清华大学优秀博士学位论文丛书

基于气相合成的复杂火焰场 在线光学诊断与调控

任翊华 (Ren Yihua) 著

In-situ Optical Diagnostic and Control of Complex Combustions: A Study of Flame Aerosol Synthesis



内容简介

涉及气相、凝聚相、等离子体的复杂火焰场广泛存在于实际工业燃烧及其调控过程 中,如火焰合成纳米颗粒、煤燃烧、燃烧与壁面作用、等离子体及电场助燃等。在这些复 杂火焰过程中,物质相态之间的相互作用及转换普遍存在,有很多亟待揭示的基础科学 问题。本书结合气相合成这一实际应用所涉及的复杂火焰场,发展了针对性的在线光 学诊断方法,探讨了火焰合成中多相态的转化与相互作用,并揭示了固体壁面和等离子 体参与的主动调控机理。

版权所有,侵权必究。举报: 010-62782989, beiginguan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

基于气相合成的复杂火焰场在线光学诊断与调控/任翊华著.一北京:清华大学出版社,2022.12

(清华大学优秀博士学位论文丛书) ISBN 978-7-302-61999-4

Ⅰ. ①基…
 Ⅱ. ①任…
 Ⅲ. ①火焰检测-燃烧过程-光学诊断-燃烧控制 研究
 Ν. ①TK16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 186256 号

责任编辑:黎 强 李双双 封面设计:傅瑞学 责任校对:王淑云 责任印制:丛怀宇

出版发行:清华大学出版社

 网 址: http://www.tup.com.cn, http://www.wqbook.com

 地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

 社 总 机: 010-83470000
 邮 购: 010-62786544

 投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

 质量反馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

- 印装者:三河市东方印刷有限公司
- 经 销:全国新华书店

 开
 本: 155mm×235mm
 印 张: 10.75
 插 页: 7
 字
 数: 193 千字

 版
 次: 2022 年 12 月第1 版
 印 次: 2022 年 12 月第1 次印刷

定 价: 79.00 元

产品编号: 089597-01

一流博士生教育

体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)[®]

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成 为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的 底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现 出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学 正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培 养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动 中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重 视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求 学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都和学问、学术紧密联系在一起,和知识 探索密切相关。我国的博士一词起源于 2000 多年前的战国时期,是一种学 官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学 问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:"博者,通博古今;士者,辩于 然否。"后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一 种学位,最早产生于 12 世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19 世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位, 在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了 哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设 立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备 创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨 的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及 博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学 术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士 生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术 精神,特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神,不仅对博士生未 来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是 最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力 量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很 难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝 世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造"海宁王静安 先生纪念碑",同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:"先生 之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由 之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。"这是对于一位学者的极 高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的"究天人之际,通古今之 变,成一家之言"也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达 到新的高度。博士生应该以"独立之精神、自由之思想"来要求自己,不断创 造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在 20 世纪 80 年代初对到访纽约 州立大学石溪分校的 90 多名中国学生、学者提出:"独创性是科学工作者最 重要的素质。"杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和 独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难, 也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫, 勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批 判性思维的人勇于挑战自己,敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认 为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问 题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项"卡内基博士生教育创新计 划",针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国和 欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非 常不容易,批判性思维的培养必须成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起"巅峰对话",由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里•夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加"巅峰对话"时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:"清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。"这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:"在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。"这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系, 把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和 创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完 全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于 2016 年开始全面实行博士生招生"申请-审核"制,从原来的按照考试分数招收博 士生,转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师 更大的自主权。《清华大学"申请-审核"制实施办法》明晰了导师和院系在 考核、遴选和推荐上的权力和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生指导教师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术 活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,要让更 多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将 博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教 授担任博士生导师。近年来,学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教 研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优 秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。 在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科 的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力 提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于 2014 年创办了"微 沙龙"平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题,寻觅学术伙伴。3 年来,博士生参与和发起"微沙龙"12 000 多场,参与博士生达 38 000 多人 次。"微沙龙"促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术 志趣。清华于 2002 年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同 参与。博士生论坛持续举办了 500 期,开展了 18 000 多场学术报告,切实 起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博 士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过 60%的博士生有海外访学 经历。清华于 2011 年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国 家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学 者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权 力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责 授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位 分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和 争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士 生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不 断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。

清华大学校长 2017年12月5日

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的 高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学 人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立 足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提 供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一 方面大力推动培养模式创新探索。我校从多年前就已开始运行一系列博士 生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,拓宽博士生 的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们 在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人 类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是 我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光 大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位 论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指 导,我校评选校级优秀博士学位论文已有 20 多年。评选出的优秀博士学位 论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博 士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和 成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位 论文。

感谢清华大学出版社,悉心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版 指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀 研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域 或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的 发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。 感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成 文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀 的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师 们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益 求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的 同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到 作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重 任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生,将论文书写在祖国的 大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成 果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精 神传播和发扬出去。

计正备

清华大学研究生院院长

2018年1月5日

摘 要

涉及气相、凝聚相、等离子体相的复杂火焰场广泛存在于实际工业燃烧 及其调控过程中,如火焰合成纳米颗粒、煤燃烧污染物生成、燃烧与壁面相 互作用、等离子体及电场助燃等。在这些复杂火焰场中,不同物质相态之间 的相互作用及转换普遍存在,有很多亟待揭示的基础科学问题。本书结合 气相合成这一实际应用所涉及的复杂火焰场,发展了针对性的在线光学诊 断方法,探讨了火焰合成中多相态的转化和相互作用,并揭示了固体壁面和 火焰等离子体参与的主动调控机理。

本书首先发展了针对复杂火焰场的在线光学诊断方法。针对气相-颗 粒相环节,研究揭示了相选择性激光诱导击穿光谱的激发-烧融-击穿物理 机制,并将其发展为一种可以测量气相向颗粒相转化并定量诊断颗粒体积 分数的多维在线光学诊断方法。针对气相-壁面环节,实现了与绝对光强无 关的波长调制吸收光谱测量,并将其用于激光束遮挡的近壁面测量。针对 气相-等离子体环节,将火焰化学荧光辐射光谱与化学电离过程相关联,在 轴对称和非轴对称下发展了火焰多维重构技术。

在气相-颗粒环节,研究了对实际工业意义重大的湍流火焰合成和掺杂 合成系统。首次测量了湍流火焰合成纳米颗粒体积分数的瞬态分布。其本 征正交分解表明,湍流火焰通过脉动火焰面影响初始颗粒形成,下游大尺度 的湍流涡结构决定了颗粒的稀释与混合。对于掺杂合成系统,V、Ti各自 的相选择性激光诱导击穿光谱表明它们在成核后开始掺杂及发生能带变 化,并且不同元素的信号强度比值可以直接反映金属元素在凝聚相中的 比例。

在气相-壁面环节,研究了壁面调控下的滞止火焰合成系统,探讨了壁 面对火焰结构与稳定性的影响,进而分析了滞止壁面对颗粒生成及沉积的 调控机制。局部无量纲 Karlovitz 数小于 1 可以作为滞止火焰的稳定性判 据。首次实现了对滞止火焰场内颗粒沉积过程的二维测量,发现低温壁面 有抑制颗粒烧结、促进边界层聚集和沉积的作用。 在气相-等离子体环节,重点探讨了火焰等离子体在电场下对燃烧稳定 性的调控机制。研究探讨了外加交流电场对火焰造成的主动脉动,发现独 特的电致火焰热声振荡现象,这为燃烧主动调控提供了新的思路。火焰在 电场下的复杂脉动行为源自等离子体与气体在电场下发生的双向耦合作 用,在一定条件下该作用可以直接表现为一种全新的电动流体力火焰不稳 定性。

关键词:复杂火焰场;在线光学诊断;火焰合成;燃烧调控

Abstract

Some practical combustion processes, such as flame synthesis of nanomaterials, coal combustion, flame-wall interactions, electric-field and plasmas assisted combustion, etc., usually involve complex co-existing phases of gas, condensed and plasma, which are termed as complex combustion. For the interactions and transitions among different phases, many basic scientific issues urgently needs to be addressed. This book, focusing on the flame synthesis of nanomaterials, the author develops insitu laser/optical diagnostics for complex multiphase combustion systems, studies the phase transformation and transportation in flame synthesis, and reveals the controlling mechanisms of complex flame dynamics by solid walls or flame plasmas.

The first part of this book concentrates on the development of the novel laser/optical diagnostic methods for complex systems involving gas, condensed and plasma phases. Firstly, the underlying absorption-ablationexcitation mechanism of a novel phase-selective laser induced breakdown spectroscopy (PS-LIBS) is elaborately uncoverred. This new PS-LIBS is further successfully developed into a multidimensional diagnostic method for demonstrating the gas-to-particle conversion with atomic information and for quantifying the particle volume fractions. Then, for near-wall flame measurements, a wavelength modulation spectroscopy (WMS) in absence of non-absorption transmission losses is developed and utilized in beamcutting diagnostics. Thirdly, for the flame plasma measurements, the chemiluminescence from CH radicals, closely related to the chemiionization process, is detected and tomographic reconstructed in both axisymmetric and non-axisymmetric cases. Detailed applications of these novel diagnostic methods are given below.

In the flame aerosol synthesis involving both gases and particles, this book studies the turbulent flame synthesis and doping synthesis, both of which play important roles in practical industrial processes. The singleshot two-dimensional measurement of nanoparticle distributions in turbulent combustions is achieved for the first time by the PS-LIBS. The proper orthogonal decomposition (POD) analyses of the PS-LIBS snapshots further reveal that the particle volume fraction fluctuations originate from the unsteady flame surface at the upstream and large-scale mixing at the downstream. In the doping synthesis system, the atomic emissions of V and Ti from PS-LIBS suggest a bandgap shift process because of their rapid collisions and doping at the nucleation stage. The PS-LIBS signal ratios between different elements can quantitatively reflect in-situ element ratios in the condensed phase.

In the stagnation flame synthesis involving gases and solid walls, the present work investigates the effect of substrate on the flame structure and the extinction limit, as well as on the formation and deposition of the nanoparticles. The near-unity local Karlovitz number (Ka_L) can be regarded as the extinction criterion at various heat fluxes. The deposition of flame-synthesized nanoparticles onto the substrate is imaged by two-dimensional PS-LIBS. The low-temperature substrate can inhibit the nanoparticle coalescence, induce the gathering of nanoparticles at the boundary layers, and promote their thermophoretic deposition.

In the electric-field assisted flame synthesis involving plasmas and gases, the present work focuses on the manipulation of electric fields on flame dynamics. A low-frequency AC electric field can actively manipulate a stagnation flame and cause thermoacoustic oscillations, which provides a promising active control method of suppressing original flames fluctuations. The complex flame dynamics under electric fields is caused by a two-way interaction between gases and plasmas. The interaction can form a positive feedback loop and leads to a novel electro-hydrodynamic flame instability.

Keywords: complex combustions; in-situ laser diagnostics; flame aerosol synthesis; combustion control

目 录

第 1	章	引言	1
	1.1	研究背景与意义	1
		1.1.1 典型技术背景	1
		1.1.2 科学问题及其普遍意义	3
	1.2	研究现状	4
		1.2.1 在线光学诊断	4
		1.2.2 气相与凝聚相颗粒——火焰气溶胶合成	8
		1.2.3 气相与凝聚相壁面——近壁面复杂火焰场	13
		1.2.4 气相与等离子体——电场主动调控研究	16
	1.3	研究内容和技术路线	20
第 2	章	复杂火焰场在线光学诊断方法研究	22
	2.1	本章引言	22
	2.2	相选择性激光诱导击穿光谱	23
		2.2.1 在线激光诊断平台	23
		2.2.2 相选择性激光诱导击穿光谱的物理机理	25
		2.2.3 相选择性激光诱导击穿光谱的定量测量	33
		2.2.4 相选择激光诱导击穿光谱的二维测量	35
		2.2.5 激光与物质相互作用相图	38
	2.3	基于波长调制的吸收光谱方法	39
		2.3.1 吸收光谱原理	39
		2.3.2 吸收光谱实验装置	42
		2.3.3 直接吸收测量	42
		2.3.4 波长调制光谱	44
	2.4	基于化学荧光辐射的光学重构方法	48
		2.4.1 轴对称重构	49

		242 非对称三维重构	50
2	5	大音小社	54
Δ.	. 0		04
第3章	5	火焰合成中气相向颗粒相转化与作用机制研究	56
3.	. 1	本章引言	56
3	. 2	火焰合成物理过程分析	56
3		送流火焰会成过程研究	60
0.	. 0	231 洪法业协人成多级	60
		9.9.9. 断忙赔去八大払入账二份位已上户	60
		3.3.2 秋杠脚芯分布的诊断一维信亏标定	62
		3.3.3 湍流火焰合成机理分析	65
3.	. 4	火焰掺杂合成过程研究	69
		3.4.1 掺杂合成装置	69
		3.4.2 掺杂合成机理分析	71
3.	5	本章小结	75
第4章	5	壁面调控下的滞止火焰合成机理研究	77
4.	. 1	本章引言	77
4.	. 2	滞止平面火焰的结构与稳定性	77
		4.2.1 滞止火焰面结构分析	77
		4.2.2 滞止火焰燃烧移定性分析	82
4	2	4.4.1 师业大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学大学	02
4.	. 3	纳木秋粒在带止入焰场内的生成与沉积过程	84
4.	. 4	本章小结	91
第5章	Ī	电场调控火焰稳定性研究	93

わっ 古	电频购集	至入阳湿足住听九	93
5.1	外加电	场调控火焰合成的机理分析	93
5.2	火焰等	离子体调控火焰动力学	94
	5.2.1	火焰等离子体主动调控方案	94
	5.2.2	电场实验装置	96
	5.2.3	电场诱导的火焰热声现象	97
	5.2.4	交流电场诱导声振荡的机制1	01
5.3	火焰的	电动力学不稳定性 1	05
	5.3.1	交流电场与火焰的相互作用1	05
	5.3.2	直流电场下的火焰不稳定性研究	10

5.4 本章小结		12	2!	5
----------	--	----	----	---

- **第6章 结论………**127

致谢……………………153

第1章 引 言

1.1 研究背景与意义

涉及气相、凝聚相、等离子体相的复杂火焰场(complex combustion)广 泛存在于实际工业生产,如纳米功能材料的火焰合成、电场及等离子体控制 燃烧、煤燃烧污染物生成等过程中。在这类多相构成的复杂火焰场中,不同 相态物质之间的相互作用及转换直接决定了燃烧产物、效率与稳定性。在 燃煤形成超细颗粒物以及纳米功能材料的火焰合成过程中,气相向凝聚相 颗粒的转化是决定颗粒物浓度的重要环节,气相火焰场也会通过温度历史 来影响颗粒的牛成与长大;在现代紧凑布置的燃烧装置中,高热流密度的 凝聚相壁面可以直接淬灭火焰,气相自由基直接与壁面反应可能导致不完 全燃烧和积炭生成;在气相火焰燃烧过程中,气相自由基分子可以通过化 学电离产生等离子体;而在引入外在电场对燃烧反应途径进行调控时,又 可以将外加放电或者化学电离产生的等离子体作用于气相火焰。理解这些 作用与转化对于进一步实现燃烧涂径的主动调控起到了至关重要的作用, 因而也越来越得到国内外学界的密切关注。由于其中物理过程复杂又涉及 多种相态物质,在线光学诊断在复杂火焰场的研究中必不可少。因此,针对 经典的复杂火焰场环境,研究针对性的在线光学诊断方法,并据此分析其中 的关键机制,对理解物理过程以及实施主动调控有着十分基础而重要的意 义。本书以气相火焰合成为基础,关注该复杂火焰场中气相火焰牛成凝聚 相颗粒物、凝聚相壁面和等离子体的主动调控机制。

1.1.1 典型技术背景

现代纳米技术的发展对医药、催化、电子和材料领域产生了长远而深刻的影响。目前,许多纳米颗粒产物包括炭黑(carbon black)、锻制二氧化硅 (SiO₂)、二氧化钛(TiO₂)和光纤在工业上的规模化生产都是通过火焰气溶 胶合成的^[1-2]。世界范围内主要的生产商包括卡博特(Cabot)、科斯特

(Cristal)、哥伦比亚(Columbia)、德固赛(Degussa)、杜邦(DuPont)、赢创 (Evonik)和石原产业株式会社(Ishihara)等,每年的产值达到 150 亿美元。 相对于湿式化学合成途径,如凝胶-溶胶法、水热法等,火焰气溶胶合成方法 在产量规模化、废物处理过程、能源节约等方面都表现出极大的优势^[1,3]。 近年来,对纳米功能材料的性能需求从简单的单一相态组分物质,逐渐转向 复杂的多元素掺杂物质。而火焰环境恰恰为快速、单步的元素混合过程提 供了基础,可以实现在纳米尺度甚至原子尺度的掺杂。火焰合成得到的多 元素掺杂纳米材料在光电转化、催化反应、传感器、光致分解等领域受到业 界和学界的广泛关注。例如,V₂O₅-TiO₂、Pd-TiO₂、Pd-CeO₂等是重要的 纳米能源催化剂,Fe-TiO₂、Au-ZnO、Ag-ZnO等可以用于光电转化,钇铝石 榴石(YAG)及其掺杂物为红外光学材料的主要成分,Pt-TiO₂等担载型纳 米材料可用于气体传感器,LiCoO₂、Li₄Ti₅O₁₂、LiFePO₄以及相应的含碳 掺杂物可用作储能系统中的电极材料。

本书主要关注的是金属氧化物 TiO₂、V₂O₅ 及其掺杂混合物。TiO₂ 由于具有较大的比表面积和较宽的能带,因此在光致清洁能源和环保技术 领域得到了广泛应用。目前,TiO,已经被应用于染料敏化太阳能电池、有 机物降解、催化燃烧、光致分解水和传感器等器件和过程中。美国斯坦福大 学王海课题组制备了 TiO2 薄膜用于 CO 气体检测,表现出极好的选择性 和稳定性^[4]。TiO₂还可以作为载体与其他元素掺杂制备,进一步提高纳 米材料性能。例如,Pd的团簇担载在 TiO, 之上,可以有效降低 CH, 催化 燃烧的点火温度^[5-6]; Au 的纳米团簇担载在 TiO₂载体上,能有效氧化 $CO^{[7]}$,也可以实现光催化制氢^[8]; TiO₂ 与 V_2O_5 的混合掺杂则可以成为 选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)NO_ 的主要成分;苏 黎世理工大学 Pratsinis 课题组曾经针对更高端钒钛类催化剂进行了一定 的探索,使中试实验台的产量达到了 200 g/h,产物的还原 NO, 效率达到 了传统还原方法的两倍^[9]。以上这些纳米材料的产物粒径、晶格以及掺杂 情况,与其成核、碰撞、聚并等颗粒动力学行为直接相关,并明显受火焰场中 温度历史的影响。因此,在这一单步快速合成过程中,对火焰场环境实现有 效调控,从而对产物性质、形貌等进行主动控制,在实际工业应用中极其 重要。

燃烧过程的主动调控方法很多,其中应用于火焰气溶胶合成工艺的主 要包括添加固体壁面改变温度历史和外加电场或等离子体改变燃烧结构。 对于第一种方法,滞止板可以创造低速流场区域,用于直接稳定火焰,同时 提供高达 5×10⁴ K/cm 的温度梯度,可以有效调控颗粒的温度历史,较大 的温度梯度还可以促进纳米颗粒的热泳沉积,因而采用滞止板作为纳米颗 粒的一种主要收集措施,也可直接制备纳米薄膜,并且作为电场的电极^[1]。 第二种调控方法是外加电场,其对火焰合成的主动调控途径包括三方面: ①与火焰等离子体作用形成离子风,改变火焰场环境,进而影响纳米颗粒的 输运过程;②直接与纳米颗粒作用,在纳米颗粒上外加一个电迁移力^[1]; ③依靠静电分散改变颗粒的聚并速率。Kammler 等在一个产量为 87 g/h 的中试实验台上利用针电极的电晕放电将颗粒粒径减小了 50%^[10]。然 而,该调控机制仍然停留在唯象层面,其内在调控物理机制尚不明确。

从技术应用的角度,无论气相火焰合成过程本身,还是对燃烧过程的主动调控,都亟须在线、原位的光学诊断。一方面,在实验室研究以及规模化的火焰合成过程中,在线光学诊断可以帮助反应器设计与控制模型建立; 另一方面,在壁面或外加电场调控的过程中,解析复杂火焰场中不同相态物质相互作用与转化的物理机制,进而实现更好的鲁棒控制,光学测量方法同样不可或缺。

1.1.2 科学问题及其普遍意义

更普遍的意义上,火焰合成在线光学诊断以及主动调控所涉及的气相-凝聚相-等离子体相的相互作用与转化,广泛存在于火焰合成外的其他非均相复杂火焰场体系中。而这些研究领域也同样受到广泛关注。国家自然科学基金委员会工程与材料学部的"十三五"项目规划提出了将支持"多相流热物理"的研究,并重点支持基于"非平衡等离子体""催化燃烧"等新型燃烧技术的反应途径调控。根据不同相态的相互作用机理,典型的复杂火焰场及物理过程如图 1.1 所示。

气相与凝聚相颗粒的作用还存在于煤燃烧和生物质颗粒物生成过程中^[11-13]。超细颗粒物在锅炉中的析出、长大、迁移和沉积等过程,直接导致 了换热器的积灰结渣以及 PM 2.5 的排放问题。其物理本质与气相火焰合 成过程类似,都存在挥发分以气态析出后,赋存的金属元素核化、碰撞聚并、 逐渐长大直至最终沉积。目前,这种涉及多元素、多相态的高温燃烧环境仍 然难以预测,亟须在线的激光诊断提供在线组分测量方面的支持。

气相与凝聚相壁面的作用同样包含了火焰与壁面相互作用(flame-wall interaction, FWI)问题^[14]。现代内燃机、燃气轮机的燃烧室逐渐趋向紧凑



图 1.1 气相-等离子体-凝聚相的复杂火焰场及物理过程

型设计,固体壁面对火焰拉伸、淬灭的作用越来越重要。受限于几何空间, 近壁面的测量一直是光学诊断领域的一大难点,这直接导致了对近壁面燃烧过程的理解缺失。此外,相关的物理过程还包括非均相催化燃烧反应过程,该过程通过非均相反应可以有效降低燃烧所需活化能和反应 温度^[15-17]。

等离子体与气相火焰的相互作用已经成为燃烧反应途径调控的重要方 法之一。等离子体产生的化学效应、热效应和输运效应可以有效提供火焰 稳定所需的自由基、热量与流场^[18]。在更为一般性的体系中,等离子体与 凝固相颗粒也会产生直接作用。等离子体合成过程直接将电极烧融至生成 金属蒸气,再使其成核聚并长大为纳米颗粒。对于可燃颗粒,等离子体可以 在很窄的空间内提供足够的化学自由基和热量,促使颗粒快速点火。针对 这些高温、复杂、多相态过程的在线光学诊断是对其进行机理研究与过程控 制的基础,具有十分重要的学术和工程意义。

由以上分析可见,复杂火焰场广泛存在于各类工业过程中,物理机制复杂,普遍存在相态之间的作用和转化,仍然有待进一步研究。因此,本研究 以气相火焰合成系统为基础,发展在线光学诊断方法,并研究主动调控机制,不仅在火焰合成领域具有极其重要的指导意义,也对其他重要的复杂火 焰场具有普遍性的科学意义。

1.2 研究现状

1.2.1 在线光学诊断

为了实现复杂火焰场的主动调控,需要理解其中的物理过程与机制,而 在线光学诊断是不可或缺的。自从 1960 年 Maiman 研发出第一台激光器 之后^[19],以激光为核心的在线光学诊断方法被广泛应用于气相热流体领域,并在 21 世纪逐渐发展成为燃烧学科内的一个独立研究领域。其最大的 优势在于对待测流场的干扰几乎可以忽略不计,同时保证测量的原位和在 线特性。Dreizler 和 Böhm 在 2013 年国际燃烧学大会报告上提出了未来激 光诊断发展的 3 个主要目标^[14]:

(1)进行多参数、多维度的测量以提高对燃烧过程的基础理解并进一步验证数值模型;

(2) 开发多相态同时存在的先进光学诊断方法;

(3) 最小化诊断干扰,借此实现对实际燃烧系统的监测和主动调控。

其中第一个研究方向是对现有光学诊断技术在测量参数和测量维度上的进一步拓展;第二个方向则是全新的研究领域,实际光学测量在多相复杂燃烧过程领域的研究相对较少,尚需进一步研究;第三个方向明确指出了燃烧诊断的未来是与主动调控相结合。本书将主要针对第二个目标,开发针对多相复杂火焰场的诊断技术,进而在实验室燃烧环境尝试主动调控,为第三个目标进行铺垫。按照测量相态的不同,可以将已有的主要复杂火焰场在线光学诊断技术分为三类,如图 1.2 所示。



图 1.2 已有的主要复杂火焰场在线光学诊断技术

第一个方向是针对气相火焰的在线光学诊断技术。这是相对发展最为 完善的领域。针对气相的激光诊断技术主要分为吸收光谱和发射光谱两 类。吸收光谱是指测量光线在通过特定气体前后的变化值;发射光谱则是 测量光线与待测气体分子相互作用后该分子发射的光谱信号。一般来说, 吸收光谱测量的是激光强度变化,一般信号较强,可直接由光电倍增管测 量,所需激光强度一般较弱。而发射光谱则需要较强的短时间激光脉冲 (laser pulse)作用于待测分子,所得到的信号较弱,需要特定的收集光路与 增强型电荷耦合器件(itensified charge coupled device, ICCD)进行探测。

可调谐二极管激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectrcopy,TDLAS)是一种广泛应用于气相分子诊断的吸收光谱技术。它指的是利用二极管激光器可以通过电流控制激光强度和波长。在分子发生特定振动或转动能级跃迁的时候,利用可变波长激光测量得到完整的分子吸收谱线^[20]。这种技术主要进行的是原位、在线以及视线积分(line-of-sight,LOS)的测量,可以得到温度、组分浓度、压力、速度等信息。测量环境相对较广,多数用于气相环境,也可以利用波长调制光谱(wavelength modulation spectroscopy,WMS)技术将其用于复杂气溶胶环境中^[21-22],比较适合涉及多相的复杂火焰场测量。但其缺点也非常明显,由于只能测量激光穿过待测区域的变化,因此结果为一条线上的积分结果,空间分辨率较小,Ma 等利用多谱线重构的方法开展了二维测量尝试解决这一问题^[23]。

发射光谱则包含瑞利(Ravleigh)光谱、拉曼(Raman)光谱、激光诱导荧 光(laser induced fluorescence, LIF)光谱、简并四波混频(degenerate fourwave mixing, DFWM)和相干反斯托克斯拉曼光谱(coherent anti-Stokes Raman spectorscopy, CARS)等^[24]。瑞利光谱是指激光光束与待测气体分 子发生弹性散射,散射光的信号强度与气体分子数密度成正比,因而在理想 气体假设下,压力恒定可由分子数密度反算得到温度分布。拉曼光谱是指 光子与气体分子发生非弹性散射,得到的非弹性散射光与温度相关。激光 诱导荧光光谱是指利用特定波长的激光激发分子发生电子能级跃迁。在有 凝聚相或等离子体相存在的复杂火焰场中,瑞利信号受颗粒或壁面散射信 号以及等离子体发射光谱的干扰十分严重,难以直接应用;而拉曼和荧光 信号则相对较易在波长上避开干扰。自发拉曼光谱(spontaneous Raman spectroscopy,SRS)被广泛用于火焰气相温度的测量^[25-27]。激光诱导荧光 光谱也同样广泛用于测量有颗粒参与^[28-29]或等离子体参与^[30-31]的复杂火 焰场中 OH、O、H、NO、CH 等自由基浓度与温度,以上三类都可以归类为 线性光学方法。线性方法的一大缺点是非相干信号向 4π 的球面角中分布, 这使得测量信号的信噪比很低。而对于另一类激光诊断光谱,即非线性方 法,如简并四波混频和相干反斯托克斯拉曼光谱,激光激发得到的相干信号 光沿着特定方向传播,可以有效克服线性测量技术的弱点,如信噪比低、易 受颗粒带来的噪声影响等[32]。但其缺点很明显:装置相对复杂,信号调节 十分困难。在复杂火焰场测量方面,美国俄亥俄州立大学的 Adamovich 课 题组利用振动能级的相干反斯托克斯拉曼光谱测量了纳米脉冲等离子体点

火过程中的温度变化^[33]。德国达姆斯塔特工业大学 Dreizler 课题组利用 相干反斯托克斯拉曼光谱测量了近壁面区域的温度场变化^[34-35]。

第二个方向是等离子体相火焰的在线光学诊断。相对于气相,直接测量等离子体相的方法很少。美国俄亥俄州立大学的 Adamovich 课题组利用汤姆孙散射(Thomson scattering)来测量纳秒脉冲放电过程中的电子浓度和电子温度^[36]。汤姆孙散射光谱的机理与瑞利散射光谱相似,主要利用激光与电子发生的弹性散射过程。但是,由于汤姆孙散射信号与激光、气体瑞利散射在波长上保持一致且信号强度极弱,所以需要利用汤姆孙散射信号的大展宽,采用各种过滤方式将中心窄波瑞利信号削弱。这种测量十分不易,只能测量纯粹的气相环境,难以与凝聚相存在的体系一起测量。Yatom 等通过相干反斯托克斯拉曼光谱测量了 H₂ 在纳秒脉冲放电过程中的电场强度^[37]。然而,以上工作基本都是基于纯粹放电体系的,针对实际燃烧过程中等离子体相的测量极少。目前主要的测量基本集中在针对气相的诊断过程,希望通过气相变化得到等离子体相的变化。在复杂火焰场环境中,Lacoste 等利用火焰的自发化学荧光辐射来测量火焰在等离子体放

第三个方向针对火焰中凝聚相在线光学诊断,包括激光诱导颗粒散射 (laser induced scattering, LIS)、拉曼光谱、激光诱导白炽光光谱(laser induced incandescence,LII)和激光诱导击穿信号(laser induced breakdown spectroscopy,LIBS)。颗粒散射信号根据颗粒粒径与激光波长的关系又可 分为瑞利散射和米散射。对于瑞利散射,信号强度与颗粒粒径成6次方关 系,与颗粒数浓度成正比关系。在特定情况下,如聚并过程中颗粒数浓度 N 与颗粒粒径 d_n 满足 Nd_n^3 保持守恒的关系,信号强度与粒径的 3 次方成 正比,即气溶胶测量领域的泰德效应(Tyndall effect)。Graham 和 Homer^[39]与 Yang 和 Biswas^[40]利用这一效应进行过火焰合成中颗粒粒径 的测量。但是受限于多分散和激光-颗粒的复杂相互作用,直接颗粒散射信 号很难满足瑞利-德拜-甘近似准则(Ravleigh-Debve-Gan approximations),仅 仅得到了散射信号强度随粒径增加的定性结果。而对于米散射,则需要多 波长的光源^[41-42]或多角度的测量^[43-44]来得到粒径。小角度 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS)是另一种颗粒散射光谱,只是 X 射线 是一种波长极短的电磁波,这使得对颗粒散射的求解可以直接考虑为一个 波反射问题。人们利用这种技术成功实现了颗粒粒径分布的在线诊 断^[45-46]。颗粒散射光谱的另一个利用角度,是用其来表征颗粒所在位置进

而在斯托克斯数(Stokes number)很小的条件下得到气相流场速度,最典型的包括粒子成像测速技术(particle image velocimetry,PIV)和粒子轨迹测速(particle streak velocimetry,PSV)。目前有很多学者利用粒子成像测速技术测量离子风的大小和分布^[47-48],其中 Bergthorson 利用粒子条纹测速技术测量了滞止流场速度分布^[49]。

凝聚相颗粒的拉曼光谱则起源于材料表征领域,由于信号较弱,较少用 于在线诊断。Tse 课题组^[25]对火焰合成 TiO。纳米颗粒进行了在线拉曼测 量,直接在线测量出 TiO。从无定向到锐钛矿再到金红石的转变过程。激 光诱导白炽光光谱则是一种火焰场中炭烟颗粒的测量技术。其主要原理是 用激光加热黑体颗粒,通过测量黑体颗粒的辐射来诊断颗粒信息。颗粒辐 射的绝对强度与炭烟颗粒的体积分数成正比,辐射的衰减速率与炭烟颗粒 的粒径相关联^[50]。值得注意的是,粒径的解析强烈依赖激光诱导白炽光光 谱的数值模型,因为颗粒热量与质量的损失涉及复杂的激光和炭烟颗粒的 相互作用[51]。在尝试将激光诱导白炽光光谱推广到一般性的金属或金属 氧化物颗粒测量的过程中,有两个困难一直难以克服,一是在激光与颗粒 的相互作用过程中发现了新的颗粒辐射模态^[52-53];二是复杂的吸收、发射 与热容纳系数难以通过简单的模型进行模拟^[54-58]。其中,这种新的颗粒辐 射模态被发现是源于一种颗粒中金属元素的原子激发光谱^[26,59],并被用于 颗粒从气相到颗粒相的转变过程,但该光谱的本质仍然不清晰。当激光强 度继续增加到气相击穿极限之上时,就会发生宏观击穿,即激光诱导击穿光 谱。Amodeo 等将颗粒导流到固定区域内,测量了颗粒的元素成分^[60]。 Engel 等则利用颗粒存在下宏观击穿极限的不同,来定性诊断颗粒生成的 位置和区间^[61]。可以看到,不同的激光与颗粒的相互作用机理对应着不同 的诊断方法。目前针对有颗粒存在的诊断方法已经有了一定积累,但是其 难点仍然在于对激光与颗粒的相互作用机理的理解和认识并不完善。

综上所述可以看出,针对复杂火焰场的在线光学诊断方法仍有待进一步开发与拓展。其难点主要在于如何针对不同相态开展测量,得到不同相态之间的转变过程和相互作用机理。特别是对于凝聚相物质,激光与物质的相互作用机制仍然十分不完善,有待进一步研究。

1.2.2 气相与凝聚相颗粒——火焰气溶胶合成

火焰气溶胶合成(flame aerosol synthesis)是一种典型的涉及气相、凝聚相物质的复杂火焰场。目前,火焰合成可以按照前驱物进给状态的不同,

分为两类方法:一是气相进给火焰合成(vapor-fed aerosol flame synthesis, VAFS); 二是液相进给火焰合成(liquid-fed aerosol flame synthesis, LAFS)。



图 1.3 气相或液相进给火焰合成中的颗粒形成过程(见文前彩图)

气相进给火焰合成体现了复杂火焰场中一种典型的气相向颗粒的转变 过程,如图 1.3 中蓝色所示。气相前驱物在高温火焰场中通过反应形成单 体,之后迅速成核变成初始纳米颗粒(primary nanoparticles)。这些初始纳 米颗粒进一步通过碰撞和烧结的竞争过程形成纳米聚集体或球形纳米颗 粒。其中从气相前驱物到单体的反应是化学过程,该过程一般与燃烧过程 一起发生,特征反应时间十分短暂。反应之后,单体浓度达到过饱和状态, 在大多数情况中,金属氧化物的均相成核很容易自发进行,没有能量壁垒。 这其中同样伴随着非均相成核,即气相单体可以直接沉积到初始纳米颗粒 表面上。纳米颗粒产物在后续生长过程中受碰撞-烧结过程影响最为显著。 颗粒间的碰撞过程由布朗运动直接主导,而颗粒间的烧结过程则由纳米颗 粒表面原子的扩散特性决定。如果特征碰撞时间大于特征烧结时间,颗粒 就会在发生下一次碰撞前完全烧融成一个颗粒;反之,特征碰撞时间小于 特征烧结时间时,颗粒不会有足够的时间发生烧结,这时就会形成链状的纳 米聚集体。

气相火焰合成过程可以广泛用于合成 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃等单相纳米 金属氧化物材料。事实上,对火焰合成的研究是实践领先于理论的。早在 1943年,一种商业的气凝胶过程(aerosil process)就由 Degussa 公司提出, 以 SiCl₄、TiCl₄为前驱物水解产出 SiO₂和 TiO₂。20 世纪 70 年代开始, Formenti 等就引入了 $H_2/O_2/N_2$ 的同轴扩散火焰来生产 TiO_2 、 SiO_2 、 Al₂O₃、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 等纳米颗粒^[62],如图 1.4 (a)所示。在该扩散 火焰中,最外侧为氧化剂,中间为燃料,最内侧为前驱物。Pratsinis 等进一 步改进了这一研究,运用一种扩散火焰反向布置方式,将空气与前驱物预混 后,再与最外侧的火焰进行燃烧反应^[63],可以大幅减少生成的纳米颗粒的 粒径。然而,运用同轴扩散火焰得到小于 10 nm 的非烧结纳米颗粒仍然十 分困难,这是因为其焰后较长的高温区间可以显著增加碰撞烧结的次数,进 而增加初始颗粒粒径^[64-65]。



图 1.4 用于火焰合成中的不同燃烧器



为了进一步研究纳米颗粒合成的机理,人们希望建立火焰场简单、利于 在线和离线诊断、方便进行建模模拟的合成实验台。第一种思想是在一个 近似唯一的高温场中,制造一个近似柱塞流的反应器,这其中主要包括预混 平焰燃烧器(mckenna burner)和扩散平焰燃烧器(hencken burner),如 图 1.4(b)和(c)所示。其中预混平焰燃烧器在燃烧诊断领域作为标准燃烧 器被广泛用于研究炭烟形成机理、标定燃烧温度^[66-67]。Ulrich 等利用预混 平焰燃烧器合成 SiO₂ 纳米粉体,并进行了比表面积的离线测量(BET),据 此很好地预测了纳米颗粒粒径^[68-69]。Erhman 等随后在预混平焰燃烧器 上利用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和能谱 仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对 SiO₂ 和 TiO₂ 进行了离线测 量^[70],并从结果上分析了两种物质掺杂合成的过程机理,提出了自由基驱 动(radical-driven)和热驱动(thermal-driven)两类前驱物反应。而两种颗 粒掺杂的均匀性由物质可溶性、前驱物化学反应特性决定。Kammler等在 一个预混平焰燃烧器上进行 X 射线散射测量,表征出沿程颗粒粒径分布、颗粒浓度及体积分数、颗粒聚集体的几何参数等诸多性质变化^[45]。扩散平 焰燃烧器由多个小扩散火焰组成,最早用于为激光诊断方法开发提供稳定 的温度和组分场^[71-72]。相对于预混平焰燃烧器,扩散平焰燃烧器可以营造 出当量比范围更加宽广的火焰环境。Wooldridge 等在扩散平焰燃烧器中 合成了 SiO₂、SnO₂ 以及 Au 掺杂的 SnO₂ 纳米颗粒。Rao 和 Zheng 以及 Cai 等利用扩散平焰燃烧器设计了一种火焰协助化学蒸汽沉积的方法 (flame-assisted chemical vapor deposition)来合成一维金属氧化物纳米 线^[73-74]。Xu 等和 Memon 等改造了一种反向扩散的富燃平焰燃烧器,成 功合成了碳材料^[75-77]。本书中也利用扩散火焰稳定的本生灯火焰 (hencken-stabilized Bunsen flame)进行一维和二维在线光学诊断技术的 研究^[78-79]。

第二种思想是利用滞止流场生成一个一维拉伸的火焰面,这其中就包括对冲平面火焰(counterflow flame)和滞止平面火焰(flat stagnation flame)。对于这种滞止流动构成的火焰场,可以很容易确定火焰面的一维结构。用这种火焰场进行纳米颗粒合成的方法首先由 Katz 和 Hung 提出^[80],随后由 Xing 和 Zachariah 等发展^[43,81-82]。一般来说,滞止火焰场中 会存在两个特征平面,一个是火焰存在平面,一个是颗粒停滞平面。Xing 等发现初始 Al₂O₃颗粒粒径位于 13~47 nm^[43],并通过颗粒散射信号的 测量得到颗粒聚集体的分形维数、回转直径、粒径分布和颗粒体积分数,这些结果都对高温场内颗粒的聚并动力学模型提供了有效信息与指导。张易 阳最近在对冲扩散火焰中运用相选择性激光诱导击穿光谱测量了颗粒在滞止流动内的热泳、扩散、对流等输运性质与行为^[83]。

由上述研究得到的结论是气相前驱物浓度和火焰场的温度历史是影响 颗粒相貌的两个最关键因素,前者直接决定了颗粒浓度,进而通过颗粒的碰 撞速率影响最终颗粒的粒径大小。这一过程通过群平衡模型可以进行较为 准确的预测。然而,多元素掺杂合成的复合材料在现有的气相火焰合成研 究中仍处于试验阶段,并没有综合性的机理描述。对于担载性纳米颗粒,以 Pd-TiO₂ 纳米颗粒为例,宗毅晨通过对时间尺度的估计,明确了 Pd 与 TiO₂ 的生长机理^[17]。其各自的前驱物反应机制并不一致,TiO₂ 的前驱物(四异 丙醇钛)是由自由基反应驱动的(radical-driven),在火焰场内首先快速生成 单体,随后碰撞长大; Pd 前驱物醋酸钯则由热量反应驱动(thermaldriven),在火焰靠后区域才形成单体,碰撞过程中伴随着被已经长大的 TiO₂ 纳米颗粒捕获的过程^[6]。对于晶格掺混型颗粒,如 V₂O₅-TiO₂ 纳米 颗粒,Miquel 和 Stark 等发现 V 前驱物较高时很容易产生 V₂O₅-TiO₂ 的 混合纳米晶型,推测可能是由沉积过程或者碰撞过程导致,但其具体机制尚 不清晰。

在气相火焰合成的基础上,为了进一步应用低溶解性和更廉价的金属 前驱物,人们开展了液相进给火焰合成技术的研究。如图 1.3 中的红色线 所示,液相进给合成的主要过程是将前驱物溶解到可燃或不可燃的有机或 无机溶剂中,之后根据特征时间的不同发生若干复杂的物理过程。在颗粒 内部主要包括两个具体时间尺度的对比: 描述溶液液滴行为的溶剂蒸发时 间和溶质内部扩散时间以及描述前驱物行为的溶质蒸发时间和溶质反应时 间。对于前驱物,如果在火焰场内溶质的蒸发时间远小干溶质的反应时间, 即前驱物可以迅速转化成气相物质,这样就回归到气相进给的路径过程,即 满足气相向颗粒相的转化。而对于溶液液滴的行为,当溶剂蒸发时间远小 于溶质内部扩散时间尺度时,溶质在边界析出。此时,如果溶质反应时间小 干溶剂扩散时间,就会迅速形成坚硬的氧化物外壳,从而阻碍溶剂的进一步 蒸发,导致温度升高时形成微爆现象:反之,如果溶质反应时间远大于溶剂 扩散时间,液滴内溶质的析出过程就会强烈依赖液滴内部的溶解度分布,若 内部先发生析出则会导致球形颗粒的生成。人们总结出两个在液相进给合 成中的关键因素:溶液蒸发温度与溶质分解温度之比、溶液热值大小。这 两个因素可以有效控制以上若干特征时间,进而控制颗粒形成过程。一般 而言,为了控制粒径小于 20 nm 的超细纳米颗粒合成,会采用较容易挥发 的二乙基己酸(2-ethylhexanoic acid, EHA)使前驱物先蒸发成气相,以实现 与气相进给火焰合成相同的转化途径。

液相进给过程最早由 Sokolowaski 等在 Al₂O₃ 纳米颗粒的合成过程 中提出^[84],之后相关研究人员进一步运用超音速喷嘴进行单相以及多相 的金属氧化物合成,如 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Y₃Al₅O₁₂ 以及 Y₂O₃^[85-89], 在这之后进行这一领域工作的主要是苏黎世理工大学的 Pratsinis、 Baiker、Mädler 和 Wegner,他们主要使用双流体喷嘴进行液滴雾化,可燃 液滴直接可以形成扩散火焰,在周围 6 个小的预混火焰的稳定作用下,可 以合成单相及多相的金属氧化物纳米颗粒,作为可实现规模化的合成 器^[9,65,90]。Mädler 使 SiO₂ 的合成速率达到 9 g/h,特别采用纯氧作为氧 化剂,使液滴迅速蒸发,产物颗粒可以更长时间停留在高温区内,以实现 气相向颗粒相的转化^[91]。Gröhn 等进一步表明同时增加前驱物和雾化 气量,可以在扩大颗粒产量的同时保持初始颗粒粒径、颗粒聚集体尺寸以 及晶向不变^[92]。

无论是气相还是液相进给火焰合成技术,为了实现纳米材料的规模化 生产并获得更短的高温区停留时间,人们越来越倾向应用高流速的湍流燃 烧来合成纳米颗粒。但是,在高雷诺数下的湍流火焰环境中,颗粒的形成和 输运规律尚不明确,仍然亟待研究。Raman和Fox在流体年鉴期刊上对比 了湍流火焰场中金属氧化物纳米颗粒和炭烟颗粒的生成过程,认为其根本 原因在于成核过程的不同^[93]。由于金属前驱物分解迅速,其形成可能强烈 依赖大尺度的火焰脉动而与湍流细节无关,这与炭烟颗粒强烈依赖空间中 火焰拉伸率等湍流细节有显著不同。然而,对于这一结论只有基于大涡模 拟(large-eddy simulation,LES)的群平衡模型研究^[94-95],尚无可以直接表 征的在线光学诊断结果。

总体而言,火焰合成纳米颗粒的研究主要集中在层流下单相纳米材料的合成过程,而对于多种元素掺杂合成以及复杂湍流火焰,对颗粒输运过程的物理理解仍然不足,这在一定程度上制约了对火焰合成的主动调控。

1.2.3 气相与凝聚相壁面——近壁面复杂火焰场

1.2.2节对火焰合成综述的部分表明,火焰温度历史对后期形成纳米颗粒粒径、形貌具有极其重要的作用。因此,一种很直接的调控方法就是在火焰场中加入凝聚相固体壁面,以减少火焰高温区间。在一个典型的滞止 平焰燃烧器中,气体冷却的温度梯度可以达到 5×10⁴ K/cm,这远高于一般 对冲火焰和射流扩散火焰气体温度梯度(10² K/cm)。由于温度梯度很大, 极大的热泳速度可以使纳米颗粒较快地沉积在滞止板上。

最早在 20 世纪 90 年代, Murayama 和 Uchida 等就提出了一种乙炔-氧 气-氢气混合的滞止平焰反应器,用来在滞止板上合成金刚石^[96-97]。其滞止 理想势流的近壁面流场条件保证了成膜的均匀性。近年来,预混滞止火焰被 广泛用于一步合成超细、高纯度的纳米颗粒并且可以制备成相关的功能性薄 膜^[4,98-99]。为了稳定燃烧和提高流量, Wang 等和李水清等在传统的滞止平 面火焰 中加入旋流 叶片,提出了一种全新的旋流滞止火焰反应器结 构^[100-101]。这些典型的用于滞止火焰合成的燃烧器如图 1.5 所示。通过这些 研究,人们发现滞止板对火焰合成有诸多优势:①较大的温度梯度;②可控 颗粒历史以减少凝聚;③稳定火焰;④作为纳米颗粒收集装置;⑤直接用于



纳米薄膜形成;⑥便于作为电极添加电场。

图 1.5 典型的用于滞止火焰合成的燃烧器

(a) 滞止预混火焰: 燃烧器稳定; (b) 滞止预混火焰: 喷管稳定; (c) 滞止预混平焰: 滞止板稳定;
 (d) 滞止预混平焰: 旋流稳定; (e) 滞止火焰: 喷雾热解

然而,凝聚相壁面的引入同样给火焰带来了巨大的热量损失和拉伸率,导致火焰非常容易熄灭,因此将壁面作为火焰合成调控方式对近壁面火焰的稳定性控制提出了很高的要求。事实上,这种稳定性控制研究涉及复杂火焰场的一类重要问题,即壁面与气相火焰的相互作用(flame-wall interaction,FWI)。该相互作用过程作为一种独特的非均相复杂火焰场体系,在所有封闭燃烧体系中都起到了不可忽略的作用^[14]。除了滞止火焰合成外,壁面与气相火焰相互作用涉及多个燃烧研究领域,如火焰安全技术^[102-103]、催化燃烧与点火^[104-106]、热壁面燃烧^[107]和微型燃烧技术^[15,108-109]等。特别值得注意的是,所有现代燃烧装置,如内燃机^[110]和航空发动机^[111],其体积和尺寸不断缩小,壁面在空间所占份额越来越多。在这些燃烧装置中,绝热火焰温度约为2500 K,而壁面温度则低于1000 K,这使从气相火焰到低温壁面之间的热流传递高达0.1~1 MW/m²,可以直接导致火焰在壁面位置的淬灭过程。此外,由于壁面还同时是自由基反应淬灭的发生位置,这将可能导致不完全燃烧乃至积炭的生成^[112]。

目前,对火焰与壁面相互作用机理的研究可以分为以下装置:①滞止流动(stagnant flow)装置,②正面淬灭(head-on quenching)装置,③侧面淬灭(side-wall quenching)装置,如图 1.6 所示。其中滞止流动火焰的方式包含了稳定的平面滞止和旋流滞止火焰。冷壁面给火焰提供了巨大的冷源、自由基淬灭区以及巨大的流场拉伸率。Libby 和 Williams 在对滞止火焰的

研究过程中,注意到近壁面密度的增加实际上给火焰提供了某种流动绝缘效应,减弱了原本的热量梯度^[113]。Egolfopoulos等细致讨论了墙壁对于预混层流火焰的影响,发现滞止平面火焰比对冲火焰在同等条件下更加容易稳定^[114]。Bergthorson 通过模拟和实验的方法细致研究了不同拉伸率下层流预混火焰的温度和组分浓度分布等^[49],从而对小分子化学反应机理进行了验证。李水清课题组为了解决滞止平面火焰流量有限的缺点,在预 混火焰前加入旋流装置,形成了独特的旋流滞止火焰^[100],可以用来研究湍 流与壁面的相互作用。



图 1.6 火焰与壁面相互作用机理的研究装置部分源自文献 [14]

正面淬灭指的是测量火焰面传播到达壁面时的特性。火焰被点燃后, 初期处于自由运行状态(flame approach),随后它可以"感知"到壁面存在 (flame quenching),最后火焰熄灭(post-quenching period)。一般地,定义 无量纲最小熄火位置对应的无量纲贝克来数 $Pe = \delta s_L/\alpha$,其中 δ 为熄火距 离, s_L 为火焰传播速度, α 为未燃气体的热扩散系数。研究表明,熄火贝克 来数大约在(3.5 ± 1)^[115]。几种典型的正面淬灭实验装置如图 1.6 所 示^[34-35,116-118]。很多结论都表明,壁面在火焰淬灭时可以作为第三体促进 自由基复合,也可以减少尖峰壁面热流。

侧面淬灭发生在火焰传播方向平行于壁面时,包括封闭体系内火焰面的传播过程^[117],稳定层流流动火焰与侧壁的相互作用^[119]以及 V 形火焰

与侧面相互作用^[120]。相对于正面淬灭,侧面淬灭至少是一个二维的问题, 但只发生于部分火焰之中,最小的贝克来数大约为7,远大于正面淬灭火 焰,即火焰淬灭离壁面更远。Gruber 等利用直接数值模拟的方法研究 V 形火焰与侧壁面相互作用的细致结构,验证了很多已有的结论,如自由基在 惰性壁面的复合作用以及沿气流方向的涡结构,也发现了一些之前 RANS 和 LES 模拟无法证实的结果,如近壁面位置的局部邓克尔数降低,火焰从 主流区的薄火焰面模型逐渐转移到近壁面的湍动厚火焰面结构,意味着细 致的壁面化学效应不可忽略^[121]。

在火焰与壁面的相互作用中,壁面化学效应的作用仍然没有得到足够 清晰的认识,主要原因在于对近壁面温度、组分场测量的困难。这在一定程 度上制约了滞止壁面对火焰合成的调控。因此,从实验角度,利用在线光学 诊断的方法去研究和分析这一类过程显得尤其重要。

1.2.4 气相与等离子体——电场主动调控研究

外加电场是另一种火焰合成的重要调控手段。实验研究中已经报道了 外加电场会对火焰合成中的初始颗粒粒径、结晶度、颗粒聚集度以及颗粒聚 集体尺寸有显著影响。早期 Hardesy 和 Weinberg 就发现初始 SiO2 颗粒 粒径在外加电场作用下减小为原来的三分之一^[122]。但 Katz 和 Hung 在 对冲扩散火焰进行研究后则发现了截然相反的规律,颗粒粒径在大部分加 入电场的情况下增长了 3~10 倍^[123]。Pratsinis 课题组运用针-针电晕放 电或针-板放电的电场布置,发现在 87 g/h 产量下的纳米颗粒粒径仍然可 以减少为原来的二分之一[10,124-126]。目前认为,外加电场对火焰合成的调 控作用主要包括三方面因素: ①电场直接改变火焰中流场分布,进而改变 纳米颗粒在火焰中的停留时间:②电场通过电泳力(electrophoretic force, F_r) 直接作用于荷电纳米颗粒,从而在其原有速度上添加一个电泳速度 $v_{\rm F}(v_{\rm F} \equiv F_{\rm F}/f,$ 其中 f 为颗粒的阻力系数); ③通过放电对颗粒荷电,从而 依靠静电分散(electrostatic dispersion)改变颗粒的聚并速率。为了只关注 电场对纳米颗粒的影响而尽可能忽略电场对火焰的作用,Tse 课题组提出 了在滞止火焰合成中运用壁面作为电极的研究方案^[47,127],在约为 10² V/ cm 的电场强度下,并没有发生宏观击穿,火焰的自由基分布和温度并没有 发生明显的变化,但并未验证速度场分布。该工作认为电场通过电泳力作 用于荷电纳米颗粒,其结果表明,虽然只能轻微改变初始纳米颗粒的粒径, 但可以显著影响聚集体的尺寸。

可以注意到,大部分电场对火焰场的调控工作仍然以唯象为主,缺乏对 其调控机理的描述。特别是电场对火焰的作用难以忽略却得不到清晰的认 识和表征,这严重制约了对电场调控火焰合成的理解和应用。

事实上,电场调控气相火焰本身就是一种同时涉及等离子体相和气相 的复杂火焰场。对该过程的研究由来已久,自19世纪就有所报道^[128]。火 焰组分同时包括气相与等离子体,特别是碳氢燃料会产生数量巨大的正负 电荷组分,这些组分构成了一种独特的化学驱动的非平衡等离子体(nonequilibrium plasma)。因此,电场本身就可以直接通过众多的物理化学过 程影响、操控火焰。外加电场一般分为击穿和非击穿两类。击穿电场可以 直接构成外加等离子体,从而给等离子体提供额外的离子,以致产生额外的 化学效应和热效应。而非击穿电场则可以直接通过作用于火焰等离子体而 改变其特性。一般来说,在这种复杂火焰场中,电场及等离子体相对燃烧的 影响机理可以基本分为三类:输运效应、化学效应和热效应^[18],如图 1.7 所示。



图 1.7 电场及等离子体相对燃烧的影响机理

输运效应指的是由放电而产生的电子和离子在电场作用下产生更强的 离子风效应或快速加热机制而引发的波-涡结构改变流场;化学效应通过 产生的自由基、激发态分子或燃料小分子来调控化学反应路径;热效应则 是通过欧姆加热产生的温升改变反应速率。虽然对于非击穿电场有诸多争 议,但目前普遍认为输运效应占主导;而对于击穿电场,则是三种效应共同 作用的结果,如图 1.7 所示。普林斯顿大学琚诒光^[129-131]、俄亥俄州立大学 Adamovich 和 Lempert^[30-31,132-133]、法国 EM2C 实验室 Laux^[134-137]等课 题组详细研究了等离子放电过程中化学反应机理的变化,其作用普遍可归 结为激发态 N₂ 分子的形成、O₂ 的分解以及对燃料的分解作用。燃烧最核 心的化学效果是 O 自由基的大量产生,而热效应则是激发态 N₂ 分子通过 连续碰撞耗散产生对气体的加热作用。近期,Laux 课题组已经可以将上述 化学作用和热效应直接与湍流燃烧模型耦合^[135]。

目前普遍认为等离子体对气相火焰最复杂的影响体现在输运效果上。在外加电场的作用下,带电粒子定向迁移对流场产生了体积力效应,进而诱导产生气体流动。气体流动的改变可以在局部降低流速从而稳定火焰,也可以在某些区域提高流速而干扰火焰稳定性。值得注意的是,即使没有外界等离子体放电产生的带电粒子,仅仅是火焰本身在不击穿电场的作用下,火焰等离子体也会在外加电场的作用下产生强烈的电场体积力效应。火焰场中的带电粒子密度n为10¹⁶~10¹⁷ m⁻³,其中绝对电荷浓度 n_c 占带电粒子密度n的1%左右,为10¹⁴~10¹⁵ m^{-3[138-139]},如果电场的特征强度E为10³~10⁴ V/cm,则产生的体积力强度f = neE达到0~10² N/m³,对应的离子风速度大小可以达到0.1~10 m/s的量级范围,这已经与层流火焰速度甚至湍流火焰速度可比。本研究主要关注等离子体的输运作用,为了进行机理研究并简化系统,聚焦非击穿电场对火焰等离子体的调控机理。

以往在这一领域上的研究可以基本分为两个方向:第一研究方向是火 焰的等离子性质;第二研究方向是研究外加电场对火焰自身特性的影响。 在火焰的等离子体性质方面,Lawton 和 Weinberg 在 20 世纪 60 年代建立 了火焰电流响应的经典理论^[140]。其主要思想是研究火焰在直流电源下的 响应曲线。在电压很低的情况下,火焰处于线性区(linear regime),此时空 间中没有净电荷生成,火焰等离子体处于中性状态,电流响应完全正比于外 界电场作用;随后电压逐渐提高,火焰逐渐转向趋近体相电荷区(spacecharge regime),此时火焰正负电荷逐渐分离,空间中净电荷正比于外加电 压强度,而电流则正比于外加电压强度的平方;随着电压进一步提高,火焰 等离子体电流完全被拖拽至电极位置,此时火焰场中的电流强度达到饱和, 火焰等离子体达到饱和区(saturation regime)。在此基础上,不断有学者对 该理论进行完善。Xiong 等通过一个一维模拟对上述理论进行了数值验 证^[141]。Drews 等进一步研究了交流电作用下离子的响应规律,提出了离 子迁移特征时间与交流电场周期不同时火焰等离子体的不同响应规 律^[138]。Borgatelli和 Dunn-Rankin 将火焰等离子体作为一个电学响应器 件,将其等效为电阻和电容的并联结构^[142]。

在外加电场对火焰自身特性影响的研究方面,本书则重点关注气相火 焰对外加电场的响应特性,如产生对流效应、极限条件下稳定火焰、改变火 焰形状、熄灭火焰、控制火焰中颗粒物生成和污染物生成等。最著名的工作 由 Carleton 与 Weinberg 共同完成,该工作发表在 Nature 期刊上^[143]。他 们发现电场可以在失重环境下代替重力控制火焰。Sang 和 Kim 等利用交 流电场对火焰稳定性进行了一系列的研究^[144-146],发现了交流电场可以显 著提升扩散射流火焰的稳定区间。Wisman 等、Schmidt 等和 Marcum 等利 用脉冲电压直接改变火焰形状,并通过光学手段进行了观测^[147-149]。Belhi 等和 Sánchez-Sanz 等利用直接模拟的方法对火焰中体积力的形成和机理 进行了研究^[150-151],其中 Belhi 等首次通过二维模拟发现了火焰电流响应 的空间不均匀性。

然而在以上研究中,火焰的电学特性和流体特性始终被相对分离地进行研究,但是事实上二者是相互联系的。如图 1.8 所示,火焰面结构决定了 电流密度,电流密度影响了体积力,体积力决定了气相流动,而气相流动又 可以对火焰面内结构进行反馈。这种气相与等离子体相的双向作用在某些 条件可能形成正反馈从而造成火焰不稳定现象。



图 1.8 火焰等离子体中电学特性与流体力学特性的耦合效应

1.3 研究内容和技术路线

本书结合气相火焰合成及燃烧调控等实际应用所涉及的复杂火焰场, 开发相应的在线光学诊断方法,采用光学诊断的方法研究气相、凝聚相(颗 粒与壁面)、等离子体相的相互作用与转化机制。具体的研究内容和技术路 线如图 1.9 所示。在气相与颗粒环节,研究典型的火焰合成系统中气相与 颗粒相的相互作用过程;在气相与壁面环节,研究壁面对火焰合成的调控 机理;在气相与等离子体环节,研究电场下等离子体对火焰稳定性的调控 机理。



图 1.9 研究内容和技术路线

研究内容和相关技术路线如下。

(1)首先研究针对复杂火焰场的在线光学诊断方法。对于气相与颗粒相的火焰气溶胶合成系统,研究相选择性激光诱导击穿现象的物理机制,并将其发展为一种在线光学诊断方法。在滞止平面燃烧的滞止流场环境中,利用颗粒散射光表征热态流场的颗粒图像测速方法,并利用波长调制吸收技术进行近壁面位置的温度和组分测量。对于火焰等离子体,在对称与不对称的两种情况下,开发针对火焰等离子体的化学荧光辐射技术。

(2) 在气相-颗粒环节,以相选择性激光诱导击穿光谱为基础,研究气相火焰合成系统中气相向颗粒相转化的机制以及颗粒相输运过程。重点关注两个过程,一是湍流火焰合成 V₂O₅ 纳米颗粒,研究气相湍流对颗粒物生成和输运的影响; 二是 V、Ti 两种元素的掺杂合成过程,探究不同元素气相
向颗粒相的转化规律及相互影响。

(3)在气相-壁面环节,利用热态颗粒成像测速技术,研究滞止平面火 焰场结构,并与一维燃烧模拟结果相比较。以波长调制的吸收光谱测量为 基础,研究平面滞止火焰在近壁区的温度和组分特性。进一步与火焰合成 系统相结合,研究纳米颗粒在滞止平面火焰边界层内的输运特性,并建立颗 粒沉积过程的输运理论。

(4) 在气相-等离子体环节,分析电场调控火焰合成以至一般燃烧过程的机理,并重点关注电场下等离子体对气相燃烧环境的调控作用。以火焰 等离子体的发射光谱测量为基础,研究气相火焰场中等离子体的形成过程、 在电场下的脉动过程以及内在的动力学不稳定机理。

第2章 复杂火焰场在线光学 诊断方法研究

2.1 本章引言

如第1章所述,复杂火焰场涉及多种相态的相互转化与相互作用,其特 征时间和尺度往往很小。仅仅依靠理论分析和数值模拟往往不足以直接理 解复杂火焰场的内在物理机制,一般需要通过在线光学诊断方法获得复杂 火焰场中特征相态的特征信息,如体积分数、温度、组分浓度、分布性质等。 实时光学测量还可以为工业生产中复杂燃烧场的反应输运过程提供针对性 的主动调控信息。而传统的侵入式测量法,如热电偶和压力表等,都对实际 物理过程干扰极大,且往往难以测量复杂火焰场中的多相态物质;离线测 量方法,如扫描电镜、透射电镜、X射线衍射等方法无法体现准确的在线、原 位信息,且分析过程较为复杂。在线光学诊断则可提供在线、无扰甚至实时 的信息,已经逐渐发展成为燃烧学科中的一个独立研究部分,越发受到学术 界和工业界的认可与关注。

瑞利散射光谱、拉曼光谱、激光诱导荧光光谱以及相干反斯托克斯拉曼 光谱等针对气相诊断的发射光谱技术近年来得到迅速发展。与此同时,针 对颗粒相的光谱,如激光诱导白炽光光谱和激光诱导击穿光谱,只能分别提 供针对炭烟颗粒和元素组成的在线诊断。然而,对于存在相态转变的火焰 气溶胶合成系统,一直缺乏较好的诊断方法。张易阳^[59]发现了一种低强度 相选择的激光诱导击穿现象,测量所得的信号强烈依赖物质相态,可以显示 特定元素的气相向颗粒相转变的过程,然而其物理机制和定量程度仍无法 得到清晰解释。

吸收光谱是另一类重要的光学诊断方法,对其进行的研究以傅里叶变换红外光谱和可调谐二极管激光为主。但之前的研究仍然集中于组分和温度在沿程方向上的测量。对于近壁面区域,由于壁面遮挡,光线强度的绝对 值无法直接反映温度和组分的吸收强度,给解析近壁面气体性质以及研究 气体与壁面的反应过程造成了极大的困难和挑战。

直接用相机拍摄火焰的自发化学荧光光谱辐射,则是一种更为简单和 直接的诊断方法。已有学者在轴对称条件下将其应用于火焰面的形状解 析,并反演得到释热率脉动。然而在非轴对称条件下,空间光线重叠却无法 直接解析火焰面形状。一个有效的方案是利用多个相机从多个角度同时测 量火焰面辐射,再用数值算法如代数重建法(algebraic reconstruction technique,ART)重构得到三维火焰结构(chemiluminescence tomography, CT)。如何将其用于复杂火焰场中进行等离子体的表征,则是本研究即将 解决的问题。

2.2节研究相选择性激光诱导击穿光谱的物理机制,并将其发展为一种针对气相和颗粒相参与的复杂火焰场定量测量方法;2.3节研究可调谐 二极管吸收光谱技术,重点开发与激光强度无关的波长调制技术,以进行近 壁面燃烧环境的测量;2.4节运用发射光谱在轴对称和非轴对称条件下的 重构技术,研究火焰等离子体的电离特性。

2.2 相选择性激光诱导击穿光谱

本节主要讨论一种全新的相选择性激光诱导击穿现象,研究这种相选择性击穿的物理机制,并将其开发为一种针对气相和颗粒相参与的复杂火 焰场,可以定量测量颗粒相体积分数和二维直接测量的新型光谱技术。

2.2.1 在线激光诊断平台

研究相选择性激光诱导击穿光谱的光路设计如图 2.1 所示,主要包括 了三部分:①激光发射与聚焦系统,包括聚焦透镜、中性滤光片、反射镜组、 高温纳米气溶胶发生器和 Nd:YAG 激光器;②信号采集系统,包括消色 差透镜、激光收集器、光谱仪和增强型电荷耦合器件(intensified charge couple device,ICCD);③同步控制系统,包括示波器和时间分辨测量的延 迟时间设置。

在激光发射与聚焦系统中,平行激光束由 Nd:YAG Q-switch 脉冲激 光器(spectra physics)发射,其脉冲频率为 10 Hz,每个激光脉冲的持续时 间约为 10 ns,呈现高斯分布。激光器运行在基频工作模式下,可以得到波 长为 1064 nm 的激光,被倍频晶体作用后,可以得到波长为 532 nm 的激 光。发射的激光束由一套反射镜组反射后,由聚焦透镜聚焦到火焰中心线



图 2.1 在线激光诊断平台的光路设计

位置处。该激光束随后由一个激光收集器进行安全收集。在该系统中,激光的强度由一套中性滤光片组控制,单脉冲能量为 0.1~100 mJ。可以根据式(2.1)计算激光在聚焦点的表面积:

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{f}{D} \tag{2.1}$$

其中,d 为聚焦点的宽度; λ 为光的波长;f 为聚焦透镜的焦距;D 为光斑 宽度。在本研究中,聚焦透镜的焦距为 500 mm 或 750 mm,光束聚焦位置 相应的腰宽为 250 μ m 或 375 μ m。

在信号采集系统中,将在聚焦位置处激光激发产生的信号由消色差透镜进行采集,随后由两个反射镜进行像旋转,被焦距为400 mm的消色差透镜成像到光谱仪狭缝位置。光谱仪(Acton SpectraPro 300i)对信号进行波长分束后,由ICCD相机(Princeton Instruments PI-MAX3 1024i-Unigen2-P43)成像。信号采集激光聚焦圆柱体中直径为0.5 mm、长度为1 mm的测量区域。

激光脉冲与 ICCD 相机通过同步控制系统实现同步。由激光器控制器

给出一个控制信号到 ICCD 相机,ICCD 相机根据控制信号设定一个纳秒尺 度范围的延迟时间进行控制。激光的光信号由一个光电倍增管采集,该信 号与 ICCD 相机的快门信号同时由示波器显示,可以据此控制 ICCD 快门 信号的延迟时间。在相选择性激光诱导击穿光谱的测量中,原子光谱与激 光聚焦的时间几乎同步,因此相机快门几乎不需要设置与激光脉冲之间的 延迟时间。在 2.2.2 节对击穿光谱物理机理的研究中,该同步控制系统被 用于进行时间分辨信号测量。如图 2.1 中延迟时间设置的示意图所示, ICCD 的脉冲宽度最小可以设置为 2.54 ns,将这个脉冲宽度以 2 ns 为步长 进行移动,即可以覆盖整个信号产生过程,获得其时间分辨信息。

作为测量对象,本书采用一种包含气相与颗粒相的火焰合成装置产生 纳米气溶胶环境,如图 2.2(a)所示。该火焰合成反应器由一个扩散平面火 焰构成,中心是一个预混本生灯火焰,前驱物为四异丙醇钛(Titanium isopropoxide,TTIP),由氮气携带进入火焰场。具体的纳米气溶胶生成过 程和机理将在第3章叙述。最终该纳米气溶胶反应器可以产生平均粒径约 为11 nm、数浓度为10⁹~10¹¹ cm⁻³的纳米颗粒群。在直径为聚焦点宽度 *d*的激光聚焦圆柱体内包含了10⁵~10⁷个纳米颗粒,位于聚焦位置的大量 纳米颗粒可以确保信号具有统计平均意义。



图 2.2 火焰合成纳米气溶胶系统(a)与纳米颗粒透射电镜图片(b)

2.2.2 相选择性激光诱导击穿光谱的物理机理

激光-纳米团簇的相互作用研究广泛存在于各个基础物理过程中。根据激光强度的不同,其相互作用机理可以基本分为:①弹性和非弹性散射,此时激光强度为 $10^2 \sim 10^8 \text{ W/cm}^{2[40,43,152-153]}$;②激光诱导击穿或组分破裂光谱,此时激光强度为 $10^8 \sim 10^{12} \text{ W/cm}^{2[154-157]}$;③激光驱使的非线性纳米动力学过程,产生高能光子和 X 射线簇动力学研究,其激光能量为 $10^{11} \sim 10^{18} \text{ W/cm}^{2[158-164]}$ 。其中,激光与物质相互作用从散射转捩到击穿

的过程,包括了电子生成、雪崩效应和最后的膨胀过程。初始电子的产生机制可以基本分为两类:多光子激发(multiphoton ionization)和遂穿电离(tunneling)过程,可以通过 Keldysh 绝热参数(Keldysh adiabaticity parameter)来区分^[159,165],该参数定义为

$$\gamma = \omega_{\text{laser}} \sqrt{\frac{2E_{\text{IP}}m_e}{e^2 E_0^2}}$$
(2.2)

其中, ω_{laser} 表示激光频率; E_{IP} 表示电子的电离能; m_e 和 e分别表示电子 质量和元电荷; E_0 表示电子在激光电场下振荡加速的能量。式(2.2)可以 表示为电离能与电子受光振荡能量的比值,或者激光诊断频率与遂穿速率 的比值。如果 γ 远大于 1,即电子受光场振荡无法发生遂穿效应而发生电 离,则激光表现为光子效应; 如果 $\gamma < 1$,即电子受光场振荡能量足够大,可以 发生遂穿电离。在产生初始电子后,电子发生雪崩效应,即碰撞电离过程快 速产生大量电子,此过程也称为逆韧致辐射过程(inverse bremsstrahlung)。 后期的碰撞过程通过库仑膨胀或流体热膨胀机制最终产生高速激波。一般 而言,击穿过程的阈值可以定义为透射激光强度降低或者韧致辐射形成时 的激光强度。

笔者所在课题组最近发现了一种全新的相选择性激光诱导击穿光 谱^[26,79]。这种光谱在产生过程中,仅凝聚相中的原子被激发,而对于周围 的气体分子不产生宏观击穿现象,为许多气溶胶体系纳米颗粒的识别、监测 和定量测量提供了关键技术支撑。特别值得注意的是,这种相选择性击穿 过程只发生在单个 TiO₂ 纳米颗粒周围,没有宏观火花或传统的韧致辐射 现象,同时检测到原子发射谱线和离子发射谱线。典型的相选择性激光诱 导击穿下的特征原子发射光谱和特征离子发射光谱如图 2.3 所示。这些新 现象都表明该信号的产生,是由一种介于散射和击穿状态之间的新型激光-纳米团簇相互作用机制主导的。

离子光谱的存在可以直接表明相选择性激光诱导击穿光谱伴随着纳米 等离子体的产生。这种局部的纳米等离子体结构是由纳米团簇的烧结过程 引起的。烧结驱动的激光-纳米团簇相互作用与激光损坏固体材料形成的微 米颗粒完全不同,主要基于以下3个方面的原因:①在相选择性激光诱导击 穿光谱中,电子雪崩过程中的碰撞电离可忽略不计^[166];②并未观察到微米 颗粒表面的爆炸性气化^[167];③直接的光子-声子耦合效应并不是其主导过 程。此外,这种全新的激光-纳米相互作用机制也区别于高能光子撞击范德华 晶体,在该撞击过程中多光子激发效应很弱,使这种高能光子撞击过程具有



图 2.3 典型的相选择性激光诱导击穿下的 特征原子发射光谱和特征离子发射光谱(见文前彩图)

准稳态特征^[159],而相选择性击穿则表现出明显的多光子行为,即 Keldysh 绝 热参数 γ 远大于 1。在激光诱导白炽光光谱测量炭烟颗粒^[167]和金属氧化物 纳米团簇^[52,168]中也观察到类似的烧融现象,但在白炽光光谱中激光直接加 热是占主导地位的。而这些研究集中于颗粒物质的去除和黑体热辐射的测 量,而非烧融产生的纳米等离子体。也有一些学者指出,晶格缺陷或表面激 子可以促进能量低于能带能量的紫外光子来促进电子激发过程^[157,169]。然 而,这种相选择性激光诱导击穿光谱却无法在无定型纳米团簇的状态下产 生,因此揭示其内在的物理机制仍然需要更多研究。

为了解释纳米团簇与激光相互作用下的烧融现象,首先测量了颗粒散 射信号随激光强度的变化,如图 2.4 所示。纯气相火焰中气体分子的散射 信号 I_{g,scatter} 如图中圆形符号所示,纳米颗粒气溶胶的散射信号 I_{a,scatter} 如 图 2.4 中方形符号所示。可以看到气相分子的散射强度随激光强度以正比 关系增加,而纳米气溶胶的散射强度却并不随激光强度正比增加,而是在一 定激光强度后逐渐趋于饱和。

根据气体分子和气溶胶的散射信号,本书进一步给出颗粒的散射效率 η,定义为

$$\eta = \frac{I_{a,scatter} - I_{g,scatter}}{I_{incident}}$$
(2.3)

其中, *I*_{a,scatter} 为气溶胶散射信号强度; *I*_{g,scatter} 为气体分子的散射信号强度; *I*_{incident} 为入射激光强度。通过气溶胶散射信号减去纯气体散射信号,可以直接表示纯粹来自颗粒部分的散射信号强度。颗粒对波长为 532 nm 入射激光



图 2.4 相选择性激光诱导击穿光谱的特征原子光谱

的散射效率和 Ti 原子光谱随激光强度的变化如图 2.5 所示,图中存在一个烧 融阈值约为 0.8 mJ(0.16 GW/cm²),当激光强度低于该阈值时,纳米颗粒的 散射效率维持恒定,而当激光强度大于该烧融临界值之后,颗粒的散射效率 开始减小,这表明颗粒散射界面的减少,也预示着激光开始烧融纳米颗粒。 更为重要的是,当激光强度超过烧融阈值时,同时观察到波长在 500 nm 附近 的 Ti 原子发射光谱,即相选择性激光诱导击穿光谱信号。这些信号对应电子 能级从 3d³4s~3d³4p 的能级跃迁。这进一步证实了纳米颗粒形成于颗粒的 烧融过程。此外,原子发射光谱在激光强度超过 1 GW/cm² 之后达到饱和, 在后面的讨论中,这一饱和现象可以解释为强激光强度下,纳米颗粒烧融过 程产生的电子数量随着激光强度的增加而趋向饱和的过程。



图 2.5 颗粒散射效率、Ti原子光谱随激光强度的变化

为了检验热效应的作用,本书进一步将激光改为基频工作模式,用波长为 1064 nm 的激光来击穿纳米颗粒。在相同的火焰条件下,当波长为 1064 nm 的激光强度超过 1 GW/cm² 时,开始产生相选择性激光诱导击穿 光谱,比波长为 532 nm 时的情况高出约 6 倍。同时,在波长为 1064 nm 的 激光击穿作用下的原子发射光谱非常弱,大约比具有相同强度的 532 nm 激光产生的原子光谱信号低 1~2 个数量级。波长为 1064 nm 的激光强度 需要一直保持在 4.5 GW/cm² 以下,因为在高强度下会观察到细微的火花 击穿效应。由于波长较长、能量较低的光子更可能与纳米颗粒的振动能级 (声子)相互耦合,而在波长为 1064 nm 激光激发下原子发射光谱较弱,且 发生击穿的起始阈值较低,都直接说明光子-声子相耦合的热效应不是激光 烧融产生相选择性激光诱导击穿过程的主要机制。

本研究进一步测量了在波长为 532 nm 激光激发下颗粒散射的时间分 辨信号,纳米团簇的烧融过程如图 2.6 所示,对气体和纳米颗粒的时间分辨 散射信号分别除以最大散射强度以实现归一化。激光信号开始的时刻被设 置为起始时刻,以气体瑞利信号的出现时刻为标志。当激光强度低于烧融 阈值时,如图 2.6 (a)和(b)所示,纳米的散射信号(黑色三角形)与气体瑞利 信号(用高斯函数拟合为实线)几乎同步,这意味着在这两个激光强度下激 光脉冲对纳米颗粒的作用由弹性散射主导。当激光强度超过烧蚀阈值时, 纳米颗粒的散射明显偏离纯气体的散射信号,在前几纳秒跟随后发生突然 下降的现象,随后再次增加。颗粒散射曲线的下降意味着颗粒散射截面的 减少,即激光脉冲期间发生了颗粒从散射向烧融过程的转变。Ti的原子光 谱也大约出现在这个时刻。因此,转折点之前的信号来自颗粒的弹性散射, 在此之后,信号则来自被烧融后的颗粒。为了衡量颗粒被烧融程度,在颗粒 烧融之前的颗粒散射信号用高斯函数拟合,由虚线表示。烧融过程的颗粒 碎裂程度可以通过比较实线和虚线的最高值来估计。随着激光强度的增 加,颗粒破碎程度增加,这与图 2.5 中颗粒的总散射效率随着激光强度不断 下降的趋势是一致的。此外,随着激光强度增加,颗粒开始发生烧融的时间 不断提前,如图 2.6 中点画线和箭头标识。

根据半导体吸收理论^[170],TiO₂纳米颗粒对 2.34 eV 光子的直接吸收 十分困难,这是因为:①光子能量低于 TiO₂纳米颗粒的能带宽度 3.2 eV; ②晶格吸收区域位于红外光中;③表面无定型结构并不能显著增强 532 nm 激光的吸收^[171]。而 1064 nm 激光下相选择性激光诱导击穿信号 十分微弱,这一现象进一步证实了该过程不是由光子与声子相互耦合引起



图 2.6 不同激光强度下,颗粒散射信号强度随延迟时间的变化

的。因此根据以上理论分析,可以判断多光子激发产生的导带电子直接造成了颗粒烧融。

导带电子在能带中的能量分布可以用福克-普朗克方程(Fokker-Planck equation)来描述^[166,172]:

$$\frac{\partial}{\partial t}f(u,t) = \frac{\partial}{\partial u} \left[(B_{u,t} - A_{u,t})f(u,t) + D_{u,t} \frac{\partial f(u,t)}{\partial u} \right] + S \quad (2.4)$$

其中,f(u,t)du 是在一个纳米颗粒中t 时刻能量在u 和u+du 之间的电子数量; $S=S_{MPI}+S_{imp}$ 表示考虑多光子激发和碰撞电离的电子源项。由于 TiO₂ 纳米颗粒具有较大的能带间隙 3.2 eV,这里可以忽略电子与空穴的 重组效应。式(2.4)右边第一项是单位时间能量值 u 下的电子数净增。这 一结果由能量空间中导带电子的对流、扩散和反应造成。其中对流项包含 电子经由碰撞吸收电磁波的速率,即焦耳加热速率 $A_{u,t}$ 和电子能量损失速 率 $B_{u,t}$ 。焦耳加热速率的具体表达式为

$$A_{u,t} = \frac{e^2 I}{m\varepsilon_0 c} \frac{\nu(u)}{\nu(u)^2 + \omega_{\text{laser}}^2}$$
(2.5)

其中,*I*为激光强度;*m*为晶格内的有效电子质量; ω_{laser} 为激光频率;*e*为电子能量; $\nu(u)$ 为电子与晶格的碰撞频率。Fröhlich 和 Callen 给出了电子与晶格碰撞的频率 $\nu(u)$ 和相应的能量损失损率 $B_{u,t}$ 的表达式^[173-174]。

式(2.4)事实上描述的是一个能量空间上的对流扩散方程,仿照纳维-

斯托克斯方程(Navier-Stokes equation),可以将福克-普朗克方程无量纲化 为如下形式:

$$\frac{\partial f^{*}}{\partial t^{*}} \frac{t_{\text{conv}}}{t_{\text{laser}}} = \frac{\partial}{\partial u^{*}} \left(f^{*} + \frac{t_{\text{conv}}}{t_{\text{diff}}} \frac{\partial f^{*}}{\partial u^{*}} \right) + \frac{t_{\text{conv}}}{t_{\text{react}}} F_{\text{mpi}}(u^{*}) \qquad (2.6)$$

其中, t_{laser} 是激光脉冲的时间尺度(约 10 ns); $t_{\text{conv}} = E_{\text{bg}}/(B-A)$ 是对流 时间(10⁻⁷~10⁻⁶ ns); $t_{\text{diff}} = E_{\text{bg}}^2/D$ 是扩散时间(0.1~10² ns); $t_{\text{react}} = 2h\nu/\beta I^2 V_p$ 是双光子吸收(10⁻⁶~1 ns)的激发时间,其强烈依赖 0.02~ 20.4 GW/cm² 的激光强度(其中 β 是双光子吸收系数; I 是激光强度; $h\nu$ 是光子能量); $f^* = fE_{\text{bg}}$ 是一个纳米颗粒中的无量纲电子分布函数; $F_{\text{mpi}}(u^*)$ 描述由多光子电离产生的无量纲电子能量分布函数。

这里定义能量空间中的斯特劳哈尔数 $Sr_{\rm E} = t_{\rm laser}/t_{\rm conv}$,表示固有时间 尺度与对流特征时间尺度的比值,估计为 $10^7 \sim 10^8$ 。因此整个烧融过程 近似准稳态。能量空间中的贝克来数 $Pe_{\rm E} = t_{\rm diff}/t_{\rm conv}$,为 $10^5 \sim 10^9$ 。因 此,导带电子在能量空间中的扩散效应可以忽略,并且高能量电子的碰撞 电离作用可以忽略。无量纲邓克尔数 $Da_{\rm E} = t_{\rm conv}/t_{\rm react}$,根据激光强度的 不同为 $0.02 \sim 20.4$ GW/cm²,这一参数从 10^{-6} 变化到 1。而一般在中 等强度的激光强度下,电子在双光子激发后就通过碰撞弛豫迅速到达导 带的底部。

在 $Sl_E \ge 1$, $Pe_E \ge 1$ 和 $Da_E \le 1$ 的条件下,电子通过双光子吸收被激发 到导带,与晶格的碰撞通过电子能量损失返回到导带的底部,即电子充当激 光与晶格之间的能量交换载体,如图 2.7 所示。这种吸收-烧融-激发的激 光纳米颗粒的相互作用机理,不同于传统的激光诱导击穿和强烈的激光-纳 米团簇的相互作用。对于传统的激光诱导击穿机制,电子向较高能级的扩 散有助于碰撞电离,因此 Pe_E 达到 1^[166]。对于激光-纳米团簇的相互作用 过程,一般使用超短激光脉冲(如皮秒或飞秒脉冲)^[159],因此 $Sl_E \ge 1$ 的假 设是无效的,整个过程不能被视为准稳态。对于激光诱导的金属颗粒破碎, 由于金属中存在大量的近自由电子,这导致了 $Da_E \le 1^{[175]}$,与本书研究的 物理机制不同。

基于以上分析,本书提出了一个简化的烧蚀模型,假设所有的导带电子 由双光子激发产生,则导电单子数量 N 的增长率可以表示为

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\beta I^2 V_{\rm p}}{2h\nu} \tag{2.7}$$



⁽a) 吸收; (b) 烧融; (c) 激发

纳米颗粒晶格在功率为 A_{u,t}N 的吸收作用下,由导带电子通过焦耳加热作 用将激光的能量转化为晶格能量,从而使颗粒发生气化破碎。

根据这个简化模型可知,激光越强,就会越快产生导带电子,电子的热 量传导作用也越强,纳米颗粒就可以在越短的时间内被烧融。根据该模型 进行烧融时间的预测,结果如图 2.8 所示。在大部分激光能量范围内,烧融 过程的时间都与实验测量结果一致。但在较大激光强度下,模型和预测产 生了一定的偏差,这可能是由 Da_E并不严格满足远小于1的假设导致的, 此时并非所有电子都处于导带底部。可以注意到,当激光强度小于烧融极 限(约 0.16 GW/cm²)时,烧融时间与激光脉冲持续时间大致相同。即在该 强度阈值以下,颗粒烧融所需的时间比激光脉冲更长,这使颗粒的烧融过程 无法完成。

随着激光强度的增加,颗粒烧融完成时自由电子的数量首先增加,然后 逐渐趋于饱和,如图 2.8 中的实线所示。电子数的饱和趋势在一定程度上



图 2.8 激光强度的烧结延迟时间与电子数

三角形为根据图 2.6 测量得到的延迟时间数据,黑色虚线为双光子吸收的简化模型得到的结果

可以解释之前观察到的 Ti 原子发射光谱在高激光强度下的饱和效应,更进 一步的解释需要对电子能量分布演化有更为详细的了解。此外,作为一种 光谱测量方法,颗粒烧融过程只发生在激光脉冲存在的约 10 ns 内,在 10 Hz 的脉冲频率条件和有限的光束辐射区域,烧融的颗粒最多也只占全 部颗粒的 10⁻⁷,这几乎可以认为是无影响的,进而确保了激光测量的无扰 特性。

2.2.3 相选择性激光诱导击穿光谱的定量测量

由于该击穿光谱具有相选择性,且无韧致辐射发生,在对纳米颗粒进行 烧融和激发后,就可以实现对颗粒体积分数的在线定量测量。从测量角度 考虑,可以将颗粒形貌、颗粒体积分数与激光强度对信号强度的影响因素进 行独立考虑,因而信号强度可以近似表达为

$$I = \varphi f(I_{\text{laser}}) g(d_{\text{p}}) \tag{2.8}$$

其中, φ 为颗粒体积分数; $f(I_{laser})$ 表示激光强度 I_{laser} 对信号的影响; $g(d_p)$ 表示颗粒粒径 d_p 对信号的影响。如 2.2.2 节所述,单个纳米颗粒中的电子数目在颗粒烧融时将达到饱和,相选择性激光诱导击穿光谱信号强度随激光强度不再改变,即此时 $f(I_{laser})$ 达到饱和,是一个常数。

颗粒粒径对相选择激光诱导击穿信号强度的影响实际上是更具有一般 意义的相选择特性,当颗粒粒径达到单分子时,不产生原子光谱,即此时对 粒径响应函数 $g(d_p)=0$ 。图 2.9 表示了在激光饱和状态下颗粒粒径为 3.8~9.6 nm,无量纲信号强度和能带宽度随平均颗粒粒径的变化规律。 信号强度由前驱物的浓度进行归一化,以消除颗粒体积分数的影响。因此, 此时纵坐标即表示 $g(d_p)$ 的变化规律。可以看到,当颗粒粒径小于 8 nm 时, $g(d_p)$ 函数随着颗粒粒径的减小而减小。在 2.2.2 节的理论分析中,可 以注意到能带宽度 E_{bg} 对双光子吸收和随后的烧融过程都起到了重要作 用。因此,纳米颗粒的能带宽度受颗粒粒径影响显著。对于小粒径颗粒,晶 格结构中的无限周期性假设会被大的曲率打破,这种效应被称为量子限域 效应(Quantum confinement effect)^[176]。对于 TiO₂ 纳米颗粒而言,随着 颗粒直径的下降,价带中的有效位点被压缩而导带却几乎不受影响,这就直 接导致了能带宽度增加^[177]。

依据有效质量模型[176],能带漂移可以被估计为



图 2.9 无量纲的信号强度和能带宽度随平均颗粒粒径变化

$$\Delta E_{\rm bg} = \frac{2h^2 \pi^2}{d_{\rm p}^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{\rm h}^*} \right] - \frac{3.572e^2}{\epsilon d_{\rm p}} - 0.248E_{\rm Ry}^* \qquad (2.9)$$

其中,h 为约化普朗克常数; d_p 为颗粒粒径; m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空 穴的有效质量; ε 为介电常数; e 是基础电荷常数; E_{Ry}^* 是 Rydberg 能量。 式(2.9)中后面两项对纳米 TiO₂ 而言可以忽略。在该项中,能带的增加反 比于粒径的平方。取 $m_e^* = 10m_e$ 和 $m_h^* = 0.8m_e^{[177]}$,计算的能带宽度变 化如图 2.9 黑色实线所示。当纳米颗粒粒径降到 5 nm 以下时,颗粒的能 带变化就变得非常显著。较大的能带宽度阻碍了多光子激发过程,进而减 缓了初始电子密度。当颗粒粒径小于 1.2 nm 时,能带宽度为 4.7 eV,此时 就需要一个三光子吸收过程才可能实现电子跃迁。而相较于双光子过程, 三光子过程则几乎是一个不可能发生的物理过程。

信号在颗粒粒径小于 6~8 nm 时对粒径的依赖性严重限制了颗粒体 积分数的定量测量,并且由于电子和空穴的有效质量这一数据不确定性较 大,因此粒径选择性很难被用在模型中进行精确计算考量。但当粒径大于 8 nm 时,相选择性激光诱导击穿光谱信号就不再随粒径变化,即 g(d_p)这 一项趋近饱和。

在 f(I_{laser})和 g(d_p)都达到饱和的情况下,可以将信号强度 I_{PS-LIBS} 与 纳米颗粒的颗粒体积分数 φ 进行直接关联。在实验中,直接改变合成前驱 物浓度,由于该合成器近似一个柱塞流反应器,因而颗粒数浓度近似由前驱 物浓度决定,可以通过一维群平衡模型计算得到。在图 2.10 中可以发现信 号强度随着颗粒体积分数的增加而增加,且满足极好的线性性质。在第 3 章中也可以发现对于其他金属氧化物的纳米颗粒也有类似的线性性质。因 此在粒径大于 6~8 nm,激光强度位于饱和区间时,相选择性激光诱导击穿 光谱信号可以用于纳米颗粒体积分数的定量测量。



图 2.10 相选择性激光诱导击穿光谱信号强度随颗粒体积分数的线性增加

2.2.4 相选择激光诱导击穿光谱的二维测量

由于在相选择性激光诱导击穿光谱中,形成的纳米等离子体只位于局 部位置,并无可见火花产生,因此可以将激光进行片光,照射一个区域范围 内的纳米颗粒,从而实现二维测量,具体实验装置如图 2.11 所示。



图 2.11 二维相选择性激光诱导击穿光谱测量装置

可以看到,在二维图像测量中,激光束直接由焦距 f = 400 mm 的柱透 镜聚焦得到激光片光源,使其通过气溶胶发生装置。用焦距为 50 mm 的尼 康镜头连接到 ICCD 相机前用于成像。对于波长在 500 nm 附近的 Ti 原子 发射光谱,使用中心波长为 500 nm、半高宽度为 10 nm 的带通滤光片 (andover)放置在相机镜头前,在光谱上滤除其他波长的信号。在聚焦位置,片光的能量可以达到 2.4 GW/cm²,此值可以达到图 2.5 中原子光谱的 饱和区。

将聚焦得到的片光(光束宽度为 6 mm,腰宽不小于 100 μm)通过气溶 胶发生装置,经过波长为 500 nm 的带通滤光片获得 TiO₂ 纳米颗粒体积分 数分布的二维图像,如图 2.12 所示,图中本生灯火焰面由白色虚线标记,呈 一个圆锥形状。可以清楚地看到 TiO₂ 纳米颗粒在该锥形火焰面下游形 成。在该火焰面上游,Ti 元素以气相前驱物的形式存在,并没有被激光激 发,而一旦该前驱物进入火焰预热区域,前驱物 TTIP 在高温下与水蒸气反 应,快速形成 TiO₂ 纳米颗粒。在 1000 K下,TTIP 水解的特征时间尺度约 为 1 ps 甚至更少,与流动时间 100 ms 相比可以忽略不计。成核过程几乎 是瞬时的。Ti 原子发射光谱信号在火焰面处的快速增加验证了快速化学 反应速率,从而证实了在非均相反应系统中,可以利用相选择性激光诱导击 穿信号观察气体到颗粒凝聚相的转化过程。



图 2.12 二维相选择性激光诱导击穿光谱的测量结果(见文前彩图)

此外,信号在火焰面后 1~2 mm 就达到了基本稳定,表明体积分数在 空间上保持近似守恒。这与纳米颗粒在成核后的碰撞-聚并规律相关。在 第3章关于群平衡过程的讨论中,可以发现这种碰撞聚并过程实际上是一 个颗粒体积分数守恒的过程,只受气体密度变化的影响。而由于多元扩散 平焰的温度维持作用,温度沿着轴向和径向都没有较大改变,因而信号基本 维持恒定不变。激光片光在聚焦位置处的局部能量已达到饱和状态,沿着 激光光路没有发现明显的信号衰减。通过测量进入和离开反应区的激光能 量,也没有明显的能量衰减。图 2.12 中二维分布的左右边缘附近信号发生 衰减,这是由于气相前驱物以及较小纳米团簇在火焰面上游发生边界位置 处的扩散,这显示出相选择性激光诱导击穿光谱的空间分辨率足以识别复 杂火焰场中的体积分数梯度。

该二维信号同样可以被用来进行颗粒体积分数的定量测量。以不同进 给速率添加前驱物时,可以得到火焰下游 TiO。纳米颗粒的不同体积分数。 由于所有前驱物都快速转化为 TiO。纳米颗粒,火焰下游的颗粒体积分数 可以用预混气体中的 Ti 浓度来表示。图 2.13 显示了不同的前驱物进给速 率下位于燃烧器上方 14 mm 水平位置处的 Ti 原子光谱强度分布情况,可 以看出,随着颗粒体积分数的增加,原子发射光谱强度相应地在焰后增加。 图 2.13 插图中统计了固定位置处(径向位置 r=1.77 mm,离喷口高度 z=13.15 mm)的信号强度与 Ti 原子浓度之间的关系,该强度值通过 9 个相邻 像素平均确定。信号强度与 Ti 原子浓度近似成比例,这表明局部颗粒相体 积分数可以由二维相位选择性激光诱导击穿光谱直接定量分辨。值得注意 的是,对于较低和较高的 Ti 浓度,信号强度分别低于和高于正比拟合线。 这些小的偏差可归因于 TiO。纳米颗粒粒径分布的多分散性。当颗粒的平 均尺寸大于临界尺寸时,在该位置的颗粒也总存在一部分颗粒的直径小于 该临界尺寸,这导致相选择性激光诱导击穿光谱的强度普遍偏低。较低的 前驱物浓度通常对应较小的平均粒径,此时有更多的颗粒落在临界尺寸之 内,信号也就达到饱和。



图 2.13 不同前驱物进给速率下,燃烧器上方 14 mm 水平位置处的 Ti 原子光谱强度分布情况 插图显示了信号强度和预混气体中 Ti 浓度之间的线性关系

2.2.5 激光与物质相互作用相图

相选择性激光诱导击穿光谱作为一种全新的在线激光诊断技术,因其 独特的物理机理而与其他光谱截然不同。图 2.14 将不同在线光学诊断方 法和相应的测量数据标记在激光与物质相互作用的相图上。当激光能量较 小时(如小于 10⁻⁴ GW/cm²),弹性和非弹性散射是主要作用机制,对应激 光诱导散射光谱和拉曼光谱。



图 2.14 激光与物质相互作用相图

数据点来自本研究及相关文献[40.52.55.60-61.78-79.178-179]

当激光强度超过一个特征极限时,颗粒发生烧融,且该烧融过程同时受 光子能量和颗粒能带宽度的影响。当光子能量不够强,并不足以使电子跨 越能带发生激发时,所需要的激光强度就会更高,以实现多光子吸收过程。 因此,烧融极限在该相图中表示为一条斜线,如图 2.14 中虚线所示。在紫外 光下,Ti原子光谱可以在小于 10⁻² GW/cm² 的光强下产生;而对于 532 nm 可见光,该极限则增加到 10⁻¹ GW/cm²;在 1064 nm 红外光照射下,该极 限则增加到 1 GW/cm²。

如果颗粒的能带宽度显著超过光子能量,则颗粒只是被激光加热,而不 会发生烧融过程,也不会产生等离子体,此时热效应的相互作用对应激光诱 导白炽光光谱。之前研究观察到 Mo、Fe 等金属颗粒在 1064 nm 激光下同 时发现热辐射光谱和原子光谱的叠加,表明同时有激光加热和激光烧融过 程^[180]。一般认为,激光诱导白炽光光谱在高能带材料或非金属物质,如炭 烟和 Si 颗粒等中更易产生^[181],因产生自由电子更难。故原子光谱与热辐 射光谱是否发生由是否发生电子激发过程来控制,可以通过物质能带相来 区分,如图 2.14 中激发极限所示。

当激光强度非常强,超过一个击穿极限,足以击穿所有物质时,则会产 生传统激光诱导击穿光谱。此时可以在对信号标定后,根据等离子体冷却 后发出的原子光光谱检测元素组成。Amodeo 等用传统激光诱导击穿光谱 测量了 SiO₂ 颗粒^[60]。然而该方法很少用于复杂火焰场中的在线激光诊 断,这是因为高强度的等离子体过程磨灭了相态信息和空间信息,即测量得 到的信号值为一个区域内所有相态的积分结果。

相选择性激光诱导击穿光谱位于烧融极限、激发极限和击穿极限之间,为一个之前研究没有涉及的激光与物质相互作用领域,可以较好地测量选择性激发复杂火焰场中凝聚相颗粒物质,同时又包含元素信息,可以较好地应用于火焰合成、煤燃烧污染物生成、等离子体合成等复杂火焰过程。

2.3 基于波长调制的吸收光谱方法

2.3.1 吸收光谱原理

可调节二极管激光光谱广泛用于科学研究和工业应用,可以提供针对 温度、压力和速度的在线、无扰的测量。产生的红外激光穿过待测气体,通 过检测透射光得到气体组分的吸收光谱。其中入射光 *I*₀,透射光 *I*_t 满足 比尔兰伯特定律(Beer-Lambert law):

$$I_{t} = I_{0} \exp(-\alpha L) \qquad (2.10)$$

其中, α 为吸收系数(m⁻¹); L 为待测气体的长度(m)。待测吸收系数 α 可以通过气体组分摩尔分数 x 和温度 T 相关联:

$$\alpha = \phi_{y} S(T) px \tag{2.11}$$

其中, ϕ_{ν} 是谱线形状; S(T)是谱线强度,只与温度 T 相关; p 是环境压力。

谱线强度 S(T)可以通过式(2.12)计算:

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \frac{T_0}{T}$$
.

$$\exp\left(-\frac{hcE''}{k_{\rm B}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\rm 0}}\right)\right)\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{hc\nu_{\rm 0}}{k_{\rm B}T}\right)\right]}{\left[1-\exp\left(-\frac{hc\nu_{\rm 0}}{k_{\rm B}T_{\rm 0}}\right)\right]}$$
(2.12)

其中, $S(T_0)$ 表示在固定温度下吸收强度为固定值;Q(T)为配分函数;h为普朗特常数;c为光速;E''为低能级; k_B 为玻尔兹曼常数; ν_0 为中心波长位置。

谱线形状函数是一个 Voigt 函数,由洛伦兹展宽函数(Lorentzian broadening)和高斯展宽函数(Gaussian broadening)的卷积而成。洛伦兹 展宽 函数 由 自 然 展 宽 $\Delta\nu_N$ (natural broadening) 与 碰 撞 展 宽 $\Delta\nu_C$ (collisional/pressure broadening)共同控制,而 Gaussian 展宽函数由多普 勒展宽 $\Delta\nu_D$ (Doppler broadening)控制决定。其展宽通过式(2.13)计算:

$$\begin{cases} \Delta \nu_{\rm N} = \frac{1}{\tau_{u}} \\ \Delta \nu_{\rm C} = 2p \sum_{\rm A} x_{\rm A} \gamma_{\rm A} \\ \\ \Delta \nu_{\rm D} = 2 \sqrt{\frac{2k_{\rm B} T \ln 2}{mc^{2}}} \nu_{0} \end{cases}$$
(2.13)

一般而言,自然谱线宽度 Δν_N 约为 10¹ s⁻¹ 远小于 Δν_C 和 Δν_D 为 10⁸ ~10⁹ s⁻¹,因而可以忽略不计。在碰撞展宽 Δν_C 的表达式中, x_A 是与 待测组分相碰撞的所有种类分子的摩尔分数, γ_A 为展宽系数,满足近似式 $\gamma_A(T) = \gamma_A(T_0)(T_0/T)^n$,相关系数可以在数据库中查到。在多普勒展宽 Δν_D 的表达式中,*m* 是分子质量。还需要考虑的是中心谱线的位移 Δν_s:

$$\Delta \nu_{s} = \delta \left(T_{0}, P_{0} \right) p \left(\frac{T_{0}}{T} \right)^{M}$$
(2.14)

其中, $\delta(\text{cm}^{-1}/\text{atm},$ 其中 1 atm = 101325 Pa)为压力导致的谱线位移; *M* 为温度系数,约为 0.96。最终福格特(Voigt)吸收谱线函数可以由一个 Voigt 函数表示为V(x,y):

$$\phi_V(\nu - \Delta\nu_s) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} V\left(\sqrt{\ln 2} \ \frac{\Delta\nu_C}{\Delta\nu_D}, \frac{2\sqrt{\ln 2} \ (\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\right) \quad (2.15)$$

这里选择采用了 7185 cm⁻¹ 和 7444 cm⁻¹ 附近的波长。其中 H₂O 分子的吸收谱线在以上两个波长范围内的数据如表 2.1 所示。根据该表中数据,可以计算 H₂O 分子在 L = 1 m, T = 300 K, p = 101. 325 kPa, x = 0.01

下的典型谱图。如图 2.15 所示,黑色线表示 H_2O 分子在 7444.2~7445.2 cm⁻¹ 的吸收峰,由 6 个小的吸收峰组合而成。

	波长 $/\mathrm{cm}^{-1}$	谱线强度 S@296K /(cm ⁻² /Pa)	空气展 宽 γ_{air} /cm ⁻¹	自展宽γ _{self} /(cm ⁻¹ /Pa)	低能级 E" /cm ⁻¹	温度 系数 <i>n</i>	谱线位移 δ /(cm ⁻¹ /Pa)
二极管激光1	7185.394	1.263×10^{-8}	0.0924	4.293×10^{-6}	4470.252	0.66	-8.803×10^{-8}
	7185.401	2.566 $\times 10^{-9}$	0.0523	3.109×10^{-6}	1474.980	0.56	-1.358×10^{-7}
	7185.443	9.474 $\times 10^{-10}$	0.0808	4.145×10^{-6}	7820.410	0.57	-1.388×10^{-7}
	7185.577	2.763 $\times 10^{-9}$	0.0910	3.859×10^{-6}	4460.511	0.60	-1.145×10^{-7}
	7185.597	4.885×10^{-8}	0.0342	3.661×10^{-6}	1045.058	0.62	-1.609×10^{-7}
	7185.597	1.461×10^{-8}	0.0421	1.925×10^{-6}	1045.058	0.62	-1.328×10^{-7}
	7185.696	1.569×10^{-11}	0.0920	3.859×10^{-6}	2130.494	0.70	-1.656×10^{-7}
	7185.847	1.165×10^{-12}	0.0683	3.859×10^{-6}	7420.073	0.74	-1.236×10^{-7}
	7185.913	7.747 $\times 10^{-13}$	0.0346	2.319 $\times 10^{-6}$	2551.482	0.36	-2.187×10^{-7}
	7185.936	5.438 $\times 10^{-14}$	0.0922	4.283×10^{-6}	3895.587	0.69	-9.514×10^{-8}
二极管激光 2	7444.352	5.339×10^{-9}	0.0199	1.974×10^{-6}	1774.750	0.24	-2.011×10^{-7}
	7444.368	1.530×10^{-9}	0.0188	2.467 $\times 10^{-6}$	1806.670	0.36	-2.550×10^{-7}
	7444.369	4.599×10^{-9}	0.0153	2.270×10^{-6}	1806.669	0.36	-2.694×10^{-7}
	7444.561	1.609×10^{-9}	0.0209	2.122×10^{-6}	1774.615	0.24	-1.815×10^{-7}
	7444.695	5.379 $\times 10^{-9}$	0.0534	3.583 $\times 10^{-6}$	1437.968	0.48	-6.188×10^{-8}

表 2.1 H₂O 分子的光谱数据选自 HITRAN2012 数据库



图 2.15 吸收效率与波长之间的关系(见文前彩图)

2.3.2 吸收光谱实验装置

可调谐二极管激发吸收光谱的装置示意图如图 2.16 所示。两个独立的二极管激光器(NEL: NLK1B5EAAA 和 NLK1E5GAAA)分别位于中心 波束 7444.4 cm⁻¹ 和 7185.6 cm⁻¹ 处,由低噪声电流驱动器(ILX-Lightwave, LDC-3908)分别独立控制。两个光纤分离器(Lightel, DWC-12-P-9010-1-R-1, UFD12P50/501R1)和单模光纤分束器将二极管激光按照实验装置图 进行分束。激光光束分流为三部分:第一束激光通过马赫曾德干涉仪 (Mach-Zehnder interferometer, MZI),由平衡光电探测器测量得到 MZI 波 长校准信号;第二束激光直接由光电探测器(Thorlabs, PDA10CS)测量得 到参考背景光信号 $I_{BG}(t)$;第三束激光由聚光镜聚焦后穿过待测气体,最 终由光电探测器检测到,并转化为测量光信号 $I_A(t)$ 。波束发生器与数据 采集 卡 (national instruments, USB-6356/6366) 同步,并由计算机中的 LabVIEW 软件统一控制。



图 2.16 可调谐二极管激光吸收光谱实验装置

2.3.3 直接吸收测量

按照激光控制信号的不同,可调谐二极管激光吸收光谱可以分为直接 吸收光谱(direct absorption,DA)和波长调制光谱(wavelength modulation spectroscropy,WMS)。在直接吸收光谱中,驱动电流随着时间线性增加, 光谱的强度随电流增加而增加,波束则随电流增加而减少。最终的测量光 信号值和参考光信号值如图 2.17 所示,二者相除即可得到 $\alpha(T,p)$ 。这里 对参考光信号进行线性处理,使它在吸收系数为 0 的区域与测量光信号重 合。将某一个吸收光谱面积 α_a 进行面积积分,可得

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha_{\rm a} d\nu = S_{\rm a}(T) px \qquad (2.16)$$

再将两个积分面积进行比值,可得

$$\frac{\int_{\nu_{1}}^{\nu_{2}} \alpha_{a} d\nu}{\int_{\nu_{1}}^{\nu_{2}} \alpha_{b} d\nu} = \frac{S_{a}(T)}{S_{b}(T)} = f(T)$$
(2.17)

其中,下标 a、b 表示两个不同位置的光谱。可以注意到此处函数 f 为一个 只与温度 T 有关的函数,因而可以反演得到温度,进而得到组分浓度。



图 2.17 可调谐二极管激光吸收光谱测量光信号值和参考光信号值

图 2.18 显示了测量得到的吸收系数与模拟得到的吸收系数的比较,可 以看到二者吻合良好,据此可以得到待测气体的温度 *T* 和组分浓度 α。

但是值得注意的是,由于参考光和测量光的绝对强度对光路、探测元件 等设备的依赖程度极大,无法做到参考光强与入射光强相等。而对参考光 的线性变换事实上很容易引起最终吸收系数的误差。如果测量环境中存在 高气压环境,光路中有壁面颗粒等非均相物质的干扰,则很容易造成参考光 强的信号难以处理。这就是在直接吸收测量过程中的"基线"问题(baseline problem)。基线问题使传统的吸收光谱难以应对复杂火焰场中的凝聚相 物质所带来的非气相光强吸收,严重局限了吸收光谱的应用范围。本研究 采用波长调制光谱以解决这一问题。



图 2.18 直接测量吸收光谱的测量结果与模拟结果的比较(见文前彩图)

2.3.4 波长调制光谱

在波长调制光谱中,激光在控制电流的驱动下,在按照扫描频率 f_s 扫 描待测波束范围的基础上,还会被一个三角函数调制。这使激光的光强和 波束同时以 f_m 的频率前后移动。此时,激光波束 $\nu(t)$ 和入射激光强度 $I_{\text{BG}}(t)$ 就可以表示为

$$\begin{aligned} \nu(t) &= \nu_{s}(t) + a_{v}(t)\sin(2\pi f_{m}t + \theta_{v}) \\ I_{BG}(t) &= I_{s}(t) + a_{1}(t)\sin(2\pi f_{m}t + \theta_{1}) \end{aligned}$$
(2.18)

其中, $\nu_{s}(t)$ 和 $I_{s}(t)$ 是激光扫描的强度; $a_{v}(t)$ 和 $a_{1}(t)$ 分别是非线性的激 光波束和强度; $\theta_{v}(t)$ 和 $\theta_{1}(t)$ 则分别是激光波束和强度相对于控制电流的 相位差。

波长调制光谱这一过程相当于锁频放大器。波长调制光谱的具体操作 方法是用透射光 I_t 乘以 $\cos(2\pi n f_m)$ 或 $\sin(2\pi n f_m)$, n 为正整数(一般只 取为1或2),再用低通滤波器过滤得到 f_m 及以下频率的信号,具体表达方 式如式(2.19)所示:

$$\begin{cases} X_{nf_{m}} = I_{t} [\nu(t)] \cos(2\pi n f_{m}t) \otimes \text{LP-filter} \\ Y_{nf_{m}} = I_{t} [\nu(t)] \sin(2\pi n f_{m}t) \otimes \text{LP-filter} \\ R_{nf_{m}} = \sqrt{X_{nf_{m}}^{2} + Y_{nf_{m}}^{2}} \end{cases}$$
(2.19)

其中, ②指的是低通滤波过程; LP-filter 指的是低通滤波器 (low-pass filter); X_{nf_m} 和 Y_{nf_m} 意味着 $nf_m(1f_m$ 或 $2f_m$)的 X和Y组分; R_{nf_m} 指的是 nf_m 信号的幅值。分析波长调制后的信号包括多种方法,包括 1f 归一化^[21-22,182-186]、傅里叶模型分析^[187]、恢复直接气体吸收谱线^[188]等。在这些方法中, 1f 归一化是最经常用到的方法,因为 2f/1f 的波长调制谱线并不依赖绝对激光强度。1f 归一化减除背景的方法由 Reiker 等^[21]提出,据此 WMS-nf/1f 信号可以表达为

WMS_{nf/1f} =
$$\sqrt{\left(\frac{X_{nf}}{R_{1f}} - \frac{X_{nf}^{0}}{R_{1f}^{0}}\right)^{2} + \left(\frac{Y_{nf}}{R_{1f}} - \frac{Y_{nf}^{0}}{R_{1f}^{0}}\right)^{2}}$$
 (2.20)

其中,上标"0"代表的是不经过气体吸收的背景值,即 X_{nf}^{0} 和 Y_{nf}^{0} 指的是 $I_{BG}(t)$ 通过锁频放大器后的 X 和 Y 分量; R_{1f}^{0} 指的是 1f 信号幅值。这里 提出的无标定波长调制吸收光谱方法是一种基于光谱拟合的测量方 法^[22,183,186]。这个方法可以应用于高幅值的调频以及光学吸收很强的情 景。一个气体吸收峰实际上对应着 WMS_{nf/1f} 的 n+1 个峰。WMS_{2f/1f} 对应峰值的形状如图 2.19 所示。可以注意到,WMS_{2f/1f} 最高峰的位置与 实际吸收峰的位置并不一致,因其强烈依赖波长调制的参数。



图 2.19 拟合得到与实验测量的波长调制光谱比较

本书提出了一种无标定波长调制吸收光谱的测量方案,如图 2.20 所示。首先假定在测量激光光路上的温度和组分分布时,根据数据库的数据,可以模拟得到 I_t^{sim} ,在经过锁频放大器后,得到了模拟波长调制信号 WMS^{sim}_{2f/1f},测量光谱依据同样的方法得到波长调制信号 WMS^{exp}_{2f/1f}。二者

比较得到残差,如果残差足够合适,则认为假定的温度和组分分布合适,否则根据模拟退火算法重新调整温度和组分分布。最终,拟合过程就变成了 对残差最小化的优化过程^[184,189-190]:

$$R_{\rm SSR}\left[T(x),c(x)\right] = \sum \left[\left(WMS_{2f_{\rm m}/1f_{\rm m}}^{\rm exp} - WMS_{2f_{\rm m}/1f_{\rm m}}^{\rm sim}\right)^2\right]$$

(2.21)

这样操作的好处是,WMS的信号产生虽然依赖调制和锁频放大器的参数 设置,但模拟和测量的信息如果一致,则会产生相同的波长调制信号。因此,只要残差足够小,则模拟得到的温度信息即是实际测量的信息。



图 2.20 无标定波长调制光谱的测量方案

首先测量的对象是一个标准的预混平焰燃烧器(Mckenna burner),其 温度和组分分布可以近似为

$$\begin{cases} T(x) = \frac{T_{\text{en}} + T_{\text{flame}}}{2} + \frac{T_{\text{flame}} - T_{\text{en}}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{|x| - L_{\text{f}}/2}{\delta}\right) \\ c(x) = \frac{c_{\text{en}} + c_{\text{flame}}}{2} + \frac{c_{\text{flame}} - c_{\text{en}}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{|x| - L_{\text{f}}/2}{\delta}\right) \end{cases}$$
(2.22)

其中, T_{en} 表示环境温度; T_{flame} 表示火焰温度;erf(x)为误差函数; L_f 表示高温区长度; δ 表示边界位置的梯度尺寸。

在两个不同高度位置处,模拟和测量的沿程 H₂O 波长调制光谱的 WMS_{2f/1f} 值以及二者比较相应的残差如图 2.19 所示,依据上述拟合模式 得到了拟合的温度测量结果,如图 2.21 所示。该图对比了热电偶测量的温 度结果和波长调制光谱的拟合温度结果。可以发现温度分布与热电偶测量 结果几乎一致。这表明本书应用的波长调制光谱是准确的,可以进一步应 用于近壁面测量结果。



图 2.21 不均匀的温度分布测量结果与热电偶测量结果

进而考虑 WMS_{2f/1f} 信号不依赖激光光束的绝对强度,可以将其应用 于壁面遮挡下的近壁面测量。作为验证实验,这里用一个宽度 20 mm 的壁 面遮挡直径约 1 mm 的光束,结果如图 2.22 所示。可以发现光线在不同的 遮挡比例下,其 WMS_{2f/1f} 信号保持基本不变。因而该方法可被用于吸收 光谱的近壁面测量。



在不同遮挡位置下的光强(见文前彩图)

2.4 基于化学荧光辐射的光学重构方法

典型的 CH₄-空气火焰的化学荧光辐射光谱如图 2.23 所示。在特征峰 位置存在特定的荧光辐射峰值。以 CH 自由基为例,其主要发光辐射过程 由一个淬灭过程控制,可以表示为

CH^{*} + $M \longrightarrow$ CH + $M + h\nu$ (2.23) 其中,CH^{*} 表示 CH 自由基的激发态; M 表示第三体物质; $h\nu$ 表示辐射的 光子。



图 2.23 一个典型 CH₄-空气火焰的化学荧光辐射光谱

CH 自由基最主要的辐射光谱位于 431 nm 和 390 nm 处,分别对应 $A^{2} \Delta \rightarrow X^{2} \Pi$ 和 $B^{2} \Sigma^{-} \rightarrow X^{2} \Pi$ 的转化过程^[191],其中 $A^{2} \Delta, B^{2} \Sigma^{-}$ 和 $X^{2} \Pi$ 分 别表示 CH 的 3 个能级。在碳氢燃料的火焰中,火焰等离子体相的电离过 程同样依赖这一碰撞过程^[192].

CH^{*} ($A^2 \Delta$, $B^2 \Sigma^-$) + O → CHO⁺ + e^- (2.24) 因此,431 nm 附近的 CH^{*} 自由基分布不仅可以表现燃烧过程的化学反应 位置,也可以反应火焰等离子体的化学电离位置。

火焰面作为一个发出化学荧光辐射的实际三维平面,在实际测量中,三 维燃烧反应面在光线上的重叠使得实际拍摄到的火焰无法反映三维燃烧反 应面的实际形状。因此,需要对火焰面进行三维重构测量。

依据火焰的特性,可以将重构分为两类,其一是针对轴对称的三维火焰 面,其二是针对非轴对称的三维火焰面。对第一类,单次测量可以直接重构 得到火焰面形状,而对第二类,则需要多个角度同时测量,通过程序重构出 三维火焰面。

2.4.1 轴对称重构

轴对称火焰面的重构可以通过逆阿贝尔 变换(inverse Abel transform)得到,具体过程 如图 2.24 所示。

f(r,z)为轴对称火焰的发光强度,在某一 垂直坐标位置 $z_0, f(r,z_0)$ 依赖轴向位置 r。 因此在 x 视线方向测量得到的化学荧光辐射 可以表示为积分过程:



图 2.24 阿贝尔变换的 二维几何解释

$$F(y,z) = 2 \int_{y}^{\infty} \frac{f(r,z)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr$$
 (2.25)

式(2.25)即为阿贝尔变换,在已知轴对称火焰面发光强度 f(r,z)的情况下,可以求得拍摄的火焰面 F(r,z)。而逆阿贝尔变换就是已知拍摄的火焰面 F(r,z),反向求轴对称火焰面发光强度 f(r,z):

$$f(r,z) = -\frac{1}{\pi} \int_{r}^{\infty} \frac{\partial F(y,z)}{\partial y} \frac{\mathrm{d}y}{\sqrt{y^{2} - r^{2}}}$$
(2.26)

图 2.25 显示了实际轴对称火焰面通过逆阿贝尔变换得到火焰面形状的 过程。该火焰受交流电场控制,图 2.25(a)显示了原始火焰图片,进而通 过逆阿贝尔变换得到在对称面截面上的火焰化学荧光辐射强度,如 图 2.25(b)所示,最终得到火焰面形状,如图 2.25(c)所示。基于这个过 程,可以得到火焰面形状在交流电场下的脉动过程,进而分析火焰等离子 体的电动力学不稳定性现象。



(a)原始图片;(b)逆阿贝尔变换后;(c)火焰面形状

2.4.2 非对称三维重构

如果火焰面不满足轴对称条件,则重构过程更为复杂,其基本过程就是 使用各个方向采集的投影来重构三维目标。对于火焰而言,一个最基本的 过程就是基于线性假设来应用点传播函数(point spread function, PSF)。 设三维发光函数为O(x,y,z),表示从点坐标(x,y,z)自由发射光的强度。 投影函数I(x',y')表示投影到屏上位置(x',y')的光强。拍摄化学荧光辐 射的过程可以表示为

$$L\{O(x, y, z)\} = I(x', y')$$
(2.27)

其中,L 表示一个投影过程。这种投影是一个线性过程。满足线性规律: $L \{a \cdot O_1 + b \cdot O_2\} = a \cdot L \{O_1\} + b \cdot L \{O_2\}$ (2.28)

其中,a、b为任意实数。基于线性过程的假设,三维发光函数可以分解为

$$O(x, y, z) = \iiint F(u, v, w) \delta(x - u, y - v, z - w) \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}w \, (2, 29)$$

如果定义点传播函数

PSF $(u,v,w;x',y') \equiv L\{\delta(x-u,y-v,z-w)\}$ (2.30) 即表示点光源(u,v,w)对应投影位置(x',y')。这样最终的投影结果就可 以表示为

$$I(x',y') = \iiint F(u,v,w) \operatorname{PSF}(u,v,w;x',y') \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}w \quad (2.31)$$

用线性方法表示,且忽略比例常数,则可以得到矩阵运算形式:

 $\boldsymbol{I}_{(1\times m)} = \boldsymbol{F}_{(1\times n)} \times \boldsymbol{PSF}_{(n\times m)}$ (2.32)

式(2.32)表达的含义为对任一位置的 F 发光值对应的 PSF 值,进行矩阵乘 法,再求和得到投影图像 I。式(2.32)中下标 m 表示所有投影影像点(x', y')的数目,n 表示三维空间中发光点(x,y,z)的数目。

点传播函数 PSF 的数值可以根据焦距 f、光圈 f # 值通过几何光学求 得^[193],也可以通过蒙特卡洛算法(Monte Carlo)获得^[194]。在求得点传播 函数之后,可以根据测量得到投影图像 I,按照重构数值算法反向求得三维 发光矩阵 F。主要的重构算法包括模拟退火算法(simulated annealing, SA)^[195]、代数重构算法(algebraic reconstruction technology, ART)^[196-198]、多 重代数重构算法(multiplicative algebraic reconstruction technology, MART)^[193] 和有序子集最大期望法(ordered subset expectation maximization, OSEM)^[199]。 其中最著名的算法就是代数重构算法,其计算表达式为

$$\boldsymbol{D}_{(1\times n)} = \boldsymbol{I}_{(1\times n)} - \boldsymbol{F}_{(1\times m)}^{h} \times \boldsymbol{PSF}_{(m\times n)}$$
(2.33a)

$$\boldsymbol{F}_{(1\times m)}^{h+1} = \boldsymbol{F}_{(1\times m)}^{h} + \beta \, \frac{\boldsymbol{D}_{(1\times n)} \times \boldsymbol{PSF}_{(n\times m)}^{1}}{\boldsymbol{PSF}_{(m\times n)} \times \boldsymbol{PSF}_{(n\times m)}^{T}}$$
(2.33b)

具体过程是首先假定一个三维分布 F,依据式(2.33a)计算出计算分布与测量分布的二维误差 D,随后再依据式(2.33b)将残差 D 迭代,对 F 进行 修正,最终产生新的三维分布 F。不断迭代三维分布直到计算结果收敛 位置。式(2.33)中 h 即为迭代次数, β 为松弛因子,按照经验一般取 0.05。

在实际操作中为了防止拟合的三维函数存在较大的梯度,不满足实际物理假设,会在重构中加入先验条件,即在保证 **D**=**I**-**F**•**PSF** 的基础上再加上对 **F** 的正则化函数(regularization)提出要求。因此最终的误差 **D** 可以表示为

$$D = I - F \times PSF + \gamma R(F)$$

$$R(F) = \parallel \nabla \times F \parallel$$
(2.34)

其中,"‖‖"表示对三维函数取平方差求和;γ表示正则化函数的影响权 重因子,经验上一般取为 0.01。

图 2.26 表示了一个典型的三维重构光路系统设置。系统由 6 个相机 构成,分别位于不同的位置进行测量。相机为 Nikon D300S,镜头设置 f = 50 mm, $f_{\#} = 2.8$ 。6 个相机设置角度相对随机,尽量不设置在对称或周期 位置。



图 2.26 典型的三维重构光路系统设置

为了验证重构程序的正确性。首先在空间中选择一个长方体的光源发

射区域 F_{set} ,按照投影规律得到相机中的影像 I。进一步根据相机拍摄中 的影像重构得到三维火焰发光函数 F_{rec} 。在这个测试过程中,松弛因子 β 取作 0.05。设置的光源发射区域 F_{set} 和三维火焰发光函数 F_{rec} 如图 2.27 所示,可以看出二者基本满足相同分布,二者误差精度为±10⁻⁷。这表明 重构结果可以完全复现在三维空间中的发射源,其精度为±10⁻⁷。这个结 果表明重构程序能够很好地实现重构矩阵,可以验证程序准确无误。



图 2.27 三维设置发光区域的重构结构(见文前彩图)

在实际重构实验的过程中,这里采用的是一种内窥镜技术^[200]。如 图 2. 28(a)所示,火焰图像通过成像透镜投影到内窥镜输入端口,输入端口处 的影像传递到输出端口,在内窥镜出口由第二个成像透镜投影到相机屏幕 上。这一套内窥镜系统包含 4 个输入端口,4 个输出端口则合并一起由一个 相机拍摄。该系统调节需要达到两次对焦,第一次为火焰影像成像到光纤输 入端口,第二次为光纤输出端口到相机的成像。对焦时需要满足两次对焦同 时完成才可以达到最终的成像效果。研究中用了两个内窥镜系统,两个相机 同时拍摄,一共包含 8 个成像角度,实际实验装置如图 2. 28(b)所示。

除了搭建光路和最终程序运算外,还有一个关键步骤为初始化观测角度 (view registration),它指的是对相机拍摄角度和位置的精确测量。本研究中 使用标定板,在各个角度拍摄图像。根据标定板方块的形状可以求出拍摄角 度,如图 2.28(c)所示。最终得到的标定角度分布如图 2.28(d)所示。



图 2.28 实际重构实验过程中采用的内窥镜技术 (a) 内窥镜布置;(b) 内窥镜实物布置;(c) 标定板拍摄图像;(d) 标定角度结果

按照以上重构的设置,首先对平面滞止火焰进行了拍照测量。图 2.29 (a)显示了重构过程最终的三维火焰图片,图 2.29(b)显示了实际从各个角 度拍照的二维火焰照片,图 2.29(c)显示了重构过程中计算得到的火焰图 片。可以看到三维火焰几乎保持一维,与预计的平面滞止火焰维持一致。



图 2.29 基于重构设置对平面滞止火焰拍照测量(见文前彩图) (a) 平面火焰的三维重构结果;(b) 拍摄 8 个角度的火焰图片; (c) 重构过程后得到的重构火焰图片

2.5 本章小结

本章结合气相合成、火焰调控的复杂火焰场,针对气相-颗粒相、气相-壁面、气相-等离子体三个重要环节发展了相应的在线光学诊断方法,即相 选择性激光诱导击穿光谱、基于波长调制的可调谐二极管激光吸收光谱和 基于化学荧光辐射的光学重构方法。重要结论总结如下。

(1) 研究揭示了相选择性激光诱导击穿光谱的吸收-烧融-激发机制,并 将其发展为一种针对复杂火焰场中气相-颗粒相环节的在线激光诊断技术。 颗粒相金属元素的原子和离子光谱表明该光谱产生于一种独特的纳米等离 子体结构。当激光强度超过一个特征烧融极限时,颗粒散射截面因激光烧 融迅速下降。该烧融过程源自晶格中电子的动力学行为,能量空间的输运 过程由福克-普朗克方程控制。类比燃烧反应输运动力学,提出了能量空间 中的无量纲 $Sl_{\rm F}$ 、 $Pe_{\rm F}$ 和 $Da_{\rm F}$,发现电子在能量空间的对流相(电子与晶格 碰撞导致的能量损失)主导了其输运过程。因此,纳米等离子体由一个全新 的吸收-烧融-激发过程产生,包括多光子吸收、电子进入晶格导带作为能量 传递的媒介、纳米颗粒烧融并形成纳米等离子体,最终电子碰撞激发等一系 列过程。基于上述物理机制分析,可以将该光谱进一步发展为一种成熟的 针对复杂火焰场的在线光学诊断方法。当 TiO。纳米颗粒平均粒径超过 6~8 nm 后,能带不再依赖粒径,信号强度也只正比于颗粒相体积分数。利 用纳米等离子体的空间分散性,进而将这个光谱方法发展成为一个二维诊 断方法,可以测量气相向颗粒相的转化过程并定量诊断颗粒体积分数的二 维分布。

(2)面对气相-壁面环节中近壁区内测量的挑战,研究了基于波长调制的吸收光谱方法,提出了光束被壁面遮挡下进行近壁区测量的方法。其基本原理是将二极管激光的波长和强度进行高频调制,设定温度和浓度的分布,模拟吸收系数,按照锁频放大器得到波长调制光谱 WMS^{sim}_{2f/1f},同时依据实验数据按照相同的锁频放大器得到 WMS^{exp}_{2f/1f}。按照模拟退火算法,不断比较模拟和实验的波长调制光谱,更新迭代温度和浓度分布,直至收敛得到最终测量的温度和浓度。该方法首先在预混平焰燃烧器上得到了验证,并在壁面遮挡激光束的情况下进行了激光强度无关性校验。确认波长调制得到的 WMS_{2f/1f} 信号与激光强度无关,可以用于近壁面内温度组分信息的测量。

(3)在气相-等离子体环节中,研究发现火焰的化学荧光辐射与火焰等 离子体的化学电离过程均由 CH*自由基 A²Δ 和 B²Σ⁻激发态与其他组分 碰撞所控制,因而可以通过火焰的化学荧光辐射来表现化学电离过程。针 对轴对称和非轴对称的火焰化学荧光辐射,开展了两种重构方案的研究。 首先利用轴对称火焰的空间对称性,以逆拉贝尔变换为基础,重构出轴对称 火焰在对称面上的火焰面形状并进一步得到了火焰面的轮廓曲线。而对于 非轴对称的三维火焰面,发展了多角度拍摄重构的研究方法。以线性投影 假设为基础,构造的点传播函数可以将光学投影表示为一个矩阵乘积的计 算过程。针对一个一维平面预混滞止火焰,采取内窥镜的实验布置方案进 行 8 个角度的化学荧光辐射拍照测量,得到的三维重构结果与预测的一维 火焰面一致。

第3章 火焰合成中气相向颗粒 相转化与作用机制研究

3.1 本章引言

本章将以2.1节中新发展的相选择性激光诱导击穿光谱为基础,开展 气相火焰合成纳米颗粒物的研究。首先,3.2节将综述性地讨论气相火焰 合成中的主要物理过程,研究这些过程的特征时间尺度及其与温度、颗粒粒 径之间的关系,进而确定在气相向凝聚相颗粒转化过程中的关键因素是前 驱物在火焰场的温度历史。为了缩减颗粒在高温区的停留时间并提高流 速,湍流火焰成为纳米颗粒物生成的主要环境。高速湍流火焰在纳米颗粒 合成的规模化上扮演着十分重要的角色,在实际工业生产中拥有不可替代 的优势。然而,相对于火焰场中的炭烟颗粒生成过程的研究,对湍流火焰场 中纳米颗粒物的在线光学诊断十分缺乏,这严重阻碍了湍流对纳米颗粒的 作用机理研究。2.3 节将利用相选择性激光诱导击穿光谱的二维测量方 法,重点研究纳米颗粒在湍流火焰中的合成过程。此外,如1.2.2节中所 述,火焰合成在混合金属氧化物的掺杂合成方面拥有着得天独厚的优势,可 以实现颗粒甚至原子尺度级别的混合。为了充分利用这一优势,对火焰合 成过程进行良好控制尤其重要。然而对其掺杂过程中不同元素相态转变过 程的诊断同样十分匮乏。因此,3.4节将利用相选择性激光诱导击穿光谱 的原子选择性,研究 V-Ti 两种元素掺杂过程中的相变问题。

3.2 火焰合成物理过程分析

在气相火焰合成过程中,气相前驱物向凝聚相颗粒的转化过程包括反应、成核、碰撞和聚并等多个物理化学过程,如图 1.3 所示。

前驱物的化学反应动力学涉及热解、水解和表面反应。表 3.1 列出了 几个典型气相前驱物的反应过程。以最典型的四异丙醇钛(Titanium
tetraisopropoxide, TTIP)向二氧化钛(TiO₂)的转化过程为例, TTIP 水解 过程的活化能仅为 10 kcal/mol(1 cal \approx 4.186 J), 是一个由 OH 自由基和 H₂O分子驱动的过程, 而其热分解过程则有极高的活化能, 高达 85 ~ 87 kcal/mol, 是由热量驱使的。因此, 对于前驱物反应过程而言, 自由基驱使 的水解过程是最快的反应途径, 一般主导了前驱物反应过程。自由基驱使的 反应往往开始于火焰反应面前的预热区, 而热量驱使的前驱物反应也发生在 高温火焰面反应或焰后区域。由后面的分析可知, 反应的特征时间可以表示 为 k^{-1} (其中k 为反应速率), 一般远远小于其他特征过程。因此, 在火焰合 成过程中, 化学反应结束作为凝聚相颗粒生成的起点, 由火焰面位置决定。

元素	反应	k/s^{-1}	E/(kJ/mol)	参考文献
Ti	$TTIP \rightarrow TiO_2 + 4C_3 H_6 + H_2 O$	3.96×10^5	70.5	[201]
	$TTIP + 2H_2 O \rightarrow TiO_2 + 4C_3 H_7 OH$	3×10^{15}	8.4	[202]
	TTIP→ TiO_2 +4 C_3H_6 + $H_2O($ 表面)	$1 \times 10^9 A \rho_{\rm g}$	126	[203][204]
	$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$	8×10^4	89	[205]
Fe	$\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_{5}\operatorname{H}_{5})_{2} \rightarrow \operatorname{Fe}+2\operatorname{C}_{5}\operatorname{H}_{5}$	2.19×10^{16}	382	[206]
	$\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_{5}\operatorname{H}_{5})_{2} \rightarrow \operatorname{Fe} + \operatorname{H}_{2} + \operatorname{CH}_{4} + \operatorname{C}_{5}\operatorname{H}_{6}$	3×10^4	67	[207]
	$Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow Fe+2C_5H_5(表面)$	10^{10}	171	[206]
V	$VO(C_2 H_7 O_2)_2 + O_2 \rightarrow V_2 O_5 + CO_2 + H_2 O_5$	5×10^8	90.5	[208]
	$VOCl_3 + H_2 O \rightarrow V_2 O_5 + HCl$	$> 10^{15}$		[178]
Si	HMDS→Product	4×10^{17}	370	[205]
	$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$	8×10^{14}	410	[205]
	$\operatorname{Si(OC_2H_5)_4} + 2\operatorname{H_2O} \rightarrow \operatorname{SiO_2} + 4\operatorname{C_2H_5OH}$	0.2625	22.1	[209]

表 3.1 前驱物化学反应总结

经典的均相成核理论可以简单地描述成核过程。当成核过程的能量势 垒大于 0 时,成核速率由式(3.1)和式(3.2)表示:

$$\left[\frac{\partial n_k}{\partial t}\right]_{\text{nucleation}} = A \exp\left(-\frac{w}{k_{\text{B}}T}\right)$$
(3.1)

$$w = k \Delta \mu + \sigma S \tag{3.2}$$

其中,A 是动力学指前因子; w 为包含 k 个原子的分子团簇的自由能; $\Delta \mu$ 为单位原子的吉布斯自由能; σ 是表面能; S 为分子团簇的表面积。在式(3.2)中,如果当地环境的温度压力条件使 $\Delta \mu > 0$,即热力学上倾向发生成核相变,但表面能一般小于 0,即表面能阻挠相变。此时,在动力学上,成核过程是分子团簇不断增长的过程。直到分子团簇的自由功大于 0 时,即

分子团簇中的原子数超过了特征原子数 k*时,成核过程结束,进一步的增长由后续的碰撞-聚并过程主导。其中特征原子数 k*可以表示为

$$k^{*} = \frac{32\pi}{3v_{0}} \frac{\sigma^{3}}{|\Delta g|^{3}}$$
(3.3)

其中, v_0 为原子或分子体积; σ 为表面能; Δg 为单位体积的吉布斯自由能。即k个原子的活化能,包含体相原子的自由能和表面能。在火焰合成环境中,对于大部分的金属氧化物颗粒, $k^* < 1^{①}$,因此,每个反应后产生的金属氧化物分子都成为一个稳定的核化中心,核化过程一般瞬时完成,不需要特意考虑。

接下来的过程是碰撞-聚并(烧结)过程。纳米颗粒相互碰撞,之后通过 聚并烧结过程不断长大。通常计算碰撞和烧结的特征时间可以预测颗粒的 最终形态。当碰撞时间大于烧结时间时,颗粒有足够的时间聚并成新的颗 粒,最终形成球形颗粒;而当烧结时间大于碰撞时间时,没有足够的时间使 颗粒完全烧结,进而会发生聚集过程形成聚集体(agglomerate)。颗粒的碰 撞聚并过程可以由 Smoluchowski 方程(3.4)表示:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial n_k}{\partial t} \end{bmatrix}_{\text{coagulation}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu_i + \nu_j = \nu_k \\ i, i \neq 1}} \beta(\nu_i, \nu_j) n_i n_j - \sum_{i=2}^{\infty} \beta(\nu_i, \nu_k) n_i n_k \quad (3.4)$$

其中, $\beta(\nu_i,\nu_j)$ 为颗粒碰撞频率; n_i 为体积为 ν_i 的颗粒数浓度。在努森数 (Knudsen number)较小的自由分子区,即满足 $d_p/\lambda = 1$,颗粒碰撞频率 β 可以表示为

$$\beta(\nu_{i},\nu_{j}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\frac{6k_{\rm B}T}{\rho_{\rm p}}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\nu_{i}} + \frac{1}{\nu_{j}}\right)^{1/2} \left(\nu_{i}^{1/3} + \nu_{j}^{1/3}\right)^{2} \quad (3.5)$$

其中, $k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数; T 为气体温度; $\rho_{\rm p}$ 为颗粒密度。在单分散假设下,简化式(3.4)为

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\beta(\bar{\nu},\bar{\nu})N^2 \qquad (3.6)$$

$$\beta(\bar{\nu},\bar{\nu}) = 4\sqrt{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\frac{6k_{\rm B}T}{\rho_{\rm p}}\right)^{1/2} \bar{\nu}^{1/6}$$
(3.7)

其中,N 是颗粒数浓度; ↓ 是颗粒平均体积。依据式(3.6)和式(3.7),颗粒的特征碰撞时间可以近似表示为

① 引自Roth P. Particle synthesis in flames[J]. Processings of the combustion institute, 2007, 31(2): 1773-1788.

$$\tau = \frac{2}{\beta(\bar{\nu}, \bar{\nu}) N} \tag{3.8}$$

颗粒的碰撞时间与温度 T 和平均体积 ī 有关。

颗粒碰撞后发生烧结过程。该过程是颗粒原子在颗粒的表面能驱动下发生的扩散过程。基于这一物理过程,Koch和Friedlander提出了唯象公式:

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau} \left(A - A_{\mathrm{f}}\right) \tag{3.9}$$

其中,A 为颗粒表面积; τ 为特征时间; A_f 为烧结后的颗粒表面积。对于 高温下无定形颗粒,烧结时间的理论表达式为

$$\tau = \frac{\eta d_{\rm p}}{\sigma} \tag{3.10}$$

其中,η为液体黏度系数。而对于纯固相的烧结过程,其特征时间为

$$\tau = \frac{3k_{\rm B}T\nu_{\rm p}}{64\sigma D\nu_{\rm m}} \tag{3.11}$$

其中, ν_p 为颗粒体积; σ 为颗粒表面能; D 为固体原子扩散系数; ν_m 为分子体积。实际火焰合成烧结过程非常复杂,由若干机制控制。张易阳运用分子动力学模拟研究颗粒烧结过程的特征时间,发现颗粒的烧结机制随温度和粒径以及烧结的不同阶段都有所变化^[59]。对于 TiO₂,Ehrman 等提出了特征烧结时间的经验公式^[205]:

$$\tau_{\text{coalescence}}[s] = 1.87 \times 10^9 \times T[K]d_p[m]^3 \exp\left(\frac{34\ 372}{T[K]}\right) \quad (3.12)$$

依据以上分析,可以计算不同温度和粒径下的特征化学反应时间、碰撞 时间和烧结时间,如图 3.1 所示。这里计算得到的数据是针对 TTIP 水解 的反应生成 TiO₂ 纳米颗粒的过程。水解反应速度很快,其特征时间远远 低于其他过程,且几乎不随温度变化。碰撞和烧结过程随颗粒粒径增加而 增加。相对于碰撞过程,烧结过程对温度的依赖性更加强烈。注意到,当温 度为 1200 K 时,烧结过程明显慢于碰撞过程,而在 1500 K 和 1800 K 下,则 是烧结过程较快。因此,温度是决定颗粒碰撞聚并得到最终颗粒形貌的关 键因素,高温下更易形成球形颗粒,低温则更易形成颗粒聚集体。这里同样 标出了特征流动时间,一般为 10⁻²~10⁰ s,代表的是纳米颗粒在高温火焰 场中的停留时间。这一时间与碰撞时间的相交位置即代表颗粒碰撞聚并所 能达到的最大粒径。综合以上两个因素可以得出结论,在火焰场中,纳米颗 粒所经历的温度历史几乎起到了决定性作用,长时间在高温区停留将会得 到较大的颗粒,而降低温度则会显著抑制颗粒的烧结过程,使得初始颗粒粒 径显著下降,颗粒更倾向形成聚集体而非大的球形颗粒。因而温度历史同 样决定了纳米颗粒的形貌特征。



图 3.1 纳米颗粒火焰合成过程的特征时间尺度(见文前彩图)

3.3 湍流火焰合成过程研究

3.3.1 湍流火焰合成系统

本研究采用的是射流扩散火焰合成燃烧器,因为这种燃烧器已经在工 业中被德固赛(Degussa)和卡博特(Cabot)等公司广泛使用。该燃烧器采用 反向扩散的设置,即向内径为 2.5 mm 的中心管通入 O₂,向内径为 8 mm 的环形管通入 CH₄ 和 N₂ 的混合气,如图 3.2 所示。与传统的火焰合成装 置相比,这种反向混合的设置,即燃料在外侧、氧化剂在内侧的模式,可以产 生更精细的颗粒^[63]。周围的多元扩散平焰由 288 个小的多元扩散火焰组 成,每个火焰由 CH₄ 和空气产生,高度约为 1 mm。这种多元扩散平焰为 中心射流扩散火焰提供了均匀而稳定的高温环境,同时可以根据燃料组成 独立调节焰后气氛和温度。

中心射流扩散火焰可以运行在层流或湍流条件下,火焰形貌如图 3.3 所示。具体的流速信息列于表 3.2 中。对于层流情况,多扩散 Hencken 火



图 3.2 多元扩散平焰稳定的射流扩散火焰设计

焰用作鞘流,中心共流喷流具有234和801的雷诺数。对于湍流情况,只有 冷空气流通过低流速的蜂窝来增加剪切力。中心射流与周围鞘流之间的大 速度梯度产生开尔文-亥姆霍兹不稳定性(Kelvin-Helmholtz instability), 扰动中心协流扩散火焰并使其更加不稳定[211-212]。



图 3.3 层流和湍流条件下有/无前驱物时

三氯氧钒(VOCl₃)用作纳米颗粒合成的前驱物。液体前体在鼓泡器中 保持在 298 K。平衡蒸气由 O。携带输送进入中心管中。前驱物的加载速 率通过测量鼓泡器内液体质量损失来确定。载气的流量范围为0.006~ 0.13 L/min,对应前驱物的加载速率为 0.83~17.9 mg/min。

的射流扩散火焰形貌(见文前彩图)

	旁路流动	射流扩散火焰		
	流量条件	流量条件	v/(m/s)	Re
层流工况	多元扩散平焰:	伴流: 0.57 L/min CH4	1 4	234
	12 L/min 空气	2.65 L/min N ₂	1.4	
	4 L/min CH ₄	中心射流: 0.81 L/min O2	2.6	801
湍流工况	冷流: 1.8 L/min AIR	伴流: 2.2 L/min CH ₄	2.6	579
		7.9 L/min N ₂	5.0	
		中心射流: 1.65 L/min O ₂	5.6	1672

表 3.2 层流与湍流的工作条件

3.3.2 颗粒瞬态分布的诊断二维信号标定

光学诊断装置与 2.4.3 节中所示激光装置基本一致。首先对 V 信号进行了一维测量,当光谱仪位于 438 nm 时,可以识别出几个明显的 V 的原子光谱峰,如图 3.4 所示。此时增强型 CCD 相机的快门时间为 50 ns,一共累计曝光 300 次。红线标记来自 NIST 数据库的原子线。波长位于 437~441 nm 的激发峰由 V 原子从高能级 3d⁴ (⁵D)4s 到低能级 3d⁴ (⁵D)4p 的跃迁过程产生。因此,在二维测量中选择 435.8 nm 为中心波长、半高宽度为 10 nm 的带通滤光片。这里没有观察到通常存在于传统 LIBS 或 LII 测量中的韧致辐射或者粒子散射引起的连续谱,也是相选择性激光诱导击穿光 谱中纳米等离子体的独特特征。



图 3.4 相选择性激光诱导击穿光谱的信号值(见文前彩图) 黑色线为测量结果,虚线为 NIST 数据库确定的原子光谱结果

本测量由焦距为 100 mm 的尼康镜头直接连接增强型 CCD 进行测量,可以实现单脉冲测量,以测量湍流火焰中颗粒体积分数的瞬态分布,可以很有效地测量湍流火焰合成,因为以下两个原因:①纳米尺寸的等离子体确保具有统计性的空间分辨率;②生成的等离子体只有纳秒寿命,单脉冲测量时纳秒寿命比湍流时间尺度短得多,确保了时间分辨率。

为了增加测量范围,这里将激光束用焦距 400 mm 的柱状凸透镜聚焦, 再用焦距 750 mm 的球形凸透镜聚焦。两个镜头的距离为 1150 mm。这 样激光束在竖直方向上扩束,再在水平方向上聚焦。光束由光束挡板切割 后形成高约 10 mm 的激光片光。在测量过程中一般激光强度为 265 mJ/ pulse,在激光片光聚焦位置处可以产生 0.71 GW/cm² 的强度。

图 3.5 显示了随着激光强度增加的二维相选择性激光诱导击穿光谱信号的饱和趋势。二维信号在 r 为 0~10 mm 以及 HAB 为 36~40.7 mm 时 取平均值。不同的前驱物加载速率通常会在火焰中产生不同大小的颗 粒^[101,213]。对于 4.15 mg/min、8.30 mg/min 和 16.6 mg/min 这三种前驱 物加载速率,相选择性激光诱导击穿光谱的信号强度随着激光强度增加而 增加,直到激光强度达到了 0.5 GW/cm² 以上后,信号达到饱和状态,对激 光强度几乎不存在依赖性。此时,纳米颗粒已被完全烧融和激发,可以进行 二维成像测量。信号强度也不会因为激光强度在聚焦位置的轻微变化而改 变。因此,在聚焦位置的激光强度达到了 0.71 GW/cm²,这确保了聚焦位 置附近的±10 mm 信号处于饱和状态。



图 3.5 在层流情况下不同前驱物进给率时相选择性 激光诱导击穿光谱随激光强度的变化

为了建立测量信号与颗粒体积分数之间的定量关系,在层流条件下对 颗粒的输运过程进行数值求解。轴对称火焰场由开源软件 OPENFOAM 代码^[214]配合详细化学动力学进行模拟。图 3.6 给出了火焰场的数值模拟 结果,可以看到左侧为 OH 自由基分布,右侧为温度分布。中间形成射流 扩散火焰,形状为一个高度为 60 mm 的锥型火焰,形成温度为 2400 K 的高 温火焰场。



图 3.6 OPENFOAM 模拟得到的层流火焰结构(见文前彩图)

由于前驱物浓度低于 1%,这里忽略了合成纳米颗粒对火焰场的影响。 利用已知的速度 v 和温度 T 分布,颗粒体积分数的传输可以用对流扩散方 程来描述:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla (v\varphi + v_{\rm th}\varphi - D_{\rm p} \nabla \varphi) = I \qquad (3.13)$$

其中,φ 是颗粒的体积分数。式(3.13)左侧的三项分别代表颗粒的对流、热 泳和扩散。I 是纳米颗粒的成核源。v_{th} 是通过瓦尔德曼(Waldmann)公式 计算的纳米颗粒的热泳速度

$$v_{\rm th} = \frac{-3\nu \,\nabla T}{4\,(1 + \pi\alpha/8)\,T} \tag{3.14}$$

其中, ν 是气体运动黏度; T 是温度; α 是气体容纳系数,取为 0.9,它代表 的是气体撞击颗粒表面时扩散散射(diffuse-reflected)的比例。在自由分子

区,颗粒的扩散系数可以根据气体动理论来计算:

$$D_{\rm p} = \frac{3}{2(1 + \pi\alpha/8) d_{\rm p}^2 \rho_{\rm g}} \sqrt{\frac{m_{\rm g} k_{\rm B} T}{2\pi}}$$
(3.15)

其中, α 是气体容纳系数; d_p 是颗粒直径; ρ_g 为气体密度; m_g 为气体分子 质量。

图 3.7 显示了在 r 为 0~10 mm 和 HAB 为 36~40.7 mm 的区域中相 选择性激光诱导击穿光谱的信号强度与模拟得到的颗粒体积分数。二者对 比可以看到,二维测量和模拟基本满足一致分布。二维信号强度平均值与 模拟得到的平均颗粒体积分数成比例地增加。对这一正比曲线进行拟合, 并获得当前实验设置中的正比例参数(×10⁻⁹):

$$\varphi = 0.82I_{\text{ps-libs}} \tag{3.16}$$

该正比例拟合中 95%的置信区间,由图 3.7 中虚线显示。这一正比例函数的系数为 0.82,得到的颗粒体积分数误差为 ±3.0×10⁻⁸。



图 3.7 相选择性激光诱导击穿光谱信号的正比校准曲线(实线)与 95%置信区间 内插二维图像对比了二维测量结果(a)和模拟结果(b)

3.3.3 湍流火焰合成机理分析

图 3.8 显示了不同高度位置处单脉冲测量得到的瞬时颗粒体积分数二 维分布。信噪比为 17~81,具体数值取决于绝对颗粒体积分数。取 100 个 单脉冲测量作为平均,并因此显示在图 3.8 中。值得注意的是,在较低位 置,纳米颗粒分布倾向聚集在火焰面前缘,并达到 1.5×10^{-6} 。在这个聚集 区外,颗粒体积分数迅速下降到 5.0×10^{-7} 以下。这种颗粒聚集现象也在 湍流模拟过程中被观察到^[93,95]。如 3.1 节所述,前驱物 VOCl₃ 水解过程 相对于对流和扩散,特征时间非常短。所以化学反应和成核过程极快,发生 在扩散火焰中氧化剂和前驱物一侧。因此初始颗粒开始聚并于扩散火焰中 当量比线的前侧(stoichiometric line),并由此被携带到火焰场下游。颗粒 的贝克来数(Peclet number)在 $d_p = 1$ nm 时约为 60,因而颗粒输运过程由 轴向方向的对流主导而非径向方向的扩散主导。在穿过火焰面之后,温度 随之增加,流体密度下降,颗粒流在混合和热扩散的作用下被迅速稀释。可 以注意到,测量得到的颗粒分布与第 2 章中预混火焰下的颗粒体积分数不 同,在预混火焰中,颗粒体积分数在焰后保持常数。单脉冲测量的结果成 功反映了火焰中 V₂O₅ 纳米颗粒的瞬态分布,包括一些火焰场中流体涡引 发的局部弯曲和加厚的区域。平均图像显示出一种更为模糊的对称分布。 颗粒浓度在较高位置拥有更宽的区域,这意味着湍流增强了颗粒的扩散 效应。



图 3.8 湍流火焰合成情况下的单脉冲测量结果,在不同的高度上拍摄得到 瞬态颗粒体积分数分布(a)和 100 张单脉冲图像的平均图像(b)(见文前彩图)

为了进一步研究湍流火焰中的非稳态粒子分布,对单幅图像进行了本 征正交分解(proper orthogonal decomposition,POD)。湍流反应流动中涉 及的时间和空间尺度范围广泛,且包含许多自由度,因此本征正交分解分析 在提取混沌系统中重复出现的相干结构方面非常有效。在这里,使用由 Sirovich 提出的快照方法(snapshot method)得到任意两个时刻下颗粒体积 分数之间的相关矩阵 $R^{[215]}$ 。其中矩阵 R 的分量 R_{ii} 可以表示为

$$\boldsymbol{R}_{ii} = \boldsymbol{M}_{i}^{\mathrm{T}} \times \boldsymbol{M}_{i} \tag{3.17}$$

其中,*M_i* 表示时刻*i* 测量得到的颗粒体积分数分布;符号"×"表示矩阵运算。可以求得相关矩阵 *R* 的特征值和特征函数:

$$\mathbf{R} \times \boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{\Lambda} \times \boldsymbol{\Phi} \tag{3.18}$$

其中, $\boldsymbol{\Phi}$ 为由特征向量 $\boldsymbol{\varphi}^{(k)}$ 组成的正交矩阵; $\boldsymbol{\Lambda}$ 则为特征值 λ_k 组成的对角 矩阵。据此可以得到颗粒体积分数在湍流火焰中的相干结构 $\boldsymbol{\Phi}_k$:

$$\bar{\boldsymbol{\Phi}}_{k} = \frac{1}{\lambda_{k}} \sum_{i} \boldsymbol{\varphi}_{i}^{(k)} \boldsymbol{M}_{i}$$
(3.19)

其中, $\boldsymbol{\varphi}_{i}^{(k)}$ 为特征向量 $\boldsymbol{\varphi}^{(k)}$ 的第 *i* 个元素;下标 *i* 为时刻下标; λ_{k} 为特征 值,按照大小进行顺序排列,即满足 $\lambda_{i} > \lambda_{i+1}$ 。相干结构 $\bar{\boldsymbol{\Phi}}_{i}$ 对应的能量份 额 e_{k} 为

$$e_k = \frac{\lambda_k}{\sum_i \lambda_i} \tag{3.20}$$

图 3.9 显示了湍流火焰中颗粒体积分数演化的本征正交分解。 Φ_1 、 Φ_2 和 $\overline{\Phi}_3$ 分别表示颗粒体积分数的一阶、二阶和三阶模模态,对应着能量份额 分别由 e_1 、 e_2 和 e_3 表示。在火焰场的上游位置,颗粒体积分数的本征正交 分解模态均位于火焰面附近,这表明颗粒体积变化是由非稳态的火焰脉动 引起的。

根据本征正交分解理论,低阶模态代表大尺度的相干结构,而高阶模态则代表小尺度随机波动^[215-216]。在火焰场的下游位置,模态能量 e₁、e₂和 e₃大于上游位置处的模态能量。这表明,与小尺度非稳态火焰面波动相比,颗粒体积分数的波动主要受下游大尺度的涡量影响。湍流火焰对合成纳米颗粒的作用可能出现在两个方面:上游不稳定的火焰面脉动以及下游的大规模湍流混合作用。前者决定颗粒形成的起点,后者影响颗粒在形成 后期的混合与稀释作用,会显著影响颗粒的碰撞聚并。

进一步地,本研究改变了 CH₄-N₂ 预混气的流速,以得到不同雷诺数的 湍流条件。图 3.10 显示了不同雷诺数下的颗粒体积分数分布。第一行和 第二行分别是瞬态分布和平均值分布,第三行则为方差分布结果。随着雷 诺数的增加,颗粒体积分数的波动变宽,表明火焰面附近波动变大。在小雷



图 3.9 湍流火焰中颗粒体积分数演化的本征正交分解(见文前彩图) *e*₁,*e*₂和 *e*₃代表这些模态的能量份额

(a) 一阶模态 $\bar{\boldsymbol{\Phi}}_1$; (b) 二阶模态 $\bar{\boldsymbol{\Phi}}_2$; (c) 三阶模态 $\bar{\boldsymbol{\Phi}}_3$



图 3.10 单脉冲相选择性激光诱导击穿光谱的二维测量,在不同 雷诺数下颗粒体积分数的瞬态分布、平均值和方差分布(见文前彩图)

诺数下,颗粒体积分数的峰值可以达到 1.2×10⁻⁶,但在最大雷诺数的情况 下,颗粒数浓度只有 7×10⁻⁷ 左右。这是因为强烈的湍流效应导致扩散火 焰反应区内气体微小湍动而增厚,直接导致前驱物较早接触到水分形成初 始纳米颗粒,此外强烈的火焰面脉动使得扩散效应显著增强。了解湍流火 焰合成的现象与过程,对合成过程中精确控制颗粒形成以及实现颗粒浓度 的稀释具有极其重要的意义。

3.4 火焰掺杂合成过程研究

过去的数十年研究涉及多种元素的纳米颗粒的掺杂合成,为更多功能 材料的合成提供了更多可能,在火焰合成反应过程中越来越得到重视。例 如,本节主要针对的 V-Ti 掺杂纳米颗粒,是用于选择性催化还原 NO_x 的 最有前途的能源催化剂材料之一,该 V-Ti 掺杂的复合材料已经在 H_2 /空 气火焰反应器中成功制备,其实验室规模的生产率已高达 200 g/h^[9]。

以火焰合成的 V-Ti 掺杂纳米颗粒为例,其催化剂材料的性质,如表面 积,相结构和组分的分布受许多因素影响,如前驱物的进给量、前驱物状态 以及燃烧器的流动特性。至于 V 掺杂的 TiO₂ 催化剂,Miquel 等和 Stark 等发现进给率较低的前驱物可以产生无定型 VO_x 环绕 TiO₂ 纳米颗粒的 结构,而 V 前驱物进给率较高时,则比较容易实现 V₂O₅ 晶体的形 成^[217-218]。Strobel 和 Pratsinis 将其原因归结于 V 的前驱物在较高进给率 下拥有较大的成核量,因而比较容易导致形成较大的纳米颗粒^[219]。 Schimmoller 等报道了通过液体进给的火焰喷雾热解(FSP)制备 V-TiO₂ 纳米颗粒,相比于气相雾化气溶胶合成,VO_x 拥有良好的分散性,在 TiO₂ 载体上也有良好的表面密度^[220]。他们因此推测,火焰喷雾热解反应器可 以提供更高的最高温度和冷却速率,导致了较短的停留时间,从而阻止了 V₂O₅ 晶向的产生。

所有上述因素都影响复杂的反应、成核、碰撞和聚并等过程,对不同组 分也涉及相对应的特征时间尺度,但其中的原理尚不清晰。为了更好地阐 明其中的物理机制和有效控制掺杂合成过程,针对元素的激光在线诊断不 可缺少。而相选择性激光诱导击穿光谱恰恰可以提供相选择性的元素信 息,即可以从中获知在何时何处何种元素从气相转变到颗粒相。此外,如第 2章中所述,这种光谱方法的相选择的本质实际上源于纳米材料的能带选 择性。因此,多种元素掺杂过程中的能带变化有可能通过这种方法进行定 性观测,且拥有其他方法所不具备的优势。

3.4.1 掺杂合成装置

掺杂火焰合成装置如图 3.11 的右侧部分所示,包括设计的燃烧器和前

驱物进给系统。该火焰合成系统由周围多元扩散火焰稳定的预混本生灯火 焰(Hencken-stabilized Bunsen burner)组成。在本生灯火焰中,预混气体 CH_4 、 O_2 和 N_2 流过直径为8 mm的中心管。预混气体的流量包括 0.21 L/min的CH₄、0.71 L/min的O₂以及1.9 L/min的N₂,焰后温度达 到约1750 K。多元扩散平焰燃烧器,直径为75 mm,由288 根金属细管构 成,金属细管的内径约为1.2 mm。这些金属细管均布排列并穿过金属蜂 窝。流量为0.96 L/min的甲烷流过金属细管,而流量为8.32 L/min的O₂ 和14.7 L/min的N₂混合后由金属蜂窝的空网格流入火焰场。多元扩散 火焰高度均小于1 mm,无炭烟生成,并产生最高温度约为1500 K 的均匀 层流一维流场。本生灯火焰的高度达到50 mm,由于周围的多元扩散火焰 产生了一维高温流场,因此中心的本生灯火焰热损失较小。



图 3.11 掺杂火焰合成系统及在线激光诊断装置

四异丙醇钛 TTIP(Sigma-Aldrich, 纯度 97%)用作 TiO₂ 纳米颗粒合 成的前驱物, 三氯氧钒 VOCl₃(J&K Chemical Ltd., 纯度 99%)用于合成 V_2O_5 纳米颗粒。前驱物 TTIP 和 VOCl₃ 的温度分别控制在 373 K 和 298 K。N₂ 将前驱物通过中心管输送到火焰场中。前驱物 TTIP 的进给率 为 0.034 g/min, 对应着 0.6 L/min 的 N₂ 载气流量, 而对于前驱物 VOCl₃, 其进给速率为 0.0069 g/min, 对应着 0.05 L/min 的载气流量。考虑到约 2.82 L/min 的总预混气体流量, 这个进给速率对应的前驱物浓度为 9.61× 10^{-4} 和 3.14×10⁻⁴。前驱物的加载率与载气流量成正比, 因此可以通过 改变载气流量来调节两种元素的掺杂比例。合成的纳米颗粒由水冷板收集,温度保持在约440 K,以防止出现掺杂纳米颗粒的严重壁面烧结现象。

图 3.11 的左侧部分显示了在线激光诊断装置。Nd:YAG 激光器作 为激发源,工作在 10 Hz 二倍频的模式下。一个焦距为 750 mm 的平凸透 镜将激光束聚焦到合成反应流的中心线,激光光束的腰宽直径约为 375 μm。原子发射信号的收集装置与第 2 章所述一致。在典型的信号检 测过程中,增强型 CCD 相机的快门宽度设为 300 ns,无需延迟。在时间分 辨测量中,典型的快门宽度为 5 ns,激光脉冲的延迟由示波器(Tektronics TDS2014C)显示和控制。典型的信号采集时间为 100~200 次。典型的单 脉冲激光能量为 25~30 mJ,对应焦点处的激光强度为 30~36 J/cm² 的 通量。

3.4.2 掺杂合成机理分析

通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 对收集的纳米颗粒进行表 征。通过 XRD 分析的掺杂纳米颗粒如图 3.12(a) 所示。掺杂的纳米颗粒 是多晶的。对于 V 元素, V_2O_5 和 VO_2 晶向同时出现, 而对于 Ti 元素, 则 包括锐钛矿和金红石。图 3.12 中未标出的其他峰由 V 元素的复合氧化物 (如 V_2O_3)引起。掺杂纳米颗粒的透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)结果如图 3.12(b) 所示。颗粒粒径在 20 nm 左右, 在掺 杂合成得到的纳米颗粒下显示复合晶格结构。根据图 3.12 可以确认分辨 出 V_2O_5 的(110)晶面和锐钛矿的(101)晶面。





相选择性激光诱导击穿光谱中产生的 V、Ti 原子发射光谱如图 3.13 所示。信号采集区域位于燃烧器出口上方 31.5 mm 高度处。TTIP 和 VOCl₃的前驱物浓度分别为 1.602×10⁻³ 和 3.14×10⁻⁴。光谱仪光栅在 432.90~444.94 nm 和 494.55~505.28 nm 扫描,观察到几个不同的原子 发射峰。

图 3.13 中的蓝色和红色线分别源于 NIST 数据库中在局部热平衡条 件下的原子光谱参考 NIST 数据库,可以识别出 Ti 和 V 的原子发射峰。在 测量过程中,肉眼和增强型 CCD 相机都没有观察到可见的等离子体辐射, 表明观察到的信号强度是由相选择性激光诱导击穿光谱引起的。这里选择 的 V 和 Ti 原子 光谱在波长上并不重合,因此可以对原子信号强度为 437.50~441.13 nm 时进行直接数值积分,即代表颗粒凝聚相中的 V 元 素;而对原子光谱为 497.69~504.50 nm 进行数值积分时,即代表颗粒凝 聚相中的 Ti 元素。这样,V 和 Ti 的原子信号强度可以根据该积分值进行 相互对比。



图 3.13 相选择性激光诱导击穿光谱中 V、Ti 原子光谱(见文前彩图)

在前驱物 TTIP 浓度为 9.61×10⁻⁴、前驱物 VOCl₃ 浓度为 3.14× 10^{-4} 时,图 3.14 展现了在掺杂合成过程中从燃烧器上方 1.5~34 mm 位置范围内沿着中心线位置处的相选择性激光诱导击穿光谱。曲线中的 Ti 和 V 信号强度分别是进行了 3 次重复测量后的平均结果,相对误差小于 5%。

在掺杂合成中,Ti和V的信号在燃烧器出口处就已经出现,然后在下游逐渐增加,并且最终在燃烧器上方 z = 14 mm 处达到饱和值。如第2章 中所讨论的,此处信号强度的增加是由于相选择性激光诱导击穿光谱的测



图 3.14 掺杂合成中沿着中心线不同高度的相位选择激光诱导击穿光谱信号强度 分别对比了掺杂合成过程和纯物质合成过程中的 Ti 和 V 信号

量对象从分子逐渐生长为 6~8 nm 的纳米颗粒,而信号在该范围内存在尺 寸依赖性。由于 V 和 Ti 的原子光谱同时出现在燃烧器出口位置,这意味 着初始纳米颗粒在燃烧器出口位置已经形成。作为比较,纯 V 和纯 Ti 的 合成过程中 V 和 Ti 的信号也在图 3.14 中用虚线绘制。在纯物质合成过 程中 V 的信号比掺杂合成过程中 V 的信号低 20%~30%,但仍保持相同 的趋势。较低的信号饱和值可能源于测量过程中物质间的基体效应 (chemical matrix effect),在传统的激光诱导击穿光谱对土壤进行分析的过 程中也观察到类似的现象^[221-222]。值得注意的是,TiO₂ 添加后基本不会 影响 V 原子谱线信号强度,反之,添加 V 的氧化物对 Ti 原子谱线信号强度 却产生了明显增强的作用。当单纯合成 TiO₂ 纳米颗粒时,信号强度在燃 烧器上方 $z \approx 19$ mm 处达到饱和值。掺杂合成的位置则提前 5 mm 达到饱 和。而且,在 Ti 的信号强度达到饱和值之前,纯 TiO₂ 纳米颗粒合成过程 中的信号强度比掺杂合成中的 Ti 信号强度低了将近一个数量级。

这种 V 对 Ti 的信号增强作用可以通过颗粒能带变化来解释。如第 2 章所述,在相选择性激光诱导击穿光谱中,颗粒相的原子光谱由激发-烧融-击穿机制所导致。其中电子跨越能带到达导带是最为重要的一个物理过 程。锐钛矿 TiO₂ 的能带宽度为 3.2 eV^[223-224],金红石 TiO₂ 的能带宽度 为 3.0 eV^[223],V₂O₅ 的能带宽度为 2.5 eV^[225],这些纯物质都需要两个 2.34 eV 光子的激发过程才可能实现。但金红石被元素 V 掺杂后,其能带 宽度下降到 2.3 eV^[226],完全可以通过单光子激发过程实现,这大大增加 了初始电子密度,也可以增加相应信号强度。相比而言,Ti 元素对 V 氧化 物的促进作用则相对并不显著,因为 V 氧化物原本的能带就很低。

基于以上分析,可以推断 V 和 Ti 的初始成核颗粒在燃烧器出口位置 就发生了碰撞和混合。对于给定的前驱物 TTIP 浓度 9.61×10⁻⁴ 和 VOCl₃ 浓度 3.14×10⁻⁴,两种主要 1 nm 纳米颗粒的特征碰撞率可以按照 碰撞理论估算: TiO₂-TiO₂ 碰撞率为 6.36×10²⁶ m⁻³s⁻¹,V₂O₅-V₂O₅ 碰 撞率为 1.28×10²⁶ m⁻³s⁻¹,而 TiO₂-V₂O₅ 碰撞率为 5.71×10²⁶ m⁻³s⁻¹。 这三种物质的碰撞率在一个量级上,因此 Ti 和 V 初始纳米颗粒的充分混 合是完全有可能的。这一推测与 XRD 和 TEM 表征中观察到的 V/Ti 充分 掺杂的纳米颗粒多晶结构相一致。Miquel 等在一个对冲扩散火焰实验中 也观察到 V/Ti 纳米颗粒的类似组成结果^[217],其中前驱物浓度为 3.0× 10⁻⁴ VOCl₃ 和 3.0×10⁻⁴ TiCl₄。他们在研究中曾给出两种可能的推测机 制,第一种可能机制是一种氧化物在另一种物质上的沉积,第二种可能机制 是两种单组分初始纳米颗粒的快速碰撞。在线光学测量研究发现 Ti 和 V 的信号在燃烧器出口一起出现,这表明 V 和 Ti 原子同时从气相转变为颗 粒相,而 V 对 Ti 的能带改变也在喷口开始就发生,这意味着第二种碰撞-聚 并机制起到了决定性作用。

信号强度对激光强度的依赖如图 3.15 所示。采集位置位于燃烧器出 口上 z=31.5 mm 位置处。当激光功率高于 20 mJ/pulse 时,V 和 Ti 信号 都达到饱和区,对应的激光能量通量为 24 mJ/cm²。由 2.1 节的分析可知, 在此区间信号强度可以反映颗粒相的原子数浓度。因而可以在此区间测量 掺杂过程中颗粒相元素的比例。



图 3.15 V-Ti 掺杂合成过程中, V/Ti 各自的信号强度随激光能量的变化

将前驱物 TTIP 的浓度由 1.6×10^{-4} 改变到 1.6×10^{-3} ,并将前驱物 VOCl₃ 的浓度维持在 3.14×10^{-4} ,可以调节两种元素的摩尔比 n Ti : n V

从 0.5 变化到 5.1。测量得到相应的 V 和 Ti 两种元素信号比例随掺杂比 的变化趋势,结果如图 3.16 所示。在测量过程中,共进行了 3 次元素掺杂 比例的调整。图 3.16 中的误差主要是由合成系统的不稳定性引起的。当 摩尔比大于 2.5 时,Ti 和 V 之间的原位信号比值几乎与前驱物进给量的摩 尔比成正比。在低摩尔比下的偏差可能是由于在低浓度前驱物下 TiO₂ 纳 米颗粒粒径较小,而信号强度对颗粒尺寸具有一定依赖性。这一结果表明, 相选择性激光诱导击穿光谱可以测量多元素掺杂颗粒中的凝聚相元素 比值。



图 3.16 V-Ti掺杂合成过程中,V和 Ti的信号比例随掺杂比的变化趋势

3.5 本章小结

针对气相-颗粒相并存的气相火焰合成系统,本章主要揭示了气相向颗 粒相的转化及颗粒相输运过程。首先进行了火焰合成中各个物理过程的时 间尺度分析,确定了颗粒在火焰场中的温度历史是影响颗粒形貌和粒径的 重要因素。然后,针对工业上应用很广的湍动射流扩散火焰,进行在线激光 诊断,并分析揭示了气相湍流过程对颗粒生成与长大的作用。最后,面对掺 杂纳米颗粒的重大工业需求,3.3 节以 V-Ti 两种元素掺杂作为研究对象, 分析了颗粒掺杂合成过程中不同元素在气相向颗粒相转化过程中的相互作 用。具体结论如下。

(1)气相火焰合成过程包含反应、成核、碰撞和聚并一系列物理化学过程。基于它们的特征时间尺度分析,自由基驱动的前驱物反应一般瞬时完成并决定了颗粒生长的起点。对于金属氧化物,其单体的成核半径小于单个原子的尺度,每个单体都直接发生聚并长大的过程,而不存在逆向分解过程。颗粒的主要长大过程最终受控于碰撞-聚并过程,而两个过程强烈依赖

颗粒在火焰场中的温度历史。这两个过程在火焰场的高温停留区间中相互 竞争,决定了颗粒的聚集过程何时发生,也即决定了初始颗粒粒径和最终聚 集体的粒径。

(2)考虑到湍流火焰合成对实际工业应用意义重大,但针对性的在线 光学诊断十分匮乏,本书首次对湍流射流扩散火焰中 V₂O₅纳米颗粒开展 了单脉冲的瞬态二维测量。对 V₂O₅纳米颗粒中波长为 431~441 nm 的 V 原子光谱进行滤波收集,可以得到颗粒相体积分数的二维分布。随着激光 强度的增加,信号强度先增加然后在 0.5 GW/cm² 后达到饱和。进而可以 在层流火焰下建立起颗粒相体积分数与饱和信号强度之间的正比关系。据 此得到单脉冲测量下颗粒体积分数的瞬态分布,该结果的信噪比至少达到 17,空间分辨率为 24 μm。颗粒体积分数在扩散火焰面附近存在明显的聚 集效应,这是由颗粒相在氧化剂/前驱物侧颗粒相的快速形成与稀释引起 的。本征正交分解的分析进一步表明,颗粒体积分数的脉动起源于上游的 不稳定火焰表面和下游的大尺度湍流掺混效应。雷诺数提高后颗粒聚集区 明显增厚且峰值衰减,这是由更强脉动的燃烧反应面以及更剧烈的湍流掺 混导致的。

(3)针对掺杂火焰合成中多元素多相态复杂环境,利用相选择性激光诱导击穿光谱的相选择特性和元素分辨特性,揭示了 V-Ti 氧化物生成过程和掺杂机理。通过比较掺杂过程和纯合成过程中的信号强度,发现 Ti 几 乎不影响 V 的信号,而 V 却明显增强了 Ti 信号。这一现象可以理解为 V 掺杂的 TiO₂ 可以显著改变 TiO₂能带宽度使其具有更低的能带。由于这种掺杂引发的信号增强在燃烧器出口就已经开始,V-Ti 氧化物掺杂实质上是碰撞和混合的过程。此外,饱和区的 V-Ti 信号比值可以直接反映原位测量中纳米颗粒中 V 和 Ti 元素的掺杂比。