

ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІЩЕНИХ ПРОЦЕСІВ У РОЗЧИНАХ ГЕКСАМІНУ ПРИ ВИСОКИХ АНОДНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ

Т.В. Задорожня¹, Б.В. Павлов², Г.Г. Тульський³

¹ *магістрант кафедри Технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, Україна*

² *аспірант кафедри Технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, Україна*

³ *завідувач кафедри Технічної електрохімії, д.т.н., НТУ «ХПІ», Харків, Україна*
tanushka.voronaya.98@gmail.com

Окислення гексаміну досліджували при електролізі його водних розчинів в діапазоні концентрацій 0,5...3,0 моль·дм⁻³. рН розчинів гексаміну в досліджуваному діапазоні концентрацій складала 10,3 ± 0,05. Вольт амперні залежності одержані на платиновому аноді з попередньо нанесеним оксидним шаром.

Для оцінки можливості перебігу суміщених з окисненням гексаміну процесів проведено термодинамічний аналіз рівноважних потенціалів кисневої та пероксикисневої реакції в досліджуваних умовах. [1]

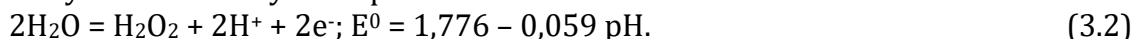
В досліджуваних розчинах уротропіну (рН = 10,3) в області високих анодних потенціалів можливий перебіг наступних суміщених реакцій: виділення кисню, виділення пероксиду водню, окислення гексаміну [1].

Рівноважний потенціал кисневої реакції залежить від рН розчину та розраховується за наступним рівнянням:



рівноважний потенціал кисневої реакції в досліджуваних розчинах гексаміну складає $E = 0,621 \text{ В}$.

Рівноважний потенціал пероксикисневої реакції залежить від рН розчину та розраховується за наступним рівнянням:



рівноважний потенціал пероксикисневої реакції в досліджуваних розчинах гексаміну складає $E = 1,168 \text{ В}$.

При додаванні до гексаміну цитратної кислоти та пероксиду водню також відбувається приєднання протонів до атома нітрогену в молекулі гексаміну. Надлишковий позитивний заряд на атомі гексагену призводить до зміщення неподіленого електрону сусіднього атому гексогену до атому вуглецю, що знаходиться між ними. На цьому вуглецю під дією пероксиду водню відбувається розрив зв'язку між вуглецем та нітрогеном з приєднанням $\text{OON}\cdot$ радикальної групи до атому вуглецю, що має неподілений електрон з атомом нітрогену [2].

При електрохімічному синтезі пероксо група повинна утворюватися за рахунок приєднання до молекули гексаміну пероксорадикалів утворених з води на поверхні платинового аноду в області високих потенціалів. Для створення умов генерації пероксорадикалів на поверхні платинового аноду в області високих потенціалів в електроліт на основі гексаміну було додано цитратну кислоту в діапазоні 0,5...2,0 моль·дм⁻³ [2].

Одержані вольт амперні залежності показують вплив концентрації гексаміну на кінетику анодного процесу. Збільшення концентрації гексаміну з 0,5 до 2,0 моль·дм⁻³ призводить до збільшення густини струму виділення кисню. При 3,0 моль·дм⁻³ відбувається зростання анодного потенціалу, вірогідно за рахунок адсорбції гексаміну на поверхні аноду, та анодний процес перебігає при потенціалах утворення пероксидних сполук. Аналіз прямого та зворотного ходу вольт амперних залежностей

для 2,0 та 3,0 моль·дм⁻³ гексаміну вказує на значний вплив адсорбційних процесів до потенціалу $\approx 1,7\text{В}$, що вказує на початок процесів руйнування гексаміну.

Одержані результати вказують на низьку швидкість анодного процесу у розчинах гексаміну. Подальші дослідження будуть проведені у розчинах гексаміну з додаванням цитратної кислоти яка є активатором процесу хімічного окислення гексаміну пероксидом водню.

Додавання цитратної кислоти до розчину 2 моль·дм⁻³ гексаміну призводить не тільки до зниження рН, а і до утворення іонів карбонію, що значно впливає на хід вольт амперних залежностей [3].

На вольт амперних залежностях при потенціалах позитивніших за 1,4В спостерігається підйом струму який при потенціалах 1,6...1,8В виходить на граничну густину струму з подальшим підйомом при потенціалах позитивніших за 1,9В. Гранична густина струму зменшується зі збільшенням концентрації цитратної кислоти, що вказує на гальмування виділення кисню при збільшенні концентрації цитратної кислоти та про вбудову цитратної кислоти в при анодний шар [3].

При потенціалах позитивніших за 1,9В цитратна кислота гальмує перебіг суміщених процесів виділення кисню та утворення пероксиду водню. З літературних даних відомо, що карбонові кислоти в цьому діапазоні потенціалів окислюється до пероксокарборових. Тому можливий перебіг ще одного процесу – утворення пероксоцитратної кислоти та можлива її участь в окисленні гексаміну. Для більш детального дослідження гальмування цих суміщених процесів необхідно провести балансові дослідження в електролізері з розділенням анодної та катодної камер та аналізом аналіту на вміст пероксиду водню та НМТД

З літературних даних відомо, що промотором утворення пероксо сполук є сульфат, галогенід, родонід, ціанід іони. Дослідження впливу 0,2 моль·дм⁻³ амонію сульфату на кінетику процесу в гексаміно цитратному електроліті [4].

Додавання сульфат іонів сприяло підвищенню густини струму, як в діапазоні потенціалів граничної густини струмів, так і в області потенціалів утворення пероксо сполук (позитивніше 1,9 В). Збільшення кількості цитратної кислоти в досліджуваному електроліті призводить до зростання потенціалу аноду, що пов'язано зі зростанням питомого опору електроліту. Перебудова вольт амперних залежностей в полу логарифмічних координатах вказує на зростання коефіцієнта b зі збільшенням концентрації цитратної кислоти [4].

Одержані результати вказують на значний вплив адсорбції компонентів електроліту на перебіг суміщених процесів при великих анодних потенціалах на платиновому аноді.

Список літератури:

1. *Klapotke, T. M.* Chemistry of High-Energy Materials, 2nd edn; Walter de Gruyter: Berlin/Boston, Germany/USA, 2012.

2. *Madigan, M. L.* The Responders Handbook, Responding with Knowledge; Page Publishing Inc.: New York, USA, 2015.

3. *Білоус Т.А.* Адсорбція оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при високих анодних потенціалах / *Т.А. Білоус, Г.Г. Тульський, І.Х. Шахін, К.М. Кротінова* // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 1 (2019). – С. 3 – 7.

4. *Водолажченко С.О.* Обґрунтування складу електроліту в електрохімічному синтезі пероксимолочної кислоти / *С.О. Водолажченко, С.Г. Дерібо, Т.В. Школьнікова, І.Х. Шахін* // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2020. – № 2 (1070). – С. 1 – 3.