

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

孔刚玉, 刘定新

(西安交通大学等离子体生物医学研究中心, 西安 710049)

摘要: 大气压冷等离子体在环境保护、生物医学、纳米制造等领域具有广阔的应用前景。这些应用中, 被处理物常常处于水环境中, 气体等离子体与水溶液的相互作用是影响应用效果的关键因素。虽然人们对等离子体本身开展了大量研究, 但所获知识难以延伸到水溶液中, 对上述相互作用的探究尚处于起步阶段。特别是等离子体产生的活性粒子如何传质进入水溶液, 如何在水溶液中转化, 以及最终作用到被处理物的是什么组分等科学问题, 尚缺乏定量解析; 理论知识的欠缺限制了对活性粒子成分与剂量的准确调控, 严重阻碍了应用的发展。气体等离子体与水溶液相互作用已经成为当前国际等离子体界最热门的研究课题之一, 为此综述了该方向的研究现状、关键科学问题与最新研究进展, 以期促进相关的研究工作。

关键词: 大气压冷等离子体; 活性粒子; 气体等离子体; 水溶液; 相互作用; 气液两相传质

Researches on the Interaction Between Gas Plasmas and Aqueous Solutions: Significance, Challenges and New Progresses

Michael G Kong, LIU Dingxin

(Centre for Plasma Biomedicine, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The cold atmospheric-pressure plasmas have great application prospects in the fields of environmental protection, biomedicine, nanotechnology, *et al.* In such applications, the targets to be treated by plasmas are often immersed in aqueous solutions, therefore, the interaction between gas plasma and aqueous solution plays the dominant role. Although a great amount of researches have been launched for gas plasmas, the interaction of these gas plasmas with aqueous solutions is hardly focused on. Particularly, how do reactive species transfer into aqueous solutions, what chemical conversions happen in the solutions, and finally which species can act on the targets? These are still open questions especially in quantitative level. Since the composition and dosage of reactive species acting on the treated targets are crucial for the effect of applications, the lack of scientific cognition limits the industrial development. The interaction between gas plasma and aqueous solution is now the hot spot in the research field of plasmas internationally, thus, we review its research status, key scientific problems, and new progresses so as to benefit the relevant researches.

Key words: cold atmospheric-pressure plasma; reactive species; gas plasma; aqueous solution; interaction; gas-liquid mass transfer

0 引言

进入 21 世纪以来, 针对大气压冷等离子体的研究方兴未艾, 随着理论研究的不断突破, 越来越多的潜在应用领域得以展现, 特别是大气压冷等离子体应用于生物医学、环境保护、纳米制造等领域的研究已成为国际热点^[1-3]。这些应用领域存在着一个共同特征, 就是被处理物往往处于潮湿环境中, 使得等离子体与被处理物的相互作用必然受到水溶液的影响, 甚至等离子体必需透过一定厚度的水溶液才能作用到被处理物。例如: 创伤治疗是目前等离子体医学研究的热点, 但伤口表面不可避免会覆盖一层水溶液(包括组织液、血液等), 使得等离子体产生的活性粒子需要先溶解到水溶液中, 并经历复杂的传质与化学过程, 然后才能作用到创伤组织表面^[4]。在污水净化或纳米颗粒制备中, 被处理物往往溶解或悬浮在更深的水溶液中, 等离子体产生

基金资助项目: 国家自然科学基金(51307134); 电力设备电气绝缘国家重点实验室主任基金(EIPE14123)。

Project supported by National Natural Science Foundation of China (51307134), State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (EIPE14123).

的活性粒子更加难以起到直接的作用。

水溶液介于等离子体与被处理物之间是否会对应用效果带来显著的影响? 回答这个问题, 首先需要分析水溶液的加入带来了哪些物理与化学过程。图 1 为气体等离子体与水溶液相互作用示意图, 该图参考了近几年发表的多篇文献^[5-7]。从中可见, 等离子体与水溶液相互作用包含了多物理场耦合下复杂的化学过程: 一方面, 包括电磁场、局部热场、密度场与气流场在内的多物理场作用于水溶液会产生液滴飞溅、泰勒锥、界面湍动、冲击波等物理现象^[9]; 另一方面, 等离子体产生的活性粒子在多物理场作用下传质进入到水溶液中, 并与水分子、有机溶质(通常是碳氢化合物 RH·)、无机溶质(O₂、N₂等)、悬浮物等发生复杂的化学反应, 这些反应包括光电离、离子转移、潘宁电离、水解、电解等^[6]。这些物理与化学过程在气液界面两侧的薄层中最为剧烈, 由此形成气相界面层和液相界面层, 其特性分别与各相主体区有显著差异。气相主体区中产生的活性粒子需要穿越气相与液相界面层才能作用到液相主体区中的被处理物, 因而水溶液的存在弱化了等离子体的物理作用, 同时改变了等离子体的有效化学成分, 从而最终影响到实际应用效果。进一步, 需要明晰上述物理与化学过程对水溶液中活性粒子的影响程度。等离子体产生的活性粒子主要包括带电粒子、激发态粒子、紫外光子、自由基及其他一些基态粒子(如: O₃、H₂O₂等), 既往研究表明这些活性粒子在应用中起着最关键的作用^[10-11], 因此定量描述水溶液中活性粒子的传质与化学过程可以阐明水溶液对应用效果的影响程度。这里作者以 O 自由基为例来估算。O 自由基与纯水反应的特征时间是 $\tau_1=0.02\text{s}$ ^[12], 在水中扩散率为 $D_1=2\times 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ^[13], 则扩散距离估算为 $L_1=\sqrt{D_1\tau_1}\approx 6.7\mu\text{m}$ 。这说明进入水溶液的 O 自由基在深度仅为 6.7 μm 位置就消耗殆尽。虽然这一估计忽略了界面湍动等物理过程对传质的加速作用, 以及其他一些化学反应对传质的抑制作用, 比如 $\text{O}+\text{RH}\cdot\rightarrow\text{products}$ 的反应率系数比水分子强得多(反应率系数 $k>10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{M}=\text{mol/L}$), 但就算考虑这些作用也难以带来数量级的改变^[14]。联系到实际应用, 不难发现水溶液的存在大大限制了 O 自由基的作用范围。例如: 对于皮肤病治疗, 由于人体皮肤角质层厚度一般在 15 μm 左右且含有 20% 的水^[15], O 自由基难以穿透角质层作用到活体细胞^[16]; 对于创伤治疗而言, 水溶液厚度一般介于

50~400 μm ^[4], O 自由基更是难以起到直接的作用。这说明水溶液的存在使得一部分寿命较短的活性粒子(如 O、OH、NO、激发态粒子等)快速转化, 大多数情况下不能直接作用到被处理物, 等离子体的应用效果被显著改变。

最后, 需要指出水溶液的加入对气体等离子体本身特性也带来很大的影响, 并进而改变等离子体中活性粒子作用于水溶液表面的成分与剂量。如图 1 所示, 泰勒锥、界面湍动等物理过程会影响等离子体的物理特性(如: 均匀性与稳定性), 而水分子及部分溶质(如: O₂、N₂、RH·等)会蒸发进入到气体等离子体中, 从而改变等离子体的化学特性。考虑到体积分数 1×10^{-6} 的水蒸气就会对等离子体化学特性带来显著影响^[17], 哪怕极少量的水溶液存在也不可忽视。特别是对活性粒子作用于水溶液的成分与剂量(作用剂量=通量 \times 时间)而言, 它主要受气相界面层特性的影响^[18], 而这一影响可以从两个方面来说明: 一方面, 气相界面层厚度为几 μm ~几百 μm , 使得一部分气相主体区产生的活性粒子难以在寿命周期内穿越气相界面层, 从而作用不到液面^[19-20]; 另一方面, 气相界面层的物理化学特性与气相主体区有显著差异, 这一差异主要由气液界面的边界效应、水蒸气扩散等因素导致。以水蒸气在空气中扩散率 $D_g=2.3\times 10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ 来估算^[8], 气相界面层中水蒸气达饱和浓度(室温下略低于 3%)的特征时间仅为 $\tau_g=L_{gs}^2/D_g<0.01\text{s}$, L_{gs} 为气相层厚度。大多数应用场合下等离子体处理时间介于几 min 至几十 min 范围, 所以气相界面层中活性粒子的成分与作用剂量必然被水溶液显著改变, 这甚至对高速气流中产生的等离子体(即: 等离子体射流)也是如此^[21]。考虑到活性粒子作用于被处理物的成分与剂量是决定应用效果的关键因素^[22-23], 这进一步说明了水溶液的存在会显著影响等离子体特性, 并最终改变应用效果。

上述 3 点清楚表明气体等离子体与水溶液的相互作用是影响应用效果的关键因素。只有定量阐释这一相互作用机理, 才能解析活性粒子在整个体系中的产生、输运与消亡过程; 在此基础上对关键过程进行精确调控, 可最终实现应用效果的最优化。但是, 既往研究主要针对等离子体本身, 对这一相互作用的科学认知水平还较浅。甚至一些作用过程的存在到最近几年才得以证实, 如: 带电粒子在气液界面电解水^[24]。定量阐释低温等离子体与水溶液

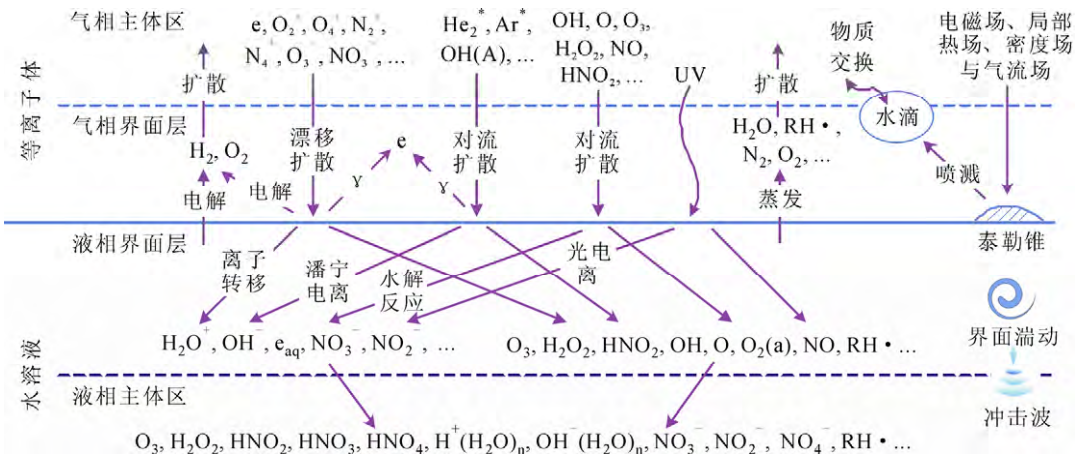


图1 气体等离子体与水溶液相互作用中各种物理化学过程的示意图

Fig.1 Diagram of physicochemical processes in the interaction between gas plasma and aqueous solution

的相互作用机理，是当前等离子体科学面临的一个挑战^[5]。特别是等离子体产生的活性粒子如何传质进入水溶液，如何在水溶液中转化，以及最终作用到被处理物的是什么组分等科学问题，尚缺乏定量解析；理论知识的欠缺限制了对活性粒子成分与剂量的准确调控，严重阻碍了应用的发展。

1 气体等离子体与水溶液相互作用的实验诊断

早在 100 年前人们就开始研究气体等离子体与水溶液的相互作用。初期的研究只是观测一些宏观物理现象，但随着实验技术的不断进步，研究工作逐步从宏观向微观、从定性向定量、从现象到机理发展。特别是进入本世纪以来，因为众多潜在应用对于深化理论研究提出了迫切需求，人们尝试将电化学、生物学、环境科学、材料科学等其他多学科的实验诊断方法应用到本领域研究中，取得了重要突破。

针对等离子体与水溶液相互作用的物理现象，人们采用了短快门拍照(曝光时间可低至 200 ps)、高速摄影(拍摄速率可高于 5 000 帧/s)、纹影摄像等新的诊断方法，获得了泰勒锥、界面湍动、冲击波、水中放电丝等现象的产生、发展与消亡过程及其影响因素^[25-28]。这些研究有助于从微观层面进一步阐释多物理场在气液两相间的耦合作用机制。物理现象及其内在机制的研究是 20 世纪本领域的焦点，但进入 21 世纪以来，随着活性粒子在应用中的关键作用被广泛揭示，其产生、输运与转化过程成为了新的学术焦点^[5]。

如前所述，水溶液的存在影响到活性粒子的产生、输运与转化过程的各个环节。针对等离子体中活性粒子的成分、密度与分布状态，人们采用发射光谱、吸收光谱、激光诱导荧光光谱、光腔衰荡光谱、质谱等实验诊断方法进行测量。大部分研究针对 OH 自由基展开，因为它源于水分子且具有重要应用价值。多篇文献采用发射光谱法测量激发态 OH(A)的相对密度，发现它在水蒸气体积分数介于 $(50\sim 500)\times 10^{-6}$ 范围内最高^[29-31]。需要指出的是，基态 OH 自由基比激发态 OH(A)的密度高 3 个数量级以上且分布规律与之不尽相同^[17,32]，但是对基态 OH 自由基的诊断相对困难，目前主要有激光诱导荧光和光腔衰荡光谱两种方法^[32-34]。例如 S. Yonemori 等采用激光诱导荧光光谱测量了等离子体射流处理水溶液过程中 OH 自由基的密度分布，可分辨 $0.3\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 的空间尺度，并因而估算了 OH 自由基作用于被处理物的通量，发现水溶液的存在使通量提高了 3 倍以上^[21]。相比而言，光腔衰荡光谱法操作与分析更简单，但空间分辨能力要低一些。C. Wang 等人采用光腔衰荡光谱法测量发现，OH 自由基密度在水蒸气体积分数为 1.5% 时最高^[35]。除了对 OH 自由基进行研究外，人们也关心水溶液对等离子体中其他活性粒子的影响。例如 P. Bruggeman 等人采用质谱法测量了 Ar 等离子体射流中的离子，射流喷口下方约 14 mm 处是水溶液，水蒸气的溢出使得绝大部分离子都转化成为了水合离子，如图 2 所示^[36]；而 J. S. Chang 等人研究发现在(Ar+空气)等离子体中加入水蒸气可以大幅度降低 NO、NO₂ 和 CO 浓度^[37]。实验诊断结果证实

了水溶液会对等离子体中活性粒子成分、密度与分布状态带来显著影响, 但是目前的实验诊断技术只能对少数活性粒子进行定量测试, 且单次实验往往只能测试一种粒子。含水蒸气的等离子体中往往包括上百种粒子与上千个化学反应^[7], 因此实验诊断还不能全景描述水溶液对气体等离子体的影响规律。

等离子体中的活性粒子传质进入到水溶液中并发生化学反应, 阐释这一过程首先需要获知水溶液中活性粒子的成分、密度及分布状态。水溶液中活性粒子的实验诊断方法主要有比色法、pH 值法、分光光度法、高效液相色谱法、电子顺磁谱法等。比色法是一种最简单的测量方法, 它通过向水溶液中加入比色剂, 通过比色剂与特定活性粒子反应产生颜色变化来定性判断活性粒子的有无及分布情况。例如, K-D. Weltmann 等人采用比色法观察了沿面放电等离子体处理水溶液过程中 H^+ 和 NO_2^- 离子的时空分布情况^[38]。图 3 中红色区域(黑白图片的深色区域)表示存在一定浓度的 H^+ 或 NO_2^- 离子, 可见这两种离子从液面逐渐向下渗透, 但在处理 10 min 时渗透深度仍小于 1 cm。除比色法外, 其他几种方法都不便于在等离子体处理过程中进行在线测试, 难以表征水溶液中活性粒子的时空分布, 仅用于定量或半定量分析等离子体处理前后活性粒子的平均密度变化。

pH 值的测量一般使用 pH 计或试纸, 它可以反映水溶液中 H^+ 离子的密度。

$$pH = -\lg c_{H^+} \quad (1)$$

式中: c_{H^+} 代表 H^+ 离子量浓度, 单位为 mol/L。

活性粒子在水中会自电离, 但不同粒子的电离

率不同, 这一指标常用酸度系数(p_{K_a})来表示。对于某一种酸性物质 HA, 它自电离为 H^+ 和 A^- , 则 p_{K_a} 可表示为:

$$p_{K_a} = -\lg c_{H^+} c_{A^-} / c_{HA} \quad (2)$$

式中, c 表示物质的量浓度, 下标表示该物质。纯水的 p_{K_a} 值为 13.999, 对应着 pH 值等于 7^[39]。等离子体产生的活性粒子一般 p_{K_a} 值较小, 见表 1。这意味着水溶液的 pH 值会随着等离子体处理而降低。通过测量 pH 值并考察主要粒子的 p_{K_a} 值, 可以估计等离子体处理后水溶液中的离子成分与密度。实验发现 pH<5 会大幅度提高灭活微生物的效率, 因此准确测量 pH 值对于应用研究也非常重要^[40]。

分光光度法是通过测定物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度, 对该物质进行定性和定量分析的方法。分光光度法与比色法一样, 都以 Beer-Lambert 定律为基础, 如下:

$$A = abc \quad (3)$$

式中: A 为吸光度; a 为吸光系数; b 为溶液厚度; c 为溶质的浓度。一些活性粒子在常用波段内存在高吸光系数的特征波长, 比如: HO_2^- 对 230 nm 紫外光的吸光系数高达 $1400 M^{-1} cm^{-1}$ ^[45]。但是直接检测活性粒子的特征波长往往难以达到效果, 因为一方面活性粒子密度很低且存活时间很短, 另一方面其他活性粒子可能会吸收相同波长的光, 从而产生干扰^[45]。目前绝大多数分光光度法测量都使用显色剂, 即通过特定显色剂与待测活性粒子反应产生新的长寿命粒子, 提高检测灵敏度, 避免相互干扰, 并改变特征波长至常用波段范围。比如 P. Lukes 等采用硫酸钛作为显色剂, 通过测量 407 nm 光线的

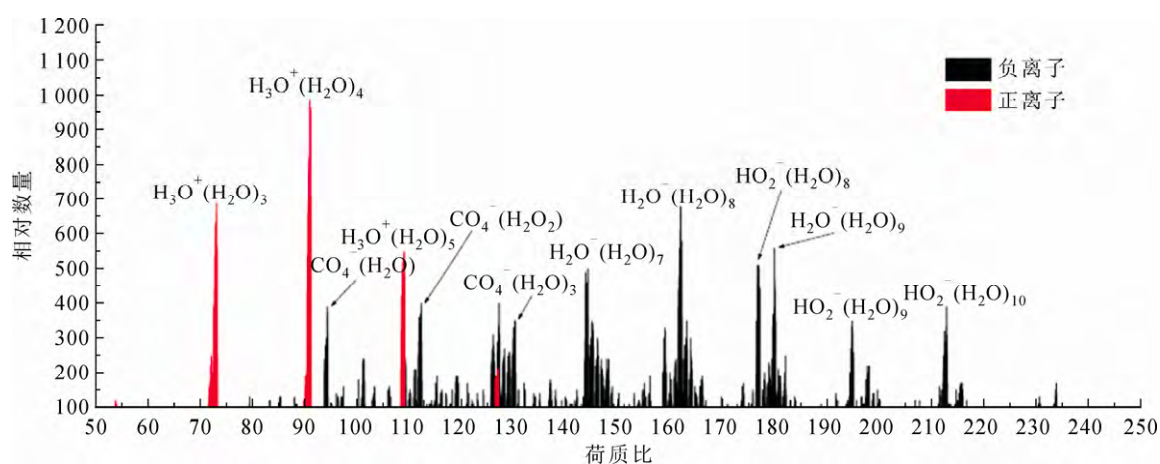


图 2 水蒸气溢出对 Ar 等离子体射流中离子成分的影响

Fig.2 Effect of water vapor evaporation on the ionic composition of argon plasma jet

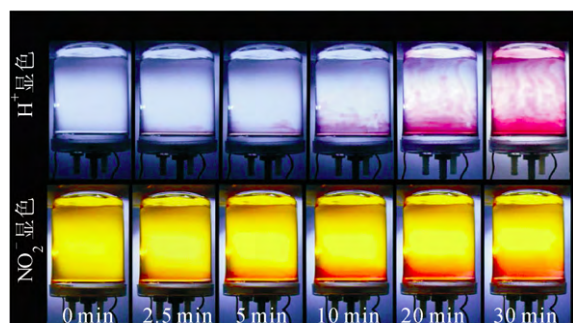


图3 H^+ 和 NO_2^- 离子的时空分布显色情况^[38]

Fig.3 Spatiotemporal distribution of the colourization of H^+ and NO_2^- ^[38]

表1 常见活性粒子的 p_{Ka} 值

Table 1 p_{Ka} values for common reactive species

名称	化学式	p_{Ka}	参考文献
硝酸	HNO_3	-1.34	[41]
过氧亚硝酸	$ONOOH$	6.6	[42]
过氧硝酸	O_2NOOH	5.9	[43]
亚硝酸	HNO_2	3.4	[44]
超氧化氢	HO_2	4.8	[42]
过氧化氢	H_2O_2	11.65	[39]
羟基	OH	11.9	[39]

吸光度得到了 H_2O_2 浓度,这种显色剂只对 H_2O_2 有效,因此不会受到其他活性粒子的干扰^[46]。根据文献报道,采用分光光度法测量的活性粒子主要有 H_2O_2 、 O_3 、 HO_2 、 OH 、硝酸根、亚硝酸根等,这些活性粒子中 OH 和 HO_2 的寿命很短^[45-49]。

高效液相色谱法常用于有机物分析领域,但近年来也用于检测等离子体处理后水溶液中的活性粒子。比如,文献[50]采用苯酚作为高效液相色谱法的指示剂,测试了水溶液中 NO_2^- 和 NO_3^- 的密度。相比于普通的分光光度法而言,高效液相色谱法灵敏度更高,但设备更昂贵,操作更复杂,因此报道相对较少。

活性粒子中有一部分是带有不成对电子的自由基,主要包括 O 、 OH 、 1O_2 、 HO_2 、 NO 、 NO_2 、 O_2^- 等。电子顺磁谱法(EPR)是测量自由基最直接、最有效的方法,但只能直接测量相对稳定的自由基,对上述短寿命自由基的测量需要使用自旋捕集技术。所谓自旋捕集技术是将一种不饱和的抗磁性物质(称为捕集剂)加入到要研究的反应体系,与待检测的短寿命自由基反应生成寿命较长的自旋加合物,然后再进行检测。常用的捕集剂有tNB、DMPO和PBN,其中DMPO用于捕集 O_2^- 和 OH 自由基。以 OH 自由基为例,它在水溶液中存活时间小于

1 ns ^[51],但是与DMPO捕集剂反应产生的DMPO·OH自旋加合物的存活时间可延长至7.5 min,大幅度降低了测量难度^[52]。近年来,EPR越来越多的用于等离子体处理水溶液的研究,有代表性的工作是:北京大学方竞教授采用EPR测量了被 $He+O_2$ 等离子体射流处理的水溶液中 OH 和 1O_2 的密度^[53];H. F. Ji等采用EPR率先证明了水溶液中存在过氧亚硝酸($ONOOH$),这种粒子因具有显著生物效应而广受关注,但前人采用多种实验手段都未能证实它的存在^[54]。

纵观上述实验诊断方法可以发现,目前的技术水平只能局部反映等离子体与水溶液的相互作用,主要存在如下几点技术瓶颈:

1) 等离子体与水溶液相互作用中会产生种类繁多的活性粒子,而目前的实验技术只能对少数几种粒子进行定量及半定量的测试。整个体系中存在哪些粒子?这些粒子的密度有多少?它们的产生机制是什么?存活时间有多长?这些问题还只能局部解答。

2) 等离子体与水溶液相互作用是一个动态过程,而目前的实验诊断方法一般在等离子体处理之后进行离线检测,可用于在线测试的比色法只适用于定性分析,难以定量描述活性粒子的时空演变过程。特别是液相界面层厚度非常薄,研究发现一般介于 0.1 nm ~几 μm 之间^[6,55-56],对它的测试尤为困难。迄今对液相界面层的描述停留于理论层面,缺乏准确的实验诊断报道。

3) 虽然一些实验诊断方法可以定量测试水溶液中部分活性粒子的密度,但如何准确测定仍然是一个关键问题。目前的定量检测方法都需要添加辅助试剂,而且往往在等离子体处理之前就加入到水溶液中,如分光光度法中用到的显色剂、电子顺磁谱法中用到的捕集剂等。根据勒夏特列原理(Le Chatelier's principle)辅助试剂的加入改变了化学平衡方向,所以测量得到的活性粒子密度会偏离真实值。众所周知,等离子体处理的水溶液中化学反应非常复杂,所以只依靠实验结果难以反向推演得到真实的密度值。同时,需要注意部分辅助试剂可能会与多种活性粒子反应,进而影响对特定粒子的测量准确度^[48,52]。

2 气体等离子体与水溶液相互作用的仿真研究

气液两相传质的仿真研究在流体力学领域已

经开展上百年, 形成了 4 种典型的仿真模型: 双膜模型、渗透模型、表面更新模型、膜渗透模型。双膜模型于 1927 年由 W. K. Lewis 等人提出, 其结构示意图如图 4 所示^[57]。它设定了气液两相传质中存在的 4 个区域, 即: 气相主体区、气膜、液膜和液相主体区, 并假设气液界面间的传质瞬间平衡。

基于双膜理论的控制方程为

$$\begin{cases} \frac{dC_{g,s}}{dt} = \frac{D_g S}{L_g} (C_g - C_{g,s}) \\ \frac{dC_{l,s}}{dt} = \frac{D_l S}{L_l} (HC_{g,s} - C_l) \end{cases} \quad (4)$$

式中: C_g 、 $C_{g,s}$ 、 $C_{l,s}$ 和 C_l 分别代表上述 4 个区域中活性粒子的数密度; L_g 和 L_l 分别为气液两相的厚度; D_g 和 D_l 分别为气液两相中活性粒子的扩散率系数; S 为交界面面积; H 为亨利系数。双膜模型是气液两相传质研究最常用的仿真模型, 但它存在一些不足, 如不能描述 4 个区域内部活性粒子的分布状态, 对气膜与液膜的厚度以及其中活性粒子的密度都难以准确设定, 等等。特别是对于多种物质混合传质问题, 因为不同物质的气液界面层厚度不同, 而双膜模型往往只设置统一的厚度值, 所以误差较大。近年来, 国内外多位学者将这一模型应用到了等离子体与水溶液相互作用的仿真研究, 例如 A. Fridman 等仿真了射流等离子体与水溶液间的 NO 传质过程^[58], 这些研究都是在 0 维尺度下粗略计算气液两相中活性粒子的密度关系。

渗透模型是 R. Higbie 于 1935 年提出的^[59]。它假设流体微元在液体表面停留短暂时间后即被另一流体微元所取代, 在这一替换过程中实现非稳态的传质, 这相比于双膜模型更接近物理实际。如图 5 所示, 渗透模型中粒子密度在液相区域的不同位置可以不同, 使得它能够描述液态粒子的时空演变过程^[60]。渗透模型不预先区分液相界面层与液相主体区, 但液相界面层厚度可以根据粒子密度的计算结果得出, 这尤其对于多种粒子混合传质问题比双膜模型准确得多。

在液相区域, 渗透模型的控制方程为

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} + \sum R_l \quad (5)$$

式中: R_l 代表粒子在水溶液中某一化学反应的反应率。这是一个典型的扩散方程, 当有对流过程的时候可以在方程中增加对流项来描述。在气液界面的边界条件为

$$-D_l \left(\frac{\partial C_l}{\partial x} \right)_{x=0} = k_g (HC_{g,s} - C_l|_{x=0}) \quad (6)$$

式中: k_g 代表气相传质系数, 在假设气相无阻力情况下其值可取 100 ms^{-1} ^[60]。尽管这个数值很大, 但是式(6)的右边项说明气液传质不是一蹴而就的, 这一点与双膜模型有本质差别。渗透模型也用于仿真等离子体与水溶液的相互作用, 例如 N. Takeuchi 等仿真了 O_2 气泡放电与水溶液的传质过程^[61], G. Morfill 等仿真了沿面放电处理水溶液的传质过程^[62], 但是这些研究都将渗透模型简化到 0 维尺度, 没有研究活性粒子在液相的空间分布情况。

表面更新模型与膜渗透模型是在双膜模型与渗透模型基础上进行了一些优化和修正得到的, 这里限于篇幅不作进一步介绍, 感兴趣的读者可参考文献[63]和[64]。

为了研究气体等离子体与水溶液相互作用中

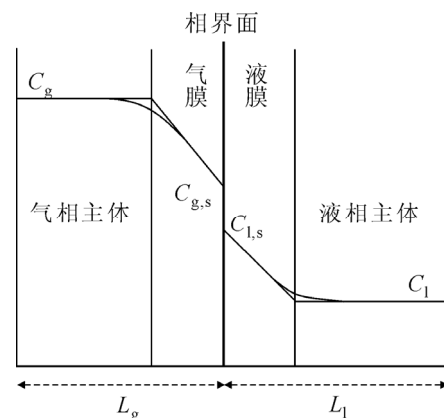


图 4 双膜模型的示意图

Fig.4 Diagram of the two-film model

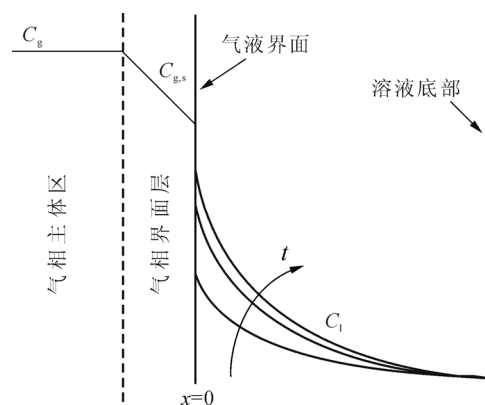


图 5 渗透模型的示意图

Fig.5 Diagram of the penetration model

活性粒子的时空演变过程,美国密歇根大学 M. J. Kushner 和笔者课题组分别建立了气液两相自洽求解的 1 维及 2 维流体模型,研究工作都在 2014 年正式发表^[6,65]。这些模型都以渗透模型为基础但作了一些改变。例如需要考虑电场的影响,液相控制方程如下^[7]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{i,l}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{i,l} \nabla C_{i,l} + z_i u_{i,l} F C_{i,l} E / N_A) = \sum R_{i,l} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = - \frac{\sum z_i C_{i,l} F}{\epsilon N_A} \end{cases} \quad (7)$$

式中:下标 i 代表第 i 种粒子; z 为粒子所携带的电荷数; u 为液相中的迁移率; F 为法拉第常数; E 为电场强度; N_A 为阿伏伽德罗常数; U 为电压; ϵ 为介电常数。相比于式(5),式(7)采用了泊松方程来计算电场分布,并增加了漂移项以计算电场对带电粒子的作用。考虑电场会对活性粒子分布带来显著影响,甚至在没有外电场作用情况下(如:沿面放电处理水溶液),活性粒子自身水解产生的本征场也不容忽视^[6]。

另外,因为缺乏气液两相边界传质系数 k_g 的实验数据,式(6)必需简化,例如文献[65]将气液传质用等效扩散系数 $D_{i,gl}$ 来表征,如下:

$$D_{i,gl} = D_{i,g} \left(\frac{H_i c_{i,g} - c_{i,l}}{H_i c_{i,g}} \right) \quad (8)$$

式中 D_{gl} 在气液两相传质平衡时等于 0,说明在此情况下传质终止。

对气液两相中活性粒子时空演变过程的仿真研究刚刚起步,但已得到如下一些重要结论:

1) 水溶液的蒸发会显著改变等离子体中活性粒子的数密度与分布状态。如图 6 所示,考虑水蒸发会使气态 OH 和 H_2O^+ 数密度提高 4 倍左右,尤其在气相界面层中提高幅度更大,这是因为气相界面层的水蒸气在 ms 级时间尺度内就达到饱和状态^[65]。大量的水蒸气参与到等离子体化学过程中,会使一部分粒子快速转化,比如对于常用的 He+O₂ 等离子体,在不含水蒸气情况下主要的正离子是 He₂⁺、O₂⁺ 和 O₄⁺,但蒸发的水蒸气会使这些离子在约 1ns 时间内就转化成为 H⁺ 及其水合离子,如此短的时间甚至不足以让这些离子穿越气相界面层作用到液面上^[6]。

2) 大部分活性粒子在水溶液中的渗透深度很浅,快速转化为长寿命的粒子,如 H⁺、NO₂⁻、NO₃⁻、H₂O₂ 等。这与其他一些研究小组的实验检测结果相符^[66-67]。图 7 所示为 He+O₂ 等离子体处理水溶液

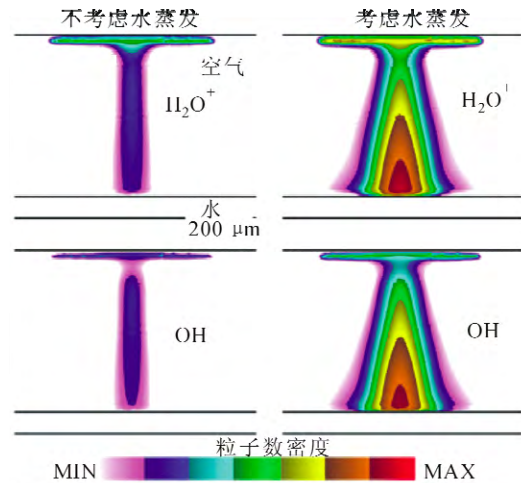


图 6 水蒸发对等离子体特性的影响^[65]

Fig.6 Effect of water vapor on the characteristics of gas plasma^[65]

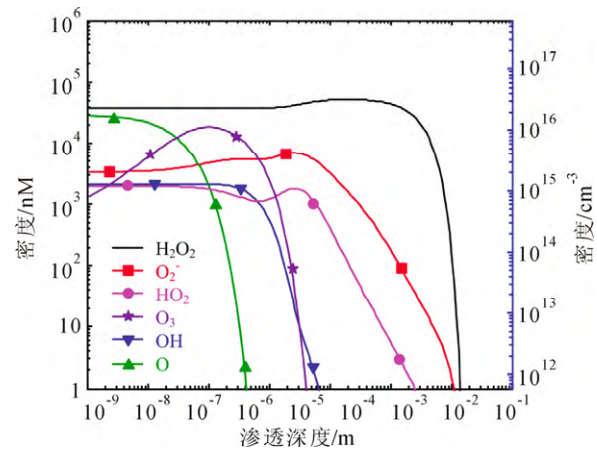


图 7 处理 1 分钟时刻活性粒子的渗透深度^[6]

Fig.7 Penetration depth of reactive species at the moment of 1 min treatment^[6]

1 min 时刻主要活性粒子在水中的密度分布,可见 O、OH 等粒子渗透深度低于 10 μm,而 H₂O₂ 与 O₂⁻ 渗透深度已超过 1 mm,这说明后面两种粒子才可能是应用中的关键粒子。

3) 一部分短寿命粒子可以在水溶液中原位产生。如图 7 所示,O₂⁻ 寿命短但渗透较深是因为水溶液中 O₂⁻、HO₂ 与 H₂O₂ 形成了反应链的缘故^[6]。从应用角度,这说明水溶液化学可在溶液中待处理的靶点原位产生短寿命粒子,从而大幅度提高短寿命粒子的作用深度。

对活性粒子时空演变过程的仿真研究提升了人们的微观认知水平,该项研究还有大量的工作有待深化,也面临着一些挑战。例如,等离子体化学与水溶液化学的结合使得整个体系的化学过程非常

复杂, 对一部分粒子与化学过程缺乏基本数据参数(如 $\text{ONOOH}^{[54]}$), 难以准确描述; 气液界面层特性的描述同样因缺乏必要数据而比较粗略。这都寄希望于在更基础层面的理论研究能够取得突破, 例如: 采用分子动力学方法对活性粒子在气液界面分布情况的最新研究结果^[55-56], 可为气液两相自洽仿真的流体模型提供数据支持, 促进对气液界面层的准确描述。

3 结论与展望

气体等离子体与水溶液相互作用是理论研究的前沿课题, 也是影响等离子体应用效果的关键因素。这一相互作用的核心问题, 是气体等离子体产生的活性粒子如何传质进入水溶液, 如何在水溶液中转化, 哪些活性粒子能作用到被处理物, 以及最终如何调控活性粒子的成分与作用剂量使应用效果最优化? 因为多物理场与复杂化学过程的强烈耦合, 解答上述问题是当前面临的重要挑战。这虽然是典型的多学科交叉问题, 但更多是等离子体领域发展的瓶颈, 需要等离子体同行拓展现有研究领域以寻求突破。

近年来, 国内外同行采用仿真建模与实验诊断方法开展了大量研究。仿真方面, 已初步建立了气液两相自洽求解的 1 维与 2 维流体模型; 实验方面, 已初步形成一套对气液两相中部分自由基和长寿命粒子的定量/半定量检测方法。这些研究揭示了等离子体处理下水溶液中主要的活性粒子成分、大致密度范围、渗透深度及其产生机制。后续还有大量的研究工作有待深化, 包括:

1) 仿真与实验诊断的相互印证与协同。一方面, 目前的实验诊断技术只能对少数几种粒子进行定量检测, 无法全景展示等离子体与水溶液的相互作用图景; 另一方面, 仿真研究还存在基础理论不完善、基本数据缺乏的问题, 计算结果的正确性亟待实验验证。当前, 仿真与实验诊断研究的结合度很低, 需要寻找尽量多的结合点, 促使研究结果更加全面、准确、可靠。

2) 基础理论与技术的研究。气体等离子体与水溶液相互作用研究需用到多学科交叉的知识, 但超越了原有的理论基础范围。比如对于气液两相传质而言, 现有的理论都是针对不带电的粒子, 对带电粒子还存在一些理论空白。从仿真与实验诊断两个方面深化基础研究是当前要务, 其中, 流体模拟

与分子动力学模拟将进一步完善气液界面传质理论, 而实验技术亟需检测更多种类的粒子并提高其空间分辨能力。

3) 理论与应用研究的结合。如何提高气体等离子体处理水溶液的应用效果? 因为这一体系非常复杂, 目前对它的优化控制往往基于经验, 难以实现真正的最优化。需要建立一套针对气体等离子体与水溶液相互作用的仿真预测方法, 从科学上判断各种条件参数对应用结果的影响规律, 促进应用研究的发展。反过来, 应用研究的很多结论也对完善理论有很大帮助, 尤其在对活性粒子的直接诊断手段缺乏情况下, 观察应用效果可以从侧面说明活性粒子的成分与分布状态。比如: 华中科技大学卢新培教授通过激光共聚焦显微镜分层观测, 发现等离子体可以杀死 15 μm 厚度的生物膜(含水质量分数 70% 以上), 证明有一些活性粒子可以渗透 15 μm 以上深度^[68]。

气体等离子体与水溶液相互作用的研究是传统等离子体研究领域的延伸, 包含等离子体、气液两相流、电化学、生物学等多学科交叉与融合, 对于促进低温等离子体应用具有重要意义, 在未来几年内必将快速发展。

参考文献 References

- [1] Kong M G, Kroesen G, Morfill G, *et al.* Plasma medicine: an introductory review[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11): 115012.
- [2] Foster J, Sommers B S, Gucker S N, *et al.* Perspectives on the interaction of plasmas with liquid water for water purification[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2012, 40(5): 1311-1323.
- [3] Mariotti D, Patel J, Svrcek V, *et al.* Plasma-liquid interactions at atmospheric pressure for nanomaterials synthesis and surface engineering[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9(11): 1074-1085.
- [4] Babaeva N Y, Kushner M J. Reactive fluxes delivered by dielectric barrier discharge filaments to slightly wounded skin[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(2): 025401.
- [5] Samukawa S, Hori M, Rauf S, *et al.* The 2012 plasma roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(25): 253001.
- [6] Chen C, Liu D X, Liu Z C, *et al.* A model of plasma-biofilm and plasma-tissue interactions at ambient pressure[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(3): 403-441.
- [7] Liu D X, Iza F, Wang X H, *et al.* He+O₂+H₂O plasmas as a source of reactive oxygen species[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(22): 221501.
- [8] Sskiyama Y, Graves D B, Chang H W, *et al.* Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(42): 425201.
- [9] Bruggeman P, Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(5):

- 053001.
- [10] Graves D B. The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(26): 263001.
- [11] Malik M A, Chaffar A, Malik S A. Water purification by electrical discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2001, 10(1): 82-91.
- [12] Shibata T, Nishiyama H. Numerical study of chemical reactions in a surface microdischarge tube with mist flow based on experiment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(10): 105203.
- [13] Blauwhoff P M M, Versteeg G F, Swaaijvan W P M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 1984, 39(2): 207-225.
- [14] Barai F, Gilles L, Hickel B, *et al.* Flash photolysis of chlorate ion in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75(14): 2177-2181.
- [15] Babaeva N Y, Kushner M J. Intracellular electric fields produced by dielectric barrier discharge treatment of skin[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(18): 185206.
- [16] Schoenbach K H, Hargrave B, Joshi RP, *et al.* Bioelectric effects of intense nanosecond pulses[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2007, 14(5): 1088-1109.
- [17] 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.
- [18] Yang A J, Wang X H, Rong M Z, *et al.* 1-D fluid model of atmospheric-pressure rf He+O₂ cold plasmas: Parametric study and critical evaluation[J]. *Physics of Plasmas*, 2011, 18(11): 113503.
- [19] Liu D X, Yang A J, Wang X H, *et al.* Wall fluxes of reactive oxygen species of an rf atmospheric-pressure plasma and their dependence on sheath dynamics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(30): 305205.
- [20] Yang A J, Rong M Z, Wang X H, *et al.* Variable radio frequency cold atmospheric He+O₂ discharges: from electron heating mechanism to reactive species delivery[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(41): 415201.
- [21] Yonemori S, Ono R. Flux of OH and O radicals onto a surface by an atmospheric-pressure helium plasma jet measured by laser-induced fluorescence[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(12): 125401.
- [22] Dobrynin D, Fridman G, Fridman G, *et al.* Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(11): 115020.
- [23] Shashurin A, Keidar M, Bronnikov S, *et al.* Living tissue undertreatment of cold plasma atmospheric jet[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(18): 181501.
- [24] Witzke M, Rumbach P, Go D B, *et al.* Evidence for the electrolysis of water by atmospheric-pressure plasmas formed at the surface of aqueous solutions[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(44): 442001.
- [25] Katsuki, Akiyama H, Abou-gazala A, *et al.* Parallel streamer discharges between wire and plane electrodes in water[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2002, 9(4): 498-506.
- [26] Bruggeman P, Graham L, Degroote J, *et al.* Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(16): 4779-4786.
- [27] Versteegh A, Behringer K, Fantz U, *et al.* Long-living plasmoids from an atmospheric water discharge[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2008, 17(2): 024014.
- [28] Sunka P. Pulse electrical discharges in water and their applications[J]. *Physics of Plasmas*, 2001, 8(5): 2587-2594.
- [29] Motret O, Hibert C, Pellerin S, *et al.* Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge—gas temperature and molecular fraction effects[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33(12): 1493-1498.
- [30] Sarani A, Nikiforov A Y, Leys C. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements[J]. *Physics of Plasmas*, 2010, 17(6): 063504.
- [31] Nikiforov A Y, Sarani A, Leys C. The influence of water vapor content on electrical and spectral properties of an atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2011, 20(1): 015014.
- [32] Dilecce G, Benedictis S D. Laser diagnostics of high-pressure discharges: laser induced fluorescence detection of OH in He/Ar–H₂O dielectric barrier discharges[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 53(12): 124006.
- [33] Yuji T, Kawano H, Kanazawa S, *et al.* Laser-induced fluorescence image of OH radicals for atmospheric-pressure nonequilibrium dry air gas DC pulse plasma jet[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2008, 36(4): 976-977.
- [34] Wang C, Srivastava N. OH number densities and plasma jet behavior in atmospheric microwave plasma jets operating with different plasma gases (Ar, Ar/N₂, and Ar/O₂)[J]. *The European Physical Journal D*, 2010, 60(3): 465-477.
- [35] Srivastava N, Wang C. Effects of water addition on OH radical generation and plasma properties in an atmospheric argon microwave plasma jet[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(5): 053304.
- [36] vanGiles C A J, Hofmann S, Boekema B K H L, *et al.* Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(17): 175203.
- [37] Khalaf P I, Debacher N A, Ara M, *et al.* Gaseous by-products from Argon thermal plasma-air-water system[C] 17th International Conference on Gas Discharges and Their Applications. Cardiff, UK: IEEE, 2008: 365-368.
- [38] Oehmigen K, Hoder T, Wilke C, *et al.* Volume effects of atmospheric-pressure plasma in liquids[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, 39(11): 2646-2647.
- [39] Pastina B, Laveme J A. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(40): 9316-9322.
- [40] Jaroslav J, Vladimír S, Sona K, *et al.* The persistent microbicidal effect in water exposed to the corona discharge[J]. *Physica Medica*, 2012, 28(3): 230-239.
- [41] Herrmann H, Ervens B, Jacobi H W, *et al.* CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2000, 36(3): 231-284.
- [42] Coddington J W, Hurst J K, Lyman S V. Hydroxyl radical formation during peroxyacid decomposition[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1999, 121(11): 2438-2443.
- [43] Goldstein S, Lind J, Merenyi G. Chemistry of peroxy nitrates as compared to peroxy nitrates[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(6): 2457-2470.
- [44] Van Giles C A J, Hofmann S, Boekema B K H L, *et al.* Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(17): 175203.

- [45] Bieiski B H, Cabelli D E, Arudi R L, *et al.* Reactivity of HO₂/O₂-radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1985, 14(4): 1041-1100
- [46] Lukes P, Dolezalova E, Sisrova I, *et al.* Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(1): 015019.
- [47] Lee H W, Lee H W, Kang S K, *et al.* Synergistic sterilization effect of microwave-excited nonthermal Ar plasma, H₂O₂, H₂O and TiO₂, and a global modeling of the interactions[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2013, 22(5): 055008.
- [48] von Woedtke T, Oehmigen K, Brandenburg R, *et al.* Plasma-liquid interactions: chemistry and antimicrobial effects[M]. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. Berlin, Germany: Springer Netherlands, 2012: 67-78.
- [49] He Z G, Liu J S, Cai W M. The important role of the hydroxy ion in phenol removal using pulsed corona discharge[J]. *Journal of Electrostatics*, 2005, 63(5): 371-386.
- [50] Machala Z, Tarabova B, Hensel K, *et al.* Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, 10(7): 649-659.
- [51] Franses M, Nordgren M, Wang B, *et al.* Role of peroxisomes in ROS/RNS-metabolism: implications for human disease[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2012, 1822(9): 1363-1373.
- [52] Tresp H, Hammer M U, Winter J, *et al.* Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(43): 435401
- [53] Wu H Y, Sun P, Feng H Q, *et al.* Reactive oxygen species in a non-thermal plasma microjet and water system: generation, conversion, and contributions to bacteria inactivation - an analysis by electron spin resonance spectroscopy[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9(4): 417-424.
- [54] Kojtari A, Ercan U K, Smith J, *et al.* Chemistry for antimicrobial properties of water treated with non-equilibrium plasma[J]. *Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery*, 2013, 4(1): 100120.
- [55] Roeselova M, Vieceli J, Dang L X, *et al.* Hydroxyl radical at the air-water interface[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126(50): 16308-16309.
- [56] Robert V, Petr M, Mucha M, *et al.* Adsorption of atmospherically relevant gases at the air/water interface: free energy profiles of aqueous solvation of N₂, O₂, O₃, OH, H₂O, HO₂, and H₂O₂[J]. *The Journal Physical Chemistry A*, 2004, 108(52):11573-11579.
- [57] Lewis W K, Whitman W G. Principles of gas absorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1924, 16(12): 1215-1220.
- [58] Dobrynin D, Arjunan K, Fridman A, *et al.* Direct and controllable nitric oxide delivery into biological media and living cells by a pin-to-hole spark discharge (PHD) plasma[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(7): 075201.
- [59] Higbie R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure[J]. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 1935, 31(2): 365-388.
- [60] Elk E P V, Borman P C, Kuipers J A M, *et al.* Modeling of gas-liquid reactors-implementation of the penetration model in dynamic modeling of gas-liquid processes with the presence of a liquid bulk[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2000, 76(3): 223-227.
- [61] Takeuchi N, Ishii Y, Yasuoka K. Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012, 21(1): 015006.
- [62] Boxhammer V, Morfill G E, Jokipii J R, *et al.* Bactericidal action of cold atmospheric plasma in solution[J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(11): 113042.
- [63] Danckwerts P V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1951, 43(6): 1460-1467.
- [64] Marchello J M, Toor H L. A mixing model for transfer near a boundary[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1963, 2(1): 8-12.
- [65] Tian W, Kushner M J. Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(16): 165201.
- [66] Oehmigen K, Wilke C, Weltmann K D. Identification of antibacterial species in plasma treated liquids[C]. *30th International Conference on Phenomena in Ionic Gases*. Belfast, UK: Queen's University Belfast, 2011: 16.
- [67] Machala Z, Tarabova B, Hensel K, *et al.* Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, 10(7): 649-659.
- [68] Xiong Z, Du T, Lu X, *et al.* How deep can plasma penetrate into a biofilm?[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(22): 221503.



Michael G Kong

Ph.D., Professor



LIU Dingxin

Ph.D.

Associate Professor

孔刚玉

1963—, 男, 博士, 教授, 博导

主要从事脉冲功率与等离子体技术、等离子体生物医学技术的研究

E-mail: mglin5g@gmail.com

刘定新

1982—, 男, 博士, 副教授

主要从事等离子体仿真与诊断技术、等离子体生物医学技术的研究

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

收稿日期 2014-08-05 修回日期 2014-08-26 编辑 肖铮