

## КАТОДНОЕ ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ И ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ РАСТВОРА

*Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

### 1. Введение

Газовый разряд, зажигаемый в системе, содержащей растворы электролитов, приводит к активации растворов, что позволяет инициировать многие окислительно-восстановительные химические процессы и добиваться существенных технологических эффектов [1].

Расширение сферы практических применений таких систем и оптимизация химических и технологических процессов требует знания механизма газового разряда с электролитными электродами, механизма и кинетики активирующего действия разряда на растворы. В случае тлеющего разряда с электролитным катодом основные активирующие эффекты вызваны бомбардировкой поверхности раствора потоком положительных ионов из зоны плазмы. Естественно, что эффективность вызываемых ионной бомбардировкой процессов ионизации и диссоциации молекул растворителя (и, возможно, растворенного вещества) зависит от природы бомбардирующих раствор ионов и их энергии. Последняя же определяется величиной катодного падения потенциала и режимом движения ионов в катодной области. С другой стороны, в соответствии с существующими представлениями о механизме тлеющего разряда низкого давления с металлическими электродами формирование катодной области и величина катодного падения потенциала однозначно связаны с кинетикой объемной ионизации молекул плазмообразующего газа электронными ударами и с величиной эффективного коэффициента эмиссии электронов из катода под действием всех активных факторов разряда и прежде всего – ионной бомбардировки [2]. Таким образом, знание катодного падения потенциала в разрядах с жидкими электролитными катодами представляет интерес с точки зрения как исследований природы разряда, так и анализа механизма и кинетики его активирующего действия на растворы.

Падение потенциала у жидкого электролитного катода тлеющего разряда измерялось в работах [3–7]. В работе [3] для условий тлеющего разряда в воздухе при давлении 50 – 250 и токе разряда 0,02 – 0,2 А с раствором водопроводной воды в качестве катода получена величина катодного падения потенциала 415 В. Измерения были сделаны методом перемещающегося зонда между анодом и поверхностью жидкого катода. В работах [4–5] катодное падение потенциала находили из результатов измерений зависимости падения напряжения на разрядном промежутке от его величины (см. табл. 1).

В табл. 2 представлены величины катодного падения потенциала при различной кислотности раствора [7].

Коэффициент эмиссии электронов из раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН=14) в условиях тлеющего разряда при давлении 400 – 1100 мбар и токе 100 мА был найден в работе [7]. Оценки коэффициента эмиссии сделаны на основе предположений, что при повышенных давлениях связь между катодным падением потенциала и коэффициентом эмиссии электронов линейная и эмиссия электронов происходит благодаря отрыву электрона от атома водорода Н в газовой фазе недалеко от поверхности раствора.

В табл. 3 приведены величины коэффициентов эмиссии электронов в условиях тлеющего разряда с металлическими катодами.

Следует отметить, что экспериментальные значения катодного падения потенциала у электролитного катода, как правило, существенно превышают нормальные катодные падения в тлеющих разрядах с металлическими катодами. Но если механизм формирования катодного падения потенциала при этом одинаков, коэффициенты эмиссии электронов из растворов электролитов должны быть ниже, чем известные коэффициенты  $\gamma$ -эмиссии из металлов. С этой точки зрения значения коэффи-

циентов эмиссии электронов из растворов электролитов, найденные в работе [7], являются завышенными.

Таблица 1.\* Катодное падение потенциала

Катод	Воздух	N <sub>2</sub>
Al	229	180
Cu	370	208
Pt	277	225
2н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	435±0,5 [6]	
2н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2·10 <sup>-2</sup> М HCl	447±0,5 [6]	
H <sub>2</sub> O (водопроводная)	415 [3]	
1% NaCl	400–500 [5]	
NH <sub>4</sub> OH	390 [4]	
FeSO <sub>4</sub>		470 [4]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	515±5[7]	

\* Данные для металлических катодов взяты из [2].

Таблица 2. Катодное падение потенциала при различной кислотности

Катодное падение	pH
530	1,5
570	2
695	2,7
805	4
800	6
790	7,3

Таблица 3. Коэффициенты эмиссии электронов

	He <sup>+</sup>	Ne <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>	He	K <sup>+</sup>	Воздух
Mo	0,1324	0,0457			0,103	
Cu	0,3322	0,138	0,0379	0,3959	0,194	
Al	0,248	0,103	0,062		0,0653	
Pt	0,041	0,0347	0,024		0,028	
Ni	0,1324	0,0466	0,078		0,0807	
N <sub>2</sub> /W					0,1004	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						0,0214

## 2. Установка и методика эксперимента

Рабочая ячейка (рис. 1) представляла собой стакан из стекла пирекс с рабочим объемом раствора 40–60 мл. Размещаемый в объеме раствора электрод (катод) 5, изготовленный из медной проволоки или нержавеющей стали, заземлялся. Потенциальный электрод 4, служивший анодом, представлял собой заостренный стержень из меди, нержавеющей стали, алюминия или молибдена, мог перемещаться в вертикальном направлении с помощью устройства от микроскопа. Диапазон перемещений составлял около 7 мм, точность отсчета положения электрода – (± 0,002 мм).

Распределение потенциала в плазме проводилось методом перемещающегося анода. Применение этого метода предполагает независимость свойств газоразрядной плазмы от длины положительного столба. В наших экспериментах минимальная длина разрядного промежутка составляла около 0,6 мм. При меньших расстояниях деформация поверхности раствора под действием внешнего поля приводила к сильным искажениям результатов. За начало отсчета (положение поверхности раствора) принималась точка касания заостренного электрода поверхности электролита, которая определялась визуально или по началу прохождения тока в цепи при подаче на анод напряжения в несколько вольт.

В качестве электролита использовались: раствор 1,4·10<sup>-4</sup>М HNO<sub>3</sub>, растворы NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различных концентраций.

Для учета вклада в измеряемую разность потенциалов падения напряжения в растворе, его величина измерялась при заданном токе, но без зажигания разряда при касании анодом поверхности раствора.

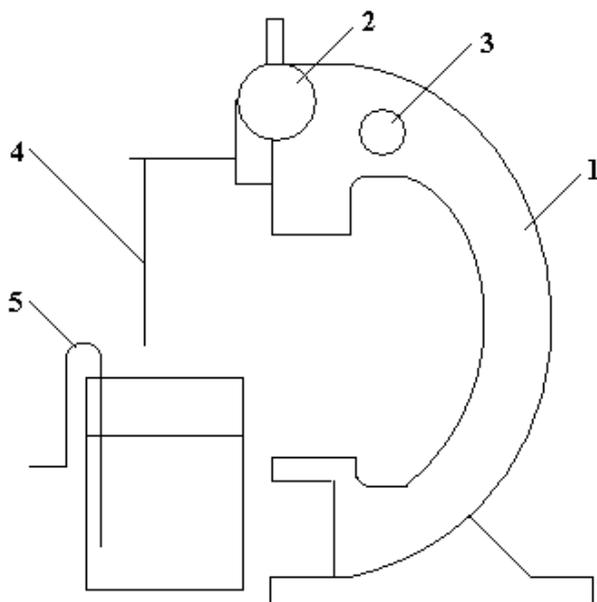


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для исследований распределения потенциала в положительном столбе разряда атмосферного давления. 1 – штатив от микроскопа; 2 – барабан грубой настройки; 3 – барабан точной регулировки; 4 – верхний электрод (анод); 5 – погруженный электрод (катод).

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

#### 3.1. Распределение потенциала в положительном столбе и напряженность поля

Типичное распределение электрического потенциала в положительном столбе разряда представлено на рис.2, а соответствующие значения напряженности поля в столбе – на рис. 3.

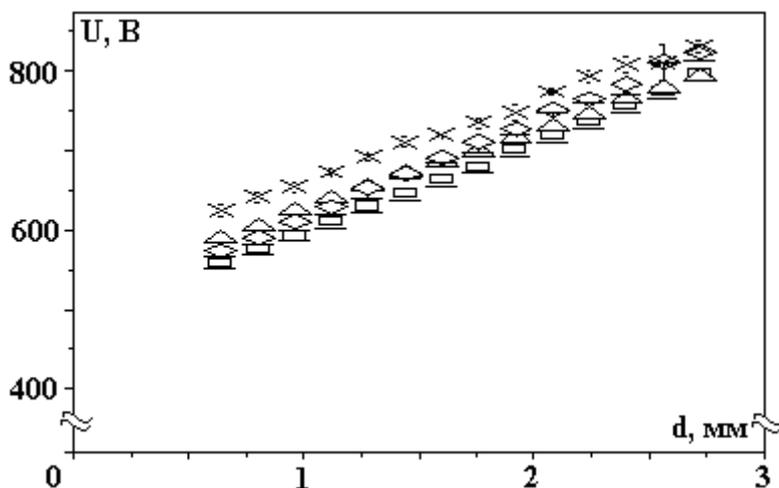


Рис. 2. Типичное распределение потенциала в положительном столбе разряда. Катод – раствор NaOH концентрацией  $7,5 \cdot 10^{-2}$  Моль/л, ток 30 мА.

Напряженности поля в плазме составляют  $(1-2) \cdot 10^3$  В/см, что превышает средние значения градиента потенциала в свободно горящих дугах при токах равных нескольким амперам [8], но не противоречит этим данным с учетом зависимости напряженности поля от тока разряда. Рост тока приводит к падению градиента потенциала в плазме, так же, как это наблюдается в дуговых разрядах атмосферного давления и тлеющих разрядах пониженного давления. Изменение концентрации электролита в исследованном нами диапазоне не оказывает заметного влияния на поле в зоне плазмы (рис. 4).

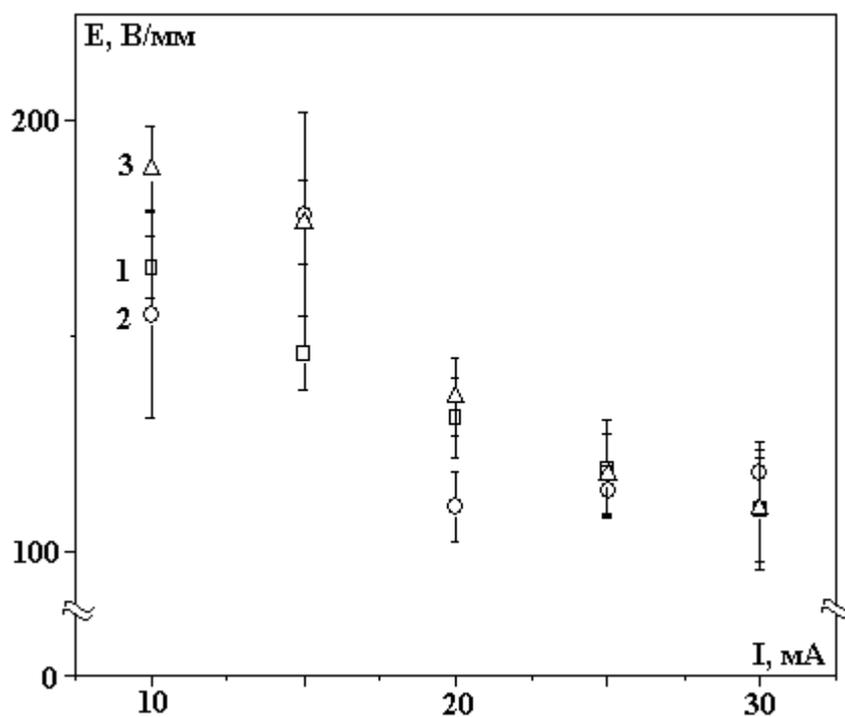


Рис. 3. Влияние тока разряда на напряженность поля в положительном столбе.  
Катод – растворы: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией  $7,1 \cdot 10^{-2}$  Моль/л; 2 –  $\text{HNO}_3$  концентрацией  $1,4 \cdot 10^{-4}$  Моль/л; 3 –  $\text{NaOH}$  концентрацией  $1,12 \cdot 10^{-2}$  Моль/л.

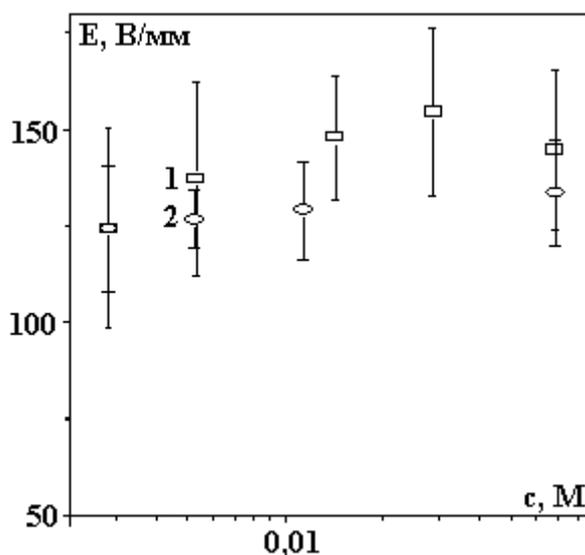


Рис. 4. Влияние концентрации раствора на напряженность поля в положительном столбе при токе разряда 20 мА. Растворы: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $\text{NaOH}$ .

### 3.2. Катодное падение потенциала

Экстраполяция зависимости потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы к нулевому межэлектродному расстоянию позволила определить катодное падение потенциала в разрядах с электролитными катодами. Полученные данные (рис. 5) показывают, что падение потенциала у электролитного катода по порядку величины выше катодных падений потенциала в свободно горящих дугах с металлическими (включая ртутные) и угольными катодами [9], а также значительно превышает нормальное катодное падение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими катодами [2]. С ростом тока разряда (в области малых токов) скачок потенциала у электролитного катода остается неизменным или слабо возрастает (рис. 5). Концентрация растворенного вещества оказывает заметное влияние на катодное падение потенциала (рис. 6).

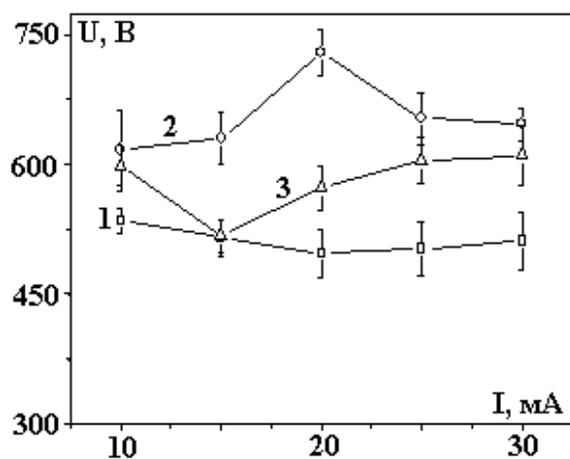


Рис. 5. Влияние тока разряда на катодное падение потенциала.  
Катод – растворы: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией  $7,1 \cdot 10^{-2}$  Моль/л; 2 –  $\text{HNO}_3$  концентрацией  $1,4 \cdot 10^{-4}$  Моль/л; 3 –  $\text{NaOH}$  концентрацией  $1,12 \cdot 10^{-2}$  Моль/л.

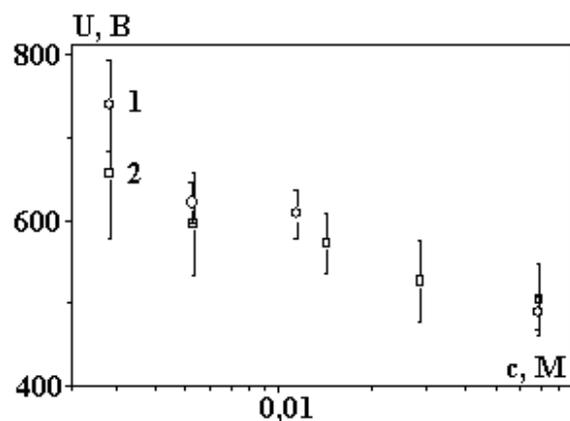


Рис. 6. Влияние концентрации раствора на катодное падение потенциала при токе 20 мА.  
Растворы: 1 –  $\text{NaOH}$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

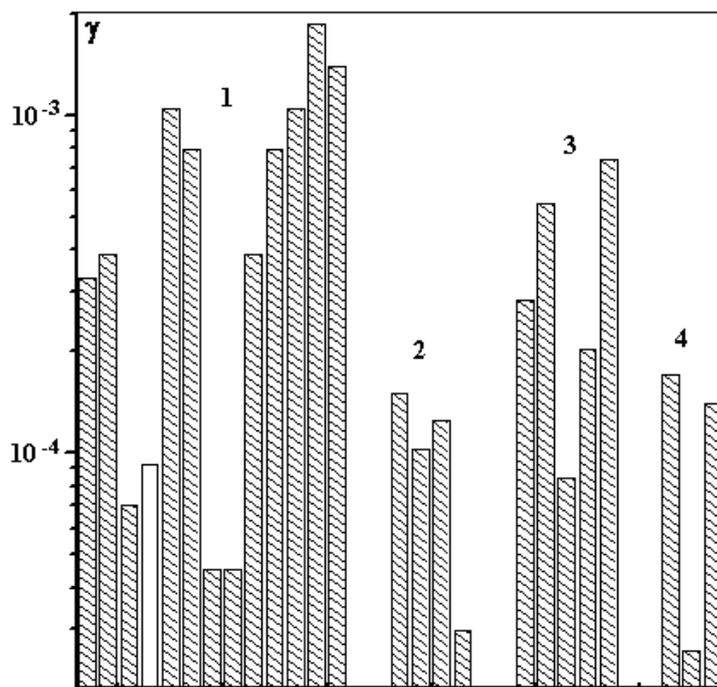


Рис. 7. Коэффициенты эмиссии электронов из жидких электролитных катодов.  
Катоды – растворы различных концентраций: 1 –  $\text{H}_2\text{O}$  (дистилл); 2 –  $\text{HNO}_3$ ; 3 –  $\text{NaOH}$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.3. Оценки коэффициента $\gamma$ -эмиссии электронов

Теория катодного падения потенциала связывает с плотностью тока разряда три основных величины: катодное падение потенциала, коэффициент  $\gamma$ -эмиссии и коэффициент объемной ионизации молекул ударами электронов. Для случая нормального тлеющего разряда выражение для катодного падения потенциала не включает плотность тока и имеет следующий вид:

$$U_c = \frac{3B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right).$$

Здесь  $\gamma$  – искомый коэффициент электронной эмиссии, а величины  $A$  и  $B$  – константы аппроксимации зависимости коэффициента ударной ионизации молекул газа от приведенной напряженности поля. Для воздуха и паров воды, которые прежде всего должны присутствовать в нашей плазме, оно почти одинаково (22,3 и 24,3 В, среднее 23,3 В) [2]. Следовательно, зная экспериментальные значения катодного падения потенциала, можно найти  $\gamma$ . Полученные таким путем результаты показаны на рис. 7.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
2. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М., 1961.
3. Hickling A., Ingram M.D. // Trans. Faraday. Soc., 60(1964). P. 783.
4. Hickling A., Linacre J.K. J. Chem. Soc. 1954. P. 711.
5. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р. // Физика и химия обработки материалов, 1985. № 4. С. 58–64.
6. Klemenc A.Z. Phys. Chem. 1938. Abt. A. Bd.182. P. 91–101.
7. Cserfalvi T., Mezei P.J. Anal. Chem. 1996. 355. P. 813–819.
8. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А. Исследование электрического пробоя воздуха между электролитом и металлическим электродом. Низкотемпературная плазма // Межвузовский сборник. Казань, 1983, С. 43–51.
9. Энгель А. Ионизованные газы. 1959.

Поступила 21.01.2002

### Summary

The atmospheric pressure glow discharge with electrolyte cathode was investigated. The NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> solutions were used as liquid cathode. The potential distribution in the positive column was measured by means of moving anode. The dependence of cathode potential fall and electric field strength from discharge current, concentration and nature of solution were determined. On the base of cathode potential fall theory the electron emission coefficients for solutions were estimated. Values of these coefficients were found in the range 10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup>.