

# 基于光谱诊断的沿面介质阻挡放电产物变化的物理-化学机理\*

刘坤<sup>†</sup> 左杰 周雄峰 冉从福 杨明昊 耿文强

(重庆大学电气工程学院, 重庆 400044)

(2022年11月23日收到; 2022年12月22日收到修改稿)

为了深入了解大气压空气等离子体气态产物的变化的物理-化学机理, 本文以沿面介质阻挡放电为研究对象, 采用傅里叶红外光谱和紫外吸收光谱法原位测量了不同电压和频率下特征产物(一氧化氮(NO)和臭氧(O<sub>3</sub>))浓度的动态变化过程, 并基于李萨如图和放电图像计算了等离子体的真实能量密度, 通过拟合氮分子第二正带的发射光谱得到了气体温度. 结果表明, 在更高的电压和频率下, O<sub>3</sub>的吸光度更低而NO的吸光度更高, 还会加速产物从包含O<sub>3</sub>的状态转化为无O<sub>3</sub>的状态, 此时真实能量密度和气体温度也更高. 通过分析真实能量密度和气体温度对特征产物的生成和猝灭化学反应的影响, 揭示了产物变化的微观机理. 分析表明, O<sub>3</sub>消失主要是由于O和O与O<sub>2</sub>的激发态粒子以及NO对O<sub>3</sub>的猝灭导致, 其消失速度随着能量密度和气体温度的升高而加快. 反观NO, 气体温度的升高能显著提高其生成反应的速率, 并抑制其解离速率. 这有助于更快地生成大量NO, 加速其对O<sub>3</sub>的猝灭进程, 这也是O<sub>3</sub>消失越来越快的外因.

**关键词:** 沿面介质阻挡放电, 真实能量密度, 气体温度, 化学产物**PACS:** 52.25.Tx, 52.70.Kz, 52.70.-m, 82.33.Xj**DOI:** 10.7498/aps.72.20222236

## 1 引言

大气压空气放电等离子体可以有效地产生大面积的活性氧粒子(reactive oxygen species)和活性氮粒子(reactive nitrogen species)<sup>[1-3]</sup>, 在生物医学领域存在较大的应用潜力<sup>[4-6]</sup>, 受到广泛关注. 特别是沿面介质阻挡放电(surface dielectric barrier discharge, SDBD)作为一种方便的、低成本的大气压等离子体源<sup>[7,8]</sup>, 既能作为实验室研究的小型仪器<sup>[9]</sup>, 也可以是大型工业应用中的医疗设备<sup>[10]</sup>, 具有放电电压较低、产生的微放电通道密度高、工作气体易获得等优势. 然而在SDBD等离子体应用中, 同时产生臭氧(O<sub>3</sub>)和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是一个不可避免的问题<sup>[11]</sup>. 为了满足特定的等离子体

需求, 如加速伤口的愈合<sup>[12]</sup>, 促进O<sub>3</sub>向NO<sub>x</sub>的快速转化是很关键的. 这是因为O<sub>3</sub>的强氧化性能造成细胞损伤和破坏人体的免疫机能, 而NO<sub>x</sub>不仅具有攻击病原体的能力<sup>[13,14]</sup>, 其中的NO更是调节人体免疫系统的重要信号分子, 能诱导生物体转化生长因子基因表达, 促进创伤愈合<sup>[15]</sup>. 因此, 有必要掌握等离子体化学产物成分转化的微观物理-化学过程, 从而为产物调控提供理论基础.

近年来, 关于SDBD气态产物的检测主要应用光谱法, 对产物变化的机理研究重点关注功率密度和气体温度. Shimizu等<sup>[16]</sup>和Pavlovich等<sup>[17]</sup>通过吸收光谱研究了功率密度对化学产物浓度的影响, 证实了足够高的功率密度会使产物从O<sub>3</sub>主导转变为NO<sub>x</sub>主导的模式. Park等<sup>[11]</sup>和Xi等<sup>[18]</sup>采用傅里叶红外光谱(FTIR)和吸收光谱测量了

\* 国家自然科学基金(批准号: 51877021)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liukun@cqu.edu.cn

气体温度由低到高时, 其产物的变化. 结果表明, 气体温度越高,  $O_3$  的峰值浓度越低, 峰值时刻出现越早. 以上研究表明功率密度和气体温度确实可以影响化学产物的变化. 但研究发现, 上述功率密度的计算是基于整个电极面积的假设<sup>[19]</sup>, 不是等离子体放电的真实面积<sup>[20]</sup>, 因此, 并不能很好地还原放电的真实性. 此外, 虽然大量研究证明了气体温度可以引起化学产物的变化, 但是关于气体温度是如何从微观层面调控等离子体化学反应从而影响产物变化的机理还需进一步分析.

因此, 为深入理解等离子体产物的变化机理, 本文基于光谱诊断技术测量了等离子体化学产物、真实能量密度和气体温度随电压和频率的变化. 在此基础上分析了物理参数对关键化学反应及其速率系数的影响, 并揭示了产物变化的微观机理.

## 2 实验装置与仪器

大气压空气 SDBD 实验装置如图 1(a) 所示, 主要包括等离子体发生装置和相关的光学与电学检测仪器. 放电等离子体发生装置整体上以  $Al_2O_3$  陶瓷板为绝缘介质层, 面状钨电极和条状钨电极分别位于绝缘介质层两侧构成沿面介质阻挡放电结构, 其中条状钨电极接地, 面状钨电极连接电源作为高压电极. 单片 SDBD 装置的尺寸为  $90\text{ mm} \times$

$50\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ , 包含一块面状钨电极 (尺寸为  $80.0\text{ mm} \times 47.0\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ ) 和 9 根条状钨电极 (单个尺寸为  $76.0\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ , 相邻两根之间的距离为  $4\text{ mm}$ ), 陶瓷板绝缘介质层厚度为  $0.6\text{ mm}$ . 为提高产物浓度, 两片 SDBD 装置并排放置在放电腔室内. 尺寸为  $120\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 70\text{ mm}$  的放电腔为气密室, 同时也是原位吸收池. 放电腔室主体材质是聚甲醛板, 在光路通过的两面各开有一个窗口. 高压电极供电部分采用自研的负反馈控制高压交流电源, 它可以提供稳定的正弦电压, 电压波动小于  $0.2\text{ kV}$ , 确保了实验结果的可重复性. 交流电源的输出电压的可调节范围为峰峰值  $0\text{--}26\text{ kV}$ , 频率范围为  $4\text{--}20\text{ kHz}$ . 实验中为了获得较稳定的放电, 放电参数在电压峰峰值  $5.5\text{--}7.0\text{ kV}$ , 频率  $6\text{--}10\text{ kHz}$  之间调节. 电压信号由高压探头 (P6015A, Tektronix) 采样, 电流信号通过低压探头 (TPP0051, Tektronix) 测量串联在电路中的  $100\ \Omega$  无感电阻上的电压得到, 测量信号均记录于数字示波器 (GDS2304A, Gwinstek). 再利用李萨如图 (Lissajous-Figure) 法可以计算 SDBD 放电的放电功率<sup>[21]</sup>. 光学测量部分, SDBD 放电形貌使用增强电荷耦合器件 (ICCD, DH334T, Andor) 拍摄. 氮分子第二正带  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-0, 337.1\text{ nm})$  的发射光谱由光栅光谱仪 (MS7504i, SOL Instruments) 分光获取, 然后利用 Specair 软件拟合其

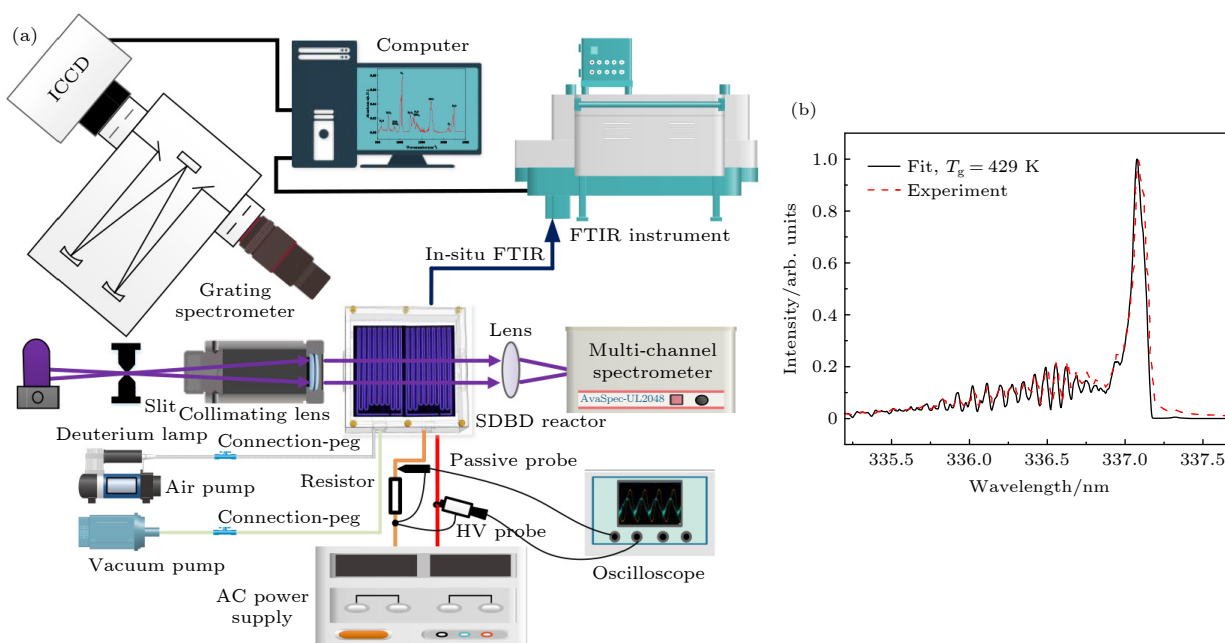


图 1 (a) 实验装置; (b) 气体温度拟合

Fig. 1. (a) Experimental setup; (b) gas temperature fitting.

谱带可以得到相应的等离子体气体温度<sup>[22–25]</sup>. 图 1(b) 展示了放电施加电压 6 kV 和频率 6 kHz 时所得  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-0, 337.1 \text{ nm})$  实验光谱与 Specair 软件中设置气体温度 429 K 时拟合光谱的对比图. 可以看到, 实验光谱与拟合光谱符合较好, 因此该放电条件下的等离子体气体温度即为 429 K. 腔室中放电产生的 NO 通过原位 FTIR (Nicolet iS50, Thermo Scientific) 检测.  $O_3$  原位吸收光谱<sup>[26]</sup> 是通过氙灯 (L6302-40, Hamamatsu) 和光纤光谱仪 (AvaSpec-UL2048, Avantes) 在 254 nm 处测定的. 为了保证测量时对光透过率高的要求, FTIR 测量时是在放电腔室的窗口安装溴化钾片, 氙灯吸收光谱测量和发射光谱测量时是在窗口安装石英玻璃片. 吸收光谱测量时的吸收光程为放电腔室的宽度 120 mm. 此外, 为了确保上次放电的残余物不影响下一次实验, 使用了真空泵和空气泵, 分别用于抽空残余的气态产物和吹入新鲜空气, 以尽量降低误差. 实验中的数据点结果均是 3 次测量取平均值.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $O_3$ 和 NO 的动态变化

图 2 展示了放电参数为 6 kHz, 6 kV 时的原位 FTIR 随时间变化的动态测量结果, FTIR 采样的时间间隔为 5 s. 实验中 FTIR 检测到的 SDBD 化学产物主要包括  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ , NO, 不同产物所对应的吸收峰波数, 如表 1 所示. 从图 2 可以看出, 随着放电时间的延长,  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_2$  只是强度发生变化, 而  $O_3$  和 NO 会出现有无的状态. 在放电开始后的 10 s 和 40 s, 存在

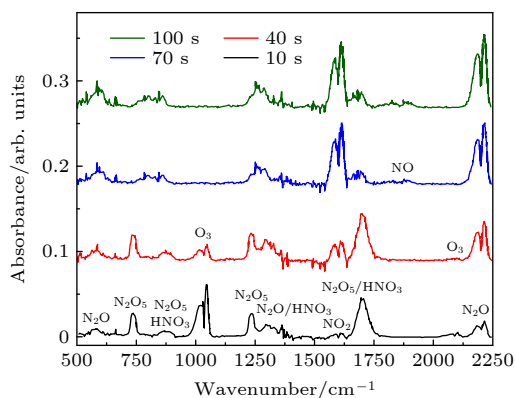


图 2 放电 6 kHz, 6 kV 条件时的原位 FTIR 结果  
Fig. 2. *In-situ* FTIR results with discharge at 6 kHz, 6 kV.

明显的  $O_3$  吸收峰. 然而, 随着放电时间的推移, 当放电时间增加到 70 s 时, 发现  $O_3$  已到达检测下限 (臭氧中毒).  $O_3$  消失的时刻被定义为产物完成转化的标志, 对应的标志性产物是 NO. 而  $O_3$  和 NO 则被看作是两种产物状态的特征产物. 此外, 在实验中还观察到产物变化的快慢与外加电压和频率相关.

表 1 FTIR 中不同物质对应的吸收峰波数  
Table 1. Absorption peak wavenumber of different species in FTIR.

化学产物	波数/cm <sup>-1</sup>
$N_2O$	589, 1285, 2224, 2237
$N_2O_5$	743, 880, 1247, 1355, 1720
$HNO_3$	762, 896, 1313, 1341, 1700
$O_3$	1030, 1043, 1055, 2098, 2121
$NO_2$	1600, 1621, 1627
NO	1876

为了更直观地表现特征产物的转化过程, 图 3 给出了电压从 5.5 kV 增至 7.0 kV 和频率从 6 kHz 增至 10 kHz 的  $O_3$  和 NO 的动态变化. 此处 NO 是通过等离子体原位 FTIR 的吸光强度表征, 而  $O_3$  是通过 254 nm 处等离子体对氙灯原位吸收光谱的吸光强度表征. 虽然 FTIR 也能检测到  $O_3$ , 但是当电压或频率增至一定数值后,  $O_3$  的存在时间会变短. 因此为了更清晰地展示  $O_3$  的变化趋势, 利用采样时间间隔更短的光纤光谱仪 (本文设置的采样间隔时间为 0.5 s) 结合氙灯原位吸收光谱法对  $O_3$  进行表征. 从图 3 均能观察到明显的  $O_3$  中毒现象, 并且随着电压和频率的增大,  $O_3$  的最大吸光度降低, 存在时间缩短, 即臭氧中毒的速度越来越快. 例如, 在 6 kHz 和 5.5 kV 时,  $O_3$  的最大吸光度为 3.026, 存在的时间为 80 s. 当条件变为 10 kHz 和 5.5 kV 时,  $O_3$  的最大吸光度降为 1.056, 降低近 66%. 此时  $O_3$  存在的时间也缩短至为 10 s. 而 NO 的变化规律与  $O_3$  截然相反, 在  $O_3$  消失后, NO 开始被检测到. 并且电压和频率越高, NO 出现的时间越早, 最大吸光度也就越高. 例如, 在 6 kHz 和 5.5 kV 时, NO 的最大吸光度为 0.003, 出现的时间为放电后 80 s. 当条件变为 10 kHz 和 5.5 kV 时, NO 的最大吸光度增至 0.008, 增长近 2 倍. 此时 NO 出现的时间为放电后 10 s, 出现速度提升了 7 倍.

### 3.2 真实能量密度的变化

真实能量密度  $E$  ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 定义为每放电周期耗散能量与真实放电面积之比, 计算公式为

$$E = P \times T/S, \quad (1)$$

其中  $P$  表示功率 (W), 由李萨如图法计算得到;  $T$  为电压周期 (ms);  $S$  表示真实放电面积 ( $\text{cm}^2$ ), 由 MATLAB 计算得到.

图 4 为 ICCD 拍摄的不同放电条件下的放电图像, 其中电压从 5.5 kV 增至 7.0 kV, 频率从 6 kHz 增至 10 kHz. 由于 (1) 式中  $S$  表示单个放电周期内的放电面积, 因此 ICCD 拍摄的曝光时间是与

放电施加的频率相对应. 例如, 频率 6 kHz 时的曝光时间为  $1/6000$  s, 频率 7 kHz 时的曝光时间为  $1/7000$  s. 对比图 4(a)—(d) 和图 4(e)—(f) 可知, 随着电压或频率的增大, 图像中会出现更多亮度更高的点, 这代表放电强度的增强. 通过 MATLAB 程序对像素点计数获得了实际的放电面积, 结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 放电面积与电压和频率呈相关. 此外, 图 5 还展示了不同放电条件下的耗散能量与电压和频率的关系, 可以发现其变化趋势与放电面积基本相同. 因此引入了真实能量密度进行统一表征, 用于反映注入单位放电面积的能量高低, 结果如图 5 所示, 能量密度也与电

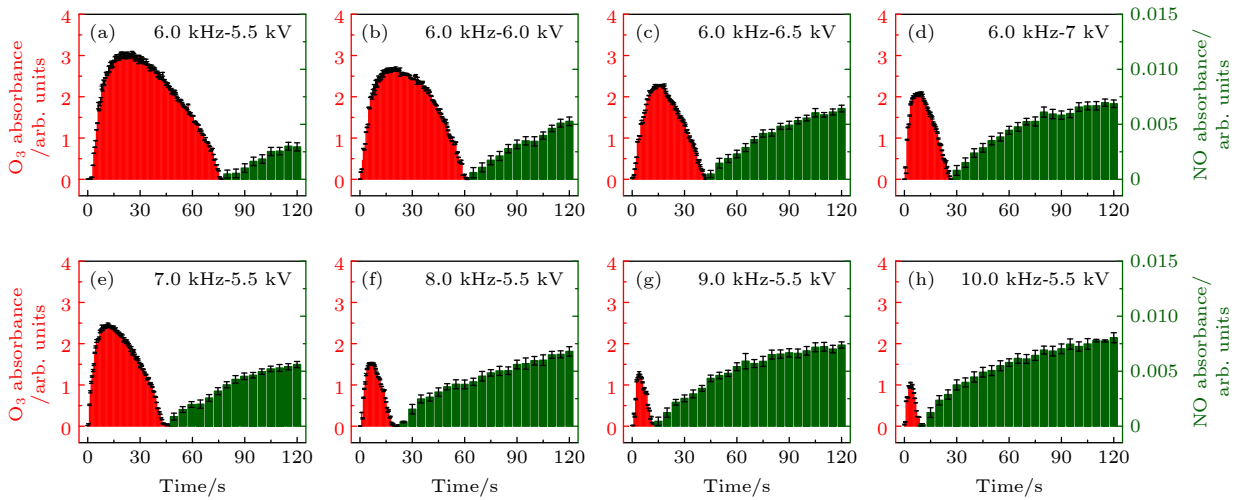


图 3 特征产物随电压和频率的变化

Fig. 3. Variation of the characteristic products with voltage and frequency.

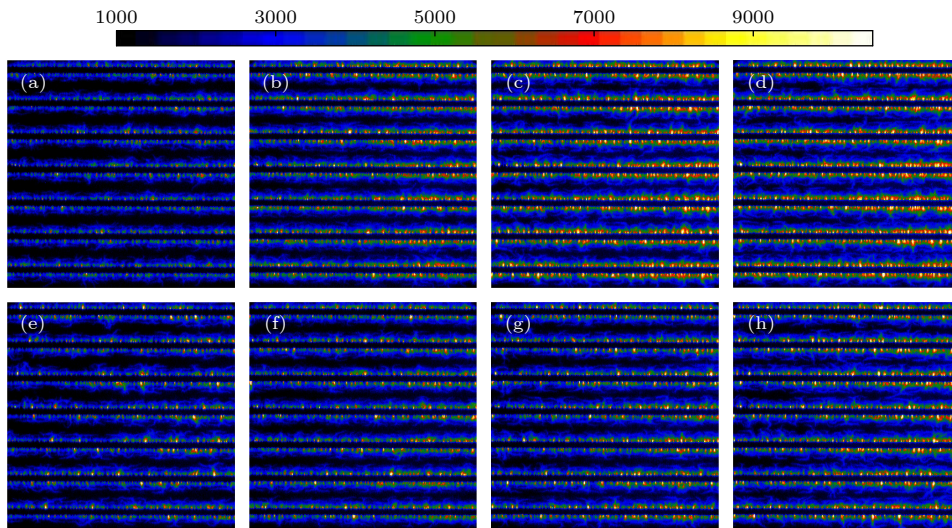


图 4 SDBD 放电图像 (a) 6 kHz, 5.5 kV; (b) 6 kHz, 6.0 kV; (c) 6 kHz, 6.5 kV; (d) 6 kHz, 7.0 kV; (e) 7 kHz, 5.5 kV; (f) 8 kHz, 5.5 kV; (g) 9 kHz, 5.5 kV; (h) 10 kHz, 5.5 kV

Fig. 4. SDBD discharge images: (a) 6 kHz, 5.5 kV; (b) 6 kHz, 6.0 kV; (c) 6 kHz, 6.5 kV; (d) 6 kHz, 7.0 kV; (e) 7 kHz, 5.5 kV; (f) 8 kHz, 5.5 kV; (g) 9 kHz, 5.5 kV; (h) 10 kHz, 5.5 kV.

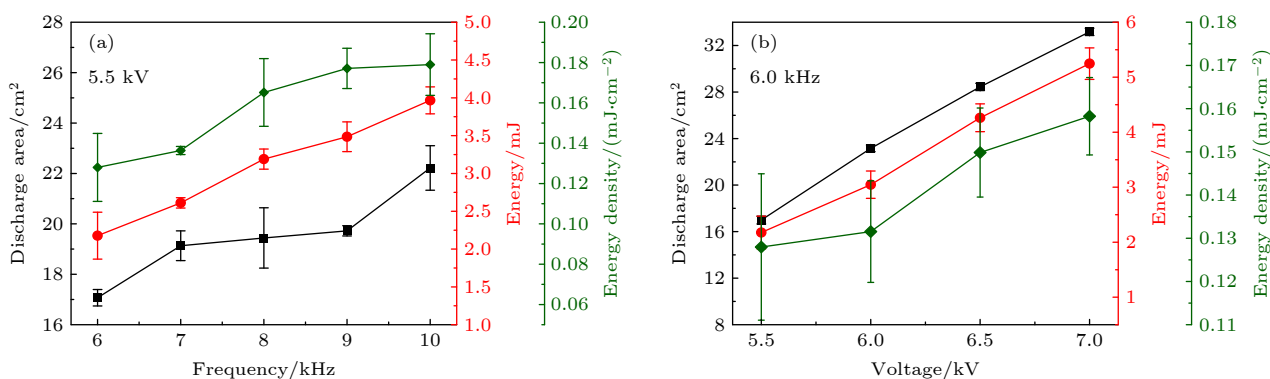


图5 放电面积、能量和能量密度随电压和频率的变化 (a) 频率为变量; (b) 电压为变量

Fig. 5. Variations of discharge area, energy and energy density with voltage and frequency: (a) Frequency as variable; (b) voltage as variable.

压和频率呈正相关. 例如, 当固定电压为 5.5 kV 时, 随着频率从 6 kHz 升高至 10 kHz 时, 能量密度由 0.128 mJ/cm<sup>2</sup> 提升至 0.179 mJ/cm<sup>2</sup>, 增幅为 0.051 mJ/cm<sup>2</sup>. 当固定频率为 6 kHz 时, 随着电压从 5.5 kV 增至 7.0 kV, 能量密度从 0.128 mJ/cm<sup>2</sup> 增至 0.156 mJ/cm<sup>2</sup>, 增幅为 0.028 mJ/cm<sup>2</sup>.

### 3.3 气体温度的变化

图 6(a), (b) 分别为气体温度随电压和频率的变化结果. 可以看出, 气体温度与电压和频率呈高度的正相关. 例如, 当频率为 6 kHz 时, 随着电压从 5.5 kV 升至 7.0 kV, 气体温度由 409.50 K 增至 493.67 K, 增幅为 84.17 K. 当电压设为 5.5 kV, 随着频率由 6 kHz 升至 10 kHz, 气体温度从 409.50 K 增至 514.33 K, 增幅为 104.83 K. 这与能量密度随电压和频率的变化规律基本一致. 随着外加电压的

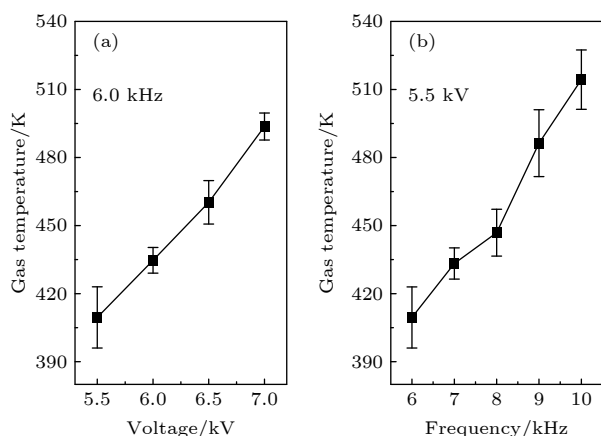


图6 气体温度随电压和频率的变化 (a) 电压为变量; (b) 频率为变量

Fig. 6. Variation of gas temperature with voltage and frequency: (a) Voltage as variable; (b) frequency as variable.

增大, 注入放电区域的能量增加, 环境分子 (例如模拟气体温度用的激发态氮分子 N<sub>2</sub>(C)) 和电子碰撞频繁使得能量传递过程加快, 分子热运动加剧, 气体温度增大. 随着频率的增大, 放电的热效应积累和正反馈效应也会导致气体温度升高.

### 3.4 产物变化的机理分析

基于上述物理参数和化学产物的测量结果, 本节将从能量密度和气体温度对等离子体反应体系的影响揭示产物变化的微观机理. 等离子体化学反应体系极其复杂, 因此, 结合本文的工作和前人的研究 [27–29], 筛选了特征产物的主要生成和猝灭反应进行分析.

由于 N<sub>2</sub> (9.79 eV) 的解离能比 O<sub>2</sub> (5.12 eV) 高 [30,31], 等离子体中电子碰撞解离 N<sub>2</sub> 所需的能量高于解离 O<sub>2</sub> 所需能量 [32]. 当电压和频率较低时, 能量密度较低, 高能电子数比较少, N<sub>2</sub> 的碰撞解离反应 (反应 R1, 见表 2) 和碰撞激发反应 (反应 R2) 较 O<sub>2</sub> 的碰撞解离反应 (反应 R3 和 R4) 和碰撞激发反应 (反应 R5) 更难发生, 并且此时的气体温度也较低. 因此, 主要以 O<sub>2</sub> 解离生成 O 及 O 的激发态粒子的反应为主, 这对放电初期 O<sub>3</sub> (反应 R6 和 R7) 的生成是有利的, 正如图 3 所示 O<sub>3</sub> 的吸收值在放电一开始是上升的. 然而随着放电的持续, O 及 O 的激发态粒子越来越多, O<sub>2</sub> 浓度越来越低. 由于是气密环境, 当 O 与 O<sub>2</sub> 的比率超过一定值时, O 会加剧 O<sub>3</sub> 的分解 [33], 如反应 R8 和 R9 所示. 并且产生的 O<sub>2</sub>(a), O(<sup>1</sup>D) 等粒子的浓度也会增大, 而这些粒子又是 O<sub>3</sub> 的有效猝灭物质, 如反应 R10—R12 所示, 会继续促进 O<sub>3</sub> 的猝灭. 此外, 随着放电

表 2 空气放电中的主要化学反应  
Table 2. Main chemical reactions in air discharge.

化学反应	速率系数 $k$	编号	文献
$e + N_2 \rightarrow N(^2D) + N + e$	$3.99 \times 10^{-17} \varepsilon^{2.24} \exp(-9.10/\varepsilon)$	R1	[27]
$e + N_2 \rightarrow N_2(v) + e$	BOLSIG+	R2	[34]
$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$2.03 \times 10^{-14} \varepsilon^{-0.10} \exp(-8.47/\varepsilon)$	R3	[27]
$e + O_2 \rightarrow O(^1D) + O + e$	$1.82 \times 10^{-14} \varepsilon^{-0.13} \exp(-10.70/\varepsilon)$	R4	[27]
$e + O_2 \rightarrow O_2(a) + e$	$1.04 \times 10^{-15} \exp(-2.59/\varepsilon)$	R5	[27]
$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$5.8 \times 10^{-34} \times (300/T_g)^{2.8}$	R6	[35]
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$7.6 \times 10^{-34} \times (300/T_g)^{1.9}$	R7	[35]
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-11} \exp(-2300/T_g)$	R8	[35]
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(-2280/T_g)$	R9	[34]
$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O(^1D)$	$5.20 \times 10^{-11} \exp(-2480/T_g)$	R10	[35]
$O_2(a) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$5.20 \times 10^{-11} \exp(-2480/T_g)$	R11	[35]
$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$1.20 \times 10^{-10}$	R12	[36]
$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$4.30 \times 10^{-12} \exp(-1560/T_g)$	R13	[36]
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9.10 \times 10^{-12} \times (T_g/300)^{0.18}$	R14	[35]
$O + N_2(v) \rightarrow N + NO$	$3.01 \times 10^{-10} \exp(-38370/T_g)$	R15	[34]
$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$5.00 \times 10^{-12} \exp(-650/T_g)$	R16	[34]
$N + O_2 \rightarrow O + NO$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-3473/T_g)$	R17	[35]
$N + O_2(a) \rightarrow NO + O$	$2.00 \times 10^{-14} \exp(-600/T_g)$	R18	[35]
$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$1.50 \times 10^{-12} \exp(T_g/300)^{0.5}$	R19	[36]
$N(^2D) + N_2O \rightarrow N_2 + NO$	$1.50 \times 10^{-17} \exp(-570/T_g)$	R20	[27]
$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^1D)$	$6.00 \times 10^{-12} \exp(T_g/300)^{0.5}$	R21	[36]
$O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	$1.20 \times 10^{-31} \times (300/T_g)^{1.7}$	R22	[35]
$O + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	$9.36 \times 10^{-32} \times (300/T_g)^{1.7}$	R23	[35]

注: 二元反应和三元反应的速率系数单位分别为  $m^3/s$ ,  $m^6/s$ .

时间的持续, 活性氮粒子也会通过很多途径不断生成 NO, 反应 R14—R21 所示. 但是由于前期  $O_3$  浓度较高, 产生的 NO 会通过反应 R13 与  $O_3$  充分反应. 这不仅进一步猝灭了  $O_3$ , 还为放电初期检测不到 NO 提供了合理的解释. 也就是说, 当 NO 的有效猝灭物质  $O_3$  完全消失时, NO 才能被检测到, 并且此后 NO 的生成会大于消耗, 从而 NO 浓度随着时间的延长会累积的越来越高, 正如图 3 所示.

实验中随着电压和频率继续升高, 能量密度变大, 这意味着注入放电区域的能量变大, 碰撞电离加剧, 能快速地产生大量的高能电子, 并与  $O_2$  和  $N_2$  碰撞更快地产生更多的活性粒子. 由于 O 越来越快地生成, O 和  $O_2$  的比率上升得越来越快, 从而加快了  $O_3$  的分解. 此外, 电子碰撞的加剧会引起气体温度的升高. 而根据反应 R8—R11 知, O 及  $O_2$  的激发态粒子对  $O_3$  猝灭反应速率随气体温度的升高呈指数级快速增大, 说明气体温度的升高对  $O_3$  的影响是不利的, 会加速  $O_3$  的消失, 以上可以看作是  $O_3$  消失越来越快的重要原因之一. 反观

高能电子与  $N_2$  碰撞反应, 由于  $N_2$  在空气中占主导, 高能电子与其发生碰撞解离反应的概率很高, 这有助于活性氮粒子的快速和大量生成. 值得注意的是, 活性氮粒子参与的众多 NO 生成反应 R14—R21 的反应速率均与气体温度呈正相关, 即气体温度的升高会加速 NO 的大量生成. 此外, NO 的猝灭反应 R22 和 R23 的速率与气体温度是负相关的, 即气体温度的升高又会抑制 NO 的分解. 总之, 气体温度的上升对大量 NO 的快速生成是有利的, 即气体温度越高, NO 生成越快, 浓度也越高. 根据反应 R13 的速率系数知, NO 猝灭  $O_3$  的速率随气体温度的升高而快速增加, 因此能够进一步加快  $O_3$  消失的速度, 这可以认为是  $O_3$  消失越来越快的另一重要原因.

## 4 结 论

通过光谱诊断方法研究了交流驱动的大气压空气 SDBD 产物变化的物理-化学机理. 实验发

现,在整个实验条件下,随着放电参数从 6 kV 和 5.5 kHz 提高到 10 kV 和 5.5 kHz 时,等离子体及其产物的特性会出现如下变化: 1)  $O_3$  的最大吸光度从最高值 3.026 降到 1.056, 下降近 66%; 2) NO 的吸光度从最低值 0.003 增至 0.008, 增长近 2 倍; 3) 产物完成转化所需要的时间由最长的 80 s 缩短至 10 s, 速度提升了 7 倍; 4) 真实能量密度从最小值  $0.128 \text{ mJ/cm}^2$  增至  $0.179 \text{ mJ/cm}^2$ , 增幅为  $0.051 \text{ mJ/cm}^2$ ; 5) 气体温度从最低值 409.50 K 增至最大值 514.33 K, 升高 104.83 K. 据此结合等离子体化学反应及速率系数, 明确了真实能量密度和气体温度对产物变化的影响机理. 当真实能量密度变大时, 意味着注入放电区域的能量得到提升, 从而加剧碰撞反应产生更多的高能电子并与  $O_2$  和  $N_2$  碰撞产生活性氧和氮粒子. 由于放电是气密条件, O 越来越快的生成导致 O 和  $O_2$  的比值迅速增大, 从而加速了  $O_3$  的分解; 此外, 由于碰撞反应的加强, 气体温度也会得到提升. 而气体温度可以改变氮和氧激发态粒子参与的化学反应的速率系数来调控产物的生成和猝灭的快慢. 气体温度的升高对  $O_3$  有不利的影响. 气体温度越高,  $O_3$  的生成反应速率越低, 但分解速率越高, 这可看作是  $O_3$  消失得越来越快的内因. 反观 NO, 气体温度的升高能显著提高其生成反应速率, 并抑制其解离速率. 这有助于大量 NO 更快地生成, 从而加速了 NO 对  $O_3$  的猝灭进程, 这可认为是  $O_3$  消失得越来越快的外因. 本文的研究为等离子体产物的调控提供了一定的理论基础.

## 参考文献

- [1] Liu K, Hu Y, Lei J 2017 *Phys. Plasmas* **24** 103513
- [2] Shang K F, Wang M W, Lu N, Jiang N, Li J, Wu Y 2021 *High Volt. Eng.* **47** 353 (in Chinese) [商克峰, 王美威, 鲁娜, 姜楠, 李杰, 吴彦 2021 高电压技术 **47** 353]
- [3] Wang X S, Ma Y M, Gao X, Lin J Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 029502 (in Chinese) [王兴生, 马彦明, 高勋, 林景全 2020 物理学报 **69** 029502]
- [4] Liu K, Zheng Z F, Liu S T, Hu Y Y 2019 *Plasma Chem. Plasma Process.* **39** 1255
- [5] Gao S H, Wang X C, Zhang Y T 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 115204 (in Chinese) [高书涵, 王绪成, 张远涛 2020 物理学报 **69** 115204]
- [6] Pang B L, Liu Z J, Zhang H Y, Wang S T, Gao Y T, Xu D H, Liu D X, Kong M G 2022 *Plasma Process. Polym.* **19** e2100079
- [7] Zhao Z L, Wang W C, Yang D Z, Zhou X F, Yuan H 2019 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **47** 4219
- [8] Peng B F, Jiang N, Shang K F, Lu N, Li J, Wu Y 2022 *J. Phys. D Appl. Phys.* **55** 265202
- [9] Jiang N, Kong X Q, Lu X L, Peng B F, Liu Z Y, Li J, Shang K F, Lu N, Wu Y 2022 *J. Clean. Prod.* **332** 129998
- [10] Dascalu A, Pohoata V, Shimizu K, Sirghi L 2021 *Plasma Chem. Plasma Process.* **41** 389
- [11] Park S, Choe W, Jo C 2018 *Chem. Eng. J.* **352** 1014
- [12] Douat C, Hubner S, Engeln R, Benedikt J 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 025027
- [13] Qin H B, Qiu H J, He S T, Hong B X, Liu K, Lou F X, Li M C, Hu P, Kong X H, Song Y J, Liu Y C, Pu M F, Han P J, Li M Z, An X P, Song L H, Tong Y G, Fan H H, Wang R X 2022 *J. Hazard. Mater.* **430** 128414
- [14] Wang S T, Liu Z J, Pang B L, Gao Y T, Luo S T, Li Q S, Chen H L, Kong M G 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 144101
- [15] Shimizu T, Ikehara 2017 *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** 503001
- [16] Shimizu T, Sakiyama Y, Graves D B, Zimmermann J L, Morfill G E 2012 *New J. Phys.* **14** 103028
- [17] Pavlovich M J, Clark D S, Graves D B 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065036
- [18] Xi W, Wang W, Liu Z J, Wang Z F, Guo L, Wang X H, Rong M Z, Liu D X 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 095013
- [19] Waskow A, Ibba L, Leftley M, Howling A, Ambrico P F, Furno I 2021 *Int. J. Mol. Sci.* **22** 11540
- [20] Wan H R, Hao Y P, Fang Q, Su H W, Yang L, Li L C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 145203 (in Chinese) [万海容, 郝艳捧, 房强, 苏恒炜, 阳林, 李立涅 2020 物理学报 **69** 145203]
- [21] Yuan H, Wang W C, Yang D Z, Zhao Z L, Zhang L, Wang S 2017 *Plasma Sci. Technol.* **19** 125401
- [22] Liu K, Ren W, Ran C F, Zhou R S, Tang W B, Zhou R W, Yang Z H, Ostrikov K 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 065201
- [23] Liu K, Xia H T, Yang M H, Geng W Q, Zuo J, Ostrikov K 2022 *Vacuum* **198** 110901
- [24] Liu K, Duan Q S, Zheng Z F, Zhou R S, Zhou R W, Tang W B, Cullen P, Ostrikov K 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** 2100016
- [25] Liu K, Lei J, Zheng Z, Zhu Z, Liu S 2018 *Appl. Surf. Sci.* **458** 183
- [26] Gao K, Gong D D, Liu R J, Su Z H, Jia P Y, Li X C 2020 *Spectrosc. Spect. Anal.* **40** 461 (in Chinese) [高坤, 弓丹丹, 刘仁静, 苏泽华, 贾鹏英, 李雪辰 2020 光谱学与光谱分析 **40** 461]
- [27] Sakiyama Y, Graves D B, Chang H W, Shimizu T, Morfill G E 2012 *J. Phys. D Appl. Phys.* **45** 425201
- [28] Park G Y, Park S J, Choi M Y, Koo I G, Byun J H, Hong J W, Sim J Y, Collins G J, Lee J K 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 043001
- [29] Li S, Wang X B, Ma T T, Li D, Dai J N 2021 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **41** 619 (in Chinese) [李森, 王小兵, 马婷婷, 李栋, 戴健男 2021 真空科学与技术学报 **41** 619]
- [30] Yin S E, Sun B M, Gao X D, Xiao H P 2009 *Plasma Chem. Plasma Process.* **29** 421
- [31] Zhou X F, Zhao Z L, Liang J P, Yuan H, Wang W C, Yang D Z 2019 *Plasma Process. Polym.* **16** e1900001
- [32] Chen Z Q, Zhong A, Dai D, Ning W J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 165201 (in Chinese) [陈忠琪, 钟安, 戴栋, 宁文军 2022 物理学报 **71** 165201]
- [33] Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U 1987 *J. Phys. D Appl. Phys.* **20** 1421
- [34] Vervloessem E, Aghaei M, Jardali F, Hafezkhani N, Bogaerts A 2020 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** 9711
- [35] Gordillo-Vazquez F J 2008 *J. Phys. D Appl. Phys.* **41** 234016
- [36] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, Silakov V P 1992 *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 207

# Physico-chemical mechanism of surface dielectric barrier discharge product change based on spectral diagnosis\*

Liu Kun<sup>†</sup> Zuo Jie Zhou Xiong-Feng Ran Cong-Fu  
Yang Ming-Hao Geng Wen-Qiang

(School of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

( Received 23 November 2022; revised manuscript received 22 December 2022 )

## Abstract

To gain an insight into the interaction mechanism among the gaseous products of atmospheric pressure air plasma, a surface dielectric barrier discharge is used as a study object. The dynamic processes of characteristic products (nitric oxide NO and ozone O<sub>3</sub>) are measured by in-situ Fourier infrared spectroscopy and UV absorption spectroscopy. The real energy density of the plasma is calculated by Lissajous figure and ICCD optical image. The gas temperature is obtained by fitting the emission spectrum of the second positive band of the nitrogen molecule. The results show that the real energy density and gas temperature are highly positively correlated with the applied voltage and frequency. Higher applied voltages and frequencies can lead to lower peak absorbance of O<sub>3</sub> and higher absorbance of NO, and accelerate the conversion of the products from O<sub>3</sub>-containing state into O<sub>3</sub>-free state. The microscopic mechanism of the product change is revealed by analyzing the effects of the real energy density and gas temperature on the major generation and quenching chemical reactions of the characteristic products. The analysis points out that there are two major reasons for the disappearance of O<sub>3</sub>, i.e. the quenching effect of O and O/O<sub>2</sub> excited state particles on O<sub>3</sub> and the quenching effect of NO on O<sub>3</sub>. And the mechanism that the disappearance of O<sub>3</sub> accelerates with the increase of energy density and gas temperature, is as follows. The increase of real energy density means that the energy injected into the discharge region is enhanced, which intensifies the collision reaction, thereby producing more energetic electrons and reactive oxygen and nitrogen particles. Since the discharge cavity is gas-tight, the rapid generation of O leads to a rapid increase in the ratio of O to O<sub>2</sub>, which accelerates the decomposition of O<sub>3</sub>; besides, the gas temperature is raised due to the intensification of the collision reaction. Whereas the gas temperature can change the rate coefficients of the chemical reactions involving the excited state particles of nitrogen and oxygen to regulate the production and quenching of the products. The increase of gas temperature has a negative effect on O<sub>3</sub>. The higher the gas temperature, the lower the rate of O<sub>3</sub> generation reaction is but the higher the rate of dissociation, which is thought to be the endogenous cause of the rapid disappearance of O<sub>3</sub>. In contrast, the gas temperature rising can significantly elevate the reaction rate of NO production and reduces its dissociation rate. This contributes to the faster production of massive NO, resulting in an accelerated quenching process of NO to O<sub>3</sub>, which can be considered as the exogenous cause of the rapid disappearance of O<sub>3</sub>. In a word, the present study contributes to a better understanding of the physico-chemical process in atmospheric pressure low-temperature plasma.

**Keywords:** surface dielectric barrier discharge, real energy density, gas temperature, chemical products

**PACS:** 52.25.Tx, 52.70.Kz, 52.70.-m, 82.33.Xj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222236

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51877021).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liukun@cqu.edu.cn](mailto:liukun@cqu.edu.cn)





## 基于光谱诊断的沿面介质阻挡放电产物变化的物理-化学机理

刘坤 左杰 周雄峰 冉从福 杨明昊 耿文强

## Physico-chemical mechanism of surface dielectric barrier discharge product change based on spectral diagnosis

Liu Kun Zuo Jie Zhou Xiong-Feng Ran Cong-Fu Yang Ming-Hao Geng Wen-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 055201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222236

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222236>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 结合机器学习的大气压介质阻挡放电数值模拟研究

Numerical study of discharge characteristics of atmospheric dielectric barrier discharges by integrating machine learning

物理学报. 2022, 71(24): 245201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221555>

#### 射频/直流驱动大气压氩气介质阻挡放电的一维仿真研究

One-dimensional simulation of Ar dielectric barrier discharge driven by combined rf/dc sources at atmospheric pressure

物理学报. 2022, 71(24): 245202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221361>

#### 大气压氦气介质阻挡放电单-多柱演化动力学

Evolutionary dynamics of single-multiple columns in atmospheric helium dielectric barrier discharge

物理学报. 2020, 69(14): 145203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200473>

#### 从聚酰亚胺单分子链电荷陷阱特性的改变探讨体材料的沿面放电现象

Surface discharge of bulk materials investigated from change of charge trap characteristics of polyimide single molecular chain

物理学报. 2022, 71(5): 052101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211611>

#### 脉冲电压上升沿对He 大气压等离子体射流管内放电发展演化特性的影响

Effects of pulse voltage rising edge on discharge evolution of He atmospheric pressure plasma jet in dielectric tube

物理学报. 2022, 71(2): 025202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210470>

#### 脉冲调制条件下介质阻挡特高频放电特性的数值模拟

Numerical study on discharge characteristics in ultra-high frequency band modulated by pulses with electrodes covered by barriers

物理学报. 2020, 69(11): 115204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191853>