

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*На правах рукописи*

**Батукаев Тимур Саидэмиевич**

**Физико-химические характеристики микроволнового  
разряда в жидких диэлектриках**

1.3.9. Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена в лаборатории "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов" (№ 14) учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (ИНХС РАН)

**Научный руководитель** – *Лебедев Юрий Анатольевич,*  
*д.ф.-м.н., старший научный сотрудник*

**Официальные оппоненты** – *Двинин Сергей Александрович,*  
*д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры*  
*физической электроники, физический*  
*факультет Московского государственного*  
*университета имени М.В. Ломоносова*

*Шавелкина Марина Борисовна,*  
*д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник*  
*лаборатории №2.3- плазмы, Федеральное*  
*государственное бюджетное учреждение*  
*науки Объединённый институт высоких*  
*температур РАН*

*Казиев Андрей Викторович,*  
*к.ф.-м.н., доцент кафедры физики плазмы,*  
*федеральное государственное*  
*автономное образовательное учреждение*  
*высшего образования Национальный*  
*исследовательский ядерный университет*  
*«МИФИ»*

Защита диссертации состоится « 6 » марта 2025 г. в \_\_\_-\_\_ на заседании диссертационного совета МГУ.013.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, Физический факультет МГУ, ауд. \_\_\_\_.

E-mail: igorkartashov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3304>

Автореферат разослан «     » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.ф.-м.н.

  
И.Н.Карташов

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Низкотемпературная газоразрядная плазма широко используется для решения различных научных и прикладных проблем. Она применяется в микроэлектронике, газоразрядных источниках света, аналитической химии, для решения экологических проблем, в медицине и т.д. [1-5]. Одним из приоритетных направлений в изучении физики газоразрядной низкотемпературной плазмы являются разряды в жидкости. Это объясняется как возможными перспективными применениями таких разрядов в решении экологических задач, так и использованием их для получения различных газофазных и твердых продуктов.

Микроволновый разряд в жидкости создается в газовом пузыре внутри жидкости, и за счет градиента температур пузыря с плазмой и окружающей жидкости, обеспечивается высокая скорость поступления молекул жидкости в мини-реактор, каковым является пузырь с плазмой. В результате интенсивного потока молекул из жидкости в пузырь с плазмой, в пузыре возникают высокие концентрации активных частиц (атомов, радикалов, заряженных частиц). Поэтому эффективность физико-химических процессов в ней оказывается большой. Соответственно велики и скорости образования продуктов. Нужно отметить и инициирование этими частицами физико-химических процессов в жидкости, что приводит, например, к очистке ее от загрязнений. Кроме того, такая плазма является крайне интересным объектом для исследования, поскольку является неравновесной, гетерогенной, с большими пространственными градиентами различных параметров, как правило, нестационарной, существующей в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей ее жидкой средой. В последние 20 лет работы по микроволновым разрядам в жидкостях интенсифицировались.

До последнего времени исследовалась возможность применения микроволновых разрядов в жидкости для решения задач в области очистки воды [6-13]. Разрядам в *n*-додекане посвящены работы [14-17], в бензоле, коммерческих пищевых маслах, машинном масле, отходах пищевых и машинных масел [15], кремнийорганическом масле [16], спирте [18, 19], *n*-гептане [20, 21], технических маслах и продукте гидроконверсии [22]. Эти исследования показали перспективность микроволновых разрядов в жидкостях для решения экологических задач, поскольку основным продуктом таких процессов является водород. При этом остаются нерешённые вопросы, касающиеся физики этих разрядов, что ограничивает их применение в прикладных задачах. Это сдерживает определение перспектив и направлений

использования микроволновых разрядов в жидкостях для решения прикладных задач.

Таким образом, необходимо провести углублённые исследования, направленные на описание физической картины возникновения микроволнового разряда в жидкостях, особенно на начальных стадиях. Важно также определить параметры плазменного пузыря и влияние дополнительных газов на характеристики разряда. Одновременно следует уделить внимание энергоэффективности процесса получения водорода, особенно для жидких диэлектриков. Решение этих задач позволит значительно расширить области применения микроволновых разрядов и повысить их технологическую значимость.

#### **Объекты исследования.**

Микроволновый разряд в жидких диэлектриках («Нефрас С2 80/120», водные растворы этанола и вода) при атмосферном давлении. Микроволновый разряд в жидких диэлектриках при атмосферном давлении с барботажем различных газов (аргон, гелий, смесь углекислого газа и аргона, метан).

#### **Предмет исследования.**

Состав газофазных продуктов разряда, оптические и акустические характеристики: осциллограммы интегрального излучения разряда (сигнал фотодиода), разрешенные во времени эмиссионные спектры разряда, результаты визуализации разряда для исследования динамики разряда (высокоскоростные фоторегистраторы), осциллограммы звуковых колебаний (сигнал с микрофона) микроволнового разряда в жидком диэлектрике при атмосферном давлении, в том числе и с использованием барботажа.

#### **Цели диссертационной работы:**

Провести экспериментальное исследование микроволнового разряда в жидкости с временным разрешением различными оптическими и акустическими методами. На основании полученных результатов построить физическую картину процессов в разряде. Провести исследование газофазных продуктов разряда для различных жидкостей и барботируемых газов, с целью определения возможности применения микроволновых разрядов в жидкостях для решения прикладных задач.

Для достижения этих целей были поставлены следующие **задачи исследования:**

1. Экспериментально исследовать различными оптическими методами с временным разрешением начальные стадии микроволнового разряда в жидком углеводороде при атмосферном давлении, в том числе и с использованием барботажа аргона.

2. Исследовать влияние формы центрального электрода (антенна) на особенности существования микроволнового разряда в жидком углеводороде, с использованием Шлирен метода и теневой фотографии.
3. Исследовать акустические колебания в реакторе и их влияние на пузырек с продуктами плазмохимических реакций.
4. Исследовать влияние дополнительных газов на физико-химические характеристики разряда в Нефрасе С2 80/120.
5. Исследовать возможность разложения углекислого газа с одновременным получением водорода в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем смеси углекислого газа и аргона.
6. Исследовать влияние падающей мощности и потока барботируемого газа на образование продуктов в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 при атмосферном давлении.
7. Исследовать возможность получения водорода в микроволновом разряде в водном растворе этанола при атмосферном давлении.
8. Исследовать возможность получения водорода в микроволновом разряде в воде с барботажем метана при атмосферном давлении.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые показано, что разряд представляет собой последовательность импульсов. Длительность каждого импульса определяется временем с момента появления пузырька с плазмой до момента его отрыва от кончика антенны. Каждый разряд сопровождается ударной волной.
2. Впервые показано, что ударная волна, возникающая на конце антенны, возбуждает затухающие звуковые колебания в объеме реактора над поверхностью жидкости. Частоты колебаний соответствуют частотам собственных резонансных колебаний газового столба в реакторе. Ударная волна, отраженная от поверхности жидкости, вызывает колебания газового пузыря, создаваемого разрядом в жидкости и его движение к основанию антенны.
3. Впервые показано, что образующиеся углеродсодержащие частицы в плазме под действием отраженной ударной волны осаждаются на дно реактора, в месте входа антенны в реактор. Следствием этого является нагрев и испарение жидкости у основания антенны и затруднение образования разряда на конце антенны.
4. Впервые показано, что электронный удар в плазменных процессах на коротких временах играет определяющую роль в инициировании физико-химических процессов.

5. Впервые показано принципиальное отличие от разрядов в газах: параметры плазмы в единичном разряде практически не зависят от мощности, но количество единичных разрядов прямопропорционально мощности.
6. Впервые определены температуры разряда в Нефрасе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами. Определено изменение температур разряда, установлено что после момента зажигания вращательная и колебательные температуры электронно-возбужденных состояний частиц стремятся к одному значению, плазма становится более равновесной.
7. Впервые определены зависимости скоростей образования продуктов газовой фазы от падающей мощности и потока барботируемого газа для разряда в Нефрасе С2 80/120, при атмосферном давлении.
8. Впервые показаны зависимости степени разложения углекислого газа и скоростей образования продуктов в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем смеси углекислого газа и аргона, при атмосферном давлении.
9. Впервые показаны зависимости скоростей образования продуктов в разряде в водном растворе этанола от падающей мощности и концентрации этанола в растворе, при атмосферном давлении.
10. Впервые показаны зависимости скоростей образования продуктов в разряде в воде с барботажем метана, при атмосферном давлении.

#### **Теоретическая значимость работы.**

Впервые описан микроволновый разряд в жидкости на начальной стадии. Впервые экспериментально показано влияние ударной волны на пузырек с продуктами плазмохимических реакций. Впервые определены зависимости скоростей образования продуктов газовой фазы в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами, в разряде в водном растворе этанола и в воде с барботажем метана, при атмосферном давлении.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Впервые экспериментально получена картина физических процессов на начальной стадии микроволнового разряда в жидкости.
2. Показана возможность применения микроволнового разряда для получения водорода на примере различных типов жидкостей и барботируемых газов.
3. Впервые получены температуры и динамика изменения температур частиц в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем, при атмосферном давлении.

4. Впервые показана перспективность использования микроволнового разряда в Нефрассе С2 80/120, при атмосферном давлении, для разложения углекислого газа с целью получения синтез газа.

5. Было выявлено, что основными газовыми продуктами разряда являются водород, ацетилен, оксид углерода, данные продукты широко используются в большом количестве в современных технологиях.

Полученные результаты принципиальны для конструирования технологических реакторов, использующих микроволновые разряды в жидкости.

#### **Методология исследования.**

Для решения поставленных задач проводились измерения различными оптическими и акустическими методами: разрешенные во времени спектры разряда, сигнал с фотодиода и микрофона, подключенные к осциллографу, снимки с высокоскоростной видеокамеры и 9-кадровой наносекундной видеокамеры. Вращательная и колебательная температуры молекулы  $C_2$  определялись с использованием программы Spesair 3.0®. Для визуализации градиента плотности среды были построены оптические схемы на основе Шлирен метода и метода теневой съемки. Состав продуктов газовой фазы определяли на газовом хроматографе.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Микроволновый разряд в жидкостях представляет собой последовательность единичных разрядов (газовые пузыри с плазмой). Физико-химические характеристики, в частности, химический состав продуктов в единичном разряде практически не зависят от мощности. Увеличение мощности приводит к уменьшению времени существования единичного пузырька с плазмой, увеличению частоты образования разрядов и увеличению скорости наработки продуктов. Время существования единичного разряда в Нефрассе С2 80/120 равняется 1 мс при мощности 200 Вт и атмосферном давлении над жидкостью. При увеличении мощности в три раза, длительность единичного импульса уменьшается в 2,5 раза.

2. Микроволновый разряд в жидкости сопровождается возникновением ударной волны, которая отражаясь от стенок реактора возбуждает затухающие звуковые колебания с частотой, равной собственной частоте колебаний заполненной газом части реактора.

3. В начальный момент времени вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний молекулы  $C_2$  в разряде в Нефрассе С2 80/120 с барботажем аргона равны 3400 и 4100 К, а в разряде с барботажем гелия равны соответственно 3100 и 3700 К. Через 4-10 секунд с

момента возникновения разряда наступает вращательно-колебательное равновесие.

4. При использовании микроволнового разряда для получения водорода из жидких углеводородов, воды и водных растворов этанола при барботировании различных газов (аргона, гелия, метана) скорость образования продуктов прямо пропорциональна мощности, а состав продуктов газовой фазы является слабо зависимой функцией от мощности. Наибольшее значение энерговклада на получение водорода (324 л/кВт\*ч) получено в 72 % растворе этанола при подаваемой мощности 600 Вт.

5. При использовании микроволнового разряда в жидком углеводороде с барботажем смеси аргона и углекислого газа при атмосферном давлении степень разложения углекислого газа достигает 55 %, это превышает показатели, известные для газовых разрядов. Скорость образования продуктов прямо пропорциональна подаваемой мощности и потоку углекислого газа.

#### **Достоверность полученных результатов.**

Достоверность результатов подтверждается тщательным анализом полученных результатов, а также сопоставлением с полученными в лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН результатами математического моделирования. Полученные результаты там, где это возможно, сопоставлены с результатами других научных групп. Это позволяет считать полученные результаты полностью обоснованными и достоверными.

#### **Публикации.**

По материалам диссертации было опубликовано 10 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в RSCI [A1-A10] и Scopus [A4, A8]. 8 статей из них индексируется в Web of Science [A1-A3, A5-A7, A9, A10]. 12 тезисов в сборниках докладов на конференциях.

#### **Апробация диссертации.**

По материалам диссертации были сделаны доклады на научных семинарах ИНХС РАН и кафедры физической электроники физического факультета МГУ имени Л.В. Ломоносова. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, в том числе на:

- Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2022 – 2024);
- Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2021-2024);
- International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (Минск, 2022)

- Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2022-2023)
- XIII Конференция «Современные средства диагностики плазмы и их применение» (Москва, 2022)
- Конференция по Физике Низкотемпературной Плазмы (Казань, 2023)
- Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 90-летию юбилею Института (Москва, 2024)
- VIII международная конференция «Frontiers of nonlinear physics» (Москва — Кострома — Москва, 2024)

#### **Личный вклад автора.**

Все представленные в работе результаты экспериментов получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором лично проведены все опыты, обработаны и проанализированы полученные результаты экспериментов. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, подготовке статей и докладов на конференциях.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, а также списка литературы. Объем диссертации составляет 124 страниц текста, содержащих 68 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 114 ссылок.

### **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** показана актуальность работы, сформулированы ее цели и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность. Представлены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературы. Рассмотрены методы генерации микроволновых разрядов в жидкости, описаны характеристики микроволнового разряда в жидкости. Также приведены известные примеры применения микроволновых разрядов для получения полезных газофазных продуктов, синтеза твердых частиц, синтеза новых соединений в жидкости и разложении веществ в жидкостях под действием микроволнового излучения. В конце главы сформулированы выводы и постановка задач исследования.

**Вторая глава** содержит описание экспериментальной установки для создания микроволнового разряда (2,45 ГГц) в жидком диэлектрике, описание разрядной камеры и изменений, которые были выполнены для получения микроволнового разряда в воде и водных растворах этанола.

Разряд возникает в кварцевой кювете реактора, представляющей собой трубку диаметром 55 мм, оснащенную защитным экраном. Разряд возникал на конце центрального электрода, который заменялся на трубку, через которую подавался газ в жидкость, при исследовании микроволнового разряда в жидкости с барботажем газа. В реактор наливается жидкость объемом 40 мл,

таким образом, что электрод оказывается полностью погружен в жидкость. Реактор закрывается герметичной крышкой, с каналом для отвода газовых продуктов. Включается подача микроволновой энергии. Большие микроволновые поля обеспечивают условия, достаточные для пробоя в пузырьке газа, образовавшемся на конце антенны, создается плазма и происходит диссоциация газа и паров жидкости внутри газового пузырька.

Излучение от разряда фокусируется на измерительные приборы, синхронизированные с помощью импульса от синхронизатора. Спектры разряда детектируются с помощью спектрометра AvaSpec 3648. Интегральное изменение интенсивности излучения разряда, по спектру и объему пузырька с плазмой, исследовалось с помощью фотодиода для видимого света BS520, подключенного к 4-канальному осциллографу АКIP-4126/3А-Х. Для детектирования звуковых колебаний (частотный диапазон 50-15000 Гц) в газе над поверхностью жидкости внутри реактора использовался электретный микрофон. Микрофон подключен к газовому пространству с помощью трубки, расположенной в верхней части реактора. Микрофон подключен к 4-канальному осциллографу АКIP-4126/3А-Х.

Разряд визуализировался с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom MIRO M 310 (максимальная частота кадров составляет  $1,2 \times 10^5$  кадров в секунду, минимальное время экспозиции — 1 мкс). Измерения с меньшей экспозицией выполнялись с помощью 9-кадровой наносекундной видеокамеры K-011, с экспозицией 0,1 мкс.

Расчет температур частиц производился с использованием программы Specair 3.0® для диапазона длин волн 445-590 нм, в данном диапазоне отчетливо видны три секвенции полос Свана  $\Delta v = 0$  (максимум излучения при 516,5 нм),  $\Delta v = 1$  (максимум при 563,5 нм),  $\Delta v = -1$  (максимум при 473,7 нм).

Газофазные продукты плазмохимических реакций отделялись от паров жидкости с помощью водяного холодильника, скорость образования газофазных продуктов измерялась с помощью расходомера, состав газофазных продуктов определялся с помощью газового хроматографа ПИА с 2 катарометрами. Отбор проб осуществлялся шприцом Жане.

**В третьей главе**, написанной по результатам статей [А1-3, А6, А7], описывается картина физических процессов в микроволновом разряде в жидких диэлектриках.

Проведено исследование начальных стадий микроволнового разряда в жидких углеводородах на примере нефтяного растворителя Нефрас С2 80/120 при атмосферном давлении. В ходе исследования получены осциллограммы сигнала с фотодиода, фотографии разряда с высокоскоростной камеры и разрешенные во времени спектры разряда. Осциллограммы сигнала с

фотодиода показывают интегральное изменение интенсивности излучения разряда во времени (рис. 1). Сигнал представляет собой случайно распределенную во времени последовательность пиков разной интенсивности и формы. Единичный импульс излучения представляет собой микроволновый разряд в пузырьке газа, с момента его возникновения до момента его отрыва от кончика антенны, в момент отрыва плазма исчезает. Минимальная длительность импульса излучения в условиях эксперимента составляет примерно 0,4 мс. Уменьшение времени существования пузырька с плазмой, при увеличении мощности, связано с увеличением роста размеров пузырька до максимальных размеров. По мере увеличения падающей мощности продолжительность отдельного импульса уменьшается, а частота образования разрядов растет.

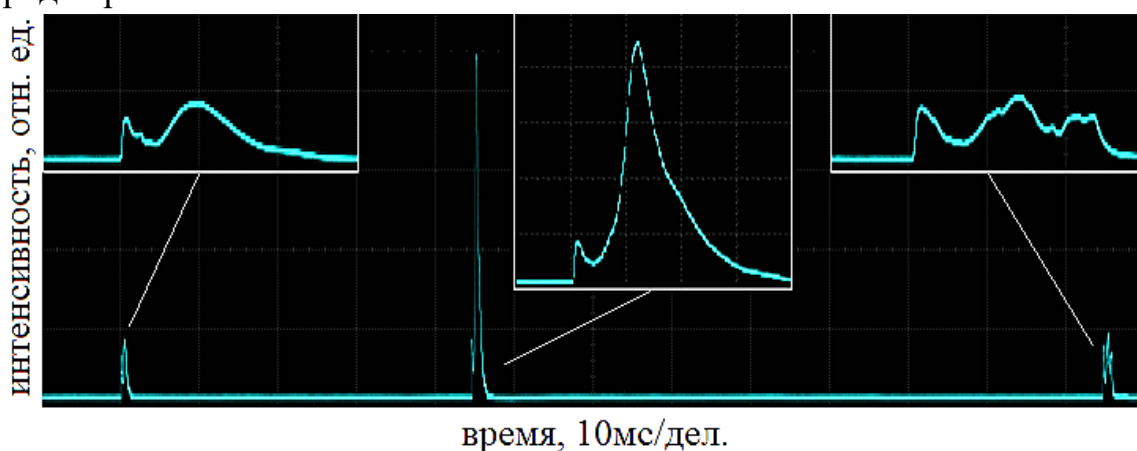


Рисунок 1. Осциллограмма последовательных световых импульсов разряда. Вставки показывают формы световых сигналов на временной шкале 0,5 мс на деление [A1].

Исследование эмиссии разряда в Нефрасе C2 80/120 с 1 мс экспозицией (рис. 2), показывает, что спектры содержат полосы Свана, переход  $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$  с полосами  $\Delta\nu = 0$  (максимум при 516,5 нм),  $\Delta\nu = 1$  (максимум при 563,5 нм),  $\Delta\nu = -1$  (максимум при 473,7 нм),  $\Delta\nu = -2$ . Полоса при 436,5 нм перекрывается с полосой эмиссии СН при 431,2 нм (СН переход  $CH(A^2\Delta - X^2\Pi)$ .) (переход  $C_2(a^3\Pi_u)$ ). Кроме того, наблюдаются линии водорода  $H_\alpha$  (656,2 нм) и, в некоторых случаях, эмиссия иона  $C^+$  на длине волны 590 нм. Наличие линий атомов и ионов в эмиссионном спектре указывает на значительную роль электронного удара.

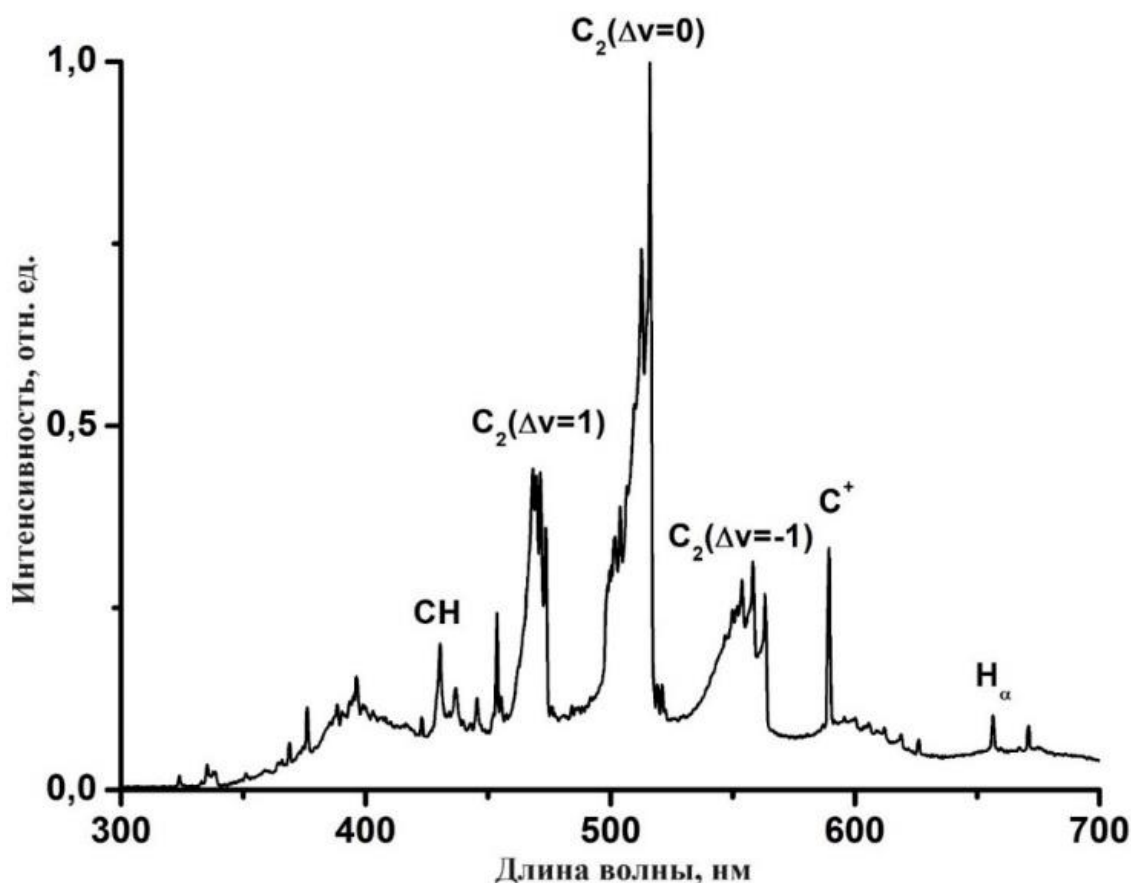


Рисунок 2. Эмиссионный спектр разряда с 1 мс экспозицией [A1].

Исследовано влияние конфигурации электрода на специфику существования разряда. Исследования проводили с молибденовыми антеннами с коническим и закругленным концом (диаметр антенны составляет 2 мм). Получены осциллограммы сигнала с фотодиода, фотографии с высокоскоростной камеры методом теневой съемки и Шлирен методом. Определена скорость всплытия образовавшегося газового пузырька, после отрыва от центрального электрода, она составляет 30 см/с. Показано, что в случае разряда с коническим концом центрального электрода разряд не меняет своего положения во времени относительно антенны и остается прикрепленным к вершине конуса. Это объясняется тем, что в этой области микроволновое поле максимально. Усиление поля вблизи кончика также объясняет тот факт, что при выбранной падающей мощности обеспечивается практически непрерывное горение разряда. Оценки показали, что скорость роста радиуса светящейся плазменной области за первые 100 мкс составляет 5 м/с (скорость роста объема соответственно 5,23 мм<sup>3</sup>/мс), скорость роста радиуса светящейся плазменной области за первые 1 мс составляет 2 м/с (скорость роста объема соответственно 33,5 мм<sup>3</sup>/мс). Максимальный диаметр газового пузырька составляет 6 мм.

Совершенно иную картину развития разряда можно наблюдать при использовании антенны с закругленным концом. Разряд перемещается во времени вдоль поверхности антенны. Смещение связано с локальным увеличением напряженности микроволнового поля как за счет шероховатости поверхности, так и за счет осаждения на ней углеродных частиц. При той же падающей мощности, что и в случае конической антенны, отсутствие усиления поля на острие не позволяет получить уединенный разряд на антенне.

Возникновение разряда в жидкости сопровождается звуковыми колебаниями, для исследования звуковых колебаний над поверхностью жидкости устанавливали микрофон, подключенный к осциллографу. Влияние звуковых колебаний на пузырек с газом после отрыва от кончика антенны исследовались высокоскоростной камерой с помощью метода теневой фотографии. Используя микрофон, подключенный к газовому пространству над поверхностью жидкости в реакторе, показано, что при каждом зажигании разряда в реакторе возбуждаются акустические колебания. Сгенерированные звуковые сигналы находились в частотных диапазонах: 2,0-3,3 кГц и 300-400 Гц. Используя звуковой генератор и звуковой излучатель, размещенный в реакторе, частично заполненном жидкостью, установлено, что частоты в диапазонах 2,0-3,3 кГц и 300-400 Гц являются собственными резонансными частотами реактора, которые зависят от соотношения высоты жидкого и газового столбов в реакторе. Генерацию звуковых вибраций можно объяснить возбуждением ударной волны, которая возникает при пробое и появлении разряда. Известно, что ударные волны возникают в разрядах при электрическом пробое.

Установлено, что звуковые колебания в газовом объеме приводят к колебаниям газового пузыря на антенне, формируемого разрядом. Показано, что ударная волна, отраженная от границы между жидкой и газообразной средами, приводит к тому, что после прекращения существования разряда газовый пузырь с образованными твердыми частицами отталкивается обратно к основанию антенны, а не всплывает к границе между жидкостью и газом. Этот процесс может привести к осаждению углеродсодержащих частиц в месте, где антенна входит в реактор. Это приводит к локальному поглощению микроволновой энергии, нагреву жидкости и ее испарению. Поглощение энергии затрудняет зажигание разряда на конце антенны.

При исследовании влияния барботажа атомарных газов на микроволновый разряд в жидких углеводородах, измерения эмиссионных спектров проводились в разные моменты времени после зажигания разряда и показывают динамику изменений спектров с течением времени. Как отмечалось ранее, спектры излучения микроволнового разряда в жидком

Нефрасе с барботажем содержат интенсивные полосы Свана, полосы молекулы  $\text{CN}$ , атомарные линии водорода и иона углерода. В случае спектров разряда с барботажем аргона имеются атомарные линии аргона. Определены вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний молекулы  $\text{C}_2$ . Вращательную температуру молекулы  $\text{C}_2$  в условиях эксперимента зачастую отождествляют с температурой газа.

Благодаря спектрам разряда, полученным в разные моменты времени показано, что со временем молекулярные и атомарные полосы замещаются излучением широкополосного континуума. Этот эффект быстрее проявляется для разряда с барботажем гелия. Это косвенно подтверждается результатами хроматографического анализа, который показал более высокую скорость образования водорода и более высокую скорость разложения углеводородов. Следствием более высокой скорости разложения углеводородов является более высокая скорость образования углеродсодержащих твердых частиц. Следует отметить, что излучение атома водорода сильнее в случае разряда в углеводородах с барботажем гелия. Для спектров разряда в жидких углеводородах с барботажем аргона показано, что в начальный момент времени вращательные и колебательные температуры равны 3400 К и 4100 К соответственно, со временем они сближаются и достигают равновесного значения около 4000 К. Для разряда в жидких углеводородах с барботажем гелия температуры равны 3100 К и 3700 К соответственно, с равновесным значением температуры около 3500 К. Понижение температуры газа связано с тем, что теплопроводность гелия значительно выше, чем у аргона.

Таким образом, данное сравнение демонстрирует роль метастабильных атомов инертных газов в процессе производства водорода при их добавлении. Для гелия и аргона энергии метастабильных атомов значительно различаются (20 и 11 эВ соответственно), что приводит к различию в скорости образования продуктов.

Влияние барботажа смеси аргона и углекислого газа на микроволновый разряд в жидких углеводородах с использованием метода теневой съемки и детектирования спектров разряда в различные моменты времени с момента появления разряда. Показана динамика изменения спектров во времени. Рассчитанные для данной серии спектров температуры различаются в начальный момент времени и достигают колебательно-вращательное равновесия через 10 секунд.

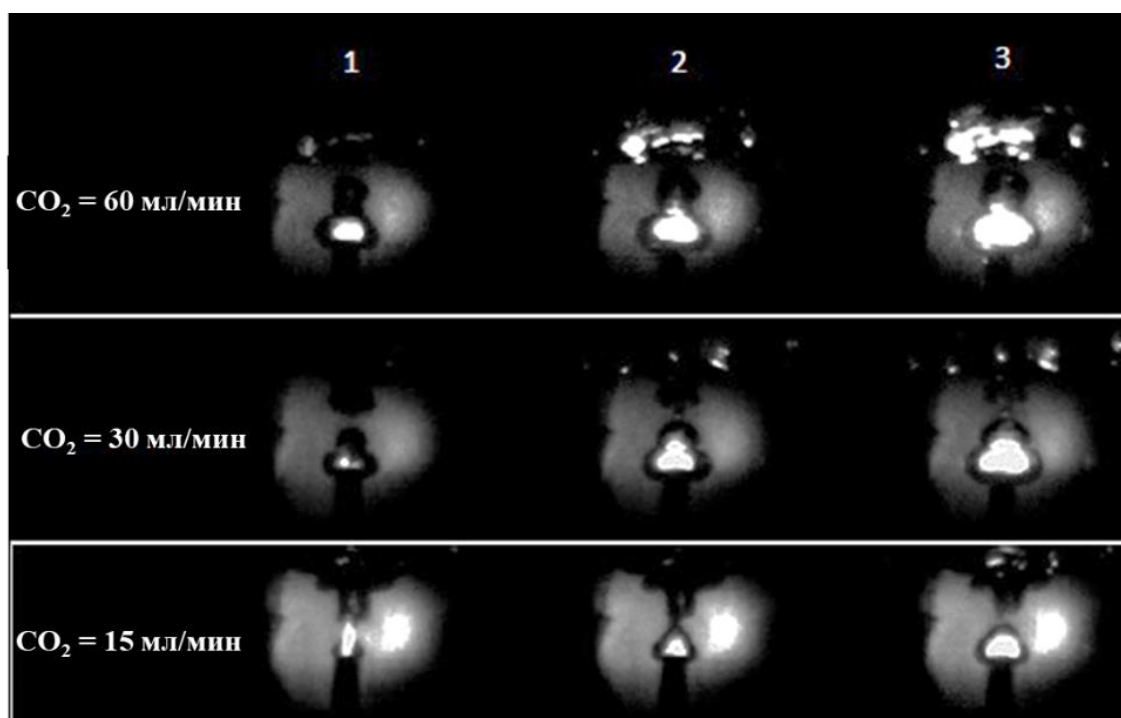


Рисунок 3. Набор из трех последовательных теневых фотографий разряда при падающей мощности 300 Вт с различными расходами  $\text{CO}_2$  [A7].

Известно, что добавление молекулярного газа к аргону увеличивает потерю энергии электронов и поглощение электромагнитного поля. Кроме того, молекулярный газ эффективно гасит метастабильные состояния аргона, через которые происходит ионизация и возбуждение эмитирующих состояний. Это означает, что при неизменных внешних условиях столб разряда сокращается и сосредотачивается у конца антенны в зоне максимального электромагнитного поля. Исследование структуры разряда при различных расходах  $\text{CO}_2$  (рис. 3) позволило определить минимальный расход  $\text{CO}_2$ , при котором сохраняется столбоподобная структура разряда (при постоянном расходе аргона, равном 600 мл/мин). Оказалось, что при расходе  $\text{CO}_2$  30 мл/мин разряд сокращается до конца антенны, а при расходе 15 мл/мин разряд изначально существует в форме плазменного столба.

Таким образом, при добавлении молекулярного газа поглощаемая мощность в разряде должна возрастать при неизменной падающей мощности. Это подтверждается результатами, полученными с помощью фотодиода, регистрирующего интегральное излучение разряда. Оказалось, что общая интенсивность излучения разряда, полученная за одинаковое время в случае добавления  $\text{CO}_2$ , выше, чем без добавления  $\text{CO}_2$ .

Исследование микроволнового разряда в водном растворе этанола при атмосферном давлении показывает, что разряд аналогично разряду в углеводородах существует в виде последовательности пузырьков. Интегральное излучение разряда, регистрируемое фотодиодом, представляет

собой импульс длительностью  $\sim 3,5$  мс. Длительность единичного импульса значительно выше, по сравнению с результатами, полученными для микроволнового разряда в жидких углеводородах. Это объясняется тем, что жидкость, в которой возникает разряда, кипит и вокруг антенны образуется много пузырей. Это эффект показан на снимках с высокоскоростной камеры.

Спектры микроволнового разряда в жидких водных растворах этанола, как и спектры разряда в жидких углеводородах, содержат полосы Свана. Вращательные и колебательные температуры электронно-возбужденных состояний молекулы  $C_2$  равны 4000 К. При уменьшении концентрации этанола в растворе, в эмиссионных спектрах разряда пропадают полосы Свана и замещаются полосами оксида лантана. Наличие полос оксида лантана ( $LaO$ ) объясняется тем, что лантан содержится в качестве добавки в вольфрамовую антенну. Кроме того, в разряде в воде наблюдаются атомные эмиссионные линии иона углерода  $C^+$ .

В конце главы обобщены результаты и сформулирована физическая картина микроволнового разряда в жидких диэлектриках.

**В четвертой главе**, написанной по результатам статей [A4-A10], приведены примеры применения микроволнового разряда в жидкости для получения полезных газофазных продуктов. Основное внимание уделяется исследованию возможности применения микроволнового разряда в жидких диэлектриках для получения водорода. Основная задача заключалась в определении возможностей управления химической активностью получения водорода. Критерием изменения химической активности служило изменение выхода различных компонентов газовой смеси.

Использование барботажа атомарными газами приводит как к упрощению условий зажигания разряда, так и к снижению скорости образования сажи в разряде. Хроматографический анализ продуктов на выходе реактора показал, что основными компонентами смеси являются  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ . Во всех случаях концентрация  $C_2H_6$  в составе продуктов составляет  $\sim 1$  %. Результаты состава газовой фазы показали, что соотношение основных продуктов не зависит от падающей мощности и потока газа. Соотношение основных продуктов составляет 8:3:1,3:1 ( $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ) и 11,5:3:1:1 ( $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ) для разряда с барботажем аргона и гелия соответственно.

Показано, что увеличение потока аргона на входе в реактор приводит к уменьшению скорости образования продуктов и уменьшению концентрации продуктов на выходе из реактора, полученные зависимости объясняются разбавлением паров углеводородов благородными газами. Показаны зависимости скоростей образования основных продуктов и их концентраций на выходе из реактора от падающей мощности для разрядов с барботажем

аргоном и гелием. Полученные зависимости линейные, что объясняется результатами, полученными во второй главе. Увеличение падающей мощности приводит к увеличению частоты разрядов в единицу времени и уменьшению времени пребывания пузырька с плазмой на конце антенны.

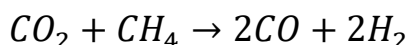
При использовании барботажа аргона максимальная скорость и энергозатраты на образование водорода равны соответственно 791 мл/мин и 135,6 Нл/кВт×ч, при падающей мощности 350 Вт и расходе аргона 600 мл/мин. При использовании барботажа гелия максимальная скорость и энергозатраты на образование водорода равны соответственно 811 мл/мин и 162,2 Нл/кВт×ч, при падающей мощности 300 Вт, расходе гелия 600 мл/мин.

Сравнение результатов показывает, что скорость образования и концентрации основных продуктов выше для разряда с барботажем гелия. Это в совокупности с результатами спектроскопии указывает на роль метастабильных состояний атомов.

Исследована возможность применения микроволнового разряда в жидких углеводородах для получения водорода и разложения  $\text{CO}_2$ . Данный тип разряда имеет ряд преимуществ по отношению к процессу разложения  $\text{CO}_2$ . Во-первых, разряд окружен жидкостью, пары которой поступают в разряд. Это обеспечивает высокую скорость закалки продуктов (в случае разложения  $\text{CO}_2$  это важно для подавления обратных реакций, приводящих к образованию  $\text{CO}_2$ ). Во-вторых, известно, что добавление в разряд метана и водорода, которые являются естественными продуктами разряда в жидких углеводородах, улучшает разложение  $\text{CO}_2$ .

Анализ газофазных продуктов на выходе из реактора показал, что основными компонентами смеси являются  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Кислорода в продуктах не обнаружено. При увеличении расхода  $\text{CO}_2$  и постоянном общем расходе, концентрация аргона в плазме уменьшается, что способствует увеличению доли твердых частиц и уменьшению доли газообразных продуктов в образующихся продуктах. Рост скорости  $\text{CO}_2$  на выходе из реактора при расходе  $\text{CO}_2$  на входе 10 об. % от общего расхода смеси и падение выхода  $\text{CO}$ . Это означает, что степень разложения  $\text{CO}_2$  в этом случае уменьшается с ростом падающей мощности. В то же время при меньшей скорости подачи  $\text{CO}_2$  уменьшается его выходная скорость. Такое поведение выходов продуктов связано с изменением времени пребывания  $\text{CO}_2$  в области разряда, время пребывания  $\text{CO}_2$  в зоне разряда уменьшается и, соответственно, уменьшается степень разложения. Чем больше падающая мощность, тем меньше время жизни области разряда и меньше время пребывания. При меньшем расходе  $\text{CO}_2$  уменьшение времени жизни разряда не происходит. По

полученным данным делается вывод что основной канал разложения углекислого газа является реакция взаимодействия углекислого газа и метана:



По описанным выше причинам эта реакция лучше описывает разложение  $\text{CO}_2$  при низких падающих мощностях. При низких расходах  $\text{CO}_2$  это наблюдается в целом диапазоне изучаемых падающих мощностей. При высоких расходах  $\text{CO}_2$  и увеличении падающей мощности рассматриваемый механизм может нарушаться из-за сокращения времени пребывания  $\text{CO}_2$  в области плазмы.

Влияние потока  $\text{CO}_2$  на скорость образования продуктов в разряде с барботажем смесью газов рассмотрено отдельно. На рисунке 4 показана зависимость скорости образования продуктов от расхода  $\text{CO}_2$  на входе падающей мощности 200 Вт. Для данной серии объемный расход аргона был постоянным и равным 600 мл/мин и к нему добавлялся поток  $\text{CO}_2$ . Как видно добавление  $\text{CO}_2$  увеличивает скорость образования водорода.

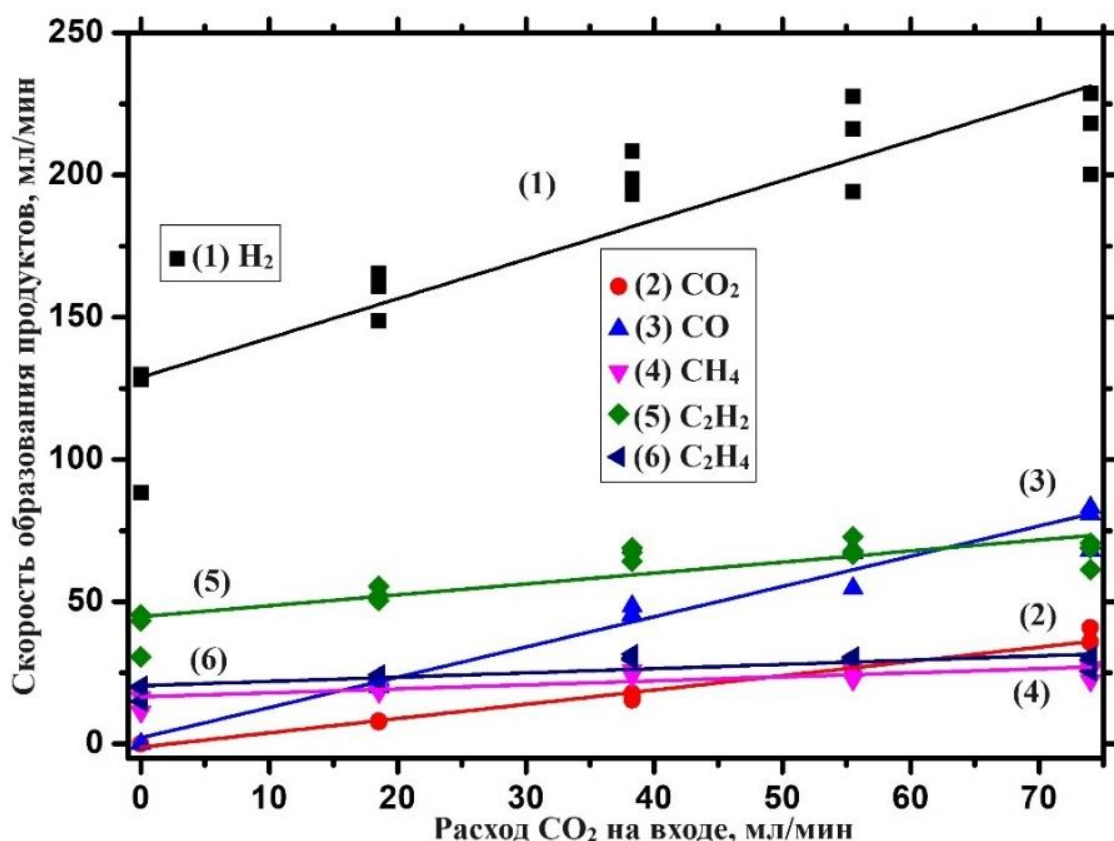


Рисунок 4. Скорость образования газовых продуктов в зависимости от расхода  $\text{CO}_2$  при падающей мощности 200 Вт [A7].

Показано, что в разряде достигнуты высокие степени разложения  $\text{CO}_2$  (до 55%), достигнутые степени разложения  $\text{CO}_2$  соответствуют лучшим показателям, известным в литературе по микроволновым разрядам. Определить энергетическую эффективность процесса разложения  $\text{CO}_2$  в

условиях наших экспериментов довольно сложно. Это связано с тем, что энергия, подводимая в разряд, расходуется не только на разложение  $\text{CO}_2$ , но и на образование водорода и других газовых продуктов из жидких углеводородов, и определить распределение энергии между этими процессами в экспериментах проблематично.

Результаты исследования показали, что содержание водорода в газовой смеси на выходе из реактора составляет 50-60 об. %, объемная скорость образования водорода находится в диапазоне 220-475 мл/мин, энергетическая эффективность образования водорода, рассчитанная по падающей мощности, составляет от 65 до 81 Нл/кВт×ч.

Исследована возможность применения микроволнового разряда в водных растворах этанола для получения водорода. Показано, что продуктами разряда в водных растворах этанола являются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ . Соотношение объемных концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  является слабой функцией падающей микроволновой мощности и концентрации этанола в растворе и находится в диапазоне от 2,15 до 2,4. Общая скорость образования газовых продуктов на выходе из системы увеличивается с увеличением содержания этанола в растворе и с увеличением падающей мощности. Полученные зависимости объясняются пузырьковым механизмом, описанном в третьей главе.

Исследована возможности применения микроволнового разряда в воде с барботажем метана для получения водорода. Для уменьшения минимальной мощности, необходимой для возникновения разряда, в воду добавляли небольшое количество гидроксида калия ( $\text{KOH}$ ), таким образом получали раствор с концентрацией  $\text{KOH}$  0,025 моль/л. Основными газофазными продуктами разряда являются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . Во всех проведенных экспериментах не наблюдалось образования сажи. Это позволяет контролировать баланс углерода на входе и выходе реактора по углеродсодержащим молекулам ( $\text{CH}_4$  на входе и  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  на выходе с учетом измеренной скорости их образования).

Показано, что основным компонентом газовой смеси на выходе из реактора является водород, и его концентрация достигает 77 %. Причем при падающих мощностях 650 и 600 Вт и расходе метана 25–74 мл/мин концентрация водорода практически не зависит как от мощности, так и от расхода метана на входе в реактор. Следует отметить, что в этих режимах содержание метана также не зависит от его расхода на входе в реактор. При минимальной исследованной падающей мощности (550 Вт) наблюдается зависимость содержания водорода от расхода метана на входе. Содержание метана уменьшается с увеличением скорости его поступления в реактор.

Энерговклад на образование водорода при потоке метана 74 мл/мин составляет 25, 23,5 и 18,2 л/кВт×ч для падающей мощности 650, 600 и 550 Вт соответственно.

В конце главы обобщены результаты исследования продуктов газовой фазы микроволнового разряда в жидких диэлектриках.

### **Заключение**

В диссертации представлены результаты исследования физических особенностей микроволнового разряда в жидком диэлектрике и рассматриваются различные применения данного типа разряда. Основные результаты диссертации формулируются следующим образом.

1. Исследованы начальные стадии микроволнового разряда в жидких диэлектриках (Нефрас С2 80/120, водные растворы этанола, вода) с использованием барботажа (аргон, гелий, смесь аргона и  $\text{CO}_2$ ) и без него. Показано, что микроволновый разряд в жидком диэлектрике является нестационарным, существует в виде последовательности уединенных разрядов (пузырьки с плазмой). Увеличение мощности приводит к уменьшению времени существования пузырька с плазмой и к увеличению частоты образования разрядов. При этом свойства пузырька с плазмой практически не зависят от мощности. Показано, что электронный удар играет решающую роль в кинетике процессов в плазме на малых временах.
2. Показано, что другой важной особенностью данного типа разряда при реализации плазмохимических процессов является естественная закалка (быстрое охлаждение) продуктов реакции парами испаряемой жидкости в объем пузыря после прекращения разряда (в разрядах в воде скорость закалки достигает  $10^7$  градусов в секунду). В традиционных плазмохимических процессах закалка является дополнительной стадией плазмохимического процесса.
3. Исследована специфика существования разряда в Нефрасе С2 80/120 с двумя конфигурациями антенн. Показано, что в случае конической антенны разряд привязан к вершине конуса, это связано с усилением поля на кончике антенны. В случае закругленного конца разряд перемещается во времени по поверхности кончика антенны. Определены скорости роста пузырька с плазмой.
4. Показано, что ударная волна, возникающая при пробое в газовом пузырьке на конце антенны, возбуждает затухающие звуковые колебания в объеме реактора над поверхностью жидкости. Частоты звуковых колебаний соответствуют частотам собственных резонансных колебаний газового столба в реакторе. Отраженная от поверхности жидкости ударная волна вызывает

колебание газового пузырька, созданного разрядом в жидкости, и течение жидкости к основанию антенны.

5. Исследована динамика изменения спектров излучения разряда в Нефрасе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами (аргон, гелий, смесь аргона и углекислого газа). Показано, что при добавлении благородного газа в разряд разложение паров углеводорода происходит с участием метастабильных атомов инертного газа. Показано, что вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний различаются в начальный момент времени, через несколько секунд с момента появления разряда достигается равновесие по этим температурам. В случае разряда с барботажем гелия вращательная и колебательная температуры ниже, чем с барботажем аргоном, это связано с большей теплопроводностью гелия.

6. Исследована возможность применения микроволнового разряда в жидких диэлектриках (Нефрас С2 80/120, водные растворы этанола, вода) при барботировании дополнительных газов (аргон, гелий, метан) для получения водорода при атмосферном давлении. Основным продуктом разряда является водород. Показано, что состав продуктов незначительно зависит от падающей мощности, а скорость образования продуктов прямо пропорциональна падающей мощности. Наилучший результат по скорости образования водорода (3240 мл/мин) и энерговкладу на образование водорода (324 Нл/кВт×ч) был получен для разряда в 72 % водном растворе этанола при падающей мощности 600 Вт.

7. Исследована возможность разложения  $\text{CO}_2$  в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с одновременным получением водорода. Установлены основные реакции, определяющие разложение углекислого газа, реакция взаимодействия метана и углекислого газа является определяющей при низких значениях падающей мощности. Максимальная скорость образования водорода (475 мл/мин) и энерговклад на образование водорода (81 Нл/кВт×ч) получены при падающей мощности 350 Вт, расходе аргона 540 мл/мин и расходе  $\text{CO}_2$  60 мл/мин. Установлено, что при низких значениях падающей мощности скорость образования продуктов увеличивается при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  в исходной смеси, что обусловлено ростом поглощаемой мощности при постоянной падающей мощности. Наилучшее значение степени разложения  $\text{CO}_2$  (55 %) получено при падающей мощности 200 Вт, расходе аргона 540 мл/мин и расходе  $\text{CO}_2$  60 мл/мин. Полученное значение степени разложения  $\text{CO}_2$  является рекордным для плазменных методов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую искреннюю благодарность моему научному руководителю доктору физико-математических наук Лебеву Юрию Анатольевичу за руководство моей научной работой, неоценимую помощь в работе, ценные советы, конструктивные предложения и постоянное внимание.

Я искренне благодарен коллегам, всем сотрудникам лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН, за помощь в научной работе и всестороннюю поддержку.

### **Список цитируемой литературы**

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрические процессы в разрядах с твердым и жидким электродами / Свердловск: Уральский Государственный Университет, 1989.
2. Samukawa S., Bruggeman P., Kroesen G. Et al. The 2012 plasma roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. №25. 253001.
3. Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. №5. 053001.
4. Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Application // Boca Raton, FL: CRC. 2012.
5. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap // Plasma sources science and technology. 2016. V. 25. №5. 053002.
6. Hattori Y., Mukasa S., Nomura S., Toyota H. Optimization and analysis of shape of coaxial electrode for microwave plasma in water // Journal of Applied Physics. 2010. V. 107. №6. 063305.
7. Wang B., Sun B. et al. Effect of reactor parameters on matching properties of microwave discharge in liquid // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 418. № 1. 012099.
8. Wang B., Sun B. et al. Degradation of methylene blue by microwave discharge plasma in liquid // Contributions to Plasma Physics. 2013. V. 53. № 9. P. 697-702.
9. Nomura S., Toyota H. et al. Discharge characteristics of microwave and high-frequency in-liquid plasma in water // Applied physics express. 2008. V. 1. № 4. 046002.
10. Ishijima T., Hotta H., Sugai H. Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. № 12. 121501.
11. Ishijima T., Sugiura H. et al. Efficient production of microwave bubble plasma in water for plasma processing in liquid // Plasma Sources Science and Technology. 2009. V. 19. № 1. 015010.
12. Ishijima T., Nosaka K. et al. A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment // Applied Physics Letters. 2013. V. 103. № 14. 142101.

13. Hattori Y., Mukasa S. et al. Improvement in preventing metal contamination from an electrode used for generating microwave plasma in liquid // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 206. № 8-9. P. 2140-2145.
14. Nomura S., Toyota H. Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation // *Applied physics letters*. 2003. V. 83. № 22. P. 4503-4505.
15. Nomura S., Toyota H. et al. Fuel gas production by microwave plasma in liquid // *Applied physics letters*. 2006. V. 88. № 23.
16. Nomura S., Toyota H. et al. Microwave plasma in hydrocarbon liquids // *Applied physics letters*. 2006. V. 88. № 21. P. 211503.
17. Nomura S., Toyota H. et al. Production of hydrogen in a conventional microwave oven // *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 106. № 7. 073306.
18. Toyota H., Nomura S. et al. Submerged synthesis of diamond in liquid alcohol plasma // *Diamond and related materials*. 2008. V. 17. № 11. P. 1902-1904.
19. Wang B., Sun B. et al. Hydrogen production from alcohol solution by microwave discharge in liquid // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 18. P. 7280-7291.
20. Lebedev Yu.A., Konstantinov V.S. et al. Microwave plasma in liquid n-heptane: a study of plasma-chemical reaction products // *High Energy Chemistry*. 2014. V. 48. P. 385-388.
21. Buravtsev N.N., Konstantinov V.S. et al. Microwave discharge in liquid n-heptane // *Microwave discharges: fundamentals and applications (MD-8)*. 2012. P. 70.
22. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A. Some results of study of a microwave discharge in liquid hydrocarbons // *Applied Physics*. 2016. V. 2. P. 41-45.

**Публикации, в которых отражены основные результаты диссертации в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационных Советах МГУ:**

- A1. Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S., Epstein I.L. Light emission from microwave discharges in liquid hydrocarbons at the initial stages of their development // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. V. 18. № 10. С. 2100051. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202100051 Авт. вклад 0,5 из 0,7 п.л.
- A2. Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S., Mikhaylyuk, A.V. Time resolved study of ignition of microwave discharge in liquid hydrocarbons // *Plasma Processes and Polymers*. 2022. V. 19. № 5. С. 2100215. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202100215 Авт. вклад 0,5 из 0,7 п.л.
- A3. Батукаев Т.С., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А., Михайлюк А.В. Разрешенная во времени оптическая диагностика СВЧ-разряда в жидких углеводородах с барботированием аргона // *Физика плазмы*. 2022. Т. 48. № 4. С. 370-374. (ИФ РИНЦ 1,4) DOI: 10.31857/S0367292122040047 Авт. Вклад 0,25 из 0,35 п.л.

- Batukaev T.S., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Mikhaylyuk, A.V. Time-Resolved Optical Diagnostics of the Microwave Discharge in Liquid Hydrocarbons with Argon Bubbling // *Plasma Physics Reports*. 2022. V. 48. № 4. P. 391-394. (JIF 0,9). DOI: 10.1134/S1063780X22040043 Авт. вклад 0,25 из 0,35 п.л.
- A4. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А., Назаров Н.А. Хроматографическое исследование СВЧ-разряда в жидком нефрасе с барботированием CO<sub>2</sub> // *Прикладная физика*. 2022. № 3. С. 25. (ИФ РИНЦ 0,738). DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-25-29 Авт. вклад 0,2 из 0,3 п.л.
- A5. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Nazarov N.A. CO<sub>2</sub> Decomposition in Microwave Discharge Created in Liquid Hydrocarbon // *Plasma*. 2023. V. 6. № 1. P. 115-126. (JIF 1,9). DOI: 10.3390/plasma6010010 Авт. вклад 0,6 из 0,76 п.л.
- A6. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Epstein I.L. Hydrogen production in microwave discharge in water solutions of ethanol at atmospheric pressure // *Plasma Processes and Polymers*. 2023. V. 20. № 6. e2300015. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202300015 Авт. вклад 0,65 из 0,81 п.л.
- A7. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A. Physical and chemical phenomena during the production of hydrogen in the microwave discharge generated in liquid hydrocarbons with the barbotage of various gases // *Processes*. 2023. V. 11. № 8. 2292. (JIF 3,5). DOI: 10.3390/pr11082292 Авт. вклад 0,9 из 1,2 п.л.
- A8. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Получение ацетилена в СВЧ-разряде в жидких углеводородах с барботированием аргона // *Прикладная физика*. 2023. № 4. С. 36. (ИФ РИНЦ 0,738). DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-36-40 Авт. вклад 0,2 из 0,28 п.л.
- A9. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Titov A.Yu. Hydrogen production in microwave discharge in water with barbotage of methane at atmospheric pressure: experiment and modeling // *Plasma Processes and Polymers*. 2024. e2400139. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202400139 Авт. вклад 0,7 из 0,9 п.л.
- A10. Lebedev Yu.A., Batukaev T.S., Bilera I.V., Tatarinov A.V., Titov A.Yu., Epstein I.L. 0D Model of Microwave Discharge in Water with Barbotage of Methane through the Discharge Zone // *Plasma Physics Reports*. 2024. V. 50. № 8. P. 999–1010. (JIF 0,9). DOI: 10.1134/S1063780X24601238 Авт. вклад 0,6 из 0,85 п.л.