

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук

На правах рукописи



Хлюстова Анна Владимировна

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Иваново – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1 Современное состояние исследований газоразрядной плазмы в контакте с жидкостью.....	11
1.1. Способы комбинирования систем газоразрядная плазма-раствор. Динамическая граница раздела фаз.....	11
1.2. Физические свойства плазменно-растворных систем.....	14
1.2.1. Скачок потенциала на границе раздела фаз. Напряженность поля	14
1.2.2. Эмиссия электронов из жидкого катода. Наиболее вероятные механизмы эмиссии электронов.....	15
1.2.3. Оптико-спектральные характеристики электрических разрядов в контакте с растворами электролитов.....	17
1.2.4. Концентрация электронов в положительном столбе.....	27
1.2.5. Температура газа.....	28
1.2.6. Влияние растворителя и растворенного вещества на характеристики плазмы.....	29
1.3. Химическое действие плазмы на жидкие электроды. Генерация химически активных частиц в растворе	33
1.3.1. Механизм активации.....	33
1.3.2. Короткоживущие химически активные частицы.....	34
1.3.3. Долгоживущие химически активные частицы.....	37
1.4. Методы регистрации и ловушки активных частиц в растворах.....	39
1.4.1. Прямой метод оптической регистрации.....	39
1.4.2. Химическая дозиметрия.....	40
1.4.3. Энергетические выходы короткоживущих активных частиц.....	44
1.4.4. Пероксид водорода.....	46
1.5. Моделирование систем плазма-раствор.....	48
1.5.1. Оценки состава плазмы тлеющего разряда, возбуждаемого над поверхностью жидкого катода.....	48
1.5.2. Оценки химического состава жидкой фазы (электролитный катод).....	51
1.5.3. Моделирование подводных разрядов.....	53
1.6. Прикладные исследования плазменно-растворных систем.....	54
1.6.1. Окисление органических соединений.....	54
1.6.2. Модифицирование природных и синтетических полимеров.....	57
1.6.3. Полимеризация и синтез органических соединений в жидкой фазе.....	59

1.6.4.	Стерилизация растворов.....	60
1.6.5.	Плазменная медицина.....	61
1.6.6.	Синтез наноструктур.....	62
	Заключение и постановка задачи.....	64
	Глава 2 Методы исследования.....	66
2.1.	Материалы и растворы.....	66
2.2.	Схемы экспериментальных установок.....	67
2.2.1.	Тлеющий разряд с одним жидким электродом.....	67
2.2.2.	Подводный диафрагменный разряд.....	67
2.3.	Методики измерений.....	68
2.3.1.	Физические и оптико-спектральные характеристики подводного разряда.....	68
2.3.2.	Оптико-эмиссионные характеристики тлеющего разряда.....	69
2.3.3.	Количественные измерения процессов переноса. Гравиметрические исследования полной скорости неравновесного испарения.....	71
2.3.4.	Перенос компонентов раствора: соотношение катионов и анионов.....	72
2.4.	Измерения физико-химических характеристик растворов.....	74
2.5.	Прикладные задачи.....	76
2.6.	Определение погрешностей	80
	Глава 3 Метод химической дозиметрии применительно к процессам, протекающим в жидкой фазе в системах плазма – раствор.....	82
3.1.	Методика проведения экспериментов.....	82
3.2.	Обоснование выбора ионов-ловушек.....	85
3.2.1.	Гидратированные электроны.....	86
3.2.2.	Атомарный водород.....	89
3.2.3.	Гидроксил-радикалы.....	90
3.3.	Регистрация долгоживущих активных частиц в жидкой фазе.....	92
	Глава 4 Процессы переноса в неравновесных системах плазма-раствор.....	93
4.1.	Процессы неравновесного испарения/переноса через границу раздела раствор-плазма в системе тлеющего разряда.....	93
4.1.1.	Влияние межэлектродного расстояния.....	96
4.1.2.	Влияние состава раствора на эффективную скорость неравновесного испарения.....	97
4.1.3.	Влияние кислотности растворов.....	98
4.1.4.	Влияние тока разряда на скорость неравновесного испарения.....	102

4.1.5.	Коэффициенты переноса.....	106
4.1.6.	Влияние свойств и характеристик растворов на коэффициенты переноса воды.....	108
4.2.	Перенос заряженных частиц.....	110
4.2.1.	Влияние внешних параметров.....	110
4.2.2.	Влияние характеристик раствора на перенос его компонентов.....	115
4.3.	Спектры излучения плазменно-растворных систем.....	117
4.3.1	Влияние различных факторов на интенсивность излучения в системе тлеющего разряда.....	119
4.4.	О затратах энергии на неравновесное испарение	124
4.5.	Механизмы переноса тяжелых компонентов раствора.....	130
4.6.	Процессы переноса в объеме жидкой фазы.....	135
4.6.1.	Изменение электропроводности разбавленных растворов	135
4.6.2.	Плотность растворов.....	140
4.6.3.	Вязкость растворов электролитов.....	141
Глава 5 Химические процессы в плазменно-растворных системах.....		147
5.1.	Химические процессы в зоне плазмы (газовая фаза).....	147
5.2.	Химические процессы в жидкой фазе.....	157
5.2.1.	Феноменология окислительно-восстановительных реакций.....	157
5.2.2.	Долгоживущие азотсодержащие частицы.....	158
5.2.3.	Пероксид водорода	159
5.3.	Подход к количественным оценкам кинетики генерации короткоживущих активных частиц.....	165
5.3.1.	Кинетика накопления продуктов быстрых реакций / кинетика расходования ионов-ловушек	165
5.3.2.	Оценки скоростей генерации короткоживущих активных частиц	175
5.3.3.	Энергетические выходы.....	180
5.4.	Процессы, протекающие на электродах.....	182
5.5.	Химические процессы в объеме раствора с участием растворенного вещества	184
Глава 6 Физические свойства плазменно-растворных систем.....		187
6.1.	Феноменология подводного (диафрагменного) разряда.....	187
6.1.1.	Визуализация начальных стадий подводного разряда.....	187
6.1.2.	Электрические характеристики диафрагменного разряда с открытым торцом.....	189

6.1.3.	Электрические характеристики диафрагменного разряда с запаянным концом трубки.....	191
6.1.4.	Стадии формирования подводных электрических разрядов.....	193
6.1.5.	Влияние физико-химических свойств раствора на электро-физические характеристики подводного разряда.....	198
6.2.	Тлеющий (надводный) разряд.....	204
6.2.1.	Распределение потенциала. Напряженность поля в положительном столбе разряда.....	204
6.2.2.	Катодные падения потенциала.....	206
6.2.3.	Размеры катодной области.....	209
6.2.4.	Режим движения ионов в катодной области.....	214
6.2.5.	Механизмы γ -эмиссии.....	219
6.2.6.	Параметры плазмы: концентрация электронов, колебательная и вращательная температуры.....	222
6.3	Каналы распределения энергии в плазменно-растворных системах.....	225
Глава 7 Применение плазмы в контакте с жидкостью.....		230
7.1.	Кинетика и механизм неравновесного массопереноса.....	230
7.1.1.	Синтез наноструктур.....	230
7.2.	Кинетика образования и накопления химически активных частиц.....	236
7.2.1.	Деструкция органических соединений.....	236
7.2.2.	Синтез органических соединений на примерах моно- и дигидроксibenзойных кислот.....	249
7.2.3.	Модифицирование синтетических и природных полимерных материалов...	256
7.2.4.	Синтез наноструктур в жидкой фазе.....	269
7.2.5.	Осаждение металлов	272
7.2.6.	Стерилизующее действие плазмы в контакте с жидкостью	281
7.2.7.	Плазменная медицина.....	283
7.2.8.	Жидкостное легирование материалов.....	293
Заключение		297
Список цитируемой литературы.....		300

ВВЕДЕНИЕ

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 получения наноструктур 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_цчр_а, 06-03-96316 цчр-а, 06-03-0808086, 08-03-97500-р_центр_а), 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 центрах 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 В. Locke, Р. Mezei, С. Leys, А. Fridman, Р. Bruggeman, Т. 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 (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), сточные воды предприятия «Ивхимпром» (Иваново), физиологические растворы (0.09% 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 воздействия 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, модифицирование 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 выносятся:

- 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 представлялись 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); 9th International Symposium “High Technology Plasma Process” (St.-Petersburg, 2006); 5th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies” (Zakopane, Poland, 2007); 19th International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany 2009); Всероссийских конференциях «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва 2009, 2015); 1st, 4th and 5th Central European Conferences on Plasma Chemistry (Gdansk, Poland, 2006, Zlatibor, Serbia, 2011, Balatonalmadi, Hungary, 2013); 20th 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 2005-2018 гг.

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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ

Введение

Несмотря на достаточно долгую историю исследований электрических разрядов в контакте с жидкими средами, первые публикации появились в конце 19 века (1887 г), до сих пор плазменно-растворные системы являются очень новым направлением в плазмохимии. Систематические исследования 20-40-х гг. XX века были начаты А. Клеменком (Германия) и продолжены в 50-60-х гг. А. Хиклингом (Великобритания). Вначале проводились исследования химических эффектов в водных, а также неводных растворах солей, кислот и оснований при воздействии электрических разрядов. Предполагалось, что это раздел электрохимии, что и отражалось в названиях статей (электролиз под действием электрического разряда/тлеющей дуги). Со временем (накоплением данных), теория химических превращений была дополнена гипотезой о вкладе излучения разряда и радиационно-химических эффектов под действием бомбардировки ионами из плазмы поверхности раствора.

Наличие жидкого раствора усложняет химическую сторону системы. Для понимания всех процессов необходимы детальные исследования. В то же время, это открывает новые направления в исследованиях и применения плазменно-растворных систем.

1.1. Способы комбинирования плазменно-растворных систем. Динамическая граница раздела фаз

Существует несколько способов комбинирования плазмы и раствора. Все плазменно-растворные системы можно разделить на два типа: надводные и подводные. В первом случае зона плазмы располагается над поверхностью электролита, а во втором случае зона плазмы возникает внутри объема электролита. В общем случае организация плазменно-растворных систем возможны следующие комбинации металла (М), раствора (Р) и плазмы (П) (рис. 1.1):

Во всех этих случаях ток электрического разряда проходит через жидкость и формируется одна или две динамические границы раздела фаз плазма-раствор. В последние пять лет вышло несколько обзоров, посвященных физическим свойствам и химическим эффектам в плазменно-растворных системах, что подчеркивает значительный интерес к ним с точки зрения применения в различных сферах [1-5].

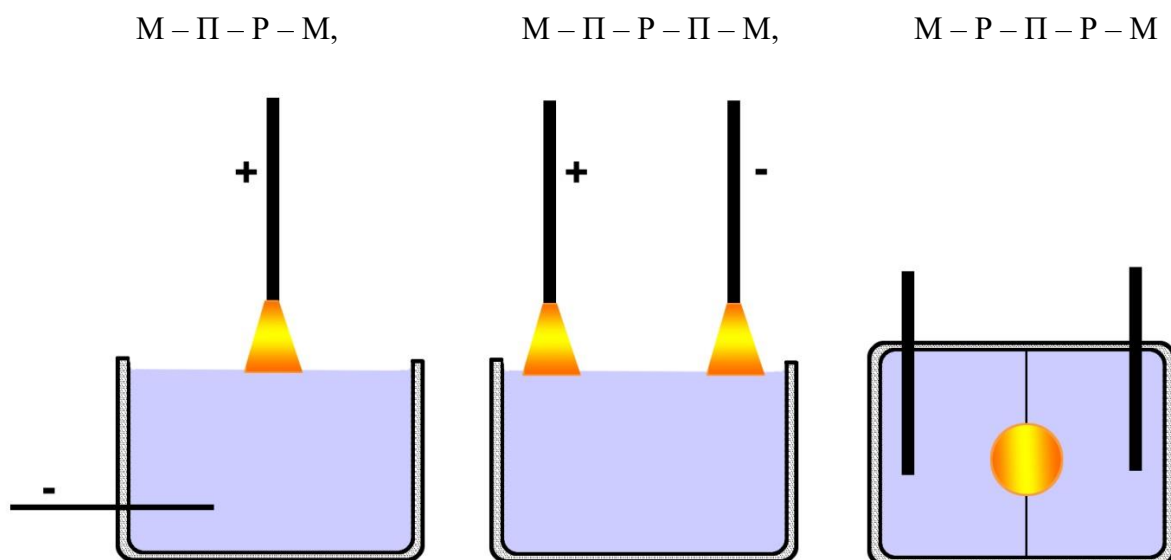


Рис. 1.1. Комбинации металл-раствор-плазма

Интересно поведение жидкого электролитного катода при зажигании разряда. Однако в экспериментах при атмосферном давлении разрядный канал сжат до размеров небольшого конуса или цилиндра, поэтому достаточно сложно проводить и регистрировать поведение поверхности жидкости. Авторы работы [6, 7] визуально регистрировали поведение границы плазма-раствор в условиях горения тлеющего разряда при пониженном давлении с жидким катодом.

Наблюдалось несколько стадий процесса (рис. 1.2). Сначала разряд горел в виде контрагированного разряда над гладкой поверхностью электролита. Затем, происходило искривление поверхности жидкости, возбуждение интенсивных поверхностных волн, далее шло сильное турбулентное перемешивание электролита и плазмы и выбрасывание смеси в объем разряда.

Несколько другая картина наблюдалась авторами в разряде над поверхностью раствора CuSO_4 (рис. 1.3). Были зарегистрированы следующие формы (в порядке увеличения тока разряда от 50 – 150 мА): гладкая поверхность, поверхность с возмущением в виде уединенной волны, регулярная поверхностная рябь типа волн Фарадея, бурлящая вспененная зона турбулентного перемешивания.

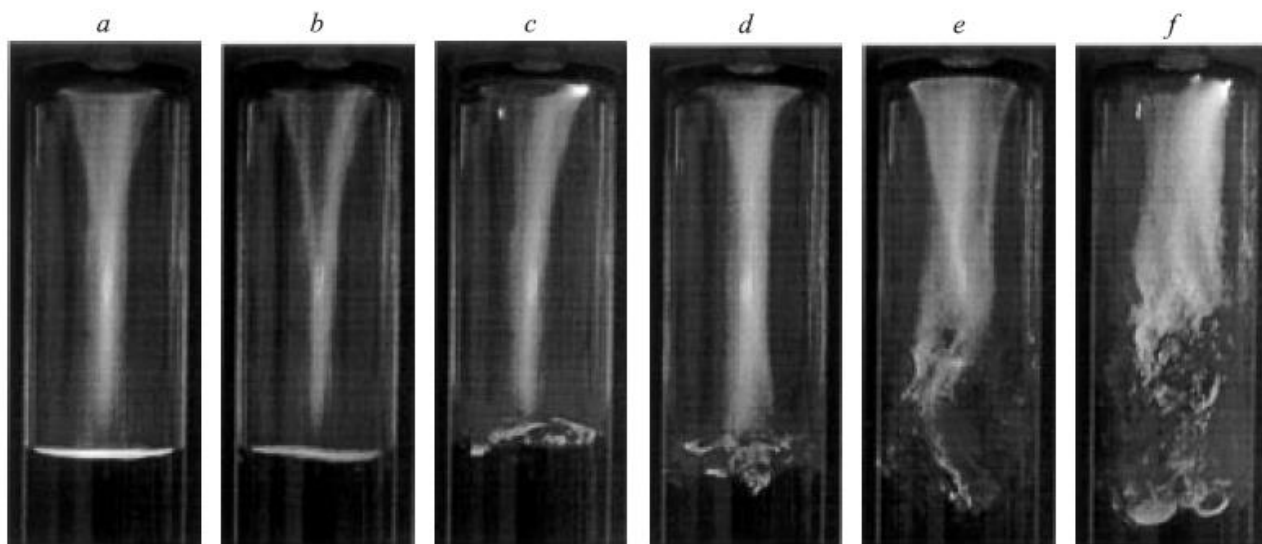


Рис. 1.2. Динамика горения тлеющего разряда над поверхностью KMnO_4 : а – гладкая поверхность, б – искривление поверхности, с – волновое возмущение поверхности, d – рост возмущений, е – турбулентный выброс плазменно-электролитной смеси в зону разряда, f – дальнейший турбулентный выброс [6].

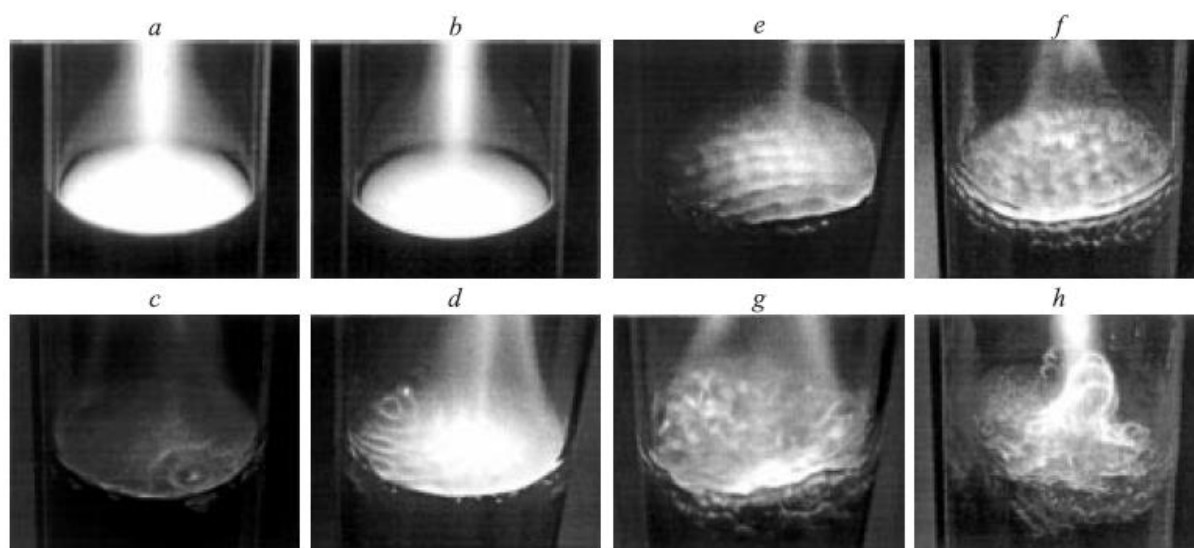


Рис. 1.3. Формы горения тлеющего разряда над поверхностью CuSO_4 : а, б – гладкая поверхность; с, d – возмущение поверхности в виде уединенной волны; е, f – регулярная поверхностная рябь; g, h – бурлящая вспененная зона турбулентного перемешивания [7]

1.2. Физические свойства плазменно-растворных систем

Согласно опубликованным обзорам, в настоящее время очень много работ, посвященных изучению физических свойств плазменно-растворных систем. К основным физическим свойствам таких систем относят скачок потенциала у границы раздела фаз плазма-раствор, колебательные и вращательные температуры газа в плазме, концентрация электронов в зоне разряда. Рассмотрим эти характеристики подробнее.

1.2.1. Скачок потенциала у границы раздела фаз. Напряженность поля

Оценки падений потенциала вблизи поверхности электролитных катодов, в большинстве случаев, проводят путем экстраполяции к нулевому межэлектродному расстоянию линейных зависимостей напряжения горения разряда от расстояния между электродами. Тангенс угла наклона такой зависимости дает величину напряженности поля в столбе разряда.

Были отмечены следующие закономерности:

- катодное падение потенциала в случае водного катода, как правило, выше, чем для металлических электродов [8-13];
- электрическое поле постоянно в положительном столбе плазмы [8, 10, 11];
- напряжение разряда не зависит от тока при поправке на повышение температуры, сужение положительного столба и зависимость тока от падения напряжения между катодом и анодом [8];
- независимость плотности тока на катоде от тока разряда, по крайней мере, для растворов с низкой проводимостью [8, 12], хотя для растворов электролитов наблюдается зависимость плотности тока от тока разряда [12].

Нормальный тлеющий разряд характеризуется постоянством катодного потенциала при изменениях тока разряда и давления. Это подтвердилось для большинства растворов, используемых в качестве электролитных катодов. Исключение составляет дистиллированная вода, так как и распределение потенциала и, соответственно, значения напряженности поля и катодного падения потенциала зависят от времени газоразрядного воздействия. Это связано с изменением состава воды. При длительном горении разряда кислотность воды увеличивается, и в растворе присутствуют анионы азотной и азотистой кислот, как следствие растворения высших оксидов азота, образующихся в плазме газового разряда. Анализ опубликованных результатов показал, что значения катодных падений потенциала (вблизи поверхности жидкости) лежат в диапазоне 400-950 В, в зависимости от тока разряда, природы электролита (соль, кислота, щелочь), концентрации

растворенного вещества [8-29]. В ряде работ проводились измерения и анодных падений потенциала, значения которых меняются в диапазоне 40-400 В [8, 12, 14, 21].

Напряженность поля в положительном столбе имеет тенденцию уменьшаться с ростом тока разряда, как и в случае разрядов с металлическими электродами при пониженных давлениях. Напряженность поля в положительном столбе составляет диапазон от 330 В/см [9], до $(3-4) \cdot 10^3$ В/см [21].

1.2.2. Электронная эмиссия из жидкого катода. Наиболее вероятные механизмы эмиссии электронов.

Одним из основных условий поддержания разряда является эмиссия электронов из катода. Если в случае металлического катода механизм эмиссии ясен, то в случае электролитных катодов, в которых отсутствуют свободные электроны, существует несколько версий механизмов поддержания разряда.

Было установлено, что значения коэффициента вторичной эмиссии электронов из воды или водных растворов составляют $\gamma \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, что на 2-3 порядка меньше, чем для металлического электрода [25]. Эту слабую вторичную электронную эмиссию с электролитического катода можно понять по некоторым оценкам, приведенным в [11].

H^+ - ион, ускоренный катодным падением, вызывает передачу энергии электрону (меньше 1 эВ), связанному с молекулой или ионом электролитного катода. Это значительно меньше, чем потенциал ионизации воды ($\approx 12,6$ эВ). Эффективная генерация электронов возможна только при вкладе эмиссии с катода отрицательных ионов или примесей, которые имеют энергию близкую к 1 эВ, что объясняет малое значение γ . Термоэлектронная эмиссия от электролитического катода маловероятна, поскольку для этого процесса требуются температуры, превышающие 2000 К, что значительно выше критической температуры воды (650 К).

Авторы [9] исследовали влияние рН на катодное падение потенциала. Оценив значения коэффициентов эмиссии электронов, они представили зависимость $\gamma = f(pH)$ (рис. 1.4). Зависимость получилась такая, что в диапазоне рН 4-8 значения постоянны, а при $pH < 4$ значения γ растут. Это явление авторы объяснили ростом участия протонов в процессе вторичной эмиссии жидкого катода. Предложена модель переноса электрона с жидкого катода в зону плазмы, в которой протон занимает решающее место, подробно обсуждаемая в [9], а также в обзоре тех же авторов [29].

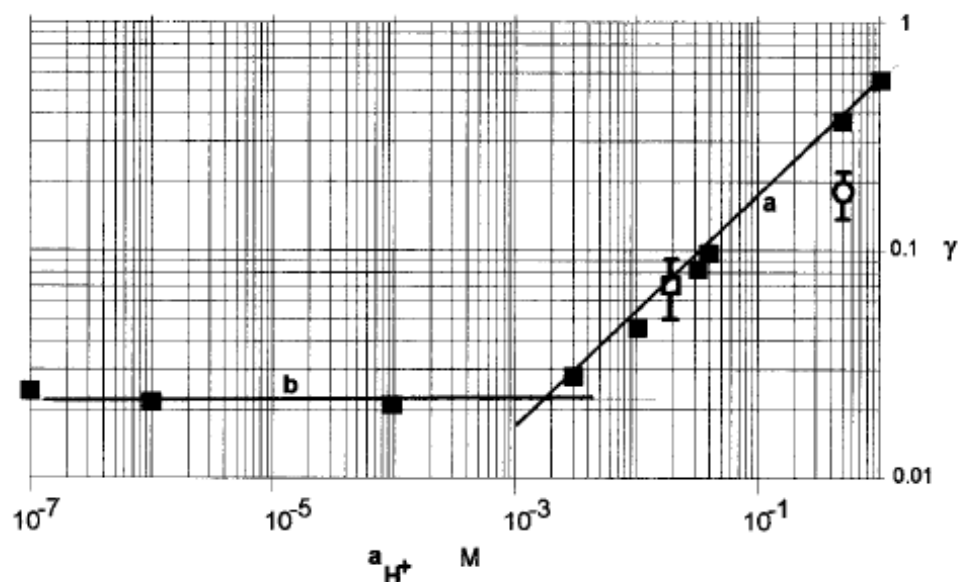


Рис. 1.4. Коэффициент вторичной электронной эмиссии как функция кислотности раствора. ■ – значения, вычисленные из экспериментальных величин катодного падения потенциала, □ – независимые значения, вычисленные по измеренной разнице значений рН, ○ – значение, вычисленное из работы [15].

В работе [30] авторы рассматривают теорию γ - эмиссии электронов из жидкого катода. Вторичные электроны образуются в результате ионизации молекул воды или анионов растворенного вещества ударами первичных ионов. сразу после акта ионизации, электрон должен обладать некоторой кинетической энергией для того чтобы не быть гидратированным (окруженными молекулами воды). Это процесс перехода электрона в зону проводимости, который характеризуется потенциалом I_{aq}^{cond} . Поведение вторичных электронов, обладающих значительной кинетической энергией, в воде подобно свободным электронам в газовой фазе. Для их выхода из жидкости необходимо преодолеть поляризационные взаимодействия с молекулами воды ($B=1.58$ эВ) и поверхностный потенциал ($\chi=0.13$ эВ). Энергия $\varphi_e = I_{aq}^{cond} + B + \chi$ подобна работе выхода электрона из металла, по физическому смыслу, и является работой перехода электрона с частицы раствора в газовую фазу. Для молекул H_2O эта величина составляет 10.06 эВ, для анионов – меньше (например, 8.77 эВ для Cl^- и 8.65 эВ для SO_4^{2-}). На основе представленных моделей работы [9], были рассчитаны зависимости коэффициента γ - эмиссии от энергии ионов, бомбардирующих поверхность раствора, для случаев отрыва электронов от анионов и ионизации молекул воды. Согласно полученным данным уже при энергии падающих ионов 400 эВ, значение коэффициента эмиссии, определяемый

ионизацией молекул воды, достигает 0.1. Для корректного применения результатов расчета необходимо знать энергетическое распределение ионов, которые бомбардируют поверхность раствора. В то же время, представляются завышенными значения коэффициентов, достигающие десятых долей и тем более единицы.

Более общая модель предложена в [31], в которой более корректно включена общая ловушка электронов (рис. 1.5).

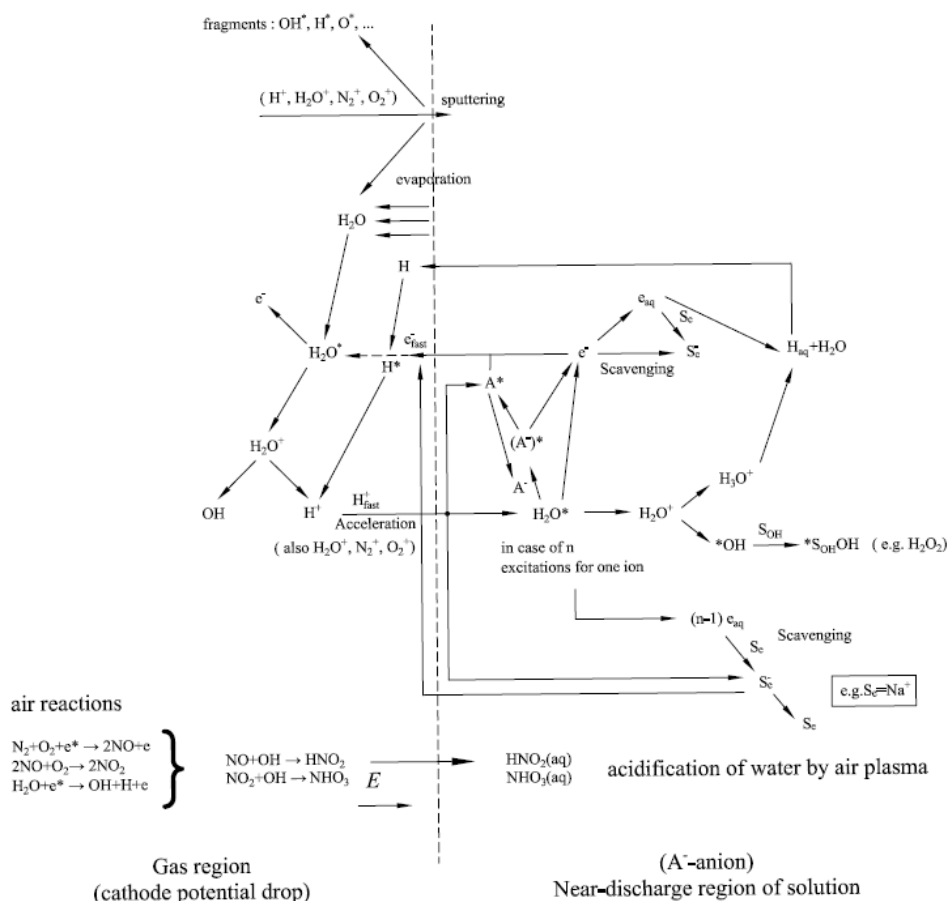


Рис. 1.5. Основные реакции, протекающие вблизи границы раздела плазма-раствор (катод) [31]

1.2.3. Оптико-спектральные характеристики электрических разрядов в контакте с растворами электролитов

К настоящему времени накоплено много данных, посвященных исследованиям оптико-спектральных характеристик различных видов/типов разрядов (плазмы) в контакте с жидкостями [9, 17-19, 21, 23, 27-29, 32-64]. Кратко рассмотрим основные результаты.

В исследованиях, посвященных надводным разрядам, в эмиссионном спектре обязательно присутствуют линии и полосы частиц, имеющих предшественников в газовой фазе (линии и полосы азота), а также паров воды (полосы гидроксил радикалов, атомарного водорода, кислорода) (таблица 1.1). При изучении подводных разрядов в

водных растворах, не содержащих азотсодержащие соединения, в эмиссионных спектрах не регистрируются полосы и линии азота (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Спектральные характеристики частиц, которые имеют своих предшественников, как в газовой, так и в жидкой фазах (растворитель)

Частица	λ , нм	Условия эксперимента	Лит.
H_{α} H_{β}	486.1 656.3	Тлеющий разряд постоянного тока, катод – водопроводная вода с добавками Na, K, Ca, Mg, H_2SO_4 , $P=400-1130$ мбар, $I=75, 100$ мА; Диафрагменный разряд постоянного тока, $P=300$ Вт, растворы NaCl, NaBr, $NaNO_3$, Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 ; Диафрагменный разряд постоянного тока, $P=90-300$ Вт, раствор NaCl; Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор H_2SO_4 с добавками Na, K, $I=340$ мА, $U=870$ В; Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор HNO_3 с добавками Na, Li, $I=98$ мА, $U=650$ В Импульсный подводный разряд в воде $U=62-87$ кВ, $I=250$ А, $E=40$ Дж/импульс	[9, 17, 32] [33] [34] [35] [36] [37]
N_2	358 376- 380	Катод – водопроводная вода с добавками Na, K, Ca, Mg, H_2SO_4 , $P=400-1130$ мбар, $I=50-120$ мА, pH 1.52-1.7; Катод и анод – водопроводная вода $I=40-100$ мА, $d=6$ мм Тлеющий разряда постоянного тока с водным катодом, $I=40$ мА, $p=76-760$ торр	[18] [21] [38]
N_2^+	391.4	Катод и анод – вода (водопроводная) $I=40-100$ мА, $d=6$ мм	[21]
NH	337	Катод – минерализованная водопроводная вода (добавки Na, K, Ca, Mg, H_2SO_4), $I=78$ мА, $U=950$ В, pH 1.2-1.7;	[18, 32]

О I	777.2	Катод – водопроводная вода с добавками Na, K, Ca, Mg,	[32]
	777.4	H ₂ SO ₄ , I=78 мА, U=950 В, рН 1.2-1.7;	
		Катод и анод – водопроводная вода I=40-100 мА, d=6 мм;	[21]
		Диафрагменный разряд постоянного тока, P=300 Вт,	[33]
		растворы NaCl, NaBr, NaNO ₃ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₂ SO ₄ ;	
О II	441.5	Катод – водопроводная вода с добавками Na, K, Ca, Mg,	[17]
	441.7	H ₂ SO ₄ , P=400-1130 мбар, I=75, 100 мА;	
	419	Катод-дистиллированная вода с добавками Cu, Pb, Cd, Zn,	[18]
	464	Cz, Na, K, Mg, Cr+HNO ₃ , I=80 мА, U=1500 В, d=1.5 мм	
ОН	306.54	Катод – водопроводная вода с добавками Na, K, Ca, Mg,	[17, 18,
	306.84	H ₂ SO ₄ , P=400-1130 мбар, I=75, 100 мА, d=3.25 мм;	27]
	307	Катод и анод – водопроводная вода I=40-100 мА, d=6 мм;	[21]
	308.89	Диафрагменный разряд постоянного тока, P=300 Вт,	[33]
		растворы NaCl, NaBr, NaNO ₃ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₂ SO ₄ ;	
		Диафрагменный разряд постоянного тока, P=90-300 Вт,	[34]
		раствор NaCl;	
		Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор H ₂ SO ₄ с	[35]
		добавками Na, K, I=340 мА, U=870 В;	
		Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор HNO ₃ с	[36]
		добавками Na, Li, I=98 мА, U=650 В	

Отличительной особенностью электрических разрядов в контакте с жидкостью (надводных или подводных), является присутствие в спектрах излучения атомов металлов, водные растворы солей которых используются в качестве электролитных катодов. В таблице 1.2 представлены обобщенные данные спектральных исследований плазменно-растворных систем. Наиболее удобными для регистрации являются резонансные линии щелочных и щелочноземельных металлов, так как их положение не перекрывается линиями и полосами частиц из газовой фазы.

Таблица 1.2 Регистрация эмиссионных линий металлов

металл	λ , нм	Условия экспериментов	Лит.
Ag I	328.1	Проточная ячейка, U=1050 В, pH~1, добавка HNO ₃ , HCl и H ₂ SO ₄ ;	[39]
		Разряд постоянного тока, I=65 мА, U=1000 В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO ₃ ;	[40]
		Разряд постоянного тока, 70 мА, напряжение 1000 В, добавка 0.1 М HNO ₃ и 4% HCOOH, скорость раствора 1.8 мл/мин;	[41]
		Разряд переменного тока, P=18 Вт, U=3.7 кВ, pH~1.0 (добавки HNO ₃ , CH ₃ COOH, HCOOH);	[42]
	328.1, 338.3	Разряд постоянного тока, P=70 Вт, I=35-90 мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, pH=1.0 (HNO ₃);	[43]
		Разряд постоянного тока, P=300 Вт, I=45-70 мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, pH=1 (добавка HNO ₃)	[44]
	338.3	Микроразряд постоянного тока в потоке Ag, P=1 Вт	[45]
Ca I	422.7	Проточная ячейка, U=1050 В, pH~1, добавка HNO ₃ , HCl и H ₂ SO ₄ ;	[39]
		Проточная ячейка, U = 1050В, pH ~ 1.7, ток – 50 мА;	[17]
		Проточная ячейка, атмосфера He, I=40 мА, среда 0,1 моль/л HCl;	[46]
		Разряд постоянного тока, I=300 мА, мощность разряда ~ 300 Вт, ввод раствора через капилляр, pH=0.7 (добавки HNO ₃ , HF);	[47]
		Разряд постоянного тока, I=65 мА, U=1100В, скорость поступления раствора 2 мл/мин, кислая среда (добавка HNO ₃ , HCl, глицерина и аскорбиновой кислоты);	[48]
		Разряд постоянного тока I=70-110 мА, U=620-680 В, ввод анализируемого раствора через капилляр, pH~1.0 (добавка HNO ₃);	[49]
		Разряд постоянного тока, I=55 мА, U=780 В, скорость раствора 1 мл/мин, среда 0.2 М HNO ₃ ;	[50]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag, He, скорость потока раствора 1.2 мл/мин, U=1500 В, I=45 мА, pH ~ 1 (добавка HCl);	[51]
		Разряд постоянного тока, ввод раствора через микрокапилляр, скорость раствора 1.75-3.00 мл/мин, I=45-70 мА, среда 0,1М растворы HNO ₃ , HCl и H ₂ SO ₄ ;	[52]
	458.6	Разряд постоянного тока с жидким анодом, ввод раствора через капилляр, U=3 кВ, среда 0.1 М HNO ₃ ;	[53]

Ca II	393.4	Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% HCOOH , скорость раствора 1.8 мл/мин	[41]
Cd I	228.8	Проточная ячейка, $U = 1050$ В, $\text{pH} \sim 1.7$, ток – 50 мА;	[17]
		Проточная ячейка, атмосфера He , $I=40$ мА, среда – $0,1$ моль/л HCl ;	[46]
		Разряд с вводом раствора через капилляр, $U \sim 1000$ В, добавка лимонной кислоты и ЭДТА;	[54]
		Барьерный разряд переменного тока, объем раствора – 80 мкл, $\text{pH} \sim 0$, $P=18$ Вт;	[55]
		Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, $P \sim 300$ Вт, ввод раствора через капилляр, $\text{pH} = 0.7$ (добавки HNO_3 , HF)	[47]
		Разряд постоянного тока, $P=70$ Вт, $I=35-90$ мА, скорость раствора $1.5-3.8$ мл/мин, $\text{pH} = 1.0$ (HNO_3);	[43]
		Разряд переменного тока, $P=18$ Вт, $U=3.7$ кВ, $\text{pH} \sim 1.0$ (добавки HNO_3 , CH_3COOH , HCOOH);	[42]
		Разряд постоянного тока в потоке аргона в закрытой ячейке, $I=6-18$ мА, скорость раствора $0.75-3.5$ мл/мин, $\text{pH} \sim 3.0$;	[57]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3 ;	[40]
		Разряд постоянного тока с жидким анодом, ввод раствора через капилляр, $U=3$ кВ, среда 0.1 М HNO_3 ;	[53]
		Разряд постоянного тока, $U = 1030-1100$ В, скорость раствора $1.5-3.5$ мл/мин, $\text{pH} \sim 1$ (добавка HNO_3 и ПАВ);	[54]
Cs I	852.1	Разряд постоянного тока, атмосфера He , скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $\text{pH} \sim 1$ (добавка HCl);	[51]
		Микроразряд постоянного тока в потоке Ag , $P=1$ Вт	[42]
Cs I	852.1	Разряд постоянного тока, мощность 300 Вт, ток $45-70$ мА, скорость раствора $2.0-3.2$ мл/мин, $\text{pH} = 1$ (добавка HNO_3);	[44]
		Разряд постоянного тока, ток 75 мА, $U = 1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3	[57]

Cu I	324.7	Проточная ячейка, $U=1050$ В, $pH \sim 1$, добавка HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ;	[39]
		Проточная ячейка, $U = 1050$ В, $pH \sim 1.7$, ток – 50 мА;	[17]
		Разряд с вводом раствора через капилляр, $U \sim 1000$ В, добавка лимонной кислоты и ЭДТА;	[54]
		Барьерный разряд переменного тока, объем раствора – 80 мкл, $pH \sim 0$, $P=18$ Вт;	[56]
		Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, $P \sim 300$ Вт, ввод раствора через капилляр, $pH = 0.7$ (добавки HNO_3 , HF);	[47]
		Разряд постоянного тока, $P=70$ Вт, $I=35-90$ мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, $pH = 1.0$ (HNO_3);	[43]
		Разряд постоянного тока, $I=55$ мА, $U=780$ В, скорость раствора 1 мл/мин, среда 0.2 М HNO_3 ;	[50]
Cu I	324.8	Микроразряд постоянного тока в потоке Ag , $P=1$ Вт;	[45]
		Микроразряд в ячейке закрытого типа, $U = 135$ В, $P=60$ Вт, $pH \sim 0.8$ и добавка $C_{19}H_{39}NH_3Cl$;	[59]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3 ;	[40]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% $HCOOH$, скорость раствора 1.8 мл/мин;	[41]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag , He , скорость раствора 1.2 мл/мин, $U = 1500$ В, $I=45$ мА, $pH \sim 1$ (добавка HCl);	[51]
	5153	Импульсный подводный разряд в воде, $U=67-82$ кВ	[37]
Fe I	248.3	Проточная ячейка, $U=1050$ В, $pH \sim 1$, добавка HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ;	[39]
		Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, мощность разряда ~ 300 Вт, ввод раствора через капилляр, $pH = 0.7$ (добавки HNO_3 , HF);	[47]
		Разряд постоянного тока, $I=55$ мА, $U=780$ В, скорость раствора 1 мл/мин, среда 0.2 М HNO_3 ;	[50]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag , He , скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $pH \sim 1$ (добавка HCl);	[51]
	252.3	Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3 ;	[40]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% $HCOOH$, скорость раствора 1.8 мл/мин	[41]

Hg I	253.7	Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, $P\sim 300$ Вт, ввод раствора через капилляр, $pH = 0.7$ (добавки HNO_3 , HF);	[47]
		Разряд постоянного тока, мощность разряда около 70 Вт, ток 35-90 мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, $pH=1$ (HNO_3);	[43]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% $HCOOH$, скорость раствора 1.8 мл/мин;	[41]
		Разряд постоянного тока, ввод раствора через капилляр, $U=3$ кВ, среда 0.1 М HNO_3 ;	[53]
		Разряд постоянного тока, $U=1100$ В, $pH\sim 1$ (добавка HCl), атмосфера He;	[60]
		Разряд постоянного тока, $U=1030-1100$ В, скорость потока раствора 1.5-3.5 мл/мин, $pH\sim 1$ (добавка HNO_3 и ПАВ);	[54]
		Микроразряд постоянного тока в потоке Ag, $P=1$ Вт;	[45]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3	[40]
K I	766.5	Проточная ячейка, $U=1050$ В, $pH\sim 1$, добавка HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ;	[39]
		Проточная ячейка, $U = 1050$ В, $pH \sim 1.7$, ток – 50 мА;	[17]
		Проточная ячейка, атмосфера He, $I=40$ мА, среда 0,1 моль/л HCl ;	[46]
		Барьерный разряд переменного тока, объем раствора 80 мкл, $pH\sim 0$, $P=18$ Вт;	[56]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1100$ В, скорость раствора 2 мл/мин, кислая среда (добавка HNO_3 , HCl , глицерина и аскорбиновой кислоты);	[48]
		Разряд постоянного тока, ввод раствора через микрокапилляр, скорость поступления раствора 1.75-3.00 мл/мин, $I=45-70$ мА, среда 0,1М растворы HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ;	[52]
		Разряд переменного тока, $P=500$ Вт, $pH\sim 1.0$ (добавка HNO_3);	[60]
		Разряд постоянного тока, $U=1000 - 1100$ В, среда –0.1М HNO_3 ;	[61]
		Разряд постоянного тока, мощность 300 Вт, ток 45-70 мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, $pH = 1$ (добавка HNO_3);	[44]
		Разряд постоянного тока, $I=75$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 ;	[58]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag, He, скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $pH\sim 1$ (добавка HCl);	[51]

K I	766.5	Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор H_2SO_4 с добавками Na, K, $I=340$ мА, $U=870$ В	[35]
Li I	670.8	Проточная ячейка, атмосфера He, $I=40$ мА, среда 0,1 моль/л HCl;	[46]
		Диафрагменный разряд постоянного тока, $I=80-200$ мА, $U=650$ В, в среде 0,1 М HNO_3 ;	[36]
		Разряд постоянного тока, $P=70$ Вт, $I=35-90$ мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, $pH = 1.0$ (HNO_3);	[43]
		Разряд постоянного тока, $U=1000 - 1100$ В, среда -0.1 М HNO_3 ;	[62]
		Разряд постоянного тока, $P=300$ Вт, $I=45-70$ мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, $pH=1$ (добавка HNO_3);	[44]
Li I	285.2	Разряд постоянного тока, $I=75$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 ;	[58]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag, He, скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $pH\sim 1$ (добавка HCl);	[51]
		Микроразряд постоянного тока в потоке Ag, $P=1$ Вт;	[45]
	285.2	Проточная ячейка, $U=1050$ В, $pH\sim 1$, добавка HNO_3 , HCl и H_2SO_4	[39]
Mg	285.2	Проточная ячейка, атмосфера He, $I=40$ мА, среда 0,1 моль/л HCl;	[46]
Mg II	280.3	Проточная ячейка, $U = 1050$ В, $pH \sim 1.7$, ток – 50 мА;	[17]
Mg I	285.2	Разряд постоянного тока, $I=55$ мА, $U=780$ В, скорость раствора 1 мл/мин, среда 0.2 М HNO_3 ;	[50]
		Разряд постоянного тока, $U = 1000 - 1100$ В, среда -0.1 М HNO_3 ;	[62]
		Разряд постоянного тока, $P=300$ Вт, $I=45-70$ мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, $pH=1$ (добавка HNO_3);	[44]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3 ;	[40]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% HCOOH , скорость раствора 1.8 мл/мин;	[41]
		Микроразряд постоянного тока в потоке Ag, $P=1$ Вт;	[45]
		Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1100$ В, скорость раствора 2 мл/мин, кислая среда (добавка HNO_3 , HCl, глицерина и аскорбиновой кислоты);	[48]
		Разряд переменного тока, $P=500$ Вт, $pH\sim 1.0$ (добавка HNO_3);	[61]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ag, He, скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $pH\sim 1$ (добавка HCl)	[51]

Na I	589.6	Проточная ячейка, U=1050 В, pH~1, добавка HNO ₃ , HCl и H ₂ SO ₄ ;	[39]
		Проточная ячейка, U=1050 В, pH~1.7, I=50 мА;	[17]
		Проточная ячейка, атмосфера He, I=40 мА, среда 0,1 моль/л HCl;	[46]
		Разряд с вводом раствора через капилляр, U~ 1000 В, добавка лимонной кислоты и ЭДТА;	[54]
		Барьерный разряд переменного тока, объем раствора 80 мкл, pH~0, P=18 Вт;	[56]
		Разряд постоянного тока, P=70 Вт, I=35-90 мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, pH=1.0 (HNO ₃);	[43]
		Разряд постоянного тока, I=65 мА, U=1100 В, скорость раствора 2 мл/мин, кислая среда (добавка HNO ₃ , HCl, глицерина и аскорбиновой кислоты);	[48]
		Разряд переменного тока, P=500 Вт, pH~1.0 (добавка HNO ₃);	[61]
		Разряд постоянного тока, U =1000 – 1100 В, среда –0.1М HNO ₃ ;	[62]
		Разряд постоянного тока, I=75 мА, U=1000 В, добавка 0.1 М HNO ₃ ;	[58]
		Разряд постоянного тока, ввод раствора через капилляр, U=3 кВ, среда 0.1 М HNO ₃ ;	[53]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ar, He, скорость раствора 1.2 мл/мин, U=1500 В, I=45 мА, pH~1 (добавка HCl);	[51]
		Микроразряд постоянного тока в потоке Ar, P=1 Вт;	[45]
		Диафрагменный разряд постоянного тока, P=300 Вт, растворы NaCl, NaBr, NaNO ₃ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₂ SO ₄	[41]
		Диафрагменный разряд постоянного тока, P=90-300 Вт, раствор NaCl;	[33]
Na I	588.9	Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор H ₂ SO ₄ с добавками Na, K, I=340 мА, U=870 В;	[34]
		Диафрагменный разряд постоянного тока, раствор HNO ₃ с добавками Na, Li, I=98 мА, U=650 В	[35] [36]
		Разряд постоянного тока, P=300 Вт, I=45-70 мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, pH=1 (добавка HNO ₃)	[44]
Ni I	232	Разряд постоянного тока, I=55 мА, U=780 В, скорость раствора 1 мл/мин, среда 0.2 М HNO ₃ ;	[50]
Ni I	341.5	Проточная ячейка, U = 1050В, pH ~ 1.7, ток – 50 мА;	[17]

Ni I	341.5	Разряд постоянного тока, $I=65$ мА, $U=1000$ В, скорость раствора 1.8 мл/мин, добавка 0.25 М HNO_3 ;	[40]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% HCOOH , скорость раствора 1.8 мл/мин	[41]
Pb I	368.3	Разряд постоянного тока, $P=300$ Вт, $I=45-70$ мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, $\text{pH}=1$ (добавка HNO_3);	[44]
		Разряд постоянного тока, $U=1030 - 1100$ В, скорость потока раствора 1.5-3.5 мл/мин, $\text{pH}\sim 1$ (добавка HNO_3 и ПАВ);	[54]
	405.8	Проточная ячейка, $U=1050$ В, $\text{pH}\sim 1$, добавка HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ;	[39]
		Проточная ячейка, $U = 1050$ В, $\text{pH} \sim 1.7$, ток – 50 мА;	[17]
		Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, $P\sim 300$ Вт, ввод раствора через капилляр, $\text{pH}=0.7$ (добавки HNO_3 , HF);	[47]
	406.7	Разряд постоянного тока, $P=70$ Вт, $I=35-90$ мА, скорость раствора 1.5-3.8 мл/мин, $\text{pH} = 1.0$ (HNO_3);	[43]
		Разряд переменного тока, $P=18$ Вт, $U=3.7$ кВ, $\text{pH}\sim 1.0$ (добавки HNO_3 , CH_3COOH , HCOOH);	[42]
Rb I	780	Микроразряд постоянного тока в потоке Ag , $P=1$ Вт;	[45]
		Разряд постоянного тока, $I=70$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3 и 4% HCOOH , скорость раствора 1.8 мл/мин	[41]
Zn I	213.8	Разряд постоянного тока, $P=300$ Вт, $I=45-70$ мА, скорость раствора 2.0-3.2 мл/мин, $\text{pH}=1$ (добавка HNO_3);	[44]
		Разряд постоянного тока, $I=75$ мА, $U=1000$ В, добавка 0.1 М HNO_3	[58]
		Проточная ячейка, $U=1050$ В, $\text{pH}\sim 1.7$, $I=50$ мА;	[17]
		Барьерный разряд переменного тока, объем раствора 80 мкл, $\text{pH}\sim 0$, $P=18$ Вт;	[56]
		Разряд с вводом раствора через капилляр, $U\sim 1000$ В, добавка лимонной кислоты и ЭДТА;	[54]
		Разряд постоянного тока, $I=300$ мА, $P\sim 300$ Вт, ввод раствора через капилляр, $\text{pH}=0.7$ (добавки HNO_3 , HF);	[47]
		Разряд постоянного тока $I=70-110$ мА, $U=620-680$ В, ввод раствора через капилляр, $\text{pH}\sim 1.0$ (добавка HNO_3);	[49]
		Разряд постоянного тока, атмосфера Ar , He , скорость раствора 1.2 мл/мин, $U=1500$ В, $I=45$ мА, $\text{pH}\sim 1$ (добавка HCl)	[51]

Встречаются работы, в которых объектами эмиссионно-спектральных исследований являлись растворы, содержащие такие ионы как Cr [50, 53, 54], In [46, 62], Mn [17, 46], Se [40], Rh [63], Te [63], Tl [64]. Основной целью регистрации таких металлов являлась разработка аналитического метода детектирования ионов металлов в водных растворах посредством тлеющего разряда атмосферного давления.

Все авторы отмечают, что наибольшая интенсивность линий атомов металлов регистрируется вблизи электролитного катода, в то время как излучение атомов, относящихся к плазмообразующему газу, регистрируется вблизи анода. Большинство авторов отмечают, что появление излучения атома металла в спектрах излучения положительного столба тлеющего разряда имеет пороговый характер по току, давлению газа и по концентрации [17, 18, 23, 2, 29, 32, 34-36].

1.2.4. Концентрация электронов в положительном столбе

Прямые измерения плотности электронов были получены в работах Барина и Школьника [65] для разряда, горящего между двумя жидкими электродами. Авторами использовался метод измерения микроволнового поглощения. Значения составили $(4-7) \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

Другие авторы [12, 66, 67] измеряли плотность электронов по Штарковскому уширению линии водорода из серии Бальмера (H_{β}). Значения получились выше: $(5.5-9) \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ в прикатодной области [145, 128], и в анодной области $(1.5-4.5) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, в положительном столбе разряда рассчитанные значения достигали $2.5 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ [67]. При расчете не учитывали расширение Ван-дер-Ваальса, которое могло бы объяснить такие большие значения электронных плотностей.

Значения, полученные по уширению Штарка, значительно превышают оценки электронных плотностей, полученных из расчетов проводимости плазмы, для которых необходимы измерения плотности тока. Обычно, при оценках диаметра плазмы используют фотографии излучения плазмы. Это позволяет сделать только приблизительную оценку. В работе [68] оценили электронную плотность путем расчета проводимости плазмы (в однородной части положительного столба). Были получены значения в диапазоне $10^{18}-10^{19} \text{ м}^{-3}$ при тех же условиях, что и в исследованиях, представленных выше. Оценки электронных плотностей, сделанные в авторах работы [69] в прикатодной области, дают значения $2 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$ или меньше. Расчеты, выполненные в работах [70, 71] дают результаты в том же диапазоне. В работе [72] были сделаны

оценки концентрации электронов для тлеющего разряда, горящего между металлическим катодом и жидким анодом. Значение получилось $2.5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Из-за очень узких точек контакта плазмы на жидком катоде понятно, что усредненный по времени диаметр катода приводит к «оценке снизу» локальной плотности тока и, следовательно, «оценки снизу» электронной плотности. С этой точки зрения электронные плотности в однородном положительном столбе, оцененные по уширению Штарка, являются «оценками сверху».

В работе [37] по Штарковскому уширению сделали оценки концентрации электронов для импульсного подводного разряда. При напряжении 67-82 кВ значения оказались около $1 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

1.2.5. Температура газа

Как показано в ряде работ [8, 12, 69, 73], для получения колебательных и вращательных температур используются различные переходы (обычно N_2 (C–B) или ОН (A–X)) (таблица 1.3) [19, 26, 27, 68, 74]. Температура электронов для системы плазма раствор не измерялась. Некоторые исследователи используют метод соотношения линий атомов металлов или линий водорода для определения температуры возбуждения атомов [27, 37]. Но это не является температурой электронов.

Анализ опубликованных данных показывает, что оценки вращательной температуры, сделанные по интенсивностям гидроксил-радикалов оказываются выше, чем по молекулярному азоту. Повышенная температура вращения ОН по сравнению с N_2 может быть объяснена как проявление остаточной химической энергии от реакции образования молекулы в плазме [75] (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Вращательные, колебательные и температуры возбуждения в системе тлеющего разряда с жидким катодом

$T_{\text{rot}}^{\text{N}_2}$, К	$T_{\text{rot}}^{\text{OH}}$, К	T_{vib} , К	T_e , К	Лит.
1800		3900		[21]
1500-3500	900			[19]
1800		2600		[76]
1570		3200		[77]
2500-2750	3200-3750			[12]
1500-2100				[26]
	347-5000			[74]

Окончание таблицы 1.3

	4000		5500	[27]
2600		2700		[78]
4200		3200		[10]
	800			[34]
	500-900			[33]
			15000	[37]
1600		4800-5700		[38]
1500-2000	2500	3200		[79]

1.2.6. Влияние растворителя и растворенного вещества на характеристики плазмы

В отличие от системы классического тлеющего разряда с металлическими электродами при пониженном давлении? температура газа не увеличивается с ростом полной вложенной энергии. Это объясняется следующим. Известно, что температура газа зависит от плотности тепловой энергии:

$$T = f(j, E, \delta),$$

где j – плотность тока, а δ – доля энергии, переходящая в тепло в случае электронов. Она зависит от функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), т.е. от состава плазмы. Когда ток разряда увеличивается, величина плотности тока не следует тем же путем из-за специфической особенности нормального разряда. Причиной этого является то, что увеличение тока разряда приводит к пропорциональному увеличению площади катодного пятна. И как результат, произведение плотности тока на напряженность поля уменьшается с увеличением тока разряда, это значит, что величина δ должна увеличиваться. Следовательно, ФРЭЭ возможно меняется из-за изменения состава зоны плазмы. Это подтверждается изменением параметра E/N [10]. Известно, что приведенная напряженность поля является параметром, который определяется балансом между скоростями образования и гибели заряженных частиц.

При приложении напряжения между раствором электролита и металлическим анодом в газовой фазе, достаточного для пробоя газоразрядного промежутка, зажигается разряд. Начальный состав газовой фазы включает воздух (или другой плазмообразующий газ) с парами воды. Давление паров воды во многом определяется начальной температурой системы. Именно в этот начальный период устанавливаются напряженность поля в столбе и катодное падение потенциала. Последние определяются коэффициентом

эмиссии электронов из раствора под действием бомбардировки, образующимися в плазме начального химического состава ионами, и процессами ионизации путем электронных ударов основных компонентов исходной газовой фазы. Зажигание разряда инициирует начало переноса компонентов раствора (летучих и нелетучих) в газовую фазу, что меняет химический состав газовой фазы и, следовательно, условия баланса зарядов в плазме и её свойства. Поскольку горение разряда приводит к изменениям в химическом составе раствора, то в процессе горения также может меняться и коэффициент эмиссии электронов из жидкого катода.

Аналогичным образом взаимосвязанные изменения свойств границы раздела фаз плазма – раствор и характеристик плазмы должны наблюдаться при целенаправленных изменениях состава и свойств раствора.

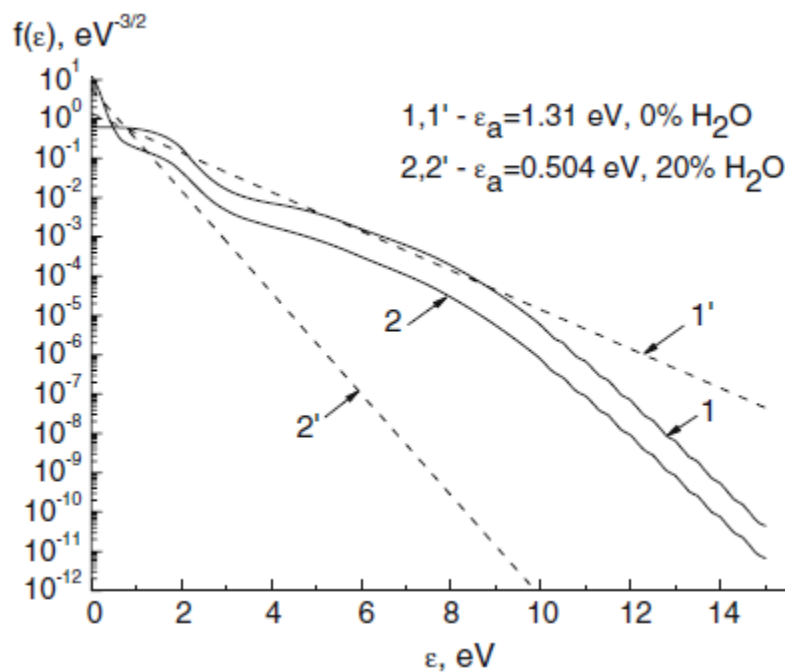
Атомы щелочного металла имеют почти втрое меньшую энергию ионизации и в несколько раз большее сечение ионизации, чем молекулы воды (таблица 1.4). Это должно привести к константе скорости ионизации атомов щелочного металла на порядки величины превышающей константу скорости ионизации молекул воды. Это значит, что вклад ионизации щелочного металла в общую скорость ионизации может быть большим даже при относительно мягких условиях разряда (разбавленные растворы, малые токи).

Таблица 1.4 Энергии и сечения ионизации в максимуме для молекулы воды и атомов щелочных металлов [80].

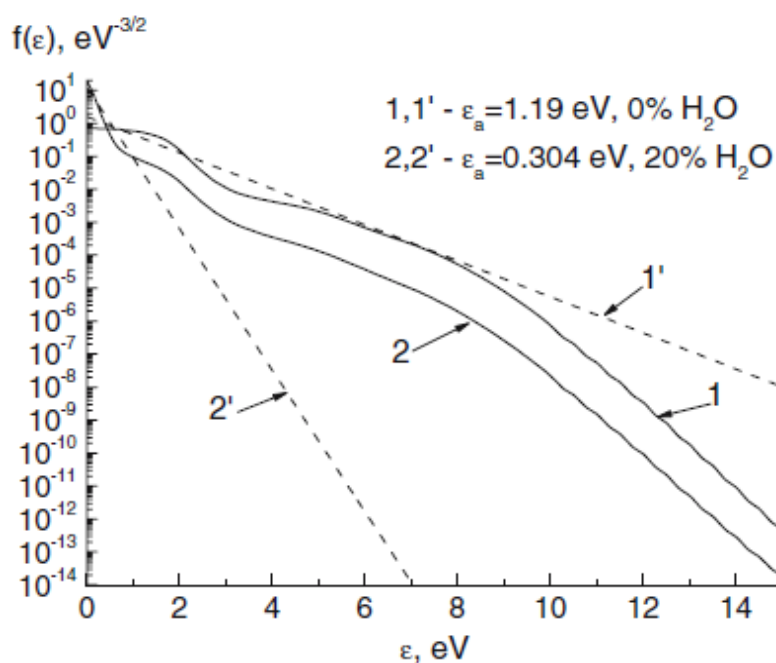
	H ₂ O	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_i, \text{эВ}$	12.6	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89
$Q_i, 10^{-16} \text{ см}^2$	2	4.2	4.2	8.7	14	12

Основная проблема при вычислении функции распределения электронов по энергиям заключается в неизвестной величине содержания паров воды в зоне плазмы. Были сделаны вычисления ФРЭЭ для плазмы тлеющего разряда, содержащей 0 и 20% водяных паров (рис. 1.6). В области медленных электронов функция распределения близка к Максвелловской. Основное различие наблюдается в области быстрых электронов. Появление паров воды значительно снижает долю быстрых электронов. Это происходит вследствие того, что у молекул воды сечение соударения много больше, чем у других компонентов газовой плазмы. Кроме того, константы скорости для процессов с низкой пороговой энергией (возбуждение колебательных уровней) слабо зависят от вида ФРЭЭ, что, таким образом, дает дрейфовую скорость электронов. Упругие соударения и возбуждение колебательных уровней являются основными процессами, определяющими

ФРЭЭ при данных условиях эксперимента. До 95% энергии электрического поля расходуется на процессы возбуждения посредством электронных ударов из молекулярного основного состояния до колебательных уровней.



а



б

Рис. 1.6. Вид функций распределения электронов по энергиям при $I=15 \text{ mA}$ (а) и $I=30 \text{ mA}$ (б) [10]

Рыбкин и сотр. [81-84] расчетными методами показали, что добавка воды (от 0 до 0.2 долей) меняет вид функции распределения электронов по энергиям. Более сильное влияние оказывается на скорость дрейфа и концентрацию электронов (рис. 1.7): увеличение мольной доли H_2O приводит к росту концентрации и снижению скорости дрейфа [81].

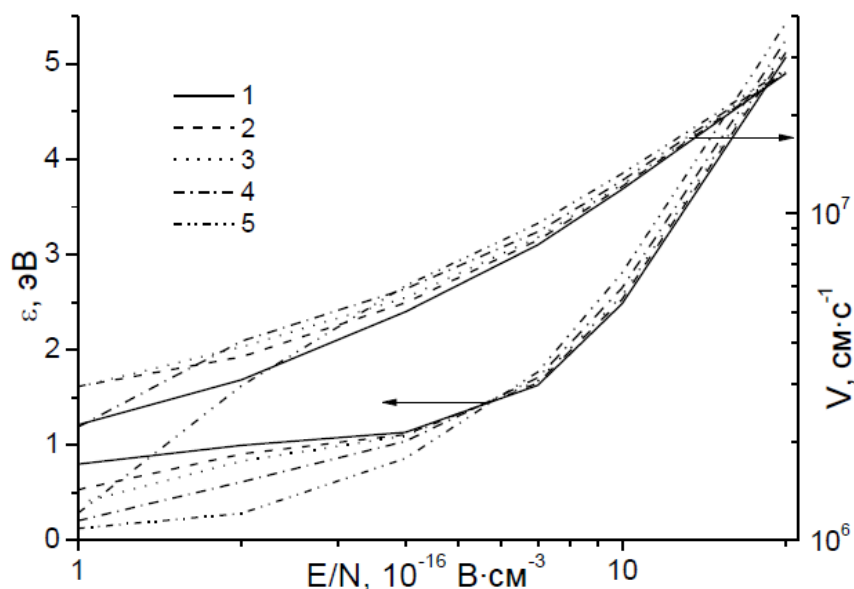


Рис. 1.7. Зависимость средней энергии электронов ε и скорости их дрейфа (V) от приведенной напряженности поля (E/N) при разном содержании паров воды: 1-5 – содержание паров воды 0, 3, 5, 10 и 20% соответственно [81]

Увеличение концентрации растворенного вещества (ионов металла) приводит к снижению приведенной напряженности поля [83]. В свою очередь это вызывает изменение ФРЭЭ: снижается доля высокоэнергетических электронов ($\sim 20\%$). Одновременно с этим приблизительно на 25% снижается скорость дрейфа электронов, а их концентрация уменьшается (рис. 1.8).

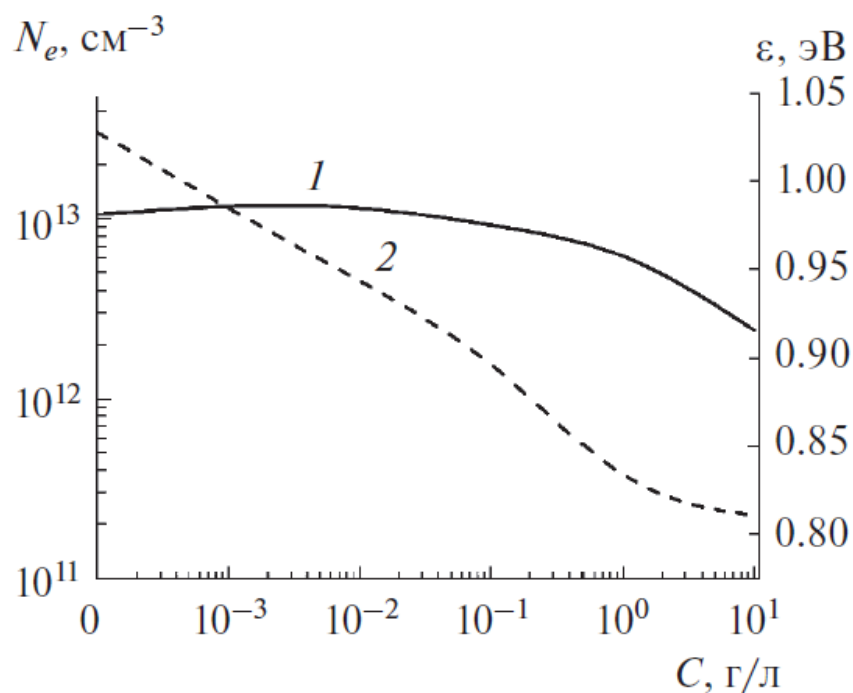


Рис. 1.8. Зависимости концентрации электронов (1) и средней энергии электронов (2) от концентрации раствора катода [83]

1.3. Химическое действие плазмы на жидкие электроды. Генерация химически активных частиц в растворе

Все химические процессы, протекающие в жидкой фазе при действии плазмы газового разряда, являются следствием взаимодействия растворенного вещества с продуктами неравновесной диссоциации молекул воды: гидратированным электроном, радикалами $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, ионной пары $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^-$, синглетного кислорода, продуктов их димеризации: H_2 , H_2O_2 , O_2 и т.д.

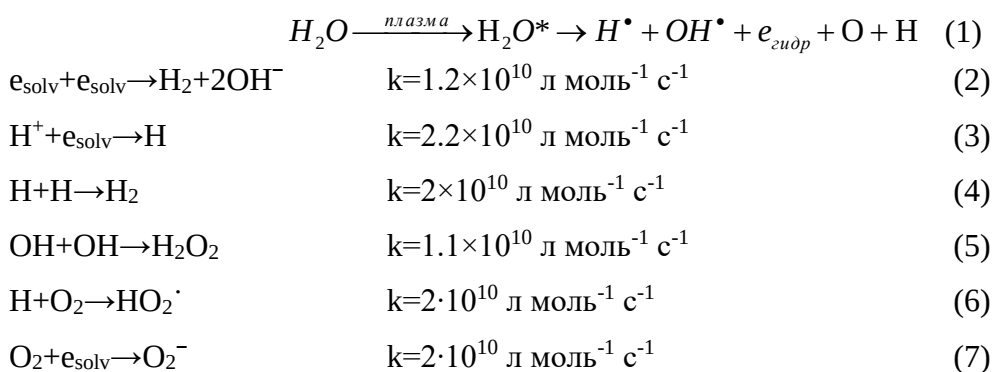
1.3.1. Механизм активации

В случае тлеющего разряда, при энергиях ионов, соответствующих экспериментальным значениям катодного/анодного падений потенциала, глубина их проникновения в объем раствора очень мала. Линейная потеря энергии при этом может составить около $10 \text{ эВ}/\text{\AA}$ [85], что ограничивает область воздействия глубиной в несколько десятков ангстрем.

В качестве первичных взаимодействий инжектируемых в раствор ионов будут ионизация, диссоциация и перезарядка с участием молекул растворителя (воды).

Ионизация	$H_2O \rightarrow e + H_2O^+ \rightarrow OH + H_3O^+$
	$H_2O \rightarrow e + H_2O^+ \rightarrow H + OH^-$
Активация	$H_2O^\bullet \rightarrow OH + H$
Перенос заряда	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow OH + H_3O^+$

В итоге процесс активации и образования химически активных частиц можно записать следующим образом:



Основными первичными активными частицами являются $e_{\text{сolv}}$, радикалы H, OH, среди вторичных активных частиц выделяют O_3 , H_2O_2 радикальную пару HO_2/O_2^- . Радиационно-химические выходы активных частиц представлены в таблице 1.5 [85, 86].

Таблица 1.5. Выходы активных частиц при радиолизе водных растворов (частиц/100 эВ)

pH	$e_{\text{сolv}}$	H	OH	H_2O_2
2	2.6	3.65	2.95	0.8
7	2.58	0.55	2.5	0.72
10	2.6	0.52	2.6	0.65

Время жизни этих частиц около от 1 нс до 0.1 мкс (в зависимости от вязкости раствора) [86]. Это так называемые короткоживущие активные частицы. Эти частицы реагируют между собой и с другими активными частицами с образованием более стабильных соединений, таких как H_2O_2 , H_2 , O_2 и др. Время жизни этих активных частиц может достигать нескольких дней, в зависимости от условий.

1.3.2. Короткоживущие активные частицы

Гидратированный электрон ($e_{\text{сидр}}$)

Гидратированный (иногда встречается обозначение сольватированный) электрон является сильным восстановителем ($E_0 = -2.9$ В). Время жизни составляет 20 мкс. Впервые был детектирован Бэгом и Хартом в 1962 г. при облучении воды быстрыми электронами

[87]. Активная частица имеет широкую полосу поглощения с максимумом 720 нм ($\epsilon=19000$ л моль⁻¹ см⁻¹). В УФ области частица имеет еще одну полосу поглощения с максимумом $\lambda<188$ нм ($\epsilon=3000$ л моль⁻¹ см⁻¹) [88].

Гидратированный электрон быстро реагирует со многими веществами, в том числе и с другими продуктами разложения воды. Реакции, в которых он принимает участие, делятся на три основные группы: а) присоединение к ионам, так называемое обычное восстановление; б) присоединение к нейтральным молекулам, с образованием отрицательного иона; и в) диссоциативное присоединение. Такое присоединение происходит с любыми веществами – донорами протонов, например с H₂O, H₂S, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, недиссоциированными кислотами. Если анион является сильным окислителем, то протекает реакция восстановления этого аниона (MnO₄⁻, CrO₄²⁻) [85, 86].

Атомарный водород

Атом Н также является восстановительной частицей ($E_0=-2.3$ В) в кислых растворах. В этих условиях атом водорода образуется в результате реакции гидратированного электрона с ионом водорода. Атомарный Н является восстановителем для ионов некоторых металлов, окислительно-восстановительные потенциалы которых менее отрицательны его собственного (Fe²⁺, Cu²⁺, Ce⁴⁺). По отношению к некоторым металлам атом водорода проявляет окислительные свойства (Fe³⁺, Ti³⁺, Cr²⁺, U³⁺, V²⁺, I⁻). С органическими соединениями атомарный водород участвует в реакциях отщепления водорода от насыщенных связей и в реакциях присоединения атома водорода к ненасыщенным связям [86].

Прямым методом регистрировать его сложно, так как максимум полосы поглощения находится в УФ области (188 нм) [88]. Поэтому для оценки выходов атомарного водорода также используются физико-химические методы регистрации, основанные на методе ловушек.

Гидроксил-радикал

Основными окислительными агентами в водных растворах при неравновесной диссоциации являются ОН-радикалы. Окислительный потенциал составляет $E_0=2.7$ В при pH<7 и $E_0=1.9$ В при pH>7. В реакциях с неорганическими соединениями гидроксил-радикал участвует в реакциях передачи электрона, с образованием гидроксил-иона, присоединения (реакции с оксидами азота, HCN, галогенид-оны) и отщепление атома водорода (реакции с аммиаком, гидразином, кислыми анионами, недиссоциированными кислотами). С органическими соединениями ОН радикалы вступают в реакции

присоединения к ненасыщенным углеводородам и в реакции отщепления водорода от насыщенных связей.

Радикал имеет полосу поглощения с максимумом в области 235-240 нм ($\epsilon=540$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (рис. 1.9а) [88]. Прямая фотометрическая регистрация гидроксил-радикалов возможна, но при интерпретации спектров поглощения необходимо принимать во внимание, что в данной области спектра также имеют свои полосы поглощения кислородсодержащие вторичные активные частицы H₂O₂ (рис. 1.9а), O₃ (рис. 1.9б), а также радикальная пара HO₂·/O₂⁻, свойства которой будут описаны ниже.

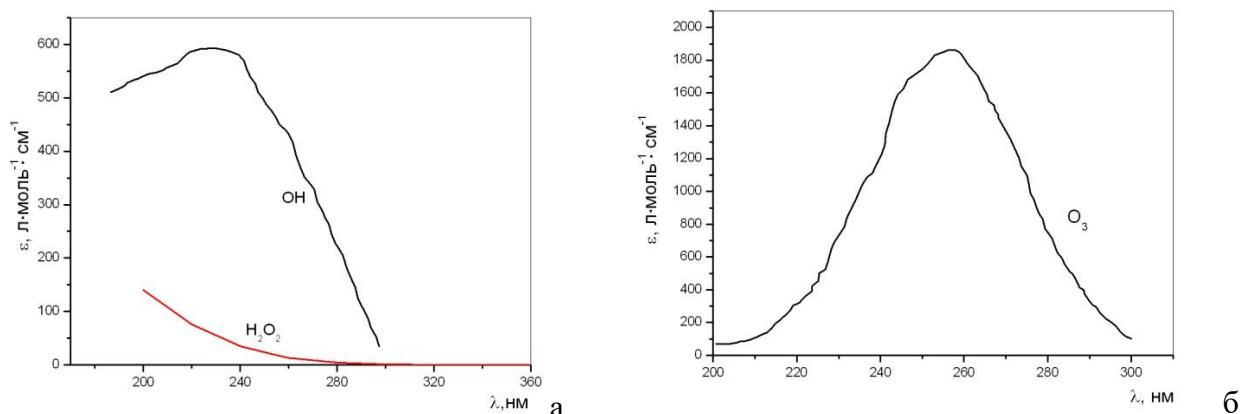


Рис. 1.9. Спектры оптического поглощения OH [88] и H₂O₂ [89] (а) и озона (б) [90, 91] в воде

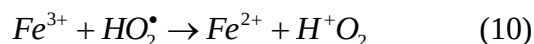
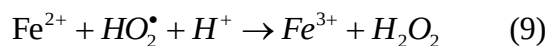
Радикальная пара HO₂·/O₂⁻

Имеется ряд работ по оценкам скоростей генерации и энергетическим выходам радикальной пары HO₂·/O₂⁻ в качестве вторичной активной частицы в условиях неравновесных воздействий [92]. Согласно данным радиационной химии, HO₂·/O₂ является одной из вторичных активных частиц. Окислительно – восстановительный потенциал пары составляет E₀=1.7/-0.33 В, соответственно. Это означает, что радикал HO₂· менее сильный окислитель, чем гидроксил-радикал, а O₂⁻ существенно менее сильный восстановитель, чем атомарный водород. Радикальная пара образуется в результате быстрых реакций между первичными активными частицами (реакции 3, 6, 7). Пара находится в равновесии:



В кислой среде равновесие смещается влево и в химических превращениях участвует радикал HO₂·, а в щелочной среде – O₂⁻. В зависимости от условий, HO₂· может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Так в сильноокислой

среде протекает реакция окисления иона Fe^{2+} радикалом $HO_2^\bullet$ (реакция 9), а в слабощелочной среде протекает реакция восстановления Fe^{3+} (реакция 10).



Методами импульсного радиолиза было установлено, что радикал HO_2 имеет полосу поглощения с максимумом на длине волны 225 нм ($\epsilon=1400$ л моль⁻¹ см⁻¹) при pH 1.5 в растворе $HClO_4$; а радикал O_2^- - $\lambda_{max}=245$ нм ($\epsilon=2350$ л моль⁻¹ см⁻¹) при pH 10.5 в растворе 0.01М формиата натрия [92] (рис. 1.10).

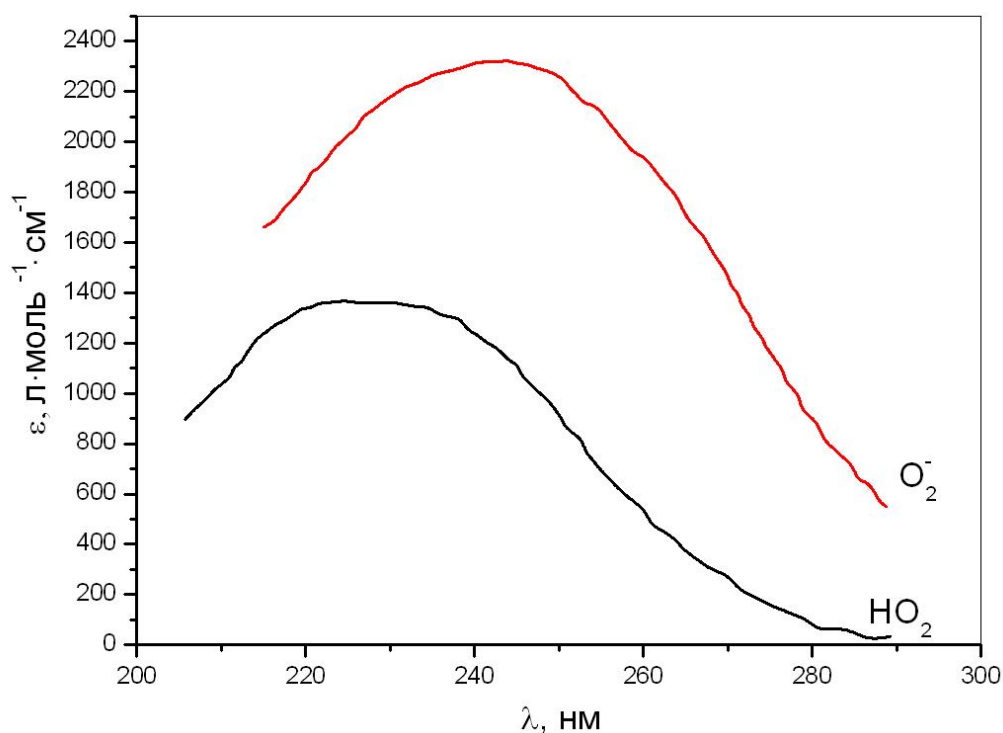


Рис. 1.10. Спектр поглощения $HO_2^\bullet$ в растворе $HClO_4$ (pH1.5) и O_2^- в растворе формиата натрия, содержащим 10^{-4} М ЭДТА (pH10.5) [92]

1.3.3. Долгоживущие активные частицы

Пероксид водорода

Пероксид водорода является очень стабильной активной частицей, которая рассматривается как продукт димеризации гидроксил-радикалов, обладающей окислительными свойствами. Несмотря на это, реакция димеризации гидроксил-радикалов не является основным каналом образования пероксида водорода в жидкой фазе [93, 94]. В работе Хе и сотр. была высказана гипотеза о том, что часть молекул H_2O_2

образуется в жидкой фазе, а часть в газовой (зона плазмы), которая затем проникает в раствор и сольватируется [95].

Нитрит/нитрат ионы

При воздействии на растворы неравновесной плазмы в контакте с воздухом, в растворе регистрируется присутствие нитрит/нитрат ионов, которые образуются путем взаимодействия с водной основой окислов азота. Появление нитрит/нитрат ионов в водных растворах вызывает подкисление раствора, изменение его электропроводности. В условиях плазменно-растворных систем было установлено, что первоначально в растворе образуются нитрит-ионы, которые, затем, окисляются до нитрат-ионов. Характерной реакцией на присутствие нитритов в растворе является появление синей окраски раствора дифениламина в кислой среде (рис. 1.11) [25].

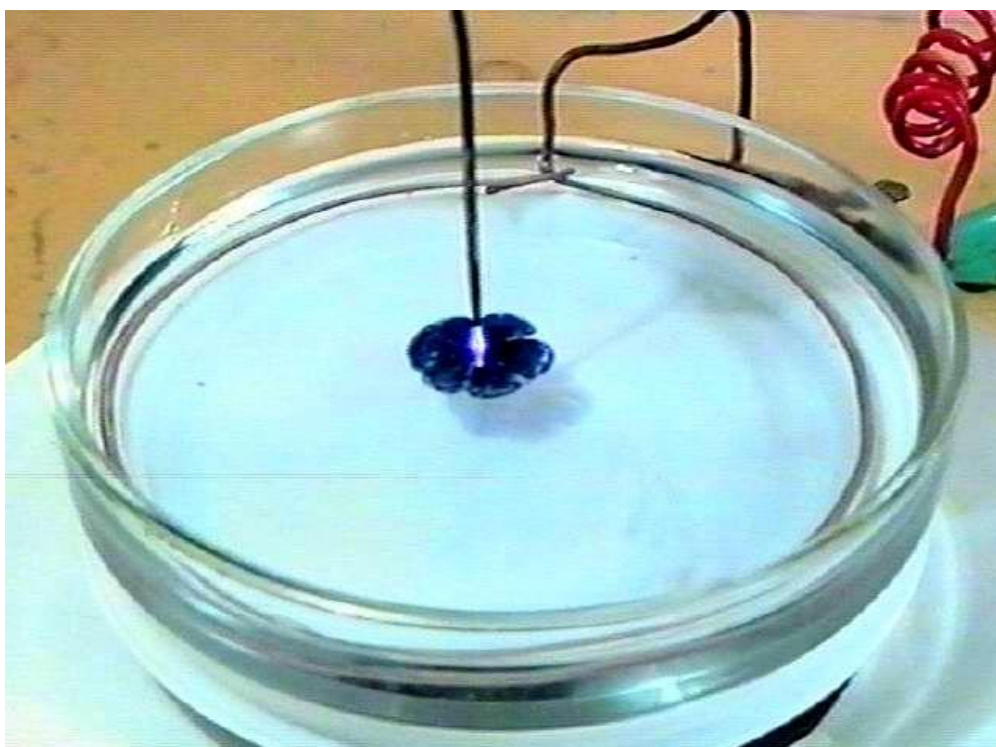


Рис. 1.11. Визуализация процесса окисления раствора дифениламина в H_2SO_4 (конц.) при воздействии тлеющего разряда, возбуждаемого в атмосфере воздуха при нормальных условиях [25]

Пероксонитрит-ион

При изучении кинетики накопления активных частиц в растворе, в основном H_2O_2 и нитрит/нитрат ионов, было отмечено, что низкие концентрации пероксида водорода сопровождаются высокими значениями концентрации азотсодержащих активных частиц.

Это объяснили взаимодействием между пероксидом водорода и нитрит-ионами по реакции (11), в результате которой образуется пероксиазотная кислота [96].



Данное соединение нестабильно в кислой среде и разлагается на гидроксил-радикал и оксид азота NO_2 или трансформируется в более устойчивое соединение – нитрат-ион. При pH 7.4 пероксинитрит-ион имеет время жизни около 1 с, что позволяет ему диффундировать в объем раствора [97-99].

1.4. Методы регистрации и ловушки активных частиц в растворах

Имеются различные методы регистрации активных частиц в жидкости, среди которых выделяют две основные группы: прямые методы анализа и непрямые методы. В условиях радиационной химии применяются, в основном, прямые методы [80, 81].

1.4.1. Прямой метод оптической регистрации

В условиях плазменно-растворных систем прямой метод детектирования активных частиц основан на регистрации УФ спектров поглощения растворов. В работе [100] изучали образование гидроксил-радикалов в растворе непосредственно под зоной плазмы, используя ультрафиолетовую спектроскопию. В качестве растворов использовались биологическая среда DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) и фосфатный буфер. Авторы работ [101, 102] для детектирования гидратированных электронов в водном растворе использовали абсорбционную спектроскопию с полным внутренним отражением. В экспериментах использовался тлеющий разряд с металлическим катодом и водным анодом. В этом случае поверхность раствора бомбардируется электронами, которые, как было установлено авторами, сольватируются в тонком приповерхностном слое, толщиной 2.5 нм.

Трудность применения прямого метода детектирования активных частиц в жидкой фазе в плазменно-растворных системах заключается в динамической нестабильности поверхности раствора [6, 7]. С другой стороны, для регистрации требуется сложное оптическое оборудование, а для получения количественных данных, еще и калибровка этой системы. В силу этих обстоятельств чаще применяется метод химической дозиметрии.

1.4.2. Химическая дозиметрия

Непрямые методы регистрации основаны на введении в раствор иона-ловушки, который реагирует с активной частицей, образуя другое, легко регистрируемое соединение. Полученный продукт быстрой реакции можно регистрировать методами спектроскопии поглощения, жидкостной хроматографии высокого разрешения, флуоресцентной спектроскопии. Также, электронный парамагнитный резонанс также зарекомендовал себя как высоко чувствительный метод регистрации активных частиц [103, 104].

Аналитические методы

Среди первых методов детектирования продуктов реакций с участием активных частиц и ионов-ловушек стоит отметить титриметрический метод анализа.

Имеется небольшое количество работ, посвященных регистрации гидратированных электронов. Например, в работе [105] выход e_{solv} оценивали по образованию хлорид-ионов в растворе аналитическим методом. Полагая, что в процессе горения тлеющего разряда над поверхностью водного раствора хлоруксусной кислоты, сольватированный электрон захватывается молекулами хлоруксусной кислоты, с образованием хлорид-иона (реакция 12).



В некоторых работах содержание акцептора определялось до и после воздействия электрического разряда аналитическим методом [106-108] при воздействии на воду импульсным коронным разрядом. В качестве ловушки радикалов использовали раствор щавелевой кислоты. Несмотря на относительно низкую константу скорости реакции ($k \sim 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) выбор соединения авторы объясняют тем, что константа взаимодействия с озоном еще меньше ($k \sim 250 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Содержание щавелевой кислоты определялось титрованием с KMnO_4 по стандартной методике.

Спектрофотометрический метод

Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия поглощения является наиболее часто используемой техникой регистрации продуктов быстрых реакций с участием активных частиц и ионов-ловушек. Для применения такой техники регистрации обычно используются окрашенные соединения. Стоит отметить два случая:

1) в экспериментах используются окрашенные ионы-ловушки (гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия) [109, 110];

2) окрашенное соединение образуется в результате реакции с активной частицей. Приведем ряд примеров. В работе [111] регистрацию гидратированных электронов в условиях воздействия бесшумного барьерного разряда регистрировали по появлению в растворе аквапентацианоферратного комплекса, образующегося по реакции гидратированного электрона и гексацианоферрата (III) калия, и в присутствии NaN_3 дающего интенсивную полосу поглощения с максимумом при 560 нм ($\epsilon=1400$ л моль⁻¹см⁻¹). В качестве ловушки радикальной пары $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^-$ ряд авторов рассматривает соединение тетранитрометан (ТНМ) [112, 113]. При взаимодействии радикальной пары с ТНМ образуется окрашенное соединение ($\lambda=350$ нм, $\epsilon=15000$ л моль⁻¹ см⁻¹), образование которого можно регистрировать фотометрически.



В работе [114] впервые представлены результаты по применению УФ спектроскопии поглощения для регистрации пероксинитрит-иона в растворе фосфатного буфера (рН 12) при воздействии плазменной струи в гелии.

Флуоресцентный метод

Данный метод основан на регистрации продуктов быстрых реакций с акцептором, обладающих яркой флуоресценцией. В качестве ловушек используются ароматические органические соединения (в большинстве случаев, кислоты), которые при присоединении кислород-содержащей группы (-ОН, -ООН, О), образуют соединение, обладающее яркой флуоресценцией [115]. При возбуждении на определенной длине волны (в основном в УФ области) продукт реакции испускает излучение в более видимой области спектра. При малых содержаниях флуорофора интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна его концентрации. Линейность зависимости позволяет количественно определить содержание продукта быстрой реакции с радикалами.

Как и в случае спектрофотометрического анализа, при выборе ловушки стоит учитывать побочные процессы с участием выбранного соединения. Так, первоначально в качестве флуоресцентной ловушки гидроксил-радикалов использовался раствор кумарин-3-кислоты [116, 117]. В основном состоянии этот кумарин не флуоресцирует, но при взаимодействии с ОН-радикалами образуется 7-гидроксикумарин-3-кислота ($\lambda_{\text{возб}}=396$ нм, $\lambda_{\text{исп}}=450$ нм). Позднее независимые исследования с использованием жидкостной хроматографии было доказано, что в реакции кумарин-3-кислоты с ОН-радикалами наряду с 7-гидроксикумарин-3-кислотой образуются и другие гидроксикумарины, которые

не являются флуорофорами в данных условиях, но также образуются в результате взаимодействия с гидроксил-радикалами [118]. Выход флуорофора составляет только 6.1%. Поэтому, авторы работы считают, что данный реагент можно использовать только для качественного, но не количественного определения ОН-радикалов.

Водный раствор триптофана также рассматривают в качестве флуоресцентного индикатора кислород-содержащих активных частиц, образующихся в жидкой фазе. Согласно данным фотохимических исследований [119] при взаимодействии с гидроксил-радикалом триптофан (Тгр) образует 5-гидрокситриптофан ($\lambda_{\text{возб}}=315$ нм, $\lambda_{\text{исп}}=335$ нм). Константа скорости процесса составляет $k=(1.1\pm0.3) \times 10^{10}$ л моль⁻¹ с⁻¹. Авторы работы [120] регистрируя убыль флуоресценции основного раствора триптофана, полагали, что разрушение происходит при взаимодействии с HO₂[·] радикалом. С учетом того, что константа скорости взаимодействия HO₂[·] радикала с триптофаном составляет всего 25 л моль⁻¹ с⁻¹ [94], то полученные авторами оценки выходов активных частиц отнесутся к выходам гидроксил-радикалов.

Наиболее часто используется терефталевая кислота в качестве ловушки гидроксил-радикалов. Данное соединение в качестве маркера на ОН-радикалы было предложено использовать в 60-е гг. 20 века [121]. Экспериментально было установлено, что ОН-радикалы взаимодействуют с молекулами терефталевой кислоты с образованием 2-гидрокситерефталата, имеющего сильную флуоресценцию ($\lambda_{\text{возб}}=310$ нм, $\lambda_{\text{исп}}=425$ нм) [122]. Значение константы скорости взаимодействия терефталевой кислоты и гидроксил-радикала оказалось равным $k=3.3 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹. Было установлено, что на протекание реакции не оказывает влияния присутствие других активных кислородсодержащих частиц (O₂⁻, HO₂[·], H₂O₂).

Жидкостная хроматография

При использовании органических соединений в качестве ловушек активных частиц применяют метод жидкостной хроматографии. В основе метода лежит применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения смеси органических кислот. Идентификацию и количественное определение проводят с использованием спектрофотометрического детектора.

В качестве ловушек используют различные органические соединения. Так, например, в работе [123] раствор малеиновой кислоты использовали для оценки выходов атомарного водорода. Образующуюся янтарную кислоту регистрируют методом жидкостной хроматографии. Авторы делают поправку на то, что малеиновая кислота

взаимодействует не только с атомарным водородом, но и с радикалами OH с образованием яблочной кислоты ($k=6 \times 10^7$ л моль⁻¹ с⁻¹) [124].

Была подробно рассмотрена возможность использования в качестве ловушки OH радикалов диметилсульфоксида (ДМСО) [125]. Определение основано на предположении о протекании быстрых реакций (14-16). ДМСО взаимодействует с OH радикалом с образованием метил-радикала и метилсульфоновой кислоты (реакция 14). В присутствии кислорода в растворе метил-радикал окисляется до формальдегида (реакция 15), который регистрируется методами жидкостной хроматографии и УФ-видимой спектроскопии (360 нм).



Электронный парамагнитный резонанс

В последнее время все чаще в литературе встречается упоминание об использовании электронного парамагнитного резонанса как метода ловушек (Electron Paramagnetic Resonance spin-trapping) [126]. Применяется для обнаружения короткоживущих активных частиц, в основном, радикалов, с использованием специальных соединений – ловушек. Спиновые ловушки представляют собой соединения, которые ковалентно реагируют с высокопереходными свободными радикалами с образованием относительно стабильных, устойчивых спиновых аддуктов, которые также обладают спектрами парамагнитного резонанса, обнаруживаемыми с помощью спектроскопии ЭПР [126].

В качестве спиновых ловушек используют 5,5-диметил-1-пирролин N-оксид (DMPO) для регистрации OH радикалов и O₂⁻ иона [127-129], железо-нитрозильные комплексы для регистрации NO [130], 5-диэтоксифосфорил-5-метил-1-пирролин N-оксид (DEPMPO) для обнаружения H радикалов [131].

Данный метод регистрации короткоживущих частиц применяется, в основном, при изучении воздействия низкотемпературной плазмы на биологические объекты. Данный метод имеет свои ограничения, которые отражаются в сложном оборудовании и в высоких ценах на химические соединения – спиновые ловушки. Также стоит отметить сложность в получении количественных данных из-за сложности проведения калибровки.

1.4.3. Энергетические выходы короткоживущих активных частиц

В таблице 1.6 собраны опубликованные данные по выходам активных частиц при воздействии низкотемпературной плазмы на водные растворы. Энергетические выходы выражаются как число активных частиц (атомов, радикалов, молекул), образующихся на 100 эВ вложенной энергии. Оценки числа частиц оцениваются по скоростям генерации активных частиц. Например, численные значения скоростей генерации гидроксил-радикалов варьируются в диапазоне $10^{-10} - 10^{-5}$ моль $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$. Такой широкий диапазон значений объясняется выбором различной природы ловушки (и как следствие, метод регистрации), типом разряда (вложенной энергии), условиями экспериментов.

Таблица 1.6. Энергетические выходы (G), предельные концентрации ($C_{\text{пред}}$) и скорости генерации (g) активных частиц в водных растворах при действии различных типов неравновесного воздействия.

Частица	G, частиц /100 эВ	$C_{\text{пред}}$, моль/л	g, моль $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$	Условия эксперимента	Лит.
$e_{\text{гидр}}^-$	0,016	10^{-4}		Тлеющий разряд, I=50 мА, U=500 В, P=50-150 торр, раствор H_2SO_4	[105]
	0,06		6.7×10^{-8}	Барьерный разряд, I=1 мА, U=15 кВ, t=15 мин, раствор 5 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4]$ pH 12, атмосфера Ar	[111]
	$(2,1-4,5) \cdot 10^{-2}$			Коронный разряд, в растворе, U=25-40 кВ, t=500 нс, f=60 Гц, раствор фенола с N_2O	[132]
$\text{H}\bullet$	5×10^{-3} (Ar) 8×10^{-3} (He)	0.7×10^{-3} 1.2×10^{-3}		Барьерный разряд, I=1 мА, U=15 кВ, t=15 мин, раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ атмосфера Ar, He	[133-135]
	2.2			Анодный контактный тлеющий разряд, I=35 мА, U=450 В, P=1 атм., раствор 0.02M K_2SO_4	[136]
	3.2×10^{-3}	8.5×10^{-4}	1.3×10^{-6}	Контактный тлеющий разряд, I=220 мА, U=480-600 В, раствор 10 мМ малеиновой кислоты	[123]
	$2 \cdot 10^{-4}$			Микроволновой разряд, атмосфера H_2 , Ar, раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, T=3-4°C	[110]
$\text{OH}\bullet$	0.16			Анодный контактный тлеющий разряд, I=30 мА, U=430 В, t=2,5 мин, раствор 6-60 мМ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	[137]
	0.036			Анодный контактный тлеющий разряд, I=30 мА, U=430 В, t=2,5 мин, раствор 6-60 мМ CeSO_4	[138]
	6.2×10^{-3}	1.7×10^{-4}	3×10^{-6}	Контактный тлеющий разряд, I=220 мА, U=480-600 В, раствор 10 мМ малеиновой кислоты (ЖХ)	[123]

Продолжение таблицы 1.6

			10^{-8}	Импульсный коронный разряд, U=6 кВ, f=100 Гц, энергия в импульсе 0.06 Дж, $t_{обр}$ =50 мин, дист. вода	[139]
ОН•	$(1-1.5) \times 10^{-4}$	1.2×10^{-2} 1.3×10^{-5}	$(1.4-6.7) \times 10^{-8}$	Импульсный коронный разряд, U=45 кВ, P=64 Вт, $t_{обр}$ =30 мин, раствор фосфатный буфер (pH 4, 7, 10), 0.5 mM терефталевая кислота (pH 5.6)	[140] [141]
	3.3×10^{-2}	9.1×10^{-6}	5.5×10^{-9}	Импульсный коронный разряд, I=9 А, U=22 кВ, τ =3 мкс, P=140 Дж, $t_{обр}$ =60 мин, раствор 5 mM терефталевой кислоты (pH 10) (Ф)	[142]
	3.8×10^{-3}	6×10^{-11}	1.8×10^{-11}	Плазменная струя, I=8 мА, U=22 кВ, τ =3 мкс, $t_{обр}$ =10 мин, раствор 2 mM терефталевая кислота (pH 10) (Ф)	[143]
	1.3×10^{-2}	3×10^{-6}	1.9×10^{-9}	Импульсный коронный разряд в объеме раствора, I=6 А, U=25 кВ, τ =5 мкс, $t_{обр}$ =30 мин, раствор 2 mM терефталевая кислота (pH 9.6) (Ф)	[144]
	0.06			Импульсный коронный разряд, I=10 А, U=25 кВ, f=100 Гц, P=100 мДж, $t_{обр}$ =40 мин, раствор 1 mM фенол (Ф)	[116]
	$(3.8-4.8) \times 10^{-3}$			Коронный разряд в растворе, U=25-40 кВ, t=500 нс, f=60 Гц, раствор фенола	[132]
	0.016		$(1.4-6.7) \times 10^{-7}$	Электрогидравлический разряд, U=20 кВ, f=150 Гц, P=32-477 мДж, $t_{обр}$ =21 мин, раствор гидроксибензойной кислоты	[145]
			$1.25 \cdot 10^{-3}$	Импульсный коронный разряд в воде, U=40 кВ, t=200 нс/импульс, продолжительность 6000 импульсов, терефталат натрия	[146]
	0.0275		$1,19 \cdot 10^{-5}$	Диэлектрический барьерный разряд, U=20 кВ, P=16-60 Вт, ДМСО	[147]
	$3.1 \cdot 10^{-5}$		$(4,1-7,7) \cdot 10^{-10}$	Импульсный подводный разряд, U=30-45 кВ, t=120 нс/импульс, салициловая кислота	[148]
	$7,4 \cdot 10^{-5}$			Диэлектрический барьерный разряд, U=10 кВ, t=1-4 ч., салициловая кислота	[149]
		$5 \cdot 10^{-5}$		Стримерный коронный разряд в воде, U=15 кВ, энергия импульса 0,39 Дж, раствор ДМСО	[150]

	3-5		$(5-5,4) \cdot 10^{-5}$	Импульсный трубчатый разряд, $P=0,97-1,78$ Вт, растворы этанола и $TiOSO_4$ (индикатор H_2O_2)	[151] [152]
$OH^\bullet$		$(0.98-3.92) \cdot 10^{-7}$		Диэлектрический барьерный разряд, $U=16$ кВ, $P=1,34$ Вт, салициловая кислота	[153]
		0,03		Стримерный подводный разряд, $U=24$ кВ, $t=10$ мкс, терефталевая кислота	[154]
HO_2/O_2^-			$1.2 \cdot 10^{-6}$	Импульсный коронный разряд, $U=6$ кВ, $f=100$ Гц, энергия в импульсе 0.06 Дж, $t_{обp}=50$ мин, дист. вода	[139]
	$(2-5) \cdot 10^{-3}$	$(0.7-2) \cdot 10^{-4}$	$(5-8) \cdot 10^{-8}$	Импульсный коронный разряд в объеме раствора, $U=30, 45, 60$ кВ, раствор фосфатного буфера (рН 4, 7, 10) (СФ)	[113]

1.4.4. Пероксид водорода

Среди вторичных активных частиц по интенсивности изучения особо выделяется пероксид водорода. Это наиболее устойчивая и долгоживущая частица, обладающая сильными окислительными свойствами. Регистрация H_2O_2 осуществляется либо спектрофотометрическим, либо аналитическим (расчетным) методами.

В настоящее время собран огромный материал по исследованию накопления пероксида водорода в системах электрических разрядов в контакте с жидкостями. В обзоре Ши и Локка [155] обобщены данные о влиянии параметров разряда и условий экспериментов (растворы, проводимость, кислотность) на накопление и выход H_2O_2 .

На скорость генерации пероксида водорода оказывает влияние такие факторы как: природа электролита (кислота, соль, щелочь) [156-158], рН [159, 160], электропроводность [161, 162], природа катода (материала погруженного электрода) [156, 163, 164], полярность раствора (используется в качестве катода или анода) [165, 166], температуры раствора [161, 167], тип разряда [155, 168-172]. При изучении накопления H_2O_2 в условиях воздействия подводных разрядов, было установлено влияние геометрического фактора [173, 174].

Из вышеперечисленных факторов, самым понятным является влияние температуры раствора [167]. Например, при $T_0=4^0C$ после 40 минут воздействия диэлектрического барьерного разряда в растворе накапливается около 2.2 ммоль/л, а при $T_0=47^0C$ – 0.56 ммоль/л. Такая «аномалия» объясняется увеличением констант скорости конкурирующих реакций с ростом температуры. В таких условиях реакция димеризации гидроксил-

радикалов не является основным каналом образования пероксида водорода. Также, рост температуры инициирует термическое разложение H_2O_2 .

В работе [156] исследовалось влияние материала металлического катода, погруженного в раствор, на накопление H_2O_2 . Было установлено, что накопление H_2O_2 снижается в ряду $Al > Ti > \text{сталь} > Cu$. Малый выход пероксида водорода при использовании анодов из меди и стали авторы объяснили тем, что эти материалы выступают в роли катализаторов в реакциях разложения H_2O_2 . В более поздней работе [163] было установлено, что выход пероксида водорода уменьшается в ряду $Cu = Ni > Ag$. В экспериментах с диафрагменным разрядом была установлена зависимость снижения эффективности накопления H_2O_2 в ряду: графит $> Al > Ti-Zn > \text{сталь} > Pt > Cu > \text{латунь}$ [159].

В условиях тлеющего и контактного тлеющего разрядов полярность раствора оказывает влияние на накопление пероксида водорода [165] (табл. 1.7). согласно мнению авторов меньший выход пероксида водорода при положительной полярности раствора может объясняться разными механизмами формирования гидроксил-радикалов в жидкой фазе, а также местом, где происходит образование активных частиц.

Таблица 1.7. Максимальные концентрации пероксида водорода (ммоль/л), накапливаемые в растворах H_3PO_4 в процессе воздействия электрических разрядов

Тлеющий разряд		Контактный тлеющий разряд	
Раствор – катод	Раствор – анод	Раствор – катод	Раствор – анод
6.6	3.5	6.5	4.7

В случае диафрагменного разряда при постоянном токе накопление H_2O_2 в катодной области раствора достигает 1.05 ммоль/л, в то время как в анодной области раствора – только 0.5 ммоль/л, при временах обработки 110 минут [172].

В исследованиях импульсного коронного разряда было установлено, что накопление пероксида водорода существенно не зависит от полярности раствора [165].

Имеются данные по сравнению эффективности генерации пероксида водорода в условиях тлеющего разряда постоянного тока и подводного (диафрагменного) разряда, возбуждаемого от источника переменного тока [168] (рис. 1.12). Исследования показали, что при малых временах воздействия выходы H_2O_2 сопоставимы. Расхождения наблюдаются при длительном времени воздействия, что объясняется увеличением вклада термического разложения в случае диафрагменного разряда.

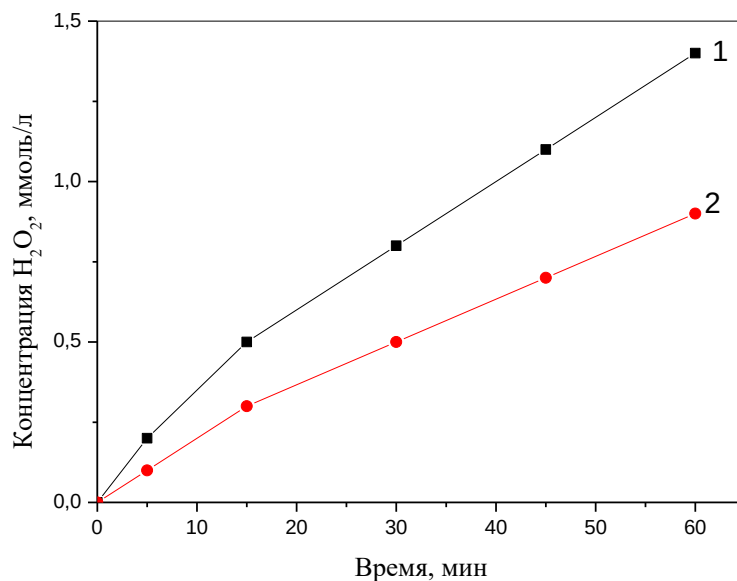


Рис. 1.12. Кинетика накопления H_2O_2 при действии надводного (тлеющего) и подводного (диафрагменного) разрядов (зависимости построены с использованием данных работы[168])

В исследованиях капиллярного разряда, возбуждаемого от источника переменного тока (разряд горит в тонкой трубке – капилляре), было показано, что выход H_2O_2 зависит от диаметра трубки-капилляра и достигает максимального значения при $d=1$ мм [173, 174]. По мнению авторов это можно объяснить следующим образом: при увеличении диаметра капилляра, требуется больше энергии на образование парогазового пузыря в процессе электролитического нагрева (т.н. Джоулев нагрев), частота схлопывания такого пузырька меньше, чем у пузырька, формирующегося при $d=1$ мм (2 Гц).

1.5. Моделирование систем плазма раствор

1.5.1. Оценки состава плазмы тлеющего разряда, возбуждаемого над поверхностью жидкого катода

По аналогии с тлеющим разрядом при пониженном давлении с двумя металлическими электродами, при переходе к системе тлеющего разряда с жидким катодом, постулируется, что поверхность раствора бомбардируется потоком положительно заряженных частиц. В случае классического тлеющего разряда при пониженном давлении с металлическими электродами поверхность катода бомбардируют положительно заряженные ионы частиц плазмообразующего газа с энергией, которая

определяется величиной катодного падения потенциала. В системе тлеющего разряда с жидким катодом возникает вопрос о природе основных частиц, которые бомбардируют поверхность раствора. Являются ли эти частицами ионами молекул воды (ионами гидроксония или водными кластерами), или это частицы плазмообразующего газа (в основном воздуха)?

В работе [175] оптимальный состав газа был оценен из вычислений массовой энтальпии:

$$\Delta H = -\frac{V}{6\pi\epsilon_0 l_D} \sum_{i=1}^N q_i^2 \cdot n_i ,$$

где q_i – электрический заряд i частицы, n_i – коэффициент плотности химической частицы i , l_D – дебаевская длина, ϵ_0 – проницаемость вакуума.

При вычислении в расчет были приняты 13 моноатомных частиц (Ar, Ar⁺, C⁺, C, C⁻, H⁺, H, H⁻, O⁺, O, O⁻, N, N⁺), электронов, 30 двухатомных частиц (C₂, C₂⁻C₂⁺, CH, CH⁺, CH⁻, CN, CN⁻, CN⁺, CO, CO⁺, CO⁻, H₂⁻, H₂, H₂⁻, N₂, N₂⁻, N₂⁺, NH, NH⁺, NH⁻, NO, NO⁻, NO⁺, O₂, O₂⁻, O₂⁺, OH, OH⁻, OH⁺) и 23 многоатомных частиц (C₂N, C₂O, C₃, CNN, CNO, CO₂, CO₂⁻, N₂O, N₂O₂, N₃, NCN, NO₂, NO₂⁻, O₃, C₂N₂, C₃O₂, C₄, C₄N₂, C₅, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, NO₃). На рис. 1.13 представлены кривые массовой энтальпии от температуры тяжелых частиц для двух соотношений воздух-водяной пар. Вычисление показали, что при содержании водяного пара менее 25% массовая энтальпия становится отрицательной величиной, за счет отрицательного значения энтальпии образования водяного пара. Так как энергия в разряде должна быть положительной, верхний предел доли водяного пара в анодной области составляет около 25%. Для катодной области оценки дают верхний предел содержания водяного пара около 45%.

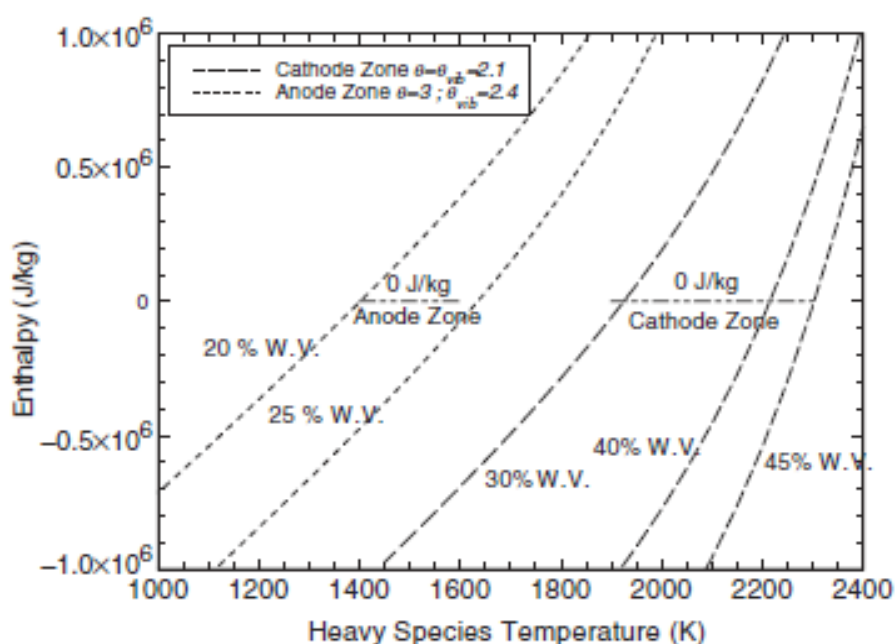


Рис. 1.13. Влияние температуры тяжелых частиц на массовую энтальпию. Для катодной зоны кривые представлены для 45%, 40 и 30% водяного пара в воздухе; для анодной области представлены кривые для 20 и 25% водяного пара в воздухе (в молярных процентах) [175].

Имеется ряд работ по оценкам состава газовой фазы непосредственно над поверхностью жидкого катода, выполненных на основании экспериментальных данных. В работе [176] проводился анализ зондовых характеристик ВАХ (ионные ветви), на основании которого была сделана оценка концентрации паров воды непосредственно над поверхностью электролитного катода. Удовлетворительное согласие между результатами оценки концентрации заряженных частиц из ионного тока и проводимостью было получено при условии, что газовая фаза тлеющего разряда содержит ~30-40% водяного пара.

В работе [177] регистрировали состав газовой фазы в коронном разряде при содержании воды 0.005% масс-спектральным методом. Экспериментально было установлено, что $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=(2-4)$ являются основными положительными ионами.

Авторы [178] разработали математическую модель химических реакций, при введении воды в плазмообразующий газ (кислород). Модель предполагает профили реакций и температур, которые прогнозируют образование H_2 и H_2O_2 . Результаты расчета показали, что генерация пероксида водорода может быть скорректирована в большую сторону посредством регулировки подачи плазмообразующего газа и потока воды. При высоких скоростях подачи воды значения концентрации водорода и пероксида водорода

высокие, с выходом на плато (для H_2O_2). Резкие температурные профили дают высокие скорости образования H_2 и H_2O_2 из-за быстрого охлаждения гидроксил-радикалов. Очень высокая концентрация OH предсказывает очень большое разложение соединений, чувствительных к присоединению OH -радикалов.

1.5.2. Оценки химического состава жидкой фазы (электролитный катод)

Как было упомянуто выше, горение электрического разряда при контакте с жидкостью меняет её состав. Имеется ряд работ, посвященных оценкам состава жидкой фазы, основанных на использовании той или иной кинетической модели. Как правило, за основную частицу, принимающую участие во всех химических процессах, принимают гидроксил-радикал, либо пероксид водорода. На основании этого составляется список реакций, образования/гибели данной химически активной частицы. Так, в работе [179] результаты расчета показаны, что под действием разряда на воду основными химически активными частицами являются радикалы $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$, а также сольватированный электрон (рис. 1.14). При $t < 10$ мин в растворе преобладают гидроксил – радикал. При более длительных временах воздействия концентрация радикала HO_2 становится выше. Следовательно, анализируя полученные результаты можно утверждать, что при малых временах воздействия электрических разрядов процессы в жидкой фазе будут протекать с участием OH – радикалов. При больших временах в химических процессах могут принимать участие вторичные активные частицы (радикалы HO_2).

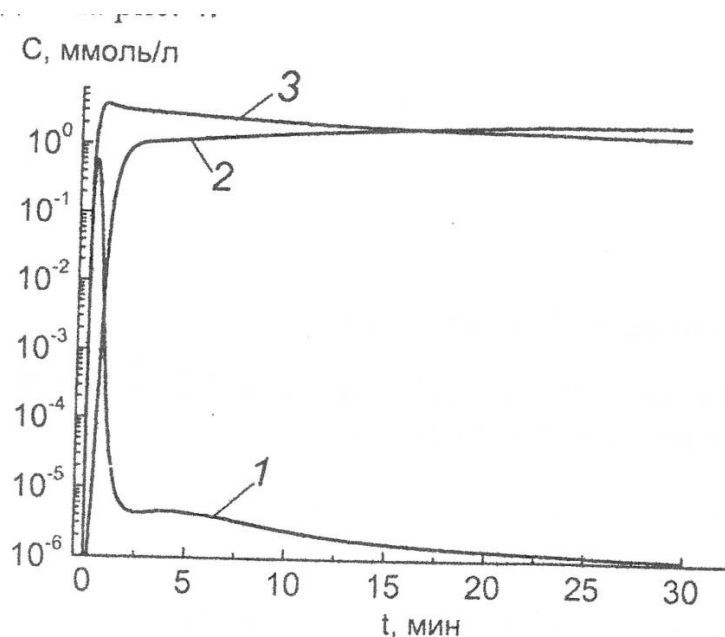


Рис. 1.14. Кинетика накопления сольватированных электронов (кривая 1), радикалов HO_2 (кривая 2) и OH (кривая 3) [179]

Расчетная кинетическая модель [180] показала, что максимальная концентрация радикалов ОН достигается спустя 40 секунд после начала газоразрядной обработки и достигает величины 10^{-4} моль/л. При этом, максимальная концентрация радикалов HO_2 достигается за 20 секунд и составляет 4.5×10^{-4} моль/л (рис. 1.15). Это означает, что основными окислительными частицами в растворе при длительном горении разряда являются радикалы HO_2 .

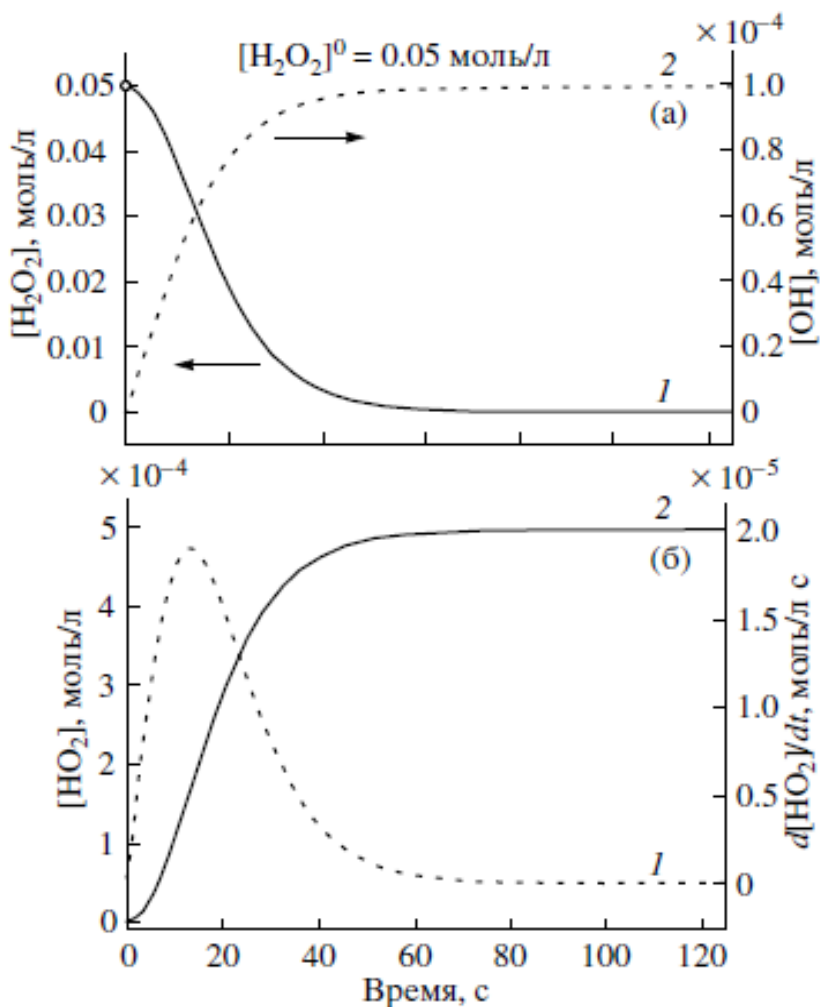


Рис. 1.15. Кинетический расчет химического состава технологического раствора беления тканей. А – Кинетика изменения концентрации H_2O_2 (1) и OH радикалов (2); б – кинетика изменения концентрации радикалов HO_2 (1) и скорости их генерации $d[\text{HO}_2]/dt$ (2) [180]

В работе [181] изучалось взаимодействие поверхностного воздушного разряда с деионизированной водой с помощью моделирования. Авторы выделили долгоживущие частицы, существующие в жидкой фазе: H^+ , нитраты, нитриты, H_2O_2 и O_3 и короткоживущие частицы (радикалы): HO_2 , O , OH . Результаты моделирования показали, что активные частицы в жидкой фазе контролируются гетерогенным массопереносом

и/или химическими процессами в жидкости. Модель показала, что наличие в растворе нитрит-ионов играет важную роль в генерации HO_2 радикала, а образование OH радикалов, O_2 и HO_2 играют решающую роль для последующей генерации активных азотсодержащих частиц. Модель рассматривает молекулы озона как промежуточное звено в реакциях между короткоживущими и долгоживущими активными частицами. Результаты моделирования показали, что химический состав жидкой фазы меняется с межэлектродным расстоянием, который оказывает влияние на гетерогенный массоперенос. Это связано, прежде всего, с диффузионной длиной пробега частиц в жидкой фазе. Модель рассматривает два предельных случая: межэлектродное расстояние (L) меньше 0.5 см и больше 0.5 см. При $L < 0.5$ см концентрации H_2O_2 и O_3 , увеличиваются с ростом расстояния, а радикалы O и HO_2 могут диффундировать через воздушный зазор и растворяться в воде. При $L > 0.5$ см, концентрации озона и пероксида водорода уменьшаются с увеличением межэлектродного расстояния. HO_2 , в основном, образуется в результате реакции между NO_3^- и H_2O_2 в жидкой фазе. Короткоживущие азотсодержащие активные частицы в основном образуются за счет гетерогенного массопереноса нитрат-ионов и их содержание уменьшается за счет массопереноса нитрит-ионов из раствора в газовую фазу.

Построение численных моделей основано на рассмотрении кинетики протекания ряда химических реакций, как в газовой, так и в жидкой фазах. В большинстве опубликованных работ авторы не уделяют особого внимания участию в химических процессах атомарного водорода, хотя, согласно радиационной химии [85, 86] выход этой активной частицы при некоторых условиях соизмерим с выходом гидроксил-радикалов и гидратированных электронов.

1.5.3. Моделирование подводных разрядов

В работах [182, 183] исследовали электрические и оптические характеристики подводного диафрагменного разряда. На основе вольтамперных характеристик, а также осциллограмм тока и напряжения были сделаны заключения о том, что существуют три различных режима работы, в зависимости от того, заполнена ли диафрагма водой, водяным паром или плазмой непрерывно или периодически.

Авторы [79] изучали механизм возникновения и распространения подводной плазмы в узком капилляре (внутренний диаметр 600 мкм). При протекании тока температура жидкости увеличивается за счет Джоулева нагрева. При достижении температуры кипения начинают зарождаться пузырьки пара. В этом случае, ток протекает через пленку раствора. При этом зародившийся пузырек пара колеблется, что создает

модуляцию полного сопротивления системы плазма-раствор. Колебания пузырька пара является механическим ответом. Колебание возникает в результате баланса между инерцией жидкости и сжимаемостью газа, которая реагирует как система пружин на массу. Начальное возбуждение происходит от Джоулева нагрева при начальном уровне тока проводимости. Это колебание может происходить с или без возникновения плазмы. При отсутствии плазмы нагрев происходит только за счет проводимости и постоянного нагрева в течение всего приложенного импульса. Сначала пузырь расширяется, и длина пленки жидкости увеличивается. Это приводит к линейному увеличению импеданса реактора с увеличением длины пузырька. Пленка раствора дает основной вклад в полное сопротивление реактора без плазмы. При достижении теплового равновесия пузырек пара колеблется без расширения.

1.6. Прикладные исследования плазменно-растворных систем

1.6.1. Окисление органических соединений

С начала 1990-х годов был отмечен рост публикаций, посвященных применению плазменно-растворных систем для деструкции органических соединений. Большое количество исследований проводилось с использованием фенола и его производных [97, 116, 117, 132, 149, 153, 171, 184-189]. Было установлено, что первичными продуктами окисления фенола являются гидрохинон, пара – бензохинон, пирокатехин, а также, в малых количествах, резорцин (рис. 1.16) [132].

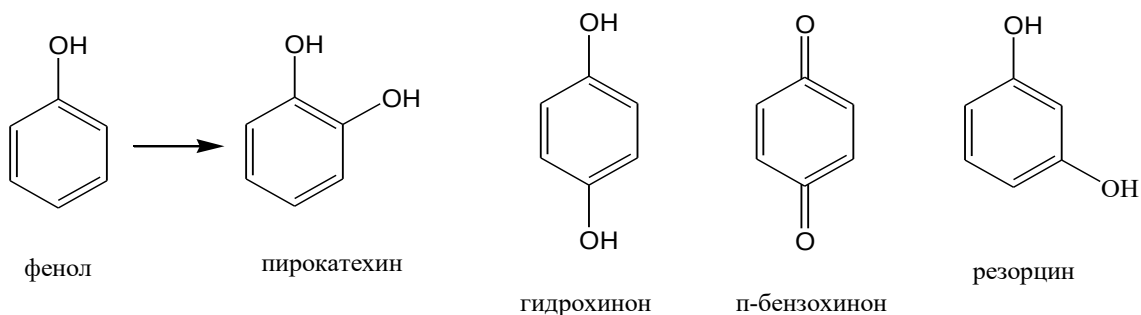


Рис. 1.16. Основные продукты окисления фенола в водных растворах

Было предположено, что на первичной стадии может происходить взаимодействие ОН–радикала с молекулой фенола, которое приводит к присоединению этого к бензольному кольцу и формированию дигидроксициклогексадиенилового радикала. С другой стороны, действие активной частицы может привести к отрыву атома водорода от группы ОН с образованием фенокси-радикала. Реакции с участием радикалов ведут к образованию промежуточных соединений, указанных на рис. 1.16. В последующих

стадиях может происходить образование алифатических продуктов вследствие разрыва бензольного кольца. Дальнейшие исследования показали, что на скорость окисления и степень деструкции фенола в жидкой среде оказывает заметное влияние рН раствора [190], геометрия системы (тип разряда) [190, 191], добавки пероксида водорода [190].

В работе [192] отмечалось, что разложение анилина протекает медленно и полностью (до CO_2 и H_2O) (контактный тлеющий разряд). В качестве промежуточного соединения был зарегистрирован аминифенол. Разложение хлорфенола под действием диафрагменного разряда постоянного тока протекает быстрее в катодной области раствора [171]. Авторы связали это с большим выходом пероксида водорода.

Разложение красителей в водных растворах

К настоящему времени накоплено уже достаточно большое количество опубликованных результатов исследований деструкции различных классов органических красителей [193-221]. Часто, выбор красителей в качестве объекта исследований окислительной деструкции при действии электрических разрядов обуславливается показательностью результатов: окрашенный раствор при плазменной обработке обесцвечивается.

Наиболее часто используют краситель метиленовый голубой [193, 195, 199, 203]. На его примере можно проследить влияние различных параметров на степень деструкции и энергетического выхода (при одинаковых концентрациях или при воздействии одного и того же типа разряда) (таблица 1.8). Для ускорения процессов разложения исследователи используют разные методы, например, проведение экспериментов в атмосфере кислорода [199], или добавление ионов железа (II) [203]. Анализ значений энергетических выходов показал, что использование окислительной атмосферы (O_2) дает больший эффект.

Большое количество работ посвящено исследованиям воздействия разных типов электрических разрядов на водные растворы азокрасителей вследствие широкого использования данного класса красителей в промышленности [197, 198, 200, 202, 207-209, 212, 214, 216]. В последнее время отмечается рост публикаций по изучению деструкции антрахиноновых красителей, из-за их канцерогенности [203, 205, 206, 211, 213, 215, 217].

Анализ опубликованных данных показал, что значения энергетических выходов (G) определяются не только концентрацией красителей, степенью его разложения, но и вложенной энергией. Комбинирование действия плазмы с добавками окислителей (H_2O_2 [195, 212, 213], пробурливание O_3 [193, 197], или проведение экспериментов в атмосфере O_2 [195, 199, 200, 215, 220]), восстановителей (ионы железа (II) [195, 203, 207, 212, 217]),

так же как использование наночастиц [197, 206, 214], ускоряет процессы разложения и уменьшает G.

Таблица 1.8. Эффективность разложения различных классов красителей при действии электрических разрядов.

Краситель	концентрация, мг/л	Обесцвечивание, %	G, г/кВт ч	Ссылки
Метиленовый голубой	50	50	1.3	[203]
	4.8	52	0.035	[210]
	10	90	4.6	[195]
	40	93	0.29	[196]
	50	95	57	[199]
	13.25	100	30	[193]
Кислотный черный 52	4.6	100	0.008	[217]
Кислотный синий 25	10	50	0.0012	[211]
	30	50	2.4	[205]
Кислотный оранжевый 7 (Оранжевый II)	20	50	5.61	[209]
	1000	41.5	251	[201]
Кислотный красный 4	20	100	4.36	[202]
Кислотный красный 27	10	100	5.5	[197]
Кислотный красный 88	25	100	2.88	[200]
Ализариновый красный С	80.5	82	0.053	[221]
Алюминон	50	65	0.14	[219]
Амарант	50	95	4.17	[198]
Анилиновый синий	50	95	0.18	[219]
Азокрмин Б	50	100	0.28	[219]
Коричневый Бисмарк	50	96	0.245	[219]
Конго красный	50	61.8	1.39	[212]
	1000	56.41	179	[201]
Кристаллический фиолетовый	4.1	100	4.23	[220]
Индигокармин	30	40	0.4	[218]
Малахитовый зеленый	50	96	0.255	[219]

Окончание таблицы 1.9

Метиловый оранжевый	40	82	0.52	[196]
Метиловый красный	40	90	0.57	[196]
Метиловый желтый	40	60	0.38	[196]
Нафтоловый зеленый Б	50	50	0.07	[219]
Нафтоловый темно-синий	1000	53.25	215	[201]
Оранжевый Ж	1000	50.81	215	[201]
	100	82	0.066	[221]
Феноловый красный	40	93	1.17	[196]
Пирокатехоловый фиолетовый	50	70	0.145	[219]
Активный синий 4	20	100	4.36	[202]
Активный синий 19	20	87	0.027	[213]
	100	100	8	[215]
Сульфаниловой кислоты азохромотроп	50	97	0.18	[219]
Стильбазо	50	70	0.15	[219]
Смесь ализариновый красный С+оранжевый Ж	322+100	80 для обоих красителей	0,206 (АК) 0,064 (ОЖ)	[221]

1.6.2. Модифицирование природных и синтетических полимеров

Модифицирование свойств поверхностей натуральных и синтетических полимерных материалов, которое может инициироваться плазменным воздействием, относится к гетерогенным процессам [25].

Стоит отметить исследования по воздействию подводных электрических разрядов на природные полимеры, такие как целлюлоза и джутовое волокно. В работе [222] изучалось воздействие плазменно-растворной обработки (два типа подводных разрядов: диафрагменный и торцевой) с целью модифицирования льняной целлюлозы. Свойства целлюлозы определяются степенью её окисленности или деструкции (изменение содержания альдегидных и карбоксильных групп). Степень полимеризации целлюлозы в результате плазменной обработки понижается в зависимости от типа разряда, времени обработки и состава электролита. При использовании диафрагменного разряда степень полимеризации понижается в большей степени, что связано с действием звуковой волны,

распространяющейся в системе при горении данного типа разряда. Действие торцевого разряда практически не затрагивает надмолекулярной структуры целлюлозы. Такие характеристики, как водоудерживающая способность и содержание α -целлюлозы, практически не изменяются. Процесс окисления целлюлозы также зависит от типа разряда и определяется изменением содержания карбоксильных и альдегидных групп. При использовании торцевого разряда их соотношение остается практически неизменным. При этом происходит увеличение содержания карбоксильных групп по сравнению с исходной целлюлозой, а содержание альдегидных групп практически не меняется. Было предположено, что в случае торцевого разряда окисление носит более глубокий характер и образующиеся альдегидные группы окисляются до карбоксильных.

Авторы [223] изучали влияние обработки газовым разрядом, горящим внутри раствора электролита на свойства лигнина пенькового волокна. Препарат лигнина, полученный сернокислым методом из пенькового волокна, обрабатывался в щелочном растворе. Полученные данные показали, что даже при высокой концентрации щелочи (до 20 г/л) степень растворения лигнина не превышает 25% при обычной варке (таблица 1.9).

Таблица 1.9. Степень растворения лигнина (масс. % от исх) при различных временах химической обработки и концентрациях щелочи

Время, мин	Концентрация NaOH, г/л		
	5	10	20
30	10.1	13.0	17.0
60	14.0	17.0	21.0
80 (20+60)*	44.0	57.0	56.4
120	16.9	21.0	24.4

*двухстадийный процесс, включающий плазменно-растворную обработку (t=20 мин) и химическую обработку (t=60 мин)

Было установлено, что при двухстадийной обработке, растворимость лигнина повышается в 3 раза при минимальной концентрации NaOH. Анализ ИК-спектров препаратов лигнина показал, что плазменно-растворная обработка приводит к тому, что из спектров исчезают полосы, соответствующие различным типам колебаний этиленовых связей. Смещение полос, отвечающих деформационным колебаниям OH-групп и валентным колебаниям C-O связей, обусловлено изменением строения заместителей в фенилпропановых и гваяцильных структурах лигнина. По мнению авторов, плазменно-растворное воздействие создает условия для введения дополнительных гидроксильных

групп в алифатическую часть макромолекулы лигнина. Это приводит к повышению растворимости лигнина. Также, действие электрического разряда в жидкой фазе способствует изменению структуры пропановых составляющих макромолекулы лигнина, препятствует протеканию реакции конденсации, затрудняющей переход лигнина в водорастворимую форму в щелочной среде.

Экспериментально было установлено, что низкотемпературная плазма в контакте с жидкостью является эффективным методом модификации поверхности полимера [224-227]. Образование новых кислородсодержащих (C=O, C-OH) функциональных групп происходит во время плазменной обработки. В работе [222] обнаружили, что присутствие H_2O_2 вызывает образование связи C-O на поверхности полипропилена. Появление новых функциональных групп приводит к увеличению энергии свободной поверхности ПП и ПЭ. Было отмечено, что появление функциональных групп на поверхности полимера носит случайный характер [226].

1.6.3. Полимеризация и синтез органических соединений в жидкой фазе

Кроме разрушительного эффекта при воздействии электрических разрядов на растворы водорастворимых органических соединений были зафиксированы и эффекты противоположного направления. Так, в работе [228] было установлено, что действие тлеющего разряда на водный раствор акрилаида вызывает его полимеризацию. Было отмечено, что в щелочных растворах выходы продуктов и относительные молекулярные массы образующихся полимеров очень низки. Авторы объяснили этот эффект присутствием кислорода, который образуется в результате разложения H_2O_2 и инициирует обрыв полимерной цепи.

Авторы [229] при действии тлеющего разряда на жидкий аммиак обнаружили образование гидразина, стационарная концентрация которого достигала 2% от концентрации исходного аммиака. Авторы предположили, что реакции синтеза инициируются положительно заряженными ионами из зоны плазмы. При попадании в жидкую фазу они участвуют как в реакциях переноса заряда, так и в передаче энергии для образования радикалов NH.

В ранней работе Харады [230] был синтезирован аспаргин посредством обработки контактным тлеющим разрядом водного раствора смеси аланина и формамида. Выход продукта составил 3%. В более поздней работе [231] был предложен синтез аспаргина из простых аминокислот в условиях приближенных к примитивным «земным условиям».

1.6.4. Стерилизация растворов

Под общим определением «стерилизация» понимают процесс полного уничтожения или удаления вегетативных и покоящихся форм микроорганизмов с объектов внешней среды при воздействии совокупности физических, химических, механических способов. Следует отметить, что в большинстве случаев речь идет о стерилизации и очистке жидких сред (на основе водных растворов.) Использование водных растворов также удобно при стерилизации изделий и объектов.

Сравнение воздействия тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы, в состав которых ввели штаммы бактерий (тест - культуры *Escherichia coli* M-17) представлено в работе [232]. Было установлено, что за время 1-20 мин плазменного воздействия достигается полная стерильность. Диапазон времени достижения полной стерилизации определяется типа разряда, мощности, природы стерилизуемого объекта, концентрации и природы бактериальной культуры. Выявлено, что даже кратковременное воздействие разрядов ($t=1-6$ мин) приводит к значительному снижению плотности колоний изучаемых штаммов вплоть до единичных образований. Также, регистрировался эффект полной стерильности (ЭПС), вне зависимости от начальных концентраций бактериальных культур. Было отмечено, что время достижения ЭПС зависит от типа газового разряда, 15-30 минут при воздействии тлеющего разряда и 3-12 минут при действии диафрагменного разряда. Такое различие в эффективности действия электрических разрядов может быть связано с дополнительным вкладом эффекта ударной волны в общем механизме процесса стерилизации при воздействии диафрагменного разряда.

Интенсивные исследования воздействия различных типов электрических разрядов на клетки бактерий и живую ткань были проведены группой ученых Дрексельского университета (США) [233-238].

В работе [234] авторы рассматривали самоподдерживающийся повторяющийся стримерно-вспышечный разряд между многоострийным и плоским электродами в воде, содержащей бактерии (прокариоты) и грибы (эукариоты). Вегетативные клетки *E-Coli* подвергались воздействию разряда всего несколько минут как в обедненной, так и в обогащенной средах. Было обнаружено, что штаммы являются более устойчивыми к активным агентам, по сравнению с вегетативными клетками и требуют более длительного времени активации. Авторами было предложено два механизма разрушения штаммов бактерий. Первый из них относится к взаимодействию УФ квантов, испускаемых разрядом, с ДНК. Второй механизм заключается в прилипании радикалов и активных

частиц, получаемых в плазме разряда (например, атомарный кислород, азот, радикалы ОН). Это может привести либо к прямому убийству штаммов бактерий, либо к удалению материала стенки бактерии под прямым УФ излучением, что ускоряет процесс стерилизации.

1.6.5. Плазменная медицина

Отдельным направлением применения низкотемпературной плазмы рассматривается так называемая плазменная медицина, воздействие плазмы на биологические объекты и живые ткани. В этих исследованиях выделяют прямое и не прямое воздействие плазмы на исследуемый объект [234]. При прямом воздействии плазмы живая ткань или органы играют роль одного из плазменных электродов. Во многих случаях напряжение не подключается напрямую к этому электроду, но некоторый ток, в виде малого тока проводимости, тока смещения или обоих, может протекать через живую ткань. Ток проводимости должен быть ограничен во избежание теплового воздействия или электростимуляции мышц. Прямая плазменная обработка обеспечивает поток различных активных незаряженных видов атомов и молекул, а также ультрафиолетовое (УФ) излучение на поверхность живой ткани. Эти активные незаряженные частицы, генерируемые в плазме, обычно включают озон, NO, ОН-радикалы и т.д. Однако наиболее важной отличительной чертой прямой плазменной обработки является большой поток зарядов, который достигает поверхности живой ткани. Этот поток может состоять как из электронов, так и из положительных и отрицательных ионов. С другой стороны, при непрямом плазменном воздействии поверхность живой ткани достигают нейтральные (незаряженные) атомы и молекулы, формирующиеся в зоне плазмы. При этом есть вероятность возникновения небольшого потока зарядов на поверхность. При непрямой обработке активные незаряженные частицы доставляются к поверхности с помощью потока газа, подаваемого через область плазмы.

В последнее время наиболее популярными в использовании стали так называемые плазменные струи или плазменные карандаши [239-241], производство которых поставлено на поток. В этом случае используют высокочастотный миниатюрный источник питания, для минимизации теплового воздействия. Опубликованы работы по изучению антимикробной стерилизации [242, 243], свертыванию крови [244] и заживлению ран [245, 246] при воздействии плазменных струй.

Также было установлено, что низкотемпературная плазма обладает селективностью по отношению к раковым клеткам, не повреждая здоровые клетки и окружающие ткани.

Была продемонстрирована эффективность на более чем 20 типах рака, [247, 248]. Считается, что активные кислород и азотсодержащие частицы, генерируемые плазмой, являются ключевыми факторами в его противораковом эффекте [249-251]. Сообщалось, что селективность плазмы сильно зависит от состава активных частиц, который определяется различными параметрами, такими как время обработки, конфигурация плазменного устройства или плазмообразующий газ [252, 253].

1.6.6. Синтез наноструктур

Одним из популярных и интенсивно исследуемых направлений применения плазменно-растворных систем является синтез наноструктур, который отражен в нескольких обзорах [254-258]. Применение плазмы в контакте с жидкостью обладает рядом важных преимуществ: это процесс без использования восстановителей, простота экспериментальной конструкции и непрерывный синтез при плазменном воздействии [259-263]. Восстановительные агенты могут быть получены непосредственно в процессе синтеза наночастиц при воздействии плазмы на растворы. Это является основным преимуществом использования плазменно-растворных по сравнению с обычными способами, основанными на использовании жидких химических растворов.

При синтезе наноматериалов с использованием плазменно-растворных систем наибольшее внимание уделяется реакциям, происходящим непосредственно вблизи границы раздела фаз плазма-жидкость [264]. Действительно, образование наночастиц, скорее всего, связано с протеканием химических реакций, осложненных протеканием физических процессов, протекающими через эту границу (процессы восстановления, окисления, распыления). Было проведено несколько теоретических (моделирование) исследований, в которых обсуждались процессы, происходящие на межфазной границе плазма-жидкость, и влияние их колебаний на результаты обработки материала. Например, как было показано в [264-266] с использованием численного моделирования, медленные жидкие ионы имеют тенденцию оставаться на верхней части поверхности жидкости в контакте с плазмой, в условиях генерирования плазмы переменного тока диэлектрическим барьерным разрядом. Эта тенденция подразумевает, что медленные жидкие ионы преимущественно взаимодействуют с частицами, поступающими из плазмы в газовой фазе, и управляют реакциями с образованием конечных продуктов в жидкой фазе.

Если первые работы, посвященные синтезу наночастиц, были сфокусированы на получение металлических наночастиц (Ag [255, 262, 263, 267-276], Al [277], Au [260, 265, 267, 272, 275, 278-285], Co [286, 287], Cu [288-291], Fe [292], Ni [267], Pt [259, 262], Ti

[267], Zn [293, 294]), то в последнее время наблюдается тенденция использования плазмы в контакте с жидкостью для синтеза оксидов металлов (Al_2O_3 [295], CuO [289, 296, 297], Nd_2O_3 [298], TiO_2 [299-304], WO_3 [272, 305, 306] и ZnO [293, 297, 307, 308]. В качестве источников металлических наночастиц в большинстве исследований используют либо растворы солей металлов (кислот, как в случае вольфрама, молибдена и золота), либо металлические электроды.

Заключение и постановка задачи

Анализ литературных источников, посвященных исследованиям газовых разрядов в контакте с жидкостью, показывает, что такой вид плазмы является уникальным методом синтеза органических соединений, неорганических наноструктур, инструментом обработки полимерных материалов, как природных, так и синтетических, и способом регистрации следов металлов в жидкостях. Согласно опубликованным данным определены основные физические характеристики плазмы, а также химические эффекты в водных растворах, индуцированные действием электрических разрядов, и четко выделилась область практического применения. Особенно актуальной стала проблема оптимизации режимов горения плазмы, в случае подводных разрядов и конструкции плазмохимических реакторов в случае надводных разрядов. Решение этих задач связано как с физикой химически активной плазмы, так и с физической химией жидкостей.

Модели, применяемые при расчете в плазменно-растворных системах, позволяют сделать оценку состава газовой фазы над поверхностью жидкости, либо состава тонкого приповерхностного слоя жидкого электрода в процессе воздействия плазмы. Однако для представления полной картины химического состава жидкой фазы в процессе воздействия плазмы и после её выключения необходим универсальный подход, учитывающий наиболее вероятные каналы генерации и гибели короткоживущих химически активных частиц с учетом присутствия примесей: из газовой фазы (нитрит-, нитрат-ионы), ионы ловушки, ионы, обеспечивающие заданную проводимость раствора.

Исследователи отмечают, что системы плазма-раствор – это системы с обратной связью. Но для ответов на вопросы, какая это обратная связь, каковы её количественные характеристики и как она влияет на процессы в зоне плазмы и в жидкой фазе, накопленной информации недостаточно.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей и характерных особенностей протекания физико-химических процессов в системе газоразрядная плазма – раствор, количественного описания 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. 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: Разработка методики исследования процессов переноса, введение количественных характеристик, определение условий, влияющих на эти характеристики, выявление взаимосвязи параметров плазмы и процессов переноса; определение состава в зоне плазмы (газовая фаза), путем разработки кинетической модели, учитывающей параметры плазмы и наличие процессов переноса компонентов раствора; разработка кинетической модели накопления пероксида водорода; разработка методологии оценки генерации активных частиц в жидкой фазе и их количественных характеристик; проведение анализа размеров катодной области тлеющего разряда с электролитным катодом и режима движения ионов в этой области на основании основных физических характеристик системы плазма-раствор; выявление факторов, определяющих изменение кислотности растворов в процессе горения тлеющего разряда с жидким катодом при атмосферном давлении.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы и растворы

КМnO₄, K₂Cr₂O₇, K₄[Fe(CN)₆], HCl, KI, NH₄MoO₄, Na₂S₂O₈, FeCl₃, CuSO₄, ZnSO₄, декстроза, бензойная кислота (C₆H₅COOH), 2-гидроксibenзойная кислота (салициловая кислота) (ОНC₆H₄COOH), ацетон (99,8%), красители родамин 6Ж и прямой голубой (Реахим, Россия), AgNO₃, 2,3- и 2,5-дигидроксibenзойные кислоты (Сигма Олдрих, США), акриловая кислота (Acros Organics), N₂O (ООО МедГаз Сервис, Россия) использовались без дальнейшей очистки.

Растворы готовились путем растворения точной навески в дистиллированной воде, либо путем разбавления концентрированных растворов. Растворы хлоридов щелочных металлов с различными значениями начальной кислотности готовились путем добавления соответствующего количества HCl (рН 1) или соответствующего количества гидроксида (LiOH, NaOH, KOH) с рН 12. Водные растворы 0.5 мМ КМnO₄ (рН 6.5, электропроводность 35 мкСм/см), 0.5 мМ K₂Cr₂O₇ (рН 6.5, электропроводность 60 мкСм/см), 1 мМ K₄[Fe(CN)₆] (рН 7, электропроводность 640 мкСм/см) использовались в качестве ловушек короткоживущих активных частиц. Подробно, выбор ловушек будет рассмотрен ниже (Глава 3). В экспериментах по синтезу и осаждению наночастиц в растворе под действием низкотемпературной плазмы использовались растворы AgNO₃ с концентрацией 0.35 мМ. В качестве стабилизатора, который предотвращает неконтролируемый рост и агрегацию наночастиц, использовался раствор 5 мМ декстрозы.

В экспериментах по синтезу гидроксипроизводных органических соединений использовали водный раствор бензойной кислоты с концентрацией 5 мМ. Выбор значения концентрации обусловлен условием тушения флуоресценции в растворах с концентрацией флуорофора выше 10⁻⁵ моль/л. Растворы 2-гидроксibenзойной кислоты, 2,3- и 2,5-дигидроксibenзойных кислот готовились в диапазоне концентраций 10⁻⁸-10⁻⁵ моль/л.

В экспериментах по осаждению металлов из водных растворов использовались однокомпонентные и многокомпонентные растворы солей с концентрацией иона металла 0.1 г/л.

В работах по деструкции смеси красителей рабочий раствор готовился путем смешивания двух водных растворов красителей родамина 6Ж и прямого голубого с начальными концентрациями 4 мг/г. Содержание голубого красителя в экспериментах менялось в диапазоне 4-12 мг/л.

В качестве полимерных субстратов/подложек использовались коммерческий изотактический полипропилен (ПП) толщиной 20 мкм, коммерческий полиэтилен (ПЭ) толщиной 100 мкм и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (Laser Film, Lomond). Размеры пленок составили 15×60 мм. Перед использованием пленки ПЭ и ПП промывались в ацетоне для устранения загрязнений на поверхности. Пленки ПЭТФ промывались в ацетоне в ультразвуковой ванне. После промывки, пленки высушивались при комнатной температуре. Полипропиленовые многонитевые волокна предоставлялись компанией KrampeHarex (Германия).

2.2. Схемы экспериментальных установок

2.2.1. Тлеющий разряд с одним жидким электродом

Тлеющий разряд при атмосферном давлении возбуждался между электродом в газовой фазе и поверхностью жидкости, в которую помещался второй электрод. В разных экспериментах полярность электрода в газовой фазе менялась. При положительной полярности электрода в газовой фазе металлический анод, при отрицательной полярности – металлический катод.

Разряд возбуждается от источника переменного питания, а затем сглаживается и выпрямляется через выпрямительный мост и RC фильтр (рис. 2.1). Напряжение зажигания меняется от 1,5 до 2,5 кВ, в зависимости от начального межэлектродного расстояния, которое составляло 2-4 мм. Ток разряда варьировался в диапазоне 5-75 мА.

В качестве электродов использовались Cu, Mo и Ni с диаметром 2 мм, а также Ag и Pt (диаметр 1 мм) проволоки, а также графитовые стержни (диаметр 5 мм).

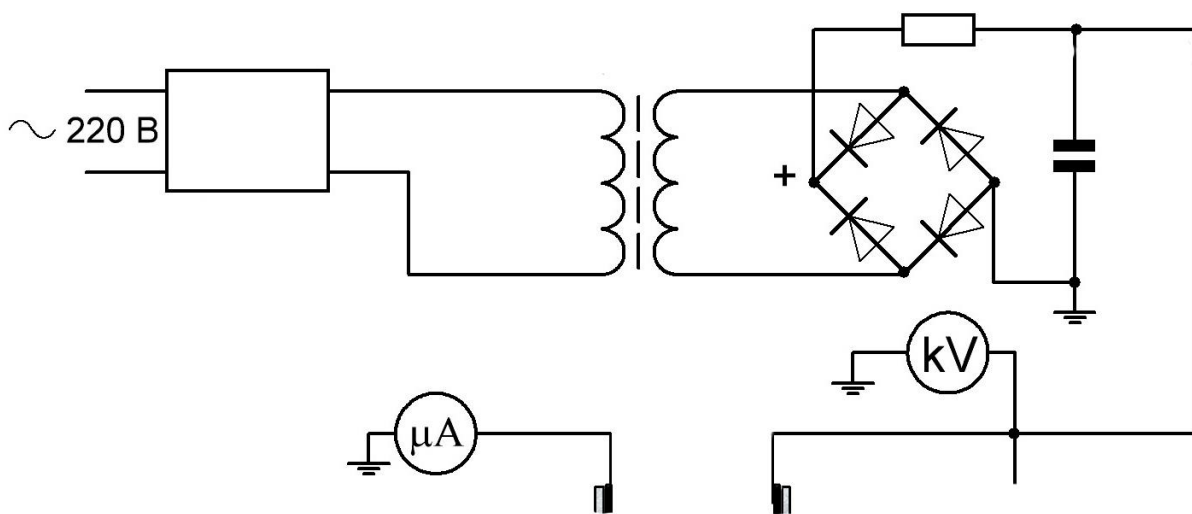


Рис. 2.1. Электрическая схема тлеющего разряда атмосферного давления

2.2.2. Подводный диафрагменный разряд

Возбуждение подводных разрядов проводилось от источника переменного тока на частоте 50 Гц (рис. 2.2). Напряжение зажигания варьировалось от 2 до 6 кВ, ток разряда менялся в диапазоне 120-100 мА. Ток и напряжение регистрировалось цифровым осциллографом OWON PDS 5022C с переносом данных на компьютер. Делитель напряжения позволяет измерять падение напряжения на электродах ($25\text{ M}\Omega$ (R_1) и $2.5\text{ k}\Omega$ (R_2)).

Изменение температуры растворов в ходе горения разрядов регистрировались при помощи хромель-алюмель термопары (цифровой мультиметр RESANTA DT9208A).

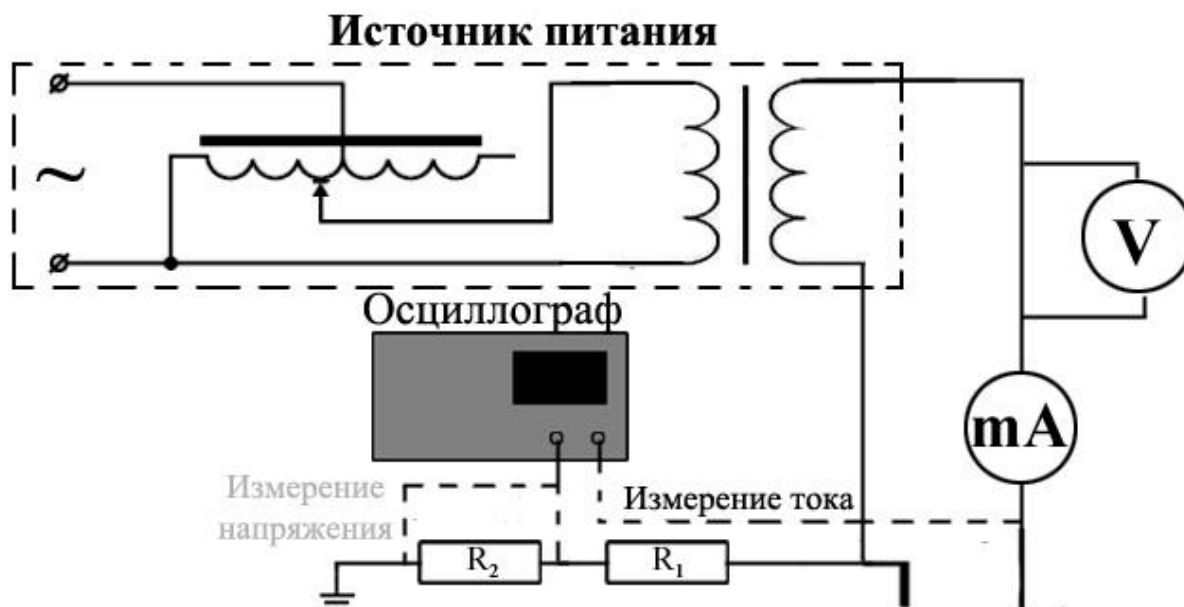


Рис. 2.2. Электрическая схема подводных разрядов

Два электрода погружаются в раствор. Один из них помещается в кварцевую трубку с запаянным концом и малым отверстием – диафрагмой – сбоку или в кварцевую трубку с незапаянным концом. Диаметр диафрагмы был 2 мм, а внутренний диаметр кварцевой трубки – 5 мм.

В качестве электродов чаще использовались графитовые стержни диаметром 5 мм. Материал электродов был выбран по причине наименьшего влияния на протекание химических процессов в растворе материала распыленного электрода.

2.3 Методики измерений

2.3.1 Физические и оптико-спектральные характеристики подводного разряда

В экспериментах использовался подводный разряд типа диафрагменного. При двух исполнениях конструкции диэлектрической трубки. 1) Один из электродов помещается в кварцевую трубку с запаянным концом и небольшим отверстием на боковой поверхности. Зона плазмы возникает в месте диафрагмы, диаметр которой составляет 2-3 мм (рис. 2.3а).

2) Для визуализации начальных стадий формирования подводного разряда вместо кварцевой ампулы использовали стеклянную трубку с открытым концом. Внутренний диаметр трубки составляет 5 мм (рис. 2.3б). Динамику развития подводного разряда регистрировали видеокамерой SONY Handycam.

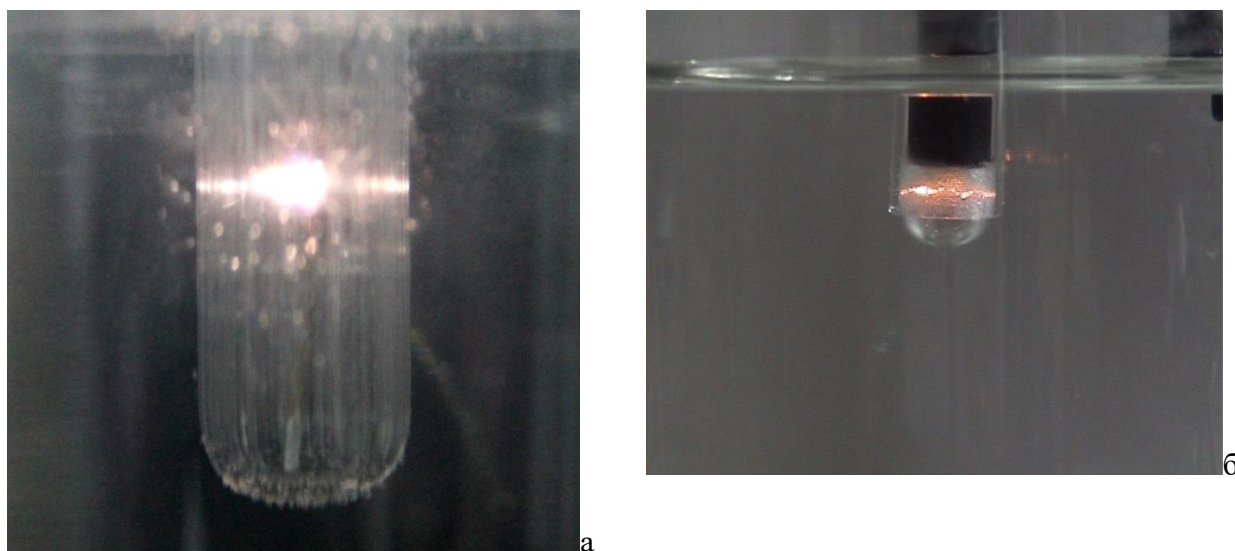


Рис. 2.3. Фотографии внешнего вида подводных разрядов в трубке с запаянным концом (а) и с открытым концом (б)

2.3.2. Оптико-эмиссионные характеристики

В качестве методов изучения плазмы использовалась оптико-эмиссионная спектроскопия. Эмиссионный спектр плазмы регистрировался спектрометром AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Netherlands) с оптоволоконным кабелем в диапазоне 200-950 нм. Фото разряда в реальном времени регистрировались с использованием фотокамеры Canon 1100 с линзами Compact Macro 55 мм с 10-кратным оптическим увеличением.

Рабочие ячейки располагаются на подвижном столике, позволяющем, с помощью системы винтов, перемещать ячейку в горизонтальной плоскости относительно входной щели монохроматора, которая составляла 1мм. Расстояние от разряда до входной щели составляет 30 мм.

Для проведения экспериментов была специально изготовлена ячейка с циркуляцией раствора (рис. 2.4). Раствор в ячейку подается с помощью перистальтического насоса 372.С со скоростью подачи раствора 60 мл/мин (20 об/мин). Конструкция ячейки представляет собой два вставленных друг в друга стакана, причем раствор подаётся во внутренний, и, переливаясь через край, удаляется из внешнего стакана, уходя к насосу. Таким образом, образуется замкнутая система циркуляции раствора. Это позволяет сохранять постоянное межэлектродное расстояние.

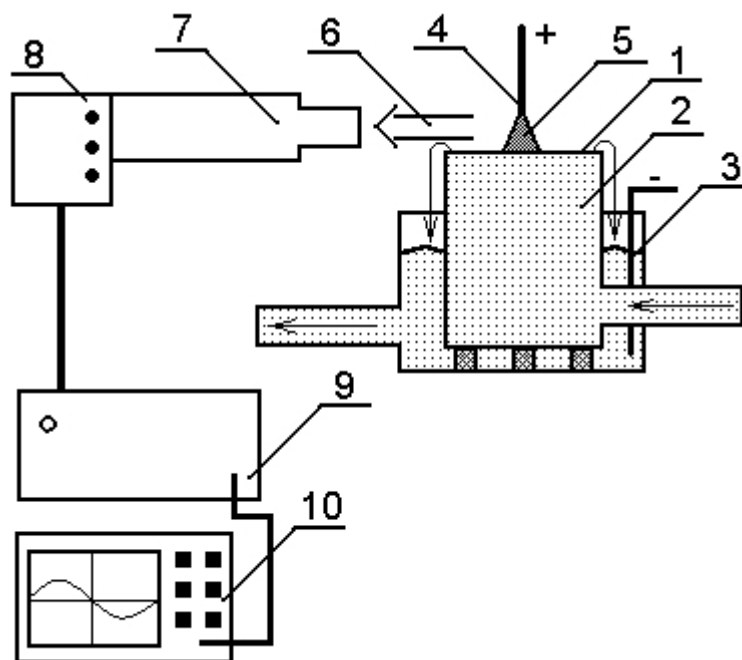


Рис. 2.4. Схема лабораторной установки: 1 – плазмохимическая ячейка; 2 – электролит; 3 – металлический катод; 4 – анод; 5 – зона разряда; 6 – направление излучения; 7 – регистрирующее устройство (монохроматор УМ-2); 8 – фотодатчик; 9 – блок, усиливающий сигнал; 10 – регистрирующее устройство

По смоделированным спектрам излучения азота в диапазоне длин волн, которые соответствуют полосам перехода N_2 ($C_3\Pi_u \rightarrow B_3\Pi_g$), и спектрам излучения гидроксил-радикалов в диапазоне длин волн, соответствующем полосам перехода OH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), определялись вращательные температуры. Моделирование проводилось с использованием специального программного обеспечения CyberWit Diatomic 1.4.1.1 [309]. Вращательные температуры состояний азота и радикалов OH использовались в качестве подгоночных параметров для минимизации суммы квадратов отклонений рассчитанных профилей полос от измеренных.

2.3.3. Количественные измерения процессов переноса. Гравиметрические исследования полной скорости неравновесного испарения

Для изучения полной кинетики процессов переноса в случае разбавленных растворов весовой метод немного модифицировали. Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.5.

Штатив микроскопа, а также микрометрический винт служили для фиксации и измерения межэлектродного расстояния. Диапазон возможных перемещений электрода составлял 6.7см., точность отсчета – ± 0.002 мм. Пластина из изолирующего материала служила для предотвращения возможности пробоя на металлический штатив микроскопа. Анод был выполнен в виде тонкой ($d=0.5$ мм) проволоки. Ячейкой служил стеклянный бюкс объемом 60мл или чашка Петри такого же объёма. Катод, выполненный из тонкой проволоки нержавеющей стали, крепился он таким образом, чтобы не касаться стенок и дна ячейки. Этим достигалась возможность беспрепятственного перемещения ячейки при взвешивании. Эксперимент показал, что силы поверхностного натяжения, действующие на погружённый в раствор катод, не оказывали влияния на результаты взвешивания. Для предотвращения влияния обратного потока пара применялся продув воздуха вдоль поверхности раствора, уносящий продукты испарения (скорость потока воздуха 1.5 см/с).

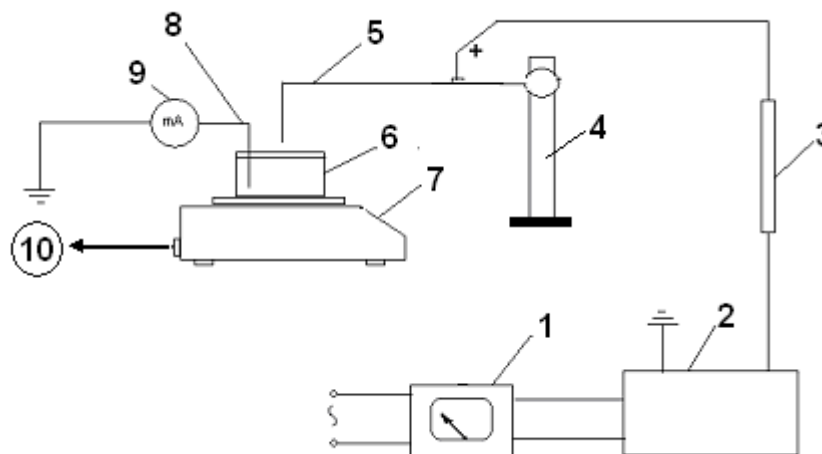


Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики переноса компонентов жидкого раствора в газовую фазу весовым методом: 1-автотрансформатор, 2-источник питания, 3- балластное сопротивление, 4- штатив с микрометрическим винтом, 5- анод, 6-стеклянная ячейка с раствором электролита, 7- электронные весы, 8- катод, 9- микроамперметр, 10- компьютер.

Для проведения измерений ячейка с электролитом устанавливалась на чашку весов, а результат взвешивания через заданные промежутки времени передавался на компьютер для автоматической регистрации.

2.3.4. Перенос компонентов раствора: соотношение катионов и анионов

Принцип объемного метода исследования заключался в регистрации *in situ* убыли объема раствора в процессе горения разряда. Плазмохимическая ячейка для изучения процессов переноса объемным методом представлена на рис. 2.6. Специальная конструкция позволяет собирать и конденсировать пар, образующийся при горении разряда. Катодная область вынесена отдельно для предотвращения попадания в основной объем раствора выделяющегося на катоде водорода.

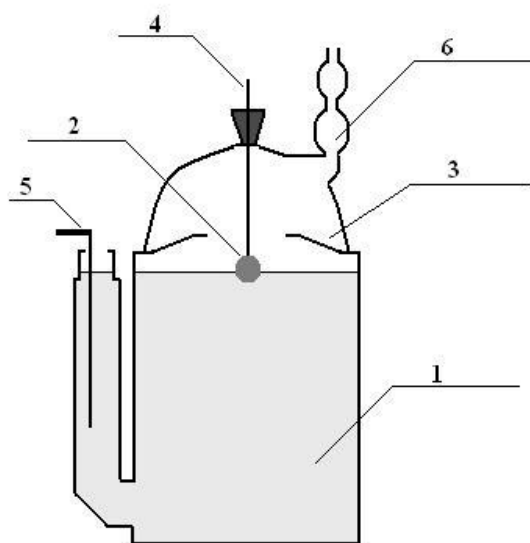


Рис.2.6. Ячейка для исследований неравновесного испарения катионов и анионов: 1- раствор, 2 – зона плазмы, 3 – ловушка конденсата. 4 – анодный ввод, 5 – катод, 6 – дефлегматор

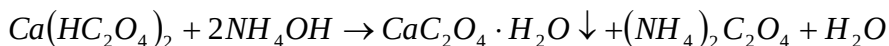
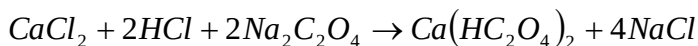
Методика проведения весового анализа

1) анионы: из конденсата отбиралась проба объемом 1 мл. К пробе по каплям добавлялся двойной избыток осаждающего реактива (10% AgNO_3) при перемешивании. Хлорид-ионы осаждаются по реакции:

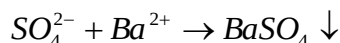


После отстаивания к нативному раствору добавлялась капля осадителя для определения полноты осаждения определяемого иона. Осадок фильтровали с использованием бумажных фильтров (фиолетовая полоса) и промывали бидистиллированной водой. После этого фильтры с осадками высушивались до постоянной массы при температуре $90^0\text{--}100^0\text{C}$ в сушильном шкафу. Гравиметрической формой для хлорид-ионов является AgCl (хлорид серебра).

2) катионы: в пробирку к пробе объемом 1 мл по каплям добавлялся двойной избыток осаждающего реактива (4% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) при перемешивании. Реакцию осаждения проводили в кислой среде, а после нейтрализовали до pH 6-6.5 путем добавления NH_4OH (для ионов кальция). Кальций осаждается по реакциям:

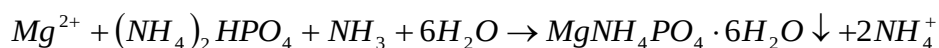


В экспериментах с определением ионов бария к пробе объемом 1 мл добавлялся двойной избыток 0.5M H_2SO_4 . Осаждение ионов бария идет при $\text{pH} < 2$ и $T = 70^\circ\text{C}$ по реакции:



Далее повторяются процедуры, описанные выше для определения хлорид-ионов. Осадок, оксалата кальция промывался раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Осаждение ионов магния: к пробе объемом 1 мл добавлялся 1 мл NH_3 и 2 мл NH_4Cl (до запаха аммиака). Далее добавлялся избыток 10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Осаждение проходит по реакции:



Гравиметрической формой для ионов Mg^{2+} является кристаллогидрат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой двойную соль фосфата магния-аммония. Далее повторялась процедура отстаивания и фильтрования. Промывка осадков на фильтре осуществлялась с использованием 2.5% раствора аммиака. Затем, фильтры с осадками высушивались до постоянной массы при $T = 20^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу.

Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью ± 0.00001 г. Расчет количества перенесенных катионов и анионов проводился по формулам:

$$\text{для катионов: } \nu(\text{Me}^{2+}) = \frac{\Delta m}{M},$$

где $\Delta m = m - m_0$, разница между массой фильтра с осадком после прокаливания и массой фильтра без осадка, M – молекулярная масса гравиметрической формы осадка для соответствующего иона металла.

$$\text{Для хлорид-иона: } \nu(\text{Cl}^-) = \frac{\Delta m}{M(\text{AgCl})},$$

$\Delta m = m - m_0$, разница между массой фильтра с осадком после прокаливания и массой фильтра без осадка, M – молекулярная масса хлорида серебра.

Соотношение перенесенных катионов и анионов оценивается следующим образом:

$$\nu(Me^{2+}) : \nu(Cl^{-}) = 1 : \frac{\nu(Me^{2+})}{\nu(Cl^{-})}.$$

2.4. Измерения физико-химических характеристик растворов

Измерения изменений кислотности и электропроводности проводили при помощи универсального иономера И-160 и кондуктометра.

По начальным значениям электропроводности и кислотности проводились вычисления постоянной A в уравнении Кольрауша, используя формулы:

$$\chi = \lambda \cdot C, \quad (2.1)$$

где χ – показания электропроводности раствора, См/см; C – концентрация, г-экв/л.

Подставляем в данное выражение формулу

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}, \quad (2.2)$$

где A – эмпирическая величина, зависящая от природы электролита и растворителя, а также от температуры и давления.

получим:

$$\chi = \lambda_0 \cdot C - A \cdot C^{3/2}, \quad (2.3)$$

откуда

$$A = \frac{\lambda_0 \cdot C - \chi}{C^{3/2}}.$$

При расчете, проводилась поправка подвижностей ионов на изменения температуры:

$$\lambda_T = \lambda_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - 25)], \quad (2.4)$$

где λ_0 – значение предельной подвижности иона при 25°C (таблица 2.1), α – эмпирический коэффициент, зависящий от природы ионов и растворителя, T – температура раствора в °C.

Таблица 2.1 Значения предельных подвижностей некоторых неорганических ионов [80]

Ион	λ_0	A
H^+	349.8	0.0142
Na^+	50.1	0.0208
Cl^-	76.35	0.0194
NO_3^-	71.4	0.0184
OH^-	198.3	0.0196
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80.0	0.0206

Измерения плотности проводились магнито-поплавковым методом при термостатировании растворов (с точностью до 10^{-5}). Поплавок объемом V и массой W, полностью погружали в жидкость (исследуемый раствор) с объемной массой ρ , установленном в индифферентном равновесии с прибавлением дополнительной массы платиновых навесок ω_{Pt} и действием сил магнитного поля от тока I соленоида. Сила тока I определялась как среднее значение между силой тока в момент отрыва поплавка и её величиной в предшествующий отрыву момент покоя. Разность силы тока между этими двумя состояниями поплавка составляла $1 \cdot 10^{-5}$. для определения объема поплавка и константы соленоида измеряли величину силы тока I для 9 различных значений массы платиновых навесок. Расчет плотности проводился по формуле:

$$\rho = \frac{W + \omega_{Pt} + f \cdot i}{V + \frac{\omega_{Pt}}{\rho_{Pt}}}, \quad (2.5)$$

Где f – константа соленоида, зависящая от конструктивных особенностей плотномера.

Измерения вязкости водных растворов проводили с использованием капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 (рис. 2.7). При заполнении вискозиметра жидкостью на отводную трубку 3 надевают резиновый шланг с грушей (или шприцем). Через воронку в колено 2 заливают 30 мл раствора. Далее, зажимают колено 2 пальцем и вытесняют резиновой грушей исследуемую жидкость из резервуара 6 через капилляр 7 в резервуары 4 и 5 колена 1 до 1/3 высоты расширения 5. Сообщают колена 1 и 2 с атмосферой и измеряют время t опускания мениска исследуемой жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

Вязкость вычислялась по формуле:

$$\nu = k \cdot \frac{g}{960} \cdot \tau, \quad (2.6)$$

где k – постоянная вискозиметра (указана в паспорте), g – ускорение свободного падения в данной точке, τ – время истечения, с.

Измерения каждой точки проводилось трижды.

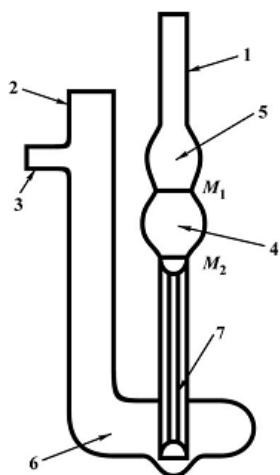


Рис. 2.7. Внешний вид вискозиметра ВПЖ
2: 1 и 2 колена, 3 – отводная трубка, 4, 5 – расширение, 6 – резервуар, 7 – капилляр, M_1 , M_2 – метки

Представленные модели разрядных систем и методики проведения экспериментов позволяют всесторонне изучить плазменно-растворные системы для достижения поставленной цели и решения задач исследования.

2.5. Прикладные задачи

Эксперименты по изучению кинетики разложения органических красителей проводили в ячейке, представленной на рис. 2.8. Ячейка представляет собой стеклянный стакан, объемом 500 мл, рабочий раствор циркулирует по ячейке, поступая в фотометрическую ванну при помощи перистальтического насоса. Скорость циркуляции составляла 80 мл/мин. В процессе газоразрядного воздействия регистрировалось изменение оптической плотности растворов при помощи датчиков оптической плотности с $\lambda=530$ нм и $\lambda=595$ нм («Лаборатория L-микро»).

Концентрация азокрасителя менялась в диапазоне 4-12 мг/л, в то время как концентрация красителя родамина 6Ж оставалась постоянной 4 мг/л. Это обусловлено значениями коэффициентов молярной экстинкции в максимумах полос поглощения: $\epsilon=116000$ см⁻¹М⁻¹ (родамин 6Ж) и $\epsilon=1200$ см⁻¹М⁻¹ (прямой голубой) (таблица 2.2).

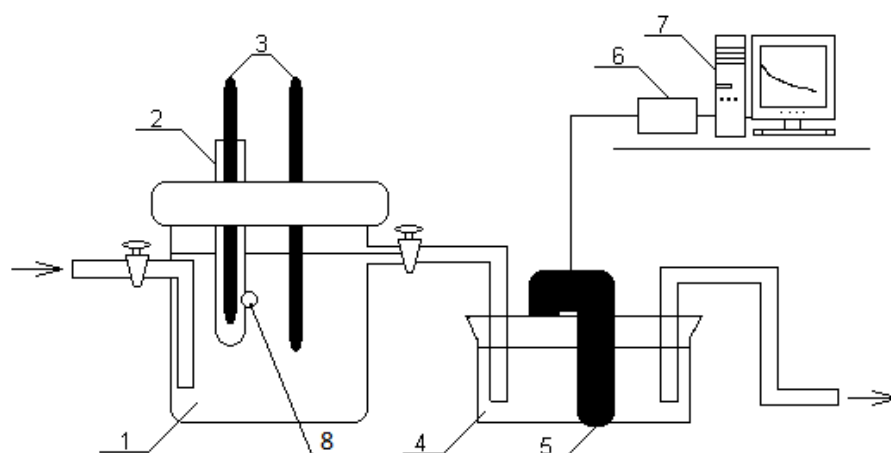


Рис. 2.8. Схема плазмохимической ячейки для изучения кинетики разложения органических красителей *in situ*. Обозначено: 1 – раствор, 2 – ампула с диафрагмой, 3 – электроды (графит), 4 – ванна для фотометрических измерений, 5 – фотометрические датчики, 6 – контрольно-измерительный блок, 7 – компьютер, 8 – зона плазмы.

Таблица 2.2 Характеристики красителей

краситель	Химическая формула	Класс красителей	λ_{max} , нм
Родамин 6Ж	<chem>CCNc1ccc2c(c1)oc3cc(ccc3c2)C(=O)Oc4ccccc4</chem>	ксантеновый	525
Прямой голубой	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(O)c(N)cc2N=Nc3ccc(OC)c4ccc(N=Nc5ccc(N)cc5S(=O)(=O)O)c4OC</chem>	азокраситель	600

При исследованиях трансформации бензойной кислоты на начальных стадиях проводилась регистрация гидроксил-производных бензойной кислоты методом флуоресценции. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре «Caru Eclipse» («Varian-Agilent», США–Австралия) в диапазоне 330-600 нм, оснащенным импульсным источником излучения (ксеноновая лампа). При регистрации ГБК ширина щелей возбуждения и эмиссии составляла 5 нм, а при регистрации 2,3- и 2,5-диГБК – 10

нм. Регистрация проводилась в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Систему калибровали с использованием растворов гидроксibenзойной, 2,3- и 2,5-ди-гидроксibenзойных кислот с известными концентрациями. Так как спектры флуоресценции обеих диГБК накладываются (интерферируют), то в наших экспериментах регистрировался суммарный выход 2,3- и 2,5-диГБК (в дальнейшем обозначается как Σ диГБК).

Модифицирование полимерных пленок проводилось в укороченной Н-образной ячейке с впаянным электродом (рис. 2.9). На дно ячейки закреплялась полимерная пленка. Раствор заливался в ячейку с таким условием, чтобы толщина слоя раствора над поверхностью пленки составляла 10 мм.

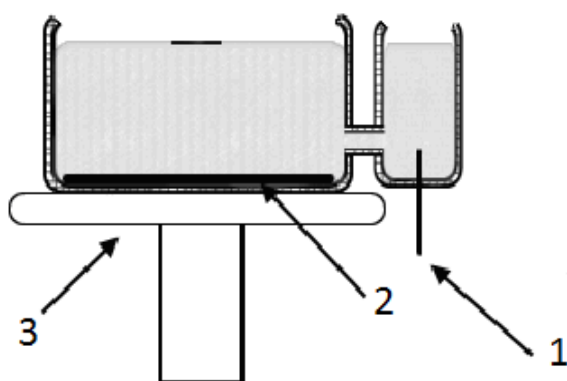


Рис. 2.9. Схема укороченной модели Н-образной ячейки с впаянным электродом (1), полимерной пленкой (2), установленной на столике с микрометрическими винтами (3)

Размер частиц дисперсной фазы и дзета-потенциал в суспензиях определялся методом динамического рассеяния света (Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK). Структура модифицированных поверхностей полимерных подложек исследовалась методами ИК – спектроскопии (спектрометр VERTEX 80v (Brucker Optics, Germany)) в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 2 см^{-1} .

Поверхностные свойства полимерных пленок характеризовались измерениями углов смачивания и поверхностной энергии. Для определения гидрофильности поверхности проводились измерения статического контактного угла смачивания. Для каждого образца проводились три измерения с 2 мкл каплями дистиллированной воды и глицерина. Картинки захватывались цифровой фотокамерой Canon 1100 D и обрабатывались при помощи приложения ImageJ. Работу адгезии (W_a), поверхностную энергию (γ) и её полярную (γ^p) и дисперсную (γ^d) компоненты вычислялись по измеренным углам смачивания двух жидкостей используя метод, подробно описанный в [310, 311].

Морфология поверхности пленок исследовалась при помощи сканирующего зондового микроскопа Certis Light (Нано Скан Технология, Россия), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (TESCAN VEGA 3 SBH, Чехия), оснащенного блоком энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) (Oxford Instruments, Великобритания).

При применении подводного разряда для удаления ионов металлов из водных растворов и стоков химического предприятия Ивхимпром (г. Иваново), количественный анализ на катионы проводился согласно методикам, описанным в работах [312-314]

В таблицу 2.3 представлены характеристики реагентов для колориметрического определения ионов металлов в водных растворах

Таблица 2.3 Реагенты для колориметрического определения ионов металлов в растворах

Ион	Реагент (химическая формула, растворитель)	$\lambda_{\max}$ (нм)
Fe^{3+}	Сульфосалициловая кислота ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, H_2O)	525
Cu^{2+}	Диэтилдитиокарбамат свинца ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{N}_2\text{Pb}$, CCl_4)	430
Zn^{2+}	Дитизон ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, CCl_4)	535

В экспериментах по синтезу наноструктурированного оксида молибдена использовался тлеющий разряд в закрытой ячейке (рис. 2.10). Тлеющий разряд атмосферного давления зажигался между молибденовым анодом (диаметром 0.5 мм) и дистиллированной водой. В качестве металлического катода также использовался молибденовый стержень (диаметр 1 мм). Объем жидкого катода составлял 50 мл. Ток разряда варьировался в пределах 60-70 мА, а расстояние между электродом и поверхностью воды изменялось от 1 мм до 4 мм. Температура анода определялась хромель-алюмелевой термопарой во время обработки тлеющим разрядом. Эксперименты проводились в атмосфере аргона, воздуха и влажного воздуха.

Оптическое излучение при образовании оксида молибдена контролировали с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec-ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне 200-950 нм.

Изображения в реальном времени во время образования оксида молибдена были записаны с помощью фотокамеры Canon 1100 D с объективом Compact Macro 55 мм и 10-кратным оптическим увеличением.

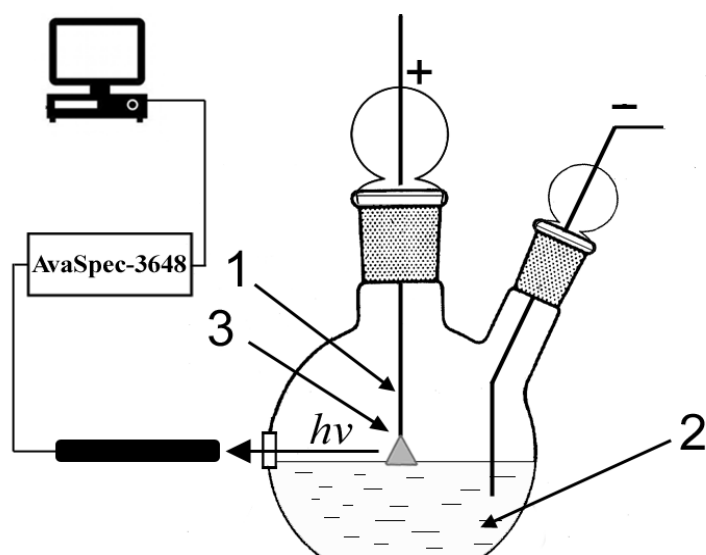


Рис. 2.10. Схема экспериментальной установки для синтеза MoO_3 тлеющим разрядом атмосферного давления в контакте с водой: 1 — молибденовый анод, 2 — водяной катод, 3 — плазма, 4 — термопара.

Массу синтезированных материалов определяли по расходу проволоки-анода. Расход оценивался путем измерения длины провода до и после эксперимента. Типичный расход после обработки составил 2 мм в длину при погрешности измерения 5%. Опыты повторялись несколько раз.

Фазовый состав порошков исследовался рентгенофазным анализом при помощи дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ источником (длина волны 1.54 Å). Свойства поверхности порошков и наличие пор определялось при помощи метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), который проводился на установке Quantachrome Nova 1200 Series-E при 77 К (США).

2.6. Определение погрешностей

В каждой серии экспериментов по исследованиям кинетики процессов переноса или определению электрофизических характеристик разрядов проводилось 3-5 экспериментов. По среднеквадратичному отклонению от среднего значения проводилась оценка случайных погрешностей:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2}{n(n-1)}} \quad (2.7)$$

где $\varepsilon_i = \bar{x} - x_i$ отклонение отдельных измерений от среднего арифметического значения (абсолютная ошибка единичного измерения).

При выбранной доверительной вероятности $\alpha=0.9$ границы доверительных интервалов определяли следующим образом:

$$\bar{x} - t_a \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_a \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

Здесь t_a – коэффициент Стьюдента [315].

Значения погрешностей приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 Измеряемые величины и погрешности их измерений

Параметр	Диапазон измерений	Погрешность, %
Ток разряда, I	5-120 мА	1.5-10
Межэлектродное расстояние, x	0.8-4 мм	0.2-2
Напряжение горения, U	500-900 В	5-8
Напряженность поля, E	100-200 В/мм	4-10
Интенсивность излучения, J	$(0.1-3) 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	5-7
$T_{\text{вращ}}$	1500-2200 К	6-8
$T_{\text{кол}}$	3200-4000 К	6-8
Плотность тока, j	0.5–5.7 А/см ²	6-15

ГЛАВА 3 МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ДОЗИМЕТРИИ ПРИМЕНительно К ПРОЦЕССАМ, ПРОТЕКАЮЩИМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В СИСТЕМАХ ПЛАЗМА-РАСТВОР

3.1. Методика проведения экспериментов

Исследования кинетики генерации активных короткоживущих (атомы, радикалы) и долгоживущих (H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^-) активных частиц в водных растворах при действии тлеющего и диафрагменного разрядов проводились в Н-образной ячейке (рис. 3.1) с использованием метода ловушек (химическая дозиметрия). Геометрия ячейки определялась условием предотвращения протекания окислительно-восстановительных процессов на погруженном электроде и их влияния на протекание химических превращений в основном объеме раствора.

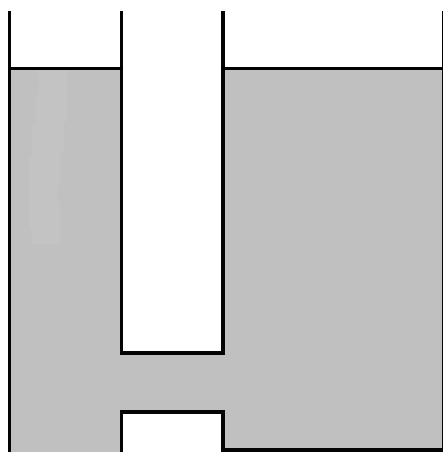


Рис. 3.1 Схема Н-образной ячейки

В экспериментах по исследованию кинетики генерации короткоживущих активных частиц (атомов, радикалов) в качестве электродов использовались Pt проволоки диаметром 1 мм.

Продукты быстрых реакций активных частиц с ионами-ловушками регистрировались спектрофотометрически. Пробы раствора непосредственно вблизи катодного пятна отбирались каждые 1-3 минуты.

В качестве ловушки гидратированных электронов использовался раствор перманганата калия с концентрацией 0.5 ммоль/л. Изменение концентрации перманганат-ионов регистрировалось по изменению интенсивности в максимуме поглощения при $\lambda=525$ нм (рис. 3.2).

В качестве ловушки атомов водорода использовался раствор 0.5 мМ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Необработанный раствор бихромата калия имеет полосу поглощения с максимумом при

$\lambda=360$ нм. Появление иона Cr^{V} в растворе приводит к сдвигу полосы поглощения в УФ область спектра с максимумом при $\lambda=350$ нм (рис. 3.3) [316, 317].

Для регистрации гидроксил-радикалов использовался раствор гексацианоферрата (II) калия с концентрацией 1 ммоль/л. Изменение концентрации регистрировали по изменению интенсивности в максимуме поглощения при 330 нм (рис. 3.4а), либо по появлению полосы поглощения при 420 нм (рис. 3.4б). Различие в значениях концентраций ионов-ловушек объясняется различными значениями коэффициентов экстинкции в максимумах полос поглощения растворов: для иона MnO_4^- при $\lambda=525$ нм ($\epsilon=2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), для иона Cr^{V} при $\lambda=350$ нм ($\epsilon=3150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и для иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ при $\lambda=420$ нм ($\epsilon=505 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [318].

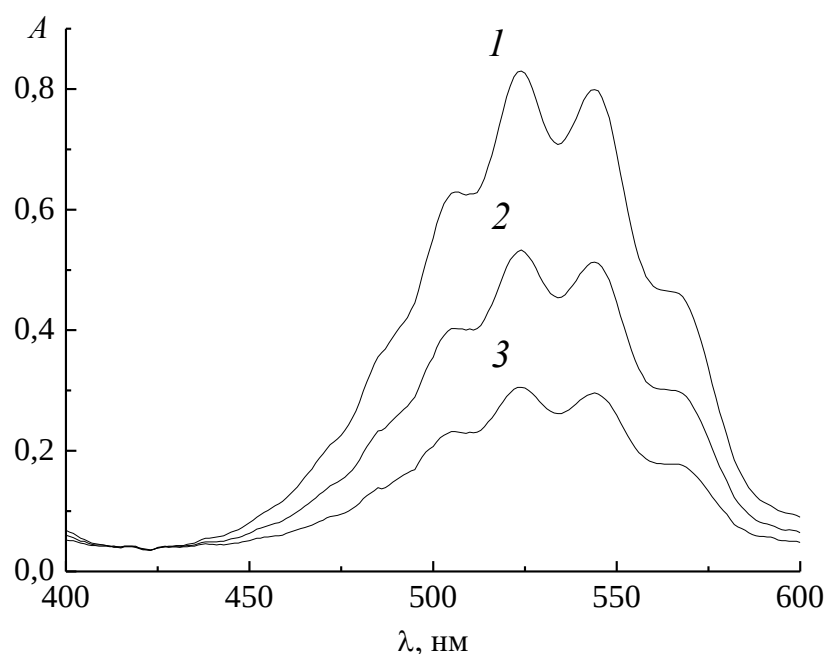


Рис. 3.2 Электронный спектр поглощения исходного раствора KMnO_4 (1) и раствора после воздействия разряда в течение 30 (2) и 120 с (3) при $I=40$ мА [319]

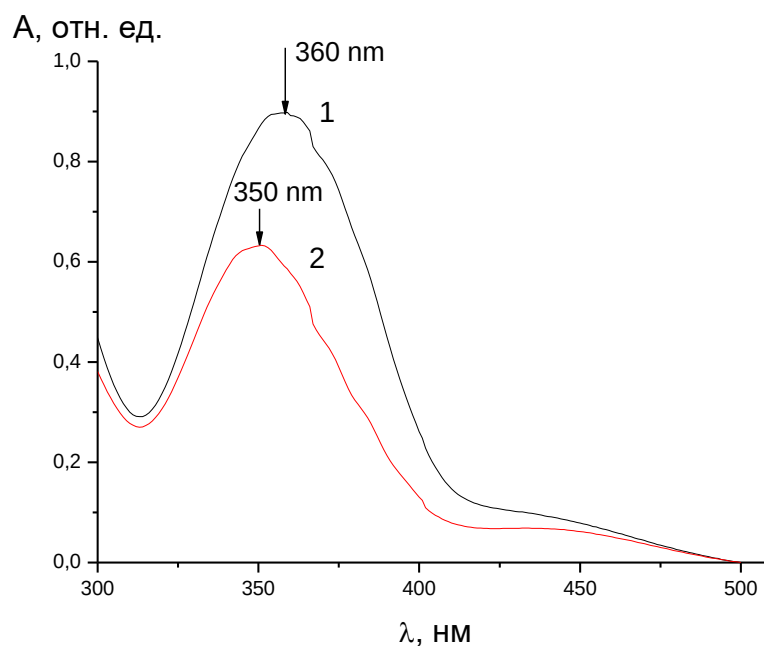


Рис. 3.3. Электронные спектры поглощения необработанного раствора $K_2Cr_2O_7$ ($c=5 \times 10^{-4}$ моль/л) (1) и после обработки электрическим разрядом (60 с) (2) при токе разряда 35 мА [320]

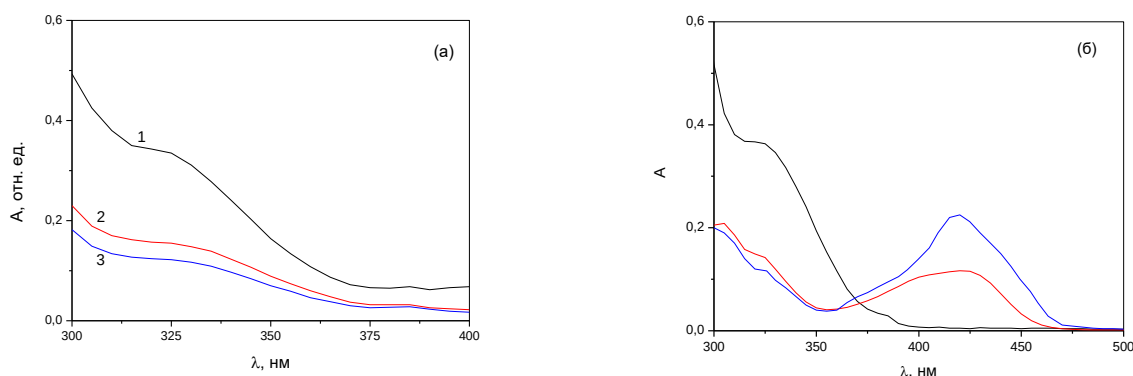


Рис. 3.4. Электронные спектры поглощения растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ до (1) и в процессе газоразрядного воздействия 1 мин (2) и 5 мин (3) $I=30$ мА

Выбор значений концентраций обуславливался следующим. Ранее было установлено, что концентрации перманганат-иона в растворе больше, чем 0.4 ммоль/л достаточно для захвата всех гидратированных электронов в жидкой фазе [321]. Гупта и Блум нашли, что концентрации иона ловушки равной 0.6 ммоль/л достаточно для конкуренции с радикал-рекомбинационными процессами [146].

Для минимизации вклада восстановительных процессов с участием гидратированных электронов в экспериментах по регистрации атомов $H\cdot$ и радикалов $OH\cdot$,

растворы барботировались N_2O . Закись азота является хорошо известной ловушкой гидратированных электронов [322]:



Время экспериментов в случае подводного диафрагменного разряда составляло 4 минуты. Короткое время экспериментов объяснялось образованием дисперсной фазы в виде MnO_2 , которая влияла на спектры поглощения растворов вследствие наличия конвекционных потоков.

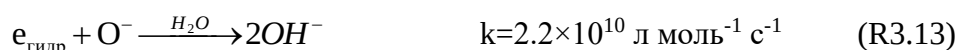
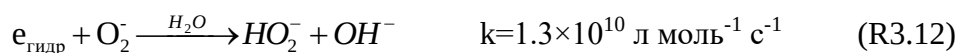
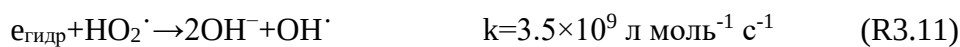
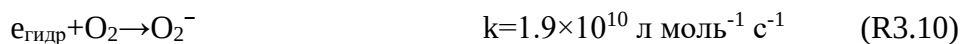
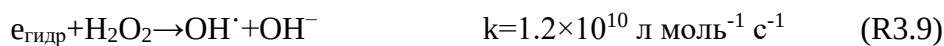
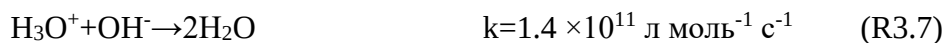
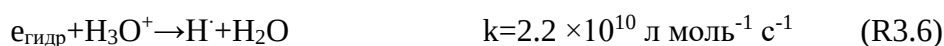
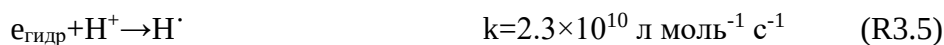
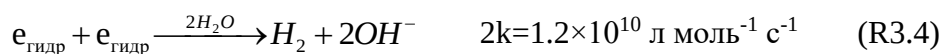
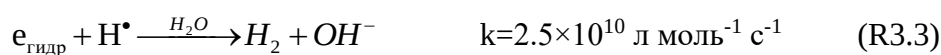
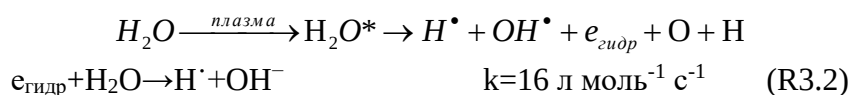
Оценка концентраций проводилась с использованием градуировочных графиков с растворами с известными концентрациями перманганат- и ферроцианид-ионов. Оценки концентрации ионов Cr^V в растворах проводилась с использованием закона Бугера-Ламберта-Беера:

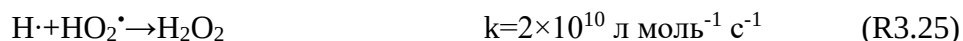
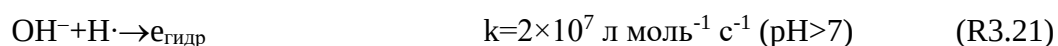
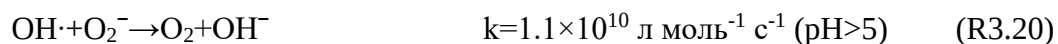
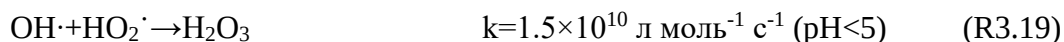
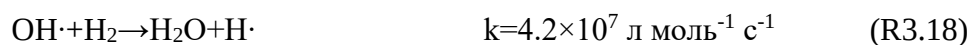
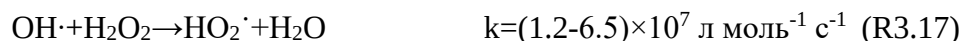
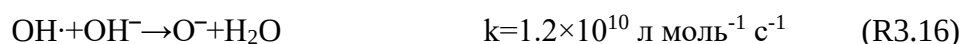
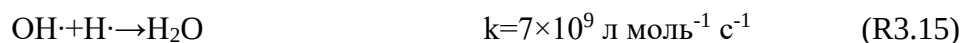
$$I = I_0 \exp(-\varepsilon \cdot c \cdot l) \quad (3.1)$$

Кинетику изменения концентрации перманганат-ионов регистрировали по изменению значений оптической плотности в максимуме поглощения при 525 нм, ферроцианид-ионов – по изменению оптической плотности при 330 нм или 420 нм. Накопление Cr^V в растворах регистрировали по появлению максимума при 350 нм.

3.2. Обоснование выбора ионов-ловушек

Основные реакции взаимодействия химически активных частиц в водных растворах представлены ниже (значения констант скоростей реакций взяты из [92-94]):

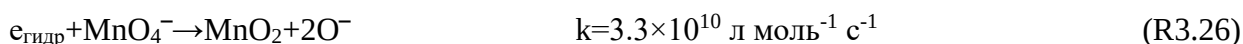




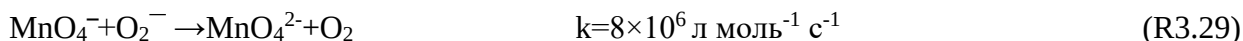
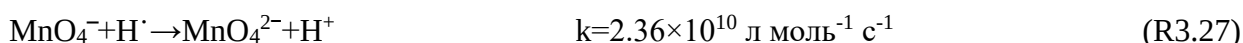
Реакции (R3.6) и (R3.7) протекают только в высокочистой деаэрированной воде. При наличии в растворе растворенного вещества реакция (R3.6) подавляется другими реакциями [85].

3.2.1. Гидратированные электроны

Согласно данным радиационной химии перманганат-ион рассматривается в качестве ловушки гидратированного электрона при концентрациях ниже 10^{-3}М [85]. В этом случае основным каналом расходования гидратированных электронов является реакция взаимодействия с ионом MnO_4^- .



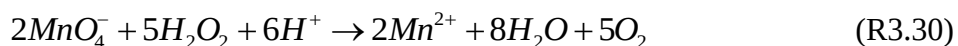
Кроме того, в растворе с участием перманганат иона могут протекать следующие реакции:



Высокие значения константы скорости реакции (R3.27) были получены в условиях кислой среды (pH 2-3), когда все гидратированные электроны переходят в атомы $\text{H}\cdot$ внутри шпор по реакции (R3.5). В экспериментах с подводным диафрагменным разрядом изменение кислотности раствора практически не происходит ($\Delta\text{pH} \sim 0.5$ ед.), следовательно, вероятность протекания реакции (R3.27) мала.

Протекание реакции (R3.28) невозможно в прямом направлении согласно окислительно-восстановительному потенциалу реакции. Теоретически возможно протекание реакции (R3.29), но значение константы скорости на 4 порядка меньше, чем для основной реакции (R3.26).

При радиоллизе водных растворов KMnO_4 [321, 323] было установлено, что перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} в кислой среде (pH 2-3). При этом, восстановление может протекать как одностадийный процесс только при взаимодействии с H_2O_2 . Данный процесс лежит в основе метода определения пероксида водорода методом перманганатометрии, согласно которому определение проводят в кислой среде [89]. Согласно многочисленным исследованиям по кинетике накопления пероксида водорода при действии разных видов электрических газовых разрядов на водные растворы [155], в данной работе также была рассмотрена возможность протекания реакции восстановления с участием пероксида водорода в условиях нейтральной среды. Более того, протекание реакции восстановления перманганат-иона с H_2O_2 возможно с термодинамической точки зрения так как стандартный электродный потенциал для пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ составляет +1.51 В, который выше стандартного окислительного потенциала для пары $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ (-0.682 В). Подробности процесса восстановления KMnO_4 пероксидом водорода рассмотрены в работе [85]. В кислой среде H_2O_2 приводит к образованию двухвалентного марганца по реакции (R3.30):



В работе [323] было установлено, что только 10% H_2O_2 участвует в реакции восстановления ионов MnO_4^- .

Как будет показано ниже, в экспериментах с тлеющим разрядом, действие разряда приводит к изменению кислотности раствора в сторону увеличения (снижение величины pH) при длительных временах обработки (более 5 минут). На основании приведенных выше аргументов, нами была рассмотрена возможность протекания данного процесса в системе плазма-раствор.

Результаты предварительных исследований показали, что процесс восстановления в нейтральной среде протекает медленно (более 3 часов) и максимум полосы поглощения смещался на 5 нм в коротковолновую область, что свидетельствует о появлении в растворе Mn(V) (образование H_3MnO_4).



В наших экспериментах при воздействии электрических разрядов на раствор KMnO_4 смещения максимума полосы поглощения не регистрировалось (рис. 3.2) при $t < 5$ минут. Далее, раствор расслаивается, обесцвечиваясь в верхней части (pH 5.2) (рис. 3.6). Следовательно, в наших условиях восстановлением перманганат-иона с участием пероксида водорода можно пренебречь.

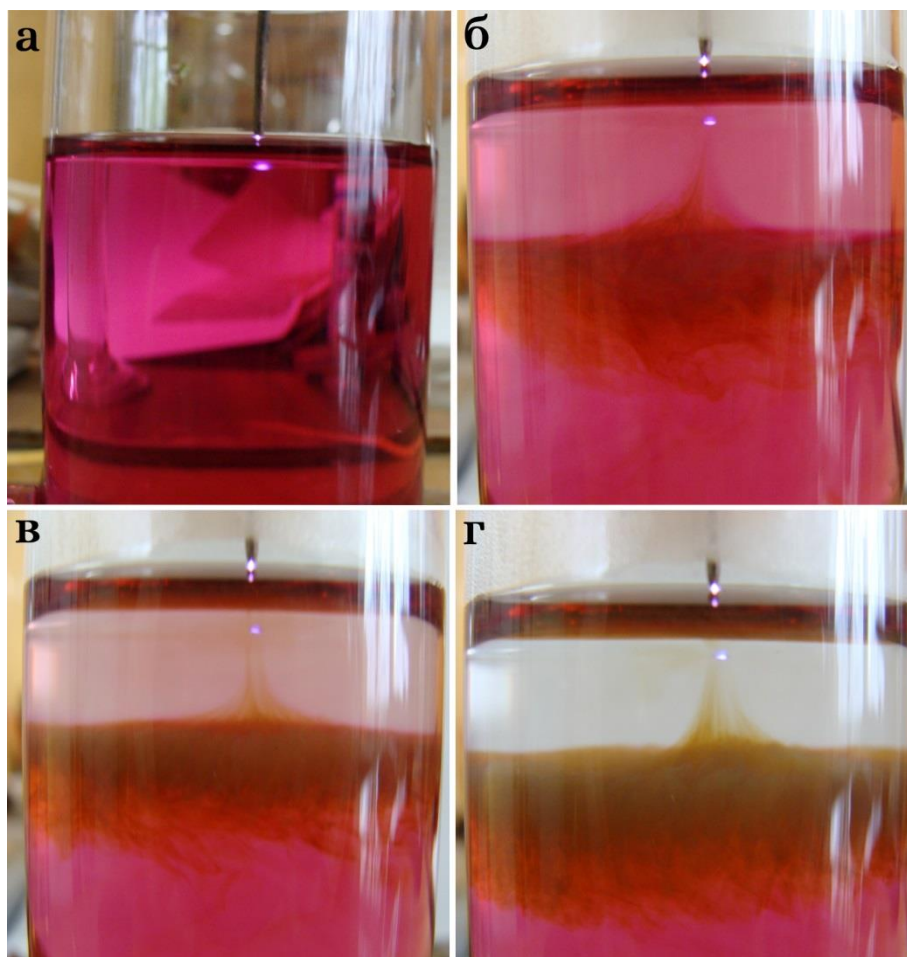


Рис. 3.6. Кинетика восстановления перманганат-ионов в процессе воздействия тлеющего разряда: а – зажигание разряда $t=0$ мин, б – 2 минуты, в – 4 минуты, г – 5 минут.

Несмотря на то, что реакция (R3.27) протекает с высокой вероятностью только в кислой среде, был проведен холостой эксперимент, в котором раствор KMnO_4 в ходе эксперимента пробулькивали оксидом азота (I). При таких условиях процесс восстановления протекает через последовательное изменение цвета раствора: малиновый – зеленый – красный – коричневый (в виде осадка). Последовательное превращение можно описать реакцией (R3.32):



Появление диоксида марганца регистрировалось только спустя 55 минут горения разряда с барботированием N_2O . Обесцвечивание раствора не достигалось, что свидетельствует об отсутствии ионов Mn^{2+} в растворе. Следовательно, в условиях горения плазмы при малых временах воздействия, основной ловушкой гидратированных электронов является реакция с перманганат-ионом в нейтральной среде. Появление двухвалентного марганца в растворе инициирует реакцию автокаталитического восстановления перманганат-ионов (более 5 минут) [324].

Восстановлением ионов MnO_4^- растворенным кислородом в нейтральных растворах термодинамически невозможно, так как стандартные электронные потенциалы для MnO_4^-/Mn^{2+} составляет +0.6 В, а для пары O_2/O^{2-} составляет +0.815 В при pH 7.

Для процедуры расчетов кинетики генерации активных частиц рассматривались наиболее вероятные каналы образования и гибели исследуемых частиц.

$$\frac{d[e_{\text{гидр}}]}{dt} = g(e_{\text{гидр}}) - k_{26}[e_{\text{гидр}}][MnO_4^-] - k_2[e_{\text{гидр}}][H_2O] - k_3[e_{\text{гидр}}][H\cdot] - 2k_4[e_{\text{гидр}}]^2 - k_5[e_{\text{гидр}}][H^+] - (3.2) \\ - k_8[e_{\text{гидр}}][OH\cdot] - k_9[e_{\text{гидр}}][H_2O_2] - k_{10}[e_{\text{гидр}}][O_2] - k_{11}[e_{\text{гидр}}][HO_2\cdot] - k_{12}[e_{\text{гидр}}][O_2^-] + k_{21}[OH^-][H\cdot]$$

Убыль перманганат-иона учитывалась следующим образом:

$$-\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = -k_{26}[e_{\text{гидр}}][MnO_4^-] - k_{29}[MnO_4^-][O_2^-] - k_{31}[MnO_4^-][H_2O_2]. \quad (3.3)$$

$$\text{Введем обозначение: } -\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = \nu(MnO_4^-), \quad (3.4)$$

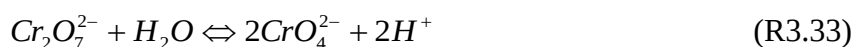
где $\nu(MnO_4^-)$ - скорость восстановления перманганат-иона, полученная экспериментально (см. Глава 5).

3.2.2. Атомарный водород

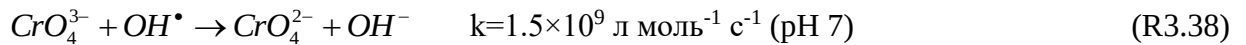
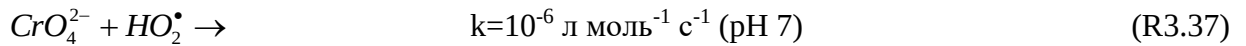
Для регистрации атомарного водорода в растворе при действии электрических разрядов был выбран дихромат-ион. В настоящее время имеются некоторые работы по изучению кинетики восстановления ионов Cr (VI) до Cr^{3+} различными комбинациями плазма-раствор [325-328]. Также, в аналитической химии используют метод дихроматометрии для определения восстановителей и катионов некоторых металлов, который проводят в кислой среде [329].

В щелочной среде восстановление ионов хрома протекает через трансформацию промежуточных форм иона хрома. В кислой среде, процесс восстановления протекает при участии атомарного водорода, в то время как в щелочной среде – при участии гидратированных электронов. В нейтральной среде процесс восстановления более сложный из-за присутствия и атомов Н и гидратированных электронов.

В экспериментах с использованием $K_2Cr_2O_7$ активные частицы участвуют не только в процессах образования иона Cr^V , но и в реакциях его расходования (гибели). В водном растворе, бихромат-ион существует в равновесии [330].



Следовательно, активные частицы взаимодействуют с обоими ионами. В нейтральной среде, протекают следующие реакции [85, 86].



Реакции (R3.36) и (R3.37) очень медленные и в нейтральной среде они не протекают. Вследствие этого, протекание реакции (R3.38) также маловероятно в начальный период времени. Для уменьшения вклада гидратированных электронов в процесс восстановления, раствор барботировался закисью азота. В связи с этим, реакции с участием гидратированных электронов не учитывались.

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = g(H \cdot) - k_{39}[H \cdot][CrO_4^{2-}] - k_{15}[H \cdot][OH \cdot] - k_{21}[H \cdot][OH^-] - k_{22}[H \cdot]^2 - k_{23}[H \cdot][H_2O] - k_{24}[H \cdot][H_2O_2] - k_{25}[H \cdot][HO_2] \quad (3.5)$$

Убыль дихромат-ионов:

$$-\frac{d[CrO_4^{2-}]}{dt} = -k_{35}[H \cdot][CrO_4^{2-}] - k_{36}[H_2O_2][CrO_4^{2-}] - k_{37}[HO_2][CrO_4^{2-}] + k_{38}[OH \cdot][CrO_4^{3-}]. \quad (3.6)$$

Для иона Cr^V запишем:

$$\frac{d[Cr^V]}{dt} = k_{35}[H \cdot][CrO_4^{2-}] + k_{36}[H_2O_2][CrO_4^{2-}] - k_{38}[OH \cdot][CrO_4^{3-}]. \quad (3.7)$$

$$\text{Обозначим: } \frac{d[Cr^V]}{dt} = \nu(Cr^V), \quad (3.8)$$

где $\nu(Cr^V)$ - скорость образования ионов Cr^V , полученная экспериментально (см. Глава 5).

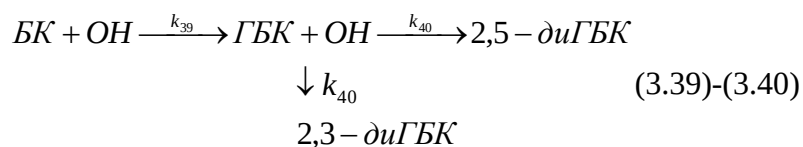
3.2.3. Гидроксил-радикалы

Для оценки скоростей генерации гидроксил-радикалов в качестве ловушек использовались бензойная кислота и гексацианоферрат (II) калия [331, 332]. Общий вид дифференциального уравнения:

$$\frac{d[OH \cdot]}{dt} = g(OH \cdot) + k_9[e_{судр}][H_2O_2] + k_{11}[HO_2][e_{судр}] - 2k_{14}[OH \cdot][OH \cdot] - k_{15}[OH \cdot][H \cdot] - k_{16}[OH \cdot][OH^-] - k_{17}[OH \cdot][H_2O_2] - k_{18}[OH \cdot][H_2] - k_{20}[OH \cdot][O_2^-] - k_{19}[OH \cdot][HO_2] - k_i[OH \cdot][S] \quad (3.9)$$

здесь $[S]$ – концентрация иона-ловушки.

1) В случае бензойной кислоты (БК) кинетика последовательных процессов запишется как:



где ГБК – 2-гидроксibenзойная кислота, диГБК – дигидроксibenзойная кислота, $k_{39}=4.3 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹, $k_{40}=2.2 \times 10^{10}$ л моль⁻¹ с⁻¹ [94].

И дифференциальное уравнение для концентрации запишется следующим образом:

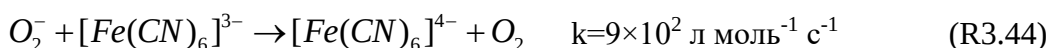
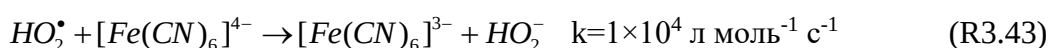
$$-\frac{d[BK]}{dt} = \frac{d[ГБК]}{dt} = k_{39}[OH][BK] = \nu(ГБК) \quad (3.10)$$

$$-\frac{d[ГБК]}{dt} = \frac{d[\partial u ГБК]}{dt} = k_{40}[OH][ГБК] = \nu(\sum \partial u ГБК)$$

$$\omega = k_{39}[OH][BK] + k_{40}[OH][ГБК] = \nu(ГБК) + \nu(\sum \partial u ГБК) \quad (3.11)$$

где $\nu(\sum \text{диГБК})$ – суммарная скорость образования 2,3- и 2,5-диГБК, полученная экспериментально.

2) В отличие от бензойной кислоты, которая растворяется только в кислой и щелочной средах, при использовании ферроцианид-иона в качестве ловушки гидроксил-радикалов, появилась возможность сделать оценки при нейтральной pH. В этом случае, также учитывались все каналы расходования ферроцианид-иона (образования феррицианид-иона) в растворе.



В присутствии иона-ловушки пероксид водорода не образуется в реакции димеризации гидроксил-радикалов. Однако это не единственный путь образования H₂O₂. Анион – радикал HO₂[•] находится в равновесии с O₂⁻ в соотношении, зависящим от pH. Соотношение HO₂[•]/O₂⁻ уменьшается с ростом pH. Отсюда следует, что реакция (R3.43) протекает только в кислой среде (при pH<4.8), а реакция (R3.44) идет в щелочной среде. Несмотря на это, протекание этих реакций маловероятно из-за небольших констант скоростей этих процессов. Согласно данным радиационной химии ферро- и феррицианидных растворов [333-335] окисление ферроцианид-ионов пероксидом водорода при повышенных температурах является очень медленным процессом (более

чем 4 часа). Для предотвращения протекания процесса восстановления с участием гидратированных электронов (реакция (R3.46)), в экспериментах с pH 7 раствор пробулькивался N₂O.

Дифференциальное уравнение для концентрации убыли ферроцианид-иона имеет вид:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{dt} = -k_{41}[\text{OH}\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - k_{43}[\text{HO}_2\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + k_{44}[\text{O}_2^-][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - k_{45}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \quad (3.12)$$

Накопление феррицианид-ионов:

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = -k_{41}[\text{OH}\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - k_{42}[\text{H}\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + k_{43}[\text{HO}_2\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - k_{44}[\text{O}_2^-][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + k_{45}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \quad (3.13)$$

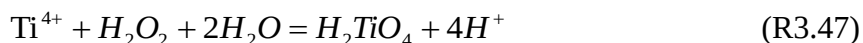
Введем обозначения:

$$\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = -k_{41}[\text{OH}\cdot][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \nu(\text{ferro}) \quad (3.14)$$

$$(3.15)$$

3.3. Регистрация долгоживущих активных частиц в жидкой фазе

Концентрация пероксида водорода регистрировалась спектрофотометрически с использованием титанилоксисульфата [336]. H₂O₂ реагирует с титан-сульфонатом по реакции (R3.47), с образованием пертитановой кислоты. Реакция протекает мгновенно, окрашивая раствор в желтый цвет. Образованный комплекс стабилен не менее 6 часов.



Концентрация нитрит-ионов детектировалась с использованием реактива Грисса также спектрофотометрически по появлению поглощения с максимумом при 540 нм [337].

Для анализа использовались спектрофотометры СФ 104 (Аквилон, Россия), Т 70+ (PG Instruments Ltd., UK) и LEKI ss 2107 (Россия) в диапазоне длин волн 190-800 нм. Отбор проб (4 мл) проводился через определенные промежутки времени в кварцевые или стеклянные кюветы с оптической длиной 10 мм.

Присутствие нитрат-ионов регистрировалось ион-селективным электродом.

ГЛАВА 4 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ ПЛАЗМА-РАСТВОР

4.1. Процессы неравновесного испарения/переноса через границу раздела раствор – плазма в системе тлеющего разряда

В качестве меры эффективности неравновесного массопереноса был введен термин «коэффициент переноса», под которым мы принимаем число частиц, переносимых из жидкой в газовую фазу в расчете на один положительный ион, бомбардирующий поверхность раствора. При оценках кинетики процессов через приграничный слой ввели термин скорость неравновесного массопереноса (испарения). Кинетику неравновесного массопереноса (испарения) изучали с учетом вклада квазиравновесного испарения. Типичный вид кривой убыли массы раствора представлен на рис. 4.1а. Если представить данные только активной фазы, то для разных растворов ход кривых будет похожим. Различие регистрировалось только в наклоне кривых (рис. 4.1б). Растворы солей и щелочей неравновесно испаряются приблизительно с одинаковой скоростью. Для растворов кислот необходимо учитывать их летучесть.

Для обработки полученных экспериментальных данных использовали следующую методику. Участок естественного испарения (до включения разряда) – «первая фаза» описывается линейной зависимостью. Это сразу позволяет вычислить скорость начального естественного испарения (w_0). Участок после выключения разряда – «третья фаза» в некоторых случаях лучше описывалась квадратичной зависимостью. Если первые 2-3 точки, которые резко выпадают из общей зависимости, исключить, то получаемая зависимость достаточно хорошо описывается линейной аппроксимацией. Причиной этого, может быть то, что после выключения разряда однородное распределение температуры в растворе достигается с небольшим запаздыванием. Активный участок хорошо описывался с помощью квадратичной зависимости. В итоге, мы получали набор аппроксимаций с эмпирическими коэффициентами, суммированными в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Аппроксимации, используемые для описания участков экспериментальной кривой [338]

	Первый участок	Активный участок	Третий участок
Масса, г	$m = A_1 + B_1 t$	$m = A_a + B_a t + B_a^a t^2$	$m = A_3 + B_3 t$
Скорость, г/мин	$dm/dt = w_1 = B_1$	$dm/dt = w_t = B_a + 2B_a^a t$	$dm/dt = w_3 = B_3$

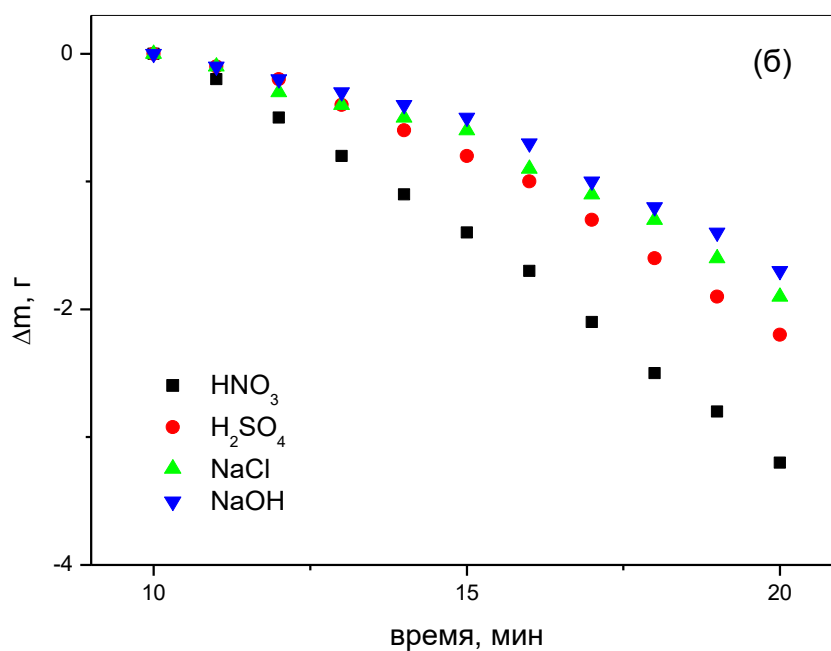
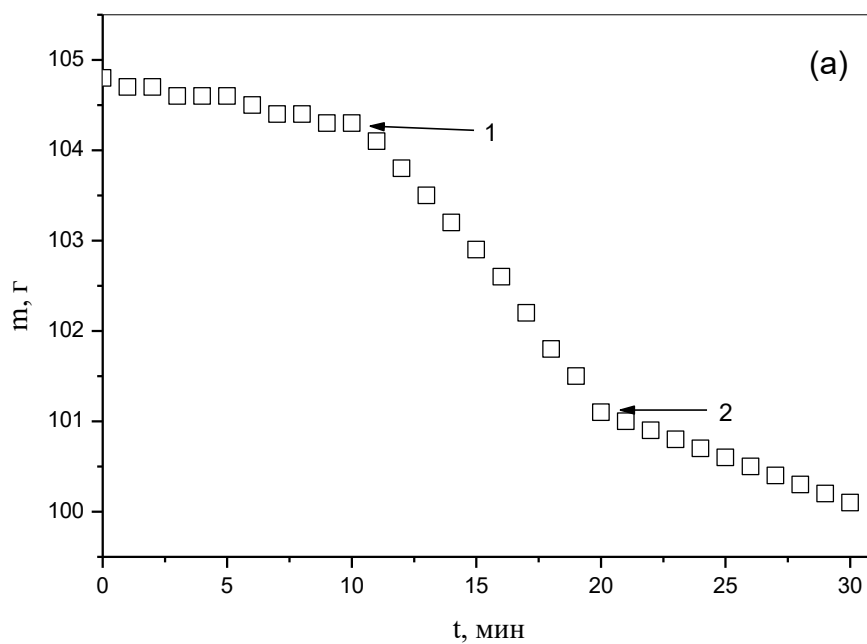


Рис. 4.1. (а) Изменение массы водного катода на примере 0.1 М CaCl_2 раствора в процессе всего эксперимента. Поток газа над поверхностью раствора 1 л/мин. Моменты включения (1) и выключения (2) разряда обозначены стрелками. Участок между стрелками – активная фаза. $I=70$ мА [338]. (б) Влияние природы электролита на изменение массы ряда растворов в активной фазе. Ток разряда 35 мА

Используя линейную интерполяцию между скоростями первой и третьей фаз, находилось изменение скорости естественного испарения в активный период:

$$w_n = B_1 + \frac{B_3 - B_1}{\Delta t} t \quad (4.1)$$

Здесь t - текущее время (с момента зажигания разряда), Δt - длительность активной фазы.

Это позволяет записать аналитическое выражение для скорости неравновесного испарения в активный период с учетом вклада естественного испарения.

$$w_r = w_t - w_n = B_a + 2B_a^a t - B_1 - \frac{B_3 - B_1}{\Delta t} t$$

$$w_r = (B_a - B_1) + \left[2B_a^a - \frac{B_3 - B_1}{\Delta t} \right] t = w_0 + kt \quad (4.2)$$

Результаты обработки экспериментальных данных по приведенной схеме представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Результаты обработки экспериментальных данных [338]. Параметры имеют размерность: $|B_1|, |B_3|, |B_a|$ (г/мин), $|B_a^a|$ (г/мин²)

Раствор	B_1	B_3	$2B_a^a$	B_a	w_0	k
0.1M NaCl, pH=7, I=70 mA	0.053	0.148	0.022	0.074	0.021	0.013
0.1M NaCl+HCl, pH=1.2, I=70 mA	0.050	0.185	0.055	-0.010	-0.060	0.042
HCl pH=1, I=70 mA	0.058	0.164	0.036	0.111	0.053	0.025
H ₂ SO ₄ pH=1, I=70 mA	0.057	0.178	0.247	0.001	-0.056	0.234
H ₂ SO ₄ pH=1, I=35 mA	0.033	0.077	0.003	0.043	0.010	-0.001
NaOH pH=12, I=70 mA	0.046	0.142	0.024	0.046	-0.001	0.014
0.1M CaCl ₂ pH=1.6, I=70 mA	0.055	0.180	0.049	0.009	-0.046	0.037
HNO ₃ pH=1, I=70 mA	0.050	0.100	0.015	0.249	0.199	0.010

Данные, приведённые в табл. 4.2, и представленные выше результаты предварительного анализа показали, что:

1. режим испарения, который отвечает равновесию со средней температурой раствора, что достигается за время горения разряда устанавливается не сразу после гашения разряда. это испарение остаётся неравновесным вследствие более высокой температуры «катодного пятна» в течение ~1-2 минут.
2. Исправленная скорость испарения (неравновесная), которая отнесется к моменту зажигания разряда, в некоторых случаях имеет отрицательный знак. Это может быть связано с тем, что после момента зажигания (в течение первых 1-2 минут) в жидкой фазе

возникают нестационарные потоки, направленные от поверхности раствора вглубь объёма. При этом стационарные потоки существенно больше значений неравновесного испарения.

Второй вывод находит подтверждение при наблюдениях потоков, которые возникают в растворе при зажигании тлеющего разряда. Наглядно это было продемонстрировано при использовании водного раствора MnCl_2 в качестве катода. Включение разряда сопровождается чрезвычайно быстрому возникновению коричневой окраски в жидкой фазе, которая относится к формированию нерастворимого диоксида марганца (MnO_2). В момент зажигания разряда видно, что возникающая струя образованного оксида направлена вертикально вниз от катодного пятна (рис.4.2).



Рис. 4.2 Визуализация потоков в растворе при зажигании тлеющего разряда (первые секунды с момента зажигания) на примере раствора MnCl_2 в качестве катода (ток разряда 25 мА) [372].

4.1.1. Влияние межэлектродного расстояния

Эксперименты, проводимые с разными межэлектродными расстояниями, показали, что начальное расстояние между анодом и поверхностью электролита оказывает влияние на скорость переноса (рис. 4.3). Результаты показывают, что скорость неравновесного испарения увеличивается с ростом межэлектродного расстояния.

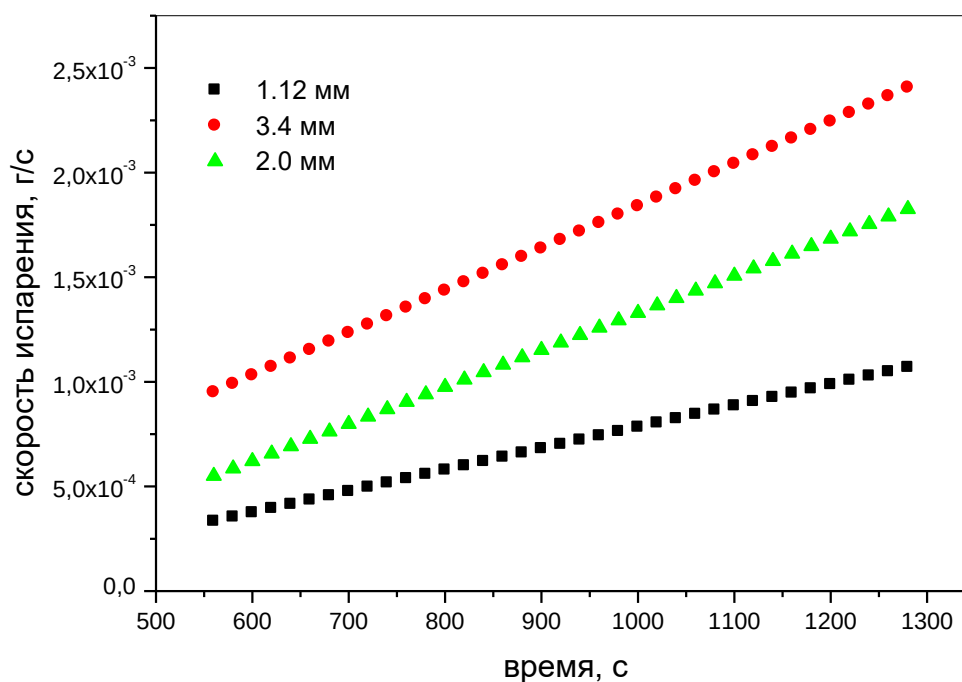


Рис. 4.3. Временное изменение скорости переноса при разных исходных межэлектродных расстояниях на примере раствора 0.01 М KCl [339]

4.1.2. Влияние состава раствора на эффективную скорость неравновесного массопереноса

Для возможности сопоставления абсолютных значений скоростей неравновесного массопереноса при использовании растворов разного состава, обработка экспериментальных данных была немного изменена. Экспериментальные данные, отвечающие активной фазе, численно дифференцировались. Таким образом определялись суммарные скорости процесса. Из этих значений вычитались скорости естественного испарения, которые рассчитывались для каждого момента времени путем линейной интерполяции (рис. 4.4). Представленные данные ясно подтвердили ранее сделанный вывод: вследствие возникновения начального потока раствора, который направлен вертикально вниз, в начальный момент горения разряда кинетические закономерности неравновесного массопереноса искажаются. Более того, из данных рис. 4.4 очевидно, что скорости неравновесного массопереноса в случаях растворов солей с приблизительно одинаковой начальной кислотностью примерно одинаковы (справедливо по отношению к начальному периоду горения разряда).

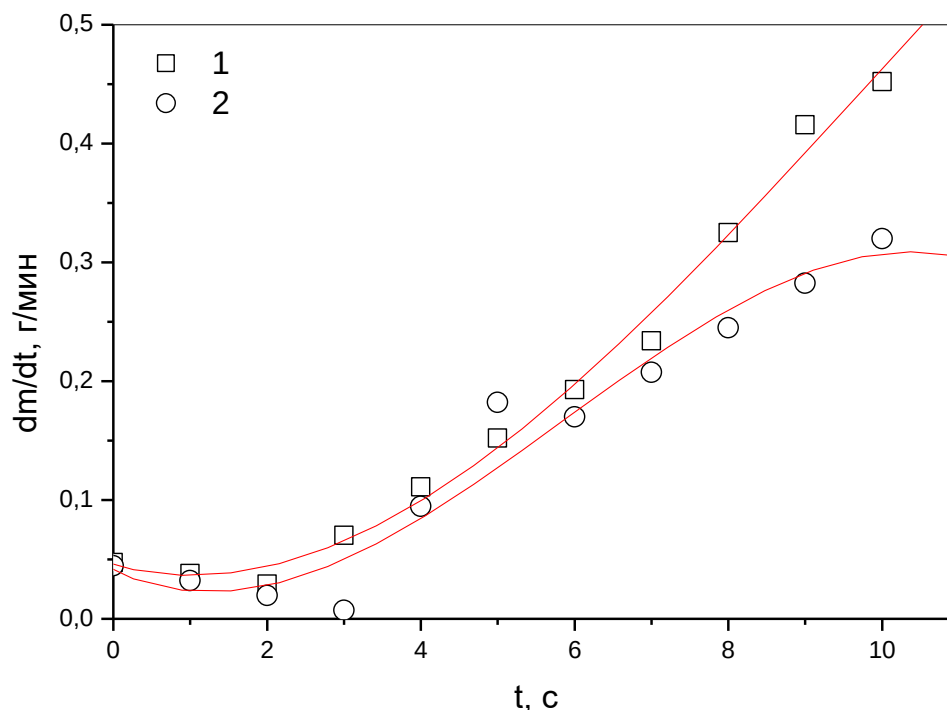


Рис. 4.4. Изменение скорости переноса растворителя (воды) из разбавленных подкисленных водных растворов NaCl и CaCl₂. 1 – NaCl pH=1.2, 2 – CaCl₂ pH=1.2; (подкисление проводилось путем добавления HCl) I=70 мА [338].

4.1.3. Влияние кислотности растворов

Результаты исследований показали, что начальная кислотность раствора существенно влияет на суммарный объем накапливаемого в ловушке конденсата, что отображено в таблице 4.3, и на количество нелетучего растворённого вещества, перенесенного в конденсат. Видно, что интегральный перенос раствора за время 15-40 минут, как правило, значительно возрастает. В некоторых случаях наблюдаются ситуации, в которых за относительно короткое время (около 15 минут), средние скорости переноса оказываются неизменными. Мы полагаем, что это связано с тем, что процесс переноса имеет нелинейный характер, а также с зависимостью скорости этого переноса от времени воздействия газового разряда.

Таблица 4.3 Объем конденсата, накопленного в ловушке (V_k) (ток разряда 70мА) [340]

Исходный раствор	CaCl ₂							BaCl ₂ ,			Ba(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
Конц. М	0.1	0.15	0.2	0.3				0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
τ _{обр} , мин	15			15	20	30	40	15			15	15
V _k при разной pH раствора, мл												
pH 1	1.7	1.5	1.3	1.7	1.7	4.1	6.5	3.7	3.8	3.1	2.2	2.5
pH 7	1.7	1.5	1.3	1.7	3.0	3.2	3.2	2.3	2.3	2.4	1.5	1.5

Кроме того, начальная кислотность раствора влияет на перенос растворённого вещества. Было установлено, что подкисление раствора приводит к увеличению количества нелетучего растворенного вещества в конденсате. Это подтверждается данными весового анализа осадков нерастворимых сульфатов и оксалатов соответствующих щелочноземельных металлов. В таблице 4.4 представлены концентрации ионов Ca^{2+} в конденсате после воздействия газового разряда при токе 70 мА и разных временах обработки. Также, подтверждением этих результатов служит и изучение рассеяния излучения образованных в конденсате суспензий (рис. 4.5).

Таблица 4.4 Концентрации ионов Ca^{2+} в конденсате после газоразрядной обработки при $I=70$ мА [340].

Концентрация CaCl_2 , моль/л	Время обработки, мин	С (Ca^{2+}), мг/мл	
		pH 7	pH 1
0.1	30	2.47	4.67
0.2	40	4.50	6.79

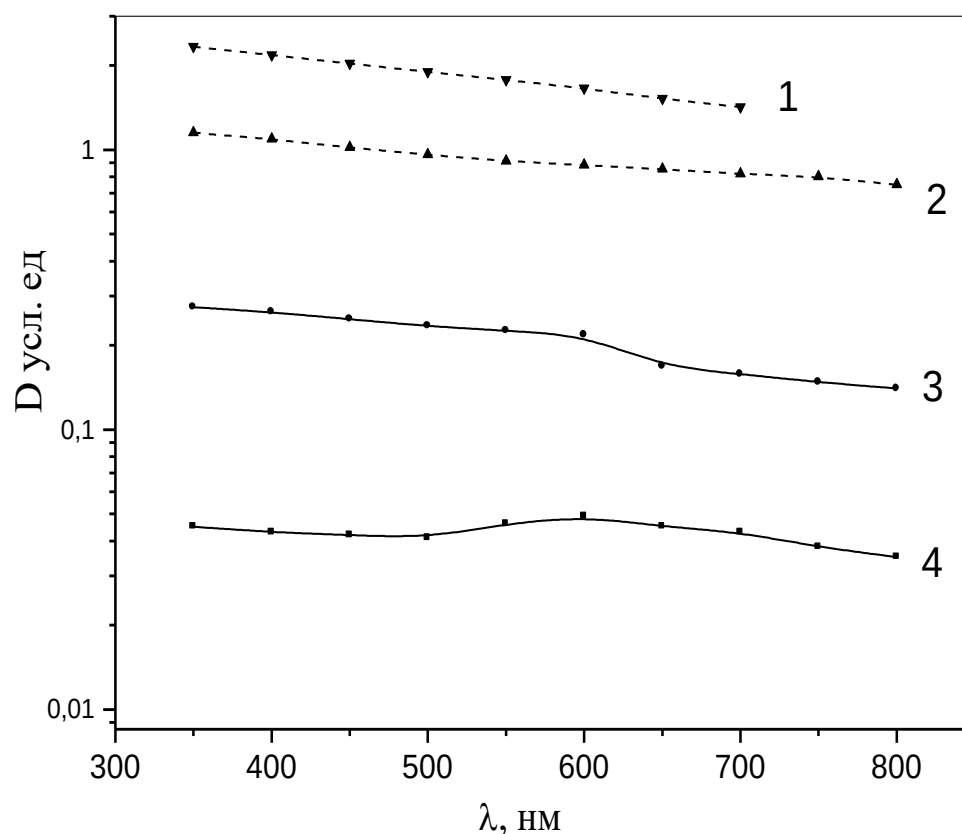


Рис. 4.5 Спектры рассеяния растворов оксалата кальция (CaC_2O_4) и сульфата бария (BaSO_4). Обозначено: 1, 2 – CaC_2O_4 pH 1 и pH 7, соответственно; 3, 4 – BaSO_4 при pH 1 и pH 7, соответственно.

Сравнение структур осадков, полученных из конденсатов и из исходного раствора, позволил сделать предположение о разных структурных характеристиках необработанного раствора электролита и конденсата, который получился из этого раствора в ходе неравновесного массопереноса при действии тлеющего разряда. Это предположение основано на сопоставительном анализе фотографий соответствующих осадков (рис. 4.6). Данные, представленные на рисунках, свидетельствуют, что размеры и форма частиц осадков, которые получают из необработанных растворов и конденсатов, накапливающихся в результате действия тлеющего разряда, значительно отличаются. Также, данный вывод подтверждается седиментационными кривыми суспензий оксалата кальция, полученных на длине волны 350 нм (рис. 4.7). Полученные зависимости показывают, что седиментация оксалата кальция, полученного осаждением ионов кальция из конденсата, во всех случаях происходит гораздо быстрее, чем при использовании исходного раствора. При этом формирование конденсата из подкисленного раствора приводит к ускорению процесса седиментации и агломерации. Особенно резко это различие заметно при выдержке раствора в течение трех дней.

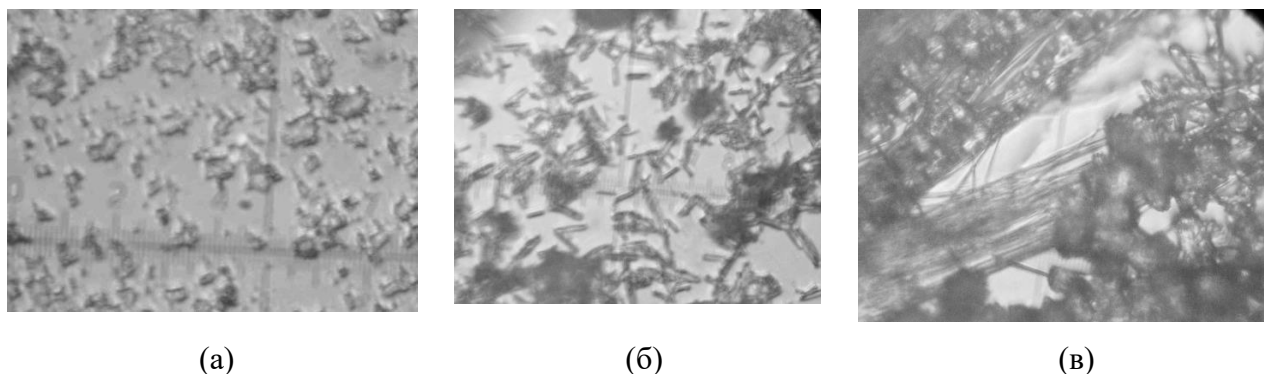


Рис. 4.6 Фотографии осадков CaC_2O_4 , полученных осаждением 0.1 М CaCl_2 . Осадки получены а) из раствора до воздействия тлеющим разрядом, б) из конденсата (рН 7), в) из конденсата (рН 1). Кратность увеличения 600. Время обработки – 15 мин, $I=70$ мА [340].

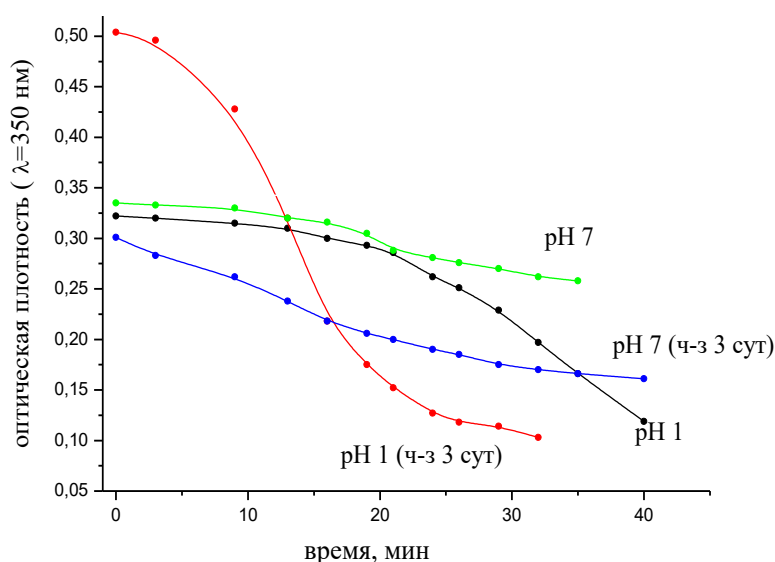


Рис. 4.7 Кривые седиментации суспензии оксалата кальция, образованной в ходе реакции с Ca^{2+} из растворов конденсата, новоупленного в ходе горения тлеющего разряда на раствор 0.25 М CaCl_2 , $I=30$ мА

Также, после газоразрядной обработки раствора 0.25 М CaCl_2 при рН 7 в течение 20 мин, проводились измерения концентрации катионов и анионов, перенесенных в конденсат. При этом рассчитывалось соотношение ионов Ca^{2+} и Cl^- при различных условиях. Усредненные данные представлены в табл. 4.5. Полученные результаты показывают, межэлектродное расстояние влияет на количественное соотношение ионов, переносимых в конденсат: при $x > 1$ мм соотношение близко к стехиометрическому составу молекулы CaCl_2 . При уменьшении расстояния между поверхностью раствора и анодом доля Cl^- в конденсате увеличивается по сравнению с количеством переносимых ионов

Ca^{2+} в том же объеме конденсата. Если предположить, что в процессе массопереноса компонентов раствора в газовую фазу гидратированный хлорид-ион переносится в паре с ионом гидроксония (H_3O^+), то, вероятно, что именно это является причиной резкого увеличения кислотности раствора конденсата по сравнению с исходным раствором в плазмохимической ячейке.

Таблица 4.5 Соотношение катионов и анионов, перенесенных в конденсат при действии тлеющего разряда при разных межэлектродных расстояниях

Кислотность раствора	pH 7		pH 1
Межэлектродное расстояние	<1 мм	>1 мм	>1
$n(\text{Ca}^{2+}): n(\text{Cl}^-)$, моль/л	1:3.2	1:2.1	1:3.5

4.1.4. Влияние тока разряда на скорость неравновесного испарения

Далее, еще раз была изменена обработка экспериментальных данных. Анализ экспериментальных данных позволил предположить, что температура раствора в процессе горения разряда изменяется нелинейно. В этом случае для оценки изменения скорости естественного испарения в активный период горения разряда можно применить экспоненциальную интерполяцию между скоростями первой и третьей фаз:

$$w_t = w_0 \exp\left(-\frac{b}{t}\right) \quad (4.3),$$

здесь t – текущее время (от момента зажигания разряда); коэффициент b – определялся следующим образом:

$$b = \frac{1}{\Delta t} \ln\left(\frac{w_t}{w_0}\right), \text{ где } \Delta t \text{ – длительность активной фазы.}$$

Результаты обработки экспериментальных данных по представленной схеме позволяют сделать оценки скорости неравновесного испарения с учетом вклада естественного испарения. На рис. 5.8 показана типичная кривая полной скорости переноса. При условии сохранения постоянства расстояния между поверхностью раствора и анодом, полученные кривые показывают тенденцию к достижению предельного значения.

Полученные таким методом кинетические кривые хорошо описываются соотношением вида:

$$w = w_\infty (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (4.4)$$

Здесь w_{∞} - асимптотическое значение скорости массопереноса, τ - характерное время процесса изменения скорости.

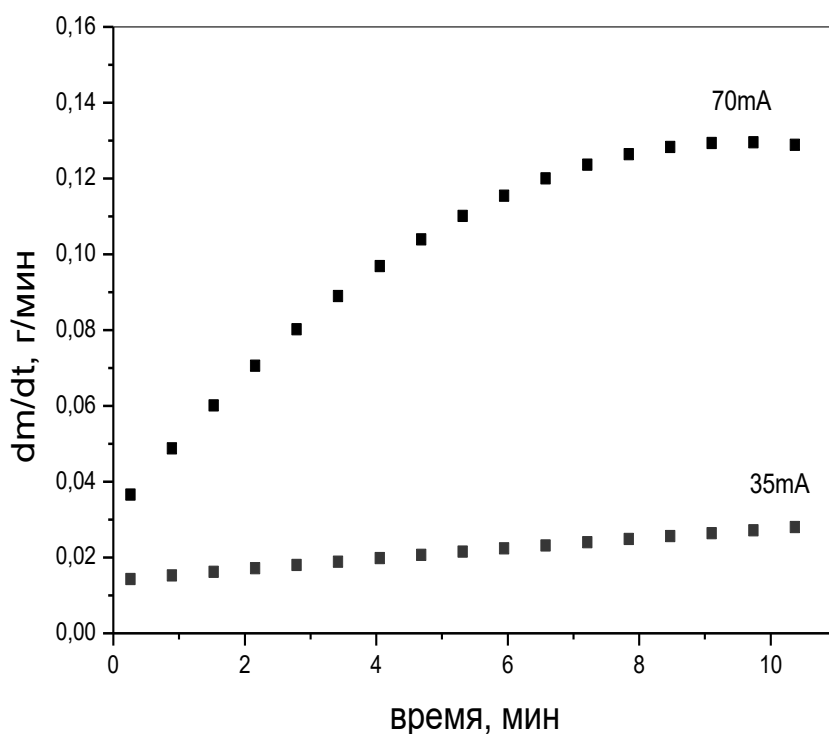


Рис. 4.8 Влияние времени горения и тока разряда на скорость испарения. Данные представлены на примере раствора 0.01M CaCl₂.

Ход кривых, представленных на рис. 4.8, показывает, что скорость переноса зависит не только от времени горения разряда, но и от тока разряда, т.е. зависит от параметров разряда. На рис. 4.9 представлены кривые зависимостей асимптотических (w_{∞}) скоростей переноса от тока разряда для разных растворов. Внешний вид представляет собой S-образные кривые. Зависимости на рис. 4.9а аппроксимировались S – образной функцией вида:

$$w_{\infty} = w_1 + \frac{w' - w_1}{1 + \exp((I - I_0)/dI)}. \quad (4.5)$$

Здесь w_1 - предельное значение величины w_{∞} , w', I_0, dI - параметры подгонки. Численные значения этих параметров, полученные путем математической обработки экспериментальных зависимостей, собраны в табл. 4.6.

Величина I_0 показывает положение излома на токовой зависимости, которая характеризует область изменения механизма массопереноса.

Таблица 4.6 Коэффициенты аппроксимации уравнения (5.5) [341]

Параметр	HCl pH 1	HNO ₃ pH 1	H ₂ SO ₄ pH 1	NaOH pH 12
w_{i0} , g/min	0.104	0.173	0.168	0.115
w' , g/min	0.011	0.006	-0.008	0.01
I_0 , mA	23.0	27.0	18.5	25.2
dI , mA	1.5	5.1	4.0	4.8

Сопоставляя данные, представленные в табл. 4.6, естественно предположить, что величина I_0 представляет значение тока, при котором скорость переноса составляет половину предельной. Следовательно, эта величина показывает положение излома на токовой зависимости скорости переноса, который характеризует, в свою очередь, область изменения механизма переноса. Параметр dI это крутизна функции зависимости тока.

На рисунках можно четко выделить три области: область малых токов ($I < 20$ мА), область средних токов ($I = 25-45$ мА) и область больших токов ($I > 50$ мА). В случае растворов кислот, две крайние области характеризуются малым изменением значений скоростей переноса. В области 2 наблюдается скачок значений скоростей массопереноса. Для случая солей (щелочей) две крайние области характеризуются линейным ростом скорости неравновесного испарения с увеличением тока разряда. Для средней области примечательно некоторое постоянство значений скорости неравновесного испарения.

Использование аппроксимация (4.5) на участке малых токов показало низкое совпадение. По этой причине эти начальные участки были проанализированы отдельно (рис. 4.10). Представленные данные показывают медленный рост скорости переноса в этой области. Это подтверждает S – образный характер полной зависимости.

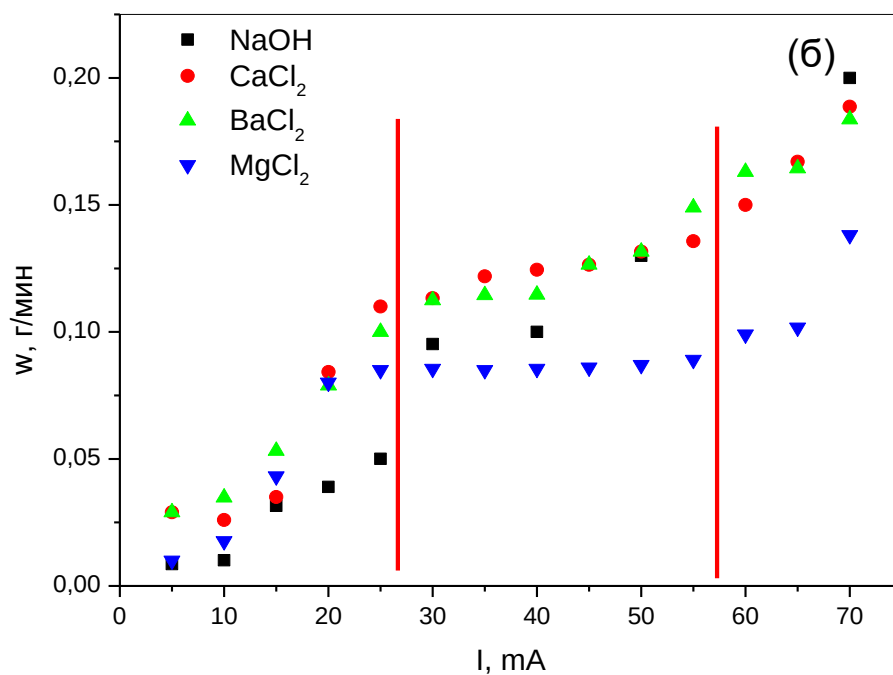
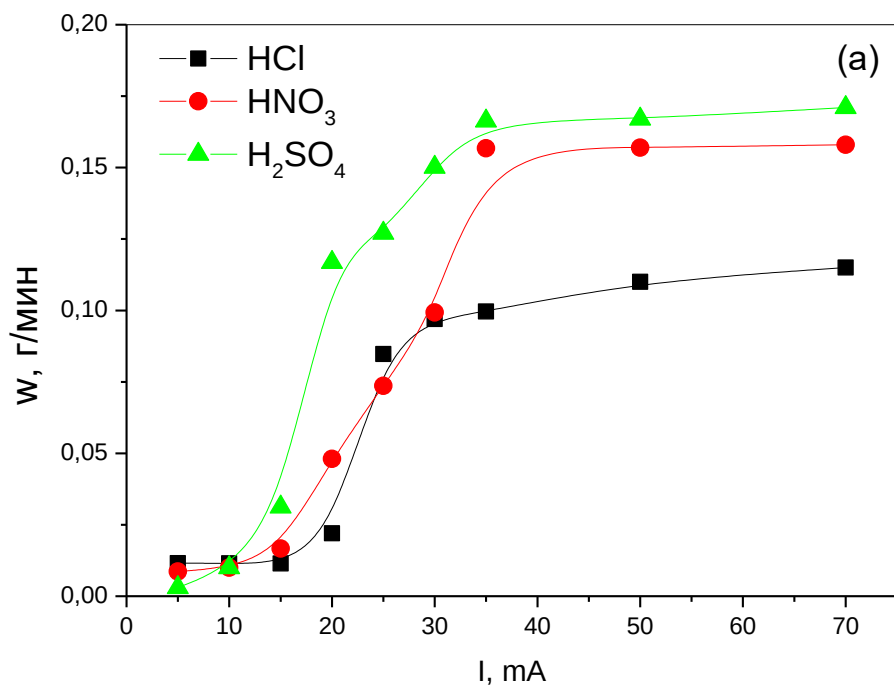


Рис. 4.9. Влияние параметров разряда (ток) на асимптотическую (предельную) скорость переноса из растворов кислот (а) и солей (включая раствор щелочи) (б) [341, 342]

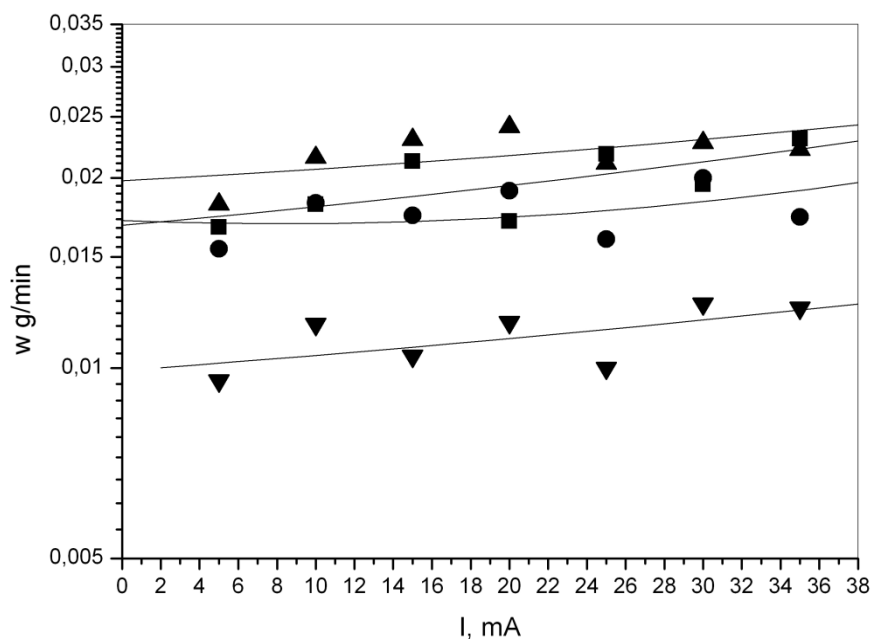


Рис. 4.10 Влияние тока разряда (начальный участок) на скорости переноса. Обозначено: ▼ – NaOH, ● – HNO₃, ■ – HCl, ▲ – H₂SO₄ [341]

4.1.5. Коэффициенты переноса

По аналогии с процессами катодного распыления в системах тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами был введен термин «коэффициент переноса». Введенную количественную характеристику применяем для растворителя (воды) и растворенного вещества. Это число молекул, переносимых из жидкости в газовую фазу в расчете на один ион, проникающий из зоны плазмы в раствор. В этом случае коэффициент переноса молекул воды (растворителя) из разбавленных растворов может быть найден напрямую по скорости убыли объема раствора в основном объеме ячейки (выражение 4.6) [343].

$$S = \frac{\nu \cdot N_A \cdot \rho}{M \cdot t \cdot q \cdot I} \quad (\text{молекула/ион}) \quad (4.6)$$

где ν – средняя скорость убыли раствора, мл/мин; N_A – число Авогадро, ρ – плотность воды (при нормальных условиях), г/мл; M – молярная масса воды или растворенной соли, г/моль; t – время, сек/мин; q – количество зарядов, приходящихся в единицу времени в 1 мА; I – ток разряда, мА.

Следует отметить, что при выводе выражения (4.6) было сделано предположение, что вблизи поверхности жидкости весь ток переносится ионами. Это не противоречит действительности, так как доля электронного тока вблизи эмитирующей поверхности

напрямую определяется коэффициентом эмиссии электронов. Значения последнего составляют диапазон 10^{-4} - 10^{-3} (полученные нами экспериментальные данные представлены в Главе 6).

Показательна зависимость коэффициента переноса от межэлектродного расстояния (рис. 4.11). Как видно, ход кривой также имеет насыщение. Это можно объяснить следующим. При увеличении межэлектродного расстояния для сохранения постоянства тока разряда напряжение на электродах увеличивается. Согласно данным работы [344] растет тепловой поток газа, при постоянстве ионного потока. Но при расстоянии, превышающем пороговое значение (>2.5 мм) при увеличении напряжения на электродах доля теплового потока из зоны плазмы на раствор снижается вследствие расхода на нагрев окружающего газа (тепловые потери в газовой фазе).

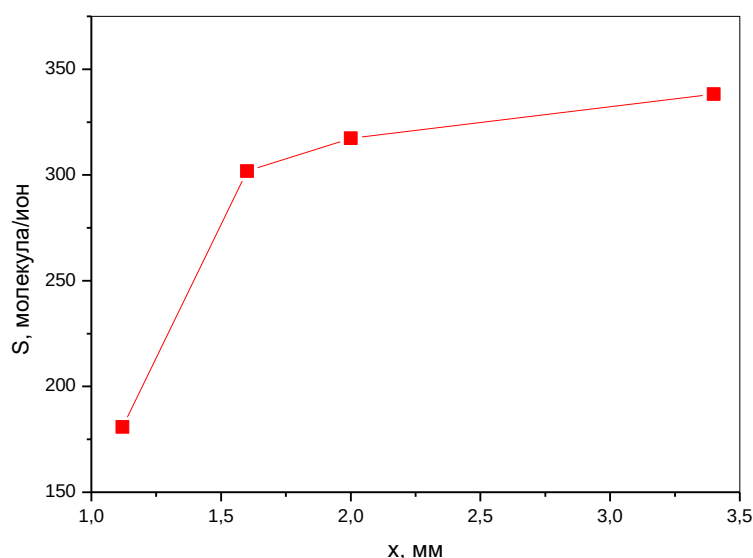


Рис. 4.11 Влияние межэлектродного расстояния на коэффициент переноса воды на примере раствора 0.01 М KCl при токе 30 мА [349]

В таблице 4.7 приведены сводные данные характеристик процесса массопереноса для некоторых изученных растворов электролитов. При постоянстве тока разряда и времени воздействия разряда диапазон изменений значений коэффициентов переноса во всем интервале длительности горения разряда составляет приблизительно 300%. Это является необычным фактом. Эксперименты проводятся с разбавленными растворами, при концентрациях растворенного вещества 0.1 моль/л, при этом мольная доля растворенного вещества составляет величину на два порядка меньше чем мольная доля воды (растворителя). Логично предположить, что в таких условиях модель переноса импульса от падающего иона к молекулам раствора не может объяснить такое влияние

состава раствора на процесс массопереноса. Следовательно, в данной ситуации необходимо принимать во внимание наличие коллективных эффектов.

Таблица 4.7 Коэффициенты неравновесного переноса H_2O (молекула/ион) из разных разбавленных растворов электролитов ($I=70\text{mA}$) [338, 345, 346].

Состав раствор	$S(H_2O)$ при $t=0$	$S(H_2O)$ при $t=10$ мин
HNO_3 (pH 1)	191	382
H_2SO_4 (pH 1)	57	155
HCl (pH 1)	54	305
$NaCl+HCl$ (pH 1.2)	60	576
$NaCl$ (pH 6.5)	60	193
$NaOH$ (pH 12)	68	193

4.1.6. Влияние свойств и характеристик раствора на коэффициенты переноса воды

Как было показано выше, внешние факторы (ток разряда, межэлектродное расстояние, время воздействия, кислотность раствора) оказывают влияние на количественные характеристики процессов переноса.

При анализе полученных данных коэффициентов переноса воды для растворов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов была установлена закономерность, представленная на рис. 4.12. Значения коэффициентов переноса увеличиваются в рядах $Li-Na-K$ [343] и $Mg-Ca-Sr-Ba$ [342]. Объяснить такие закономерности можно с помощью теории гидратации ионов, предложенной О. Я. Самойловым. Ряд ионов (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ослабляют трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, а некоторые ионы (K^+ , Ba^{2+} , $Г$) усиливают трансляционное движение [347]. В первом случае, ионы эффективно связывают ближайшие молекулы воды. Второму случаю соответствует большая подвижность молекул воды вблизи ионов (в растворах происходит более частый обмен молекулами воды вокруг ионов, чем в чистой воде). Этому явлению дали название «отрицательной гидратации» [347 с. 85]. Применительно к системам плазма-раствор «отрицательная» гидратация ионов способствует росту коэффициентов переноса воды при неравновесном испарении.

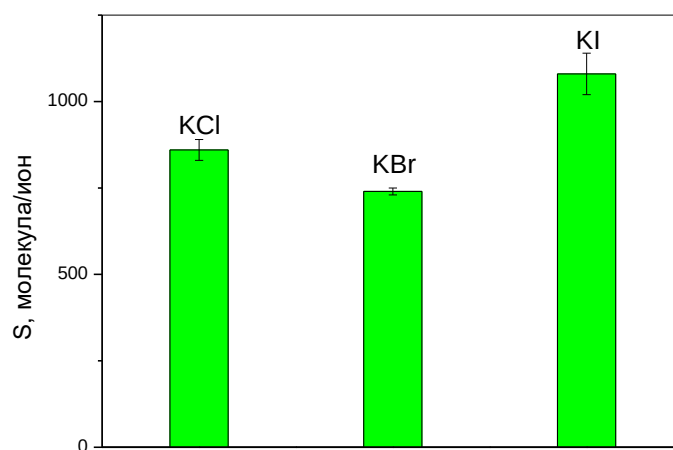
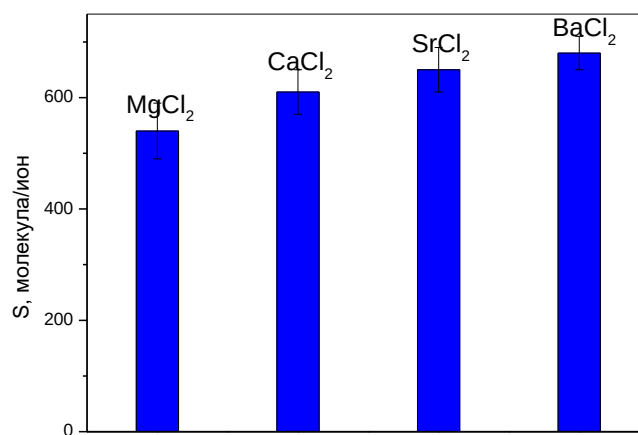
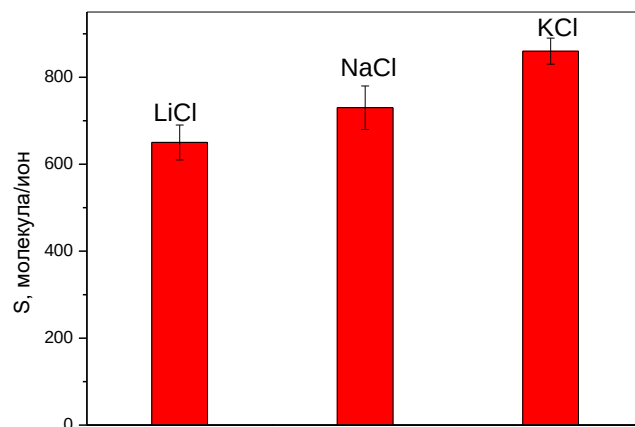


Рис. 4.12 Влияние природы катиона (а, б) и аниона (в) на коэффициенты переноса воды. Концентрация соли 0.1 моль/л, $I=20$ мА

Концентрация растворенного вещества также влияет на перенос молекул воды (рис. 4.13). С ростом концентрации растворенного вещества все большее количество молекул воды вовлекается в состав гидратных оболочек. В случае ионов, способствующих увеличению подвижности молекул воды в ближайшем к себе окружении, это вызывает увеличение значений коэффициентов переноса.

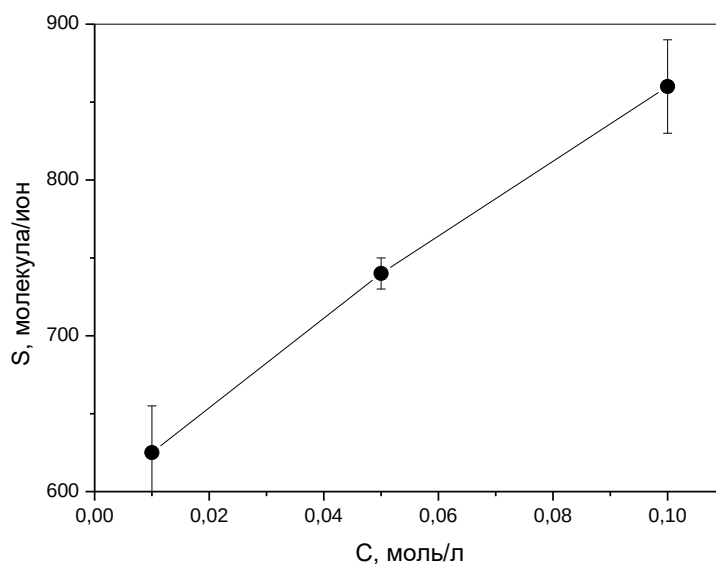


Рис. 4.13. Влияние концентрации KCl на коэффициенты переноса. Ток разряда 20 мА

4.2. Перенос заряженных частиц

4.2.1. Влияние внешних параметров

Оценки переноса заряженных частиц проводились по анализу присутствия катионов и анионов в конденсате. На рис. 4.14 представлены результаты, полученные при токе 50 мА, которые характеризуются большим разбросом и не показывают определённой зависимости от концентрации раствора. Повышение тока приводит к уменьшению разброса и появлению чёткой зависимости от концентрации раствора. В то же время отношение коэффициентов переноса катионов и аниона показывает тенденцию к возрастанию с концентрацией при обоих токах разряда (рис. 4.14). При этом нарушение стехиометрии переноса может быть следствием преобладания, как анионов, так и катионов.

Отсутствие воспроизводимости результатов при малом токе разряда может быть связано с наличием порогового тока переноса нелетучих растворённых веществ, близкого к 50 мА.

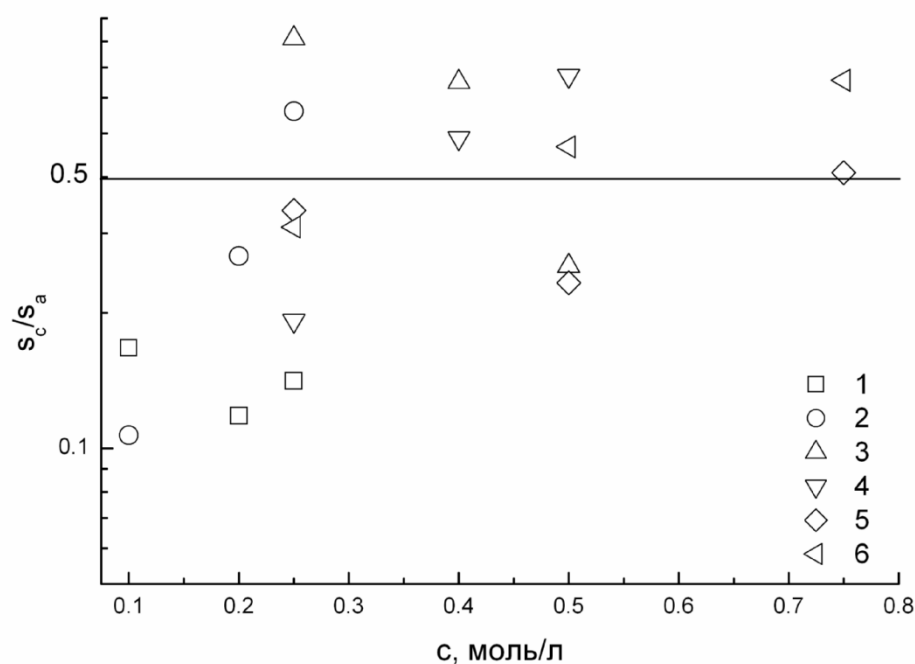
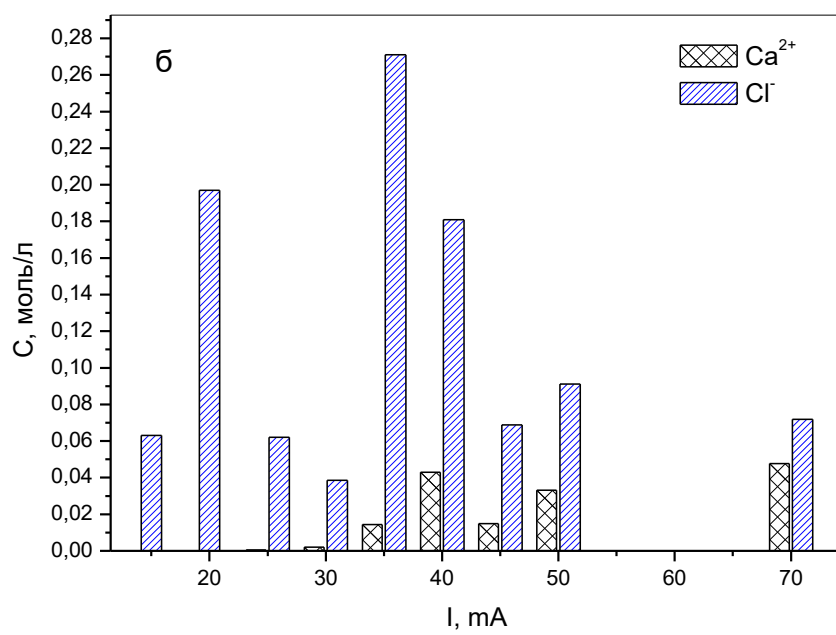
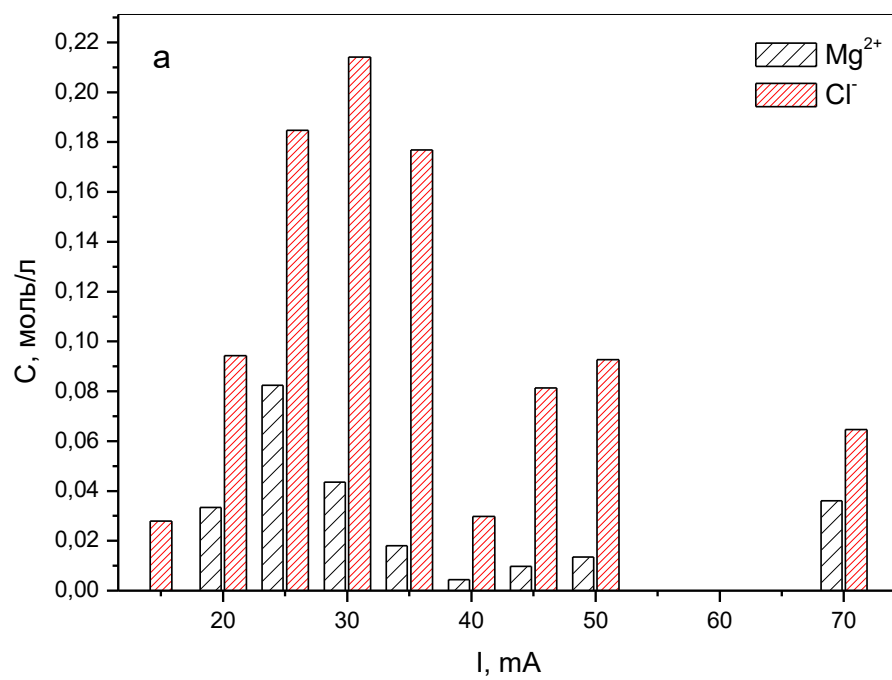


Рис. 5.14. Отношение коэффициентов переноса катиона и аниона при разных начальных концентрациях растворенного вещества: 1 – MgCl_2 $I=50$ мА; 2 – MgCl_2 $I=70$ мА; 3 – CaCl_2 $I=50$ мА; 4 – CaCl_2 $I=70$ мА; 5 – BaCl_2 $I=50$ мА; 6 – BaCl_2 $I=70$ мА [348]

На рис. 4.15 (А-Г) графически представлены количественные оценки перенесенных катионов и анионов в конденсате. Для раствора хлорида магния (рис. 4.15А), в области малых токов разряда, прослеживается тенденция роста содержания хлорид-ионов в конденсате с увеличением тока разряда. В областях средних и больших токов (40-70 мА) видно, что общее содержание ионов (катионов и анионов) уменьшилось. Для растворов CaCl_2 (рис. 4.15Б) какой-либо общей закономерности не наблюдалось. В экспериментах с хлоридом бария (рис. 4.15В) было отмечено, что появление катиона сопровождается понижением содержания хлорид-иона в конденсате. Соотношения перенесенных катионов и анионов для ряда экспериментальных условий отличаются от стехиометрических значений (таблица 4.8).

Согласно данным, представленным на рисунках 4.14 и 4.15 и в таблицах 4.8-4.9, для каждой соли характерно определенное значение тока разряда появления катиона металла в конденсате. Это еще раз подтверждает пороговый характер переноса компонентов раствора.



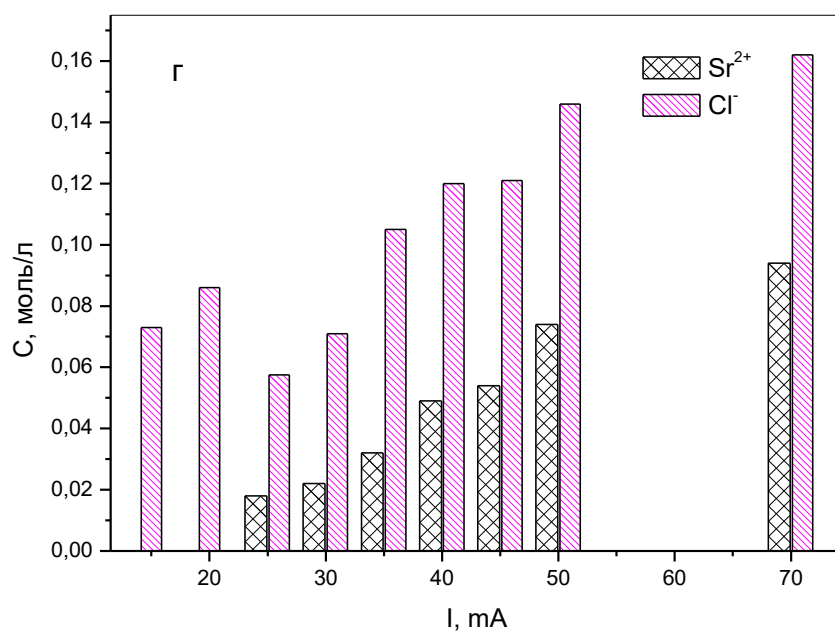
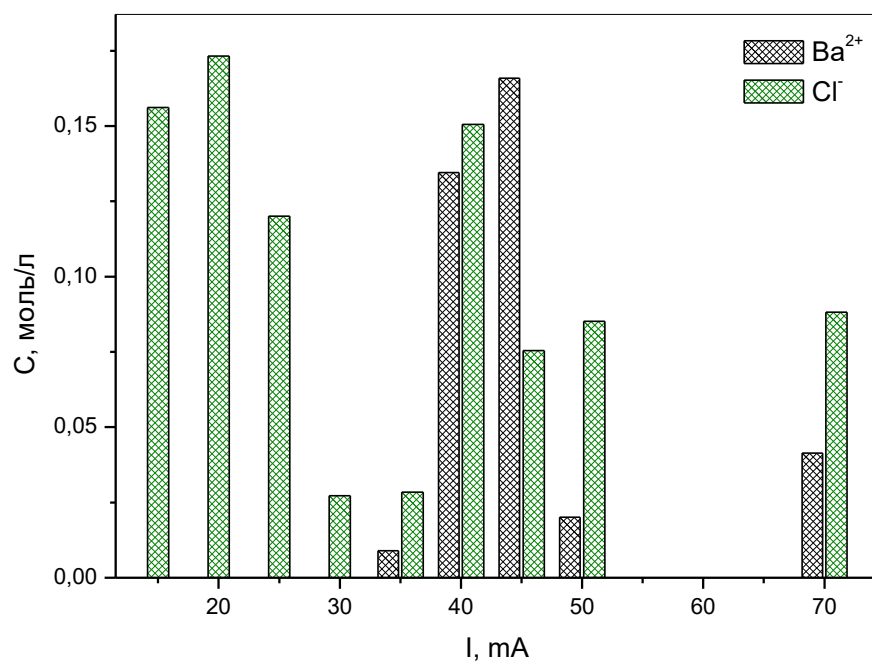


Рис. 4.15. Влияние тока разряда на появление катиона в конденсате для растворов MgCl_2 (а), CaCl_2 (б), BaCl_2 (в) и SrCl_2 (г). Начальная концентрация растворенной соли во всех случаях составляла 0.5 моль/л [342]

Таблица 4.8 Соотношение перенесенных катионов и анионов (начальная концентрация 0.5 М) [342]

I, mA	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
15	следы			
20	1:2.82		следы	
25	1:2.24	следы	1:2.15	
30	1:4.92	1:19.74	1:9.32	следы
35	1:9.77	1:18.95	1:1.1	1:3.16
40	1:6.77	1:4.21	1:1.3	1:1.12
45	1:8.31	1:4.62	1:1.73	1:0.45
50	1:6.87	1:2.76	1:1.87	1:4.23
70	1:1.79	1:1.51	1:1.53	1:2.13

Таблица 4.9 Пороговые значения тока и концентрации растворенной соли

Раствор	Ток, mA	Концентрация, моль/л
MgCl ₂	15	0.02
CaCl ₂	20	0.05
SrCl ₂	25	0.09
BaCl ₂	30	0.12

При объяснении факта нарушения стехиометрии при неравновесном переносе необходимо принимать во внимание следующее. Анионы могут беспрепятственно покидать поверхность раствора. В условиях тлеющего разряда атмосферного давления, горящего над поверхностью жидкого электролитного катода, катионы металла не могут покинуть поверхность раствора из-за наличия задерживающего потенциала вблизи поверхности раствора (катодное падение потенциала, см. Главы 1 и 6). Следовательно, катионы могут эмитировать только в виде нейтральных частиц. В работе [29] было предположено, что положительные ионы рекомбинируют с электронами вблизи от поверхности раствора. Как будет рассмотрено ниже, такой механизм переноса неработоспособен (см. раздел 4.5).

Наиболее логичным является предположение, что отрицательные заряды, которые необходимы для процессов нейтрализации положительных ионов, появляются напрямую из раствора. Этими отрицательными зарядами являются отрицательные ионы, которые

всегда присутствуют в растворе электролита в достаточном количестве, как например, Cl^- , OH^- .

4.2.2. Влияние характеристик раствора на перенос его компонентов

Как показали данные, представленные на рис. 4.12, на коэффициенты переноса влияют характеристик (свойства) самого раствора. Сопоставление данных для катионов и анионов и пороговых значений тока позволили также выявить влияние внутренних параметров растворов. На рисунке 4.16 представлены зависимости порогового тока появления катиона в конденсате от радиуса катиона, гидратированного радиуса и энергии гидратации катиона.

Очевидная закономерность – чем меньше радиус катиона, тем меньше значение тока, при котором появляется ион металла в растворе – качественно согласуется с данными спектральных исследований, представленных в работе [349]. Интересны зависимости от гидратированного радиуса и энергии гидратации. Согласно нашим данным, чем выше энергия гидратации, тем меньше значение порогового тока. Исходя из определений понятия гидратации [347], можно предположить, что легче переносятся катионы, имеющие большую гидратную оболочку (ионы в составе водных кластеров).

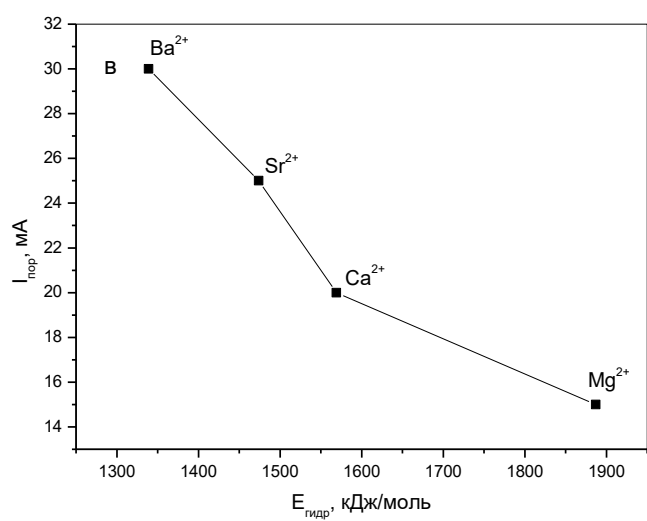
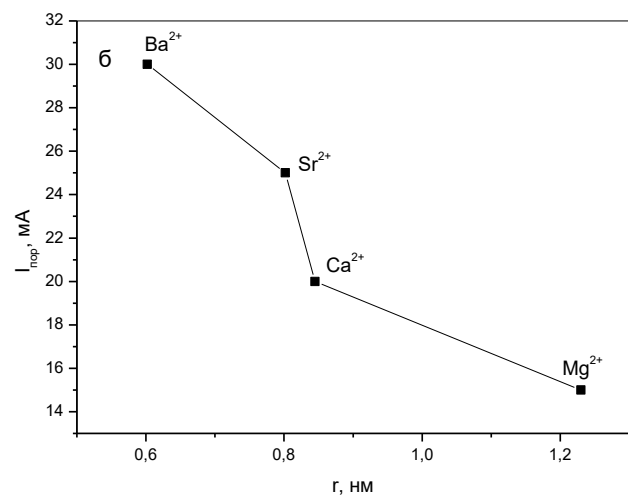
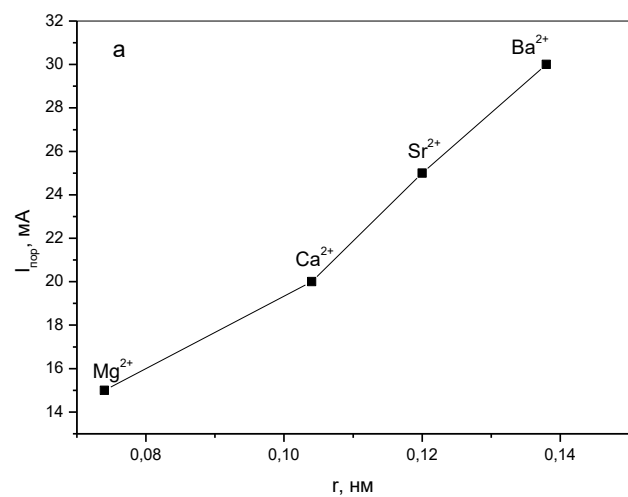
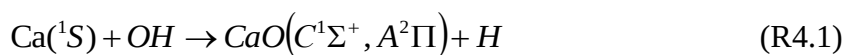


Рис. 4.16. Влияние радиуса катиона (а), гидратированного радиуса катиона (б) и энергии гидратации катионов на пороговые значения тока разряда

5.3. Спектры излучения плазменно-растворных систем

Самым наглядным примером протекания процессов переноса через границу раздела фаз является появление в спектре излучения плазмы линий атомов металлов, которые исходно присутствуют в растворе – катоде в виде катионов. Плазма, контактирующая с раствором, в этом отношении отличается от «классической сухой» плазмы. Основное отличие состоит в том, что в эмиссионных спектрах тлеющего разряда с жидкими электродами помимо полос и линий, относящихся к молекулам исходного плазмообразующего газа, наблюдается присутствие спектральных полос и линий компонентов раствора, которые попадают в зону плазмы в процессе переноса.

Спектры излучения тлеющего разряда с жидким катодом показаны на рис. 4.17. В спектре присутствуют линии атомарного кальция Ca I ($(\lambda=422.7 \text{ нм, переход } ^3P^o \rightarrow ^1S)$), CaO ($(C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+)$) и полоса CaOH ($(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma)$). Согласно данным [350] образование CaO происходит при взаимодействии атома кальция в основном состоянии (реакция R4.1), а CaOH образуется при взаимодействии с атомом в метастабильном состоянии (реакция R4.2).



Образование данных частиц может происходить как при распылении жидкого катода, так и в зоне плазмы.

В экспериментах с отрицательной полярностью, линии атомов растворенных металлов не регистрируются. Появление излучения атома металла растворенной соли регистрируется вблизи поверхности металлического катода в газовой фазе (рис. 4.18). С ростом тока разряда распространение излучения атома металла происходит на весь положительный столб разряда.

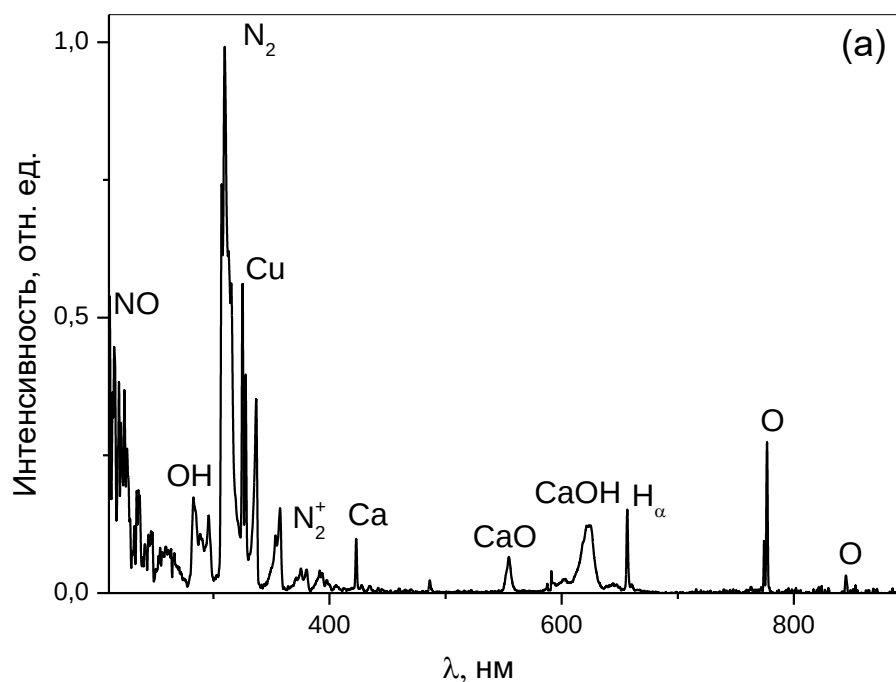


Рис. 4.17. Спектр излучения тлеющего разряда положительной (а) и отрицательной (б) полярностей. Электролит - раствор 0.1 М CaCl_2 , металлический электрод – медь, ток разряда 30 мА

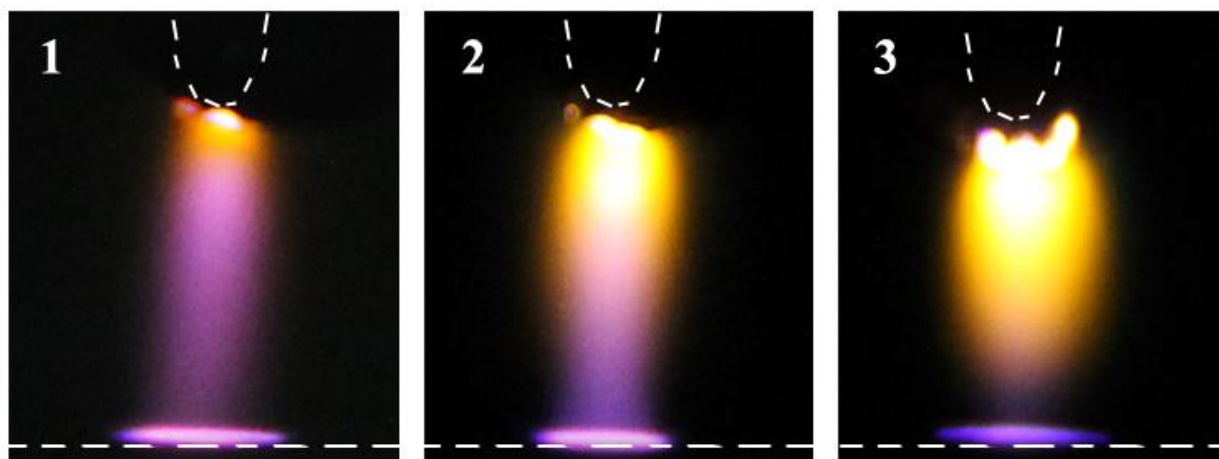


Рис. 4.18 Внешний вид разряда с жидким анодом и металлическим катодом. Раствор 0.1М NaCl , ток разряда 15 мА (1), 20 мА (2) и 30 мА (3)

Полный эмиссионный спектр диафрагменного разряда с рабочим раствором хлорида натрия представлен на рис. 4.19. В спектре присутствуют линии атомарного кислорода

($\lambda=777$ нм), Бальмеровская линия водорода $H\alpha$ ($\lambda=656$ нм). Также в спектре присутствуют полосы ОН радикалов в области 250-400 нм. В отличие от тлеющего разряда, горящего над поверхностью жидкости, в эмиссионном спектре отсутствуют линии и полосы, относящиеся к азоту и его оксидам. Это очевидно, так как зона плазмы не контактирует с воздухом.

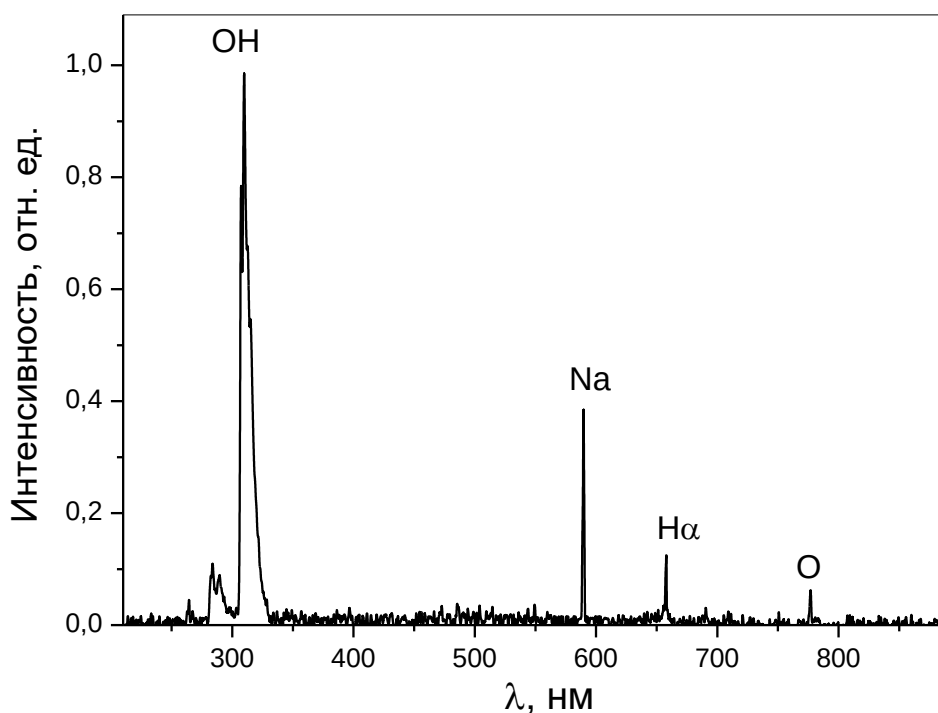


Рис. 4.19 Эмиссионный спектр диафрагменного разряда на примере раствора NaCl конц. 0.01 моль/л. Ток разряда 50 мА

4.3.1. Влияние различных факторов на интенсивность излучения в системе тлеющего разряда

В экспериментах с тлеющим разрядом установлено, что интенсивность линий атомов металлов после зажигания разряда возрастает, стремясь асимптотически к постоянному предельному значению (рис. 4.20). Временная зависимость интенсивности линий может быть описана выражением

$$I = I_0 + I_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (4.7)$$

где I_0 - начальное значение интенсивности, $I_0 + I_{\infty}$ - её асимптотическое предельное значение, τ - характерное время установления стационарного состояния.

Результаты обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 4.20, с использованием соотношения (4.7) приведены в табл. 4.10.

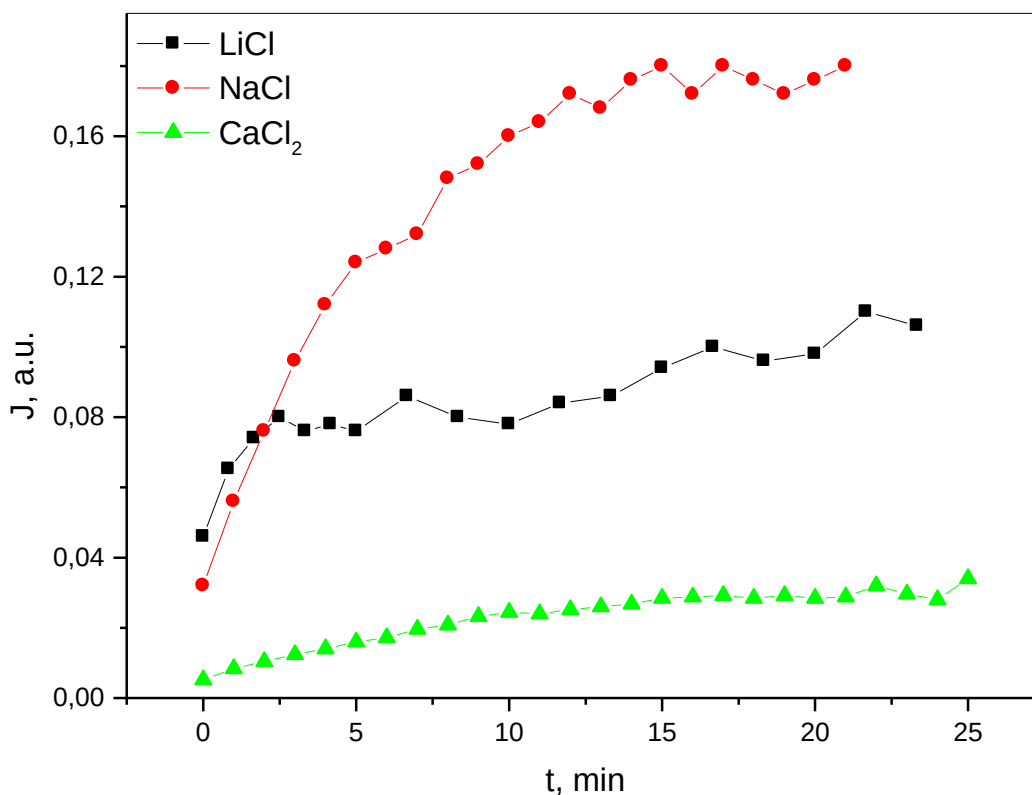


Рис. 4.20. Длияние времени горения разряда на интенсивность спектральных линий атомов металлов. $I=30$ мА, концентрация растворенной соли 0.06 моль/л [351].

Таблица 4.10 Коэффициенты уравнения (4.7) для разных солей с конц. 0.06 М [351]

Раствор	I_0 , отн. ед.	$I_0 + I_\infty$, отн. ед.	τ , мин.
LiCl	0.12	0.33	22.38
NaCl	0.8	4.59	5.54
CaCl ₂	0.13	0.83	9.53

В ходе экспериментов было выявлено, что значения интенсивностей спектральных линий атомов металлов возрастают в ходе горения разряда. В отдельных случаях рост значений интенсивности составил 2-5 раз. Результаты физико-химического анализа

раствора показали, что кислотность раствора увеличилась (рН раствора изменилось с 7 до 2.3 единиц) после воздействия разряда.

Следует отметить, что на интенсивность излучения атомов металлов влияет значение начальной кислотности раствора (рис. 5.21), но эффект не столь выражен, как в случае с временными характеристиками. Переход от раствора с нейтральным рН к раствору с $\text{pH} < 7$ приводит к возрастанию интенсивности излучения атомов. Качественно этот вывод согласуется с результатами работы [32]. Согласно данным этой работы, при $\text{pH} > 4$ излучение атомов практически отсутствует, в то время как по нашим данным, даже в нейтральной среде его интенсивность лишь немного ниже, чем в кислой. Данный эффект можно объяснить с позиции процессов переноса. Как было показано выше, рост кислотности раствора приводит к увеличению суммарного количества растворенного вещества (см. табл. 4.4). Изменение интенсивности излучения коррелируют с изменениями концентрации катионов в конденсате.

Аналогичные результаты были получены в системе подводного разряда (рис. 4.22). Как будет показано ниже, кислотность растворов при действии подводных разрядов меняются мало ($\Delta \text{pH} = 0.5$), следовательно, объяснение роста интенсивности излучения за счет изменения кислотности в данном случае не подходит. Возможным объяснением может быть испарение растворителя и концентрирование раствора.

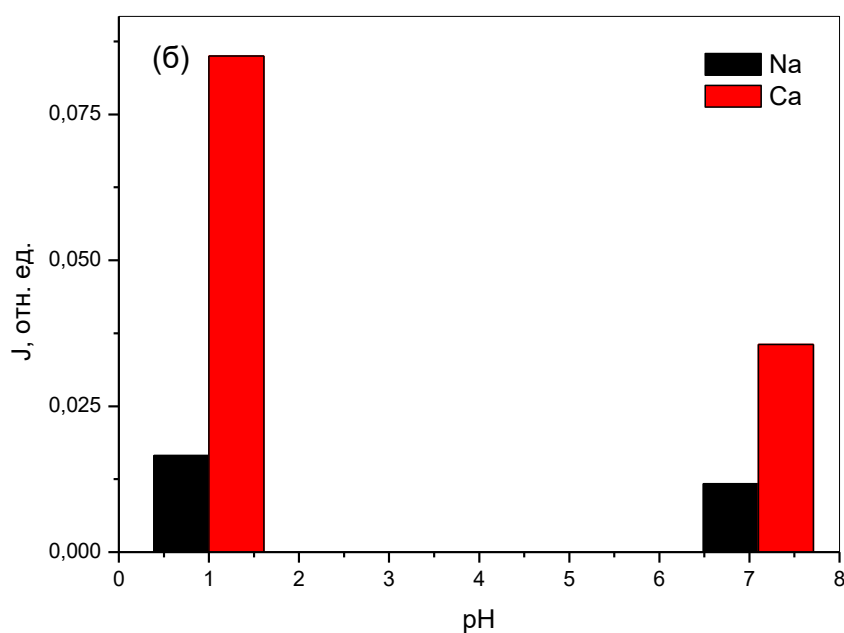
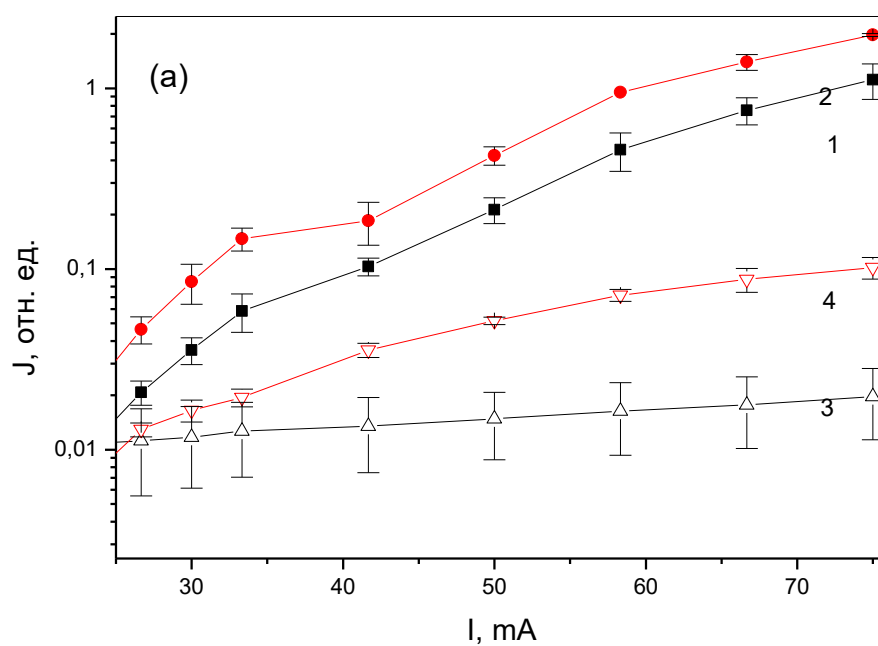


Рис. 4.21. Влияние кислотности раствора на интенсивность спектральных линий Ca и Na. 1 – Ca pH=7 (раствор CaCl_2); 2 – Ca pH=0.98 (раствор CaCl_2+HCl); 3 – Na pH=7 (раствор NaCl); 4 – Na pH=0.94 (раствор $\text{NaCl}+\text{HCl}$), в диапазоне токов 25-70 мА (а) и при $I=70$ мА (б). Концентрация растворенной соли составляет 0.06 моль/л.

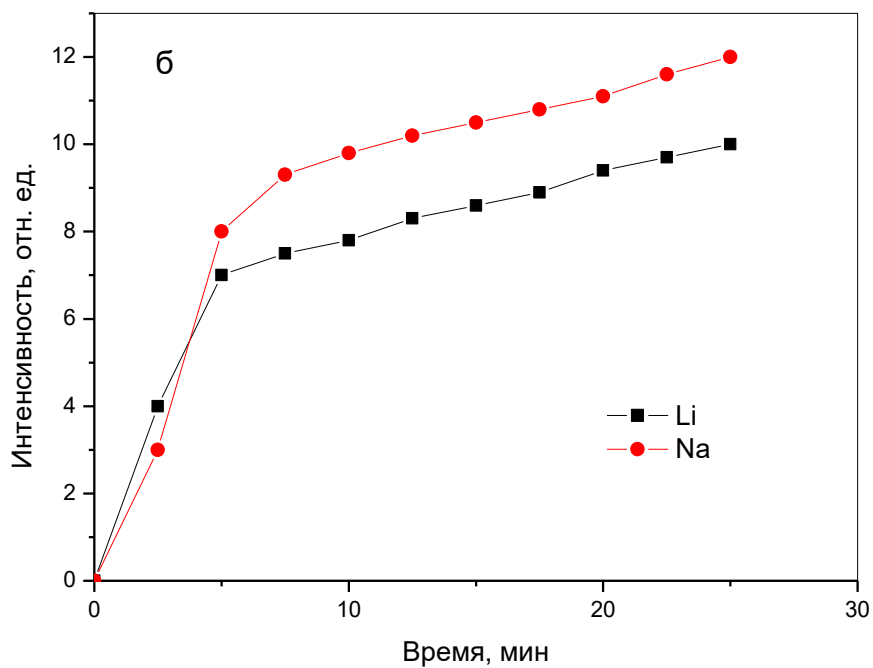
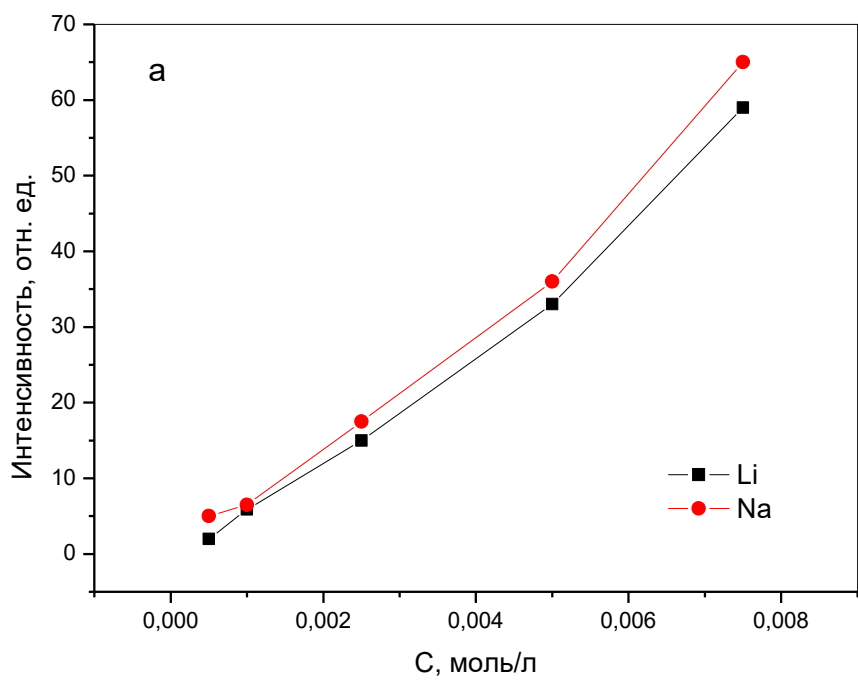


Рис. 4.22 Зависимости интенсивность линий излучения атомов Li и Na от концентрации растворенной соли (а) и времени горения разряда (б) при горении диафрагменного разряда (ток разряда 50 мА, растворы LiCl, NaCl с конц. 0.01 моль/л для рис. (б))

Экспериментально была получена нелинейная зависимость влияния тока разряда на интенсивности излучения (рис. 4.23). Результаты показывают наличие порогового значения тока, ниже которого излучение атомов отсутствует.

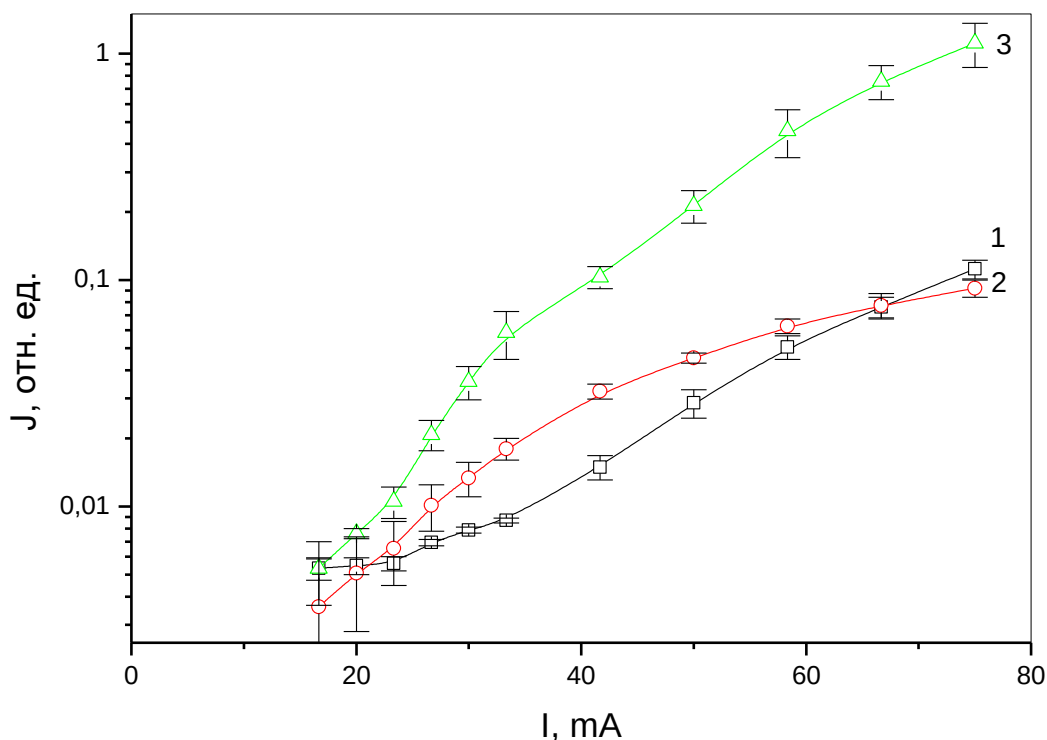


Рис. 4.23. Влияние тока разряда на интенсивность спектральных линий атомов металлов 1 – Li при $\lambda=670$ нм (1); Na при $\lambda=588-589$ нм (2); Ca при $\lambda=657.2$ нм (триплет) (3). Концентрация растворенных хлоридов составляла 0.09 моль/л.

4.4. О затратах энергии на неравновесное испарение

Согласно экспериментальным данным, коэффициент переноса изменяется со временем после возбуждения разряда. На рис. 4.24 показано изменение коэффициента переноса при $I=70$ мА. Как можно увидеть из представленных данных, при постоянном токе значения коэффициента переноса возрастают в ходе горения разряда: происходит увеличение в 6 раз за первые 10 минут горения разряда. Зависимость коэффициента переноса от времени горения можно описать выражением вида:

$$s = s_0 + s_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}),$$

где $s_0=53$, $s_{\infty}=302.5$ и $\tau=304$ для данных, представленных на рис. 4.24.

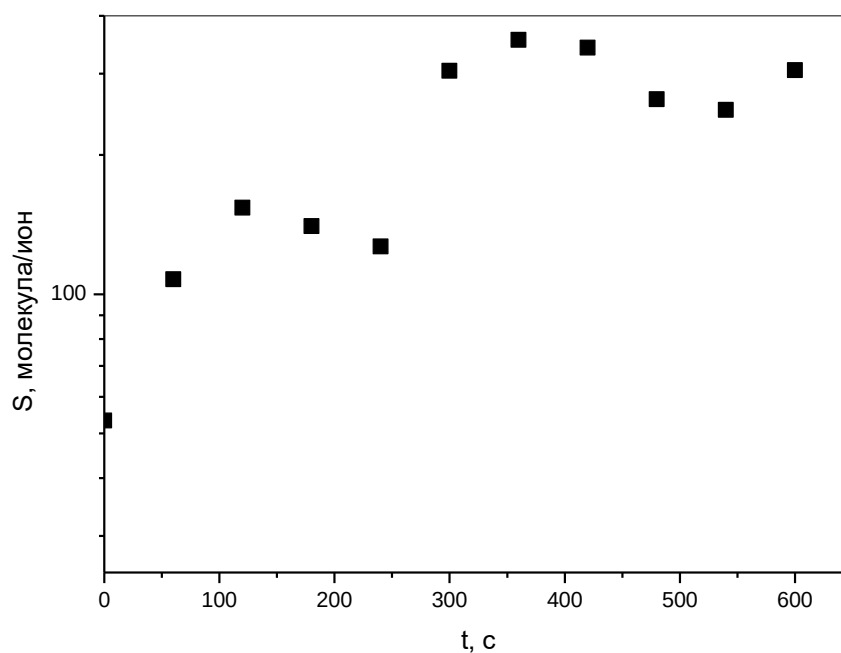


Рис. 4.24. Коэффициенты массопереноса молекул растворителя в системе раствор тлеющий разряд – HCl (pH1).

Примем за среднюю энергию ионов, бомбардирующих поверхность раствора, значение 500 эВ, соответствующее среднему значению катодных падений потенциала. Используя полученные экспериментально коэффициента неравновесного массопереноса, можно сделать оценки затрат энергии на неравновесное испарение одной молекулы H_2O . Согласно определению коэффициента переноса, один падающий ион вызывает перенос S молекул воды. Отсюда, на испарение одной молекулы расходуется U_k/S электрон-Вольт энергии. Результаты оценок представлены на рис. 4.25.

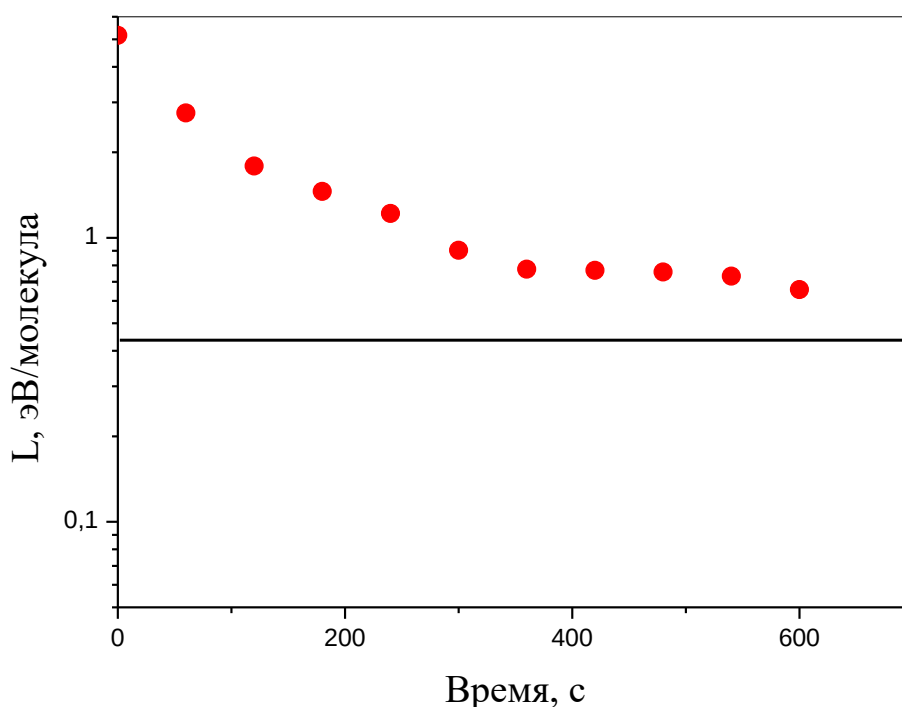


Рис. 4.25. Энергозатраты на перенос одной молекулы воды в ходе горения тлеющего разряда. Линией обозначено значение термодинамической теплоты испарения воды при $T=40^{\circ}\text{C}$.

Минимальные значения затрат на перевод молекул воды из жидкости в газовую фазу соответствуют квазиравновесному процессу испарения. При увеличении температуры значения термодинамической теплоты испарения уменьшаются, а в критической точке становится нулевым. Значения энергии, необходимой на перевод одной молекулы воды в газовую фазу составляют 0.466 эВ (при $T=0^{\circ}\text{C}$), 0.448 эВ ($T=40^{\circ}\text{C}$) и 0.420 эВ (при $T=100^{\circ}\text{C}$) [352]. Наши оценки оказались достаточно близкими к квазиравновесным термодинамическим затратам энергии на испарение воды. Сопоставление неравновесных и квазиравновесных затрат энергии на перевод в газовую фазу атомов металлов дало совершенно иные результаты (табл. 4.11). При этом под равновесными затратами подразумевалась сумма энергии плавления и испарения металла, а неравновесные определялись по известной из литературы скорости распыления металлических катодов под действием ионной бомбардировки. Рассматривались ионы Ag^+ близкие по массе к основным ионам, бомбардирующим поверхность раствора в тлеющем разряде, ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$). Значение энергии бомбардирующих ионов выбралось близким к максимальной энергии ионов, проникающих из плазмы в раствор (300 эВ) [353].

Таблица 4.11 Отношение затрат энергии (ϵ) на распыление под действием ионной бомбардировки к термодинамическим затратам энергии на плавление и испарение (на возгонку).

Металл	Ag	Al	Au	Be	Co	Cr	Cu	Ge	Hf	Mo	Nb
ϵ	50	146	132	325	90	91	57	107	88	80	100
Металл	Ni	Pt	Re	Si	Ta	Ti	Th	U	V	W	Zr
ϵ	76	70	69	211	90	197	123	114	148	87	68

На наш взгляд, очень малые относительные затраты энергии на перенос компонентов раствора электролитов должны быть связаны с изменением состояния поверхностного слоя раствора под воздействием ионов, бомбардирующих поверхность раствора в области катодного пятна. Это стационарное воздействие с очень высоким значением плотности энерговыделения.

Согласно экспериментальным данным, при $I=20$ мА и $U_k=500$ В, площадь катодного пятна (S) составляет 0.01 см^2 (см. рис. 6.21). Отсюда, значение поверхностной плотности энерговыделения составит $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$. Принимая значение энергии протонов равной 500 эВ, в жидкой воде их пробег составляет ~ 0.03 мкм [85]. По-видимому, значение пробега гидратированного иона гидроксония будет еще меньше. В этом случае, объем раствора, в котором выделяется энергия разряда, составит около 10^{-7} см^3 . При этом, плотность энергии будет составлять не менее $\sim 10^8 \text{ Вт/см}^3$. Естественно, что в таких условиях состояние поверхностного слоя раствора далеко от нормального состоянию воды.

Экспериментально было установлено, что в стационарном тлеющем разряде с жидким катодом около 55% вкладываемой энергии расходуется на неравновесное парообразование [25, 354]. Это означает следующее. На примере разбавленного раствора NaCl, при токе разряда 20мА, коэффициент переноса составляет 784молекул/ион, при средней энергии иона равной 500 эВ, каждый ион передает 55% своей энергии 784 молекулам воды, которые образуют неравновесный поток пара. В соответствии с оценками, приведенным в работе [355], кинетическая энергия потока, соответствующая его движению (при линейной скорости 100-1000 см/с), мала в сравнении с внутренней энергией потока пара. В этом потоке каждой молекуле соответствует ~ 0.35 эВ энергии, которую она получает от иона. Эта величина включает трансляционную, колебательную и вращательную составляющую. Предполагая наличие термодинамически равновесного

распределения по всем указанным степеням свободы, несложно найти связь между температурой потока пара и полной средней энергией, приходящейся на каждую молекулу воды. Соответствующая зависимость, рассчитанная нами с учетом 39 колебательных состояний молекул воды, показана на рис. 4.26.

Переносимая одной молекулой воды энергия 0.35 эВ соответствует температуре около 1300К. Учитывая большую погрешность приведенных оценок, можно заключить, что полученное значение температуры пара близко к экспериментально полученным значениям температуре газа в плазме разряда с электролитным катодом (1400-1800 К) с использованием спектральных методов (таблица 1.3, глава 1) [10, 12, 19, 21, 26, 27, 33, 34, 37, 38, 74, 76-79]. Это позволяет сделать вывод о том, что сделанные оценки значения температуры пара должны быть, как минимум, близки к температуре поверхностного слоя раствора, испаряющего в процессе ионной бомбардировки. И с такой температурой пар входит в зону плазмы. Это может означать, что в самом катодном пятне частицы должны иметь такую же высокую температуру.

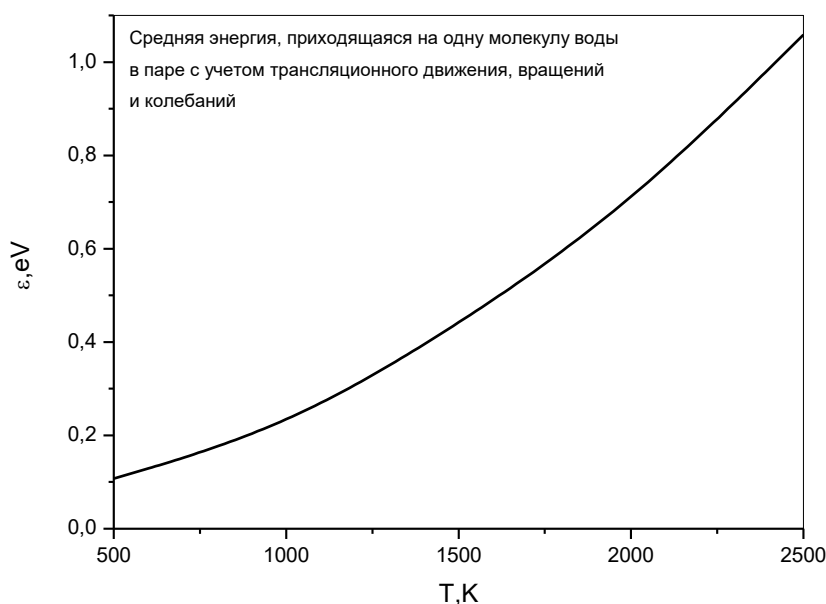


Рис. 4.26. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу воды в потоке пара с учетом трансляционного, вращательного и колебательного движений [345].

Как показывают наблюдения и видеосъемки, зажигание тлеющего разряда с электролитным катодом приводит к формированию в растворе потоков, которые в поверхностном слое расходятся радиально от катодного пятна, а в объеме образуют замыкающиеся на это катодное пятно кольцевые структуры (рис. 4.27)

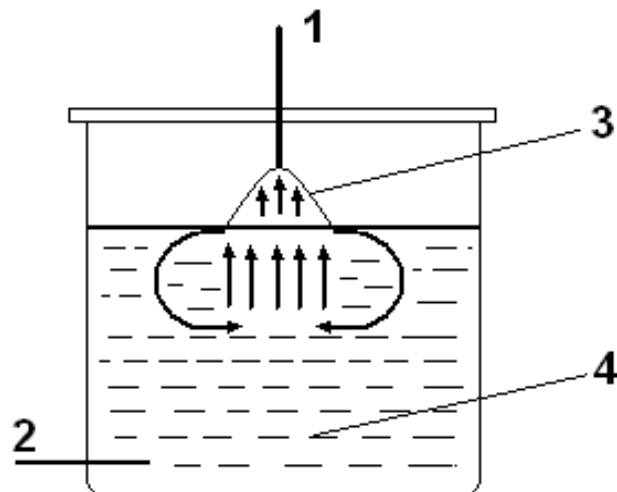


Рис. 4.27 Схематичное изображение направления потоков, возникающих в растворе электролита под действием неравновесного испарения. Обозначено: 1 – анод, 2 – катод, 3 – зона плазмы, 4 – раствор [356]

Таким образом, снизу из зоны холодного раствора к катодному пятну идет поток, компенсирующий как неравновесный поток пара, так и расходящиеся радиальные потоки. На основе данных видеосъемок была сделана оценка линейной скорости радиальных потоков по поверхности раствора, которая составила 1.5 см/с, скорость потоков, идущих из объема раствора к катодному пятну, составила 2 см/с. Так как коэффициенты переноса растворителя в зону плазмы нам известны, имеется возможность оценить время контакта поступающих из нижних слоёв молекул воды с горячей областью катодного пятна. Действительно, время контакта определится как частное от деления количества частиц в области катодного пятна на полный поток частиц через эту область. Полный поток переноса (I) есть коэффициент переноса (s), умноженный на поток ионов переносимый разрядом из плазмы в раствор (I/e), где I, e - ток разряда и единичный заряд. Очевидно, что число частиц (раствора, а, точнее говоря, растворителя) в катодной области есть $\rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \delta \cdot (N_A / M)$. Здесь ρ - плотность вещества в области катодного пятна, r - радиус катодного пятна δ - толщина активного слоя жидкости (длина пробега в растворе первичных ионов, поступающих из плазмы), N_A - число Авогадро, M - молекулярная масса воды. Таким образом, имеем:

$$\tau = \frac{\rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \delta \cdot (N_A / M)}{s \cdot (I / e)}.$$

Подстановка в это выражение экспериментальных величин в предположении равенства плотности вещества в катодной области нормальной плотности воды, дает для времени контакта величину менее 10 мкс.

4.5. Механизмы переноса тяжелых компонентов раствора

Если в случае отрицательно заряженных частиц механизм их появления в газовой фазе ясен – прямая эмиссия с электролитного катода, то в случае положительно заряженных катионов металлов процесс более сложный.

К настоящему времени предложены три основные модели переноса тяжелых частиц.

1. Рекомбинационная модель. В работе [17] предлагается модель, в основе которой лежит гипотеза о протекании процесса рекомбинации электронов с положительными ионами непосредственно вблизи от межфазной границы. Авторы предложили схему переноса, заключающуюся в следующем. Ионы, бомбардирующие поверхность раствора, передают часть энергии положительным ионам металлов, находящимся в растворе. Но, вследствие наличия сильного тормозящего поля они не могут пересечь темное катодное пространство. Такая возможность появляется в случае если в этом пространстве присутствует значительное число электронов, которые имеют подходящую низкую энергию для рекомбинации с положительными ионами с образованием нейтральных частиц. Далее, диффундируя, нейтральные атомы могут достичь области отрицательного свечения, в которой может происходить процессы возбуждения посредством электронного удара (рис. 4.28).

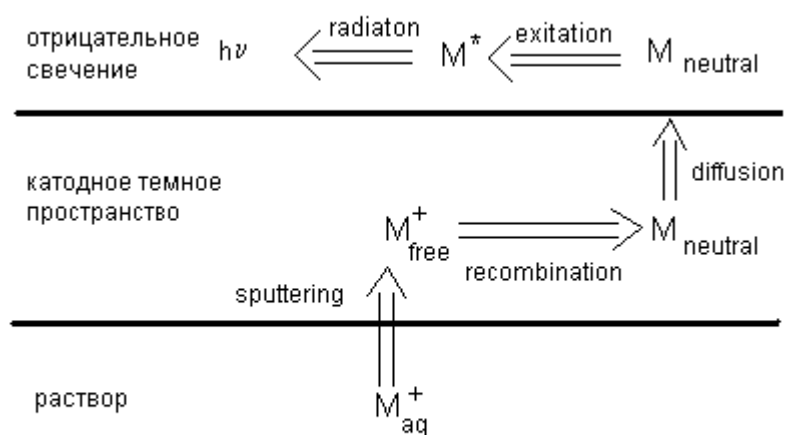


Рис. 4.28. Схема появления атома щелочного металла в зоне плазмы.

Не трудно проверить, что при скачках потенциала вблизи поверхности раствора в сотни вольт, положительные ионы не могут перемещаться за пределы раствора навстречу полю. Более того, принимая во внимание малые значения коэффициентов γ -эмиссии из раствора, приходим к выводу, что процесс рекомбинации положительных ионов и электронов вблизи поверхности раствора препятствует самому горению разряда, так как будет происходить гашение развития электронных лавин.

Таким образом, «рекомбинационную модель» переноса иона металла в зону плазмы следует рассматривать как неработоспособную.

2. Капельная модель. Авторы работы [357] выдвинули предположение об иной схеме появления компонентов раствора в зоне плазмы при воздействии тлеющего разряда. Согласно высказанной гипотезе, при прохождении потока электронов и ионов из зоны разряда граница раздела фаз раствор – газ нагревается. По аналогии с распылением растворов в атмосферном давлении плазм и пламен, в области, близкой к поверхности, нагрев приводит к образованию малых капель, которые содержат компоненты раствора (растворенное вещество). Исследования спектральных полос ОН позволили оценить температуру в зоне плазмы ~ 4000 - 5000 К. Сразу после испарения капли происходит её частичная диссоциация. При этом, возбуждение конечного продукта (атомарные частицы) происходит в результате упругих столкновений с электронами в плазме.

Авторы работы [358] предложили процесс массового переноса, который суммируют в схему 4-х последовательных зон в темном катодном пространстве (рис. 4.29): зона атомизации (А), соседняя с положительным столбом; зона разрыва связи (В), зона обдирки заряда (С) и зона десольватации (D). В процессе бомбардировки положительными ионами поверхности катода с поверхности жидкости выбиваются водные кластерные ионы, которые термически десольватируются в зоне D, где существует высокий градиент температуры. Затем, на полученный гидратированный комплексный ион оказывает влияние сильное электрическое поле и начинает стабилизироваться, теряя гидратную оболочку в зоне С. Если кинетическая энергия иона больше определенного уровня, то положительно заряженные ионы возвращаются в электролит. Значком $(M^+)_{\text{с}}$ обозначена часть анализируемого атома, остановленная и возвращенная в область С. Частицы, достигающие нейтрального заряда через развитие гидроксил-комплексы в дальнейшем будут влиять на электрическое поле. В зоне В происходит разрыв связи М–ОН (если у соединения она слабая) и обнажается положительный ион, который возвращается на катод. Частицы, имеющие сильную ОН связь, достигают зоны А, в которой имеет место атомизация благодаря высокой температуре газа. Анализируемый

атом образуется в этой зоне, достигая затем, области возбуждения и в конечном итоге, покидая плазму как аэрозоль.

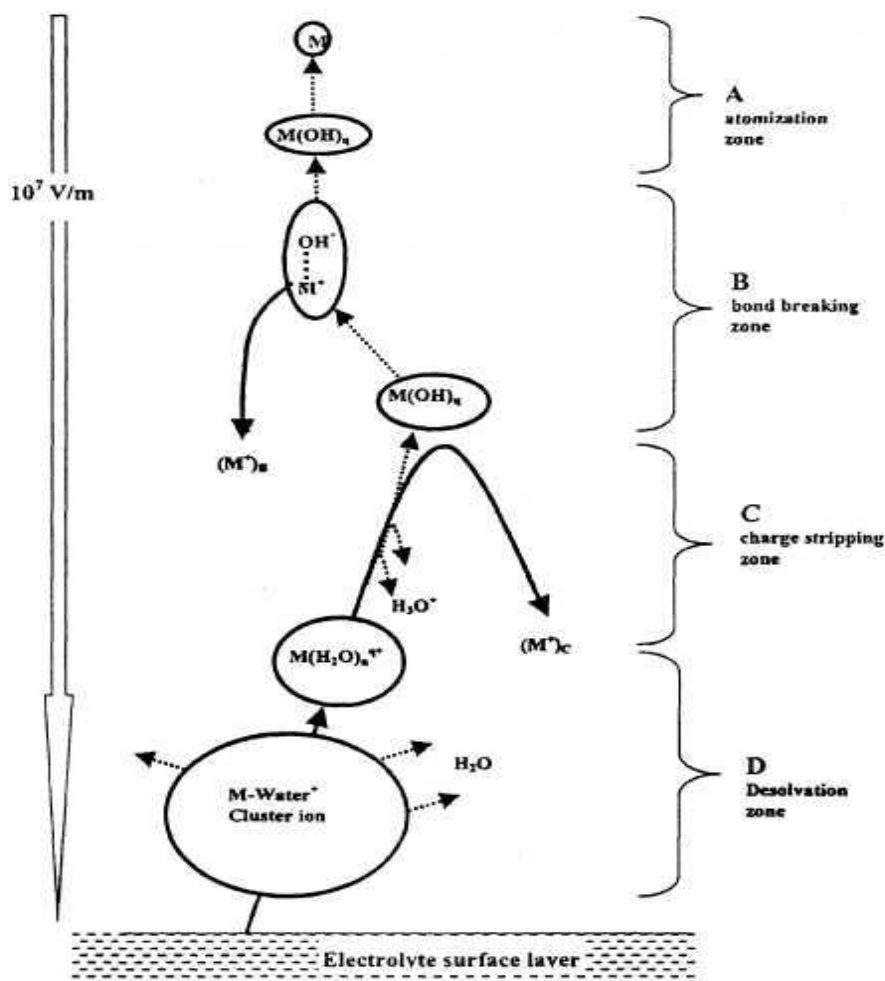


Рис. 5.29 Схема переноса растворенного вещества с поверхности раствора в зону плазмы [358].

3. Кластерная модель. Анализ представленных данных по неравновесному массопереносу позволил предложить следующий механизм. Было предположено, что перенос из раствора в зону плазмы растворенного вещества происходит при условии превышения тока разряда некоторой пороговой величины. В зоне плазмы растворенное вещество может появляться как молекула соли или в виде нейтрального продукта её диссоциации. В жидкой фазе хлориды щелочных/щелочноземельных металлов существуют в виде катионов, анионов и ионных пар. Из-за наличия задерживающего потенциала вблизи поверхности раствора (катодное падение потенциала) катионы не могут покинуть его поверхность. Следовательно, логично предположить, что частицы растворенного вещества переносятся в виде ионных пар внутри водного кластера. Было

сделано допущение о том, что существует аналогия между неравновесным испарением раствора под действием ионной бомбардировки и матричной лазерной десорбцией/ионизацией (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) [359]. Действие лазерного излучения на органическую матрицу, в которой распределены большие биомолекулы, при низкой плотности лазерного излучения приводит к молекулярному испарению. Но при энергии, которая превышает некоторую пороговую величину, испарение происходит в виде кластеров. Эти кластеры образованы в основном молекулами матрицы, но в их состав входят и биомолекулы. Эти крупные биомолекулы переносятся в газовую фазу без диссоциации [359].

В условиях неравновесного испарения раствора под действием ионной бомбардировки растворитель/воду можно рассматривать в качестве матрицы, в которой распределено растворенное вещество в виде ионных пар. При низкой энергии потока (область малых токов разряда) перенос происходит в молекулярной форме, т.е. оно подобно обычному термическому испарению. При таких условиях перенос нелетучего растворенного вещества в газовую фазу не происходит (область I на рис. 4.9).

Вероятно, перенос в газовую фазу молекул воды происходит в виде отдельных молекул или димеров и тримеров. При превышении некоего порогового значения энергетической плотности, основным механизмом переноса является кластерный (область III на рис. 4.9). можно предположить, что снижение энергетических затрат на перенос одной молекулы растворителя в ходе горения разряда вызвано разрывом водородных связей. По-видимому, в области катодного пятна будет достаточно высокая степень разрушения сетки водородных связей. Можно также предположить, что в отдельных областях объема раствора образуются предкластеры. Это области, в которых внутри каждой существует цепочка Н-связей, но эти цепочки отсутствуют между этими областями. Таким образом, более выгодным становится перенос в газовую фазу таких областей, по сравнению с переносом отдельной молекулы. Эти отдельные области (кластеры) содержат ионные пары растворенного вещества. Эти ионные пары рекомбинируют в молекулу в процессе переноса кластера в газовую фазу.

Предложенный механизм неравновесного переноса согласуется с данными независимого компьютерного моделирования, результаты которого показывают, что при малых энергиях ионов выбиваются димеры и тримеры молекул воды (таблица 4.12) [31]. А при больших энергиях ионов выбиваются водные кластеры, в состав которых входят молекулы растворенного вещества (рис. 4.30) [360].

Динамика процесса взаимодействия иона гелия с жидкой фазой в значительной мере зависит от энергии падающего иона. Так, при энергиях от 50 до 200 эВ наблюдается внедрение иона в жидкость, где за время около 50 пс ион теряет до 90% своей энергии, которая перераспределяется между молекулами воды. При этом часть молекул отрывается от поверхности раствора, то есть распыляется. Как показывают расчёты, все молекулы отрываются от поверхности жидкой фазы в виде мономеров. Сам ион за это время проходит расстояние от 1.4 нм (50 эВ) до 3.8 нм (200 эВ).

Процесс взаимодействия иона, обладающего энергией свыше 200 эВ, с водой значительно отличается от вышеописанного. Отрыв молекул протекает более интенсивно, наблюдается даже отрыв димеров, тримеров и т.д.

Таблица 4.12 Выход распыления молекул воды и энергозатраты на перенос одной молекулы H_2O при различных энергиях иона He^{2+} [31]

Энергия иона, эВ	Количество выбитых молекул	Затраты энергии на отрыв 1 молекулы
50	2 ± 1	25 эВ
100	4 ± 2	19.2 эВ
200	20 ± 4	10 эВ
300	125 ± 15	2.25 эВ
400	245 ± 25	1.63 эВ
500	430 ± 35	1.15 эВ

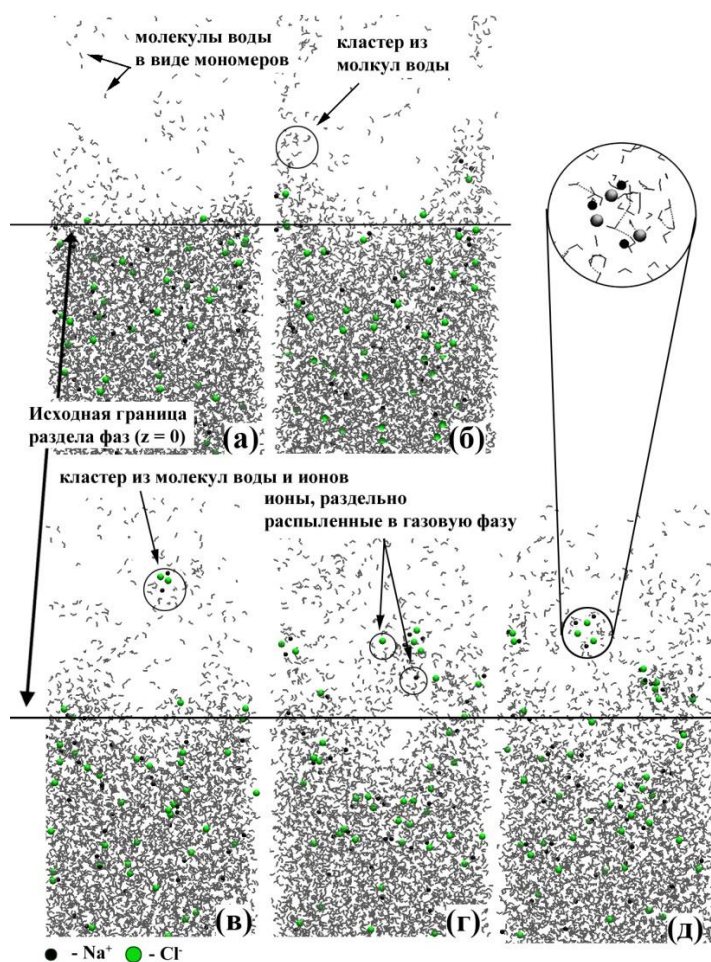


Рис. 4.30 Состояние ячейки через 10 пс после попадания на поверхность 1 (а), 5 (б), 9 (в), 13 (г) и 20 (д) ионов (данные взяты из [360])

4.6. Процессы переноса в объеме жидкой фазы

4.6.1. Изменение электропроводности разбавленных растворов

Как известно, вязкость и электропроводность являются физико-химическими характеристиками растворов. Вязкость – это явление переноса в объеме жидкой фазы, а электропроводность – количественная мера способности раствора пропускать электрический ток (движение катионов и анионов). Как было показано в Главе 1, действие электрических разрядов приводит к изменению кислотности и электропроводности растворов.

Были проведены серии экспериментов для более подробного исследования воздействия надводных и подводных разрядов на свойства растворов для ответа на вопрос: чем же может быть вызвано изменение электропроводности растворов, если кислотность растворов меняется мало (случай подводных разрядов)? Изменение

электропроводности вызвано, прежде всего, взаимосвязанными изменениями концентраций ионов гидроксония и гидроксила. Если предположить, что изменение электропроводности вызвано только лишь изменением концентрации ионов H^+ и OH^- , то экспериментально измеренные значения электропроводности должны совпадать (в пределах погрешности) с рассчитанными по изменению рН. Очевидно, что согласие измеренных и рассчитанных величин возможно только при условии, если газоразрядное воздействие на раствор не меняет подвижности ионов в растворе, которые могут быть связаны с его структурными характеристиками. Количественные сопоставления экспериментальных изменений электропроводности раствора нам не известны.

Данные рисунка 4.31 ясно показывают, что в случае раствора соли действие разряда не приводит к заметному расхождению между расчетом и экспериментом. Заметные расхождения регистрировались в экспериментах с кислотами (рис. 4.31 кривые 1а и 1б) и щелочами (рис. 4.31 кривые 3а и 3б). Это можно объяснить изменением подвижностей ионов гидроксония и ионов гидроксила в результате газоразрядного воздействия на раствор. В то же время подвижности катиона и аниона соли не изменились.

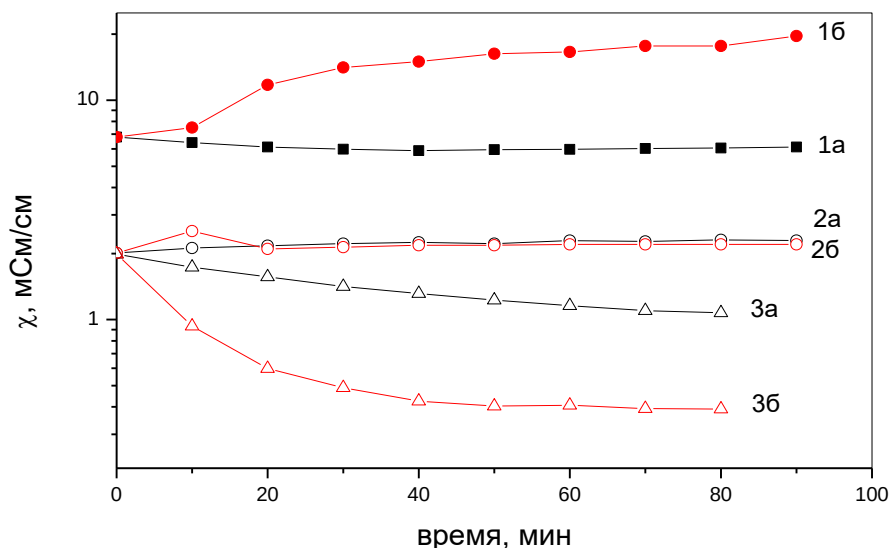


Рис. 4.31. Изменения электропроводности водных растворов H_2SO_4 (1), Na_2SO_4 (2), NaOH (3) в процессе воздействия разряда; а – экспериментальные данные, б – расчетные. $I=30$ мА [361].

Эксперименты, проведенные с раствором HCl , показали аналогичные результаты: расхождение расчетных и экспериментальных значений электропроводности. При этом,

расчетные значения электропроводности оказываются выше значений, полученных по ходу эксперимента (рис. 4.32).

Несколько иная картина для соли NH_4Cl с добавлением кислоты HCl до значения $\text{pH}=3$. Экспериментальные и расчетные данные изменения электропроводности приведены на рис. 4.33. Следует отметить, что ход экспериментальной кривой напоминает расчетную зависимость для щелочи, в то же время расчетные данные повторяют ход расчетной кривой кислоты. При расчете электропроводности по изменению кислотности раствора не учитывалось изменение концентрации иона NH_4^+ , которая может меняться в процессе воздействия разряда, вследствие химических процессов, происходящих в растворе. Также как будет показано ниже (глава 6), не принималась во внимание трансформация хлорид ионов в растворе.

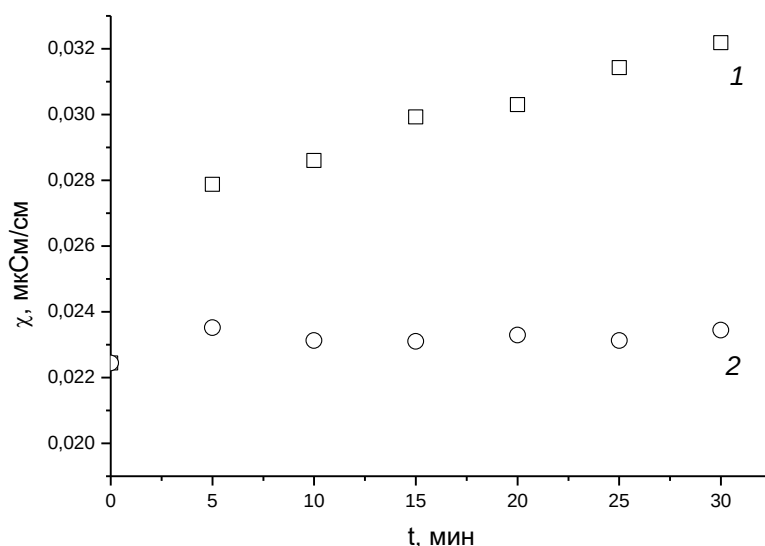


Рис. 4.32. Сравнение хода расчетной (1) и экспериментальной (2) кривых электропроводности раствора HCl pH 2.54 в процессе горения тлеющего разряда. Ток разряда 30 мА [362]

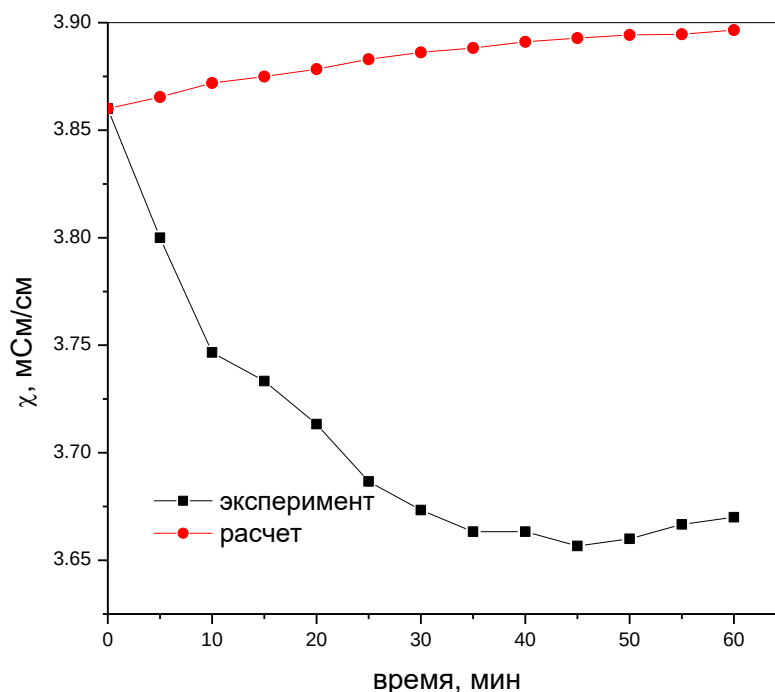


Рис. 4.33. Экспериментальная и расчетная кривые изменения электропроводности от длительности газоразрядной обработки раствора $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{HCl}$ при $\text{pH}=3$. Ток разряда 30 мА [361]

Было предположено, что большие расхождения между экспериментальными и расчетными значениями электропроводности вызвано ростом температуры в процессе газоразрядного воздействия. В связи с этим проводились серии экспериментов по изучению релаксационных свойств системы. После выключения разряда при остывании раствора через равные промежутки времени проводились многократно повторяемые измерения его электропроводности с одновременным контролем температуры раствора. При условии, что единственным эффектом воздействия разряда является повышение температуры раствора, то процесс релаксации должен вернуть все свойства раствора к исходным, по аналогии с обычным нагревом без включения разряда. Асимптотическое поведение релаксационных кривых должно дать ответ на поставленный вопрос.

Как известно, электропроводность большинства водных растворов электролитов возрастает приблизительно на 2% при повышении температуры на 1°C . Согласно нашим экспериментальным данным, действие разряда приводит к повышению температуры раствора на $15\text{--}20^\circ\text{C}$. В этом случае можно ожидать роста χ на 30-40% с последующей релаксацией к начальному значению после выключения разряда. Однако в случае

раствора HCl (рН 2.54) поведение электропроводности раствора как после газоразрядного воздействия, так и после обычного нагрева оказалось отличным от теоретически ожидаемого (рис. 4.34). Газоразрядная обработка, также как и нагрев (приблизительно до той же температуры) приводила к снижению значений электропроводности раствора ~10%. При этом отмечалась большая разница при обычном нагреве.

Прекращение воздействия (выключение, как газового разряда, так и источника тепла) приводило к длительному монотонному росту значений электропроводности, которые достигают значения, значительно превышающие начальные. В случае нагрева, значение электропроводности релаксируют к исходному приблизительно через 48 часов. В случае раствора, после газоразрядной обработки, возвращения к исходному состоянию не регистрировалось.

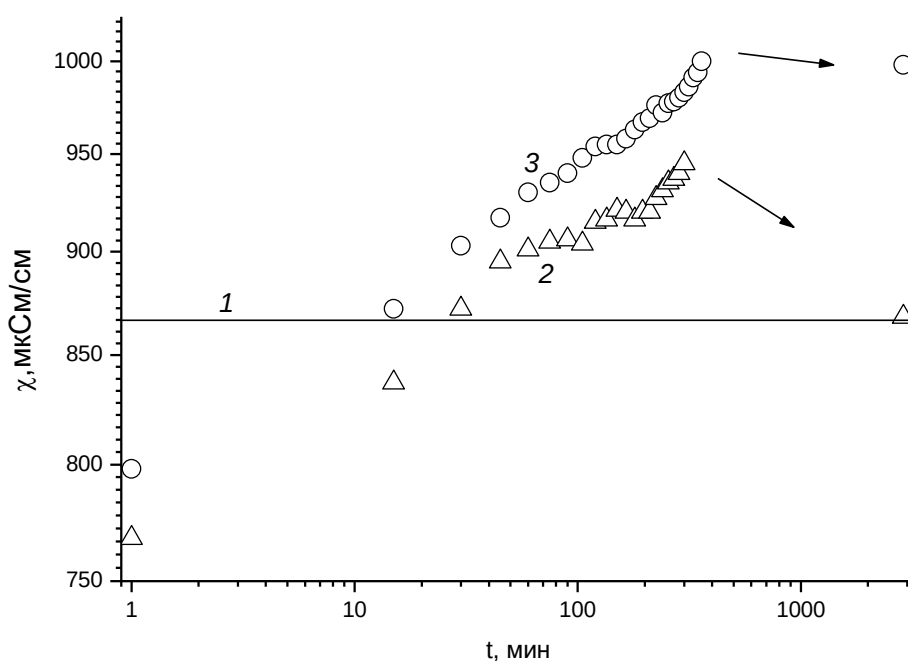


Рис. 4.34. Релаксация значений электропроводности раствора HCl. Обозначено 1 – исходное значение электропроводности, 2 – после нагрева без воздействия газового разряда, 3 – после газоразрядной обработки [362]

Кривая температурной релаксации электропроводности (χ) представлена на рис. 4.35. Отчетливо видны 2 участка: участок АВ – соответствующий температурной релаксации, участок ВС отвечает структурным изменениям при постоянной температуре. Причина этого может заключаться в разном механизме транспорта ионов гидроксония и гидроксила. Перемещение ионов H_3O^+ и OH^- может носить эстафетный или крокетный характер [363]. Оба механизма основаны на разных ориентациях молекулы воды в

электрическом поле. Поэтому их подвижность может быть более чувствительна к изменениям структурных характеристик раствора.

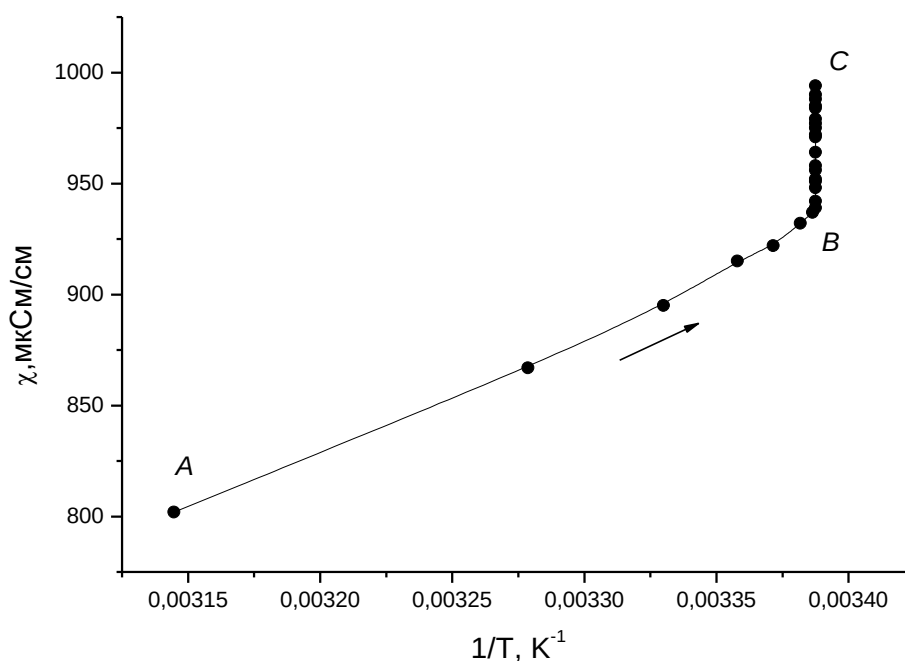


Рис. 4.35 Изменения значений электропроводности раствора HCl при остывании раствора после воздействия газового разряда. Направление процесса релаксации указано стрелкой: участок АВ – температурная релаксация, участок ВС относится к релаксации значений электропроводности при $T=\text{const}$ [362]

4.6.2. Плотность растворов

Проводилась серия экспериментов по изучению влияния тлеющего разряда атмосферного давления на плотность растворов хлоридов лития и калия в диапазоне концентраций 0.1-0.5 моль/л. Эксперименты проводились в рамках системных исследований влияния газоразрядного воздействия на изменение электропроводности и вязкости растворов, так как плотность оказывает влияние на вязкостные свойства растворов. В таблице 4.13 представлены значения рассчитанных плотностей обработанных и необработанных растворов.

Результаты расчетов показали, что существует значение концентрации, при которой действие тлеющего разряда может приводить как к уменьшению, так и к увеличению значения плотности. Эффект воздействия газоразрядной плазмы есть, но он очень мал (проявление в четвертом-пятом знаке после запятой).

Таблица 4.13 Плотность растворов LiCl и KCl до и после воздействия тлеющим разрядом [364]

Концентрация, моль/л	LiCl		KCl	
	необр	обр	необр	обр
0.1	0.99902	0.99945	1.00254	1.00238
0.15	1.00056	1.00009	1.00376	1.00366
0.2	0.99917	0.99885		
0.225	1.00115	1.00128		
0.25	1.00213	1.00181	1.01189	1.01202
	1.00119	1.00160		
	1.00137	1.00134		
	1.00243	1.00314		
0.3			1.01134	1.01152
			1.01111	1.01126
0.5	1.00625	1.00618	1.02467	1.02427

4.6.3. Вязкость растворов электролитов

Вязкость водных растворов измерить достаточно сложно из-за очень высокой текучести растворов. Наиболее доступным является метод определения времени истечения раствора из капиллярного вискозиметра. Время истечения раствора прямо пропорционально его вязкости, так как плотность растворов меняется мало. Следовательно, эффект изменения вязкости растворов в большей степени определяется временем истечения раствора.

На рис. 4.36 представлены релаксационные кривые времен истечения раствора NaCl до обработки, после газоразрядного воздействия и после равновесного нагрева. Ход релаксационных кривых показывает, что значение времени истечения нагретого раствора при остывании в течение 60 минут возвращается к значению времени необработанного раствора (кривая 3). Действие электрического разряда вызывает не такое значительное уменьшение в величине времени истечения как термический нагрев, однако, за час значение времени не успевает срелаксировать до значения времени истечения

необработанного раствора. Значение возвращается к исходному спустя 24 часа после обработки.

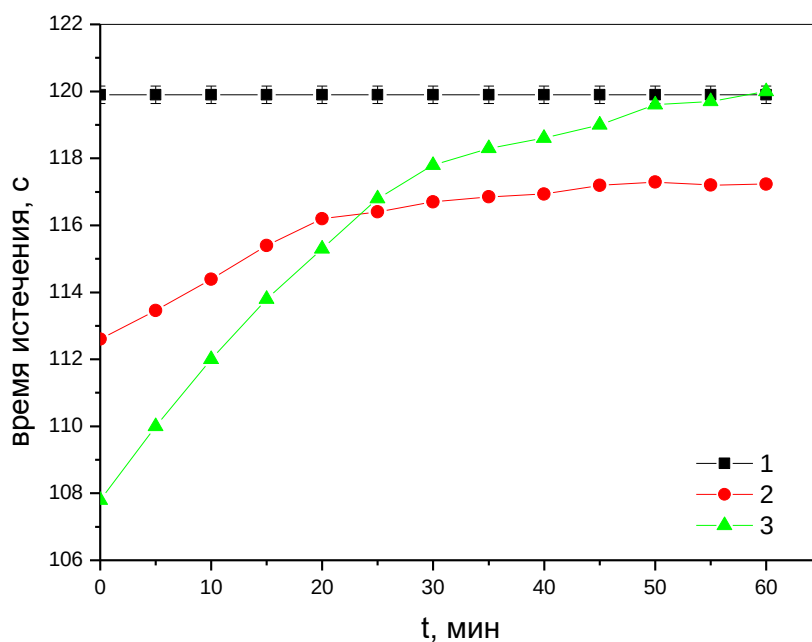


Рис. 4.36. Релаксационные кривые времен истечения 0.1 М раствора NaCl. 1 – необработанный раствор, 2 – разряд, 3 – нагрев. Ток разряда 30 мА, время газоразрядной обработки 10 минут.

В случае раствора щелочи, согласно кривым рис. 4.37а, изменение вязкости раствора под действием разряда можно свести к повышению температуры раствора. Однако, значение вязкости нагретого раствора спустя 24 часа вернулись к исходному значению, а значение вязкости обработанного раствора – нет.

В экспериментах с растворами кислот действие разряда сложно объяснить только повышением температуры раствора. Согласно кривым, представленным на рис. 4.37б, значение времени истечения уже спустя 10 минут после обработки достигает значения для необработанного раствора и со временем, продолжает расти. Спустя 24 часа значение времени истечения не возвращается к исходному значению.

Кривые температурной релаксации вязкости раствора в точности повторяют ход кривой температурной релаксации для электропроводности (рис. 4.38).

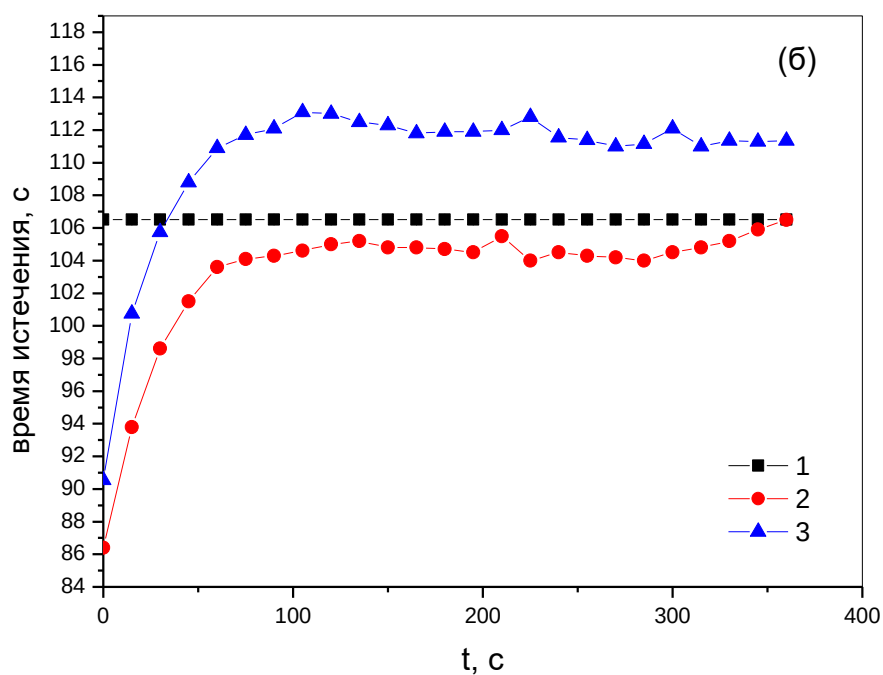
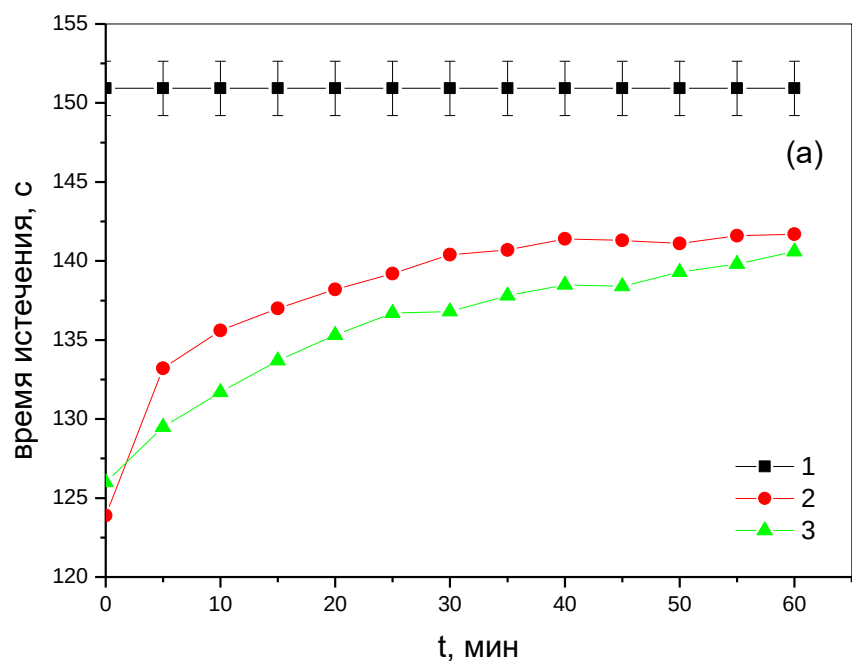


Рис. 4.37. Зависимость времен истечения растворов от нагрева и газоразрядной обработки:
 а – NaOH (pH 12), б – HCl (pH 2.54). На рисунке обозначено: 1 – необработанный раствор,
 2 – нагрев, 3 – разряд

Как и в случае с температурной релаксацией электропроводности (рис. 4.35), при остывании раствора происходит значительное изменение вязкости (значений времен

истечения). В остывшем растворе заметны флуктуации в изменении значений. По аналогии с изменениями электропроводности, вертикальный участок кривой можно с уверенностью отнести к структурным изменениям в растворе.

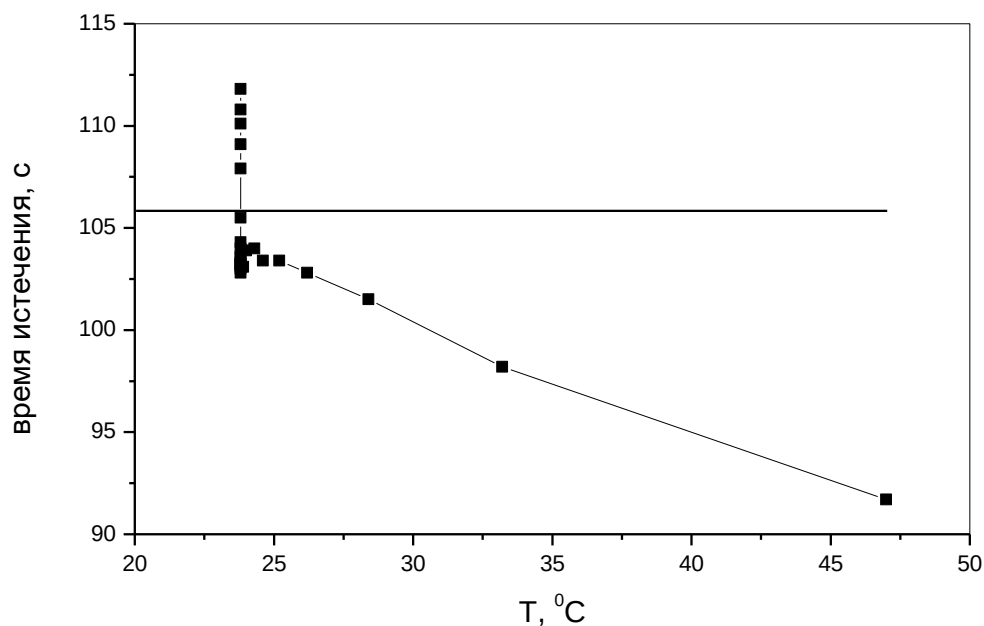


рис. 4.38. Температурная релаксация вязкости раствора HCl (pH 2.54). Время газоразрядной обработки 20 мин. Прямой линией обозначено значение исходного необработанного раствора.

Предельное значение времени истечения раствора (вязкости) зависит от времени газоразрядной обработки. Пример данных для раствора соляной кислоты, представлен в таблице 4.14. Согласно представленным данным, увеличение времени обработки приводит к возрастанию значения предельного времени истечения раствора.

Таким образом, на основании представленных данных можно утверждать, что действие газового разряда приводит к изменениям вязкости и электропроводности растворов. В случае водных растворов солей металлов изменение χ и вязкости можно отнести за счет изменения кислотности (состава раствора) (см. Главу 6) и температуры. В случае растворов кислот и щелочей эти изменения не связаны с изменением температуры. Этот вывод подтверждают данные, полученные при действии подводного диафрагменного разряда [365].

Таблица 5.14. Изменения времен истечения раствора HCl (pH 2.54) в зависимости от длительности плазменной обработки (в сравнении с только тепловым воздействием) [362]

Время обработки, мин	Время истечения, с

0 (исходный раствор)	106.52
5	103.2
10	101.9
15	104.8
20	108.4
25	111.35
нагрев	106.0

Вязкость и электропроводность связаны выражением [347]:

$$\lambda \cdot \eta = \frac{F \cdot z \cdot e}{6\pi \cdot r_{\text{гидр}}},$$

где F – действующая сила, $r_{\text{гидр}}$ – гидратированный радиус, z – заряд иона.

А согласно правилу Вальдена-Писсаржевского: $\lambda \cdot \eta = \text{const}$

Если принять условие, что при релаксации свойств раствора данное выражение должно сохраняться, то увеличение электропроводности должно компенсироваться уменьшением вязкости раствора. Однако экспериментальные данные показали, что в среднем вязкость уменьшается на 5-6%, в то время как электропроводность растет на 10-15%. При постоянстве заряда иона, изменяться может только значение радиуса иона, а именно, размер гидратной оболочки. Следовательно, действие электрических разрядов вызывает структурные изменения в растворе, не относящиеся к изменениям температуры.

Таким образом, систематические исследования процессов неравновесного массопереноса в системе тлеющего разряда с жидким катодом позволили заключить следующее:

Для модели тлеющего разряда с жидким катодом разработана методика изучения кинетики массопереноса компонентов раствора, учитывающая вклад естественного (равновесного) испарения в процессе воздействия плазмы. Установлено, что компоненты раствора могут переноситься в виде нейтральных молекул, контактных ионных пар и отдельных ионов. Перенос растворенного вещества происходит с нарушением стехиометрии вследствие того, что отрицательные ионы могут эмитировать с поверхности жидкого катода. В рамках этого подхода установлено, что коэффициенты переноса компонентов раствора составляют 50-800 молекул/ион в зависимости от параметров плазмы и свойств раствора (кислотность, энергия гидратации иона). Установлено, что рост тока и время воздействия разряда приводят к увеличению скорости массопереноса;

коэффициенты переноса растворителя (воды) выше в тех системах, в которых энергия гидратации катиона или аниона меньше. Выявлена взаимосвязь процессов массопереноса и параметров плазмы;

На основе данных по кинетике неравновесного испарения и спектральных исследований установлены наиболее вероятные механизмы переноса компонентов жидкого катода в зависимости от параметров плазмы. В рамках предложенных механизмов проведены оценки энергозатрат на перенос одной молекулы H_2O , которые показали, что перенос кластеров является энергетически выгодным.

ГЛАВА 5 ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМАХ

5.1. Химические процессы в зоне плазмы (газовая фаза)

Как было показано выше (см. глава 4), ионная бомбардировка электролитного катода приводит к переносу из раствора в газовую фазу нейтральных и заряженных частиц его компонентов, в том числе и нелетучих. Таким образом, уже в начальный момент горения над поверхностью раствора меняется состав газовой фазы, в которой горит разряд. Определить концентрации всех частиц, находящихся в зоне горения разряда, какими-либо экспериментальными методами крайне трудно. Например, спектральными методами можно определить лишь интенсивности излучения полос некоторых активных частиц: возбужденных молекул плазмообразующего газа и продуктов их распада, фрагментов молекул растворителя и возбужденных атомов растворенного вещества: O, N, Na, N₂, OH, NO. Для перехода к оценкам концентраций необходима информация о заселенности возбужденных уровней. Зондовые методы позволяют определить концентрацию электронов в зоне плазмы [65, 366]. Нами была предпринята попытка теоретически вычислить концентрации основных частиц, образующихся в ходе горения тлеющего разряда над поверхностью водного катода. В предлагаемом методе численного моделирования принимаются во внимание температура в зоне плазмы, постоянное значение концентрации электронов, определяемой током разряда, и впервые учитывалось распыление растворителя и растворенного вещества. Также мы решили выяснить, будет ли расчетная концентрация возбужденных атомов металла, предшественником которого является катион соли в растворе, достаточной для появления его спектральной линии в эмиссионном спектре.

Для оценки состава газовой фазы были выбраны реакции (138) с участием, как молекул исходного газа, так и различных частиц, образующихся в зоне плазмы (в газовой фазе): O₂, N₂, H₂O, H₂, NO, H, O, OH[·], NO₂, N₂O, HNO, HO₂, O₃, NO₃, H₂O₂, H₃O⁺, H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, N₂⁺, O₂⁺, HNO₂, N, O₂[·], H₂O⁺, HNO₃, Na, Cl, Na[·], Cl₂, HCl, NaO, NaO₂, NaNO, Na⁺, Cl[·], e, H[·], OH[·], O₂[·], O[·], N₂[·].

Список всех реакций представлен в табл. 5.1. Константы скорости реакций пересчитывались с учетом температуры в зоне плазмы (1600 K). Некоторые были взяты из литературных источников.

Таблица 5.1 Реакции в газовой фазе [367]

№	Реакция	k, с ⁻¹ , см ³ с ⁻¹ , см ⁶ с ⁻¹	Ссылка
1	$N_2(X) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow NO(X) + NO(X)$	$3.65 \cdot 10^{-14}$	[368]
2	$H_2O(A) + H_2O \rightarrow H(^2S) + OH(X) + H_2O$	$6.55 \cdot 10^{-15}$	[368]
3	$H_2 + O_2(X) \rightarrow OH(X) + OH(X)$	$4.03 \cdot 10^{-16}$	[368]
4	$H_2 + H_2O \rightarrow H(^1S) + H(^1S) + H_2O$	$2.7 \cdot 10^{-31}$	[368]
5	$OH(X) + OH(X) \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$9.37 \cdot 10^{-12}$	[368]
6	$OH(A) + OH(A) \rightarrow H_2 + O_2(X)$	$2.4 \cdot 10^{-17}$	[368]
7	$H(^1P) + H(^1P) + N_2(X) \rightarrow H_2 + N_2(X)$	$1.00 \cdot 10^{-32}$	[368]
8	$NO(A) + NO(X) \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + NO(X)$	$9.36 \cdot 10^{-12}$	[368]
9	$NO(X) + H_2 \rightarrow HNO + H(^1S)$	$2.44 \cdot 10^{-18}$	[368]
10	$NO(A) + NO(X) \rightarrow N_2(X) + O_2(X)$	$1.00 \cdot 10^{-32}$	[368]
11	$NO(A) + NO(A) \rightarrow N_2O + O(^3P)$	$9.75 \cdot 10^{-17}$	[368]
12	$NO(X) + NO(A) + O_2(X) \rightarrow 2NO_2$	$1.84 \cdot 10^{-17}$	[368]
13	$H(^1S) + OH(X) + N_2(X) \rightarrow H_2O + N_2(X)$	$4.11 \cdot 10^{-35}$	[368]
14	$H(^1S) + OH(X) + H_2O \rightarrow H_2O + H_2O$	$3.21 \cdot 10^{-37}$	[368]
15	$H(^1S) + O_2(X) \rightarrow HO_2$	$3.7 \cdot 10^{-11} \exp(-8.14/T)$	[369]
16	$H(^1S) + O_2(X) + O_2(X) \rightarrow HO_2 + O_2(X)$	$5.9 \cdot 10^{-11} \exp(300/T)$	[369]
17	$H(^1S) + O_2(X) + H_2O \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.7 \cdot 10^{-31}$	[368]
18	$H(^1S) + O(^1D) \rightarrow OH(X) + h\nu$	$2.82 \cdot 10^{-18}$	[368]
19	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O_2(X) + h\nu$	$3.55 \cdot 10^{-19}$	[368]
20	$O(^1D) + O(^3P) + N_2(X) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X)$	$2.09 \cdot 10^{-37}$	[368]
21	$O(^1D) + O(^3P) + H_2O \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + H_2O$	$1.38 \cdot 10^{-31}$	[368]
22	$O(^1D) + O(^3P) + O_2(X) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X)$	$4.27 \cdot 10^{-32}$	[368]
23	$O(^1D) + OH(X) + O_2(X) \rightarrow HO_2 + O_2(X)$	$6.03 \cdot 10^{-32}$	[368]
24	$O(^1D) + O_2(X) \rightarrow O_3$	$9.29 \cdot 10^{-14}$	[368]
25	$O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X) \rightarrow O_3 + N_2(X)$	$2.28 \cdot 10^{-35}$	[368]
26	$O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X) \rightarrow O_3 + O_2(X)$	$4.68 \cdot 10^{-35}$	[368]
27	$O(^1D) + O_2(X) + H_2O \rightarrow O_3 + H_2O$	$1.66 \cdot 10^{-35}$	[368]
28	$N(^2P) + O_2(X) \rightarrow NO(X) + O(^3P)$	$2.6 \cdot 10^{-12}$	[368]
29	$N(^2P) + O_3 \rightarrow NO + O_2(X)$	$7.57 \cdot 10^{-10}$	[368]
30	$OH(X) + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2(X)$	$4.8 \cdot 10^{-11} \exp(250/T)$	[368]
31	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H(^1S)$	$1.63 \cdot 10^{-16}$	[368]
32	$HO_2 + N_2(X) \rightarrow HNO + NO(X)$	$2.298 \cdot 10^{-17}$	[368]
33	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2(X)$	$2.2 \cdot 10^{-13} \exp(600/T)$	[370]
34	$HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH(X)$	$4.7 \cdot 10^{-11} \exp(-16500/T)$	[369]
35	$NO_2 + H_2 \rightarrow NO(X) + H_2O$	$1.66 \cdot 10^{-17}$	[368]

36	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO(X)$	$1.09 \cdot 10^{-15}$	[368]
37	$NO_2 + NO_2 \rightarrow 2NO(X) + O_3$	$2.54 \cdot 10^{-14}$	[368]
38	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2(X)$	$1.231 \cdot 10^{-12} \exp(-3.00/T)$	[371]
39	$NO_2 + H_2 \rightarrow NO(A) + H_2O$	$1.66 \cdot 10^{-18}$	[368]
40	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2(a^1\Delta_g)$	$3.4 \cdot 10^{-14}$	[368]
41	$OH(A) + H_2 \rightarrow H_2O + H(^1S)$	$5.66 \cdot 10^{-12}$	[368]
42	$O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2(X)$	$6.52 \cdot 10^{-14}$	[368]
43	$N_2(X) + O_3 \rightarrow O_2(X) + O(^3P) + N_2(X)$	$1.46 \cdot 10^{-12}$	[368]
44	$O_2(X) + O_3 \rightarrow O(^3P) + O_2(X) + O_2(X)$	$1.28 \cdot 10^{-12}$	[368]
45	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2(X) + O(^1D) + O_3$	$1.02 \cdot 10^{-11}$	[368]
46	$H_2O_2 + H_2 \rightarrow OH(X) + OH(X) + H_2$	$1.11 \cdot 10^{-12}$	[368]
47	$H_2O_2 + N_2 \rightarrow OH(X) + OH(X) + N_2(X)$	$3.14 \cdot 10^{-13}$	[368]
48	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow OH(X) + OH(A) + H_2O_2$	$2.81 \cdot 10^{-12}$	[368]
49	$O_2(a^1\Delta_g) + H(^1S) \rightarrow OH(A) + O(^3P)$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[368]
50	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow 2O_2(X) + O(^3P)$	$7.1 \cdot 10^{-13}$	[368]
51	$O_2(a^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2O_2(X) + O(^3P)$	$2.45 \cdot 10^{-15}$	[368]
52	$H_2O^+ + N_2(X) \rightarrow N_2^+ + H_2O$	$2.1 \cdot 10^{-18}$	[372]
53	$N_2^+ + O_2(X) \rightarrow O_2^+ + N_2(X)$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	[372]
54	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	$3.4 \cdot 10^{-9}$	[372]
55	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$	$4.93 \cdot 10^{-10}$	[372]
56	$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_5O_2^+ + O_2$	$1.7 \cdot 10^{-33}$	[372]
57	$H_5O_2^+ + 2H_2O \rightarrow H_7O_3^+ + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-33}$	[372]
58	$O_2^+ + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_3^+ + O_2$	$2.9 \cdot 10^{-28}$	[372]
59	$O_2^+ + H_2O + N_2 \rightarrow H_2O_3^+ + N_2$	$2.8 \cdot 10^{-28}$	[372]
60	$NO(X) + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2(X)$	$1.55 \cdot 10^{-16}$	[368]
61	$NO(A) + HNO \rightarrow N_2O + OH(X)$	$4.22 \cdot 10^{-16}$	[368]
62	$NO(X) + O_3 \rightarrow NO_2 + O_3(X)$	$5.43 \cdot 10^{-16}$	[368]
63	$NO(X) + O_2(X) + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO_2$	$7.74 \cdot 10^{-39}$	[368]
64	$NO(A) + O_2(X) + H_2O \rightarrow 2HNO + 2O(^3P)$	$2.24 \cdot 10^{-34}$	[338]
65	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO(X)$	$3.54 \cdot 10^{-15}$	[338]
66	$NO_2 + NO_2 \rightarrow 2NO + O_3$	$2.55 \cdot 10^{-14}$	[338]
67	$NO_3 + NO(X) \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1.25 \cdot 10^{-13}$	[338]
68	$NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2(X)$	$4.4 \cdot 10^{-13}$	[338]
69	$NO_3 + N_2(X) \rightarrow NO_2 + O(^3P) + N_2(X)$	$2.41 \cdot 10^{-12}$	[338]
70	$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO(X) + O_2(X) + NO_2$	$2.3 \cdot 10^{-13} \exp(-1.6/T)$	[371]
71	$HNO + HNO \rightarrow H_2O + N_2O$	$1.48 \cdot 10^{-15}$	[368]
72	$HNO + HNO \rightarrow NO(X) + NO(X) + H_2$	$3.67 \cdot 10^{-13}$	[368]
73	$HO_2 + HNO \rightarrow NO(X) + H_2O_2$	$8.22 \cdot 10^{-13}$	[368]
74	$HO_2 + NO(X) \rightarrow NO_2 + OH(X)$	$1.02 \cdot 10^{-10}$	[368]
75	$HO_2 + NO(X) \rightarrow O_2(X) + HNO$	$2.02 \cdot 10^{-13}$	[368]

76	$OH(A) + NO(X) \rightarrow NO_2 + H(^1S)$	$1.73 \cdot 10^{-10}$	[368]
77	$OH(A) + HNO \rightarrow H_2O + NO(X)$	$5.62 \cdot 10^{-11}$	[368]
78	$OH(A) + HNO \rightarrow H_2 + NO_2$	$5.08 \cdot 10^{-11}$	[368]
79	$OH(A) + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$8.21 \cdot 10^{-12}$	[368]
80	$OH(A) + NO(X) \rightarrow HO_2 + N(^4S)$	$1.16 \cdot 10^{-10}$	[368]
81	$H(^1S) + HNO \rightarrow NH + NO(X)$	$5.5 \cdot 10^{-13}$	[368]
82	$N(^4S) + HNO \rightarrow N_2O + H(^1S)$	$3.78 \cdot 10^{-12}$	[368]
83	$N(^4S) + N_2O \rightarrow N_2(X) + NO(X)$	$7.76 \cdot 10^{-12}$	[368]
84	$N(^2P) + NO_2 \rightarrow N_2O + O(^3P)$	$5.89 \cdot 10^{-12}$	[368]
85	$N(^2D) + NO_2 \rightarrow 2NO(X)$	$4.47 \cdot 10^{-12}$	[368]
86	$N(^4S) + NO_2 \rightarrow N_2(X) + O_2(X)$	$1.12 \cdot 10^{-12}$	[368]
87	$N(^2P) + NO_2 \rightarrow N_2(X) + 2O(^3P)$	$8.5 \cdot 10^{-11}$	[368]
88	$N(^2P) + OH(X) \rightarrow NO(X) + H(^1S)$	$2.04 \cdot 10^{-11}$	[368]
89	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$5.3 \cdot 10^{-11}$	[368]
90	$O(^1D) + NO_2 + N_2(X) \rightarrow NO_3 + N_2(X)$	$1.11 \cdot 10^{-33}$	[368]
91	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow ONO_2$	$1.66 \cdot 10^{-7}$	[368]
92	$O(^1D) + NO(X) + H_2 \rightarrow NO_2 + H_2$	$6.89 \cdot 10^{-33}$	[368]
93	$O(^1D) + NO(X) + N_2(X) \rightarrow NO_2 + N_2(X)$	$5.13 \cdot 10^{-32}$	[368]
94	$O(^1D) + NO(A) + O_2(X) \rightarrow NO_2 + O_2(X)$	$1.54 \cdot 10^{-33}$	[368]
95	$OH(A) + HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$	$1.66 \cdot 10^{-13}$	[368]
96	$O(^1D) + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	$1.68 \cdot 10^{-14}$	[368]
97	$H(^1S) + H(^1S) + Na(^2S) \rightarrow H_2 + Na(^3P)$	$3.98 \cdot 10^{-16}$	[368]
98	$H(^1S) + OH(A) + Na(^2S) \rightarrow H_2O + Na(^3P)$	$6.03 \cdot 10^{-32}$	[368]
99	$Cl + HNO \rightarrow HCl + NO(X)$	$3.37 \cdot 10^{-9}$	[368]
100	$Cl + Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_2 + Cl_2$	$2.19 \cdot 10^{-32}$	[368]
101	$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H(^1S)$	$2.77 \cdot 10^{-16}$	[368]
102	$Cl + HCl \rightarrow Cl_2 + H(^1S)$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	[368]
103	$Cl + N_2O \rightarrow ClO + N_2$	$1.72 \cdot 10^{-11}$	[368]
104	$Na(^2S) + N_2O \rightarrow NaO + N_2(X)$	$6.7 \cdot 10^{-11}$	[368]
105	$Na(^2S) + NO_2 \rightarrow NaO + NO(X)$	$1.66 \cdot 10^{-13}$	[368]
106	$Na(^2S) + NO \rightarrow NaNO$	$1.66 \cdot 10^{-7}$	[368]
107	$Na(^2S) + NO(X) + N_2(X) \rightarrow NaNO + N_2(X)$	$5.5 \cdot 10^{-36}$	[368]
108	$Na(^3P) + O_2(X) \rightarrow Na(^2S) + O_2(X)$	$5.82 \cdot 10^{-10}$	[369]
109	$Na(^2S) + O_2(X) + N_2(X) \rightarrow NaO_2 + N_2(X)$	$1.12 \cdot 10^{-30}$	[368]
110	$Cl_2 + O_3 \rightarrow 2Cl + O_2(X) + O(^3P)$	$5.99 \cdot 10^{-14}$	[368]
111	$Cl_2 + e \rightarrow Cl^- + Cl$	$f(E/N)$	
112	$Na(^2S) + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$	$3.31 \cdot 10^{-11}$	[368]
113	$Na(^2S) + HCl \rightarrow NaCl + H(^1S)$	$1.25 \cdot 10^{-11}$	[368]
114	$Na(^2S) + H_2O \rightarrow NaO + 2H(^1S)$	$1.92 \cdot 10^{-12}$	[368]

115	$Na(^2S) + O(^1P) + O(^1D) \rightarrow O_2(X) + Na(^3P)$	$4.66 \cdot 10^{-29}$	[368]
116	$Na(^2S) + H_2O^+ \rightarrow Na^+ + H_2O$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	[372]
117	$H_2O + e \rightarrow H^-$	$f(E/N)$	
118	$H_2O + e \rightarrow OH^- + H$	$f(E/N)$	
119	$O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$	$f(E/N)$	
120	$O_2 + H_2O + e \rightarrow O_2^- + H_2O$	$f(E/N)$	
121	$H^- + OH(X) \rightarrow H_2O + e$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	[373]
122	$H^- + H(^1S) \rightarrow H_2 + e$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	[373]
123	$H^- + O_2(X) \rightarrow HO_2 + e$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[373]
124	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH(X)$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	[373]
125	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2 + O(^1D) + e$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	[373]
126	$O^- + H_2 \rightarrow OH(X) + H(^1S) + e$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	[373]
127	$O^- + O(^3P) \rightarrow O_2 + e$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	[373]
128	$O^- + NO(X) \rightarrow NO_2 + e$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	[373]
129	$OH^- + O(^3P) \rightarrow HO_2 + e$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	[373]
130	$OH^- + H(^1S) \rightarrow H_2O + e$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	[373]
131	$H^- + Cl \rightarrow HCl + e$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	[373]
132	$O_2 + e \rightarrow O^- + O$	$f(E/N)$	
133	$H_2 + e \rightarrow H^- + H$	$f(E/N)$	
134	$NO + e \rightarrow O^- + N$	$f(E/N)$	
135	$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + e + e$	$f(E/N)$	
136	$Cl^- + H(^1S) \rightarrow HCl + e$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[368]
137	$Na^+ + e + e \rightarrow Na + e$	$f(E/N)$	
138	$Cl_2 + e \rightarrow Cl + Cl^-$	$f(E/N)$	

На основе этих реакций была составлена система, содержащая 41 дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации каждой частицы с течением времени:

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm k_1 \cdot C_1 \cdot C_i \pm k_2 \cdot C_2 \cdot C_i \dots \pm k_n \cdot C_n \cdot C_i. \quad (5.1)$$

Все эти уравнения, а также константы скоростей реакции были внесены в программу Maple 14 и далее решены численно. Для решения дифференциальных уравнений в численном виде используется функция “dsolve” с параметром “numeric” или “type=numeric”. При этом, по умолчанию используется широко известный метод решения дифференциальных уравнений (метод Рунге–Кутты–Фелберга 4 и 5 порядков), а решение возвращается в виде специальной процедуры. Также с помощью параметра 'abserr' = 10^{-7} задавалась величина абсолютной погрешности решения. Использование Maple позволяет реализовать адаптируемые к ходу решения методы: автоматически меняется шаг решения h , что подстраивается под условия решения. Шаг решения автоматически уменьшается

если прогнозируемая погрешность решения становится больше заданной. Решение производилось в интервале времени $t=0-0.1$ с.

Расчеты проводились в системе тлеющего разряда с точно-планарной геометрией (точка – кончик анода, плоскость – поверхность жидкого электрода) при атмосферном давлении для атмосферы водяного пара и воздуха. . Раствор NaCl с концентрацией 0.1 моль/л использовался в качестве жидкого электрода (катода). Начальные условия: межэлектродное расстояние – 1 мм, $I=25$ мА Напряженность поля (E) составляет 10^3 В/см, катодное падение потенциала $U_k=500$ В (см. Главы 1 и 6). При расчетах было сделано допущение: концентрация электронов постоянна и определяется током разряда.

Известно, что

$$j = e \cdot n_e \cdot \mu \cdot E, \text{ где } j = \frac{I}{S},$$

отсюда можно оценить концентрацию электронов, зная ток разряда:

$$n(e) = \frac{I}{S \cdot e \cdot \mu \cdot E},$$

где I – ток разряда (25 мА); S – площадь сечения разряда (0.03 см^2); E – напряженность поля; μ – подвижность электронов; e – заряд электрона.

Для расчета значений подвижности электронов использовались данные [374] по скоростям дрейфа электронов в воздухе и водяном паре в зависимости от приведенного значения напряженности E/N .

Концентрация частиц в зоне разряда рассчитывалась по формуле

$$N = \frac{P}{kT} \quad (5.2)$$

где P – давление (1 атм.); T – температура в зоне разряда (1600K); k – постоянная Больцмана.

Концентрация всех частиц в зоне разряда составляет $N=7.34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в наших условиях приведенное значение напряженности составило 13.6 Тд. Для воздуха значение подвижности электронов $\mu = 2450 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, а для водяного пара $\mu = 301 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ [374]. Таким образом, концентрация электронов в зоне горения разряда для воздуха составляет $2.12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а для водяного пара $n(e)=1.73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Появление растворенного вещества в зоне плазмы учитывалось полной скоростью переноса раствора (см. Главу 4). Было предположено, что скорость катионов и анионов пропорциональна полному потоку из раствора с учетом мольной доли растворенного вещества. В процессе распыления раствора происходит гетерогенная диссоциация с

образованием Na^+ и Cl^- , и в газовой фазе растворенное вещество появляется именно в виде ионов. Общий поток частиц из раствора составит:

$$\omega = \frac{dm}{dt} = \frac{1}{4} N \cdot v_T \cdot s \cdot m(\text{H}_2\text{O}), \text{ где } v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m(\text{H}_2\text{O})}} \text{ и } N = 3.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

С учетом объема положительного столба разряда эта величина будет равной $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, для Na^+ и $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для хлорид-ионов (в случае раствора с мольной долей растворенной соли составляющей 0.1). Начальными условиями для расчета было следующее: 1) атмосфера водяного пара: вода (водяной пар) 99%, воздух (смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$) 1%; 2) атмосфера воздуха: воздух (смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$) – 99% и водяной пар (вода) – 1%.

Проводилось решение системы уравнений для двух случаев: атмосфера воздуха со значениями концентрации электронов $n_e = 2.12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и атмосферы водяного пара – $n_e = 1.73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Эти численные значения концентрации электронов согласуются с экспериментально полученными данными [21] ($n_e \approx 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Результаты расчетов представлялись в виде кинетических кривых концентрации частиц.

На рис. 5.1 представлены результаты расчетов концентрации основных частиц. Как и предполагалось, основными нейтральными частицами являются азот, кислород и молекулы воды, как для воздуха, так и для водяного пара. Однако если в случае воздуха стационарные концентрации N_2 и O_2 практически одинаковы, то в случае водяного пара они отличаются ($4 \cdot 10^{16}$ и $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно). В обоих случаях расчет дает кинетические кривые, проходящие через минимум, и выходящие на стационар через $t = 0.04 \text{ с}$. Это, вероятно, связано с установлением стационарного режима горения разряда. Сложный характер зависимостей подтверждает сложный механизм протекания реакций в зоне плазмы. Наличие минимума на кинетических кривых и дальнейший рост концентраций для исходных частиц можно объяснить образованием кислорода и азота из активных частиц, образующихся на первых стадиях процесса (продуктов быстрых реакций). В теории, выход на постоянное значение связывают с установлением стационарного режима горения разряда, что вызвано установлением напряженности поля. В реальности, установление стационарного значения напряженности поля в столбе разряда за такое короткое время маловероятно.

Расчетные концентрации основных кислородсодержащих частиц показаны на рис. 5.2. Как видно, основное отличие расчетных моделей для воздуха и водяного пара является значения концентрации пероксида водорода и гидроксил-радикалов. Для обоих случаев высокое содержание O_3 в газовой фазе ($3 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для воздуха и водяного пара соответственно) и атомарного кислорода ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (воздух) и $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (водяной

пар)) объясняет высокую окислительную активность системы тлеющего разряда с водным катодом.

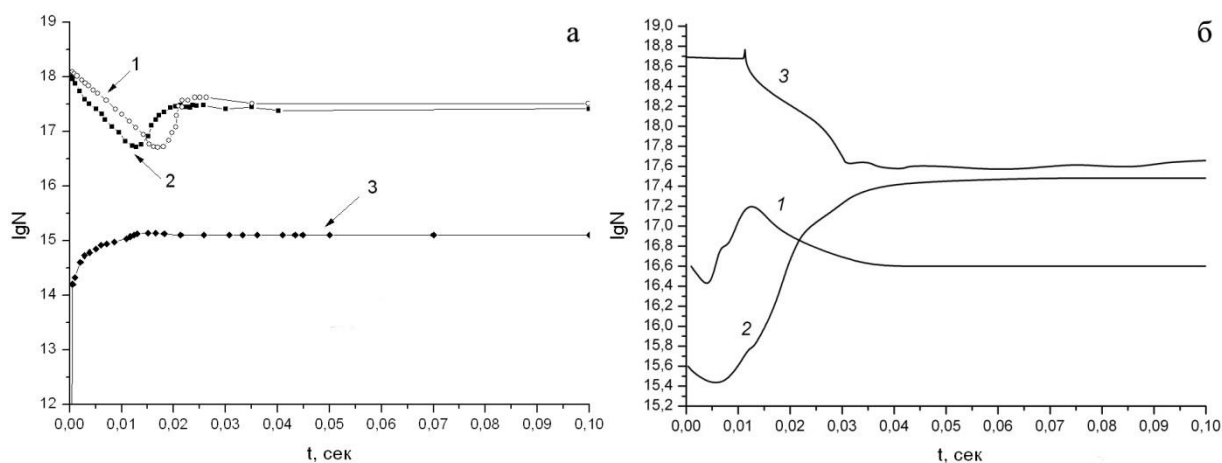


Рис. 5.1. Кинетические кривые основных частиц (логарифм концентрации): N_2 (1), O_2 (2) и H_2O (3) рассчитанные для атмосферы воздуха (а) и водяного пара (б) [367]

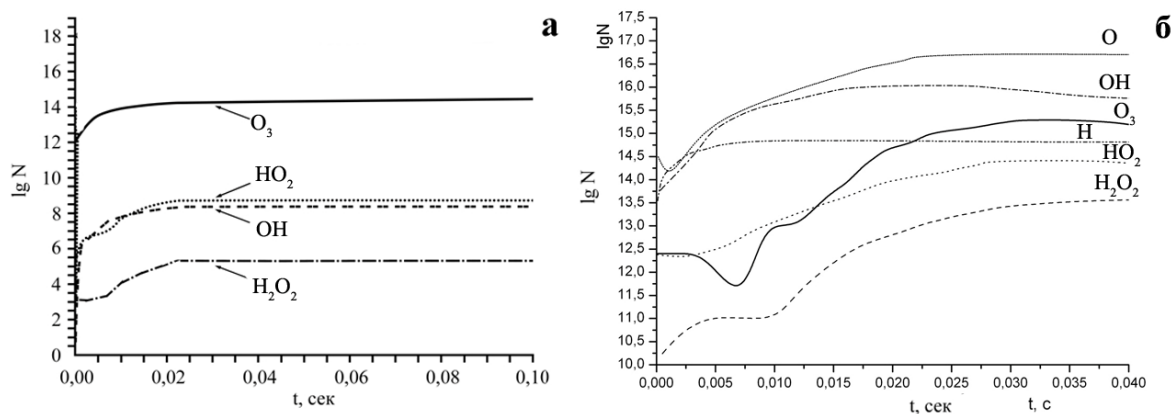


Рис. 5.2. Кинетические кривые основных кислородсодержащих частиц (логарифм концентрации)

Расчет показал, что для атмосферы воздуха с 1% водяного пара концентрация OH -радикалов составляет $\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$. В случае атмосферы водяного пара концентрация данных частиц составляет $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Полученное значение для атмосферы водяного пара согласуется с данными, полученными экспериментально с использованием методики лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии (10^{14} - 10^{17} см^{-3}) [375, 376].

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 (рис. 5.3) [358].

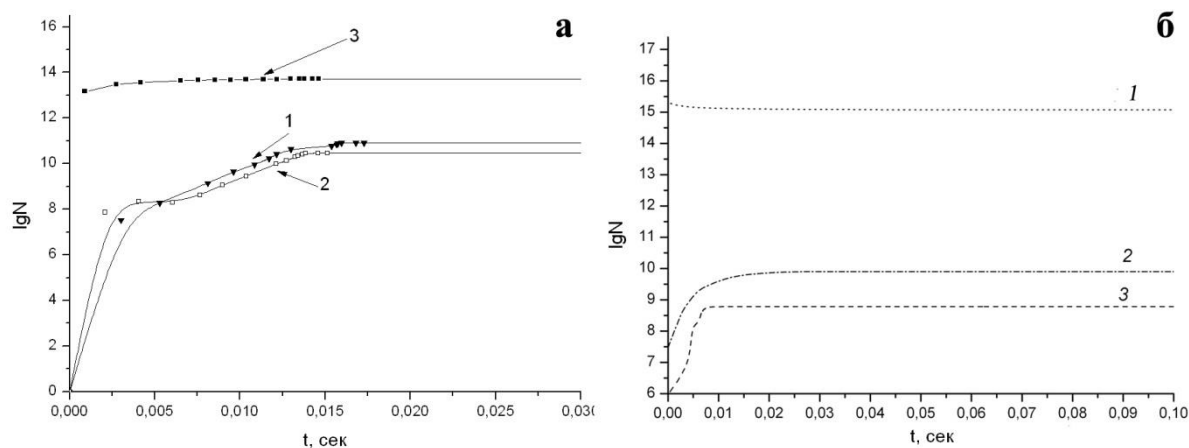


Рис. 5.3. Расчитанные концентрации атомов Na (1), Na (^3P) (2) и Na⁺ (3) для атмосферы воздуха (а) и водяного пара (б).

Анализ хода кинетических кривых показал, что значения концентраций частиц выходят на стационар спустя 0.04 с. Воспользовавшись данными линейных скоростей потока из раствора [355], можно сделать оценку размеров области со стационарной концентрацией частиц. При использовании значения линейной скорости $\sim 200 \text{ см/с}$, размеры области получим $l = v \cdot t = 200 \cdot 0.04 = 8 \text{ см}$. При экспериментальных значениях длины разрядного промежутка 10 мм, становится понятным, что расчетный состав газовой фазы неравновесный.

Для контроля электронейтральности рассчитывались суммы положительных и отрицательных частиц (при $t = 0.09 \text{ с}$), в атмосфере водяного пара и воздуха соответственно (табл. 5.2). Данные показали, что условие электронейтральности зоны плазмы соблюдается для расчетов, выполненных для атмосферы воздуха и водяного пара.

Результаты расчетов показали, что в случае воздуха основным положительным ионом является ион H_2O^+ , а в атмосфере водяного пара – H_3O^+ .

Таблица 5.2 Баланс основных положительных и отрицательных частиц в зоне плазмы при $t=0.09$ с (концентрации частиц в см^{-3})

Частица	Воздух	Водяной пар
H_2O^+	$1.72 \cdot 10^{15}$	$3.162 \cdot 10^{13}$
H_3O^+	$1.72 \cdot 10^{13}$	$5.248 \cdot 10^{16}$
H_5O_2^+	$0.51 \cdot 10^2$	$1.174 \cdot 10^3$
H_7O_3^+	$1.25 \cdot 10^2$	$1.140 \cdot 10^4$
N_2^+	$6.82 \cdot 10^{11}$	$4.365 \cdot 10^3$
O_2^+	$1.02 \cdot 10^{12}$	$1.202 \cdot 10^3$
Na^+	$3.51 \cdot 10^{13}$	$6.025 \cdot 10^8$
H^-	$1.38 \cdot 10^4$	$8.912 \cdot 10^{10}$
N_2^-	$1.32 \cdot 10^{15}$	$7.57 \cdot 10^{14}$
OH^-	$1.05 \cdot 10^7$	$3.163 \cdot 10^{12}$
O_2^-	$2.16 \cdot 10^5$	$5.248 \cdot 10^{16}$
O^-	$6.12 \cdot 10^{12}$	$3.467 \cdot 10^{10}$
e	$2.12 \cdot 10^{12}$	$1.73 \cdot 10^{13}$
Cl^-	$4.13 \cdot 10^{14}$	$5.129 \cdot 10^9$
Сумма	$1.77 \cdot 10^{15}$	$5.25 \cdot 10^{16}$
$\frac{+}{-}$	$1.73 \cdot 10^{15}$	$5.29 \cdot 10^{16}$

Представленная модель включает малое количество процессов с участием электронов, которые являются первичными процессами в неравновесной плазме. В случае численного моделирования в атмосфере водяного пара (99%) скорости процессов с участием электронов значительно снижаются вследствие большого влияния паров H_2O на функцию распределения электронов по энергиям [81]. Несмотря на это, рассчитанные концентрации гидроксил-радикалов и H_2O_2 согласуются с данными моделей, представленных в ряде работ [83, 175, 377-380]. В случае атмосферы воздуха и 1% воды представленная численная модель дает заниженные значения концентрации радикалов $\text{OH}^\bullet$ и пероксида водорода. Скорее всего, это является следствием недостаточности представления процессов с участием электронов.

5.2. Химические процессы в жидкой фазе

5.2.1. Феноменология окислительно-восстановительных реакций

Процессы восстановления

При зажигании разрядов над поверхностью или внутри объема раствора протекают окислительно-восстановительные реакции. В случае подводного разряда такие процессы протекают более быстро, чем в случае надводного разряда. Наиболее показательным является процесс восстановления перманганата калия: окраска раствора меняется с малиновой до бесцветной через стадию образования коричневой суспензии диоксида марганца (рис. 3.6).

Процессы окисления

Наряду с процессами восстановления, в растворе протекают и окислительные процессы. На рис. 5.4 представлен типичный процесс окисления на примере гексацианоферрата калия.



Рис. 5.4. Окисление ферроцианида при воздействии тлеющего разряда ($I=20$ мА). 1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$

Анализ представленных выше процессов показывает, что в растворе при действии плазмы образуются химически активные частицы с окислительными и восстановительными свойствами. По данным радиационной химии при воздействии на водные растворы частиц, обладающих высокой энергией, молекулы воды активируются, возбуждаются и неравновесно диссоциируют с образованием гидратированного электрона, атома водорода, гидроксил-радикала, синглетного кислорода [85, 86]. Время жизни этих частиц составляет 1-100 нс в зависимости от вязкости среды. Эти частицы

вступают в реакции между собой и молекулами воды и образуют вторичные активные частицы ($\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^-$) и стабильные соединения – H_2O_2 , H_2 , O_2 , O_3 .

Химические реакции с участием радикалов и атомов протекают за период 0,1-1 мкс или меньше. В условиях стационарности, т.е. после выключения разряда, в растворе присутствуют только стабильные частицы, такие как молекулы воды, молекулярные водород и кислород, пероксид водорода, озон, а также, если разряд контактировал с воздухом, нитрит-, нитрат-ионы и пероксинитрат-ион [96].

5.2.2. Долгоживущие азотсодержащие частицы

В экспериментах с диафрагменным разрядом не регистрировалось накопление нитрит-/нитрат ионов. Это не удивительно, так как зона разряда не контактирует с атмосферой воздуха. В экспериментах с тлеющим разрядом азот-содержащие активные частицы регистрировались (таблица 5.3). Озон не детектировался ни в системе тлеющего разряда, ни после действия диафрагменного разрядов. Концентрация NO_2^- -ионов выше, чем NO_3^- -ионов. Это позволяет говорить о том, что первичные азотсодержащие активные частицы, образующиеся в жидкой фазе, в системе тлеющего разряда являются нитрит-ионы. Продуктом дальнейшего окисления нитрит-ионов в растворе под действием первичных активных частиц или пероксида водорода является нитрат-ионы. Это подтверждает небольшая концентрация этих ионов в растворе.

Таблица 5.3 Концентрация долгоживущих активных частиц в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ после воздействия тлеющего разряда ($I=50$ мА)

Активная частица	Концентрация, моль/л		
	pH 3.5	pH 7	pH 10
H_2O_2	$<10^{-6}$	-	-
O_3	-	-	-
NO_2^-	1×10^{-4}	5×10^{-5}	1×10^{-5}
NO_3^-	1.5×10^{-5}	$<10^{-6}$	-

5.2.3. Пероксид водорода

Эксперименты с тлеющим разрядом в присутствии иона-ловушки ОН радикалов (ферроцианид-иона) показали, что только в кислой среде регистрируется присутствие H_2O_2 (таблица 5.3). Это подтверждает факт, что реакция димеризации гидроксил-радикалов это не единственный путь образования H_2O_2 в кислой среде.

При воздействии подводного разряда, в присутствии ионов-ловушек накопление пероксида водорода не регистрировалось. В растворах-ловушках для атомов водорода и гидратированных электронов экспериментальные данные показали, что концентрация H_2O_2 ниже, в сравнении с подводным капиллярным разрядом (7,5-15,6 моль/л) [17, 18, 61] и данными для цилиндрического разряда (9 ммоль/л) [60] (рис. 5.5). Полученные данные сопоставимы с данными для диафрагменного разряда [168].

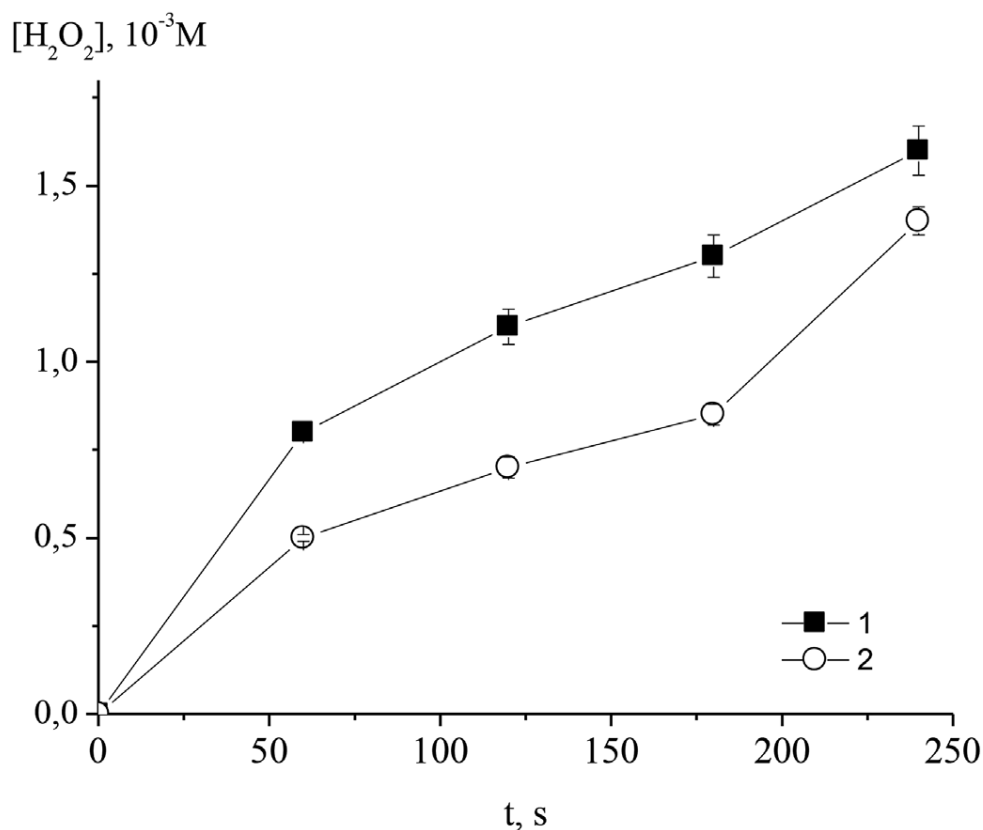


Рис. 5.5 Накопление H_2O_2 в растворах KMnO_4 (конц. 0.5 ммоль/л) (1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 ммоль/л) (2) при действии диафрагменного разряда при $I=50 \text{ мА}$

Оценка выхода пероксида водорода дала значение 1.06 молекул/100 эВ. Это выше, чем в системе импульсного коронного разряда в воде, диэлектрическом барьерном разряде в контакте с жидкостью и в системе подводного капиллярного разряда, горящего

при постоянном токе [19, 61, 63]. Отчасти это объясняется тем, что мощность диафрагменного разряда меньше, чем в случае капиллярного [61].

Эксперименты, проводимые в условиях тлеющего разряда, позволяют наглядно проследить влияние процессов переноса на протекание химических процессов в растворе. Экспериментально установлено, что значения предельной концентрации H_2O_2 зависят от межэлектродного расстояния (рис. 5.6).

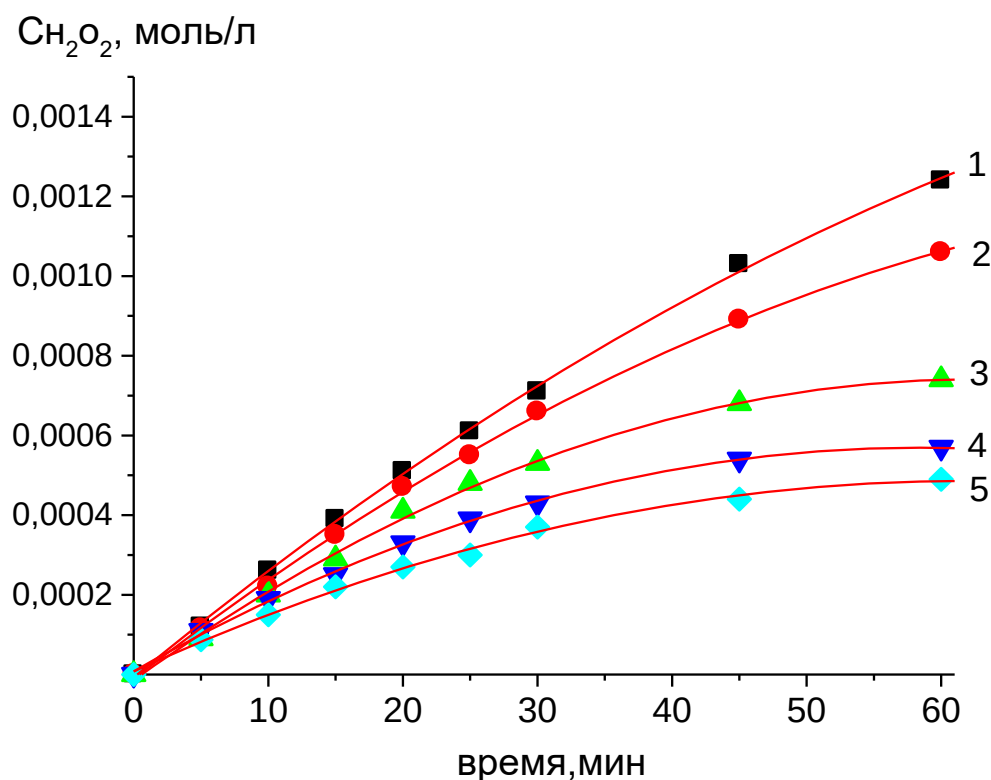


Рис. 5.6 Зависимость накопления пероксида водорода от межэлектродного расстояния: 1 - 0,5 мм, 2 - 1 мм, 3 - 2 мм, 4 - 3 мм, 5 - 4 мм (0,01 М Na_2SO_4 , 400 мл, ток 20 мА) [356].

Сам факт уменьшения выхода с ростом объема зоны плазмы исключает влияние плазменной активации. Следовательно, необходимо рассматривать баланс пероксида, а значит, и образующих его первичных активных частиц – радикалов $\text{OH}\cdot$. Так как межэлектродное расстояние не влияет на значения катодного падения потенциала, то возникает необходимость анализа процессов гибели радикалов $\text{OH}\cdot$, также как и пероксида, скорость которых могла бы изменяться с межэлектродным расстоянием. В балансе этих частиц необходимо учитывать наличие переноса компонентов раствора в зону плазмы, вызванного ионной бомбардировкой раствора.

Учитывая, что коэффициент переноса (скорость неравновесного испарения) растет с увеличением расстояния (см. глава 4, раздел 4.1), то это позволяет объяснить уменьшение выхода пероксида водорода в данных условиях. Действительно, при существенном вкладе процесса переноса в баланс радикалов $\text{OH}\cdot$ (и пероксида водорода) возрастание скорости переноса приведет к уменьшению димеризации в расходе гидроксил-радикалов, и непосредственно к уменьшению накопления пероксида в результате возрастания его переноса в газовую фазу.

Для условий стационарного тлеющего разряда была разработана кинетическая модель генерации пероксида водорода с учетом нелинейного процесса его распада. Модель применялась для анализа полученных нами экспериментальных данных с целью выяснения роли неравновесного испарения раствора в данном процессе.

Как было показано в главе 4 (раздел 4.1), зависимости скорости неравновесного массопереноса от времени хорошо описываются выражением:

$$w = w_0 + w_\infty(1 - \exp(-t/\tau)), \text{ и при } t \rightarrow \infty \text{ имеем } w \rightarrow w_0 + w_\infty.$$

Скорость генерации пероксида водорода можно выразить как произведение начального выхода ϕ (моль/моль ионов) на поток ионов, попадающих в раствор (моль ионов $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$). Скорость переноса H_2O_2 неравновесным потоком пропорциональна ионному потоку и концентрации пероксида водорода в растворе.

Были введены следующие обозначения: c – концентрация, М; c_∞ – предельное значение концентрации H_2O_2 , М; ϕ – выход, моль/моль ионов; $a = \frac{I}{e \cdot N_A \cdot V}$ – поток ионов

на поверхность раствора, моль ионов $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$; e – элементарный заряд, Кл; I – ток разряда, А; V – объем раствора, л; N_A – число Авогадро; T – эффективное время жизни H_2O_2 , с; S_0 – начальный коэффициент переноса, л/моль ионов; S_∞ – предельное значение коэффициента переноса, л/моль ионов; τ – характерное время изменения коэффициента переноса.

Обозначив, ϕa как скорость генерации пероксида водорода (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$), то произведение $a\phi S$ это скорость его деструкции под действием ионных ударов. При этом, размерность коэффициента S выражается как л/моль ионов. Необходимо также учитывать скорость разложения/расходования H_2O_2 в основном объеме раствора, который не подвергается действию ионной бомбардировки. Нами было сделано допущение, что его разложение в основном объеме протекает по реакции первого порядка с характерным временем τ .

Используя выражение, описывающего временную зависимость коэффициентов переноса, уравнение баланса пероксида водорода можно записать в следующем виде

$$\frac{dc}{dt} = \varphi a - a x [S_0 + S_\infty (1 - \exp(-t/\tau))] - \frac{1}{T} c \quad (5.3)$$

Уравнение решалось для двух предельных случаев: при $t \rightarrow \infty$ и для малых времен. В этих случаях экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами ряда. Для случая при $t \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{dc}{dt} = \varphi a - a K c - \frac{c}{T}, \quad K = S_0 + S_\infty \quad (5.4)$$

Решение имеет вид:

$$c = \frac{\varphi a}{a(S_0 + S_\infty) + \frac{1}{T}} \left\{ 1 - \exp \left(- \left[a(S_0 + S_\infty) + \frac{1}{T} \right] t \right) \right\} \quad (5.5)$$

Выражение для предельного значения концентрации синтезируемого пероксида водорода при $t \rightarrow \infty$ будет иметь вид:

$$c_\infty = \frac{\varphi a}{a(S_0 + S_\infty) + \frac{1}{T}} \quad (5.6)$$

Выражение (5.6) показывает, при наличии процессов распада H_2O_2 вне катодного пятна, появляется зависимость его предельной концентрации от тока. Следует отметить, что скорость процессов разложения пероксида водорода в основном объеме раствора не зависит от тока разряда,

Рассмотрим второй вариант при $t \rightarrow 0$ (малые времена процесса). Также, как и с первом случае, мы разложили экспоненту в ряд и ограничились первыми двумя членами. Тогда, из (5.4) получим:

$$\frac{dc}{dt} = \varphi a - x \left[a S_0 + \frac{1}{T} \right] - x \frac{a S_\infty}{\tau} t \quad (5.7)$$

И решение уравнения:

$$c = \varphi a t - x_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(a S_0 + \frac{1}{T} \right) t - \frac{a S_\infty}{2\tau} t^2 \right] \right\} \quad (5.8)$$

Второй член в уравнении (5.8) представляет собой разность между текущими значениями первого члена этого уравнения (касательная к экспериментальной кривой при $t=0$) и экспериментальной кинетической кривой. Запишем эту разность в виде:

$$c' = c_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(a(k_d + S_0) + \frac{1}{T} \right) t - \frac{a S_\infty}{2\tau} t^2 \right] \right\} \quad (5.9)$$

Продифференцировав (5.9), получим

$$\frac{dc'}{dt} = c_0 \left\{ aS_0 + \frac{1}{T} - \frac{aS_\infty}{2\tau} t \right\} \exp \left[- \left(aS_0 + \frac{1}{T} \right) t - \frac{aS_\infty}{2\tau} t^2 \right] \quad (5.10)$$

При $t=0$ из (5.10) получим

$$\frac{dc'}{dt} = c_0 \left[aS_0 + \frac{1}{T} \right] \quad (5.11)$$

Данное выражение позволяет найти c_0 путем обработки экспериментально полученных кривых кинетики накопления пероксида водорода.

При малых временах, линеаризируя (5.8), получим

$$c = \varphi at - c_0 \left[aS_0 + \frac{1}{T} \right] t - \frac{aS_\infty}{2\tau} t^2 \quad (5.12)$$

Продифференцировав (5.12) и приравняв производную нулю, найдем положение максимума кинетической кривой:

$$t_{\max} = \tau \frac{a\varphi - c_0 aS_0 - c_0 \frac{1}{T}}{c_0 aS_\infty} \quad (5.13)$$

На рис. 5.7 представлены кинетические кривые накопления H_2O_2 под действием тлеющего разряда на растворы разного состава и кислотности.

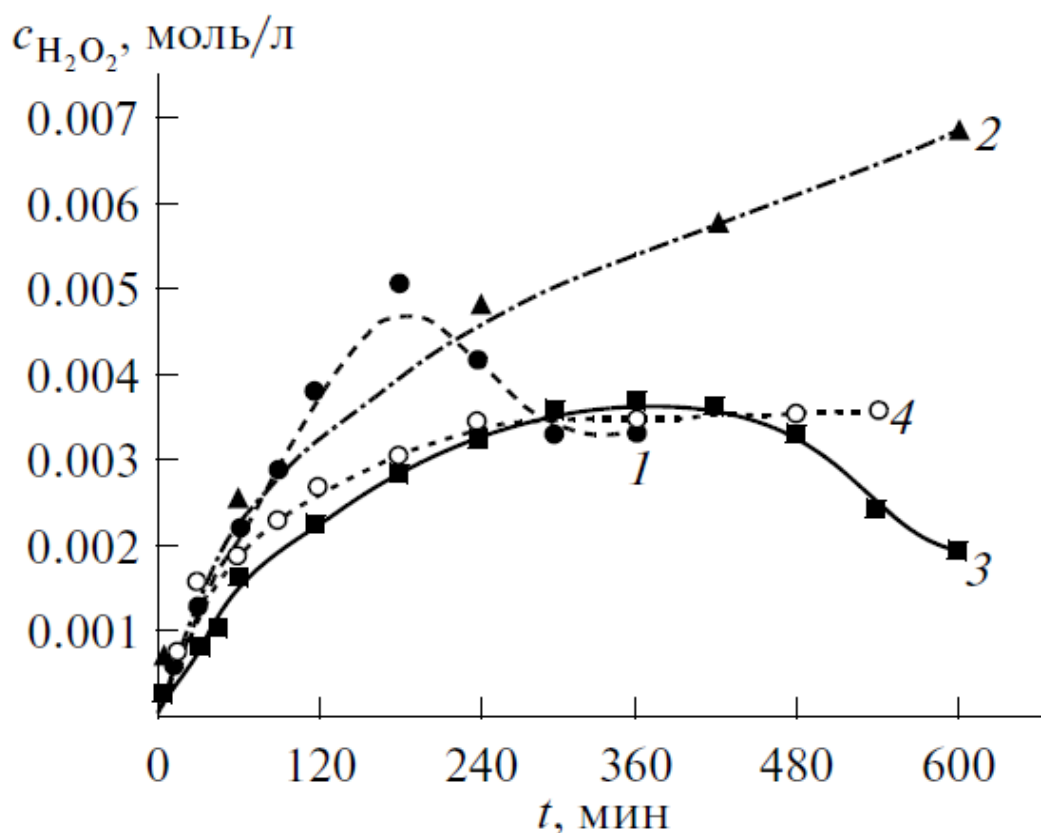


Рис. 5.7 Кинетика накопления H_2O_2 при воздействии тлеющего разряда на водные растворы 0.01M NaOH (1), 0.01M Na_2SO_4 (2), 0.01M HNO_3 (3), $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (4). [381]

В таблице 5.4 приведены рассчитанные по экспериментальным данным начальные выходы пероксида водорода, его экспериментально достигнутые концентрации и кинетические характеристики массопереноса. Используя эти данные, по соотношению (5.13), были найдены характерные времена процессов разложения пероксида водорода.

Таблица 5.4 Кинетические характеристики накопления и разложения H_2O_2 ($\alpha=1.04 \cdot 10^{-6}$ моль ионов $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$)

Раствор/катод	φ, моль/моль ионов	φ <i>a</i> , моль л ⁻¹ с ⁻¹	S ₀	S _∞	C _∞ , моль/л	T, с
			л/моль ионов			
H ₂ O _{дист} /Mo	0.77	8×10 ⁻⁷	0.098	2.98	3.5×10 ⁻³	4400
H ₂ O _{дист} /Cu	1.34	1.4×10 ⁻⁶	0.098	2.98	3.5×10 ⁻³	2530
H ₂ O _{дист} /Ni	1.1	1.1×10 ⁻⁶	0.098	2.98	3.5×10 ⁻³	3090
H ₂ O _{дист} /Ag	0.91	9.5×10 ⁻⁷	0.098	2.98	2.0×10 ⁻³	2130
H ₂ O _{дист} /Mo*	0.87	0.81×10 ⁻⁷	0.098	2.98	2.5×10 ⁻³	2790
H ₂ O _{дист} /Mo**	0.48	5×10 ⁻⁷	0.098	2.98	2.0×10 ⁻³	4060
0.01M Na ₂ SO ₄ /Mo	0.67	7×10 ⁻⁷	0.223	0.41	>7×10 ⁻³	>10 ⁴
0.01M HNO ₃ /Mo	0.24	2.5×10 ⁻⁷	0.08	0.16	2×10 ⁻³	<8000
0.01M NaOH /Mo	0.46	4.6×10 ⁻⁷	0.217	0.337	2×10 ⁻³	4170
0.001M NaOH /Cu	0.57	5.9×10 ⁻⁷	0.217	0.34	<8×10 ⁻⁴	<1360
0.01M NaOH /Cu	0.59	6.1×10 ⁻⁷	0.217	0.34	4.5×10 ⁻³	7360
0.05M NaOH /Cu	0.64	6.7×10 ⁻⁷	0.217	0.34	>1.1×10 ⁻²	>18750

*без перемешивания; **объем раствора 500 мл

Как видно из данных таблицы 5.4, варьирование условий эксперимента (объем раствора, наличие или отсутствие перемешивания, материал катода) оказывает влияние не только на кинетику разложение пероксида водорода вне катодного пятна, но и на кинетику его генерации в катодном пятне. Согласно представленным данным, каталитическую активность материалов катода можно расположить в ряду уменьшения $Ag > Cu > Ni > Mo$. Предельная концентрация пероксида водорода изменяется сравнительно мало при изменении условий его генерации и гибели таковы. Изменение значений начального выхода H_2O_2 показывает, что “побочные” реакции радикалов $OH^\bullet$ и/или диссоциации H_2O_2 под действием ионных ударов вносят существенный вклад в процессы, протекающие в пятне. Также, результаты, представленные в таблице показывают сильное влияние кислотности раствора на предельные значения концентрации пероксида водорода. С ростом концентрации щелочи (рост pH), при одинаковом материале катода (на примере Cu), быстро возрастает предельная концентрация пероксида. Это обусловлено низкими скоростями процесса его распада в объеме вне катодного пятна. При этом, значения начального выхода H_2O_2 изменяются мало.

Таким образом, при $I \leq 10$ мА, роль неравновесного испарения в балансе пероксида водорода мала. Но, вследствие нелинейного возрастания коэффициента неравновесного испарения с увеличением тока разряда, вклад процессов переноса возрастает при больших токах. Материал электродов, выполняющих роль катодов, может выступать в роли катализатора процесса разложения пероксида водорода. Также, эффективность каталитического действия материалов катодов в распаде пероксида водорода резко возрастает с возрастанием кислотности раствора.

5.3. Подход к количественным оценкам короткоживущих активных частиц

5.3.1. Кинетика накопления продуктов быстрых реакций / кинетика расходования ионов-ловушек

Предшественниками стабильных долгоживущих активных частиц являются атомы и радикалы. В случае регистрации короткоживущих активных частиц методом химической дозиметрии, всегда встает проблема выбора ловушки. В работе [95] было предложено выражение для скорости генерации гидроксил-радикалов, в котором она пропорциональна скорости образования продукта быстрой реакции:

$$g \approx \frac{d[P]}{dt} \quad (5.14)$$

здесь g – скорость генерации ОН-радикалов при действии электрического разряда, $[P]$ – концентрация продукта реакции.

Представленное выражение справедливо, если продукт реакции далее не взаимодействует с другими активными частицами. Однако в действительности очень трудно выбрать вещество-ловушку, продукт взаимодействия которой с активной частицей не подвергнется бы дальнейшему воздействию других активных частиц. Об этом свидетельствуют кривые накопления продуктов быстрых реакций на примере растворов бензойной кислоты и $K_4[Fe(CN)_6]$ (рис. 5.8 и 5.9).

Выход кинетической кривой на стационарное значение концентрации в нашем случае можно объяснить тем, что скорость образования продукта быстрой реакции (ферроцианид-иона или гидроксибензойной кислоты (ГБК)) становится соизмеримой (равной) со скоростью её расхода, т.е. дальнейшего превращения ГБК в 2,3- и 2,5-диГБК с участием ОН-радикалов (рис. 5.10), или реакцией восстановления в случае $[Fe(CN)_6]^{3-}$ активными частицами, обладающими восстановительными свойствами (гидратированный электрон, атомарный водород).

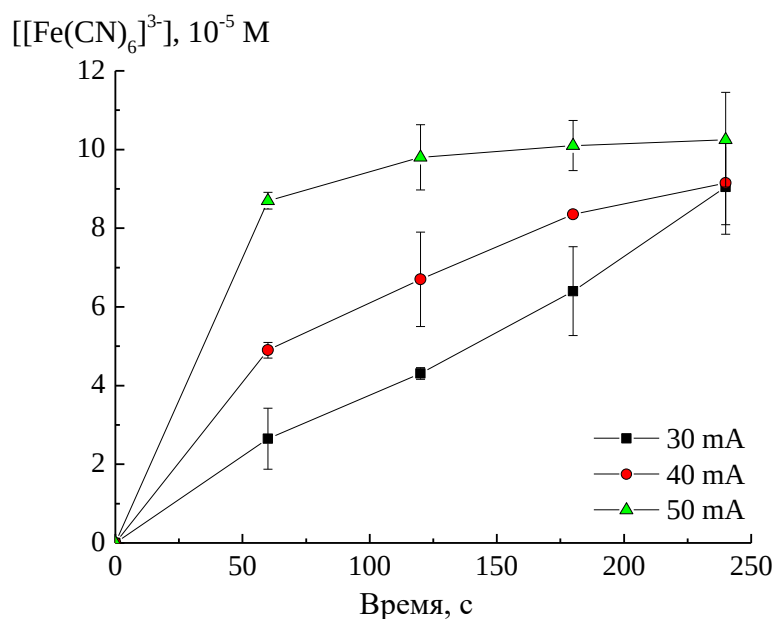


Рис. 5.8. Кинетика накопления ферроцианид-ионов в растворе при действии подводного разряда

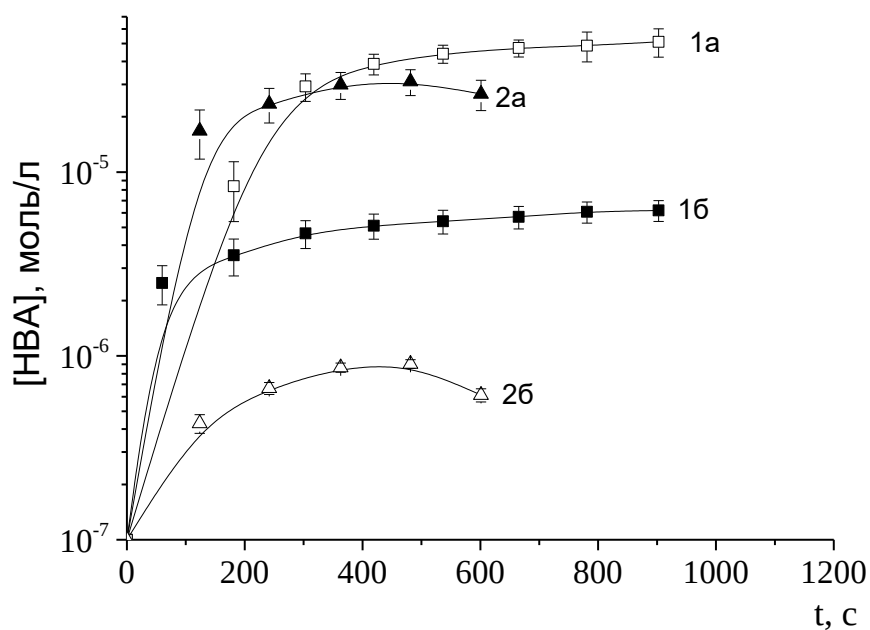


Рис. 5.9. Кривые накопления 2-гидроксibenзойной кислоты в процессе горения тлеющего разряда (кривые 1) и подводного разряда (кривые 2) при pH 3.5 (кривые «а») и при pH 10 (кривые «б»)

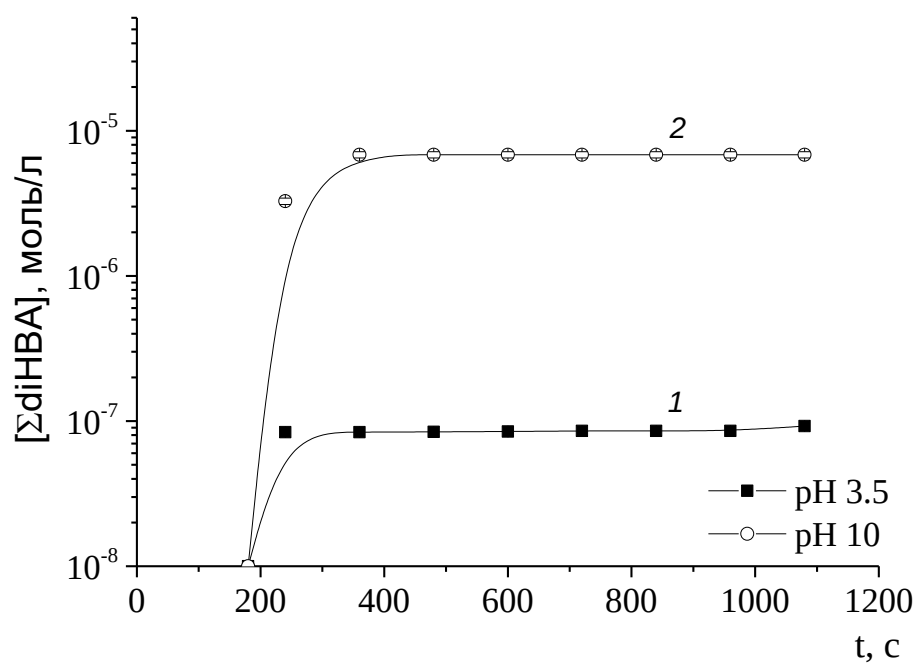


Рис. 5.10. Кинетика накопления дигидроксibenзойных кислот в процессе горения тлеющего разряда в кислой и щелочной средах

Эксперименты показали, что в обеих средах стационарное значение концентрации Σ диГБК устанавливается достаточно быстро. Было отмечено, что при токах разряда ниже $I < 20$ мА в щелочной среде и при $I < 25$ мА в кислой среде флуоресценция диГБК не регистрировалась. Также, при действии диафрагменного разряда ни в кислой, ни в щелочной средах не регистрировалось образование дигидроксibenзойных кислот.

Начальные участки кинетических кривых использовались для оценки скоростей образования. Результаты показывают, что скорости образования при действии тлеющего разряда выше, чем при действии диафрагменного разряда. Это можно объяснить с позиции энерговыделения. Ранее было представлено, что более чем 50% вложенной энергии диафрагменного разряда расходуется на нагрев раствора, в то время как в тлеющем разряде 30% расходуется на теплосодержание, которое включает в себя нагрев раствора и равновесные потери Фурье (см. главу 6). Это означает, что в условиях диафрагменного разряда протекает процесс термического разложения бензойной кислоты.

В экспериментах с тлеющим разрядом и ферроцианид-ионом с качестве ловушки гидроксил-радикалов оценки проводились по убыли концентрации исходного ферроцианид-иона. На рис. 5.11 представлены кинетические кривые убыли $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ иона при разной кислотности раствора. Экспериментальные результаты показали, что скорость процесса окисления зависит от тока разряда и имеет нелинейный характер. Значения скорости окисления в щелочной среде ниже, чем в кислой и нейтральной средах. Вполне вероятно, что это может быть вызвано протеканием восстановительного процесса в растворе с участием сольватированных электронов. В кислой среде за восстановительный процесс ответственны атомы водорода. Однако в работах по радиационной химии ферри- ферроцианидов было установлено, что в процессе восстановления участвуют не более 2% атомов водорода [382]. Пробулькивание раствора N_2O (ловушкой гидратированных электронов) повышает скорость процесса окисления и выход феррицианид-иона, так как реакции с участием гидратированных электронов подавляются (см. Главу 3).

Таким образом, низкое значение скорости окисления в щелочной среде объясняется протеканием параллельного процесса восстановления с участием сольватированных электронов.

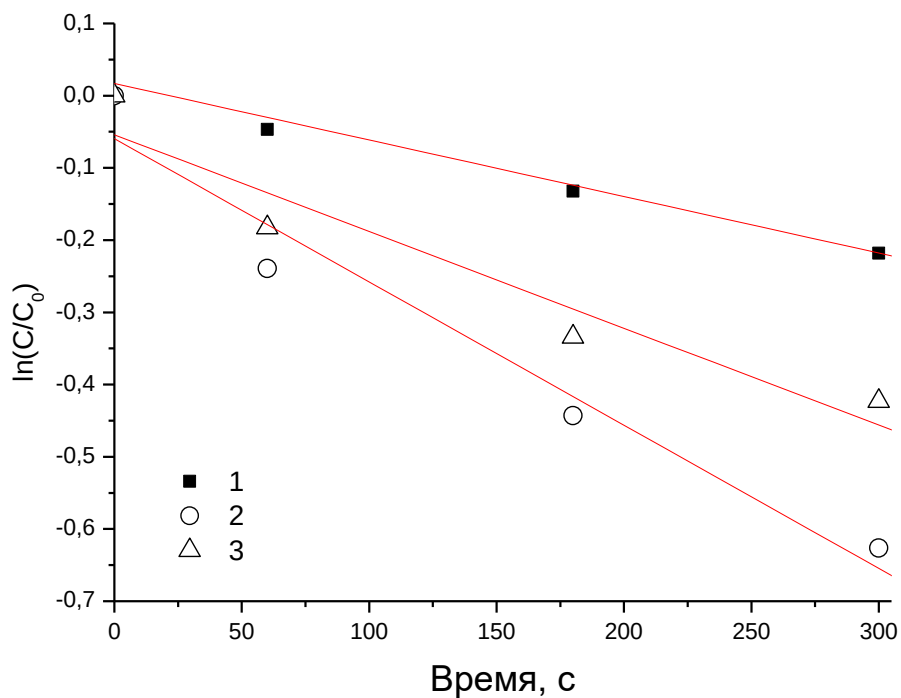


Рис. 5.11. Кинетические кривые окисления ферроцианид-иона (конц. $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 ммоль/л) тлеющим разрядом при $I=50$ мА в разных средах: pH 3 (1), pH 7 (2) и pH 10 (3)

Кинетику процессов окисления можно описать выражением:

$$c=c_0\exp(-kt),$$

где $k=k_1[OH\cdot]$ – наблюдаемая константа скорости. Здесь k_1 это константа скорости взаимодействия гидроксил-радикала с ферроцианид-ионом ($1.05 \cdot 10^{10}$ л моль⁻¹с⁻¹). Это позволяет оценить стационарную концентрацию $OH\cdot$ (табл. 5.5).

Значения стационарных концентраций, согласно данным радиационной химии, всегда низкие и в случае радиолиза водных растворов составляют $\sim 10^{-9}$ моль/л [85, 86].

Таблица 5.5. Квазистационарные концентрации гидроксил-радикалов

I, мА	pH 3	pH 7	pH 10
	[OH], 10 ⁻¹⁴ М	[OH], 10 ⁻¹³ М	[OH], 10 ⁻¹³ М
15	1.06±0.05	0.64±0.08	0.36±0.09
20	2.60±0.13	1.13±0.14	0.63±0.08
25	3.53±0.18	1.14±0.10	0.67±0.23
30	4.92±0.25	1.14±0.15	0.79±0.18
35	6.79±0.34	1.20±0.36	1.17±0.29
40	7.14±0.36	1.48±0.25	1.27±0.20
45	7.29±0.36	1.67±0.35	1.26±0.28
50	9.38±0.47	1.89±0.26	1.28±0.26

В экспериментах с диафрагменным разрядом оценки активных частиц проводились по накоплению продукта реакции феррицианид-иона. Эксперименты проводились при нейтральной pH. Кинетические кривые показаны на рис. 5.8/

Используя формулу (3.14) концентрацию гидроксил-радикалов можно выразить следующим образом:

$$[OH] = \frac{\nu(ferro)}{k_{41}[Fe(CN)_6]^{4-}} \quad (5.15)$$

Оценки равновесной концентрации гидроксил-радикалов представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 Квазистационарные концентрации OH• радикалов при воздействии диафрагменного разряда (pH нейтральный)

Ток разряда, мА	[OH], 10 ⁻¹⁴ М
30	3.53±0.20
35	5.40±0.30
40	6.85±0.42
45	9.45±0.71
50	12.61±0.96

Сравнение данных таблиц 5.5 и 5.6 показывает, что, несмотря на разные подходы в регистрации активных частиц (по убыли исходного иона или по накоплению продукта реакции), значения концентраций оказываются близкими при I=50 мА и pH 7.

При описании кинетической схемы процессов, происходящих в растворе, используют литературные данные по кинетике генерации ОН-радикалов и пероксида водорода для процессов окисления. В связи с недостаточностью данных по кинетике генерации восстановительных частиц, их присутствие в кинетической схеме сводят к минимуму, либо варьируют параметры так, чтобы суммарный выход по ОН радикалам (или H_2O_2) совпадал с данными из литературных источников. Исследования скорости генерации восстановительных частиц очень малочисленны (см. главу 1, раздел 1.5), поэтому ставилась задача исследования генерации химически активных частиц, обладающих восстановительными свойствами (гидратированный электрон и атомарный водород), в условиях воздействия тлеющего и диафрагменного разряда методом химической дозиметрии.

На рис. 5.12 представлены типичные кинетические кривые изменения концентрации KMnO_4 при воздействии тлеющего и диафрагменного разрядов. Закономерен рост скорости восстановления при увеличении тока разряда. Кинетика убыли ионов MnO_4^- в растворе описывается уравнением первого порядка:

$$c=c_0\exp(-kt),$$

где $k=k_1[e_{\text{гидр}}]$ – наблюдаемая константа скорости. Здесь k_1 это константа скорости взаимодействия гидратированного электрона с перманганат-ионом ($3.3 \cdot 10^{10}$ л моль⁻¹с⁻¹). Это позволяет оценить стационарную концентрацию e_{aq} (табл. 5.7).

Таблица 5.7 Квазистационарная концентрация гидратированных электронов при воздействии надводного тлеющего и подводного диафрагменного разрядов на раствор KMnO_4

Ток разряда, мА	$[e_{\text{aq}}], 10^{-14}$ моль/л	
	Тлеющий разряд	Диафрагменный разряд
10	4.52±0.13	
15	7.00±0.08	
20	7.15±0.25	1.24±0.18
25	7.24±0.02	2.39±0.27
30	9.52±0.22	2.42±0.24
35	10.70±0.39	2.7±0.2
40	12.30±0.49	3.45±0.39
45	14.80±0.64	3.7±0.58
50	15.70±0.69	3.88±0.82

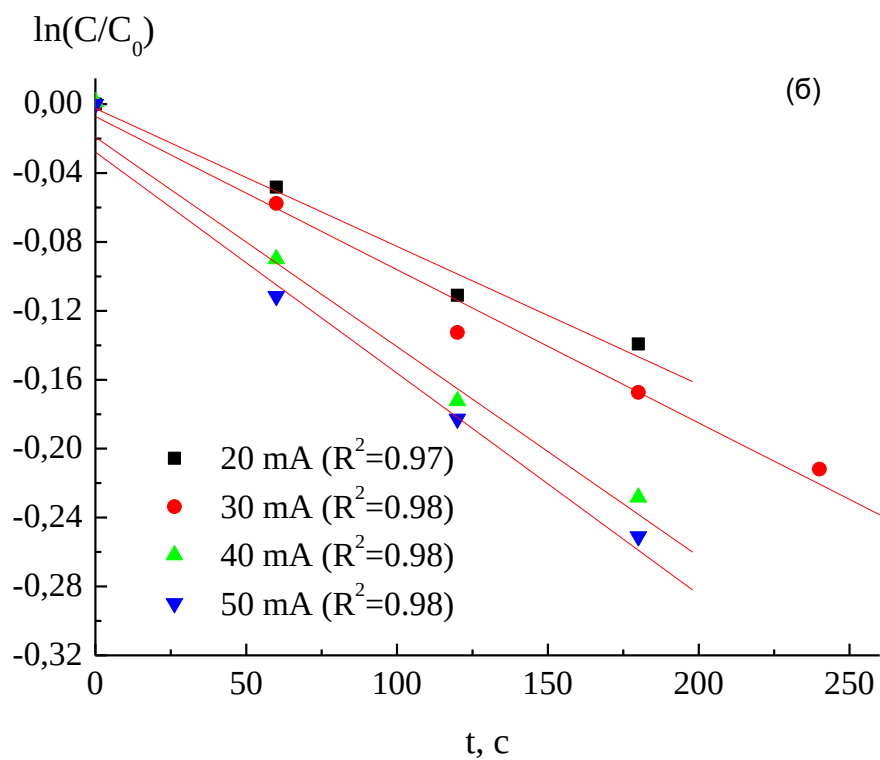
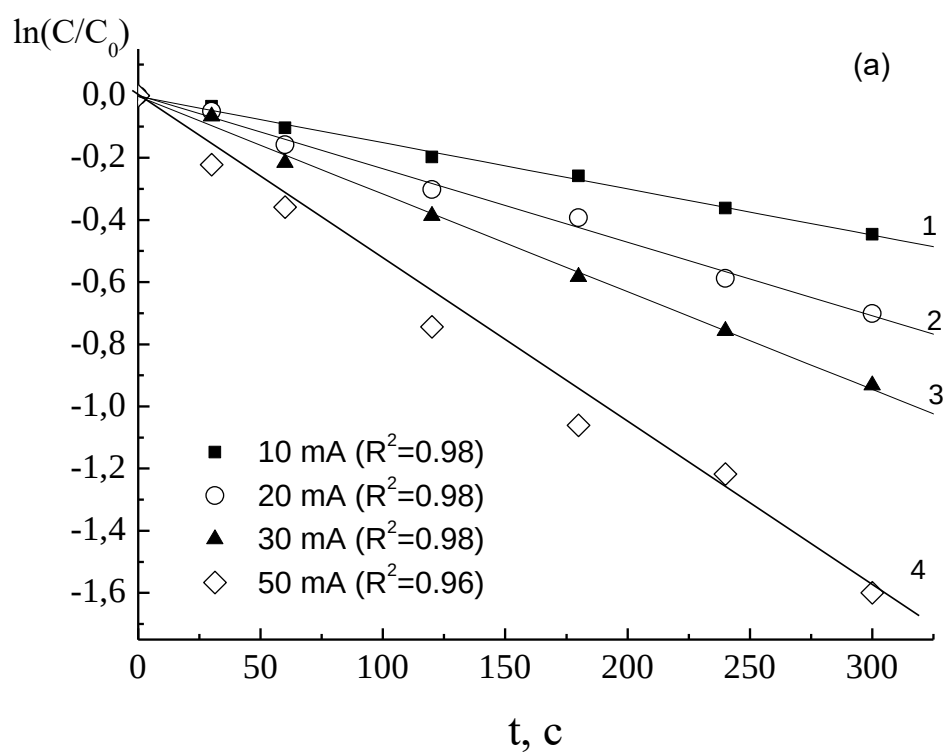


Рис. 5.12. Кинетические изменения концентрации KMnO_4 в процессе горения тлеющего (а) и диафрагменного (б) разрядов при разных токах разряда

Несмотря на то, что ион Cr^{5+} является переходным состоянием между устойчивыми степенями окисления Cr^{6+} и Cr^{3+} кинетические кривые накопления имеют предельное значение концентрации (рис. 5.13). При условии, что имеет место переход $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$, а затем образование более устойчивого соединения Cr^{3+} , кинетические кривые имели бы вид с максимумом. В условиях наших экспериментов возможно получение соединения хрома в переходной степени окисления (нейтральная среда, низкая концентрация бихромата калия, малые токи разряда и малое время воздействия разрядов).

По начальным участкам кривых накопления были сделаны оценки начальных скоростей образования иона Cr^{V} (рис. 5.14). Как видно, в случае диафрагменного разряда скорость образования $\text{Cr}(\text{V})$ мало меняется с ростом тока разряда.

Кинетика образования иона Cr^{V} запишется как:

$$\frac{d[\text{Cr}^{\text{V}}]}{dt} = k_9[e_{\text{aq}}][\text{CrO}_7^{2-}] + k_{10}[\text{H}][\text{CrO}_7^{2-}] - k_{13}[\text{OH}][\text{CrO}_4^{3-}] = \nu \quad (5.16)$$

Принимая во внимание, что в начальный момент времени концентрация ионов CrO_4^{3-} очень мала, а в растворе также присутствует ловушка гидратированных электронов, то первым и последним слагаемыми можно пренебречь. Тогда, по экспериментальным значениям скорости образования иона $\text{Cr}(\text{V})$ можно рассчитать равновесную концентрацию атомарного водорода в растворе согласно выражению (5.17) (табл. 5.8).

$$[\text{H}] = \frac{\nu}{k_{10}[\text{CrO}_7^{2-}]} \quad (5.17)$$

Таблица 5.8 Равновесные концентрации атомарного водорода в растворе при действии электрических разрядов

Ток разряда, мА	[H•], 10 ⁻¹⁴ моль/л	
	Тлеющий разряд	Диафрагменный разряд
10	7.12±0.13	
15	7.32±0.08	
20	7.48±0.25	5.42±0.50
25	7.84±0.02	5.57±0.52
30	7.94±0.22	5.68±0.52
35	9.08±0.39	5.7±0.54
40	10.31±0.49	5.75±0.56
45	10.42±0.64	5.75±0.56
50	11.18±0.69	5.77±0.58

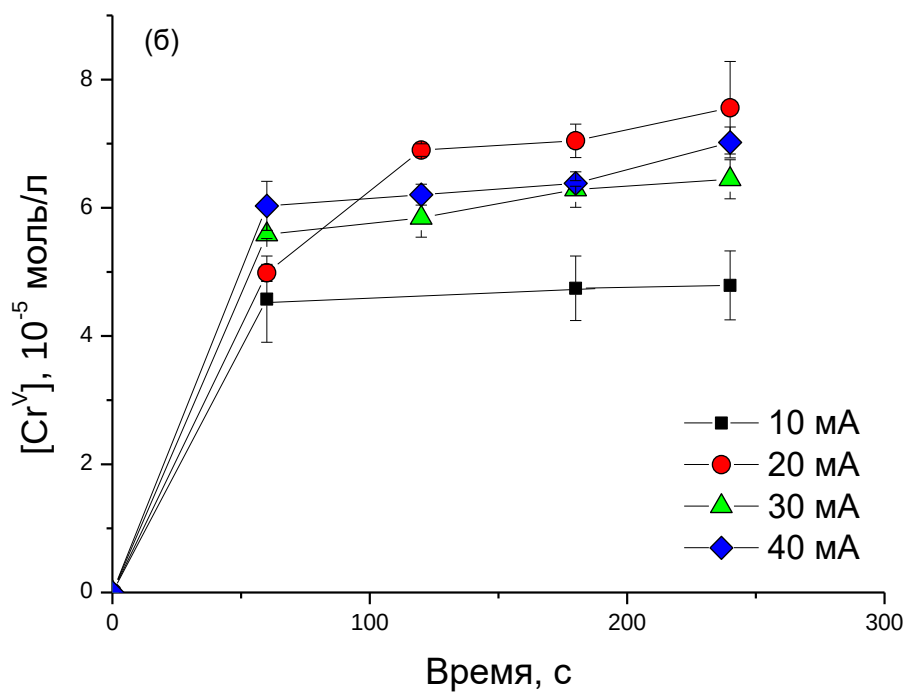
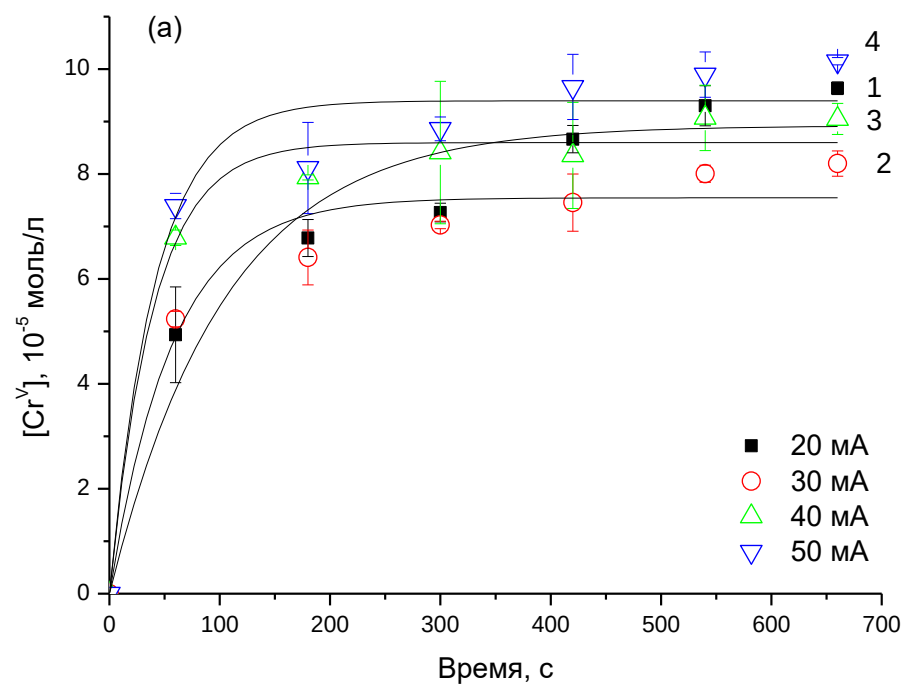


Рис. 5.13. Кинетика накопления иона хрома (V) в растворе при действии надводного тлеющего (а) и подводного диафрагменного (б) разрядов

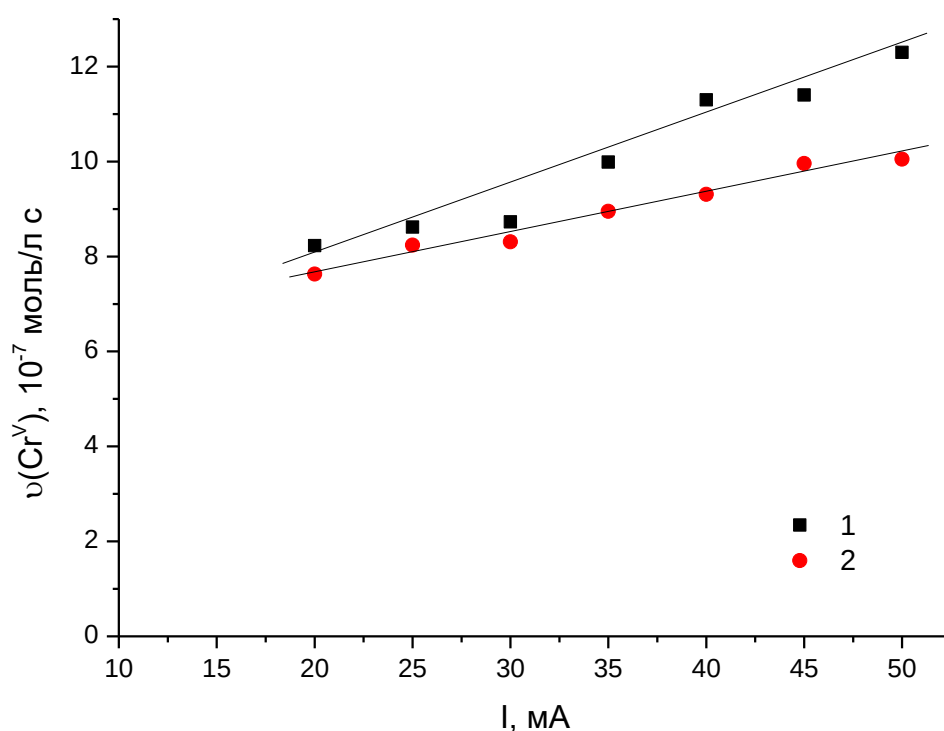


Рис. 5.14 Зависимость скорости генерации ионов Cr^V от тока разряда на при действии тлеющего (1) и диафрагменного (2) разрядов

5.3.2. Оценки скоростей генерации короткоживущих активных частиц

Гидроксил-радикалы

В общем случае кинетическое уравнение для ОН-радикалов запишется в виде:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = g - \sum k_i [\text{OH}][A_i] \quad (5.18),$$

где g - скорость генерации гидроксил-радикалов, которая определяется параметрами разряда и выходом ОН радикалов, k_i - константы скорости взаимодействия ОН радикалов с активными частицами, $[A_i]$ - концентрации активных частиц.

В присутствии акцептора выражение примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= g - k_1 [\text{OH}][\text{БК}] - k_2 [\text{OH}][\text{ГБК}] - \sum k_i [\text{OH}][A_i] = \\ &= g - v(\text{ГБК}) - v(\sum \partial u \text{ГБК}) - \sum k_i [\text{OH}][A_i] \end{aligned} \quad (5.19)$$

если концентрацию гидроксил-радикалов выразить через скорость образования ГБК, то выражение (5.19) запишется следующим образом:

$$\frac{d[OH]}{dt} = g - \nu(\Gamma BK) - \nu(\sum \partial u \Gamma BK) - \sum k_i[A_i] \cdot \frac{\nu(\Gamma BK)}{k_1[BK]}$$

в условиях квазистационарности выражение примет вид:

$$g = \nu(\Gamma BK) \left\{ 1 + \frac{\sum k_i[A_i]}{k_1[BK]} \right\} + \nu(\sum \partial u \Gamma BK) \quad (5.20)$$

При наличии в растворе ловушек гидроксил-радикалов образование пероксида водорода значительно уменьшается, поэтому протекание реакции (R3.45) маловероятно. Несмотря на это, вклад этой реакции в общую схему баланса генерации и гибели гидроксил-радикалов учитывался. В щелочной среде появляется конкурирующая реакция захвата ОН-радикалов, взаимодействие с гидроксил-ионами. В кислой среде вклад этой реакции в процесс захвата ОН-радикалов пренебрежимо мал вследствие малого содержания ионов OH^- в растворе.

Таким образом, скорость генерации ОН-радикалов оценивается по скоростям образования регистрируемых продуктов последовательных реакций, с учетом расходования гидроксил-радикалов в реакциях с другими активными частицами (рис. 5.15).

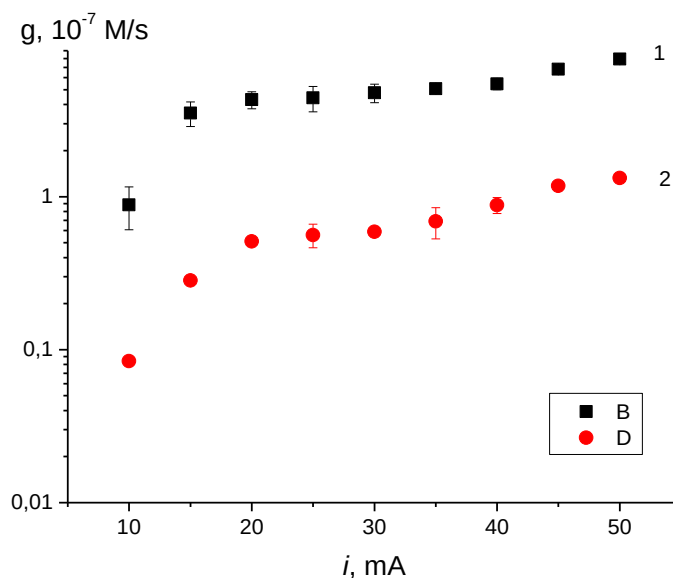


Рис. 5.15. Скорость генерации ОН-радикалов как функция тока разряда. 1 – щелочная среда, 2 – кислая среда, раствор – бензойная кислота

При составлении кинетической схемы реакций гидроксил-радикалов с ферроцианид-ионами, были проанализированы основные пути генерации и гибели ОН-радикалов в растворе в присутствии иона ловушки, а также реакции других активных частиц с этим ионом. Это было заложено в кинетическую схему процесса. Скорость образования ОН радикалов запишется в приближении квази-равновесного состояния:

$$\frac{d[OH]}{dt} = g - k_{41}[OH][Fe(CN)_6]^{4-} - \sum k_i[OH][A_i],$$

где g – начальная скорость образования, k_1 – константа скорости реакции захвата гидроксил-радикала ионом ловушкой, $[S]$ – концентрация ловушки, k_i – константа скорости для реакции между активной частицей и ОН радикалом, $[A]$ – концентрация других активных частиц.

В условиях квази-равновесия $\frac{d[OH]}{dt} = 0$, скорость образования ОН радикалов равна скорости их расходования:

$$g = k_{41}[OH][Fe(CN)_6]^{4-} + \sum k_i[OH][A_i] \quad (5.21)$$

Скорость образования гидроксил-радикалов оценивалась с использованием уравнений данных по концентрациям активных частиц, представленных выше. Данные представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 Скорость образования ОН• радикалов в растворе (g , $10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$) при действии электрических разрядов

Ток разряда, мА	Глеющий разряд			Диафрагменный разряд
	pH 3	pH 7	pH 10	
15	0.17±0.01	2.04±0.10	2.27±0.11	
20	1.1±0.06	3.67±0.18	2.42±0.12	
25	4.45±0.22	3.80±0.19	3.91±0.20	
30	7.25±0.36	4.47±0.22	4.96±0.25	3.71±0.31
35	8.21±0.41	7.84±0.39	5.3±0.20	5.67±0.48
40	8.51±0.43	9.62±0.48	6.21±0.31	7.19±0.65
45	8.61±0.43	9.73±0.49	6.59±0.33	9.92±0.84
50	10.41±0.52	10.38±0.52	6.63±0.33	13.25±0.86

Анализ данных, представленных на рис. 5.15 и в таблице 5.9 показал, что скорость генерации гидроксил-радикалов выше в случае использования неорганического соединения в качестве ловушки. Существует гипотеза, что разные значения скорости

активных частиц, при использовании разных химических ловушек, обусловлены разной растворимостью этих ловушек и, следовательно, разной частотой взаимодействия ловушки с активной частицей. Также, кроме этого условия, необходимо принимать во внимание следующее. Как известно, гидроксил-радикалы принимают участие в реакциях 3-х типов:

- 1) реакции окисления: $K_4[Fe(CN)_6] + OH^\bullet \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + OH^-$;
- 2) реакции присоединения: $C_6H_5COOH + OH^\bullet \rightarrow OH-C_6H_5COOH$;
- 3) реакции отрыва водорода с образованием воды (реакции со спиртами):
 $(CH_3)_2CHOH + OH^\bullet \rightarrow (CH_3)_2COH (85.5\%) + (CH_3)_2CHO^\bullet (1.2\%) + CH_2CHOHCH_3 + H_2O$

Различные химические ловушки имеют разную природу взаимодействия, что отражается в константах скорости взаимодействия и энергиях активации протекающих реакций [85, 86].

Следует отметить еще один нюанс при выборе ловушки для регистрации гидроксил-радикалов в водных растворах, который также необходимо принимать во внимание. При создании более выгодных условий (наибольшая интенсивность сигнала флуоресценции/поглощения, растворимость ловушки, создание проводимости раствора) ловушку вводят в раствор кислоты, щелочи или нейтрального буфера. При этом не учитывается протекание реакций гидроксил-радикалов с исходным раствором, в условиях, когда концентрация растворенного вещества больше, чем концентрация ловушки. Так в работах с терефталевой кислотой в щелочной среде (pH 10) реакция захвата ОН-радикала ловушкой имеет конкурирующую реакцию взаимодействия с гидроксил-ионом (реакция R3.16), так как концентрация терефталевой кислоты ниже, чем щелочи [142-144].

С другой стороны, при выборе ловушки, взаимодействие которой с ОН-радикалами основано на реакциях окисления, следует помнить, что продукт быстрой реакции может восстановиться при участии гидратированных электронов или атомов $H^\bullet$, как в случае с ионом $[Fe(CN)_6]^{4-}$. В этом случае необходимо либо создать дополнительные условия для предотвращения протекания восстановительных процессов, либо учитывать эти процессы при оценках скорости генерации гидроксил-радикалов.

Гидратированные электроны

Для расчетов скоростей образования короткоживущих активных частиц, в условиях воздействия тлеющего и диафрагменного разрядов, использовались кинетические схемы, представленные в главе 3 (раздел 3.2.1).

Скорость генерации гидратированных электронов при условии локального равновесия в системе и при условии стационарности концентрации запишется как:

$$g = k_{26}[e_{гидр}][MnO_4^-] + \sum k_i[e_{гидр}][A_i], \quad (5.22)$$

где слагаемое $\sum k_i[e_{гидр}][A_i]$ - вклад реакций с участием гидратированных электронов.

Расчет проводился с использованием концентраций активных частиц, представленных в разделе 5.2.2 (табл. 5.10).

Таблица 5.10 Скорости генерации гидратированных электронов при действии электрических разрядов

Ток разряда, мА	$g, 10^{-6}$ моль л ⁻¹ с ⁻¹	
	Тлеющий разряд	Диафрагменный разряд
10	0.75±0.05	
15	1.16±0.07	
20	1.18±0.07	0.37±0.06
25	1.19±0.07	0.72±0.08
30	1.57±0.09	0.73±0.07
35	1.77±0.11	0.82±0.06
40	2.03±0.12	1.04±0.12
45	2.44±0.15	1.12±0.17
50	2.59±0.16	1.17±0.25

Атомарный водород

В условиях квазистационарности по концентрации активных частиц, в присутствии акцептора, выражение для скорости запишется в виде:

$$g = k_{39}[H\cdot][CrO_4^{2-}] + \sum k_i[H\cdot][A_i] - k_5[e_{гидр}][H^+] - k_{18}[OH\cdot][H_2] \quad (5.23)$$

Также как и в случае гидратированных электронов, скорости генерации атомов водорода рассчитывались с использованием данных по концентрациям активных частиц, представленных в разделе 5.2.2 (рис 5.16).

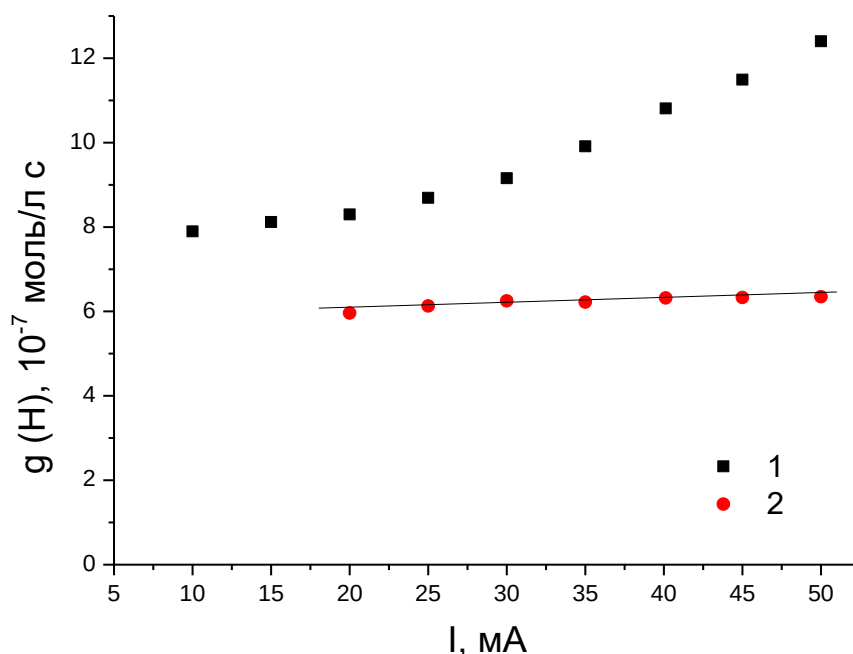


Рис. 5.16. Скорость генерации атомов водорода при действии надводного тлеющего (1) и подводного диафрагменного (2) разрядов

Представленные результаты показывают, что рост скорости генерации химически активных частиц с увеличением тока разряда (вкладываемой мощности) закономерен, в случае тлеющего разряда. В случае диафрагменного разряда значения скорости оказались независимыми от тока разряда. Объяснением этого может служить следующее. Согласно кинетической схеме и составленному уравнению для расчета скорости образования атомов водорода, вклад слагаемого $\Sigma k_i[H\cdot]/[A_i]$ увеличивается с ростом тока разряда. Это слагаемое учитывает взаимодействие атомов $H\cdot$ с другими активными частицами. Основными каналами расходования атомарного водорода являются реакции с участием гидратированных электронов и гидроксил радикалов, скорость которых растет с током разряда (как было показано выше).

5.3.3. Энергетические выходы

Расчеты показали, что скорость генерации активных частиц зависит от тока разряда. Если представить эти зависимости вместе, то будет видна некоторая закономерность от вложенной мощности (рис. 5.17). Для того, чтобы уйти от параметров плазмы, было введено обозначение, по аналогии с радиационной химией – энергетический выход – количество активных частиц, формирующихся на 100 эВ энергии:

$$G = \frac{g \cdot N_A \cdot V \cdot e}{P} \times 100 \text{ частиц/100 эВ} \quad (5.14)$$

где g – скорость генерации активных частиц (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).

Расчеты выходов активных частиц показали, что ток разряда (вкладываемая мощность) не оказывают влияния на значения выходов активных частиц в исследованном диапазоне мощности. Это подтверждает правильность использования данного параметра. Значения энергетических выходов активных частиц при действии электрических разрядов представлены в таблице 5.11.

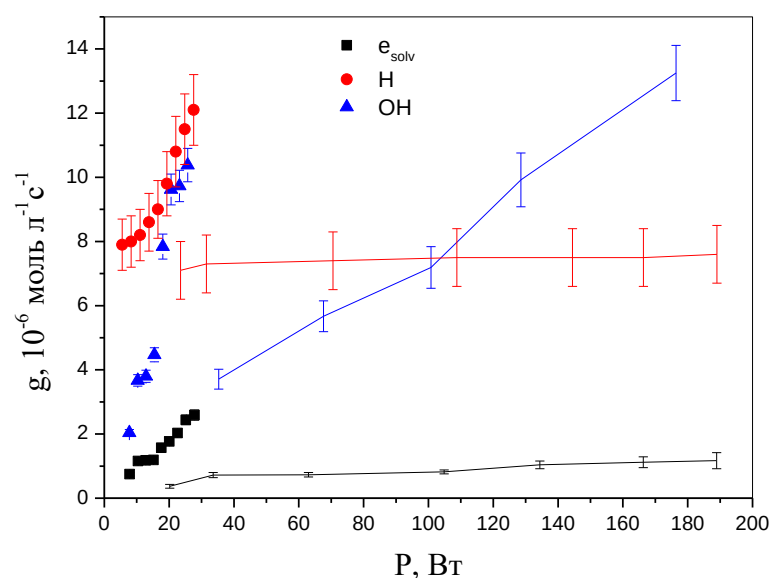


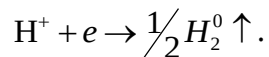
Рис. 5.17. Влияние вложенной энергии на скорости генерации активных частиц. Точки относятся к данным для тлеющего разряда, линии – для диафрагменного разряда

Таблица 5.11 Выходы активных частиц (частиц/100 эВ) в нейтральной среде

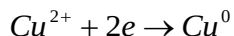
Активная частица	Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд
	Анод в газовой фазе	Катод в газовой фазе	
e_{aq}^-	0.13 ± 0.01	0.74 ± 0.01	0.07 ± 0.01
$H^\bullet$	0.09 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.01
$OH^\bullet$	0.17 ± 0.05	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01

5.4. Процессы, протекающие на электродах

При приложении напряжения на металлических электродах начинают протекать процессы электролиза. На металлическом катоде, погруженном в раствор (тлеющий разряд с жидким катодом) начинает выделяться водород (рис. 5.18).



В зависимости от кислотности раствора и состава раствора, могут протекать реакции восстановления на катоде (рис. 5.19):



Одновременно с этим процессом, в области катодного пятна наблюдалось изменение цвета раствора, который связан с протеканием процесса окисления хлорид-иона.



Рис. 5.18. Процесс выделения водорода на катоде, погруженном в раствор электролита KMnO_4 конц. 0.5 ммоль/л

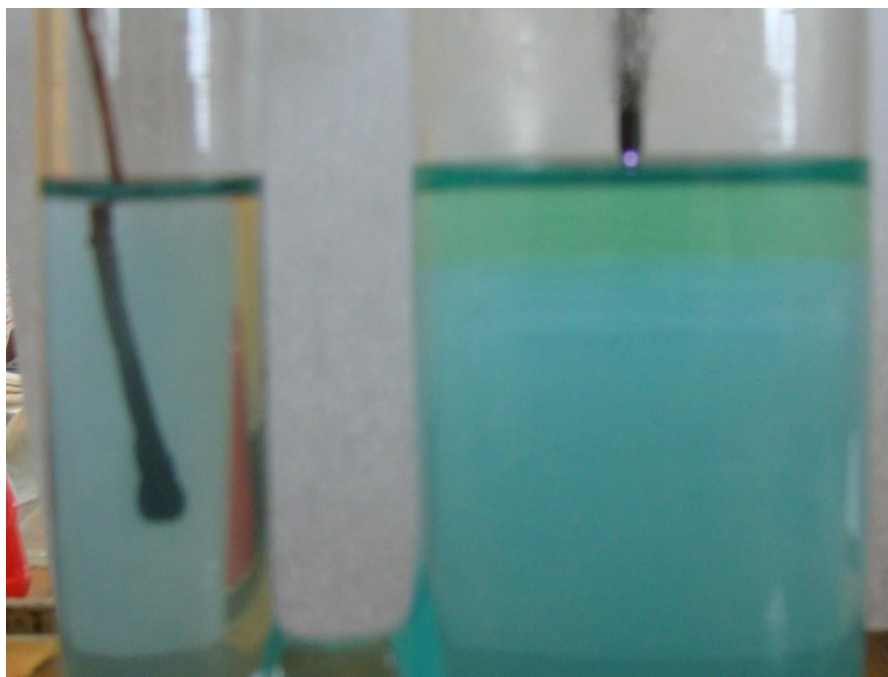


Рис. 5.19. Процесс восстановления ионов меди из раствора CuCl_2 на катоде при действии тлеющего разряда

В условиях тлеющего разряда, когда анод вынесен в газовую фазу, при малых токах разряда и низкой концентрации растворенного вещества сложно заметить протекание химических процессов на металлическом аноде. При токе $I > 30$ мА на алюминиевом электроде формируется плотная оксидная пленка, которая влияет на стабильность горения разряда. При использовании медного анода в виде проволоки диаметром $d = 2$ мм в процессе горения разряда наблюдалось почернение кончика электрода, что свидетельствует о протекании процесса окисления. Однако при использовании анода в виде проволоки с $d = 5$ мм, процессы окисления наблюдались только при $I > 60$ мА.

Наиболее показательно протекание процессов на электродах регистрировалось при смене полярности электрода в газовой фазе. С момента зажигания разряда на погруженном электроде – аноде – начинает протекать процесс окисления материала электрода с образованием суспензии (рис. 5.20):

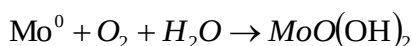




Рис. 5.20. Процессы окисления на погруженном аноде при действии тлеющего разряда. Материал электродов – молибден, ток разряда 20 мА, дистиллированная вода

Далее, происходит процесс диффузии и происходит процесс дальнейшего окисления до молибденовой кислоты (H_2MoO_4), о чем свидетельствует помутнение раствора.

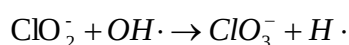
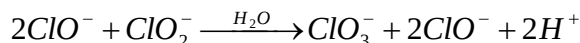
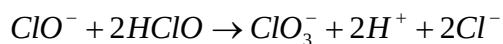
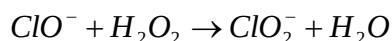
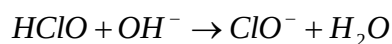
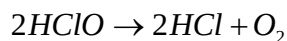
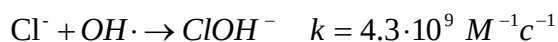
5.5. Химические процессы в объеме раствора с участием растворенного вещества

Как было показано выше (см. Глава 1), горение тлеющего разряда над поверхностью водных растворов хлоридов металлов, выступающих в качестве катодов, вызывает изменение кислотности растворов (в основном, подкислению). Неравновесным испарением и появлением в растворе нитрит-/нитрат-ионов полностью не объяснить процесс подкисления. Так, на примере раствора CaCl_2 с начальной концентрацией 0.5 моль/л рассмотрим баланс зарядов в растворе. Начальный раствор имел нейтральную среду (рН 6.5), после обработки тлеющим разрядом кислотность изменилась до рН 2.8.

До воздействия разряда	Перенос (конденсат)	После действия разряда
$\text{C}(\text{Ca}^{2+})=0.5$ моль	$\text{C}(\text{Ca}^{2+})=0.02$ моль	$\text{C}(\text{Ca}^{2+})=0.48$ моль
$\text{C}(\text{Cl}^-)=1$ моль	$\text{C}(\text{Cl}^-)=0.27$ моль	$\text{C}(\text{Cl}^-)=0.73$ моль

До воздействия разряда соотношение между катионом и анионом было 1:2, после действия разряда – 1:1.52. Присутствие $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ с концентрацией 10^{-4} моль/л не компенсирует полностью «недостаток» отрицательных зарядов в растворе. Наличие пероксида водорода в растворе также полностью не объясняет кислую среду раствора

В работах [383-385] было установлено, что в процессе горения тлеющего разряда над поверхностью водных растворов NaCl с концентрациями 0.017-0.17 моль/л в жидкой фазе образуются ионы ClO_2^- , ClO_3^- , и ClO_4^- . При этом, концентрации ClO_2^- , ClO_3^- , и ClO_4^- достигают $1.56 \cdot 10^{-3}$, $1.1 \cdot 10^{-3}$ и $0.22 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно при начальной концентрации хлорид-ионов 0.05 моль/л. Авторы экспериментально показали, что ион ClO_2^- является промежуточным ионом. Последовательную трансформацию хлорид-ионов в растворе можно представить следующим образом [386-388]:



Представленные реакции трансформации показывают, что в растворе накапливаются протоны. Более того, можно смело утверждать, что при повышении начальной концентрации хлорид-ионов в растворе содержание хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов будет выше. Стоит также отметить результаты работы [389], в которой авторы, на основе кинетических данных изменений кислотности водных растворов хлоридов металлов, установили, что в начальный период воздействия тлеющего разряда попадание 10-20 положительных ионов в раствор приводит к образованию одного протона.

Таким образом, подкисление водных растворов при воздействии тлеющего разряда объясняется протеканием ряда процессов: неравновесным массопереносом компонентов раствора в зону плазмы и нитрат-содержащих частиц из зоны плазмы в раствор, химическими превращениями анионов растворенного вещества и образованием протонов под действием ионной бомбардировки.

Таким образом, систематические исследования протекания химических процессов в системе плазма-раствор позволяют заключить следующее:

Для модели тлеющего разряда предложена кинетическая модель, описывающая состав газовой фазы и учитывающая наличие процессов переноса компонентов раствора, используя данные кинетики неравновесного испарения. Доказано, что высокая окислительная способность системы плазма-раствор объясняется высоким содержанием озона, атомарного кислорода, радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$, а концентрация H_2O_2 в газовой фазе зависит от содержания водяного пара в газовой фазе;

Для моделей тлеющего и подводного разрядов разработан новый подход расчета кинетики короткоживущих химически активных частиц (атомов, радикалов), основанный на наиболее вероятных реакциях активных частиц между собой и ионами – ловушками. Скорости генерации и энергетические выходы показали, что механизмы активации раствора схожи в обеих системах. Предложенная кинетическая модель накопления H_2O_2 , которая учитывает процессы переноса, выявила, что при длительных временах горения разряда и токах выше 25 мА неравновесное испарение играет существенную роль в балансе H_2O_2 .

Предложено непротиворечивое объяснение причин изменения кислотности растворов в процессе горения разрядов, заключающихся в комплексном действием неравновесного массопереноса, химическими превращениями и ионной бомбардировкой.

ГЛАВА 6 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ

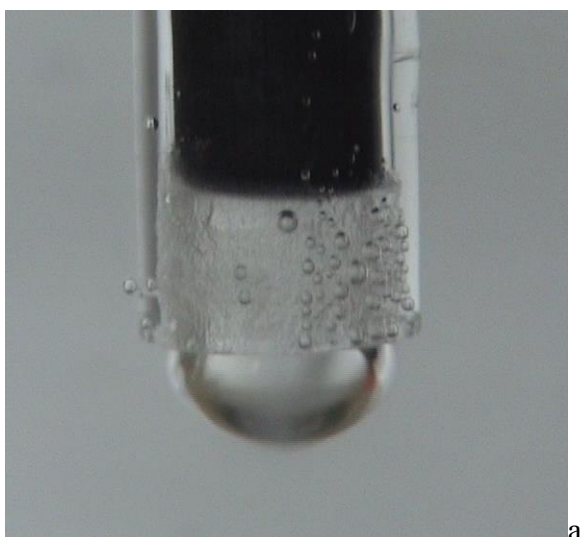
6.1. Феноменология подводного (диафрагменного) разряда

Как было показано в главе 1, наиболее часто используемым является диафрагменный разряд на постоянном токе. С технологической точки зрения, большой потенциал применения имеют разряды, работающие от источников переменного тока, которые не требуют дополнительных технических устройств для выпрямления тока. В наших условиях проводилось исследование подводных разрядов, возбуждаемых от источника до 5 кВ на частоте 50 Гц.

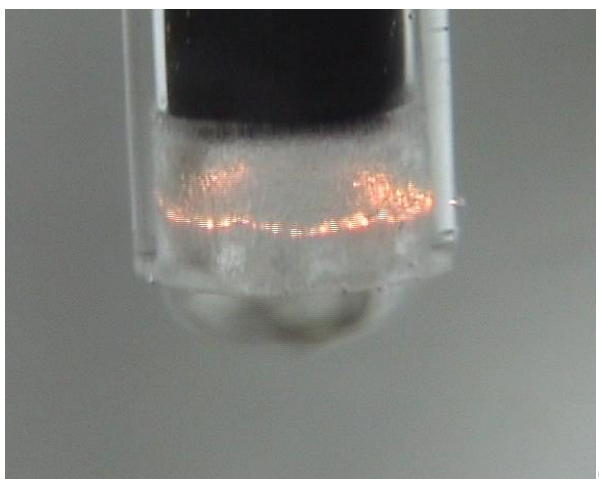
6.1.1. Визуализация начальных стадий подводного разряда

Для детального изучения механизма формирования диафрагменного разряда было предложено изменить размер и расположение диафрагмы [390-392]. В раствор вертикально погружалась диэлектрическая трубка (кварц). На расстоянии 5-10 мм от среза трубки располагался электрод. Диаметр электрода полностью перекрывал внутреннее сечение трубки. Второй электрод располагают в основном объеме раствора. Приложенное внешнее напряжение на электродах вызывает протекание тока электролиза, что приводит к накоплению пара в трубке в зазоре между электродом и срезом (торцом) трубки. Анализ видеосъемки горения подводного разряда показал следующее. При достаточно большом расстоянии (>2 мм) между электродом и открытым концом трубки (ее срезом) зона плазмы может возникнуть в разных участках трубки. В дальнейшем, эта зона может перемещаться к срезу трубки. Процесс перемещения аналогичен тому, что происходит при возникновении плазменных образований в длинных трубках [183]. При условии малого расстояния от электрода до торца трубки, как правило, зона плазмы возникает вблизи среза трубки. Динамика развития разряда развивается следующим образом. Возникновению разряда предшествует формирование пузыря у среза трубки (рис. 6.1а). Согласно нашим оценкам около состав пузыря это 95% водяной пар и около 5% - продукты электролиза. При малом напряжении, поданном на ячейку от источника, пробоя пузыря не происходит. Наблюдаются несколько колебаний пузыря в своём объёме. После этого пузырь схлопывается без образования электрического разряда. При увеличении напряжения возникает разряд, предшествующий основному. Он представляет собой множество мелких светящихся образований, возникающих по периметру контакта трубки с пузырем (рис. 6.1б). При дальнейшем увеличении напряжения промежуточная фаза разряда переходит в основную стадию разряд. При этом было отмечено, что сформировавшийся разряд (основная стадия) может не перекрывать полностью сечение

трубки (рис. 6.1в). Таким образом, зона плазмы, возникающая в трубке, в большинстве случаев, шунтирована слоем (плёнкой) раствора (в электрической схеме, как будет показано ниже, зона плазмы и слой раствора подсоединены параллельно, что уменьшает общее сопротивление цепи).



а



б



в

Рис. 6.1. Динамика развития подводного разряда: а) формирование парогазового пузыря при малом напряжении; б) «тихий» разряд, предшествующий основному пробою; в) активная стадия разряда, шунтированная раствором [390, 391]

6.1.2. Электрические характеристики диафрагменного разряда с открытым торцом

Сделанное выше заключение о характере подводного разряда качественно подтверждается осциллограммы напряжения и тока (кривые 1 и 2 на рис. 6.2). Из того факта, что разряд шунтирован раствором, в частном случае, также следует, что в условиях высокой электропроводности раствора толщина слоя, шунтирующего плазму (при заданном токе) ограничивается условием баланса падения напряжения на разрядном промежутке и минимальным напряжением горения разряда.

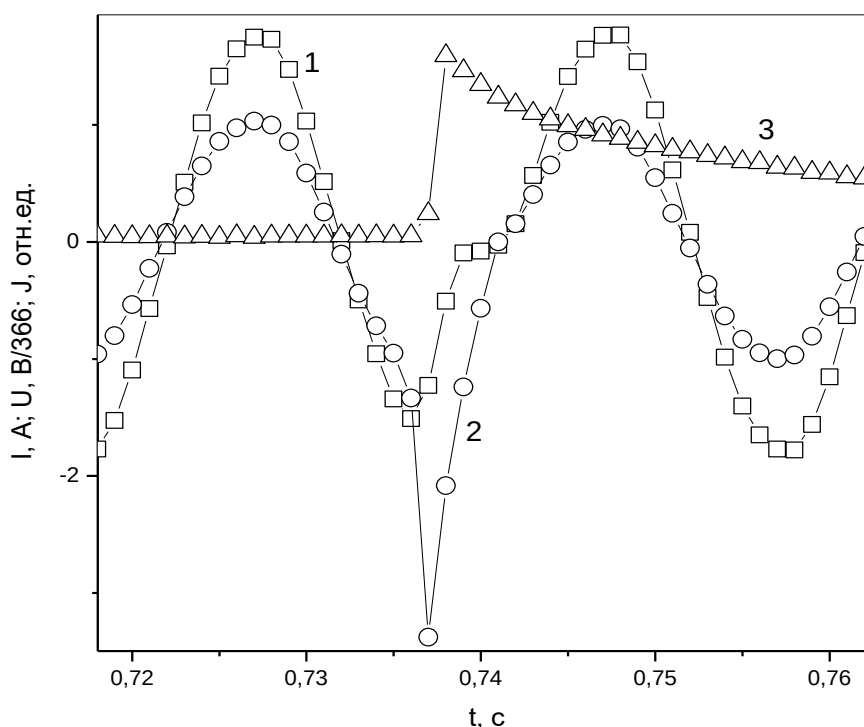


Рис. 6.2. Зависимости тока в цепи (1), напряжения на ячейке (2) и интенсивности интегрального излучения (3) от времени горения подводного разряда. Раствор 0.015 М H_2SO_4 , $T_0=50^\circ\text{C}$. [390, 391]

Также на рис. 6.2 показано изменение интенсивности интегрального излучения (кривая 3), наряду с изменениями тока разряда и напряжения на ячейке. Здесь стоит отметить, что во всех экспериментах (с разными составами растворов) регистрировалось длительное послесвечение, которое продолжалось после полного схлопывания пузыря. Результаты исследований показали, что активная фаза разряда существует ~ 3 мс, в то время как длительность послесвечения может достигать 100 мс, в зависимости от состава раствора. Это послесвечение следует классифицировать как хемилюминесценцию

раствора, вызванную действием разряда и относить к раствору. Значения длительности послесвечения оценивались по кривым затухания интегральной интенсивности излучения, и сведены в таблицу 6.1.

Таблица 6.1. Длительность послесвечения разряда (раствор Na_2SO_4 конц. 0.05 моль/л) [390, 391].

Номер пика	τ , мс	
	Фиолетовая область спектра	Желтая область спектра
1	43	34
2	31	36
3	24	28
4	14	30
5	16	16
6	27	30
7	42	-
8	44	-
9	39	-

Было отмечено, что для растворов разного состава длительность послесвечения превышает 10 мс. Значения оказались близкими для растворов Na_2SO_4 и H_2SO_4 , несмотря на существенное различие их свечений: в случае раствора сульфата натрия велик вклад резонансного излучения атомов натрия, которое, естественно, отсутствует в случае раствора H_2SO_4 . В случае этих двух растворов в интегральное излучение вносят большой вклад полосы радикала OH и атомов H . На наш взгляд, наиболее значительным следствием наличия длительного послесвечения подводного разряда, является следующее. Как было отмечено выше, послесвечение относится, к раствору, а не к зоне плазмы (она уже распалась). Схлопывание пузыря подводного разряда приводит к возникновению интенсивного потока активированного раствора по направлению от среза трубки в объём раствора. За время около $t=10$ мс поток активированного раствора успевает «пройти» путь в несколько сантиметров. Это может означать, что на такое расстояние могут переместиться атомы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ радикалы. Таким образом, уже в сравнительно большом объёме происходит активация раствора.

6.1.3. Электрические характеристики диафрагменного разряда с запаянным концом трубки

Осциллограммы тока разряда и напряжения для диафрагменного разряда в запаянной трубке (ампуле) показаны на рис. 6.3. Как видно, возникновение пробоя в диафрагменном разряде наблюдается практически согласованно с частотой переменного тока 50 Гц. Фазовый портрет диафрагменного разряда близок по внешнему виду к странному аттрактору (рис. 6.4).

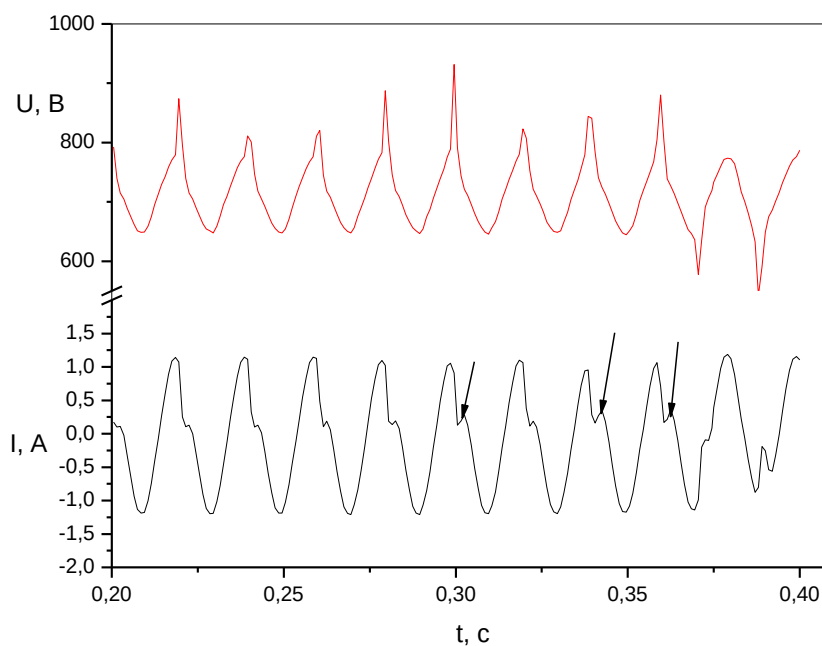


Рис. 6.3. Временные изменения тока и напряжения в случае диафрагменного разряда (раствор Na_2SO_4 конц. 0.05 моль/л). Стрелками показаны моменты пробоя.

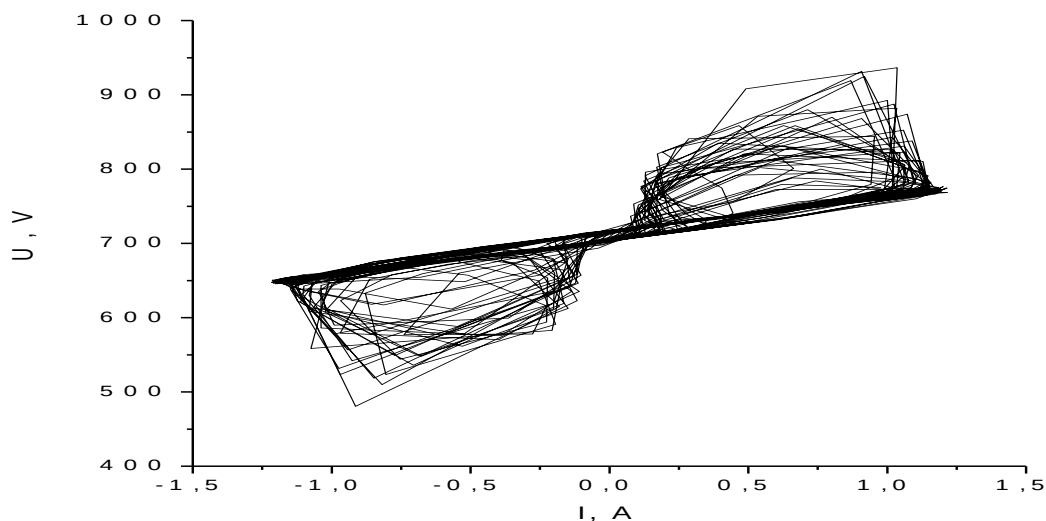


Рис. 6.4. Фазовый портрет диафрагменного разряда (раствор Na_2SO_4 конц. 0.05 моль/л).

Анализ осциллограмм тока и напряжения позволяет рассчитать энергетические характеристики подводных разрядов (средняя энергия, средняя энергия единичного разряда, эффективность) [320].

Средняя полная энергия рассчитывается с использованием уравнения (6.1):

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_0^t U(t) i(t) dt, \quad (6.1)$$

где T время интегрирования.

Средняя энергия разряда выражается формулой:

$$\langle E_d \rangle = \frac{1}{T_d} \int_0^{t+T_d} U(t) i(t) dt, \quad (6.2)$$

где T_d время горения разряда (около 3 мс).

Вычисления дали значения энергии разряда от 21 мДж (7 Вт) до 190 мДж (63 Вт) в зависимости от амплитуды тока разряда.

Полная энергия, расходуемая в ячейке, выражается формулой:

$$E_t = \langle P \rangle t, \quad (6.3)$$

где t время эксперимента.

Эффективность разряда оценивается по уравнению:

$$\eta = \frac{E_d \cdot f}{\langle P \rangle} \cdot 100\%, \quad (6.4)$$

где f частота появления разряда.

Вычисления показали, что эффективность горения разряда составляет 30%.

6.1.4. Стадии формирования подводных электрических разрядов

Основываясь на данные видеосъемок, а также анализ осциллограмм электрофизических и спектральных характеристик разряда позволил предположить вероятный механизм формирования подводного разряда, который может развиваться по сценарию, включающему обязательные три стадии [391, 392].

Зарождение пузырей

Считается, что микропузырьки, размером от доли микрона до единиц микрона, имеются в водном растворе практически всегда [393-395]. С другой стороны, электролитические процессы, если и не дают решающий вклад в рост пузырьков, то вполне могут инициировать их зарождение.

При подаче малого напряжения на ячейку на поверхности электрода или на срезе трубки с внутренней стороны наблюдается рост паро – газового пузыря. Для быстрого роста парового пузыря нагрев раствора ещё недостаточен, поэтому на данной стадии существенный вклад вносит электролиз. Пузырь может зафиксироваться непосредственно у среза или в промежуточном между электродом и срезом положении в зависимости от расстояния между электродом и срезом трубки. Формирование пузыря сопровождается снижением тока в цепи от 1-2 А до единиц миллиампер. При этом, между стенкой трубки и пузырьём остаётся кольцевой зазор, заполненный раствором (рис. 6.1а).

Фаза «тихого» разряда

При повышении напряжения на ячейке возникают пробой в электролите, который заполняет кольцевой зазор между стенками трубки и пузырьём (рис. 6.1б). Пробой представляют собой микроразряды, которые быстро перемещаются по окружности в этом зазоре. Ток разряда в цепи возрастает от единиц до ~20 мА.

Траектория движения микроразрядов напоминает эллипсоид. Кроме того, микроразряды перемещаются по вертикали. Разряд в таком режиме может устойчиво гореть очень продолжительное время, которое зависит от состава раствора, его температуры и напряжения на ячейке. Далее, наблюдалось развитие разряда в самом пузыре. В таблице 6.2 представлены значения длительности горения «тихого» разряда, наблюдаемых экспериментально. Следует отметить явно прослеживающуюся тенденцию: устойчивое горение тихой формы разряда тем дольше, чем ниже проводимость раствора.

Таблица 6.2. Влияние состава раствора и его электропроводности на длительность существования «тихой» фазы разряда [391]

Раствор	C, моль/л	χ , мСм/см	Длительность горения
H ₂ SO ₄	0.015	5	Более 1 ч
H ₂ SO ₄	0.06	10	~10 мин
Na ₂ SO ₄	0.002	0.65	Более 1 ч
Na ₂ SO ₄	0.02	5	~5 мин
Na ₂ SO ₄	0.05	10	Менее 1 мин
Na ₂ SO ₄	0.1	15	~1 сек

На рис. 6.5 представлены осциллограммы электрофизических характеристик разряда (ток (I), напряжение (U), интенсивность интегрального излучения (J)) в процессе перехода в «тихий» разряд. Область *a* это режим сформировавшегося пузыря до пробоя, который характеризуется высоким напряжением на ячейке при очень малом токе и низком излучении (на уровне фона). Переход к «тихому» разряду (область *b*) сопровождается возрастанием тока, падением напряжения на ячейке и появлением излучения малой интенсивности, синхронизованного с внешним напряжением.

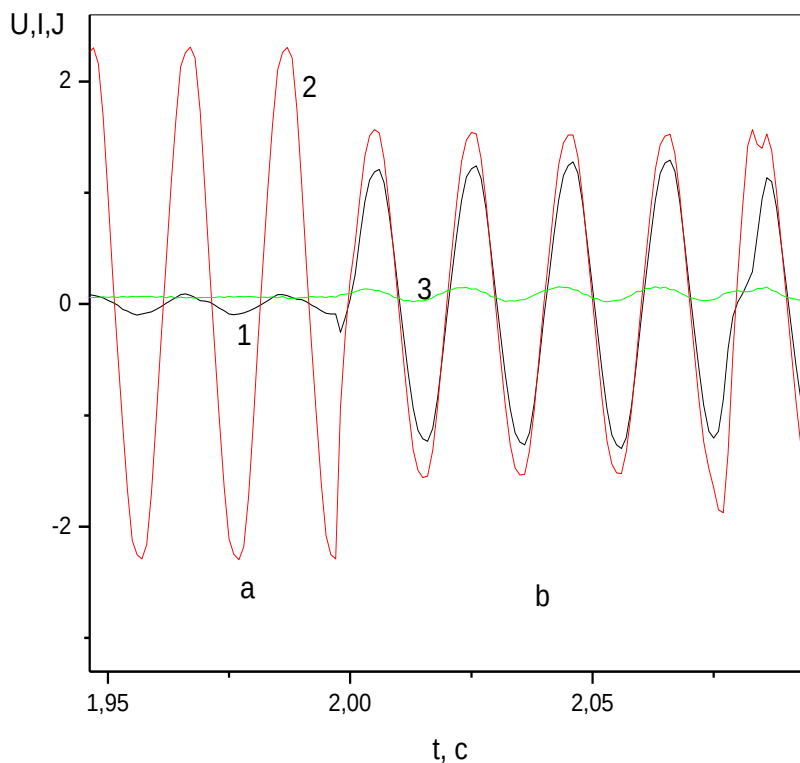


Рис. 6.5. Переход режима горения разряда в «тихую» фазу (области *a* и *б*): ток, мА (1), напряжение, В (2), интенсивность интегрального излучения, отн.ед. (3). Раствор Na_2SO_4 0.01 моль/л [391]

Активная фаза разряда

Распространение пробоя на весь объём пузыря приводит к его расширению и последующему схлопыванию. Это сопровождается выбросом в ячейку продуктов плазмолиза и активированного раствора. Все это представляет собой переход разряда в активную фазу (рис. 6.6). Схлопывание плазменного пузыря сопровождается возбуждением в растворе интенсивной звуковой волны. Максимальное значение амплитуды регистрируется на частоте ~ 2 кГц. Также, активная фаза разряда имеет характерное послесвечение с длительностью до ~ 0.1 - 0.2 с (рис. 6.7).

При повышении напряжения на ячейке разряд начинает гореть в активной фазе, минуя две промежуточные стадии – формирование пузыря и зажигание «тихой» фазы разряда. При этом регистрируются повторные зажигания разряда (рис. 6.8), которые переходят в пределе (при высоком напряжении и нагретом растворе) к режиму горения разряда, синхронизованному с внешним напряжением.

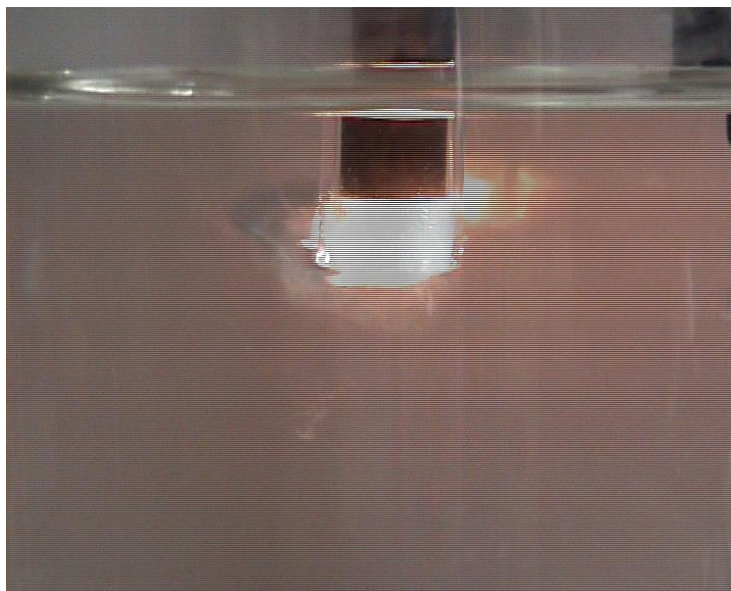


Рис. 6.6. Схлопывание парогазового пузыря и горение разряда в активной фазе

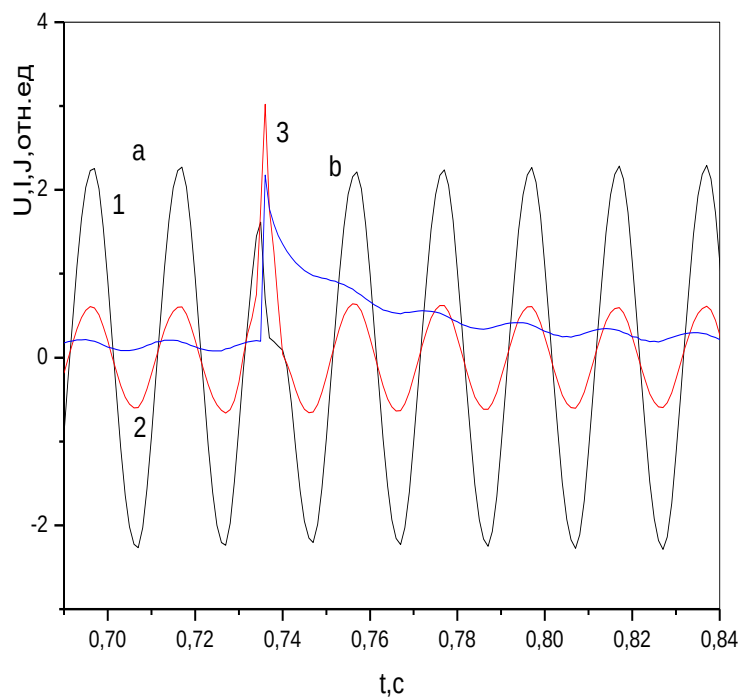


Рис. 6.7. Изменение электрофизических параметров разряда при переходе в активную фазу: 1 – ток, 2 – напряжение, 3 – интенсивность интегрального излучения. Раствор Na_2SO_4 0.05 моль/л [391]

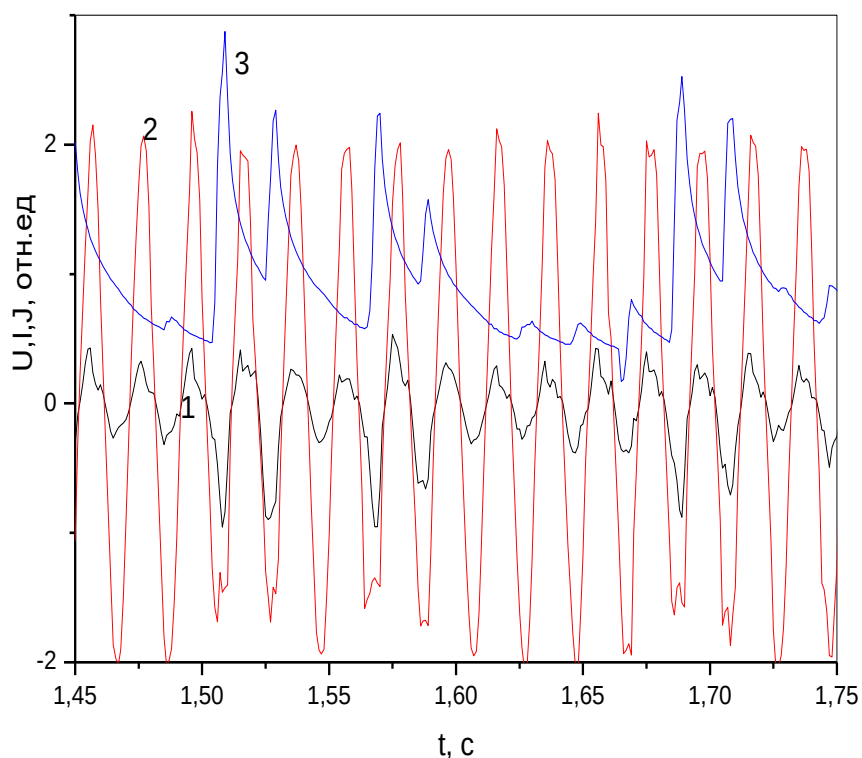


Рис. 6.8. Повторные зажигания активной формы разряда: ток (1), напряжение (2), интенсивность интегрального излучения (3). Раствор Na_2SO_4 с конц. 0.05 моль/л. [391]

Значения напряжений «прямого» зажигания активной фазы разряда зависят от электропроводности раствора, его химического состава и начальной температуры. В таблице 6.3 представлены данные для растворов при комнатной температуре. Так, при одинаковой проводимости растворов Na_2SO_4 и H_2SO_4 напряжение пробоя в случае раствора серной кислоты приблизительно в два раза выше. В этом случае можно говорить о влиянии природы катиона и концентрации растворенного вещества.

Таблица 6.3. Значения напряжений зажигания активной фазы торцевого разряда при разных значениях электропроводности ($T=25^\circ\text{C}$) [391]

Раствор, концентрация	Электропроводность, мСм/см	Напряжение пробоя, В
Na_2SO_4 , 0.05M	9	400
Na_2SO_4 , 0.025M	6	450
Na_2SO_4 , 0.002M	0.65	1000
H_2SO_4 , 0.015M	5	950

6.1.5. Влияние физико-химических свойств раствора на электрофизические характеристики подводного разряда

Предполагается, что за время формирования газового пузыря, которое определяется химическим составом, концентрацией растворенного вещества, электропроводностью и действительным значением прикладываемого напряжения, процессы протекают не в плазме, а в объеме раствора. При схлопывании плазменного пузыря в растворе возникают конвективные потоки, вызванные акустической и ударной волнами и градиентом температуры, которые переносят продукты плазмолиза (атомы, радикалы и ионы) в основной объем раствора. Это оказывает влияние на физико-химические свойства раствора и свойства всей системы. Электрическая схема предлагаемой модели представлена на рис. 6.9а. В электрическую цепь, питаемую источником переменного тока, последовательно включены балластное сопротивление и сопротивление разрядной системы, которое включает в себя сопротивление объема раствора, и параллельно соединенные сопротивления плазмы и пленки раствора. Разрядная система, включенная в электрическую цепь, включает в себя ячейку с раствором, разделенную на две части перегородкой/мембраной с отверстием (диафрагмой). Через диафрагму течет ток электролиза и в ней же формируется газовый пузырь (рис. 6.9б).

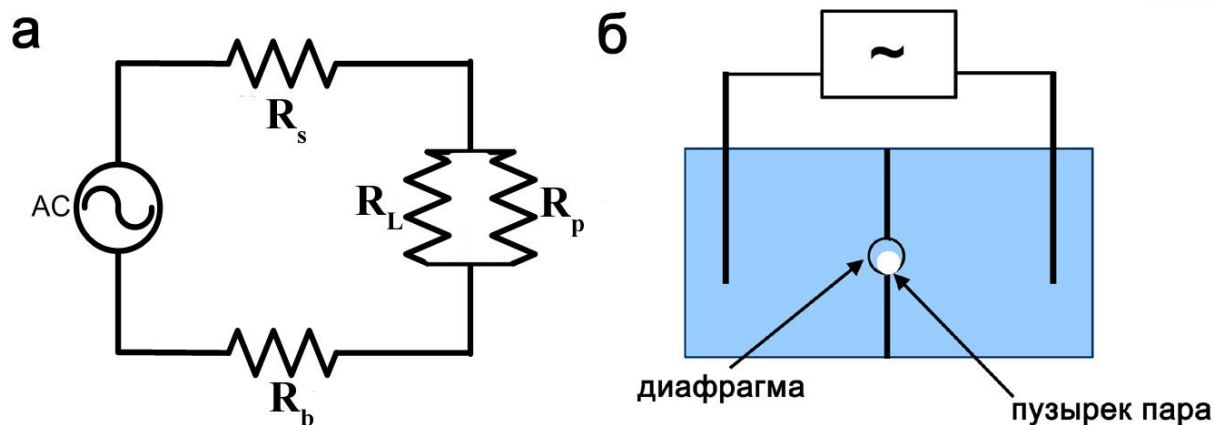


Рис. 6.9 Электрическая схема модели (а) и схема подводного разряда (б). Обозначено: R_b – балластное сопротивление, R_p – сопротивление раствора, R_c – сопротивление слоя, $R_{п}$ – сопротивление плазмы [396]

Напряжение прикладывается к нагрузке, которая состоит из балластного сопротивления и комплексного сопротивления ячейки (последовательное соединение сопротивления раствора и разрядного промежутка). Балластное сопротивление является величиной постоянной, также как и действительное значение прикладываемого

напряжения. Однако величина комплексного сопротивления ячейки будет меняться. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные отношения I/U . Ток в данной цепи будет определяться соотношением:

$$I = \frac{\varepsilon_{общ}}{R_{\delta} + R_{я}} \quad (6.5),$$

здесь $\varepsilon_{общ}$ – прикладываемое напряжение, R_{δ} – балластное сопротивление, $R_{я}$ – сопротивление ячейки.

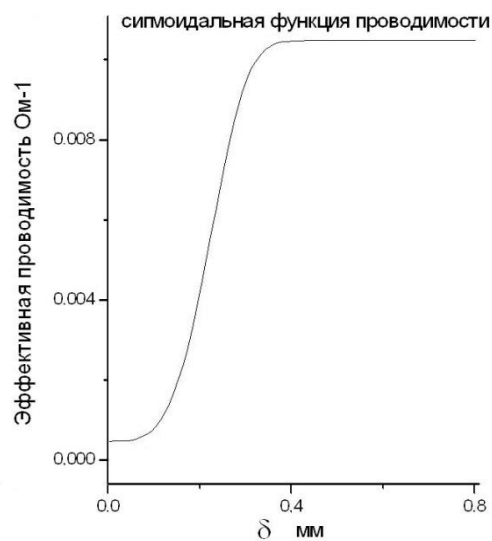
Напряжение, прикладываемое к разрядному промежутку, будет определяться разницей между прикладываемым напряжением и падением напряжения на балластном сопротивлении:

$$U_{я} = \varepsilon_{общ} - I \cdot R_{\delta} \quad (6.6).$$

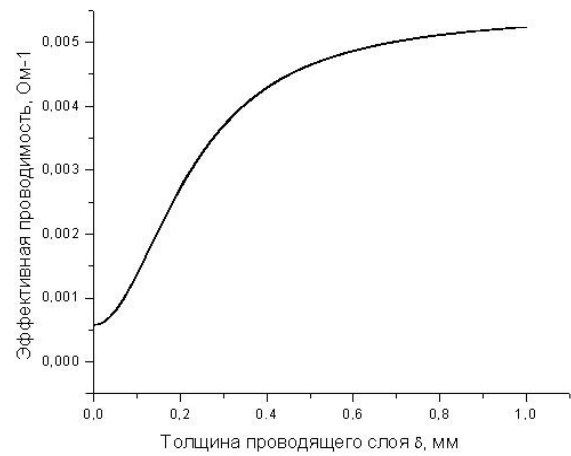
Предположим, что толщина проводящего слоя δ в диафрагме может меняться в определенных пределах $0 < \delta < d$, где d – диаметр диафрагмы. Таким образом, в момент отсутствия пузырька отверстие (диафрагма) заполнено раствором электролита, проводимость максимальна и определяется электропроводностью раствора. В случае, когда размер пузыря достигает максимума, толщина проводящего слоя в пределе будет нулевой. На основании этого можно задать функцию проводимости от толщины проводящего слоя $\lambda = f(\delta)$. Для математического описания модели были выбраны нелинейные аппроксимации пакета Origin. Были отобраны функции, дающие кривую с насыщением для зависимости $\lambda(\delta)$ и зависимости $I(t)$ и $U(t)$ согласующиеся с экспериментальными осциллограммами. Таким условиям отвечают только две функции: сигмоидальная (6.7) и гиперболическая (6.8) (рис. 6.10):

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + e^{-\delta/d}} \quad (6.7),$$

$$\lambda = \lambda_0(1 - \exp(-\delta/d)) \quad (6.8).$$



а



б

Рис. 6.10. Зависимости эффективной проводимости от толщины проводящего слоя, представленные в виде функций: а – сигмоидальная, б – гиперболическая

По данным видеонаблюдений, длительность фазы формирования и схлопывания газового пузыря составили $\sim 0.1 - 0.2$ с. Предполагая, что процессы протекют непрерывно, для их описания можно использовать периодические зависимости с характерной частотой $f=5-10$ Гц. Это позволит перейти к временным зависимостям.

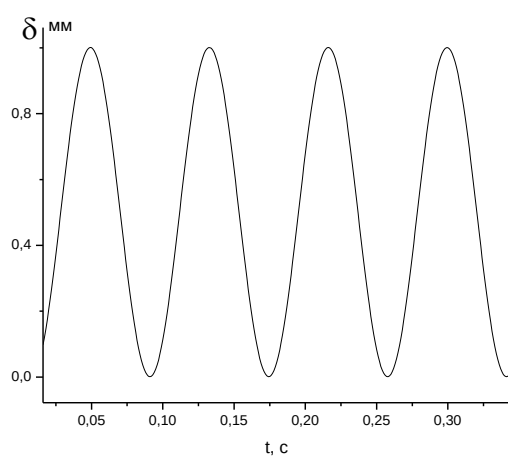
Выразив сопротивление (R) через $\lambda=f(\delta)$ и подставив в выражения для напряжения и тока, далее были рассчитаны зависимости $I=f(t)$ и $U=f(t)$ с использованием ПО Origin 7.5. Результаты расчета представлены в виде графиков (рис. 6.11-6.16).

$$I = \frac{\varepsilon_{общ}}{R_{\delta} + R_{я}} = \frac{\lambda \cdot \varepsilon_{общ}}{\lambda \cdot R_{\delta} + 1}, \quad (6.9)$$

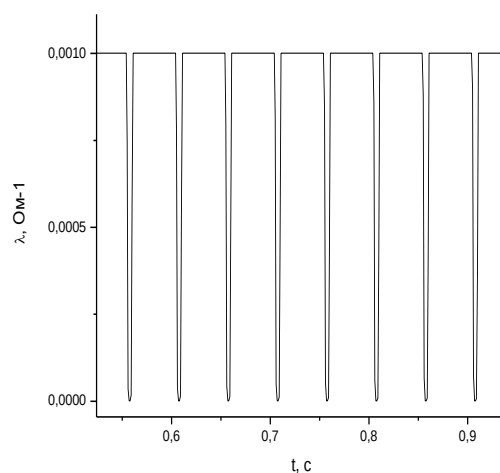
$I = \sin 2\pi f$, где f – характерная частота.

$$U_{я} = \varepsilon_{общ} - I \cdot R_{\delta} = \varepsilon_{общ} \left(1 - \frac{\lambda \cdot R_{\delta}}{\lambda \cdot R_{\delta} + 1} \right) \quad (6.10)$$

А) сигмоидальная зависимость

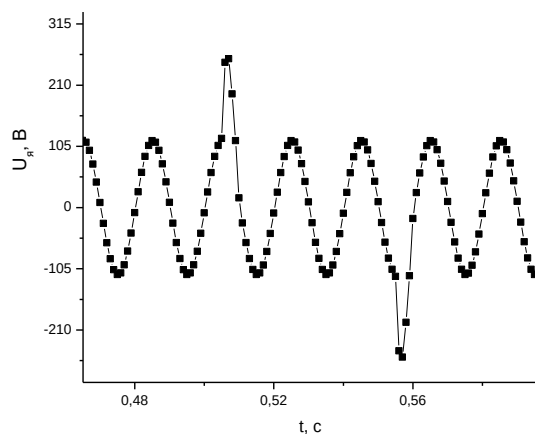


а

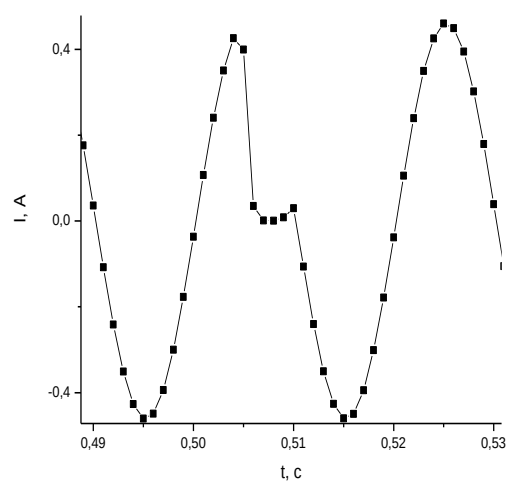


б

Рис. 6.11. Изменения толщины проводящего слоя (а) и проводимости раствора (б) во времени



а



б

Рис. 6.12. Временные изменения падения напряжения на ячейке (а) и тока разряда (б)

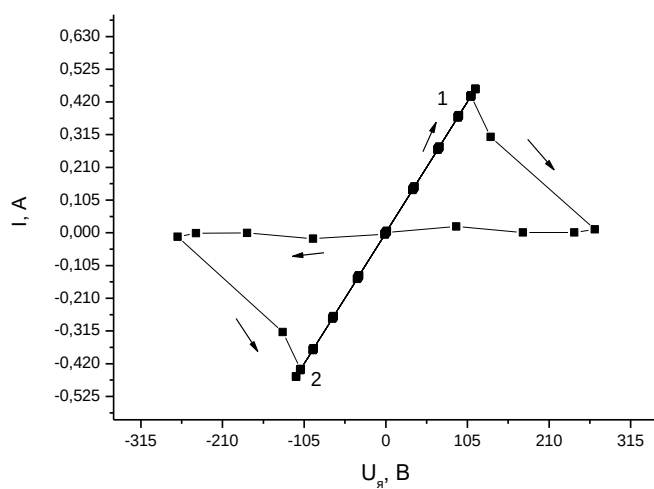
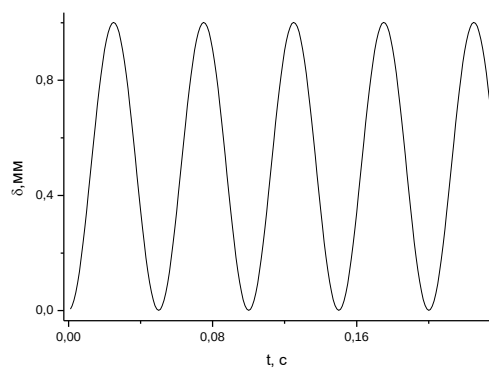
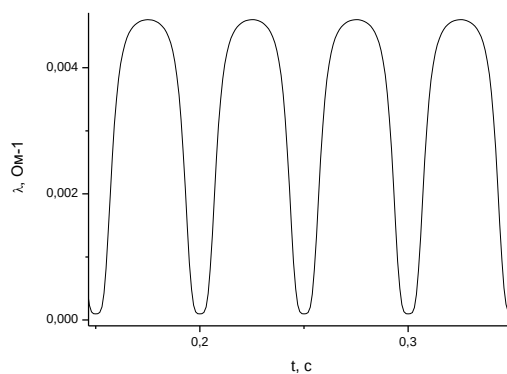


Рис. 6.13. Динамическая вольт-амперная характеристика разряда

Б) гиперболическая функция

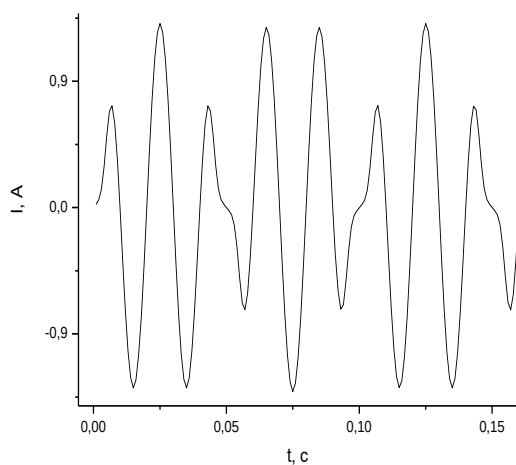


а

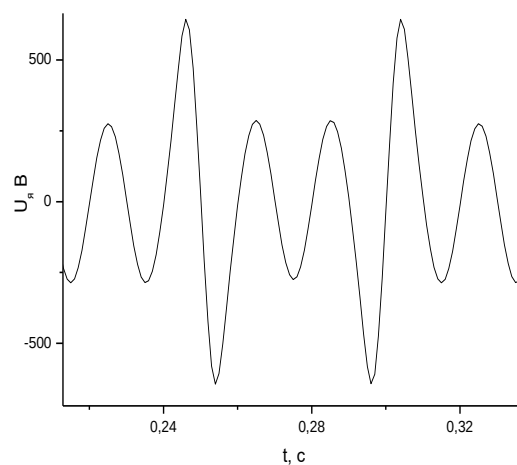


б

Рис. 6.14. Изменения толщины проводящего слоя (а) и проводимости раствора (б) во времени



а



б

Рис. 6.15. Временные изменения падения напряжения на ячейке (а) и тока разряда (б)

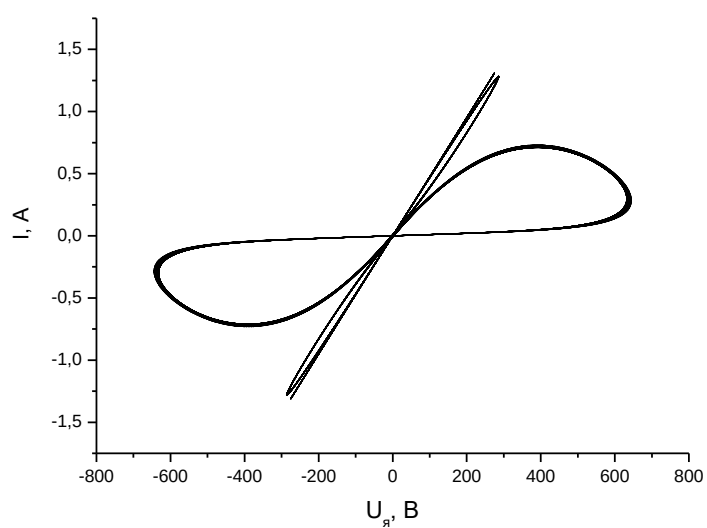


Рис. 6.16. Динамическая вольт-амперная характеристика разряда

Анализ полученных результатов показал, что зависимость $\lambda=f(\delta)$, описанная сигмоидальной функцией, позволяет получить полностью согласующиеся с экспериментальными результатами динамические характеристики тока и напряжения во времени (рис. 6.3). Зависимость, описанная гиперболической функцией, более сглажена, что приводит к тому, что переходы между состояниями системы (режимы горения разряда) происходят более «гладко» и длительно.

Эксперименты показали, что влияние свойств раствора на электрофизические параметры подводного разряда нелинейно. Это объясняется тем, что параметры разряда зависят от условий формирования и пробоя парового пузыря, которые определяются свойствами раствора. Это отличает данную систему от системы тлеющего разряда с жидким катодом, в которой влияние концентрации растворенной соли, а, следовательно, и проводимости раствора, практически линейно: увеличение концентрации растворенной соли приводит к падению потенциала на электродах [28, 397]. Данный эффект можно объяснить изменением функции распределения электронов по энергиям, скорости дрейфа электронов и их концентрацией [81-85, 397а].

6.2. Тлеющий (надводный) разряд

6.2.1. Распределение потенциала. Напряженность поля в положительном столбе разряда

Основными характеристиками тлеющего разряда являются скачок потенциала вблизи жидкого электрода (катодное/анодное падение потенциала) и напряженность поля. Для нахождения данных характеристик в тлеющем разряде необходимо провести измерения по распределению потенциала между электродами. По аналогии с измерениями, проводимыми в исследованиях тлеющего разряда при пониженном давлении с двумя металлическими электродами, это можно достигнуть двумя способами – зондовым методом и методом перемещающегося электрода. В первом случае в зону плазмы (в разрядную трубку) помещают тонкую металлическую проволочку, короткий неизолированный участок которой ориентирован перпендикулярно оси трубки. Этот металлический зонд перемещают между анодом и катодом, измеряя его потенциал относительно одного из электродов. В результате получают зависимость типа изображённой на рис. 6.17, из которой несложно найти катодное падение потенциала и наклон кривой в области положительного столба – напряжённость электрического поля в плазме.

Этот метод неприменим для нашего тлеющего разряда с жидким катодом, горящем при атмосферном давлении, по двум причинам. Первая: размещение и перемещение зонда технически сложно осуществить ввиду того, что размеры области такого разряда очень малы – диаметр не более 2-3 мм, а длина несколько миллиметров. Введение в эту область даже очень тонкой проволочки приведёт к искажению свойств газового разряда. Кроме того, как будет показано ниже, температура газа в этом разряде не менее 1500 К, что предъявляет достаточно жёсткие условия к зонду. Поэтому для изучения рассматриваемого разряда атмосферного давления применяют метод перемещающегося электрода. При этом в случае классического тлеющего разряда меняется лишь длина положительного столба без изменений свойств разряда [325]. С помощью микрометрического винта перемещают расположенный в газовой фазе анод. Таким образом, изменяя расстояние между потенциальным электродом и поверхностью раствора, получают зависимость напряжения, которое требуется для горения разряда, от расстояния между электродами. Предполагая, что с изменением длины положительного столба его свойства не меняются, из этих данных получают распределение потенциала в разряде. Измерения проводят поддерживая ток разряда постоянным.

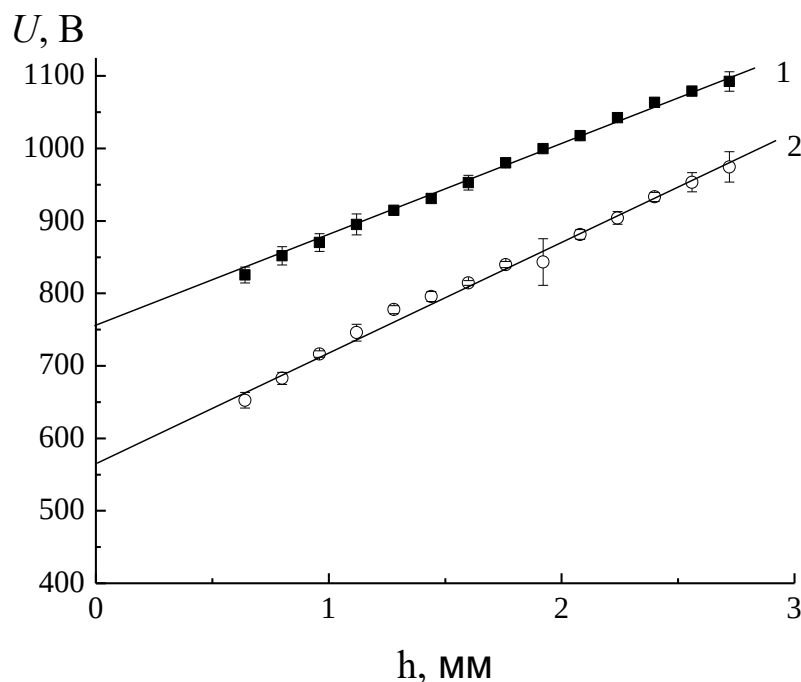


Рис. 6.17. Зависимость напряжения горения тлеющего разряда от межэлектродного расстояния при разных токах разряда: 10 (1) и 50 мА (2). Катод – раствор KMnO_4 с конц. $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л [319]

Во всех экспериментах распределение потенциала линейно. Как было упомянуто выше, наклон зависимости дает нам величину напряженности электрического поля, усредненной по всей длине положительного столба. Экспериментально было установлено, что электрическое поле постоянно в положительном столбе плазмы [8, 10, 11]. Напряженность поля в положительном столбе имеет тенденцию уменьшаться с ростом тока разряда, как и в случае разрядов с металлическими электродами при пониженных давлениях (рис. 6.18). Напряженность поля в положительном столбе варьируется от 330 В/см [9], до $(3-4) \cdot 10^3$ В/см [21]. Наши данные составили диапазон значений $(1-2) \cdot 10^3$ В/см, что вполне входит в диапазон исследованных систем. В области малых токов разряда заметно влияние растворенного вещества, или точнее кислотности раствора на значения напряженности поля. При токах $I > 25$ мА влияние состава раствора не прослеживается. Это может быть связано, как будет показано далее, с процессами переноса, как из раствора (неравновесное испарение), так и в раствор (химические частицы, формирующиеся в зоне плазмы).

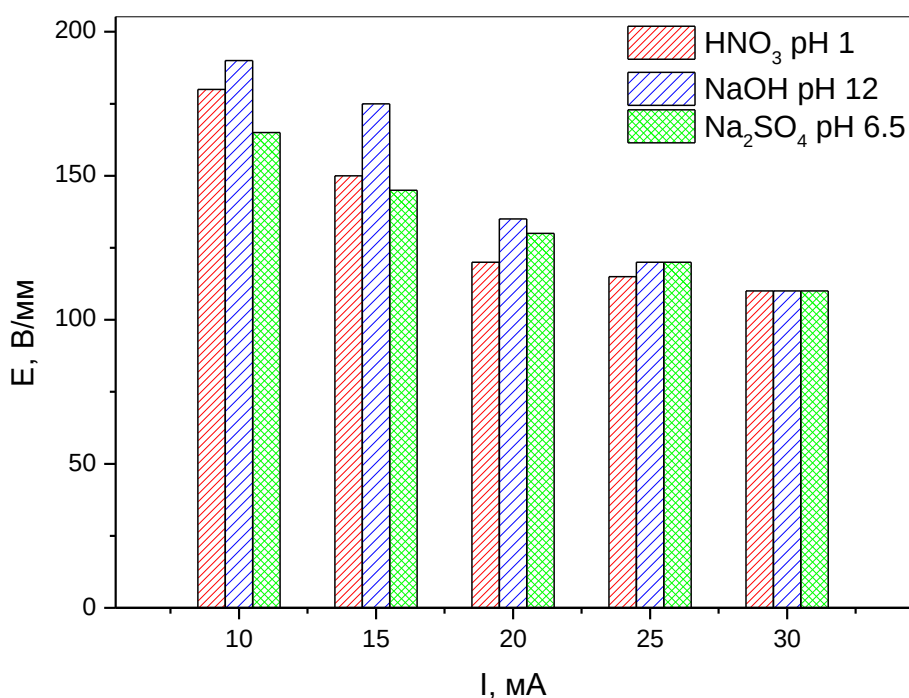


Рис. 6.18. Напряженность поля в зависимости от состава раствора и тока разряда (конц. Na₂SO₄ 0.05M)

6.2.2. Катодное падение потенциала

Экстраполяция данных зависимостей к нулевому межэлектродному расстоянию позволяет сделать оценки катодных падений потенциала. Данные приведены на рисунках 6.19-6.21. Как видно, прослеживается тенденция низких значений катодных падений потенциала в экспериментах с растворами хлоридов щелочных металлов при нейтральном значении начальной кислотности. В случае кислых или щелочных растворов в качестве жидких катодов регистрировались более высокие значения U_k . Если рассматривать свойства растворов, прослеживается прямая корреляция между электропроводностью растворов и значениями катодных падений в ряду LiCl<NaCl<KCl<RbCl (табл. 6.3) [343]. В случае сложных анионов (ферроцианидов, бихроматов и перманганатов) можно проследить обратную тенденцию, которая связана с протеканием химических процессов с участием этих анионов (см. главу 5). Согласно полученным данным влияние тока разряда на катодное падение потенциала слабое (рис. 6.20), но прослеживается комплексное влияние начальной кислотности раствора (рис. 6.21) [398]. Можно отметить область скачкообразного изменения значений, что связано с изменением вклада ионизации атомов металла в баланс зарядов. При добавлении раствора основания (MeOH), увеличивается

содержание катионов в растворе, также, увеличивается концентрация атомов металла в зоне плазмы за счет процессов переноса. Появление в зоне плазмы легко ионизируемого атома металла (энергия ионизации 1-4 эВ) по сравнению с молекулами воды (энергия ионизации ~10 эВ) или молекул плазмообразующего газа (азота и кислорода), облегчает режим горения разряда, тем самым меняя электрофизические параметры разряда.

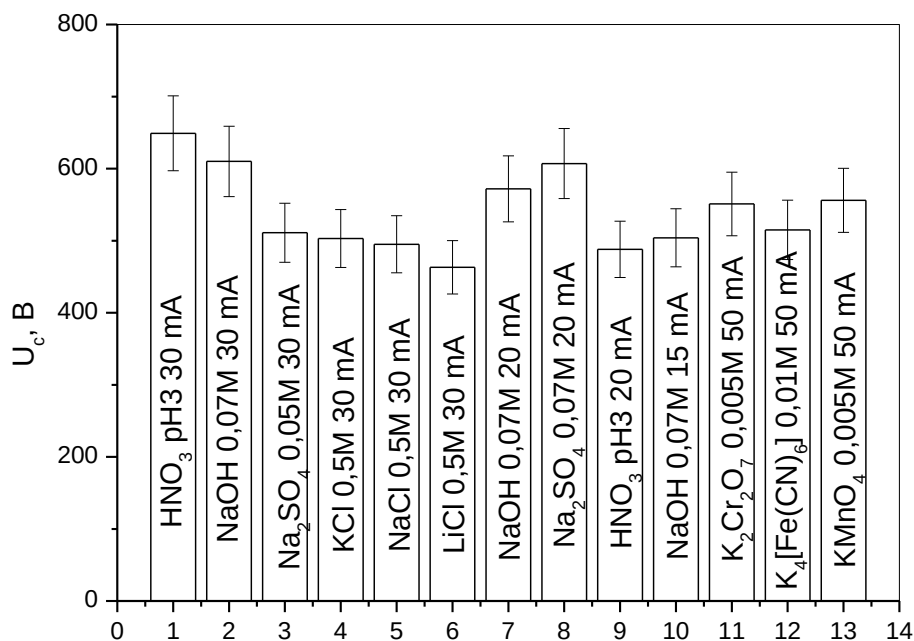


Рис. 6.19 Влияние состава раствора на значения катодных падений

Таблица 6.3 Влияние электропроводности растворов на значения катодных падений потенциала в ряду хлоридов щелочных металлов (I=30 мА, концентрация солей 0.5 моль/л)

Раствор	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
U _k , В	460	500	510	530
Электропроводность, мСм/см	31.0	43.3	57.7	62.6

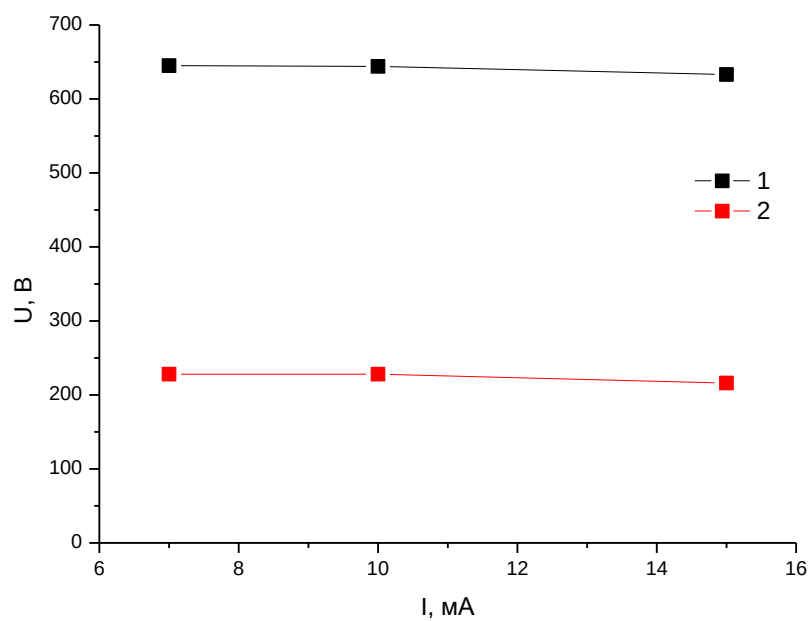


Рис. 6.20. Влияние тока разряда на скачки потенциала на границе плазма раствор при положительной (1) и отрицательной (2) полярностях металлического электрода в газовой фазе (жидкость – раствор AgNO_3 с конц. 10^{-2} М)

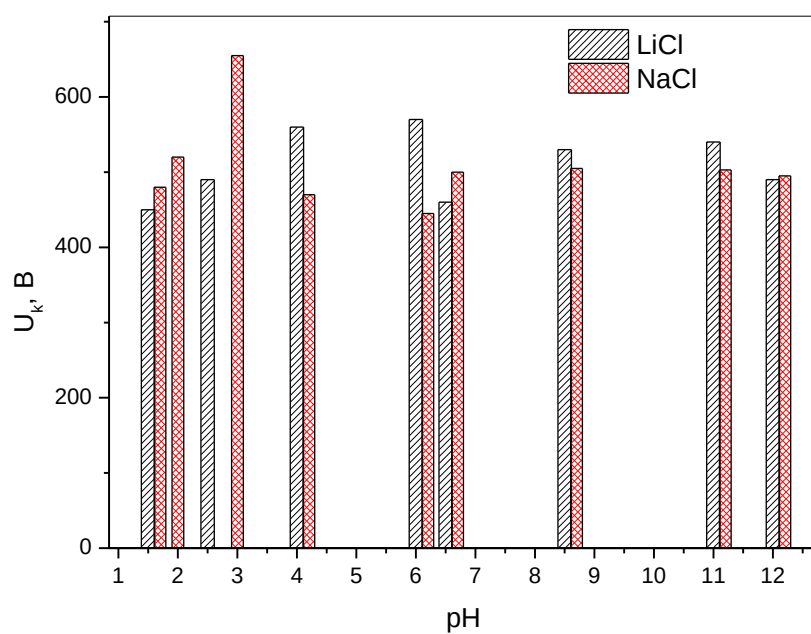


Рис. 6.21. Зависимость катодного падения потенциала от начальной pH растворов хлоридов лития и натрия. $I=30$ мА, концентрация солей 0.1 моль/л

Влияние кислотности среды на катодное падение потенциала венгерские ученые Церфалви и Мезеи связали с механизмом поддержания разряда, в котором важную роль играет ион H^+ [9]. Авторы высказали гипотезу о том, что если разряд возбуждается при атмосферном давлении и в зоне плазмы происходит большое количество столкновений частиц, то экспоненциальная связь между катодным падением потенциала и коэффициентом гамма-эмиссии не сохраняется.

По нашему мнению, несмотря на атмосферное давление и большое количество ионизационных процессов, происходящих в зоне разряда, это не отменяет экспоненциальную зависимость коэффициента γ и катодного падения потенциала, так как основную роль в тлеющем разряде играет катодная область. В этом случае интересен вопрос о размерах этой области.

6.2.3. Размеры катодной области

Разряд, устанавливающийся над поверхностью электролита при малых и средних токах даже при атмосферном давлении, относится к классу тлеющих разрядов, так как выполняются условия сохранения плотности тока (рис. 6.22), катодных падений потенциала (рис. 6.20) и значения катодных падений потенциала превышают падение потенциала в дуговых разрядах [399]. Это даёт принципиальную возможность применить к такому типу разряда подход, хорошо разработанный в случае тлеющих разрядов, горящих при пониженном давлении с металлическими электродами.

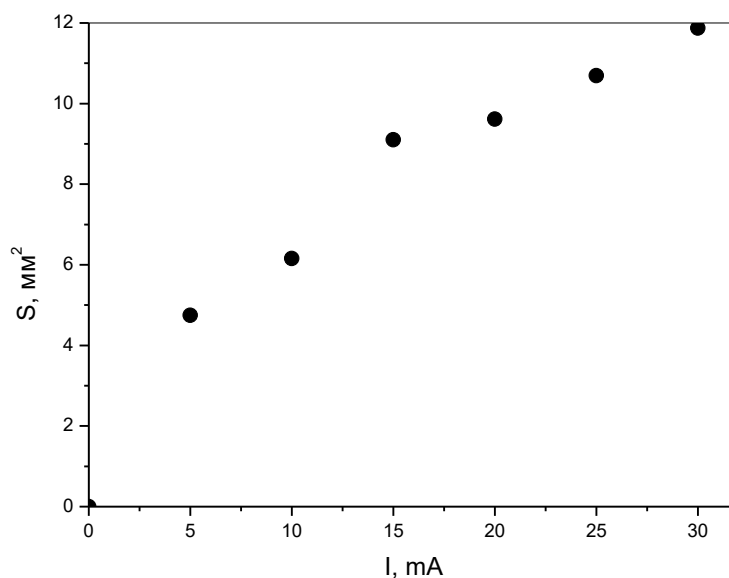


Рис. 6.22. Влияние тока разряда на площадь катодного пятна. Раствор 0.5M LiCl [345]

Было предположено, что для того, чтобы оценить значения коэффициентов эмиссии электронов из водных растворов можно использовать существующую классическую теорию катодной области тлеющего разряда и экспериментально определенные значения катодных падений потенциала. По нашему мнению, нет никаких ограничений на применение этой теории к условиям исследуемого нами тлеющего разряда. Как известно, катодное падение потенциала, которое необходимо для поддержания горения стационарного разряда, определяется двумя основными кинетическими параметрами – коэффициентом ионизации молекул газа через электронные удары (α) и коэффициентом электронной эмиссии (γ). В теории тлеющего разряда коэффициент γ определяется как число электронов, выбитых из катода в расчете на один падающий ион. Теория катодного падения потенциала связывает три основных параметра – катодное падение потенциала, коэффициенты γ и α – с плотностью тока разряда. При этом, согласно формализму теории, не делается никаких конкретных положений о природе катода. Проводится решение уравнение полного тока с использованием уравнения Пуассона и транспортных коэффициентов для заряженных частиц. Конечное выражение получается довольно громоздким, но выражение можно упростить только в одном случае. Этот случай – нормальный тлеющий разряд, когда катодное пятно имеет возможность «расползаться» по поверхности катода с увеличением тока разряда при сохранении плотности тока. Заключение о возможности рассмотрения тлеющего разряда с водным катодом как нормального тлеющего разряда, было сделано на основе исследований, проведенных авторами работ [19, 24]. По нашему мнению, при малых токах тлеющего разряда с жидким катодом мы имеем дело как раз с таким случаем. Поэтому мы применили к нашему разряду термин «нормальное» катодное падение потенциала (U_c). Выражение имеет следующий вид [350]:

$$U_c = \frac{3B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right), \quad (6.11)$$

где величины A , B – коэффициенты аппроксимации зависимости первого таунсендовского коэффициента ионизации от приведённой напряжённости поля (формула 6.12), а γ – искомый коэффициент электронной эмиссии.

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right). \quad (6.12)$$

Уравнение (6.11) позволяет сделать оценки коэффициентов γ по экспериментально определенным значениям катодных падений потенциала, в случае известного состава

ионизируемых молекул. В работах [24, 25] авторы сделали допущение, что ионизируемые молекулы это молекулы азота, кислорода (воздух) и паров воды. В случае паров воды и воздуха, отношение величин A/V близки и составляют 22.3 В и 24.3 В, соответственно (среднее значение 23.3 В) [400]. Следует также отметить, что такой подход будет некорректен при токах, превышающих $\sim 30 - 40$ мА, так как в этом случае из растворов солей щелочных металлов, в газовую фазу переносится большое количество легко ионизируемых атомов щелочных/щелочноземельных металлов (см. Глава 4). Оценки, проведенные на основе этого подхода, дали значения $10^{-4} - 10^{-3}$ (рис. 6.23). Значения коэффициентов γ эмиссии зависят от состава электролитного катода, что имеет прямую зависимость от значений катодных падений потенциала и электропроводности растворов.

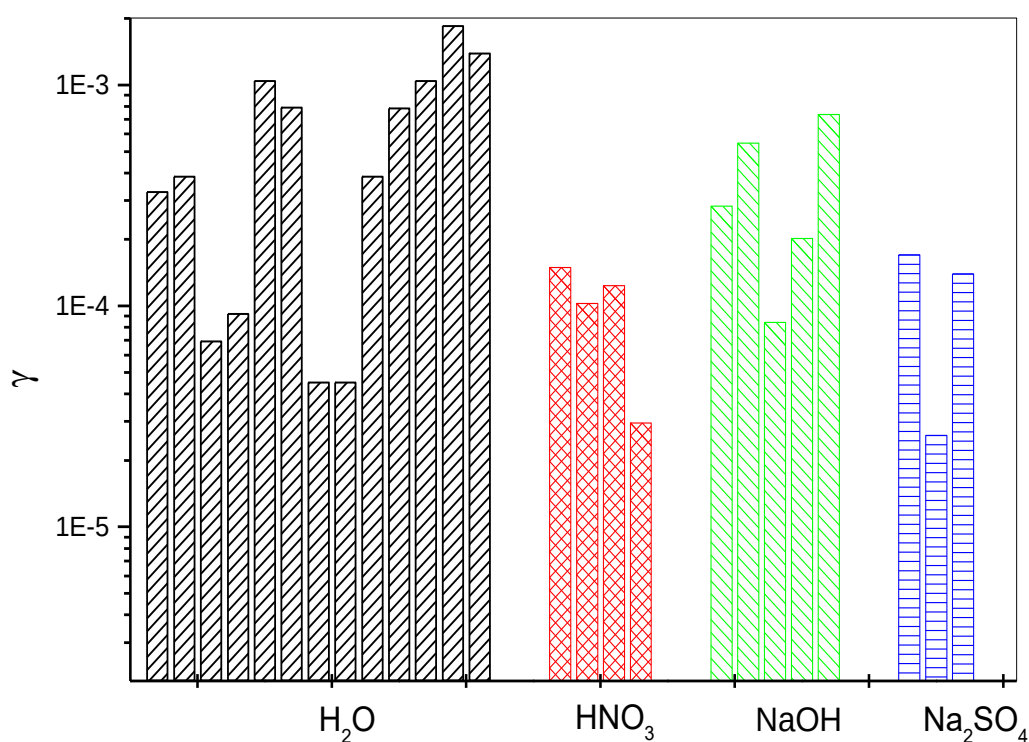


Рис. 6.23. Коэффициенты γ эмиссии из водных растворов при разных концентрациях растворенного вещества [343, 401]

Использование теории нормального тлеющего разряда в приближениях постоянства плотности тока и катодных падений потенциала позволяет провести анализ связи между коэффициентом γ эмиссии и размерами катодной области.

Согласно [402], длина катодной области тлеющего разряда d_n связана с коэффициентом эмиссии электронов (γ), таунсендовским коэффициентом ионизации (α) и давлением (p), соотношением вида:

$$pd_n = \frac{1}{\bar{\alpha}/p} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right). \quad (6.13)$$

Здесь $\bar{\alpha}$ – усреднённый по толщине катодной области первый таунсендовский коэффициент ионизации.

Преобразование выражения (6.13) дает:

$$d_n \approx \frac{1}{\bar{\alpha}} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right). \quad (6.14)$$

Решение этого уравнения мы провели графическим методом с использованием первого таунсендовского коэффициента ионизации паров воды [400], экстраполированного в область больших полей (рис. 6.24).

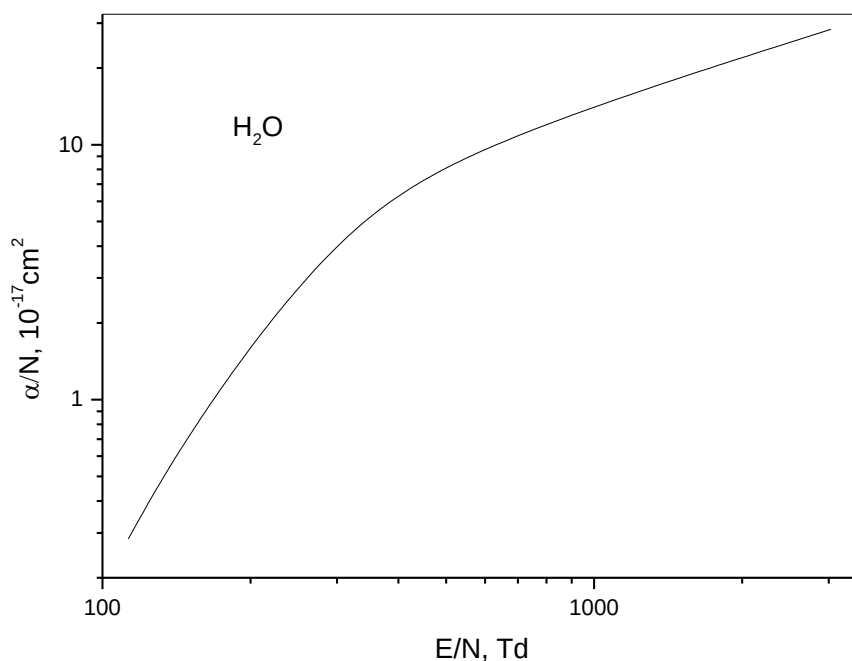


Рис. 6.24. Влияние приведенной напряженности поля на значения первого таунсендовского коэффициента ионизации паров воды (зависимость построена с использованием данных из [400])

В расчётах использовалось среднее значение катодного падения потенциала, определенному нами экспериментально ($U_k=500$ В), давление паров воды соответствует атмосферному ($z=1$ атм) и температура паров воды вблизи поверхности водного катода

$T=2000$ К [78]. Результаты расчётов представлены на рисунке 6.25. На наш взгляд, принципиальным результатом является существование двух решений при $\gamma > 10^{-4}$ и отсутствие решений при меньших значениях коэффициентов эмиссии. Наличие двух решений можно объяснить принципиальной возможностью существования двух форм разряда, различающихся структурой. Кроме того, отсюда следует, что, если коэффициент эмиссии уменьшится ниже критического значения, вследствие изменения химического состава раствора в процессе горения разряда, разряд погаснет. После погасания разряда релаксация химических свойств раствора вызовет его повторное зажигание. В итоге, это может вызвать появление релаксационных колебаний.

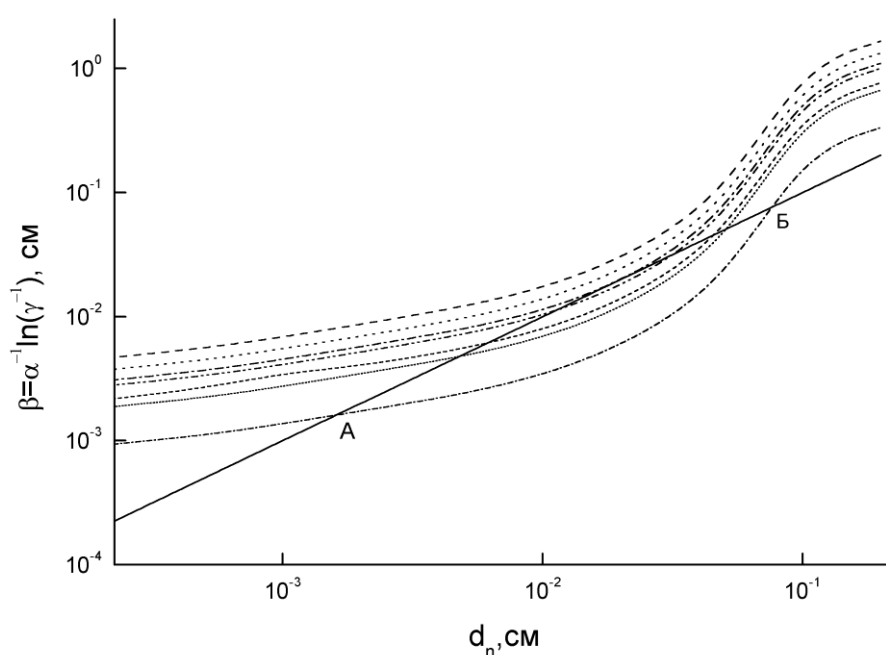


Рис. 6.25. Результаты решения уравнения (4.12) при значениях коэффициента γ - эмиссии, равных 10^{-1} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , 10^{-5} (снизу вверх) соответственно [401]

Устойчивость стационарного состояния катодной области

Из решения уравнения (4) вытекает существование стационарных состояний (точки А ($1.5 \cdot 10^{-3}$ см) и Б ($7.6 \cdot 10^{-2}$ см) на рис. 6.25), которые различаются своей устойчивостью. Убедиться в этом можно следующим образом. Пусть в состоянии, отвечающем точке А, произошла отрицательная флуктуация размера катодной области. При этом, величина β также уменьшается, в то же время оставаясь больше, чем длина объемного заряда, которая необходима для поддержания стационарного состояния. Система возвращается к исходному стационарному состоянию. Аналогичным образом при положительной

флуктуации размера катодной области величина β становится меньше, чем d_n . Это также приводит к возвращению системы в исходное состояние. В случае состояния, отвечающего точке B , отрицательная флуктуация размера катодной области вблизи этого состояния приведёт к уменьшению β ниже d_n , т.е. увеличит отклонение системы от стационарного состояния. В свою очередь положительная флуктуация вблизи этой точки увеличит расхождение между величинами β и d_n . Это также увеличит отклонение системы от стационарного состояния. Следовательно, стационарное состояние A является устойчивым, а состояние B – неустойчиво. Таким образом, условием устойчивости стационарного размера катодной области является:

$$\frac{d\beta}{dn} < 1. \quad (6.15)$$

Размеры катодной области составили $1.5 \cdot 10^{-3}$ см (т. А) и $7.6 \cdot 10^{-2}$ см (т. Б).

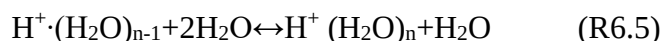
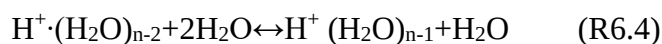
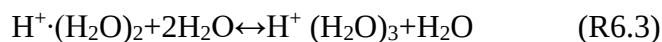
В работе [69] констатируется, что оптический метод измерения катодной области тлеющего разряда с жидким катодом дает величину 10^{-4} м. Принимая во внимание, что длина межэлектродного зазора в данной работе составляла 1-3.2 мм, то полученное значение кажется немного завышенным.

6.2.4. Режим движения ионов

Выяснить режим движения ионов в области катодного падения потенциала важно, так как он напрямую связан с оценками энергии ионов, бомбардирующих поверхность раствора. Для этого необходимо сравнить размер катодной области со значением средней длины свободного пробега ионов. Вследствие малого размера катодной области, ионный состав в ядре струи, вылетающей с поверхности катода, полностью состоит из паров воды. В этом случае первичным положительным ионом, который образуется в парах воды в результате электронных соударений, является H_2O^+ . Этот ион очень быстро вступает в реакции с молекулами воды, с образованием иона гидроксония и гидроксильного радикала:



Далее, к иону гидроксония последовательно присоединяются молекулы воды и формируются комплексные (кластерные) ионы состава $H^+ \cdot (H_2O)_n$ (реакции R6.2-R6.5):



Из-за высоких констант скоростей прямых и обратных реакций кластеризации, что в системе устанавливается распределение кластерных ионов, близкое к равновесному, даже при полном отсутствии термодинамического равновесия. И такое распределение может быть рассчитано термодинамическими методами [86]. При температуре в катодной области $T=2000$ К, в плазме паров воды основным ионом является $H^+ \cdot (H_2O)_2$. Это подтверждается данными экспериментальных исследований, которые показали, что максимальная концентрация приходится на ионы с $n=2-4$ [177].

Учитывая это, сделаем оценки средней длины свободного пробега ионов в парах воды на основе значений их подвижностей, воспользовавшись простейшим соотношением, связывающим длину свободного пробега, подвижность и среднюю скорость хаотического движения. В соответствии с [403, 404]:

$$\mu_+ \approx \frac{e\lambda_+}{M\bar{c}}. \quad (6.16)$$

Здесь μ_+ - подвижность положительных ионов, λ_+ - их длина свободного пробега, $\bar{c}$ - средняя скорость хаотического движения ионов, M - их масса.

Масса иона $H^+ \cdot (H_2O)_2$ равна $37 \cdot m_p = 37 \cdot 1.6726 \cdot 10^{-27}$ кг = $6.1886 \cdot 10^{-26}$ кг; $M/e = 3.8626 \cdot 10^{-7}$ кг/Кл. Для нахождения средней скорости хаотического движения ионов допустим, что ионы находятся в тепловом равновесии с молекулярным газом, имеющим в катодной области температуру 2000 К. При этом получаем:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.38062 \cdot 10^{-23} \cdot 2000}{6.1886 \cdot 10^{-26}}} = 1156.96 \text{ м/с}$$

Таким образом, значение длины свободного пробега ионов составит:

$$\lambda_+ = \frac{M}{e} \mu_+ \bar{c} = 3.8626 \cdot 10^{-7} \cdot 0.47 \cdot 10^3 \cdot \frac{300}{10^4} \cdot 1156.96 = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Учитывая условия, к которым относится приведенная выше подвижность положительных ионов в парах воды, окончательно получим:

$$\lambda_+ = 6.3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2000}{333 \cdot 760} \approx 4.98 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

Таким образом, учитывая, что на самом деле средняя скорость ионов в катодной области значительно превышает тепловую скорость молекул, запишем

$$\lambda_+ \approx 50 \text{ мкм.}$$

По данным, приведенным в [404], подвижность отрицательных ионов в парах воды в пределе нулевого поля при атмосферном давлении составляет $0.67 \text{ см}^2/\text{с}$. Для плотности газа, соответствующей температуре катодной области нашего разряда (~ 2000 К)

подвижность составит $0.67 \cdot \frac{2000}{300} = 4.47 \text{ см}^2/\text{с}$. Полагая подвижности положительных и отрицательных ионов одинаковыми, значение длины свободного пробега положительных ионов составит:

$$\lambda_+ = 3.8626 \cdot 10^{-7} \cdot 4.47 \cdot \frac{300}{10^4} \cdot 1156.96 = 5.99 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Эта величина близка к ранее полученной оценке. Вероятно, эти оценки длины свободного пробега ионов сильно занижены, поскольку энергия ионов, дрейфующих в очень сильном поле узкой катодной области, заведомо будет значительно выше средней энергии газа нейтральных молекул.

При движении ионов в сильных электрических полях необходимо учитывать полную скорость движения ионов. Согласно теории Ванье [405], при условии постоянства среднего времени свободного пробега, полную энергии иона, движущегося в больших полях, можно выразить следующей формулой:

$$\frac{mv_i^2}{2} = \left(\frac{mv_d^2}{2} + \frac{Mv_d^2}{2} \right) + \frac{3kT}{2} \quad (6.17)$$

Здесь m – масса иона, M – масса молекулы, v_d – дрейфовая скорость, v_i – полная средняя скорость иона. В правой части равенства первый член это энергия дрейфового движения иона, обусловленная полем; второй член это энергия хаотического движения, также обусловленная полем. При условии, что ионы движутся в газе, состоящем из нейтральных частиц того же рода, обусловленные полем энергии упорядоченного и хаотического движения равны между собой.

Оценки длины свободного пробега с учетом полной скорости движения ионов представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 Размер катодной области тлеющего разряда и длины свободного пробега ионов

Параметр	т. А	т. Б
d_n , см	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$
λ_T , см	$4.98 \cdot 10^{-3}$	
λ_E , см	$2.66 \cdot 10^{-3}$	

Таким образом, было установлено, что в катодной области, в условиях очень сильного поля режим движения ионов близок к свободному пролёту для устойчивого состояния в т. А. Для неустойчивого состояния в т. Б ионы движутся с соударениями.

Для проверки правильности утверждения о бесстолкновительном движении ионов в катодной области необходимо сравнить толщину катодной области с дебаевской длиной экранирования. Следует учитывать следующее условие. Как известно, если длина слоя порядка длины дебаевского экранирования, то процессами столкновения в этом слое можно пренебречь. Дебаевская длина экранирования выражается формулой:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi e^2 n_e}} \quad (6.18)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, T_e - температура электронов, n_e - концентрация электронов.

Температура электронов определялась с использованием ПО Bolsig+ [406], которое позволяет решить уравнение Больцмана на основании моделирования функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). При решении уравнения Больцмана использовали экспериментальные значения приведенной напряженности поля (E/N , где $N = \frac{P}{kT}$ – общее содержание частиц).

Концентрация электронов определялась по проводимости плазмы

$$n_e = \frac{j}{e \cdot V_D},$$

здесь j - плотность тока в положительном столбе, e - элементарный электрический заряд, V_D - скорость дрейфа. При расчетах использованы экспериментально полученные данные характеристик плазмы разряда атмосферного давления, горящего в воздухе над поверхностью жидкого катода. Температура электронов составляла 1.3 эВ. Таким образом, дебаевская длина экранирования составила $\lambda_D \approx 1.1 \times 10^{-3}$ см. Полученное значение сопоставимо со значением длины катодной области в т. А.

В работе Церфалви и Мезея [9] проводились теоретические оценки энергии ионов, с которой они бомбардируют поверхность водного раствора. Согласно их представлениям, результатом ионной бомбардировки является образование n возбужденных молекул воды, которые распадаются на $n_{\text{гидр}}$ и $nH\cdot$. Используя данные работы Бойля [407], которые показали, что для образования достаточного для детектирования количества гидратированных электронов требуется энергия 6.5 ± 0.1 эВ. Каждый положительный ион, проникающий в раствор, формирует x гидратированных электронов. Таким образом, формула для оценки энергии будет иметь вид:

$$E_{\text{ион}} = x \cdot 6.5$$

При условии, что в обратных реакциях участвует m первичных активных частиц, количество гидратированных электронов оценивается по формуле:

$$x = n + m$$

Авторы приводят оценку полного числа возбужденных молекул воды, которые образуются при ионной бомбардировке на основании соотношения констант скоростей химических реакций гидратированных электронов с протонами и гидроксил-радикалами. Соотношение констант скоростей этих реакций дает величину коэффициента ветвления при разложении ионов гидроксония H_3O^+ :

$$\frac{n}{m} = \frac{2.3}{3} = 0.77$$

Величина n была выведена из соотношений радиационных выходов пероксида водорода и кислорода на основании данных работы Хиклинга и Линакре [15] по исследованию тлеющего разряда с раствором сульфата железа (II) в качестве катода. Согласно этим данным $n=6$. Тогда полное количество возбужденных молекул на один положительный ион составит:

$$x = n + \frac{n}{0.77} = 13.8 \text{ и } E_{\text{ион}} = 90 \text{ эВ.}$$

Часть энергии, которая не расходуется на окислительные процессы, $(x - n) \cdot 6.5 = 51$ эВ, расходуется на нагрев.

В предложенном подходе есть некоторые разногласия. Вначале авторы за n принимают количество образовавшихся гидратированных электронов и атомов водорода, но впоследствии за количество $e_{\text{гидр}}$ принимается величина x . Далее авторы выводят численное значение n из данных по выходам кислорода и пероксида водорода, в образовании которых эти частицы, в основном, не участвуют. Количество возбужденных молекул очень сложно оценить из соотношения констант скоростей. Используя свой подход, авторы получают два значения энергии иона: энергия на образование гидратированных электронов и, как следует по логике авторов, атомов водорода и гидроксил-радикалов, и энергия на нагрев раствора. При этом авторы не уточняют, это две составляющие энергии положительного иона или это должны быть ионы с разными энергиями (по аналогии с функцией распределения электронов по энергиям). Все эти вопросы ставят под сомнение правильность предложенной оценки энергии положительных ионов. Более того, как будет показано ниже, полученная величина энергии положительного иона достаточна только для протекания химического процесса, но недостаточна для процессов массопереноса.

6.2.5. Механизмы γ -эмиссии

Как было показано в Главе 1, одним из основных условий поддержания разряда является эмиссия электронов из катода. Это можно рассматривать как частный случай процессов переноса заряженных частиц, но этот процесс влияет на режимы горения разряда, поэтому мы отнесли его к физическим характеристикам тлеющего разряда.

Согласно данным рис. 6.23, полученные нами значения коэффициентов эмиссии на 2-3 порядка величины меньше коэффициентов эмиссии электронов из металлических катодов в условиях тлеющего разряда низкого давления [400], и примерно в такой же степени меньше чем данные, приведенные в работе [9]. При этом находятся в хорошем согласии с более высокими значениями катодных падений потенциала вблизи поверхности водных растворов электролитов.

В качестве возможных механизмов электрононой эмиссии из водных растворов следует рассмотреть следующие:

1) Ионизация молекул растворителя (воды) или отрыв электронов от отрицательных ионов в растворе с последующим переходом в газовую фазу электрона; этот электрон должен обладать достаточно большой энергией, чтобы избежать процесса быстрой гидратации [30]. В соответствии с расчетами, выполненными в цитируемой работе, полученные нами значения коэффициентов эмиссии электронов могут быть достигнуты в результате протекания процесса ионизации молекул воды с инжектируемыми из зоны плазмы положительными ионами с энергиями меньше 100 эВ. При этом, отрыв электрона от эмитируемых анионов наиболее вероятен. Это подтверждается данными массопереноса (см. главу 4).

2) Эмиссия сольватированных электронов, являющаяся результатом соударений бомбардирующих катодное пятно положительных ионов. Авторы работы [30] справедливо отметили, что гидратированные электроны имеют малую подвижность и имеют малую вероятность самостоятельного выхода за пределы раствора. При этом, значение концентрации гидратированных электронов в области раствора под катодным пятном может быть весьма значительным. Однако, в недавних исследованиях было установлено, что эмитируемые электроны не успевают сольватироваться [408]. В этом случае рассматриваются электроны из верхних слоев воды, где вторичная электронная эмиссия происходит как результат комбинированных процессов ионизации молекул воды и последующего выхода электрона из зоны проводимости в плазму. Это позволяет предположить, что возможна эмиссия с участием гидратированных электронов под

действием положительных ионов, инжектируемых из плазмы. Фактически, процесс протекает в две стадии: 1) ионная бомбардировка, которая вызывает ионизацию молекул воды и приводит к формированию гидратированных электронов; 2) все та же бомбардировка ионами выбивает электроны из потенциальной ямы гидратной оболочки, при этом, электронам сообщается дополнительная энергия и, в конечном итоге, они переводятся в зону плазмы. Если реализуется такой двухступенчатый процесс, то коэффициент электронной эмиссии, а значит и катодное падение потенциала зависят от состава раствора и, прежде всего, от наличия ловушек гидратированных электронов. В экспериментах с использованием иона-ловушки $e_{гидр} (MnO_4^-)$, было установлено, что значение катодного падения увеличивается, по сравнению с дистиллированной водой (рис. 6.26). Это может объясняться тем, что гидратированные электроны принимают участие в формировании разряда и дают вклад в γ -эмиссию.

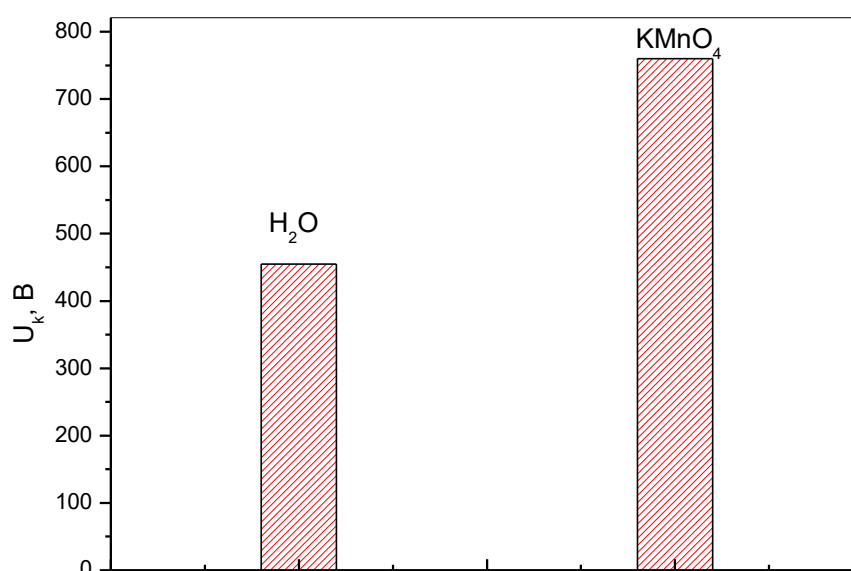
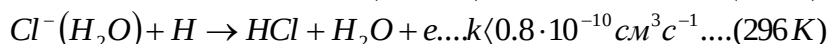
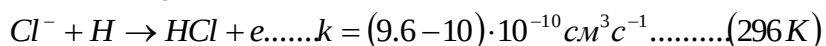
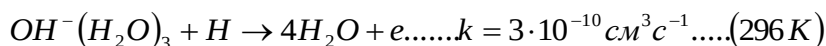
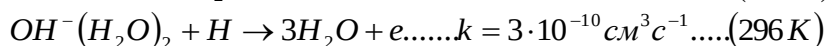


Рис. 6.26 Влияние иона ловушки на значение катодного падения потенциала

3) в качестве еще одного возможного механизма эмиссии электронов можно рассмотреть перенос в газовую фазу отрицательных ионов («распыление» растворенного вещества в виде отрицательных ионов), которые в результате очень быстрого ассоциативного процесса теряют электрон (процесс «обдирки»). Как показали данные, представленные выше (Глава 4), в процессе катодного распыления в зону плазмы переносятся не только нейтральные компоненты раствора, но и отрицательные ионы. В

условиях наших экспериментов, с растворами хлоридов щелочных/щелочноземельных металлов, основными отрицательными ионами являются ионы OH^- и Cl^- . Эти ионы в газовой фазе участвуют в процессе ассоциативного отрыва электрона в результате реакции с атомарным водородом [372]:



Таким образом, ассоциативный отрыв электрона от наиболее вероятных отрицательных ионов протекает в реакции взаимодействия с атомарным водородом с большой константой скорости $k \approx 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Данные реакции должны протекать на расстоянии от поверхности, которое много меньше толщины катодной области (для решений при $d_n = 1.5 \times 10^{-3} \text{ см}$ и $d_n = 7.6 \times 10^{-2} \text{ см}$). Значения линейной скорости распыляемого потока составляет в среднем $\sim 300 \text{ см/с}$ [355].

На основании этого можно оценить концентрацию атомарного водорода, которая необходима для «включения» данного механизма эмиссии электронов:

$$[H] \gg (\tau_{oe} k_{oe})^{-1}.$$

Из этого следует, что концентрация атомарного H, которая необходима для «работоспособности механизма», должна превышать 10^{13} см^{-3} . с целью нахождения значения концентрации атомов водорода в зоне плазмы изучаемого разряда было сделано две оценки: первая оценка основывается на экспериментальных данных исследований тлеющего разряда в парах H_2O при пониженном давлении; вторая – на термодинамических расчетах. Степень диссоциации паров воды в тлеющем разряде пониженного давления в зависимости от давления и тока разряда исследовалась В.Ю. Дубровиным [409]. При низких давлениях ($\sim 1 \text{ мм.рт.ст}$) степень диссоциации достигает очень больших величин и может приближаться к единице. Но с ростом давления степень диссоциации уменьшается. Экстраполяция данных работы [409] к значениям плотностей газа и плотностей тока разряда, реализуемым в условиях плазмы в контакте с жидкостью, дает оценку степени диссоциации $\sim 4 \cdot 10^{-3}$. Это соответствует концентрации атомарного водорода $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. С другой стороны, можно предположить, что в зоне плазмы существует термодинамическое равновесие диссоциации паров воды с температурой, близкой к найденной нами из спектральных измерений величине 1600 K (см. ниже). Тогда,

используя данные работы [410], степень диссоциации водяного пара при $p=1$ атм. и $T=1500$ К составит 10^{-4} . При этом, $[H^*] \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. На основании этого можно утверждать, что приведенные оценки сверху и снизу дают значения концентраций атомов водорода, которые удовлетворяют требованию быстрой обдирки электронов от основных отрицательных ионов, переходящих из раствора в зону плазмы. Это означает, что протекание данного механизма эмиссии электронов возможно.

Таким образом, эмиссия электронов с поверхности жидкого катода может реализовываться по трем выше рассмотренным механизмам (рис. 6.27). На данном этапе развития приборной базы сложно утверждать о том, какой механизм доминирует. Вероятно, эмиссия электронов протекает по трем механизмам одновременно.

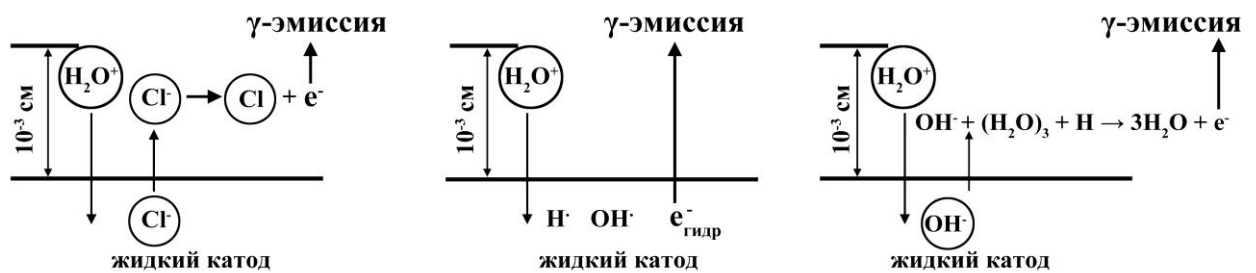


Рис. 6.27 Возможные механизмы поддержания горения тлеющего разряда с жидким катодом: *а* – эмиссия отрицательно заряженных анионов соли, *б* – электронная эмиссия, *в* – эмиссия гидроксил-ионов

6.2.6. Параметры плазмы: концентрация электронов, колебательная и вращательная температуры

Концентрация электронов оценивалась по проводимости плазмы.

$$j = e \cdot V_D \cdot n_e,$$

где e – элементарный заряд, V_D – скорость дрейфа электронов в плазме, значение которой дает решение уравнения Больцмана с использованием программы BOLSIG+ [406].

Для тлеющего разряда с металлическим анодом и жидким катодом значения составили $(3.5 \pm 0.4) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, в то время как для разряда с металлическим катодом и жидким анодом $n_e = (5.8 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Полученные значения хорошо согласуются с представленными ранее данными, и с оценками на основе зондовых измерений (см. Глава 1, раздел 1.5).

Для тлеющего разряда с жидким катодом или анодом при атмосферном давлении эмиссионный спектр в УФ области довольно богат (рис. 6.28). В спектре присутствуют

полосы γ -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 ($C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$) с пиками при 337 нм, 357 нм, и 375-380 нм, а также первой отрицательной системы N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) при 391 нм и 427 нм. В спектре также присутствуют резонансные линии меди при 324.75 нм и 327.39 нм. Это свидетельствует, скорее всего, о термическом распылении металлического электрода в процессе горения разряда.

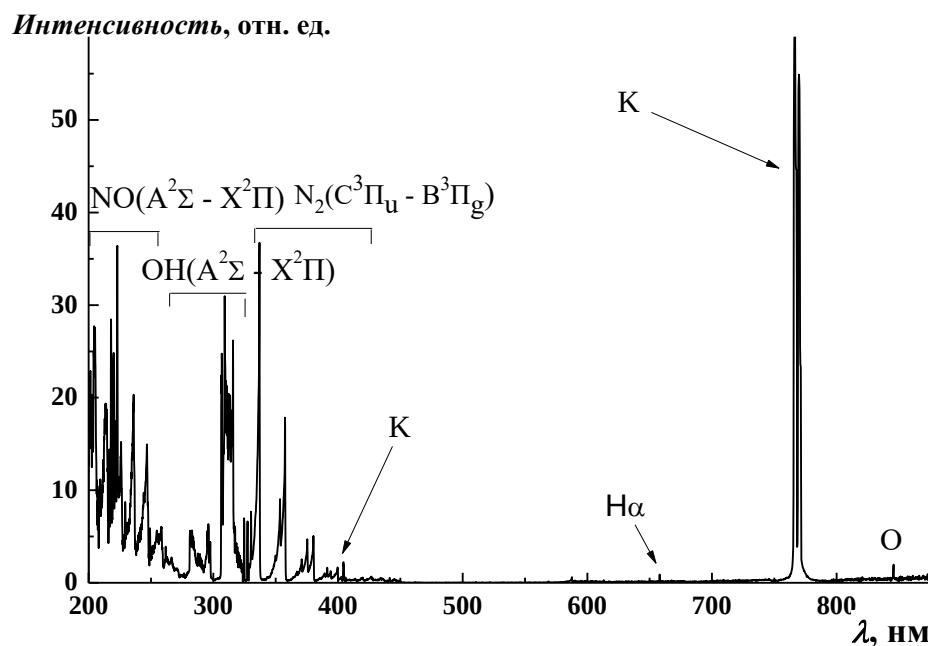


Рис. 6.28. Спектр излучения тлеющего разряда с жидким катодом (раствор 0.1 М KCl, $I=30$ мА)

Полный эмиссионный спектр диафрагменного разряда представлен на рис. 6.29. В спектре присутствуют линии атомарного O ($\lambda=777$ нм), Бальмеровские линии водорода H_α ($\lambda=656$ нм), H_β ($\lambda=486$ нм). Также в спектре присутствуют полосы OH радикалов в области 250-400 нм. В отличие от тлеющего разряда, горящего над поверхностью жидкости, в эмиссионном спектре отсутствуют линии и полосы, относящиеся к азоту и его оксидам. Это очевидно, так как зона плазмы не контактирует с воздухом.

В спектре присутствуют некоторые линии, относящиеся к материалу электрода – линии атомарного молибдена, что также свидетельствует о распылении материала электрода.

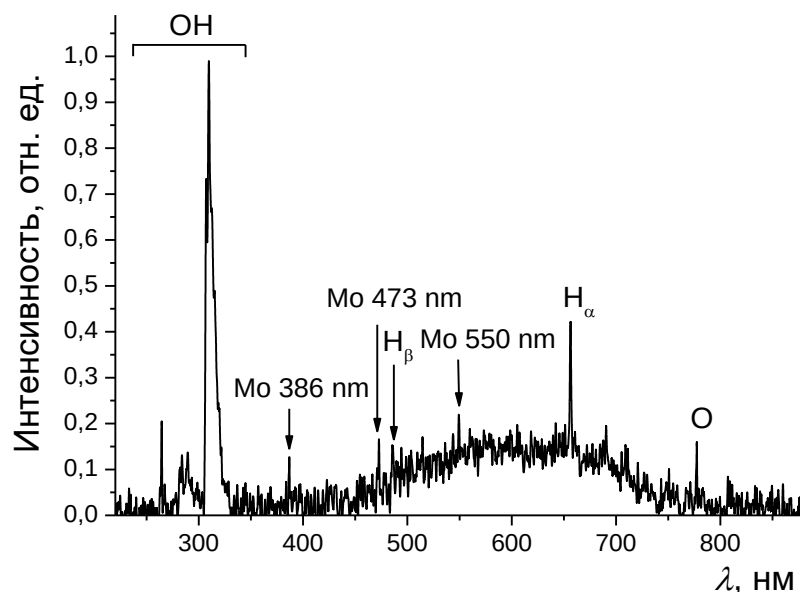


Рис. 6.29 Эмиссионный спектр диафрагменного разряда на примере дистиллированной воды, электроды выполнены из молибдена (ток разряда 50 мА)

Анализ эмиссионного спектра позволяет провести вычисления колебательных и вращательных температур в зоне плазмы. В экспериментах с тлеющим разрядом вычисления проводили по полосам $N_2(C^3\Pi_u)$, а в экспериментах с подводным разрядом — по полосе $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$. Результаты вычислений представлены в таблице 6.6.

Таблица 4.6 Колебательная и вращательная температуры системы плазма-раствор

Тип разряда	$T_{кол}, K$	$T_{вращ}, K$
Анод в газовой фазе	3500 ± 200	1620 ± 70
Катод в газовой фазе	3200 ± 200	1590 ± 100
Диафрагменный	4000 ± 300	2200 ± 100

Принимая во внимание, что значения температур, оцененные по полосам гидроксил-радикалов, всегда выше, вследствие проявления остаточной химической энергии от реакции образования молекулы в плазме [75], то можно утверждать, что значения вращательных и колебательных температуры приблизительно одинаковы для

надводных и подводных разрядов. Различия в значениях колебательной и вращательной температур свидетельствуют о неравновесном характере плазмы.

6.3. Каналы распределения энергии в плазменно-растворных системах

При протекании электрического тока через проводник (газ, жидкость, твердое тело) происходит его нагрев – Джоулев нагрев. Повышение температуры раствора приводит к росту скорости протекания химических процессов. Но возникает вопрос, вся ли вложенная энергия (мощность) расходуется на нагрев? В условиях тлеющего разряда, как будет показано ниже, происходит неравновесное испарение. Оно может быть следствием нагрева раствора, а может быть результатом ионной бомбардировки поверхности жидкого электрода. В условиях подводного разряда, как было показано ранее, формируется парогазовый пузырь, что также может быть результатом нагрева раствора, а может быть следствием газовыделения на электроде (приэлектродные процессы при электролизе). Также, всегда присутствует канал расхода энергии в виде тепловых равновесных потерь (в приближении закона Фурье).

Для анализа каналов распределения энергии в разряде были построены зависимости изменения температуры раствора от времени горения разряда и после его выключения (рис. 6.30). Зависимость температуры раствора от времени является решением уравнения теплового баланса [411]:

$$c \cdot m \frac{dT}{dt} = \sum P_i + \sum P_j \quad (6.18)$$

где c – удельная теплоемкость, m – масса раствора, $\sum P_i$ – мощность тепловых источников, нагревающих раствор, $\sum P_j$ – мощность тепловых стоков.

Мощность тепловых стоков определялась по начальным участками кривых охлаждения. При достижении стационарной температуры сумма мощности тепловых источников будет равна сумме мощности тепловых стоков ($\sum P_i = \sum P_j$), а мощность тепловых стоков можно найти по начальной скорости охлаждения раствора после выключения разряда.

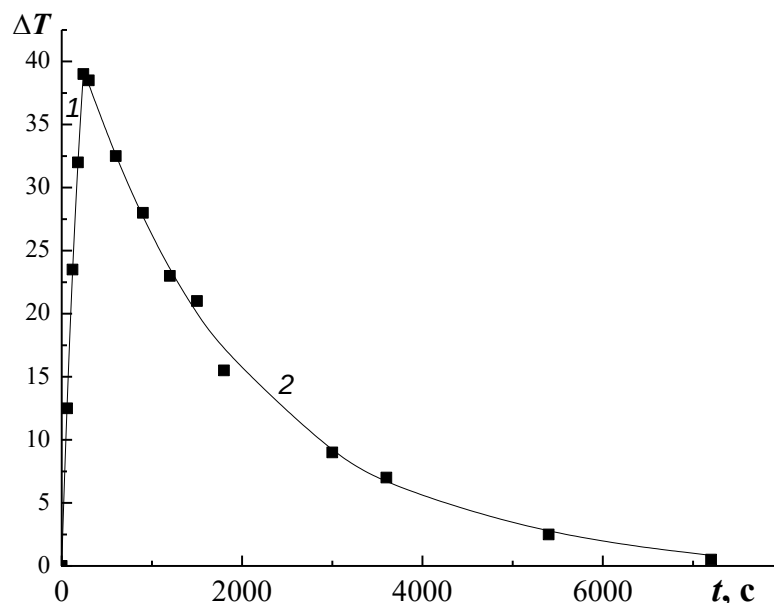


Рис. 6.30. Кинетика изменения температуры раствора в процессе горения диафрагменного разряда (кривая 1) и после его выключения (кривая 2) [320]

Мощность, необходимую на парообразование в области диафрагмы, нами была оценена исходя из предположений, что диаметр образовавшегося пузырька пара равен диаметру диафрагмы, а количество образовавшихся пузырьков соответствует число микроразрядов, возникающих за 1 секунду в нашей системе, тогда:

$$P_b = \frac{QN}{t} = \frac{(Q_h + Q_v)N}{t} = \frac{(c \cdot m_w(T - T_s) + r \cdot m_w)N}{t} \quad (6.19)$$

где r – удельная теплота парообразования, N – число микроразрядов в секунду, T_s – температура кипения воды, T – средняя температура раствора, m_w – масса воды, необходимая для образования пузырька пара, Q_h и Q_v – теплота нагрева и теплота парообразования воды.

Масса воды оценивается исходя из уравнения:

$$m_w = \rho \cdot V = \rho \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{1}{6} \pi \rho d^3 \quad (6.20)$$

где ρ плотность воды, d диаметр пузырька.

Известно, что плотность воды зависит от давления. В работе [412] исследовали развитие электрического разряда в пузыре, который формируется при локальной температуре близкой к точке кипения. Пробой парогазового пузыря инициирует генерацию ударной волны высокой амплитуды. Авторы установили, что значение

давления зависит от напряжения пробоя и имеет нелинейный характер. Интерполяция наших значений к данным работы дали значение 10 бар. В таких условиях плотность воды/пара уменьшается на 7% от значения при нормальных условиях. Более того, при данном значении давления температура кипения воды увеличивается до 180°C. Все это учитывалось при вычислениях.

В переходных условиях диаметр пузырька является функцией времени и выражение (6.20) запишется как:

$$m = \frac{1}{6} \pi \rho \left(\int_0^t d(t) dt \right)^3$$

Для условий предпробоя мы брали значение d равное диаметру диафрагмы ($d=2$ мм), а масса воды рассчитывалась по формуле (6.20).

Наши расчеты показали, что более чем 55% вложенной энергии расходуется на нагрев раствора (таблица 6.7). Полученные результаты хорошо согласуются с данными других работ [413, 414], в которых было установлено, что 52-63% вложенной энергии подводного искрового разряда расходуется на нагрев жидкости. По нашим данным, часть энергии распределяется между генерацией звуковых волн (в том числе и ультразвука), энергии излучения и иницированием химических реакций. Эта часть составляет около 31%. Авторы работы [414] установили, что около 39-45% энергии разряда распределяется между излучением, химическими эффектами и ультразвуковыми волнами. К сожалению, у нас нет технической возможности проводить измерения энергии излучения и акустических волн. На базе опубликованных данных около 2% энергии превращается в энергию излучения [415, 416], 2.3-5.6% энергии может переходить в энергию звуковых волн [414, 417]. Таким образом, 23% может расходоваться на химические процессы в растворах.

В экспериментах с тлеющим и скользящим разрядами, было установлено, что более 55% расходуется на нагрев раствора и 10% на тепловые потери [354]. Остальная доля (менее 35%) идет на формирование струи, нагрев газа и химические процессы.

В другой работе авторы выяснили, что вклад в нагрев раствора ионной бомбардировки поверхности больше (65%), чем плазма (нагретый газ) (30%) [344, 344a].

Таблица 6.7 Каналы распределения энергии диафрагменного разряда [320]

Вложенная энергия		Каналы расходования энергии		
$E = \int i(t) \cdot U(t) dt$	48 кДж	Увеличение температуры раствора	27.73±1.56 кДж	57.8%
		Тепловые потери Фурье	4.89±0.5 кДж	10.2%
		Формирование газового пузыря у диафрагмы	0.52±0.04 кДж	1.1%
		Генерирование звуковой волны	14.86 кДж	2.3-5.6%
		Энергия излучения (УФ, видимое излучение)		2%
		Инициирование химических реакций		23.3-26.6%

Схематично, каналы распределения энергии, в моделях тлеющего и диафрагменного разрядов, можно представить следующим образом (рис. 6.31).

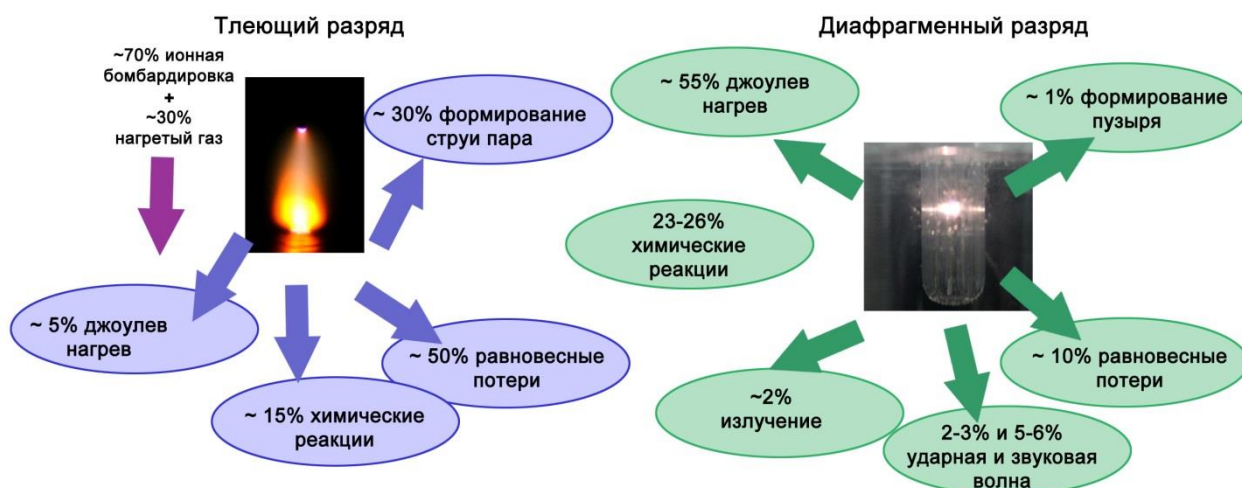


Рис. 6.31. Каналы распределения вложенной энергии в системах газоразрядная плазма – раствор

Анализ электрофизических характеристик подводного разряда позволил предложить динамическую модель, включающую три формы горения разряда и нелинейную зависимость параметров плазмы от свойств раствора. В отличие от подводной плазмы, модель тлеющего разряда показывает прямую зависимость электрофизических характеристик разряда от физико-химических свойств водных растворов. Различия в значениях колебательной и вращательной температур, свидетельствуют о неравновесном характере плазмы в системах плазма-раствор. В рамках модели тлеющего разряда установлено, что значения катодных падений потенциала находятся в прямой зависимости от электропроводности растворов в ряду

$\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{RbCl}$. В случае многоатомных анионов, корреляция не найдена, что вызвано протеканием окислительно-восстановительных процессов. Влияние начальной рН растворов на электрофизические характеристики тлеющего разряда имеет комплексный характер. Это связано с наличием области значений кислотности, в которой скачкообразно меняются свойства разряда, которое связано с изменением вклада ионизации атомов металла в баланс зарядов. С применением теории нормального тлеющего разряда, с учетом значений катодных падений потенциала и постоянства плотности тока, проведены оценки коэффициентов вторичной электронной эмиссии (γ -эмиссии), что позволило впервые получить данные о размерах катодной области и провести анализ механизмов γ -эмиссии, режимов движения ионов в катодной области и каналов распределения вложенной энергии. Показано, что устойчивое горение разряда наблюдается при величинах коэффициентов γ в диапазоне (10^{-4} - 10^{-3}). Рассмотрены каналы расходования вложенной энергии в системе подводного диафрагменного разряда. Установлено, что более 55% расходуется на нагрев раствора и это согласуется с данными для тлеющего разряда. Доля энергии, расходуемой на химические процессы в жидкой фазе, составляет 23-26%.

ГЛАВА 7 ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ

На основе полученных данных о кинетике неравновесного испарения и генерации химически активных частиц с привлечением предложенных механизмов переноса компонентов раствора разработаны некоторые направления применимости плазменно-растворных систем.

7.1. Кинетика и механизм неравновесного массопереноса

7.1.1. Синтез наноструктур

Как было показано в главе 1, синтез наноструктур в жидкой фазе из их прекурсоров является наиболее распространенным методом синтеза наночастиц с использованием плазмы. Отдельное место в исследованиях занимает получение более чистого продукта, полученного из металлических стержней, в качестве прекурсоров, с использованием плазменных струй и дугового разряда, как в воде, так и в газовой фазе. В своих исследованиях мы использовали тлеющий разряд с металлическим анодом в газовой фазе и водным катодом.

При горении тлеющего разряда с металлическим анодом в виде молибденовой проволоки и водным катодом наблюдалось образование бело-желтого налета на аноде (рис. 7.1) [418-419]. Оксид начинает расти на поверхности анода после 1 минуты горения разряда. Зона роста кристаллов расположена на расстоянии 2-3 мм выше самого кончика электрода и занимает в длину – 2-3 мм. Аналогичное расположение зоны роста кристаллов оксида детектировалось при горении дугового разряда между двумя молибденовыми электродами в работе [420].

Анализ видеосъемки показал, что образующиеся кристаллы осаждаются поверх ранее осажденных. Форма образования, со временем горения разряда, напоминает «абажур» (рис. 7.1f), который может опасть, тем самым уменьшая количество образованного оксида (рис. 7.1g).

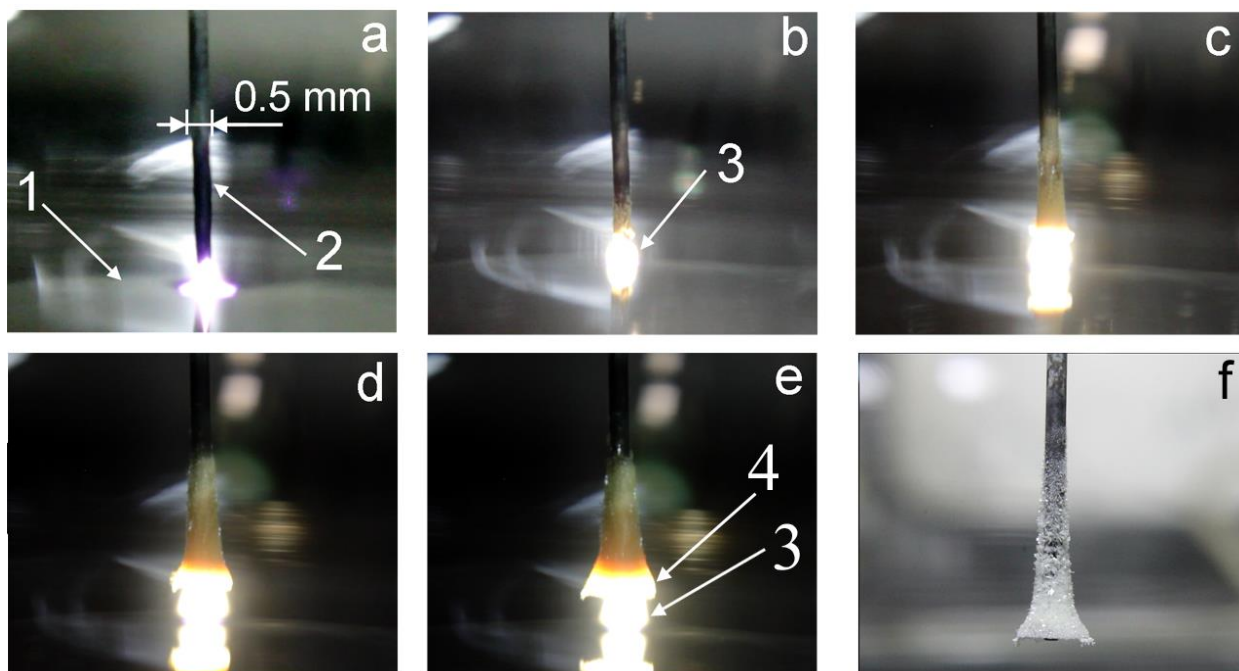


Рис. 7.1 Внешний вид разряда в процессе формирования осадка на аноде: а) 10 с; б) 70 с; в) 360 с; д) 480 с; е) 720 с, ф) после выключения разряда. Обозначено: 1 – поверхность жидкого катода, 2 – молибденовый анод, 3 – разряд, 4 – образующийся осадок [418, 419]

Для определения условий роста оксида молибдена, эксперименты проводились в разных атмосферах. Аргон был выбран в качестве инертного газа, так как имеется ряд публикаций по синтезу оксидов молибдена в атмосфере аргона при горении радиочастотной плазмы [422-425]. В наших экспериментах образование оксида не наблюдалось, даже при длительном горении разряда (35 минут). Эксперименты, проведенные при потоке воздуха также дали отрицательный результат. Полученные результаты немного противоречат данным работ [423, 426], в которых было найдено, что увеличение скорости продува Ar с добавками кислорода (2%) приводит к созданию условий синтеза MoO_3 с меньшим размером частиц, в то время как при малых скоростях потока газа образуется MoO_2 или смесь MoO_2 и MoO_3 . С другой стороны, в работах [421, 422, 426] эксперименты проводились с потоками газа в диапазоне 0,005-0,04 л/мин, а в наших экспериментах скорость потока была 1 л/мин, что является слишком большой для синтеза и отложения оксида молибдена. В наших экспериментах с потоком воздуха образование оксида не происходит, так как поток воздуха уменьшает температуру газа и сдувает испаренную воду.

На основании этого было предположено, что водяной пар является критическим параметром для образования оксида молибдена в наших условиях. Экспериментальные наблюдения показали, что образование оксида происходит при токах разряда

превышающих 50 мА. Было высказано предположение, что это связано со скоростью испарения воды. Ранее было установлено, что горение тлеющего разряда приводит к испарению раствора и неравновесному переносу его компонентов уже при токах выше 10 мА (см. главу 5). Было показано (см. раздел 4.2), что скорость неравновесного испарения при токе разряда 60 мА может составлять диапазон от 0.1-0.15 г/мин, а при 70 мА значения составляют диапазон 0.15-0.2 г/мин. Следовательно, оксид молибдена начинает образовываться при скорости испарения воды больше чем 0.15 г/мин, т.е. при кластерном механизме переноса.

Был предложен механизм образования оксида молибдена. Оценки катодных и анодных падений потенциала в случае тлеющего разряда с жидким катодом показали, что значения составляют около 600 В и 5-8 В соответственно. С физической точки зрения невозможно распыление металлического анода электронами с энергией порядка анодных значений. С другой стороны, экспериментальные результаты оценок температуры анода показали, что температура кончика анода после 1 минуты горения разряда составляет $>160^{\circ}\text{C}$ (рис. 7.2). Этого более чем достаточно для начала процесса окисления молибдена, так как термический синтез оксида молибдена протекает в диапазоне температур 80°C – 120°C (без плазмы) [427-429]. Оксид образуется на кончике анода в потоке паров воды, а затем, при повышении температуры, испаряется в газовую фазу.

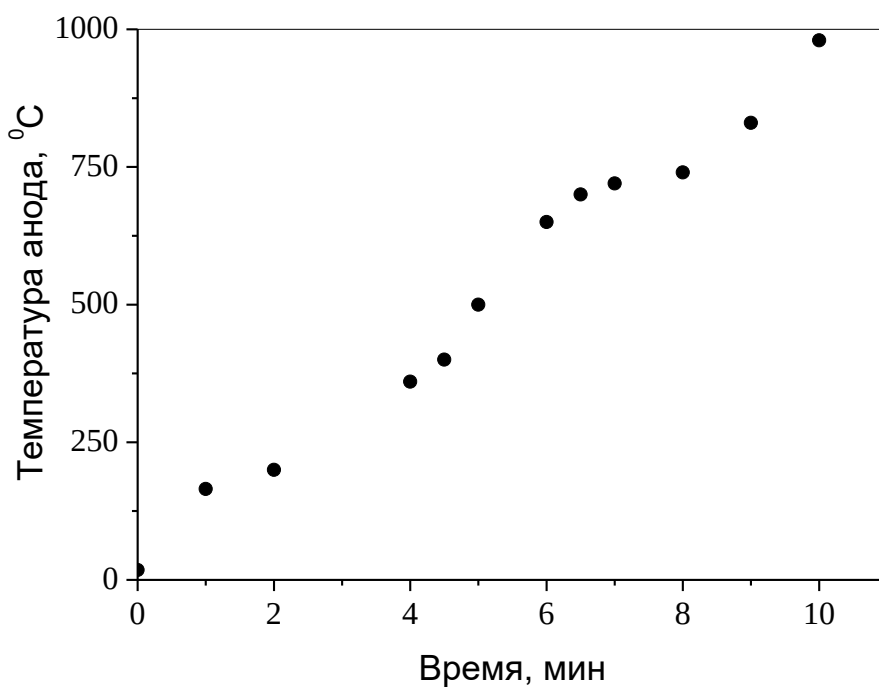


Рис. 7.2 Температура анода в процессе горения тлеющего разряда ($I=70$ мА) [419]

Морфология поверхности изучалась при помощи электронной сканирующей микроскопии. На рис. 7.3 представлена микрофотография порошка. Ясно видна 2D слоистая структура, которая относится к стабильной фазе α - MoO_3 . Энергодисперсионный анализ показал присутствие пиков, относящихся только к молибдену и кислороду в соотношении 1:2.97. Это полностью совпадает с номинальным составом триоксида молибдена.

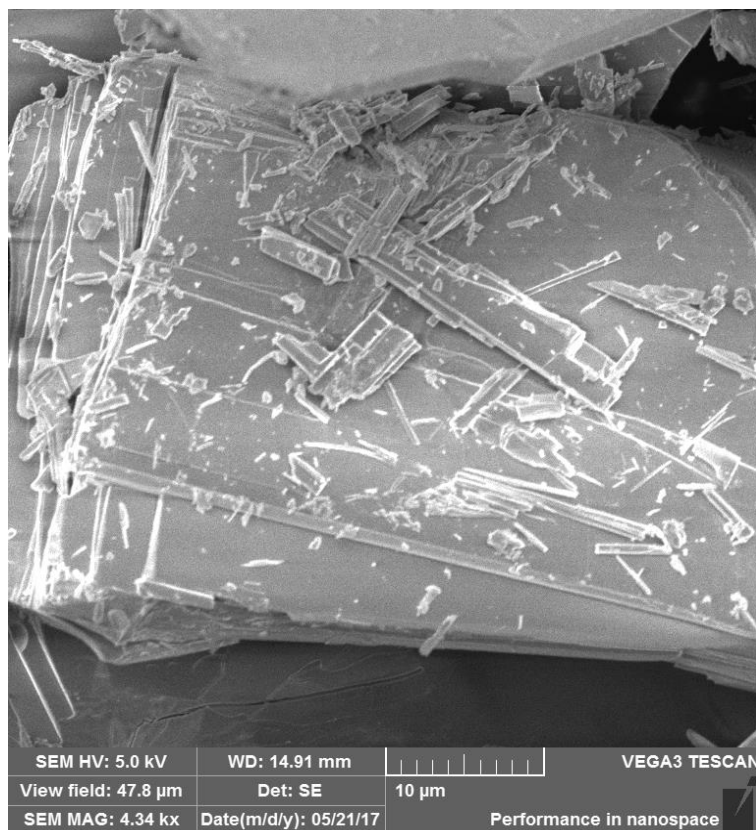


Рис. 7.3 СЭМ микрофотография синтезированного MoO_3

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных образцов исследовали с использованием рентгенофазного анализа. На рис. 7.4 представлена рентгенограмма образца. Характерные рефлексы при $2\theta=12.7^\circ$, 23.34° , 25.72° , 27.24° and 38.99° относятся к (020), (110), (040), (021) и (060) плоскостям орторомбического α - MoO_3 с параметрами кристаллической решетки $a=3.96\text{ \AA}$, $b=13.92\text{ \AA}$ и $c=3.697\text{ \AA}$ (COD карточка № 9015401). Размер кристаллитов оценивался по формуле Дебая – Шеррера. Значение оказалось равным 47 нм.

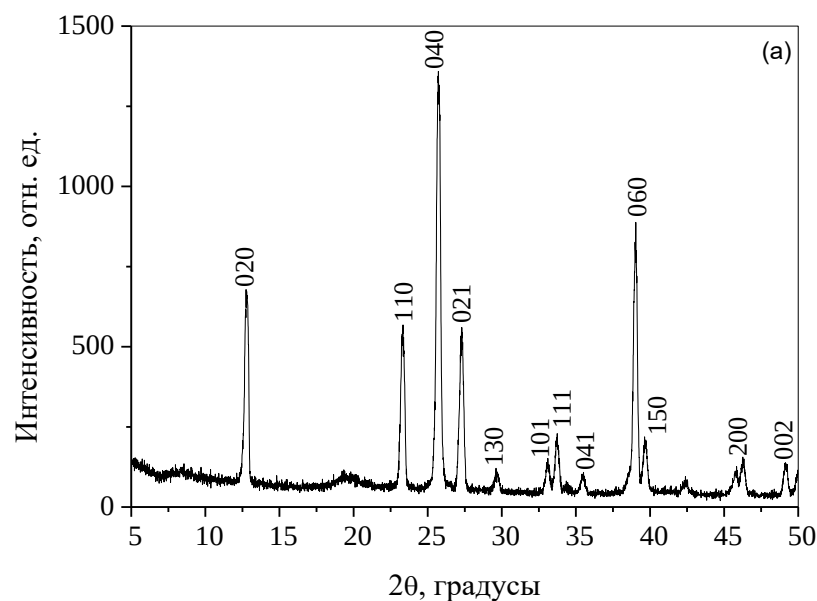


Рис. 7.4 Рентгенограмма образца MoO_3

В ИК-спектре полученного порошка присутствует ряд полос поглощения, которые характерны для MoO_3 (рис. 7.5). Полоса при 561 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей $\text{Mo}-\text{O}$, 819 см^{-1} – связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, полосы при 855 см^{-1} обусловлены колебаниями связей $\text{O}-\text{O}$ в пероксомолибденовом комплексе, а при 999 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$, характерной для слоистой орторомбической структуры α - MoO_3 [430]. Вместе с тем, в спектрах присутствуют полосы, которые обусловлены наличием кристаллизационной и адсорбированной воды ($\nu=1642\text{ см}^{-1}$) [431].

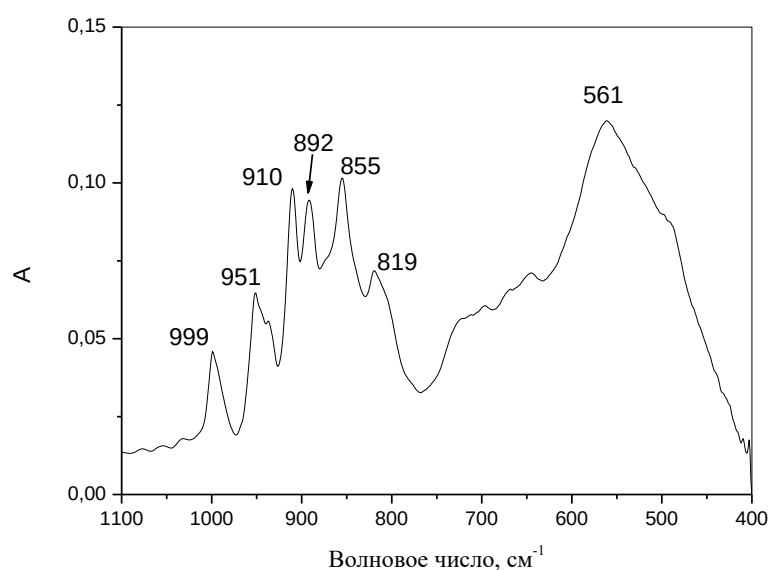


Рис. 7.5 ИК спектр порошка MoO_3

Анализ поверхности оксида молибдена проводился с помощью анализатора пор. Значения удельных поверхностей, средний размер пор и их радиус представлены в таблице 7.1. Небольшая разница в значениях удельных поверхностей, полученных методами ВЕТ и ВЈН, означает, что синтезированный порошок не имеет микропор, но является мезопористым

Таблица 7.1 Свойства поверхности порошка MoO_3

$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЈН}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_p, \text{нм}$	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$
1.67	1.41	3.24	0.002

Первоочередная причина использования того или иного метода синтеза это затраты энергии и расходы материала. Энергетические затраты на образование MoO_3 оценивалось в соответствии с методикой, описанной в [432] по формуле (7.1):

$$\varepsilon_{\text{atom}} = P/\nu, \text{ эВ/атом}, \quad (7.1)$$

где P – мощность разряда, ν – массовая скорость образования продукта, которая оценивалась из изменения массы электрода и по массе образовавшегося оксида. Значения оценок энергетических затрат представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 Электрические характеристики, скорость образования продукта и энергетические затраты на синтез MoO_3 тлеющим разрядом с водным катодом [419]

$P, \text{Вт}$	Расход Mo анода		Образование MoO_3	
	$\nu, 10^{-5}, \text{г/с}$	$\varepsilon, \text{кэВ/атом}$	$\nu, 10^{-5}, \text{г/с}$	$\varepsilon, \text{кэВ/атом}$
56.88	1.23	3.83	0.29	24.41
57.90	4.17	1.15	0.55	13.14
60.40	7.92	0.63	0.89	8.544
61.77	10.93	0.47	1.25	6.15

Разница между значениями, вычисленными двумя способами, составляет порядок. Оценки, сделанные с использованием изменения массы анода, составляют верхний предел, в то время как оценки, использующие скорость образования самого оксида молибдена близки к реальным затратам энергии. Полученные результаты выше, чем данные, представленные в работе [433] для наносекундного повторяющегося импульсного разряда 75-600 эВ/атом (минимально возможные затраты энергии на синтез). В соответствии с данными, собранными в обзоре [432] значения затрат энергии составляют

диапазон от 1 до 600 кэВ/атом при использовании плазмы атмосферного давления. По данным, представленным в таблице, можно заключить, что тлеющий разряд атмосферного давления с водным катодом является одним из перспективных методов синтеза монофазного MoO_3 .

Суммируя вышесказанное, отметим, что система тлеющего разряда атмосферного давления с водным катодом является одним из перспективных методов синтеза. При этом, режим горения разряда определяет скорость неравновесного испарения и скорость формирования наноструктурированного материала. Рассмотренная методика и режимы горения могут быть применены для синтеза других оксидных материалов, например, на основе титана.

7.2. Кинетика образования и накопления химически активных частиц

Проведен анализ и реализован ряд перспективных направлений применения плазменно-растворных систем для решения задач охраны окружающей среды, антибактериальной обработки растворов, модификации полимеров.

7.2.1. Деструкция органических соединений

Как было показано в Главе 1, одним из наиболее исследуемых направлений изучения воздействия низкотемпературной плазмы является применение к вопросам экологии и, в том числе, к разрушению органических красителей. Как отмечалось выше, в настоящее время есть огромное количество опубликованных данных по исследованиям кинетики разрушения отдельных красителей. Однако интерес представляют системы, в которых плазма воздействует на раствор, содержащий два и более красителей. Как следствие, присутствие в системе более одного объекта исследований осложняет интерпретацию полученных результатов, но, в то же время, делается шаг в направлении применимости плазменно-растворных систем к реальным промышленным стокам, которые содержат смеси красителей.

В рамках данной работы изучалось воздействие подводной плазмы на растворы, содержащие 2 красителя разных классов: ксантеновый краситель (родамин 6Ж) и азокраситель (прямой голубой 1). Электронные спектры поглощения раствора смеси красителей достаточно сложен, но на нем вполне отчетливо можно различить максимумы поглощения двух красителей (рис. 7.6). После плазменной обработки пики поглощения для обоих красителей в видимой области и в области 200-300 нм не регистрируются. Несмотря на это появляется пик при $\lambda < 200$ нм, который может быть отнесен к щавелевой кислоте ($\lambda = 190$ нм) [434].

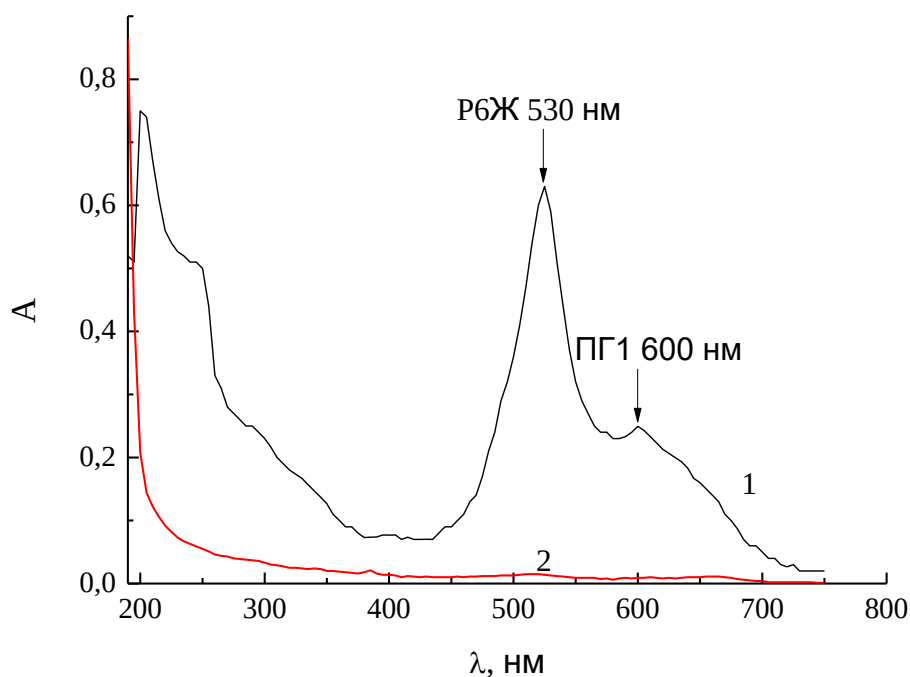


Рис. 7.6 Спектры поглощения растворов смеси красителей до (1) и после (2) воздействия плазмы. Концентрация обоих красителей составляла 4 мг/л [435, 436]

Кинетические кривые концентрации обоих красителей представлены на рис. 7.7. Регистрировалось полное удаление ксантенового красителя и частичное удаление азокрасителя. В связи с этим отмечалось, что действие подводной плазмы практически не меняет кислотность раствора ($\Delta pH = -0.5$), в то время как электропроводность растворов после плазменного воздействия увеличивается (от 60 мкСм/см до 190 мкСм/см). Это вызвано появлением анионов в растворах. Можно предположить, что увеличение проводимости раствора может препятствовать полному разрушению красителя прямого голубого. Возможным объяснением является то, что при увеличении электропроводности раствора возрастает число каналов расходования активных частиц (конкурирующие реакции).

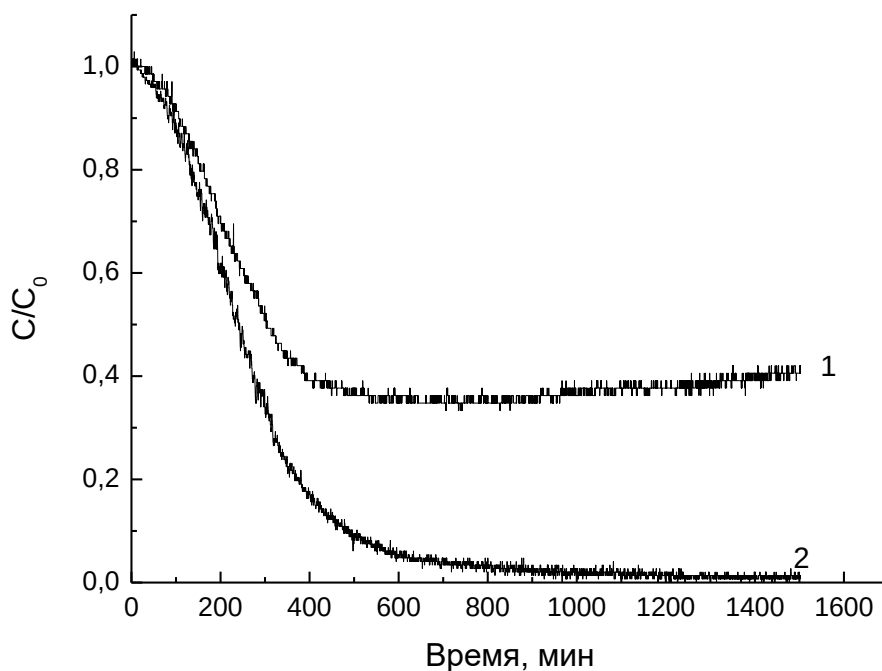


Рис. 7.7 Кинетические кривые обесцвечивания красителей прямого голубого (1) и родамина 6Ж (2) в процессе воздействия плазмы диафрагменного разряда [436, 437].

Как было показано выше, воздействие разряда оказывает тепловой воздействие на раствор, приводя к повышению температуры. С целью выяснения вклада нагрева в процесс деструкции (термическое разложение), проводилась серия экспериментов с варьированием начальной температуры раствора. Одновременно, изучался эффект начальной концентрации азокрасителя на степень деструкции обоих красителей. Варьирование концентрации только прямого голубого красителя обуславливалось приборным фактором вследствие высокого коэффициента экстинкции для красителя родамина 6Ж. Эффективность обесцвечивания оценивалась по формуле (7.2):

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \%, \quad (7.2)$$

где A_0 и A интенсивность поглощения начальной смеси красителей и после воздействия плазмы (25 минут). Данные представлены на рис. 7.8.

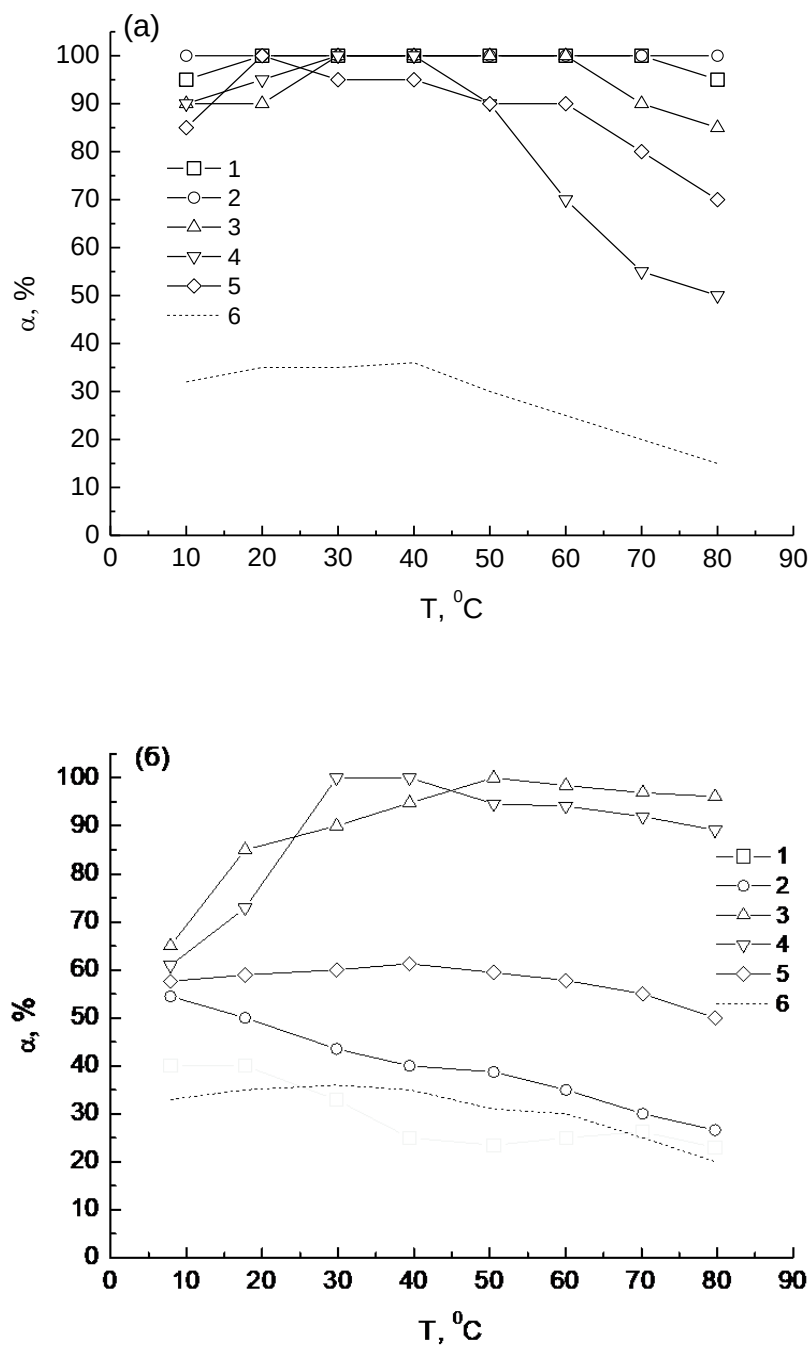


Рис. 7.8 Влияние начальной температуры раствора на степень обесцвечивания красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в растворах их смесей при концентрации голубого красителя: 1 – 4 мг/л, 2 – 6 мг/л, 3 – 8 мг/л, 4 – 10 мг/л, 5 – 12 мг/л. Раствор монокрасителя обозначен как 6. Концентрация родамина 6Ж 4 мг/л [436]

Было установлено, что в диапазоне температур 30°C – 60°C достигается максимальной степени обесцвечивания красителя родамина 6Ж при всех концентрациях голубого красителя, что является оптимальным условием. Максимальное значение α в случае обоих красителей регистрировалось при $T=50^\circ\text{C}$ и концентрации голубого

красителя 8 мг/л, а также в диапазоне температур 30°C–40°C при соотношении 1:1.5 (36Ж:ПГ1). Было проведено сравнение воздействия плазмы на растворы монокрасителей (кривые 6) с начальной концентрацией 4 мг/л. Как можно увидеть эффективность обесцвечивания красителя Р6Ж в смесях увеличилась в 3 раза. В случае азокрасителя при той же самой концентрации, эффект отмечался только при низких температурах.

Скорость разложения оценивалась численным дифференцированием кинетических кривых обесцвечивания, и вычислялись согласно формуле (7.3):

$$r = \frac{dC}{dt}_{t \rightarrow 0} \quad (7.3)$$

Полученные результаты показали, что скорости деструкции меняются в ходе эксперимента. Это означает, что серии параллельных реакций протекают в растворе одновременно, и в конце имеется некоторая эффективная скорость процесса деструкции. На основании данных о кинетике генерации активных частиц было предположено, что активные частицы реагируют с молекулами красителей на начальной стадии процесса воздействия плазмы. А далее не только активные частицы, но и продукты неполной деструкции молекул красителя принимают участие в процессе разложения. В этом случае, значения скорости разрушения в начальный момент времени были выбраны для сравнения скорости разрушения для обоих красителей при различных экспериментальных условиях.

Экспериментальные результаты показали, что начальная скорость разложения красителя ПГ увеличивается с ростом концентрации (рис. 7.9). Такое явление также наблюдалось в работе [438] где авторы нашли, что в диапазоне концентраций 33-150 мг/л скорость разложения линейно возрастает с ростом концентрации красителя. В случае красителя Р6Ж увеличение концентрации голубого красителя в растворе приводит к снижению скорости деструкции. Это очевидно вследствие конкурирующих реакций с участием активных частиц.

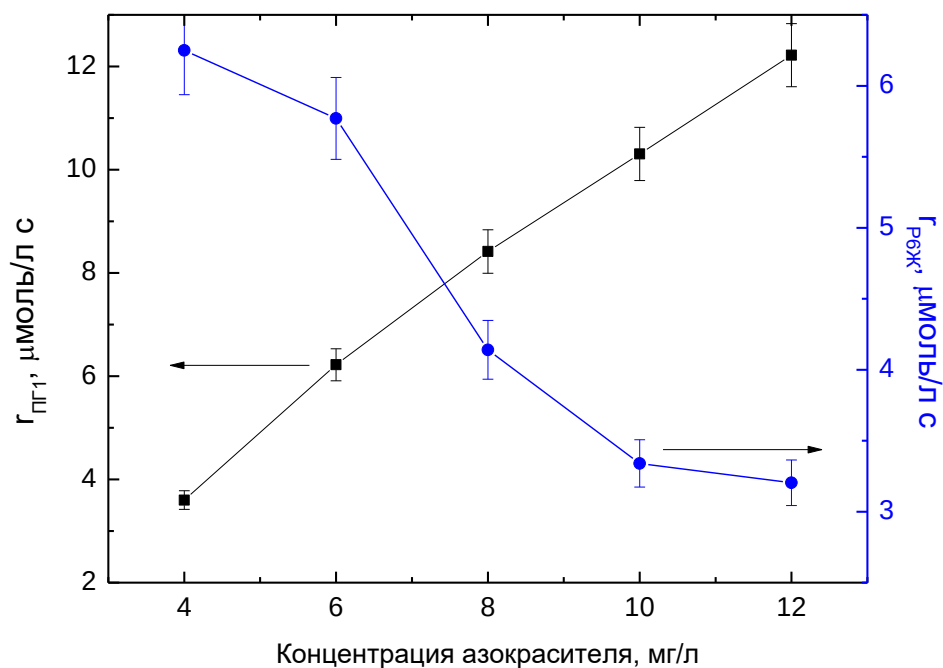


Рис. 7.9 Влияние концентрации голубого красителя (ПГ) на скорость разложения красителей родамина 6Ж ($\Gamma_{\text{Р6Ж}}$) и ПГ1 ($\Gamma_{\text{ПГ1}}$) при $T_0=20^\circ\text{C}$

В случае красителя Р6Ж в интервале температур от 10°C до 30°C рост температуры приводит к замедлению процесса разложения (рис. 7.10а). Это может быть следствием образования димерной формы красителя родамина 6Ж [439, 440]. В диапазоне $T=30^\circ\text{C}$ – 80°C влияние начальной температуры раствора на скорость разложения красителя минимально. Это реализуется только в случае протекания реакции в так называемой «интрадиффузной» зоне раствора. Активные частицы образуются непосредственно вблизи зоны плазмы, в малом объеме раствора (см. главу 5), который можно отнести к «интрадиффузной зоне». Взаимодействие ОН-радикалов и молекул красителя Р6Ж происходит именно в этой области.

Пероксид водорода может образовываться как непосредственно вблизи зоны плазмы, так и в основном объеме раствора (диффузной зоне). В этом случае температура раствора влияет на скорость протекания процесса деструкции, как это показано в случае красителя ПГ1: рост начальной температуры раствора приводит к ускорению процесса разложения (рис. 7.10б)

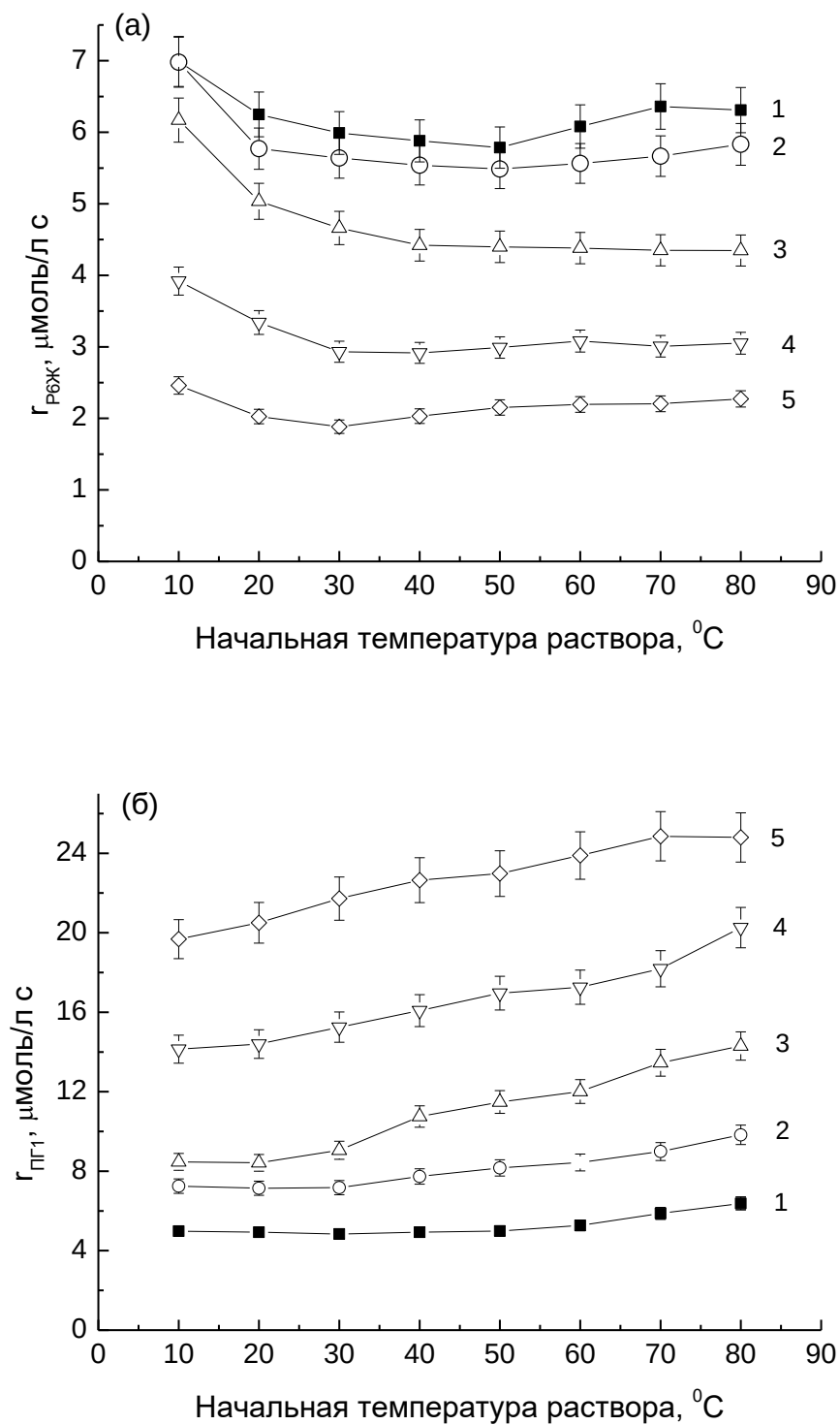


Рис. 7.10 Скорости разложения красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) как функция начальной температуры раствора смеси красителей при различных концентрациях ПГ1: 1 – 4 мг/л, 2 – 6 мг/л, 3 – 8 мг/л, 4 – 10 мг/л, 5 – 12 мг/л. Концентрация красителя Р6Ж составляет 4 мг/л

Было предположено, что $\text{OH}\cdot$ радикалы могут быть ответственны за разрушение обоих красителей, так как эти активные частицы являются основными окислительными агентами и могут инициировать разрушение центров окраски в органических красителях. Анализ начальных стадий кинетических кривых Р6Ж и ПГ показал, что активные частицы, ответственные за деструкцию, могут быть разными. Согласно данным кинетики, скорость обесцвечивания красителя родамина 6Ж больше, чем в случае красителя прямого голубого 1. Это может означать, что процесс разрушения протекает с участием первичных активных частиц, таких как $\text{OH}\cdot$ радикалы. Это возможно из-за высокого значения константы скорости взаимодействия гидроксил-радикалов с красителем родамином 6Ж ($1.1 \times 10^{10} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [85, 86].

Имеется большое число публикаций, относящихся к изучению условий образования и накопления H_2O_2 в водных растворах при воздействии различных типов газовых разрядов, что отражено в обзоре [155]. H_2O_2 является активной частицей, которая ответственна за процессы окисления в растворах. Проводилась серия экспериментов по выяснению роли пероксида водорода в разложении красителей Р6Ж и прямого голубого 1 как по отдельности (раствор только одного красителя), так и в смеси без плазмы и в процессе воздействия плазмы (рис. 7.11). Полученные результаты показали, что краситель Р6Ж очень устойчивое соединение по отношению к действию H_2O_2 (кривые 1). Отсутствие какого-либо эффекта при комбинировании пероксида водорода и плазмы на раствор одного красителя может объясняться протеканием конкурирующей реакции гидроксил-радикала с H_2O_2 (R3.17) [85, 86].

В случае азокрасителя добавление H_2O_2 в раствор, содержащий один краситель без воздействия плазмы, приводит к 5% разложению (кривая 2а на рис. 7.11). Совместное действие плазмы и H_2O_2 вызывает 45% деструкции красителя (кривая 2б). Наибольший эффект регистрировался в растворах смеси красителей при добавлении пероксида водорода (рис. 7.11 кривая 2в).

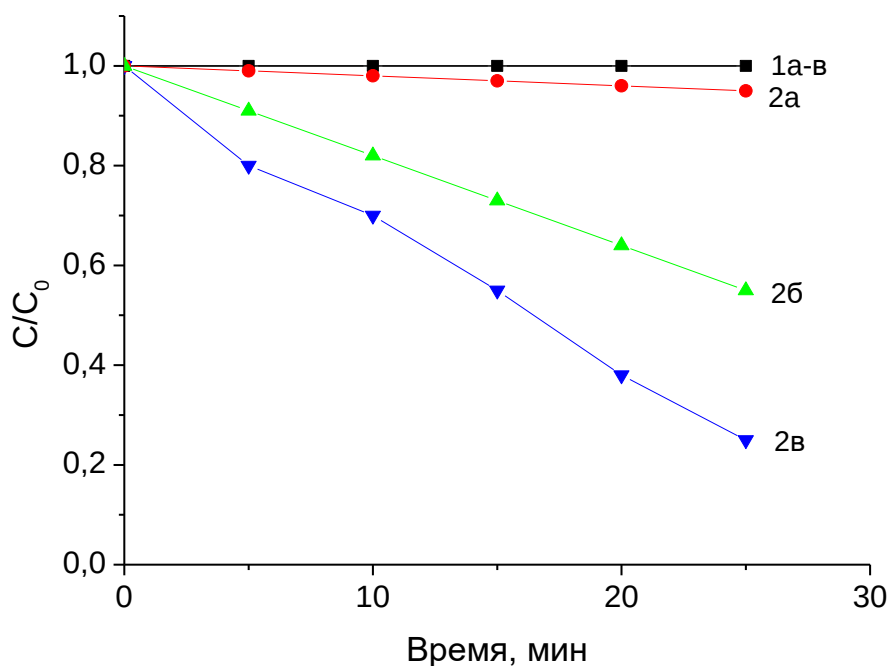


Рис. 7.11 Кинетика разложения красителей родамина 6Ж (1) и прямого голубого (2). а) добавка H_2O_2 к раствору, содержащему только один краситель без плазменной обработки, б) совместное воздействие пероксида водорода и плазмы на раствор одного красителя, в) добавка H_2O_2 к раствору смеси красителей без плазменной обработки

В процессе разрушения голубого красителя могут принимать участие активные частицы, такие как $HO_2\cdot$ или H_2O_2 . Известно, что образование пероксида водорода происходит не только в процессе димеризации ОН-радикалов. Химический анализ показал, что содержание всех окислителей составляет 0,3 ммоль/л, при этом концентрация H_2O_2 составляет 0,225 ммоль/л, а концентрация O_3 не превышает 0,05 ммоль/л. Это означает, что около 0,025 ммоль/л долгоживущих (стабильных) соединений с окислительными свойствами присутствуют в растворе.

Результаты газохроматографического-масс-спектрального (ГХ/МС) анализа в режиме положительного электрораспыления показали, что преобладающим сигналом является $m/z=319$ соответствующий 4-амино-5-гидрокси нафталин-1,3-дисульфоновой кислоте (СС кислоте) как основному побочному продукту. Дополнительные пики регистрировались при $m/z=244$ (диметоксибензидин), $m/z=123$ (аминохинон), $m/z=109$ (аминофенол) и $m/z=106$ (бензальдегид). Масс-спектр раствора после 25 минут обработки плазмой показал значительное уменьшение всех пиков. Это означает, что продукты неполного разложения двух красителей могут также окисляться и принимать участие в

процессах окисления. Данная гипотеза подтверждается данными жидкостной хроматографии (ЖХ) (рис. 7.12). Согласно результатам ЖХ анализа в растворе после плазменной обработки присутствуют щавелевая кислота и неорганические анионы, такие как NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

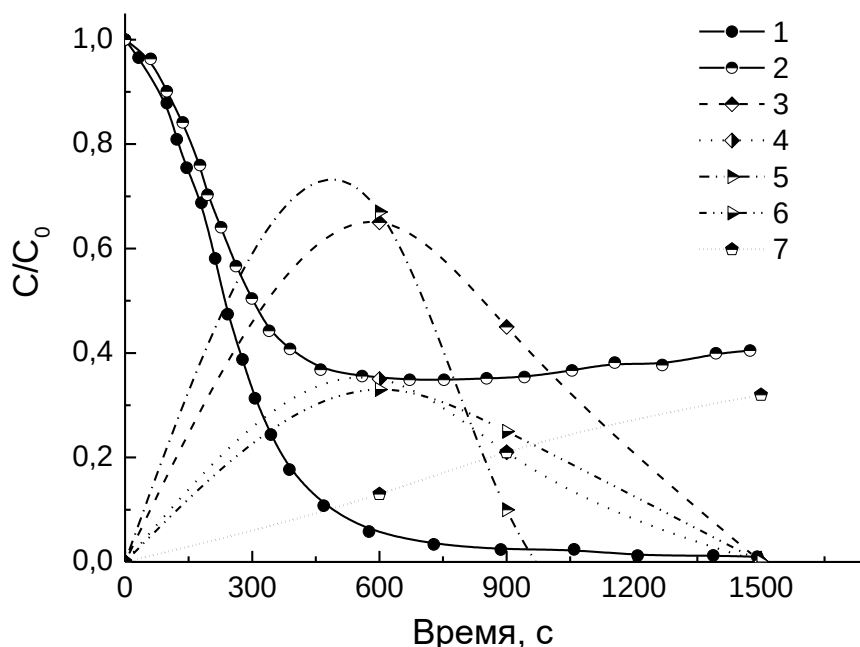


Рис. 7.12 Эволюция побочных продуктов разложения красителей родамина 6Ж и прямого голубого 1 в процессе воздействия плазмы: 1 – Р6Ж, 2 – ПГ, 3 – 3-аминофенол, 4 – бензальдегид, 5 – 1,1'-диметоксибензидин, 6 – СС кислота, 7 – щавелевая кислота [419]

На основе результатов ГХ/МС был предложен возможный реакционный путь для процессов разложения красителей. В случае родамин 6Ж взаимодействие с гидроксил радикалом приводит к удалению эфирной группы и разрушению кислородного мостика (-O-), который отвечает за интенсивность окрашивания. Далее, процесс разрушения приводит к образованию аминоквинона (соединение 1 на схеме 1). Данное соединение также обладает высокой окислительной способностью. Образование аминифенола (соединение 2) и бензальдегида (соединение 3) также возможно (схема 7.1).

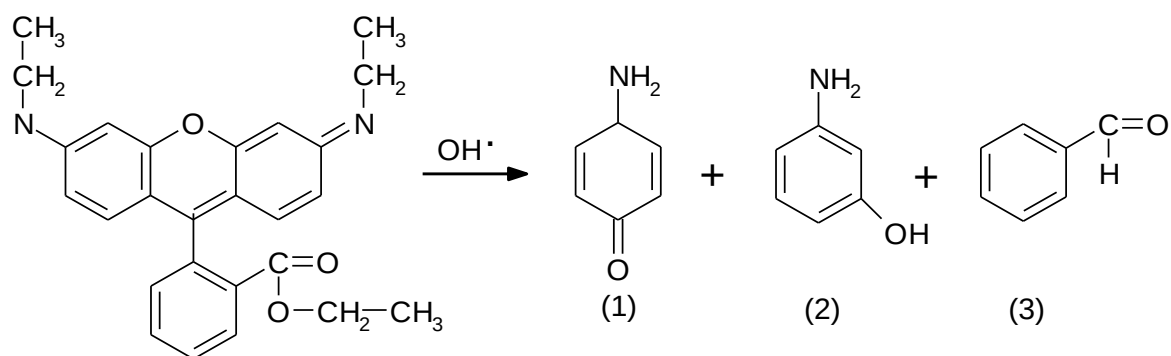


Схема 7.1 Возможный реакционный путь красителя родамина 6Ж и образование побочных продуктов [419, 441]

В случае красителя прямого голубого активные частицы реагируют с аминафтаоловой частью молекулы красителя. Это приводит к разрушению двойной связи $-N=N-$, которая определяет интенсивность окраски в данном классе красителей. Было предположено, что возможно образование СС кислоты (соединение 4 на схеме 7.2) и диметоксибензидина (соединение 5). Эти соединения прозрачны в видимой области спектра (схема 6.2).

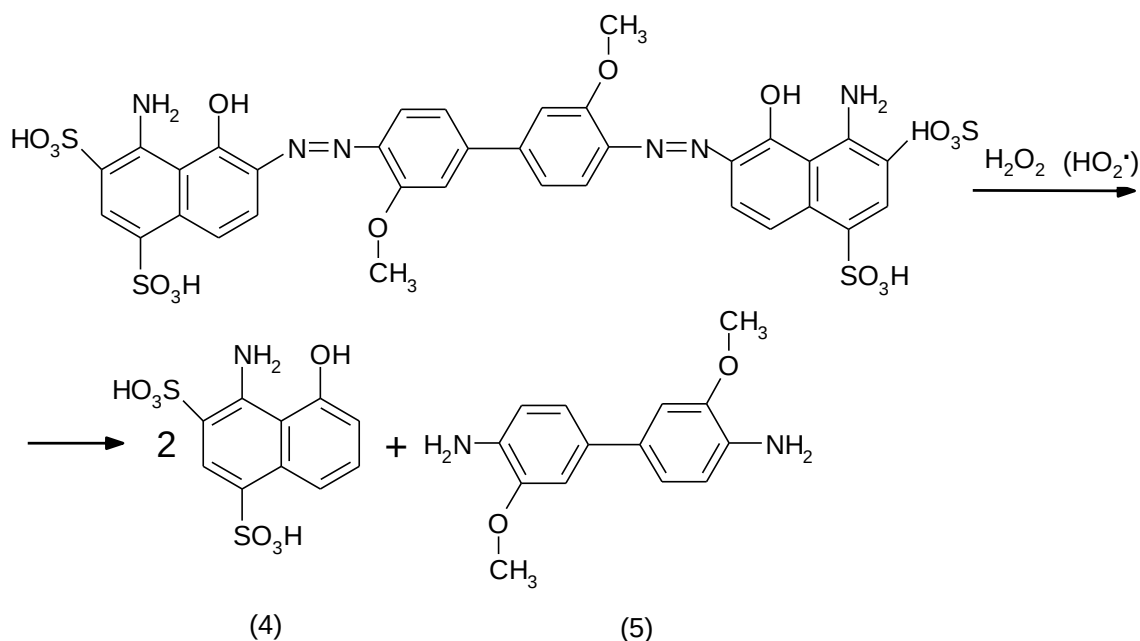


Схема 7.2 Возможный реакционный путь разрушение красителя ПГ [419, 441]

Проведенные серии экспериментов при разных начальных температурах позволили сделать оценки энергии активации, которая является одним из параметров, способный предсказать поведение реакции. В случае одностадийных реакций значение E_a определяется легко. В случае сложных реакций значение энергии активации можно определить как кажущаяся E_a .

Учитывая, что разложение красителей уменьшается при $T > 50^\circ\text{C}$, оценки энергии активации проводились в температурном интервале $10^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ используя уравнение (7.4):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (7.4)$$

здесь E_a энергия активации (Дж/моль), A фактор частоты (с^{-1}), R газовая постоянная (8.31 Дж/К моль) и T температура (К).

Полученные значения представлены в таблице 7.3. Низкие значения энергии активации (6-17 кДж/моль) присущи реакции с радикалами ($\text{OH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$) [85]. Полученные значения сравнимы с опубликованными данными [442-444].

Таблица 7.3 Кажущаяся энергия активации [419]

Концентрация ПГ1 (мг/л)	E_a (кДж/моль)	
	Р6Ж	ПГ
4	6.01	14.99
6	13.72	14.5
8	17.54	13.82
10	31.26	7.75
12	33.29	6.28

Снижение значений энергии активации в случае голубого красителя может означать, что в растворе образуется соединение, выступающее в роли катализатора, что облегчает процесс разрушения. И наоборот, увеличение значений E_a в случае Р6Ж при увеличении содержания ПГ может означать, что в растворе появляется ингибитор. В качестве катализаторов и ингибиторов могут выступать продукты неполного окисления красителей, например, аминоксид и щавелевая кислота. Для проверки этих гипотез была проведена серия экспериментов без воздействия плазмы. В первой серии экспериментов, синтезированный аминоксид добавлялся к смеси красителей в соотношении 1 к 1 при 20°C . Полученные результаты показали, что эффективность обесцвечивания красителя прямого голубого увеличивается до 85%, а начальная скорость разложения увеличивается в 1.4 раза. Это может означать, что побочный продукт разложения Р6Ж является катализатором в процессе разрушения красителя прямого голубого. В другой серии экспериментов, при тех же условиях к смеси красителей добавлялся раствор щавелевой кислоты. Было установлено, что начальная скорость деструкции родамина 6Ж снижается на 25%. И это приводит к заключению, что щавелевая кислота является ингибитором в процессе разложения ксантенового красителя. Это согласуется с результатами работы

[445], в которой авторы установили, что щавелевая кислота является ингибитором реакции разложения красителя родамина Б.

Основным критерием любого метода очистки является энергетическая эффективность (выход) (G). Он определяется как количество разрушенного красителя, отнесенное к вложенной мощности, в соответствии с формулой (7.5):

$$G = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{P \cdot t} \text{ (г/кВтм)}, \quad (7.5)$$

где C_0 начальная концентрация красителя, C_k остаточная концентрация красителя, V – объем раствора, P вложенная энергия и t время обработки.

Результаты вычислений представлены в таблице 7.4. Несмотря на то, что эффективность обесцвечивания голубого красителя снижается, значения G остаются постоянной при концентрациях 8-12 мг/л. Полученные результаты находятся в качественном согласии с данными работы [446]. Значения энергетического выхода выше для красителей, взятых в избытке.

Необходимо отметить следующее. При расчете значений энергетической эффективности постулировалось, что вся вложенная мощность идет на разложение красителей. Согласно данным, представленным ранее (см. Глава 4), основная доля вложенной энергии (>50%) расходуется на нагрев раствора. Около 30% составляет вклад излучения, генерации звуковой волны и химические процессы. Как было установлено, рост температуры не приводит к ускорению процессов разложения. Это значит, что большая часть вложенной энергии не расходуется в процессах деструкции. Вранее было установлено, разрушение красителей протекает при действии звуковых волн и энергии излучения (УФ и видимый свет) [444, 446]. Следовательно, в наших условиях только 30% вложенной энергии расходуется на разложение красителей в жидкой фазе. Следовательно, значения G могут быть выше.

Таблица 7.4 Энергетические выходы разложения красителей при обработке разными типами электрических разрядов

Краситель	концентрация, мг/л	Обесцвечивание, %	G, г/кВт ч	Ссылки
Смеси красителей				
Ализариновый красный С+Оранжевый Ж	322+100	80 для обоих красителей	0.206 (АКС) 0.064 (ОЖ)	[446]
Родамин Ж+прямой голубой	4+4	100 (Р6Ж) 40 (ПГ1)	0.13 0.051	
	4+6	100 (Р6Ж) 50 (ПГ1)	0.13 0.096	
	4+8	90 (Р6Ж) 85 (ПГ1)	0.12 0.22	
	4+10	95 (Р6Ж) 73 (ПГ1)	0.12 0.23	
	4+12	100 (Р6Ж) 60 (ПГ1)	0.13 0.23	

7.2.2. Синтез органических соединений на примере моно- и ди-гидроксibenзойных кислот

Наряду с процессами деструкции органических соединений, протекающих в растворах под действием низкотемпературной плазмы, также происходят процессы синтеза [230, 231]. В наших исследованиях мы регистрировали образование новых соединений при воздействии тлеющего и подводного разрядов на раствор бензойной кислоты.

Кинетику накопления 2-гидроксibenзойной и дигидроксibenзойных кислот подробно рассматривали в главе 5 (раздел 5.3) [332]. Была отмечена зависимость скоростей накопления гидроксипроизводных от тока разряда (см. рис. 7.13 и 7.14), что хорошо объясняется влиянием параметров разряда на скорость генерации гидроксил радикалов.

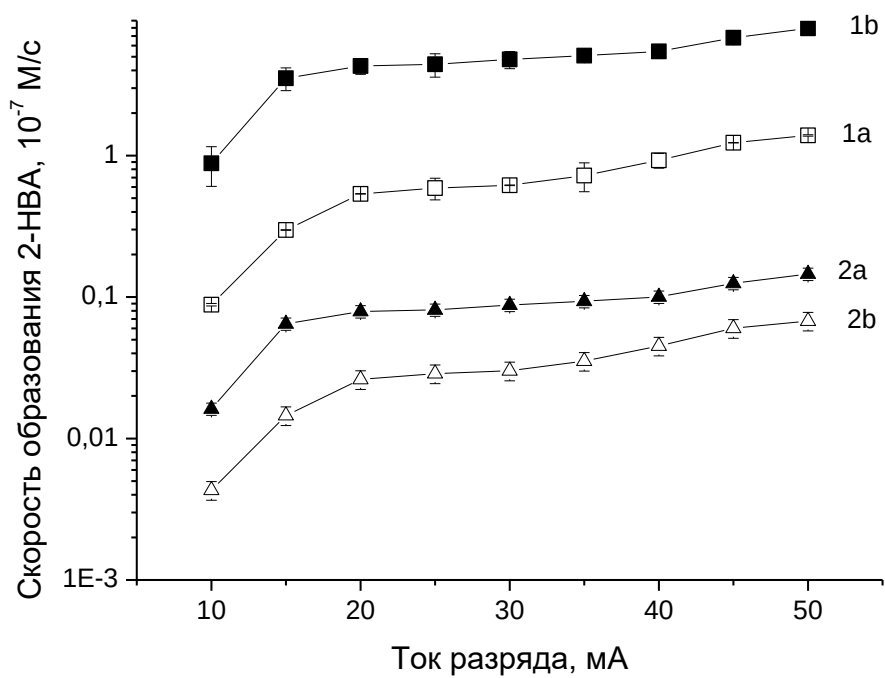


Рис. 7.13 Скорости образования 2-гидроксibenзойной кислоты в процессе горения тлеющего разряда (кривые 1) и подводного разряда (кривые 2) при pH 3.5 (кривые «а») и при pH 10 (кривые «б»)

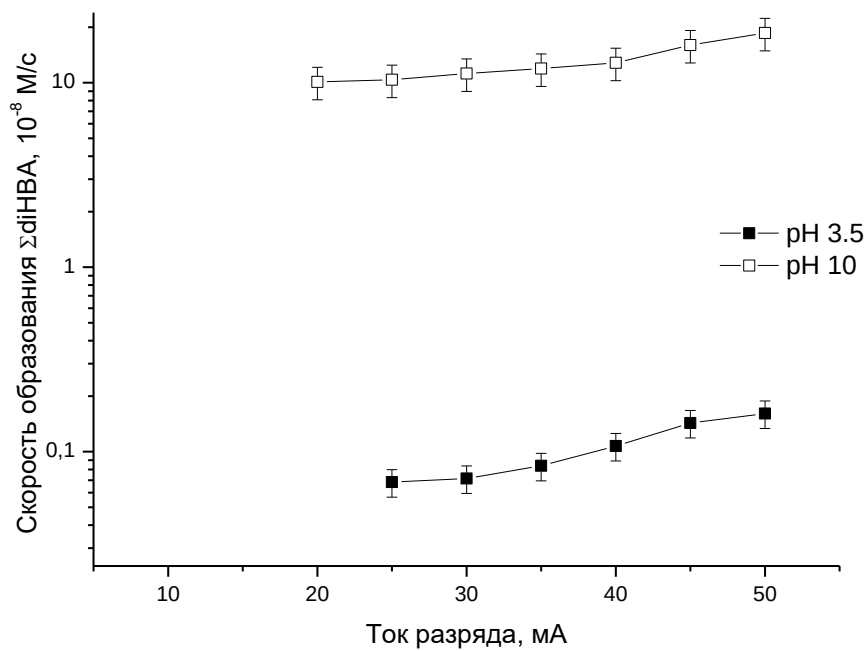


Рис. 7.14 Скорости образования дигидроксibenзойных кислот при действии тлеющего разряда

Как было показано ранее, в случае тлеющего разряда активация раствора происходит непосредственно под катодным пятном. Образование гидроксипроизводных бензойной кислоты происходит в объеме раствора $\sim 3.5 \times 10^{-7}$ л, и образующиеся продукты быстрых реакций распространяются в объем раствора путем конвективных потоков.

В случае диафрагменного разряда, при схлопывании плазменного, формируясь направленные конвективные потоки, и продукты плазмолиза распределяются по объему раствора с большей скоростью.

На основе данных по кинетике накопления гидроксипроизводных бензойной кислоты и скоростей генерации активных частиц, были предложены последовательные стадии процессов трансформации органической молекулы. Первая стадия окисления бензойной кислоты протекает через присоединение ОН радикалов к ароматическому кольцу. И как результат, происходит образование гидроксibenзойной кислоты (схема 7.3). Подробности образования 2-гидроксibenзойной кислоты рассматривались Клайденом и сотр. [447].

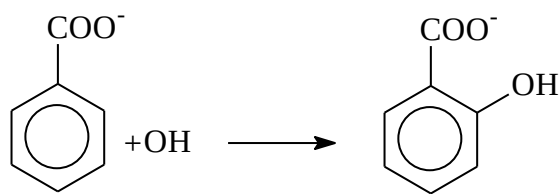


Схема 7.3 Образование 2-ГБК

Последующий этап, это дальнейшее взаимодействие ОН• радикалов с 2-гидроксibenзойной кислотой, которое ведет к образованию 2,3- и 2,5-дигидроксibenзойных кислот, как основных продуктов реакции (схема 7.4). Из-за электрофильной реакционной способности, гидроксил радикалы преимущественно взаимодействуют с орто- и пара- позициями бензольного кольца [448].

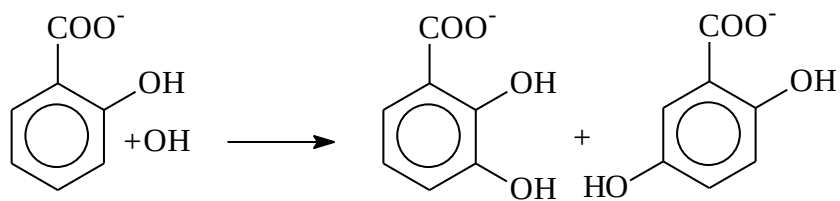


Схема 7.4 Образование 2,3- и 2,5-дигидроксibenзойных кислот

При продолжительном воздействии плазмы раствор начинает окрашиваться в желтый цвет после 11 минут горения тлеющего разряда и после 7 минут воздействия

диафрагменного. Спектр поглощения раствора показал наличие максимума при 455 нм. На рис. 7.15 представлено изменение во времени значения поглощения при 455 нм. Подобное окрашивание раствора регистрировалось при термическом разложении салициловой кислоты в работе [449], при окислении фенола в реакции Фентона [450] и при действии тлеющего разряда [451, 452]. В ряде работ Бобковой и сотр. появление такого окрашивания раствора отнесли к образованию нитрофенолов [451, 451a]. Предположение было верным, так как тлеющий разряд, которым проводилась обработка раствора фенола, возбуждался в атмосфере воздуха, и оксиды азота, образующиеся в зоне разряда, переносятся в жидкий раствор из газовой фазы. С другой стороны, спектры поглощения растворов нитрофенолов имеют максимумы поглощения при 350 нм и 318 нм, которые соответствуют орто- и пара-нитрофенолам [453]. Максимум поглощения при 455 нм соответствует изомерам бензохинона [449, 450]. В наших экспериментах появление пиков при 318 нм и 350 нм не регистрировалось.

Результаты экспериментов показали, что при действии диафрагменного разряда образуется смесь пирокатехола, гидрохинона и бензохинона, а при действии тлеющего разряда происходит образование только пара-бензохинона. Такой вывод был сделан на основании сопоставления интенсивностей поглощения отдельных компонентов, значения которых очень низки. Но значения интенсивности поглощения в случае смеси, сопоставимы с нашими экспериментальными данными. Значения максимальных концентраций р-бензохинона и смеси изомеров сведены в таблицу 7.5

Таблица 7.5 Максимальные концентрации (мкмоль/л) пара-бензохинона(при действии тлеющего и разряда) и смеси изомеров (при воздействии подводного разряда)

Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд	
рН 3.5	рН 10	рН 3.5	рН 10
5	3.9	63	150

Скорость образования хинонов представлена на рис. 7.16. Значения скоростей образования сопоставимы с величинами скоростей образования 2-гидроксибензойной кислоты (рис. 7.13). Так как образование хинонов регистрируется во всем диапазоне токов разрядов, мы предположили, что данный процесс может протекать совместно с процессом образования дигидроксибензойных кислот.

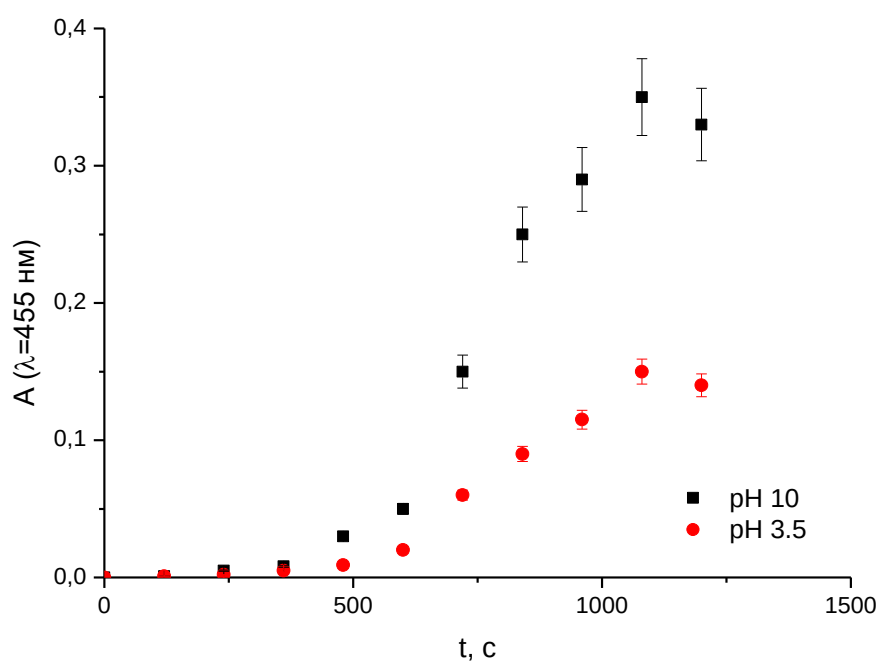
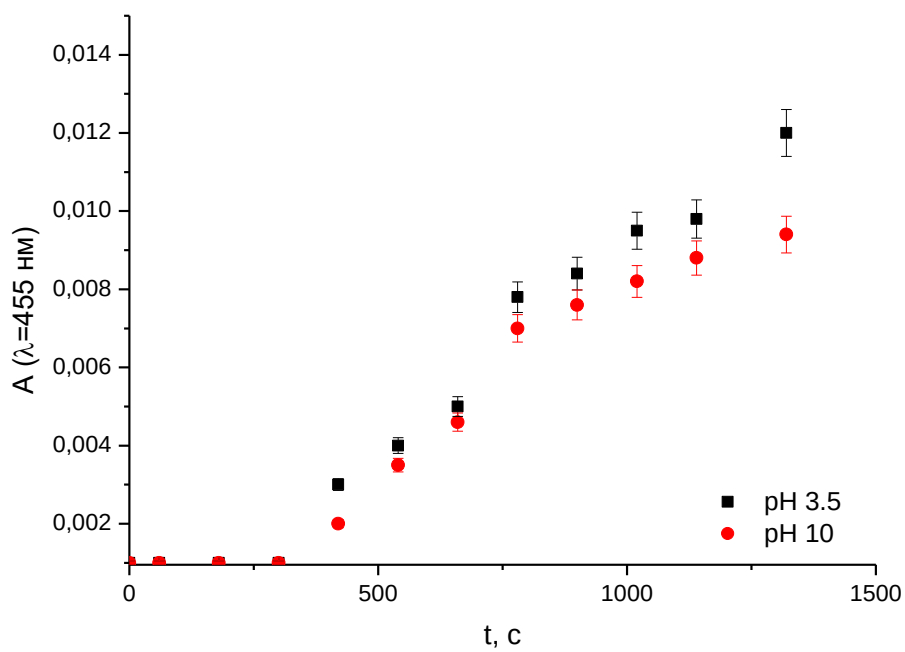


Рис. 7.15 Изменение цвета раствора (в максимуме поглощения 455 нм) в кислой и щелочной средах при воздействии тлеющего (а) и диэлектрического (б) разрядов

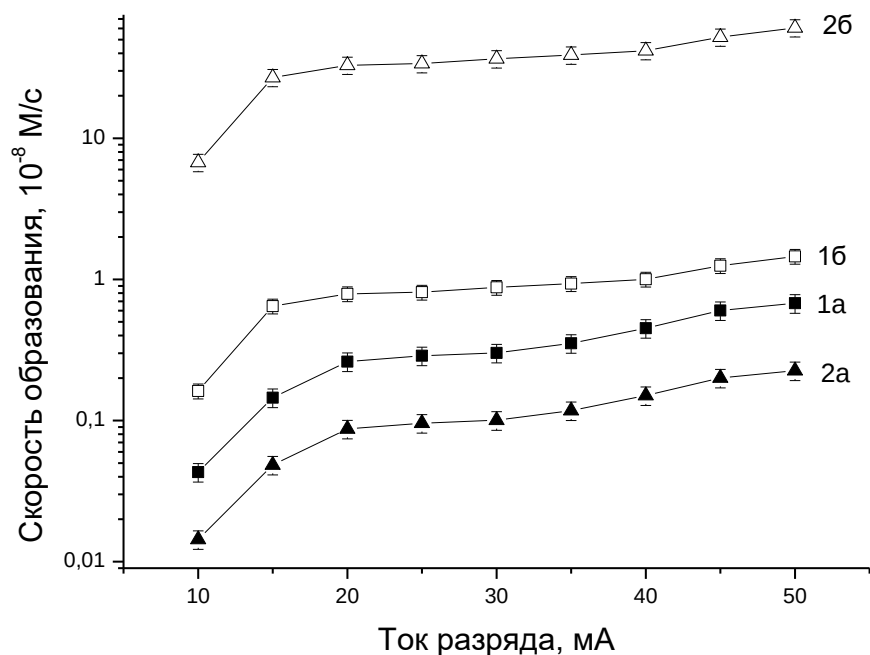


Рис. 7.16 Скорости образования пара-бензохинона (1) при действии тлеющего разряда и смеси катехола, гидрохинона и пара-бензохинона (2) при воздействии диафрагменного разряда при pH 3.5 (а) и pH 10 (б)

В экспериментах с подводным диафрагменным разрядом процесс трансформации 2-гидроксibenзойной кислоты протекает через стадию декарбоксилирования до фенола при взаимодействии с восстановительными активными частицами (атомы водорода ($H\bullet$) в кислой среде и сольватированные электроны (e_{aq}^-) в щелочной среде) (схема 7.5). Разрушение фенола протекает через стадию гидроксилирования кольца. Дальнейшее окисление $OH\bullet$ радикалами вызывает образование пара-бензохинона.

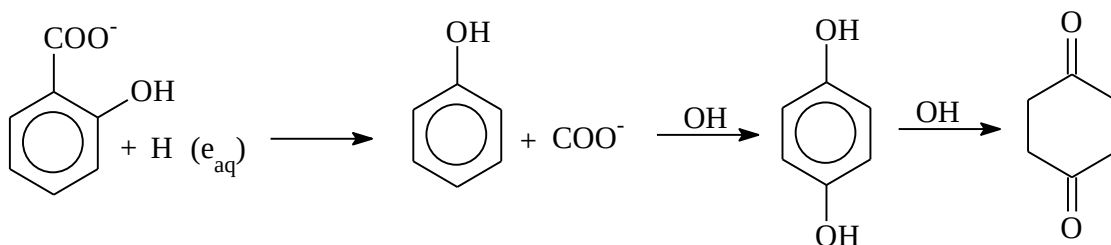


Схема 7.5 Конверсия 2-гидроксibenзойной кислоты и образование гидрохинона и пара-бензохинона

В экспериментах с тлеющим разрядом процесс окисления 2,5-диГБК протекает через стадию декарбоксилирования с образованием гидрохинона, который

трансформируется в окрашенный пара-бензохинон (схема 6.6). 2,3-диГБК окисляется через образование катехола и трансформируется в орто-бензохинон (схема 7.7) [454]

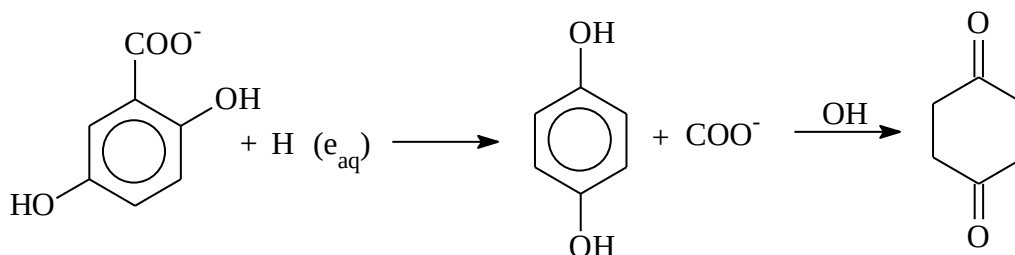


Схема 6.6 Конверсия 2,5-дигидроксibenзойной кислоты

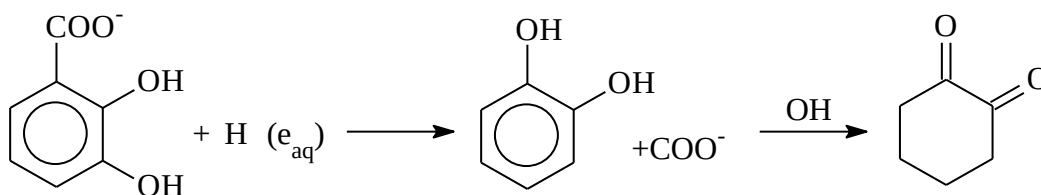


Схема 6.7 Трансформация 2,3 и образование орто-бензохинона

Принимая во внимание реакционные схемы, представленные выше, была предложена последовательность трансформации бензойной кислоты при действии диафрагменного и тлеющего разрядов (рис. 7.17). В соответствии с данными работы [455], выходы 3-ГБК и 4-ГБК равны выходу 2-ГБК. Выходы для дигидроксипроизводных могут варьироваться от 1,5% до 9,5%. Наши оценки выходов продуктов показали, что образование пара-бензохинона наиболее вероятно происходит в кислой среде при действии тлеющего разряда. Учитывая низкий выход гидроксibenзойной кислоты в кислой среде было предположено, что происходит окисление 2-ГБК до пара-бензохинона без стадии образования диГБК. В щелочных растворах последовательная конверсия бензойной кислоты в пара-бензохинон протекает через образование моно- и дигидроксibenзойных кислот из-за высокого выхода гидроксил-радикалов.

В экспериментах с подводным разрядом ситуация обратная. Щелочная среда более подходящая для синтеза смеси изомеров хинона.

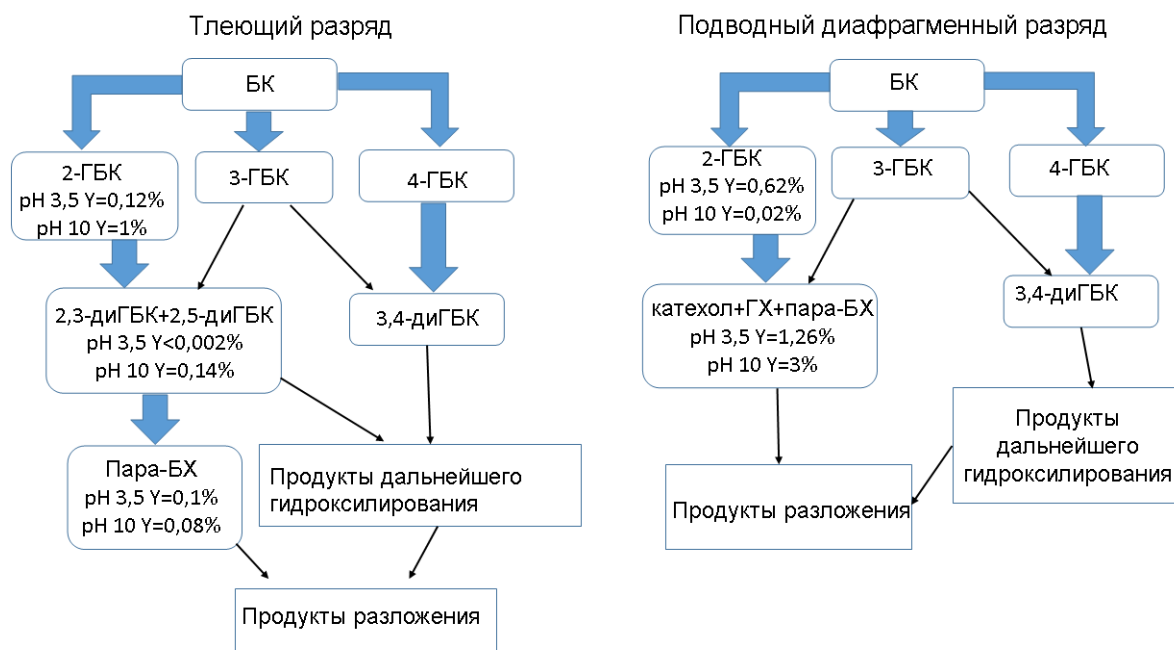


Рис. 7.17 Последовательное превращение бензойной кислоты в ходе горения тлеющего и диафрагменного разрядов [322]

7.2.3. Модифицирование синтетических и природных полимерных материалов

Покрывание поверхности полипропиленовых нитей полиакриловой кислотой

Как было показано в главе 1, использование низкотемпературной плазмы в исследованиях с полимерными материалами позволяет получить модифицирование этих материалов и за счет этого прививать на поверхность различные соединения. Плазменно-растворные системы также можно использовать для таких целей. Основываясь на ранее проведенных экспериментах, в которых было установлено, что акриловая кислота полимеризуется по радикальному механизму при действии плазмы (схема 7.8) [226], было предложено разработать одностадийный метод модифицирования и покрытия полиакриловой кислотой поверхность полипропиленовых нитей, используя подводный диафрагменный разряд. Разряд возбуждался в объеме раствора акриловой кислоты. В ходе этого процесса, через диафрагму протягивалась ПП нить. Скорость протяжения составляла 10 см/мин. Предполагалось, что полипропиленовое волокно, прошедшее через зону плазмы, покрыто тонким слоем функциональных групп. Одновременно с этим, происходит полимеризация акриловой кислоты и прикрепляется к поверхности полимерного волокна.

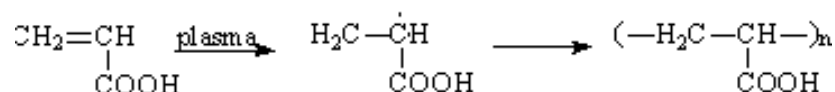


Схема 7.8. Принципиальная схема полимеризации акриловой кислоты

ИК-спектры необработанных полипропиленовых волокон, а также спектры волокон, обработанных в растворах акриловой кислоты различных концентраций, показаны на рис. 7.18 [456]. На всех спектрах присутствуют широкие полосы 3200 – 3600 см⁻¹, которую относят к валентным колебаниям О-Н. Также, в области волновых чисел 2800-3000 см⁻¹ имеется сложная спектральная полоса, включающая в себя набор спектральных компонентов, относящихся к валентным колебаниям СН_п групп. Также, имеется присутствие интенсивных полос при 1460 и 1378 см⁻¹, которые относятся к симметричным и асимметричным деформационным колебаниям группы СН₃. Полосу при 1167 см⁻¹ относят к асимметричному растяжению С-С связи в цепи полимера, асимметричным качанием СН₃ и колебаниями С-Н, в то время как полоса при 998 см⁻¹ обусловлена асимметричными качающимися колебаниями СН₃. Полоса при 840 см⁻¹ относится к качающимся колебаниям СН₂ [63, 64]. Как показано на рис. 7.18, кривая (в) имеет дополнительную полосу при 1554 см⁻¹ (показана стрелкой), которую можно отнести к группе С=О в группе СООН.

На рис. 7.19 представлена разница спектров ИК МНПВО, измеренных для волокон ПП в образцах, обработанных акриловой кислотой и ПП (используемых в качестве эталона). Видно, что плазменная обработка в акриловой кислоте приводит к увеличению интенсивности полос при 3300-3530 см⁻¹, что свидетельствует об адсорбции воды на волокнах полимера. Отмечается значительное снижение интенсивностей полос при 2860, 2920, 2960 см⁻¹, присущих валентным колебаниям СН_п групп, что может быть вызвано процессами деструкции и окисления поверхности полимерного волокна[457a]. Также, увеличивается интенсивность полос при 1554, 1641 и 1714 см⁻¹, что связано с присутствием карбоксилат-ионов, воды и С=О в СООН группе, соответственно [457, 458]. Следует отметить, что одинаковые результаты были получены для всех концентраций до 1М. Единственным исключением был 1М раствор акриловой кислоты. Таким образом, можно сделать вывод, что адгезия полиакриловой кислоты к полипропиленовому волокну происходит при низких концентрациях (менее 1 М).

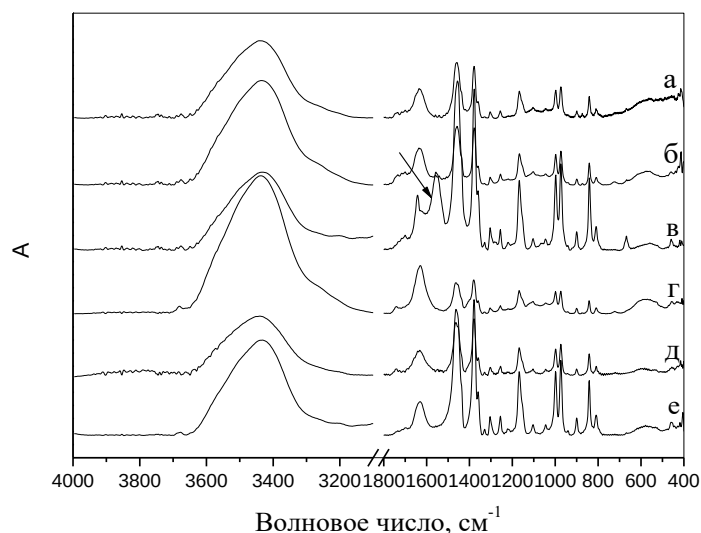


Рис. 7.18 ИК спектры полипропиленового волокна исходного (а) и после плазменной обработки в акриловой кислоте с концентрациями 0.2М (б), 0.4М (в), 1М (г), 2М (д), 3.3М (е) [456]

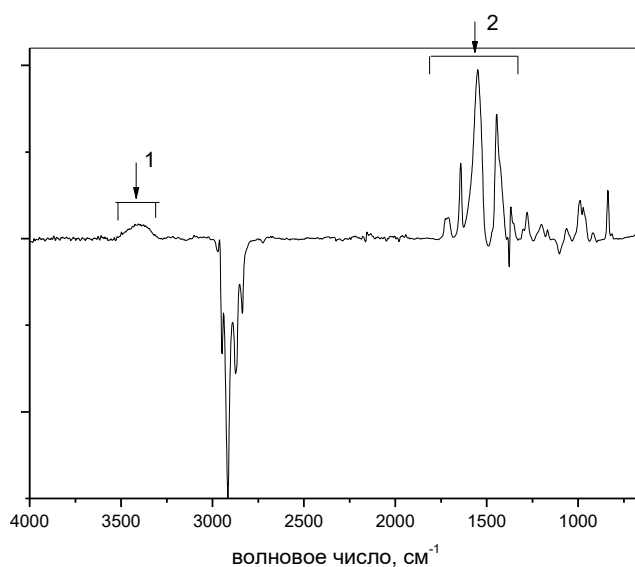


Рис. 7.19 Спектры ИК нарушенного полного отражения, полученные как разность между соответствующим спектром исходного и обработанного плазмой ПП волокна в растворах акриловой кислоты [456]

На рис. 7.20 представлены СЭМ изображения необработанных и обработанных волокон в растворе акриловой кислоты. Поверхность необработанных полипропиленовых волокон является гладкой (рис. 7.20а), в то время как после обработки в 0.2 М акриловой кислоте видно, что поверхность слегка шероховатая и на поверхности волокна осаждаются

пленка полиакриловой кислоты (рис. 7.20б). В первом случае $\text{OH}\cdot$ радикалы, которые образовались в растворе при действии подводного разряда, реагируют с цепью ПП и образуют полярные группы на поверхности. Молекулы полиакриловой кислоты прикрепляются к поверхности через эти полярные группы. Однако были различия в морфологии поверхности для волокон, обработанных в 0.2 М и 0.4 М растворе акриловой кислоты (рис. 7.20в). Поверхностное волокно, обработанное в более концентрированном растворе акриловой кислоты, выглядит как необработанная поверхность полипропиленового волокна. Можно предположить, что концентрация 0.2 М акриловой кислоты более удобна для формирования однородной поверхности волокон ПП. С другой стороны, согласно [459, 460] существует условие концентрации для процессов полимеризации. В растворе акриловой кислоты поверхностная сополимеризация обычно конкурирует с гомополимеризацией, происходящей в объеме раствора акриловой кислоты. Когда концентрация мономера низкая, более вероятен процесс полимеризации на поверхности, чем в объеме раствора. Однако при высокой концентрации мономера гомополимеризация становится доминирующей, а полимеризация на поверхности происходит только в ограниченной области. В случае высокой концентрации акриловой кислоты поверхность волокна является гладкой, как поверхность необработанного волокна (рис. 7.20в). Это можно объяснить двумя способами: 1) осажденная пленка полностью покрыла волокно или 2) на поверхности нет пленки. Согласно нашим данным ИК спектров, вторая гипотеза верна. Однако можно предположить, что тонкая пленка полиакриловой кислоты была нанесена на поверхность ПП, но выбранного метода мониторинга недостаточно для анализа поверхности.

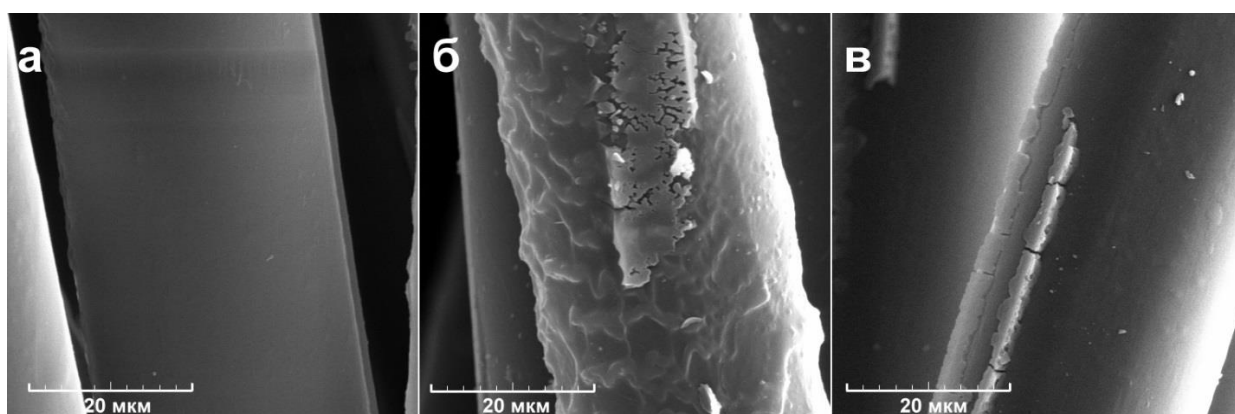


Рис. 7.20 СЭМ микрофотографии волокон до обработки (а) и обработанных в 0.2М (б) и 0.4М (в) акриловой кислоте [456]

Осаждение наноструктурированного серебра на поверхность полимерных пленок

Экспериментально установлено, что смена полярности электрода в газовой фазе в системе тлеющего разряда приводит к ускорению образования наночастиц в растворе [274]. В случае металлического катода в газовой фазе поверхность жидкого анода бомбардируется электронами. Попадая в раствор, они сольватируются в тонком приповерхностном слое (~2.5 нм) [102]. Восстановление ионов серебра в жидкой фазе происходит непосредственно в анодном пятне через реакцию с сольватированным электроном:



Образование наночастиц протекает через стадию нуклеации и роста из-за сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Далее, образованные наночастицы координируются с гидроксильными группами молекулы глюкозы, что предотвращает их дальнейшую агрегацию.

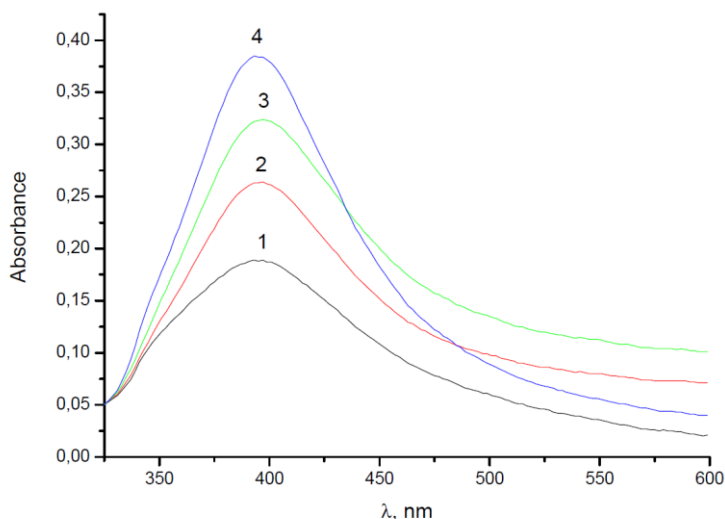


Рис. 7.21 УФ видимый спектр поглощения водных коллоидных растворов нитрата серебра при разных временах воздействия тлеющего разряда: 1 – 1 мин, 2 – 2 мин, 3 – 3 мин, 4 – 4 мин [461]

На рис. 7.21 представлены спектры поглощения раствора, содержащего наночастицы серебра при разных временах горения разряда. Наночастицы Ag обладают поверхностным плазмонным резонансом в диапазоне 395-452 нм в зависимости от геометрии частиц (размер, форма, структура) и локального окружения (адсорбируемые молекулы, матрица) [462-465]. Результаты показали наличие максимума поглощения при 397 нм. Было отмечено, что при малых временах воздействия разряда, пик плазмонного

резонанса был шире. Затем уширение пика уменьшается со временем обработки. Было предположено, что это связано с индексом полидисперсности (PDI), как это было предположено в работе [466]. Данное предположение подтверждается результатами, полученными с использованием Zetasizer, которые представлены в таблице 7.5. Значения PDI и среднего размера частиц уменьшаются со временем эксперимента. Это можно было бы объяснить ростом температуры раствора и изменением pH [467, 468]. Однако в ходе эксперимента температура раствора и его кислотность менялись незначительно. С другой стороны, дзета-потенциал частиц в растворе также является важным параметром, который в значительной степени оказывает влияние на стабильность частиц в растворе. Наночастицы с дзета-потенциалом между -10 мВ до +10 мВ рассматриваются как приблизительно нейтральные. Более того коллоидная система со значением дзета-потенциала менее чем -15 мВ обычно представляет начало агломерации. Полученные данные показывают, что коллоидная система не стабильна и приводит к осаждению.

Таблица 7.5 Средний размер, индекс полидисперсности и дзета потенциал наночастиц серебра при разных временах действия тлеющего разряда

Время обработки, мин	Средний размер, нм	PDI	ζ-потенциал, мВ
1	160.6	0.27	-0.21
2	122.9	0.13	-1.37
3	111.4	0.12	-2.23
4	92.9	0.11	-7.55

В начальный период воздействия разряда образуются большие наночастицы, которые осаждаются. Наночастицы малого размера остаются в растворе. Уменьшение среднего размера частиц можно отнести к снижению концентрации стабилизирующего агента (глюкозы) из-за его разрушения/фрагментации при воздействии плазмы.

Для изучения химических изменений на поверхности полимеров, которые вызваны действием плазмы, проводился ИК анализ пленок до и после воздействия плазмы (рис. 7.22). В случае полиэтилена (ПЭ) после обработки появляются полосы в диапазоне 1100-1020 см^{-1} , относящиеся к $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ группе (рис. 7.22а). Воздействие плазмы в растворе не приводит к заметным изменениям поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (рис. 7.22б): регистрируется только рост основных характерных полос. В случае полипропилена (ПП) регистрируется появление полосы при 1740 см^{-1} , относящейся к $>\text{C}=\text{O}$ группе ненасыщенных кетонов и альдегидов.

В целом, результаты ИК спектроскопии показали, что происходит активация поверхности полимеров при действии тлеющего разряда с металлическим катодом и жидким анодом. Это может также означать, что данный вид организации разряда также можно рассматривать как эффективный инструмент модификации поверхности полимерных материалов наряду с тлеющим разрядом с металлическим анодом и жидким катодом [224-227].

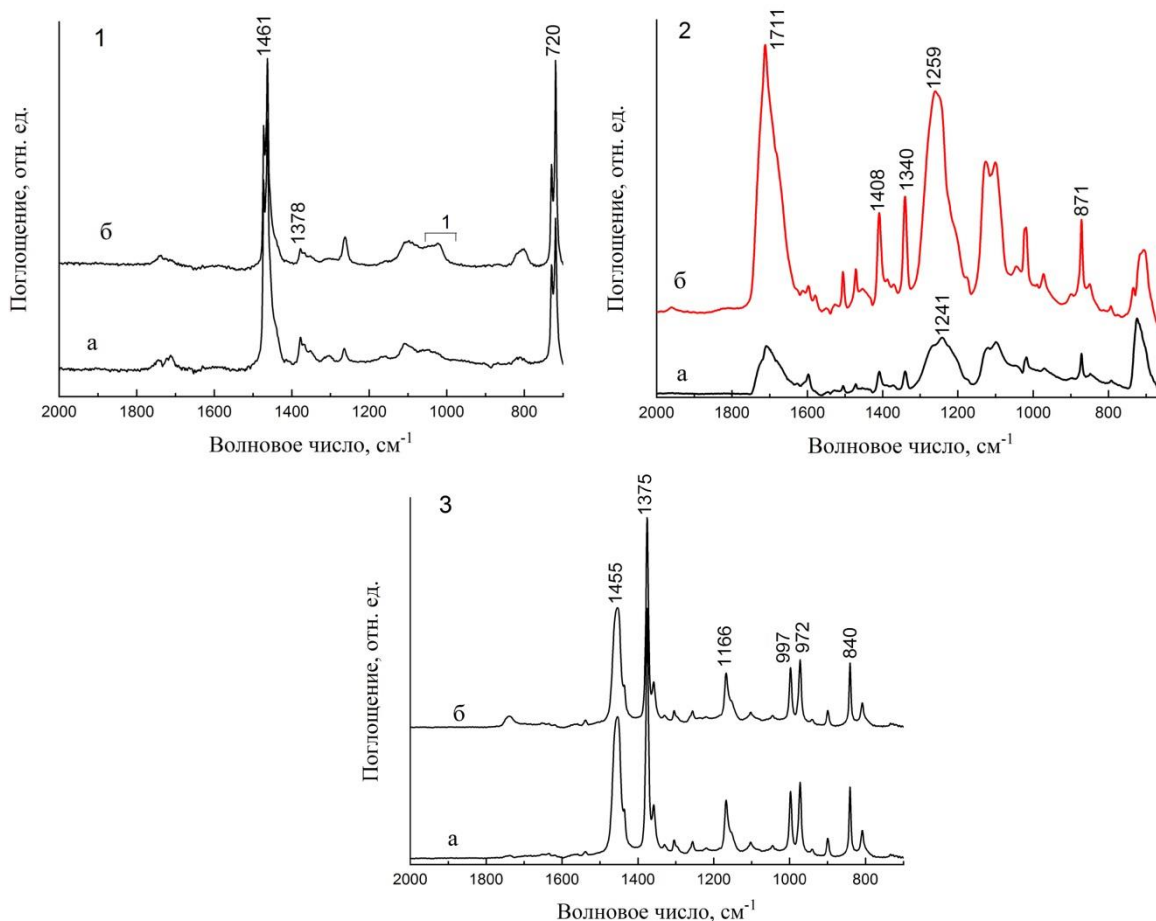


Рис. 7.22 ИК спектры необработанных (а) и обработанных (б) пленок ПЭ (1), ПЭТФ (2) и ПП (3)

В таблице 7.6 представлены данные статических углов смачивания и поверхностной энергии полимерных пленок до и после плазменной обработки. Действие плазмы приводит к увеличению смачиваемости поверхности полимерных пленок. Это наиболее заметно в случае полипропилена (ПП). Необработанные пленки ПЭ, ПП и ПЭТФ имеют поверхностную энергию равную 31.3 мДж/м², 32.1 мДж/м² и 29.9 мДж/м² соответственно. Экспериментальные результаты показывают, что плазменная обработка приводит к увеличению работы адгезии (W_a) и поверхностной энергии (γ). Для ПЭ пленки полярная компонента поверхностной энергии не меняется, в то время как дисперсионная

составляющая увеличивается в 2 раза. Изменения в полярной составляющей поверхностной энергии для пленки ПЭТФ очень небольшие. Наиболее закономерны изменения полярной составляющей поверхностной энергии для пленки ПП.

Поверхностная энергия пленок ПЭ и ПЭТФ увеличиваются из-за роста дисперсной компоненты энергии. Это может быть характерной особенностью осаждения наноструктур, т.е. частиц серебра. В случае пленки ПП плазменное осаждение приводит к увеличению полярной составляющей поверхностной энергии и уменьшению её дисперсной компоненты.

Таблица 7.6 Углы смачивания θ° и поверхностная энергия необработанных и обработанных пленок

Полимерная пленка		Угол смачивания, θ°		Работа адгезии, мДж/м ²		Поверхностная энергия, мДж/м ²		
		вода	глицерин	вода	глицерин	γ	γ_p	γ_d
ПЭ	Исх.	90	75	72.8	80.6	31.3	2.5	28.8
	Обр.	76	59	90.4	97.0	55.1	2.5	52.6
ПЭТФ	Исх.	71	68	96.5	88.0	32.1	24	8.1
	Обр.	62	61	107.0	95.0	43.7	27.1	16.6
ПП	Исх.	93	67	69.0	89.0	29.9	3.2	26.7
	Обр.	63	57	105.6	98.9	38.9	23.3	15.6

Модифицирование поверхности полимерных пленок также регистрировалось атомно-силовой микроскопией (АСМ), которая позволяет проводить измерения шероховатости поверхности. Данные шероховатости поверхности – это значения среднеквадратичного отклонения R_q по площади сканирования 5×5 мкм². После воздействия плазмы и осаждения наночастиц шероховатость поверхности значительно увеличивается (таблица 7.7). Это связано с сильными адгезионными свойствами наноструктурированных частиц серебра. Аналогичные результаты были получены в работе [470] при прививке Ag частиц на поверхность ПЭТФ.

Таблица 7.7 Шероховатость полимерных пленок до и после плазменной обработки

Пленка	ПЭТФ	ПЭ	ПП
Необработанная	4.9 нм	9.9 нм	13 нм
После обработки	55 нм	45 нм	33 нм
После обработки и промывки	43 нм	41 нм	28 нм

СЭМ микрофотографии поверхности полимерных пленок после плазменной обработки представлены на рис. 7.23. Видно, что форма осажденных частиц серебра различна для трех полимеров. Так, в случае использования ПЭТФ частицы Ag агрегируют на поверхности. В случае ПЭ на пленке осаждаются структуры малого размера (размер около 160-180 нм). На поверхности ПЭ пленки структуры серебра осаждаются в виде островков и могут агрегироваться в виде снежинок или цветов.

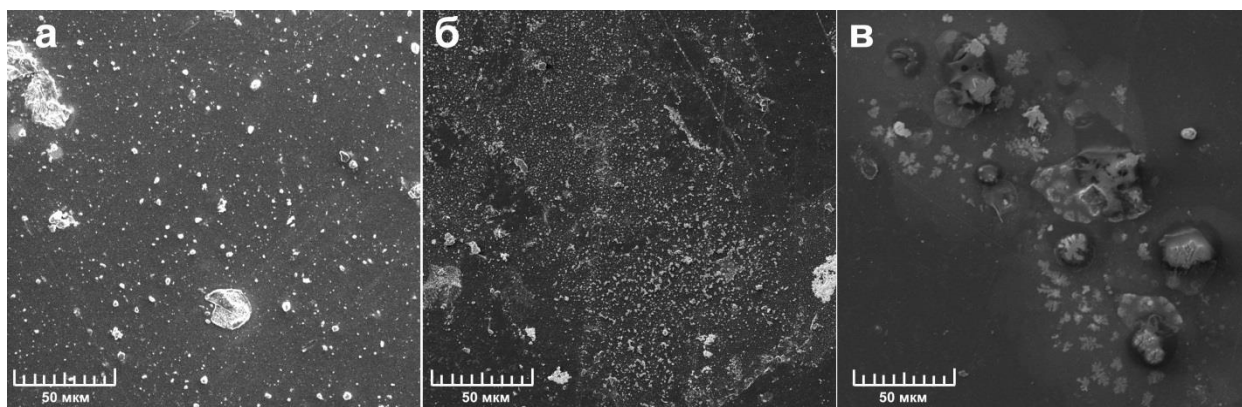


Рис. 7.23 СЭМ микрофотографии полимерных пленок после плазменной обработки: а – ПЭТФ, б – ПЭ, с – ПП

Важным вопросом является, какой механизм связывания металлических наночастиц с полимерной поверхностью. Наноструктуры могут закрепляться с полимером через электростатическое взаимодействие, ковалентную связь или через функциональные или лигандные группы по механизму «мостика» гетероагрегации [471]. В работе [472] было найдено, что тонкие слои серебряных наночастиц осаждаются на модифицированную поверхность, которая содержит альдегидные функциональные группы, и было предположено, что осаждение Ag наноструктурированных частиц на полимер происходит путем связывания через альдегидные (или кетонные) группы.

Была проведена серия экспериментов с необработанными и предварительно обработанными пленками. Полимерные пленки погружались в коллоидный раствор со средним размером Ag наночастиц около 120 нм. Прививка протекала в течение 4 и 30 минут при комнатной температуре. Далее образцы промывались несколько раз и анализировались сканирующей электронной микроскопией. Полученные результаты показали, что на необработанной поверхности наноструктуры не закрепились даже при длительном времени прививки, а также после 4 минут на предварительно обработанных поверхностях. После 30 минут прививки с предварительно обработанными пленками микрофотографии СЭМ получились аналогичными, представленным на рис. 7.23. Это

значит, что плазменное модифицирование поверхности полимеров играет важную роль в закреплении наноструктур на полимерные пленки. Также это может показывать, что осаждение наночастиц может происходить и за счет выпадения наночастиц из коллоидной фазы. Другими словами, присоединение наночастиц происходит на поверхности, которая содержит кислород-содержащие функциональные группы.

Как видно из микрофотографий (рис. 7.23), распределение наночастиц по поверхности неоднородно. Это может быть связано с произвольным порядком появления новых функциональных групп на поверхности полимера или областей травления (как в случае ПЭТФ) [226].

Было предположено, что наночастицы серебра могут связываться с поверхностью через сильную ковалентную связь гидроксильных групп глюкозы либо через кислородные мостики. В последнем случае процесс связывания/сшивания может быть следующим. Если рассмотреть случай модифицирования полимерной поверхности новыми функциональными группами (для пленок ПП и ПЭ). Воздействие газоразрядной плазмы вызывает появление новых кислород-содержащих функциональных групп на полимерной поверхности в произвольном порядке из-за нерегулярности структуры. В то же время происходит синтез наночастиц Ag и их стабилизация молекулами глюкозы в жидкой фазе. Также, плазма вызывает фрагментацию молекул глюкозы. При осаждении стабилизированных наноструктур на модифицированную поверхность происходит связывание через образование кислородного мостика между новой функциональной группой полимера и разорванным пиранозным кольцом (схема. 7.9). В случае ПЭТФ пленки, возможно, что размер областей травления на поверхности полимера соразмерен с размером серебряных наночастиц и они могут легко вставляться в эти области. В любом случае закрепление Ag наночастиц на поверхности полимерного субстрата происходит за счет образования органических спейсеров.

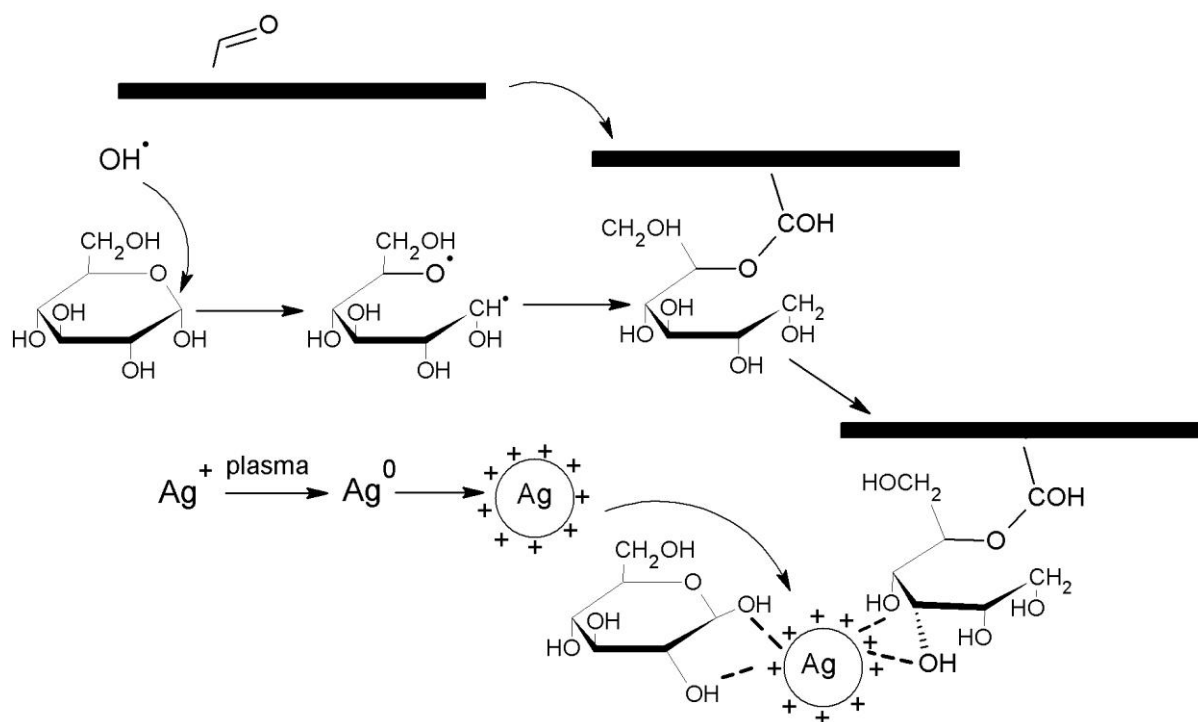


Схема 7.9 Одностадийное модифицирование поверхности полимерной пленки, образование и стабилизация коллоидной фазы и прикрепление к поверхности пленки в процессе горения тлеющего разряда над поверхностью водного раствора AgNO_3 с добавлением глюкозы

Получение низкомолекулярных фракций хитозана

Модифицирование природных полимеров придает новые или улучшает их свойства. В некоторых случаях модифицирование позволяет получить продукты деполимеризации, например, низкомолекулярный хитозан, обладающий большими перспективами использования в сельском хозяйстве. Проводилось сравнение воздействия тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления и подводного разряда переменного тока на растворы хитозана с целью получения низкомолекулярного хитозана [473]. Уксуснокислый вязкий раствор хитозана (конц. 1 г/л в 2% растворе уксусной кислоты) подвергался плазменной обработке тлеющим и диафрагменным разрядами в течение 20 минут. Во избежание протекания процессов с участием материала электрода, в экспериментах использовались электроды из графитовых стержней.

На рис. 7.24 представлена кинетика изменения характеристической вязкости хитозана в процессе воздействия двух типов разряда. В течение первых 4 минут обработки плазмой значения вязкости резко снижались на 50-67%. Расчеты кажущейся молекулярной массы (ММ) хитозана по изменениям вязкости растворов показали, что в экспериментах с подводным разрядом ММ снижается до 40 кДа. После воздействия

тлеющего разряда молекулярная масса разложившегося хитозана составила 9.5 кДа. Такой хитозан относится к низкомолекулярному (молекулярная масса в диапазоне 5-20 кДа).

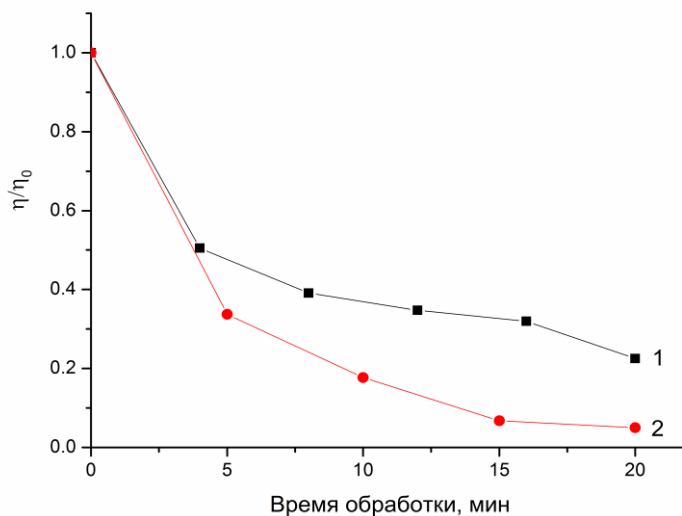


Рис. 7.24 Изменение характеристической вязкости растворов хитозана в процессе воздействия диафрагменного (1) и тлеющего (2) разрядов [473]

Хитозан имеет пять полиморфных модификаций. Три из них представляют собой гидратированные кристаллы: форма I, форма II и L-2, а также безводные формы: отожженная и 1-2. Каждая модификация имеет характерные пики на рентгенограммах и ИК-спектрах (рис. 7.25). Данные рентгена исходного порошка хитозана показали, что хитозан присутствует в форме II кристаллической структуры (рис. 7.25а). Это подтверждается данными ИК спектров (пики при 1424, 1384 и 1324 см^{-1}) (рис. 7.25б). После обработки тлеющим разрядом на рентгенограмме появляется рефлекс при $2\theta=10.9^\circ$, относящийся к кристаллической форме I хитозана, что также подтверждается ИК-спектром (пики при 1380 и 1350 см^{-1}). В случае обработки подводной плазмой зафиксировано появление пика при $2\theta=8.75^\circ$, который соответствует δ -манниту [474], а также присутствуют пики, относящиеся к глюкозамину, N-ацетилглюкозамину и δ -манниту [475, 476], т.е. продуктам деполимеризации.

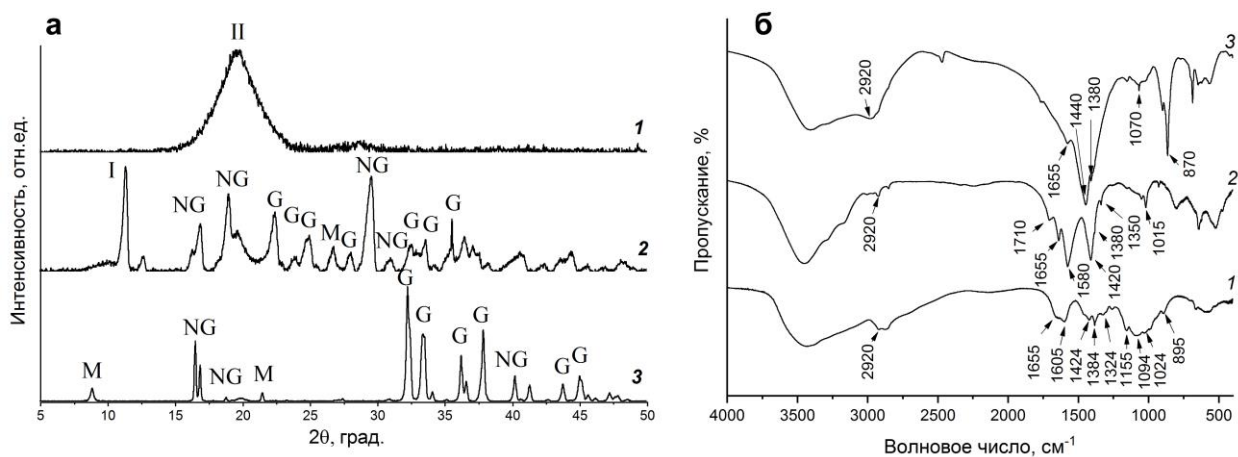


Рис. 7.35 Рентгенограмма (а) и ИК-спектры (б) порошков хитозана исходного (1), после обработки тлеющим (2) и диафрагменным (3) разрядами. На рентгенограммах обозначены пики, относящиеся к маннитулу (М), N-ацетилглюкозамину (NG) и глюкозамину (G)

Выход водорастворимой фракции также зависит от типа разряда: при воздействии тлеющего разряда значение составляет 24.39% в то время как при действии диафрагменного разряда – 12.83%. Различие в значениях объясняется разным факторами, оказывающими влияние на процесс деполимеризации. В условиях плазменно-растворных систем этими факторами могут быть нагрев, УФ-излучение и химически активные частицы (пероксид водорода, нитрит-/нитрат-ионы, озон). Результаты серии отдельных экспериментов показали, что воздействие нагрева и УФ-излучения, по отдельности, приводит к изменению кажущейся молекулярной массы полимера на 25% и 18% соответственно. Отдельные эксперименты показали, что добавление в раствор хитозана перекиси водорода, O_3 и нитрит-иона приводит к снижению вязкости раствора полимера на 20, 15 и 70% соответственно. В случае нитрит-ионов полученные значения полностью согласуются с данными по вязкости после 4 минут обработки тлеющим разрядом. На основании этого можно утверждать, что при воздействии тлеющего разряда основной вклад в деструкцию хитозана на первой стадии вносит воздействие нитрит-ионов. Далее, когда начинают протекать конкурирующие реакции H_2O_2 и NO_2^- , роль температуры и УФ-излучения возрастает. И уже на последней стадии, когда большая часть нитрит-ионов окисляется до нитрат-ионов, в процесс деструкции вносит свой вклад пероксид водорода. В условиях обработки диафрагменным разрядом активные формы азота не образуются, так как отсутствует контакт зоны плазмы с воздухом. При этом деструкция хитозана происходит под воздействием нагрева, УФ-излучения плазмы, озона и пероксида водорода.

7.2.4. Синтез наноструктур в жидкой фазе

Как было показано выше, при смене полярности электрода над поверхностью жидкости процесс синтеза протекает в жидкой фазе. Коллоидное серебро является наиболее показательным примером синтеза наночастиц из растворов, содержащих соли растворенных металлов. По аналогии с исследованиями применения процессов неравновесного массопереноса в процессах синтеза наночастиц, была проведена серия экспериментов с обратной полярностью электрода в газовой фазе с молибденовыми и титановыми электродами [477, 478]. При подаче напряжения на электроды (около 1.5 кВ) на кончике катода наблюдается фиолетовое свечение (рис. 7.26а). Ток разряда 5–10 мА. За короткое время разряд приобретает диффузную коническую форму с фиолетовым динамическим основанием на поверхности воды (рис. 7.26б). Разрядный ток увеличился до 20–25 мА. Затем фиолетовое свечение исчезает, и разряд становится ярко-желтым (рис. 7.26с и d). Форма разряда меняется с конусной на цилиндрическую (рис. 7.26е и f).

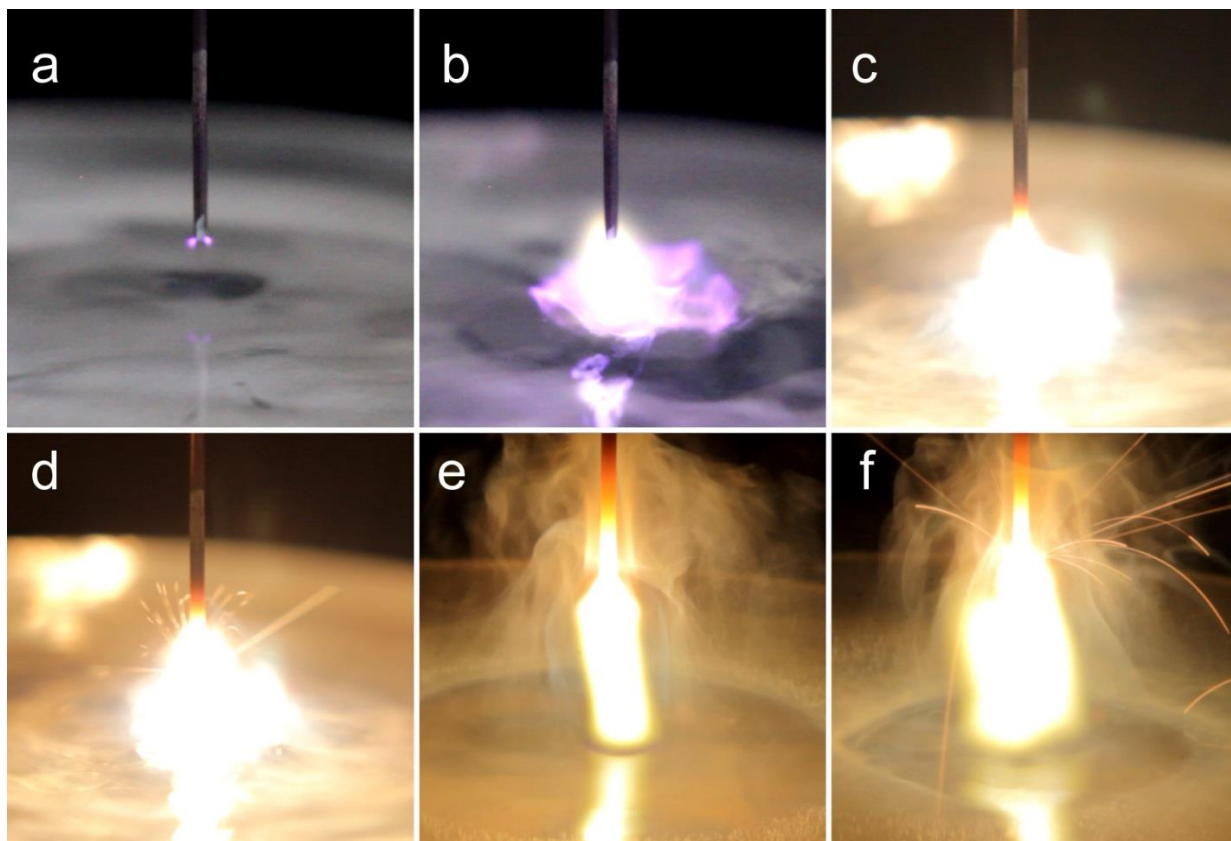


Рис. 7.26. Динамика развития тлеющего разряда с металлическим катодом и водным анодом [477]

Подвижность анодного пятна говорит о том, что мы имеем дело с дуговым разрядом. Как известно, катодное пятно дугового разряда быстро перемещается по поверхности

электрода. С другой стороны, для дугового разряда характерно падение напряжения при увеличении тока разряда, что связано с механизмом поддержания разряда [13]. Измеренные вольт-амперные характеристики разряда с металлическим катодом и водным анодом показали, что значения напряжения мало меняются с увеличением тока разряда (см. главу 4, раздел 4.4). По данным Миди и сотр. [479], для зажигания искрового разряда над водной поверхностью необходимы высокие напряжения (20–50 кВ) и токи (50–270 А). В работе [12] установлено, что ток разряда не оказывает влияния на падение потенциала на электродах в процессе горения тлеющего разряда. Более того, измерения падений потенциала вблизи поверхности жидкости (анодное падение), дали значение 240 В, что соответствует значениям падения потенциала катода/анода в тлеющих разрядах с жидкими электродами [21]. Таким образом, это тлеющий разряд.

Трансформация формы разряда происходит за счет изменения кончика катода. При горящем разряде катод окисляется и меняет свою форму. Это может быть как полая луковица (рис. 7.27а), так и полый диск. Бóльшее увеличение изображения поверхности показало, что поверхность покрыта отростками в виде цилиндров с диаметром основания 220–300 нм (рис. 7.27б). Анализ кончика катода методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) показал наличие сигналов Мо и О только в соотношении 1:2,1. Это хорошо согласуется с номинальным химическим составом MoO_2 .

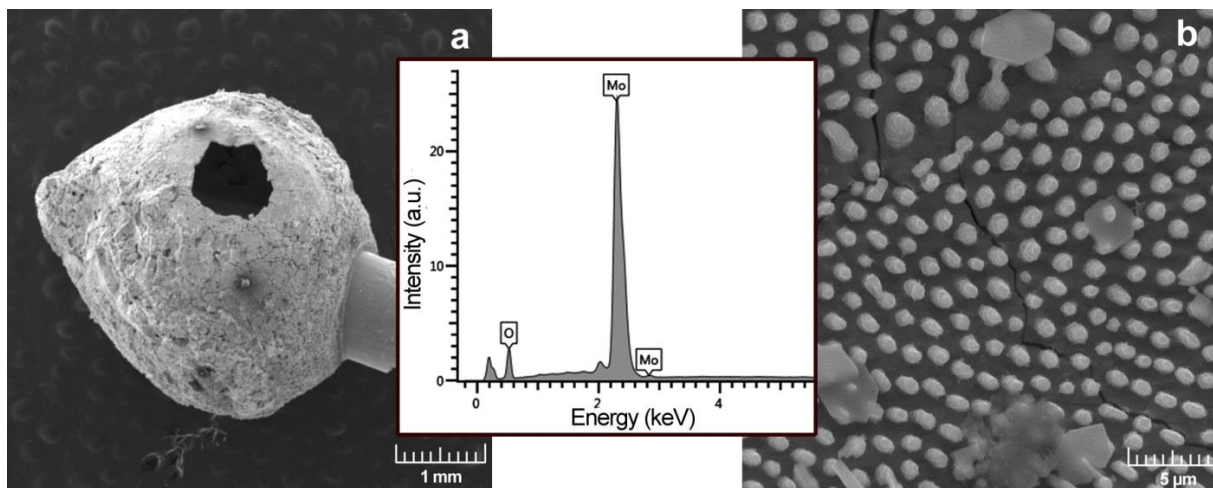


Рис. 7.27 Внешний вид кончика металлического катода (а) и его увеличенное изображение (б) после горения тлеющего разряда [477].

Частицы формируются в жидкой фазе и имеют сферическую форму (рис. 7.28а). Анализ ЭДС показал наличие пиков Мо и О в соотношении 1:4 (рис. 7.28б). Можно предположить, что образуется либо $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, либо $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но разумнее предположить, что это смесь оксидов (нестехиометрический оксид). Данное предположение, подтвержденное результатами рентгенофазового анализа, показало, что в

состав этого образца входят MoO_3 (COD карта № 9015401), MoO_2 (COD карта № 4345369) и Mo_4O_{11} (COD карта № 1527635) (рис. 7.28).

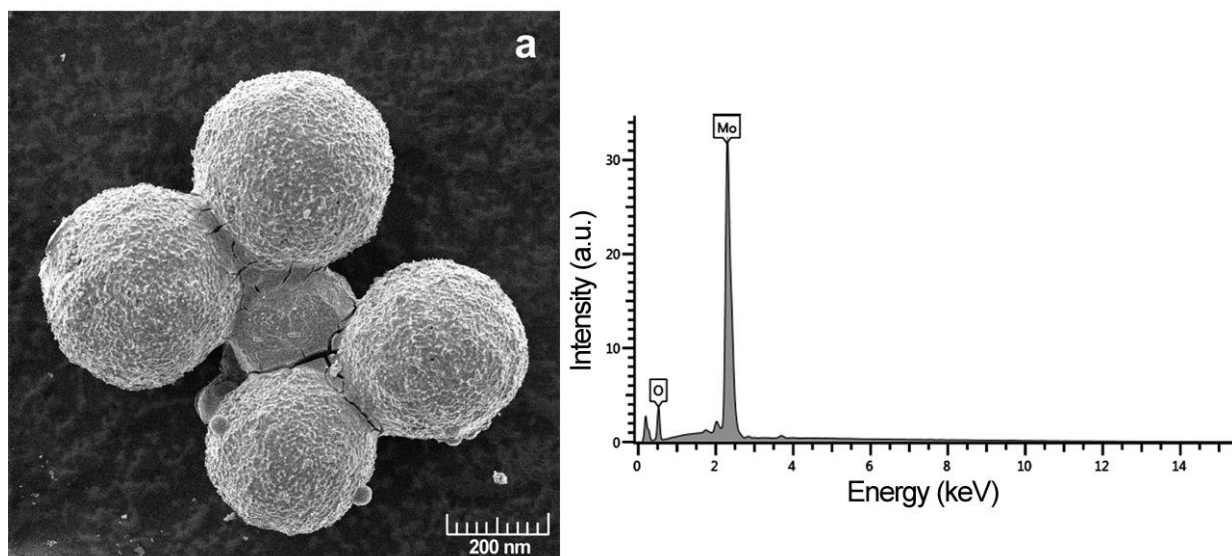


Рис. 7.28 Данные СЭМ (а) и энергодисперсионного анализа осадка (б), формирующегося в процессе горения тлеющего разряда с металлическим катодом [477]

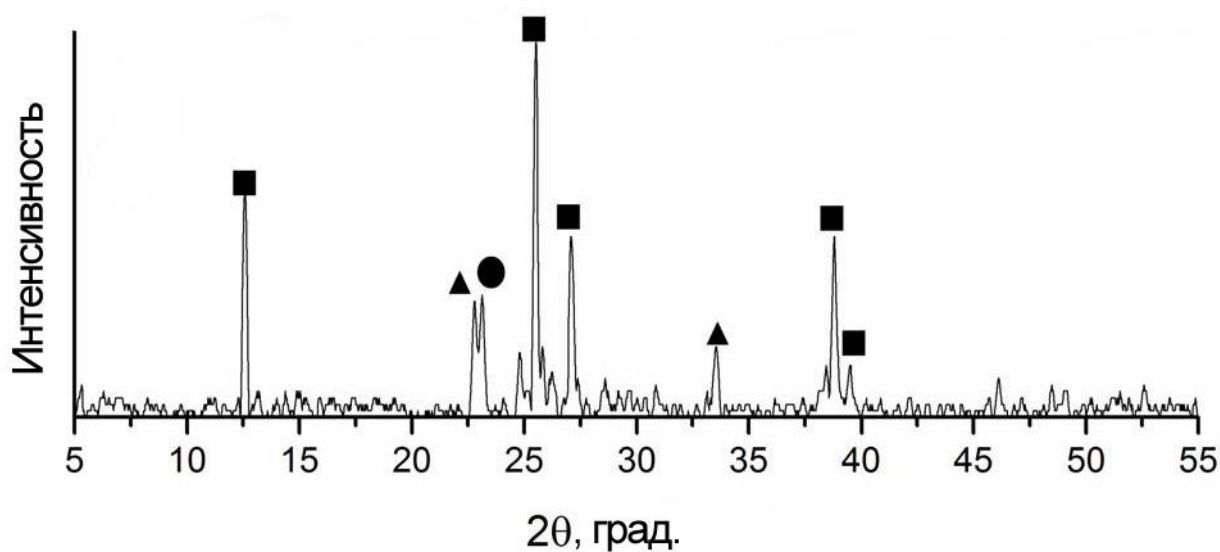


Рис. 7.28 Рентгенофазовый анализ полученного порошка

В случае системы с титановыми электродами в жидкой фазе формируется смесь фаз анатаза и рутила диоксида титана (рис. 2.79). Соотношение фаз составляет, по массе, 69% анатаза и 31% рутила (рис. 7.29б) [478].

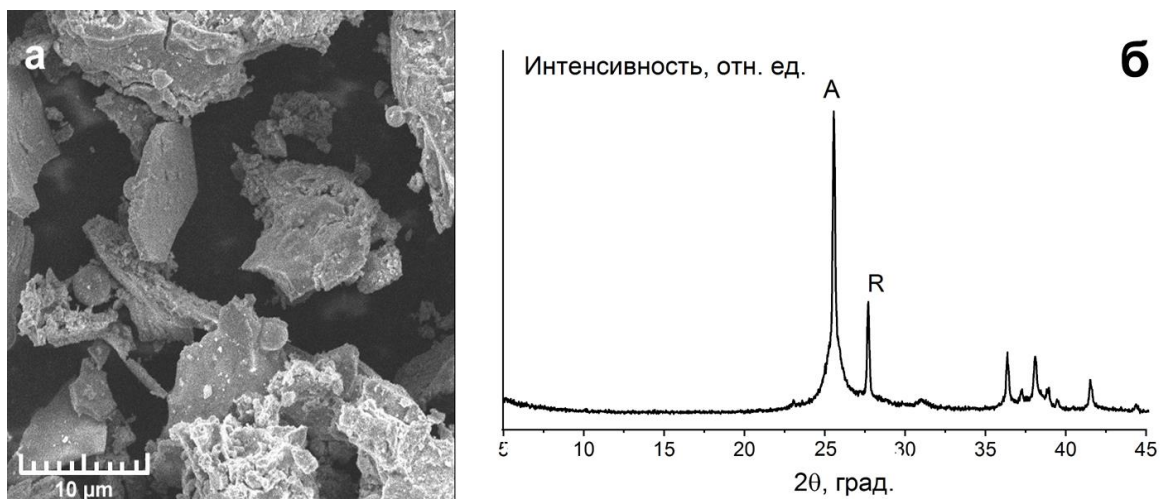


Рис. 7.29 СЭМ (а) и рентгенофазовый анализ (б) диоксида титана

Подводя промежуточный итог можно утверждать, что плазменно-растворные системы можно использовать для синтеза как металлических наночастиц из растворов солей металлов, так и оксидных наноструктур в том случае, когда металлические электроды играют роль прекурсоров.

7.2.5. Осаждение металлов

Во многих случаях при очистке сточных вод промышленных предприятий остро стоит проблема не только удаления органики, но и удаления тяжелых металлов. Были проведены работы по применимости подводной плазмы для удаления ряда металлов из водных растворов [480]. В качестве источника плазмы был выбран подводный диафрагменный разряд, зажигаемый от источника переменного тока, что наиболее применимо для промышленных предприятий. В качестве объектов исследований были выбраны водные растворы ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} как по отдельности, так и в смесях. Эти ионы содержатся во всех промышленных стоках. Изучались условия для эффективного удаления ионов из жидкой фазы. Значения начальных концентраций ионов не менялись, изменялся только состав смесей: смесь (I) $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, смесь (II) $\text{FeCl}_3 + \text{CuSO}_4$, смесь (III) $\text{FeCl}_3 + \text{ZnSO}_4$ и смесь (IV) $\text{CuSO}_4 + \text{FeCl}_3 + \text{ZnSO}_4$. начальная концентрация ионов составляла 0.1 г/л.

Полученные результаты показали, что действие разряда на растворы, содержащие один ион (монокомпонентные растворы) не вызывает видимых изменений в растворах (изменение цвета, выпадение осадка и т.д.). Однако наши наблюдения показали, что в процессе горения разряда диафрагма покрывается осадком, который не растворим в воде

(рис. 7.30). Покрытие вызывает уменьшение размеров диафрагмы. Температура раствора в процессе горения разряда повышается до 45°C, при этом кислотность раствора не меняется.

Кроме того, результаты химического анализа показали изменение концентрации ионов (таблица 7.8). Наибольшие изменения регистрировались для ионов меди в экспериментах с малым диаметром диафрагмы. И противоположные результаты получались для ионов цинка и железа. Меньшие изменения концентрации в растворе определялись в экспериментах с большим размером диафрагмы. Ионы железа удаляются более эффективно по сравнению с ионами меди и цинка для обоих размеров диафрагм. Таким образом, оптимальным размером диафрагмы для удаления ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} является 2.5 мм, а для удаления ионов Cu^{2+} - 3.5 мм.

Таблица 7.8 Концентрации ионов металлов после воздействия плазмы диафрагменного разряда в растворах, содержащих один ион металла при двух размерах диафрагм [480]

Размер большего диаметра (мм)	$\text{C}(\text{Fe}^{3+})$ (г/л)	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})$ (г/л)	$\text{C}(\text{Zn}^{2+})$ (г/л)
2.5	0.0286 ± 0.002	0.1 ± 0.001	0.094 ± 0.007
3.5	0.0444 ± 0.003	0.085 ± 0.017	0.1 ± 0.001

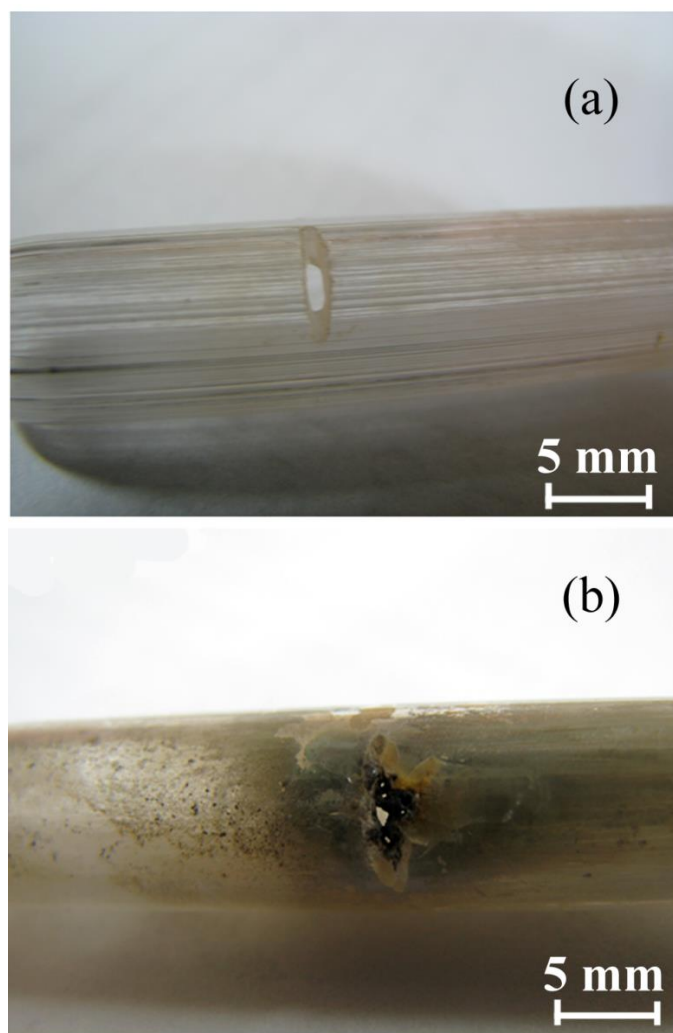


Рис. 7.31 Внешний вид диафрагмы до (а) и после (б) воздействия диафрагменного разряда на водные растворы смеси ионов металлов [480]

Согласно полученным результатам, было установлено, что осаждение ионов становится более эффективным в растворах их смесей (двух-компонентные растворы) (рис. 7.31). Процесс осаждения наблюдается после 7 минуты воздействия разряда. В растворах смеси I наибольшие изменения в процентном соотношении регистрировались в экспериментах с малым размером диафрагмы. Наибольшее удаление ионов Cu^{2+} регистрировалось в растворах смеси II для двух размеров диафрагм. Из этого следует, что совместное присутствие ионов двух металлов создает условия для образования нерастворимого соединения. В работах [481, 482] было установлено, что осаждение ионов меди протекает быстрее в присутствии оксида железа (III), а присутствие ионов цинка снижает удаление ионов Cu^{2+} из раствора. Хейдман и Калмано [483] отметили, что удаление ионов цинка снижается в присутствии ионов меди. Это совпадает с нашими экспериментальными результатами. Такое явление происходит из-за конкуренции гидроксил-ионов, которые образуются в растворе.

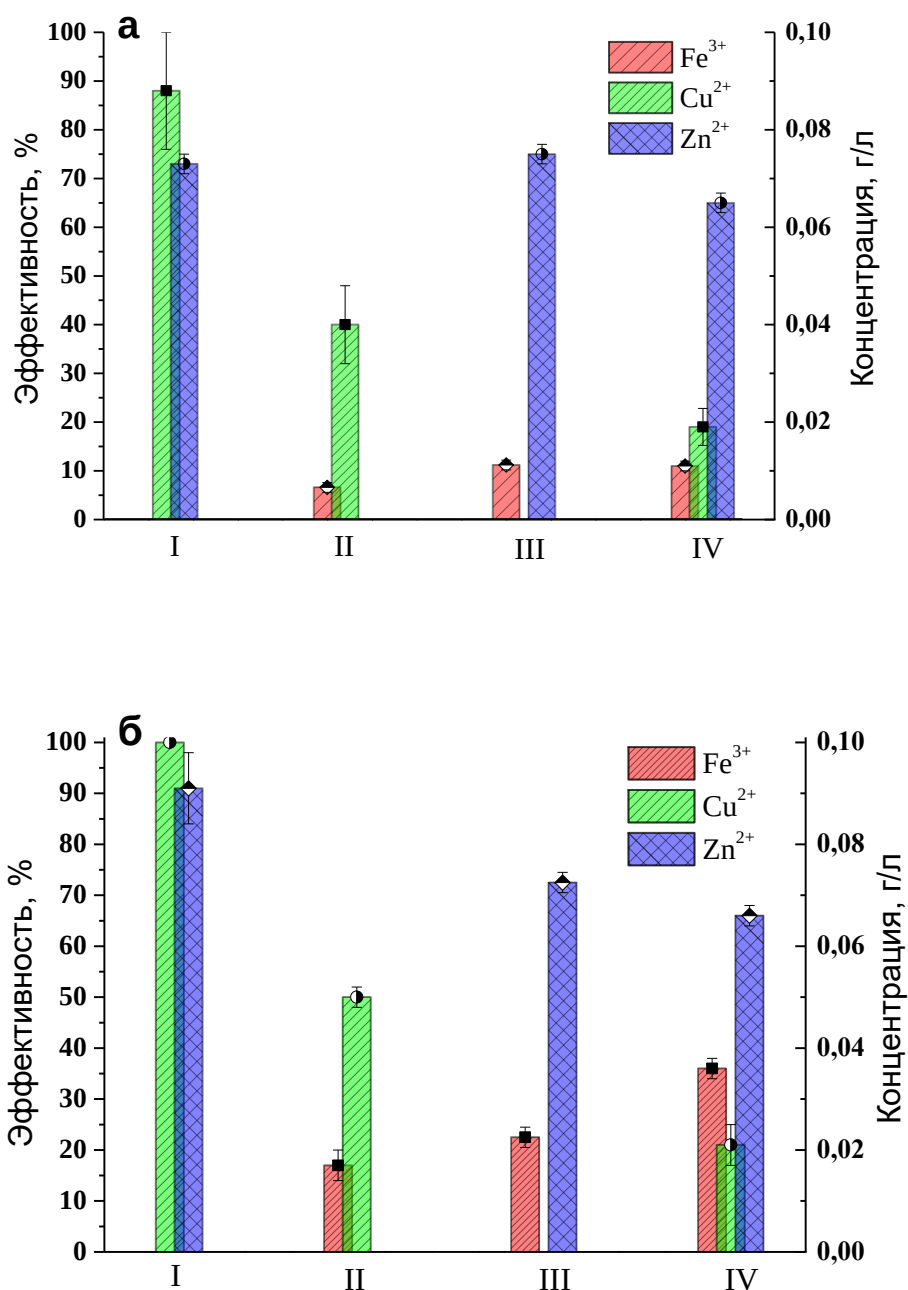


Рис. 7.31 Эффективность удаления ионов металлов из их смесей при воздействии диафрагменного разряда

В экспериментах с растворами смеси IV, содержащей три иона металла, интенсивное осаждение наблюдалось уже после 2 минут воздействия плазмы на раствор. Регистрировались большие изменения концентрации в обеих сериях экспериментов. В работе [483] также отмечали ускорение процесса удаления ионов металлов в растворах содержащих пять ионов металлов.

Применение к реальным сточным водам

Рабочую способность диафрагменного разряда для применения к реальным сточным водам была проверена на обработке стоков, собранных у химического завода (Ивхимпром, Иваново, Россия). Эксперименты установили, что процесс осаждения начинается в первые минуты обработки и продолжается еще в течение 40 минут после выключения разряда. pH обработанного раствора значительно не меняется ($\Delta pH=0.7$). Было проведено сравнение эффективности удаления ионов металлов очистными сооружениями химического предприятия и после плазменной обработкой (таблица 7.9). Вместе с изучаемыми ионами, регистрировались изменения содержания ионов кадмия и свинца. Наши результаты показали, что плазменная обработка является более эффективной для удаления ионов металлов по сравнению с очистными сооружениями химического предприятия (использующего химическое осаждение и промышленные сорбенты)

Таблица 7.9 Характеристики промышленных стоков до и после обработки [480]

Ион	Концентрация, г/л			
	C_0	С (очистные сооружения)	С (плазменная обработка)	ПДК
Fe^{3+}	1.65	0.73	0.3	0.1
Zn^{2+}	0.1054	0.093	0.025	0.01
Cu^{2+}	0.042	0.0059	0.0013	0.0006
Pb^{2+}	0.05	0.006	0.0034	0.006
Cd^{2+}	0.08	0.003	0.0002	0.0036

Эффективность удаления

Эффективность предлагаемого метода является ключевым параметром для возможности применения. Были сделаны оценки эффективности удаления ионов металлов, используя выражение (7.6)

$$\text{Эффективность удаления} = \frac{(C_0 - C_t)V}{P \cdot t} \quad (\text{г/кВт ч}), \quad (7.6)$$

где C_0 – начальная концентрация (0.1 г/л), C_t – концентрация после воздействия плазмы, V – объем раствора (1 л), P – вложенная мощность разряда (65 Вт), t – время обработки (0,33 ч).

Рассчитанные результаты, совместно с ранее опубликованными, показаны в таблице 7.10. Данные представлены для двух размеров диафрагм: в числителе для малого

размера, в знаменателе – для большого. Расчеты показали, что наибольшая эффективность достигается при использовании малого размера диафрагмы.

Таблица 7.10 Эффективность удаления ионов металлов из растворов и промышленных стоков [480]

Раствор/метод	Эффективность удаления, г/кВт ч			литература
	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	
Однокомпонентные растворы				
ZnSO ₄ /электрокоагуляция			4.69	[483]
CuSO ₄ / электрокоагуляция	6.25			[483]
CuSO ₄ /термически генерированное электроосаждение	23.26			[484]
Коллоиды железа/импульсный коронный разряд		4.12		[485]
FeCl ₃ /диафрагменный разряд		71/56		
CuSO ₄ / диафрагменный разряд	0/15			
ZnSO ₄ / диафрагменный разряд			6/0	
Двухкомпонентные растворы				
CuSO ₄ +FeCl ₃ / диафрагменный разряд	60/50	93/83		
CuSO ₄ +ZnSO ₄ / диафрагменный разряд	12/0		27/9	
FeCl ₃ +ZnSO ₄ / диафрагменный разряд		89/78	25/28	
Три- и более компонентные растворы (искусственные стоки)				
Cu ²⁺ +Cr ⁶⁺ +Ni ²⁺ +Zn ²⁺ / электрокоагуляция	1.83		1.83	[486]
Cu ²⁺ +Ni ²⁺ +Pb ²⁺ / электрокоагуляция	2.63			[487]
Cu ²⁺ +Fe ³⁺ +Zn ²⁺ / диафрагменный разряд	81/79	89/64	34/35	
Промышленные стоки				
Стоки металлического завода (Турция)/ электрокоагуляция	0.243			[488]
Стоки после гальванопокрытий / Электровосстановление	1.45	188.7	112.4	[489]

Промышленные стоки (Daeduck Electronics Co. Ltd., Корея)/ электрокоагуляция	0.34			[487]
Сточные воды металлического завода (Union Locks Company/Sayegh Group, Иордания)/ электрокоагуляция	0.001		0.0007	[490]
Стоки после гальванопокрытий/ электрокоагуляция	6.83		1.71	[486]
Сточные воды гальванического завода (PT DSB, Западная Ява)/ электрокоагуляция	0.28	0.002	0.068	[491]
Стоки гальванопокрытий (Jingjian Yonggu Coating Co. Ltd., Китай)/ электрокоагуляция			0.118	[492]
Стоки металлического завода (промышленный завод в провинции Kirikalle, Турция)/ электрокоагуляция			0.0012	[493]
Стоки химического завода (Ивхимпром, Россия)/ диафрагменный разряд	9.5	62.3	18.7	

Полученные нами результаты сравнимы с ранее опубликованными данными для однокомпонентных растворов. Мы полагаем, что активные частицы, образующиеся при действии диафрагменного разряда, принимают участие в окислительно-восстановительных процессах в жидкой фазе (см. главу 5). Они связывают ионы металлов в нерастворимые гидроксиды. Однако это не столь очевидно, так как в наших экспериментах с растворами, содержащими один ион, осаждения не регистрировалось. Это может быть связано с условиями осаждения для некоторых ионов. Например, для осаждения ионов меди в водных растворах pH должна быть выше 7. В случае ионов цинка, pH должна быть 9 и выше для начала процесса выпадения осадка. В работе Павлович и сотр. [494] было найдено, что эффективность удаления ионов достигает 99% при pH 10.4 для Cu, при pH 4.5 для ионов Fe, а для ионов цинка эффективность удаления достигает 72% при pH 11.

В наших экспериментах малые изменения в концентрациях ионов металлов в однокомпонентных растворах может быть связано с выпадением осадка на диафрагме из-за высокой температуры вблизи зоны плазмы. Более того, был проведен холостой опыт без воздействия плазмы, результаты которого показали, что концентрация ионов металлов не меняется в течение 5 часов. Другой причиной отсутствия осадка может быть

использование электрического разряда переменного тока, вместо плазмы постоянного тока.

В присутствии ионов железа (в двух и трехкомпонентных растворах) эффективность осаждения увеличивается. В процессе эксперимента отмечалось, что в присутствии ионов $\text{Fe}^{2+/3+}$ осаждение начинается непосредственно после включения разряда и продолжается в течение 30 минут после его выключения. СЭМ микрофотографии осадка из смеси IV представлены на рис. 7.32а. Элементный анализ показал присутствие Fe, Cu, Zn, S, O и Cl (Рис. 7.30б). Ранее (раздел 5.2) упоминалось, что выход пероксида водорода в растворах после воздействия диафрагменного разряда очень высок. H_2O_2 инициирует образование золя гидроксида железа. Анализ работ [482, 495-497] дал возможность предположить следующий процесс. Образующийся золь гидроксида железа трансформируется в оксид железа (III) вследствие высокой температуры зоны плазмы. Свежеобразованный Fe_2O_3 обладает высокой сорбционной емкостью благодаря пористой поверхности. Ионы Zn сорбируются на оксиде железа через адсорбцию и ионный обмен образованной внутренней и внешней оболочки покрытия [495]. В случае ионов меди, это более электроотрицательный металл, чем цинк. Он образует сильную ковалентную связь с атомами кислорода, которые локализованы на поверхности оксида железа (рис. 7. 33).

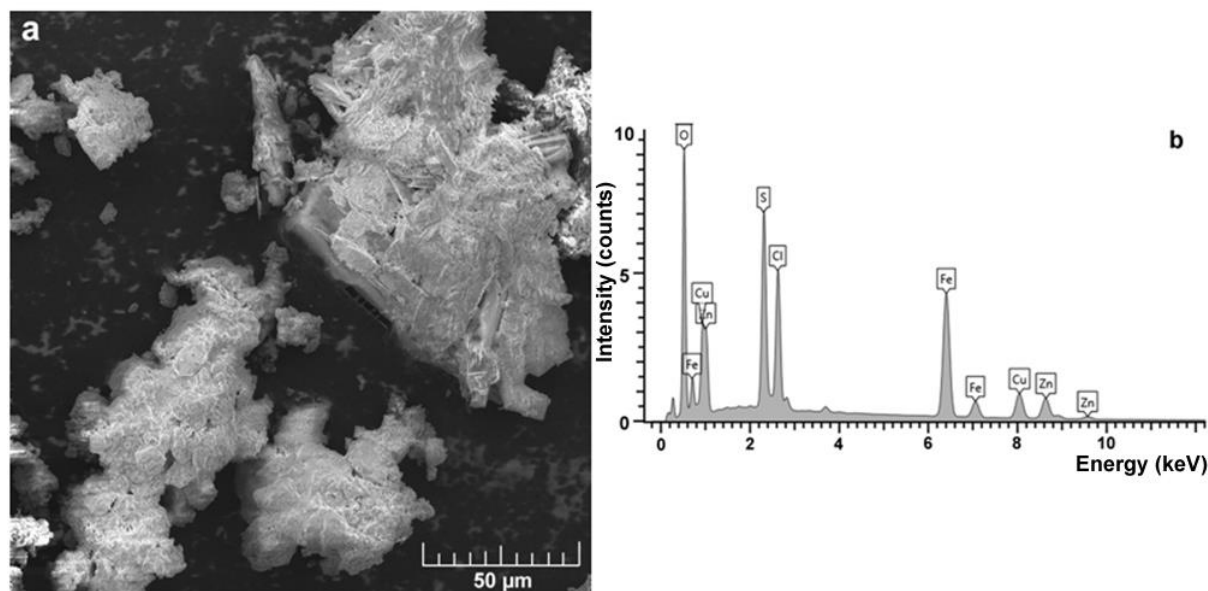


Рис. 7.32 СЭМ микрофотография осадка, полученного из смеси IV и энергодисперсионный анализ этого осадка

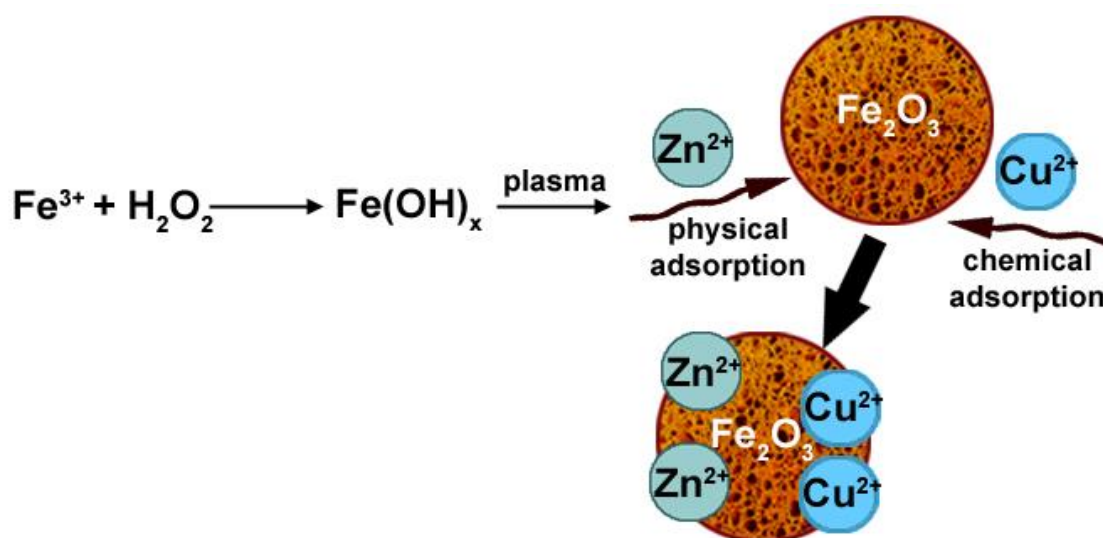


Схема 7.33 Соосаждения ионов металлов из их смеси

Сравнение наших результатов с опубликованными данными [488-493] по эффективности удаления ионов металлов из реальных сточных вод показали, что наш метод является одним из эффективных методов очистки. В большинстве работ авторы используют термин эффективность удаления (%). Для достижения эффективности удаления 98-100% в процессе электрокоагуляции меняют различные параметры, такие как плотность тока, pH и электропроводность раствора, время обработки, вводятся дополнительные коагулянты и т.д. Сравнительный анализ представлен в работе [488]. В процессе электрокоагуляции окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах с образованием гидроксидов железа или алюминия, которые соосаждают ионы металлов из растворов. Было предположено, что в нашем случае оксид-гидроксид железа образуется в объеме раствора, что делает метод более эффективным.

В качестве сильной стороны предлагаемого метода, следует отметить следующее. В процессе электрокоагуляции, окислительно-восстановительные процессы на электродах приводят к их коррозии (потере массы). Для предотвращения этого процесса было предложено использовать модифицированный хитозан в качестве антикоррозионного покрытия [492]. Кроме того для процессов электрокоагуляции необходимо создать проводящую среду путем добавления солей или кислот/гидроксидов. Это приводит к дополнительному загрязнению обрабатываемых растворов. В наших экспериментах использовались графитовые электроды для минимизирования загрязнений.

7.2.6. Стерилизующее действие плазмы в контакте с жидкостью

Ранее проведенные исследования воздействия тлеющего разряда при атмосферном давлении на растворы, содержащие бактериальные культуры, показали сильный стерилизующий эффект, который сохраняется в течение 7 дней [232, 232a]. В данной работе проводились исследования действия низковольтного подводного разряда на физиологические растворы (раствор NaCl с конц. 0.9%), содержащие колонии бактерий *Escherichia coli* M17 (*E-Coli*) и *Staphylococcus Aureus*. Концентрации бактериальной культуры менялись от 10^4 до 10^6 Кл/мл. Время эксперимента варьировалось от 5 до 10 минут. В экспериментах менялось число диафрагм (1 и 50).

Эффективность воздействия плазмы зависит от природы бактериальной культуры [232]. Так, при прямом действии диафрагменного разряда на растворы, содержащие *Staphylococcus Aureus*, эффект ниже в 3–4 раза, чем в случае воздействия на растворы, содержащие бактерии кишечной палочки. Например, в случае растворов, содержащих бактерии *E-Coli* с концентрацией 10^4 – 10^5 Кл/мл, обработка в течение 3–6 мин полностью подавляет жизнеспособных клеток, в то время как при использовании в качестве патогенных культур *S. Aureus*, при такой же концентрации, подобный эффект достигается лишь через 12–16 мин воздействия.

Причиной этого может быть различие в строении клеточной стенки исследуемых бактериальных клеток. Так, толщина стенки *S. Aureus* составляет 15–20 мкм, и состоит из глицеро-фосфорно-протеидного комплекса, который более устойчив. В случае *E-Coli* толщина составляет всего 10 мкм, и имеет липопротеидную природу, в ее составе велико содержание ароматических аминокислот, аргинина и пролина.

Количество диафрагм влияет на время, за которое достигается полная стерильность раствора (таблица 7.11): рост числа микроразрядов приводит к снижению времени обработки и достижению полной стерильности раствора.

Таблица 7.11 Влияние количества диафрагм (N) и времени воздействия на концентрацию непатогенных бактерий [498]

N, шт	t, мин	C ₀ , Кл/мл	C(<i>E-Coli</i>) _t , Кл/мл
1	10	10^6	Следы
1	5	10^4	0
50	10	10^6	0
50	5	10^4	0

Выяснение механизма воздействия подводного разряда на клетки бактериальных культур проводилось путем проведения серии экспериментов. Раствор предварительно

обрабатывался диафрагменным разрядом в течение 1–3 мин. Далее, в него помещались патогенные (*S. Aureus*) и непатогенные (*E. Coli*) бактериальные культуры (рис. 7.34). Результаты показали, что в случае бактерий *E. Coli* стерильность раствора достигалась в течение 1 ч инкубации. В случае патогенных микробов *Staphylococcus Aureus* эффект полной стерилизации наблюдался только спустя 2 ч. На основании этого можно заключить, что разрушение тела непатогенной бактерии происходит за счет взаимодействия долгоживущих активных частиц, которые присутствуют в растворе. В случае патогенной бактерии этого становится недостаточно из-за более толстых стенок (химического состава стенок) бактерии. Результаты исследований также показали, что после резкого уменьшения содержания бактериальных культур в растворе в коротком временном промежутке регистрируется небольшое «торможение» процессов гибели обоих типов бактерий в течение 15-25 минут. Данный «бактериостатический эффект» объясняется тем, что при увеличении поражающих факторов происходит повышение иммунитета бактерий.

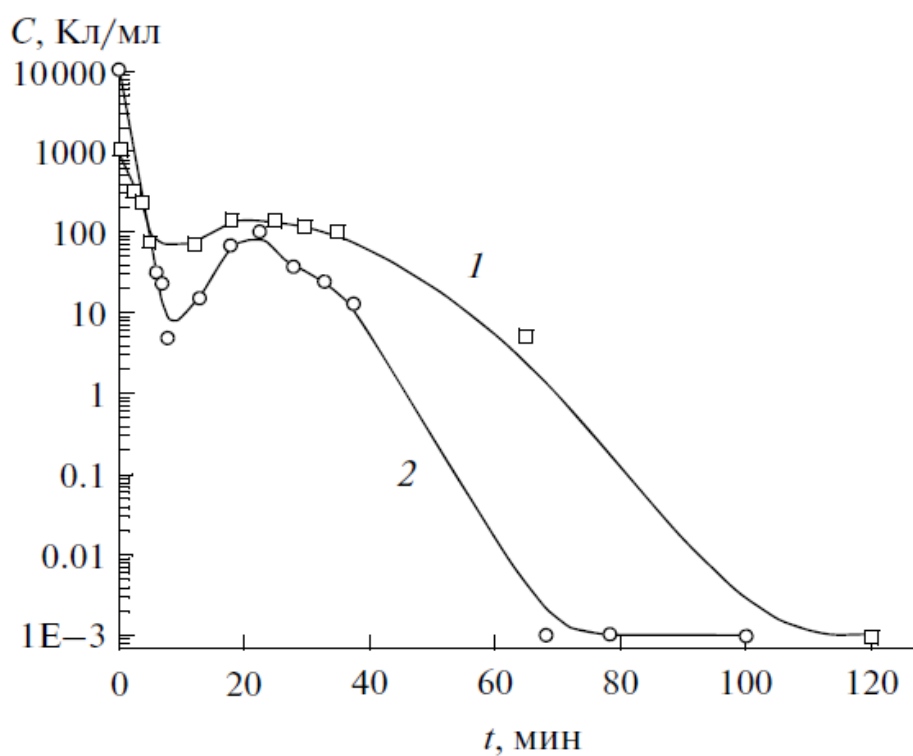


Рис. 7.34 Влияние предварительной газоразрядной обработки на выживаемость бактерий: 1 - *Staphylococcus Aureus*, 2 - *E-Coli* [498]

Одним из основных стерилизующих факторов при воздействии диафрагменного разряда являются активные частицы, которые образуются в жидкой фазе, такие как $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, гидратированный электрон и H_2O_2 . При реализации подводных электрических

разрядов активная зона генерации активных частиц представляет собой тонкий слой раствора в непосредственном контакте с плазменным пузырем. Несмотря на короткое время жизни, атомы и радикалы вступают во взаимодействие с близлежащими органическими молекулами, входящими в состав оболочки (стенки) бактерии, вызывая цепной процесс химической трансформации и, таким образом, разрушая молекулы ДНК бактерии, деполяризацию нуклеиновых кислот, разрыв других биологически активных веществ. Более того, было установлено, что пероксид водорода может легко проникать через мембрану клетки, вызывая летальный исход для бактерии [236].

В процессе воздействия подводного разряда в области диафрагмы появляется перегревная неустойчивость и пробой парогазового пузыря. Это сопровождается высоким ударным давлением (около 10^3 атм.), появлением электрического поля с $E \sim 10^5$ В/см и температурой около 10^5 К. Согласно данным работ [499, 500], перепад давления, превышающий 1.7 МПа, приводит к локальному повышению температуры до 100°C . В то же время температура основного раствора повышается только на 10°C . Механический разрыв клетки бактерии происходит при давлении $\sim 0.6\text{--}1.3$ МПа. Следовательно, ударная волна, формирующаяся при схлопывании плазменного пузыря, может приводить к механическому разрушению бактерии.

Наряду с перечисленными факторами, следует отметить и вклад излучение разряда, особенно его УФ часть. В этом случае следует говорить, прежде всего, об излучении гидроксил-радикалов в области 306–309 нм. Следует отметить, что глубина проникновения УФ излучения данного диапазона составляет 25 см в воде [501].

Таким образом, совокупность всех факторов, возникающих при воздействии диафрагменного разряда, вызывает дезактивацию обоих типов бактериальных культур и полную стерилизацию раствора.

7.2.7. Плазменная медицина

В связи с развитием миниатюрных источников плазмы на основе плазменных струй (plasma jets) появилось направление прикладных исследований, посвященных воздействию плазмы на клеточные культуры, в том числе и патогенные. Данное направление получило название «плазменная медицина» (plasma medicine). Одним из основных направлений исследований в данной области является плазменная онкология. Обзорные работы были посвящены биологическому действию плазменных струй, которое было сосредоточено на данных о летальном воздействии плазмы на широкий спектр раковых клеток, представленных к тому моменту. В качестве важных участников

биологических эффектов отмечались активные формы кислорода и азота [502, 503]. В большом количестве работ, посвященных созданию плазменно-активированных сред или плазмоактивированных жидкостей, на первый план было выдвинуто предложение о непрямом воздействии: вместо прямой обработки биологических тканей с помощью плазменных струй для онкологической терапии можно применить плазмоактивированные жидкости, с аналогичными эффектами. Одним из основных вопросов является правильная «доза» активных форм кислорода и азота для терапевтического действия плазмы. При сравнении результатов опубликованных работ, посвященных биологическому действию плазмы, возникает затруднение вследствие отсутствия стандартных протоколов регистрации активных частиц, различий в конфигурациях источников плазмы, рабочих условий и экспериментальных условий (объем жидкости, площадь поверхности, температура жидкости). Это часто игнорируется или не упоминается в публикациях, но именно эти параметры влияют на накопление активных частиц.

Понимание механизма взаимодействия плазмы с жидкостью и, в частности, перенос активных частиц из плазмы в жидкую фазу имеет первостепенное значение для рассмотрения биологических эффектов. На раствор оказывается комбинированное действие плазмы, состоящее из физических факторов (ультрафиолетовое, тепловое и электромагнитное поле) и химических эффектов (перенос и генерация химически активных частиц, которые образуются в зоне плазмы).

Биологические жидкости (например, плазма крови, среды для культивирования клеток) являются важными компонентами при рассмотрении процессов воздействия плазмы на биологические объекты (клетки, раны, опухоли). Более того, новой важнейшей разработкой было создание плазма-активированной среды (ПАС), которая показала, что протекающие биологические эффекты схожи с прямым воздействием плазмы. Вследствие этого ПАС обладает интересным терапевтическим потенциалом и открывает универсальный подход для многих методов лечения [504, 505]. Было установлено, что для индукции апоптоза в опухолевых клетках (регулируемый процесс программируемой клеточной гибели) глубина проникновения холодной плазмы ограничена 60 мм [506]. В связи с этим, для прямого воздействия плазмой на ткани необходим доступ к месту воздействия (т.е. хирургическое вмешательство, чтобы подвергнуть опухоль действию плазмы, или даже использование плазмы после резекции опухоли для достижения оставшихся опухолевых клеток). Напротив, не прямое лечение с использованием ПАС имеет большое преимущество: это позволяет нацеливаться на различные области тела или опухоли посредством инъекции ПАС в необходимое место лечения. Таким образом, это

минимально инвазивный подход, имеющий множество преимуществ для больных. Более того, получение плазмоактивированных сред технически облегчено.

В таблице 7.12 собраны опубликованные данные сопоставления жизнеспособности различных патогенных и непатогенных клеток и концентрациями долгоживущих активных частиц (пероксид водорода, нитрит-ионы), которые накапливаются при непрямом воздействии плазмы (создание плазмоактивированной среды). Большинство авторов полагают, что цитотоксическое действие жидких сред на раковые клетки можно представить как преобладание H_2O_2 в растворе по отношению к нитрит-ионам. На примере клеток глиобластомы U87 было отмечено, что повышение концентрации перекиси водорода приводит к снижению жизнеспособности клеток с 50% до 95% в зависимости от времени инкубации в среде для культивирования клеток и времени обработки плазмой. Несмотря на это, есть предположения о том, что цитотоксичность связана не только с концентрацией пероксида водорода, но может быть связана с синергетическим действием H_2O_2 , NO_2^- и других соединений (т. е. образование $ONOO^-$ в жидких средах). Также было отмечено, что исследования, в которых представлены самые высокие концентрации NO_2^- и H_2O_2 образующиеся в результате воздействия плазмы, демонстрируют высокую цитотоксичность в отношении различных линий патогенных раковых клеток. В этих случаях регистрировалась 95–98% гибель клеток в течение 24 ч. Также, в таблице представлена селективность воздействия плазмы: летальный эффект для патогенных (раковых) клеток и нулевое действие на здоровые клетки [507]. Это показывает отличительную особенность плазменных струй с позиции актуальности для использования в терапии рака: не только из-за их эффективности, но и из-за их потенциальной селективности.

Таблица 7.12 Корреляция между активными частицами кислорода и азота, полученными в процессе плазменного воздействия и жизнеспособностью клеток (C_v) [508]

Среда	Время обработки, с	$C(H_2O_2)_{max}$, мкМ	$C(NO_2^-)_{max}$, мкМ	C_v , %	Клеточные линии	Лит.
PBS+DMEM	120 480 120 480 120 480 120 480	1300	1600	4 (24 ч) 1 (24 ч) 10 (24 ч) 1 (24 ч) 45 (24 ч) 1 (24 ч) 30 (24 ч) 1 (24 ч)	Нормальные фибробласты кожи человека MRC5V (полученные из нормальных фибробластов легких человека) Раковые клетки толстой кишки человека (HCT116) Клетки меланомы (Lu1205)	[509]
DMEM+FBS	120	14	340	60.8 (24 ч) 45-49% (48ч)	Глиобластома (U87MG)	[510]
DMEM/DMEM модифицированный	240	35-42	-	40 (72 ч) 15 (72 ч) 20 (72 ч)	Раковые клетки молочной железы человека (MDA-MB-231) Глиобластома человека (U87MG) Панкреатические раковые клетки (PA-TU-8988T)	[511]

Окончание таблицы 7.12

MEM+10%FBS	120 240	30	-	50 (12 ч) 50 (48 ч) 10 (12 ч) ≤5 (48 ч)	ScaBER (от рака мочевого пузыря человека)	[512]
RPMI 1640	20-300 20 40 60 120 300	6	-	≤10 (24 ч) 92 (24 ч) 80 (24 ч) 60 (24 ч) 40 (24 ч) 10 (24 ч)	Гепатоцеллюлярная карцинома человека Bel7402 5-FU-резистентные Bel17402/5FU клетки	[513]
DMEM+10%FBS	180	110 64	3350 1740	10-12 (24 ч) 95-98 (24 ч)	Глиобластома человека U251SP Эпителиальная клетки молочной железы человека (MCF10A)	[507]
PBS	300-540	1300	500	2-5 (24 ч)	Глиобластома человека (U87, U251, LN229)	[514]

PBS (phosphate buffer solution) – раствор фосфатного буфера ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$), FBS (fetal bovine serum) – фетальная бычья сыворотка, DMEM (Dulbecco's modified Eagles medium) – питательная среда с высоким содержанием аминокислот, витаминов и других добавок, MEM (Minimum Essential Medium) – питательная среда, приближенная по белковому составу к клеткам человека, RPMI 1640 (Roswell Park Memorial Institute) – обогащенная среда для широкого применения, подходящая для многих типов клеток млекопитающих (содержит неорганические соли, аминокислоты и витамины)

На базе Каталонского политехнического университета впервые проведены исследования цитотоксических эффектов в клеточных культурах остеогенной саркомы (ОС) путем добавления плазмоактивированного физиологического раствора Рингера (ПАР) и его возможное преобразование в трехмерную модель ОС. Одновременно была представлена информация о потенциально возможном механизме. Для этого проводилась оценка цитотоксического потенциала ПАР, полученного при воздействии двух плазменных струй при атмосферном давлении, в линиях клеток остеогенной саркомы (ОС) человека с различным генетическим профилем; SaOS-2 (p53-/pRB-), U2-OS (p53+/pRB-) и MG-63 (p53-/pRB+) [43], а также в мезенхимальных стволовых клетках костного мозга человека (hBM-MSC). Акцент ставился на изучении кинетики накопления активных форм кислорода и азота, образующихся в ПАР при действии плазменных струй, и их внутриклеточных эффектов.

Клетки остеогенной саркомы SaOS-2, MG-63 и U2-OS (ATCC, Манассас, Вирджиния, США) культивировали в среде DMEM (Gibco™, Карлсбад, Калифорния, США) с добавлением 10% эмбриональной бычьей сыворотки (FBS), 2 mM L-глутамина и пенициллин/стрептомицина.

Использовались две плазменные струи атмосферного давления: kINPen® IND (Neoplas tools GmbH, Грайфсвальд, Германия) представляет собой коммерческий плазменный струйный инструмент, работающий от блока питания постоянного тока. В данном устройстве аргон используется в качестве плазмообразующего газа (рис. 7.35А). Подробное описание конструкции устройства и рабочих характеристик приведено в работе [515]. Вторым типом плазмы была струя плазмы атмосферного давления (APPJ), создаваемая потоком гелия (5.0 Linde, Испания). Конструкция устройства представляла собой одноэлектродную систему, подробно описанную в работе [516] (рис. 7.35В). Поток гелия в капилляре регулировался регулятором потока Bronkhorst MassView. Обе плазменные струи работали с расходом газа 1 л/мин с расстоянием 10 мм между поверхностью жидкости и струйным соплом.

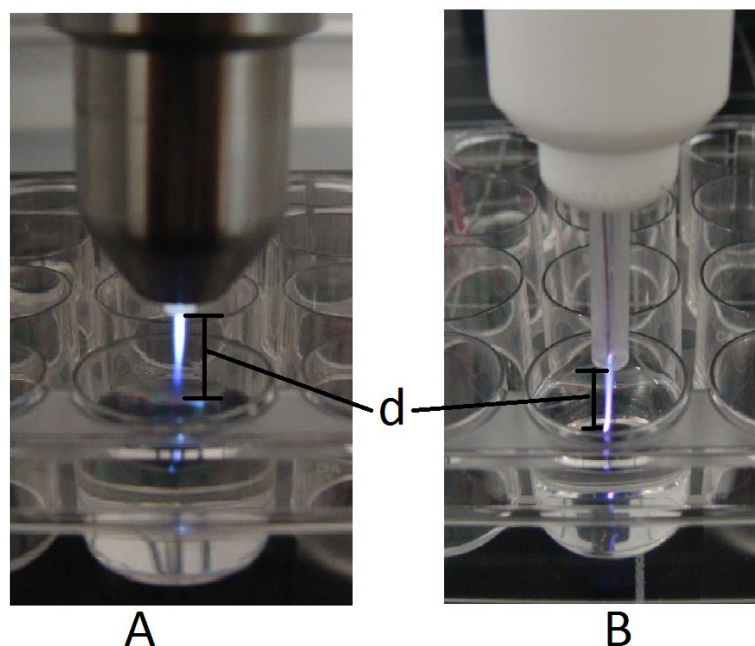


Рис. 7.35 Внешний вид плазменных устройств: А – kINPen, В – APPJ (atmospheric pressure plasma jet/плазменная струя атмосферного давления)

Экспериментальные результаты показали, что кислотность растворов меняется в процессе воздействия плазмы с pH 7.4 до 3 (рис. 7.36а (i)). Добавление 10% FBS сразу после обработки плазмой (данный реактив необходим для исследований клеточных культур) скомпенсировало вызванное плазмой снижение pH, поэтому значение кислотности после 5 минут воздействия плазмы составляло 7.15 (рис. 7.36а(ii)).

Концентрация NO_2^- и H_2O_2 , а также общее содержание активных форм кислорода (АФК) *in situ* были измерены в солевом растворе Рингера, обработанном APPJ и kINPen, от 1 до 5 минут сразу после добавления 10% FBS (рис. 7.36б). Генерация H_2O_2 и NO_2^- зависит от времени обработки. Небольшие различия были зарегистрированы между APPJ или kINPen в концентрации нитрит-ионов, которая была намного ниже, чем концентрация H_2O_2 (рис. 7.36б(i)). Количество генерируемого пероксида водорода было значительно выше при использовании kINPen, чем при действии APPJ, в диапазоне от 40 мкМ до 150 мкМ для APPJ и от 60 мкМ до 220 мкМ для kINPen (рис. 7.36б(ii)). Общее количество активных форм кислорода (АФК) измеряли *in situ* в обработанном плазмой солевом растворе Рингера. Сохранялась та же тенденции, что и для H_2O_2 , со значительно более высокими количествами, образующимися с kINPen, чем с APPJ (рис. 7.36б(iii)).

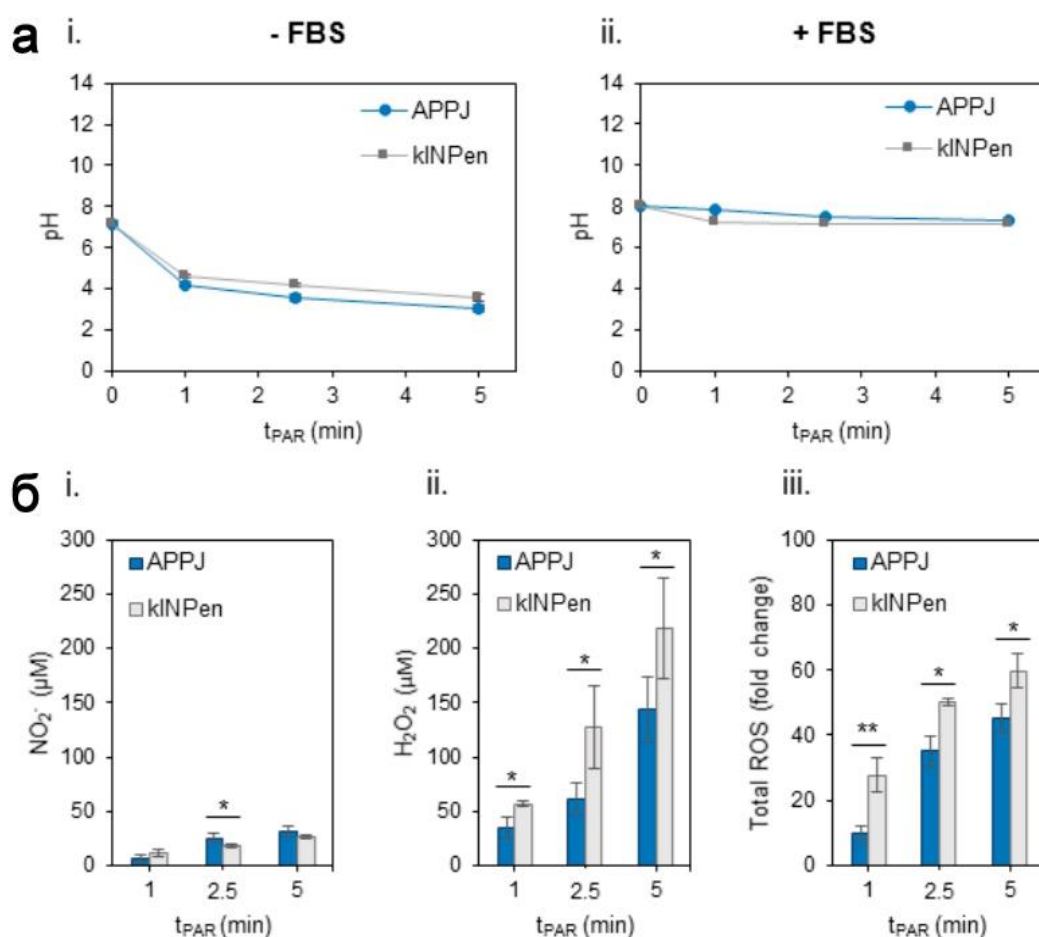


Рис. 7.36 (а) Изменение кислотности солевого раствора Рингера, при воздействии APPJ и kINPen, (i) без добавления и (ii) с добавлением 10% FBS после обработки; (б) концентрации (i) NO₂⁻, (ii) H₂O₂ и (iii) общего количества активных форм кислорода (АФК), измеренная *in situ*. Активные формы кислорода и азота, образованные обоими типами плазмы (V_{p-ра}=2 мл), измеряли сразу после обработки плазмой и добавления 10% FBS. Звездочки представляют собой статистически значимые различия между APPJ и kINPen для каждой временной точки (n=3; *p-значение <0.05; **p-значение <0.01; двусторонний t-критерий Стьюдента) [517]

Ранее было показано, что длительное время обработки среды для культивирования клеток может привести к летальной концентрации H₂O₂, которая подавляет защитные механизмы клеток и убивает как ОС, так и здоровые клетки [518]. В соответствии с этими данными, для получения уравновешенного коктейля активных частиц было выбрано время плазменной обработки до 5 минут (рис. 7.36б). Из-за низкой стабильности NO₂⁻, клеточные культуры подвергались воздействию плазма-активированного раствора непосредственно после обработки (рис. 7.37). Цитотоксические эффекты в клетках SaOS-2, MG-63 и U2-OS регистрировались уже спустя всего 2 ч инкубации (рис. 7.37).

Различный статус p53 и pRB этих клеточных линий ОС человека (p53-/pRB- для SaOS-2, p53+/pRB- для U2-OS и p53-/pRB+ для MG-63) [519] указывает на то, что цитотоксическое действие активированного плазмой раствора Рингера, возможно, связано с независимым от p53 и pRB механизмом гибели клеток.

Согласно данным, представленным в таблице 7.12, холодная атмосферная плазма избирательно воздействует на линии раковых клеток, не влияя на их здоровые гомологи. Это можно объяснить разницей между раковыми и нормальными клетками из-за повышенного клеточного метаболизма и внутриклеточного формирования активных частиц [520], которые создают перенасыщенную антиоксидантную систему, делая раковые клетки более чувствительными к окислительному стрессу [521]. Способность ПАР селективно воздействовать на различные клеточные линии остеосаркомы, без вредного воздействия на стволовые клетки (hBM-MSC), четко прослеживалось в проведенном исследовании, при воздействии APPJ, но не при действии kINPen (рис. 7.37). В этих рабочих условиях воздействие аргоновой плазмы kINPen приводило к формированию большей концентрации общих активных форм кислорода и H_2O_2 (т.е. 219 ± 46 мкМ за 5 мин), чем при воздействии гелиевой плазмы APPJ (143 ± 30 мкМ за 5 мин). Существенных различий в концентрации NO_2^- не регистрировалось. Селективность ПАР может не выполняться из-за более высокого содержания пероксида водорода. Однако тот факт, что значение концентрации H_2O_2 , при действии kINPen в течение 2.5 мин, эквивалентно содержанию этой активной частицы после 5 мин воздействия APPJ. При этом, селективность обработки теряется только для аргоновой kINPen плазмы. Это показывает, что другие виды частиц образуются в растворе Рингера, которые важны для выживания клеток. Как упоминалось ранее, широкий спектр различных химически активных частиц, генерируемых холодной плазмой, может оказывать влияние на противораковые эффекты (например, $ONOO^-$, OH^- , NO , O_2^- , O_3 , H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- , и др.) [508].

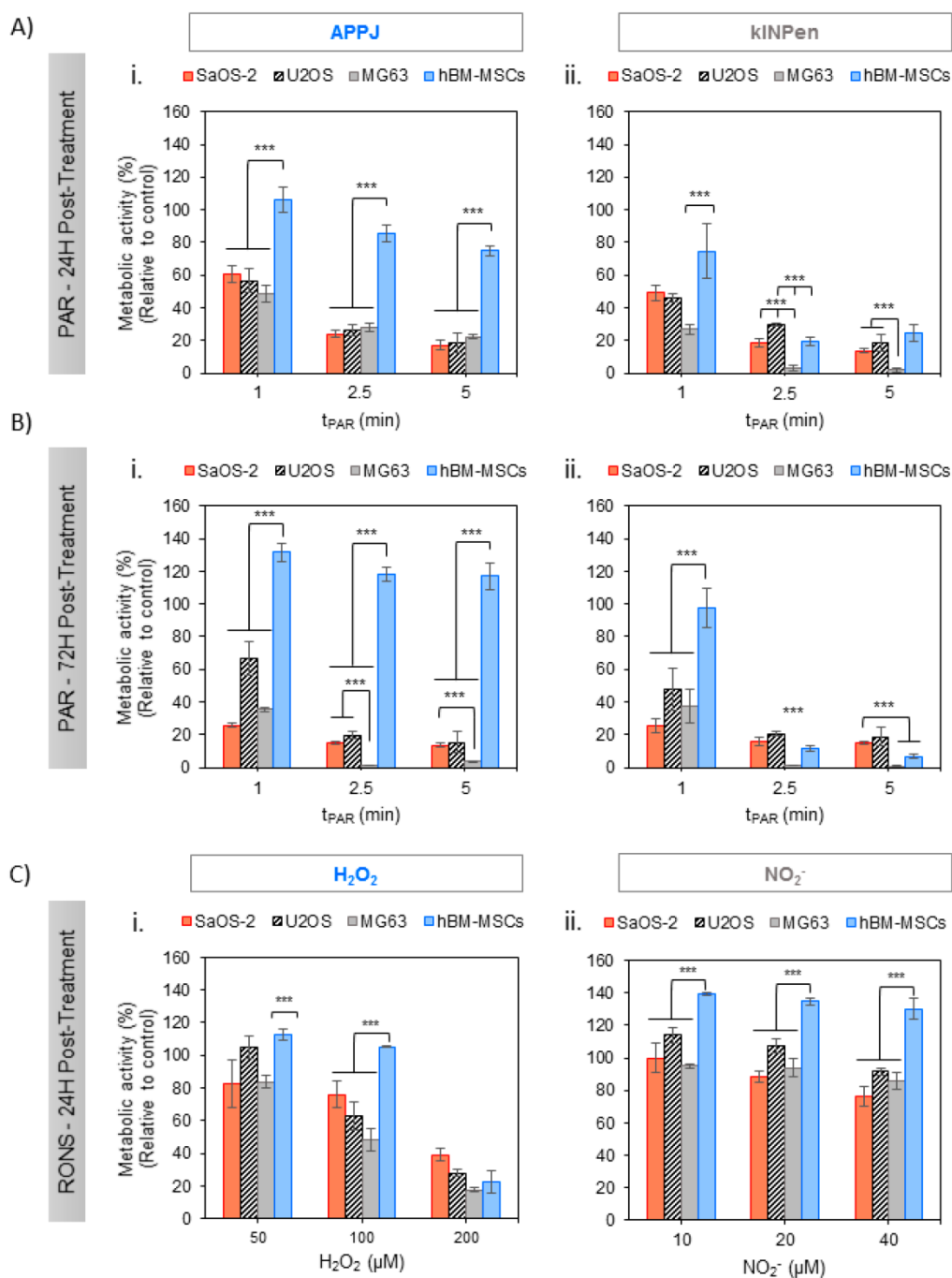


Рис. 7.37. Влияние плазмо-активированного раствора (ПАР) на метаболическую активность клеточных линий остеогенной саркомы человека (SaOS-2, MG-63, U2-OS) и здоровых стволовых клеток (hBM-MSC) в зависимости от времени инкубации. Раствор Рингера обрабатывался плазменными струями APPJ или kINPen в течение 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 H₂O₂ и NO₂⁻ в растворе Рингера с 10% FBS (время инкубации 2 ч) с концентрациями 50, 100 и 200 М для H₂O₂ (i) и 10, 20 и 40 М для NO₂⁻ (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) [517].

Контрольные точки выполнялись путем добавления H_2O_2 или NO_2^- в количестве, эквивалентном концентрациям, 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. 7.37С). Эквивалентные концентрации пероксида водорода вызывали меньшие цитотоксические эффекты, чем ПАР в ОС, что снова указывает на то, что другие активные частицы способствуют цитотоксическим эффектам, вызываемым действием плазма-активированного раствора. Недавние исследования показали, что искусственно добавленные H_2O_2 и NO_2^- , которые приводят к образованию пероксинитрита, действуют синергетически и производят более высокие цитотоксические эффекты, чем каждый вид по отдельности [522].

7.2.8. Жидкофазное легирование материалов

Впервые был разработан новый метод легирования/допирования диоксида титана с использованием материала электрода в качестве источника допанта для улучшения фотокаталитических свойств материала [523]. Проводилось сравнение двух типов электрических разрядов (тлеющий и диафрагменный) для введения легирующей добавки в TiO_2 . Диоксид титана готовился по золь-гель технологии. Золь подвергался воздействию плазмы в течение 20 минут. В качестве электродов использовались молибденовые проволоки (диаметр 1 мм).

Предполагалось, что весь распыляемый материал электрода в процессе горения разряда внедряется в решетку TiO_2 . Согласно этому был рассчитан теоретический выход (максимально возможное содержание допанта) молибдена, используя оценки потерь массы электрода в процессе плазменной обработки (табл. 7.13). Расчеты показали, что горение тлеющего разряда над поверхностью золя приводит к меньшим изменениям массы электрода. Это можно объяснить горением органических компонентов золя (изопропанола), которое сопровождается появлением синего пламени на поверхности золя, а продукты горения конденсируются на поверхности электрода. Это препятствует процессу окисления/распыления молибденового электрода. Сравнение данных теоретического выхода и экспериментальных результатов показало, что в случае образцов после плазменной обработки теоретические выходы и экспериментальные значения содержания Мо в образцах совпадают.

Таблица 7.13 Элементный состав образцов по данным энергодисперсионного анализа (область сканирования 50 мкм×50 мкм) и теоретический выход допанта [523]

Образец	Масс. %			Теор. выход Мо	
	O	Ti	Mo	Δm (г)	Выход (%)
Mo/TiO ₂ (д)	49.93	49.64	0.44	0.018	0.49
Mo/TiO ₂ (тл)	44.80	55.02	0.18	0.0078	0.21

Данные рентгеновской дифракции показали, что TiO₂ присутствует в фазе анатаза (рис. 7.38). Пиков молибдена или оксидов молибдена в образцах зарегистрировано не было, что свидетельствует о встраивании Мо в кристаллическую решетку диоксида титана. Результаты анализа поверхности образцов, проведенные с использованием метода сорбции десорбции молекулярного азота (расчет площади удельных поверхностей проводился по методикам Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ)), показали, что способ введения допанта влияет на характеристики образца (табл. 7.14). Большая разница в значениях $S_{БЭТ}$ и $S_{БДХ}$ указывает на то, что все образцы имеют микропоры.

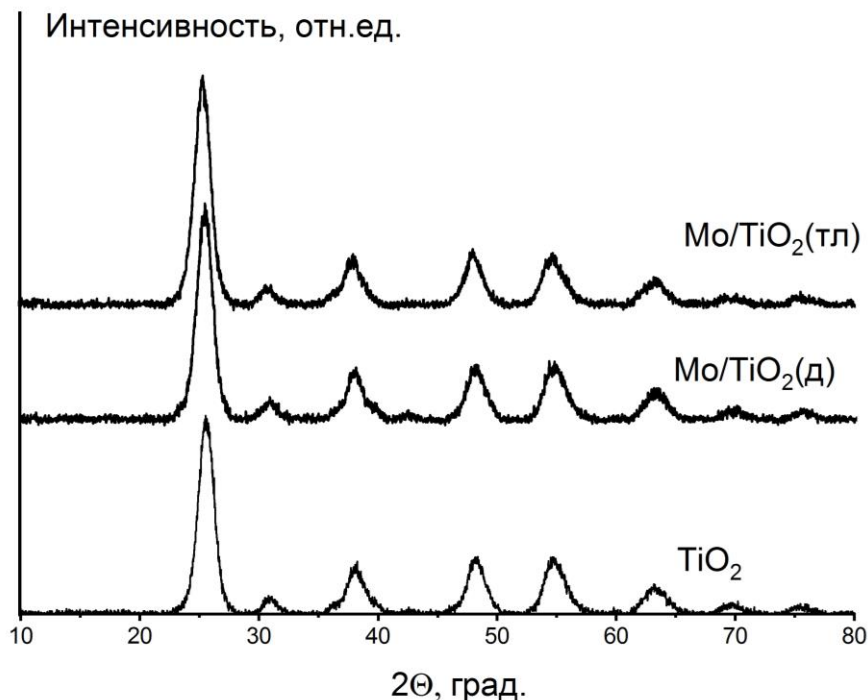


Рис. 7.38 Данные рентгенофазового анализа золь-геля диоксида титана до и после обработки плазмой тлеющего (тл) и диафрагменного (д) разрядов

Таблица 7.14 Характеристики поверхности образцов [523]

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2\text{г}^{-1}$)	$S_{\text{БДХ}}$ ($\text{м}^2\text{г}^{-1}$)	$S_{\text{микро}}$ ($\text{м}^2\text{г}^{-1}$)	$D_{\text{пор}}$ (нм)	$V_{\text{пор}}$ ($\text{см}^3\text{г}^{-1}$)
TiO_2	126.3	18.1	203.7	3.7	0.017
$\text{Mo/TiO}_2(\text{д})$	118.3	11.6	191.9	3.2	0.010
$\text{Mo/TiO}_2(\text{тл})$	130.4	19.5	213.7	3.2	0.017

Известно, что процесс легирования искажает кристаллическую решетку, появляются дефекты, напряжения и т. д. Это приводит к увеличению удельной поверхности. Полученные результаты показали, что для образца $\text{Mo/TiO}_2(\text{д})$ значение $S_{\text{БЭТ}}$ ниже, чем для нелегированного диоксида титана. Уменьшение удельной поверхности может быть объяснено следующим. В случае тлеющего разряда зона контакта плазма – жидкость мала 2-3 мм (диаметр анодного пятна). В растворе возникают конвективные потоки из-за градиентов температуры и концентрации на поверхности и в объеме раствора. Это перемешивает раствор. Время контакта раствора с горячим плазменным пятном составляет около 3-6 мкс. В экспериментах с диафрагменным разрядом площадь контакта раствора с зоной плазмы больше, так как она находится в растворе. Конвективные потоки возникли в результате схлопывания плазменного пузыря. Они переносят горячий раствор в более холодный объем раствора. В этом случае время контакта увеличивается. Таким образом, процесс спекания может происходить в большем объеме и за более длительное время по сравнению с тлеющим разрядом.

Фотокаталитические свойства полученных образцов проверялись на примере фотокаталитического разложения красителя родамина Б (рис. 7.39). При облучении видимым светом, степени деструкции составляют около 52% для чистого TiO_2 за 60 минут облучения. Процесс допирования улучшает фотокаталитические свойства диоксида титана. Если исключить стадию сорбции (первые 30 минут), то наиболее эффективным является образец после обработки плазмы диафрагменного разряда, что согласуется с меньшим значением ширины запрещенной зоны – 3.04 эВ для $\text{Mo/TiO}_2(\text{д})$ и 3.08 эВ для $\text{Mo/TiO}_2(\text{тл})$.

Таким образом, тип разряда, выбранный для проведения процесса жидкостного легирования диоксида титана, оказывает влияние на сорбционные и фотокаталитические свойства материала.

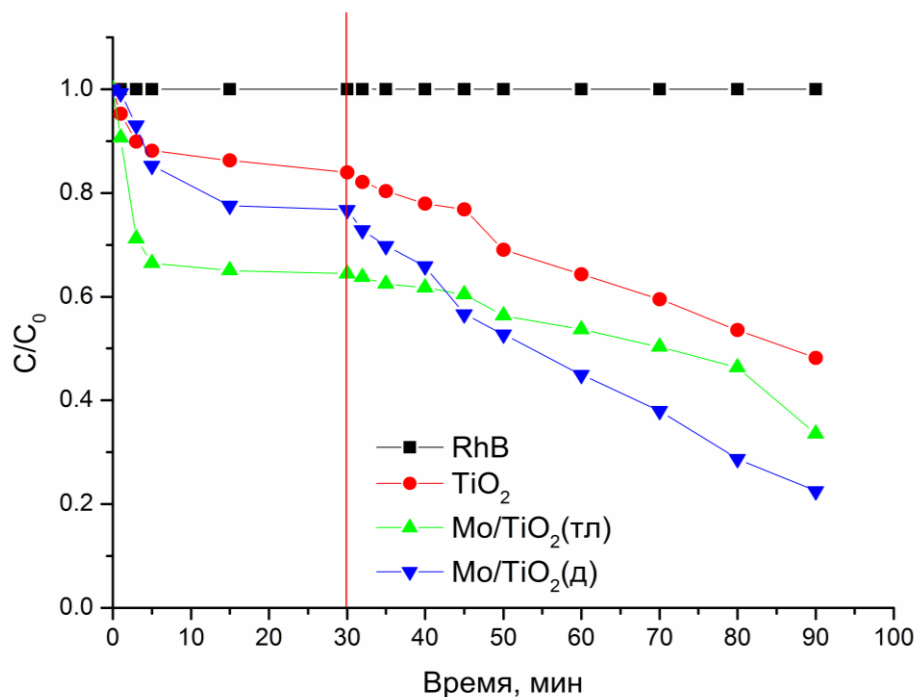


Рис. 7.39 Кинетика разложения красителя родамина Б в отсутствие и в присутствии фотокатализаторов на основе диоксида титана

Таким образом, выявленные механизмы массопереноса и предложенные кинетические модели накопления и генерации активных частиц могут быть полезно использованы при разработке процессов синтеза чистых оксидных наноструктур, создания легированных материалов, очистки воды от органических и неорганических (ионы тяжелых металлов) загрязнений, модификации полимерных материалов. Представляет существенный интерес распространить применение плазменно-растворных систем на область биомедицины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги работы и выводы:

1. Установлено наличие обратной связи в системе газовой 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 физических и химических процессов в растворе и зоне плазмы;
2. Разработан 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 Na^* , Na , H_2O_2 , HO_2 ;
5. Разработан новый подход для расчета кинетики генерации короткоживущих химически активных частиц (атомов, радикалов), в плазме, горящей внутри раствора, основанный на учете протекания наиболее вероятных реакций активных частиц между

собой и ионами – ловушками. Скорости генерации и энергетические выходы активных частиц показали, что механизмы активации раствора схожи для подводного и надводного разрядов. Предложенная кинетическая модель накопления пероксида водорода в растворе, учитывающая процессы массопереноса, выявила: при длительных временах воздействия разряда и $I > 25$ мА массоперенос значительно влияет на баланс H_2O_2 ;

6. Установлено, что действие тлеющего разряда с жидким катодом на растворы солей щелочных/щелочноземельных металлов меняет рН раствора, как вследствие процессов массопереноса (из жидкого раствора и из газовой фазы), так и химических трансформаций анионов соли, при этом влияние рН раствора на электрофизические параметры тлеющего разряда (напряженность поля, катодное падение потенциала) 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 ряду $LiCl < NaCl < KCl$ 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 (γ -эмиссии), что позволило впервые получить данные о размерах катодной области и провести анализ механизмов γ -эмиссии, режимов движения ионов в катодной области и каналов распределения вложенной энергии. Показано, что устойчивое горение разряда наблюдается при величинах коэффициентов γ 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, 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. **Дальнейшей разработкой данной 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. Это открывает большие перспективы использования плазменно-растворных систем в этом направлении.

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 реактивов. Варьируя параметры плазмы или конфигурацию системы, можно управлять фазовым составом получаемых структур.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C.H.M., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., et al. Plasma–liquid interactions: A review and roadmap // *Plasma Sources Science Technology*. – 2016. – V. 25. - № 5. – С. 53002
2. Adamovich I., Baalrud, S. D., Bogaerts, A., Bruggeman, P. J., Cappelli, M., Colombo, V., Graves, D. B. at al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – V. 50. – №. 32. – P. 323001
3. Horikoshi S., Serpone N. In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – №. 75. – P. 47196-47218
4. Vanraes P., Bogaerts A. Plasma physics of liquids—A focused review // *Applied Physics Reviews*. – 2018. – V. 5. – №. 3. – P. 031103
5. Rezaei F., Vanraes, P., Nikiforov, A., Morent, R., De Geyter, N. Applications of plasma-liquid systems: A review // *Materials*. – 2019. – V. 12. – №. 17. – P. 2751
6. Вялых Д. В. и др. Исследование устойчивости границы раздела жидкий электролит-плазма тлеющего разряда / Д. В. Вялых, А. Е. Дубинов, К. Е. Михеев, Ю. Н. Лашманов, И. Л. Львов, С. А. Садовой, В. Д. Селемир // *Журнал технической физики*. – 2005. – Т. 75. – №. 10. – С. 126-127.
7. Вялых Д. В. и др. Устойчивость границы раздела «жидкий электролит-плазма тлеющего разряда» / Д. В. Вялых, А. Е. Дубинов, К. К. Михеев, И. Л. Львов, С. А. Садовой, В. Д. Селемир // *Химическая физика*. – 2005. – Т. 24. – №. 8. – С. 96-98.
8. Bruggeman P. et al. DC excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems / P. Bruggeman, J. Liu, J. Degroote, M. G. Kong, J. Vierendeels, C. Leys // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41. – №. 21. – P. 215201.
9. Cserfalvi T., Mezei P. Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1996. – V. 355. – №. 7-8. – P. 813-819.
10. Titov V. A. et al. Experimental and theoretical studies on the characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode / V. A. Titov, V. V. Rybkin, S. A. Smirnov, A. N. Kulentsan, H. S. Choi // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2006. – V. 26. – №. 6. – P. 543-555.
11. Гайсин А. Ф., Сон Э. Е. Паровоздушные разряды между электролитическим катодом и металлическим анодом при атмосферном давлении // *Теплофизика высоких температур*. – 2005. – Т. 43. – №. 1. – С. 5-10.

12. Bruggeman P. et al. Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode / P. Bruggeman, E. Ribežl, A. Maslani, J. Degroote, A. Malesevic, R. Rego, C. Leys // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2008. – V. 17. – №. 2. – P. 025012.
13. Райзер Ю. П. Физика газовых разрядов. М.: Наука. – 1987.
14. Klemenc A., Kalisch H. Glimmlichteletrolyse. VII // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1938. – V. 182. – №. 1. – P. 91-102.
15. Hickling A., Linacre J. K. Glow-discharge electrolysis. Part II. The anodic oxidation of ferrous sulphate // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1954. – P. 711-720
16. Denaro A. R., Hickling A. Glow - Discharge Electrolysis in Aqueous Solutions // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1958. – V. 105. – №. 5. – P. 265-270.
17. Cserfalvi T. Mezei P. Direct solution analysis by glow discharge: Electrolyte-cathode discharge spectrometry. // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1994. – V. 9. – P. 345–349.
18. Park Y.S. et al. Fundamental studies of electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of trace metals in flowing waters / Y. S. Park, S. H. Ku, S.H. Hong, H.J. Kim, E.H. Piepmeier // *Spectrochimica Acta B*. – 1998. – V. 53. – P. 1167–1179.
19. Kuzmin S., Janca J. The characteristics of the dc discharge between metal electrode and water electrolyte solution as cathode at air under atmospheric pressure // *Proc. 11th Symp. on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma (Slovakia)*. – 1998. – P. 106-109.
20. Davis W.C., Marcus R.K. An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – V. 16. – P. 931–937.
21. André P. et al. Experimental study of discharge with liquid non-metallic (tap-water) electrodes in air at atmospheric pressure / P. André, Y. Barinov, G. Faure, V. Kaplan, A. Lefort, S., Shkol'nik, D. Vacher // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – V. 34. – №. 24. – P. 3456.
22. Davis W.C., Marcus R.K. Role of powering geometries and sheath gas composition on operation characteristics and the optical emission in the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge // *Spectrochimica Acta B*. – 2002. – V. 57. – P. 1743–1486.
23. Mottaleb M. A., Kim H.J. Electrolyte-as-cathode glow discharge (ELCAD): Glow discharge electrolysis at gas-solution interface // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2002. – V. 37. – № (3). – P. 247–273

24. Хлюстова А. В., Максимов А. И. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитным катодом и эффективный коэффициент эмиссии электронов из раствора // Электронная обработка материалов. – 2002. – Т. 39. – №. 5. – С. 35-40.
25. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
26. Titov V. A. et al. Characteristics of atmospheric pressure air glow discharge with aqueous electrolyte cathode / V. A. Titov, V. V. Rybkin, A. I. Maximov, S. A. Smirnov, A. L. Kulentsan, H. S. Choi // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2005. – V. 25. – № 5. – P. 503–518
27. Mezei P., Cserfalvi T., Csillag L. The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – V. 38. – №. 16. – P. 2804.
28. Webb M. R. et al. Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge / M. R. Webb, F.J. Andrade, G. Gamez, R. McCrindle, G.M. Hieftje // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. – V. 20. – P. 1218–1225.
29. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis //Applied Spectroscopy Reviews. – 2007. – V. 42. – №. 6. – P. 573-604.
30. Бабилов Д. А., Сон Э. Е. Эмиссия электронов в тлеющем разряде с жидким электролитным катодом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1997. – Т. 9. – С. 47.
31. Никифоров А. Ю. Плазменное распыление молекул воды из жидкой фазы ионами низкой энергии 50-500 эВ // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – №. 3. – С. 272-276.
32. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1993. – V. 26. – №. 12. – P. 2184.
33. Krcma F., Stara Z., Prochazkova J. Diaphragm discharge in liquids: Fundamentals and applications //Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 207. – №. 1. – P. 012010.
34. Prochazkova J., Stara Z., Krcma F. Optical emission spectroscopy of diaphragm discharge in water solution Czechoslovak Journal of Physics. – 2006. – V. 56. – P. 1314-1319
35. Liu Y., Sun B., Wang L. Determination of potassium and sodium ions with diaphragm glow discharge plasma in aqueous solution // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 418. – P. 012126.
36. Liu Y., Sun B., Wang L. Determination of lithium ion by liquid-phase diaphragm glow discharge-atomic emission spectroscopy //Analytical Letters. – 2014. – V. 47. – №. 8. – P. 1409-1420.

37. Namihira T. et al. Electron temperature and electron density of underwater pulsed discharge plasma produced by solid-state pulsed-power generator / T. Namihira, S. Sakai, T. Yamaguchi, K. Yamamoto, C. Yamada, T. Kiyan, H. Akiyama // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2007. – V. 35. – №. 3. – P. 614-618.
38. Shutov D. et al. Experimental and theoretical studies on the characteristics of low-pressure glow discharge with liquid cathode / D. Shutov, A. Ivanov, S. Smirnov, V. Rybkin, // *Astronomical Observatory of Belgrade*. – 2010. – V. 89. – P. 273-276.
39. Wang Z. et al. Design modification of a solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometer for the determination of trace metals in titanium dioxide / Z. Wang, R. Gai, L. Zhou, Z. Zhang // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – №. 11. – P. 2042-2049.
40. Doroski T. A. et al. Solution–cathode glow discharge–optical emission spectrometry of a new design and using a compact spectrograph / T. A. Doroski, A. M. King, M. P. Fritz, M. R. Webb // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28. – №. 7. – P. 1090-1095.
41. Doroski T. A., Webb M. R. Signal enhancement in solution-cathode glow discharge—optical emission spectrometry via low molecular weight organic compounds // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – V. 88. – P. 40-45.
42. Xiao Q. et al. Significant sensitivity improvement of alternating current driven-liquid discharge by using formic acid medium for optical determination of elements / Q. Xiao, Z. Zhu, H. Zheng, H. He, C. Huang, S. Hu // *Talanta*. – 2013. – V. 106. – P. 144-149.
43. Webb M. R., Andrade F. J., Hieftje G. M. High-throughput elemental analysis of small aqueous samples by emission spectrometry with a compact, atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge // *Analytical chemistry*. – 2007. – V. 79. – №. 20. – P. 7807-7812.
44. Wang J. et al. Analysis of metal elements by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry with a modified pulsation damper / J. Wang, P. Tang, P. Zheng, X. Zhai // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2017. – V. 32. – №. 10. – P. 1925-1931.
45. Broekaert J. A. C., Reinsberg K. G. Spectrochemical analysis with DC glow discharges at atmospheric pressure // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2015. – V. 106. – P. 1-7.
46. Greda K., Jamroz P., Pohl P. Ultrasonic nebulization atmospheric pressure glow discharge—preliminary study // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2016. – V. 121. – P. 22-27
47. Shekhar R. et al. Determination of elemental constituents in different matrix materials and flow injection studies by the electrolyte cathode glow discharge technique with a new design / R.

- Shekhar, D. Karunasagar, M. Ranjit, J. Arunachalam // *Analytical chemistry*. – 2009. – V. 81. – №. 19. – P. 8157-8166.
48. Yang C. et al. Evaluation of flow injection-solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of major elements in brines / C. Yang, L. Wang, Z. Zhu, L. Jin, H. Zheng, N. S. Belshaw, S. Hu // *Talanta*. – 2016. – V. 155. – P. 314-320.
49. Yu J. et al. Determination of calcium and zinc in gluconates oral solution and blood samples by liquid cathode glow discharge-atomic emission spectrometry / J. Yu, X. Zhang, Q. Lu, X. Wang, D. Sun, Y. Wang, W. Yang // *Talanta*. – 2017. – V. 175. – P. 150-157.
50. Manjusha R. et al. Determination of major to trace level elements in Zircalloys by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry using formic acid / R. Manjusha, M. A. Reddy, R. Shekhar, S. Jaikumar // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28. – №. 12. – P. 1932-1939.
51. Greda K., Jamroz P., Pohl P. Comparison of the performance of direct current atmospheric pressure glow microdischarges operated between a small sized flowing liquid cathode and miniature argon or helium flow microjets // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28. – №. 8. – P. 1233-1241.
52. Zheng P. et al. Elemental Analysis of Mineral Water by Solution-Cathode Glow Discharge–Atomic Emission Spectrometry / P. Zheng, Y. Gong, J. Wang, X. Zeng // *Analytical Letters*. – 2017. – V. 50. – №. 9. – P. 1512-1520.
53. Jiang X. et al. A novel capillary microplasma analytical system: interface-free coupling of glow discharge optical emission spectrometry to capillary electrophoresis / X. Jiang, X. Xu, X. Hou, Z. Long, Y. Tian, X. Jiang, C. Zheng // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2016. – V. 31. – №. 7. – P. 1423-1429.
54. György K. et al. Novel application of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge: Atomic absorption spectrometry studies / K. György, L. Bencs, P. Mezei, T. Cserfalvi // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2012. – V. 77. – P. 52-57.
55. Zhang Z. et al. Determination of trace heavy metals in environmental and biological samples by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry and addition of ionic surfactants for improved sensitivity / Z. Zhang, Z. Wang, Q. Li, H. Zou, Y. Shi // *Talanta*. – 2014. – V. 119. – P. 613-619.
56. He Q. et al. Elemental determination of microsamples by liquid film dielectric barrier discharge atomic emission spectrometry / Q. He, Z. Zhu, S. Hu, H. Zheng, L. Jin // *Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 84. – №. 9. – P. 4179-4184.
57. Liu X. et al. Highly sensitive elemental analysis of Cd and Zn by solution anode glow discharge atomic emission spectrometry / X. Liu, Z. Zhu, D. He, H. Zheng, Y. Gan, N. S.

- Belshaw, Y. Wang // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2016. – V. 31. – №. 5. – P. 1089-1096.
58. Schwartz A. J., Ray S. J., Hieftje G. M. Automatable on-line generation of calibration curves and standard additions in solution-cathode glow discharge optical emission spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2015. – V. 105. – P. 77-83.
59. Lu Q. et al. Direct determination of Cu by liquid cathode glow discharge-atomic emission spectrometry / Q. Lu, S. Yang, D. Sun, J. Y. Zheng, Li, J. Yu, M. Su // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2016. – V. 125. – P. 136-139.
60. Greda K., Jamroz P., Pohl P. Coupling of cold vapor generation with an atmospheric pressure glow microdischarge sustained between a miniature flow helium jet and a flowing liquid cathode for the determination of mercury by optical emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – №. 5. – P. 893-902.
61. Zheng P., Li S., Wang J. Evaluation of matrix effects in a pulsed electrolyte cathode atmospheric pressure discharge source for atomic emission // *Analytical Letters*. – 2018. – V. 51. – №. 6. – P. 860-869.
62. Wang Z. et al. Determination of trace sodium, lithium, magnesium, and potassium impurities in colloidal silica by slurry introduction into an atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge and atomic emission spectrometry / Z. Wang, A. J. Schwartz, S. J. Ray, G. M. Hieftje // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28. – №. 2. – P. 234-240.
63. Bencs L. et al. Detection of some industrially relevant elements in water by electrolyte cathode atmospheric glow discharge optical emission spectrometry / L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei, T. Cserfalvi // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2015. – V. 107. – P. 139-145.
64. Shekhar R. et al. Determination of thallium at trace levels by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry with improved sensitivity / R. Shekhar, K. Madhavi, N. N. Meeravali, S. J. Kumar // *Analytical Methods*. – 2014. – V. 6. – №. 3. – P. 732-740.
65. Баринов Ю. А., Школьник С. М. Зондовые измерения в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении // *Журнал технической физики*. – 2002. – Т. 72. – №. 3. – С. 31-37.
66. Webb M. R. et al. Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge / M. R. Webb, G. C. Y. Chan, F. J. Andrade, G. Gamez, G. M. Hieftje // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – V. 21. – №. 5. – P. 525-530.
67. Chen Q. et al. Physicochemistry of the plasma-electrolyte solution interface / Q. Chen, K. Saito, Y. I. Takemura, H. Shirai, // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – №. 19. – P. 6688-6693.

68. Lu X. P., Leipold F., Laroussi M. Optical and electrical diagnostics of a non-equilibrium air plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 36. – №. 21. – P. 2662.
69. Mezei P., Cserfalvi T., Janossy M. The gas temperature in the cathode surface-dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD) // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1998. – V. 31. – №. 11. – P. L41.
70. Kulentsan A. et al. Physical characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode (water and CuCl_2 solutions) / A. Kulentsan, V. Rybkin, V. Titov, S. Smirnov // *Proc. 28th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Prague, Czech Republic)*. – 2007. – P. 2282-2284.
71. Titov V. A. et al. Properties of atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode / V. A. Titov, V. V. Rybkin, S. A. Smirnov, A. L. Kulentsan, H. S. Choi // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. – 2007. – V. 11. – №. 4. P. 515-525
72. Гайсин А. Ф. и др. Спектральная диагностика плазмы разряда между металлическим катодом и жидким анодом / А. Ф. Гайсин, Э. Е. Сон, А. В. Ефимов, А. Х. Гильмутдинов, Н. Ф. Кашапов // *Теплофизика высоких температур*. – 2017. – Т. 55. – №. 3. – С. 472-475.
73. Staack D. et al. Spatially resolved temperature measurements of atmospheric-pressure normal glow microplasmas in air / D. Staack, B. Farouk, A. F. Gutsol, A. Fridman // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2007. – V. 35. – №. 5. – P. 1448-1455.
74. Marcus R. K., Davis W. C. An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media // *Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 73. – №. 13. – P. 2903-2910.
75. Machala Z. et al. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications / Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovský, L. Leštinská, V. Foltin, M. Morvova // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2007. – V. 243. – №. 2. – P. 194-201.
76. Lu X. P., Laroussi M. Atmospheric pressure glow discharge in air using a water electrode // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2005. – V. 33. – №. 2. – P. 272-273.
77. Wilson A. et al. Self-rotating DC atmospheric-pressure discharge over a water-surface electrode: regimes of operation / A. Wilson, D. Staack, T. Farouk, A. Gutsol, A. Fridman, B. Farouk // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2008. – V. 17. – №. 4. – P. 045001.
78. Faure G., Shkol'nik S. M. Determination of rotational and vibrational temperatures in a discharge with liquid non-metallic electrodes in air at atmospheric pressure // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1998. – V. 31. – №. 10. – P. 1212.

79. Ceccato P., Rousseau A. Characterization of breakdown and sustaining of a discharge in a gas bubble in water // IEEE International Conference on Dielectric Liquids. – 2008. – P. 1-4.
80. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, - 1981, 632 с., ил.
81. Коновалов А. С., Смирнов С. А., Рыбкин В. В. Влияние молекул воды на характеристики электронов в неравновесной плазме воздуха // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – №. 11. – С. 44-47.
82. Шутов Д. А., Смирнов С. А., Рыбкин В. В. О целесообразности учета потока нейтральных компонентов из плазмы при моделировании жидкофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом постоянного тока // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48. – №. 6. – С. 502-502.
83. Шутов Д. А. и др. Моделирование химического состава плазмы разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе над водными растворами сульфонола / Д. А. Шутов, С. А. Смирнов, А. С. Коновалов, А. Н. Иванов // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – №. 4. – С. 508-512.
84. Куленцан А. Л., Шутов Д. А., Рыбкин В. В. Влияние процессов переноса компонентов жидкого катода на процессы ионизации в разряде постоянного тока атмосферного давления в воздухе // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – №. 6. – С. 52-58.
85. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия: Пер. с англ. – Атомиздат, 1974.
86. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. – Энергоатомиздат, 1988.
87. Boag J. W., Hart E. J. Absorption spectra in irradiated water and some solutions: Absorption spectra of “hydrated” electron” // Nature. – 1963. – V. 197. – №. 4862. – P. 45-47.
88. Nielsen S. O., Michael B. D., Hart E. J. Ultraviolet absorption spectra of hydrated electrons, hydrogen, hydroxyl, deuterium, and hydroxyl radicals from pulse radiolysis of aqueous solutions // The Journal of Physical Chemistry. – 1976. – V. 80. – №. 22. – P. 2482-2488.
89. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
90. Hart E. J., Sehested K., Holoman J. Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions // Analytical Chemistry. – 1983. – V. 55. – №. 1. – P. 46-49.
91. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями: кинетика и механизм. – Наука, 1974.

92. Bielski B. H. J., Richter H. W. A study of the superoxide radical chemistry by stopped-flow radiolysis and radiation induced oxygen consumption // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – V. 99. – №. 9. – P. 3019-3023.
93. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. – Энергоиздат, 1982.;
94. Buxton G. V. et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals / G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross // *Physical Chemistry Reference Data*. – 1988. – V. 17. – P. 513-886.
95. He X. et al. The formation pathways of aqueous hydrogen peroxide in a plasma-liquid system with liquid as the cathode / X. He, J. Lin, B. He, L. Xu, J. Li, Q. Chen, Q. H. Liu // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2018. – V. 27. – №. 8. – P. 085010.
96. Brisset J. L., Hnatiuc E. Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2012. – V. 32. – №. 4. – P. 655-674.
97. Lukes P., Locke B. R., Brisset J. L. Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas-liquid environments // *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. – 2012. – V. 1. – P. 243-308.
98. Machala Z. et al. Formation of ROS and RNS in water electro - sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects / Z. Machala, B. Tarabova, K. Hensel, E. Spetlikova, L. Sikurova, P. Lukes // *Plasma Processes and Polymers*. – 2013. – V. 10. – №. 7. – P. 649-659.
99. Brisset J. L., Pawlat J. Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes: discharge, post-discharge and plasma activated water // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2016. – V. 36. – №. 2. – P. 355-381.
100. Kim Y. H. et al. Measurement of reactive hydroxyl radical species inside the biosolutions during non-thermal atmospheric pressure plasma jet bombardment onto the solution / Y. H. Kim, Y. J. Hong, K. Y. Baik, G. C. Kwon, J. J. Choi, G. S. Cho, E. H. Choi // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2014. – V. 34. – №. 3. – P. 457-472.
101. Rumbach P. et al. The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma / P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, D. B. Go // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – №. 1. – P. 1-7.
102. Rumbach P. et al. The effect of air on solvated electron chemistry at a plasma/liquid interface / P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, D. B. Go // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – V. 48. – №. 42. – P. 424001.

103. Yamazaki I., Piette L. H. EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – №. 20. – P. 7588-7593.
104. Horikoshi S., Hidaka H., Serpone N. Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO₂ dispersions // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 376. – №. 3-4. – P. 475-480.
105. Goodman J., Hickling A., Schofield B. The yield of hydrated electrons in glow-discharge electrolysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1973. – V. 48. – №. 2. – P. 319-322.
106. Пискарев И. М. Выбор условий электрического разряда при генерировании химически активных частиц для разложения примесей в воде // *Журнал технической физики*. – 1999. – Т. 69. – №. 1. – С. 58-63
107. Аристова Н. А., Пискарев И. М. Энциклопедия низкотемпературной плазмы // *Серия Б. Т. XI*. – 2006. – Т. 5. – С. 310.
108. Аристова Н. А. и др. Инициирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик–газ–жидкость / Н. А. Аристова, И. М. Пискарев, А. В. Ивановский, В. Д. Селемир, Г. М. Спиров, С. И. Шлепкин // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – №. 7. – С. 1326-1331.
109. Singh R., Gangal U., Gupta S. K. S. Effects of alkaline ferrocyanide on non-faradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis: determination of the primary yield of OH· radicals // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2012. – V. 32. – №. 3. – P. 609-617.
110. Currie C. L., Thrush S. J., Thrush B. A. Reactions of hydrogen atoms from an electric discharge at atmospheric pressure // *Transactions of the Faraday Society*. – 1968. – V. 64. – P. 390-395.
111. Yokohata A. Solvated Electron Formed in Water by the Silent Electric Discharge in Argon Atmosphere // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1969. – V. 42. – №. 3. – P. 658-663.
112. Пикаев А. К., Криминская З. П. Радиолиз растворов солей тетразолия // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – №. 8. – С. 745-754.
113. Sahni M., Locke B. R. Quantification of reductive species produced by high voltage electrical discharges in water // *Plasma Processes and Polymers*. – 2006. – V. 3. – №. 4-5. – P. 342-354.
114. Girard F. et al. Formation of reactive nitrogen species including peroxyxynitrite in physiological buffer exposed to cold atmospheric plasma / F. Girard, V. Badets, S. Blanc, K.

- Gazeli, L. Marlin, L. Authier, S. Arbault // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – №. 82. – P. 78457-78467.
115. Gomes A., Fernandes E., Lima J. L. F. C. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species // Journal of biochemical and biophysical methods. – 2005. – V. 65. – №. 2-3. – P. 45-80.
116. Hoeben W. et al. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution / W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, G. M. W. Kroesen // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999. – V. 32. – №. 24. – P. L133.
117. Hoeben W. et al. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges / W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, C. A. M. G. Cramers, G. M. W. Kroesen // Plasma Sources Science and Technology. – 2000. – V. 9. – №. 3. – P. 361.
118. Newton G. L., Milligan J. R. Fluorescence detection of hydroxyl radicals // Radiation Physics and Chemistry. – 2006. – V. 75. – №. 4. – P. 473-478.
119. Bisby R. H. et al. Investigation of multiphotoninduced fluorescence from solutions of 5 / R. H. Bisby, M. Arvanitidis, C. W. Botchway, I. P. Clark // Spectrochimica Acta A. – 2001. – V. 57. – P. 2313-2336.
120. Пискарев И. М., Иванова И. П., Трофимова С. В. Сравнение химических эффектов УФ-излучения искрового разряда на воздухе и ртутной лампы низкого давления // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №. 5. – С. 376.
121. Anbar M., Meyerstein D., Neta P. The reactivity of aromatic compounds toward hydroxyl radicals // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – V. 70. – №. 8. – P. 2660-2662.
122. Mason T. J. et al. Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor // Ultrasonics Sonochemistry. – 1994. – V. 1. – №. 2. – P. S91-S95.
123. Gao J. et al. Analysis of energetic species caused by contact glow discharge electrolysis in aqueous solution / J. Gao, A. Wang, Y. Fu, J. Wu, D. Ma, X. Guo, Y. Li, W. Yang // Plasma Science and Technology. – 2008. – V. 10. – №. 1. – P. 30-38.
124. Ervens B., Gligorovski S., Herrmann H. Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – V. 5. – №. 9. – P. 1811-1824.
125. Tai C. et al. Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography / C. Tai, J. F. Peng, J. F. Liu, G. B. Jiang, H. Zou // Analytica Chimica Acta. – 2004. – V. 527. – №. 1. – P. 73-80.
126. Brackett D. J. et al. Spin trapping and electron paramagnetic resonance spectroscopy / D.J. Brackett, G. Wallis, M.F. Wilson, P.B. McCay // Free Radical and Antioxidant Protocols. – Humana Press, 1998. – P. 15-25.

127. Bullock A. T., Gavin D. L., Ingram M. D. Electron spin resonance detection of spin-trapped radicals formed during the glow-discharge electrolysis of aqueous solutions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1980. – V. 76. – P. 648-653.
128. Tresp H. et al. Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy / H. Tresp, M. U. Hammer, J. Winter, K. D. Weltmann, S. Reuter // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – V. 46. – №. 43. – P. 435401.
129. Suzen S., Gurer-Orhan H., Saso L. Detection of reactive oxygen and nitrogen species by electron paramagnetic resonance (EPR) technique // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – №. 1. – P. 181.
130. Kleschyov A. L., Wenzel P., Munzel T. Electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping of biological nitric oxide // *Journal of Chromatography B*. – 2007. – V. 851. – №. 1-2. – P. 12-20.
131. Mojović M., Spasojević I., Bačić G. Detection of hydrogen atom adduct of spin-trap DEPMPO. The relevance for studies of biological systems // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2005. – V. 45. – №. 6. – P. 1716-1718.
132. Joshi A. A. et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, W. C. Finney // *Journal of Hazardous Materials*. – 1995. – V. 41. – №. 1. – P. 3-30.
133. Yokohata A., Tsuda S. Silent Discharge Reactions in Aqueous Solutions. I. An Acidic Aqueous Solution of Ferrous Sulfate in Atmospheres of Helium and Argon // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1966. – V. 39. – №. 1. – P. 46-52.
134. Yokohata A., Tsuda S. Silent Discharge Reactions in Aqueous Solutions. II. An Acidic Aqueous Solution of Ceric Sulfate in Atmospheres of Helium and Argon // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1966. – V. 39. – №. 1. – P. 53-55.
135. Yokohata A., Harakon K., Tsuda S. Silent Discharge Reactions in Aqueous Solutions. VIII. Effects of Discharge Gap Distance and Discharge Current on the Yield of Decomposition Products Formed from Water in Argon Atmosphere // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1968. – V. 41. – №. 10. – P. 2292-2297.
136. Gangal U., Srivastava M., Gupta S. K. S. Scavenging effects of aliphatic alcohols and acetone on H• radicals in anodic contact glow discharge electrolysis: determination of the primary yield of H• radicals // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2010. – V. 30. – №. 2. – P. 299-309.
137. Y. Srivastava et al. On the primary yields of radical products of anodic contact glow discharge electrolysis / Y. Srivastava, S. Jaiswal, O. P. Singh, S. K. S. Gupta // *Indian Journal of*

Chemistry. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical. – 2014. - V. 53. - №1. – P. 62-65

138. Sengupta S. K., Singh R., Srivastava A. K. A study on non-faradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis using cerous ion as the OH scavenger: an estimate of the primary yield of OH radicals // Indian Journal of Chemistry. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical. – 1998. – V. 37. – №. 6. – P. 558-560

139. Пискарев И. М. и др. Образование активных частиц при искровом электрическом разряде и их возможное использование / И. М. Пискарев, И. П. Иванова, С. В. Трофимова, Н. А. Аристова // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46. – № 5. – С. 406-411.

140. Sahni M., Locke B. R. The effects of reaction conditions on liquid phase hydroxyl radical production in gas liquid pulsed electrical discharge reactors // Plasma Processes and Polymers. – 2006. – V. 3. – №. 9. – P. 668-681.

141. Sahni M., Locke B. R. Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – №. 17. – P. 5819-5825.

142. Kanazawa S. et al. Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid // Plasma Sources Science and Technology. – 2011. – V. 20. – №. 3. – P. 034010.

143. Kanazawa S. et al. Measurement of OH radicals in aqueous solution produced by atmospheric-pressure LF plasma jet / S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, R. Ishiki // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2012. – V. 6. – № 2. – P. 166-171.

144. Kanazawa S. et al. Application of chemical dosimetry to hydroxyl radical measurement during underwater discharge // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 418. – №. 1. – P. 012102.

145. Bian W, Zhou M, Lei L. Formation of active species and by-products in water by pulsed-high voltage discharge // Plasma Chemistry Plasma Processing. – 2007. – V. 27. – № 3. – P. 337-348.

146. Gupta S B, Bluhm H. Pulsed underwater corona discharges as a source of strong oxidants: OH• and H₂O₂. // Water Science and Technology. – 2007. – V. 55. – P. 7-12.

147. Kovačević V. V. et al. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres / V. V. Kovačević, B. P. Dojčinović, M. Jović, G. M. Roglić, B. M. Obradović, M. M. Kuraica // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – №. 15. – P. 155205.

148. Li S, Hu S, Zhang H. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen peroxide by a novel nanosecond pulsed plasma power in water // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2012. – V. 40. – № 1. – P. 63-67.
149. Guo Y, Liao X, Ye D. Detection of hydroxyl radical in plasma reaction on toluene removal // *Journal of Environmental Science*. – 2008. – V. 20. – № 12. – P. 1429-1432.
150. Lee C., Lee Y., Yoon J. Oxidative degradation of dimethylsulfoxide by locally concentrated hydroxyl radicals in streamer corona discharge process // *Chemosphere*. – 2006. – V. 65. – №. 7. – P. 1163-1170.
151. Hsieh K. C. et al. Analysis of hydroxyl radical formation in a gas - liquid electrical discharge plasma reactor utilizing liquid and gaseous radical scavengers / K. C. Hsieh, R. J. Wandell, S. Bresch, B. R. Locke // *Plasma Processes and Polymers*. – 2017. – V. 14. – №. 8. – P. 1600171.
152. Hsieh K., Wang H., Locke B. R. Analysis of a gas-liquid film plasma reactor for organic compound oxidation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – V. 317. – P. 188-197.
153. Liao X. B. et al. Hydroxyl radicals formation in dielectric barrier discharge during decomposition of toluene / X. B. Liao, Y. F. Guo, J. H. He, W. J. Ou, D. Q. Ye // *Plasma Chemistry Plasma Processing*. – 2010. – V. 30. - № 3. – P. 841-853.
154. Hayashi H. et al. Comparison of OH radical concentration generated by underwater discharge using two methods / H. Hayashi, S. Akamine, R. Ishiki, S. Kanazawa // *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*. – 2016. – V. 10. – №. 1. – P. 24-28.
155. Locke B. R., Shih K. Y. Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2011. – V. 20. – №. 3. – P. 034006.
156. Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов // *Электронная обработка материалов*. – 2004. – №. 4. – С. 57-62.
157. Кузьмичева Л. А. и др. Влияние добавок к растворам электролитов на выход пероксида водорода в плазменно-растворной системе / Л. А. Кузьмичева, Ю. В. Титова, А. И. Максимов, А. Л. Куленцан // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2008. – Т. 51. – №. 5. – С. 40-43.
158. Goncharuk V. V. et al. Influence of potassium halides on accumulation of hydrogen peroxide in the aqueous solution under the action of corona / V. V. Goncharuk, A. V. Mamaenko, S. A. Dolenko, A. O. Samsoni-Todorov // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – V. 39. – №. 4. – P. 197-202.

159. Davies R. A., Hickling A. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1952. – P. 3595-3602.
160. Lukes P., Appleton A. T., Locke B. R. Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors // *IEEE Transactions on Industry Applications*. – 2004. – V. 40. – №. 1. – P. 60-67.
161. De Baerdemaeker F., Šimek M., Leys C. Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – V. 40. – №. 9. – P. 2801.
162. Liu J. et al. Direct synthesis of hydrogen peroxide from plasma-water interactions / J. Liu, B. He, Q. Chen, J. Li, Q. Xiong, G. Yue, Q. H. Liu // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 38454
163. Кузьмичева Л. А. и др. Влияние материала катода на накопление пероксида водорода в системе плазма-раствор / Л. А. Кузьмичева Ю. В. Титова А. И. Максимов А. С. Вашурин С. Г. Пуховская // *Электронная обработка материалов*. – 2013. - №6. – С. 41-44.
164. Vyhnánková E. et al. Influence of electrode material on hydrogen peroxide generation by DC pinhole discharge / E. Vyhnánková, Z. Kozáková, F. Krčma, A. Hrdlička // *Open Chemistry*. – 2015. – V. 13. – P. 218-223.
165. Thagard S. M., Takashima K., Mizuno A. Chemistry of the positive and negative electrical discharges formed in liquid water and above a gas-liquid surface // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2009. – V. 29. – №. 6. – P. 455.
166. Hickling A., Ingram M. D. Contact glow-discharge electrolysis // *Transactions of the Faraday Society*. – 1964. – V. 60. – P. 783-793.
167. Benetoli L. O. B. et al. Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor / L. O. D. B. Benetoli, B. M. Cadorin, C. D. S. Postiglione, I. G. D. Souza, N. A. Debacher // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2011. – V. 22. – №. 9. – P. 1669-1678.
168. Кузьмичева Л. А., Титова Ю. В., Максимов А. И. Генерация химически активных частиц в растворах электролитов под действием тлеющего и диафрагменного разрядов // *Электронная обработка материалов*. – 2007. – №. 2. – С. 20-20.
169. Кузьмичева Л. А., Титова Ю. В., Максимов А. И. Исследование действия скользящего разряда атмосферного давления на раствор электролита // *Электронная обработка материалов*. – 2008. – №. 2. – С. 35-38.

170. Lukes P. et al. High power DC diaphragm discharge excited in a vapor bubble for the treatment of water / P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, E. Spetlikova, I. Sisrova, E. Marsalkova, B. Marsalek // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2013. – V. 33. – №. 1. – P. 83-95.
171. Wang L. 4-Chlorophenol degradation and hydrogen peroxide formation induced by DC diaphragm glow discharge in an aqueous solution // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2009. – V. 29. – №. 3. – P. 241-250.
172. Stara Z., Krčma F. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids // Czechoslovak Journal of Physics. – 2004. – V. 54. – №. 3. – P. C1050.
173. Никифоров А. Ю. Кинетические особенности генерации перекиси водорода в капиллярном подводном разряде переменного тока // Электронная обработка материалов. – 2006. – №. 4. – С. 65-72.
174. Nikiforov A. Y., Leys C. Influence of capillary geometry and applied voltage on hydrogen peroxide and OH radical formation in ac underwater electrical discharges // Plasma Sources Science and Technology. – 2007. – V. 16. – №. 2. – P. 273
175. P. Andre et al. Theoretical study of column of discharge with liquid non-metallic (tap water) electrodes in air at atmospheric pressure / P. Andre, J. Auberton, Y. Barinov, M-F. Elchinger, P. Fauchais, G. Faure, V. Kaplan, A. Lefort, V. Rat, S. Shkol'nik // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35. – P. 1846-1854
176. Mezei P., Cserfalvi T. Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges (ELCAD) // The European Physical Journal Applied Physics. – 2007. – V. 40. – №. 1. – P. 89-94.
177. Skalny J. D. et al. A mass spectrometric study of ions extracted from point to plane DC corona discharge fed by carbon dioxide at atmospheric pressure / J. D. Skalny, J. Orszagh, S. Matejcek, N. J. Mason, J. A. Rees, Y. Aranda-Gonzalvo, T. D. Whitmore // International Journal of Mass Spectrometry. – 2008. – V. 277. – №. 1-3. – P. 210-214.
178. Locke B. R., Thagard S. M. Analysis of chemical reactions in gliding-arc reactors with water spray into flowing oxygen // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2009. – V. 37. – №. 4. – P. 494-501.
179. Чумадова Е. С. И др. Образование и гибель активных частиц в жидком катоде под действием разряда атмосферного давления / Е. С. Чумадова, Т. Г. Шикова, В. В. Рыбкин, В. А. Титов // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – №. 11. – С. 29-32
180. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – №. 6. – С. 513-519.

181. Liu D. X. et al. Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways / D. X. Liu, Z. C. Liu, C. Chen, A. J. Yang, D. Li, M. Z. Rong, M. G. Kong // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 23737.
182. Monte M. et al. Experimental study of a diaphragm discharge in water / M. Monte, F. de Baerdemaeker, C. Leys, A. I. Maximov // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2002. – V. 52. – Supplementary D. – P. 724-730.
183. Maximov A. I. Physics, chemistry and applications of the AC diaphragm discharge and related discharges in electrolyte solutions // *Contributions to Plasma Physics*. – 2007. – V. 47. – №. 1 - 2. – P. 111-118.
184. Brisset J. L. Air corona removal of phenols // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1997. – V. 27. – №. 2. – P. 179-183.
185. Gao J. et al. Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge / J. Gao, Y. Liu, W. Yang, L. Pu, J. Yu, Q. Lu // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2003. – V. 12. – №. 4. – P. 533.
186. Bubnov A. G. et al. Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge / A. G. Bubnov, E. Y. Burova, V. I. Grinevich, V. V. Rybkin, J. K. Kim, H. S. Choi // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2006. – V. 26. – №. 1. – P. 19-30.
187. Бубнов А. Г. и др. Применение барьерного разряда для очистки воды от фенола. Тепловые характеристики реактора / А. Г. Бубнов, В. И. Гриневич, О. Н. Маслова, В. В. Рыбкин // *Теоретические основы химической технологии*. – 2007. – Т. 41. – №. 4. – С. 420-425.
188. Бобкова Е. С. и др. Кинетика деструкции фенола и продуктов его распада в электролитном катоде разряда постоянного тока при атмосферном давлении / Е. С. Бобкова, Д. С. Краснов, А. В. Сунгурова, А. И. Шишкина, Т. Г. Шикова, // *Химия высоких энергий*. – 2013. – Т. 47. – №. 2. – С. 142-142.
189. Бобкова Е. С., Сунгурова А. В., Кобелева Н. А. Механизм разложения фенола в водных растворах в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56. – № 11. – С. 57-60.
190. Grabowski L. R. et al. Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation / L. R. Grabowski, E. M. Van Veldhuizen, A. J. M. Pemen, W. R. Rutgers // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2006. – V. 26. - № 1. – P. 3-17
191. Ognier S. et al. Analysis of Mechanisms at the Plasma-Liquid Interface in a Gas-Liquid Discharge reactor used for treatment of polluted water/ S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmound, S. Cavadias // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2009. – V. 29. – P. 261-273

192. Tezuka M., Iwasaki M. Plasma-induced degradation of aniline in aqueous solution // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 386. - № 2. – P. 204-207
193. Malik M. A., Ghaffar A., Ahmed K. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water // *Plasma Sources Science Technology*. – 2002. – V. 11. – P. 236
194. Stará Z., Krcma F. Degradation of organic dyes versus H₂O₂ generation during the DC diaphragm discharge treatment in water solutions// *Acta Phys Slovaca*. – 2005. – V. 55. – P. 515-519
195. Grabowski L. R., et al. Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge / L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, A. J. M. Pemen, W. R. Rutgers // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2007. – V. 16. – P. 226
196. Magureanu M., Mandache N. B., Parvulescu V. I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges // *Plasma Chemistry Plasma Processing*. – 2007. – V. 27. – № 5. – P. 589-598
197. Mok Y. S. et al. Application of dielectric barrier discharge reactor immersed in wastewater to the oxidative degradation of organic contaminant / Y. S. Mok, J. O. Jo, H. J. Lee, H. T. Ahn, J. T. Kim // *Plasma Chemistry Plasma Processing*. – 2007. – V. 27. – № 1. – P. 51-64
198. Mok Y. S., Ahn H. T., Kim J. T. Treatment of dyeing wastewater by using positive pulsed corona discharge to water surface // *Plasma Science and Technology*. – 2007. – V. 9. – P. 71
199. Magureanu M. et al. Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: optimization of the operating parameters / M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. Parvulescu // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – P.103306
200. Tang Q. et al. Degradation of azo dye acid red 88 by gas phase dielectric barrier discharges / Q. Tang, W. Jiang, Y. Zhang, W. Wei, T. M. Lim // *Plasma Chemistry Plasma Processing*. – 2009. – V. 29. – № 4. – P. 291-305
201. Diono W. Et al. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma over a water surface under argon atmospheric / W. Diono, S. Machmudah, K. Nagafuchi, M. Sasaki, H. Akiyama, M. Goto // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. – 2013. – V. 38. – P. 61-67
202. Kim S. D. et al. Degradation of synthetic dyeing wastewater by underwater electrical discharge processes / S. D. Kim, D. I. Jang, B. J. Lim, S. B. Lee, Y. S. Mok // *Plasma Science and Technology*. – 2013. – V. 15. – P. 659.
203. Magureanu M. et al. Pulsed corona discharge for degradation of methylene blue in water / M. Magureanu, C. Bradu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. Parvulescu // *Plasma Chemistry Plasma Processing*. – 2013. – V. 33. – № 1. – P. 51-64

- 204 Němcová L. Et al. Destruction of direct blue 106 dye in underwater discharge / L. Němcová, F. Krčma, A. Nikiforov, C. Leys // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V. 516. – P.012008
205. Ghodbane H. et al. Non-thermal plasma degradation of anthraquinonic dye in water: oxidation pathways and effect of natural matrices / H. Ghodbane, A. Y. Nikiforov, O. Hamdaoui, P. Surmont, F. Lynen, G. Willems, C. Leys // Journal of Advanced Oxidation Technologies. – 2014. – V. 17. – № 2. – P. 372-384
206. Ghodbane H. et al. Degradation of AB25 dye in liquid medium by atmospheric pressure non-thermal plasma and plasma combination with photocatalyst TiO₂ / H. Ghodbane, O. Hamdaoui, J. Vandamme, J. van Durme, P. Vanraes, C. Leys, A. Y. Nikiforov // Open Chemistry. – 2015. – V. 13. – № 1. – P. 25-331
207. Zhou Z. et al. Treatment of azo dye (acid orange II) wastewater by pulsed high-voltage hybrid gas–liquid discharge / Z. Zhou, X. Zhang, Y. Liu, Y. Ma, S. Lu, W. Zhang, Z. Ren // RSC Advanced. – 2015. – V. 5. – P. 71973-71979
208. Lee H. D., Kim J. O., Chung J. W. Degradation of methyl orange by pulsed corona discharge process in water // Desalination Water Treatment. – 2015. – V. 53. – № 10. – P. 2767-2773
209. Wang T. Et al. Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system / T. Wang, G. Qu, J. Ren, Q. Sun, D. Liang, S. Hu // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – V. 302. – P. 65-71
210. Mohammadi B., Ashkarran A. A. Cold atmospheric plasma discharge induced fast decontamination of a wide range of organic compounds suitable for environmental applications // Journal of Water Process Engineering. – 2016. – V. 9. – P. 195-200
211. El-Tayeb A., El-Shazly A., Elkady M. Investigation the influence of different salts on the degradation of organic dyes using non-thermal plasma. // Energies. – 2016. – V. 9. – P. 874
212. Haixia W. et al. Discoloration of congo red by rod-plate dielectric barrier discharge processes at atmospheric pressure / W. Haixia, F. Zhi, Z. Tong, L. Chen, X. Yanhua // Plasma Science and Technology. – 2016. – V. 18. – P. 500
213. Al-Hamad B., Al-Bastaki N. Degradation of reactive blue 19 using advanced oxidation methods: gliding-arc plasma discharge // Desalination Water Treatment. – 2016. – V. 57. – P. 24352-24358
214. Koutahzadeh N., Esfahani M. R., Arce P. E. Removal of acid black 1 from water by the pulsed corona discharge advanced oxidation method // Journal of Water Process Engineering. – 2016. – V. 10. – P. 1-8

215. Sun Y. et al. Degradation of reactive blue 19 by needle-plate non-thermal plasma in different gas atmospheres: Kinetics and responsible active species study assisted by CFD calculations / Y. Sun, Y. Liu, R. Li, G. Xue, S. Ognier // *Chemosphere*. – 2016. – V. 155. – P. 243-249
216. Shang K. et al. Synergetic degradation of acid orange 7 (AO7) dye by DBD plasma and persulfate / K. Shang, X. Wang, J. Li, H. Wang, N. Lu, N. Jiang, Y. Wu // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 311. – P. 378-384
217. Sánchez J. V. et al. Degradation of textile dye AB 52 in an aqueous solution by applying a plasma at atmospheric pressure / J. V. Sánchez, C. T. Segundo, E. M. Palacios, A. G. Díaz, P. G. R. Romero // *IEEE Transaction on Plasma Science*. – 2017. – V. 45. – P. 479-484
218. Hosano H., Sakugawa T., Akiyama H. The role of pulse voltage amplitude on chemical processes induced by streamer discharge at water surface. // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – P. 213
219. Jamroz P., Dzimitrowicz A., Pohl P. Decolorization of organic dyes solution by atmospheric pressure glow discharge system working in a liquid flow-through mode // *Plasma Processes and Polymers*. – 2018. – V. 15. – № 1. – P. 1700083
220. Rahimpour M., Taghvaei H., Rahimpour M. R. Degradation of crystal violet in water solution using post discharge DBD plasma treatment: Factorial design experiment and modeling. // *Chemosphere*. – 2019. – V. 232. – P. 213-223
221. Merouani D. R. et al. Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts / D. R. Merouani, F. Abdelmalek, F. Taleb, M. Martel, A. Semmoud, A. Addou // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 8. – P. 155-163
222. Титова Ю. В., Воронова М. И., Максимов А. И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 817-820
223. Титова Ю. В., Стокозенко В. Г., Максимов А. И. Влияние плазменно-растворной обработки на свойства лигнина пенькового волокна // *Электронная обработка материалов*. – 2010. – №2. – С. 49-52
224. Titov V. A. et al. Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials / V. A. Titov, V. V. Rybkin, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, O. A. Golubchikov, H. S. Choi // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 199. – №. 2-3. – P. 231-236.
225. Titov V. A. et al. Modification of polyethylene, polypropylene and cotton using an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode / V. A. Titov, V. V. Rybkin, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, H. S. Choi // *High Temperature Material Processes: An*

- International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2006. – V. 10. – №. 3. – P. 467-478
226. Joshi R. et al. Selective surface modification of poly (propylene) with OH and COOH groups using liquid - plasma systems / R. Joshi, R. D. Schulze, A. Meyer - Plath, J. F. Friedrich // Plasma Processes and Polymers. – 2008. – V. 5. – №. 7. – P. 695-707.
227. Joshi R. et al. Selective surface modification of polypropylene using underwater plasma technique or underwater capillary discharge / R. Joshi, R. D. Schulze, A. Meyer - Plath, M. H. Wagner, J. F. Friedrich // Plasma Processes and Polymers. – 2009. – V. 6. – №. S1. – P. S218-S222.
228. Denaro A. R., Hough K. O. Polymerisation by glow discharge electrolysis // Electrochimica Acta. – 1973. – V. 18. – №. 11. – P. 863-868.
229. Hickling A., Newns G. R. 1024. Glow-discharge electrolysis. Part IV. The formation of hydrazine in liquid ammonia // Journal of the Chemical Society. – 1961. – P. 5177-5185.
230. Harada K, Iwasaki T. Syntheses of amino acids from aliphatic carboxylic acid by glow discharge electrolysis // Nature. – 1974. – V. 250. - № 5465. – P. 426
231. Munegumi T. Chemical evolution of simple amino acids to asparagine under discharge onto the primitive hydrosphere: Simulation experiments using contact glow discharge // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2014. – V. 87. – № 11. – P. 1208-1215
232. Стройкова И. К., Максимов А. И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменными разрядами атмосферного давления // Электронная обработка материалов. – 2002. - № 6. – С. 43-49
- 232а. Стройкова И. К. Химическая активация водных растворов электролитов тлеющим и диафрагменным газовыми разрядами. Дисс. Канд. Хим. Наук. Иваново, 2001.
233. Fridman G. et al. Floating electrode dielectric barrier discharge plasma in air promoting apoptotic behavior in melanoma skin cancer cell lines / G. Fridman, A. Shereshevsky, M. M. Jost, A. D. Brooks, A. Fridman, A. Gutsol, G. Friedman // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2007. – V. 27. – №. 2. – P. 163-176.
234. Fridman G. et al. Comparison of direct and indirect effects of non-thermal atmospheric pressure plasma on bacteria / G. Fridman, A. D. Brooks, M. Balasubramanian, A. Fridman, A. Gutsol, V. N. Vasilets, G. Friedman // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – V. 4. – №. 4. – P. 370-375.
235. Fridman G. et al. Applied plasma medicine / G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, A. Fridman // Plasma Processes and Polymers. – 2008. – V. 5. – №. 6. – P. 503-533.

236. Dobrynin D. et al. Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue / D. Dobrynin, G. Fridman, G. Friedman, A. Fridman // *New Journal of Physics*. – 2009. – V. 11. – №. 11. – P. 115020.
237. Ercan U. K. et al. Nonequilibrium plasma - activated antimicrobial solutions are broad spectrum and retain their efficacies for extended period of time / U. K. Ercan, H. Wang, H. Ji, G. Fridman, A. D. Brooks, S. G. Joshi // *Plasma Processes and Polymers*. – 2013. – V. 10. – №. 6. – P. 544-555.
238. Takamatsu T. et al. Bacterial inactivation in liquids using multi-gas plasmas / T. Takamatsu, A. Kawate, K. Uehara, T. Oshita, H. Miyahara, D. Dobrynin, G. Fridman, A. Fridman, A. Okino // *Plasma Medicine*. – 2012. – V. 2. – №. 4. – P. 237-247.
239. Laroussi M. Low-temperature plasma jet for biomedical applications: a review // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2015. – V. 43. – №. 3. – P. 703-712.
240. Reuter S., Von Woedtke T., Weltmann K. D. The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – V. 51. – №. 23. – P. 233001.
241. Laroussi M. Plasma medicine: a brief introduction // *Plasma*. – 2018. – V. 1. – №. 1. – P. 47-60.
242. Lackmann J. W., Bandow J. E. Inactivation of microbes and macromolecules by atmospheric-pressure plasma jets // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2014. – V. 98. – P. 6205–6213
243. Wiegand C. et al. Antimicrobial impact of cold atmospheric pressure plasma on medical critical yeasts and bacteria cultures / C. Wiegand, O. Beier, K. Horn, A. Pfuch, T. Tölke, U. C. Hipler, A. Schimanski // *Skin Pharmacology and Physiology*. – 2014. – V. 27. – P. 25–35.
244. Mashayekh S. et al. Atmospheric-pressure plasma jet characterization and applications on melanoma cancer treatment (B/16-F10) / S. Mashayekh, H. Rajaei, M. Akhlaghi, B. Shokri, Z. M. Hassan // *Physics of Plasmas*. – 2015. – V. 22. – P. 93508
245. Xu G. M. et al. Dual effects of atmospheric pressure plasma jet on skin wound healing of mice / G. M. Xu, X. M. Shi, J. F. Cai, S. L. Chen, P. Li, C. W. Yao, Z. S. Chang, G. J. Zhang // *Wound Repair Regeneration*. – 2015. – V. 23. – P. 878–884
246. Arndt S. et al. Cold atmospheric plasma (CAP) changes gene expression of key molecules of the wound healing machinery and improves wound healing in vitro and in vivo / S. Arndt, P. Unger, E. Wacker, T. Shimizu, J. Heinlin, Y. F. Li, S. Karrer // *PloS One*. – 2013. – V. 8. – №. 11. – P. e79325.

247. Tanaka H. et al. Non-thermal atmospheric pressure plasma activates lactate in Ringer's solution for anti-tumor effects / H. Tanaka, K. Nakamura, M. Mizuno, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kajiyama, F. Utsumi, F. Kikkawa, M. Hori // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 36282
248. Kaushik N. K. et al. Biological and medical applications of plasma-activated media, water and solutions / N. K. Kaushik, B. Ghimire, Y. Li, M. Adhikari, M. Veerana, N. Kaushik, T. von Woedtke // *Biological Chemistry*. – 2018. – V. 400. – №. 1. – P. 39-62.
249. Yan X. et al. Plasma - induced death of HepG2 cancer cells: intracellular effects of reactive species / X. Yan, Z. Xiong, F. Zou, S. Zhao, X. Lu, G. Yang, K. Ostrikov // *Plasma Processes and Polymers*. – 2012. – V. 9. – №. 1. – P. 59-66.
250. Yan D. et al. The specific vulnerabilities of cancer cells to the cold atmospheric plasma-stimulated solutions / D. Yan, H. Cui, W. Zhu, N. Nourmohammadi, J. Milberg, L. G. Zhang, M. Keidar // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 1-12.
251. Graves, D.B. Reactive species from cold atmospheric plasma: Implications for cancer therapy // *Plasma Processes and Polymers*. – 2014. – V. 11. – P. 1120–1127
252. Canal C. et al. Plasma-induced selectivity in bone cancer cells death / C. Canal, R. Fontelo, I. Hamouda, J. Guillem-Marti, U. Cvelbar, M. P. Ginebra // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2017. – V. 110. – P. 72-80.
253. Guembel D. et al. Comparison of cold atmospheric plasma Devices' efficacy on osteosarcoma and fibroblastic in vitro cell models / D. Gümbel, B. Suchy, L. Wien, N. Gelbrich, M. Napp, A. Kramer, A. Ekkernkamp, G. Daeschlein, M.B. Stope // *Anticancer Research*. – 2017. – V. 37. – №. 10. – P. 5407-5414.
254. Graham W. G., Stalder K. R. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – V. 44. – №. 17. – P. 174037.
255. Kareem T. A., Kaliani A. A. Glow discharge plasma electrolysis for nanoparticles synthesis // *Ionics*. – 2012. – V. 18. – №. 3. – P. 315-327.
256. Saito G., Akiyama T. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – V. 2015. – P. 123696
257. Chen Q., Li J., Li Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – V. 48. – №. 42. – P. 424005.
258. Chiang W. H. et al. Microplasmas for advanced materials and devices / W. H. Chiang, D. Mariotti, R. M. Sankaran, J. G. Eden, K. Ostrikov // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – №. 18. – P. 1905508.
259. GyoáKoo I. et al. Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method / I. GyoáKoo, M. SeokáLee, J. HeeáShim, J. HwanáAhn, MooáLee // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15. – №. 38. – P. 4125-4128

260. Hieda J., Saito N., Takai O. Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2008. – V. 26. – №. 4. – P. 854-856.
261. Chen L. et al. Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid / L. Chen, C. Iwamoto, E. Omurzak, S. Takebe, H. Okudera, A. Yoshiasa, T. Mashimo // *RSC Advances*. – 2011. – V. 1. – №. 6. – P. 1083-1088.
262. Sato S. et al. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid / S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – №. 5. – P. 955-958.
263. Richmonds C., Sankaran R. M. Plasma-liquid electrochemistry: rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93. – №. 13. – P. 131501.
264. Shirafuji T., Himeno Y. Generation of three-dimensionally integrated micro-solution plasma and its application to decomposition of methylene blue molecules in water // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52. – №. 11S. – P. 11NE03.
265. Shirafuji T. et al. Gold nanoparticle synthesis using three-dimensionally integrated micro-solution plasmas / T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S. P. Cho, N. Saito, O. Takai // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52. – №. 12R. – P. 126202.
266. Shirafuji T. et al. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by solution plasma processing in ammonia aqueous solution and preparation of composite material with polyamide 6 / T. Shirafuji, Y. Noguchi, T. Yamamoto, J. Hieda, N. Saito, O. Takai, Y. Okabe // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52. – №. 12R. – P. 125101.
267. Toriyabe Y. et al. Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis / Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, T. Shibayama, T. Mizuno // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – №. 4. – P. 041501.
268. Yu-Tao Z., Ying G., Teng-Cai M. Plasma catalytic synthesis of silver nanoparticles // *Chinese Physics Letters*. – 2011. – V. 28. – №. 10. – P. 105201.
269. Lee H. et al. Preparation of nonaggregated silver nanoparticles by the liquid phase plasma reduction method / H. Lee, S.H. Park, S.-C. Jung, J.-J. Yun, S.-J. Kim, D.-H. Kim // *Journal of Materials Research*. – 2013. – V. 28. – №. 8. – P. 1105.
270. Bisht A., Talebitaher A. Synthesis of nanoparticles using atmospheric microplasma discharge // *Proceedings of the FPPT5 Conference, Singapore*. – 2011. – P. 18-22.
271. Cho C. et al. Effects of the medium on synthesis of nanopowders by wire explosion process / C. Cho, Y. W. Choi, C. Kang, G. W. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – №. 14. – P. 141501.

272. Hattori Y. et al. Synthesis of tungsten oxide, silver, and gold nanoparticles by radio frequency plasma in water / Y. Hattori, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, T. Usui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 578. – P. 148-152.
273. Wang R. et al. Microplasma - Assisted Growth of colloidal silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity / R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, S. Wu, W. Nian, J. Zhang, J. Fang // *Plasma Processes and Polymers*. – 2014. – V. 11. – №. 1. – P. 44-51.
274. Shirai N., Uchida S., Tochikubo F. Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 53. – №. 4. – P. 046202.
275. De Vos C. et al. A comparative study of the reduction of silver and gold salts in water by a cathodic microplasma electrode / C. de Vos, J. Baneton, M. Witzke, J. Dille, S. Godet, M. J. Gordon, F. Reniers // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – V. 50. – №. 10. – P. 105206.
276. Shuaib U. et al. Plasma-liquid synthesis of silver nanoparticles and their antibacterial and antifungal applications / U. Shuaib, T. Hussain, R. Ahmad, M. Zakaullah, F. E. Mubarik, S. T. Muntaha, S. Ashraf // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 7. – №. 3. – P. 035015.
277. Kim S. C. et al. Preparation of aluminum nanoparticles using bipolar pulsed electrical discharge in water / S. C. Kim, B. H. Kim, M. Chung, H. G. Ahn, Y. K. Park, H. Lee, S. C. Jung // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15. – №. 7. – P. 5350-5353.
278. Huang X., Li Y., Zhong X. Effect of experimental conditions on size control of Au nanoparticles synthesized by atmospheric microplasma electrochemistry // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 1-7.
279. Mariotti D. et al. Plasma-liquid interactions at atmospheric pressure for nanomaterials synthesis and surface engineering / D. Mariotti, J. Patel, V. Švrcek, P. Maguire // *Plasma Processes and Polymers*. – 2012. – V. 9. – №. 11 - 12. – P. 1074-1085.
280. Cho S. P. et al. Microstructural characterization of gold nanoparticles synthesized by solution plasma processing / S. Cho, M. Bratescu, N. Saito, O. Takai // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – №. 45. – P. 455701.
281. Bratescu M. A. et al. Size-controlled gold nanoparticles synthesized in solution plasma / M. A. Bratescu, S. P. Cho, O. Takai, N. Saito // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – №. 50. – P. 24569-24576.
282. Saito N., Hieda J., Takai O. Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 518. – №. 3. – P. 912-917.

283. Lung J. K. et al. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water / J. Lung, J. Huang, D. Tien, C. Liao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 434. – P. 655-658.
284. Patel J. et al. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry / J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W. G. Graham, D. Mariotti // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – №. 24. – P. 245604.
285. Kaneko T. et al. Novel Gas - liquid interfacial plasmas for synthesis of metal nanoparticles / T. Kaneko, K. Baba, T. Harada, R. Hatakeyama // *Plasma Processes and Polymers*. – 2009. – V. 6. – №. 11. – P. 713-718.
286. Sergiienko R. et al. Formation and characterization of graphite-encapsulated cobalt nanoparticles synthesized by electric discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol / R. Sergiienko, E. Shibata, A. Zentaro, D. Shindo, T. Nakamura, G. Qin // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55. – №. 11. – P. 3671-3680.
287. Kim H. G. et al. Synthesis process of cobalt nanoparticles in liquid-phase plasma / H. Kim, H. Lee, B. H. Kim, S. Kim, J. Lee, S. J. Å // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52. – №. 1S. – P. 01AN03.
288. Brettholle M. et al. Plasma electrochemistry in ionic liquids: deposition of copper nanoparticles / M. Brettholle, O. Höfft, L. Klarhöfer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S. Z. el Abedin, S. Krischok, J. Janek, F. Endres // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – №. 8. – P. 1750-1755.
289. Saito G. et al. Synthesis of copper/copper oxide nanoparticles by solution plasma / G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota, T. Akiyama // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – №. 2. – P. 023302.
290. Lee H. et al. Preparation and characterization of copper nanoparticles via the liquid phase plasma method / H. Lee, S. H. Park, S. Seo, S. Kim, S. Kim, Y. Park, S. Jung // *Current Nanoscience*. – 2014. – V. 10. – №. 1. – P. 7-10.
291. Pootawang P., Saito N., Lee S. Y. Discharge time dependence of a solution plasma process for colloidal copper nanoparticle synthesis and particle characteristics // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – №. 5. – P. 055604.
292. Kelgenbaeva Z. et al. Synthesis of pure iron nanoparticles at liquid-liquid interface using pulsed plasma / Z. Kelgenbaeva, E. Omurzak, S. Takebe, S. Sulaimankulova, Z. Abdullaeva, C. Iwamoto, T. Mashimo // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16. – №. 9. – P. 2603.
293. Hattori Y. et al. Synthesis of zinc and zinc oxide nanoparticles from zinc electrode using plasma in liquid / Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, S. Nomura // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – №. 2. – P. 188-190.

294. Amaliyah N. et al. Plasma in-liquid method for reduction of zinc oxide in zinc nanoparticle synthesis / N. Amaliyah, S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota // *Materials Research Express*. – 2015. – V. 2. – №. 2. – P. 025004.
295. Farajimotlagh M., Poursalehi R., Aliofkhazraei M. Synthesis mechanisms, optical and structural properties of η -Al₂O₃ based nanoparticles prepared by DC arc discharge in environmentally friendly liquids // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – №. 10. – P. 7717-7723.
296. Goli M., Haratizadeh H., Abrishami M. E. Growth of flower-like copper oxide nanostructures by glow discharge in water // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – №. 10. – P. 16071-16075.
297. Li C. J. et al. Co-synthesis of CuO-ZnO nanoflowers by low voltage liquid plasma discharge with brass electrode / C. J. Li, X. Cao, W. H. Li, B. W. Zhang, L. Q. Xiao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 773. – P. 762-769.
298. Dhamale G. D. et al. Synthesis and characterization of Nd₂O₃ nanoparticles in a radiofrequency thermal plasma reactor / G. D. Dhamale, V. L. Mathe, S. V. Bhoraskar, S. N. Sahasrabudhe, S. D. Dhole, S. Ghorui // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – №. 8. – P. 085603.
299. Kim T. H. et al. Bulk-direct synthesis of TiO₂ nanoparticles by plasma-assisted electrolysis with enhanced photocatalytic performance / T. H. Kim, S. J. Jeong, H. R. Lim, H. B. Cho, C. G. Lee, Y. H. Choa // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №. 2. – P. E64.
300. Li J. G. et al. TiO₂ nanopowders via radio-frequency thermal plasma oxidation of organic liquid precursors: synthesis and characterization / J. G. Li, H. Kamiyama, X. H. Wang, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – №. 4-5. – P. 423-428.
301. Ashkarran A. A. et al. On the formation of TiO₂ nanoparticles via submerged arc discharge technique: synthesis, characterization and photocatalytic properties / A. A. Ashkarran, M. Kavianipour, S. M. Aghigh, S. A. Afshar, S. Saviz, A. I. Zad // *Journal of Cluster Science*. – 2010. – V. 21. – №. 4. – P. 753-766.
302. Nakasugi Y. et al. Synthesis of nonstoichiometric titanium oxide nanoparticles using discharge in HCl solution / Y. Nakasugi, G. Saito, T. Yamashita, T. Akiyama // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – №. 12. – P. 123303.
303. Jedsukontorn T. et al. Facile preparation of defective black TiO₂ through the solution plasma process: effect of parametric changes for plasma discharge on its structural and optical properties / T. Jedsukontorn, T. Ueno, N. Saito, M. Hunsom // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 726. – P. 567-577.

304. Zhang X. et al. Atmospheric-pressure cold plasma for fabrication of anatase–rutile mixed TiO_2 with the assistance of ionic liquid / X. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Di // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 256. – P. 215-220.
305. Hattori Y. et al. Synthesis of tungsten trioxide nanoparticles by microwave plasma in liquid and analysis of physical properties / Y. Hattori, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, T. Inoue, T. Kasahara // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 560. – P. 105-110.
306. Chen L. et al. Synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoparticles by pulsed plasma in liquid / L. Chen, T. Mashimo, H. Okudera, C. Iwamoto, E. Omurzak // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – №. 54. – P. 28673-28677.
307. Saito G., Hosokai S., Akiyama T. Synthesis of ZnO nanoflowers by solution plasma // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 130. – №. 1-2. – P. 79-83.
308. Yonezawa T. et al. Preparation of zinc oxide nanoparticles by using microwave-induced plasma in liquid / T. Yonezawa, A. Hyono, S. Sato, O. Ariyada // *Chemistry Letters*. – 2010. – V. 39. – №. 7. – P. 783-785.
309. Cyber Wit Diatomic: Database and Simulation Program. www.cyber-wit.com.
310. Loeb G. I., Schrader M. E. (ed.). *Modern approaches to wettability: theory and applications*. – Springer Science & Business Media, 2013.
311. Owens D. K., Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1969. – V. 13. – №. 8. – P. 1741-1747.
312. ПНДФ 14.1:2.60-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дитизоном. М.: ГУАК Минприроды РФ, 1996 – 14 с.
313. ПНДФ. 14.1: 2: 4.48-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М.: ФБУ «ФЦАО» 1998. – 15 с.
314. ПНДФ. 14.1: 2: 4.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: ФБУ «ФЦАО», 2011.–17 с.
315. Вероятность и математическая статистика: Энциклопедия / Гл. ред. акад. Ю. В. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия. – 1999. – 901 с.
316. Bailey N., Symons M. C. R. 35. Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part III. The hypochromate ion // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1957. – P. 203-207.

317. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P. The pulse radiolysis of aqueous solutions of some inorganic compounds //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1965. – V. 286. – №. 1406. – P. 320-336.
318. Peters D. G., Hayes J. M., Hieftje G. M. Chemical separations and measurements: theory and practice of analytical chemistry. – WB Saunders Company, 1974.
319. Хлюстова А. В., Титов В. А. Скорость образования и энергетический выход гидратированных электронов при газоразрядной обработке воды //Прикладная физика. – 2015. – №. 6. – С. 48-52.
320. 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. Prysiazhnyi, V. Titov //Journal of Electrostatics. – 2018. – V. 96. – P. 76-84.
321. Kalkar C. D., Nikumbh A. B., Kulkarni G. K. Reduction of permanganate during release of stored energy from gamma irradiated crystalline potassium chloride in aqueous permanganate solution // Journal of the Indian Council Chemists. – 2009. – V. 26. – №. 1. – P. 7-11.
322. Head D., Walker D. C. Nitrous oxide as a scavenger in the radiolysis of water //Nature. – 1965. – V. 207. – №. 4996. – P. 517-518.
323. Upadhyay S. R. et al. Radiation chemistry of aqueous potassium permanganate solutions / S. R. Upadhyay, R. Debuyst, D. J. Apers, P. C. Capron // Radiation Effects. – 1969. – V. 1. – №. 3. – P. 151-160.
324. Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В. Восстановление перманганата калия под действием тлеющего разряда атмосферного давления //Электронная обработка материалов. – 2005. – №. 5. – С. 47-52.
325. Shutov D. A. et al. Kinetics and mechanism of Cr (VI) reduction in a water cathode induced by atmospheric pressure DC discharge in air / D. A. Shutov, A. V. Sungurova, A. Choukourov, V. V. Rybkin //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2016. – V. 36. – №. 5. – P. 1253-1269.
326. Liu Y. Simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr (VI) induced by contact glow discharge electrolysis //Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 168. – №. 2-3. – P. 992-996.
327. Ke Z. et al. Reduction and removal of aqueous Cr (VI) by glow discharge plasma at the gas-solution interface / Z. Ke, Q. Huang, H. Zhang, Z. Yu //Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – №. 18. – P. 7841-7847.
328. Jamróz P. et al. Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: production of active species and application in wastewater purification processes

- / P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, W. Zyrnicki //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2014. – V. 34. – №. 1. – P. 25-37.
329. Скуг Д. А., Уэст Д. М. Основы аналитической химии: Пер. с англ. – Мир, 1979.
330. IUPAC SC-Database acadsoft.co.uk
331. 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, Y. Marfin //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2016. – V. 36. – №. 5. – P. 1229-1238.
332. Khlyustova A., Sirotkin N. Plasma-assisted oxidation of benzoic acid // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2020. – V. 14. – №. 4. – P. 513-521.
333. Hughes G., Willis C. The radiolysis of ferro-and ferri-cyanide solutions //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1962. – P. 4848-4853.
334. Barker G. C., Fowles P., Stringer B. Pulse radiolytic induced transient electrical conductance in liquid solutions. Part 2.—Radiolysis of aqueous solutions of NO_3^- , NO_2^- , and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ //Transactions of the Faraday Society. – 1970. – V. 66. – P. 1509-1519.
335. Adams G. E., Boag J. W., Michael B. D. Spectroscopic studies of reactions of the OH radical in aqueous solutions. Reaction of OH with the ferrocyanide ion //Transactions of the Faraday Society. – 1965. – V. 61. – P. 492-505.
336. Eisenberg G. Colorimetric determination of hydrogen peroxide //Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. – 1943. – V. 15. – №. 5. – P. 327-328.
337. Griess P. Griess reagent: A solution of sulphanilic acid and α -naphthylamine in acetic acid which gives a pink colour on reaction with the solution obtained after decomposition of nitrosyl complexes. // Chemische Berichte. – 1897. – V. 12. – P. 427
338. 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.
339. 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
340. 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.

341. 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.
342. 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.
343. 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.
344. Сироткин Н. А., Титов В. А. Экспериментальное исследование нагрева жидкого катода и переноса его компонентов в газовую фазу под действием разряда постоянного тока // Прикладная физика. – 2016. – №. 6. – С. 25-31.
- 344а. Сироткин Н. А. Процессы переноса в плазму компонентов растворов хлоридов натрия, магния, кальция, стронция, бария и газофазные реакции. Дис. Канд. Хим. Наук. Иваново, 2015.
345. Khlyustova A. Maksimov A. Double electrical layer at the plasma-solution interface. // Contribution to Plasma Physics. – 2013. – V. 53. - №6. – P. 481-491
346. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.** Физическая химия плазменно-растворных систем. // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №3. – С. 195-201
347. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – Изд-во Академии наук СССР, 1957.
348. 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
349. Sirotkin N. A., Titov V. A. Transfer of liquid cathode components to the gas phase and their effect on the parameters of the atmospheric pressure dc discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – V. 37. – №. 6. – P. 1475-1490.
350. Oberlander M. D., Kampf R. P., Parson J. M. Chemiluminescent reactions of Ca with hydrogen peroxide // Chemical Physics Letters. – 1991. – V. 176. – №. 3-4. – P. 385-389.
351. 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

352. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета). Справочник. Л: Химия, 1987.
353. Плешивцев Н. В. Катодное распыление. – М.: Атомиздат, 1968.
354. Janca J. et al. Investigation of the chemical action of the gliding and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution / J. Janca, S. Kuzmin, A. Maximov, J. Titova, A. Czernichowski, //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1999. – V. 19. – №. 1. – P. 53-67. 371.
355. Хлюстова А. В. и др. Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитным катодом. /А. В. Хлюстова, А. И. Максимов, Е. М. Сафиуллина //Электронная обработка материалов. – 2004. - №4. – 79-82.
356. 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.
357. Ягов В. В., Гецина М. Л. Капельно-искровой разряд для атомно-эмиссионного определения металлов в воде //Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54. – №. 8. – С. 817-824.
358. Cserfalvi T., Mezei P. Investigations on the element dependency of sputtering process in the electrolyte cathode atmospheric discharge // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. – V. 20. – P. 939-944.
359. Spengler B. et al. Excimer laser desorption mass spectrometry of biomolecules at 248 and 193 nm / B. Spengler, M. Karas, U. Bahr, F. Hillenkamp //Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – №. 26. – P. 6502-6506.
360. Сироткин Н. А., Титов В. А. Моделирование ионного распыления раствора хлорида натрия методом молекулярной динамики //Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – №. 3. – С. 183-188.
361. Khlyustova A. V., Zamaeva T. V., Maksimov A. I. Peculiarities of electric conductivity changes of solutions of acids and alkalis under the effect of a glow discharge //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – №. 6. – P. 470-471.
362. Максимов А. И., **Хлюстова А. В.** Влияние тлеющего разряда атмосферного давления на структурные характеристики разбавленного раствора HCl //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – №. 5. – С. 67-70.
363. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. – М.: МГУ, 1987.

364. Воробьев Е. А. и др. Влияние тлеющего разряда на плотность и вязкость растворов LiCl и KCl / Е. А. Воробьев, Н. А. Железняк, О. С. Кундий, А. И. Максимов, **А. В. Хлюстова** // Сборник трудов VI Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, 5-9 сентября 2011 г., Иваново, Россия. С. 110-111.
365. 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
366. Баринов Ю. А. и др. Определение концентрации электронов в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении по поглощению зондирующего СВЧ излучения / Ю. А. Баринов, В. Б. Каплан, В. В. Рождественский, С. М. Школьник // Письма в Журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – №. 23. – С. 52-57.
367. 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.
368. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
369. Peyrous R., Pignolet P., Held B. Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1989. – V. 22. – №. 11. – P. 1658.
370. Tochikubo F., Uchida S., Watanabe T. Study on decay characteristics of OH radical density in pulsed discharge in Ar/H₂O // Japanese Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 43. – №. 1R. – P. 315.
471. Кривоносова О. Э. и др. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O / О. Э. Кривоносова, С. А. Лосев, В. П. Наливайко, Ю. К. Мукосеев, О. П. Шаталов // Химия плазмы. – 1987. – №. 14. – С. 3-31.
372. Вирин Л. И., Джагацпаян Р. В., Карачинцев Г. В., Потапов В. К., Тальрозе В. Л. Ионно-молекулярные реакции в газах. – М.: Наука, 1979.
373. Дубровин В. Ю., Максимов А. И. Влияние диссоциации на свойства плазмы паров воды // Химия высоких энергий. – 1980. – Т. 14. – №. 1. – С. 54-60.
374. Хаксли Д., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
375. Nikiforov A. et al. Absolute concentration of OH radicals in atmospheric pressure glow discharges with a liquid electrode measured by laser-induced fluorescence spectroscopy / A. Nikiforov, Q. Xiong, N. Britun, R. Snyders, X.P. Lu, C. Leys // Applied Physics Express. – 2011. – V. 4. – № 2. – P. 026102.

376. Xiong Q. et al. Absolute OH density measurements in an atmospheric pressure dc glow discharge in air with water electrode by broadband UV absorption spectroscopy / Q. Xiong, Z. Yang, P.J. Bruggeman // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – № 9. – P. 424008.
377. Takeuchi N., Ishii Y., Yasuoka K. Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water //Plasma Sources Science and Technology. – 2012. – V. 21. – №. 1. – P. 015006.
378. Sakiyama Y. et al. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species / Y. Sakiyama, D. B. Graves, H. W. Chang, T. Shimizu, G. E. Morfill //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – V. 45. – №. 42. – P. 425201.
379. Bobkova E. S. et al. Modeling chemical composition for an atmospheric pressure dc discharge in air with water cathode by 0-D model / E. S. Bobkova, S. A. Smirnov, Y. V. Zalipaeva, V. V. Rybkin //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2014. – V. 34. – №. 4. – P. 721-743.
380. Sirotkin N. A., **Khlyustova A. V.**, Titov V. A. Chemical composition and processes in the DC discharge plasma of atmospheric pressure with a liquid electrolyte cathode //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2020. – V. 40. – №. 1. – P. 187-205.
381. 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.
382. Zehavi D., Rabani J. Pulse radiolysis of the aqueous ferro-ferricyanide system. II. Reactions of hydrogen atoms and hydrated electrons with ferrocyanide and ferricyanide ions //The Journal of Physical Chemistry. – 1974. – V. 78. – №. 14. – P. 1368-1373.
383. Пивоваров А. А. и др. Термодинамический анализ химических превращений в активированных плазмой водных растворах хлорида натрия / А. А. Пивоваров, Н. В. Николенко, Р. И. Захаров, А. П. Тищенко, А. В. Кравченко //Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №. 3. – С. 127-133.
384. Николенко Н. В. и др. Кинетический анализ химических превращений в активированных плазмой водных растворах хлорида натрия / Н. В. Николенко, Р. И. Захаров, А. Н. Калашникова, А. А. Пивоваров //Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №. 5. – С. 138-146.
385. Пивоваров А. А. и др. Получение окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия / А. А. Пивоваров, Р. И. Захаров, А. Н. Калашникова, Н. В. Николенко //Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – №. 3. – С. 88-94.

386. Chen T. H. Spectrophotometric determination of microquantities of chlorate, chlorite, hypochlorite, and chloride in perchlorate // *Analytical Chemistry*. – 1967. – Т. 39. – №. 7. – С. 804-813.
387. Buxton G. V., Subhani M. S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1.—Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1972. – Т. 68. – С. 947-957.
388. Buxton G. V., Subhani M. S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.—Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1972. – Т. 68. – С. 958-969.
389. Максимов А. И., Хлюстова А. В., Трошенкова С. В. Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов // *Электронная обработка материалов*. – 2004. – №. 6. – С. 31-35.
390. Khlyustova A. V., Manakhov A. M., Maksimov A. I., Khorev M. S. The association of electric and optical properties of plasma-solution systems // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. - №5. – P. 364-369.
391. Максимов А. И., Хлюстова А. В. Низковольтные подводные электрические разряды: физические свойства и возможности применения // *Прикладная физика*. – 2012. – №5. – С. 62-66
392. 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.
393. Бункин Н. Ф. и др. Определение микроструктуры газовых пузырьков в глубоко очищенной воде по измерениям элементов матрицы рассеяния лазерного излучения / Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, А. В. Шкирин, П. С. Игнатьев, К. В. Индукаев // *Квантовая электроника*. – 2009. – Т. 39. – №. 4. – С. 367-381.
394. Бункин Н. Ф. и др. Кластерная структура стабильных нанопузырей растворенного газа в глубоко очищенной воде / Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, А. В. Шкирин, П. С. Игнатьев, К. В. Индукаев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 135. – №. 5. – С. 917-937.
395. Бункин Ф. В., Шкирин А. В. Исследование бабстонно-кластерной структуры воды и водных растворов электролитов методами лазерной диагностики // *Труды института общей физики им. АМ Прохорова*. – 2013. – Т. 69. – С. 3-5.

396. Хлюстова А. В. Динамическая модель подводного разряда // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – №. 19. – С. 38-40.
397. Alteri G. B. et al. Contact glow discharge electrolysis: effect of electrolyte conductivity on discharge voltage / G. B. Alteri, M. Bonomo, F. Decker, D. Dini // Catalysts. – 2020. – V. 10. – №. 10. – P. 1104.
- 397а. Куленцан А. Л. Влияние переноса компонентов раствора на физико-химические характеристики разряда с жидким электролитным катодом. Дисс. Канд. Физ-мат. Наук. Иваново, 2018.
398. 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
399. Капцов Н. А. Электрические явления в газах и в вакууме. Гостехиздат. М. —Л., 1947.
400. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. – М.: Госатомиздат, 1961.
401. 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
402. Энгель А. Ионизованные газы. М.: Физматгиз, 1959.
403. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. – М.: Иностранная литература, 1976.
404. Смирнов Б. М. Диффузия и подвижность ионов в газе // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 92. – №. 5. – С. 75-103.
405. Мак-Даниэль И. Процессы столкновений в ионизованных газах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967.
406. BOLSIG+ 2005 CPAT: <http://www.cpat.ups-tlse.fr>
407. Boyle J. W. et al. Production of hydrated electrons by flash photolysis of liquid water with light in the first continuum / J. W. Boyle, J. A. Ghormley, C. J. Hochanadel, J. F. Riley // The Journal of Physical Chemistry. – 1969. – V. 73. – №. 9. – P. 2886-2890.
408. Delgado H. E. et al. Chemical analysis of secondary electron emission from a water cathode at the interface with a nonthermal plasma / H. E. Delgado, D. T. Elg, D. M. Bartels, P. Rumbach, D. B. Go // Langmuir. – 2020. – V. 36. – №. 5. – P. 1156-1164.
409. Дубровин В. Ю., Максимов А. И., Рыбкин В. В. Кинетика диссоциации паров воды в тлеющем разряде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22. – №. 12. – С. 1469-1472.

410. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. – 1963.
411. Магунов А. Н. Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью. М.: Физматлит. – 2005.
412. Touya G. Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves / G. Touya, T. Ress, L. Pecastaing, A. Gibert, P. Domens // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. – V. 39. – №. 24. – P. 5236.
413. Foster J. E. Underwater operation of a DBD plasma jet / J.E. Foster, B. Weatherford, E. Gillman, B. Yee // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2010. – V. 19. – №. 2. – P. 025001.
414. Izdebski T., Dors M., Mizeraczyk J. Energy emissions of spark discharge under water // *European Chemical Bulletin*. – 2014. – V. 3. – №. 8. – P. 811-814.
415. Koutoula S. G. Et al. A study of energy partition during arc initiation / S.G. Koutoula, I.V. Timoshkin, M.D. Judd, S.J. MacGregor, M.P. Wilson, M.J. Given, T. Wang, E.I. Harrison // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2016. – V. 44. – №. 10. – P. 2137-2144.
416. Sun Y. et al. Electrical and acoustic parameters of wire-guided discharges in water: experimental determination and phenomenological scaling / Y. Sun, I.V. Timoshkin, S.J. MacGregor, M.P. Wilson, M.J. Given, T. Wang, N. Bonifaci // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2017. – V. 45. – №. 10. – P. 2648-2655.
417. Buogo S., Plocek J., Vokurka K. Efficiency of energy conversion in underwater spark discharges and associated bubble oscillations: Experimental results // *Acta Acustica United with Acustica*. – 2009. – V. 95. – №. 1. – P. 46-59.
418. Хлюстова А. В., Образование поликристаллического оксида молибдена на аноде в разряде с водным катодом при атмосферном давлении / А. В. Хлюстова, Н. А. Сироткин, В. А. Титов, Л. А. Кузьмичева // *Прикладная физика*. – 2017. – №6. – С. 44-48.
419. Khlyustova A. V. et al. Synthesis of MoO₃ 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)
420. Lebid A. et al. Thermal plasma source for processing of MoO₃ crystals / A. Lebid, A. Veklich, V. Boretskij, S. Savenok, O. Andreev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V. 550. – №. 1. – P. 012027.
421. Mariotti D. et al. Monoclinic β -MoO₃ nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries / D. Mariotti, H. Lindström, A. C. Bose, K. K. Ostrikov // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – №. 49. – P. 495302.

422. Bose A. C. et al. Flow rate effect on the structure and morphology of molybdenum oxide nanoparticles deposited by atmospheric-pressure microplasma processing / A. C. Bose, Y. Shimizu, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Terashima, N. Koshizaki // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – №. 24. – P. 5976.
423. Vahldiek F. W. Growth and microstructure of molybdenum oxide crystals // *Journal of the Less Common Metals*. – 1968. – V. 16. – №. 4. – P. 351-359.
424. Liu Y. et al. Novel fabrication and enhanced photocatalytic MB degradation of hierarchical porous monoliths of MoO₃ nanoplates / Y. Liu, P. Feng, Z. Wang, X. Jiao, F. Akhtar // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 1845.
426. Mariotti D., Bose A. C., Ostrikov K. Atmospheric-microplasma-assisted nanofabrication: Metal and metal-oxide nanostructures and nanoarchitectures / D. Mariotti, A. C. Bose, K. Ostrikov // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2009. – V. 37. – №. 6. – P. 1027-1033.
427. Chiang T. H., Yeh H. C. The synthesis of α -MoO₃ by ethylene glycol // *Materials*. – 2013. – V. 6. – №. 10. – P. 4609-4625.
428. Hu H. et al. Metastable h-MoO₃ and stable α -MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity / H. Hu, C. Deng, J. Xu, K. Zhang, M. Sun // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2015. – V. 10. – №. 17. – P. 1336-1346.
429. Manivel A. et al. Synthesis of MoO₃ nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation / A. Manivel, G. J. Lee, C. Y. Chen, J. H. Chen, S. H. Ma, T. L. Horng, J. J. Wu // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 62. – P. 184-191.
430. Ramana C. V. et al. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films / C. V. Ramana, V. V. Atuchin, V. G. Kesler, V. A. Kochubey, L. D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker, R. C. Ewing // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. – №. 12. – P. 5368-5374.
431. Zakharova G. S. et al. MoO_{3- δ} nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties / G. S. Zakharova, C. Täschner, V. L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, B. Büchner // *Solid State Sciences*. – 2007. – V. 9. – №. 11. – P. 1028-1032.
432. Pai D. Z. Nanomaterials synthesis at atmospheric pressure using nanosecond discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – V. 44. – №. 17. – P. 174024.
433. Pai D. Z. et al. Energy efficiency in nanoscale synthesis using nanosecond plasmas / D. Z. Pai, K. Ostrikov, S. Kumar, D. A. Lacoste, I. Levchenko, C. O. Laux // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – №. 1. – P. 1221.
434. Cruywagen J. J., Heyns J. B. B. Determination of the dissociation constants of oxalic acid and the ultraviolet spectra of the oxalate species in 3M perchlorate medium // *Talanta*. – 1983. – V. 30. – №. 3. – P. 197-200.

435. 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
436. 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.
437. 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.
438. Palma-Goyes R. E. et al. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products / R. E. Palma-Goyes, F. L. Guzmán-Duque, G. Peñuela, I. González, J. L. Nava, R. A. Torres-Palma //Chemosphere. – 2010. – V. 81. – №. 1. – P. 26-32.
439. Vogel R. et al. Dimer-to-monomer transformation of Rhodamine 6G in aqueous PEO–PPO– PEO block copolymer solutions / R. Vogel, M. Harvey, G. Edwards, P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, H. Rubinsztein-Dunlop //Macromolecules. – 2002. – V. 35. – №. 6. – P. 2063-2070.
440. Terdale S., Tantray A. Spectroscopic study of the dimerization of rhodamine 6G in water and different organic solvents //Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 225. – P. 662-671.
441. 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.
442. Mehrdad A., Hashemzadeh R. Determination of activation energy for the degradation of rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide //Journal of the Chemical Society of Pakistan. – 2009. – V. 31. – №. 5. – P. 738-743.
443. McKay G. et al. Temperature dependence of the reaction between the hydroxyl radical and organic matter / G. McKay, M. M. Dong, J. L. Kleinman, S. P. Mezyk, F. L. Rosario-Ortiz //Environmental Science and Technology. – 2011. – V. 45. – №. 16. – P. 6932-6937.
444. Ferrari C. et al. Photodegradation of rhodamine B using the microwave/UV/H₂O₂: effect of temperature / C. Ferrari, H. Chen, R. Lavezza, C. Santinelli, I. Longo, E. Bramanti //International Journal of Photoenergy. – 2013. – V. 2013. – P. 854857.
445. Ma J. et al. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light / J. Ma, W. Ma, W. Song,

- C. Chen, Y. Tang, J. Zhao, Y. Tang, L. Zang //Environmental Science and Technology. – 2006. – V. 40. – №. 2. – P. 618-624.
446. Merouani D. R. et al. Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts / D. R. Merouani, F. Abdelmalek, F. Taleb, M. Martel, A. Semmoud, A. Addou //Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – V. 8. – №. 2. – P. 155-163.
447. Clayden J, Greeves N, Warren S. Organic chemistry. New York: Oxford University Press Inc., 2012.
448. Augood D. R. et al. Homolytic aromatic substitution / D. R. Augood, D. H. Hey, A. Nechvatal, G. H. Williams //Nature. – 1951. – V. 167. – №. 4253. – P. 725-725.
449. Collado S. et al. Wet oxidation of salicylic acid solutions / S. Collado, L. Garrido, A. Laca, M. Diaz //Environmental Science and Technology. – 2010. – V. 44. – №. 22. – P. 8629-8635.
450. Mijangos F., Varona F., Villota N. Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent //Environmental Science and Technology. – 2006. – V. 40. – №. 17. – P. 5538-5543.
451. Бобкова Е. С., Сунгурова А. В., Рыбкин В. В. Механизм процессов разложения фенола под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе //Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №. 4. – С. 319-322.
- 451а. Бобкова Е. С. Научные основы низкотемпературных плазменных процессов разложения органических соединений, растворенных в воде. Дисс. Доект. Хим. Наук. Иваново, 2015.
452. Tomizawa S., Tezuka M. Kinetics and mechanism of the organic degradation in aqueous solution irradiated with gaseous plasma //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2007. – V. 27. – №. 4. – P. 486-495.
453. Rabbani F., Abdollahi H., Hormozi-Nezhad M. R. A second-order advantage achieved with the aid of gold nanoparticle catalytic activity. Determination of nitrophenol isomers in binary mixtures //Analytical Methods. – 2014. – V. 6. – №. 9. – P. 3056-3064.
454. Gazi S., Ananthakrishnan R. Semi-quantitative determination of hydroxyl radicals by benzoic acid hydroxylation: an analytical methodology for photo-fenton systems //Current Analytical Chemistry. – 2012. – V. 8. – №. 1. – P. 143-149.
455. Oturan M. A., Pinson J. Hydroxylation by electrochemical generated OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers distributions //The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99. – №. 38. – P. 13948-13954.
456. 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.

457. Sciarratta V. et al. Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid / V. Siaratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Muller, C. Oehr //Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 174. – P. 805-810.
- 457a. Гильман А. Б. и др. Модификация пленок полипропилена в разряде постоянного тока / А. Б. Гильман, М. С. Пискарев, О. В. Стариченко, Н. А. Шмакова, М. Ю. Яблоков, А. А. Кузнецов //Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – №. 4. – С. 368-371.
458. Alavi M. H. S. et al. A study on Plasma polymerization of acrylic acid using APF plasma focus device / M. H. S. Alavi, M. Habibi, R. Amrollahi, F. Afshar Taromi //Journal of Fusion Energy. – 2011. – V. 30. – №. 2. – P. 184-189.
459. Choi H. S. et al. Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface / H. S. Choi, Y.- S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S. W. Myung, B. S. Shin //Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 182. – №. 1. – P. 55-64.
460. Горнухина О. В. и др. Пост-плазменная прививочная сополимеризация полипропилена с акриловой кислотой / О. В. Горнухина, Т. Г. Шикова, Т. А. Агеева, В. А. Титов, О. А. Голубчиков //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – №. 6. – С. 75-79.
461. 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
462. Mock J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles / J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz //The Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 116. – №. 15. – P. 6755-6759.
463. Billaud P. et al. Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles / P. Billaud, J. R. Huntzinger, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, M. Broyer, N. del Fatti, F. Vallée //The European Physical Journal D. – 2007. – V. 43. – №. 1. – P. 271-274.
464. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – №. 10. – P. 3806-3819.
465. García M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – V. 44. – №. 28. – P. 283001.
466. Sholikhah U. N. et al. Stability of silver nanoparticles as imaging materials / U. M. Sholikhah, A. Pujiyanto, E. Lestari, E. Sarmini, T. Widyaningrum, K. Kadarisman, T. Triyanto, P. Puspitasari //The Journal of Pure and Applied Chemistry Research. – 2016. – V. 5. – №. 3. – P. 173-177.
467. Masarudin M. J. et al. Factors determining the stability, size distribution, and cellular accumulation of small, monodisperse chitosan nanoparticles as candidate vectors for anticancer

- drug delivery: application to the passive encapsulation of [^{14}C]-doxorubicin / M. J. Masarudin, S. M. Cutts, B. J. Evison, D. R. Phillips, P. J. Pigram // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2015. – V. 8. – P. 67-80.
468. Pulit J., Banach M. Preparation of nanocrystalline silver using gelatin and glucose as stabilizing and reducing agents, respectively // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (DJNB)*. – 2013. – V. 8. – №. 2. – P. 787-795.
470. Reznickova A. et al. Immobilization of silver nanoparticles on polyethylene terephthalate / A. Reznikova, Z. Novotna, Z. Kolska, V. Svorcik // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 1-6.
471. Wang H. et al. Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids / H. Wang, A. S. Adeleye, Y. Huang, F. Li, A. A. Keller // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 226. – P. 24-36.
472. Jiang H. et al. Plasma - enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics / H. Jiang, S. Manolache, A. C. L. Wong, F. S. Denes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – V. 93. – №. 3. – P. 1411-1422.
473. Khlyustova A. et al. Solution plasma processing as an environmentally friendly method for low-molecular chitosan production / A. Khlyustova, N. Sirotkin, I. Naumova, A. Tarasov, V. Titov // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2022. – V. 42. - № 3. – P. 587-603.
474. Torrado S., Torrado S. Characterization of physical state of mannitol after freeze-drying: effect of acetylsalicylic acid as a second crystalline cosolute // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. – 2002. – V. 50. – №. 5. – P. 567-570.
475. Herdyastuti N., Cahyaningrum S. E. Analysis of N-acetyl-glucosamine from enzymatic degradation of amorphous chitin // *Rasayan Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 10. – №. 1. – P. 226-233.
476. Ali A. M. A., et al. Glucosamine-paracetamol spray-dried solid dispersions with maximized intrinsic dissolution rate, bioavailability and decreased levels of in vivo toxic metabolites / A. M. A. Ali, A. Khames, M. M. Alrobaian, M. Hamaidi, M. A. Abourehab // *Drug Design, Development and Therapy*. – 2018. – V. 12. – P. 3071-3084.
477. Khlyustova A. et al. Comparison of two types of plasma in contact with water during the formation of molybdenum oxide / A. Khlyustova, N. Sirotkin, V. Titov, A. Agafonov // *Current Applied Physics*. – 2020. – V. 20. – №. 12. – P. 1396-1403.
478. Khlyustova, A. V. et al. V. Synthesis and characterization of titanium oxide nanoparticles by plasma in contact with liquid / A. V. Khlyustova, N. A. Sirotkin, A. S. Kraev, V. A. Titov, A. V. Agafonov // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. – V. 41. № 2. – P. 643-657.

479. Midi N. S., Muhamad M. K. A., Ohyama R. Experimental studies on electrical characteristics of spark discharge on water surface of tap water //2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. – IEEE, 2013. – P. 647-650.
480. 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.
481. Benjamin M. M., Hayes K. F., Leckie J. O. Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation //Journal of Water Pollution Control Federation. – 1982. – P. 1472-1481.
482. Boukhalfa C. et al. Removal of copper from aqueous solutions by coprecipitation with hydrated iron oxide / C. Boukhalfa, A. Mennour, L. Reinert, M. Dray, L. Duclaux //Asian Journal of Chemistry. – 2007. – V. 19. – №. 6. – P. 4267.
483. Heidmann I., Calmano W. Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation //Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 152. – №. 3. – P. 934-941.
484. Rahimi M. et al. Removal of copper from water using a thermally regenerative electrodeposition battery / M. Rahimi, Z. Schoener, X. Zhu, F. Zhang, C. A. Gorski, B. E. Logan //Journal of Hazardous Materials. – 2017. – V. 322. – P. 551-556.
485. Gryaznova E. N. et al. Removal of iron colloid substances from aqueous solutions using pulsed corona discharge / E. N. Gryaznova, S. Preis, I. I. Kornev, K. I. Machekhina, L. N. Shiyani, S. O. Magomadova //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, - 2016. – V. 685. – P. 648-652.
486. Dermentzis K., Christoforidis A., Valsamidou E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation //International Journal of Environmental Sciences. – 2011. – V. 1. – №. 5. – P. 697-710.
487. Rehman A. et al. Operational parameter influence on heavy metal removal from metal plating wastewater by electrocoagulation process / A. Rehman, M. Kimb, A. Reverberic, B. Fabianoa //Chemical Engineering Transactions. – 2015. – V. 43. – P. 2251-2256.
488. Akbal F., Camcı S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation //Desalination. – 2011. – V. 269. – №. 1-3. – P. 214-222.
489. Dubey A. K., Sahu O. Treatment of electroplating wastewaters by electrocoagulation //American Journal of Chemical Engineering. – 2013. – V. 1. – P. 40-44.
490. Al-Shannag M. et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance / M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K.

- Bani-Melhem, M. R. Qtaishat, M. Alkasrawi //Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 260. – P. 749-756.
491. Wulan D. R., Cahyaningsih S. Influence of voltage input to heavy metal removal from electroplating wastewater using electrocoagulation process //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – V. 60. – №. 1. – P. 012026.
492. Sun H. et al. Enhanced removal of heavy metals from electroplating wastewater through electrocoagulation using carboxymethyl chitosan as corrosion inhibitor for steel anode / H. Sun, H. Wang, H. Wang, Q. Yan //Environmental Science: Water Research and Technology. – 2018. – V. 4. – №. 8. – P. 1105-1113.
493. Oden M. K., Sari-Erkan H. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance //Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – V. 119. – P. 207-217.
494. Pavlović J. et al. Selective removal of heavy metals from metal-bearing wastewater in a cascade line reactor / J. Pavlović, S. Stopić, B. Friedrich, Ž. Kamberović //Environmental Science and Pollution Research-International. – 2007. – V. 14. – №. 7. – P. 518-522.
495. Trivedi P., Axe L., Tyson T. A. An analysis of zinc sorption to amorphous versus crystalline iron oxides using XAS //Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 244. – №. 2. – P. 230-238.
496. Ponthieu M. et al. Metal ion binding to iron oxides / M. Ponthieu, F. Juillot, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, M. F. Benedetti //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – №. 11. – P. 2679-2698.
497. Ugwu I. M., Igbokwe O. A. Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review //Advanced Sorption Process Applications. – 2019. – P. 1-23.
498. Хлюстова А. В., Максимов А. И., Наумова И. К. Стерилизация растворов подводными электрическими разрядами // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 45. – №3. – С. 259-262
499. Вилков К. В., Нагель Ю. А. Обеззараживающее действие мощного импульсного электрического разряда в воде. I. Зарождение, эволюция и структура ударных волн //Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – №. 5. – С. 88
500. Вилков К. В. И др. Обеззараживающее действие мощного импульсного электрического разряда в воде. II. Экспериментальные результаты / К. В. Вилков, А. Л. Григорьев, Ю. А. Нагель, И. В. Уварова //Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – №. 7. – С. 48.
501. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л.: Химия, 1984.

502. Graves D. B. Reactive species from cold atmospheric plasma: implications for cancer therapy //Plasma Processes and Polymers. – 2014. – V. 11. – №. 12. – P. 1120-1127.
503. Graves D. B. Oxy-nitroso shielding burst model of cold atmospheric plasma therapeutics //Clinical Plasma Medicine. – 2014. – V. 2. – №. 2. – P. 38-49.
504. Kajiyama H. et al. Future perspective of strategic non-thermal plasma therapy for cancer treatment / H. Kajiyama, F. Utsumi, K. Nakamura, H. Tanaka, S. Toyokuni, M. Hori, F. Kikkawa //Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition. – 2017. – P. 16-65.
505. Keidar M. et al. Cold atmospheric plasma in cancer therapy / M. Keidar, A. Shashurin, O. Volotskova, M. Ann Stepp, P. Srinivasan, A. Sandler, B. Trink //Physics of Plasmas. – 2013. – V. 20. – №. 5. – P. 057101.
506. Partecke L. I. et al. Tissue tolerable plasma (TTP) induces apoptosis in pancreatic cancer cells in vitro and in vivo / L. I. Partecke, K. Evert, J. Haugk, F. Doering, L. Normann, S. Diedrich, F. U. Weiss, M. Evert, N. O. Huebner, C. Guenther, C. D. Heidecke, A. Kramer, R. Bussiahn, C. D. Weltmann, O. Pati, C. Bender, W. von Bernstorff //BMC Cancer. – 2012. – V. 12. – №. 1. – P. 1-10.
507. Kurake N. et al. Cell survival of glioblastoma grown in medium containing hydrogen peroxide and/or nitrite, or in plasma-activated medium / N. Kurake, H. Tanaka, K. Ishikawa, T. Kondo, M. Sekine, K. Nakamura, H. Kajiyama,, F. Utsumi, F. Kikkawa, M. Hori //Archives of Biochemistry and Biophysics. – 2016. – V. 605. – P. 102-108.
508. 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.
509. Girard P. M. et al. Synergistic effect of H₂O₂ and NO₂⁻ in cell death induced by cold atmospheric He plasma / P. M. Girard, A. Arbabian, M. Fleury, G. Bauville, V. Puech, M. Dutreix, J. S. Sousa, //Scientific reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 1-17.
510. Chen Z. et al. A novel micro cold atmospheric plasma device for glioblastoma both in vitro and in vivo / Z. Chen, H. Simonyan, X. Cheng, E. Gjika, L. Lin, J. Canady, J. H. Sherman, C. Young, M. Keidar //Cancers. – 2017. – V. 9. – №. 6. – P. 61.
511. Yan D. et al. Stabilizing the cold plasma-stimulated medium by regulating medium's composition / D. Yan, N. Nourmohammadi, K. Bian, F. Murad, J. H. Sherman, M. Keidar //Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 1-11.
512. Mohades S. et al. Evaluation of the effects of a plasma activated medium on cancer cells / S. Mohades, M. Laroussi, J. Sears, N. Barekzi, H. Razavi //Physics of Plasmas. – 2015. – V. 22. – №. 12. – P. 122001.

513. Yang H. et al. Effects of atmospheric pressure cold plasma on human hepatocarcinoma cell and its 5-fluorouracil resistant cell line / H. Yang, R. Lu, Y. Xian, L. Gan, X. Lu, X. Yang //Physics of Plasmas. – 2015. – V. 22. – №. 12. – P. 122006.
514. van Boxem W. et al. Anti-cancer capacity of plasma-treated PBS: Effect of chemical composition on cancer cell cytotoxicity / W. van Boxem, J. van der Paal, Y. Gorbanev, S. Vanuytsel, E. Smits, S. Dewilde, A. Bogaerts //Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 1-15.
515. Weltmann K. D. et al. Atmospheric pressure plasma jet for medical therapy: plasma parameters and risk estimation / K. D. Weltmann, E. Kindel, R. Brandenburg, C. Meyer, R. Bussiahn, C. Wilke, T. von Woedtke, //Contributions to Plasma Physics. – 2009. – V. 49. – №. 9. P. 631-640.
516. Bišćan M. et al. Influence of a sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters / M. Bišćan, Z. Kregar, U. Cvelbar, M. Mozetič, S. Milošević //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2015. – V. 103. – P. 124-130.
517. Mateu-Sanz, M., 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.
518. Tornin J. et al. Pyruvate plays a main role in the antitumoral selectivity of cold atmospheric plasma in osteosarcoma / J. Tornin, M. Mateu-Sanz, A. Rodríguez, C. Labay, R. Rodríguez, C. Canal //Scientific reports. – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 1-13.
519. Dubuc A. et al. Use of cold-atmospheric plasma in oncology: A concise systematic review / A. Dubuc, P. Monsarrat, F. Virard, N. Merbahi, J. P. Sarrette, S. Laurencin-Dalicieux, S. Cousty //Therapeutic Advances in Medical Oncology. – 2018. – V. 10. – P. 1758835918786475.
520. Tong L. et al. Reactive oxygen species in redox cancer therapy / L. Tong, C. C. Chuang, S. Wu, L. Zuo, //Cancer Letters. – 2015. – V. 367. – №. 1. – P. 18-25.
521. Assi M. The differential role of reactive oxygen species in early and late stages of cancer //American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology. – 2017. – V. 313. – №. 6. – P. R646-R653.
522. Bauer G. The synergistic effect between hydrogen peroxide and nitrite, two long-lived molecular species from cold atmospheric plasma, triggers tumor cells to induce their own cell death //Redox Biology. – 2019. – V. 26. – P. 101291.
523. Khlyustova A., Mo - doped TiO₂ using plasma in contact with liquids: advantages and limitations / A. Khlyustova, N. Sirotkin, A. Kraev, T. Kusova, V. Titov, A. Agafonov // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2021. – V. 96. - № 4. – P.1125-1131.