

微波液相放电等离子体发射光谱研究

赵晓彤, 孙冰*, 朱小梅, 严志宇, 刘永军, 刘慧

大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026

摘要 液相放电能够产生各种活性物质, 其中羟基自由基(OH), 氢自由基(H)被认为是引发液相化学反应的主要活性物种, 但由于其活性强寿命短的特点, 测量比较困难, 由于缺少标准样品, 定量测量更为困难。用光学方法测量自由基是一种直接测量方法, 其特点是瞬时在线测量, 能立即获得数据, 进行时间和空间分布测量。为了研究微波水中放电产生的自由基特性, 利用发射光谱诊断技术对微波水中放电产生的活性物质进行了在线检测, 考察了微波功率、反应器内部压强对 OH 自由基相对光谱强度的影响, 并观测了等离子体中 OH 自由基强度的空间分布; 同时, 估算了微波液相等离子体中的电子激发温度。实验结果表明, 微波水中放电可以产生大量的 OH, H, O 自由基, 其中 OH 自由基的相对光谱强度最强, 并随微波功率的增加呈现明显上升的趋势, 随反应器内部压强的增大而迅速减弱; 以 OH 为主的自由基主要产生于电极尖端附近。微波液相等离子体的电子激发温度约为 0.33×10^4 K。

关键词 微波液相等离子体; 发射光谱; OH 自由基

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)12-3855-04

引言

液相放电等离子体是 20 世纪 50 年代发展起来的一个新概念, 其含义是在液相中放电产生等离子体, 由于液相多数发生于水溶液中, 也有专家称为“水中放电等离子体”或“液电效应”等^[1]。微波水中放电是液相等离子体技术中的分支, 也是目前放电领域的前沿技术。与微波气相放电^[2]相比较, 在液相中更难激发等离子体, 这是因为水具有高的介电常数(80)和介电损失(10), 能够有效的吸收微波能, 在水中电场很难集中, 进而难以形成气泡并被电场击穿产生等离子体。

微波液相放电的过程是液体介质在高频电场的作用下产生气泡, 气泡内的电子在同水分子作弹性碰撞时动能几乎不损失, 这样一来, 电子便得以在许多弹性碰撞的间隔中被电场不断加速, 当电子达到使分子电离所需的能量水平时, 电子与分子发生了非弹性碰撞, 气泡被击穿而形成电子雪崩发展成等离子体。

微波液相放电的过程中会产生各种化学活性粒子, 其应用研究的报道主要有: 有机污染物降解^[3], 碳氢化合物制氢^[4], 材料合成等^[5]。其中羟基自由基(OH)和氢原子(H)被认为是微波液相放电引发液相化学反应的活性物种^[6], 但

些结论据于间接性的实验推测, 对自由基的直接观测和等离子体的基本物理参数研究较少^[7]。

为了给微波液相等离子体引发的化学反应机理提供依据, 利用发射光谱诊断技术对水中微波等离子体的发射光谱特性进行在线检测, 研究了微波功率、外界压强等因素对 OH 自由基相对光谱强度的影响; 观测了等离子体中自由基的空间分布特性, 同时, 估算了等离子体中的电子激发温度。

1 实验部分

图 1 给出了实验装置图, 主要由液相微波等离子体发生系统及发射光谱测量系统组成。储液罐中的超纯水由潜水泵通过输水管输送到反应器(容积为 400 mL), 进水流量($40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)用流量计调节, 同时开启干式真空泵, 将反应器中的压强降至 10 kPa, 微波发生器产生 2.45 GHz 的微波, 经波导管从反应器侧面直接注入反应器中, 并在纯钨电极尖端放电形成等离子体, 通过调压阀来控制反应器内部压强。反应器外层设有屏蔽电磁波金属套管, 套管上开有直径为 1 mm 间隔均匀的微孔, 在放电开始后, 光纤探头通过微孔可以探测等离子体轴向不同空间位置的发光强度。发射光谱强

收稿日期: 2016-01-30, 修订日期: 2016-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(11675031), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(3132016327)资助

作者简介: 赵晓彤, 1987 年生, 大连海事大学环境科学与工程学院博士研究生 e-mail: zhaoxiaotong-2008@163.com

* 通讯联系人 e-mail: sunb88@dmlu.edu.cn

度采用 PMA-11 型多通道光谱分析仪进行检测, 波长分辨率 $< 2 \text{ nm}$ (FWHM), 光信号通过计算机处理得到等离子体发

射光谱图。光谱仪曝光时间设为 30 ms , 30 个样本自动平均, 每个实验数据点测量三次。

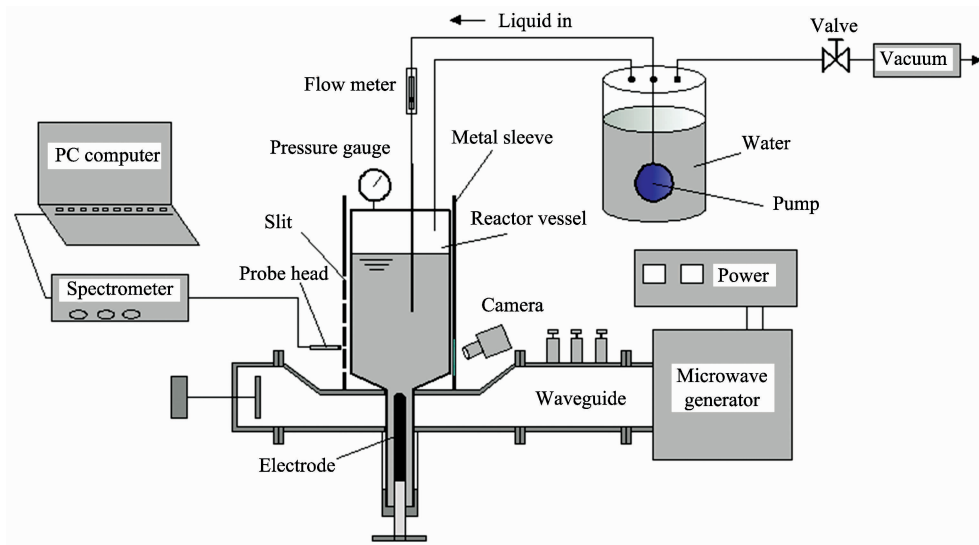


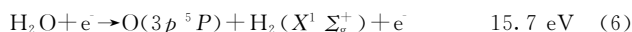
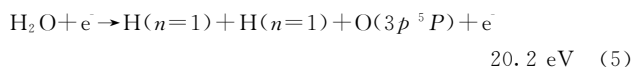
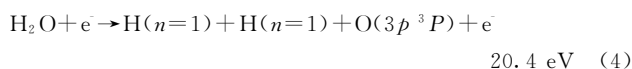
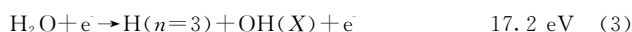
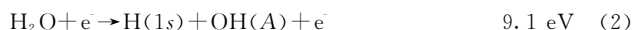
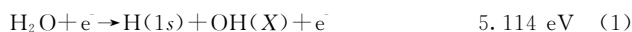
图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup

2 结果与讨论

2.1 发射光谱分析

图 2 为微波在纯水中放电的发射光谱图。微波功率为 600 W , 反应器内压强为 10 kPa 。从图中可以看出, 水中微波放电等离子体可以产生 OH 自由基及 H 自由基和 O 自由基; 这是因为在等离子体内水分子与电子发生了如下非弹性碰撞反应^[8-9]。



在短波区域内的峰值是羟基自由基发射的光谱。放电产生的 $\cdot\text{OH}$, 其主要能量跃迁是 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 之间的跃迁。波长 283 nm 处为 $\cdot\text{OH}$ 在 $A^2\Sigma^+(\nu=1) \rightarrow X^2\Pi(\nu=0)$ 之间的跃迁; 波长 289 nm 处为 $\cdot\text{OH}$ 在 $A^2\Sigma^+(\nu=2) \rightarrow X^2\Pi(\nu=1)$ 之间的跃迁; 波长 309 nm 处为 $\cdot\text{OH}$ 在 $A^2\Sigma^+(\nu=0) \rightarrow X^2\Pi(\nu=0)$ 之间的跃迁^[9-10]。可见范围的峰值是氢原子 $\text{H}(n=3, 4) \rightarrow \text{H}(n=2)$ 的发射光谱, 氢原子巴尔末系光谱对应 H_α (656.3 nm), H_β (486.1 nm), 红外范围的峰值为氧原子光谱, 波长 777.1 nm 处为氧原子 $3p^5P^0 \rightarrow 3s^3S^0$ 能态之间的跃迁; 波长 844.6 nm 处为氧原子 $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$ 能态之间的跃迁^[11]。

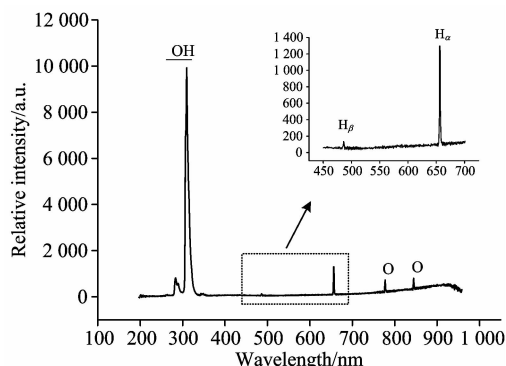


图 2 微波在纯水中放电的发射光谱

Fig. 2 Emission spectrum of pure water

实验发现在 309 nm 处 $\cdot\text{OH}$ 的发射光谱强度最强, 易于判断其变化的强弱, 因此, 以下实验均以 OH 的发射峰作为研究对象。

2.2 不同参数对 OH 自由基发射光谱强度的影响

2.2.1 微波功率

图 3 为微波功率对 OH 自由基光谱强度的影响图。从图中可以看出, OH 自由基光谱强度随微波功率的增大呈现增大的趋势, 当微波功率超过 800 W 时, OH 自由基光谱强度增加显著。分析原因, 当微波功率增大时, 电场强度增大, 等离子体中的电子在受到高频电场的作用下不断被加速, 此时, 不断地有水蒸气被电离, 新产生的电子在电场的作用下得到加速, 导致水蒸气进一步地电离, 电子数目像雪崩一样增加, 使得更多的高能电子与水分子发生非弹性碰撞, 产生更多的 OH 自由基。

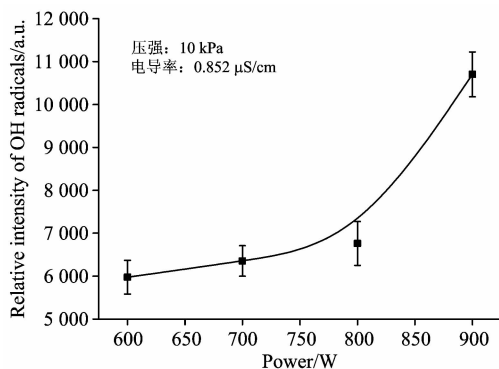


图 3 微波功率对 OH 自由基光谱强度的影响

Fig. 3 Effect of microwave power on relative emission intensity of OH radicals

2.3.2 外界压强

图 4 为反应器内压强对 OH 自由基光谱强度的影响图。从图中可以发现，反应器内部压强增大的初期，即从 10 kPa 到 20 kPa 时，OH 自由基的光谱强度呈现明显下降的趋势，随着反应器内部压强进一步加大时，OH 自由基的光谱强度下降趋势趋于平缓。同时实验还发现，随着压强的不断增加，等离子体出现间断猝灭的现象。分析原因，微波液相放电是由于电极尖端附近的液体不断被汽化而产生气泡，当气泡中的电场增加到足够大时，气泡被击穿。根据汤森放电理论得知，电子对气体的体积电离系数 α 依赖于压强与电场。其表达式为

$$\frac{\alpha}{P} = A e^{-\frac{B}{E/P}} \quad (8)$$

其中， α 为汤森第一放电系数， P 为气体压强， E 为电场强度， A 和 B 是与气体性质有关的常数。由表达式(8)可知， α/P 是参量 E/P 的函数。因为 α 值的大小与自由程内电子从电场获取的能量有关，而能量的大小与电场强度成正比，也与自由程 λ_e 成正比，即与气泡内气体压强 P 成反比，而气泡的产生受外界压强和液体的饱和蒸汽压有关，在一定的放电功率条件下，电场强度 E 为定值，当反应器压强大于液体中饱和蒸汽压时，因电极尖端液体蒸发而产生的气泡受到挤压，体积变小，造成气泡内气体密度增大，即气泡内的压强 P 增

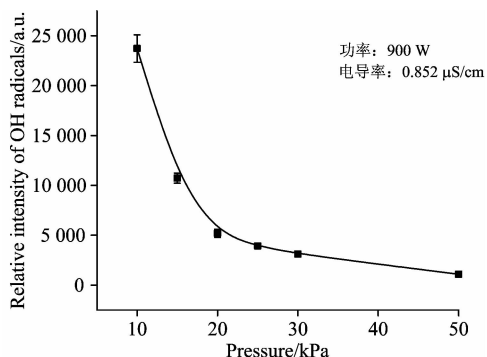


图 4 外部压强对 OH 自由基光谱强度的影响

Fig. 4 Effect of external pressure on relative emission intensity of OH radicals

加，电子自由程 λ_e 减小， α 值减小，电子由电场获得的能量减小，电子温度降低，电子与水分子发生非弹性碰撞的数量减少。所以，OH 自由基呈现下降趋势。当气压增加到一定数值时，额定功率不能满足该时刻所需的最小击穿功率，造成等离子体猝灭。

2.3 不同空间位置 OH 自由基发射光谱相对强度变化趋势

图 5 为空间位置与 OH 自由基发射光谱强度的关系图。从图中可以看出，距离电极尖端越近，OH 自由基的发射光谱强度越大，相反，随着观测位置远离电极尖端时，OH 自由基的光谱强度急剧减小。分析原因，电极尖端位于微波能量集中注入的谐振腔中，谐振腔中的电场最强，在高度集中的电场作用下，气泡内的电子被电场加速成高能电子的机会多。另外，等离子体中的正离子移向电极时会引发电子的次级发射，形成更多的高能电子，所以高能电子主要集中在电极尖端附近的等离子体区域内且距离电极尖端越近，高能电子密度越高，与水分子连续不断地发生非弹性碰撞的概率越大，导致 OH 自由基的光谱强度较强；相应地，距离电极尖端越远，电场强度越弱，高能电子数量减少，与水分子发生非弹性碰撞的几率降低，从而 OH 自由基的光谱强度较弱。

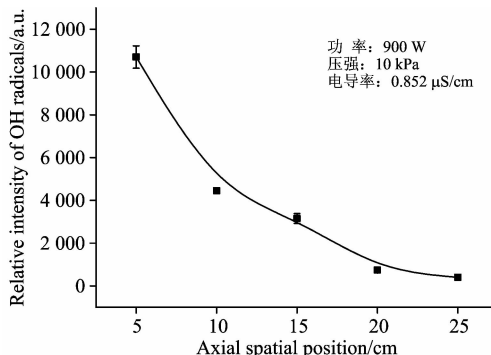


图 5 不同空间位置与 OH 自由基发射光谱强度的关系

Fig. 5 Trend of relative emission intensity of OH radicals in different spatial positions

2.4 电子温度

电子激发温度是等离子体的重要物理参数。假定等离子体达到局部热力学平衡条件，电子激发温度可以认为与电子温度具有相同的变化趋势，可以近似表示电子温度^[2]。电子激发温度可以采用双谱线法计算，计算公式如下^[12]：

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT_e}\right] \quad (9)$$

式中 I 为谱线强度； λ 为谱线波长， A 为跃迁概率 (10^8 s^{-1})， g 为统计权重；下标 1 和 2 分别代表 H_β (486.1 nm) 和 H_α (656.3 nm)。计算用相关光谱常数根据美国国家标准学会网站提供的数据^[13]。将实验测得的相对光谱强度以及对应的光谱学常数代入式(9)，算出液相微波等离子体电子激发温度为 $0.33 \times 10^4 \text{ K}$ ，此温度要低于微波氩气放电的电子激发温度，这主要是因为液体分子密度要远大于气体分子密度，高能电子在液相中发生非弹性碰撞的几率要高于在气相中，平均自由程较气相短，导致高能电子的能量较低。

3 结 论

通过对液相微波放电等离子体的特性研究, 得出结论如下:

在减压的条件下, 可以实现微波水中放电产生等离子体; 利用发射光谱诊断技术得知, 微波水中放电可以产生大

量的 OH, H 和 O 自由基, 其中 OH 自由基的相对光谱强度最强, 并随微波功率的增加呈现上升的趋势, 随反应器内部压强的增大而迅速减弱; 通过对等离子体不同空间位置进行发射光谱诊断得出, 以 OH 自由基为主的自由基主要产生于电极尖端附近。同时, 估算了液相微波等离子体中的电子激发温度约为 0.33×10^4 K。

References

- [1] SUN Bing(孙 冰). Discharge Plasma in Liquid and Its Applications(液相放电等离子体及其应用). Beijing: Science Press(科学出版社), 2013.
- [2] Xie H, Sun B, Zhu X. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 765.
- [3] Wang B, Sun B, Zhu X, et al. Contributions to Plasma Physics, 2013, 53(9): 697.
- [4] Rahim I, Nomura S, Mukasa S, et al. Applied Thermal Engineering, 2015, 90: 120.
- [5] Nomura S, Toyota H. Applied Physics Letters, 2003, 83(22): 4503.
- [6] Mukasa S, Maehara T, Nomura S, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53(15): 3067.
- [7] Mukasa S, Nomura S, Toyota H. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(5S): 2833.
- [8] Beenakker C I M, De Heer F J, Krop H B, et al. Chemical Physics, 1974, 6(3): 445.
- [9] Sun B, Sato M, Clements J S. Journal of Electrostatics, 1997, 39(3): 189.
- [10] Liu Y, Sun B, Wang L, et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012, 32(2): 359.
- [11] Petrie W, Monaghan P A, Dolan P A. Canadian Journal of Research, 1949, 27(6): 213.
- [12] XIE Hong-duan, ZHU Xiao-mei, SUN Bing(解宏端, 朱小梅, 孙 冰). Journal of Hebei University • Naturl Science Edition(河北大学学报 • 自然科学版), 2007, 27: 98.
- [13] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Characteristics of Light Emission and Radicals Formed by Microwave Discharge Electrolysis of an Aqueous Solution

ZHAO Xiao-tong, SUN Bing*, ZHU Xiao-mei, YAN Zhi-yu, LIU Yong-jun, LIU Hui

College of Environmental Science & Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

Abstract A variety of active substances can be produced during discharge in liquid, in which hydroxyl radical (OH), hydrogen radical (H) is considered as main active species leading to liquid chemical reaction. However, it is difficult to measure them due to its characteristics of short activity and short life; especially it is more difficult to conduct quantitative measurement due to the lack of standard samples. In contrast to the indirect measurement of direct capture, the optical method of measuring free radicals is a direct measurement method, which is characterized by instantaneous on-line measurement that allows immediate data acquisition and time and spatial distribution measurements. In order to study the free radical properties of microwave discharge in water, the active substances produced by microwave discharge were investigated by optical emission spectroscopy. The effects of microwave power and internal pressure on the relative spectral intensities of OH radicals were investigated. The spatial distribution of OH radicals in the plasma was observed. At the same time, the electron excitation temperature was estimated. The experimental results showed that a large amount of OH, H, O radicals could be produced by microwave discharge in water, in which OH radicals had the strongest relative spectral intensity and showed a tendency to increase with the increase of microwave power; but were rapidly weakened with the increase of internal pressure. Free radicals based on OH radicals were mainly produced in the vicinity of the tip of the electrode. At the same time, the microwave excitation temperature of the microwave plasma in water was about 0.33×10^4 K.

Keywords Microwave discharge in liquid; Emission spectrum; OH radicals

* Corresponding author

(Received Jan. 30, 2016; accepted May 12, 2016)