

文章编号:1000-582X(2010)11-046-07

介质阻挡放电去除甲醛的密度泛函分析

王晓静,孙才新

(重庆大学 输配电及系统安全与新技术国家重点实验室,重庆 400044)

摘要:采用密度泛函理论对大气压介质阻挡放电非平衡等离子体脱除甲醛进行了研究,建立了反应相对能的计算模型。计算结果证明介质阻挡放电等离子体是常压室温下去除甲醛污染的有效方法,甲醛与 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 等初级自由基的反应均是放热的和热力学有利的过程。 $\text{O}\cdot$ 的主要产生途径是 O_2 直接分解和 O_2 先附着分解再释放电子的过程;通过 H_2O 分解和附着是生成 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 的主要过程; $\text{HO}_2\cdot$ 生成反应中只有 $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2$ 是热力学禁阻的反应; $\text{HO}_2\cdot$ 与其他自由基的反应过程均是热力学有利的。通过将笔者的计算结果与以前的实验和理论研究结果对比显示采用密度泛函理论研究介质阻挡放电去除甲醛污染的机理是可行的,说明该方法是对实验的有效和可靠补充。

关键词:密度泛函理论;介质阻挡放电;低温等离子体;甲醛;反应相对能;热力学

中图分类号:X511

文献标志码:A

A DFT study on formaldehyde reduction in dielectric barrier discharges

WANG Xiao-jing, SUN Cai-xin

(State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Density functional theory (DFT) is used to study the thermodynamics of formaldehyde removal under dielectric barrier discharges (DBD) non-thermal plasma (NTP) conditions at atmospheric pressure and ambient temperature. A calculation model is defined. The calculated reaction relative energies in this work confirm that the DBD plasma is effective for formaldehyde reduction at ambient conditions and at 1 atm. Present calculations indicate that the reactions of HCHO with primary free radicals such as $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$, and $\text{H}\cdot$ are all thermodynamically favored. Moreover, theoretical results show that the main routes of O radical generation from O_2 are direct dissociation and dissociative attachment-releasing electron, and the main pathways of $\text{H}\cdot$ and $\text{OH}\cdot$ from H_2O are dissociation and attachment. The only thermodynamic obstacle to $\text{HO}_2\cdot$ formation is $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2$. The reactions of $\text{HO}_2\cdot$ with other radicals are all thermodynamically favored. Comparative results between the previous investigation and the present work demonstrate that theoretical calculation with DFT can be an efficient and reliable supplement for experimental research.

Key words: density functional theory (DFT); dielectric barrier discharge (DBD); non-thermal plasma (NTP); formaldehyde; relative energies of reactions; thermodynamics

收稿日期:2010-07-14

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(2007BB7172);输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室项目(2007DA10512709303)

作者简介:王晓静(1972-),女,重庆大学博士研究生,讲师,主要从事电气工程的研究,(E-mail)quietwx@cqu.edu.cn。
孙才新(联系人),男,中国工程院院士,重庆大学教授,博士生导师。

甲醛(HCHO)是一种具有强烈致癌和促癌作用的挥发性有机物(VOCs),它广泛地存在于工业、建筑业,甚至烹调油烟雾中^[1-2]。非平衡等离子体(NTP)作为一种效率高、使用范围广、操作简单的环保新技术之一,在处理甲醛等挥发性有机物(VOCs)显示出良好的优势,是近年来研究的热点。在大气压下产生 NTP 的方式主要有电晕放电、电弧放电和介质阻挡放电(DBD)。比较而言,DBD 在常温大气压下能产生均匀放电,且能耗低,目前已成为降解 VOCs 污染的主要方法^[3-5]。

近年来,科学家们作了大量关于大气压下空气中 DBD 脱除甲醛的研究^[6-11],并取得了非常有价值的研究成果。Chang 等人首次对介质阻挡放电脱除甲醛进行了实验研究,他们的实验结果表明在大气压室温条件下介质阻挡放电可以有效地脱除气体中的甲醛^[6]。Storch 等关于 DBD 脱除 HCHO 的动力学模型和晏乃强等关于脉冲电晕放电去除 HCHO 的化学反应动力学模型均表明 OH· 和 O· 的氧化作用是脱除 HCHO 中关键^[9-10]。张静对 DBD 脱除 HCHO 的动力学模拟结果显示,空气中氮分子的第一激发态(N₂(A₃Σ_u⁺))能够显著提高 OH· 和 O· 自由基的浓度^[11]。在求解化学反应动力学微分方程组时,由于方程中包含多个相互作用但是变化速率相差十分悬殊的子过程,给数值积分带来了很大的困难。

近年来随着量子化学程序的不断完善,理论计算也逐渐渗透到化学反应机理的研究中^[12]。为避免求解多个相互作用但是变化速率相差十分悬殊的微分方程,笔者采用密度泛函理论(DFT)研究 DBD 脱除 HCHO 的反应机理。通过 DBD 脱除甲醛的反应产物设计合理的反应过程,计算反应的途径及降解产物,对 DBD 脱除 HCHO 的主要化学反应过程以及自由基生成途径进行了细致地研究,计算结果表明利用 DFT 研究 DBD 去除 HCHO 的机理可以成为实验工作的有效补充手段。

本论文的所有计算均采用 Material Studio 软件中的 DMol³ 程序包,在 HP AB370B/rx4640 工作站上完成。

1 计算模型

1.1 DFT 计算方法

本论文的所有工作都是采用 Accelrys 公司的 Material Studio(MS)4.1 中的 DMol³ 程序进行。DMol³ 是目前常用的 DFT 程序包。DFT 实质上是基于量子力学原理的一种从头计算方法,其基本思想是体系的能量用电子密度来表示。

在 DMol³ 的计算过程中,表示原子轨道的数值波函数构成体系总的能量泛函,再通过变分进行迭代,最后使方程自洽,求得分子轨道波函数和能量值,从而在原子尺度上掌握体系的性质^[12]。

笔者使用了 DFT 中的梯度校正 GGA-PW91 方法,在选取双值基组的基础上加上 d 和 p 极化基组(DNP)进行计算。Delly 曾经对该基组(DNP)的准确性进行了细致地论证^[12]。对 C、H 和 O 原子采用全电子赝势。轨道占据参数设置为 5.5Å。数字积分采用了程序中的 MEDIUM 水平,能量、受力和位移收敛标准分别是 2×10^{-5} au、 4×10^{-3} au/Å 和 5×10^{-3} Å,原子轨道截止半径设置为 5.5Å,拖尾效应设置为 0.000 5。对于计算的体系中含有偶数个电子时,采用限制自旋方法(Spin-Restricted)来处理,而当体系中含有奇数个电子时,采用不限制自旋方法(Spin-Unrestricted)来处理,以准确确定体系的基态。在计算中对所有的结构进行了全优化。在所得优化构型的基础上进行了同样水平的频率计算,并证实所得为能量最小结构(没有虚频)。

1.2 计算模型

根据热力学第二定律,笔者定义了化学反应的反应相对能 ΔE 以研究 NTP 中降解 HCHO 的过程,如式(1):

$$\Delta E = \sum [E_{0(P_i)} + E_{th(P_i)}] - \sum [E_{0(R_j)} + E_{th(R_j)}] \quad (1)$$

式中: E_0 为 DMol³ 优化的单点能,即反应物或者生成物在真空和绝对零度时的单点能; E_{th} 为反应物或者生成物在 1 atm 和 298.15 K 时的热力学焓校正项; $[E_0 + E_{th}]$ 为反应物或者生成物在 1 atm 和 298.15 K 时的电子态总能量。下标 P 和 R 分别代表生成物和反应物。为与笔者的介质阻挡放电条件一致,模型中增加了 E_{th} 校正项。

反应相对能 ΔE 就是反应的热力学能变,它体现了反应前后物种的电子总能的变化,其值越负,表明该反应热力学越有利,越容易进行。若该数值大于零,表明反应是热力学不利的。

2 结果与讨论

2.1 优化结构模型

图 1 给出了在 DBD 等离子体降解 HCHO 过程中生成的分子和自由基的优化构型及其参数,图中的斜体字为其他研究者对于相关构型的计算结果和实验结果^[13-15]。从图 1 可以看出,笔者的计算结果与其他人的计算结果和实验结果很好地吻合,证明本研究采用 GGA/PW91/DNP 水平进行计算是可靠的。

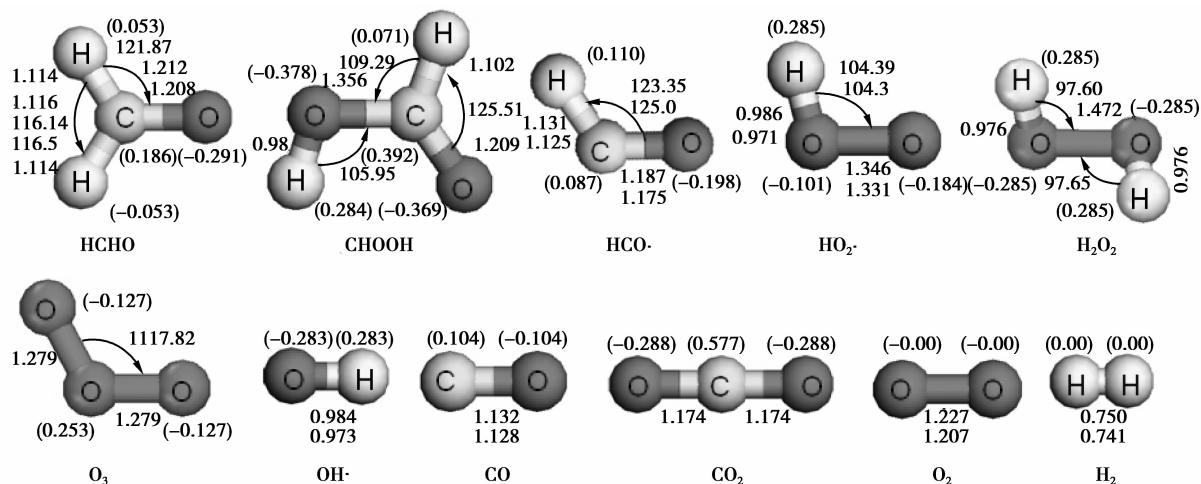


图 1 主要自由基反应中反应物和生成物的优化构型

(键长:Å,键角:(°),括号内的数值为原子电荷)

2.2 主要的自由基化学反应过程

研究表明,VOCS 的降解只有在自由基生成后才开始^[16],而且只与自由基化学反应有关^[17]。表 1 给出了 DBD 降解 HCHO 的主要自由基化学反应过程,图 2 为笔者计算的相应的反应相对能 ΔE 。

表 1 脱除甲醛的主要自由基化学反应

| 编号 | 反应 |
|------|---|
| (2) | $\text{HCHO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}\cdot$ |
| (3) | $\text{HCHO} + \text{O}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{HCO}\cdot$ |
| (4) | $\text{HCHO} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}\cdot$ |
| (5) | $\text{HCHO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CHOOH}$ |
| (6) | $\text{CHOOH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot + \text{CO}_2$ |
| (7) | $\text{HCO}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ |
| (8) | $\text{HCO}\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{CO}$ |
| (9) | $\text{HCO}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ |
| (10) | $\text{HCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{CO}$ |
| (11) | $\text{HCO}\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}_2$ |
| (12) | $\text{HCO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot + \text{CO}_2$ |
| (13) | $\text{HCO}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{CO}_2$ |
| (14) | $\text{HCO}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO} + \text{M}$ |
| (15) | $\text{CO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}_2$ |
| (16) | $\text{CO} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{CO}_2$ |
| (17) | $\text{CO} + \text{O}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ |

由于 DBD 放电的电子能量分布与放电电极结构等因素有关,笔者假设 DBD 的电极结构为平行相对的平面,两平面电极上覆盖玻璃薄片,放电间隙为

1~3 mm,放电管内气体压力为 1 atm,则 DBD 等离子体中的平均电子能量分布为 1~10 eV^[18-19]。

HCHO 与初始自由基 OH·、O·和 H·的反应(式(2)-(5))都是放热的反应,它们在 1 atm 和 298.15 K 的反应相对能分别为 -35.88, -14.88 和 -13.94 kcal/mol,可见 OH·从 HCHO 中提取 H 的作用比 O·和 H·更显著。文献[9]的研究也得到这样的结论,表明采用 GGA/PW91/DNP 水平进行计算是合理的。

与 $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCO}\cdot$ 的自由基反应过程相比, $\text{HCO}\cdot \rightarrow \text{CO}/\text{CO}_2$ 的自由基反应途径(式(7)-(14))具有负得多的反应相对能。这说明 HCO·一旦形成,反应就会朝着有利于 HCHO 降解的方向进行。HCO·与 O·、OH·和 H·等初始自由基生成 CO 或者 CO₂(式(7)-(9),式(11))的反应相对能均小于 -69.15 kcal/mol(-3eV),都是强放热的过程,在热力学上均是有利的,其中以 HCO·与 O·直接生成 CO₂ 的反应最有利。HCO·与 O₂、O₃ 的反应式(10)和式(13)分别释放 49.71 kcal/mol 和 57 kcal/mol 的热量。同时可以看出,式(11)-(15)不仅是将 HCO·降解 CO/CO₂ 的重要过程,也是产生 H·的重要途径。

式(14)是活性分子 M 打断 HCO·中的 C-H σ 键的过程,当碰撞传递给 C-H σ 键的能量超过 22.51 kcal/mol,就能实现 HCO·的裂解。由于在低温等离子体中,电子的平均能量为 23.05~230.5 kcal/mol(1~10eV),因此式(14)在 NTP 中容易实现。

CO \rightarrow CO₂ 的反应通道式(15)-(17)都是热力学有利的,分别释放 42.93, 57.79, 142.90 kcal/mol 的能量。

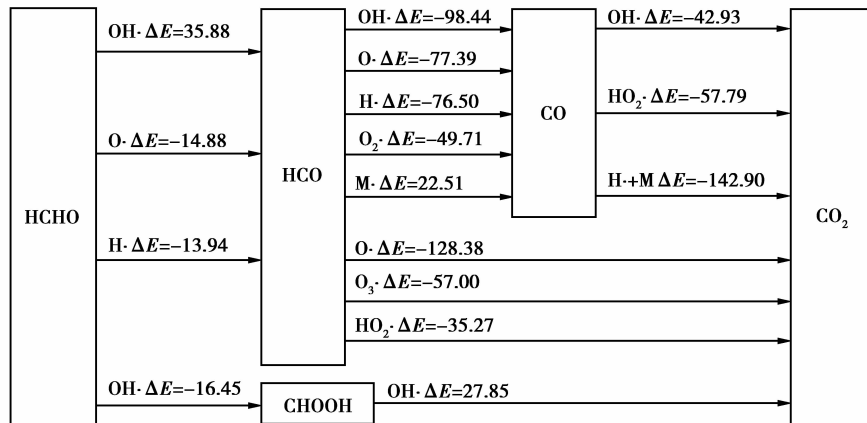
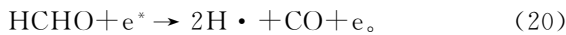
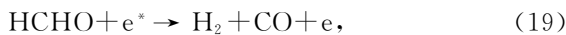


图 2 主要自由基化学反应的反应相对能(单位:kcal/mol)

2.3 HCHO 的分解

非平衡等离子体中,HCHO 在 高能电子的作用下 有 3 条分解途径^[14,20]:



其中, e^* 代表高能电子。式(18)是打断 C-H 键的反应过程,该过程在 298.15 K 时需要 85.08 kcal/mol 的能量,在 NTP 中可以实现。表 2 是笔者计算的反应相对能与其他人实验及计算结果的对比,可以看出吻合较好^[18,20,21],证明本研究采用 GGA/PW91/ DNP 水平进行计算是可靠的。式(19)是热力学最有利的过程。根据文献[18]的研究,式(20)可能是两步的反应:HCHO 分解为 H· 和 HCO·,HCO· 再分解为 CO 和 H·。

表 2 HCHO 分解的反应能量 kcal/mol

| 编号 | 本文结果 | 文献[20] | 文献[18] | 文献[21] |
|------|-------|--------|--------|--------|
| (18) | 85.08 | | 86.42 | 88.0 |
| (19) | 8.58 | 1.04 | | 3.75 |
| (20) | 107.6 | | | 101.2 |

此外,HCHO 与高能电子碰撞后,还有可能发生电离和附着反应分别生成 HCHO 的正离子和负离子:



在 298.15 K 时,HCHO 被电离(式(21))和附着(式(22))生成 HCHO 正离子和负离子的反应相对能分别是 247.99 kcal/mol 和 20.59 kcal/mol。由于 DBD 等离子体中,电子的能量范围为 23.05~

230.5 kcal/mol(1~10eV),式(21)需要高能电子的多次有效碰撞才能实现,笔者认为式(21)不可能发生,而式(22)的过程是热力学有利的。

HCHO⁻ 进一步分解的过程有:

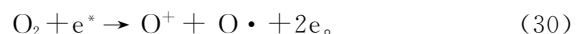


根据计算结果,式(23)和式(24)均为吸热反应,分别吸收 64.49 kcal/mol 和 65.56 kcal/mol 的能量。HCO⁻ 进一步通过释放电子生成 HCO·,该反应为放热反应,反应相对能为-1.15 kcal/mol。因此,在低温等离子体中 HCHO 附着再分解的过程对于生成 H· 和 HCO· 的贡献也是不能忽略的。

2.4 初始自由基的形成

由于初级自由基 OH·、O· 和 H· 在降解 HCHO 的过程中作用显著(图 2),笔者就初始自由基的生成过程进行了研究。

在 DBD 等离子体中,O₂ 分子分解的通道包括^[3]:



计算结果表明,只有附着反应式(27)是放热反应和热力学有利的。该反应释放 28.38 kcal/mol 的热量。而分解、分解附着、电离和分解电离的过程均是吸热的,它们在 298.15 K 下需要的热量分别是 112.85 kcal/mol、91.78 kcal/mol、262.62 kcal/mol 和 439.08 kcal/mol。由于 DBD 低温等离子体中电子的能量范围为 23.05~230.5 kcal/mol(1~10eV),O₂ 电离和分解电离生成 O₂⁺ 和 O⁺ 正离子的

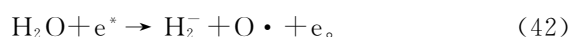
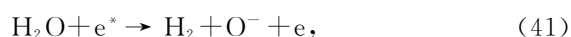
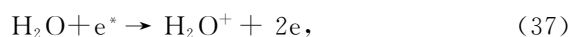
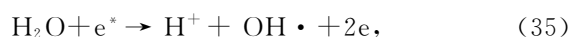
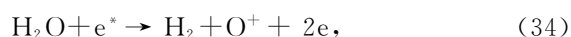
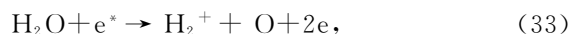
反应(式(29)-(30))是不可行的。

O^- 进一步释放电子生成 $O\cdot$:



这个反应需要吸收 21.07 kcal/mol 的能量,因此在 NTP 中 O_2 生成 $O\cdot$ 的主要途径是直接分解(式(26))和先分解附着再释放电子(式(28)、式(31))。

H_2O 分子在 高能电子作用下生成 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 的反应途径可能是^[3]:



计算结果表明这些反应都是吸热的。其中,电离过程(式(33)-(36))需要的能量最多,它们分别吸收 471.19、448.13、435.82、421.88 kcal/mol 的能量。由于低温等离子体中高能电子的能量范围为 23.05~230.5 kcal/mol(1~10eV), H_2O 分子的电离不可能发生。此外,式(37)的反应相对能为 291.64 kcal/mol,生成 H_2O^+ 的反应也不可能发生。吸附反应(式(38))的反应相对能最低,为 57.08 kcal/mol。 H_2O 的直接分解过程需要 120.96 kcal/mol 的能量。而分解附着(式(39)-(42))过程在 298.15 K 时分别需要吸收 120.96、89.901、100.83、197.70 kcal/mol 的能量。因此, H_2O 分子的附着生成 H_2O^- 的过程在 DBD 等离子体中是热力学最有利的反应,这与 Claydon 的研究相吻合。Claydon 等人的研究表明 H_2O^- 能够稳定地以气相状态存在^[22]。

H_2O^- 在 高能电子的作用下进一步分解成 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$:



这个反应是吸热的,反应能为 63.88 kcal/mol,该反应在 DBD 等离子体中能够发生。图 3 给出了 H_2O 和 H_2O^- 的优化构型。与 H_2O 分子相比, H_2O^- 分子的 O—H 键短 0.057 Å,∠O—H—O 小 5.24°。这主要是由于 H_2O 中 O 原子的电负性强,对 H 原子的吸引也较强;而在 H_2O^- 分子中,O 原子和 H 原子负电荷数相差不大,它们之间的排斥作

用增强,键长变长。

此外,根据笔者的计算结果分解附着反应式(40)吸收 89.90 kcal/mol 的能量,产生 H 自由基和 OH 负离子。DBD 等离子体中电子的能量为 23.05~230.5 kcal/mol(1~10eV),该反应可以发生。

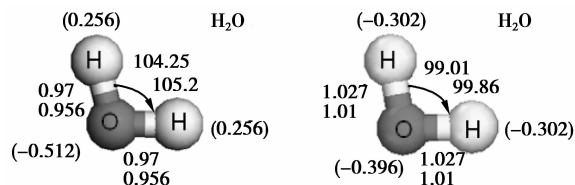


图 3 H_2O 和 H_2O^- 的优化构型

(键长:Å,键角:°,括号内的数值为原子电荷,斜体字为文献[28]的理论计算数据)

H^- 、 O^- 和 OH^- 进一步释放电子生成 $H\cdot$ 、 O 和 OH 自由基(O 的生成见式(31)):



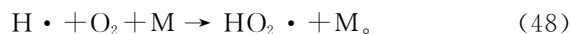
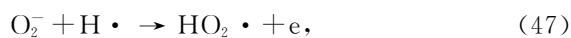
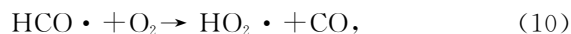
式(45)是放热反应,而式(46)是吸热反应,它们在 298.15 K 时的反应相对能分别为 4.19 kcal/mol 和 -31.05 kcal/mol。

因此,在 DBD 等离子体中,由 H_2O 生成 H 和 OH 自由基可能的反应路径有:①直接分解(式(32),120.96 kcal/mol);②先附着(式(38),57.08 kcal/mol),再分解(式(43),63.88 kcal/mol);③先分解附着(式(39),125.15 kcal/mol),再释放电子生成 H(式(45),-4.19 kcal/mol);④先分解附着(式(40),89.90 kcal/mol),再生成 OH 自由基(式(46),31.05 kcal/mol)。

2.5 生成次级自由基 $HO_2\cdot$ 的路径

从式(12)(-35.27 kcal/mol)和式(15)(-42.93 kcal/mol)的反应相对能可以看出,次级自由基 $HO_2\cdot$ 对生成最终产物 CO_2 的过程影响很大。笔者对 $HO_2\cdot$ 在 DBD 低温等离子体中的反应进行了研究。

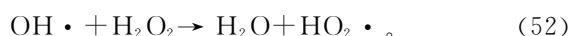
DBD 等离子体中生成 $HO_2\cdot$ 自由基的反应主要有^[23]:



这 3 个反应都是放热的和热力学有利的反应,它们在 298.15 K 时分别释放 49.70、43.84、72.22 kcal/mol 的能量。

此外, $HO_2\cdot$ 还可以由以下 2 个途径生成^[15,23]:

1) 水分子或者羟基产生过氧化氢 H_2O_2 , 然后 H_2O_2 与初级自由基反应生成 $\text{HO}_2\cdot$:



式(49)是吸热反应,需要的反应能量是 77.04 kcal/mol。而式(50)是放热的和热力学有利的反应,释放 65.85 kcal/mol 的能量。 H_2O_2 进一步与 O 和 OH 自由基的反应式(51)-(52)都是热力学有利的反应,分别释放 19.25、40.25 kcal/mol 的热量。

2) 通过 O_3 生成 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基的途径:

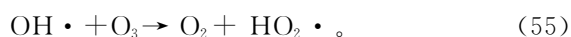
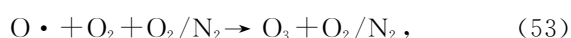


表 3 $\text{HO}_2\cdot$ 与自由基的主要化学反应 kcal/mol

| 编号 | 反应 | 本文结果 | 文献[23] |
|------|---|--------|--------|
| (56) | $\text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -58.73 | -70.41 |
| (57) | $\text{HO}_2\cdot + \text{O}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}\cdot$ | -42.74 | -53.91 |
| (58) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ | -58.80 | -55.59 |
| (59) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}\cdot$ | -54.22 | -53.82 |
| (60) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow 2\text{OH}\cdot$ | -29.86 | -37.33 |
| (61) | $\text{HO}_2\cdot + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{OH}\cdot$ | -24.91 | -28.20 |

生成 O_3 的反应式(53)和式(54)都是放热的,298.15 K 时的反应相对能分别是 -63.34 kcal/mol 和 -35 kcal/mol。 O_3 进一步与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成 $\text{HO}_2\cdot$, 同时释放 21.73 kcal/mol 的能量。

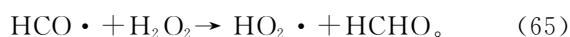
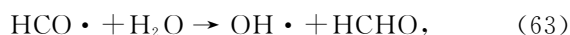
计算表明在生成 $\text{HO}_2\cdot$ 的反应中,除 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ 之外,其他的反应都是热力学有利的反应。

$\text{HO}_2\cdot$ 进一步与自由基 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 和 O_3 生成 O_2 、 H_2 和 H_2O 等无害的物质,它们在 298.15 K 的反应相对能如表 3 所示。很明显,这些反应都是放热的和热力学有利的。同时,这些反应还生成 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot$ 自由基,进一步参与到降解 HCHO 的过程中。表 3 同时给出了文献[23]理论与实验结果,可以看出与笔者利用 DFT 计算的结果吻合较好。

2.6 HCO \rightarrow HCHO 的反应

HCHO 断开 C-H σ 键变成 $\text{HCO}\cdot$ 自由基,使得 C 原子的 sp^2 杂化轨道上存在一个未成对电子,比较 $\text{HCO}\cdot$ 和 HCHO 中原子所带电荷数(见

图 1), 可以看到 $\text{HCO}\cdot$ 中的 H 更活泼,酸性更明显。尽管计算结果表明 $\text{HCO}\cdot$ 一旦形成,反应会朝着有利于降解 HCHO 的方向进行,但是 DBD 等离子体中仍然存在由 $\text{HCO}\cdot$ 生成 HCHO 的反应过程:



式(62)-(65)的反应相对能分别是 -62.56、35.88、13.95、-4.37 kcal/mol,式(62)是热力学有利的反应,而式(63)-(64)是热力学禁阻的反应。

3 结 论

笔者基于 DFT 对介质阻挡放电 NTP 降解 HCHO 的反应路径进行了细致地研究,计算中采用了 GGA-PW91 梯度校正方法和双值基组 DNP。建立了反应相对能的计算模型,并计算了 DBD 等离子体中降解 HCHO 的主要自由基反应过程和自由基生成过程的反应相对能,结果表明 DBD 等离子体是大气压和室温下降解甲醛的有效方法。此外,还得到以下结论:

1) 初始自由基 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 与 HCHO 和 $\text{HCO}\cdot$ 的反应都是热力学有利的,其中 $\text{OH}\cdot$ 从 HCHO 和 $\text{HCO}\cdot$ 中提取 H 的作用最明显。在 HCHO 与 $\text{OH}\cdot$ 的反应中,生成 $\text{HCO}\cdot$ 和 H_2O 的反应是主要的反应途径。在 $\text{HCO}\cdot$ 与各初始自由基的反应中, $\text{HCO}\cdot$ 与 $\text{O}\cdot$ 生成 CO_2 的过程是热力学最有利的反应途径。

2) HCHO 的分解过程中,HCHO 中性分子附着生成 HCHO 负离子再分解为 $\text{H}\cdot + \text{HCO}\cdot$ 的过程不能忽略。

3) 通过计算反应相对能表明,在 NTP 中 O_2 分解生成 $\text{O}\cdot$ 的主要途径是先分解附着生成 O^- 和 $\text{O}\cdot$, O^- 进一步释放电子成为 $\text{O}\cdot$ 。

4) 由 H_2O 生成 H 和 OH 自由基可能的反应路径有:①直接分解;②先附着,再分解;③先分解附着,再释放电子生成 H 或者 OH 自由基。

5) 在 NTP 中生成 $\text{HO}_2\cdot$ 的反应中除 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ 外,其他的途径都是热力学有利的; $\text{HO}_2\cdot$ 与自由基 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 和 O_3 生成无害物质的反应都是热力学有利的反应。

笔者还给出了之前科学家和研究者的理论与实验研究成果,对比结果表明 DFT 研究可以作为实验研究有效和可靠的补充手段。

参考文献:

- [1] ANDERSEN I, LUNDQVIST G R, M•LHAVE L. Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1975, 9(12):1121-1127.
- [2] LIU W Z, SUN Y M. Analysis on Organic Compounds of Cooking Oil Fume [J]. *China Public Health*, 2002, 18(9):1046-1048.
- [3] ZHU T, LI J, LIANG W J, et al. Synergistic effect of catalyst for oxidation removal of toluene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/3):1258-1260.
- [4] HAYASHI K, YASUI H, TANAKA M, et al. Temperature dependence of toluene decomposition behavior in the discharge-catalyst hybrid reactor [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2009, 45(5):1553-1558.
- [5] DOU B J, LI J, LIANG W J, et al. Volatile Organic Compounds (VOCs) removal by using dielectric barrier discharge [C]// *The 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2008. ICBBE 2008. May 16-18, 2008, Shanghai. [S. l.]: [s. n.], 2008:3945-3948.
- [6] CHANG M B, LEE C C. Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas [J]. *Environmental Science Technology*, 1995, 29(1):181-186.
- [7] 缪劲松, 徐红丽, 欧阳吉庭. 利用低温等离子体技术脱除甲醛的研究 [J]. *北京理工大学学报*, 2005, 25(S1):189-192.
MIAO JIN-HONG, XU HONG-LI, OUYANG JI-TING. Removal of formaldehyde using non-thermal plasmas technology [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2005, 25(S1):189-192.
- [8] 何正浩, 丁留华, 邓东, 等. 应用介质阻挡放电处理甲醛气体 [J]. *高电压技术*, 2005, 31(12):37-44.
HE ZHENG-HAO, DING LIU-HUA, DENG DONG, et al. Application of dielectric barrier discharge in decomposing formaldehyde gas [J]. *High Voltage Engineering*, 2005, 31(12):37-44.
- [9] STORCH D G, KUSHNER M J. Destruction mechanisms for formaldehyde in atmospheric pressure low temperature plasmas [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(1):51-55.
- [10] YAN N Q, TAN T N. Modeling of formaldehyde destruction under pulsed discharge plasma [J]. *Journal of Environment Science Health, Part A*, 2000, 35(10):1951-1964.
- [11] ZHANG J, LU F G, XU Y, et al. Chemical kinetics of the removal of formaldehyde in dielectric barrier discharges [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(9):1425-1431.
- [12] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(18):7756-7764.
- [13] HUYNH L K, TIRTOWIDJOJO, M, TRUONG T N. Theoretical study on kinetics of the $H_2CO + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$ reaction [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 496(1/3):81-84.
- [14] MÓNICA M A, JULIO P G, VÍCTOR M R R, et al. Ab initio study on the mechanism of the $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$ reaction [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 370(3/4):313-318.
- [15] ZHAO Y C, WANG B X, LI H Y, et al. Theoretical studies on the reactions of formaldehyde with OH and $OH \cdot$ [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007, 818(1/3):155-161.
- [16] KIM H H, PRIETO G, TAKASHIMA K, et al. Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal [J]. *Journal of Electrostatics*, 2002, 55(1):25-41.
- [17] LI R N, LIU X. Main fundamental gas reactions in denitrification and desulfurization from flue gas by non-thermal plasmas [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(13):2491-2506.
- [18] PAN Y X, HAN Y, LIU C J. Pathways for steam reforming of dimethyl ether under cold plasma conditions: a DFT study [J]. *Fuel*, 2007, 86(15):2300-2307.
- [19] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.
- [20] JALBOUT A F, CHANG C M. The H_2CO potential energy surface: advanced ab initio and density functional theory study [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2003, 634(1/3):127-135.
- [21] 罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [22] CLAYDON C R, SEGAL G A, TAYLOR H S. Theoretical interpretation of the optical and electron scattering spectra of H_2O [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 54(9):3799-3816.
- [23] TSANG W, HAMPSON R F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. methane and related compounds [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986, 15(3):1087-1279.