

文章编号: 1000-8608(2019)02-0118-06

# 大气压氧气中稳定形态气液放电等离子体特性研究

冯 静, 杨德正\*, 张 丽, 王 森, 袁 皓, 赵紫璐, 周雄峰, 王文春

(大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 通过在放电回路中连接电容来控制放电电荷数目并得到稳定的氧等离子体。利用测量的电压电流波形和放电图像的变化分析了放电模式在不同应用电压下的转化过程。根据等离子体发射光谱计算了各种活性物种的发射光谱强度, 模拟了等离子体气体温度、振动温度的变化过程。结果表明: 随着应用电压的增加, 等离子体放电模式在电压正半周明显地从流光放电转化为辉光放电最后转化为弧光放电, 在电压负半周从电晕放电转化为弧光放电。在放电回路中加入电容可以限制单次放电的电荷数目, 提高放电的稳定性。与放电模式的转化相对应, 等离子体的气体温度先增加后不变。

**关键词:** 气液放电; 氧等离子体; 电容; 模式转化; 温度

**中图分类号:** TP319; O242.2   **文献标识码:** A   **doi:** 10.7511/dllgxb201902002

## 0 引言

大气压放电等离子体具有电子温度高和活性物种密度大等特点, 能够采用一些非传统的软材料作为电极, 例如塑料、生物组织、水溶液等, 可以广泛应用于材料表面改性、生物医学、杀菌消毒以及纳米颗粒制备, 等离子体处理饮用水技术就是在这个基础上发展起来的<sup>[1-4]</sup>。与常规等离子体水处理技术相比, 气液放电等离子体的优势在于等离子体与水溶液直接接触发生复杂的物理化学过程并产生大量的活性物种, 水溶液使得活性物种更容易扩散, 在扩散过程中还会产生新的活性物种。

常见的活性物种主要包括活性氮基团(RNS)和活性氧基团(ROS), 为了产生这两种活性基团常用的工作气体主要为含氮和含氧气体<sup>[5-7]</sup>。氮气放电等离子体会产生具有强氧化性的过氧亚硝酸(ONO<sub>2</sub>), 但是同时也会产生难以分离出来的硝酸根离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和亚硝酸根离子(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sup>[8-9]</sup>, 还会改变溶液的pH。放电产生的副产物对处理结果有很大的影响, Lukes等<sup>[10]</sup>研究了空气气液放电等离子体产生的硝酸、亚硝酸对液体的二次

污染过程。随着放电时间的延长, 上述副产物并没有减少, 反而持续增加。在饮用水处理中要避免这种二次污染的产生就要避免使用氮气作为工作气体。氧气放电等离子体会产生强氧化性的羟基自由基OH和氧原子O, 在杀菌消毒方面具有显著效果<sup>[1]</sup>。但是氧气作为一种电负性气体, 在放电初始阶段会吸附雪崩电子, 造成放电的起始电压升高, 在放电过程中又会吸收低能电子, 使得电子的平均能量升高, 影响放电的稳定性, 使放电容易向热不稳定形态转化。虽然氧气放电等离子体会产生羟基自由基OH, 但是OH会被氧气放电等离子体产生的O、O<sub>3</sub>等大量猝灭, 不利于光谱的测量, 不稳定的放电同时也会影响光谱测量<sup>[11]</sup>。在Wang等<sup>[12]</sup>、Shi等<sup>[13]</sup>的研究过程中发现: 放电等离子体会在无外加磁场和热场的条件下产生放电模式转变, 同时改变等离子体的相关特性。

在本文实验中, 以氧气作为工作气体, 采用针-水电极结构, 得到一种稳定可控的气液放电氧等离子体。电容能够限制单次放电的电荷数目, 所以通过在放电回路中加入合适的电容来抑制放电的不稳定性。在实验过程中, 随着外加电压的变化, 等离子体产生明显的放电模式转变。本文对放

收稿日期: 2018-04-11; 修回日期: 2019-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51407022, 51677019, 51377014); 国家重点研发计划项目(2016YFC0207200)。

作者简介: 冯 静(1995-), 女, 硕士生, E-mail: ziputao@dlut.edu.cn; 杨德正\*(1984-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, E-mail: yangdz@dlut.edu.cn。

电模式转变过程的电学特性和光学特性进行测量和分析。根据等离子体的发射光谱对活性物种的发射光谱强度进行计算,对等离子体的气体温度进行模拟。

## 1 实验方法

实验装置如图1所示,主要分为等离子体发生器、电容(75 pF,快速充放电脉冲电容)、配气系统、交流电源、电学探测系统和光学探测系统。等离子体发生器包括一个倒置的带进气支管的石英漏斗,漏斗距离下边3 mm处均匀分布6个直径2 mm的出气孔。漏斗上高压端放置一个白钢针电极与漏斗密封,下端接地的一圆形板电极也与漏斗密封。等离子体发生器底部放置在水中使液体进入容器内部。实验主要使用的工作气体为氧气( $O_2$ ),流速为20 mL/min,部分实验数据的测量需要混合10%的氮气( $N_2$ ),流速不变,通过质量流量控制计控制。实验中的电学探测系统主要包括高压探头1(HV-P60, 2 000 : 1, 1 000 M $\Omega$ , 5 pF)、高压探头2(Tektronix P6015-A, 1 000 $\times$ , 3.0 pF, 100 M $\Omega$ )、电流探头(Pearson 电流传感器,型号4100)和示波器(Tektronix TDS5054, 500 MHz)。高压探头1和2分别连接在电容两端,测量的电压信号分别为等离子体的应用电压和气体电压。光学探测系统包括光纤探头、单色仪(2 400 lines/mm, 300 nm; 1 200 lines/mm, 500 nm)、CCD相机(Newton DU940P-BV)和计算机。

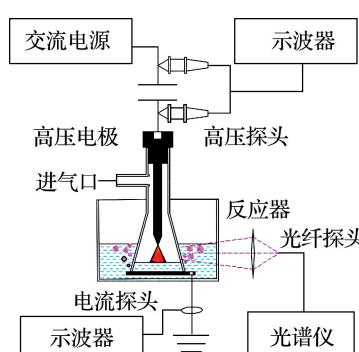


图1 气液放电等离子体实验装置图

Fig. 1 The schematic of experimental setup for generation of gas-liquid discharge plasma

## 2 结果与分析

### 2.1 放电图像和电学特性

图2是在不同的应用电压下,气液放电等

离子体的应用电压、气体电压和放电电流的波形图以及相应的放电图像。电流波形的显著变化表明在这个过程中存在着不同的放电模式转变。由于电极结构的不对称导致了正、负半周电流波形的不对称。不同的电流变化方式意味着放电模式转变的过程在正、负半周也不同,所以把它们分开讨论。

对正半周,在较低的应用电压下(图2(a)),气体间隙呈现间歇性的击穿,即并不是每个周期都有放电发生。这主要是由于参与放电的电荷受串联到放电回路中电容的限制。应用电压较低时,电容存储电荷数量较少,当达到临界值,电荷快速释放,气体电压急剧下降。随着应用电压的升高,电容存储电荷数量增多,放电逐渐分布到每个周期之中。在每半个周期内,放电的时间在电压达到本周期的峰值之前。气体电压在击穿的瞬间下降到零以下,放电被过零熄灭,此时放电属于典型的流光放电(图2(b))。这种放电模式是由单电子雪崩引起的,是一种放电的丝带通道。如果在流光放电的基础上增加电极上的电压,电子雪崩就会继续发展,到一定程度之后,流光放电就会向火花放电过渡(火花放电是一种不均匀且不稳定的放电)。电路中的电容能够控制电荷释放的数量,使得放电不向火花放电发展。此时电极间的剩余电荷数目不足以维持放电的继续进行和放电模式的转化。随着应用电压和注入功率的继续增加,正半周期的电流峰值出现了明显的下降(毫安量级)。电流相同的陡峭上升沿,表明此时的放电和低电压时的击穿机制类似。同时电流的持续时间增加到了微秒量级(8.28  $\mu$ s),这是因为等离子体在首先通过流光通道击穿后,由电压升高的电荷量增加可以进一步维持放电。此时放电已经从流光放电模式转化为辉光放电模式了,同时放电形态也由丝状的电离通道转变成了弥散的辉光形式。应用电压的变化不明显是因为在辉光放电模式,空间电荷的效应更加明显,如图2(c)所示。随着应用电压峰-峰值的进一步增加,如图2(d)所示,在每个周期内将存在更多的放电模式。气体电压的峰值下降到了2.93 kV。这种低电压高电流密度的放电模式是很明显的弧光放电。这种转变的一个原因是由于电极两端电压的增加使得等离子体中正离子的能量增加,正离子轰击阴极使阴极温度升高,导致释放出的电荷数目增多,电流密度增加。

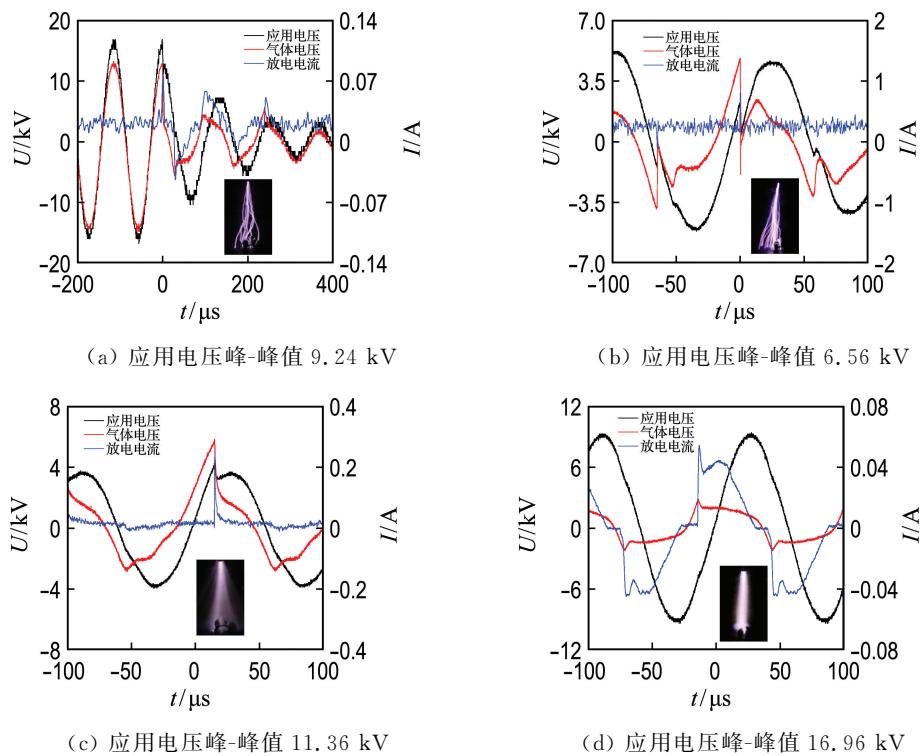


图 2 不同应用电压下的放电图像和电压电流波形图

Fig. 2 Discharge images and waveforms of voltage and current for different applied voltages

对负半周，在电压较低时，负半周产生的放电模式为负电晕放电。对于针-水电极这种两电极曲率半径相差特别大的电极结构，当曲率半径小的那一个电极为阴极时，就会在这一极产生负电晕放电。这种放电的发展较为缓慢，所以一直到应用电压峰-峰值为 16.96 kV 之前，负半周的电流峰值相比较正半周都很小。随着应用电压增加，电晕

放电向阳极发展，放电通道与阳极光致电离产生的放电相接通，累积在电极两端的电荷迅速释放，转变成弧光放电。

## 2.2 发射光谱

等离子体中的高能电子会与氧气分子  $O_2$  和水分子  $H_2O$  碰撞，产生大量激发态的自由基和原子等活性物种，可以通过发射光谱技术探测到。图 3

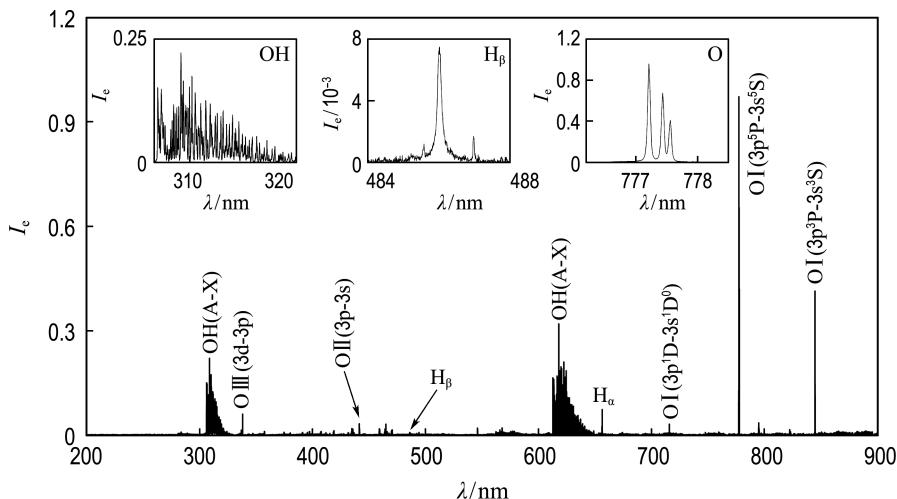
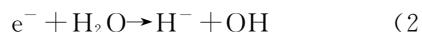


图 3 气液放电等离子体的发射光谱图

Fig. 3 The optical emission spectra of gas-liquid discharge plasma

为气液放电等离子体的发射光谱图,波长范围从200~900 nm。放电产生的发射光谱主要由羟基自由基 OH( $A^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi$ )的谱带(最大强度在309 nm)、氧原子 O( $3p^5P\rightarrow 3s^5S$ , 777 nm)的谱线、氢原子的  $\alpha$  线系(656 nm)和  $\beta$  线系(486 nm)组成。在这些活性物种中,羟基自由基 OH 和氧原子 O 属于活性氧基团,能破坏细胞壁,具有杀菌消毒的作用<sup>[1]</sup>。

实验中测量了不同应用电压时的发射光谱,并计算了活性物种的发射光谱强度。图 4 是在不同应用电压下,OH 和 O 的发射光谱强度。随着应用电压的增加,O 的发射光谱强度先减小后增大,但是变化的范围大。与氧原子 O 不同,OH 自由基的发射光谱强度则先逐渐增大,在应用电压大于 18 kV 后保持在同一水平。气液放电等离子体中的 OH 主要产生在气相和液相的交界处,反应方程式为<sup>[14]</sup>



OH 自由基主要由电子和氧原子 O 与水分子  $H_2O$  的碰撞产生,这些反应的反应速率与等离子体的气体温度成正比。

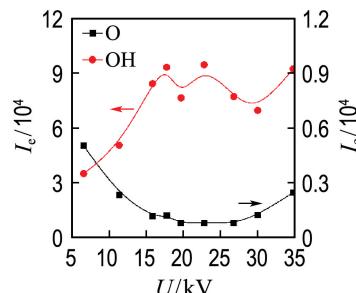


图 4 不同应用电压下的羟基自由基 OH(A-X)(302~328 nm) 和氧原子 O(777 nm) 的发射光谱强度

Fig. 4 Optical emission intensities of OH(A-X) (302~328 nm) and O (777 nm) as a function of applied voltage

## 2.3 等离子体温度

大气压非平衡等离子体的转动能量级间隔较小,易与平动能级达到平衡,等离子体的转动温度  $T_r$  可近似认为与气体温度  $T_g$  相等<sup>[15]</sup>。利用 Lifbase 软件,根据自由基 OH(A-X) 的发射光谱线形可以模拟出等离子体的转动温度<sup>[16~17]</sup>。但是

对于气液放电等离子体,放电产生的 OH(A) 态的转动能量级分布与形成过程有关,它的转动温度并不是一个热力学温度,不满足玻尔兹曼分布,不能用来计算气体温度<sup>[18]</sup>。为了得到正确的等离子体温度,在工作气体中通入 10% 的氮气  $N_2$ ,以获得  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 1, 2, 3)$  的发射光谱<sup>[19~21]</sup>。模拟  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 1, 2, 3)$  的转动温度近似等于等离子体的气体温度,需要满足两个假设<sup>[21]</sup>:



$$\tau_{rt} = 1/Z_{rt}(10^{10} \sqrt{300p/T}) \quad (5)$$

首先,氮分子  $N_2(C^3\Pi_u)$  态由  $N_2(B^1\Sigma_g^+)$  态直接碰撞激发。转动能量和平动能级的平衡弛豫时间  $\tau_{rt}$  与氮分子  $N_2(B^1\Sigma_g^+)$  有关,其中,  $Z_{rt}$  是氮分子  $N_2(B^1\Sigma_g^+)$  态的有效碰撞次数;  $p$  为压强, 101 325 Pa;  $T$  为热力学温度, K。利用 Specair 软件可以模拟计算等离子体的转动温度  $T_r$  和振动温度  $T_v$ 。图 5 是  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 2)$  跃迁光谱的模拟线形与实验线形的对比图,应用电压为 15.84 kV。图 6 是通过这种方法得到的振动温度和转动温度随着应用电压的变化趋势。随着应用电压的增加,振动温度的变化不明显。转动温度随着应用电压的增加而增加,从 800 K 增加到 2 000 K,在放电模式转变时增加的程度更大。

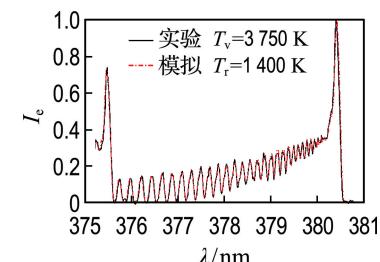


图 5  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 2)$  发射光谱的模拟谱带和实验谱带的对比

Fig. 5 The comparison between the measured and simulated emission spectra bands of  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 2)$

在同一放电模式内,电场的增强使得粒子热运动的剧烈程度增加,温度升高。应用电压增加导致的放电模式转变使得等离子体的放电区域和带电粒子数目增加,带电粒子数目增加和热运动剧烈程度增加这两个原因导致等离子体的温度进一步增加。OH(A-X) 的发射光谱强度变化趋势与等离子体气体温度的变化趋势一致,都随着电压增

加和放电模式的转变增加,直到放电转变为弧光放电后保持稳定。

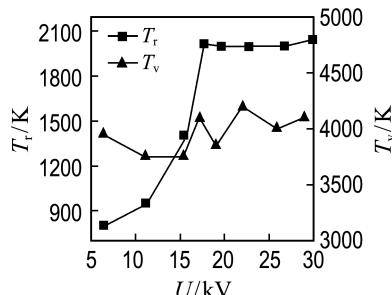


图 6 不同应用电压下振动温度和转动温度的变化趋势

Fig. 6 The vibrational and rotational temperatures varying as a function of applied voltage

### 3 结语

本文通过在放电回路中加入电容控制单次放电的电荷数目,得到了稳定可控的交流气液放电等离子体。通过增加应用电压的方式可以得到不同模式的放电,对其电学特性和光学特性进行了诊断测量。通过放电照片和电压电流波形图可以分析放电的模式转变类型和变化过程。由于电极的不对称性,放电的模式转变在正负半周也不对称。正半周的放电模式转变过程为从流光放电到辉光放电最后变成弧光放电,负半周则是从电晕放电转变到弧光放电。利用发射光谱法对放电产生的活性物种进行了测量,气液放电等离子体中含有丰富的羟基自由基 OH、氧原子 O 和氢原子 H,其中 OH 在应用电压为 18 kV 时达到了极值。利用 Specair 软件对  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, \Delta\nu = 2)$  的发射光谱进行了模拟,得到了等离子体的振动温度和气体温度。随着应用电压的增加和放电模式的转变,带电粒子的数目增加,粒子运动的剧烈程度增加,等离子体的气体温度从 800 K 增加到 2 000 K。

### 参考文献:

- [1] YANG Dezheng, JIA Li, WANG Wenchun, et al. Atmospheric pressure gas-liquid diffuse nanosecond pulse discharge used for sterilization in sewage [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2014, 11(9):842-849.
- [2] GO D B. Atmospheric-pressure ionization: New approaches and applications for plasmas in contact with liquids [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, 646(1):012052.
- [3] WANG Sen, YANG Dezheng, WANG Wenchun, et al. An atmospheric air gas-liquid diffuse discharge excited by bipolar nanosecond pulse in quartz container used for water sterilization [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(26):264108.
- [4] SOMMERS B S, FOSTER J E. Plasma formation in underwater gas bubbles [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(1):015020.
- [5] ZHANG Hao, ZHU Fengsen, TU Xin, et al. Characteristics of atmospheric pressure rotating gliding arc plasmas [J]. *Plasma Science and Technology*, 2016, 18(5):473-477.
- [6] BENSTAALI B, BOUBERT P, CHERON B G, et al. Density and rotational temperature measurements of the OH degrees and NO degrees radicals produced by a gliding arc in humid air [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2002, 22(4):553-571.
- [7] KAVKA T, MAŠLÁNI A, HRABOVSKÝ M, et al. Experimental study of the effect of gas nature on plasma arc cutting of mild steel [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(22):224011.
- [8] SINGH M K, OGINO A, NAGATSU M. Inactivation factors of spore-forming bacteria using low-pressure microwave plasmas in an  $N_2$  and  $O_2$  gas mixture [J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11):115027.
- [9] KONG M G, KROESEN G, MORFILL G, et al. Plasma medicine: an introductory review [J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11):115012.
- [10] LUKES P, DOLEZALOVA E, SISROVA I, et al. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxy nitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of  $H_2O_2$  and  $HNO_2$  [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(1):051019.
- [11] BRUGGEMAN P J, KUSHNER M J, LOCKE B R, et al. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25(5):053002.
- [12] WANG Weiwei, LIU Feng, WANG Xue, et al. Optical and electrical characteristics of air dielectric barrier discharges in mode transition at atmospheric pressure [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, 24(2):025001.

- [13] SHI J J, KONG M G. Mode transition in radio-frequency atmospheric argon discharges with and without dielectric barriers [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(10):101502.
- [14] ROESELOVA M, VIECELI J, DANG L X, *et al.* Hydroxyl radical at the air-water interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(50):16308-16309.
- [15] LUO Siqi, DENNING C M, SCHÄRER J E. Laser-rf creation and diagnostics of seeded atmospheric pressure air and nitrogen plasmas [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(1):013301.
- [16] LUQUE J, KRAUS M, WOKAUN A, *et al.* Gas temperature measurement in  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  dielectric-barrier discharges by optical emission spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(8):4432-4438.
- [17] DE IZARRA C. UV OH spectrum used as a molecular pyrometer [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, **33**(14):1697-1704.
- [18] BRUGGEMAN P, SCHRAM D C, KONG M G, *et al.* Is the rotational temperature of OH(A-X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature? [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2009, **6**(11):751-762.
- [19] LAUX C O, SPENCE T G, KRUGER C H, *et al.* Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2003, **12**(3):125-138.
- [20] MACHALA Z, JANDA M, HENSEL K, *et al.* Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007, **243**(2):194-201.
- [21] EVANS M D G, SAINCT F P, ARISTIZABAL F, *et al.* Development of a nanosecond pulsed HV atmospheric pressure plasma source: preliminary assessment of its electrical characteristics and degree of thermal nonequilibrium [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, **48**(25):255203.

## Study of characteristics for stable gas-liquid discharge plasma in oxygen at atmospheric pressure

FENG Jing, YANG Dezheng\*, ZHANG Li, WANG Sen,  
YUAN Hao, ZHAO Zilu, ZHOU Xiongfeng, WANG Wenchun

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A suitable capacitor was employed in the discharge circuit to quantify the charge number and generate a stable diffusion oxygen plasma. Dynamic evolution of electrical characteristics of voltage and current waves and discharge images were measured to investigate the discharge modes and their transitions when the discharge parameter of applied voltage was changed. The plasma gas temperature, vibrational temperature and emission intensity of excited active species were calculated and simulated by optical emission spectra. It is found that an obvious transition from streamer mode to glow mode and then to arc mode in a single voltage positive half cycle and another mode transition from corona mode to arc mode in negative half cycle are generated with the increasing of applied voltage. The capacitor added in discharge circuit can regulate the releasing quantity of electron in once discharge to improve the discharge stability. Furthermore, corresponding with the transitions of discharge modes, the plasma gas temperature increases first and then remains stable.

**Key words:** gas-liquid discharge; oxygen plasma; capacitor; mode transition; temperature