

# 纳秒脉冲下 CO<sub>2</sub>/He 气体均匀放电特性

张恬波, 穆海宝, 郭毅豪, 张冠军

(西安交通大学电气工程学院电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 低温等离子体在 CO<sub>2</sub> 催化转化方面具有广阔的应用前景, 成为国内外的研究热点。常用的电弧、微波或介质阻挡放电应用于 CO<sub>2</sub> 转化时通常处于电弧或丝状放电状态, 难以调控其电学参数, 限制了转化机理的深入研究。为此, 提出一种纳秒脉冲激励的获得板-板裸电极下 CO<sub>2</sub>/He 可调均匀放电的方法, 通过对电学参数的测量, 发现 CO<sub>2</sub> 体积分数越高, 脉冲重复频率(pulse repetition frequency, PRF)越低, 稳定放电电压就越高。利用放电图像和光谱探究了不同放电条件对放电稳定性的影响机制, 结果显示稳定放电具有辉光放电的特征, 后续伴随类汤森放电的余辉。进一步利用特征谱线强度比值  $r(\text{O}_2/\text{He})$  以及 CO( $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ ) 谱带相对强度, 分别分析验证了 CO<sub>2</sub> 体积分数对放电的影响途径, 以及 CO<sub>2</sub>/He 在重复频率纳秒脉冲下放电的记忆效应。

**关键词:** CO<sub>2</sub>/He 放电; 纳秒脉冲; 发射光谱; 脉冲重复频率; 均匀放电

## Uniform Discharge Characteristics of CO<sub>2</sub>/He Excited by Nanosecond Pulses

ZHANG Tianbo, MU Haibao, GUO Yihao, ZHANG Guanjun

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Non-thermal plasma is very promising in the CO<sub>2</sub> conversion application and it has become a worldwide research hotspot. However, the discharge in CO<sub>2</sub> always transits into arc or filament mode when microwave or dielectric barrier discharge is adopted. It is difficult to regulate the electrical parameters of discharge, which limits the in-depth study of the conversion mechanism. We proposed a method to obtain a uniform CO<sub>2</sub>/He discharge with plate-to-plate bare electrodes excited by nanosecond pulsed voltage. The ignition voltage and stable discharge voltage were obtained. It was found that the stable discharge voltage became higher when the CO<sub>2</sub> proportion was higher or the pulse repetition frequency (PRF) was lower. The discharge stability were investigated under different conditions using discharge images and optical emission spectra. Stable discharge exhibited glow discharge mode during the dominant discharge, followed by multiple afterglows similar to the Townsend discharge. Furthermore, spectral line intensity ratio  $r(\text{O}_2/\text{He})$  and the relative intensity of CO band CO( $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ ) are analyzed respectively. The discharge has shown memory effect in repetitive nanosecond pulsed discharge.

**Key words:** CO<sub>2</sub>/He discharge; nanosecond pulse; optical emission spectrum; pulse repetition frequency; uniform discharge

## 0 引言

近年来低温等离子体在 CO<sub>2</sub> 催化转化方面具有广阔的应用前景, 成为国内外的研究热点课题。在工业应用研究中, 通常采用电弧、微波放电或介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)形式进行 CO<sub>2</sub> 转化, 研究其转化效率<sup>[1]</sup>。例如, 使用高频交流激励的同轴型中心电极介质阻挡放电<sup>[2]</sup>, 或使用

kHz 级交流电源激励间隙距离 1 mm 的平板型 DBD 处理 CO<sub>2</sub> 气体等<sup>[3]</sup>。但这些交流介质阻挡放电在时间和空间上的能量沉积都难以均匀分布<sup>[4]</sup>, 不利于调控其电学参数, 限制了对转化机理的深入研究。

随着脉冲功率技术的快速发展, 纳秒脉冲放电可控性强, 其应用逐渐增多<sup>[5-7]</sup>。纳秒脉冲快速的上升沿和短脉宽相比传统交流放电能有效抑制气体加热<sup>[8]</sup>, 将更多的能量用于电子加速上, 放电时产生高度不平衡的非热等离子体, 可同时满足低温环境和产生丰富化学活性粒子的要求, 并有利于均匀放电的产生<sup>[9-10]</sup>。Moss M. S. 等人利用同轴线-柱电极,

基金资助项目: 国家重点基础研究发展计划(2016YFD0400905-03HZ); 国家自然科学基金(51477135)。Project supported by National Basic Research Program (2016YFD-0400905-03HZ), National Natural Science Foundation of China (51477135).

实现了常压下  $\text{CO}_2$  纳秒脉冲放电<sup>[7]</sup>。韩国学者 Moon Soo Bak 使用直径 2.54 mm 的棒-棒电极<sup>[5]</sup>, 实现了  $2.4p_0 \sim 5.1p_0$  ( $p_0=101.325 \text{ kPa}$ ) 下  $\text{CO}_2$  纳秒脉冲弥散状放电, 但较高的气压降低了约化电场 ( $E/N$ ,  $E$  为电场强度,  $N$  为气体粒子数密度), 因此  $\text{CO}_2$  分子获得的电子能量较低, 导致转化率降低。

为了提升  $\text{CO}_2$  转化率, 一般需要对  $\text{CO}_2$  放电等离子体机理开展深入研究。这些机理研究通常采用全局仿真模型, 但全局模型中的电学参数往往是基于放电在时空上均匀分布的假设获得的。目前无论使用交流电源还是纳秒脉冲电源, 都存在放电形态不均匀或是放电处于极不均匀电场下的问题, 并且放电电场参数很难调控。这就导致全局模型仿真开展实验验证较为困难, 不利于反应机理的深入研究。为了获得均匀放电电场参数, 有学者利用板-板电极形式来获得均匀分布的电场, 并施加纳秒脉冲以产生均匀的放电等离子体。例如 LIU 等人利用板电极作为高压电极<sup>[4]</sup>, 并覆盖石英玻璃片, 通过施加纳秒级脉冲电压, 发现当电场超过  $110 \sim 130 \text{ kV/cm}$  时, 介质阻挡放电模式会从不均匀转变为均匀放电。YANG 等人使用上下均覆盖石英玻璃片的板-板电极<sup>[11]</sup>, 施加峰值约 26 kV、重复频率 150 Hz 的双极性纳秒脉冲, 在大气压  $\text{N}_2$  和空气中, 气体间隙分别小于 4.5 mm 和 3.5 mm 时, 获得了均匀放电, 而且放电发光在平行于电场方向上有明显分层, 呈现类似于辉光放电的发光结构。尽管纳秒脉冲下介质阻挡放电是高压下均匀放电的主要手段, 但阻挡介质的存在对评估等离子体的约化电场  $E/N$  参数也有较大影响。

基于此, 本文拟建立一种板-板裸电极产生均匀放电的方法, 通过对  $\text{CO}_2/\text{He}$  混合气体施加纳秒脉冲来产生电场参数可调的均匀放电等离子体, 并研究其均匀放电特性, 获取可调的等离子体参数, 为后续仿真验证提供一种可行的实验手段。

## 1 实验平台介绍

本文实验平台如图 1 所示, 采用光电联合诊断的方式研究  $\text{CO}_2$  的电学特性和光谱特性。

实验平台主要由电源、放电单元、电学测量装置、触发系统、光学测量装置和气路等组成。腔体中的放电单元由纳秒脉冲电源(FID 50-50NX2)驱动, 其电压峰值真实输出范围在  $1 \sim 8 \text{ kV}$ , 上升沿约  $7 \sim 9 \text{ ns}$ , 脉宽约  $15 \text{ ns}$ 。纳秒脉冲高压通过长度为 3 m、

波阻抗为  $75 \Omega$  的同轴电缆输出, 电缆末端并联  $75 \Omega$  的无感匹配电阻, 再串联电容量为  $500 \text{ pF}$  的电容到达放电单元高压侧, 使得纳秒脉冲能几乎无畸变地通过进入放电电极, 同时可阻隔低频交流干扰。放电单元采用平行平板型电极结构(如图 2), 电极材料为黄铜, 直径 30 mm, 厚度 8 mm, 放电间隙固定为 1 mm, 等效电容约为  $10 \text{ pF}$  量级, 因此脉冲电压衰减较小, 绝大部分将施加在放电单元上。

电极间的电压测量使用 Tektronix P6015A 高压探头, 分压比为  $1000:1$ , 带宽  $75 \text{ MHz}$ 。回路电流的测量使用 Pearson 6585 罗氏线圈, 带宽  $400 \text{ Hz} \sim 250 \text{ MHz}$ , 信号端配合 2 倍衰减头。电压和电流信号通过四通道示波器(Tektronix DPO5204B)采集和存储, 模拟带宽达  $2 \text{ GHz}$ , 采样频率可达  $10 \text{ GHz}$ 。光电诊断系统和脉冲源的同步通过延时触发器 DG535 实现, 脉冲重复频率控制在  $2.5 \sim 10 \text{ kHz}$ 。利用单反相机和 ICCD(Andor iStar DH334T)通过观察窗分别拍摄毫秒和纳秒级放电图像。其中, 单反相机曝光时间设置为  $1/60 \text{ s}$ , 感光度为 200。放电发射光谱通过凸透镜聚焦成像至三光栅光谱仪(Andor Shamrock SR303i)狭缝处测量, 光栅选择  $1200 \text{ 线/mm}$ , 闪耀波长为  $500 \text{ nm}$ , 波长精度达  $0.04 \text{ nm}$ 。

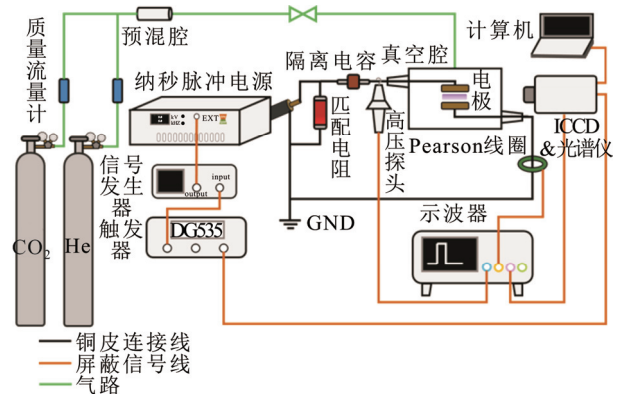


图 1 实验平台示意图

Fig.1 Experimental setup (schematic)

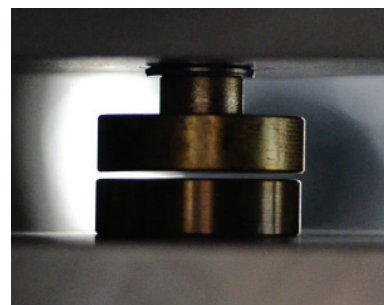


图 2 放电单元

Fig.2 Discharge cell

由于脉冲电源最小和最大输出电压限制, 为获得电场和 CO<sub>2</sub> 比例可调的裸电极均匀放电, 经多次实验发现降低腔内气压至  $0.5p_0$  即可实现上述目标, 这为后续建立仿真模型进行机理验证提供了可调节的实验参数条件。

## 2 实验结果与分析

本节将基于电流电压波形、放电图像和发射光谱研究 CO<sub>2</sub>/He 混合气体在不同混合比例、不同电源参数下的裸电极纳秒脉冲放电特性。

### 2.1 CO<sub>2</sub>/He 放电的电学特性

在纯 CO<sub>2</sub> 氛围中, 在本电源参数可调范围内的放电始终为不稳定的柱状放电, 本文通过加入 He 以实现稳定而均匀的放电, 并研究其放电特性及机理。本小节主要基于电流电压波形探究 CO<sub>2</sub>/He 混合气体在不同混合比例、不同电源参数下的裸电极纳秒脉冲放电特性。以脉冲重复频率为 5 kHz 和 CO<sub>2</sub> 体积分数为 10% 的条件为例, 实验中, 缓慢升高脉冲电压幅值, 每调整一格升压旋钮就保持该电压 1 min, 若不放电则继续升高电压, 直至出现放电, 同时记录间隙放电形貌和电流电压波形。整个升压过程中的电流变化如图 3 所示。间隙未放电时, 由于回路中难免存在电感, 因此电压电流波形呈现稍许振荡, 但并不影响后续对放电的判断。具体操作过程如下。

首先, 以电流信号做单次采集触发的方式, 用示波器捕获其电流电压波形。可以看到, 随着电压升高, 放电开始时多呈现为偶发放电, 它是指在该电压幅值的 kHz 连续脉冲作用下, 每分钟仅有偶然几次引发放电。将该电压作为起始放电电压, 它相当于一个击穿概率极低的击穿电压。

此后示波器触发方式改为用 DG535 的同步信号进行触发, 以保证捕捉到每个脉冲的电压电流波形。进一步增大脉冲电压幅值, 放电进入不稳定连续放电状态, 区别于偶发放电, 此时每一个脉冲都能引发放电, 但电流并不稳定而不具有重复性。继续增大脉冲幅值, 电流不断增大, 电流起始时刻不断提前, 直至在某一电压幅值下电流波形开始稳定, 即每个脉冲的放电具有重复性, 放电形态也相应地转变为均匀模式。将该转变电压的波形峰值称为稳定放电电压。此时, 电流的起始发生于电压峰值附近, 随着电流迅速增大, 间隙电压骤降, 当电流达到最大值时, 间隙电压几乎为零。再逐渐降低脉冲

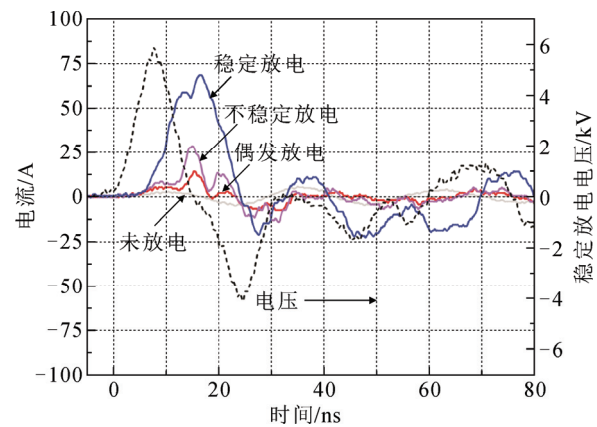


图3 随电压升高的放电电流波形图

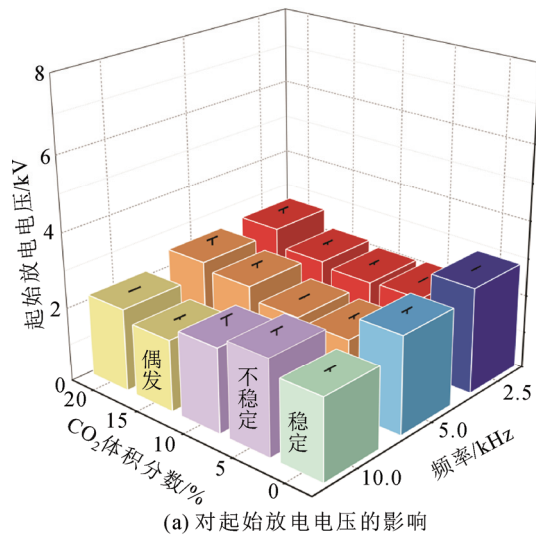
Fig.3 Current waveforms of different discharge modes with increasing voltage

幅值, 放电又依次经历不稳定放电直至熄灭, 此时停止降压会发现, 放电有可能在短时间内重燃, 但熄灭电压低于起始放电电压。

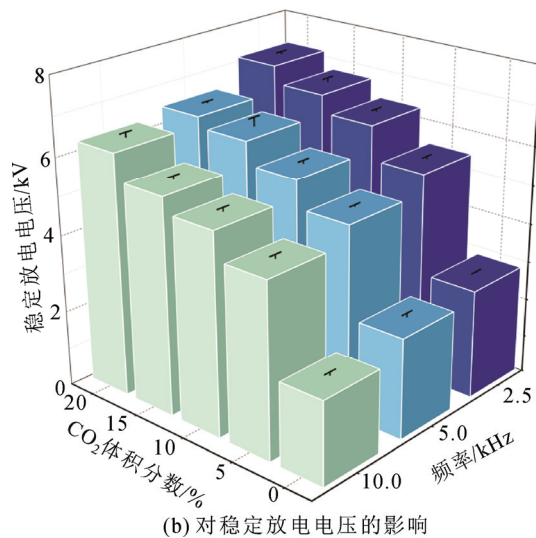
本文将起始放电电压和稳定放电电压作为两个参量进行分析, 以期获得均匀放电的参数范围。令脉冲重复频率  $f_{PR}$  分别为 2.5、5 和 10 kHz, 改变 CO<sub>2</sub> 体积分数  $\varphi(\text{CO}_2)$  为 0%、5%、10%、15%、20%, 分别记录起始电压和稳定电压, 这些电压均由 3 次重复实验取平均值获得, 结果如图 4 所示。由图 4 可知: 1) 针对起始电压(如图 4(a)), 发现放电起始时大部分为偶发放电, 且 CO<sub>2</sub> 体积分数越高, 脉冲重复频率越低, 起始放电电压就越高。特殊地, 纯 He 氛围中不存在偶发放电的现象, 而是一旦放电就处于稳定模式, 因此纯 He 氛围中起始电压就等于稳定电压(蓝色柱)。另外, 当脉冲重复频率较高 ( $f_{PR}=10$  kHz), CO<sub>2</sub> 体积分数较低 ( $\varphi(\text{CO}_2)\leq 10\%$ ) 时, 一旦放电就呈不稳定连续放电模式(紫色柱), 因此它们的起始电压规律也略有不同。2) 针对稳定电压(图 4(b)), 发现 CO<sub>2</sub> 体积分数越高, 脉冲重复频率越低, 稳定电压就越高。

实验结果显示, 上述起始放电状态不同的因素和 CO<sub>2</sub> 含量和脉冲重复频率 PRF 相关。其中, CO<sub>2</sub> 含量的影响可能表现为电子被吸附以及平均电子能量被降低; 而 PRF 的影响则可能表现为脉冲注入功率不足或是长寿命粒子未充分发挥作用。因此当间隙中的场强已经能够引发放电, 但以上因素使得放电的统计时延具有分散性, 导致并不是每一个脉冲都出现放电。





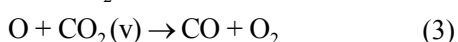
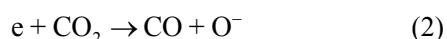
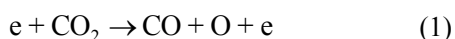
(a) 对起始放电电压的影响



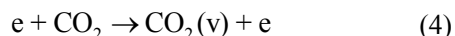
(b) 对稳定放电电压的影响

图4 CO<sub>2</sub>体积分数和脉冲重复频率对特征电压的影响Fig.4 Effect of CO<sub>2</sub>% and PRF on characteristic voltage

CO<sub>2</sub> 体积分数对放电的影响体现在：首先当间隙中的场强已经能够引发放电，许多电子与 CO<sub>2</sub> 发生碰撞离解生成 CO 和 O，见式(1)<sup>[12]</sup>。O 原子可能在此过程中会迅速附着电子，总式见式(2)<sup>[13]</sup>，或与振动态 CO<sub>2</sub>(v) 反应生成电负性的 O<sub>2</sub>，见式(3)，两种途径均导致了电子的损失。因此，CO<sub>2</sub> 含量的增加使得电子被吸附的概率也随之增加。



且 CO<sub>2</sub> 的振动态丰富，理论上振动能从 0.083 eV 到 5.47 eV 存在逐级分布 CO<sub>2</sub>(v<sub>a-d</sub>) 和 CO<sub>2</sub>(v<sub>1-21</sub>)<sup>[14-15]</sup>，动力学反应表达式均可用式(4)表示



因此 CO<sub>2</sub> 含量的增加使得电子与 CO<sub>2</sub> 分子碰撞

而损失能量的概率也增加。一方面电子被吸附造成数量损失，另一方面电子被 CO<sub>2</sub> 碰撞造成能量损失，这些过程将改变电子能量分布，使平均电子能量降低。当电场较弱时，O 和 O<sub>2</sub> 对电子的吸附作用以及 CO<sub>2</sub> 的振动激发占主导，从而削弱了电离过程，导致放电起始的不稳定。因此纯 He 条件下就不会出现偶发放电。同理，除了放电起始电压，CO<sub>2</sub> 含量较高时，达到稳定所需的电压也会较高。

脉冲重复频率对放电的影响主要是长寿命粒子，在本实验中则主要表现为 He 的激发态。He 的亚稳态对 CO<sub>2</sub> 放电的促进作用本文将在 3.2 节中详细分析。脉冲重复频率的增加使得能量输入更密集，前一个脉冲放电残留的激发态粒子或电子给下一个脉冲放电提供了快捷通道<sup>[16-18]</sup>，缩短了放电的统计时延，显著促进了放电，能量利用效率更高，使得频率较高时 CO<sub>2</sub>/He 的起始放电模式更易趋于稳定。同理，频率较高时 CO<sub>2</sub>/He 放电达到稳定所需的电压也越低。

## 2.2 CO<sub>2</sub>/He 稳定放电的演化过程及光谱特性

本小节将基于放电图像和光谱进一步探究气体比例和脉冲频率对其放电的影响机制。图 5 展示了 2.5 kHz 和 5 kHz 下，不同 CO<sub>2</sub>/He 比例下稳定放电的图像。最右边色块是通过图像处理软件取色器依次提取每幅图中靠近阴极最亮处的颜色得到的对照图，可以看到放电颜色发生了明显变化。随 CO<sub>2</sub> 含量增加，稳定放电颜色从蓝紫色逐渐偏向蓝靛色。发光颜色的改变说明激发态粒子跃迁辐射的光子种类有明显不同。根据物理上光谱顺序，靛光的波长比紫光更长，频率更低，光子能量更低，侧面说明随着 CO<sub>2</sub> 含量增加，放电中产生的激发态粒子因能级跃迁辐射出的光子能量要低于纯 He 放电中激发态粒子跃迁辐射出的光子能量。换言之，等离子体中产生了新的激发态粒子，它们具有更密集的能级分布，或是其本身激发能级比 He 更低；或是激发态粒子仍旧是 He 原子形成的，但由于出现了新的跃迁，例如 He 的高能亚稳态与其他气体分子 (CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub> 等) 碰撞发生了潘宁反应后而辐射出与纯 He 情况下不同的光子。由此可见，激发态粒子对放电展现的形貌有很大影响。

仍以  $\varphi(\text{CO}_2)=10\%$ 、 $f_{\text{PR}}=5 \text{ kHz}$  的稳定放电为例，图 6(a) 为单反相机拍摄的多个脉冲放电累加图像。图中显示上下电极附近区域均有亮区，而中间发光稍暗，呈弥散状，无放电细丝或收缩的放电柱。这

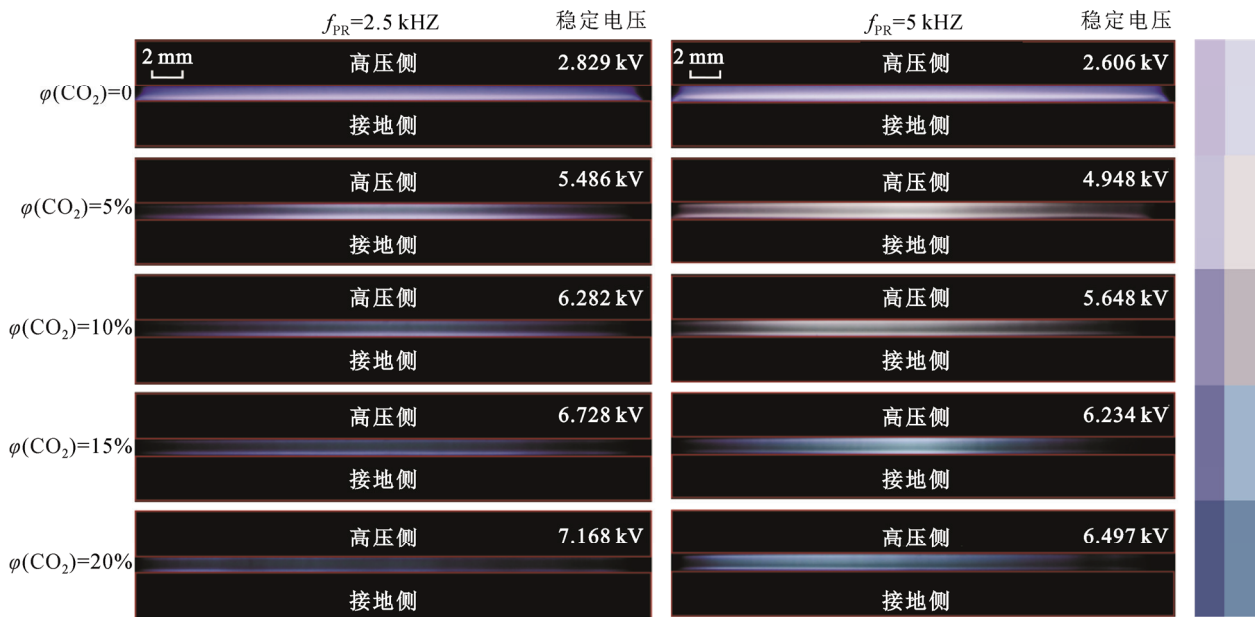


图5 不同 CO<sub>2</sub> 比例及稳定电压条件下稳定放电图像(ISO=200, 曝光时间 1/60 s)

Fig.5 Stable voltage vs CO<sub>2</sub> content and the corresponding discharge images



(a) 单反拍摄, ISO=200, 曝光时间 1/60 s



(b) ICCD 拍摄, 增益 3 300, 门宽 30 ns

图6 稳定连续放电的放电图像

Fig.6 Discharge images in stable mode

种发光现象与文献[11]中纳秒脉冲 DBD 呈现的发光特征相似。设置 ICCD 相机增益为 3 300, 门宽 30 ns (覆盖整个脉宽), 得到单个放电脉冲呈现的图像(图 6(b)), 可见在阴极附近出现明显的亮层, 具有辉光放电的特征<sup>[19-20]</sup>。

为进一步明确 CO<sub>2</sub>/He 纳秒脉冲稳定放电时的机理, 本文采用 ICCD 动力学模式拍摄了放电演化过程, 见图 7, 相机门宽为 2 ns。图 7(a)—7(n)为单一脉冲内的放电过程。其中图 7(g1)和图 7(g2)为同一图像, 只是从 7(g2)开始将亮度提高以便观察后续的微弱放电。在一个脉冲放电过程中, 图 7(a)—图 7(g1)为一次主放电, 图 7(g2)—图 7(k)为一次微弱的放电, 这两次放电的类型相似, 均为阴极光强最强。

目前对于纳秒脉冲放电机理的解释还存在不同机理解释, 根据放电发展速度主要分为经典流注理论以及近年来备受关注的逃逸电子理论, 基于后

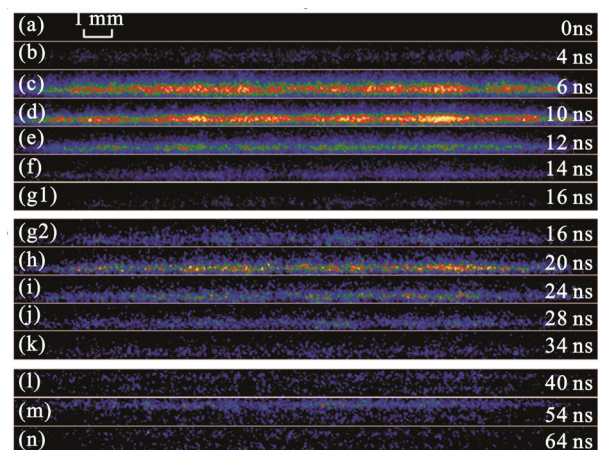


图7 CO<sub>2</sub>/He 纳秒脉冲放电演化图像

Fig.7 Evolution of nanosecond pulsed discharge in CO<sub>2</sub>/He mixture

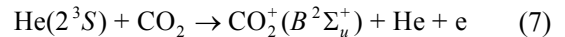
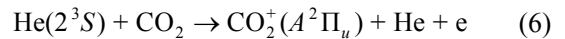
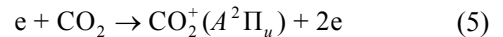
者的主要有电子崩链模型和快速电离波模型等<sup>[10]</sup>。其中, 快速电离波模型适用于尺度在几十厘米的间隙放电, 对于本实验 1 mm 的间隙, 单从放电演化图像中难以分辨。另外, 逃逸电子的产生需要很高的电场来激发, 文献中报道的往往需要超过百 kV/cm, 且能检测到 X 射线的存在<sup>[21]</sup>。例如章程等人在文献[22]中计算得到氮气中产生逃逸电子的临界场强达到 450 kV/cm, 而本实验中稳定放电的场强在 50~70 kV/cm, 场强相对较弱, 因此基于逃逸电子理论的模型对本实验的放电并不适用。而针对流注理论, LIU 在文献[5]中提到, 板-板电极纳秒脉冲均匀放电时阳极发光最强, 作者认为快速的上

升沿(小于 2.2 ns)造成极强的过电压,使得部分阴极起始的初始电子崩在到达阳极前就能实现向流注的转变(负流注)。此时,正流注和负流注在间隙内同时发展并交叠,导致图像上看起来为均匀放电。但本文的阴极发光特征与其大不相同,而和辉光放电特征近似。在电压快速上升的几 ns 内,电子崩从阴极迅速向阳极发展,由于电子的运动速度远大于离子,电子崩头部的电子快速进入阳极而消失,而后方的正离子运动缓慢在空间中积聚,形成空间电荷,从而增强了与外施电场同向的电场。由于电极距离仅为 1 mm,该空间电荷场直接增强了阴极区的电场,使得电离和激发过程更加剧烈,发光强度大大增强,形成明亮的负辉区。而空间电荷层与阳极之间的电场则被削弱,发光较暗。从图 7(c)和 7(d)还可以观察到更细节的发光分布,明亮的负辉区与阴极之间还有一层约零点几毫米的稍暗层,这是由于该区域中电子还不足以加速到引起大量激发;而负辉区与阳极之间的暗层则是因为电子经过负辉区激发和电离后能量损失,激发过程衰弱,发光也较暗。如此结构维持几纳秒后,由于电压骤降,发光逐渐减弱。

从图 7(l)—7(n)的放电可看到亮层在阳极,具有汤森放电的特征,后续还有多次类似于图 7(l)—7(n)这种类型的余辉,这可能是由于大量未参与潘宁电离的 He 激发态粒子在后续引发的微弱放电<sup>[23-25]</sup>,印证了长寿命激发态粒子在纳秒脉冲放电中的重要地位<sup>[16-18,26]</sup>。

具体地,为探究放电产生的激发态粒子种类及分布情况,本文利用等离子体发射光谱诊断技术对波长在 200~900 nm 范围内的谱线做了多角度分析。典型的发射光谱如图 8 所示。部分分子谱带和原子谱线对应的跃迁已在图 8 中标注,而谱线上端标注黑色倒三角形和玫红色正三角形的分别表示 He 原子和 C 原子的部分发射谱线,各特征谱线如表 1 所

示<sup>[27-31]</sup>。可以看到在 280~500 nm 波段分布着众多带状光谱,这是明显的分子光谱<sup>[27]</sup>,主要是由 CO<sub>2</sub> 的激发、离解或电离产生的<sup>[32-36]</sup>。其中 380~500 nm 范围包含可见光波段的绿、蓝、靛、紫光,这就不难解释当 CO<sub>2</sub> 含量增加时,放电颜色逐渐显现为蓝靛色的现象。观察到光谱峰含有 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)、CO(B<sup>1</sup>Σ→A<sup>1</sup>Π)和 O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>→X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) 分子光谱带系以及 He、O 和较弱的 C 原子谱线。由光谱可知,纳秒脉冲激励的 CO<sub>2</sub>/He 放电对 CO<sub>2</sub> 有明显的分解效果,主要分解为 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>和 CO。对于 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>的(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)和(A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)两个跃迁,产生路径主要有电子直接激发电离或是通过 He 亚稳态发生潘宁电离<sup>[28]</sup>:



其中,直接激发电离生成基态 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)需要电子能量约 13.8 eV,而 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>)和 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)与基态 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)分别相差 3.9 eV 和 4.4 eV<sup>[30]</sup>,因此要产生 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>)和 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)分别需要约 17.7 eV 和 18.2 eV 的能量。He 亚稳态 He(2<sup>3</sup>S)携带能量约 18.9 eV,与前两者所需的能量十分接近,这说明 He(2<sup>3</sup>S)与 CO<sub>2</sub> 发生潘宁电离的几率是很大的,从而显著降低了 CO<sub>2</sub> 的起始放电电压。

对于 CO(B<sup>1</sup>Σ→A<sup>1</sup>Π),CO(B<sup>1</sup>Σ)振动能级较少(v''=0,1,2,3,4),且和 CO(A<sup>1</sup>Π)能态之间的平衡核间距差别较大<sup>[30]</sup>,因此不同于 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)和 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>→X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)的谱带表现出连续小峰。若考虑 CO(B<sup>1</sup>Σ→A<sup>1</sup>Π)是由于 CO<sub>2</sub> 分解产生基态 CO(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)后被激发至 CO(B<sup>1</sup>Σ)而产生的,则 CO<sub>2</sub> 分解产生基态 CO 的同时,还产生了 O 原子。

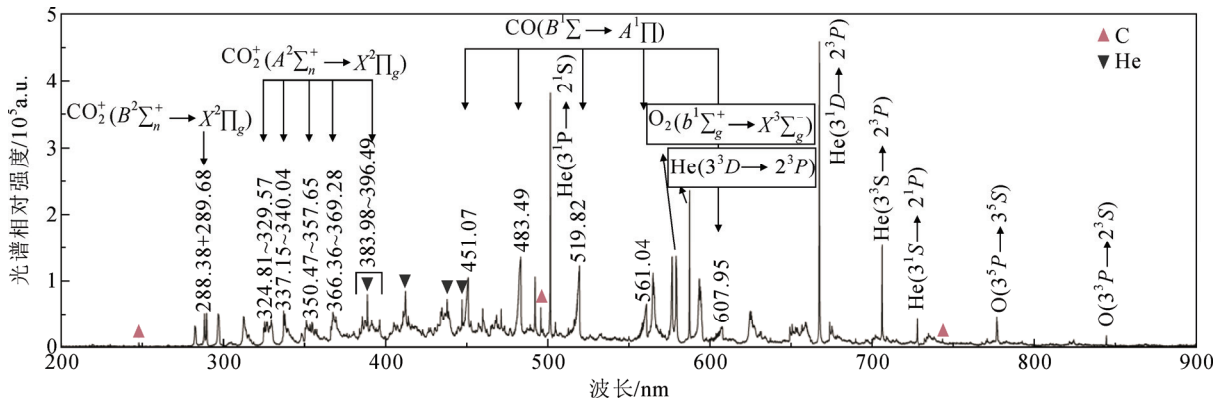


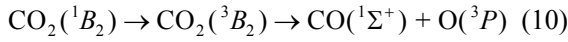
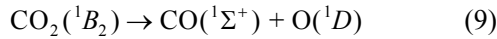
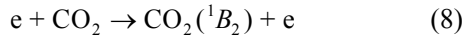
图 8 PRF=10 kHz, CO<sub>2</sub>/He=2:8 条件下稳定放电发射光谱(200~900 nm)

Fig.8 Emission spectrum of stable discharge under the condition of PRF=10 kHz and CO<sub>2</sub>/He=2:8 (200~900 nm)

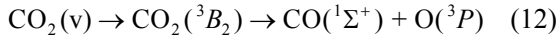
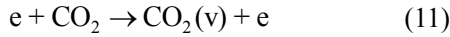


已知 CO<sub>2</sub> 常见的离解路径主要有两条<sup>[13]</sup>, 一是与电子碰撞直接离解, 二是通过逐级振动激发达到离解能限而分解。

直接离解:

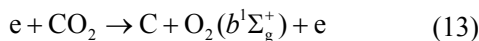


逐级振动激发离解:



以上两种路径会产生 O(<sup>1</sup>D)和 O(<sup>3</sup>P), 前者需要电子能量至少 8 eV, 后者则只需要 5.5 eV。由于光谱实验中未观察到有关 O(<sup>1</sup>D)的跃迁谱线, 说明反应式(10)和(12)可能是 CO<sub>2</sub> 主要的离解路径之一。但考虑到本实验中 CO<sub>2</sub>/He 纳秒脉冲稳定放电的场强在  $5 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$  V/cm, 气压为 380p<sub>0</sub>, 即约化电场在 10<sup>2</sup>Td 量级, 由圆形平板电极均匀放电可估算瞬时电流密度约 10 A/cm<sup>2</sup>, 可见等离子体密度和电子能量都很高, 这种情况下, 通过振动激发而逐级电离的概率大大下降<sup>[13]</sup>, CO<sub>2</sub> 可能更倾向于如路径(10)所示的直接离解。此外, 也不排除高能电子碰撞 CO<sub>2</sub> 离解直接生成高能态 CO(<sup>1</sup>Σ)的可能。

另外还观察到少量的 C 原子系列谱线, 从放电后的电极表面来看也未出现明显积碳, 这可能是因为 C 的激发态原子形成后容易立刻与 O 或 O<sub>2</sub> 结合生成 CO。结合 O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)谱线, 推断可能发生了如下分解<sup>[31]</sup>:



在 CO<sub>2</sub>/He 纳秒脉冲放电过程中, 还观察到一系列很强的 He 原子谱线, 说明电子能量不仅消耗在 CO<sub>2</sub> 分解上, 还损失在 He 原子的激发上。因此以 O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, 579.6 nm)和 He(3<sup>3</sup>D → 2<sup>3</sup>P, 587.6 nm)两条谱线光谱相对强度比值  $r(\text{O}_2/\text{He})$ 作为电子能量损失分布的一个特征量, 以衡量不同放电条件对 CO<sub>2</sub> 分解选择性的影响(见图 9)。需说明的是, 由于不同 CO<sub>2</sub> 含量下的放电发光强度差别较大, 因此未统一增益, 本文也不再直接比较不同 CO<sub>2</sub> 含量下的光谱相对强度; 拍摄脉冲重复频率为 2.5、5 和 10 kHz 下稳定放电的光谱时, 控制脉冲电压相同, 拍摄门宽分别为 200、100 和 50 ms, 目的是使拍摄门宽时间内脉冲放电次数相同以便探究纳秒脉冲放电的记忆效应。如图 9 所示, 各脉冲重复频率下  $r(\text{O}_2/\text{He})$ 均随 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加而增大, 表明

表 1 CO<sub>2</sub>/He 纳秒脉冲稳定放电特征谱线概览

Table 1 An overview of the characteristic line of CO<sub>2</sub>/He nanosecond pulsed stable discharge

粒子	跃迁	波长范围/nm
CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$	288.38, 289.68 <sup>[28]</sup>
		324.81~329.57, 337.15~340.04,
	$A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$	350.47~357.65, 366.36~369.28,
		383.98~396.49 <sup>[12,29]</sup>
CO	$B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$	451.1, 483.5, 519.8, 561.0, 607.9 <sup>[30]</sup>
O <sub>2</sub>	$b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$	579.62 <sup>[31]</sup>
C I		247.87, 495.82, 743.61 <sup>[32-33]</sup>
O I	$3^5P \rightarrow 3^5S$	777.2, 777.5 <sup>[34]</sup>
	$3^3P \rightarrow 2^3S$	844.7 <sup>[34]</sup>
He I	$3^3P \rightarrow 2^3S$	388.9 <sup>[35]</sup>
	$5^3P \rightarrow 2^3P$	412.08 <sup>[36]</sup>
	$5^1D \rightarrow 2^1P$	438.79 <sup>[36]</sup>
	$4^3P \rightarrow 2^3P$	447.15 <sup>[36]</sup>
	$3^1P \rightarrow 2^1S$	501.67 <sup>[35]</sup>
	$3^3D \rightarrow 2^3P$	587.6 <sup>[35]</sup>
	$3^1D \rightarrow 2^1P$	667.82 <sup>[35]</sup>
	$3^3S \rightarrow 2^3P$	706.54 <sup>[35]</sup>
	$3^1S \rightarrow 2^1P$	728.15 <sup>[35]</sup>

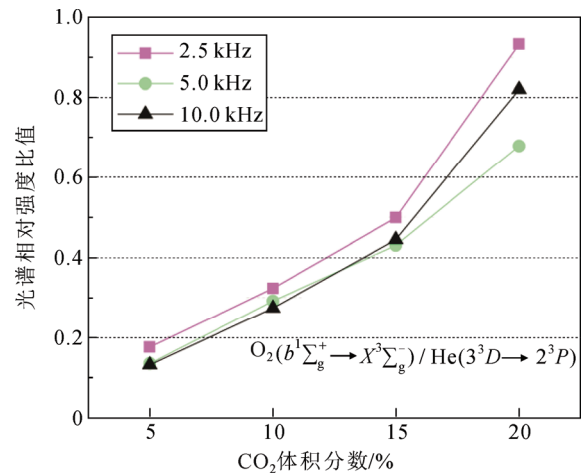


图 9 不同 CO<sub>2</sub> 含量与 PRF 下特征谱线相对强度比值  $r(\text{O}_2/\text{He})$

Fig.9 Relative intensity ratio of characteristic lines at different CO<sub>2</sub> proportions and PRFs

电子能量消耗于 CO<sub>2</sub> 分解所占的比例增大。

对于同一 CO<sub>2</sub> 比例下的稳定放电模式, 本文利用 CO(<sup>1</sup>Σ → A<sup>1</sup>Π)带系的谱线相对强度变化来表征脉冲重复频率对 CO<sub>2</sub> 分解效果的影响(见图 10), 体现了纳秒脉冲放电的记忆效应。从图 10 可得, 经历相同脉冲放电次数, 脉冲重复频率越高, CO(<sup>1</sup>Σ → A<sup>1</sup>Π)带系谱线强度越高,  $f_{\text{PR}}=10$  kHz 下的强度比  $f_{\text{PR}}=2.5$  kHz 要高出一倍左右。本文施加的脉冲间隔在 0.1~0.4 ms 范围, 因此受影响的粒子寿命也大约在该范围, 如 He(2<sup>3</sup>S)等亚稳态粒子。脉冲重复频

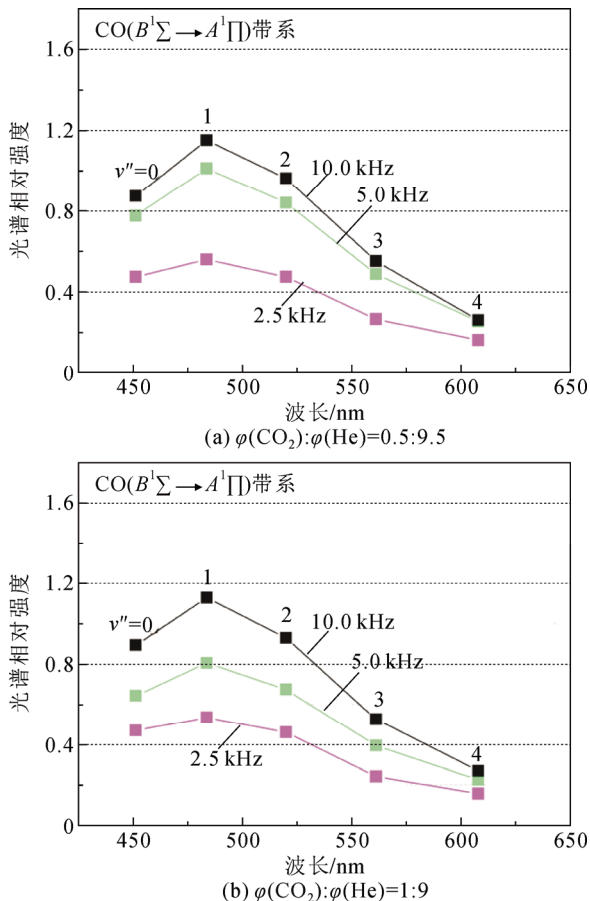


图10 脉冲重复频率对 $CO(B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi)$ 光谱相对强度的影响  
Fig.10 Effect of PRF on relative intensity of  $CO(B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi)$

率的增加使得这些粒子累积量变高,前一次脉冲放电残余的高能亚稳态粒子还可参与后一次脉冲放电,相当于起到了预电离的作用<sup>[18]</sup>,提高了能量利用率,增强了潘宁电离,使得放电更强烈,等离子体密度增加,达到分解更多 $CO_2$ 的效果。

### 3 结论

1) 本文采用纳秒脉冲激励获得了板-板裸电极下的 $CO_2/He$ 均匀放电,发现 $CO_2$ 体积分数越高,PRF越低,稳定放电所需的电压就越高。 $CO_2$ 体积分数和PRF是影响放电稳定性的两个主要因素。

2)  $CO_2$ 振动激发造成的电子能量损失,以及 $CO_2$ 分解产生易吸附电子的O和 $O_2$ 造成的电子数量损失,是影响其放电稳定性的主要因素之一。 $CO_2$ 体积分数越高,放电颜色从蓝紫色逐渐变为蓝靛色,这与 $CO_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$ 、 $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$ 、 $CO(B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi)$ 和 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ 的分子振动谱带强度增加密切相关。通过 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ , 579.6 nm)和 $He(3^3D \rightarrow 2^3P)$ , 587.6 nm)两条谱线光谱相对强

度比值 $r(O_2/He)$ 可证明, $r(O_2/He)$ 均随 $CO_2$ 体积分数的增加而增大,表明电子参与 $CO_2$ 分解生成 $O_2$ 的比例变大,进而造成电子数量的下降。

3)  $CO_2/He$ 纳秒脉冲放电在稳定时呈现辉光放电的特征,并在后续伴随类汤森放电的余辉,表明长寿命激发态粒子在纳秒脉冲放电中的重要地位。由光谱可知,脉冲重复频率越高, $CO(B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi)$ 带系谱线强度越高,显示 $CO_2/He$ 的纳秒脉冲放电具有记忆效应,即前一个脉冲放电会对下一个脉冲放电产生促进作用,主要影响路径可能是 $He(2^3S)$ 等亚稳态粒子参与的潘宁反应。

### 参考文献 References

- [1] 鲁娜,张楚珂,夏芸,等. 等离子体转化 $CO_2$ 的研究进展[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 351-361.  
LU Na, ZHANG Chuke, XIA Yun, et al. Advances in plasma technology for  $CO_2$  conversion research[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1): 351-361.
- [2] 张凯,张帅,高远,等. 大气压脉冲调制射频激励 $CO_2/Ar$ 放电的电学特性[J]. 高电压技术, 2019, 45(5): 1396-1403.  
ZHANG Kai, ZHANG Shuai, GAO Yuan, et al. Electrical properties of  $CO_2/Ar$  pulse modulation radio-frequency discharge at atmospheric pressure[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(5): 1396-1403.
- [3] BREHMER F, WELZEL S, VAN DE SANDEN M C M, et al. CO and byproduct formation during  $CO_2$  reduction in dielectric barrier discharges[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(12): 123303.
- [4] LIU C, FRIDMAN A, DOBRYNIN D. Uniformity analysis of nanosecond and sub-nanosecond pulsed DBD in atmospheric air[J]. Plasma Research Express, 2019, 1(1): 015007.
- [5] BAK M S, IM S K, CAPPELLI M. Nanosecond-pulsed discharge plasma splitting of carbon dioxide[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2015, 43(4): 1002-1007.
- [6] 苗传润,刘峰,王乾,等. 电极长度对纳秒脉冲同轴介质阻挡放电特性的影响[J]. 高电压技术, 2019, 45(6): 1945-1954.  
MIAO Chuanrun, LIU Feng, WANG Qian, et al. Influence of electrode length on characteristics of coaxial dielectric barrier discharge driven by nanosecond pulsed power supply[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(6): 1945-1954.
- [7] MOSS M S, YANALLAH K, ALLEN R W K, et al. An investigation of  $CO_2$  splitting using nanosecond pulsed corona discharge: effect of argon addition on  $CO_2$  conversion and energy efficiency[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2017, 26(3): 035009.
- [8] WILLIAMSON J M, TRUMP D D, BLETZINGER P, et al. Comparison of high-voltage ac and pulsed operation of a surface dielectric barrier discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(20): 4400-4406.
- [9] JIANG P C, WANG W C, YANG D Z, et al. The OES diagnosis in removal of HCHO by the uniform bipolar nanosecond-pulsed DBD using wire-cylinder electrode configuration in atmospheric  $N_2$ [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2016, 44(12): 3001-3008.
- [10] 辛璇,刘冰,张远涛. 大气压纳秒脉冲裸电极放电的粒子模拟研究[J]. 高电压技术, 2018, 44(3): 944-951.  
XIN Xuan, LIU Bing, ZHANG Yuanhao. PIC-MCC numerical study on discharge characteristics of atmospheric nanosecond-pulse discharges without dielectric barriers[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3): 944-951.
- [11] YANG D Z, YANG Y, LI S Z, et al. A homogeneous dielectric barrier



- discharge plasma excited by a bipolar nanosecond pulse in nitrogen and air[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012, 21(3): 035004.
- [12] TSUJI M, TANOUE T, NAKANO K, et al. Decomposition of CO<sub>2</sub> into CO and O in a microwave-excited discharge flow of CO<sub>2</sub>/He or CO<sub>2</sub>/Ar mixtures[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30(1): 22-23.
- [13] FRIDMAN A. *Plasma chemistry*[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2008: 264-267.
- [14] AERTS R, MARTENS T, BOGAERTS A. Influence of vibrational states on CO<sub>2</sub> splitting by dielectric barrier discharges[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23257-23273.
- [15] TOMÁŠ K, ANNEMIE B. Splitting of CO<sub>2</sub> by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(4): 045004.
- [16] SHKURENKOV I, BURNETTE D, LEMPET W R, et al. Kinetics of excited states and radicals in a nanosecond pulse discharge and afterglow in nitrogen and air[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(6): 065003.
- [17] 牛宗涛, 章程, 王瑞雪, 等. 脉冲重复频率对微秒脉冲滑动放电特性影响的实验研究[J]. *电工技术学报*, 2016, 31(19): 191-198. NIU Zongtao, ZHANG Cheng, WANG Ruixue, et al. Experimental study on the effect of the pulse repetition frequency on the characteristics of microsecond-pulse gliding discharges[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2016, 31(19): 191-198.
- [18] SHAO T, SUN G S, YAN P, et al. Repetitive nanosecond-pulse breakdown in tip-plane gaps of air[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2006, 34(5): 1620-1625.
- [19] MASSINES F, GHERARDI N, NAUDÉ N, et al. Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2005, 47(12B): B577-B588.
- [20] 王新新. 介质阻挡放电及其应用[J]. *高电压技术*, 2009, 35(1): 1-11. WANG Xinxin. Dielectric barrier discharge and its applications[J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(1): 1-11.
- [21] SHAO T, ZHANG C, NIU Z T, et al. Diffuse discharge, runaway electron, and X-ray in atmospheric pressure air in an inhomogeneous electrical field in repetitive pulsed modes[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(2): 021503.
- [22] 章程, 马浩, 邵涛, 等. 纳秒脉冲气体放电中逃逸电子束流的研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(8): 085208. ZHANG Cheng, MA Hao, SHAO Tao, et al. Runaway electron beams in nanosecond-pulse discharges[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(8): 085208.
- [23] SCHREGEL C G, CARBONE E A D, LUGGENHÖLSCHER D, et al. Ignition and afterglow dynamics of a high pressure nanosecond pulsed helium micro-discharge: I. electron, Rydberg molecules and He (2<sup>3</sup>S) densities[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25(5): 054003.
- [24] CARBONE E A D, SCHREGEL C G, CZARNETZKI U. Ignition and afterglow dynamics of a high pressure nanosecond pulsed helium micro-discharge: II. Rydberg molecules kinetics[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25(5): 054004.
- [25] LU X P, LAROUCSI M. Temporal and spatial emission behaviour of homogeneous dielectric barrier discharge driven by unipolar sub-microsecond square pulses[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(6): 1127-1131.
- [26] SHAO T, SUN G S, YAN P, et al. An experimental investigation of repetitive nanosecond-pulse breakdown in air[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(10): 2192-2197.
- [27] 郑国经, 罗立强, 符斌, 等. *分析化学手册: 3A 原子光谱分析*[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 9-10. ZHENG Guojing, LUO Liqiang, FU Bin, et al. *Handbook of analytical chemistry: 3A atomic spectral analysis*[M]. 3rd ed. Beijing, China: Chemical Industry Press, 2016: 9-10.
- [28] TSUJI M, ENDOH M, SUSUKI T, et al. Optical spectroscopic study of thermal-energy charge transfer between He<sup>+</sup> and CO<sub>2</sub>[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3559-3563.
- [29] 谢维杰. 光谱解析低温等离子体中 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 的活性中间体及其环境化学行为[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 85-96. XIE Weijie. *Spectroscopic diagnostics of active species and their environmental chemical process of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> in cold plasma*[D]. Shanghai, China: Shanghai Jiao Tong University, 2008: 85-96.
- [30] TIMMERMANS E A H, JONKERS J, RODERO A, et al. The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy 2: plasmas at reduced pressure[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, 54(7): 1085-1098.
- [31] MENDEZ-MARTINEZ E F, REYES P G, OSORIO-GONZALEZ D, et al. Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies of low-pressure gas mixture of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>[J]. *Plasma Science and Technology*, 2010, 12(3): 314-319.
- [32] LING H, SHEN X K, HAN Y X, et al. Investigation of CO<sub>2</sub> gas breakdown using optical emission spectroscopy[J]. *Laser-based Micropackaging*, 2006, 6107: 61070A.
- [33] ZHANG H, LI X D, ZHU F S, et al. Plasma assisted dry reforming of methanol for clean syngas production and high-efficiency CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 114-119.
- [34] 张凯, 张帅, 高远, 等. 大气压 CO<sub>2</sub>/Ar 混合气体射频放电光学特性研究[J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(11): 3280-3286. ZHANG Kai, ZHANG Shuai, GAO Yuan, et al. Study on the optical characteristics of CO<sub>2</sub>/Ar radio-frequency discharge at atmospheric pressure[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(11): 3280-3286.
- [35] YAO C W, CHANG Z S, MA H C, et al. Experimental research on mode transitions of atmospheric pressure helium dielectric barrier discharge[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2016, 44(11): 2576-2588.
- [36] KRAMIDA A, RALCHENKO Y, READER J, et al. NIST atomic spectra database[EB/OL]. Gaithersburg, USA: National Institute of Standards and Technology, 2018.[2019-12-18]. <https://physics.nist.gov/asd>.



ZHANG Tianbo

张恬波

1996—, 女, 硕士生

主要从事低温等离子体能源转化的研究工作

E-mail: tbzhang113@foxmail.com



MU Haibao

Ph.D.

Associate professor

Corresponding author

穆海宝(通信作者)

1982—, 男, 博士, 副教授

主要从事电力设备状态诊断及低温等离子体应用的研究工作

E-mail: haibaomu@mail.xjtu.edu.cn