

ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО КАТОДА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Энгельса, 7, Иваново, 153000, Россия
Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия*

Введение

В физике тлеющего разряда основную роль играют граница раздела фаз и процессы переноса заряженных и нейтральных частиц через эту границу между раствором и плазмой. Имеются литературные данные по измерениям катодного падения потенциала при различных условиях, таких как диапазон давлений, токов [1], природы плазмообразующего газа [2, 3], и кислотности раствора [4] при использовании разбавленных растворов электролитов в качестве катодов. В данной работе решалась задача по изучению влияния начальной кислотности растворов хлоридов щелочных металлов на катодное падение потенциала и напряженность поля в положительном столбе в диапазоне средних концентраций растворенных солей.

Методика эксперимента

В экспериментах использовалась двойная ячейка с рабочим объемом раствора 250 мл. Форма ячейки, схема которой представлена в [5], позволяет исключить изменение межэлектродного расстояния за счет испарения раствора. Выходы ячейки соединены шлангом, помещенным в перистальтический насос, обеспечивающий циркуляцию раствора, скорость циркуляции 60 мл/мин.

Измерения распределения потенциала в положительном столбе производились методом перемещающегося анода. Данный метод предполагает независимость свойств плазмы от длины положительного столба. Длина разрядного промежутка изменялась от 0,5 до 1,5 мм, с шагом 0,1 контроль за перемещениями проводился катетометром В 670.

Падение напряжения на разрядном промежутке измеряется при помощи цифрового ампервольтметра Ф-30. Жидкими катодами служили растворы LiCl, NaCl, KCl в диапазоне концентраций 0,05–1 моль/л. Начальная кислотность растворов менялась в диапазоне 1,5–12, подкисление растворов осуществлялось добавлением HCl, а подщелачивание – соответствующего раствора гидроксида.

Экстраполяция зависимости потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы к нулевому межэлектродному расстоянию дала возможность определить катодное падение потенциала, а напряженность поля в положительном столбе разряда определялась как первая производная распределения

напряжения $E = \frac{dU}{dX}$.

Результаты и обсуждение

Типичные распределения потенциала при различных начальных значениях кислотности раствора представлены на рис. 1. Полученные экспериментальные данные по зависимостям от начальной кислотности раствора электролита показали, что ярко выраженной зависимости в случае солей LiCl и NaCl не наблюдается (рис. 2), тогда как данные для KCl, представленные на рис. 3 и 4, свидетельствуют об антибатном поведении катодного падения потенциала и напряженности электрического поля в положительном столбе. В области кислых растворов рост pH сопровождается довольно существенным уменьшением катодного падения потенциала. Напряженность электрического поля в положительном столбе в этой области растет. При pH~4 обе величины скачкообразно изменяются в направлении, обратном первоначальному, после чего возобновляется их плавное изменение в первоначальном направлении. Таким образом, возрастание катодного скачка потенциала соседствует с уменьшением напряженности электрического поля в столбе, и наоборот. Из литературных данных

[6, 7] известно, что атомы калия имеют почти втрое меньшую энергию ионизации и вчетверо большее сечение ионизации, чем молекулы воды. Это должно привести к константе скорости ионизации атомов калия, на порядки величины превышающей константу скорости ионизации молекул воды. Ясно, что этот механизм более ярко проявляется в случае раствора соли калия (по сравнению с натрием и литием), но еще контрастнее должен проявляться при использовании растворов солей рубидия и цезия.

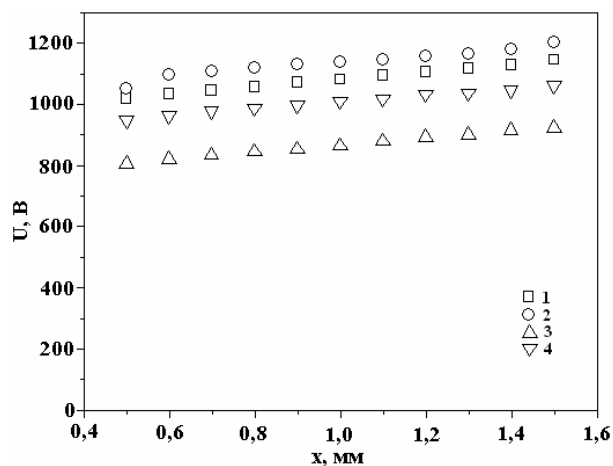


Рис. 1. Распределение потенциала в положительном столбе разряда с различными начальными значениями pH раствора NaCl с концентрацией 0,5 моль/л, током разряда 30 мА: 1 – 1,54; 2 – 3,43; 3 – 4,13; 4 – 12,34

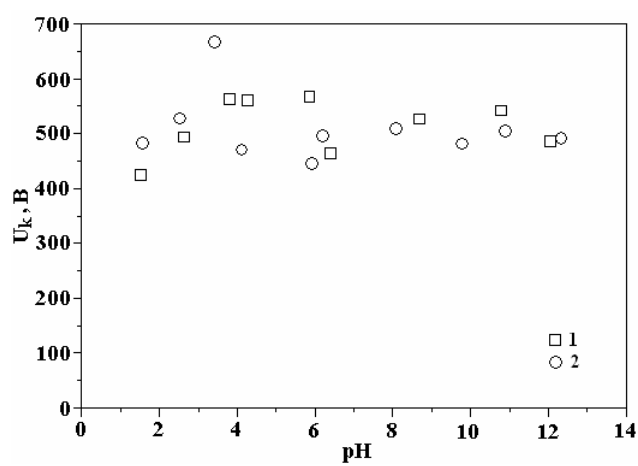


Рис. 2. Зависимость катодного падения потенциала от начальной кислотности растворов LiCl (1) и NaCl (2) с концентрацией 0,5 моль/л и током разряда 30 мА

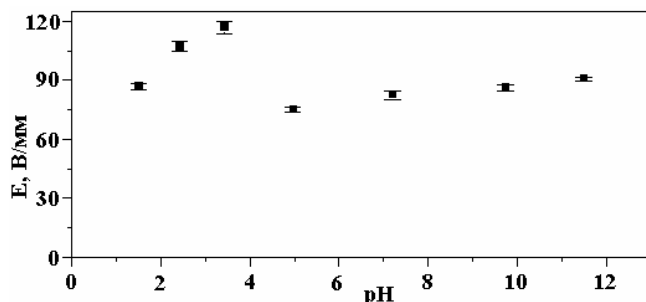


Рис. 3. Влияние начальной кислотности раствора хлорида калия на напряженность поля в положительном столбе тлеющего разряда с электролитным катодом. Концентрация соли 0,5 моль/л, ток разряда 30 мА

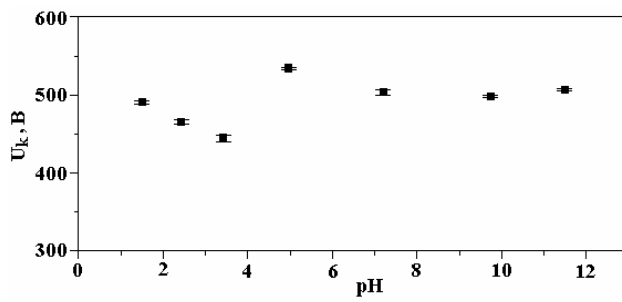


Рис. 4. Катодное падение потенциала как функция начальной кислотности раствора KCl с концентрацией 0,5 моль/л и током разряда 30 мА

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что при увеличении концентрации атомов металла растворенного вещества в зоне плазмы наблюдается тенденция к антибатному поведению катодного падения и напряженности поля в положительном столбе разряда, что представлено на рис. 3 и 4.

Зависимость напряженности поля проходит через минимум. С одной стороны, уменьшение напряженности поля происходит за счет увеличения ионизированных атомов металла и облегчения горения разряда, с другой – с увеличением концентрации атомов щелочных металлов растворенного вещества повышается скорость гибели зарядов за счет рекомбинации за пределами разряда, так как константа рекомбинации ионизированных атомов с электронами больше, чем у ионов $H^+ H_2O^+$, и др.

Поведение катодного падения в основном определяется двумя характеристиками: коэффициентом ионизации и коэффициентом эмиссии электронов из раствора электролита. Уменьшение катодного падения потенциала объясняется монотонным ростом коэффициента ионизации. А о коэффициенте эмиссии электронов пока нет независимых данных, по которым можно точно описывать поведение катодного падения. Можно только сделать вывод о том, что изменение состава раствора влияет на коэффициент эмиссии и эта зависимость имеет другой знак.

Отличие теории разряда с электролитными электродами от существующей классической теории тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами заключается в том, что химический состав зоны плазмы определяется процессами переноса компонентов раствора и, таким образом, формируется самим разрядом.

При приложении между раствором электролита и находящимся в газовой фазе металлическим анодом напряжения, достаточного для пробоя газоразрядного промежутка, зажигается разряд, начальный состав газовой фазы которого включает воздух (или другой плазмообразующий газ) с парами воды, давление которых определяется начальной температурой системы. В начальный период установятся катодное падение потенциала и напряженность поля в столбе, определяемые коэффициентом эмиссии электронов из раствора под действием бомбардировки ионами, образующимися в плазме начального химического состава, и ионизацией ударами электронов основных компонентов исходной газовой фазы. Зажигание разряда инициирует начало переноса компонентов раствора в газовую фазу, что меняет химический состав газовой фазы и, следовательно, условия баланса зарядов в плазме и ее свойства. Поскольку горение разряда сопровождается также изменением химического состава раствора, в процессе горения может меняться коэффициент эмиссии электронов из раствора.

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

Энергия и сечение ионизации в максимуме для молекулы воды и атомов щелочных металлов

| | H ₂ O | Li | Na | K | Rb | Cs |
|------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|
| E_i , эВ | 12,6 | 5,39 | 5,14 | 4,34 | 4,18 | 3,89 |
| Q_i , 10^{-16} см ² | 2 | 4,2 | 4,2 | 8,7 | 14 | 12 |

Как видно из данных, приведенных в таблице, атомы щелочного металла имеют почти втрое меньшую энергию ионизации и в несколько раз большее сечение ионизации, чем молекулы воды. 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).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hickling A., Ingram M.D.* Contact glow discharge electrolysis // *Trans. Faraday. Soc.*, 60 (1964), part 4. P. 783–793.
2. *Hickling A., Linacre J.K.* Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulfate // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 711–720.
3. *Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р.* Энергетические характеристики разрядов в атмосфере между электролитом и медным анодом // *Физика и химия обработки материалов.* 1985. № 4. С. 58–64.
4. *Cserfalvi T., Mezei P.* Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge // *J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 813–819.
5. *Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е. М.* Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами // *Электронная обработка материалов.* 2004. № 4. С. 79–82.
6. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
7. *Kieffer L.J.* Low – energy electron – collision cross – section data. Part I: Ionization, Dissociation, Vibrational Excitation Atomic Data // *Journal of devoted to complications of experimental and theoretical results in atomic physics.* 1969. V. 1. N 1. P. 18–89.

Поступила 24.11.06

Summary

The dependences of electrolyte cathode properties influence on electrical features of glow discharge a namely, cathode potential fall and electric field strength in positive column were obtained for alkali metal chloride solutions. The antibatic behaviour of cathode potential fall and electric field strength at condition of acidity electrolyte cathode variation was displayed. The pronounced character of behaviour was found for KCl solution. It was suggested the mechanism of this behaviour based on taking into account alkali metal atoms ionisation deposit.