# Исследование разряда с жидким катодом оптическими и электрофизическими методами

**А. В. Чистолинов, М. Х. Гаджиев, А. С. Тюфтяев и М. В. Ильичёв**
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, Россия

E-mail: a-chi@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 18 июня 2025 г.

**Аннотация.** В настоящей работе методами скоростной визуализации и эмиссионной спектроскопии исследована детальная структура разряда постоянного тока с жидким электролитным катодом при низкой удельной электропроводности раствора. Данные фото и видеосъёмки сопоставлены с эмиссионными спектрами плазмы разряда. Измерены электрические параметры разряда. Исследованы зависимости интенсивности свечения основных линий и полос от расстояния до поверхности раствора при разных токах разряда.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия наблюдается значительный интерес к исследованиям взаимодействия плазмы с поверхностью жидкости [1, 2]. Этот интерес связан, прежде всего, с перспективами практического использования разрядов, контактирующих с жидкостями [3–5].

Самым простым вариантом организации системы, в которой происходит взаимодействие плазмы с поверхностью жидкости, является разрядная ячейка с жидким электродом [5]. Разряд с жидким электролитным электродом при атмосферном давлении в воздухе в широком диапазоне разрядных токов представляет собой тлеющий разряд атмосферного давления, причем, если жидкость является катодом в газовом разряде, то радиационные эффекты в жидкости оказываются наиболее сильными [6]. Это объясняется тем, что в случае разряда с жидким катодом происходит бомбардировка поверхности жидкости положительными ионами, разогнанными в катодном слое. Бомбардировка высокоэнергетичными ионами приводит к неравновесной диссоциации, прежде всего, молекул растворителя, которая запускает последующую цепочку физико-химических процессов в жидкости [3, 4]. Поэтому разряды с жидким катодом находят применение в новых методах очистки воды, модифицирования высокомолекулярных соединений, синтезе наноматериалов, анализа ионов металлов в растворах и многих других [5–17].

Еще одной особенностью разряда постоянного тока с жидким катодом является то, что в случае такого типа разряда имеет место неравновесный перенос молекул растворителя и растворенных веществ в газовую фазу под действием ионной бомбардировки жидкого катода, аналогичный процессу катодного распыления в классическом тлеющем разряде [18]. Из-за интенсивного переноса компонентов электролита в газовую фазу, разряд с жидким катодом гораздо сложнее и гораздо хуже изучен, чем тлеющий разряд атмосферного давления с твердыми электродами. Анализ происходящих процессов затрудняется тем, что состав газовой фазы существенно определяется процессами переноса компонентов раствора в газовую фазу [3, 4]. Столь сложные процессы, происходящие вблизи поверхности жидкости в разряде постоянного тока с жидким катодом, затрудняют построение детальной математической модели такого разряда. При этом, детальная структура такого разряда с высоким временным и пространственным разрешением остается плохо изученной экспериментально. Это и послужило основанием для проводимых исследований.

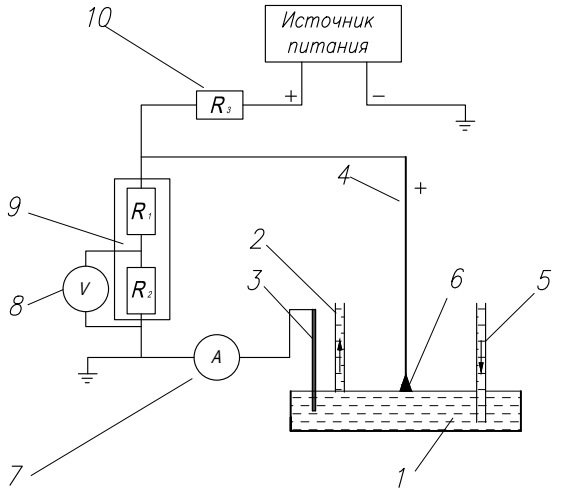



**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — проточная разрядная ячейка, 2 — трубка для подачи раствора в разрядную ячейку, 3 — катод, 4 — анод, 5 — трубка для откачивания раствора из разрядной ячейки, 6 — разряд, 7 — амперметр, 8 — вольтметр, 9 — делитель напряжения, 10 — балластное сопротивление.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследования разряда с жидким катодом использовалась проточная разрядная ячейка объемом 100 мл, скорость прокачки раствора через ячейку составляла 330 мл/мин, полное обновление раствора в разрядной ячейке происходило за 18 с. Разряд создавался между стержневым металлическим электродом из вольфрама диаметром 2 мм и поверхностью раствора. Положение металлического электрода регулировалось микрометрическим винтом. На этот электрод через балластное сопротивление подавалось постоянное положительное напряжение от стабилизированного источника питания. Второй, заземленный электрод из нержавеющей стали был погружен в раствор (рисунок 1).

В качестве жидкого катода использовался раствор гидроксида натрия в деионизованной воде с концентрацией 60 мг/л ($1.5 \times 10^{-3}$ моль/л) и удельной

электропроводностью 330 мкСм/см, что примерно соответствует электропроводности питьевой воды хорошего качества.

Измерение напряжения на разрядной ячейке осуществлялось мультиметром AM-1118, подключенным к разрядной ячейке через высоковольтный делитель напряжения ДНВ. Измерение тока через разрядную ячейку осуществлялось мультиметром DT9208A.

Скоростная видеосъемка разряда производилась скоростной видеокамерой Phantom MIRO M110, при скорости съемки до 10000 кадров в секунду. Скоростная фотосъемка разряда проводилась фотоаппаратом Nikon D500. Время экспозиции одного кадра при съемке составляло 250 мкс.

Для исследования плазмы разряда методами эмиссионной спектроскопии использовался трехканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec 2048 со спектральным разрешением 0.15 нм и спектрограф высокого разрешения MS-5204i со спектральным разрешением 0.03 нм с ПЗС-матрицей Andor на выходе. Изображение разряда формировалось кварцевой линзой на плоскости, в которой помещалась входная щель спектрометра или входное отверстие световода, что позволяло проводить исследования пространственного распределения спектров. Все спектральные измерения проводились в осевой части разрядного канала.

Колебательная и вращательная температуры молекулярного азота определялись путем моделирования его спектра излучения с помощью программы Specair [19].

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным скоростной фото- и видеосъемки, вблизи поверхности жидкости разрядный канал в разряде с жидким катодом разделяется на отдельные филаменты, причем филаментация разрядного канала для раствора гидроксида натрия с удельной электропроводностью 330 мкСм/см оказывается очень ярко выраженной (рисунок 2).

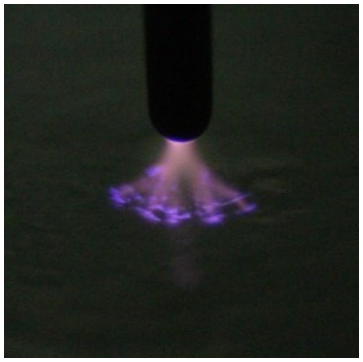
Скоростная видеосъемка показывает, что филаменты и катодные пятна в разряде с жидким катодом хаотически движутся вдоль поверхности раствора. Характерные скорости движения составляют порядка нескольких метров в секунду. При этом и число филаментов и площадь, занимаемая катодными пятнами на поверхности раствора, постоянно меняются, флуктуируя во времени вокруг некоторых средних величин. Среднее количество филаментов и средняя площадь, занимаемая катодными пятнами на поверхности раствора, растут с увеличением разрядного тока (рисунок 2).

Как показала скоростная видеосъемка, основной механизм образования новых филаментов и катодных пятен – разделение филаментов и катодных пятен. Основной механизм гибели филаментов и катодных пятен — их уход на периферию и погасание за время порядка сотен микросекунд.

Исследование электрофизических параметров разряда проводилось для токов 50 и 100 мА. При этих значениях тока измерялась зависимость падения напряжения на разрядной ячейке от расстояния между электродом и поверхностью раствора. Зависимость напряжения на разрядной ячейке от расстояния между электродом и поверхностью раствора оказалась близка к линейной (рисунок 3). Линейность этой зависимости позволяет экстраполировать падение напряжения на разрядной ячейке к нулевому расстоянию между электродом и поверхностью жидкости. Катодное падение напряжения можно оценить как разность между экстраполированным значением падения напряжения к нулевой величине разрядного промежутка и величиной падения напряжения на разрядной ячейке при замыкании электрода на раствор. Оцененное таким образом катодное падение напряжения равно 410 В для тока 100 мА и 530 В для тока 50 мА.

(*а*)

(*б*)



(*в*)

**Рисунок 2.** Кадры скоростной фотосъемки разряда с жидким катодом. Экспозиция 250 мкс, разрядный ток: (*а*) 25 мА, (*б*) 50 мА, (*в*) 100 мА, расстояние между электродом и поверхностью жидкости 2 мм.

Напряженность поля в разрядном канале можно оценить, как тангенс угла наклона зависимости падения напряжения на разрядной ячейке от разрядного промежутка, учитывая линейность этой зависимости. Эти оценки напряженности поля в разрядном канале дают 390 В/см для тока 100 мА и 640 В/см для тока 50 мА (рисунок 3).

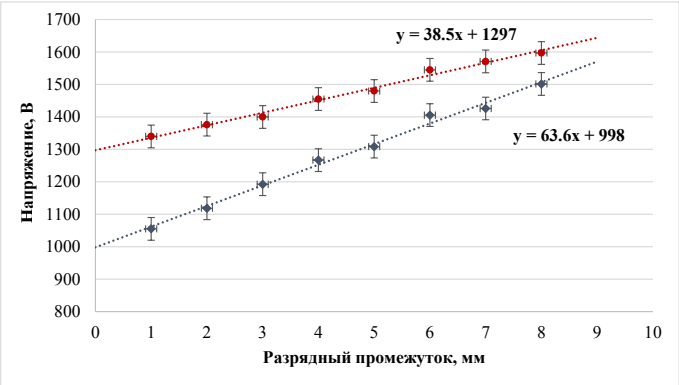



**Рисунок 3.** Зависимость падения напряжения на разрядной ячейке от величины разрядного промежутка для разряда с жидким катодом при токах: ♦ — 50 и ● — 100 мА.

Расшифровка эмиссионных спектров плазмы разряда показывает наличие в них полос излучения OH-радикалов, молекулярного азота $N_2(2^+)$ и $N_2(1^+)$, молекулярного иона $N_2^+$, полосы которого очень слабы на фоне полос молекулярного азота и видны только вблизи поверхности жидкости, а также линий атомарного водорода H I ($H_\alpha$ и $H_\beta$) и кислорода O I.

Катодные пятна являются наиболее яркими точками на кадрах скоростной съемки (рисунок 1). Как показывают спектральные измерения, вблизи поверхности жидкости наблюдается резкое возрастание интенсивности свечения линий атомарного водорода $H_\alpha$ и $H_\beta$ и только этих линий, поэтому яркое свечение катодных пятен мы связываем именно со свечением атомарного водорода.

Согласно спектральным измерениям, максимум излучения второй положительной системы молекулярного азота $N_2(2^+)$ всегда расположен вблизи электрода, независимо от тока разряда, в диапазоне исследованных токов от 10 до 100 мА. Положение же максимума излучения OH-радикалов существенно зависит от тока разряда. При токе равном 100 мА максимум излучения OH-радикалов находится вблизи электрода. При уменьшении разрядного тока максимум излучения смещается к поверхности жидкости (рисунок 4).

Можно предположить, что это связано с увеличением интенсивности переноса воды в газовую фазу с ростом разрядного тока и, как следствие, с увеличением концентрации молекул $H_2O$ и OH-радикалов в разрядном промежутке с ростом разрядного тока. При токах 50 и 100 мА и межэлектродном расстоянии 2 мм вблизи поверхности жидкости по эмиссионному спектру второй положительной системы молекулярного азота $N_2(2^+)$ были определены колебательная и вращательная температуры в плазме. Определение колебательной и вращательной температур осуществлялось с помощью сравнения отснятого спектра с модельным, построенным в программе Specair [19].

Для центральной части разряда вблизи поверхности жидкости были получены вращательная и колебательная температуры, соответственно 2400 K и 3800 K. Причем эти температуры оказались независящими от тока разряда. Сравнение этих температур с температурами, полученными для других растворов в работе [20], показывает их совпадение с точностью до погрешности определения.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что в разрядах постоянного тока с жидким катодом имеет место неравновесный перенос молекул растворителя и растворенных веществ в газовую фазу под действием ионной бомбардировки жидкого катода [6]. На один падающий ион, по данным прямых измерений, проведенных в [18], приходится от 300 до 500 молекул распыленной воды. Такое большое количество молекул распыленной воды на один падающий ион свидетельствует о большой энергии ионов, бомбардирующих поверхность жидкости. Это связано с большой величиной катодного падения потенциала, которая согласно нашим измерениям равна 410 В для тока 100 мА и 530 В для тока 50 мА.

Согласно спектральным измерениям, в отличие от других компонент плазмы разряда с жидким катодом, положение максимума излучения OH-радикалов существенно зависит от тока разряда. При токах 50 мА и меньших максимум излучения OH-радикалов находится вблизи поверхности жидкости, при токе 100 мА максимум излучения смещается в сторону металлического электрода. Мы связываем это с увеличением интенсивности переноса воды в газовую фазу с ростом разрядного тока и, как следствие, с увеличением концентрации молекул $H_2O$ и OH-радикалов в разрядном промежутке.

Простые оценки показывают, что скорость истечения неравновесного пара из катодных пятен составляет порядка несколько метров в секунду. Данные скоростной видеосъемки показывают, что именно с такими скоростями движутся филаменты и катодные пятна вдоль поверхности жидкости в разряде с жидким катодом.

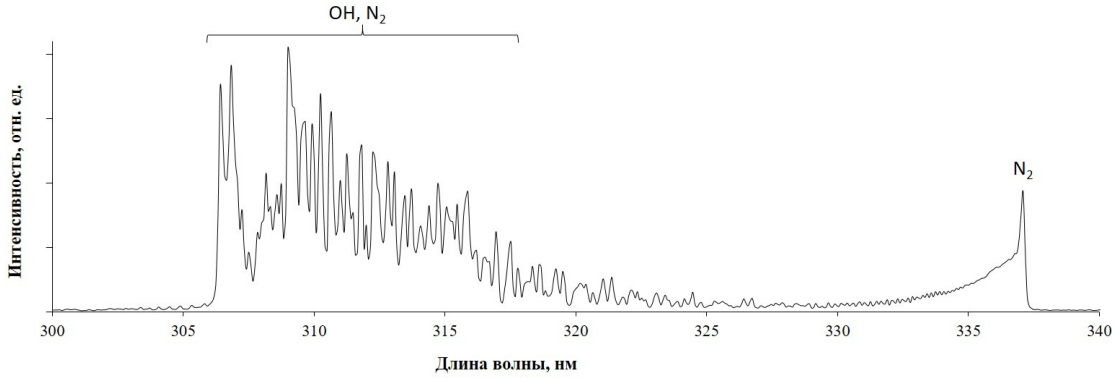
Данные скоростной фотосъемки показывают, что с ростом разрядного тока увеличивается среднее количество филаментов и катодных пятен на поверхности жидкого катода. При этом роста колебательной и вращательной температуры $N_2(2^+)$ в плазме разряда вблизи поверхности жидкости с ростом разрядного тока не происходит.

## БЛАГОДАРНОСТИ

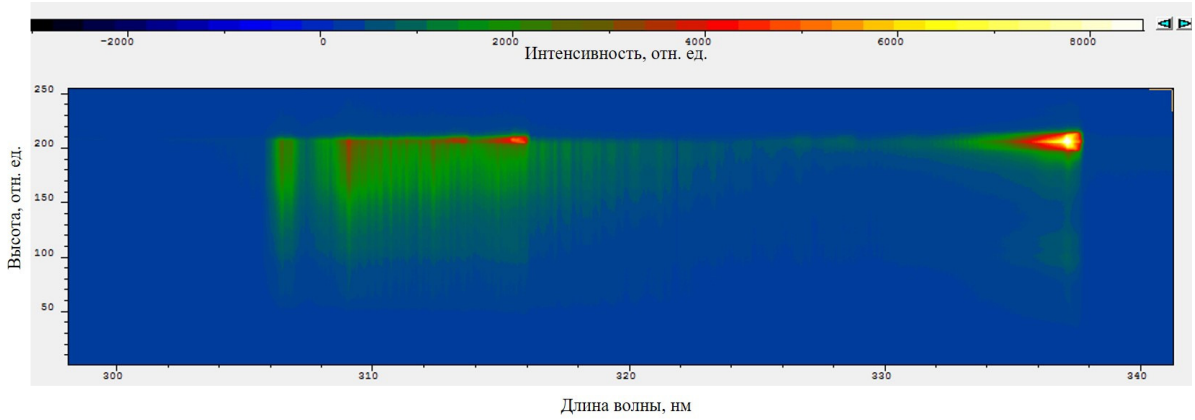
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

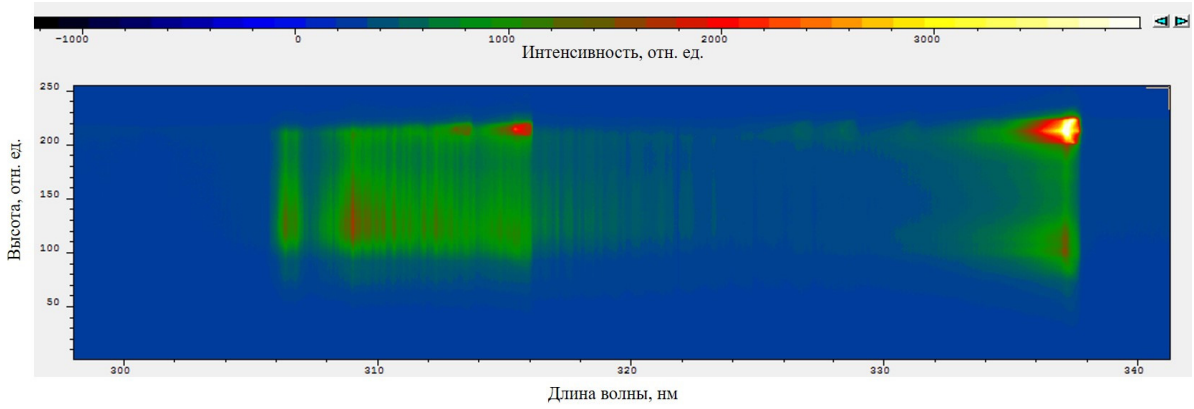
1. Vanraes P and Bogaerts A 2018 *Applied Physics Reviews* **5** 031103
2. Bruggeman P *et al* 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 200902
3. Bruggeman P and Leys C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* D **42**(5) 1–28
4. Bruggeman P *et al* 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 053002
5. Кутепов А М, Захаров А Г и Максимов А И 2004 *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов* (Москва: Наука)
6. Максимов А И Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических




(*а*)




(*б*)




(*в*)

**Рисунок 4.** Распределение интенсивности свечения полос OH-радикалов и молекул $N_2$ в разряде с жидким катодом, разрядный промежуток 2 мм, электрод сверху: (*а*) расшифровка спектра, (*б*) разрядный ток 100 мА, (*в*) разрядный ток 50 мА.

применений *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* (*Прикладная химия плазмы* т. XI-5) ред. Лебедев Ю А *и др.* (Москва: Янус-К)

7. Locke B, Sato M, Sunka P, Hoffmann M and Chang J 2006 *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**(2) 882–905
8. Yang Y, Cho Y and Fridman A 2012 *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications* (Boca Raton: CRC Press)
9. Jiang B, Zheng J, Qiu S, Wu M, Zhang Q, Yan Z and Xue Q 2014 *Chem. Eng. J.* **236** 348–68
10. Foster J 2017 *Phys. Plasmas* **24** 055501
11. Ren J, Yao M, Yang W, Li Y and Gao J 2014 *Centr. Eur. J. Chem.* **12**(12) 1213–21
12. Titov V, Rybkin V, Shikova T, Ageeva T, Golubchikov O and Choi H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **199**(2) 231–6
13. Titov V, Shikova T, Rybkin V, Ageeva T and Choi H 2006 *High Temp. Mater. Process.* **10**(3) 467–78
14. Shirai N, Uchida S and Tochikubo F 2014 *Japanese J. Appl. Phys.* **53**(4) 046202
15. Saito G and Akiyama T 2015 *J. Nanomat.* **2015** 123696
16. Bencs L, Laczai N, Mezei P and Cserfalvi T 2015 *Spectrochim. Acta, Part B* **107** 139
17. Pohl P, Jamroz P, Swiderski K, Dzimitrowicz A and Lesniewicz A 2017 *Trends Anal. Chem.* **88** 119–33
18. Сироткин Н А и Гурина Д Л 2016 *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований* **11** 94–9
19. Laux C O 2002 URL www.specair-radiation.net
20. Чистолинов А В, Гаджиев М Х, Тюфтяев А С и Юсупов Д И 2024 *Вестник ОИВТ РАН* **16** 4–8