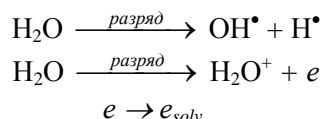


# ВЫХОДЫ ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛОВ И ПЕРОКСИДА-ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ КАТОДОМ

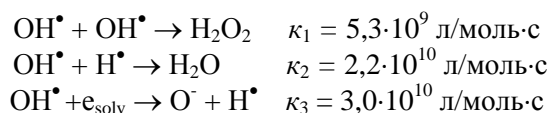
Л.А. Кузьмичева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, [jvt@isc-ras.ru](mailto:jvt@isc-ras.ru)

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом является простейшим видом плазменно-растворных систем. Ионная бомбардировка водного раствора электролита вызывает диссоциацию и ионизацию молекул воды и инициирует появление в области катодного пятна первичных активных частиц, таких как атомарный водород, гидроксил радикалы и сольватированные электроны [1]:



Гидроксил-радикалы в дальнейшем димеризуются с образованием пероксида водорода, а также реагируют с атомарным водородом и сольватированными электронами [1]:



Толщина слоя, в котором образуются первичные активные частицы, равна длине пробега инжектируемых из плазмы положительных ионов в воде и для тлеющего разряда атмосферного давления (катодное падение потенциала около 500 В) составляет примерно 0,03 мкм ( $3 \cdot 10^{-6}$  см). Диаметр катодного пятна составляет ~ 0,2 см, тогда объем активной зоны получим равным  $\approx 10^{-7}$  см<sup>3</sup>.

Допустим, что концентрации всех первичных активных частиц равны между собой и равны концентрации гидроксильных радикалов. Долю гидроксильных радикалов, участвующих в димеризации, оценим из соотношения соответствующих констант скоростей. Тогда накопление гидроксильных радикалов можно записать соотношением

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = \varphi V_a^{-1} N_A \frac{I_p}{e} - k_{\text{сум.}} [\text{OH}^\bullet]^2, \quad k_{\text{сум.}} = k_1 + k_2 + k_3,$$

где  $[\text{OH}^\bullet]$  – концентрация гидроксил-радикалов, моль/л;  $\varphi$  – выход гидроксил-радикалов по току (количество образующихся радикалов на один инжектируемый из плазмы ион), радикалов/ион;  $V_a$  – объем активной области раствора – катодного пятна, мл;  $N_A$  – число Авогадро;  $I_p$  – ток разряда, А;  $e$  – элементарный заряд, Кл.

Согласно экспериментальным данным, время накопления пероксида водорода в лабораторных ячейках измеряется многими минутами, можно считать, что  $\text{H}_2\text{O}_2$ , реально образующийся в катодном пятне, равномерно распределен по всему объему раствора. Тогда скорость генерации пероксида водорода равна скорости генерации гидроксильных радикалов, умноженной на отношение константы скорости димеризации к сумме констант скоростей расходования радикалов в пятне  $k_1/k_{\text{сум.}} \approx 0,1$ .

Таким образом, после ряда преобразований для объема основного раствора

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1}{k_{\text{сум.}}} \varphi V_p^{-1} N_A \frac{I_p}{e} - [\text{H}_2\text{O}_2] / \tau,$$

где  $\tau$  – эффективное время жизни пероксида водорода в объеме ячейки, определяемое всеми процессами его взаимодействий, с;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – концентрация пероксида водорода, моль/л;  $V_p$  – объем обрабатываемого раствора, мл.

Если экспериментально получена полная кривая накопления пероксида водорода, то известны

текущие значения концентрации пероксида водорода и ее асимптотическое значение. Это позволяет обрабатывать экспериментальные данные следующим образом. Преобразуем последнее выражение:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty} = 1 - \exp(-t/\tau); \quad 1 - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty} = \exp(-t/\tau); \quad \ln\left\{1 - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty}\right\} = -\frac{t}{\tau}.$$

Перестраивая экспериментальные данные в координатах  $-\ln\left\{1 - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty}\right\} \leftrightarrow t$ , по наклону прямой определим время жизни пероксида водорода  $\tau$ . Так как асимптотическая концентрация пероксида водорода равна

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_\infty = \frac{k_1}{k_{\text{сум}}} \varphi V_p^{-1} N_A \frac{I_p}{e} \tau,$$

использование в этом выражении экспериментальных значений асимптотической величины концентрации пероксида водорода и времени его жизни позволяет найти выход гидроксильных радикалов  $\varphi$ . В то же время непосредственно по начальному линейному участку экспериментальной кривой накопления пероксида можно рассчитать выход  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Эксперименты по накоплению  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводились при воздействии тлеющего разряда (катод – Mo) на дистиллированную воду для того, чтобы исключить взаимодействие пероксида водорода с ионами электролита. Объем обрабатываемой дистиллированной воды составлял 100 мл, ток разряда 10 мА. За счет системы охлаждения температура рабочего раствора не превышала 45°C. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

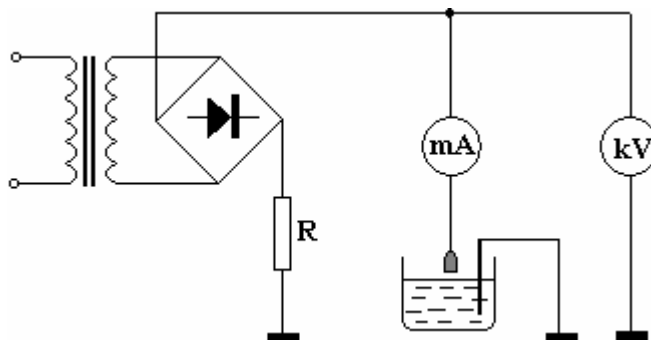


Рис. 1. Электрическая схема питания тлеющего разряда постоянного тока

Концентрацию пероксида водорода определяли спектрофотометрически ( $\lambda = 254$  нм) на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453, а также методом йодометрического титрования по стандартной методике с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с йодид-ионами [2].

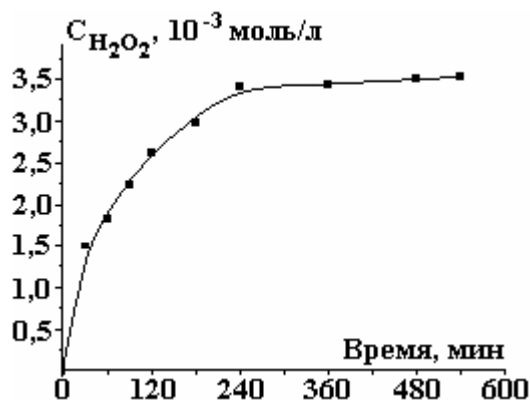


Рис. 2. Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в дистиллированной воде под действием тлеющего разряда атмосферного давления

Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в дистиллированной воде под действием тлеющего разряда представлена на рис. 2.

Полагая предельную концентрацию пероксида водорода равной 3,5 ммоль/л, получим следующие результаты расчетов по предлагаемой модели:

- 1) выход гидроксил-радикалов составил 5,0 радикала/ион,
- 2) первичный выход  $H_2O_2$ , рассчитанный по начальному линейному участку кинетической зависимости [3], составил 0,8 молекулы/ион,
- 3) эффективное время жизни пероксида водорода оценено как  $\approx 7 \cdot 10^3$  с.

Полученный по предлагаемой модели выход гидроксил-радикалов соответствует литературным данным по выходам первичных активных частиц. Так, в работе [4] выход  $OH^\bullet$  составил 6,5 радикала/ион. Соответствующие данные для выхода радикалов  $OH^\bullet$ , полученные при исследованиях окисления неорганических ионов в работе [5], оцениваются как 7,3–8,3 радикала/ион.

Начальные выходы пероксида водорода в значительной степени зависят от условий горения разряда: природы электролита, тока разряда, длины разрядного промежутка [6]. Начальный выход пероксида водорода, рассчитанный по представленной на рис. 2 кинетической зависимости, согласуется с выходами  $H_2O_2$ , представленными в [6, 7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. *Высокотемпературный радиоллиз воды и водных растворов*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. Т. 1. М.: Мир, 1979.
3. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И., Куленцан А.Л. Влияние добавок к растворам электролитов на выход пероксида водорода в плазменно-растворной системе. *Химия и химическая технология*. 2008, **51**(5), 40–43.
4. Goodman J., Nikling A., Schofield B. The Yield of Hydrated Electrons in Glow Discharge Electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 1973, **48**(2), 319–323.
5. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах. *Докл. АН СССР*. 1997, **357**(6), 782–786.
6. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2004, (4), 57–62.
7. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. *Успехи химии*. 2007, **76**(3), 260.

Поступила 09.03.11

## Summary

The model of hydroxyl radical yield estimation in the system glow discharge – water was presented. Hydroxyl radical yield was found out. Initial  $H_2O_2$  yield and  $H_2O_2$  lifetime were estimated.  $OH^\bullet$  yield obtained by the model suggested were shown to be in good agreement with experimental data of other investigators.