

УДК 537.528:53.097:546.05:546.02

О ДИНАМИКЕ РАЗВИТИЯ И РЕЗУЛЬТАТАХ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. А. В. Хлюстова^{а, *}, Н. А. Сироткин^а, А. В. Агафонов^а,
М. А. Степович^б, М. Н. Шипко^с

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

^бКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия

^сИвановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, 153003 Россия

*e-mail: avlada5577@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Свойства синтезируемых наноструктурированных материалов определяются методами их получения. Комбинирование электрических разрядов с жидкостью является одним из новых инструментов синтеза чистых структур, но, как и в случае традиционных методов синтеза, важную роль играют условия получения структур. В настоящей работе исследованы электрические и эмиссионные характеристики низкотемпературной плазмы постоянного тока в контакте с водой при токах 0.25 и 0.80 А. Рассчитаны значения мощности (энергии) отдельных разрядов. Установлено, что такой тип разряда горит в импульсном режиме. Сила тока разряда влияет на частоту появления разрядов и энергию отдельного разряда. Показано, что низкотемпературная подводная плазма является эффективным инструментом синтеза нанокмполитов на основе оксидов металлов, прекурсорами которых являются металлические электроды. Методом эмиссионной спектроскопии изучены спектры излучения подводной плазмы. Установлено присутствие в спектрах линий атомов Ni и Cr, свидетельствующих о распылении электродов в процессе горения плазмы. Методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав полученных продуктов определяется силой тока плазмы. Обнаружено формирование оксидов и гидроксидов Ni и Cr с различной валентностью ионов металлов.

Ключевые слова: подводная плазма, динамика развития, импульсный режим, энергия единичного разряда, частота импульсов, эмиссионные спектры, рентгенофазовый анализ, наноструктуры, слоистые двойные гидроксиды.

DOI: 10.31857/S1028096023020036, **EDN:** DSGHON

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные оксиды переходных металлов привлекают интерес исследователей из-за широкого разнообразия магнитных и электрических свойств, обусловленных кооперативными эффектами зарядового и спинового упорядочения. Среди них особо выделяются наночастицы Ni–Cr-шпинели, оксиды никеля и хрома с антиферромагнитным упорядочением, которые могут быть использованы при производстве сенсоров, электролизеров, запоминающих устройств, катализаторов и др. Эффективным инструментом для получения наночастиц оксидов никеля и хрома является плазма дугового разряда, лазерная абляция и самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1–7]. Управление их физико-химическими свойствами в результате физического и химического воздействий на наноструктурированные

материалы может быть реализовано при использовании низкотемпературной плазмы в контакте с водной средой [8–12]. В результате совместного протекания физических и химических процессов в такой плазме удастся получить новые наноструктуры, ближний порядок и свойства которых определяются динамикой развития и параметрами электрического разряда [12–14].

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров импульсного подводного разряда на химический состав и валентные состояния ионов Ni и Cr в формируемых оксидах и гидроксидах при распылении нихромовых электродов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез наноструктур осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электрического разряда в дистиллированной воде. Плазма

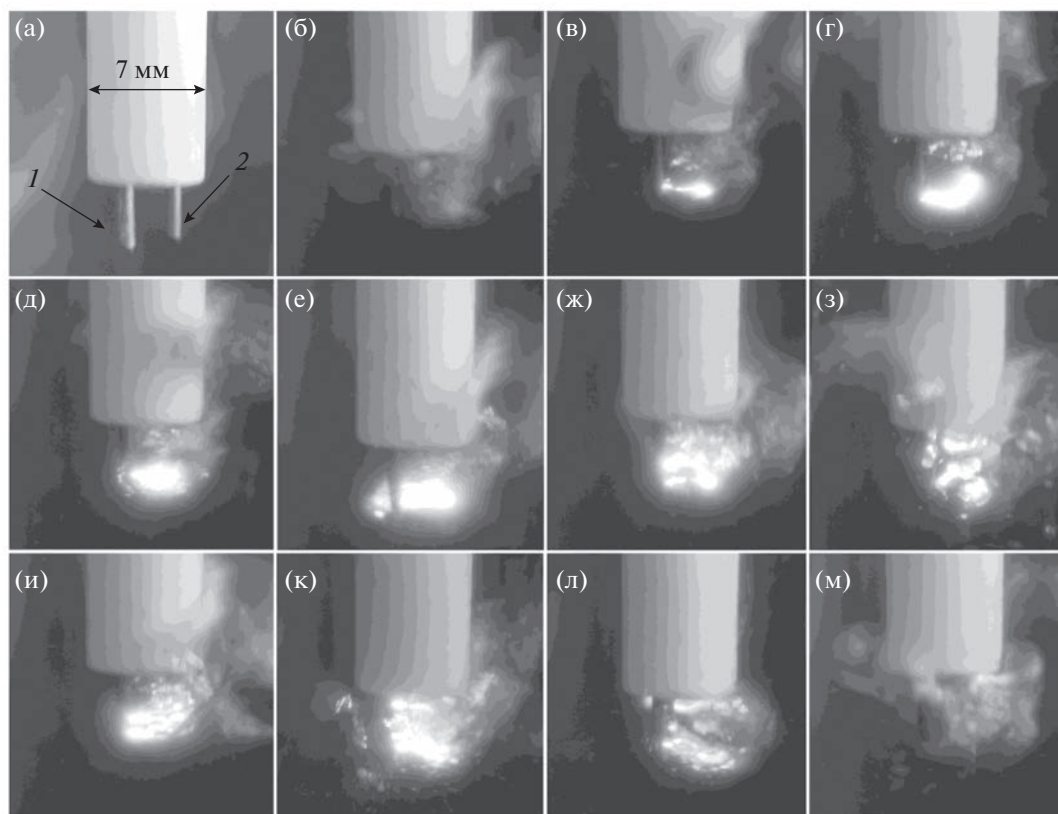


Рис. 1. Динамика развития подводного импульсного разряда; а — момент включения; б — электролиз и перегрев воды; в, г, д, е — начальная стадия разряда; ж, з, и, к — активная стадия разряда; л — прекращение разрядного импульса; м — схлопывание парогазового пузыря. Цифрами обозначены анод (1) и катод (2).

возникала внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя нихромовыми электродами диаметром 1 мм, находящимися на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока — в пределах от 0.25 до 0.80 А. Спектры оптического излучения разрядов регистрировали с использованием волоконно-оптического спектрометра AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне 200–900 нм с разрешением 0.3 нм. Временные зависимости интенсивности линий излучения Ni (341 нм) и Cr (520 нм) регистрировали в режиме записи относительной интенсивности излучения отдельной линии от времени. Динамику развития импульсного разряда регистрировали фотокамерой и визуализировали на экране компьютера. Образовавшийся после действия плазмы раствор с осадком из синтезированных структур после центрифугирования и фильтрации осадка высушивали при 150°C в течение 2 ч, после чего проводили рентгенофазовый анализ с использованием порошкового ди-

фрактометра D2 PHASER ($\text{CuK}\alpha$, Bruker) в диапазоне $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты визуализации динамики развития подводной плазмы представлены на рис. 1. Видно, что при подаче высокого напряжения на электроды в процессе электролиза начинается процесс газовой выделения на электродах. В местах высокой плотности тока (на концах электродов) в результате нагрева образуются парогазовые пузырьки. При достижении критических параметров, определяемых напряжением пробоя и размером газового пузыря, происходит пробой парогазового пузыря и возникает зона плазмы. Зона плазмы может перемещаться по всей длине электродов, но во время этого процесса может возникать до 3 плазменных каналов (рис. 1ж, 1з). Процесс развития подводного импульсного разряда сопровождается изменением его энергетических характеристик (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что пробой жидкости вызывает резкое увеличение амплитуды напряжений и

Таблица 1. Электрические характеристики импульсного подводного разряда с нихромовыми электродами

$i_{\text{ср}}, \text{А}$	$i_{\text{макс}}, \text{А}$	$U_{\text{макс}}, \text{В}$	$P, \text{Вт}$	$E_{\text{разр}}, \text{Дж}$	$N, \text{имп./с}$	$D, \%$
0.25	0.72 ± 0.08	650 ± 60	67 ± 5	10.1 ± 0.9	7 ± 2	0.8
0.5	0.95 ± 0.12	670 ± 30	58 ± 11	8.5 ± 1.2	11 ± 1	1.5
0.8	2.42 ± 0.45	1900 ± 130	135 ± 18	19.9 ± 1.5	17 ± 2	3.1

Таблица 2. Распыляемые массы нихромовых электродов за 5 мин горения разряда

Ток разряда, А	Уменьшение массы анода, г	Уменьшение массы катода, г
0.25	0.0097	0.0006
0.5	0.0124	0.0013
0.8	0.0164	0.0014

силы тока. Сила тока разряда увеличивается в три раза, напряжение — в 1.5 раза. Средняя частота импульсов составляет 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса около 1.5 мс. Коэффициент заполнения D , определяемый периодом импульса, увеличивается с ростом силы тока.

Действие плазмы в зоне контакта с электродом вызывает его распыление. Об этом свидетельствуют данные убыли массы электродов (табл. 2). Как видно из данных табл. 2, увеличение силы тока плазмы не оказывает существенного влияния на скорость распыления катода, но заметно влияет на скорость распыления анода. Это объясняется не только действием плазмы, но и протеканием электрохимических процессов на поверхности электрода, а также изменением эмиссионных характеристик подводной плазмы (рис. 2).

В спектре присутствуют полосы ОН радикалов, линии бальмеровской серии водорода (H_{α} (656 нм), H_{β} (486 нм), H_{γ} (434 нм)) и линии кислорода (при 777.0 и 844.5 нм), характерные для всех плазменно-растворных систем. Следует отметить, что интенсивности полос ОН-, линий H_{β} , H_{γ} и кислорода возрастают с увеличением силы тока плазмы. Иная тенденция зарегистрирована для линий H_{α} , что свидетельствует о другом механизме возбуждения [15].

В эмиссионных спектрах также присутствуют линии, относящиеся к атомам Ni и Cr. Наличие в спектре линий Mn, Fe и полос FeO свидетельствует о присутствии примесей в сплаве. Появление в спектрах эмиссионных полос оксида железа

указывает на протекание процессов хемилюминесценции между распыленными атомами железа и атомами кислорода в реакционной зоне плазмы [16]. Из рис. 2 видно, что интенсивность излучения линий никеля ниже, чем линий хрома, что может быть связано с тем, что излучательные переходы атомов хрома обусловлены переходами в основное состояние. В то же время для никеля в области длин волн 340–360 нм характерны излучательные переходы из возбужденного состояния атома в низколежащее неосновное состояние [17, 18]. Следовательно, в подводной плазме заселенность низкоэнергетических уровней атомов никеля ниже, чем, для атомов хрома, у которых электроны локализованы преимущественно на основном уровне.

Это находится в соответствии с временными зависимостями интенсивности линий, соответствующих переходам $3f^0-3d$ для атома никеля Ni переходам $z^5p^0-a^5s_2$ для атомов Cr (рис. 3). Из рис. 3 отчетливо видно, что появление линий никеля и хрома в спектрах плазмы происходит не одновременно. Более того, некоторое уширение линий на зависимостях интенсивности от времени свидетельствует о суперпозиции нескольких разрядов, следующих друг за другом через короткий промежуток времени.

Обнаруженные особенности развития плазменного разряда обеспечивают специфический состав и структуру оксидов никеля и хрома. Это проявляется на результатах рентгенофазового анализа синтезированных порошков (рис. 4).

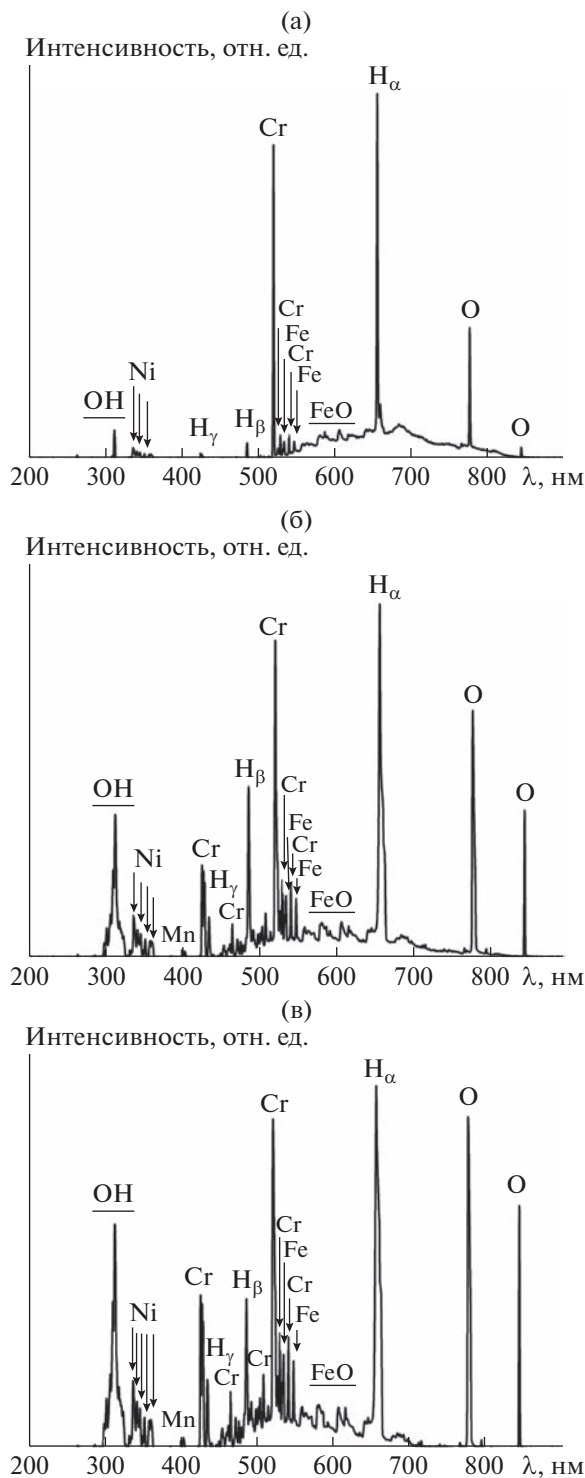


Рис. 2. Спектры излучения подводных импульсных разрядов с нихромовыми электродами при силе тока 0.25 (а), 0.50 (б) и 0.80 А (в).

Из рис. 4 видно, что при силе тока 0.25 А формируются частицы, представляющие смеси оксидов NiO, Ni₂O₃, Cr₂O₃ и CrO₃. При увеличении силы

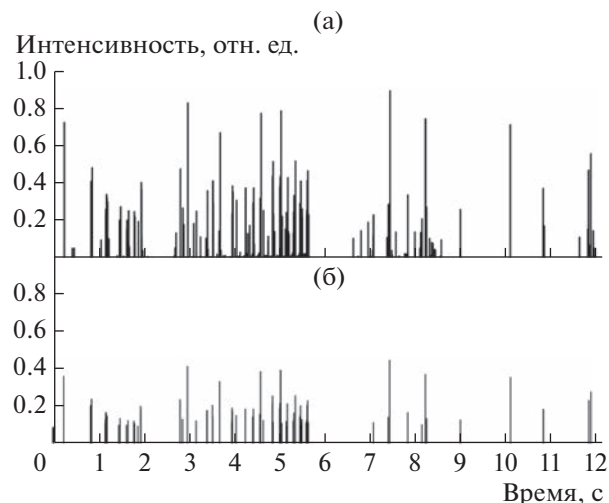


Рис. 3. Временные зависимости интенсивностей линий Cr $\lambda = 520$ нм (а) и Ni $\lambda = 341$ нм (б) при силе тока 0.25 А.

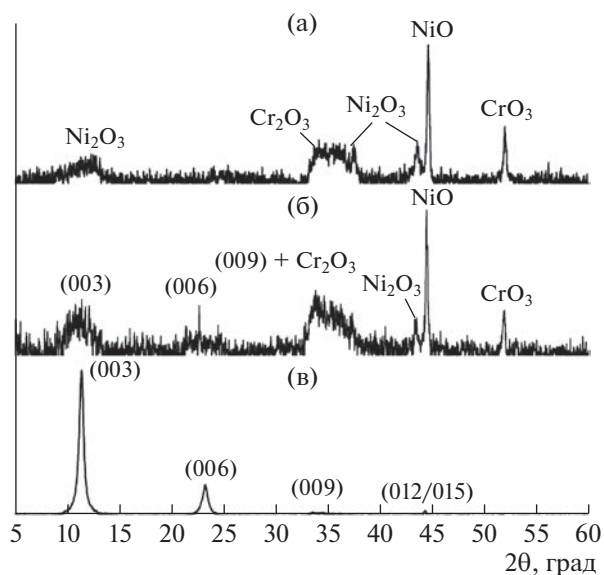


Рис. 4. Рентгенограммы порошков, полученных при силе тока плазмы 0.25 (а), 0.50 (б) и 0.80 А (в).

тока до 0.80 А на рентгенограммах присутствуют рефлексы, относящиеся не только к вышеперечисленным оксидам, но и к слоистым двойным гидроксидам [19, 20]. Это соответствует и данным табл. 2, согласно которым, из-за малого времени контакта распыленного металла с зоной плазмы скорость распыления материалов электродов обеспечивает условия формирования слоистых двойных гидроксидов из гидроксидов металлов. Следовательно, состав синтезированных оксидов и валентное состояние ионов никеля и хрома определяется силой тока разряда, которая лимити-

тирует динамику физико-химических процессов в плазме. В результате совместного протекания таких процессов формируются наноструктуры со специфическим ближним порядком в расположении ионов кислорода и металла, что является одной из причин проявлений каталитических свойств синтезируемых оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературная плазма в контакте с жидкостью является перспективным инструментом для синтеза новых наноструктур и нанокмпозитов. Скорость формирования и фазовый состав наноструктур определяются параметрами подводного импульсного разряда. С ростом силы тока разряда количество разрядов и их продолжительность увеличиваются, что влияет на скорость распыления электродов и динамику перемещения зоны плазмы вдоль поверхности электродов. Процесс распыления электродов сопровождается уменьшением массы электродов и изменением эмиссионных характеристик подводной плазмы. Это коррелирует с изменением фазового состава получаемых порошков и указывает на возможности получения нанооксидов никеля и хрома со следующим электронным состоянием ионов $Ni^{2+(3+)}$ и $Cr^{3+(6+)}$. Следовательно, в результате изменения параметров подводной плазмы можно управлять составом и свойствами синтезируемых структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при использовании оборудования центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin C.H., Chen S.Y., Shen P. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 37. P. 16356. <https://doi.org/10.1021/jp904288n>
2. Si P.Z., Wang X.L., Xiao X.F., Chen H.J., Liu X.Y., Jiang L., Liu J.J., Jiang Z.W., Ge H.L. // J. Magnetism. 2015. V. 20. № 3. P. 211. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2015.20.3.211>
3. Farbod M., Shoushtari M.Z. // Ceram. Int. 2017. V. 4. № 16. P. 13670. <https://doi.org/10.106/j.ceramint.2017.07.077>
4. Мусеев Н.В., Новиков В.А., Амосов А.П. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 3. С. 15. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-3-15-22>
5. Новиков В.А., Комзолов А. В., Жадяев А.А. // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. № 2(54). С. 182.
6. Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Y., Amosov A.P. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 15. P. 11733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.004>
7. Новиков В.А., Фурсова И.А., Мусеев Н.В. // Современные материалы, техника и технологии. 2020. № 2(29). С. 56.
8. Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Y., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaihadinov A.A., Zeer G.M., Zharkov S.M. // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2020. V. 124. P. 114352. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114352>
9. Shirai N., Uchida S., Tochikubo F. // Jap. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 4. P. 046202. <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.046202>
10. Shutov D.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Smirnova K.V. // High Energy Chem. 2017. V. 51. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1134/S0018143917010118>
11. Shen L., Zhao B., Zhang B., Xu J., Boča M., Shi Z. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 23578. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.068>
12. Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Russian J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S0036023622030020>
13. Khlyustova A.V., Shipko M.N., Sirotkin N.A., Agafonov A.V., Stepovich M.A. // Bull. RAS: Phys. 2022. V. 86. № 5. P. 509. <https://doi.org/S1062873822050100>
14. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. № 12. P. 1396. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.09.012>
15. Machala Z., Janda M., Hensel K., Jedlovský I., Leštinská L., Foltin V., Morvova M. // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. № 2. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.03.001>
16. Cheung A.C., Gordon R.M., Merer A.J. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87. № 1. P. 289. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90096-5)
17. Smirnov Y.M. // High Temp. 2001. V. 39. № 3. P. 342. <https://doi.org/10.1023/A:1017538004490>
18. Smirnov Y.M. // J. Appl. Spectrosc. 2009. V. 76. № 5. P. 611. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9262-3>
19. Yu J., Martin B. R., Clearfield A., Luo Z., Sun L. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 21. P. 9448. <https://doi.org/10.1039/C5NR01077B>
20. Feng X., Li X., Luo H., Su B., Ma J. // J. Solid State Chem. 2022. V. 307. P. 122827. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122827>

On the Dynamics of Development and the Results of the Action of Electric Discharge in the Aquatic Environment

A. V. Khlyustova^{1, *}, N. A. Sirotkin¹, A. V. Agafonov¹, M. A. Stepovich², M. N. Shipko³

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Akademicheskaja st., 1, Ivanovo, 153045 Russia*

²*Tsiolkovsky Kaluga State University, Stepan Razin st., 26, Kaluga, 248023 Russia*

³*Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003 Russia*

**e-mail: avlada5577@gmail.com*

The properties of the synthesized nanostructured materials are determined by the methods of their preparation. The combination of electric discharges with liquid is one of the new tools for the synthesis of pure structures but the conditions for obtaining structures play an important role as in the case of traditional synthesis methods. In this work, the electrical and emission characteristics of a low-temperature direct current plasma in contact with water at currents of 0.25 and 0.80 A are studied. The values of the power (energy) of single discharges are calculated. It has been established that this type of discharge burns in a pulsed mode. The value of the discharge current affects the frequency of occurrence of discharges and the energy of a single discharge. It is shown that low-temperature underwater plasma is an effective tool for the synthesis of nanocomposites based on metal oxides, the precursors of which are metal electrodes. The emission spectroscopy method was used to study the emission spectra of underwater plasma. The sputtering of electrodes during plasma combustion, has been established. X-ray phase analysis showed that the phase composition of the obtained products is determined by the strength of the plasma current. The formation of oxides and hydroxides of Ni and Cr with different valencies of metal ions was found.

Keywords: underwater plasma, pulsed mode, energy per discharge, frequency of pulses, emission spectra, X-ray diffraction, nanostructures, layered double hydroxide.