

УДК 541.136

CATHODIC REDUCTION OF NITROGEN DIOXIDE BY MEDIATOR CATALYSIS

POLYANICHKO O.O., BUKET O.I.

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
alexha.polyanichko@gmail.com*

Cathodic reduction of nitrogen dioxide is one of the possible ways to quantify this gas in the air. The problems of cathodic reduction of nitrogen dioxide were analysed on the catalytically active electrodes in a system with aqueous solutions of electrolytes, and it was shown that the limiting stages of this process were the transport of nitrogen dioxide through a layer of electrolyte and discharge of it. Taking into account the literature data and previous research a mediator homogeneous catalysis was suggested as a method for removing these limitations. Thermodynamic calculations showed the potential use of bromine-bromide redox systems in aqueous solution as a mediator of the oxidative action of nitrogen dioxide on the electrode. It was experimentally established that the system was capable of removing limitations of transport and kinetic stages, due to which the speed ratio of cathodic reduction reaction of nitrogen dioxide to atmospheric oxygen reduction reaction increases by three orders of magnitude.

МЕДІАТОРНИЙ КАТАЛІЗ КАТОДНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ АЗОТУ

ПОЛЯНИЧКО О.О., БУКЕТ О.І.

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»; alexha.polyanichko@gmail.com*

Катодне відновлення діоксиду азоту є одним з можливих шляхів реалізації процесу кількісного визначення цього газу в повітряному середовищі. Проаналізовано проблеми катодного відновлення діоксиду азоту на каталітично активних електродах у системі з водними розчинами електролітів та показано, що лімітуючими стадіями цього процесу є транспорт діоксиду азоту через шар електроліту і розряд. З огляду на літературні відомості та попередні дослідження запропоновано гомогенний медіаторний каталіз як засіб зняття названих обмежень. Термодинамічними розрахунками

показано потенційну можливість використання редокс-системи бром-бромід у водному розчині як медіатору окислювальної дії діоксиду азоту на електрод. Експериментально показано здатність обраної системи знімати як транспортні так і кінетичні обмеження, завдяки чому відношення швидкості катодної реакції відновлення діоксиду азоту до реакції відновлення атмосферного кисню збільшується на три порядки.

Діоксид азоту є токсичним газом, який негативно впливає на дихальну і серцево-судинну систему людини і теплокровних тварин. Моніторинг вмісту цього газу є актуальним не лише на промислових виробництвах але й у великих містах, де діоксид азоту є одним з основних компонентів, а за деякими даними – каталізатором утворення, так званого фотохімічного смогу [1]. Один зі способів кількісного визначення цього реакційно здатного газу базується на його електрохімічній активності й полягає в катодному відновленні на електродах у системі з водним розчином електроліту. Основною проблемою при цьому є паралельне відновлення атмосферного кисню, концентрація якого зазвичай на кілька порядків переважає концентрацію діоксиду азоту.

Зважаючи на успіхи медіаторного каталізу при амперометричному визначенні хлору на рівні кількох ppm у повітряному середовищі [2], запропоновано використати медіаторний каталіз для прискорення катодного відновлення діоксиду азоту на фоні атмосферного кисню.

Методологія досліджень

Дозування діоксиду азоту проводили термохімічним розкладанням розрахованої кількості (кількох міліграмів) насиченого розчину нітрату мангану безпосередньо у еластичній пластиковій ємності, у якій створювали газоповітряну суміш. Методика дозування протестована на похибки, викликані адсорбцією визначуваного газу, з застосуванням генератора і сенсора озону [3], як більш реакційно здатного і нестійкого газу.

Катодне відновлення проводили в стандартній скляній триелектродній комірці з комплекту потенціостата ПИ-50-1.1. Суміш NO_2 з повітрям барботували через водний розчин електроліту біля електрода з платинованого титану (20 мг Pt на 1 г пористого титану). Геометрична площа відкритої поверхні електрода складала $2,5 \text{ см}^2$. Електролітом слугував 5 m LiBr з рН1, де бромід-іон відігравав роль медіатора. Потенціали наведені відносно н.в.е., а катодний струм подано як позитивний.

Результати та їх обговорення

Примусовий барботаж повітря через розчин викликає очікуване зростання струму відновлення атмосферного кисню на робочому електроді комірки (крива 1, рис. 1) внаслідок зняття транспортних обмежень у рідкій фазі. Стаціонарні значення швидкості відновлення кисню за даних умов барботажу наведені у вигляді вольт-амперної кривої 1 на рис. 2. При появі діоксиду азоту у барботованій повітряній суміші катодний струм на робочому електроді суттєво зростає (крива 2, рис. 1).

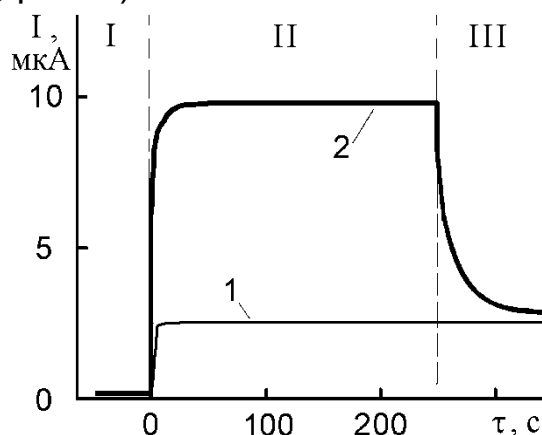


Рис. 1. Хроноамперограма пористого титанового електрода активованого 20 мг Pt на 1 г Ti у системі з водним розчином 5 м LiBr з рН1 при потенціалі 0,5 В: I – без барботажу; II – барботаж суміші; III – барботаж повітря; 1 – без NO₂; 2 – 5 ppm NO₂.

За даними рис. 1 і додаткових дослідів при інших потенціалах робочого електрода, на рис. 2 побудовано вольт-амперну залежність для стаціонарного струму відновлення діоксиду азоту. Відхилення стаціонарних значень від апроксимації кривою 2 на рис. 2 пояснюються випадковою похибкою дозування діоксиду азоту внаслідок варіації маси краплі нітрату мангану, який піддавали термічному розкладанню.

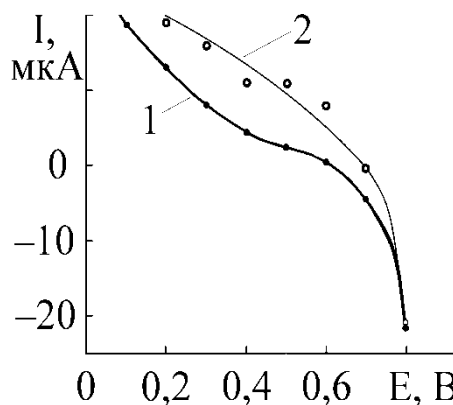
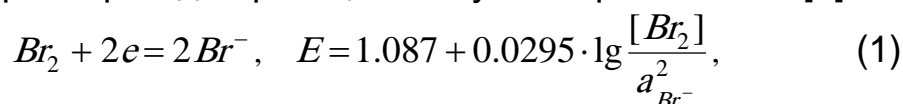


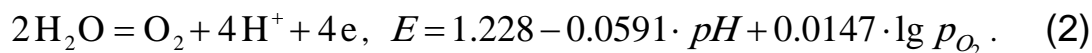
Рис. 2. Стаціонарна поляризаційна характеристика пористого титанового електрода з геометричною площею 2,5 см² активованого 20 мг Pt на 1 г Ti у водному розчині 5 м LiBr при рН1 за умови барботажу: 1 – повітря; 2 – повітря з 5 ppm NO₂.

Ефективність медіаторного каталізу катодного відновлення діоксиду азоту слідує з порівняння співвідношень концентрацій атмосферного кисню і NO_2 зі співвідношенням струмів їх відновлення. Так з рис. 2 слідує, що струми катодного відновлення кисню й діоксиду азоту є щонайменше співмірними. При цьому, концентрація NO_2 у повітряній суміші становила близько 5 ppm, тобто, була у 42 000 раз меншою за концентрацію кисню, яка в атмосфері становить 210 000 ppm. Отже, з рис. 2 слідує, що медіаторний каталіз прискорює катодне відновлення діоксиду азоту на 4 порядки порівняно з паралельним відновленням кисню близько потенціалу 0,6 В. Загалом, при потенціалах нижче 0,6 В можна гарантувати прискорення катодного відновлення NO_2 на три порядки. Варто відмітити, що досліди проведені з розчином 5 м LiNO_3 показали цілковиту індиферентність випробуваного електрода до появи NO_2 у газовій суміші. Зважаючи на потенційно низьку розчинність NO_2 в концентрованих нітратних розчинах, можна стверджувати уповільненість як розряду, так і транспортної стадії.

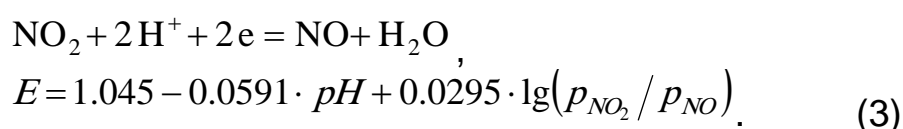
Оборотна бром-бромідна реакція описується рівняннями [4]



і має для кисню [4]

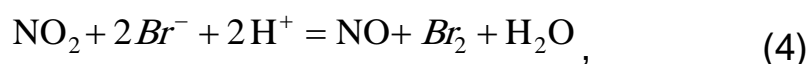


відігравати роль відновника при $\text{pH} < 7$. При цьому для реакції [4]



бром-бромідна система (1) може виступати відновником лише при $\text{pH} \ll 7$ (5 м LiBr було доведено до $\text{pH} 1$ введенням певної кількості HBr) навіть з урахуванням низької концентрації бромиду, близької до 5 М активності бромиду й приблизно рівних концентрацій NO_2 і NO в приелектродному просторі.

Проте з даних рис. 2 слідує, що кисень повітря при потенціалах нижче 0,6 В відновлюється повільніше ніж NO_2 щонайменше у кілька тисяч раз. Отже, бром-бромідна система, реагуючи з NO_2 за рівнянням



виступає у ролі селективного медіатора. Вірогідною причиною селективності є відома попередня реакція NO_2 з водою, яка перебігає з утворенням кислот через проміжні стадії з генерацією короткоживучих радикалів, тоді як кисень з водою у відчутну хімічну взаємодію не вступає і навіть гідрати утворює при тиску до 100 атм. Така селективна взаємодія NO_2 з бромідом на фоні кисню дозволяє на порядки прискорити абсорбцію діоксиду азоту з повітряної суміші. До того ж, відновлення утвореного у реакції (4) галогену за реакцією (1) перебігає зі значно меншою перенапругою, ніж відновлення кисню. Таким чином, медіаторний каталіз знімає як транспортні, так і кінетичні обмеження з відновлення NO_2 , окислювальна дія якого відповідає межі відновлювальних властивостей бром-бромідної системи. Тобто, дана медіаторна система є селективною до слабшого за кисень окисника.

Висновки

Показано, що взаємодія діоксиду азоту з бром-бромідною редокс-системою водного розчину електроліту відбувається незважаючи на їх практично близькі потенціали при рН1. При цьому, взаємодія цієї редокс-системи з киснем повітря відбувається повільніше щонайменше на три порядки.

Можлива причина селективності дослідженого медіаторного каталізу катодного відновлення NO_2 на фоні кисню полягає у здатності діоксиду азоту хімічно реагувати з водою з утворенням кислот і радикалів. Результатом хімічної реакції бромідом у розчині LiBr є прискорення абсорбції NO_2 , що знімає транспортні обмеження у рідкій фазі, та утворення розчиненого у воді броду, що значно легше відновлюється на робочому електроді.

Загалом, електрод з платинованого титану у системі з водним розчином LiBr може бути використаний для селективного кількісного амперометричного визначення NO_2 на фоні атмосферного кисню.

Перелік посилань

- [1] Владимиров А.М., Ляхин Ю.И. Охрана окружающей среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 422 с.
- [2] Buket O., Linyucheva O., Nahorniy O., Bludenko A., Linyuchev O. Extending the range of amperometric sensors // Chemistry and Chemical Technology. – 2015. – № 9(2). – P. 251–255.
- [3] Чвірук В.П., Букет О.І. Вихід за струмом озону на свинцевому аноді в ортофосфорній кислоті // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. Частина 1. – 2002. – С. 226-228.
- [4] Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М., изд. 4-е, испр. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.