

大直径射流的放电特性及其等离子体参数和活性粒子分布的光谱诊断

赵娜^{1,2}, 吴凯玥¹, 陈俊宇¹, 贾鹏英¹, 李雪辰^{1*}

1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

2. 邯郸学院数理学院, 河北邯郸 056000

摘要 大气压等离子体射流因其产生的等离子体羽富含活性粒子而在废水净化、元素探测、材料处理等方面具有良好的应用前景。通常等离子体羽的直径较小,限制了其工作效率。针对于此,利用交流电压激励大气压氩气等离子体射流,产生了直径约为14 mm的大尺度均匀等离子体羽。采用发射光谱法对电子密度和氧原子浓度随不同实验参数的变化关系进行了研究。光电测量结果表明,当外加电压峰值或氩气流量增加时,等离子体羽发光亮度增加。当电压峰值较低时,等离子体羽的上下游在电压的每个周期均有两个光脉冲信号,且上游光信号强度比下游的大。随着电压峰值增大,上下游等离子体羽的光信号强度都增大。当电压峰值较高时,上下游等离子体羽的光信号在每个电压周期呈现三个放电脉冲。不论每个电压周期放电脉冲数目多少,上下游等离子体羽的发光信号均具有同步性。利用光谱仪采集了300~800 nm范围内上下游等离子体羽的发射光谱,发现它们中均含有OH和N₂的谱线及Ar I和O I谱线。其中,上游等离子体羽的Ar I谱线强度比下游的大,但OH和N₂的谱线强度比下游的小。利用谱线强度比对上、下游等离子体羽的电子密度进行了研究。结果表明,上游等离子体羽的电子密度在10¹⁴ cm⁻³量级,高于下游羽的电子密度(10¹³~10¹⁴ cm⁻³量级)。并且,上游和下游等离子体羽的电子密度均随外加电压峰值的升高而增加,随氩气流量的增加而增加。利用光化线强度法,研究了下游羽中氧原子浓度随实验参数的变化规律。结果表明,氧原子浓度沿气流方向降低;对于一个等离子体羽,平均而言氧原子浓度随外加电压峰值升高而增加,随氩气流量增加而增加。对于以上实验现象,利用气体放电的基本理论进行了定性解释。

关键词 等离子体射流; 等离子体羽; 发射光谱; 光化线强度法; 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(2021)08-2644-05

引言

大气压等离子体射流(atmospheric pressure plasma jet, APPJ)产生的等离子体羽中富含多种活性粒子,如OH, O, O₃和NO等。这些活性粒子在许多领域具有十分重要的作用,如废水净化^[1]、元素探测^[2]、材料处理等。在这些活性粒子中,氧原子是极其重要的,因为它可以产生其他活性粒子(如O₃, NO, NO₂及OH等)。显然,等离子体羽中氧原子时空特性是决定处理效率和处理质量的关键因素。利用光谱法诊断氧原子浓度具有灵敏度高、无干扰性等优点。

Lu等利用单电极APPJ,以大气压氩气作为工作气体,在正弦激励下产生了长11 cm的均匀等离子体羽^[3]。Li等利用氩气作为工作气体,通过同轴介质阻挡放电(DBD)引燃的

方式,在直流电压激励下产生了长5 cm的均匀等离子体羽^[4]。Benabbas等利用高压脉冲电压激励DBD射流,产生了长度约为6 cm的均匀氩气等离子体羽^[5]。Qian等提出一种“单针预电离双高压”型大气压冷等离子体射流源,指出上电晕放电预电离有助于在下游形成均匀等离子体羽^[6]。上游等离子体羽不仅对下游等离子体羽的均匀性有影响,且会影响下游等离子体羽的流光动力学行为^[7]。以上提及的等离子体羽虽然具有一定长度,但其直径很小(只有毫米量级)。这样细的等离子体羽会限制APPJ的工作效率,为了提高其工作效率及优化处理效果,需要具有更大直径的等离子体羽^[8]。Liu等采用介质厚度不均匀的DBD,以氮气作为工作气体产生了直径约为3.5 mm的均匀等离子体羽^[9]。由于氮气的击穿电场较高,因此利用这种射流很难产生更大直径的等离子体羽。与氮气(或空气)相比,氩气具有较低的击穿电

收稿日期: 2020-08-10, 修订日期: 2020-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(11875121)资助

作者简介: 赵娜, 1984年生, 河北大学物理科学与技术学院博士研究生, 邯郸学院数理学院讲师 e-mail: zhaona_0626@126.com

* 通讯作者 e-mail: plasmalab@126.com

场, 因此有望在较低电压下得到较大直径的等离子体羽。Wang 等在近大气压条件下通过悬浮电极产生了直径约 20 mm 的均匀等离子体羽^[10], 但该射流需要真空设备。Castro 等利用喇叭状喷嘴产生了直径约为 10.5 mm 的氩气等离子体羽^[11], 但该等离子体羽中含有大量放电丝, 均匀性较差。

以氩气为工作气体, 利用正弦交流电压激励 APPJ, 在开放的空气环境中产生了较大直径(约 14 mm)的均匀等离子体羽。对于该大直径等离子体羽, 采用发射光谱法对电子密度(n_e)和氧原子浓度随实验参数的变化进行了研究。

1 实验部分

图 1 为实验装置示意图。放电装置包括三个电极。其中, 6 mm 宽的铜箔做成环状紧裹在石英管(图 1 中 Tube 1)的外壁距离管口 10 mm 的位置。石英管(内径 11 mm, 外径 14 mm)长度为 12 cm, 距其管口 20 mm 处放置有一个接地的平板电极。它由氧化锡锡(ITO)镀膜玻璃片构成, 其中 ITO 膜朝向石英管口。在石英管内放置有一个长 16 cm(内径 8.8 mm, 外径 10 mm)的铜管(图 1 中 Tube 2), 铜管口距离铜环的上边缘 2 mm。纯度为 99.999% 的氩气通过铜管进入放电空间, 氩气流量(Q)由流量计(Sevenstar SC200A)控制。这三个电极中, 铜环电极与正弦交流电源(Suman CTP-2000K)的高压端相连, 平板电极接地, 而铜管电极对地悬浮。交流电源的频率(f)固定为 70 kHz。用高压探头(Tektronix P6015A)测量外加电压。放电的发光信号通过透镜聚焦后由光电倍增管(ET 9085SB)采集。利用示波器(Tektronix DPO4054)记录放电的电压和光信号波形。放电照片通过数码相机(Canon EOS 5D)拍摄。放电的发射光谱由光谱仪(PI-ACTON SP2750)进行采集。

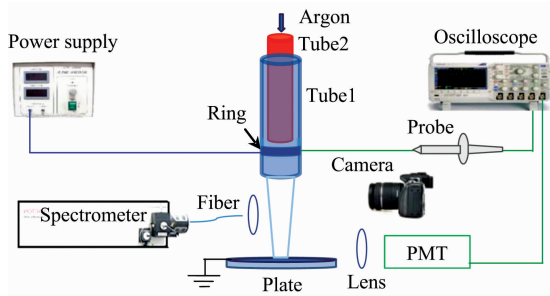


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2 结果与讨论

当固定 Q 为 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 逐渐增加外加电压峰值(V_p), 放电先在铜环到铜管之间的区域(上游区域)出现。当 V_p 增加到 4.2 kV, 除了上游的放电, 在铜环电极的下游区域也出现了均匀等离子体羽, 如图 2(a)所示。等离子体羽充满了石英管口和地电极之间的区域, 在管口处其直径约为 11 mm, 沿 X 轴方向直径略有缩减。增加 V_p , 等离子体羽发光亮度增加, 等离子体羽的直径略有增大, 如 V_p 为 7.6 kV 时管口

处等离子体羽的直径约为 14 mm[图 2(b)]。并且等离子体羽的边缘变为紫色, 这可能是由于环境氛围的空气扩散进入氩气, 使得边缘处的工作气体为氩气和空气的混合气体。众所周知 $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u-\text{B}^3\Pi_g)$ 的发光为紫色, 导致等离子体羽的边缘是紫色的。当固定 V_p , 增加氩气流量时等离子体羽的亮度也增加, 如图 2(c)所示。在实验过程中, 肉眼观察到放电是均匀的, 未发现放电丝。放电的均匀性要好于 Castro 等利用喇叭状喷嘴产生的大直径氩气等离子体羽^[11]。图 2(d)和(e)分别给出了对应于图 2(c)的发光亮度沿 X 方向($Y=1 \text{ mm}$)和沿 Y 轴方向(等离子体羽轴线)的分布情况[X, Y 轴已在图 2(a)中标出]。可以看出, 沿 X 轴方向, 发光亮度除了在 $X=7 \text{ mm}$ 处亮度较小外, 其他位置亮度变化不大。沿 Y 轴方向, 当 $Y < 10 \text{ mm}$ 时, 发光亮度几乎不变, 当 $Y \geq 10 \text{ mm}$ 时, 发光亮度逐渐减弱。图 2(a)和(b)中等离子体羽的发光亮度沿 X 轴和 Y 轴方向的变化趋势与图 2(c)的类似。

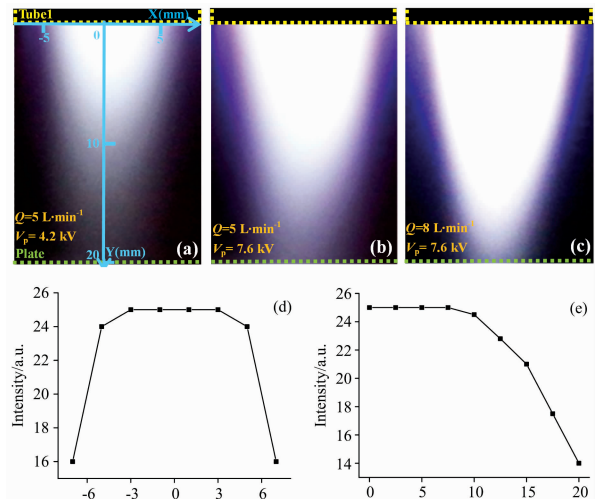


图 2 不同实验参数下下游等离子体羽的照片[(a), (b), (c)](管 1 和平板电极均用虚线标出, 曝光时间为 10 s)和放电亮度沿 X 轴(d)和 Y 轴(e)的分布图

Fig. 2 Images of the downstream plasma plume at different parameters [(a), (b), (c)] (Tube 1 and the plate electrode are marked by dashed lines, exposure time of the camera is 10 s) and Distribution of discharge luminance along the X -axis (d) and Y -axis (e)

图 3 给出了大直径等离子体射流的外加电压及上、下游羽发光信号的波形。如图 3(a)所示, 上下游光信号具有准周期性。当 V_p 较低时, 上、下游等离子体羽在每个电压周期均有两个光脉冲信号(P_{u1} 和 P_{u2} 及 P_{d1} 和 P_{d2}), 这些放电脉冲都出现在电压的上升沿。通过比较可以发现, 上游等离子体羽的光信号强度比下游的大。随着 V_p 的增加, 放电脉冲出现的时刻提前, 上下游等离子体羽的光信号强度都增大。当 V_p 达到 7.6 kV, 放电脉冲出现在外加电压的下降沿, 且 P_{u2} 和 P_{d2} 后又出现了新的放电脉冲(P_{u3} 和 P_{d3}), 如图 3(b)所示。因此, 在高的峰值电压下上、下游等离子体羽在每个电压周期都呈现三个放电脉冲。通过图 3 还可以发现上游等离子体羽和下游羽的光脉冲在时间和数量上都是对应的。这说明上

游和下游的放电具有同步性,我们认为这种同步性可能是由光致电离导致的。

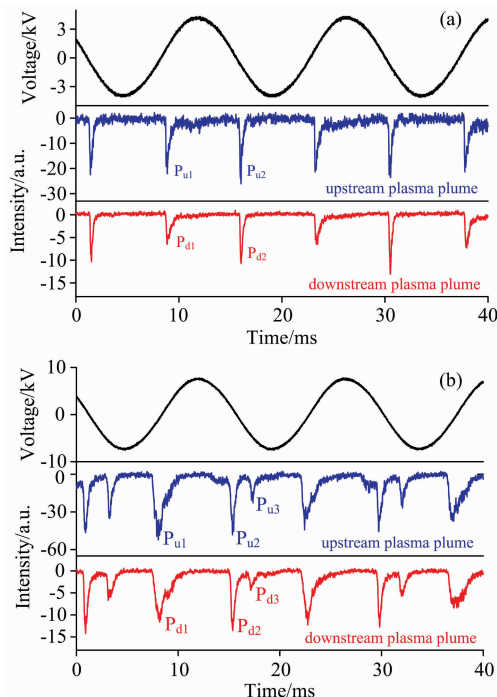


图 3 (a) $V_p = 4.2$ kV 和 (b) $V_p = 7.6$ kV 时外加电压、上游光信号和下游光信号的波形图

Fig. 3 Waveforms of applied voltage, light signal from upstream and downstream under (a) $V_p = 4.2$ kV and (b) $V_p = 7.6$ kV

对于等离子体参数的诊断,发射光谱法具有非接触条件下的测量能力,可以在测量的同时不干扰等离子体内部状态,且灵敏度高。因此本工作利用谱线强度比研究上下游等离子体羽的电子密度,采用光化线强度法研究下游等离子体羽中氧原子浓度随实验参数的变化规律。

图 4 给出了 $Q = 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $V_p = 7.6$ kV 时上、下游等离子体羽在 300~800 nm 范围内的发射光谱。由图 4 可以看出,从上游羽和下游羽的发射光谱中均可以观察到 OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$), Ar I ($4p-4s$) 和 O I ($3p^5P-3s^5S$) 跃迁 (777.4 nm) 谱线。上游羽的发射光谱 Ar I ($4p-4s$) 强度比下游的大,但 OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) 和 N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) 强度比下游的小。这表明上游放电整体上强于下游放电,但在下游羽中由于空气扩散进入,导致下游羽相对强的 OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) 和 N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) 发射。此外,上游和下游等离子体羽中紫外光谱的存在,说明放电会存在光致电离^[12],也就是说上游的放电可以通过光致电离为下游等离子体羽的产生提供种子电子,从而使得上游和下游的放电同步。

利用发射光谱中两条 Ar 谱线的强度比 (I_{750}/I_{738} 或 I_{738}/I_{763}) 可以测量 n_e ^[13]。通常等离子体射流的 n_e 在 ($10^{11} \sim 10^{14}$) cm^{-3} 量级。在这个范围内 I_{750}/I_{738} 随 n_e 变化更为敏感,所以我们选取 I_{750}/I_{738} 来研究大直径等离子体羽的 n_e , 结果如图 5 所示 (误差棒表示各个数据点偶然误差的平均值)。可见,

上游等离子体羽的 n_e 在 10^{11} cm^{-3} 量级,高于下游等离子体羽的 n_e ($(10^{13} \sim 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$ 量级),它们均随 V_p 的增加而升高。相同 V_p 下 Q 越大, n_e 越高。该大直径等离子体羽的 n_e 随 V_p 的变化规律与文献^[14]氩气射流中细等离子体羽的结果是类似的。

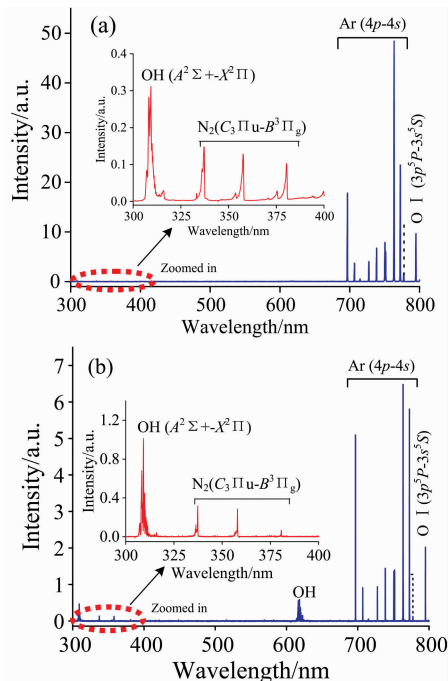


图 4 $V_p = 7.6$ kV 时上游 (a) 和下游 (b) 羽的发射光谱
Fig. 4 Optical spectra emitted from the upstream (a) and the downstream (b) plumes with V_p of 7.6 kV

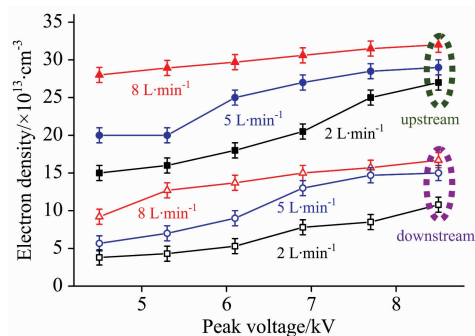


图 5 上下游等离子体羽的电子密度随 V_p 及 Q 的变化关系
Fig. 5 The electron density of upstream and downstream plumes varies with V_p and Q

空气是一种强烈的电负性气体,放电中空气中的氧分子及其产物 (O, OH 和 O_3 等) 会吸附电子,从而导致 n_e 降低^[15]。由于下游羽暴露在空气环境中,相比上游,下游的等离子体羽会扩散进入大量的空气。所以下游电子密度比上游的低。增大气体流量,会缩短空气的扩散时间,所以气体流量越大则工作气体中的空气含量会越低。因此,气体流量越大 n_e 越高。

光化线强度法表明,通过氧原子一条谱线的强度与氩原

子的谱线强度之比,可以得出氧原子的相对浓度值^[16]。我们利用氧原子 777.4 nm 谱线($3p^5P-3s^5S$ 跃迁)与氩原子 750.4 nm 谱线($2p1-1s2$ 跃迁)的强度比反映氧原子浓度。图 6(a)给出了 $Q=5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $V_p=7.6\text{ kV}$ 时下游等离子体羽中氧原子浓度的空间分布。通过图 6(a)可以看出,氧原子浓度沿着气流方向是降低的。图 6(b)给出了距离管口 1 mm 处氧

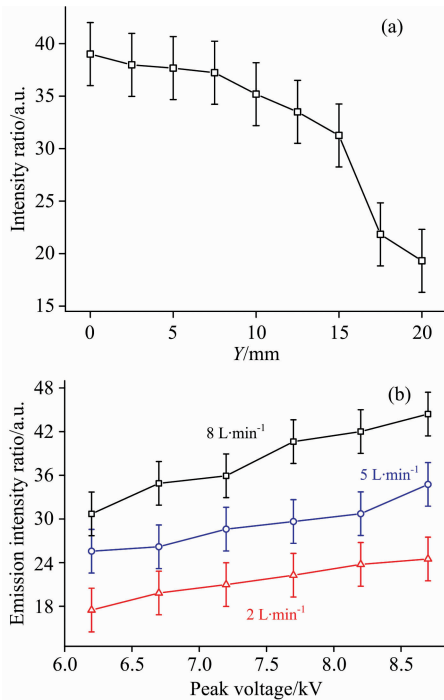


图 6 (a) 氧原子浓度沿着气流方向的变化;
(b) 氧原子浓度随着实验参数的变化关系

Fig. 6 (a) Spatial distribution of oxygen atom concentration along the argon flow; (b) oxygen atom concentration as a function of experimental parameters

原子浓度随实验参数的变化规律。可见,氧原子浓度随 V_p 升高而增加,随气体流量增加而增加。图 6(a)和(b)中误差棒表示各个数据点偶然误差的平均值。

氧原子的主要产生途径为: $e+O_2\rightarrow O^-+O^{[17]}$ 可见氧原子浓度与等离子体的 n_e 及氧分子密度有关。在下游的等离子体羽中,由于空气的扩散,沿着气流(Y轴)方向氧分子密度增加。氧分子密度的增加,由于它吸附电子形成负离子,从而导致沿着Y轴方向 n_e 降低。因此,使得氧原子的产生几率减小,导致氧原子浓度降低。另一方面,氧分子密度增加会使得参与反应的氧分子增多,因此氧原子的产生机会增多,这会导致氧原子浓度升高。对于我们产生的大直径等离子体羽,可能是第一个方面的作用占主导,所以氧原子浓度主要由第一个方面的作用决定,即氧原子浓度沿Y轴减小[图 6(a)]。 n_e 随 V_p 或气体流量的增加而增加,所以有更多的电子与氧分子碰撞产生氧原子,从而氧原子浓度随着 V_p 或气体流量的增加而增加[图 6(b)]。

3 结 论

采用氩气作为工作气体,利用交流电压激励大气压等离子体射流,产生了直径约为 14 mm 的均匀等离子体羽。光电测量结果显示,当外加电压峰值或氩气流量增加时,等离子体羽发光亮度增加。上游放电和下游羽的发光信号具有同步性。从上下游等离子体羽 300~800 nm 范围内发射光谱中均可观察到 OH, N_2 , Ar I 和 O I 谱线。利用谱线强度比的方法对电子密度进行了测量。结果表明上游等离子体羽的电子密度在 10^{14} cm^{-3} 的量级,高于下游等离子体羽的电子密度($10^{13}\sim 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ 量级)。上游放电和下游羽的电子密度呈现出相同的变化趋势。利用光化线强度比的方法对氧原子的浓度进行测定,结果表明下游等离子体羽的氧原子浓度沿气流方向减小,且氧原子浓度随 V_p 升高或气体流量的增加而增加。对于以上实验现象,利用气体放电的基本理论进行了定性解释。

References

- [1] Wu Jiacun, Wu Kaiyue, Ren Chenhua, et al. Plasma Science and Technology, 2020, 22: 055505.
- [2] Li Xiao, Yang Dezheng, Yuan Hao, et al. High Voltage, 2019, 4(3): 228.
- [3] Lu Xinpei, Jiang Zhonghe, Xiong Qing, et al. Applied Physics Letters, 2008, 92: 081502.
- [4] Li Xuechen, Zhao Huanhuan, Jia Pengying, et al. Applied Physics Letters, 2013, 102: 223501.
- [5] Benabbas M T, Sahli S, Benhamouda A, et al. Nanoscale Research Letters, 2014, 9: 697.
- [6] Qian Muyang, Ren Chunsheng, Wang Dezhen, et al. Journal of Applied Physics, 2010, 107: 063303.
- [7] Li Xuechen, Zhang Panpan, Jia Pengying, et al. Plasma Processes and Polymers, 2016, 13: 480.
- [8] Zhang Bo, Fang Zhi, Liu Feng, et al. Physics of Plasmas, 2018, 25: 063506.
- [9] Liu Wenzheng, Ma Chuanlong, Cui Weisheng, et al. Applied Physics Letters, 2017, 110: 024102.
- [10] Wang Shangmin, Zhang Jialiang, Li Guofu, et al. Vacuum, 2014, 101: 317.
- [11] Castro A H R, Kostov K G, Prysiazhnyi V, IEEE Transactions on Plasma Science, 2015, 43: 3228.
- [12] Harper O J, Hassenfratz M, Loison J-C, et al. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150: 141103.
- [13] LI Xue-chen, ZHANG Pan-pan, LI Ji-yuan, et al(李雪辰, 张盼盼, 李霁媛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1696.
- [14] Sahu B B, Jin S B, Han J G, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(4): 782.

- [15] Heneral A A, Avtaeva S V, Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53: 195201.
[16] Li Shouzhe, Huang Weitong, Zhang Jialiang, et al. Applied Physics Letters, 2009, 94: 111501.
[17] Alyssa W, David S, Tanvir F, et al. Plasma Sources Science and Technology, 2008, 17: 045001.

Study on Spectral Characteristics of Large Diameter Plasma Jet

ZHAO Na^{1, 2}, WU Kai-yue¹, CHEN Jun-yu¹, JIA Peng-ying¹, LI Xue-chen^{1*}

1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

2. School of Mathematics and Physics, Handan University, Handan 056000, China

Abstract Atmospheric pressure plasma jet which can generate a plasma plume has good application prospects in wastewater purification, element detection, material treatment and so on, because the plasma plume is rich in abundant active species. In addition, the diameter of the plasma plume is usually small, which limits its work efficiency. In view of this, in this work, a large scale uniform plasma plume with a diameter of about 14 mm is produced in a plasma jet excited by an AC voltage in Ar at atmospheric pressure. The electron density and the concentration of oxygen atom as a function of different experimental parameters are studied by means of emission spectroscopy. Photoelectric measurement results show that the luminance of plasma plume increases when applied peak voltage or argon flow increases. There are two optical emission pulses per voltage cycle both in upstream and downstream regions of the plasma plume when the peak voltage is low, and the intensity of optical emission signal in the upstream is higher than that in the downstream. Both optical signal intensities of plasma plumes in the upstream and downstream increase with the increasing of peak voltage. There are three optical emission pulses at each voltage period in the upstream and downstream when the peak voltage is high. Regardless of the number of discharge pulses per voltage cycle, the optical emission signals for the upstream and downstream of the plasma plume are synchronous. OH, N₂, Ar, and O I spectral lines can be observed from emission spectrum in the range of 300 ~ 800 nm both in the upstream and downstream discharge collected by a spectrometer. The emission intensity of Ar upstream is higher than that downstream, while the emission intensity of OH and N₂ is lower than that in the downstream. The electron densities for the upstream and downstream of the plasma plume are measured by spectral line intensity ratio. The results show that the electron density in the upstream discharge is on the order of 10¹⁴ cm⁻³, which is higher than that in the downstream plume (10¹³ ~ 10¹⁴ cm⁻³). In addition, the electron densities of the plasma plume increase with the increase of peak voltage and argon flow both upstream and downstream. In addition, The variations of concentration of oxygen atom with different experimental parameters are studied by using optical actinometry. It is shown that the concentration of oxygen atom decreases along the flow direction. For the plasma plume, the oxygen concentration increases with the peak voltage and the argon flow, averagely. The experimental phenomena mentioned above are explained qualitatively based on the theories of gas discharge.

Keywords Plasma jet; Plasma plume; Emission spectrum; Optical actinometry; Concentration of oxygenatom

(Received Aug. 10, 2020; accepted Dec. 27, 2020)

* Corresponding author