

Физика плазмы и плазменные методы

УДК 537.525

Скорость образования и энергетический выход гидратированных электронов при газоразрядной обработке воды

А. В. Хлюстова, В. А. Титов

С использованием метода акцепторов найдены скорости генерации и энергетические выходы гидратированных электронов в воде под воздействием тлеющего разряда атмосферного давления. Установлено, что скорость генерации гидратированных электронов растет от $0,75 \times 10^{-6}$ до $2,6 \times 10^{-6}$ моль $л^{-1}с^{-1}$ при увеличении тока разряда от 10 до 50 мА, а значения энергетического выхода не зависят от тока и составляют $0,13 \pm 0,01$ частиц/100 эВ.

PACS: 52.80.Wq

Ключевые слова: тлеющий разряд, электролитный катод, гидратированные электроны, скорость генерации, энергетический выход.

Введение

Газоразрядная плазма, возбуждаемая над поверхностью воды (или водных растворов), а также в объеме жидкой фазы, представляет большой интерес как источник активных частиц для различных плазмохимических приложений [1—3]. При газоразрядной обработке воды в жидкой фазе образуются радикалы Н, О, ОН и гидратированные электроны $e_{\text{гидр}}$. Последующие реакции первичных активных частиц ведут к образованию H_2O_2 , $NO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$, O_3 и к инициированию окислительно-восстановительных процессов в жидкости [1, 4].

Экспериментальные данные о кинетике образования активных частиц в воде или водных растворах под действием газоразрядной обработки немногочисленны. С использованием метода акцепторов были найдены скорости генерации и выходы радикалов ОН [5—7], Н [8, 9], $NO_2/O_2^{\cdot-}$ [10—12], гидратированных электронов [13—15]. В работе [13] выход $e_{\text{гидр}}$ оценивали по количеству хлорид-ионов, образующихся в результате дейст-

вия тлеющего разряда пониженного давления на раствор хлоруксусной кислоты. Авторы [14] в качестве акцептора $e_{\text{гидр}}$ использовали гексацианоферрат железа(III) в условиях воздействия на раствор барьерного разряда при токе ~ 1 мА. Были получены энергетические выходы $e_{\text{гидр}}$ $(1,6—6) \times 10^{-2}$ частиц/100 эВ. Скорость генерации гидратированных электронов были получены только в работе [15], значения варьируются в диапазоне от $2,9 \times 10^{-9}$ до $13,5 \times 10^{-9}$ моль $л^{-1}с^{-1}$ в диапазоне напряжений 30—60 кВ.

Предполагается, что гидратированные электроны играют важную роль не только в окислительно-восстановительных процессах в растворе, но и в поддержании разряда за счет их эмиссии из жидкого электролитного катода [16, 17].

Цель данной работы заключалась в определении скорости генерации и энергетических выходов гидратированных электронов в воде под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

Экспериментальная установка и методы измерений

Схема экспериментальной установки подробно описана в [18]. Разряд постоянного тока возбуждали при атмосферном давлении в воздухе между металлическим анодом из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и поверхностью воды, которая служила катодом. Электрод, погруженный в раствор для замыкания электрической цепи, также был изготовлен из платиновой проволоки.

Хлюстова Анна Владимировна, научный сотрудник.
Титов Валерий Александрович, главный научный сотрудник.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН.
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1.
Тел. +7 (4932) 33-62-64.
E-mail: kav@isc-ras.ru; titov25@gmail.com

Статья поступила в редакцию 9 октября 2015 г.

© Хлюстова А. В., Титов В. А., 2015

Объем жидкости составлял 200 мл, расстояние между анодом и поверхностью жидкого катода — 1 мм. Ток разряда варьировали в диапазоне $i = 10\text{—}50$ мА.

В отдельных экспериментах методом перемещающегося анода получали зависимости напряжения горения разряда от межэлектродного расстояния, на основании которых находили катодное падение потенциала. При этом учитывали падение напряжения в растворе, которое измеряли при погружении анода в раствор и пропускании тока, равного току разряда.

Известно, что гидратированные электроны характеризуются высокой реакционной способностью, константы скорости их взаимодействия с растворенными веществами составляют $10^9\text{—}10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [19]. В качестве акцепторов (ловушек) гидратированных электронов в наших экспериментах использовались ионы MnO_4^- , для этого в воде растворяли перманганат калия (KMnO_4) до концентрации 5×10^{-3} моль/л.

Гидратированные электроны взаимодействуют с перманганат-ионами по реакции $\text{MnO}_4^- + e_{\text{гидр}} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{O}_2^-$ с константой скорости $k = 3,3 \times 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [20].

Кинетику изменения концентрации ионов MnO_4^- регистрировали по изменению оптической плотности в максимуме полосы при 525 нм в электронных спектрах поглощения раствора (рис. 1). Спектры регистрировали с использованием спектрофотометра СФ 104 («Аквилон», Россия). Пробы раствора объемом 2 мл отбирали для анализа через каждые 60 с обработки.

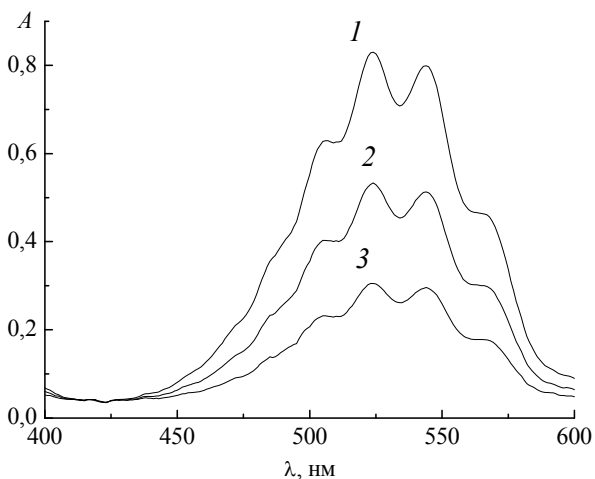


Рис. 1. Электронный спектр поглощения исходного раствора KMnO_4 (1) и раствора после воздействия разряда в течение 30 (2) и 120 с (3) при $i = 40$ мА

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны зависимости напряжения горения разряда U от межэлектродного расстояния h .

Экстраполяция этих зависимостей к значению U при $h = 0$ позволяет найти значения катодного падения потенциала U_c у поверхности жидкого катода (табл. 1), а произведение iU_c дает оценку максимальной мощности, рассеиваемой в растворе при ионной бомбардировке его поверхности. Этот параметр был использован для оценки энергетического выхода гидратированных электронов.

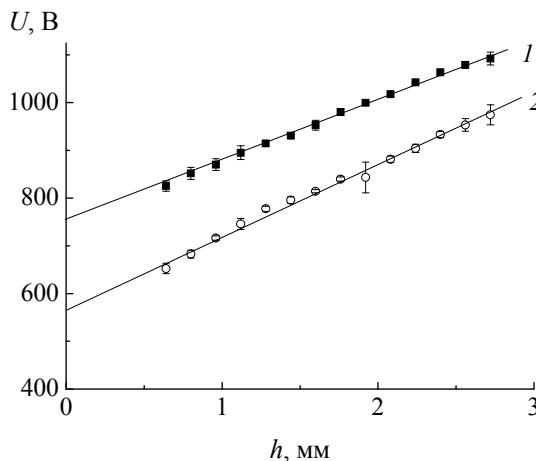


Рис. 2. Напряжение горения разряда как функция межэлектродного расстояния при токах разряда 10 (1) и 50 мА (2)

Ионы MnO_4^- могут вступать в реакции с радикалами H^\cdot , HO_2^\cdot и пероксидом водорода, которые образуются как при газоразрядной, так и радиационной обработке воды. Анализ возможного вклада таких реакций в расходование перманганат-ионов, выполненный с использованием литературных данных [21, 22] о концентрациях частиц и константах скоростей реакций, показал, что в условиях наших экспериментов этими процессами можно пренебречь из-за малых скоростей.

Таблица 1

Катодное падение потенциала в разряде с жидким катодом

i , мА	U_c , В
10	780 ± 17
15	694 ± 32
20	640 ± 32
25	607 ± 30
30	585 ± 27
35	573 ± 29
40	565 ± 28
45	559 ± 26
50	556 ± 5

Наиболее вероятные реакции гидратированных электронов в воде в присутствии ионов MnO_4^- и константы скоростей соответствующих реакций представлены в табл. 2 [20, 23]. Оценки характер-

ных частот взаимодействия $e_{\text{гидр}}$ с ионами-акцепторами и другими активными частицами ($v = k[A]$, где k — константа скорости, $[A]$ — концентрация активной частицы или иона-акцептора), проведенные с использованием данных о концентрациях частиц из [6, 8, 10, 14, 24], показали, что характерная частота реакции $e_{\text{гидр}}$ с ионами MnO_4^- по крайней мере в 10 раз выше, чем для конкурирующих процессов.

Таблица 2

Константы скорости наиболее вероятных реакций с участием гидратированных электронов

Реакция	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$e_{\text{гидр}} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{O}_2^-$	$3,3 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^-$	16
$e_{\text{гидр}} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + e_{\text{гидр}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2k = 1,2 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^\cdot$	$2,3 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{OH}^-$	3×10^{10}
$e_{\text{гидр}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	$1,9 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow 2\text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$	$3,5 \times 10^9$
$e_{\text{гидр}} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{10}$
$e_{\text{гидр}} + \text{O}^\cdot \rightarrow 2\text{OH}^-$	$2,2 \times 10^{10}$

Если гидратированные электроны образуются под действием ионной бомбардировки раствора с постоянной скоростью g , то

$$d[e_{\text{гидр}}]/dt = g - [e_{\text{гидр}}]\sum k_i[A_i], \quad (1)$$

где k_i — константы скорости реакций расходования $e_{\text{гидр}}$, $[A_i]$ — концентрации реагентов, приводящих к их расходанию. Решение уравнения (1)

$$[e_{\text{гидр}}] = [e_{\text{гидр}}]_{\text{ст}}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (2)$$

где $[e_{\text{гидр}}]_{\text{ст}}$ — стационарная концентрация гидратированных электронов, которая устанавливается при $t \gg \tau$, $\tau = 1/(\sum k_i[A_i])$.

В стационарном состоянии $g = [e_{\text{гидр}}]_{\text{ст}}\sum k_i[A_i]$. Если характерная частота реакции $e_{\text{гидр}}$ с ионами-акцепторами много больше характерных частот их расходования в остальных процессах, то

$$g = [e_{\text{гидр}}]_{\text{ст}}k_{\text{ак}}[A_{\text{ак}}], \quad (3)$$

где $k_{\text{ак}}$ — константа скорости взаимодействия с акцепторами, $[A_{\text{ак}}]$ — концентрация акцепторов (ионов MnO_4^-).

Экспериментальные данные (рис. 3) показали, что зависимость концентрации MnO_4^- в растворе от времени газоразрядной обработки описывается уравнением первого кинетического порядка

$$c = c_0 \exp(-kt), \quad (4)$$

где c_0 — начальная концентрация ионов, $k = k_{\text{ак}}[e_{\text{гидр}}]$ — наблюдаемая константа скорости реакции. Это позволяет найти концентрацию $e_{\text{гидр}}$, а уравнение (3) дает скорость их генерации.

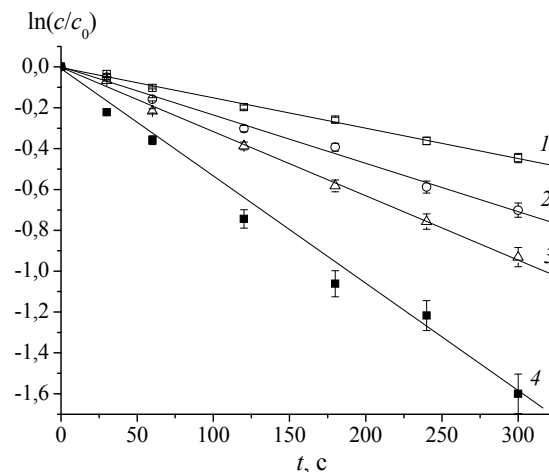


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов MnO_4^- в растворе от времени воздействия разряда при токах 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 50 мА (4)

Энергетический выход гидратированных электронов (частиц/100 эВ) был получен из соотношения

$$G = \frac{gN_A V e}{iU_c} \times 100,$$

где g — скорость генерации $e_{\text{гидр}}$, N_A — число Авогадро, V — объем раствора, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ Кл — элементарный заряд; i — сила тока разряда, U_c — катодное падение потенциала.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены в табл. 3. С ростом тока разряда скорость генерации гидратированных электронов увеличивается, ее значения выше, чем полученные в работе [15]. В то же время энергетический выход гидратированных электронов не зависит от тока разряда, и его среднее значение составляет $\sim 0,13$ частиц/100 эВ. Эта величина ниже, чем при радиационной обработке воды (2,7 частиц/100 эВ) [19], но выше, чем при использовании барьерного разряда (0,06 частиц/100 эВ) [13] или тлеющего разряда при пониженном давлении (0,016 частиц/100 эВ) [14].

Следует подчеркнуть, что использованный в данной работе метод оценки энергетического выхода дает заниженные значения, поскольку предполагается, что энергия ионов, бомбардирующих жидкий катод, соответствует катодному падению потенциала в разряде. Получение энергетического распределения ионов и их средней энергии представляется достаточно сложной задачей и такие данные в литературе отсутствуют.

Таблица 3

Концентрация, скорость генерации и энергетический выход гидратированных электронов

<i>i</i> , мА	[<i>e</i> _{гидр}], 10 ⁻¹⁴ моль/л	<i>g</i> , 10 ⁻⁶ моль л ⁻¹ с ⁻¹	<i>G</i> , частиц/100 эВ
10	4,52±0,13	0,75±0,05	0,13±0,01
15	7,00±0,08	1,16±0,07	0,15±0,02
20	7,15±0,25	1,18±0,07	0,12±0,01
25	7,24±0,02	1,19±0,07	0,11±0,01
30	9,52±0,22	1,57±0,09	0,12±0,01
35	10,70±0,39	1,77±0,11	0,12±0,01
40	12,30±0,49	2,03±0,12	0,12±0,01
45	14,80±0,64	2,44±0,15	0,13±0,01
50	15,70±0,69	2,59±0,16	0,13±0,01

Заключение

Действие тлеющего разряда атмосферного давления на воду вызывает образование гидратированных электронов, скорость генерации которых возрастает с увеличением тока разряда, в то время как энергетический выход остается постоянным и составляет 0,13±0,01 частиц/100 эВ. Полученное значение энергетического выхода выше, чем при действии на водные растворы барьерного разряда или тлеющего разряда при пониженном давлении, но ниже, чем при радиолитизе воды и водных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. — М.: Наука, 2004.
 2. Гайсин Ф. М., Сон Э. Е. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под ред. В. Е. Фортова. Т. 2. — М.: Наука, 2000.
 3. Тазмеева Р. Н., Тазмеев Б. Х. // Прикладная физика. 2014. № 1. С. 35.
 4. Zakharov A. G., Maksimov A. I., Titova Yu. V. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. No. 3. P. 235.
 5. Singh R., Gangal U., Sen Gupta S. K. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. No. 3. P. 609.
 6. Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2013. V. 418. No. 1. P. 012102.
 7. Srivastava Y., Jaiswal S., Singh O. P., et al. // Ind. J. Chem. 2014. V. 53. No. 1. P. 62.

8. Yokohata A., Tsuda S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. No. 1. P. 53.
 9. Gao J., Wang A., Fu Y., et al. // Plasma Sci. Technol. 2008. V. 10. No. 1. P. 30.
 10. Sahni M., Locke B. R. // Plasma Process. Polym. 2006. V. 3. No. 4–5. P. 342.
 11. Piskarev I. M., Ivanova I. P., Trofimova S. V., et al. // High Energy Chem. 2012. V. 46. No. 5. P. 343.
 12. Piskarev I. M., Ivanova I. P., Trofimova S. V. // High Energy Chem. 2013. V. 47. No. 5. P. 247.
 13. Yokohata A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. No. 3. P. 658.
 14. Goodman J., Hickling A., Schofield B. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 48. No. 2. P. 319.
 15. Joshi A. A., Locke B. R., Arce P., et al. // J. Hazard. Mater. 1995. V. 41. No. 1. P. 3.
 16. Polyakov O. V., Badalyan A. M., Bakhturova L. F. // High Energy Chem. 2007. V. 41. No. 6. P. 473.
 17. Maksimov A. I., Khlyustova A. V. // High Energy Chem. 2009. V. 43. No. 6. P. 505.
 18. Choi H. S., Shikova T. G., Titov V. A., et al. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 300. No. 2. P. 640.
 19. Пикаев А. К. Импульсный радиолитиз и его применение. — М.: Атомиздат, 1980.
 20. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитиза воды. Справочник. — М.: Энергоиздат, 1982.
 21. Upadhaya S. R., Debuyst R., Apers D. J., et al. // Rad. Effects. 1969. V. 1. No. 3. P. 151.
 22. Kalkar C. D., Nikumbh A. B., Kulkarni G. K. // J. Ind. Council Chem. 2009. V. 26. No. 1. P. 7.
 23. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., et al. // Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. No. 2. P. 513.
 24. Locke B. R., Shih K. Y. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. No. 3. P. 034006.

Formation rate and energy yield of hydrated electrons at the gas discharge treatment of water

A. V. Khlyustova and V. A. Titov

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
1 Academicheskaya str., Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: kav@isc-ras.ru

Received October 9, 2015

Formation rates and energy yields of hydrated electrons in water at the action of atmospheric pressure glow discharge were found by the method of scavengers. The formation rate was found to be increasing from 0.75×10^{-6} to 2.6×10^{-6} M/s with discharge current increase from 10 to 50 mA. Energy yield values are not depending on current and equal to 0.13 particles/100 eV.

PACS: 52.80.Wq

Keywords: glow discharge, water cathode, hydrated electrons, formation rate, energy yield.

REFERENCES

1. A. M. Kutepov, A. G. Zakharov, and A. I. Maksimov, *Vacuum-Plasma and Plasma-Solution Modification of Polymer Materials* (Nauka, Moscow, 2004) [in Russian].
2. F. M. Gaisin and E. E. Son, *Encyclopaedia of Low-temperature Plasma. Vol. II* (Nauka, Moscow, 2000) [in Russian].
3. R. N. Tazmeev and B. Kh. Tazmeev, *Prikladnaya Fizika*, No. 1, 35 (2014).
4. A. G. Zakharov, A. I. Maksimov, and Yu. V. Titova, *Russ. Chem. Rev.* **76**, 235 (2007).
5. R. Singh, U. Gangal, and S. K. Sen Gupta, *Plasma Chem. Plasma Process* **32**, 609 (2012).
6. S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, et al., *J. Phys.: Conf. Series* **418** (1), 012102 (2013).
7. Y. Srivastava, S. Jaiswal, O. P. Singh, et al., *Ind. J. Chem.* **53** (1), 62 (2014).
8. A. Yokohata and S. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** (1), 53 (1966).
9. J. Gao, A. Wang, Y. Fu, et al., *Plasma Sci. Technol.* **10** (1), 30 (2008).
10. M. Sahni and B. R. Locke, *Plasma Process. Polym.* **3**, 342 (2006).
11. I. M. Piskarev, I. P. Ivanova, S. V. Trofimova, et al., *High Energy Chem.* **46**, 343 (2012).
12. I. M. Piskarev, I. P. Ivanova, and S. V. Trofimova, *High Energy Chem.* **47**, 247 (2013).
13. A. Yokohata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 658 (1969).
14. J. Goodman, A. Hickling, and B. Schofield, *J. Electroanal. Chem.* **48**, 319 (1973).
15. A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, et al., *J. Hazard. Mater.* **41** (1), 3 (1995).
16. O. V. Polyakov, A. M. Badalyan, and L. F. Bakhturova, *High Energy Chem.* **41**, 473 (2007).
17. A. I. Maksimov and A. V. Khlyustova, *High Energy Chem.* **43**, 505 (2009).
18. H. S. Choi, T. G. Shikova, V. A. Titov, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **300**, 640 (2006).
19. A. K. Pikaev, *Pulse Radiolysis and Its Application* (Atomizdat, Moscow, 1980) [in Russian].
20. A. K. Pikaev and S. A. Kabakchi, *Reactivity of Primary Products of Water's Radiolysis. Handbook*. (Energoizdat, Moscow, 1982) [in Russian].
21. S. R. Upadhaya, R. Debuyst, D. J. Apers, et al., *Rad. Effects* **1** (3), 151 (1969).
22. C. D. Kalkar, A. B. Nikumbh, and G. K. Kulkarni, *J. Ind. Council Chem.* **26** (1), 7 (2009).
23. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et al., *Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513 (1988).
24. B. R. Locke and K. Y. Shih, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034006 (2011).