

水下运行直流激励大气压辉光放电的光谱特性研究

武珈存, 吴凯玥, 贾博宇, 贾鹏英*, 李雪辰

河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002

摘要 大气压辉光放电的产生摆脱了真空装置的束缚, 且其中富含活性粒子, 因此大气压辉光放电在材料表面改性, 生物医学, 污染物处理等方面都具有良好的应用前景。在其应用研究中, 含氧活性粒子如 OH 自由基和 O 原子等具有重要作用, 但目前关于氧原子浓度随工作气体中氧气含量的变化尚不清楚。利用直流电压激励针-网放电装置, 以氩氧混合气体作为工作气体, 在去离子水中产生了弥散的大气压等离子体。放电照片显示放电中包含明显的阳极辉区、负辉区以及位于它们之间的正柱区, 这些特征区域的存在表明放电处于辉光放电机制。光电测量结果表明, 气隙电压和发光信号随时间均是恒定的, 即放电是时间连续的无脉冲形式。其中, 气隙电压随放电电流的增大先减小而后维持不变, 即放电的伏安特性曲线在小电流时具有负斜率, 在大电流时处于稳压阶段, 因此该水下放电在小电流时为亚辉光放电机制, 在大电流时为正常辉光放电机制。通过采集 250~900 nm 范围内的放电发射光谱, 发现谱线主要集中在 680~900 nm 范围内, 这部分光谱由 Ar I 和 O I (777.4 和 844.0 nm) 组成。此外, 还在波长 308 nm 处观测到微弱的 OH 谱线。光谱测量结果发现, Ar I (如 750.4 和 763.5 nm) 的谱线强度随工作气体中氧气含量的增加而单调地减小。与之不同的是 O I 的谱线强度随工作气体中氧气含量的增加先增大, 在氧气含量为 1.5% 时达到其最大值, 之后随氧气含量的增加而减小。为了分析 O I 的谱线强度随工作气体中氧气含量的变化关系, 通过光线化强度法 (777.4 nm/750.4 nm) 研究了氧原子浓度随工作气体中氧气含量的变化关系。结果表明氧原子浓度随氧气含量的变化趋势与 O I 谱线强度的变化趋势一致, 即随工作气体中氧气含量的增加表现为先增大后减小, 其最大值出现在氧气含量为 1.5% 时。最后, 基于氧原子的产生机制和氧分子对电子的吸附作用对上述实验现象进行了定性的解释。这些研究结果对于大气压辉光放电的应用具有重要意义。

关键词 大气压辉光放电; 发射光谱; 谱线强度; 氧原子浓度

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2500-05

引言

辉光放电是一种产生低温等离子体的常见方法, 它通常工作在低气压条件下。低气压辉光放电需要昂贵的真空设备, 因此其产生成本高, 且不易于实现流水线生产^[1]。与之相比, 大气压放电可以摆脱真空装置的束缚, 因此具有广泛的应用前景。例如, 工业领域可用于表面改性^[2]、薄膜沉积^[3]、刻蚀^[4]、材料合成^[5]。生物医疗领域可用于杀菌消毒^[6-7]、伤口愈合等。环境保护领域可用于大气污染治理、土壤污染治理^[8]等。此外, 还可用于航空领域中飞行器隐身^[9]等。

大气压放电通常是不均匀的, Kanazawa 等以氦气作为

工作气体, 利用介质阻挡放电装置获得了均匀的大气压放电 (也称为大气压辉光放电)^[10]。Massines 等利用正弦电压激励氦气介质阻挡放电, 随电压幅值的变化放电可以呈现弥散的辉光放电模式和丝状放电模式, 且与丝状放电相比辉光放电在提高材料表面能方面具有更高的效率^[11]。利用针-板放电装置, Staack 等^[12]分别在氦气、氩气、氢气、氮气和空气中产生了大气压直流辉光放电, 并研究了不同气体中直流辉光放电的气体温度。以上提到的辉光放电多是在固体电极之间产生的。对于水处理、染料降解等应用, 放电通常产生在液体表面或液体中。例如, 我们利用钨针作为阳极, 在液体表面上产生了直流辉光放电, 研究发现辉光放电与液体相互作用可以导致液体 pH 值、电导率以及 NO₃⁻, NO₂⁻ 和 H₂O₂ 浓度发生变化^[13]。利用针-网结构的放电装置, 在液体中产

收稿日期: 2019-06-11, 修订日期: 2019-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(11575050)资助

作者简介: 武珈存, 1996 年生, 河北大学物理科学与技术学院硕士研究生 e-mail: m15930920750@163.com

* 通讯联系人 e-mail: plasmalab@126.com

生了直流空气辉光放电,并用于降解溶液中的亚甲基蓝染料^[14]。在放电的应用研究中,含氧活性物质如 OH 和 O 原子等具有重要作用,但目前关于氧原子浓度随实验参数的变化尚不清楚。

以氩氧混合气体作为工作气体,利用直流电压激励针-网结构的放电装置在水中产生了弥散的大气压等离子体,并通过光线化强度法研究了氧原子浓度随氧气含量的变化关系。

1 实验部分

图 1(a)是实验装置示意图,其放电装置为针-网结构。其中钨针电极(长 145 mm、直径 1 mm,针尖的曲率半径约为 200 μm)置于石英管(内径为 8 mm,外径为 10 mm)的轴线上

置。石英管的底部固定有一层钨网(18 目),钨网与针尖的距离为 10 mm。放电装置被垂直浸入一个盛满水的烧杯中(量程为 500 mL,内直径为 83 mm),钨网距液面约 2 cm。总流量为 0.4 L \cdot min⁻¹ 的氩氧混合气体从石英管的一端进入,经过针-网之间的放电区域,最终在石英管底部以气泡的形式鼓出。钨针电极通过一个镇流电阻(500 k Ω)与直流电源(Glassman EK15R40)的高压输出端相连,钨网电极接地。两电极之间的气隙电压通过高压探头(Tektronix P6015A)来探测,利用光电倍增管(PMT)(ET 9085SB)收集放电的发光信号。气隙电压和发光信号均由示波器(Tektronix DPO4104)进行显示和存储。利用数码相机(Canon EOS 7D)对水下的放电进行拍照。放电的发光信号经由透镜汇聚进入装有 ICCD (Andor DH334T)的光栅光谱仪(ACTON SP2750, 600 line/mm)中,其中 ICCD 的曝光时间为 1.0 ms。

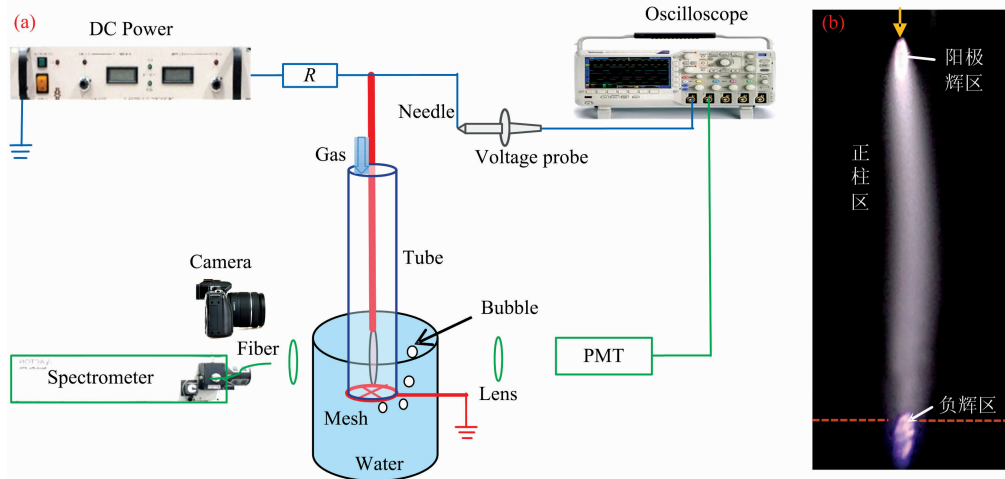


图 1 实验装置示意图(a)和等离子体羽的照片(b)

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the experimental setup, and (b) image of a plasma plume

2 结果与讨论

逐渐增大针-网电极间的气隙电压,两电极间会发生击穿放电。图 1(b)给出了气体总流量为 0.4 L \cdot min⁻¹, 氧气含量为 1%, 气隙电压为 1.0 kV 时的放电照片,其中曝光时间为 4.0 ms。由图可知,两个电极被明亮的放电通道连接,在针电极附近有一明显的亮区。由于针电极接正高压信号,所以它作为放电的阳极,故此亮区对应大气压辉光放电的阳极辉区。在阳极辉区下面,放电呈现均匀弥散状,对应放电的正柱区,而在网电极附近放电呈现淡紫色的亮区,即负辉区。这样,图 1(b)中的放电包含阳极辉区、负辉区和它们之间的正柱区。又因为辉光放电的特征区域包括阴极位降区、负辉区、法拉第暗区、正柱区和阳极辉区,其中法拉第暗区、正柱区和阳极辉区可以不存在^[15]。所以包含阳极辉区、负辉区及正柱区的该放电处于辉光放电机制。

图 2(a)给出了辉光放电的气隙电压和发光信号的波形。从图中可以发现,气隙电压和光信号随时间均无变化,即放电是时间连续的。伏安特性曲线是气体放电中最重要的特性

之一,图 2(b)给出了水下运行放电的伏安特性曲线。从图中可以看出,气隙电压随放电电流的增大先减小而后基本不变,即伏安特性曲线在小电流时具有负斜率,在大电流时维持稳压状态,这表明放电在小电流时处于亚辉光放电机制,在大电流时处于正常辉光放电机制。

利用光栅光谱仪采集了 250~900 nm 范围内的放电发射光谱,其中谱线主要集中在 680~900 nm 之间,如图 3 所示。从图中可以看出,这一波长范围内的发射光谱主要由 Ar I 和 O I (777.4 和 844.0 nm)组成。在这些氩谱线中最重要的是 Ar I (750.4 nm),因为这条谱线是电子直接激发基态氩原子产生的,可以很好的表征放电中的高能密度^[16]。除此之外,在波长 308 nm 处还可以观测到微弱的 OH 谱线。OH 自由基的产生途径之一是由于高能电子直接碰撞离解 H₂O 分子产生的, $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, 其另一种可能的产生途径是放电产生的氧原子 O(¹D) ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}(\text{}^1\text{D})$) 和 H₂O 分子反应而产生 OH 自由基, $\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ 。此外,OH 自由基还可以通过 H₂O⁺ 的离解重组获得, $e^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, 其中 H₂O⁺ 是潘宁电离过程的产物, $\text{Ar}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}^+ + e^{[17]}$ 。

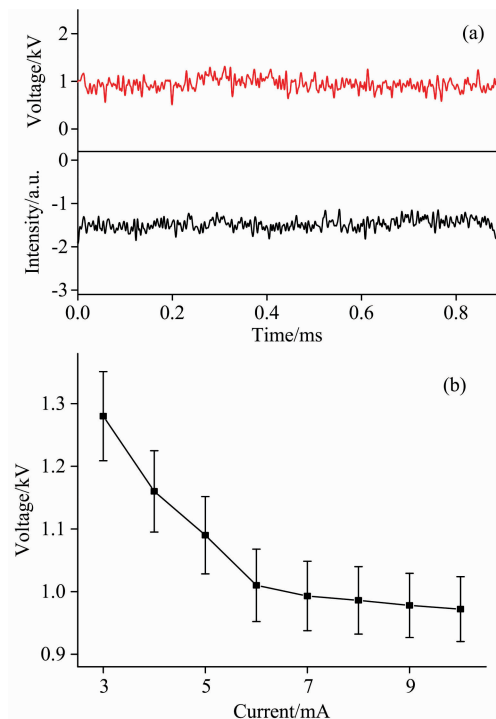


图 2 (a)气隙电压和光信号的波形图;
(b)放电的伏安特性曲线

气体总流量为 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 氧气含量为 1%

Fig. 2 (a) Waveforms of voltage applied between the two electrodes and light emission signal, and (b) voltage-current curve for the discharge

O_2 content is 1% with a total flow rate of $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

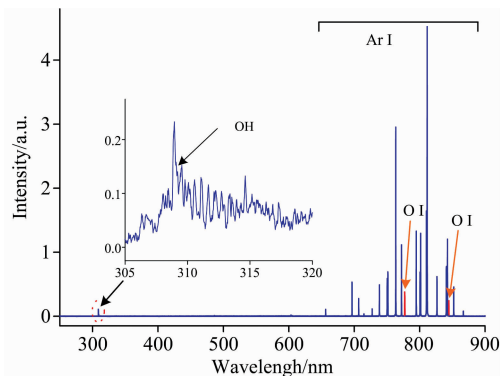


图 3 250~900 nm 等离子体羽的发射光谱
实验条件对应图 2(a)

Fig. 3 250 to 900 nm scanned optical spectra emitted from plasma plume

Which corresponds to Fig. 2(a)

图 4 给出了氩氧混合气体中氧气含量对 Ar I (763.5 和 750.4 nm) 和 O I (777.4 nm) 强度的影响。从图 4 可以看出, Ar I 的谱线强度随混合气体中氧气含量的增加而单调地减小。与之不同, O I 的谱线强度随混合气体中氧气含量的增加先增大, 在氧气含量为 1.5% 时达到最大值, 之后会随氧气含量的增加而减小。为了分析 O I 的谱线强度随工作气体

中氧气含量的变化关系, 我们还通过光线化强度法 (777.4 nm/750.4 nm) 研究了氧原子浓度^[18]。图 5 给出了辉光放电产生氧原子浓度随工作气体氧气含量的变化关系。由图可知, 氧原子浓度随氧气含量的变化趋势与 O I 谱线强度的变化趋势一致, 即随氧气含量的增加先增大后减小, 在 1.5% 氧气含量时存在一个最大值。

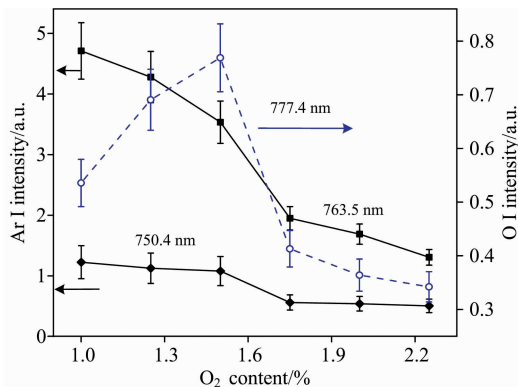


图 4 Ar I (763.5 和 750.4 nm) 和 O I (777.4 nm) 谱线强度随氧气含量的变化关系

气隙电压为 1.0 kV, 气体总流量为 $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 4 Spectral line intensity of Ar I (763.5 and 750.4 nm) and O I (777.4 nm) as functions of O_2 content

Gas voltage is 1.0 kV and total flow rate is $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

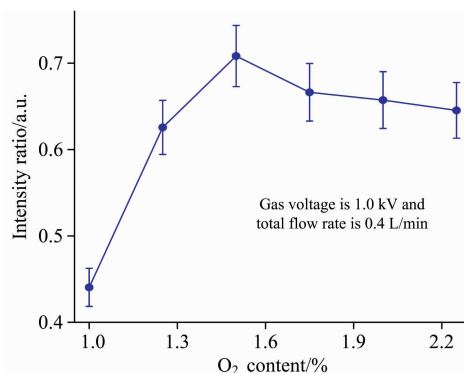


图 5 777.4 与 750.4 nm 的强度比随氧气含量的变化关系

Fig. 5 Intensity ratio of 777.4 to 750.4 nm as a function of O_2 content

以上现象可以通过分析氧原子的产生和猝灭机制进行解释如下。放电产生的高能电子和氩的亚稳态粒子可以通过碰撞氧分子, 使之分解产生高化学活性的氧原子。随工作气体中氧气含量的增加, 放电等离子体中的氧分子浓度升高, 因此电子与氧分子的碰撞频率增加, 从而导致氧原子浓度升高。除了这种促进作用外, 氧是一种电负性气体, 可以通过吸收放电产生的电子形成负离子(如 O_2^- 和 O^- 等), 从而导致放电中电子数量的减少。这将导致电子与氧分子的碰撞频率减小, 从而使得产生的氧原子浓度降低, 即表现为抑制作用。我们认为当氧气含量低于 1.5% 时, 促进作用占主导地位, 因此辉光放电产生的氧原子浓度随工作气体中氧含量呈上升趋势。当工作气体中氧气含量过高时, 氧分子吸附电子

形成负离子的过程变得更为重要,从而导致氧原子浓度随工作气体中氧含量增大呈下降趋势。同样的原因,当工作气体中氧气含量较低时,辉光产生的氧原子浓度随氧气含量增加而升高,这必然导致 O I 的谱线强度也随着氧气含量增加而升高。但当氧气含量较高时,一方面氧原子浓度会降低,另一方面由于氧分子的吸附作用导致电子数量的减少,这两种因素都会导致 O I 的谱线强度也随着氧气含量增加而降低。综上, O I 的谱线强度也随着氧气含量增加呈现先增大后减小,在 1.5% 时存在一个最大值。Ar I 的谱线强度随氧气含量增加而单调减小主要是因为氧可以通过吸收放电产生的电子形成负离子,从而减少放电区域内的电子数量,降低电子与 Ar 之间的碰撞频率,导致激发态 Ar 布局数的减少。因此,随混合气体中氧气含量的增加 Ar I 的强度减弱。

3 结 论

利用直流电压激励针-网放电装置, 通入氩氧混合气体

后,在液面下方产生了弥散的大气压等离子体。放电照片显示放电包含阳极辉区、负辉区及正柱区,这表明该放电处于辉光放电机制。光电测量结果表明,气隙电压和发光信号随时间均无变化,即放电是时间连续的。放电的伏安特性曲线在小电流时具有负斜率,在大电流时处于稳压阶段,因此该水下放电在小电流时为亚辉光放电机制,在大电流时处于正常辉光放电机制。利用放电的发射光谱,除了 O I 和 Ar I 的谱线外,还可以观测到微弱的 OH 的谱线。随混合气体中的氧气含量的增加,Ar I 的强度减小,而 O I 的强度表现为先增大后减小,在氧气含量为 1.5% 时存在一个最大值。氧原子浓度通过光线化强度方法(777.4/750.4 nm)被进行了研究,发现氧原子浓度随氧气含量的变化趋势与 O I 谱线强度的变化趋势一致,即随氧气含量的增加先增大后减小,在 1.5% 氧气含量处存在一个最大值。最后,对上述现象进行了定性的解释。这些研究结果对于大气压辉光放电的应用具有重要意义。

References

- [1] Kunhardt E E. IEEE Trans. on Plasma Sci. , 2000, 28(1): 189.
- [2] Li X, Liu R, Li X, et al. Phys. Plasmas, 2019, 26: 023510.
- [3] Xu Y, Dong X, Li X, et al. Plasma Sci. Technol. , 2019, 21: 065501.
- [4] Dimitrakellis P, Gogolides E. Microelectronic Engineering, 2018, 194: 109.
- [5] Khlyustova A V, Sirotkin N A, Krayev A S et al. Plasma Sci. Technol. , 2019, 21: 025505.
- [6] Kieft I E, E P v d Laan and Stoffels E. New Journal of Physics, 2004, 6: 149.
- [7] Tian Y, Ma R, Zhang Q, et al. Plasma Process Polym. , 2015, 12(5): 439.
- [8] Zhan J, Zhang A, Paul Héroux, et al. Science of the Total Environment, 2019, 661: 266.
- [9] Vidmar R J. IEEE Trans. on Plasma Sci. , 1990, 18: 733.
- [10] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T and Okazaki S. J. Phys. D: Appl. Phys. , 1988, 21: 838.
- [11] Massines F, Gouda G. J. Phys. D: Appl. Phys. , 1998, 31: 3411.
- [12] Staack D, Farouk B, Gutsol A, et al. Plasma Sources Sci. Technol. , 2008, 17: 025013.
- [13] Li X, Li X, Gao K, et al. Phys. Plasmas, 2019, 26: 033507.
- [14] Li X, Wang B, Jia P, et al. Plasma Sci. Technol. , 2017, 19: 115505.
- [15] YANG Jin-ji(杨津基). Gas Discharge Physics(气体放电). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983.
- [16] Cullen P J, Milosavljević V. Prog. Theor. Exp. Phys. , 2015, 063J01.
- [17] Nimisha Srivastava, Wang C. J. Appl. Phys. , 2011, 110: 053304.
- [18] Li S, Huang W, Zhang J, et al. Appl. Phys. Lett. , 2009, 94: 111501.

Spectral Characteristics of an Argon/Oxygen Plasma Plumes Excited by DC Voltage and Operated Underwater

WU Jia-cun, WU Kai-yue, JIA Bo-yu, JIA Peng-ying*, LI Xue-chen

Key Laboratory of Photo-Electronics Information Materials of Hebei Province, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract Atmospheric pressure glow discharge (APGD) is abundant with active species, and a vacuum device is dispensable for APGD. Due to these good merits, APGD has extensive application prospects in material surface modification, biomedical application, pollutant treatment, and so on. In application research for APGD, oxygen-containing active species, such as OH radicals and O atoms, play an important role. Unfortunately, the influence of oxygen content in working gas on the concentration of the produced oxygen atom is not very clear up to now. Aim to this status, a diffused atmospheric pressure plasma is excited by a direct-current voltage with a needle-mesh geometry, which is operated underwater of deionized water and with argon/oxygen mixture used as working gas. Discharge image presents three distinct regions, including anode glow, negative glow, and a positive column between them. The presence of these characteristic regions suggests that the discharge is operated in a glow discharge regime. By optical and electrical methods, results show that both gap voltage applied between the two electrodes and light emission signal is time-invariant, that is to say, the discharge operates in a continuous mode, other than the pulsed mode. Moreover, the voltage-current curve of discharge has a negative slope at low current and voltage stabilizing at high current, revealing that the discharge operated underwater is in a subnormal glow discharge regime at low current, and in a normal glow discharge regime at high current. By optical emission spectroscopy, spectrum collected in the range from 250 to 900 nm contains spectral lines mainly in the range of 680 to 900 nm, which are composed of Ar I and O I (777.4 and 844.0 nm). In addition, an OH line with weak intensity is also observed at 308 nm. With increasing O₂ content of working gas, the intensity of Ar I (750.4 and 763.5 nm) monotonously decreases. However, the intensity of O I increases firstly, reaches a maximum with an oxygen content of 1.5%, then decreases with increasing O₂ content. In order to analyze this phenomenon, the concentration of oxygen atom is then investigated as a function of oxygen content in working gas by using an intensity of O I at 777.4 nm ratio to intensity of Ar I at 750.4 nm. Results indicate that oxygen atom concentration with increasing oxygen content of working gas has a similar trend with O I intensity, that is to say, oxygen atom concentration increases firstly and then decreases with increasing O₂ content, and its maximum is reached with an oxygen content of 1.5%. Finally, a qualitative explanation is given through analyzing the generation process of oxygen atoms and the loss procedure of electrons attached by oxygen molecules. These results are of great significance for the application of APGD.

Keywords Atmospheric pressure glow discharge; Emission spectrum; Spectral intensity; Oxygen atom concentration

(Received Jun. 11, 2019; accepted Oct. 29, 2019)

* Corresponding author