

Характеристики тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью воды

© А.К. Шуаибов, М.П. Чучман, Л.В. Месарош

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина
e-mail: mchuchman@ukr.net

(Поступило в Редакцию 7 ноября 2013 г.)

Представлены вольт-амперные характеристики, величины катодного падения потенциала, спектры излучения плазмы из разных пространственных областей и зависимости интенсивности излучения молекулярных полос продуктов, образующихся в тлеющем разряде атмосферного давления в воздухе над поверхностью дистиллированной воды, а также температура электронов плазмы. Расстояние от жидкостного катода или анода варьировалось в диапазоне 1–10 мм при среднем токе разряда 10–36 мА.

Введение

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления с жидкими электродами находит все более широкое применение в системах очистки воды и различных плазменно-растворных технологиях: напыление защитных покрытий, модификация поверхности металлов и сплавов, очистка воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами, стерилизация медицинских инструментов и др. [1–3]. Плазма такого разряда является сильнонеравновесной и служит источником радикалов гидроксила, перекиси водорода, окиси азота и атомов водорода [4], которые используются в физической и коллоидной химии, в частности, и для синтеза наноструктур металлов [5].

Особое место в этих исследованиях отводится тлеющему разряду в воздухе атмосферного давления в системе электродов „металлический анод–катод на основе воды“ и разряду между двумя водяными электродами, поскольку вода (дистиллированная, техническая, деионизированная) является основной частью технологических растворов в плазменно-растворных системах [6–10].

Тлеющий разряд атмосферного давления над поверхностью дистиллированной воды зажигается сначала как импульсно-периодический, но уже через 10–20 с переходит в непрерывный режим работы, который характеризуется формированием яркого отрицательного катодного свечения и катодного пятна на поверхности воды диаметром 1–2 мм (при среднем токе разряда 10–30 мА) [6]. Спад напряжения на разряде включает падение напряжения на газовом промежутке и водном катоде, а последняя величина зависит от высоты столба дистиллированной воды над электродом, погруженным в воду. Такие исследования важны при оптимизации излучения тлеющего разряда над поверхностью воды. Результаты оптимизации УФ-излучения плазмы разрядного модуля с катодом из дистиллированной воды (оптимизация расстояний „анод–поверхность воды“ (d) и „поверхность воды–поверхность электрода, погруженного в воду“) в известной нам литературе отсутствуют.

Из катодного пятна наблюдается интенсивное испарение (распыление воды под действием потока поло-

жительных ионов), поэтому через несколько минут при токах 20–30 мА воздух с межэлектродного промежутка вытесняется парами воды, а излучательные характеристики разряда определяются преимущественно системой полос излучения продуктов распада молекул и малых кластеров воды в спектральном диапазоне 304–316 нм. Такое излучение представляет интерес для разработки ламп неканцерогенного УФ-излучения для фотомедицины и фотобиологии (лечение кожных заболеваний и др.). В отличие от ламп с продольным тлеющим разрядом на радикалах гидроксила [11,12], лампа на основе тлеющего разряда с жидким катодом может иметь повышенную плотность УФ-излучения и может считаться точечной, поскольку имеет небольшой объем плазменной среды. В работе [13] отмечено, что средняя удельная мощность излучения тлеющего разряда между электродами на основе технической воды достигает $\sim 10 \text{ мВт/см}^3$ в спектральном диапазоне 235–300 нм. УФ-излучение тлеющего разряда с водяным катодом, наряду с радикалами, является важной составляющей передовых окислительных технологий очистки воды, поскольку позволяет объединять эти два фактора в одном устройстве [14].

В настоящей работе приводятся результаты исследования характеристик и параметров тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления с электродами на основе дистиллированной воды с целью разработки точечной УФ-лампы.

1. Условия эксперимента

Тлеющий разряд атмосферного давления в воздухе зажигался над поверхностью дистиллированной воды, которая находилась в кювете из оргстекла и имела объем 1 л. Анодом служила проволока из меди диаметром 2 мм. Расстояние между поверхностью воды и анодом, глубина погружения другого металлического электрода в воду менялись в диапазоне 1–10 мм. Ток разряда варьировался в диапазоне 10–36 мА. Спектры излучения исследовались в спектральной области

200–700 nm с использованием монохроматора МДР-2 и фотоумножителя ФЭУ-106. Схема установки и другие условия эксперимента приведены в работе [15].

2. Характеристики тлеющего разряда

На рис. 1 приведены пространственные характеристики тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе с катодом на основе дистиллированной воды для разных расстояний между металлическим анодом, поверхностью воды и глубиной установки металлического катода в воде при разных токах разряда в диапазоне 12–34 мА. Как видно из этих фотографий, оптимальная глубина установки металлического катода в воде составляет примерно 1.5–2.5 мм, а оптимальное расстояние между анодом и поверхностью воды находится в диапазоне $d = 6–8$ мм. Высокая яркость излучения и пространственная однородность разряда получают при токах, превышающих 20 мА. Яркость излучения тлеющего разряда достигает максимума при $d = 7–8$ мм, а при больших d разряд становится нестабильным. Рост глубины установки металлического катода в дистиллированную воду ($h > 2.5$ мм) приводит к уменьшению яркости излучения разряда. Увеличение тока тлеющего разряда с жидким катодом приводит к изменению формы разряда от конусообразной до эллипсообразной, при этом наиболее яркой его частью было отрицательное

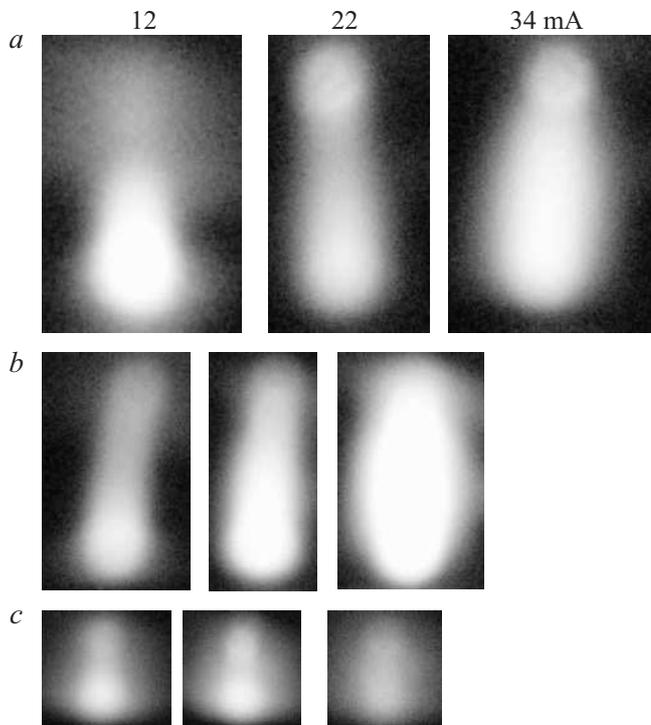


Рис. 1. Фотографии тлеющего разряда в воздухе над поверхностью жидкого катода из дистиллированной воды: а) $h = 1.5$ мм уровень воды над электродом при расстоянии между металлическим анодом и поверхностью воды $d = 10$ мм, б) $h = 3.5$ мм, $d = 8$ мм, в) $h = 7.5$ мм, $d = 4$ мм. Величины тока: 12, 22 и 34 мА.

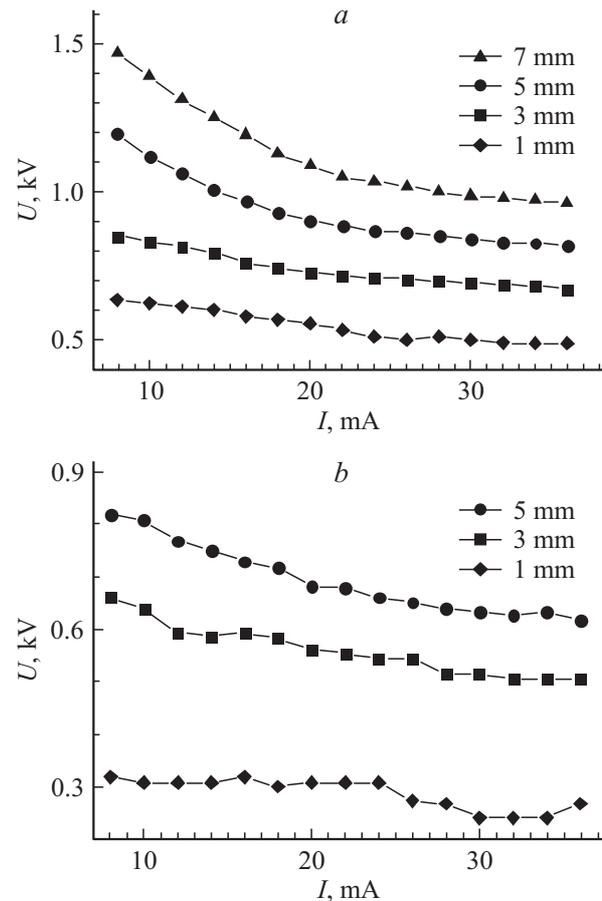


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики тлеющего разряда с жидким катодом (а) и анодом (б) при разных расстояниях между металлическим электродом и поверхностью воды (d).

катодное свечение, что характерно и для тлеющих разрядов низкого давления в газах [16]. Анализ фотографий тлеющего разряда при оптимальной величине $d = 7–8$ мм и токе разряда 32 мА при разных глубинах установки металлического электрода (h) в воду показал, что при $h > 2.5$ мм уменьшаются его объем и яркость излучения.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) тлеющего разряда с одним жидким электродом (катодом или анодом) приведены на рис. 2. ВАХ тлеющего разряда с водяным катодом подобны к ВАХ тлеющего продольного разряда в газах низкого давления с металлическими электродами [16], которые описывают его поднормальную и нормальную стадии. Независимость спада напряжения на промежутке от величины тока (нормальный режим горения) для тлеющего разряда с водяным катодом наблюдалась в диапазоне токов 24–36 мА. Спад напряжения на промежутке, который необходим для устойчивого горения нормального тлеющего разряда с водяным катодом при $d = 1–7$ мм, находился в диапазоне 500–1100 В. Электрическая мощность такого разряда достигала 35 Вт.

Наличие поднормальной стадии было менее выражено для тлеющего разряда с водяным анодом. Напряжение устойчивого горения разряда с водяным катодом

составляло 300–600 V при средних токах в диапазоне 20–36 mA. ВАХ, полученные в настоящем эксперименте, были близкими к соответствующим данным, полученным в [17], для тлеющих разрядов с водяным катодом и анодом при токах 5–32 mA и проводимости воды $510 \mu\text{S/cm}$ (при комнатной температуре).

Катодный спад потенциала при фиксированном токе разряда определяется из зависимости напряжения от расстояния междуэлектродного промежутка. Экстраполяция таких зависимостей до нулевых значений междуэлектродного расстояния позволяла определить величины катодного спада потенциала (U_K) для тлеющего разряда с одним водяным электродом. Полученные зависимости U_K от тока разряда приведены на рис. 3. Максимальная величина $U_K = 495 \text{ V}$ для разряда с жидким катодом достигалась при токе 12 mA, а с ростом тока она уменьшалась до 440 V. Максимальная величина $U_K = 250 \text{ V}$ для разряда с жидким анодом достигалась в диапазоне токов 15–25 mA. Примерно такое же отношение между U_K было получено и в [17]. Большая величина U_K для разряда с жидким катодом связана с тем, что для формирования катодного слоя в разряде с водяным катодом необходимо примерно на три порядка больше ионизирующих столкновений, чем в случае разряда с водяным анодом [1].

Спектры излучения тлеющего разряда с водяным катодом исследовались при междуэлектродном расстоянии 8 mm и глубине установки металлического электрода в воде 2 mm. Спектр излучения, полученный из всего разрядного промежутка при токе разряда 32 mA, приведен на рис. 4. Основное излучение тлеющего разряда сконцентрировано в спектральном диапазоне 300–400 nm и представлено полосами гидроксила OH(X-A) и второй позитивной системы молекулы азота (337.1 nm $\text{N}_2(\text{B-C})$) — наиболее интенсивная полоса излучения и менее интенсивные полосы 357.7 (0;1), 375.5 (1;3), 380.5 nm (0;2)). При меньших токах разряда в спектре более ярко выражено УФ-излучение системы полос $\text{N}_2(\text{B-C})$ по сравнению с излучением гидроксила [18], что связано с меньшим разогревом поверхности

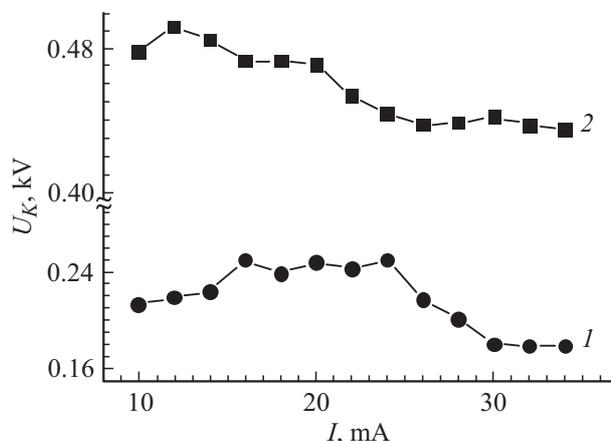


Рис. 3. Зависимости катодного падения потенциала в разряде с жидкими анодом (1) и катодом (2) от величины разрядного тока.

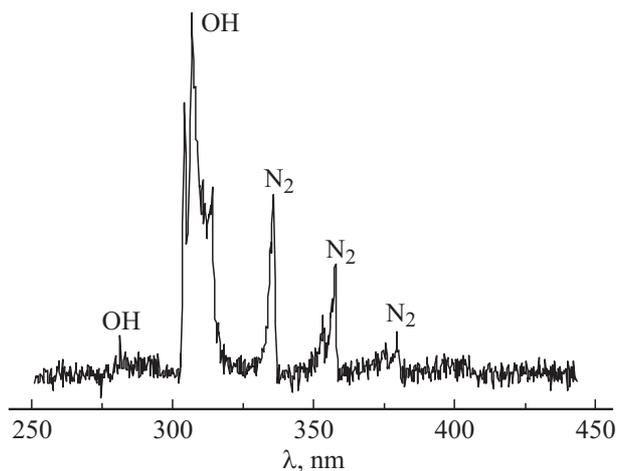


Рис. 4. Спектр излучения тлеющего разряда с жидким катодом при токе 32 mA.

воды и соответственно меньшей плотностью молекул воды в междуэлектродном промежутке. Температура поверхности дистиллированной воды в области катодного пятна при токах разряда 10–15 mA составляет 2000 K [19], а само состояние этой поверхности возможно рассматривать как неидеальную плазму, которая образуется при энерговыделении в тонкий поверхностный слой воды на уровне $\sim 10^8 \text{ W/cm}^3$.

В спектральном диапазоне 200–300 nm наблюдались менее интенсивные полосы излучения оксида азота (наиболее интенсивная 247.8 nm NO(X-A)). Это излучение попадает в максимум поглощения молекул ДНК, что важно для биологической очистки воды от микроорганизмов и биомолекул.

В видимой области спектра наблюдались малоинтенсивные спектральные линии атома водорода (656.3 nm H_α , 486.1 nm H_β). При увеличении тока разряда в диапазоне 12–36 mA наблюдалось перераспределение интенсивности в пределах полосы в спектральном интервале 303–316 nm, которая соответствует излучению гидроксила (OH), в более длинноволновую область. Это может быть обусловлено вкладом продуктов диссоциации малых кластеров воды в излучение, аналогично тому, как это наблюдалось в продольном тлеющем разряде на смеси He- H_2O при большом парциальном давлении паров воды ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ kPa}$) [20]. В этом случае излучение разряда в спектральном интервале 303–316 nm может быть связано с излучением малых кластеров вида $(\text{OH}_n)^*$, где $n \geq 2$. При околопороговых токах разряда на излучение OH накладывается интенсивное излучение N_2 , что также приводит к увеличению интенсивности в области длинноволнового канта OH.

На рис. 5 приведены зависимости наиболее интенсивных полос излучения и спектральной линии H_α (в одинаковых относительных единицах) от величины тока разряда. Увеличение тока тлеющего разряда с водяным катодом приводило к увеличению интенсивности полосы 303–316 nm гидроксила (и его малых кластеров) и спаду интенсивности полос молекулы азота. При

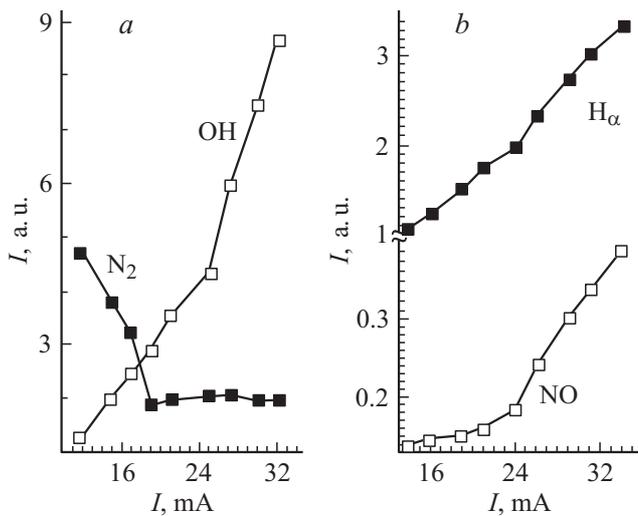


Рис. 5. Зависимости интенсивности излучения спектральных полос молекул и спектральной линии атома водорода от величины тока тлеющего разряда: *a*) — OH 306.4 nm $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi(0;0)$ и N₂ 337.1 nm $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi(0;0)$; *b*) — NO 247.8 nm $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi(0;2)$ и H α 656.3 nm.

токах $I > 19-20$ mA интенсивность полосы молекулы азота 337.1 nm выходит на постоянный уровень, который значительно ниже интенсивности полос гидроксила. Для полос излучения выделяются два разных механизма образования при токах 10–24 mA и при 24–36 mA, когда наблюдался наиболее сильный рост интенсивности излучения молекул оксида азота. Подобный характер зависимости интенсивности полосы гидроксила и спектральной линии водорода показывает, что возбужденные атомы водорода и радикалы OH(A) образуются в одном и том же процессе испарения и распыления поверхности воды с катодного пятна под действием потока положительных ионов средней энергии (500–700 eV). Точно природа этих положительных ионов не установлена, в работах разных авторов под ними подразумевают протоны или положительные молекулярные ионы (O_2^+ , H_2O^+) [21,22]. По данным работы [9] основными положительными ионами в плазме паров воды при температуре в области катодного пятна 2000 K являются комплексные ионы $H^+(H_2O)_2$, которые движутся в катодной области со скоростью $\sim 3 \cdot 10^5$ cm/s в режиме, близком к режиму свободного полета.

Исследование излучения с разных пространственных областей разрядного промежутка шириной 2 mm проводилось через диафрагму. На рис. 6, *a, b* приведены спектры излучения разряда из прианодной области (расположенной на 2 mm ниже кончика маталлического анода) при разных температурах воды и постоянном токе. Увеличение температуры воды приводит к уменьшению интенсивности излучения гидроксила и увеличению наработки возбужденных молекул оксида азота. Химические процессы с участием пара воды и радикалов гидроксила улучшают процесс образования NO и существенно уменьшают интенсивность OH. Растворение NO в водяном катоде приводит в дальнейшем к синтезу азотной кислоты.

Распределение излучения и параметров плазмы в междуэлектродном промежутке тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе с катодом на основе дистиллированной воды изучалось в работе [23] при $d = 3.25$ mm и в [24] при $d = 5$ mm. Распределение интенсивности излучения гидроксила характеризовалось узким максимумом возле анода (на расстоянии от анода $L \approx 0.5-1$ mm) и широким максимумом ($L \approx 0.7-1.5$ mm) в прикатодной зоне. Распределение же интенсивности полосы 337.1 nm N₂(B-C) было сравнительно однородным по промежутку, только в прианодной области наблюдался острый максимум ($L \approx 0.5$ mm). Полученные распределения интенсивности излучения гидроксила и азота при $d = 7$ mm показали, что при токе разряда 32 mA максимум интенсивности гидроксила находится при $L \approx 3$ mm, а при малом токе смещается в область анода. При токе 12 mA интенсивность полосы 337.1 nm N₂(B-C) увеличивается от прианодной до прикатодной области примерно в 5 раз,

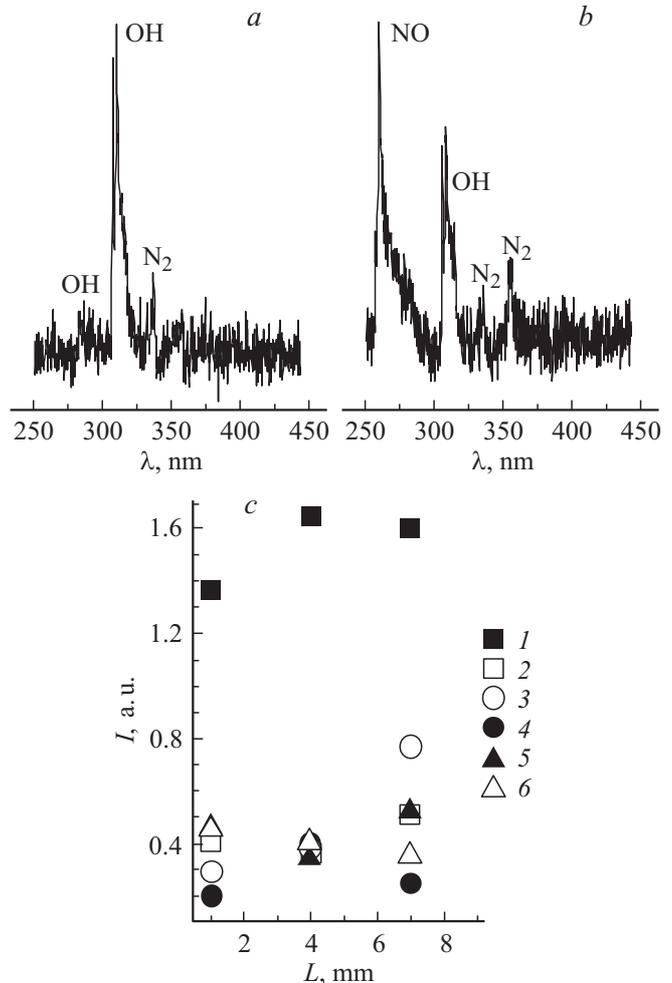


Рис. 6. Спектры излучения тлеющего разряда с жидким катодом из прианодной области междуэлектродного промежутка при токе разряда 32 mA при температурах воды 30°C (*a*), 60°C (*b*) и распределение интенсивности полос излучения (*c*) OH (1, 2), N₂ (3, 4) и NO (5, 6) по междуэлектродному промежутку при токах 12 (2, 3, 6) и 32 mA (1, 4, 5).

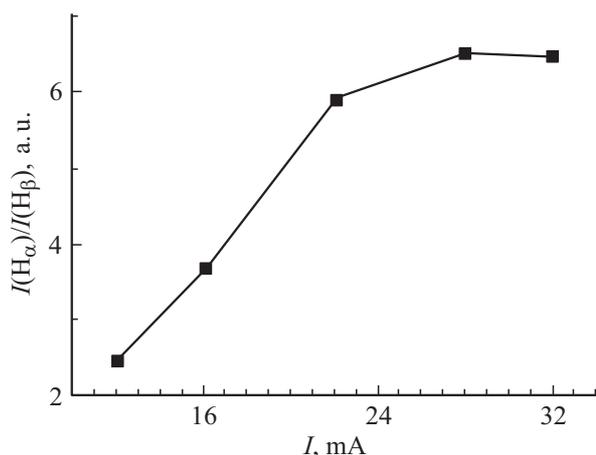


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий 656.3 H_α и 486.1 H_β от величины тока тлеющего разряда с жидким катодом.

а при максимальном токе в приэлектродных областях уменьшается. Интенсивность излучения полосы NO при минимальном токе уменьшается от анода до катода примерно по линейному закону, а при максимальном токе — увеличивается в прикатодной области.

По отношению интенсивностей спектральных линий атома водорода H_α и H_β (рис. 7) была определена температура электронов в плазме. При увеличении тока разряда от 12 до 32 mA величина T_e уменьшалась от 0.3 до 0.22 eV. Форма зависимости T_e от величины тока была близкой к гиперболической [25].

При токах разряда 30–36 mA средняя мощность УФ-излучения разряда в спектральном диапазоне достигает примерно 90 mW при рабочей апертуре лампы, меньшей 0.5 cm^2 . Лампы на парах воды и азота с накачкой емкостным или барьерным разрядом имеют примерно такую среднюю мощность излучения при рабочей апертуре 100–300 cm^2 .

Заключение

Таким образом, на основе тлеющего разряда с водяным катодом возможна разработка неканцерогенной УФ-лампы с повышенной плотностью мощности излучения и недорогой экологически чистой рабочей средой для применений в фотомедицине и фотобиологии.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины Ф54.1/030.

Список литературы

- [1] Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Форгова. М.: Наука, 2000. Т. 2. С. 241–246.
- [2] Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М. Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел. Казань: Изд. Каз. гос. тех. университета, 2006. 446 с.

- [3] Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Школьник С.М. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 16. С. 26–32.
- [4] Eliasson B., Kogelschatz U. // IEEE Trans. on Plasma Science. 1991. Vol. 19. N 6. P. 1063–1077.
- [5] Richmonds C., Sankaran R.M. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 132 501.
- [6] Соскида М. Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2004. Вип. 16. С. 54–58.
- [7] Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 53–56.
- [8] Mezei P., Cserfajvi T. // Appl. Spectr. Rev. 2007. Vol. 42. P. 573–604.
- [9] Максимов А.И., Хлюстова А.В. // ХВЭ. 2009. Т. 43. № 6. С. 562–565.
- [10] Andre P., Barinov Yu., Faure G., Kaplan V., Lefort A., Shkol'nik S., Vacher D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. Vol. 34. P. 3456–3465.
- [11] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Ходорковский М.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 1. С. 10–16.
- [12] Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Дащенко А.И., Шевера И.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 46–50.
- [13] Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Школьник С.М. // Мат. конф. ФНТП-2004. Т. 1. С. 198–202.
- [14] Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Шутков Д.А. // Мат. XXXVI Межд. (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС. 2009. С. 1.
- [15] Месарош Л.В., Шуаибов О.К., Чучман М.П. // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2012. Вип. 32. С. 82–88.
- [16] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [17] Bruggeman P., Liu J., Degroote J., Kong M.G., Vierendeels J., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 215 201.
- [18] Месарош Л.В., Чучман М.П., Шуаибов О.К. // ІЕФ НАН України. Тез. доп. міжн. конф. „Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії“. Ужгород, 2012. С. 70–71.
- [19] Kulentsan A., Rybkin V., Smirnov S. Mat. conf. 28th ICPIG. Prague, 2007. N 10. P. 2282–2284.
- [20] Shuaibov A., Shimon L., Dashchenko A., Shevera I. // SPIE. 2002. Vol. 4747. P. 409–416.
- [21] Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-01-16-001.pdf
- [22] Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. // ХВЭ. 2007. Т. 14. № 6. С. 534–536.
- [23] Mezei P., Cserfajvi T., Csillag A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. 2804–2811.
- [24] Bruggeman P., Ribezl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C. // Plasma Source Sie. Technol. 2008. Vol. 17. P. 025 012.
- [25] Mesarosh L.V., Shuaibov A.K., Chuchman M.P. VIII Int. conf. „Electronics and Applied Physics“. Kiev, Ukraine, 2012. P. 146–147.