

04.1

Разложение углекислого газа в разряде, поддерживаемом непрерывным сфокусированным субтерагерцевым излучением при атмосферном давлении

© С.В. Синцов, Д.А. Мансфельд, А.П. Веселов, А.П. Фокин, А.А. Ананичев, М.Ю. Глявин, А.В. Водопьянов

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: sins@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 20 октября 2022 г.

В окончательной редакции 3 ноября 2022 г.

Принято к публикации 7 ноября 2022 г.

Впервые проведены эксперименты по разложению углекислого газа в плазменном факеле, поддерживаемом непрерывным сфокусированным излучением гиротрона с частотой 263 GHz в потоке аргона при атмосферном давлении. Показано, что, несмотря на снижение электронной плотности в 5 раз, при добавлении в плазмообразующий газ 3% углекислого газа удается достичь его степени конверсии 22% за счет неравновесного характера поддержания разряда. Тем самым продемонстрирована перспективность применения мощного электромагнитного излучения субтерагерцевого диапазона для решения плазмохимических задач разложения высокостабильных молекул.

Ключевые слова: СВЧ-разряд, неравновесная плазма, гиротрон, субтерагерцевое излучение, разложение CO₂.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54276.19398

Разложение углекислого газа (CO₂) в различных разрядах атмосферного давления с последующей конверсией продуктов реакции является актуальной задачей физики низкотемпературной плазмы [1,2]. Наилучшие степени конверсии CO₂ достигнуты в неравновесной плазме барьерных и СВЧ-разрядов, а также в разрядах скользящей дуги [1]. СВЧ-разряды считаются наиболее перспективными с точки зрения увеличения степени неравновесности плазмы. В частности, одним из таких подходов является увеличение частоты греющего излучения. В работе [3] было продемонстрировано, что применение СВЧ-излучения гиротрона с частотой 24 GHz вместо традиционно используемого излучения магнетронов позволяет создать сильнонеравновесную плазму, в которой достигнута рекордная степень конверсии CO₂. В связи с этим представляется актуальным исследование газового разряда, поддерживаемого излучением субтерагерцевого диапазона. Возможность проведения подобных исследований появилась сравнительно недавно благодаря созданию мощных гиротронов субтерагерцевого диапазона, работающих в непрерывном и импульсном режимах [4]. В субмиллиметровом диапазоне использование систем квазиоптической фокусировки электромагнитного излучения позволяет локализовать область поддержания разряда до размеров порядка длины волны и тем самым обеспечить высокий удельный энергозатрат в плазму [5]. Электронная плотность в таких разрядах близка к критической для данной частоты греющего поля, а температурные характеристики плазмы имеют существенно неравновесное распределение [6]. Уникальные плазменные параметры субтерагерцевых разрядов

делают их перспективными неравновесными средами для решения современных плазмохимических задач, особенно в тех приложениях, где необходимо эффективно разрушать молекулы с высокой энергией межатомных связей [2].

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по разложению углекислого газа в плазменном факеле, поддерживаемом непрерывным сфокусированным излучением с частотой 263 GHz в потоке газа при атмосферном давлении. На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. В качестве источника субтерагерцевого излучения был использован гиротрон с рабочей частотой 263 GHz и мощностью до 1.1 kW в непрерывном режиме [6].

Гауссов пучок субтерагерцевого излучения с линейной поляризацией вводился через полиэтиленовое окно в газоразрядную камеру, представлявшую собой шестипроходный вакуумный крест со стандартными фланцевыми входами CF 250 [7]. Внутри камеры электромагнитное излучение фокусировалось с помощью параболического зеркала. Диаметр поперечного сечения квазиоптического пучка в области перетяжки составлял 1.2 mm, максимальная плотность мощности составляла 20 kW/cm². В области перетяжки пучка размещалась металлическая трубка с внешним диаметром 4 mm и внутренним 3 mm, по которой осуществлялась подача плазмообразующего газа навстречу падающему сходящемуся электромагнитному излучению. В качестве плазмообразующего газа в настоящей работе был использован аргон в смеси с водородом и углекислым газом. Водород добавлялся с целью измерения электронной

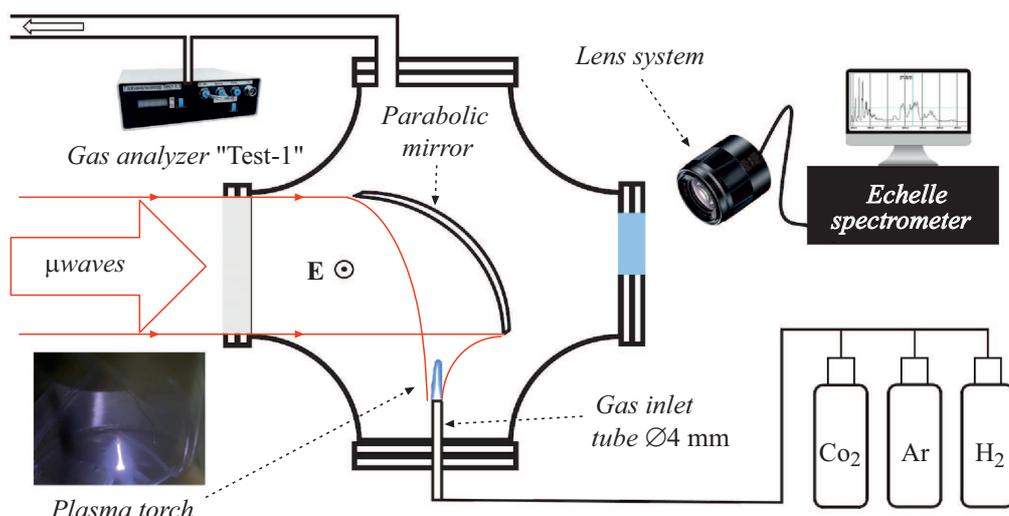


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

плотности по уширению линий серии Бальмера за счет линейного эффекта Штарка. Соотношение потоков компонентов плазмообразующей смеси изменялось с помощью регуляторов расхода газа и было подобрано экспериментально таким образом, чтобы обеспечить стабильное существование плазменного факела в потоках как двойной смеси Ar и H₂, так и тройной смеси этих газов с CO₂ в доступном диапазоне мощностей нагрева. Поток аргона был равен 30 l/min, потоки водорода и углекислого газа составляли по 1 l/min. Газоразрядная камера, соединенная через трубку отвода отработанных газов с окружающей атмосферой, перед экспериментами заполнялась углекислым газом.

Разряд инициировался в потоке плазмообразующей смеси на срезе металлической трубки газового напуска при мощности вводимого в камеру субтерагерцевого излучения в диапазоне 600–1000 W и представлял собой плазменный факел, привязанный своим основанием к концу трубки. Длина факела, поддерживаемого в потоке двойной смеси аргона и водорода, составляла 2–2.5 см. Увеличение потока водорода до 3 l/min практически не повлияло на форму и размер разряда, а также на условия его поддержания. При добавлении углекислого газа плазменный факел сразу изменял свой цвет и уменьшался до 1–1.5 см в длину. Скорее всего, длина факела ограничивается пространственным распределением напряженности электрического поля в сфокусированном пучке, поэтому разряд существует в области, где выполняются пробойные условия для использованной плазмообразующей смеси с учетом ее разогрева. Диаметр плазменного факела, определенный по границе видимого свечения плазмы, примерно равен внешнему диаметру трубки газового напуска. Максимальный поток CO₂, при котором удавалось поддерживать горение разряда только при максимальной выходной мощности излучения, составлял 1.5 l/min. На одном из фланцевых

портов газоразрядной камеры располагалось кварцевое окно, через которое регистрировались оптические эмиссионные спектры разряда с помощью портативного двухканального спектрометра S150 duo. В одном из каналов была установлена дифракционная эшелетт-решетка с периодом 75 lines/mm, что позволило в узкой перебираемой спектральной области достичь разрешения 0.1 Å и ширины аппаратной функции до 11 Å. Измерение состава газовой атмосферы в установившемся режиме осуществлялось с помощью газоанализатора „Тест-1“ с электрохимическим (O₂), оптическими (CO₂, CO) и теплопроводным (H₂) сенсорами. Для некоторых режимов были сделаны контрольные отборы газовых проб с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом. Основным параметром, характеризующим эффективность протекания реакции CO₂ → CO + 1/2 O₂, является степень конверсии k [%], которая характеризует отношение числа разрушенных молекул к их исходному количеству и определяется по формуле

$$k_{\text{CO}_2}[\%] = \frac{\text{CO}_2(\text{off}) - \text{CO}_2(\text{on})}{\text{CO}_2(\text{off})},$$

где CO₂(on) и CO₂(off) — содержание CO₂ во время горения разряда и без плазмы соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость степени конверсии углекислого газа от величины введенной мощности электромагнитного излучения. Можно видеть, что степень конверсии в реализованных режимах поддержания разряда увеличивается с ростом мощности и находится в пределах от 7 до 22%. Полученные значения конверсии углекислого газа являются одними из самых высоких для разрядов атмосферного давления без использования катализаторов [1,3]. Однако энергоэффективность, которая характеризует долю энергии, затраченную на разложение CO₂, крайне мала и составляет 1–3%. Достигнутые высокие степени конверсии углекислого

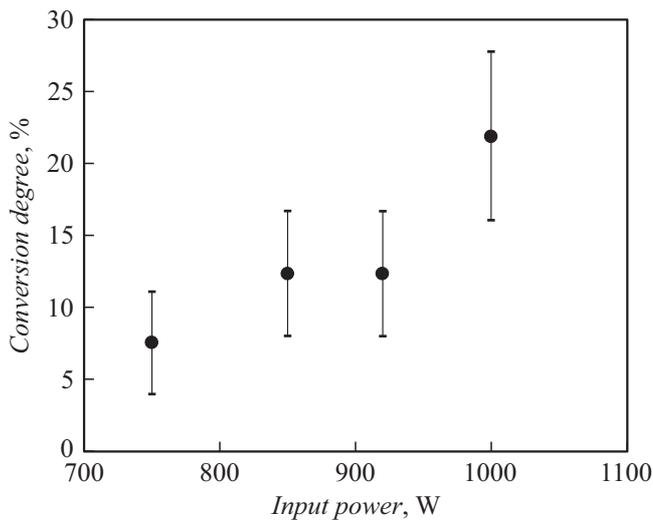


Рис. 2. Зависимость степени конверсии углекислого газа от величины введенной мощности электромагнитного излучения.

газа могут быть обусловлены сильной неравновесностью и высокой концентрацией плазмы разряда, поддерживаемого непрерывным субтерагерцевым излучением с частотой 263 GHz. Ранее было показано, что в таком типе субтерагерцевого разряда, поддерживаемого в потоке аргона во внешней атмосфере воздуха, электронная температура составляет 1.5–1.7 eV, температура газа 0.2 eV, а электронная плотность в несколько раз превышает критическую для частоты греющего поля [7]. Для определения влияния добавки в плазмообразующий газ CO_2 на плазменные параметры разряда с помощью оптической эмиссионной спектроскопии была измерена электронная плотность по уширению эмиссионных линий серии Бальмера (H_α и H_β) относительно их естественного канта в хольцмарковском поле ионов за счет линейного эффекта Штарка. Для водородоподобных атомов величина уширения эмиссионных линий напрямую связана с плотностью ионов плазмы, которая в случае однократно ионизованной плазмы равна электронной плотности [8].

На рис. 3 представлены полученные зависимости электронной плотности в плазменном факеле, поддерживаемом непрерывным субтерагерцевым излучением, от введенной мощности для двухкомпонентной ($\text{Ar} + \text{H}_2$) и трехкомпонентной ($\text{Ar} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$) плазмообразующих газовых смесей. Можно видеть, что оценки, полученные по уширению линий водорода H_α и H_β , совпали в пределах погрешности измерений. Электронная плотность практически не зависела от мощности нагрева плазмы [7].

Для двухкомпонентной газовой смеси ($\text{Ar} + \text{H}_2$) электронная плотность составила $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, что примерно в 3 раза превышает критическое значение концентрации электронов для частоты греющего поля 263 GHz, что характерно для СВЧ-разрядов повышенного давления [9]. Полученная оценка совпадает с ранее

измеренными в работе [7] значениями электронной плотности с уменьшенной погрешностью благодаря лучшему разрешению анализируемых эмиссионных линий.

Для трехкомпонентной плазмообразующей газовой смеси оказалось, что наличие трехпроцентной добавки CO_2 привело к уменьшению электронной плотности примерно в 5 раз, в пределах погрешности она составляет $(1-12) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Это может быть связано с тем, что в плазме появились каналы потерь электронов, обусловленные их прилипанием к атомам и молекулам нового компонента в плазмообразующей смеси. Поскольку диффузионные потери электронов и частота рекомбинации в разрядах атмосферного давления малы [9], в стационарном случае величина электронной плотности определяется либо электродинамическим ограничением при достижении критического значения для частоты греющего поля, как это было для разряда в потоке $\text{Ar} + \text{H}_2$, либо балансом частот ионизации и потерь электронов. Нетрудно показать, что частота ионизации в зависимости от мощности нагрева составляет $(5.6-8.4) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, а частота прилипания электронов только к молекулам O_2 (без учета прилипания к CO и CO_2) в зависимости от степени конверсии CO_2 варьируется в пределах от $2 \cdot 10^7$ до $6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [10–12]. Поскольку скорости процессов рождения и гибели электронов при увеличении мощности нагрева практически сбалансированы, электронная плотность не изменяется, что и было показано экспериментально. Дальнейшее увеличение мощности нагрева должно привести к росту электронной плотности, поскольку скорость ионизации будет расти быстрее, чем скорость прилипания. Рост остановится, когда электронная плотность вновь достигнет критического значения для частоты греющего поля, но уже при большей степени конверсии CO_2 . Такая динамика плазменных параметров в изученном типе разряда подтверждает перспективность использова-

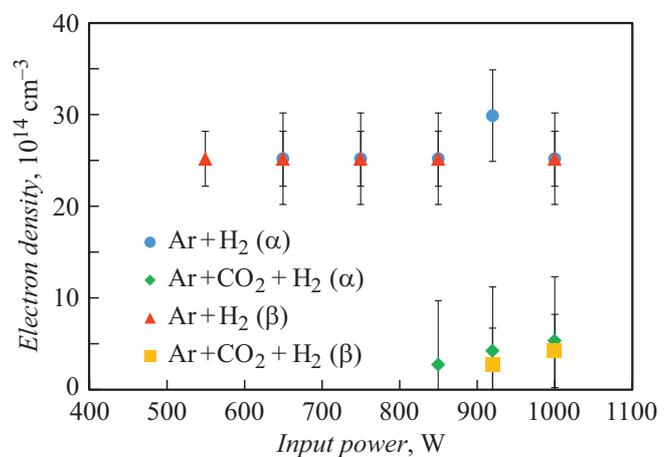


Рис. 3. Зависимости электронной плотности в плазменном факеле от мощности нагрева при различных компонентных составах плазмообразующего газа. Оценки по уширению линий H_α и H_β .

ния мощного субтерагерцевого излучения для создания неравновесных плазменных сред.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-12-00376).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Bogaerts, T. Kozák, K. van Laer, R. Snoeckx, *Faraday Discuss.*, **183**, 217 (2015). DOI: 10.1039/C5FD00053J
- [2] D. Yap, J.-M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, *J. CO₂ Util.*, **12**, 54 (2015). DOI: 10.1016/j.jcou.2015.07.002
- [3] D. Mansfeld, S. Sintsov, N. Chekmarev, A. Vodopyanov, *J. CO₂ Util.*, **40**, 101197 (2020). DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101197
- [4] M.Yu. Glyavin, M.V. Morozkin, A.I. Tsvetkov, L.V. Lubyako, G.Yu. Golubiatnikov, A.N. Kuftin, V.E. Zapevalov, V.V. Kholoptsev, A.G. Eremeev, A.S. Sedov, V.I. Malygin, A.V. Chirkov, A.P. Fokin, E.V. Sokolov, G.G. Denisov, *Radiophys. Quantum Electron.*, **58** (9), 639 (2016). DOI: 10.1007/s11141-016-9636-3
- [5] A.V. Sidorov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **55** (29), 293001 (2022). DOI: 10.1088/1361-6463/ac5556
- [6] A. Litvak, G. Denisov, M. Glyavin, *IEEE J. Microwaves*, **1** (1), 260 (2021). DOI: 10.1109/JMW.2020.3030917
- [7] S.V. Sintsov, A.V. Vodopyanov, M.E. Viktorov, M.V. Morozkin, M.Yu. Glyavin, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, **41** (6), 711 (2020). DOI: 10.1007/s10762-020-00694-2
- [8] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, *Spectrochim. Acta B*, **76**, 16 (2012). DOI: 10.1016/j.sab.2012.06.026
- [9] Yu.P. Raizer, *Gas discharge physics* (Springer, N.Y., 1991).
- [10] Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий, Ф.Б. Вурзель, *Теоретическая и прикладная плазмохимия* (Наука, М., 1975).
- [11] Д.И. Словецкий, в сб *Химия плазмы*, вып. 1, под ред. Б.М. Смирнова (Атомиздат, М., 1974), с. 156–202.
- [12] В.Д. Русанов, А.А. Фридман, Г.В. Шолин, в сб *Химия плазмы*, вып. 5, под ред. Б.М. Смирнова (Атомиздат, М., 1978), с. 222–241.