

## 介质阻挡放电等离子体中·OH和HO<sub>2</sub>·自由基的数值模拟计算

王丽娜<sup>1</sup> 刘忠伟<sup>1</sup> 朱爱民<sup>1,2</sup> 赵国利<sup>1</sup> 徐勇<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学等离子体物理化学实验室, 辽宁 大连 116024;

<sup>2</sup>大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 在介质阻挡放电等离子体 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCHO 体系中通过解 Boltzmann 方程, 得到电子能量分布函数, 利用得到的电子能量分布函数计算电子-分子碰撞反应速率常数。然后把有关的反应速率常数带入速率方程, 计算得到该体系在介质阻挡放电时, ·OH、HO<sub>2</sub>· 和电子的浓度随时间的演变以及 ·OH、HO<sub>2</sub>· 浓度随 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 摩尔分数的变化, 并将模拟结果与实验值进行了对比, 两者符合得较好。

**关键词:** 介质阻挡放电; ·OH; HO<sub>2</sub>·; 化学动力学; 模拟

**中图分类号:** O643

## Numerical Simulation of ·OH and HO<sub>2</sub>· Radicals in Dielectric Barrier Discharge Plasmas

WANG Li-Na<sup>1</sup> LIU Zhong-Wei<sup>1</sup> ZHU Ai-Min<sup>1,2</sup> ZHAO Guo-Li<sup>1</sup> XU Yong<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Liaoning Province, P. R. China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

**Abstract:** Electron energy distribution functions for N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCHO dielectric barrier discharge plasma were obtained by numerically solving the Boltzmann equation. The electron-molecule reaction constants were calculated using the computed electron energy distribution function. A space averaged chemical kinetics model in dielectric barrier discharge was reported. The evolution of ·OH, HO<sub>2</sub>· and electron as functions of time were studied. The influences of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molar ratios on the generations of ·OH and HO<sub>2</sub>· were also discussed. The calculated results were in good agreement with our experiments result.

**Key Words:** Dielectric barrier discharge; ·OH; HO<sub>2</sub>·; Chemical kinetics; Modeling

介质阻挡放电(DBD)是有绝缘介质插入放电空间的一种气体放电形式, 是产生低温等离子体的主要途径之一, 能够产生大体积高能量密度的低温等离子体<sup>[1-3]</sup>。介质阻挡放电等离子体中存在着大量的、种类繁多的活性粒子, 比通常的化学反应器所产生的活性粒子种类更多、活性更强、更易于和所接触的物质发生反应, 已经被广泛地用在处理聚合物和 CO、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs 等污染物的脱除以及等离子体消毒中<sup>[4]</sup>。实验表明, 在上述过程中, ·OH、HO<sub>2</sub>·自由

基起到了非常重要的作用。·OH 和 HO<sub>2</sub>·属于强氧化剂, 能够氧化分解多数难降解物质, 对 CO、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs 等污染物的脱除起到了重要的作用。另外, 在大气化学中, ·OH 和 HO<sub>2</sub>·自由基也是研究的重点之一<sup>[5]</sup>。因此, 对·OH 和 HO<sub>2</sub>·自由基的浓度进行定量测量已成为一个重要的研究课题。

Sun 等人<sup>[6]</sup>在水溶液中通过针-板式脉冲火花放电, 利用发射光谱技术研究了·OH 自由基在空间时间上的分布情况。Alexander 等人<sup>[7]</sup>通过激光诱导荧

Received: March 24, 2008; Revised: April 15, 2008; Published on Web: June 11, 2008.

\*Corresponding author. Email: yongxu@dlut.edu.cn; Tel: +86411-84708548.

国家自然科学基金(10475015)及“863”计划课题(2007AA06Z311)资助项目

光监测脉冲放电时·OH 自由基的浓度,并且建立了初步的数学模型,定性模拟了·OH 的产生动力学过程. Sankaranarayanan 等人<sup>[8]</sup>通过激光诱导荧光监测介质阻挡放电时·OH 自由基的产生,并对其产生的机理进行了推断.作者曾通过光腔衰荡光谱技术,监测了 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCHO 体系在介质阻挡放电时 HO<sub>2</sub>·自由基的浓度<sup>[9]</sup>.针对这一实验结果,本文建立了相应的数学模型,模拟了 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCHO 体系在介质阻挡放电时的动力学发生过程,以及·OH、HO<sub>2</sub>·自由基浓度随 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 摩尔分数的变化趋势.通过与实验结果进行比较,力图揭示影响·OH 和 HO<sub>2</sub>·自由基生成和损耗的主要物理化学反应过程的机理.

## 1 理论模型和数值模拟

建立一个零维模型,在这个模型中包括电离、附着、复合、脱附、激发等反应,忽略了扩散和漂移等空间过程<sup>[10,11]</sup>.计算了各种成分粒子数密度的变化,特别是所关心的·OH、HO<sub>2</sub>·以及电子的浓度随时间的演变.

### 1.1 动力学模型

在本模型中,速率方程形式如下<sup>[12-14]</sup>:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum k_{ij}n_j - \sum k_{pq}(\rightarrow n_i)n_p n_q \quad (1)$$

式中  $n_i$  为  $i$  物种的浓度,  $n_i$  和  $n_j$  为物种  $i$  消耗反应中  $i$  和  $j$  物种的浓度,  $n_p$  和  $n_q$  为物种  $i$  生成反应中  $p$  和  $q$  物种的浓度,  $k_{ij}$  和  $k_{pq}$  分别为物种  $i$  的消耗和生成反应的速率常数.

对所考虑的反应体系中基元反应涉及到的每一物种均列出一个相应的速率方程式,归结为相关物种浓度关联耦合的一阶常微分方程组初值问题,研究各物种浓度在时间上的演化规律,由此可以建立化学反应动力学微分方程组,采用特雷纳法对其求解.

在对 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HCHO 体系所建立的模型中,包括 24 个物种,主要的物理化学反应为 255 个,由于模型涉及的反应众多,表 1 只列出了与·OH、HO<sub>2</sub>·活性物种有关的主要反应.

#### 1.1.1 电子-分子碰撞反应电子能量分布函数

在稳定电场作用下,由于电子的碰撞伙伴是分子,其质量比  $m_e/M < 10^{-4}$ ,忽略了电子与分子的弹性碰撞,超弹性碰撞也不做考虑,电子的 Boltzmann 方程可表示为<sup>[25-26]</sup>:

$$\frac{1}{3} \left( \frac{E}{N} \right)^2 \frac{d}{du} \left( \frac{u}{Q_x} \frac{df}{du} \right) + \sum_s \sum_j M_{sj} [(u+u_{sj})f(u+u_{sj}) \cdot Q_{sj}(u+u_{sj}) - uf(u)Q_{sj}(u)] = 0 \quad (2)$$

归一化条件:  $\int_0^\infty u^{1/2} f(u) du = 1$

式中,  $E$  是电场强度,  $u$  是电子能量,  $f$  是电子能量分布函数,  $N$  是粒子数总密度,  $M_{sj}$  是物质  $s$  的数密度百分比,  $Q_{sj}$  是物种  $s$  与电子碰撞被激发到激发态  $j$  的非弹性碰撞截面,  $u_{sj}$  是非弹性碰撞的能量损失.

式(2)第一项表示电场对电子的作用项,第二项表示电子与其他粒子非弹性碰撞.将 Boltzmann 方程离散变量构成一差分方程组写成含未知数的线性代数方程组,得到的是一个三对角形方程组,利用追赶法求得电子能量分布函数.

#### 1.1.2 电子-分子碰撞反应速率常数

把得到的电子能量分布函数,代入下面的公式:

$$k = \int_0^\infty (u/2m)^{1/2} Q(u) f(u) du \quad (3)$$

可以得到所需要的速率常数.

式(3)中  $k$  为反应的速率常数,  $Q(u)$  为反应的碰撞截面,  $f(u)$  为电子能量分布函数.计算中的截面数据来自文献[27-31].

### 1.2 模拟的初始条件和参数的选取

模拟条件与文献[9]中的实验条件相同,即气压为 3990 Pa (0.19% HCHO+20% O<sub>2</sub>+3.5% H<sub>2</sub>O+其余 N<sub>2</sub>),放电峰-峰电压为 6.5 kV,频率 5 kHz.模拟计算中约化场强取  $E/N=3.25 \times 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$  (由实验中的放电电压和放电间距计算得到).为了简化计算,在介质阻挡放电中,每半个周期中的多个微放电过程近

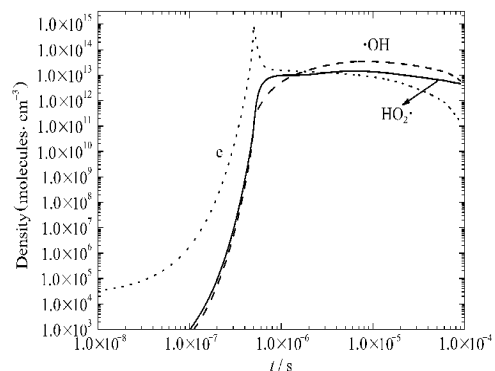


图 1 单个脉冲·OH、电子、HO<sub>2</sub>·的浓度随时间的变化  
Fig.1 Density evolution of ·OH, electron, HO<sub>2</sub>· with time in a pulse

$U_p=6.5 \text{ kV}$ ,  $f_{ac}=5 \text{ kHz}$ , 0.19% HCHO, 3.5% H<sub>2</sub>O, 20% O<sub>2</sub>,  
in N<sub>2</sub>,  $p_{total}=3990 \text{ Pa}$

表 1 模型中所考虑的主要反应  
Table 1 The main reactions in the model

No.	Reaction	k		Ref.	No.	Reaction	k		Ref.
		(two body reactions: $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; three body reactions: $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}$ )					(two body reactions: $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; three body reactions: $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}$ )		
R1	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{e} + \text{H}_2\text{O}^+$	$(8.1 \times 10^{-12})$			R34	$\text{HO}_2 \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$	$7.2 \times 10^{-11}$		[19]
R2	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{e} + \text{O}_2^+$	$(3.2 \times 10^{-12})$			R35	$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \cdot \text{OH}$	$2.76 \times 10^{-15}$		[19]
R3	$\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{e} + \text{N}_2^+$	$(1.2 \times 10^{-12})$			R36	$\text{HO}_2 \cdot + \text{HCO} \cdot \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$		[15]
R4	$\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{N}_2$	$4.1 \times 10^{-12}$	[23]		R37	$\text{HO}_2 \cdot + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \cdot \text{OH}$	$3.0 \times 10^{-15}$		[20]
R5	$\text{O}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{O}_2$	$4.2 \times 10^{-12}$	[23]		R38	$\text{H} \cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{M}$	$4.09 \times 10^{-32}$		[13]
R6	$\text{O} \cdot + \text{e} \rightarrow 2\text{e} + \text{O}^+$	$3.6 \times 10^{-8}$	[23]		R39	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCO} \cdot \rightarrow \text{HCHO} + \cdot \text{OH}$	$2.38 \times 10^{-29}$		[15]
R7	$\text{N} \cdot + \text{e} \rightarrow 2\text{e} + \text{N}^+$	$3.5 \times 10^{-8}$	[23]		R40	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot + \text{N}_2$	$4.2 \times 10^{-11}$		[21]
R8	$\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{e} + \text{O} \cdot$	$4.0 \times 10^{-12}$	[23]		R41	$\text{NO} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \cdot \text{OH}$	$7.45 \times 10^{-12}$		[18]
R9	$\text{N}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{e} + \text{N} \cdot$	$3.5 \times 10^{-12}$	[23]		R42	$\text{N} \cdot + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H} \cdot$	$5.13 \times 10^{-11}$		[23]
R10	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e} + 2\text{O} \cdot$	$(4.5 \times 10^{-11})$			R43	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO} \cdot \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 \cdot$	$6.58 \times 10^{-18}$		[15]
R11	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O} \cdot$	$(3.6 \times 10^{-11})$			R44	$2 \cdot \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$6.5 \times 10^{-31}$		[18]
R12	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e} + \text{H} \cdot + \cdot \text{OH}$	$(6.8 \times 10^{-12})$			R45	$\cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \cdot$	$1.1 \times 10^{-12}$		[18]
R13	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2$	$(1.5 \times 10^{-10})$			R46	$\text{O} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot$	$2.63 \times 10^{-17}$		[23]
R14	$\text{e} + \text{HCHO} \rightarrow \text{e} + \text{HCO} \cdot + \text{H} \cdot$	$(8.6 \times 10^{-12})$			R47	$\text{O} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{HO}_2 \cdot$	$3.24 \times 10^{-15}$		[23]
R15	$\text{O} \cdot + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H} \cdot$	$3.29 \times 10^{-11}$	[18]		R48	$\text{O} \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{O}_2$	$3.7 \times 10^{-11}$		[20]
R16	$\text{O} \cdot + \text{HCHO} \rightarrow \text{HCO} \cdot + \cdot \text{OH}$	$3.33 \times 10^{-13}$	[15]		R49	$\text{O}_3 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{O} \cdot$	$7.51 \times 10^{-13}$		[17]
R17	$\text{O} \cdot + \text{HCO} \cdot \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{CO}$	$5.0 \times 10^{-11}$	[15]		R50	$\text{e} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}$	$1.0 \times 10^{-8}$		[16]
R18	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$	$2.3 \times 10^{-10}$	[14]		R51	$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.9 \times 10^{-10}$		[22]
R19	$\text{O}_2 + \text{HCO} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{CO}$	$5.2 \times 10^{-12}$	[15]		R52	$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) \rightarrow \cdot \text{OH} + h\nu$	$1.0 \times 10^{-6}$		[16]
R20	$\text{O}_3 + \text{H} \cdot \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^{-13}$	[17]		R53	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{e} + \cdot \text{OH} + \text{H}^+$	$(1.1 \times 10^{-15})$		
R21	$\cdot \text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{O}_2$	$8.7 \times 10^{-14}$	[18]		R54	$\text{O}_2^+ + \text{H} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{e}$	$1.0 \times 10^{-19}$		[23]
R22	$\cdot \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot$	$1.69 \times 10^{-14}$	[18]		R55	$\text{N}^+ + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{N} \cdot$	$3.4 \times 10^{-10}$		[23]
R23	$\cdot \text{OH} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.2 \times 10^{-11}$	[18]		R57	$\text{N}^+ + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H} \cdot$	$3.4 \times 10^{-10}$		[23]
R24	$\cdot \text{OH} + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$	$2.32 \times 10^{-12}$	[18]		R58	$\text{N} \cdot + \cdot \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H} \cdot$	$4.87 \times 10^{-11}$		[23]
R25	$\cdot \text{OH} + \text{H} \cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2.81 \times 10^{-30}$	[18]		R59	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O} \cdot$	$1.4 \times 10^{-7}$		[23]
R26	$\cdot \text{OH} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{O} \cdot$	$1.76 \times 10^{-16}$	[18]		R60	$\text{HO}_2 \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.69 \times 10^{-12}$		[18]
R27	$\cdot \text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HCO} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$9.4 \times 10^{-12}$	[15]		R61	$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \cdot \text{OH}$	$3.4 \times 10^{-11}$		[24]
R28	$\cdot \text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{HCOOH}$	$2.0 \times 10^{-13}$	[15]		R62	$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \cdot \text{OH}$	$1.4 \times 10^{-10}$		[24]
R29	$\cdot \text{OH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H} \cdot$	$4.8 \times 10^{-13}$	[15]		R63	$\text{e} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2^-$	$(3.6 \times 10^{-34})$		
R30	$\cdot \text{OH} + \text{HCO} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.7 \times 10^{-10}$	[15]		R64	$\text{O} \cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$5.82 \times 10^{-34}$		[14]
R31	$\cdot \text{OH} + \text{CO} \cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} \cdot$	$2.6 \times 10^{-13}$	[18]		R65	$\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{e} + \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$	$(1.6 \times 10^{-9})$		
R32	$\text{HO}_2 \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$6.7 \times 10^{-12}$	[19]		R66	$\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{e} + \text{N} + \text{N}$	$(6.3 \times 10^{-11})$		
R33	$\text{HO}_2 \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$	$6.4 \times 10^{-11}$	[19]						

The reaction coefficients bracketed were calculated using the computed electron energy distribution function by solving the Boltzmann equation.

Other reaction coefficients were obtained by references.

似为一个较宽的放电脉冲(脉宽取 1  $\mu\text{s}$ ).

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 体系中各物种浓度随时间的演变

图1给出 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基以及电子的浓度随时间的变化,三者浓度都随时间先增加后减少, $\cdot\text{OH}$ 自由基的最大浓度为 $3.73 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的最大浓度为 $1.46 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,电子的最大浓度为 $9.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .活性物种出现这种变化趋势的解释如下:当放电脉冲开始时,在气体体系中,由于 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等的浓度较大,高能电子和 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 直接碰撞发

生电离反应(R1、R2、R3),电子数密度增多.随着放电脉冲的结束,电子不再从外电场获得能量,电子碰撞电离过程变得可以忽略,电子消耗反应起主要作用,电子数密度因此减少.

$\cdot\text{OH}$ 自由基主要依靠电子、亚稳态 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 分子与水碰撞过程(R12、R40)以及亚稳态氧原子 $\text{O}({}^1\text{D})$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 的夺氢反应(R18)产生.放电脉冲开始后,因为这些反应的速率常数及反应物的粒子数较大, $\cdot\text{OH}$ 的生成反应占主要部分.放电脉冲结束后,电子碰撞解离的作用减弱,但由于大量亚稳态 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 分子和氧原子 $\text{O}({}^1\text{D})$ 的存在, $\cdot\text{OH}$ 自由基的数浓度在一

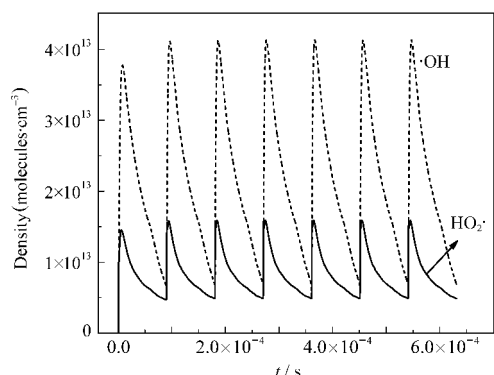


图2 多个脉冲·OH、HO<sub>2</sub>·的浓度随时间的变化  
Fig.2 Density evolution of ·OH, HO<sub>2</sub>· with time in pulses

$U_p=6.5$  kV,  $f_{ac}=5$  kHz, 0.19% HCHO, 3.5% H<sub>2</sub>O, 20% O<sub>2</sub>, in N<sub>2</sub>,  $p_{total}=3990$  Pa

段时间内仍会继续增加, 随后开始下降.

HO<sub>2</sub>·自由基的主要产生途径有两个: 一是 O<sub>2</sub> 分子与 HCO· 自由基的碰撞反应 (R19); 另一个是 H· 原子与 O<sub>2</sub> 分子及第三体碰撞反应 (R38). HO<sub>2</sub>· 自由基的消耗主要由下面两个反应决定: HO<sub>2</sub>· 和 O· 原子的反应 (R48) 以及 HO<sub>2</sub>· 自身的碰撞反应 (R60). 这些反应的共同作用使 HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度在单个脉冲周期内随时间先增加后减少.

图2模拟了几个脉冲下, ·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度随时间的变化. 可见在前几个放电脉冲时, 活性物种随时间的变化是不稳定的. 因为在前一个脉冲产生的活性物种, 在下一个脉冲开始时仍然存在, 并且会影响下一个脉冲时物种的浓度变化, 所以前几个脉冲活性物种不稳定, 浓度增加. 但在随后的几个脉冲中, 活性物种达到一个平衡, 随时间的变化基本稳定. 由图2可以得到, 在模拟条件下, ·OH 浓度达到稳定后的时间平均值为  $2.04 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , HO<sub>2</sub>· 浓度达到稳定后的时间平均值为  $8.06 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 在考察·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度随 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 摩尔分数 ( $x$ ) 的变化时, 均取在不同组分时·OH 和 HO<sub>2</sub>· 浓度的时间平均值.

## 2.2 ·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基浓度随 $x_{H_2O}$ 的变化

图3给出·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度随  $x_{H_2O}$  的变化情况. 当  $x_{H_2O}$  增多, ·OH 自由基增加是因为电子与水的直接碰撞电离 (R12), 另一方面,  $x_{H_2O}$  增加令 O(<sup>1</sup>D) 的浓度增加 (R13), 也间接地增加了·OH 自由基的浓度 (R18). 对 HO<sub>2</sub>· 而言, O<sub>2</sub> 与 HCO· 的反应是 HO<sub>2</sub>· 的重要来源 (R19), 由于  $x_{H_2O}$  增加, ·OH、O· 和 H· 自由基增多 (R11、R12、R13), 这些自由基的增多通过 R16、R27

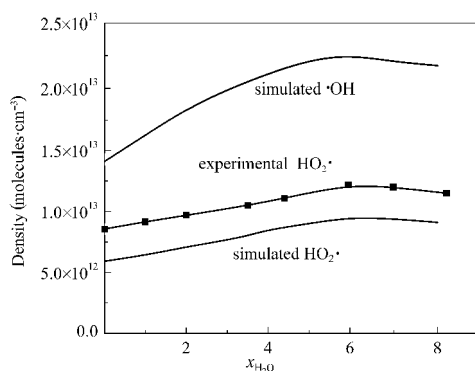


图3 ·OH、HO<sub>2</sub>· 随不同  $x_{H_2O}$  的变化曲线  
Fig.3 Density evolution of ·OH, HO<sub>2</sub>· as a function of  $x_{H_2O}$

$U_p=6.5$  kV,  $f_{ac}=5$  kHz, 0.19% HCHO, 20% O<sub>2</sub>, in N<sub>2</sub>,  $p_{total}=3990$  Pa; The experimental values are gotten from Ref.[9].

可以增加 R19 的反应物 HCO·, 所以随水含量的增加, HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度也增加. 但当  $x_{H_2O}$  含量为 5.5% 时, ·OH 开始减少,  $x_{H_2O}$  为 6% 时, HO<sub>2</sub>· 也开始减少, 因为电子与水的解离, 生成 H·、O·、OH·.  $x_{H_2O}$  的增加, 消耗电子能量, 使电子密度减少, 从而相关的 O·、·OH 等活性物种减少 (R11, R12, R13). 水对于·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基生成的总的作用, 使·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基的浓度先增加后减少. 图3中将 HO<sub>2</sub>· 随  $x_{H_2O}$  的模拟计算结果与实验结果进行了对比, 可见二者的趋势符合得较好.

## 2.3 ·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基浓度随 $x_{O_2}$ 含量的变化

图4给出了·OH、HO<sub>2</sub>· 自由基浓度随  $x_{O_2}$  含量的变化情况. 因为 HO<sub>2</sub>· 自由基的主要产生途径一是 O<sub>2</sub> 分子与 HCO· 自由基的碰撞反应 (R19), 另一个是 H· 原子与 O<sub>2</sub> 分子及第三体碰撞反应 (R38). 因此, 氧

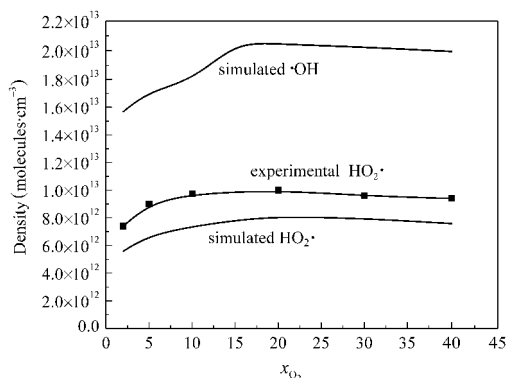


图4 ·OH、HO<sub>2</sub>· 随不同  $x_{O_2}$  含量的变化曲线  
Fig.4 Density evolution of ·OH, HO<sub>2</sub>· as a function of  $x_{O_2}$

$U_p=6.5$  kV,  $f_{ac}=5$  kHz, 0.19% HCHO, 3.5% H<sub>2</sub>O, in N<sub>2</sub>,  $p_{total}=3990$  Pa; The experimental values are gotten from Ref.[9].

气增加时,  $\text{HO}_2\cdot$  自由基的浓度增加. 再者, 电子与氧气的直接碰撞 (R10) 以及氧原子与  $\text{HCHO}$  的碰撞 (R16) 使  $\text{HCO}\cdot$  自由基增多, 促进反应(R19)的发生. 当  $x_{\text{O}_2}$  增多,  $\cdot\text{OH}$  自由基增加是因为电子与氧气的直接碰撞(R10), 另一方面,  $\text{O}_2$  增加令  $\text{O}(^1D)$  的浓度增加 (R11), 也间接地增加了  $\cdot\text{OH}$  自由基的浓度 (R18). 所以  $\cdot\text{OH}$  自由基的浓度随氧气含量的增加而增加. 但是氧气是电负性气体, 具有较大的电子附着截面, 大量的自由电子被  $\text{O}_2$  分子吸附而形成  $\text{O}^{2-}$  离子 (R63), 氧气的增加使电子密度减少, 从而引起了  $\text{HCO}\cdot$  (R14),  $\text{O}\cdot$  (R10, R11) 以及其他活性物种的减少. 所以  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  自由基的浓度随  $x_{\text{O}_2}$  先增加后减少. 将  $\text{HO}_2\cdot$  自由基浓度随  $x_{\text{O}_2}$  的模拟计算结果与实验结果进行了对比, 二者的趋势符合得较好. 说明本模型是可信的, 可用于相关等离子体的预测.

### 3 结 论

建立了一个简单合理的反应模型, 通过求解电子能量分布函数的 Boltzmann 方程以及速率方程, 对介质阻挡放电  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$  体系中的电子、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  自由基的浓度随时间的演变进行了计算. 通过模拟得到  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  自由基的浓度随水和氧含量的变化在所研究的范围内先增加后减少, 分别存在一极值, 讨论并分析了产生上述现象的机理. 计算结果与文献中已有的实验结果符合得较好. 从而验证了该模型的正确性.

### References

- Kogelschatz, U. *Pure Appl. Chem.*, **1990**, **62**: 1667
- Müller, I.; Punset, C.; Ammelt, E. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1999**, **27**(1): 20
- Eliasson, B.; Kogelschatz, U. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1991**, **19**: 309
- Zhang, W. J.; Zhang, M.; Zhong, F. C. *Jiang Xi Science*, **2006**, **24** (3): 253 [张文静, 张梅, 钟方川. 江西科学, **2006**, **24**(3): 253]
- Shao, M.; Ren, X. R.; Wang, H. X.; Zeng, L. M.; Zhang, Y. H.; Tang, X. Y. *Chinese Science Bulletin*, **2004**, **49**(17): 1716 [邵敏, 任信荣, 王会祥, 曾立民, 张远航, 唐孝炎. 科学通报, **2004**, **49**(17): 1716]
- Sun, B.; Sato, M.; Clements, J. S. *Journal of Electrostatics*, **1997**, **39**: 189
- Ershov, A.; Borysow, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1995**, **28**: 68
- Sankaranarayanan, R.; Pashaie, B. *Applied Physics Letters*, **2000**, **77**(19): 2970
- Liu, Z. W.; Xu, Y.; Yang, X. F.; Zhu, A. M.; Zhao, G. L.; Wang, W. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, **41**: 045203
- Ouyang, J. M.; Guo, W.; Wang, L.; Shao, F. Q. *Chinese Physics*, **2004**, **13**(12): 2174
- Ouyang, J. M.; Guo, W.; Wang, L.; Shao, F. Q. *Chinese Physics*, **2005**, **14**(01): 154
- Zhang, J.; Lü, F. G.; Xu, Y.; Yang, X. F.; Zhu, A. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2007**, **23**(9): 1425 [张静, 吕福功, 徐勇, 杨学锋, 朱爱民. 物理化学学报, **2007**, **23**(9): 1425]
- Kossyi, I. A.; Kostinsky, A. Y.; Matveyev, A. A.; Silakov, V. P. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1992**, **1**: 207
- Stefanovic, I.; Bibinov, N. K.; Deryugi, A. A.; Vinogradov, I. P. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2001**, **10**: 406
- Starch, D. G.; Kushner, M. J. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **73**(1): 51
- Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, **21**: 411
- Yu, H. G.; Varandas, A. J. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, **93**: 2651
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atoms Chem. Phys.*, **2004**, **4**: 1461
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1997**, **26**: 1329
- Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, **15**: 1087
- Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1999**, **28**(5): 1453
- Wennberg, P. O.; Anderson, J. G.; Weissenstein, D. K. *J. Geophys. Res.*, **1994**, **99**: 18839
- Eichwald, O.; Yousfi, M.; Hennad, A.; Benabdessadok, M. D. *J. Appl. Phys.*, **1997**, **82**(10): 4781
- Hernandez-Lamonedaa, R.; Salazar, M. R.; Pack, R. T. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **355**: 478
- Dyatko, N. A.; Kochetov, I. V.; Napartocich, A. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1993**, **26**: 418
- Vasco, G.; Francisco, M. D.; Jorge, L.; Paulo, A. S.; Philippe, S.; Christian, D.; Tsviatko, P. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2003**, **31**(4): 542
- Li, J.; Sun, W. M.; Bijan, P.; Shirshak, K. D. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1995**, **23**(4): 672
- Yukikazu, I.; Nigel, M. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, **34**(1): 1
- Itikawa, Y.; Ichimura, A.; Onda, K.; Sakimoto, K.; Takayanagi, K.; Hatano, Y.; Hayashi, M.; Nishimura, H.; Tsurubuchi, S. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, **18**(1): 23
- Charles, E. M. *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, **57**(10): 4218
- [http://cpst.hbu.edu.cn/wuli/atmospheric/cross/cs\\_main.asp](http://cpst.hbu.edu.cn/wuli/atmospheric/cross/cs_main.asp) [低温等离子体原子分子数据库]