

高压非平衡等离子体化学及应用基础研究*

白希尧 张芝涛 白敏冬 朱巧英

(大连海事大学环境工程研究所 大连 116026)

摘要 文章概述了气体放电、非平衡等离子体化学研究现状与发展趋势,提出了高压非平衡等离子体新概念,应用特种新工艺实施高压强电场($>400\text{ Td}$)放电获得高能($>10\text{ eV}$)电子的方法,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。高压非平衡等离子体化学具有极其广阔的应用前景。

关键词 高压非平衡等离子体、高能电子、化学定向反应

NON EQUILIBRIUM PLASMA CHEMISTRY AT HIGH PRESSURE AND ITS APPLICATIONS

BAI Xi-Yao ZHANG Zhi-Tao BAI Min-Dong ZHU Qiao-Ying

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

Abstract A review is presented of research and development of gas discharge and non-equilibrium plasma including, new ideas of non-equilibrium plasma at high gas pressure. With special technology, strong electric fields ($>400\text{ Td}$) can be achieved by which electrons are accelerated suddenly, becoming high energy electrons ($>10\text{ eV}$) at high pressure. On impact with the electrons, the gas molecules dissociate into ions, atomic ions, atoms and free radicals, and new substances or molecules can be synthesized through custom design. Chemical reaction difficult to achieve by conventional method can be realized or accelerated. Non-equilibrium plasma chemistry at high pressure has wide application prospects.

Key words high pressure non-equilibrium plasma, high energy electron, chemical oriented reaction

当前各国学者正在努力寻找一种直接向反应体系中气体分子传递高能的方法。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,反应腔里将发生气体放电,产生非平衡等离子体,这种能量传递方法是有效的和经济的,并可以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($1.33\text{ Pa} - 1.33\text{ kPa}$)条件下进行的,它只能进行稀薄气体的等离子体化学反应。用射频(13.56 MHz)、微波(2450 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。此时电子从电场获得的平均能量可达 $2 - 8\text{ eV}$ 。由于存在麦克斯韦电子能量分布规律,其中能够引起气体分子分解和电离的电子占有量很有限,即使这样,一部分高能电子也能引起气体分子发生分解、电离反应。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,为此需要真空系统和具有严格密封的真空罩

反应器,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,仅限于能够放置在小型或者有限空间的真空罩内进行微量气体的化学反应^[1]。大多数工业活动需在常压或加压(高气体浓度)条件下进行,尤其是化学工业、环境保护工程和材料工业等方面不具备在低气压条件下进行化学反应的工艺条件。为此不少科学家探索在高压($\geq 0.1\text{ Pa}$)条件下电子如何从外加电场取得高能的方法,现已成为了各国气体电子学、气体放电学、等离子体化学等学科的前沿研究领域。

1 气体放电与非平衡等离子体产生

近几十年来,气体放电产生等离子体研究非常

* 国家自然科学基金资助项目,辽宁省科学技术基金资助项目,辽宁省科技攻关项目

1999-11-26 收到初稿,2000-01-26 修回

活跃,生产和科学技术的发展促进了气体放电研究.它的新研究进展促进了工业生产和科学技术的快速发展,为合成新物质、新材料及进行环境污染治理等提供了新技术、新方法、新工艺,推动工业生产和科学技术进步.

工业生产、科学研究等方面希望能用气体放电方法取得具有高电子浓度、大电子能量的非平衡等离子体.根据气体放电电离强度,气体放电分为强、弱电离放电非平衡等离子体2种,如表1和图1所示.从图1和表1可知,只有电子浓度、电子能量大于 $10^{15}/\text{cm}^3$ 、 10eV 时,方能满足化工、材料、环保工业及科学研究需要.

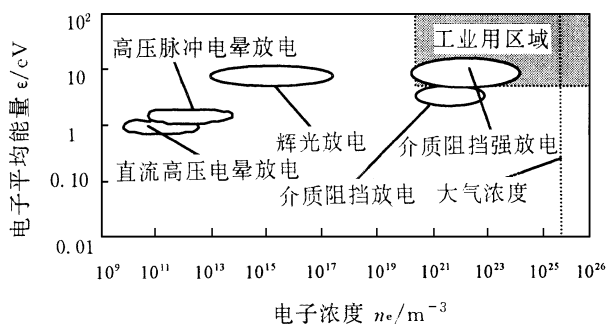


图1 非平衡等离子体运行状态

表1 气体放电等离子体分类参数表^[2]

类别	(n_e/n)	$\lg n_e$	$\lg T_e$
弱电离放电等离子体	$<10^{-4}$	11	4
强电离放电等离子体	$>10^{-4}$	15	5

目前用于工业规模的气体放电可分为直流高电压电晕放电、高压脉冲电晕放电、介质阻挡放电及辉光放电4种.前3种属高压(高浓度)气体放电,最后1种属低气压放电.这4种放电的电子浓度、电子能量均低于 $10^{15}/\text{cm}^3$ 、 10eV ,属弱电离放电,难以满足大规模工业生产活动和科学研究的要求.从图1可见,只有介质阻挡强放电属于强电离放电,其电子浓度、电子能量大于 $10^{15}/\text{cm}^3$ 、 10eV ,可以满足工业、科学研究的需要.如何用强电离放电方法产生具有高电子浓度、大电子能量的非平衡等离子体,成为科学技术工作者研究的新领域、新焦点.

2 非平衡等离子体化学

化学是在分子层次上研究物质变化的科学,是在原子或原子团层次上进行重新组合反应的,这就需要外界提供反应所需的活化能.由于物质多呈密集的凝聚态,参加反应气体大多是“高浓度”,以致向

反应体系持续传递高能量是相当困难的,一些需要特大活化能的化学反应,采用现有的技术很难加以实现,限制了化学研究范围.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,应用物理的极端方法可以使物质的状态发生变化,这种物理因素的变化有可能导致化学变化或影响化学反应进行.实际是分子中电子运动、分子中原子间相互作用力、原子和分子的受激与电离等微观的形态,决定了物质的性质和化学反应能力.为此应用电场向反应腔体内的气体分子直接传递能量,电子从电场中获得的能量和电子浓度如表2所示.具有足够大能量的电子与气体分子进行非弹性碰撞,电子把能量又传递给参加反应的气体分子,腔内气体产生大量的离子、电子、激发态的原子和分子、自由基等,为其化学反应提供极活泼的活性粒子.它们左右了物质的性质和化学反应能力,实现了在接近室温条件下使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变得容易进行,为化学反应提供了一种有效的新方法.

表2给出了辉光放电^[3]、介质阻挡放电^[2](是介质阻挡弱电离放电简称)、介质阻挡强放电(是介质阻挡强电离放电简称)等3种适合工业应用的放电方式及其相对应的非平衡等离子体参数.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极少一部分电子所取得的能量接近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激励能量.只有介质阻挡强电离放电过程,电子获得平均能量达到 $10-23\text{eV}$,才能基本上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,而辉光放电的电子浓度比介质阻挡放电的电子浓度低4-5个数量级.只有介质阻挡强放电方能满足化工生产过程“高能量”、“高浓度”要求.介质阻挡强电离放电是满足工业性生产需要的非平衡等离子体化学反应最理想方法.

按照化学反应过程的气体压力(或者气体浓度)

表2 具有较高电子能量的非平衡等离子体参数表*

类别	压力 / Pa	电子浓度 / cm^{-3}	电子平均能量/eV	气体温度 / K
辉光放电	$1.33-1.33$	10^9-10^{12}	$2-5(8)$	$300-500$
介质阻挡放电	$\geq 0.08\text{ M}$	$10^{14}-10^{15}$	~ 5	$300-500$
介质阻挡强放电	$\geq 0.08\text{ M}$	$10^{15}-10^{16}$	$10-23$	$300-500$

* $1\text{eV}=11600\text{K}$

的不同,可把非平衡等离子体化学分成高压非平衡等离子体化学、低气压非平衡等离子体化学两种。

3 低气压非平衡等离子体化学

低气压非平衡等离子体(有人不确切地称之为非平衡等离子体)是在 1.33 Pa—1.33 kPa 低气压条件下,由射频、微波、直流高压激发辉光放电产生的非平衡等离子体。其电子平均能量可达 1—5 eV(或 8 eV),而气体分子温度很低,稍高于室温,能量约为 0.04 eV^[1]。

早在 200 多年前,人们就已经注意到气体放电会发生某些特殊的化学反应。进入 20 世纪 80 年代,低气压非平衡等离子体表面渗氮研究有了进展,它是将 N₂, H₂ 气体激发、离解后产生 N, H, NH⁺, NH₂⁺ 等活性粒子,在电场的作用下轰击工件表面而形成一层致密的氮化层,同时,由于固体表面的催化作用,在反应体中合成出了微量的 NH₃^[4]。近期, I. Maezono, J. S. Chang 和 Xie 等人研究了在直径为 25 mm 的反应器里发生直流火焰状放电,在气体流量为 0.7 L/min、压力为 0.08 kPa 的条件下,在 Ar 气体参与下,应用等离子体对 CO₂ 气体进行分解的研究^[5,6]。

应用低气压非平衡等离子体的各种化学反应开发了一系列实用性很强的加工工艺,在等离子体有机合成、等离子体聚合沉积、等离子体引发聚合、等离子体表面改性、等离子体刻蚀和等离子体低温灰化等方面,已经取得举世瞩目的应用成果^[1]。

但由于具有高能非平衡等离子体必须在低压下才能获得,并需要有真空系统和具有严格密封的真空罩反应器,工艺过程复杂,反应物的收率和产率极低,由高频放电产生等离子体时,在几十到一百瓦的功率下,产物收率最好时只有每小时几十克左右。加上反应时只能注入微量的反应气体,故不能进行较高浓度或高浓度气相,或者气-固相,或者气-液相之间化学反应。低气压非平衡等离子体化学的应用领域具有极大局限性。

4 介质阻挡强电离放电形成方法

4.1 电场强度与电子能量关系

通常在高气压(≥0.1 MPa)条件下,电场只能向气体反应体系中气体分子传递有限能量,在反应腔体的电极间将发生电晕放电、介质阻挡放电和弧光

放电三种状态中的一种形式。后者属于平衡(热)等离子体,前两种虽然能产生非平衡(冷)等离子体,但由于电子获得平均能量低,不足以使大量气体分子产生分解、电离过程。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 P)成函数关系,故用折合电场强度 E/n 来表征电子从电场取得平均能量值,进而确切表征了气体放电强度、电离强度。电子获得能量与折合电场强度的函数关系如图 2 所示。电子能量值受临界击穿电场强度 E_c 、气体浓度 n (或气压 P)的制约。减少气体浓度也可以增加电子能量,低气压辉光放电就是一例。高压条件下取得大电子能量是件十分艰难的研究课题。当前高压气体放电技术广泛应用于电收尘器、静电消除、静电分选及臭氧产生等方面。

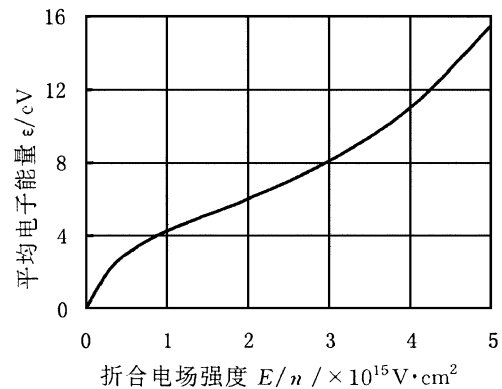


图 2 电子平均能量与折合电场强度关系曲线图
(Td 为折合电场强度单位, 1 Td = 10⁻¹⁷ V·cm²)

高压气体放电及其参数如表 3 所示。从表中数据可知,由于目前物理实验技术的限制,在直流高压电晕放电、高压窄脉冲电晕放电和介质阻挡放电过程中,电子从外加电场取得的平均能量仅为 1.5 eV, 3.0 eV, 5.0 eV。电子能量是按麦克斯韦分布规律分布的,如图 3 所示,只有一小部分电子取得的能量达到分解、电离的能量级,不足以使大多数气体分子被激励到分解、电离的高能态。以介质阻挡放电为例,具有能把基态氧分子 O₂(X³Σ_g)激励到离解高能态 O(B³Σ_u)上的电子仅占有 17.4%,氧分子被分解成氧原子 O(³P), O(¹D);能达到离解氮分子能量的电子仅占有 0.5%。故直流高压电晕放电、高压窄脉冲电晕放电以及介质阻挡放电都难以满足高浓度非平衡等离子体化学反应的需要。当电场强度达到 400 Td, 800 Td 时,能达到离解氧分子能量的电子占有量分别增加到 47.7%, 80.0%;达到离解氮分子能量的电子占有量分别增加到 7.4%, 40.1%。只要电场强度达到 400 Td 以上,就能做到向“高浓度”气

体中分子持续传递“大能量”,解决了一些需要特大活化能的化学反应难题,为化学家提供用“大能量”激活“高浓度”反应体系中气体的新方法。

表3 高气压气体放电种类及其相关参数表

成熟度	气压 / Pa	放电种类	折合电场强度 / Td	电子浓度 / cm^{-3}	电子平均能量 / eV
现有技术	~0.1 M	直流高压电晕放电	< 38	< 10^6	< 1.5
	~0.1 M	高压脉冲电晕放电	< 79	< 10^7	< 3
研究中	~0.1 M	介质阻挡放电	~ 173	$10^{14} - 10^{15}$	~ 5
	~0.1 M	介质阻挡强放电	400—800	$10^{15} - 10^{16}$	10—23

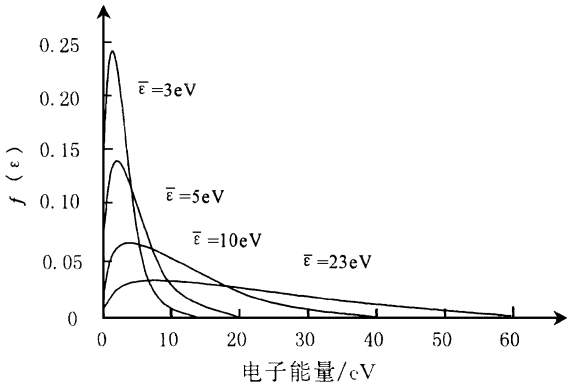


图3 等离子体中的电子能量分布曲线图

根据非平衡等离子体化学反应的强度,把介质阻挡放电分成介质阻挡弱、强电离放电两种:折合电场强度 $E/n < 300 \text{ Td}$ 称为介质阻挡弱电离放电;折合电场强度 $E/n > 300 \text{ Td}$ 称为介质阻挡强电离放电.只有介质阻挡强电离放电方能满足非平衡等离子体在化学工业、材料工业及环保工业等方面的应用需要。

4.2 介质阻挡强电离放电的形成

形成介质阻挡强电离放电原理如图4所示.在放电电极和接地极之间加上 f 为 10 kHz 、电压 V_{m-m} 为 10 kV 的脉冲电流电场,得到放电能流密度 I 为 2.1 W/cm^2 ,上升速率 dv/dt 为 $0.5 \text{ kV}/\mu\text{s}$.在放电间隙里形成大于 400 Td 的强电场,电子从电场获得大于 10 eV 的平均能量,其电子密度可达到 $10^{15}/\text{cm}^3$ 以上.在整个放电间隙发生极其密集的无规则微放电,从整体来看,介质阻挡强电离放电貌似匀强

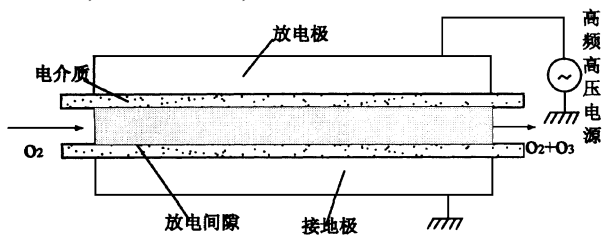


图4 强介质阻挡放电原理结构图

的辉光放电,如图5所示.近期研究工作已达到 $E/n = 1000 \text{ Td}$ 、 $\epsilon = 30 \text{ eV}$ 水平。

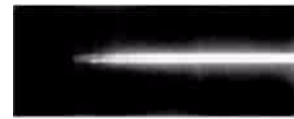


图5 强介质阻挡放电区照片

(在 0.1 MPa 和 $E/n > 400 \text{ Td}$ 条件下,放电间隙形成貌似匀强辉光放电照片)

4.3 电介质

电介质层的材料及加工工艺成为得到介质阻挡强放电的关键技术.用等离子体喷冶或冶贴方法,在 $400 \text{--} 800 \text{--} 1600 \text{ cm}^2$ 的放电电极、接地极表面上形成十分均匀密实的 α 型 Al_2O_3 极薄的电介质层.为了形成介质阻挡强电离放电,对电介质有着极严格的物理、化学要求,其相关参数如下:体积密度 $\geq 3.8 \text{ g/cm}^3$;导热率 $\geq 21 \text{ W/m}\cdot\text{K}$;体积电阻率 $\geq 10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$;热膨胀系数为 $(6.5 - 7.5) \times 10^{-6} \text{ mm}/\text{C}$;表面粗糙度 R_a 为 $0.25 - 0.5 \mu\text{m}$;临界击穿电场强度为 $\geq 400 \text{ kV/cm}$;相对介电常数 ≥ 10 ;介质损耗 $< 3.9 \times 10^{-4}$;吸水率为 0.0% ;介质厚度 $< 0.5 \text{ mm}$;抗弯强度 $> 280 \text{ MPa}$;矫曲度为 $0.404 \text{ mm}/100 \text{ mm}$.放电电极面积达到 400 cm^2 以上,就有可能满足当前科学研究及某些化学工业生产的要求。

5 高气压非平衡等离子体化学

5.1 高气压非平衡等离子体化学形成

如前所述只有在介质阻挡强放电才能在高浓度气体条件下得到高能电子.此时,高能电子便成为一把十分锋利的“电子剪刀”,足以切断任何气体分子的化学结合键,使常规难以进行的化学反应得以进行或加速进行,可按预定设计模型合成新物质或者进行聚合反应.实现了用电场、边界、鞘层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、热、加减压、光以及催化剂等多种条件。

高气压非平衡等离子体化学反应工艺及能流如图6所示.根据反应气体的活化能需要值,由等离子体腔体电场传递给气体分子,气体发生分解、电离反应.通过控制器控制高压发生器的输出波形、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,通过电场直接向腔体内气体传递化学反应所需要的能量.在腔体内产生的光子、电子、离子、自由基,以及具有活性的原

子、激发态原子、活性分子碎片等通过定向化学反应腔体后合成了预先设计的新物质,其定向反应是通过电场、边界、鞘层等参数控制实现的。从图6可以看出,高压非平衡等离子体化学大大地简化了化学反应流程。

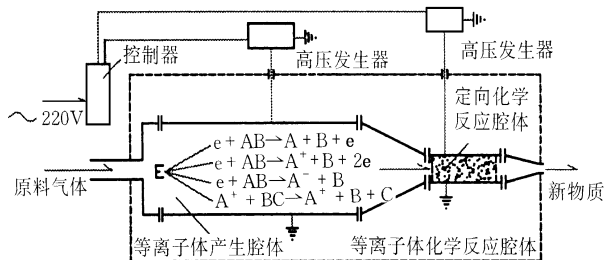


图6 等离子体化学反应及其能量流程图

近期的研究表明,可以实现人们长期梦寐以求的能向高浓度气体提供原子或原子集团重新组合需要的活化能,为化学合成新物质提供新方法、新工艺。

5.2 高压非平衡等离子体化学应用

5.2.1 制取纳米材料

高压非平衡等离子体是制取第一类纳米固体材料的理想方法^[7],适于纳米材料的工业化生产,可以制备性能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、有效助燃剂等。纳米材料将成为材料科学领域的一颗奇异新星。

5.2.2 高浓度非平衡等离子体化学合成新物质

实现在高压条件下,应用非平衡等离子体化学方法,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 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 合成 NH_3 ^[8]以及甲烷偶联制取 $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$ 等烃化合物等。

5.2.3 制取新分子

应用高压气体放电加速电子,其平均能量可达 30eV 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 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 N_5 。将比卡尔、克里斯特在真空条件下制取 N_5 的产率高出 $10^4 - 10^5$ 数量级,而更加具有工业化生产意义。

5.2.4 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,它们成为燃烧反应的活化中心,加速燃油裂解反应,强化催化整个燃烧过程,提高燃烧效率 10% ,降低了尾气污染物 40% 左右。

5.2.5 汽车尾气净化

当前净化汽车尾气的主要方法是采用催化剂法(贵金属或稀土金属),由于阻力增加,有效效率降低 10% ,还要定期更换再生。解决不了净化 NO_x 污染,应用高能电子方法可以同时净化掉 85% 以上 $\text{NO}_x, \text{CO}, \text{CH}$ 等污染物,有效效率不降低,不用再生更换,是一种理想净化汽车尾气的方法。

5.2.6 高压下等离子体材料表面改性

目前,非平衡等离子体往金属表面渗 N 是在低气压(1.33Pa)条件下进行的。高能电子方法是在高压(0.1MPa)条件下往金属表面渗 N 。它可以改善金属表面性能,节省大量能源,更具有大规模工业应用意义。它也可以用于高分子纤维改性,提高纺织品档次。

5.2.7 产生高效率高浓度臭氧

用高能电子方法可使臭氧产生方法有一系列突破,臭氧浓度从现在的 $40\text{g}/\text{nm}^3$ 提高到 $240\text{g}/\text{nm}^3$,产生效率从 $50\text{g}/\text{kWh}$ 提高到 $200\text{g}/\text{kWh}$ ^[9]。

5.2.8 烟气脱硫、脱硝新方法

用高能电子方法有效地解决了高压窄脉冲等离子体化学脱硫方法的铵盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 回收难题,将为烟气脱硫脱硝提供一项高效、低成本的新方法^[10]。

5.2.9 分解有害气体

用高能电子方法可以分解苯、甲苯、二恶口英、氟化物、氮化物、汞等有机、无机有害气体。

6 结束语

总之,高压下取得高能电子的理论和方法是电子学、化学、物理学和高电压放电工程学等相互渗透、交叉融合形成的新的研究领域,新的学科生长点。研究的最终目的在于粒子内态变化所产生的活性粒子及其进行的化学反应。只有选择合适的反应体系,并控制适宜的反应条件,按预定模型进行化学反应,方能获得预期的化学反应效果,得到预先设计的新反应生成物。

参 考 文 献

- [1] 赵化侨. 等离子体化学与工艺. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993. 189-314 [ZHAO Hua-Qiao. Plasma Chemistry and Processing. Hefei: Publishing House of the University of Science and Technology of China. 1993. 189-314 (in Chinese)]

(下转第 435 页)