

大气压填充式反应器等离子体解离 二氧化碳反应机理数值模拟*

彭毅¹⁾ 汪纯婧¹⁾ 李晶¹⁾ 高凯悦¹⁾ 徐汉城¹⁾
陈传杰²⁾ 钱沐杨^{1)†} 董冰岩^{3)‡} 王德真⁴⁾

1) (南昌大学物理与材料学院, 南昌 330031)

2) (盐城工学院信息工程学院, 盐城 224051)

3) (江西理工大学资源与环境工程学院, 赣州 341000)

4) (大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2024 年 9 月 5 日收到; 2024 年 10 月 24 日收到修改稿)

本文基于 PASSKEy(PArallel streamer solver with KinEtics) 构建了一个多层介质球的二氧化碳填充式介质阻挡放电二维模型, 并对此模型的流注传播演化动态过程进行了深入系统的仿真研究. 研究指出第 1 层和第 2 层介质球的内侧不是二氧化碳解离等反应发生的主要区域, 主要区域为流注传播路径以及第 1 层介质球的外侧. 同时, 本文还对此模型的电子密度与电场的演化进行深入解析, 并给出了相应的物理机理和对应特征点的局部电场演化. 此外, 还分别研究了空间电荷和表面电荷的时空演化, 指出整体上空间中的负电荷随着流注的形成和传播, 不断收缩于流注内部和介质表面, 而正电荷主导放电空间的电荷分布. 并且通过展开特定介质球的表面, 给出了具体的分布角度范围和演变趋势. 最后研究了一氧化碳粒子和二氧化碳离子和氧离子的时空演化机理, 并且对放电空间中所有的电子和二氧化碳离子的空间能量沉积进行积分, 数据表明在此模型中的总能量沉积值约为 1.428 mJ/m, 二氧化碳离子的沉积能量约为 0.1251 mJ/m, 占比达 8.8%.

关键词: 大气压填充式反应器, 二氧化碳解离, 等离子体数值模拟, 反应机理

PACS: 52.65.-y, 52.77.-j, 52.80.Mg, 52.80.-s

DOI: 10.7498/aps.74.20241241

CSTR: 32037.14.aps.74.20241241

1 引言

大气压填充式介质阻挡 (packed-bed dielectric barrier discharge, PBDBD) 反应器是一种与化学多相催化剂相结合的介质阻挡放电反应器. 这种反应器可以将传统热化学中的催化剂以介质球的形式填充在反应腔内部, 实现等离子体与催化材料的协同效应. 这一效应使得 PBDBD 反应器在

二氧化碳的催化转化^[1-4]、火星原位资源利用^[5-7]等领域的应用前景广阔, 越来越多的学者通过数值模拟或者实验诊断的方式, 对电极结构、脉冲参数、材料属性、介质球结构的变化进行了大量基础机理研究^[8-25].

大气压填充式反应器等离子体解离二氧化碳的相关研究, 在最近几年开始大量涌现, 取得了一系列的研究成果. 在等离子体机理研究方面, Wang 等^[8]通过流体建模和 ICCD 实验研究了 PBDBD 中

* 国家自然科学基金 (批准号: 12475261, 12065019, 12405296) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianmuyang@ncu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: dongbingyan1@sina.com

等离子体演化过程,并将该过程表述为3种类型的放电:正向流注放电(positive restrikes, PR)、丝状微放电(filamentary microdischarges, FMs)和表面电离波(surface ionization Waves, SIWs).与此同时, Kruszelnicki等^[9,10]通过对潮湿空气的PBDBD研究也指出,由表面充电导致的电场增强使得介质表面之间形成PR.然后,这些流注演变成驻留的FMs,弥合介质之间的间隙.最终,FMs在介质表面处沉积大量的表面电荷,并产生平行于介质的电场分量,形成SIWs.由此可知,表面电荷在放电过程中起着重要作用. Ren等^[11]通过对大气压下 N_2/O_2 的PBDBD数值模拟,研究了残余表面电荷对能量耦合的调控作用,以及不同极性下的激励脉冲对电场、功率密度和能量分支比率的影响.

在等离子体和催化剂协同作用方面, Wang等^[12]通过对干燥空气中单个介质球的数值仿真和实验诊断,发现随着外加电压的升高,放电将由介质球和电极之间的极性放电模式过渡到流注放电模式.而对于介电常数的增大,介质球的极化效应增强,在介质球表面的极化方向上形成局部电场增强,导致电子加速获得更高的能量,碰撞中性气体产生更多的活性物质.但同时由于介质表面电荷的累积,使得相应区域的放电受到限制,导致等离子体不能完全在介质表面进行传播演化,从而限制了催化剂介质球表面的可活化面积.此外, Cheng等^[13]通过一种新颖的数值方法研究了纳秒脉冲驱动等离子体触发 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂表面非均相反应的机理,发现非均相反应不仅在 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 表面附近产生了局部的高CO密度区域,而且增大了CO的空间平均密度.同时也指出,延长催化材料的活化时间可以显著提高 CO_2 的转化效率. Lu等^[14]则通过实验研究了 $g-C_3N_4/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂促进 CO_2 转化为CO和 O_2 的情况.其使用同轴圆筒DBD等离子体反应器,发现当催化剂填充到放电区域后,放电模式从FMs转变为FMs和SIWs放电相结合的模式;与纯DBD下的 $\gamma-Al_2O_3$ 系统相比,该系统能将最高 CO_2 转化率、CO产率和能量利用效率分别从11.1%, 10.0%和9.41%提高到19.3%, 18.1%和20.6%. Zhu等^[15]通过在PB-DBD的放电间隙中填充24根有序排列的 ZrO_2 介质棒,发现与空反应器相比,二氧化碳转化率从9.58%提高到20.1%,能量效率从1.67%提高到2.89%.而 Kaliyappan等^[16]基于化学多相沉积和实验诊断的方式,在原

先 SiO_2 球体的基础上沉积 TiO_2 ,使得 CO_2 转化率最高可达37.7%,能量效率对应于2%. Uytendhooen等^[17]通过实验研究了 SiO_2 , Al_2O_3 和 $BaTiO_3$ 分别作为核与不同厚度的壳对二氧化碳解离效率的影响,发现 Al_2O_3 是其中最好的核心材料,其次是 $BaTiO_3$ 和 SiO_2 ,当使用55 μm 的 SiO_2 作为壳覆盖在 Al_2O_3 核上时,二氧化碳转化的能量效率可达4.2%,转化率对应于15.4%.他们在另一项研究中也发现放电间隙对反应性能一定的影响,随着放电间隙的减小,特别是当间隙小于1 mm时,二氧化碳的转化率将显著提升^[18].

综上所述,PBDBD反应器解离二氧化碳的相关研究在近几年开始大量涌现,前人对大气压PBDBD二氧化碳等离子体的数值模拟研究仍有待完善.相比于大气压PBDBD空气等离子体的仿真研究,二氧化碳等离子体化学反应集更为复杂且仍不够明确.此外,大气压二氧化碳等离子体放电的流注光电离效应不明显,导致其头部不稳定容易产生分叉,需要更为精细的网格剖分^[19,20]. PBDBD反应器的设计初衷是用于二氧化碳的催化转化,因此为了更好地面向实际应用需求,一个多层介质球结构,大气压二氧化碳等离子体放电二维流体数值模拟研究亟待开展.本文的工作在于构建了一个相对复杂的大气压填充式反应器等离子体解离二氧化碳二维流体模型,探究了多层介质球中二氧化碳等离子体具体演化机理和相关产物的时空分布,可为实际应用提供一定指导.

2 数值仿真程序及控制方程

2.1 PASSKEy 仿真程序

PASSKEy(PArallel streamer solver with KinEtics)是由中国等离子体工坊团队基于Fortran90开发的有限体积法并行流注等离子体耦合求解器.在二维等离子体仿真计算方面相比COMSOL等大型商业程序,拥有更强的针对性和自主性.该求解器的详细算法内容和代码可见文献^[26,27].本工作中的PBDBD二氧化碳反应模型,通过PASSKEy进行构建和计算,控制方程如下.

2.2 控制方程

漂移扩散二项近似下的粒子连续性方程:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = S_i + S_{ph}, \quad (1)$$

$$\Gamma_i = -D_i \nabla n_i - \frac{q_i}{|q_i|} \mu_i n_i \nabla \phi_i, \quad (2)$$

其中 n_i , Γ_i , S_i , S_{ph} , D_i , q_i , μ_i , ϕ_i 分别为粒子 i 的密度、粒子密度通量、粒子气相反应源、粒子光电离反应源、扩散系数、电荷数、漂移系数、电势. (1) 式左边的第 1 项代表粒子的时间变化率, 第 2 项代表粒子的空间变化, 即漂移扩散场的散度. (2) 式则通过粒子数密度梯度和电势梯度定义了漂移扩散场的通量.

在 PASSKEY 中, 光电离通过光电离源项 S_{ph} 进行表征:

$$S_{ph}(r) = \iiint_{V'} \frac{I(r)g(pR)}{4\pi R^2} dV', \quad (3)$$

$$I(r) = \xi S_i \frac{p_q}{p + p_q}, \quad (4)$$

其中, $g(pR)$ 为光电离分布函数, 由 PHOTOPiC 得到 [28,29]. $I(r)$ 为光电离强度, 通过光电离强度修正系数 ξ 和熄灭气压 p_q 进行修正, 值得注意的是, 虽然在空气中光电离的物理机理和仿真参数已经有许多研究 [28,30,31], 但对于二氧化碳放电的光电离定量模型和实验非常少. 虽然 Teich [32], Przybylski [33] 和 Pancheshnyi [28] 进行了一些探索, 发现波长在 83—89 nm 的光子可以促进二氧化碳分子的光电离, 同时根据 Sroka [34] 测量的实验数据可知, 主要由 CO_2 解离碎片, 如 O I, O II, C II 和 CO 等激发态粒子, 退激发辐射产生波长小于 90.5 nm 的极紫外光子. 但是在实际仿真中, 对于熄灭气压 p_q 的具体取值目前并没有参考. 并且 Bagheri 等 [35] 指出由于阈值能量较高, 光子的平均吸收长度很短, 仅为 6.1—40 μm , 而相对应的空气中光子的平均吸收长度较长 (33 μm —1.9 mm), 导致光致电离在纯二氧化碳放电中影响有限. 而 Levko 等 [36] 则通过预电离的形式代替了二氧化碳的光致电离. 因此本文仅给出用于仿真计算大气压纯二氧化碳光电离分布函数的 3 项亥姆霍兹方程系数 A_n 与 λ_n , 如表 1 所示, 但仍采用种子电子的预电离形式来代替光致电离. 详细拟合函数如图 1 所示.

电子能量守恒方程:

$$\frac{\partial(n_e \cdot \varepsilon_e)}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_{\varepsilon_e} = -|q_e| \cdot E \cdot \Gamma_{\varepsilon_e} - P(\varepsilon_e), \quad (5)$$

$$\Gamma_{\varepsilon_e} = -D_{\varepsilon_e} \nabla(n_e \cdot \varepsilon_e) - n_e \varepsilon_e \mu_{\varepsilon_e} E, \quad (6)$$

其中, n_e , ε_e , Γ_{ε_e} , E , q_e , D_{ε_e} , μ_{ε_e} , $P(\varepsilon_e)$ 分别为电子密度、电子平均能量、电子能量通量、电场、基本电荷、电子能量扩散系数、迁移率、电子碰撞能量损失功率. 值得一提的是, 根据研究表明 [37,38], 局域场近似 (LFA) 虽然计算效率较高, 但有时会对电离率估算过高. 而局域平均电子能量近似 (LMEA) 对于流注头部和流注底部接触介质表面时, 计算结果更加准确可靠. 因此本文模型在仿真计算中使用 LMEA 近似.

泊松方程:

$$\nabla(\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla \phi) = -\rho - \sigma, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_i q_i (-\nabla \cdot \Gamma_i), \quad (8)$$

其中 ρ 为空间电荷密度, σ 为介质表面电荷密度. 粒子连续性方程和电子能量守恒方程由静电场的泊松方程闭合.

表 1 三项亥姆霍兹方程系数 A_n 与 λ_n

Table 1. Coefficients of the three terms Helmholtz equation A_n and λ_n .

n	$A_n / (\text{cm}^{-2} \cdot \text{torr}^{-1})$	$\lambda_n / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1})$
1	3.74×10^{-5}	2.31
2	4.35×10^{-6}	0.837
3	1.55×10^{-4}	7.79

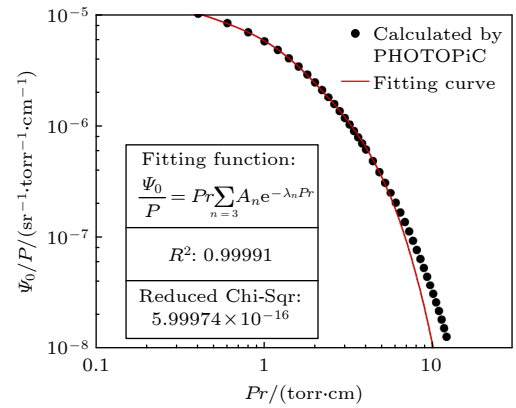


图 1 三项亥姆霍兹方程拟合图

Fig. 1. Fitted plot of the three terms Helmholtz equation.

同时, 对于泊松方程, 在金属表面使用 Dirichlet 边界, 包括高压电极表面 $\phi = V(t)$ 、接地电极表面 $\phi = 0$. 而在非金属表面使用 Neumann 边界: $\partial\phi/\partial n = 0$, 并且二次电子发射系数 $\gamma = 0.01$. 对于漂移扩散反应方程, 考虑了金属和介电表面的简化边界条件. 对于中性粒子, 在等离子体-介质表面界面上施加零通量边界条件. 至于带电粒子, 根据

其向表面的漂移方向,考虑了不同的边界条件,具体的可参考文献[11].对于初始条件,放电在标准大气压 300 K 纯二氧化碳环境下运行,初始均匀分布 $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ 的二氧化碳阳离子,基于等离子体电中性原则均匀分布着相同数量的种子电子.

2.3 模型几何结构与电压波形

模型几何结构和详细尺寸如图 2(a) 所示.此模型基于同轴圆筒结构,内部填充两层共计 12 个半径为 0.42 mm 的介质球,电介质的相对介电常数 $\epsilon_r = 4.0$ (石英).模型的计算域(domain)大小为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$.高压电极(HV)是位于计算域中心半径为 0.1 mm 的实心圆,高压电极的外部覆有一层半径为 0.3 mm 的石英介质层,接地电极位于圆筒最外层,厚度为 0.01 mm,在其内侧覆有一层厚 0.29 mm 的介质层.各层介质从内向外分别命名为 D0, D1, D2, D3.外加电压的输入波形如图 2(b) 所示,电压周期为 50 ns,峰值为 10000 V,其中高电位的上升沿和下降沿均为 5 ns,高电位总计 30 ns,剩余 20 ns 为 0 V 的 off 电压.模型的网格剖分如图 2(c) 所示,在整个计算域内使用矩形网格剖分,同时由于大气压流注放电中电场梯度和带电粒子的密度梯度很大,以及大气压二氧化碳等离子体放电的流注头部不稳定容易产生分叉.因此在等离子体区域采用极度精细的 $2 \mu\text{m}$ 均匀网格剖分.这也导致总体网格剖分的数量达 2350×2350 ,为了清晰展示网格,因此在图 2(c) 中仅详细展示

位于左下角的局部网格,其余部分进行简化示意.此外,依据文献[11]中的方法,通过电子的平均自由程 $L_{\text{mfp}} \approx 0.4 \mu\text{m}$ 和模型中的介质最小间隙距离 $L_{\text{gap}} = 50 \mu\text{m}$,估算得出本文模型的 Knudsen's number $= L_{\text{mfp}}/L_{\text{gap}} \approx 0.008$,确保了流体连续性假设在本模型结构中的适用.

2.4 反应粒子与反应式集

模型在大气压 300 K 的二氧化碳环境中运行,其中 CO_2 的反应集中包含表 2 中的除电子外的 12 种粒子以及表 3 和表 4 中的 43 个反应,其中电子碰撞反应 22 个,重粒子反应 21 个.这些等离子体化学反应的粒子数变化可通过(1)式给出,式中的源项在计算程序中写为粒子密度和反应速率系数形式:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \left[\left(a_{ij}^{(\beta)} - a_{ij}^{(\alpha)} \right) k_j \prod_l n_l^{a_{lj}^{(\alpha)}} \right], \quad (9)$$

其中, n_i 为粒子数密度, $a_{ij}^{(\alpha)}$ 、 $a_{ij}^{(\beta)}$ 分别为粒子 i 在反应 j 中左侧和右侧的化学计量系数、 k_j 为反应 j 的反应速率系数.

表 2 模型中包含的粒子概述

Table 2. Overview of particles included in the model.

分子	$\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2$
离子	$\text{CO}_2^+, \text{CO}^+, \text{C}^+, \text{O}^+, \text{O}_2^+, \text{O}^-, \text{O}_2^-$
自由基	O, C

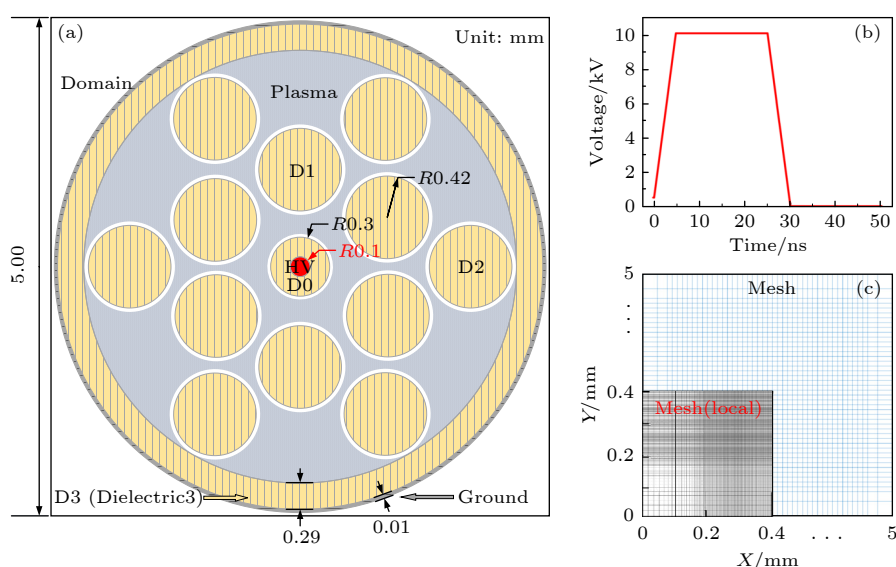


图 2 模型结构图 (a) 几何结构; (b) 电压波形; (c) 网格剖分示意图

Fig. 2. Model structure: (a) Geometry; (b) voltage; (c) mesh.

表 3 模型中包含的电子碰撞反应
Table 3. Electron collision reactions included in the model.

类型	反应	焓变/eV	反应速率
电离	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2^+ + e + e$	-13.80	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}^+ + e + e$	-19.1	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{CO}^+ + e + e$	-19.5	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{C}^+ + e + e$	-27.8	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO} \Rightarrow \text{CO}^+ + e + e$	-14.01	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO} \Rightarrow \text{C}^+ + \text{O} + e + e$	-22.0	BOLSIG+
电离	$e + \text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{O}^+ + e + e$	-25.0	BOLSIG+
电离	$e + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2^+ + e + e$	-12.06	BOLSIG+
解离	$e + \text{O}_2 \Rightarrow e + \text{O} + \text{O}$	0.8	BOLSIG+
解离	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow e + \text{CO} + \text{O}$	-7.0	BOLSIG+
吸附	$e + \text{O}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	0	$6.0 \times 10^{-39} T_e^{-1} \text{ b}^*$
吸附	$e + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$	1.60	$3.0 \times 10^{-42} \text{ b}^*$
吸附	$e + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^-$	1.60	$1.0 \times 10^{-43} \text{ b}^*$
解离+吸附	$e + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$	0	BOLSIG+
解离+吸附	$e + \text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{O}^-$	0	BOLSIG+
解离+吸附	$e + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	0	BOLSIG+
e-i 复合	$e + \text{CO}_2^+ \Rightarrow \text{CO} + \text{O}$	1.60	$2.0 \times 10^{-11} T_e^{-0.5} \cdot T_g^{-1} \text{ a}^*$
e-i 复合	$e + \text{CO}_2^+ \Rightarrow \text{C} + \text{O}$	1.60	$3.68 \times 10^{-14} T_e^{-0.55} \text{ a}^*$
e-i 复合	$e + \text{CO}_2^+ \Rightarrow \text{C} + \text{O}_2$	1.60	$3.94 \times 10^{-13} T_e^{-0.4} \text{ a}^*$
e-i 复合	$e + \text{O}_2^+ \Rightarrow \text{O} + \text{O}$	1.60	$6.0 \times 10^{-13} T_e^{-0.5} \cdot T_g^{-0.5} \text{ a}^*$
e-i 复合	$e + \text{O}_2^+ + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	1.60	$1.0 \times 10^{-38} \text{ b}^*$
e-i 复合	$e + \text{O}^+ + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O} + \text{CO}_2$	1.60	$1.0 \times 10^{-38} \text{ b}^*$

注: a*代表单位为 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, b*代表单位为 $\text{m}^6/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$.

表 4 模型中包含的重粒子反应
Table 4. Heavy particle reactions included in the model.

类型	反应	焓变/eV	反应速率
电子分离	$\text{O}^- + \text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + e$	0	$1.4 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
电子分离	$\text{O}_2^- + \text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + e$	0	$1.5 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
i-i 复合	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	7.0	$2.0 \times 10^{-37} \text{ b}^*$
电荷转移	$\text{O}^+ + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$	0	$9.4 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{O}^+ + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{O}$	0	$4.5 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}^+ + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{CO}$	0	$1.0 \times 10^{-15} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{C}^+ + \text{CO} \Rightarrow \text{CO}^+ + \text{C}$	0	$5.0 \times 10^{-19} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{O}_2^+ + \text{C} \Rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$	0	$5.2 \times 10^{-17} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^+$	0	$5.3 \times 10^{-17} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}_2^+ + \text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$	0	$1.64 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}_2^+ + \text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^+$	0	$9.62 \times 10^{-17} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}^+ + \text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{O}^+$	0	$1.4 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
电荷转移	$\text{CO}^+ + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$	0	$1.2 \times 10^{-16} \text{ a}^*$
中性反应	$\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2$	0.60	$3.91 \times 10^{-16} \exp[-(49430/T_g)] \text{ a}^*$
中性反应	$\text{CO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	0	$2.8 \times 10^{-17} \exp[-(26500/T_g)] \text{ a}^*$
中性反应	$\text{CO}_2 + \text{C} \Rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	0	$1.0 \times 10^{-21} \text{ a}^*$
中性反应	$\text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	0	$8.2 \times 10^{-46} \exp[-(1510/T_g)] \text{ b}^*$
中性反应	$\text{O}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	0	$4.2 \times 10^{-18} \exp[-(24000/T_g)] \text{ a}^*$
中性反应	$\text{O}_2 + \text{C} \Rightarrow \text{CO} + \text{O}$	0	$3.0 \times 10^{-17} \text{ a}^*$
中性反应	$\text{O} + \text{C} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	0	$9.12 \times 10^{-37} T_g^{-3.08} \exp[-(2114/T_g)] \text{ b}^*$
中性反应	$\text{O} + \text{O} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	0	$3.81 \times 10^{-42} T_g^{-1} \exp[-(170/T_g)] \text{ b}^*$

注: a*代表单位为 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, b*代表单位为 $\text{m}^6/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$.

电子碰撞反应速率和电子输运系数, 通过国际公开数据库^[39,40]里的电子碰撞截面数据, 导入Bolsig+^[41]计算给出. 而其余重粒子之间的反应速率 k_j 通过Arrhenius公式给出:

$$k_j = A_j T^{m_j} \exp(-E_j/R_g T), \quad (10)$$

其中, A_j 为正反应频率因子以 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 为单位、 T 为气体温度以K为单位、 m_j 为正反应温度指数以1为单位、 E_j 为正反应活化能以J/mol为单位、 R_g 为气体常数以J/(mol·K)为单位. 值得指出的是, 根据Bogaerts等^[42]的研究, 针对DBD二氧化碳解离反应使用Phelps的截面更具合理性, 同时7 eV的激发反应截面, 将进一步考虑为二氧化碳的解离反应截面, 即 $\text{e} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{e} + \text{CO}_2^*(7\text{ eV}) \Rightarrow \text{e} + \text{CO} + \text{O}$.

3 仿真结果与讨论

3.1 电子密度与电场的时空演化

在低温等离子体数值计算中, 一般由电子密度或约化电场来代表“流注”. 这是因为电子密度和约化电场这两个参数是低温等离子体当中对流注形貌影响最大的核心放电参数. 通过使用第2节的几何模型和反应集等计算参数, 在DELL T7920塔

式工作站中耗时超过100 h 计算得出仿真结果.

电子密度的时空演化如图3所示. 其中图3(a)–(f)分别代表1, 3, 4, 5, 7, 12 ns的电子密度分布, 空间上 X, Y 均为5 mm的正方形区域, 均使用相同的刻度尺度. 首先, 在初始状态下, 如图3(a)所示, 空间中分布着约 $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ 的种子电子, 这些种子电子在外加电场的作用下, 向阳极加速迁移, 导致第1层介质球(D1)的内侧出现低电子密度区. 在随后的演化过程中, 这一低电子密度区持续扩大, 这意味着第1层和第2层介质球的内侧将不是二氧化碳解离等反应发生的主要区域. 在3 ns时, 如图3(b)所示, 随着外加电压的升高, D0外层出现与D1缝隙处相对应的局部电子密度增强. 该现象的产生原因可以通过图4(b)进行解释, 随着阳极电压的升高, 由于介质之间极化效应产生的局部电场增强, 使得D1与D0之间形成类似“通道”的强电场区域. 在此区域电子在强电场的作用下向着D0表面加速获得能量, 并与二氧化碳分子碰撞电离, 形成相应的局部电子密度增强. 在4–5 ns时, 如图4(c), (d)所示, 外加电压进一步升高, 使得流注头部在阳极介质周围快速地形成, 并且传播至D1处演变为丝状微放电FMs. 在这一过程中, 大量电荷在D1介质球的表面沉积, 并且进一步演

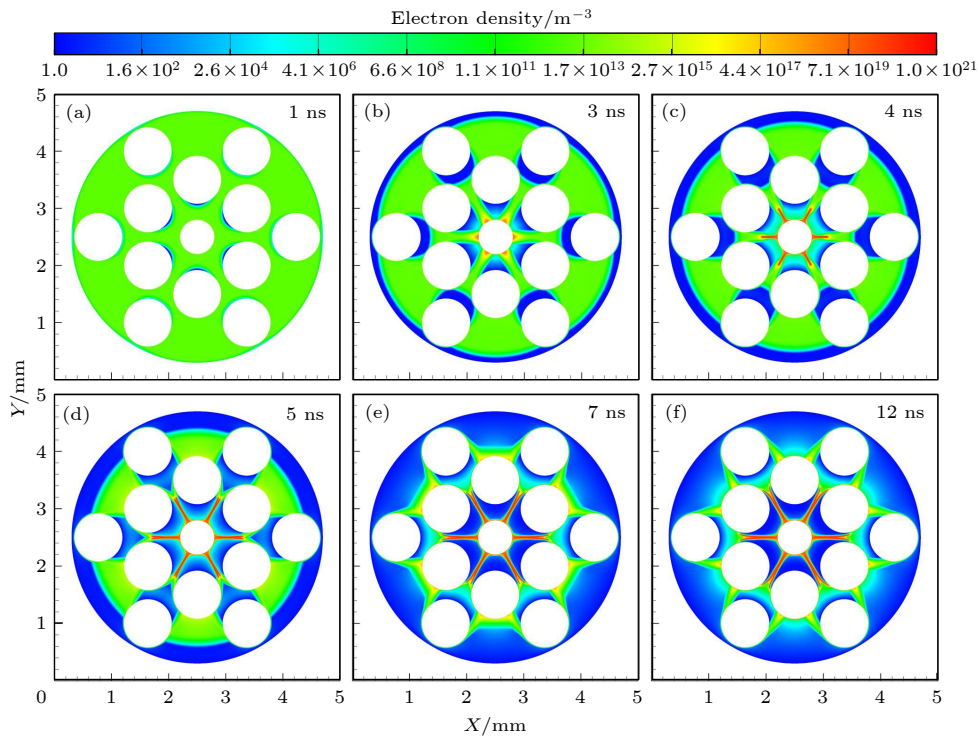


图3 电子密度的时空演化

Fig. 3. Time evolution of electron density.

化为表面电离波 SIWs^[8-10]. 5 ns 后, 如图 3(e), (f) 所示, 外加电压达到峰值, 在电场的作用下, 空间中的电子进一步的向内收缩, 使得电子在介质球的外侧表面不断积累, 演化为 D1 介质球和 D2 介质球之间的丝状微放电. 上述这些传播路径中发生了大量的反应, 形成了各种活性物质, 这对活性点位的选取具有一定指导意义.

3.2 局部电场的时间演化

针对电场在演化过程中的具体数值变化, 本节

选取如图 5(a) 所示的 6 个特征节点, 在每个节点处提取约化电场的场强数值, 并且使用 Log10 对数为纵轴, 随时间绘制成 6 条电场演化的函数图, 如图 5(b) 所示. ①, ②号节点上的约化电场强度都先经历迅速的上升, 在 3 ns 左右达到大约 450 Td 和 280 Td 的峰值 ($1 \text{ Td} = 10^{21} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$), 随后场强迅速下降, 直到大约 1 Td 和 0.3 Td. ①, ②号节点处电场的增强, 与 3.1 节中对局部电子密度增强的分析一致, 正是由于阳极电压的升高和 D0 介质与 D1 介质球之间极化形成的强电场通道导致. 随后

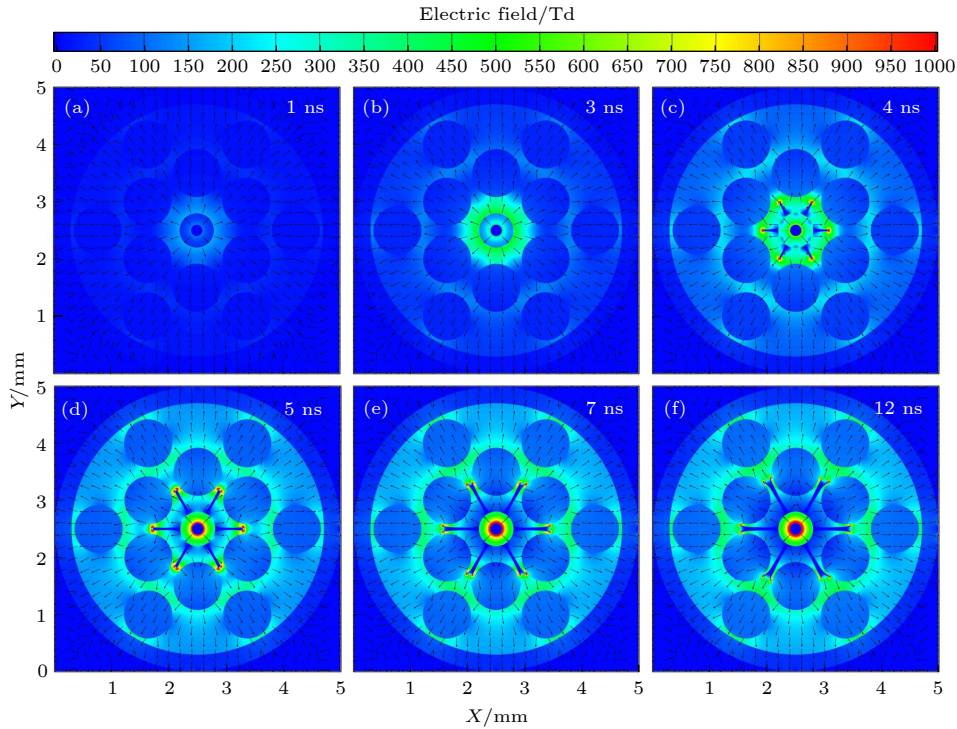


图 4 约化电场的时空演化

Fig. 4. Time evolution of the reduced electric field.

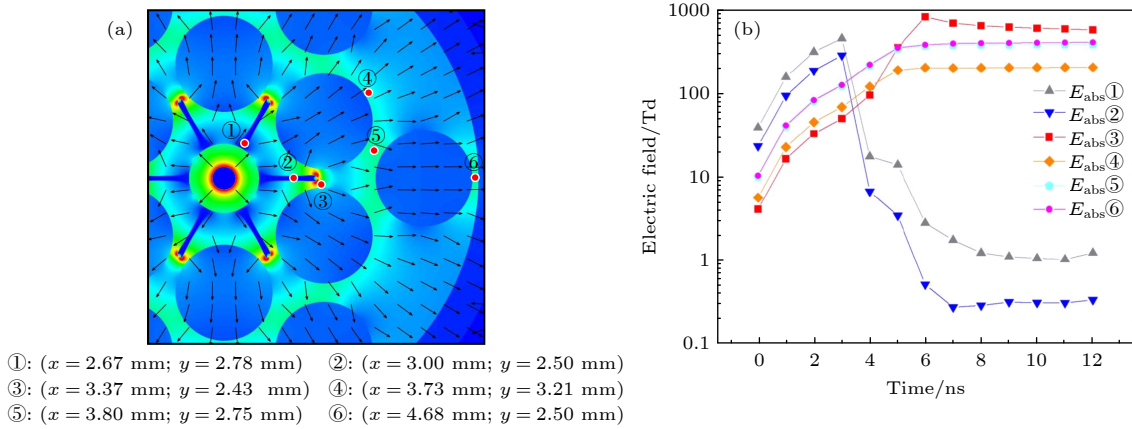


图 5 局部电场的时间演化 (a) 6 个节点的空间位置, 背景图为 5 ns 时的约化电场; (b) 6 个节点处的约化电场强度随时间的变化

Fig. 5. Time evolution of the local electric field: (a) The location of the six points, with the reduced electric field at 5 ns in the background image; (b) the variation of the reduced electric field amplitude with time at the six points.

在①, ②号节点处电场的迅速下降, 是由于流注在形成和传播的同时, 产生大量的正离子, 和电子中和形成中性的等离子体区域, 内部的电场几乎为零, 如图 4(c), (d) 所示. ③, ④号节点位于 D1 介质球的表面, 在 0—6 ns 不断上升, 分别达到大约 800 Td 和 200 Td 的峰值, 但随后③号节点处的场强逐渐下降至 580 Td 左右, 而④号节点保持峰值. ③号节点处的场强变化是由于流注头部的强电场传播, 并且在该处演化为丝状微放电导致. ④号节点处的场强变化是由于表面电离波的发展和外侧电子在向阳极迁移过程中的沉积导致. 值得注意的是, 虽然④号节点相对③号节点距离阳极和流注头部更远, 但是在初期 0—4 ns 时④节点的场强更强. 与此同时, ⑤, ⑥号节点处的场强几乎同步演化, 并且在流注演化的过程中, 场强的数值演化一直几乎是④号节点处的 2 倍. ⑤号节点最终稳定在 380 Td, ⑥号节点最终稳定在 400 Td. 这表明在多层介质球的情况下, 外层介质球之间的局部电场增强效应, 在放电初期甚至更加重要.

3.3 空间电荷的时空演化

空间电荷分布一般由正负离子的分离不平衡引起, 导致电场的扭曲和电荷分布的非均匀性, 对

等离子体行为和放电特性具有重要影响. 本模型的空间电荷时空演化如图 6 所示, 该图红色代表正电荷数, 蓝色代表负电荷数, 绘图刻度使用非对称对数刻度, 每个刻度之间相差 3 个数量级. 在整体上, 空间中的负电荷随着流注的形成和传播, 不断收缩于流注内部和介质外表面, 密度不断升高, 最终相对正电荷的密度高出 1—2 个数量级. 而正电荷的空间分布则与流注的传播路径具有高度的相关性, 并且随着时间的推移, 正电荷主导空间电荷分布, 这是因为电子的迁移率远高于其他的正离子, 使得电子迁移速率更快, 进而导致空间中形成正离子分布“广”、电子分布“密”的正负离子的不平衡现象.

在详细的演化过程中, 可以在图 6(a) 的 D1 介质球内侧发现明显的电子向阳极迁移现象, 并且出现 6 个对应于 D1 缝隙处的负电荷凸起. 随后流注开始形成并传播, 正如图 6(b)—(f) 所示, 流注的头部以及外侧在传播的过程中由于高能电子的碰撞产生大量的正离子, 而流注的内侧则主要分布密集的电子, 而这正是典型的流注中电荷分布形式. 此外, 负电荷主要集中在 D0 介质的表面以及 D1 和 D2 介质球的外侧表面. 而正电荷在 D1 和 D2 介质球的内侧表面分布, 但在 5 ns 之后 D1 介质球的外侧, 出现大量正电荷的分布. 这正是由于外层介质

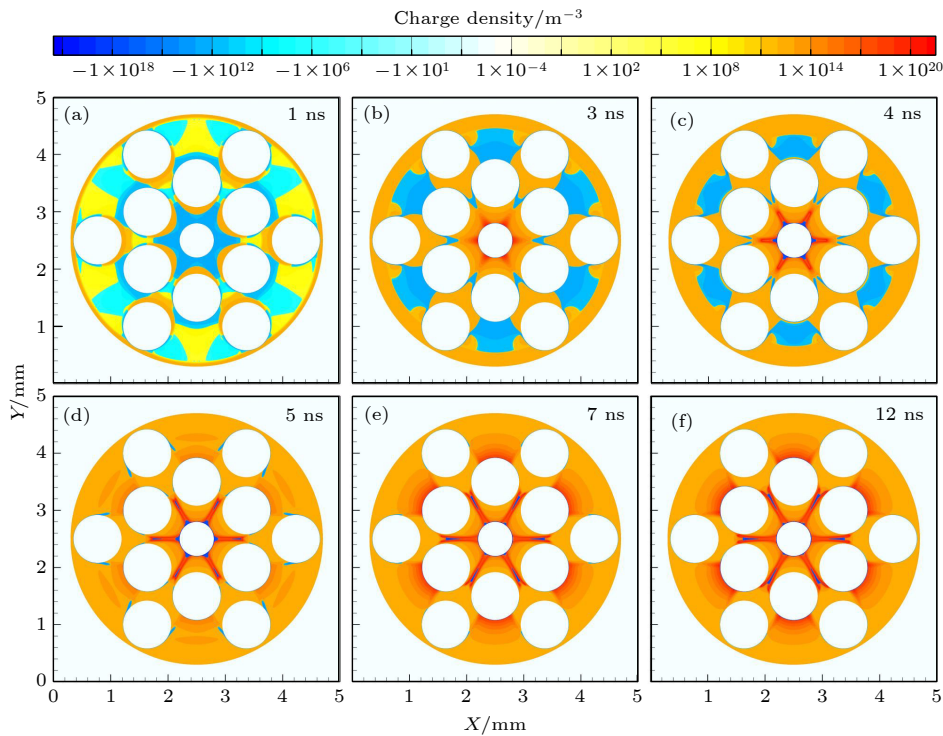


图 6 空间电荷数密度的时空演化

Fig. 6. Time evolution of the number density of space charge.

球之间的局部电场增强导致, 这与 3.2 节对④, ⑤号节点处的电场分析一致. 同时 D1 介质球外侧的这些正电荷分布广而密, 意味着该处可作为介质球的主要反应发生区.

3.4 介质表面沉积电荷的时空演化

在填充式反应器的放电过程中, 介质表面不断沉积电荷, 形成表面电荷分布. 在本文模型中, 介质表面的电荷分布对于形成表面电离波 (SIWs) 和流注的发展起着关键作用. 为了详细研究介质表面的电荷分布, 本文选取如图 2(a) 所示的介质表面进行展开绘制, 也即阳极介质表面 D0, D1 中的上方介质球、D2 中的右侧介质球. 由于这 3 个介质周围的等离子体具有对称性, 因此这些介质的表面电荷都采用 $90^\circ - -90^\circ$ 的范围进行绘制, 如图 7(a)–(c) 所示. 其中图 7(a) 代表对 D2 介质球采用上半球, 从右到左依次代表 $90^\circ - -90^\circ$ 的绘制方式. 图 7(b), (c) 代表 D1, D0 介质球采用右半球, 从上到下依次代表 $90^\circ - -0^\circ$ 的绘制方式. 绘制结果如图 7(d)–(f) 所示, 横轴代表展开角度, 范围从 $-90^\circ - 90^\circ$, 纵轴代表不同的时刻, 范围从 0–12 ns. 为了便于观察, 三图均使用不同的绘图刻度.

正如前文所分析, 在图 7(d) 中表示, 阳极介质上的表面电荷均为负电荷, 并且电荷密度在 2–4 ns 迅速从 $-1 \times 10^{-9} \text{ C/m}^2$ 升高至 $-1 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$, 变化约 5 个数量级. 并且变化的时间也有先后, 在

3 ns 时, $-60^\circ, 0^\circ, 60^\circ$ 这 3 个与 D1 介质球缝隙处相对应的位置首先迅速升高, 这也正与 3.1 节中对局部电子密度增强的分析相符合. 但在随后的时间里, 这种不均匀分布在扩散作用下逐渐转向均匀的高密度分布. 对于 D1 介质球的表面电荷, 如图 7(e) 所示, 在 4 ns 之前, 流注还未传播至 D1 介质球之间, 此时 D1 的表面电荷主要由阳极和介质极化导致的局部电场增强影响, 介质球的表面电荷表现为内正外负, 也即图中 $-90^\circ - -30^\circ$ 区域为正电荷分布, $-30^\circ - 90^\circ$ 区域为负电荷分布. 此时介质的表面电荷密度也相对较低, 小于 10^{-11} C/m^2 的量级. 但是当流注传播至第一层介质球中间时, 流注开始形成丝状微放电并转化为表面电离波. 此时电荷密度整体上开始升高, 并且在 $-30^\circ - 0^\circ$ 的范围内出现大量的由表面电离波沉积形成的正电荷, 正电荷密度在该处达到局部的 10^{-9} C/m^2 量级, 其余位置约为 10^{-10} C/m^2 量级. 而负电荷则在 $50^\circ - 90^\circ$ 的范围内形成 10^{-7} C/m^2 及以上的量级, 并向两边持续扩散. 如图 7(f) 所示, D2 介质球表面在初期就表现出明显的内正外负现象, 但沉积的电荷量级始终较少. 在 D1 与 D2 之间的丝状微放电形成后, 45° 区域原本为负电荷的区域转变为一定的正电荷, 同时, $-90^\circ - -15^\circ$ 区域的内侧正电荷逐渐增强至 10^{-11} C/m^2 量级. 而 $-15^\circ - 90^\circ$ 区域的外侧负电荷由于不断地向阳极迁移, 使得沉积的密度反而不断下降.

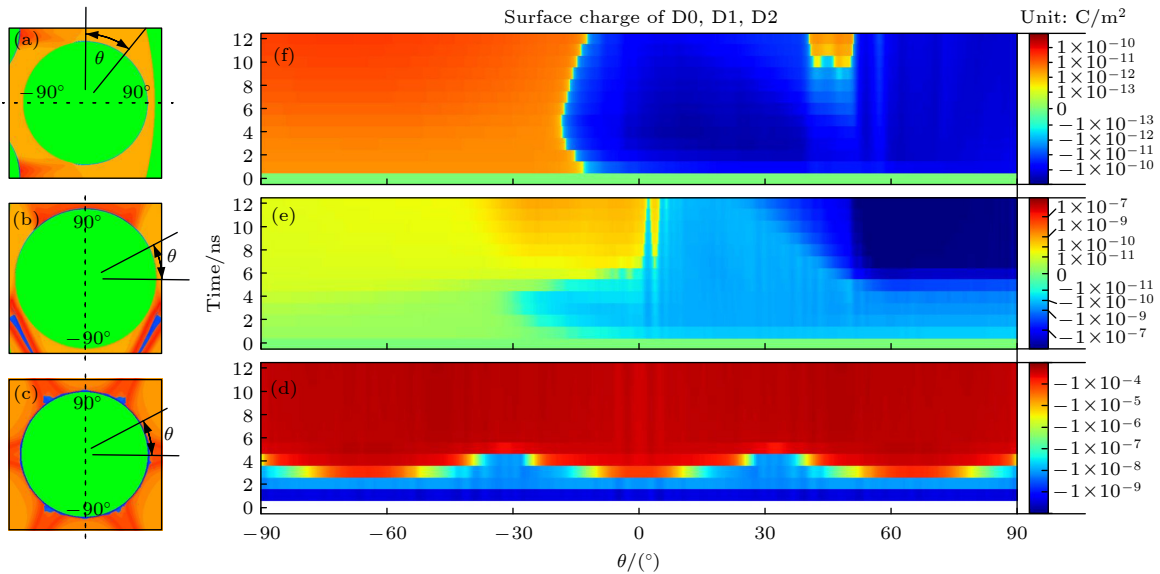


图 7 介质表面电荷的时空演化 (a), (f) D2; (b) (e) D1; (c) (d) D0

Fig. 7. Time evolution of the dielectric surface charge: (a), (f) D2; (b) (e) D1; (c) (d) D0.

3.5 CO_2^+ , O_2^+ 和 CO 的时空演化

二氧化碳离子与氧气离子主要由电离反应产生, 而一氧化碳的产生途径在本模型中比较多样, 包括电离、解离、吸附、复合、电荷转移、中性反应等, 具体可以参见表 3 与表 4. 而对于产生路径的

比重, 已有许多研究^[43,44]. 因此, 本节将聚焦于探究这些产物的时空演化, 如图 8—图 10 所示. 在整体上, 这 3 种产物的分布在空间上都与电子密度分布呈现出较高的相关性. 而在数量上, 一氧化碳和二氧化碳的离子密度比氧气的离子密度高约 1 个

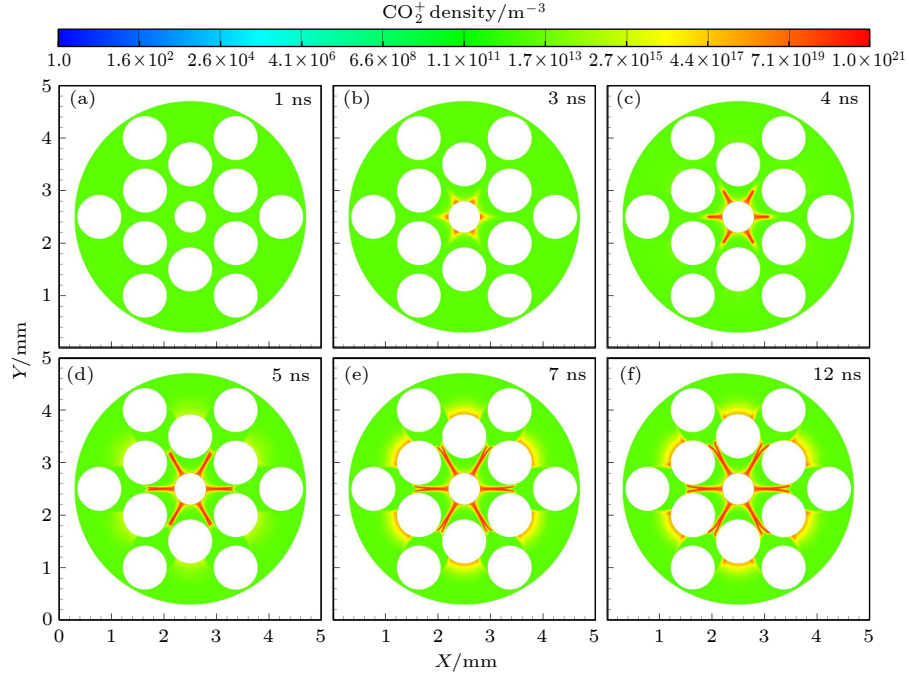


图 8 二氧化碳离子的时空演化

Fig. 8. Time evolution of carbon dioxide ions.

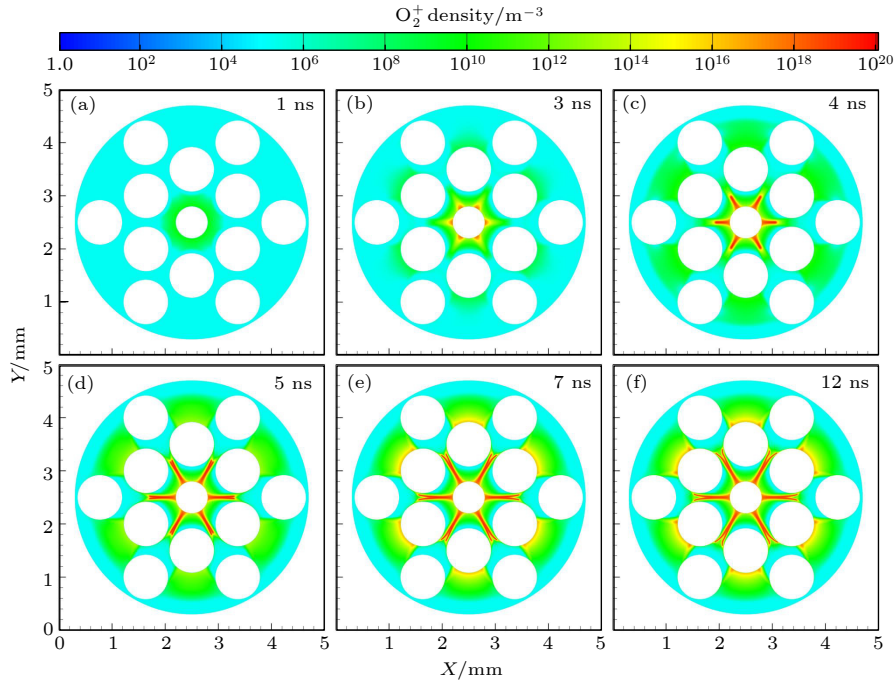


图 9 氧气分子离子的时空演化

Fig. 9. Time evolution of oxygen molecular ions.

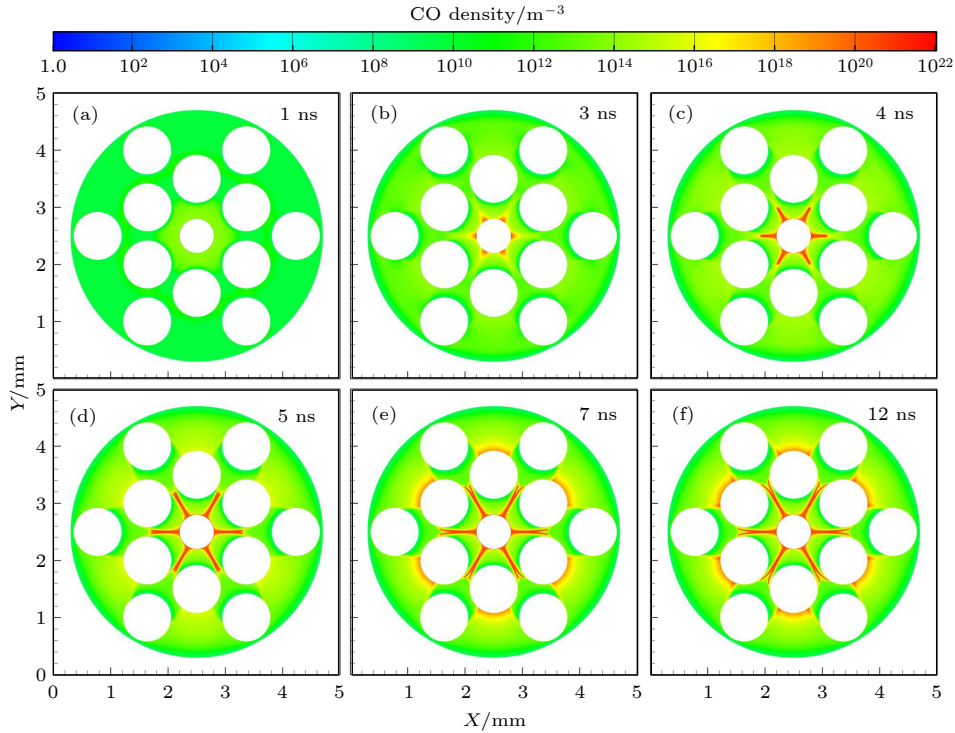


图 10 一氧化碳的时空演化

Fig. 10. Time evolution of carbon monoxide.

数量级,这也正是以纯二氧化碳作为初始气体的结果.如图 8(b),图 9(b),图 10(b)所示,在 3 ns 时, D0 介质表面出现与 D1 缝隙处相对应的大量产物,这与 3.1 节的分析一致,正是局部电子密度增强所导致的结果.此后,基于流注传播的机理,二氧化碳离子和氧气离子在传播路径上大量生成,并对电场产生持续的影响,最终传播至 D2 介质球的外表面再次大量生成.与此同时,一氧化碳的演化与上述离子的演化相似,这可能正是因为将二氧化碳 7 eV 的激发反应截面,进一步考虑为二氧化碳的解离反应截面的结果^[42].

3.6 电子和二氧化碳离子的空间能量沉积

电子温度的时空演化如图 11 所示,在前 3 ns,电子温度主要与介质球之间的局部电场增强相关.在第 4 ns 之后,如图 11(c), (d) 所示,流注产生并传播,此时电子温度主要集中在流注头部.在第 5 ns 之后,如图 11(e), (f) 所示,随着丝状微放电和表面电离波的形成, D1 与 D2 之间的电子温度逐渐升高,最终成为主要的电子温度集中区域.此外,通过对最后一个时刻空间中所有的电子能量分布和二氧化碳能量分布进行积分,得出电子和二氧化碳离子的空间总能量沉积值,如图 12 所示.而其

他离子,比如氧气离子等在整体能量上的占比相对较小,因此则不做考虑.结果表明电子的能量沉积约为 1.303 mJ/m,占比 91.2%、二氧化碳离子的能量沉积约为 0.1251 mJ/m,占比 8.8%.这可能是由于多层介质球填充下的局部场强增强效应使得二氧化碳更易于电离,同时使得二氧化碳离子能够获得较多的沉积能量.

4 结 论

本文通过 PASSKEY 构建了一个多层介质球的二氧化碳填充式介质阻挡放电二维流体模型,并对此模型的流注传播演化过程进行了深入系统的仿真研究.首先对电子密度与电场的时空演化以及局部电场的时空演化进行深入解析,并给出了相应的物理机理,比如由于阳极电压升高和介质间极化导致的局部电场增强,促进局部电子密度与温度的升高,进而发生流注传播并形成丝状微放电和表面电离波等,并且给出了相应特征点的局部电场演化.此外,本文指出第 1 层和第 2 层介质球的内侧不是二氧化碳解离等反应发生的主要区域,反应主要区域为流注传播路径以及第 1 层介质球的外侧.

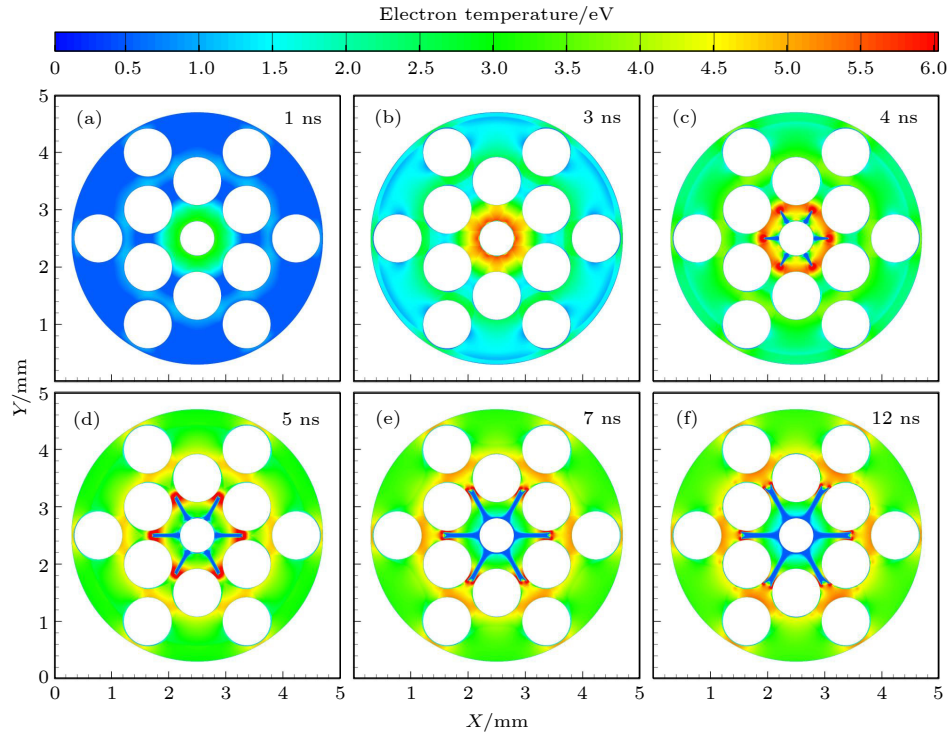


图 11 电子温度的时空演化

Fig. 11. Time evolution of the electron temperature.

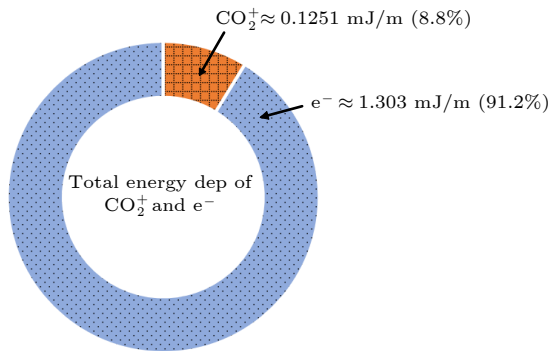


图 12 电子和二氧化碳离子的空间能量沉积

Fig. 12. Total energy deposition of electrons and carbon dioxide ions.

其次本文还分别研究了空间电荷和表面电荷的时空演化,指出整体上空间中的负电荷随着流注的形成和传播,不断收缩于流注内部和介质表面,密度不断升高,相对正电荷的密度高出1—2个数量级,而正电荷的空间分布则与流注的传播路径具有高度的相关性,并且随着时间的推移,正电荷主导放电空间的电荷分布。此外,通过展开特定介质球的表面,分析了介质表面沉积电荷随时间的演化机理,并且给出了具体的分布角度范围和数量级演变趋势。比如,阳极介质球的表面电荷均为负电荷,

并且电荷密度在2—4 ns迅速从 $1 \times 10^{-9} \text{ C/m}^2$ 升高至 $1 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$,同时 -60° , 0° , 60° 这3个与第1层介质球缝隙处相对应的位置首先迅速升高。而第1层和第2层介质球的表面沉积电荷均呈现外负内正的趋势,并且在丝状微放电的影响下,相应位置出现局部正电荷增强。同时负电荷密度的数量级大于正电荷,但随着离阳极距离的增大,正负电荷的密度都逐渐减小。

最后本文研究了主要产物和离子的时空演化规律,分析了一氧化碳粒子和二氧化碳离子和氧气离子的产生机理,指出在整体上一氧化碳粒子和二氧化碳离子和氧气离子的空间分布规律一致,都与电子密度具有强相关性,但是在第1层介质球的外侧具有更强的密度分布。此外,对整个放电空间中所有电子和主要正离子的空间能量沉积进行了积分,数据表明在此模型中的总能量沉积值约为 1.428 mJ/m ,二氧化碳离子的沉积能量约为 0.1251 mJ/m ,占比达8.8%。

参考文献

- [1] Bogaerts A, Tu X, Whitehead J C, Centi G, Lefferts L, Guaitella O, Azzolina-Jury F, Kim H, Murphy A B, Schneider W F 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 443001

- [2] George A, Shen B X, Craven M, Wang Y L, Kang D R, Wu C F, Tu X 2021 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **135** 109702
- [3] Bogaerts A, Neyts E C, Guaitella O, Murphy A B 2022 *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 053002
- [4] Sun S R, Wang H X, Bogaerts A 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 025012
- [5] Zhang T H, Wang X C, Zhang Y T 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 215201 (in Chinese) [张泰恒, 王绪成, 张远涛 2021 物理学报 **70** 215201]
- [6] Hinterman E, Hoffman J A 2020 *Acta Astronaut.* **170** 678
- [7] McClean J B, Hoffman J A, Hecht M H, Aboobaker A M, Araghi K R, Elangovan S, Graves C R, Hartvigsen J J, Hinterman E D, Liu A M, Meyen F E, Nasr M, Ponce A, Rapp D, Soohoo J G, Swobada J, Voecks G E 2022 *Acta Astronaut.* **192** 301
- [8] Wang W Z, Kim H H, Laer K V, Bogaerts A 2018 *Chem. Eng. J.* **334** 2467
- [9] Kruszelnicki J, Engeling K W, Foster J E, Xiong Z M, Kushner M J 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 025203
- [10] Engeling K W, Kruszelnicki J, Kushner M J, Foster J E 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 085002
- [11] Ren C H, Huang B D, Luo Y, Zhang C, Shao T 2023 *Plasma Chem. Plasma Process* **43** 1613
- [12] Wang W Z, Butterworth T, Bogaerts A 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 214004
- [13] Cheng H, Ma M Y, Zhang Y Z, Liu D W, Lu X P 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 144001
- [14] Lu N, Liu N, Zhang C K, Su Y, Shang K F, Jiang N, Li J, Wu Y 2021 *Chem. Eng. J.* **417** 129283
- [15] Zhu M, Hu S Y, Wu F F, Ma H, Xie S Y, Zhang C H 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 225207
- [16] Kaliyappan P, Paulus A, Haen J D, Pieter S, Uytendhouwen Y, Hafezkhiani N, Bogaerts A, Meynen V, Elen K, Hardy A, Bael M V 2021 *J. CO₂ Util.* **46** 101468
- [17] Uytendhouwen Y, Meynen V, Cool P, Bogaerts A 2020 *Catalysts* **10** 530
- [18] Uytendhouwen Y, Alphen S V, Michiels I, Meynen V, Cool P, Bogaerts A 2018 *Chem. Eng. J.* **348** 557
- [19] Li X R, Dijcks S, Sun A B, Nijdam S, Teunissen J 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 095009
- [20] Marskar R 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 025023
- [21] Zhou C, Yuan C X, Kudryavtsev A, Katircioglu T Y, Rafatov I, Yao J F 2023 *Plasma Sources Sci. Technol.* **32** 015010
- [22] Fu Q, Wang C, Wang Y F, Chang Z S 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 115204 (in Chinese) [付强, 王聪, 王语菲, 常正实 2022 物理学报 **71** 115204]
- [23] Zhang Z H, Zhang G J, Shao X J, Chang Z S, Peng Z Y, Xu H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 245205 (in Chinese) [张增辉, 张冠军, 邵先军, 常正实, 彭兆裕, 许昊 2012 物理学报 **61** 245205]
- [24] Li Y, Mu H B, Deng J B, Zhang G J, Wang S H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 124703 (in Chinese) [李元, 穆海宝, 邓军波, 张冠军, 王曙鸿 2013 物理学报 **62** 124703]
- [25] Xiao J P, Dai D, Tarasenko V F, Shao T 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 105201 (in Chinese) [肖江平, 戴栋, Victor F. Tarasenko, 邵涛 2023 物理学报 **72** 105201]
- [26] Zhu Y F, Chen X C, Wu Y, Starikovskaia S 2021 PASSKEY code [software]. Available from <http://www.plasma-tech.net/parser/passkey/>, Science and Technology of Plasma Dynamics Laboratory, Xi'an, China and Laboratoire de Physique des Plasmas, Paris, France
- [27] Zhu Y F, Chen X C, Wu Y, Hao J B, Ma X G, Lu P F, Tardiveau P 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 075025
- [28] Pancheshnyi S 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 015023
- [29] Zhu Y F, Wu Y, Li J 2020 arXiv. 2005.10021
- [30] Guo Y L, Li Y R, Zhu Y F, Sun A B 2023 *Plasma Sources Sci. Technol.* **32** 025003
- [31] Bourdon A, Pasko V P, Liu N Y, Célestine S, Ségur P, Marode E 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 656
- [32] Teich T H 1967 *Z. Phys.* **199** 378
- [33] Przybylski A 1962 *Z. Phys.* **168** 504
- [34] Sroka W 1970 *Zeitschrift für Naturforschung A* **25** 1437
- [35] Bagheri B, Teunissen J, Ebert U 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 125021
- [36] Levko D, Pachuiro M, Raja L L 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 354004
- [37] Zhu Y F, Starikovskaia S 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 124007
- [38] Peng B F, Jiang N, Zhu Y F, Wu Y 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 045018
- [39] Itikawa database, www.lxcat.net [2024-05-19]
- [40] IST-Lisbon database, www.lxcat.net [2024-05-19]
- [41] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722
- [42] Bogaerts A, Wang W Z, Berthelot A, Guerra V 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 055016
- [43] Qian M Y, Zhong W S, Kang J S, Liu S Q, Ren C S, Zhang J L, Wang D Z 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** 066003
- [44] Chen Y L, Peng Y, Qian M Y, Liu S Q, Zhang J L, Wang D Z 2022 *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** 086001

Numerical simulation on mechanism of plasma dissociation of carbon dioxide in atmospheric pressure packed-bed reactors^{*}

PENG Yi¹⁾ WANG Chunjing¹⁾ LI Jing¹⁾ GAO Kaiyue¹⁾ XU Hancheng¹⁾
CHEN Chuanjie²⁾ QIAN Muyang^{1)†} DONG Bingyan^{3)‡} WANG Dezhen⁴⁾

1) (*School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

2) (*School of Information Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China*)

3) (*School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China*)

4) (*School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 5 September 2024; revised manuscript received 24 October 2024)

Abstract

The streamer propagation and electric field distribution in a two-dimensional fluid model of a packed bed reactor (PBR) filled with carbon dioxide are comprehensively studied by utilizing the PASSKey simulation platform in this work. The spatiotemporal evolution of electron density, electric fields and key plasma species in the discharge process are studied in depth. The PBR with layered dielectric spheres is simulated by using the model, indicating that the inner sides of the first layer and the second layer of dielectric spheres are not the main regions for reactions such as CO₂ dissociation; instead, the main regions are along the streamer propagation path and the outer side of the first layer of dielectric sphere. In this work, the propagation of streamers in an electric field is investigated, highlighting the influence of anode voltage rise and dielectric polarization on local electric field enhancement. This enhancement leads the electron density and temperature to increase, which facilitates streamer propagation and the formation of filamentary microdischarges and surface ionization waves. This work provides a detailed analysis of the local electric field evolution at specific points within the PBR, and a further investigation of the spatiotemporal dynamics of spatial and surface charges, revealing that negative charges concentrate in the streamer and on the dielectric surface, with density being significantly higher than that of positive charges. The positive charge distribution is closely related to the streamer path, and with time going by, the charge distribution becomes dominated in the discharge space. This work also explores the surface charge deposition on the dielectric spheres, and discusses the evolution trend of the distribution. Additionally, this work discusses the temporal and spatial evolution of key plasma species, including ions and radicals, and their contributions to the overall discharge characteristics. The production mechanisms of carbon monoxide particles, carbon dioxide ions, and oxygen ions are analyzed, with a focus on their spatial distribution and correlation with electron density. Finally, the energy deposition within the PBR is examined by integrating the spatial energy deposition of electrons and major positive ions. The results indicate a total energy deposition value of approximately 1.428 mJ/m, with carbon dioxide ions accounting for 8.8% of this value.

Keywords: packed-bed dielectric barrier discharge, dissociation of carbon dioxide, numerical simulation of plasma, reaction mechanism

PACS: 52.65.-y, 52.77.-j, 52.80.Mg, 52.80.-s

DOI: 10.7498/aps.74.20241241

CSTR: 32037.14.aps.74.20241241

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12475261, 12065019, 12405296).

[†] Corresponding author. E-mail: qianmuyang@ncu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dongbingyan1@sina.com

大气压填充式反应器等离子体解离二氧化碳反应机理数值模拟

彭毅 汪纯婧 李晶 高凯悦 徐汉城 陈传杰 钱沐杨 董冰岩 王德真

Numerical simulation on mechanism of plasma dissociation of carbon dioxide in atmospheric pressure packed-bed reactors

PENG Yi WANG Chunjing LI Jing GAO Kaiyue XU Hancheng CHEN Chuanjie QIAN MUYANG
DONG Bingyan WANG Dezhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 025202 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241241

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241241>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大气压非平衡等离子体甲烷干法重整零维数值模拟

Zero-dimensional numerical simulation of dry reforming of methane in atmospheric pressure non-equilibrium plasma

物理学报. 2021, 70(7): 075206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201700>

等离子体风洞中释放二氧化碳降低电子密度

Electron density depletion by releasing carbon dioxide in plasma wind tunnel

物理学报. 2022, 71(14): 145202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212353>

强飞秒激光场下二氧化碳二聚体四价离子的多体解离动力学

Dynamics of many-body fragmentation of carbon dioxide dimer tetravalent ions produced by intense femtosecond laser fields

物理学报. 2023, 72(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230699>

超临界二氧化碳类液-类气区边界线数值分析

Numerical analysis of boundary line between liquid-like zone and gas-like zone of supercritical CO₂

物理学报. 2022, 71(4): 040201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211464>

流动方向对超临界二氧化碳流动传热特性的影响

Effect of flow direction on heat transfer and flow characteristics of supercritical carbon dioxide

物理学报. 2024, 73(2): 024401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231142>

大气压脉冲放电等离子体射流特性及机理研究

Discharge characteristics and mechanism of plasma plume generated by atmospheric pulsed discharge

物理学报. 2021, 70(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202246>