

*На правах рукописи*

*Хлюстова А.В.*

**Хлюстова Анна Владимировна**

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НЕЙТРАЛЬНЫХ И  
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СИСТЕМЫ ПЛАЗМА – РАСТВОР**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Булычев Николай Алексеевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского отделения Института Общеинженерной подготовки Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт» (Национальный исследовательский университет)

**Гайсин Фивзат Миннебаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры технической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»

**Кудряшов Сергей Владимирович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии нефти Сибирского отделения» Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт электрофизики и электроэнергетики» Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «12» марта 2026 года в 14:00 на заседании совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: council\_d24.2.479.04@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_» 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н., доцент

*Альбина Сабирьяновна*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Плазменные технологии, основанные на применении плазмы, состоящей из электронов, положительных и отрицательных ионов, нейтральных, возбужденных атомов и молекул, радикалов, фотонов и др., являются одними из наиболее передовых перспективных технологий получения и обработки материалов. В последние десятилетия внимание исследователей привлечено к поиску новых эффектов в плазменных системах, в том числе и в системах с разрядами в контакте с жидкостью. Плазма, в контакте с жидкостями, образует высокореактивный межфазный слой, в котором реализуются уникальные химические превращения, которые не могут быть получены при обычном электролизе. В таких системах существуют две области генерации химически активных частиц: тонкий приповерхностный слой раствора и зона плазмы над раствором. Наличие ионов растворенной соли в растворах, используемых в качестве одного или двух электродов, способствует изменению физических характеристик разряда и химических эффектов в жидкой фазе и зоне плазмы. Окислительно-восстановительные реакции, инициированные частицами, образующимися в поверхностном слое раствора, протекают с разной скоростью в приэлектродном пятне и в объеме раствора. Это следует учитывать при расчете кинетики общего процесса. Кроме того, поверхность жидкости деформируется за счет кулоновского притяжения плазмы, создавая капиллярные волны или конусы Тейлора. Плазма создает достаточно сильный тепловой поток на жидкость, инициирующий локальное кипение и выброс капель. Индуцированное испарение раствора сопровождается окислительно-восстановительными процессами, вызванными ионной бомбардировкой поверхности раствора и завершающимися в газовой фазе. Подобно эмиссии электронов, эти специфичные для жидкости явления влияют на распределение электрического поля и объемного заряда по поверхности, создавая петлю обратной связи между ними и зоной плазмы. В этом случае классические модели описания кинетики процессов в газовой фазе не применимы к границе раздела фаз плазма-жидкость. Роль границы раздела фаз, зависящая от параметров плазмы и физико-химических свойств раствора, и процессы переноса частиц между плазмой и раствором оказались практически не изученными. Необходимо подчеркнуть, что плазма в контакте с жидкостью является новой и уникальной технологией полученияnanoструктур и модификации поверхностей использующей преимущества физических факторов и химического действия вызванного активными частицами с окислительно-восстановительной

способностью. В связи с этим крайне необходимо фундаментальное исследование плазменных процессов в жидкостях, чтобы тщательно изучить, как это множество факторов влияют на взаимодействие плазмы с жидкостью. Решение перечисленных проблем будет способствовать продвижению в использовании плазмы для селективных, эффективных, экологически чистых химических преобразований, биомедицины и инновационного синтеза новых материалов, а также разработке новых технологий, связанных с удалением вредных техногенных загрязнений и охраной окружающей среды.

**Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка темы.** Работа выполнялась в соответствии с основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХР РАН по теме «Формирование структуры и свойств жидкофазных дисперсных систем и наноматериалов с использованием химических и физических воздействий» (№ гос. Регистрации 01.2.00.102463, № гос. Регистрации 01.2.00950829, № гос. Регистрации 0120,0602024, № гос. Регистрации 01201260483, Рег. № АААА-А21-121011590021-1, Рег. № 122040500044-4), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (05-03-96409 р\_цпр\_a, 06-03-96316 цпр-а, 06-03-0808086, 08-03-97500-р\_центр\_a), а также международного проекта «The Physics of Atmospheric Plasmas and its effects in Liquids for Bone Cancer Therapy» (Horizon 2020).

**Степень разработанности темы.** Исследования, связанные с воздействием электрических разрядов на жидкие среды, начались с работ Губкина (1887 г.), и были продолжены систематическими исследованиями группами А. Клеменка (20-30-е гг. XX века) и А. Хиклинга (50-60-е гг. XX века). В настоящее время работы, связанные с изучением воздействия плазмы на растворы и наоборот проводятся в ряде ведущих исследовательских центров России и мира. Существенный вклад в рассмотрении таких систем внесли Ф.М. Гайсин, С. М. Школьник, А. И. Максимов, В. В. Рыбкин, В. А. Титов. В научных работах зарубежных исследователей B. Locke, P. Mezei, C. Leys, A. Fridman, P. Bruggeman, T. Munegumi, N. Saito рассмотрены как теоретические, так и практические стороны плазменно-растворного направления в плазмохимии. В последнее время отмечается повышенный интерес в применении плазменно-растворных систем в таких областях, как очистка и стерилизация воды, плазменная медицина (воздействие низкотемпературной плазмы на патогенные клетки), синтез наноструктур. Исследователи отмечают, что плазменно-растворные системы это системы с

обратной связью. Но для ответов на вопросы, какая это обратная связь, каковы её количественные характеристики и какова степень её влияния на процессы в зоне плазмы и в жидкой фазе, информации (полученных данных) недостаточно.

**Цель работы** заключалась в установлении закономерностей и характерных особенностей протекания физико-химических процессов в системе газоразрядная плазма – раствор, введение количественных характеристик и определении взаимосвязей между процессами, протекающими в плазме и в растворе.

Объекты исследований – водные растворы щелочных и щелочноземельных металлов, неорганических кислот и оснований. Выбор обусловлен химической устойчивостью данных веществ, что позволяет исключить явно протекающие химические реакции на стадии электролиза и более четко определить взаимосвязь параметров плазмы и процессов массопереноса. В дальнейшем, растворы органических красителей (родамин 6Ж, прямой голубой), бензойной кислоты, модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), сточные воды предприятия «Ивхимпром» (Иваново), физиологические растворы (0.09%  $\text{NaCl}$ , раствор Рингенра), содержащие бактериальные культуры *S.Aureus*, *E.Coli*, *SARS02* также рассматривались в качестве объектов исследований. Предметом исследований была плазменно-растворная система на примере тлеющего разряда постоянного тока с одним жидким электродом, горящем при атмосферном давлении, а также разряд, возбуждаемый в объеме раствора электролита от источника переменного тока.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Разработка методики исследования процессов переноса, введение количественных характеристик, определение условий, влияющих на эти характеристики, выявление взаимосвязи параметров плазмы и процессов переноса;
2. Определение химического состава в зоне плазмы, путем разработки кинетической модели, учитывающей параметры плазмы и наличие процессов переноса компонентов раствора;
3. Разработка кинетической модели накопления пероксида водорода в растворе для корректного описания экспериментальных данных;

4. Разработка методологии оценки генерации активных частиц в жидкой фазе и их количественных характеристик;
5. Проведение анализа размеров катодной области тлеющего разряда с жидким электролитным катодом и режима движения ионов в этой области на основании основных физических характеристик системы плазма-раствор;
6. Выявление факторов, определяющих изменение кислотности растворов в процессе горения тлеющего разряда атмосферного давления с жидким катодом.

### **Научная новизна.**

1. Установлена взаимная связь между параметрами плазмы и составом жидкого раствора, заключающаяся в наличии процессов массопереноса, как со стороны плазмы, так и со стороны раствора; определены наиболее вероятные механизмы переноса компонентов раствора: молекулярный – перенос только молекул растворителя в газовую фазу, работающий в области малых энергий, и кластерный – перенос водных кластеров, содержащих молекулы (ионные пары) растворенного вещества, реализующийся в области энергий, превышающих пороговое значение;
2. Впервые была разработана методика расчета кинетики массопереноса компонентов раствора в газовую фазу, учитывающая естественное испарение раствора в процессе воздействии тлеющего разряда;
3. Разработана кинетическая модель химических процессов в зоне плазмы и жидкой фазах, учитывающая наличие процессов массопереноса. Доказано, что присутствие продуктов диссоциации компонентов раствора в зоне плазмы объясняет высокую окислительную способность системы плазма-раствор, а учет неравновесного испарения в процессе горения разряда объясняет нелинейные зависимости кинетики накопления химически активных частиц на примере  $H_2O_2$ ;
4. Для анализа кинетики химических процессов с участием короткоживущих активных частиц (атомов и радикалов) предложен и реализован подход, учитывающий все наиболее вероятные каналы образования и гибели активных частиц при взаимодействии с другими активными частицами и с компонентами раствора.

**Практическая значимость работы.** Предложенные модели и оригинальные методики могут быть использованы для расчета и оптимизации параметров плазмохимической обработки в решении вопросов экологии и плазменной медицины. Установленные закономерности влияния массопереноса компонентов раствора на химические процессы в жидкости и газовой фазе обеспечивают лучшее понимание механизмов формирования наноструктурированных материалов, модификация полимеров, удаления органических, неорганических и патогенных биологических объектов.

**Методология и методы исследований.** Методология исследований для решения задач, поставленных в диссертации, включают теоретические и экспериментальные методы, основанные на личном опыте и знаниях российских и зарубежных исследователей, работающих в области атмосферной плазмы в контакте с жидкостями. В основе исследований лежали положения теории кинетики неравновесных процессов и теории нормального тлеющего разряда. В качестве экспериментальных методов использовались: эмиссионная спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, флуоресцентная спектроскопия. В работе, в качестве основной инструментальной базы, использовано оборудование Центров коллективного пользования Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН («Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований») и Ивановского государственного химико-технологического университета.

#### **На защиту выносится:**

- закономерности протекания процессов переноса нейтральных и заряженных частиц (компонентов раствора) и влияние внешних факторов на количественные характеристики процессов переноса;
- результаты расчета химического состава зоны плазмы по разработанной кинетической модели с учетом наличия процессов переноса;
- кинетическая модель накопления  $H_2O_2$ ;
- кинетические закономерности протекания химических процессов с участием активных частиц в жидкой фазе;
- Анализ размеров катодной области тлеющего разряда с жидким катодом и режим движения ионов в этой области;

- факторы, влияющие на изменение кислотности растворов в процессе воздействия газового разряда;
- результаты практического применения плазменно-растворных систем.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современных методов физико-химического анализа, анализом допустимости теоретических положений, которые используются при обработке экспериментальных данных; формулировке допущений, которые заложены в предложенных моделях. Научная экспертиза результатов, представленных на конференциях и в ходе рецензирования публикаций, также служит подтверждением их достоверности. Основные результаты работы были представлены на региональных конференциях «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2005, 2006, 2007, 2009, 2010, 2012) Международных симпозиумах по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2005, 2008, 2011, 2014, 2021); International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk 2006, 2009, 2012, 2015); 9<sup>th</sup> International Symposium “High Technology Plasma Process” (St.-Petersburg, 2006); 5<sup>th</sup> International Conference “New Electrical and Electronic Technologies” (Zakopane, Poland, 2007); 19<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany 2009); Всероссийских конференциях «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва 2009, 2015); 1<sup>st</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> Central European Conferences on Plasma Chemistry (Gdansk, Poland, 2006, Zlatibor, Serbia, 2011, BalatonAlmadi, Hungary, 2013); 20<sup>th</sup> European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (Novi Sad, Serbia, 2010); Международных (Звенигородской) конференциях по физике плазмы и УТС (Звенигород, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013); Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2010); Symposium “Electrical Methods of Material Treatment” (Chisinau, Moldova, 2010); на II Республиканской научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2010); International Workshop “Progress in new methods of water and wastewater cleaning (Gdansk, Poland, 2011); Международной конференции «Физика высокочастотных разрядов» (Казань, 2011).

**Вклад автора.** Направление исследований сформулировано автором совместно с профессором А. И. Максимовым. Основное содержание работы

составляют экспериментальные результаты и теоретические заключения, полученные при личном участии автора, как исполнителя, так и научного руководителя исследований аспирантки Субботкиной И. Н., и студентов и магистрантов Сироткина Н. А., Сафиуллиной Е. М., Замаевой Т. В., Хорева М. С., Варламова И. С., Лаптевой Д. И., Грошевой А. К., Пановой Д. С. в интервале 2005- по настоящее время.

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 42 статьях в журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и RSCI, а также в перечень рекомендованных ВАК Российской Федерации для публикации материалов докторских диссертаций. Из них 40 статей – в журналах отнесенных ВАК к категории К-1; 20 статей опубликованы в журналах, признанных ВАК соответствующими направлению «Химические науки» или журналах, в которых Web of Science индексирует раздел «Химия»; также, результаты диссертации были изложены в тезисах докладов на конференциях различного уровня.

**Структура диссертации.** Работа изложена на 345 страницах, содержит 47 таблиц и 161 рисунок, состоит из введения, 7 глав, основных результатов, выводов и списка используемой литературы, включающего 523 источников.

## **Содержание работы**

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, отражена научная новизна и практическая значимость результатов.

В **первой главе** представлен обзор опубликованных данных, посвященный исследованиям плазменно-растворных систем. Рассмотрение представленных данных показывает, что проведены исследования электрофизических и эмиссионных характеристик надводных и подводных разрядов. Установлено, что проводимость раствора (его состав или концентрация растворенного вещества) влияет на электрофизические и спектральные свойства. Одновременно с этим, отмечается, что действие электрических разрядов приводит к изменениям физико-химических характеристик жидких электродов (кислотность, электропроводность, температура, состав). Проведены исследования генерации и накопления химически активных частиц (атомы, радикалы, пероксид водорода, азотсодержащие активные частицы) в плазменно-растворных системах различной конфигурации (тип плазмы, геометрия системы, природа жидких электродов). Приведены примеры

применимости плазменно-растворных систем в процессах деструкции и синтеза органических соединений, модификации природных и синтетических полимеров, синтезе наноструктур и плазменной медицине. Анализ представленных данных показывает отсутствие исследований процессов на границе раздела фаз плазма-раствор, которые ответственны за обратную связь в плазменно-растворных системах, а данных о влиянии этих процессов на химические процессы в зоне плазмы и жидкой фазе, недостаточно. На этой основе сформулированы цель и задачи исследований. Для выяснения характера обратной связи в плазменно-растворных системах, получения её количественных характеристик необходима постановка/разработка отдельного эксперимента, характерной особенностью которого является получение количественных данных о потоках растворителя и растворенного вещества из раствора в зону плазмы, непосредственно в зоне плазмы и жидкой фазе.

Во второй главе приводится описание используемых реагентов и экспериментальных плазменно-растворных установок, плазмохимических ячеек и методов регистрации параметров разрядов и физико-химических процессов, происходящих в плазменно-растворных системах.

В качестве рабочих электролитов использовались: дистиллированная вода, растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и оснований ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) с концентрациями в диапазоне 0.001-0.5 моль/л.

Подводный разряд типа диафрагменного инициировался от источника переменного тока (рис. 1а). Два электрода погружались в раствор. Один из них помещался в кварцевую трубку с запаянным концом и небольшим отверстием (диафрагмой) сбоку или в трубку с открытым концом. Диаметр диафрагмы составлял 2 мм, внутренний диаметр кварцевой трубки – 5 мм. В качестве электродов использовались графитовые стержни диаметром 5 мм. Ток, падение напряжения на электродах регистрировали двухканальным осциллографом OWON с использованием делителей. При использовании АЦП miniLab1008 регистрировалось также интегральное излучение подводных разрядов. Динамика развития подводного разряда регистрировалась с использованием видеокамеры SONY Handycam.

Тлеющий разряд атмосферного давления возбуждался от стабилизированного источника постоянного тока (рис. 1б). Горение разряда наблюдалось между металлическим электродом и поверхностью раствора, который выступал в качестве катода или анода. Межэлектродное расстояние составляло 1-4 мм, объем раствора – 170-200 мл. Напряжение зажигания варьировалось от 1 до 2,5 кВ, ток разряда составлял диапазон 5-75 мА. В качестве металлических электродов использовались проволоки Cu, Pt, Mo с диаметром 1-2 мм, а также графитовые стержни диаметром 5 мм. Распределение потенциала в положительном столбе определялось методом подвижного электрода. Зависимости напряжения горения разряда от межэлектродного расстояния аппроксимировались линейными функциями, где тангенс угла наклона дает значения напряженности поля в зоне плазмы, а интерполяция к нулевому межэлектродному расстоянию – падение потенциала вблизи жидкого электрода. Эмиссионные спектры регистрировались при помощи оптоволоконного спектрометра AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне длин волн 200-950 нм.

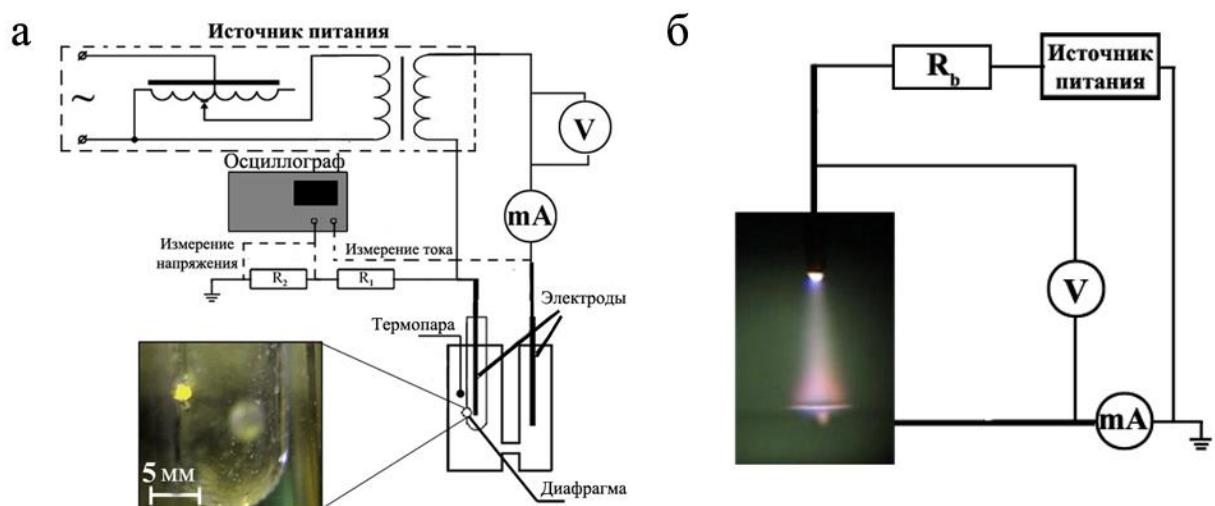


Рис. 1. Схемы установок подводного (а) и тлеющего (б) разрядов

Неравновесный перенос компонентов жидкого катода (растворенное вещество) исследовали по содержанию катионов и анионов в конденсате, собранном при воздействии тлеющего разряда. Концентрации катионов и анионов регистрировали методами гравиметрического анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии (спектрофотометр AAS-3 Carl Zeiss Jena, Германия). Кинетику полного неравновесного массопереноса изучали весовым методом с использованием электронных весов iK 300, с непрерывным контролем изменения

массы в процессе воздействия электрического разряда (точность измерений  $\pm 0,01$  г).

**Глава 3. Метод химической дозиметрии применительно к процессам, протекающим в жидкой фазе в системах газовый разряд – жидкость** посвящена рассмотрению метода ловушек (химическая дозиметрия) для регистрации активных короткоживущих (атомы, радикалы) активных частиц в водных растворах под действием газовых разрядов. Приводится обоснование использования выбранных соединений, 0.5 mM KMnO<sub>4</sub>, 0.5 mM K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1 mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и бензойной кислоты, в качестве ловушек гидратированных электронов, атомарного водорода и гидроксил-радикалов путем детального анализа наиболее вероятных химических реакций с участием ионов-ловушек и различных активных частиц. При записи кинетических уравнений учитывались все каналы генерации и гибели основных (исследуемых) активных частиц и процессы с участием иона-ловушки и других активных частиц. Продукты быстрых реакций активных частиц с ионами-ловушками регистрировались методами спектрофотометрии и флуориметрии (спектрофотометр СФ 54, спектрофлуориметр Cary Eclips).

Накопление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> регистрировали йодометрическим титрованием и с использованием титанилоксисульфата ( $\lambda=407$  нм), нитрит-ионы регистрировались спектрофотометрически с использованием реагента Грисса ( $\lambda=540$  нм), нитрат-ионы детектировались ион-селективным электродом.

**Глава 4. Процессы переноса в неравновесных системах плазма-раствор** представляет результаты комплексных исследований процессов переноса нейтральных и заряженных частиц на границе раздела фаз плазма-раствор. В качестве количественной меры неравновесного массопереноса в системе тлеющего разряда с жидким катодом совместно с проф. А. И. Максимовым был введен коэффициент переноса – число частиц, переносимых из раствора в газовую фазу в расчете на один падающий ион, а для оценки кинетики процессов в приграничном слое – скорость неравновесного испарения (массопереноса):

$$S = (\nu \cdot N_A \cdot \rho) / (M(H_2O) \cdot t \cdot q \cdot I),$$
 где  $\nu$  – средняя скорость испарения раствора, мл/мин;  $N_A$  – число частиц в 1 моле вещества, число Авогадро,  $\rho$  - плотность воды, г/мл;  $M(H_2O)$  – молярная масса воды, г/моль;  $t$  – время, сек/мин;  $q$  – количество зарядов, приходящихся в единицу времени в 1 мА;  $I$  – ток разряда, мА.

Коэффициенты переноса для воды оставляют диапазон 50-600 молекул/ион в зависимости от состава раствора, его кислотности времени воздействия плазмы (рис. 2). Установлено, что на коэффициенты переноса влияют не только внешние параметры (ток разряда, время обработки, кислотность), но и свойства самих растворов (природа катиона и аниона, связанные с положительной или отрицательной гидратацией ионов) (рис. 3).

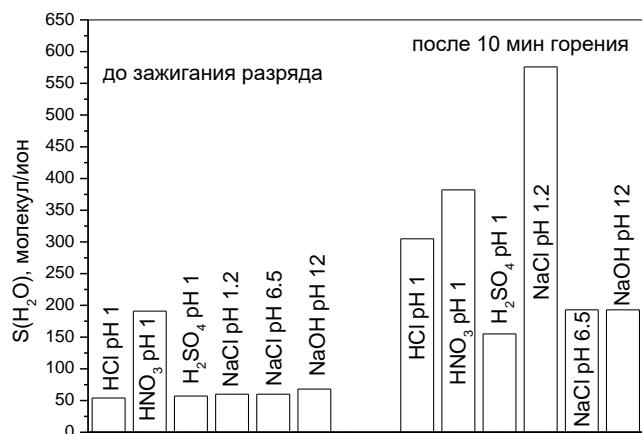


Рис. 2. Влияние состава раствора, его кислотности и времени воздействия разряда на коэффициенты переноса растворителя (воды)

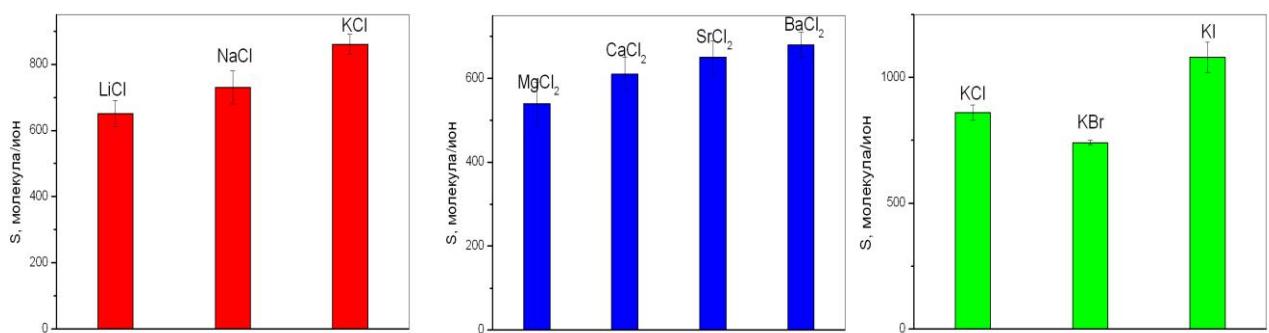


Рис. 3. Влияние природы катионов и анионов на коэффициенты переноса воды

Количественные оценки переноса катионов и анионов показали, что существуют пороговые условия по току разряда и концентрации растворенной соли для переноса катионов металлов (рис. 4). Это коррелирует со структурными параметрами ионов (масса гидратированного катиона, радиус, энергия гидратации). В то же время, перенос анионов регистрировался во всем исследуемом диапазоне токов.

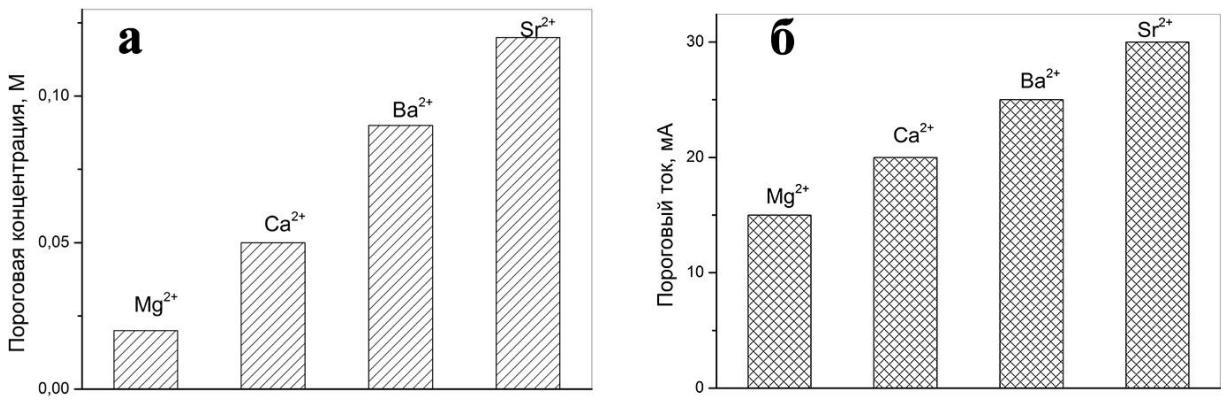


Рис. 4. Пороговый эффект переноса катиона растворенной соли по концентрации растворенной соли (а) и току разряда (б)

Действие газового разряда приводит к тепловому эффекту на раствор, поэтому, кроме процессов переноса под действием ионной бомбардировки, протекают процессы, вызванные повышением температуры. В связи с этим, при исследованиях кинетики массопереноса в условиях воздействия плазмы впервые была разработана методика, учитывающая вклад естественного испарения раствора в процессе горения разряда. Полученные данные показали, что скорость массопереноса зависит от тока разряда и времени горения разряда (рис. 5). Сравнивая значения скоростей, было сделано заключение о том, что состав раствора, его кислотность и концентрация растворенной соли также влияют на предельные значения.

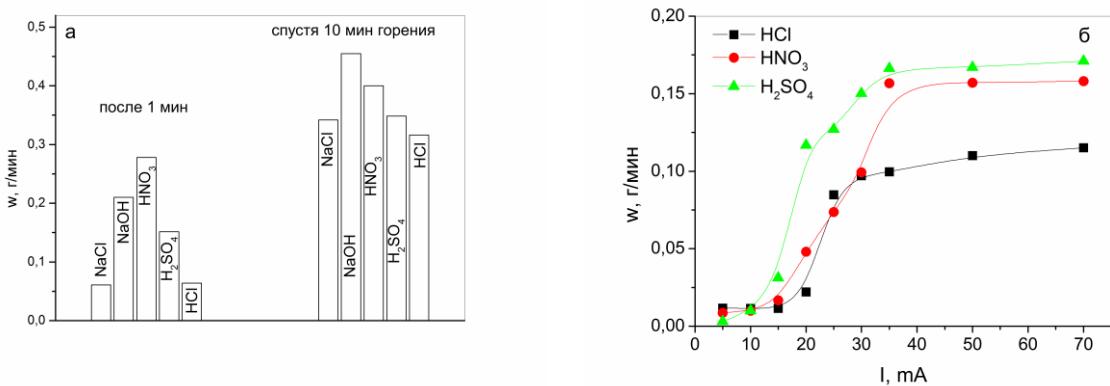


Рис. 5. Влияние длительности воздействия (а) и тока разряда (б) на скорость массопереноса

Протекание процессов переноса растворенного вещества из раствора в зону плазмы подтверждается наличием излучения спектральных линий атомов металлов, катионы которых присутствуют в растворе (рис. 6). При этом, наличие

этих процессов регистрируется как в системах с надводными (рис. 6а), так и в системах с подводными разрядами (рис. 6б).

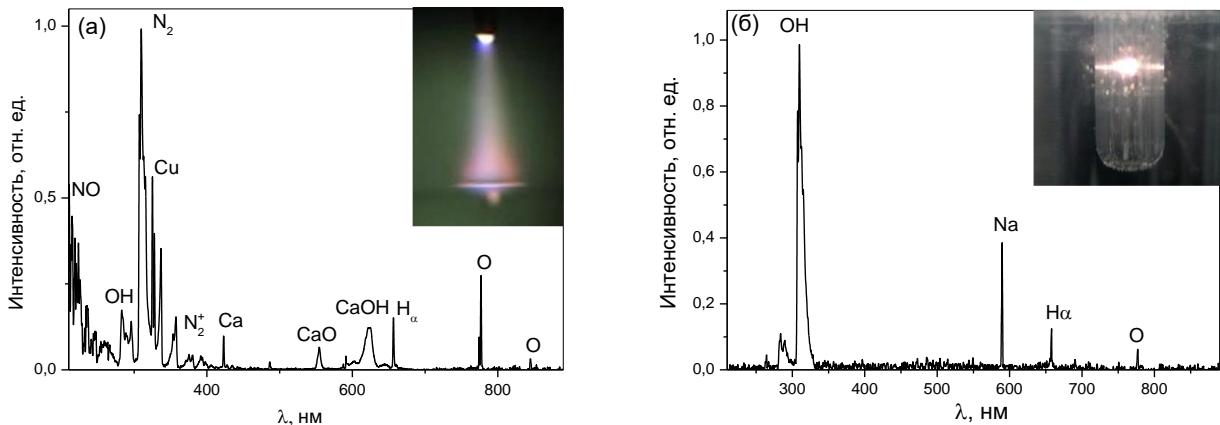


Рис. 6. Спектры излучения тлеющего (а) и диафрагменного (б) разрядов с рабочими растворами  $\text{CaCl}_2$  (0.1 моль/л) и  $\text{NaCl}$  (0.01 моль/л)

Установлено, что интенсивность спектральных линий атомов металлов зависит как от параметров плазмы, так и от свойств раствора и имеет нелинейный характер (рис. 7). Анализ полученных данных позволил установить взаимосвязь между процессами переноса и параметрами плазмы. На основании этого выявлена закономерность механизмов массопереноса в зависимости от параметров плазмы (рис. 8). При низкой энергии потока испарение происходит в молекулярной форме, т.е. оно подобно обычному термическому испарению. При таких условиях нелетучее растворенное вещество не переносится в газовую фазу, а перенос растворителя происходит в виде димеров и тримеров (область I). При достижении некоторого порогового значения энергетической плотности (вложенной мощности) основным механизмом испарения является кластерный механизм, при котором растворенное вещество переносится в виде молекул или контактных ионных пар в составе водных кластеров (область III). В области II перенос происходит по двум механизмам одновременно как по молекулярному, так и по кластерному.

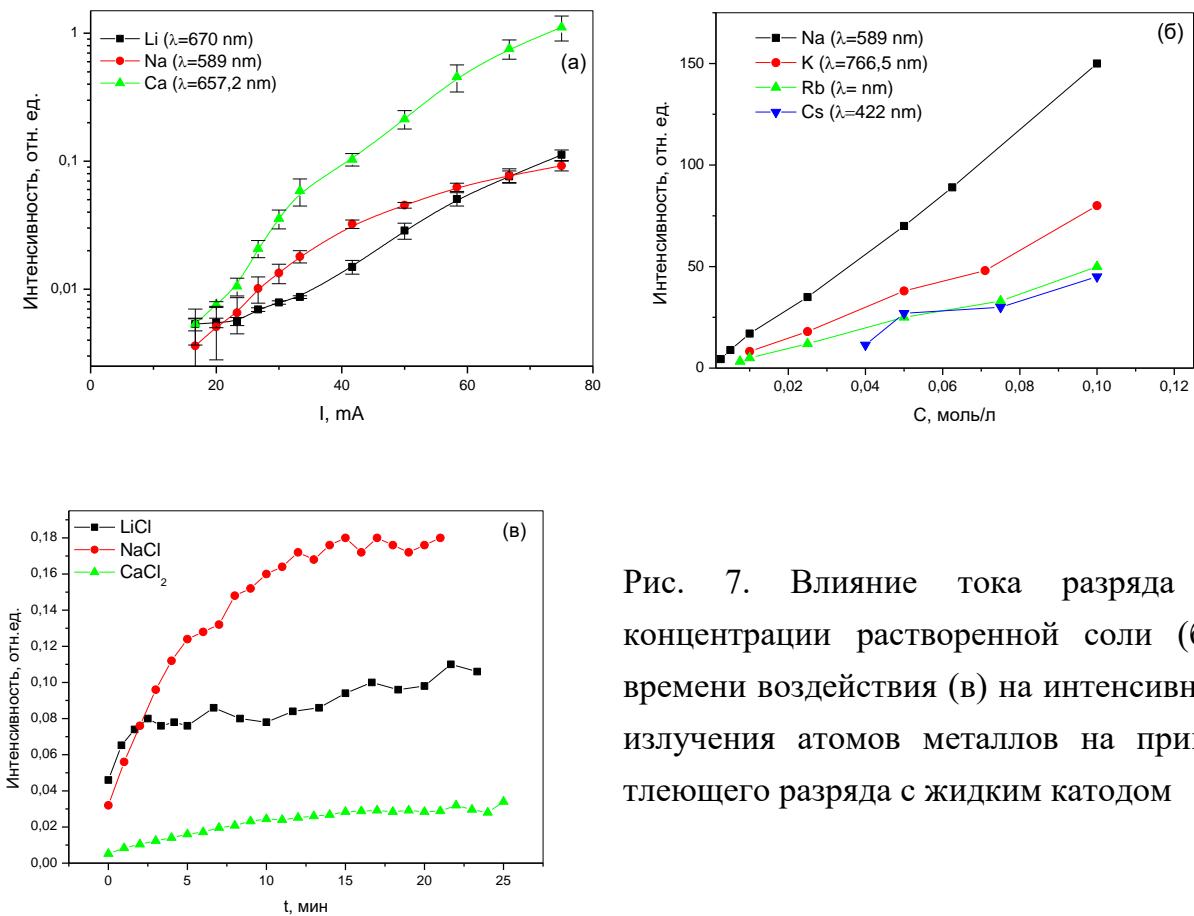


Рис. 7. Влияние тока разряда (а), концентрации растворенной соли (б) и времени воздействия (в) на интенсивность излучения атомов металлов на примере тлеющего разряда с жидким катодом

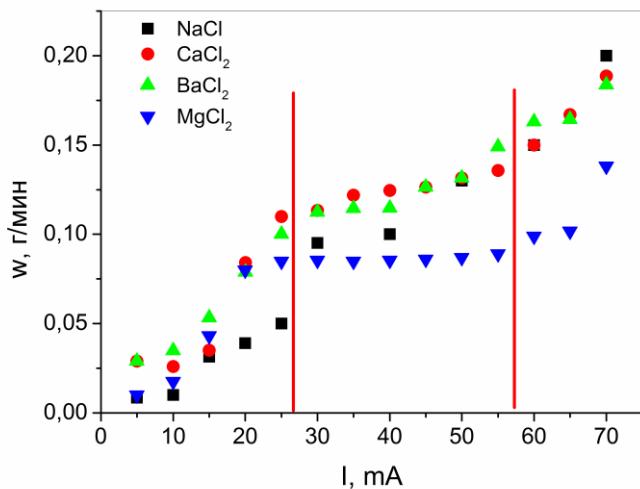


Рис. 8. Влияние тока разряда на скорость массопереноса на примере растворов солей в качестве жидких катодов.

Разработанная методика позволяет сделать количественные оценки процессов переноса и установить взаимосвязь между параметрами плазмы и процессами массопереноса. По полученным данным коэффициентов переноса и принимая энергию ионов, бомбардирующих поверхность, равной катодному падению

потенциала, были определены затраты энергии на неравновесное испарение ( $\varepsilon=U_k/S$ ). Значения  $\varepsilon$  из-за особенностей неравновесного испарения уменьшаются в процессе горения тлеющего разряда. Это показывает, что перенос кластеров становится энергетически выгодным.

**Глава 5 «Химические процессы в газовой и жидкой фазах плазменно-растворных систем»** посвящена разработке кинетических моделей химических процессов в зоне плазмы и в жидким растворе. В рамках модели тлеющего разряда с жидким катодом для газовой фазы разработана кинетическая модель, позволяющая рассчитать концентрации основных частиц при заданных параметрах плазмы (ток разряда, приведенная напряженность поля, температура газа). Модель основана на решении уравнения Больцмана и 41 уравнений химической кинетики, включающие 138 реакций с участием, как молекул исходного газа, так и различных частиц, образующихся в зоне плазмы (в газовой фазе):  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $NO$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $OH^-$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $HNO$ ,  $HO_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $HNO_2$ ,  $N$ ,  $O_2^-$ ,  $H_2O^+$ ,  $HNO_3$ ,  $Na$ ,  $Cl$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCl$ ,  $NaO$ ,  $NaO_2$ ,  $NaNO$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $e$ ,  $H^-$ ,  $OH^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $N_2^-$ . Присутствие частиц раствора (молекул воды и  $NaCl$ ) впервые учитывалось

наличием процессов переноса:  $\omega = \frac{dm}{dt} = \frac{1}{4} N \cdot v_T \cdot s \cdot m$ , где  $N$  – концентрация частиц,

$v_T$  – средняя тепловая скорость,  $s$  – площадь катодного пятна,  $m$  – масса частицы. Начальные значения концентраций  $Na^+$  и  $Cl^-$  составили  $3 \cdot 10^{21}$  и  $3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, соответственно. Расчет проводился для воздуха (99% воздух и 1% водяной пар) и водяного пара (99% водяного пара и 1% воздуха). Анализ модели показал, что основным положительным ионом является  $H_2O^+$  для атмосферы воздуха и  $H_3O^+$  для водяного пара. Расчеты показали, что кинетические кривые концентрации основных частиц выходят на стационарное значение после 0.03–0.04 с (рис. 9). Основным отличием расчетных моделей для воздуха и водяного пара является значения концентраций пероксида водорода и гидроксил-радикалов. Для обоих случаев высокое содержание озона в газовой фазе ( $3 \cdot 10^{14}$  и  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> для воздуха и водяного пара соответственно) и атомарного кислорода ( $5 \cdot 10^{15}$  и  $2.5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> для воздуха и водяного пара соответственно) объясняет высокую окислительную активность системы тлеющего разряда с водным катодом. Расчет показал, что для атмосферы воздуха с 1% водяного пара концентрация  $OH^-$  радикалов составляет  $\sim 10^8$  см<sup>-3</sup>, в то время как для атмосферы водяного пара значение составляет  $\sim 3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Полученное значение концентрации  $OH^-$  радикалов в случае атмосферы водяного пара согласуется с данными, полученными экспериментально с

использованием методики лазерно-индукционной спектроскопии ( $10^{14}$ – $10^{17}$  см $^{-3}$ ) [1, 2]. Расчеты также показали, что концентрация возбужденных атомов натрия в газовой фазе составляет около  $10^{10}$  см $^{-3}$ , что вполне достаточно для появления в спектре резонансной линии атома натрия [3].

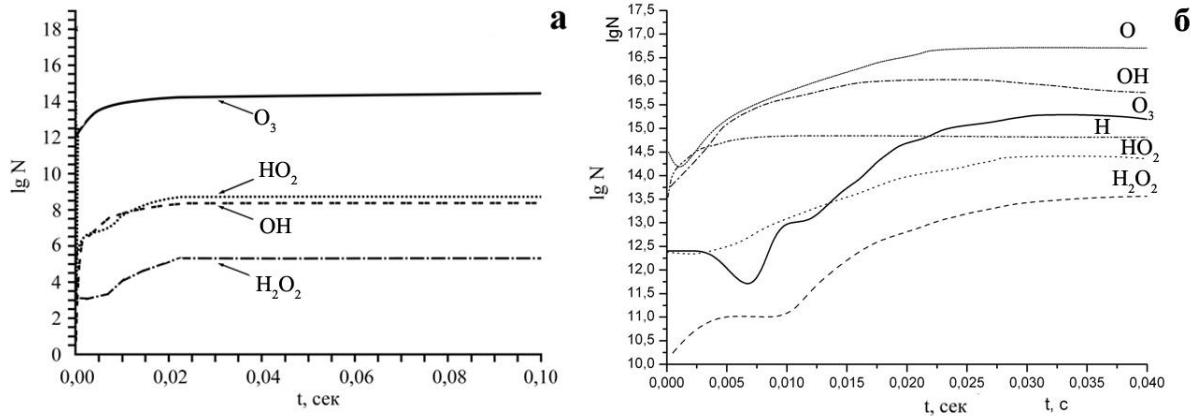


Рис. 9 Кинетические расчетные кривые основных кислородсодержащих частиц для атмосферы воздуха (а) и водяного пара (б)

Образование химически активных частиц происходит в жидкой фазе как следствие действия электрического разряда (ионной бомбардировки). Наиболее исследуемой частицей является пероксид водорода. Систематические и многочисленные исследования кинетики накопления пероксида водорода показали, что она зависит от параметров разряда (ток разряда, межэлектродное расстояние) и его типа (надводный, подводный разряд), кислотности раствора и материала электродов. Материал электрода может выступать в качестве катализатора процесса разложения пероксида водорода. Каталитическая активность металлов в процессах распада пероксида водорода в условиях горения разряда изменяется в следующем порядке:  $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mo}$ . Высокий выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочных средах обусловлен быстрым замедлением его разложения в объеме раствора. В рамках модели тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом было установлено, что уменьшение выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с увеличением межэлектродного расстояния связано с возрастанием коэффициента переноса с ростом расстояния (рис. 10). Это показывает существенный вклад процессов переноса в баланс радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$  (и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ): рост скорости переноса приводит к уменьшению количества  $\text{OH}^{\cdot}$  радикалов, участвующих в процессе димеризации и, как следствие, к уменьшению накопления пероксида водорода.

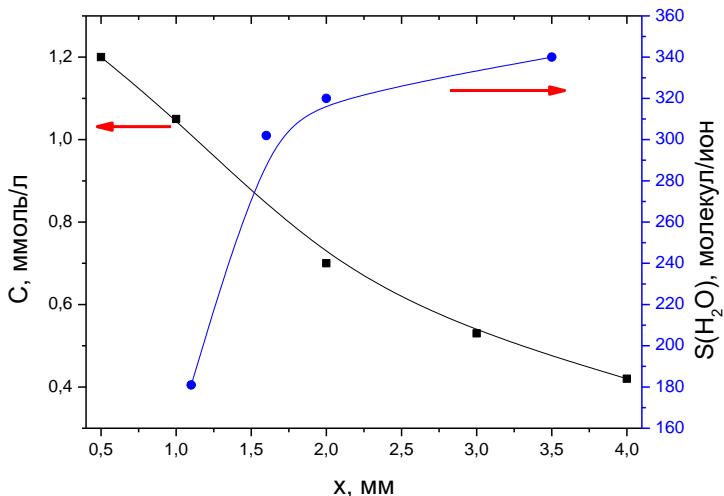


Рис. 10. Влияние межэлектродного расстояния на предельные концентрации пероксида водорода и коэффициенты переноса воды (0.01 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $I=20$  мА)

В рамках той же модели тлеющего разряда с жидким электролитным катодом разработана кинетическая модель накопления пероксида водорода, учитывающая зависимость кинетики распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  от времени горения разряда. Модель основана на решении уравнения баланса пероксида водорода с учетом скоростей генерации и гибели  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и позволяет выяснить роль неравновесного испарения раствора в процесс генерации пероксида водорода:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi a - ax[S_0 + S_\infty(1 - \exp(-t/\tau))] - \frac{1}{T}x, \text{ где } x \text{ -- концентрация пероксида водорода, моль/л; } \varphi \text{ -- выход пероксида водорода, моль/моль ионов; } a = (I/e) N_A^{-1} V^{-1} \text{ -- поток ионов на поверхность раствора, моль ионов л}^{-1} \text{ с}^{-1}; I \text{ -- ток разряда, А; } e \text{ -- элементарный заряд; } N_A \text{ -- число Авогадро; } V \text{ -- объем раствора, л; } \varphi a \text{ -- скорость генерации пероксида водорода, моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}; T \text{ -- эффективное время жизни } \text{H}_2\text{O}_2, \text{ с; } S_0 \text{ -- начальный коэффициент переноса, л/моль ионов; } S_\infty \text{ -- предельное значение коэффициента переноса, л/моль ионов; } \tau \text{ -- характерное время изменения коэффициента переноса, с. Расчет проводился для двух предельных случаев: для } t \rightarrow \infty \text{ и для малых времен, когда экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения. Результаты расчета показали, что при малых временах горения разряда роль неравновесного испарения в балансе пероксида водорода несущественна, но с увеличением продолжительности горения разряда вклад неравновесного испарения растет (рис. 11).}$$

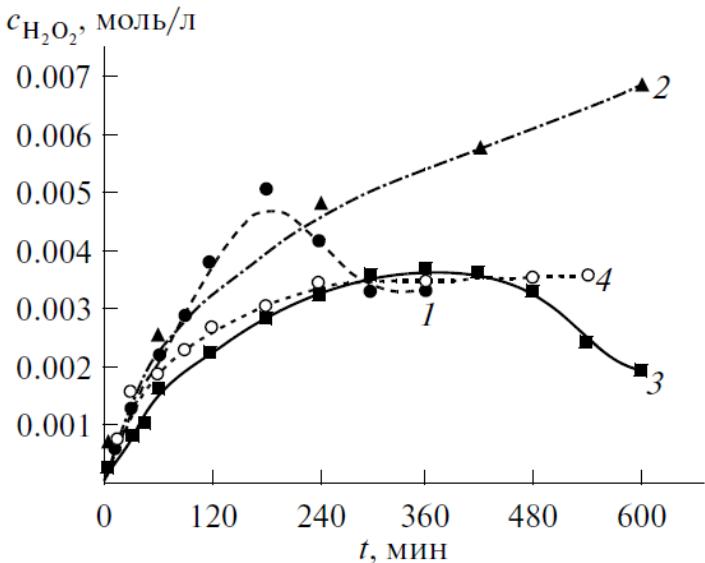


Рис. 11. Кинетические зависимости накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда на растворы электролитов. 1 – 0,01M NaOH, 2 – 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 0,01M HNO<sub>3</sub>, 4 – H<sub>2</sub>O дист.

Предшественниками стабильных химических частиц в жидкой фазе являются первичные короткоживущие активные частицы, которые образуются при активации и неравновесной диссоциации молекул воды. Регистрация таких частиц происходит с использованием метода химической дозиметрии (метод ловушек). Для её описания была разработана кинетическая модель, описывающая взаимодействие атомов и радикалов (H<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>, e<sup>-</sup><sub>гидр</sub>) друг с другом, с растворенным веществом и другими активными частицами: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>. Учитывались наиболее вероятные каналы образования и гибели активных частиц. Расчеты показали, что при наличии в растворе иона-ловушки основным каналом гибели активной частицы является реакция взаимодействия с этим ионом. Также, основными конкурирующими процессами могут быть реакции взаимодействия активных частиц с ионами, создающими среду (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>). Анализ кинетических кривых накопления продуктов быстрых реакций активных частиц с ионом-ловушкой установил, что скорость генерации активных частиц более корректно оценивать по начальным участкам кривых накопления. Используя значения скоростей накопления продуктов быстрых реакций с ионами ловушек, рассчитывались скорости генерации активных частиц:  $g(H^{\bullet}, OH^{\bullet}, e^{-}_{\text{гидр}}) = k_i [R^{\bullet}] C_i + \sum k_j [R^{\bullet}] A$ , где  $[R^{\bullet}] = v_i / k_i \cdot [C_i]$ ,  $v$  – скорость образования продукта быстрой реакции активной частицы с ионом-ловушкой,  $k_i$  – константа скорости реакции активных частиц ( $R^{\bullet} = H^{\bullet}, OH^{\bullet}, e^{-}_{\text{гидр}}$ ) с ионом ловушкой,  $[C_i]$  – концентрация иона ловушки,  $\sum k_j [R^{\bullet}] A$  – вклад реакций активных частиц с другими активными частицами ( $A$ ).

Расчеты показали, что скорости генерации активных частиц имеют одинаковый порядок для тлеющего и диафрагменного разрядов и являются функцией вложенной мощности. По аналогии с радиационной химией, была введена количественная оценка – энергетический выход – количество образующихся частиц или молекул на 100 эВ вложенной энергии (табл. 1):  $G = (g \cdot N_A \cdot e \cdot V \cdot P^{-1}) \times 100$  (частиц/100 эВ), где  $g$  – скорость генерации активных частиц ( $\text{М/с}$ ),  $N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$  частиц/моль),  $V$  – объем раствора (л),  $e$  – элементарный заряд ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $P$  – вкладываемая мощность (Вт). В случае подводного разряда вложенная мощность рассчитывается из данных мощности единичного разряда. Для тлеющего разряда, вложенная энергия определяется значениями катодных падений потенциала. Расчеты показали, что значения выходов активных частиц для тлеющего и диафрагменного разрядов соразмерны в исследованном диапазоне мощностей.

Горение разряда над поверхностью жидкого катода приводит к изменению его кислотности. Факторами, определяющими изменение кислотности жидкого катода, являются: 1) перенос оксидов азота из зоны плазмы в раствор, с последующим их растворением и образованием нитрит-, нитрат-ионов, концентрация которых достигает 4 мМ; 2) неравновесный массоперенос компонентов раствора в газовую фазу; 3) химические превращения хлорид-ионов ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ ); 4) попадание 10-20 положительных ионов из зоны плазмы в раствор приводит к образованию одного дополнительного протона (рис.12).

Таблица 1. Энергетические выходы радикалов при действии тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы (частиц/100 эВ).

Параметр	Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд
	Анод в газовой фазе	Катод в газовой фазе	
$G(\text{e}_{\text{aq}}^-)$	$0.13 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.01$
$G(\text{H}^{\bullet})$	$0.09 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$
$G(\text{OH}^{\bullet})$	$0.17 \pm 0.05$	$0.04 \pm 0.01$	$0.03 \pm 0.01$



Рис. 12. Факторы, определяющие изменения кислотности растворов

**Глава 6 «Физические характеристики плазменно-растворных систем».** В данной главе приведены экспериментальные данные по определению электрофизических параметров подводного (диафрагменного) и тлеющего разрядов, которые позволяют получить информацию о режимах горения разряда, приэлектродных скачках потенциала, напряженности поля в столбе разряда, плотности тока, концентрации электронов, температуру газа в плазме, для разрядов, горящих периодически, длительность и частоту появления разрядов. Проанализированы режимы горения подводного разряда, формирующегося на срезе диэлектрической трубы. При приложении напряжения на электроды регистрируется формирование и рост пузыря пара на срезе трубы. Повышение напряжения приводит к переходу в «тихий» режим горения разряда – возникновение микроразрядов по окружности парового пузыря. Дальнейшее повышение напряжения вызывает пробой пузыря (разряд возникает внутри пузыря), его схлопыванию и развитию звуковой и ударной волн – активный режим горения. Длительность режимов горения разрядов и время переходов от одного режима горения к другому зависят от свойств раствора и приложенного напряжения. Проведенный анализ процессов перехода форм разряда показал влияние физико-химических характеристик раствора на электрофизические параметры плазмы. Частота появления разрядов составляет 10-15 имп/с, их длительность – 3 мс, а энергия единичного разряда варьируется от 21 до 189 мДж. Спектры излучения содержат линии атомарного кислорода ( $\lambda=777$  нм), линию

водорода  $H_{\alpha}$  серии Бальмера ( $\lambda=656$  нм) и полосы OH радикалов в области 250-310 нм. Колебательная и вращательная температуры состояния OH ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) составили  $(4000 \pm 300)$  К и  $(2200 \pm 100)$  К, соответственно.

Также критически рассматривалась модель тлеющего разряда атмосферного давления, возбуждаемого между металлическим электродом (в основном, анодом) и поверхностью водного раствора, выступающего в роли катода. Разряд зажигается в атмосфере воздуха и паров воды и имеет вид конуса. В спектре присутствуют полосы  $\gamma$ -системы NO ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) в области 200-248 нм, полосы OH радикалов (система  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) в диапазоне 306-308 нм, линии второй положительной системы молекулярного азота  $N_2$  ( $C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ ), первой отрицательной системы  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ), линии излучения атомов  $H_{\alpha}$  (656 нм) и O (777 и 845 нм). Вращательная и колебательная температуры состояния  $N_2(C^3\Pi_u)$  составили  $(1620 \pm 70)$  К и  $(3500 \pm 200)$  К соответственно. Измеренные катодные падения потенциала и напряженности поля, составили 400–800 В и  $(1-2) \cdot 10^3$  В/см, соответственно, в зависимости от свойств жидкого катода. В ряду хлоридов щелочных металлов, значения катодных падений потенциала находятся в прямой зависимости от электропроводности растворов. Для других галогенидов ( $Br^-$ ,  $I^-$ ) и сложных анионов корреляция не найдена. Влияние начальной кислотности раствора на катодные падения потенциала и напряженность поля имеет сложный характер, выражющийся в существовании области значений pH в которой скачкообразно меняются свойства разряда. Это связано с изменением вклада ионизации атомов металла в баланс зарядов. Установлено, что в диапазоне токов 10-140 мА в системе тлеющего разряда с электролитным катодом сохраняется постоянство плотности тока. На основании постоянства значений катодного падения потенциала и плотности тока к тлеющему разряду с жидким электролитным катодом применима классическая теория тлеющего разряда, для оценок коэффициентом  $\gamma$ -эмиссии электронов и длины катодной области. Оценки коэффициента  $\gamma$ -эмиссии дали значения  $10^{-4} - 10^{-3}$ . Анализ механизмов  $\gamma$ -эмиссии показал, что наиболее вероятным является перенос отрицательных ионов с последующим отрывом электрона в реакциях с атомарным водородом (с образованием молекулярных продуктов).

Длина катодной области тлеющего разряда  $d_n$  связана с давлением  $p$ , коэффициентом ионизации  $\alpha$  и коэффициентом эмиссии электронов  $\gamma$  соотношением:  $pd_n = \frac{1}{\bar{\alpha}/p} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)$  или  $d_n \approx \frac{1}{\bar{\alpha}} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)$ , где  $\bar{\alpha}$  – коэффициент

ионизации, усреднённый по толщине катодной области. Расчет проводился с использованием рассчитанных значений коэффициента  $\gamma$ -эмиссии и экспериментальных значений катодного падения потенциала при давлении  $p=1$  атм. и температуре  $T=2000$  К вблизи катода, значение коэффициента ионизации паров воды экстраполировалось в область больших полей. Результаты расчетов дали два решения для  $\gamma>10^{-4}$  ( $1.5\cdot10^{-3}$  см и  $7.6\cdot10^{-2}$  см), что означает существование двух форм разряда, различающиеся структурой. Данные о размерах катодной области позволяют провести анализ режима движения ионов в этой области, который связан с оценками энергии ионов, бомбардирующих поверхность электролита. Для этого оценивалась длина свободного пробега иона в парах воды на основе значений их подвижностей, с использованием соотношения, связывающего длину свободного пробега, среднюю скорость их хаотического движения и подвижность:  $\mu_+ \approx \frac{e\lambda_+}{Mc}$ . Здесь  $\mu_+$ ,  $\lambda_+$  – подвижность и длина свободного пробега положительных ионов,  $M$  – масса иона,  $\bar{c}$  – средняя скорость их хаотического движения.

Так как размеры катодной области малы, ионный состав определяется парами воды. Первичным положительным ионом, образующимся в парах воды под действием электронных соударений, является ион  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Этот ион очень быстро взаимодействует с молекулами воды, образуя ион гидроксония и гидроксильный радикал:  $\text{H}_2\text{O}^++\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_3\text{O}^++\text{OH}$ . Далее происходит последовательное присоединение к иону гидроксония молекул воды с образованием комплексных (кластерных) ионов  $\text{H}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ . Термодинамический расчет для температуры в катодной области, равной 2000 К показал, что основным ионом в плазме паров воды является ион  $\text{H}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ . Это согласуется с экспериментальными результатами, полученными с использованием масс-спектрометрии [4]. При движении ионов в сильных электрических полях учитывалась полная скорость движения ионов. В этом случае расчет дает значение 27 мкм. Сопоставление значений длин свободного пробега и толщин катодной области показало, что при значении  $d_n=7.6\cdot10^{-2}$  см ионы движутся в столкновительном режиме, а при  $d_n=1.5\cdot10^{-3}$  см – движение ионов близко к свободному пролету. В этом случае энергия ионов определяется величиной катодного падения потенциала.

Рассмотрены каналы распределения вложенной энергии в системах диафрагменного и тлеющего разрядов с жидким катодом (рис. 13). Установлено, что более 50% расходуется на нагрев раствора при действии диафрагменного

разряда, в то время как в системе тлеющего разряда на Джоулем нагрев расходуется не более 5% вложенной энергии [5] и около 30% на формирование струи пара [6].

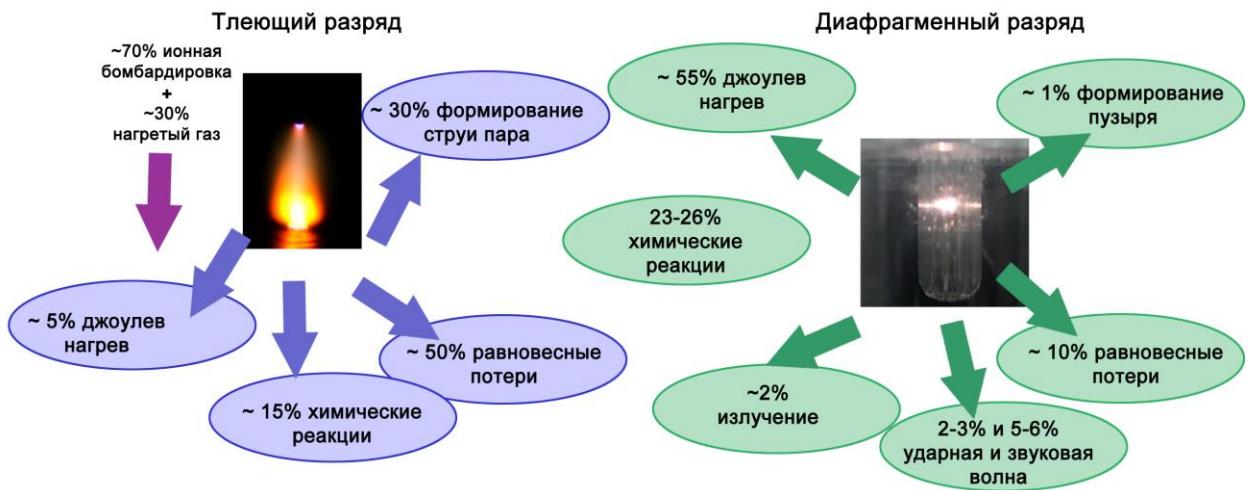


Рис. 13. Каналы распределения вложенной энергии в системах газоразрядная плазма – раствор

В Главе 7 «Применение плазменно-растворных систем» представлены данные аprobации рассмотренных систем в основных направлениях прикладных исследований. На основе полученных данных о кинетике неравновесного испарения и генерации химически активных частиц с привлечением предложенных механизмов переноса компонентов раствора разработаны теоретические положения применимости плазменно-растворных систем.

*7.1. Кинетика и механизм неравновесного массопереноса.* Используя данные о скоростях и механизмах массопереноса в рамках исследований тлеющего разряда с жидким катодом, были выбраны оптимальные условия для интенсификации приэлектродных процессов (процессы окисления на аноде) с целью получения наноструктурированных материалов на примере MoO<sub>3</sub>. В системе тлеющего разряда с Mo анодом и водным катодом в процессе горения разряда регистрировалось формирование оксидной структуры (рис. 14). Установлено, что процесс окисления молибденового анода происходит только при наличии кластерного механизма переноса компонентов раствора. Схему процесса окисления можно представить как:  $\text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \rightarrow \text{MoO}_3 + 3\text{H}_2$ . Предложенная схема подтверждается данными структурного анализа. Это показывает, что плазменно-растворные системы являются одним из перспективных методов получения чистых

оксидных наноструктур без использования органических или неорганических прекурсоров.

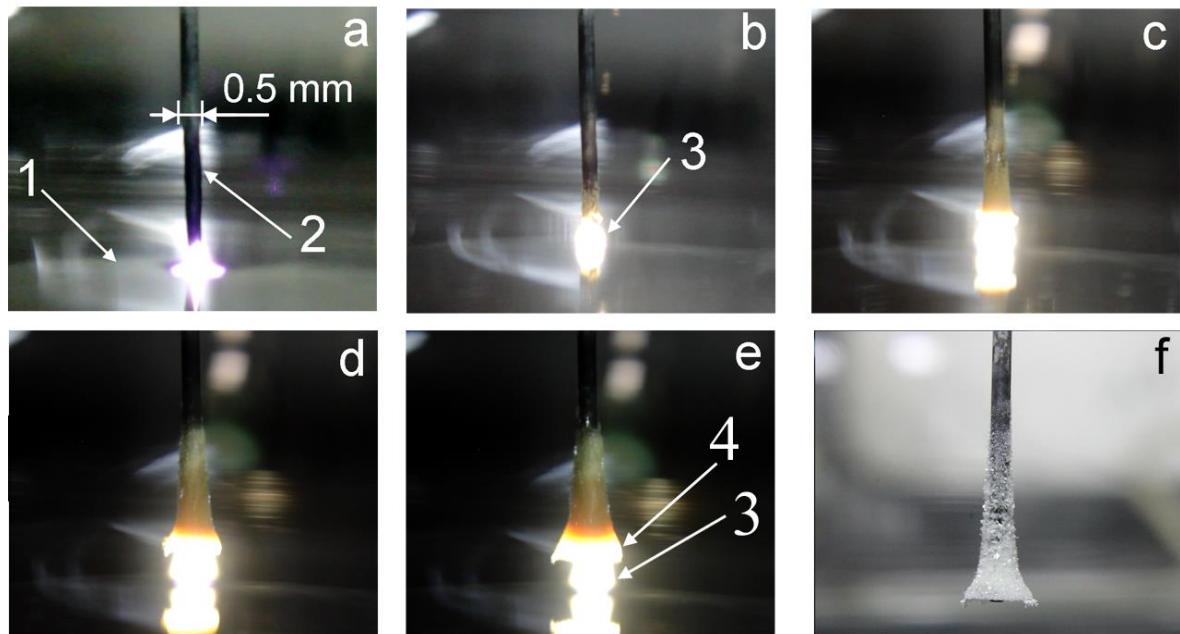


Рис. 14. Внешний вид разряда в процессе формирования осадка на аноде: а) 10 с; б) 70 с; в) 360 с; г) 480 с; д) 720 с, е) после выключения разряда. Обозначено: 1 – поверхность жидкого катода, 2 – молибденовый анод, 3 – разряд, 4 – образующийся осадок

*7.2. Кинетика образования и накопления химически активных частиц.* Теоретической основой большинства прикладных исследований является генерация и накопление химически активных частиц. Экспериментальные результаты скоростей деструкции, а также данные физико-химических методов анализа, позволили предложить схемы трансформации органических соединений на примерах бензойной кислоты и красителей (родамина бЖ и прямого голубого) при воздействии тлеющего разряда с жидким катодом и подводного диафрагменного разряда. Общая схема реакции включает взаимодействие радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$  с органической молекулой. В случае бензойной кислоты, в начальный момент воздействия плазмы происходит присоединение гидроксилов радикалов к молекуле с образованием моно- и дигидроксопроизводных бензойной кислоты. Далее происходит отщепление карбоксильной группы с образованием хинонных структур. При длительных временах плазменного воздействия происходит раскрытие бензольного кольца и образование карбоновых кислот и альдегидов. В случаях более сложных соединений (красителей) на первой стадии происходит атака радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$  на центры окраски ( $-\text{N}=\text{N}-$  связи,  $-\text{O}-$  или  $-\text{S}-$

мостики). Схема трансформаций заканчивается на образовании одно- и двухосновных карбоновых кислот (рис. 15). Кроме того, в растворе присутствуют сульфат-, нитрат- и хлорид-ионы. Степень разложения исходных красителей достигает 100%

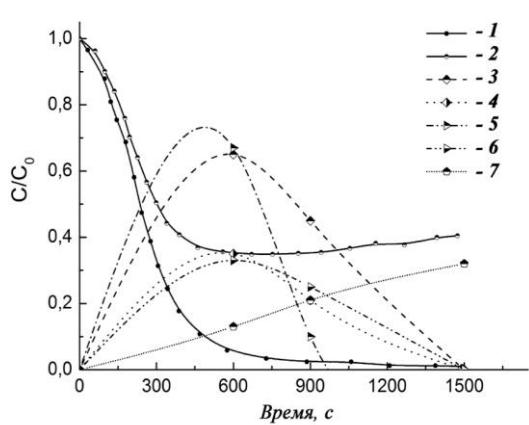
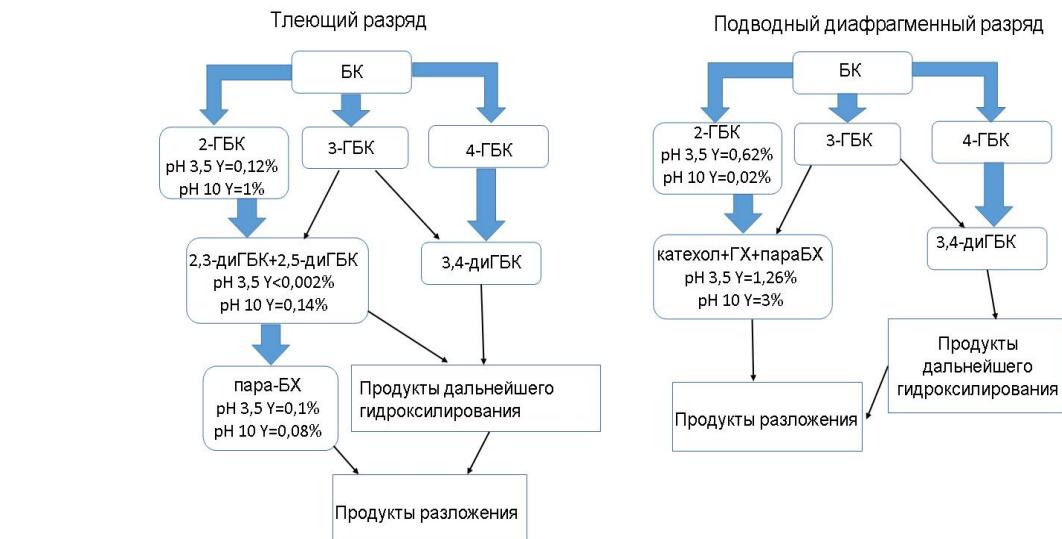


Рис. 15. Схемы превращений бензойной кислоты и красителей родамина 6Ж и прямого голубого в процессе плазменного воздействия. Обозначено: БК – бензойная кислота, ГБК – гидроксибензойная кислота, диГБК – дигидроксибензойная кислота, пара-БХ – пара-бензохинон, ГХ – гидрохинон, 1 – родамин 6Ж, 2 – прямой голубой, 3 – 3-аминофенол, 4 – бензальдегид, 5 – 1,1'-диметоксибензидин, 6 – СС кислота, 7 – щавелевая кислота

При помещении полимерного материала в жидкую среду при воздействии электрического разряда на поверхности твердого полимера (пленка) формируются новые функциональные группы, при участии атомов и радикалов, тем самым модифицируя материал (рис. 16 верх). С этими группами в качестве спейсеров могут взаимодействовать и закрепляться другие соединения, присутствующие в растворе (рис. 16 низ). В случае жидких природных полимеров, на примере хитозана, действие электрических разрядов вызывает процесс деполимеризации с образованием низкомолекулярных фракций, применяемых в сельском хозяйстве.

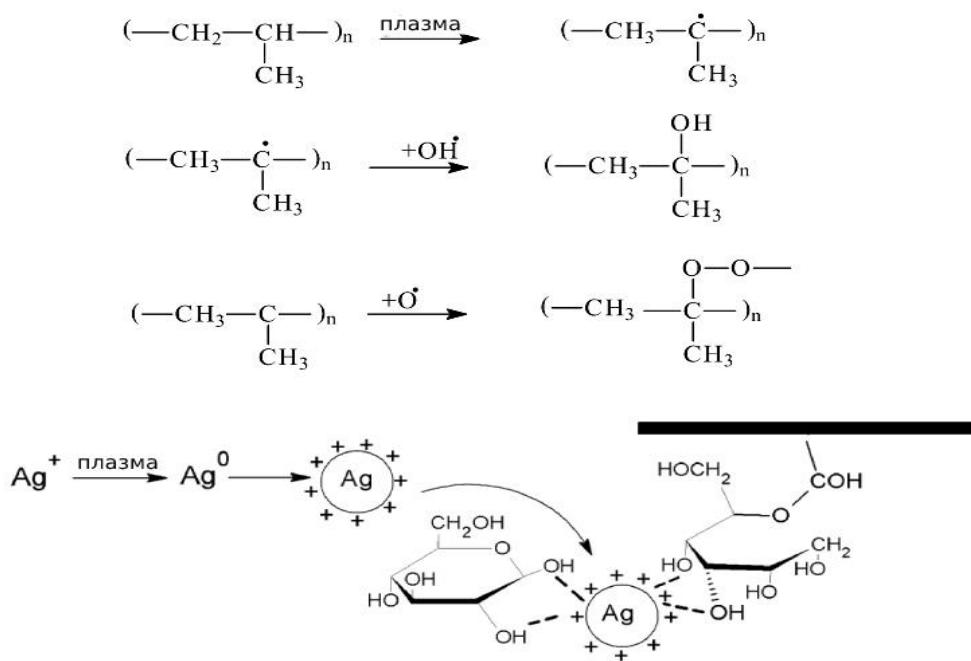


Рис. 16. Схема активации полимера активными частицами в растворе (верх) и закрепления наночастиц серебра, стабилизированными глюкозой.

В результате воздействия плазмы подводного диафрагменного разряда переменного тока на растворы, содержащие ионы тяжелых металлов (промышленные сточные воды с повышенным содержанием  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), содержание ионов заметно снижается (табл. 2) за счет процесса соосаждения. Процесс осаждения можно описать схемой, представленной на рис. 17, которая сводится к взаимодействию ионов железа с пероксидом водорода с образованием гидроксида, на который сорбируются другие ионы металлов за счет химической и физической сорбции.

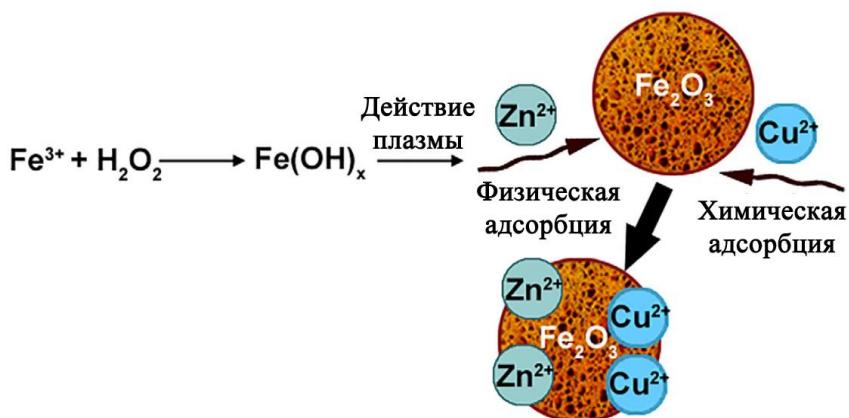


Рис. 17. Схема процесса осаждения ионов металлов в процессе воздействия подводного разряда

Таблица 2. Характеристики промышленных стоков до и после обработки

Ион	Концентрация, г/л			
	Начальные значения	После обработки очистными сооружениями	После плазменной обработки	ПДК*
Fe <sup>3+</sup>	1.65	0.73	0.3	0.1
Zn <sup>2+</sup>	0.1054	0.093	0.025	0.01
Cu <sup>2+</sup>	0.042	0.0059	0.0013	0.0006
Pb <sup>2+</sup>	0.05	0.006	0.0034	0.006
Cd <sup>2+</sup>	0.08	0.003	0.0002	0.0036

В ходе воздействия плазмы на бактериальные культуры действуют сразу несколько факторов одновременно: химически активные частицы, УФ излучение, температура, ударная и звуковая волны, в случае воздействия подводных разрядов. OH-радикалы реагируют с соседними (близлежащими) органическими молекулами (стенки бактерий), приводя к цепному процессу окисления и таким образом разрушая молекулы ДНК бактерии, деполяризацию нуклеиновых кислот, разрыв других биологически активных веществ. Продукт рекомбинации гидроксил-радикалов – пероксид водорода проникает через мембрану клетки, вызывая летальный исход для бактерии (реализация биоцидного эффекта).

Воздействие плазменных струй на клеточные культуры (на примере раковых клеток) приводит к летальному исходу и селективности по отношению к различным линиям раковых клеток. В онкологической терапии на первый план выходит непрямое воздействие плазменных струй – создание плазма-активированной жидкости (физиологические растворы, питательные среды) с необходимой «дозой» содержания активных форм кислорода и азота ( $H_2O_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ , пероксинитрит-ион). На базе Каталонского политехнического университета впервые исследовались цитотоксические эффекты активированного плазмой физиологического раствора Рингера (ПАР) в клеточных культурах остеогенной саркомы. С этой целью, оценивали цитотоксический потенциал ПАР, полученного при воздействии двух различных плазменных струй атмосферного давления, в линиях клеток остеогенной саркомы (ОС) человека с различным генетическим профилем; SaOS-2 (p53-/pRB-), U2-OS (p53+/pRB-) и MG-63 (p53-/pRB+), а также в мезенхимальных стволовых клетках костного мозга человека (hBM-MSC). Исследования проводились в отношении активных форм кислорода и азота,

генерируемых в ПАР плазменными струями, и их внутриклеточных эффектов. Использовались две установки генерации плазменных струй атмосферного давления: kINPen® IND (Neoplas tools GmbH, Грайфсвальд, Германия) представляющая собой коммерческий инструмент, с аргоном в качестве плазмообразующего газа. Вторым типом плазмы была струя плазмы атмосферного давления (APPJ) (5.0 Linde, Испания), с использованием гелия в качестве плазмообразующего газа с одноэлектродной конструкцией. Клеточные культуры подвергались воздействию плазма-активированного раствора непосредственно после обработки (рис. 18). Цитотоксические эффекты в клетках SaOS-2, MG-63 и U2-OS вызывались уже после 2 ч инкубирования в ПАР (рис. 18). Различный статус p53 и pRB клеточных линий ОС человека (p53-/pRB- для SaOS-2, p53+/pRB- для U2-OS и p53-/pRB+ для MG-63) указывает на то, что цитотокическое действие активированного плазмой раствора Рингера, возможно, связано с независимым от p53 и pRB механизмом гибели клеток. Четко прослеживалась селективная способность ПАР нацеливаться на различные клеточные линии ОС, но без вредного воздействия на hBM-MSC, в случае воздействия APPJ, но не при действии kINPen (рис. 18). В условиях воздействия аргоновой плазмы kINPen формировалось большее количество общих активных форм кислорода и  $H_2O_2$  (т.е.  $219\pm46$  мкМ за 5 мин), по сравнению с APPJ ( $143\pm30$  мкМ за 5 мин). Существенных различий в концентрациях  $NO_2^-$  не регистрировалось. Было установлено, что количество  $H_2O_2$ , накопленного при воздействии kINPen после 2.5 мин, эквивалентно содержанию пероксида водорода после 5 мин воздействия APPJ. При этом селективность воздействия теряется только в случае kINPen. Это указывает на то, что в плазмоактивированном растворе Рингера формируются другие виды частиц, кроме нитрит-ионов и  $H_2O_2$ , которые важны для выживания клеток. Контрольные эксперименты проводились при добавлении  $H_2O_2$  или  $NO_2^-$  в концентрациях, эквивалентных значениям, полученным при действии kINPen. Результаты показали, что  $NO_2^-$  не влияет на клеточную токсичность в линиях ОС и повышает жизнеспособность клеток в здоровых клетках (рис. 18C). Эквивалентные концентрации пероксида водорода вызывали меньшие цитотоксические эффекты, чем в ПАР, в линиях ОС, что также указывает на то, что другие активные частицы способствуют цитотокическим эффектам, вызываемым действием плазма-активированного раствора. К таким частицам можно отнести пероксинитрит-ионы, образующиеся при совместном присутствии  $H_2O_2$  и  $NO_2^-$ , а также синергичное действие этих частиц.

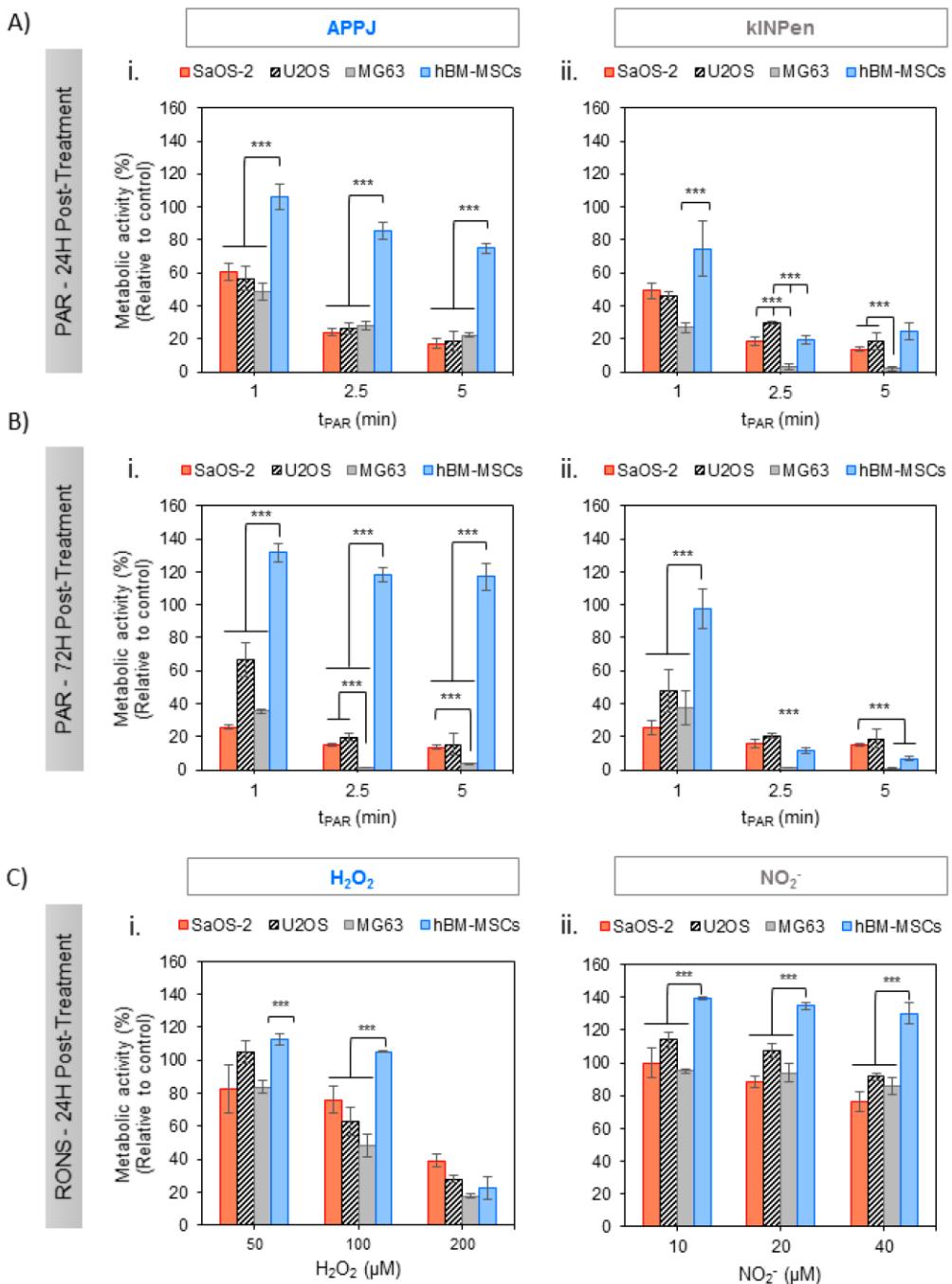


Рис. 18. Влияние плазмо-активированного раствора (ПАР) на метаболическую активность клеточных линий остеогенной саркомы человека (SaOS-2, MG-63, U2-OS) и здоровых стволовых клеток (hBM-MSC) в зависимости от времени инкубации. Раствор Рингера обрабатывался плазменными струями APPJ или kINPen в течение 1, 2,5 и 5 мин. Клетки в адгезивной культуре помещали в ПАР и инкубировали в течение 2 ч. После этого ПАР заменяли свежей средой. Метаболическую активность определяли через 24 ч (А) и 72 ч (Б) после воздействия ПАР с помощью теста WST-1. (С) Контрольные эксперименты по воздействию на клетки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в растворе Рингера с 10% FBS (время инкубации 2 ч) с концентрациями 50, 100 и 200 М для H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (i) и 10, 20 и 40 М для NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (ii). Метаболическую активность определяли спустя 24 ч. Звездочки представляют собой статистически значимые различия между клеточными линиями для одного и того же момента времени обработки ПАР. (n=3; \*\*\* p-значение <0,005, ANOVA и двусторонний t-критерий Стьюдента).

Впервые был разработан метод жидкофазного легирования диоксида титана ( $TiO_2$ ) с использованием материала электрода в качестве источника допанта. Золь  $TiO_2$  подвергался воздействию тлеющего (обратной полярности) и диафрагменного разрядов с Mo электродами. Оценки теоретических выходов молибдена, выполненные по изменениям масс электродов, совпали с экспериментальными значениями содержания Mo в образцах по данным энергодисперсионного анализа. Это свидетельствует о том, что весь распыленный материал электрода встраивается в кристаллическую решетку диоксида титана, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Тип разряда влияет на свойства поверхности получаемых порошков, что сказывается на сорбционных свойствах. Плазменно-растворное легирование значительно улучшает фотокаталитические свойства  $TiO_2$  при облучении видимым светом.

Итоги работы и выводы:

1. Установлено наличие обратной связи в системе газовый разряд в контакте с жидкостью, которая заключается в протекании процессов массопереноса из раствора в зону плазмы и из плазмы в жидкую фазу и взаимном влиянии на физические и химические процессы в растворе и зоне плазмы;
2. Развит подход к оценке кинетических характеристик массопереноса компонентов раствора в процессе воздействия плазмы тлеющего разряда с жидким катодом с учётом вклада естественного (равновесного) испарения. Установлено, что компоненты раствора могут переноситься в виде нейтральных молекул, контактных ионных пар и отдельных ионов. Перенос катиона растворенного вещества происходит при достижении пороговых условий, в то время как перенос отрицательных ионов регистрируется во всем исследованном диапазоне токов и концентраций растворенных солей. В рамках этого подхода определены коэффициенты переноса компонентов раствора и их зависимости от параметров плазмы (ток разряда и время воздействия) и свойств раствора (состав, кислотность, энергия гидратации иона). Установлено, что коэффициенты переноса растворителя (воды) выше в случае тех растворов, в которых энергия гидратации катиона или аниона меньше;

3. На основе данных о скоростях неравновесного испарения и спектральных исследований установлена взаимосвязь процессов переноса и параметров плазмы и предложены наиболее вероятные механизмы переноса компонентов жидкого катода в зависимости от тока разряда и длительности горения плазмы. Показано, что при низких токах разряда, перенос растворителя происходит в молекулярной форме, а при превышении пороговых значений тока перенос осуществляется по кластерному механизму, когда растворенное вещество переносится в составе водных кластеров;
4. Для тлеющего разряда с жидким катодом (раствор NaCl), впервые проведена оценка химического состава зоны плазмы. Показано, что присутствие в системе плазма-раствор атомарного кислорода, озона, гидроксил-радикалов обуславливает высокую окислительную способность и приводит к формированию в зоне плазмы таких частиц как  $\text{Na}^*$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ;
5. Для жидкой фазы при воздействии электрических разрядов был разработан новый подход расчета кинетики генерации короткоживущих химически активных частиц (атомов, радикалов), основанный на протекании наиболее вероятных реакций активных частиц между собой и ионами – ловушками. Скорости генерации и энергетические выходы показали, что механизмы активации раствора схожи для надводного и подводного разрядов. Предложенная кинетическая модель накопления пероксида водорода, учитывая процессы массопереноса, выявила: при длительных временах горения разряда и  $I > 25 \text{ mA}$  массоперенос значительно влияет на баланс  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
6. Установлено, что действие тлеющего разряда с жидким катодом на растворы солей щелочных/щелочноземельных металлов меняет pH раствора, как вследствие процессов массопереноса (из жидкого раствора и из газовой фазы), так и химических трансформаций анионов соли; при этом влияние pH раствора на электрофизические параметры тлеющего разряда (катодное падение потенциала, напряженность поля) характеризуется наличием области скачкообразного изменения свойств разряда, что может быть связано с изменением вклада ионизации атомов металла в баланс зарядов;

7. Предложена динамическая модель торцевого разряда, включающая три формы горения разряда и учитывающая зависимость параметров плазмы от электропроводности раствора. В тлеющем разряде с жидким катодом установлено, что значения катодных падений потенциала меняются в ряду  $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$  в соответствии с электропроводностью растворов. Для растворов, осложненных протеканием окислительно-восстановительных реакций, простых корреляции не установлено
8. С применением теории нормального тлеющего разряда, с учетом значений катодных падений потенциала и постоянства плотности тока, проведены оценки коэффициентов вторичной электронной эмиссии ( $\gamma$ -эмиссии), что позволило впервые получить данные о размерах катодной области и провести анализ механизмов  $\gamma$ -эмиссии, режимов движения ионов в катодной области и каналов распределения вложенной энергии. Показано, что устойчивое горение разряда наблюдается при величинах коэффициентов  $\gamma$  в диапазоне ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$ );
9. Полученные результаты формируют научную основу для описания процессов переноса в системе плазма-жидкость, устанавливают механизмы массопереноса и отвечающие им кинетические модели. Это создает предпосылки применения к более сложным системам, включая развитие и разработку новых теоретических представлений о системах плазма-раствор. В практическом плане использование полученных данных связано с плазмохимическим синтезом оксидных наноструктур, легированием материалов, очисткой воды от органических, неорганических (ионы тяжелых металлов) и биологических загрязнений, модифицированием полимерных материалов. Представляет существенный интерес распространить применение плазменно-растворных систем на область биомедицины.

До сих пор плазменно-растворные системы являются очень новым направлением в плазмохимии. Основное внимание уделяется исследованиям физических процессов. Появление жидкого раствора в системе усложняет химическую сторону системы. Для понимания всех процессов необходимы детальные исследования. В то же время, это открывает новые направления в исследованиях плазменно-растворных систем. Рассмотренные системы можно рекомендовать как инструмент очистки от органических, неорганических и

биологических объектов, в особенности в тех случаях, когда в жидкой фазе присутствуют два и более соединения. В частности, это касается промышленных стоков, которые содержат смесь органических и неорганических соединений. Работ, по применению плазменно-растворных систем к реальным промышленным стокам очень мало ввиду недостаточности данных о промежуточных соединениях. **Перспективами дальнейшей разработки темы** являются исследования по получению композитных материалов на основе полимеров и металлов или оксидов металлов. Активация раствора приводит к созданию новых функциональных групп на поверхности полимера и образованию частиц металла/оксида металла или нового соединения с его последующим закреплением на поверхности модифицированного полимерного материала. В этих условиях все процессы протекают в одну стадию. Перспективы использования плазменно-растворных систем в этом направлении практически не исследованы.

**Перспективной** является задача по получению наноструктурированных материалов. Известно, что наиболее распространенные методы получения наноструктур используют химические реагенты. Синтезированные материалы необходимо очищать от непрореагировавших химикатов. Использование плазмы в контакте с водой позволяет получить чистые структуры без использования химических реагентов. Варьируя параметры плазмы или конфигурацию системы, можно управлять фазовым составом получаемых структур.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Maximov A. I., **Khlustova A. V.** Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surfaces //Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – №. 21. – P. 8782-8788.
2. Maximov A. I. et al. Transfer of solution components to a plasma zone in chemical reactions initiated by a glow discharge in electrolyte solutions / A. I. Maximov, **A. V. Khlyustova**, L. A. Kuz'micheva, J. V. Titova, M. G. Dydykin //Mendeleev Communications. – 2007. – V. 5. – №. 17. – P. 294-295.
3. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.**, Хорев М. С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора //Прикладная физика. – 2008. – Т. 5. – С. 40-44.
4. Subbotkina I. N., **Khlyustova A. V.**, Maksimov A. I. Interaction of electrolyte cathode properties and electric characteristics of atmospheric pressure glow discharge

// Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – №3. – P. 199-201

5. Khlyustova A. V. et al. Investigation of solvent transfer kinetics by weight method under atmospheric pressure glow discharge conditions / A. V. **Khlyustova**, M. G. Dydykin, A. I. Maksimov, M. S. Polyakov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – №5. – P. 344-346
6. Khlyustova A. V., Zamaeva T. V., Maksimov A. I. Peculiarities of electric conductivity changes of solutions of acids and alkalis under the affect of a glow discharge // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – №6. – P. 470-471
7. Maximov A. I., **Khlyustova A. V.** The influence of solution components transfer to the plasma on gas discharge properties // High Temperature Material Processes. – 2007. – V. 11. – №4. – P. 527-536.
8. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.**, Наумова И. К. Влияние свойств раствора на перенос компонентов раствора в зону плазмы и их излучение в тлеющем разряде с электролитным катодом // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – №6. – С. 540-543
9. Khlyustova A. V., et al. Spectrophotometric study of condensates obtained at nonequilibrium evaporation of a solution under the action of glow discharge / A. V. **Khlyustova**, O. A. Vasil'ev, N. A. Sirotkin, Yu. V. Manakin // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – V. 44. – №3. – P. 203-205
10. Khlyustova A. V., Khorev M. S., Maksimov A. I. Radiation of metal atoms in the plasma of an atmospheric pressure glow discharge with an electrolyte cathode // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – V. 44. – №5. – P. 370-372
11. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.** Влияние состава электролита на кинетику его неравновесного испарения на начальных стадиях процесса // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №1. – С. 55-58
12. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.** Физическая химия плазменно-растворных систем. // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №3. – С. 195-201
13. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.** Свойства катодной области низковольтных разрядов атмосферного давления с электролитными электродами // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №6. – С. 562-565
14. Khlyustova A. V., Makarova E. M., Maksimov A. I. Diaphragm discharge influence on physical and chemical properties of electrolyte solutions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2009. – V. 45. – №2. – P. 133-135

15. Khlyustova A. V. et al. The association of electric and optical properties of plasma-solution systems / **A. V. Khlyustova**, A. M. Manakhov, A. I. Maksimov, M. S. Khorev // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2009. – V. 45. – №5. – P. 364-369
16. Khlyustova A. V., Manakhov A. M., Maksimov A. I. A scenario of development of low-voltage “underwater” discharge // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2009. – V. 45. – №6. – P. 485-488
17. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.**, Сироткин Н. А. Коэффициенты переноса катионов и анионов при неравновесном испарении растворов солей щелочноземельных металлов под действием тлеющего разряда // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – №1. – С. 77-78
18. Khlyustova A. V., Maximov A. I., Sirotkin N. A. The non-equilibrium mass transfer of non volatile solution components under the action of a glow discharge // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – №2. – P. 158-161
19. Хлюстова А. В., Максимов А. И., Наумова И. К. Стерилизация растворов подводными электрическими разрядами // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 45. – №3. – С. 259-262
20. Максимов А. И., Хлюстова А. В. Влияние тлеющего разряда атмосферного давления на структурные характеристики разбавленного раствора HCl // Изв. ВУЗов. Серия химическая. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 5. – С. 67-70
21. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.**, Грошева А. К. Действие подводных разрядов на смеси красителей // Изв. ВУЗов. Серия химическая. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 40-43
22. Khlyustova A. Maksimov A. Double electrical layer at the plasma-solution interface. // Contribution to Plasma Physics. – 2013. – V. 53. – №6. – P. 481-491
23. Хлюстова А. В. Максимов А. И. Плазменно-инициированная деструкция органических красителей в растворе при совместном действии подводного разряда и озона. // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №3. – С. 237-341.
24. Кузьмичева Л. А. и др. Накопление пероксида водорода в растворах электролитов под действием тлеющего разряда атмосферного давления /Л. А. Кузьмичева, А. И. Максимов, Ю. В. Титова, **А. В. Хлюстова** //Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №. 1. – С. 71-75.
25. Khlyustova A. V., Maksimov A. I. The discharge current effect on the electrolyte nonequilibrium mass transfer rate under the action of atmospheric glow discharge //

Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2013. – V. 49. – №2. – P. 111-113

26. Khlyustova A. V., Maksimov A. I., Panova D. S. Effect of electric discharges and oxidizing agents on aqueous solutions of a mixture of two organic dyes //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2013. – V. 49. – №. 4. – P. 272-277.
27. Sirotkin N. A., **Khlyustova A. V.**, Maksimov A. I. Numerical simulation of the gas phase composition in a glow discharge with an electrolyte cathode //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2014. – V. 50. – №. 4. – P. 323-329.
28. Khlyustova A. et al. Underwater discharge plasma-induced coating of poly (acrylic acid) on polypropylene fiber /**A. Khlyustova**, O. Galmiz, M. Zahoran, A. Brablec, M. Cernak //Journal of Materials Science. – 2015. – V. 50. – №. 9. – P. 3504-3509.
29. Khlyustova A. et al. The effect of pH on OH radical generation in aqueous solutions by atmospheric pressure glow discharge / **A. Khlyustova**, N. Khomyakova, N. Sirotkin, Yu. Marfin // Plasma Chemistry Plasma Processes. – 2016. – V. 36. – №5. – P. 1229-1238.
30. Khlyustova A. et al. Efficacy of underwater AC diaphragm discharge in generation of reactive species in aqueous solutions / **A. Khlyustova**, N. Sirotkin, O. Evdokimova, V. Prysiaznyi, V. Titov // Journal of Electrostatics. – 2018. – V. 96. – P. 76-84
31. Khlyustova A. et al. Deposition of silver nanostructures on polymer films by glow discharge / **A. Khlyustova**, N. Sirotkin, N. Kochkina, A. Krayev, V. Titov, A. Agafonov // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2019. – V. 39. – №1. – P. 311–323
32. Khlyustova A. V. et al. Synthesis of MoO<sub>3</sub> by glow discharge in contact with water / **A. V. Khlyustova**, N. A. Sirotkin, A. S. Krayev, V. A. Titov, A. V. Agafonov // Plasma Science Technology. – 2019. – V. 21. – P. 025505 (8pp)
33. Khlyustova A. et al. Important parameters in plasma jets in the production of RONS in liquids: a brief review. / **A. Khlyustova**, C. Labay, Z. Machala, M. P. Ginebra, C. Canal // Frontiers in Chemical Science and Engineering. – 2019. – V. 30. – №2. – P. 238-252.
34. Khlyustova A. et al. Catalytic/inhibitory effect of the joint presence of two dyes on its destruction by underwater plasma processes: a tool for optimization parameters of treatment / **A. Khlyustova**, A. Grosheva, N. Sirotkin, D. Panova //SN Applied Sciences. – 2019. – V. 1. – №. 11. – P. 1-12.
35. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V. Plasma-induces precipitation of metal ions in aqueous solutions. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2019. – V. 94. – №12. – P. 3987-3992.

36. Khlyustova A., Sirokin N. Plasma-assisted oxidation of benzoic acid. // *Frontiers in Chemical Science and Engineering*. – 2020. – V. 31. – №4. – P. 513-521
37. Mateu-Sanz, M. et al. Cold plasma-treated ringer's saline: A weapon to target osteosarcoma. / M. Mateu-Sanz, J. Tornín, B. Brulin, **A. Khlyustova**, M. P. Ginebra, P. Layrolle, C. Canal // *Cancers*. – 2020. – V. 12. – №1. – P. 227.
38. Khlyustova A. et al. Comparison of two types of plasma in contact with water during the formation of molybdenum oxide / **A. Khlyustova**, N. Sirokin, V. Titov, A. Agafonov // *Current Applied Physics*. – 2020. – V. 20. – №. 12. – P. 1396-1403.
39. Хлюстова А. В. Динамическая модель подводного разряда. // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – №. 19. – С. 38-40.
40. Khlyustova, A. V. et al. V. Synthesis and characterization of titanium oxide nanoparticles by plasma in contact with liquid / **A. V. Khlyustova**, N. A. Sirokin, A. S. Kraev, V. A. Titov, A. V. Agafonov // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. – V. 41. № 2. – P. 643-657.
41. Khlyustova A., Mo - doped TiO<sub>2</sub> using plasma in contact with liquids: advantages and limitations / **A. Khlyustova**, N. Sirokin, A. Kraev, T. Kusova, V. Titov, A. Agafonov // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2021. – V. 96. – № 4. – P.1125-1131.
42. Khlyustova A. et al. Solution plasma processing as an environmentally friendly method for low-molecular chitosan production / **A. Khlyustova**, N. Sirokin, I. Naumova, A. Tarasov, V. Titov // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2022. – V. 42. - № 3. – P. 587-603.

### Цитируемая литература

1. Nikiforov A. et al. // *Appl. Phys. Express*. – 2011. – V. 4. – N 2. – P. 026102.
2. Xiong Q. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2015. – V. 48. – № 9. – P. 424008.
3. Cserfalvi T., Mezei P. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2005. – V. 20. – P. 939-944.
4. Skalny J. D. et al. // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2008. – T. 277. – №. 1-3. – С. 210-214.
5. Сироткин Н. А., Титов В. А. // *Прикладная физика*. – 2016. – №. 6. – С. 25-31.
6. Janca J. et al. // *Plasma Chem. Plasma Process*. – 1999. – T. 19. – №. 1. – С. 53-67.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает большую благодарность за постоянное внимание в процессе проведения исследований, поддержку в написании диссертации, критические и полезные замечания д. х. н. профессору Агафонову А. В., д. х. н. профессору Федотовой М. В., д. ф.-м. н. Акишеву Ю. С., к.х.н. Сироткину, а также всему коллективу отдела 3 Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН за большую поддержку. Автор хотела бы выразить слова благодарности своим зарубежным коллегам, с которыми автор имел честь и удовольствие работать профессору Мирко Чернаку (Словакия), профессору Антону Браблецу (Чехия), профессору Кристине Канал-Барнилс (Испания) за междисциплинарность, объективность и широту взглядов.

Особенно автор хотела бы поблагодарить свою семью за моральную поддержку и постоянное мотивирование к написанию научной работы.