

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

填充床介质阻挡放电火星 CO₂ 放电特性*马义辰¹⁾ 王语菲¹⁾ 王婷婷²⁾³⁾ 曹亚文¹⁾ 李正清¹⁾ 谭畅^{1)†}

1) (西安航天动力研究所, 陕西省等离子体物理与应用技术重点实验室, 西安 710100)

2) (深空探测实验室, 北京 100089)

3) (深空探测全国重点实验室, 合肥 230000)

(2025 年 8 月 7 日收到; 2025 年 10 月 10 日收到修改稿)

火星原位资源利用是当前深空探测领域的研究热点之一. 采用低温等离子体技术可实现火星大气高浓度 CO₂ 的原位转化, 具有环境适应性强、系统效率高等诸多优势. 本研究使用一套同轴填充床介质阻挡放电反应器开展了火星大气 CO₂ 放电特性研究, 探究了 SiO₂ 与 Al₂O₃ 填充材料对二氧化碳转化性能及能耗的影响. 与空管放电相比, 采用不同的填充材料会显著影响等离子体的放电特性. 在放电区内填充 Al₂O₃ 材料提升了电场强度, 促进了 CO₂ 的转化和氧气的生成, 实现了 12.18% 的 CO₂ 转化率, 最低能耗为 0.36 kWh/g. 通过发射光谱诊断和数值计算发现, 增加放电功率和填充 Al₂O₃ 提升了平均电子能量, 通过非平衡振动激发态的生成促进了 CO₂ 的活化和转化. 研究结果表明, 选择合适的填充材料可以有效提升等离子体火星 CO₂ 转化过程的能量效率. 本研究为后续低温等离子体技术在火星大气原位转化领域的应用提供了一定的理论和实验支撑.

关键词: 火星大气, CO₂ 转化, 放电特性, 介质阻挡放电**PACS:** 52.77.-j, 96.30.Gc, 82.33.Xj**DOI:** 10.7498/aps.74.20251061**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251061

1 引言

火星是在太阳系中与地球环境最为相似的行星, 是继月球探测之后人类开展深空探测的首选目标^[1]. 火星探测对探究生命起源、太阳系起源及演化等重大科学问题有着重要意义. 自 20 世纪 60 年代起, 世界航天大国先后规划并开展了多项火星探测活动, 获得了包括火星表面土壤特征与水冰分布、火星形貌与地质构造特征等重大科学成果. 2021 年, 中国成功完成了“天问一号”火星探测任务, “祝融号”火星车实现了火星表面着陆和巡视探测, 标志着我国走向了全新的“行星探测时代”. 相比于近地或月球探测活动, 火星探测任务存在距

离地球远 (最近距离 5.5×10^7 km)、着陆风险大、环境复杂等诸多困难, 技术难度高、任务风险大^[2]. 据测算, 每运送 1 kg 物资到火星, 航天器从地球运输的载荷质量就需要额外增加 226 kg^[3]. 如果能够采用原位资源利用技术在火星上就地生产地表科研活动及返程所需的能源生保物资, 可有效降低发射成本和任务风险, 因此该领域近年来受到了学界的广泛关注^[4].

火星大气的主要成分是占比 95.3% 的 CO₂、2.7% 的 Ar 和 1.6% 的 N₂. 火星大气中的高浓度二氧化碳可作为生产多种深空探测所需关键物资的原料: 通过二氧化碳分解反应可生成一氧化碳和氧气; 二氧化碳加氢气的反应在催化剂的作用下可生成多种碳氢化合物 (包括甲烷、乙烯等多种重要燃

* 国家自然科学基金 (批准号: 12205228) 和深空探测全国重点实验室 2024 年度开放基金 (批准号: NKDSEL2024004-1) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: casc_tan@163.com

料及化工原料)^[5]. 为验证原位资源利用方案的可行性, 2021年美国国家航空航天局(NASA)“毅力号”火星车开展了火星氧气原位资源利用实验(MOXIE), 在人类历史上首次实现了地外资源原位制氧的实地验证^[6]. 二氧化碳转化过程的关键难点在于其分子的高稳定性, 该反应属于强吸热过程, 需要消耗大量能量来打破碳氧双键. 传统的二氧化碳转化过程主要采用热催化、电化学等技术方案, 存在能量效率低、依赖稀有金属材料、需要高温高压工作环境等问题, 这些特性在火星地表的低温低压环境中将导致其工作效率的进一步降低^[7]. 因此, 研究开发一种能够有效适应火星地表环境的二氧化碳转化新技术就显得愈发重要.

在火星地表环境条件下, 采用低温等离子体技术进行二氧化碳转化具有环境适应性强、系统效率高等诸多优势^[8]. 相较于传统技术路线, 基于低温等离子体技术的火星大气原位转化系统可直接在火星地表环境条件下工作, 无须携带额外的加热和加压设备, 有效实现系统减重. 等离子体火星大气转化装置可以快速启停, 满足对间歇性可再生能源的即时响应, 因此在火星原位资源利用领域展现出巨大的应用潜力^[9]. 此外火星地表的低压(约为700 Pa)和低温环境(地表平均气温约-60 °C)恰好处于等离子体系统的最佳工作区间, 既避免了高气压环境下电子碰撞过于频繁难以加速的弊端, 又克服了超低压环境中电子与重粒子之间能量传递效率低下的问题^[7,10]. 这意味着该工艺在火星上的应用能够实现比地球上更高的能量效率. 综上所述, 在火星地表采用等离子体进行火星大气转化可大幅降低火星探测任务的物资补给需求, 实现未来深空探测任务的可持续发展.

近年来, 全球各国的学者采用多种等离子体形式(包括辉光放电^[11-13]、微波放电^[14,15]、射频放电^[16]、滑动弧放电^[17]和介质阻挡放电(DBD)^[18-22]等), 通过实验和数值模拟的方法开展了等离子体二氧化碳分解制氧研究, 并探索了其在火星环境条件下的应用. Guerra等^[11]在火星环境条件下使用一套直流辉光放电装置进行了制氧实验并开展了零维CO₂转化模拟研究, 发现火星环境有利于CO₂振动激发态的生成, 非对称CO₂振动激发态对氧气生成的贡献率可达30%. Qian等^[13]利用辉光放电实现了火星低气压条件下的二氧化碳分解, 并通过产物分析与发射光谱诊断研究了转化机理.

Chang等^[20,21]研究了不同电极结构的平板式介质阻挡放电中的火星CO₂转化过程, 并开展了数值仿真研究.

其中, 填充床介质阻挡放电被普遍认为具有反应效率高、与催化剂结合性能好等优势, 可以显著提升等离子体和催化剂的协同效应, 实现二氧化碳的高效转化^[23]. Ashford等^[24]在常压介质阻挡放电反应器中填充Al₂O₃负载Fe/Ce金属催化剂, 实现了最高24.5%的二氧化碳转化率, 并研究了其催化转化机理. Mei等^[25]采用一套常压填充床介质阻挡放电反应系统研究了3种不同填充条件下二氧化碳分解制氧的放电特性和转化效率, 研究发现使用介电强度高的BaTiO₃填充材料可使CO₂转化率提升至38.2%. 然而, 当前的填充床介质阻挡放电研究工作主要集中在地球环境条件下, 针对火星低气压下的等离子体二氧化碳转化研究尚未得到足够的关注, 对其放电特性的诊断和反应体系的优化亟待加强.

本研究采用一套同轴填充床介质阻挡放电装置开展了火星大气CO₂的原位分解利用研究, 为简化实验及仿真模型, 本文选用纯CO₂作为反应气体进行等效研究^[12]. 通过构建填充床介质阻挡放电的等效放电模型评估了放电过程的电学特性, 通过发射光谱法和数值计算得到了不同工况下的电场强度和平均电子能量等关键放电参数, 探究了SiO₂与Al₂O₃填充材料对二氧化碳转化性能及反应能耗的影响, 并探讨了等离子体与填充材料间的物理化学相互作用, 探索了基于等离子体技术的火星CO₂转化工艺优化及性能提升方法.

2 实验设置

2.1 二氧化碳转化实验系统

本研究构建了一套火星地表环境条件下的等离子体转化系统, 开展火星大气二氧化碳原位分解制氧实验, 反应系统如图1所示. 等离子体反应装置采用同轴填充床介质阻挡放电的形式, 采用长度为120 mm、内径为10 mm、外径为13 mm的石英管作为介质层, 在其中心设置直径为4 mm、长度为100 mm的不锈钢棒为高压极, 在石英管外使用不锈钢金属网作为地电极, 放电区域长度为90 mm. 在研究不同填充材料放电效果的实验中,

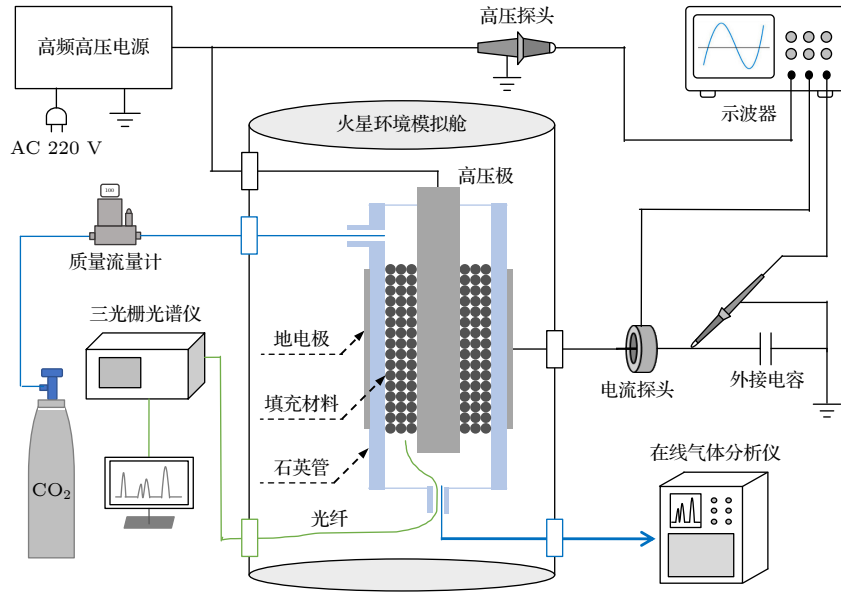

 图 1 等离子体火星 CO₂ 转化系统示意图

 Fig. 1. Schematic diagram of the plasma-based Mars CO₂ conversion system.

将直径为 1 mm 的微球状 SiO₂ 和 Al₂O₃ 材料 (Aladdin) 填充在石英管和高压电极间的空隙中. 反应所需二氧化碳气体由高压气瓶供应, 使用一台质量流量计 (Sevenstar, CS200) 精准控制反应气体的流量, 在本文的实验工况中, 将二氧化碳的流量恒定为 100 mL/min (标准状态下). 实验中使用一台无油泵将火星环境模拟舱内的气压维持在火星大气压力下 (700 Pa). 使用一台高频交流电源 (Coronalab, CTP-2000K) 为反应装置供电, 电源最高输出电压 30 kV, 频率可调范围 5—20 kHz. 使用高压探头 (Tektronix, P6015A)、电流探头 (Tektronix, TCP0030A) 分别测量放电电压和电流波形, 使用一台示波器 (Tektronix, MDO3024) 采集电信号. 电源外接一个 0.47 μF 电容用于采集放电的 $Q-U$ 李萨如图形, 用于分析计算放电功率、击穿电压、电场强度、等效电容值和电荷积累量等电学参数. 使用一台配备 ICCD 相机的三光栅发射光谱仪 (Andor, 500i) 进行微光条件下的等离子体放电原位光谱诊断研究, 该光谱仪的分辨率为 70 pm, 通过 NIST 数据库获取发射光谱的谱线信息. 使用一台在线气体分析仪进行低气压下的产物成分实时检测和定量分析, 其气体检测浓度下限为 0.5 ppm (1 ppm = 10⁻⁶), 误差值小于 1%.

2.2 电学参数计算方法

介质阻挡放电反应器可等效为两个串联的

C_{diel} 和 C_{gap} 电容, 其中 C_{diel} 和 C_{gap} 分别为介质层电容和放电间隙电容. 在有填充材料的情况下, C_{gap} 为填充材料和气体间隙共同构成的等效电容. 当在放电间隙产生放电时, 放电间隙存在与 C_{gap} 并联的等效电阻 R_{gap} . 介质阻挡放电的李萨如图形近似于平行四边形, 可以通过图形分析得到放电参数. 图 2 为典型的李萨如图形, AB 和 CD 表示放电截止阶段, 在此期间仅存在位移电流, 因此电极之间没有电荷转移.

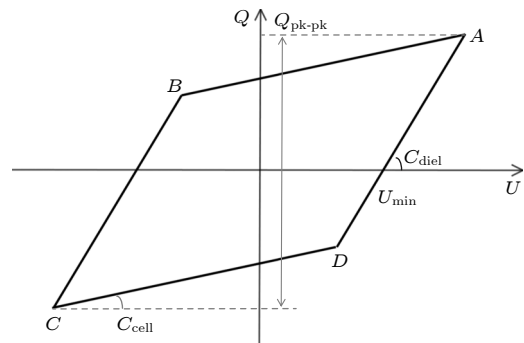


图 2 介质阻挡放电的典型李萨如图形

 Fig. 2. Typical $Q-U$ Lissajous figure of the DBD.

在此期间, AB 线和 CD 线的斜率 dQ/dU 等于 C_{cell} , 由间隙电容 C_{gap} 和电介质电容 C_{diel} 组成, 如下式所示:

$$\frac{1}{C_{\text{cell}}} = \frac{1}{C_{\text{diel}}} + \frac{1}{C_{\text{gap}}}.$$

图形中 BC 和 DA 对应放电阶段, 该阶段电极之间等离子体被激发, 并且放电优先在气隙中产生. BC 和 DA 的斜率 dQ/dU 代表有效电容 C_{eff} , 它等于全桥间隙中的介质层电容 C_{diel} ^[26]. 等离子体的总电荷 Q 可从 $0.47 \mu\text{F}$ 的外部电容 C_{ext} 上的电压 U_c 获得, 电介质层上的电压 U_d 可使用电荷 Q 和 C_{diel} 计算得到^[27]:

$$Q = C_{\text{ext}} \times U_c, \quad U_d = \frac{Q}{C_{\text{diel}}}.$$

放电区的电压 (即气隙电压) U_{gap} 为外施电压 U_a 和介质层电压 U_d 之间的差值:

$$U_{\text{gap}} = U_a - U_d.$$

击穿电压 U_b 计算方法如下, 其中 U_{min} 为李萨如图形得出的最小外部电压:

$$U_b = \frac{1}{1 + C_{\text{gap}}/C_{\text{diel}}} \times U_{\text{min}}.$$

平均电场为击穿电压 U_b 与放电间隙 d_{gap} 的比值, 相比于空管放电, 在等离子体区填充材料会显著改变放电间隙. 迄今为止, 还没有统一的标准方法对填充床等离子体反应器的放电间隙进行近似计算. 已有的基于球形的简化几何模型能够估算加入填充材料后反应器的平均电场^[28,29], 但没有考虑材料的孔道、微小间隙和表面曲率, 所计算的放电间隙体积略微偏低. 本文使用的方法为此前已经过验证的吸水性等效法^[30,31], 估算填充床状态下反应器的放电体积. 该方法的平均电场强度计算公式如下:

$$E_{\text{packing-gap}} (\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{U_b (\text{kV})}{d_{\text{packing-gap}} (\text{cm})} \\ = \frac{U_b (\text{kV})}{\beta \times d_{\text{gap}} (\text{cm})}.$$

用 $V_{\text{packing-gap}}$ 表示加入填充材料后放电气隙体积, $V_{\text{discharge}}$ 表示放电区域的总体积. 将与放电实验中相同质量的填充材料放入量筒中, 使用移液枪将去离子水逐滴加入该量筒, 直到完全浸没填充材料且水位达到放电区域总体积, 将加入的去离子水体积 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 作为放电气隙体积 $V_{\text{packing-gap}}$. 系数 β 代表加入填充后等离子体区域中气体的体积分数, 计算方法如下所示. 在本研究中, SiO_2 小球和 Al_2O_3 小球的系数 β 分别为 0.801 和 0.814:

$$\beta = \frac{V_{\text{packing-gap}} (\text{mL})}{V_{\text{discharge}} (\text{mL})} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mL})}{V_{\text{discharge}} (\text{mL})}.$$

2.3 产物分析方法

使用在线气体分析仪进行反应气体组分及含量的在线分析, 定量检测经过等离子体反应前后的二氧化碳的浓度, 根据系统输入和输出二氧化碳的比值计算二氧化碳转化率 X_{CO_2} , 计算公式如下:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2 \text{输入} - \text{CO}_2 \text{输出}}{\text{CO}_2 \text{输入}} \times 100\%.$$

依据二氧化碳的体积流量计算其质量流量, 如下式所示,

$$Q_{\text{mCO}_2} = \frac{Q_{\text{vCO}_2} \times 60 \times 44}{1000 \times 22.4},$$

其中 Q_{mCO_2} 代表二氧化碳质量流量, Q_{vCO_2} 代表二氧化碳体积流量.

由二氧化碳分解制氧反应式可知, 每消耗 2 mol 二氧化碳能够产生 1 mol 氧气, 通过二氧化碳转化率 X_{CO_2} 和二氧化碳质量流量 Q_{mCO_2} 计算反应制氧速率 PR_{O_2} , 如下式所示:

$$\text{PR}_{\text{O}_2} = \frac{X_{\text{CO}_2} \times Q_{\text{mCO}_2} \times 32}{44 \times 2}.$$

绘制李萨如图形计算放电功率, P 为放电功率, f 为频率, W 为一个放电周期的能量, T 为周期, $u_0(t)$ 为放电电压, $I_0(t)$ 为放电电流, S 为李萨如图形面积:

$$P = f \cdot W = f \cdot \int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} u_0(t) \cdot I_0(t) dt = f \cdot S.$$

反应能耗 EC 为每制备 1 g 氧气所需要消耗的功率, 其计算公式如下:

$$\text{EC} = \frac{P}{\text{PR}_{\text{O}_2} \times 1000}.$$

3 结果与讨论

3.1 不同填充材料下的放电特性分析

图 3 所示为填充与未填充材料情况下, 火星 CO_2 介质阻挡放电去除位移电流的信号特征. 由图 3 可以看出, 在相同放电功率下, 空管状态下的电压峰峰值为 7.1 kV, 填充 SiO_2 及 Al_2O_3 情况下的电压峰峰值相比空管放电略有提高, 分别为 7.4 kV 和 7.5 kV. 在空管放电的工况中, 出现了局部的丝状微放电现象, 该特征可从电流波形密集的脉冲峰处得到验证, 此工况下的电流脉冲峰强度最高达到 53 mA. 与之相比, 在整个放电区域填充 SiO_2 或

Al₂O₃ 材料时会产生典型的填充床效应, 在一定程度上改变 DBD 反应器的放电特性, 促使放电行为从局部的丝状微放电过渡到表面放电与丝状微放电的复合模式, 并向着均匀放电的形式发展^[29,32]. 从图 3(b), (c) 可以观察到, 向 DBD 反应器中填充 SiO₂ 或 Al₂O₃ 材料可显著降低电流脉冲峰的幅值, 平均脉冲峰强分别降低到约 15 mA 和 20 mA. 这种现象是由于 Al₂O₃ 材料比 SiO₂ 材料的相对介电常数更高, 产生了更强的局部微放电现象^[18]. 在填充床 DBD 反应器中, 丝状微放电仅能产生于填

充材料之间或填充材料与石英管壁的微气隙内, 而表面放电则形成于填充材料接触位置附近的颗粒表面. 在以往的填充床等离子体放电研究工作中也可以观察到类似的现象, 与空管放电相比, 在 DBD 反应器中完全填充 SiO₂ 或 Al₂O₃ 材料时, 放电体积会明显减小, 显著改变放电模式并抑制丝状放电形成^[33].

3.2 二氧化碳放电发射光谱诊断

使用一台配备 ICCD 相机的三光栅发射光谱仪进行等离子体放电区域的发射光谱诊断, 选用 1200 l/mm 光栅, 曝光时间设置为 100 ms. 图 4 给出了放电功率 12.5 W、填充 Al₂O₃ 时的发射光谱图. 发射光谱特征峰主要集中在 250-600 nm 范围内, 特征谱线主要来自 CO₂⁺, CO⁺, O₂, O₂⁺, CO₂ 和 CO 的激发态跃迁. 各特征谱线中相对强度最高的是 CO₂⁺ 的 Fox-Duffendack-Barker(A²Π_u→X²Π_g) 谱带, 二氧化碳分子与等离子体中的高能电子直接碰撞是产生 CO₂⁺ 的重要路径之一^[34]. 此外, CO₂(¹B₂→X¹Σ⁺) 谱带的特征峰同样较为明显^[35], 在等离子体催化二氧化碳转化过程中, 二氧化碳分子的“爬梯效应”是二氧化碳振动激发态产生的主要因素^[36]. 在发射光谱图中还观测到较为明显的 O₂(C³Δ_u→a¹Δ_g)^[37] 和 O₂⁺(A²Π_u→X²Π_g)^[38] 跃迁谱线, 在等离子体和 Al₂O₃ 材料的协同作用下, 氧气的激发和电离过程较为活跃, 反之氧化碳分子的 CO(B¹Σ_{2u}→A¹Π_{1g}) 谱带和 CO(b³Σ_{2u}→a³Π_{1g}) 谱带特征峰均不明显^[39].

在本研究中, 选取 CO₂(¹B₂→X¹Σ⁺) 谱带在 391 nm 的特征峰谱线进行 CO₂ 激发态的表征, 选取 386 nm 处的 O₂(C³Δ_u→a¹Δ_g) 跃迁特征谱线进行 O₂ 激发态的表征. 图 5 所示为空管放电、填充 SiO₂ 小球、填充 Al₂O₃ 小球 3 种工况下, 发射光谱在 391 nm 位置和 386 nm 位置的特征峰相对强度随放电功率的变化情况. 二氧化碳和氧气的特征峰强度与放电功率呈明显的正相关关系, 放电功率的升高提升了放电区域平均电子能量, 有利于高能电子的产生, 使等离子体区域内部更易发生电子碰撞反应、电离反应和复合反应^[40]. 二氧化碳和氧气的特征峰强度增大意味着等离子体区域内的活性粒子数量增加, 促进了二氧化碳分子的激发和跃迁. 由图 5(a) 可知, 填充 Al₂O₃ 时 391 nm 处二氧化碳谱线强度明显高于其他两种填充情况, 意味着

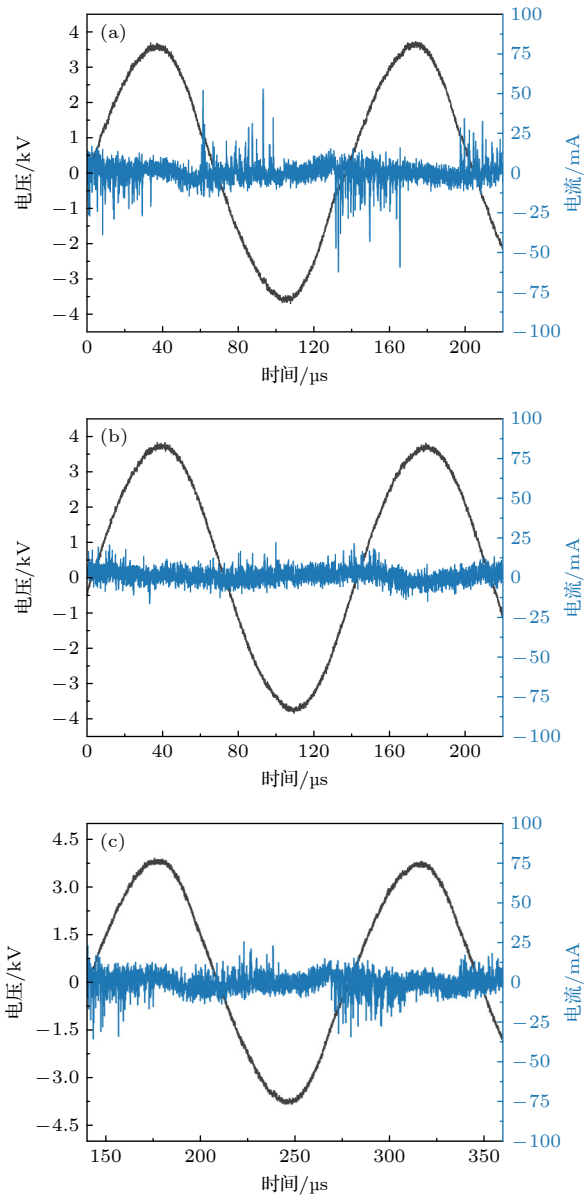


图 3 不同填充状态下的 CO₂ 放电波形图 (a) 空管; (b) 填充 SiO₂; (c) 填充 Al₂O₃

Fig. 3. The electrical signals of different filling states: (a) Plasma only; (b) packed with SiO₂; (c) packed with Al₂O₃.

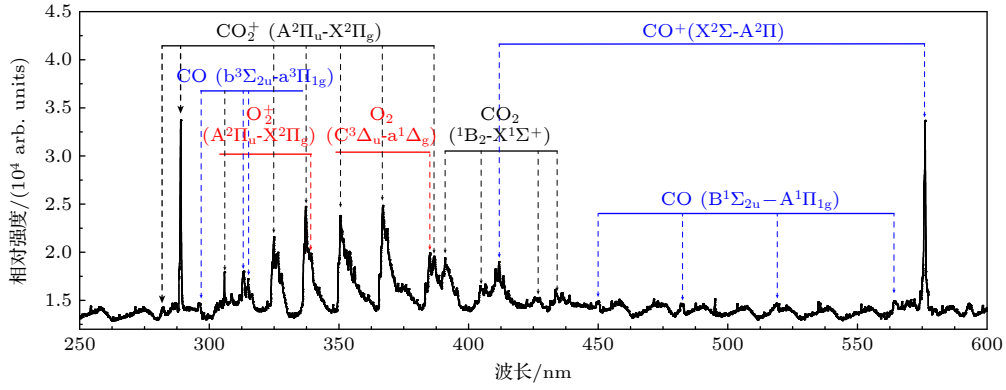


图 4 填充 Al_2O_3 情况下的 CO_2 介质阻挡放电发射光谱图

Fig. 4. Emission spectrum of CO_2 DBD packed with Al_2O_3 .

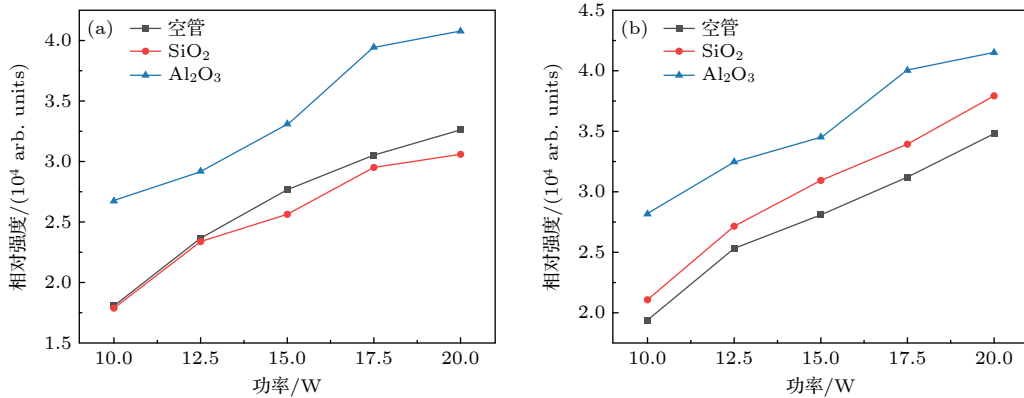


图 5 不同填充状态下放电功率对 (a) CO_2 (391 nm) 和 (b) O_2 (386 nm) 谱线相对强度的影响

Fig. 5. Effect of discharge power on the relative intensities of (a) CO_2 (391 nm) and (b) O_2 (386 nm) using different packing materials.

Al_2O_3 与等离子体的协同效应能够促进二氧化碳的活化, 有利于后续转化反应的进行^[7]. 填充 SiO_2 时二氧化碳谱线强度与空管放电接近, 但略低于空管放电. 由图 5(b) 可知, 填充 Al_2O_3 时氧气谱线强度大幅高于其他两种填充情况, 并且填充 SiO_2 时的氧气谱线强度也明显高于空管放电, 侧面证明了制氧效果: 填充 $\text{Al}_2\text{O}_3 >$ 填充 $\text{SiO}_2 >$ 空管放电. 进一步分析等离子体活性物种特征峰的相对强度随放电功率的变化情况可知 (见图 A1), 等离子体内部粒子间的反应较为活跃, 所有活性粒子的特征峰相对强度均与放电功率呈正相关关系, 提高放电功率能够促进激发态活性物种的生成.

3.3 不同填充材料对电场强度和平均电子能量的影响

表 1 所示为不同填充材料和放电功率对 CO_2 介质阻挡放电电场强度的影响. 从表 1 可以看出, 增大放电功率可以有效提升 CO_2 放电的电场强度, 且该趋势在所有填充情况下都非常明显. 与空管放

电和填充 SiO_2 材料相比, 在等离子体区内填充 Al_2O_3 小球可在一定程度上提升平均电场强度. 在放电功率为 20 W 时, Al_2O_3 填充床反应器测得的最高平均电场强度约为 2.11 kV/cm, 而空管放电时的最高平均电场强度约为 1.82 kV/cm. 实验中所用的 SiO_2 材料的相对介电常数为 3.9, 而 Al_2O_3 材料具有较高的介电常数 (~ 9.0), 从图 3 的电流波形中也可以看出, Al_2O_3 材料产生了更强的局部微放电现象, 其对放电电场的增强效果更为显著. Gallon

表 1 不同填充状态下放电功率对平均电场强度的影响

Table 1. Effect of packing materials on the average electric field at different discharge powers.

放电功率/W	平均电场强度/(kV·cm ⁻¹)		
	空管	SiO_2	Al_2O_3
10	1.32	1.40	1.55
12.5	1.46	1.48	1.72
15	1.53	1.61	1.79
17.5	1.68	1.74	1.95
20	1.82	1.88	2.11

等^[41]的研究发现,高介电常数材料可显著增强填充材料小球之间接触点处及填充材料-介质管壁界面处的局部电场强度.一项等离子体模拟研究同样发现,采用介电常数更高的填充材料可获得更强的平均电场强度^[42].在Mei等^[25]的研究中同样发现了类似的实验现象,其通过在反应器中填充TiO₂和BaTiO₃材料显著提升了DBD放电的平均电场强度.通过图6可以看出,不同填充材料对约化场强的影响与其对平均电场强度的影响趋势一致,提升等离子体功率可显著增强CO₂放电的约化场强(约化场强为平均电场强度与中性粒子浓度的比值,其单位为Td,1Td=10⁻²¹V·m²).在填充Al₂O₃小球时,系统呈现出更显著的电场增强效应.

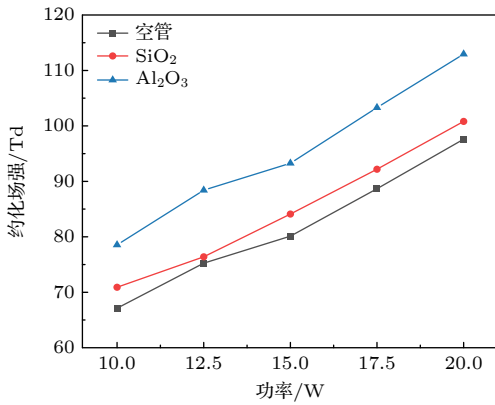


图6 不同填充状态下放电功率对约化场强的影响
Fig. 6. The reduced electric field as a function of discharge power using different packing materials.

为深入探究填充材料对DBD电场及电子能量的影响,本研究使用玻尔兹曼方程求解程序BOLSIG+(2024年7月版本)计算了电子碰撞反应速率常数及电子能量分布函数^[43].二氧化碳的电子碰撞截面数据来源于LXCat中的IST-Lisbon数据库,数值模拟中考虑的二氧化碳活性粒子的种类及参数如表A1所示^[44].电场强度的变化会显著影响多种等离子体关键参数,包括平均电子能量、电子密度、等离子体活性粒子的种类及空间分布特征等^[23].本研究通过计算获得了平均电子能量随约化场强的变化关系,如图7所示.可以明显看出,在CO₂介质阻挡放电中,平均电子能量随约化场强的增强而单调递增.图中用蓝色矩形框标注了本研究中实验涉及的约化场强范围,最低约化场强值为空管放电工况下的67.12Td,对应的平均电子能量为2.62eV;而最大值为Al₂O₃填充工况下的112.95Td,对应的平均电子能量为3.92eV.

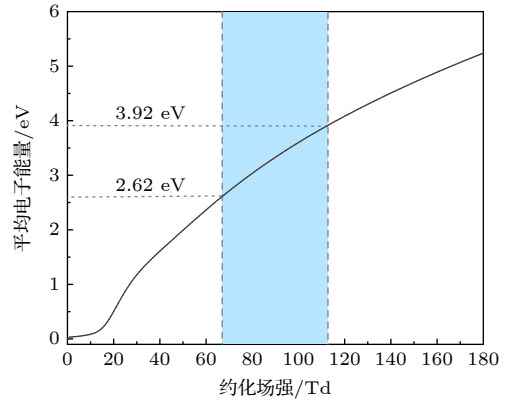


图7 不同工况下约化场强对平均电子能量的影响(彩色区域表示本研究中的约化场强范围)
Fig. 7. Calculated mean electron energy as a function of the reduced electric field (the coloured area illustrates the range of the reduced electric field in this study).

图8所示为不同放电功率对平均电子能量的影响规律.结合图6的约化场强变化趋势可知,增大放电功率可同时提升约化场强与平均电子能量.填充Al₂O₃材料工况下的平均电子能量显著高于空管放电.在20W放电功率下,空管放电的最高平均电子能量为3.54eV,填充Al₂O₃时为3.92eV.此外,图9中进一步计算了不同CO₂反应路径的反应速率常数随平均电子能量的变化,其中彩色区域表示本研究中实验数据涵盖的平均电子能量范围.在本实验的主要工况下,电场强度与平均电子能量的提升促进了CO₂分子的振动激发和电子碰撞激发,其中CO₂分子的振动激发占主导作用,其反应速率常数为电子碰撞激发的25倍以上.与此前的仿真结果相吻合,证明了火星地表环境条件会促进CO₂的振动激发,产生的非对称CO₂振动

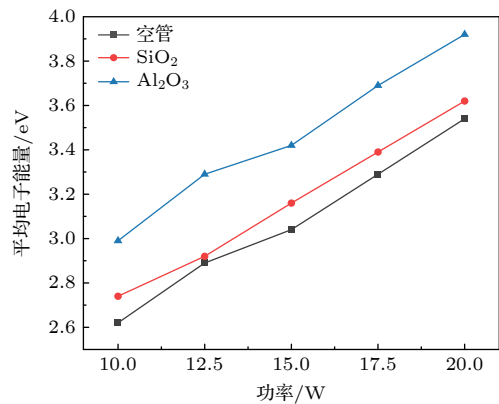


图8 不同工况下放电功率对平均电子能量的影响
Fig. 8. Calculated mean electron energy as a function of discharge power.

激发态有利于二氧化碳分解反应的进行^[11]. 综合分析以上计算结果可以得出, 在放电间隙中填充 Al₂O₃ 材料通过多种物理效应对 CO₂ 转化过程起到了关键作用: 填充材料会显著改变 CO₂ 介质阻挡放电的物理特性, 增强了电场强度与平均电子能量, 产生更多高能电子和激发态活性粒子从而促进了 CO₂ 的活化和转化. 这一计算结果也与本研究中二氧化碳转化率和制氧速率提升的实验结果高度吻合.

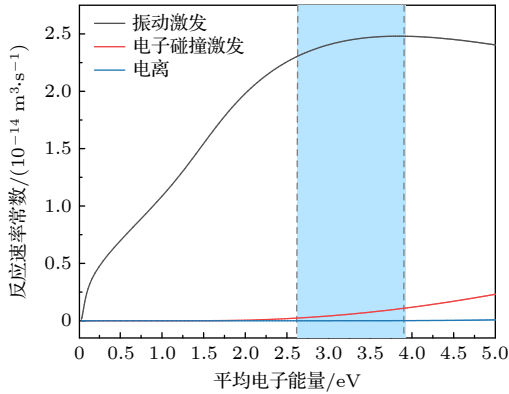


图 9 平均电子能量对不同 CO₂ 反应路径的反应速率常数的影响 (彩色区域表示本研究中的平均电子能量范围)
Fig. 9. The rate coefficients of different CO₂ reaction channels as a function of the mean electron energy (the coloured area illustrates the range of the mean electron energy in this study).

3.4 不同填充材料对制氧效果的影响

在不同填充情况和放电功率条件下, CO₂ 介质阻挡放电中的二氧化碳转化率、制氧速率和反应能耗如图 10 所示. 从图 10 可以观察到, 二氧化碳转化率和放电功率呈正相关关系, 这是由于提高放电功率有利于提升电场强度和平均电子能量, 可以产生更多的高能电子和反应活性物种, 促进了制氧反应的进行^[45]. 填充 Al₂O₃ 工况的二氧化碳转化率明显高于填充 SiO₂ 和空管放电, 当放电功率为 20 W 时, 转化率最高可达 12.18%. 与空管放电相比, 填充 Al₂O₃ 能够使得二氧化碳转化率增大至 1.6 倍. 由前文的实验结果和计算可知, 在等离子体反应器中填入不同介电常数的材料后, 二氧化碳转化率的提高主要来自于放电特性的改变. 填充 Al₂O₃ 材料显著改变了 CO₂ 介质阻挡放电的物理特性, 增强了电场强度与平均电子能量^[18], 产生了更多高能电子和激发态活性粒子, 从而促进了 CO₂ 的活化和转化^[46]. 此外, Ning 等^[47] 研究了大

气压介质阻挡放电中非均匀介质表面的等离子体放电特性及其对表面处理的影响, 发现材料的介电常数会影响电场分布和表面电荷积累, 介电常数越高, 电场畸变越强, 放电越强, 从而促进 CO₂ 的转化. 这些效应共同作用于 CO₂ 转化率的提升, 与填充 SiO₂ 相比, 填充 Al₂O₃ 使得二氧化碳转化率升高了约 50%. CO₂ 放电的制氧效果随填充材料和放电功率的变化趋势与二氧化碳转化率相同, 在放电功率为 20 W 且填充 Al₂O₃ 时达到最高值

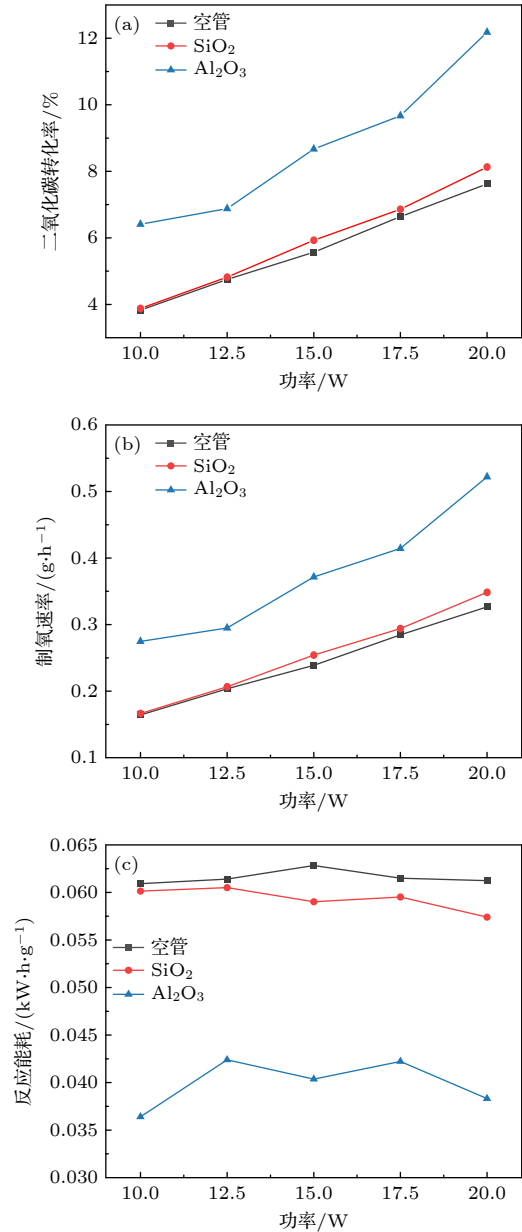


图 10 不同填充状态下放电功率对 (a) 二氧化碳转化率, (b) 制氧速率和 (c) 反应能耗的影响
Fig. 10. The effect of discharge power under different filling states: (a) CO₂ conversion; (b) O₂ production rate; (c) energy consumption.

0.52 g/h. 反应能耗受填充情况影响较大, 与放电功率并无明显相关关系, 填充 Al_2O_3 的反应能耗远低于其他两种工况, 平均反应能耗约为 0.4 kWh/g, 相比于填充 SiO_2 和空管放电的平均反应能耗提升约 50%, 填充 SiO_2 的反应能耗略低于空管放电. 综上所述, 提高放电功率、填充 Al_2O_3 的工况有利于提升反应系统的 CO_2 转化效果, 能够同时降低反应能耗, 提升制氧速率.

4 结论

本研究使用一套同轴填充床介质阻挡放电反应装置开展了火星环境条件下的二氧化碳分解制氧研究. 与空管放电相比, 采用不同的填充材料会显著影响等离子体的放电特性. 通过原位光谱诊断, 探究了 CO_2 和 O_2 的激发态特征谱线随不同工况的变化规律, 发现提高放电功率能够促进激发态活性物种的产生, 有利于二氧化碳的活化和转化. 此外, 增大放电功率可以有效提升 CO_2 放电的电场强度. 与空管放电和填充 SiO_2 材料相比, 在填充 Al_2O_3 小球时, 系统呈现出更显著的电场增强效应. 基于数值模拟计算, 得到了 CO_2 放电的电子碰撞反应速率常数和电子能量分布函数, 发现在放电间隙中填充 Al_2O_3 材料显著改变了 CO_2 放电的物理特性, 增强了电场强度与平均电子能量, 产生了更多的高能电子和 CO_2 非对称振动激发态, 从而促进了 CO_2 分解制氧反应的进行. 最后, 研究了多种典型工况下的 CO_2 分解制氧效果, 发现提高放电功率、填充 Al_2O_3 均有利于 CO_2 转化率和制氧速率的提升, 同时降低了反应能耗. 填充

Al_2O_3 时的二氧化碳转化率最高达到 12.18%, 制氧速率达到 0.52 g/h. 本文通过实验与数值计算开展了火星大气 CO_2 放电特性研究, 探索了基于填充床介质阻挡放电的火星 CO_2 转化工艺, 为未来等离子体技术在火星原位资源利用领域的应用提供了支撑.

附录 A

表 A1 数值模拟中的二氧化碳活性粒子的种类及参数

Table A1. Types and parameters of carbon dioxide reactive species in numerical simulations.

活性粒子种类	物理意义描述	能量/eV
振动激发态	$\text{CO}_2(0\ 1\ 0)$	0.083
	$\text{CO}_2(0\ 2\ 0)$	0.167
	$\text{CO}_2(1\ 0\ 0)$	0.167
	$\text{CO}_2(0\ 3\ 0) + (1\ 1\ 0)$	0.252
	$\text{CO}_2(0\ 0\ 1)$	0.291
	$\text{CO}_2(0\ 4\ 0) + (1\ 2\ 0) + (0\ 1\ 1)$	0.339
	$\text{CO}_2(2\ 0\ 0)$	0.339
	$\text{CO}_2(0\ 5\ 0) + (2\ 1\ 0) + (1\ 3\ 0) + (0\ 2\ 1) + (1\ 0\ 1)$	0.422
	$\text{CO}_2(3\ 0\ 0)$	0.5
	$\text{CO}_2(0\ 6\ 0) + (2\ 2\ 0) + (1\ 4\ 0)$	0.505
电子式激发态	$\text{CO}_2(0\ n\ 0) + (n\ 0\ 0)$	2.5
	$\text{CO}_2(\text{e}1)$	7.0
离子	$\text{CO}_2(\text{e}2)$	10.5
	CO_2^+	13.8

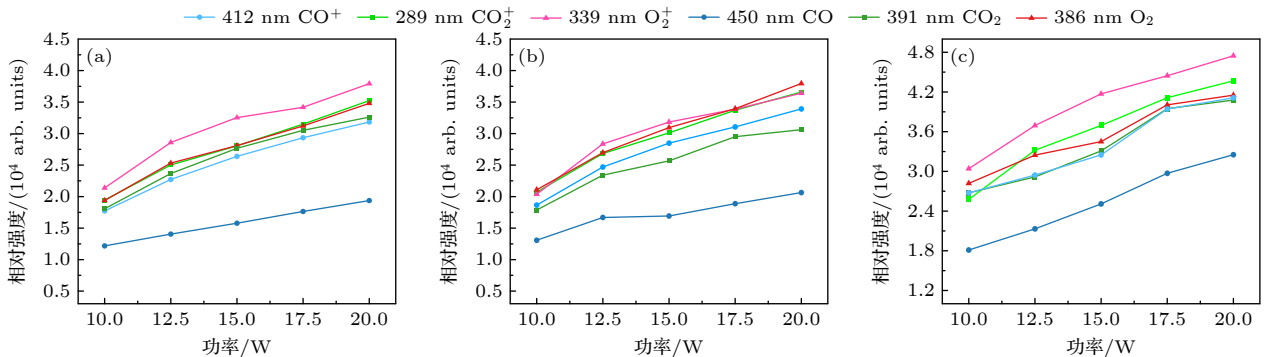


图 A1 在 (a) 空管, (b) 填充 SiO_2 , (c) 填充 Al_2O_3 的工况下放电功率对部分激发态特征谱线相对强度的影响

Fig. A1. Effect of discharge power on the relative intensities of excited species using different packing materials: (a) Plasma only; (b) SiO_2 ; (c) Al_2O_3 .

参考文献

- [1] Yu D Y, Sun Z Z, Meng L Z, Shi D 2016 *J. Deep Space Explor.* **3** 108 (in Chinese) [于登云, 孙泽洲, 孟林智, 石东 2016 深空探测学报 **3** 108]
- [2] Sun Z Z, Rao Y, Jia Y, Wang C, Dong J, Chen B C 2021 *Aerospace Control Appl.* **47** 9 (in Chinese) [孙泽洲, 饶炜, 贾阳, 王闯, 董捷, 陈百超 2021 空间控制技术与应用 **47** 9]
- [3] Sanders G B, Paz A, Oryshchyn L, Araghi K, Muscatello A, Linne D L, Kleinhenz J E, Peters T 2015 *AIAA SPACE 2015 Conference and Exposition* (American Institute of Aeronautics and Astronautics)
- [4] Starr S O, Muscatello A C 2020 *Planet. Space Sci.* **182** 104824
- [5] Zhu H W, Tan S H, Lan C T, Liu D W, Lu X P 2025 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **13** 8406
- [6] Hecht M, Hoffman J, Rapp D, McClean J, SooHoo J, Schaefer R, Aboobaker A, Mellstrom J, Hartvigsen J, Meyen F, Hinterman E, Voecks G, Liu A, Nasr M, Lewis J, Johnson J, Guernsey C, Swoboda J, Eckert C, Alcalde C, Poirier M, Khopkar P, Elangovan S, Madsen M, Smith P, Graves C, Sanders G, Araghi K, de la Torre Juarez M, Larsen D, Agui J, Burns A, Lackner K, Nielsen R, Pike T, Tata B, Wilson K, Brown T, Disarro T, Morris R, Schaefer R, Steinkraus R, Surampudi R, Werne T, Ponce A 2021 *Space Sci. Rev.* **217** 9
- [7] Guerra V, Silva T, Pinhão N, Guaitella O, Guerra-Garcia C, Peeters F J J, Tsampas M N, van de Sanden M C M 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 070902
- [8] Engeling K W, Gott R P 2023 *IEEE Tran. Plasma Sci.* **51** 1568
- [9] Liu Y, Silva T, Dias T C, Viegas P, Zhao X, Du Y, He J, Guerra V 2025 *Plasma Sources Sci. Techn.* **34** 035003
- [10] Zhang T H, Wang X C, Zhang Y T 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 215201 (in Chinese) [张泰恒, 王绪成, 张远涛 2021 物理学报 **70** 215201]
- [11] Guerra V, Silva T, Ogloblina P, Grofulović M, Terraz L, Silva M L d, Pintassilgo C D, Alves L L, Guaitella O 2017 *Plasma Sources Sci. Techn.* **26** 11LT01
- [12] Ogloblina P, Morillo-Candas A S, Silva A F, Silva T, Tejero-del-Caz A, Alves L L, Guaitella O, Guerra V 2021 *Plasma Sources Sci. Techn.* **30** 065005
- [13] Qian M, Yan F, Zhang P, Li B, Wu Z 2024 *Solar Syst. Res.* **58** 419
- [14] Kelly S, Verheyen C, Cowley A, Bogaerts A 2022 *Chem* **8** 2797
- [15] Kelly S, Mercer E, Gorbanev Y, Fedirchuk I, Verheyen C, Werner K, Pullumbi P, Cowley A, Bogaerts A 2024 *J. CO₂ Util.* **80** 102668
- [16] Wang X C, Gao S H, Zhang Y T 2023 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **51** 49
- [17] O'Modhrain C, Trenchev G, Gorbanev Y, Bogaerts A 2024 *ACS Eng. Au* **4** 333
- [18] Fu Q, Ye Z F, Wang Y F, Chang Z S 2023 *Acta Petrolei Sin. (Petroleum Processing Section)* **39** 1003 (in Chinese) [付强, 叶子凡, 王语菲, 常正实 2023 石油学报(石油加工) **39** 1003]
- [19] Fu Q, Wang Y, Chang Z 2023 *Journal of CO₂ Utilization* **70** 102430
- [20] Fu Q, Ye Z, Guo H, Duan Z, Luo J, Chang Z 2024 *Plasma Process. Polym.* **21** e2400085
- [21] Fu Q, Wang C, Wang Y F, Chang Z S 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 115204 (in Chinese) [付强, 王聪, 王语菲, 常正实 2022 物理学报 **71** 115204]
- [22] Wang X C, Bai J X, Zhang T H, Sun Y, Zhang Y T 2022 *Vacuum* **203** 111200
- [23] Bogaerts A, Tu X, Whitehead J C, Centi G, Lefferts L, Guaitella O, Azzolina-Jury F, Kim H-H, Murphy A B, Schneider W F, Nozaki T, Hicks J C, Rousseau A, Thevenet F, Khacef A, Carreon M 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 443001
- [24] Ashford B, Wang Y L, Poh C K, Chen L W, Tu X 2020 *Appl. Catal. B: Environ. Energy* **276** 119110
- [25] Mei D H, Zhu X B, Wu C F, Ashford B, Williams P T, Tu X 2016 *Appl. Catal. B: Environ. Energy* **182** 525
- [26] Francke K P, Rudolph R, Miessner H 2003 *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** 47
- [27] Zoran F, John J C 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 817
- [28] Xu S, Khalaf P I, Martin P A, Whitehead J C 2018 *Plasma Sources Sci. Techn.* **27** 075009
- [29] Mei D H, Zhu X B, He Y L, Yan J D, Tu X 2015 *Plasma Sources Sci. Techn.* **24** 015011
- [30] Wang Y L, Craven M, Yu X T, Ding J, Bryant P, Huang J, Tu X 2019 *ACS Catal.* **9** 10780
- [31] Ma Y C, Wang Y L, Harding J, Tu X 2021 *Plasma Sources Sci. Techn.* **30** 105002
- [32] Li X C, Jia P Y, Liu Z H, Li L C, Dong L F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1001 (in Chinese) [李雪辰, 贾鹏英, 刘志辉, 李立春, 董丽芳 2008 物理学报 **57** 1001]
- [33] Tu X, Gallon H J, Twigg M V, Gorry P A, Whitehead J C 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 274007
- [34] Reyes P, Gomez A, Vergara J, Martínez H, Torres C 2017 *Rev. Mex. Fis.* **63** 363
- [35] Wang Y L, Yang J Q, Sun Y H, Ye D Q, Shan B, Tsang S C E, Tu X 2024 *Chem* **10** 2590
- [36] Fridman A 2008 *Plasma Chemistry* (Cambridge: Cambridge University Press) pp157–258
- [37] Mackus A J M, Heil S B S, Langereis E, Knoops H C M, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2009 *J. Vac. Sci. Techn. A* **28** 77
- [38] Reyes P G, Mendez E F, Osorio-Gonzalez D, Castillo F, Martínez H 2008 *Phys. Status Solidi C* **5** 907
- [39] Li Z, Gillon X, Diallo M, Houssiau L, Pireaux J J 2011 *J. Phys. Conf. Ser.* **275** 012020
- [40] Shao T, Yang Y X, Tu X, Murphy A B 2025 *Fundament. Res.* in Press
- [41] Gallon H J, Kim H H, Tu X, Whitehead J C 2011 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2176
- [42] Van Laer K, Bogaerts A 2017 *Plasma Sources Sci. Techn.* **26** 085007
- [43] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Techn.* **14** 722
- [44] IST-Lisbon database, www.lxcat.net 2025-06-12
- [45] Wang X C, Ai F, Zhang Y T 2024 *Phys. Plasmas* **31** 013504
- [46] Wang X C, Li W K, Zhang Y T 2024 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **52** 1631
- [47] Ning W J, Shang H, Li Y J, Wen X, Shen S K, Huang X L, Jia S L 2025 *Plasma Sources Sci. Techn.* **34** 095001

SPECIAL TOPIC—Non-equilibrium transport and active control strategy in low-temperature plasmas

Discharge characteristics of Martian CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor*

MA Yichen¹⁾ WANG Yufei¹⁾ WANG Tingting²⁾³⁾ CAO Yawen¹⁾
LI Zhengqing¹⁾ TAN Chang^{1)†}

1) (*Shaanxi Key Laboratory of Plasma Physics and Applied Technology, Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China*)

2) (*Deep Space Exploration Lab, Beijing 100089, China*)

3) (*National Key Laboratory of Deep Space Exploration, Hefei 230000, China*)

(Received 7 August 2025; revised manuscript received 10 October 2025)

Abstract

The utilization of *in-situ* resource on Mars is currently one of the key research focuses in deep space exploration. Non-thermal plasma technology provides a promising approach for *in-situ* conversion of high-concentration CO₂ in the Martian atmosphere, with advantages such as strong environmental adaptability and high system efficiency. In this study, a coaxial packed-bed dielectric barrier discharge reactor is employed to investigate the discharge characteristics of simulated Martian atmospheric CO₂, with particular emphasis on the effects of SiO₂ and Al₂O₃ packing materials on CO₂ conversion performance and energy consumption. Through *in-situ* spectral diagnostics, the variation patterns of characteristic spectral lines of excited-state CO₂ and O₂ under different operating conditions are investigated in this work. It is found that increasing the discharge power promotes the generation of excited-state reactive species, which facilitates the activation and conversion of carbon dioxide. Furthermore, increasing the discharge power effectively enhances the electric field strength in CO₂ discharge. Compared with plasma only and the use of SiO₂ packing material, the system exhibits a more significant electric field enhancement effect when packed with Al₂O₃ beads. Based on numerical simulations, the electron impact reaction rate constant and electron energy distribution function of CO₂ discharge are obtained. The results reveal that packing the discharge gap with Al₂O₃ material significantly changes the physical characteristics of CO₂ discharge, enhances both the electric field strength and the mean electron energy, thereby generating more high-energy electrons and asymmetric vibrational excited states of CO₂. This ultimately promotes the CO₂ decomposition reaction for oxygen production. Finally, the study examines the effectiveness of CO₂ decomposition for oxygen production under various typical operating conditions. It is demonstrated that increasing the discharge power and packing with Al₂O₃ both contribute to improving the CO₂ conversion rate and oxygen production rate, while reducing the energy consumption of the reaction. The introduction of Al₂O₃ packing enhances the electric field strength, thereby improving CO₂ conversion and O₂ production, achieving a CO₂ conversion rate of 12.18% and a minimum energy consumption of 0.36 kWh/g. This study provides theoretical and experimental support for the future applications of non-thermal plasma technology in the *in-situ* resource utilization of Martian atmosphere, offering insights into sustainable resource utilization in deep space exploration.

Keywords: Martian atmosphere, CO₂ conversion, discharge characteristics, dielectric barrier discharge

PACS: 52.77.-j, 96.30.Gc, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.74.20251061

CSTR: 32037.14.aps.74.20251061

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12205228) and the Open Fund of National Key Laboratory of Deep Space Exploration, China (Grant No. NKDSEL2024004-1).

† Corresponding author. E-mail: casc_tan@163.com

填充床介质阻挡放电火星CO₂放电特性

马义辰 王语菲 王婷婷 曹亚文 李正清 谭畅

Discharge characteristics of Martian CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor

MA Yichen WANG Yufei WANG Tingting CAO Yawen LI Zhengqing TAN Chang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 235212 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251061

CSTR: 32037.14.aps.74.20251061

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251061>

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

正弦交流电压驱动低气压CO₂放电特性的对比: DBD结构与裸电极结构

Comparative study on discharge characteristics of low pressure CO₂ driven by sinusoidal AC voltage: DBD and bare electrode structure

物理学报. 2022, 71(11): 115204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220086>

火星大气条件下基态CO₂放电简化集合

Numerical study on simplified reaction set of ground state species in CO₂ discharges under Martian atmospheric conditions

物理学报. 2021, 70(21): 215201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210664>

结合机器学习的大气压介质阻挡放电数值模拟研究

Numerical study of discharge characteristics of atmospheric dielectric barrier discharges by integrating machine learning

物理学报. 2022, 71(24): 245201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221555>

条纹水电极介质阻挡放电中D_{2h}超点阵斑图

D_{2h} superlattice patterns in dielectric barrier discharge with striped water electrode

物理学报. 2025, 74(22): 225202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250985>

射频/直流驱动大气压氩气介质阻挡放电的一维仿真研究

One-dimensional simulation of Ar dielectric barrier discharge driven by combined rf/dc sources at atmospheric pressure

物理学报. 2022, 71(24): 245202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221361>

介质阻挡放电中类蜂窝超点阵斑图

Honeycomb-like superlattice pattern in dielectric barrier discharge

物理学报. 2025, 74(22): 225201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250952>