

大气压放电等离子体研究进展综述

李和平¹, 于达仁², 孙文廷³, 刘定新⁴, 李 杰⁵, 韩先伟⁶, 李增耀⁷,
孙 冰⁸, 吴 云⁹

(1. 清华大学工程物理系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
3. Department of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA; 4. 西安交通大学等离子体生物医学研究中心, 西安 710049; 5. 大连理工大学电气工程学院, 大连 116024; 6. 陕西动力机械设计研究所陕西省等离子体物理与应用技术重点实验室, 西安 710100; 7. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049; 8. 大连海事大学环境科学与工程学院, 大连 116026; 9. 空军工程大学航空航天工程学院等离子体动力学重点实验室, 西安 710038)

摘 要: 本论文简要回顾了大气压放电等离子体的发展历史, 介绍了大气压放电等离子体的产生方式和分类, 从基础研究和应用两个不同的层面分析了大气压与低气压放电等离子体的异同点。在此基础上, 就大气压放电等离子体在生物医学、环境保护、先进材料合成、主动流动控制以及辅助燃烧等典型应用领域的应用研究进行了详细的综述, 包括大气压放电等离子体在上述不同领域的研究进展以及亟待解决的主要科学和技术问题等。基于此, 凝练了目前大气压放电等离子体源基础和应用研究所面临的共性关键科学问题和核心技术问题, 这对今后该领域开展多学科深度融合的、以应用为导向的研究工作具有一定的借鉴作用。

关键词: 大气压放电等离子体; 生物医学; 环境保护; 流动控制; 辅助燃烧

State-of-the-art of Atmospheric Discharge Plasmas

LI Heping¹, YU Daren², SUN Wenting³, LIU Dingxin⁴, LI Jie⁵, HAN Xianwei⁶, LI Zengyao⁷,
SUN Bing⁸, WU Yun⁹

(1. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 3. Department of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA; 4. Centre for Plasma Biomedicine, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 5. School of Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 6. Shaanxi Key Laboratory of Plasma Physics and Applied Technology, Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China; 7. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 8. Environmental Science & Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 9. Science and Technology on Plasma Dynamics Lab, School of Aeronautics and Astronautics Engineering, Airforce Engineering University, Xi'an 710038, China)

Abstract : We reviewed a brief history, production methods, and classifications concerning atmospheric discharge plasmas, and compared the atmospheric-pressure and low-pressure gas discharge plasma sources from the aspects of fundamental research and applications. Moreover, we summarized the state-of-the-art of the typical applications of different atmospheric discharge plasma sources in the fields of bio-medical science, environmental protection, advanced materials synthesis, active flow control, and plasma-aided combustion, including the R&D progress and the key problems to be solved in the preceding applications. Thereby, we discussed the key scientific and technological issues encountered during the present R&D stage of the atmospheric plasmas. This will be helpful for developing the multi-disciplinary application-oriented plasma science and technology in future.

Key words : atmospheric discharge plasma; bio-medical science; environmental protection; flow control; plasma-aided combustion

1 大气压放电等离子体概述

1.1 等离子体科学与技术发展简史

等离子体由希腊语 $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ 而来, 英文是 plasma, 其本意是指血浆、原生质。1879 年英国物理学家 Crooks 在研究阴极射线管时, 发现其中存在着带有正电荷和负电荷的带电粒子, 是不同于物质通常三种形态(固、液、气)的“物质第四态”^[1]。1928 年, 美国科学家 Langmuir 将生物学领域的“plasma”这个名词引入到物理学领域中^[2], 开启了等离子体物理学研究的新纪元。“Plasma”的中文译名“等离子体”在大陆是由王承书先生在 1958 年提出来的, 台湾的学者则将“plasma”一词译为“电浆”, 这在很大程度上是受到了英文译名“血浆”的影响。等离子体研究的历史最早可以追溯到 1600 年人类关于电的研究, 而有关大气压放电等离子体(atmospheric discharge plasma, ADP)的研究则似乎可以追溯到 1857 年 Werner von Siemens 采用介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)法产生臭氧的研究^[3]; 之后在 1860 年, Andrews 和 Tait 将这种放电形式称为“Silent Discharge”^[4]。进入 20 世纪, 随着等离子体科学技术的蓬勃发展, 有关大气压条件下的气体放电等离子体基础研究和应用开发获得了飞速发展, 特别是 50 年代空间研究计划的迫切需求推动了热等离子体研究的迅速发展, 并将其成功应用到了焊接、切割、喷涂等工业领域。另外, 有关大气压冷等离子体的研究也在 20 世纪有了很大程度的发展, 如 1933 年 Engel 等人通过首先在低气压下获得辉光放电, 然后逐渐升高气压的方式获得了大气压直流辉光放电^[5], Schwab 等人在 1969—1970 年间通过首先将两裸露金属铜电极接触, 当外加电压增加到某一数值后再逐渐将两电极分开的方法获得了大气压空气射频辉光放电等离子体^[6-7], Schütze 等人则在大气压条件下采用水冷裸露金属电极结构等离子体发生器和射频电源驱动获得了稳定的氦气大气压射频辉光放电^[8]。进入 21 世纪以来, 等离子体科学与技术的发展呈现出显著的多学科交叉融合、蓬勃发展的新局面。

1.2 大气压放电等离子体产生方式及其分类概述

在大气压条件下产生等离子体的方式有多种, 从等离子体发生器的电极结构、个数来看, 可以分为无电极放电(如射频电感耦合放电、微波放电)、单电极放电(如电晕放电、单极放电所形成的等离

子体射流)、双电极放电(如介质阻挡放电、裸露电极射频辉光放电)以及多电极放电(如采用浮动电极作为第三个电极的放电); 从电源的驱动频率来看, 大气压放电的电源频率覆盖了从微波(GHz 级)到直流广阔的频率范围。

对于等离子体的分类, 不同的研究者可以根据不同的标准, 例如上述所讲的电源驱动频率、电极结构等进行分类, 也可以按照所产生的等离子体参数进行分类。例如, 根据等离子体的气体温度可以将采用不同方式所产生的等离子体分为热等离子体(气体温度在 10 000 K 量级)、暖等离子体(气体温度在 3 000~5 000 K 量级)和冷等离子体(气体温度在室温附近); 根据等离子体所处的热力学状态可以分为接近局域热力学平衡(local thermodynamic equilibrium, LTE)的等离子体(通常为热等离子体)和远离局域热力学平衡的等离子体(通常为暖/冷等离子体, 这种等离子体甚至呈现出显著偏离局域化学平衡(local chemical equilibrium, LCE)状态的特点)。

在描述等离子体特性的诸多参数中, 等离子体的重粒子温度(T_h)、电子温度(T_e)和电子数密度(n_e)是 3 个重要的参数。通过这 3 个参数, 我们可以较为方便地判断等离子体所处的状态, 即是否处于 LTE 和/或 LCE 状态, 而这一点对于确定特定等离子体源的应用领域十分重要(关于这一点, 我们将在 0.3 节做较为详细的讨论)。图 1 给出了几种典型的大气压气体放电等离子体源参数图谱, 其中 $\theta = T_e/T_h$ 表征等离子体的热力学非平衡度, 即当 $\theta = 1$ 时表征等离子体处于 LTE 状态; 而当 $\theta > 1$ 时则表明等离子体偏离 LTE 状态(non-LTE), 且 θ 值越大, 表明等离子体偏离 LTE 的程度也越大。可以看到, 等离子体参数跨越了从室温(约 300 K)到 10 000 K 广阔的气体温度范围, 而电子数密度则从 10^{17} m^{-3} 到 10^{23} m^{-3} 跨越了 6 个量级。在已知 T_h 和 T_e 的条件下, 即可根据质量作用定律(即 Saha 方程)得到化学平衡条件下等离子体中不同组分的数密度, 包括电子数密度(n_e^*)^[9]; 通过比较计算得到的 n_e^* 值与实际等离子体电子数密度(n_e)数值即可进一步判断等离子体偏离 LCE 的程度。

1.3 大气压放电等离子体特性及应用领域概述

大气压放电等离子体既有与低气压放电等离子体一些相同的特性, 如它们均属于部分电离气体、体系中的化学活性基团(电子、离子、激发态中性

粒子、自由基等)是其应用的主要物种、电磁场对其有明显的作用效果,以及鞘层对其放电稳定性、能量传递机制等有重要影响;而另一方面,大气压放电等离子体由于是在开放大气环境且有气体流动的条件下产生,等离子体中粒子的平均自由程通常较放电的特征尺度要小得多。因此,从基础研究的角度来看,大气压放电等离子体呈现出如下新的特点:

1) 传热、流动、传质过程与电磁场强烈耦合,流动边界层、热边界层、电边界层(即鞘层)甚至包括化学反应边界层相互耦合,并对放电模式、稳定性等产生明显的影响;也就是说,在大气压放电等离子体体系中,除了在低气压放电等离子体领域所研究的等离子体物理学问题,如电极过程、化学反应动力学过程外,还涉及了传热传质学、流体力学、化学和电动力学等多个学科领域的研究内容。

2) 放电的局部效应更加显著,而非低气压条件下的集体效应。

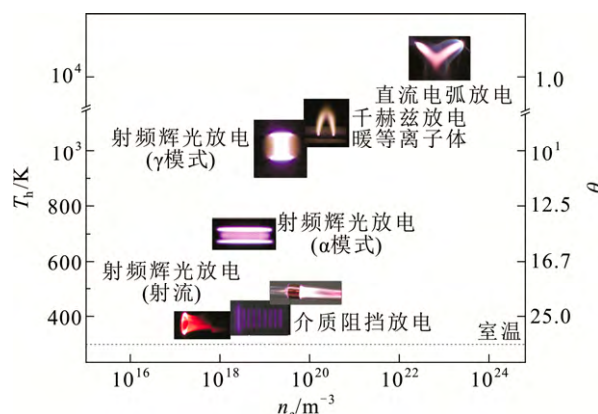
3) 表现出强碰撞等离子体的特点,这将对等离子体中电子和重粒子两子体系间的能量传递机制产生显著的影响。

从应用的角度来看,由于等离子体在大气压开放环境条件下产生和应用,因此,一方面,等离子体自身的产生和维持系统变得简单、设备的制造和维护成本大大降低,等离子体源具有更好的移动性,材料处理工艺过程易于实现自动化,操作方便、效率高;冷等离子体在其参数空间上与生命体的生存空间参数一致,极大地拓展了其在生物医学及其他相关领域(如消毒灭菌、生化洗消、病媒生物控制等)的应用。图2给出了大气压放电等离子体基本特征及其典型的应用领域。可以看到,真空系统的移除使得大气压放电等离子体,特别是冷等离子体的应用领域得到了极大的拓展,比如等离子体生物医学、流动控制、辅助燃烧、环境保护及战地生化洗消等应用都是在低气压密闭环境中所无法完成的。

另一方面,在大气压条件下整个等离子体材料处理体系变得较低气压条件下的情形更加复杂,这主要表现在:

1) 等离子体与环境空气的作用过程更加复杂,对等离子体成分时空演化的调控变得十分必要,同时也变得更加复杂和困难。

2) 能量传递通道及机制更加复杂,我们可以通过对等离子体体系中能量注入、传递及损失路径的控制为其应用提供具有不同气体温度的、种类丰



注:左侧纵坐标为等离子体的重粒子温度,右侧纵坐标则是在假定等离子体电子温度恒定为 10^4 K 时对应的电子-重粒子温度比。

图1 几种典型的大气压气体放电等离子体源参数图谱

Fig.1 Schematic of the parameter space of typical atmospheric discharge plasma sources

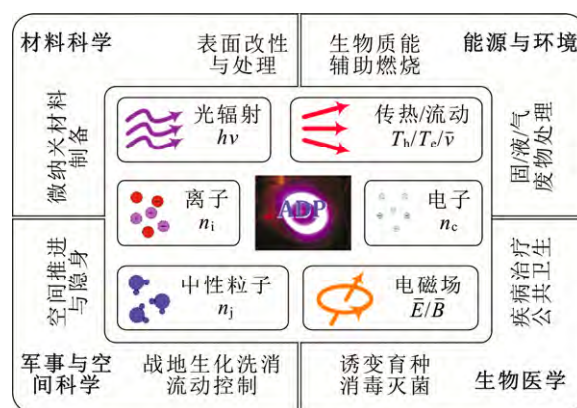


图2 大气压放电等离子体基本特征及典型应用领域示意图

Fig.2 Characteristics of atmospheric discharge plasma sources and their typical application fields

富的等离子体源(如1.2节所述的热等离子体、暖等离子体和冷等离子体)。

3) 放电产生和维持的机制更加复杂,在等离子体关键参数调控灵活性增加的同时,其特性调控的难度也显著增加。

2 大气压放电等离子体源研发需要解决的主要问题

在实际应用中,不同应用领域对大气压放电等离子体关键参数的需求不尽相同,决定等离子体应用效果/效率的关键物理化学过程亦不完全相同。因此,发展面向应用的等离子体科学研究与技术开发势在必行。在这一领域所面临的共性关键科学问题

和核心技术问题可概述如下。

2.1 共性关键科学问题

1) 放电稳定性: 气体放电的稳定性对于实现等离子体参数的调控、获得稳定的等离子体处理效果至关重要, 而影响放电稳定性的因素众多、机制复杂。比如, 在气相放电条件下, 电流密度、电极结构与材料、等离子体-鞘层相互作用、外加电磁场、气体流动以及不同种类带电粒子在等离子体中的质量和能量输运过程等均会影响放电的稳定性^[10-15], 特别是在等离子体辅助燃烧和流动控制领域, 气体的流速往往跨越从亚音速到超音速的广阔流速范围, 这对等离子体放电的稳定性提出了极大的挑战^[16-19]; 而对于液相放电, 则存在着放电电极、环境液体及其之间可能形成的蒸汽层间复杂的相互作用, 放电的发生和发展过程会受到电极附近气泡或蒸汽层发展的显著影响, 并直接影响了放电的稳定性^[20-22]。

2) 非线性动力学: 等离子体体系中的非线性动力学过程不仅影响等离子体的放电模式及其模式转换机制, 而且还会导致等离子体中的混沌、分叉与自组织斑图等物理现象^[23-26]; 另外, 由于气体放电过程中可能伴随的高速气体流动以及温度场-流场-化学反应场间的强耦合效应(如等离子体辅助燃烧)局部环境压力的大幅度变化(如液相放电等离子体)强电场扰动(如高压脉冲放电等离子体)等还会导致等离子体体系呈现出与这些强扰动相关的非线性动力学行为^[16-17,19]。

3) 时空多尺度问题: 在大气压放电等离子体体系中, 往往存在着多个时间和空间尺度^[27-32]。从等离子体源自身的特性来看, 在空间尺度上, 等离子体放电的特征尺度(cm 量级)往往较其边界层的特征尺度(mm 或亚 mm 量级)要大得多, 而边界层的特征尺度又较鞘层的特征尺度(Debye 长度量级)大得多; 而在时间尺度上, 电源驱动频率(DC、kHz、MHz、GHz、纳秒脉冲等)化学反应、传热、流动的特征时间均有可能存在较大的差异。在实际应用中, 时空多尺度问题同样十分重要, 比如, 在等离子体与活体生物材料的相互作用中涉及了从细胞水平到分子水平的复杂过程; 在等离子体辅助燃烧领域, 燃烧系统的特征尺寸(从厘米量级到米量级)有可能比等离子体发生器的特征尺寸要大得多(通常在厘米量级); 而在等离子体流动控制应用中, 等离子体自身特征时间与气动激励的特征时间通常也存在一定的差异, 从而导致复杂流动下的非

定常激励特性。

4) 强碰撞过程: 由于在大气压条件下电子与重粒子间的碰撞频率(ν_{en})通常高于等离子体的电子频率(ω_{pe})^[33], 从而使得以 ω_{pe} 为特征频率的等离子体集体行为受到限制, 等离子体在动力学行为上趋向于普通流体, 即传热(以热导率表征)流动(以粘性系数表征)和传质(以扩散系数表征)过程变得十分重要。也正是由于在大气压放电条件下粒子间频繁的碰撞过程, 从而使得整个体系的质量、动量和能量传递过程不仅会对等离子体自身的特性(如等离子体中化学活性基团的时空分布等)而且会对整个工艺过程的特性(如材料合成速率、有害物质的分解速率、电极的烧蚀速率、体系能耗等)产生影响。

5) 参量调控机制: 面向应用的等离子体基础研究的最终目标就是要实现对关键等离子体参量的有效调控。而在大气压条件下, 弹性和非弹性碰撞过程对等离子体稳定性及关键参数的时空分布等基本特性具有显著的影响, 从而使得对于不同等离子体放电模式下的气体温度、电子温度和活性粒子密度等的独立调控变得相当困难。比如, 在等离子体生物医学应用中, 等离子体工作气体成分的稍许变化就有可能带来体系中活性粒子成分和浓度的显著变化^[34], 而目前人们对于等离子体化学的微观机制依然不够清楚, 尚无法实现对特定等离子体环境下各种活性粒子浓度的定量表征和精确调控。

2.2 共性核心技术问题

1) 等离子体发生系统(发生器结构、电源驱动频率等)的设计: 大气压气体放电等离子体源的设计无疑是该领域科学研究与技术开发的基础与核心所在。从等离子体源自身特性来看, 不同的发生器结构设计, 特别是电极材料及其结构设计对放电所产生的等离子体特性具有显著的影响; 而不同频率的驱动电源通过与不同结构的等离子体发生器相配合, 可以产生特性相近的等离子体; 相同频率的驱动电源通过与不同结构的等离子体发生器相配合, 也可以产生特性完全不同的等离子体。从实际应用来看, 不同的应用领域对所需要的等离子体源的特性亦显著不同。比如, 在生物医学领域, 等离子体源的安全性、物理化学特性的稳定性和可靠性十分重要, 而且为了便于临床应用, 往往需要等离子体源具有处理面积大、便携性好等特点; 在等离子体材料处理和环境保护领域, 则需要等离子体发

生器能够实现持续稳定运行、能耗低、处理效率高、可维护性好、对外界环境(如来流速度、气体成分等)适应性强等特点。

2) 等离子体的产生工质(气体、液体、气-液混合):产生等离子体的工质的化学性质不同,所对应的放电机制、过程和等离子体关键参数将会有明显的不同。为了获得面向具体应用的、具有特定参数的等离子体,进行特定工质下等离子体发生器结构和电源参数的设计变得十分重要。比如,在等离子体辅助燃烧领域,其工质往往为空气和油气的混合气体,而油气往往为大分子碳氢化合物(如汽油、航空燃油等),目前人们往往集中于以惰性气体为主要工质(可适量掺混氮、氧及水蒸气等)的气体放电特性的研究,对于大分子可燃性气体的放电特性的研究还比较少;在等离子体处理挥发性有机物方面,放电区的气体往往包含了大量待处理的有机分子,而且还可能伴随着放电气体与催化剂间的复杂相互作用;在液相放电等离子体体系中,溶液成分的复杂多变使得放电特性变得更加复杂,甚至连击穿电压和伏安特性曲线的准确测量都变得十分困难。另外,近几年来有关工质(如二氧化碳、水等)在超临界条件下放电特性的研究表明,即使对于同样的工质由于其所处的环境压力和温度的不同而会显示出完全不同的放电特性。

3) 界面过程:在实际的等离子体材料加工过程中,放电区/射流区的等离子体与不同物质(固、液、气)间的相互作用往往是通过等离子体与不同物质的交界面进行传递,因此,作为物质第四态的等离子体与其他三态物质交界面处的物理化学过程的研究和调控成为控制等离子体材料处理过程和效果的关键技术之一。比如,在气相放电等离子体体系中存在着等离子体-电极/悬浮固体壁面、等离子体-环境气体界面,在液相放电条件下则可能存在着等离子体-液体、甚至等离子体-气-液双界面;而在生物医学应用中还存在着等离子体与生物膜、皮肤组织等的交界面,且等离子体在其中的穿透过程伴随着复杂的生物学效应。

4) 等离子体效应:采用不同等离子体发生系统、不同工质所产生的等离子体在作用于相同的物质或不同的物质时均有可能表现出不同的效应,而这些效应正是发展不同的等离子体应用技术的主要评价指标之一。例如,在等离子体生物医学应用中,采用不同化学成分的工质、不同的发生器几何结构

和驱动电源所产生的等离子体特性明显不同(主要体现在等离子体的气体温度、电子温度和数密度、化学活性粒子种类和浓度分布等)其作用于生命体的效果也不尽相同(如消毒灭菌、止血、细胞凋亡、基因突变等);又如,在先进材料制备领域,等离子体与不同材质的电极作用可以用于不同微纳米材料的制备,或不同材料表面的改性处理。

5) 等离子体剂量学:到目前为止,人们对于等离子体材料处理的计量往往是以等离子体的放电参数(如电压、电流、功率、工作气体流量等)或作用参数(如等离子体作用距离、作用时间等),而事实上,从上面的讨论可以看到,不同的等离子体发生系统、不同的工质所产生的等离子体特性会有显著的不同,仅仅依赖上述简单的参数作为等离子体材料处理的计量指标显然不够精准。因此,建立不依赖于具体等离子体产生方式的、衡量等离子体作用于(广义)材料的剂量标准和评价方法对于推动大气压气体放电等离子体源的广泛应用变得越来越迫切;特别是在等离子体生物医学领域,等离子体中活性粒子的种类与剂量是获得预期良好的生物医学效应的关键所在。

3 典型应用领域研究进展综述

3.1 等离子体生物医学

3.1.1 研究概述

众所周知,低气压等离子体的工业化程度很高,每年产值高达数千亿美元。但由于生命体普遍存在于接近于大气压的环境中,因而低气压等离子体很少应用到生物医学领域。生物医学应用是大气压放电等离子体的专属领域,且由于生命体对温度非常敏感,应用于该领域的大气压等离子体还必须是温度接近于室温的“冷等离子体”。因此,等离子体生物医学(Plasma Biomedicine)通常是指大气压冷等离子体应用于生物医学的理论、技术与应用的统称,是等离子体学科发展的一片新天地。有关等离子体生物医学的最新进展可参见文献^[35-38]。

等离子体生物医学主要包含2个方面:(1)将大气压冷等离子体应用于生物诱变育种、消毒与灭菌、生物材料表面相容性处理等非临床应用场合;(2)将大气压冷等离子体直接应用于临床治疗,包括抗感染、创伤治疗、止血、皮肤病治疗、洁牙、肌肤美容等等。虽然这两个方面的产业化都还处于初级阶段,但近年来大量的研究揭示了其良好的发

展前景,也因此受到了广泛的关注。2004年,德国工程师协会(VDI)技术中心对德国148家企业的调查表明,生物医学应用是等离子体最有前景的产业化发展方向(见图3)^[35]。2007年,美国国家研究委员会咨询报告“Plasma Science: Advancing Knowledge in the National Interest”中,将等离子体生物医学与低气压等离子体在20世纪七八十年代快速产业化(低气压等离子体是电子工业革命的核心技术)进行类比,预言它将大大造福于人类社会^[39]。

等离子体生物医学的研究可以追溯到20世纪初,但直到1996年才进入到全面、深入的研究阶段^[40-41]。理论研究在过去20年里取得了长足发展,而应用研究更是有3项产品通过了美国食品药品监督管理局(FDA)的认证^[35-36,42]。等离子体生物医学充满了机遇与挑战:一方面,它既是等离子体学科新的增长点,又可以促进包括生物学、医学、材料学等交叉学科的发展;另一方面,多学科交叉带来的复杂性使得等离子体生物医学领域依然存在着一系列关键的理论与技术难题尚待突破。

3.1.2 主要研究进展

大气压冷等离子体在生物医学领域的用途广泛,其中最受关注的包括:生物诱变育种、消毒与灭菌、伤口治疗、美容与皮肤病治疗、牙齿美白与根管消毒、癌症治疗等^[43-45]。需要指出的是,一些其他应用也取得了重要的进展,比如等离子体低温消融术在2009年通过了FDA认证,已经广泛应用^[44];另外,可能还存在一些潜在应用尚未发掘。

1) 生物诱变育种

生物诱变育种是指在人为的条件下诱发生物体产生基因突变,从中筛选、培育动植物或微生物的新品种。该技术在现代工业(如:发酵工业)和农业(如:超级水稻)中至关重要,其核心是要快速、简便地获取高容量、多样性的突变库。大气压冷等离子体诱变育种技术是近年来发展起来的新技术,相比于传统技术而言,它具有设备简单、操作简便、诱变速度快、突变率高且突变库容量大等显著优势;而与新一代分子育种技术相比,其操作简便性与诱变速度均具有优势^[46]。在这一领域,针对微生物的诱变育种发展速度最快,比如:清华大学开发的射频冷等离子体微生物诱变育种仪已实现规模化推广应用,目前产品已升级到第III代^[43,46];针对植物种子的诱变育种也有很多研究报道,均表明大气压冷等离子体可以诱变小麦、茄子等种子并明

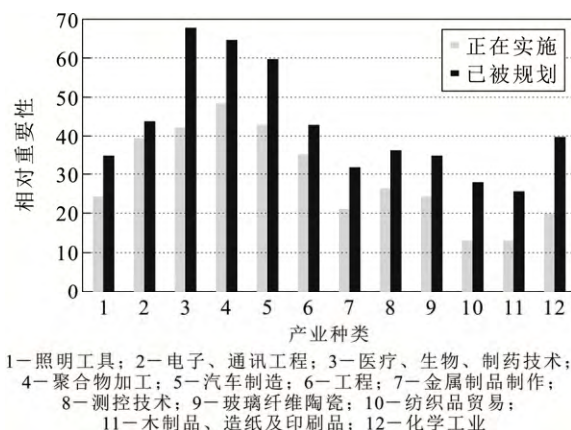


图3 德国VDI技术中心2004年对等离子体产业化应用的调查结果^[35]

Fig.3 A survey in 2004 by VDI Technologiezentrum Düsseldorf, Germany, on the plasma applications^[35]

显促进其发芽与生长^[47-48];针对动物细胞的研究尚未发现等离子体导致基因突变^[49-50],这也正是大气压冷等离子体可以安全应用到临床治疗的基础。

2) 消毒与灭菌

大气压冷等离子体用于消毒与灭菌包括2个层面:一是用于体外灭菌,包括对环境进行消毒、对食品进行灭菌、对医疗器械进行灭菌等,其中医疗器械的灭菌需要达到无菌保证水平(sterility assurance level, SAL $<10^{-6}$),即:只允许不超过百万分之一的微生物存活;二是用于活体灭菌,特别是在临床治疗中用于抗感染,这需要等离子体具有良好的选择性生物效应,即:高效灭菌且不伤害正常的肌体细胞。

医疗器械灭菌通常是在120℃以上的高温条件下进行的,这不适用于现代医学中大量应用的热敏感材料及设备(如:内窥镜)的灭菌;而一些化学灭菌方法,如环氧乙烷清洗,往往需要很长的操作时间,且存在有害残留。另外,这些传统的灭菌方法还存在灭菌不彻底的风险,比如导致疯牛病的朊病毒能短时承受300℃以上的高温。研究发现,大气压冷等离子体用于医疗器械灭菌具有3方面的优势:(1)具有广谱抗菌特性,达到无菌保证水平一般只需要几分钟^[51];(2)等离子体气体温度接近室温的特点使得它可以用于热敏感材料灭菌,从而有望大大减少一次性医用材料的使用量、降低医疗成本;(3)可以高效地灭活具有强抵抗力的生物物质,包括耐药性很强的超级细菌、耐温能力很强的朊病毒、以及具有集团保护功能的细菌生物膜等^[52-53]。

大气压冷等离子体用于临床抗感染具有特别重要的意义, 这是因为传统的药物抗生素已面临严重危机: 一方面, 耐药性极强的超级细菌不断涌现, 另一方面药物抗生素的研发难度越来越大, 新药越来越少^[54]。抗生素危机已成为现代医学面临的最严峻挑战之一。研究表明, 大气压冷等离子体在适当的剂量范围内可以高效灭菌且不伤害肌体细胞, 这使它有望成为一种新型的“等离子体抗生素”^[55]。由于等离子体灭菌是多种过程的协同作用, 其化学活性变化范围大且方便调节, 因此, 微生物很难对等离子体产生“抗药性”^[56]。也就是说, “等离子体抗生素”有望辅助或替代现有的药物抗生素, 成为守护人类健康的新防线。

3) 伤口治疗

伤口分为急性伤口与慢性伤口, 对它的治疗包括止血、抗感染、促进愈合等几个环节, 这些都可以通过大气压冷等离子体来实现。止血是治疗急性伤口最重要的环节, 研究发现大气压冷等离子体能够快速凝血, 同时结痂厚度很薄, 这对于薄壁结构组织来讲是很理想的(如: 呼吸道和食道区域^[45])。基于此项技术开发的凝血装置可电池供电、随身携带, 便于户外使用^[57]。由于慢性伤口是长期缺血缺氧所致, 且往往伴随着深度感染, 其愈合周期有时长达几个月甚至超过一年。大气压冷等离子体用于处理慢性伤口至少有两方面的效果: (1) 消除伤口感染。60%的慢性伤口都发现了细菌生物膜, 它会延缓甚至阻碍伤口愈合, 而等离子体可以高效地灭活生物膜, 消除伤口感染^[45]。(2) 提高愈合速度。大气压冷等离子体可以促进成纤维细胞、血管内壁细胞等皮肤细胞增殖, 这在体外细胞实验及活体实验中均已得到证实^[45]。有研究报道认为等离子体提高慢性伤口愈合速度的主要因素来自于等离子体中的 NO, 它可以使慢性伤口的愈合速度提高 30% 以上^[58]。目前, 采用大气压冷等离子体治疗慢性伤口处于临床 II 期的研究阶段, 已经对超过 150 名皮肤慢性溃疡病人做了 1 300 余次治疗, 迄今为止效果良好。

4) 美容与皮肤病治疗

2005 年, 一款名为 RSR 的大气压冷等离子体美容治疗仪通过了 FDA 认证, 相比于激光美容它具有一些应用优势, 如: 对不同肤质的适应性更强^[42]。2008 年, 另一款治疗粉刺的大气压冷等离子体仪器也通过了 FDA 认证^[35]。针对过敏性皮炎的

临床研究也发现, 大气压冷等离子体处理 30d 后瘙痒及皮肤发红情况均明显减轻^[58]。目前等离子体在美容和皮肤病治疗方面成功应用的报道还仅局限于皮肤表层, 其主要原因是皮肤角质层对等离子体有很强的阻挡作用, 从而限制了等离子体的应用范围^[59]。

5) 牙齿美白与根管消毒

相比于传统的牙齿美白方法, 大气压冷等离子体方法具有速度快、无损伤, 且能够清除烟草、咖啡、红酒等形成的顽固牙垢^[60]。除了牙齿美白外, 大气压冷等离子体在口腔医学中的一个重要的潜在应用是牙齿根管消毒。传统的牙齿根管消毒手段都不能完全地杀死引起根管疾病的致病菌, 而 90% 以上的根管治疗失败都是因为残留在根管内的病菌重新感染而导致的^[41]。研究发现, 大气压冷等离子体可深入到细长的牙齿根管内部, 在几十秒时间内灭活其中的致病菌^[61]。目前, 华中科技大学已开始了大气压冷等离子体用于牙齿根管消毒的临床研究。

6) 癌症治疗

传统的癌症治疗方法(如: 放疗和化疗)的选择性都很差, 在杀死癌细胞的同时会大量伤害正常的肌体细胞。但目前的研究表明, 大气压冷等离子体对癌细胞和正常细胞的致死能力有明显差异, 更容易杀死癌细胞^[62]。等离子体对癌细胞的选择性杀灭能力, 使得它可能会成为一种基本无创的癌症治疗方式, 实现特异性地杀灭癌细胞及癌组织^[63]。从目前的研究现状来看, 如何让等离子体产生的活性粒子有效作用到肿瘤区域将是这项技术能否成功应用的关键所在。

3.1.3 若干需要解决的重要问题

等离子体生物医学在过去 20 年里取得了快速的发展, 同时也形成了一些新的关键问题亟待突破:

1) 活性粒子成分与剂量的准确调控

对任何一种药物而言, 成分与剂量是达到治疗效果的关键, 这同样适用于等离子体^[64-65]。大量研究发现, 等离子体的生物医学效应主要是通过活性粒子, 包括带电粒子、含氧活性粒子、含氮活性粒子等来实现的。因此, 在等离子体生物医学应用中归根结底是要控制这些活性粒子的成分与剂量^[44]。而活性粒子对等离子体的条件参数非常敏感, 比如, 研究发现在氦等离子体中加入百万分之一的水蒸气, 活性粒子的成分就会发生颠覆性改变^[34]。当前, 活性粒子成分与剂量的调控面临 2 方面的问题(1) 生物医学应用所需的活性粒子最佳配比与剂量尚不

清楚, 缺乏定量的调控目标; (2) 等离子体化学的微观机理尚不够清楚, 难以综合考虑各方面因素实现精细控制。鉴于此, 有必要采取多种措施分解复杂的等离子体化学, 在定量水平上分类研究活性粒子的生物学效应; 有必要发展现有的等离子体仿真与实验诊断技术, 并将二者紧密结合, 使种类繁多的活性粒子可以定量表征; 有必要精确控制等离子体的产生条件, 特别是充分考虑周围环境因素的影响, 使放电过程中所产生的活性粒子成分与剂量在不同环境条件及等离子体源长期运行中保持不变。

2) 等离子体生物效应的细胞与分子机制

等离子体与生物物质的相互作用在一定程度上超越了现有细胞生物学、分子生物学与生物化学的研究范畴: (1) 等离子体产生的一部分活性粒子在生命体内是不能自生的; (2) 等离子体外生的活性粒子浓度可以非常高, 超越内生浓度几个数量级; (3) 等离子体产生各种活性粒子之间的浓度配比变化范围很大, 与内生浓度配比可能完全不同; (4) 部分研究表明, 等离子体的生物学效应是多种活性粒子的协同作用, 而这些活性粒子之间存在强烈的耦合关系^[66-68]。因此, 等离子体生物效应缺乏可以借鉴的基础理论, 有必要在细胞和分子水平上加以深入研究, 完善等离子体生物学应用的理论基础。特别是需要阐释等离子体对微生物与肌体细胞、正常肌体细胞与癌细胞的选择性作用机制, 验证其安全性与有效性, 为临床应用奠定坚实的基础。

3) 等离子体的作用深度

等离子体临床应用中, 活性粒子往往需要穿透一定深度才能作用到靶点, 例如: 黑色素瘤一般在真皮层中, 活性粒子需要穿越 200 μm 以上的皮肤组织才能起到作用。实验研究发现, 皮肤的角质层对活性粒子的阻挡作用非常显著^[59]。虽然有文献认为等离子体可以像闪电轰击避雷针一样, 渗透到皮肤毛囊深层, 从而对皮肤的渗透性优于一般的固体或液体药剂^[69]。但是, 这依然是一种表面的作用, 大大限制了等离子体生物学的应用范围。等离子体产生的活性粒子在生物物质中的渗透深度有多深这个问题目前还缺乏定量的阐释^[70]。进一步地, 如何提高等离子体的作用深度这个问题, 可能单纯依靠等离子体技术难以有本质的突破, 有必要与其他相关技术, 比如介入式治疗技术^[71]、纳米技术^[72]等进行融合, 才能使活性粒子作用到肌体组织或其他生物物质的深层。当然, 最新的报道显示等离子

体可以激发人体的免疫功能, 从而突破活性粒子物理渗透的局限, 大幅度增加等离子体有效作用深度, 但相关研究结果尚未得到系统性的证实^[73]。

4) 医用等离子体源技术

安全、稳定、高效是医用等离子体源的基本要求, 达到这些要求是比较困难的。比如, 稳定性要求一方面是指放电物理特性的稳定, 另一方面是指等离子体化学特性的稳定, 而后的实现难度往往更大。例如: 大气压冷等离子体源一般都与环境空气接触, 而空气混入到放电气体中会大幅度改变等离子体的化学特性, 且空气混入的程度还会随气温、地域(相对湿度差异)变化而改变^[74]。在此基础上, 至少还有 2 点非常重要: 一是产生大面积均匀的等离子体, 对于大多数临床应用而言, 这会大幅度降低操作难度, 节省治疗时间, 保持各部位治疗效果一致; 二是制作便携式的等离子体源, 这对于推广医用等离子体技术在医院以外的地方使用非常重要, 如: 野外活动受伤后的紧急止血^[59]。目前相关技术的研究方兴未艾, 大部分等离子体源还仅限于在实验室中应用, 达不到临床应用的要求。

3.2 液相等离子体

3.2.1 研究概述

液相等离子体是近十几年来发展起来的一个新概念, 主要是为了与气相等离子体相区别, 冠以“液相”二字, 其含义是在溶液环境中放电产生的等离子体, 而并非指的是等离子体本身为液态, 其所产生的等离子体在性质上与气相环境中所产生的等离子体相近。由于液相多数发生于水溶液中, 也有专家称为“溶液等离子体”、“水中放电等离子体”或“液电效应”等。目前, 在液相中的主要放电方式包括脉冲高压放电、辉光放电、脉冲+超声空化联合放电以及近年发展的微波放电等。

自从 1955 年 Yutkin 将液电效应用于工业加工以来, 国内外的研究者已经开展了大量的研究工作, 如强大的冲击波已经被用于特种加工、岩石破碎等领域。而高压脉冲放电产生的非平衡等离子体直接用于水处理则始于 1987 年美国 Clements 教授的开创性工作^[21]。20 世纪 90 年代中期, 以日本和美国为代表的研究者在此领域的研究较为活跃, 研究重点集中在放电的物理效应和化学过程的实验研究、活性物种的测定以及难生化处理的污染物的降解、染料脱色、水体的杀菌消毒等应用性研究。相应地, 其研究重点也逐渐过渡到提高污染物的降解效率和

非平衡等离子体反应器的能量利用率方面,并在放电的影响因素、产物的鉴定方面做了大量的工作,开发了单一污染物的反应动力学模型,研究内容也从单一脉冲放电逐步向与催化剂或其他工艺联合处理的方向发展。

尽管自 1987 年以来,液相放电等离子体的基础和应用研究已经历了近 30 年的发展,个别公司已经将其成功应用于污泥处理,但到目前为止,其大面积应用仍然受到很大的限制,在液相放电等离子体领域依然存在着两方面的问题:一方面,气液两相等离子体放电的机理还不是十分清楚。由于液相放电等离子体的激发和产生过程较气相放电更为复杂,到目前为止,仍缺乏确定的理论模型对其形成过程进行准确的描述,溶液特性直接影响放电过程,而液相放电中溶液种类繁多,放电过程的击穿电压及伏安特性曲线无法统一准确测量。因此,目前仍有部分国内外学者致力于其理论特性的研究。理论研究的突破将有助于指导等离子体反应器的进一步优化设计。另一方面,目前多数的研究还限制在实验室内,特别是在废水处理等环境应用领域,无论是在能量利用效率方面还是在水处理的体积方面,都未能达到工业应用水平。此外,在液相等离子体产生过程中常常伴随着紫外辐射、冲击波、局部高温及各类活性化学自由基的生成等。因此,液相等离子体技术还将有望应用于医学杀菌、纳米材料合成、纳米催化剂的制备及新能源制取等新的领域。

3.2.2 液相放电的产生机理及特性研究进展

目前,液相放电产生机理仍是人们关注的热点。场致电离理论和气泡理论仍有研究论文支持。但被普遍接受的液相放电等离子体形成理论为“气泡击穿理论”,许多学者借助于微-纳秒级高速摄像机对等离子体的点火过程进行跟踪拍摄,希望能从其起始位置、通道形成等方向找到机理研究的突破口。

Hattori 等人在 1~30 kPa 的条件下对水中微波等离子体的形成过程进行了拍摄,他们认为电极周围的液体先被高频波的介质热气化形成气泡,继而强电场击穿气泡形成等离子体^[21]。Nomura 等人在研究高于大气压(0.4 MPa)条件下水中等离子体的形成过程时发现随外界压力的升高,电极尖端形成的气泡尺寸减小,气泡的脱离时间缩短,脱离时的直径减小^[20]。Yoon 等人在 0.9% 的氯化钠溶液中放电,他们认为等离子体是在电极周围蒸汽层中产生

的,且蒸汽层中的气体组分受电源激励频率的影响^[22]。Shih 等人在研究溶液中脉冲放电的特性时也发现,放电是在钢针电极周围气层中起始的,然后沿着气—液双界面(气泡墙)传播;且放电的起始通道是在钢针电极的侧面形成,而不是尖端^[75]。基于上述研究工作,我们可将液相等离子体的形成过程概括为:电极加热→气层(泡)形成→气层击穿→形成等离子体(通道),该过程中包含着阴极电子发射、液体分子电离、溶液电流的形成、相变以及电场击穿等一系列复杂的过程^[76]。Chen 等人在使用静电探针测量等离子体中径向浮动电势变化(同时测量放电过程中的电流和电压变化)以及放电过程中的离子迁移过程时发现,在等离子体—液体的界面处存在一个正电势梯度,这是由于双界面附近 H^+ 和 OH^- 、 O_2^- 在分离过程中形成的双电层引起的;液相等离子体中占主要地位的负离子为 OH^- 和 O_2^- ,而非电子^[77]。

在液相等离子体特性研究方面,目前人们的主要研究点集中在液相等离子体中的光谱测量、电场分布、电子数密度的估算、电子温度的分布、击穿场强的计算等。Mukasa 等借助于水中 H 自由基谱线强度估算了射频等离子体中的温度分布,发现等离子体中的电子激发温度沿等离子体纵向方向变化明显,而横向则相对较弱^[78]。如图 4 所示,他们估算得到的电子激发温度在 4 800~3 300 K, OH 自由基的转动温度在 1 500~3 700 K,而电子温度的分布则受外界压强的影响严重^[78]。Nomura 等人也得出了相似的结论,在 0.1~0.4 MPa 条件下,他们估算得到的电子激发温度约为 3 200~3 700 K, OH 自由基转动温度为 3 500~5 000 K,并通过 H_β 谱线的斯塔克展宽计算得到电子数密度为 $(0.5\sim5.8)\times10^{21} m^{-3}$ ^[20]。此外,Hattori 等人还通过记录微波等离子体点火前的照片和起始功率,建模计算了气泡的击穿场强,发现在压强为(7~20) kPa 的范围内,液相微波放电的击穿场强约为 $(1.0\sim3.0)\times10^5 V/m$,与气相微波等离子体表现出相似的规律,而远低于水中脉冲高压放电的场强 $(0.3\sim4)\times10^8 V/m$ ^[21]。

综上所述,人们对液相等离子体的特性和机理研究投入了大量的精力,同时也取得了一定的成果。但从目前看来,等离子体的诊断技术和机理研究方法还比较单一,受测量仪器的限制严重。由于静电探针这类诊断仪器在测量的过程中需探入等离子体内部,这都可能使等离子体的产生及形貌特征发生

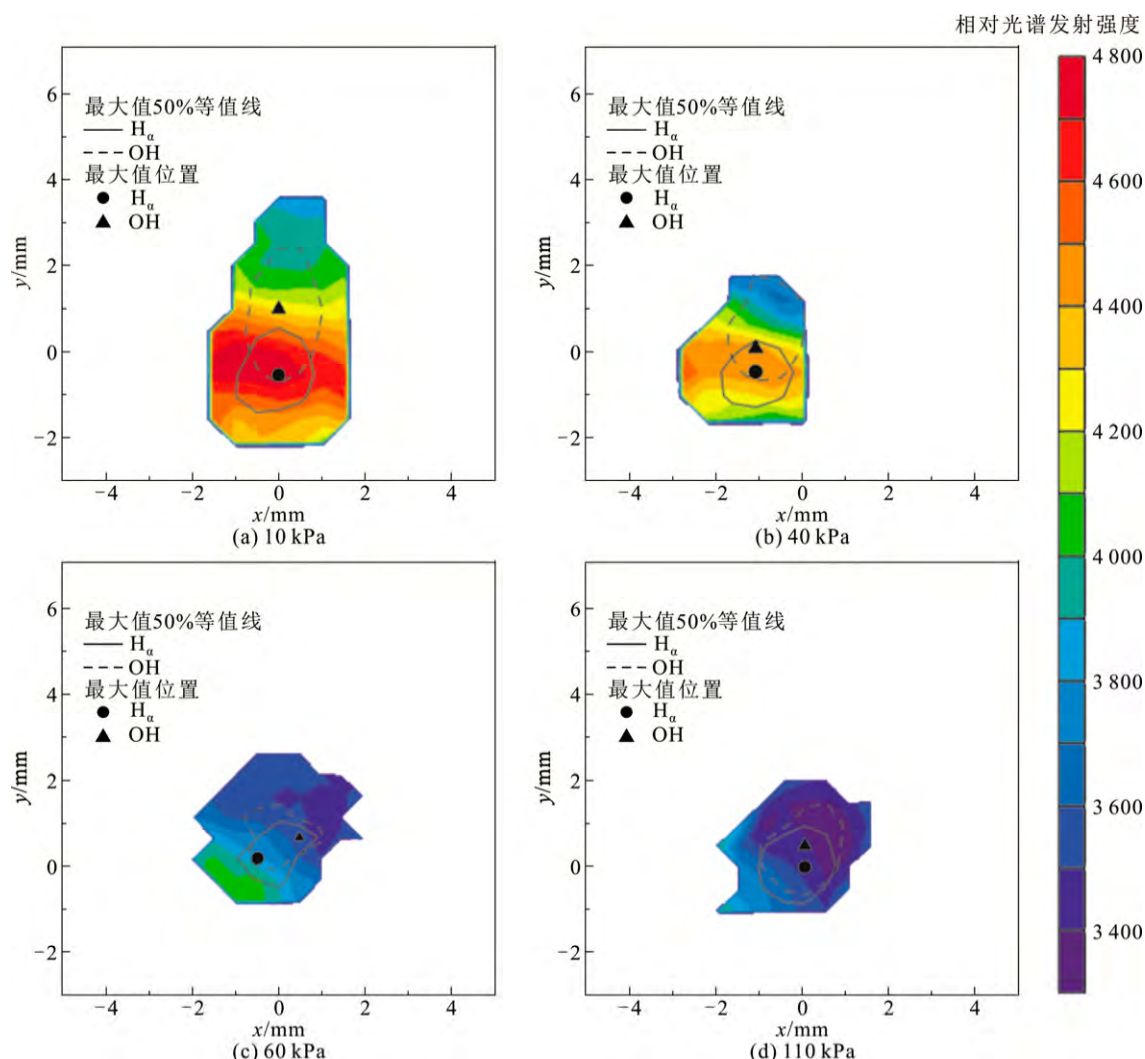


图4 不同压力下射频液相放电等离子体中电子温度的等值线分布、 H_{α} 线和OH发射光谱强度最大值位置以及对应于最大值50%的等值线位置(彩色区域表征其 H_{α} 线的光谱发射强度大于其最大值的5%)^[78]

Fig.4 Distributions of electron temperature with points and contour lines of 50% of maximum intensity of H_{α} and OH at different pressures (The colored areas are where the emission intensity of H_{α} is greater than 5% of the maximum)^[78]

改变, 且其诊断精度往往受环境因素影响严重, 难以满足各种复杂条件下等离子体的参数诊断。尽管发射光谱因其不破坏等离子体结构而被广泛用于气相等离子体的参数诊断, 但在液相等离子体条件下, 液体中活性物质的复杂行为以及液体媒介等都会严重影响所测量到的光谱强度, 从而使得发射光谱的数据解释变得更加困难和复杂, 实验数据的准确性下降。而采用物理建模、通过模拟计算得到的数据, 还需要与实验测量结果进行细致的比对, 以验证模型的可靠性。因此, 发展高精度、低价格、能适用于不同放电条件的新的先进等离子体诊断方法和技术依然十分迫切, 需开展深入细致的基础研究工作。

3.2.3 主要研究进展及若干需要解决的问题

液相等离子体因其具有可在溶液中放电产生

大量高能电子、种类丰富的活性自由基、电极局部高电场、强紫外线等特点被应用于化学反应合成、等离子体杀菌、环境污染物的脱除以及燃料重整制取新能源等研究领域。目前液相放电等离子体的应用研究主要集中在如下几个方向:

1) 纳米催化剂及纳米材料制备

液相放电制备纳米催化剂及纳米材料的研究报道较多。Bulychev等利用暴露于空化过程中的液相等离子体合成纳米级金属氧化物颗粒, 放电时等离子体在两金属极板间产生, 氧化物颗粒在极板上形成, 他们所得到的氧化钨、氧化铝等颗粒尺寸大约在10~50 nm^[79]。Show等借助水中等离子体将铂分散到碳纳米管上, 制成铂催化剂质子交换膜燃料电池, 所获得的铂催化剂尺寸在10 nm左右, 且采

用该法装配铂催化剂制成的燃料电池最大电功率为 108 mW/cm^2 [80]。Hattori 等将钨、银、金等金属制成放电电极, 通过等离子体电极腐蚀的方式在水中合成了 3 种金属的纳米颗粒, 所得到的纳米氧化钨、纳米银和纳米金的颗粒直径分别集中在 9、5.5 和 4.5 nm 左右, 其形态以球形和矩形为主; 他们认为液相等离子体合成纳米颗粒的过程为: 金属被等离子体汽化→金属蒸汽被传至气泡→通过与水分子和自由基的反应形成纳米金属颗粒 [81]。

Harada 等在混合醇溶液中以单晶硅作为基板, 利用微波液相放电等离子体化学气相沉积获得了厚度约为 $14 \mu\text{m}$ 的金刚石薄膜, 计算得到的薄膜生长速率约为 $170 \mu\text{m/h}$ [82]。Hattori 等人也利用微波等离子体在乙醇溶液中进行了碳元素的化学气相沉积, 他们以铁片作为基板, 在微波功率 200 W、压强 10 kPa 的条件下持续放电 1 min, 即可在基板上产生金刚石沉积物 [83]。Sergiienko 及其合作者将直流稳压电源与超声空化联用, 在乙醇溶液中放电产生等离子体合成纳米石墨薄片, 所得石墨层厚度约为 8.8~30 nm, 横向尺寸从几百 nm 到 $11 \mu\text{m}$ 不等, 该材料在电化学超级电容电极材料、锂离子电池、光电子器件和导电聚合物纳米复合材料填料等方面具有广泛的应用 [84-85]。

由此可见, 液相等离子体技术为纳米材料的制备和催化剂的合成提供了一种可能的途径。但目前的研究主要是基于等离子体中局部高温对电极进行腐蚀、高浓度的自由基化学反应以及液相环境的迅速冷却效应等。尽管这些作用机制有助于纳米颗粒的分散和晶型的形成, 然而在合成纳米材料的同时, 仍有一些问题需要深入考虑, 如能否通过控制放电功率或基板间距等参数来准确控制纳米材料合成所需的温度、电极的腐蚀速率、目标产物的晶型和生长速率等。此外, 采用这种方式所获得的催化剂能否长时间使用、稳定性如何、材料的强度能否达到应用标准、该技术是否能够获得大块晶体、大面积的纳米材料板等都是迫切需要解决的问题。因此, 目前有关液相等离子体在材料合成及改性等方面的应用研究仍处于初级阶段, 仅解决了一个“能够合成”的问题, 欲实现该技术真正应用的目标, 需要在实验条件的可控性和长时间、大批量制备过程的优化等方面继续开展更加深入的研究工作。

2) 燃料重整新能源制取

Rahim 等分别利用微波和射频放电分解甲烷水

合物制氢 [86]。Syahrial 等将射频放电和超声振动 (29 kHz 和 1.6 MHz) 联合使用在葡萄糖溶液中产生等离子体制氢, 结果表明, 高频超声可显著提高产氢速率 (增加 30%) 而低频超声则更有助于产氢纯度的提高 (增加 5%) [87]。陶晶亮等人研究了液相辉光放电等离子体电解乙醇制氢的过程, 发现辉光放电分解乙醇水溶液的产物主要以 H_2 和 CO 为主, 且电压越高、等离子体密度越大, 阴极生成气单位体积的能耗越低; 当甲醇体积分数为 50% 时, 制氢单位体积的能耗为 $3.5 \times 10^3 \text{ kJ/m}^3$; 而对于乙醇, 当体积分数为 15% 时制氢单位体积的能耗为 $3.7 \times 10^3 \text{ kJ/m}^3$, 已达到低于电解水的水平 [88]。同时, 严宗诚等人也发现适当增加醇溶液浓度能够提高氢气产量和制氢能效, 他们的实验结果表明, 当甲醇浓度从 0 增加至 2.78% (摩尔分数) 时, 氢气的产率增加了 683 倍, 单位体积制氢能耗则从 1468.37 kJ/L 降低至 11.56 kJ/L; 由此可见, 使用液相辉光放电技术分解醇类制氢在降低能耗方面具有良好的前景 [89-90]。

从目前的研究报道来看, 在液相等离子体制氢领域大量的工作集中于在各种放电方式下以不同种类的储氢物质为原料进行制氢研究, 终极目标均为提高氢气的产量、纯度以及降低制氢的能耗, 所得到的氢气产率通常比较低, 大功率 (kW 级) 放电条件下的实验研究仍比较少, 液相等离子体分解醇类制氢的机理尚不清楚, 无法在现有的条件下从改变反应路径的角度提高制氢产量和氢气选择性。另外, 在连续制氢的过程中, 电极材料的高温腐蚀性、装置运行的持续性、制氢能耗的降低等问题都亟需解决。因此, 认为等离子体制氢技术距离实际应用还有大量的研究工作需要开展。

3) 环境废水的处理

液相放电的环境应用研究较早, 从 1987 年开始就有大量的文献报道。Sun 等人研究了苯酚的脱除 [91-92]。刘永军等人利用液相辉光放电等离子体降解苯酚废水, 溶液中苯酚的浓度随着放电时间的增加不断降低, 放电持续 180 min 后, 95% 的苯酚被脱除, 同时溶液中生成了接近 1500 mg/L 的过氧化氢 [93]。Magureanu 等人用脉冲放电处理亚甲基蓝溶液, 在初始质量浓度为 50 mg/L 的条件下加入 Fe^{2+} 放电处理 5 min 后, 亚甲基蓝的脱除率高达 98% [94]。此外, Wang 等人研究了微波等离子体对亚甲基蓝的脱色特性, 发现溶液 pH 值和电导率均对亚甲基

蓝的去除率有影响；在酸性条件下，当等离子体放电功率为 100 W 时处理 12 min，亚甲基蓝的脱色率高达 97.18%，能量效率为 120 mg/L，远高于流光放电的 2 mg/L^[95]。Horikoshi 等则将超声和微波联用在水中产生等离子体用于全氟辛酸的脱除，结果表明，220 W 的微波功率辐射 90 s 后，全氟辛酸的去除效率可达 59%^[96]。

尽管上述研究表明，液相等离子体技术在印染废水脱色、难降解有机废水的脱除方面表现出良好的能力，但目前很少有以 COD 作为指标来衡量其对污染物脱除效果的研究报道；而在实际的水处理过程中，等离子体技术应用则更少。目前，等离子体废水处理技术存在的主要问题有如下几方面：(1) 处理速率慢、处理量少、处理规模小；(2) 在处理各种类型废水的过程中，部分放电形式受废水理化性质影响严重（如脉冲放电易受溶液电导率的影响），不必要的能量损失过多，水处理的电能成本过高；(3) 含酸、碱、盐的废水对电极腐蚀严重，电极无法长时间连续工作。因此，深入研究液相放电的机理从而指导新型放电反应器设计是十分必要的；而且，只有在开发防腐蚀性电极、降低电源设备生产成本、减少水处理电能消耗等方面取得实质性进展后才有可能真正实现等离子体污水处理的规模化应用。

4) 超临界条件下的放电

近年来，超临界流体因其具有独特的理化性质而被应用于各个领域。目前，已有部分学者致力于 CO₂ 超临界流体中的放电特性研究。张潮海等人采用点板型电极研究了二氧化碳从气态、液态到超临界状态下（298 或 313 K，0.1~14 MPa）的直流放电行为，发现在所有的物质形态中击穿电压均随 CO₂ 密度的增加而增加，但在不同物质形态中击穿电压的增长速率并不一样，液相中的击穿过程与在气相中类似，而在超临界 CO₂ 中击穿电压的增长速率则相对较低^[97]。同样，Ito 等在二氧化碳超临界流体中（临界条件为 304 K、7.38 MPa）放电产生了小规模等离子体，他们实验过程中逐渐升高反应器压强，发现当温度为 310 K、压强为 2.5 MPa 时，原本上升的击穿电压曲线出现了拐点；而当温度为 310 K、压强为 8.0 MPa 时，击穿电压减小至谷值；作者认为这是由于临界点附近出现的不稳定群集使电离电位下降的同时二次电子发射能力增强，从而导致了击穿电压的降低^[98]。如图 5 所示，气体在临界点附

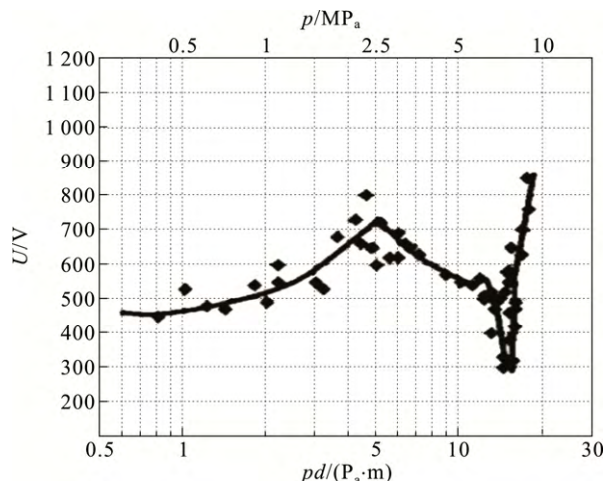


图5 采用铂共面膜电极时测量得到的高压下 CO₂ 击穿电压随压强 (p) 与电极间距 (d) 乘积的变化规律 (电极间距 $d=2\ \mu\text{m}$ 、环境温度为 310 K)^[98]

Fig.5 Breakdown voltages for high-pressure CO₂ as a function of pressure (p)×interelectrode distance (d) for Pt coplanar film electrodes ($d=2\ \mu\text{m}$, ambient temperature 310 K)^[98]

近的击穿电压仅约为其正常条件下的 1/5，可见超临界流体对物质的放电行为有重要影响^[98]。

另外，日本荏原综合研究所在超临界水中加入电极进行放电，得到了 200% 的电流效率，这一研究结果在原理上证明可将这种放电形式应用于环境污染物的分解。然而，在目前有关超临界流体放电过程的研究中，因其存在形态往往需要高温高压的环境，对反应器强度以及放电间隙等的要求均很高，反应条件极其不易控制。因此，目前对于超临界流体条件下的放电研究仅停留在实验室研究阶段。尽管如此，超临界流体放电的奇异特性仍然是非常值得研究和关注的。

3.3 等离子体辅助燃烧

3.3.1 研究概述

火焰/燃烧作为一种特殊状态的等离子体，在至今为止的很长一段时间里是作为一门独立的学科存在的。燃烧主要研究燃料（如碳氢化合物）的燃烧及能量转化过程。由于火焰的温度比较高（约 2 300 K），热电离和化学电离会在火焰中生成电子和离子。早在 1814 年，便有用电场来控制火焰的相关研究^[99]。1904 年，Haselfoot 和 Kirkby 第一次报道了使用等离子体在低压下辅助点火的研究^[19]。在接下来的一段时间直至上世纪 70 年代，等离子体辅助燃烧被广泛研究，但是所使用的等离子体均为电弧等离子体。电弧等离子体为平衡等离子体，温度高达

10 000 K 甚至更高。这个温度远高于火焰的温度。电弧等离子体所消耗的能量也很大, 所以电弧等离子体虽然对于燃烧过程的影响明显, 但主要是热效应。近些年来, 随着等离子体技术的发展与进步, 非平衡等离子体辅助燃烧和点火作为一种新的燃烧控制技术被广泛研究^[19]。与平衡等离子体不同, 虽然非平衡等离子体温度很低, 但却能有效地产生大量的活性基团。因此, 它将是一种潜在的有效辅助燃烧的手段。

从能源的角度来看, 目前世界上 80% 的能量来自于燃烧^[100]。但是现有燃烧系统的能量转换效率还普遍偏低, 污染排放物含量偏高。比如, 在发电用的燃气轮机中, 热损失是转换效率偏低的一个重要因素; 而在燃气轮机燃烧器中局部温度偏高又造成了污染物 (如 NO_x) 的生成。降低燃烧器内火焰的温度是减少热损失和降低污染物排放的一个有效手段, 比如通过降低燃气的当量比来降低火焰温度。但是, 随着火焰温度的降低, 燃烧不稳定性和不完全性随之而生, 这给贫油燃烧带来了巨大的挑战。同样的问题也存在于航空发动机中。非平衡等离子体可以用来控制燃烧稳定性、提高燃烧效率, 从而改进燃气轮机和航空发动机的性能。从地面运输的角度来看, 新型的汽车发动机, 比如 HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) 发动机^[101-103], 借助于高压压缩比和较低的燃烧温度来提高发动机的效率, 降低污染物的排放。其中, 发动机低温条件下的点火时间控制对这项技术的应用至关重要, 但低温点火控制对于传统的燃烧系统非常困难; 而非平衡等离子体则有望作为一项新的技术来控制低温点火过程。

综上所述, 非平衡等离子体辅助燃烧/点火的应用背景涵盖了从能源、运输到国家安全相关的诸多领域。

3.3.2 等离子体辅助燃烧基本原理

从化学反应动力学角度, 燃烧过程的化学反应遵循阿雷尼乌斯定律 (Arrhenius Law), 即化学反应的速率常数与温度遵循以下关系: $k = A \exp(-E_a/RT)$, 其中 k 为反应的速率常数, A 为阿雷尼乌斯常数, E_a 为反应的活化能, R 为气体常数, T 为反应物的温度。这里的温度通常指的是平动温度, 它是燃烧过程的一个重要参数; 而等离子体反应的一个重要参数则是电子温度。电子温度可以和平动温度差别巨大。这两种不同的反应控制

机制使得等离子体与燃烧系统的耦合出现了很多新的现象和应用可能。

等离子体可以在低温下生成氧原子、氢原子、激发态粒子、电子和离子等活性基团, 从而改变燃烧化学的反应路径。燃烧过程中多使用大分子的碳氢化合物作为燃料。等离子体产生的高能电子、离子和激发态的粒子可以有效地将大分子燃料打散为小分子, 既改变了燃料分子的化学活性, 又改变了燃料的输运特性, 从而在很大程度上改变了燃烧的特性。产生等离子体的电场不仅会对燃烧过程中生成的离子起作用, 形成离子风, 而且可以改变燃烧系统的输运特性。同时, 等离子体放电会释放热量, 提高燃烧反应的反应速率。除此以外, 等离子体对流场的影响亦将影响到燃烧系统的特性。基于此, 图 6 总结了等离子体辅助燃烧中几种主要的作用机制^[19]。

3.3.3 主要研究进展

本节简要介绍非平衡等离子体辅助燃烧的一些最新进展。具体的关于等离子体辅助燃烧的最新进展可以在最近发表的几篇综述论文中找到^[119,104-106]。

从 1996 年开始, MIPT (Moscow Institute of Physics and Technology) 的 Starikovskii 等人^[107]将纳秒脉冲放电引入激波管中, 测量了纳秒脉冲放电对点火延迟的影响。纳秒脉冲的半高宽约为 30~40 ns, 电压峰值为 100~160 kV。纳秒脉冲的优势在于高压脉冲上升至峰值时间很短、电压很高, 从而生成很强的约化电场。而强约化电场可以有效地生成高能电子, 进而有效生成大量的活性基团。在实验中, 针状高压电极埋放在激波管的端墙中, 从而可以产

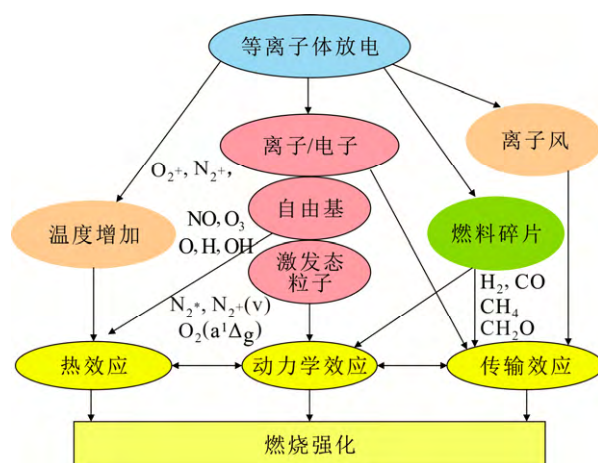


图 6 等离子体辅助燃烧过程中的主要作用机制^[19]

Fig.6 Schematic of major enhancement pathways of plasma assisted combustion^[19]

生纳秒脉冲放电。当激波碰到端墙反射后,会将端墙附近可燃预混气体压缩至高温高压。这时纳秒脉冲放电发生,在高温高压气体中生成等离子体。该研究小组在最高压力为 $2p_0(p_0=1.013\times 10^5\text{ Pa})$ 的条件下,通过对不同燃料(包括氢气,甲烷至戊烷^[108])自动点火延迟时间实验测量发现,当纳秒脉冲放电存在时,自动点火延迟时间将缩减约一个数量级。该小组进一步通过发射光谱的测量推断出等离子体放电过程中生成的活性基团是造成点火加快的主要原因。

在等离子体生成的各种活性基团中,氧原子(O)和氢原子(H)对于燃烧有十分显著的影响。比如在空气放电中,高能电子和氧分子碰撞以及激发态的分子或原子与氧分子碰撞,均会生成大量的氧原子。氧原子活性很高,在有燃料(碳氢化合物, C_xH_y) 存在的情况下会和燃料在低温状态下反应,生成羟基(OH)。羟基则会继续和燃料及其反应产物发生进一步的反应,生成水,同时释放大量的热。该反应链为 $C_xH_y+O \rightarrow C_xH_{y-1}+OH$, $OH+C_xH_y \rightarrow H_2O+C_xH_{y-1}$ 。所以,氧原子的定量测量对于等离子体辅助燃烧非常重要。Uddi 等人利用 TALIF (two photon laser induced fluorescence) 方法测量了氧原子在低压空气放电和燃料/空气混合气体放电中的含量^[109]。他们发现空气放电中氧原子主要来源于激发态的氮气($N_2(A)$)与氧气的碰撞。氧原子生成后,如果有燃料存在,则氧原子会迅速与燃料反应。与没有燃料的状况下相比,燃料的存在会让氧原子的衰减速率大大增加。

Sun 等人在对冲火焰平台上引入了纳秒脉冲放电,研究了放电对于火焰熄灭和点火的影响^[110-112]。为了避免氮氧化物(NO_x)的生成,从而对点火造成催化作用,该实验使用氦气替代氮气作为稀释气体。通过使用 TALIF 方法测量氧原子的含量, Sun 等人发现,当稀释气体为氦气时,氧原子主要通过高能电子和氦离子与氧分子碰撞产生。在气压为 8 kPa 时,纳秒脉冲放电可产生体积分数约 5×10^{-3} 的氧原子。由于该实验为扩散对冲火焰实验,纳秒脉冲放电在氧气端产生大量氧原子,但是产生的氧原子在低温状态下会快速结合成氧分子,因此对火焰的影响不大。但是一旦氧气温度提高,放电生成的氧原子重新结合的速率会大大降低,从而被输送到火焰中去,影响火焰的特性。为了避免氧原子的重新结合, Sun 等人在氧气流中混入少量燃料(甲

烷 CH_4),重新进行了实验^[111]。他们发现在没有火焰的情况下,大部分甲烷已被氧化,生成大量的水、一氧化碳、二氧化碳和氢气。这个快速低温氧化现象,大大地增强了火焰的强度。紧接着, Sun 等人改进了实验设计,使用多孔金属介质作为电极,将等离子体放电加在两个对冲流之间,从而使得火焰产生在等离子体之中^[112]。

图 7 为开展上述工作的实验平台^[19]。通过实验和数值模拟, Sun 等人发现当等离子体放电直接产生在火焰中时,等离子体产生的活性基团可以最大化地被燃烧系统所利用,从而大大改变了燃烧系统原有的化学反应路径。图 8 揭示了当等离子体放电直接产生在火焰上时,燃料(CH_4)的反应路径。可以看出,燃料最终还是要转化为水和二氧化碳从而释放热量,但是转化中间过程,尤其是活性基团的产生过程已由等离子体控制。比如在传统的燃烧系统中,氧原子主要由 $H+O_2=OH+O$ 反应生成,但由于等离子体的存在,氧原子则主要由高能电子和氦离子产生^[19]。

需要注意的是,以上分析都是在极限火焰条件下进行的。也就是说,火焰温度很低或者没有可见的火焰。在等离子体助燃过程中,等离子体对于燃烧过程在动力学方面最主要的影响来自于活性基团的产生。如果燃烧过程本身可以产生足够多的活性基团去维持燃烧过程,则等离子体的影响就会变弱。Ju 和 Sun 通过计算得出,在燃烧系统温度高于 1200~1 500 K 时,等离子体对于燃烧系统将不再起主要影响^[19]。这是因为随着系统温度的升高,燃烧

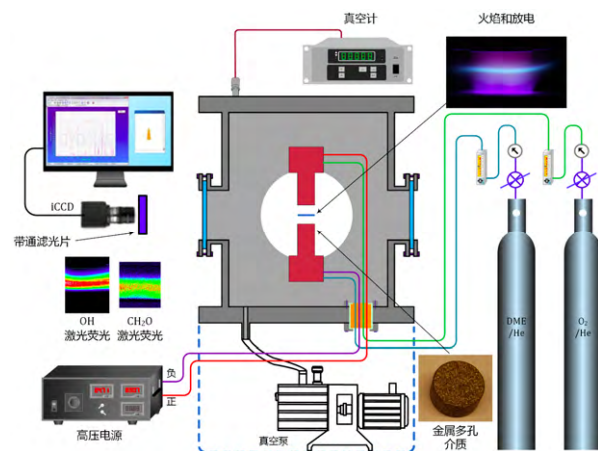


图 7 在对冲火焰中使用多孔介质作为电极的实验平台示意图及典型的放电图像^[19]

Fig.7 Schematic of experimental setup integrating counter-flow system with *in situ* discharges^[19]

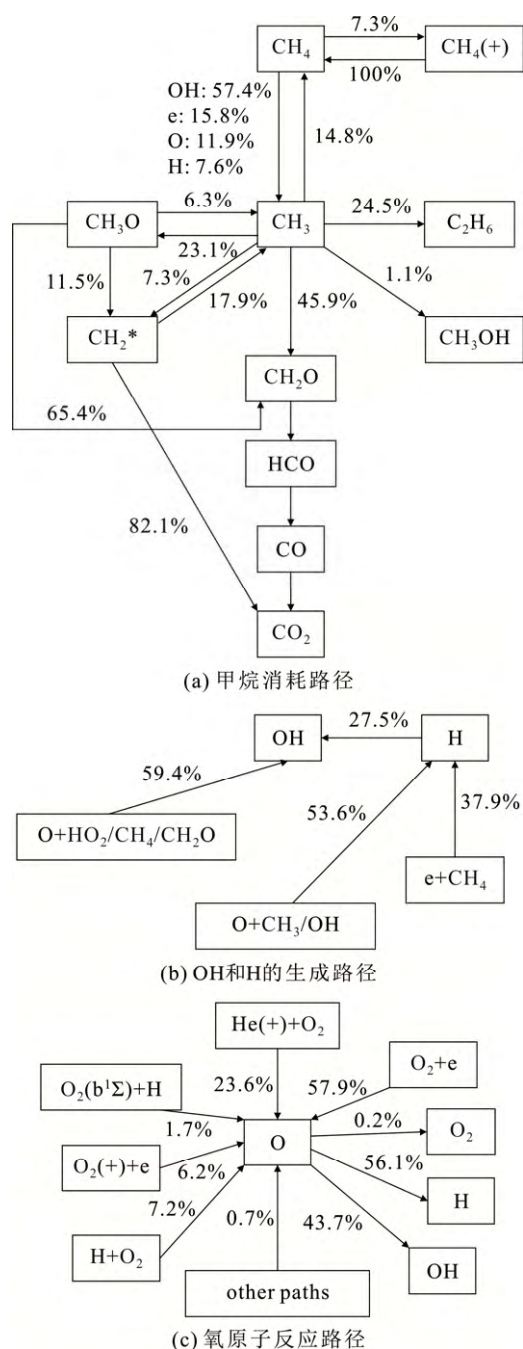


图8 化学反应路径分析图(其中燃料和氧气的摩尔分数分别为 $X_F=0.16$ 和 $X_O=0.34$, 气压为 $p=9.6$ kPa, 电源驱动频率 $f=24$ kHz, 火焰拉伸率 $a=400$ 1/s)^[19]

Fig.8 Path flux analysis (The mole fractions of the fuel and oxygen are $X_F=0.16$ and $X_O=0.34$, the pressure $p=9.6$ kPa, driving frequency $f=24$ kHz, and the strain rate $a=400$ 1/s)^[19]

反应指数性加快, 而等离子体反应对系统温度不敏感。因此, 等离子体生成活性基团(如氧原子)的数量将会被燃烧反应中生成的活性基团数量所超越。

在应用方面, Lefkowitz 等人测试了微波辅助点火系统对于小型发动机(Fuji Imvac Model BF-34EI)

的影响^[113]。他们发现在电火花放电后注入微波, 点火会加快并且发动机峰值压力会相应增加。与传统火花塞相比, 该微波辅助点火系统仅仅多消耗了大约 50 mJ 左右的能量。同时该实验也发现, 在使用微波助燃系统后, 发动机的油气当量比会下降; 也就是说, 发动机可以在少注入燃料的情况下工作。

为了研究等离子体对于高超音速飞行器发动机的影响, Do 等人将纳秒脉冲放电引入高超音速飞行器模拟燃烧室的凹腔中, 希望利用等离子体在低温状态下产生活性基团, 从而提高火焰的稳定性^[114]。他们发现, 当实验中上游来流马赫数为 2.9 或 2.6 时, 由于等离子体的引入, 火焰稳定性大大加强。最近, Moeck 等人研究了使用纳秒脉冲放电来控制燃烧不稳定性^[115]。由于旋流稳定燃烧器在燃气轮机和航空发动机中广泛使用, 因此该实验使用旋流稳定燃烧器, 通过在燃烧器出口中加入一根针状电极的方式在其出口处形成放电。在旋流稳定燃烧器中一个重要现象是热声振荡, 也就是燃烧放热和燃烧室内的声波形成共振, 使得燃烧放出大量的热, 同时大大增强燃烧室内的压力振荡; 而过强的振荡则会造成燃烧器的损坏。该实验发现, 在热声振荡出现时, 产生等离子体放电可以有效衰减热声振荡的幅度; 但如果在火焰稳定状态下产生等离子体放电, 则有可能引入热声振荡现象。有关产生这一实验现象的具体机理目前还不清楚, 有待继续深入研究。

3.3.4 需要解决的若干重要问题

等离子体辅助燃烧技术的瓶颈主要是等离子体和燃烧两个系统截然不同的工作条件。等离子体主要工作在低压情况下, 大气压等离子体技术目前尚存挑战。而燃烧系统则多工作在高压情况下, 其工作压力从几个大气压到几十个甚至上百个大气压。所以高压等离子体技术对于等离子体辅助燃烧的发展至关重要。除此以外, 等离子体的工作气体多为室温, 而燃烧系统的气体温度为高温, 一般在 500~2 500 K 之间。在新的工况下, 必然会有新的等离子体物理化学机理出现。对于燃烧而言, 等离子体引入的新的化学反应路径以及对流场的影响, 都会对燃烧系统造成影响, 而且这些影响是紧紧地结合在一起的。这就使得对于等离子体燃烧的研究变得十分困难, 对于实验设计和系统诊断技术均提出了新的要求。

传统等离子体的工作气体和燃烧系统的工作

气体也是截然不同的。等离子体的主要工作气体为惰性气体,产生均匀稳定的空气等离子体目前还存在很大的挑战。而燃烧系统的工作气体为空气和油气的混合气体,尤其是汽油和航空燃油均为大分子碳氢化合物。一方面,以大分子可燃性混合气体为工作气体的等离子体的特性还存在很多未知;另一方面,油气混合气体在燃烧过程中会生成大量的中间粒子,而这些中间粒子和等离子体的相互作用也基本未知。另外,从系统尺寸来看,等离子体发生器一般尺寸比较小(厘米量级),气体流速较慢;而燃烧系统尺寸可以从厘米量级一直延伸到米量级,气体流速从亚音速一直延伸到超音速。如何将这两个系统有效地结合起来,也将是未来研究的一个重点所在。

3.4 电子束等离子体

3.4.1 研究概述

随着等离子体技术的发展及其在各个领域应用的不断深入,持续、可靠、高效地产生大体积、高密度的等离子体对等离子体的研究和应用都有着重要的意义。相比于其他工业应用和实验研究的等离子体源,电子束产生等离子体所使用的电子束能量可以远远超过空气中气体分子的电离能。当高能电子束注入到背景中性气体中时,高能电子以非弹性碰撞的方式(如电离和激发)与气体分子进行能量交换,以激发气体分子电离,直至电子能量减小到一定阈值,失去其电离、激发的能力,成为与等离子体电子无明显差别的热电子,这其中约有30%~50%的能量用于电离产生等离子体^[116];同时,这种等离子体获得方式不受工作气压与气体种类限制,产生等离子体的气压条件可以从高真空到低真空环境,甚至是大气条件。因此,高能电子束比较适合碰撞条件下大面积、高密度等离子体的产生^[116-118]。

3.4.2 主要研究进展

1) 电子束的传播

为了维持等离子体的产生,必须有足够的电子束不断输入。Miles 团队采用数值模拟研究表明,采用高压脉冲激发源产生等离子体的能量消耗相比于直流放电大大降低,但仍远高于电子束为激发源时的能量消耗,这就说明高能电子束是最有效的等离子体产生方式^[119]。

考虑到电子束在中性气体中传输时会逐渐损失能量和通量,于是,中性气体中将会出现负电子的累积,从而导致空间电势的下降。当负电粒子

累积到一定程度时会通过某些途径泄放以达到中性化。Macheret 等将电子的泄放归为喷泉(fountain)模式和雷暴(thunderstorm)模式,其区别在于如何消除由于电子束电离而引入的过量的负电荷^[116]。所谓喷泉模式,是指电子束由电子枪产生之后,直接入射至气体中,电子束的传输路径是自由的,没有限制,而雷暴模式则是指电子束在入射到气体中后,在传输路径上存在电极板,且电极板的电势为零,这相当于在电子枪与电极板间建立了一个电场,该电场为电子提供了一种新的中和通道。

事实上,电子束的传播并不总是稳定的。理论与实验研究表明,反向电流产生的磁场等因素会导致电子束传播不稳定。Ekdahl 等人^[120]采用4 MeV、70 kA 电子束在空气中传播观察到了 $0.1p_0$ 以下由反向电流产生的空心不稳定性(hollowing instability)和 $0.1p_0$ 以上的软管不稳定性(hose instability)。而Sanford 则指出^[121],电子束在漂移室中的传播在两个气压区域内是稳定的:一个是大约 $0.133\sim 13.332$ Pa 范围内的低气压区域,称为半无碰撞离子聚焦区域(ion-focused regime, IFR),此时电子束能够产生密度足够高的等离子体,当等离子体电子被排斥之后,离子所形成的空间电荷将能够约束住电子束;另一个则是大约 $1.333\sim 1.33\times 10^4$ Pa 的高气压区域,称为电阻性碰撞主导区域(collision-dominated regime, CDR),此时电子束可以稳定地传输较远的距离。在这两个区域之外,电子束不能产生足够的电离以克服虚阴极效应或束不稳定性。

前面已经提到,电子束的能量沉积是电子束在气体中传输时的关键参数,是进一步分析其他问题的前提。Soloviev 等人采用蒙特卡罗方法研究了高能电子束入射到空气中的能量沉积分布^[122]。他们研究了10 kW、100 keV 电子束在4 kPa(海拔30 km)空气中输入功率的分布云图,结果表明电子束在该条件下的轴向尺寸可达2.5 m,径向尺寸可达1.6 m。由于该模型主要研究较低气压下的电子束传输性能,所以未考虑电子束在稠密空气中会出现的自加热效应。邓永锋等人^[123]通过建立由蒙特卡罗模型、多组分等离子体模型与计算流体力学模型组成的多阶段耦合数值模型,在临近声速气流条件下,对 1.33×10^4 Pa 的空气电子束等离子体特性进行了研究。结果表明,电子束能量沉积具有极强的空间不均匀性,电子束激发下的风洞流场呈现不同的性质,亚声速流场下游边界区密度减小,而在超声速流场

中可诱发弱激波; 相比于静止气体, 在动态气流中等离子体密度下降, 且存在额外的输运行为, 使其向气流下游输运, 但在临近声速条件下, 气流速度大小对下游等离子体分布的影响不大; 同时, 电子束入射角对等离子体空间分布和大小均有影响。

2) 等离子体的产生及特性

Swain 建立了一个相对论电子束电离中性气体的模型^[124], 这个模型考虑了初级电子的电离以及由电子产生的轴向电场的电离效应, 并给出了相应的实验结果。实验参数为 2 MeV、4 kA 的电子束电离氦气, 当气压低于 80 Pa 时, 模型预测结果与实验符合较好, 而当气压增加时, 模型预测结果则未能给出尾迹的附加电离。此后, Miller 等人分别对 1.5 MeV、3 kA 和 350 MeV、25 kA 的电子束在低气压和高气压中的传输进行了研究^[125-126], 结果表明, 在低气压下, 背景气体的电离主要是直接电离, 而在高气压下, 他们提出了一种径向击穿机理, 认为除了直接电离, 还存在径向电场导致击穿并带来附加电离。Bretagne 等人通过数值模拟电子束注入氦气的情况^[127], 发现当电子束能量低于 10 keV 时, 电离主要是由初级电子产生; 而当电子束能量高于 10 keV 时, 电离主要是由于二次或更高次的簇射电子产生, 且它们对电离和激发的贡献约占 70%。值得注意的是, 他们的结果给出了内层电子被簇射电子激发之后产生的激发态占激发态总额的约 40%, 而内层电子对于激发和电离的贡献在之前的工作中往往是被忽略的。

Vidmar 和 Sralder 采用理论和实验两种方法研究了电子束等离子体化学及组分演化过程^[128-129]。理论模型主要采用了零维模型, 即不考虑组分的空间分布, 而只考虑化学反应所导致的组分变化与时间的关系:

$$\frac{dn_i}{dt} = f_i(t, n_1, n_2, \dots, n_{58}) + R_i g_i(t) \quad i=1, 2, \dots, 58 \quad (1)$$

$$f_i = n_i \sum_{j=1}^{58} n_{ij} k_{ij} \left(\frac{E}{N_g} \right) n_j + n_j \sum_{j=1}^{58} \sum_{m=1}^{58} n_{ijm} k_{ijm} \left(\frac{E}{N_g} \right) n_j n_m \quad (2)$$

式中: t 为时间; E 为电场强度; N_g 为总的气体数密度; n_i 为第 i 种组分的数密度; R_i 和 g_i 分别表征源项的量级和与时间相关的部分; k_{ij} 和 k_{ijm} 分别代表二体和三体反应的速率常数, 二者均为 (E/N_g) 的函数; n_{ij} 和 n_{ijm} 则分别为依赖于每一个二体或三体反应细致平衡的整数常数。该模型包含了 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、 He 和 N_2O 等组分, 考虑了 58 种空气

等离子体反应^[128], 开展这项研究的难点在于对空气等离子体单元反应进行建模, 考虑哪些组分和反应过程至关重要。他们的研究表明: 激发态粒子的存在会显著降低维持一定密度等离子体所需要的功率; 电子束等离子体区的电场也会对电子束的功率产生影响。同时, Vidmar 等人也通过发射光谱法和微波干涉法等实验方法对理论研究结果进行了检验和修正^[129]。实验表明, 在 2.67×10^4 Pa 条件下维持 10^8 cm^{-3} 电子数密度需要 3 MW 的功率。但他们的结果只包含了压强的影响, 而没有考虑电子束束流的影响, 且采用的是脉冲放电形式。

3) 实验设备及应用研究

位于托木斯克的高电流电子研究所一直致力于气体二极管电子枪的研究工作^[130-134]。近年来, 他们研究了二极管间距、脉冲脉宽、加速栅网和气压等条件对电子束的形成以及电子能量的影响, 建立了相关的实验设施, 并研制了多种形式的气体二极管电子枪。这项工作的意义在于传统的电子枪都是在真空中工作, 为避免电子枪阴极受气体氧化“中毒”导致电子发射效率降低, 而他们提出的这种电子枪可以在一个或几个大气压下工作, 从而摆脱了对高真空系统的依赖。但这种电子枪也存在自身的问题, 如只能脉冲工作、而不能连续稳态工作。

美国俄亥俄州立大学的 Palm 等人研究了通过采用光学泵浦方法降低电子束等离子体功率消耗的问题^[135-138], 研究结果表明在引入泵浦作用之后, 电子束源的功率消耗降低, 所产生的等离子体数密度可达 10^{13} cm^{-3} 。其原理是: 通过引入泵浦增加激发态中性粒子成分, 之后通过潘宁效应降低电离阈值, 从而使所需要的电离功率降低。虽然这种思路对降低电子束的功率具有重要意义, 但泵浦源的引入会导致等离子体发生装置较为复杂, 因此在工程应用时需要在功率与重量之间进行权衡。另外, 受微波天线和激光作用区域的限制, 只能在局部进行泵浦。图 9 给出了这种泵浦方案的示意图以及对等离子体密度的影响^[137]。可以看到, 当使用激光进行泵浦后, 电子束等离子体的密度显著增加, 从而达到了在低功率下获得高密度等离子体的目的。

莫斯科科尔德什研究中心一直致力于大气环境电子束等离子体特性及应用研究, 在理论研究和试验研发方面均取得了显著成绩。如 Rizakhanov 领导的团队一直以来都在研究电子束与大气压稠密气体介质的相互作用, 并发表了很多理论和实验研究成

果^[139-140]。中国科学技术大学刘万东带领的团队建立了一套电子束等离子体装置,并开展了不同气压下电子束等离子体特性实验,采用多种诊断方法对等离子体参数进行了测试^[141]。华中科技大学近年来采用脉冲电源和箔窗引出方式的研究装置,在不同气压下开展了等离子体产生过程研究^[142]。但总体而言,该研究相对较为基础,在等离子体特性方面并未开展实质性的研究工作。

美国海军实验室也一直在开展电子束等离子体特性方面的基础和应用研究工作,Fernsler 团队采用电子束产生了片状等离子体,用于反射 X 波段的电磁波^[143-145]。这一研究具有重要的军事意义,这是因为片状等离子体可以取代金属反射面而实现雷达波的空间扫描。俄罗斯科学院射频技术研究所基于电子束技术,开发了大气环境电子束废气处理设备^[146-147]。在他们的实验中,电子束采用箔片引出;放电采用两种工作模式,一是纯电子束模式,一是电场加纯电子束模式。实验结果表明,仅采用电场时放电体积较小,而采用电子束加电场之后,放电体积和密度显著增大,这是因为增加电场之后放电区域的约化场强增大,导致用于电离的能量增大。该所在大气环境电子束废气处理方面取得了显著成绩,研制的废气处理装置已经得到了应用。

3.4.3 需要解决的若干重要问题

由国内外研究现状的分析可知,国内在电子束等离子体领域尽管开展了大量的工作,但研究的总体深度和广度与国外相比仍有不小的差距,主要体现在:(1) 能量转移机理认识不清:电子束作为一种载能粒子束,在气体中弛豫时会通过与气体分子和原子的碰撞导致其激发、电离、三体附着、复合等过程,目前有关这些复杂过程的能量转移机理尚未完全解释清楚;(2) 复杂条件下的电子束等离子体产生机理研究不够深入:在工程应用中,电子束等离子体的产生涉及电离、热、流动、充放电、电离辐射、电磁辐射等效应,对于这些复杂条件下的电离机理、特征参数空间分布及演化规律的研究不足;(3) 实验诊断手段缺乏:大气环境下的电子束等离子体为强碰撞等离子体,环境气体成分复杂、粒子种类多、能量为非麦克斯韦分布且包含高能电子和低能电子,同时也涉及到热、流动、电离辐射、电磁辐射等,因此不能直接采用传统诊断仪器和诊断理论对其进行测试评估,需针对此复杂情况进行相关实验原理的理论修正,并进行相应的实验验证。

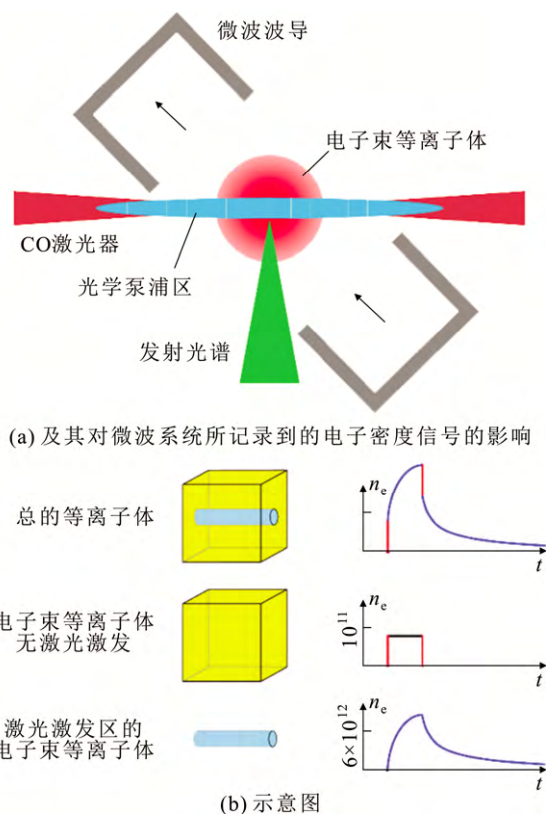


图9 电子束等离子体泵浦单元^[138]

Fig.9 Schematic of plasma cell^[138]

以上差距是客观存在的,是与工程应用密切相关的基础性物理问题,已成为制约相关技术发展并走向实用的瓶颈。为此,国内的研究者应在电子束等离子体方面着重解决以下5方面的问题:

1) 高压条件下的电子束能量转移机制问题。高能电子束与高压气体碰撞中能量转移的微观机制复杂,蕴藏着丰富的物理过程,但国内外对此问题的研究还不是很深入,缺乏完整系统的物理描述。系统揭示高压下电子束与背景气体碰撞过程的能量转移机制对于合理利用高能电子束能量、设计高效的电子束等离子体发生器十分关键。

2) 电子束等离子体与背景气体的热耦合问题。电子束的传输与背景气体密度具有极强的依赖关系,但实际中由于电子束传输时会损失能量,进而导致背景气体受热改变密度,形成一个标准的耦合关系。由于这一问题涉及交叉学科,目前对此问题的研究还有待深入。

3) 高速动态气流中电子束等离子体的电离机理问题。无论是实验还是实际应用,背景气体很难处于绝对静止状态,都存在相对于气流的相对运动,区别仅在于相对运动的速度大小。因此,开展高速

气流条件下电子束的电离过程机理研究具有十分重要的理论价值和现实意义。

4) 复杂完整的电子束等离子体基元反应体系。由于大气成分复杂, 且受电子束电离以及热的影响, 大气成分会发生显著的变化, 等离子体的组分也将显著增多, 这些二次产物对研究电子束等离子体的特性、评估其对发生器及附属设备的影响至关重要。构建完整的电子束等离子体基元反应体系, 获取大气压和亚大气压条件下的反应系数可以为电子束等离子体研究提供第一手的资料, 推动相关技术的发展。

5) 实验测试与诊断方法。在现有诊断理论不能完全适用的情况下, 发展有效可用的电子束等离子体参数诊断理论, 并进行必要的实验验证显得尤为重要。

综上所述, 尽管国内的研究者在大气环境电子束等离子体研究领域开展了大量富有成效的工作, 缩小了与国外同行的差距, 但在电子束等离子体的产生机理, 尤其是复杂条件下的产生及演化等核心物理问题上认识不足, 在实验诊断方面亦存在差距。鉴于此, 应在相关问题上开展系统、深入的研究, 弄清机理, 为大气环境电子束等离子体发生器研制和工程应用提供理论支撑, 促进相关技术的发展。

3.5 等离子体流动控制

3.5.1 研究概述

等离子体流动控制是基于等离子体气动激励的新概念主动流动控制技术, 其主要特点是: 没有运动部件、响应时间短、激励频带宽, 有望使飞行器/发动机气动特性实现重大提升。等离子体气动激励是利用等离子体在电磁场力作用下运动或气体放电产生的压力、温度变化, 对流场施加的一种可控扰动, 其物理原理包括三个方面: 一是“动力效应”, 即在流场中电离形成的等离子体或加入的等离子体在电磁场力作用下的定向运动, 通过离子与中性气体分子之间的动量输运诱导中性气体分子运动, 形成等离子体气动激励; 二是“冲击效应”, 即流场中的部分空气或外加气体电离时产生局部温升和压力升(甚至产生冲击波), 形成等离子体气动激励; 三是“物性改变”, 即在流场中的等离子体改变气流的密度、粘性和热传导等热物理特性^[148]。

国外的等离子体流动控制研究已经开展了几十年, 早期主要针对高超声速飞行器减阻, 近十多年来, 亚声速等离子体流动控制研究逐渐增

多^[18,149-150]。国内的研究工作起步较晚, 近年来也得到了大力发展^[151]。2009年, 以等离子体气动激励为代表的主动流动控制技术被美国航空航天学会(AIAA)列为10项航空航天前沿技术中的第5项。

3.5.2 主要研究进展

1) 等离子体气动激励

国际上研究最为广泛的是高压正弦波作用下产生的介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体气动激励。近年来, 国际上对纳秒脉冲高压作用下产生的DBD等离子体气动激励研究越来越多, 对射频DBD等离子体气动激励也开始探索。正弦波DBD等离子体气动激励的基本原理是诱导壁面射流。国际上发展了多种实验测试手段和数值模拟方法, 揭示了正弦波DBD等离子体气动激励的基本原理, 获得了大量的激励特性, 但是由于放电时间和空间尺度小、变化剧烈等原因, 对其机理还没有能够完全阐释清楚。实验研究方面, 对于放电等离子体特性, 重点是通过高速摄影、发射光谱诊断等方法, 获得等离子体的时空演化过程, 以及转动温度、振动温度、电子温度、电子密度等关键物理参数; 对于诱导流动特性研究, 重点是通过烟线、皮托管、天平、热线、粒子图像测速仪、激光多普勒测速仪等手段, 获得流场的演化特性。在数值模拟研究方面, 主要进行了唯象数值模拟、基于物理原理的耦合数值模拟、粒子群—蒙特卡罗数值模拟以及基于电路模型的模拟。在此基础上, 一是通过电极、绝缘材料和激励器结构、布局等参数的优化, 以及引入催化剂、二极管等方法提高诱导气流速度。例如: 将直径13 μm 的线形电极与多层DBD激励器技术结合, 产生的最大诱导气流速度达到10.5 m/s^[152]; 二是通过三维电极结构, 挖掘激励诱导流场的三维特性, 环形电极布局的DBD等离子体合成射流激励器, 在近壁面诱导出垂直壁面向上的射流, 并产生涡对结构^[153]。

纳秒脉冲DBD等离子体气动激励的研究主要是受到提高等离子体流动控制能力的驱动。纳秒脉冲DBD激励与正弦波DBD激励有着显著区别, 从激励原理上看, 正弦波DBD激励由“动力效应”占主导; 而纳秒脉冲DBD激励则是通过激发态粒子、离子与中性分子的碰撞, 产生快速加热, 进而诱导压缩波和旋涡, 由“冲击效应”占主导^[154]。纳秒脉冲DBD激励的研究近几年才开始, 在机理上还有很多问题需要深入研究。纳秒脉冲DBD的放电能量主

要受峰值电压决定,在放电结束后 $1\ \mu\text{s}$ 内发生了快速加热,从而产生激波和旋涡^[155];压缩波快速衰减,宏观气流速度接近于 0,流动方向垂直壁面向上^[156]。随着气压的降低,在 $1.067\times 10^4\ \text{Pa}$ 时发生丝状放电向辉光放电的转捩,电子温度发生陡升^[157]。由于高时间、空间分辨率的实验测试十分困难,因此,数值模拟研究对于揭示纳秒脉冲激励机理十分关键,主要采用的物理数学模型包括唯象模型、化学反应动力学模型、两方程流体模型和三方程流体模型^[158]。

除了介质阻挡放电等离子体气动激励以外,电弧放电等离子体气动激励是另外一种等离子体激励器,其主要原理是通过电弧放电产生局部能量沉积,对流场形成温度、压力扰动。目前,国际上广泛研究的包括两类:一类是表面电弧放电等离子体气动激励,另一类是等离子体合成射流气动激励。

对于表面电弧放电等离子体气动激励,在静止空气条件下,电弧放电瞬间产生激波,随后快速衰减演化为声速波^[159]。超声速气流中,表面电弧放电由静止大气条件下的小范围体积放电转化为大范围表面放电,等离子体被限制在近壁表面并被吹向下游,等离子体通道的长度逐渐增加;而另一方面,由于受到电源功率的限制,电弧长度存在一定的临界值^[160]。由于表面电弧放电等离子体不断地被高速气流吹向下游直至熄灭,控制效果不稳定,而且能耗很高。Grossman 等人将电弧放电等离子体与合成射流激励方式相结合,提出了等离子体合成射流激励概念,克服了电弧放电在流场中容易被气流熄灭的问题,从而使得激励更加稳定、可控;另外,由于在放电瞬间可以沉积较高的能量,因此产生的射流速度高、强度大,并且还具有频带宽、响应快等优点^[161]。目前,国际上等离子体合成射流激励特性的研究以综合测试为主、唯象模拟为辅。

2) 等离子体气动激励改善气动特性

针对提升飞机、发动机、风力涡轮等气动性能的需求,国际上对等离子体气动激励改善气动特性进行了大量研究,主要包括抑制流动分离、控制附面层、控制激波与激波/附面层干扰;另外,在压气机与涡轮内部流动控制、管道流动控制和飞行控制、凹腔流动控制、促进传热、微尺度流动控制等方面也进行了大量研究。

在抑制流动分离方面,早期的研究集中在采用正弦波 DBD 激励抑制翼型流动分离,近年来纳秒

脉冲激励抑制流动分离的研究越来越多。圣母大学 Corke 研究组是翼型等离子体流动控制研究的代表性团队,他们进行了定常、非定常 DBD 等离子体气动激励抑制翼型稳态与周期振荡失速分离的实验研究。发展了基于压力传感器的闭环控制方法,在保证流动控制效果的前提下显著降低功耗^[162];深度动态失速情况下,在俯仰循环的 20% 施加激励,增加全周期升力 12%,在俯仰循环的 61.3% 施加激励,增加全周期升力 15%^[163];尝试将型面优化与等离子体气动激励器优化结合,发挥最大的流动控制效果^[164]。

由于飞机外流、发动机内流的流场速度主要处在高亚声速,而传统的 DBD 激励方式由于诱导气流速度有限,难以有效抑制高亚声速下的流动分离。因此,提高等离子体气动激励抑制流动分离的能力十分关键,这也成为制约其能否应用的一个关键科学问题。受到激光冲击强化研究的启发,借鉴脉冲放电的研究成果,基于等离子体流动控制的“冲击效应”原理,李应红等提出了“等离子体冲击流动控制”原理,即采用与高功率激光脉冲宽度同一量级的短脉冲气体放电,产生温度升和压力升,将能量集中在瞬间释放,提高激励强度,在流场中产生强脉冲扰动甚至是冲击波扰动,进而提高诱导旋涡、促进附面层与主流掺混的能力^[165]。其内涵包括“冲击激励”、“涡流控制”、“频率耦合”三个方面。风洞实验表明,纳秒脉冲激励可以在高亚声速流动中有效抑制翼型/机翼流动分离。

在控制附面层特性方面,德国达姆斯塔特大学 Tropea 研究组首次实现了 DBD 等离子体气动激励推迟层流-湍流转捩的飞行实验^[166];通过稳定附面层与主动对消扰动结合的混合流动控制策略,转捩推迟超过 5% 弦长;根据环境参数采用闭环控制策略,使得激励参数随着湿度、温度和密度自适应变化^[167]。基于体积力分布和自适应控制模型的数值模拟发现,Tollmien-Schlichting 波的波长和体积力的空间尺度是影响流动控制效果的主要因素,存在最佳的体积力频率、相位和幅值^[168]。超声速条件下,附面层横流模态对等离子体气动激励十分敏感,来流速度 $3.5\ \text{Ma}$ 的情况下,转捩雷诺数增加 25%~40%^[169]。

等离子体气动激励推迟层流-湍流转捩具有很大的难度,而促进层流-湍流转捩则更为容易,它具有作为附面层触发带的潜力^[170]。对于湍流附面层

控制, 展向等离子体气动激励通过在湍流附面层内诱导展向流动振荡和流向旋涡结构, 可以有效降低表面摩擦阻力, 而且启动涡对于流动控制效果起主导作用^[171]。

在控制激波与激波/附面层干扰方面, 等离子体射流是用于激波减阻的典型等离子体激励方式。为了揭示等离子体射流的减阻机理, Shang 进行了等离子体射流与热空气射流减小钝头体激波阻力的对比研究, 发现尽管等离子体射流和不同温度的热空气射流都能实现减阻的效果, 但较低温度(几百 K)的空气射流减阻效果不明显, 只有将空气温度升至几千 K 量级(如 4 400 K), 热空气射流与等离子体射流的减阻效果才能处于同一个水平上^[172]。Meyer 等人将电离效应和热效应分开, 分别采用表征电离效应的直流放电和表征热效应的射频放电产生等离子体气动激励, 从而验证了热效应的激励机理^[173]。

由于头部激波控制的功耗难以显著降低, 近年来, 激波控制的发展逐渐从外流转向内流, 一方面是斜激波与进气道激波系调控, 另一方面是抑制激波/附面层干扰导致的附面层分离。在激波系调控方面, 通过在激波起始位置的上游产生表面电弧等离子体气动激励, 热阻塞效应形成虚拟气动型面, 从而使得激波起始位置前移、激波强度减弱; 在大于设计马赫数的情况下, 施加等离子体气动激励, 可以使进气道激波系重新交于唇口^[174]。在激波/附面层干扰控制方面, 多种等离子体气动激励方式均取得了明显的效果。电弧等离子体气动激励抑制激波/附面层干扰的实验表明, 在来流速度 2.3 Ma 时, 可以使反射激波和干扰区域向上游移动一个附面层厚度^[175]。等离子体合成射流激励控制激波/附面层干扰的实验表明, 当激励频率为 2 kHz 时等离子体有效控制了分离激波的不稳定性, 并减小了压力脉动约 30%^[176]。

3.5.3 需要解决的若干重要问题

等离子体流动控制的未来发展, 一方面需要根据流动机理的最新成果, 创新等离子体气动激励方式, 另一方面, 需要进一步深入揭示等离子体气动激励与复杂流动的非定常耦合机制, 进而提高流动控制的效果。

1) 创新等离子体气动激励方式

由于等离子体气动激励是电磁激励, 具有很快的响应速度和很宽的频带, 未来等离子体气动激励方式的创新需要综合考虑多个因素, 如: (1) 激励

强度, 高速流动控制要求等离子体气动激励具有很高的强度; (2) 激励功耗, 功耗是衡量等离子体流动控制投入/产出比的重要参数; (3) 特定环境要求, 例如飞行控制、高速低气压环境等。

在现有的 DBD 激励器结构布局下, 显著提高 DBD 激励器诱导气流速度面临很大的难度, 尽管采用线状电极、催化剂、二极管等途径取得了一定效果, 但是未来仍需对 DBD 激励产生体积力的物理过程进行高时间、空间分辨的测试, 挖掘目前诱导体积力能力弱的内在机制, 进而创新等离子体气动激励器布局, 发展与之相匹配的激励电压波形。在加速能力难以显著提高的情况下, 提高加热能力是另一个重要的技术途径。传统的电弧放电虽然能够产生很强的加热, 但是能耗太高, 因此, 必须发展新的激励方式。纳秒脉冲 DBD 激励通过快速加热可以产生压缩波甚至激波, 展现了脉冲快速加热的良好前景, 未来仍需进一步研究不同上升沿、脉冲宽度等参数对加热效果、流动控制效果的影响机制, 确定合理的激励参数, 回答究竟是纳秒脉冲激励就可以满足高速流动控制需要, 还是需要发展皮秒脉冲激励等更短时间尺度的激励器等一系列重要问题。

创新等离子体气动激励方式, 有赖于对其物理机制的深入揭示, 特别是迫切需要通过可靠的物理数学模型和数值计算方法, 指出激励参数的优化方向。由于大气压空气放电的化学反应过程十分复杂, 很多反应系数尚不清楚, 目前的等离子体气动激励数值模拟主要用于解释实验中出现的物理现象, 还难以用于指导激励器参数的优化设计。因此, 高精度等离子体气动激励模型是未来的一个研究重点。

2) 揭示等离子体气动激励与复杂流动的非定常耦合机制

等离子体流动控制的本质是等离子体气动激励与流动的非定常耦合, 这是等离子体流动控制机理的核心。基于对非定常耦合机制的深入理解, 进而优化等离子体气动激励参数, 是提高流动控制效果的关键所在。等离子体气动激励与复杂流动的非定常耦合包括两个方面, 一是流动对激励特性的影响, 主要属于等离子体动力学范畴, 二是激励对流动的影响, 特别是脉冲激励下的非定常响应机制, 主要属于空气动力学范畴, 这也是等离子体流动控制机理研究的重点和难点。

目前, 等离子体气动激励与分离流动、激波的耦合机制研究取得了重要进展, 但是对等离子体气

动激励与附面层、激波/附面层干扰、压气机内部流动等复杂流动的耦合机制研究还很初步,这一方面是由于控制对象本身的复杂性,例如激波/附面层干扰的物理机制至今仍存在很大争议;另一方面是由于缺乏对耦合机制研究的有效方法,例如缺乏高精度的耦合数值模拟模型等。

3.6 等离子体空气净化

3.6.1 研究概述

近年来,我国经济快速发展,与之带来的是国内众多城市频发的雾霾污染。引发雾霾污染的大气污染物主要为颗粒物、二氧化硫/氮等无机物、挥发性有机物(VOCs)等。这些污染物以有源(或称有组织)排放和无源(无固定源,或称无组织)排放的方式污染空气。气相中污染物空间尺度分布较广,大到微米量级(如PM_{2.5}),小到纳米量级(如病毒),甚至到分子尺度(如VOCs等气态污染物)。处理气相污染物的方法有物理法和化学法,如静电除尘和放电等离子体氧化。放电等离子体用于气体净化有100多年的历史^[177],已经从最初的静电除尘发展到当前的燃煤烟气、工业有机废气和室内空气

净化等多个领域,在污染物净化的基础理论和工业应用方面均取得了诸多成果。放电等离子体气体净化技术的原理是在气相环境下产生高压放电击穿,形成等离子体环境,利用等离子体中电子与离子和气体分子碰撞发生链式化学反应,使气体中污染物发生迁移、转化和无害化等过程,是一种对污染物无选择性的处理过程。因此,该技术是涵盖等离子体物理学、化学、环境科学和电气工程等多学科的交叉技术,可以实现多种污染物的一体化同时脱除。近些年来,大气压放电等离子体在环境污染物治理领域中的基础和应用研究一直是各学科关注的热点问题之一。图10给出了气体放电等离子体环境应用的简要发展历程。

3.6.2 主要研究进展

1) 颗粒物排放控制

在颗粒物排放控制方面,静电除尘器已经被广泛应用于电力、冶金等行业工业废气的除尘净化,占到国内除尘市场的75%左右。静电除尘器原理包括四个过程,即气体放电产生电荷、颗粒物带电、带电颗粒物在电场作用下在收集极上沉积和将颗粒

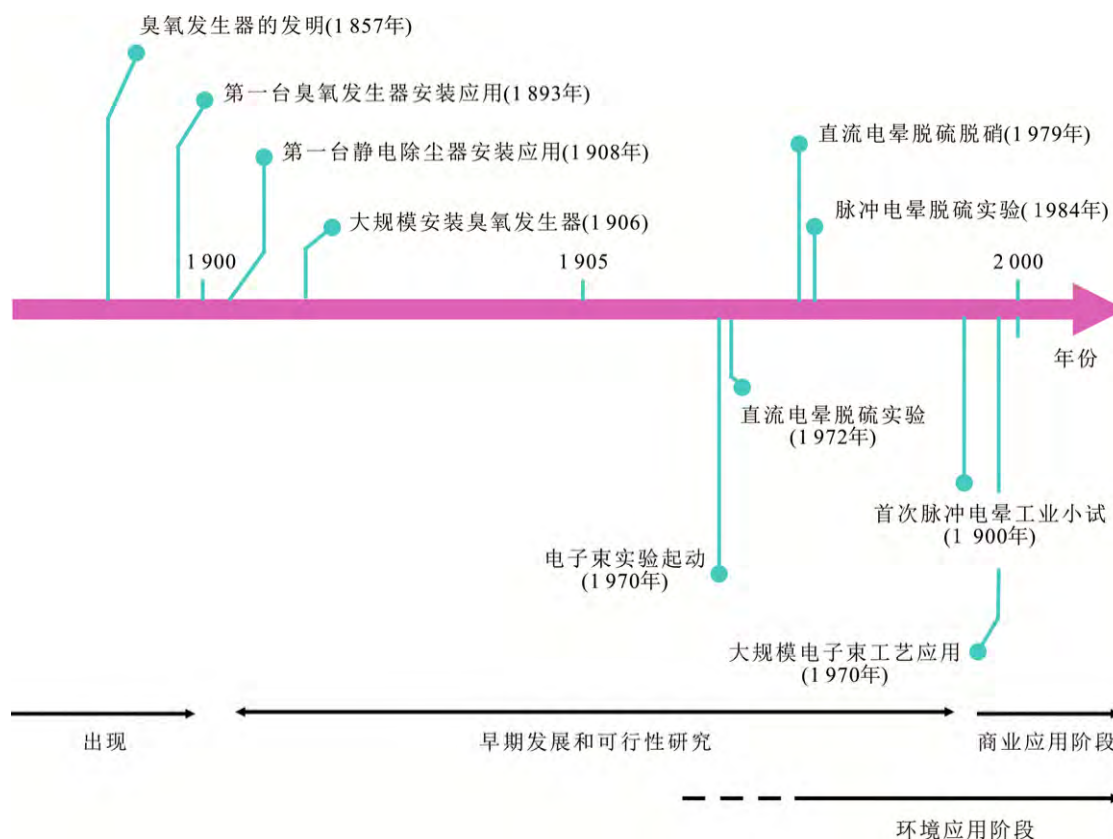


图10 气体放电等离子体的环境应用发展历程

Fig.10 History of the environmental applications of gas discharge plasmas

物从收集极上清理下来, 其中前三个过程都与电场有关。传统的静电除尘器为干式除尘器, 为适应净化含特殊性质粉尘的烟气及提高除尘效率等方面的需要, 出现了湿式电除尘器、宽间距电除尘器(极间距 400~500 mm)、带辅助电极除尘器、双区电除尘器、移动电极电除尘器、薄膜电除尘器等。总体来说, 电除尘理论和除尘技术的发展已经比较成熟, 除尘效率可以达到 99% 以上。另一方面, 应用静电收集原理的室内空气净化技术也被实际应用。但对于微细和超细粉尘及气溶胶粒子的收集, 采用当前的电除尘器难以达到较高的效率。这是由于当前的电除尘器设计是基于经验的半理论型工程学科, 除尘效率取决于所设计的电除尘器对烟气的适应度。而由于微细及超细粒子荷电能力低, 因此, 为提高微细及超细粉尘的去除效率, 应该在微细粒子的荷电凝聚机理、微细粒子粒径增大及高效捕集方法等方面继续展开深入的研究。

2) 气态无机污染物排放控制

在无机气态污染物控制方面, 电子束辐射法、介质阻挡放电和电晕放电(包括直流电晕和脉冲电晕)等离子体技术被用于氧化脱除烟气中的二氧化硫、氮氧化物和单质汞等污染物, 其中电子束辐照和脉冲电晕放电法已经发展到了工业应用/工业示范应用阶段(如表 1 所示)。1970 年, 日本荏原(Ebara)公司提出电子束法烟气脱硫脱硝技术。此后, 美国、德国、波兰、日本等国先后建成了较大规模的电子束烟气脱硫脱硝中试装置(烟气处理量 10 000~600 000 m³/h)^[178-181], 二氧化硫去除率可达到 80%~90% 以上, 氮氧化物去除率可达到 70%。由于烟气处理费用及电子束装置的投资和运行维护费用高, 19 世纪 80 年代开始, 各国学者开始研究采用更为廉价的低温等离子体发生技术, 如脉冲电晕放

电^[182-189]、直流电晕放电^[190]、介质阻挡放电(DBD)^[191-192]等, 用于工业燃煤烟气的净化处理。在气体放电过程中, 电子在强电场作用下加速成为高能电子, 烟气中的氧气、水蒸气与高能电子碰撞生成臭氧、活性氧原子、羟基自由基等氧化性物质, 从而将烟气中的二氧化硫、氮氧化物等污染物进行氧化转化。由于 DBD 装置的放电间隙很小, 烟气处理量小, 构建大型 DBD 装置结构会极其复杂, 且介质或电极表面容易被烟气中的细颗粒物粘附堵塞, 影响放电等离子体的发生。因此, DBD 结构不太适合处理含有粉尘的大流量工业燃煤烟气(如燃煤电厂的烟气排放等)。类似于静电除尘器, 脉冲电晕放电等离子体可以在大间距的电极结构下生成, 目前已报道的烟气处理量为 10 000~50 000 Nm³/h, 脱硫率达到 90% 以上, 脱硝率达到 40%~70%^[188-189]。从上世纪 90 年代起, 国内外学者开始采用放电等离子体氧化单质汞。Masuda、吴彦等利用脉冲电晕放电、介质阻挡放电氧化燃煤烟气中单质汞, 汞氧化率可达到 100%^[193-194]; 其他研究者的研究发现正极性电晕放电氧化效果好^[195], O₂、NO、NO₂ 和 SO₂ 等烟气成分对单质汞的氧化具有较大影响^[196], HCl 极大地促进了单质汞的氧化^[197]。

上述研究表明, 与传统的烟气净化工艺(湿法脱硫+选择催化还原脱硝)相比, 脉冲电晕等离子体技术具有同时脱硫、脱硝及氧化单质汞的能力, 且该技术的稳定性较好, 具有很好的应用前景。然而, 目前燃煤电厂燃气净化的主流工艺仍然是石灰石—石膏湿法和选择催化还原脱硝的联合技术, 脉冲电晕等离子体技术并没有进一步发展到工业应用阶段, 其中需要解决的关键问题在于:(1) 目前制造适合工业应用的大功率脉冲电源的技术还没有获得突破;(2) 由于放电等离子体的活性物质只有与

表 1 等离子体净化气态无机污染物技术的发展现状

Table 1 Progress of gaseous inorganic pollutants removal by plasmas

处理方法	快速发展期	发展程度	最大处理量	净化效率	特点
电子束法	约 1970~2000 年	工业示范	~600 000 m ³ /h	SO ₂ : 80~90% NO _x : 70%	优点: 污染物净化效率高; 缺点: 能耗高、需辐射防护设备、投资高
脉冲电晕法	约 1984~2007 年	工业示范	~50 000 m ³ /h	SO ₂ : >90% NO _x : 40~70%	优点: 能耗较电子束低、工艺简单、污染物净化效率较高; 缺点: 大功率脉冲电源实现难度大
DBD 法	约 1990 年~至今	实验室阶段	几 l/h~几百 m ³ /h	SO ₂ : >90% NO _x : 50~80% Hg ⁰ : >80%	优点: 净化效率高、设备投资较低 缺点: 处理量小、不适合处理规模较大的工业烟气

烟气中污染物直接碰撞反应, 才能将污染物去除; 而烟气中污染物的浓度很低, 从而导致等离子体活性物质与污染物碰撞效率较低; 另外, 脉冲放电的能量释放在含有各种类型污染物的烟气主体中, 从而导致其能量耗损较高。

3) 挥发性有机物排放控制

挥发性有机物 (VOCs) 具有光化学活性, 是形成细粒子 (PM_{2.5}) 和臭氧的重要前体物质, 是当前频发的雾霾污染和光化学污染的主要污染源之一。目前净化回收价值不高的 VOCs 废气的方法包括高温燃烧、催化氧化 (燃烧)、吸附浓缩—催化燃烧法、生物法等。然而上述方法在处理 VOCs 废气时也存在一些问题, 比如, 对于可燃性差和浓度低的 VOCs, 采用燃烧法净化时, 需要加入辅助燃料助燃, 增加了投入和能耗, 并且燃烧不彻底也会再次形成污染; 采用催化法处理, 存在积碳和 VOCs 降解不彻底产物引发催化剂的中毒问题; 生物法处理周期长, 处理设备一般较庞大。

低温气相放电等离子体是一种有效的有机废气净化技术, 对废气的净化具有广谱适用性, 其基本原理是, 利用放电等离子体生成的高能电子、羟基自由基、活性氧、臭氧等反应活性物质攻击 VOCs 分子, 使 VOCs 发生电子转移、脱氢、加成反应, 从而被氧化为有机酸、酚、醛、醇类化合物等中间产物、最终矿化为 CO₂、CO 等无机物。目前, 虽然包括滑动弧放电^[198]、(流光)电晕放电^[199-201]、(填充床)介质阻挡放电^[202-207]在内的气相放电等离子体技术已应用于净化醛、芳烃、卤代烃等 VOCs 废气, 但气相放电等离子体难以彻底矿化芳烃类 VOCs, 且能耗较高, 同时会产生有害气溶胶、臭氧及 NO_x 等造成二次污染^[198,200-203,206-207]。

为了提高等离子体净化 VOCs 的效率, 在气相放电过程中引入催化剂是目前采用的常规方法^[208-211], 常用的催化剂包括 Pt、Ag、Pd 等贵金属, Cu、Mn、Ce 基氧化物, 以及 TiO₂ 光催化剂等。催化剂的引入虽能有效提升等离子体对 VOCs 的降解率以及 CO₂ 生成的选择性, 但 VOCs 仍不能彻底矿化, 在气相中依然可检测到 VOCs 降解衍生的有机物^[206-209]。另外, 催化剂的引入也会存在催化剂失活等问题。Karuppiyah 等人^[211]在等离子体催化降解苯、甲苯等混合废气的研究中也发现, 即使 VOCs 的降解率为 100%, 二氧化碳的选择性仍低于 70%, 气相检测发现有苯甲醛、脂肪烃/酸、芳香酸和醇类

等多种产物生成, 反应器器壁上也有固体沉积物生成。Sekiguchi 等人研究了等离子体催化降解苯的效果, 发现气相 CO 及催化剂表面的固态沉积物会造成铂催化剂的失活^[212]。

由于有机物分子结构的复杂性, 当前研究的等离子体 (催化) 技术还不能实现彻底氧化消除 VOCs 及其降解生成的有机中间产物, 依然存在气溶胶生成问题。因此, 进行新型的高能等离子体源设计、新型的与等离子体光、热、电子等效应耦合的催化剂设计、高效分解有机中间产物以及等离子体与催化剂的耦合方法等的研究是解决 VOCs 降解过程中有害副产物生成、降低能耗的可行途径, 也是等离子体净化 VOCs 技术得以应用的关键所在。

3.6.3 若干需要解决的重要问题

尽管经过 100 多年的发展, 等离子体有害气体净化研究取得了长足的发展, 但目前仍有诸多科学和技术问题需要解决, 主要包括:

1) 放电等离子体净化气体的机理。由于放电等离子体净化气体是在一个复杂环境中产生与应用的, 其中包括颗粒物、气溶胶和气体, 以及不同形态的中间产物, 且尺寸、密度、介电常数和结构均不同, 需要应用相关学科研究的最新成果, 研究气相中物质与等离子体的相互作用、处理对象与其他物质在等离子体环境下的碰撞反应过程, 从而为放电等离子体气体净化技术研究提供理论依据。

2) 高活性放电等离子体发生技术。此处放电等离子体活性是指单位能量下气体分子电离度的大小及其电离产生高能电子数量的多少, 与施加在放电等离子体上的电压信号、等离子体电极结构和流过等离子体区域的气体种类有关, 这关系到放电等离子体气体净化的效率和能量利用效率。

3) 等离子体与其他方法联合气体净化技术。因为气体污染物净化过程是由多个反应过程组合完成的, 从有效净化污染物原则出发, 气体净化方法也应该是由多种方法联合构成, 以实现节能高效净化污染物的目的。因此, 有必要开展等离子体与其他方法联合净化气体的基础与应用研究, 包括等离子体与催化联合、等离子体与生化联合等。

4 结论与展望

在等离子体科学与技术的发展历程中, 大气压放电等离子体源及其在诸多领域, 如等离子体生物医学、材料科学、能源环境以及国防安全等的应用

是一个新兴的、具有高度学科交叉融合特色的研究领域, 其中所涉及的关键科学问题和核心技术问题同样覆盖了等离子体物理化学、工程热物理、机械工程、自动控制、生物医学、材料科学与工程、环境科学与工程等诸多学科方向。这既体现了大气压放电等离子体广阔的应用前景, 同时也对从事该领域研发的团队提出了更高的、多学科协同创新的迫切要求。大气压放电等离子体科学与技术的发展, 一方面, 需要通过多学科的协同创新对目前制约该领域快速发展的涉及等离子体体系放电稳定性、强碰撞过程、非线性动力学过程、时空多尺度效应以及等离子体参量的调控机制等关键科学问题开展系统性的理论分析、数值模拟和实验研究工作, 特别是通过建立针对大气压放电等离子体体系中某一或某些特定过程的模式体系, 对体系中复杂的物理化学过程进行深入、细致的研究, 建立全面的大气压放电等离子体理论体系; 另一方面, 需要建立等离子体研究团队与材料加工工业、医院临床机构、环境监控机构等相关应用领域科研人员间的密切合作, 建立和发展应用导向型的科学研究与技术研发, 解决涉及特定应用领域的等离子体发生器结构设计、工质选择、复杂界面过程控制、等离子体效应优化以及等离子体剂量学和剂量体系的建立等核心技术问题, 发展面向实际应用的、系统的等离子体工艺体系, 加快大气压放电等离子体科学与技术的大规模、快速、高效推广应用。

参考文献 References

- [1] Crookes W. On radiant matter, lecture delivered before the British association for the advancement of science[J]. American Journal of Science, 1879, 18(3): 241-262.
- [2] Tonks L, Langmuir I. Oscillations in ionized gases[J]. Physical Review, 1929, 33(2): 195-210.
- [3] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, 23(1): 1-46.
- [4] Andrews T, Tait P G. On the volumetric relations of ozone and the action of the electrical discharge on oxygen and other gases[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1861, 150: 113-131.
- [5] Engel A V, Seeliger R, Steenbeck M. Über die Glimmentladung bei hohen Drucken[J]. Zeitschrift für Physik, 1933, 85: 144-160.
- [6] Schwab H A, Manka C K. A study of charge transport in a high-pressure RF discharge[J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(2): 696-706.
- [7] Schwab H A, Hotz R F. Reignition voltage in a high-pressure rf discharge[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(4): 1503-1507.
- [8] Schütze A, Jeong J Y, Babayan S E, *et al.* The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1998, 26(6): 1685-1694.
- [9] Chen X, Han P. On the thermodynamic derivation of the Saha equation modified to a two-temperature plasma[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1999, 32(14): 1711-1718.
- [10] Hoh F C. Plasma stability and boundary condition[J]. Physical Review Letters, 1960, 4(11): 559-561.
- [11] Hass R A. Plasma stability of electric discharges in molecular gases[J]. Physical Review A, 1973, 8(2): 1017-1043.
- [12] Stenzel R L. Instability of the sheath-plasma resonance[J]. Physical Review Letters, 1988, 60(8): 704-707.
- [13] Shi J J, Kong M G. Expansion of the plasma stability range in radio-frequency atmospheric-pressure glow discharges[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(20): 201501.
- [14] Shi J J, Liu D W, Kong M G. Plasma stability control using dielectric barriers in radio-frequency atmospheric pressure glow discharges[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(8): 081502.
- [15] Chirokov A, Khot S N, Gangoli S P, *et al.* Numerical and experimental investigation of the stability of radio-frequency (RF) discharges at atmospheric pressure[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2009, 18(2): 025025.
- [16] Fomin V M, Tretyakov P K, Taran J P. Flow control using various plasma and aerodynamic approaches[J]. Aerospace Science and Technology, 2004, 8(5): 411-421.
- [17] Bletzinger P, Ganguly B N, Van Wie D, *et al.* Plasmas in high speed aerodynamics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(4): R33-R57.
- [18] Moreau E. Airflow control by non-thermal plasma actuators[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(3): 605-636.
- [19] Ju Y, Sun W. Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2015, 48: 21-83.
- [20] Nomura S, Mukasa S, Toyota H, *et al.* Characteristics of in-liquid plasma in water under higher pressure than atmospheric pressure[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2011, 20(3): 034012.
- [21] Hattori Y, Mukasa S, Toyota H, *et al.* Electrical breakdown of microwave plasma in water[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(6): 1050-1054.
- [22] Yoon S Y, Kim S J, Lee S H, *et al.* Driving frequency dependency of gas species in the bubble formation for aqua-plasma generation[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(Supplement 1): S54-S58.
- [23] Shi J J, Kong M G. Mode characteristics of radio-frequency atmospheric glow discharges[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, 33(2): 624-630.
- [24] Dong L F, Liu W, Wang H, *et al.* Honeycomb hexagon pattern in dielectric barrier discharge[J]. Physical Review E, 2007, 76(4): 046210.
- [25] Dong L F, Fan W L, Wang S, *et al.* Pattern formation in dielectric barrier discharges with different dielectric materials[J]. Physics of Plasmas, 2011, 18(3): 033506.
- [26] 毛志国, 朱强, 李森, 等. 大气压氦气/氮气和氩气/氮气射频介质阻挡放电六边形斑图特性比较[J]. 高电压技术, 2015, 41(9): 2910-2915.
MAO Zhiguo, ZHU Qiang, LI Sen, *et al.* Comparative study on hexagon pattern formed by radio frequency dielectric barrier discharge in atmospheric helium/nitrogen mixture and atmospheric argon/nitrogen mixture[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(9): 2910-2915.
- [27] Jayaraman B, Shyy W. Modeling of dielectric barrier discharge-induced fluid dynamics and heat transfer[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2008, 44: 139-191.
- [28] Rat V, Murphy A B, Aubreton J, *et al.* Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(18): 183001.
- [29] Lin K M, Hu M H, Hung C T, *et al.* A parallel hybrid numerical algorithm for simulating gas flow and gas discharge of an atmospheric-

- pressure plasma jet[J]. *Computer Physics Communications*, 2012, 183(12): 2550-2560.
- [30] Nagaraja S, Yang V, Adamovich I. Multi-scale modelling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(15): 155205.
- [31] 欧阳吉庭, 张宇, 秦宇. 微放电及其应用[J]. *高电压技术*, 2016, 42(3): 673-684.
- OUYANG Jiting, ZHANG Yu, QIN Yu. Micro-discharge and its applications[J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(3): 673-684.
- [32] 邵涛, 章程, 王瑞雪, 等. 大气压脉冲气体放电与等离子体应用[J]. *高电压技术*, 2016, 42(3): 685-705.
- SHAO Tao, ZHANG Cheng, WANG Ruixue, *et al.* Atmospheric-pressure pulsed gas discharge and pulsed plasma application[J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(3): 685-705.
- [33] Laroussi M. Relationship between the number density and the phase shift in microwave interferometry for atmospheric pressure plasmas[J]. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1999, 20(8): 1501-1508.
- [34] Liu D X, Bruggeman P, Iza F, *et al.* Global model of low-temperature atmospheric-pressure He+H₂O plasmas[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19(2): 025018.
- [35] von Woedtke T, Reuter S, Masur K, *et al.* Plasmas for medicine[J]. *Physics Reports*, 2013, 530: 291-320.
- [36] von Woedtke T, Metelmann H R, Weltmann K D. Clinical plasma medicine: state and perspectives of in vivo application of cold atmospheric plasma[J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2014, 54(2): 104-117.
- [37] Tiede R, Hirschberg J, Daeschlein G, *et al.* Plasma applications: a dermatological view[J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2014, 54(2): 118-130.
- [38] Cheng H, Liu X, Lu X, *et al.* Numerical study on propagation mechanism and bio-medicine applications of plasma jet[J]. *High Voltage*, 2016, 1(2): 62-73.
- [39] Plasma 2010 Committee, Plasma Science Committee, National Research Council. Plasma science: advancing knowledge in the national interest[M]. Washington, USA: The National Academies Press, 2010.
- [40] Laroussi M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1996, 24(3): 1188-1191.
- [41] 熊紫兰, 卢新培, 曹颖光. 等离子体医学[J]. *中国科学*, 2011, 41(10): 1279-1298.
- XIONG Zilan, LU Xinpei, CAO Yingguang. Plasma medicine[J]. *Scientia Sinica(Technologica)*, 2011, 41(10): 1279-1298.
- [42] Bogle M A, Arndt K A, Dover J S. Evaluation of plasma skin regeneration technology in low-energy full-facial rejuvenation[J]. *Archives of Dermatology*, 2007, 143(2): 168-174.
- [43] Zhang X, Zhang X F, Li H P, *et al.* Atmospheric and room temperature plasma (ARTP) as a new powerful mutagenesis tool (mini review)[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(12): 5387-5396.
- [44] Kong M G, Kroesen G, Morfill G, *et al.* Plasma medicine: an introductory review[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11): 115012.
- [45] Lloyd G, Friedman G, Jafri S, *et al.* Gas plasmas: medical uses and developments in wound care[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2010, 7(3/4): 194-211.
- [46] 张雪, 张晓菲, 王立言, 等. 常压室温等离子体生物诱变育种及其应用研究进展[J]. *化工学报*, 2014, 65(7): 2676-2684.
- ZHANG Xue, ZHANG Xiaofei, WANG Liyan, *et al.* Recent progress on atmospheric and room temperature plasma mutation breeding technology and its applications[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(7): 2676-2684.
- [47] 周筑文, 黄燕芬, 邓明森, 等. 大气压等离子体处理茄子种子对植株生长和产量的影响[J]. *中国蔬菜*, 2010, 4: 62-66.
- ZHOU Zhuwen, HUANG Yanfen, DENG Mingsen, *et al.* Effects of eggplant seed treatment with atmospheric pressure plasma on plant growth and yield[J]. *China Vegetables*, 2010, 4: 62-66.
- [48] Jiang J F, He X, Li L, *et al.* Effect of cold plasma treatment on seed germination and growth of wheat[J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(1): 54-58.
- [49] Isbary G, Koritzer J, Mitra A, *et al.* Ex vivo human skin experiments for the evaluation of safety of new cold atmospheric plasma devices[J]. *Clinical Plasma Medicine*, 2013, 1(1): 36-44.
- [50] Welz C, Becker S, Li Y F, *et al.* Effects of cold atmospheric plasma on mucosal tissue culture[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(4): 045401.
- [51] Laroussi M. Low temperature plasma-based sterilization: overview and state-of-the-art[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2005, 2(5): 391-400.
- [52] Whittaker A G, Graham E M, Baxter R L, *et al.* Plasma cleaning of dental instruments[J]. *Journal of Hospital Infection*, 2004, 56(1): 37-41.
- [53] Vleugels M, Shama G, Deng X T, *et al.* Atmospheric plasma inactivation of biofilm-forming bacteria for food safety control[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2005, 33(2): 824-828.
- [54] The Economist. The spread of superbugs[J]. *The Economist*, 2011(14): 70-73.
- [55] Ermolaeva S A, Varfolomeev A F, Chernukha M Yu, *et al.* Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds[J]. *Journal of Medical Microbiology*, 2011, 60(1): 75-83.
- [56] Fridman G, Friedman G, Gutsol A, *et al.* Applied plasma medicine[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2008, 5(6): 503-533.
- [57] Pei X, Lu X, Liu J, *et al.* Inactivation of a 25.5 μm *Enterococcus faecalis* biofilm by a room-temperature, battery-operated, handheld air plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(16): 165205.
- [58] Heinlin J, Morfill G, Landthaler M, *et al.* Plasma medicine: possible applications in dermatology[J]. *Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft*, 2010, 8(12): 968-976.
- [59] Lademann J, Ulrich C, Patzelt A, *et al.* Risk assessment of the application of tissue-tolerable plasma on human skin[J]. *Clinical Plasma Medicine*, 2013, 1(1): 5-10.
- [60] Pan J, Sun P, Tian Y, *et al.* A novel method of tooth whitening using cold plasma micro jet driven by direct current in atmospheric-pressure air[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(11): 3143-3151.
- [61] Lu X P, Cao Y G, Yang P, *et al.* An RC plasma device for sterilization of root canal of teeth[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2009, 37(5): 668-673.
- [62] Schlegel J, Köritzer J, Boxhammer V. Plasma in cancer treatment[J]. *Clinical Plasma Medicine*, 2013, 1(2): 2-7.
- [63] Wang M, Holmes B, Cheng X Q, *et al.* Cold atmospheric plasma for selectively ablating metastatic breast cancer cells[J]. *PLoS ONE*, 2013, 8(9): e0073741.
- [64] Dobrynin D, Fridman G, Friedman G, *et al.* Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11): 115020.
- [65] Nosenko T, Shimizu T, Morfill G E. Designing plasmas for chronic wound disinfection[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11): 115013.
- [66] Vallette G, Tenaud I, Branka J E, *et al.* Control of growth and differentiation of normal human epithelial cells through the manipulation of reactive nitrogen species[J]. *Biochemistry Journal*, 1998, 331(3): 713-717.
- [67] Ikawa S, Kitano K, Hamaguchi S. Effect of pH on bacterial inactivation

- tion in aqueous solutions due to low-temperature atmospheric pressure plasma applications[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2010, 7(1): 33-42.
- [68] Naïtali M, Kamgang Y G, Herry J M, *et al.* Combined effects of long-living chemical species during microbial inactivation using atmospheric plasma-treated water[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(22): 7662-7664.
- [69] Lademann O, Kramer A, Richter H, *et al.* Antisepsis of the follicular reservoir by treatment with tissue-tolerable plasma (TTP)[J]. *Laser Physics Letters*, 2011, 8(4): 313-317.
- [70] 孔刚玉, 刘定新. 气体等离子体与水溶液的相互作用研究——意义、挑战与新进展[J]. *高电压技术*, 2014, 40(10): 2956-2965. KONG Gangyu, LIU Dingxin. Researches on the interaction between gas plasmas and aqueous solutions: significance, challenges and new progresses[J]. *High Voltage Engineering*, 2014, 40(10): 2956-2965.
- [71] Robert E, Vandamme M, Brullé L, *et al.* Perspectives of endoscopic plasma applications[J]. *Clinical Plasma Medicine*, 2013, 1(2): 8-16.
- [72] Kong M G, Keidar M, Ostrikov K. Plasmas meet nanoparticles-where synergies can advance the frontier of medicine[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(17): 174018.
- [73] Ishaq M, Evans M M, Ostrikov K K. Effect of atmospheric gas plasmas on cancer cell signaling[J]. *International Journal of Cancer*, 2014, 134(7): 1517-1528.
- [74] Jablonowski H, Hänsch M A C, Dünnbier M, *et al.* Plasma jet's shielding gas impact on bacterial inactivation[J]. *Biointerphases*, 2015, 10(2): 029506.
- [75] Shih K Y, Locke B R. Chemical and physical characteristics of pulsed electrical discharge within gas bubbles in aqueous solutions[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30(1): 1-20.
- [76] Burakov V S, Nevar E A, Nedel'ko M I, *et al.* Synthesis and modification of molecular nanoparticles in electrical discharge plasma in liquids[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 85(5): 1222-1237.
- [77] Chen Q, Kaneko T, Matsuda N, *et al.* Potential structure of discharge plasma inside liquid directly measured by an electrostatic probe[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(24): 244105.
- [78] Mukasa S, Nomura S, Toyota H, *et al.* Temperature distributions of radio-frequency plasma in water by spectroscopic analysis [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(11): 113302.
- [79] Bulychева N A, Kazaryana M A, Chaikov L L, *et al.* Nanoscale metal oxide particles produced in the plasma discharge in the liquid phase upon exposure to ultrasonic cavitation. 1. Method for producing particles[J]. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2014, 41(9): 264-268.
- [80] Show Y, Hirai A, Almowarai A, *et al.* Platinum catalyst formed on carbon nanotube by the in-liquid plasma method for fuel cell[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 596: 198-200.
- [81] Hattori Y, Nomur S, Mukasa S, *et al.* Synthesis of tungsten oxide, silver, and gold nanoparticles by radio frequency plasma in water[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578: 148-152.
- [82] Harada Y, Hishinuma R, Terashima C, *et al.* Rapid growth of diamond and its morphology by in-liquid plasma CVD[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 63: 12-16.
- [83] Hattori Y, Mukasa S, Toyota H, *et al.* Improvement in preventing metal contamination from an electrode used for generating microwave plasma in liquid[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2140-2145.
- [84] Sergiienko R, Shibata E, Zentaro A, *et al.* Formation and characterization of graphite-encapsulated cobalt nanoparticles synthesized by electric discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(11): 3671-3680.
- [85] Sergiienko R A, Kim S, Shibata E, *et al.* Structure of graphite nanosheets formed by plasma discharge in liquid ethanol[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2013, 52(5/6): 278-290.
- [86] Rahim I, Nomura S, Mukasa S, *et al.* Decomposition of methane hydrate for hydrogen production using microwave and radio frequency in-liquid plasma methods[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90: 120-126.
- [87] Syahrial F, Nomura S, Mukasa S, *et al.* Synergetic effects of radio-frequency (RF) in-liquid plasma and ultrasonic vibration on hydrogen production from glucose[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(35): 11399-11405.
- [88] 陶晶亮, 熊源泉. 辉光放电低温等离子体分解乙醇水溶液制氢[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(1): 205-211. TAO Jingliang, XIONG Yuanquan. Hydrogen production from the decomposition of ethanol aqueous solution using glow discharge plasma electrolysis[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(1): 205-211.
- [89] 严宗诚, 陈 砾, 王红林. 甲醇溶液辉光放电等离子体电解[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(6): 835-840. YAN Zongcheng, CHEN Li, WANG Honglin. Glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(6): 835-840.
- [90] Yan Z C, Chen L, Wang H L. Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 48-55.
- [91] Sun B, Sato M, Clements J S. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, 32(15): 1908-1915.
- [92] Sun B, Sato M, Clements J S. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(3): 509-513.
- [93] 刘永军, 王 蕾, 孙 冰. 液相辉光放电等离子体降解苯酚的机理[J]. *大连海事大学学报*, 2012, 3(18): 107-111. LIU Yongjun, WANG Lei, SUN Bing. Mechanism of phenol degradation by liquid-phase glow discharge plasma[J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2012, 3(18): 107-111.
- [94] Magureanu M, Bradu C, Piroi D, *et al.* Pulsed corona discharge for degradation of methylene blue in water[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(1): 51-64.
- [95] Wang B, Sun B, Zhu X, *et al.* Degradation of methylene blue by microwave discharge plasma in liquid[J]. *Contributions to Plasma Physics*, 2013, 53(9): 697-702.
- [96] Horikoshi S, Sato S, Abe M, *et al.* A novel liquid plasma AOP device integrating microwaves and ultrasounds and its evaluation in defluorinating perfluorooctanoic acid in aqueous media[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(5): 938-942.
- [97] 张潮海, 赖海亮, 徐 壮. 超临界 CO₂ 流体中的直流放电特性[J]. *高电压技术*, 2009, 35(5): 1059-1063. ZHANG Chaohai, LAI Hailiang, XU Zhuang. Characteristics of direct current discharge in supercritical carbon dioxide[J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(5): 1059-1063.
- [98] Ito T, Terashima K. Generation of micrometer-scale discharge in a supercritical fluid environment[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(16): 2854-2856.
- [99] Brande W T. The bakerian lecture: on some new electro-chemical phenomena[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1814, 104: 51-61.
- [100] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [101] Christensen M, Hultqvist A, Johansson B. Demonstrating the multi fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio[J]. *SAE Transactions*, 1999, 108(3): 2099.

- [102] Dec J E. Advanced compression-ignition engines—understanding the in-cylinder processes[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 2727-2742.
- [103] Lu X, Han D, Huang Z. Fuel design and management for the control of advanced compression-ignition combustion modes[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37(6): 741-783.
- [104] Starikovskaia S M. Plasma assisted ignition and combustion[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(16): R265-R299.
- [105] Starikovskiy A, Aleksandrov N. Plasma-assisted ignition and combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 39(1): 61-110.
- [106] Starikovskaia S M. Plasma-assisted ignition and combustion: nanosecond discharges and development of kinetic mechanisms[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(35): 353001.
- [107] Samukawa S, Hori M, Rauf S, *et al.* The 2012 plasma roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(25): 253001.
- [108] Starikovskaia S M, Kukaev E N, Kuksin A Y, *et al.* Analysis of the spatial uniformity of the combustion of a gaseous mixture initiated by a nanosecond discharge[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 139(3): 177-187.
- [109] Uddi M, Jiang N, Mintusov E, *et al.* Atomic oxygen measurements in air and air/fuel nanosecond pulse discharges by two photon laser induced fluorescence[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 929-936.
- [110] Sun W, Uddi M, Ombrello T, *et al.* Effects of non-equilibrium plasma discharge on counterflow diffusion flame extinction[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 3211-3218.
- [111] Sun W, Uddi M, Won S, *et al.* Kinetic effects of non-equilibrium plasma-assisted methane oxidation on diffusion flame extinction limits[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(1): 221-229.
- [112] Sun W, Ombrello T, Won S, *et al.* Direct ignition and S-curve transition by in situ nano-second pulsed discharge in methane/oxygen/helium counterflow flame[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 847-855.
- [113] Lefkowitz J K, Ju Y, Tsuruoka R, *et al.* A study of plasma-assisted ignition in a small internal combustion engine[C]. *The 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. [S.l.]: AIAA, 2012: 2012-1133.
- [114] Do H, Cappelli M A, Mungal M G. Plasma assisted cavity flame ignition in supersonic flows[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(9): 1783-1794.
- [115] Moeck J P, Lacoste D A, Laux C O, *et al.* Control of combustion dynamics in a swirl-stabilized combustor with nanosecond repetitively pulsed discharges[C]. *The 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. [S.l.]: AIAA, 2013: 2013-0565.
- [116] Macheret S O, Shneider M N, Miles R B. Modeling of discharges generated by electron beams in dense gases: Fountain and thunderstorm regimes[J]. *Physics of Plasmas*, 2001, 8(5): 1518-1528.
- [117] Hammer D A, Kapetanios C A, Ury M. Formation of ionization channel in high-pressure gas using pulsed relativistic electron beam[J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, 44(3): 1121-1127.
- [118] Protasevich E T. Cold nonequilibrium plasma and the reduction of current neutralization of a high-current electron beam[J]. *High Temperature*, 2001, 39(6): 932-934.
- [119] Macheret S O, Shneider M N, Miles R B. Modeling of plasma generation in repetitive ultra-short DC, Microwave, and laser pulses[C]. *The 32nd AIAA Plasma dynamics and Lasers Conference and 4th Weakly Ionized Gases Workshop*. Anaheim, USA: AIAA, 2001: 2001-2940.
- [120] Ekdahl C A, Freeman J R, Leifste G T, *et al.* Axisymmetric hollowing instability of an intense relativistic electron beam propagating in air[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(9): 935-938.
- [121] Sanford T W L. High-power electron-beam transport in long gas cells from 10-3 to 103 Torr nitrogen[J]. *Physics of Plasmas*, 1995, 2(6): 2539-2546.
- [122] Soloviev V, Konchakov A, Krivtsov V. Simulation of the spatial distribution of air ionization by an electron beam[C]. *The 32nd AIAA Plasma dynamics and Lasers Conference and 4th Weakly Ionized Gases Workshop*. Anaheim, USA: AIAA, 2001: 2001-3089.
- [123] 邓永锋, 谭永华, 韩先伟. 临近声速气流条件下电子束空气等离子体特性[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26(12): 129004.
DENG Yongfeng, TAN Yonghua, HAN Xianwei. Properties of electron beam plasma in near-sound-speed air flow[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(12): 129004.
- [124] Swain D W. Ionization of a background gas by a weak ($v/\gamma \ll 1$) relativistic electron beam[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(2): 396-405.
- [125] Miller P A, Gerardo J B, Poukey J W. Relativistic electron beam propagation in low-pressure gases[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(7): 3001-3007.
- [126] Miller P A, Gerardo J B. Relativistic electron beam propagation in high-pressure gases[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(7): 3008-3013.
- [127] Bretagne J, Calde G, M. Legentil, *et al.* Relativistic electron-beam-produced plasmas. II. Energy apportionment and plasma formation[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1986, 19(5): 779-793.
- [128] Vidmar R J, Sralder K R. Computations of the power to sustain plasma in air with relevance to aerospace technology[C]. *AD Report*. [S.l.]: [s.n.], 2004.
- [129] Vidmar R J, Sralder K R. Air plasma experimentation at the university of Nevada[C]. *The 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, Nevada Reno: AIAA, 2005: 2005-0791.
- [130] Tarasenko V F, Alekseev S B, Gubanov V P, *et al.* Electron beam and volume discharge formation under atmospheric pressure in gases[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5448: 1108-1113.
- [131] Tarasenko V F, Yakovlenko S I, Orlovskii V M. Formation of high current electron beams in dense gases[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5483: 181-187.
- [132] Tarasenko V F, Alekseev S B, Kostyrya I D, *et al.* Properties of plasma of volume nanosecond high pressure discharge formed in non-uniform electric field[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5483: 197-207.
- [133] Tarasenko V F, Kostyrya I D. Generation of volume nanosecond discharges, subnanosecond runaway electron beams, and X-ray radiation in atmospheric pressure[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6263: K2630.
- [134] Tarasenko V F, Kostyrya I D, Petin V K, *et al.* Beam electron energy distribution at a volume nanosecond discharge in atmospheric pressure air[J]. *Technical Physics*, 2006, 51(12): 1576-1585.
- [135] Plonjes E, Palm P, Lee W, *et al.* Radio frequency energy coupling to high pressure optically pumped nonequilibrium plasmas[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(11): 5911-5918.
- [136] Palm P, Plonjes E, Buoni M, *et al.* Electron beam generated high pressure air plasma enhanced by optical pumping[C]. *The 39th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*. Reno, USA: AIAA, 2001: 2001-0346.
- [137] Palm P, Plonjes E, Adamovich I V. E-beam sustained low power budget air plasma[C]. *The 40th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*. Reno, USA: AIAA, 2002: 2002-0637.
- [138] Palm P, Plonjes E, Adamovich I V, *et al.* Mitigation of electron attachment and recombination in atmospheric pressure air plasmas[C]. *The 33rd Plasma dynamics and Lasers Conference*. Maui, Hawaii: AIAA, 2002: 2002-2224.
- [139] Rizakhanov R N. An analytical solution to the problem of formation of an intense axially symmetrical cylindrical beam[J]. *Journal of Com-*

- munications Technology and Electronics, 2006, 51(2): 216-217.
- [140] Rizakhanov R N. Reconstruction of spatial distribution of an axisymmetric field potential from its axial distribution[J]. Journal of Communications Technology and Electronics, 2006, 51(4): 463-467.
- [141] 耿松, 罗辰, 明章健, 等. 中高气压电子束等离子体实验装置设计与优化[C]. 第十五届全国等离子体科学技术会议摘要集. 黄山: 中国科学技术大学, 2011: 187.
- GENG Song, LUO Chen, MING Zhangjian, *et al.* Design and optimization of electron beam plasma experimental setup[C]. Abstract of the 15th National Conference on Plasma Science and Technology. Huangshan, China: University of Science and Technology of China, 2011: 187.
- [142] Pei X, Chen K, Lu X. Large scale N₂ plasma induced by electron beam at high pressure[C]. Abstract Proceeding of IEEE International Conference on Plasma Science. [S.l.]: IEEE, 2013.
- [143] Mathew J, Fernsler R F, Meger R A, *et al.* Generation of large area, sheet plasma mirrors for redirecting high frequency microwave beam[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(10): 1982-1985.
- [144] Fernsler R F, Manheimer W M, Meger R A, *et al.* Production of large area plasmas by electron beams[J]. Physics of Plasmas, 1998, 5(5): 2137-2143.
- [145] Fernsler R F, Slinker S P, Lambrakos S G. A numerical model and scaling relationship for energetic electron beams propagating in air[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(6): 063312.
- [146] Bychkov V L, Ardelyan N V, Kosmachevskii K V, *et al.* Non-selfmaintained gas discharge for impact on flammable gas mixtures (Theory)[C]. The 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Orlando, Florida: AIAA, 2011: 1215.
- [147] Bychkov V L, Bychkov D V, Denisiuk S V, *et al.* Non-selfmaintained gas discharge for impact on flammable gas mixtures (Experiment)[C]. The 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Orlando, Florida: AIAA, 2011: 1216.
- [148] 吴云, 李应红. 等离子体流动控制研究进展与发展展望[J]. 航空学报, 2015, 36(2): 381-405.
- WU Yun, LI Yinghong. Progress and outlook of plasma flow control[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2015, 36(2): 381-405.
- [149] Caruana D. Plasmas for aerodynamic control[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2010, 52(12): 124045.
- [150] Corke T C, Enloe C L, Wilkinson S P. Dielectric barrier discharge plasma actuators for flow control[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2010, 42: 505-529.
- [151] Li Y H, Wu Y, Li J. Review of the investigation on plasma flow control in China[J]. International Journal of Flow Control, 2012, 4(1/2): 1-17.
- [152] Debien A, Benard N, Moreau E. Streamer inhibition for improving force and electric wind produced by DBD actuators[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 44(21): 215201.
- [153] Santhanakrishnan A, Reasor D A, LeBeau R P. Characterization of linear plasma synthetic jet actuators in an initially quiescent medium[J]. Physics of Fluids, 2009, 21(4): 043602.
- [154] Wu Y, Li Y H, Liang H, *et al.* Nanosecond pulsed discharge plasma actuation: characteristics and flow control performance[C]. The 45th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference. Atlanta, USA: AIAA, 2014: 2118.
- [155] Starikovskii A Y, Nikipelov A A, Nudnova M M, *et al.* SDBD plasma actuator with nanosecond pulse-periodic discharge[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2009, 18(3): 034015.
- [156] Wu Y, Li Y H, Jia M, *et al.* Experimental investigation of the nanosecond discharge plasma aerodynamic actuation[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(4): 045202.
- [157] Wu Y, Li Y H, Jia M, *et al.* Optical emission characteristics of surface nanosecond pulsed dielectric barrier discharge plasma[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(3): 033303.
- [158] Zhu Y F, Wu Y, Cui W, *et al.* Modelling of plasma aerodynamic actuation driven by nanosecond SDBD discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(35): 355205.
- [159] Jin D, Li Y H, Jia M, *et al.* Investigation on the shockwave induced by surface arc plasma in quiescent air[J]. Chinese Physics B, 2014, 23(3): 035201.
- [160] Li Y H, Wang J, Wang C, *et al.* Properties of surface arc discharge in a supersonic airflow[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2010, 19(2): 025016.
- [161] Grossman K R, Cybyk B Z, Wie D M V. Sparkjet actuators for flow control[C]. The 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada: AIAA, 2003: 0057.
- [162] Patel M, Sowle Z, Corke T, *et al.* Autonomous sensing and control of wing stall using a smart plasma slat[J]. Journal of Aircraft, 2007, 44(2): 516-527.
- [163] Lombardi A J, Bowles P O, Corke T C. Closed-loop dynamic stall control using a plasma actuator[J]. AIAA Journal, 2013, 51(5): 1130-1141.
- [164] Williams T, Jemcov A, Corke T. DBD plasma actuator design for optimal flow control[C]. The 52nd Aerospace Sciences Meeting. National Harbor, Maryland: AIAA, 2014: 1264.
- [165] 李应红, 吴云, 梁华. 提高抑制流动分离能力的等离子体冲击流动控制原理[J]. 科学通报, 2010, 55(11): 3060-3068.
- LI Yinghong, WU Yun, LIANG Hua. The mechanism of plasma shock flow control for enhancing flow separation control capability[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(11): 3060-3068.
- [166] Duchmann A, Simon B, Tropea C, *et al.* Dielectric barrier discharge plasma actuators for in-flight transition delay[J]. AIAA Journal, 2014, 52(2): 358-367.
- [167] Kurz A, Simon B, Tropea C, *et al.* Active wave cancellation using plasma actuators in flight[C]. The 52nd Aerospace Sciences Meeting. National Harbor, Maryland: AIAA, 2014: 1249.
- [168] Hanson R E, Bade K M, Belson B A, *et al.* Feedback control of slowly-varying transient growth by an array of plasma actuators[J]. Physics of Fluids, 2014, 26(2): 024102.
- [169] Schuele C Y, Corke T C, Matlis E. Control of stationary cross-flow modes in a Mach 3.5 boundary layer using patterned passive and active roughness[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2013, 718(3): 5-38.
- [170] Porter C O, McLaughlin T E, Enloe C L, *et al.* Boundary layer control using a DBD plasma actuator[C]. 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada: AIAA, 2007: 0786.
- [171] Choi K S, Jukes T, Whalley R. Turbulent boundary-layer control with plasma actuators[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences, 2011, 369(1940): 1443-1458.
- [172] Shang J S. Plasma injection for hypersonic blunt-body drag reduction[J]. AIAA Journal, 2002, 40(6): 1178-1186.
- [173] Meyer R, Palm P, Plonjes, E, *et al.* The effect of a nonequilibrium RF discharge plasma on a conical shock wave in a $M=2.5$ flow[C]. The 32nd AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference and 4th Weakly Ionized Gases Workshop. Anaheim, CA: AIAA, 2001: 3059.
- [174] Firsov A A, Falempin F, Goldfeld M A, *et al.* Plasma control of shock wave configuration in $M=2$ inlet at off-design mode[C]. The 43rd Fluid Dynamics Conference. San Diego, USA: AIAA, 2013: 3115.
- [175] Narayanaswamy V, Raja L L, Clemens N T. Control of unsteadiness of a shock wave/turbulent boundary layer interaction by using a pulsed-plasma-jet actuator[J]. Physics of Fluids, 2012, 24(7): 076101.
- [176] Im S, Do H, Cappelli M A. The manipulation of an unstaring supersonic flow by plasma actuator[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(48): 485202.

- [177] Lodge O J. The electrical deposition of dust and smoke with special reference to the collection of metallic fumes to a possible purification of the atmosphere[J]. *Journal of Society of Chemical Industry*, 1886, 5: 572-576.
- [178] Kawamura K, Shui V H. Pilot plant experience in electron-beam treatment of iron-ore sintering flue gas and its application to coal boiler flue gas cleanup[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1984, 24(1): 117-127.
- [179] Chmielewski A G, Iller E, Zimek Z, *et al.* Industrial demonstration plant for electron beam flue gas treatment[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 46(4): 1063-1066.
- [180] 邵德荣, 韩宾兵. 电子束烟气脱硫技术工业示范工程进展[J]. *环境工程学报*, 1999, 7(2): 125-135.
TAI Derong, HAN Binbing. Advanced on industrial demonstration for electron beam desulfuration technology of fuel gases[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(2): 125-135.
- [181] Licki J, Chmielewski A G, Iller E, *et al.* Electron-beam flue-gas treatment for multicomponent air-pollution control[J]. *Applied Energy*, 2003, 75(3): 145-154.
- [182] Mizuno A, Clements J S, Davis R H. A Method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1986, 22(3): 516-522.
- [183] Masuda S, Wu Y, Urabe T, *et al.* Pulse corona induced plasma chemical process for de-NO_x, de-SO_x, and mercury vapor control of combustion gas[C]. *The Third International Conference Electrostatic Precipitation*. Padova, Italy: [s.n.], 1987: 667.
- [184] Chang J S, Looy P C, Nagai K, *et al.* Preliminary pilot plant tests of a corona discharge-electron beam hybrid combustion flue gas cleaning system[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1996, 32(1): 131-137.
- [185] 张彦彬, 王宁会, 吴彦. 3 000 Nm³/h 烟气脱硫试验系统的设计与运行[J]. *大连理工大学学报*, 1997, 37(5): 551-554.
ZHANG Yanbin, WANG Ninghui, WU Yan. Design and operation of system of SO₂ removal from fuel gas by pulse corona discharge[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1997, 37(5): 551-554.
- [186] Mok Y S, Nam I S. Positive pulsed corona discharge process for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from iron-ore sintering flue gas[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1999, 27(4): 1188-1196.
- [187] Wu Y, Li J, Wang N H, *et al.* Industrial experiments on desulfurization of glue gases by pulsed corona induced plasma chemical process[J]. *Journal of Electrostatics*, 2003, 57(3/4): 233-241.
- [188] Lee Y H, Jung W S, Choi Y R, *et al.* Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(11): 2563-2567.
- [189] 陈伟华, 任先文, 王保健, 等. 脉冲放电等离子体烟气脱硫脱硝工业试验[J]. *能源环境保护*, 2006, 20(1): 17-22.
CHEN Weihua, REN Xianwen, WANG Baojian, *et al.* Industrial experiments on desulfurization and denitrogenation of fuel gases by pulsed corona induced plasma chemical process[J]. *Energy Environmental Protection*, 2006, 20(1): 17-22.
- [190] Chang J S, Urashima K, Tong Y X, *et al.* Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from coal boiler flue gases by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests[J]. *Journal of Electrostatics*, 2003, 57(3/4): 313-323.
- [191] Chang M B, Kushner M J, Rood M J. Removal of SO₂ and the simultaneous removal of SO₂ and NO from simulated flue gas streams using dielectric barrier discharge plasmas[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1992, 12(4): 565-580.
- [192] Obradović B M, Sretenović G B, Kuraica M M. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1280-1286.
- [193] Masuda S, Hosokawa S, Tu X, *et al.* Novel plasma chemical technologies-PPCP and SPCP for control of gaseous pollutants and air toxics[J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 34(4): 415-438.
- [194] 吴彦, 占部武生. 脉冲放电法消除汞蒸气的实验研究[J]. *环境科学学报*, 1996, 16(2): 221-225.
WU Yan, Urabe T. Removal of mercury vapor by pulsed corona discharge[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1996, 16(2): 221-225.
- [195] Byun Y, Koh D J, Shin D N, *et al.* Polarity effect of pulsed corona discharge for the oxidation of gaseous elemental mercury[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1285-1289.
- [196] Wang M Y, Zhu T L, Luo H J, *et al.* Effects of reaction conditions on elemental mercury oxidation in simulated flue gas by DC non-thermal plasma[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(10): 5914-5919.
- [197] Ko K B, Byun Y, Cho M, *et al.* Influence of HCl on oxidation of gaseous elemental mercury by dielectric barrier discharge process[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(9): 1674-1682.
- [198] Lu S Y, Sun X M, Li X D, *et al.* Decomposition of toluene in a rotating glidarc discharge reactor[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2012, 40(9): 2151-2156.
- [199] Fan X, Zhu T, Sun Y, *et al.* The roles of various plasma species in the plasma and plasma-catalytic removal of low-concentration formaldehyde in air[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 380-385.
- [200] Zhang X, Feng F, Li S, *et al.* Aerosol formation from styrene removal with an AC/DC streamer corona plasma system in air[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 527-533.
- [201] Harling A, Glover D J, Whitehead J C, *et al.* Novel method for enhancing the destruction of environmental pollutants by the combination of multiple plasma discharges[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4546-4550.
- [202] Zhu T, Wan Y, Li H, *et al.* VOCs decomposition via modified ferroelectric packed bed dielectric barrier discharge plasma[J]. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 2011, 39(8): 1695-1700.
- [203] Dou B, Bin F, Wang C, *et al.* Discharge characteristics and abatement of volatile organic compounds using plasma reactor packed with ceramic Raschig rings[J]. *Journal of Electrostatics*, 2013, 71(5): 939-944.
- [204] Zheng C, Zhu X, Gao X, *et al.* Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 2761-2768.
- [205] Zhang H, Li K, Shu C, *et al.* Enhancement of styrene removal using a novel double-tube dielectric barrier discharge (DDBD) reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 107-118.
- [206] Jiang N, Lu N, Shang K, *et al.* Innovative approach for benzene degradation using hybrid surface/packed-bed discharge plasmas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9898-9903.
- [207] Jiang N, Lu N, Shang K, *et al.* Effects of electrode geometry on the performance of dielectric barrier/packed-bed discharge plasmas in benzene degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 387-393.
- [208] Wu J, Huang Y, Xia Q, *et al.* Decomposition of toluene in a plasma catalysis system with NiO, MnO₂, CeO₂, Fe₂O₃, and CuO catalysts[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, 33(6): 1073-1082.
- [209] Xu N, Fu W, He C, *et al.* Benzene removal using non-thermal plasma with CuO/AC catalyst: reaction condition optimization and decomposition mechanism[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(6): 1387-1402.
- [210] Li Y, Fan Z, Shi J, *et al.* Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 251-258.
- [211] Karupiah J, Reddy E L, Reddy P M K, *et al.* Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma

reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, (237/238): 283-289.
[212] Sekiguchi H. Catalysis assisted plasma decomposition of benzene

using dielectric barrier discharge[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2001, 79(4): 512-516.



LI Heping

Ph.D.

Associate professor

李和平

1973—, 男, 博士, 副教授, 博导
1996 年于西安交通大学获得工学学士学位, 1998 年、2001 年分别于清华大学获得工学硕士和博士学位。主要从事大气压气体放电等离子体领域的基础及应用研究, 主持国家自然科学基金、航空科学基金、国际合作项目等

E-mail: liheping@tsinghua.edu.cn



YU Daren

Ph.D., Professor

Corresponding author

于达仁(通信作者)

1966—, 男, 博士, 教授, 博导。国家杰出青年基金获得者, 长江学者特聘教授
主要从事大气压等离子体放电、空间电推进、发动机技术等领域的研究

E-mail: yudaren@hit.edu.cn



HAN Xianwei

Ph.D., Professor

韩先伟

1969—, 男, 博士, 研究员, 硕导
1992 年于北京航空航天大学获得工学学士学位, 2000 年、2003 年分别于西北工业大学获得工学硕士和博士学位。主要从事航空宇航等离子体技术、电推进技术及等离子体环境工程技术研究, 主持国家重点研究项目、863 项目、国际合作项目等

E-mail: hxwmpt@sina.com



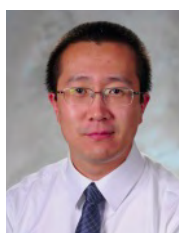
LI Zengyao

Ph.D., Professor

李增耀

1972—, 男, 博士, 教授, 博导
1994 年毕业于西北工业大学, 获学士学位, 2001 年获西安交通大学工程热物理博士学位。现为西安交通大学教授、动力工程及工程热物理一级学科博士生导师、教育部新世纪优秀人才。主持 973 项目课题 1 项、国防 973 专题 1 项、国家自然科学基金面上项目 2 项, 参与 973 项目课题 3 项、国家自然科学基金重点项目 4 项。主要从事热与流体传递及其数值预测方面的研究

E-mail: lizengy@mail.xjtu.edu.cn



SUN Wenting

Ph.D.

Assistant professor

孙文廷

1982—, 男, 博士, 助理教授
2005 年于清华大学获得工学学士学位, 2007 年于清华大学获得工学硕士学位, 2013 年于美国普林斯顿大学获得工学博士学位。主要从事等离子体辅助燃烧, 燃烧动力学方面的研究。其研究获得美国能源部、空军科学研究室、交通部以及 NASA 的支持

E-mail: wenting.sun@ae.gatech.edu



SUN Bing

Professor

孙冰

1961—, 男, 教授, 博导
1983 年大连理工大学应用物理学学士学位, 1986 年大连理工大学获硕士学位, 1998 年日本群马大学获博士学位。主要从事水下放电等离子体特性和应用, 以及微波液相等离子体应用, 静电和高压电源, 水下放电的预电离现象及先端氧化技术研究

E-mail: sunb88@dlmu.edu.cn



LIU Dingxin

Ph.D.

Associate professor

刘定新

1982—, 男, 博士, 副教授, 博导
2004 年、2010 年分别于西安交通大学获工学本科和博士学位, 博士期间曾在英国拉夫堡大学联合培养 1 年。主要从事大气压冷等离子体技术及其生物医学应用、放电设备故障诊断的研究, 主持国家自然科学基金 2 项, 省部级基金及企业横向课题 10 余项

E-mail: liudingxin@mail.xjtu.edu.cn



WU Yun

Post-doctorate

Associate professor

吴云

1983—, 博士(后), 副教授, 博导
2003 年、2008 年在空军工程大学获学士、博士学位, 清华大学博士后, 英国诺丁汉大学访问学者。研究方向为等离子体流动与燃烧控制, 主持国家自然科学基金、973 项目专题、装备预研等项目, 获军队科技进步一等奖、二等奖各 1 项, 发明专利 13 项, 全国优秀博士学位论文, 国家自然科学基金优秀青年基金

E-mail: wuyun1223@126.com



LI Jie

Ph.D., Professor

李杰

1964—, 男, 博士, 教授, 博导
1988 年、1991 年于东北师范大学分获理学学士和硕士学位, 2002 年于大连理工大学获环境工程博士学位, 于 2005 年在日本群马大学、于 2016 年日本熊本大学做访问学者。主要从事环境等离子体技术研究工作, 主持国家自然科学基金等

E-mail: lijie@dlut.edu.cn

收稿日期 2016-10-28 修回日期 2016-11-15 编辑 曹昭君