

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ CO₂/O₂

© 2019 г. L. Saidia^a, A. Belasri^a, S. Baadj^a, Z. Harrache^{a,*}

^a *Laboratoire de Physique des Plasmas, des Matériaux Conducteurs et leurs Applications (LPPMCA),
Département de Physique Energétique, Faculté de Physique,
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB,
POB 1505, El M'naouer 31000 Oran, Algeria*

*e-mail: harrache@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2018 г.

После доработки 21.08.2018 г.

Принята к публикации 20.09.2018 г.

Исследуется разложение молекул CO₂ в смеси CO₂/O₂ под действием импульсного газового разряда. Разработанная модель включала физико-химические процессы, протекающие в газоразрядной плазме углекислого газа, свойства электрической цепи разряда и решение уравнения Больцмана. Химические превращения в смеси CO₂/O₂ описывались с помощью 113 реакций и 21 химического соединения. С помощью численного расчета были получены временные зависимости электрических характеристик разряда и концентраций химических веществ. Также было исследовано влияние таких параметров, как давление газа, емкость диэлектрического слоя, напряжение разряда, начальная концентрация O₂ в смеси и частота следования импульсов на свойства разряда.

DOI: 10.1134/S0367292119050093

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время целью исследования ряда экспериментальных и теоретических работ являлась конверсия и расщепление углекислого газа [1–27], являющегося одним из основных парниковых газов земной атмосферы. В течение нескольких лет наблюдается рост интереса к плазменной конверсии этого парникового газа с помощью диэлектрического барьерного разряда (ДБР) [1–9], коронного разряда [10–12], СВЧ-разряда [13, 14], лазерного разряда [15, 16] и скользящей дуги [17, 18]. В лабораторных условиях CO₂ часто используется в газовых разрядах и различных газоразрядных устройствах. Молекула углекислого газа очень стабильна, обладая энергией диссоциации, равной 5.5 эВ [3]. Расщепление CO₂ можно описать брутто-реакцией CO₂ → CO + 1/2O₂, а столкновение с электроном является одним из основных процессов с участием молекулы углекислого газа. Начиная с 1920-х гг., этот процесс исследовался многими авторами как экспериментально, так и теоретически. Мосс и др. [10] проводили экспериментальные и расчетные исследования расщепления CO₂ в импульсном коронном разряде, где в качестве рабочего газа использовался чистый углекислый газ и смесь углекислого газа с аргоном. Основными целями их работы являлись: максимизация степени

конверсии CO₂ в CO и минимизация затрачиваемой на эту конверсию энергии. Мей и Ту [4] исследовали влияние параметров газового разряда (частоты импульсов, расхода углекислого газа, мощности разряда, длины разрядного промежутка, толщины диэлектрика) на степень конверсии CO₂ и энергоэффективность плазмы в цилиндрическом диэлектрическом барьерном разряде при комнатной температуре и атмосферном давлении. Козак и Богарц [3] исследовали диссоциацию CO₂ в неравновесной плазме диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении с использованием нульмерного моделирования, при котором учитывалось колебательное возбуждение молекулы CO₂ в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР). Они обнаружили, что колебательно возбужденные уровни не вносят значительного вклада в диссоциацию CO₂. В другой своей работе Козак и Богарц [13] моделировали конверсию углекислого газа в СВЧ-разряде для определения ее энергетической эффективности. Моделирование также производилось с использованием нульмерной модели. Ими было показано, что такие параметры плазмы как приведенное электрическое поле, плотность электронов и полная удельная энергия могут значительно влиять на эффективность конверсии CO₂. Аэрц и др. [1] исследовали расщепление углекис-

лого газа с помощью ДБР атмосферного давления в одиночных импульсах, а также влияние электронов на химический механизм расщепления CO_2 . Также авторы определили вклады в расщепление CO_2 различных веществ в плазме. Их расчеты показали, что основной вклад в диссоциацию CO_2 вносят электроны. Пондури с коллегами [2] анализировали диссоциацию углекислого газа в симметричном ДБР. Особенностью их модели был исчерпывающий учет колебательных состояний молекулы CO_2 . Расчеты, проделанные с использованием этой модели, показали, что наработка молекул CO происходит в основном в течение разрядных импульсов в реакциях диссоциации CO_2 электронным ударом. Миковины и др. [28] провели экспериментальное исследование отрицательного коронного разряда в чистом углекислом газе и смеси углекислого газа с кислородом. Ими было обнаружено увеличение концентрации озона и монооксида углерода в разрядном промежутке при увеличении начальной концентрации кислорода в исходной газовой смеси. Однако при концентрациях O_2 более 10% количество CO в разряде уменьшалось. В другой работе Миковины с соавторами [29] проводили исследования по определению степени влияния примесей кислорода и паров воды в углекислом газе на генерацию озона под действием отрицательного коронного разряда. Исследование механизмов колебательного возбуждения и диссоциации CO_2 через колебательно-возбужденные состояния в неравновесном газовом разряде было проведено Питанзой и др. [19]. Сильва с соавторами [14] исследовали конверсию CO_2 в CO и O импульсным СВЧ-разрядом в чистом CO_2 и смеси CO_2/N_2 . Результаты исследований показывают, что добавление азота приводит к значительному изменению скорости и эффективности конверсии CO_2 , а также величины поступательной и колебательной температур газа вдоль потока в разряде.

Исходя из приведенного выше анализа, в настоящей работе использовалась кинетическая модель для изучения временной динамики электрических характеристик разряда и изменения концентраций веществ в плазме. Также в данной работе изучалось влияние на разряд таких параметров как приложенное напряжение, давление газа, диэлектрическая емкость, доля O_2 в рабочей смеси и частота следования импульсов, а также влияние перечисленных параметров на динамику образования озона и монооксида углерода и конверсию CO_2 . Статья имеет следующую структуру: модель разряда описана в разд. 2. В разд. 3 представлены результаты расчета и их обсуждение. В разд. 4 подводится итог настоящей работы.

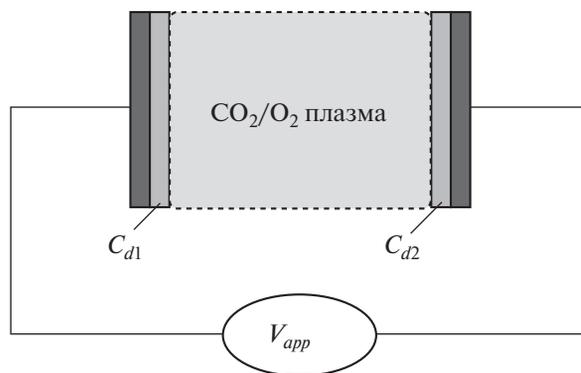


Рис. 1. Схема разряда, используемая в расчетах.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ РАЗРЯДА

В продолжение нашей предыдущей работы [30], в которой описывались физико-химические свойства плазмы молекулярного кислорода, и работ, посвященных моделированию диэлектрических барьерных разрядов [31, 32], в этой работе мы развили кинетическую модель для смеси CO_2/O_2 . Для определения основных химических реакций и физических процессов, управляющих свойствами разряда, использовалась нульмерная гидродинамическая модель. Знание основных процессов и реакций в разряде позволит предсказывать динамику расщепления CO_2 в зависимости от разрядных условий.

Электрическая схема разрядной ячейки приведена на рис. 1. Слой диэлектрика представлен двумя последовательно соединенными конденсаторами, с эквивалентной величиной емкости равной C_d (в дальнейшем – диэлектрической емкости). Приложенное к разрядной ячейке напряжение определяется следующим соотношением:

$$V_{app}(t) = V_g(t) + V_d(t), \quad (1)$$

где $V_g(t)$ и $V_d(t)$ – напряжения на границах плазмы и на диэлектриках, соответственно. Напряжение на диэлектриках можно определить из следующей формулы:

$$V_d(t) = \frac{1}{C_d} \int I(t) dt, \quad (2)$$

где C_d – диэлектрическая емкость.

Соотношение между током I и напряжением на границах плазмы V_g можно записать в виде:

$$I(t) = \frac{V_g(t)}{R_g(t)}. \quad (3)$$

Временная зависимость сопротивления разрядного промежутка $R_g(t)$ определяется соотношением:

$$R_g(t) = \frac{d}{Aen_e(t)\mu_e(t)}, \quad (4)$$

где e , $n_e(t)$ и $\mu_e(t)$ – заряд электрона, плотность электронов и подвижность электронов, соответственно, A – площадь поперечного сечения разряда в плоскости электродов, d – межэлектродное расстояние.

Система уравнений, описывающая электрическую цепь разряда и плазменную кинетику, решалась следующим образом: для заданного времени t уравнения плазменной кинетики, объединенные с уравнениями электрической цепи, решались методом Гира [33] на промежутке времени от t до $t + dt$.

Любая модель, построенная для предсказания наработки химических веществ в газовом разряде, должна содержать достаточное количество соединений и реакций. Для описания электрических и химических свойств CO_2/O_2 плазмы, в модель был включен полный набор процессов, включающий 21 соединение: e , O , O_2 , O_3 , C , CO , CO_2 , C_2O , O^+ , O_2^+ , CO^+ , CO_2^+ , O^- , O_2^- , O_3^- , CO_3^- , CO_4^- , $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(\text{a})$, $\text{O}_2(\text{b})$, CO_2^* (см. табл. 1) и 113 химических реакций между электронами, ионами и нейтральными частицами. Используемые химические реакции приведены в табл. 2. Константы скоростей для столкновений молекул с электронами в зависимости от приведенного электрического поля (E/N) определялись из решения однородного уравнения Больцмана для электронов с использованием пакета BOLSIG [34]. Эти константы можно записать в следующем виде:

$$K_i = \sqrt{\frac{2e}{m_0}} \int_0^\infty \sigma_i \epsilon f(\epsilon) d\epsilon, \quad (5)$$

где e , m , ϵ , и σ_i – заряд, масса и энергия электрона, а также сечение i -го процесса электронного столкновения соответственно; $f(\epsilon)$ – функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

Для газовой смеси CO_2/O_2 в ДБР основным механизмом расщепления углекислого газа является диссоциация электронным ударом, поэтому очень важно иметь информацию по величинам сечений столкновения электронов с молекулами. Эти сечения зависят как от энергии налетающей частицы (электрона), так и от молекулы, участвующей в столкновении. Набор сечений электронного возбуждения (R1 в табл. 2, рассматривались 3 электронно-возбужденных уровня с порогом возбуждения равным 6.23, 9.42 и 11.1 эВ) и ионизации (R2 в табл. 2) молекулы CO_2 был взят из базы данных Хаяши (см. сноску (а) в табл. 2). Выбор

Таблица 1. Соединения, учитываемые в кинетической схеме

| Электроны | e |
|------------------------|--|
| Нейтральные частицы | O , O_2 , O_3 , C , CO , CO_2 , C_2O |
| Положительные ионы | O^+ , O_2^+ , CO^+ , CO_2^+ |
| Отрицательные ионы | O^- , O_2^- , O_3^- , CO_3^- , CO_4^- |
| Возбужденные состояния | $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(\text{a})$, $\text{O}_2(\text{b})$, CO_2^* |

данных реакций является ключевым и обсуждался многими авторами в научной литературе. Например, в [2] при учете только диссоциации электронным ударом обнаружено, что расчетная степень конверсии была примерно на порядок величины ниже ее экспериментальных значений. При учете процессов электронного возбуждения с порогом 7 и 10.5 эВ Пондури и др. показали, что расчетное значение конверсии CO_2 оказалось неоправданно высоким. Важно отметить, что в настоящей работе не учитывалось колебательное возбуждение молекул, так как оно не вносит существенного вклада в диссоциацию CO_2 в ДБР [3]. Для столкновений электронов с молекулами кислорода (реакции 6, 7, 9 и 10 в табл. 2) использовались сечения ТРИНИТИ (см. сноску (б) в табл. 2).

Рассчитанные константы скоростей использовались как входные параметры химического модуля для расчета количества электронов, с помощью которых происходит образование и гибель различных соединений в плазме. Стоит отметить, что константы скоростей реакций 12–19, 25, 26, 28, 29, 47, 48, 50–52 (см. табл. 2) представлены как функции электронной температуры, которая рассчитывается по формуле: $T_e = \frac{2\epsilon}{3K_B}$, где средняя энергия электронов ϵ является функцией приведенного электрического поля [34] а K_B – константа Больцмана.

Для решения системы из 21-го кинетического уравнения был определен параметр C_i , который представлял собой произведение концентраций реагентов для каждой реакции

$$C_i = \prod_k [N_k], \quad (6)$$

где $k = 1, 2, 3, \dots$; $[N_k]$ – концентрация k -го реагента. Скорость изменения концентрации для любого соединения может быть записана в виде:

$$\frac{d[N]}{dt} = \sum k_i C_i - \sum k_j C_j, \quad (7)$$

где индексом i обозначаются реакции, ведущие к образованию соединения, а индексом j – к гибели соединения.

Таблица 2. Используемые в расчетах плазмохимические реакции и их константы скоростей. Константы скоростей выражены в $\text{см}^3/\text{с}$ для двухчастичных столкновений и в $\text{см}^6/\text{с}$ для трехчастичных. T_g – температура газа в Кельвинах (К), T_e – температура электронов в эВ

| No. | Реакция | Константа скорости | Ссылка |
|--|--|---|-----------------|
| 1. Реакции электронов с атомами и молекулами | | | |
| 1 | $e^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^* + e^-$ | В виде таблицы | 34 ^a |
| 2 | $e^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^+ + 2e^-$ | В виде таблицы | 34 ^a |
| 3 | $e^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e^-$ | 6.0×10^{-11} | 16 |
| 4 | $e^- + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O} + e^-$ | 3.0×10^{-11} | 16 |
| 5 | $e^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + 2e^-$ | 3.0×10^{-11} | 35 |
| 6 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + e^-$ | В виде таблицы | 34 ^b |
| 7 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + e^-$ | В виде таблицы | 34 ^b |
| 8 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + e^-$ | 5.9×10^{-12} | 36 |
| 9 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + 2e^-$ | В виде таблицы | 34 ^b |
| 10 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e^-$ | В виде таблицы | 34 ^b |
| 11 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + e^-$ | 2.0×10^{-9} | 16 |
| 12 | $e^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e^-$ | $2.34 \times 10^{-9} \times T_e^{1.03} \times \exp(-11.31/T_e)$ | 37 |
| 13 | $e^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O} + \text{O} + e^-$ | $1.41 \times 10^{-9} \times T_e^{0.22} \times \exp(-11.64/T_e)$ | 37 |
| 14 | $e^- + \text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O} + \text{O} + e^-$ | $6.86 \times 10^{-9} \times \exp(-4.66/T_e)$ | 37 |
| 15 | $e^- + \text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e^-$ | $2.34 \times 10^{-9} \times T_e^{1.03} \times \exp(-10.663/T_e)$ | 37 |
| 16 | $e^- + \text{O} \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + e^-$ | $4.54 \times 10^{-9} \times \exp(-2.36/T_e)$ | 38 |
| 17 | $e^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + 2e^-$ | $9.0 \times 10^{-9} \times T_e^{0.7} \times \exp(-13.6/T_e)$ | 39 |
| 18 | $e^- + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}^+ + 2e^-$ | $9.0 \times 10^{-9} \times T_e^{0.7} \times \exp(-11.6/T_e)$ | 37 |
| 19 | $e^- + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + e^-$ | $8.17 \times 10^{-9} \times \exp(-0.4/T_e)$ | 37 |
| 20 | $e^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + e^-$ | 5.0×10^{-9} | 36 |
| 2. Реакции прилипания электрона | | | |
| 21 | $e^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$ | 6.565×10^{-12} | 40 |
| 22 | $e^- + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$ | $8.0 \times 10^{-15} \times (T_g/300)$ | 16 |
| 23 | $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$ | 5.276×10^{-11} | 30 |
| 24 | $e^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{M}$ | 2.0×10^{-30} | 28 |
| 25 | $e^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$ | $4.19 \times 10^{-9} \times T_e^{-1.376} \times \exp(-5.19/T_e)$ | 37 |
| 26 | $e^- + \text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$ | $4.19 \times 10^{-9} \times T_e^{-1.376} \times \exp(-4.54/T_e)$ | 37 |
| 27 | $e^- + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}^- + \text{M}$ | 1.0×10^{-31} | 16 |
| 28 | $e^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^-$ | $9.76 \times 10^{-8} \times T_e^{-1.309} \times \exp(-1.007/T_e)$ | 36 |
| 29 | $e^- + \text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{M}$ | $5.0 \times 10^{-31} \times T_e^{-0.5}$ | 3 |
| 3. Реакции ассоциативного отлипания | | | |
| 30 | $\text{O}^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_3 + e^-$ | 1.5×10^{-10} | 41 |
| 31 | $\text{O}^- + \text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O}_3 + e^-$ | 6.9×10^{-10} | 42 |

Таблица 2. Продолжение

| №. | Реакция | Константа скорости | Ссылка |
|---|--|--|--------|
| 32 | $O^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O + e^-$ | 6.9×10^{-10} | 43 |
| 33 | $O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$ | 1.0×10^{-12} | 44 |
| 34 | $O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$ | 5.0×10^{-10} | 30, 45 |
| 35 | $O^- + M \rightarrow O + M + e^-$ | 4.0×10^{-12} | 44 |
| 36 | $O^- + CO \rightarrow CO_2 + e^-$ | 5.5×10^{-10} | 35 |
| 37 | $O^- + C \rightarrow CO + e^-$ | 5.0×10^{-10} | 46 |
| 38 | $O^- + O_3 \rightarrow 2O_2 + e^-$ | 3.0×10^{-10} | 47 |
| 39 | $O_2^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$ | 2.0×10^{-10} | 48 |
| 40 | $O_2^- + O_2 \rightarrow 2O_2 + e^-$ | 2.18×10^{-18} | 49 |
| 41 | $O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$ | 3.3×10^{-10} | 37 |
| 42 | $O_3^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_3 + e^-$ | 2.3×10^{-11} | 49 |
| 43 | $O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$ | 3.0×10^{-10} | 36 |
| 44 | $O_3^- + O_3 \rightarrow 3O_2 + e^-$ | 3.0×10^{-10} | 44 |
| 45 | $CO_3^- + CO \rightarrow 2CO_2 + e^-$ | 5.0×10^{-13} | 15 |
| 4. Реакции электрон-ионной рекомбинации | | | |
| 46 | $e^- + O_2^+ + M \rightarrow O_2 + M$ | 1.0×10^{-26} | 49 |
| 47 | $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O$ | $2.0 \times 10^{-7} \times T_e^{-0.5}$ | 36 |
| 48 | $e^- + O_2^+ \rightarrow O + O$ | $6.0 \times 10^{-7} \times T_g^{-0.5} \times T_e^{-0.5}$ | 15 |
| 49 | $e^- + O^+ + M \rightarrow O + M$ | 1.0×10^{-26} | 49 |
| 50 | $e^- + CO_2^+ \rightarrow CO + O$ | $2.0 \times 10^{-5} \times T_g^{-1} \times T_e^{-0.5}$ | 15 |
| 51 | $e^- + CO_2^+ \rightarrow C + O_2$ | $3.939 \times 10^{-7} \times T_e^{-0.4}$ | 1 |
| 52 | $e^- + CO^+ \rightarrow C + O$ | $3.683 \times 10^{-8} \times T_e^{-0.55}$ | 1 |
| 5. Реакции ион-ионной рекомбинации | | | |
| 53 | $O^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O$ | $2.6 \times 10^{-8} \times (T_g/300)^{-0.44}$ | 36 |
| 54 | $O^- + O^+ \rightarrow 2O$ | 4.0×10^{-8} | 37 |
| 55 | $O^- + CO^+ \rightarrow O + CO$ | 2.0×10^{-7} | 50 |
| 56 | $O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2$ | 2.0×10^{-7} | 37 |
| 57 | $O_2^- + O^+ + M \rightarrow O_3 + M$ | 2.0×10^{-25} | 49 |
| 58 | $O_2^- + O^+ \rightarrow O + O_2$ | 2.7×10^{-7} | 37 |
| 59 | $O_2^- + CO_2^+ \rightarrow O_2 + CO + O$ | 6.0×10^{-7} | 16 |
| 60 | $O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_3$ | 2.0×10^{-7} | 41 |
| 61 | $CO_3^- + O_2^+ \rightarrow CO_2 + O_2 + O$ | 3.0×10^{-7} | 15 |
| 62 | $CO_3^- + CO_2^+ \rightarrow 2CO_2 + O$ | 5.0×10^{-7} | 15 |
| 63 | $CO_4^- + O_2^+ \rightarrow CO_2 + 2O_2$ | 3.0×10^{-7} | 15 |

Таблица 2. Продолжение

| No. | Реакция | Константа скорости | Ссылка |
|---|--|---|--------|
| 64 | $\text{CO}_4^- + \text{CO}_2^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{O}_2$ | 5.0×10^{-7} | 16 |
| 6. Реакции ионов с атомами и молекулами | | | |
| 65 | $\text{O}_2^+ + \text{C} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$ | 5.2×10^{-11} | 46 |
| 66 | $\text{O}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$ | 9.4×10^{-10} | 1 |
| 67 | $\text{O}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CO}_2^+$ | 4.5×10^{-10} | 35 |
| 68 | $\text{O}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{O} + \text{CO}^+$ | $4.9 \times 10^{-12} (T_g/300)^{0.5} \exp(-4580/T_g)$ | 46 |
| 69 | $\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$ | $1.9 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{-0.5}$ | 35 |
| 70 | $\text{O}^+ + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^+$ | 1.0×10^{-10} | 51 |
| 71 | $\text{CO}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$ | 1.64×10^{-10} | 1 |
| 72 | $\text{CO}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$ | 9.62×10^{-11} | 1 |
| 73 | $\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$ | 5.30×10^{-11} | 1 |
| 74 | $\text{CO}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$ | 1.20×10^{-10} | 1 |
| 75 | $\text{CO}^+ + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}^+$ | 1.40×10^{-10} | 1 |
| 76 | $\text{CO}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{CO}$ | 1.0×10^{-9} | 1 |
| 77 | $\text{O}^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$ | 3.0×10^{-11} | 42 |
| 78 | $\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{M}$ | $1.11 \times 10^{-30} \times (T_g/300)^{-1}$ | 36 |
| 79 | $\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{M}$ | 9.0×10^{-29} | 40 |
| 80 | $\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$ | 5.3×10^{-10} | 52 |
| 81 | $\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$ | 3.3×10^{-10} | 53 |
| 82 | $\text{O}_2^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{M}$ | 1.0×10^{-29} | 16 |
| 83 | $\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$ | 4.0×10^{-10} | 41 |
| 84 | $\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$ | 1.0×10^{-10} | 36 |
| 85 | $\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}^-$ | 1.0×10^{-13} | 47 |
| 86 | $\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$ | 8.0×10^{-11} | 15 |
| 87 | $\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$ | 2.0×10^{-10} | 16 |
| 88 | $\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{O}^-$ | 1.4×10^{-11} | 35 |
| 89 | $\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3^-$ | 1.4×10^{-11} | 35 |
| 90 | $\text{CO}_4^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3^- + \text{O}_2$ | 1.0×10^{-10} | 16 |
| 7. Реакции между нейтральными частицами | | | |
| 91 | $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ | $2.41 \times 10^{-31} \times T_g^{-0.63}$ | 30, 45 |
| 92 | $\text{O} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$ | $2.15 \times 10^{-34} \times \exp(345/T_g)$ | 36 |
| 93 | $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ | $1.81 \times 10^{-33} \times (T_g/300)^{-1.2}$ | 1 |
| 94 | $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$ | $3.1 \times 10^{-14} \times T_g^{0.75} \exp(-1575/T_g)$ | 16 |

Таблица 2. Окончание

| №. | Реакция | Константа скорости | Ссылка |
|-----|--|---|--------|
| 95 | $O + CO_2 \rightarrow CO + O_2$ | $2.8 \times 10^{-11} \times \exp(-26500/T_g)$ | 35 |
| 96 | $O + CO + M \rightarrow CO_2 + M$ | $8.2 \times 10^{-34} \times \exp(-1510/T_g)$ | 16 |
| 97 | $O + C + M \rightarrow CO + M$ | $2.136 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-3.08} \times \exp(-2114/T_g)$ | 3 |
| 98 | $O + C_2O \rightarrow CO + CO$ | 5.0×10^{-11} | 3 |
| 99 | $O_2 + CO \rightarrow CO_2 + O$ | $4.2 \times 10^{-12} \times \exp(-24000/T_g)$ | 35 |
| 100 | $O_2 + C \rightarrow CO + O$ | 3.0×10^{-11} | 16 |
| 101 | $O_2 + C_2O \rightarrow CO_2 + CO$ | 3.3×10^{-13} | 16 |
| 102 | $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$ | $4.12 \times 10^{-10} \times \exp(-11430/T_g)$ | 35 |
| 103 | $CO_2 + M \rightarrow CO + O + M$ | $3.91 \times 10^{-10} \times \exp(-49430/T_g)$ | 47 |
| 104 | $CO_2 + O + O \rightarrow O_2 + CO_2$ | 1.04×10^{-32} | 16 |
| 105 | $CO_2 + O + CO \rightarrow CO_2 + CO_2$ | 1.1×10^{-35} | 16 |
| 106 | $CO_2 + C \rightarrow CO + CO$ | 1.0×10^{-15} | 44 |
| 107 | $CO + C + M \rightarrow C_2O + M$ | 6.5×10^{-32} | 16 |
| 108 | $O_2(a) + O \rightarrow O_2 + O$ | 7.0×10^{-16} | 46 |
| 109 | $O_2(a) + O(^1D) \rightarrow O + O_2(b)$ | 5.0×10^{-11} | 42 |
| 110 | $O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2(a)$ | $3.79 \times 10^{-16} \times (300/T_g)^{-2.4} \times \exp(-281/T_g)$ | 54 |
| 111 | $O_2 + O(^1D) \rightarrow O + O_2(a)$ | 1.0×10^{-12} | 49 |
| 112 | $O(^1D) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ | 2.0×10^{-34} | 55 |
| 113 | $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ | 2.3×10^{-11} | 42 |

Note: ^a – сечения Хаяши, база данных froxLxCat: <https://fr.lxcat.net>;

^b – сечения ТРИНИТИ, база данных froxLxCat: <https://fr.lxcat.net>

Таблица 3. Разрядные параметры, использованные в данной работе

| Разрядный параметр | Значения |
|---|--|
| Состав газовой смеси | CO_2/O_2 с содержанием O_2 2%, 4%, 10% |
| Давление p (Торр) | 400, 500, 600, 760, 900 |
| Амплитуда прикладываемого напряжения V_{max} (кВ) | 4, 5, 6, 7, 8 |
| Частота импульсов ω (кГц) | 20, 50, 100, 200 |
| Диэлектрическая емкость C_d (пФ) | 100, 230, 500, 1000, 2000 |
| Температура газа (К) | 300 |
| Затравочная концентрация электронов (cm^{-3}) | 10^9 |
| Длина разрядного промежутка d (см) | 0.4 |
| Площадь электродов (cm^2) | 1 |
| Форма прикладываемого напряжения | $V_{app}(t) = V_{max} \sin(\omega t)$ |

Система кинетических уравнений состояла из 10 уравнений, включающих заряженные частицы, и 11 уравнений для нейтральных и возбужденных частиц.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этом разделе обсуждаются основные механизмы конверсии CO_2 и временная динамика электрических и химических характеристик, по-

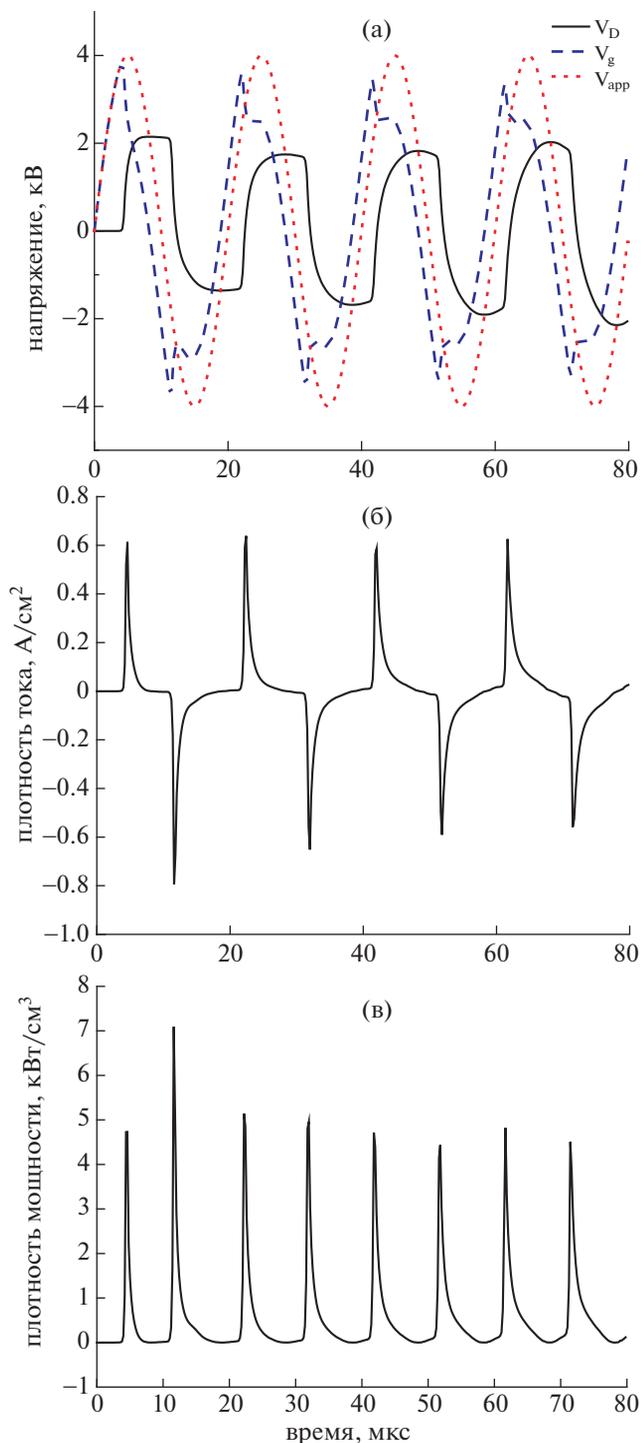


Рис. 3. Временная динамика электрических параметров: разрядные напряжения: V_D , V_{app} и V_g , (а); плотность электрического тока (б); плотность мощности (в).

значения около 10^{14} см^{-3} в конце разрядного периода. Концентрации O и CO проявляют схожее поведение и достигают к концу разрядного периода величины $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Тем не менее, кон-

центрация CO_2 во время разряда остается практически постоянной. Результаты, приведенные на рис. 4б, 4в и 4г, показывают временную зависимость концентраций отрицательно и положительно заряженных частиц. Из рис. 4б видно, что после фазы пробоя увеличивается концентрация ионов O^- , достигая значения $3.77 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а затем падает вследствие рекомбинации и процессов ассоциативного отлипания. Из рис. 4г следует, что ионы O_2^+ являются основными положительно заряженными частицами в разряде с максимальной концентрацией около $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. На рис. 4д приведены концентрации возбужденных частиц. Концентрация возбужденных молекул CO_2 в плазме достигает величины $1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ к концу разрядного периода. Концентрации O_2 (а) и O_2 (б) в максимуме достигают значений 2.8×10^{14} and $5.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Наименьшее изменение концентрации во время разряда показывает $\text{O}(^1\text{D})$, концентрация которого к концу разрядного периода составляет $1.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Стоит отметить, что рассчитанные концентрации, приведенные в данном разделе, количественно соответствуют многим экспериментальным и расчетным работам [1, 5].

3.4. Параметрическое исследование

В этом разделе описывается влияние некоторых разрядных условий, перечисленных ниже, на степень конверсии CO_2 — наиболее важного параметра, который определяется в каждом исследовании расщепления CO_2 и используется для сравнения эффективности различных методов конверсии. Степень конверсии определялась по отношению изменения концентрации CO_2 к своему начальному значению

$$C_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{[\text{CO}_2]_0 - [\text{CO}_2](t)}{[\text{CO}_2]_0} \times 100, \quad (8)$$

где $[\text{CO}_2]_0$ — начальная концентрация углекислого газа в газовой смеси, $[\text{CO}_2](t)$ — концентрация CO_2 в момент времени t .

Доли озона и монооксида углерода определялись по следующим формулам:

$$R_{\text{O}_3} (\%) = \frac{[\text{O}_3](t)}{N_T} \times 100, \quad (9)$$

$$R_{\text{CO}} (\%) = \frac{[\text{CO}](t)}{[\text{CO}_2]_0} \times 100, \quad (10)$$

где $[\text{O}_3](t)$, $[\text{CO}](t)$ — концентрации озона и монооксида углерода в момент времени t , N_T — полная плотность газовой смеси.

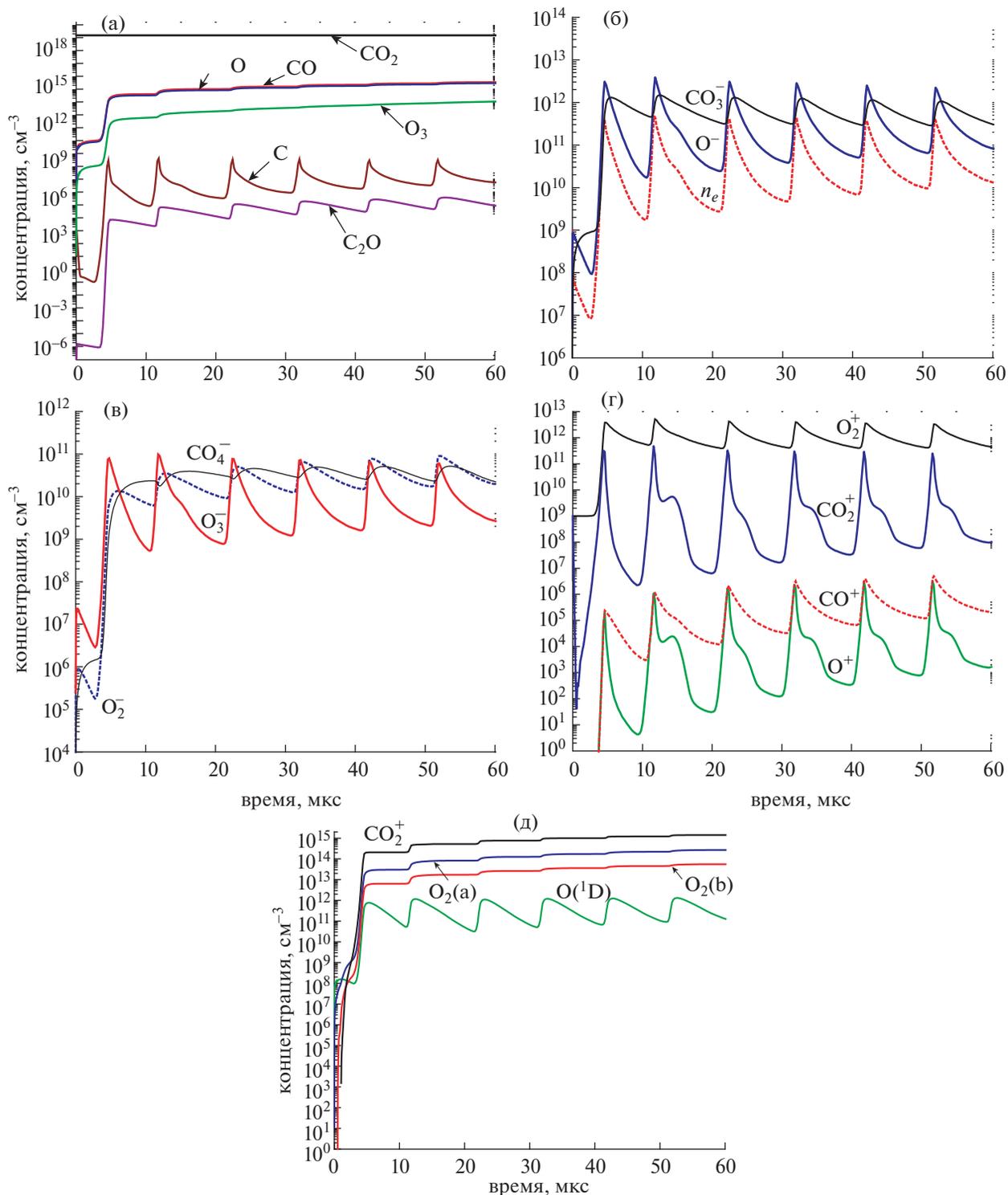


Рис. 4. Временные зависимости концентраций основных соединений в разряде: нейтральные частицы (а); отрицательно заряженные частицы (б) и (в); положительно заряженные частицы (г); возбужденные частицы (д).

3.4.1. Влияние прикладываемого напряжения.

На рис. 5 приведены рассчитанная плотность разрядного тока, степень конверсии углекислого газа, доли CO и O₃, а также их концентрации при

различных значениях приложенного напряжения. Все данные приведены для смеси CO₂/O₂ (4%), с частотой импульсов 50 кГц, давления газа 500 Торр, диэлектрической емкости 230 пФ и

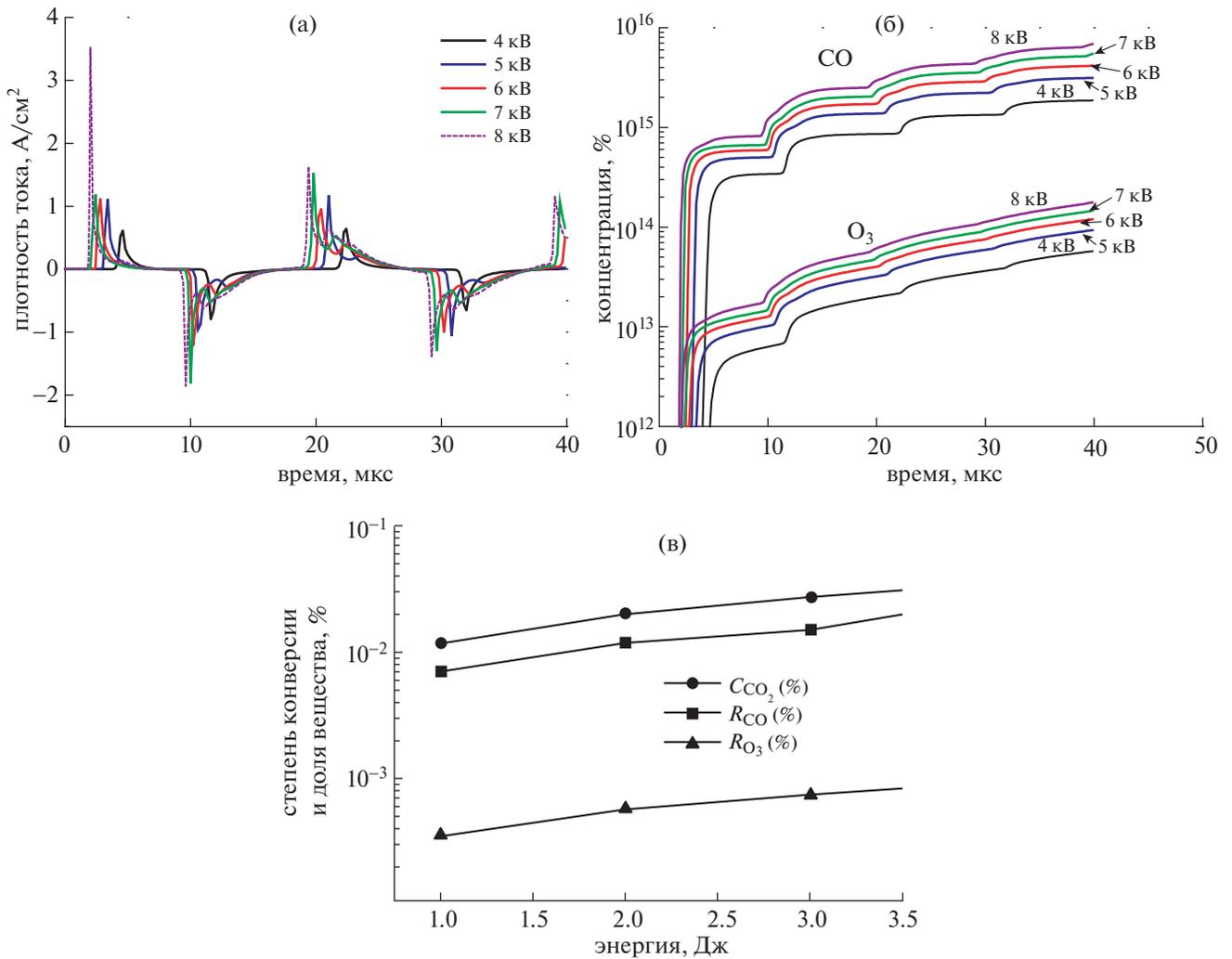


Рис. 5. Временная динамика плотности разрядного тока (а), концентрации озона и монооксида углерода (б) для различных приложенных напряжений — 4, 5, 6, 7 и 8 кВ. Динамика долей озона и монооксида углерода и степень конверсии углекислого газа от вложенной в разряд энергии (в).

температуры газа 300 К. Как показано на рис. 5а амплитуда плотности тока сильно зависит от времени пробоя, который протекает за очень короткое время. Амплитуда плотности тока возрастает при увеличении вкладываемой в разряд мощности, а ее максимальное значение прямо пропорционально росту прикладываемого напряжения и достигает значения приблизительно равного $3.5 A/cm^2$ при 8 кВ. Влияние прикладываемого напряжения на концентрации озона и монооксида углерода приведены на рис. 5б. Можно заметить, что приведенные концентрации прямо пропорциональны величине приложенного напряжения, т.е. концентрации озона и монооксида углерода увеличиваются с ростом приложенного напряжения. На рис. 5в представлена зависимость степени конверсии CO_2 и долей CO и O_3 от вложенной в плазму энергии. Согласно получен-

ным результатам, приведенные значения демонстрируют небольшой рост с увеличением приложенного напряжения. Для напряжения 8 кВ типичная степень конверсии CO_2 составила 0.036%.

3.4.2. Влияние полного давления смеси. Влияние давления смеси на плотность тока, степень конверсии CO_2 , доли CO и O_3 , изучалось при следующих условиях: частота импульсов — 100 кГц, $V_{app} = 7$ кВ, $C_d = 230$ пФ, температура газа — 300 К, содержание кислорода в углекислом газе — 4%. Полученные данные приведены на рис. 6. Можно заметить, что длительность разряда и плотность разрядного тока сильно зависят от полного давления смеси. Из рис. 6а следует, что плотность тока уменьшается с увеличением давления газа, это происходит из-за увеличения скорости процессов прилипания электронов. Для более низкого давления газа, равного 400 Торр, амплитуда плотно-

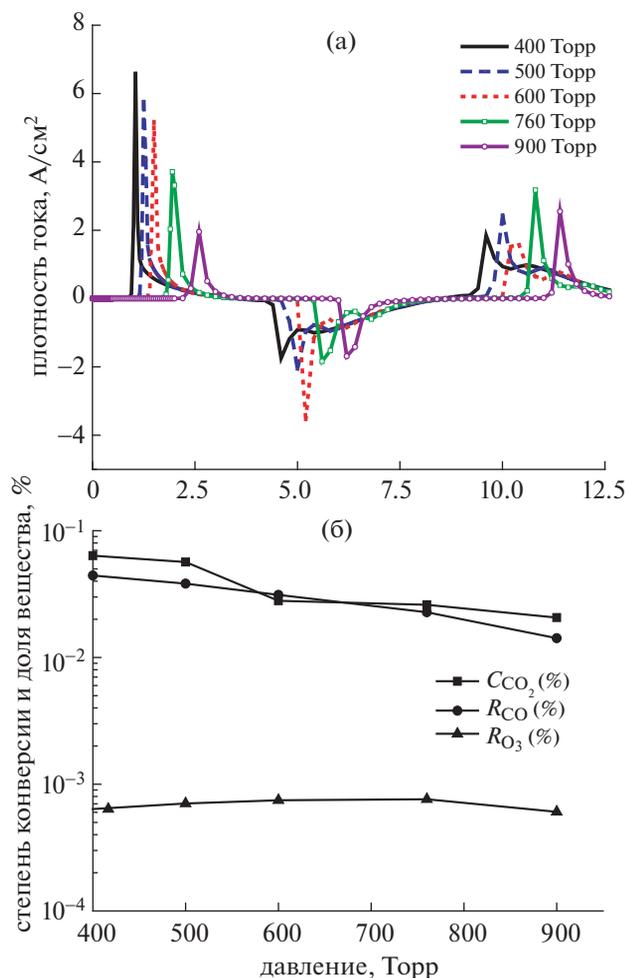


Рис. 6. Эволюция во времени плотности разрядного тока для различных давлений: 400, 500, 600, 760 и 900 Торр (а). Изменение долей озона и монооксида углерода, а также степени конверсии CO_2 в зависимости от давления газа.

сти тока составила 6.5 A/cm^2 . Степень конверсии CO_2 и доли CO и O_3 в зависимости от давления газа приведены на рис. 6б. Из приведенных данных видно, что степень конверсии CO_2 и доля CO уменьшаются при увеличении давления газа. Наибольшая степень конверсии достигается при наименьшем давлении (400 Торр). Для этого давления степень конверсии CO_2 составила 0.063%. На долю озона полное давление газовой смеси практически не оказывает влияния, и она ведет себя как постоянная величина.

3.4.3. Влияние величины диэлектрической емкости. Расчеты, представленные в этом разделе, выполнены для комнатной температуры газа, частоты разрядных импульсов 50 кГц, давления газа 500 Торр, $V_{app} = 4 \text{ кВ}$ и содержания кислорода в исходной смеси – 4%. На рис. 7а приведены временные зависимости концентраций O_3 и CO .

Приведенные концентрации увеличиваются с ростом величины диэлектрической емкости. Также можно отметить, что концентрация CO выше концентрации O_3 во время разряда. Степень конверсии CO_2 , а также доли CO и O_3 от величины диэлектрической емкости приведены на рис. 7б. Данные величины, как и приведенные ранее концентрации CO и O_3 , увеличиваются с ростом величины диэлектрической емкости. Наибольшего значения 0.145% степень конверсии CO_2 достигает при 2000 пФ.

3.4.4. Влияние содержания кислорода в исходной смеси. Изучение влияния содержания молекулярного кислорода в исходной смеси на концентрации монооксида углерода и озона, а также на степень конверсии CO_2 проводилось при следующих условиях: $V_{app} = 6 \text{ кВ}$, $C_d = 230 \text{ пФ}$, давление газа – 500 Торр, температура газа – 300 К, частота импульсов – 50 кГц. Полученные данные представлены на рис. 8а и рис. 8б. Из приведенных данных видно, что концентрация озона растет с ростом содержания кислорода в смеси, в то время как концентрация монооксида углерода, наоборот, падает. Степень конверсии углекислого газа, представленная на рис. 8б, растет с увеличением начального содержания кислорода в смеси и достигает максимального значения 0.016% при наибольшем начальном содержании кислорода.

3.4.5. Влияние частоты следования импульсов. Исследование влияния частоты разрядных импульсов на разрядные характеристики проводилось при следующих условиях: $V_{app} = 6 \text{ кВ}$, $C_d = 230 \text{ пФ}$, давление газа – 500 Торр, температура газа – 300 К, начальное содержание O_2 в CO_2 – 4%. Частота импульсов варьировалась в диапазоне от 20 до 200 кГц. Данный диапазон частот являлся исчерпывающим для настоящего исследования. На рис. 9а и рис. 9б представлены зависимости концентраций монооксида углерода и озона, степени конверсии CO_2 и доли CO и O_3 в зависимости от частоты импульсов. Из приведенных данных видно, что увеличение частоты приводит к увеличению концентраций CO и O_3 , а также, что при частоте 200 кГц концентрации CO и O_3 быстро достигают равновесного значения. Доля CO остается практически неизменной при изменении частоты импульсов, в то время как доля O_3 немного уменьшается в начале, выходя затем на стационарное значение. Степень конверсии CO_2 увеличивается с ростом частоты импульсов. Особенно сильный рост наблюдается на начальном участке кривой (до 100 кГц). Наибольшее значение степени конверсии принимает при максимальной частоте импульсов – 200 кГц.

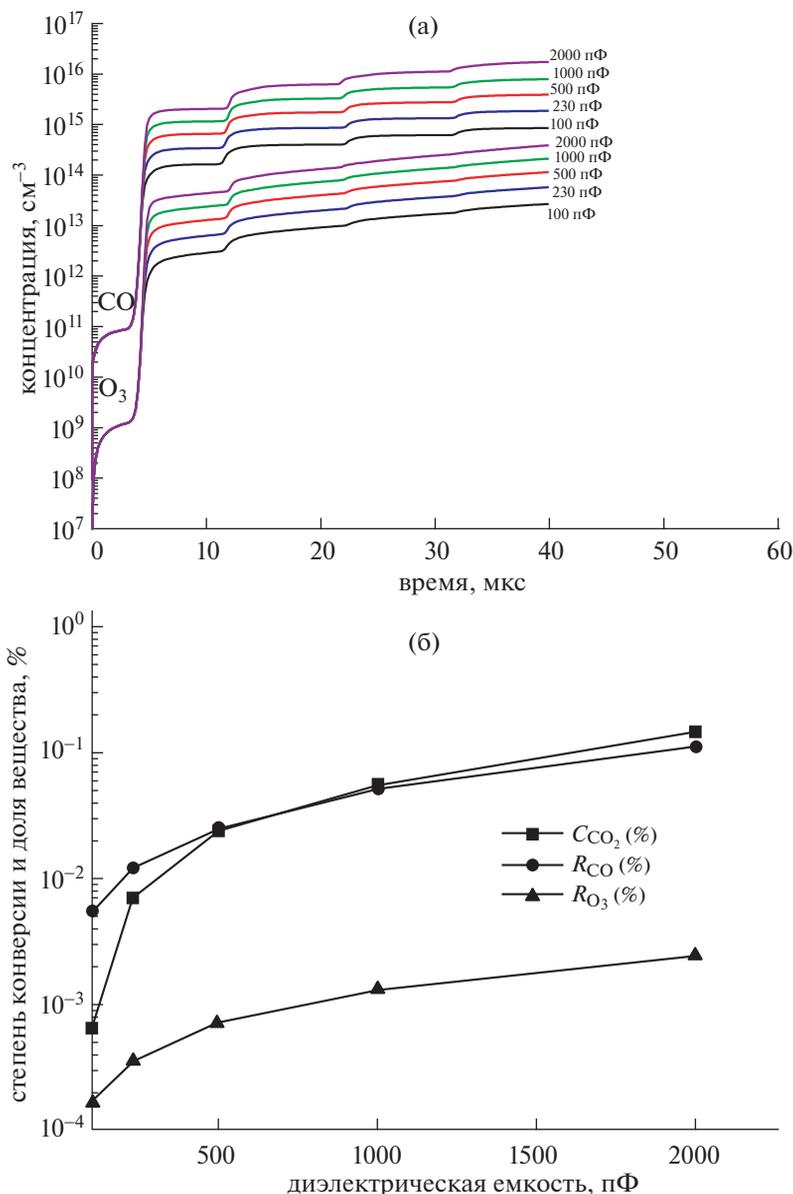


Рис. 7. Временная динамика концентраций O_3 и CO для различных величин диэлектрической емкости: 100, 230, 500, 1000 и 2000 пФ (а). Изменение долей озона и монооксида углерода, а также степени конверсии углекислого газа в зависимости от величины диэлектрической емкости (б).

4. ВЫВОДЫ

В данной работе использовался электро-кинетический подход к исследованию однородного импульсного разряда в смеси CO_2/O_2 с типичными рабочими параметрами. Данный подход основан на пространственно однородной модели разряда (нульмерная модель), включающей плазмохимию, электрическую цепь разряда и модуль для решения уравнений Больцмана. Была исследована временная динамика некоторых электрических и химических характеристик разрядной

плазмы с целью более глубокого понимания кинетических процессов в плазме и управления разложением и конверсией CO_2 в разряде. Также было изучено влияние таких параметров как приложенное напряжение, давление газа, величина диэлектрической емкости, содержание кислорода в смеси и частота следования импульсов на поведение разряда. Дополнительно было проанализировано влияние перечисленных параметров на степень конверсии CO_2 и образование CO и O_3 . В соответствии с представленными в данной работе результатами можно заключить:

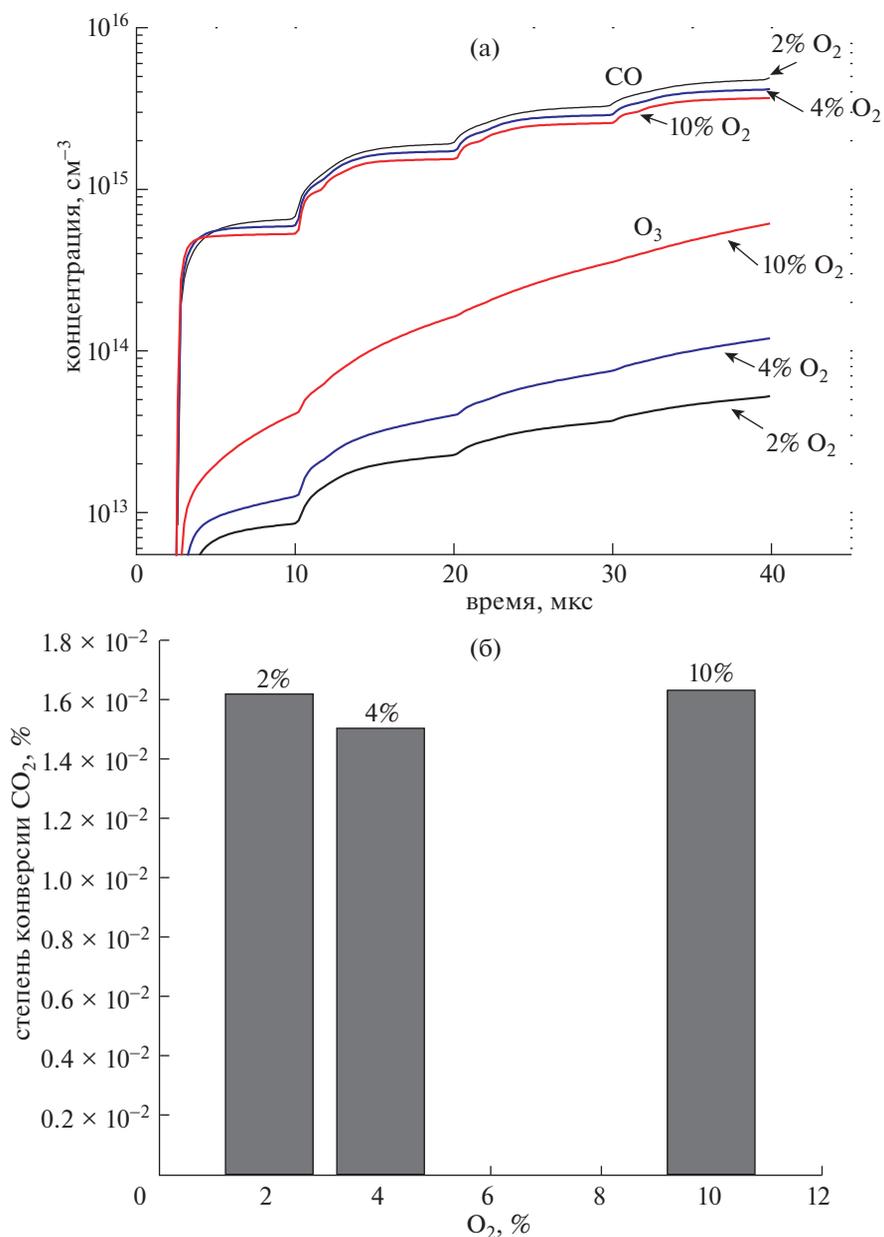


Рис. 8. Эволюция во времени концентраций озона и монооксида углерода для различного содержания молекулярного кислорода в смеси CO₂/O₂: 2%, 4% и 10% (а). Степень конверсии углекислого газа в зависимости от содержания кислорода в смеси (б).

1. Атомарный кислород и монооксид углерода являются основными соединениями, образующимися во время разряда в смеси CO₂/O₂. В течение разряда они демонстрируют одинаковую временную динамику.

2. Более высокие значения степени конверсии CO₂ и долей O₃ и CO могут быть достигнуты путем увеличения приложенного напряжения, величины диэлектрической емкости и уменьшения давления газа.

3. Степень конверсии CO₂ прямо пропорциональна увеличению частоты разрядных импульсов в противоположность доле O₃.

4. Влияние давления газовой смеси на долю озона пренебрежимо мало. Также частота разрядных импульсов показывает малую степень влияния на долю монооксида углерода. Степень конверсии CO₂ сильно зависит от величины диэлектрической емкости.

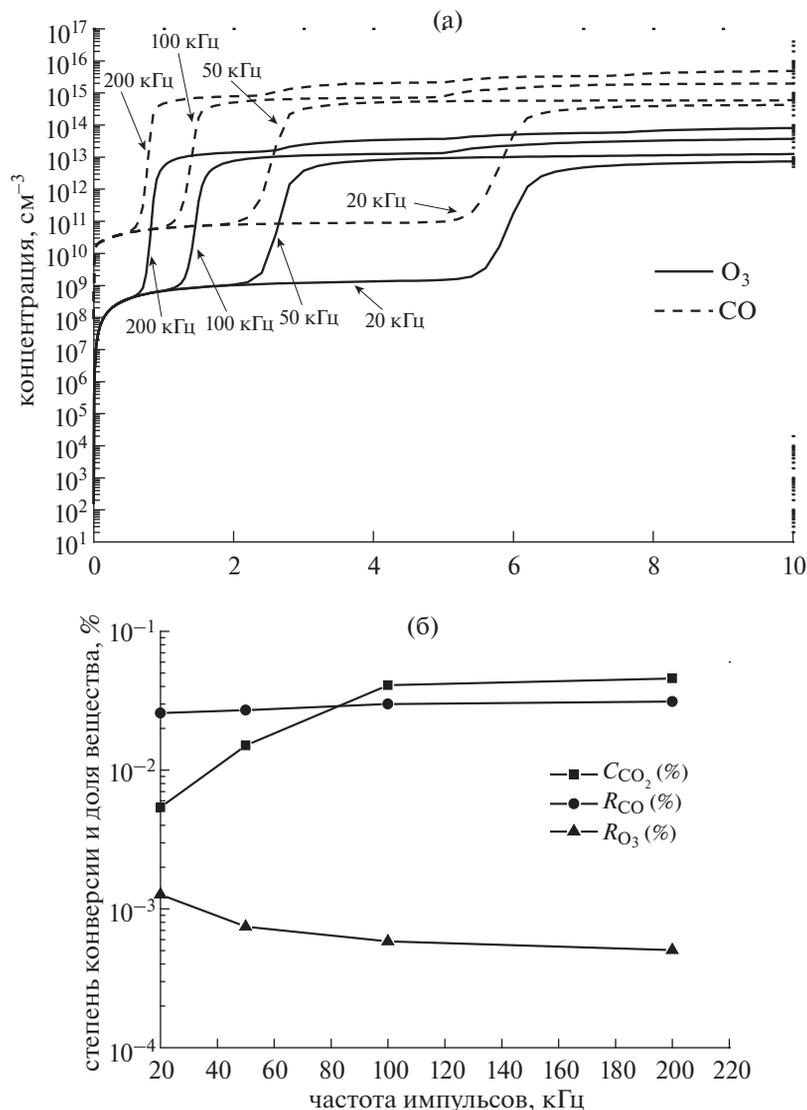


Рис. 9. Временные зависимости концентраций озона и монооксида углерода для различных частот следования разрядных импульсов: 20, 50, 100 и 200 кГц (а). Изменение долей озона и монооксида углерода, а также степени конверсии CO_2 в зависимости от частоты импульсов (б).

Результаты, представленные в данной работе, могут улучшить понимание механизмов конверсии углекислого газа в смесях CO_2/O_2 под действием газового разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aerts R., Martens T., Bogaerts A. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 23257.
2. Ponduri S., Becker M.M., Wetzel S., van de Sanden M.C.M., Loffhagen D., Engeln R. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 093301.
3. Kozák T., Bogaerts A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2014. V. 23. P. 045004.
4. Mei D., Tu X. // Journal of CO_2 Utilization. 2017. V. 19. P. 68.
5. Aerts R., Somers W., Bogaerts A. // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 702.
6. Brehmer F., Wetzel S., Van de Sanden M.C.M., Engeln R. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 123303.
7. Ramakers M., Michiels I., Aerts R., Meynen V., Bogaerts A. // Plasma Process. Polym. 2015. V. 12. P. 755.
8. Snoeckx R., Heijckers S., Van Wesenbeeck K., Lenaerts S., Bogaerts A. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 999.
9. Ozkan A., Dufour T., Bogaerts A., Reniers F. // Plasma Sour. Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 045016.
10. Moss M.S., Yanallah K., Allen R.W.K., Pontiga F. // Plasma Sour. Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 035009.
11. Horvath G., Skalny J.D., Mason N.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 225207.
12. Xu W.W., Ming-Wei L., Gen-Hui X., Yi-Ling T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 8310.

13. *Kozák T., Bogaerts A.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2015. V. 24. P. 015024.
14. *Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2014. V. 23. P. 025009.
15. *Hokazono H., Fujimoto H.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 1585.
16. *Cenian A., Chernukho A., Borodin V., Sliwinski G.* // Contrib. Plasma Phys. 1994. V. 34. P. 25.
17. *Wang W., Berthelot A., Kolev S., Tu X., Bogaerts A.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 065012.
18. *Wang W., Mei D., Tu X., Bogaerts A.* // Chemical Engineering Journal. 2017. V. 330. P. 11.
19. *Pietanza L.D., Colonna G., Ammando G.D., Laricchiuta A., Capitelli M.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2015. V. 24. P. 042002.
20. *Paulussen S., Verheyde B., Tu X., De Bie C., Martens T., Petrovic D., Bogaerts A., Sels B.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 034015.
21. *Yu Q., Kong M., Liu T., Fei J., Zheng X.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. P. 153.
22. *Ozkan A., Dufour T., Arnoult G., DeKeyser P., Bogaerts A., Reniers F.* // Journal of CO₂ Utilization. 2015. V. 9. P. 74.
23. *SooBak M., KyunIm S., Cappelli M.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2015. V. 43. P. 1002.
24. *Bogaerts A., Kozak T., Van Laer K., Snoeckx R.* // Faraday Discuss. 2015. V. 183. P. 217.
25. *Ozkan A., Dufour T., Silva T., Britun N., Snyders R., Bogaerts A., Reniers F.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 025013.
26. *Berthelot A., Bogaerts A.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 045022.
27. *Taylan O., Berberoglu H.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2015. V. 24. P. 015006.
28. *Mikoviny T., Kocan M., Matejcik S., Mason N.J., Skalny J.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 64.
29. *Mikoviny T., Skalny J.D., Orszagh J., Mason N.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 6646.
30. *Benyamina M., Belasri A., Khodja K.* // Ozone: Science and Engineering. 2014. V. 36. P. 253.
31. *Belasri A., LarbiDahoBachir N., Harrache Z.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2013. V. 33. P. 131.
32. *Belasri A., Harrache Z.* // Phys. Plasmas. 2010. V. 17. P. 123501.
33. *Gear C.W.* Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
34. See <http://www.siglo-kinema.com> for BOLSIG+, KINEMA Software, P.O. Box 1147, 236 N. Washington St., Monument, CO 80132 USA.
35. *Beuthe T.G., Chang J.S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 4997.
36. *Mennad B., Harrache Z., Amir Aid D., Belasri A.* // Current Applied Physics. 2010. V. 10. P. 1391.
37. *Gudmundsson J.T., Thorsteinnsson E.G.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2007. V. 16. P. 399.
38. *Gudmundsson J.T.* Technical Report RH-21-2002, Science Institute, University of Iceland, 2002.
39. *Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A., Hess D.W.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 1546.
40. *Hokazono H., Obara M., Midorikawa K., Tashiro H.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 6850.
41. *Braginskiy O.V., Vasilieva A.N., Klopovskiy K.S., Kovaliev A.S., Lopaev D.V., Proshina O.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 3609.
42. *Starik A.M., Loukhovitski B.I., Chernukho A.P.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 2012. V. 21. P. 035015.
43. *Aleksandrov N.L.* // Sov. Phys. Tech. Phys. 1978. V. 23. P. 806.
44. *Cenian A., Chernukho A., Borodin V.* // Contrib. Plasma Phys. 1995. V. 35. P. 273.
45. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Y., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sour. Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 207.
46. *Woodall J., Agundez M., Markwick-Kemper A.J., Millar Astron T.J.* // Astrophys. 2007. V. 466. P. 1197.
47. *Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. R25.
48. *Kozlov S.I., Vlaskov V.A., Smirnova N.V.* // Sou. Space Res. 1988. V. 26. P. 738.
49. *Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. P. 1421.
50. *Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., Kushner M.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511.
51. *Zinn J., Sutherland C.D., Stone S.N., Duncan L.M.* // J. Atmos. Terr. Phys. 1982. V. 44. P. 1143.
52. *Bortner M.H., Baurer T.* Defense Nuclear Agency Reaction Rate Handbook 2ndedn, DNA 1948H (General Electric, TEMPO) ch 24, (eds) (1978).
53. *Dettmer J.W.* Discharge Processes in the Oxygen Plasma, PhD Thesis, Air Force Institute of Technology, USA, 1978.
54. *Gordiets B.F., Ferreira C.M., Guerra V.L., Loureiro J.M.A.H., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1995. V. 23. P. 750.
55. *Khvorostovskaya L.E.* // Contrib. Plasma Phys. 1991. V. 31. P. 71.