机理分析

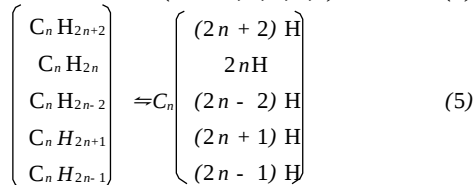
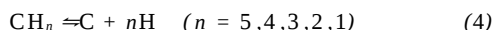
由表1发射光谱分析结果可知,在高压脉冲作用下,甲烷脱氢反应的总过程可为



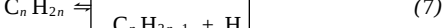
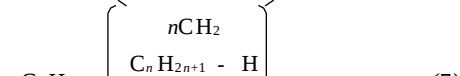
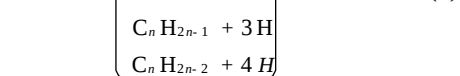
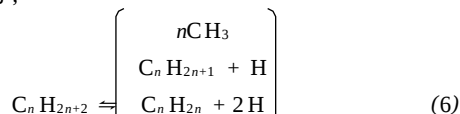
自由基形成的过程为



碳形成的过程为



烃形成的过程为,



除上述烃的形成过程之外,自由基之间相互结合也可形成烃,如



Table 1 Observed line of reaction products

Reaction Products	Observed line/ nm
H ₂	486. 050 , 656. 318
CH	392. 458 , 430. 143 ~ 438. 726 , 440. 861
C	554. 068 , 558. 618 , 563. 477 , 589. 111 , 595. 495 , 600. 443 , 605. 636 , 611. 777 , 784. 117 , 853. 292 , 906. 638 , 911. 477 , 929. 453 , 940. 945 , 947. 278 , 960. 637 , 966. 086 , 1 032. 539 , 1 041. 417 , 1 068. 692
C ⁺	387. 643 , 426. 994 , 723. 331
C ₂	471. 753 , 473. 927 , 512. 942 , 514. 701 , 516. 514 , 526. 538 , 566. 477 , 609. 863 , 711. 542 , 909. 494 , 970. 316 , 1 012. 819 , 1 019. 553 , 1 025. 750
C ₃	407. 545 , 465. 254 , 520. 803 , 541. 067 , 550. 059 , 569. 852 , 777. 294 , 814. 476 , 833. 707 , 936. 141 , 962. 265 , 974. 546
C ₄	468. 251 , 618. 371 , 705. 377
C ₅	509. 867 , 845. 034



.....

上述是甲烷等离子体的形成过程。从上面机理分析可看出,当甲烷气体通过高压脉冲电场时,其电子将获得能量变成高能电子,这些高能电子通过非弹性碰撞传递能量的方式,使甲烷分子电离进而释放出电子,由此电子呈雪崩式增加,又由于高能电子的能量可高于 12.98 eV,因而自由基和 H 是最先形成。随后自由基在高能电子轰击下,进一步脱氢,一方面形成碳和碳氢化合物,另一方面可形成其他烃。

3 结 论

通过脉冲电晕甲烷等离子体实验,记录并标识了 370 ~ 1 100 nm 光谱范围内甲烷等离子体发射光谱。与标准发射光谱数据库和相关文献比较后,确定了甲烷电离的产物为 H, C⁺, CH, C, C₂, C₃, C₄, C₅ 和烃等。分析了脉冲甲烷等离子体的电离机理,给出了自由基、碳、烃的电离途径。

参 考 文 献

- [1] Kalnicky Dennis J, Kniseley Richard N, Fassel Velmer A. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1975, 30(12): 511.
- [2] Hayakawa T, Kikui F, Ikeda S. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1982, 37(12): 1069.
- [3] Hettipathirana T D, Wade A P, Blades M W. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1990, 45(3): 271.
- [4] Tsuji Kouichi, Hirokawa Kichinosuke. Applied Surface Science, 1992, 59(1): 31.
- [5] Barholm Hansena C, Bentzona M D, Hansena J B. Diamond and Related Materials, 1994, 3(4-6): 564.
- [6] WEI Hai-jun, GUAN De-lin, SUN Pei-ting, et al(魏海军, 关德林, 孙培廷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 340.
- [7] 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.
- [8] ZHANG Xiurling, LIU Zhong-fan, LI Xue-hui(张秀玲, 刘中凡, 李学慧). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2004, 16(2): 166.
- [9] Rie K T, Menthe E, Wohle J. Surface and Coatings Technology, 1998, 98: 1192.
- [10] Vandevelde T, Nesladek M, Quaeysaegens C, et al. Thin Solid Films, 1996, 290-291: 143.
- [11] Barshilia H C, Vankar V D. J. Appl. Phys., 1996, 80(7): 3694.
- [12] HUANG Song, XIN Yu, NING Zhao-yuan. Plasma Science & Technology, 2005, 7(1): 2669.
- [13] Herzberg G. The Spectra and Structures of Simple Free Radicals—An Introduction to Molecular Spectroscopy. New York: Dover Publications, 1988. 204.
- [14] The National Institute of Standards and Technology(NIST). <http://www.nist.gov>.
- [15] Basic Science Data Center(中国理化数据库原子分子物理数据库). <http://www.nsd.cn/codata/index.jsp>.

Study on Optical Emission Spectroscopy of Pulse Corona Methane Plasma

LI Jin-ping^{1,2}, DAI Bin^{2*}, FAN Ting¹

1. Department of Physics, Normal College, Shihezi University, Shihezi 832003, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

Abstract From experiments of methane pulse corona plasma and plasma emission spectrometry, the emission spectra of methane ranging from 370 to 1100 nm were recorded and marked with CCD (Charge Coupled Device) grating spectrometry. The ionization products of H, C⁺, CH, C, C₂, C₃, C₄, C₅ and hydrocarbon were confirmed through high purity methane (purity 99.99%) ionized by pulse high voltage of 100 kV and 100 Hz under normal temperature and normal pressure. Through analyzing the experimental emission spectrum of methane plasma, the ionization mechanism, i.e. methane gas was ionized into corona plasma by pulse high voltage, was analyzed and the ionization of free radical CH_n (n = 3, 2, 1), carbon and hydrocarbons was given as well. Research results show that the dehydrogenation achieved a high level when methane molecules collide inelastically with high energy electrons, and the hydrogen atoms, hydrogen ions and methane free radicals were synthesized into alkenes, alkynes, alkanes and high polymer of carbon with further inelastic collision of high energy electrons. This experimental spectrum and mechanism analysis can be applied to the research on methane conversion.

Keywords Methane; Pulse corona plasma; Plasma emission spectrum; Free radical

(Received May 8, 2008; accepted Aug. 12, 2008)

* Corresponding author