

# Плазменно-электролитная обработка графитового электрода в подводном торцевом разряде

С. В. Силкин, В. И. Парфенюк

---

Исследовано воздействие подводного торцевого разряда на графитовый электрод. Установлено, что в результате плазменной обработки графитового электрода в подводном торцевом разряде наряду с грубодисперсными частицами образуются наноразмерные частицы углерода, обладающие отрицательным зарядом. Диспергированные частицы, в отличие от исходного углерода, находящегося в гексагональной форме, обладают ромбической сингонией. Аморфной фазы не обнаружено, что свидетельствует о глубокой перестройке структуры частиц в результате диспергирования электрода под действием подводного торцевого разряда. Накопление этих частиц в растворе электролита приводит к росту его электропроводности в условиях убыли сульфат-ионов.

**Ключевые слова:** подводный разряд, диспергирование, ультрадисперсные частицы.

---

The result of plasma electrolyte treatment of graphite electrodes in the underwater face discharge was shown. It was defined that under influence of the underwater face discharge both nanoscale and coarse-dispersion particles of carbon were formed. Dispersed particles in contrast to the original carbon in the form of a hexagonal, have a rhombic form. The amorphous phase does not observed evidencing about deep structure reconstruction of particles at dispersion under action of underwater face discharge. So accumulation of these particles into electrolyte solution leads to increase it conductivity taking notice decrease of sulfate ions.

**Keywords:** underwater discharge, deposition, nanoscale particles.

---

## Введение

В последнее десятилетие резко возрос интерес к газовым разрядам атмосферного давления, возбуждаемых непосредственно в жидкости или над ее поверхностью. Это обусловлено недостаточным пониманием физико-химических процессов, протекающих в этих разрядах с одной стороны, и открывшимися широкими возможностями их применения в различных прикладных областях — с другой [1]. Одним из направлений совмещения электрических разрядов с жидкостью является обработка поверхностей. В качестве обрабатываемой поверхности зачастую служит один из электродов плазмохимической ячейки [2]. Другим, не менее перспективным направлением, является получение в плазменно-растворной системе высокодисперсных частиц [3]. Изучение влияния подводного торцевого разряда на изменения поверхности обрабатываемого графитового электрода привело к обнаружению в растворе электролита наноразмерных частиц углерода.

Цель данной работы — исследование плазменной обработки графитового электрода в подводном торцевом разряде.

## Методика эксперимента

Подводный торцевой разряд возбуждали на постоянном токе в диапазоне 40 – 100 мА, соответствующий его “активному” режиму горения [4]. Рабочим электролитом служил 0,001 М раствор сульфата натрия. Объем электролита составлял 500 мл. В качестве электрода использовали графитовый стержень диаметром 6 мм марки ЭГ-20. Подробно конструкция плазмохимического реактора, для возбуждения подводного торцевого разряда описана в [5].

Эксперимент проводили в течение 1 ч при определенном значении тока в указанном диапазоне. По

его окончанию отбирали пробу электролита, содержащего взвешенные частицы, для анализа их размеров и электрокинетических характеристик на лазерном анализаторе “Malvern zetasizer nano ZS”. Структуру диспергированных частиц, находящихся в осадке, а также во взвешенном состоянии, изучали при помощи рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance. Съемку дифракционной картины проводили для частиц, диспергированных при токах разряда 40 – 100 мА. Разделение грубодисперсных частиц, выпавших в осадок и ультрадисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в объеме электролита, осуществляли фильтрованием через бумажный фильтр и выпариванием фильтрата досуха с дальнейшей многократной промывкой дистиллированной водой.

### Результаты и обсуждение

Ранее было показано [5, 6], что при горении подводного торцевого разряда на постоянном токе происходит диспергирование электрода, изучена кинетика этого процесса. Также было исследовано распределение по размерам диспергированных частиц, находящихся в осадке на дне реактора [5].

Анализ ультрадисперсных частиц, находящихся в электролите во взвешенном состоянии, проведенный с помощью лазерного анализатора характеристик наночастиц “Malvern zetasizer nano ZS” показал, что независимо от тока разряда размеры частиц находятся в диапазоне 40 – 180 нм при среднем размере 87 нм (рис. 1а). Ультрадисперсные частицы обладают отрицательным зарядом ( $\zeta = -42$  мВ) (рис. 1б).

Рентгенофазный анализ диспергированных частиц и исходного материала электрода показал существенное структурное отличие диспергированных частиц от кристаллической структуры исходного графита (рис. 2), представляющего собой углерод в гексагональной форме. Анализ дифрактограмм диспергированных частиц позволяет считать, что в результате диспергирования исходного графитового электрода образуются частицы ромбической сингонии, причем аморфной фазы не наблюдается. Такой структурой обладают как ультрадисперсные частицы, находящиеся в объемной фазе во взвешенном состоянии, так и более крупные частицы, выпавшие в осадок. Результаты идентификации дифракционных данных дают хорошее согласие с данными о структуре графита ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $C_{16}$ :  $a = 4,05$ ,  $b = 4,885$ ,  $c = 6,495$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  для диспергированных частиц, и данными о структуре гексагонального графита с параметрами элементарной ячейки:  $a = b = 2,46$ ,  $c = 6,708$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 120$  [7].

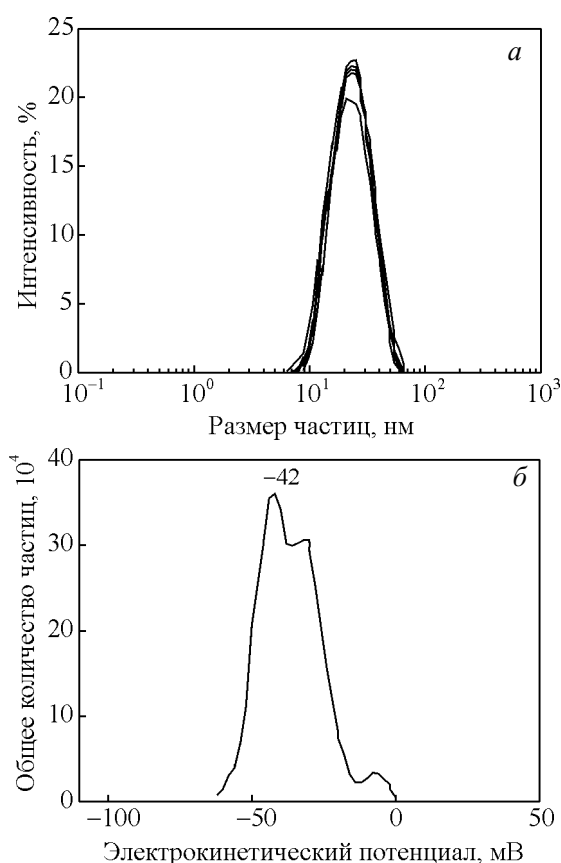


Рис. 1. Распределение ультрадисперсных частиц: а — по размерам, б — по электрокинетическому потенциалу.

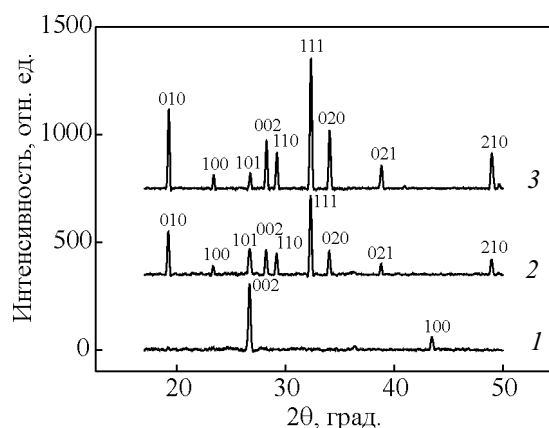


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — исходный графит; 2 — диспергированные частицы углерода, выпавшие в осадок; 3 — ультрадисперсные углеродные частицы, находящиеся в растворе во взвешенном состоянии.

Воздействие торцевого разряда, инициированного между электролитическим катодом и графитовым анодом, приводит к уменьшению исходной концентрации сульфат ионов, в то время как при токах разряда до 65 мА изменение концентрации ионов

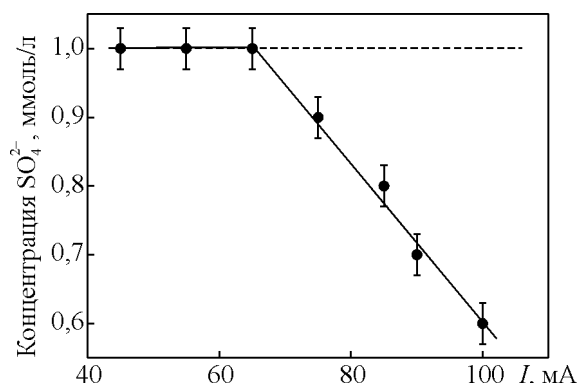
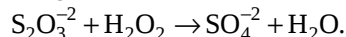
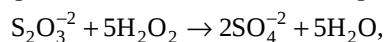
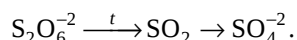


Рис. 3. Изменение концентрации сульфат-ионов после действия торцевого разряда с электролитическим катодом в течение 60 мин.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не происходит (рис. 3). Изменение концентрации сульфат-ионов, по всей видимости, имеет место вследствие совместного действия электрохимических процессов и процессов образования активных окислительных частиц в плазме. Тиосульфат- и сульфит-ионы, возникающие в ходе электрохимических процессов, обладают восстановительными свойствами и будут взаимодействовать с окислителями, образовавшимися в результате воздействия плазмы [8] на исследуемый раствор. Это должно приводить к окислению этих ионов до сульфат-ионов. При этом не должно происходить изменение концентрации сульфат-ионов после воздействия торцевого разряда:



Однако дитионат-ионы, образовавшиеся в результате электрохимических превращений, неустойчивы при нагревании и распадаются с выделением диоксида серы



При малых токах разряда электролит практически не нагревается, но при токах выше 65 мА происходит значительный нагрев электролита, что приводит к разложению дитионат-ионов, и, как следствие этого, уменьшение исходной концентрации сульфат-ионов в растворе. При изменении полярности электродов снижения концентрации сульфат-ионов в растворе не наблюдали.

Ранее было установлено, что при горении подводного торцевого разряда происходит возрастание электропроводности электролита, при его практически неизменном pH [8, 9]. Очевидно, рост электрической проводимости раствора, подвергнутого плазменной обработке, при условии убыли сульфат-ионов, обусловлен накоплением наночастиц графита, обладающих отрицательным зарядом.

## Вывод

Показано, что в результате плазменной обработки графитового электрода в подводном торцевом разряде наряду с грубодисперсными частицами образуются наночастицы углерода с размерами 40–180 нм, со средним размером 87 нм, обладающие отрицательным зарядом. Диспергированные частицы, в отличие от исходного углерода, находящегося в гексагональной форме, обладают ромбической сингонией. Аморфной фазы не обнаружено, что свидетельствует о глубокой перестройке структуры частиц в результате диспергирования электрода под действием подводного торцевого разряда. По-видимому, накопление этих частиц в растворе электролита приводит к росту его электропроводности в условиях убыли сульфат-ионов.

## Литература

1. Sunka P. Pulse electrical discharges in water and their applications. *Phys. Plasmas*, 2001, v. 8, p. 2587 – 2594.
2. Кашапов Р.Н. Плазменно-электролитная обработка поверхности металлов. *Физика и химия обработки материалов*, 2010, № 5, с. 50 – 56.
3. Taylor R., Coulombe S., Otanicar, T., Phelan P., Gunawan A., Lv W., Rosengarten G., Prasher R., Tyagi H. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *J. of Appl. Phys.*, 2013, v. 113, no. 1, p. 011301-01 – 011301-19.
4. Силкин С.В., Парфенюк В.И. Сравнительная характеристика горения подводного разряда типа торцевого на переменном и пульсирующем токах. *Электронная обработка материалов*, 2013, т. 49, № 1, с. 86 – 89.
5. Силкин С.В. Кинетика распыления графитового анода в подводном торцевом разряде. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол.*, 2013, т. 56, № 1, с. 59 – 62.
6. Силкин С.В., Максимов А.И. Оценка кинетики диспергирования графитового электрода в подводном торцевом разряде. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол.*, 2013, т. 56, № 3, с. 99 – 101.
7. José Fayos. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *J. Solid State Chemistry*, 1999, v. 148, p. 278 – 285.
8. Bruce R Locke, Kai-Yuan Shih. Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, v. 20, p. 1 – 15.
9. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH. *Электронная обработка материалов*, 2004, т. 40, № 5, с. 37 – 40.

Статья поступила в редакцию 11.12.2013 г.

**Силкин Сергей Владимирович** — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Ивановской государственной сельскохозяйственной академии имени академика Д.К. Беляева” (г. Иваново), кандидат химических наук, старший преподаватель, специалист в области плазмохимии в плазменно-растворных системах. E-mail: SSV-bunker@rambler.ru.

**Парфенюк Владимир Иванович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физической химии и электрохимии растворов. E-mail: VIP@isc-ras.ru.