

Влияние материала катода на накопление пероксида водорода в плазменно-растворной системе

Л. А. Кузьмичева^а, Ю. В. Титова^а, А. И. Максимов^а,
А. С. Вашурин^б, С. Г. Пуховская^б

^аИнститут химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: jvt@isc-ras.ru
^бИвановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия

Изучено накопление пероксида водорода в плазменно-растворной системе с электролитным анодом под действием тлеющего разряда атмосферного давления в зависимости от материала катода, а также исследована кинетика накопления ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , переходящих из катода в раствор при горении разряда. Показано, что концентрация Cu^{2+} в жидкой фазе плазменно-растворной системы сопоставима с концентрацией H_2O_2 , а использование серебряного катода значительно снижает начальную скорость образования и максимальную концентрацию пероксида водорода в изучавшейся нами системе.

Ключевые слова: материал катода, тлеющий разряд, пероксид водорода.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Применение плазменно-растворных систем в различных процессах, таких как очистка воды и водных растворов от органических примесей, стерилизация предметов и растворов медицинского назначения, модифицирование свойств полимерных материалов, может быть весьма перспективным. Механизмы подобных процессов достаточно сложны, но они, как правило, включают реакции генерируемых в растворе под действием плазмы первичных активных частиц (радикалы $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ и сольватированные электроны) и пероксида водорода, являющегося относительно устойчивым вторичным окислительным агентом, образующимся при газоразрядной обработке водных растворов электролитов [1–3].

Плазменно-растворные системы могут быть организованы различным образом – зона плазмы генерируется как над поверхностью раствора, так и в его объеме [4, 5]. Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом является простейшим видом таких систем (рис. 1). Горение тлеющего разряда между металлическим электродом и раствором электролита инициирует протекание в нем окислительно-восстановительных реакций. Основную роль в их инициировании играет образование в поверхностном слое раствора под действием ионной бомбардировки первичных химически активных частиц. Несмотря на очень малую толщину поверхностного слоя раствора (сотые доли мкм), они успевают вступить в реакции в пределах этого тонкого слоя. В остальном объеме раствора окислительные процессы могут протекать с участием

продукта димеризации $\text{OH}\cdot$ радикалов – пероксида водорода [2, 6]. Соотношение между вкладами этих каналов зависит от констант скоростей соответствующих реакций. На накопление H_2O_2 в растворе под действием тлеющего разряда влияют различные факторы [2, 7, 8], и для организации эффективной работы плазменно-растворной системы они должны быть учтены. В частности, количество пероксида водорода, накапливаемого в системе под действием тлеющего разряда, зависит и от материала используемого катода. Было сделано предположение, что его частичное разрушение и попадание ионов металла в жидкую фазу являются причиной катализируемого разложения H_2O_2 , образующегося в системе под действием разряда [9, 10].

Цель данной работы – изучение кинетики накопления ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , переходящих из катода в раствор при горении тлеющего разряда с электролитным электродом, а также их влияния на образование пероксида водорода в жидкой фазе плазменно-растворной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрическая схема установки приведена на рис. 1. Анод, находящийся в газовой фазе, изготавливался из медной проволоки диаметром 2 мм. Погруженный в раствор катод – из медной или серебряной проволоки диаметром 2 и 2 мм соответственно, а также никелевой трубки диаметром 1,5 мм. Обрабатываемым раствором служила дистиллированная вода. Объем ячейки составлял 100 мл, ток разряда – 10 мА, расстояние от торца анода до поверхности раствора – 2 мм, время разрядной обработки до 10 часов.

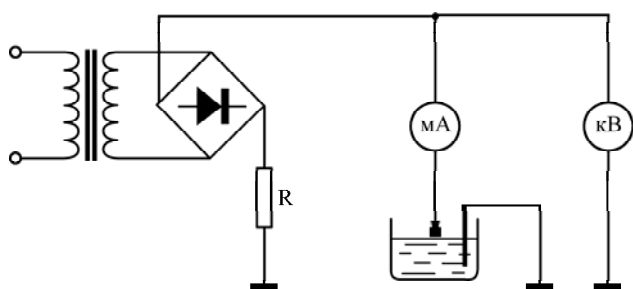


Рис. 1. Электрическая схема питания тлеющего разряда постоянного тока.

Накопление ионов металлов в растворе под действием тлеющего разряда контролировали двумя способами. Концентрацию ионов металлов более 10^{-4} моль/л определяли спектрофотометрически (UV-Vis Agilent 8453), Cu^{2+} – на длине волны 301 нм, Ni^{2+} – 390 нм. Концентрации этих ионов в растворе менее 10^{-5} моль/л, а также концентрации Ag^+ определяли, используя водорастворимый мезотетракис (4-метилпиридил) порфирин в форме тетратозилата (H_2TPyP) в качестве высокочувствительного реагента на катионы металлов (рис. 2).

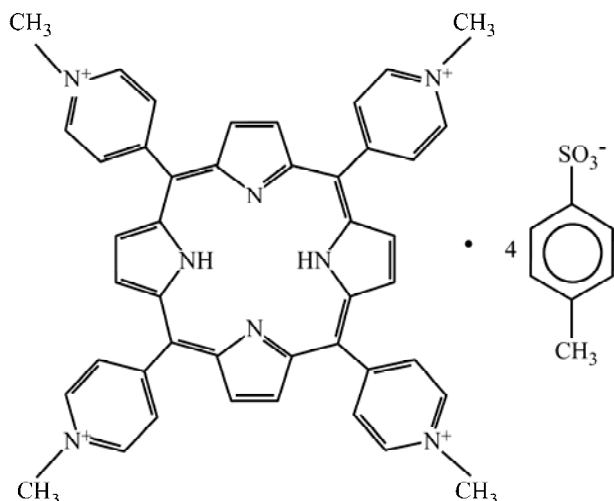


Рис. 2. Структурная формула водорастворимого мезотетракис (4-метилпиридил) порфирина в форме тетратозилата (H_2TPyP).

В координационной химии индикаторные реакции порфиринов с солями переходных металлов составляют основу кинетического метода исследования структуры и свойств сольватоккомплексов солей. Использование этого метода возможно благодаря значительным различиям в электронных спектрах поглощения порфиринов и их металлокомплексов. Методика определения катионов металлов подробно описана в [11]. Электронные спектры поглощения H_2TPyP и его металлокомплексов регистрировали при помощи спектрофотометров «Shimadzu UV-1800» и «Hitachi U-2000». При горении тлеющего разряда с электролитным электродом имеет место под-

кисление жидкой фазы [2, 12], после окончания газоразрядной обработки растворы нейтрализовали раствором NaOH до $\text{pH} = 6,0$, поскольку используемые нами для анализа соединения в сильноокислой среде малоустойчивы.

Накопление пероксида водорода контролировали спектрофотометрически (UV-Vis Agilent 8453, $\lambda = 254$ нм), а также методом йодометрического титрования по стандартной методике [13] с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции H_2O_2 с йодид-ионами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Было изучено накопление в растворе электролита пероксида водорода и ионов металлов в зависимости от используемого материала катода под действием тлеющего разряда.

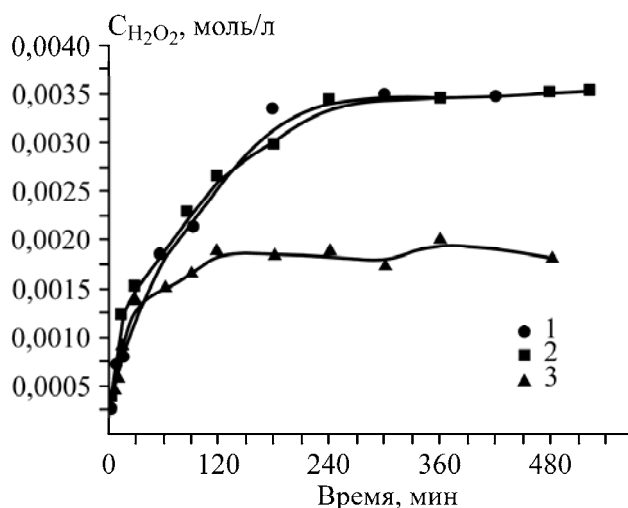


Рис. 3. Кинетика накопления пероксида водорода в дистиллированной воде под действием тлеющего разряда при использовании катода из меди (1), никеля (2) и серебра (3).

Кинетические кривые накопления пероксида водорода в исследуемой нами плазменно-растворной системе приведены на рис. 3. Из представленных данных видно, что катод из серебра практически в два раза снижает максимально достижимую в растворе концентрацию пероксида водорода. Начальная скорость образования H_2O_2 в этом случае также оказывается минимальной (см. таблицу).

Спектральный метод и метод с использованием водорастворимых порфиринов показали отсутствие ионов Ni^{2+} в растворе при наличии никелевого катода.

Была определена концентрация ионов меди, накапливающаяся в растворе под действием тлеющего разряда атмосферного давления. На рис. 4 представлена кинетическая зависимость накопления ионов Cu^{2+} в растворе.

Как видно из представленных результатов, концентрация ионов металла, накапливаю-

Кинетические характеристики накопления пероксида водорода в зависимости от материала катода, используемого при обработке раствора тлеющим разрядом

Материал катода	Концентрация ионов металла, накопленная в растворе за 120 мин обработки, моль/л	Начальная скорость накопления H_2O_2 , моль/(л·с)	Начальный выход H_2O_2 , молекул/ион	Предельная концентрация H_2O_2 , моль/л
Никель	Менее 10^{-7}	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,10	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Медь	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	1,12	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Серебро	$9 \cdot 10^{-6}$	$9,50 \cdot 10^{-7}$	0,92	$1,8 \cdot 10^{-3}$

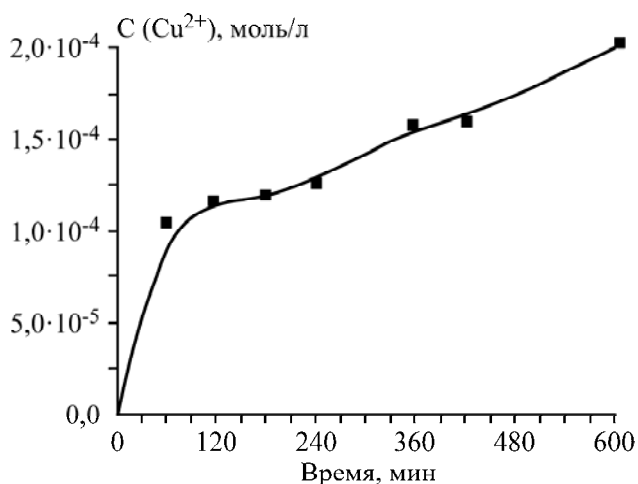


Рис. 4. Кинетика накопления ионов Cu^{2+} в растворе под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

щегося в растворе при воздействии тлеющего разряда, в случае медного катода соизмерима с концентрацией пероксида водорода (при 60 мин плазменной обработки накапливается $0,00184$ моль/л пероксида водорода и $0,00011$ моль/л ионов меди). Следовательно, как при анализе химических реакций, протекающих в плазменно-растворной системе с тлеющим разрядом, так и при реализации возможных технологических процессов накопление ионов металла в растворе под действием тлеющего разряда атмосферного давления должно быть учтено.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31297-мол-а.

ЛИТЕРАТУРА

- Максимов А.И. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. XI-5. Прикладная химия плазмы*. Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2006. С. 263–309.
- 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.
- 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.
- Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AD Diaphragm Discharge and Related Discharge in Electrolyte Solutions. *Contr. Plasma Phys.* 2007, **46**(1–2), 111–118.
- Bruggeman P., Leys C. Non-thermal Plasmas in and in Contact with Liquids. *J. of Phys. D: Applied Physics*. 2009, **42**, 1.
- Максимов А.И., Титова Ю.В., Кузьмичева Л.А. Кинетическая модель окислительных реакций, инициируемых в растворах электролитов тлеющим разрядом. *Горение и плазмохимия*. 2005, **3**, 247.
- 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), 57–61.
- Kuzmicheva L.A., Titova Yu.V., Maximov A.I. Influence of Different Factors on the H_2O_2 Yields in the System of Atmospheric Pressure Glow Discharge with Electrolyte Cathode. *Proceedings of VI International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry*. September 3–9, 2011, P.83. Ivanovo, Russia.
- Locke B.R. and Shin Kai-Yuan. Review of the Methods to form Hydrogen Peroxide i Electrical Discharge Plasma with Liquid Water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011, **20**, 1.
- Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись водорода*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958.
- Biesaga M., Pyrzynska K. and Trojanowicz M. Porphyrins in Analytical Chemistry: A Review. *Talanta*. 2000, **51**, 209–224.
- Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Изменение кислотности растворов под действием тлеющего разряда в условиях инициирования реакций, влияющих на значение pH. *Электронная обработка материалов*. 2004, (5), 37–40.
- Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. Том 1. М.: Мир, 1979. С. 406.

Поступила 04.10.12
После доработки 15.11.12

Summary

The accumulation of hydrogen peroxide in plasma-solution systems with an electrolyte cathode under glow discharge action in the dependence of cathode material has been studied as well as the kinetics of accumulation of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ passing from the cathode into the solution at the discharge ignition. It is shown that the Cu^{2+} concentration is comparable with that of H_2O_2 and that the use of

a silver cathode results in a considerable decrease of the initial formation rate and the highest concentration of hydrogen peroxide in the plasma-solution system under study.

Keywords: cathode material, glow discharge, hydrogen peroxide.