Электрические характеристики тлеющего разряда в воздухе над поверхностью раствора сульфата алюминия в воде

*А. К. Шуаибов, М. П. Чучман, Л. В. Месарош

Ужгородский национальный университет,

ул. Народная, 3, г. Ужгород, 88000, Закарпатская область, Украина, *e-mail:alexsander shuaibov@uzhnu.edu.ua

Приведены вольт-амперные характеристики, величины катодного падения потенциала, зависимости полной и удельной мощности тлеющего разряда, которая вкладывалась в плазму от величины тока разряда, а также плотность электронов в тлеющем разряде в воздухе атмосферного давления с катодом на основе 1–10-процентных растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде. Расстояние от жидкого электролитического катода до металлического анода варьировалось в диапазоне 1–10 мм при среднем токе разряда 8–36 мА. Разряд перспективный для синтеза наноструктур из алюминия и его оксида, которые образуются вследствие обработки растворов тлеющим разрядом.

Ключевые слова: тлеющий разряд с жидким катодом, водный раствор сульфата алюминия, электрические характеристики.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления между металлическим анодом и водяным или жидким электролитическим катодом отличается простотой реализации и управления параметрами плазмы, дешевизной используемых материалов, большим количеством различных практических применений в плазмохимии, а также конверсией химических соединений в объеме разряда и на поверхности жидкости. В экологии применяется для очистки воздуха и воды, утилизации вредных отходов, в медицине, сельском хозяйстве, для модификации поверхностей различных материалов, а также для синтеза наночастиц из металлов и их оксидов [1-8]. Плазма такого тлеющего разряда является сильно неравновесной и служит источником радикалов гидроксила, перекиси водорода, окиси азота, а также атомов водорода и кислорода, которые могут использоваться для синтеза наноструктур оксидов металлов. Поскольку основная часть излучения такой плазмы сосредоточена в УФобласти спектра, то на основе полос радикалов гидроксила и второй положительной системы молекулы азота в [9] предложено создать простую безоконную лампу неканцерогенного УФ-излучения с высоким ресурсом работы. Для плазмохимических реакторов открытого типа важное значение имеет то, что разряд устойчиво горит в воздухе атмосферного давления в виде диффузного плазмообразования, поэтому не требуется применение дорогостоящей вакуумной техники.

В работах [10, 11] сообщалось об успешном синтезе наночастиц меди и никеля небольшого

размера (до 10–30 нм) в искровом разряде в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов сульфатов меди и никеля в воде. Размеры и выход наночастиц в этих экспериментах сильно зависели от схемы разрядного устройства, свойств электролитического катода, а также характеристик и параметров плазмы, которая формируется над электролитом.

В настоящее время отсутствуют характеристики и параметры тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде, который перспективен для синтеза наноструктур оксида алюминия – Al₂O₃ – в макроскопическом количестве. По сравнению с синтезом наноструктур оксидов металлов в наносекундном разряде в дистиллированной воде тлеющий разряд над поверхностью раствора металлосодержащей соли имеет ряд преимуболее низкое рабочее напряжение, шеств: простой источник зажигания разряда и отсутствие автоматизированной системы поддержания межэлектродного расстояния [12]. Наноструктуры на основе оксида алюминия находят широкое применение в современной микро-наноэлектронике [13].

В данной статье приводятся результаты исследования электрических характеристик и параметров тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления с катодом на основе растворов сульфата алюминия в дистиллированной воде. Такой разряд является перспективным для использования в открытых плазмохимических газоразрядных реакторах, где возможен синтез наноструктур на основе оксида алюминия в макроскопическом количестве.

ТЕХНИКА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления зажигался над поверхностью раствора сульфата алюминия – Al₂(SO₄)₃ – в дистиллированной воде, находившегося в кювете из оргстекла. Схема экспериментального стенда приведена в [9, 14]. Металлический анод, который устанавливался над поверхностью электролита в воздухе, был изготовлен в виде иголки из меди диаметром 2 мм. Медный анод крепился в специальном передвижном устройстве, позволявшем варьировать расстояние между кончиком иголки и поверхностью электролита в диапазоне 1-12 мм. В электролите устанавливался второй медный электрод в виде пластины. Расстояние от верхней поверхности металлической пластины до поверхности электролита могло изменяться в диапазоне 1-10 мм. Объем кюветы с раствором составлял примерно 10³ см³. Основные эксперименты проводились при расстоянии между кончиком анода и поверхностью электролита 7 мм и толщине раствора над поверхностью металлического катода 5 мм. Для зажигания тлеющего разряда использовался высоковольтный выпрямитель с максимальными характеристиками: выходными напряжение U = 1-25 кВ; ток I = 1-100 мА. Для стабилизации горения тлеющего разряда применялось балластное сопротивление R = 434 кОм.

Геометрические размеры тлеющего разряда определялись путем фотографирования (Digital camera Olympus FE-25/X-20) соответствующего плазмообразования при разных токах. Электрическая мощность тлеющего разряда определялась на основании вольт–амперных характеристик, измеренных киловольтметром C-196 и миллиамперметром M 906.

ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПАРАМЕТРЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Пространственные характеристики тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе над поверхностью раствора Al₂(SO₄)₃ в дистиллированной воде (содержание соли в воде 1–10%) для разных расстояний между металлическим анодом, поверхностью электролита и разной глубиной установки металлического катода в растворе при токах I = (8-34) мА были близки к соответствующим данным для тлеющего разряда с катодом на основе раствора медного купороса в воде [15]. Наибольшая интенсивность излучения плазмы достигалась при токах разряда I = (20-34) мА, межэлектродном расстоянии *d* = 7 мм и при глубине установки металлического катода в растворе $h \approx 5$ мм. Диаметр катодного пятна для катодов на основе (1–10)% растворов сульфата алюминия не выходил за пределы 3–4,5 мм.

Вольт-амперные характеристики (BAX) тлеющего разряда в воздухе с жидким электролитическим катодом приведены на рис. 1. ВАХ тлеющего разряда с электролитическим катодом были подобны ВАХ тлеющего разряда над поверхностью катода из дистиллированной воды, полученным на той же установке [16], и ВАХ продольного разряда в газах низкого давления с металлическими электродами, которые имели выраженную поднормальную и нормальную стадии [17]. С увеличением концентрации раствора И межэлектродного расстояния (d > 3 мм) спад напряжения на разрядном промежутке при увеличении тока становился более резким, что указывает на увеличение роли поднормальной стадии разряда. Независимость спада напряжения на промежутке от величины тока (нормальный режим горения) для тлеющего разряда с электролитическим катодом наиболее сильно проявлялась в диапазоне токов 24-36 мА для 10% раствора Al₂(SO₄)₃ в дистиллированной воде при d = 7 мм.

Изменение потенциала зажигания в зависимости от межэлектродного расстояния исследовалось в работе [18]. Корреляция потенциала зажигания разряда [18] и напряжения при токе 8 мА при межэлектродных расстояниях 1-7 мм показана на рис. 2 для воды, 1 и 10% растворов Al₂(SO₄)₃. Напряжение пробоя при уменьшении межэлектродного промежутка существенно снижается. Подобным образом ведет себя и напряжение при малых токах разряда. Оно существенно повышается при увеличении межэлектродного расстояния. При межэлектродном расстоянии 1 мм и токе 8 мА напряжение на разрядном промежутке во всех случаях было очень сходным (~ 0,6 кВ). Напряжение пробоя при межэлектродном расстоянии 1 мм составляет величину 1,2 кВ, а при межэлектродном расстоянии 3 мм – 5,2 кВ в случае воды [18].

С ростом содержания сульфата алюминия в дистиллированной воде от ноля до 10% изменение напряжения на разрядном промежутке не является монотонным. Так, например, при d = 7 мм, I = 8 мА для катода на основе 1% раствора $Al_2(SO_4)_3$ оно составляет примерно 1,3 кВ, а для катода на основе 10% раствора $\approx 1,75$ кВ. При тех же условиях напряжение для тлеющего разряда над поверхностью дистиллированной воды составляло $\approx 1,5$ кВ [16]. Это указывает на взаимосвязь свойств электролита и характеристик разряда.

На основе измеренных ВАХ, по методике, приведенной в работе [16], определена величина катодного падения потенциала (U_K) в тлеющем



Рис. 1. Вольт-амперные характеристики тлеющего разряда с электролитическим катодом на основании водного раствора сульфата алюминия в дистиллированной воде (1% (а); 10% (б)) при разных расстояниях между поверхностью раствора (♦ – 1 мм; ■ – 3 мм; ● – 5 мм; ▲ – 7 мм) и металлическим анодом.



Рис. 2. Корреляция напряжения пробоя (U_{np}) для воды – и напряжения при токе разряда 8 мА для воды – $1\% - \circ$ и 10% – • растворов сульфата алюминия.

разряде с электролитическими катодами при разной концентрации соли Al₂(SO₄)₃ в дистиллированной воде (рис. 3). Для 10% раствора Al₂(SO₄)₃ катодное падение потенциала меньше примерно на 40 В, чем для катода на основе дистиллированной воды, хотя форма зависимости U_K от тока разряда была подобной. Наибольшие отличия величин U_K для катодов с 1 и 10% концентрации соли в воде наблюдались при токах разряда в диапазоне 10-20 мА. Величина U_К для катода с 10% концентрацией соли при малых токах (< 30 мА) была большей, чем для катода на основе 1% раствора. Для катода на основе дистиллированной воды максимальная величина $U_K = 495 \text{ В}$ достигалась при токе разряда 12 мА, а с ростом тока она уменьшалась до 440 В [15].

Электрическая мощность тлеющего разряда была максимальной для катода на основе дистиллированной воды (рис. 4). С увеличением концентрации раствора в тлеющий разряд вкладывается меньшая мощность и наблюдается уменьшение его объема. При увеличении тока тлеющего разряда от 12 до 32 мА электрическая мощность разряда увеличивалась от 16 до 31 Вт и в диапазоне 14–26 Вт для катода на основе дистиллированной воды и 10% раствора Al₂(SO₄)₃, соответственно. При этом объем разряда составлял 64–80 и 49–63 мм³, соответственно.

В настоящее время физические механизмы и процессы в плазме тлеющего разряда с жидкими



Рис. 3. Зависимости катодного падения потенциала в тлеющем разряде с жидким катодом от величины разрядного тока при разном содержании сульфата алюминия в воде: ◆ - 1%; ● - 10%.

неметаллическими электродами изучены недостаточно полно, что задерживает разработку и оптимизацию режимов работы различных плазмохимических реакторов. Для продвижения в этом направлении необходимо знание основных параметров такой плазмы (плотности n_e и температуры электронов T_e) в воздухе атмосферного давления, а также их зависимостей от характеристик реактора (межэлектродного расстояния, концентрации раствора, величины тока и т.д.).

В работах [19, 20] путем зондирования плазмы СВЧ-излучением и зондовой методикой выполнены оценки плотности и температуры электронов для тлеющего разряда в воздухе между двумя электродами на основе технической воды. В середине межэлектродного промежутка (d = 6 мм) величина плотности электронов составляла примерно 10^{12} см⁻³ (при токах 60-100 мА), а температура электронов – 0,4 эВ.

Параметры тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью растворов алюминийсодержащих солей в дистиллированной воде ранее не исследовались. Методика оценки плотности электронов в тлеющем разряде над поверхностью электролита описана в [12], а результаты докладывались на международной конференции [21].

Оценки величины плотности электронов в разных частях тлеющего разряда проведены по величине измеряемого тока (*I*), который пропорционален величине электрического заряда, проходящего через поперечное сечение проводника площадью *S*:



Рис. 4. Зависимость полной электрической (а) и удельной электрической мощностей (б), которые вкладывались в плазму тлеющего разряда, от величины тока для электролитического катода: ▲ – 1% раствор Al₂(SO₄)₃; ■ – 10% раствор Al₂(SO₄)₃; ● – дистиллированная вода.

$$I = e n_e v_{\partial p} S, \tag{1}$$

где e – заряд электрона; n_e – плотность электронов; $v_{\partial p}$ – скорость дрейфа электронов [17]. В формуле (1) учтено, что ток в разряде формируется преимущественно электронами, поскольку их подвижность примерно на три порядка больше подвижности ионов. Плотность электронов оценивалась по формуле:

$$n_e = (I/S)(1/ev_{\partial p}).$$
 (2)

Скорость дрейфа электронов в разряде может быть представлена в виде произведения напряженности электрического поля (*E*) и подвижности электронов (μ) $v_{op} = \mu E$, где $\mu = (2el/mE)^{0.5}$ (здесь l - длина свободного пробега электрона; m – масса электрона). Оценку напряженности электрического поля в катодной области возможно провести по формуле $E = E_i/el$, где E_i – энергия ионизации молекулы азота. Длину свободного пробега электронов возможно оценить через диаметр – D и плотность молекул азота n_{N2} ($n_{N2} = p/kT$): $l = 1/(2^{0.5} \pi D^2 n_{N2})$.

В любом газе при небольших токах анодное падение потенциала (U_A) значительно меньше катодного падения потенциала: $U_A \ll U_K$ [12, 17]. Из измеренных экспериментально ВАХ тлеющего разряда были определены катодное падение потенциала и спад напряжения на разрядном промежутке: $U = U_K + U_A + U_{\Pi C}$, где $U_{\Pi C}$ – спад напряжения в положительном столбе тлеющего разряда.

Катодное падение потенциала определялось при фиксированном токе разряда на промежутке «анод-электролит» как функция расстояния «катод-анод». Экстраполяция полученной зависимости к нулевому расстоянию давала величину катодного падения потенциала U_K.

В области положительного столба величина плотности электронов минимальная. Для оценки напряженности электрического поля в положительном столбе тлеющего разряда использовались формулы:

$$U_A \ll U_K, U_{\Pi C} = U - U_K. \tag{3}$$

Зная, что, согласно теории столкновений, размер катодного и анодного слоя составляет примерно 10^{-6} м [17], то напряженность электрического поля в положительном столбе возможно оценить из отношения $(U - U_K)/d$, d – расстояние между электродами. Погрешность вычислений концентрации электронов в рамках приведенной модели составит 30%.

Величина площади поперечного сечения тлеющего разряда в области катодного пятна и положительного столба оценивалась нами с помощью фотографий плазмообразования.

Предварительный эксперимент с катодом на основании дистиллированной воды позволил оценить плотность электронов в катодной части и положительном столбе тлеющего разряда для токов в диапазоне 10–32 мА [22]. При этом величина n_e в катодной части разряда с ростом тока увеличивалась (от 2 до 10)·10¹² см⁻³. Плотность электронов для положительного столба в диапазоне токов 10–20 мА также увеличивалась (от 1 до 2)·10¹¹ см⁻³. При токах больше 20 мА величина n_e стабилизировалась на уровне 2·10¹¹ см⁻³.

Увеличение плотности электронов в катодной части тлеющего разряда на фоне незначительного изменения диаметра катодного пятна указывает на образование в катодном слое молекул с малыми потенциалами ионизации. В нашем случае такими могут быть радикалы NO.

Зависимости плотности электронов в разных частях разряда от тока для 10% раствора сульфата алюминия приведены на рис. 5. При увеличении тока разряда в диапазоне 12-36 мА величина n_e росла в диапазоне $(1-4)\cdot10^{12}$ см⁻³ (положительный столб разряда) и $(3-10)\cdot10^{12}$ см⁻³ (катодный слой) для токов 12-27 мА. Для токов I > 27 мА величина n_e в катодном слое приходила в насыщение на уровне 10^{13} см⁻³. Увеличение плотности электронов в тлеющем разряде над поверхностью раствора соли по сравнению с разрядом с водяным катодом связано с увеличением проводимости раствора и появлением молекул с низким потенциалом ионизации вследствие процессов электролитической диссоциации в растворе

44



Рис. 5. Зависимость плотности электронов в положительном столбе (●) и катодной части (■) тлеющего разряда над поверхностью 10% раствора Al₂(SO₄)₃ от величины тока.

(может выделяться газ SO) и плазмохимических реакций (синтез NO).

Полученные результаты возможно сравнить с данными работы [23], где в центральной части разрядной плазмы атмосферного давления в тлеющем разряде с электролитическим катодом $n_e = 7 \cdot 10^{12}$ см⁻³.

Для разряда с катодом на основании 1% раствора соли зависимости плотности электронов в катодном слое и положительном столбе от тока приведены на рис. 6. Величины n_e для этого разряда (1% раствор) для катодного слоя и положительного столба тлеющего разряда с ростом тока увеличивались в пределах $4 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$ см⁻³ и $1,1 \cdot 10^{11} - 3 \cdot 10^{11}$ см⁻³ соответственно.

Как видно из рис. 5 и 6, для тлеющего разряда с катодами на основании раствора значительное увеличение плотности электронов наблюдается при токах I > 25-28 мА. После 25 мА начинают эффективно проявляться плазмохимические реакции и электролитическая диссоциация, которая приводит к изменению цвета разряда.

Электролитическую диссоциацию можно следующими уравнениями: представить $H_2O = H^+ + OH^-$, $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{-2-}$. Отрицательные ионы, образовавшиеся в результате электролитической диссоциации (OH⁻, SO₄²⁻) и вторичных процессов в электролите (AlO₂), будут обогащать его поверхностный слой. Реакции составляющих плазмы и электролита с перечисленными радикалами, их окисление и распад определять изменение состава как будут электролита, так и плазмы. Как следствие, в разрядном промежутке появятся молекулы SO, которые делают свой взнос в специфику горения разряда, его характеристики и параметры.

выводы

Таким образом, исследования тлеющего разряда с электролитическим жидким катодом показали: в воздухе атмосферного давления при токах 8–36 мА разряд существует в форме одного диффузного канала; напряжение пробоя



Рис. 6. Плотность электронов в плазме положительного столба (•) и катодной области (**■**) тлеющего разряда над поверхностью 1% раствора Al₂(SO₄)₃ в зависимости от тока разряда.

при уменьшении межэлектродного промежутка существенно снижается, как и напряжение при малых токах разряда; потенциал горения тлеющего разряда при малых токах немонотонно зависит от концентрации сульфата алюминия в растворе и находится в диапазоне 1,3 (1% раствор) – 1,75 кВ (10% раствор), хотя потенциал горения разряда над поверхностью дистиллированной воды составлял в этих же условиях 1,5 кВ; катодный спад потенциала при токах 8-36 мА находился в диапазоне 370-450 В и был большим лля более концентрированного раствора до тока 30 мА; при увеличении концентрации раствора в разряд при максимальном токе вкладывалась меньшая мощность (с 31 до 26 Вт) и наблюдалось уменьшение его объема (с 80 до 63 мм³); для растворов величина n_e увеличивалась при увеличении тока и достигала 4·10¹² см⁻³ (положительный столб разряда) и 10¹³ см⁻³ (катодный слой); для увеличения выхода наноструктур перспективным является увеличение тока и площади разряда, изучение влияния интенсивности УФ-излучения плазмы на их образование.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 2000, Т. 2, с. 241–246.
- Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М. Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел. Казань: Издательство Казанского государственного технического университета, 2006. 446 с.
- 3. Валиев Р.И., Шакиров Б.Ю., Шакиров Ю.И. Вектор науки Тольятинского Государственного Университета. 2012, **1**(19), 54–57.
- 4. Жилинский В.В., Дроздович В.Б., Иванова Н.П., Жданок С.А. Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010, (1), 12–15.
- Richmonds C., Sankaran R.M. Appl Phys Lett. 2008, 93, 132501.

- 6. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. ЭОМ. 2006, (3), 148–152.
- 7. Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. *ЖТФ*. 2012, **82**(3), 75–81.
- Kulentsan A., Rybkin V., Titov V., Smirnov S. Proc. of the 28 International Conference on Phenomena in Ionized Gases (28th ICPIG). Prague, Czech Republic. 2007. P. 2282–2284.
- 9. Шуаибов А.К., Чучман М.П., Месарош Л.В., Грабовая И.А. *Приборы и техника эксперимента*. 2013, (6), 90–94.
- Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С., Уфаркина Н.В. ЖТФ. 2013, 83(9), 24–30.
- Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. ЖТФ. 2015, 85(5), 82–87.
- Месарош Л.В., Шуаібов О.К. Актуальні проблеми квантової фізики. Практикум з лабораторних робіт. Ужгород: Видавництво ДВНЗ УжНУ: Говерла, 2015. 84 с.
- Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. УФН. 2007, 177 (6), 619–638.
- Месарош Л.В., Шуаібов О.К., Чучман М.П. Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2012, (32), 82–88.
- 15. Шуаибов А.К., Чучман М.П., Козак Я.Ю. Успехи прикладной физики. 2014, **2**(1), 41–44.
- Шуаибов А.К., Чучман М.П., Месарош Л.В. ЖТФ. 2014, 84(6), 60–64.
- 17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- 18. Bruggeman P., Graham L., Degroote J., Vierendeels J., et al. *J Phys D: Appl Phys.* 2007, **40**, 4779–4786.

- Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Рождественский В.В., Школьник С.М. Письма в ЖТФ. 1998, 24(23), 52–57.
- 20. Баринов Ю.А., Школьник С.М. *ЖТФ*. 2002, **72**(3), 31–37.
- Месарош Л.В., Шуаібов О.К., Чучман М.П. Матеріали міжнародної наукової конференції молодих вчених і аспірантів "IEФ-2015". Ужгород, Україна. 2015. С. 81–82.
- 22. Шуаібов О.К., Месарош Л.В., Чучман М.П. *Технічна електродинаміка*. 2016, (2), 25–28.
- 23. Mezei P., Cserfalvi T. *Appl Spectr Rev.* 2007, **42**(6), 573–604.

Поступила 18.05.16 После доработки 03.02.17 Summary

The paper presents the current-voltage characteristics of the magnitude of the cathode potential drop, the dependencies of the full and specific power pumped into plasma on the density of electrons depending on the current for the glow discharge in air at atmospheric pressure with the cathode on the base of 1–10% solution of aluminum sulfate in distilled water. The distance from the electrolytic liquid cathode to the metal anode varied in the range of 1–10 mm, at an average discharge current of 8–36 mA. The discharge is promising for the synthesis of nanostructures of aluminum and aluminum oxide which are formed due to processing of the solutions by glow discharge.

Keywords: glow discharge with liquid cathode, aluminum sulfate water solution, electrical characteristics.