

# 电离放电化学的研究趋势\*

依成武 白希尧 胡又平 周建刚

(大连海事大学环境工程研究所,大连,116026)

**摘要** 概述了电离放电化学研究现状与发展趋势,认为今后的发展方向是应用特种新工艺实施高压强电离放电方法,激励气体分子分解、电离成离子、原子、激发态原子(及分子)和自由基等,按预定模型合成新物质、新分子,使常规难以进行的化学反应得以进行或加速进行。并举例说明了强电离放电化学在化学工业、环境工程和材料工业等方面将具有极其广阔的应用前景。

**关键词** 强电离放电 非平衡等离子体 化学定向反应

利用外加电场可以有效地把能量直接传递给反应体系中的气体分子,发生气体放电,产生非平衡等离子体,并可应用于某些化学反应过程。为了传递给气体分子足以能够进行化学反应的能量,通常是在低气压(0.001 33 ~ 1.33kPa)条件下进行的,它只能进行稀薄气体的等离子体化学反应。可用射频(13.56 MHz)、微波(2 450 MHz)和直流高压激发辉光放电的方法,直接向反应体系中的气体分子传递能量。作为一种直接向反应体系施加能量的方法,已在等离子体化学合成与分解、溅射制膜、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应用,取得了引人瞩目的应用效果。但是由于化学反应受到“小能量”、“高浓度”条件制约,以致于向气体反应体系传递能量是相当困难的,一些需要特大活化能的化学反应很难实现。大多数工业应用需在常压或加压(高气体浓度)高质量流量条件下进行的,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。因此,在高气压条件下产生非平衡等离子体的强电离放电化学研究,将成为气体电子学、气体放电物理学、单分子化学等

学科的前沿研究课题<sup>[1,2]</sup>。

## 1 电离放电化学的研究趋势

1988年 Boenig 等人<sup>[3]</sup>在辉光放电条件下成功合成微量的  $N_2H_4$  (联氨)、 $H_2O_2$ 。1990年 Maezono 等人<sup>[4]</sup>,在压力为 0.08 kPa、Ar 作为活化剂的条件下,研究利用直流火焰状电晕放电,将  $CO_2$  浓度由 10% 降至 8%。1991年 Eiasson 等人<sup>[5]</sup>报导了等离子体合成  $NH_3$  研究。1994年 Tanaka 等人<sup>[6]</sup>在低压 650 Pa、高温 620 K 及 100 根铁丝的催化剂作用下,利用微波或射频放电,将  $N_2$ 、 $H_2$  分解、电离,经 2 h 后合成浓度为 1.5 mmol/g 的  $NH_3$ 。2000年 Zhang 等人<sup>[7]</sup>应用辉光放电方法,在 850℃ 以及  $Ni/\alpha-Al_2O_3$  催化剂作用下,使  $CH_4$  合成的转化率达到 98.2%。由于它们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

\* 国家自然科学基金重点资助项目(60031001);国家自然科学基金资助项目(69871002)。

量条件下进行的,它只适用于研究等离子体化学反应过程,成为一种重要实验手段<sup>[1,7]</sup>。

为了把非平衡等离子体化学推进到工程领域中去,不少科学家进行了大量电离放电化学的研究工作。1974年, Luk Yanov 等人<sup>[8]</sup>采用介质阻挡放电方法,在高气压下把 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 合成含氧的碳氢化合物醇、醛,其含量达到 1 083 μmol/min。1987年 Finlayson 等人<sup>[9]</sup>也采用介质阻挡放电方法合成了含氧的碳氢化合物醛。1997年, Kitavama 等人<sup>[10]</sup>采用强电离放电方法,获得 350 × 10<sup>-17</sup> V·cm<sup>2</sup> 以上的折合电场强度(单位 Td, 1Td = 10<sup>-17</sup> V·cm<sup>2</sup>),使电子平均能量超过氧分子的分解阈值 8.4 eV,臭氧质量分数达到了 18.2%,高于现在化学工业的一次反应产物的质量分数[NH<sub>3</sub> 为 14% ~ 15%]。1999年 Bai Mindong 等人<sup>[11]</sup>在 0.1 MPa 条件下,采用强电场电离放电方法成功的把 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 合成 NH<sub>3</sub>,其浓度达到 3 795 mg/m<sup>3</sup>。近期取得了突破性进展, NH<sub>3</sub> 合成浓度已达到 1.25%。预示着强电离放电方法大范围进入化学工业、材料工业、环境保护工程等大型工业领域的可行性,它必将促使电离放电化学应用研究取得新的进展。

## 2 强电离放电化学需要解决的问题

强电离放电化学实现工程化需要解决以下 3 个问题,(1)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的任何气体分子化学键断裂形成新物质所需要的活化能;(2)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;(3)如何实现用物理参数控制其化学反应方向、反应速率和反应产物。

强电离放电化学具有的诱人应用前景,促使不少科学家探索在高气压条件下进行非平衡等离子体化学反应研究。实现高气压非平衡等离子体化学反应的关键技术是形成强电离放电,近期在大连海事大学有了突破性进展已经把电场强度从现在的 10 ~ 50 kV/cm 提高到 100 ~ 1 200 kV/cm,等离子体中电子具有的平均能量从现在的 1 ~ 5 eV 提高到 10 ~ 30 eV<sup>[7]</sup>。等离子体中的电子具有的能量是按麦克斯韦规律分布的,大多数电子具有的能量足以使气体分子

发生电离、分解、分解电离、分解附着等一系列反应,在反应腔体内存在大量的光子、电子、离子、活性原子、激发态原子和分子、碎片等,为其化学反应提供了充足活泼粒子。罗莉等人<sup>[12]</sup>指出 ZeWcil 的“飞秒化学”理论阐述了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过程,其反应过程的时间尺度在数百飞秒量级。白春礼等人<sup>[13]</sup>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,使化学研究进入单分子化学阶段。

## 3 强电离放电化学的应用

在强电场气体电离放电过程中产生的高能电子足以切断任何气体分子的化学结合键,为化学反应提供必要的高浓度活性粒子,使常规难以进行的化学反应得以进行或者加速进行。因此,强电离放电化学可在许多领域得到应用。

### 3.1 治理外来入侵生物

采用强电离放电方法,可将 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 加工浓度达到质量分数 20% 以上羟基药剂。羟基具有极强的氧化性,与氟的氧化能力相当;它参与的生化反应属于游离基反应,杀死细菌、微生物的速度极快,具有广谱杀菌特性;剩余羟基最终产物是 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,无 2 次污染,是治理赤潮、船舶压载水(外来入侵生物)有效的新方法<sup>[14,15]</sup>。

### 3.2 内燃机尾气脱氮

当前净化内燃机尾气中 NO<sub>x</sub> 的主要方法是采用催化法(贵金属或稀土金属),由于阻力增加,有效效率降低 10%,需要定期更换再生。它可以去除尾气中大部分 HC 和 CO,但仍有相当部分 NO<sub>x</sub> 排放。应用强电离放电方法可以脱去尾气中 90% 以上的 NO,50% 以上的 NO<sub>x</sub>,而有效效率不降低,且不用再生更换。它将成为治理内燃机尾气中 NO<sub>x</sub> 的理想新技术<sup>[16]</sup>。

### 3.3 无吸收剂烟气脱硫资源化

用强电离放电方法<sup>[17]</sup>可将烟气中 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等充分电离分解,形成 OH 等氧化自由基,把 SO<sub>2</sub> 直接制成化工重要原料 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,且不产生任何污染物,SO<sub>2</sub> 去除率接近 100%,为治理“酸雨”和工业生产硫酸提供一种低成本、可行的方法。

### 3.4 纳米材料制取

目前纳米技术越来越引起世界各国的高度重视,都在寻找一种有效制取纳米材料的方法。而高压非平衡等离子体是制取第一类纳米固体材料的理想手段<sup>[8]</sup>,适于工业化生产纳米材料。可以制备优异的隐身材料和光吸收材料、红外反射材料、纳米催化材料、超微传感器和有效助燃剂等。

### 3.5 新物质合成

实现在高压条件下,应用强电离放电方法,按预先设计工艺流程进行无机、有机物合成新物质。现已实现了 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 合成 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 合成 $\text{NH}_3$ <sup>[19]</sup>以及甲烷偶联制取 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$ 等烃化合物等。

### 3.6 强化内燃机燃烧与改善尾气污染

高能电子能使进入燃烧室的气体处于激发、离解和电离状态,成为燃烧反应的活化中心。能加速燃油裂解反应,强化催化整个燃烧过程。可提高燃烧效率10%,使尾气污染物降低40%左右。

### 3.7 有害气体分解

采用强电离放电方法可以使有害物质分子键断裂,把苯、甲苯、二噁英、氟化物、氯化物和汞等有机、无机有害气体分解成无害物质。

### 3.8 高效率高浓度臭氧的产生

用强电离放电方法使臭氧产生方法有一系列突破,臭氧浓度从现在 $40 \text{ g/m}^3$ 提高到 $250 \text{ g/m}^3$ ,产生效率从 $50 \text{ g/kWh}$ 提高到 $100 \text{ g/kWh}$ <sup>[20]</sup>。

### 3.9 高压下等离子体材料表面改性

当今非平衡等离子体往金属表面渗N,是在低压(1.33 Pa)条件下进行的。强电离放电方法是在高压(0.1 MPa)条件下往金属表面渗N,改善金属表面性能,它更具有大规模工业应用意义,节省大量能源。也可以用于高分子纤维改性,提高纺织品档次。

### 3.10 制取新分子

应用高压气体放电加速电子,其平均能量可达30 eV左右,足以把任何气体离解成原子、激发态原子、原子离子及自由基等,再按预先设计模型合成新分子。应用高压放电方法把 $\text{N}_2$ 分子离解成 $\text{N}$ 、 $\text{N}^*$ 、 $\text{N}^+$ 和 $\text{N}^\cdot$ 等。在特定的工艺条件下,制取具有奇异爆炸能力的新分子 $\text{N}_5$ 。将比卡尔、克里斯特在真空条件下制取 $\text{N}_5$ 的产率高出 $10^4 \sim 10^5$ 数量级,而更

加具有工业化生产意义。

## 4 结束语

应用强电场气体电离放电的理论和方法,产生的高能电子足以切断任何气体分子的化学结合键,为化学反应提供必要的高浓度活性粒子,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。它的新研究进展促进了工业生产和科学技术的快速发展,为其在化学工业、材料工业和环境保护工程等方面的大规模应用奠定了基础,必将对解决21世纪人类化学能源、材料、环境等问题做出一定的贡献。

### 参考文献

- [1] Eliasson B., Kogelschat U. . IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, 19(6): 1063 ~ 1077
- [2] 白希尧, 张芝涛, 白敏冬等. 自然杂志, 2000, 22(3): 156 ~ 160
- [3] Boening H. V. . Lancaster: Terhomic, 1988: 371 ~ 47
- [4] Maezono I., Chang J. S. . IEEE Trans. Ind. Applicat, 1990, 26(4): 651 ~ 655
- [5] Tanaka S., Uyama H., Matsumoto O. . Plasma Chem. Plasma Process., 1994, 14(4): 491 ~ 504
- [6] Yong Zhang, Wei Chu, Weimin Cao and et al. Plasma Chem. Plasma Process., 2000: 137 ~ 144
- [7] Roth J. R. . Industrial plasma engineering/Vol. 1: Principles. University of Tennessee Knoxville, TN USA, IOP Publishing Ltd, 1995: 98 ~ 210
- [8] Luk'yanov V B, Eremeev A P, Nesmeyanov An N. Russian J of phys chem., 1974, 48(4): 531 ~ 533
- [9] Finlayson D, Geoffrey J. US Patent, 1987, (1): 986 ~ 991
- [10] Kitayama J, kuzumoto M. J. Phys. D: Appl. Phys, 1999, 32: 3 022 ~ 3 040
- [11] Bai M. D., Bai X. Y., Zhang Z. T. Plasma Chem. Plasma Process., 2000, 20(4): 511 ~ 520
- [12] 罗 莉, 周建英. 物理, 2000, 29(3): 141 ~ 147
- [13] 白春礼, 苏 明. 世界科技研究与发展, 2000, 21(4): 12 ~ 15
- [14] 白希尧, 白敏冬, 周晓见. 自然杂志, 2002, 24(1): 1 ~ 9
- [15] 白希尧, 白敏冬, 杨 波. 自然杂志, 1998, 16(4): 35 ~ 37
- [16] 郭广勇, 白希尧, 初庆东等. 交通环保, 2001, 128(6): 28 ~ 31
- [17] 白希尧, 张芝涛, 白敏冬等. 科学通报, 1995, 47: 321 ~ 322
- [18] 白敏冬, 白希尧, 付 锐. 科学通报, 1995, 40(3): 240 ~ 242
- [19] 白敏冬, 白希尧, 张芝涛. 应用化学, 1998, 15(5): 71 ~ 73
- [20] 葛本昌树. エネルギー資源, 1999, 20(5): 26 ~ 28

(收稿日期 2003-03-24)

# 叶酸电化学测定的研究现状<sup>\*</sup>

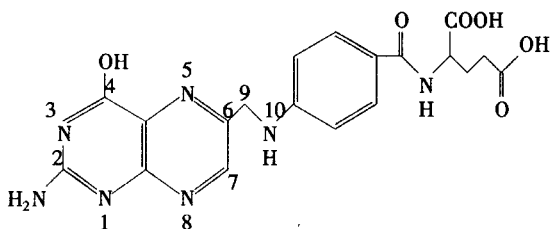
王福民

(渭南师范学院化学系, 陕西 渭南 714000)

**摘要** 叶酸作为维生素,是维持生物体正常生命过程所必需的一类有机物质。叶酸在天然样品中含量很低,组成复杂而且稳定性差,因此叶酸在所有维生素研究当中,很可能是对分析工作者的最大挑战。引用了50篇参考文献对叶酸的电化学研究现状进行了全面的综述。

**关键词** 叶酸 电化学 药物 研究现状

叶酸(folate)是具有蝶酰谷氨酸分子结构的一类化合物的总称,属于水溶性维生素B族,其母体蝶酰谷氨酸的化学名称为N-[4-[2-氨基-4-羟基-6-蝶啶基]甲氨基]苯甲酰基]-L-谷氨酸。其结构如下:



蝶酰谷氨酸可以具有不同的氧化态,其N-5和N-10位置上还可以携带各种一碳单位,通过肽键连接的谷氨酸数量也可以不同,因此叶酸在食物和生物体内构成了一类众多的具有生物活性的化合物。

叶酸作为维生素,是维持生物体正常生命过程所必需的一类有机物质,虽然需要量很少,但对维持健康十分重要。生化与医学研究者已证明,叶酸作为一种辅酶,对嘌呤、嘧啶、核酸、蛋白质的生物合成、细胞分裂和生长具有特别重要的作用<sup>[1]</sup>。缺乏叶酸,容易导致生理功能低下及某些疾病如巨幼红细胞贫血症、胃肠功能紊乱、智力退化及神经管畸形新生儿的发生。我国婴幼儿中与叶酸缺乏有关的营养性贫血占72%<sup>[2]</sup>。近年来,叶酸日益成为医学、生物学和化学研究领域的热点之一。充分利用电化学在分析方面不需要分离的长处,与HPLC等现代技术相结合,必将使叶酸的研究进一步向广度和深度发展,特别是利用伏安法技术研究其氧化还原性对阐明许多与之有关的反应机理有重要意义。现将与检测方法特别是电化学方面的研究进展情况,综述如下。

## Study Trend of Ionization Discharge Chemistry

Yi Chengwu Bai Xiyao Hu Youping Zhou Jiangang

(Environmental Engineering Research Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026)

**Abstract** The research situation and developmental trend of ionization discharge chemistry are described, and the developing direct in the future is the method of strong ionization discharge by using new special technology at high pressure is advanced in this paper. Activated gas molecular are ionized and dissociated to ions, atomic ions, atoms and free radicals pressure. Activated gas molecular are ionied and dissociated to ions, atomic ions, atoms and free radicals etc, and new substances or molecular are synthesized under designed model in advanced. The chemical reation which is difficult to be carried out in conventional method can be carried out or done accelerated. Therefore, strong ionization discharge chemistry will has a wide perspective of application in chemical industry material industry and enviromental engineering.

**Key words** strong ionization discharge non-equilibrium plasma Chemical oriented rection

\* 陕西省自然科学基金资助项目(2001H19);陕西省教育厅专项科研基金资助项目(01JK070)