

介质阻挡放电等离子体脱除氮氧化物的发射光谱研究*

刘 晶 牛金海 徐 勇 朱爱民 孙 琪 聂龙辉

(大连理工大学等离子体物理化学实验室, 大连 116024)

摘要 在大气压下, NO/N₂ 体系中, 利用发射光谱技术对 50 Hz 和 5 kHz 交流介质阻挡放电等离子体在 200~900 nm 范围内进行了诊断. 在 632, 674.5, 715.5 和 742 nm 等处测得了 N 原子的谱线. 利用化学发光法 NO_x 分析仪, 模块式红外吸收气体分析检测仪, 大气压下直连质谱多种检测手段对放电前后的稳定物种进行了分析, 观察到 O₂ 的生成. 初步讨论了无氧条件下介质阻挡放电等离子体中 NO 脱除的反应机制.

关键词: 大气压, 介质阻挡放电, 等离子体, NO, N 原子, 发射光谱, 质谱

中图分类号: O643

来源于汽车尾气中的氮氧化物对环境造成的危害已不容忽视. 随着富氧燃烧的贫燃发动机和柴油机的推广和使用, 以及由此带来尾气温度的降低, 原有的“三效”催化剂无法在富氧气氛中正常使用, 使得尾气中氮氧化物的脱除变得更加困难. 近些年来利用低温等离子体技术脱除大气污染物, 如 NO_x, SO_x 及 VOC 等引起了人们极大的关注. 介质阻挡放电作为一种可以在常压下产生的非平衡等离子体技术, 已成功应用于臭氧的大规模工业生产及其他等离子体工艺过程中. 在气体放电等离子体中, 因为能产生大量的电子、原子、离子、自由基和激发态物种等活性基团, 进而引发气相中的化学反应, 为在低温下脱除有害的污染物开辟了新途径. 但是同时, 等离子体中这种大量粒子的存在也使得这种体系变得更加复杂, 这给研究等离子体中的化学反应带来了一定的困难. 科学工作者多利用质谱、红外等技术手段测得放电后的稳定产物进而推测等离子体中产生了哪些活性物种来研究脱除氮氧化物的作用机制. 目前, 普遍认为等离子体单独作用下, N 原子是直接分解 NO 的活性物种^[1-3]. 发射光谱技术是一种原位、实时、在线的等离子体诊断方法, 对体系没有扰动, 时空分辨性能良好, 可以用来获得气体放电体系中激发态物种的相关信息. Vinogradov 等^[4]、Sun 等^[5]利用发射光谱对 NO/N₂, 纯 N₂ 体系板-板, 线-筒式介质阻挡放电等离子体进行了诊断研究, 但是都没有观

测到氮原子的谱线. Luo 等^[6]利用线-筒式介质阻挡放电在 NO/He 的体系中于 747 nm 测得了由 NO 分解产生的 N 原子激发跃迁谱线. 到目前为止, 大气压下线-筒式 NO/N₂ 介质阻挡放电等离子体中尚未有人通过发射光谱探测到 N 原子的谱线. 本研究利用发射光谱技术, 在 NO/N₂ 体系中, 对 50 Hz 和 5 kHz 交流介质阻挡放电等离子体进行了诊断, 于 632, 674.5, 715.5 nm 等处测得了氮原子的谱线, 利用大气压下直连质谱等检测手段对交流介质阻挡放电等离子体处理后尾气中的稳定物种进行了分析. 进一步讨论了介质阻挡放电等离子体中的活性物种对脱除氮氧化物的作用.

1 实验部分

实验装置如图 1 所示. 介质阻挡放电反应器是内径 10 mm、厚 1 mm 的光学石英管, 其中心有一直径 2 mm 的不锈钢棒与交流高压电源输出端相连. 管外以铝箔(铝箔长度控制放电空间大小)紧密缠绕, 铝箔与交流高压电源的接地端相连, 铝箔上开有小孔, 以便有光透出. 电源为 50 Hz, 电压 0~40 kV(大连理工大学特种电源厂制)和 5~20 kHz, 0~40 kV(CTP-2000K, 南京苏曼电子有限公司)交流高压电源.

实验所用气体为高纯(纯度 > 99.999%)N₂和O₂, 及用高纯气配置的混合气NO/N₂ (大连光明特种气体研究所). NO和NO₂浓度用氮氧化物分析仪

2005-04-13 收到初稿, 2005-06-24 收到修改稿. 联系人: 徐 勇(E-mail: labplpc@dlut.edu.cn; Tel: 0411-84708548-803). *国家“十五”“863”计划青年基金(2002AA649140)、国家自然科学基金(20077005)和辽宁省科学技术基金(20022112)资助项目

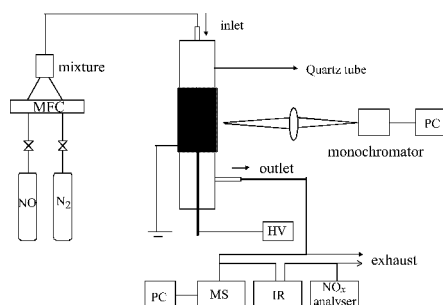


图1 实验流程装置图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

(ML98401AS,美国 Monitor 公司)测定. N_2O 用红外气体分析仪(S710, 德国 Sick/Maihak 公司)检测. 采用大气压直连质谱(Omistar422, 德国 Balzers 公司)在线监测 O_2 及其他成分.

对气体放电等离子体进行发射光谱(200~900 nm, SP-300i, 美国 Acton 公司)原位测定. 光栅为 $1200 \text{ groove} \cdot \text{mm}^{-1}$, 闪耀波长为 435.8 nm, 分辨率为 0.1 nm, 用光纤将等离子体放电产生的光传导入单色仪, 输入计算机, 经过软件处理得到发射光谱图.

2 结果与讨论

2.1 介质阻挡放电等离子体脱除氮氧化物的质谱分析

实验中反应气体为 $\varphi=0.040\%$ 的 NO/N_2 , 流量为 $360 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 待气体平衡后, 在室温下(293 K)分别利用工频、中频交流电源放电, 在线监测了 NO 、 NO_2 以及 N_2O 的浓度变化, 实验结果见表 1. 利用工频电源(50 Hz)放电, 输入电压 16 kV 时, NO 总的脱除率为 47%, 放电后尾气中含有 3.05×10^{-5} 的 NO_2 和 1.07×10^{-5} 的 N_2O . NO_2 、 N_2O 的生成选择性分别为 16% 和 5.6%. 利用中频电源(5 kHz)放电, 输入电压

表 1 50 Hz 和 5 kHz 电源放电氮氧化物的转化及生成的产物

Table 1 Conversion of NO and its products in dielectric barrier discharge (DBD) plasmas with a.c. 50 Hz and 5 kHz frequencies

	φ_{in} (NO)	φ_{out} (NO)	X (NO)	φ_{out} (NO_2)	S (NO_2)	φ_{out} (N_2O)	S (N_2O)
50 Hz	4.0×10^{-4}	2.1×10^{-4}	47%	3.05×10^{-5}	16%	1.07×10^{-5}	5.6%
5 kHz	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-6}	100%	1.84×10^{-6}	0.5%	5.60×10^{-7}	0.1%

reaction conditions: 0.040% $NO+N_2$, gas flow rate: $360 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, GHSV= 3000 h^{-1} , 5 kHz, $U_p=12.5 \text{ kV}$; 50 Hz, $U_p=16 \text{ kV}$

φ_{in} : inlet concentration, φ_{out} : outlet concentration;

$S(NO_2) = \varphi_{out}(NO_2) / (\varphi_{in}(NO) - \varphi_{out}(NO)) \times 100\%$,

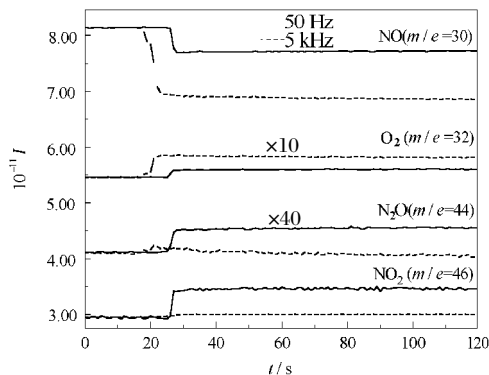
$S(N_2O) = \varphi_{out}(N_2O) / (\varphi_{in}(NO) - \varphi_{out}(NO)) \times 100\%$,

$X(NO) = (\varphi_{in}(NO) - \varphi_{out}(NO)) / \varphi_{in}(NO) \times 100\%$

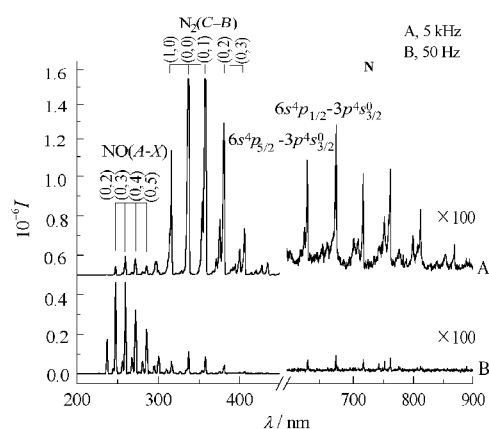
12.5 kV 时, NO 的脱除率几乎达到 100%, NO_2 、 N_2O 的生成选择性分别只有 0.5% 和 0.1%. 从实验结果来分析, 单从 NO 的转化率来看, 中频放电要明显好于工频放电; 从产物分布来看, NO_2 和 N_2O 也比工频放电后的生成明显减少. 为了进一步分析放电前后的产物, 利用大气压直连质谱对质荷比分别为 30、32、44 和 46 在放电前后的离子流强度变化进行了监测, 见图 2. 由图可见, 工、中频放电体系中, 质荷比为 30 的离子流强度在放电后都有下降. 在 NO/N_2 体系中, 质荷比为 30 的离子流可来自 NO , 或 N_2O 和 NO_2 的解离碎片, 其中 N_2O 和 NO_2 为生成物, 而图中质荷比为 30 的离子流强度是下降的, 说明质荷比为 30 的离子流主要与 NO 对应. 与工频放电相比, 中频放电时质荷比为 30 的离子流强度下降得更明显. 质荷比为 32、44 和 46 的离子流则分别对应 O_2 、 N_2O 和 NO_2 . 在中频放电时, NO_2 和 N_2O 的离子流强度几乎没有变化, 而工频放电时, 略有增加, 这与表 1 中 NO_2 和 N_2O 的浓度变化规律是一致的. 另外, 在两种放电情况下都观察到了 O_2 的生成, 而且中频放电生成的 O_2 更多. 尽管 N_2 为背景气无法判断 N_2 的生成, 但由氧气的生成可以推断在 NO/N_2 体系中放电, 氮氧化物的脱除主要通过分解途径, 即被分解为氮气和氧气, 而且, 中频放电更有利于氮氧化物的分解而非转化为氮的其他氧化物.

2.2 介质阻挡放电等离子体发射光谱诊断研究

介质阻挡放电脱除氮氧化物的质谱分析表明, 在无氧体系中, 氮氧化物的脱除主要通过分解通道, 为了进一步理解其分解机理, 我们测得了工、中频放电等离子体发射光谱, 见图 3, 其谱线归属见表 2. 两种放电条件下, 在波长 200~450 nm 范围内都观测

图 2 NO/N_2 介质阻挡放电等离子体质谱图Fig.2 Mass spectra of NO/N_2 in DBD plasma

reaction conditions: 0.040% $NO+N_2$, gas flow rate: $360 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, GHSV= 3000 h^{-1} , 5 kHz, $U_p=12.5 \text{ kV}$; 50 Hz, $U_p=16 \text{ kV}$

图3 NO/N₂ 介质阻挡放电等离子体发射光谱Fig.3 Emission spectra of NO/N₂ in DBD plasma

reaction conditions: 0.040% NO+N₂, gas flow rate: 360 mL·min⁻¹, GHSV=3000 h⁻¹, 5 kHz, U_p = 12.5 kV; 50 Hz, U_p=16 kV

到了激发态 N₂(C³Π_u-B³Π_g⁺)和 NO(A²Σ⁺-X²Π)的振动谱线. 工频放电体系中, N₂的发射谱线对应 N₂(C³Π_u, 0)→N₂(B³Π_g⁺, 0-4)和 N₂(C³Π_u, 1)→N₂(B³Π_g⁺, 0-5)的跃迁; 中频放电体系中, 除了在工频放电体系中观测到的振动跃迁谱线外, 也看到了 N₂(C³Π_u, 2)→N₂(B³Π_g⁺, 4-7)的发射谱线, 同时谱线强度也明显增强. 究其原因, 中频放电体系中, 注入了更多的能量, 电子密度增大, 使更多的 N₂ 分子激发. 在等离子体中激发电位低于 N₂(C³Π_u) 的其他 N₂ 激发态分子, 即 N₂(W¹Δ_u), N₂(a¹Π_g), N₂(a¹Σ_u⁻), N₂(B³Σ_u⁻), N₂(B³Π_g⁺), N₂(A³Σ_u⁺) 在等离子体中都可能存在. 但这些激发态分

子跃迁到较低能级时发射的谱线都在紫外或远红外区, 超出本实验的测量范围. 在其他测量条件下, 上述这些激发态跃迁谱线都曾被观测过^[7]. 对于 NO 的激发, 工频放电体系中, 观测到了 NO(A²Σ⁺, 0)→NO(X²Π, 1-6), NO(A²Σ⁺, 1)→NO(X²Π, 2-5)的振动跃迁; 中频放电体系中, 只测得了 NO(A²Σ⁺, 0)→NO(X²Π, 2-6)的发射谱线, 且强度有所降低, 这是因为中频放电体系中更多的 NO (~100%) 被分解, 体系中只有极少量的 NO, 所以 NO(A-X) 的谱线强度相对于工频放电时弱, 但在中频放电中仍然能看到 NO 的 γ 带跃迁, 也说明 NO 在等离子体中被有效地激发, 这种激发来自 NO 与 N₂(A) 的碰撞^[8]. 在 600~900 nm 范围内, 出现了一些较尖锐的谱线, 在整个扫描范围内, 它们的强度与 N₂(C-B)、NO(A-X) 相比较弱. 与工频放电相比, 中频放电体系中此波段范围内的谱线较多、强度较强. 中、工频放电体系中都出现了 632、674.5、715.5、742、751 和 761 nm 这六条谱线. Clay 等^[9] 在 CH₄/N₂ 射频放电等离子体中曾测得 632、674.5 和 715.5 nm 这三条谱线, 并将其归属为 N 原子的激发跃迁. 742 nm 在低气压、大气压下和在中频放电体系中出现, 但没有在工频放电中出现的 868.5 nm 谱线都曾多次被观测过, 属于激发态氮原子谱线^[9-11]. 尽管 N⁺ 离子的激发跃迁在 600~900 nm 范围内也会发生, 但是发生这种跃迁的能量需要 25.1 eV, 远高于 N 原子跃迁所需要的能量(14.54 eV), 因此在本实验条件下, 笔者认为 600~900 nm

表 2 NO/N₂ 介质阻挡放电等离子体中激发态物种Table 2 Excited-state species in NO/N₂ DBD plasma

50 Hz				5 kHz			
N ₂ (C-B) (v', v'') λ/nm	NO(A-X) (v', v'') λ/nm	N transitions	λ/nm	N ₂ (C-B) (v', v'') λ/nm	NO(A-X) (v', v'') λ/nm	N transitions	λ/nm
(0, 0) 337	(0, 1) 237	6s ⁴ P _{1/2} -3p ⁴ S _{3/2} ⁰	632	(0, 0) 337	(0, 2) 247.5	6s ⁴ P _{3/2} -3p ⁴ S _{3/2} ⁰	627.5
(0, 1) 357.5	(0, 2) 247.5	4d ⁴ P-3p ⁴ P ⁰	674	(0, 1) 357.5	(0, 3) 259	6s ⁴ P _{1/2} -3p ⁴ S _{3/2} ⁰	632
(0, 2) 380.5	(0, 3) 259	—	715.5	(0, 2) 380.5	(0, 4) 271.5	4d ⁴ P-3p ⁴ P ⁰	674
(0, 3) 406	(0, 4) 271.5	3p ⁴ S ⁰ -3s ⁴ P	742	(0, 3) 406	(0, 5) 285	3p ⁴ S ⁰ -3s ⁴ P	742
(0, 4) 434.5	(0, 5) 285	5s ² P-3p ² D ⁰	751	(0, 4) 434.5	(0, 6) 296.5	—	715.5
(1, 0) 316	(0, 6) 296.5	—	761	(1, 0) 316	—	5s ² P-3p ² D ⁰	751
(1, 2) 354	(1, 3) 244.5	—	—	(1, 2) 354	—	—	761
(1, 3) 375.5	(1, 4) 255.5	—	—	(1, 3) 375.5	—	3p ⁴ D ⁰ -3s ⁴ P	868.5
(1, 4) 400	(1, 5) 267.5	—	—	(1, 4) 400	—	—	—
(1, 5) 427	(1, 6) 280.5	—	—	(1, 5) 427	—	—	—
—	(1, 7) 294.5	—	—	(2, 4) 371	—	—	—
—	—	—	—	(2, 5) 394.5	—	—	—
—	—	—	—	(2, 6) 420	—	—	—
—	—	—	—	(3, 7) 414	—	—	—

范围内的谱线为 N 原子激发跃迁谱线. 中频电源放电体系中较强的 N 原子谱线表明, 这种体系中解离出了更多的 N 原子. 在等离子体作用下, 基态 N_2 以及 $N_2(A)$ 等激发态 N_2 分子与电子碰撞可解离出 N 原子 (表 3 中 R1- R6). $N(^4S)$ 为基态 N 原子, $N(^2D)$ 和 $N(^2P)$ 为 N 原子的亚稳态, 分别高于基态 N 原子 2.38 eV 和 3.58 eV. Cosby^[12], Walter 等^[13] 认为, N_2 预离解为 $N(^4S)$ 和 $N(^2D)$ 为 N_2 的主要解离机制.

2.3 NO/ N_2 体系介质阻挡放电等离子体脱除氮氧化物机理探讨

介质阻挡放电等离子体中产生的高能电子虽可直接分解 NO, 但是通常认为低浓度的 NO 与放电中产生的高能电子碰撞几率很小, 高能电子主要与背景气 N_2 碰撞, 使之激发、解离产生激发态 N_2 分子和 N 原子活性物种, 活性物种再与基态或激发态的 NO 作用, 使 NO 转化. 前文讨论过, 等离子体中除了 $N_2(C^3I_u)$, 还可能存在着其他几种 N_2 激发态分子. 在可能与 NO 发生反应的 N_2 激发态分子中, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 和 $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$ 的自发辐射系数较小, 分别为 0.526 和

表 3 NO/ N_2 介质阻挡放电等离子体中与 NO_x 转化有关的反应和速率常数

Table 3 Reactions and rate constants relevant to NO_x conversion in NO/ N_2 DBD plasma

Chemical reaction	k	No.	Ref.
$e+N_2 \rightarrow N(^4S)+N(^4S)+e$	$2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R1	[22, 23]
$e+N_2 \rightarrow N_2(A)+e$	$1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R2	[22, 23]
$e+N_2(A) \rightarrow N(^4S)+N(^4S)+e$		R3	
$e+N_2^+ \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e$		R4	
$e+N_2^+ \rightarrow N(^4S)+N(^2P)+e$		R5	
$e+N_2^+ \rightarrow N(^2D)+N(^2D)+e$		R6	
$NO(X)+N_2(A) \rightarrow NO(A)+N_2(X)$	$(6.5 \sim 7.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	R7	[24]
$N(^4S)+NO \rightarrow N_2+O$	$3.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R8	[25]
$O+O+M \rightarrow O_2+M$	$2.76 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	R9	[22]
$NO+O+M \rightarrow NO_2+M$	$1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	R10	[22, 26]
$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$	$1.4 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	R11	[23, 27]
$NO_2+N \rightarrow N_2O+O$	$3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R12	[22, 28]
$N_2(A)+N_2O \rightarrow 2N_2+O$	$6.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R13	[29]
$N(^4S)+NO_2 \rightarrow N_2+O_2$	$7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R14	[14]
$N(^4S)+NO_2 \rightarrow N_2+2O$	$9.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R15	[14]

43.5 s^{-1} , 其他几种激发态 N_2 分子其自发辐射系数都在 10^2 s^{-1} 以上^[14-20], 较容易发生自发辐射跃迁; 在本实验 NO/ N_2 体系中, N_2 浓度是 NO 的 2.5×10^3 倍, 要使这些激发态分子与 NO 发生反应, 其速率常数要高于被 N_2 淬灭速率常数 3 个数量级. 经过以上考察分析, 我们认为 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 和 $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$ 可能是 NO/ N_2 等离子体中对 NO 脱除起作用的激发态 N_2 分子.

发射光谱中 N 原子的谱线有力证明了体系中 N 原子的存在, 体系中主要存在 $N(^4S)$ 和 $N(^2D)$. Zhao 等^[21] 实验和计算表明, $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$ 、 $N(^2D)$ 对 NO 转化的贡献可以忽略, 只有基态 N 原子和 $N_2(A)$ 对 NO_x 的脱除起重要作用. 我们知道 $N_2(A)$ 容易被 NO 分子淬灭, 回到 N_2 基态, NO 则被激发至 $NO(A)$, 但是 NO 不能进一步发生解离等反应, 如 (表 3 中 R7) 所示. 由此分析得知, NO 的分解反应主要通过表 3 中 R8, 即与基态 N 原子的碰撞. 在工频放电中, 我们观察到了少量 NO_2 、 N_2O 的生成, 主要通过表 3 中 R10-R12 反应生成. 而在中频放电体系中, 几乎没有生成 NO_2 和 N_2O . 这可解释为工频放电中产生的 N 原子不足以分解全部的 NO, 而体系中没有被转化的 NO 必然会使对 NO_2 、 N_2O 脱除起重要作用的 $N_2(A)$ 淬灭, 从而使得工频放电中有少量 NO_2 、 N_2O 生成; 中频放电中, 生成了较高浓度的 $N_2(A)$ 和 N 原子, 使 NO 大部分被分解掉, 而未被转化的 $N_2(A)$ 和 N 原子对 NO_2 和 N_2O 的生成起到了抑制作用 (表 3 中 R13-R15).

3 结 论

(1) 利用 50 Hz 电源放电的 NO/ N_2 中, NO 脱除率为 47%; 利用 5 kHz 电源放电的 NO/ N_2 中, NO 脱除率为 100%. 利用中频电源, 有利于 NO 的脱除, 生成的副产物少. 质谱分析表明, 利用两种电源放电体系中都有 O_2 生成, NO 的脱除主要是通过分解途径.

(2) 利用中频电源放电的 NO/ N_2 体系中, 等离子体发射光谱中增强的 N 原子激发跃迁谱线和较小浓度的 NO 较强的 γ 带跃迁表明生成了较多的 N 原子和 $N_2(A)$.

(3) 在 NO/ N_2 体系中, 介质阻挡放电分解 NO 的主要活性物种是 $N(^4S)$, 而 $N(A)$, $N(^4S)$ 对副产物 NO_2 、 N_2O 的生成起到抑制作用.

References

- Mok, Y. S.; Ham, S. W. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, *53*: 1667
- Hazama, H.; Fujiwara, M.; Tanimoto, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *323*: 542
- Babayan, S. E.; Ding, G.; Hicks, R. F. *Plasma Chem. Plasma*

- Process, **2001**, **21**: 505
- 4 Vinogradov, I. P.; Wiesemann, K. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, **6**: 307
 - 5 Sun, Q.; Zhu, A. M.; Niu, J. H.; Xu, Y.; Song, Z. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, **21**(2): 192 [孙 琪, 朱爱民, 牛金海, 徐 勇, 宋志民. *物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(2): 192]
 - 6 Luo, J.; Suib, S. L.; Marquez, M.; Hayashi, Y.; Matsumoto, H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 7954
 - 7 Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979: 412
 - 8 Shimizu, K.; Oda, T. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2001**, **2**: 577
 - 9 Clay, K. J.; Speakman, S. P.; Amaratunga, G. A. J.; Silva, S. R. P. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **79**(9): 7227
 - 10 McCullough, R. W.; Geddes, J.; Croucher, J. A.; Woolsey, J. M.; Higgins, D. P.; Schlapp, M.; Gibody, H. B. *J. Vac. Sci.*, **1996**, **14**(1): 152
 - 11 Yang, X.; Moravej, M.; Nowling, G. R.; Babayan, S. E.; Panelon, J.; Chang, J. P.; Hicks, R. F. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2005**, **14**: 314
 - 12 Cosby, P. C. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(12): 9544
 - 13 Walter, C. W.; Cosby, P. C.; Helm, H. J. *Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 3553
 - 14 Kossyi, I. A.; Kostinsky, A. Y.; Matveyev, A. A.; Silakov, V. P. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1992**, **1**: 207
 - 15 Piper, L. G. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 270
 - 16 Fresnet, F.; Baravian, G.; Magne, L.; Pasquiers, S.; Postel, C.; Puech, V.; Rousseau, A. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2002**, **11**: 152
 - 17 Piper, L. G. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 1625
 - 18 Marinelli, W. J.; Kessler, W. J.; Green, B. D.; Blumberg, W. A. M. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 2167
 - 19 Sa, P. A.; Loureiro, J. A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1997**, **30**: 2320
 - 20 Simek, M.; DeBenedictis, S.; Dilecce, G.; Babicky, V.; Clupek, M.; Sunka, P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, **35**: 1981
 - 21 Zhao, G. B.; Hu, X. D.; Argyle Morris, D. A.; Maciej, R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**: 5077
 - 22 Mazing, H. *Advances in chemical physics*. New York: Wiley, LXXX, 1991, 80: 315
 - 23 Eichwald, O.; Yousfi, M.; Hennad, A.; Benabdessadok, M. D. *J. Appl. Phys.*, **1997**, **82**: 4781
 - 24 Golde, M. F. *Int. J. Chem. Kinetics*, **1988**: 75
 - 25 Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, J. R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1989**, **18**: 881
 - 26 Tsang, W. J.; Anderson, G. D.; Weisenstein, K. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1991**, **20**: 609
 - 27 Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Hampson, Jr. R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, **21**: 1125
 - 28 Wennberg, P. O.; Anderson, J. G.; Weisenstein, D. K. *J. Geophys. Res.*, **1994**, **99**: 18839
 - 29 Herron, J. T.; Green, D. S. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2001**, **21**: 459

Optical Emission Spectroscopy Diagnosis on Decomposition of NO in NO/N₂ Mixtures in Dielectric Barrier Discharge Plasma*

LIU, Jing NIU, Jin-Hai XU, Yong ZHU, Ai-Min SUN, Qi NIE, Long-Hui
(Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The optical emission spectroscopy of NO/N₂ in dielectric barrier discharge (DBD) plasmas using a. c. with frequencies of 50 Hz and 5 kHz has been studied at atmospheric pressure. Excited-state nitrogen atom was detected at 632, 674.5, 715.5 and 742 nm. The concentrations of the mixtures were measured by using chemilluminescence NO_x analyzer and N₂O infrared gas analyzer; the production of O₂ was also monitored by an on-line mass spectrograph after the discharge. The reaction mechanism of the removal of NO in N₂ in DBD plasma was discussed.

Keywords: Atmospheric pressure, Dielectric barrier discharge, Plasma, NO, Nitrogen atom, Optical emission spectroscopy, MS

Received: April 13, 2005; Revised: June 24, 2005. Correspondent: XU, Yong; (E-mail: labplpc@dlut.edu.cn; Tel: 0411-84708548-803).

*The Project Supported by NSFC (20077005), the National High Technology Research and Development Program ("863" Programm) of China (2002AA649140) and the Grants of Science and Technology of Liaoning Province(20022112)