

多孔阳极氧化铝介质对大气压介质 阻挡放电等离子体的影响

王坤^{1,2} 王世庆^{1*} 李建² 陈伦江¹

(1. 核工业西南物理研究院 成都 610041; 2. 内江师范学院 内江 641100)

Influence of Porous Anodic Alumina Dielectric on Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma

WANG Kun^{1,2}, WANG Shiqing^{1*}, LI Jian², CHEN Lunjiang¹

(1. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China; 2. Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

Abstract To enhance the stability of dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, a layer of porous anodic alumina (PAA) was prepared on the surface of an aluminum plate by the anodizing process. The surface morphology, thickness and other characteristics of PAA were tested by the scanning electron microscope, the scratch tester, the metallographic microscope and the step profiler. The discharge process pictures and oscillogram of dielectric barrier discharge with quartz, ceramic and PAA at atmospheric pressure are compared and analyzed. It is shown that PAA prepared by anodizing has a regular nanoscale porous structure with good adhesion. The dielectric barrier discharge with PAA as the dielectric has a more stable discharge process. A denser micro-discharge with the PAA dielectric is produced, which helps reduce the discharge breakdown voltage and enhance the discharge stability. Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure with thicker porous anodic PAA as dielectric has better discharge stability.

Keywords Porous anodic alumina, Plasma, Dielectric barrier discharge, Discharge stability

摘要 为了提高大气压下介质阻挡放电的稳定性,采用阳极氧化方式在铝板表面制备一层多孔阳极氧化铝(Porous anodic alumina, PAA)。运用扫描电子显微镜、划痕仪、金相显微镜和台阶仪测试了阳极氧化铝的表面形貌、厚度等特性。比较分析了石英、陶瓷和PAA为介质的气压下介质阻挡放电的放电过程图片和放电波形。实验表明:应用阳极氧化法制备的多孔阳极氧化铝具有规则的纳米级多孔结构,膜基结合力好;应用多孔阳极氧化铝作为介质的介质阻挡放电更稳定,放电中产生的更密的微放电有助于降低放电击穿电压和提高放电稳定性;更厚的多孔阳极氧化铝膜为介质的气压下介质阻挡放电具有更好的放电稳定性。

关键词 多孔阳极氧化铝 等离子体 介质阻挡放电 放电稳定性

中图分类号:O535

文献标识码:A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202203005

大气压辉光放电(APGD)是低温等离子体应用中最活跃的研究领域之一,大气压等离子体不需要昂贵而复杂的真空设备,用途广泛、操作方便。凭借这些优势,大气压辉光放电等离子体在很多领域得到应用,比如:材料表面改性、薄膜沉积、等离子体光源、等离子体医学等^[1-6]。介质阻挡放电通过介质层表面电荷积累产生的反向电场抑制电弧的产

生,是实现大气压辉光放电的重要方法^[7]。在介质阻挡放电中,介质层是放电的重要组成部分。较厚的介质层使电极分离得更远,导致放电电压和电源的参数要求提高。寻找一种薄且具有良好介电性能的介质层,是介质阻挡放电研究中的一个重要问题^[8]。

应用阳极氧化法,在不同酸性溶液中的铝等金

收稿日期:2022-03-03

基金项目:国家自然科学基金面上项目(11875039);内江师范学院校级重点项目(2020ZD010;X22B0105)

*联系人:Tel:(0833)7820050; E-mail:wsq6222@126.com

属表面制备多孔氧化物已经开展多年^[9-10]。在铝表面制备具有规则的纳米级的孔状多晶结构的多孔阳极氧化铝, 具有很宽的应用范围。作为优异的介质材料, 多孔阳极氧化铝非常适合用作介质阻挡放电的介质^[4]。目前的多孔阳极氧化铝用作介质阻挡放电装置中的介质的研究工作已经在低气压范围内得以开展^[11-13], 但大气压介阻挡放电的相关研究还没有见到。

本文将在前期研究的基础上^[14-18], 应用自行搭建的阳极氧化设备, 在铝板表面制备一层多孔阳极氧化铝。运用扫描电子显微镜、划痕仪、金相显微镜和台阶仪测量多孔阳极氧化铝的表面形貌、厚度等特性。应用多孔阳极氧化铝作为介质, 对比石英、陶瓷(Al_2O_3), 进行了大气压下的空气介质阻挡放电实验, 对放电过程进行了记录和比较分析。探讨了多孔阳极氧化铝介质对大气压介质阻挡放电的影响机理。

1 实验

图 1 为阳极氧化装置示意图^[5]。阳极氧化装置由连接于制冷器的双层玻璃容器、直流电源、阴极和阳极组成。制备时, 在制冷器和容器内电磁搅拌器的作用下, 使反应溶液达到电化学反应所需的恒温状态。实验中: 基板采用商用的铝板($50\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 1\text{ mm}$), 经清洗、去除表面氧化层等工序后, 与一块石墨板($50\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)构成相对电极, 一同浸入草酸溶液(0.3 mol/L , 溶液温度为 15°C)中。铝板和石墨板分别连接在直流电源的正极、负极,

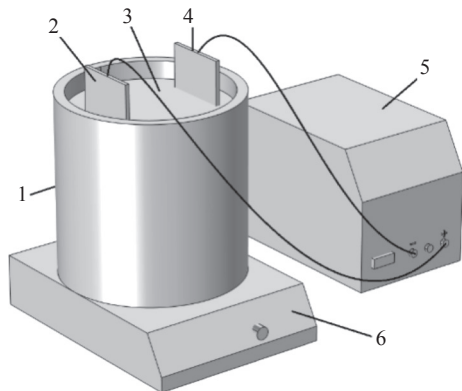


图1 阳极氧化装置示意图: 1-双层容器, 2-铝基板, 3-草酸溶液, 4-石墨电极, 5-直流电源, 6-磁力搅拌器

Fig. 1 Schematic drawing of anodizing apparatus: 1-double container, 2-aluminum substrate, 3-oxalic acid solution, 4-graphite electrode, 5-DC power supply, 6-magnetic stirrer

电源设置为恒压模式(电压设为 40 V)。多孔阳极氧化铝制备时间间隔为 1 h , 实验中采用的制备时间为 $3\sim 11\text{ h}$ 。

本实验采用 $\alpha\text{-step500}$ 台阶仪测量多孔阳极氧化铝膜的厚度, 采用电容计测试铝基板表面多孔阳极氧化铝薄膜的电容值; 采用扫描电子显微镜测试多孔阳极氧化铝表面形貌, 采用金相显微镜和划痕仪测试多孔阳极氧化铝薄膜的膜基结合力。搭建体放电结构的介质阻挡放电装置, 应用高压、高频(约 $10\sim 15\text{ kHz}$)正弦交流电源, 在大气压空气下进行介质阻挡放电, 应用示波器和照相机测试和记录放电情况。

2 阳极氧化铝性能表征

图 2 给出了多孔阳极氧化铝制备过程中所记录的电压和电流随时间的变化关系。在实验的最初阶段: 电压较小, 电流较大; 随着时间的增加, 由于铝表面形成的氧化层厚度增加而导致表面电阻增大, 使电流迅速减小、电压迅速增加; 大约 100 s 左右时电压达到稳定值(40 V), 电流达到最小(约 150 mA); 之后, 电压保持不变, 电流缓慢增加, 最终在 40 s 左右电流达到稳定值(约 205 mA)。

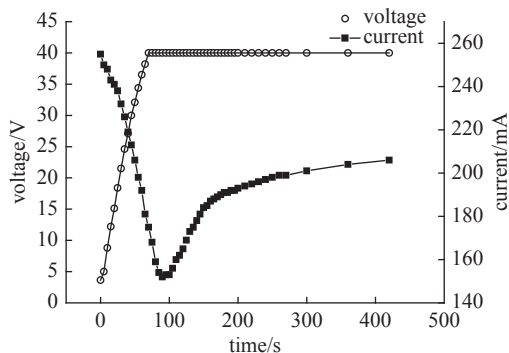


图2 多孔阳极氧化铝制备过程中记录的电压、电流随时间的变化曲线

Fig. 2 Voltage and current with time during porous anodic alumina preparing

在实验最初的阶段: 铝表面电阻小, 在电源功率一定的情况下, 电压较小、电流较大。随着铝表面氧化层厚度增大, 电流迅速减小、电压迅速增加。当电阻值达到最大值时, 电压达到最大(40 V), 电流达到最小(约 150 mA)。在此后阶段, 铝表面产生了多孔结构, 孔的底部厚度保持一定, 铝表面氧化层的电阻值低于前一阶段, 电流逐渐增加并最终达到稳定值。继续进行实验, 电压和电流基本保持不变,

铝表面形成底部厚度不变的情况下继续生成纳米级多孔结构。

图3给出了多孔阳极氧化铝薄膜的厚度与电容随制备时间的变化关系。制备时间为3~11 h, 相应的多孔阳极氧化铝的厚度为3~10 μm , 铝基板表面的多孔阳极氧化铝层的电容值自1100 pF降到300 pF。从图中可以看出, 薄膜厚度随时间线性增加, 薄膜的生长速率大约为1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。多孔阳极氧化铝薄膜的电容值随时间单调减小, 因为薄膜的电容近似服从平行板电容器电容与厚度的关系($C = \epsilon \frac{S}{d}$, 其中 C 是电容值, S 是薄膜面积, d 是薄膜厚度, ϵ 是薄膜介电常数)。这种单调关系证明了多孔阳极氧化铝薄膜的材质的均匀性。

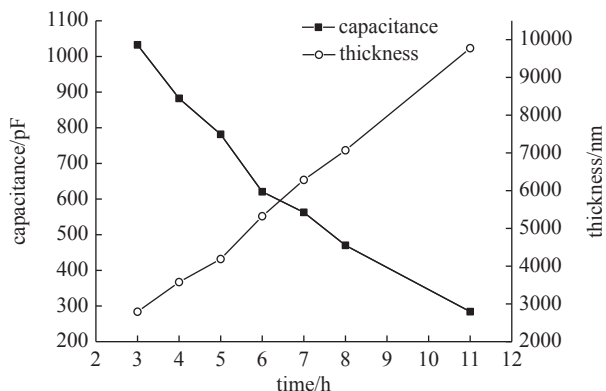


图3 多孔阳极氧化铝薄膜的电容与厚度随制备时间的关系

Fig. 3 Capacitance and thickness of porous anodic alumina thin films vs. preparation time

图4给出了多孔阳极氧化铝的扫描电子显微镜图片, 图中(a)为多孔阳极氧化铝的平面视图; 图中(b)为多孔阳极氧化铝的剖面视图。由图中可以看出: 多孔氧化铝由分布均匀、纳米级、形状规则的多孔状结构构成。这种规则的形貌与图3的测量结果所说明的多孔阳极氧化铝的均匀性相对应。

图5和图6分别给出了多孔阳极氧化铝表面的划痕试验的金相显微镜图片和划痕实验曲线。划痕试验的终止载荷为30 N, 加载速度为20 N/min, 划痕长度为5 mm。结合图5和图6, 根据划痕曲线可知: 多孔阳极氧化铝的膜基结合力大约为18 N。由此可知: 利用阳极氧化方式在铝表面直接制备的多孔阳极氧化铝介质层, 具有很好的膜基结合力。相对于一般介质阻挡放电中电极与介质层的直接接触方式, 多孔阳极氧化铝与铝基板(可作为电极)的结合性能更好。多孔阳极氧化铝产生于铝基片

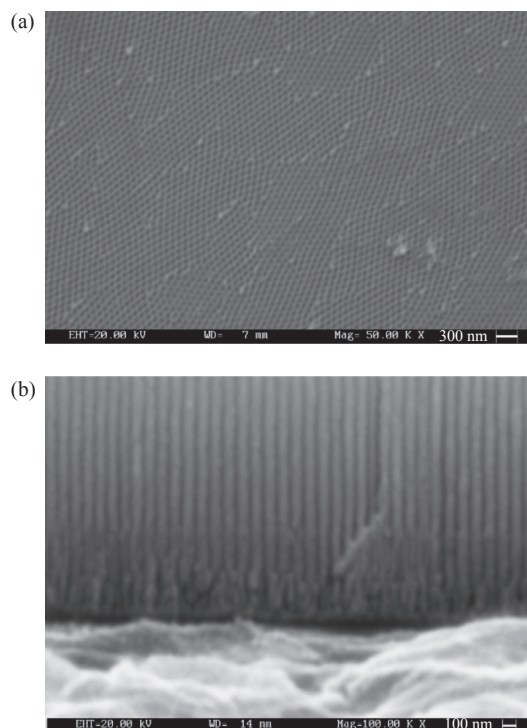


图4 多孔阳极氧化铝的扫描电子显微镜图片: (a) 平面视图; (b) 剖面视图

Fig. 4 SEM images of porous anodic alumina: (a) plan view, (b) cross section view



图5 划痕实验中多孔阳极氧化铝的金相显微镜图像

Fig. 5 The metalloscope image of porous anodic alumina in the scratch test

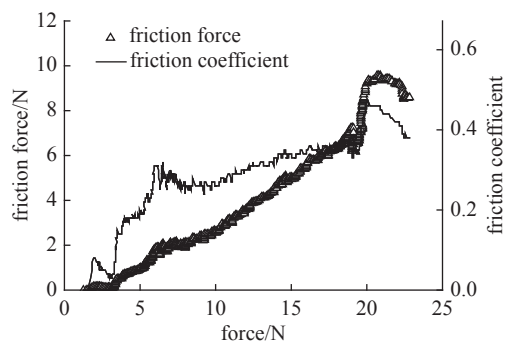


图6 划痕实验中多孔阳极氧化铝表面的摩擦力与摩擦系数与力的关系

Fig. 6 The friction force and friction coefficient of porous anodic alumina vs. force in the scratch test

表面, 与铝基板具有很好的结合性, 可以作为介质阻挡放电结构中的介质层。本文采用多孔阳极氧

化铝层作为介质阻挡放电的介质层, 进行大气压下介质阻挡放电的研究工作。

3 介质阻挡放电等离子体放电性能测试

应用高压高频正弦交流电源对不同介质的介质阻挡放电装置进行大气压空气放电测试。介质分别采用石英、陶瓷和多孔阳极氧化铝(PAA)(厚度为 0.6、0.6 和 9.7 μm)。应用照相机和示波器(附分压器)记录放电过程的放电图像、放电波形, 并记录放电击穿电压和稳定放电电压。缓慢增加放电电压, 当极间出现放电细丝时的电压幅值记作放电击穿电压; 继续增大放电电压, 当放电均匀布满电极之间, 此时的电压幅值记作稳定放电电压。

图 7 给出了应用不同介质材料的介质阻挡放电图像, 图中(a)石英; (b)陶瓷; (c)多孔阳极氧化铝。ITO 玻璃电极的厚度为 2.0 mm, 放电间距为 1.1 mm。从图中可知: 多孔阳极氧化铝介质放电过程均匀性最好, 石英介质其次, 陶瓷介质最差。

图 8 给出了应用不同材料介质的介质阻挡放电的放电波形图: (a) 石英; (b) 陶瓷; (c) 多孔阳极氧化铝。从图中可知: 波形中的电压和电流都包含一些随机脉冲, 这与介质阻挡放电中的丝状放电相对应。从波形分析可知, 在不同材料为介质的介质阻挡放电中, 陶瓷介质具有最少的细丝、石英介质其次, 多孔阳极氧化铝介质最多。更多的细丝增强了介质阻挡放电的均匀性。

介质层材料的性能是影响介质阻挡放电稳定性的重要因素。由于陶瓷介质通常通过烧制而成, 相对于石英和阳极氧化法制备的多孔阳极氧化铝, 陶瓷的均匀性最差, 其放电效果和放电稳定性也最差。多孔极氧化铝是在介质中直接制备而成, 具有更好的均匀性。由于多孔阳极氧化铝更薄, 可以获得更宽的有效放电区域, 在同样放电空间的情况下, 放电电压明显更低。

图 9 给出了介质阻挡放电的电路连接图。介质阻挡放电由连接于高压高频电源的上电极、下电极和介质之间的介质层构成, 介质层介电常数和厚度分别为: ε_1 、 ε_2 、 l_{d1} 和 l_{d2} 。则有以下式

$$\varepsilon_1 E_{d1} = \varepsilon_2 E_{d2} = \varepsilon_g E_g \quad (1)$$

$$U = l_{d1} E_{d1} + l_{d2} E_{d2} + l_g E_g \quad (2)$$

$$E_g = \frac{U}{l_{d1} \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_{d1}} + l_{d2} \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_{d2}} + l_g E_g} \quad (3)$$

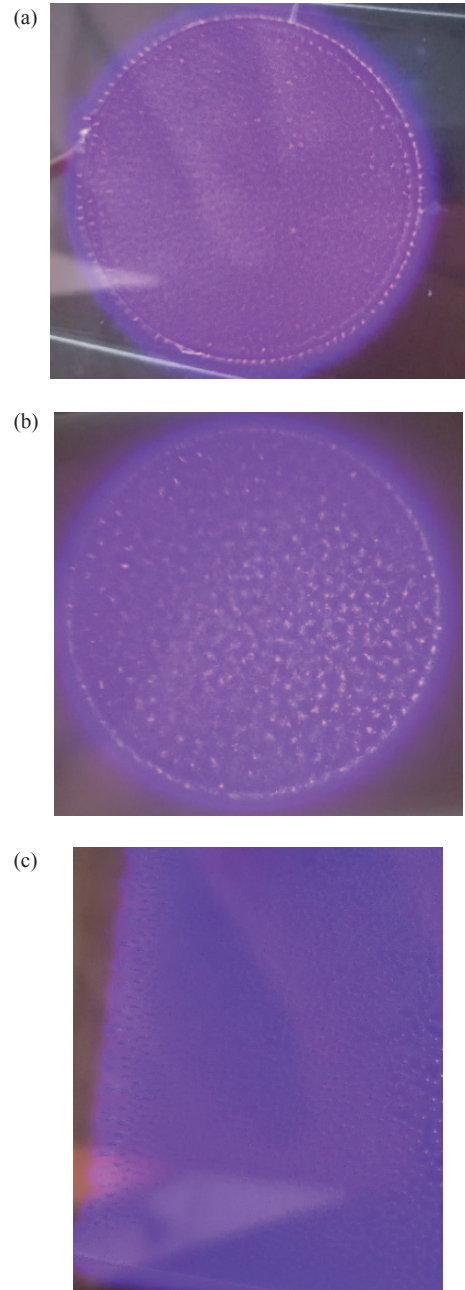


图7 应用不同介质材料的介质阻挡放电的放电图像: (a) 石英; (b) 陶瓷; (c) 多孔阳极氧化铝

Fig. 7 Discharge images of atmospheric pressure dielectric barrier discharge with different dielectrics: (a) quartz, (b) quartz, (c) porous anodic alumina

图 10 给出了应用不同介质时的击穿电压和稳定电压的比较曲线图, 实验中分别采用石英、陶瓷(厚度 0.5、0.6 和 1.1 mm)和多孔阳极氧化铝(厚度为 2.9、5.2 和 9.7 μm)作为介质阻挡放电介质, 放电气体间隙为 0.5、1.1、2.0 和 3.0 mm。

图 10(a)给出了应用不同介质(石英、陶瓷或多孔阳极氧化铝)的介质阻挡放电中放电击穿电压与

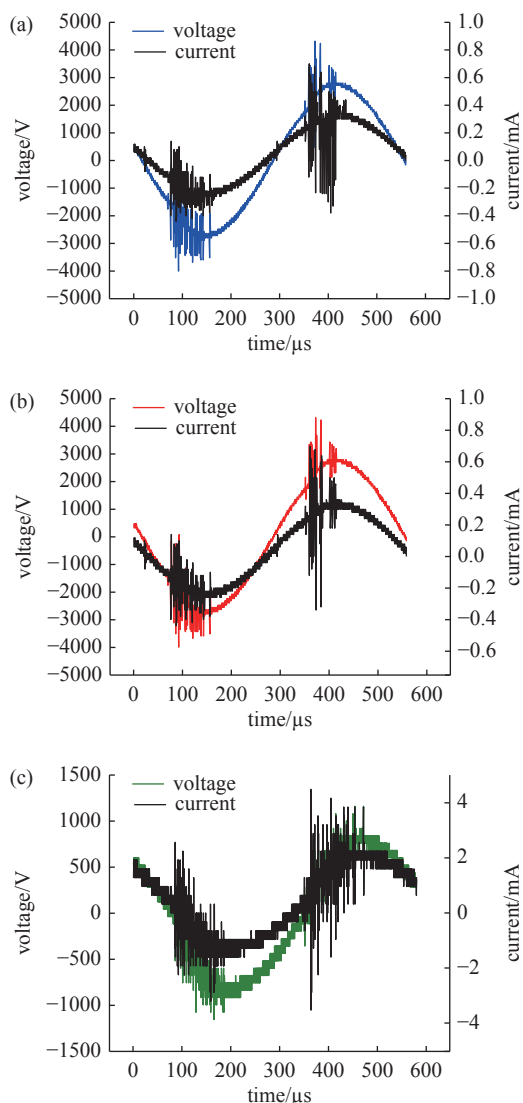


图8 应用不同介质材料的介质阻挡放电的放电波形图:
(a) 石英; (b) 陶瓷; (c) 多孔阳极氧化铝

Fig. 8 The discharge oscillograms of atmospheric pressure dielectric barrier discharge with different dielectrics:
(a) quartz, (b) ceramics, (c) porous anodic alumina

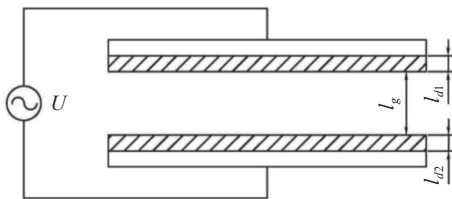


图9 介质阻挡放电的电路图

Fig. 9 The discharge circuit of dielectric barrier discharges

放电气体间隙的关系。从图中可以看出: 随着放电气体间隙增大, 击穿电压增加; 在相同放电气体间隙时, 应用陶瓷的介质阻挡放电低于石英介质的放电击穿电压, 应用多孔阳极氧化铝作为介质的放电

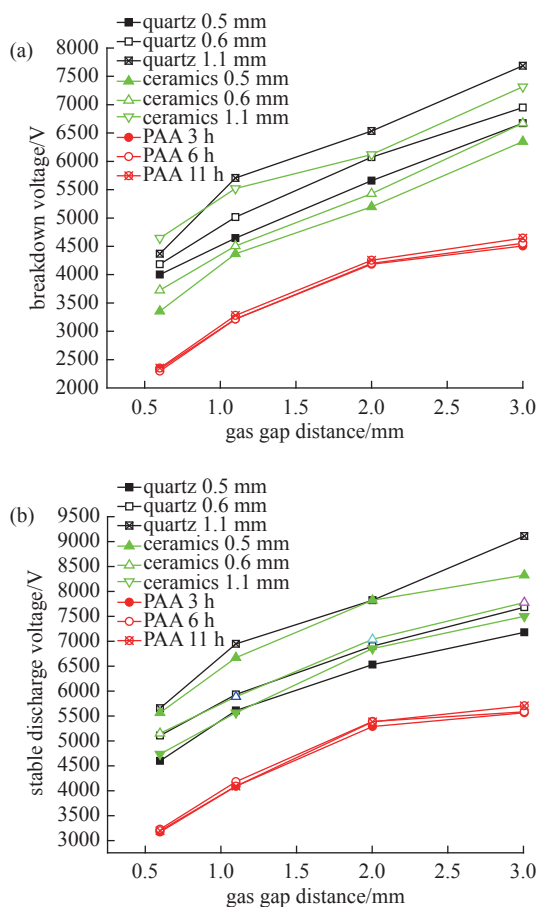


图10 应用不同介质(石英、陶瓷或多孔阳极氧化铝)的介质阻挡放电中放电电压与气体间隙距离的关系: (a) 放电击穿电压; (b) 稳定放电电压。

Fig. 10 Discharge voltages in quartz, ceramics or PAA as dielectrics in DBD vs. gas gap distance: (a) breakdown voltages; (b) stable discharge voltage

击穿电压最低。图10(b)给出了应用不同介质(石英、陶瓷或多孔阳极氧化铝)的介质阻挡放电中稳定放电电压与放电气体间隙的关系。稳定放电电压的变化趋势与图10(a)中的放电击穿电压相近。

不同介质(石英、陶瓷或多孔阳极氧化铝)对介质阻挡放电产生影响的主要原因在于其介电性能。本文中的多孔阳极氧化铝采用电化学方法制备, 具有均匀性好和多孔结构。采用多孔阳极氧化铝作为介质的介质阻挡放电中, 放电击穿和稳定放电电压明显下降。由式(3)分析可知: 保持气体放电间隙不变时, 随着介质层厚度的增加, 上下电极间距显著增加, 放电击穿电压显著增加; 应用多孔阳极氧化铝膜的放电中, 膜厚变化对于放电电极的极间距有影响, 当多孔阳极氧化铝膜更厚时, 放电击穿电压和稳定放电电压更小, 放电也更稳定。

4 结论与展望

本文采用阳极氧化方式,应用草酸溶液在铝板表面制备一层多孔阳极氧化铝,以多孔阳极氧化铝作为介质进行大气压介质阻挡放电实验。运用扫描电子显微镜、划痕仪、金相显微镜、电容测试仪和台阶仪等测量多孔阳极氧化铝的表面形貌、厚度、膜基结合力和电容等特性。对比石英和陶瓷介质,测试分析了多孔阳极氧化铝为介质的介质阻挡放电的放电特性。实验证明,多孔阳极氧化铝具有规则的纳米级表面形貌、更好的膜基结合力和稳定的物理性质,与基板电极有良好的接触;相对于石英、陶瓷,多孔阳极氧化铝为介质的介质阻挡放电中会产生更多的丝状放电,放电击穿电压更低、放电更稳定。更厚的多孔阳极氧化铝薄膜为介质的介质阻挡放电具有更好的放电稳定性。

参 考 文 献

- [1] Fridman A, Chirokov A, Gutsol A. Non-thermal atmospheric pressure discharges[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38: R1-R24
- [2] Wang Kun, Li Jian, Ren Chunsheng, et al. Surface modification of polyethylene (pe) films using dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure[J]. *Plasma Science and Technology*, 2008, 10(4): 433-437
- [3] Wang Kun, Li Jian. Surface modification of polyethylene membrane with air dielectric barrier discharge plasma[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(4): 337-341 (王坤, 李建. 空气介质阻挡放电对聚乙烯表面吸湿性的改性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(4): 337-341(in chinese))
- [4] Wang kun, Li jian, Wang Shiqing. Design of tube inner surface diamond-like carbon films deposition apparatus by vehicle of dielectric barrier discharge [C]. 2012 7th international Conference on Systems Engineering (SoSE): 271-273
- [5] Wang Kun , Wang Shiqing, Li Jian, et al. Design of flat-panel lamp generated by coplanar dielectricbarrier discharge plasma[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2020, 40(12): 1119-1123 (王坤, 王世庆, 李建, 等. 共面介质阻挡放电等离子体光源设计与研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2020, 40(12): 1119-1123(in chinese))
- [6] Weltmann K D, Polak M, Masur K, et al. Plasma processes and plasma sources in medicine[J]. *Contrib Plasma Phys*, 2012, 52(7): 644-654
- [7] Ulrich Kogelschatz. Dielectric barrier dsicharge: their history, discharge physics and industrial applications[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46
- [8] Hussain S, Qazi H I A, Badar M A. Characteristics of radio-frequency atmospheric pressure dielectric-barrier discharge with dielectric electrodes[J]. *Physics of plasma*, 2014, 21: 030702-1-4
- [9] Jessensky O, Muller F, Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina[J]. *Applied physics Letters*, 1998,(3): 1173-1175
- [10] Feiyue Li, Lan Zhang, Robert M. Metzger. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide[J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 2470-2480
- [11] Park S J, Kim K S, Eden J G. Nanoporous alumina as a dielectric for microcavity plasma devices: multilayer Al/Al₂O₃ structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 221501-1-3
- [12] Safdar Hussain, Hafiz I. A. Qazi, et al. Glow modes in radio frequency atmospheric discharge operating with and without anodized electrodes[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2014, 42(10): 2410-2411
- [13] Il Gyo Koo, MyeongYeol Choi, et al. Microdischarge in porous ceramics with atmospheric pressure high temperature H₂O/SO₂ gas mixture and its application for hydrogen production[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(6): 4705-4709
- [14] Wang kun, Li jian, Wang Shiqing, Design of air atmospheric pressure diffuse coplanar barrier discharge apparatus[C]. 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT-2012), 2012, 1034-1037
- [15] Wang Kun, Li Jian, Wang Shi-qing et al. Research on the luminous efficiency of gas discharge flat panel lamps[J]. *Vacuum*, 2012, 49(6): 83-86 (王坤, 李建, 王世庆. 气体放电平板灯发光效率研究[J]. *真空*, 2012, 49(6): 83-86(in chinese))
- [16] Li Jian. Wang Kun, Wang Shi-qing. Research on the flat panel plasma ultraviolet lamps[J]. *Vacuum*, 2013, 50(4): 75-77 (李建, 王坤. 平板等离子体紫外灯研究[J]. *真空*, 2013, 50(4): 75-77(in chinese))
- [17] Li Jian, Wang Kun. Radiation Efficiency of Flat Panel Plasma Ultraviolet Lamps[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(12): 1219-1222 (李建, 王坤. 平板等离子体紫外光源紫外光辐射效率研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(12): 1219-1222(in chinese))
- [18] Li Jian, Wang Kun, Wang Shi-qing, et al. Research in luminous efficacy of the mercury free plasma flat panel lamps[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2012, 32(1): 92-96 (李建, 王坤, 王世庆等. 无汞等离子体平板光源发光效率的研究[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2012, 32(1): 92-96(in chinese))