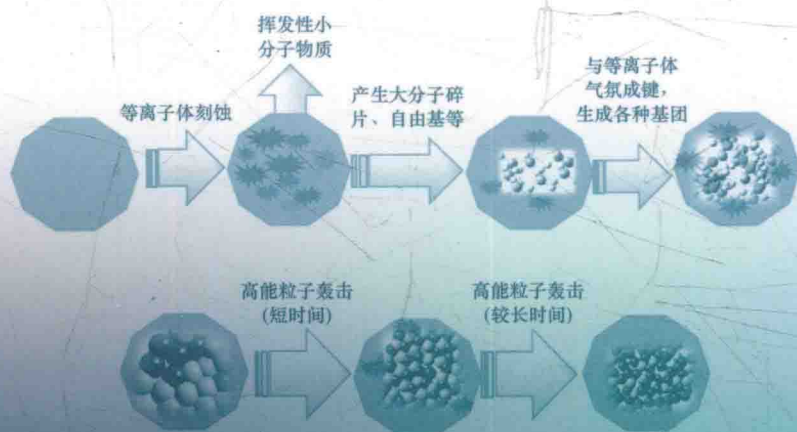


低温等离子体表面修饰技术 在催化剂材料制备中的应用

■ 李凯 王驰 宁平 孙鑫 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

低温等离子体表面修饰技术在 催化剂材料制备中的应用

李凯 王驰 宁平 孙鑫 著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2017

内 容 提 要

低温等离子体表面修饰技术在催化剂材料制备中具有广泛的应用前景,近年来受到国内外学者的广泛关注,取得了令人瞩目的研究成果。

本书全面系统地介绍了低温等离子体表面修饰的基础理论,及其在催化剂材料制备中的应用,将近年来国内外在该领域的研究成果吸收并加以总结,体现了国内外该学科的最新研究进展。本书重点讨论了低温等离子体表面修饰技术在碳基材料中的应用及其修饰机理,同时也总结了低温等离子体表面修饰技术在其他材料中的应用。

本书可供从事低温等离子体表面修饰技术的科技人员参考,也可作为相关专业的教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

低温等离子体表面修饰技术在催化剂材料制备中的应用/
李凯等著. —北京:冶金工业出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-5024-7506-2

I. ①低… II. ①李… III. ①低温—等离子体—表面
性质—修饰—应用—催化剂—材料制备 IV. ①TQ426. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 112238 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7506-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2017 年 7 月第 1 版, 2017 年 7 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 11.5 印张; 221 千字; 172 页

46.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前言

早在 19 世纪 30 年代,人们就通过气体放电的研究对等离子体进行了系统的认识,而等离子体概念的建立则在 20 世纪初,即由大量具有相互作用的带电粒子组成的有宏观时空尺度的体系。等离子体化学反应的研究在短短数十年的发展过程中,就在电子学、化学、物理学、医药学、生物学、高分子科学、环境科学、材料学、冶金化工、轻工纺织等领域以应用为中心的技术开发表现出强劲的发展势头。直到 20 世纪 70 年代末,它已发展成为一门独立的分支学科,各种材料的高功能化高附加值化加工、反渗透膜与气体分离膜的制备以及等离子体引发聚合超高分子量化合物等,让人目眩的新技术一个个被开发出来。这些技术可以实现传统化学所不能进行的反应,实现高功能化高附加值的表面处理,节能无污染的清洁型环保技术,国际科学界早在 20 世纪 80 年代就预言,这是未来最有希望在各个领域取代传统湿法加工工艺的革新技术。

根据粒子温度的差异,可分为热平衡等离子体或热等离子体 (thermal plasma) 和非平衡等离子体或低温等离子体 (non-thermal plasma)。热等离子体中,电子与其他粒子的温度相等,一般在 5000K 以上。在低温等离子体中,电子温度高达 $1\sim 10\text{eV}$,即数万度,而其他粒子的温度只有 $300\sim 500\text{K}$ 。目前,在催化剂材料改性领域应用较多的是低温等离子体。其产生方式很多,常见的有气体放电法,包括电晕放电、介质阻挡放电、表面放电等。低温等离子体撞击材料表面时,不仅可以发生物理撞击作用,还可以对材料表面进行化学侵蚀。材料的表面改性是通过断开或激活材料表面的旧化学键并形成新的化学键才能实现,而低温等离子体中的各类粒子具有足够的能量以断开材料

表面的旧化学键。利用低温等离子体完全可以破坏材料表面的旧化学键继而形成新键，从而赋予材料表面新的特性。

低温等离子体对催化剂表面改性的方法通过常有的等离子体处理、等离子体沉积聚合和等离子体引发的接枝聚合等。等离子体处理一般是指非聚合性气体（非反应性气体如 He、Ar 等和反应性气体如 O₂、CO₂、NH₃ 等）的等离子体对材料表面的物理的或化学的作用过程。处理中，等离子体中的自由基、电子等高能态粒子与材料的表面作用，通过刻蚀与沉积作用发生降解和交联等反应，在材料表面产生机型基团、自由基等活性基团，从而可实现材料的亲水化等处理。等离子体聚合是将材料暴露于聚合性气体中，表面沉积一层较薄的聚合物膜。相比众多化学改性，如酸碱改性、氧化改性等，等离子体可以使材料在结构上形成高度交联，使材料的热稳定性、化学稳定性、力学强度、生物相容性等性能得到提高。利用等离子体表面产生的活性自由基引发目标官能团的接枝聚合，可使材料表面具有永久的亲水性。另外低温等离子体表面修饰还具有环保、高效、不影响材料基本固有性能、适用性广泛、反应温度低、工艺简单、操作方便等优点。

目前，低温等离子体对催化剂材料的表面改性研究尚未形成一个完善的体系，许多机理还处于探索研究阶段。近年来，国内外科研工作者利用该技术对催化剂材料进行了一系列探索性研究。等离子体表面处理是经何种历程进行的，活性基团是什么等，许多疑问都尚未得到明确的解答。但在技术革新日新月异的今天，催化剂制备领域的人们渴望了解等离子体表面修饰技术的呼声很高，而目前我国尚无系统论述等离子体表面修饰技术的著作。本书对低温等离子体基础物理理论，低温等离子体表面修饰技术及其在催化剂领域的应用与实践作了尽可能系统详尽的阐述，为表面改性领域提供了丰富、翔实的应用技术信息。本书完全从科学的立场对低温等离子体表面修饰技术展开论述，主要论述对象为对催化剂可引发物理/化学作用的非平衡等离子

体——低温等离子体，而作为热源应用的平衡等离子体——高温等离子体未涉及。

衷心希望本书能成为催化剂制备领域从事低温等离子体表面修饰试验及理论研究的科学工作者、工程技术人员以及高等学校师生的一部有价值的参考书，从而进一步推动低温等离子体表面修饰这一新兴的表面修饰技术及其应用技术在我国的发展取得更新的成就。

由于时间仓促，书中不妥之处，恳请广大读者批评指正。

作 者

2017年1月

目 录

1 概述	1
1.1 低温等离子体的发展	1
1.1.1 等离子体的定义	1
1.1.2 等离子体的特征参数	2
1.1.3 等离子体的基元反应	3
1.1.4 低温等离子体发生技术	8
1.1.5 等离子体相关应用	14
1.2 介质阻挡放电 (DBD) 概述	20
1.2.1 DBD 的定义及分类	21
1.2.2 均匀模式的 DBD	23
1.2.3 DBD 低温等离子体的应用	27
1.3 介质阻挡放电功率测量	30
1.4 低温等离子体表面修饰技术概述	32
1.4.1 低温等离子体表面修饰技术原理	32
1.4.2 DBD 等离子体在材料制备中的应用	34
2 低温等离子体表面修饰技术在脱硝催化剂制备中的应用	40
2.1 低温等离子体改性锰氧化物催化剂催化氧化 NO	40
2.1.1 催化剂的制备及低温等离子体表面修饰	40
2.1.2 催化剂的活性测定	41
2.1.3 低温等离子体表面修饰对 MnO_x 催化氧化 NO 能力增强的效果	42
2.1.4 修饰的输入能量对催化氧化 NO 能力增强的影响	46
2.1.5 NTPST 过程的探讨	47
2.2 低温等离子体协同 Mn-Co-Ce-O_x 催化剂低温催化氧化 NO	49
2.2.1 试验方法与装置	49
2.2.2 $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ 等离子体下 NO 的脱除	50
2.2.3 NTP 对催化氧化 NO 的影响	52
2.2.4 不同输入能量密度对催化氧化 NO 的影响	53
2.2.5 有/无 NTP 条件下催化剂的抗硫性能	54

2.3 低温等离子体改性碳纳米管及其低温 SCR 脱除 NO_x	55
2.3.1 催化剂制备	55
2.3.2 催化剂活性评价	57
2.3.3 低温等离子改性对 MWCNTs 结构和性质的影响	57
2.3.4 改性 MWCNTs 负载 MnO_x 催化剂的低温 SCR 性能	62
小结	72
3 有机硫净化催化剂 (COS 、 CS_2)	73
3.1 试验方法与装置	73
3.1.1 研究技术路线及试验系统	73
3.1.2 催化剂制备	74
3.1.3 催化剂表征	77
3.2 平行板式 DBD 改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化水解 COS	77
3.2.1 不同修饰条件对催化剂及其催化水解 COS 效果的影响	77
3.2.2 Gaussian 模拟计算分析	86
3.3 同轴式 DBD 改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化水解 CS_2	90
3.3.1 不同修饰条件对催化剂及其催化水解 CS_2 效果的影响	91
3.3.2 Gaussian 模拟计算分析	99
3.4 DBD 改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 同时催化水解 COS 和 CS_2	102
3.4.1 不同气氛修饰对催化剂及其同时催化水解 COS 和 CS_2 的影响	103
3.4.2 NTP 修饰对催化剂表面基团的影响	107
3.4.3 修饰过程推测	112
小结	113
4 无机硫净化催化剂 (H_2S)	115
4.1 试验方法和系统	115
4.1.1 催化剂活性测定及气体分析	115
4.1.2 催化剂的制备	116
4.1.3 DBD 反应器的研究及活性炭表面修饰	116
4.1.4 催化剂的表征	116
4.2 不同条件修饰对硫化氢吸附氧化的影响	118
4.2.1 不同放电气体处理对催化剂吸附氧化硫化氢的影响	118
4.2.2 输入电压对催化剂吸附氧化硫化氢的影响	120
4.2.3 处理时间对催化剂吸附氧化硫化氢的影响	124
4.2.4 放电气隙对催化剂吸附氧化硫化氢的影响	125

4.2.5 介质厚度对催化剂吸附氧化硫化氢的影响	129
小结	132
5 低温等离子体对碳基材料的改性机理的研究	134
5.1 碳基材料表面活性基团或官能团的引入	135
5.1.1 含氧官能团的引入	136
5.1.2 含氮官能团的引入	137
5.2 低温等离子体改性对碳基材料吸附性能的影响	139
5.3 低温等离子体改性对碳基材料物理结构的影响	140
5.3.1 表面形貌的变化	140
5.3.2 比表面以及孔结构的变化	142
5.3.3 其他物理性能的变化	143
5.4 低温等离子体改性对负载组分分散度的影响	144
小结	144
6 其他催化剂材料	146
6.1 纤维材料	146
6.1.1 低温等离子体改性碳纤维对其性能的影响	146
6.1.2 低温等离子体改性有机纤维对其性能的影响	150
6.2 石墨材料	151
6.2.1 低温等离子体在石墨烯的制备和改性中的应用	151
6.2.2 低温等离子体改性碳纳米管对其催化性能的影响	154
6.3 聚合物	156
6.3.1 等离子体聚合	156
6.3.2 等离子体引发聚合	158
6.3.3 等离子体对高分子材料的表面改性	161
6.4 分子筛	164
6.4.1 低温等离子体在分子筛催化剂制备中的应用	164
6.4.2 低温等离子体在分子筛催化剂再生中的应用	165
6.4.3 低温等离子体在分子筛催化剂改性中的应用	166
小结	168
参考文献	169



概 述

1.1 低温等离子体的发展

1.1.1 等离子体的定义

等离子体是包含大量非束缚态带电粒子的多粒子体系，一般意义上的等离子体 (conventional plasmas) 主要由带正电的离子和带负电的电子组成。一般地，气体进一步从外界吸收足够的能量使分子离解为原子，原子中的电子获得足够的能量脱离原子，气体被电离，被电离的气体中含有大量的电子、离子以及部分中性粒子 (原子或分子)，其中电子和离子的电荷数差不多相等，宏观上或平均意义上它是电中性的；以此简单地说，等离子体是完全电离或部分电离的物质聚焦点。必须说明的是：电离的气体不一定就是等离子体，电离的气体必须满足三个条件才能称为等离子体。

(1) 普通气体中粒子是电中性的，本身不带电，而等离子体是由大量的电子和离子组成的，因此粒子是带电的，离子带正电，电子带负电。

(2) 普通气体中粒子之间的相互作用主要是相互之间的碰撞，是短程牛顿力作用，其有效作用半径远小于粒子平均自由程，绝大多数时间内，粒子都是匀速直线运动，当它碰到另一个粒子时，速度大小和方向可认为瞬时发生突变，因此粒子运动轨迹是直线线段连成的折线。而等离子体是大量带电粒子之间的相互作用，即长程库仑力的作用，多个带电粒子之间的集体互相作用要压倒两个粒子之间的碰撞，带电粒子大角度的偏转是多重小角度偏转积累而成的，所以带电粒子的运动轨迹不是简单折线而是不断发生小波折并逐渐形成大拐弯的曲线。

(3) 常温下气体粒子间的碰撞一般是弹性碰撞，而等离子体中粒子间的碰撞除弹性碰撞之外还有非弹性碰撞，而且大量是非弹性碰撞。

另外，等离子体不只是电离的气体，如固态金属晶格上的正离子和运动的自由电子，半导体中的空穴和电子等都构成固态等离子体；电解质溶液中的正负离子构成液态等离子体，等等。但人们一般讲到等离子体还是指气体放电等离子体，本书中主要讨论的也是气体等离子体。

为了研究的需要常把等离子体分为高密度和低密度的；稳态的和瞬态的；强电离和弱电离的；热力学平衡和非热力学平衡的，等等。但最常见的是按温度分

为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体是热力学平衡的等离子体,热力学温度为 $10^6 \sim 10^8 \text{ K}$ 。低温等离子体又分为热等离子体和冷等离子体,热等离子体是热力学平衡或近热力学平衡的等离子体,其热力学温度为 $10^3 \sim 10^5 \text{ K}$,如电弧等离子体、高频等离子体和燃烧等离子体。冷等离子体是非热力学平衡的等离子体,其电子温度 T_e 为 $3 \times (10^2 \sim 10^5) \text{ K}$,而电子温度和气体温度 T_g 之比: $T_e/T_g = 10 \sim 100$ 。如低气压辉光放电等离子体、介质阻挡放电等离子体等。由于低温等离子体是一种处于非热平衡状态的等离子体,此时电子在与离子或中性粒子的碰撞过程中几乎不损失能量,电子温度远远大于离子或中性粒子的温度,并且整体温度接近于室温,所以称之为低温等离子体。

由气体放电产生的低温等离子体在诸多领域中得到了广泛应用,而且变得越来越重要。例如,在光学应用方面用于紫外线光源的产生和等离子体显示,在化学应用方面用于表面材料改性和等离子体化学气相沉积,在环境保护方面用于静电除尘和废气处理等等。另外,低温等离子体在空气净化以及医疗杀菌方面也有重要的应用。不同应用领域中的低温等离子体类型也不尽相同,需要有不同形式的气体放电。目前,通过气体放电产生低温等离子体的方法主要有辉光放电(glow discharge)、电晕放电(corona discharge)、介质阻挡放电(dielectric barrier discharge)以及大气压下辉光放电(atmospheric pressure glow discharge)。而本书对等离子体的探讨主要是围绕介质阻挡放电产生的低温等离子体展开。

1.1.2 等离子体的特征参数

由于等离子体常由气体放电产生,因此,等离子体可以用以下的特征参数来粗略地表征。

1.1.2.1 电离度(α)

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n}$$

式中 n_i ——离子密度;

n ——中性粒子密度。

1.1.2.2 温度特性

从气体运动论和统计力学可知,气体分子的速度分布服从麦氏分布,因此“电子气”就具有电子温度 T_e 。它是由电子无规则运动产生的平均动能来确定的,即平均动能 $= \frac{3}{2} k T_e$ (k 为玻耳兹曼常数)。

同样离子温度 T_i 、中性粒子(即气体)温度 T_g 也由平均动能来决定。电子和离子具有不同的麦氏分布。每一个等离子体“粒子”都有它自己的热平衡,但由于离子间(或电子间)和离子与电子间的距离很小,且不相等。没有足够

的时间使两个温度相等。

即：离子间的碰撞（或电子间的碰撞） $\gg$ 离子与电子间的碰撞。

即使对于单个“粒子”，如离子，若存在磁场 B ，也会具有两个温度。这是因为沿着 B 作用于离子的力，不同于垂直于 B 方向作用的力（洛伦兹力）。垂直于 B 方向和平行于 B 方向的速度成分，分别具有不同温度 $T_{\perp}$ 和 $T_{\parallel}$ 的麦氏分布。

1.1.2.3 集体行为及德拜长度 (λ_D)

在等离子体中，粒子间的相互作用完全不同于中性气体分子间的相互作用。由于后者无电磁力，并且其引力可以忽略，所以分子间的运动只是彼此间的碰撞。例如，一个宏观的力作用到气体上，如扩音机产生的波动，就会由于气体个别原子间的碰撞而传播开来。等离子体彼此间在距离很远的情况下，仍存在着长程库仑力。因此，等离子体在运动过程中表现出明显的集体行为。由于等离子体的集体行为，因而它可对外加的电场进行屏蔽。这也就是航天器在回落地球中，因与大气激烈摩擦，在外壳形成火焰等离子体层，能使地面的无线电通讯与其中断联系的缘故。所以这个时段称为“盲段”，也是最令人心惊胆战的一段时刻。

在等离子体中，一个带电粒子被一些带相反电荷的粒子包围中和，因此，它的静电场作用只能在某个距离内，该距离即称为德拜长度 (λ_D)， λ_D 可由下式表示：

$$\lambda_D = \left(\frac{kT_e}{4\pi n^2 e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中， k 为玻耳兹曼常数； T_e 、 n 、 e 分别是电子的温度、密度和电荷。

当两个特定粒子间的距离超过 λ_D 时，周围带电粒子的总体作用会有效地屏蔽这两个粒子，使其不产生相互作用。

在一个德拜球中的粒子数 (N_D)，可由下式计算：

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3$$

对于一个等离子体来说，首先要满足三个条件：

$$\lambda_D \ll L; N_D \gg 1; \omega\tau > L$$

式中 L ——系统尺寸；

ω ——等离子体振荡频率；

τ ——与中性原子碰撞的平均时间。

1.1.3 等离子体的基元反应

在等离子体中，各种粒子间发生各种相互作用，极具戏剧性的变化。若用数学、物理、化学语言来描述这一内容，却显得极为单调枯燥。

1.1.3.1 平均自由程及碰撞截面

由于电子与气体原子中分子的碰撞，使得气体激发、电离。在处理这种杂乱无章的粒子的能量转移时，碰撞是非常重要的。通常描述碰撞可以通过以下两个物理量来表示。

(1) 平均自由程，是指所有原子、分子或粒子在前后两次碰撞之间所经过的平均路程。

(2) 碰撞截面，是用来定量描述微观粒子碰撞概率的一种物理量。一种运动中的粒子（称为束粒子）碰撞另一种静止粒子（称为靶粒子）时，如果在单位时间内通过垂直于运动方向上的运动粒子数为 1，静止粒子数也为 1，则单位时间发生碰撞的几率定义为碰撞截面。

如图 1-1 所示，在气体中，有气体分子 a 和气体分子 b 在飞行（其分子半径各为 r_1 、 r_2 ）。如果气体分子 a 速度远大于气体分子 b，则可认为气体分子 b 是静止的。气体分子 a 与气体分子 b 只有在中心间距小于 $(r_1 + r_2)$ 时才发生碰撞。很明显，气体分子 a 移动 dx ，则其与与气体分子 b 的碰撞面等于半径为 $(r_1 + r_2)$ 、长度为 dx 的圆筒中所包含的气体分子数。

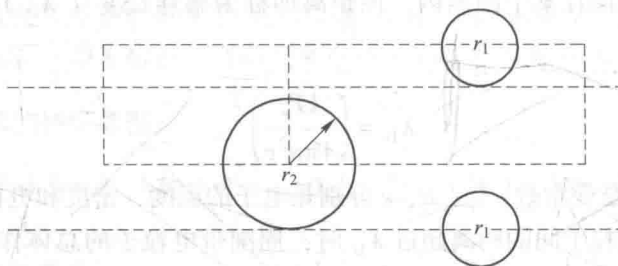


图 1-1 气体分子碰撞示意图

1.1.3.2 能量转移方式

当两个粒子相互碰撞，由此而产生能量相互交换。如果是刚性的弹性碰撞，则两粒子的能量发生变化。如是非弹性碰撞，则两粒子间发生内能交换。

A 带电粒子在气体中的运动

一个电子在均匀一致的电场中，由于与气体原子碰撞，其运动轨迹如图 1-2 所示，其沿着电场方向的速度变化如图 1-3 所示。

电子平均迁移速度为

$$v_{De} = \mu E$$

式中 E ——电场强度；

μ ——电子迁移率。

在较低电场的试验中，可以得出 v_{De} 与 E/P 的关系（见图 1-4）。

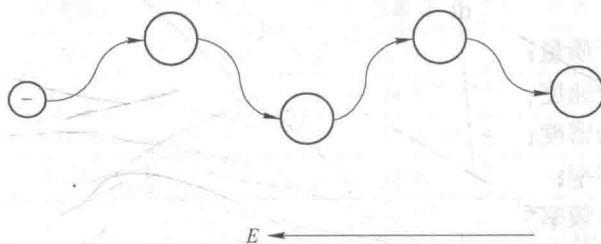


图 1-2 带电粒子与气体原子碰撞的运动轨迹示意图

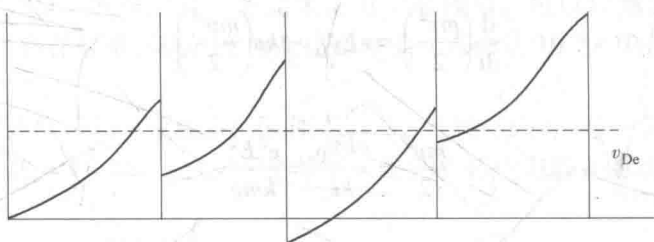
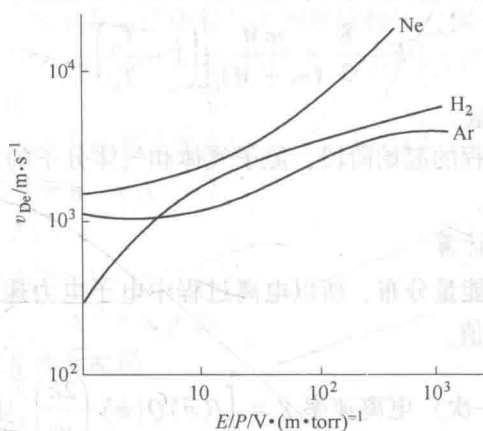


图 1-3 电子沿电场方向速度变化示意图

图 1-4 不同气体下电子的迁移速度 v_{De} 与 E/P 的关系(1 torr = 1.33 × 10² Pa)

在不碰撞的情况下，粒子运动的方程式为：

$$m \frac{dv}{dt} = eE$$

在交变电场情况下，一个电子的运动方程则为：

$$m \frac{dv}{dt} + n w v = \operatorname{Re}(-e E \exp i \omega t)$$

式中 m ——粒子质量；
 v ——粒子速度；
 E ——电场密度；
 ω ——角频率；
 ν ——碰撞频率。

B 非弹性碰撞

Townsend (1925) 提出一个最简单的模型，即在每次碰撞中粒子能量损失是一个恒定的分数 k ，则能量变化的方程式为：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = e E v_D - k v \left(\frac{mv^2}{2} \right)$$

即得：

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{e E v_D}{k v} = \frac{e^2 E^2}{k m \nu}$$

或：

$$v_D^2 = \frac{k}{2} v^2$$

在已知电子温度及气体温度时，Cravath (1930) 推出：

$$k = \frac{8}{3} \frac{m M}{(m + M)^2} \left(1 - \frac{T_g}{T_e} \right)$$

式中 M ——气体质量。

在非弹性碰撞过程的起始阶段，原子气体和气体分子的 k 值显著不同，都近似上述理论值。

C 电离速率的计算

因入射电子具有能量分布，所以电离过程中电子电力速率取决于一定 ($>$ 阈值能量) 范围的积分值。

$$(\text{一次}) \text{ 电离速率 } Z = \int_{\varepsilon T}^{\alpha} f(\varepsilon) Q(\varepsilon) \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

式中 εT ——入射电子的阈值能量；

$f(\varepsilon)$ ——电子的能量分布函数；

$Q(\varepsilon)$ ——靶气体原子的碰撞截面；

ε ——能量。

式中，电子的能量分布函数 $f(\varepsilon)$ 要从玻耳兹曼方程来求解。

(1) 电离。不同气体其电离能不同 (见表 1-1)。

表 1-1 各种气体的电离能 (eV)

气体	电离能	气体	电离能	气体	电离能
Li	5.39	Na	5.14	K	4.34
Cs	3.89	He	24.6	Ar	15.8
Kr	14	Xe	12.1	Hg	10.4
N ₂	15.8	H ₂	13.5	O ₂	12

对于同一原子, 由于处在不同水平的能级上, 其受到不同能量的电子碰撞后, 电离截面也各异。电离速率的计算结果, 对于粒子间产生的激发碰撞、复合碰撞都可以借鉴利用。

(2) 激发。分子或原子受一定能级的电子碰撞后, 可以以激发态形式将能量 (约 10^{-8} s) 储存起来, 或转变为亚稳态原子 (寿命达 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ s) 而参与种种反应。

(3) 潘宁效应。如一亚稳态的氖原子 ($V_m = 16.53$ V) 与一氢原子碰撞后, 将后者电离 ($V_i = 15.76$ V), 多余能量 $E = 0.77$ V 转化为后者的动能。

(4) 复合。

如 $A^- + B^- \longrightarrow AB$ 或 $A + B$

$e + B^+ \longrightarrow B$

1.1.3.3 基元反应

在等离子体内由于存在能量转移和多种类型的粒子 (离子、电子、激发态分子或原子), 因此, 可产生复杂的反应, 其代表性的反应如下所述。

(1) 电子碰撞反应

激发 (包括转动、振动和电子激发) $e + A_2 \longrightarrow A_2^* + e$

解离附加 $e + A_2 \longrightarrow A^- + A^+ + e$

解离 $e + A_2 \longrightarrow 2A + e$

电离 $e + A_2 \longrightarrow A_2^+ + 2e$

解离电离 $e + A_2 \longrightarrow A^+ + A + 2e$

(2) 重离子间的非弹性碰撞

潘宁解离 $M^* + A_2 \longrightarrow 2A + M$

潘宁电离 $M^* + A_2 \longrightarrow A_2^+ + M + e$

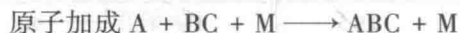
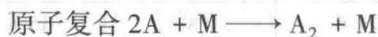
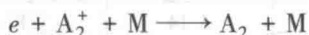
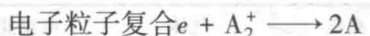
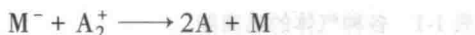
电荷转移 $M^* + A_2 \longrightarrow A_2^+ + M$

$M^- + A_2 \longrightarrow A_2^- + M$

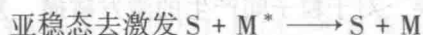
碰撞消除 $M + A_2^- \longrightarrow M + A_2 + e$

结合附加 $A^- + A \longrightarrow A_2 + e$

离子复合 $M^- + A_2^+ \longrightarrow A_2 + M$



(3) 非均相反应 (S-固相)



(4) 光化学反应

受激分子或原子，在返回基态时将以辐射光量子的形式放出原来所吸收的能量。其频率为：

$$\nu = \frac{E_m - E_1}{h}$$

式中 h ——普朗克常数；

E_m ——激发态能量；

E_1 ——基态能量。

在等离子体中存在着从红外到紫外各个波段的辐射线，其中紫外区段的辐射线将会引起种种化学反应。等离子体中的紫外线，其辐射能约为 3~12eV，能使 R—H (3.2eV) 和 R—F (4.2eV) 键发生如下断裂，由此就会引起一系列的化学反应。



1.1.4 低温等离子体发生技术

由于应用领域的不同，对等离子体的参数要求不一样，因而也就形成了低温等离子体发生技术及其物理性质的研究。描述等离子体特性的参数主要是粒子的平均自由程 (mean free path)、德拜长度 (Debye length)、等离子体温度和平均电子能量。对应于不同的应用，要求的等离子体参数不同，相应的等离子体发生技术也不同。

产生低温等离子体的手段很多，可用紫外辐射、X 射线、电磁场、加热等方法。实验室和工业产品大都采用电磁场激发等离子体，如直流辉光放电、射频放电、微波放电和介质阻挡放电 (DBD) 等。