



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112972723 B

(45) 授权公告日 2021.11.30

(21) 申请号 202110209052.X

CN 205014501 U, 2016.02.03

(22) 申请日 2021.02.24

US 2011076192 A1, 2011.03.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP 2000070953 A, 2000.03.07

申请公布号 CN 112972723 A

JP S58162276 A, 1983.09.26

(43) 申请公布日 2021.06.18

KR 20160106920 A, 2016.09.13

(73) 专利权人 西安交通大学

Pavlovich M J , Chang H W , Sakiyama Y , et al.Ozone correlates with antibacterial effects from indirect air dielectric barrier discharge treatment of water.《Journal of Physics D Applied Physics》.2013,第46卷(第14期),

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

刘定新等.空气沿面介质阻挡放电中活性粒子成分及其影响因素.《高电压技术》.2016,(第02期),

(72) 发明人 刘定新 王子丰 刘林博 陈锦坤  
郭莉 王小华 荣命哲

欧阳吉庭等.电晕放电的杀菌机理研究.《北京理工大学学报》.2020,(第08期),

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

Wang Xi,Wang Wei,et al.Mode transition of air surface micro-discharge and its effect on the water activation and antibacterial activity.《Plasma Sources Science and Technology》.2020,第29卷(第9期),

代理人 覃婧婵

审查员 李宇昕

(51) Int.Cl.

A61L 2/14 (2006.01)

(续)

A61L 2/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112125374 A, 2020.12.25

权利要求书2页 说明书12页 附图5页

CN 101284142 A, 2008.10.15

CN 104707154 A, 2015.06.17

CN 107715141 A, 2018.02.23

CN 109289065 A, 2019.02.01

CN 111494760 A, 2020.08.07

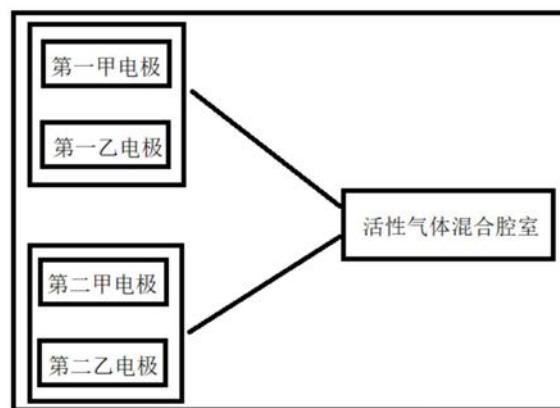
(54) 发明名称

体活化水消毒灭菌。

氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置

(57) 摘要

本发明公开了一种氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置及方法,消毒装置中,第一甲电极和第一乙电极在第一电压下生成第一等离子体气体,第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物;第二甲电极和第二乙电极在第二电压下生成第二等离子体气体,第二等离子体气体以臭氧为主导产物;活性气体混合腔室连接入口以混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体。混合活性气体可直接用于消毒灭菌,或者先处理水溶液,再用等离子



[接上页]

(51) Int.Cl.

A61L 2/20 (2006.01)

A61L 2/26 (2006.01)

A61L 31/14 (2006.01)

A61M 35/00 (2006.01)

A23B 7/144 (2006.01)

A23B 7/158 (2006.01)

1.一种放电等离子体消毒装置,其包括:

第一甲电极和第一乙电极,二者用于:在第一电压下生成第一等离子体气体,其中,第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物;

第二甲电极和第二乙电极,二者用于:在第二电压下生成第二等离子体气体,其中,第二等离子体气体以臭氧为主导产物;

活性气体混合腔室,用于混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体,其中,所述混合活性气体可直接用于消毒灭菌,或者先处理水溶液,再用等离子体活化水消毒灭菌,第一等离子体气体和第二等离子体气体按如下方式混合:

$$\text{臭氧活性气体体积:氮氧化物活性气体积} \geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a},$$

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1055\text{cm}^{-1}$ 处吸收值,b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1630\text{cm}^{-1}$ 处吸收值,c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1900\text{cm}^{-1}$ 处吸收值。

2.根据权利要求1所述的消毒装置,其还包括:

第一高压电源,其配置成提供第一电压;

第一等离子体源,其连接所述第一高压电源,所述第一等离子体源包括,

第一等离子体腔室,其设有第一进气口和第一出气口,所述第一出气口连通第一可控流量气泵,

第一甲电极,其连接所述第一高压电源,

第一乙电极,其连接所述第一高压电源,所述第一甲电极和第一乙电极在第一电压下在第一等离子体腔室内生成第一等离子体气体,所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物。

3.根据权利要求2所述的消毒装置,其还包括:

第二高压电源,其配置成提供第二电压;

第二等离子体源,其连接所述第二高压电源,所述第二等离子体源包括,

第二等离子体腔室,其设有第二进气口和第二出气口,所述第二出气口连通第二可控流量气泵,

第二甲电极,其连接所述第二高压电源,

第二乙电极,其连接所述第二高压电源,

绝缘介质板,其设在第二甲电极和第二乙电极之间,

所述第二甲电极和第二乙电极在第二电压下在第二等离子体腔室内生成第二等离子体气体,所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物;

活性气体混合单元,其包括,

入口,其连接所述第一可控流量气泵和第二可控流量气泵,

活性气体混合腔室,其连接所述入口以混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体。

4.根据权利要求3所述的消毒装置,其中,所述第一高压电源包括正弦电源、射频电源或直流电源,第一高压电源的电压10kV以上,输出功率200W以上,第二高压电源的电压5kV以上,输出功率8W以上。

5. 根据权利要求3所述的消毒装置,其中,所述消毒装置还包括基于所述混合活性气体的气体喷射消毒单元和/或气体填充消毒单元,其均连接所述活性气体混合单元的出口。

6. 根据权利要求3所述的消毒装置,其中,所述活性气体混合腔室还包括,

加热器,其加热活性气体混合腔室中的混合活性气体,控制活性气体混合腔室的温度为30-50摄氏度;

紫外灯,其照射所述混合活性气体。

7. 根据权利要求3所述的消毒装置,所述第一进气口和第二进气口连接补气阀,所述补气阀为无开启气压的单向阀,其出口与第一进气口和第二进气口相连。

8. 根据权利要求3所述的消毒装置,其中,所述第一可控流量气泵和第二可控流量气泵经由止回单向阀连接所述入口。

9. 一种利用如权利要求3-8中任一项所述的消毒装置进行消毒的方法,所述方法包括以下步骤:

利用第一高压电源提供第一电压,第一等离子体源生成第一等离子体气体,所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物,

利用第二高压电源提供第二电压,第二等离子体源生成第二等离子体气体,所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物;

使能所述第一出气口经由第一可控流量气泵导出第一预定量的第一等离子体气体;

使能所述第二出气口经由第二可控流量气泵导出第二预定量的第二等离子体气体;

按照混合比例在所述活性气体混合腔室中将第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体,其中,混合比例为:

$$\text{臭氧活性气体体积:氮氧化物活性气体积} \geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a},$$

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1055\text{cm}^{-1}$ 处吸收值,b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1630\text{cm}^{-1}$ 处吸收值,c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为 $1900\text{cm}^{-1}$ 处吸收值。

## 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置

### 技术领域

[0001] 本发明属于等离子体消毒领域,特别是一种氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置及方法。

### 背景技术

[0002] 病原微生物广泛地存在于我们的日常生活当中,我们时时刻刻接触着各种微生物,病原微生物感染已经成为威胁人类健康安全的重要因素,人们对高效的环境消毒和食品保鲜方法也有着巨大的需求。如何安全高效地实现体内抗感染和环境消毒一直是我们探索的问题。目前,最常用的抗感染方式是抗生素疗法,最常用的环境消毒方式是化学消毒剂。然而,抗生素药物存在耐药性和二重感染问题;传统的化学消毒剂通常存在难降解并会对环境造成污染等问题。因此,研发一种对人体安全、无毒副作用并对环境友好的微生物杀灭方法十分重要。

[0003] 近年来,大气压冷等离子体技术在环境保护,生物医疗,材料改性和化工生产等领域被广泛的研究,使用等离子体杀菌消毒被证明有着广阔的应用前景。放电产生的等离子体气相活性粒子通过一系列溶解或者化学反应在水中生成 $H_2O_2$ 、 $ONOOH$ 、 $NO$ 、 $OH$ 等液相活性粒子,这些物质剂量不大,通常低于1mM的量级,却能对许多细菌、病毒有很好的杀灭效果。控制好剂量的等离子体可以在杀灭细菌的同时不对人体细胞造成伤害。与传统的消毒方式相比,使用等离子体消毒具有杀菌效率高、不易产生耐药性、无毒副作用和无环境污染等优点。

[0004] 通常的等离子体消毒模式有氮氧化物主导模式放电和臭氧主导模式放电两种。产生的活性气体与水溶液反应生成的等离子体活化水能够有效去除水中的有机污染物与病原微生物。臭氧模式主要产生臭氧,氮氧化物模式主要产生低价态氮氧化物如 $NO$ 和 $NO_2$ ,二者对功率密度、气体温度非常敏感,例如:这两种模式常在气体温度介于40-60摄氏度之间发生模式转化。

[0005] 臭氧模式用于消毒灭菌的主要问题是臭氧溶解度低,虽然在空气中能够产生高浓度臭氧,但是液态溶液中臭氧浓度低,对细胞膜渗透能力弱,限制了其灭菌能力。而氮氧化物模式用于消毒灭菌的主要问题是低价态的 $NO$ 和 $NO_2$ 灭菌活性低。单独使用其中一种模式的等离子体不易实现高灭菌效率。

[0006] 在特定条件下,可以产生臭氧模式与氮氧化物模式的“过渡态”模式,若采用氮氧化物模式放电和臭氧模式放电的过渡态模式放电,生成的等离子体活性气体在水中的溶解性会极大地提高,并产生大量的对杀菌起关键作用的高价态氮氧化物,如 $NO_3$ 和 $N_2O_5$ 。但由于该模式下放电处于过渡态模式放电,过渡态对气体温度、气流速度、功率密度等非常敏感,难以稳定控制,从而容易向氮氧化物主导模式放电或臭氧主导模式放电转化,维持该模式放电的稳定对装置的功率密度控制和放电温度的控制有着极高的要求,这会大大增加等离子体消毒商业化制备的成本,装置的稳定性差,且活性粒子的产率不高。

[0007] 在背景技术部分中公开的上述信息仅仅用于增强对本发明背景的理解,因此可能

包含不构成在本国中本领域普通技术人员公知的现有技术的信息。

## 发明内容

[0008] 针对现有技术中存在问题,本发明提出一种氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置及方法,将氮氧化物模式与臭氧模式相结合产生的等离子体活性气体相混合,利用混合活性气体进行各种方式的消毒处理,不会产生副作用,对人体组织和环境友好,并具有很好的消毒效果,解决臭氧模式溶解度低和渗透性差、氮氧化物模式氧化性差、过渡态稳定性差的问题。通过混合产生大量的高价态的NO<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在水中和细胞质中快速反应产生ONOOH和O<sub>2</sub>NOOH,这两种粒子对细胞膜的渗透性强,对病原微生物的灭活能力强,从而实现高效消毒灭菌应用。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案予以实现,一种放电等离子体消毒装置,其包括,

[0010] 第一甲电极和第一乙电极,二者用于:在第一电压下生成第一等离子体气体,其中,第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物;

[0011] 第二甲电极和第二乙电极,二者用于:在第二电压下生成第二等离子体气体,其中,第二等离子体气体以臭氧为主导产物;

[0012] 活性气体混合腔室,用于混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体,其中,所述混合活性气体可直接用于消毒灭菌,或者先处理水溶液,再用等离子体活化水消毒灭菌。

[0013] 优选的,其中:

[0014] 第一高压电源,其配置成提供第一电压;

[0015] 第一等离子体源,其连接所述第一高压电源,所述第一等离子体源包括,

[0016] 第一等离子体腔室,其设有第一进气口和第一出气口,所述第一出气口连通第一可控流量气泵,

[0017] 第一甲电极,其连接所述第一高压电源,

[0018] 第一乙电极,其连接所述第一高压电源,所述第一甲电极和第一乙电极在第一电压下在第一等离子体腔室内生成第一等离子体气体,所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物。

[0019] 优选的,其中:

[0020] 第二高压电源,其配置成提供第二电压;

[0021] 第二等离子体源,其连接所述第二高压电源,所述第二等离子体源包括,

[0022] 第二等离子体腔室,其设有第二进气口和第二出气口,所述第二出气口连通第二可控流量气泵,

[0023] 第二甲电极,其连接所述第二高压电源,

[0024] 第二乙电极,其连接所述第二高压电源,

[0025] 绝缘介质板,其设在第二甲电极和第二乙电极之间,

[0026] 所述第二甲电极和第二乙电极在第二电压下在第二等离子体腔室内生成第二等离子体气体,所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物;

[0027] 活性气体混合单元,其包括,

- [0028] 入口,其连接所述第一可控流量气泵和第二可控流量气泵,
- [0029] 活性气体混合腔室,其连接所述入口以混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体。
- [0030] 更优选的,所述消毒装置还包括活化水消毒灭菌单元,其连接所述活性气体混合单元的出口以导入混合活性气体,活化水消毒灭菌单元包括,
- [0031] 活化水制备腔,其容纳溶液,设有循环水出口,回气口和气液混合物入口,
- [0032] 蠕动水泵,其一端连接所述活性气体混合单元的出口,另一端连接活化水制备腔的循环水出口以泵送所述溶液形成气液混合物,通过气液混合物入口返回活化水制备腔,
- [0033] 回气通道,其一端连接所述活化水制备腔的回气口,另一端连接所述第一进气口和第二进气口以循环活化水制备腔中的气体。
- [0034] 更优选的,所述第一高压电源包括正弦电源、射频电源或直流电源,第一高压电源的电压10kV以上,输出功率200W以上,第二高压电源的电压5kV以上,输出功率8W以上。
- [0035] 更优选的,所述第一等离子体源放电方式包括介质阻挡放电、射频放电、或滑动电弧放电,所述第二等离子体源的放电方式包括介质阻挡放电、射流放电或电晕放电。
- [0036] 更优选的,所述消毒装置还包括基于所述混合活性气体的气体喷射消毒单元和/或气体填充消毒单元,其均连接所述活性气体混合单元的出口。
- [0037] 更优选的,第一等离子体气体和第二等离子体气体进入活性气体混合单元的混合比例为:臭氧活性气体体积:氮氧化物活性气体积 $\geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$ ,

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值,b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值,c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值。

- [0038] 更优选的,所述活性气体混合腔室还包括,
- [0039] 加热器,其加热活性气体混合腔室中的混合活性气体,控制活性气体混合腔室的温度为30-50摄氏度;
- [0040] 紫外灯,其照射所述混合活性气体。
- [0041] 更优选的,所述第一进气口和第二进气口连接补气阀,所述补气阀为无开启气压的单向阀,其出口与第一进气口和第二进气口相连。
- [0042] 更优选的,所述第一可控流量气泵和第二可控流量气泵经由止回单向阀连接所述入口。
- [0043] 一种利用所述放电等离子体消毒装置进行消毒的方法,包括以下步骤:
- [0044] 利用第一高压电源提供第一电压,第一等离子体源生成第一等离子体气体,所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物,
- [0045] 利用第二高压电源提供第二电压,第二等离子体源生成第二等离子体气体,所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物;
- [0046] 使能所述第一出气口经由第一可控流量气泵导出第一预定量的第一等离子体气体;
- [0047] 使能所述第二出气口经由第二可控流量气泵导出第二预定量的第二等离子体气体;

[0048] 按照混合比例在所述活性气体混合腔室中将第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体,其中,混合比例为:

[0049] 臭氧活性气体体积:氮氧化物活性气体积 $\geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$ ,

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值,b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值,c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值。

[0050] 更优选的,还包括如下步骤:

[0051] 混合活性气体经由活性气体混合单元的出口导入至活化水消毒灭菌单元和/或气体喷射消毒单元和/或气体填充消毒单元。

[0052] 有益效果

[0053] 1、本发明使用两种等离子体发生器在两种不同放电模式分别产生氮氧化物主导的等离子体活性气体和臭氧主导的等离子体活性气体,并将两种气体混合。与单一放电模式相比,该方法可产生两种单一模式较难产生的活性粒子,可大幅增强相同功率下产生的活性气体中活性粒子在水溶液中的溶解性,提高了活性粒子的使用效率。

[0054] 2、本发明中两种等离子体发生器分别采用适合各自模式的放电结构,启动整套系统后,由于臭氧模式高压电源和氮氧化物模式高压电源分别提供大功率和小功率,因此两种等离子体发生器可以分别自动达到稳定的臭氧模式放电状态和氮氧化物模式放电状态,上述放电状态不易受到外界环境的影响,放电稳定性得到了极大地提高,因此无需进行放电环境的监测调控,节约了装置中控制系统的成本。与该方法相比,采用臭氧模式和氮氧化物模式的中间态放电模式虽然也能获得类似本发明的混合活性气体,但要采用精度很高的功率和温度控制系统,成本极高,而且对外界环境干扰的耐受度低。

[0055] 3、本发明可产生富含大量的高价态并具有强氧化性的氮氧化物的混合活性气体,有多项研究表明,这些高价态氮氧化物在水中寿命较长,能够诱发细菌的氧化应激,在杀菌中起关键的作用。与单一使用氮氧化物或臭氧活性气体消毒相比,本发明的杀菌消毒效果更强。

[0056] 4、本发明产生的等离子体活性气体可用于多种消毒场合,可灵活选择气或水杀菌消毒的模式。只需变换活性气体消毒灭菌单元结构即可实现制备活化水消毒、密闭空间消毒保鲜等多种实施方式。比如:将混合活性气体用洗气装置处理水,即可制得可用于喷洒、浸泡、涂抹消毒的等离子体活化水;将混合活性气体连接一喷射头喷出,即可对潮湿/含水物体表面(如皮肤)进行喷射消毒;将混合活性气体通入一密闭腔室,同时对腔室内部加湿,即可对密闭空间的实现消毒或对空间内储存物(如蔬菜、水果)实现保鲜。

[0057] 5、本发明以周围环境空气作为气源,可以从周围丰富的自然资源环境中大量获得;操作简单,一经启动就可自动达到预设工作条件,无需人工调控;装置结构简单,生产和维护成本低。

[0058] 6、通过上述方法产生的等离子体活性气体用于消毒灭菌,对人体和环境无毒无害、安全可靠,可以起到很好的环境消毒、食品保鲜和患处抗感染治疗作用。

[0059] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够使得本发明的技术手段更加清楚明白,达到本领域技术人员可依照说明书的内容予以实施的程度,并且为了能够让本发明

的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，下面以本发明的具体实施方式进行举例说明。

## 附图说明

[0060] 通过阅读下文优选的具体实施方式中的详细描述，本发明各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。说明书附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本发明的限制。显而易见地，下面描述的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。而且在整个附图中，用相同的附图标记表示相同的部件。

[0061] 在附图中：

[0062] 图1为本发明一个实施例中消毒装置的结构示意图；

[0063] 图2(a)至图2(c)为本发明另一个实施例中，氮氧化物主导模式与臭氧主导模式相结合的方法，和单一氮氧化物模式、臭氧模式在同功率条件下，分别处理水之前/之后的气体傅里叶红外(FTIR)吸收光谱图；

[0064] 图3为本发明一个实施例的，氮氧化物主导模式与臭氧主导模式相结合的方法，和单一氮氧化物模式、臭氧模式对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)杀菌效果对比图；

[0065] 图4为本发明另一个实施例中消毒装置的结构示意图；

[0066] 图5为本发明另一个实施例中消毒装置的第一等离子体源的结构示意图；

[0067] 图6为本发明另一个实施例中消毒装置的第二等离子体源的结构示意图。

## 具体实施方式

[0068] 以下结合附图1至图6和实施例对本发明作进一步的解释。虽然附图中显示了本发明的具体实施例，然而应当理解，可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施例所限制。相反，提供这些实施例是为了能够更透彻地理解本发明，并且能够将本发明的范围完整的传达给本领域的技术人员。

[0069] 需要说明的是，在说明书及权利要求当中使用了某些词汇来指称特定组件。本领域技术人员应可以理解，技术人员可能会用不同名词来称呼同一个组件。本说明书及权利要求并不以名词的差异来作为区分组件的方式，而是以组件在功能上的差异来作为区分的准则。如在通篇说明书及权利要求当中所提及的“包含”或“包括”为一开放式用语，故应解释成“包含但不限于”。说明书后续描述为实施本发明的较佳实施方式，然所述描述乃以说明书的一般原则为目的，并非用以限定本发明的范围。本发明的保护范围当视所附权利要求所界定者为准。

[0070] 为便于对本发明实施例的理解，下面将结合附图以具体实施例为例做进一步的解释说明，且各个附图并不构成对本发明实施例的限定。

[0071] 参见图1，在一个实施例中，本发明揭示了一种放电等离子体消毒装置，其包括，

[0072] 第一甲电极和第一乙电极，二者用于：在第一电压下生成第一等离子体气体，其中，第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物；

[0073] 第二甲电极和第二乙电极，二者用于：在第二电压下生成第二等离子体气体，其中，第二等离子体气体以臭氧为主导产物；

[0074] 活性气体混合腔室,用于混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体,其中,所述混合活性气体可直接用于消毒灭菌,或者先处理水溶液,再用等离子体活化水消毒灭菌。

[0075] 对于上述实施例而言,其摒弃了空气放电模式中的中间态模式。

[0076] 现有技术通常采用中间态模式放电,这是因为中间态模式能够直接产生臭氧和氮氧化物的混合气体以获得较高活性的活性气体,故而能够提高消毒效果。然而,发明人意识到这存在如下问题:虽然中间态模式的等离子体消毒装置可直接获得较高活性的气体,但是恰恰由于其活性高,导致该类消毒装置极其敏感。现有技术中,该类消毒装置直接产生包括臭氧和氮氧化物成分的气体,这二者自身会发生一系列化学反应,而且反应的速率常数和平衡常数对温度、功率等参数极其敏感,微小的波动就会导致最终产物的组成发生较大变化。因此,现有技术中,此类消毒装置需要采用精度很高的功率和温度控制系统,成本极高,而且依然对外界环境干扰的耐受度低。

[0077] 而上述实施例则创造性的提出了新的消毒装置,其实质上包括了两种等离子体发生器,分别用于在各自放电模式下产生对应的氮氧化物(主要是NO和NO<sub>2</sub>)主导的等离子体活性气体和臭氧主导的等离子体活性气体。由于这两种活性气体被独立的产生,且在混合之前,这两种活性气体均具有较低溶解性和较差的生物活性,这就意味着本发明创造性地提出了将两种活性气体先单独生成然后混合的技术方案,从而规避了现有技术中消毒装置必须精确控制、极其敏感的问题。

[0078] 换言之,本发明的发明人充分利用了空气放电模式包括臭氧模式、中间态模式和氮氧化物模式,随着温度提高、功率增加等外部条件的变化,等离子体逐步从臭氧模式向中间态模式进而向氮氧化物模式转换的知识和经验,创造性的摒弃了常用的中间态模式而改为采用中间态模式两端的臭氧模式和氮氧化物模式,从而克服了本领域的技术偏见,通过先独立产生两种气体然后再混合的发明构思,以使得本发明的消毒装置依然最终获得了混合有臭氧和氮氧化物的混合活性气体。对于本领域技术人员而言,混合有臭氧和氮氧化物的气体自然具有消毒杀菌的作用。因此,本发明的上述实施例同样实现了消毒杀菌的作用。

[0079] 本发明的实施例,在臭氧模式和氮氧化物模式下,放电产物分别是臭氧主导的和氮氧化物主导的,上述两类放电产物自身并不发生化学反应,因此在远离模式转换临界条件时,能够达到比较稳定的放电状态,不易受到环境温度变化或功率浮动等外界影响,因此无需进行放电环境的精确控制。正如前文所述,能够理解,本发明先分别产生稳定的臭氧模式下的活性气体和氮氧化物模式下的活性气体然后混合以得到混合活性气体的方式,具有更低的控制成本和更高的鲁棒性。

[0080] 更进一步的,在另一个实施例中,

[0081] 第一等离子体气体和第二等离子体气体按如下方式混合:

[0082] 臭氧活性气体体积:氮氧化物活性气体积 $\geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$ ,

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值,b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值,c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值。

[0083] 对于该实施例而言,这是大量实验得来的经验公式,目的是为了使得混合活性气

体中包括高价态氮氧化物( $N_2O_5$ 等)。因为高价态氮氧化物的氧化性强,在水中的寿命较长(>10分钟),并且有多项研究表明,这些高价态氮氧化物能够诱发细菌的氧化应激,在杀菌中起关键的作用。

[0084] 在上述实施例的混合方式下,能生成更多的高价态氮氧化物,进而获得更优的消毒效果。与本实施例相比,现有技术中采用中间态放电模式的消毒装置,由于中间态模式不能定量控制各活性粒子的比例,就算找到最优的温度和功率,也仅对特定的等离子体发生器有效,不具有广泛性和普适性,进而难以获得最优的高价态氮氧化物产率。

[0085] 这就意味着,由于高价态氮氧化物的作用,本实施例得到的混合活性气体的比单一模式的活性气体被水吸收效果更好,提高了活性粒子的使用效率和能量效率,如图2(a)至图2(c)所示:

[0086] 图2(a)、图2(b)、图2(c)分别为臭氧模式、氮氧化物模式、混合模式三种活性气体处理水溶液前/后的傅里叶红外吸收光谱对比图。根据朗伯比尔定律,图中纵坐标代表的吸光度(Absorbance)与活性粒子的浓度成正比,纵坐标的波数(Wavenumber)结合吸收峰的形状可以判断每个吸收峰代表哪种活性粒子,吸收峰和活性粒子的对应关系已在图中用箭头标注出。图中过水前的吸收峰高度减去过水后吸收峰高度就可以得出该种活性粒子被水吸收的比例。从图中可以看到,臭氧模式活性气体中 $O_3$ 被水吸收比例低于5%, $N_2O$ 被吸收约20%;氮氧化物模式活性气体中 $NO_2$ 被吸收约30%,其余活性粒子基本未被吸收;而混合模式活性气体中, $O_3$ 和 $N_2O$ 均被吸收超过50%, $NO_2$ 、 $N_2O_5$ 和 $HNO_3$ 则基本全部被吸收。

[0087] 此外,与使用单一模式活性气体制备的活化水相比,进一步利用本实施例混合活性气体制备的活化水的杀菌消毒效果更强,如附图3所示。

[0088] 综上,本发明产生的等离子体混合活性气体可用于多种消毒场合,可灵活选择气或水杀菌消毒的模式,只需变换活性气体消毒灭菌单元结构即可实现制备活化水消毒、密闭空间消毒保鲜等多种实施方式。比如将混合活性气体用洗气装置处理水,即可制得可用于喷洒、浸泡、涂抹消毒的等离子体活化水。相比于传统方法制备的活性水,本发明能够产生更多的高价态氮氧化物,具有更优的消毒效果。又比如,如果将混合活性气体连接一喷射头喷出,即可对潮湿/含水物体表面(如皮肤)进行喷射消毒;或将混合活性气体通入一密闭腔室,同时对腔室内部加湿,即可对密闭空间的实现消毒或对空间内储存物(如蔬菜、水果)实现保鲜。传统的等离子体干式消毒需要等离子体射流羽直接和被消毒物体接触,或者放电电极与物体靠的很近,而本发明使用混合活性气体进行消毒,摆脱了传统方法的触电风险,并且拓宽等离子体消毒的应用范围,如可应用在腔室内部的消毒保鲜。

[0089] 在另一个实施例中,第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物,优选氮氧化物占等离子体放电总产物的90%以上。

[0090] 在另一个实施例中,第二等离子体气体以臭氧为主导产物,优选臭氧占等离子体放电总产物的80%以上。

[0091] 能够理解,以氮氧化物为主导产物指的是氮氧化物占主导地位。例如,氮氧化物占50%以上。类似的,以臭氧为主导产物指的是臭氧占主导地位。例如,臭氧占50%以上。此处涉及的80%、90%则是更优选的实施方式而已。

[0092] 显而易见的,主导产物实际上约束了本实施例的一切可能的具体实施例。可能的具体实施例涉及的因素很多,以空气放电的模式为例,放电等离子体受很多因素的影响,典

型的因素包括温度和功率,除此之外,还有电极形状与尺寸、有无绝缘介质层、绝缘介质种类与厚度、气隙宽度、气体流速、高压电源类型(如直流、脉冲、正弦等)、高压电源频率等诸多影响因素有关;相同的温度和功率条件下,不同的高压电源应用在不同的等离子体源上会产生截然不同的放电模式,因此单一变量的范围并不能成为本发明中放电模式的决定性控制因素,以氮氧化物、臭氧分别作为主导产物实际上是非常合适的、用于约束各种可能的具体实施例的约束条件。后文也将示例性的列举对应的实施例,但是正如前文所揭示的发明构思,发明人有必要指出:本发明的发明构思并不受这些具体的实施例的限定。

- [0093] 参见图4、图5、图6,在另一个实施例中,
- [0094] 一种氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置包括,
- [0095] 第一高压电源1,其配置成提供第一电压。
- [0096] 第一等离子体源2,其连接所述第一高压电源1,所述第一等离子体源2包括,
- [0097] 第一等离子体腔室3,其设有第一进气口4和第一出气口5,所述第一出气口5连通第一可控流量气泵6,
- [0098] 第一甲电极7,其连接所述第一高压电源1,
- [0099] 第一乙电极8,其连接所述第一高压电源1,所述第一乙电极8和第一甲电极7在第一电压下生成第一等离子体气体,所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物;
- [0100] 第二高压电源9,其配置成提供第二电压;
- [0101] 第二等离子体源10,其连接所述第二高压电源9,所述第二等离子体源10包括,
- [0102] 等离子体腔室11,其设有第二进气口12和第二出气口13,所述第二出气口13连通第二可控流量气泵14,
- [0103] 第二甲电极15,其连接所述第二高压电源9,
- [0104] 第二乙电极16,其连接所述第二高压电源9,
- [0105] 绝缘介质板17,其设在所述第二甲电极15和第二乙电极16之间,
- [0106] 所述第二甲电极15和第二乙电极16在第二电压下生成第二等离子体气体,所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物;
- [0107] 活性气体混合单元18,其包括,
- [0108] 入口19,其连接所述第一可控流量气泵6和第二可控流量气泵14,
- [0109] 活性气体混合腔室20,其连接所述入口19以混合第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体。
- [0110] 其中,主导产物指的是其在气体中占比至少大于一半。该装置通过控制两种等离子体发生器的功率密度、气体温度等放电条件,使氮氧化物模式、臭氧模式等离子体发生单元分别产生以氮氧化物为主导产物的等离子体活性气体和以臭氧为主导产物的等离子体活性气体。在可控流量气泵的作用下,两种等离子体活性气体以特定的配比在活性气体混合单元18中混合,使混合的活性气体同时存在大量的氮氧化物和臭氧,产成大量具有强灭菌活性高价态氮氧化物如 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 等,并进入活性气体消毒灭菌单元,实现各种方式和用途的杀菌消毒。混合后的活性气体可用于直接消毒灭菌,或者先处理水溶液,再用等离子体活化水消毒灭菌。该装置和方法以环境空气为原料,具有活性粒子产率高且渗透性强、装置灭菌效果好且性能稳定的优点。
- [0111] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中,所述

消毒装置还包括活化水消毒灭菌单元，其连接所述活性气体混合单元18的出口以导入混合活性气体，活化水消毒灭菌单元包括，

[0112] 活化水制备腔21，其容纳溶液，设有循环水出口22，回气口23和气液混合物入口24，

[0113] 蠕动水泵25，其一端连接所述活性气体混合单元18的出口，另一端连接活化水制备腔21的循环水出口22以泵送所述溶液形成气液混合物，通过气液混合物入口24返回活化水制备腔21，

[0114] 回气通道26，一端连接所述回气口23，另一端连接所述第一进气口4和第二进气口12以循环活化水制备腔21中的气体。

[0115] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，所述第一高压电源1包括正弦电源、射频电源或直流电源，第一高压电源1的电压10kV以上，输出功率200W以上，第二高压电源9的电压5kV以上，输出功率8W以上。

[0116] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，所述消毒装置还包括基于所述混合活性气体的气体喷射消毒单元和/或气体填充消毒单元，其均连接所述活性气体混合单元18的出口。

[0117] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，第一等离子体气体和第二等离子体气体进入活性气体混合单元18的混合比例为：臭氧活性气体体积：氮氧化物活性气体积 $\geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$ ，

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值，b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值，c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值。

[0118] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，所述活性气体混合腔室还包括，

[0119] 加热器27，其加热活性气体混合腔室中的混合活性气体，控制活性气体混合腔室的温度为30-50摄氏度，以保持较高的化学反应速率，同时防止臭氧在高温下分解，

[0120] 紫外灯28，其照射所述混合活性气体。

[0121] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，所述第一进气口和第二进气口连接补气阀29，所述补气阀29为无开启气压的单向阀，其出口与第一进气口4和第二进气口12相连。

[0122] 对于上述实施例而言，臭氧和氮氧化物的反应是非单向的、较缓慢的，简单，因此，为了快速生成较多高价态氮氧化物，本实施例采用加热器提高反应室温度以加快化学反应速率，同时控制最高温度防止臭氧分解；此外，采用紫外灯将气体中的氧气光解出氧原子，进一步促进高价态氮氧化物的生成。

[0123] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，所述第一可控流量气泵6和第二可控流量气泵14经由止回单向阀30连接所述入口19。

[0124] 氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的优选实施例中，第一等离子体源2包括密封第一等离子体腔室3的密封端31。

[0125] 在一个实施例中，所述装置包括氮氧化物模式等离子体发生单元、臭氧模式等离

子体发生单元、活性气体混合单元18和活性气体消毒灭菌单元。氮氧化物模式等离子体源，其用于在氮氧化物模式高压电源的驱动下放电，并产生氮氧化物为主导的等离子体活性气体。氮氧化物模式等离子体源可选择介质阻挡放电、射频放电或滑动电弧放电等能够产生大量氮氧化物的放电方式。氮氧化物模式高压电源用于氮氧化物模式等离子体源的放电电源，可产生10kV及以上的高压电源，可提供200W以上的输出功率，并可抵抗由氮氧化物模式等离子体源温度变化而产生的电压波动的情况。氮氧化物模式高压电源可以选择正弦电源、射频电源或直流电源。

[0126] 臭氧模式等离子体源，其用于在臭氧模式高压电源的驱动下放电，产生臭氧为主导的等离子体活性气体。臭氧模式等离子体源可选择介质阻挡放电、射流放电或电晕放电等能够产生大量臭氧的放电方式。臭氧模式高压电源用于臭氧模式等离子体源的放电电源，可产生5kV及以上的高压电源，可提供8W以上的输出功率，并可抵抗由臭氧模式等离子体源温度变化而产生的电压波动的情况。

[0127] 活性气体混合腔室20用于盛放来自两种等离子体发生器的活性气体，并充当两种活性气体的反应腔室。

[0128] 加热器27其用于对活性气体混合腔室19中的混合活性气体加热，控制温度在30-50摄氏度，在不破坏腔室内活性气体导致其分解失效的前提，加快混合活性气体的热运动，促进两种活性气体的反应，从而提高高价态氮氧化物的产率。

[0129] 紫外灯28，其用于增强混合活性气体的反应程度，紫外线光分解空气中的氧分子产生游离氧原子，即活性氧，进一步加强对氮氧化物活性气体的氧化，从而提高高价态氮氧化物的产率。

[0130] 所述活性气体消毒灭菌单元可用于气体直接杀菌消毒或处理水溶液得到等离子体活化水进行间接杀菌消毒。

[0131] 通过气体直接杀菌消毒时，活性气体消毒灭菌单元的实施方式包括但不限于：通过活性气体喷射的方式对湿润表面进行杀菌消毒，通过活性气体填充入密闭空间的方式对空间内物体进行消毒或保鲜。

[0132] 处理水溶液得到等离子体活化水间接杀菌消毒时，可对自来水、超纯水、去离子水、医用生理盐水、酒精溶液或稀释H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等水溶液进行活化。活化水杀菌消毒的实施方式包括但不限于：通过冲洗、喷洒、浸泡的方式进行杀菌或者消毒。

[0133] 该消毒装置通过控制两种等离子体发生器的电压与功率，使高、臭氧模式等离子体发生单元分别产生以氮氧化物为主导产物的等离子体活性气体和以臭氧为主导产物的等离子体活性气体。在可控流量气泵的作用下，两种等离子体活性气体以特定的配比在活性气体混合单元18中混合，生成大量高价态并具有强氧化性和杀菌活性的氮氧化物，并进入活性气体消毒灭菌单元，实现各种方式和用途的杀菌消毒。

[0134] 一种氮氧化物模式与臭氧模式相结合的放电等离子体消毒装置的方法包括以下步骤：

[0135] 第一高压电源1提供第一电压，第一等离子体源2生成第一等离子体气体，所述第一等离子体气体以氮氧化物为主导产物，第二高压电源9提供第二电压，第二等离子体源10生成第二等离子体气体，所述第二等离子体气体以臭氧为主导产物；

[0136] 所述第一出气口5经由第一可控流量气泵6导出第一预定量的第一等离子体气体，

所述第二出气口13经由第二可控流量气泵14导出第二预定量的第二等离子体气体，所述活性气体混合腔室20按照混合比例将第一等离子体气体和第二等离子体气体形成混合活性气体，其中，臭氧活性气体体积：氮氧化物活性气体积 $\geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$ ，

a为第二等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值，b为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值，c为第一等离子体气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值；

[0137] 混合活性气体经由活性气体混合单元18的出口导入至活化水消毒灭菌单元和/或气体喷射消毒单元和/或气体填充消毒单元。

[0138] 本方法的优选实施方式中，两种等离子体放电模式同步进行，氮氧化物模式等离子体发生单元产生以氮氧化物为主导产物的活性气体，臭氧模式等离子体发生单元产生以臭氧为主导产物的活性气体；

[0139] 两种活性气体按以下方法比例进入活性气体混合单元18：

$$[0140] \text{臭氧活性气体体积：氮氧化物活性气体积} \geq \frac{0.556b + 0.051c}{0.328a}$$

[0141] 其中：

[0142] a为臭氧活性气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1055cm<sup>-1</sup>处吸收值，

[0143] b为氮氧化物活性气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1630cm<sup>-1</sup>处吸收值，

[0144] c为氮氧化物活性气体的傅里叶红外吸收光谱在波数为1900cm<sup>-1</sup>处吸收值；

[0145] 进入在活化气体混合器后，两种活性气体充分反应，产生具有强氧化性和杀

[0146] 菌活性的高价态氮氧化物；

[0147] 混合反应后的活性气体进入活性气体消毒灭菌单元通过气体喷射、气体填充等方式，或制备等离子体活化水后通过冲洗、浸泡、喷洒等方式进行消毒杀菌。

[0148] 在另一个实施例中：

[0149] 对氮氧化物模式等离子体源施加15kV、40kHz、250W的高压正弦电源，使氮氧化物模式等离子体源产生氮氧化物主导的等离子体活性气体。对臭氧模式等离子体源施加7kV、20kHz、9W的高压电源，使臭氧模式等离子体源产生臭氧主导的等离子体活性气体。

[0150] 进一步的，在另一个实施例中，可控流量气泵1和2分别控制通过等离子体源的气流速为1SLM和3SLM。在可控流量气泵的作用下，两种活性气体通过单向阀25进入活性气体混合单元18混合并反应，并在气体加热器27和紫外灯28的作用下，反应更加剧烈和充分，生成高浓度的高价态氮氧化物。活化水制备腔21中的水溶液在蠕动水泵25抽动下与混合活性气体充分反应以提高活性粒子在水溶液中的溶解度，水溶液设置为50mL。反应后的尾气经过干燥后通过气体回路重新进入等离子体源进气端回收利用。放电工作时间设置为10min。制备完成的等离子体活化水即可用来实现各种场合的消毒。

[0151] 下面举例两种典型的臭氧模式等离子体发生器的实施例：

[0152] (1) 在一个实施例中，对于臭氧模式等离子体发生器：

[0153] 内径3mm外径5mm长20cm的石英管，内部同轴放置一根0.8mm直径的钨棒作为高压电极，石英管外壁贴有一层长15cm的铜箔作为地电极；石英管两端接气管，工作时石英管内通3L/min的空气气流；高压电源采用4kHz的方波脉冲电源，占空比50%，功率8W；放电时等

离子体在石英管内部产生。

[0154] (2) 在另一个实施例中,对于臭氧模式等离子体发生器:

[0155] 1mm厚平板铜高压电极、1mm厚氧化铝陶瓷介质板、0.5mm厚六角网状不锈钢地电极紧密贴合,网状地电极放电面积为 $64\text{cm}^2$ ;网状电极放电区域下方有一2cm高的密封腔室,腔室左右两面的中心装有气动接头,2L/min的空气气流从腔室流过;高压电源采用10kHz正弦电源,功率20W;放电时等离子体在网状电极网孔和介质板接触面处产生。

[0156] 下面举例两种典型的氮氧化物模式等离子体发生器的实施例:

[0157] (1) 在一个实施例中,对于氮氧化物模式等离子体发生器:

[0158] 两个厚2mm上底20mm下底10mm高40mm的梯形不锈钢片固定在同一平面上,上底面和下底面共面,斜面相对两个梯形最近处(上底面边缘)有4mm缝隙;缝隙上方有一内直径1mm的喷气头,空气流量1L/min,竖直向下喷出,上述部件均固定在一个石英腔室内;高压电源采用50Hz正弦高压电源,功率60W;放电时两个梯形电极最近处产生电弧,被气流吹至下方进而断裂,又在最近处产生新的电弧不断循环。

[0159] (2) 在另一个实施例中,对于氮氧化物模式等离子体发生器:

[0160] 内径22mm外径26mm长25cm的石英管,内部同轴放置一根20mm直径的不锈钢棒作为高压电极,石英管外壁贴有一层长20cm的不锈钢网作为地电极;石英管两端接气管,工作时石英管内通1L/min的空气气流;高压电源采用50kHz的正弦电源,功率250W;放电时等离子体在石英管内部产生。

[0161] 在另一个实施例中,水溶液为自来水、超纯水、去离子水、生理盐水或稀释后的过氧化氢溶液中的任意一种。

[0162] 在另一个实施例中,高压电源为脉冲或正弦高压电源中的任意一种。

[0163] 尽管以上结合附图对本发明的实施方案进行了描述,但本发明并不局限于上述的具体实施方案和应用领域,上述的具体实施方案仅仅是示意性的、指导性的,而不是限制性的。本领域的普通技术人员在本说明书的启示下和在不脱离本发明权利要求所保护的范围的情况下,还可以做出很多种的形式,这些均属于本发明保护之列。

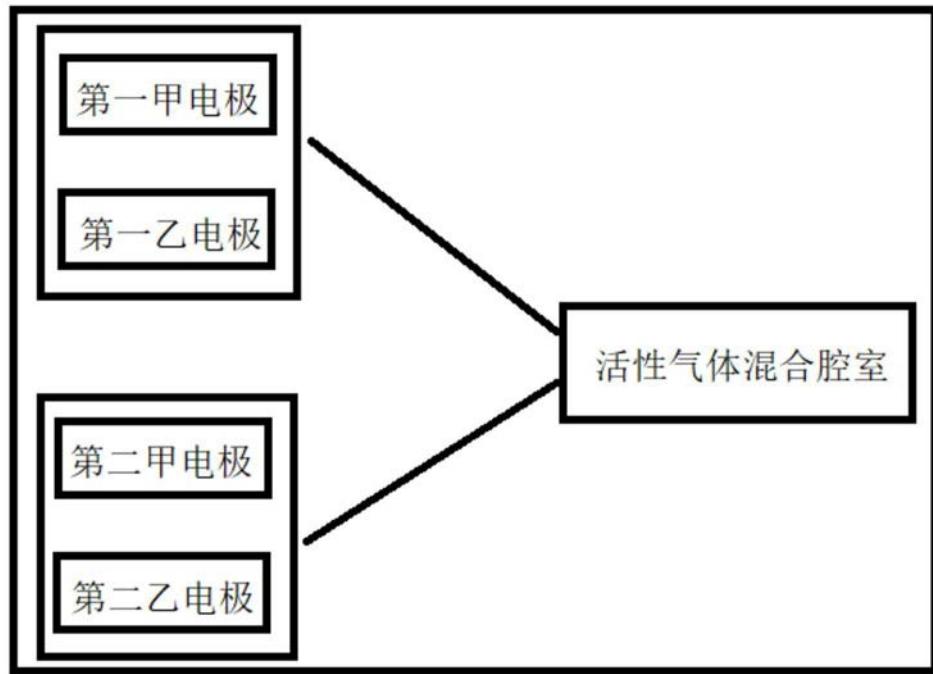


图1

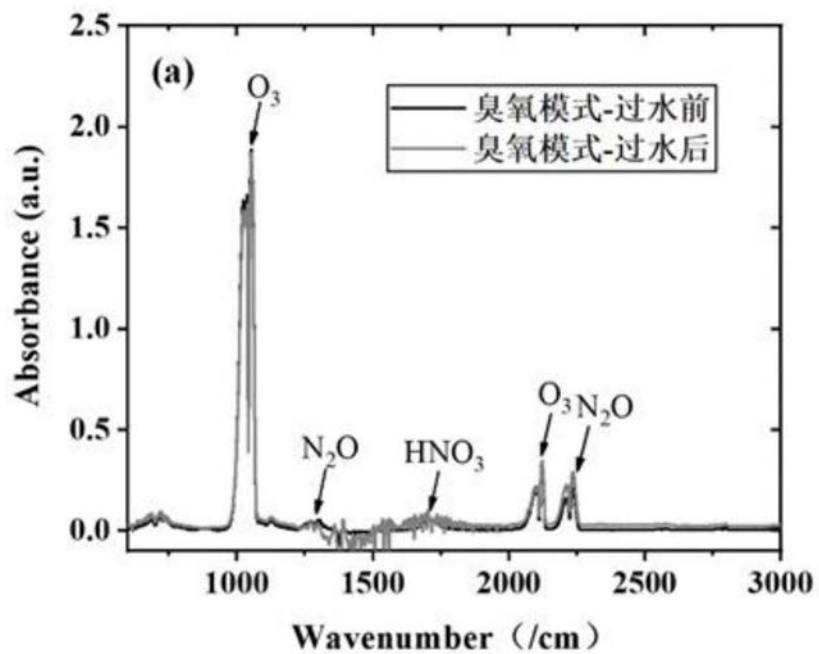


图2 (a)

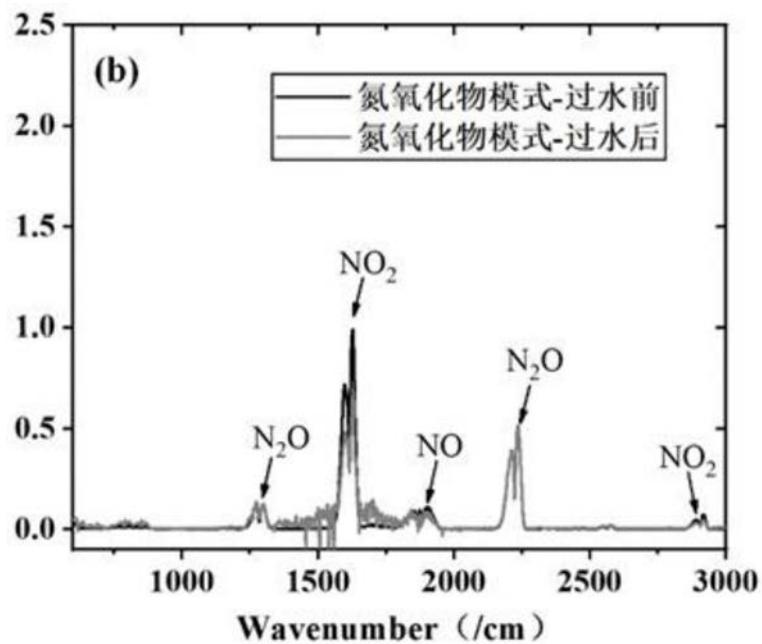


图2 (b)

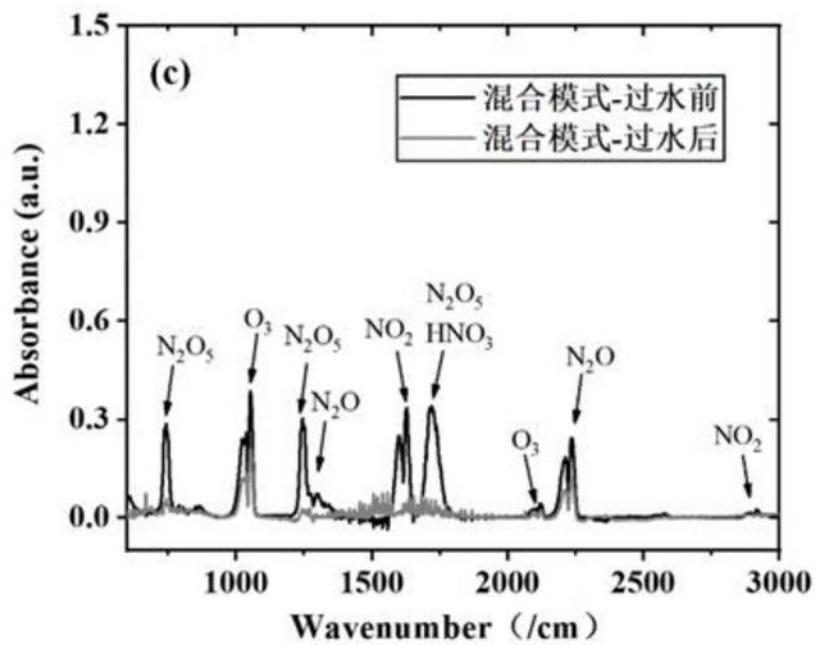


图2 (c)

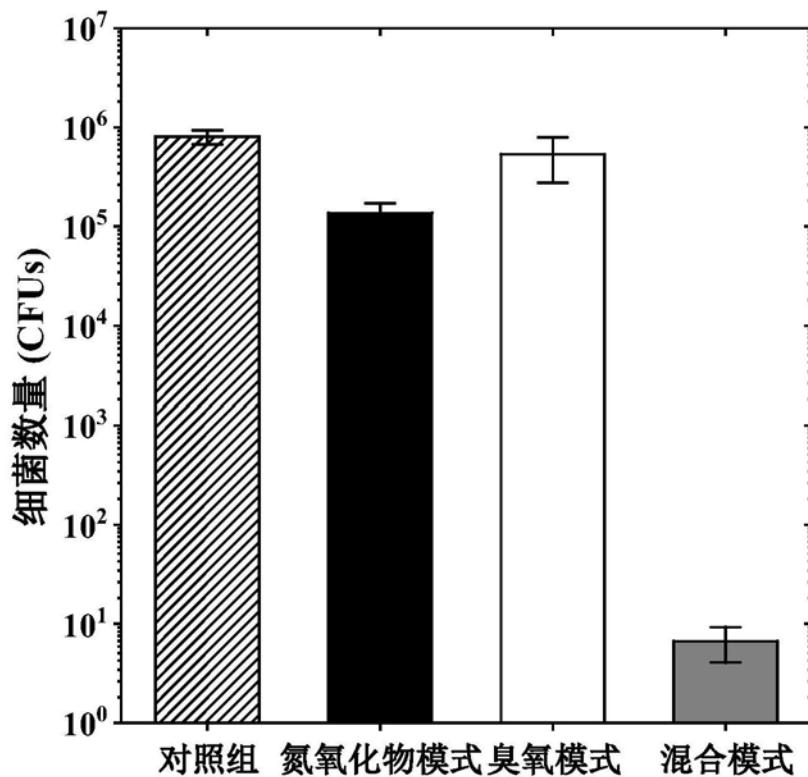


图3

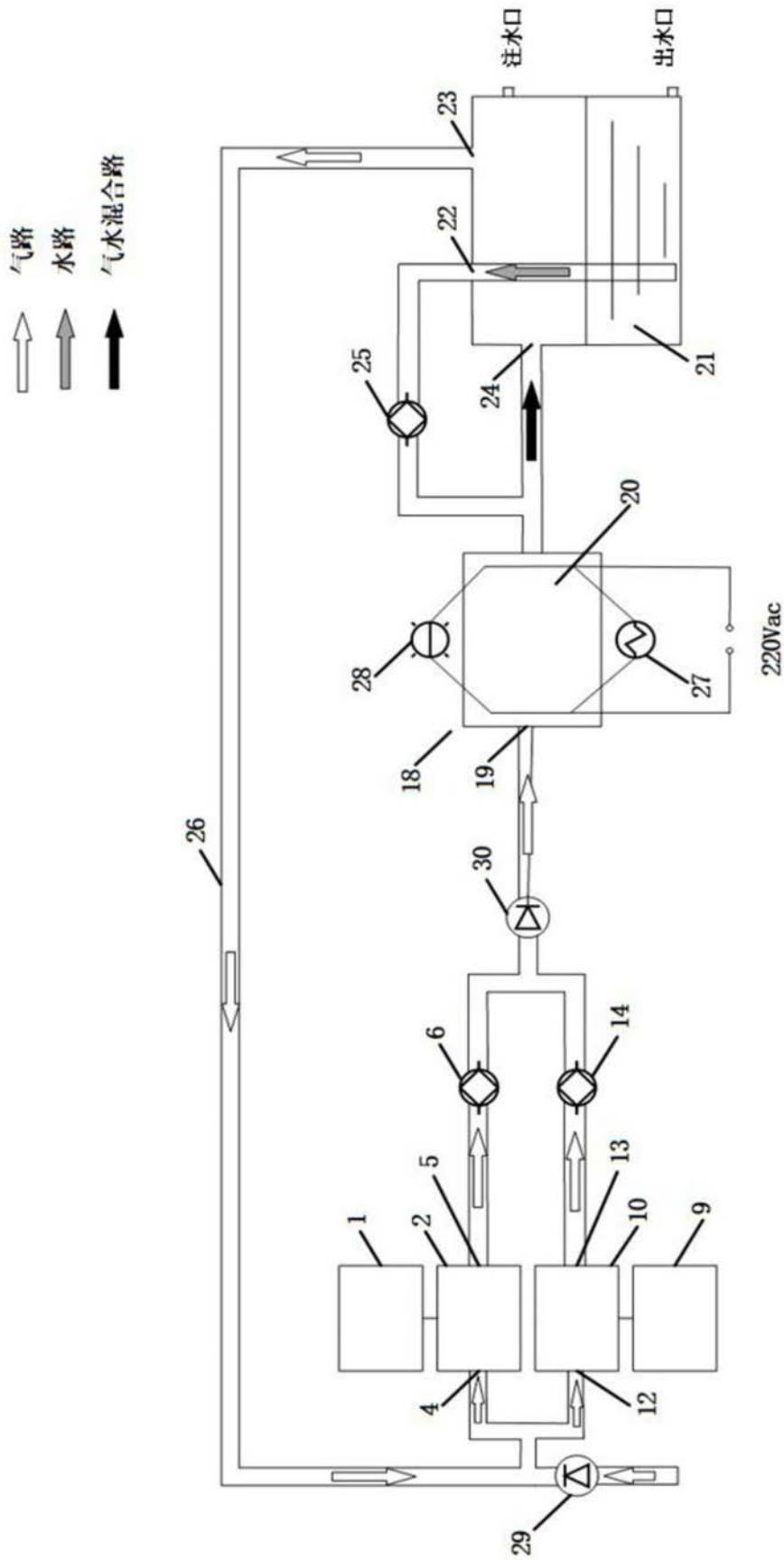


图4

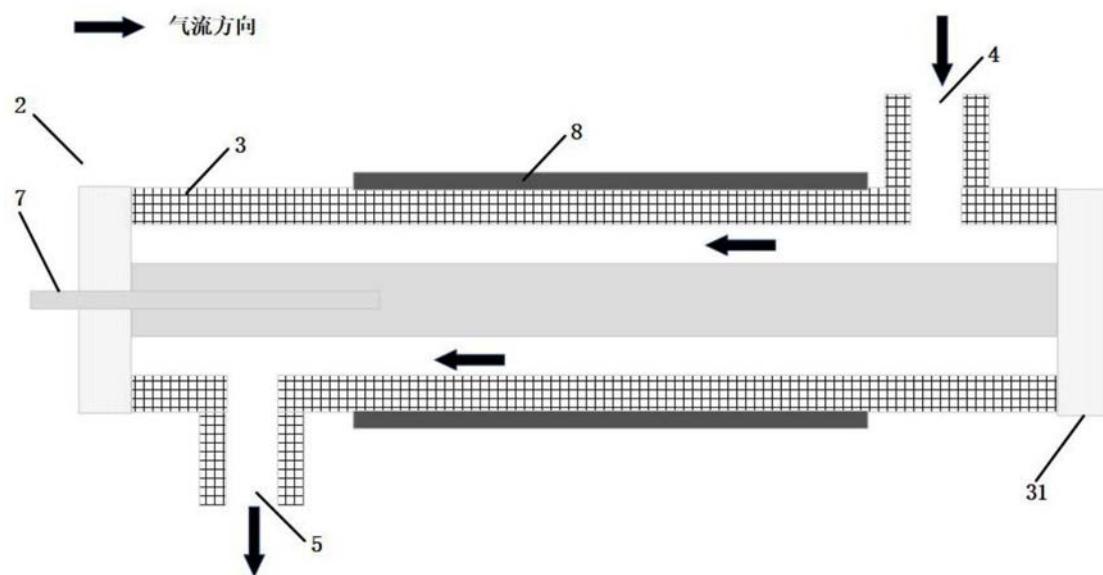


图5

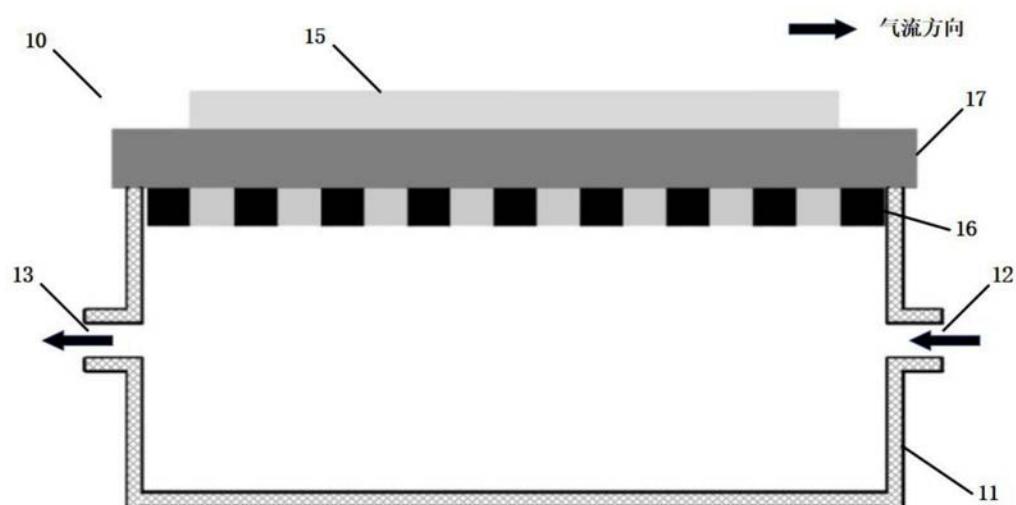


图6