

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”

**ГИРЕНКО ДМИТРО ВАДИМОВИЧ**



УДК 544.65:661.43

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В  
НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНАХ NaCl**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки України

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, професор  
**Веліченко Олександр Борисович**  
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
завідувач кафедрою фізичної хімії.

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Варгалюк Віктор Федорович**  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара,  
декан хімічного факультету,  
професор кафедри фізичної та неорганічної хімії;

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Пірський Юрій Кузьмич**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
імені В.І. Вернадського НАН України,  
провідний науковий співробітник,  
завідувач лабораторією матеріалів  
електрохімічної енергетики;

доктор технічних наук, професор,  
старший науковий співробітник  
**Тульський Геннадій Георгійович**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедрою технічної електрохімії.

Захист дисертації відбудеться 18 вересня 2020 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, аудиторія 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий “08” серпня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Т.С. Бутиріна

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Електрокаталіз є одним із розділів електрохімії, що інтенсивно розвивається. Основною задачею даного напряму є передбачення каталітичної активності електродних матеріалів і керований вплив на цільові процеси на підставі теоретичних уявлень про природу електрокаталітичних реакцій. В області анодних поляризацій особливості електрокаталітичних реакцій зумовлені впливом поверхневих фазових і хемосорбованих шарів кисню. Незважаючи на існуючі загальноприйняті положення електрокаталізу анодних процесів, дотепер не створено наукової теорії передбачення каталітичної дії і спрямованого синтезу електрокаталізаторів.

Створення ефективного каталізатора для конкретної системи вимагає проведення комплексних досліджень електрохімічних процесів на анодних матеріалах з різними фізико-хімічними властивостями для встановлення взаємозв'язку селективності, стану поверхні і режимів проведення електролізу. Особливо це важливо для спрямованого електрохімічного синтезу речовин, який супроводжується протіканням декількох паралельних небажаних процесів, що зменшує чистоту продукту, що синтезується. Прикладом такого процесу є електрохімічне одержання високочистих розчинів натрію гіпохлориту (НГХ).

У сучасній медичній і ветеринарній практиці низькоконцентровані 0,2-1,0 г/л розчини натрію гіпохлориту, що додатково містять 5-20 г/л натрію хлориду, знаходять широке застосування в якості антисептичних і дезінфекційних засобів широкого спектра дії для оброблення шкіри, слизових оболонок, опіків, ран і інструментів, а також у вигляді інфузій для прямої детоксикації організму, лікування гепатитів, ВІЛ, наслідків інших вірусних захворювань.

Синтез високочистих низькоконцентрованих розчинів натрій гіпохлориту являє собою досить складну задачу. З одного боку, в процесі електролізу на аноді можливе одночасне протікання цілої низки процесів: реакції виділення кисню, окислення іонів  $Cl^-$  з утворенням гіпохлоритів, хлоритів, хлоратів, перхлоратів. З іншого боку, можлива реалізація хімічних, фотохімічних і каталітичних процесів, що додатково зменшує чистоту розчинів, що одержуються. Особливістю розчинів НГХ є наявність, як мінімум, в якості домішки хлоратів, які утворюються як в процесі синтезу НГХ, так і накопичуються при зберіганні розчинів. Часто навіть у свіжосинтезованих розчинах вміст хлоратів може бути порівняним з концентрацією НГХ. Наявність високих концентрацій хлоратів обумовлена, в першу чергу, застосуванням анодів з низькою селективністю до цільового продукту та неоптимальними умовами проведення електросинтезу. Забруднення розчинів НГХ хлоратами істотно обмежує область їх застосування, особливо в медицині і ветеринарії.

При цьому ключовою і найбільш складною проблемою є створення анода із заданою електрокаталітичною активністю і селективністю, що, в свою чергу, неможливе без розуміння природи процесів, які реалізуються в низькоконцентрованих хлоридних розчинах при анодних поляризаціях. Тому

комплексні дослідження процесів, що перебігають при високих анодних потенціалах за участю хемосорбованих хлор і оксигеновмісних частинок, та встановлення взаємозв'язку між умовами одержання, складом, властивостями анодного матеріалу і його електрокаталітичною активністю і селективністю є актуальною задачею.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії ДНВЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, завданням держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: “Розробка наукових засад синтезу розчинів натрію гіпохлориту та озону медичного призначення”, номер держреєстрації 0104U005993 (2004-2009 рр.); “Наноконпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окислення за участю оксигеновмісних радикалів”; номер держреєстрації 0112U002062 (2012-2014 рр.); “Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів”, номер держреєстрації 0114U002802 (2014-2018 рр.); “Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями”, номер держреєстрації 0115U003160 (2015-2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016-2018 рр.); “Проточні модульні системи для електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення”, номер держреєстрації 0119U002002 (2019-2021 рр.)

### **Мета і задачі дослідження.**

Встановлення закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низькоконцентрованих розчинах NaCl і розробка на цій основі ефективних електрокаталізаторів синтезу натрію гіпохлориту.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

1. Встановити зв'язок природи поверхневих оксигеновмісних частинок з електрокаталітичною активністю і селективністю анодних матеріалів за відношенням до реакцій окислення іонів  $Cl^-$  в низькоконцентрованих розчинах NaCl та запропонувати кореляційну залежність, що дозволяє прогнозувати функціональні властивості анодів.

2. Вивчити закономірності окислення іонів  $Cl^-$  на анодах із платинованого титану. Виявити зв'язок між станом поверхні та її електрокаталітичною активністю і селективністю за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту, хлорату і виділення кисню.

4. Розглянути можливість модифікування поверхні платинованого титану шляхом термооброблення. Розробити оптимальні режими проведення синтезу натрію гіпохлориту на анодах із платинованого титану.

5. Встановити вплив оксидів металів платинової групи Ru, Pd, Pt в матриці  $SnO_2-TiO_2$  на електрокаталітичну активність і селективність за відношенням до реакцій синтезу гіпохлориту, хлорату і виділення кисню.

6. Розробити способи модифікування поверхні електрода металами платинової групи для створення нового ефективного металевого анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl.

7. Встановити зв'язок морфології поверхні термооброблених титанових анодів, покритих металевою платиною та паладієм з електрокаталітичною активністю, за відношенням до реакцій синтезу гіпохлориту.

8. Розробити оптимальні умови синтезу натрію гіпохлориту, ефективні електрокаталізатори та пристрої для їх використання.

Об'єкт дослідження – електрокаталітичні і хімічні процеси, які перебігають на поверхні електродів в низькоконцентрованих розчинах NaCl.

Предмет дослідження – закономірності процесів утворення гіпохлориту та інших оксигенвмісних хлорпродуктів, виділення кисню на анодах з металевими і оксидними електрокаталітичними покриттями на основі металів групи платини, а також вплив фізико-хімічних властивостей поверхні анода на його електрокаталітичну активність та селективність.

Методи дослідження – стаціонарна і циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, хроноамперометрія (вивчення кінетики електрохімічних процесів); стаціонарний електроліз в гальваностатичному режимі (визначення виходів за струмом), скануюча електронна і атомно-силова мікроскопія, рентген-фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська дифракція (вивчення морфології поверхні, структури композиційних матеріалів, складу поверхневого шару).

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

В роботі вперше:

– отримано комплексні дані про закономірності перебігу електродних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах. Показано, що особливості протікання таких процесів обумовлені участю в окремих стадіях оксигенвмісних частинок з різною міцністю зв'язку;

– встановлено кореляційну залежність, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту і хлорату;

– встановлено, що електрокаталітична активність електродів за відношенням до анодних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисненні  $Cl^-$  лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів і хлоритів;

– вперше показано, що модифікування поверхні анодів паладієм дозволяє істотно підвищити їх селективність за відношенням до синтезу натрію гіпохлориту із низькоконцентрованих хлоридних розчинів завдяки утворенню фазового оксиду PdO. Встановлено, що електрокаталітична активність паладієвмісних електрокаталізаторів пов'язана з високою спорідненістю поверхні до гідроксилування;

– розроблено спосіб одержання високоефективного металевого композиційного анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl, що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно 1-2 мг/см<sup>2</sup> платини, 0,5-1,0 мг/см<sup>2</sup> паладію та подальшому його термообробленні в атмосфері повітря при 500-530<sup>0</sup>С. На таких анодах в 0,15 М NaCl при щільності струму 40-60 мА/см<sup>2</sup> електроліз протікає з ВС(NaClO) = 94-97% при ВС (NaClO<sub>3</sub>) менше 0,5%;

– у разі використання електродів із платинованого титану для синтезу розчинів натрію гіпохлориту запропоновано проведення електролізу в режимі реверсу струму. Здійснення процесу в такий спосіб дозволяє збільшити вихід за струмом натрію гіпохлориту майже в два рази при суттєвому зменшенні кількості хлоратів (до п'яти разів);

– на основі встановлених закономірностей перебігання електродних процесів в низькоконцентрованих розчинах NaCl сформульовані вимоги до організації високоефективного синтезу розчинів натрію гіпохлориту. А також розроблено концепцію автономних електрохімічних пристроїв використанням оригінальних електрокаталізаторів.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у створенні наукових основ електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту та прототипів пристроїв для використання в медицині і ветеринарії. Розроблено металеві та оксидні аноди, що модифіковані сполуками паладію, на яких реалізується високоселективний синтез розчинів натрію гіпохлориту високої чистоти із низькоконцентрованих хлоридних електролітів. Для мінімізації втрат NaClO на катоді при проведенні електролізу в електрохімічних системах без поділу електродних просторів запропоновано використовувати катода, площа яких буде забезпечувати катодну щільність струму не меншу за 40 мА/см<sup>2</sup>. На основі проведених досліджень розроблено та впроваджено промислову технологію одержання ветеринарних препаратів Септокс (ТОВ “Фармасепт”, Київ) і Ветокс-1000 (ТОВ “Бровафарма”, Бровари) та універсального дезінфектанту Секобрел (ТОВ “Укртек Ко”, Київ).

#### **Особистий внесок здобувача.**

Формулювання наукового напрямку, обґрунтування ідеї, постановка мети і завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація результатів і їх узагальнення є особистим внеском здобувача.

Автором виконаний критичний аналіз літературних даних за темою роботи, виконане планування експерименту, аналіз та узагальнення отриманих результатів. Експериментальні дані були одержані разом зі співавторами публікацій: д.х.н. Ніколенко М.В., д.х.н. Лук'яненко Т.В., к.х.н. Шмичковою Л.Б., PhD Didier Devilliers, PhD Eric Mahé, к.х.н. Гиренко О.О., к.х.н. Дмитриковою Л.В., к.х.н. Груздевою О.В., д.вет.н. Коцюмбас Г.І., д.вет.н. Коцюмбас І.Я., к.х.н. Вашкевич О.Ю., с.н.с. Тесляр Г.Ю., м.н.с. Пилипенко В.П., м.н.с. Приходою Н.І., Білоножком М.В., Пілецькою А.О. Дем'янчук К.А. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи здобувача.

Автор глибоко вдячний науковому консультантові д.х.н., проф. Веліченку О.Б., який приймав активну участь у плануванні цієї роботи та обговоренні одержаних результатів, к.х.н. Демченку П.Ю. (ЛНУ ім. Франка) за виконання рентгенофазового аналізу та дослідження поверхні, структури покриттів методами XRD, SEM та EDX, к.х.н. Касян О.І. за дослідження стану поверхні покриттів методом XPS.

**Апробація результатів роботи.** Основні наукові результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 10 науково-технічних конференціях, серед яких: VI та VII Українські зїзди з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011, Харків, 2015); 20th international symposium on fluorine chemistry: abstracts (Kyoto, 2012); VI Міжнародна науково-технічна конференція "Новітні енерго- і ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем" (Одеса, 2013); Міжнародна науково-практична інтернет конференція «Хімія, екологія та освіта» (Полтава, 2013); XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013" (Львів, 2013); Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2014); VII Міжнародна науково-практична конференція «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); V Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційні енерготехнології» (Одеса, 2015); «Сучасні тенденції аналізу - 2016» (Київ, 2016).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані у 38 наукових працях, зокрема: 1 розділ колективної монографії; 25 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних періодичних фахових виданнях, серед яких 11 – у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus; 9 тез і матеріалів конференцій, 3 патенти України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, десяти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 383 сторінки; 179 рисунків по тексту; 60 таблиць по тексту; 2 рисунки та 1 таблиця на окремих сторінках; список використаних літературних джерел із 314 найменувань на 30 сторінках; 8 додатків на 34 сторінках.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У **першому розділі** проведений критичний аналіз літератури за темою дисертаційної роботи. Показано, що одержання високочистих низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту являє собою досить складну задачу. З одного боку, будь-який водний розчин натрій гіпохлориту являє собою нетривіальну систему, в якій можливе протікання багатьох хімічних, фотохімічних і каталітичних процесів. З іншого боку, в процесі електролізу на аноді можливе одночасне протікання цілої низки процесів: реакції виділення кисню і окислення іонів  $Cl^-$  з утворенням гіпохлоритів, хлоритів, хлоратів і перхлоратів. Якщо синтез розчинів гіпохлоритів реалізується в електролізерах без діафрагми, то до анодних і об'ємних реакцій

додається ціла низка катодних процесів, основними з яких є: реакція виділення водню, відновлення гіпохлориту, хлориту, хлорату і кисню з утворенням пероксиду гідрогену.

Аналіз літератури показав практично повну відсутність систематичних досліджень електрохімічних процесів, які реалізуються на анодах в низькоконцентрованих розчинах натрію хлориду. Переважна більшість робіт присвячена вивченню закономірностей протікання реакції виділення хлору в висококонцентрованих розчинах NaCl на поверхні оксидних каталізаторів, які містять, найчастіше, оксиди рутенію та іридію. При всьому різноманітті робіт, на сьогоднішній день не існує універсального механізму, який описує РВХ в різних умовах і на поверхнях електрокаталізаторів різної природи.

За результатами аналізу літератури була сформульована наукова проблема і запропоновані шляхи її розв'язання.

У **другому розділі** описані об'єкти і методи досліджень.

Кінетику електрохімічних процесів досліджували методами стаціонарної і циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та електродного імпедансу на стаціонарному і обертовому платиновому електроді, на електродах із платинованого титану, на титанових електродах, які було покрито металевими та оксидними електрокаталізаторами.

Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1, програматора ПР-8 і двокоординатного потенціометра Н-307/1, потенціоста-гальваностата МТехPGP-550М та GAMRY Reference 3000 в трьохелектродній термостатованій комірці. Для здійснення експериментів на обертовому дисковому електроді (ОДЕ) застосовували систему вольтамперометричну СВА-1БМ. Усі потенціали виміряні з використанням капіляра Луггіна та наведені в роботі відносно насиченого хлорид-срібного електрода порівняння ЕВЛ-1М1.

Каталітичну активність одержуваних анодів за відношенням до реакції синтезу натрію гіпохлориту оцінювали в умовах електролізу 0,15, 0,3 і 1,0 М розчинів NaCl.

Вміст молекулярного хлору, гіпохлоритної кислоти, натрію гіпохлориту (активний хлор, АХ) виконували за стандартною йодометричною методикою. Для визначення вмісту мікрокількостей хлоратів на фоні великого надлишку активного хлору було розроблено оригінальну методику.

Хімічний склад об'єму і поверхні електрокаталітичних покриттів, що були одержані, визначали методом рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі Quantera II, (Physical Electronics, USA) оснащеному AlK $\alpha$  джерелом монохроматичного рентгенівського випромінювання (1486, eV, 15 кВ, 25 Вт). Структуру покриттів вивчали методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра STOE "STADI-P" з джерелом рентгенівського випромінювання Cu K $\alpha_1$  та Ge (111) монохроматором. Дослідження морфології поверхні електродів здійснено на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max<sup>N</sup>20.



У третьому розділі вивчені закономірності реакцій окиснення іонів  $\text{Cl}^-$  в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  на платині і платинованому титані. Відомо, що на поверхні платини, в залежності від потенціалу і умов проведення електролізу, утворюються адсорбовані оксигенвмісні частинки різного складу та енергій, а також фазові оксиди. Встановлені закономірності синтезу гіпохлориту на платині і платинованому титані дозволили виявити зв'язок між станом поверхні та її електрокаталітичною активністю і селективністю за відношенням до реакцій синтезу гіпохлориту, хлорату і виділення кисню.

Показано, що попередня підготовка анода із платини або платинованого титану досить сильно впливає на анодні процеси. Якщо анод поляризувати катодно в області протікання реакції виділення водню (РВВ), то його поверхня впродовж 1-10 с (в залежності від густини струму) переходить у відновлений стан. Анодна поляризація платини в області перебігання реакції виділення кисню (РВК) в фоновому розчині досить швидко приводить до утворення фазових оксидних шарів і переводить поверхню в окислений стан. Зазвичай анодні процеси на платині та на платинованому титані перебігають саме на окисненій поверхні.

На рис. 1 наведені вольтамперні залежності, отримані в гальваностатичних умовах на платинованому титані з поверхневим вмістом платини  $2,5 \text{ мг/см}^2$   $\text{Ti/Pt}(2,5)$  в  $2 \text{ M NaCl}$ . Криві 1 і 2 послідовно зареєстровані на окисненій, криві 3 і 4 на відновленій, а криві 5 і 6 на частково окисненій поверхні. На відновленій поверхні платини окиснення  $\text{Cl}^-$  протікає з мінімальною поляризацією (при  $10 \text{ mA/cm}^2$   $E=1,21 \text{ V}$ ) тафелевим нахилом  $34 \text{ мВ}$ , характерним для уповільненої стадії десорбції хлору, та великим струмом обміну  $1,27 \text{ A/m}^2$ . При цьому поляризації на  $420 \text{ мВ}$  менше в порівнянні з окисленою поверхнею. На окисненій поверхні в області потенціалів  $1,2-1,5 \text{ V}$  можна спостерігати слабо виражену хвилю струму безпосереднього розряду  $\text{Cl}^-$  (рис. 1, криві 1,2,5,6). Далі спостерігається ділянка експоненційного росту струму з тафелевим нахилом  $127 \text{ мВ}$ , характерним для лімітуючої стадії перенесення першого електрона РВК та струмом обміну  $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ A/m}^2$ .

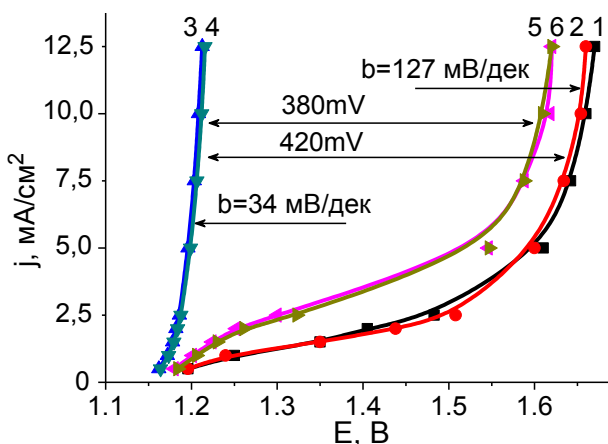


Рис. 1. Гальваностатичні вольтамперні криві на  $\text{Ti/Pt}(2,5)$  в  $2 \text{ M NaCl}$  (пояснення в тексті)

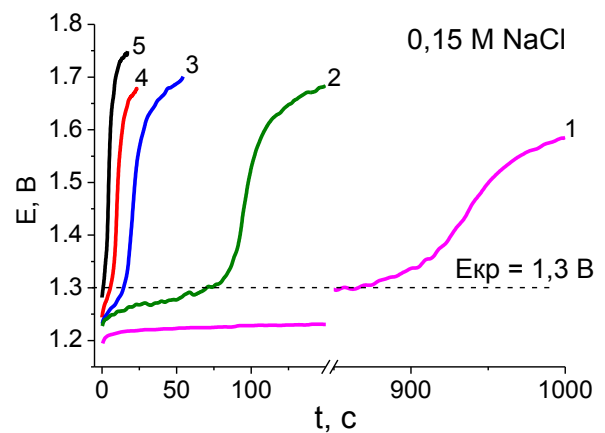


Рис. 2. Хронопотенціограми в  $0,15 \text{ M NaCl}$  на відновленому електроді  $\text{Ti/Pt}(2,5)$  при  $j_A, \text{ mA/cm}^2$ : 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 60

Таким чином, можна умовно виділити три стани поверхні платини за відношенням до реакції утворення гіпохлориту: відновлену-активну, окислену-пасивну і проміжну. Згідно з сучасними уявленнями на відновленій поверхні в присутності  $\text{Cl}^-$  реалізуються потенціали, при яких утворюються лабільні окисневмісні частинки з низькою енергією зв'язку окисген-метал типу  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . На окисленій поверхні зі сформованими фазовими оксидами близькими за стехіометрією до  $\text{PtO}_2$ , стає можливим утворення окисневмісних інертних частинок значно більших енергій  $\text{OH}_{\text{ads}}$  і  $\text{O}_{\text{ads}}$ .

У фонових розчинах формування фазових поверхневих оксидів відбувається швидко, і реакція виділення кисню реалізується на повністю окисленій поверхні. Наявність  $\text{Cl}^-$  в розчині істотно сповільнює процес пасивації з утворенням фазових оксидних шарів. Якщо попередньо відновлену поверхню  $\text{Ti/Pt}$  електрода поляризувати гальваностатично анодним струмом, то хронопотенціограма матиме S-подібний характер з індукційним періодом, протягом якого потенціал в розчинах  $\text{NaCl}$  не перевищує 1,3 В. Після індукційного періоду спостерігається зростання потенціалу до 1,6-1,8 В, що відповідає переходу поверхні в пасивний стан. Зі збільшенням концентрації хлорид-іонів в розчині істотно зменшується швидкість окиснення поверхні платини. При поляризації анодним струмом  $20 \text{ mA/cm}^2$  в  $0,15 \text{ M NaCl}$ , індукційний період на попередньо відновленому електроді становить 100 с, а при  $40 \text{ mA/cm}^2$  – зменшується до 15-20 с (рис. 2). В  $1,0 \text{ M NaCl}$  час знаходження в активному стані істотно збільшується і становить при даних густинах струму 3600 і 1500 с, відповідно.

Хлорид іон виступає як деполяризатор. При розряді він взаємодіє з поверхневими окисневмісними частинками, сповільнюючи тим самим, окислення поверхні. На відновленій поверхні платини можливе окислення  $\text{Cl}^-$  як у прямій електрохімічній реакції, так і вторинній хімічній при взаємодії з лабільними окисневмісними частинками типу  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , на що вказують зареєстровані тафелеві нахили 30-40 мВ. На окисленій поверхні утворення гіпохлориту відбувається безпосередньо на поверхні шару фазових оксидів платини за участю більш міцнозв'язаних (інертних) хемосорбованих окисневмісних частинок і атомарного кисню. Основним процесом при цьому є РВК з характерним тафелевим нахилом, близьким до 120 мВ. Зростання ступеня заповнення поверхні активними окисневмісними частинками типу  $\text{O}_{\text{ads}}$  призводить до істотного збільшення швидкості окиснення гіпохлориту до хлориту і хлорату.

Процес пасивації поверхні платинованого титану і його стадії продемонстровано на вольтамперних залежностях, які отримані в квазістаціонарному режимі в  $0,15 \text{ M NaCl}$  (рис. 3). Поверхня  $\text{Ti/Pt}(2,2)$  електрода перед реєстрацією кривої 1 була відновлена катодним струмом –  $20 \text{ mA/cm}^2$  протягом 60 с. На початковій ділянці  $j$ - $E$  крива має S-подібний характер. При потенціалі 1,165 В починається зростання струму з тафелевим нахилом 30 мВ, а при 1,175 В тафелевий нахил зменшується до аномальних значень 15-17 мВ. Струми обміну при цьому складають 0,9 та  $0,7 \text{ A/m}^2$ . При потенціалі 1,188 В спостерігається злам кривої (рис. 3, крива 1) за рахунок

пасивації поверхні. При подальшому зростанні анодної поляризації струм наближається до граничного значення. При потенціалі 1,25 В починаються ангармонічна осциляція струму на початку фази швидкої пасивації поверхні, що вказує на початок формування фазових оксидів. Далі спостерігається різкий спад струму аж до потенціалів початку виділення кисню. Поверхня в процесі реєстрації першої  $j$ - $E$  кривої за низької швидкості розгортки потенціалу практично повністю перейшла в пасивний стан. Наступна посліпіль зареєстрована крива 2 не має хвилі струму з максимумом і суттєвих осциляцій аж до початку виділення кисню. Наступні дві записані криві практично збігаються одна з одною і мають ще нижчий струм хвилі в області 1,2-1,4 В. Цей граничний струм має дифузійну природу, а його зменшення в процесі пасивації електрода обумовлене суттєвим зменшенням числа активних центрів на окисленій поверхні. В подальшому, при формуванні фазового оксидного шару, розряд  $Cl^-$  починає перебігати вже сумісно з виділенням кисню за участю інертних оксигенвмісних частинок з більшими енергіями. Величини струму хвиль кривої 1 (частково пасивна поверхня) і кривої 4 (повністю пасивна поверхня) при потенціалі 1,25-1,35 В відрізняються в 60 разів, що можна інтерпретувати як зменшення активної поверхні в процесі пасивації більше ніж у 60 разів. Подібна залежність була отримана на електродах із пористого платинованого титана  $p\text{-Ti/Pt}(2,2)$  з тією різницею, що зменшення струмів хвиль при пасивації складає близько 20 разів, а величина струму хвилі на пасивній поверхні при 1,3-1,4 В в 6-8 разів більша. При потенціалах, більших за 1,5 В, починається активне виділення кисню спільно з процесами утворення хлору, гіпохлоритної кислоти або гіпохлориту. Можливе також подальше перетворення цих форм до хлоритів і хлоратів на поверхні платини зі сформованим шаром фазових оксидів за участю інертних (міцнозв'язаних з поверхнею) оксигенвмісних частинок. При цьому змінюється механізм процесу, на що також вказує зростання тафелевого нахилу з 30-40 до 120 мВ.

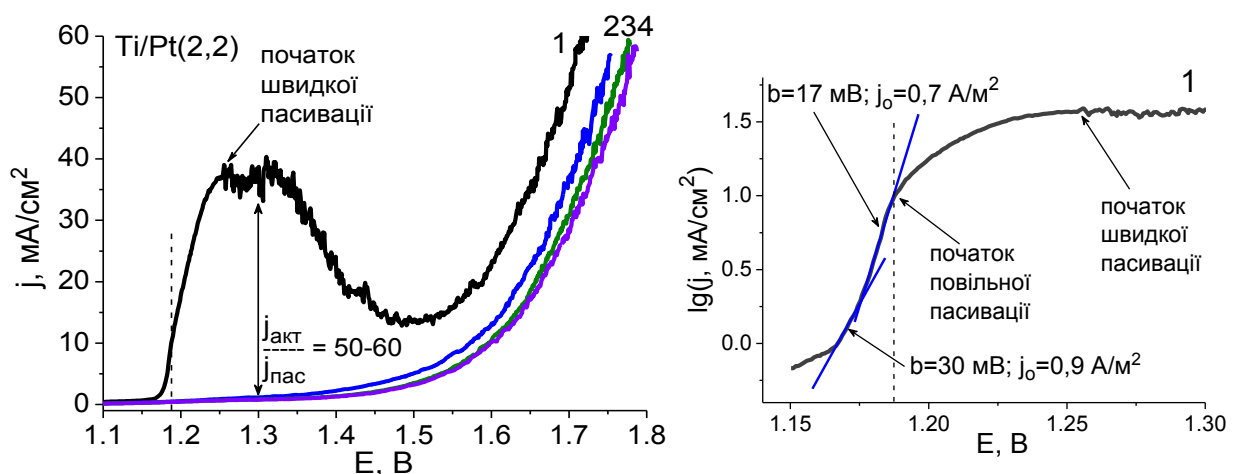


Рис. 3. Послідовно зареєстровані квазістаціонарні (5 мВ/с) вольтамперограми в 0,15 М NaCl на відновленій поверхні Ti/Pt(2,2). Ділянка кр.1 в тафелевих координатах

Проведена серія короткотривалих (до 5 хв) накопичувальних електролізів в 0,15 М NaCl на активному та пасивному аноді Ti/Pt(2,2) при густині струму 20 mA/cm<sup>2</sup> та високій інтенсивності перемішування розчину показала, що на відновленій поверхні інтегральний ВС(NaClO) склав аномальні для платини

88%, а на окисненій – характерні 39%. При цьому на окисненій поверхні  $\text{VC}(\text{NaClO}_3)$  склав 6%, а на відновленій хлорат не виявлено. Таким чином, при електролізі низькоконцентрованого розчину  $\text{NaCl}$  на платинованому титані показана можливість здійснення синтезу з високим виходом за струмом гіпохлориту і низьким хлорату.

При тривалому накопичувальному електролізі низькоконцентрованих розчинів  $\text{NaCl}$  на окисненій поверхні  $\text{Ti/Pt}$  інтегральний вихід за струмом хлорату становить 15-35%, що приводить до суттєвого зниження чистоти розчинів НГХ. Зсув потенціалу окислено-пасивної відносно відновлено-активної поверхні в анодну область на 400 мВ обумовлений зростанням поверхневої концентрації інертних високоактивних частинок  $\text{OH}_{\text{ads}}$  і  $\text{O}_{\text{ads}}$ , веде до збільшення швидкості подальшого окиснення  $\text{HOCl}_{\text{ads}}$ ,  $\text{HOCl}_{\text{aq}}$  та  $\text{ClO}^-_{\text{aq}}$  до хлориту і хлорату.

Таким чином, анод з платиновим покриттям може знаходитись в активному та пасивному станах. На активній відновленій поверхні платини можливий перебіг як прямого електрохімічного окиснення  $\text{Cl}^-$ , так і його вторинне хімічне окиснення лабільними оксигенвмісними частинками типу  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Основними продуктами є гіпохлоритна кислота і молекулярний хлор, які десорбуються з поверхні електрода і розчиняються в об'ємі. На окисненій поверхні утворення гіпохлориту відбувається безпосередньо на поверхні шару фазових оксидів платини за участю міцнозв'язаних хемосорбованих оксигенвмісних частинок  $\text{OH}_{\text{ads}}$  та  $\text{O}_{\text{ads}}$ . Збільшення ступеня заповнення поверхні інертними оксигенвмісними частинками призводить до істотного збільшення швидкості утворення хлорату та зменшення виходу за струмом гіпохлориту.

У **четвертому розділі** розглянута можливість організації ефективного синтезу гіпохлориту на анодах із пористого і непористого платинованого титану. Також розглянутий вплив термооброблення платинованого титану для створення поверхневих композитів і досліджений їх вплив на каталітичну активність та селективність  $\text{Ti/Pt}$  анодів.

На рис. 4 наведені стаціонарні вольтамперограми, які отримані в гальваностатичному режимі на окисненій поверхні анодів в 1,0 М  $\text{HClO}_4$  та 1,0 М  $\text{NaCl}$ . Такий стан поверхні є основним при роботі  $\text{Ti/Pt}$  анодів. На електродах із непористого титану збільшення поверхневого вмісту платини з 0,7 до 2,5  $\text{mg/cm}^2$  не суттєво зменшує величину поляризації електрода в обох розчинах, криві практично збігаються. Заміна підкладки на пористу істотно знижує поляризацію електрода, особливо в розчинах  $\text{NaCl}$ . Так, в 1 М  $\text{HClO}_4$  при однаковому питомому поверхневому вмісті платини 2,5  $\text{mg/cm}^2$  поляризація на пористому електроді  $\text{p-Ti/Pt}(2,5)$  на 140 мВ менша в порівнянні з непористим анодом  $\text{Ti/Pt}(2,5)$  при близьких тафелевих нахилах 111 та 124 мВ і струмах обміну, які відрізняються на порядок за рахунок різниці в істинній поверхні. При цьому в розчинах, що містять хлорид (0,5-2,0 М  $\text{NaCl}$ ), відмінність у величинах поляризацій є більшою і досягає 500 мВ. На пористому електроді  $\text{p-Ti/Pt}(2,5)$  тафелевий нахил становить 32 мВ, що характерно для перебігання РВХ де лімітуючою стадією є десорбція хлорвмісних продуктів. На

непористому Ti/Pt(2,5) тафелевий нахил становить 132 мВ, що вказує на уповільненість перенесення першого електрона при утворенні  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Спостережувані ефекти не можуть бути пов'язані з фактором зміни істинної поверхні електрода і є типовим проявом електрокаталізу. В той же час, незначна різниця в поведінці між Ti/Pt(0,7), Ti/Pt(2,5) та металевою платиною обумовлена ефектом поверхні. Згідно з даними SEM платинований титан має більш розвинену поверхню в порівнянні з металевою платиною. Відповідно до вольтамперометричних даних, різниця в поверхнях між Ti/Pt і Pt становить від 2 до 5 разів в залежності від попередньої підготовки титану та поверхневого вмісту Pt.

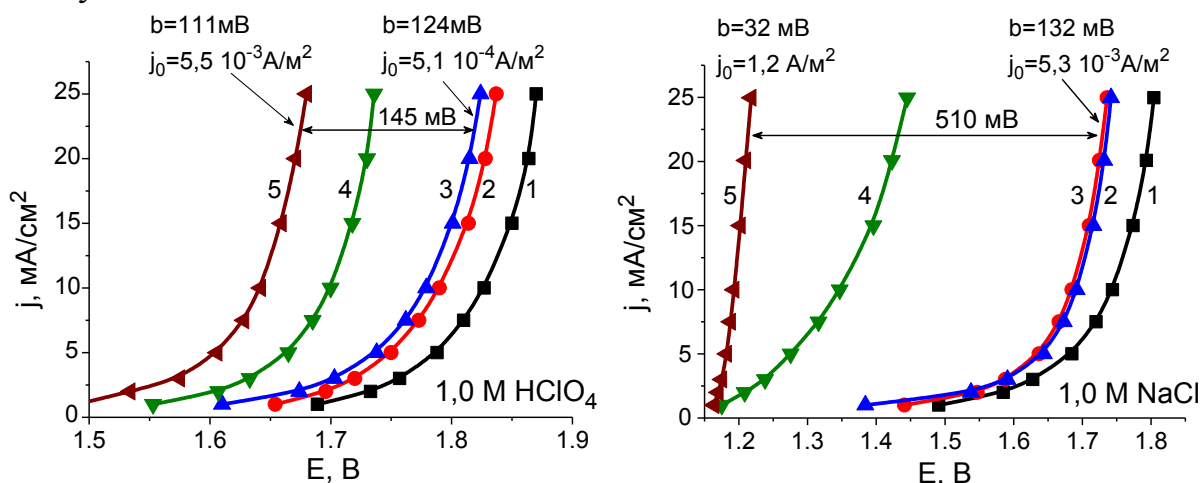


Рис. 4. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в 1,0 М  $\text{HClO}_4$  та 1,0 М  $\text{NaCl}$  на анодах: 1 – металева Pt; 2 – Ti/Pt(0,7); 3 – Ti/Pt(2,5); 4 – п-Ti/Pt(0,7); 5 – п-Ti/Pt(2,5)

Аналізуючи наведені поляризаційні залежності, можна припустити, що синтез НГХ на платинованому титані з пористою підкладкою і поверхневим вмістом платини  $2,5 \text{ мг/см}^2$  повинен реалізовуватися з високим ВС гіпохлориту і низьким ВС хлорату (мати високу селективність за відношенням до утворення гіпохлоритної кислоти та гіпохлориту). Однак, всупереч зробленому прогнозу, результати випробування цих електродів показали, що при накопичувальному електролізі низькоконцентрованого 0,15 М розчину  $\text{NaCl}$ , максимальний ВС гіпохлориту спостерігається на непористому аноді Ti/Pt(2,5), а мінімальний – якраз на пористому електроді п-Ti/Pt(2,5) (рис. 5).

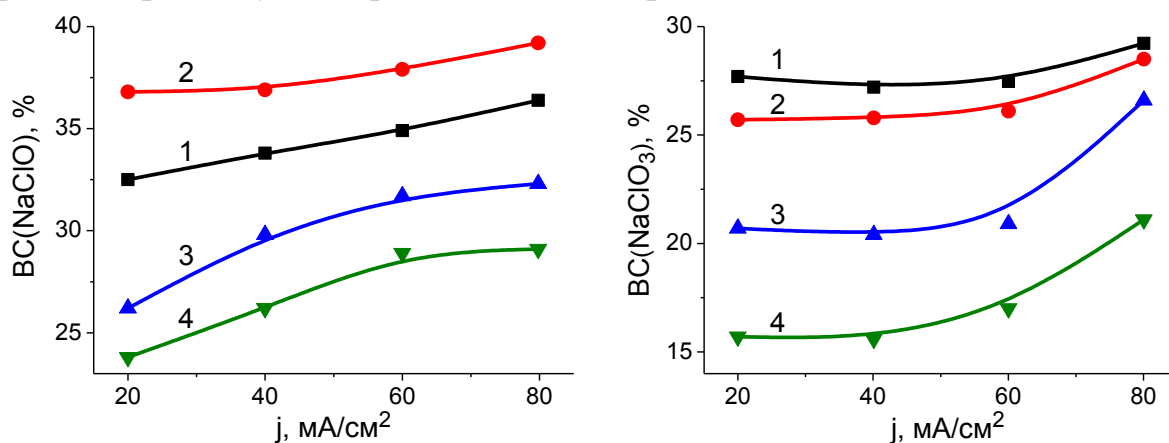


Рис. 5. Залежності інтегрального ВС( $\text{NaClO}$ ) і ВС( $\text{NaClO}_3$ ) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 М  $\text{NaCl}$  на анодах: Ti/Pt(0,7) (кр. 1); Ti/Pt(2,5) (кр. 2); п-Ti/Pt(0,7) (кр. 3); п-Ti/Pt(2,5) (кр. 4)

Така поведінка анодів із пористого платинованого титану обумовлена відомим ефектом блокування пор і частини поверхні бульбашками кисню. Блокування пори газом, висока адгезія зростаючих бульбашок до пористої поверхні і пов'язані з цим транспортні труднощі до вільної поверхні нівелює переваги пористих анодів для синтезу НГХ в низькоконцентрованих розчинах NaCl. РВК перебігає на всій поверхні електрода з високим (50-60%) виходом за струмом, що обумовлює нижчі поляризації порівняно з непористим Ti/Pt. Окислення Cl<sup>-</sup> відбувається тільки на доступній зовнішній поверхні пористого анода. Все це обумовлює одночасно низькі ВС як гіпохлориту, так і хлорату.

Умови, де пористий платинований титан показав більшу ефективність у порівнянні з непористим анодом, – це електроліз концентрованих розчинів (1,0-2,0 М) при габаритних густинах струму 20-60 мА/см<sup>2</sup> з ВС гіпохлориту близьким до 85-90% і ВС хлорату меншими за 6%.

Розглянута можливість вплинути на електрокаталітичну активність та селективність анодів із платинованого титану за рахунок створення оксидного композиційного покриття шляхом їх термооброблення в атмосфері повітря. Термооброблення при 250<sup>0</sup>С непористих анодів призводить до незначного зростання ВС у всьому діапазоні густин струму. Термооброблення при 400<sup>0</sup>С призводить до істотного падіння ВС(NaClO) в області низьких анодних густин струму (20-40 мА/см<sup>2</sup>). Зі зростанням густини струму відбувається збільшення ВС(NaClO). При 80 мА/см<sup>2</sup> виходи за струмом на нетермооброблених і термооброблених зразках стають близькими. Вихід за струмом хлорату на термооброблених зразках не суттєво нижчий, ніж на нетермооброблених у всьому інтервалі густин струму. Оброблення пористого платинованого титану при температурі 250<sup>0</sup>С практично не змінює каталітичну активність анода. Однак термообробка при 400<sup>0</sup>С призводить до істотного збільшення ВС(NaClO) при електролізі 0,15 М NaCl при густині струму 20 мА/см<sup>2</sup> з 32 до 53%.

Як показано вище, синтез НГХ з високою селективністю можна здійснювати на відновленій поверхні Ti/Pt анодів. Однак час електролізу на активній поверхні обмежений і істотно зменшується зі зростанням густини струму та зменшенням концентрації Cl<sup>-</sup>. На практиці для отримання розчинів гіпохлориту шляхом прямого безмембранного електролізу використовують розчини NaCl з концентрацією 0,15-0,5 М NaCl, де час переходу відновленої поверхні в окислений стан при 20 мА/см<sup>2</sup> становить 1200 с (0,3 М) та 80-300 с (0,15 М). У зв'язку із вищезазначеним, запропоновано проводити тривалий синтез НГХ на активній поверхні Ti/Pt в умовах періодичного реверсу струму. Електроліз 0,15 М NaCl в реверсивному режимі при 20-40 мА/см<sup>2</sup> з періодом зміни напрямку струму 10-60 с продемонстрував півтораразове (з 23 до 40%) зростання ВС(NaClO) і майже п'ятиразове (з 24 до 5%) зниження ВС(NaClO<sub>3</sub>) (табл. 1).

Підвищення концентрації натрію хлориду у вихідному розчині до 0,3 М одночасно з проведенням електролізу в реверсивному режимі на електродах з платинованого титану дозволяє отримувати на Ti/Pt анодах розчини натрій гіпохлориту з виходом за струмом цільового продукту до 78%, які практично вільні від хлоратів (табл. 2).

Табл. 1. Вихід за струмом  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$  на електродах  $\text{Ti/Pt}$  однакової площі при електролізі 0,15 М  $\text{NaCl}$  у різних режимах

№	Умови	$j$ , $\text{mA/cm}^2$	$\text{BC}(\text{ClO}^-)$ , %	$\text{BC}(\text{ClO}_3^-)$ , %
1	Звичайний режим. $\text{Ti/Pt}(2,5)$ Анод попередньо окислений.	20	26	21
2	Звичайний режим. $\text{Ti/Pt}(2,5)$ Анод попередньо окислений.	40	23	24
3	<b>Реверсивний режим (<math>t_{\text{rev}} = 60</math> с); <math>\text{Ti/Pt}(2,5)</math></b>	<b>20</b>	<b>38</b>	<b>5</b>
4	<b>Реверсивний режим (<math>t_{\text{rev}} = 10</math> с); <math>\text{Ti/Pt}(2,5)</math></b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>5</b>
5	Звичайний режим. Пористий $p\text{-Ti/Pt}(2,5)\text{-}400\text{C}$ Анод попередньо окислений.	40	29	14
6	<b>Реверсивний режим (<math>t_{\text{rev}} = 300</math> с). Пористий <math>p\text{-Ti/Pt}(2,5)\text{-}400\text{C}</math>.</b>	<b>40</b>	<b>51</b>	<b>4</b>

Табл. 2. Вихід за струмом  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$  на електродах  $\text{Ti/Pt}$  однакової площі при електролізі 0,3 М  $\text{NaCl}$  у різних режимах

№	Умови	$j$ , $\text{mA/cm}^2$	$\text{BC}(\text{ClO}^-)$ , %	$\text{BC}(\text{ClO}_3^-)$ , %
1	Звичайний режим. $\text{Ti/Pt}(2,5)$ Анод попередньо окислений.	40	53	13
2	<b>Реверсивний режим (<math>t_{\text{rev}} = 50</math> с). <math>\text{Ti/Pt}(2,5)</math></b>	<b>40</b>	<b>68</b>	<b>3</b>
3	Звичайний режим. $\text{Ti/Pt}(2,5)$ Анод попередньо окислений.	20	54	11
4	<b>Реверсивний режим (<math>t_{\text{rev}} = 300</math> с). <math>\text{Ti/Pt}(2,5)</math></b>	<b>20</b>	<b>78</b>	<b>&lt;1,5</b>

Таким чином, електроди з платинованого титану з поверхневим вмістом платини на рівні  $2 \text{ mg/cm}^2$  можуть бути використані в бездіафрагмових електролізерах проточного та накопичувального типу для електролізу низькоконцентрованих розчинів  $\text{NaCl}$  з метою одержання розчинів  $\text{NaClO}$  не забруднених небажаними домішками. Електроліз необхідно проводити в режимі періодичного реверсу струму при густинах струму  $20\text{-}40 \text{ mA/cm}^2$ . При цьому  $\text{BC}(\text{NaClO})$  можна збільшити в 1,5 рази та зменшити майже в 5 разів  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$ . Для збільшення селективності синтезу  $\text{NaClO}$  в якості електродів доцільно використовувати платинований пористий титан, термооброблений при  $400^\circ\text{C}$ .

У п'ятому розділі розглянуті закономірності синтезу натрію гіпохлориту на композиційних анодах з активним покриттям на основі оксидів металів. Створено ефективні каталізатори синтезу натрію гіпохлориту на основі  $\text{SnO}_2$ , що модифіковані платиною і паладієм. Встановлено кореляційну залежність між поляризацією РВК та селективністю оксидних електрокаталізаторів.

Багатошарові  $\text{SnO}_2$ -покриття, що модифіковані рутенієм, платиною та паладієм, формували піролітичним способом при  $500\text{-}530^\circ\text{C}$  на титановій основі з підшаром  $\text{TiO}_2\text{-PtO}_x$ . Останній наносили для зменшення перехідного опору та запобігання окиснення поверхні  $\text{Ti}$ .

На рис. 6 наведені поляризаційні залежності, які отримані на покриттях, що модифіковані платиною, паладієм та рутенієм. Як впливає із аналізу взаємного розташування вольтамперограм, по впливу на перенапругу РВК, модифікуючі елементи в покритті на основі  $\text{SnO}_2$  можна розташувати в ряд  $\text{Ru}$ -

Pd-Pt. В порівнянні з металевою платиною перенапряга РВК на  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Ru}(16)^1$  аноді менша на 650 мВ, а на електроді, модифікованому тільки платиною  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(2,5)$ , – на 250 мВ. Модифікуючи покриття одночасно декількома металами і варіюючи їх вміст, можна отримати анод із заданою електрокаталітичною активністю за відношенням до реакції виділення кисню в діапазоні від 1,20 до 1,60 В при  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (рис. 6). Як позначено в табл. 3, поляризаційні криві мають тафелевий нахил близький до 120 мВ, що вказує на уповільнене перенесення першого електрона при утворенні адсорбованих оксигенвмісних частинок типу  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . При цьому струми обміну змінюються в широкому інтервалі від  $2,7 \cdot 10^{-3}$  до  $1,9 \text{ A}/\text{m}^2$ .

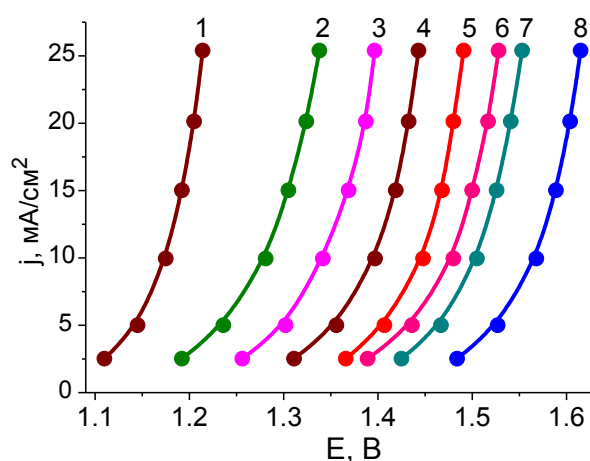


Табл. 3. Кінетичні параметри для кривих, наведених на рис. 6

№	анод	b, В/дек	$j_0$ , $\text{A}/\text{m}^2$
1	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Ru}(16)$	0,101	1,87
2	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(18)\text{-Ru}(14)$	0,131	1,39
3	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Ru}(4)\text{-Pt}(9)$	0,128	$2,80 \cdot 10^{-1}$
4	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$	0,125	$7,21 \cdot 10^{-2}$
5	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pd}(12)\text{-Pt}(8)$	0,117	$1,27 \cdot 10^{-2}$
6	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pd}(4)\text{-Pt}(7)$	0,122	$1,20 \cdot 10^{-2}$
7	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(19)$	0,123	$7,83 \cdot 10^{-3}$
8	$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(2,5)$	0,126	$2,66 \cdot 10^{-3}$
	Pt-металева	0,134	$5,50 \cdot 10^{-5}$

Рис. 6. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні залежності в  $0,5 \text{ M NaClO}_4$  (pH 8,4) на  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  анодах, що модифіковані Ru, Pd і Pt

Введення в фоновий розчин додатково  $0,5 \text{ M NaCl}$  (pH 8,4) суттєво впливає на розташування поляризаційних кривих і призводить до зменшення поляризації електродів. Остання для електродів з сумарним вмістом модифікуючих елементів більшим за 5 ат.% при густинах струму  $10\text{-}30 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Табл. 4. Кінетичні параметри стаціонарних поляризаційних залежностей оксидних анодів в  $0,5 \text{ M NaClO}_4 + 0,5 \text{ M NaCl}$  (pH 8,4)

Анод	a, В	b, В/дек	$j_0$ , $\text{A}/\text{m}^2$
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Ru}(16)$	-0,0981	0,0406	6,76
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$	-0,0919	0,0555	5,99
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(8)\text{-Pd}(12)$	-0,0899	0,0555	5,76
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(5)\text{-Pd}(10)$	-0,0891	0,0530	5,68
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(7)\text{-Pd}(4)$	-0,0874	0,0580	5,67
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(8)\text{-Pd}(9)$	-0,0881	0,0575	5,56
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(18)\text{-Ru}(14)$	-0,0791	0,0458	4,67
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(9)\text{-Ru}(4)$	-0,0697	0,0609	3,88
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(26)$	-0,0561	0,0501	2,98
$\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt}(19)$	-0,0525	0,0517	2,78

знаходиться в області потенціалів 1,15-1,20 В. Поляризації для всіх Pt-Pd-вмісних анодів знаходяться в інтервалі меншому за 12 мВ. Мінімальне значення спостерігається для анодів, що модифіковані тільки рутенієм і паладієм. Додаткове введення платини не суттєво збільшує поляризацію електродів. В присутності  $0,5 \text{ M NaCl}$  всі поляризаційні криві в напів-логарифмічних координатах лінійні мають тафелевий нахил 50-60 мВ (табл. 4). Розраховані струми обміну близькі і відрізняються доволі великими

<sup>1</sup>- для оксидних анодів в дужках приведено поверхневий вміст елементу в ат.%



значеннями 2,8-6,8 А/м<sup>2</sup>.

При проведенні накопичувального електролізу на анодах Ti/SnO<sub>2</sub>-(Ru, Pd, Pt) максимальну селективність до утворення НГХ демонструють електроди, що сумісно модифіковані паладієм та платиною (табл. 5). На таких анодах при електролізі 0,15 М NaCl вихід за струмом NaClO становить 90-95% при ВС(NaClO<sub>3</sub>) на рівні 1%. На електродах, що містять рутеній, спостерігається менший ВС гіпохлориту при практично повній відсутності хлорату. На електродах, модифікованих тільки платиною, ВС(NaClO)=40-70% при ВС(NaClO<sub>3</sub>)=3-12%.

Аналіз експериментальних даних дозволив встановити кореляційну залежність, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту і хлорату. Залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер (рис. 7). Екстремальні значення ВС(NaClO)>90% та ВС(NaClO<sub>3</sub>)≤1% спостерігаються на анодах, на яких у 1,0 М НClO<sub>4</sub> виділення кисню при 20 мА/см<sup>2</sup> реалізується при потенціалах 1,50-1,58 В.

Табл. 5. ВС NaClO і NaClO<sub>3</sub> при електролізі 0,15 М NaCl на Ti/SnO<sub>2</sub> анодах, модифікованих Ru, Pt і Pd  
j<sub>A</sub>=40 мА/см<sup>2</sup>

Анод	ВС, %	
	NaClO	NaClO <sub>3</sub>
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(5)-Pd(10)</b>	<b>95</b>	<b>0,9</b>
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(8)-Pd(12)</b>	<b>95</b>	<b>1,1</b>
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(7)-Pd(4)</b>	<b>93</b>	<b>0,8</b>
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pd(19,5)	91	1,1
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(9)-Ru(4)	85	0,8
OИPTA	78	1,1
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(13)-Ru(1)	71	3,8
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(33)	69	3
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(19)	66	4
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(18)-Ru(14)	63	0,3
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(2,5)	57	8
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(0,8)	40	12
Pt	35	19,6

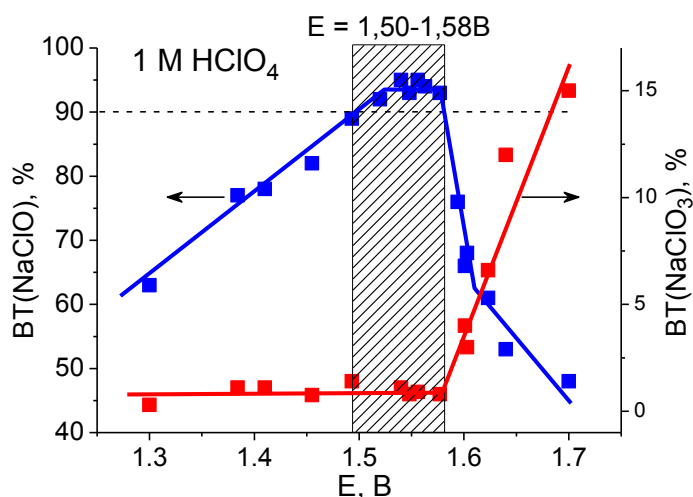


Рис. 7. Кореляційна залежність виходів за струмом NaClO та NaClO<sub>3</sub> на Ti/SnO<sub>2</sub> анодах, які модифіковано Ru, Pd, Pt, під час електролізу 0,15М NaCl від потенціалу РВК в 1,0 М НClO<sub>4</sub> при j=20 мА/см<sup>2</sup>

Виходячи з наведених даних, для ефективного синтезу гіпохлориту необхідно використовувати електроди з максимальною селективністю: в розчинах хлоридів поляризація повинна бути мінімальна, а перенапруга виділення кисню в фоновому розчині – оптимально великою. При цьому необхідно враховувати, що зі збільшенням перенапруги виділення кисню починає істотно зростати швидкість утворення хлорату, що характерно як для покриттів SnO<sub>2</sub>, модифікованих тільки платиною, так і для металевої платини (табл. 5). Виходячи з вищезазначеного, оптимальними електрокаталізаторами для синтезу натрію гіпохлориту є аноди на основі SnO<sub>2</sub>, одночасно модифіковані паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%). Слід зазначити, що

каталітична активність таких електродів практично не залежить від концентрацій легуючих елементів в зазначеному інтервалі, що дозволяє отримувати аноди методом піролізу з відтвореними властивостями. Встановлено, що при сумарному вмісті легуючих елементів до 20-25 ат.% покриття мають гарну адгезію і корозійну стійкість при анодній густині струму до  $80 \text{ mA/cm}^2$ .

На рис. 8 наведено XPS O1s (532 eV) спектр поверхні анода  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(19,5)$ , модифікованого тільки паладієм. Пік O1s розщеплюється на два максимуми 530,4 і 534,2 eV. Згідно з літературними даними, перший пік відповідає оксигену оксиду паладію PdO, а також гідроксид-іонам, які компенсують надлишковий заряд катіонних вакансій. На цей пік також можуть нашаровуватися рефлекси кисню в оксидах титану і олова. Енергія зв'язку другого піка занадто велика для оксидно-гідроксидних сполук металів, така енергія зв'язку характерна для атома кисню в молекулі води і в адсорбованих  $\text{OH}^-$  групах. Слід зазначити, що тільки при модифікуванні паладієм спостерігається пік кисню при таких високих енергіях зв'язку, а його величина пропорційна вмісту Pd в покритті. Площі двох піків O1s сумірні, що вказує на високий поверхневий вміст адсорбованої на поверхні води. Таким чином, оксиди паладію є основними центрами адсорбції води, а їх наявність сприяє гідроксилюванню поверхні анода. Швидше за все, саме ця властивість сполук паладію забезпечує його високу електрокаталітичну активність в реакції утворення гіпохлориту, де беруть участь лабільні оксигенвмісні частинки. Для  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}(3)\text{-Pd}(13)$  пік O1s (532 eV) являє собою суперпозицію двох сигналів з енергією 530,5 і менш інтенсивного з енергією 534,2 eV (рис. 9). Присутність максимуму при 534,2 eV, який відповідає наявності на поверхні адсорбованої води, не пов'язаний з попередньою анодною поляризацією анода  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  в розчині NaCl. Цей електрод після фінішного термооброблення при  $500^\circ\text{C}$  не контактував з водою і водними розчинами, однак, на ньому присутній добре помітний максимум 534,2 eV кисню води, адсорбованої з повітря. Це вказує на високу спорідненість оксиду паладію до гідроксилювання поверхні.

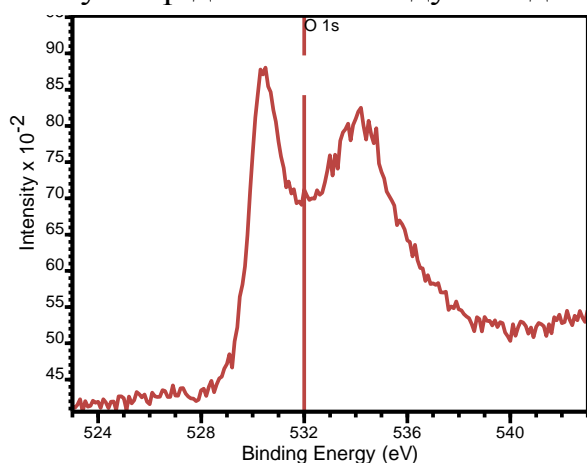


Рис. 8. XPS спектри поверхні анода  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}(19,5\text{at.}\%)$

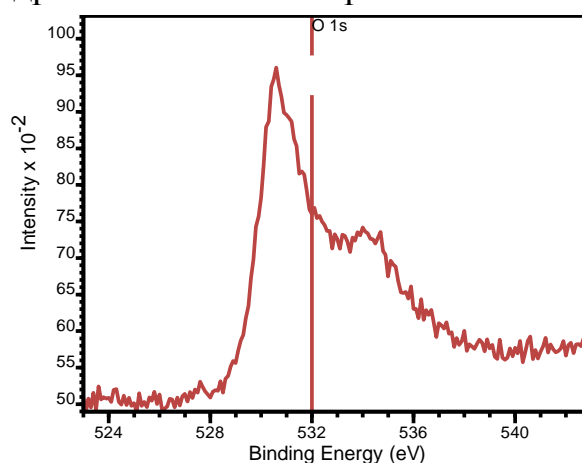


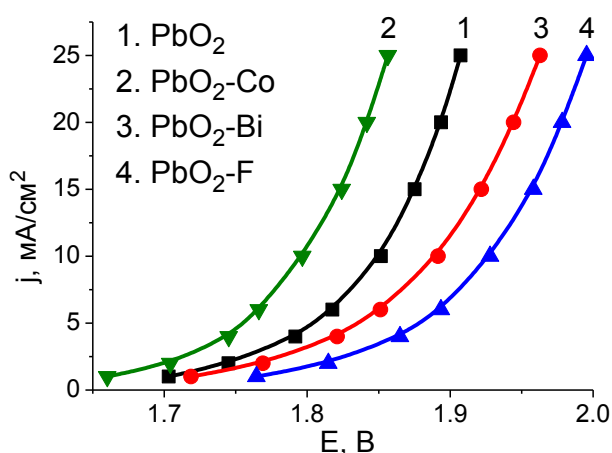
Рис. 9. XPS спектри поверхні анода  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt}(3\text{at.}\%)\text{-Pd}(13\text{at.}\%)$

Згідно з даними скануючої електронної мікроскопії (SEM), аноди  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  мають пористу розвинену поверхню. Методом рентгенівської дифракції

(XRD) показано, що в покритті присутня фаза  $\text{SnO}_2$ , металева платина та оксид паладію  $\text{PdO}$ . Згідно EDS аналізу, платина розподілена рівномірно по поверхні. Розподіл  $\text{Pd}$ ,  $\text{Sn}$  і  $\text{Ti}$  по поверхні збігається з розподілом кисню, що додатково підтверджує наявність на поверхні оксидів даних елементів. XRD методом в поверхневому шарі також ідентифіковані домішки  $\text{TiO}_2$  модифікації рутил і анатаз. Таким чином, такі аноди більш коректно позначати як  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Pt-PdO}$ .

Значний інтерес для дослідження впливу природи електрокаталізатора на закономірності синтезу натрію гіпохлориту становлять модифіковані іонними добавками діоксидносвинцеві аноди, на яких РВК реалізується з високими поляризаціями. При цьому швидкість реакції виділення кисню на  $\text{PbO}_2$  може змінюватися в залежності від природи і кількості модифікуючої добавки.

Відомо, що модифікування  $\text{PbO}_2$  металами групи заліза, фтором і бісмутом змінює співвідношення на поверхні лабільних і інертних оксигенвмісних частинок, що і призводить до зміни анодної поляризації РВК. Модифікування  $\text{PbO}_2$  фтором і бісмутом призводить до збільшення міцності зв'язку хемосорбованого кисню і, як результат, зростання перенапруги виділення кисню та збільшення струмів обміну (рис. 10). Модифікування іонами кобальту призводить до зменшення поляризації  $\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2$  електрода та до зменшення струму обміну РВК.



№	анод	b, В/дек	$j_0$ , $\text{A}/\text{m}^2$
1	$\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2\text{-Co}$	0,1389	$4,70 \cdot 10^{-05}$
2	$\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2$	0,1470	$2,42 \cdot 10^{-05}$
3	$\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2\text{-Bi}$	0,1747	$1,97 \cdot 10^{-05}$
4	$\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2\text{-F}$	0,1644	$1,01 \cdot 10^{-05}$

Рис. 10. Стаціонарні поляризаційні залежності в 1 М  $\text{HClO}_4$  та кінетичні параметри модифікованих  $\text{Ti}/\text{Pt-PbO}_2$  анодах

електролізу:  $\text{BC}(\text{NaClO})$  збільшився до 55%, а  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  зменшився до 28%. На модифікованому  $\text{Co(II)}$  в 0,15 М  $\text{NaCl}$  спостерігається незначне зростання  $\text{BC}(\text{NaClO})$  до 49% і зменшення  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  до 30%. При легуванні фтором спостерігається зменшення  $\text{BC}(\text{NaClO})$  до 36% і зростання  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  до 39%. Ці результати так само демонструють зв'язок перенапруги РВК з  $\text{BC}$  гіпохлориту і хлорату, тобто підтверджують адекватність запропонованої кореляційної залежності.

Введення в фон 1 М  $\text{NaClO}_4$  (рН 9,2) хлорид іонів у вигляді  $\text{NaCl}$  призводить до незначного зміщення поляризаційних кривих  $\text{PbO}_2$  приблизно на 80 мВ у бік менших потенціалів. Причому в присутності у розчині  $\text{NaCl}$  в концентрації 0,15 і 1,0 М поляризаційні криві практично збігаються, їх потенціали під струмом знаходяться в інтервалі 1,6-1,7 В, що на 460 мВ позитивніше порівняно з термообробленим "еталонним" анодом  $\text{Ti}/\text{Pt}(2,2)\text{-Pd}(1,0)\text{-500C}$ .

На аноді із покриттям  $\text{PbO}_2$  в 0,15 М  $\text{NaCl}$  зафіксований вихід за струмом  $\text{NaClO}$  на рівні 44% при порівняному  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)=34\%$ . Збільшення концентрації  $\text{NaCl}$  до 30 г/л істотно не змінило результати

Діоксид свинцю і модифіковані електроди на його основі характеризуються високим ступенем заповнення поверхні інертними оксигенвмісними частинками. Легування іонами металів групи заліза, фтором, бісмутом та іншими добавками частково змінює розподіл частинок по енергіях, але в будь-якому випадку, на цих анодах реакція виділення кисню реалізується з досить високими поляризаціями. Введення в розчин деполіаризатора  $\text{Cl}^-$ , особливо в низьких концентраціях, не призводить до істотного зниження середньої енергії поверхневих частинок. При потенціалах, що реалізуються, протікають з порівнянними швидкостями всі анодні реакції: виділення кисню, окислення хлориду з утворенням гіпохлориту, хлориту і хлорату. Зміна стану поверхні шляхом модифікування або зміни умов одержання  $\text{PbO}_2$  покриттів лише незначно змінює співвідношення виходів за струмом розглянутих реакцій.

Таким чином, ефективним електрокаталізатором для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  є аноди на основі  $\text{SnO}_2$ , модифікованого одночасно паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%). При цьому каталітична активність таких електродів практично не залежить від концентрацій легуючих елементів в зазначеному інтервалі, що дозволяє методом піролізу одержувати аноди з відтвореними властивостями. Згідно з XRD аналізом, паладій в термообробленому електрокаталітичному покритті  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  знаходиться в вигляді оксиду  $\text{PdO}$ . Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня  $\text{PdO}$  має високу спорідненість до гідроксилування – адсорбції  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{OH}^-$ . Встановлено, що при сумарному вмісті легуючих елементів не більше 20-25 ат.% оксидні покриття мають гарну адгезію і корозійну стійкість при анодній густині струму до  $80 \text{ mA/cm}^2$ . При електролізі 0,15 М  $\text{NaCl}$  на термооброблених при  $500\text{-}530^\circ\text{C}$  анодах  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  за густини струму  $40\text{-}60 \text{ mA/cm}^2$   $\text{BC}(\text{NaClO})$  становить 90-95% при  $\text{BC}$  хлорату меншим за 1%.

Вивчення закономірностей синтезу НГХ на модифікованих  $\text{Co}$ ,  $\text{Bi}$  і  $\text{F}$  діоксидно свинцевих каталізаторах також показало адекватність використання запропонованої кореляційної залежності, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту і хлорату.

У шостому розділі розглянуте модифікування поверхні електрода металами платинової групи для створення нового ефективного металевого анода для синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$ . Встановлений взаємозв'язок між умовами отримання, станом поверхні і електрокаталітичними властивостями металевих анодів  $\text{Ti/Pt-PdO}$ .

Найбільшу каталітичну активність, селективність та ресурс роботи показали титанові аноди з двошаровим гальванічним покриттям із платини ( $1,0 - 3,0 \text{ mg/cm}^2$ ) та паладію ( $0,2 - 2,0 \text{ mg/cm}^2$ ). З метою створення каталітичних поверхневих оксидних композитів електроди піддавали термообробленню при  $500\text{-}530^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря.

На рис. 11 наведені поляризаційні криві на нетермооброблених і термооброблених анодах  $\text{Ti/Pt}(2,2)^2$  і  $\text{Ti/Pt}(2,2)\text{-Pd}(1,0)$  в 1 М  $\text{HClO}_4$ .

<sup>2</sup> - для металевих анодів в дужках наведено середній поверхневий вміст металу в  $\text{mg/cm}^2$

У порівнянні з термообробленим при 500-530<sup>0</sup>С платинованим титаном Ti/Pt(2,2)-500С<sup>3</sup> при 20 мА/см<sup>2</sup> на термооброблених анодах Ti/Pt(2,2)-Pd-500С зменшення поляризації складає близько 190 мВ.

Поверхневий вміст паладію від 0,2 до 1,0 мг/см<sup>2</sup> практично не впливає на величину поляризації електрода та хід вольтамперних залежностей: збільшення поверхневого вмісту Pd в 5 разів (з 0,2 до 1,0 мг/см<sup>2</sup>) при густині струму вище 15 мА/см<sup>2</sup> призводить до зменшення поляризації на 3-5 мВ. При цьому на вольтамперограмах в напівлогарифмічних координатах, отриманих на нетермооброблених електродах Ti/Pt(2,2)-Pd можна виділити дві лінійні ділянки з тафелевими нахилами 93 мВ до E=1,5 В і 270 мВ в області високих поляризацій E>1,6 В (рис. 11). Значне збільшення нахилу кривої при потенціалах вище 1,55 В обумовлене блокуванням поверхні киснем. Термооброблення призводить до суттєвої зміни поведінки анода. Починаючи з E=1,45 В тафелева залежність має нахил 85 мВ при відсутності ефекту блокування поверхні. Варто зазначити, що вольтамперні залежності мають високу відтворюваність, що вказує на стабільність поверхні в процесі анодної поляризації. Термооброблення призводить до незначного зменшення струму обміну з 1,6·10<sup>-3</sup> до 4,4·10<sup>-4</sup> А/м<sup>2</sup>.

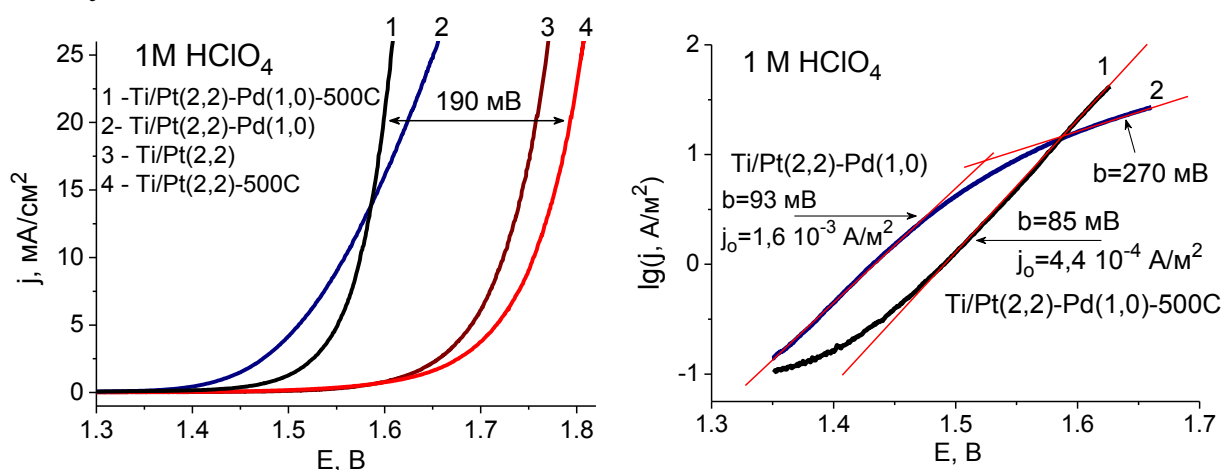


Рис. 11. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на анодах Ti/Pt і Ti/Pt-Pd в 1 М НСІО<sub>4</sub> при 25<sup>0</sup>С

На термооброблених анодах Ti/Pt-Pd-500С було отримано поляризаційні залежності в 1 М НСІО<sub>4</sub> при температурах 15, 25 і 35<sup>0</sup>С. Величина тафелевого нахилу РВК практично не залежить від температури в цьому інтервалі та складає 83-86 мВ. Струм обміну при підвищенні температури на кожні 10<sup>0</sup>С збільшується рівномірно 3,0·10<sup>-4</sup>→5,0·10<sup>-4</sup>→7,0·10<sup>-4</sup> А/м<sup>2</sup>. Розраховані ефективні енергії активації РВК при E=1,6 В складають: для Ti/Pt(2,0) E<sub>A</sub>=38,11 кДж/моль, для Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) E<sub>A</sub>=35,27 кДж/моль, а для термообробленого Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500С E<sub>A</sub>=34,88 кДж/моль. Тобто паладування титану з подальшим його термообробленням зменшує енергію активації РВК у порівнянні з платинованим титаном на 3,33 кДж/моль.

<sup>3</sup> - 500С вказує на температуру термообробки даного електрода 500<sup>0</sup>С

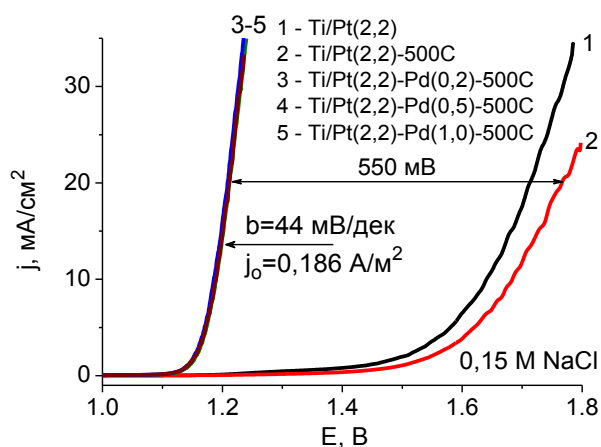


Рис. 12. Квазістаціонарні  $j$ - $E$  криві (5 мВ/с) на анодах Ti/Pt і Ti/Pt-Pd в 0,15 М NaCl при 25<sup>0</sup>С

NaCl одержані ВС(NaClO) на рівні **94-96%** при ВС(NaClO<sub>3</sub>) менше **0,5%** (табл. 6) Зміна кількості платини у підшарі з 1,0 до 3,0 мг/см<sup>2</sup> не впливає на каталітичну активність і селективність електрода (табл. 6, № 10-12). Зміна поверхневого вмісту паладію з 0,2 до 1,0 мг/см<sup>2</sup> також не призводить до помітної зміни каталітичних властивостей анода. Найбільшу стабільність і ресурс роботи продемонстрували аноди № 10-12. Контрольні зразки анодів Ti/Pt(1,0)-Pd(1,0)-500С в 0,15 М NaCl при густині струму 40 мА/см<sup>2</sup> за 1500 годин роботи не змінили своєї активності. При температурі термооброблення 700<sup>0</sup>С паладій сублимується з поверхні електрода. При цьому анод фактично перетворюється на електрод з термообробленого платинованого титану (табл. 6 № 9). У табл. 6 наведені також результати випробувань промислових анодів ОІТА і ОІРТА. На цих анодах вихід за струмом ВС(NaClO) склав всього 70-80%.

Порівнюючи дані виходів за струмом гіпохлориту і хлорату, які одержані в низькоконцентрованих розчинах NaCl на різних анодах Ti/Pd, Ti/Pt-Pd, Ti/IrO<sub>x</sub>, Ti/RuO<sub>x</sub>-IrO<sub>x</sub>, відновленій та окисненій поверхні Ti/Pt і поляризаційними кривими виділення кисню в 1,0 М HClO<sub>4</sub>, було, як і для оксидних анодів, одержано кореляційні залежності між каталітичною активністю поверхні за відношенням до реакції синтезу ClO<sup>-</sup> і величиною поляризації РВК. Відповідно до встановленої кореляції

У хлоридовмісних розчинах, на відміну від платинованого титану, паладована термооброблена поверхня не пасивується, а поляризаційні криві добре відтворюються. Поверхневий вміст Pd не має істотного впливу на хід поляризаційних залежностей (рис. 12). У порівнянні з термообробленим анодом Ti/Pt(2,2)-500С, зменшення поляризації на термооброблених анодах Ti/Pt(2,2)-Pd-500С в 0,15 М NaCl становить 550 мВ (рис. 12).

На термооброблених при 500-530<sup>0</sup>С анодах Ti/Pt-Pd-500С в 0,15 М

Табл. 6. Вихід за струмом NaClO і NaClO<sub>3</sub> на електродах Ti/Pt, Ti/Pt-Pd, ОІТА,ОІРТА при електролізі 0,15 М NaCl. 25<sup>0</sup>С

№	опис аноду	j <sub>A</sub> , мА/см <sup>2</sup>	ВС, %	
			NaClO	NaClO <sub>3</sub>
1	Ti/Pt(2,7)	40	37	20
2	Ti/Pt(2,7)-500С	40	41	18
3	Ti/IrO <sub>x</sub> (ОІТА)	40	80	<0,1
4	Ti/RuO <sub>x</sub> -IrO <sub>x</sub> (ОІРТА)	40	70	<0,1
5	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500С	20	89	0,5
5	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500С	40	90	1,0
6	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500С	40	92	0,3
7	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500С	20	93	0,5
7	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500С	40	91	0,6
8	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500С	40	91	1,0
9	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-700С	40	45	12
10	<b>Ti/Pt(3,0)-Pd(1,0)-500С</b>	<b>20</b>	<b>96</b>	<b>0,4</b>
10	<b>Ti/Pt(3,0)-Pd(1,0)-500С</b>	<b>40</b>	<b>95</b>	<b>0,4</b>
11	<b>Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500С</b>	<b>40</b>	<b>94</b>	<b>0,5</b>
12	<b>Ti/Pt(1,0)-Pd(1,0)-500С</b>	<b>40</b>	<b>94</b>	<b>0,5</b>

максимально ефективними анодами з металевими композиційними електрокаталітичними покриттями є електроди, на яких виділення кисню в 1,0 М  $\text{HClO}_4$  реалізується при потенціалах 1,56-1,66 В. На таких анодах в 0,15 М  $\text{NaCl}$  спостерігаються високі  $\text{BC}(\text{NaClO}) > 90\%$  при  $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 0,5$ .

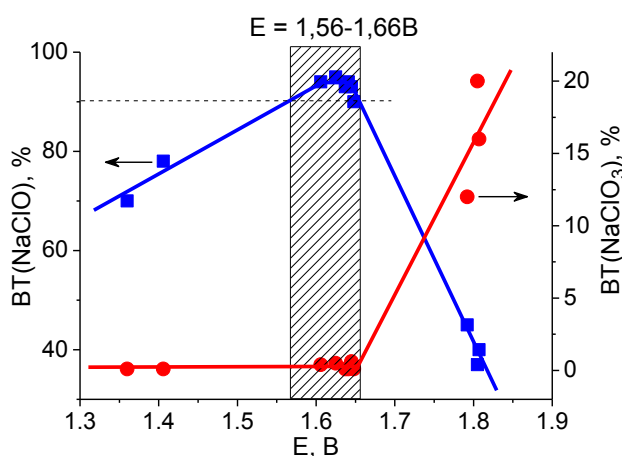


Рис. 13. Кореляційна залежність виходів за струмом  $\text{NaClO}$  та  $\text{NaClO}_3$  на анодах із табл. 6 та поляризацією РВК в 1 М  $\text{HClO}_4$

Паладування платинованого титану не призводить до істотної зміни морфології поверхні. Якщо платина, згідно з даними EDS, досить рівномірно розподілена по поверхні титану, то паладій концентрується на виступаючих ділянках поверхні. Найбільш помітна зміна морфології відбувається при поверхневому вмісті  $\text{Pd}$  1,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . При цьому спостерігається збагачення поверхні паладієм, укрупнення і округлення платинових блоків (рис. 14). У процесі термооброблення  $\text{Ti}/\text{Pt}-\text{Pd}$  на

поверхні збільшується концентрація кисню, відбувається окиснення  $\text{Pd}$  і поверхневий шар набуває блакитного кольору. Розподіл кисню по поверхні збігається з розподілом паладію, що вказує на формування оксидного шару. Методом XRD виявлена фаза  $\text{PdO}$  на поверхні всіх термооброблених зразків з поверхневим вмістом паладію від 0,2 до 1,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . При  $2\Theta = 33,8^\circ$  проявляється характерний для  $\text{PdO}$  рефлекс, площа якого зростає зі зростанням поверхневого вмісту паладію. Після термооброблення зразків з вмістом паладію 0,5-1,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  на SEM проявляються помітні темні включення, які, швидше за все, є острівцями фази  $\text{PdO}$  (рис. 14).

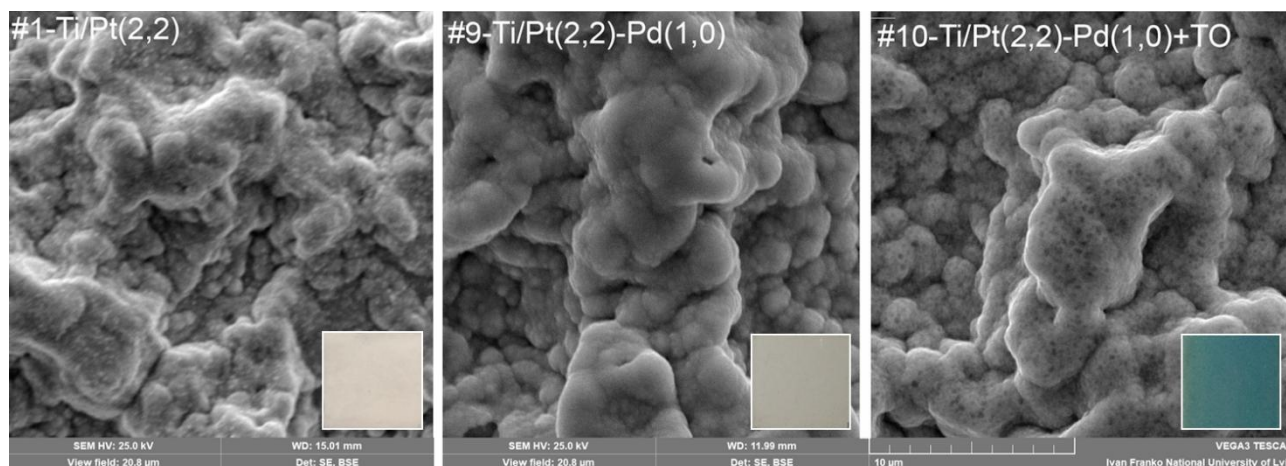


Рис. 14. SEM для  $\text{Ti}/\text{Pt}(2,2)$ ,  $\text{Ti}/\text{Pt}(2,2)-\text{Pd}(1,0)$  і  $\text{Ti}/\text{Pt}(2,2)-\text{Pd}(1,0)-500\text{C}$

Здійснені дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  дозволили встановити кореляцію між селективністю за відношенням до утворення  $\text{NaClO}$  та  $\text{NaClO}_3$  і активністю електрокаталізатора до реакції виділення кисню в фонових розчинах. Одержані кореляції виконуються, як для оксидних, так і для

металевих електрокаталізаторів і вказують на те, що процеси окислення  $\text{Cl}^-$  і утворення  $\text{O}_2$  перебігають через однакові стадії та є пов'язаними. Виходячи із сучасних механізмів РВК, загальними стадіями є утворення на поверхні оксигенвмісних частинок типу  $\text{OH}_{\text{ads}}$  та  $\text{O}_{\text{ads}}$ , причому енергія і міцність зв'язку цих частинок з поверхнею обумовлюється природою електрокаталізатора. Побудовані кореляційні залежності мають вулканоподібний характер, що вказує на участь в утворенні  $\text{HClO}$  або  $\text{ClO}^-$  оксигенвмісних частинок, наявність яких на поверхні зумовлює протікання РВК в певній області потенціалів. Наприклад, у 1,0 М  $\text{HClO}_4$  при 20  $\text{mA/cm}^2$  для металевих композиційних електрокаталізаторів це 1,56-1,66 В, а для оксидних з розвинутою поверхнею 1,49-1,58 В. Помітне утворення хлоратів, при цьому, має місце тільки на анодах, де в 1,0 М  $\text{HClO}_4$  потенціал РВК більший за 1,66 В для металевих, або 1,58 В для оксидних електрокаталізаторів. На таких поверхнях, завдяки утворенню частинок більш високих енергій, реалізується одночасно виділення кисню, утворення  $\text{NaClO}$  та  $\text{HClO}$  та подальше їх перетворення у  $\text{ClO}_2^-$  та  $\text{ClO}_3^-$ .

З точки зору електрокаталітичної активності і селективності за відношенням до реакції синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$ , стабільності і ресурсу роботи, а також простоти одержання найкращим чином проявили себе титанові аноди з двошаровим покриттям: перший шар платина (1-2  $\text{mg/cm}^2$ ), другий – металевий паладій (1,0  $\text{mg/cm}^2$ ). Після платинування і паладування анод піддається термообробленню в середовищі повітря при 500-530 $^{\circ}\text{C}$ . На таких анодах в 0,15 М  $\text{NaCl}$  за густини струму 40-50  $\text{mA/cm}^2$  електроліз протікає з  $\text{BC}(\text{NaClO}) = 94-96\%$  при  $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 0,5\%$ .

У цьому розділі розглянутий вплив матеріалу катода, катодних та об'ємних густин струму та інших параметрів електролізу на закономірності синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  в електролізерах без діафрагми.

Перелік матеріалів, які потенційно можуть бути використані в якості катодів при синтезі високочистих розчинів  $\text{NaClO}$  в електролізерах без розділення електродного простору, є досить обмеженим – це титан, платинований або паладований титан, нержавіюча сталь, яка стійка в хлоридних середовищах (12X18H10T, 08X18H10T, 08X22H6T). Максимальна концентрація гіпохлориту в розчинах зазвичай не перевищує 0,015 М, тому відновлення на катоді перебігає в умовах дифузійного контролю на граничному струмі. Слід зазначити, що величина останнього практично не залежить від матеріалу катода (рис. 15), як і інтегральний вихід за струмом (табл. 7). На Pt-ОДЕ спостерігається лінійна залежність граничної густини струму  $j_D$  від кореня квадратного частоти обертання електрода. Залежність виходить із початку координат, що вказує на відновлення  $\text{ClO}^-$  з дифузійним контролем. Розрахований коефіцієнт дифузії електроактивної речовини складає  $D=6,66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



Табл. 7. Концентрація і інтегральний вихід за струмом  $\text{NaClO}$  в результаті накопичувального електролізу розчину 9 г/л  $\text{NaCl}$ .

Анод:  $\text{Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500\text{C}}$ .  $j_A=j_K=20 \text{ mA/cm}^2$ .  $T=25^\circ\text{C}$

№	Катод	$C(\text{NaClO})$ , мг/л	$BC(\text{NaClO})$ , %	$C(\text{NaClO}_3)$ , мг/л
1	Ti (BT1-0)	507	91,0	не виявлено
2	Ti/Pd(2.0)	508	91,5	не виявлено
3	Ti/Pt(2.0)	508	91,5	не виявлено
4	Ti/Pt-Pd(2.0)	507	91,0	не виявлено

Як впливає з отриманих на Pt електроді парціальних кривих виділення водню і відновлення  $\text{ClO}^-$  (рис. 16), при збільшенні густини струму зростає швидкість виділення водню при практично постійній швидкості відновлення гіпохлорит іона, яка визначається величиною граничного струму. Отже, збільшення катодної густини струму буде приводити до зменшення виходу за струмом реакції відновлення  $\text{ClO}^-$  і, відповідно, зменшення його втрати на катоді. При потенціалах, що відповідають початку виділення водню, на парціальній кривій відновлення  $\text{ClO}^-$  спостерігається зростання струму, обумовлене додатковим переміщенням приелектродного простору газом воднем. На рис. 16 наведені значення виходу за струмом реакції відновлення гіпохлорит іона, які розраховані із величин сумарного і парціального струмів при концентрації  $\text{NaClO}$  0,015 М. Виходячи з експериментальних даних, з ростом густини катодного струму має зменшуватися втрата гіпохлориту на катоді. Проведений експеримент по відновленню гіпохлориту в комірці з розділеними електродними просторами показав, що на Pt, Ni, Ti та сталевому катоді при  $j_K = 10 \text{ mA/cm}^2$  ВС відновлення  $\text{ClO}^-$  складає 85-89%, а при  $j_K = 40 \text{ mA/cm}^2$  зменшується до 26-30%. Також під час проведення електролізу в накопичувальному режимі або в проточній системі виходи за струмом відновлення гіпохлориту будуть поступово зростати за мірою зростання концентрації  $\text{NaClO}$  в розчині.

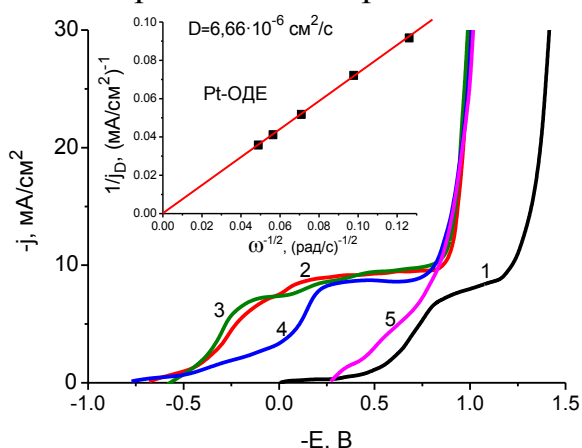


Рис. 15. Вольтамперограми на стаціонарних електродах: 1 - BT1-00; 2 - Ti/Pt(2.0)-500C; 3 - Ti/Pt(2.0); 4,5 - Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0) (4,5) в розчині 0,5 М  $\text{NaCl}$  + 0,015 М  $\text{NaClO}$

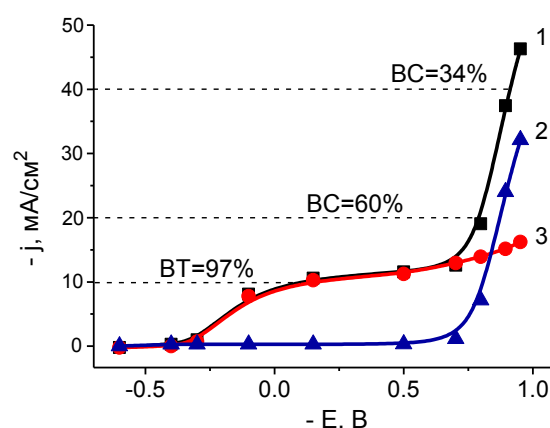


Рис. 16. Сумарна (1) і парціальні стаціонарні вольтамперні криві ПВВ (2) і відновлення  $\text{ClO}^-$  (3) на Pt електроді в розчині 0,15 М  $\text{NaCl}$ +1,0 М  $\text{NaClO}_4$ +0,015 М  $\text{NaClO}$

В табл. 8 наведені результати експерименту, який демонструє вплив матеріалу катода і катодної густини струму на вихід за струмом при проведенні електролізу в комірці без діафрагми, якщо в розчині вже досягнуто

концентрацію  $\text{NaClO}$  більшу за 1000 мг/л. Аналіз таблиці підтверджує, що інтегральний ВС накопичення  $\text{NaClO}$  практично не залежить від матеріалу катода, але суттєво змінюється при варіюванні катодної густини струму. При  $j_K = 10 \text{ mA/cm}^2$  швидкість відновлення  $\text{ClO}^-$  істотно перевищує парціальний струм його утворення, тому інтегральний ВС є негативним: від -17% з Ti-катодом до -22% з катодом Ti/Pt-Pd. При  $j_K = 20 \text{ mA/cm}^2$  інтегральний ВС накопичення  $\text{NaClO}$  близький до нуля, а при  $j_K = 40 \text{ mA/cm}^2$  гіпохлорит починає накопичуватися з ВС близьким до +8%. Таким чином, збільшення катодної густини струму з 10 до 40  $\text{mA/cm}^2$  призводить до зменшення ВС відновлення  $\text{ClO}^-$  на 25-30%. Якщо за інших рівних умов експерименту замінити комерційний анод ОІРТА на рівний за площиною анод Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500С, на якому реалізується синтез  $\text{NaClO}$  з ВС більшим за 91%, то з Ti-катодом при  $j_K=j_A=20 \text{ mA/cm}^2$  інтегральний ВС( $\text{NaClO}$ ) буде становити +57%.

Табл. 8. Концентрація і інтегральний вихід за струмом  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$  після електролізу розчину 9 г/л  $\text{NaCl}$  + 1053 мг/л  $\text{NaClO}$  + 11 мг/л  $\text{NaClO}_3$ . Анод: ОІРТА; ВС розраховані з урахуванням початкових концентрацій  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$  в розчині

№	Катод	$j_K$ , $\text{mA/cm}^2$	$C(\text{NaClO})$ , мг/л	$BC(\text{NaClO})$ , %	$C(\text{NaClO}_3)$ , мг/л	$BC(\text{NaClO}_3)$ , %
1	Ti	10	1014	-19,0	13,2	0,1
2	Ti/Pt	10	1017	-17,4	13,0	-0,1
3	Ti/Pt-Pd	10	1007	-22,1	14,0	0,9
4	Ti	20	1050	-1,7	13,1	0,1
5	Ti/Pt	20	1048	-2,6	2,5	-10,8
6	Ti/Pt-Pd	20	1049	-1,7	12,3	-0,8
7	Ti	40	1069	7,7	13,2	0,0
8	Ti/Pt	40	1069	7,7	5,8	-7,4
9	Ti/Pt-Pd	40	1069	7,7	12,6	-0,6
10	K:Ti; A:Ti/Pt-PdO	<b>20</b>	<b>1178</b>	<b>57</b>	<b>13,2</b>	<b>0,0</b>

При використанні в якості катода Ti і Ti/Pt-Pd інтегральний ВС накопичення  $\text{NaClO}_3$ , з урахуванням похибки аналітичного визначення хлорату, близький до нуля. У випадку з Ti/Pt катодом при густині струму 20 і 40  $\text{mA/cm}^2$   $BC(\text{NaClO}_3)$  становить -7...-13%, що вказує на відновлення хлорату.

При здійсненні накопичувального електролізу в комірці без діафрагми при анодній і катодній густинах струму 60  $\text{mA/cm}^2$  на аноді Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(8)-Pd(12) енерговитрати на синтез 1 кг  $\text{NaClO}$  в разі використання титанового ВТ1-0 катода становлять 3,1 кВт·год/кг, для катода зі сталі 12Х18Н10Т – 2,95 кВт·год/кг, а в разі застосування платинованого титану – 2,7 кВт·год/кг. При цьому максимальна різниця в енерговитратах між Ti і Ti-Pt катодами в перерахунку на одержання 1 л розчину гіпохлориту натрію концентрацією 1 г/л становить лише 0,3 Вт·год, що робить застосування платинованого титану недоцільним. Використання платинованого титану в якості катодного матеріалу може бути доцільним, якщо синтез НГХ проводити на анодах з високим виходом за струмом  $\text{NaClO}_3$ . При цьому на Ti/Pt катоді відбуватиметься часткове відновлення хлорату, що призведе до деякого інтегрального зменшення його концентрації (табл. 8). Використання сталевго катода також

не є виправданим з точки зору високої ймовірності розвитку пітингової корозії в хлорид-гіпохлоритних розчинах за відсутності поляризації.

Зазвичай для збільшення концентрації і зменшення часу досягнення її заданого значення вдаються до збільшення сили струму або зменшення об'єму електроліту. Протікання процесу при високих анодних густинах струму часто призводить до істотного зростання концентрації хлоратів у розчинах. Однак збільшення  $j_{об}$  за рахунок зниження об'єму електроліту, при всіх інших постійних умовах електролізу, не призводить до пропорційного зростання концентрації НГХ в розчині. Наприклад, при  $j_A = 40 \text{ мА/см}^2$  і  $j_K = 20 \text{ мА/см}^2$  зменшення об'єму електроліту в електролізері в 2 рази (зростання об'ємної густини струму  $j_{об}$  з 0,6 до 1,2 А/л) призводить до зростання концентрації НГХ тільки на 49%, а при збільшенні  $j_{об}$  з 1,2 до 2,4 А/л концентрація НГХ збільшується на 27% від теоретичного значення. Як було показано вище, підвищуючи катодну густину струму, можна істотно знизити втрати НГХ на катоді. Так при  $j_K = 80 \text{ мА/см}^2$  збільшення об'ємної густини струму  $j_{об}$  з 0,6 до 1,2 А/л викликає зростання концентрації НГХ вже на 86%, а при збільшенні  $j_{об}$  з 1,2 до 2,4 А/л концентрація НГХ збільшується на 53%.

При електролізі в комірці з діафрагмою при відсутності примусової конвекції на платиновому аноді інтегральний ВС гіпохлориту становить 42-47%, а вихід за струмом хлорату 8-12%. Проведення електролізу при мінімальній інтенсивності перемішування електроліту призводить до стрибкоподібного (в 1,4-1,5 рази) зростання концентрації гіпохлориту і ще до більш істотного 2,5-3,0 кратного зменшення вмісту хлорату (рис. 17). Така поведінка обумовлена декількома причинами. В умовах природної конвекції відбувається істотне підкислення прианодного простору поряд з дифузійними обмеженнями з доставки  $\text{Cl}^-$  до поверхні аноду і відведення  $\text{ClO}^-$  в об'єм. Зменшення рН електроліту призводить до падіння концентрації гіпохлориту і зростання швидкості накопичення хлорату. Збіднення прианодного простору хлорид іонами також зменшує  $\text{BC}(\text{ClO}^-)$ . У той же час накопичення в поверхневому шарі  $\text{ClO}^-$  сприяє збільшенню швидкості його подальшого окислення на аноді до хлориту і хлорату. Навіть незначний рух електроліту уздовж поверхні аноду призводить до зменшення поверхневої концентрації іонів гіпохлориту, що призводить до істотного зниження швидкості накопичення хлорату. При цьому відбувається зростання  $\text{BC}(\text{ClO}^-)$  за рахунок вирівнювання рН і зростання поверхневої концентрації  $\text{Cl}^-$ . Подальше збільшення інтенсивності перемішування призводить до незначного зменшення швидкості накопичення  $\text{NaClO}$  і зростання концентрації  $\text{NaClO}_3$  в об'ємі розчину. Проведення електролізу в комірці з діафрагмою показало, що зменшення інтенсивності перемішування розчину в два рази призводить до зниження ВС реакції відновлення гіпохлориту на титановому катоді при  $40 \text{ мА/см}^2$  з 27 до 18%, а при  $20 \text{ мА/см}^2$  - з 50 до 31%.

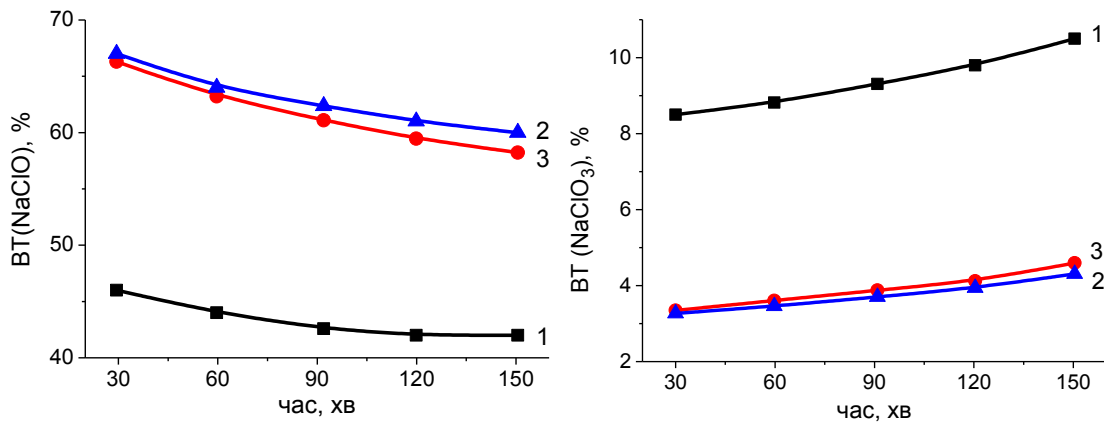


Рис. 17. Вплив інтенсивності перемішування на вихід за струмом гіпохлориту і хлорату при електролізі розчину 0,15 NaCl (pH 8,4) на Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(33) аноді при  $j_A = 40 \text{ mA/cm}^2$ : 1 – природна конвекція; 2 – частота обертання мішалки 500; 3 – 900 об./хв

Таким чином, для мінімізації втрат NaClO за рахунок відновлення на катоді при проведенні електролізу в електрохімічних системах без поділу електродних просторів необхідно: використовувати катоди, площа яких буде забезпечувати катодну густину струму не менше  $40 \text{ mA/cm}^2$ ; електроліз необхідно проводити при мінімальній швидкості руху електроліту уздовж поверхні електродів. При цьому матеріал катода практично не впливає на швидкість відновлення NaClO. Найбільш доцільним в якості матеріалу катода є застосування титану марки ВТ1-0 або платинованого титану з мінімальним коефіцієнтом шорсткості поверхні.

У **восьмому розділі** розглянуті фізико-хімічні особливості низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту.

Анодні процеси мають високу чутливість до присутності мікродомішок у розчинах. Наявність мікродомішок може впливати не тільки на селективність та електрокаталітичну активність аноду, а і на подальшу стабільність розчинів, що одержуються. Якщо проводити синтез на запропонованих оригінальних анодах Ti/Pt-PdO, то система практично не чутлива до присутності мікродомішок у вихідному розчині, на відміну від Ti/Pt.

Показано, що для виготовлення високочистих і стабільних розчинів НГХ немає сенсу використовувати високочисті вихідні речовини. Оптимальним є використання натрію хлориду кваліфікації “фарм” та води, що підготовлена методом одноступеневого зворотного осмосу з електропровідністю на рівні 10-30 мкСм/см.

Розчини НГХ, що одержують з використанням анодів Ti/Pt-PdO, характеризуються високою чистотою і стабільністю. При зберіганні в темному місці в інертній тарі при середньорічному коливанні температур 15...25<sup>0</sup>С середня втрата концентрації NaClO становить 4...8% на рік.

Вивчено вплив мікродомішок металів ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) у вигляді простих або комплексних іонів на стабільність розчинів НГХ. Така досить низька концентрація була обрана із розрахунку максимальної кількості домішок, які можуть потрапляти в розчин НГХ разом з NaCl і водою. Іони вводили у вигляді відповідних розчинів солей (частіше хлоридів) в розчин гіпохлориту натрію, який був приготований на бідистильованій воді і NaCl (о.с.ч.). Найбільш

каталітично активною домішкою є  $\text{Co(II)}$ . В його присутності втрата концентрації НГХ за перші 20 діб становить 95% з константою швидкості  $1,1 \cdot 10^{-3}$  л/(мг·доба). Другим за активністю іоном є  $\text{Cu(II)}$ , в присутності якого відбувається монотонне зменшення концентрації  $\text{NaClO}$  з константою швидкості  $1,2 \cdot 10^{-5}$  л/(мг·доба). В присутності  $\text{Cu(II)}$  за 170 діб втрата концентрації НГХ становить 60-70%. Інші мікродомішки не мають такого суттєвого впливу на стабільність, їх можна розташувати в порядку зменшення активності у ряд:  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ .

Показано, що для тривалого зберігання з мінімальним ступенем розкладання гіпохлориту натрію оптимальне початкове значення  $\text{pH}_0$  синтезованих розчинів повинно бути на рівні 9,0-9,4. Початковий рівень  $\text{pH}$  залежить від організації і параметрів електролізу, з одного боку, та від чистоти води і натрію хлориду, з іншого. В силу того, що низькоконцентровані розчини  $\text{NaClO}$  мають низьку буферну ємність, наявність мікродомішок у воді й натрію хлориді визначає  $\text{pH}$  вихідних розчинів  $\text{NaCl}$  та впливає на  $\text{pH}$  розчинів НГХ, що одержуються. За відсутності в розчині домішок, які мають сильну каталітичну дію на перетворення  $\text{NaClO}$  ( $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ), на стабільність розчинів, в першу чергу, впливають  $\text{pH}$ -визначаючі домішки, а в другу – інші домішки, що каталізують хімічні перетворення під час зберігання.

**В дев'ятому розділі** розглянуті закономірності синтезу низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту в умовах накопичувального електролізу.

При електролізі низькоконцентрованих розчинів  $\text{NaCl}$  в електролізері без розділеного електродного простору в початковий період електролізу внаслідок утворення слабкої ( $\text{pK}_a = 7,5$ ) гіпохлоритної кислоти починається зростання  $\text{pH}$ , яке продовжується протягом перших 20-30 хв за рахунок утворення в об'ємі системи  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  з подальшою стабілізацією на рівні 8,5-9,5. При збільшенні виходу за струмом активного хлору (АХ)  $\text{pH}$  розчину буде зміщуватися до більш високого значення. При  $\text{BC(АХ)} \rightarrow 100\%$  всі  $\text{OH}^-$ , що генеруються на катоді, будуть витрачатися на утворення  $\text{ClO}^-$  ( $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) і  $\text{pH}$  системи досягне величини 9,5-10,0, коли частка форми  $\text{ClO}^-$  наблизатиметься до 100%.

Показано, що в разі використання запропонованого вискоефективного анода  $\text{Ti/Pt-PdO}$  підвищення концентрації  $\text{NaCl}$  у вихідному розчині більше 8-9 г/л не впливає на вихід за струмом НГХ та хлорату та не є доцільним.

Підвищення вмісту  $\text{NaCl}$  у вихідному розчині, в разі проведення електролізу на анодах із платинованого титану, призводить до зростання  $\text{pH}$  та має лише незначний вплив на сумарну концентрацію гіпохлоритної кислоти і гіпохлориту натрію, оскільки, як показано в розділі 3, даний процес перебігає на пасивній поверхні платини на граничному струмі. Однак більш істотно впливає вміст  $\text{NaCl}$  на концентрацію хлорату, що утвориться: при збільшенні концентрації  $\text{NaCl}$  в 3 рази вміст АХ зростає в 1,3 рази, а хлорату – в 2 рази. Для 9 і 18 г/л  $\text{NaCl}$  залежність концентрації  $\text{ClO}_3^-$  в часі практично лінійна, і  $\text{BC}$  не залежить від тривалості процесу. Вихід за струмом АХ в процесі електролізу зменшується як за рахунок його часткового відновлення на катоді, так і завдяки

окисненню на аноді з утворенням  $\text{ClO}_3^-$ . Ці процеси носять дифузний характер, завдяки чому при збільшенні інтенсивності перемішування електроліту зростає концентрація хлорату, і зменшується концентрація АХ. Підвищення інтенсивності перемішування розчину зменшує концентрацію гіпохлориту та підвищує вміст хлорату.

Порівняння закономірностей утворення активного хлору і натрію хлорату при електролізі в комірці з розділеним і нерозділеним електродними просторами демонструє, що наявність мембрани і підтримання постійного значення рН аноліту дозволяє одержати розчин, що містить натрію гіпохлориту в 1,38, а натрію хлорату в 1,52 рази більше, ніж при електролізі без мембрани. Таким чином, одержання низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту при стаціонарному режимі електролізу в комірці з дифузійною мембраною не є доцільним.

В десятому розділі розроблена концепція проточних автономних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу за використання оригінальних електрокаталізаторів. Розглянуто конфігурації проточних систем і запропоновано оптимальні умови синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту.

Для вибору оптимальної схеми організації проточного електролізера було розроблено оригінальну конструкцію електрохімічної комірки проточного типу як з дифузійною керамічною діафрагмою, так і без неї. Було розглянуто декілька схем і комбінацій взаємного розташування комірок для реалізації одноконтурної схеми руху електроліту для одержання розчинів з максимальним  $\text{BC}(\text{NaClO})$ , мінімальним  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  і рН 9,0-9,4. Видалення з комірки мембрани призводить до незначного зниження виходу гіпохлориту натрію в межах 1% і зростання рН розчину, що підвищує його стабільність.  $\text{BC}$  хлоратів практично не змінюється. Позитивним ефектом видалення мембрани є зниження напруги на комірці. При цьому для двох комірок енергоефективність синтезу НГХ змінюється з 4,83 до 3,79 кВт·ч/кг. Таким чином, з точки зору скорочення енерговитрат, спрощення конструкції комірки, для синтезу низькоконцентрованих розчинів гіпохлориту натрію використання комірки з розділеним електродним простором не є доцільним.

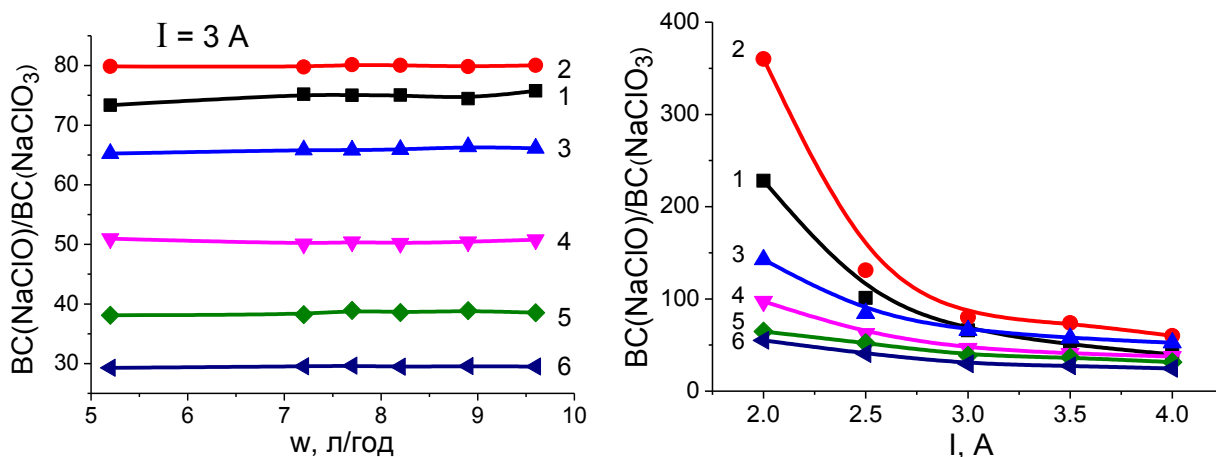


Рис. 18. Вплив об'ємної швидкості подачі вихідного розчину 9 г/л  $\text{NaCl}$  при силі струму 3 А та сили струму при об'ємній швидкості подачі 8,2 л/год на  $\text{BC}(\text{NaClO})/\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  для різного числа послідовно з'єднаних комірок. Число комірок вказано на рисунку

Для оптимізації конфігурації проточної системи і режимів протікання процесу було використано критерій  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$ , величина якого повинна бути максимально можливою. На рис. 18 наведено залежності  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$  від об'ємної швидкості подачі електроліту при різній кількості послідовно з'єднаних електрохімічних комірок без діафрагми з Ті катодом та ОІТА анодом. Збільшення об'ємної швидкості подачі вихідного розчину ( $w$ ) призводить до одночасного зменшення концентрації  $\text{NaClO}$  і  $\text{NaClO}_3$ . Збільшення числа комірок від 1 до 3 призводить до практично прямо пропорційного зростання концентрації  $\text{NaClO}$ . Подальше збільшення числа комірок викликає менш істотне збільшення концентрації НГХ при істотному зростанні концентрації хлорату. Це пов'язано зі збільшенням часу перебування умовного об'єму розчину в проточній системі. Починаючи з чотирьох комірок, відбувається помітне відновлення  $\text{ClO}^-$  на катоді і окиснення на аноді до  $\text{ClO}_3^-$ . При цьому об'ємна швидкість потоку електроліту практично не впливає на співвідношення  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$ . При збільшенні швидкості подачі вихідного розчину відбувається пропорційне зменшення концентрації натрію гіпохлориту і хлорату. Така закономірність дозволяє одержувати розчини із заданою концентрацією  $\text{NaClO}$  без впливу на їх чистоту.

Підвищення концентрації  $\text{NaCl}$  в вихідному розчині практично не впливає на фінальний склад речовин, що утворюються в процесі електролізу. Аналіз експериментальних даних показує, що для електролізера з трьома комірками підвищення концентрації  $\text{NaCl}$  з 9 до 27 г/л призводить до незначного зростання вмісту гіпохлориту з 1067 до 1175 мг/л (в 1,1 рази), і хлорату натрію з 8 до 11 мг/л (в 1,4 рази). Для двох комірок  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$  при 9 г/л становить 80, а при 27 г/л – 66.

Як впливає із рис. 18, зменшення сили струму на електролізері нижче за 2,5 А призводить до значного стрибкоподібного зростання співвідношення  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$ . При струмовому навантаженню 2 А і використанні двох проточних комірок при об'ємній швидкості потоку 8,7 л/год можна одержати розчин, що містить 500 мг/л  $\text{NaClO}$  і 0,6 мг/л  $\text{NaClO}_3$ . Інтегральний вихід за струмом натрію гіпохлориту і хлорату становитиме 78% і 0,2%, відповідно. Згідно з існуючими методиками, для детоксикації організму в великі периферичні вени доцільно вводити розчин з концентрацією гіпохлориту натрію, що не перевищує 300-600 мг/л. При розведенні розчину 500 г/л  $\text{NaClO}$  до концентрації 300 мг/л концентрація  $\text{NaClO}_3$  становитиме не більше 0,4 мг/л. Такий розчин натрію гіпохлориту можна віднести до особливо чистого. Якщо розчини гіпохлориту натрію призначені не для інфузійного застосування, то допускається більш високий вміст хлорату в розчині. У цьому випадку найбільш доцільним є застосування в технологічній схемі електрохімічних реакторів з трьома проточними комірками, налаштованих на швидкість потоку 9,2 л/год і струм електролізу 3 А. Такий електролізер буде виробляти розчин, що містить 1000 мг/л  $\text{NaClO}$  і не більше 6 мг/л  $\text{NaClO}_3$ .



Рис. 19. Лабораторні прототипи електрохімічних пристроїв синтезу розчинів гіпохлориту натрію

На основі створених наукових основ синтезу натрію гіпохлориту було розроблено концепцію проточних автономних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу (рис. 19). Електрохімічні реактори забезпечені надійним гальваностатичним джерелом струму, системою подачі електроліту на основі перистальтичного насоса, мікропроцесорною системою управління і контролю. Використання перистальтичного насоса виключає безпосередній контакт вихідного

розчину натрію хлориду із металевими поверхнями і забезпечує необхідну його чистоту. При цьому вихідний розчин може подаватися з точно заданою об'ємною швидкістю. Електролізери забезпечені системою автоматизованого контролю та управління на базі мікроконтролера компанії Microchip-Technology. Розроблена програма, яку реалізує контролер, забезпечує жорстке дотримання норм технологічного регламенту роботи електролізера, а також високу чистоту і заданий склад розчинів гіпохлориту натрію. Установки можуть працювати в паралельній схемі включення і управлятися віддалено з операторської ЕОМ.

Таким чином було продемонстровано наукову концепцію створення автономних проточних генераторів високочистих розчинів натрію гіпохлориту. Показано, що для оптимізації конфігурації та режимів роботи електролізера доцільно використовувати параметр  $BC(\text{NaClO})/BC(\text{NaClO}_3)$ .

У **додатках** наведено список публікацій здобувача за темою дисертації; наведено розроблену удосконалену методику потенціометричного визначення хлоратів на фоні високого надлишку натрію гіпохлориту; описано оригінальну конструкцію електрохімічної комірки проточного типу; розглянуті системи автоматики і контролю електрохімічного модуля синтезу розчинів гіпохлориту натрію; наведено акти впровадження результатів дисертації у виробництво.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана важлива наукова проблема управління електрокаталітичними процесами, що перебігають в низькоконцентрованих електролітах, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями анодних матеріалів та їх електрокаталітичною активністю і селективністю.

1. Встановлено кореляційну залежність, яка пов'язує перенапругу виділення кисню в фонових розчинах з каталітичною активністю і селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту і хлорату. Залежність виходу за струмом  $\text{NaClO}$  в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер. При цьому  $BC(\text{NaClO}) > 90\%$  та  $BC(\text{NaClO}_3) < 1\%$  реалізується на



анодах, на яких у 1,0 М  $\text{HClO}_4$  виділення кисню при 20  $\text{mA/cm}^2$  реалізується при потенціалах 1,49-1,66 В.

2. Встановлено, що електрокаталітична активність електродів за відношенням до анодних процесів в низьконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні  $\text{Cl}^-$  лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів та хлоритів. Це дає можливість впливати на електрокаталітичну активність та селективність до цільового процесу за рахунок спрямованого модифікування анодів, що призводить до зміни міцності зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок з поверхнею електрода.

3. Для збільшення селективності платинових або платинованих титанових анодів за відношенням до цільового процесу запропоновано здійснювати їх попередню відновну активацію. На відновленій поверхні вихід за струмом гіпохлориту досягає 90% за менших на 400-450 мВ поляризаціях. У даних умовах хлорати практично не утворюються. Зміна полярності двох однакових електродів із заданою скважністю створює умови для синтезу гіпохлориту натрію на активній поверхні платини. При цьому  $\text{BC}(\text{NaClO})$  збільшується майже в 2 рази, а  $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$  зменшується майже в 5 разів.

4. Для збільшення каталітичної активності та селективності до реакції синтезу гіпохлориту було запропоновано модифікувати анодні матеріали сполуками паладію. Згідно з рентгеноструктурним аналізом, паладій у термообробленому електрокаталітичному покритті на основі металів  $\text{Ti/Pd}$  і  $\text{Ti/Pt-Pd}$  і оксидних  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$  і  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  знаходиться у вигляді оксиду  $\text{PdO}$ . Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня  $\text{PdO}$  має високу спорідненість до гідроксилювання – адсорбції  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{OH}^-$ . В синтезі натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$  за використання оксидних анодів максимальну ефективність продемонстрували електрокаталізатори на основі  $\text{SnO}_2$ , модифікованого одночасно  $\text{Pd}(5\text{-}15 \text{ ат.}\%)$  і  $\text{Pt}(5\text{-}10 \text{ ат.}\%)$ .

5. Розроблено спосіб одержання високоефективного композиційного металевого анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах  $\text{NaCl}$ , що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно 1-2  $\text{mg/cm}^2$  платини, 0,5-1,0  $\text{mg/cm}^2$  паладію та подальшому його термообробленні в атмосфері повітря при 500-530<sup>0</sup>С протягом 1-3 годин. На запропонованих анодах в 0,15 М  $\text{NaCl}$  при густині струму 40-60  $\text{mA/cm}^2$  електроліз протікає з  $\text{BC}(\text{NaClO})$  до 96% при  $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 0,5\%$ .

6. Показано, що для мінімізації втрат  $\text{NaClO}$  за рахунок його відновлення на катоді при проведенні електролізу в електрохімічних системах без поділу електродних просторів необхідно використовувати катоди, площа яких буде забезпечувати катодну густину струму не меншу за 40  $\text{mA/cm}^2$ . Збільшення катодної густини струму з 20 до 80  $\text{mA/cm}^2$  дозволяє підвищити концентрацію  $\text{NaClO}$  в розчині більш, ніж на 50%. Для мінімізації перетворення гіпохлориту в хлорат на аноді і відновлення іонів гіпохлориту на катоді електроліз необхідно

проводити при мінімальній швидкості руху розчину відносно поверхні електродів.

7. Вивчено вплив на електрокаталітичну активність анодів домішок карбонатів та вуглекислого газу. Найбільший негативний вплив на селективність аноду до утворення хлорату надають низькі концентрації натрію бікарбонату. Введення в електроліт  $\text{NaHCO}_3$  концентрацією 0,001-0,01 М та насичення  $\text{CO}_2$  призводить до чотириразового збільшення концентрації хлорату.

8. Розроблена концепція автономних проточних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу за використання оригінальних електрокаталізаторів. При електролізі 0,9% розчину  $\text{NaCl}$  в двох включених послідовно проточних комірках одна установка дозволяє отримувати 8,7 л/год високочистого розчину, що містить 500 мг/л  $\text{NaClO}$  і 0,6 мг/л  $\text{NaClO}_3$ . При використанні трьох проточних комірок можна синтезувати 9,2 л/год розчину, що містить 1000 мг/л  $\text{NaClO}$  і не більше 6 мг/л  $\text{NaClO}_3$ .

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Величенко А.Б. Химический состав и стабильность растворов, полученных в электролизерах СТЭЛ / Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко, М.В. Белоножко, В.П. Пилипенко, Н.И. Прихода, Г.И. Коцюмбас, И.Я. Коцюмбас, Г.Ю. Тесляр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.150 – 155. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту).

2. Величенко А.Б. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии / А.Б. Величенко, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, И.Л. Плаксиенко, Г.И. Коцюмбас, И.Я. Коцюмбас, Г.Ю. Тесляр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.160 – 164. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту).

3. Груздева Е.В. Влияние  $\text{NaF}$  на электроосаждение  $\text{PbO}_2$  из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 4. – С. 161 – 164. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

4. Груздева Е.В. Электроосаждение  $\text{PbO}_2$  из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 5. – С. 125–129. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

5. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Дмитрикова Л.В., Лукьяненко Т.В., Николенко Н.В. Часть III. Низкоконцентрированные экологически безопасные растворы гипохлорита натрия: свойства, получение и применение. В Экологически безопасные кислородосодержащие окислители и их роль в защите человека от техногенных и биологических загрязнений; В.П. Стусь, А.В. Кравченко, В.С. Кублановский, А.Б. Величенко Ред.; Монография. – Дн-ск: ООО "Акцент ПП" . – 2012. – 331 с. (Особистий внесок здобувача: співавтор

глави 3.2, автор глави 3.3).

6. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Растворы гипохлорита натрия высокой чистоты для ветеринарии и медицины. Технология получения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С.139 – 143. (Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

7. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.121 – 127. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

8. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 199 – 204. (Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

9. O. Shmychkova, A. Magamedova, D. Girenko, T. Luk'yanenko, A. Velichenko. Influence of  $\text{Bi}^{3+}$  Ions on Kinetics of Lead Dioxide Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – №. 4, – P. 365 – 368. (Особистий внесок здобувача: планування експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

10. D.V. Girenko, A.O. Piletska, A.B. Velichenko, E. Mahé, D. Devilliers Novel Electrode Material for Synthesis of Low Concentration Sodium Hypochlorite Solutions // Chemical and Materials Engineering. – 2013. – Vol. 1. – № 2. – P. 53–59. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

11. D.V. Girenko, A.B. Velichenko, Eric Mahé, Didier Devilliers Electrodeposition of thin  $\text{PbO}_2$  layer on FTO substrate // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 712. – P. 194 – 201. (Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

12. Гиренко Д.В., Пилецкая А.А., Величенко А.Б. Влияние условий получения на образование гипохлорита и хлората при электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 138 – 144. (Особистий внесок здобувача: планування експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

13. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Синтез низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия в электрохимических ячейках проточного типа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 3. – С. 76 – 80. (Особистий внесок здобувача: планування експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

14. Гиренко Д.В. Влияние добавки гидрокарбоната натрия на

закономірності синтезу розчинів гіпохлориту натрію в бездіафрагменному електролізері // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2014. – № 4. – С. 3 – 8. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

15. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Электрохимический реактор для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // *Вестник НТУ “ХПИ”*. – 2014. – № 51– С. 25 – 36. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

16. Гиренко Д.В., Николенко Н.В., Величенко А.Б. Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2015. – № 3. – С.4-9. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

17. Гиренко Д.В., Гиренко А.А., Величенко А.Б. Автоматизированный электрохимический реактор синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2015. – № 4. – С. 54 – 61. (Особистий внесок здобувача: розробка концепції системи автоматики і контролю, створення експериментального прототипу, підготовка рукопису).

18. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Энергоэффективная технология синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // *Наукові праці ОНАХТ*. – 2015. – № 47. – Т. 1. – С. 174 – 179. (Особистий внесок здобувача: планування експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

19. Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2016. – № 2. – С. 14 – 18. (Особистий внесок здобувача: планування, розробка методики аналізу, узагальнення результатів, підготовка рукопису).

20. Патент на корисну модель № 107435 Україна, МПК C25B 9/00, C25B 1/00. Проточна електрохімічна комірка для отримання розчину натрію гіпохлориту / Гиренко Д.В., Величенко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201510890; заявл. 09.11.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 11. (Особистий внесок здобувача: розроблено конструкцію проточної комірки, запропоновано формулу винаходу).

21. Патент на корисну модель № 113958 Україна, МПК A61L 2/16, A61L 9/00. Реагентний спосіб дезінфекції повітря приміщень / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Величенко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608005; заявл. 19.07.2016; опубл. 27.02.2017, Бюл. № 4. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту для прикладів, запропоновано формулу винаходу).

22. Патент на корисну модель № 117172 Україна, МПК G01N 27/407. Чутливий елемент для визначення хлорноватистої кислоти в газовому середовищі / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Величенко О.Б.; заявник і

патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608007; заявл. 19.07.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. (Особистий внесок здобувача: створення зразків сенсорів проведення експерименту, запропоновано формулу винаходу).

23. Головка Д. А., Гиренко Д. В., Головка И. Д. Новые решения в технологии получения ферратов(VI) с использованием модифицированных SnO<sub>2</sub>-электродов // Вісник Нац. техн. ун-ту “ХПІ”: зб. наук. пр. сер.: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2017. – № 7 (1229). – С. 173 – 180. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, створення анодів, узагальнення та інтерпретація результатів).

24. Girenko D.V., Velichenko A.B. Selection of the optimal cathode material to synthesize medical sodium hypochlorite solutions in membraneless electrolyzer // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54. – No. 1. – P. 88–95. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

25. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Синтез низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия в электролизерах без разделения межэлектродного пространства // Вопр. химии и хим. технологии. – 2018. – № 4. – С. 82 – 91. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

26. Dmitry V. Girenko, Al’ona A. Gyrenko, Nikolai V. Nikolenko Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions // International Journal of Analytical Chemistry. – Vol. 2019. – Article ID 2360420. – 7 p. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, розробка методики аналізу, узагальнення результатів, підготовка рукопису).

27. D. Girenko, O. Shmychkova, A. Velichenko Electrooxidation of chloride ions on Ti/Pt anodes // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2019. – № 6. – P. 39 – 46. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

28. D. Girenko, O. Shmychkova, A. Velichenko Influence of Ti/Pt electrodes history on its electrochemical properties during electrolysis of NaCl // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2020. – № 1. – P. 18 – 24. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

29. D. Girenko, O. Shmychkova, A. Velichenko Electrolysis of sodium chloride solutions on Ti/Pt anodes in reverse polarity mode // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2020. – № 2. – P. 36 – 43. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

30. Velichenko, A.B. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide / A.B. Velichenko, D.V. Girenko, T.V. Luk’yanenko, E. Mahé, D. Devilliers // 20th international symposium on fluorine chemistry: abstracts (Kyoto, 22 – 27 July, 2012). – Kyoto (Japan). – 2012. – P. 452 – 454. (Особистий внесок здобувача: поставлена задача та зроблено вибір об’єктів дослідження, проведено обробку і узагальнення результатів, підготовлені тези доповідей.)

31. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Установка для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем”. – Одеса. – 9 – 13 вересня 2013р. – С. 65 – 73 (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

32. Д.В. Гиренко. Установка для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия // Міжнародна науково-практична інтернет конференція “Хімія, екологія та освіта”, 25 – 26 березня 2013, м. Полтава, С. 21 – 23. (Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка тез доповіді).

33. А.О. Пілецька, Д.В. Гиренко Вплив Об’ємної густини струму на закономірності електролізу низькоконцентрованих розчинів натрій хлориду // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів. – 26 – 29 травня 2013. – С. Ф37. (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів).

34. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Электрохимический реактор для синтеза высокочистых растворов гипохлорита натрия // Всеукраїнська науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології” . – 20 – 21 листопада 2014 р. – Київ. – С. 214 – 215. (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів).

35. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Определение хлоратов в низкоконцентрированных растворах гипохлорита натрия // VII Міжнародна науково-практична конференція “Хімія та сучасні технології”. – 27 – 29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ. – С. 104 – 105. (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів).

36. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Энергоэффективная технология синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия // V Міжнародна науково-практична конференція “Інноваційні енерготехнології”. – 7 – 11 вересня 2015 р. – Одеса. – С. 55 – 60. (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів. підготовка рукопису).

37. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Синтез растворов гипохлорита натрия высокой чистоты для медицины и ветеринарии // VII Український з’їзд з електрохімії. Сучасні проблеми електрохімії : освіта, наука, виробництво : збірник наукових праць. – Харків : НТУ “ХП”. –2015. – С. 177 – 178. (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів).

38. Вашкевич Е.Ю., Гиренко Д.В., Николенко Н.В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // “Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції – 2016”, 19 – 22 жовтня 2016 р., м. Київ. – С. 110 (Особистий внесок здобувача: планування, узагальнення та інтерпретація результатів).

## АНОТАЦІЯ

**Гиренко Д.В. Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія (102 – хімія). – ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низькоконцентрованих розчинах NaCl і розробка на цій основі ефективних електрокаталізаторів синтезу натрію гіпохлориту.

Показано, що електрокаталітична активність електродів за відношенням до анодних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні  $\text{Cl}^-$  лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів та хлоритів.

Здійснені дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl дозволили провести кореляцію між селективністю за відношенням до утворення NaClO та NaClO<sub>3</sub>, і активністю електрокаталізатора до реакції виділення кисню в фонових розчинах. Одержані кореляції виконуються як для оксидних, так і для металевих електрокаталізаторів і вказують на те, що процеси окислення  $\text{Cl}^-$  і утворення O<sub>2</sub> перебігають через однакові стадії та є пов'язаними. Залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер. При цьому,  $\text{BC}(\text{NaClO}) > 90\%$  та  $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 1\%$  реалізується на анодах, на яких у 1,0 М HClO<sub>4</sub> при 20 мА/см<sup>2</sup> для металевих композиційних електрокаталізаторів це 1,56-1,66 В, а для оксидних з розвиненою поверхнею 1,49-1,58 В. Помітне утворення хлоратів має місце тільки на анодах, де в 1,0 М HClO<sub>4</sub> потенціал РВК більший за 1,66 В для металевих, або 1,58 В для оксидних електрокаталізаторів. На таких поверхнях, завдяки утворенню частинок більш високих енергій, реалізується одночасно виділення кисню, синтез HClO і ClO<sup>-</sup> та подальше їх перетворення у ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> та ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>. На основі цієї залежності були запропоновані параметри управління електрокаталітичною активністю і селективністю електродних матеріалів за відношенням до цільового процесу.

Згідно з рентгеноструктурним аналізом, паладій в термообробленому електрокаталітичному покритті на основі металів Ti/Pd і Ti/Pt-Pd і оксидних Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd і Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt-Pd знаходиться у вигляді оксиду PdO. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня PdO має високу спорідненість до гідроксилування – адсорбції H<sub>2</sub>O і OH<sup>-</sup>. В синтезі натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl за використання оксидних анодів максимальну ефективність продемонстрували електрокаталізатори на основі SnO<sub>2</sub>, модифікованого одночасно Pd(5-15 ат.%) і Pt(5-10 ат.%).

В роботі розроблений спосіб одержання високоефективного металевого анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl, що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно 1-2 мг/см<sup>2</sup> платини, 0,5-1,0 мг/см<sup>2</sup> паладію та подальшій термообробці при 500-530<sup>0</sup>С. На таких анодах в 0,15 М NaCl при густині струму 40-50 мА/см<sup>2</sup> електроліз протікає з ВС(NaClO)=94-96% при ВС(NaClO<sub>3</sub>) < 0,5%.

Показано, що на відновленій поверхні платини та платинованого титану вихід за струмом гіпохлориту досягає 90%. У даних умовах хлорати практично не утворюються. Зміна полярності двох однакових електродів із заданою скважністю створює умови для синтезу гіпохлориту натрію на активній поверхні платини. При цьому ВС(NaClO) збільшується майже в 2 рази, а ВС(NaClO<sub>3</sub>) зменшується майже в 5 разів.

Ключові слова: натрію гіпохлорит, гіпохлоритна кислота, активний хлор, електрокаталіз, електрохімічна кінетика, анодні процеси, електросинтез.

### ABSTRACT

**Girenko D.V. Electrocatalytic processes in low-concentration NaCl solutions. – Manuscript.**

The thesis for the Degree of the Doctor of Chemical Sciences in the Specialty 02.00.05 - Electrochemistry (102 - Chemistry). - State Higher Education Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2020.

The thesis is devoted to the establishment of regularities of electrocatalytic processes in low-concentration NaCl solutions, and to the development on this basis of the effective electrocatalysts for the synthesis of sodium hypochlorite.

It is shown that the electrocatalytic activity of the electrodes in relation to anode processes in low-concentration chloride solutions is attributed to the strength of the bond of chemisorbed oxygen-containing particles of different nature with the anode surface. Participation of labile oxygen-containing particles in the oxidation of Cl<sup>-</sup> increases the rate of hypochlorite formation and leads to inhibition of undesirable reactions of oxygen evolution and formation of chlorates and chlorites.

Studies of the kinetic regularities of synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions allowed to establish the correlation between selectivity for the formation of NaClO and NaClO<sub>3</sub>, and the activity of the electrocatalyst to the reaction of oxygen evolution in bulk solutions. The obtained correlations are for both oxide and metal electrocatalysts and indicate that the oxidation processes of Cl<sup>-</sup> and the formation of O<sub>2</sub> go through the same stages and are related. The found correlations are volcano-curve, which indicates participation of oxygen-containing particles in the formation of HClO or ClO<sup>-</sup>, the presence of which on the surface causes the OER to flow in a certain region of potentials. In this case, CE (NaClO) > 90% and CE (NaClO<sub>3</sub>) < 1% is realized on the anodes on which in 1.0 M HClO<sub>4</sub> at 20 mA/cm<sup>2</sup> for metal composite electrocatalysts it is 1.56-1.66 V, and for oxide electrocatalysts with a developed surface it is 1.49-1.58 V. Significant formation of chlorates, however, occurs only at the anodes where in 1.0 M HClO<sub>4</sub> the OER potential is greater than 1.66 V for metal, or 1.58 V for oxide electrocatalysts.



In this work has been developed the method of obtaining the highly efficient metal anode for the synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions, which consists in electrochemical deposition of 1-2 mg/cm<sup>2</sup> of platinum, 0.5-1.0 mg/cm<sup>2</sup> of palladium and subsequent heat treatment at 500- 530<sup>0</sup>C. On these anodes during the electrolysis of 0.15 M NaCl, the current efficiency of NaClO is 94-96% with a current efficiency of NaClO<sub>3</sub> less than 0.5%.

According to X-ray diffraction analysis, palladium in the heat-treated electrocatalytic coating based on metals Ti/Pd and Ti/Pt-Pd and oxide Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd and Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt-Pd is in the form of PdO oxide. X-ray photoelectron spectroscopy has shown that the PdO surface has a high affinity for hydroxylation - adsorption of H<sub>2</sub>O and OH<sup>-</sup>. Most likely, this property of palladium compounds provides its high electrocatalytic activity in the reaction of formation of hypochlorite, where labile oxygen-containing particles participate. Electrocatalysts based on SnO<sub>2</sub> modified simultaneously with Pd (5-15 at.%) and Pt (5-10 at.%) demonstrated maximum efficiency in the synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions when using oxide anodes.

It is shown that on the reduced surface of platinum and platinum-plated titanium the current efficiency of hypochlorite reaches 90%. Thus, platinum-plated titanium electrodes with a surface platinum content of 2 mg/cm<sup>2</sup> can be used in non-diaphragm electrolyzers of flow and storage type for electrolysis of low-concentration NaCl solutions to obtain NaClO solutions not contaminated with unwanted impurities. The electrolysis must be carried out in the modes of periodic reverse current at current densities of 20-40 mA/cm<sup>2</sup>. In this case CE (NaClO) can be 1.5 times increased, and CE (NaClO<sub>3</sub>) is almost 5 times reduced. To increase the selectivity of NaClO synthesis it is advisable to use platinum-plated porous titanium heat-treated at 400<sup>0</sup>C as electrodes.

Key words: sodium hypochlorite, hypochloric acid, active chlorine, electrocatalysis, electrochemical kinetics, anodic processes, electrosynthesis.