

非平衡等离子体化学研究进展

大连海事大学环境工程研究所 白希尧 白敏冬 张芝涛 杨 波



摘 要 本文概述了高压下电场电离气体研究现状与发展趋势以及存在的问题,着重研究了高压下强电离放电的理论与方法。采用极端的物理方法和特殊的工艺手段,在放电间隙中形成折合电场强度 $E/n > 350\text{Td}$ 、电子平均能量 $T_e > 10\text{eV}$ 的介质阻挡强电离放电,足以使大部分的气体分子分解、电离成电子、光子、离子、自由基以及活性原子、激发态原子和活性分子碎片等,为单分子化学提供活性粒子;再在分子层次上按预先设计模型加工新物质、新材料,为其在化学工业、环境工程和材料工业等方面应用提供理论依据和

技术手段。

一、引 言

化学是在分子层次上研究物质变化的科学,它需在原子或原子团层次上进行重新组合,需要外界提供反应所需的活化能。由于工业生产的物质多呈密集的凝聚态,参加反应气体大多是“高浓度”的,致使向反应体系持续传递大的激励能量相当困难。一些需要特大活化能的化学反应,在现有的技术条件下很难实现。为此,化学家们总是试图寻找一种高效低成本激活反应体系气体的新方法。

化学与物理学之间是有紧密联系的,分子中电子运动、原子间相互作用力、原子和分子的受激与电离等微观状态,决定了物质的性质和化学反应能力。因此,通过应用物理的极端方法使物质的状态发生变化,可导致化学变化或影响化学反应进行。为此应用电场向反应腔体内的气体分子直接传递能量,产生具有足够大能量的电子与气体分子进行非弹性碰撞,将电子的几乎全部能量传递给参加反应的气体分子,使腔内气体产生大量的光子、电子、离子、自由基以及活性原子、激发态原子、激发态分子和活性分子碎片等,为其化学反应提供极活泼的活性粒子。使得许多通常不能发生,或者需要极其苛刻的条件才能发生的化学反应在接近室温条件下变得容易进行,为化学反应提供了极端的新方法。

国家自然科学基金重点资助项目(60031001)

国家重大基础研究前期研究专项(2002CCC00900)

二、低气压非平衡等离子体化学

通常非平衡等离子体是在低气压(1.33Pa—1.33kPa)、低质量流量条件下,由射频(13.5MHz)、微波(2450MHz)以及交流或直流高电压激发的辉光放电产生的。作为一种直接向反应体系施加能量的方法,已应用于等离子体化学合成与分解、溅射制模、气相淀积、聚合与引发聚合、材料表面改性、沉积刻蚀和低温灰化等方面,取得了引人瞩目的应用效果。

CO₂是一种温室气体,同时也是一个巨大碳资源。科学家们正致力于开展固化、利用CO₂方法的研究:1974年Mertz等在1.3kPa—12kPa条件下采用微波放电方法把CO₂加H₂合成CH₄^[1];1978年Eremin等在辉光放电条件下把CO₂加H₂合成了CH₄以及庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、异癸烷等液态有机物^[2,3,4];1999年,Zhang等应用辉光放电方法,在850以及Ni/-Al₂O₃催化剂作用下,合成CH₄的转化率达到98.2%^[5];1990年Matsumoto和Chang等,在压力为0.08kPa、Ar作为活化剂的条件下,研究利用直流火焰状电晕放电,将CO₂浓度由10%降至8%^[6,7]。应用非平衡等离子体方法合成新物质也已成为新的研究热点;1978年Drost、1988年Boenig等在辉光放电条件下合成了微量的N₂H₂、H₂O₂^[8,9];1991年Eliasson等报道了等离子体合成NH₃的研究^[10];1994年,Tanaka、Uyama、Matsumoto等在低压650Pa、高温620K及100根铁丝作催化剂作用下,利用微波或射频放电,将N₂和H₂分解、电离,经2h后合成浓度仅为1.5mmol/g的NH₃^[11]。由于必须在低气压条件下电子才能取得满足化学反应所需要的能量,为此需要有真空系统和具有严格密封的真空罩反应器,其工艺过程复杂,反应物的收率和产率极低,加之反应时只能注入微量的稀薄反应气体,故不能进行高浓度气相之间或气相-固相之间的化学反应。所以前期的非平衡等离子体化学是在低气压、低质量流量条件下进行的,它非常适用于研究等离子体化学反应过程,已成为等离子体化学研究的一种重要实验手段^[10,12]。然而,大多数工业活动需在常压或加压高质量流量条件下进行,尤其在化学工业、环境

工程和材料工业等方面都不具备在低气压条件下进行化学反应的技术条件。为此探索在高气压(0.1MPa)条件下,电子从外加强电场取得高能量的方法,现已成为气体电子学、气体放电物理学、化学和材料学等学科的前沿研究课题^[10,13]。

三、高气压非平衡等离子体化学

非平衡等离子体化学在工程化过程中需要解决以下两个问题:一是如何向反应体系里高密度(高气压)气体传递足够大的能量,以满足其化学反应过程中任何气体分子化学键断裂形成新物质所需要的活化能;二是大幅度提高化学反应速率,简化工艺流程以及减少化学反应条件。为此,不少科学家作了大量可贵的工作,进行了在高气压下非平衡等离子体化学方法固化、利用CO₂的研究:1974年Luk、yanov等采用介质阻挡放电方法,在高气压下把CO₂和CH₄合成含氧的CH化合物醇、醛,其含量达到1.083μmol^[14];1987年Finlayson等也采用介质阻挡放电方法合成了含氧的CH化合物醛^[15];1999年Malik等进行了电晕放电方法固定CO₂研究,CO₂+CH₄混合气体中CO₂转化率为90μmol/min,CO产率178μmol/min^[16]。近期Wan、Katsuniko Jogan、刘昌俊等不少学者进行了在催化剂协同作用下非平衡等离子体化学方法固定CO₂生成有价值CH化合物的研究^[17,18],都碰到了非均匀相催化剂耗能大、中毒以及其难置入放电间隙等难题。天然气中CH₄的高气压非平衡等离子体偶联研究也是不少科学工作者关注的课题^[19,20]:2000年朱爱民等的CH₄偶联C₂烃收率达31.6%^[21]。采用非平衡等离子体化学方法把H₂加N₂合成NH₃的研究一直是关注的研究题目^[10,11]:1999年Bai Mindong等在0.1MPa条件下,采用强电场电离放电方法成功地把N₂加H₂合成NH₃,其浓度达到5000ppm^[22],取得突破性进展。

早在20世纪60年代,美国科学工作者开始了采用外加NH₃的高气压非平衡等离子体化学方法脱除烟气中SO₂的研究^[23];80年代初,Masuda等采用窄脉冲高电压电晕放电非平衡等离子体化学法(外加

NH_3) 进行烟气脱硫研究^[24]; 后来又有不少科学工作者也进行了大量跟踪研究^[25,26]。但他们的论文中只报道了 SO_2 脱除率、回收的盐类成分和能耗, 均没有涉及高温条件下铵盐回收率等关键问题。外加 NH_3 的成本与其电耗成本相当, 再加上形成的盐类仍是亚铵盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$, 它在 54 °C 以上时是气态。因此, 在高温烟气(65—200 °C) 条件下是无法回收的; 同时, 气态的亚硫酸铵盐又极不稳定, 增加了新的 NH_3 污染^[27]。高温条件下铵盐回收率成为非平衡等离子体化学法脱硫的关键问题。1995 年日本定方正毅指出窄脉冲高电压电晕放电脱硫过程是热化学反应^[28], 言外之意是高电压窄脉冲电晕放电在烟气脱硫过程并没有起着主导作用, 没有解决高温条件下热化学法铵盐回收率的问题。1998 年张芝涛等采用强电离放电方法使放电区域里的电子具有的平均能量大于 10eV, 足以解离 O_2 、 H_2O 、 N_2 等气体分子, 生成充足的活性粒子, 满足烟气脱硫的需要。在高温 80 °C 时, 纯度为 91 % 的铵盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 的回收率达到 88 %, 此法有望解决非平衡等离子体化学干法烟气脱硫的铵盐回收难题。

臭氧是杀菌、灭毒、脱色和除味的绿色强氧化剂, 其氧化还原电位为 2.08V, 略低于氟(2.87V); 同时它又不存在任何残留物, 是环境时代的支撑技术之一。国内外不少学者从事高浓度、高效率臭氧产生原理及应用研究, 并取得了很大进展^[29,30,31]。1987 年 Eliasson 等用量子力学理论建立了产生臭氧的微放电模型, 微放电电场强度是决定臭氧产生浓度、效率等的重要参数^[29], 大大推动了臭氧产生理论与实验研究。现在产生臭氧的介质阻挡放电间隙的折合电场强度 (E/n , E 为电场强度, n 为气体浓度, 其单位为 Td, $1\text{Td} = 10^{17}\text{V}/\text{cm}^2$) 为 100Td 左右, 电子平衡能量为 5eV 左右。Kitayama 等采用强电离放电方法, 其折合电场强度达到 350Td 以上, 电子平均能量达到氧分子分解阈值 8.4eV 以上, 把臭氧浓度从现在 $40\text{g}/\text{Nm}^3$ 左右提高到 $250\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上, 产生效率达到 $100\text{g}/\text{kWh}$ 左右, 臭氧产生装置的体积成数倍减少^[32,33]。再加上空气干燥富氧技术、气体溶解技术的新进展, 其一次投资和运行成本均大幅度降低, 极大拓宽了臭氧应用领域。强电离放电产生臭氧是高气压非平衡等离子体化学理论与应用研究的成功范例, 它将

促使高气压非平衡等离子体化学应用研究取得新的进展^[13]。

四、存在难题与解决方法

当前可用在工业规模的高气压 ($> 0.1\text{MPa}$) 气体电离放电有三种: 交流或直流高电压电晕放电、窄脉冲高电压电晕放电和介质阻挡放电。通常用折合电场强度 E/n 来表征其电离强度和电子从电场中取得能量大小。由于当前物理实验手段的限制, 上述三种高气压放电方式的折合电场强度分别低于 40Td、75Td、100Td, 电子从电离电场中取得平均能量分别低于 1.5eV、3eV、5eV^[13]。由于电子能量低, 仅可用于电收尘器、植绒、电分选、印刷、复印以及低浓度臭氧产生等方面。从激活反应体系所需能量观点来看, 辉光放电、介质阻挡放电过程中仅有一部分电子所取得的能量满足化学反应激励过程所需要的能量, 难以满足化学工业、材料工业、环境工程等化学反应过程所需要的高密集度的激励能量。

由于参与反应的气体浓度很高, 电子平均能量值受临界击穿电场强度 E 、气体浓度 n 制约。减小参与反应气体浓度, 可使电子取得较大的能量, 低气压辉光放电形成的等离子体就是一例。而工业应用所需的高能量密度 ($n_e \sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$) 和大的激励能量 ($T_e > 10\text{eV}$), 只有强电离放电 ($E/n > 400\text{Td}$, $n_e/n > 10^{-4}$, $n_e \sim 10^{15}/\text{cm}^3$, $T_e > 10\text{eV}$)^[34] 才能实现。

强电离放电过程, 电子获得平均能量达到 10—20eV。等离子体中电子能量分布是按麦克斯韦规律分布的, 一般气体分子电离、分解、分解电离和分解附着等过程所需要的激励能量在 10eV 以上。以常用的气体 O_2 、 N_2 、 H_2O 为例, 它们的电离能分别为 12.5eV、15.6eV、12.6eV。只有强电离放电才能使等离子体中大部分电子获得基本上能满足化学反应所需的激励能量。通常化学反应是在“高浓度”条件下进行的, 而低气压辉光放电的电子浓度比高气压介质阻挡放电的电子浓度低 4—5 个数量级。可见只有强电离放电方能满足化工生产过程“大能量”、“高浓度”要求。

高气压下强电场电离气体的方法会使工业等离

子体工程从现在的低气压研究及其应用区域扩展到高压研究及其应用区域,解决了非平衡等离子体化学的工程化问题。

五、强电离放电的原理和方法

1. 形成强电离放电的原理和方法

形成强电离放电的电场强度 100kV/cm ,甚至高达 160kV/cm 。而交流或直流、窄脉冲高电压电晕放电的电场强度受其临界击穿电场强度制约,其临界击穿电场强度分别为 $E_{cd} < 10\text{kV/cm}$ 、 $E_{cd} < 20\text{kV/cm}$,与强电离放电的电场强度相差甚远。从现有的气体放电技术和高电压工程技术来看,只有采用介质阻挡放电方法才有可能实现强电离放电,它有效回避了增强电晕放电时形成的火花放电或弧光放电。如何实现放电电场强度 $E > 100\text{kV/cm}$ 的电介质阻挡强电离放电将成为强电场电离放电研究的焦点。

通过改进介质阻挡放电的方法和特种工艺才能实现强电场电离放电,形成介质阻挡放电原理结构如图 1 所示。在放电间隙的两侧(或者一侧)电极上冶贴(或者等离子体喷涂)高绝缘度、高介电常数、高密度、高均匀度和低矫曲度的电介质薄层。它有效抑制了放电电流的无限制增大,可以阻止放电间隙产生火花放电或弧光放电。

在外加电场作用下,放电间隙空间电子从电场获得能量后与周围气体发生非弹性碰撞,电子从外加电场取得的能量转移给气体分子。气体被激励后,在放电间隙形成大量微细丝状的脉冲微放电,它的电离电场强度是由外加电压形成的激励电场与其形成的本征电场叠加构成的,流光放电头部的本征电场强度达到 380kV/cm 甚至 675 kV/cm ,远大于激励电场强度。总之电介质材料和加工工艺水平成为获得介质阻挡强电离放电至关重要的条件之一。

2. 强电场电离放电的主要参数

在放电极和接地极之间加上 f 为 $400\text{Hz}—20\text{kHz}$, V 为 $2—10\text{kV}$ 的外加电压,放电电流密度 I 为 1.1W/cm^2 左右,在放电间隙里可形成 400Td 强电场,电子从电场获得平均能量大于 10eV ;其电子浓度

可达到 $10^{15}/\text{cm}^3$ 以上。现在的实验研究已取得的相关主要参数如表 1 所示。

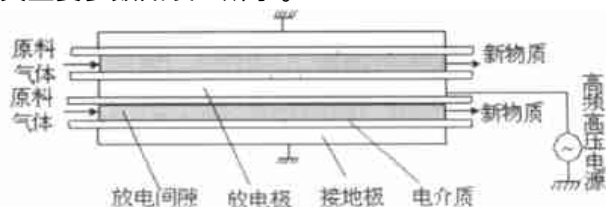


图 1 强电离放电原理结构图

电介质层材料及加工工艺成为强电离放电的关键技术。用等离子体喷冶或冶贴方法,在放电极、接地极表面上形成十分均匀密实的型 Al_2O_3 极薄的电介质层,在放电极和接地极之间可形成强电离放电,使强电场成为直接向反应腔体气体分子传递能量的理想方法。

表 1 强电场电离放电主要特性参数

参数名称	参数值
气体压强 P	$> 0.1\text{MPa}$
电场强度 E_g	$> 100\text{kV/cm}$
折合电场强度 E/n	$> 350\text{Td}$
电子浓度 n_e	$> 10^{15}/\text{cm}^3$
电子平均能量 T_e	$> 10\text{eV}$
电离度 X	$> 10^{-4}$
气体温度 T_g	$\sim 300\text{K}$

3. 电场强度与电子能量关系

当电子温度 T_e 远大于重粒子温度 T_i 时,非平衡度 $(T_e - T_i)/T_e \approx 1$ 。电子从外加电场获得能量几乎全部传递给重粒子,单位体积内电子从电场取得的总功率为:

$$P = n_e P = \frac{n_e e^2 E_g^2}{2m_e (\nu_e^2 + \nu_c^2)} \quad (1)$$

式中 n_e 为电子浓度; m_e 为电子质量; ν_e 为电子碰撞频率; ν_c 为等离子体激励频率; E_g 为气体放电电场强度。从式中可以看出,电子从外加电场取得的能量与其电场强度 E 、气体浓度 n (或气压 Pa) 成函数关系,通常用折合电场强度 E/n 来表征电子从电场取得平均能量值的大小,进而表征了气体放电强度、电离强度。电子能量值受临界击穿电场强度 E_c 、气体

浓度 n (或 Pa) 制约, 所以高压条件下取得高电子能量是件十分困难的研究课题。

只要电场强度达到 350Td 以上, 就能做到向“高浓度”气体中分子持续传递“大能量”, 为化学家提供了用“大能量”激活“高浓度”反应体系中气体的新方法, 解决了一些需要特大活化能的化学反应难题。

六、非平衡等离子体化学反应过程

非平衡等离子体化学工程化存在两个关键性问题: 一是如何把分子解裂成碎片, 只有解裂成碎片后才能合成新分子; 二是反应速率。

氧分子被电子激励后发生跃迁, 其能级跃迁曲线如图 2 所示。加速电子与氧分子碰撞的激励过程极短, 是垂直激励过程, 从 $O_2(X^3 \Sigma_g^-)$ 基态激励到 $O_2(A^3 \Sigma_u^+)$ 、 $O_2(B^3 \Sigma_u^-)$ 状态, 只有电子从放电电场取得能量大于 6.1eV、8.4eV 时, 才有可能使氧分子分解、分解电离、分解附着成 $O(^3P)$ 、 $O(^1D)$ 、 $O(^2P)$ 、 $O(^4s)$ 等原子、离子等活性粒子, 为化学反应提供丰富的“原料粒子”。因为 $O_2(A^3 \Sigma_u^+)$ 是禁阻跃迁的, 反应以 $O_2(B^3 \Sigma_u^-)$ 反应为主。这意味着, 只有等离子体中电子从电场取得能量大于 8.4eV 以上时, 气体才能产生强烈的分解等反应过程; 只有电子从电场取得能量大于 12.5eV 时, 气体才能发生强烈的电离反应, 产生充足的活性粒子, 以满足高密度气体分子化学反应激励能量的要求。Eyring 等建立了分子反应的过渡态理论, 即当一个分子裂成碎片或其它分子化合成新分子时, 原子间的化学键将在 ps ($10^{-12}s$) 时间尺度断裂或形成^[35]。1979 年 Zewail 等用超短激光脉冲和分子束技术研究了超快化学反应^[36], 指出化学反应的实质是具有多自由度的分子的某一特定化学键断裂形成新分子的过程, 其时间尺度为分子振动周期量级, 即十至数百飞秒量级。飞秒化学使单分子科学研究进入单分子工程领域。在微放电中受激励的加速电子与 O_2 分子发生非弹性碰撞, O_2 分子解离成 $O(^3P)$ 、 $O(^1D)$ 等过程的时间仅在几个 ns 之内, O_3 产生也仅在 10 μs 之内^[29], 这就使化学反应时间、工艺流程大幅度减小或缩短, 保证了高压非平衡等离子体化学研究步入工程化应用

领域。

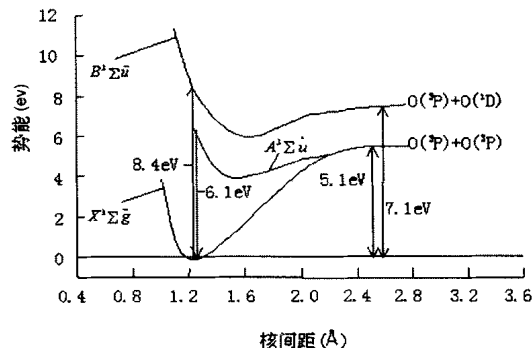
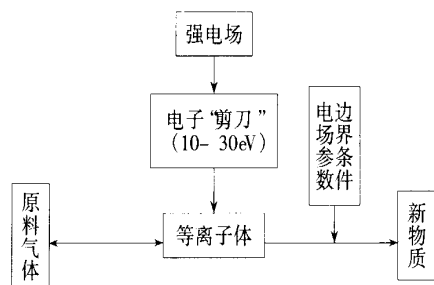


图 2 氧分子能级跃迁曲线

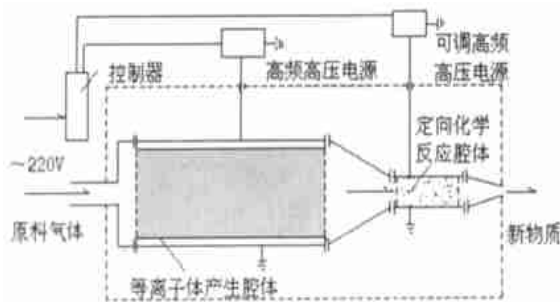
七、高压非平衡等离子体化学

化学反应受到“小能量”、“高浓度”条件制约, 以致于向气体反应体系传递能量相当困难, 一些需要特大活化能的化学反应便很难实现。由于非平衡等离子体化学的诱人应用前景, 促使不少科学家探索在高压条件下进行非平衡等离子体化学反应研究。强电离放电使反应腔体(放电腔体)气体分子处于高能态, 并分解、电离成光子、电子、离子、活性原子、激发态原子、自由基以及活性分子碎片等, 为其化学反应提供了活性粒子。2000 年, 白春礼、苏明等人又进一步提出在原子、原子团簇、分子层次上设计新物质的设想^[36], 以便实现在常温高压条件下按预先设计的物质结构进行原子或原子团簇尺度上的重新组合以生成新物质, 或者进行聚合反应, 使化学研究进入单分子化学阶段。改变了现在只能在低压条件下进行非平衡等离子体化学反应的固有概念, 使常规难以进行的化学反应得以进行或者加速进行; 同时也实现了用电场参数、边界条件等物理参数去控制其化学反应方向、化学反应速率和产物, 省去常规化学反应需要酸、碱、加热或降温、加压或减压、光以及催化剂等多种多样控制化学反应的条件, 为化学合成新物质、新材料提供了低能耗、微污染、无催化剂、无副产品和无废料的方法。由于 1979 年泽维尔的飞秒化学研究促使单分子化学步入工程领

域^[37],高能电子便成为一把十分锋利的“电子剪刀”,足以能切断任何气体分子的化学结合键,它的化学反应原理如图 3a 所示。高气压非平衡等离子体化学就是产生高浓度、高能量的电子以切断任何高密度气体分子的化学键,为化学反应提供必要的高浓度活性粒子,其反应工艺过程如图 3b 所示。通过控制高频高压发生器的输出电压和电流波型、幅值、频率以及上升速率等参数控制其分解、电离强度,以满足化学反应需要的活化能,实现通过电场直接向腔体内气体传递化学反应所需的能量;然后通过定向化学反应腔体合成预先设计的新物质,其定向反应是通过电场、边界和反应条件等物理参数控制来实现的。从图 3 可以看出,高气压非平衡等离子体化学将大大地简化化学反应流程,相对于化学及低气压非平衡等离子体化学具有众多的优点(如表 3 所示)。



3a 高气压非平衡等离子体化学原理示意



3b 非平衡等离子体化学反应流程

图 3 高气压非平衡等离子体化学反应过程

总之,近期的研究表明,高气压非平衡等离子体化学有望实现向高浓度气体反应腔体提供原子或原

子团簇进行重新组合需要的活化能;实现按预先设计模型合成新物质、新材料、新分子,或者进行聚合反应;它具有无催化剂、无附属物、无废料、无污染、高效率等特点,为化学反应提供了新方法、新技术、新工艺、新设备,其主要应用方面如下:

表 3 不同化学反应方法的特点比较

项目	化学	非平衡等离子体化学	
		低气压	高气压
参加反应物质浓度	高	低	高
传递能量强度	小	中	大
催化剂	用	不用	不用
产生量	大	小	大
附属物、废料	有	无	无
污染程度	大	微	微
合成能耗	高	中	低

(1) 强电场电离空气中氧和水分子,按羟基物质模型在分子层次上加工羟基自由基,其浓度达到 20mg/L 以上。羟基是快速、无污染、无残留物的绿色强氧化剂,是治理赤潮^[38]、海洋外来生物入侵性传播唯一有效的新方法^[39]。

(2) 可将烟气中 O_2 、 H_2O 等充分电离后加工成 OH 等自由基,它把 SO_2 直接氧化成化工重要原料 H_2SO_4 ,为治理“酸雨”提供一种低成本、可行的方法,也是一种资源化方法。

(3) 也可以在高温条件下加 NH_3 后合成固体铵盐 $[(NH_4)_2SO_4]$,解决了窄脉冲放电铵盐回收难题。

(4) 由于提高电离放电强度,可以使现有电收尘器的一次造价和运行成本成数倍降低,大大减少其体积及占地面积。

(5) 分解有害气体,如苯、二甲苯等有机污染气体,其最终产物为 CO_2 、 H_2O 等无污染物。

(6) 制取高浓度 ($250g/Nm^3$) 强氧化剂臭氧,它是环境时代支撑技术之一。

(7) 在常压常温无催化剂条件下, $N_2 + H_2$ 合成 NH_3 ^[22]; CH_4 偶联制取 C_2 、 C_3 、 C_4 等烃化合物; $CH_4 + CO_2$ 合成燃料油。

(8) 常压常温条件下离子注入生物细胞,改变生物遗传信息。

(9) 强电离放电产生高浓度 OH 等活性粒子与

燃油粒子碰撞后形成燃烧反应活化中心,强化燃烧过程,提高燃烧值,降低油耗8%左右,使尾气排放污染降低40%左右。

(10) 降低柴油机外排 NO_x 达49%左右。

(11) 在常压下金属表面渗氮硬度 HV_{IN} 达1100,渗层深度为 $210\mu\text{m}$ ^[40]。

(12) 在常压下用强电离放电进行胶片、纸张、高分子纤维改性。

(13) 制取新能源。在高气压下制取高效、清洁的导弹推进燃料 N_5 新分子或 N_2H_2 (联氨)等, N_5 又是最具有破坏力的炸药之一,使工业化制取 N_5 成为可能。

八、结 论

综上所述,高气压非平衡等离子体化学具有如下特征:

(1) 实现高气压(高密度)($>0.1\text{MPa}$)条件下强电场电离放电加速电子及其激励气体分子,在反应腔体内形成折合电场强度 $E/n=400\text{Td}$,电子平均能量 $>12\text{eV}$,电子浓度 $>10^{16}/\text{cm}^3$ 的强电离放电,足以使大部分气体分子分解、电离、分解附着、分解电离成活性粒子,为化学工程提供必要的极其丰富的“原料粒子”。

(2) 在原子、分子尺度上操作、加工具有全新性质的物质或新分子,解决工程上一系列亟待解决的问题,进而实现在常温高气压条件下,按预先设计的物质结构模型把原子、原子团簇、分子碎片等组合成新物质,或者进行聚合反应,使常规难以进行的化学反应得以进行或者加速进行。

(3) 用电场参数、边界条件等物理参数去控制其化学反应方向、化学反应速率和产物,省去常规化学反应需要酸、碱、加热或降温、加压或减压、光以及催化剂等多种多样控制化学反应的条件。

(4) 高气压非平衡等离子体化学具有低能耗、无(或微)污染、无催化剂、无副产品和无废料等特点。

(5) 把非平衡等离子体化学反应条件从 $1.33\text{Pa}\sim 1.33\text{kPa}$ 扩展到 0.1MPa ,突破了只能在低气压条件下进行非平衡等离子体化学反应的固有概

念,拓宽了非平衡等离子体化学的研究及应用领域。

参考文献

- [1] Blaustein B D, Fu Y C. *Ibid*, 1979, 53(10):1448
- [2] Eremin E N, Mal 'sev A N, Belova V M, et al. *Russian J. Phys. Chem.*, 1978, 52(11): 1654
- [3] Eremin E N, Mal 'sev A N, Belova V M, et al. *Ibid*, 1979, 53(8): 1159
- [4] Eremin E N, Mal 'sev A N, Belova V M, et al. *Ibid*, 1979, 53(10): 1448
- [5] Zhang Y, Chu W, Cao W M, et al. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2000:137
- [6] Maezono I, Chang J S. *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 1990, 26(4):651
- [7] Higashi M, Sugaya M, Veki K. *Proc. Int. Conf. Plasma Chem*, 1985, 2:366
- [8] Drost H. *Plasmachemie*. Berlin, Germany: Akademie-Verlag, 1978
- [9] Boenig H V. *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*. Lancaster, UK: Technomic, 1988
- [10] Eliasson B, Kogelschatz U. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1991, 19(6): 1063
- [11] Tanaka S, Uyama H, Matsumoto O. *Plasma Chem. Plasma Process*, 1994, 14(4):491
- [12] Roth J R. *Industrial Plasma Engineering/Vol. 1: Principles*, IOP Publishing Ltd, 1995
- [13] 白希尧, 张芝涛, 白敏冬. *自然杂志*, 2000, 22(3):156
- [14] Luk 'yanov V B, Erenee v A P, Nesmeyanov A N. *Russian J. Phys. Chem.*, 1974, 48(4):531
- [15] Finlayson D, Geoffrey J. *Manufacture of Aliphatic Aldehydes*, US Patent, 1987, (1):986
- [16] Malik V B. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1999, 19(4):505
- [17] Wan J K S, Bamwenda G, Depew M C. *Res. Chem. Intermediates*, 1991, 16:241
- [18] Jogan K, Mizuno A, Yamamoto T, Chang J S. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1993, 29(5):876
- [19] Ioffe M S, Pollington S D, Wan J K S. *J. Catal.*, 1995, 151:349
- [20] Once k, Fujie A, Yamaguchi T. *Fuel*, 1997, 76(3):281
- [21] 朱爱民, 宫为民, 张秀玲等. *中国科学(B)*, 2000, 30(2):167
- [22] Bai M D, Bai X Y, Zhang Z T. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2000, 20(4):511
- [23] Slack A V. *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*. Noyes Data Corporation Noyes Building U. S. A, 1971
- [24] Masuda S. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60(5):727
- [25] Mok Y S, Ham S W, Nam I S. *Plasma Chemistry and Plasma Process*

- ing, 1998, 18(4) :535
- [26] Veldhuizen E M V, Zhou L M, Rutgers W R. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998, 18(1) :91
- [27] 白希尧,冷宏,白敏冬.工业安全与防尘, 1998, (7) :28
- [28] 定方正毅. 静电学会言志, 1995, 19(4) :281
- [29] Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U. J. Phys. D: Appl. Phys., 1987, 20:1421
- [30] Cieplak T, Yamabe C, Ihara S, et al. J. Ozone Science & Engineering, 2000, 22(6) :563
- [31] Pashaie B, Sankaranarayanan R, Dhali K. IEEE Trans. Plasma Sci., 1999, 27(1) :22
- [32] Kitayama J, Kizunoto M. J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, 32:3032
- [33] 葛本昌树,田畑要一郎,吉沢宪治. TIEE Japan, 1996, 116-A(2) : 121
- [34] 徐学基,诸定昌. 气体物理-1. 上海:复旦大学出版社, 1996
- [35] Chemla D S, Zyss, et al. Optical Properties Organic Molecules and Crystals. New York:1987
- [36] 白春礼,苏明. 世界科技研究与发展, 2000, 21(4) :12
- [37] 罗莉,周建英. 物理, 2000, 29(3) :141
- [38] 白希尧,白敏冬,周晓见. 自然杂志, 2002, 24(1) : 1
- [39] 白敏冬,张芝涛,白希尧等. 海洋与湖沼, 2003, 23(5) :26
- [40] 秦艳,严立,朱新河. 大连海事大学学报, 2001, 27(3) :92

Progress of the Non-equilibrium Plasma Chemistry

Bai Xiyao, Bai Mindong, Zhang Zhitao, Yang Bo
Research Institute of Science and Technology,
Dalian Maritime University, Dalian 116026

A review of the status quo and development of gas discharge at high pressure are presented. In addition, the

theory and method of strong ionization discharge are emphasized in this paper. With extreme physical method and special technology, a strong ionization discharge of dielectric barrier is formed with the reduced electric field (the characteristic parameter of gas discharge) E/n more than 350Td and the average electron energy T_e more than 10eV. On collision with the electrons, most of the gas molecules are dissociated into electrons, ions, excited atoms or molecules, free radicals, photons and so on, which provides active particles to the mono-molecule chemistry. Thus the new matter and material can be produced on the molecular scale according to the preestablished model. The basic theory and technological method are provided for the application of chemical industry, environmental engineering and materials industry.

白希尧,男,1935年7月生。曾主持国家“七五”、“八五”重大科研攻关项目、国防科工委重大科学研究项目3项,省部委项目20余项。在国内外重要杂志及国际学术交流会议上共发表论文180余篇,其中被SCI、EI、ISTP收录多篇。获得国家发明奖、省部委科技进步奖及国外奖励14项。1988年被评为全国有突出贡献的专家;1989年全国劳动模范;首批享受国务院特殊津贴;全国第“七届”、“八届”人大代表;省、市特等劳动模范及优秀共产党员等20余项荣誉称号。获国家发明专利和实用新型专利20余项。