

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

付强 王聪 王语菲 常正实

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

Fu Qiang Wang Cong Wang Yu-Fei Chang Zheng-Shi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 115204 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220086

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220086>

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

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>

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>

高气压下交流旋转滑动弧放电特性实验研究

Experimental investigation of discharge characteristics of alternating current rotating gliding arc discharge under high air pressure

物理学报. 2022, 71(7): 075204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211232>

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>

大气压脉冲放电等离子体射流特性及机理研究

Discharge characteristics and mechanism of plasma plume generated by atmospheric pulsed discharge

物理学报. 2021, 70(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202246>

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*

付强¹⁾ 王聪²⁾ 王语菲¹⁾ 常正实^{1)†}

1) (西安交通大学电气工程学院, 西安 710049)

2) (国网山东省电力公司临沂供电公司, 临沂 276000)

(2022 年 1 月 13 日收到; 2022 年 2 月 14 日收到修改稿)

火星大气富含 CO₂(~95%), 对其原位利用具有重要的科学和经济价值. 高压放电转化 CO₂ 具有绿色环保、可控程度高、使用寿命长等优势, 在火星 CO₂ 资源原位转化利用方面具有应用潜力. 本文模拟火星低气压条件下 CO₂ 氛围, 针对 kHz 交流电压驱动两种典型电极结构 (有/无阻挡介质) 的放电特性开展对比实验研究, 并辅以数值仿真分析两种电极结构下 CO₂ 放电产物及其转化途径. 结果表明, 引入阻挡介质后, 由于介质表面累积电荷和空间电荷畸变电场导致放电从半周期单次放电转变为多脉冲放电, 不同放电脉冲对应的放电通道随机产生. 主要放电产物中, CO 依赖阴极位降区边界处电子与 CO₂ 附着分解反应产生, O₂ 大部分产生于瞬时阳极表面或瞬时阳极侧介质表面电子与 CO₂⁺ 复合分解反应. 进一步发现, 介质引入不改变二者产生位置和主导反应路径, 但会降低阴极位降区边界处电子密度和电子温度, 使 CO 产量有所减少; 并降低放电功率, 使到达瞬时阳极表面和瞬时阳极侧介质表面的 CO₂⁺ 产额不足, 生成 O₂ 减少.

关键词: 低气压 CO₂, 放电特性, 放电产物, 反应路径

PACS: 52.80.Pi, 52.80.Hc, 52.50.-b

DOI: 10.7498/aps.71.20220086

1 引言

作为人类太空移民和深空探索中转站的目标行星之一, 火星资源探测和环境评估收到广泛关注. 2020 年, 阿联酋“希望号”、中国“天问一号”以及美国“毅力号”火星探测器相继发射, 围绕火星表面生命信号、地质结构、大气环境、样品收集与保存等方面展开全方位的科学探索. 现有认知表明, 火星大气氛围为典型的低气压环境, 平均气压小于 1 kPa, 大气的主要成分包括 CO₂(95.32%), N₂(2.7%), Ar(1.6%), O₂(0.13%), CO(0.07%), H₂O(0.03%) 及其他气体 (0.15%)^[1]. 从原位资源利用

(*in-situ* resource utilization, ISRU) 角度来看, 丰富的 CO₂ 资源使火星大气在火星空间任务中扮演重要角色, CO₂ 原位转化为燃料 (如 CH₃OH, CH₄ 等) 用作推进剂、产物 O₂ 用来支持宇航员乃至移民呼吸^[2], 有助于解决长半径空间探索任务的后勤问题和航天器往返的动力问题, 大大降低航天器质量, 节约发射成本和提高运载效率, 对于建设火星上自供给、可持续的空间基地具有重要的前瞻意义. 美国火星氧气原位资源利用实验 (mars oxygen *in-situ* resource utilization experiment, MOXIE) 利用电化学催化转化法实现在火星大气条件产生 O₂, 并在“毅力号”火星任务中成功演示. 火星低层大气是原位资源利用的主要对象, 其温度范围

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: xzy012021014)、北京卫星环境工程研究所创新基金 (批准号: CAST-BISEE2019-021) 和北京宇航系统工程研究所创新基金 (批准号: CALTJS2017-0031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: changzhsh1984@163.com

130—300 K, 气压范围 0.59—1.50 kPa^[3], 为开展模拟火星环境 CO₂ 资源利用的相关研究提供了参考条件.

CO₂ 转化利用的难点在于 CO₂ 分子结构稳定, 高化学惰性. 活化和分解 CO₂ 分子需破坏 C=O 双键 (803 kJ/mol), 传统上多辅以高温、高压、催化剂等条件. 目前对 CO₂ 分子活化方法主要有: 化学催化法、电化学法、光催化法、生物法和等离子体转化法^[4–7]. 其中, 化学催化法应用较多, 转化效率较高但运行条件苛刻、能耗大, 且催化剂存在中毒和失活问题; 电化学法装置副产物少, 但转化效率较低, 处理规模较小; 光催化和生物催化具有转化周期长、处理规模小的特点. 等离子体技术, 由于其独特的非平衡特征优势, 近年来在 CO₂ 转化方面逐渐引起研究者的关注. 低温等离子体中电子的平均能量介于 1—10 eV^[4], 而分解 CO₂ 需 5.5 eV, 故利用放电等离子体分解 CO₂ 能大幅降低反应宏观温度和能耗, 突破反应动力学限制, 使 CO₂ 在室温下转化成为可能. 放电等离子体分解 CO₂, 最早可追溯到 1925 年, Wendt 和 Farnsworth^[8] 利用电晕放电对分解效果进行了研究, 在 45 min 后 CO₂ 转化率达到 28.5%. 截至目前, 在可检索的文献中, 常见的等离子体产生方式为介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD)^[9–11]、微波放电^[12,13]、滑动电弧放电^[14,15] 和射频放电^[16,17] 等. 不同放电结构各具特点, 如微波放电和滑动弧放电在能量效率方面具有一定优势, 但 DBD 在结构设计、驱动源成本、模块化应用方面优势较明显. 国内外相关学者通过实验和数值仿真, 对不同放电类型的 CO₂ 放电特性、分解机理和转化特性等方面展开了深入研究.

针对 CO₂ 放电特性和转化机理的研究, 目前大部分工作聚焦于大气压条件. Ponduri 等^[18] 利用 1 维 (1D) 流体仿真模型分析了 CO₂ DBD 的电学特性, 认为电荷记忆效应导致了放电电流的非对称特性, 进而影响 CO 和 O 两种物质的空间不对称分布. Aerts 等^[19] 建立 0D 模型研究了脉冲电压下 CO₂ DBD 的产物分布规律, 表明 CO₂ 振动态、CO、O 等产物具有累积效应, 脉冲熄灭 100 μs 后 O 原子密度因结合形成 O₂ 和 O₃ 而降低. Capitelli 课题组^[20,21] 通过耦合电子能量分布函数与非平衡振动动力学对 CO₂ 等离子体特性进行了仿真研究. Ozkan 等^[22] 实验研究了驱动频率和外施电压对流动 CO₂ DBD 放电特性的影响, 证明大气压条件下

CO₂ DBD 放电模式为丝状放电, 微放电数量和寿命受电压和频率的影响. Brehmer 等^[23] 利用红外吸收光谱研究了 CO₂ 分解过程中 CO, O₃, O₂ 等产物的形成、分布及影响, 当输入能量密度为 70 kJ/L 时, CO 占比可达 4.4%. Wang 等^[15] 开展了滑动弧和同轴柱状放电等离子体分解 CO₂ 的数值仿真工作, 认为 CO₂ 振动态的激发及其与 O 原子的碰撞有助于 CO₂ 离解. Ozkan 等^[24] 考察了大气压下 DBD 系统阻挡介质材料和厚度对 CO₂ 放电特性的影响, 发现增加介质厚度利于微放电产生, 从而提高 CO₂ 转化率.

在模拟火星大气条件下, Gruenwal^[25] 提出了一种旋转椭圆柱体形状的等离子体反应器, 利用射频放电或微波放电使 CO₂ 分解, 结合离心力将 O₂ 分离. Guerra 等^[26] 仿真研究了火星典型条件下 CO₂ 等离子体中振动能量输入和弛豫过程, 认为火星大气条件有利于 CO₂ 不对称振动模式的激发, 从而促进 CO₂ 分解. Ogloblina 等^[27] 建立了纯 CO₂ 等离子体自洽动力学模型, 描述了电子和重粒子的耦合动力学, 结果表明, 低温条件可能会提高振动非平衡程度, 火星大气成分对 CO₂ 分解有积极影响. Zhang 等^[28] 建立模型研究电子能量损失机理, 发现平均电子能量较低时, 电子能量主要转移到 CO₂ 的振动能级, 随着电子能量的增加, 如电离和电子激发等更多需要能量的物理过程成为能量损失的主要途径. 本团队前期建立一维模型对火星平均大气压力下 CO₂ 介质阻挡放电下 CO₂ 转化路径进行研究^[29], 发现振动激发、电子激发和振动弛豫是基态 CO₂ 分子转化的主要路径. 国内外学者对于中高压 CO₂ 放电转化特性、转化效果等方面已展开大量研究, 大部分集中于 CO 和 O₂ 的产生和效果方面, 针对火星低气压条件下 CO₂ 放电转化研究多集中在 CO₂ 转化机理, 随着人类对火星环境认识愈加深入, 火星大气条件下 CO₂ 的放电、转化特性及影响机制等方面的研究很有必要, 且仍有很大探讨空间.

本文着眼于两种 CO₂ 转化的电极结构 (有/无阻挡介质) 对低气压 CO₂ 放电特性的影响, 重点关注引入阻挡介质对放电特性和放电产物的影响规律. 围绕火星低气压条件下 CO₂ 的放电特性开展两种电极结构的对比实验研究, 分析了两种电极结构下 CO₂ 放电的电学特性、放电图像和发射光谱等参数, 同时建立与实验相匹配的数值仿真模型,

讨论了放电结构对放电特性和放电产物的影响,为火星 CO_2 的放电转化利用奠定基础.

2 实验与仿真

2.1 实验安排

根据本文的研究内容和需求,设计了裸电极型(无阻挡介质)和 DBD 型(有阻挡介质)两种平行板放电电极,如图 1 所示,其中 R 为外电路的等效电阻,上下电极均为铜板,并作倒角处理(消除电学边缘效应),电极间隙(d)可调;阻挡介质材料为氧化铝陶瓷(厚度 d_1 与 d_2 均为 1 mm). 实验中将电极结构固定于真空腔体内部,上电极经真空腔体顶部的高压套管连接交流高压电源(中心频率为 20 kHz,电压幅值 0—30 kV 可调),下电极接地,腔内工作气体气压固定为 1 kPa (约等于火星平均压强).

为测量 CO_2 放电等离子体的电学、光学参数,搭建了 CO_2 放电转化特性诊断光电平台,以裸电极结构为例,如图 2 所示. 该平台主要包括气体供应系统、放电系统和参数测量系统 3 个部分,能够实现电压电流测量、放电图像采集和发射光谱诊断. 其中,放电电流信号可用于辅助分析放电模式、放电沉积功率等参数;放电图像可用于分析放电形态和发光强度分布,探究放电模式和放电发展过程;发射光谱可用于分析 CO_2 放电的分解产物与相对丰度,讨论不同条件下 CO_2 分解产物的种类和产物选择性.

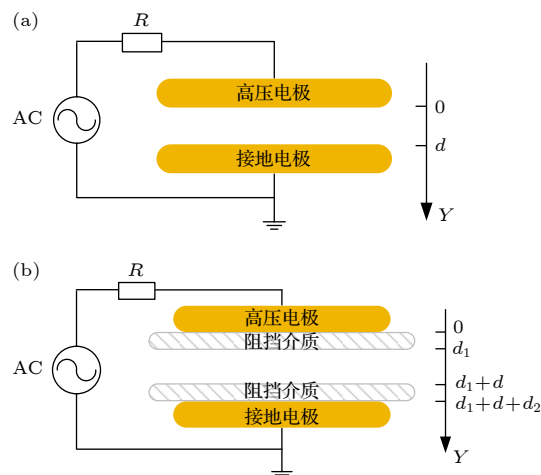


图 1 平行板电极实验装置图 (a) 裸电极型; (b) DBD 型
Fig. 1. Diagram of parallel plate electrode: (a) Bare copper electrode; (b) copper electrode with dielectric barrier.

真空腔内气压最低可抽至 1 Pa, 实验时先将真空腔中的空气抽至 1 Pa, 然后充入 CO_2 (纯度 99.995%) 至大气压, 反复冲洗 3 次, 再通入 CO_2 至 1 kPa, 真空腔体搭载透紫石英玻璃观察窗, 便于有效采集放电图像 (ICCD, Andor iStar334 和单反相机, Canon EOS 60D) 和发射光谱 (Andor SR 303i-A). 电压和电流分别经高压探头 (P6015A) 和电流互感器 (Pearson 6585) 采集在示波器 (Tektronix MDO3054) 上记录 and 输出.

2.2 仿真介绍

由于 CO_2 放电涉及的粒子包括 CO_2 振动态、分解产物等, 粒子种类较多, 粒子间的化学反应较为复杂, 且本文研究条件满足局域场近似条件

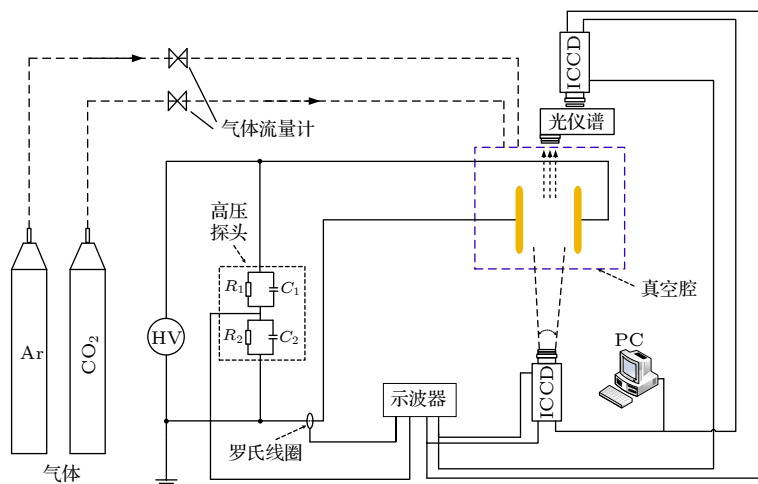


图 2 CO_2 放电转化特性检测平台
Fig. 2. Platform of CO_2 discharge characteristic detection.

(粒子碰撞频率 \gg 放电电流频率), 因此本文采用流体模型对 CO_2 放电过程进行仿真研究. 仿真 CO_2 气体间隙为 4 mm, 气压固定为 1 kPa, 温度 300 K. 详细的模型描述详见附录 A.

除电子以外, 模型中共考虑 15 种粒子, 包括 5 种中性粒子、5 种离子和 5 种 CO_2 激发态, 其表述方法列于表 1. 作为 CO_2 分解的重要产物, 在模型中考虑了 CO, O_2 , O, C 四种产物. 由于电子能量大部分被传递至振动态, 故考虑了 CO_2 振动态对 CO_2 分解的影响, 同时为避免模型复杂化, 参考 Aerts 等^[19] 的做法, 将 CO_2 振动态分为 4 组, 分别记作 $\text{CO}_2\text{v1}$, $\text{CO}_2\text{v2}$, $\text{CO}_2\text{v3}$, $\text{CO}_2\text{v4}$, 如表 2 所示, $\text{CO}_2\text{v1}$ 和 $\text{CO}_2\text{v3}$ 分别表示第一弯曲模式 (010) 和第一非对称拉伸模式 (001), $\text{CO}_2\text{v2}$ 包含第一对称拉伸模式 (100) 和第二弯曲模式 (020), $\text{CO}_2\text{v4}$ 包含了所有更高对称拉伸模式 (n00) 和更高弯曲模式 (0 n0). 对于 CO_2 电子激发态的处理则参照了

Wang 等^[15] 的方法, 在模型中考虑了一种电子激发态, 记为 CO_2e . 此外, 模型中考虑了两种正离子和三种负离子, 分别是 CO_2^+ , O_2^+ , O^+ , O_2^- 和 CO_3^- . 具体反应信息详见附录 B.

3 结果与讨论

3.1 低气压 CO_2 放电的光电特性

两种电极结构在低气压 CO_2 氛围中典型放电电压电流波形如图 3 所示, 气体间隙为 4 mm, 气压为 1 kPa, 外施正弦电压频率为 20 kHz. 实验中, 裸电极结构上施加电压峰峰值 $u_{\text{p-p}} = 1700$ V, 仿真中 $u_{\text{p-p}} = 1006$ V; 实验中, DBD 结构上施加电压峰峰值 $u_{\text{p-p}} = 2000$ V, 仿真中 $u_{\text{p-p}} = 1600$ V.

由图 3 分析可得, 裸电极结构的放电较稳定, 每半个电压周期进行一次放电, 间隙击穿时, 由于电源功率限制, 电压迅速下降, 放电熄灭, 形成单次放电现象. DBD 产生的放电电流均为多脉冲, 放电随机性与分散性较大, 不同放电脉冲对应不同放电通道, 通道发生具有一定随机性, 如图 4 所示, 这种多放电脉冲电流的形成过程将结合图 5 在下文进行分析.

进一步分析图 3(a) 可以发现, 裸电极仿真电流的上升阶段与实验电流基本一致, 但仿真电流的脉宽大于实验电流, 这是因为电流下降阶段与外施电压降落有关, 实验中电流达到峰值后, 外施电压迅速降落, 产生的放电电流脉宽较窄. DBD 仿真电流中第一个放电电流的变化趋势与实验电流相吻合, 但第二个放电电流发生的时刻有所不同, 这主要是因为 DBD 多电流脉冲放电位置与放电时间

表 1 模型中包括的粒子		
Table 1. Types of particles included in the model.		
中性粒子	CO_2 , CO, O, C, O_2	
离子	CO_2^+ , O^+ , O_2^+ , O_2^- , CO_3^-	
激发态粒子	CO_2e , $\text{CO}_2\text{v1}$, $\text{CO}_2\text{v2}$, $\text{CO}_2\text{v3}$, $\text{CO}_2\text{v4}$	

表 2 模型中考虑的振动态		
Table 2. Vibrational particles considered in the model.		
基态	模型中的符号	对应振动态
CO_2	$\text{CO}_2\text{v1}$	(010)
	$\text{CO}_2\text{v2}$	(100), (020)
	$\text{CO}_2\text{v3}$	(001)
	$\text{CO}_2\text{v4}$	(n00), (0n0)

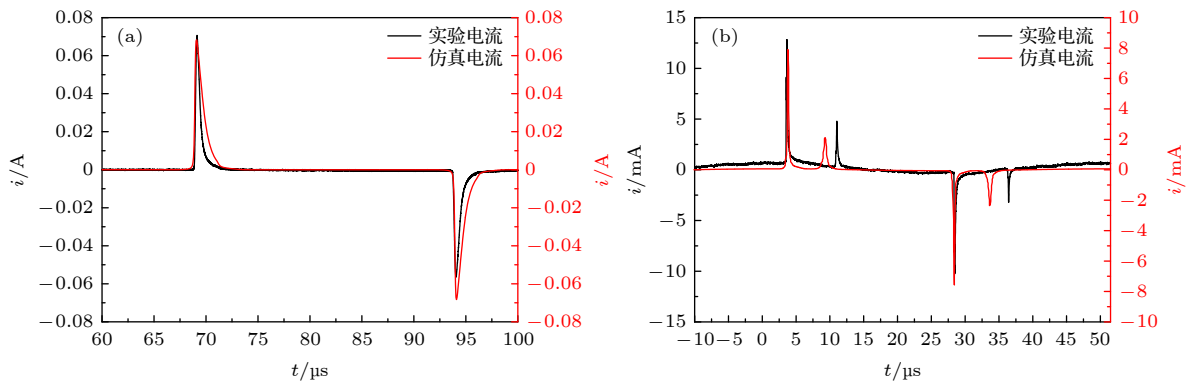


图 3 4 mm 间隙不同电极结构 CO_2 放电电流波形 (a) 裸电极结构; (b) DBD 结构

Fig. 3. CO_2 discharge current waveforms with different electrode structures when $d = 4$ mm: (a) Bare copper electrode; (b) copper electrode with dielectric barrier.

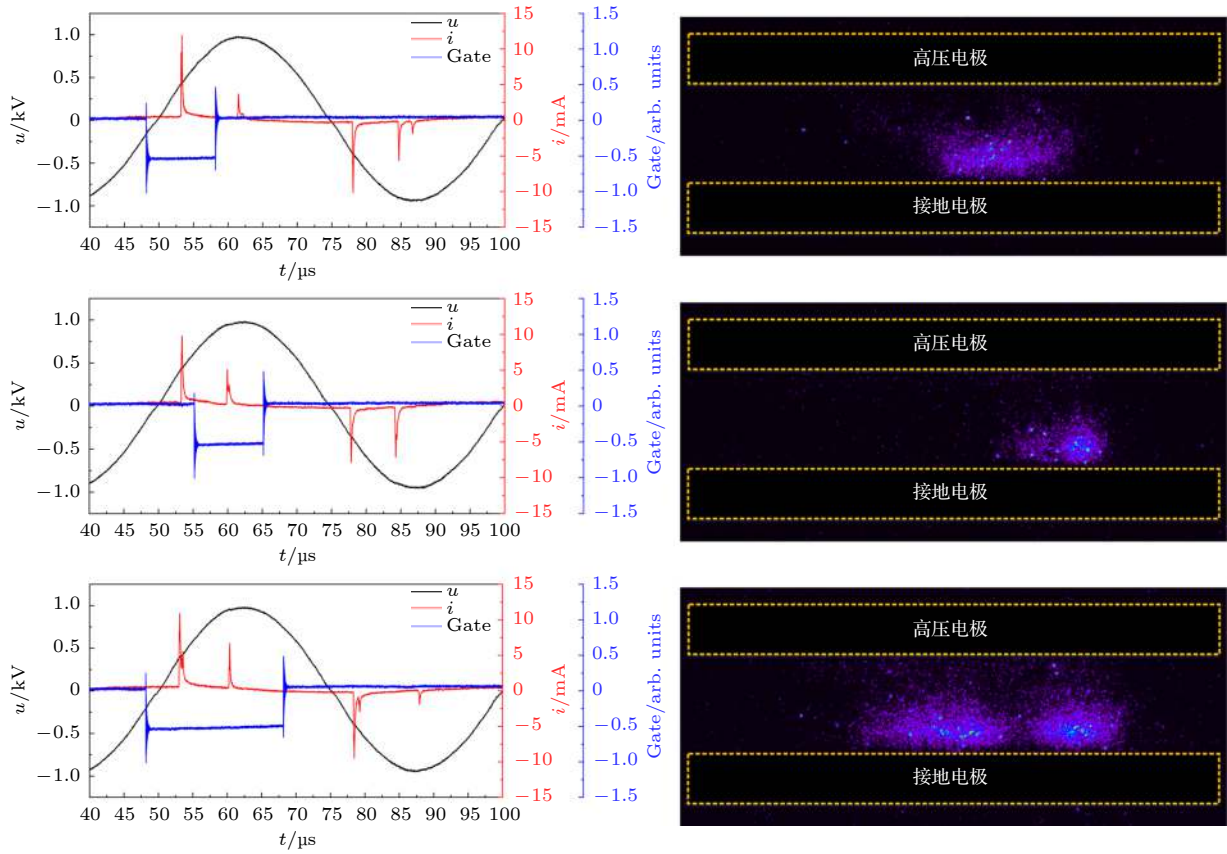


图4 DBD不同放电电流脉冲的放电图像

Fig. 4. Discharge images of different current pulses in DBD.

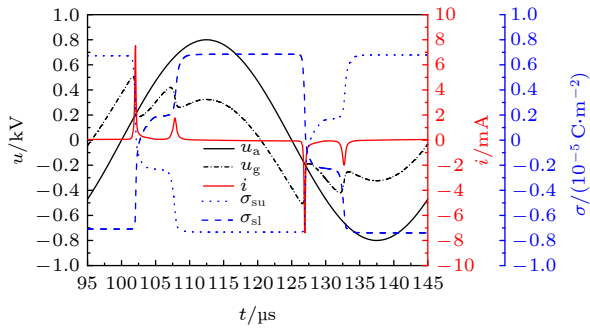


图5 DBD放电参数分布

Fig. 5. Distribution of discharge parameters in DBD.

随机性较大, 实验中二次放电与一次放电通道位置和时间顺序不同, 1D 仿真中只能表示同一位置的两次放电, 一次放电后放电通道残存大量荷电粒子使二次放电较不同通道更易发生, 时间提前. 尽管仿真电流与实验电流具有一定的差异性, 但可借助仿真的手段近似反映放电过程中的粒子变化与产物分布规律.

DBD 放电模式下, 参数设置如下: 气体间隙 $d = 4 \text{ mm}$ 、电压为 2.0 kV 、气压为 1 kPa 、频率为 20 kHz , 门宽: 单个脉冲时为 20 μs , 2 个脉冲时为

40 μs , 增益为 4095, 分析不同放电电流脉冲与放电通道的对应关系. 此时正负放电均产生 2 个放电电流脉冲, 对正放电进行短曝光放电图像拍摄, 分别采集第一个正脉冲、第二个正脉冲以及两个正脉冲对应的放电图像, 如图 4 所示.

分析图 4 可知, 不同的放电电流脉冲对应不同的放电通道, 且通道位置不固定, 随机性较大. 对比可以发现, 第二个放电电流峰值小于第一个放电电流, 其产生的放电区域与强度均小于第一个放电电流脉冲, 因为第一次放电熄灭后, 产生的放电粒子并未完全消散, 间隙气体的导电性能增强, 气隙击穿电压有所减小, 同时外施电压仍处于上升阶段, 导致施加在间隙上的电压能够达到此时间隙的击穿电压, 产生的放电电流较小.

保持气压为 1 kPa , 频率为 20 kHz , 仿真得到 DBD 的电压电流波形及表面电荷密度分布如图 5 所示, 其中 u_a 表示外施电压, u_g 代表气隙电压, σ_{su} 和 σ_{sl} 分别代表上层阻挡介质和下层阻挡介质所积累的表面电荷密度. CO_2 DBD 在每个电压周期内表现为多次放电, 第二个电流脉冲幅值远小于

第一个电流脉冲. 放电在介质表面积累表面电荷, 进而在间隙中建立附加电压, 记为 u_e .

类似于 He/N₂ 放电中的多脉冲现象^[30], 结合图 5 来说明多电流脉冲放电的发展过程: 前次放电周期熄灭后在上层介质和下层介质表面分别积累正表面电荷和负表面电荷, 该表面电荷在间隙中产生附加电压 u_e , 当外施电压换向后, 气隙电压为 $u_g = u_a + u_e$, u_g 随 u_a 的增大而增大, 直至击穿, 放电在上下介质表面积聚相反方向的表面电荷, 造成 u_e 反向, u_g 随之下降, 放电熄灭. 一次放电后, 此时气隙电压为 $u_g = u_a - u_e$, u_g 继续随 u_a 增大而增大, 直至再次击穿. 在同一放电半周期内, 一次放电后介质表面积聚电荷和间隙电子残余对二次放电的促进作用相反, 前次放电产生的电子消散不完全时, 其对二次放电的促进作用大于表面累积电荷的抑制作用, 使气隙击穿电压降低, 表现为二次放电电流幅值降低.

3.2 低气压 CO₂ 放电的产物特性

激发态分子、原子和离子等粒子退激、复合而产生发射光谱, 不同的粒子种类、不同能级粒子所产生的光谱有所差异, 因此使用发射光谱可以定性衡量放电产物的种类和相对丰度. 本节研究 CO₂ 放电转化物质时, 裸电极结构中固定气体间隙为 4 mm, 电压频率为 20 kHz, 用三光栅光谱仪采集 CO₂ 放电的发射光谱如图 6 所示, 曝光时间为 50 μs, 累积 200 张, 增益为 4095, 光栅常数为 1200 g/mm.

根据发射光谱可以发现, 裸电极结构的放电主要产物为 CO 和 CO₂⁺ 的激发态, 此外, 还有部分

CO₂ 振动态以及少量 O₂, O, CO⁺, C₂ 存在. 详细的光谱图和对对应物种产生的物化过程详见附录 C.

根据裸电极与 DBD 两种电极结构的电压电流波形和放电图像可以发现, 两者的放电模式具有明显差异, 为分析两种电极结构下 CO₂ 放电分解产物的异同, 对比了两种电极结构的发射光谱. 由于两种电极结构的放电发光强度差异较大, 因此分析发射光谱时无法保证两种结构的放电参数完全一致, 对于裸电极, 气压为 1 kPa, 间隙为 4 mm, 电压峰峰值为 1.72 kV, ICCD 参数设置 (增益 4095, 门宽为 50 μs, 累积 200); 对于 DBD, 气压为 1 kPa, 两极介质板厚度均为 1 mm, 气体间隙为 4 mm, 电压峰峰值为 2.0 kV, ICCD 参数设置 (增益 4095, 门宽为 10 ms, 累积 50 次), 两种情况下的发射光谱分别如图 7 和图 8 所示.

结合图 7 和图 8, 可以发现: 两种结构下发射光谱成分存在一定差异. 两种结构下均存在明显的 CO₂⁺ 的特征谱线, 说明 CO₂ 发生了强烈的电离过程. 不同之处在于: 1) 在裸电极结构放电的发射光谱中, 可观察到 CO 激发态跃迁产生的谱线, 即 283 nm 和 297 nm 处 CO(b³Σ⁺→a³Π) 跃迁的谱线, 以及 483 nm, 520 nm 和 561 nm 处 CO(B¹Σ⁺→A¹Π) 跃迁的谱线, 而在 DBD 的发射光谱中上述位置处的 CO 谱线非常微弱, 甚至无法辨识; 2) 裸电极和 DBD 中均可观察到 O₂(400 nm) 和 O(777 nm 和 844 nm) 谱线, 但 DBD 中产生的 O₂ 和 O 相对丰度却明显低于纯铜电极. 初步说明与裸电极相比, DBD 中的离解过程较弱, 产生的 CO 和 O₂ 相对含量较低, 不利于 CO 和 O₂ 的产生.

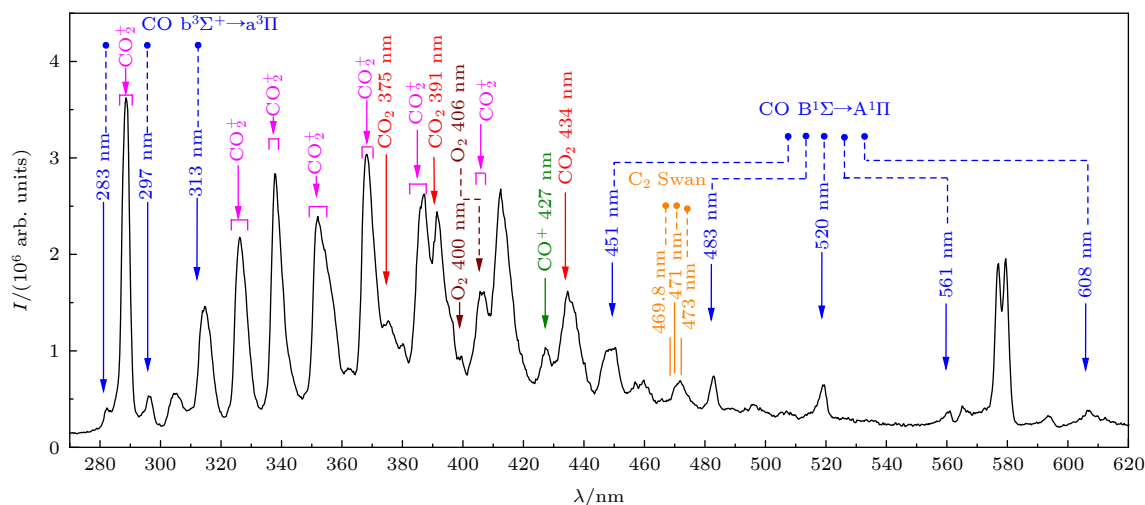


图 6 270—620 nm 发射光谱
Fig. 6. Optical emission spectra ranging from 270 to 620 nm.

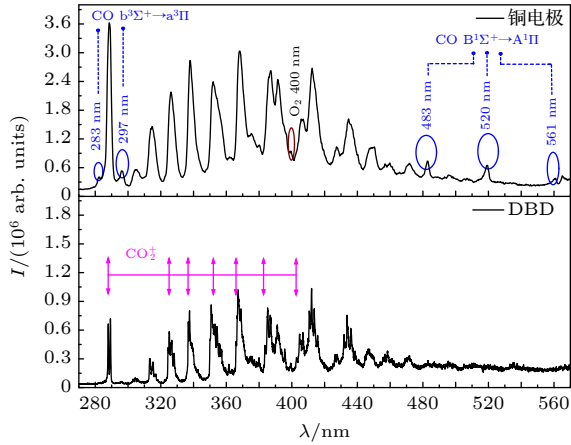


图7 270—570 nm 裸电极与 DBD 发射光谱对比

Fig. 7. Comparison of discharge optical spectra between copper electrode and DBD structure: 270–570 nm.

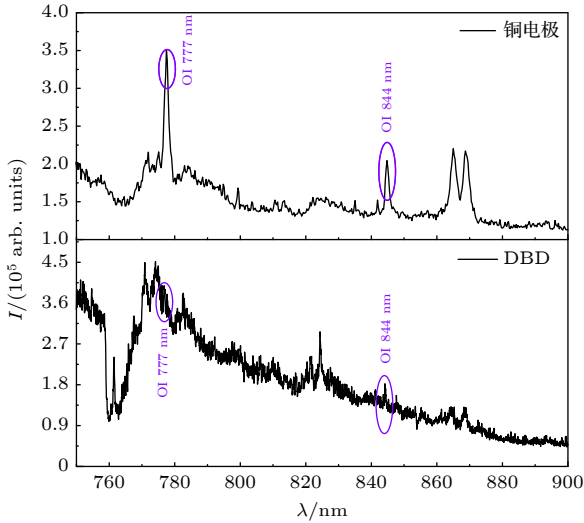


图8 750—900 nm 裸电极与 DBD 发射光谱对比:

Fig. 8. Comparison of discharge optical spectra between copper electrode and DBD structure: 750–900 nm.

根据文献 [29] 中的研究, O_2 主要依靠各类离子在电极表面得失电子发生壁反应生成, 生成位置为电极表面附近, CO 主要在阴极位降区附近集中产生, 二者的数密度在系统电子密度峰值时达到最大, 说明转化可能与高能电子的产生有关. 导致本文中 DBD 较裸电极 CO 和 O_2 相对含量较低的原因: 尽管图 7 和图 8 工况下 DBD 放电电压较高, 但相比裸电极, 其放电功率较低, 较低的放电功率产生较少的高能电子, 难以驱动 CO_2 分子向 CO 和 O_2 转化, 这一点将结合仿真结果进行讨论.

为对比裸电极和 DBD 两种电极结构下 CO_2 放电参数和分解产物的差异, 分别统计仿真中 2 种

电极结构 CO_2 放电的电子、 CO_2 振动态、CO、 O_2 、C 和 O 等粒子的密度, 如表 3 所示, 其中的电子密度的采集时刻为正放电电流峰值时刻, 产物密度为 $t = 1$ ms 时的产物密度.

表3 模型中裸电极与 DBD 放电参数和产物对比

Table 3. Comparison of discharge parameters and products in model: bare copper electrode & DBD.

放电参数和产物	裸电极	DBD
功率/W	1.0	0.06
电子密度/ m^{-3}	1.1×10^{16}	3.6×10^{15}
振动态密度和/ m^{-3}	1.0×10^{21}	3.1×10^{19}
CO 密度/ m^{-3}	2.2×10^{17}	7.0×10^{15}
O_2 密度/ m^{-3}	8.8×10^{16}	2.7×10^{15}
O 密度/ m^{-3}	4.2×10^{16}	1.5×10^{15}
C 密度/ m^{-3}	3.5×10^{15}	6.3×10^{14}

分析表 3 可知, 裸电极的注入功率远大于 DBD, 这是因为 DBD 中阻挡介质限制电流增大, 进而限制放电功率. 裸电极放电产生的电子密度、 CO_2 振动态分子密度和产物密度均远高于 DBD, 说明裸电极更利于 CO_2 分解, 放电产生的 CO 和 O_2 产量更高. 此外, 4 种放电产物的密度大小关系表现出一致性, 即 $n(CO) > n(O_2) > n(O) > n(C)$. 分析产物生成位置和生成路径及其贡献时以裸电极结构的放电模型为例, CO 和 O_2 的生成路径贡献如图 9 所示.

统计截至 $t = 1$ ms 时不同 CO 和 O_2 产生路径对 CO 和 O_2 密度的贡献, 如图 9 所示. 可以发现, 反应 E9, E7, N3 贡献了最多的 CO 产生. 在 $t = 1$ ms 时, 以上 3 种反应产生的 CO 密度分别为 2.07×10^{17} , 8.63×10^{15} 和 $9.06 \times 10^{14} m^{-3}$, 即对 CO 产生贡献依次是电子与 CO_2 之间的附着解离反应, CO_2 的碰撞离解反应, 以及 CO_2 与 C 之间的反应. 反应 E23 对 O_2 产生贡献最多, 反应 I5, I10 和 I6 次之, 在 $t = 1$ ms 产生的 O_2 密度分别为 3.96×10^{15} , 1.59×10^{11} , 9.11×10^9 和 $7.11 \times 10^9 m^{-3}$, 即电子碰撞 CO_2^+ 贡献了大部分 O_2 的产生. 仿真中, 裸电极和 DBD 结构下, CO 和 O_2 的产生位置和主要路径相近, CO 主要产生于阴极位降区边界附近的 E9 反应, O_2 主要产生于瞬时阳极表面或瞬时阳极侧介质表面的 E23 反应. 因此, 对两种占主导地位的反应路径 E9 和 E23 在不同电极结构下的反应速率随时间的变化进行分析, 如图 10 所示.

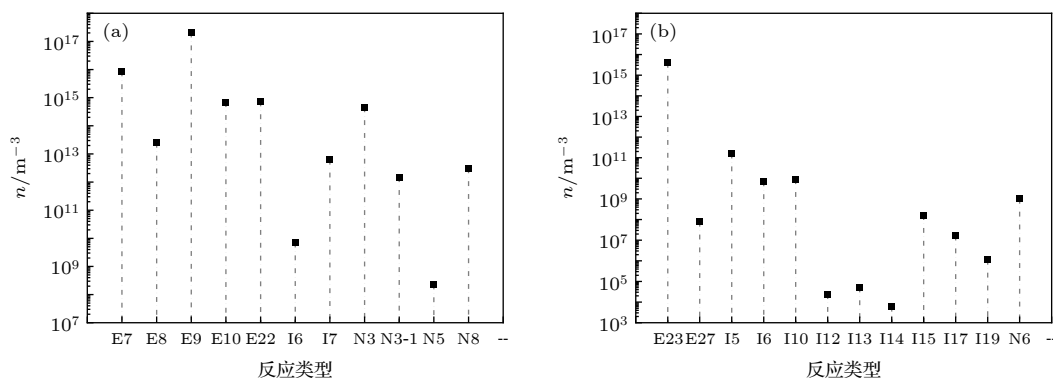
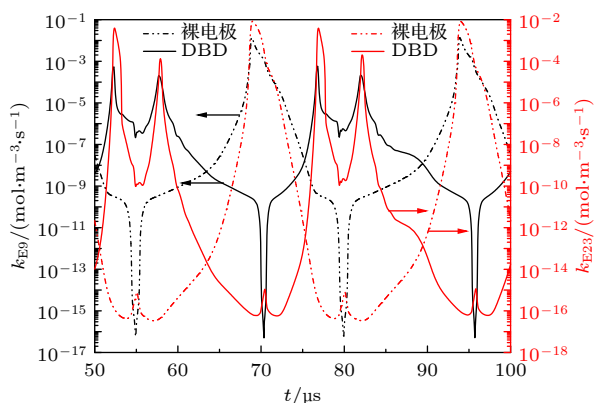
图9 模型中CO和O₂不同产生路径的贡献 (a) CO; (b) O₂Fig. 9. Contribution of different production paths of CO and O₂ in model: (a) CO; (b) O₂.

图10 反应路径E9和E23在稳定周期下的反应速率

Fig. 10. Reaction rate of path E9 and E23 at stable period.

分析图10发现, 半个放电周期内, E9和E23在裸电极放电中有一个速率峰值, 在DBD中有两个速率峰值, 这与放电电流波形对应, 说明放电时刻电子密度激增, 引起反应速率迅速增大. DBD结构的放电系统中, 半周期内E9和E23的第二个速率峰值较低, 最高下降幅度甚至可达1个数量级, 这与二次放电电流峰值减小情况有关. 同时, DBD中E9和E23的首个峰值时刻提前, 这是因为增加阻挡介质后, 系统容性增大, 放电时刻提前. 对反应E9, 其速率峰值在裸电极放电结构中可达 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 在DBD结构中达 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. 分析认为, 引入介质后, 电子密度峰值从 $5.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 下降至 $0.9 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 电子温度峰值从17.2 eV下降至11.7 eV, 阴极位降区附近的电子密度和电子能量的大幅下降, 使得高能电子碰撞CO₂分子分解产生CO的速率下降, CO产量降低. 对反应E23, 其速率峰值在裸电极放电结构中可达 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 且持续时间较长, 在DBD结构中达 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 但持续时间缩短. 阻挡介

质的引入会使得极板表面累积的总电荷在第一放电后降低, 造成气隙电压减小, 放电快速熄灭, 高反应速率持续时间缩短; 而第二次放电时虽然反应速率可维持较长时间, 但由于第一次放电间隙电荷未能及时消散导致间隙击穿电压变低, 放电程度变弱, 沉积功率下降, 不能产生足够多的CO₂⁺离子运动至瞬时阳极侧介质表面驱动E23反应. 以上两个原因共同导致引入阻挡介质后, O₂生成量降低.

4 结 论

本文模拟火星大气条件下CO₂的放电特性, 针对两类常见的放电结构(裸电极和DBD)开展了对比实验研究, 结合数值仿真结果分析了低气压CO₂的放电等离子体的电光和产物分布特性, 得到主要结论如下.

1) 在低气压下, 裸电极和DBD电极结构具有不同的放电电压电流特性: 裸电极每电压半周期内仅有一次放电; DBD电流为多放电电流脉冲, 放电随机性较大, 电流脉冲对应不同的放电通道. 原因主要为引入阻挡介质后, 系统容性增大, 放电时刻提前; 一次放电发生时, 介质表面积聚电荷总密度减小, 促进一次放电快速熄灭; 一次放电后, 间隙荷电粒子不能快速消散, 降低二次放电击穿电压和放电电流.

2) CO₂放电分解产物主要为CO, CO₂⁺, CO₂振动态以及少量O₂, O, CO⁺, C₂. DBD的发射光谱中未发现明显的CO谱线, 且O₂和O相对含量明显较低. 原因是: CO主要来自阴极位降区边界的电子与CO₂分子的附着分解反应, O₂主要由电子和CO₂⁺在瞬时阳极表面或瞬时阳极侧介质表面复

合分解产生. 引入介质后, 阴极位降区扩大, 电子密度峰值和电子温度峰值明显下降, 电子在阴极位降区边界附着 CO_2 分子分解产生 CO 的反应速率下降; 另一方面, 引入介质板形成反向电场, 与外施电场出现博弈, 出现多脉冲放电逐渐泄放电荷、弱化放电强度, 削弱 E23 反应的贡献, 使 O_2 含量降低.

本文通过实验结合数值仿真对比研究了模拟火星大气条件下两种电极结构的 CO_2 放电转化特性, 有助于了解低压条件 CO_2 放电的影响因素和转化过程, 获得的基础数据有利于加深对等离子体分解转化 CO_2 的认识. 但是在全球碳减排和碳利用的背景下, 对于 CO_2 的转化和利用研究是一个很大的领域, 未来有很多值得研究的方向, 不同工况下 CO_2 定向转化和利用的宏观特性和微观机制仍需深入研究, 也能为火星 CO_2 原位资源化利用提供参考.

附录 A

CO_2 放电涉及的粒子包括 CO_2 振动态、分解产物等, 粒子种类较多, 粒子间的化学反应较为复杂, 本文研究条件满足局域场近似条件 (粒子碰撞频率 \gg 放电电流频率), 因此采用流体模型对 CO_2 放电过程进行仿真研究. 本文实验中采用两种平行平板型电极结构, 对于裸电极, 在本文研究的条件下, 放电表现为辉光放电, 可认为粒子在平行于电极的方向上均匀分布; 对于 DBD, 根据长曝光放电图像, 其放电表现为均匀放电, 对于短曝光放电图像, 其每个放电脉冲对应分离的放电通道, 对单个放电通道而言, 可等效为一维模型进行仿真. 因此, 基于本文实验中采用的平行平板型电极结构, 沿 Y 轴方向 (如图 1 所示) 建立一维流体仿真模型, 基于流体力学的方法描述放电过程中的电场分布和粒子分布规律.

电场时空分布通过泊松方程进行描述:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (\text{A1})$$

式中: φ 和 ρ 分别代表电势和空间电荷密度; ε_r 为相对介电常数; ε_0 为真空介电常数, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$. 模型中各粒子时空分布为

$$\frac{\partial n_r}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_r = S_r, \quad (\text{A2})$$

式中, n_r 为粒子数密度, $\mathbf{\Gamma}_r$ 和 S_r 分别为粒子通量和粒子源项, 其中 $\mathbf{\Gamma}_r$ 由迁移-扩散近似得到:

$$\mathbf{\Gamma}_r = n_r \mu_r \mathbf{E} - D_r \nabla n_r, \quad (\text{A3})$$

式中, \mathbf{E} , μ_r 和 D_r 分别为电场强度、粒子的电场迁移率和扩散系数, 其中带电粒子考虑电场迁移和扩散, 中性粒子仅考虑扩散. 粒子源项 S_r 为

$$S_r = \sum_i (k_i n_{r1} n_{r2} (n_{r3}) + \alpha_i |\mathbf{\Gamma}_e| n_{r4}), \quad (\text{A4})$$

式中, k_i 和 α_i 分别为反应速率系数和 Townsend 系数, 其中 $k_i n_{r1} n_{r2}$ 和 $k_i n_{r1} n_{r2} n_{r3}$ 分别代表两体碰撞反应和三体碰撞反应.

模型中电子能量分布同样采用流体力学的方法进行描述:

$$\frac{\partial n_e \bar{\varepsilon}_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_\varepsilon = S_\varepsilon, \quad (\text{A5})$$

式中, n_e 为电子密度, $\bar{\varepsilon}_e$ 为平均电子能量, $\mathbf{\Gamma}_\varepsilon$ 代表电子能量通量,

$$\mathbf{\Gamma}_\varepsilon = -n_e \bar{\varepsilon}_e \mu_\varepsilon \mathbf{E} - D_\varepsilon \nabla (n_e \bar{\varepsilon}_e), \quad (\text{A6})$$

式中, μ_ε 和 D_ε 分别代表电子能量迁移率和电子能量扩散系数,

$$\mu_\varepsilon = \frac{5}{3} \mu_e, \quad (\text{A7})$$

$$D_\varepsilon = \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}_e \mu_e. \quad (\text{A8})$$

电子能量源项 S_ε 包括两部分, 记为 S_1 和 S_2 , S_1 表示由于电子碰撞反应所消耗的能量, S_2 代表电子从电场获得的能量, 表达式为

$$S_\varepsilon = S_1 + S_2 = \sum_i (k_i \varepsilon_i n_{r1} n_{r2} (n_{r3}) + \alpha_i \varepsilon_i |\mathbf{\Gamma}_e| n_{r4}) - \mathbf{\Gamma}_\varepsilon \cdot \mathbf{E}, \quad (\text{A9})$$

式中, ε_i 代表反应所消耗的能量.

模型中电子和离子的边界采用通量边界条件, 离子通量为

$$\mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{u}_n = \frac{1}{4} v_i n_i + \alpha_{i0} \mu_i n_i \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n, \quad (\text{A10})$$

式中: v_i 为离子热运动速度; $\mathbf{\Gamma}_i$ 代表离子通量; \mathbf{u}_n 为由间隙指向阻挡介质的法向量; α_{i0} 为与边界电场强度相关的系数, 其中

$$v_i = \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}}, \quad (\text{A11})$$

$$\alpha_{i0} = \begin{cases} 1, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n > 0 \\ 0, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \leq 0, \end{cases} \quad (\text{A12})$$

式中, k_B 为 Boltzmann 常数, T_i 为离子温度, m_i 表示离子质量. 对于电子边界条件来说, 还要考虑离子撞击阻挡介质表面产生的二次电子发射, 电子通量为

$$\mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{u}_n = \frac{1}{4} v_e n_e - \alpha_{e1} \mu_e n_e \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n - \alpha_{e2} \gamma \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{u}_n. \quad (\text{A13})$$

式中: v_e 为电子热运动速度, 与 (A11) 式表达式相似, 不再赘述; γ 为二次电子发射系数; α_{e1} 和 α_{e2} 为与边界电场强度相关的系数,

$$\alpha_{e1} = \begin{cases} 0, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n > 0 \\ 1, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \leq 0, \end{cases} \quad (\text{A14})$$

$$\alpha_{e2} = \begin{cases} 0, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \geq 0 \\ 1, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n < 0. \end{cases} \quad (\text{A15})$$

对于 DBD 仿真模型来说, 在气隙与阻挡介质的界面需考虑表面电荷积聚, 表面电荷积累对放电过程有着重要影响, 表面电荷密度 σ 可以通过表面电流的积分得到,

$$\sigma = \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{e}(\Gamma_p - \Gamma_n - \Gamma_e) \cdot \mathbf{u}_n dt, \quad (\text{A16})$$

式中, Γ_p 和 Γ_n 分别为正离子通量和负离子通量.

此外, 对于电场边界条件, 裸电极仿真模型左右两端分别设置为金属接触和接地, 在金属接触处施加交流电压, DBD 仿真模型左右两端分别设置为电势和接地, 交流高压接于电势端.

附录 B

模型中考虑的电子碰撞反应如表 B1 所示, 电子碰撞反应的反应速率可根据碰撞截面数据, 通过求解 BOLSIG+ 得到, 其中碰撞截面数据从参考文献中得到, 具体参考文献已在表中给出. 表 B1 中 CO_2 振动态 (CO_2vi 代表 CO_2v1 — CO_2v4) 的弹性碰撞反应、电离反应和电子激发反应 (即反应 E2, E4 和 E6) 采用的碰撞截面与对应基态 CO_2 反应的碰撞截面相同, 即反应 E2 与 E1, 反应 E4 与 E3, 反应 E6 与 E5 采用的碰撞截面相同. 振动态离解反应 (反应 E8) 和振动态附着反应 (反应 E10) 采用的碰撞截面与对应基态 CO_2 离解和附着反应的碰撞截面相同, 但反应 E8 和 E10 对应的能量阈值根据振动激发反应的能量阈值进行相应减小. 模型中考虑的电子附着和电子-离子复合反应如表 B2 所示, 离子和中性粒子的反应, 以及离子之间的反应如表 B3 所示, 中性粒子之间的反应如表 B4 所示. 表 B2、表 B3 和表 B4 中对应的反应速率常数通过查阅相关参考文献得到, 其中 T_e 为电子温度, 其单位为 eV, T_g 的单位为 K, 两体碰撞反应和三体碰撞反应的速率常数单位分别为 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, M 代表模型中考虑的中性粒子.

涉及 CO_2 振动态的反应分三类: 电子碰撞反应、振动态能量交换反应、振动态与重粒子间反应. 电子碰撞反应包括电子与 CO_2 基态分子发生振动激发产生振动态的反应, 即反应 E6—E9, 电子与 CO_2 振动态发生碰撞产生离解、电离、附着等, 即反应 E2—E4. 相对基态分子, CO_2 振动态离解反应所需能量较低, 振动态分子更易发生离解, 故模型中考虑 CO_2 振动态离解反应的能量阈值时需根据其振动激发能量相应减小. CO_2 振动态通过振动态能量交换反应进行振动态间转化, 或者返回基态, 具体反应见表 B5. CO_2 振动态与 CO_2 基态分子具有相似的化学性质, 因此 CO_2 振

动态与重粒子的反应与 CO_2 基态分子得到的结果相同, 即反应 N1 和 N2, 但振动激发能够降低 2 个分子之间反应的能量壁垒, 表 B4 中给出的 N1 和 N2 的反应速率常数为 CO_2 基态分子的反应速率, 当将 CO_2 基态分子替换为振动态时, 对应反应速率需要采用 (B1) 式做出调整:

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a - \alpha E_v}{T}\right), \quad (\text{B1})$$

式中, A_0 为指前因子, E_a 代表反应活化能, E_v 为振动能级的能量, α 是表征振动激发降低反应壁垒效率的参数. 参考文献 [31] 中 Kozak 等的做法, 对于反应 N1, 将 α 设置为 0.8, 对于反应 N2, 将 α 设置为 0.5.

表 B1 模型中的电子碰撞反应
Table B1. Electron impact reactions in the model.

序号	反应	速率系数	参考文献
E1	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2$	$f(\sigma)$	[32]
E2	$\text{e} + \text{CO}_2vi \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2vi$	$f(\sigma)$	[32]
E3	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{e} + \text{CO}_2^+$	$f(\sigma)$	[32]
E4	$\text{e} + \text{CO}_2vi \rightarrow 2\text{e} + \text{CO}_2^+$	$f(\sigma)$	[32]
E5	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2\text{e}$	$f(\sigma)$	[32]
E6	$\text{e} + \text{CO}_2vi \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2\text{e}$	$f(\sigma)$	[32]
E7	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{O} + \text{CO}$	$f(\sigma)$	[32]
E8	$\text{e} + \text{CO}_2vi \rightarrow \text{e} + \text{O} + \text{CO}$	$f(\sigma)$	[32]
E9	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{CO}$	$f(\sigma)$	[32]
E10	$\text{e} + \text{CO}_2vi \rightarrow \text{O}^- + \text{CO}$	$f(\sigma)$	[32]
E11	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2v1$	$f(\sigma)$	[32]
E12	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2v2$	$f(\sigma)$	[32]
E13	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2v3$	$f(\sigma)$	[32]
E14	$\text{e} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{e} + \text{CO}_2v4$	$f(\sigma)$	[32]
E15	$\text{e} + \text{CO} \rightarrow \text{e} + \text{CO}$	$f(\sigma)$	[33]
E16	$\text{e} + \text{CO} \rightarrow \text{e} + \text{C} + \text{O}$	$f(\sigma)$	[33]
E17	$\text{e} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$	$f(\sigma)$	[33]
E18	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e} + \text{O}_2$	$f(\sigma)$	[34]
E19	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{e} + \text{O} + \text{O}$	$f(\sigma)$	[34]
E20	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$	$f(\sigma)$	[34]
E21	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{e} + \text{O}_2^+$	$f(\sigma)$	[34]

附录 C

在裸电极结构下, 固定间隙为 4 mm, 电压频率为 20 kHz, 研究 CO_2 放电发射光谱. 采用三光栅光谱仪进行诊断, 曝光时间为 50 μs , 累积 200 张, 增益设置 4095, 光栅常数为 1200 g/mm, 波长范围为 200—900 nm, 得图 C1 和图 C2.

根据发射光谱可以发现, 主要产物为 CO 和 CO_2^+ 的激发态跃迁, 除此之外, 还有部分 CO_2 振动态以及少量 O_2 , O, CO^+ , C_2 谱线的存在 [44—46].

表 B2 模型中的电子附着反应和电子-离子复合反应

Table B2. Electron attachment reactions and electron-ion recombination reactions in the model.

序号	反应	速率系数	参考文献
E22	$e + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$2.0 \times 10^{-11} T_e^{-0.5} / T_g$	[35]
E23	$e + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$	$3.94 \times 10^{-13} T_e^{-0.4}$	[36]
E24	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$6.0 \times 10^{-13} T_e^{-0.5} T_g^{-0.5}$	[35]
E25	$e + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2^-$	$3.0 \times 10^{-42} (\text{M} = \text{CO}_2)$ $2.0 \times 10^{-42} (\text{M} = \text{CO}, \text{O}_2)$	[37]
E26	$e + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{O}^-$	1.0×10^{-43}	[37]
E27	$e + \text{O}_2^+ + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2$	1.0×10^{-38}	[31, 38]

表 B3 模型中的离子-中性粒子反应和离子-离子反应

Table B3. Ion-neutral particle reactions and ion-ion reactions in the model.

序号	反应	速率系数	参考文献
I1	$\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{M}$	$9.0 \times 10^{-41} (\text{M} = \text{CO}_2)$ $3.0 \times 10^{-40} (\text{M} = \text{CO}, \text{O}_2)$	[35, 39]
I2	$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$	5.5×10^{-16}	[36]
I3	$\text{CO}_3^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2 + e$	5.0×10^{-19}	[35]
I4	$\text{O}^- + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{M} + e$	4.0×10^{-18}	[39]
I5	$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$	2.3×10^{-16}	[40]
I6	$\text{O}_2^- + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2 + \text{O}$	6.0×10^{-13}	[35]
I7	$\text{O} + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2^+$	1.64×10^{-16}	[31, 41]
I8	$\text{O}_2 + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^+$	5.3×10^{-17}	[31, 41]
I9	$\text{CO}_3^- + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}$	5.0×10^{-13}	[35]
I10	$\text{CO}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	3.0×10^{-13}	[35]
I11	$\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$	8.0×10^{-17}	[35]
I12	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	2.0×10^{-13}	[40]
I13	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	4.2×10^{-13}	[35]
I14	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	2.0×10^{-37}	[38]
I15	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	1.0×10^{-13}	[35]
I16	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	2.6×10^{-14}	[40]
I17	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	3.3×10^{-16}	[38]
I18	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + e$	2.18×10^{-24}	[38]
I19	$\text{O}_2^- + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M} + e$	$2.7 \times 10^{-16} (T_g/300)^{0.5} \exp(-5590/T_g)$	[36]

表 B4 模型中中性粒子之间的反应

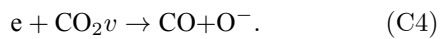
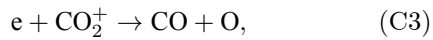
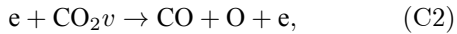
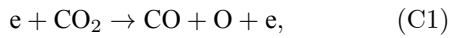
Table B4. Reactions between neutral particles in the model.

序号	反应	速率系数	α	参考文献
N1	$\text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{M}$	$3.91 \times 10^{-16} \exp(-49430/T_g)$	0.8	[31]
N2	$\text{CO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	$2.8 \times 10^{-17} \exp(-26500/T_g)$	0.5	[31, 36]
N3	$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	1.0×10^{-21}		[39]
N4	$\text{O} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	$1.6 \times 10^{-45} \exp(-1510/T_g) (\text{M}=\text{CO}_2)$ $8.2 \times 10^{-46} \exp(-1510/T_g) (\text{M}=\text{CO}, \text{O}_2)$		[37]
N5	$\text{O} + \text{C} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{M}$	$2.14 \times 10^{-41} (T_g/300)^{-3.08} \exp(-2114/T_g)$	—	[36]
N6	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$1.27 \times 10^{-44} (T_g/300)^{-1} \exp(-170/T_g)$		[42]
N7	$\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$4.2 \times 10^{-18} \exp(-24000/T_g)$		[36]
N8	$\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	3.0×10^{-17}		[37]

表 B5 模型中的振动能量传递反应
Table B5. Vibration energy transfer reactions in the model.

序号	反应	速率系数	参考文献
V1	$\text{CO}_2\text{v1} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	$7.14 \times 10^{-14} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V2	$\text{CO}_2\text{v1} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	$0.7 \times 7.14 \times 10^{-14} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V3	$\text{CO}_2\text{v1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	$0.7 \times 7.14 \times 10^{-14} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V4	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	$1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]
V5	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	$3.1 \times 1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]
V6	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	$3.1 \times 1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]
V7	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$1.942 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V8	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v1}$	$0.7 \times 1.942 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V9	$\text{CO}_2\text{v2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$0.7 \times 1.942 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V10	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v2}$	$8.57 \times 10^{-7} \exp(-404 T_g^{-1/3} + 1096 T_g^{-2/3})$	[43]
V11	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v2}$	$0.3 \times 8.57 \times 10^{-7} \exp(-404 T_g^{-1/3} + 1096 T_g^{-2/3})$	[43]
V12	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v2}$	$0.4 \times 8.57 \times 10^{-7} \exp(-404 T_g^{-1/3} + 1096 T_g^{-2/3})$	[43]
V13	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v4}$	$1.431 \times 10^{-11} \exp(-252 T_g^{-1/3} + 685 T_g^{-2/3})$	[43]
V14	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v4}$	$0.3 \times 1.431 \times 10^{-11} \exp(-252 T_g^{-1/3} + 685 T_g^{-2/3})$	[43]
V15	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v4}$	$0.4 \times 1.431 \times 10^{-11} \exp(-252 T_g^{-1/3} + 685 T_g^{-2/3})$	[43]
V16	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2\text{v1} + \text{CO}_2\text{v2}$	$1.06 \times 10^{-11} \exp(-242 T_g^{-1/3} + 633 T_g^{-2/3})$	[43]
V17	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$4.25 \times 10^{-7} \exp(-407 T_g^{-1/3} + 824 T_g^{-2/3})$	[43]
V18	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v1}$	$0.3 \times 4.25 \times 10^{-7} \exp(-407 T_g^{-1/3} + 824 T_g^{-2/3})$	[43]
V19	$\text{CO}_2\text{v3} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$0.4 \times 4.25 \times 10^{-7} \exp(-407 T_g^{-1/3} + 824 T_g^{-2/3})$	[43]
V20	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v2}$	$2.897 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V21	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v2}$	$0.7 \times 2.897 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V22	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v2}$	$0.7 \times 2.897 \times 10^{-13} \exp(-177 T_g^{-1/3} + 451 T_g^{-2/3})$	[43]
V23	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]
V24	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2\text{v1}$	$3.1 \times 1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]
V25	$\text{CO}_2\text{v4} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2\text{v1}$	$3.1 \times 1.071 \times 10^{-15} \exp(-137 T_g^{-1/3})$	[43]

高能电子通过碰撞 CO_2 分子或 CO_2 振动态发生离解反应是产生 CO 的重要途径, 此外电子与 CO_2^+ 的复合反应和电子与 CO_2 振动态附着反应也将贡献 CO 产生, 四类反应为



观察图 C1 可以进一步发现, 在 283, 297 和 313 nm 处出现了 CO 第三正带系 ($\text{b}^3\Sigma \rightarrow \text{a}^3\Pi$), 在 451, 483, 520, 561 和 608 nm 处出现了 $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma \rightarrow \text{A}^1\Pi)$ 跃迁光谱, 其振动能量级如表 C1 和表 C2 所示^[44,47]. 图 C2 显示, 在 777 nm ($3\text{p}^5\text{P} \rightarrow 3\text{s}^5\text{S}$) 和 844 nm ($3\text{p}^3\text{P} \rightarrow 3\text{s}^3\text{S}$) 处存在 O 原子谱线^[13,48], 说明 (C1) 式和 (C2) 式反应存在.

除上述谱线外, 在波长小于 280 nm 范围内可以观察到一组谱线强度小但清晰的谱线, 该范围内的谱线主要来自

CO 和 CO^+ 的跃迁, 将 200—280 nm 范围内的发射光谱局部放大以后如图 C3 所示. 分析可知, 该范围内 CO 的谱线主要来自 CO 的第四正带系 ($\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma$) 和 3A 带系 ($\text{c}^3\Pi \rightarrow \text{a}^3\Sigma$), 如表 C3 所示^[46].

综合图 C1、图 C2 和图 C3 的 CO 特征谱线, 发现涉及 CO 激发和退激过程较复杂, 以 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ 的激发和退激过程为例说明激发态和特征谱线的产生过程. $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ 的产生途径可大致分为 3 种: 1) CO_2 在高能电子的作用下发生离解反应, 产生 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, 或 CO 基态分子在高能电子的作用下发生激发反应, 生成 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, 分别如 (C5) 式和 (C6) 式所示; 2) 低能级 CO 激发态分子 (如 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma)$) 在高能电子的作用下发生激发反应, 生成 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, 如 (C7) 式所示; 3) 高能级 CO 激发态分子 (如 $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma)$) 发生退激反应, 生成 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, 如 (C8) 式所示. 以上几种路径产生的 $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ 发生退激反应, 在退激的过程中伴随着发光的出现, 如 (C9) 式所示.

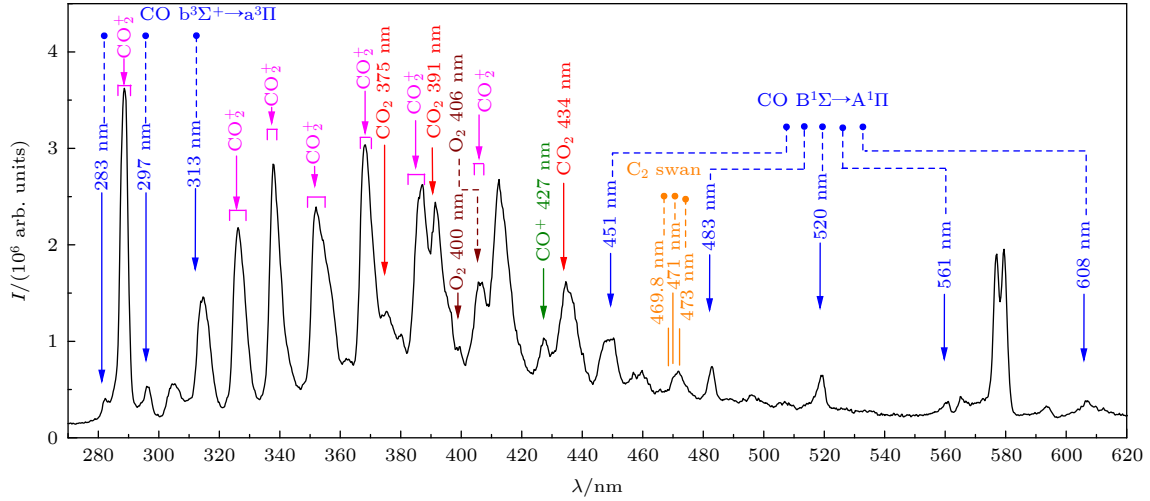


图 C1 270—620 nm 发射光谱

Fig. C1. Optical spectra ranging from 270 to 620 nm.

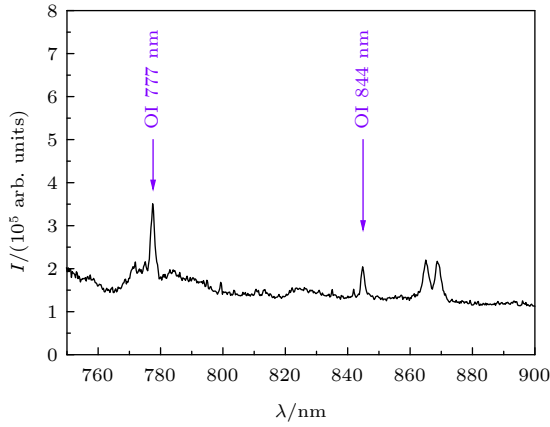


图 C2 750—900 nm 发射光谱

Fig. C2. Optical spectra ranging from 750 to 900 nm.

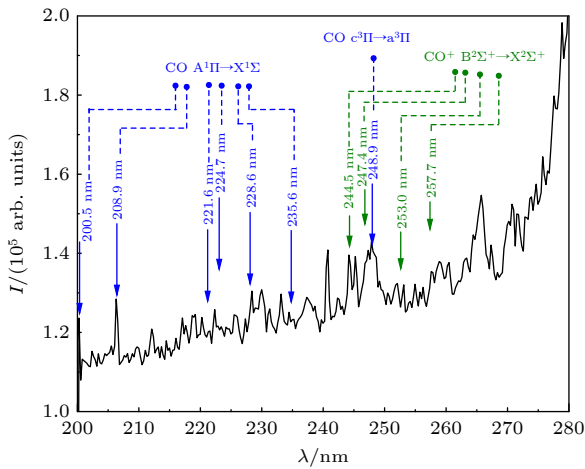
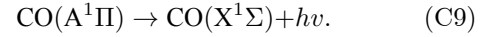
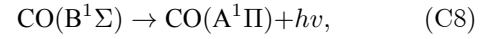
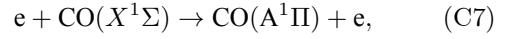
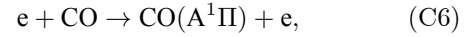
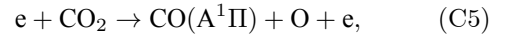


图 C3 200—280 nm 裸电极发射光谱

Fig. C3. Emission spectrum of bare copper electrode: 200—280 nm.



分析图 C3 可知, 在波长小于 280 nm 范围内, 还存在 CO^+ 第一负带系 ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$) 的谱线, 具体光谱参数如表 C4 所示^[44], 此外, 图 C1 中在 427 nm 处同样观察到了 CO^+ 谱线的存在, 分析可知, CO^+ 的产生可通过 (C10) 式来解释:

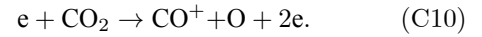

 表 C1 $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3\Pi)$ 第三正带系的光谱参数

 Table C1. Spectral parameters of the third positive band system of $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3\Pi)$.

波长/nm	振动能级($\nu' \rightarrow \nu''$)	$\Delta\nu$
283	0→0	0
297	0→1	1
313	0→2	2

 表 C2 $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi)$ Angstrom 系的光谱参数

 Table C2. Spectral parameters of the Angstrom system of $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi)$.

波长/nm	振动能级($\nu' \rightarrow \nu''$)	$\Delta\nu$
451	0→0	0
483	0→1	1
520	0→2	2
561	0→3	3
608	0→4	4

表 C3 CO(A¹Π→X¹Σ) 第四正带系的光谱参数
Table C3. Spectral parameters of the fourth positive band system of CO(A¹Π→X¹Σ).

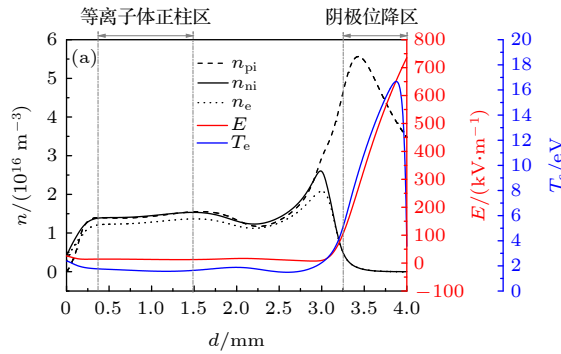
波长/nm	振动能级(ν'→ν'')	Δν
200.5	1→8	7
208.9	5→12	7
221.6	3→12	9
224.7	8→16	8
228.6	6→15	9
235.6	5→15	10

表 C4 CO⁺(B²Σ⁺→X²Σ⁺) 第一负带系的光谱参数
Table C4. Spectral parameters of the first negative band system of CO⁺(B²Σ⁺→X²Σ⁺).

波长/nm	振动能级(ν'→ν'')	Δν
244.5	1→3	2
247.4	2→4	2
253.0	4→6	2
257.7	1→4	3

附录 D

图 D1 给出了 4 mm 间隙裸电极放电峰值时刻 n_e , n_i , E 和 T_e 分布, 其中 n_e 代表电子密度, n_{ii} 代表负离子密度,



n_{pi} 代表正离子密度, E 代表电场强度, T_e 代表电子温度.

分析图 D1 可发现, 裸电极下正放电与负放电峰值时刻的粒子分布规律表现出左右对称性, 两者具有相同的粒子分布规律, 且该分布规律为典型的辉光放电特征. 以正放电峰值时刻为例进行分析, n_e 在瞬时阴极附近 ($d = 3.0$ mm) 出现峰值, n_e 高的位置碰撞过程较为激烈, 形成负辉区, n_{pi} 与 n_{ii} 在靠近瞬时阴极的位置处出现峰值, 在 $d = 0.37$ — 1.49 mm 的位置处形成等离子体正柱区. 放电形成的空间电荷畸变间隙电场, 在瞬时阴极附近产生阴极位降区, 根据相关文献, 定义瞬时阴极至电场衰减至最大值 14% 的区域为阴极位降区, 本文所得到的阴极位降区区域为 0.75 mm. T_e 在阴极位降区内出现最大值后迅速降低, 这主要是因为阴极位降区内部电场强度较高, 电子获得能量较多, 因此出现最大值, 而 T_e 较高时, 与其他粒子所产生的碰撞过程更为激烈, 损失的能量较多, 因此 T_e 在达到最大值后出现回落.

由于 DBD 结构下正放电和负放电具有良好的对称性 (见图 5), 仅以正放电为例分析 CO₂ DBD 的放电模式, 分别统计 DBD 正放电第 1 个放电电流峰值时刻和第 2 个放电电流峰值时刻的 n_e , n_{pi} , E 和 T_e 如图 D2 所示, 其中负离子密度与电子密度的分布基本一致, 因此图 D2 未给出负离子密度的分布.

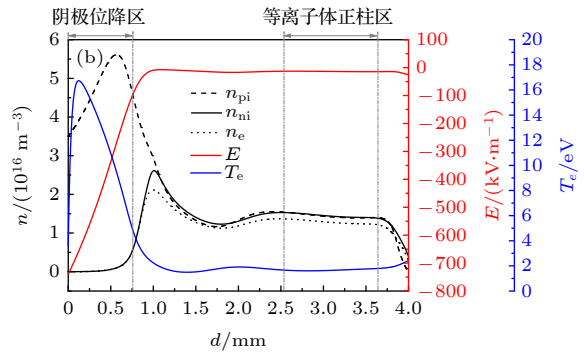


图 D1 4 mm 间隙裸电极放电峰值时刻 n_e , n_i , E 和 T_e 分布 (a) 正放电; (b) 负放电

Fig. D1. Distribution of n_e , n_i , E and T_e at the peak time of discharge current of bare electrode when $d = 4$ mm: (a) Positive discharge; (b) negative discharge.

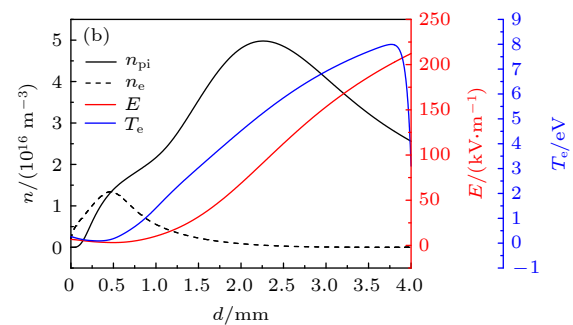
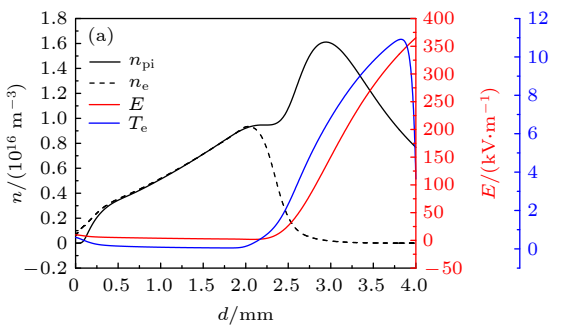


图 D2 4 mm 间隙 DBD 正放电放电峰值时刻 n_e , n_i , E 和 T_e 分布 (a) 第 1 个脉冲; (b) 第 2 个脉冲

Fig. D2. Distribution of n_e , n_i , E and T_e at the peak time of positive discharge current of DBD when $d = 4$ mm: (a) First pulse; (b) second pulse.

分析图 D2(a) 可以发现, 在正放电第一次放电峰值处, n_{pi} 在 $d = 3.0 \text{ mm}$ 处达到峰值, n_e 在间隙中间位置 ($d = 2.0 \text{ mm}$ 处) 出现最大值, 相比于纯铜裸电极来说, DBD 产生的 n_e 和 n_{pi} 最大值的位置距离瞬时阴极更远, 且 DBD 所产生的电子密度最大值低于裸电极放电峰值时刻对应的电子密度, 这主要是因为 DBD 中阻挡介质的存在使间隙中电场降低, 电子从阴极向阳极运动时需加速更长的距离才会获得足够能量以引发激发、电离等过程. 此时对应的阴极位降区宽度为 1.4 mm , 这主要与正离子的分布相关, T_e 的变化趋势与裸电极的情况类似, 即在阴极位降区达到峰值后出现回落. 通过 n_e , n_i , E 和 T_e 在空间的分布可以判断, 此时放电并未完全形成完整的辉光放电, 处于汤森放电至辉光放电的一个过渡态.

正放电第 2 个放电电流脉冲峰值处的粒子分布规律与第 1 个放电电流脉冲具有较大差异, 第 2 个放电电流峰值处的 n_e 在 $d = 0.5 \text{ mm}$ 处达到峰值, 且比第 1 个放电电流脉冲的 n_e 低 1 个数量级, n_{pi} 在间隙中间位置出现最大值, 且远大于 n_e , E 由瞬时阳极至瞬时阴极近似线性增大, 因此可以判断第 2 个放电电流脉冲峰值处的粒子分布符合汤森放电特征.

结合图 D1 和图 D2, 分析认为引入介质后, 电子密度和电子温度的峰值都存在下降的趋势, 如正放电中, 电子密度峰值从 $5.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 下降至 $0.9 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 电子温度峰值从 17.2 eV 下降至 11.7 eV , 阴极位降区附近的电子密度和电子能量的大幅下降.

参考文献

- [1] Mahaffy P R, Webster C R, Atreya S K, et al. 2013 *Science* **341** 263
- [2] Starr S O, Muscatello A C 2020 *Planet. Space Sci.* **182** 104824
- [3] Ouyang Z Y, Xiao F G 2012 *Spacecraft Environment Engineering* **29** 591 (in Chinese) [欧阳自远, 肖福根 2012 航天器环境工程 **29** 591]
- [4] Ashford B, Tu X 2017 *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **3** 45
- [5] Wang W, Wang S, Ma X, Gong J 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3703
- [6] Ganesh I 2014 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31** 221
- [7] Ganesh I 2016 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **59** 1269
- [8] Wendt G L, Farnsworth M 1925 *J. Am. Chem. Soc.* **47** 2494
- [9] Mei D, He Y, Liu S, Yan J, Tu X 2016 *Plasma Process. Polym.* **13** 544
- [10] Snoeckx R, Heijckers S, Van Wesenbeeck K, Lenaerts S, Bogaerts A 2016 *Energ. Environ. Sci.* **9** 999
- [11] Lu N, Zhang C, Shang K, Jiang N, Li J, Wu Y 2019 *J. Phys. D Appl. Phys.* **52** 224003
- [12] Kozak T, Bogaerts A 2015 *Plasma Sources Sci. T.* **24** 015024
- [13] Silva T, Britun N, Godfroid T, Snyders R 2014 *Plasma Sources Sci. T.* **23** 025009
- [14] Spencer L F, Gallimore A D 2013 *Plasma Sources Sci. T.* **22** 015019
- [15] Wang W, Berthelot A, Kolev S, Tu X, Bogaerts A 2016 *Plasma Sources Sci. T.* **25** 065012
- [16] Zhang K, Zhang S, Gao Y, Sun H, Yan P, Shao T 2019 *High Voltage Engineering* **45** 1396 (in Chinese) [张凯, 张帅, 高远, 孙昊, 严萍, 邵涛 2019 高电压技术 **45** 1396]
- [17] Chen Q, Sun J, Zhang X 2018 *Chinese J. Chem. Eng.* **26** 1041
- [18] Ponduri S, Becker M M, Welzel S, van de Sanden M C M, Loffhagen D, Engeln R 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 093301
- [19] Aerts R, Martens T, Bogaerts A 2012 *J. Phys. Chem. C.* **116** 23257
- [20] Capitelli M, Celiberto R, Colonna G, et al. 2011 *Plasma Phys. Contr. F.* **53** 124007
- [21] Pietanza L D, Colonna G, D'Ammando G, Capitelli M 2017 *Plasma Phys. Contr. F.* **59** 014035
- [22] Ozkan A, Dufour T, Silva T, Britun N, Snyders R, Bogaerts A, Reniers F 2016 *Plasma Sources Sci. T.* **25** 025013
- [23] Brehmer F, Welzel S, van de Sanden M C M, Engeln R 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 123303
- [24] Ozkan A, Dufour T, Bogaerts A, Reniers F 2016 *Plasma Sources Sci. T.* **25** 045016
- [25] Gruenwald J 2016 *Acta Astronaut.* **123** 188
- [26] Guerra V, Silva T, Ogloblina P, et al. 2017 *Plasma Sources Sci. T.* **26** 11LT01
- [27] Ogloblina P, Morillo-Candas A S, Silva A F, et al. 2021 *Plasma Sources Sci. T.* **30** 065005
- [28] Zhang B, Zhang X 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 083302
- [29] Wang C, Fu Q, Chang Z, Zhang G 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** e2000228
- [30] Wang C, Yao C, Chang Z, Zhang G 2019 *Phys. Plasmas* **26** 123506
- [31] Kozak T, Bogaerts A 2014 *Plasma Sources Sci. T.* **23** 045004
- [32] Lowke J J, Phelps A V, Irwin B W 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4664
- [33] Land J E 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5716
- [34] Lawton S A, Phelps A V 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1055
- [35] Hokazono H, Fujimoto H 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1585
- [36] Beuthe T G, Chang J S 1997 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **36** 4997
- [37] Cenian A, Chernukho A, Borodin V, Sliwinski G 1994 *Contrib. Plasm. Phys.* **34** 25
- [38] Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U 1987 *J. Phys. D Appl. Phys.* **20** 1421
- [39] Cenian A, Chernukho A, Borodin V 1995 *Contrib. Plasm. Phys.* **35** 273
- [40] Gudmundsson J T, Thorsteinsson E G 2007 *Plasma Sources Sci. T.* **16** 399
- [41] Woodall J, Agundez M, Markwick-Kemper A J, Millar T J 2007 *Astron. Astrophys.* **466** 1197
- [42] Hadjziane S, Held B, Pignolet P, Peyrous R, Coste C 1992 *J. Phys. D Appl. Phys.* **25** 677
- [43] Blauer J A, Nickerson G R 1974 *AIAA 7th Fluid and Plasma Dynamics Conference* PalO Alto, California, June 17–19, 1974 p536
- [44] Poncin-Epaillard F, Aouinti M 2002 *Plasmas Polym.* **7** 1
- [45] Khan M I, Rehman N U, Khan S, Ullah N, Masood A, Ullah A 2019 *AIP Adv.* **9** 085015
- [46] Xie W J 2008 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University) (in Chinese) [谢维杰 2008 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [47] Wang X, Gao Y, Zhang S, Sun H, Li J, Shao T 2019 *Appl. Energ.* **243** 132
- [48] Liu Z, Huang B, Zhu W, Zhang C, Tu X, Shao T 2020 *Plasma Chem. Plasma P.* **40** 937

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

Fu Qiang¹⁾ Wang Cong²⁾ Wang Yu-Fei¹⁾ Chang Zheng-Shi^{1)†}

1) (School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Linyi Power Supply Company, State Grid Shandong Electric Power Company, Linyi 276000, China)

(Received 13 January 2022; revised manuscript received 14 February 2022)

Abstract

The low-pressure atmosphere rich in CO₂ (~95%) on Mars makes the *in-situ* resource utilization of Martian CO₂ and the improvement of oxidation attract widespread attention. It contributes to constructing the Mars base which will support the deep space exploration. Conversion of CO₂ based on high voltage discharge has the advantages of environmental friendliness, high efficiency and long service life. It has application potential in the *in-situ* conversion and utilization of Martian CO₂ resources. We simulate the CO₂ atmosphere of Mars where the pressure is fixed at 1 kPa and the temperature is maintained at room temperature. A comparative study is carried out on the discharge characteristics of two typical electrode structures (with/without barrier dielectric) driven by 20 kHz AC voltage. Combined with numerical simulations, the CO₂ discharge characteristics, products and their conversion pathways are analyzed. The results show that the discharge mode changes from single discharge during each half cycle into multi discharge pulses after adding the barrier dielectric. Each discharge pulse of the multi pulses corresponds to a random discharge channel, which is induced by the distorted electric field of accumulated charge on the dielectric surface and the space charge. The accumulated charge on the dielectric surface promotes the primary discharge and inhibits the secondary discharge. Space charge will be conducive to the occurrence of secondary discharge. The main products in discharge process include CO₂⁺, CO, O₂, C, and O. Among the products, CO is produced mainly by the attachment decomposition reaction between energetic electrons and CO₂ at the boundary of cathode falling zone, and the contribution rate of the reaction can reach about 95%. The O₂ is generated mainly by the compound decomposition reaction between electrons and CO₂⁺ near the instantaneous anode surface or instantaneous anode side dielectric surface, and the contribution rate of the reaction can reach about 98%. It is further found that the dielectric does not change the generation position nor dominant reaction pathway of the two main products, but will reduce the electron density from 5.6×10¹⁶ m⁻³ to 0.9×10¹⁶ m⁻³ and electron temperature from 17.2 eV to 11.7 eV at the boundary of the cathode falling region, resulting in the reduction of CO production. At the same time, the deposited power is reduced, resulting in insufficient CO₂⁺ yield near the instantaneous anode surface and instantaneous anode side dielectric surface and further the decrease of O₂ generation.

Keywords: low pressure CO₂, discharge characteristics, discharge products, reaction pathway

PACS: 52.80.Pi, 52.80.Hc, 52.50.-b

DOI: 10.7498/aps.71.20220086

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. xzy012021014), the Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering Innovation Fund, China (Grant No. CAST-BISEE2019-021), and the Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering Innovation Fund, China (Grant No. CALTJS2017-0031).

† Corresponding author. E-mail: changzhsh1984@163.com