

Ar/CH₄ 等离子体射流发射光谱诊断研究

李政楷¹, 陈雷^{1*}, 杨聪¹, 宋鹏^{2,3}, 曾文¹, 刘爱骥¹, 庞钧译¹

1. 沈阳航空航天大学航空发动机学院, 辽宁 沈阳 110136

2. 大连民族大学机电信息工程学院, 辽宁 大连 116600

3. 大连理工大学内燃机研究所, 辽宁 大连 116024

摘要 为了更加深入的研究大气压条件下 Ar/CH₄ 等离子体射流的放电机理和其内部电子的状态, 通过自主设计的针-环式介质阻挡放电结构, 在放电频率 10 kHz、一个大气压条件下产生了稳定的 Ar/CH₄ 等离子体射流, 并利用发射光谱法对其进行了诊断研究。对大气条件下 Ar/CH₄ 等离子体射流的放电现象及内部活性粒子种类进行诊断分析, 重点研究了不同氩气甲烷体积流量比、不同峰值电压对大气压 Ar/CH₄ 等离子体射流电子激发温度、电子密度以及 CH 基团活性粒子浓度的影响规律。结果表明, 大气压条件下 Ar/CH₄ 等离子体射流呈淡蓝色, 在射流边缘可观察到丝状毛刺并伴有刺耳的电离声同时发现射流尖端的形态波动较大; 通过发射光谱可以发现 Ar/CH₄ 等离子体射流中的主要活性粒子为 CH 基团, C, C II, C III, C IV, Ar I 和 Ar II, 其中含碳粒子的谱线主要集中在 400~600 nm 之间, Ar I 和 Ar II 的谱线分布在 680~800 nm 之间; 可以发现 CH 基团的浓度随峰值电压的增大而增大, 但 CH 基团浓度随 Ar/CH₄ 体积流量比的增大而减小, 同时 Ar/CH₄ 等离子体射流中 C 原子的浓度随之增加, 这表明氩气甲烷体积流量比的增大加速了 Ar/CH₄ 等离子体射流中 C—H 的断裂, 因此可以发现增大峰值电压与氩气甲烷体积流量比均可明显的加快甲烷分子的脱氢效率, 但增大氩气甲烷体积流量比的脱氢效果更加明显。通过多谱线斜率法选取 4 条 Ar I 谱线计算了不同工况下的电子激发温度, 求得大气压 Ar/CH₄ 等离子体射流的电子激发温度在 6 000~12 000 K 之间, 且随峰值电压与氩气甲烷体积流量比的增大均呈现上升的趋势; 依据 Stark 展宽机理对 Ar/CH₄ 等离子体射流的电子密度进行了计算, 电子密度的数量级可达 10¹⁷ cm⁻³, 且增大峰值电压与氩气甲烷体积流量比均可有效的提高射流中的电子密度。这些参数的探索对大气压等离子体射流的研讨具有重大意义。

关键词 大气压; 介质阻挡放电; 原子发射光谱法; 电子激发温度; 电子密度

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1398-06

引言

大气压等离子体射流凭借其产生装置简单、射流温度低、活性粒子种类丰富且浓度较高等特点, 在材料科学^[1]、能源环境^[2]、点火助燃^[3]、医疗^[4]等领域展现出巨大的应用潜力。同时大气压等离子体射流作为等离子体领域的研究热点吸引大量的科研人员对其进行研究。1998年, Rie等^[5]利用等离子体特征光谱来对等离子体中的成分进行分析; Nimisha^[6]等利用发射光谱法对等离子体射流的活性粒子种类进行了检测, 并通过氢气的谱线对等离子体射流内部的电

子密度进行了计算; 宋振兴等^[7]研究了氩气体积分数、外加电压幅值及气体流量在介质阻挡放电时对等离子体射流电子激发温度的影响; 宋鹏^[8]等研究的不同电极形状对等离子体射流电子激发温度、电子密度随峰值电压的变化规律的影响。

电子激发温度、电子密度以及活性基种类是等离子体的三大基本参数, 弄清这些参数随试验工况的变化规律对提高 Ar/CH₄ 等离子体射流在工程实际中的放电效率、优化放电结构有着至关重要的作用。为了更好的反映 Ar/CH₄ 等离子体射流形成过程时空多尺度结构及空间效应, 本文设计了一种针-环式结构介质阻挡等离子体发生器, 在大气压条件下

收稿日期: 2020-05-01, 修订日期: 2020-08-08

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51409158, 51509035), 航空动力基金项目(6141B090540)资助

作者简介: 李政楷, 1995年生, 沈阳航空航天大学航空发动机学院硕士研究生 e-mail: 1612880863@qq.com

* 通讯作者 e-mail: chenleisau@126.com

对 Ar/CH₄ 混合气放电并产生等离子体射流, 利用发射光谱法对 Ar/CH₄ 等离子体射流的光谱特性进行了分析, 并研究了三大基本参数随各工况的变化规律。

1 实验部分

1.1 装置

图 1 为本次试验的试验装置示意图, 其中等离子体发生器为自主设计的针-环射流装置, 该发生器的中心电极为一个尖锐的紫铜电极, 其与高压电源相连接, 低压电极为与接地端串接的紫铜带, 绝缘层的材料选用为石英玻璃。该发生器的直径为 12 mm, 石英玻璃管壁厚为 2 mm, 低压电极的宽度为 12 mm, 且距中心电极尖端的距离为 10 mm, 放电间隙为 3 mm。

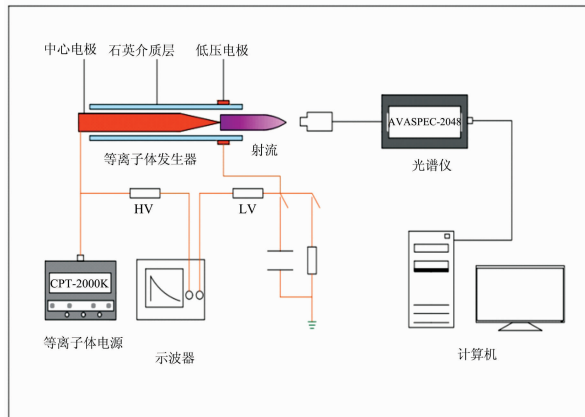


图 1 实验装置及测量系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of jet experimental device and measurement system

试验采用 CPT-2000K 型微秒脉冲低温等离子体电源, 电源电压在 0~30 kV 内可调, 放电电流的采样阻值为 50 Ω, 所得电流、电压以及放电频率等参数皆记录在 Tronix-TDS1002 型数字型示波器上; 试验中使用的气体由高压气瓶提供(纯度为 99.99%), 发射光谱诊断系统由 AvaSpec-ULS2048-4-USB2SZ 光纤式光谱仪及计算机组成。光纤探头将接收光信号并测量发射光谱的谱线强度, 得到的实验数据将被存储在与光谱仪连接的计算机中。

1.2 诊断方法

等离子体射流的诊断方法很多, 例如探针法^[9], 原子荧光光谱法^[10]等。原子发射光谱因其诊断准确性上的优势在实际应用中广泛。

1.2.1 电子激发温度诊断方法

当分子、原子、离子以及自由基等物质发生能级跃迁时, 会以释放光子的形式辐射出能量形成发射光谱, 通过分析光谱信息可得到等离子体射流的电子激发温度信息。

本实验的等离子体射流可近似认为处于局部热力学平衡状态(LTE), 故以多谱线斜率法来对 Ar/CH₄ 等离子体射流的电子激发温度进行计算。

对于处于 LTE 状态的等离子体, 处于 E_k 能级的粒子数

满足玻尔兹曼分布, 其数学表达式为

$$\frac{n_k}{N} = \frac{g}{Z} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_e}\right) \quad (1)$$

式(1)中, N 和 Z 分别表示原子数总密度及分配函数, n_k 和 g 分别为上能级 E_k 上的粒子数和统计权重, k 为玻尔兹曼常数, E_k 为激发能, T_e 为电子激发温度。

当处于激发态的粒子向低能级进行跃迁时, 相对光谱强度的表达式为

$$I = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda} AN \frac{g}{Z} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_e}\right) \quad (2)$$

式(2)中, h 为普朗克常数, c 为真空光速, λ 为特征谱线波长, A 为跃迁概率, E 为激发能, 其中 E_k , g 和 A 的值可在美国国家标准局(NIST)的跃迁几率表中查得。

对式(2)两端同时取对数, 可以得出

$$\ln \frac{I\lambda}{gA} = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi Z}\right) \quad (3)$$

由式(3)可知, $\ln(I\lambda/gA)$ 和 E_k 呈线性关系, 所以只要测得光谱线的相对谱线强度就可以绘出以 $\ln(I\lambda/gA)$ 为纵坐标、 E_k 为横坐标的直线图, 通过求得直线图的斜率就可以得到等离子体射流的电子激发温度。

1.2.2 电子密度诊断方法

任何谱线的轮廓都具有一定的范围, 也就是谱线宽度。通常来讲, 谱线的加宽机制主要有自然加宽、多普勒加宽、Stark 加宽以及仪器加宽, 粒子发射光子时受到周边其他带电粒子的影响而引起的谱线的加宽就是 Stark 加宽, Stark 加宽是主要加宽机制之一, 而影响 Stark 加宽的最主要因素就是电子密度。故可通过 Stark 加宽来求解电子密度。

在高密度等离子体中, 谱线的 Stark 加宽可表示为电子密度及电子激发温度的一个复杂公式

$$\Delta\lambda_{\text{stark}} = 2 \times [1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \alpha \times (1 - 0.068 N_e^{1/6} T_e^{1/2})] \times 10^{-16} \omega N_e \quad (4)$$

式(4)中: α 为离子碰撞参数, ω 为电子碰撞半宽。

2 结果与讨论

2.1 射流形态及射流成分分析

本次试验放电频率为 10 kHz, 峰值电压由 6 kV 依次递加到 11 kV(间隔 1 kV)。

试验所得 Ar/CH₄ 等离子体射流如图 2 所示, 从图中可以看到 Ar/CH₄ 等离子体射流呈淡蓝色。试验过程中在 Ar/CH₄ 等离子体射流的边缘可观察到丝状毛刺并伴有刺耳的电离声, 在试验过程中还发现 Ar/CH₄ 等离子体射流的尖端形态波动较大, 气流的扰动及空气中负电性的氧是造成这种现象的主要原因。其中负电性气体对电子的吸引能力很强, 因此在 Ar/CH₄ 等离子体射流中, 电子与活性粒子之间的碰撞更少。进而导致 Ar/CH₄ 等离子体射流的尖端射流形状发生很大的波动。

Ar/CH₄ 等离子体射流中的特征光谱信息如图 3 所示, 从图 3(a) 和 (b) 中可以观察到 CH(431.115) 基团、C III(465.254)、C IV(468.251)、C、C II、Ar I、Ar II 的谱线, 其

中含碳粒子的谱线主要集中在 400~600 nm 之间, Ar I 和 Ar II 的分布区间在 680~800 nm 之间。

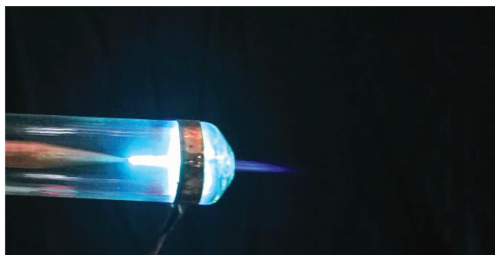


图 2 大气压 Ar/CH₄ 等离子体射流

Fig. 2 Photograph of Ar/CH₄ plasma jet at atmospheric pressure

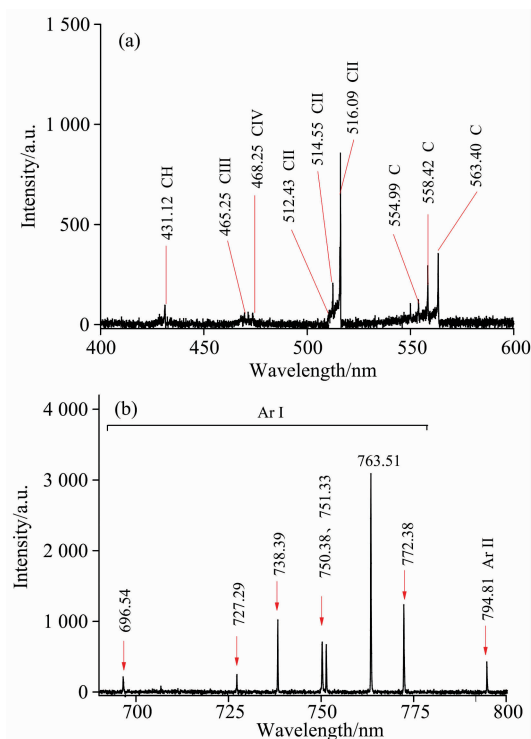


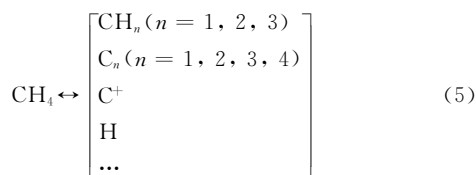
图 3 Ar/CH₄ 等离子体射流发射光谱信息

(a): 甲烷电离区; (b): 氩气电离区

Fig. 3 Spectralline distribution of Ar/CH₄ plasma jet

(a): The ionization zone of CH₄; (b): The ionization zone of Ar

在高压脉冲的作用下 CH₄ 电离过程可表示为式(5)



在发生 DBD 放电时, Ar/CH₄ 混合气中的自由电子会在电场的作用下变为高能电子, 高能电子与正四面体结构的 CH₄ 分子之间发生非弹性碰撞, 使得 CH₄ 分子中的 C—H 键断裂, CH₄ 分子由基态变为激发态的 CH_n (n=1, 2, 3)。这些自由基在高能电子的轰击下进一步脱氢电离形成新的自

由基以及 C_n (n=I, II, III, IV), 但是在本次试验的光谱图像并没有发现 CH₂ 和 CH₃ 的特征光谱, 可能的原因是本实验的试验工况下该活性粒子的产量很少、且寿命很短, 所以在特征光谱图中没有发现这些物质。同时在放电的过程中, 通过特征光谱可以发现, 原子碳及离子碳之间会发生复合反应, 生成 C II, C III 和 C IV。

2.2 CH 基团浓度变化规律

为保证所得谱线相对光谱强度的精度降低试验误差, 每一工况的相对光谱强度均测量三次后取平均值。由不同工况下 CH 基团相对光谱强度曲线可观察到 CH 基团的相对光谱强度随氩气甲烷体积流量比及峰值电压的变化规律。CH 基团的相对光谱强度变化可体现 CH₄ 分子的分解程度, 且同一谱线的强度是与该粒子的密度成正比的, 所以可通过观察 CH 基团谱线的相对光谱强度随宏观条件的变化规律来预测 CH 基团的实际粒子数随宏观条件的变化规律。图 4 所示为不同工况下 CH 基团相对光谱强度。如图 4 所示, 可知保持体积流量比不变, 随峰值电压的增大 CH 基团的相对光谱强度呈现增大的趋势, 而保持峰值电压不变时, CH 基团的相对光谱强度随体积流量比的增大而减小。

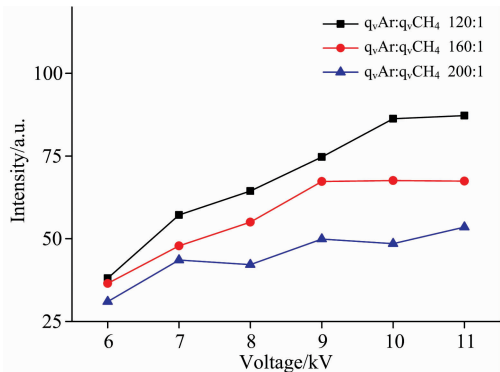


图 4 不同工况下 CH 基团相对光谱强度

Fig. 4 The comparison of spectrum intensity of CH particle under different operating conditions

由前文分析可知, CH₄ 分子的分解主要是因其与高能电子及活性基团之间的非弹性碰撞。当峰值电压较小时, 电子平均动能较低, 所以 CH₄ 分子因非弹性碰撞而碎裂的量很少, 因而放电开始时 CH 基团的相对光谱强度相对较低。随着峰值电压的逐渐增大, 电子平均动能增大, 甲烷分子因与电子碰撞而碎裂的程度不断增大, 等离子体射流中的活性粒子数增加, 所以 CH 基团的相对光谱强度相应提高。这一变化表明在 Ar/CH₄ 等离子体射流中, 增大峰值电压可使 CH₄ 及其离解形成的各种碳氢基团产生较明显的脱氢。当保持峰值电压不变、增大体积流量比时 CH 基团的相对光谱强度随体积流量比的增大而减小, 由图 5 可知, 随体积流量比的增大 C 原子的相对光谱强度随之增大。这说明增加了大量的易电离的惰性气体增强了 Ar/CH₄ 等离子体射流的潘宁离子化效应, 同时这一过程加剧了 Ar/CH₄ 等离子体射流中自由电子与活性基之间的非弹性碰撞, 在加速 CH₄ 分子脱氢的同时, 也加速了脱氢主要产物 CH 基团中的 C—H 键发生断裂。

C—H 键断裂生成的 C 原子及 C 离子之间会发生复合反应生成 C II, C III 和 C IV 等物质。

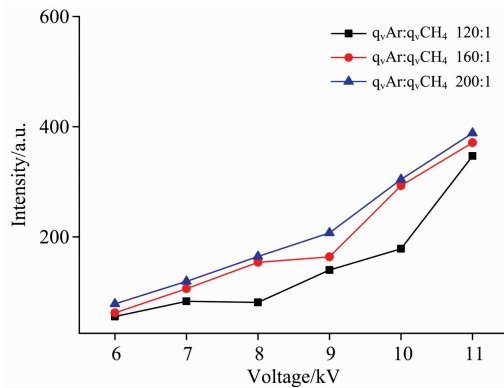


图 5 不同工况下 C 原子相对光谱强度

Fig. 5 The comparison of spectrum intensity of C atom under different operating conditions

2.3 电子激发温度分析

本次试验采用多谱线斜率法对等离子体的电子激发温度进行分析与计算, 在计算的过程中为保证计算精度, 需对特征光谱信息进行筛选并选择激发能级相差较大的谱线。因混合气中惰性气体 Ar 占比极高, 高能电子主要由 Ar 率先电离产生, 故选择四条 Ar 的谱线来进行电子激发温度的计算, 通过 NIST 查询可获得相关参数, 如表 1 所示。

表 1 Ar 原子特征谱线参数

Table 1 Characteristic spectral line parameters of Ar atom

谱线波长/nm	gA/s^{-1}	激发能 E/eV
696.025	1.2×10^6	13.32
738.398	4.2×10^7	13.30
750.263	4.5×10^7	13.42
763.428	1.22×10^8	13.17

图 6 为不同体积流量比下 Ar/CH₄ 等离子体玻尔兹曼拟合线, 由图可知特征谱线所对应的数据点均匀分布在玻尔兹曼线的两侧, 具有一元拟合程度较高的特点(均方差在 0.1~0.3 之间), 且随峰值电压的增大, 拟合直线呈向上的偏移趋势。图 7 是 Ar/CH₄ 等离子体射流电子激发温度随不同工况的变化趋势, 可以看到, 当保持体积流量比不变, 增大峰值电压时, 电子激发温度呈增大趋势。这是因为随峰值电压的增大, 放电功率会随之增大, 且电场做功主要耦合在自由电子上, 在自由电子平均自由程不变的情况下, 自由电子所能获得的期望能量也就越高, 所以电子激发温度也随峰值电压的增大而增大。当保持峰值电压不变增大体积流量比时, 电子激发温度也随体积流量比增大而增大。由于增大混合气中氩气的含量可有效的增加介质阻挡放电的放电强度, 提高放电效率, 所以电子能量增加, 电子激发温度也就随之增大。

2.4 电子密度分析

等离子体特征谱线中蕴含着大量的信息, 本文通过分析 Ar I (696.54 nm) 谱线的 Stark 展宽来计算 Ar/CH₄ 等离子

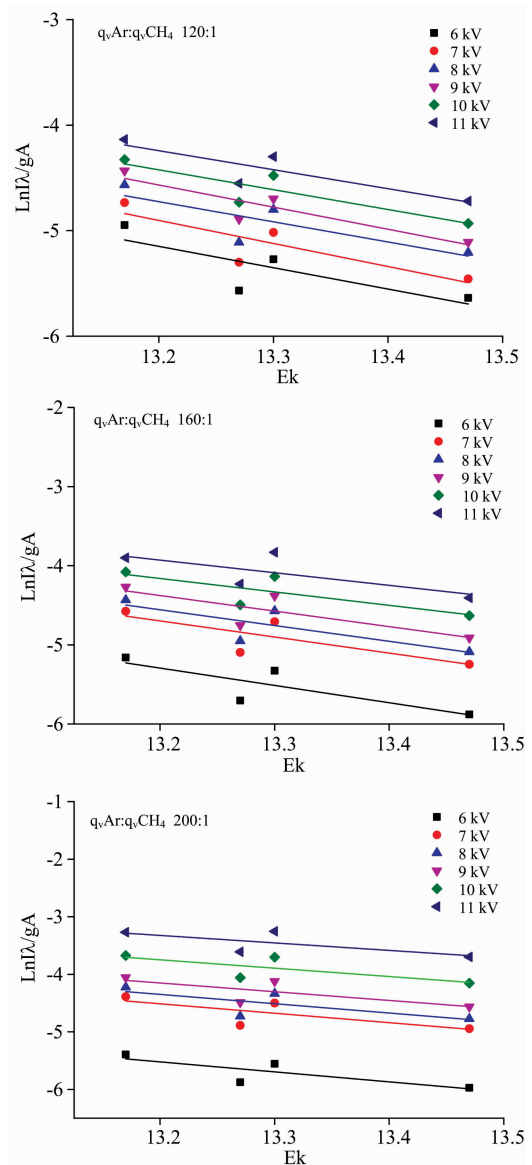


图 6 Ar/CH₄ 等离子体玻尔兹曼拟合线

Fig. 6 Ar/CH₄ plasma Boltzmann fitting straight line diagram

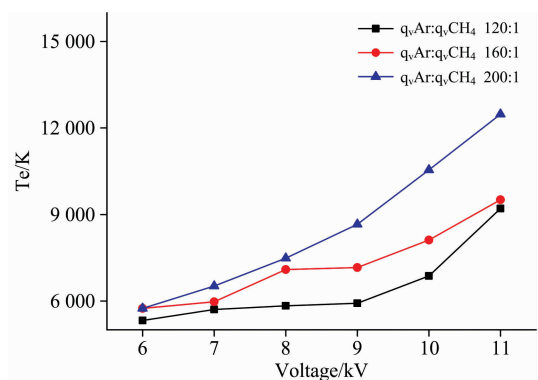


图 7 不同工况下电子激发温度

Fig. 7 Electron excitation temperature under different operating conditions

体射流的电子密度, 在应用 EES 工程计算软件求解经验公式后得到的电子密度随不同工况的对应关系如图 8 所示。可以看出, 当保持体积流量比恒定、增大峰值电压时, 电子密度呈现先急剧增大后缓慢增加趋势。这是因为峰值电压的增大导致介质阻挡放电的微放电通道的场强增强, 微放电通道内的电荷输运能力加快, 高能电子与体系中其他粒子之间的碰撞加剧形成电子雪崩, 使得体系内的电子密度总体呈增大趋势, 在介质阻挡放电的同时在介质层上会积累大量电荷形成反向电场, 阻碍放电进行, 8 kV 之后电子密度涨幅放缓说明峰值电压的增大将导致介质层上积累更多的电荷形成场更强的反向电场。当控制峰值电压恒定改变体积流量比时,

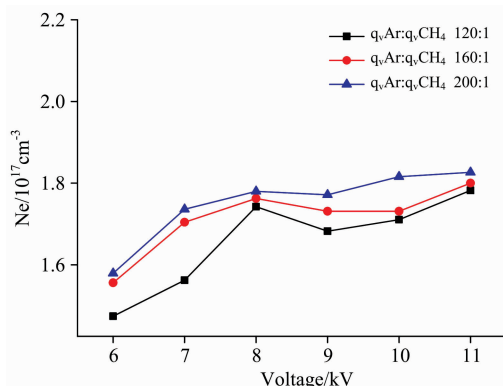


图 8 不同工况下电子密度

Fig. 8 The electron density under different operating conditions

电子密度随体积流量比增大而增大, 这是因为增加氩气含量后体系中的放电强度增大, 所以电子密度也随之增大。

3 结 论

在大气压条件下利用针-环式等离子体发生器对 Ar/CH₄ 混合气进行了电离, 并对等离子体射流的光谱特性进行了诊断与分析, 结果如下:

(1) 在大气压条件下, Ar/CH₄ 等离子体射流中的主要活性粒子成分为 CH 基团, C III, C IV, C, C II, Ar I 和 Ar II, 其中含碳粒子的谱线分布在 400~600 nm 之间, Ar I 和 Ar II 的谱线集中在 680~800 nm 之间。

(2) 增大峰值电压与 Ar/CH₄ 体积流量比均可有效促进甲烷分子的脱氢, 但这两种工况对 CH 基团含量的影响是不同的。随峰值电压的增大, CH 基团的含量呈增大趋势, 这说明随峰值电压的逐渐增大, 甲烷的脱氢电离程度增强; 但当体积流量比增大时, 在潘宁离子化效应的作用下, Ar/CH₄ 等离子体射流放电强度急剧增大, CH 基团中的 C—H 键会发生断裂导致其含量减少。

(3) 增大峰值电压(6~11 kV)可使自由电子在保持平均自由程不变的情况下获得更高的期望能量, 从而提高电子激发温度, 同时可增强微放电通道内的场强, 加剧微放电通道内的粒子碰撞使电子密度增大。

(4) 当 Ar/CH₄ 体积流量比由 120:1 增大到 200:1 时可明显增强 Ar/CH₄ 等离子体射流的放电强度, 提高 Ar/CH₄ 等离子体射流的电子激发温度及电子密度。

References

- [1] Xie Q, Lin H F, Zhang S, et al. Plasma Science and Technol., 2018, 20(2): 025504.
- [2] ZENG Ke, LONG Xue-ming, LIU Bing(曾科, 龙学明, 刘兵). Transactions of Csice(内燃机学报), 2003, (1): 45.
- [3] HE Li-ming, CHEN Gao-cheng, ZHAO Bing-bing, et al(何立明, 陈高成, 赵兵兵, 等). High Voltage Engineering(高电压技术), 2018, 44(3): 856.
- [4] LU Xin-pei(卢新培). High Voltage Engineering(高电压技术), 2011, 37(6): 1416.
- [5] Rie K T, Menthe E, Wohle J. Surface and Coating Technology, 1998, 98(1-3): 1192.
- [6] Srivastava N, Wang C. Plasma Science and Technol., 2019, 21(11): 115401.
- [7] SONG Zhen-xing, HE Li-ming, ZHANG Peng, et al(宋振兴, 何立明, 张鹏, 等). High Voltage Engineering(高电压技术), 2012, 38(7): 1758.
- [8] SONG Peng, ZHANG Wei, CHEN Lei, et al(宋鹏, 张维, 陈雷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(2): 410.
- [9] Chen L, Ma M W, Li M, et al. Plasma Science and Technol., 2011, 13(6): 689.
- [10] YANG Meng, XUE Jiao, LI Ming, et al(杨萌, 薛娇, 李铭, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2012, 40(8): 1164.

A Study on Emission Spectral Diagnosis of Ar/CH₄ Plasma Jet

LI Zheng-kai¹, CHEN Lei^{1*}, YANG Cong¹, SONG Peng^{2,3}, ZENG Wen¹, LIU Ai-guo¹, PANG Jun-yi¹

1. Aerospace Engineering Institute, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China

2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China

3. Institute of Internal Combustion Engine, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract In order to have a better understanding on the discharge mechanism of Ar/CH₄ plasma jet and the state of its internal electrons under atmospheric pressure, a stable Ar/CH₄ plasma jet was produced in the atmosphere through a self-designed needle-ring Dielectric Barrier Discharge structure with a discharge frequency of 10 kHz, and the plasma jet was diagnosed by emission spectroscopy. The discharge phenomenon of Ar/CH₄ plasma jet and the types of active particles inside were analyzed under atmospheric conditions. The effects of different argon-methane volume flow ratios and different peak voltages on the electron excitation temperature, electron density and concentration of CH group active particles in atmospheric pressure Ar/CH₄ plasma jet were emphasized and studied. The results show that the Ar/CH₄ plasma jet is light blue under atmospheric pressure, and filamentous burrs can be observed on the edge of the jet. A harsh ionizing sound accompanies the discharge, and the shape of the jet tip fluctuates greatly; The main active particles in Ar/CH₄ plasma jet at atmospheric pressure are CH group, C atom, C II, C III, C IV, Ar I and Ar II. Among them, the spectral lines of carbon-containing particles are mainly concentrated between 400 and 600 nm, and the spectral lines of Ar I and Ar II are distributed between 680 and 800 nm; It can be found that the concentration of the CH group increases with the increase of the peak voltage, however, the concentration of CH group decreases with the increase of the volume flow ratio of Ar/CH₄. At the same time, the concentration of C atoms in the Ar/CH₄ plasma jet increases. This means that the increase of the volume flow rate accelerates C—H fracture in the Ar/CH₄ plasma jet. Therefore, it can be seen that increasing of the peak voltage and Ar/CH₄ volume flow ratio can significantly accelerate the dehydrogenation efficiency of methane molecules, but increasing the Ar/CH₄ volume flow ratio dehydrogenation effect is more obvious. Four Ar I lines were selected to calculate the electron excitation temperature under different operating conditions. The electron excitation temperature of Ar/CH₄ plasma jet is between 6 000 and 12 000 K, and it shows an upward trend with the increase of the peak voltage and the volume flow rate of Ar/CH₄; The electron density of the Ar/CH₄ plasma jet was calculated based on the Stark broadening mechanism, the magnitude of electron density can reach 10¹⁷ cm⁻³, and plasma jet electron density can be significantly improved by increasing the volume flow ratio of Ar/CH₄ and peak voltage. The exploration of these parameters is of great significance to the study of atmospheric pressure plasma jets.

Keywords Atmospheric pressure; Dielectric barrier discharge; Emission spectroscopy; Electron excitation temperature; Electron density

(Received May 1, 2020; accepted Aug. 8, 2020)

* Corresponding author