

DBD 降解 CF_2CIBr 过程中自由基与电子能量*

王淑惠, 刘正超, 侯健, 于勇, 潘循哲, 侯惠奇(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433 E-mail: wangshuhui@hotmail.com)

摘要: 利用介质阻挡放电方法对环境污染物 CF_2CIBr 进行了等离子体降解的研究. 在前人对该体系的降解产物分析及活性粒子推测的基础上, 采用动态反应装置得到了等离子体的发射光谱, 进一步确证了等离子体体系中出现的 CF_2 、 CFCl 、 F 、 Cl 、 Br 等主要自由基, 并从中推出了等离子态气体可能发生的自由基反应. 同时通过发射光谱的分析, 近似得到该体系的平均电子能量约为 2.42eV.

关键词: CF_2CIBr , 等离子体, 发射光谱, 降解, 自由基, 电子能量.

中图分类号: X123 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0036-04

Radicals and Electron Energy in the Decomposition Progress of CF_2CIBr by Dielectric Barrier Discharge Method*

Wang Shuhui, Liu Zhengchao, Hou Jian, Yu Yong, Pan Xunxi, Hou Huiqi(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China E-mail: wangshuhui@hotmail.com)

Abstract: The plasma decomposition of pollutant CF_2CIBr was studied by Dielectric Barrier Discharge method. The emissive spectrogram of the plasma system was attained through a dynamic apparatus. With the spectrogram and the previous studies about the decomposition products and possible active particles in this system, several free radicals such as CF_2 、 CFCl 、 F 、 Cl and Br were proved to be the main radicals that come into being in the reaction progress. And the possible radical reactions in the plasma system were inferred. The electron energy in plasma was also studied approximately. It's about 2.42eV.

Keywords: CF_2CIBr , plasma, emissive spectrogram, decomposition, free radical, electron energy.

用等离子体技术处理难降解的环境污染物是近年来环境科学中一个日益活跃的领域. 关于 Halon 物质的等离子体降解, 已进行过初步的研究^[1,2]. 国内外以等离子体发射光谱对自由基进行检测有不少报道. Donnelly V. M. 等在研究 F 原子蚀刻硅过程中观察到了 SiF 和 SiF₂ 的发射光谱^[3], 后来又通过射频辉光放电发现了 F 原子在 703.7nm 的谱线^[4]. Ibboston D. E. 在用溴蚀刻结晶 GaAs 时观察到了 Br 在 700.5nm 和 751.3nm 的谱线^[5]. 本文考察了利用介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)对 CF_2CIBr 进行等离子体降解的静态和动态体系, 利用等离子体的发射光谱数据, 对一定条件下该体系中的自由基以及电子能量进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 原料及实验装置

(1)原料 CF_2CIBr 由上海制冷剂厂生产, 纯度为 99.5%, 实验前未经进一步纯化.

(2)静态反应装置 采用图1所示的柱状玻璃样品管, 管子中空, 剖面为环状, 外直径 2cm, 内直径 1.2cm, 管长为 19.5cm.

(3)动态反应装置 如图2所示, 玻璃样品管的放电区域剖面为环状, 大环内直径 2.7cm, 小环内直径 0.7cm. 放电区域长度为 1.5cm. 图

* 国家自然科学基金资助项目, 批准号: 29477265(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered: 29477265)

作者简介: 王淑惠(1974~), 女, 硕士生.

收稿日期: 1999-03-01

中的虚线部分为光路。

(4)其他 配气系统及进样系统各一套,均为玻璃真空系统. 自制等离子体电源一套。

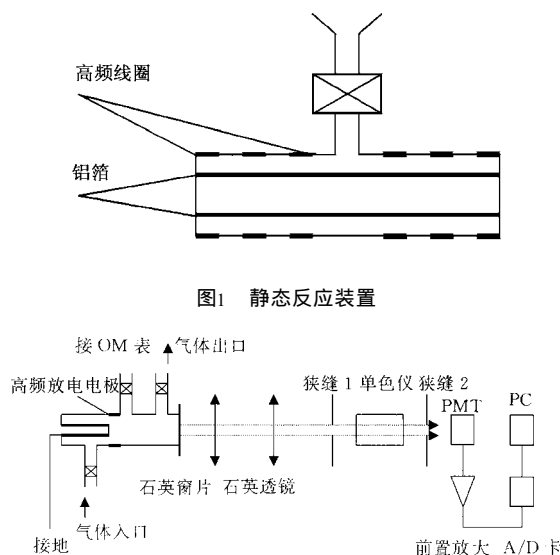


图1 静态反应装置

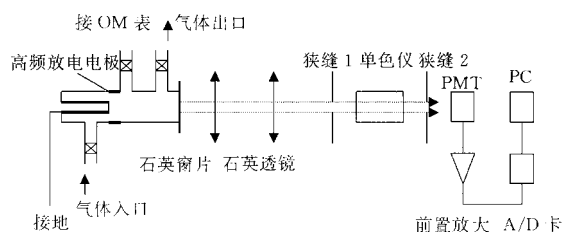


图2 动态反应装置

1.2 分析及仪器

等离子体降解效率的分析用气相色谱分析方法. 采用102G型气相色谱仪, 上海分析仪器厂生产. 以热导池为检测器; 以 N_2 为载气; 色谱柱为内充80~100目的G. D. X-105担体的2m长不锈钢柱; 柱温为 $170^\circ C$, 汽化室温度为 $190^\circ C$; 载气流量为 $18\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 热导池电流为 120 mA . 由于信号强度较弱, 检测时采用自制放大器将热导池输出的信号放大15倍以提高灵敏度。

等离子态气体的自由基测量采用动态方法. 气态 CF_2ClBr 从入口处进入反应装置, 借助光微压力计, 调节气体压力在 0.13 kPa , 经高频放电后形成等离子态气体, 所发出的光透过石英窗片由透镜聚焦, 经单色仪分光后可被PMT记录. 得到的光谱再经A/D转换后由PC机处理. 所用仪器有苏州大学激光研究室研制的 $190\sim 900\text{ nm}$ 单色仪; 上海无线电二十一厂生产的SR35型 100 MHz 宽带二踪示波器; 自制A/D卡精度为8位; PMT为日本Hamamatsu公司生产的R955型 $160\sim 900\text{ nm}$ 光电倍增管, 其

所用负高压为 -740 V , 波长记录范围 $200\sim 800\text{ nm}$. 狭缝1、2的宽度分别为 1.3 mm 和 2.2 mm . 发射光谱峰强用相对信号强度表示。

2 结果及讨论

2.1 CF_2ClBr 的等离子体降解效率及降解产物

(1)降解率 充 2.67 kPa 纯 CF_2ClBr 气体于图1样品管中, 经等离子体电源高频放电, 考察原料气的降解率 η 随时间的变化. 当放电时间 t 足够长时, η 可达90%左右. 一般只需 5 min , 即可达到70%的降解率. 与文献[1]中用火花等离子体降解的方法相比, 虽所需时间较长, 但可以避免暴露在体系中的电极在连续降解过程中被卤素腐蚀而损耗, 且耗电相对较低。

(2)降解产物 文献[2]对 CF_2ClBr 气体经等离子体降解后的产物做过分析. 根据放电前后的红外光谱对比, 推断出6种主要降解产物 CF_4 、 CF_3Br 、 CF_2Cl_2 、 $CFCl_3$ 、 CF_2Br_2 、 $CFCl_2Br$. 由此不难推出, 在 CF_2ClBr 等离子体系中参与反应的化学活性物种可能包括自由基 $Br\cdot$ 、 $Cl\cdot$ 、 $F\cdot$ 、 $CF\cdot$ 、 $CF_2\cdot$ 、 $CF_2Cl\cdot$ 及离子 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 CF^+ 、 CF_2^+ 、 CF_2Cl^+ 等. 为进一步确定, 需对等离子态气体中存在的自由基进行实际测量。

2.2 等离子体中的自由基

(1)发射光谱 采用图2所示的动态反应装置, 可以记录到等离子体在放电过程中的发射光谱. 这些伴随放电的辐射主要来源于等离子态气体中粒子运动状态的变化, 一般可分为以下几类: 处于高激发态的粒子跃迁到低激发态或基态所发出的激发辐射, 为线光谱; 自由电子被离子俘获复合成低价态离子或中性粒子同时释放多余能量产生的复合辐射, 为连续光谱; 体系中带电粒子受其它粒子静电场作用发生动能变化时伴随的轫致辐射; 以及带电粒子在磁场作用下的回旋辐射. 由于本实验条件的限制, 所测得的光谱主要是由复合辐射和激光辐射所形成的混合谱线。

比较不同压强条件下 CF_2ClBr 气体的等离子体发射光谱(图3与图4), 发现随着气体压强

的增大,一些谱线或谱峰消失了.这一现象可以解释为,当压强增大,单个电子从该电场所获得的能量必然减小,某些需要较高能量以达到激发态的粒子或是某些要求较高电子能量的反应得不到足够能量,致使发射光谱峰数减少.另一方面,气体压强高时粒子碰撞次数增加,能量损失较快,也是谱峰减少的可能原因.因此需选择气体压强较低的光谱进行可靠的自由基分析.

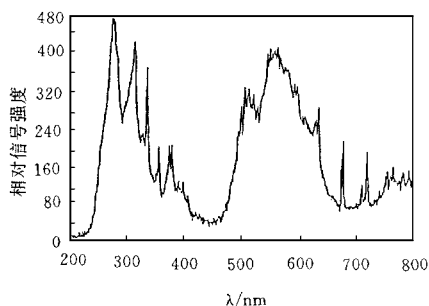


图3 0.13kPa CF₂ClBr 等离子体发射光谱

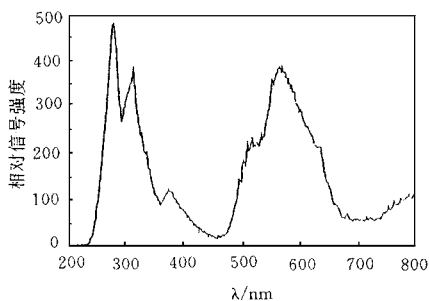
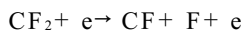
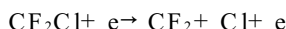
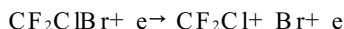


图4 0.67kPa CF₂ClBr 等离子体发射光谱

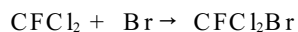
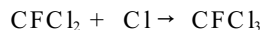
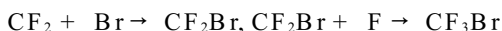
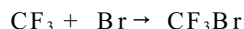
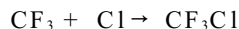
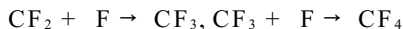
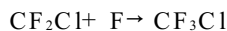
(2) 自由基 考察0.13kPa 的 CF₂ClBr 气体放电时发射光谱图3,在350nm 到 650nm 之间的谱线除了375nm 和380nm 2条谱线有可能是 CFCI^[6]发出的以外,大部分归属于 Br 和 Br₂;而位于676nm 和715nm 的较强峰则归为 F 原子,Cl 的谱线强度都较小,分布于726nm、741nm 和755nm 附近^[7,8].此外,276nm 附近的峰可能是 CCl 或 CF₂的谱线^[9].根据前述产物分析,等离子体系中出现 CF₂的可能性显然大于 CCl,且在237nm 附近的 CCl 的特征峰在图谱上没有显示,因此,这一组峰应归为 CF₂,其另外2组峰位于330nm 和336nm^[10].

由于体系较为复杂,可能有很多峰重叠在一起,相关文献资料也很不足,所测得的光谱中可能还存在一些未准确归属的谱峰.通过这种动态测量,等离子体中 CF₂、CFCI、F、Cl、Br 等自由基得到了证实,而 CF 和 CF₂Cl 等的测定还有待于探求更精确的实验手段.

(3) 自由基反应 体系经高频放电时,产生的富能电子可能发生以下反应,将原料分子打碎:



形成的主要自由基之间又可以发生一系列复合反应,最终生成各种降解产物.以下自由基反应描述了各种主要降解产物的形成过程,其中产物 CF₃Cl 的分析在文献[1]中有过报道,其余6种产物均如文献[2]所述.



2.3 等离子体中的电子能量

从等离子体发射光谱上可找出同一粒子2条不同频率处的特征谱线,其发射系数之比可描述为^[11]:

$$\frac{f_2 A_1 g_1}{f_2 A_2 g_2} \exp \left| - \frac{E_1 - E_2}{k T_e} \right| \quad (1)$$

其中, A、g 均为原子常数,由此可近似推出电子温度 T_e 的公式:

$$kT_e = (f_1 - f_2)h/\ln\gamma \tag{2}$$

h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, γ 为不同频率 f_1 和 f_2 处发射光谱的强度之比.

根据 CF_2ClBr 气体的低温等离子体发射光谱, 近似用(2)式计算电子的能量得到该体系的平均电子能量约为2.42eV, 这一结果符合低温等离子体中的电子能量范围, 具有一定的可靠性, 但由于光谱测定系统的色散特性和对不同频率的不同响应可能造成谱线相对强度的误差, 同时部分高能量的电子参与反应也会使总的平均能量表现得较低, 而本实验所测得的则是等离子体的平均温度, 因此从理论上应低于实际的电子能量.

3 小结

以 DBD 技术对含卤烃 CF_2ClBr 的等离子体降解可以在常压下进行, 是一种降解率高、简便可行的处理方法, 通过实验可以确定该体系的各种降解产物. 本研究的动态实验证实了该等离子体体系中存在的 CF_2 、 CFCl 、 F 、 Cl 、 Br 等主要自由基. 在降解反应进程中可能发生的主要自由基反应为先打碎原料分子, 形成的主要自由基之间又可发生一系列复合反应, 最终生成各种降解产物. 并计算了该体系的电子能量约为2.42eV.

参考文献

1 刘正超, 张振满, 侯健等. CF_2ClBr 的火花等离子体降解.

环境科学, 1996, 17(4): 1~ 3

2 Deng Guohong, Zhang Yue, Yu Yong et al. Decomposition of gaseous CF_2ClBr by cold plasma method. J. Environ. Sci., 1997, 9(1): 11~ 19

3 Donnelly V M, Flamm D L. Studies of chemiluminescence accompanying fluorine atom etching of silicon. J. Appl. Phys., 1980, 51(10): 5273~ 5279

4 Gottscho R A, Donnelly V M. Optical emission actinometry and spectral line shapes in glow discharges. J. Appl. Phys., 1984, 56(2): 245~ 250

5 Ibbotson D E, Flamm D L, Donnelly V M. Crystallographic etching of GaAs with bromine and chlorine plasmas. J. Appl. Phys., 1983, 54(10): 5974~ 5981

6 Martinez Roberto, Castano Fernando, Sanchez Rayo M N et al. Electron-impact-induced light emission from CF_2Cl_2 . J. Phys. B: At Mole Opt. Phys., 1992, 25(22): 4951~ 4963

7 Flamm D L, Donnelly V M. Time-dependent excitation in high-and low-frequency chlorine plasmas. J. Appl. Phys., 1986, 59(4): 1052~ 1062

8 Donnelly V M, Flamm D L. Effects of frequency on optical emission, electrical, ion, and etching characteristics of a radio frequency chlorine plasma. J. Appl. Phys., 1985, 58(6): 2135~ 2144

9 Pease R W B, Gaydon A G. The identification of molecular spectra. London: Chapman & Hall Ltd, 1963

10 Martinez Roberto, Meralas Inaki, Sanchez Rayo M N et al. Analysis of the optical emission ($\lambda = 400 \sim 900\text{nm}$) of fragments produced by electron impact on CF_2Br_2 . J. Phys. B: At Mole Opt. Phys., 1995, 28(21): 4563~ 4575

11 过增元, 赵文华. 电弧和热等离子体. 北京: 科学出版社, 1986

1994~ 1998年被引频次最高的中国科技期刊百名表中的
环境科学类期刊(根据中国科学引文数据库1994~ 1998年数据统计)

名次	期刊名称	总计	引文频次				
			1998	1997	1996	1995	1994
37	环境科学	1353	384	340	300	149	180
41	生态学报	1328	426	393	276	124	106
65	环境化学	1055	257	263	270	150	115
75	环境科学学报	1031	277	245	213	137	159