УДК 541.13

М. Д. САХНЕНКО, докт.техн.наук, НТУ ”ХПІ”,
А. В. КРАВЧЕНКО, канд.хім.наук, ХНУ ім.В.Н.Каразіна

ОПТИМІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НІТРОГЕН (II) ОКСИДУ

Обґрунтовано термодинамічні передумови електрохімічного способу одержання стабільних мікропотоків оксиду азоту (II).Обґрунтовано термодинамічні передумови електрохімічного способу одержання стабільних мікропотоків оксиду азоту (II).Обґрунтовано термодинамічні передумови електрохімічного способу одержання стабільних мікропотоків оксиду азоту (II).Обґрунтовано термодинамічні передумови електрохімічного способу одержання стабільних мікропотоків оксиду азоту (II).

The thermodynamic aspects of electrochemical method for Nitrogen(II) oxide steady micro flow were observed. The partial reactions kinetic parameters and limiting stages are established. The NO^+ reduction from concentrated sulphuric acid solutions was shown to be accompanied by preceding chemical stage and adsorption of electrode-active particles. The technological parameters were optimized in terms of the high efficiency of nitrogen (II) oxide synthesis.

Вступ. Вирішення актуальних проблем створення ефективних засобів оперативного моніторингу повітряного басейну, контролю фізіологічного стану людини та якості продуктів харчування неможливе без залучення новітніх науково-технічних досягнень, спрямованих на створення наукових підстав нового класу сенсорних пристроїв з високою селективною чутливістю до окремих типів молекул [1-3]. Розв’язання цього завдання зумовлює необхідність визначення фундаментальних властивостей газочутливих матеріалів, які передбачають проведення вимірів у газових середовищах контрольованого складу (ГС), до яких віднесено і оксид нітрогену (II). Структуру системи для організації досліджень у таких ГС [4-6] можна надати схемою (рис. 1), до складу якої залучені генератори газових сумішей (1), реакторне відділення для проведення вімірів (2), а також система нейтралізації (поглинання, знешкодження) викидів (3). Варіативність вимог, що висуваються до структури реакторного відділення, обумовлена як принципами функціонування сенсорних елементів, що підлягають тестуванню (активного чи пасивного типу), так і необхідністю проведення вимірів у статичних або динамічних умовах. Визначені системоутворюючі ознаки було враховано

нами для побудови апаратурного забезпечення модулів NO_X, призначених для роботи у середовищах ГС.

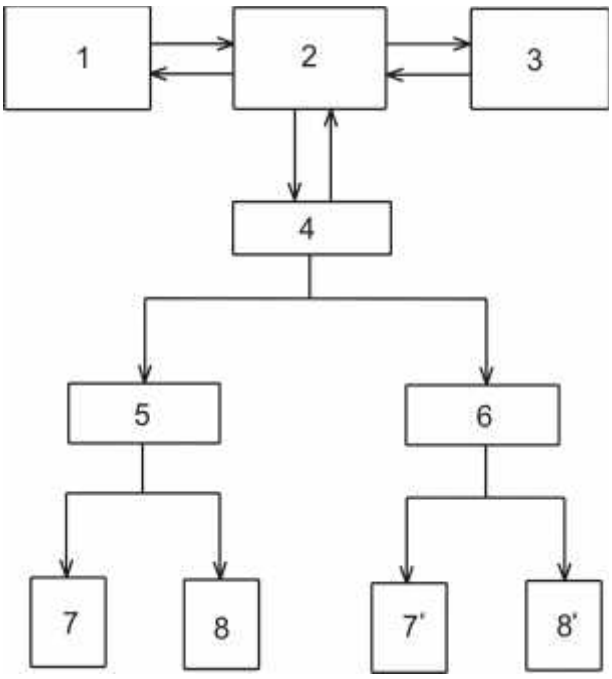

Рис. 1. Схема організації вимірів у контрольованих газових середовищах:
1 – генератор газових сумішей, 2 – реакторне відділення,
3 – система нейтралізації викидів, 4 – сенсорні елементи, 5 – активні елементи,
6 – пасивні елементи, 7, 7’ – контроль в динамічних умовах,
8, 8’ – контроль в статичних умовах.

Методика проведення досліджень. Для синтезу оксиду нітрогену (II) з незначної кількості відомих інструментальних способів [6,7] нами застосовано електрохімічне відновлення нітрозил – іону з розчинів нітрозилгідросульфату (НГС) у концентрованій сульфатній кислоті за реакцією

$$NO^+ + e \rightarrow NO, \qquad E^0 = 0{,}9\ В. \qquad (1)$$

Застосування концентрованої кислоти обумовлено тим, що з розведенням вихід за струмом ВС реакції (1) зменшується, а у розведених розчинах відбувається розкладання НГС на сульфатну та нітратну (III) кислоти. Вихідну речовину – нітрозилгідросульфат синтезували [8] шляхом взаємодіїї безводної нітратної (V) кислоти, що димить (ρ=1.60 г/см^3), з ретельно висушеним сульфур (II) оксидом при температурі не вище $+5^0$ С

$$SO_2 + HNO_{3(конц)} \rightarrow (NO)HSO_4 \qquad (2)$$

до виділення густої маси $(NO)HSO_4$, одночасно з якою в суміші знаходилась залишкова кількість нітратної кислоти. Кристали швидко відсмоктували на скляному фільтрі, промивали крижаною етановою кислотою й карбону тетрахлоридом з наступним висушуванням на глиняних тарілочках в ексикаторі над P_4O_{10}. Насичений розчин НГС у концентрованій сульфатній кислоті готували шляхом розчинення з перемішуванням на ММ-7.

Поляризаційні дослідження проводили у електрохімічних комірках, як стандартній ЯСЕ–2, так і виготовленій для досліджень (рис.2), яка включала відділення для електролізу (4) з електродами (6) і (7), відділенння для заповнення та видалення розчину (5), а також технологічні отвори (2, 3) для підключення до магістралі газу-носія – аргону високої чистоти. Матеріалом електродів була платина, яку для одержання відтворюваних результатів попередньо поляризували 20...30 хвилин струмом густиною 10...20 мА/см^2 у 0,5 моль/л розчині сульфатної кислоти до потенціалів виділення кисню та водню. Поляризацію здійснювали потенціостатом ПИ-50.1 з програматором ПР-8 або джерелом живлення Б5-47. Поляризаційні залежності реєстрували за гідраргірумсульфатним електродом порівняння приладом ЛКД-004 з наступною обробкою за побудованими нами програмами [9].

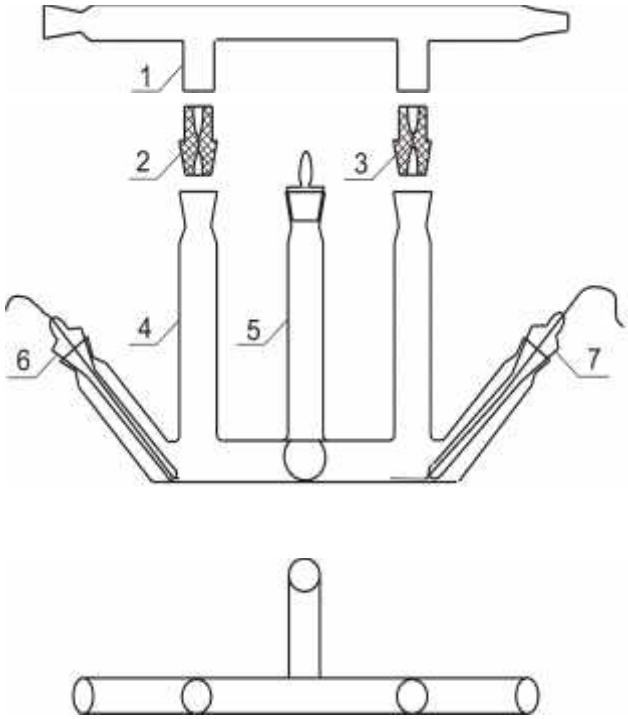

Рис. 2. Електрохімічна комірка синтезу оксиду нітрогену (II):
1 – газова магістраль, 2 та 3 – капіляри, 4 – відділення електролізу,
5 – відділення для заповнення, 6 та 7 – електроди

Результати експерименту та їх аналіз. Аналіз катодних поляризаційних залежностей відновлення НГС свідчить про наявність двох хвиль (рис. 3), кількісні характеристики яких – потенціал піку $E_п$ та напівпіку $E_{п/2}$ змінюються залежно від швидкості розгортання потенціалу s (табл. 1).

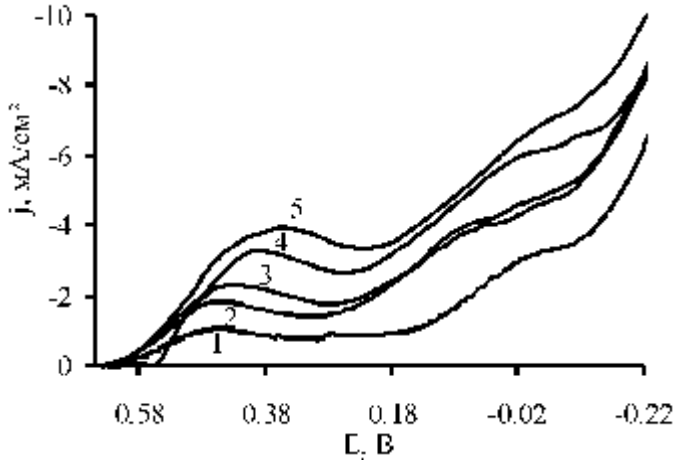

Рис. 3. Вплив швидкості розгортання потенціалу (мВ/с) на вольтамограми відновлення системи Pt │ $(NO)HSO_4$, H_2SO_4:
5 (1); 10 (2); 20 (3); 50 (4); 100 (5).

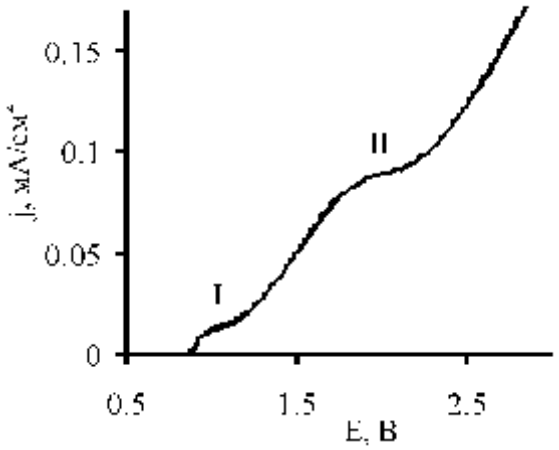

Рис. 4. Анодна вольтамограма системи Pt │ $(NO)HSO_4$, H_2SO_4.

Таблиця 1

Кінетичні характеристики відновлення нітрозилгідрогенсульфату

s, В/с	Перша хвиля			Друга хвиля		
	$j_п$, мА/см^2	$E_п$, В	$E_{п/2}$, В	$j_п$, мА/см^2	$E_п$, В	$E_{п/2}$, В
0,005	1,10	0,460	0,54	2,40	-0,073	0,049
0,010	1,80	0,455	0,535	2,80	0,049	0,126
0,020	2,25	0,436	0,53	2,20	0,049	0,126
0,050	3,25	0,39	0,49	3,40	-0,02	0,090
0,100	3,90	0,35	0,50	3,60	-0,08	0,055

Значення $E_{п/2}$ першої хвилі відновлення вказують, що найбільш імовірним є перебіг реакції (1). Аналіз анодної вольтамограми (рис. 4) дозволяє припустити, що перша ділянка відповідає реакції виділення кисню (3), а друга- окисненню гідросульфат-іонів (4) до персульфату

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e, \quad E^0 = 1{,}23 \text{ В}; \qquad (3)$$

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e, \quad E^0 = 2{,}01 \text{ В}. \qquad (4)$$

Реакції (3) та (4) є найбільш імовірними з урахуванням тієї обставини, що вміст води у концентрованому розчині сульфатної кислоти ($\omega\ H_2SO_4 \geq 95\ \%$) незначний, що приводить до розряду молекул води у дифузійному режимі на граничному струмі. Оціночні розрахунки підтверджують значення отриманого граничного струму і, таким чином, його відповідність реакції (3).

Для визначення кінетики катодного процесу було проведено аналіз залежності густини струму піків j_n від s.Нелінійна залежність (рис. 5), за якою j_n збільшується з ростом s, є свідченням перебігу хімічної реакції водночас з реакцією переносу заряду (1), або адсорбції електродно-активної речовини. Найбільш імовірно, що такою хімічною реакцією може бути дисоціація НГС з утворенням адсорбованого катіону $NO^+_{адс}$

$$(NO)HSO_4 \rightarrow NO^+_{адс} + HSO_4^- \qquad (5)$$

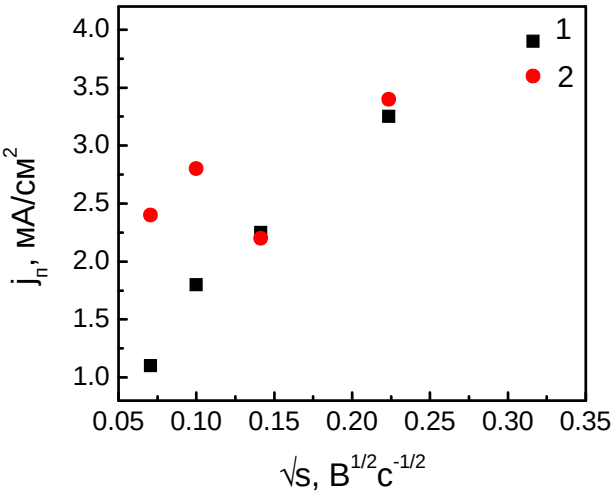

Рис. 5. Залежність густини струму піка від швидкості розгортання потенціалу в системі Pt | $NOHSO_4$, H_2SO_4 для першої (1) та другої (2) хвиль.

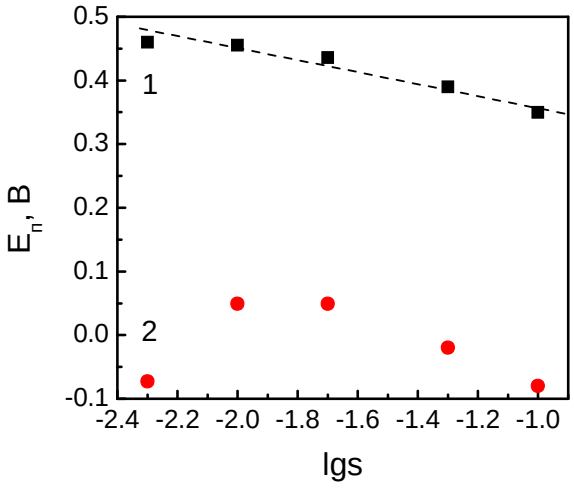

Рис. 6. Залежність потенціалів піків від швидкості розгортання потенціалу в системі Pt | $(NO)HSO_4$, H_2SO_4 для першої (1) та другої (2) хвиль.

Такого ж висновку можна дійти і з аналізу залежності $j_n/\sqrt{s}$ від s, що також свідчить на користь попередньої хімічної реакції. Критерій Семерано, розрахований із залежностей $X_s = \Delta \lg I_n / \Delta \lg s$, дорівнює для першої хвилі 0,5, що також є характерним для гальмування попередньої хімічної реакції та необоротного процесу відновлення електродно-активної речовини. Гальмування стадії переносу заряду при відновленні НГС витікає і із залежності потенціалів піків від s (рис. 6). Для підтвердження висновків щодо наявності попере-

ньої хімічної реакції, ускладненої адсорбцією реагенту, проведено аналіз циклічних вольтамограм (рис. 7).

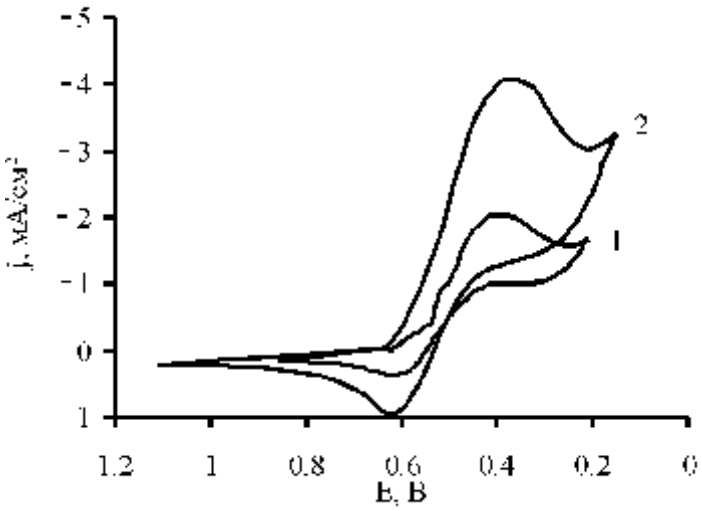

Рис. 7. Циклічні вольтамперограми системи Pt │ (NO)HSO_4, H_2SO_4 при швидкостях розгортання потенціалу, мВ/с: 1 – 10; 2 – 50.

Той факт, що співвідношення струму зворотних (анодних) і катодних піків $j_{па}/j_{пк}$ менше одиниці та падає із зростанням s (табл.2) свідчить на користь адсорбції реагенту за реакцією (5). Отже можна припустити, що перша хвиля відновлення відповідає перебігу реакції $NO^+_{адс}$ + e → NO. Розрахунки кінетичних параметрів за рівнянням Мацуди і Аябе [9].

$$E_п - E_{п/2} = -1{,}85 \frac{RT}{\alpha zF}$$

дозволили оцінити добуток αz = 0,59, за яким при z = 1 знаходимо коефіцієнт переходу α = 0,59.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики першої хвилі циклічних вольтамограм системи Pt │ (NO)HSO_4, H_2SO_4

s, В/с	$j_{пк}$, мА/см^2	$j_{па}$, мА/см^2	$j_{па}/ j_{пк}$
0,01	2,03	1,39	0,685
0,05	4,05	2,26	0,558

Друга хвиля катодної реакції в системі Pt │ (NO)HSO_4, H_2SO_4, виходячи із значень потенціалів напівхвиль і піків (табл.1), імовірно пов’язана з перебігом реакцій

$$2NO_{(г)} + 2e \rightarrow N_2O_2^{2-}, \quad E_0 = 0{,}1\ В; \qquad (6)$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O, \qquad E_0 = 0{,}138\ В, \qquad (7)$$

які можуть суттєво зменшити вихід за струмом цільового продукту.

Висновки. На підставі аналізу кінетичних закономірностей катодних реакцій у системі $Pt \mid (NO)HSO_4, H_2SO_4$ доведено, що оптимальними умовами синтезу і дозованої подачі NO є інтервал густин струму 1,5...3,5 мА/см^2 при гальваностатичному режимі поляризації, або потенціостатування в інтервалі 0,45...0,55 В. При зниженні потенціалу в умовах потенціостатування слід очікувати інтенсифікації катодного процесу при зменшенні ВС цільового продукту. Одержані результати стали підгрунтям для синтезу оксиду нітрогену (II) шляхом поляризації постійним струмом від зовнішнього джерела Б5-47, що входило до складу реакторного модуля. Швидкість синтезу можна регулювати варіюванням густини струму робочого електроду в межах 1...10 мА/см^2. Тестові випробування довели ефективність мікрогенератора сталих потоків оксиду нітрогену (II) на рівні концентрацій 1...5 ppm.

Роботу виконано за підтримки НТЦУ, проект № 3268

Список літератури: **1.** Сенсоры в контрольно-измерительной технике / *Под ред. П. М. Таланчук*.- Киев: Техника, 1991.-175 с. **2.** *Каттралл Р.В.* Химические сенсоры.-М.: Научный мир, 2000.- 144 с. **3.** Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / *Под ред. Исаева Л.К*.- СПБ: ЭАЦ ”Союз”, 1998.- 896 с. **4.** *Перегуд Е.А., Горелик Д.О.* Инструментальны методы контроля загрязнения атмосферы. – Л. Химия, 1981.-384 с. **5.** *Коллеров Д.К.* Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. – М.: Изд-во стандартов, 1980.- 176 с. **6.** *Рейман Л.В.* Техника микродозирования газов. Л.: Химия, 1985. – 224 с. **7**. *Агранов Х.И., Александров В.В.* Исследование оптимальных условий работы электрохимического дозатора окиси азота // ЖПХ – 1973.- Т.46, № 6. – С.1238 – 1242. **8.** Руководство по неорганическому синтезу. В шести томах / *Под ред. Г.Брауэра*.- М.: Мир, 1985. **9.** *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Штефан В.В.* Лінійна та циклічна вольтамметрія: Визначення механізму електродних реакцій.- Харків: НТУ ”ХПІ”, 2005.-32 с.

Надійшла до редколегії 20.07.06