



大气压非平衡等离子体甲烷干法重整零维数值模拟

钟旺燊 陈野力 钱沐杨 刘三秋 张家良 王德真

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

Zhong Wang-Shen Chen Ye-Li Qian Mu-Yang Liu San-Qiu Zhang Jia-Liang Wang De-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 075206 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201700

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201700>

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

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

物理学报. 2018, 67(8): 085202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

亚大气压六相交流电弧放电等离子体射流特性数值模拟

Numerical modelling for characteristics of the meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet

物理学报. 2018, 67(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172557>

亚大气压六相交流电弧等离子体射流特性研究:实验测量

Characteristics of meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet: Experiments

物理学报. 2018, 67(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172556>

非平衡感应耦合等离子体流场与电磁场作用机理的数值模拟

Numerical investigation on interaction mechanisms between flow field and electromagnetic field for nonequilibrium inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(18): 185202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190865>

化学复合率对激发赤道等离子体泡影响的数值模拟

Numerical simulation of recombination rate effect on development of equatorial plasma bubbles

物理学报. 2019, 68(19): 199401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190173>

表面催化反应模型中关联噪声诱导非平衡相变

Correlated noise induced non-equilibrium phase transition in surface catalytic reaction model

物理学报. 2018, 67(16): 160501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180250>

大气压非平衡等离子体甲烷干法重整 零维数值模拟*

钟旺燊¹⁾ 陈野力¹⁾ 钱沐杨^{1)†} 刘三秋¹⁾ 张家良²⁾ 王德真²⁾

1) (南昌大学物理系, 南昌 330031)

2) (大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2020年10月14日收到; 2020年12月25日收到修改稿)

大气压非平衡等离子体由于其独特的非平衡特性, 可为甲烷和二氧化碳稳定温室气体分子活化和重整提供非热平衡和活化环境. 本文采用了零维等离子体化学反应动力学模型, 考虑了详细的 CH_4/CO_2 等离子体化学反应集, 重点研究了反应气体 CH_4/CO_2 摩尔分数 (5%—95%) 对大气压非平衡等离子体甲烷干法重整合成气和重要含氧化合物的影响. 首先, 给出了进料气体不同体积比时电子密度和温度随时间的演化规律, 结果表明初始甲烷摩尔分数的提高有利于获得较高的电子密度和电子温度. 随后, 讨论了主要自由基和离子数密度在不同的甲烷摩尔分数下随着时间的变化规律, 并给出了反应气体的转化率、合成气和重要含氧化合物的选择性. 此外, 还明确了合成气和含氧化物主要生成和损耗的化学反应路径, 发现甲基和羟基是合成含氧化合物的关键中间体. 最后, 归纳总结给出了主要等离子体粒子之间的总体等离子体化学反应流程图.

关键词: 大气压非平衡等离子体, 甲烷干法重整, 零维等离子体化学反应动力学模型, 反应机理

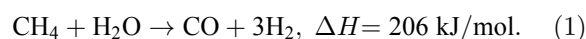
PACS: 52.65.-y, 52.77.-j, 52.80.Mg

DOI: 10.7498/aps.70.20201700

1 引言

全球能源需求的不断增长, 加速了化石燃料储量的枯竭, 同时还带来了气候变化的不利影响, 对人类生存环境构成了严重威胁, 引起了公众的广泛关注. 在化石燃料占主导地位的世界, 天然气 (主要成分为 CH_4) 是继原油和煤炭之后的第三大能源, 越来越受到人们的重视. 二氧化碳 (CO_2) 是造成温室效应的主要因素, 也是碳的天然来源, 广泛存在于大气、沼气、油田伴生气中, 通过光合作用、燃料燃烧、有机分解等方式, 在自然生态平衡和现代社会运行中发挥着重要作用. CH_4 和 CO_2 是两种主要的温室气体, 虽然 CH_4 在大气中的浓度远低于 CO_2 , 但其浓度增长率更快, 其温室效应也更

具有长效性. 另一方面, 合成气 (CO 和 H_2) 是环境友好的燃料和合成其他化学产品 (如甲醇、乙醇、二甲醚等) 的原料. 目前, 工业上主要通过天然气的蒸汽重整反应 (steam methane reforming, SMR) 制备合成气^[1]:



该反应是强烈地吸热和过分消耗甲烷的反应, 容易造成宝贵的资源和能源的非高效利用. 甲醇是结构最简单的饱和一元醇, 作为重要的基础有机化工原料, 主要用于塑料、精细化学品和石油化工等领域^[2]. 甲醇同时也是一种新型的清洁能源, 得益于其良好的抗爆性和高辛烷值, 可以用作车用发动机燃料. 目前工业上主要通过将煤转化成含有一氧化碳、二氧化碳和氢气的合成气, 以铜基催化剂高

* 国家自然科学基金 (批准号: 12065019, 11705080) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianmuyang@neu.edu.cn

压 (5—10 MPa) 和高温 (493—593 K) 转化合成得到甲醇^[3]. 此反应条件苛刻, 也会造成环境污染和消费大量的能源. 因此, 利用 CH_4 和 CO_2 的重整反应制取合成气和高价值的液态含氧化合物 (如 CH_3OH 和 CH_2O 等), 对缓解能源危机、减轻温室气体的排放而导致的全球气候变暖等环境问题具有重要的战略意义. 在最近的国际催化会议上, 世界各地的化学家们又重提了甲烷和二氧化碳重组制合成气, 并且在这一研究领域做了大量的研究工作, 取得了一系列研究成果^[4-8]. 一般通过甲烷干重整 (dry reforming methane, DRM), 实现甲烷和二氧化碳重组制合成气. 目前的研究工作主要集中在尝试各式催化剂和反应条件等, 对干法重整过程中反应气体转化率, 合成气选择性和产率的影响, 以此评估整体的催化性能和合成气形成机理. DRM 工艺最大的问题之一是催化剂材料处理有大量的碳沉积, 引起催化剂中毒, 这可能是 DRM 过程中遇到的一个难于解决的大问题. 此外, CH_4 和 CO_2 都是化学性质非常稳定的分子, 其中的 C—O 和 C—H 化学键能分别为 532.2 kJ/mol 和 439.3 kJ/mol^[9]. 因此, 不管是通过甲烷的 SMR 还是 DRM 反应制取合成气, 其活化条件都比较苛刻, 需要消耗大量的能量和反应废物, 整体的能效并不高.

大气压非平衡等离子体由于其独特的非平衡特性, 即电子温度一般为 0—10 eV (1 eV \approx 11605 K \approx 96.32 kJ/mol), 而重粒子的温度仅为几百 K, 电子温度远高于重粒子温度. 高能电子的能量高于温室气体分子的化学键能, 能够扮演化学“催化剂”的角色, 碰撞解离温室气体分子, 从而实现常温常压下温室气体分子的活化. 但不得不指出, 虽然大气压非平衡等离子体能够为 CH_4 和 CO_2 分子活化提供独特的非热平衡和活化环境, 但也存在反应物转化率低, 产物种类复杂, 目标产物选择性低等缺点. 能量利用率和副产物是制约大气压非平衡等离子体催化工业化的两个最主要因素. 这是因为在等离子体中的化学反应可控性较差, 导致最终目标产物的选择性和产率不够理想. 目前, 学术界主流观点认为, 可通过大气压非平衡等离子体和利于目标产物生成的化学催化剂组合, 实现大气压非平衡等离子体催化的大规模生产使用.

目前, 大气压非平衡等离子体作为一种新兴的放电技术, 作为“反应载体”用以实现二氧化碳和甲烷重组, 受到越来越多的科研人员关注, 主要通过

实验诊断^[10-17]和数值模拟^[18-24]对甲烷放电和 DRM 反应机理进行了详细的研究. 例如 2020 年, Zhang 等^[10]通过发射光谱和化学气相色谱等表征手段, 研究了电子碰撞等离子体化学反应和温度热效应化学反应, 在温度可控的大气压介质阻挡反应腔中甲醇和二氧化碳重组制取合成气所扮演的角色. Brune 等^[11]研究了介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 反应器和催化剂对大气压甲烷 DRM 过程的影响, 研究表明填充了多孔 γ - Al_2O_3 载体填充式 DBD 反应器, 能够改变放电模式和化学活性, 从而实现 CH_4/CO_2 协同催化重组. 此外, 催化剂为 Cu 时, CH_4 的转化率高达 90%, 这是由于 Cu 催化剂对于 O 原子和 CO 分子有更好的吸附和解吸附能力. Maqueo 等^[12]研究了反应气体能量输入, 单脉冲能量和脉冲频率对大气压纳秒脉冲放电甲烷重组的影响, 实验结果论证了大气压纳秒脉冲反应器可作为燃料的重整腔室. 脉冲频率是最为重要工作参数, 增加脉冲频率有助于提高反应气体的转化率和能量效益. Alawi 等^[13]研究了掺杂气体 N_2 和 Ar 流量, 微波功率和 CO_2/CH_4 体积比, 对大气压低功率微波等离子体辅助 DRM 的影响. 实验结果表明, 在 N_2 和 Ar 氛围内的 DRM 过程有着相同的反应性能. 在相同的工作参数下, 如恒定微波功率 700 W, CO_2/CH_4 体积比为 2:1, 掺杂气体 (N_2 或 Ar), CO_2 , CH_4 的流量分别为 1.5, 0.4 和 0.2 L/min, Ar 氛围内的 DRM 能产生更高的合成气体选择性和产率. 王晓玲等^[14]通过详细的电学和化学气相色谱, 对微秒脉冲电源驱动的 DBD 甲烷干重整反应过程进行了诊断, 主要研究了脉冲 DBD 放电特性及重复频率和脉宽对气体转化特性的影响. 研究表明, 增大脉冲重复频率有利于提高 CH_4 和 CO_2 的转化率, 同时获得较高的合成气产率. Wu 等^[15]利用耦合了磁场和切线流的旋转滑动弧等离子体, 实现了等离子体辅助的 DRM, 主要研究了电压和 CH_4/CO_2 体积比对等离子体基本放电参数 (电子激发温度, 电子密度和转动温度) 及放电产物分布的影响. 在论文综述中, 详细地介绍了 DBD 等离子体 DRM 的研究现状、取得的研究进展以及遇到的研究瓶颈^[16]. 现有的研究主要集中于 DBD 反应结构, 如电极形貌、放电间隙、放电体积及填充的催化剂对 DRM 过程的影响. 研究表明, 反应气体的空间流动速率、能量密度以及反应气体的体积比对放电产物的

分布起着至关重要的作用。

在数值模拟方面,前人也做了很多有意义的研究工作.赵曰峰等^[18]建立了二维大气压甲烷针-板放电流体模型,并进行了相关实验验证,研究得到了主要粒子浓度的时空分布和反应路径.Slaets等^[19]采用零维(zero-dimensional, 0D)化学反应动力学模型研究了滑动弧等离子管中,掺入少量的氮气和氧气对大气压甲烷的干重整的影响.研究结果表明,氮气有助于提高二氧化碳的转化率,但是部分输入能量会耗散在氮气分子转动激发上.此外,氧气有助于提高甲烷的转化率,降低能量损耗,但二氧化碳的转化率基本保持不变.王伟宗等^[20]总结出一套详细完备的等离子体化学反应集,可实现CH₄, CO₂, N₂, O₂和H₂O等反应气体任意组合所涉及的等离子体化学反应模拟,从而构建出这一研究领域,大气压DBD等离子体更为宽广的等离子体化学图像.Snoeck等^[21]采用了零维化学反应动力学模型,研究了等离子体放电脉冲及其余辉中的等离子体行为和化学反应机理,计算给出了反应气体的转化率、高价值含氧化合物的选择性和产率,以及DBD等离子体的能量效益.Liu等^[22]对等离子体催化CH₄/CO₂转化成三种不同的含氧化合物(CH₃OH, HCHO和CH₃COOH)潜在的反应机理,从ns-ms和nm-mm的时空尺度进行了详细的总结.比利时安特卫普大学Bogaerts教授课题组^[23,24]分别采用0D和1D等离子体化学反应动力学模型,模拟了大气压CH₄/CO₂DBD等离子体复杂的等离子体化学转化反应机理,计算给出了DBD活性粒子数密度,放电产物的转化率、产率和反应气体的转化率,及整体反应流程图等.

综上所述,目前大气压非平衡等离子体DRM的研究主要通过实验诊断(发射光谱、电学特性、化学气相色谱等)和流体模型数值模拟,研究DBD反应器工作参数,如CO₂/CH₄体积比,反应停留时间,催化剂类型和填充方式,掺杂气体,电源工作参数,电极结构等等对等离子体DRM过程中产物分布的影响,从而分析出DRM过程中潜在的反应机理.前人的研究表明,初始甲烷摩尔分数是等离子体DRM过程的一个很重要的影响参数.本文采用零维等离子体化学反应动力学模型,研究了初始甲烷摩尔分数对等离子体DRM过程的影响,重点关注合成气(CO和H₂)以及高价值的含氧化合物(CH₂O和CH₃OH)主导的生成和损耗反应

路径,反应气体的转化率和重要产物的选择性.最后总结归纳出了主要等离子体粒子之间的整体化学反应流程图,直观地展示出等离子体粒子之间的化学转化关系.

2 模型描述

本文利用0D等离子体化学反应动力学模型^[25-29],考虑了详细的CH₄和CO₂等离子体化学反应集,以描述大气压非平衡等离子体DRM潜在的化学反应机理.该模型主要用于求解包括非平衡等离子体中各类物质数密度随时间变化在内的复杂气相等离子体化学反应机理.模型中的等离子体被视为“等离子体反应器”,从而忽略等离子体粒子的输运,认为粒子具有均匀的数密度.该模型主要由三部分组成,即等离子体化学反应集模块、玻尔兹曼求解器模块和电路模块.在本文中,只使用了前面两个模块.更具体地,该模型由包含化学反应集与用户自定义等离子体放电特性仿真设置的输入文件,求解电子碰撞反应速率系数的玻尔兹曼求解器,和求解微分方程的DVIDE_F90组成^[30].基于粒子的产生和损耗反应过程,粒子数密度随时间的演化可由等离子体化学反应计算如下:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \left\{ \left(a_{ij}^{(2)} - a_{ij}^{(1)} \right) k_j \prod_l n_l^{a_{lj}^{(1)}} \right\}, \quad (2)$$

其中 $a_{ij}^{(1)}$ 和 $a_{ij}^{(2)}$ 分别表示物种 i 在反应 j 左侧和右侧的化学计量系数; n_i 是物种 i 在反应左侧的数密度; k_j 是反应 j 的速率系数.重粒子之间碰撞反应的速率系数 k_j 通过标准Arrhenius公式 $k = AT^B \exp(-C/T)$ 计算得到,其中 T 是背景气体的温度,本文设定为常数300K.电子碰撞反应的速率系数 k_j 是通过将LXCAT网站上获取的电子碰撞截面数据导入到内置的玻尔兹曼求解器模块中计算得出.电子温度取决于焦耳加热和电子碰撞反应,可以用下面的能量平衡方程来计算:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e k_B T_e \right) \\ &= \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} - \sum_i \frac{3}{2} n_e v_{mi} \left(\frac{2m_e}{M_i} \right) k_B (T_e - T_i) \\ &+ \sum_l n_e k_l N_l \Delta \varepsilon_l, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 n_e 是电子密度; T_e 是电子温度; \mathbf{j} 和 \mathbf{E} 分别

是等离子体中的电流密度和电场; v_{mi} 是物质 i 的电子动量传递碰撞频率; m_e 是电子质量; M_i 和 T_i 分别是物种 i 的质量和温度. k_l 是电子撞击反应 l 的速率系数; N_l 是参与反应的重物质的数密度; $\Delta\epsilon_l$ 是电子能量的变化. (3) 式右边的第一项是由施加的功率密度脉冲引起的能量增益, 第二项和第三项分别表示由弹性和非弹性碰撞引起的能量损失. 上述微分方程使用 DVODE 进行积分, 焦耳热用功率密度表示. 在该模型中, 等离子体的总体积设置为 0.08 cm^3 , 与等离子体接触的反应器壁的表面积为 1.68 cm^2 , 等离子体的横向扩散长度为 0.0637 cm , 反应器壁的温度为 300 K , 初始电子温度为 0.025 eV .

本模型中考虑的等离子体化学反应集, 主要参考了比利时安特卫普大学 Bogaerts 教授课题组^[21,23,24]相关的大气压非平衡 CH_4/CO_2 等离子体零维模型数值模拟工作. 在此基础上, 增加了 15 个 C 和 H 相关的中性粒子碰撞反应^[29,31]. 最终本模型所考虑的 CH_4/CO_2 等离子体化学反应集, 包含 82 种等离子体粒子和 885 个等离子体化学反应 (60 个电子碰撞反应, 334 个离子反应和 491 个中性粒子反应).

3 仿真结果及讨论

3.1 电子时间演化特性

对于大多数反应气体, 大气压 DBD 通常处在所谓的丝状状态, 包含大量的独立微放电丝状通道, 其持续时间为纳秒量级, 通常为 $1\text{--}100 \text{ ns}$ ^[21]. 在微放电丝状通道中, 电子的能量通过电子直接碰撞的形式, 用于反应气体分子的激发、电离和解离等反应过程, 从而产生大量的电子、离子、激发态粒子和中性自由基等. 这也就是这些丝状放电对于流体模型描述化学反应至关重要的原因. 在本文的 0D 模型中, 并不能刻画描述丝状放电的空间演化过程, 但可以描述微放电脉冲及其余辉的等离子体反应过程. 因此, 施加到等离子体反应器的为三角脉冲, 其持续时间为 30 ns (约为一个丝状放电持续时间), 图 1 虚线是脉冲功率的波形图, 其峰值功率密度为 $6.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^3$. 0 ns 时脉冲功率开始线性增加, 15 ns 时达到峰值功率, 在随后的 15 ns 时间内线性下降至 0, 因此三角形脉冲功率的持续时间为 30 ns . 一个脉冲周期中余辉期间为 60 ns , 即脉冲的周期为 90 ns . 图 1 实线给出的是甲烷摩

尔分数为 10%, 30%, 50%, 70% 和 90% 时, 在五个周期内电子温度随时间的演化曲线, 从图 1 中可以清楚地看出, 电子温度随着脉冲功率增加而线性快速上升, 然后上升速率略微变缓, 在脉冲功率未达到最大值时, 电子温度已达到峰值约为 2.0 eV , 这主要是由于电子快速响应电场加速获得的能量. 随后, 在脉冲功率达到最大值之前, 电子温度又快速线性下降至 0 左右, 并在余辉中也保持在 0 附近. 我们也注意到, 在参考文献 [21] 中, 也观察到类似的电子温度随时间的演化特性. 数值模拟结果表明, 甲烷的摩尔分数越大, 电子温度的增加速率越快, 电子温度的峰值也越高. 例如, 甲烷摩尔分数为 10%, 30%, 50%, 70% 和 90% 时, 电子温度的峰值分别为 $1.85, 1.98, 2.18, 2.38$ 和 2.55 eV . 电子密度随时间演化特性与电子温度不尽相同. 如图 2 所示, 随着脉冲功率的线性增加并未达到峰值前,

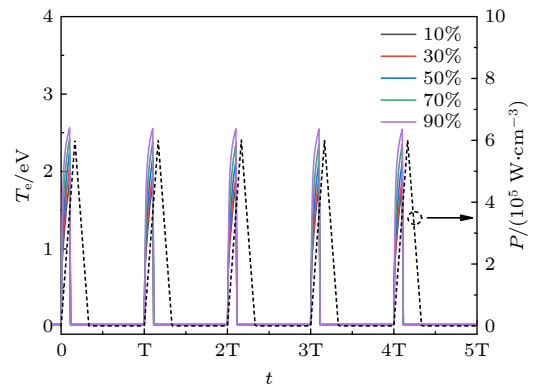


图 1 甲烷摩尔分数为 10%, 30%, 50%, 70% 和 90% 时的电子温度随时间演化规律

Fig. 1. Electron temperature as a function of time for methane mole fractions of 10%, 30%, 50%, 70% and 90%.

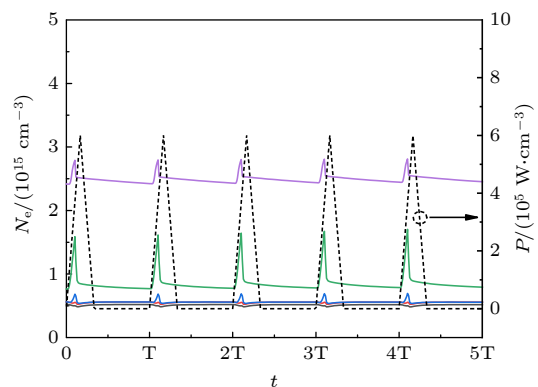


图 2 甲烷摩尔分数为 10%, 30%, 50%, 70% 和 90% 时的电子密度随时间变化趋势

Fig. 2. Electron density as a function of time for methane mole fractions of 10%, 30%, 50%, 70% and 90%.

电子密度也线性增加至峰值 (10^{14} — 10^{15} cm^{-3}), 随后快速小幅度地下降, 再随着时间缓慢下降. 不同甲烷的摩尔分数时, 电子密度随时间的整体演化规律相类似, 但较高的甲烷含量放电产生的电子密度更高. De Bie 等^[24]的研究也发现, 在 CH_4/CO_2 反应气体等离子体体系中, 较高的甲烷占比能使得电子密度维持在一个更高的水平.

3.2 粒子时间演化特性

图 3 展示了不同甲烷含量时主要自由基数密度随时间的变化趋势以及自由基周期平均值随甲烷摩尔分数的变化规律. 如图 3 所示, 大气压非平衡等离子体 DRM 的主要自由基为 H, CH_2 , CH_3 , O, OH, C, CH_3O 和 CH_2OH 等, 其中 H 原子的密度最高维持在 10^{15} — 10^{16} cm^{-3} 数量级, 其次是 CH_2 , CH_3 等. 随着甲烷含量的增加, H, CH_2 , CH_3 自由基密度会随着增加, 但由于 CO_2 含量在减小, 因而缺乏足够的 O 原子参与反应, 导致最终生成的含氧化合物的密度会降低, 如图 3(d) 所示. 例如甲烷

摩尔分数为 10% 时, H 原子的数密度达到了 10^{15} cm^{-3} 的数量级, O 原子的数密度达到 10^{14} cm^{-3} 的数量级, 而当甲烷摩尔分数增加到 90% 时, O 原子的数密度显著降低为 10^{13} cm^{-3} 的数量级, H 原子的数密度小幅度增加接近 10^{16} cm^{-3} 的数量级. 这主要是由于 O 原子和 H 原子只能分别来源于进料气体 CO_2 和 CH_4 , CH_4 含量的增加 (同时 CO_2 的含量在减小), 解离产生的 O 原子更少, 从而生成的含氧化物密度会降低. 从图 3(a)—(c) 中可看出, CH_3 自由基的数密度随时间的变化呈现出较为明显周期性波动, 上下波动范围可达 1 个数量级. 值得一提的是, 图 3 中所展示的只是仿真起始一段脉冲周期内 ($2 \mu\text{s}$, 约 22 个周期) 的中性自由基数密度随时间的演化趋势, 这段起始时间内 CH_3 自由基的密度比 CH_2 密度略低, 但经过一段反应时间后, CH_3 自由基的密度会高于 CH_2 自由基. 一方面, CH_3 和 CH_2 自由基的主要生成反应路径均是电子和 CH_4 分子的直接碰撞解离反应, 即 $E + \text{CH}_4 \rightarrow E + \text{CH}_3 + \text{H}$ 和 $E + \text{CH}_4 \rightarrow E + \text{CH}_2 + \text{H}_2$,

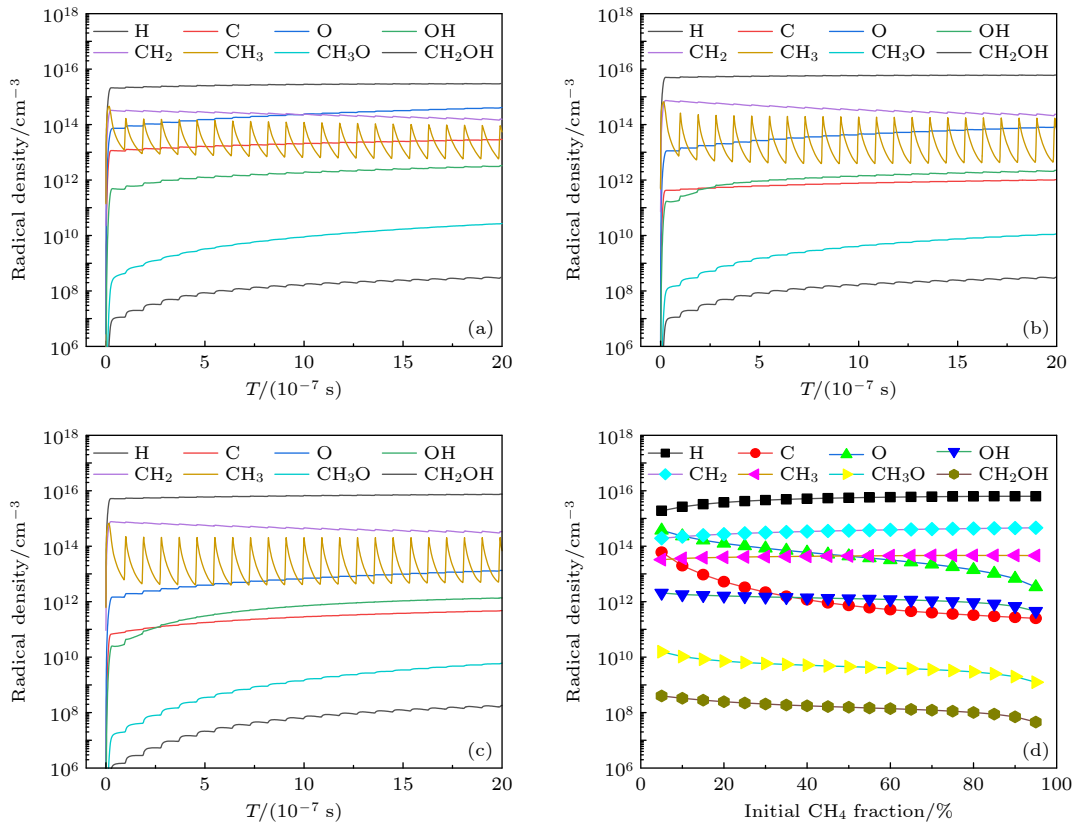


图 3 (a) 10%, (b) 50% 和 (c) 90% 甲烷摩尔分数时主要自由基的数密度随时间变化趋势, 以及 (d) 主要自由基的周期平均值随甲烷摩尔分数的变化

Fig. 3. The number densities of main radicals as a function of time for methane mole fractions of (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%, and (d) time averaged number densities of main radicals as a function of initial CH_4 fraction.

但 CH_3 自由基主要生成反应的反应速率比 CH_2 自由基主要生成反应的反应速率至少高了 1 个数量级 (数据未给出). 另一方面, 本模型中三角形脉冲周期内余辉持续时间仅为 60 ns, 导致起始一段周期内 CH_3 自由基的密度会略低于 CH_2 自由基, 且 CH_3 自由基随时间的变化呈现出较为明显的周期性波动, 而 CH_2 自由基未能及时呈现周期性波动.

图 4 展示了不同甲烷含量时主要离子的数密度随时间的变化规律以及离子周期平均值随甲烷摩尔分数的变化规律. 如图 4 所示, 主要离子为 CH_5^+ , OH^- , H^- , O^- , CH_4^+ , CO_2^+ 等, 其中 CH_5^+ 阳离子的密度最高维持在 10^{14} cm^{-3} 数量级, 其次是 OH^- , H^- 等阴离子. 值得一提的是, 在甲烷含量较低时, H^- 离子密度整体低于 10^{12} cm^{-3} , 且周期性波动的振幅较大, 而甲烷含量较高时, H^- 离子密度整体接近 10^{12} cm^{-3} , 且周期性波动的振幅较小. 这些主要离子随时间的演化趋势均呈现幅度大小不一的周期性波动, 幅度较大的是 CO_2^+ (幅度跨越 8 个数量级), 其次是 O^- 和 CH_4^+ , 较小的是 CH_5^+ 和 OH^- .

周期性波动幅度较大的离子主要来源于 CH_4 和 CO_2 分子的电子碰撞电离反应. 对于阴离子 O^- 也呈现幅度较大的周期性涨落, 是因为其主要的生成反应路径为 $E + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$. 因此, 在本模型中, CH_5^+ 是最高浓度的阳离子, OH^- 是最高浓度的阴离子, 这与 Bai 等^[32] 的结果相一致. 此外, 如图 4(d) 所示, 当甲烷含量增加时, 除了 H^- , 其他的离子均呈现下降趋势. 相比于主要自由基数密度, 主要离子的数密度整体要低 2 至 3 个数量级, 这表明离子在等离子体化学中的作用并不大. 对于含氧的阴离子 OH^- , O^- , 和 CO_2^+ 的浓度下降可能是由于起始 CH_4 含量的增加, 从而 CO_2 含量的较少所导致的. 图 5 展示了不同甲烷含量时主要分子的数密度随时间的变化规律以及分子周期平均值随甲烷摩尔分数的变化规律. 大气压非平衡等离子体 DRM 主要分子为 CO , H_2 , H_2O , CH_2O , O_2 , CH_3OH 等, 其中合成气是主要的分子产物, 而重要环氧化物 CH_2O 和 CH_3OH 的浓度较低. 如图 5(d) 所示, 随着 CH_4 含量的增加, 仅 H_2 密度有较为明显的增

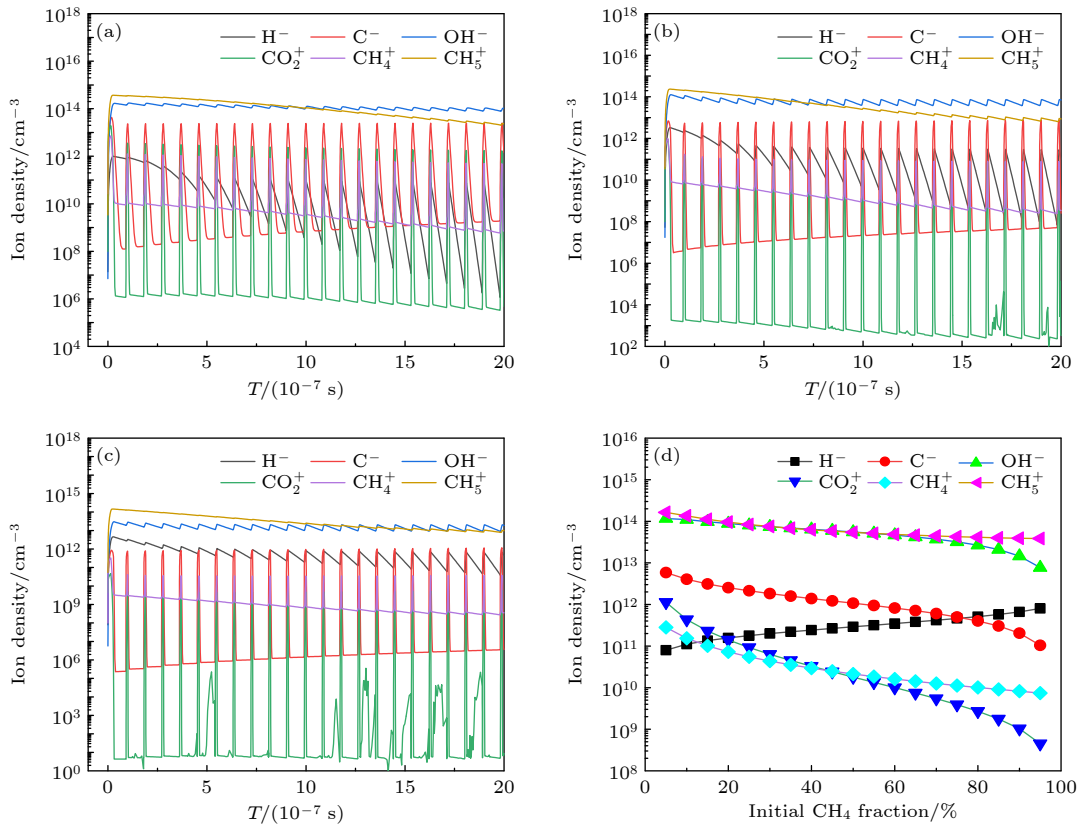


图 4 (a) 10%, (b) 50% 和 (c) 90% 甲烷摩尔分数时主要离子的数密度随时间的变化趋势, 以及 (d) 主要离子的周期平均值随甲烷摩尔分数的变化

Fig. 4. The number densities of main ions as a function of time for methane mole fractions of (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%, and (d) time averaged densities of main ions as a function of initial CH_4 fraction.

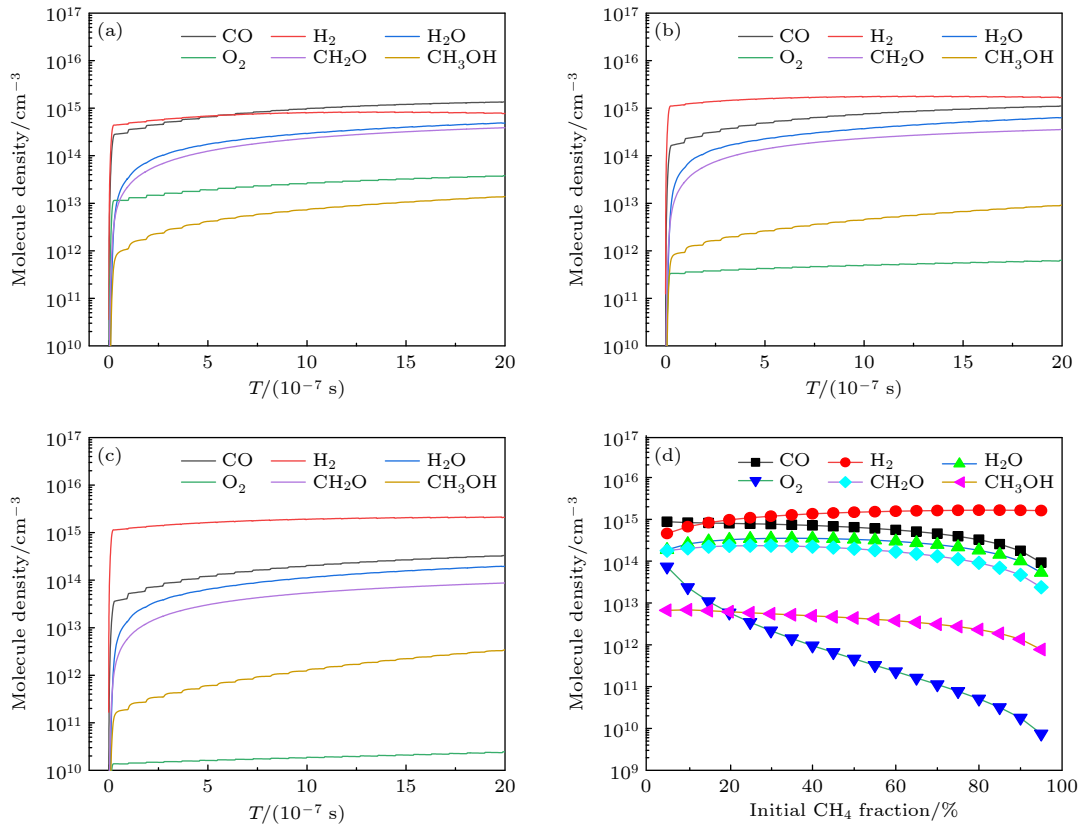


图 5 (a) 10%, (b) 50% 和 (c) 90% 甲烷摩尔分数时主要分子数密度随时间的变化规律, 及 (d) 主要分子的周期平均值随甲烷摩尔分数的变化

Fig. 5. The number densities of main molecules as a function of time for methane mole fractions of (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%, and (d) time averaged densities of main molecules as a function of initial CH_4 fraction.

加, 而其他分子的密度均出现不同程度的下降, 其中 O_2 受到的影响最大, 从 10^{14} cm^{-3} 下降到 10^9 cm^{-3} 数量级. 这主要是由于 CO_2 含量的减小, 解离产生的 O 和 O_2 均会很明显地减小, 因而缺乏足够的 O 原子参与其他含氧化合物.

3.3 反应气体转化率和主要产物选择性

反应气体的转化率 X , 和主要产物选择性 S 的计算公式分别为:

$$X_{\text{CH}_4/\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CH}_4/\text{CO}_2, \text{converted}}}{n_{\text{CH}_4/\text{CO}_2, \text{feed}}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{2 \times n_{\text{CH}_4, \text{converted}}} \times 100\%, \quad (5)$$

$$S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} = \frac{x \times n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}}{n_{\text{CH}_4, \text{converted}}} \times 100\%. \quad (6)$$

图 6(a) 展示了甲烷和二氧化碳的转化率随甲烷摩尔分数的变化趋势. 显然, CO_2 转化率具有更大的变化范围, 在 CH_4 的摩尔分数超过 70% 时 CO_2 的转化率就会高于 CH_4 的转化率, 且随着 CH_4

的摩尔分数的进一步增加, CO_2 转化率远高于 CH_4 转化率. 具体地, 当甲烷的摩尔分数从 5% 增加到 95% 时, 甲烷的转化率从 8.0% 缓慢下降至 3.0% 左右, 而二氧化碳的转化率从 0.69% 逐渐上升至 27%. 我们也注意到, Zhang 等^[10] 对于大气压等离子体 DRM 过程中电子碰撞化学反应和背景温度有关的热化学反应所扮演的角色, 开展了详细的实验研究. 当 DBD 反应器温度控制在 293 K 且功率固定为 10 W 时, 实验结果表明随着甲烷的摩尔分数从 20% 增加到 66.7%, 甲烷和二氧化碳的转化率分别维持在 7.5% 和 3.3% 左右. 且在这个范围内甲烷含量的变化, 对反应气体二氧化碳和甲烷的转化率影响并不大. 在本模型中, 我们的等离子体气体温度固定为 300 K, 如图 6(a) 所示, 当甲烷的摩尔分数从 20% 增加到 66.7% 时, 甲烷和二氧化碳的转化率均不高且变化不太大, 但甲烷的转化率比二氧化碳转化率更高, 而且整体上和实验数据符合的较好. 反应研究详细了合成气 (H_2 和 CO) 是 DRM 过程中形成的主要产物, 主要关注了两种

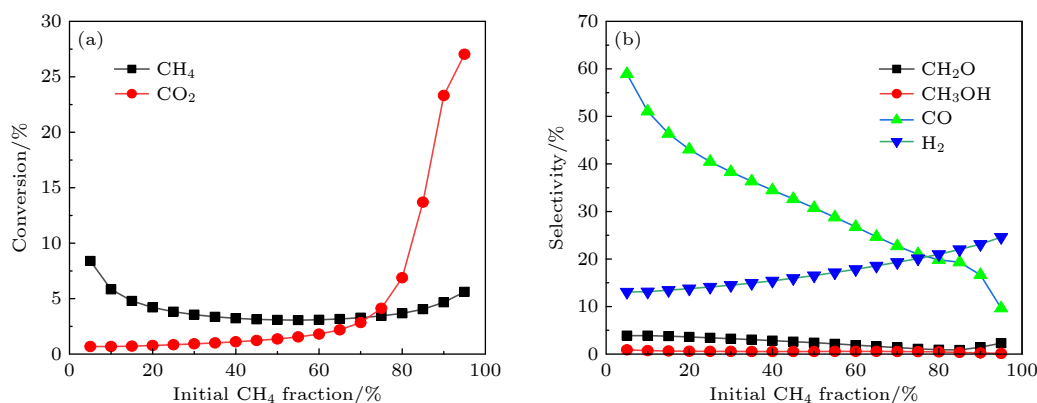


图 6 (a) 进料气体的转化率和 (b) 合成气和重要含氧化合物的选择性随着甲烷摩尔分数的变化趋势

Fig. 6. Time-averaged (a) conversion, (b) selectivity as a function of initial CH₄ mole fraction.

最重要的含氧化合物 CH₃OH 和 CH₂O, 图 6(b) 中给出了这两种含氧化合物的选择性随着 CH₄ 摩尔分数的变化规律. 如图 6(b) 所示, 合成气的选择性明显高于含氧化合物的选择性, CH₂O 的选择性整体低于 5%, 而 CH₃OH 的选择性更低 (低于 1%). 随着 CH₄ 摩尔分数从 5% 增加到 95%, 只有 H₂ 的选择性在整体上表现为从 13.0% 增加到 24.6%, 而 CO 的选择性从 58.9% 下降至 9.7%. 涉及到的主要物理机理为, 氢原子来自于甲烷, 高甲烷含量有利于 H₂ 的形成, 且不同的 CH₄ 摩尔分数时, H₂ 的生成都主要来源于电子和 CH₄ 的碰撞解离反应 (如图 10 所示). CH₂O 的选择性相比于 CH₃OH 更高, CH₂O 和 CH₃OH 的选择性均随着 CH₄ 的摩尔分数增加呈现为缓慢降低的趋势. 这主要是因为, 如后文图 8 和 9 所示, CH₂ 和 CO₂ 以及 CH₃ 和 O 之间的反应是主要的 CH₂O 生成路径, 而 CH₃ 和 OH 的三体复合反应是 CH₃OH 的主要生产路径. 另一方面, 如前文图 3 所示, 随着甲烷摩尔分数的增加, CH₂, CH₃, OH 的密度并没有显著升高. 因此, 最终两种重要的含氧化合物 CH₂O 和 CH₃OH 的选择性均随着 CH₄ 摩尔分数的增加呈现为缓慢降低的趋势.

3.4 主导反应路径

为了进一步探究合成气和重要含氧化合物的生成和损耗机理, 图 7—图 10 依次给出了 CH₂O, CH₃OH, CO, H₂ 主要的生成和损耗反应的时间平均反应速率随甲烷摩尔分数 (10%, 50%, 90%) 的柱状图. 如图 7 所示, 当甲烷摩尔分数较低时, CH₂ 和 CO₂ 的反应是主要的 CH₂O 生成反应路径, 而

当甲烷摩尔分数增加时, CH₃ 和 O 之间的反应变成了主要的 CH₂O 生成反应路径. CH₂O 的主要损耗反应路径是 CH₂O 分别和 O 和 OH 生成 CHO 的反应. 如图 8 所示, CH₃OH 主要的生成化学反应路径是 CH₃, OH 和 CO₂ 的三体复合反应 (CH₃+OH+CO₂→CH₃OH+CO₂), 这是因为这两种自由基的高浓度和活性, 各自孤立的电子恰好形成一对共价键. 值得注意的是, 随着 CH₄ 摩尔分数增加为 90% 时, CH₃, OH 和 CH₄ 的三体复合反应速率比 OH 和 CH₃ 之间的反应速率更大, 成为 CH₃OH 分子生成的次要反应. 这是因为甲烷摩尔分数从 10% 增加到 90% 时, 一方面 OH 密度下降了至少一个量级 (如图 4(c)), 另一方面是 CH₄ 的含量远大于 CO₂. CH₃OH 的主要损耗反应路径是 CH₃OH 分子分别与 O 和 OH 反应生成 CH₂OH 的反应. 此外, O 原子可分别从 CH₃OH 的甲基 (-CH₃) 或者羟基 (-OH) 中夺取 H 原子分别生成 CH₂OH 和 CH₃O. 数值模拟结果表明, O 和 CH₃OH 反应生成 CH₂OH 的反应速率远大于 O 和 CH₃OH 反应生成 CH₃O 的反应速率, 这表明 CH₃OH 中的甲基比羟基更容易失去氢原子.

如图 9 所示, CO 主要来源于 CO₂ 的电子碰撞反应, 该电子碰撞反应在所有的 CO 生成反应中反应速率最大. 当甲烷含量较低为 10% 时, E + CO₂ → O⁻ + CO 的反应速率比其他 CO 生成反应大了近三个数量级. 而当甲烷摩尔分数逐渐升高时, E + CO₂ → O⁻ + CO 的反应速率逐渐减小, 而其他的 CO 生成反应的反应速率逐渐增加, 如 C + O₂ → O + CO, E + CO₂⁺ → O + CO, 但 E + CO₂ → O⁻ + CO 始终是 CO 的主导生成反应路径. 电子和 CO 碰撞解离和电离反应, 是 CO 的主要消耗反应路径. 图 10

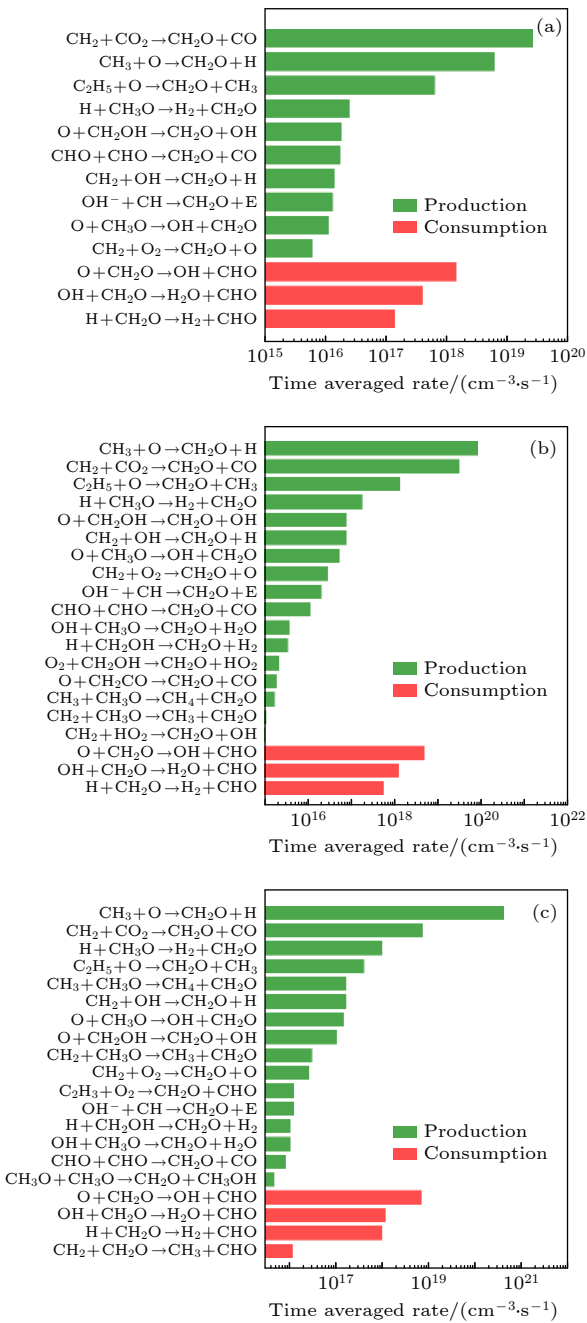


图 7 CH_2O 的主要生成和损耗反应的时间平均反应速率随甲烷摩尔分数的变化柱状图 (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%
 Fig. 7. Time-averaged reaction rates of the dominant reaction pathways for the production and consumption of CH_2O as a function of methane mole fraction: (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%.

给出的是 H_2 的主要生成和损耗反应路径. 结果表明, CH_4 的电子碰撞解离反应 ($E + \text{CH}_4 \rightarrow E + \text{CH}_2 + \text{H}_2$, $E + \text{CH}_4 \rightarrow E + \text{CH} + \text{H} + \text{H}_2$) 是 H_2 分子最重要的生成反应路径. 而电子和 H_2 碰撞电离反应则是 H_2 主要的损耗反应路径. 如图 9 和图 10 所示, H_2 主要生成反应的反应速率远大于 CO 的

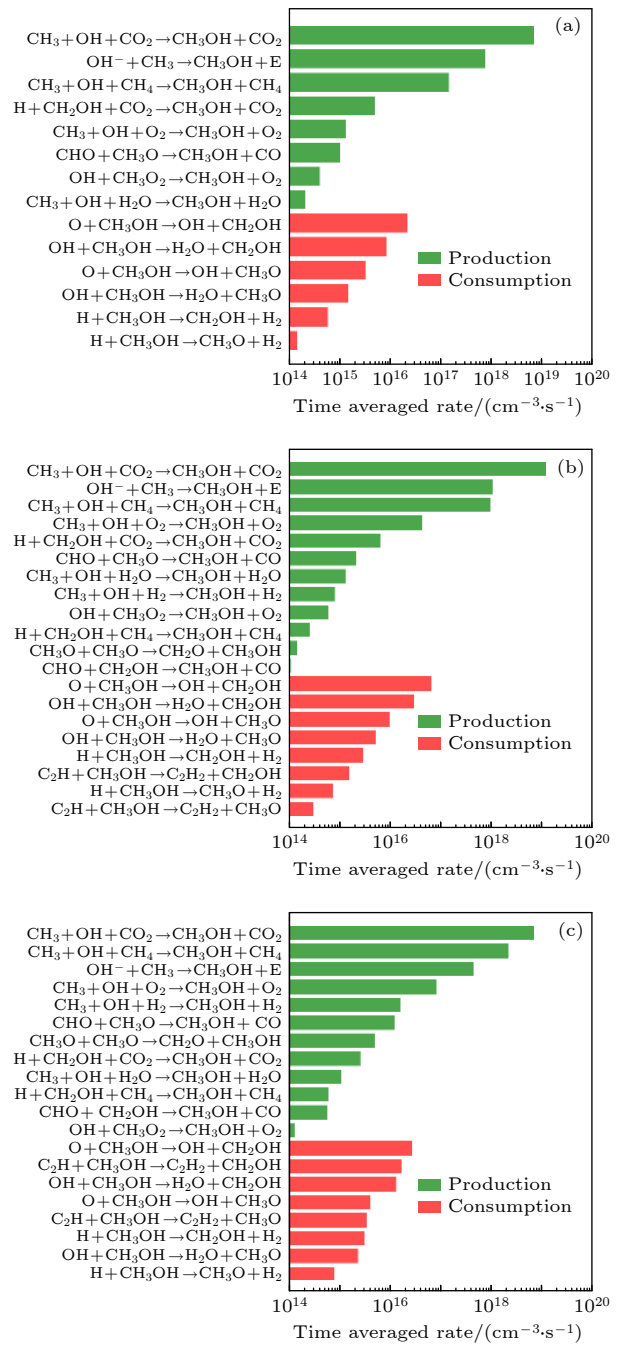


图 8 CH_3OH 的主要生成和损耗反应的时间平均反应速率随甲烷摩尔分数的变化柱状图 (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%
 Fig. 8. Time-averaged reaction rates of the dominant reaction pathways for the production and consumption of CH_3OH as a function of methane mole fraction: (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%.

成反应速率, 而且 H_2 主要损耗反应的反应速率却小于 CO 的主要损耗反应速率, 这也就是生成物中 H_2 的密度高于 CO 的原因 (如图 5 所示).

图 11 总结给出了 CH_4/CO_2 摩尔分数比为 1:1 时大气压非平衡等离子体 DRM($\text{CH}_4/\text{CO}_2 =$

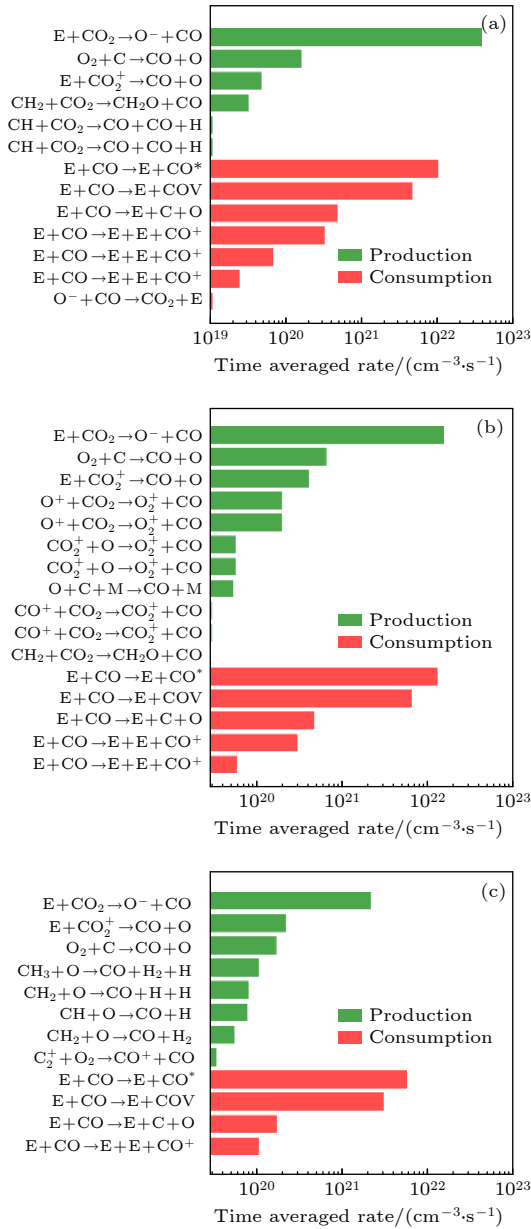


图 9 CO 的主要生成和损耗反应的时间平均反应速率随甲烷摩尔分数的变化柱状图 (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%

Fig. 9. Time-averaged reaction rates of the dominant reaction pathways for the production and consumption of CO as a function of methane mole fraction (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%.

1:1) 生成合成气和 CH_2O , CH_3OH 等含氧化合物的总体反应流程图. 为了流程图的清晰和紧凑起见, 仅考虑时间平均的净反应速率超过 $10^{18} \text{ cm}^3/\text{s}$ 的反应路径, 且图中箭头的宽度与时间平均的净反应速率成线性正比. 电子和甲烷分子的碰撞解离反应生成 CH_3 , CH_2 , H_2 , 其中生成 CH_3 自由基的净反应速率最大. 形成的甲基中, 一部分 CH_3 自由基将重新结合成高级烃 (C_2H_5 , C_2H_6 和 C_3H_8 等), 一

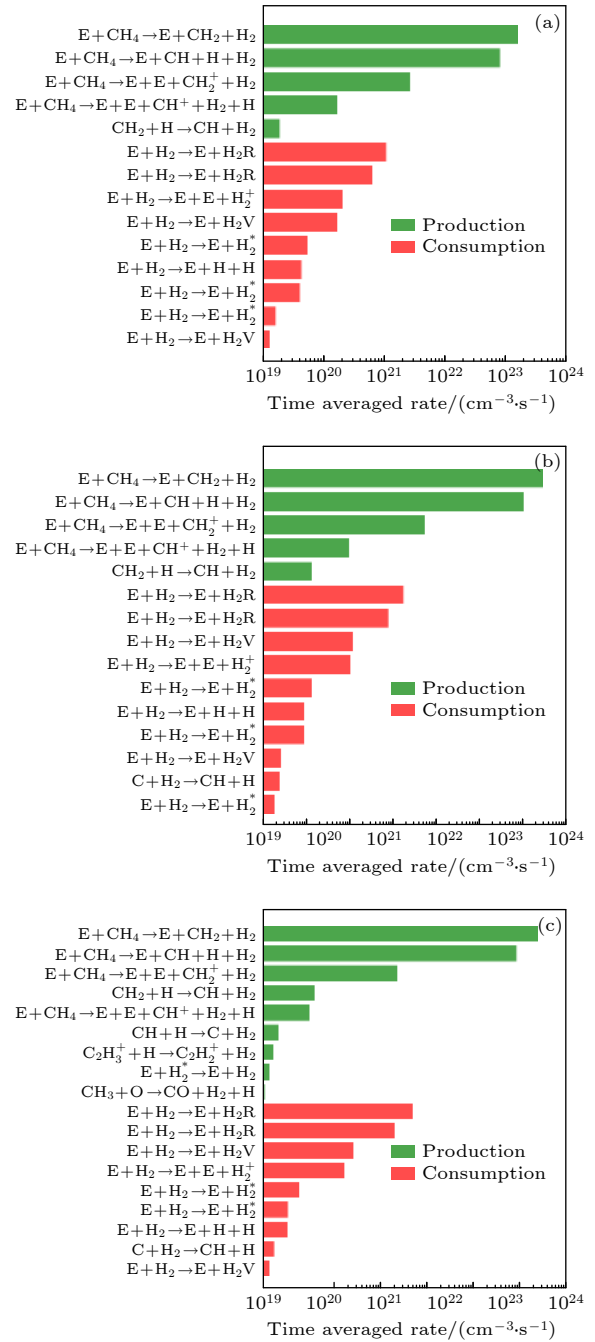


图 10 H_2 的主要生成和损耗反应的时间平均反应速率随甲烷摩尔分数的变化柱状图 (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%

Fig. 10. Time-averaged reaction rates of the dominant reaction pathways for the production and consumption of H_2 as a function of methane mole fraction (a) 10%, (b) 50%, (c) 90%.

部分参与反应形成含氧化合物如 CH_2O 和 CH_3OH 等, 还有一部分反应生成 H_2 . 含氧化合物中的 O 来源于 CO_2 分子, 主要通过电子和 CO_2 分子的碰撞解离形成 CO , O , O_2 等, 其中绝大部分形成了 CO , CO 进一步生成 O 原子, 因此 O 原子主要是由 CO_2 解离形成的. O 原子进一步转移到 OH 等

粒子, 并与 CH_3 反应参与形成 CH_2O 与 CH_3OH 等含氧化合物. 此外, CO_2 也可和甲烷解离产物 CH_2 反应形成 CH_2O . 如图 11 所示, 反应气体 CH_4/CO_2 的电子碰撞解离反应生成 CO 和 H_2 的净反应速率明显高于其他含氧化合物, 此外甲基和羟基对于含氧化合物 CH_2O 与 CH_3OH 的生成至关重要. 总体反应流程图进一步揭示了大气压非平衡等离子体 DRM 的反应机理, 为大气压非平衡等离子体 DRM 提供了理论参考.

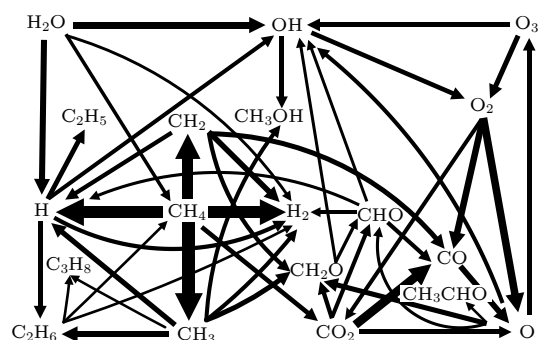


图 11 CH_4/CO_2 摩尔分数比为 1:1 的大气压非平衡等离子体 DRM 反应总体流程图. 箭头的粗细与时间平均的净反应速率成线性正比

Fig. 11. Schematic overview of the dominant reaction pathways for the conversion of CH_4 and CO_2 into representative higher oxygenates and syngas in atmospheric non-equilibrium plasma for a 1:1 CH_4/CO_2 gas mixture. The thickness of the arrows is linearly proportional to time-averaged rate of net reaction.

4 结 论

本文以温室气体 CH_4/CO_2 为反应气体构建了大气压非平衡等离子体 DRM 零维等离子体化学反应动力学模型, 重点研究了进料气体 CH_4/CO_2 摩尔分数对 DRM 制合成气 (CO , H_2) 和含氧化合物 (CH_2O , CH_3OH 等) 的影响. 数值模拟结果表明, 电子温度和电子密度随施加的三角形脉冲功率密度呈现周期性变化, 且较高的甲烷摩尔分数有利于放电产生更高的电子密度和电子温度. 放电产生的主要自由基和分子为 H , CO , CH_2 , CH_3 , O , H_2 等, 随着甲烷摩尔分数的增加, H , H_2 , CH_3 的密度会随着增加, 但由于二氧化碳摩尔分数的减小, 因而缺乏足够的氧原子参与反应, 导致含氧化合物的密度会降低. 主要的离子为 CH_5^+ , OH^- 等, 随着甲烷摩尔分数的增加, 除 H^- 阴离子外, 其他离子密度均会降低. 二氧化碳的转化率随着甲烷摩尔分数的

增加而增加, 但甲烷的转化率对甲烷含量的变化并不太敏感, 在甲烷摩尔分数较低的时候甲烷的转化率较高. 含氧化合物的选择性均较低 (低于 5%), 甲烷摩尔分数从 5% 增加至 95% 时, 只有 H_2 的选择性在整体上表现为从 13.0% 增加到 24.6%, 而 CO 的选择性从 58.9% 下降至 9.7%. 此外, 甲基和羟基的三体复合反应是甲醇的主要生产反应, 电子和甲烷分子的碰撞解离是氢气的主导生成反应, 电子和 CO_2 分子的碰撞反应 ($E + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{CO}$) 是 CO 的主要生成反应. 对于 CH_2O 分子, 当甲烷摩尔分数较低时, CH_2 和 CO_2 的反应是主要的生成反应, 但当甲烷摩尔分数较高时, CH_3 和 O 的反应逐渐占据了主导位置. 最后, 归纳总结给出了大气压非平衡等离子体 DRM 整体的反应流程图, 结果表明甲基和羟基对于含氧化合物 CH_2O 与 CH_3OH 等的生成至关重要.

参考文献

- [1] Gangadharan P, Kanchi K C, Lou H H 2012 *Chem. Eng. Res. Des.* **90** 1956
- [2] Asinger F 1986 *Methanol-Chemie und Energierohstoff* (Heidelberg: Springer) pp1-9
- [3] Fakley M E, Jennings J R, Spencer M S 1989 *J. Catal.* **118** 483
- [4] Abdulrasheed A, Jalil A A, Gambo Y, Ibrahim M, Hambali H U, Hamid M Y S 2019 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **108** 175
- [5] Jang W J, Shim J O, Kim H M, Yoo S Y, Roh H S 2019 *Catal. Today* **324** 15
- [6] Aramouni N A K, Touma J G, Tarboush B A, Zeaiter J, Ahmad M N 2018 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **82** 2570
- [7] Wang Y, Yao L, Wang S, Mao D, Hu C 2018 *Fuel Process. Technol.* **169** 199
- [8] Abdullah B, Ghani N A A, Vo D V N 2017 *J. Cleaner Prod.* **162** 170
- [9] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC) pp19-342
- [10] Zhang X, Wenren Y, Zhou W, Han J, Lu H, Zhu Z, Wu Z, Cha M S 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 194002
- [11] Brune L, Ozkan A, Genty E, Bocarmé T V, Remiers F 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 234002
- [12] Maqueo P D G, Coulombe S, Bergthorson J M 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 274002
- [13] Alawi N M, Sunarso J, Pham G H, Barifcani A, Nguyen M H, Liu S 2020 *J. Ind. Eng. Chem.* **85** 118
- [14] Wang X L, Gao Y, Zhang S, Sun H, Li J, Shao T 2019 *Trans. Chin. Electrotechn. Soc.* **34** 1329 (in Chinese) [王晓玲, 高远, 张帅, 孙昊, 李杰, 邵涛 2019 电工技术学报 **34** 1329]
- [15] Wu A, Yan J, Zhang H, Zhang M, Du C, Li X 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 17656
- [16] Khoja A H, Tahir M, Amin N A S 2019 *Energy Convers. Manage.* **183** 529
- [17] Wang J L, Ding F, Zhu X D 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 045206

- (in Chinese) [王建龙, 丁芳, 朱晓东 2015 *物理学报* **64** 045206]
- [18] Zhao Y F, Wang C, Wang W Z, Li L, Sun H, Shao T, Pan J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 085202 (in Chinese) [赵曰峰, 王超, 王伟宗, 李莉, 孙昊, 邵涛, 潘杰 2018 *物理学报* **67** 085202]
- [19] Slaets J, Aghaei M, Ceulemans S, Van Alphen S, Bogaerts A 2020 *Green Chem.* **22** 1366
- [20] Wang W, Snoeckx R, Zhang X, Cha M S, Bogaerts A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 8704
- [21] Snoeckx R, Aerts R, Tu X, Bogaerts A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 4957
- [22] Liu S, Winter L R, Chen J G 2020 *ACS Catal.* **10** 2855
- [23] Bogaerts A, De Bie C, Snoeckx R, Kozak T 2017 *Plasma Processes Polym.* **14** 1600070
- [24] De Bie C, van Dijk J, Bogaerts A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 22331
- [25] Lietz A M, Kushner M J 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 425204
- [26] Aerts R, Martens T, Bogaerts A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 23257
- [27] Aerts R, Somers W, Bogaerts A 2015 *ChemSusChem* **8** 702
- [28] Luo Y C, Lietz A M, Yatom S, Kushner M J, Bruggeman P J 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 044003
- [29] 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
- [30] Brown P N, Byrne G D, Hindmarsh A C 1989 *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* **10** 1038
- [31] Zhang S, Gao Y, Sun H, Bai H, Wang R X, Shao T 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 274005
- [32] Bai C J, Wang L J, Li L, Dong X, Xiao Q H, Liu Z Q, Sun J H, Pan J 2019 *AIP Adv.* **9** 035023

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

Zhong Wang-Shen¹⁾ Chen Ye-Li¹⁾ Qian Mu-Yang^{1)†} Liu San-Qiu¹⁾
Zhang Jia-Liang²⁾ Wang De-Zhen²⁾

1) (*Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China*)

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

(Received 14 October 2020; revised manuscript received 25 December 2020)

Abstract

Recently, atmospheric non-equilibrium plasma has been proposed as a potential and novel type of “reaction carrier” for the activation and conversion of greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into value-added chemicals, due to its unique non-equilibrium characteristics. In this paper, a zero-dimensional plasma chemical reaction kinetic model in CH₄/CO₂ gas mixture is constructed, with an emphasis on reaction mechanism for plasma dry reforming of methane to syngas and oxygenates. Especially, the effect of the CH₄ molar fraction (5%–95%) on plasma dry reforming of methane is investigated. First, the time evolution of electron temperature and density with initial methane content is presented, and the results show that both the electron temperature and electron density vary periodically with the applied triangular power density pulse, and the higher initial methane content in gas mixture is favored for a larger electron temperature and density. Subsequently, the time evolution of number densities of free radicals, ions and molecules at different CH₄/CO₂ molar fraction are given. The higher the initial methane content, the greater the number densities of H, H⁺, H₂, and CH₃, leading to insufficient oxygen atoms to participate in the reaction for oxygenates synthesis. The conversions of inlet gases, the selectivities of syngas and important oxygenates are also calculated. The conversion rate of carbon dioxide increases with the increasing methane content, but the conversion rate of methane is insensitive to the variation of methane content. As methane mole fraction is increased from 5% to 95%, the selectivities of important oxygenates (CH₃OH and CH₂O) are relatively low (<5%), and the selectivity of H₂ gradually increases from 13.0% to 24.6%, while the selectivity of CO significantly decreases from 58.9% to 9.7%. Moreover, the dominant reaction pathways governing production and destruction of H₂, CO, CH₂O and CH₃OH are determined, and CH₃ and OH radicals are found to be the key intermediate for the production of valuable oxygenates. Finally, a schematic overview of the transformation relationship between dominant plasma species is summarized and shown to clearly reveal intrinsic reaction mechanism of dry reforming of methane in atmospheric non-equilibrium plasma.

Keywords: atmospheric pressure non-equilibrium plasma, dry reforming of methane, zero-dimensional chemical reaction kinetic model, reaction mechanism

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201700

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12065019, 11705080).

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