

УДК 537 528+541.15

ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И САМОПОДДЕРЖАНИЕ РАЗРЯДА В УСЛОВИЯХ ВОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО КАТОДА

Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН,
trend@che.nsk.su*

Аннотация

Рассмотрена специфика электрического газового разряда с водным раствором электролита в качестве катода. Сформулирована и обоснована модель эмиссии электронов и самоподдержания тлеющего разряда с электролитным катодом. В соответствии с моделью эмиссия электронов включает две стадии. Первая, внутренняя, стадия эмиссии представляет собой рождение в приразрядном объеме валентно-несвязанных электронов в результате ионизации компонентов водного раствора ускоренными частицами, а также быструю последующую гидратацию электронов. Вторая, внешняя, стадия эмиссии происходит преимущественно за счет испарения в область газового разряда тонкого приразрядного слоя раствора, содержащего рожденные в первой стадии гидратированные электроны. Показано, что система тлеющий разряд – электролитный катод стабилизирована отрицательной обратной связью между процессами рождения-захвата электронов в растворе и процессами ионизации-ускорения ионов в газовой фазе.

ELECTRON EMISSION AND SELF-SUSTAINING IN THE SYSTEM OF GAS DISCHARGE - AQUEOUS CATHODE

The features of an electric gas discharge with aqueous electrolyte solution as cathode are considered. A model is proposed and proved for electron emission and self-sustaining of electrolyte cathode glow discharge. According to the model proposed, the process of electron emission includes two stages. The first, internal, stage of the electron emission consists in the generation of quasi-free electrons within the near-discharge volume of aqueous solution as the result of ionization of the solution components by accelerated particles as well as subsequent fast hydration of electrons. The second, external, stage of the electron emission occurs mainly due to an evaporation of thin near-discharge liquid layer containing hydrated electrons formed during the first stage, into the gas-discharge region. The system of electrolyte cathode glow discharge is shown to be stabilized by an inverse feedback between the electron generation/capture liquid processes and the ionizing/acceleration processes in the gas phase.

Введение

Специфика электрического газового разряда с водным раствором электролита в качестве катода отличает его от аналогичных разрядов с металлическими электродами и определяется, прежде всего, низкой температурой катода и отсутствием электронной проводимости в основном состоянии катодообразующего материала.

Газовый электрический разряд, по определению, есть процесс протекания электрического тока через газ [1]. Для этого необходимо образование в газе свободных носителей заряда, что происходит в активной части разряда – катодном слое за счет цепного размножения заряженных частиц при ударной ионизации газа электронами, ускоряемыми электрическим полем (в направлении от катода к аноду). Поэтому необходим процесс эмиссии электронов из катода. Специфика электролитного катода ограничивает, в первую очередь, воз-

возможности эмиссии электронов. Далеко не весь набор механизмов, присущих газовому разряду с твердым проводящим катодом, может осуществляться при электролитном катоде.

Цель настоящей работы – на основе анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов сформулировать модель эмиссии электронов и выделить наиболее вероятные механизмы, ответственные за поддержание самостоятельного стационарного газового разряда в условиях электролитного катода.

Механизмы эмиссии электронов при разряде с электролитным катодом

Рассмотрим запрещенные и разрешенные в условиях электролитного катода механизмы эмиссии электронов в газ (плазму).

В электролите при равновесии нет электронов в свободном состоянии. Величина термически равновесной работы выхода электрона из электролита в газ того же порядка, что из металла [2]. Однако температуры, до которых нагревается раствор электролита, несравнимо ниже. Температура локального нагрева раствора на границе с плазмой не может превышать критической температуры $T_{кр}$ растворителя (для воды $T_{кр} = 374^\circ\text{C}$). Вероятнее всего, локальная температура в приразрядной зоне раствора близка к температуре кипения растворителя. Поэтому Ричардсоновский механизм термоэмиссии электронов из раствора в плазму [3], характерный для дугового разряда, в случае электролитного катода не действует. Работа вертикального (Франк – Кондоновского) переноса электрона с растворенного аниона в газ существенно выше равновесной (минимальная величина около 7 эВ) [4]. Выполненные нами численные оценки для “континуальных” видов электронной эмиссии из водных растворов электролитов – термоэмиссии по уравнению Ричардсона [3], а также для полевой (автоэлектронной) и термополевой (термоавтоэлектронной) эмиссии по соотношениям Фаулера – Нордгейма [5] в условиях прикатодной напряженности электрического поля $4 \times 10^5 - 10^6$ В/см [8, 9] дают плотности электронных токов с катода на десятки и даже сотни порядков ниже, чем необходимо для поддержания разряда. Механизмы взрывной эмиссии в сильном поле [5] с острий на жидкости затруднены влиянием капиллярных сил. Поэтому реализация механизмов стационарной эмиссии электронов из электролитного катода в газ за счет стабильно существующих состояний весьма маловероятна. Соответственно, возможность существования на электролитном катоде стационарных разрядов, поддерживаемых такого рода механизмами электронной эмиссии (типа электрических дуг) логично считать практически не осуществимой. Следуя такой логике, Миткевич [6] еще в первые десятилетия прошлого века классифицировал прикатодную область разряда на электролитном катоде как катодный слой тлеющего разряда. Остальные участки разряда, не определяемые характером эмиссии, по своим параметрам могли напоминать также соответствующие участки дуг различного рода, в связи с чем этим автором и было предложено классифицировать такие разряды как “Glowarc”, т.е. “тлеющая дуга”. Катодное падение потенциала (КПП) разряда при электролитном катоде составляет величину порядка сотен вольт, для дуг же это – единицы вольт. Близость механизмов эмиссии при разряде с электролитным катодом к таковым в условиях тлеющего разряда косвенно подтверждается высокими значениями КПП и характером наблюдаемых вольтамперных зависимостей [7–10].

Стационарные и квазистационарные разряды с электролитным катодом в литературе, как правило, классифицируют как тлеющие [6–10]. Для них характерны неравновесные механизмы переноса электрона через границу раздела катод/плазма – потенциальная и кинетическая ионно-электронная эмиссия. Потенциальная ионно-электронная эмиссия фактически является процессом экзоэргической нерезонансной перезарядки газового иона на поверхностной частице-эмиттере. Ее элементарный акт двухстадиен, и при сближении положительного газового иона с катодной поверхностью предполагает последовательное отделение от катода двух электронов. Освобождаемая при переносе первого электрона энергия

нейтрализации газового иона используется для перехода второго электрона с уровней материала катода в газ [3]. Отсюда вытекают два достаточно общих требования к потенциальной эмиссии электронов под воздействием положительных газовых ионов. Первое – стехиометрическое: возможность переноса двух электронов в одном акте. Второе – сопряженное с ним энергетическое условие: потенциал ионизации ПИ газовых ионов должен превышать сумму энергий отрыва от катода в газ первого и второго электронов (E_{I1} и E_{I2}) в одном акте сближения. Для металлов стехиометрическое условие всегда выполняется из-за наличия сквозной электронной проводимости обобществленных электронов, а сумма $E_{I1} + E_{I2}$ равна удвоенной работе выхода электрона в вакуум. В тлеющем разряде с водным катодом основные однозарядные газовые ионы – H_2O^+ (ПИ = 12.6 эВ) и H^+ (ПИ = 13.6 эВ), образование двухзарядных ионов маловероятно, а $E_{I1} + E_{I2}$ компонентов раствора, как правило, значительно превышает 14 эВ [4].

В растворе исключена сквозная электронная проводимость, т.е. растворенные эмиттеры электронов следует рассматривать как изолированные. Отсюда следует ограничение для растворенных одновалентных анионов: одновременный перенос двух электронов в одном акте исключен по стехиометрическим причинам. Для анионов с большей валентностью, как и для молекул растворителя, возможность потенциальной эмиссии, не будучи исключенной принципиально, ограничена лишь экзотической выборкой, удовлетворяющей условию $ПИ > E_{I1} + E_{I2}$ (например, если в акте потенциальной эмиссии принимает участие какой-либо двухзарядный газовый ион, или же примесный однозарядный ион гелия, ПИ = 24.6 эВ).

Процесс кинетической ионно-электронной эмиссии обусловлен тем фактом, что разряд, а точнее электрическое поле его катодного слоя, способно ускорять положительные газовые ионы в направлении катода. Этот вид эмиссии не имеет стехиометрических ограничений, но определяется кинетической энергией ускоренного иона.

Внутренняя и внешняя стадии эмиссии электронов при электролитном катоде

Доступные в литературе экспериментальные результаты исследования эмиссии электронов из растворов электролита, которые можно было бы использовать в качестве опорных данных для развития модели электронной эмиссии из водного раствора в газовый разряд, к сожалению, малочисленны и фрагментарны. Как довольно близкий аналог эмиссии электронов из раствора электролита в плазму разряда может рассматриваться фотоэмиссия из растворов в газ (пар растворителя). Согласно интерпретации фотоэмиссионных исследований Делахей [22] перенос отрицательного заряда через границу раствор-газ осуществляется избыточными электронами, делокализованными по молекулам растворителя – квазисвободными или "сухими" электронами, энергия которых превышает уровень дна зоны проводимости в растворе. Делахей рассматривает эмиссию электронов из раствора в газ как двухстадийный процесс. На первой стадии в результате высокоэнергетического воздействия в водном растворе образуются имеющие высокую подвижность квазисвободные электроны (стадия внутренней эмиссии при фотолизе компонентов раствора, которая по физической сущности близка к процессу рождения электрон-ионных пар за счет кинетической энергии ускоренных частиц). Эти электроны, замедляясь, термализуются и из делокализованного переходят в локализованное (сольватированное) состояние. Как делокализованные, так и локализованные электроны могут быть захвачены растворенным акцептором. На второй стадии те из электронов, которые обладали достаточной энергией, чтобы покинуть раствор, а также избегнули сольватации и захвата акцептором в процессе движения к границе раздела фаз, достигнув межфазной границы жидкость-газ, преодолевают ее (стадия внешней эмиссии в газ). Таким образом, локализованные состояния электрона (впрочем, как и захваченные акцептором) на второй стадии выключаются из процесса фотоэмиссии.

В вопросе о детальном механизме первой стадии – внутренней эмиссии электронов в системе газовый разряд – водный электролитный катод неясными остаются некоторые важ-

ные теоретические моменты [11]. Однако, на основе экспериментальных данных [8, 10 – 15] вопрос о факте генерации валентно-несвязанных электронов в приразрядном слое водного катода можно считать решенным. Как в системе стационарных разрядов с электролитным катодом, при пониженном и атмосферном давлении [8, 10, 12, 15], так и в системе с квази-стационарными анодными микроразрядами [13, 14], в растворе зарегистрированы гидратированные электроны с выходом по току (коэффициентом внутренней эмиссии) $y_e > 1$. Энергии ускоренных в разряде ионов, по всей видимости, может оказаться достаточно, чтобы образовать по механизму, подобному радиолизу, в приразрядной области раствора то число избыточных электронов, которое требуется для поддержания (квази)стационарного режима разряда [11, 19].

Вопрос о второй, внешней, стадии эмиссии электронов нельзя считать решенным ни в экспериментальном плане, ни в плане модельных представлений. В отличие от межфазной границы раствор-газ в фотоэмиссионной системе, приразрядный слой раствора в системе плазма разряда – электролитный катод нагрет до температуры порядка температуры кипения растворителя. При этом происходит непрерывное поступление паров растворителя в катодную область газового разряда со скоростью, соответствующей передаче тепла из прирастворной области разрядной плазмы в приразрядную область электролитного катода. В этих условиях существует возможность испарения приразрядного слоя растворителя вместе с распределенными в нем частицами [16 – 18], то есть возможность "испарительного" преодоления границы раздела жидкость-газ также и локализованными, сольватированными электронами, избежавшими захвата растворенным акцептором. Решению вопроса о наиболее вероятном механизме второй стадии – внешней эмиссии электронов из растворного катода в плазму разряда – и посвящена дальнейшая часть статьи.

Обратная связь в системе газовый разряд – электролитный катод

Рассмотрим схему процессов переноса, захвата и ионизации по обе стороны межфазной границы в системе газовый разряд – электролитный катод [15]:



Очевидно, это система с ярко выраженной обратной связью процессов ионизации в растворе и в катодной области газового разряда, которая со стороны раствора модулируется изменением потока электронов через межфазную границу.

Условие самостоятельности тлеющего разряда описывается неравенством [1]

$$\gamma [\exp(\alpha d)] - 1 > 1,$$

где γ – коэффициент ионно-электронной эмиссии; α – таунсендовский коэффициент размножения электронов в газе; d – толщина катодного слоя газового разряда. При этом

$$\gamma = \mathbf{j}_e / \mathbf{j}_+$$

Здесь \mathbf{j}_e – плотность тока электронной эмиссии; \mathbf{j}_+ – плотность тока положительных ионов, поступающих из плазмы разряда через межфазную границу в раствор электролита.

Пусть D – глубина, на которой ускоренные положительные ионы, внедряющиеся в электролит, сохраняют ионизирующую способность. Средняя скорость образования избыточных электронов в единице приразрядного объема глубиной D определяется плотностью ионного тока \mathbf{j}_+ и величиной "электрорадиационного" выхода электронов y_e в расчете на один ускоренный ион (F – число Фарадея):

$$W_{+e} = y_e \cdot \mathbf{j}_+ / FD.$$

Примем, что эффективный параметр глубины выхода электронов из раствора в плазму $L \leq D$. Соответственно, с учетом объемной скорости исчезновения (объемного стока) W_{dis} эмиссионно-способной формы валентно-несвязанных электронов (в том числе, за счет захвата растворенными акцепторами) плотность тока эмиссии электронов

$$\mathbf{j}_e = FL(W_{+e} - W_{\text{dis}}) = L \cdot y_e \cdot \mathbf{j}_+ / D - FL \cdot W_{\text{dis}}$$

и коэффициент ионно-электронной эмиссии

$$\gamma = \mathbf{j}_e / \mathbf{j}_+ = L \cdot y_e / D - FL \cdot W_{\text{dis}} / \mathbf{j}_+,$$

а условие самостоятельности тлеющего разряда с электролитным катодом выглядит как

$$(L \cdot y_e / D - FL \cdot W_{\text{dis}} / \mathbf{j}_+) [\exp(\alpha d) - 1] > 1.$$

Соотношение для плотности тока положительных ионов на электролитном катоде \mathbf{j}_e и скорости гибели электронов в растворе W_{dis} в явном виде выразится неравенством

$$\mathbf{j}_+ > \frac{FL \cdot W_{\text{dis}} [\exp(\alpha d) - 1]}{(L \cdot y_e / D) [\exp(\alpha d) - 1] - 1} \quad (1)$$

или, если коэффициент размножения электронов в газе $\exp(\alpha d) \gg 1$, выражение упрощается

$$\mathbf{j}_+ > FD \cdot W_{\text{dis}} / y_e. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что для формирования самостоятельного тлеющего разряда на электролитном катоде необходимо поддерживать катодную плотность тока разряда выше определенного уровня. При этом увеличение скорости гибели электронов в растворе W_{dis} или уменьшение выхода электронов y_e требует увеличения предельной плотности тока.

Таким образом, катодная плотность тока тлеющего разряда с электролитным катодом модулируется химическими процессами захвата, то есть временем жизни эмиссионно-способной формы электрона в растворе. Более того, повышение катодной плотности тока, как известно из теории тлеющего разряда [1], сопряжено с увеличением напряженности электрического поля в катодном слое, приводящим к возрастанию средней энергии ускоряемых в направлении катода положительных ионов:

$$\varepsilon_m \sim eE\lambda_+.$$

Здесь λ_+ – длина бесстолкновительного пробега ионов вдоль направления прикатодного поля напряженностью E . Как следствие, увеличение \mathbf{j}_+ может приводить к возрастанию вы-

хода электронов в растворе в расчете на один ускоренный ион (коэффициента внутренней эмиссии) y_e . Аналогом этого эффекта может служить повышение катодной плотности тока классического тлеющего разряда [20, 21], которое приводит к возрастанию коэффициента γ кинетической ионно-электронной эмиссии из твердого катода. Отсюда, в соответствии с соотношениями (1, 2), виден отрицательный (стабилизирующий) характер обратной связи процессов ионизации в растворе и в катодной области газового разряда с электролитным катодом.

Отклик параметров системы на концентрацию акцепторов электронов

Мы показали, что скорость химических процессов захвата (W_{dis}), то есть, фактически, время жизни эмиссионно-способной формы электрона в растворе определяет катодную плотность тока разряда, напряженность электрического поля в катодном слое и энергетику воздействия на раствор. На основе этого, исходя из отклика электрофизических параметров разряда и коэффициента внутренней эмиссии электронов на изменение концентрации акцепторов электронов, вводимых в состав электролитного катода, можно получить информацию о механизме второй стадии электронной эмиссии в системе плазма-раствор.

Упрощенно рассмотрим две разных возможности второй стадии эмиссии: поддержание разряда за счет сухих (делокализованных) электронов – при непосредственном преодолении межфазной границы и за счет гидратированных электронов – в ходе испарения вместе с приразрядным слоем электролита.

Оценим величину отклика на изменение концентрации акцепторов электронов. Если предположить, что поддержание разряда определяется эмиссией делокализованных электронов, то, в соответствии с моделью Делахея для эмиссии электронов из растворов в газовую фазу [4, 22], минимальное время жизни эмиссионно-способной формы в отсутствие введенных акцепторов определяется временем гидратации электронов $\tau_{\text{aq}} \sim 4 \times 10^{-13}$ с [23]. Соответственно, отношение плотности тока ионов в присутствии (индекс **S**) и в отсутствие акцептора S (индекс **0**) при прочих равных условиях

$$\mathbf{j}_{+S}/\mathbf{j}_{+0} \sim W_{\text{dis } S}/W_{\text{dis } 0} \sim \tau_{\text{aq}} (k_S[S] + \tau_{\text{aq}}^{-1}) = \tau_{\text{aq}} k_S[S] + 1,$$

а относительное изменение

$$\delta \mathbf{j}_+ = (\mathbf{j}_{+S} - \mathbf{j}_{+0})/\mathbf{j}_{+0} \sim \tau_{\text{aq}} k_S[S].$$

Учитывая, что константы скорости захвата сухих (делокализованных) электронов акцепторами имеют порядок величин $\sim 10^{11}$ л/моль·с [24], заметное в пределах экспериментальной ошибки (более 10%) относительное изменение электрофизических параметров можно наблюдать лишь при концентрациях акцепторов существенно выше 1 моль/л.

Далее, оценим величину отклика в случае определяющей роли гидратированных электронов. В этом случае минимальное время жизни эмиссионно-способной формы в отсутствие специально введенных акцепторов определяется временем захвата $\tau_{\text{OH}} \sim (k_{\text{OH}} \cdot C_{\text{лок}})^{-1}$ гидратированных электронов радикалами ОН (константа скорости захвата e_{aq} радикалом гидроксила $k_{\text{OH}} = 3 \times 10^{10}$ л/моль·с [23], максимальная локальная концентрация ОН в приразрядной области раствора $C_{\text{лок}} \sim 10^{-2}$ М [25, 26]), откуда $\tau_{\text{OH}} \sim 3 \times 10^{-9}$ с. Соответственно, относительное изменение плотности тока ионов в присутствии и в отсутствие акцептора S при прочих равных условиях

$$\delta \mathbf{j}_+ = (\mathbf{j}_{+S} - \mathbf{j}_{+0})/\mathbf{j}_{+0} \sim \tau_{\text{OH}} \cdot k_S[S] \quad (3)$$

Учитывая, что константы скорости захвата гидратированных электронов акцепторами обычно имеют порядок величин $\sim 10^9 \div 10^{10}$ л/моль·с [23], уже при концентрациях акцепто-

ров порядка 0.1 моль/л можно наблюдать заметное (от нескольких десятков до нескольких сотен процентов) относительное изменение электрофизических параметров.

Сравнение с экспериментом

В экспериментах исследовался стационарный и релаксирующий после отключения источника питания разряд между острием вольфрамового анода и поверхностью водного электролита при атмосферном давлении на открытом воздухе. Длина разрядного промежутка задавалась постоянной и составляла 0.7 ± 0.05 мм. Использовались водные растворы бинарных 1,1-валентных электролитов HCl, NH₄Cl и NH₄OH. Источник выпрямленного напряжения со стабилизацией по току был собран из регулирующего автотрансформатора, повышающего трансформатора и диодного моста с параллельной выравнивающей емкостью 100 мкФ на выходе. Разрядная ячейка подключалась к выходу источника через последовательный балластный резистор сопротивлением 2 кОм. Мягкая стабилизация по току обеспечивалась последовательным включением емкости 12 мкФ в первичную обмотку трансформатора, в результате чего формировалась падающая вольтамперная характеристика источника с напряжением холостого хода $U_{xx} = 2$ кВ и током короткого замыкания $I_{кз} = 180$ мА. Максимальный стабилизированный ток в рабочей цепи составлял 0.15 А. Средняя температура электролита поддерживалась при перемешивании в пределах $18 \div 22$ °С.

Поджиг разряда производили при U_{xx} источника питания путем сближения анода с поверхностью раствора с помощью микрометрического винта. Измеряли средний по времени диаметр катодного пятна, которое в данных условиях представляло собой равномерно светящийся круг на поверхности электролита. Интегральную плотность тока на катодном пятне разряда находили как частное от деления заданной силы тока на измеренную площадь пятна. Измерения производили с помощью микроскопа МБС-2 по встроенной в окуляр шкале, разбитой на 100 делений. Цена деления при двух использованных нами кратностях увеличения составляла 0.067 и 0.033 мм, соответственно. В исследованных диапазонах измеренная плотность тока на катодном пятне в стационарном режиме разряда составляла $2.5 \div 3$ А/см². Разброс экспериментальных значений достигал 20 %.

На рис. 1 приведены вольтамперные характеристики процесса зажигания и гашения разряда.

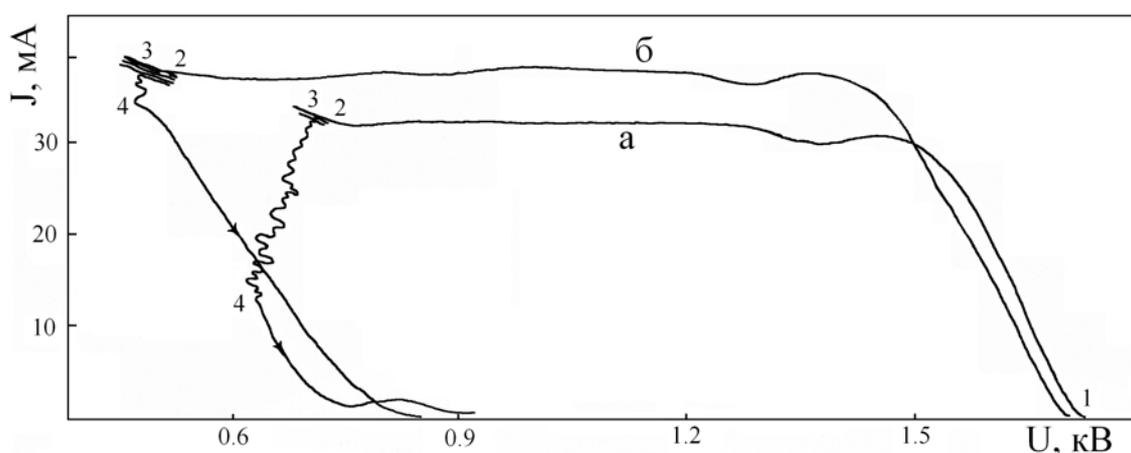


Рис. 1. Вольтамперные характеристики зажигания и гашения разряда над электролитом без добавки акцептора электрона (а) и с добавкой 0.1 моль/л H₂O₂ (б).

1–2 – зажигание разряда; 3 – стационарное горение и момент выключения; 3–4 – гашение разряда при выключенном источнике питания (разряжается емкость $C = 100$ мкФ); 4 – момент погасания разряда.

Опыты проводили при атмосферном давлении и длине разрядного промежутка 0,7 мм, используя в качестве электролита 0.05 М раствор NH_4OH . Из рисунка видно, что присутствие в растворе акцептора электронов H_2O_2 ($k_s = 1.3 \times 10^{10}$ л/моль·с [23]) приводит к погасанию разряда при более высоких токах (участок 4). Диаметр катодного пятна при этом практически не меняется, т. е. плотность тока погасания в катодном пятне в присутствии акцептора меняется приблизительно в 2.5 раза ($\delta j_+ \approx 1.5$). В то же время расчет в соответствии с формулой (3) дает значение $\delta j_+ \approx 3.9$, что, учитывая приближенность оценок, является неплохим совпадением.

Аналогичная картина регистрируется при добавлении в систему таких акцепторов электронов, как NH_4NO_3 , CCl_3COOH . Итак, при добавлении акцепторов электронов в электролит, служащий катодом по отношению к разрядному промежутку, газовый разряд гаснет при более высоких токах и плотностях тока в катодном пятне. Этот экспериментальный результат, с одной стороны, подтверждает выведенное нами соотношение (1), а с другой – является свидетельством в пользу выдвинутого предположения об участии в процессе самоподдержания разряда не сухих (делокализованных), а гидратированных электронов. Однако, даже в случае гидратированных электронов (энергия сольватации 1.78 эВ), согласно нашим оценкам для термоэлектронной (Ричардсон), полевой и термополевой (Фаулер – Нордгейм) внешней стадии эмиссии в условиях прикатодной напряженности электрического поля $4 \times 10^5 \div 10^6$ В/см [8, 9], достижимые плотности межфазного электронного тока на десятки порядков ниже ($< 10^{-54}$ А/см²), чем необходимо для самостоятельного разряда. Поэтому наиболее разумно считать, что вторая – внешняя – стадия электронной эмиссии происходит преимущественно за счет испарения в область газового разряда тонкого приразрядного слоя раствора, содержащего рожденные в первой стадии гидратированные электроны.

Оценим количественные параметры внешней стадии эмиссии электронов по испарительному механизму.

В нашем случае, поскольку стационарная концентрация гидратированных электронов $[e_{\text{aq}}]$ в приразрядном слое жидкости мала, т.е. $[e_{\text{aq}}] \ll [\text{H}_2\text{O}]$, фарадеевский выход (по току) испарительного переноса электронов в газ $y_p(e_{\text{aq}})$ определяется произведением стационарной мольной доли гидратированных электронов $x_e = [e_{\text{aq}}]/[\text{H}_2\text{O}]$ на фарадеевский выход испарения воды $y_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = F\Delta U/(\Delta H_{\text{vap}} + C_p\Delta T)$ [17, 18]. Здесь ΔH_{vap} и C_p – мольные теплоты испарения воды и теплоемкость, ΔT – разность температур в глубине раствора и на межфазной границе, ΔU – падение напряжения, определяющее при данном разрядном токе электрическую мощность на нагрев и испарение в плазму, F – число Фарадея. Полагая температуру жидкости вблизи границы раздела равной 100 °С, а в глубине раствора комнатной, имеем $(\Delta H_{\text{vap}} + C_p\Delta T)/F \approx 0.5$ В и фарадеевский выход испарения $y_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$ численно равен $2\Delta U$, где U выражено в вольтах. Отсюда для фарадеевского выхода испарительного переноса электронов в газ можно записать

$$y_p(e_{\text{aq}}) = 0.036[e_{\text{aq}}]\Delta U .$$

Здесь $[e_{\text{aq}}]$ выражено в моль/л. Считая, что основную долю межфазного тока составляет поток ускоренных положительных ионов из разряда [1], в качестве грубой оценки коэффициента γ ионно-электронной эмиссии (отношения плотности тока переносимых с испарением растворителя сольватированных электронов к плотности тока положительных ионов) можно принять, что $\gamma \approx y_p(e_{\text{aq}}) = 0.036[e_{\text{aq}}]\Delta U$.

Стационарная концентрация гидратированных электронов в приразрядном объеме раствора

$$[e_{\text{aq}}] = W_{+e} (k_{\text{OH}} C_{\text{лок}} + k_{\text{S}}[S])^{-1} = (y_e \cdot j_+ / FD) (k_{\text{OH}} C_{\text{лок}} + k_{\text{S}}[S])^{-1} .$$

Глубину D , на которой ускоренные положительные ионы, внедряющиеся в электролит, сохраняют ионизирующую способность, оценим следующим образом. Если допустить, что подавляющую часть тока положительных ионов определяют протоны [11, 15] со средней кинетической энергией 400 эВ [19], и пороговая энергия E_i ионизации жидкой воды составляет 76 ± 9 эВ [15], то в соответствии с данными [27] по пробегаем R протонов в жидкой воде, $D = R(400 \text{ эВ}) - R(E_i) \approx 20$ нм. Величину коэффициента внутренней электронной эмиссии электролитного катода (фарадеевского выхода гидратированных электронов в растворе) y_e разумно принять равной 3.3 в соответствии с данными [12], а плотность тока в катодном пятне – около 3 А/см^2 . При подстановке соответствующих численных значений имеем: $W_{+e} \approx 50 \text{ моль/см}^3 \cdot \text{с} = 5 \times 10^4 \text{ моль/см}^3 \cdot \text{с}$ и стационарная концентрация гидратированных электронов в приразрядном объеме $[e_{\text{aq}}] \approx 1.7 \times 10^{-4}$ и 3×10^{-5} моль/л без добавления акцептора и с добавлением 0.1 М пероксида водорода, соответственно.

Для оценки $y_p(e_{\text{aq}})$ параметр ΔU разумно принять равным приблизительно 400 В [18, 19]. Тогда коэффициент γ ионно-электронной эмиссии переносимых с испарением растворителя сольватированных электронов $\gamma \approx y_p(e_{\text{aq}}) = 0.036[e_{\text{aq}}] \Delta U = 14.4[e_{\text{aq}}]$. Без добавления акцептора $\gamma \approx 2.5 \times 10^{-3}$ и с добавлением 0.1 М перекиси водорода $\gamma \approx 4.3 \times 10^{-4}$, что вполне достаточно для поддержания самостоятельного тлеющего разряда на водном электролитном катоде (считается, что минимальная необходимая для самоподдержания разряда величина $\gamma \sim 10^{-5}$ [28]).

Вычисленные нами на основе выдвинутой модели испарительного межфазного переноса гидратированных электронов значения коэффициентов ионно-электронной эмиссии по порядку величины показывают удовлетворительное соответствие экспериментально измеренным величинам γ для разрядов с водным электролитным катодом различного состава ($\gamma = 10^{-3} \div 10^{-5}$), которые приведены в работе [29].

Заключение

На основе экспериментальных и литературных данных сформулирована и обоснована модель эмиссии электронов и самоподдержания тлеющего разряда в условиях водного электролитного катода. В соответствии с моделью эмиссия электронов включает две стадии. Первая, внутренняя, стадия эмиссии представляет собой рождение в приразрядном объеме валентно-несвязанных электронов в результате ионизации компонентов водного раствора ускоренными частицами, а также быструю последующую гидратацию электронов. Вторая, внешняя, стадия эмиссии происходит преимущественно за счет испарения в область газового разряда тонкого приразрядного слоя раствора, содержащего рожденные в первой стадии гидратированные электроны. Показано, что система тлеющий разряд – электролитный катод стабилизирована отрицательной обратной связью между процессами рождения-захвата электронов в растворе и процессами ионизации-ускорения ионов в газовой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-02-16617-а).

Литература

1. Райзер Ю.П. Основы физики газоразрядных процессов. Москва. Наука. 1980. 416 с.
2. Гуревич Ю.Д., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
3. Добрецов Л.Н, Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука. 1966. 564 с.
4. Von Burg K., Delahay P. Photoelectron emission spectroscopy of aqueous solutions // Chem.Phys Lett. 1981. Vol. 78, No. 2. pp. 287–290; *ibid*, 1981. V. 81, No. 2. pp. 250–254; *ibid*, 1982, Vol. 86, No. 5–6. pp. 528–532.

5. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовом разряде. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1982. 255 с.
6. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.: Огиз. 1947. 808 с.
7. Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Факторович А.А. Вольтамперные характеристики электрического разряда между металлическим и электролитным электродами // Электронная обработка материалов. 1972. № 3(45). С. 29 – 33.
8. Sternberg Z. // Gas discharges: Intern. Conf. 1970. London: Inst. Elec. Eng. 1970. pp. 68–71.
9. Поляков О.В. Плотность тока и перенос заряда на межфазной границе тлеющий разряд - электролитный катод//Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5, № 1. С. 102–105.
10. Hickling A. // Modern aspects of electrochemistry. Butterworth. London. 1971. 6. pp. 329–373.
11. Поляков О.В. Полуэмпирическая оценка сечений и эффективности образования геминальных пар в воде медленными протонами // Электронный журнал "ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ". 2001. 143. 1632 – 1641, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/143.pdf>.
12. Goodman J., Hickling A., Schofield B. The Yield of Hydrated Electrons in Glow-Discharge Electrolysis // J. Electroanal. Chem. 1973. Vol. 48, No. 2. pp. 319–323.
13. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск. Наука. 1991. 168 с.
14. Поляков О.В. Физико-химические процессы в водных растворах, инициируемые анодными микрозарядами. Автореф. дисс.... к.х.н. Кемерово. 1989. 17 с.
15. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выходы радикальных продуктов разложения воды при разрядах с электролитными электродами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 5. С. 367–372.
16. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Роль концентрации электролита при разложении воды и генерации электронов в условиях анодных микрозарядов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39, № 2. С. 140–142.
17. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Соотношение вкладов плазменно-пиролитических и жидкофазных реакций при действии анодных микрозарядов на водные растворы фенола // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38, № 2. С. 158–160.
18. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Анионный перенос отрицательного заряда из электролитного катода в газоразрядную плазму // Электронный журнал "ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ". 2004. 222. 2352 – 2361, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf>.
19. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Перенос энергии и заряда на межфазной границе газоразрядная плазма – электролитный катод // Материалы 4-го Международного симпозиума по теор. и прикл. плазмохимии "ИТАРП-2005". 2005. Иваново. Россия. Т. 1. С. 196–199.
20. Ward A.L. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 11, No. 9. pp. 2789–2794.
21. Карабаджак Г.Ф., Песков В.Д. // ЖТФ. 1984. Т. 54, № 7. С. 1357–1359.
22. Delahay P. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, No. 9. pp. 4188–4197.
23. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Т.2. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука. 1986. 440 с.
24. Aldrich G.E., Wolff R.K., Bronskill M.J. et al. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, No. 2. pp. 530–541.
25. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Исследование строения первичной реакционной зоны раствора в условиях воздействия анодных микрозарядов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, № 6. С. 749–757.
26. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выход разложения воды и пространственное распределение первичных радикалов в приразрядном объеме электролитного катода // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36, № 4. С. 315–319.
27. Попов В.И. Методы ЛПЭ-спектроскопии ионизирующих излучений. Москва. Атомиздат. 1978. 136 с.
28. Cheng T.C. // 7th International Conference Discharges and Appl. London. 1982. pp. 458–459.
29. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Титов В.А. Коэффициенты эмиссии электронов из растворов электролита // Материалы 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии "ИТАРП-2002". 2002. Плещ. Россия. Т. 1. С. 106–107.