

ВЫХОДЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ПРИ РАЗРЯДАХ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

О.В. Поляков, А.М. Бадалян, Л.Ф. Бахтурова

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3. trend@che.nsk.su*

Анодные микроразряды являются уникальными объектами для комплексного изучения происходящих в них физико-химических явлений с позиций плазмохимии, электрохимии, радиационной химии, физики газового разряда, эмиссионной электроники. Ансамбли газовых микроразрядов между анодом из вентильного металла (Al, Ta, Nb, Ti, Zr) и раствором электролита в пузырьках, расширяющихся из пор анодного оксида, описаны как явление в [1]. В этом процессе электролит служит катодом по отношению к разрядному промежутку. Химические эффекты таких разрядов перспективны для разработки новых методов безреагентной очистки воды от растворенных органических примесей [2]. Развитие физико-химических основ этих методов до уровня управляемой технологии требует детальной проработки модельных представлений о природе воздействия разряда на раствор, строении основной реакционной зоны, соотношении вкладов плазменно-пиролитических и жидкофазных реакций.

Ранее нами было продемонстрировано [3], что анодные микроразряды в режиме "максимальных напряжений" представляют собой стадии квазистационарного тлеющего разряда в парогазовых пузырьках со средним катодным падением 410 ± 20 В. Среднее время жизни таких разрядов $\sim 0,1 - 1$ мс, средний оптический радиус светящейся зоны одиночного микроразряда $(1,5 - 9) \cdot 10^{-2}$ см, средний электрический радиус по зондовым измерениям $(1 - 7) \cdot 10^{-2}$ см в зависимости от напряжения, состава электролита, его электропроводности и других внешних условий. За время своей жизни по мере теплого расширения газового пузырька индивидуальный микроразряд последовательно проходит 4 основных стадии развития (рис.1).

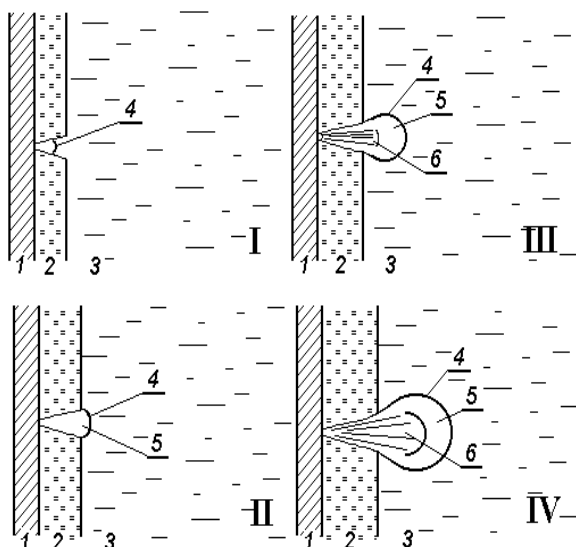


Рис.1. Стадии развития микроразряда:

1 – металлический анод; 2 – оксидный слой с порой; 3 – электролит; 4 – область катодного падения потенциала (катодный слой разряда); 5 – область отрицательного тлеющего свечения; 6 – область положительного столба.

Химические эффекты таких разрядов, в частности, сверхфарадеевское образование H_2O_2 , H_2 и O_2 Гюнтершульце [1] объяснял термическим разложением воды в плазме разряда на радикалы и дальнейшей их рекомбинацией. Их действие на водную среду напоминает эффект газового тлеющего разряда с электролитным катодом при пониженном давлении, описанный Хиклингом и др. [4]. Хиклинг придерживался гипотезы об аналогичном радиолитическом воздействии на воду положительных ионов, ускоренных сильным прикатодным полем разряда, с образованием в водном растворе

радикалов ОН, гидратированных электронов e_{aq} , далее – продуктов их рекомбинации и захвата акцепторами.

На сегодняшний день не существует сложившихся взглядов на механизмы, описывающие химические эффекты в системе с анодными микроразрядами. Для этой системы нами было обнаружено линейное падение выхода H_2O_2 с корнем кубическим из концентрации акцептора радикалов ОН. Такие зависимости характерны для трековых реакций в условиях радиолиза водных растворов ("закон корня кубического"). Если здесь нет случайного совпадения факторов, то образование первичных продуктов разложения воды свидетельствует об ионизации ускоренными частицами в жидкой фазе. Отношения констант скоростей для разных акцепторов S , вычисленные из наклонов экспериментальных зависимостей выхода H_2O_2 от $[S]$, отвечают захвату радикалов ОН в водной среде [2,5], а результаты экспериментов с конкурирующими акцепторами электронов указывают на жидкофазный захват e_{aq} [3]. Поэтому, по крайней мере, при рассмотрении кинетических подсистем радикала ОН и избыточного электрона, можно обоснованно полагать, что основные превращения с участием первичных продуктов разложения воды определяются жидкофазными процессами. Вопрос состоит в том, где и каким образом преимущественно происходит рождение первичных продуктов, вступающих в эти превращения – в приразрядном слое раствора при ионизации ускоренными частицами (электрорадиолиз) или при пиролизе в плазме разряда с последующей диффузией радикалов в раствор через границу раздела. Для того чтобы это достоверно установить, в настоящей работе сопоставлены данные наших экспериментов по химическим эффектам в следующих системах с электролитными электродами при близких размерных и электрических характеристиках:

А – анодные микроразряды на погруженных в водный электролит вентильных металлах (Al, Ta), в режиме максимального напряжения [1], т.е. квазистационарные разряды с электролитным катодом в газовых пузырьках;

Б – стационарный разряд с электролитным катодом;

В – стационарный разряд с электролитным анодом.

В экспериментах серий Б и В исследовался стационарный разряд между скругленным ($r \approx 0,5$ мм) острием вольфрамового электрода и поверхностью водного электролита на открытом воздухе. Длина разрядного промежутка задавалась постоянной и составляла $1 \pm 0,05$ мм. Все серии опытов проводились при атмосферном давлении, одной и той же ионной концентрации электролита (10^{-2} М тетраборат натрия), разрядных токах 60 – 100 мА. Во всех перечисленных случаях установившееся напряжение на ячейке с разрядами было одинаковым в пределах 630 ± 30 В, т.е. разряды происходили в близких режимах по типу тлеющего. Фарадеевские выходы (выходы по току) у продуктов воздействия разряда определяли по наклону начального линейного участка кривых накопления.

Для разрядов с электролитным катодом (А и Б) после первых нескольких секунд воздействия регистрируется образование продукта рекомбинации радикалов ОН – перекиси водорода. Для разрядов с электролитным анодом (серия В) перекись водорода в пределах ошибки аналитического определения не регистрируется даже после воздействия на раствор в течение часа. Это следует отметить особо, так как, с учетом низкой прианодной и высокой прикатодной напряженности поля в разряде, фактически, означает пренебрежимо малую долю диффузии нейтральных предшественников H_2O_2 из области плазмы в раствор по сравнению с поставкой положительно заряженных частиц, ускоряемых электрическим полем в направлении электролитного катода.

При разрядах с электролитным катодом (серии А, Б) кривые накопления продуктов воздействия разряда линейны вплоть до значений интегральной токовой дозы (нормированной на объем раствора) $\sim 0,1$ А·с/см³. Для всех пяти исследованных акцепторов S (метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол, фенол) при не слишком высоких

концентрациях наблюдаемый фарадеевский выход $y(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшается линейно с корнем кубическим из концентрации акцептора S в соответствии с соотношением

$$y(\text{H}_2\text{O}_2) = y^0(\text{H}_2\text{O}_2) - q[\text{S}]^{1/3}, \quad (1)$$

характерным для трековых реакций в условиях радиолитического разложения растворов, где $y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции к нулевой концентрации акцептора, q – тангенс угла наклона. Наблюдаемые закономерности для разряда над электролитным катодом и анодных микроразрядов количественно близки (рис.2). Среднее по всем акцепторам значение экстраполированного к $[\text{S}] = 0$ выхода рекомбинации ОН-радикалов $2y^0(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,3 \pm 0,2$ для микроразрядов и $3,6 \pm 0,5$ для разряда над электролитным катодом.

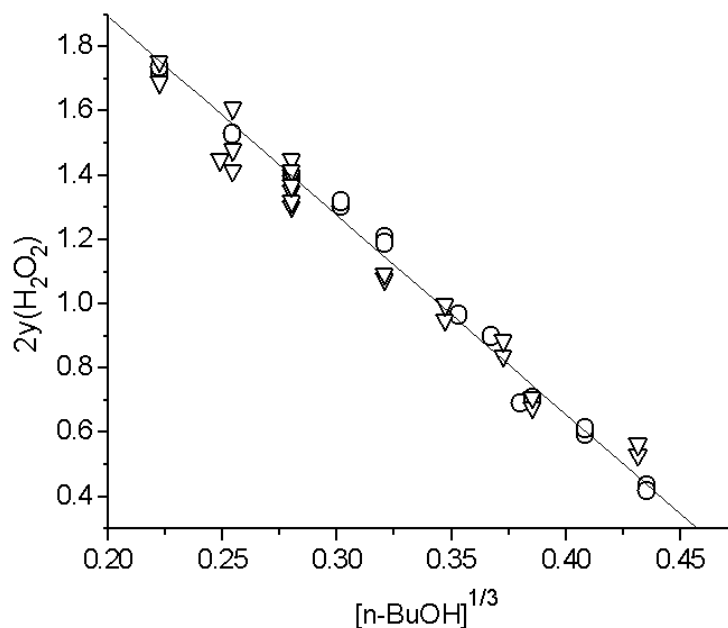


Рис.2. Зависимость выхода перекиси водорода от начальной концентрации акцептора радикала ОН (н-бутанол): О – микроразряды, ∇ – разряд над электролитным катодом.

В соотношении (1), преобразованном к виду $y(\text{H}_2\text{O}_2)/y^0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 - Q[\text{S}]^{1/3}$, величину Q, согласно диффузионно-рекомбинационной модели реакций в треках, можно представить как:

$$Q = q/y^0(\text{H}_2\text{O}_2) = \{[y^0_{\text{R}}/y_{\text{H}_2\text{O}}]^2 (k_{\text{RS}}/k_{\text{RR}}) (V_0/n_0)\}^{1/3} \quad (2)$$

Здесь $y_{\text{H}_2\text{O}}$ – выход разложения воды, без учета процессов ее регенерации; y^0_{R} – выход радикалов ОН, избежавших квадратичной рекомбинации в отсутствие акцептора, причем $y^0_{\text{R}} = y_{\text{H}_2\text{O}} - 2y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$; (V_0/n_0) – величина, обратная локальной концентрации C_{loc} радикалов в треках в момент их образования. Наблюдаемые в эксперименте значения параметра Q, во-первых, пропорциональны отношению $(k_{\text{RS}}/k_{\text{RR}})^{1/3}$ для литературных констант скорости захвата различными акцепторами k_{RS} , и константы скорости рекомбинации радикалов ОН k_{RR} , а во-вторых, в пределах ошибки эксперимента, ложатся на одну прямую и для микроразрядов, и для разряда над электролитным катодом. С одной стороны, это согласуется с описанием диффузионно-рекомбинационной моделью при распределении радикалов по микрообластям с повышенной концентрацией ОН. С другой – указывает на один и тот же качественный механизм и близкие количественные параметры (C_{loc}) обоих случаев; к тому же, оценочные значения $C_{\text{loc}} \sim 10^{-2}$ М в разрядных экспериментах близки к C_{loc} при радиолитическом разложении воды. Эти данные можно рассматривать как веский аргумент в пользу того, что наблюдаемый "закон корня кубического" обусловлен не случайным совпадением факторов, например, сферической диффузией радикалов и молекул акцептора в области начального зарождения микроразряда (см. рис. 1-Г), а

ионизацией в жидкости. Действительно, в стационарном случае граница разряд-раствор всегда плоская в сравнении с характеристическими длинами диффузии и рекомбинации, а в случае квазистационарном можно себе представить сопоставимость кривизны области начального зарождения и этих характеристических длин.

Еще один аргумент в пользу преимущественного разложения воды за счет ионизации ускоренными частицами подробно представлен нами в недавней статье [5]. В отсутствие акцепторов ОН наблюдаемый в эксперименте с микроразрядами выход разложения воды $y(-H_2O)$ за счет воздействия разряда на электролитный катод, составляет $3,6 \pm 0,1$. Выход квадратичной рекомбинации ОН составляет около 2,5. В присутствии акцепторов радикалов подавляются обратные реакции, поэтому, в конечном счете, разлагается большее количество молекул воды: $y(-H_2O) = 4,3 \pm 0,1$. Разность между экспериментальными значениями выхода разложения воды в присутствии и в отсутствие акцепторов ОН соответствует выходу регенерации воды: $y(+H_2O) = 0,7 \pm 0,2$. Допустим, что преобладающий вклад в появление продуктов разложения воды в приразрядном объеме раствора вносит процесс плазменного пиролиза воды и дальнейшая диффузия образующихся в газе атомов Н и радикалов ОН в раствор через поверхность раздела. Движение электронов из плазмы разряда в раствор против электрического поля исключено. Очевидно, что в результате пиролиза воды Н и ОН образуются в эквивалентном количестве и при диффузии этих компонентов из зоны разряда в раствор они хаотически распределены по поверхности раздела. Поэтому в отсутствие акцепторов вероятность перекрестной рекомбинации в приразрядном слое раствора должна быть приблизительно в 2 раза выше вероятности квадратичной рекомбинации радикалов ОН, в соответствии с соотношением констант скоростей этих процессов. Следовательно, в этом случае выход рекомбинации ОН должен быть ниже, чем выход регенерации воды $y(+H_2O)$. Однако в эксперименте [5] наблюдается обратная ситуация: выход регенерации воды составляет около 30% выхода прорекомбинировавших радикалов ОН и не превышает 20% от выхода разложения воды. Это указывает на значительное различие в пространственном распределении окислительных и восстановительных радикальных продуктов разложения воды в приразрядном объеме раствора, как при ионизации воды в треках. Отметим, что именно ионизация, а не гомолитический распад воды приводит к локальному пространственному разделению окислительной и восстановительной зон за счет сильного различия коэффициентов диффузии компонентов образующейся геминальной пары (ионов H_2O^+ и предсольватированных электронов). Следовательно, наблюдаемая здесь закономерность линейного снижения выхода H_2O_2 с корнем кубическим из концентрации акцепторов ОН обусловлена не случайным совпадением факторов, а образованием первичных продуктов разложения воды в треках. Таким образом, можно считать достоверным тот факт, что основной вклад в процесс появления радикальных продуктов разложения воды в растворе вносит локальная ионизация воды ускоренными частицами, поступающими из разряда в раствор, т.е. так называемый "электрорадиолиз".

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтершульце А., Бетц Г. *Электролитические конденсаторы*. М.-Л.: Оборонгиз, 1938.
2. Бадалян А. М., Поляков О. В., Бахтурова Л. Ф. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т. 8. № 3. С. 335; №6. С. 855.
3. Баковец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П. *Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов*. Новосибирск: Наука, 1991.
4. Hickling A. *Modern aspects of electrochemistry*. London: Butterworth, 1971. № 6. P. 329.
5. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. // *Химия высоких энергий*. 2002. Т. 36. № 4. С. 319.