

# ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ТЕРМОЭМИССИОННОЙ ПЛАЗМЕ

*В. И. Вишняков\*, Г. С. Драган, А. В. Флорко*

*Одесский национальный университет им. Мечникова  
65082, Одесса, Украина*

Поступила в редакцию 12 апреля 2007 г.

Представлены результаты измерения зарядов частиц оксида магния, образованных в окрестности горящего в атмосфере воздуха блока металлического магния. Обнаружено, что в термоэмиссионной плазме продуктов сгорания наряду с положительно заряженными частицами оксида магния имеются частицы с отрицательными зарядами. Показано, что в рамках модели нейтрализованных зарядов в термоэмиссионной плазме существует возможность приобретения частицами оксида разноименных зарядов. Результаты расчетов согласуются с данными эксперимента.

PACS: 52.27.-h, 52.27.Lw

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сжигание диспергированных металлов в воздушно-кислородной среде является перспективным методом получения высокочистых нанопорошков для использования в технологических процессах. Факел продуктов сгорания металлической частицы или газодисперсной смеси представляет собой низкотемпературную плазму с конденсированной дисперсной фазой [1–3]. Температура такой плазмы обычно составляет 1500–3500 К, причем система считается изотермической. Если топливо не содержит специально введенных присадок щелочных металлов, то концентрация ионов в плазме пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией электронов, которые образуются в результате термоэлектронной эмиссии с поверхности частиц. Такая плазма называется термоэмиссионной плазмой и состоит только из заряженных частиц и электронов [4, 5].

Конденсированные частицы в термоэмиссионной плазме продуктов сгорания обычно имеют довольно широкое распределение по размерам, а зачастую и разный химический состав. Это оказывает влияние на величину заряда частиц и на свойства плазмы в целом, а также на процессы зародышеобразования и роста частиц. Поэтому настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию

зарядового состояния частиц оксида магния в термоэмиссионной плазме продуктов сгорания блока металлического магния.

## 2. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Изучение термоэмиссионной плазмы началось после обнаружения аномально высокой проводимости сажистых пламен [6, 7]. Это стимулировало теоретические исследования механизмов повышения электропроводности в запыленных пламенах [8–12]. В этих работах приобретение заряда частицами уподоблялось многократной ионизации и предпринималась попытка определения константы равновесия этого процесса.

Экспериментальные исследования пламен углеводородных жидких топлив показали повышение концентрации электронов в плазме при введении частиц оксида магния [13]. Причем это повышение оказалось в несколько раз больше, чем предсказанное указанными выше теоретическими моделями.

Современные модели термоэмиссионной плазмы используют самые разные приближения: от системы равномерно распределенных пылевых частиц в электронном газе [14, 15] до одночастичного приближения Вигнера–Зейтца [16, 17] и даже взаимодействия заряженных плоскостей [18]. При всем многообразии подходов к проблеме ни одна из указанных

\*E-mail: pipeaes@te.net.ua

моделей не может описать приведенные в настоящей работе экспериментальные данные, а именно, появление в термоэмиссионной плазме отрицательно заряженных частиц. Собственно системы, состоящие из электронов и однородных частиц, которые могут быть заряжены положительно и отрицательно, были рассмотрены ранее [1, 2, 12]. Однако эти исследования не объясняют механизма образования значительного количества отрицательно заряженных частиц в термоэмиссионной плазме, которая не содержит иных свободных электронов, кроме эмитированных самими частицами.

Возможность формирования как положительных, так и отрицательных пылевых частиц в термоэмиссионной плазме наиболее наглядно описана в модели нейтрализованных зарядов, приведенной в работе [19]. Суть модели нейтрализованных зарядов заключается в предположении, что основная часть электронов в объеме термоэмиссионной плазмы распределена равномерно с некоторой невозмущенной концентрацией  $n_0$ . Только в тонком слое у поверхности пылевых частиц происходит отклонение концентрации электронов от невозмущенного значения. В состоянии равновесия между пылевой частицей и электронным газом концентрация электронов непосредственно у поверхности пылевой частицы постоянна и определяется формулой Ричардсона [2]

$$n_{es} = \nu_e \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1)$$

где

$$\nu_e = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

— эффективная плотность состояний электронов,  $W$  — работа выхода электрона с поверхности пылевой частицы.

Соотношение между поверхностной концентрацией электронов и невозмущенной концентрацией определяет высоту потенциального барьера  $V_b$  на границе электронный газ–пылевая частица,

$$V_b = kT \ln \frac{n_{es}}{n_0}, \quad (2)$$

который обеспечивает равенство между потоком термоэлектронной эмиссии с поверхности частицы и обратным потоком, обусловленным тепловым движением электронов.

В общем случае конденсированные частицы имеют различные размеры и состав. Поэтому нейтральность заряда системы описывается уравнением

$$\sum_j Z_j N_j = \bar{n}_e, \quad (3)$$

где  $Z_j$  — зарядовое число частиц сорта  $j$  с концентрацией  $N_j$ ;  $\bar{n}_e$  — средняя концентрация электронов, которая связана с невозмущенной концентрацией соотношением  $\bar{n}_e = n_0 \exp(3/2) \approx 5n_0$  [19].

Таким образом, совокупный заряд частиц определяет невозмущенную концентрацию  $n_0$ . В то же время поверхностная концентрация  $n_{es}$  определяется только работой выхода электрона и температурой. Следовательно, если работа выхода электрона с поверхности частицы равна некоторому значению  $W_0$ , такому что поверхностная концентрация (1) равна невозмущенной концентрации  $n_0$ , то потенциальный барьер у поверхности такой частицы отсутствует, хотя заряд не равен нулю. Поэтому пылевые частицы с работой выхода электрона  $W_0$  и электронный газ с концентрацией  $n_0$  создают нейтрализованный фон для других частиц, подобно модели однокомпонентной плазмы [20, 21]. Понятно, что частицы с работой выхода  $W_0$  могут вовсе отсутствовать в плазме. Этот параметр необходим для удобства описания как некоторая точка отсчета. Если работа выхода электрона с поверхности реально существующей частицы  $W < W_0$ , потенциальный барьер положителен:  $V_b > 0$ . Но если работа выхода  $W > W_0$ , то потенциальный барьер отрицателен:  $V_b < 0$ , так как в этом случае концентрация равномерно распределенных в пространстве электронов больше концентрации, необходимой для уравнивания потока термоэлектронной эмиссии.

Таким образом, модель нейтрализованных зарядов допускает существование как положительных, так и отрицательных потенциальных барьеров у поверхности конденсированных частиц, а при больших значениях работы выхода возможно существование и отрицательно заряженных частиц.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментального исследования зарядового состояния частиц оксида магния в термоэмиссионной дымовой плазме использовался факел металлического блока магния размером 2–3 мм, который сжигался в воздухе. Магний подвешивался на тугоплавкую металлическую иглу и воспламенялся спиртовой горелкой. Горение магния происходит в парофазном режиме: металлический блок расплавляется и разогревается до температуры кипения, при этом интенсивно испаряется металл, который на некотором расстоянии от поверхности капли реагирует с кислородом воздуха, образуя зону химического реагирования сферической формы.

По обе стороны зоны реагирования происходит конденсация оксида магния из-за градиентов температуры и концентрации. В окрестности зоны реагирования происходит также рост частиц оксида и их агломерация. Таким образом, можно полагать, что на некотором расстоянии от поверхности металлической капли химические реакции и другие неравновесные процессы типа конденсации завершаются, температуры газовой фазы и частиц выравниваются. Поэтому при отсутствии атомов легкоионизируемой примеси в газовой фазе плазму можно рассматривать как равновесную термоэмиссионную плазму.

Дисперсный анализ частиц оксида магния проводился путем отбора пробы продуктов сгорания на специальную подложку и анализа ее микрофотографии, полученной при помощи электронного микроскопа. Было установлено, что конденсированная фаза имеет две фракции со средними размерами частиц  $a_1 = 0.05$  мкм и  $a_2 = 0.3$  мкм.

Температура  $T_d$  конденсированной фазы в зоне горения, где она достигает максимального значения, определялась полицветовым методом на основе формулы Вина для спектральной светимости  $\Gamma_\lambda$ . Для этого строился график зависимости  $\ln(\Gamma_\lambda \lambda^5)$  от  $1/\lambda$ . В области длин волн, где график представляет собой прямую линию, источник измерения считался серым, что позволило по тангенсу угла наклона прямой определить истинную температуру  $T_d = 2650 \pm 50$  К.

Для определения концентрации конденсированных частиц оксида магния применялся метод рассеяния излучения, суть которого заключается в том, что экспериментально определялась протяженность излучающих зон из радиального распределения световых потоков, выраженных в абсолютных единицах и обработанных с помощью абелевских преобразований. Абсолютные значения спектральной светимости определялись методом сравнения световых потоков с использованием в качестве эталонного источника ленточной вольфрамовой лампы типа СИ 10-300. Исследования проводились в спектральном интервале 400–1100 нм. Эксперименты показали, что концентрация мелкой фракции частиц равна  $N_{d1} = (3 \pm 1) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , а более крупной —  $N_{d2} = (2 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ .

Рассмотрим методику оценки величины и знака заряда частиц оксида магния в дымовой плазме. Металлический блок магния помещался в электрическое поле плоского конденсатора, образованного двумя параллельными пластинами на расстоянии, превышающем габариты факела, и поджигался. При установлении стабильного горения магния

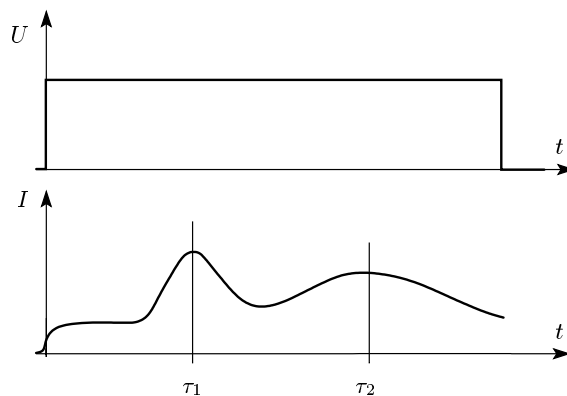


Рис. 1. Эпюры напряжения  $U$  и тока  $I$

на пластины подавался импульс напряжения прямоугольной формы с амплитудой 1.5–2.5 кВ. В процессе эксперимента регистрировался ток в цепи конденсатора, который при отсутствии горячей частицы магния также имел прямоугольную форму. Очевидно, что электрическое поле конденсатора инициирует движение заряженных частиц к поверхности пластин. При этом ток проводимости через дымовую плазму не протекает, так как плазма не контактирует с пластинами. Отсюда следует, что возникающие всплески тока в цепи конденсатора обусловлены переносом заряда конденсированными частицами.

Как видно из временной зависимости тока (рис. 1), имеются два всплеска тока, смещенные во времени. Это можно объяснить тем, что частицы разных знаков заряда имеют разные подвижности, которые определяются массами частиц. Интегралы токовой зависимости первого и второго всплесков определяют величину зарядов, переносимых частицами. Было установлено, что частицы мелкодисперсной фракции осаждались на пластине с отрицательным потенциалом, а более крупная фракция частиц — на пластине с положительным потенциалом. Таким образом, сделан вывод о том, что более мелкие частицы имеют положительные заряды, а частицы оксида магния больших размеров заряжены отрицательно.

По характеру распределения частиц оксида на поверхности пластин определялись области пространства факела, в которых они формировались. Анализ показал, что более мелкие частицы оксида образуются вблизи зоны химического реагирования, а более крупные частицы — вдали от зоны реагирования, т. е. при более низких температурах.

Сопоставляя перенесенный заряд с массой частиц, осевших на пластине конденсатора, и результа-

тами дисперсного анализа, получим среднее зарядовое число конденсированных частиц. Оказалось, что мелкие частицы имеют средний заряд  $Z_1 = 30 \pm 10$  (в единицах заряда электрона), а более крупные —  $Z_2 = -(900 \pm 200)$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что мелкие и крупные частицы оксида магния в термоэмиссионной дымовой плазме имеют электрические заряды противоположных знаков.

#### 4. РАСЧЕТ ЗАРЯДОВ ЧАСТИЦ

Исследованная экспериментально система может быть рассмотрена в зоне конденсации продуктов сгорания как термоэмиссионная плазма, так как ее температура недостаточна для заметной ионизации атомов атмосферы. Можно считать, что система состоит из конденсированных частиц и эмитированных ими электронов. Согласно модели нейтрализованных зарядов [19] для определения зарядовых чисел частиц, составляющих  $n$  фракций в термоэмиссионной плазме, необходимо решить систему из  $n + 1$  уравнений, где замыкающим является уравнение электронейтральности системы. В данном случае зарядовые числа конденсированных частиц определяются выражениями

$$Z_j = n_0(V_W - V_j) \pm \frac{\sqrt{2}a_j kT}{e^2} \sqrt{\frac{n_{sj}}{n_0} - \ln \frac{n_{sj}}{n_0} - 1}, \quad (4)$$

где  $V_W = (N_{d1} + N_{d2})^{-1}$  — объем ячейки Вигнера-Зейтца,  $V_j$  — объем частицы,  $n_{sj}$  определяется выражением (1),  $j = 1, 2$ .

При этом условие электронейтральности системы выражается следующим соотношением:

$$Z_1 N_{d1} + Z_2 N_{d2} = 5n_0. \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) позволяют вычислить невозмущенную концентрацию. Для приведенных экспериментальных данных при работе выхода электрона  $W = 3.9$  эВ, получим значение  $n_0 = 3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Соответственно, заряд мелкодисперсной фракции равен  $Z_1 = 33$ , что совпадает с измеренным значением.

В эксперименте зарегистрированы крупнодисперсные отрицательно заряженные частицы, образующиеся на периферии факела, в области более низких значений температуры. Вероятно, более низкая температура частиц крупнодисперсной фракции сказывается на их эмиссионных свойствах. Так как концентрация мелкодисперсной фракции гораздо выше концентрации крупных частиц, именно она

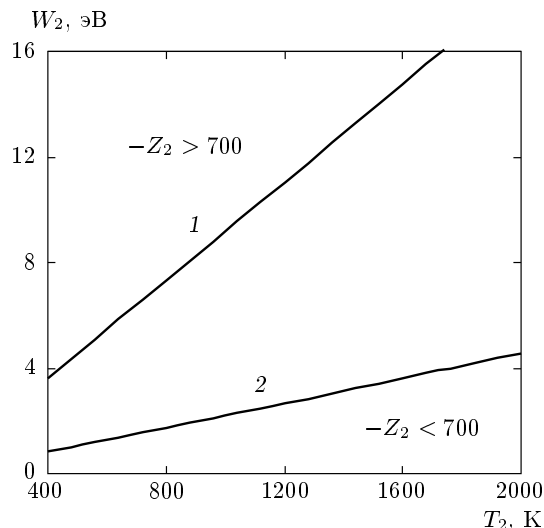


Рис. 2. Области значений температуры и работы выхода крупной частицы, соответствующие заряду  $Z_2 = -700$ :  $a_2 = 0.3$  (1), 1 (2) мкм

определяет невозмущенную концентрацию и нейтрализованный фон. Поток термоэлектронной эмиссии с поверхности крупной частицы оказывается меньше, чем поток на поверхность нейтральной крупной частицы, обусловленный тепловым движением электронов плазмы. Следовательно, для уравнивания этих потоков должен возникнуть отрицательный барьер у поверхности крупной частицы, уменьшающий поток электронов на нее.

На периферии факела, вдали от зоны реакции существенно выше концентрация молекул кислорода в окружающей среде, что может привести к адсорбции кислорода на оксиде магния. Этот эффект, как показано в работе [22], приводит к увеличению работы выхода электрона с поверхности частицы.

Таким образом, при вычислении заряда крупных частиц следует учитывать оба фактора, приводящие к уменьшению термоэлектронной эмиссии, — снижение температуры и увеличение работы выхода. К сожалению, отсутствие точных значений этих параметров не позволяет провести точный расчет. Поэтому определим область значений  $T_2$  и  $W_2$ , при которых рассчитанный заряд частиц попадает в допустимый интервал измеренных значений зарядов крупных частиц. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Аналитически эту зависимость можно представить в виде

$$W_2 \approx kT_2 \left[ \ln \frac{\nu_e(T_2)}{n_0} + \frac{-Z_2}{4\pi r_D^2 a_2 n_0} \right],$$

где  $r_D = \sqrt{kT/4\pi e^2 n_0}$  — длина экранирования.

Отсюда видно, что существенную роль играет размер частиц — с увеличением размера  $W_2(T_2)$  уменьшается. Этот факт отражен на рис. 2. Как следует из графика, для частиц радиусом 1 мкм область зарядов, соответствующих измеренному значению, приходится на гораздо меньшие значения работы выхода.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что в термоэмиссионной плазме, полученной в результате сторания блока магния, формируются разноименно заряженные конденсированные частицы.

В рассмотренном случае одна из фракций частиц, заряжаясь положительно за счет своих эмиссионных свойств, определяет концентрацию электронного газа в плазме. Свободные электроны за счет теплового движения сталкиваются с пылевыми частицами, причем этот поток электронов на поверхность частицы должен находиться в равновесии с потоком термоэлектронной эмиссии, что обеспечивается приобретением частицей заряда и формированием потенциального барьера на границе электронный газ — конденсированная частица.

Частицы крупной фракции не обеспечивают достаточный поток термоэлектронной эмиссии, и поэтому заряжаются отрицательно. Можно предположить, что существует, по крайней мере, две причины снижения эмиссионных свойств конденсированных частиц. Первой является охлаждение крупных частиц на периферийных участках факела. Вторая причина, видимо, связана с увеличением работы выхода электрона при адсорбции на поверхности частиц молекул кислорода [22]. Возможны иные причины, связанные как с изменением химического состава самих частиц, так и с модификацией их поверхности. Точный ответ на этот вопрос дадут только дальнейшие исследования.

В любом случае существование в термоэмиссионной плазме разноименно заряженных пылевых частиц находит свое объяснение в модели нейтрализованных зарядов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, в сб. *Химия плазмы*, под ред. Б. М. Смирнова, Энергоатомиздат, Москва (1984), т. 11, с. 130.
2. I. T. Yakubov and A. G. Khrapak, *Sov. Technol. Rev. B* **2**, 269 (1989).
3. В. И. Вишняков, Г. С. Драган, С. В. Маргашук, в сб. *Химия плазмы*, под ред. Б. М. Смирнова, Энергоатомиздат, Москва (1990), т. 16, с. 98.
4. M. S. Sodha and S. Gudha, in *Advances in Plasma Physics*, ed. by A. Simon and W. B. Thompson, Wiley, New York (1971), Vol. 4, p. 219.
5. В. Е. Форттов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак, В. И. Молотков, О. Ф. Петров, *УФН* **174**, 495 (2004).
6. T. M. Sagden and B. A. Thrush, *Nature* **168**, 703 (1951).
7. K. E. Shuler and J. Weber, *J. Chem. Phys.* **22**, 191 (1954).
8. В. И. Твердохлебов, *ДАН СССР* **103**, 1049 (1955).
9. H. Einbinder, *J. Chem. Phys.* **26**, 948 (1957).
10. F. T. Smith, *J. Chem. Phys.* **28**, 746 (1958).
11. А. А. Аршинов, А. К. Мусин, *ДАН СССР* **118**, 461 (1958).
12. А. А. Аршинов, А. К. Мусин, *ДАН СССР* **120**, 747 (1958).
13. Г. С. Драган, в сб. *Физика аэродисперсных систем*, Вища школа, Киев–Одесса (1982), вып. 21, с. 74.
14. A. A. Mamun and P. K. Shukla, *Phys. Scripta* **63**, 404 (2001).
15. M. S. Benilov and P. K. Shukla, *Phys. Rev. E* **63**, 016410 (2001).
16. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, *ТВТ* **22**, 833 (1984).
17. В. Е. Форттов, И. Т. Якубов, *Неидеальная плазма*, Энергоатомиздат, Москва (1994).
18. С. И. Яковленко, *Письма в ЖТФ* **26**, 47 (2000).
19. V. I. Vishnyakov and G. S. Dragan, *Phys. Rev. E* **74**, 035404 (2006).
20. E. L. Pollock and J. P. Hansen, *Phys. Rev. A* **8**, 3110 (1973).
21. Setsuo Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
22. С. Ю. Давыдов, В. А. Мошников, А. А. Федотов, *Письма в ЖТФ* **30**(17), 39 (2004).