

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering College of Engineering National Taiwan University Master Thesis

利用常壓微電漿裝置於空氣下進行水酸化之研究

Water Acidification by Atmospheric Pressure Microplasmas Operated in Air

林展誠

Chan-Cheng Lin

指導教授:徐振哲 博士

Advisor: Cheng-Che Hsu, Ph.D.

中華民國 106 年 6 月

June, 2017



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

利用常壓微電漿裝置於空氣下進行水酸化之研究

Water Acidification by Atmospheric Pressure Microplasmas Operated in Air

本論文係林展誠君(R04524086)在國立臺灣大學化學工程學系、 所完成之碩士學位論文,於民國 106 年 6 月 21 日承下列考試委員審 查通過及口試及格,特此證明

口試委員:

	(簽名
(18 +7 4X4X)	
The ter	
4 50 144	
8 2 6 -	3 A .
2	
- 43 IP	

系主任、所長



誌謝

兩年的碩士生涯轉眼已到了尾聲,雖然期間遇到許多問題和挫折,但是這些 過程讓我逐漸成長,不過在這期間也得到許多快樂且難忘的回憶,這些經歷為我 的生命中增添一分色彩。

在這兩年的碩士生涯裡,我最感謝徐振哲老師,在實驗上遇到問題時,老師會 和我們一起討論,提供一些很實用的建議,而且在教導我們時,老師總會不厭其煩 地解釋道我們了解為止。除了學術方面的問題,老師也教會我待人處事的道理,而 且還提醒我需改進的地方,在老師的教導下,我學會了更有自信地表現自己、處理 問題須分輕重緩急、看待問題須謹慎等,而且還學會了眾多技能,像是焊接、寫程 式、設計電路和 3D 模型等,讓我更加了解其他領域。

感謝李岱洲教授和李明蒼教授撥冗前來參加我們的碩士口試,並對於我的實 驗與論文提供改進的方法,讓我受益良多。感謝佳瀚學長教導我們電路上的知識, 並且在遇到問題時,學長就算工作很忙,也會一一為我們解惑,讓我們更加了解電 子和電路相關的領域。

感謝這兩年來在實驗室的成員。謝謝柏緯學長和旻均學長,在我一開始剛進入 實驗室時,帶我認識實驗室和做實驗,讓我很快地進入狀況,並且在實驗室時總是 會帶動氣氛,讓實驗室更加歡樂,還有只要一有活動時,你們都不會忘記邀請我, 一起去吃飯唱歌,一起在招喚峽谷提升實力,讓我待在台北的生活更加快樂。感謝 有欣,常常和學長找我玩遊戲,而且我剛進實驗室時,看你自己就可以負責一份計 書,還以為你是我學長,希望你之後在美國求學順利。

感謝玠文,經常在實驗室聊八卦,讓大家的生活中多一份趣味,並且經常親手 做好吃的甜點給大家吃,妳是我認識的朋友中最多才多藝的人,會泡咖啡、做甜點、 按摩,而且又擅長交際,甚至還可以幫人諮商,真的很厲害,希望妳之後在歐洲留 學順利。感謝非紅,經常在實驗上提供建議,跟我討論問題,也不吝於為我解惑, 讓我覺得妳就像是我碩士生涯中第二個指導教授,幫助我能順利地畢業,並且在大 家實驗做累的時候,經常分好吃的零食給大家舒緩心情。感謝一起從中興大學畢業 的子明、建衡和柏安,大家一起修課,幫我解決課業上的難題,讓我能順利地畢業。 感謝馥瑜,在我生日時送我一個可愛的小禮物,並且在我準備口試時,幫我處 理環安衛事務。感謝廷凱,和我一起研究倍壓電路,並且幫我處理實驗室網路和電 腦問題。感謝祺明,經常提供一些富有想像力的問題,為實驗室增添一份樂趣。感 謝靖宇和晏宇,雖然是專題生,還是常來實驗室,和大家一起做實驗。

最後感謝我的父母和家人,支持我這十幾年來的求學過程,無怨無悔地提供我 生活所需,讓我能全心全意地投入在求學過程,而且當我在過程中感到疲累時,你 們的陪伴總會讓我恢復繼續走下去的動力,並且會提供我一些建議,讓我在這段路 程能走得更順利。

感謝大家!

中文摘要

常壓微電漿系統因不需要真空系統,且電子密度和能量密度高而具有局部高 反應性,在近年來有許多相關的研究被報導。其中,利用此系統於空氣下處理目標 物,在近幾年來受到生醫領域的學者關注,因為電漿與空氣反應後所產生的化合物 有殺菌之效果。

本實驗利用一交流電驅動低成本常壓微電產生系統(Microplasma generation devices, MGD)以產生任意維度小於 1 mm 之電漿進行實驗。此裝置為一介電質放 電型微電漿系統,主要是由兩層電極和介電質組成一「電極-介電質-電極」之結構, 而其電極圖樣製作方法為碳粉轉印法,此方法之優點為圖樣可客製化、製作時間短 且操作簡單,相當有利於實驗開發階段之研究。

本實驗為利用上述之裝置進行水酸化研究。提供一交流電使此裝置產生電漿, 並利用電漿與空氣反應,進而產生主要產物,如:二氧化氮(NO2)、過氧化氫(H2O2) 等,再藉由電漿產生的流動現象,將這些產物送往距離電漿約 3-5 mm 的去離子水 滴(約 10µL),並溶解於水中進行反應而達到酸鹼值下降之效果。其中,形成此流動 現象的原因為電漿中的離子所造成,因為周遭電場的影響,使離子會順著電場方向 移動,並與氣體中的分子相互作用,使氣體形成一流動。於研究中利用一簡易粒子 圖像測速系統偵測氣體流速,並觀測其流場。實驗改變電源供應頻率和電壓、電極 幾何參數,觀察氣體流速和流場的變化,並探討其與酸化速度的關係。實驗結果顯 示利用此裝置可在數十秒內使水的酸鹼值達到 3,且當電壓、頻率以及流速增加時, 可加快水酸化的速度,並且可以利用不同的電極圖案改變流場,進而改變酸化速度。

關鍵字:常壓微電漿、水處理

III



Abstract

Many studies in atmospheric-pressure microplasma systems have been reported in recent years, because they can be operated without vacuum system, and they have a lot of advantages, such as high electron density, high energy density and high reactivity in the local area. Atmosphere microplasma systems have been also paid attention by the researchers of biomedical engineering, because using the system to treat sample in air can be sterilized by compounds produced from reactions in plasma.

This wor uses a low-cost and atmospheric-pressure microplasma generation system driven by high voltage as an experimental device, and this device can produce microdischarges. This device is a dielectric-barrier-discharge-type MGD composed of two electrodes and one dielectric with a sandwich structure of "electrode-dielectricelectrode". The electrode pattern of device was fabricated by toner transfer method. This method has many advantages, such as customized, short fabricated time and easy operation, so it is suitable for research of laboratory investigation.

This work uses the above device to conduct experiment for water acidification. By applying a high voltage to MGD to generate plasma, the system formed key products in air plasma, such as NO₂. The products is transported by convective flow to 10 μ L of DI water droplet which is sit adjacent to the plasma generation electrode of the MGD with a distance of 3-5 mm, and the pH value decreased from 5.5 to 3 in 60 seconds by the dissolving of NO₂. The forming mechanism of this convective flow is that ions generated by MGD collide with moleculars in air by affect of electronic field, then the collision causes gas flow to direction of electronic field. In this research, flow velocity and flow pattern measured by a Particle Image Velocimetry (PIV) system made by our team. Experimental factors were including power-applied frequency, power-applied voltage and

geometric parameters of electrodes. Results showed that higher flow velocity could be obtained under circumstances of higher frequency or higher voltage, and it caused higher acidification rate. Besides, changing geometric parameters of electrodes can change flow pattern, and it effected acidification rate.

Keywords: atmospheric-pressure microplasma, water treatment

目錄

		自録	
誌謝	•••••		
中文摘望	要		III
Abstract			V
目錄	•••••		VII
圖目錄.			IX
表目錄.			XIII
第1章	緒	/ 論	1
1.1	前言		1
1.2	研究	目標與動機	2
1.3	論文	總覽	3
第2章	文	獻回顧	5
2.1	電漿	簡介 ^{1,2}	5
	2.1.1	電漿產生機制	5
	2.1.2	氣體崩潰電壓	7
	2.1.3	熱平衡電漿和非熱平衡電漿	9
	2.1.4	常壓及低壓電漿	11
2.2	常壓	微電漿系統	13
	2.2.1	微電漿簡介	13
	2.2.2	常見微電漿系統的種類 ⁸⁻²⁰	14
	2.2.3	微電漿應用	19
2.3	電漿	在水處理的應用	
	2.3.1	電漿直接接觸水的機制和種類	
	2.3.2	電漿無接觸水的機制和種類	27
	2.3.3	水的酸化現象於空氣電漿無接觸水系統 36,45,4	9, 51-54
2.4	電漿	系統在控制氣流的應用	
	2.4.1	利用電漿控制氣流之原理	

		2.4.2	表面電暈放電型致動器 58,59	
		2.4.3	表面介電質放電型致動器+	
		2.4.4	氣體流速檢測系統-粒子圖像測速 ^{71,72} (Particle Im	age Velocimetry,
			PIV)	
第	3 章	Ĵ	實驗設備及架構	47
	3.1	銅箔	舀基板微電漿產生裝置	47
		3.1.1	銅箔基板微電浆產生裝置之製備	47
		3.1.2	以銅箔基板微電漿產生裝置進行實驗之設備	51
	3.2	電券	是檢測	
		3.2.1	電性檢測	
		3.2.2	光學檢測	54
	3.3	液體	豊檢測	55
	3.4	氣驚	豊流速檢測	56
		3.4.1	簡易粒子圖像測速系統	56
		3.4.2	簡易 PIV 系統之流速檢測校準	59
第	4 章	Ĵ	實驗結果與討論	61
	4.1	光譜	普儀分析	61
	4.2	以釘	同箔基板微電漿產生裝置產生離子風	64
		4.2.1	離子風造成周圍氣體流動之流場圖	64
		4.2.2	距離對氣體流速之影響	67
		4.2.3	操作電壓與頻率對流速的影響	71
	4.3	銅箔	舀基板微電漿產生裝置:水酸化	73
		4.3.1	水在微電漿裝置之位置對於酸化速度之影響	73
		4.3.2	於開放環境下進行水酸化處理	77
		4.3.3	不同電漿操作條件對於酸化速率之影響	78
		4.3.4	電極圖樣對酸化速率之影響	80
第	5 章		吉果與未來展望	87
第	6章		参考文獻	

圖目錄

R	圖目錄 21 天同句聽的 Paschen's curve ³	
圖圖	2.1 不同氣體的Tasenen s eurve	
[圖	 2.3 電子溫度和氣體溫度於不同環境壓力下之示意圖 ^{5,8} 	
圖	2.4 於不同尺度下之微雷漿所生成之雷漿特性 ⁸	13
圖	2.5 (a)中空陰極放電型為電漿裝置之示意圖 ¹³ (b)毛細管放電	型微電漿裝置之示
	意圖 ⁹ (c)微電漿陣列裝置之示意圖 ⁵	
圖	2.6 針尖對平板式電漿裝置之示意圖 ¹⁴	16
圖	2.7 (a)無介電質電極型電漿噴流裝置之示意圖 (b)介電質放電	它型電浆噴流裝置
	之示意圖 (c)類似介電質放電型電漿噴流裝置之示意	圖 (d)單電極型電
	漿噴流裝置之示意圖 ¹⁵	17
圖	2.8 介電質放電型電漿系統之示意圖 ¹²	17
圖	2.9 由透明電極上方觀察絲狀放電之示意圖 ¹⁹	
圖	2.10 絲狀放電生成機制之示意圖 ¹⁸	
圖	2.11 (a)電容耦合式電漿裝置之示意圖 ^{22,23} (b)射頻驅動微電漿	系統結合氣相層
	析儀 ^{24, 25}	21
圖	2.12 利用微電漿噴流進行消毒之示意圖 ²⁹	21
圖	2.13 電漿直接接觸水系統與無接觸水系統之比較 ³⁶	24
圖	2.14 (a)直接液相放電系統之示意圖(b)液相電極氣相放電系統	范之示意圖(c)氣
	泡放電系統之示意圖 ³⁸	24
圖	2.15 (a)電漿噴流系統之示意圖(b)泡沫放電系統之示意圖 37	25
圖	2.16 直接液相相放電系統於陰極產生崩潰而形成絲狀放電機	卷制之示意圖,(a)
	到(b)為氣泡形成過程,(c)到(f)絲狀放電形成過程 ³⁹	25
圖	2.17 Bruggeman 等人利用高速攝影機觀察電漿崩退點形成方	式,(a)到(b)為絲
	狀放電轉為電弧放電過程之示意圖,(c)到(i)為輝光放	文電轉為電弧放電
	過程之示意圖 ³⁸	
啚	2.18 介電質放電型電漿於無接觸處理水系統之裝置 ³⁶	

圖	2.19	带電粒子的密度與時間之關係圖 48
圖	2.20	高反應性物質在氣體區的擴散距離及其數量密度經過電漿處理 100 秒
		36
圖	2.21	高反應性物質在氣體區的主要反應 ³⁶
圖	2.22	高反應性物質在液體區的擴散距離及其數量密度經過電漿處理 100 秒
		³⁶
圖	2.23	於不同時間中之水酸鹼度值 ⁴⁵
圖	2.24	利用煙霧觀察表面電暈放電型致動器控制氣流之示意圖 58,59
圖	2.25	表面輝光放電型致動器示意圖 ⁵⁴
圖	2.26	以直流電驅動之表面放電,其中(a)圖為流光放電加一條絲狀放電,(b)圖
		為輝光放電 ⁵⁴
圖	2.27	電流與氣體流速關係之示意圖 ⁵⁵
圖	2.28	於不同電流下之氣體流速分布圖 ⁵⁵
圖	2.29	表面介電質放電型致動器之結構示意圖 ⁶⁰ 40
圖	2.30	以表面介電質放電型致動器產生一表面氣流的過程 ⁶¹ 41
圖	2.31	左圖為此表面介電質放電型致動器的示意圖,右圖為此系統以操作電壓
		為 5 kVpp,操作頻率為 1 kHz 下產生的流速分布圖 66
圖	2.32	電極間距與氣體流速之關係圖 ⁶² 42
圖	2.33	以煙霧觀測表面介電質放電型致動器開與關時,其氣體流動的變化 ⁵⁴ 43
圖	2.34	利用數個表面介電質放電型致動器構成微電漿幫浦系統 ⁷⁰ 43
圖	2.35	粒子圖像測速系統之結構圖 ⁷² 45
圖	2.36	利用連續式雷射構成脈衝式雷射之示意圖 7246
圖	2.37	形成單方向片狀雷射光之示意圖 ⁷² 46
圖	3.1 \$	铜箔基板微電漿產生裝置之製備過程圖
圖	3.2	介電質型微電漿產生裝置之電極圖樣示意圖
圖	3.3	不同電極圖案之微電漿裝置之示意圖50
圖	3.4	以銅箔基板微電漿產生裝置進行水酸化之實驗設備圖
圖	3.5	用於計算電漿消耗功率之利薩如圖形 ¹⁷ 53
圖	3.6	簡易粒子圖像測速系統之裝置圖57

圖	3.7	利用簡易粒子圖像測速系統拍攝之影像並利用 Matlab 分析數據,其中紫
		色線為電漿,量點為二氧化鈦粒子
圖	3.8	簡易 PIV 系統之校準線60
圖	4.1	利用光譜儀收取電漿放出的光,並利用電腦處理所得之光譜圖62
啚	4.2	於密閉環境下,不同電漿處理時間的電漿放光之光強度(取波長為 335.89
		nm 之氮氟特徵峰)與其最大值之比值63
圖	4.3	於開放環境下,不同電漿處理時間的電漿放光之光強度(取波長為 335.89
		nm 之氮氟特徵峰)與其最大值之比值63
啚	4.4	利用煙霧觀察氣體流場之改變,而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻
		率為 20 kHz 的交流電驅動65
啚	4.5	以操作電壓 2.7 kV,操作頻率 20 kHz 之交流電驅動微電漿裝置產生電
		浆,並利用簡易 PIV 系統量測氣體流場,下圖中的紫色區域為電漿,
		而量測區域為上圖中的白色框部分66
圖	4.6	利用簡易粒子影像測速系統拍攝高於微電漿裝置 1-2、3-4、5-6 mm 之平
		面影像,再用 Matlab 計算氣體流動速度,其電漿以操作電壓為 2.7
		kV,操作頻率為 20 kHz 之交流電驅動70
圖	4.7	於操作頻率為 20 kHz 的條件下,利用簡易 PIV 系統測量不同電壓之氣體
		流速72
圖	4.8	於操作電壓為 2.7 kV 的條件下,利用簡易 PIV 系統測量不同頻率之氣體
		流速72
圖	4.9	於酸化實驗中水滴擺放之位置75
圖	4.10) 利用廣用試紙觀察去離子水酸鹼度之變化,圖中兩張試紙分別測量距
		離電極中間約3mm下游處(圖中電極上端之試紙)和上游處(圖中電極
		下端之試紙),(a)圖為未經電漿處理之水滴,而後面4張圖為電漿處理
		0、5、10、15和20秒之水滴,於操作電壓為2.7kV,操作頻率為20
		kHz 的交流電驅動微電漿裝置產生電漿75
圖	4.11	於不同位置下(圖 4.9),去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸鹼度值,
		而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動.76

圖 4.12 於開放和密閉系統中,去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸鹼度值, 而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動.77 圖 4.13 於操作電壓為 2.2、2.7 和 3.2 kV,去離子水滴於不同電漿處理時間下之 酸鹼度值,其中電漿之操作頻率為 20 kHz,其電漿消耗功率分別為 圖 4.14 於操作頻率為 5、10 和 20 kHz,去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸 鹼度值,而其中電漿之操作電壓為 2.7 kV,其電漿消耗功率分別為 圖 4.15 各電極圖案之微電漿裝置產生電漿之示意圖,其中電漿皆以操作電壓為 圖 4.16 微電漿裝置(b)的氣體流場示意圖,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動此裝置產生電漿,下圖中的紫色區域為電漿,而量 圖 4.17 微電漿裝置(c)的氣體流場示意圖,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動此裝置產生電漿,下圖中的紫色區域為電漿,而量

XII

表目錄

		表目録	
表	2.1	電子、離子、中性粒子的氣相反應 ²	
表	2.2	熱平衡電漿和非熱平衡電漿的主要性質49	
表	2.3	空氣電漿無接觸水系統之物質 ^{36,48,51} 29	
表	4.1	不同位置之氣體流動速度,於操作電壓為 2.7 kVpp,操作頻率為 20 kHz 的	
		交流電驅動微電漿裝置產生電漿69	
表	4.2	各電極圖案之微電漿裝置的電漿消耗功率和氣體流動速度,其電漿操作電	



第1章 緒論



1.1 前言

電漿(plasma)是由電子、離子、中性氣體、激發態粒子及自由基(radical)等粒子 所組成,亦被稱為物質的第四態。由於電漿中的物質,使其具有高能量和高反應性 的性質,故能讓在一般環境下需要高溫的製程,在電漿環境下能以相對低溫的條件 進行,使電漿有相當廣泛的應用,例如:蝕刻、表面改質、薄膜沉積等應用。

而電漿系統可依其系統之氣體壓力分為低壓電漿(low pressure plasma)和常壓 電漿(atmospheric pressure plasma),其中當操作壓力小於 0.001 atm 即可稱為低壓電 漿。低壓電漿系統於過去幾十年已有廣泛的發展,因為其高穩定性且容易控制氣氛 的特性,而廣泛應用於業界,但由於此系統需要真空設備且抽取真空相當耗時,而 導致其費用也相對較高,因此常壓電漿開始受到關注,因為此系統具有不依賴真空 環境的優點又能夠達到低壓電漿下的表現。

而隨著常壓電漿系統漸漸發展後,此系統相對於低壓電漿系統有更廣泛的應 用,像是電漿致動器、水處理等應用。許多研究發現當電漿產生時,會使周遭空氣 的流動改變,形成一從正極往負極的流動,稱之為離子風(ionic wind),其流速可超 過 10 m/s,目前較常應用在改變一物體表面的流動,使其產生一貼近於表面的流 場,而達到降低空氣阻力的效果。而於水處理應用,則是利用電漿於空氣下產生高 反應性物質,利用這些物質改變水的酸鹼值,常應用在生醫方面,利用此方法將水 溶液進行消毒、殺菌。

微電漿(microplasma)系統是指電漿產生區域中有任一維度(dimension)小於或 等於1mm之電漿系統,此類系統具有可在局部產生高能量密度、高電子密度的電 漿特性,且於常壓下亦可產生電漿,使其有相當廣泛的應用,例如分析化學、奈米 材料製程、生醫應用等。

1

1.2 研究目標與動機

常壓微電漿系統從幾十年前開始已有許多的研究與論述,至今發展出許多種類的常壓微電漿系統,而本研究所使用的系統為介電質放電型(dielectric barrier discharge, DBD)微電漿系統,此系統是利用碳粉轉印技術(toner transfer process)製作以印刷電路板(printed circuit board, PCB)為基底之低成本微電漿裝置。

介電質放電型微電漿系統產生的電漿較穩定且其裝置壽命較長,最重要的是 其系統溫度低,使其廣泛應用在生醫方面。近年,有研究團隊發表論文顯示,利用 此系統所產生的電漿與空氣反應,可產生高反應性含氮物質(reactive nitrogen species, RNS)和高反應性含氧物質(reactive oxygen species, ROS),利用其達到殺菌、 消毒的目的。而本研究的目的即為利用上述之低成本 MGD 產生高反應物質與去離 子水進行反應,進而探討水的酸鹼值變化,並討論各種參數對其性質變化之影響。 其中,利用此裝置產生電漿時,會產生離子風,進而改變周遭氣體的流動,而本研 究即利用此特性控制氣體流動,使高反應性物質因電漿而產生時,同時此流場會將 其帶至去離子水處進行反應,進而探討流速對水酸鹼度之變化速度的影響。

1.3 論文總覽

論文第一章為序論,闡述研究動機及目標。第二章為文獻回顧,從電漿簡介至 微電漿系統的種類、發展與應用;接著,介紹電漿在水處理之應用,其不同裝置以 及電漿與空氣所產生之高反應性物質與水之反應;最後,介紹電漿控制氣流之原理, 以及其裝置、應用和流速檢測設備原理。第三章為實驗設備與架構,包含微電漿裝 置之製作方法、研究中所使用之各種檢測工具和實驗流程。第四章為實驗結果與討 論,探討各種參數對氣體流速和水的酸鹼度變化的影響,並進行研究結果的分析與 討論。第五章為結果與未來展望,針對研究進行總結,並找出可進行改善和努力的 目標方向。第六章為參考文獻。



第2章 文獻回顧



2.1 電漿簡介^{1,2}

電漿是一種準電中性(Quasi-neutral)且具高反應性的氣體團,被稱為「物質的第四態」,是由電子、離子、自由基、中性氣體、激發態粒子等所組成。其形成條件 是施加一足夠高的能量(熱能、化學能、核能、或施加高電壓等)於氣體,當氣體部 分或完全游離化後,即形成電漿。

2.1.1 電漿產生機制

大氣中因存在宇宙射線,使氣體中有極少量因宇宙射線而游離的電子產生。因氣體 中的電子質量輕且帶有負電荷,若對氣體施加電場,電子會受到電場加速而形成高 動能的電子,進而與氣體中的粒子進行碰撞,而產生一連串複雜的反應,表 2.1 列 出幾項較常見的反應²,這些反應使電漿中產生高能量和高反應性的物質(例如:自 由基、激發態粒子等),讓在一般環境下需要高溫的製程,在電漿環境下能以相對 低溫的條件進行。

反應名稱	反應式	描述
		中性粒子經高能電子撞
激發(Excitation)	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	擊後,而從基態變成激
		發態。
		激發態的中性粒子將能
鬆弛(relaxtion)	$A^* \rightarrow A + hv$	量以光形式釋放,而回
		到低能量態或基態。

表 2.1 電子、離子、中性粒子的氣相反應²

		カリルフルさルホフロ
		Ψ性粒 士經 尚能 電 士 撞
游離(Ionization)	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	擊後,而使中性粒子的
		外層電子游離。
		▲ · 単 / · · · · · · · · · · · · · · · · ·
		中性粒子經高能電子撞
解離(Dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow 2A + e^-$	擊後,其鍵結被破壞而
		形成自由基。
		經解離後的中性粒子被
解離吸附	$e^- + A_2 \rightarrow A + A^-$	電子吸附而形成帶負電
(Dissociative attachment)		荷的離子。
解離游離		經解離後的中性粒子,與
(Dissociative ionziation)	$e^- + A_2 \rightarrow A + A^+ + 2e^-$	電子產生游離反應。
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	經電子與正離子的複
空間複合		会, 使带雷粉子 數量
(Volume recombination)		山。
制油石面		
料 族人姓西西	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	激發態的中性粒子與其
(Penning dissociation)		他中性粒子進行解離和
刺激好離	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e^-$	游離反應。
(Penning ionization)		
雨花六梅		正轴工的山州轴工准行
电何父探	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	山畔了兴下任佛丁进门
(Charge exchange)		电何父揆。
		エク払フレルエルナル
離子重組	$A^+ + B^- \rightarrow AB$	止貝輝十進行重組產生
(Recombination of ions)		新的分子。

要產生電漿所需的崩潰電壓 V_b(Breakdown voltage),可由式 2.1(Paschen's law¹) 得知:

$$V_b = \frac{Bpd}{\{\ln(Apd) - \ln[\ln(1+\gamma^{-1})]\}}$$
 $\vec{x} \ 2.1$

其中 p 為操作氣體壓力,d 為兩電極間距,A、B 為與氣體種類有關之常數, y 為電 極材料之二次電子放射係數(Secondary electron emission coefficient)。根據此公以 pd 乘積對崩潰電壓 Vb 作圖,可得 paschen's curve。圖 2.1³ 為不同氣體的 Paschen's curve,從圖中可看出不同氣體的表現有所不同,但在某個 pd 乘積值上有最小的崩 潰電壓。當 pd 乘積大時,亦即當氣體操作壓力大或電極間距大時,因氣體壓力大, 電子容易與氣體分子發生碰撞,導致其累積的能量不足以使氣體粒子游離化,所以 需要較高的崩潰電壓,而在電極間距大時,電場相對會變小,所以亦需要較高的崩 潰電壓;而當 pd 乘積小時,亦即當氣體操作壓力小或電極間距小時,因氣體壓力 小,電子不易與氣體分子發生碰撞,所以需要較高的崩潰電壓,而在電極間距小時, 電場雖然會變大,但因間距小,所以亦需要較高的電壓使電子能有足夠的能量與氣 體分子進行游離反應。





圖 2.1 不同氣體的 Paschen's curve³

因為不同的能量源和形成電漿的所耗能量多寡,會形成不同特性的電漿,圖 2.2 為不同類型電漿的電子溫度和電子密度示意圖⁴。而這些電漿基本上可以分為, 熱平衡電漿(Thermal-equilibrium plasma)和非熱平衡電漿(Non-thermal-equilibrium plasma),以上兩者的比較如表 2.2 所示⁴。

當電漿的粒子達熱平衡,即電子溫度、離子溫度、中性粒子溫度達平衡,此種 類型的電漿即為熱平衡電。熱平衡電漿具有高熱通量的特性,主要用於材料加工和 廢料處理等領域。 而反之當電漿中電子無法將能量有效地傳遞給離子和中性粒子 時,此時會造成電子溫度遠高於離子溫度和中性粒子溫度,此種類型的電漿即為非 熱平衡電漿。因非熱平衡電漿具有低氣體溫度的特性,主要用於處理不耐熱的物質, 像是高分子和生物組織等。

	熱平衡電漿	非熱平衡電漿
電子、離子和中性粒子的 溫度比較	$T_e \approx T_i \approx T_g$	$T_e \gg T_i \approx T_g$
電子密度	高電子密度(>10 ²⁰ m ⁻³)	低電子密度(<10 ¹⁹ m ⁻³)
例子	電弧電漿(Arc plasma) Te≈Ti≈Tg=10,000 K	輝光放電(Glow discharge) T _e ≈10,000−100,000 K T _i ≈T _g ≈300−1000 K

表 2.2 熱平衡電漿和非熱平衡電漿的主要性質 4





圖 2.2 不同電漿的電子密度和電子溫度示意圖 4

在探討電漿特性時,操作氣體壓力是一項很重要的參數,大致可分為常壓電漿 和低壓電漿,圖 2.3⁵ 為不同壓力下電子溫度和氣體溫度變化的示意圖。在低壓的 環境下,因為電子與氣體分子的碰撞頻率低,導致其能量無法有效地傳遞給氣體分 子,而無法達成熱平衡,所以低壓電漿為非熱平衡電漿。此電漿系統因產生的電漿 較穩定且均勻,已被廣泛應用於半導體產業蝕刻製程與鍍膜的製程,且因其氣體溫 度低,也常被應用於生醫方面 ^{6.7}。然而,此系統需要在低壓的環境,而真空設備 又往往過於昂貴、笨重,而且其操作過程冗長,所以進而往常壓電漿系統發展。

而在常壓的環境下,因為電子與氣體粒子的碰撞頻率高,使能量能有效率的傳 遞給氣體粒子而達熱平衡,屬於熱平衡電漿,然而這類電漿系統因為溫度過高且不 穩定而使製程受到限制,再加上上述低壓電漿的缺點,使常壓非熱平衡電漿系統應 運而生,像是介電質放電系統(Dielectric barrier discharge)、常壓電漿噴流 (Atmospheric pressure plasma jet)、暈光放電(Corona discharge)等。





圖 2.3 電子溫度和氣體溫度於不同環境壓力下之示意圖 5,8

2.2 常壓微電漿系統



2.2.1 微電漿簡介

微電漿被定義為產生在任一尺度小於或等於 1 mm 之電漿系統,因其特殊的 電漿性質,成為近年來新興的領域^{5,9-13}。由圖 2.1³的 Paschen's curve 得知當 pd 值在 1-10²(torr·cm)時,崩潰電壓可得最小值;而因為微電漿尺度為 1 mm,為得最 小崩潰電壓,所以微電漿系統基本上都操作在常壓的環境下。而且由圖 2.4 所示⁸, 當電漿尺度由傳統電漿(約在 1-10² mm)縮小至 1 mm,電子密度反而上升。此外, 因為電漿尺度很小,導致氣體在系統中的滯留時間縮短,而使電子溫度與氣體溫度 沒有充分的時間達熱平衡,所以常壓微電漿系統屬於非熱平衡電漿。

綜上所述,常壓微電漿系統因為尺度小,致使其功率小且氣體溫度低,但其電 子密度卻相對變大,由於這些特點,使微電漿系統的應用相當廣泛。



圖 2.4 於不同尺度下之微電漿所生成之電漿特性⁸



(1) 微腔體放電型電漿(microcavity discharges):

微腔體放電型電漿的構想是將電漿的產生範圍限制在一個區域內,藉由這 種結構讓電漿產生區域易受控制而產生較穩定的電漿。以下是常見的微腔體放 電型電漿:

(a) 中空陰極放電型微電漿(microhollow cathode discharges,MHCD):

其構造如圖 2.5(a)所示¹³,兩電極間存在介電質層,並在其上製作一個貫穿 三層結構之孔洞(或不貫穿陽極部分),利用此結構可將電漿限制在孔洞內。

- (b) 毛細管放電型微電漿(cappilary discharges plasma): 其構造如圖 2.5(b)所示^{9,14},用毛細管當介電質覆蓋一電極或兩電極,而每 個毛細管的直徑和長度微 10:1,此結構可產生高密度的電漿。
- (c)微電漿陣列(microdischarge-arrays):

微電漿陣列是一裝置上有數個可以同時產生電漿的微腔體,如圖 2.5(c)所示⁵,每個微腔體都是一獨立的電漿產生裝置,這種結構不僅可以增大電漿的 處理面積,亦有潛力把各個微腔體作為微反應器。

(2) 針尖對平板式電漿(pin-to-plate-type plasma):

其結構如圖 2.6 所示¹⁴,一電極為截面積小的金屬導體(針尖、金屬導線),另 一電極為平面的導體,由於電極面積小且曲率大,使其表面的電子密度高,造 成較大的電場,此種構造容易產生電漿,但由於這種特性,也容易產生輝光放 電致電弧放電的轉換(Glow-to-arc transistion),致使電漿不穩定,所以這個系統 通常會串連電阻以降低電流,或是控制電極間距,亦可使用脈衝式(Self-pulse) 電源避免產生電弧放電。

(3) 微電漿噴流(Microplasma jet):

微電漿噴流的構想是在微管裡產生電漿,然後通入高流量的氣體,將電漿裡的高反應性但存在時間短的物質(如自由基、帶電離子等)帶離微管外,使其可以處理無法放進微管內的樣品(如表面積大、液體等),其構造如圖 2.7 所示¹⁵, 大致分為4種:(a)無介電質電極型電漿噴流(Dielectric-free electrode jets,DFE jets) (b) 介電質放電型電漿噴流(Dielectric barrier discharge jets,DBD jets)(c)類似介 電質放電型電漿噴流(DBD-like jets)(d)單電極型電漿噴流(Single electrode jets), 而其中 DFE jets 因為需要較高的能量才能產生電漿,導致其氣體溫度高,適合 處理耐熱的材料,其餘3種因氣體溫度較低,被廣泛應用於生醫方面。 (4) 介電質放電型電漿¹⁶⁻¹⁸

介電質放電型電漿的構造為兩電極之間存在一層或多層介電質,如圖 2.8 所示 12,因為介電質會阻擋直流電通過,所以此系統需要以交流電為電源,而此介電 質的功用除了保護電極,增加系統的使用壽命外,亦會限制電流,避免產生電 弧放電,這種特性使其能在常壓下產生穩定的電漿。而在常壓操作下,介電質 放電型微電漿通常會產生絲狀放電(Filaments discharges),由許多細小之平行電 流的微放電所組成,如圖 2.9 所示¹⁹;而其產生機制如圖 2.10 所示¹⁸,當系統 所施加的電壓達到崩潰電壓時,兩電極間的的自由電子會受電場加速,並碰撞 氣體分子而游離出新的自由電子,而這些電子會繼續受電場加速而游離,在這 些一連串的反應下,使系統發生突崩倍增現象(Avalanche),造成系統的電子數 量大幅增加。這些電子將會快速地向正極移動,並於介電質上累積電荷,逐漸 在正極表面的局部區域產生電場,當電場強度夠大時,將會形成流光放電 (Streamer),並連接兩電極。當微電漿連接兩電極時,電漿中的正負離子會往兩 極移動,並產生一與外加電場方向相反的電場,使微電漿無法聯繫而消失,上 述產生微電漿的過程會持續幾個 ns。而當施加電壓極性交換時,會重複以上過 程,再次產生電漿,不過因為原來生成微電漿的區域可能殘存累積電荷,使流 光放電會傾向在原來生成電漿的部分產生電漿。因為電漿只會持續半個週期的 特性,所以介電質型微電漿放電需要交流電源才能持續產生電漿。

15



圖 2.5 (a)中空陰極放電型為電漿裝置之示意圖 ¹³(b)毛細管放電型微電漿裝置之示意圖 ⁹(c)微電漿陣列裝置之示意圖 ⁵



圖 2.6 針尖對平板式電漿裝置之示意圖 14



圖 2.7 (a)無介電質電極型電漿噴流裝置之示意圖 (b)介電質放電型電漿噴流裝置 之示意圖 (c)類似介電質放電型電漿噴流裝置之示意圖 (d)單電極型電漿噴流裝置 之示意圖¹⁵



圖 2.8 介電質放電型電漿系統之示意圖 12





圖 2.9 由透明電極上方觀察絲狀放電之示意圖 19



- I high voltage electrode 2 electric field lines 3 earth electrode
 - ① Townsend-phase



3 phase of cathode sheath forming



discharge channel

- 2 ionisation or streamer phase
- 圖 2.10 絲狀放電生成機制之示意圖 18


(1) 化學分析²⁰:



電漿系統中,當高能電子撞擊氣體粒子,會使氣體粒子激發,而這些激發態粒 子將能量以光的型態釋出,利用偵測釋出的特徵光,從而達到物質分析的效果。 Eijkel 等人²¹利用直流電產生氦氣電漿的微電漿系統,是第一個藉由在芯片上 建立微電漿系統的分子放射偵測器。Guchardi 和 Hauser²²在石英毛細管上建立 常壓微電漿系統(2.11(a))^{22, 23},此系統為電容耦合式電漿(Capcitively couple plasma),利用放射光強度做定量分析,可偵測濃度等級達 ppb 的物質含量。目 前很多氣相層析儀也結合微電漿偵測器來進行物質分析,其優點為能同時偵測 不同元素,Pedersen-Bjergaard 等人²⁴即利用射頻(Radio frequency)驅動的微電 漿系統結合氣相層析儀(2.11(b))^{24,25}。

(2) 奈米材料製備^{26,27}:

因為微電聚在常壓下能產生穩定的電聚,且能在一侷限範圍內產生高能量密度 且高含反應性物質(自由基)的環境,使其能有效率的分解預處理物(Precursor), 加快奈米粒子的形成,且因奈米粒子在微電聚反應器的滯留時間短,所以用此 方法製備的奈米粒子有較窄的粒徑分布。Chiag 等人²⁸將鎳先驅物混入氫氣, 並通入以直流電驅動的微電聚系統,得到粒徑範圍在 1-10 nm 的奈米鎳粒子。 中醫 應 用:

(3) 生醫應用:

因為微電漿為非熱平衡電漿,使氣體溫度接近室溫,在生醫方面常被用來處理 不耐高溫的物質(生物組織、高分子材料等),或用來處理傷口、消毒等。Liu 等 人²⁹即利用以直流電驅動的微電漿噴流裝置(如圖 2.12)處理細菌,在數十分鐘 內能達到完全殺菌的效果,且殺菌過程中樣品的溫度不超過45℃。而目前在生 醫方面的應用上最受注目的是利用電漿處理傷口,除了能達到消毒外,因為電 漿而產生的活性物質會促使傷口快速癒合,目前在醫院已廣泛應用³⁰。

(4) 表面改質(Surface modification):

表面改質是電漿領域中一個很廣泛的應用,例如薄膜沉積³¹、表面清潔²³、改 變表面的物理或化學性質等,其原理相單簡單,以表面清潔為例,可分為物理 性或化學性的反應,物理性的原理是以帶正電的離子利用電漿與基材間電位差 而加速往基材表面進行離子轟擊(Ion bombardment),達到移除表面殘留物的目 的;而化學性的原理則是由電漿中具高活性的自由基與基材表面的物質反應, 形成不易附著愛表面的物質而脫落,例如常見的玻璃清洗製程中則是利用氧氣 或大氣電漿將玻璃表面附著的微粒去除達到清潔的功效。而其他如改變表面的 物理或化學性質的原理,則是利用電漿中高反應性物質,與材料表面的物質進 行反應,形成具有特定性質的官能基,而造成表面性質改變,如親疏水性³²、 可印刷性³³等性質。

(5) 汙染物控制:

近年來,利用微電漿系統進行破壞汙染環境之化合物的應用獲得越來越多的關 注及研究,像是氮化物^{31,34}、染料氣體中的硫化物³⁴、分解有揮發性有機化物 ³⁵(氯碳化合物、氟氯碳化物)等。而利用電漿處理汙染物之方法會崛起的原因是 電漿中含有高反應性物質,因為此特性導致這些反應不需要高溫或觸媒即可進 行,且可將汙染物控制在相當低的濃度。



圖 2.11 (a)電容耦合式電漿裝置之示意圖 ^{22,23}(b)射頻驅動微電漿系統結合氣相層 析儀 ^{24,25}



圖 2.12 利用微電漿噴流進行消毒之示意圖 29

2.3 電漿在水處理的應用

因為常壓電漿有在常壓下產生穩定電漿的優勢,相對於低壓電漿而言,其裝置 比較簡便且容易操作,使其應用相當廣泛,像是廢水處理、生醫應用、奈米材料科 技等。然而大部分的應用都在含有水氣的空氣下處理,所以在探討電漿、水與空氣 之間的反應就顯得相當重要。而依反應機制的不同,可將電漿與水之間的反應分為 電漿直接接觸水及電漿無接觸水,兩者比較由圖 2.13 所示 ³⁶。

2.3.1 電漿直接接觸水的機制和種類

因為電漿和水之間的接觸型態不同,會影響電漿的性質,所以電漿直接接觸水 的電漿系統依其不同的電漿產生方式分成以下三種^{8,37,38}:

(1)液相直接放電(Direct liquid phase discharges)^{39,40}:

其構造為如圖 2.14(a)所示,將兩電極皆放置於水中,兩電極的形狀可為針尖或 平板,通常以脈衝式(Pulse)電源驅動,而以此方式產生的電漿會在水中形成絲狀 放電(Streamer discharges)或電暈放電(Corona discharges)。

在水中直接產生電漿的機制幾十年來一直受到討論,而目前最被學術界所接受的理論為氣泡生成機制崩潰理論(Bubble mechanism breakdown theory),原因 是因液體密度較氣體高且電子在液相中存在時間很短,所以不容易形成崩潰現 象。其機制是當施加一電壓於兩電極時,電極附近的水因為受熱汽化而產生氣泡, 而在氣泡中形成崩潰現象,電漿形成過程如圖 2.16 所示²³。

(2) 氣相放電(Discharges in the gas phase over liquid)^{41,42}:

其基本構造為驅動電極置於空氣,通常為針尖形狀,而另一電極則放置於水中, 如圖 2.14(b)所示 ³⁸,當施加電壓於兩電極時,會在針尖和液面之間產生輝光放 電,但由於在常壓下電極間之放電會呈現不穩定狀態而容易轉為電弧放電,且針 尖與氣液界面的電漿型態會受到針尖直徑與兩電極間間距影響,主要以針尖直 徑(r)與兩電極間距(d)比分為三種型式,在 $\frac{r}{d}$ 》1時,其崩潰點會在泰勒錐(Talor cone)完整形成後出現,而在 $\frac{r}{d}$ 《1時,其崩潰點會受電極影響,當針尖做為陽極時 會觀察到絲狀放電轉為電弧放電之過渡期,反之當針尖做為陰極時則會觀察到 輝光放雷轉為電弧放電之過渡期,如圖 2.17 所示³⁸。

除了上列形式外,亦有利用電漿噴流來達到電漿與液面的接觸,其構造如圖 2.15(a)所示³⁷,藉由從外部通入氣體進入由介電質圓管和電極所組成的電漿系統, 此種系統相較於上述圖 2.14(b)³⁸的系統電流較小但電漿較穩定,在生醫應用上 相當廣泛。

(3) 氣泡放電(Discharges in bubbles in liquid)³⁶:

如圖 2.14(c)所示³⁸,藉由從外部通入氣體進入水中,當施加一電場於兩電極時, 會在氣泡中崩潰產生電漿,其氣體溫度和電子密度除了會受到氣泡中的氣氛、施 加電壓影響外,亦會受溶液的電導度和泡泡的大小影響。

氣泡放電還有另一特殊情況,當通入氣體流量很大時,會在水中形成泡沫(Foam), 即為此氣液混合系統中氣體含量佔90%以上,如圖 2.15(b)所示³⁷,相較於上述 系統,其氣液交界面積大,因而處理液體的速度較快。

因為電漿直接接觸水,而使只存在於電漿中的高反應性物質能於液相進行反 應,使其反應機制相對於電漿無接觸水系統多,如圖 2.13 所示³⁶,所以其應用也 相對廣泛。Webb 等人⁴³利用圖 2.14(b)³⁸之系統偵測溶液中的金屬,因為此系統 電流強,所以當電漿與水接觸時,導致溶液因高溫而蒸發至空氣,使溶液中的金屬 受電子激發而發光藉此得知金屬的種類。Ikawa 等人⁴⁴利用微電漿噴流裝置處理 水,其利用噴流的特性,使短生命週期之高反應物質能至水面進行反應,而產生大 量可達到消毒及殺菌效果的物質,且其殺菌速率相對於電漿非接觸水系統快。





圖 2.13 電漿直接接觸水系統與無接觸水系統之比較 36



圖 2.14 (a)直接液相放電系統之示意圖(b)液相電極氣相放電系統之示意圖(c)氣 泡放電系統之示意圖³⁸



圖 2.15 (a)電漿噴流系統之示意圖(b)泡沫放電系統之示意圖 37



圖 2.16 直接液相相放電系統於陰極產生崩潰而形成絲狀放電機制之示意圖,(a) 到(b)為氣泡形成過程,(c)到(f)絲狀放電形成過程³⁹





圖 2.17 Bruggeman 等人利用高速攝影機觀察電漿崩退點形成方式,(a)到(b)為絲狀 放電轉為電弧放電過程之示意圖,(c)到(i)為輝光放電轉為電弧放電過程之示意圖 38

電漿無接觸水的裝置基本上皆是使用介電質放電型電漿裝置,因為電漿要以 不碰觸水的形式來進行處理,其電漿處理後的物質需要以擴散來與水做接觸,如圖 2.18 所示³⁶,所以需要花費較長的時間進行處理,而介電質放電型電漿裝置能在常 壓下產生穩定的電漿,且其壽命相對於其他電漿裝置長,適合用於電漿無接觸水的 系統。但由於此系統需大量的時間處理,因此以增加處理樣本的量來彌補上述缺點, 所以 Oehmigen 等人⁴⁵利用網狀電極以增加電漿產生區域的面積來處理更大量的 水,如圖 2.19 所示³⁶,或縮小電漿與水的距離以縮短電漿產生物質到水之間的擴 散時間。

因為電漿無接觸水的特性,所以相較於電漿直接接觸水的系統,其預處理物較 不會遭受破壞,但由於電漿與水的距離過長,亦導致電漿產生的活性物質,在與水 接觸前即被反應掉,因此其應用就相對較少,目前在生醫方面常用來做消毒、殺菌 等應用^{46,47}。

本小節主要在探討空氣電漿無接觸水的系統,因為在空氣的環境下,產生出的 高反應性含氧物質(Reactive oxygen species, ROS)及高反應性含氮物質(Reactive nitrogen speices, RNS)與水進行反應後,會增加水的活性,以利於水對其他物質的 反應,在此類的文獻中通常稱之為電漿活化水(Plasma-activated water, PAW)。

此系統可分為3個區域進行討論,如表2.3所示³⁶: (1)電漿區⁴⁸:

在電漿區中,因為受到高能電子的碰撞,致使產生許多高反應性物質(離子、自由基、高反應性之中性原子或分子),但由於這些高反應性物質一離開電漿區域, 就被反應形成較穩定的中性分子,如圖 2.19 所示⁴⁸,其存在於氣相中的時間小 於 100 μs。

(2) 氣體區 46-51:

在氣體區中的物質,大致上可分為高反應性含氧物質及高反應性含氮物質,但並 非每個物質皆能存活到擴散至液面,其擴散距離與物質在空氣中的擴散係數和 生命週期(Lifetime)相關,如圖 2.20 所示³⁶,能擴散至水面的高反應性含氧物質 及高反應性含氮物質分別為 H₂O₂、O₃和 NO₂、HNO₂、HNO₃、N₂O₅、N₂O,而 其餘物質像是自由基(O、N)、高反應性物質(NO)等,因其反應性高,皆在空氣區中反應為較穩定物質,其主要反應如圖 2.21 所示。 (3)液體區 ^{36,46,47,50,51}:

在液體區的物質濃度會受到其本身的亨利常數(Henry's coefficient)影響,而物質 在液體區的擴散距離和其濃度則會依其在液相中的擴散係數和其本身的化學反 應性而定,如圖 2.22 所示³⁶,因為亨利常數低的物質,其溶解度較低,導致在 氣相中含量較高的物質於液相中反而含量變低,像是 O₃(亨利常數為 0.2298)和 N₂O₂(亨利常數為 0.611)分別與 H₂O₂(亨利常數為 2.1×10⁻⁶)和 HNO₂(亨利常數為 1198)比較,前者於氣相中的量比後者多,但前者於液相中的量反而比後者低。 較為值得注意的是在高反應性含氧物質中,OH⁻aq、HO₂⁺aq 是在液相中因反應而 產生並不是從氣相中溶於液體而產生,其中 OH⁻aq 因與其他物質反應,導致其靠 近液面的濃度低,而在含氮物質中,因為 NO₃⁻aq 相對於其他物質穩定,使其在液 相中含量最多。



表 2.3 空氣電漿無接觸水系統之物質 36,48,51

電漿區	陽離子	$N^{+} \cdot N_{2}^{+} \cdot N_{3}^{+} \cdot N_{4}^{+} \cdot NO^{+} \cdot N_{2}O^{+} \cdot NO_{2}^{+} \cdot H^{+} \cdot H_{2}^{+} \cdot$
		$\mathrm{H}_{3}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\checkmark}} \mathrm{O}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\vee}} \mathrm{O}_{2}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\vee}} \mathrm{O}_{4}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\vee}} \mathrm{OH}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\vee}} \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{+} \mathrel{\scriptstyle{\vee}} \mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}$
	陰離子	
		$e \cdot O^- \cdot O_2^- \cdot O_3^- \cdot O_4^- \cdot NO^- \cdot NO_3^- \cdot H^- \cdot 0H^- \cdot$
		$N_2O^- \cdot NO_2^-$
	中性分子	$N(^{2}D) \cdot N_{2}(A^{3}\Sigma) \cdot N_{2}(B^{3}\Pi) \rightarrow H \cdot N \cdot H_{2} \cdot N_{2} \cdot$
		$H_2O \cdot O_2 \cdot O(^1D) \cdot O \cdot O_2(a^1\Delta) \cdot O_3 \cdot OH \cdot HO_2 \cdot$
		$H_2O_2 \cdot NO \cdot NO_2 \cdot NO_3 \cdot N_2O_3 \cdot N_2O_4 \cdot N_2O_5 \cdot$
		$HNO_2 \cdot HNO_3 \cdot N_2O \cdot HNO$
氣體區	$N \cdot N_2 \cdot H_2O \cdot O \cdot O_2(a^1\Delta) \cdot O_3 \cdot OH \cdot HO_2 \cdot H_2O_2 \cdot O_2 \cdot NO \cdot$	
	$NO_2 \cdot NO_3 \cdot N_2O_3 \cdot N_2O_4 \cdot N_2O_5 \cdot HNO_2 \cdot HNO_3 \cdot N_2O \cdot HNO \cdot H_2$	
液體區	$O_{aq} \cdot O_2(a^1 \Delta)_{aq} \cdot O_{3aq} \cdot OH_{aq} \cdot HO_{2aq} \cdot HO_{3aq} \cdot H_2O_{2aq} \cdot N_2O_{2aq} \cdot$	
	$H_{aq} \cdot H_{2aq} \cdot NO_{aq} \cdot NO_{2aq} \cdot NO_{3aq} \cdot N_2O_{3aq} \cdot N_2O_{4aq} \cdot N_2O_{5aq} \cdot$	
	$HNO_{2aq} \cdot H^{+}_{aq} \cdot HO_{2aq}^{-} \cdot H_{2}O_{aq} \cdot OH^{-}_{aq} \cdot O^{-}_{aq} \cdot O_{2aq}^{-} \cdot O_{3aq}^{-} \cdot O_{3aq}^{-} \cdot O_{3aq}^{-} \cdot O_{3aq}^{-} \cdot O_{2aq}^{-} \cdot O_{$	
	$NO_{2aq}^{-} \cdot NO_{3aq}^{-} \cdot N_2O_{aq} \cdot O_2NOO_{aq}^{-} \cdot ONOO_{aq}^{-} \cdot $	
	$HNO_{3aq} \sim O_2NOOH_{aq}$	





圖 2.18 介電質放電型電漿於無接觸處理水系統之裝置 36



圖 2.19 帶電粒子的密度與時間之關係圖 48





圖 2.20 高反應性物質在氣體區的擴散距離及其數量密度經過電漿處理 100 秒 36



圖 2.21 高反應性物質在氣體區的主要反應 36



圖 2.22 高反應性物質在液體區的擴散距離及其數量密度經過電漿處理 100 秒 36

2.3.3 水的酸化現象於空氣電漿無接觸水系統^{36,45,49,51-54}

利用空氣電漿無接觸水之系統,可產生高反應性含氧物質及高反應性含氧物 質,在上一小節列出其主要的物質及其產生之機制,可了解電漿活化水中所含之物 質,然而此系統大部分應用於生醫方面,所以這類高反應性物質在水中的反應及對 水造成的影響也受到關注,其中較為受到重視的性質變化為水的酸鹼度,因其對消 毒及殺菌有相當大的影響。

造成水酸鹼度下降最主要的因素為 HNO2和 HNO3的水解,其中因為 HNO3的 pKa 較大,其造成酸化之影響亦較 HNO2來的重要,而產生 HNO3最主要的反應如 下所示:

$$2NO_{2aq}$$
+H₂O_{aq}↔ NO_{2aq}^{-} + NO_{3aq}^{-} + $2H_{aq}^{+}$ 式 2.2

$$NO_{aq} + HO_{2aq} \rightarrow ONOOH_{aq}$$
 $\ddagger 2.4$

而其造成水之最低酸鹼度值約為3,如圖2.23所示。



圖 2.23 於不同時間中之水酸鹼度值 45

2.4 電漿系統在控制氣流的應用

近年來,常壓電漿系統已有廣泛的發展,許多研究者發現當電漿產生時,會改 變周遭氣體的流動情形。此現象早在 1979 年,由 Velkoff 等人 ⁵⁵利用電暈放電系 統於常壓下發現隨著電場改變時,流體的轉移點(Transition point),為層流與紊流之 交界點)會跟著移動,而在 1983 年,Malk 等人 ⁵⁶和 Bushnell⁵⁷ 等人利用電暈放電系 統發現當電漿裝置驅動時,會產生離子風現象,進而影響氣體流動。而至今利用電 漿系統控制氣體流動的裝置,又稱電漿致動器(Plasma actuator),此系統產生的流體 速度已可達 10 m/s 以上,其相較於利用機械輔助來達到改變氣體流動情形的裝置 而言,電漿致動器擁有能量消耗少、系統簡單且可以即時性地改變氣體流動情形, 目前較常應用於航空工業。而依提供的電源可將其分為以 dc 驅動的表面電暈放電 型致動器(Surface corona discharge actuator),兩種系統的區別會在後面章節介紹。

2.4.1 利用電漿控制氣流之原理

當在兩個電極之間施加高電位差時,其中電子因為電場而加速並撞擊中性分子,造成離子產生,而這些離子因電場作用從高壓電極移動到接地電極。再藉由離子與空氣分子間的作用力,引起「離子風」的流體運動,其流動現象如圖 2.24 所示 ^{58,59}。而這些離子的移動方向基本上都是由陽極流到陰極,主要原因是因電子與離子質量相比,電子質量可以忽略不計,因此離子風主要是由陽極到陰極的正離子引起。

而這些系統通常都應用在表面非熱平衡電漿所構成的致動器,因為它可在物 體表面產生離子風,加速靠近表面的切向氣流,以改變邊界層內的氣流分佈。這個 系統的主要優點是直接將電能轉化為動能,而不需要移動機械零件。其次,其響應 時間非常短,可實現高頻率的實時控制;其缺點是能量轉換效率低下,在某些情況 下會產生臭氧等外來氣體。



(a) Plasma off Smoke wire Anode Cathode (b) Plasma on

圖 2.24 利用煙霧觀察表面電暈放電型致動器控制氣流之示意圖 58,59

表面電暈放電型致動器的基本節構如圖 2.25 所示 ⁵⁴,由一高壓端電極和一接地 電極或無接地電極所組成,且為了產生更強的電場,其高壓端通常為一導線或者針 尖,而電漿產生在兩電極之間和電極表面,如圖 2.26 所示 ⁵⁴,致使其氣體流動方 向侷限在表面。利用此系統可以改變氣體的流動方向,甚至可將紊流(Turbulent flow) 轉換成層流(Laminar flow),如圖 2.24 所示 ⁵⁵,其流速可達 25 m/s 以上。

因為此系統為利用電能來控制氣體流動,所以其流動速度及方向受電流大小及 電場大小控制,當電流或者電場越大時,其氣體流動速度會越快,如圖 2.27 所示 ^{55。}而由於此系統之氣體流動是控制在物體表面,此結果亦導致只有在距離表面約 6 mm 以下才有氣體流動,如圖 2.28 所示 ⁵⁵,由圖中可看到距離表面 2 mm 處有最 高流速,因為此處距離電漿較近,感受到較強的電場,造成離子擁有較大的動能, 所以與氣體分子碰撞後,使其流速增加,但位於 2 mm 以下的位置雖然感受到的電 場較強,但因為過於靠近固體表面,所以導致流速下降。

雖然表面電暈放電型致動器可以在表面產生數 m/s 的流動氣體,再加上其結構 相對於其他微電漿系統來的簡單,很容易應用於控制器流之系統,但因為此系統很 容易產生電弧放電,導致系統相當不穩定,不容易達到速度高於 10 m/s 以上的流 動氣體。因此許多團隊皆往其他微電漿系統進行發展,像是表面介電質型微電漿, 其電性相對較表面電暈放電穩定,很容易可以在沒有產生電弧放電的情況下產生 速度高於 10 m/s 的流動氣體,此部分會在下一小節詳細介紹。



圖 2.25 表面輝光放電型致動器示意圖 54



圖 2.26 以直流電驅動之表面放電,其中(a)圖為流光放電加一條絲狀放電,(b)圖 為輝光放電⁵⁴



圖 2.27 電流與氣體流速關係之示意圖 55



圖 2.28 於不同電流下之氣體流速分布圖 55

2.4.3 表面介電質放電型致動器+

表面介電質放電型致動器的結構和其電漿產生機制於前面章節提過,其結構 為兩電極間夾一層介電質層,亦有將下電極用絕緣層包覆的結構,形成電極-絕緣 層-電極-絕緣層的結構,如圖 2.29 所示⁶⁰,其中與前章節的介電質放電型微電漿的 結構較為不同的部分為上下兩電極並無重疊,其原因是為了增加兩電極間水平方 向之電場,而使氣體流速增加。其流動形成之過程如圖 2.30 所示 ⁶¹⁻⁶³,當此系統 被交流電驅動產生電漿時,導致空氣中的氣體突然受到一力的擾動,此力為電漿中 的離子受電場加速而產生,使其一開始並未形成穩定的氣流,所以產生渦流(Vortex), 而約經過1秒後,氣流將會穩定,再加上靠近系統表面之電場較強,因而產生一接 近系統表面的氣流,此氣流因為較靠近表面,所以其在固體表面上的氣體流速分布 與表面電暈放電型致動器的氣體流速分布極為相似,如圖 2.31 所示 ⁶⁴⁻⁶⁶。

因為此系統的結構相對於表面電量放電型致動器複雜,所以其改變氣體流速 的變因也相對較多,大致上可分為三部分^{60,67,68}: (1)電壓和頻率:

於前一小節提過,此系統亦為使用電能來控制氣流,所以當電壓上升時,其兩 電極間的電場會增加,使電漿中的離子獲得更大的動能並碰撞氣體中的分子, 而造成氣體流速增加。因為此系統使利用交流電源驅動電漿,所以當操作頻率 改變時,氣體流速也會受到影響,而兩者之間的關係為正相關,其原因為當頻 率變大時,會使電漿中的離子與氣體中的分子碰撞更為頻繁,導致氣體分子累 積的動能增加,造成氣體流速上升。

(2)電極間距:

因為此系統為介電質放電型微電漿,其結構為上下兩電極夾一層介電層,導致 其電場方向是往固體表面,並非平行表面,所以在設計此系統之電極位置時, 通常會將兩電極錯開(圖 2.29⁶⁰),讓水平方向電場變大,但又因為電極距離變 遠,導致電場下降,所以其電極間距需要考量這兩個因素,使氣體流速能最大 化,Forte 等人⁶⁰以厚度 2 mm 為介電層的微電漿系統,量測不同電極間距時的 氣體流速,而得出在 5 mm 能得到最大流速,如圖 2.32 所示⁶⁰。

(3)介電層的性質:

在介電層方面的考量,同樣與電場大小有關,其需要考量的性質基本上就是介 電層的厚度以及介電常數,在厚度方面,則是厚度較薄的介電層,其電場會較 強,因電場與電極距離成反比,而使氣體流速上升;而在介電常數方面,其與 電場為反比關係,因為當一材料的介電常數越高,代表其極性越強,亦即在介 電層中形成的電場會較強,但因為此電場與兩電極間的電場方向相反,所以介 電常數越高的介電層,在相同電壓的情況下,其電場較弱,導致其產生的氣流 流速較慢。

於前面提過,因為此系統為介電質放電型微電漿,其在電性方面較表面電暈放 電穩定,所以較常應用在氣流控制,如圖 2.33 即為利用球型以及平板狀的微電漿 系統,來達到將紊流轉為層流的應用 ^{54,65,69}。而 Wang 等人 ⁷⁰ 更利用數個表面介電 質放電型致動器構成一微電漿幫浦(Microplasma pump),其結構如圖 2.34 所示 ⁷⁰。



圖 2.29 表面介電質放電型致動器之結構示意圖 60





(a) t = 0.25 s



(b) t = 0.70 s



(c) t = 0.95 s

圖 2.30 以表面介電質放電型致動器產生一表面氣流的過程 61



圖 2.31 左圖為此表面介電質放電型致動器的示意圖,右圖為此系統以操作電壓為 5 kVpp,操作頻率為 1 kHz 下產生的流速分布圖 66



圖 2.32 電極間距與氣體流速之關係圖 62



圖 2.33 以煙霧觀測表面介電質放電型致動器開與關時,其氣體流動的變化 54



圖 2.34 利用數個表面介電質放電型致動器構成微電漿幫浦系統 70

2.4.4 氣體流速檢測系統-粒子圖像測速^{71,72} (Particle Image Velocimetry, PIV)

於前些小節所介紹的系統,因為其能通過電能造成流場改變,因此許多學者為 了探討此系統的流場和流速變化,而採用粒子圖像測速系統來觀察流場變化,其基 本原理為在要測量流速的區域內放置小顆粒(約 1 µm)的粒子,利用雷射光照射粒 子,再以感光耦合元件(Charge-coupled device, CCD)收集由粒子散射出的光訊號, 並將此訊號傳輸至電腦,然後藉由紀錄不同時間之粒子圖像,以粒子的位移除以時 間變化量而計算出氣體流速,其基本構造如圖 2.35 所示⁷²,可將其主要構造分為 以下4部分:

(1) 粒子(Particle):

粒子在粒子圖像測速系統中,屬於追蹤物(tracer),為了追蹤氣體流動的方向及速度, 所以粒子須以不影響氣體流動性質作為其主要選擇要素,而判斷粒子是否符合此 條件,通常藉由粒子終端速度要遠小於待測氣體流速為判斷依據,而計算粒子終端 速度(假設流體符合史托克定律, Stokes law)的方程式如下:

其中 dp和 ρp分別為粒子的直徑和密度,μ和 pf分別為流體的黏度和密度。而除了 以上條件外,還須符合粒子對於雷射光的散射光強度要能讓感光耦合元件接收的 條件,而影響此條件的主要因素為粒徑,當粒徑足夠大時可增強其散射光強度,但 當粒徑過大時會使粒子的終端速度過大而影響氣體流速的精準度。

(2) 雷射光束(Laser beam):

在粒子圖像測速的系統中基本上採用脈衝式雷射(Pulsed laser),其產生方式可藉由 光束斷續器(Chopper)或者旋轉多角柱狀之鏡子來達到此效果,如圖 2.36 所示⁷², 亦可施加一脈衝式訊號來產生脈衝式雷射,藉由此方式來記錄在微量時間差內的 粒子圖像,而計算出粒子移動速度,其最小之時間差甚至可至數十 ns,使此系統 能得到更完整的速度分布圖。

(3)形成片狀雷射光之模組(Sheet-forming module)

此模組是為了使雷射光束能獲得更大面積的雷射光,擴大整個系統的量測範圍,其 原理為利用一平凹透鏡使平行雷射光束產生單方向之散射光,再利用球狀透鏡使 散射光形成平行雷射光束,進而形成大面積片狀雷射光,如圖 2.37 所示⁷²,而當 粒子圖像測速系統中產生雷式光束的部分能形成片狀雷射光束時,即可不需要此 模組,如圖 2.36⁷² 中即利用旋轉角柱之鏡子來產生片狀脈衝式雷射。

(4) 感光耦合元件感測器(CCD sensor)

感光耦合元件感測器為接收從粒子散射出來的雷射光訊號,然後將此訊號傳輸至 電腦進行計算,從而得到氣體流速分布圖,此分布圖的品質由感光耦合元件感測器 的解析度決定,感測器之畫素質(Pixel)越高,得到的粒子圖像會更精細,進而得到 高品質的氣體流速分布圖。



圖 2.35 粒子圖像測速系統之結構圖 72



圖 2.36 利用連續式雷射構成脈衝式雷射之示意圖 72



圖 2.37 形成單方向片狀雷射光之示意圖 72

第3章 實驗設備及架構

3.1 銅箔基板微電漿產生裝置

3.1.1 銅箔基板微電漿產生裝置之製備

本實驗的微電漿放電裝置(Microplasma generation device,MGD)採用介電質放 電微電漿,其電路板基底採用業界常用之雙面銅箔基板。該電路板之構造,由中間 層約為 0.002 英寸(約 50 µm)之絕緣玻璃纖維布(FR-4),其兩側分別度上 1/2 盘司 (約 17.5 µm)之銅箔金屬(Copper clad laminate, CCL)。

本實驗採用碳粉轉印技術(Toner-transfer process)製作銅箔金屬上之電漿圖案, 能客製化定義出各種所需的電漿圖案,且製程簡單,容易操作,再加上價格相當便 宜,於一般實驗室內即可完成。

其定義圖案之製作流程如圖 3.1 所示,利用電腦繪圖軟體繪製所需電漿圖案, 再利用常見之雷射印表機(HP LaserJet 1022, hp)印至碳粉轉印紙(Toner transfer paper, PULSAR ProFx)上,如圖 3.1 中之步驟(1)所示,圖中黑色圖案部分為製作完成後, 欲保留為可通以電流之銅箔金屬電極部分,留白部分則為欲產生微電漿放電區塊。 其後,將印有碳粉圖案之碳粉轉印紙與銅箔基板疊合後,經護貝機(HeatSeal H212, GBC)熱壓合數次。然後將熱壓合後之銅箔基板與碳粉轉印紙,同時浸泡至水中, 使碳粉轉印紙上之糊精層溶於水而與轉印紙分開,如圖 3.1 中之步驟(2)所示。此時 碳粉會附著在銅箔基板上,其可作為濕式蝕刻的抗蝕刻保護層,然而因為碳粉為多 孔性結構,蝕刻液可以穿過碳粉層,導致碳粉層的抗蝕刻效果不佳,故利用碳粉反 應箔(Toner reactive foil, GreenTRF Foil, PULSAR ProFX)與印有碳粉圖案的銅箔基 板疊合後,經護貝機熱壓合數次,如圖 3.1 中之步驟(3)所示,使碳粉反應箔上的高 分子填補碳粉層的孔隙。熱壓合後,將碳粉反應箔撕除,此時具有碳粉圖案的部分 會黏附以與碳粉進行反應之碳粉反應箔,如圖 3.1 之步驟(4)所示。接著再進行濕式 蝕刻,如圖 3.1 之步驟(5)所示,將上述裝置浸入以加熱板(Hot plate, PC-420D, Corning) 加熱至約40度之氯化鐵溶液(Iron trichloride, FeCl3, ES500, 今華電子有限公司)中,

蝕刻約20分鐘,即可將為覆有碳粉反應箔處蝕刻完畢。蝕刻完畢後,如圖3.1之步驟(6)所示,利用丙酮(Acetone)移除銅箔基板上之碳粉反應箔和碳粉,即可完成。
而本實驗中之電極圖案樣式大部分如圖3.2所示,正電極與背電極重疊處約為1mm×12mm(圖3.2(b)之黑色虛線),電漿產生於正電極邊界且與背電極重疊處(圖3.2(b)之紫色部分),寬度約為0.4mm,此設計會讓電漿產生裝置上只產生一條電漿,使氣體只往單方向流動,以便於觀測其流動模式。除了上述電極圖案,本實驗亦設計其他電極圖案,以探討此參數對於實驗之影響,如圖3.3所示。



圖 3.1 銅箔基板微電漿產生裝置之製備過程圖





圖 3.2 介電質型微電漿產生裝置之電極圖樣示意圖





圖 3.3 不同電極圖案之微電漿裝置之示意圖

3.1.2 以銅箔基板微電漿產生裝置進行實驗之設備

實驗為利用銅箔基板微電漿產生裝置進行水酸化實驗,其裝置如圖 3.4 所示, 利用電源供應器(AFG-2125, GW InSTEK)輸出一正弦波,其供應頻率及電壓範圍分 別為 10-30 kHz 及 0-5 V_{RMS},再將其接至電壓放大器(Model 5/80, TREK)進行電壓 訊號放大,使其電壓最高可達 10 KV_{pp},而微電漿產生裝置之上電極以高壓端連接, 背電極則以接地端連接,且並聯一電壓碳棒 V₁量測跨於裝置之電壓。為了測量此 裝置於實驗過程中之消耗功率,而在電路中串聯一電容(10 nF),同樣並聯一電壓碳 棒 V₂ 量測跨於電容之電壓,其電漿消耗功率的計算方法會在下章節說明。

因為在後面章節會討論在密閉系統以及開放系統進行實驗的差別,因此製作 一可放置微電漿裝置的腔體及其蓋子,兩者利用螺絲鎖住,其中腔體之長度、寬度 和高度分別為 7.5 cm、3.5 cm 和 0.1 cm。



A.C. : AC power supply V1, V2 : high-voltage probe H.V.A. : high-voltage amplifier

圖 3.4 以銅箔基板微電聚產生裝置進行水酸化之實驗設備圖

3.2 電漿檢測

電性檢測

3.2.1





為量測微電漿產生裝置於實驗過程中之消耗功率(P),最直接的方法是將此系統之電流與電壓依式 3.1 所示的積分而得,其中 T、U(t)和 I(t)分別為一交流電源所 提供電壓訊號透過式波器所紀錄之週期數、落於電漿裝置上之電壓、以及流經電漿 裝置之電流。然而,介電質放電型微電漿中每個微放電(絲狀放電)的持續時間僅有 數個 ns,且因電壓碳棒或示波器等電性檢測設備在頻寬上的限制,導致無法完整 紀錄每個微放電之電流尖峰,因而造成由電性檢測設備所量出的電流值與實際上 的電流值不同,而低估此裝置之電漿消耗功率。

為避免低估電漿消耗功率之情形發生,根據文獻¹⁷可改用利薩如圖形計算消 耗功率,此方法是將無法準確量測的電流值,以累積電荷量替換,可獲得較為準確 之電漿消耗功率。於前小節提過,將一電容(C)與電漿裝置串聯,並透過高壓碳棒 分別測量跨於電漿裝置和電容之電壓訊號,並將此電壓訊號輸入置數位螢光示波 器(Digital phosphor oscilloscope, DPO2014, Tektronix),而電容上所累積之電荷量(Q) 可由式 3.2 獲得,其中 U_c為落在電容上之電壓值。漿計算所得之電荷量與跨於電 漿裝置上之電壓值(U)作圖,則可得利薩如圖形,如圖 3.3 所示¹⁷。

而流經此系統之電流值 I(t)可將其以式 3.3 表示,在將式 3.3 帶入式 3.1,即可 將電漿裝置上之消耗功率改寫成式 3.4。而因電源供應頻率(f)為此系統可調控之參 數,所以將 T 以 f 和 K 代入表示,其中 K 為量測電壓時顯示於示波器上之波數, 可得式 3.5,其中的積分式為利薩如圖形所圍之面積值,再由式 3.5 即可求得此電 漿裝置之消耗功率。

$$I(t) = \frac{dQ}{dt}$$

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) dQ$$

$$P = \frac{f}{K} \int_0^T U(t) dQ$$

$$F(t) = \frac{f}{K} \int_0^T U(t) dQ$$



圖 3.5 用於計算電漿消耗功率之利薩如圖形 17

在電漿系統中,光譜檢測為最常見的電漿檢測方法之一,其原理為利用高能電 子與中性氣體碰撞,將原子或分子中的電子激發,其中部分激發態粒子會以放光的 形式將能量放出,使電子回到低能階的狀態,由於不同原子或分子所擁有的電子激 發態能量不同,因此可由分析這些光譜得知電漿中的成分。

因為微電漿的尺度很小,故在收取電漿放射光進行分析光譜分析時,將其視為 點光源。而收集點光源最簡單的方法為直接利用光纖(Optical fiber)收集光源,但光 纖必須極為靠近電漿,才能收集到足夠的光源,而此方法在架設裝置上相當麻煩, 故於本實驗中,收為利用一光學透鏡組收集電漿放射光源,此光學透鏡組由兩透鏡 組成,其焦點分別為4cm和7.5cm,其中一透鏡先收集電漿光源,使其成為一平 行光,再利用另一透鏡將平行光轉為點光源後,經由光纖將光源送至光譜儀分析, 雖然利用透鏡組能將光學設備遠離電漿,而較容易架設裝備,但因為光源到光纖的 距離也相對變遠,使收到的光訊號降低。

於本實驗中所使用的光譜儀為 OCEAN USB4000,其分析光源的基本原理是將 光經由光柵(grating)分光,並利用感測器(如 CCD)收集此光訊號偵測後,進而得到 不同波長的光對應到光強度之作圖。其中 OCEAN USB4000 可獲得 200 至 900 nm 的光譜資訊,解析度為 0.38 nm。
3.3 液體檢測

本實驗為利用離子風控制周遭氣體進行流動,使距離電漿數 mm(約2-10 mm) 之 10 µL 去離子水滴(Deionized water droplet)達到酸化之效果,但因水量過少,導 致一般酸鹼度檢測器無法測量,故本實驗採用一微量酸鹼度測量電極(PHR-146 Micro combination PH electrode, LAZAR)進行測量,並使用一管徑為2.7 mm 之玻璃 管將去離子水限制在管內,使電極能完全浸泡至水中,增加量測之精準度,在將其 訊號傳輸至酸鹼度測定計(pH meter,CyberScan pH11)進行分析,進而得知酸鹼值。

3.4 氣體流速檢測



3.4.1 簡易粒子圖像測速系統

本實驗之氣體流速檢測即利用上述市售粒子圖像測速系統之架構,而設置出 簡易粒子圖像測速系統,如圖 3.6 所示。本實驗選用粒徑為 25 奈米之二氧化鈦顆 粒(Titanium oxide P25, UniRegion Bio-Tech)作為追蹤物,而為了使二氧化鈦粒子可 漂浮於空中且不受外在因素影響,因此製作一可放置微電漿裝置的腔體,其長度、 寬度和高度分別為 7.5 cm、3.5 cm 和 0.1 cm, 且於腔體側面開一小孔以通入二氧化 鈦粒子,並使用壓克力板作為蓋子使相機能於上方拍攝影像。然後使用一紅光雷射 照射在腔體內之二氧化鈦顆粒使其散射出光源,此紅光雷射源裝置在一移動平台 上,藉此以拍攝不同位置之粒子圖像。於此系統中,受離子風影響的區域範圍很小, 其尺度大約只有1cm,而又因為系統造成的氣體流速可達數十 mm/sec,為了量測 此流速,因此採用手機相機(ipone6, Apple)中的慢速攝影模式,其拍攝頻率可達每 秒 240 張,藉由此方式來記錄在微量時間差內的粒子圖像。另外,為了拍攝範圍尺 度僅有1cm的影像,需在鏡頭加裝一高倍透鏡(約16倍),縮短焦距。利用上述設 備拍攝一錄像,再將此錄像傳輸至電腦,利用 Matlab 進行分析,如圖 3.7 所示, 此圖為利用簡易 PIV 系統拍攝之連續影像,藉由程式將此連續影像中的粒子位置 從書素值(Pixel value)轉換成微米,再由粒子移動之距離與時間計算粒子移動速度, 且記錄粒子位置,進而得到氣體流速分布圖。

然而利用此系統所產生的離子風為3維 (3 dimensional, 3D)流動,即在垂直於 MGD 表面的方向有速度分量,但此系統在拍攝粒子影像時,只拍攝由上往下的粒 子影像,導致此系統僅能測量2維的流動,不過從文獻上^{62,66,69}可得知利用 DBD 系統造成周遭氣體形成的流動會沿著表面移動,形成一接近 2-D 流動的流場,如 圖 2.31 所示,所以可以利用此系統進行流速的測量。





圖 3.6 簡易粒子圖像測速系統之裝置圖



圖 3.7 利用簡易粒子圖像測速系統拍攝之影像並利用 Matlab 分析數據,其中紫 色線為電漿,量點為二氧化鈦粒子

3.4.2 簡易 PIV 系統之流速檢測校準

將二氧化鈦奈米顆粒先均勻分散在一塑膠圓管,此塑膠圓管有兩個管徑,分別 為 3.5 mm 和 15 mm,管徑為 3.5 mm 的管口為空氣通入端,管徑為 13 mm 的管 口為出口端,而出口端與外界相通。於塑膠圓管的出口端處放置紅光雷射筆,並將 其照射位置固定在塑膠園管的中心處,而此光束的截面積為 1 mm×5 mm。利用幫 浦將空氣通入塑膠圓管,並用浮子流量計控制空氣流量,分別為 50、100、150 和 200 sccm,然後使用簡易粒子圖像測速系統拍攝影像,再利用電腦軟體計算流速, 進而得到此系統的校準線,如圖 3.8 所示。

其中將浮子流量器所測得之流量轉為氣體流速時,因為通入氣體的雷諾數 (Reynolds number)約為 98 (由式 3.1 計算而得,式中ρ為空氣密度(1.24 kg·m⁻³),μ 為空氣黏度(1.78×10⁻⁵ kg·m⁻¹·s⁻¹),v 為流速(9.4×10⁻² m·s⁻¹),d 為管徑 (1.5×10⁻² m)),屬於層流(Laminar flow),所以流速不能以平均速度(vave)替代,需要 利用式 3.2 計算出圓管中心處的速度(vmax)(其中Q為流量),而在使用式 3.2 前須確 認此氣流已達完全發展流(Fully-developed flow)才可使用,因此需要利用式 3.3 計 算達成完全發展流所需之入口長度(Entrance length)。由於利用此系統所能分析之 最高流量約為 500 sccm,代入式 3.2 得此流量於圓管中之流速約為 9.4 cm/s,其中 於本實驗中所使用的圓管直徑為 1.5 cm,將上述條件帶入式 3.3 得到所需之入口長 度為 7.5 cm,所以於實驗中拍攝距離入口端 15 cm 處之粒子影像,以確認此氣流已 達完全發展流。圖 3.8 即為此系統之檢量線,利用此系統所測量之流速與實際流速 的誤差約在 15%以內。

$$Re=\frac{\rho v d}{\mu}$$
式 3.1

$$v_{max} = 2v_{ave} = \frac{8Q}{\pi d^2}$$
 If 3.2

Entrance length =
$$0.05 \text{ReD}$$
 $\ddagger 3.3$





圖 3.8 簡易 PIV 系統之校準線

第4章 實驗結果與討論



4.1 光譜儀分析

本研究為利用微電漿裝置所產生的電漿與空氣反應後,產生高反應物質,而隨 著電漿處理時間拉長時,會造成周遭氣氛有所變化。由於電漿很容易隨著周遭氣氛 組成改變而受到影響,所以本實驗利用光譜儀收光,由此判斷周遭氣氛是否有所變 化。

本實驗所使用的微電漿裝置圖 3.2 所示,於常壓空氣下以操作電壓為 2.7 kVpp, 操作頻率為 20 kHz 之交流電驅動此裝置產生電漿,接著利用光譜儀收光,圖 4.1 即為此電漿之光譜圖。由此光譜圖僅能觀察到氮氣的存在,而無其他物質(如:氧 氣、臭氧等)存在的跡象,其最主要的原因為氮氣含量占了 80%,導致其放射光譜 相較於其他物質亮,造成只能觀察到氮氣。

利用光譜儀所得之連續光譜圖,可得不同電漿處理時間下,氦氣特徵峰值的變 化,來判斷環境氣氛是否有所變化。由於後面章節會進行於密閉與開放環境下之實 驗,所以在此章節會對兩者之連續光譜圖進行討論,其實驗數據如圖 4.2 和圖 4.3 所示。於密閉環境下,因為電漿與空氣產生之物值會持續產生並累積於空間內,而 造成氣氛改變,但由圖 4.2 中可看出,在波長為 335.89 nm 的氦氣特徵峰隨電漿處 時間並未有太大的改變,由此可看出在密閉環境下,此系統之氣氛並無太大的變化。 而於開放環境下,因空氣被消耗後,還會不斷得到補充,其氣氛同樣沒有太大的改 變。





圖 4.1 利用光譜儀收取電漿放出的光,並利用電腦處理所得之光譜圖



圖 4.2 於密閉環境下,不同電漿處理時間的電漿放光之光強度(取波長為335.89 nm 之氮氣特徵峰)與其最大值之比值



圖 4.3 於開放環境下,不同電漿處理時間的電漿放光之光強度(取波長為335.89 nm 之氮氣特徵峰)與其最大值之比值

4.2 以銅箔基板微電漿產生裝置產生離子風



4.2.1 離子風造成周圍氣體流動之流場圖

本實驗利用介電質型微電漿放電裝置產生電漿,藉由電漿產生之離子風,使周 遭氣體流動,進而使距離電漿數微米之去離子水滴與氣體中之物質反應而酸化。因 為要將氣體中的物質帶到去離子水處,所以必須得知氣體流動之方向以及模式,其 氣體流動方向可由煙霧(Smoke)或者簡易粒子圖像測速系統獲得,如圖 4.4 所示, 又因為以煙霧測量流速,其精準度較後者差,所以本實驗氣體流速皆採用後者,而 其檢測方式如前章節所介紹,利用簡易粒子圖像測速系統搭配電腦軟體(Matlab)測 量速度及流場。其中,此系統為密閉系統,圖中的紫色細線為電漿,小亮點為二氧 化鈦顆粒。藉由 1 秒拍攝 240 張影像,再利用 Matlab 軟體將不同時間的小光點位 置紀錄下來,進而得到氣體流動之平面軌跡,如圖 4.5。

由圖中可得知,氣體主要流動方向往正電極之反向流動,即電場向量之方向, 因為造成氣體流動之主要因素為離子風,且離子移動方向遵循電場向量之方向,而 於電極之上下部分發生之「回流」現象,並不是離子風造成的,而是因為離子風造 成之氣體流動,進而影響周遭靜止之氣體的流動。







Plasma off



圖 4.4 利用煙霧觀察氣體流場之改變,而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻 率為 20 kHz 的交流電驅動



圖 4.5 以操作電壓 2.7 kV,操作頻率 20 kHz 之交流電驅動微電漿裝置產生電漿, 並利用簡易 PIV 系統量測氣體流場,下圖中的紫色區域為電漿,而量測區域為上 圖中的白色框部分

在探討流動速度與去離子水酸鹼度之變化速率時,去離子水與電漿之間的距離 或相對位置就顯得相當重要,因為距離電漿之位置不同時,其氣體流動速度會發生 變化,如圖 4.6 所示,本小節實驗使用的微電漿裝置之電極圖樣同圖 3.2,實驗的 操作電壓為 2.7 kV,頻率為 20 kHz,電源供應器上之波形為正弦波。

由於距離電極越近之地方其電場越強,所以在圖中可發現當被測粒子高度距 離電漿越近時速度越快,但較為特殊的地方是發生於每個高度的最快速度之位置 都不一樣且都不是距離電極最近之位置,這代表靠近電極之電場較小,因為氣體流 動速度與電場大小呈正相關,又因本實驗所用之微電漿裝置的正電極與背電極是 重疊的,此說明靠近電極之向下電場與向右之電場向量比較大(其方向同圖 4.6), 從這裡可推測出雖然越靠近電極的電場會越大,但其向下與向右之電場向量比會 小於較遠於電極之向下與向右電場向量比,導致靠近電極的氣體流動速度較慢,而 距離微電漿裝置表面 3-4 mm 之最快速度 x 方向座標位置離電極較距離微電漿裝置 表面 1-2 mm 遠是因為在此系統中,其氣體流動之邊界線並非呈水平線,而是曲線, 如圖 2.31 所示,導致距離電漿 1-3 mm 之氣體流速相當小,直至距離電漿約 4 mm 後才有明顯的流速。

另外,由圖中可發現量測平面距離微電漿裝置越近時,其速度會下降較快,而 這是因為距離微電漿裝置越近的地方,其感受到的剪應力(shear stress)會較大,導 致在高度距離微電漿裝置約1-2mm處的氣體,其氣體流至7mm處時,流速由105 mm/s 降至約20mm/s,而在高度距離微電漿裝置約3-4mm處的氣體,其氣體流至 9mm處時,流速還維持在40mm/s。

除了與電漿距離不同會造成氣體流速改變外,在微電漿裝置上之不同位置也 會有不同的流速,由表 4.1 可得知,在正電極之左側及上下兩端之氣體流動速度較 在正電極之正中間處較慢,而造成此現象最主要的原因為,前者的流動為壓力差不 同所造成的,後者流動則為電壓差造成的,且此壓力差的值是因為氣體流速不同所 造成的,所以此差值並不大,導致正電極之左側及上下兩端之氣體流動速度相對於 在正電極之正中間處較慢。

於本實驗中,雖然微電漿裝置所產生的電場約為3.4×10⁷ V·m⁻¹(介電層厚度約 為 0.04 mm,操作電壓為 2.7 kV_{pp}),此數值比文獻中⁶⁰的系統之電場數值大(例如 文獻之典型系統,其介電層厚度為 1 mm,操作電壓為 10 kV,電場約為10⁷ V·m⁻¹), 但氣體流速卻比文獻(約為數 m/s)慢很多,其最主要的原因是本系統與物體表面平 行方向之電場比較小。由於探討的氣體流速方向與物體表面平行,所以與物體表面 平行方向之電場相對於垂直物體表面方向之電場的影響還要大。而因為本系統微 電漿裝置的兩電極有部分重疊(如圖 3.2),雖然電場較大,但其方向大部分是垂直 物體表面,相較於文獻中的系統(圖 2.31),其兩電極於水平方向距離數 mm,所以 導致其與物體表面平行方向之電場比本系統的裝置還要大,因此氣體流速比較快。



表 4.1 不同位置之氣體流動速度,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的 交流電驅動微電漿裝置產生電漿

量測位置於微電漿裝置之示意圖	氣體流速(mm/s)
	105±5
	16±4
	3±1





圖 4.6 利用簡易粒子影像測速系統拍攝高於微電漿裝置 1-2、3-4、5-6 mm 之平面 影像,再用 Matlab 計算氣體流動速度,其電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 之交流電驅動

因為此系統為利用交流電源驅動的微電漿系統,所以將分為操作電壓與操作頻 率兩部分,分別討論其對氣體流速的影響:

(1) 操作電壓:

本小節實驗使用的微電漿裝置之電極圖樣同圖 3.2,操作頻率固定 20 kHz,電 源供應器上之波形為正弦波,在此條件下,利用簡易粒子圖像測速系統測量氣 體流速於操作電壓為 2.2、2.7 和 3.2 kV,其實驗數據如圖 4.7 所示。由實驗數 據可得知,當電壓越大時,氣體流速越快,其原因為與前小節相同,即電場與 氣體流速成正比,而電壓越大,電場也會增加,導致氣體流速增加。

(2) 操作頻率:

此實驗之操作電壓固定 2.7 kV,波形和電極圖樣同上,在此條件下,利用簡易 粒子圖像測速系統測量氣體流速於操作頻率為 5、10 和 20 kHz,其實驗數據如 圖 4.8 所示。由實驗數據可得知,當頻率越大時,氣體流速越快,其原因為當 頻率變大時,使電漿中的離子與氣體中的分子碰撞更為頻繁,導致氣體分子累 積的動能增加,造成氣體流速上升。



圖 4.7 於操作頻率為 20 kHz 的條件下,利用簡易 PIV 系統測量不同電壓之氣體 流速



圖 4.8 於操作電壓為 2.7 kV 的條件下,利用簡易 PIV 系統測量不同頻率之氣體 流速

4.3 銅箔基板微電漿產生裝置:水酸化



4.3.1 水在微電漿裝置之位置對於酸化速度之影響

利用電漿處理去離子水之系統(指探討電漿非接觸水之系統)於其他文獻中,其 機制皆為利用高反應性物質在電漿處與水面處之濃度差進行擴散作用,而使這些 物質擴散至去離子水中進行反應,所以其酸化之速率較慢;而在本系統中,除了利 用物質之擴散作用外,還加上離子風造成氣體流動之對流作用,使高反應性物質能 較快抵達去離子水中進行反應,進而增加去離子水之酸化速度,所以在氣體流動速 度大小與去離子水酸化速度之關係就相對重要,而因為微電漿裝置上不同位置的 氣體流動速度皆不一樣,所以本小節實驗將對於水滴放置位置進行討論。

本小節實驗將對於水滴放置位置分為 3 種,分別為:(1)距離正電極中間約 3 mm 下游處(2)距離正電極上端(或下端)約 3 mm 處(3)距離正電極中間約 3 mm 上游 處,其相對位置圖如圖 4.9 所示。

為了得知水的酸化速度,需先測量不同電漿處理時間對水酸鹼度值變化,如圖 4.11 所示。於此實驗中所使用的微電漿裝置之電極圖案如圖 3.2 所示,電漿操作電 壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz,並於電漿處理 60 秒內取 10 個時間點,量測其 酸鹼度值。

由實驗結果所示,可看出隨電漿處理時間越長,酸鹼度值之變化量相對變小, 而當酸鹼度值降至約為3時,其變化量趨於平衡,亦即利用電漿與空氣產生的高 反應性物質與水進行反應,其酸鹼度之最低值為3。而於圖中前半部分(約20秒前), 因去離子水中的生成物的含量較低,而使反應速率較快,導致氫離子產生速率快, 造成其酸鹼度之變化值較大;而在圖後半部,則是因為去離子水中之反應物濃度與 生成物濃度逐漸達平衡的關係,而導致酸鹼度之變化量下降甚至酸鹼度值趨於平 衡。

而此酸鹼度的最終平衡值與文獻⁵²皆為3,其酸化的機制為 HNO3水解而造成,產生此物質的機制由文獻中得知,可分為氣體區及液體區。於氣體區中⁴⁸,由 於本系統的水與電漿之距離為3mm 且氣體流速約為100mm/s,所以當電漿區產 生的物質中,其生命週期低於0.003 s 的物質,皆無法到達水溶液中,因此可判斷 於本系統之氣體區的主要物質有 $H_2O_2 \times NO_2 \times HNO_2 \times HNO_3$ 和 O₃ 等。而於液體區 中 ³⁶,由氣體區中的物質可判斷,於水中產生 HNO₃最主要的機制如下: $2NO_{2ag} + H_2O_{ag} \leftrightarrow NO_{2ag}^2 + NO_{3ag}^3 + 2H_{ag}^4$ 式 4.1

而於文獻⁷³中可得知上述反應於 NO₂為 10⁻⁹ atm 之狀況下的平衡 pH 值為 3.9,然 而因為此裝置於常壓空氣下所產生的 NO₂ 濃度 ^{36,48} 約為 1 ppm,即 NO₂於常壓下 的分壓為 10⁻⁶ atm,此數值相較於文獻中的濃度高,再由亨利定律可得知氣體溶於 液體中的濃度與其在空氣中的分壓成正比,所以由上述資訊推測此系統可以使水 的 pH 值小於 3.9,而於實驗中則利用此系統使水的 pH 值約下降至 3 達平衡。

當水滴放置在不同位置時,其酸化速度皆不一樣,如圖 4.10 所示,利用廣用 試紙測量不同電漿處理時間的去離子水之酸鹼值,明顯可以看出兩者的酸化速度 差別。圖 4.11 為利用微量酸鹼度測量電極搭配酸鹼值測量儀所測之實驗數據,由 圖中可得知在約前 20 秒內,距離正電極中間約 3 mm 下游處的酸化速度最快,而 距離正電極上端(或下端)約 3 mm 處的酸化速度最慢,會造成此現象的原因主要是 氟體流速不一樣所造成,而在 20 秒後因為去離子水中之反應物濃度減少,使三處 之酸化速率差別不大。

由前章節流速分布的數據,可得於正電極中間下游處、正電極兩側下游處和電 極中間上游處的流速為分別為 105、15 和 2 mm/s,而當氣體流速越快時,其流動 層與水面間的邊界層厚度會越薄,導致高反應物質的擴散速率會較快,而使酸化速 度較快。而由圖 4.11 中可看出,於正電極中間上游處在電漿處理時間為 5 秒前的 酸鹼度變化較少,而於 5 秒後的酸鹼度變化反而增加,其原因為在 5 秒前,高反應 性物質擴散至水滴的量較少,所以導致酸鹼度變化較少,而後 5 秒則是因為水滴 酸鹼度較於其他位置之水滴高,所以其反應速率較快,使其在 5 秒後的酸鹼度值 變化反而增加。



圖 4.9 於酸化實驗中水滴擺放之位置



圖 4.10 利用廣用試紙觀察去離子水酸鹼度之變化,圖中兩張試紙分別測量距離電 極中間約 3 mm 下游處(圖中電極上端之試紙)和上游處(圖中電極下端之試紙),(a) 圖為未經電漿處理之水滴,而後面 4 張圖為電漿處理 0、5、10、15 和 20 秒之水 滴,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動微電漿裝置產生電漿





圖 4.11 於不同位置下(圖 4.9),去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸鹼度值, 而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動

於前小節的實驗中,其酸化實驗皆於密閉空間中進行,但於密閉空間進行實驗 使實驗裝置變得較為複雜,為了簡化裝置,使水酸化能較易於應用,本小節實驗將 會對開放與密閉空間進行討論。

於本實驗中的微電漿裝置之電極圖案和實驗操作條件皆與前小節相同,實驗 結果如圖 4.12 所示,從圖中可看出在開放環境下,酸化速度較密閉空環境慢,其 原因為在開放環境下,空氣與電漿反應出的高反應性物質的濃度隨時間是固定的, 而在密閉環境下,其高反應性物質的濃度會隨時間增加,導致其從空氣擴散至水的 速度較快,因而在密閉環境下水的酸化速度較快。



圖 4.12 於開放和密閉系統中,去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸鹼度值, 而其中電漿以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動

本實驗為藉由改變電漿操作條件,得到不同之酸化曲線,以達到控制水之酸鹼 值。由於此實驗之裝置是由交流電驅動,所以除了改變電壓會影響酸化速度外,亦 可通過改變頻率來達到此效果,以下會對兩項操作參數進行討論。本實驗之裝置如 圖 3.2 所示,而 10 μL 去離子水滴的位置皆放置於正電極中間處且兩者距離為 3 mm,如圖 4.9 所示。

實驗數據如圖 4.13 所示,其中將電漿操作頻率固定於 20 kHz,藉由改變操作 電壓(2.2、2.7 和 3.2 kV),來觀察酸化速度之變化。由圖中可看出當電壓越大時, 水滴之酸化速度也會越快,造成此結果的原因有兩個,其中一個於前章節提過,當 電漿操作電壓上升時,氣體流速亦會隨之上升,而流速越快會使氣體擴散到水滴的 時間縮短,使其酸化速度變快。而另一個原因為,當電壓上升時亦會導致電漿消耗 功率上升,因而影響電漿與空氣產生物質之濃度,導致濃度差變大,亦使酸化速度 上升。

另外,不同頻率之酸鹼值對電漿處理時間的實驗數據如圖 4.14 所示,其中將 電漿操作電壓固定於 2.7 kV,藉由改變頻率(5、10、20 kHz),觀察酸化速度之變 化。由圖中可發現酸化速度隨著頻率上升而增加,其原因與電壓對酸化速度的影響 原因相同,皆為流速及功率上升而造成其酸化速度變快。其中,隨著頻率上升,其 酸鹼值對電漿處理時間之曲線變化也逐漸減少,由此可得知此曲線有一極限。



圖 4.13 於操作電壓為 2.2、2.7 和 3.2 kV,去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸 鹼度值,其中電漿之操作頻率為 20 kHz,其電漿消耗功率分別為 0.067、0.303 和 0.528W



圖 4.14 於操作頻率為 5、10 和 20 kHz,去離子水滴於不同電漿處理時間下之酸鹼 度值,而其中電漿之操作電壓為 2.7 kV,其電漿消耗功率分別為 0.075、0.115 和 0.303W

於前小節提過,在開放環境下使用微電漿裝置進行水酸化的酸化速率較封閉 空間慢很多,所以為了在開放環境下增加酸化速度,可採用以下方案:(1)增加電壓 (2)增加頻率(3)改變電極圖案,而(1)和(2)於前面已討論過,所以本小節會討論電極 圖樣與酸化速率之間的關係。

於實驗中,電漿操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz,並於電漿處理 60 秒 內取 10 個時間點,量測其酸鹼度值。而微電漿裝置電極的圖案,如圖 3.2 及 3.3 所 示,其設計為使產生電漿的長度固定,及正電極和背電極重疊區域之長度為定值, 圖中重疊區域之寬度為 1 mm,長度總和 12 mm,即圖 4.15(a)產生電漿長度為 12 mm,圖 4.15(b-c)各邊長為 6 mm,圖 4.15(d)各邊長為 3 mm,而靠圖 4.15 右方為 各電極圖樣微電漿裝置產生電漿之示意圖,利用此方法可以達到固定電漿消耗功 率,如表 4.2 所示。但其中流速是不相同的,因為每條電漿皆會產生流場,導致裝 置(b)、(c)和(d)產生相反氣體流動方向,即相反電場方向,而相互干擾,導致氣體 流速下降,而各裝置的氣體流動分布圖如圖 4.16-4.18 所示。

實驗數據如圖 4.19 所示,由此實驗可得知影響水酸化速度的參數並不只有氣 體流速,且與水面和離子風的接觸面積有關,而此結論可以由 NO₂ 流量來解釋, 從裝置(a)、(c)和(d)的結果,可看出裝置(a)的速度較其他裝置快,但其水面與離子 風的接觸面積卻較小,導致其流量較低:而裝置(d)的速度慢,但其接觸面積較大, 而使其流量較高,由此可以看出流量高的裝置,酸化速度較快。而其中裝置(b)的水 面與離子風的接觸面積較裝置(d)小,但兩者的酸化速度卻一樣,而這是因為裝置 (b)的流速較快,導致其流量與裝置(d)相同。

本小節實驗的目的主要為利用不同電極圖樣在開放環境下產生不一樣的氣體 流場,使帶向水滴的高反應性物質的濃度改變,進而改變酸化速度,如圖 4.19 所 示,而亦可證明改變微電漿裝置的電極圖案,可以確實地達到控制氣體流動的方向。

doi:10.6342/NTU201701655



圖 4.15 各電極圖案之微電漿裝置產生電漿之示意圖,其中電漿皆以操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動



□ 4.10 微電泵装直(0)的彩髓流场小息回, 於操作電壓為 2.7 KV, 操作頻平為 20
 kHz 的交流電驅動此裝置產生電漿,下圖中的紫色區域為電漿, 而量測區域為上圖
 中的白色框部分





圖 4.17 微電漿裝置(c)的氣體流場示意圖,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動此裝置產生電漿,下圖中的紫色區域為電漿,而量測區域為上圖中的白色框部分



圖 4.18 微電漿裝置(d)的氣體流場示意圖,於操作電壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz 的交流電驅動此裝置產生電漿,下圖中的紫色區域為電漿,而量測區域為上圖中的白色框部分





圖 4.19 去離子水滴於不同電漿處理時間之酸鹼度,於操作電壓為 2.7 kV,操作 頻率為 20 kHz 的交流電驅動微電漿裝置產生電漿,其中綠色代表裝置(a)紅色代 表裝置(b),藍色代表裝置(c),黑色代表裝置(d),裝置圖如圖 4.15 所示



表 4.2 各電極圖案之微電漿裝置的電漿消耗功率和氣體流動速度,其電漿操作電 壓為 2.7 kV,操作頻率為 20 kHz

電極圖案	電漿消耗功率(W)	氟體流動速度(mm/s)
	0.303	105±6 mm/sec
	0.284	73±9 mm/sec
	0.279	46±13 mm/sec
	0.308	50±10 mm/sec

第5章 結果與未來展望

本論文為利用銅箔基板介電質型放電型微電漿產生裝置於常壓空氣下所產生的離子風,以電漿未接觸水的情況來達到使水變酸的目的。本實驗亦提出一簡易粒子圖像測速系統,可以用來測量小範圍(約5 cm×5 cm)的流速分布,此系統結構簡單,且製作成本低,其可測量的氣體流速範圍為0-120 mm/s,而此氣體流速的最大測量值是可以透過更換每秒拍攝張數更多的相機來測量速度超過120 mm/s 的氣流。

論文中提出利用此系統所產生的離子風造成周遭氣體的流動,且利用簡易粒 子圖像測速系統測量其氣體流速分布,並探討於系統中不同位置的流速、流動方向 等。於實驗中發現,藉由改變電漿操作條件(電壓、頻率等)可控制氣體的流動速度, 且可利用設計不同電極圖案,來達到控制氣體流動方向的目的。

本論文利用電漿與空氣反應,使其產生高反應性物質,並利用上述之氣流,讓 這些物質可以往去離子水滴移動並反應,使水滴的酸鹼度值下降。於實驗中發現利 用此系統可以將水滴的酸鹼度值降至3,且此氣流的流速會影響水滴的酸化速度。 另外,藉由改變電漿操作條件,如調高電壓或頻率,可以使水滴的酸化速度變快, 亦可改變微電漿裝置之電極圖案,使其產生更多的離子風,加速水滴的酸化速度, 利用上述方法,可以在1分鐘內使水滴的酸鹼度值達到3。

因為此方法可以不用添加任何化學物質,使水滴變酸,為了使其能有更多的發展,所以在未來實驗中,可以統整系統的操作參數,而達到控制水滴之酸鹼度值。 且此系統能不靠任何機械,而達到控制氣流的目的,所以只要能增加其流速,可依 靠其低成本且製程相對簡單之優勢,增加其發展的潛力。

doi:10.6342/NTU201701655



第6章 參考文獻

- N. S. J. Braithwaite, "Introduction to gas discharges," Plasma Sources Science & Technology, 9 (4), 517-527 (2000).
- V. Nehra, A. Kumar and H. Dwivedi, "Atmospheric non-thermal plasma sources," International Journal of Engineering, 2 (1), 53-68 (2008).
- D. Pappas, "Status and potential of atmospheric plasma processing of materials," Journal of Vacuum Science & Technology A, 29 (2)(2011).
- C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 61 (1), 2-30 (2006).
- K. Tachibana, "Current status of microplasma research," Ieej Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 1 (2), 145-155 (2006).
- F. Rossi, O. Kylian, H. Rauscher, M. Hasiwa and D. Gilliland, "Low pressure plasma discharges for the sterilization and decontamination of surfaces," New Journal of Physics, 11(2009).
- M. Nitschke, S. Zschoche, A. Baier, F. Simon and C. Werner, "Low pressure plasma immobilization of thin hydrogel films on polymer surfaces," Surf Coat Tech, 185 (1), 120-125 (2004).
- S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, "The 2012 Plasma Roadmap," Journal of Physics D-Applied Physics, 45 (25)(2012).
- A. P Papadakis, S. Rossides and A. C Metaxas, "Microplasmas: A review," The Open Applied Physics Journal, 4 (1)(2011).

- K. H. Schoenbach and K. Becker, "20 years of microplasma research: a status report," European Physical Journal D, 70 (2)(2016).
- R. Foest, M. Schmidt and K. Becker, "Microplasmas, an emerging field of lowtemperature plasma science and technology," International Journal of Mass Spectrometry, 248 (3), 87-102 (2006).
- F. Iza, G. J. Kim, S. M. Lee, J. K. Lee, J. L. Walsh, Y. T. Zhang and M. G. Kong, "Microplasmas: Sources, particle kinetics, and biomedical applications," Plasma Processes and Polymers, 5 (4), 322-344 (2008).
- K. H. Becker, K. H. Schoenbach and J. G. Eden, "Microplasmas and applications," Journal of Physics D-Applied Physics, **39** (3), R55-R70 (2006).
- D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman, "Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge," Plasma Sources Science & Technology, 14 (4), 700-711 (2005).
- X. Lu, M. Laroussi and V. Puech, "On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets," Plasma Sources Science & Technology, 21 (3)(2012).
- A. Chirokov, A. Gutsol and A. Fridman, "Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges," Pure and Applied Chemistry, 77 (2), 487-495 (2005).
- H. E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel and J. F. Behnke, "The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment," Vacuum, **71** (3), 417-436 (2003).
- 18. J. Salge, "Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure," Surf Coat Tech,
 80 (1-2), 1-7 (1996).
- U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications," Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23 (1), 1-46 (2003).
- 20. X. Yuan, J. Tang and Y. X. Duan, "Microplasma Technology and Its Applications in Analytical Chemistry," Applied Spectroscopy Reviews, **46** (7), 581-605 (2011).
- J. C. T. Eijkel, H. Stoeri and A. Manz, "A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma," Analytical Chemistry, **71** (14), 2600-2606 (1999).
- R. Guchardi and P. C. Hauser, "A capacitively coupled microplasma in a fused silica capillary," Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18 (9), 1056-1059 (2003).
- 23. M. Miclea and J. Franzke, "Analytical detectors based on microplasma spectrometry," Plasma Chemistry and Plasma Processing, **27** (2), 205-224 (2007).
- S. Pedersen-Bjergaard and T. Greibrokk, "On-column bromine-and chlorineselected detection for capillary gas chromatography using a radio frequency plasma," Analytical Chemistry, 65 (15), 1998-2002 (1993).
- 25. J. Franzke, K. Kunze, M. Miclea and K. Niemax, "Microplasmas for analytical spectrometry," Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **18** (7), 802-807 (2003).
- D. Mariotti and R. M. Sankaran, "Microplasmas for nanomaterials synthesis," Journal of Physics D-Applied Physics, 43 (32)(2010).
- L. L. Lin and Q. Wang, "Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis," Plasma Chemistry and Plasma Processing, 35 (6), 925-962 (2015).
- 28. W.-H. Chiang and R. M. Sankaran, "In-flight dimensional tuning of metal nanoparticles by microplasma synthesis for selective production of diameter-

controlled carbon nanotubes," The Journal of Physical Chemistry C, **112** (46), 17920-17925 (2008).

- F. X. Liu, P. Sun, N. Bai, Y. Tian, H. X. Zhou, S. C. Wei, Y. H. Zhou, J. Zhang, W. D. Zhu, K. Becker and J. Fang, "Inactivation of Bacteria in an Aqueous Environment by a Direct-Current, Cold-Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet," Plasma Processes and Polymers, 7 (3-4), 231-236 (2010).
- J. Heinlin, G. Morfill, M. Landthaler, W. Stolz, G. Isbary, J. L. Zimmermann, T. Shimizu and S. Karrer, "Plasma medicine: possible applications in dermatology," Journal Der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft, 8 (12), 968-976 (2010).
- M. Bahri and F. Haghighat, "Plasma-Based Indoor Air Cleaning Technologies: The State of the Art-Review," Clean-Soil Air Water, 42 (12), 1667-1680 (2014).
- R. Jafari, S. Asadollahi and M. Farzaneh, "Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces," Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33 (1), 177-200 (2013).
- C. S. Ren, D. Z. Wang and Y. N. Wang, "Graft co-polymerization of acrylic acid onto the linen surface induced by DBD in air," Surf Coat Tech, 201 (6), 2867-2870 (2006).
- 34. M. B. Chang, H. M. Lee, F. L. Wu and C. R. Lai, "Simultaneous removal of nitrogen oxide/nitrogen dioxide/sulfur dioxide from gas streams by combined plasma scrubbing technology," Journal of the Air & Waste Management Association, 54 (8), 941-949 (2004).
- 35. K. Urashima and J. S. Chang, "Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology," Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 7 (5), 602-614 (2000).

- 36. Z. C. Liu, D. X. Liu, C. Chen, D. Li, A. J. Yang, M. Z. Rong, H. L. Chen and M. G. Kong, "Physicochemical processes in the indirect interaction between surface air plasma and deionized water," Journal of Physics D-Applied Physics, 48 (49)(2015).
- P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham,
 D. B. Graves, R. Hofman-Caris, D. Maric, J. P. Reid, E. Ceriani, D. F. Rivas, J. E.
 Foster, S. C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E.
 Klimova, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. Machala, I. Marinov, D. Mariotti, S. M.
 Thagard, D. Minakata, E. C. Neyts, J. Pawlat, Z. L. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter,
 D. C. Schram, S. Schroter, M. Shiraiwa, B. Tarabova, P. A. Tsai, J. R. R. Verlet, T.
 von Woedtke, K. R. Wilson, K. Yasui and G. Zvereva, "Plasma-liquid interactions:
 a review and roadmap," Plasma Sources Science & Technology, 25 (5)(2016).
- P. Bruggeman and C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids," Journal of Physics D-Applied Physics, 42 (5)(2009).
- 39. S. M. Korobeinikov, A. V. Melekhov and A. S. Besov, "Breakdown initiation in water with the aid of bubbles," High Temperature, **40** (5), 652-659 (2002).
- W. An, K. Baumung and H. Bluhm, "Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release," Journal of Applied Physics, 101 (5)(2007).
- C. E. Anderson, N. R. Cha, A. D. Lindsay, D. S. Clark and D. B. Graves, "The Role of Interfacial Reactions in Determining Plasma-Liquid Chemistry," Plasma Chemistry and Plasma Processing, 36 (6), 1393-1415 (2016).
- 42. A. Lindsay, C. Anderson, E. Slikboer, S. Shannon and D. Graves, "Momentum, heat, and neutral mass transport in convective atmospheric pressure plasma-liquid

systems and implications for aqueous targets," Journal of Physics D-Applied Physics, **48** (42)(2015).

- 43. M. R. Webb and G. M. Hieftje, "Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes," Analytical Chemistry, **81** (3), 862-867 (2009).
- 44. S. Ikawa, K. Kitano and S. Hamaguchi, "Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application," Plasma Processes and Polymers, 7 (1), 33-42 (2010).
- K. Oehmigen, J. Winter, M. Hahnel, C. Wilke, R. Brandenburg, K. D. Weltmann and T. von Woedtke, "Estimation of Possible Mechanisms of Escherichia coli Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution," Plasma Processes and Polymers, 8 (10), 904-913 (2011).
- M. J. Traylor, M. J. Pavlovich, S. Karim, P. Hait, Y. Sakiyama, D. S. Clark and D.
 B. Graves, "Long-term antibacterial efficacy of air plasma-activated water," Journal of Physics D-Applied Physics, 44 (47)(2011).
- M. J. Pavlovich, Y. Sakiyama, D. S. Clark and D. B. Graves, "Antimicrobial Synergy Between Ambient-Gas Plasma and UVA Treatment of Aqueous Solution," Plasma Processes and Polymers, 10 (12), 1051-1060 (2013).
- 48. Y. Sakiyama, D. B. Graves, H. W. Chang, T. Shimizu and G. E. Morfill, "Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species," Journal of Physics D-Applied Physics, **45** (42)(2012).
- 49. M. J. Pavlovich, H. W. Chang, Y. Sakiyama, D. S. Clark and D. B. Graves, "Ozone correlates with antibacterial effects from indirect air dielectric barrier discharge treatment of water," Journal of Physics D-Applied Physics, **46** (14)(2013).

- 50. T. Shimizu, Y. Sakiyama, D. B. Graves, J. L. Zimmermann and G. E. Morfill, "The dynamics of ozone generation and mode transition in air surface micro-discharge plasma at atmospheric pressure," New Journal of Physics, **14**(2012).
- 51. T. Shibata and H. Nishiyama, "Numerical study of chemical reactions in a surface microdischarge tube with mist flow based on experiment," Journal of Physics D-Applied Physics, 47 (10)(2014).
- K. Oehmigen, M. Hahnel, R. Brandenburg, C. Wilke, K. D. Weltmann and T. von Woedtke, "The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids," Plasma Processes and Polymers, 7 (3-4), 250-257 (2010).
- 53. M. Naitali, G. Kamgang-Youbi, J. M. Herry, M. N. Bellon-Fontaine and J. L. Brisset, "Combined Effects of Long- Living Chemical Species during Microbial Inactivation Using Atmospheric Plasma- Treated Water," Applied and Environmental Microbiology, **76** (22), 7662-7664 (2010).
- G. Murdachaew, M. E. Varner, L. F. Phillips, B. J. Finlayson-Pitts and R. B. Gerber,
 "Nitrogen dioxide at the air-water interface: trapping, absorption, and solvation in
 the bulk and at the surface," Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (1), 204-212 (2013).
- 55. H. R. Velkoff and R. Godfrey, "LOW-VELOCITY HEAT-TRANSFER TO A FLAT-PLATE IN THE PRESENCE OF A CORONA DISCHARGE IN AIR," Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme, **101** (1), 157-163 (1979).
- 56. D. Bushnell, presented at the 21st Aerospace Sciences Meeting, 1983 (unpublished).
- M. Malik, L. Weinstein and M. Hussaini, presented at the 21st Aerospace Sciences Meeting, 1983 (unpublished).

- 58. E. Moreau, "Airflow control by non-thermal plasma actuators," Journal of PhysicsD-Applied Physics, 40 (3), 605-636 (2007).
- 59. E. Moreau, L. Leger and G. Touchard, "Effect of a DC surface-corona discharge on a flat plate boundary layer for air flow velocity up to 25 m/s," J. Electrost., 64 (3-4), 215-225 (2006).
- 60. M. Forte, J. Jolibois, J. Pons, E. Moreau, G. Touchard and M. Cazalens, "Optimization of a dielectric barrier discharge actuator by stationary and nonstationary measurements of the induced flow velocity: application to airflow control," Experiments in Fluids, 43 (6), 917-928 (2007).
- S. G. Pouryoussefi and M. Mirzaei, "Experimental Study of the Unsteady Actuation Effect on Induced Flow Characteristics in DBD Plasma Actuators," Plasma Science & Technology, 17 (5), 415-424 (2015).
- J. J. Wang, K. S. Choi, L. H. Feng, T. N. Jukes and R. D. Whalley, "Recent developments in DBD plasma flow control," Progress in Aerospace Sciences, 62, 52-78 (2013).
- G. I. Font and W. L. Morgan, "Recent progress in dielectric barrier discharges for aerodynamic flow control," Contributions to Plasma Physics, 47 (1-2), 103-110 (2007).
- 64. T. C. Corke, M. L. Post and D. M. Orlov, "SDBD plasma enhanced aerodynamics: concepts, optimization and applications," Progress in Aerospace Sciences, 43 (7-8), 193-217 (2007).
- 65. L. L. Yang, J. Li, J. S. Cai, G. Q. Wang and Z. K. Zhang, "Lift Augmentation Based on Flap Deflection With Dielectric Barrier Discharge Plasma Flow Control Over Multi-Element Airfoils," Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme, **138** (3)(2016).

- 66. J. C. Zito, R. J. Durscher, J. Soni, S. Roy and D. P. Arnold, "Flow and force inducement using micron size dielectric barrier discharge actuators," Applied Physics Letters, **100** (19)(2012).
- F. O. Thomas, T. C. Corke, M. Iqbal, A. Kozlov and D. Schatzman, "Optimization of Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators for Active Aerodynamic Flow Control," Aiaa Journal, 47 (9), 2169-2178 (2009).
- T. C. Corke, C. L. Enloe and S. P. Wilkinson, in Annual Review of Fluid Mechanics, 2010, Vol. 42, pp. 505-529.
- Y. C. Cho and W. Shyy, "Adaptive flow control of low-Reynolds number aerodynamics using dielectric barrier discharge actuator," Progress in Aerospace Sciences, 47 (7), 495-521 (2011).
- 70. C. C. Wang and S. Roy, "Three-dimensional simulation of a microplasma pump," Journal of Physics D-Applied Physics, 42 (18)(2009).
- 71. A. Melling, "Tracer particles and seeding for particle image velocimetry," Measurement Science and Technology, 8 (12), 1406-1416 (1997).
- 72. A. K. Prasad, "Particle image velocimetry," Current Science, **79** (1), 51-60 (2000).
- Y. N. Lee and S. E. Schwartz, "Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water," Journal of Geophysical Research: Oceans, 86 (C12), 11971-11983 (1981).