

УДК 537.523.9:544.55

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОГО КАТОДА НА СВОЙСТВА РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

<sup>1</sup>Сироткин Н.А., <sup>1,2</sup>Гурина Д.Л.

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: alexsad8@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия» ГПС МЧС России, Иваново

Получены экспериментальные данные о параметрах разрядов атмосферного давления с различными жидкими электролитными катодами. Найдены напряженности электрического поля в плазме, катодные падения потенциала, температура газа в плазме. Изучены спектры излучения плазмы разряда атмосферного давления. Найдено, что на свойства разряда влияет состав электролитного катода, в особенности тип катиона. Исследованы процессы переноса компонентов жидкого катода в плазму. Найдены кинетические характеристики процессов переноса, проведено сопоставление полученных экспериментальных характеристик с результатами компьютерного моделирования процесса распыления жидкого катода. Установлено, что процесс переноса катионов в газовую фазу имеет пороговый характер. В работе получены зависимости коэффициентов переноса от свойств разряда и от свойств жидкого катода.

**Ключевые слова:** плазма, электрический разряд, жидкий катод, процессы переноса, напряженность поля, спектры излучения, компьютерное моделирование

## EFFECT OF TRANSFER PROCESSES OF LIQUID CATHODE COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF DC DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

<sup>1</sup>Sirotkin N.A., <sup>1,2</sup>Gurina D.L.

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, e-mail: alexsad8@yandex.ru;

<sup>2</sup>Ivanovo Fire and Rescue Academy, Ivanovo

Experimental data on discharge parameters for the atmospheric pressure discharges with different liquid electrolyte cathodes were obtained. Electric field strengths in plasma, cathode voltage drops, gas temperatures were determined. The spectral characteristics of discharge plasma were investigated. The influence of the composition of the electrolyte cathode especially the type of cation on the discharge characteristic was defined. The transfer processes of the liquid electrolyte cathode components were studied. The kinetic characteristics of the transport processes were founded. A comparison of the experimental characteristics with the results of computer simulation of liquid cathode sputtering process was performed. It important to note that the process of transfer of cations has threshold character. The dependences of the transfer coefficients on the parameters of discharge and characteristics of solution were measured.

**Keywords:** plasma, electric discharges, liquid cathode, transfer processes, electric field strength, emission spectra, computer simulation

Взаимодействие плазмы с растворами исследовано в гораздо меньшей степени, чем соответствующие процессы в системе плазма-твердое тело, тем не менее, первые сведения об исследованиях разных видов газового разряда, контактирующего с жидкостью относятся к концу 19-го века. Самые ранние работы по исследованию взаимодействия плазмы с растворами принадлежат Дж. Губкину, который показал, что под действием разряда, расположенного над поверхностью электролита, в растворе происходит восстановление ионов серебра. Работы Губкина подтолкнули ряд других исследователей к изучению взаимодействий плазмы с растворами. Систематические исследования были начаты в десятых годах 20-го века в трудах А. Клеменка, и в дальнейшем продолжены А. Хиклингом с сотрудниками. В последние десятилетия внимание исследователей сместилось в сторону изучения прикладного использования плазменно-растворных систем (ПРС). В основном это связано с тем что, разряды

атмосферного давления с жидким катодом являются источником целого ряда активных частиц, а также ультрафиолетового излучения и ударных волн. Поэтому плазменно-растворные системы находят всё больше применений в технике. Следует отметить успешные разработки новых методов очистки воды [8], модифицирования природных высокомолекулярных соединений [7] стерилизации растворов и инструментов. Отдельно стоит выделить использование ПРС для эмиссионно-спектрального анализа растворов на содержание металлов [5]. Большое количество работ посвящено определению содержания металлов в питьевой воде, некоторых биологических жидкостях.

Система плазма – раствор может быть организована несколькими существенно различающимися способами [1]. Разряд постоянного тока, в котором раствор играет роль катода, – простейший вариант комбинирования плазмы атмосферного давления с раствором электролита. Особенностью такой системы является образование актив-

ных частиц, как в плазме, так и в контактирующей с ней жидкости. Бомбардировка электролитного катода положительными ионами вызывает неравновесную диссоциацию молекул растворителя и последующее протекание разнообразных физико-химических процессов в жидкости. Кроме того, ионная бомбардировка жидкого катода приводит к переносу в газовую фазу как растворителя, так и компонентов растворенных веществ. Продукты переноса, изменяя состав плазмы и включаясь в систему протекающих в ней процессов, могут влиять на формирование физических параметров плазмы, и на кинетику образования и дальнейших превращений активных частиц. Таким образом, изучение процессов переноса компонентов растворов в газовую фазу под действием разряда и их влияния на кинетику плазмохимических реакций является ключевым не только для понимания механизмов образования активных частиц в плазменно-растворных системах, но и для разработки новых наукоемких технологий. Целью работы являлось выявление закономерностей процессов переноса компонентов раствора в плазму разрядов атмосферного давления с жидкими катодами и анализ влияния продуктов переноса на физические характеристики разряда.

**Экспериментальная часть.** Экспериментально исследовали процессы переноса в разрядах с электролитными катодами, в качестве которых использовали растворы хлоридов натрия, калия, меди, магния, кальция, стронция, бария с концентрациями 0,01–0,5 моль/л. Ток разряда составлял 10–50 мА, время экспериментов – 20–60 мин в зависимости от скорости распыления жидкого катода и накопления конденсата в ловушке. Установка и детали экспериментов описаны в [4]. Концентрацию катионов и анионов в конденсате определяли с использованием химических методов анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии. По результатам измерений напряжения горения разряда в зависимости от межэлектродного расстояния находили напряженность поля в плазме ( $E$ ) и катодное падение потенциала ( $U_c$ ). Спектры излучения в интервале длин волн  $\lambda=200\text{--}950$  нм регистрировали с помощью спектрофотометра AvaSpec-2048. Температуру газа находили по распределению интенсивности в полосе излучения, отвечающей электронно-колебательному переходу  $N_2(C^3\Pi \rightarrow V^3\Pi, 0\text{--}2)$  по методике, описанной в [6]. Для оценки воспроизводимости результатов выполняли по 5 независимых измерений, границы доверительных интервалов рассчитывали с доверительной вероятностью 0,9. Детали компьютерного эксперимента подробно описаны в [2].

**Результаты и их обсуждение.** Существуют два основных механизма переноса растворителя в газовую фазу: ионное распыление и термическое испарение. Под действием бомбардирующих поверхность жидкого катода положительными ионами, ускоренными катодным падением потенциала, в газовую фазу происходит перенос компонентов электролитного катода – растворителя (воды) и растворенного вещества. В качестве меры эффективности переноса частиц используется коэффициент переноса ( $s$ ) – величина, равная числу частиц, перенесимых из раствора в газовую фазу в расчете на один падающий ион [3]:  $s = N_A c V e / i t$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $c$  – концентрация молекул  $H_2O$  или ионов растворенных веществ в конденсате (моль/л),  $V$  – объем конденсата (л),  $i$  – сила тока разряда (А),  $t$  – время горения разряда (с),  $e$  – элементарный заряд (Кл).

Коэффициенты переноса воды были найдены путем измерения скорости накопления конденсата в ловушке. Эксперименты показали (табл. 1), что коэффициенты переноса воды составляют 300–00 молекул/ион, практически не зависят от состава раствора-катода и слабо увеличиваются с ростом тока разряда ( $i$ ). Высокие значения коэффициентов переноса позволяют предположить, что значительная часть молекул воды переносится в газовую фазу в виде кластеров или микрокапель. Кроме того, наши эксперименты показали, что вклад термического испарения составляет 5–20% при различных условиях горения разряда. Следовательно, распыление электролита под действием ионной бомбардировки является основной причиной переноса молекул растворителя в плазму разряда атмосферного давления с жидким катодом.

Полученные коэффициенты переноса для катионов растворенной соли представлены на рис. 1. Можно сказать, что с ростом мощности ( $i \cdot U_c$ ), вкладываемой в катодную область разряда, коэффициент переноса катиона возрастает во всех случаях. Кроме того, для достаточно широкого диапазона концентраций растворов наблюдается корреляция между относительным коэффициентом переноса растворенного вещества и его мольной долей в растворе (рис. 2). Такие же закономерности характерны для анионов, но значения коэффициентов переноса выше на порядок.

Можно предположить, что нарушение стехиометрии при переносе компонентов растворенного вещества обусловлено наличием сильного поля в катодной области разряда, которое препятствует выходу катионов и не является тормозящим для анионов.

Таблица 1

Коэффициенты переноса молекул воды в плазму из растворов – катодов

$i$ , mA	$s(\text{H}_2\text{O})$ , молекул/ион					
	Концентрация растворов электролитов – 0,01 моль/л					
	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
10	290±30	300±30	330±20	350±30	320±30	330±50
50	420±30	450±40	490±50	510±50	500±30	500±40
Концентрация растворов электролитов – 0,1 моль/л						
10	310±30	290±30	340±30	340±20	340±30	340±50
50	450±50	480±30	480±40	490±50	550±30	490±40
Концентрация растворов электролитов – 0,5 моль/л						
10	300±30	290±30	340±20	340±20	310±10	330±10
50	450±50	440±40	500±40	500±40	520±30	510±40

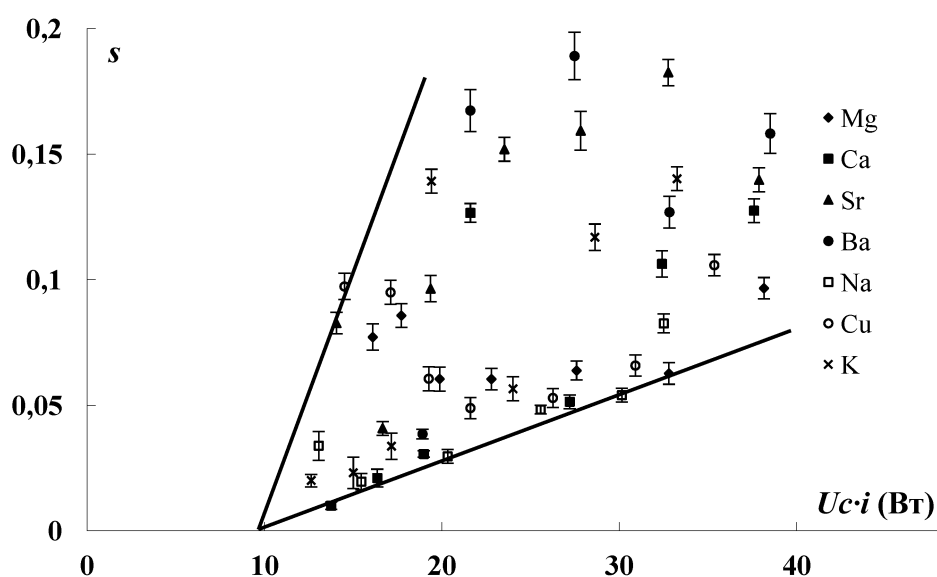
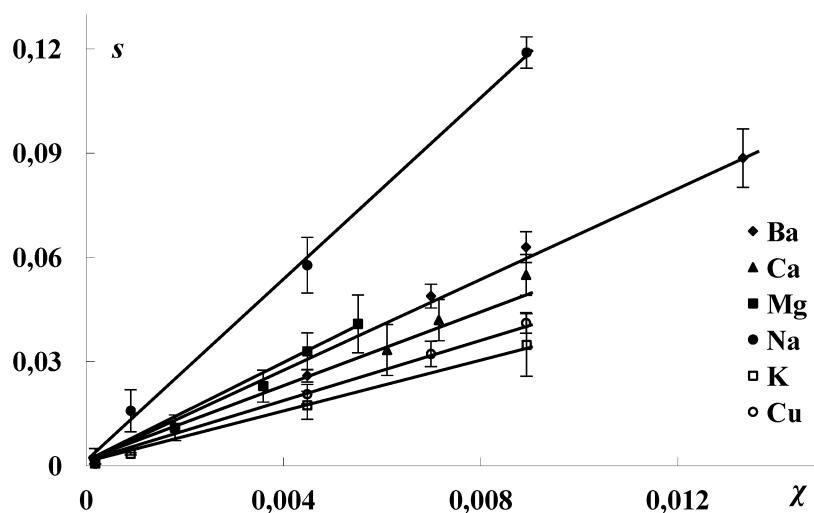


Рис. 1. Коэффициенты переноса катионов в зависимости от мощности, рассеиваемой в катодном слое раствора

Рис. 2. Коэффициенты переноса катионов в зависимости от мольной доли ( $\chi$ ) катиона в растворе

Согласно результатам молекулярно-динамического моделирования под действием падающих ионов происходит распыление как растворителя (воды), так и растворенного вещества. Следует отметить, что распыление поверхности раствора при бомбардировке одним ионом или несколькими ионами существенно различается. При столкновении одного падающего иона с поверхностью раствора происходит передача его энергии ближайшим молекулам воды, далее молекулы взаимодействуют с ближайшим окружением, что приводит к возрастанию кинетической энергии частиц в области удара и разрыву водородных связей между молекулами. Некоторые молекулы воды, приобретя достаточную кинетическую энергию, переходят в газовую фазу. Моделирование показывает, что молекулы воды, распыляемые одним падающим ионом с энергией 250 эВ, в газовой фазе существуют преимущественно в виде мономеров, тогда как при распылении ионом, обладающим начальной энергией 500 эВ, в газовой фазе можно наблюдать димеры, тримеры и кластеры молекул воды. Коэффициенты переноса воды составляют величину 200–500 молекул/ион, что совпадает с экспериментальными значениями. Иная картина наблюдается при бомбардировке поверхности раствора несколькими ионами с энергией 200 и 300 эВ. В данном случае до 50% молекул воды распыляется в виде кластеров с  $N > 3$ . При достижении пороговой энергии (0,3 эВ/частица, 30 кДж/моль) в газовой фазе появляются не только молекулы воды, но и компоненты растворенного веще-

ства, перенос которых происходит как в виде гидратированных катионов и анионов, так и в составе водных кластеров в виде ионных пар. На основании результатов, полученных методом молекулярной динамики, мы смогли оценить коэффициенты переноса ионов натрия и хлора на один падающий ион. Расчетные коэффициенты переноса и ранее найденные из эксперимента для ионов натрия и хлора приведены в табл. 2.

Вычисленные значения коэффициентов переноса для ионов  $\text{Cl}^-$  близки к экспериментальным, но для катионов  $\text{Na}^+$  расчетные значения значительно превышают экспериментальные. Последнее объясняется наличием в условиях экспериментов электрического поля у поверхности катода, которое трудно корректно учесть в расчетах.

Спектры разряда показывают три группы излучающих компонентов. К первой группе относятся те, что обусловлены составом исходного плазмообразующего газа: полосы молекул азота, оксида азота и линии атомов кислорода. Вторая группа связана с переносом из жидкого катода молекул воды: это полосы радикалов  $\text{OH}$  и линии атомов водорода. К третьей группе относится излучение атомов металлов, которые присутствуют в растворах в виде катионов. В спектрах излучения разрядов присутствуют не только линии атомов металлов, но и полосы их соединений. Основные линии и полосы, указывающие на присутствие в плазме атомов кальция, бария, стронция, магния, натрия, меди, калия и их соединений показаны в табл. 3.

**Таблица 2**

Рассчитанные и экспериментальные значения коэффициентов переноса

Ион	Расчет методом МД			Эксперимент *		
	9 ионов ( $E_{\text{ион}}=300$ эВ)	13 ионов ( $E_{\text{ион}}=200$ эВ)	20 ионов ( $E_{\text{ион}}=60$ эВ)	$i=30$ мА	$i=40$ мА	$i=50$ мА
$\text{Na}^+$	0,333	0,307	0,350	$0,019 \pm 0,005$	$0,029 \pm 0,009$	$0,036 \pm 0,012$
$\text{Cl}^-$	0,333	0,307	0,350	$0,258 \pm 0,025$	$0,334 \pm 0,025$	$0,395 \pm 0,035$

\* Концентрация раствора  $\text{NaCl}$  – 0,5 моль/л, катодное падение потенциала  $U_c=500 \pm 10$  В.

**Таблица 3**

Линии излучения атомов металлов и полосы их соединений в разрядах с катодами из растворов хлоридов натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария, меди

Компонент	$\lambda$ , нм	Переход	Компонент	$\lambda$ , нм	Переход
Na I	589,42	$3s(^2S) \rightarrow 3p(^2P)$	Sr I	460,73	$5s^2(^1S^o) \rightarrow 5p(^1P_1)$
Na I	819,71	$3s(^2S) \rightarrow 4p(^2P)$	SrO	595–610	$A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$
K I	766,95	$4s(^2S) \rightarrow 4p(^2P)$	SrOH	650–683	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$
K I	404,35	$4s(^2S) \rightarrow 5p(^2P)$	Ba I	553,55	$6s^2(^1S^o) \rightarrow 6p(^1P_1)$
Mg I	285,25	$3s(^1S^o) \rightarrow 3p(^1P_1)$	BaO	530–610	$A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$
MgOH	373–383	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	BaOH	487–527	$A^2\Delta(B^2\Sigma^+) \rightarrow X^2\Sigma^+$
Ca I	422,67	$4s^2(S_0) \rightarrow 4p(^1P_1)$	Cu I	324,71	$3d(^2S) \rightarrow 3d(^2P_{1/2})$
CaO	547 – 560	$C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$	Cu I	327,43	$3d(^2S) \rightarrow 3d(^2P_{3/2})$
CaOH	580–650	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$			

Важно отметить существенное отличие в зависимостях интенсивности излучения от тока разряда для разных групп компонентов. Если линии и полосы, отмечающие азоту, кислороду и воде в газовой фазе наблюдаются при любых токах разряда, то линии излучения атомов металлов (и полосы их соединений) появляются лишь при токах ( $i_0$ ) и мощностях разряда, превышающих пороговые значения. Как показали наши эксперименты, пороговые значения мощности  $p_0 = i_0 \cdot U$  зависят от масс гидратированных катионов в растворе (рис. 3).

По распределению интенсивности в электронно-колебательных полосах азота была найдена вращательная температура молекул азота в состоянии  $C^3\Pi_u$ . Вращательная температура, равная температуре газа, составляет  $1600 \pm 100$  К и слабо зависит как от тока разряда, так и от состава электролитного катода.

Полученные данные, представленные в табл. 4, показывают, что величина катодного падения потенциала и напряженность поля в плазме зависят от состава электролитного катода.

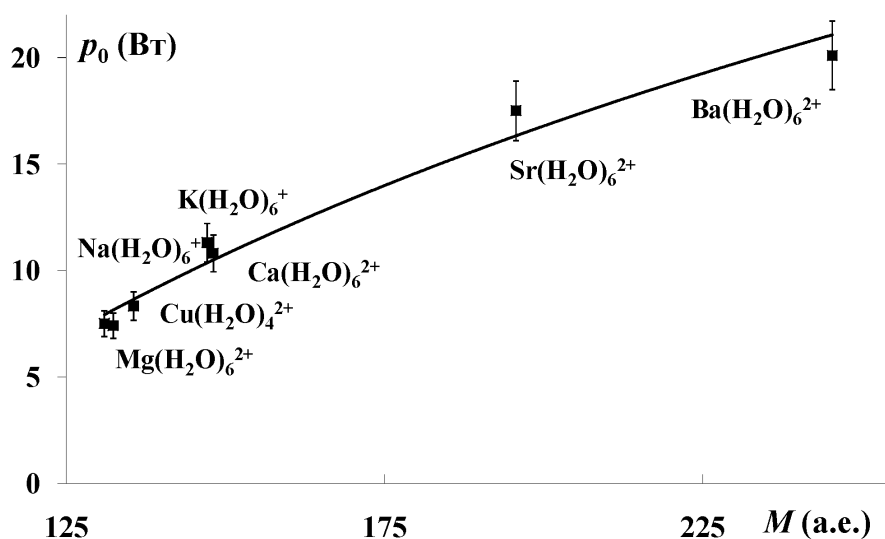


Рис. 3. Зависимость пороговой мощности ( $p_0$ ) появления атомов металлов в плазме от массы гидратированного катиона

Таблица 4

Катодное падение потенциала ( $U_c$ , В) и напряженность поля в плазме ( $E$ , В/см) разрядов с электролитными катодами (концентрация растворов – 0,5 моль/л)

$i_0$ , мА	$H_2O$		$NaCl$		$KCl$		$MgCl_2$		$BaCl_2$	
	$U_c$	$E$	$U_c$	$E$	$U_c$	$E$	$U_c$	$E$	$U_c$	$E$
10	670±20	1100±50	525±20	1050±50	515±20	1030±50	575±10	970±40	550±20	1080±50
30	625±15	950±30	505±15	700±15	505±20	680±30	550±8	815±10	540±15	765±30
50	615±20	850±25	500±20	550±12	490±30	490±25	535±10	675±13	525±20	575±25

Так использование растворов хлоридов натрия и калия приводит к стабильно более низкому значению катодного падения по сравнению с растворами хлоридов щелочноземельных металлов, и существенно более низкому в сравнении с дистиллированной водой. Также с ростом тока величина катодного падения уменьшается. Аналогичные зависимости наблюдаются и для значений напряженности поля в плазме. Это можно объяснить попаданием в газовую фазу компонентов электролитного катода, вследствие чего происходит изменение баланса заряженных частиц.

**Выводы.** Экспериментально доказан пороговый характер процессов переноса катионов растворенного вещества под действием разряда атмосферного давления. Установлено, что пороговые значения мощности и пороговые значения токов разряда зависят от масс гидратированных катионов в растворе. Доказано, что коэффициенты переноса катионов пропорциональны мольной доле соли в растворе. Кроме того, установлено, что с ростом мощности, вкладываемой в катодную область, происходит увеличение коэффициентов переноса. Методом молекулярной динамики доказана принципиальная возможность кластерного механизма переноса растворенного вещества в газовую фазу, причем установлено, что ионы растворенного вещества в перенесенном водном кластере существуют преимущественно в виде ионных пар. Эксперименты показали, что состав жидкого электролитного катода влияет на значения катодного падения потенциала напряженности поля, поддер-

живающего плазму. Максимальные значения  $U_c$  и  $E$  характерны для разряда, катодом которого является вода, меньшие – при использовании в качестве катодов растворов хлоридов металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-60061 мол\_а\_дк).*

#### Список литературы

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004. – 497 с.
2. Титов В.А., Сироткин Н.А. // VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (3 – 7 сентября 2014 г., Плès, Россия): сборник трудов/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – С. 160–163 .
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы: Серия Б «Справочные приложения, базы и банки данных». Тематический Т. XI-5. Прикладная химия плазмы / Ю.А. Лебедев, и др., Рос. акад. наук, Научный совет по комплексной проблеме Физика низкотемпературной плазмы; гл. ред. В.Е. Фортов. – М.: Янус-К, 2006. – 536 с.
4. Khlyustova A.V., Vasil'ev O.A., Sirotkin N.A., Manakin Yu.V., Maksimov A.I. Spectrophotometric study of condensates obtained at nonequilibrium evaporation of a solution under the action of glow discharge // Surface Engineering and Applied Electrochemistry.– 2008.– Vol. 44. – No. 3.– P. 203–205.
5. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis // Appl. Spectr. Rev. 2007. – Vol. 42. – P. 573 – 604.
6. Titov V. A., Rybkin V. V., Smirnov S. A., Kulentsan A. I., Choi H.-S. Experimental and Theoretical Studies on the Characteristics of Atmospheric Pressure Glow discharge with Liquid Cathode // Plasma Chem. Plasma Process.– 2006.– V. 26.– P. 543–555.
7. Titov V.A., Shikova T.G., Rybkin V.V., Ageeva T.A., Choi H.S. Modification of polyethylene, polypropylene and cotton using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode // High Temp. Mater. Process. 2006. Vol. 10. No. 3. P. 467–478.
8. Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications. – New York: CRC Press, 2012. – 209 p.