

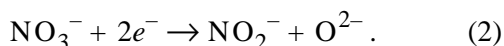
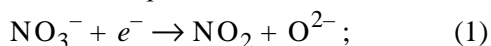
УДК 541.135.3

**В.Ф.Лапшин, А.М.Давидов, С.М.Мальований, А.В.Смаглій, Е.В.Панов**

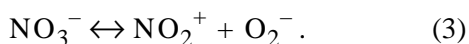
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ АНІОНІВ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ПРИ НЕСТАЦІОНАРНИХ УМОВАХ У РОЗПЛАВІ KNO<sub>3</sub>—LiNO<sub>3</sub> ПІД ДІЄЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ДОМШОК**

Методом потенціодинамічної вольтамперометрії вивчено механізм електровідновлення іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> у розплаві KNO<sub>3</sub>—LiNO<sub>3</sub> при 150—250 °С в атмосфері CO<sub>2</sub> (0.1, 1, 5, 10 атм) на платинових та нікелевих електродах. “Основність” електрохімічної системи регулювалась шляхом введення “кислотних” по Люксу добавок, що дозволяло суттєво змінювати механізм утворення і форму електрохімічно активних частинок. Запропоновано схеми катіон-аніонної взаємодії з хімічними реакціями, що є попередниками катіонізації.

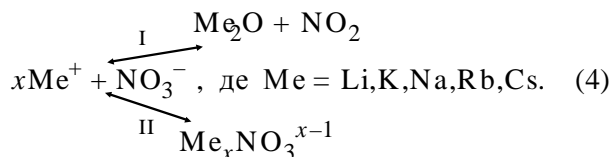
*ВСТУП.* Розплавлені нітрати характеризуються незворотним процесом електровідновлення нітрат-іонів до нітритів [1–4]:



Нітрит-іони з’являються так і завдяки дисоціації нітрат-іонів:



Механізм протікання цих електрохімічних процесів вважається до кінця не з’ясованим. Зокрема, наявність піків та післяпікового граничного струму залишається остаточно недослідженою. Відомо, що в результаті процесів (1) і (2) на поверхні катоду накопичуються окисли лужних металів. У роботі [5] обумовлюється точка зору, згідно з якою нітрат-аніон не є електроактивним, але при взаємодії з катіонами розплаву він утворює електроактивні частинки. При цьому швидкість такої обмінної кислотно-основної реакції гальмує електродний процес. Тому катіон-аніонну взаємодію можна описати за допомогою загальної схеми:



Виходячи із наслідків роботи [5], важко довести, чи є електроактивним нітроній-іон або ж продукт, що виступає попередником катіонізації.

Слід зауважити, що в роботі [6] у розплавах були розглянуті два паралельні процеси — відновлення нітрату до нітриту, а також електровідновлення нітрату до азоту з утворенням луку. Але, на жаль, зроблено лише один висновок, що швидкості цих паралельних процесів залежать від вмісту води в розплавах. В той же час катіон-аніонну взаємодію в сольових розплавах можна описати по аналогії з роботою [7], де для аніона WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в еквімолярному розплаві KCl—NaCl розглянута хімічна реакція, що є попередником катіонізації, і, головне, доведена кількісно.

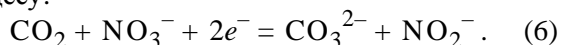
У нашому випадку, якщо прийняти схему II, то швидкість електродного процесу може бути збільшена під дією кислот, більш сильних, ніж лужні метали Li, K, Na, Rb, Cs, на основі яких застосовуються нітрати, найчастіше у вигляді низькотемпературних евтектик. Але використання таких кислот може привести до термічного розкладання нітратних систем.

Оскільки “основність” електрохімічної системи потрібно регулювати шляхом введення “кислотних по Люксу” добавок (тих, що зв’язують іони O<sup>2-</sup>), нами була вибрана кислотна добавка, найбільш м’яка і яка не розкладає електроліт — це вуглекислота CO<sub>2</sub> (двоокис вуглецю). Вона взаємодіє з O<sup>2-</sup>, що виділяється, за реакцією:

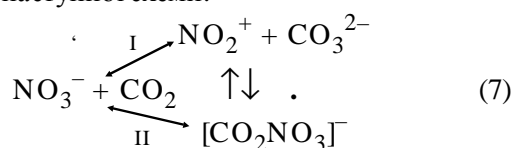


Взаємодія вуглекислого газу з розплавленими нітратами при барботуванні вуглекислоти в розплав вперше була знайдена і описана Замбоніні [8]. Це проявлялося у виникненні зигзаго-

подібних хвиль на вольт-амперних кривих. Причому розчинення вуглекислоти в розплавлених нітратах приводить до сумарного електродного процесу:



Враховуючи рівняння (4) і беручи до уваги, що взаємодія вуглекислого газу з розплавленими нітратами пов'язана з утворенням іонів  $[\text{CO}_2\text{NO}_3]^-$ , поява яких може бути обумовлена високою поляризаційною здатністю нітратів-іонів і виникненням зв'язку типу іон-індукований диполь, приходимо до наступної схеми:



У відповідності з останнім електроактивним може бути також складний молекулярний комплекс  $[\text{CO}_2\text{NO}_3]^-$ :



**МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.** Поляризаційні вимірювання проводили в потенціодинамічному режимі на платинових (нікелевих) електродах (катод — відполірований торець дроту діаметром 1.0 мм, анод — пластинка) за допомогою потенціостата П-5848 і записували вольт-амперні криві на діаграмній стрічці реєстратора КСП-4. Електрохімічна комірка — сталений стакан високого тиску, що щільно закривався прижимною кришкою, через яку вводились електроди (робочий, нітратносрібний електрод порівняння, допоміжний), термopара хромель—копель, а також подавались під тиском ретельно осушені вуглекислота і аргон.

Вихідні компоненти евтектики (42 % мол.  $\text{LiNO}_3$  + 58 % мол.  $\text{KNO}_3$ ,  $T_{\text{евт}} = 120^\circ\text{C}$ , марки х.ч.) ретельно обезводнювались тривалим нагріванням під вакуумом з поступовим підйомом температури в електропечі до  $300^\circ\text{C}$  і в подальшому перепплавлялись. Безпосередньо в комірці евтектичний розплав  $(\text{K,Li})\text{NO}_3$  додатково обезводнювався шляхом барботування осушеного і очищеного аргону (3–4 год) з наступним вакуумуванням комірки протягом декількох годин при  $300^\circ\text{C}$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** При додаванні вуглекислоти в розплав спостерігали добре відтворювані вольт-амперні криві (рис. 1) з величиною струму, що була пропорційна тиску

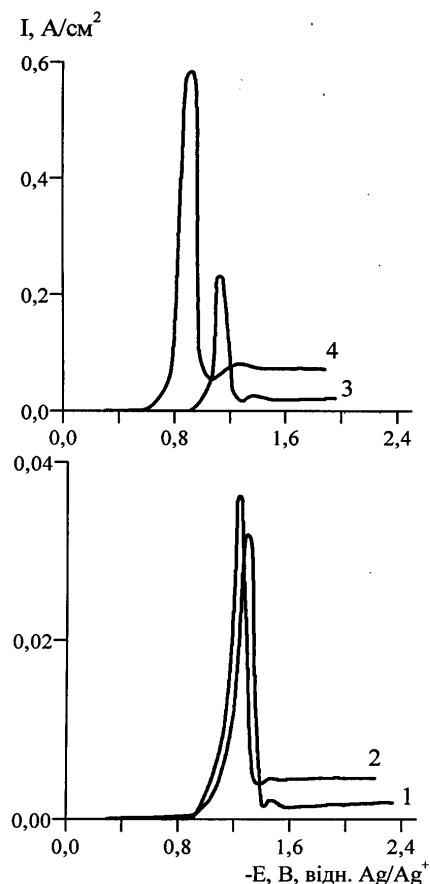


Рис. 1. Потенціодинамічні вольт-амперні криві, що отримані для платинового електрода в евтектичному розплаві  $(\text{K,Li})\text{NO}_3$  при  $t=150^\circ\text{C}$ ,  $v=20\text{ мВ/с}$  в атмосфері  $\text{Ar}$  (0.1 атм) (1) і  $\text{CO}_2$ : 2 – 0.1, 3 – 1.0, 4 – 10 атм.

вуглекислоти, підвищенню температури розплаву і швидкості катодної поляризації з характерним зсувом хвилі в область більш позитивних потенціалів (таблиця). Введення донорів кисневих іонів ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) у наперед підкислений розплав приводить до зменшення піків і післяпікового граничного струму, оскільки відбувається залуження приелектродного шару іонами  $\text{O}^{2-}$ , що зсувають рівновагу (8) в бік утворення електрохімічно неактивної форми.

За відсутності вугільної кислоти швидкість електровідновлення відзначається кінетикою спряженої кислотно-основної реакції і струм є кінетичним, а в сильно підкисленому розплаві швидкість електровідновлення збільшується, і струм стає дифузійним (квазидифузійним), тобто при підкисленні розплаву і в процесі електровідновлення відбувається перехід від кінетичного режиму

Результати поляризаційних вимірювань в евтектичному розплаві  $\text{KNO}_3\text{—LiNO}_3$

$P$ , атм	$v$ , мВ/с	$i_1 \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>			$i_2 \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>			$-E_p$ , В		
		150 °С	200 °С	250 °С	150 °С	200 °С	250 °С	150 °С	200 °С	250 °С
0.1 Ar	2	0.58	2.01	4.65	0.08	0.26	0.65	1.31	1.28	1.25
	20	2.73	8.75	21.75	0.17	0.55	1.4	1.28	1.24	1.21
	80	5.16	16.25	41.25	0.53	0.75	1.85	1.26	1.20	1.16
0.1 CO <sub>2</sub>	2	0.91	2.96	6.75	0.12	0.32	0.75	1.27	1.24	1.29
	20	2.82	8.74	21.30	0.41	1.23	2.94	1.24	1.20	1.16
	80	5.65	21.50	42.71	0.80	2.35	5.81	1.21	1.16	1.12
1.0 CO <sub>2</sub>	2	7.67	15.92	28.90	0.12	0.33	0.47	1.16	1.12	1.08
	20	25.33	52.11	95.16	3.89	8.03	14.72	1.13	1.08	1.04
	80	55.57	116.25	209.04	7.82	15.91	29.08	1.08	1.02	0.98
5.0 CO <sub>2</sub>	2	16.48	28.54	44.27	1.41	2.53	3.45	1.09	1.04	0.95
	20	42.19	74.11	117.38	6.01	10.74	16.98	1.04	0.99	0.96
	80	78.90	141.58	225.04	12.31	26.51	34.30	0.97	0.94	0.89
10 CO <sub>2</sub>	2	25.31	41.09	59.63	2.71	4.82	6.44	1.00	0.95	0.91
	20	59.07	96.12	139.62	8.14	13.45	19.27	0.96	0.90	0.86
	80	102.24	166.93	241.05	16.81	37.11	39.52	0.91	0.85	0.80

П р и м і т к и.  $P$  — Тиск над розплавом;  $v$  — швидкість поляризації;  $i_1$  — піковий струм;  $i_2$  — післяпіковий (граничний) струм;  $E_p$  — потенціал піка відносно  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.07 М).

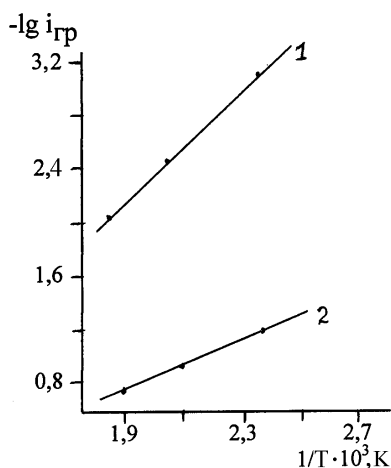


Рис. 2. Залежність граничного (післяпікового) струму від температури для платинового електрода в евтектичному розплаві  $(\text{K,Li})\text{NO}_3$ , що знаходиться під тиском 10 атм: 1 – аргона, 2 – вуглекислоти.

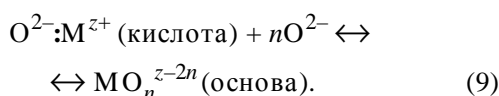
до дифузійного, що підтверджується значеннями енергії активації граничних струмів, вирахованими у присутності і за відсутності вугільної кислоти (рис. 2). Величина енергії активації цього процесу, що отримується із температурної залежно-

сті післяпікового струму (рівняння Арреніуса), виявилась рівною 42.55 кДж/моль в атмосфері аргону (кінетичний режим) і 15.77 кДж/моль у присутності вугільної кислоти (дифузійний режим). Звідси випливає, що збільшення кислотності розплаву суттєво змінює механізм утворення і, як наслідок, форму електрохімічно активних частинок — реакції (7), (8).

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Отримані експериментальні результати свідчать, що електрохімічна активність аніонів обумовлена не прямою їх участю в електродній стадії відновлення, а утворенням електрохімічно-активних частинок внаслідок кислотно-основної (катіон-аніонної) взаємодії з розплавленим розчинником.

На основі експериментальних даних показано, що електровідновлення  $\text{NO}_3^-$ , згідно з реакціями типу (1) і (2), протікає настільки повільно, що може гальмувати навіть стаціонарні електродні процеси. В цілому електродний процес (1), (2) відбувається за схемою автоінгібування. З точки зору закономірностей кінетики реакція (1) є вигідним механізмом, оскільки неможливо уявити розряд аніона без попередньої деформації або руйнування, але це є не єдино можливий

механізм. Можна зробити висновок про те, що аніон  $\text{NO}_3^-$  під впливом катіона  $\text{Li}^+$  або інших катіонів, що вводяться в розплав у вигляді кислотно-основних домішок, існує в різних рівноважних формах, причому ці форми відновлюються при різних потенціалах. Необхідно також враховувати кислотну роль катіона, який не тільки сприяє переходу  $\text{O}^{2-}$  (Люксо–Флюдовські реакції), але й подібно протону утворює кислоту, приєднуючись до аніона. Згідно з теорією Люкса–Флюда, “основність” подібних середовищ визначається активністю іонів:



У нашому випадку іони  $\text{O}^{2-}$  з’являються як за рахунок відновлення нітрату, так і дисоціації по реакціям (1)–(3).

Виходячи з кислотного характеру катіонів лужних та лужно-земельних металів, аніона  $\text{PO}_3^-$ , двоокису вуглецю, нами була вибрана вугільна кислота ( $\text{CO}_2$ ), оскільки вона проявляє слабо виражені кислотні властивості, тому для підсилення впливу необхідно збільшувати концентрацію  $\text{CO}_2$ , удаючись до надлишкового тиску (1–10 атм), що приводить до значного збільшення єдиної хвилі  $\text{NO}_3^{2-}$ , а також зміщенню її в позитивну область потенціалів (рис. 1). Такі значні зміщення із концентрацією кислоти  $\text{CO}_2$  зумовлені зміною механізму і стереохімії реакції взаємодії аніона  $\text{NO}_3^-$  з кислотами, а також форми електрохімічно активних частинок, завдяки зміні кислотно-основних властивостей розплаву.

**ВИСНОВКИ.** В атмосфері інертного газу швидкість електровідновлення  $\text{NO}_3^-$  визначається кінетикою спряженої кислотно-основної реакції і струм є кінетичним. У підкисленому вугільною кислотою розплаві струм електровідновлення стає дифузійним (квазидифузійним). При збільшенні концентрації  $\text{CO}_2$  (надлишковий тиск 1–10 атм) відбувається перехід від кінетичного режиму до дифузійного. Попередня хімічна стадія лімітує катодний процес відновлення аніона  $\text{NO}_3^-$  у розплаві  $\text{KNO}_3\text{—LiNO}_3$ . Запропоновані схеми гомогенних катодних процесів із спряженими хімічними аніон-катіонними взаємодіями,

що є попередниками катіонізації і катодного процесу відновлення нітрат-іона в низькотемпературній евтектиці  $\text{K,Li/NO}_3$ . При барботуванні  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{Ar,CO}_2$ ) має місце автоінгібування, а при створенні надлишкового тиску  $\text{CO}_2$  — процес з попередньою кислотно-основною реакцією, при якій  $\text{CO}_2$  витрачається на нейтралізацію  $\text{O}^{2-}$  і утворення електрохімічно активних частинок.

**РЕЗЮМЕ.** Методом потенциодинамической вольтамперометрии изучен механизм электровосстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  в расплаве  $\text{KNO}_3\text{—LiNO}_3$  при 150–250 °C в атмосфере  $\text{CO}_2$  (0.1, 1, 5, 10 атм) на платиновых и никелевых электродах. “Основность” электрохимической системы регулировалась путем введения “кислотных” по Люксу добавок, что позволяло существенно изменять механизм образования и форму электрохимически активных частиц. Предложены схемы катион-анионного взаимодействия с химическими реакциями, которые являются предшественниками катионизации.

**SUMMARY.** The mechanism of  $\text{NO}_3^-$  ions in  $\text{KNO}_3\text{—LiNO}_3$  melt at 150–280 °C and in  $\text{CO}_2$  atmosphere (0.1, 1, 5, 10 atm) has been studied by means of linear sweep voltammetry. Pt and Ni working electrodes have been used. Acidic additives (by Lux) were used to vary basicity of the electrochemical system, which lead to change of electro-active particles formation mechanism. The cation–anion interaction schemas of chemical reaction, which are precursors of cationization, have been proposed.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Swofford H.S., Laitinen H.A. // J. Electrochem. Soc. -1963. -№ 110. -Р. 814–820.
2. Шаповал В.І., Кушихов Х.Б., Соловійов В.В. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 10. -С. 1066–1071.
3. Шаповал В.І., Кушихов Х.Б., Соловійов В.В., Шевчук В.Г. // Там же. -1984. -**50**, № 11. -С. 1184–1188.
4. Ткаленко Д.А. // Электрохимия нитратных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1983.
5. Шаповал В.І., Василенко В.А. // Укр. хим. журн. -1974. -**40**, № 9. -С. 986–989.
6. Антропов Л.І., Ткаленко Д.А., Кудря С.О. // Там же. -1974. -**40**, № 12. -С. 1267–1269.
7. Делімарський Ю.К., Шаповал В.І., Кушихов Х.Б. // Там же. -1978. -**44**, № 10. -С. 1011–1014.
8. Zamboni P.G. // Analyt. Chem. -1972. -**44**, № 4. -Р. 763–767.