Міністерство освіти і науки України ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

УДК 544.65:661.43

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНАХ NaCl

02.00.05 – електрохімія Галузь знань 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело Д.В. Гиренко

Науковий консультант – Веліченко Олександр Борисович, доктор хімічних наук, професор

Дніпро – 2020

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 в низькоконцентрованих розчинах NaCl, та розробці 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 лабільних оксигенвмісних частинок в окисленні Cl⁻ збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоритів та хлоратів.

Проведені дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl дозволили встановити кореляцію між селективністю за відношенням до утворення NaClO та NaClO₃ 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 Cl⁻ і утворення О₂ перебігають через однакові стадії та є пов'язаними. Виходячи із сучасних механізмів реакції виділення кисню (РВК), загальними стадіями є утворення на поверхні оксигенвмісних частинок типу OH_{ads} та O_{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 HClO або ClO⁻ оксигенвмісних частинок, наявність яких на поверхні зумовлює протікання РВК в певній області потенціалів. При цьому, BC(NaClO)>90% та $BC(NaClO_3) < 1\%$ реалізується на анодах, на яких у 1,0 М $HClO_4$ при 20 мА/см² 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 HClO₄ потенціал PBK більший за 1,66 В для металевих, або 1,58 В для оксидних електрокаталізаторів. На таких поверхнях, завдяки утворенню частинок із більш високими енергіями, реалізується одночасно виділення кисню, синтез HClO і ClO⁻ та подальше їх перетворення у ClO₂⁻ та ClO₃⁻.

Одержано ефективні оксидні електрокаталізатори для синтезу натрію гіпохлориту на основі SnO₂, які одночасно модифіковані паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%). Каталітична активність таких електродів практично не залежить від концентрацій легуючих елементів в зазначеному інтервалі, що дозволяє одержувати аноди методом піролізу 3 відтвореними властивостями. На таких анодах при електролізі 0,15 M NaCl вихід за струмом (BC) NaClO становить 90-95% при BC(NaClO₃) на рівні 1%. На електродах, що містять паладій і рутеній, спостерігається менший ВС гіпохлориту при практично повній відсутності хлорату. На електродах, модифікованих тільки платиною, BC(NaClO)=40-70% при BC(NaClO₃)=3-12%.

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^2 платини, 0,5-1,0 мг/см² паладію та подальшому термообробленню при 500-530⁰С. Поверхневий вміст паладію від 0,2 до 1,0 мг/см² практично не впливає на електрокаталітичну активність покриття. У хлоридвмісних розчинах, на відміну від платинованого титану, паладована термооброблена поверхня не пасивується, а поляризаційні криві добре відтворюються. В 0,15 M NaCl різниця в поляризаціях термооброблених при 500-530⁰C анодів Ті/Pt та Ti/Pt-Pd становить 550 мВ. Зміна закладки платини в підшар з 1,0 до 3,0 мг/см² не впливає на каталітичну активність і селективність електрода. При цьому краще співвідношення каталітичної активності та ресурсу роботи продемонстрували термооброблені при 500-530⁰C електроди з поверхневим вмістом паладію 1 мг/см². На таких анодах при електролізі 0,15 M NaCl вихід за струмом NaClO становить 94-96% при виході за струмом NaClO₃ меншим за 0,5%. Контрольні зразки анодів при густині струму 40 мA/см² за 1500 годин роботи не змінили своєї активності.

Згідно рентгеноструктурного аналізу, паладій в термообробленому електрокаталітичному покритті на основі металів Ti/Pd i Ti/Pt-Pd i оксидних Ti/SnO₂-Pd i Ti/SnO₂-Pt-Pd знаходиться у вигляді оксиду PdO. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня PdO має високу спорідненість до гідроксилювання – адсорбції H₂O i OH⁻. Швидше за все, саме ця властивість сполук паладію забезпечує його високу електрокаталітичну активність в реакції утворення гіпохлориту, де беруть участь лабільні оксигенвмісні частинки.

Показано, що попередня підготовка анода із платини або платинованого титану досить сильно впливає на анодні процеси. Якщо анод поляризувати катодно в область перебігання реакції виділення водню (PBB), то його поверхня в продовж 1-10 с (в залежності від густини струму) переходить в відновлений стан. Анодна поляризація платини в область перебігання реакції виділення кисню (PBK) 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 окисленій поверхні.

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 Cl⁻ реалізуються потенціали, при яких утворюються лабільні оксигенвмісні частинки з низькою енергією зв'язку оксиген-метал типу OH_{ads}. На окисленій поверхні, зі сформованими фазовими оксидами близькими по стехіометрії до PtO₂, стає можливе утворення оксигенвмісних інертних частинок значно більших енергій OH_{ads} і O_{ads}.

Хлорид іон виступає як деполяризатор. При розряді він взаємодіє з поверхневими оксигенвмісними частинками, сповільнюючи, тим самим, окислення поверхні. На відновленій поверхні платини можливе окислення СІ⁻ як у прямій електрохімічній реакції, так і вторинній хімічній при

взаємодії з лабільними оксигенвмісними частинками типу OH_{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 кисневмісних частинок і атомарного оксигену. Основним процесом при цьому є РВК з характерним тафелевим нахилом близьким до 120 мВ. Зростання ступеня заповнення поверхні активними оксигенвмісними частинками типу O_{ads} призводить до істотного збільшення швидкості окиснення гіпохлориту до хлориту і хлорату.

Показано, що на відновленій поверхні платини та платинованого титану вихід за струмом гіпохлориту досягає 88%. Таким чином, електроди з платинованого титану з поверхневим вмістом платини на рівні 2 мг/см^2 можуть бути використані в бездіафрагмових електролізерах проточного та накопичувального типу для електролізу низькоконцентрованих розчинів NaCl з метою одержання розчинів NaClO не забруднених небажаними домішками. Електроліз необхідно проводити в режими періодичного реверсу струму при густинах струму 20-40 мА/см². При цьому BC(NaClO) можна збільшити в 1,5 рази, та зменшити майже в 5 разів BC(NaClO₃). Для збільшення селективності синтезу NaClO в якості електродів доцільно використовувати платинований пористий титан термооброблений при 400⁰C.

Показано, що 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 мA/см²; 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 BT1-0 або платинованого титану з мінімальним коефіцієнтом шорсткості поверхні.

Розроблена концепція автономних проточних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу за використання

оригінальних електрокаталізаторів. При електролізі 0,9% розчину NaCl в двох включених послідовно проточних комірках одна установка дозволяє одержувати до 9 л/год високочистого розчину, що містить 500 мг/л NaClO і 0,6 мг/л NaClO₃. При використанні трьох проточних комірок можна синтезувати 9,2 л/год розчину, що містить 1000 мг/л NaClO і не більше 6 мг/л NaClO₃.

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

Список публікацій здобувача за темою дисертації:

Химический состав А.Б. 1. Величенко 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. -C.150 - 155.

 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.

NaF 3. Груздева E.B. Влияние на электроосаждение PbO_2 ИЗ метансульфонатных электролитов / E.B. Груздева, Д.B. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии химической И технологии. – 2010. – № 4. – С. 161 – 164.

4. Груздева Е.В. Электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 5. – С. 125–129.

5. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Дмитрикова Л.В., Лукьяненко Т.В., H.B. III. Николенко Часть Низкоконцентрированные экологически свойства, безопасные растворы гипохлорита натрия: 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.

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.

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.

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.

9. O. Shmychkova, A. Magamedova, D. Girenko, T. Luk'yanenko, A. Velichenko. Influence of Bi^{3+} Ions on Kinetics of Lead Dioxide Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – No. 4, – P. 365 – 368.

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. $-2013. - Vol. 1. - N \ge 2. - P. 53 - 59.$

11. D.V. Girenko, A.B. Velichenko, Eric Mahé, Didier Devilliers Electrodeposition of thin PbO_2 layer on FTO substrate // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 712. – P. 194 – 201.

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.

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.

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

закономерности синтеза растворов гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 4. – С. 3 – 8.

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.

16. Гиренко Д.В., Николенко Н.В., Величенко А.Б. Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 3. – С.4 – 9.

17. Гиренко Д.В., Гиренко А.А., Величенко А.Б. Автоматизированный электрохимический реактор синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 4. – С. 54 – 61.

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.

19. Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – № 2. – С. 14 – 18.

20. Патент на корисну модель № 107435 Україна, МПК С25В 9/00, С25В 1/00. Проточна електрохімічна комірка для одержання розчину натрію гіпохлориту / Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201510890; заявл. 09.11.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 11.

21. Патент на корисну модель № 113958 Україна, МПК А61L 2/16, А61L 9/00. Реагентний спосіб дезінфекції повітря приміщень / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608005; заявл. 19.07.2016; опубл. 27.02.2017, Бюл. № 4.

22. Патент на корисну модель № 117172 Україна, МПК G01N 27/407. Чутливий елемент для визначення хлорнуватистої кислоти в газовому середовищі / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608007; заявл. 19.07.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. 23. Головко Д. А., Гиренко Д. В., Головко И. Д. Новые решения в технологии получения ферратов(VI) с использованием модифицированных SnO₂электродов // Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ": зб. наук. пр. сер.: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2017. – № 7 (1229). – С. 173 – 180.

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.

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.

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.

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.

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. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 18 – 24.

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. – No 2. – P. 36 - 43.

30. Velichenko, A.B. Electrodeposition of fluorine-diped 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.

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

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.

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.

34. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Электрохимический реактор для синтеза высокочистых растворов гипохлорита натрия // Всеукраїнська науковопрактична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології". – 20 – 21 листопада 2014 р. – Київ. – С. 214 – 215.

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.

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.

37. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Синтез растворов гипохлорита натрия высокой чистоты для медицины и ветеринарии // VII Український з'їзд з електрохіміі. Сучасні проблеми електрохімії : освіта, наука, виробництво : збірник наукових праць. – Харків : НТУ "ХПІ". –2015. – С. 177 – 178.

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

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 CI^- 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 lowconcentration NaCl solutions allowed to establish the correlation between selectivity for the formation of NaClO and NaClO₃, and the activity of the electrocatalyst to the reaction of oxygen evolution in balk solutions. The obtained correlations are for both oxide and metal electrocatalysts and indicate that the oxidation processes of Cl^{-} and the formation of O_2 go through the same stages and are related. Based on modern mechanisms of OER, the general stages are the formation of oxygen-containing particles such as OH_{ads} and O_{ads} on the surface, and the energy and strength of the bonding of these particles with the surface is determined by the nature of the electrocatalyst. The found correlations are volcanocurve, which indicates participation of oxygen-containing particles in the formation of HClO or ClO⁻, 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 (NaClO₃) <1% is realized on the anodes on which in 1.0 M HClO₄ at 20 mA/cm² 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 HClO₄ the OER

potential is greater than 1.66 V for metal, or 1.58 V for oxide electrocatalysts. On such surfaces oxygen evolution, the formation of NaClO and HClO and their subsequent conversion into ClO_2^- and ClO_3^- are simultaneous processes due to the formation of particles of higher energies.

Efficient oxide electrocatalysts for the synthesis of sodium hypochlorite based on SnO₂, which are simultaneously doped with palladium (5-15 at.%) and platinum (5-10 at.%), are obtained. The catalytic activity of such electrodes does not depend on the concentrations of modifying elements in the specified range, which allows to obtain anodes with reproducible properties by pyrolysis. On these anodes electrolysis of 0.15 M NaCl proceeds with current efficiency (CE) NaClO of 90-95% with CE(NaClO₃) at the level of 1%. On the electrodes containing palladium and ruthenium, there is a lower CE of hypochlorite when chlorate is almost absent. On the electrodes doped only with platinum CE(NaClO) = 40-70% with CE(NaClO₃) = 3-12%.

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/cm² of platinum, $0.5-1.0 \text{ mg/cm}^2$ of palladium and subsequent heat treatment at 500- 530⁰C.

The surface palladium content of 0.2 to 1.0 mg/cm² has almost no effect on the electrocatalytic activity of the coating. In chloride-containing solutions, in contrast to platinum-plated titanium, the palladium heat-treated surface is not passivated, and the polarization curves are well reproduced. In 0.15 M NaCl, the difference in polarizations of heat-treated at 500-530^oC anodes Ti/Pt and Ti/Pt-Pd, is 550 mV. Changing the platinum content in the sublayer from 1.0 to 3.0 mg/cm² does not affect the catalytic activity and selectivity of the electrode. The best ratio of catalytic activity and service life was demonstrated by heat-treated at 500-530^oC electrodes with a surface palladium content of 1 mg/cm². On these anodes during the electrolysis of 0.15 M NaCl, the current efficiency of NaClO is 94-96% with a current efficiency of NaClO₃ less than 0.5%. Control samples of anodes at a current density of 40 mA/cm² for 1500 hours of operation did not change their activity. 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/SnO₂-Pd and Ti/SnO₂-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 H₂O and OH⁻. 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.

It is shown that the preliminary preparation of the anode from platinum or platinum-plated titanium has a strong influence on the anode processes. If the anode is polarized cathodically in the region of the hydrogen evolution reaction (HER), its surface for 1-10 s (depending on the current density) turns into a reduced state. The anodic polarization of platinum in the region of the OER in the balk solution quickly leads to the formation of phase oxide layers and converts the surface into an oxidized state. Usually the anodic processes on platinum and on platinum-plated titanium take place on the oxidized surface.

Thus, we can conditionally distinguish three states of the platinum surface in relation to the reaction of formation of hypochlorite: reduced-active, oxidized-passive and intermediate. According to modern notions on the reduced surface in the presence of CI^- potentials are those at which labile oxygen-containing particles with low oxygen-metal bond energy of the OH_{ads} type are formed. On the oxidized surface with the formed phase oxides close in stoichiometry to PtO_2 it becomes possible to form oxygen-containing inert particles of much higher energies OH_{ads} and O_{ads} .

Chloride ion acts as a depolarizer. During discharge it interacts with surface oxygen-containing particles, thereby slowing down the oxidation of the surface. On the reduced platinum surface Cl^- oxidation is possible both in the direct electrochemical reaction and in the secondary chemical reaction when interacting with labile oxygen-containing particles of the OH_{ads} type what is indicated by the registered tafel slopes of 30-40 mV. On the oxidized surface the formation of hypochlorite occurs directly on the surface of the layer of platinum phase oxides with the participation of more strongly bound (inert) chemisorbed oxygen-containing particles and atomic oxygen. The main process is OER with a

characteristic tafel slope close to 120 mV/dec. Increasing the degree of filling of the surface with active oxygen-containing particles such as O_{ads} leads to a significant increase in the rate of oxidation of hypochlorite to chlorite and chlorate.

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^2 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/cm². In this case CE (NaClO) can be 1.5 times increased, and CE (NaClO₃) 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^oC as electrodes.

It is shown that to minimize NaClO losses due to reduction at the cathode during the electrolysis in electrochemical systems without separation of electrode spaces it is necessary: to use cathodes which area provides cathode current density of at least 40 mA/cm²; the electrolysis must be performed at the minimum speed of the electrolyte flow along the surface of the electrodes. The cathode material almost has no effect on the rate of NaClO reduction. The most appropriate as the cathode material is titanium of Grade2 or platinum-plated titanium with minimum surface roughness.

The concept of autonomous modular flow-type electrolysis system for the synthesis of high-purity NaClO solutions with the original electrocatalysts has been developed. When carrying out electrolysis of 0.9% NaCl solution in two connected in series flow cells, one module allows to obtain up to 9 L/h of high-purity solution containing 500 mg/L NaClO and 0.6 mg/L NaClO₃. When using three flow cells, 9.2 L/h of solution can be synthesized which contains 1000 mg/L NaClO and with not more than 6 mg/L NaClO₃.

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

3MICT

ВСТУП4
Розділ 1. Огляд літератури11
1.1. Хімічні та фізико-хімічні властивості оксигенвмісних сполук хлору (+1)11
1.2. Електрохімічний синтез розчинів натрій гіпохлориту ветеринарного і медичного призначення
1.3. Механізми електрохімічного виділення хлору
1.4. Постановка задачі дослідження
Розділ 2. Методика експерименту43
2.1 Об'єкти досліджень43
2.2. Методи дослідження
2.2.1. Електрохімічні вимірювання44
2.2.2. Фізико-хімічні методи дослідження47
2.2.3. Фізичні методи досліджень
Розділ 3. Анодна поведінка платини і платинованого титану в розчинах NaCl
Розділ 4. Електросинтез натрію гіпохлориту на платинованому титані
4.1. Кінетичні закономірності синтезу натрію гіпохлориту на анодах з платинованого титану
4.2. Кінетичні закономірності синтезу НГХ на анодах з термообробленого платинованого титану
4.3. Електроліз розчинів NaCl на Ti/Pt електродах у режимі реверса струму111
4.4. Вплив домішок CO ₂ , HCO_3^{-} i CO ₃ ²⁻ на процеси окиснення Cl ⁻ на анодах із Pt122
Розділ 5. Композиційні аноди з активним покриттям на основі оксидів металів139
5.1. Композиційні аноди з активним покриттям на основі SnO ₂
5.1.1. Одержання анодів на основі SnO ₂ 140
5.1.2. Попередні випробування анодів141
5.1.3. Вольтамперометричні дослідження
5.1.4. Електрохімічна поведінка анодів на основі SnO ₂ 150
5.1.5. Фізико-хімічні властивості анодів на основі SnO ₂ 158
5.2. Аноди з активним покриттям на основі PbO2
Розділ 6. Аноди з активним покриттям на основі модифікованої паладієм платини190
6.1. Одержання анодів Ti/Pd і Ti/Pt-Pd191
6.2. Електрохімічні характеристики Ті/Pd і Ті/Pt-Pd анодів
6.3. Фізико-хімічні властивості поверхні Ті/Рt-Рd електродів

Розділ 7. Закономірності протікання катодних процесів при синтезі високочистих розчинів
натрію гіпохлориту
7.1. Закономірності катодних процесів на різних електродних матеріалах
7.2. Вплив об'ємної густини струму на закономірності синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту
7.3. Вплив гідродинамічних умов проведення електролізу на закономірності синтезу розчинів натрію гіпохлориту
Розділ 8. Властивості низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту
Розділ 9. Закономірності синтезу гіпохлориту в умовах накопичувального електролізу286
9.1. Електроліз низькоконцентрованих розчинів хлориду натрію в електролізері з розділеним електродним простором
9.2. Електроліз низькоконцентрованих розчинів натрію хлориду в електролізері з нерозділеним електродним простором
Розділ 10. Електроліз розчинів NaCl в проточних системах
10.1. Гідравлічні схеми електролізерів з проточними коаксіальними електрохімічними модулями
10.2. Параметри електролізу і конфігурація проточною системи
ВИСНОВКИ
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ
ДОДАТОК А. Конструкція проточних електролізних модулів коаксіального типу350
ДОДАТОК Б. Системи автоматики і контролю електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу
ДОДАТОК В. Приклад технологічної схеми виробництва вісокочістіх розчінів натрію гіпохлориту
ДОДАТОК Г. Аналітичний контроль розчинів натрію гіпохлориту
ДОДАТКИ Д. Акти впровадження у виробництво
ДОДАТОК Е. Список публікацій за темою дисертації

ВСТУП

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 СІ⁻ 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 хімікотехнологічний 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.); "Нанокомпозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окислення за участю оксигенвмісних радикалів"; номер держреєстрації 0112U002062 (2012-2014 рр.); "Фізикохімічні 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 конфліктів". системах ДЛЯ застосування В зонах локальних номер держреєстрації 0116U001490 (2016-2018 рр.); "Проточні модульні системи для електрохімічного синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту ветеринарного призначення", держреєстрації медичного та номер 0119U002002 (2019-2021 pp.)

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 оксигенвмісних 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 СІ[−] 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 -TiO₂ 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 електрокаталітичою активністю, за відношенням до реакцій синтезу гіпохлориту.

8. Розробити оптимальні умови синтезу натрію гіпохлориту, ефективні електрокатізатори 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 атомносилова мікроскопія, рентген-фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська дифракція (вивчення морфології поверхні, структури композиційних матеріалів, складу поверхневого шару).

Наукова новизна одержаних результатів.

В роботі вперше:

 одержано 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 низьконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні 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 гідроксилювання;

розроблено спосіб одержання високоефективного металевого композиційного натрію анода для синтезу гіпохлориту В низькоконцентрованих розчинах NaCl, що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно 1-2 мг/см² платини, 0,5-1,0 мг/см² паладію та подальшому його термообробленні в атмосфері повітря при 500-530°С. На таких анодах в 0,15 M NaCl при щільності струму 40-60 мА/см² електроліз протікає з BC(NaClO) = 94-97% при BC (NaClO₃) 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 катоди, площа яких буде забезпечувати катодну щільність струму не меншу за 40 мA/см². На основі проведених досліджень розроблено та впроваджено промислову технологію одержання ветеринарних препаратів Септокс (ТОВ "Фармасепт", м. Київ) і Ветокс-1000 (ТОВ "Бровафарма", м. Бровари) та універсального дезінфектанту Секобрен (ТОВ "Укртек Ко", м. Київ).

Особистий внесок здобувача.

Формулювання наукового напряму, 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 одержаних 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. Груздєвою 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 науковотехнічних конференціях, серед яких: VI та VII Українскі 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.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1. Хімічні та фізико-хімічні властивості оксигенвмісних сполук хлору (+1)

Внаслідок більше електронегативність того. ЩО кисню електронегативності хлору, ступінь окиснення хлору в його оксигенвмісних з'єднаннях завжди позитивна [1]. Всі сполуки даного типу є сильними окисниками. Оксиди хлору і його оксигенвмісні кислоти зазвичай мають невисоку стабільність, яка збільшується з ростом ступеню окиснення хлору [1,2]. При цьому в чистому концентрованому вигляді існують тільки перхлоратна кислота (HClO₄) та її ангідрид (Cl₂O₇). Аналіз хімічних властивостей речовин даного типу показав, що максимальну окисну активність мають сполуки, в яких хлор знаходиться в низькій ступені окиснення. Сполуки хлору, в яких він знаходиться в низьких і проміжних ступенях окиснення схильні до диспропорціонування. Зазвичай, іонні форми оксигенвмісних сполук хлору є слабшими окисниками в порівнянні з відповідними кислотами. Разом з тим, вони більш стабільні і можуть існувати не тільки в розчинах, але і в чистому вигляді в кристалічному стані [4].

У зв'язку з тим, що предметом дослідження даної роботи є одержання високочистих розчинів натрій гіпохлоріту, нижче детально розглянемо основні фізико-хімічні властивості оксигенвмісніх сполук хлору в ступені окиснення +1.

Гіпохлоритна кислота

Гіпохлоритна кислота характеризується високою хімічною активністю і відносно низькою стабільністю [4-8]. Молекула НСЮ може існувати в газовій фазі і в розчині. З поверхні водного розчину гіпохлоритна кислота легко випаровується, переходить в газову фазу. У розчині НСЮ є однією з найбільш сильних і стабільних гіпогалоїдних кислот, володіючи при цьому високою окислювальною активністю в порівнянні з іншими оксигенвміснимі з'єднаннями хлору. Незважаючи на незначне комерційне використання, НСЮ є важливим проміжним продуктом у виробництві різних органічних і неорганічних сполук, а також широко застосовується як дезінфектант і окисник при обробці води. Компанія NovaBay Pharmaceuticals, Inc. (США) випускає лінійку препаратів для обробки ран і догляду за шкірою на основі водного 0,01% розчину гіпохлоритної кислоти: NEUTROPHASE, AVENOVA і CELLERX, компанія Briothech, Inc (США) також випускає лінійку косметичних засобів на основі 0,015-0,02% водних розчинів HClO [10,11].

Гіпохлоритна кислота і монооксид хлору (Cl₂O) знаходяться в рівновазі, як в рідкій, так і в газоподібній фазах. Розведений розчин кислоти безбарвний. При підвищенні концентрації HClO колір розчину змінюється від жовтого до жовто-оранжевого через відповідне збільшення рівноважного вмісту Cl₂O. У рідкій фазі при 0⁰C 5% розчин кислоти містить приблизно 0,03% монооксиду хлору, при 25% концентрація Cl₂O зросте до 1%. У газовій фазі при концентраціях кислоти до 5%, HClO є переважаючою формою і в рівноважному з розчином парі. Подальше збільшення концентрації в газовій фазі HClO веде до переважання Cl₂O. Рівноваги між рідиною і газом можуть бути описані наступними реакціями (константи рівноваги наведені для температури 20°C) [12,13]:

$$2 \operatorname{HClO}_{(\mathfrak{K})} \leftrightarrows \operatorname{Cl}_2 O_{(\mathfrak{K})} + H_2 O, \qquad K = 8,7 \cdot 10^{-3}$$
 (1.1)

$$\text{HClO}_{(\pi)} \leftrightarrows \text{HClO}_{(\Gamma)}, \qquad \qquad \text{K} = 65,3 \qquad (1.2)$$

$$2 \operatorname{HClO}_{(\mathfrak{K})} \leftrightarrows \operatorname{Cl}_2 \operatorname{O}_{(\Gamma)} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}, \qquad K = 196,0 \tag{1.3}$$

$$2 \operatorname{HClO}_{(\Gamma)} \leftrightarrows \operatorname{Cl}_2 O_{(\Gamma)} + H_2 O_{(\Gamma)}, \qquad K = 1,45$$
(1.4)

Гіпохлоритна кислота дуже добре розчинна у воді: при 20⁰С постійна Генрі становить $H_{HCIO} = 0,06$ атм, а безрозмірна константа Генрі (m = y/C, де у - рівноважна концентрація HClO в газовій, С - в рідкій фазі в моль/м³) становить $m=4,52\cdot10^{-5}$ [14].

За хімічними властивостями гипохлоритну кислоту слід віднести до сильних окисників, яка взаємодіє з великим числом неорганічних і органічних сполук, вільними радикалами [6-9].

Гіпохлоритна кислота може розкладатися як під дією світла, так і при нагріванні. Газоподібна HClO розкладається під дією ультрафіолетового

випромінювання, спочатку утворюючи гідроксил-радикал і хлор-радикал [15]:

$$HClO + hv \rightarrow Cl' + HO'$$
(1.5)

Фотоліз водної гіпохлоритної кислоти також протікає за рівнянням (1.5) світлова стадія, потім радикали, що утворилися, беруть участь в наступних хімічних реакціях (темнові стадії), утворюючи в кінцевому результаті молекулярний кисень і хлоридну кислоту. Час напівперетворення таких реакцій залежить від довжини хвилі світла, що поглинається, і рН розчину, який впливає на співвідношення молекулярної та іонної форм гіпохлориту в розчині HClO/ClO⁻. У водному розчині максимум поглинання для HClO становить на 236 нм [16]. Фотоліз водного розчину гіпохлоритної кислоти, як

Другим важливим фактором, що впливає на стабільність HClO, є У всіх випадках, збільшення температури температура. прискорює розкладання кислоти. Розбавлені, вільні від хлорид-іонів розчини, при низьких температурах є досить стабільними і при захисті від попадання світла можуть зберігатися досить довго. Енергія активації реакції розкладання в інтервалі температур 0-25°С становить 99,6 кДж/моль. У присутності натрію хлориду швидкість розкладання істотно збільшується. Механізм розкладання, його швидкість і утворюються продукти реакції залежать від концентрації, температури, рН розчину, наявності домішок та освітлення. У кислому середовищі (pH < 3) при кімнатній температурі відбувається повільний розпад по реакції [19,20]:

$$4 \text{ HClO} \rightarrow 2 \text{ Cl}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$(1.6)$$

Якщо для підкислення використана хлоридна кислота, протікає швидка реакція, рівновага якої зміщена праворуч. Збільшення концентрації Cl⁻ ще сильніше зміщує рівновагу в бік утворення молекулярного хлору:

$$HClO + HCl \leftrightarrows Cl_2 + H_2O \tag{1.7}$$

В інтервалі рН 3,0-7,5 проходіть автокаталітичний процес:

$$2 \text{ HClO} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{HCl} \tag{1.8}$$

Освітлення прискорює цю реакцію, причому видиме світло справляє більш сильний вплив, ніж ультрафіолетовий. Введення в розчин іонів перехідних металів, наприклад, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , прискорює реакцію (1.8). При цьому слід зазначити, що збільшення pH розчину послаблює каталітичну дію іонів. Це може бути обумовлено як зниженням концентрації гіпохлоритної кислоти за рахунок її дисоціації з утворенням іона ClO^- , так і гідратоутворення іонів перехідних металізатора.

У водних розчинах за pH < 4 встановлюється рівновага (1.7), в інтервалі pH 5-8, коли в розчині одночасно знаходяться гипохлоритна кислота і гіпохлорит-іон, може протікати реакція диспропорціонування [16, 21]:

$$2\text{HClO} + \text{ClO}^{-} \rightarrow \text{ClO}_{3}^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{Cl}^{-}$$
(1.9)

$$3\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$$
 (1.10)

Паралельний маршрут може реалізуватися за участю гіпохлоритної кислоти замість гіпохлорит-іона (1.10), однак, швидкість процесу в цьому випадку приблизно на три порядки нижче. Слід також зазначити, що при кімнатних температурах швидкість реакції відносно невелика, а «хлоратний» механізм розкладання не є переважаючим. Максимальна швидкість розкладання гіпохлоритної кислоти спостерігається при pH = 6,89 [16].

Розчини гіпохлоритної кислоти, що містять хлорид-іони, зазвичай одержують шляхом взаємодії газоподібного хлору з водою або лугами. У першому випадку відбувається швидкий гідроліз з утворенням при граничному насиченні хлором (стандартні температура і тиск) приблизно 6% розчину гіпохлоритної кислоти. Нейтралізація хлоридної кислоти, що утворюється, дозволяє змістити рівновагу праворуч i збільшити концентрацію НСЮ. Незважаючи на те, що хлорид-іони збільшують швидкість розкладання гіпохлоритної кислоти, такі розчини представляють інтерес для використання. Розбавлені розчини до використання можуть відносно тривало зберігатися в захищеному від світла місці при знижених температурах.

Гіпохлорити металів

Гіпохлорити, як у вигляді розчинів, так і кристалічному стані, більш стабільні в порівнянні з гіпохлоритною кислотою [16,19-21]. Висококонцентровані розчини натрій гіпохлориту є одним з основних комерційних продуктів даного класу, які знаходять широке застосування в якості відбілюючих агентів і дезінфектантів. У безводному стані гіпохлорити металів нестабільні і розкладаються з вибухом. Гідрати більш стійкі, але все ж в звичайних умовах самовільно розкладаються. Гіпохлорити лужних і лужноземельних металів добре розчиняються у воді (г/100гH₂O при 20°C): LiOCl – 72; NaOCl – 54,3; Ca(OCl)₂ – 33,3 [19].

В ультрафіолетовому спектрі у водному розчині у ClO⁻ спостерігається максимум поглинання за довжини хвилі 292 нм (368 моль⁻¹·см⁻¹) [5,15,16,21].

Гіпохлорити можуть розкладатися як під дією світла, так і при нагріванні. В процесі фотолізу лужних розчинів натрій гіпохлориту під дією ультрафіолетового випромінювання зазвичай утворюються хлорити, хлорати, хлориди і молекулярний кисень. Протікають наступні первинні (світлові) реакції [5,22,23]:

$$ClO^{-} + hv \rightarrow Cl^{-} + O(^{3}P)$$
(1.11)

$$ClO^{-} + hv \rightarrow Cl^{-} + O(^{1}D)$$
(1.12)

$$ClO^{-} + hv \rightarrow Cl + O^{-} \tag{1.13}$$

Радикали, що утворюються, беруть участь в наступних хімічних реакціях (темнових стадіях), які приводять до утворення більш стійких кінцевих продуктів. Квантовий вихід фотохімічних реакцій і їх селективність залежать від характеристик поглиненого випромінювання (Табл. 1.1). При довжині хвилі 254 нм утворюється 47% молекулярного кисню і 53% ClO₃⁻. Хлорити утворюються, лише при поглинанні випромінювання довжиною хвилі 365 нм.

Довжина хвилі,	Квантовий вихід		
НМ	Реакція (1.11)	Реакція (1.12)	Реакція (1.13)
254	0,074	0,278	0,133
313	0,075	0,127	0,020
365	0,280	0,080	0

Табл. 1.1. Квантовий вихід первинних фотохімічних реакцій розкладання гіпохлорит-іонів

Незважаючи на те, що розчини гіпохлоритів більш стабільні в порівнянні з гіпохлоритною кислотою, вони теж схильні до самовільного розкладання в часі. При цьому основний вплив роблять концентрація, іонна сила і pH розчину, температура і домішки. При розкладанні натрій гіпохлориту можуть протікати наступні реакції [19, 20, 24, 25]:

 $2 \operatorname{ClO}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{Cl}^{-} + \operatorname{O}_2$ $k = 8.95 \cdot 10^{-10} \operatorname{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$ (1.14)

$$2 \operatorname{ClO}^{-} \to \operatorname{Cl}^{-} + \operatorname{ClO}_{2}^{-}$$
 $k = 7,7 \cdot 10^{-9} \operatorname{M}^{-1} \operatorname{s}^{-1}$ (1.15)

 $ClO^{-} + ClO_{2}^{-} \rightarrow Cl^{-} + ClO_{3}^{-}$ $k = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (1.16)

Реакції (1.15) і (1.16) можуть бути формально описані кінетичними рівняннями другого порядку. Лімітуючою стадією процесу розкладання гіпохлориту з утворенням хлорату є реакція бімолекулярного утворення хлориту (1.15), який у швидкій стадії (1.16) утворює кінцевий продукт [20,24]. Процес, описаний сумарним рівнянням (1.14), є бімолекулярною реакцією з енергією активації 111,3 кДж/моль. Вона може прискорюватися домішками іонів перехідних металів (наприклад, кобальту, нікелю, міді і меншою мірою заліза і марганцю), в той час як ці домішки не впливають на швидкість реакцій (1.15) і (1.16). Разом з тим, останні можуть істотно збільшити свою швидкість в присутності солей іридію.

Розчини натрій гіпохлориту, як в лабораторному, так і в промисловому масштабах одержують двома базовими способами: хімічним (шляхом взаємодії натрій гідроксиду з молекулярним хлором) і електрохімічним (електролізом розчинів натрію хлориду). Хімічний процес може бути описаний таким сумарним рівнянням:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$
(1.17)

Вихідна концентрація лугу залежить від призначення кінцевого продукту. 14% NaOH застосовують в тому випадку, коли потрібно одержати стандартний розчин натрій гіпохлориту з концентрацією близько 12,5%. Якщо потрібно одержати більш концентрований розчин, що містить меншу частку натрію хлориду, то в цьому випадку застосовують 50% розчин лугу. Утворений продукт концентрують шляхом кристалізації NaCl, одержуючи в результаті розчин, що містить 32% NaOCl і 6% NaCl. Слід зазначити, що хімічна технологія одержання розчинів натрій гіпохлориту за рахунок хімічної взаємодії між хлором і лугом зараз є базовою і активно використовується в промисловості для одержання комерційних продуктів на основі натрій гіпохлориту. Детальна технологічна інформація наведена у величезній кількості публікацій, в тому числі книгах і оглядах [1,26-28].

Розчини натрій гіпохлориту можуть також бути одержані шляхом прямого електролізу електролітів на основі натрію хлориду концентрацією 20-40 г/л в електролізерах без мембрани або діафрагми [26,27]. Таким способом зазвичай одержують розчини, концентрація натрій гіпохлориту в яких не перевищує 0,4-0,8%. Проведення електролізу в електролізерах з діафрагмою дозволяє одержувати розчини з концентрацією НГХ до 15-20%. Як правило, для цих цілей використовують невеликі за розмірами діафрагмові і бездіафрагменних електролізери продуктивністю 1-150 кг на добу (в перерахунку на хлор). В останні роки знову посилилася увага до електрохімічного синтезу натрій гіпохлориту, що виразилося в появі цілого ряду нових робіт, присвячених теорії, технології та новим конструкціям електролізерів для одержання цього продукту. Основні дослідження в області електросинтезу натрій гіпохлориту спрямовані на створення досконалих, як правило, невеликих за розміром і продуктивністю електролізерів, які розраховані головним чином на електроліз розбавлених розчинів хлоридів (до 50 г/л), морської води, мінералізованих підземних або пластових вод [28-31]. У деяких випадках стічні води, що містять хлориди, можна безпосередньо піддавати електролізу з утворенням гіпохлориту, який окислює домішки органічних речовин [32-37].

Кислотно-основні рівноваги у розчинах гіпохлоритів

Для рівноваги дисоціації HClO у водних розчинах:

$$\mathrm{HClO} \leftrightarrows \mathrm{H}^{+} + \mathrm{ClO}^{-} \tag{1.18}$$

або:

$$HClO + nH_2O \leftrightarrows [H_3O^+(n-1)H_2O] + ClO^-$$
(1.19)

визначені константи дисоціації при різних температурах і іонних силах розчинів [3]. Встановлено, що серед оксигенвмісних кислот хлору гіпохлоритна кислота є найслабшою (рК_а = 7,53), що пояснюється відносно великою міцністю зв'язку між атомами водню і кисню. Визначено HClO: термодинамічні характеристики процесу дисоціації $\Delta H^{\circ} = +23,5 \text{ кДж/моль}, \Delta S^{\circ} = -60,7 \text{ Дж/моль} \text{ K}, \Delta G^{\circ} = +41,6 \text{ кДж/моль} [18].$ Оскільки при дисоціації молекул НСЮ зростає число частинок в системі, то слід було б очікувати збільшення ентропії, однак її величина, навпаки, досить сильно зменшується. Очевидно, що основною причиною (рушійною силою) дисоціації HClO слід вважати процеси гідратації утворюваних іонів. Тому при розгляді кислотно-основних рівноваг HClO для реакцій (1.18) і (1.19) слід обов'язково враховувати як поляризуючий вплив молекул води, так і процеси перебудови гідратних оболонок молекул і іонів, що реагують.

Передбачається, що спільно з процесом дисоціації в розчинах гіпохлоритної кислоти встановлюється рівновага між HClO і гідратованим монооксидом хлору [15,39]:

$$2\text{HClO} \leftrightarrows \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{O}, \tag{1.20}$$

Константа рівноваги цієї реакції при 50[°]С становить $3 \cdot 10^{-2}$. З зіставлення ізобарно-ізотермічних потенціалів утворення HClO (–79,9 кДж/моль) і Cl₂O (+97,9 кДж/модь) витікає, що самовільне протікання процесу дегідратації HClO практично неможливе і вимагає досить великих енергетичних витрат. Слід також зазначити, що вміст оксиду Cl₂O в розчинах також в сильному

ступені залежить від їх кислотності. При підкисленні розчинів, що містять хлорид-іони, концентрація оксиду Cl₂O також швидко зменшується, що обумовлено протіканням реакції міжмолекулярного окиснення-відновлення [4,18,39]:

$$HClO + H^{+} + Cl^{-} \leftrightarrows Cl_{2} + H_{2}O \qquad (1.21)$$

Здатність HClO до міжмолекулярного окиснення-відновлення різко відрізняє гіпохлоритну кислоту від всіх інших оксигенвмісних кислот хлору. На відміну від них концентрація HClO при підкисленні розчинів, що містять навіть відносно невеликі кількості іонів хлору, швидко зменшується. Константа рівноваги реакції (1.21) відносно велика і при кімнатній температурі становить K=2[·]10³. Причини такої "аномальної" нестійкості гіпохлоритної кислоти в кислих розчинах можуть бути зрозумілі на підставі порівняння кислотно-основних властивостей молекул HOCl і H₂O. Справа в тому, що оксохлорат (I) водню теоретично можливо розглядати як з'єднання похідне від молекули води, в якому атом водню заміщений на одновалентний атом хлору. При переході від Н-О-Н до Н-О-СІ ефективний негативний заряд атома кисню помітно зменшується, внаслідок присутності атома Cl з високою електронегатівністью. Цим пояснюється різка відміна молекул води і оксохлората (I) водню в здатності приєднувати додатковий іон водню, наприклад, по реакціях $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$ і $HClO + H^+ \rightarrow H_2OCl^+$. Як зазначалося вище, можливість дисоціації HClO або H2OCl⁺ за основним типом (HClO \rightarrow OH⁻ + Cl⁺ i H₂OCl⁺ \rightarrow H₂O + Cl⁺) експериментально не знайдено. Однак в кислих розчинах і особливо в присутності надлишку хлорид-іонів утворення протонованих частинок H₂OCl⁺ можливо розглядати як інтермедіат реакції міжмолекулярного окиснення-відновлення:

 $HClO + H^{+} + Cl^{-} \rightarrow [H_2OCl^{+...}Cl^{-}] \rightarrow H_2O + Cl_2.$ (1.22)

Відповідно до цієї схеми, реакція сполученого окиснення і відновлення атомів хору є, по суті, результатом переміщення атома хлору в активованому комплексі від гіпохлориту до аніону хлору. Тому приєднання іона водню можливо розглядати як процес, який ініціює процеси розриву зв'язку O–Cl і одночасного утворення зв'язку Cl–Cl. Цей висновок добре підтверджує відомі експериментальні факти: при pH близьким до 5, коли концентрація іонів водню в порівнянні з концентрацією реагуючих частинок зменшується на кілька порядків, процес міжмолекулярного окиснення-відновлення практично не протікає.

Також відзначимо, що розглянута схема процесу міжмолекулярного окиснення-відновлення HClO добре пояснює експериментальні дані про відсутність у розчинах катіонів Cl^+ . Справа в тому, що при утворенні катіонів Cl⁺ у водному розчині повинні одночасно формуватися їх сольватні оболонки, що складаються з молекул води, які переважно орієнтовані до катіону своїми атомами кисню, так як на них зосереджений відносно великий ефективний негативний заряд. Як відомо з термодинамічних даних, взаємодія між атомами хлору і оксигену характеризується позитивним значенням ізобарного потенціалу утворення [4,18]. Немає підстав вважати, що ця закономірність не додержується і для міжмолекулярних зв'язків (H₂O)_n...Cl⁺, утворених в таких сольватних комплексах. Квантовохімічне моделювання методами MNDO і AM1 модельного з'єднання складу $[H_2O^{--}C1]^+$ показало, що максимальний виграш в енергії його утворення спостерігається не в стані його дисоціації на катіон хлору і молекулу води, а при утворенні хімічного зв'язку між атомами оксигену і хлору і розосередженні надлишкового позитивного заряду по усім атомам розглянутої частинки.

Таким чином, аналіз можливих хімічних перетворень в розчинах гіпохлоритів, що протікають за явної або непрямої участі іонів гідрогену, показує, що залежність їх складів від кислотності розчину описується переважно рівновагами процесів (1.18) і (1.21). Рівновагою (1.20) в практичних розрахунках можна знехтувати, оскільки помилка, що допускається, не перевищить величини похибки, пов'язаної з варіюванням використовуваних в розрахунках значень констант рівноваги через зміни, наприклад, температури або іонної сили розчинів. Результати розрахунків складів розчинів гіпохлоритної кислоти в залежності від рН і концентрації іонів СГ, які розраховані з урахуванням рК_а реакцій (1.18) та (1.23), наведені на рис. 1.1 і 1.2.



Рис. 1.1. Діаграма розподілення мольних частинок хлору, молекул та іонів гіпохлоритної кислоти при C(NaCl) 0,09% (А) та 0,9% (Б)

Згідно з цими даними, зі зменшенням вмісту іонів СІ[–] в розчинах з фіксованими значеннями pH спостерігається закономірне зменшення вмісту молекул хлору і одночасне пропорційне збільшення вмісту молекул гіпохлоритної кислоти. Ця закономірність обумовлена встановленням в розчинах динамічної рівноваги реакцій міжмолекулярного окисненнявідновлення HClO і диспропорціонування Cl₂. Зменшення концентрації хлорид-іонів обумовлює закономірне зміщення рівноваги реакції (1.21) ліворуч і в розчині відносно різко знижується вміст вільного хлору.

1.2. Електрохімічний синтез розчинів натрій гіпохлориту ветеринарного і медичного призначення

Протягом останніх 15 років розчини натрій гіпохлориту активно застосовують в медицині і ветеринарії [40-42]. Накопичено величезний позитивний досвід їх використання, розширюються сфери застосування, розробляються все нові методики лікування. За фармакологічною дією розчини на основі NaClO мають дезінфікуючу, антисептичну, протимікробну, детоксикуючу дію [43-45] Крім цього відзначається імуностимулюючі та регенераційні властивості препаратів даного типу. Розчини практично не токсичні, не викликають алергічних реакцій, а їх компоненти не накопичуються в організмі людини і тварин. У зв'язку з цим розробка медичних і ветеринарних препаратів на основі натрій гіпохлориту становлять значний інтерес. В першу чергу спробуємо сформулювати основні вимоги до таких препаратів:

1. Висока чистота (відсутність домішок органічних і неорганічних речовин, що є токсичними для тварин і людини).

2. Висока стабільність розчинів у часі (не менше року при температурах, близьких до кімнатної).

3. Висока біологічна активність розчинів.

4. Можливість створення уніфікованого виробництва препарату необхідного обсягу.

Переважна більшість препаратів ветеринарного і медичного призначення мають наступний склад:

1. Діюча речовина: натрій гіпохлорит (до 1 г/л).

2. Допоміжна речовина: натрій хлорид (5-20 г/л).

3. Розчинник: вода.

4. Можливі домішки: хлорити, хлорати, органічні речовини, іони перехідних металів.

У переважній більшості випадків препарати на основі натрій гіпохлориту, що використовуються зараз, не задовольняють цим вимогам. В хлорпродуктів i лугів даний час значна частина синтезується електрохімічними методами. Так, щорічно в світі виробляється приблизно 60 млн. тонн хлору. Одночасно з хлором промислові технологічні ланцюжки дозволяють одержати відповідну кількість їдкого натру і гіпохлориту. Одержуваний технічний продукт в залежності від марки в якості основних компонентів містить до 120-200 г/л натрій гіпохлориту і 10-90 г/л лугу. Незважаючи на високий вміст лугу, що є стабілізатором натрій гіпохлориту,

одержувані розчини нестабільні при зберіганні через велику кількості домішок, що є каталізаторами розкладання NaClO, наприклад, іонів заліза.

Через значний вміст лугу в технічному продукті, одержаному хімічним способом, останнім часом знову посилилася увага до електрохімічних методів прямого синтезу натрій гіпохлориту. Підвищений інтерес до гіпохлориту, одержаного в такий спосіб, обумовлений перспективами його використання як антисептичного і лікарського засобу в медицині, а також ветеринарного препарату. Сучасні дослідження в області електросинтезу спрямовані гіпохлориту на створення невеликих 3a розміром 1 продуктивності електролізерів, розрахованих головним чином на електроліз розбавлених розчинів хлоридів в місцях їх споживання.

На даний момент для електрохімічного синтезу дезінфікуючих і стерилізують розчинів, в яких діючою речовиною є натрій гіпохлорит, в Україні промислово випускаються ряд установок: "Пламя-2" (ТОВ "Бортек") з продуктивністю від 1 до 100 кг/добу активного хлору, серія установок ЭП-10-6-104 (ГК «Промтехвод») з продуктивністю від 6 до 104 кг/добу АХ, в СНД – установки, АКВАМЕД, АКВАХЛОР, АГРА, САНЕР, САНАТОР СТЭЛ і т.д. Розчини, які одержані в таких установках, мають концентрацію натрій гіпохлориту 300-4500 мг/л (НГХ-Е). Ці електролізери орієнтовані на використання водопровідної води (іноді в технологічну схему входить система попередньої водопідготовки) і харчового натрію хлориду, який у вигляді насиченого розчину дозується в воду. Такий підхід не дозволяє одержувати високочисті розчини з тривалим терміном зберігання і стабільним складом. Розчини найчастіше призначені для дезінфекції води, санітарної обробки поверхонь. Дані розчини через свій хімічний склад не можуть бути використані в медицині і ветеринарії.

У технології одержання розчинів НГХ на водопровідній воді є ще один потенційний недолік. Незважаючи на відносно низьку концентрацію органічних сполук різної природи у водопровідній воді, не можна виключати їх галогенування з утворенням високотоксичних хлорорганічних сполук.
Умови в прианодному просторі в процесі електролізу розчинів NaCl є оптимальними для протікання процесів окиснення і хлорування (висока концентрація розчиненого молекулярного хлору в приелектродній зоні, адсорбція ряду органічних речовин на поверхні оксидного електрода, їх часткове окиснення в результаті протікання електрохімічних реакцій з утворенням проміжних продуктів у вигляді радикалів або іон-радикалів [46-48]. Для перевірки зробленого припущення були проведені хроматографічні дослідження одержуваних розчинів в установці СТЭЛ-10Н-120-01 [49].

Як випливає з рис. 1.2, вихідні розчини практично не містять галогеновмісних сполук. Разом з тим після електролізу на хроматограмах проявляється значна кількість піків, що знаходяться в областях, типових для хлорорганіки і пестицидів. Оскільки дослідження носило якісний характер, ідентифікацію хлорорганічних автори проводили не сполук, шо утворюються. Незважаючи на цe, одержані результати дозволяють стверджувати, що при синтезі розчинів НГХ на водопровідній воді неможливо уникнути утворення побічних хлорорганічних сполук, які, швидше за все, приведуть до значного збільшення токсичності розчинів [50-56].





Чистота одержуваних розчинів НГХ може залежати також від наявності домішок у вихідних розчинах NaCl при використанні харчового натрію хлориду. Необхідно відзначити, що харчова кухонна сіль крім природних домішок містить в своєму складі речовини-антизлежувачі, що штучно додаються. Одним з них є калій гексаціаноферрат (E535/E536), вміст якого регламентується нормативними документами. Відповідно до ДСТУ 3583-97(ГОСТ 13830-97) та ГОСТ Р 51574-2000 допускається вміст до 10 г/т K_4 [Fe(CN)₆], а відповідно до ГОСТ 14.4-00032744-005-2003 і ДСТУ 4246:2003 - до 150 г/т.

На початку 90-х років минулого століття інститутом електрохімії ім. А.Н. Фрумкіна спільно з НДІ фізико-хімічної медицини МОЗ РФ і ТОВ "Медэк" була розроблена серія пристроїв ЭДО (ЭДО-3, ЭДО-3М, ЭДО-4), а пізніше ДЭО-01-МЕДЭК (вдосконалений ЭДО-4), в яких реалізується синтез натрію гіпохлориту електролізом ізотонічного розчину NaCl. Ці розчини застосовують у медицині та ветеринарії для профілактики і лікування тварин і птиці.

Слід зазначити, що всі електрохімічні пристрої, які використовуються в теперішній час для одержання розчинів медичного та ветеринарного призначення, наприклад, ЭДО-4 і його сучасний аналог ДЭО-01-МЕДЭК, мають цілий ряд недоліків. Основний – це низька чистота і стабільність одержуваних розчинів. Склад розчинів, що одержуються, істотно змінюється не тільки протягом терміну служби пристрою, але навіть протягом одного робочого дня. У розчинах присутня значна кількість натрій хлорату, вміст якого буває порівняний з концентрацією натрій гіпохлориту [57-59]. Як відомо, хлорати є отрутами крові, що робить застосування таких розчинів в медицині і ветеринарії досить проблематичним. Дані пристрої мають низьку продуктивність і незначний термін зберігання розчинів без зміни складу і властивостей – не більше 30 діб при зберіганні розчинів в холодильнику. Техніко-економічні показники таких приладів також є незадовільними. Так, наприклад, при вартості ДЭО-01-МЕДЭК близько 2500-3000 USD (2020 рік), його продуктивність складає всього 1,5 л/год антисептичного засобу (для зручності порівняння, розрахунок продуктивності зроблений за розчином, який містить 1,0 г/дм³ натрій гіпохлориту).

Розчини для внутрішнього і зовнішнього застосування (0,6 г/л натрій гіпохлориту) в даний час широко використовуються для лікування і профілактики інфекцій різної природи, а також при екзогенній та ендогенній інтоксикації організму. Електролізери ДЭО-01-МЕДЭК і ЭДО-4 позиціонуються для одержання розчинів на основі натрій гіпохлориту безпосередньо в місцях їх споживання. Ще однією основною проблемою використання одержуваного препарату є відсутність можливості контролю якості одержуваних розчинів. В пристрій встановлюється герметичний флакон з фізіологічним розчином, а по закінченню електролізу розчин з натрій гіпохлоритом повертається назад.

Електролізер ДЭО-01-МЕДЭК є пристроєм накопичувального типу зі скляною коміркою об'ємом 400 см³. У якості анода і катода використовують платинований титан. Площа анода – 234 см^2 , катода — 312 см^2 . Електродні простори не розділені. Як вихідний використовують стерильний ізотонічний розчин натрію хлориду (0,9%). Умови одержання розчинів на основі натрій гіпохлориту (рекомендовані виробником електролізерів): струмове навантаження 5 і 3 А, тривалість електролізу 6 і 20 хвилин.

Відповідно до заявлених виробником технічними характеристиками, концентрації розчинів натрій гіпохлориту, одержувані на апараті ДЭО-01-МЕДЭК в заданих режимах, наведено в табл. 1.2.

Табл. 1.2. Концентрації розчинів натрій гіпохлориту, які задекларовані виробником ДЭО-01-МЕДЭК

Параметри		Концентрація НГХ	
Струм	Тривалість електролізу	Концентрація пі А	
3 A	6 хв	350 мг/л	
5 A	6 хв	600 мг/л	
3 A	20 хв	900 мг/л	
5 A	20 хв	1200 мг/л	
Продуктивність за 8 годин безперервної роботи		До 16 л.	

Аналіз одержаних в результаті електролізу розчинів підтвердив наявність в них гіпохлориту і хлорату [59]. Початковий вміст цих сполук (відразу після електролізу) наведено в табл. 1.3.

параметри	C(NaClO), г/л	C(NaClO ₃), г/л	pН	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
5 А, 20 хв	1,095	0,865	9,35	17,5	30,0
3 А, 20 хв	0,800	0,500	9,25	20,0	26,0
5 А, 6 хв	0,550	0,230	9,15	29,0	25,5
3 А, 6 хв	0,345	0,110	8,95	29,0	19,0

Табл. 1.3. Склад розчинів, одержуваних в електролізері ДЭО-01-МЕДЭК

Вихід за струмом (ВС) хлорвмісних продуктів залежить від анодної густини струму і часу електролізу. Так, наприклад, при збільшенні струму електролізу з 3 до 5 А (тривалість електролізу 6 хв.) ВС натрій хлорату збільшується з 19 до 25,5%, в той час як ВС гіпохлориту не змінюється. При збільшенні часу електролізу з 6 до 20 хв (5 А) ВС натрій гіпохлориту зменшується з 29 до 17,5%, а ВС хлорату збільшується.

Слід зазначити, що, незважаючи на досить жорсткі вимоги до фізіологічних розчинів, склад і кількість домішок, що знаходяться в них, може змінюватися в широких межах (буде визначатися походженням натрію водопідготовки). хлориду i технологією У більшості випадків використовують одноступеневу дистиляцію, що не дозволяє повністю позбутися домішок органічних речовин і деяких іонів. Так, наприклад, індекс хімічного споживання кисню (ХПК), що характеризує зміст органічних речовин, що окислюються, для протестованих комерційних ізотонічних розчинів змінювався в межах 0,5-1,0 мг/дм³. І хоча це в 10-20 разів менше, ніж у питній воді, навіть настільки незначна кількість домішок може позначитися на електрокаталітичній активності платинованих титанових анодів при одержанні розчинів натрій гіпохлориту [61], що в свою чергу викличе непередбачувані флуктуації складу. Домішки іонів перехідних металів можуть виконувати роль каталізаторів хімічних реакцій за участю хлорвмісних речовин. В роботах [59,60] показано, що кількість хлорату від походження вихідного ізотонічного залежить розчину. Автори

порівнювали розчини від 4 різних виробників при режимі електролізу 5 А, 6 хвилин. В одержаних розчинах зміст натрій гіпохлориту відрізнявся на 18%, а хлорату - на 63%. Цей ефект обумовлений, швидше за все, відмінностями в природі і вмісті домішок в різних комерційних продуктах. Дана обставина робить спосіб одержання натрій гіпохлориту в місцях споживання практично неконтрольованим технологічним процесом, що призводить, в більшості випадків, до одержання різних за складом і біологічною активністю розчинів навіть при однакових режимах електролізу.

Незважаючи на наведені недоліки вже існуючих способів, з практичної точки зору найбільш зручним і ефективним є прямий електрохімічний спосіб синтезу розчинів натрій гіпохлориту шляхом електролізу водних розчинів NaCl. Електрохімічні пристрої, що в даний час застосовуються для одержання розчинів натрій гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення в місцях споживання, мають серйозні недоліки: низька продуктивність, неможливість одержання розчинів достатньої чистоти (забруднені хлоратами та іншими домішками), незначний термін зберігання без зміни складу і властивостей (як правило, не більше 30 діб). Незадовільними є також техніко-економічні показники таких приладів.

Слід зазначити, що на склад розчинів натрію гіпохлориту залежить від багатьох складових: електрокаталітичної активності та селективності анода, матеріалу катода при бездіафрагмовій схемі організації процесу, конструкції електролізеру, режимів електролізу, чистоти вихідних розчинів натрію хлориду, а також умов зберігання одержаних розчинів.

Всі наведені фактори мають суттєве значення для одержання високочистих і стабільних розчинів НГХ, але найбільш важливим є природа матеріалу анода та кінетика процесів що на ньому реалізуються. На аноді синтез гіпохлориту або гіпохлоритної кислоти має реалізовуватися з максимально високим виходом за струмом (бажано більшим за 90%) при майже повній відсутності утворення небажаних сполук хлору зі ступенем окиснення більшим за +1. Створення ефективних електрокаталізаторів синтезу натрію гіпохлориту неможливо без уявлень про механізми електрокаталітичні процесів, які протікають при розряді хлорид іонів. Необхідно відзначити, що практично у всіх роботах вивчення кінетики окислення Cl⁻ розглядається в контексті реакції виділення хлору. Вивчення механізмів процесів, що розглядаються є важливим етапом на шляху до цілеспрямованого одержання активного покриття складових малоізнашівающіхся анодів з заданими фізикохімічними та електрокаталітичні властивостями. У зв'язку з цим, далі розглянемо існуючі уявлення про механізми виділення хлору на розмірностабільних анодах.

1.3. Механізми електрохімічного виділення хлору

Активне вивчення кінетики електрохімічного синтезу хлору з водних розчинів NaCl почалося після того, як в 1965 році був запатентований Генрі Біром (Henri Beer) спільно з італійською компанією De Nora перший високоефективний розмірно-стабільний анод (DSA) з композиційним електрокаталітичні покриттям TiO₂-RuO₂ (OPTA). У зв'язку з тим, що основна увага приділялася оптимізації промислового синтезу хлору, практично всі роботи були присвячені вивченню кінетики анодних процесів в концентрованих хлоридних розчинах.

Електроди з титану з активним покриттям на основі IrO_2 і RuO_2 , є прикладом класичних розмірно-стабільних DSA анодів для синтезу кисню і хлору, відповідно. Це найбільш ефективні матеріали з точки зору їх електрохімічної активності і селективності. Оксидно-рутенієвого титанові електроди на сьогоднішній день все ще є кращим типом анодів для електролізу концентрованих (20-25%) розчинів NaCl. При електролізі менш концентрованих розчинів NaCl для запобігання корозійного руйнування RuO_2 [63] в композиційне покриття вводять IrO_2 та одержують оксидно-іридієво-рутенієвого аноди (OIPTA).

У процесі електролізу водних електролітів відбувається збільшення ступеня окислення металу в оксидному покритті анода. Відбувається, так

зване, перетворення нижчих оксидів у вищі. Так як реакція виділення хлору (PBX) зазвичай протікає паралельно або через загальні початкові стадії з реакцією виділення кисню (РВК), було встановлено кореляцію між перенапруженням виділення кисню, і ентальпії переходу оксиду від нижчого до вищого (рис. 1.3) [46,47,64]. Залежність електрокаталітичної активності каталізатора за відношенням до реакції виділення кисню від природи каталізатора має вулканоподібний характер і відповідає принципу Саботьє. На висхідній гілці кривої знаходяться більшість розглянутих оксидів. У даній області перенапруження РВК збільшується зі збільшенням ентальпії переходу металу оксиду із нижчого до вищого окисненого стану (ΔH_{f}^{0}). Подальше збільшення ΔH_{f}^{0} , в випадку Со₃O₄ і Fe₃O₄, призводить до зменшення перенапруги РВК. Подібну залежність автори пояснюють з позиції зміни енергії взаємодії поверхні оксиду проміжними 3 оксигенвмісними частинками. Інертні оксиди (PbO₂ і NiOx) не виявляють високу каталітичну активність внаслідок того, що проміжні оксигенвмісні продукти мають низьку енергію адсорбції. В даному випадку розряд молекули води є лімітуючої стадією. Оксиди, які окислюються занадто легко $(Co_3O_4 i Fe_3O_4)$, також мають низьку каталітичну активність внаслідок того, що проміжні частинки мають високу спорідненість до поверхні. Для даних електрокаталізаторів десорбція кисню є лімітуючої стадією. У разі RuO₂ і IrO₂, для яких спостерігається оптимальна енергія зв'язку між поверхнею оксиду і оксигенвмісними частинками, спостерігається максимальна каталітична активність за відношенням до РВК і РВХ. Однак в більш пізніх роботах методом XPS показано, що оксигенвмісні проміжні частинки, наприклад, на поверхні PbO₂ навпаки характеризуються високою міцністю зв'язку з поверхнею [62]. Автором показано, що при модифікуванні діоксиду свинцю іонними добавками, які збільшують енергію зв'язку проміжних частинок з поверхнею, відбувається збільшення перенапруги РВК і навпаки. Дана обставина вказує на не повну коректність зіставлення ентальпії переходу металу в оксиді Me^Z→Me^{Z+1} і енергії взаємодії проміжних оксигенвмісних частинок з поверхнею електрода.



Рис. 1.3. Електрокаталітична активність за відношенням до реакції виділення О₂ на різних оксидних анодах, як функція ентальпії переходу від нижчого до вищого оксиду; ○ лужні • кислі розчини.

 $\eta - \Delta H^0_f$ При побудові подібних кореляцій різних ЛЛЯ електрокаталізаторів не враховуються деякі чинники, наприклад, не береться до уваги відмінності в тафелевих нахилах, які відображають різний механізм протікання РВК або різний внесок напівпровідникових властивостей покриття у вигляді об'ємного заряду і т.д. [65,66]. Проте, даний підхід працює задовільно, і має задовільний прогностичний характер. Концептуально кореляція Саботьэ не суперечить іншим уявленням, згідно з якими каталітична активність виражається в термінах відповідності між потенціалом виділення кисню і потенціалом переходу оксиду-каталізатора в окиснений стан [67].

Вважається, що виділення хлору і кисню є пов'язаними процесами, які протікають через загальні початкові стадії [46,47]. Методом обертового дискового електрода з кільцем продемонстровано, що виділення кисню і хлору на каталізаторі IrO_x , який нанесено на скловуглець, відбувається незалежно один від одного [68]. Результати цих досліджень показують, що на IrO_x виділення кисню не пригнічується іонами Cl⁻ і не залежить від

протікання реакції виділення хлору. Дані процеси протікають одночасно та паралельно на поверхні електрода.

Розглянемо ще одну експериментально одержану кореляцію, яка пов'язує перенапруження РВК з раманівським зсувом. Як показано на рис. 1.4, комбінаційний зсув і перенапруга реакції виділення хлору в залежності від матеріалу електрода, показують, що енергія коливань зв'язку СІ-О має найбільш близьку величину з енергією коливань Ru-O або Ir-O в оксидах RuO₂ і IrO₂ [69]. При цьому на даних оксидах виділення хлору відбувається з мінімальною перенапругою.



Рис. 1.4. Перенапруги реакції виділення хлору як функція характеристичного раманівського зсуву [69].

Перші кінетичні схеми виділення хлору на анодах Ті/RuO₂ представляли собою практично повні аналоги механізмів реакції виділення водню (PBB). У 1972 році Ерінбургом, Крішталіком, Фаіта, Фіорі (Faita, Fiori) і пізніше Янсеном (Janssen) запропоновані механізми, які включають стадії розряду Фольмера, рекомбінації Тафеля, електрохімічної десорбції Гейровського і з подальшої десорбцією молекулярного хлору [79]:

$$Cl^{-} \leftrightarrows Cl_{ads} + e.$$
 (1.24a)

$$Cl_{ads} + Cl_{ads} \rightarrow Cl_{2(ads)}$$
 (1.24b)

$$\operatorname{Cl}_{2(\mathrm{ads})} \to \operatorname{Cl}_{2(\mathrm{aq})}$$
 (1.24c)

$$Cl_{ads} + Cl^{-} \leftrightarrows Cl_2 + e.$$
 (1.24d)

У 1975 році Крішталік припустив можливість необоротної стадії утворення адсорбованого катіона Cl⁺_{ads} [70]:

$$Cl^{-} \leftrightarrows Cl_{ads} + e$$
 (1.25a)

$$Cl_{ads} \rightarrow Cl^{+}_{ads} + e$$
 (1.25b)

$$Cl^{+}_{ads} + Cl^{-} \leftrightarrows Cl_2 \tag{1.25c}$$

Для даного механізму Ерінбурга-Крішталіка в 1983 році Янссеном були розраховані Тафелевскіе нахили для кожної стадії. Якщо лімітуючою стадією є стадія електрохімічної адсорбції Фольмера (1.25а) з перенесенням першого електрона, то тафелевий нахил повинен становити 118,4 мВ. Для лімітуючої стадії окислення адсорбованого хлору з перенесенням другого електрона (1.25b) тафелевий нахил повинен становити 39,5 мВ. Якщо швидкість визначальною є остання хімічна стадія (1.25с), то нахил становитиме 29,6 мВ. Досить часто експериментальний тафелевий нахил становить близько 30 мВ, що вказує на сповільнену стадію десорбції хлору з поверхні анода [81,71]. На Pt-електроді, тафелевий нахил становить величину між 30-40 мВ, що вказує на вплив поверхні електрода на кінетику десорбції хлору з поверхні [78].

Однак наведені вище механізми не враховували особливостей стану поверхні оксидів і металів при анодних поляризаціях. Подальший розвиток уявлень про механізми виділення хлору було зроблено Еренбургом, Крішталіком, Янссеном, Берком і ін. На основі аналізу результатів комплексних кінетичних досліджень частних порядків, лімітуючих стадій та природи проміжних продуктів показано, що найчастіше синтез хлору лімітується стадією електрохімічної десорбції (1.25с). У той же час обговорювалася можливість утворення на поверхні анода адсорбованих частинок, таких як (Cl_{ad})⁺ і (ClO_{ad})⁻. У 1978 році був запропонований механізм виділення хлору на діоксид рутенію, який передбачав можливість утворення на поверхні адсорбованого гіпохлорит іону [72]:

$$RuO_2 + H_2O \rightarrow RuO_3 + 2H^+ + 2e \qquad (1.26a)$$

$$RuO_3 + Cl^- \rightarrow RuO_2(ClO_{ads})^-$$
(1.26b)

 $RuO_{2}(ClO_{ads})^{-} + Cl_{ads}^{-}(afo Cl^{-}) + 2H^{+} \rightarrow Cl_{2} + H_{2}O$ (1.26c)

У роботах Августинського (J.Augustynski) відзначається, що згідно з даними XPS, спектроскопії процес окислення поверхні Ru (IV) до Ru (VI) киснем відбувається ще до адсорбції іонів хлору [72]. З іншого боку, з

розвитком технології аналізу поверхні методом XPS експериментально було підтверджено зміну ступеня окислення металу в оксидах поверхневого шару електрода в процесі виділення хлору. Дискусійним стало питання про природу адсорбованого кисню, який бере участь в окисленні Cl⁻ – це кисень адсорбується в результаті розряду молекули води (механізм АЕМ) або це кисень кристалічної решітки оксиду (механізм LOM). Обговорення стосувалося можливості існування адсорбованих на поверхні частинок типу M-OH_{ads} і реакції з ними іонів СІ⁻. В результаті було запропоновано кілька механізмів виділення хлору, які враховували можливість утворення кисневмісних адсорбованих частинок, які, В залежності від pН приелектродного шару, можуть перебувати в рівновазі з OH_2^+ та O_{ads}^- :

$$H_2O_{ads} \rightarrow OH_{ads} + H^+ + e \tag{1.27a}$$

$$OH_{ads} \rightarrow O_{ads} + H^+ + e.$$
 (1.27b)

$$OH_{ads} + H^+ \leftrightarrows OH_2^+_{ads}$$
 (1.27c)

$$OH_{ads} \leftrightarrows O^-_{ads} + H^+ \tag{1.27d}$$

Андерсоном [75,77] показано, що розряд молекули води на платині, за механізмом електрохімічної депротонізації з утворенням OH_{ads} (1.28a,b), можливий починаючи з потенціалів 0,57 В (н.в.е.) і енергія активації депротонізації адсорбированной молекули води при 0,57 В (н.в.е.) є не суттєвою і становить 0,0-0,14 еВ. При 1,32 В (н.в.е.) стає термодинамічно можлива депротонізація OH_{ads} з утворенням O_{ads} (1.28c) с енергією активації 0,25-0,5 еВ.

$$H_2O_{ads} \to OH_{ads} + H_{ads} \tag{1.28a}$$

$$H_{ads} \rightarrow H^{+}_{aq} + e \tag{1.28b}$$

$$OH_{ads} \rightarrow O_{ads} + H^+ + e.$$
 (1.28c)

При цьому енергії зв'язку Pt- з H₂O_{ads}, H_{ads}, OH_{ads} і O_{ads} оцінюються як 0,65; 2,8; 2,9 і 5,1 еВ. Самою міцнозв'язаною поверхнею частинкою є O_{ads}. Енергії зв'язку H_{ads}, OH_{ads} зіставні і після розряду H_{ads} відбувається десорбція протона. Виходячи з проведених квантовохімічних розрахунків молекула води адсорбується на одному вузлі Pt і в її послідовній депротонізації бере участь прекурсор OH₂(OH₂)₂ [77]:

$$\begin{array}{ccc} H & H \\ | \\ Pt - O - H \cdots OH_2(OH_2)_2 \rightarrow Pt - O \cdots H^+ \cdots OH_2(OH_2)_2 + e^{-}(U) \end{array}$$
(1.29a)

$$Pt - O - H - O - H - O - H^{+} - O + e^{-}(U)$$
(1.29b)

Оптимізація поверхневої структури адсорбованої молекули води та OH_{ads} (1.29b) дає можливість припустити, що після подальшої депротонізації з утворенням Pt_a-O сусідній атом платини Pt_b стає вільним, наприклад, для розряду Cl⁻ по механізму Фольмера.

У зв'язку з тим, що в низькоконцентрованих розчинах NaCl окислення Cl⁻ перебігає одночасно з PBK, доречно привести сучасний погляд на механізм утворення кисню на оксидних анодах. Згідно з Rossmeisl i Norskov [36], виділення кисню перебігає в чотири стадії з утворенням інтемедіату HOO[•]:

$$H_2O + M \rightarrow M-OH + H^+ + e \tag{1.30a}$$

$$M-OH \rightarrow M-O + H^+ + e. \tag{1.30b}$$

$$M-O + H_2O + \rightarrow M-OOH + H^+ + e \qquad (1.30c)$$

$$M-OOH \rightarrow O_2 + H^+ + e \tag{1.30d}$$

Розглянемо кілька механізмів виділення хлору з участю оксигенвмісних адсорбованих частинок:

i) D.A. Denton i J.A. Harrison (1979) припускають можливість електрохімічної адсорбції хлору на активному місці поверхні в безпосередній близькості з адсорбованої часточкою OH_{ads} і подальшу їх рекомбінацію з утворенням гіпохлоритної кислоти [82]:

$$Cl^- + \leftrightarrows Cl_{ads} + e$$
 (1.31a)

$$H_2O + \leftrightarrows OH_{ads} + H^+ + e^-$$
(1.31b)

$$Cl_{ads} + OH_{ads} \rightarrow HOCl_{ads}$$
 (1.31c)

Однак при високих ступенях заповнення поверхні оксигенвмісними частинками ймовірність протікання прямого розряду Cl⁻ (1.31a) є

малоймовірною, на що також вказують результати вивчення поверхні RuO₂ методом раманівської спектроскопії [69].

(ii) L. K. Burke i J. F. O'Neill (1979) спробували описати перебіг реакції виділення хлору на поверхні оксидів в області потенціалів, де відбувається заповнення поверхні частинками O_{ads}, які виступають активними центрами і регенеруються в момент електрохімічної десорбції молекули хлору з утворенням O_{ads} [73]:

$$O_{ads} + Cl^{-} = OCl_{ads} + e^{-}; \qquad (1.32a)$$

$$OCl_{ads} + Cl^{-} = Cl_{2} + O_{ads} + e^{-};$$
 (1.32b)

(iii) L.I. Krishtalik i R.G. Erenburg (1981) припустили протікання двох послідовних основних стадій: розряд адсорбованої на активному центрі молекули води з утворенням частинки ОН_{ads} і наступний розряд іону Cl⁻ з утворенням адсорбованої молекули гіпохлоритної кислоти, яка в кислому середовищі перетворюється в молекулу хлору [80,74]:

$$H_2O \leftrightarrows OH_{ads} + H^+ + e^- \tag{1.33a}$$

$$OH_{ads} + Cl^{-} \rightarrow M(HO)Cl + e^{-}$$
 (1.33b)

$$HOCl + HCl \leftrightarrows Cl_2 + H_2O, \qquad (1.33c)$$

(iiii) R.G. Erenburg (1984) розширив механізм Burke і O'Neill з урахуванням можливості протікання розряду іона Cl^- на активних центрах двох видів М-ОН і М-О з їх подальшою регенерацією без стадії адсорбції-десорбції кисневмісних частинок, що є енергетично вигідним для поверхонь з високою спорідненістю до кисню [83]:

$$M-OH_2^+ \leftrightarrows M-OH + H^+$$
(1.34a)

$$M-OH \leftrightarrows M-O + H^+ + e \tag{1.34b}$$

$$M-O+Cl^{-} \rightarrow M-OCl+e$$
 (1.34c)

$$M-OCl + Cl^{-} + H^{+} \leftrightarrows M-OH + Cl_{2}$$
(1.34d)

$$M-OCl + Cl^{-} \leftrightarrows M-O + Cl_{2} + e; \qquad (1.34f)$$

В даний час природа адсорбованих на поверхні анода часточок хлору досі є предметом дискусії: відбувається електрохімічна адсорбція безпосередньо на активний центр металу оксиду M^{z+} (1.35а) або на активний центр з адсорбованою оксигенвмісною частинкою M-OH або M-O (1.32b).

$$(M^{z+1}) + Cl^{-} \rightarrow (M^{z+1})Cl + e$$
 (1.35a)

 $M-OH + Cl^{-} \rightarrow M(OH)Cl + e$ (1.35b)

Крішталік і Еренбург показали, що гідроксид-радикали, які утворюються в процесі електролізу води на поверхні електрода, здійснюють суттєвий вплив на кінетику утворення хлору [80]. Завдяки розвитку технологій були виготовлені монокристалічні електроди RuO₂ і вивчені поверхневі реакції для кристалографічних орієнтацій. Відомо, різних ЩО анодне утворення оксигенвмісних частинок протікає з генерацією протона (1.27) і є рН залежною стадією і, як наслідок, кінетика виділення хлору повинна теж залежати від рН. Однак на практиці така залежність не завжди виконується. Вплив рН на перебіг РВХ було вивчено Крішталіком і, з урахуванням ефекту рН, був запропонований механізм (1.33). Однак в пізніших роботах [75,129,134] показано, що кореляція між кінетикою утворення хлору і рН залежить від морфології поверхні електрода. У той час як порядок реакції утворення хлору на поверхні RuO₂ (230) є обернено пропорційним концентрації H^+ , на поверхні RuO_2 (110) кінетика виділення хлору не залежить від рН. Таким чином, механізм виділення хлору на гранях (110) і (230) RuO₂ є різним. Поверхня (230) має зазвичай велику щільність дефектів і є більш гідрофільною в порівнянні з поверхнею (110), яка є більш гідрофобною. Припускається, що на поверхні (230) окислення молекули води передує окисленню хлорид іону. Завдяки цьому, виділення хлору на (230) є рН залежним процесом. Оскільки поверхня (110) є відносно гідрофобною, то окислення іонів хлору передує розряду молекули води і, таким чином, кінетика РВХ практично не залежить від рН. Оскільки електроди на основі RuO₂, які використовуються на практиці для синтезу хлору (OPTA) є полікристалічними, але мають переважну орієнтацію поверхні (110), кінетика реакції виділення хлору на таких анодах слабо залежить від рН.

На основі вимірювання поляризаційного опору Фернандесом (J.Fernandez) і співавторами був проведений кінетичний аналіз окислення Cl⁻,

результати якого дозволили запропонувати свій механізм реакції виділення хлору на Ti/RuO₂ анодах [76]:

$$\mathbf{M}^{\mathbf{Z}} \leftrightarrows \mathbf{M}^{\mathbf{Z}+1} + \mathbf{e} \tag{1.36a}$$

$$M^{Z+1} + Cl^{-} \leftrightarrows MCl^{Z+1} + e$$
(1.36b)
$$M^{Z+1} + Cl^{-} \overleftarrow{=} M^{Z} + Cl$$
(1.26c)

$$\mathrm{MCl}^{Z+1} + \mathrm{Cl}^{-} \leftrightarrows \mathrm{M}^{Z} + \mathrm{Cl}_{2} \tag{1.36c}$$

$$2\mathrm{MCl}^{Z+1} \leftrightarrows 2\mathrm{M}^{Z+1} + \mathrm{Cl}_2 \tag{1.36d}$$

Першою стадією механізму є окислення поверхневих активних центрів, на яких далі відбувається електрохімічна адсорбція хлорид-іонів з утворенням проміжного продукту - атомарного хлору за механізмом Фольмера. Виділення хлору, згідно з цим механізмом, може відбуватися або шляхом рекомбінації Тафеля, або внаслідок реакції адсорбованого хлору і хлорид-іона з відновленням активного центру поверхні.

Хансеном (H.A.Hansen) і колегами, на основі теорії функціонала щільності (DFT) були встановлені лінійні співвідношення між енергіями адсорбції Cl, ClO і O на поверхні оксидів типу рутил MO₂ (M - Ir, Ru, Pt, Ti). лінійні енергетичні залежності дозволили авторам Лані побудувати узагальнену поверхневу фазову діаграму, де перенапруга РВК і енергія зв'язку кисню є дескрипторами, що визначають склад поверхні. Таким чином, нижня границя перенапруги, необхідної для протікання реакції, визначається як функція енергії адсорбції кисню. Об'єднуючи поверхневу фазову діаграму і кореляцію Сабатье, автори зробили припущення про стан поверхні в умовах реакції виділення хлору і показали, що механізм реакції відрізняється в залежності від матеріалу каталізатора. Гнучкість шляху реакції пояснює високу активність різних матеріалів з широким діапазоном енергій зв'язку кисень-оксид за відношенням до реакції виділення хлору. Авторами запропоновано кінетичну схему, яка враховує взаємодію хлорид іону з поверхневими атомами кисню О^с в координаційно незаповнених місцях поверхні (CUS) [129]:

$$O^{c}-O^{c}+Cl^{-} \rightarrow (O^{c})_{2}-Cl+e \qquad (1.37a)$$

$$(O^{c})_{2}-Cl+Cl^{-} \rightarrow O^{c}-O^{c}+Cl_{2}+e \qquad (1.37b)$$

Зроблено висновок, що ClO^c або $Cl(O^c)_2$ будуть самовільно утворюватися на координаційно незаповнених місцях поверхні IrO_2 і RuO_2 при необхідному для виділення хлору потенціалі. Автори вважають, що це вказує на те, що виділення Cl_2 відбувається через дані інтермедіати при тому, що потенціали, необхідні для виділення Cl_2 для більшості оксидів, завжди менші, ніж потенціали виділення кисню.

Аналіз літературних даних показав практично повну відсутність комплексних досліджень кінетики окислення хлорид іонів в умовно низько концентрованих (0,05-0,5 М) розчинах NaCl при pН близьких ДО нейтральним, з утворенням гіпохлориту і гіпохлоритної кислоти. Переважна більшість робіт присвячена вивченню реакції виділення хлору В (1-4 M)NaCl висококонцентрованих розчинах на поверхні електрокаталізаторів на основі оксидів рутенію, іридію та інших оксидах. У тих роботах, де вивчається кінетика утворення активного хлору і хлорату часто спираються на вже існуючі механізми виділення хлору [122-125]. Такий підхід багато в чому є обґрунтованим, тому що утворення хлору, з одного боку, в деяких механізмах розглядають через утворення проміжних кисневмісних сполук хлору (+1), а з іншого боку, утворення гіпохлориту розглядають як результат взаємодії молекулярного хлору з водою в нейтральних (1.23) і гідроксид іонами в лужних (1.18) середовищах.

Необхідно відзначити, що наведені в літературі дані щодо кінетики синтезу гіпохлориту з низькоконцентрованих хлоридних розчинів є недостатніми. Це істотно ускладнює створення наукових основ спрямованого електросинтезу високоефективних електрокаталізаторів із заданими фізикохімічними властивостями.

1.4. Постановка задачі дослідження

Електрокаталіз є одним з розділів сучасної електрохімії, що інтенсивно розвивається. Основною задачею даного напрямку є передбачення каталітичної активності електродних матеріалів та 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 між каталітичною активністю та селективністю до цільових процесів та складом і структурою електрокаталізаторів. Особливо це важливо для спрямованого електрохімічного синтезу речовин, який супроводжується протіканням декількох паралельних небажаних процесів, що зменшує чистоту цільового продукту. Прикладом такого процесу є електрохімічне одержання високочистих розчинів натрію гіпохлориту (НГХ).

Як літератури, випливає **i**3 огляду синтез високочистих низькоконцентрованих розчинів натрій гіпохлориту являє собою досить складну задачу. В процесі електролізу на аноді можливе одночасне протікання цілого ряду процесів: реакції виділення кисню, озону, окиснення іонів СІ з утворенням гіпохлоритів, хлоритів, хлоратів, перхлоратів, Сам водний розчин натрій гіпохлориту являє собою не тривіальну систему, в якій можлива реалізація цілої низки хімічних, фотохімічних і каталітичних процесів, що додатково зменшує чистоту розчинів НГХ. Особливістю розчинів НГХ є наявність небажаних домішок, наприклад, хлоратів. Навіть в свіжесинтезованих розчинах вміст хлоратів може бути порівняним з концентрацією НГХ. Наявність високих концентрацій хлоратів обумовлена, в першу чергу, застосуванням анодів з низькою селективністю до цільового неоптимальними проведення електросинтезу. продукту та умовами Забруднення розчинів НГХ хлоратами істотно обмежує область їх застосування, особливо в медицині і ветеринарії.

Ключовим і найбільш складним завданням для вирішення вищезазначеної проблеми 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.

Аналіз літератури показав практично повну відсутність систематичних досліджень електрохімічних процесів, які реалізуються на анодах в нізкоконцентрірованих розчинах натрію хлориду. Переважна більшість робіт за останні майже 50 років були присвячені вивченню закономірностей протікання реакції виділення хлору в висококонцентрованих розчинах NaCl на поверхні оксидних каталізаторів, які містять, найчастіше, оксиди рутенію і іридію. При всьому різноманітті робіт, на сьогоднішній день не існує універсального механізму, який описує PBX в різних умовах і на поверхнях електрокаталізаторів різної природи.

В зв'язку з цим систематичні дослідження процесів, що перебігають при потенціалах хемосорбованих високих анодних за участю хлор i оксигенвмісних частинок, та встановлення взаємозв'язку між умовами властивостями матеріалу i його одержання, складом, анодного електрокаталітичною активністю і селективністю є актуальною задачею.

Метою роботи є встановлення закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низько концентрованих 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 оксигенвмісних частинок з електрокаталітичною активністю і селективністю анодних матеріалів за відношенням до реакцій окиснення іонів Cl⁻ в низькоконцентрованих розчинах NaCl, та запропонувати кореляційну залежність, що дозволяє прогнозувати функціональні властивості анодів.

2. Вивчити закономірності окиснення іонів СІ[−] на анодах із платинованого титану. Виявити зв'язок між станом поверхні та її електрокаталітичною активністю та селективністю за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту, хлорату і виділення кисню.

4. Розглянути можливість модифікування поверхні платинованого титану шляхом термообробки. Розробити оптимальні режими проведення синтезу натрій гіпохлориту на анодах із платинованого титану типу.

5. Встановити вплив оксидів металів платинової групи Ru, Pd, Pt в матриці SnO_2 -TiO₂ 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 натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl.

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

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

Розділ 2. Методика експерименту

2.1 Об'єкти досліджень

Робочі електроди та їх підготовка

Вивчення електрохімічної кінетики процесів окислення Cl^- в більшості випадків проводилося на плоскому платиновому електроді площею 0,25 см², впаяному в скло, і на Pt обертовому дисковому електроді (Pt-OДE) з площею поверхні 0,2 см², змонтованому в корпусі із фторопласту.

Електроди з платинованого і паладованого титану представляли собою Ті пластинку необхідної площі з титану марки ВТ1-0 товщиною 0,5-1,0 мм з привареним електро-іскровим способом струмовідволом з Ті дроту (Ø1,2 мм). Поверхню титанової підкладки попередньо піддавали механічній обробці, потім знежирювали при кімнатній температурі в розчині 5 М NaOH після чого протягом 20 хв поверхню протравлювали при 80⁰С в 6 М HCl.

Платинування проводили при температурі 70°С і катодній густини струму 20 мА/см² з електроліту: 25 г/л К₂PtCl₆; 100 г/л NaNO₂; 20 мл/л розчину аміаку (0.915 г/см³). При цих умовах вихід за струмом платини становив близько 30%. Вміст осадженої платини контролювали гравіметричним способом. Гравіметричні вимірювання проводили на лабораторних аналітичних вагах ВЛА-200г-М. Поверхневий вміст платини становив 1-4 мг/см².

Паладування проводили при 60° C і катодній густини струму 4 мА/см² із фосфатного електроліту: 5 г/л PdCl₂·2H₂O; 100 г/л Na₂HPO₄; 20 г/л (NH₄)₂HPO₄; бензойна кислота 3,0 г/л; pH 9,0-9,5. Вихід за струмом складав 90%.

Оксидні покриття на основі SnO₂

Як базовий покривний розчин для піролітичного нанесення покриттів на основі SnO_2 використовувався еквімолярний розчин $SnCl_4$ в н- C_4H_9OH . Для його приготування 5 см³ $SnCl_4$ розчиняли при охолодженні в 15 см³ н-бутанолу. Для нанесення модифікованого покриття в 1 см³ даного базового розчину вводилися добавки у відповідних кількостях у вигляді RuCl₃,

 $H_2PtCl_6·6H_2O$, $PdCl_2$, $IrCl_3·3H_2O$, попередньо розчинених в невеликій кількості концентрованої хлоридної кислоти. Шари наносилися пензлем і подальшою сушкою при температурі 80-90^oC протягом 10 хвилин. Після сушіння поверхня набувала коричнево-бурий відтінок. Далі слідувала термічна обробка анода в муфельній печі 5 хв за температурі 450^oC. Після нанесення 10 шарів проводили фінішну термообробку протягом 60 хвилин при 500^oC.

Оксидно-рутенієві-титанові аноди (ОРТА)

Як покривний розчин для піролітичного нанесення покриттів на основі TiO_2 -RuO₂ використовувався розчин складу: 1 г RuCl₃; 0,5 мл 36% HCl; 17 мл n-C₄H₉OH; 17 мл изо-C₃H₇OH; 3 мл Ti(C₄H₉O)₄. Шари наносились пензлем з подальшою сушкою при температурі 420⁰C протягом 10 хвилин. Після нанесення 10 шарів проводили фінішну термообробку протягом 60 хвилин при 450⁰C.

Аноди з покриттям на основі PbO₂

Для одержання анодів з активним покриттям на основі діоксиду свинцю як базові електроліти осадження PbO₂ використовували розчини наступного складу, М: HNO₃ – 0,1; Pb(NO₃)₂ – 0,1; ioнна добавка – 0,01. В більшості випадків покриття осаджали при анодній густини струму 4 або 5 мA/см² та температурі 298 К протягом 300-60 хв. Товщина покриттів складала 20-40 мкм. Як основа анодів на основі PbO₂ використовували платинований титан.

Розчини готували з відповідних реактивів марок "чда" і "хч", використовуючи двічі перегнану воду, одержану за допомогою скляного бідистилятор типу БС.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Електрохімічні вимірювання

Поляризаційні вимірювання проводили за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1, програматора ПР-8 і двокоординатного потенціометра H-307/1, потенціоста-гальваностата MTechPGP-550M або GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000 в трьохелектродній

термостатованій комірці. Для проведення експериментів на обертовому дисковому електроді (ОДЕ) застосовували систему вольтамперометричну СВА-1БМ.

Усі потенціали вимірювалися з використанням капіляра Луггіна та наведені в роботі відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння ЕВЛ-1М1.

Каталітичну активність одержуваних анодів (2-4 см²) за відношенням до реакції синтезу натрій гіпохлориту оцінювали в умовах електролізу 0,15, 0,3 і 1,0 М розчинів NaCl об'ємом 300 мл в комірці без діафрагми з Ті-катодом при температурі 25^{0} С. Площа катода варіювалася таким чином, щоб катодна щільність струму складала 40 мA/см². Перемішування здійснювали компактною електричною мішалкою, pH розчинів контролювали іономіром універсальним pX-150MU і ЭВ-74.

Для виключення впливу катодних процесів на інтерпретацію закономірностей, що протікають на аноді, частина експериментів виконана в комірці з діафрагмою, яка була виготовлена з поліметилметакрилату. Електродні простори відокремлювалися один від одного дифузійною поліетиленовою діафрагмою Daramic HP 200 площею 20 см² з пористістю 60% і питомим опором $55 \cdot 10^{-3}$ Ом·см². Об'єм електроліту в анодному і катодному просторах складав по 300 см³.

Величини виходів за струмом (%) гіпохлориту і хлорату розраховували за наступними співвідношеннями:

$$BC(NaClO) = \frac{2 \cdot 60 \cdot F \cdot V \cdot C(NaClO)}{M(NaClO) \cdot I \cdot t} 100\%$$
(2.1),

де C(NaClO) – концентрація натрій гіпохлориту в розчині, г/л; t – тривалість електролізу, xв; V – об'єм електроліту, л; F=26,8 A·ч; M(NaClO) = 74,5 г/моль; I – сила струму електролізу, A;

$$BC(NaClO_3) = \frac{6\cdot60F\cdot V\cdot C(NaClO_3)}{M(NaClO_3)\cdot I\cdot t} 100\%$$
(2.2),

де C(NaClO₃) – концентрація натрій хлорату в розчині, г/л; M(NaClO₃) =106,5 г/моль.

Величини виходів за струмом (%) гіпохлориту і хлорату при електролізі розчинів NaCl в проточному електрохімічному реакторі-електролізері розраховували за співвідношенням:

$$BC(NaClO) = \frac{2 \cdot F \cdot w \cdot C(NaClO)}{n \cdot M (NaClO) \cdot I} 100\%, \qquad (2.3)$$

де C(NaClO) – концентрація натрій гіпохлориту в розчині, г/л; w – продуктивність електролізера, л/ч; n – число послідовно з'єднаних електрохімічних комірок; F=26,8 A·ч; M(NaClO) = 74,5 г/моль; I – сила струму електролізу, A;

$$BC(NaClO_3) = \frac{6 \cdot F \cdot w \cdot C(NaClO_3)}{n \cdot M (NaClO_3) \cdot I} 100\%, \qquad (2.4)$$

де C(NaClO₃) – концентрація натрій гіпохлориту в розчині, г/л; w – продуктивність електролізера, л/ч; n – число послідовно з'єднаних електрохімічних комірок; F=26,8 A·ч; M(NaClO₃) =106,5 г/моль; I – сила струму електролізу, A.

Коефіцієнти дифузії і гетерогенні константи швидкості (k) визначали методом обертового дискового електрода за рівнянням Коутецкого -Левіча:

$$\frac{1}{j_D} = \frac{1}{nkFCo} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}Co} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}}$$
(2.5)

де j_D – густина струму, A/m^2 ; n - число електронів, що беруть участь в лімітуючої стадії; w - кутова швидкість обертання електрода, рад/с; C_0 - концентрація, моль/м³; D - коефіцієнт дифузії, м²/с; v - кінематична в'язкість розчину, Па·с.

2.2.2. Фізико-хімічні методи дослідження

Визначення вмісту натрій гіпохлориту

У даній роботі для зручності аналізу результатів експерименту концентрація розчиненого молекулярного хлору, хлорнуватистої кислоти і гіпохлорит іона приведена в перерахунку на натрій гіпохлорит.

У стакан для титрування вносять послідовно 10 мл 1 М розчину оцтової кислоти, 2 мл досліджуваного розчину НГХ та 5 мл 10% розчину калій йодиду. Розчин перемішують, накривають годинниковим склом i витримують у затемненому місці протягом 5 хвилин. Виділений в результаті реакції йод швидко титрують потенціометрично (або з індикатором розчином натрій тіосульфату. Як індикаторний крохмалем) 0,002 н. використовують платиновий електрод, а як електрод порівняння – електрод. Реєструють стрибок потенціалу хлорсрібний 3a шкалою потенціометра, завершуючи титрування після встановлення практично постійного значення потенціалу. Будують криву титрування в координатах E(мB)-V(мл) та знаходять точку еквівалентності графічним способом за допомогою комп'ютерної програми. Допускається для визначення точки 0,5% еквівалентності індикатору розчину крохмалю. Вимірювання повторюють не менше від трьох разів. Вміст НГХ в мг/л, розраховують за формулою:

$$C(NaClO) = \frac{\left[V_1 \cdot K \cdot C(Na_2S_2O_3)\right] \cdot M(1/2NaClO) \cdot 10^3}{V_{AL}},$$
(2.6)

де V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, що витрачається на титрування натрій гіпохлориту, мл; M(1/2 NaClO) = 37,25 г/моль; $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрація натрій тіосульфату (частіше 0,002 н.); К – поправочний коефіцієнт концентрації натрій тіосульфату; V_{AL} – об'єм проби, використаної для аналізу (2 мл).

Визначення вмісту натрій хлориту

У стакан для титрування вносять послідовно 10 мл 2 М розчину кислоти сірчаної, 2 мл досліджуваного розчину та 5 мл 10% розчину калій йодиду. Розчин перемішують, накривають годинниковим склом і витримують у затемненому місці протягом 5 хвилин. Виділений в результаті реакції йод титрують 0,002 н. розчином натрій тіосульфату до досягнення постійного значення потенціалу, або за допомогою розчину крохмалю як індикатора. За кривою титрування знаходять точку еквівалентності. Вміст натрій хлориту, в мг/л, розраховують за формулою:

$$C(NaClO_2) = \frac{\left[(V_2 - V_1) \cdot K \cdot C(Na_2S_2O_3) \right] \cdot M(1/4NaClO_2) \cdot 10^3}{V_{AL}}, \qquad (2.7)$$

де V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, що витрачається на титрування натрій гіпохлориту, мл; V_2 – об'єм розчину натрій тіосульфату, що витрачається на титрування суми натрій гіпохлориту та натрій хлориту, мл; $M(1/4 NaClO_2) = 22,625$ г/моль; C(Na₂S₂O₃) – концентрація натрій тіосульфату, н.; К – поправочний коефіцієнт концентрації натрій тіосульфату; V_{AL} – об'єм проби, використаної для аналізу (2 мл).

Визначення вмісту натрій хлорату

Визначення вмісту хлорату проводили по розробленій методиці, яку описано в Додатку Г.

Визначення рН розчинів натрій гіпохлориту

Визначення *pH* розчинів НГХ здійснюється методом прямої потенціометрії зі скляним електродом за температури від 20°C до 25°C. Величину pH визначають як середнє арифметичне трьох паралельних визначень. Потенціометр і електродну пару попередньо калібрують за допомогою буферних розчинів, відповідно до інструкції з експлуатації pH-метра. Вимірювання *pH* проводили за допомогою іономерів ЭВ-74 та pX-150MU, відповідно до інструкції по експлуатації.

Розрахунок похибок вимірювань

Похибки вимірювань вираховували за допомогою статистичної обробки результатів спостережень відповідно до ГОСТ 16263-70 і ГОСТ 8.207-76. Оцінку істинного значення вимірюваної величини і довірчих меж похибки результатів прямих вимірів проводили відповідно до ГОСТ 11.002-74.

2.2.3. Фізичні методи досліджень

Поверхню одержуваних покриттів вивчали методом рентгенфотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі Quantera II, (Physical Electronics, USA) оснащеному AlKa джерелом монохроматичного рентгенівського випромінювання (1486, еВ, 15 кВ, 25 Вт). Вміст легуючої добавки в поверхні, розрахований з РФС спектрів, наведено в ат.% після відповідного тексті в В дужках символу елемента, наприклад, Ti/SnO₂-Pd(12)-Pt(8).

Рентгенівські дифрактограми покриттів були записані дифрактометром STOE "STADI-P" з джерелом рентгенівського випромінювання Cu Kα₁ та Ge (111) монохроматором. Попередня обробка даних і їх якісний фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм STOE WinXPOW (version 3.03). Кристалічні структури фаз уточнювалися за методом Ритвельда [95] із застосуванням функції профілю псевдо-Фойгта та ізотропного наближення для параметрів атомних зсувів. Мікроструктурні параметри визначали ізотропним аналізом розширення ліній [96] з використанням спрощених методів інтегральної ширини для (200) відображення гранецентрованих кубічних решіток Pt, Pd.

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^N20.

Розділ 3. Анодна поведінка платини і платинованого титану в розчинах NaCl

Кінетика i закономірності процесів основні анодних В низькоконцентрованих розчинах NaCl становлять значний інтерес для розробки процесів і пристроїв одержання високочистих і стабільних розчинів натрій гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення. Однак цим системам не приділялося достатньо уваги, а одержані раніше результати не є систематичними і в ряді випадків, досить суперечливі. Всі публікації на цю тему можна розділити на кілька груп. Перша – це роботи, в яких електроліз розбавлених розчинів NaCl розглядається з точки зору вивчення кінетики перетворення гіпохлориту в хлорат [92,99-104]. Друга – роботи, присвячені електрохімічної дезінфекції води при вмісті NaCl менш за 250 мг/л [93,105-107]. При цьому публікації, які б розглядали закономірності анодних процесів при електролізі ізотонічних (або близьких до них за концентрацією) 9 г/л (0,15М) розчинів NaCl, практично відсутні. Існує серія робіт Нефьодкіна і Коровіна [110,111] де розглядаються процеси окислення продуктів метаболізму на платиновому електроді в фізіологічному розчині і серія робіт Грінберга і Скундіна [57,108,109], в яких розглядаються деякі аспекти одержання розчинів NaClO з концентрацією до 1 г/л шляхом електролізу ізотонічного розчину NaCl. Дана серія робіт була присвячена удосконаленню систем синтезу розчинів НГХ періодичної дії ЭДО-4 (ДЭО-01-МЕДЭК), створення проточних електролізерів, зменшення концентрації хлоратів. Одним з недоліків установок ЭДО-4 є нестабільність одержуваних розчинів НГХ і висока концентрація хлоратів – в деяких випадках концентрації NaClO і NaClO₃ є порівнянними, на що вказують і самі автори [57-60]. При випробуванні установки ДЭО-01-МЕДЭК в нашій лабораторії були одержані також зіставні ВС гіпохлориту і хлорату (табл. 1.3). Як електроди в установках використовується платинований титан. Незважаючи на досить низькі габаритні густині струму (15 і 25 мА/см²) ВС(NaClO) дуже низький (18-30%) при дуже високому BC(NaClO₃), який становить 19-30%.

зробити висновок Аналізуючи вищесказане можна про те, ЩО платинований титан (платина), не дивлячись на масу позитивних якостей (висока корозійна стійкість, доступність, відносно низька вартість), не є підходящим електрокаталізатором процесів синтезу ΗΓХ для В низькоконцентрованих розчинах NaCl, принаймні в існуючих умовах використання. У той же час, платинований титан (платина) є найбільш дослідження об'єктом для природи електрокаталітичної придатним активності та селективності за відношенням до процесів утворення ClO-, ClO_3^{-} і O₂. Відомо [75,77,112-114], що на поверхні платини в залежності від потенціалу утворюється адсорбовані оксигенвмісні частинки різних форм та енергій, а також фазові оксиди. Таким чином, вивчивши закономірності синтезу гіпохлориту на платині і платинованому титані, можна виявити зв'язок між станом поверхні та її електрокаталітичною активністю та селективністю за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту, хлорату і виділення кисню.

На анодній хвилі ЦВА (рис. 1), що одержано на електроді Ті/Рt в 1 М $HClO_4$, спостерігається характерна для Pt хвиля струму (x1), обумовлена формуванням адсорбованих кисневих шарів і початком формування фазових поверхневих оксидів [112,113]. На катодному ході присутній пік відновлення оксигенвмісних поверхневих шарів на платині, що утворилися при анодної поляризації (п1). Положення, форма і площа п1 залежить від умов, в яких були сформовані фазові оксиди в анодної області (рис. 3.1). Крива 1 в 1 М $HClO_4$ на 1-му циклі одержана на попередньо окисленій поверхні платинованого титану, наступні криві (2-3) одержані після відновлення фазових оксидів окисненої поверхні зміщений в область менших потенціалів. Зсув піку вказує на утворення в процесі поляризації в області високих анодних потенціалів більш термодинамічно стійких поверхневих фазових оксидів платини [113].



Рис. 3.1. ЦВА на електроді Ті/Рt(2,5) в 1М HClO_{4.} Швидкість розгортання потенціалу 50 мВ/с. Перший цикл одержано на попередньо окисненій поверхні електрода (червона лінія)

При введенні натрію хлориду в фоновий розчин 1 М HClO₄, починаючи з концентрацій 2·10⁻⁴ М при потенціалах позитивніших 1,2 В з'являється хвиля струму (рис. 3.2). Залежність струму (j_p) від концентрації (рис. 3.2), та залежність $1/j_p-1/\omega^{1/2}$ на обертовому дисковому електроді (рис. 3.3), ε лінійною, що вказує на перебыгання розряду в області змішаної кінетики. Розрахований при цьому коефіцієнт дифузії іонів Cl⁻ до поверхні Pt-OДЕ за рівнянням Коутецького-Левіча (2.5) становить D=5,1·10⁻⁶ см²/с, а константа швидкості гетерогенної стадії становить $k = 1,02 \cdot 10^{-4}$ м/с. В присутності хлориду на катодній гілці з'являється пік струму (п2). Хід анодних і катодних напівхвиль вказує на оборотність процесів, що протікають [114-117]. Положення максимуму піку п2 практично не залежить від pH розчину. На Pt-ОДЕ катодний пік п2 спостерігається тільки у відсутності обертання електрода, при обертанні електрода з будь-якою частотою даний пік стає ледь помітним. Це вказує на те, що на металевій платині продукти, відновлення яких обумовлює даний пік (п2), слабо закріплені на поверхні, як відбувається, наприклад, при формуванні РbO₂ покриття на платині [118-121]. На стаціонарному вертикально розташованому електроді з ростом інтенсивності перемішування (частоти обертання мішалки) висота катодного

піку лише незначно зменшується, навіть при інтенсивному перемішуванні розчину катодний пік не зникає. Необхідно відзначити, що при низьких швидкостях розгортки потенціалу за відсутності перемішування в області потенціалів анодної хвилі поверхня електрода покривається шаром дрібних бульбашок газу. Якщо електрод розташувати в безпосередній близькості від поверхні електроліту, то відчувається характерний запах хлору. В роботах [122-123] вказується, що даний пік відповідає парі Cl⁻/Cl₂, а в [124] показано, що катодний пік пов'язаний з відновленням адсорбованих ClO-, які утворюються на поверхні завдяки гідролізу Cl₂. Однак, з огляду на розподіл форм хлору від pH (рис. 1.1, 1.2), в сильно кислих середовищах форма HClO, а тим більше ClO⁻ існувати не можуть. Таким чином, наявність катодного піку десорбції, незалежність його положення від рН, залежність його висоти від гідродинамічних умов проведення процесу, вказує на утворення на поверхні в кислому середовищі адсорбованого Cl₂, а в нейтральному і слаболужному, за умови, що рН приелектродного шару більше 2-4 це форми HClO i ClO⁻.



Рис. 3.2. ЦВА на электроді Ti/Pt(2.5) в 1 М HClO₄ + х мМ NaCl, де х,: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 1.0; 4 – 2.0; 5 – 5.0; 6 – 10.0. ν =50 мВ/с; частота обертання мішалки 660 об/хв



Рис. 3.3. ЦВА на Pt-ОДЕ в 1 М HClO₄ + 10 мМ NaCl при швидкостях обертання електрода, об/хв: 1 – 0; 2 – 350; 3 – 800; 4 – 1300; 5 – 1980; 6 – 2700; 7 – 3100. v=50 мВ/с

Гілман [114], вивчаючи формування фазових поверхневих оксидів на платиновій поверхні в 1 М НСЮ₄ показав, що в діапазоні потенціалів E <1,22 (н.х.с.) утворюються фазові оксиди зі стехіометричним співвідношенням Pt:O=1:1:

$$Pt + H_2O - e \rightarrow Pt - OH + H^+$$
(3.1)

$$Pt-OH - e \rightarrow PtO + H^{+}; \qquad (3.2)$$

діапазоні потенціалів E> 1,42 (н.х.с.) відбувається швидке подальше окислення PtO з утворенням фазових оксидів зі стехіометричним співвідношенням Pt:O=1:2:

$$PtO + H_2O - 2e \rightarrow PtO_2 + 2H^+.$$
(3.3)

На стаціонарному металевому платиновому електроді (2 см^2) ЦВА практично повністю повторюють хід кривих, одержаних на платинованому титані (рис. 1,2). Найголовнішою відмінністю ЦВА є те, що на Рt катодний пік відновлення фазових оксидів (п1) більш гострий і симетричний, а в

присутність в розчині NaCl навіть в мінімальних концентраціях (0,2 мМ) даний пік зникає. Це вказує на те, що на металевій платині фазові оксиди, відновлення яких в фоні відображає пік п1, при великій швидкості розгортки потенціалу не утворюються. Хлорид іон окислюється, входить до складу хлоридвмісних адсорбованих частинок і відновлюється разом з ними при потенціалах піку п2. Таким чином, на металевій платині при швидкому запису ЦВА в присутності Cl⁻ не встигає формуватися шар PtO у відповідності з уповільненою реакцією (3.2). На Pt-ОДЕ пік відновлення фазових оксидів п1 також не спостерігається.

Як видно на рис. 3.4, зміщення реверсу потенціалу в анодну область на 100 мВ призводить до появи експоненціального зростання струму внаслідок початку протікання реакції виділення кисню (РВК), однак, не призводить до зміни площі катодного піку п2. Це може вказувати, з одного боку, на досягнення граничного заповнення поверхні продуктами окислення Cl⁻ до PBK, а з іншого боку, на протікання PBK і окислення Cl⁻ на різних активних центрах поверхні. В противному випадку при виділенні кисню поверхнева концентрація закріпленого хлору повинна істотно зменшитися і, як наслідок, зменшитися площа катодного піку п2. Таке зменшення спостерігається, однак, воно не суттєвимі. Описана поведіна находиться у відповідності з висновками, які було зроблено при вивченні PBX на IrO₂ на обертовому дисковому електроді з кільцем, про те, що реакції віділення Cl₂ та O₂ відбуваються незалежно одна від одної [68]. Таким чином, можна зробіти приущення, що на відновленій поверхні платини в низькоконцентрованих розчинах NaCl PBX і PBK перебігають на різних участках поверхні Pt.



Рис. 3.4. ЦВА на Pt в 1 M HClO₄ + x мM NaCl, де х: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 10.0 (діапазон сканування -0.2...+1.4 В); 4 – 10.0 (діапазон сканування -0.2... +1.5 В). v=50 мB/c

Як відомо [113,125], поверхня платини може знаходитися в окисненому і 3.1). відновленому станах (рис. При анодній поляризації, яка супроводжується виділенням кисню, платина переходить в окиснений, а в процесі виділення водню – в відновлений стан. На першому циклі ЦВА, яка зареєстрована на окисненій поверхні анода Ті/Pt(2,0) в 0,15 M NaCl, практично відсутній струм в області анодних потенціалів (Рис. 3.5). Однак після відновлення поверхні (активації) на катодній гілці кривої на анодній гілці при потенціалі +1,1 В спостерігається різке зростання струму, викликане окисненням СГ. Далі, на катодному ході при потенціалі 1,14 В, спостерігається пік струму відновлення адсобованих продуктів окиснення Cl⁻ , швидше за все, це Cl_2 і продукти хлору в ступені окиснення +1: HClO, ClO⁻. Кількість електрики анодної гілки (прямий + зворотний хід 1,0 →1,3→1,2 В) становить 132 мКл/см², а площа катодного піку в області +1,2-0,5 В 48 мКл/см² (такій кількості електрики відповідає 2,48·10⁻⁷ становить

моль(Cl_2)/см²). Якщо припустити, що вихід за струмом окиснення Cl^- близький до 100% (нижче буде показано, що це відповідає дійсності), то 2/3 продуктів активного хлору, що утворилися, перейшли в розчин. Таким чином, має місце не просто заповнення поверхні продуктами окислення Cl^- , а протікає процес синтезу сполук активного хлору, які накопичуються в об'ємі електроліту.



Рис. 3.5. ЦВА на Ti/Pt(2,2) в 0,15 М NaCl в діапазоні потенціалів - 1,0...+1,3 В; 50 мВ/с

Якщо катодний реверс потенціалу проводити при +0,5 В, коли не досягаються потенціали відновлення фазових оксидів і виділення водню, то на ЦВА спостерігається швидка пасивація поверхні Рt. Уже до 3-4 циклу практично повністю зникає пік катодного відновлення хлорвмісних адсорбованих продуктів (рис. 3.6).



Рис. 3.6. ЦВА на Ti/Pt(2,2) в 0,15 М NaCl в діапазоні потенціалів +0,5...+1,3 В. 50 мВ/с

На рис. 3.7 наведені вольтамперні криві, одержані в гальваностатичних умовах на Ti/Pt(2,5) в 2 M NaCl. Криві 1 і 2 послідовно одержані на сильно окисненій поверхні після електролізу в 2 М NaCl при анодній густині струму 60 мА/см² протягом 40 хвилин. Далі електрод був поляризований катодним струмом -10 мА/см². Після катодної поляризації одержані криві 3 і 4. Як видно, поляризація електрода зменшилася на 420 мВ. В області малих поляризацій в тафелевих координатах спостерігається лінійна залежність з характерним тафелевим нахилом 33 мВ та густиною струму обміну i₀=0,1025 мА/см². Нахил 40 мВ є характерним для окислення Cl⁻ на більшості оксидних каталізаторів, 30 мВ – якщо повільною є хімічна стадія, яка слідує за перенесенням другого електрону, це може вказувати на сповільнену стадію десорбції хлору з поверхні анода [81,71]. Високий струм обміну вказує на високу зворотність процесу. Далі електрод був короткочасно (20 с) поляризований анодним струмом 30 мА/см², та слідом одержані криві 5 і 6, на яких проявилася хвиля в області 1,20...1,55 В. У даному діапазоні потенціалів на електроді спостерігається газовиділення у вигляді зростання дрібних бульбашок по всій поверхні електрода (з комірки характерний запах хлору). При потенціалах позитивніших за +1,55 В з'являються великі, що

окремо сидять на поверхні, бульбашки газу. Слід зазначити, що подібна хвиля спостерігається і на кривих 1 і 2, однак, струм її істотно менше. Якщо криві 5 і 6 в області експоненціального зростання струму скорегувати на струм хвилі, то вони співпадуть з кривими 1 і 2. Аналогічні поляризаційні криві для анода Ti/Pt(2,5) були одержані також в розчині 1,0 M NaCl. Таким чином, можна умовно виділити три стана поверхні платини: відновлену, окиснену і проміжну. На відновленій поверхні платини окиснення СІпротікає з мінімальною поляризацією (при 10 мА/см² Е=1,21 В) тафелевим нахилом 34 мВ, характерним для уповільненої стадії десорбції хлору [81,71], та великим струмом обміну 1,27 А/м². При цьому реалізуються потенціали, при яких на поверхні металевої платини не формуються фазові оксиди або утворюються оксиди з низькою енергією зв'язку оксиген-метал [112,113]. На окисненій поверхні зі сформованими фазовими оксидами, що спостерігається при потенціалах позитивніших за +1,55В, експоненціальне зростання струму обумовлено РВК (при 10 мА/см² Е=1,66 В). Тут можна спостерігати слабко виражену хвилю струму, яка передує інтенсивному виділенню кисню (рис. 3.7 криві 1,2,5,6).



Рис. 3.7. Гальваностатичні вольтамперні криві на Ti/Pt(2,5) в 2 M NaCl. Нумерація відповідає послідовності одержання кривих (пояснення у тексті)

Таким чином, можна припустити, що згідно Гілману [114], активній поверхні відповідає платина вільна від фазових оксидів, покрита шаром адсорбованих оксигенвмісних частинок або покрита шаром фазових оксидів
зі стехіометрією близькою до PtO, а пасивній відповідає платина покрита шаром PtO₂.

Для того, щоб краще зрозуміти природу хвилі струму в діапазоні потенціалів 1,20-1,55 В і експоненціального зростання струму на відновленій поверхні при 1,15-1,25 В (рис. 3.7) проведено ряд потенціодинамічних вимірювань. На рис. 3.8 продемонстрована поведінка Ті/Рt електрода в розчинах вільних від NaClO (такий стан системи характерний для початкових моментів електролізу). Спочатку електрод був відновлений катодним струмом -20 мА/см² впродовж 30 с. В 1 М NaCl було послідовно одержано дві відтворювані криві 1 і 2, які характеризуються ростом струму в діапазоні потенціалів 1,15...1,25 В з тафелевим нахилом 39 мВ. Далі електрод був короткочасно поляризований струмом +50 мА/см² до потенціалу +1,5 В. Після чого записана крива 3. Після анодної поляризації спостерігається незначне зміщення кривої в область позитивних потенціалів. Характер кривої не змінився. Далі електрод був знову поляризований струмом +50 мА/см² до потенціалу +1,85 В. На одержаній після цього кривій 4 з'явилася характерна хвиля струму з максимумом. Як показано вище, дана хвиля (вона завжди передує експоненціальному зростанню струму, якщо кисень виділяється з відносно високим перенапруженням) пов'язана з присутністю в розчині хлорид іонів навіть в мінімальних концентраціях (на рівні 2·10⁻⁴ M). На наступних кривих 5-7 струм максимуму зменшується, а наступні криві повторюють хід кривої 7. Таким чином, впродовж запису кривих 4-7 на швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с поверхня електрода досягає окисненого (пасивного) стану. Після 1,5 В починається рост струму з тафелевим нахилом 60 мВ, який поступово збільшується внаслідок початку інтенсивного виділення кисню, блокуванню поверхні тощо.

Аналогічна серія кривих одержана на іншому електроді з титановою підкладкою і меншим поверхневим вмістом платини 0,7 мг/см² (рис. 3.9). Поляризаційні криві в цьому випадку записували до досягнення густині струму 60 мА/см². Було послідовно записано 11 кривих зі швидкістю розгортки потенціалу 5 мВ/с. Починаючи з 4 кривої з'являється хвиля, яка зменшується на кожній наступній кривій внаслідок подальшого окислення поверхні. Для того, щоб повністю окислити поверхню, електрод після запису 11-й кривої поляризували струмом 60 мА/см² протягом 5 хв. Далі були одержані криві 12,13, які практично співпадають з кривими 8-11. Після цього електрод був поляризований струмом -20 мА/см² протягом 2 хв і записана крива 14 – поверхня знову перейшла в вихідний відновлений (активний) стан.



Рис. 3.8. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на Ті/Рt(2,5) у розчині 1 М NaCl. Пояснення нумерації кривих надано в тексті



Рис. 3.9. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на Ті/Рt(0,7) у розчині 1 М NaCl. Пояснення нумерації кривих надано в тексті

На повністю окисненій, пасивній поверхні стаціонарного електрода були одержані потенціодинамічні криві при різних інтенсивностях перемішування розчину. При цьому зміна струму хвилі практично не спостерігалося. Це вказує на те, що дана хвиля граничного струму має не концентраційну, а поверхневу природу, що відображає істотне зменшення частки поверхні, на якій можливий розряд CI^- з мінімальною поляризацією. На Pt-OДE, з ростом частоти обертання дискового електрода, спостерігається навіть деяке зменшення струму хвилі. Подібне зменшення струму хвилі спостерігалося і на окисненій поверхні Ti/Pt(2,5) при високій інтенсивності перемішування розчину.

У зв'язку з тим, що в процесі запису поляризаційних кривих на не Pt окисненій поверхні відбувається 11 поступова пасивація. не представляється можливим коректно (на відтворюваній поверхні) одержати залежність струму хвилі (наприклад, крива 4 або 5 на рис. 3.8) від швидкості обертання дискового електрода або інтенсивності перемішування електроліту. даної оцінити Однак природу струму хвилі можна опосередковано. На рис. 3.10 наведені кінетичні криві накопичення гіпохлориту і хлорату при електролізі низькоконцентрованого 0,15 М розчину NaCl в комірці з діафрагмою при примусовому підтриманні рН в анодному просторі на рівні 8,5. При електролізі в умовах природної конвекції в поверхневому шарі анода відбувається накопичення основних продуктів електролізу – хлору, гіпохлоритної кислоти і гіпохлориту [132]. Відбувається зсув pH в кислу область. Хлор або HClO, маючи високу поверхневу концентрацію, з високою швидкістю окислюються до ClO₂ і ClO₃. Така картина спостерігається на рис. 3.10 – при мінімальній інтенсивності перемішування електроліту відбувається різке збільшення швидкості накопичення NaClO і зменшення швидкості накопичення NaClO₃. Подальше дворазове збільшення інтенсивності перемішування лише незначно зменшує швидкість накопичення NaClO і збільшує швидкість накопичення NaClO₃. При таких низьких концентраціях NaClO (AX) в розчині синтез хлорату

протікає в області дифузійної кінетики. Подальше збільшення інтенсивності перемішування розчину призводить до збільшення граничного струму окиснення гіпохлориту. При цьому спостерігається збільшення швидкості накопичення хлорату і зменшення швидкості накопичення гіпохлориту (рис. 3.10). Таким чином, навіть в 0,15 М розчині NaCl процес синтезу гіпохлориту вже не лімітується швидкістю доставки іонів Cl⁻ до поверхні електрода, тобто хвиля струму, яка спостерігається на рис. 3.8 і 3.9, має поверхневу природу, пов'язану зі зменшенням частки активної поверхні в процесі анодної пасивації поверхні платини.



Рис. 3.10. Кінетичні криві накопичення NaClO і NaClO₃ при електролізі 0,15 M NaCl на аноді Ті/Рt в різноманітних гідродинамічних умовах. Частота обертання мішалки, об/хв: 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000

Таким чином, на відновленій поверхні Ті/Pt ми спостерігаємо експоненціальне зростання струму в області 1,15-1,25 В, яке обумовлене процесами окиснення Cl^- з характерним для виділення хлору тафелевим нахиломблизько 30-40 мВ [47,133-135]. Далі крива проходить область змішаної кінетики і потрапляє в область з граничним струмом. Одночасно з цим відбувається поступове окиснення поверхні. При цьому зменшення граничного струму вказує на те, що зменшується частка активної поверхні придатної для протікання реакції окиснення Cl^- . Якщо порівняти криві 4 і 13 (рис. 3.9), одержані на частково і повністю «пасивній» поверхні Ті/Pt(0,7), то струм хвилі при цьому зменшується в 10 разів, тобто на порядок зменшується частка активної поверхні – поверхня пасивується. При цьому

природа граничного струму самої хвилі є поверхневою. Одержання покриттів з високорозвиненою поверхнею, таким чином, дозволяє збільшити абсолютне число активних центрів на пасивній поверхні. Таким шляхом пішли автори [57,58], основна ідея в роботах полягає в поліпшенні характеристик анода для синтезу розчинів НГХ медичного призначення шляхом нанесення на поверхню Ті платинового покриття з високою питомою поверхнею. Як заявляють автори, оптимальна ступінь шорсткості становить 200, подальше збільшення цього показника не призводить до поліпшення характеристик анода. Однак, при роботі такого анода в області високих анодних поляризацій в хлоридних середовищах, можлива прискорена корозія і рекристалізація високодисперсного платинового покриття.

Відновлення навіть глибоко окисненої поверхні платинованого титану протікає досить швидко при поляризації електрода катодних струмом. Чим вище густина струму, тим швидше відбувається відновлення поверхні. При катодній густині струму -20 мА/см² відновлення поверхні відбувається протягом декількох секунд, при -10 мА/см² на відновлення потрібно 5-10 с (рис. 3.11). Якщо попередньо відновлену таким чином поверхню Ti/Pt електрода поляризувати анодним струмом, то хронопотенціограма матиме Sподібний характер з індукційним періодом, протягом якого потенціал в розчинах 0,1-2,0 M NaCl не перевищує 1,3-1,4 В. Після індукційного періоду спостерігається зростання потенціалу до значень вище 1,7-1,8 в, що відповідає переходу поверхні в пасивний стан (рис. 3.12, 3.13). При поляризації в 0,15 M NaCl анодним струмом 20 мА/см², індукційний період на попередньо відновленому електроді становить 100 с, а при 40 мA/см² – 15-20 с. В 1,0 М NaCl тривалість знаходження в відновленому стані істотно збільшується і становить при даних густинах струму, відповідно, - 3600 і 1500 с. Таким чином, зі збільшенням концентрації хлорид-іонів в розчині У істотно зменшується швидкість окиснення поверхні платини. низькоконцентрованих розчинах NaCl на тривалість індукційного періоду істотно впливають гідродинамічні умови проведення процесу. Так, в 0,15 М

NaCl при поляризації струмом 20 мА/см² збільшення частоти обертання мішалки з 660 до 2100 об/хв призводить до збільшення тривалості перебування поверхні електрода у відновленому стані з 100 до 300 с, що пов'язано зі збільшенням поверхневої концентрації Cl⁻ (рис. 3.14).



Рис. 3.11. Хронопотенціограми в 0,15 М NaCl на окисненій поверхні Ті/Pt(2,0) при катодних густинах струму, мА/см²: крива 1 – 5; крива 2 – 10; крива 3 – 15; крива 4 – 20



Рис. 3.12. Хронопотенціограми в 0,15 M NaCl на відновленому електроді Ti/Pt(2,0) при анодних густинах струму, мA/см²: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 80



Рис. 3.13. Хронопотенціограми в 1,0 М NaCl на відновленому електроді Ti/Pt(2,0) при анодних густинах струму, мA/см²: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 80



Рис. 3.14. Хронопотенціограми в 0,15 M NaCl на відновленому електроді Ti/Pt(2,0) при анодній густині струму 20 мA/см² при різних швидкостях перемішування розчину мішалкою, об/хв: 1 – 660; 2 –1400 ; 3 – 2100

Таким чином, в 0,15 M NaCl при швидкості обертання мішалки 1400 об/хв і поляризації струмом 20 мA/см² поверхня платинованого титану знаходяться в активному стані протягом 200 с, ще 100 с триває пасивація, яка супроводжується зростанням потенціалу з 1,35 до 1,75 В.

Процес пасивації поверхні платинованого титану і його стадії досить наглядно можна продемонструвати на вольтамперних кривих, одержаних в квазістаціонарному режимі в низькоконцентрованих розчинах NaCl. Необхідно відзначити, що для вивчення процесів, пов'язаних з ростом на поверхні оксидних шарів і блокування поверхні продуктами з низькою електропровідністю, електронний потенціостат був перенастроєний в бік незначного збільшення часу реакції напруги на зміну потенціалу електрода. Особливо добре таке перенастроювання проявило себе для спостереження за зміною стану поверхні в розчинах з низькою електропровідністю. На рис. 3.15 наведені серії вольтамперних кривих в 0,15 М NaCl на двох різних анодах з платинованого титану Ti/Pt(2,2) i Ti/Pt(2,5), осаджених в різний час з різних електролітів платинування на різні титанові підкладки. Поверхня електродів перед записом кривої 1 була відновлена катодним струмом -20 мА/см² протягом 60 с. Як видно, обидві серії кривих досить добре збігаються одна з одною. Розглянемо докладно ј-Е криві, одержані на електроді Ті/Рt(2,2) (рис. 3.15а). На початковій ділянці зростання струму крива має S-подібний характер. Спочатку тафелевий нахил становить 30 мВ (розрахований коефіціент переносу для n=2 складає $\alpha=0,96$), а при потенціалі 1,170 В починається різке зростання струму з аномальним тафелевим нахилом 17 мВ. На цій ділянці розраховані густини струму обміну становять j_o=0,9-0,7 А/м². При потенціалі 1,188 В починається злам кривої (даний злам добре видно на фрагменті кривої 1 в напівлогарифмічних координатах) тут починається повільна фаза пасивації поверхні, поляризаційна крива починає завалюватися в анодну область і струм наближається до граничного значення. При потенціалі 1.25 В починаються ангармонічні осциляції струму на початку фази швидкої пасивації поверхні. В процесі пасивації поверхні, спостерігається різкий спад струму аж до потенціалів початку виділення кисню. На хронопотенціограмах спостерігається швидкий рост потенціалу (рис. 3.12-3.14). Наступна услід записана крива 2 не має хвилі струму і реєструється без осциляцій аж до початку виділення кисню. Поверхня в

процесі реєстрації першої ј-Е кривої на низькій швидкості розгортки потенціалу практично повністю перейшла в пасивний стан. Наступні дві записані криві практично збігаються одна з одною і мають ще менший струм волни. Струми кривої 1 і кривої 4 при потенціалі 1,3 В відрізняються в 60 разів, що можна інтерпретувати, як зменшення активної поверхні в процесі пасивації в 60 разів. На другому аноді Ti/Pt(2,5) дане співвідношення дорівнює 50.



Рис. 3.15. Послідовно зареєстровані квазістаціонарні (5 мВ/с) вольтамперограми в 0,15 M NaCl на відновленій (кривая 1) поверхні Ti/Pt(2,2) і Ti/Pt(2,5). Частота обертання мішалки 1400 об/хв

Для того щоб зрозуміти які перетворення відновленої поверхні платинованого титану відбуваються в початкові моменти поляризації анодним струмом, була проведена ще одна серія експериментів. Електрод Ti/Pt(2,0) площею 2 см² відновлювали в 0,15 M NaCl при 20 мA/см² протягом 300 с. Далі його переносили в комірку з розчином 0,15 M NaCl, що додатково містить 0,005 M NaClO і pH = 9,0, і поляризували анодним струмом 20 мA/см² протягом заданого проміжку часу (t_A). Після чого електрод ретельно відмивали в бідистильованій воді і переносили в комірку з 1 M HClO₄, де записували вольтамперну криву в умовах лінійної розгортки потенціалу в катодний область зі швидкістю 10 мB/с. Після реєстрації j-Е кривої експеримент повністю повторювали з новим значенням t_A .

Одержана серія ј-Е кривих наведена на рис. 3.16. Як випливає з рис. 3.16, на відновленій поверхні спостерігається спочатку монотонне зростання струму, викликане електрохімічною адсорбцією гідрогену з подальшим (після 0,0 В) зростанням струму, що супроводжується виділенням водню. Після окиснення поверхні протягом перших 5 с стаціонарний потенціал зміщується на 30 мВ в анодну область, а на кривій з'являється пік струму з потенціалі 500 мВ. обумовлений відновленням максимумом при хемосорбованих оксигенвмісних частинок на поверхні платини. При окисленні електрода протягом 10 і 20 с спостерігається подальше зміщення стаціонарного потенціалу, яке вказує на продовження заповнення поверхні хемосорбованими оксигенвмісними частинками. При цьому спостерігається деяке збільшення площі піку при 500 мВ. Після окиснення протягом 40 с на кривій з'являється нова хвиля струму з максимумом при 1,15 В, площа якої істотно збільшується при зростанні часу анодної поляризації (криві 5-9). Прояв даної хвилі навіть після відмивання електрода в бідистильованій воді вказує на те, хлорвмісні частинки досить міцно закріплені на поверхні. Хвиля відновлення продуктів окиснення Cl⁻ практично зникає, якщо електрод після анодної поляризації відмити в ультразвуковій мийці (рис. 3.17). Це вказує на те, що ці частинки закріплені на поверхні, але їх адсорбція оборотна. Даними частинками можуть бути, швидше за все, молекули Cl₂ i HClO [112,122].

Після 100 і більше секунд анодної поляризації на пік відновлення хемосорбованих оксигенвмісних частинок при 0,4-0,5 В починає накладатися обумовлена відновленням більш міцнозв'язаного хвиля струму, хемосорбованого оксигену і фазових оксидів платини [62]. При цьому площа піку відновлення більш лабільних хемосорбованих оксигенвмісних частинок практично не змінюється, a поверхневе вміст міцнозв'язаного хемосорбованого оксигену і фазових оксидів платини зростає [77,113,129]. Припущення про початок формування фазових оксидів після 100 c поляризації узгоджується з хронопотенціометричними вимірами (рис. 3.12), які вказують на те, що за 200-300 с поляризації струмом 20 мА/см²

відбувається перехід відновленої поверхні електрода в окиснений стан. Подібне збільшення струмів відновлення хемосорбованого оксигену і фазових оксидів платини продемонстровано на ЦВА в 1 М НСЮ₄ при різних потенціалах реверсу потенціалу в анодній області (рис. 3.16).



Рис. 3.16. Вольтамперні криві (10 мВ/с) в 1 М HClO₄, одержані на відновленому електроді Ti/Pt(2,0) після анодної поляризації при 20 мА/см² в 0,15 M NaCl + 0,005 M NaClO (pH=9,5) протягом t_A , c : 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 40; 6 – 100; 7 – 200; 8 – 400; 9 -600



Рис. 3.17. Вольтамперні криві в 1 М НСІО₄, одержані на відновленому електроді Ті/Рt(2,0) після анодної поляризації при 40 мА/см² в 0,15 М NaCl + 0,005 М NaClO (pH=9,5) протягом 400 с. Електрод після окиснення відмитий в ультразвуковій мийці (крива 2)



Рис. 3.18. ЦВА в 1 М $HClO_4$ на електроді Ti/Pt(2,0). Реверс потенціала: +1.4 В (крива 1); +1.5 В (крива 2). Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с

Для підтвердження припущення про вплив стану поверхні платини на кінетику синтезу гіпохлориту, було проведено кілька серій накопичувальних електролізів з анодами з платинованого титану. Проведення електролізу на відновленої поверхні повинно супроводжуватися високим, а на окісненій – низьким інтегральним виходом за струмом гіпохлориту. При цьому на відновленій поверхні анода ВС хлорату повинен бути мінімальним, а на окисненій – досить високим.

Перша серія електролізів проведена з анодом Ti/Pt(2,5) в 1 M NaCl при досить низьких анодних густині струму 5, 10 і 20 мA/см². Так як в 1 M NaCl індукційний період відновлення поверхні при струмі 20 мA/см² складає більше 3000 с (рис. 3.13), електроліз проводили протягом 60 хв. Обсяг електроліту 300 см³. В одному випадку перед кожним електролізом анод попередньо відновлювали протягом 5 хв катодним струмом j_{K} =-10 мA/см², в іншому – попередньо окислювали струмом j_{A} =+70 мA/см². Для мінімізації втрат гіпохлориту за рахунок його відновлення на катоді, електроліз проводили при катодній густині струму 60 мA/см² [126,127]. При накопичувальному електролізі на відновленому аноді при всіх густинах струму спостерігається більш високий BC(NaClO) і нижчий BC(NaClO₃) в порівнянні з аналогічним електролізом на попередньо окисненій поверхні анода (табл. 3.1). Як випливає з одержаних даних, на попередньо відновленій поверхні Ті/Pt ВС гіпохлориту вище на 15%, а ВС хлорату менше в середньому в 2,5-3,0 рази в порівнянні з окисненим електродом. Тут необхідно зазначити, що одержані ВС є усередненими (інтегральними). Миттєві ВС змінюються внаслідок зміни складу розчину (концентрація, pH) і стану поверхні анода. Якщо попередньо окиснена поверхня в процесі електролізу (60 хв) істотно не змінюється, то попередньо відновлена поверхня електрода Ті/Pt з перших хвилин електролізу починає безперервно трансформуватися – окислюватися. Після 60 хв електролізу при 20 мА/см² на анодах були записані поляризаційні криві в 1,0 M NaCl (рис. 3.19). Характер кривих говорить про те, що спочатку відновлений анод в процесі електролізу окислився, але за 60 хв ще не досяг стану електрода з попередньо окисненою поверхнею.

Табл. 3.1. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі в 1,0 M NaCl (pH8,5) на аноді Ti/Pt(2,5) при різних густинах струму. Тривалість електролізу 60 хв

i _A , мА/см ²	Ті/Pt(2,5) в	ідновлений	Ti/Pt(2,5) окиснений		
	BC(NaClO) BC(NaClO ₃)		BC(NaClO)	BC(NaClO ₃)	
5	86	3	75	11	
10	84	5	73	13	
20	84	7	71	16	

Далі була проведена друга серія короткотривалих накопичувальних електролізів в 0,15 M NaCl на аноді Ti/Pt(2,0) при густині струму 20 мA/см². Тривалість електролізу 300 с не перевищує індукційний період відновленої поверхні при даній густині струму (рис. 3.14), тобто весь електроліз протікав на активній поверхні анода. Перед першим електролізом електрод був попередньо відновлений катодних струмом -20 мA/см² (5 хв), перед другим – окиснений при +40 мA/см² (10 хв). При цьому на відновленій поверхні інтегральний вихід за струмом NaClO склав **88%**, а на окисненій **39%**. При цьому на окисненій поверхні BC(NaClO₃) = 6%, а на відновленій хлорат не виявлено. До кінця електролізу (t = 300 c) в розчині накопичилося всього 45 мг/л NaClO. Таким чином, при електролізі низькоконцентрованого розчину NaCl на відновленому аноді Ti/Pt(2,0) був зафіксований BC(NaClO), який можна порівняти з тм, що був одержаний в 1 M NaCl.



Рис. 3.19. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на електроді на Ті/Рt(2,5) у розчині 1М NaCl після електролізу в 1М NaCl при 20 мА/см². Попередньо відновлена поверхня (крива 1), попередньо окиснена поверхня (крива 2)

Таким чином, при тривалому накопичувальному електролізі з анодом з платинованого титану в 1 М NaCl в широкому інтервалі густині струму (10-80 мA/см²) спостерігається досить високий вихід за струмом гіпохлориту (75-86%), а в 0,15 М NaCl розчині ВС(NaClO) не перевищує 40%. У розведених розчинах NaCl окиснення Cl⁻ протікає на гранично окисненій (пасивній) поверхні платини.

Беручи до уваги дослідження Андерсона [75,77], де він з колегами одержав значення потенціалів утворення на платині частинок OH_{ads} і O_{ads} , які, відповідно, складають 0,57В (н.в.е.) і 1,32В (н.в.е.), можна зробити декілька припущень: і. на відновленій поверхні платини до досягнення потенціалів розряду Cl^- (1,36 В н.в.е.) формується шар оксигенвмісних частинок OH_{ads} ; іі. початок окислення Cl^- співпадає з можливістю утворення частинок O_{ads} ; ііі. часточки O_{ads} далі беруть участь в трьох основних процесах – окисленні Cl^- , згідно з механізмами Burke і O'Neill (1.32) і Erenburg (1.34), виділення кисню

та формуванні фазових оксидів PtO_x (х≤2). Це вказує на високу ймовірність розряду Cl⁻ на поверхні зі сформованим шаром кисневмісних частинок.

В ході анодної поляризації попередньо відновлена поверхня електрода зазнає ряд перетворень. В області платинового низьких поляризацій на поверхні Pt хемособуються оксигенвмісні частинки OH_{ads}, які в залежності від рН приелектродного шару можуть перебувати в рівновазі з ОН_{2⁺ads} та О⁻ads (1.27с,d). При збільшені поляризації стає можливим утворення атомарного оксигену (1.27b) і формування фазових оксидних шарів [46,47,125,129]. У фонових розчинах формування фазових поверхневих оксидів відбувається швидко і супроводжується зміщенням потенціалу в анодну область (1,6 В і вище). Реакція виділення кисню при цьому перебігає на окисленій поверхні зі сформованим шаром фазового оксиду PtO_x (1<x≤2). Наявність хлорид-іонів в розчині істотно сповільнює цей процес, і, як показано вище, чим вище концентрація Cl⁻, тим довше поверхня залишається у відновленому стані. Хлорид-іон виступає деполяризатором, розряджаючись на поверхні, взаємодіє з поверхневими оксигенвмісними частинками, сповільнюючи, тим самим, окиснення поверхні. Ввище показано, що на відновленій поверхні металевої платині в присутності Cl- на ЦВА не зафіксован пік відновленя фазових оксидив (рис. 3.4).

Утворення гіпохлориту, гіпохлоритної кислоти або хлору на відновленій поверхні Рt може бути описано близькими один до одного механізмами Denton-Harrison (1.31), Burke-O'Neill (1.32), Krishtalik-Erenburg (1.33) та Erenburg (1.34). Незважаючи на те, що існує ряд інших механізмів виділення хлору без участі оксигенвмісних частинок (1.24, 1.25), ймовірність їх реалізації на платині, поверхня якої заповнена оксигенвмісними часточками починаючи з E>+0,5 B, викликає сумнів.

Таким чином, окислення хлорид-іонів на відновленій поверхні платини протікає за участю лабільних частинок типу OH_{ads} або O_{ads} і кращім чином може бути описане в рамках механізмів Denton-Harrison (1.31) і Krishtalik-Erenburg (1.33). Цим, очевидно, і пояснюються високі густині струму при потенціостатичному проведенні процесу на відновленій поверхні Ті/Рt, які спостерігалися на рис. 3.5-3.9 в діапазоні потенціалів 1,15-1,25 В, коли в реакції окиснення іонів Cl⁻ бере участь практично вся поверхня електрода заповнена OH_{ads} та O_{ads}. Продукти ClO⁻_(ads), HClO_(ads) або Cl_{2(ads)} легко десорбуються з поверхні. При цьому паралельними процесами є повільне формування фазових оксидів і виділення кисню.

По мірі окислення поверхні платини відбувається зменшення ступеня заповнення поверхні лабільними і одночасне зростання ступеня заповнення поверхні інертними оксигенвмісними частинками. Поверхня пасивується, величина граничного струму зменшується в десятки разів, внаслідок зменшення частки активної поверхні з лабільними оксигенвмісними частинками. Можна припустити, що на пасивній поверхні не відбувається розряд іонів CI[–] або хлорвмісні продукти, що утворюються при взаємодії з інертними оксигенвмісними частинками, міцно зв'язані з поверхнею – стає сповільненою стадія десорбції ClO[–]_(ads), HClO_(ads) або Cl_{2(ads)}. Коли потенціал зміщується в анодну область, починається інтенсивне виділення кисню. Стає можливим перебігання декількох, окрім PBK, процесів зі спільною стадією утворення міцнозвязаних активних частинок OH_{ads} та O_{ads} – подальшого окиснення HClO (ClO[–]) до ClO₂[–] та ClO₃[–]. У даній області реалізується синтез кисню, гіпохлориту і хлорату в низькоконцентрованих розчинах NaCl (0,1-0,3 M) з порівнянним виходами за струмом на рівні 20-40%.

Далі розглянемо причини суттєвого накопичення хлоратів в процесі електролізу розчинів NaCl на платиновому аноді. Як показано вище, при електролізі окисненій тривалому накопичувальному на поверхні інтегральний вихід за струмом хлорату в 2 рази вище, ніж на відновленій. При цьому в процесі короткого (300 c) електролізу в 0,15 M NaCl на відновленій поверхні Ті/Рt хлорату в розчині взагалі не було виявлено. Відомо [92,102-104,130], що при електролізі хлоридвмісних розчинів хлорат маршрутами: електрохімічному і утворюється за двома основними хімічному. На окисненій поверхні процеси протікають при більш позитивних

(на 400 мВ) потенціалах. Зсув потенціалу електрода в процесі електролізу в анодну область уможливлює протікання реакції (1.27b) і, відповідно, призводить до зростання поверхневої концентрації високоактивних частинок O_{ads} . Це веде до збільшеня швидкості подальшого окиснення HOCl_{ads}, та ClO⁻_{аq} в хлорит і хлорат:

$$HOCl + O_{ads} = ClO_2^{-}_{aq} + H^+$$
(3.4a)

$$ClO^{-} + O_{ads} = ClO_{2aq}^{-}$$
(3.4b)

$$ClO_2^- + O_{ads} = ClO_3^- aq$$
(3.4c)

Рівняння (3.4) описують електрохімічний механізм утворення хлорату. В об'ємі концентрація хлорату може рости також внаслідок протікання швидкої хімічної реакції [19, 20, 24, 25,130]:

$$\operatorname{ClO}_{\operatorname{aq}}^{-} + \operatorname{ClO}_{\operatorname{2}}^{-} \operatorname{aq} \to \operatorname{Cl}_{\operatorname{aq}}^{-} + \operatorname{ClO}_{\operatorname{3}}^{-} \operatorname{aq}.$$
(3.5)

Висновки.

Поверхня платини може знаходитися в окисненому-пасивному і відновленому-активному стані. Електроліз розчинів NaCl у всьому діапазоні концентрацій зазвичай протікає на окисненій поверхні. При цьому реалізується основні три паралельні процеси з порівняними виходами за струмом: окиснення СГ до гіпохлориту і хлорату та реакція виділення кисню. На відновленій поверхні вихід за струмом гіпохлориту досягає 90% і процес протікає при більш низьких (на 400-450 мВ) поляризаціях. У даних умовах хлорати практично не утворюються. Однак в ході анодної поляризації попередньо відновлена поверхня Ті/Рt зазнає ряд перетворень. В області низьких поляризацій на поверхні Pt починають формуватися шари лабільних, а потім інертних хемосорбованих оксигенвмісних частинок. При збільшенні поляризації стає можливим утворення атомарного кисню, відбувається формування фазових оксидних шарів. У фонових розчинах формування фазових поверхневих оксидів відбувається швидко, і реакція виділення кисню протікає на повністю окисненій поверхні. Наявність СГ в розчині істотно сповільнює цей процес. Хлорид-іон виступає в ролі деполяризатора, розряджаючись, взаємодіє з поверхневими окигенвмісними частинками, сповільнюючи, тим самим, окиснення поверхні. Таким чином, на відновленій поверхні платини можливо, як пряме окислення СГ, так і його окиснення лабільними оксигенвмісними частинками типу ОН_{ads}. На окисненій поверхні утворення гіпохлориту відбувається безпосередньо на поверхні шару фазових оксидів платини за участю більш міцнозв'язаних (інертних) хемосорбованих оксигенвмісних частинок і атомарного оксигену. Стає сповільненою десорбція продуктів первинного окиснення СГ, а зростання ступеня заповнення поверхні активними оксигенвмісними частинками типу O_{ads} призводить до істотного збільшення швидкості утворення хлорату.

На пасивній поверхні, до початку активного виділення кисню, окиснення СГ навіть в 1 M NaCl протікає на граничному струмі, величина якого визначається часткою активних центрів поверхні, тобто має поверхневу природу. Зіставлення величин граничних струмів на активній і пасивній поверхні Ті/Pt дозволяє зробити висновок про те, що частка активних центрів останньої не перевищує 5-10% від початкової. Однак поверхня платини легко активується при короткочасній катодній поляризації в області виділення водню.

Короткотривалий електроліз на відновленій-активній поверхні платини, навіть в низькоконцентрованому 0,15 M розчині NaCl, реалізується з аномальним для платини і платинованого титану інтегральним виходом за струмом NaClO близьким до 90%. На окисленій-пасивній поверхні, при тих же умовах проведення процесу, BC(NaClO) не перевищує 40%.

Розділ 4. Електросинтез натрію гіпохлориту на платинованому титані

4.1. Кінетичні закономірності синтезу натрію гіпохлориту на анодах з платинованого титану.

Осадження платини проводили на попередньо протравлені в 6 М HCl пластинки з листового титану марки BT1-0 необхідного розміру товщиною 0,5 та 1,0 мм і пористого титану із нітритного електроліту платинування.

Відмінності електрохімічної активності Ті/Рt-електродів, ЩО відрізняються вмістом платини повинні бути обумовлені, як відмінностями в морфології поверхні, так і її хімічному складі. На жаль, як і в більшості випадків при розгляді електрокаталітичних процесів, ці дві групи факторів практично неможливо розділити, оскільки зміна умов одержання матеріалу надає комплексний вплив на його склад і фізико-хімічні властивості. У зв'язку з цим, нами була досліджена морфологія поверхні різних електродів платинованого титану (рис. 4.1).





Рис. 4.1. Мікрофотографії СЕМ для Ті/Рt з вмістом Рt 0,7 (a, б) та 2,5 $M\Gamma/cM^2$ (B, Γ)

Г

Покриття з вмістом платини 0,7 мг/см² не є суцільними і являють собою острівці платини на титані (рис. 4.1 а,б). За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) поверхню таких електродів на 1/3 складається з титану і на 2/3 з платини. Такі матеріали характеризуються розвиненою поверхнею, що і зумовлює високі швидкості РВК. Матеріали з вмістом Рt близько 2,5 мг/см² представляють собою практично повністю покритий платиною титан (рис. 1 в,г).

Визначення хімічного складу поверхні платинованого титану було проведено на електроді з вмістом платини – 2,5 мг/см², який не був підданий термічній обробці. Такий підхід дає можливість оцінити початковий стан платини і титану на поверхні анода, що в свою чергу дозволяє краще представляти маршрути подальшої хімічної трансформації поверхні при термообробленні на повітрі, а також в процесі анодної поляризації. Дослідження проводили методом рентген-фотоелектронної спектроскопії (XPS), як найбільш інформативного в даному випадку. Тривалість іонного травлення в аргоні характеризує зміни складу покриття по його товщині від поверхні до підкладки. На поверхні електрода були виявлені 3 основних елементи: платина, титан, оксиген. Згідно з одержаними даними, титан на поверхні знаходяться як у вигляді металу, так в окисненій формі в з'єднаннях Ti (IV), в той час як платина iснує, в основному, в металевому вигляді. Для оксигену слід виділити, щонайменше, дві форми, при енергіях зв'язків 528-529 eB (пов'язаний в оксид) і 530-532 eB (гідроксильна форма і адсорбована вода) [137]. Перша форма, швидше за все, відноситься до оксигену, який пов'язаний з титаном в оксид, що утворився під дією кисню повітря. Гідроксидна форма кисню і адсорбована вода спостерігаються на поверхні більшості металів і оксидів, які тривалий час перебувають на повітрі. При травленні вглиб покриття гідроксильна форма оксигену зникає. Згідно енергії зв'язку піку O1s можна зробити висновок про існування оксидів титану по всій товщині покриття [138-140]. При великій тривалості іонного травлення можна ідентифікувати добре помітні піки титану (Ті 2р3/2). Слід виділити дві

області енергій зв'язку: 452 - 455 еВ і 458 - 460 еВ. Перший пік відповідає металевому титану, в тому числі і з'єднанню Ті_хPt_у при 454,4 еВ. Другий пік відповідає з'єднанням Ті(IV), як правило, у вигляді ТіO₂. в Табл. 4.1 наведені результати іонного травлення у вигляді співвідношення між титаном і платиною по товщині покриття. Як випливає з наведених даних, покриття не є рівномірним, а вміст платини істотно знижується від поверхні до підкладки (з 91 до 68 ат.%). Не виключено, що в процесі гальванічного осадження платини на титанову поверхню утвориться невелика кількість інтерметаліда Ті_хPt_y з невеликим вмістом платини.

Таблиця 4.1. Залежність вмісту титану і платини на поверхні електрода від часу іонного травлення

Тривалість травлення, хв	Pt, at.%	Ti, at.%
0	91,0	9,0
10	91,3	8,7
20	88,8	11,2
30	75,4	24,6
40	66,3	33,7

Для з'ясування відмінностей в природі і кількості оксидів платини, що утворюються в області потенціалів РВК на Pt і Ті/Pt-електродах, був використаний метод інверсійної вольтамперометрії (IBA) з лінійною розгорткою потенціалу. ЦВА, одержані на платинованих титанових електродах Ti/Pt(0,7), з вмістом платини (0,7 мг/см², що становить приблизно 0,4 мкм) за зовнішнім виглядом нагадують криву, одержану для платини і характеризуються наявністю тих же характерних ділянок (рис. 4.2). Однак на ЦВА, одержаній на Ti/Pt стає більш вираженою область адсорбції/десорбції гідрогену. Слід зазначити, що більш високі струми, які реалізуються на платинованому титані в порівнянні з платиною, обумовлені більш розвиненою поверхнею Ti/Pt-електрода. Якщо зіставити струми формування та відновлення фазових оксидів платини, то у електрода Ti/Pt(0,7) питома поверхня в 2,5-3,0 рази вище, ніж у металевої платини.

На рис. 4.3 наведені ЦВА в 1 М НСЮ₄ для електродів з не пористого (кр. 1,2) і пористого (кр. 3,4) платинованого титану. Аналіз ЦВА показує, що

при однаковому питомому вмісті платини (кр. 1 і 3 – 1,0 мг/см²; кр. 2 і 4 – 3,0 мг/см²), осадження на пористу підкладку призводить, в середньому, до 5-10 кратного зростання питомої (електрохімічно активної) поверхні електрода.



Рис. 4.2. ЦВА (50 мВ/с) у розчині 1М НСІО₄ на Рt (кр. 1) і Ті/Рt(0,7) (кр. 2)



Рис. 4.3. Рис. ЦВА (50 мВ/с) у розчині 1М HClO₄ на 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)

На рис. 4.4 наведені стаціонарні вольтамперограми, одержані в гальваностатичному режимі в різних електролітах на окисненій (пасивній) поверхні після анодної поляризації електродів в розчинах NaCl струмами 20-60 мА/см² протягом 5 годин. На електродах з не пористого титану збільшення поверхневого вмісту платини з 0,7 до 2,5 мг/см² не суттєво зменшує величину поляризації електрода, поляризаційні криві практично збігаються. Заміна підкладки на пористу істотно знижує поляризацію електрода, особливо в розчинах NaCl. Так в 1 М HClO₄ при 2,0 мг/см² при однаковій питомій закладці платини 2,5 мг/см² поляризація на пористому електроді п-Ti/Pt(2,5) на 140 мВ менше в порівнянні з електродом Ti/Pt(2,5). При цьому в розчинах, що містять хлорид, (0,5-2,0 М NaCl) відмінність у величинах поляризацій вже є більш істотною і становить 400-500 мВ. Ефект, який спостерігається, однозначно не пов'язаний з фактором зміни питомої поверхні – це прояв електрокаталізу [95,141,142]. Однак в разі пористої підкладки питомий поверхневий вміст платини, віднесений до одиниці видимої поверхні, істотно впливає на хід поляризаційних залежностей. Середній вміст платини 0,7 мг/см² є недостатнім для створення рівномірного електрокаталітичного покриття на пористій основі.



Рис. 4.4. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в 1,0M $HClO_4$, 0,5 M $NaClO_4 + 0,5$ M NaCl, 1,0 M NaCl та 2,0 M 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 поляризаційні залежності на досліджуваних електродах, можна припустити, що синтез НГХ на платинованому титані з пористою підкладкою і поверхневим вмістом платини 2,5 мг/см² повинен реалізовуватися з високим ВС гіпохлориту і низьким ВС хлорату.

Каталітичну активність анодів порівнювали в умовах, близьких до реального процесу синтезу розчинів ΗΓΧ, шляхом проведення накопичувального електролізу при різних габаритних анодних густинах струму. Однак при цьому можливе проведення електролізу в двох режимах: при фіксованому часу електролізу і при фіксованій кількості електрики, що протікає через електролізер. Розглянемо обидва варіанти реалізації експерименту. На рис. 4.5 наведено залежності ВС(NaClO) від густини струму на двох анодах з платинованого титану, які одержані двома способами. В обох випадках анодна густина струму змінювалася шляхом зміни струму електролізу. Катодну густину струму підтримували постійною шляхом зміни площі катода. В першій серії електроліз проводили протягом фіксованого часу впродовж 40 хв, в другому – через електролізер пропускали 0,16 А.ч електрики. Як випливає із порівняльного експерименту (рис. 4.5), криві збігаються при густинах струму вищих за 40 мА/см². При густині струму 20 мА/см² ВС при фіксованому часу електролізу суттєво нижче, ніж для випадку постійного кількості електрики. На рис. 4.6 наведені кінетичні залежності концентрації гіпохлориту і рН протягом 60 хв електролізу при анодній густині струму 20 мА/см², в умовах відповідних експерименту, результати якого наведені на рис. 4.5. Як випливає з аналізу рисунка, накопичення гіпохлориту при низькій густині струму на платинованому титані відбувається з індукційним періодом 10-20 хв. Далі залежність концентрації НГХ стає лінійної. Кінетична крива накопичення хлорату також є практично лінійною. Як випливає із залежності pH-t, при густині струму 20 мА/см² рН виходить на квазістаціонарне значення за 20 хв. Таким чином, для порівняння каталітичної активності анодів, був обраний варіант проведення електролізу при фіксованій кількості електрики.



Рис. 4.5. Залежності інтегрального ВС(NaClO) від анодної густині струму при накопичувальному електролізі 0,15 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5) та п-Ti/Pt(2,5) в двох режимах проведення електролізу: при постійному часі 40 хв (кр. 1 і 2); при фіксованій кількості електрики 0,16 А·ч (кр. 3 і 4)



Рис. 4.6. Кінетичні криві накопичення NaClO, NaClO₃ та зміни pH у ході накопичувального електролізу на Ti/Pt(2,2) при анодній густині струму 20 мA/см²

Проведена серія накопичувальних електролізів на анодах Ti/Pt(0,7), Ti/Pt(2,5), п-Ti/Pt(0,7) і п-Ti/Pt(2,5) в комірці без поділу міжелектродного простору при анодних густинах струму 20, 40, 60 і 80 мA/см², постійній кількості електрики через електролізер Q=0,16 A·ч і катодній густині струму

90 мА/см² для мінімізації втрат гіпохлориту за рахунок відновлення його на катоді [126]. Електроліз проводили в умовах неінтенсивного перемішування компактною мішалкою. Результати експерименту наведені в табл. 4.2 - 4.5.

Табл. 4.2. Параметри накопичувального електролізу з Ti/Pt анодами в 9 г/л NaCl (300 мл). Тривалість електролізу 120 хв; I = 80 мA; $j_A = 20 \text{ мA/cm}^2$

[NaCIO], MГ/Л	BC(CIO),%	[NaClO ₃], мг/л	$BC(ClO_3^{-}),\%$
241,2	32,54	94,5	26,7
273,0	36,83	78,4	22,2
194,5	26,23	69,5	19,7
176,5	23,81	51,9	14,7
	241,2 273,0 194,5 176,5	114de101, M1/JIDec(e101), /0241,232,54273,036,83194,526,23176,523,81	[1vac10], M1/J1DC(C10'), %[1vac10_3], M1/J1241,232,5494,5273,036,8378,4194,526,2369,5176,523,8151,9

Табл. 4.3. Параметри накопичувального електролізу з Ti/Pt анодами в 9 г/л NaCl (300 мл). Тривалість електролізу 60 хв; I = 160 мA; $j_A = 40 \text{ мA/cm}^2$.

Анод	[NaClO], мг/л	BC(ClO ⁻),%	[NaClO ₃], мг/л	BC(ClO ₃ ⁻),%
Ti/Pt(0,7)	250,6	33,8	92,7	26,2
Ti/Pt(2,5)	273,8	36,9	88,8	25,1
п-Ti/Pt(0,7)	220,7	29,8	68,6	19,4
п-Ti/Pt(2,5)	194,5	26,2	51,7	14,6

Табл. 4.4. Параметри накопичувального електролізу з Ti/Pt анодами в 9 г/л NaCl (300 мл). Тривалість електролізу 40 хв; I = 240 мA; $j_A = 60$ мA/см².

Анод	[NaClO], мг/л	BT(ClO ⁻),%	[NaClO ₃], мг/л	$BT(ClO_3^{-}),\%$
Ti/Pt(0,7)	259	34,9	87,7	27,7
Ti/Pt(2,5)	281	37,9	86,6	24,5
п-Ti/Pt(0,7)	237	32,0	73,8	20,9
п-Ti/Pt(2,5)	233	31,4	58,2	16,5

Табл. 4.5. Параметри накопичувального електролізу з Ti/Pt анодами в 9 г/л NaCl (300 мл). Тривалість електролізу 30 хв; I =320 мA; $j_A = 80$ мA/см²;

Анод	[NaClO], мг/л	BT(ClO ⁻),%	[NaClO ₃], мг/л	$BT(ClO_3^{-}),\%$
Ti/Pt(0,7)	276,8	37,1	98,0	29,4
Ti/Pt(2,5)	292,5	39,2	98,0	27,6
п-Ti/Pt(0,7)	243,1	32,6	90,9	25,6
п-Ti/Pt(2,5)	216,9	29,1	71,3	20,1

Для полегшення інтерпретації результатів експерименту, залежності ВС від анодної густини струму представлені графічно на рис. 4.7.



Рис. 4.7. Залежності інтегрального BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 M NaCl на анодах Ti/Pt(0,7) (кр. 1); Ti/Pt(2,5) (кр. 2); π -Ti/Pt(0,7) (кр. 3); π -Ti/Pt(2,5) (кр. 4)

зробленому Однак всупереч вище прогнозу, результати даного електролізі експерименту показали, ЩО при накопичувальному низькоконцентрованого 0,15 M розчину NaCl, максимальний вихід за струмом гіпохлориту спостерігається на непористому аноді Ті/Pt(2,5), а мінімальний – на пористому електроді з максимальним поверхневим вмістом платини п-Ti/Pt(2,5). При цьому на всіх електродах простежується тенденція зростання BC(NaClO) з ростом анодної густини струму.

Виходи за струмом хлорату для всіх анодів практично не залежать від анодної густини струму до 60 мА/см². Мінімальний BC(NaClO₃) спостерігається на пористому електроді п-Ti/Pt(2,5), а максимальний BC на електроді з непористого титану з мінімальною закладкою платини Ti/Pt(0,7). При густині струму вище 60 мА/см² спостерігається помітне зростання BC(NaClO₃) для пористих електродів.

Така поведінка анодів із пористого платинованого титану обумовлена відомим ефектом блокування пор і частини поверхні бульбашками кисню [146-153]. Блокування пори газом, висока адгезія зростаючих бульбашок до пористої поверхні і пов'язані з цим транспортні труднощі до вільної поверхні нівелює нібито переваги пористих анодів для використання в розглянутих системах. РВК перебігає на всій розвиненій поверхні електрода, що обумовлює більш низки поляризації порівняно з непористим Ті/Рt. Окислення СГ відбувається тільки на доступній зовнішній поверхні пористого анода. Все це обумовлює одночасно низькі виходи за струмом гіпохлориту і хлорату.

Якщо припустити, що крім утворення гіпохлориту, хлорату і виділення кисню інших анодних процесів не протікає, то залежність виходу за струмом кисню можна розрахувати як $BT(O_2)=100\%-[BT(NaClO)+BT(NaClO_3)]$. При цьому вихід за струмом кисню максимальний для анода п-Ti/Pt(2,5) і мінімальний для електрода Ti/Pt(2,5) (рис. 4.8).



Рис. 4.8. Залежності інтегрального $BC(O_2)$ від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 M 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)

Наступна серія накопичувальних електролізів була проведена в 0,5 M NaCl на електродах Ti/P(2,5) і п-Ti/Pt(2,5). Всі умови проведення експерименту відповідають попередньому циклу.

При електролізі 0,5 M NaCl характер залежностей BC гіпохлориту і хлорату від густини струму для електрода Ti/Pt(2,5) практично не відрізняється від електролізу 0,15 M розчину NaCl. На аноді п-Ti/Pt(2,5) зростання BC стало монотонним без екстремумів. При цьому, BC(NaClO) виріс практично в два рази: при i=40 мA/см² для Ti/Pt(2,5) з 38 до 72%, а для п-Ti/Pt(2,5) з 31 до 67%. Виходи за струмом хлорату істотно знизилися при

i=40 мА/см² для Ti/Pt(2,5) з 27 до 14%, а для п-Ti/Pt(2,5) з 17 до 11,5% (табл. 4.6, рис. 4.9).

Табл. 4.6. Вплив параметрів накопичувального електролізу 0,5 M розчину NaCl (300 см³) на склад одержуваних розчинів і виходи за струмом гіпохлориту і хлорату

Анол	j,	I,	t,	[NaClO],	BC(ClO ⁻),	[NaClO ₃],	$BC(ClO_3^{-}),$
Анод	MA/cM^2	мА	XB	мг/л	%	мг/л	%
Ti/Pt(2,5)	20	80	120	519	70,0	38,9	11,0
п-Ti/Pt(2,5)	20	80	120	489	66,0	30,0	8,5
Ti/Pt(2,5)	40	160	60	525	70,9	44,9	12,7
п-Ti/Pt(2,5)	40	160	60	491	66,2	34,6	9,8
Ti/Pt(2,5)	60	240	40	529	71,4	50,2	14,2
п-Ti/Pt(2,5)	60	240	40	495	66,7	40,6	11,5
Ti/Pt(2,5)	80	320	30	533	71,9	54,7	15,4
π -Ti/Pt(2,5)	80	320	30	496	67,0	47,6	13,4



Рис. 4.9. Залежності інтегральних BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,5 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5) і п-Ti/Pt(2,5)

При електролізі 1,0 M NaCl для непористого анода Ti/Pt(2,5) зростання густини струму з 20 до 80 мA/см² не призводить до істотної зміни BC гіпохлориту і становить 80-81%. При електролізі на пористому електроді п-Ti/Pt(2,5) спостерігається досить істотне зменшення BC(NaClO) з ростом густини струму. При цьому для і = 20 мA/см² BC(NaClO) на пористому

електроді п-Ті/Pt(2,5) становить 86%, а при 80 мА/см² ВС(NaClO)=78%. На електроді п-Ті/Pt(2,5) ВС хлорату в області густин струму 20-80 мА/см² знаходиться в районі 7-8%. На електроді Ті/Pt(2,5) ВС(NaClO₃) зростає з 8 до 10% (табл. 4.7, рис. 4.10).

Табл. 4.7. Вплив параметрів накопичувального електролізу 1,0 M розчина NaCl (300 см³) на склади одержуваних розчинів і виходи за струмом гіпохлориту і хлорат

Auor	j,	I,	t,	[NaClO],	BC(ClO ⁻),	[NaClO ₃],	$BC(ClO_3^{-}),$
Анод	MA/cM^2	мА	ХВ	мг/л	%	мг/л	%
Ti/Pt(2,5)	20	80	120	593	80,0	30,7	8,7
п-Ti/Pt(2,5)	20	80	120	637	85,9	27,2	7,7
Ti/Pt(2,5)	40	160	60	596	80,4	31,4	8,9
п-Ti/Pt(2,5)	40	160	60	620	83,6	26,5	7,5
Ti/Pt(2,5)	60	240	40	600	81,0	32,5	9,2
п-Ti/Pt(2,5)	60	240	40	605	81,6	25,8	7,3
Ti/Pt(2,5)	80	320	30	603	80,8	33,1	9,3
п-Ti/Pt(2,5)	80	320	30	581	77,9	24,5	6,9



Рис. 4.10. Залежності інтегрального BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 1,0 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5) і п-Ti/Pt(2,5)

Високий BC(NaClO), який спостерігається при низьких густинах струму для пористого анода пояснюється загальним високим сумарним BC(NaClO) + BC(NaClO₃), який становить при 20 мА/см² більш 90% та обумовлює низьку швидкість виділення кисню. Ефект блокування поверхні киснем, що виділяється, є мінімальним. З ростом густини струму відбувається збільшення швидкості виділення кисню, зменшується доступна для розряду Cl⁻ поверхня анода.

Подальше збільшення концентрації NaCl до 2,0 M вже не призводить до істотного зростання BC гіпохлориту. На непористому аноді Ti/Pt(2,5) з ростом анодної густини струму BC(NaClO) залишається майже незмінним на рівні 82-83%, а на пористому п-Ti/Pt(2,5) BC зменшується з 89 до 79%. Слід зазначити, що 2,0 M розчин NaCl має більш високу в'язкість (для 1,0 M 1,084 мПа·с, для 2,0 M 1,192 мПа·с), що також уповільнює массоперенос в порах на електроді п-Ti/Pt(2,5) (табл. 4.8, рис. 4.11).

На пористому аноді п-Ті/Pt(2,5) в 2,0 М NaCl зафіксовано найнижчі BC хлорату на рівні 5-6%. Це пов'язано з високою концентрацією деполяризатора Cl⁻, яка обумовлює протікання електролізу в умовах низької поляризації. Однак певна кількість хлорату здатна генеруватися усередині пор, де спостерігається уповільнена дифузія і висока концентрація NaClO.

Табл. 4.8. Вплив параметрів накопичувального електролізу 2,0 M розчину NaCl (300 см³) на склади одержуваних розчинів і виходи за струмом гіпохлориту і хлорату

Auon	j,	I,	t,	[NaClO],	BC(ClO ⁻),	[NaClO ₃],	$BC(ClO_3^{-}),$
Анод	MA/cm^2	мА	XB	мг/л	%	мг/л	%
Ti/Pt(2,5)	20	80	120	608	82,0	28,6	8,1
п-Ti/Pt(2,5)	20	80	120	660	89,0	21,2	6,0
Ti/Pt(2,5)	40	160	60	613	82,7	29,7	8,4
п-Ti/Pt(2,5)	40	160	60	638	86,1	20,8	5,9
Ti/Pt(2,5)	60	240	40	615	83,0	29,7	8,4
п-Ti/Pt(2,5)	60	240	40	612	82,6	19,1	5,4
Ti/Pt(2,5)	80	320	30	616	82,6	30,6	8,6
п-Ti/Pt(2,5)	80	320	30	586	78,6	18,5	5,2



Рис. 4.11. Залежності інтегрального BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 2,0 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5) і п-Ti/Pt(2,5)

На рис. 4.12 наведено зведені залежності ВС гіпохлориту і хлорату на електродах Ti/Pt(2,5) і п-Ti/Pt(2,5) при електролізі розчинів 0,15, 0,5, 1,0 і 2,0 М при габаритних густинах струму 20, 40, 60 і 80 мА/см². Тут добре простежуються відмінності пористого і непористого платинованого титану як матеріалу анода при синтезі розчинів НГХ. На пористому платинованому титані при всіх густинах струму і концентраціях NaCl реалізується більш низький BC хлорату. У концентрованих розчинах NaCl на пористому платинованому титані можна проводити електроліз з виходом за струмом 7% гіпохлориту 80-90%. хлоратів менше при BC на рівні У низькоконцентрованих розчинах NaCl пористий анод поступається непористому за ВС гіпохлориту, внаслідок блокування пористої поверхні газоподібним киснем.



Рис. 4.12. Залежності інтегрального BT(NaClO) і $BT(NaClO_3)$ від анодної густини при накопичувальному електролізі в розчинах 0,15; 0,5; 1,0 і 2,0 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5) і п-Ti/Pt(2,5)

Висновки.

Аналіз ЦВА, одержаних в 1 М НСЮ4, показує, що нанесення платини на пористу титанову підкладку призводить до 5-10 кратного зростання електрохімічних активної поверхні електрода. При цьому вольтамперометричні вимірювання показали, що на пористих анодах з платинованого титану в 1 М НСЮ4 поляризація на 140 мВ, а в 1,0-2,0 М NaCl на 400-500 мВ менше в порівнянні з непористими зразками Ті/Рt і металевою платиною. Така поведінка давала підстави очікувати істотного збільшення ВС гіпохлориту і зниження ВС хлорату при використанні пористих анодів в процесі електролізу розчинів NaCl. Однак результати накопичувального електролізу показали, що в низькоконцентрованих розчинах NaCl (0,15-0,5 M) виходи за струмом гіпохлориту на пористих анодах нижчі, ніж на непористих. Це викликано одночасно декількома причинами — низькою електропровідністю розчинів і досить високим BC кисню, що призводить до блокування пор і частини поверхні киснем. При цьому, все ж низька поляризація електрода не створює умови для накопичення хлоратів з високою швидкістю. Єдині умови, де пористий платинований титан показав більшу ефективність у порівнянні з непористим анодом — це електроліз концентрованих розчинів (1,0-2,0 M) при габаритних густинах струму 20-60 мA/см² з BC гіпохлориту близьким до 85-90% і BC хлорату менше 7%.

4.2. Кінетичні закономірності синтезу НГХ на анодах з термообробленого платинованого титану.

Електроди на основі Ti/Pt можна одержувати, як гальванічним осадженням металу, так і піролітичним способом. При цьому піроліз можна відновному, інертному і окиснювальному середовищі. проводити В Необхідно відзначити, що піролітичне нанесення електрокаталізаторів є досить трудомістким процесом, якому притаманні ще й додаткові недоліки. можна віднести істотний розбіг каталітичних властивостей До них одержаних покриттів внаслідок високої чутливості покриття до стану підкладки, складу покривного розчину, режимам попередньої і фінішної термообробки [154]. Також при цьому можливо окиснення титанової підкладки і виникнення додаткового перехідного опору. При формуванні каталітичного покриття при термічному розкладанні прекурсору в атмосфері повітря в поверхневому шарі можуть утворюватися композити, що містять оксиди платини і титану [113,155]. Такі композити часто володіють новими електрокаталітичні властивостями [28,92,93,156-161].

Нанесення електрокаталітичного покриття на поверхню титану можливо комбінованим способом. При цьому на першому етапі на поверхню титану

гальванічно осаджують тонке (бажано не суцільне, пористе) металеве покриття, наприклад, платини, а потім майбутній анод термічно обробляють при певній температурі в окиснювальній атмосфері. Цей спосіб дозволяє розширити можливості одержання композиційних матеріалів, які, швидше за все, будуть істотно відрізнятися від традиційних Ті/Pt анодів, як складом поверхневого шару, так і їх електрокаталітичною активністю [56,161]. При цьому відомо, що при гальванічному платинуванні титану рекомендується проводити його фінішну термообробку для зменшення напруги і поліпшення адгезії [159,162].

Далі буде розглянута можливість впливу на електрокаталітичні властивості поверхні платинованого титану за відношенням до електродних процесів, що протікають при синтезі натрій гіпохлориту шляхом його термообробки в атмосфері повітря.

Попередньо були підготовлені електроди площею 5 см² із пористого та не пористого платинованого титану з поверхневим вмістом платини близько 2,0-2,5 мг/см². Одна серія електродів була термооброблена в муфельній печі в атмосфері повітря протягом 1 години при температурі 250° C, інша - при 400° C.

Як випливає з рис. 4.13, термічна обробка Ті/Рt при 400⁰С призводить до суттєвих змін морфології поверхні. По-перше, покриття стає більш рівномірним, що, ймовірно, обумовлено розподілом Pt по поверхні за рахунок термічної дифузії і спікання [163-166]. Крім того, при термічній обробці зростає ступінь кристалічності платинового покриття.



Рис. 4.13. Мікрофотографія СЕМ поверхні Ті/Рt з вмістом Pt 2,5 мг/см² після термообробки в атмосфері повітря при 400⁰С

Як показано в розділі 4.1, на підставі аналізу даних XPS в покриттях, які не піддавалися термообробленню, платина, в основному, представлена у вигляді металу, в той час як титан існує як в металевій, так і в оксидних формах. Таким чином, термічна обробка, що сприяє дифузії платини, як по поверхні, так і в об'єм покриття, однозначно призведе до утворення поверхневого композиту загальної формули $Pt_xTi_yO_{(1-x-y)}$.

Одержані термооброблені і контрольні електроди були протестовані як аноди в серії електролізів 0,15 M розчину NaCl при анодних щільностях струму 20, 40, 60 і 80 мA/см². Накопичувальний електроліз проводили в умовах постійної кількості електрики і при катодній густини струму 60 мA/см². Одержані залежності виходів за струмом NaClO від густини струму для непористого Ti/Pt наведені на рис. 4.14. Як випливає з рисунка, термообробка при 250⁰C непористого електрода призводить до незначного зростання BC у всьому діапазоні густини струму в порівнянні з контрольним нетермообробленим зразком. Термообробка при 400⁰C істотно змінює характер залежності BC–j. При низьких щільностях струму спостерігається істотне падіння BC(NaClO), а далі, з ростом j, BC зростає до значень, близьких до одержаних на інших зразках анодів. Вихід за струмом хлората на термооброблених зразках менше, ніж на контрольному в усьому інтервалі щільностей струму.


Рис. 4.14. Залежності інтегральних BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 M NaCl на непористих анодах: 1 – Ti/Pt(2,5); 2 – Ti/Pt(2,5)-250C; 3 – Ti/Pt(2,5)-400C

4.15. наведені ЦВА в 1 М НСЮ4, одержані на На рис. не термообробленому і термообробленому при 400° С зразку анода Ti/Pt(2,5). Як випливає 3 рисунка, характер ЦВА практично не змінився. У термообробленого анода Ti/Pt(2,5)-400С спостерігаються нижчі струми в області формування оксигенних моношарів і перших фазових оксидів (х1), а також в області адсорбції-десорбції водню (x3 i x4), що можна пов'язати зі зменшенням істинної поверхні в процесі термообробки. При цьому спостерігається збільшення площі хвилі відновлення фазових оксидів Pt, що збільшення поверхневого вмісту мішніше зв'язаного вказує на хемосорбованого оксигену і фазових оксидів платини, які формуються в процесі термообробки в атмосфері повітря [95,157].



Рис. 4.15. ЦВА на зразках Ti/Pt(2,5) і Ti/Pt(2,5)-400С в 1М HClO₄. Швидкість розгортки потенціала 50 мВ/с

ЦВА на двох анодах з платинованого титану Ti/Pt(2,0) без термообробки і термообробленого при ще більш високій температурі 530-550°С протягом 4 годин мають також близький характер (рис. 4.16). Основна відмінність спостерігається в діапазоні потенціалів -0,2...+0,2 В де відбувається адсорбція/десорбція гідрогену. В діапазоні потенціалів +0,2...+1,5 B відмінності стосуються величин струмів: на термообробленому Ті/Pt(2,0)-530С усі струми в 2,0-2,4 рази нижчі, ніж на нетермообробленому Ті/Pt(2,0), що, швидше за все, пов'язано зі зменшенням істиної (активної) поверхні зразка в процесі термообробки. На окисненій поверхні зразка анода Ti/Pt(2,0)-530С на першому циклі відсутній струм початку формування фазових оксидів (ФО), а струм при потенціалі +1,5 В в більш ніж 10 разів нижчий, ніж на наступних циклах, які одержані вже на відновленій поверхні (рис. 4.16). Однак пік катодного відновлення ФО на попередньо окисненій поверхні більший за площею і зміщений в область катодних потенціалів на 150 мВ, в порівнянні з відновленою поверхнею. Однак аналіз ЦВА не може пояснити причину закономірностей, наведених на рис. 4.14.



Рис. 4.16. ЦВА на зразках анодів Ti/Pt(2,0) і Ti/Pt(2,0)-530С в 1М HClO₄ в діапазоні потенціалів -0,2...+1,4В і -0,2...+1,5В. Швидкість розгортки потенціала 50 мВ/с

Для того щоб пояснити причину поведінки термооброблених зразків анодів Ti/Pt(2,5)-400C, що продемонстровано на рис. 4.14, були одержані стаціонарні вольтамперні залежності в 1 М HClO₄, де реалізується один електрохімічний процес – реакція виділення кисню, і в 2 М NaCl, де вихід за струмом NaClO становить понад 80%. Як випливає з рис. 6, в 1 М HClO₄ в тафелевих координатах для всіх трьох зразків спостерігаються лінійні

залежності. При цьому E-lg(j) криві для Ti/Pt(2,5) і Ti/Pt(2,5)-250С практично збігаються і мають тафелевий нахил 76-80 мВ. У зразка Ті/Pt(2,5)-400С тафелевий нахил помітно збільшується до 125 мВ. У 2 М NaCl у всіх кривих спостерігається дві лінійні ділянки: в області густини струму менше 5 мА/см² (до 1,55 В) з тафелевим нахилом 400-500 мВ і при потенціалах більш позитивних, ніж 1,55-1,60 В з нахилом 120-130 мВ. Необхідно відзначити, що криві в 2 M NaCl були одержані на окисненій (пасивній) поверхні платини. Як було показано в розділі 4.1, на пасивній поверхні платини в області потенціалів до початку експоненціального зростання струму (до 1,55 В) окиснення Cl⁻ протікає на граничному струміий, який обумовлено низькою концентрацією активних місць поверхні, тобто хвиля має не концентраційну, а поверхневу природу, що обумовлює такі великі тафелеві нахили. Однак на термооброблених зразках спостерігаються більш високі струми в області пасивації поверхні, що вказує на збільшення поверхневої концентрації активних місць. Ймовірно, з цим і пов'язане спостережуване деяке збільшення виходу за струмом NaClO на термообробленому при 250°C електроді Ті/Рt(2,5) (рис. 4.14). Помітне збільшення BC(NaClO) з ростом анодної густини струму на Ti/Pt(2,5)-400С пов'язано зі збільшенням тафелевого «нахилу» РВК в 1 М НСЮ4.

Платиновані титанові аноди є високолегованими напівпровідниками. [167-169] напівпровідникові Мотта-Шотткі були вивчені Методом властивості титан Ті/Рt електродів з вмістом платини 2,5 мг/см², які є n-типу. Потенијал напівпровідниками плоских 30H електрода не термообробленого Ti/Pt відповідних значно вище величин ДЛЯ термооброблених зразків при 250 і 400°С і 0,51 В. Не термообробний електрод характеризується високим потенціалом плоских зон (0,68 В), що обумовлено поверхневим вмістом платини (донорів електронів). Внаслідок цього збіднення напівпровідника носіями заряду відбувається при більшому потенціал. Термічна обробка Ті/Рt призводить до окиснення платини киснем повітря, а також його дифузії в поверхню титану і утворенню більшої кількості оксидів титану. При цьому потенціал плоских зон знижується: для Ti/Pt(2,5)-250C і Ti/Pt(2,5)-400C він дорівнює 0,52 і 0,49 В, відповідно. Для Ti/Pt(2,5) число носіїв не суттєво зменшується від температури обробки і становить $3,0\cdot10^{+23}$ $2,2\cdot10^{+23}$ и $1,3\cdot10^{+23}$ см⁻³. Спостережуваний ефект можна пояснити тим, що у електродів з великим вмістом платини її кількість на поверхні при термообробленні не змінюється. Так, зменшення числа носіїв призводить до збільшення вкладу напівпровідникової складової, в результаті чого нахил поляризаційних кривих для Ti/Pt(2,5)-400C збільшується (рис. 4.17).



Рис. 4.17. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в напівлогарифмічних координатах в 1,0 М $HClO_4$ і 2,0 М NaCl на анодах: 1 – Ti/Pt(2,5); 3 – Ti/Pt(2,5)-250C; 3 – Ti/Pt(2,5)-400C

Обробка пористого платинованого титану при температурі 250° С практично не змінює його каталітичну активність. Однак термообробка при 400° С призводить до істотного збільшення BC(NaClO) в області низької густини струму з 32-33 до 53-54% (рис. 4.18). При $j_A = 80 \text{ мA/см}^2$ BC(NaClO) збігаються для всіх трьох зразків. При цьому в усьому розглянутому діапазоні густини струму спостерігається не суттєве зменшення BC(NaClO₃).

Якщо порівняти поляризаційні криві на п-Ті/Pt(2,5) і п-Ті/Pt(2,5)-400С, одержані в 1,0 М HClO₄, то термообробка при 400⁰С призводить до незначного зменшення тафелевого «нахилу» і зменшення поляризації, що

пояснює незначне зменшення (близько 5%) ВС хлорату у всьому діапазоні густин струму (рис. 4.19).



Рис. 4.18. Залежності інтегральних BC(NaClO) і BC(NaClO₃) від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 M NaCl на **пористих** анодах: 1 – п-Ti/Pt(2,5); 2 – п-Ti/Pt(2,5)-250C; 3 – п-Ti/Pt(2,5)-400C



Рис. 4.19. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в 1,0 М НСІО₄ на: 1 – пористий платинований титан п-Ti/Pt(2,5); 2 – термооброблений при 400⁰С пористий платинований титан п-Ti/Pt(2,5)-400С

В 1,0 і 2,0 M NaCl на термообробленому аноді п-Ті/Рt(2,5)-400С в порівнянні з нетермообробленим п-Ті/Рt(2,5) спостерігається істотне зменшення тафелевого «нахилу» поляризаційної кривої з 50 до 30-32 мВ

(рис. 4.20). Цим можна пояснити суттєве зростання ВС гіпохлориту в області низької густини струму. Однак, як зазначалося в розділі 4.1, при підвищенні густини струму внаслідок газовиділення і сповільненості дифузії в порах відбувається зменшення активної поверхні. У порах основним електрохімічним процесом стає виділення кисню, при цьому спостерігається істотне збільшення інтегрального $BC(O_2)$ з ростом анодної густини струму (рис. 4.21).



Рис. 4.20. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в 1,0 і 2,0 М NaCl на: 1 – пористий платинований титан п-Ti/Pt(2,5); 2 – термооброблений при 400⁰С пористий платинований титан п-Ti/Pt(2,5)-400С



Рис. 4.21. Залежності інтегрального ВС кисню від анодної густини струму при накопичувальному електролізі 0,15 М NaCl на пористих анодах: 1 – п-Ti/Pt(2,5); 2 – п-Ti/Pt(2,5)-250C; 3 – п-Ti/Pt(2,5)-400C

Таким чином, термообробка при 400°С пористого і непористого платинованого титану призводить до незначного зменшення ВС хлората у всьому розглянутому діапазоні густини струму. Однак позитивний ефект на ВС гіпохлориту при електролізі 0,15 М NaCl був одержаний тільки на пористому платинованому титані п-Ті/Рt(2,5)-400С в області низьких габаритних густини струму 20-40 мА/см². Тут при 20 мА/см² було зафіксовано зростання BC(NaClO) в порівнянні з нетермообробленим анодом з 32 до 53%. Ефект досить суттєвий для розбавлених розчинів NaCl, однак, не настільки великий, як очікувалося. Справа в тому, що якщо порівняти поляризаційні криві, які одержані на окиснених (пасивних) анодах Ті/Pt(2,5)-400С і п-Ті/Рt(2,5)-400С в 1,0 М HClO₄ і 2,0 М NaCl, то можна ще раз акцентувати увагу на істотних відмінностях в електрохімічній поведінці пористого і непористого палатинованого титану. В 1,0 М НСІО₄ поляризація пористого анода на 160 мВ менше, ніж непористого. Це можна пояснити ефектом розвиненої поверхні п-Ті/Рt. Однак в 2,0 М NaCl в області робочих 10 мА/см²) на непористому Ті/Рt поляризація (вище густин струму зменшується на 110 мВ, а на пористому – на 450 мВ. Необхідно відзначити, що обидва зразки є окисненими в процесі тривалої попередньої анодної поляризації. Якщо розглянути поведінку Ті/Рt і п-Ті/Рt в 2,0 M NaCl, то різниця в поляризації дуже суттєва і становить в умовах даного експерименту 500 мВ (рис. 4.22). Подібний істотний зсув потенціалу в катодну область спостерігається на відновленій поверхні термообробленого (рис. 4.25) і нетермообробленого (рис. 3.8-3.9) непористого зразка Ti/Pt(2,5). Таким чином, можна припустити, що пористий термооброблений платинований титан в концентрованих розчинах NaCl знаходиться у відновленому стані і не схильний до помітної пасивації. Однак в низькоконцентрованому 0,15 М NaCl спостерігається зовсім інша закономірність (рис. 4.23). На пористих і непористих Ti/Pt(2,5) спостерігається хвиля граничного струму з струмами (при E=1,3 B) 2,9 і 1,6 мА/см², відповідно. Далі слідує експоненційне зростання струму. При цьому потенціали на ділянці експоненціального

зростання струму при 30 мА/см² відрізняються всього на 110 мВ. Поверхня двох анодів знаходиться в пасивному стані.



Рис. 4.22. Стаціонарні поляризаційні гальваностатичні криві в 1,0 М HClO₄ і 2,0 M NaCl на анодах Ti/Pt(2,5)-400C і п-Ti/Pt(2,5)-400C



Рис. 4.23. Квазістаціонарні (5 мВ/с) поляризаційні криві в 0,15 М NaCl на зразках Ті/Рt(2,5)-400С (кр. 1) і п-Ті/Рt(2,5)-400С (кр. 2)

Ha 4.24 рис. можна спостерігати, що пасивація пористого термообробленого титану практично не відрізняється від пасивації непористих зразків (рис. 3.15) з тією різницею, що на непористих Ті/Рt струм хвилі зменшувався в 50-60 разів, а на пористому в 20 разів. Одержані на рис. 4.23 поляризаційні криві знаходяться у відповідності до результатів накопичувального електролізу (рис. 4.18): при низьких густинах струму на пористому аноді спостерігається помітно вищий BC(NaClO) і нижчий BC(NaClO₃).



Рис. 4.24. Послідовно зареєстровані квазістаціонарні (5 мВ/с) поляризаційні криві в 0,15 M NaCl, одержані на відновленому пористому термообробленому при 400°С зразку п-Ті/Рt(2,5)-400С

В розділі 3 було показано, що в процесі синтезу натрій гіпохлориту з розчинів NaCl поверхня непористого платинованого титану і металевої платини може знаходитися в відновленому (активному) і окисненому (пасивному) станах. Відновлена поверхня в процесі анодної поляризації поступово пасивується за відношенням до розряду іонів Cl⁻ [170]. Далі розглянемо, як впливає термообробка на закономірності пасивації поверхні пористого і непористого платинованого титану.

На рис. 4.25 наведені вольтамперні криві, одержані в гальваностатичних умовах в 2 M NaCl на термооброблених (400° C, 60 хв) зразках Ti/Pt(2,5)-400C (криві 1-6) і п-Ti/Pt(2,5)-400C (криві 7-13). Криві 1 і 2 послідовно одержані на зразку Ti/Pt(2,5)-400C після серії накопичувальних електролізів при 40, 60 і 80 мA/см² (сумарна кількість електрики, що пройшла через анод, становить 3x576=1728 A·c). Далі електрод був поляризований струмом $j_{\rm K} = -10$ мA/см² протягом 60 с. Після катодної поляризації одержані криві 3 і 4. Як видно, поляризація електрода зменшилася на 420 мВ. Далі зразок п-Ti/Pt(2,5)-400C

був поляризований анодним струмом j_A=+60 мA/см². Після поляризації одержані криві 6 і 7. На кривих проявилася хвиля в області 1,2 – 1,55 В. У даній області потенціалів на електроді спостерігається газовиділення (дрібні бульбашки по всій поверхні електрода, з комірки характерний запах хлору). При потенціалах позитивніше +1,55 В з'являються більші, окремо сидячі на поверхні, бульбашки газу. Слід зазначити, що подібна хвиля спостерігається і на кривих 1 і 2, однак, струм її істотно менше. Якщо криві 5 і 6 скорегувати на струм хвилі, то вони повинні співпасти з кривими 1 і 2. Таким чином, ми бачимо три стани поверхні зразка Ті/Pt(2,5)-400С: відновлений, проміжний і окиснений в процесі реального електролізу в умовах виділення кисню, синтезу хлору, гіпохлориту, хлориту і хлорату при густині струму до 80 мА/см². На відновленій поверхні реакції окиснення Cl⁻ (основний процес) протікають мінімальною поляризацією. При 3 цьому реалізуються потенціали, при яких формування фазових оксидів уповільнено або утворюються поверхневі оксиди з низькою енергією зв'язку оксиген-метал.



Рис. 4.25. Гальваностатичні вольтамперні криві термооброблених $(400^{0}$ С, 60 мин) електродів Ti/Pt(2,5)-400С (криві 1-6) і п-Ti/Pt(2,5)-400С (криві 7-13) в 2 M NaCl(о.с.ч.). Опис кривих в тексті

На частково окисненій поверхні експонеціальне зростання струму (обумовлене в основному РВК) реалізується при більш позитивних на 380 мВ потенціалах, йому передує помітна хвиля граничного струму (криві 5,6), обумовлена, як показано вище, зменшенням поверхневої концентрації активних місць поверхні, на яких реалізується розряд СІ[–]. На рис. 4.25 також видно, що всі криві одержані подібним чином на пористому і термообробленому при 400° С платинованому титані (п-Ті/Pt(2,5)-400С) знаходяться близько один до одного в області більш низьких потенціалів (криві 7-13 окремо наведені на рис. 4.27). Ці поляризаційні залежності мають аномальний тафелевий нахил 20 мВ та високий струм обміну 1,5 А/м², що обумовлено сильно розвиненою поверхнею.

Аналогічні закономірності для анода Ті/Pt(2,5)-400C були одержані також в гальваностатичному режимі і в розчині 1 M NaCl (рис. 4.26). Криві 1,2 одержані на окисненій (+60 мA/см², 20 с) поверхні термообробленого Ti/Pt(2,5)-400C, потім поверхня була відновлена (-10 мA/см², 20 с) і одержана крива 3, далі поверхня знову окиснена і одержана крива 4. Поверхня анода має хорошу відтворюваність після декількох циклів окиснення-відновлення. У напівлогарифмічних координатах на окисненій поверхні зразка Ti/Pt(2,5)-400C можна виділити дві лінійних ділянки з тафелевими «нахилами» 100 і 500-550 мB, відповідно (рис. 4.26). Тафелевий нахил на відновленій поверхні становить 44 мB, що характерно для виділення хлору [46,47,100,128], ток обміну 1,53 A/м².



Рис. 4.26. Гальваностатичні вольтамперні криві в напівлогарифмічних координатах на термообробленому зразку Ti/Pt(2,5)-400C 1,0 M NaCl. Опис кривих в тексті

Тепер більш детально розглянемо вплив попереднього окиснення/відновлення поверхні пористого термообробленого Ti/Pt на характер поляризаційних залежностей в 2 М NaCl. Криві 1 і 2 (рис. 4.27) послідовно одержані на зразку п-Ті/Рt(2,5)-400С після тривалої анодної поляризації в серії накопичувальних електролізів в 1 М NaCl при 40, 60 і 80 мА/см² (Q_A=1728 А·с). Далі зразок п-Ті/Рt(2,5)-400С був поляризований анодним струмом j_A=+100 мA/см² протягом 10 хв для додаткового окиснення поверхні. Після поляризації одержана крива 3 (синя). Як видно з рисунка, крива 3 збіглася з кривими 1,2, що вказує на досягнення граничного окисненого стану поверхні. Далі електрод був поляризований знову катодним струмом j_{K} =-10 мА/см². Після одержана крива 4. Потім короткочасно (10 с) зразок був поляризований анодним струмом j_A=+250 мA/см². Після чого одержана крива 5, яка не збіглася з кривими 1-3, що вказує на ще неповну пасивацію поверхні. Потім зразок знову поляризований катодних струмом $j_{\rm K}$ =-10 мА/см² і записана крива 6. Таким чином, потенціали всіх одержаних на п-Ті/Рt(2,5)-400С поляризаційних кривих знаходяться в межах максимум 13 мВ, а на непористому Ti/Pt(2,5)-400С розбіг поляризацій становить концентрованих 1-2 М 500 мВ. У розчинах NaCl на пористому термообробленому і нетермообробленому n-Ti/Pt(2,5) при токах 20-40 мA/см² спостерігаються максимально високі для платини BC(NaClO) на рівні 85-90% і мінімальні (менше 7%) ВС хлорату. За даними характеристикам поверхню п-Ti/Pt(2,5) можна вважати не пасивною. Однак в низькоконцентрованих розчинах NaCl властивості пористих нетермооброблених анодів п-Ti/Pt(2,5) кардинально змінюються (рис. 4.14, 4.18). Причиною є низька концентрація деполяризатора Cl⁻, низька електропровідність і, як наслідок, високий ВС кисню і блокування пор – активна поверхня стає менше, ніж у непористого зразка (глава. 4.1). Термообробка при 400° C істотно змінює анодну поведінку пористого п-Ti/Pt(2,5) в області низької густини струму (20-40 мА/см²) (рис. 4.18).



Рис. 4.27. Гальваностатичного вольтамперні криві термообробленого (400[°]C) зразка Ті/Pt(2,5)-400C в 2 М NaCl. Нумерація відповідає послідовності одержання кривих. Опис кривих надано в тексті

На нетермообрабленій поверхні граничний струм хвилі, який має поверхневу природу, з ростом інтенсивності перемішування зменшувався. На $400^{\circ}C$ при термообрабленій поверхні спостерігається протилежна закономірність: зі зростанням інтенсивності перемішування струм хвилі зростає. На рис. 4.28 наведені всі криві, які одержані в межах однієї серії експерименту. Як випливає з рисунка, криві досить добре відтворюються. Так як криві одержані в досить концентрованому розчині NaCl і хвиля струму має поверхневу природу і не залежить від швидкості підведення Cl⁻, то збільшення струму з ростом швидкості руху електроліту пов'язано зі збільшенням швидкості звільнення поверхні від продуктів окиснення Cl-. Відбувається, найімовірніше, більш ефективне деблокування активних місць поверхні.



Рис. 4.28. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на термообробленому (400⁰C) зразку Ті/Рt(2,5)-400C в розчині 1 М NaCl. Одержані при різній інтенсивності перемішування розчину компактною мішалкою. Частота обертання мішалки, об/хв: 0, 360, 800, 1700 і 2600. Номери кривих відповідають послідовності їх реєстрації

Висновки.

Термообробка при 250°C непористого зразка призводить до незначного зростання BC у всьому діапазоні густин струму. Термообробка при 400°C призводить до істотного падіння BC(NaClO) в області низьких анодних густин струму (20-40 мА/см²). З ростом густини струму відбувається $80 \text{ }\text{mA/cm}^2$ BC(NaClO). При виходи збільшення 3*a* струмом на нетермооброблених і термооброблених зразках стають рівні. Вихід за струмом хлората на термооброблених зразках трохи нижчий, ніж на нетермооброблених у всьому інтервалі густин струму. Таким чином, при застосуванні платинованого титану як анодів для синтезу натрій гіпохлориту в низько концентрованих розчинах NaCl можна рекомендувати нетривалу протягом 1 години термообробку платинованого титану при температурі 250°С. Підвишення температури термообробки до 400-500°С,

внаслідок зменшення виходу за струмом NaClO і часу переходу анода з активного в пасивний стан, є недоцільним, як для звичайного, так і для проведення електролізу в реверсивному режимі.

Обробка пористого платинованого титану при температурі $250^{\circ}C$ практично не змінює каталітичну активність. Однак термообробка при $400^{\circ}C$ призводить до істотного збільшення BC(NaClO) при електролізі 0,15 M NaCl в області низької густини струму 20-40 мA/см² з 32 до 54%. При цьому в усьому розглянутому діапазоні густин струму спостерігається зменшення на 20-25% BC(NaClO₃). Дана властивість, поряд з високим BC(NaClO) в області низької густини струму, робить обгрунтованим використання термообробленого при $400^{\circ}C$ пористого платинованого титану з поверхневим вмістом платини на рівні 2,5 мг/см² для синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl при анодних густини струму 20 -40 мA/см².

4.3. Електроліз розчинів NaCl на Ti/Pt електродах у режимі реверса струму.

Як показано в попередніх розділах, електроліз розчинів NaCl у всьому діапазоні концентрацій найчастіше протікає на «пасивній» поверхні платини зі сформованим шаром фазових оксидів. При цьому реалізується кілька паралельних процесів перенесенням основних **«**3 оксигену» **i**3 співрозмірними швидкостями: реакція виділення кисню та окиснення СІ-з утворенням гіпохлориту, хлориту і хлорату. На відновленій поверхні Ті/Рt при тривалому електролізі в концентрованих 1-2 M розчинах NaCl BC гіпохлориту досягає 85% при $BC(ClO_3^-)$ менше 10%. При цьому реалізується більш низька на 400-450 мВ напруга на електролізері. При короткочасному електролізі навіть в низькоконцентрованому 0,15 M розчині NaCl на попередньо відновленій поверхні Ті/Рt синтез гіпохлориту протікає теж з BC(NaClO) = 85% при відсутності хлорату.

Як показано вище, швидкість пасивації залежить в основному від анодної густини струму і концентрації NaCl в розчині. В області низьких анодних поляризацій на поверхні Pt починають формуватися шари лабільних, а потім інертних хемосорбованих оксигенвмісних частинок. При збільшенні поляризації стає можливим утворення атомарного оксигену, відбувається формування фазових оксидних шарів [62,77,113,114,171]. У фонових розчинах формування фазових поверхневих оксидів відбувається швидко, і реакція виділення кисню протікає на повністю окисненій поверхні. Наявність Cl⁻ в розчині істотно сповільнює цей процес. Хлорид іон виступає розряджаючись, взаємодіє деполяризатором, 3 поверхневими оксигенвмісними сповільнюючи, тим частинками, самим, окиснення поверхні [172]. Однак поверхня платини легко активується – переходить в відновлений стан при короткочасній катодній поляризації в область виділення водню. Дану особливість поведінки платини і платинованого титану можна використовувати, реалізувавши електроліз в режимі реверсу струму на двох однакових Ti/Pt електродах. Проведення електролізу в режимі періодичної зміни полярності електродів використовують не досить часто, в основному для очищення мембран і електродів від відкладень, що утворюються [174,175].

У фоновому електроліті, наприклад, 1 М $HClO_4$ або 1 М $NaClO_4$ при густині струму більше 10 м A/cm^2 окиснення і відновлення поверхні відбувається практично миттєво. Якщо в розчині присутній хлорид-іон в концентрації більше 0,5 М, то в процесі анодній поляризації попередньо відновлена поверхня Ti/Pt буде перебувати у активному стані досить тривалий час. На рис. 3.12, 3.13 наведені хронопотенціограми на попередньо відновленому електроді Ti/Pt(2,0) в 0,15 М і 1,0 М розчині NaCl при різних анодних густинах струму. Зростання потенціалу більше 1,3 В характеризує початок переходу поверхні в окислений стан. Так в 1 М NaCl, попередньо відновлена поверхня платини при анодній поляризації струмом 80 м A/cm^2

знаходиться у відновленому стані 700 с, при 40 мA/см² – 1500 с, а при 20 мA/см^2 – більше 3000 с.

На жаль, навіть у досить концентрованих розчинах NaCl поверхня платини поступово змінюється – формується шар фазових оксидів, потенціал зміщується практично на 500 мВ в анодну область, змінюється селективність за відношенням до PBK та утворення продуктів окиснення хлорид-іонів. При цьому зменшується BC гіпохлориту і зростає BC хлорату. Результати накопичувального електролізу 1 М розчину NaCl були приведені вище в табл. 3.1. З метою зменшення впливу фактора росту pH від початкового 5,5 до 8,5-9,0 в процесі електролізу, вихідний розчин підлужували до pH 8,5. Як випливає з результатів експерименту, на попередньо відновленій поверхні BC(NaClO) на 10-15% вище, ніж на окисненій і становить понад 80%. На окисненому зразку анода BC(ClO₃[¬]) практично в 2-3 разів вище, ніж на відновленому і при 20 мA/см² становить 16%.

Необхідно відзначити, що для електролізу з анодами із платинованого титану одержані в 1 М NaCl виходи за струмом гіпохлориту є досить високими (до 75%). Проводячи електроліз на попередньо відновленій поверхні анода в 1 М NaCl можна збільшити ВС гіпохлориту до 80-85% і знизити ВС хлорату до 5-8%. Однак тривалість електролізу на активній поверхні обмежений і істотно зменшується з ростом густини струму. Таким чином, якщо є необхідність синтезувати деяку кількість розчину ГХН шляхом електролізу концентрованих розчинів NaCl (0,5-2,0 M), то можна розглянути реалізацію електролізу з попередньої автоматичною активацією (відновленням) анода. У початковий момент електролізу відбувається короткочасна (від 10 с до 1 хв) зміна полярності електродів, після чого електроліз протікає в звичайному режимі.

Однак на практиці, для одержання розчинів гіпохлориту шляхом прямого безмембранного електролізу, використовують розчини NaCl з концентрацією 0,15-0,5 М [176,177]. У низькоконцентрованих розчинах NaCl тривалість переходу відновленої поверхні в окиснений стан істотно менше, так при

20 мА/см² в 0,3 М розчині він становить 1200 с (рис. 4.29), а в 0,15 – лише 90 с (рис. 3.12). При цьому, збільшивши інтенсивність перемішування розчину або об'ємну швидкість руху електроліту в проточних системах, можна в кілька разів збільшити тривалість електролізу на активній поверхні (рис. 3.14). У будь-якому випадку, тривалість знаходження Ti/Pt анода у активному стані обмежена.

Відмовитися від процедури попередньої активації анода, проводити електроліз будь-якої тривалості на активній поверхні можна шляхом проведення електролізу в умовах періодичного реверсу струму.



Рис. 4.29. Хронопотенціограми в 0,3 М NaCl на відновленому зразку Ті/Рt при анодних густинах струму, мА/см²: 40 (крива 1), 30 (крива 2) і 20 (крива 3)

Проводити реверсивний електроліз можна в «несиметричному» і «симетричному» режимах. З метою зменшення ВС відновлення гіпохлориту на катоді, при проведенні процесу в несиметричному режимі основний електроліз ведеться при низькій анодній і високій катодній густині струму $(S_A > S_K, j_K > 40 \text{ мA/cm}^2)$. Через заданий проміжок часу відбувається короткочасний реверс струму для відновлення поверхні анода. При такому способі електроліз необхідно починати з циклу відновлення анода. Для

реалізації симетричного способу проведення електролізу електроди повинні бути однаковими і мати рівну площу. Реверс струму проводиться через рівні проміжки часу. При такому способі повинен збільшитися ресурс роботи електродів, проте буде відбуватися більш істотна втрата гіпохлориту на катоді. Електроліз також можна проводити в режимі реверсу струму (гальваностатичний режим) і в режимі реверсу напруги (напругостатичний режим) [175]. При електролізі з періодичною зміною полярності в режимі підтримки постійної напруги на електролізері, величина останнього підбирається таким чином, щоб через певний проміжок часу струм (густина струму) вийшов на задану стаціонарну величину. Однак в початковий момент часу, особливо в момент зміни полярності, обидва електроди будуть відчувати високі (ударні) струмові навантаження [175]. Нижче ми розглянемо принципову можливість проведення синтезу натрій гіпохлориту на електродах з платинованого титану в режимі реверсу струму заданої величини, в умовах j_A=j_K.

Тривалість циклу анодної поляризації можна визначити, одержавши Е-t залежність на попередньо відновленому аноді при заданій густині струму, концентрації розчину і в даних гідродинамічних умовах проведення електролізу. На рис. 4.30, 4.31 наведені хронопотенціограми, одержані на окисненій поверхні платинованого титану в 0,15 і 0,3 М розчинах NaCl при поляризації електрода катодних струмом. При збільшенні катодної густини струму Тривалість відновлення поверхні зменшується. В 0,15 М NaCl при катодній густині струму 10 мА/см² Тривалість переходу у відновлений стан не перевищує 15 с. При 20 мА/см² ця тривалість не перевищує 5 с, а зменшення густини струму до 5 мА/см² збільшує період відновлення до 100 с в 0,3 M NaCl (рис. 4.31, крива 4). При проведенні реверсивного електролізу в несиметричному режимі треба враховувати, що для швидкого відновлення поверхні анода (до 15 с) в момент реверсу густина струму повинна бути не 10 мА/см². При проведенні реверсивного електролізу менша за В

симетричному режимі тривалість реверсу визначається часом переходу анода в окиснений стан за даних умов проведення електролізу.



Рис. 4.30. Хронопотенціограми в 0,15 М NaCl на окисненій поверхні Ti/Pt(2,0) при катодних густинах струму, мА/см²: крива 1 – 5; крива 2 – 10; крива 3 – 15; крива 4 – 20



Рис. 4.31. Хронопотенціограми в 0,3 М NaCl на окисненій поверхні Ti/Pt(2,0) при катодних густинах струму, мА/см²: крива 1 – 5; крива 2 – 10; крива 3 – 15; крива 4 – 20

Необхідно відзначити, що поверхня термообробленого при 400 і 500^оС платинованого титану при інших рівних умовах швидше переходить в пасивний стан в порівнянні зі зразком без термообробки (рис. 4.32). При поляризації анодним струмом 20 мА/см² зразок без термообробки починає

пасивуватися за 400-450 с, а теплообробний при 400° C – за 100-150 с. Якщо струм збільшити до 40 мА/см², то тривалість зменшиться до 80-100 с і 20-30 с, відповідно. Термообробка при 500° C протягом 3 годин практично не зменшує тривалість роботи анода в активному стані, однак, при цьому зменшується тривалість самої пасивації після її початку. Таким чином, при використанні термообробленого титану як електродів при проведенні синтезу натрій гіпохлориту в реверсивному режимі необхідно в 4-5 разів збільшити частоту зміни полярності.

Тривалість перебування активному стані відновленого В термообробленого при 400° С пористого платинованого титану в 0,15 М NaCl практично збігається з часом для непористого і нетермообробленого Ti/Pt (рис. 4.32, 4.33). Дана властивість, поряд з високим BC(NaClO) в області струму $20-40 \text{ mA/cm}^2$, робить обгрунтованим використання густини $400^{\circ}C$ термообробленого при пористого платинованого титану 3 поверхневим вмістом платини на рівні 2,5 мг/см² для синтезу натрій гіпохлориту як в восококонцентрованих, так і в низькоконцентрованих розчинах NaCl. Особливо такі електроди доцільно застосовувати при проведенні електролізу в режимі реверсу струму.



Рис. 4.32. Хронопотенціограми в 0,15 M NaCl на відновлених зразках анодів Ti/Pt(2,2), Ti/Pt(2,5)-400C і Ti/Pt(2,2)-500C, при анодних густинах струму 20 і 40 мA/см²



Рис. 4.33. Хронопотенціограми в 0,15 М NaCl на відновлених зразках пористих анодів п-Ті/Pt(2,5)-400С при анодній густині струму 20 і 40 мA/см²

При електролізі 1,0 M NaCl в режимі реверсу струму на електродах з платинованого титану спостерігається ВС гіпохлориту на рівні 80% при досить низькому ВС хлорату 5-6%. У порівнянні зі стандартним електролізом зростання BC(NaClO) становить практично на 10%, а BC(NaClO₃) зменшився в 3 рази (табл. 4.9).

Табл. 4.9. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ на електродах Ti/Pt однакової площі при електролізі 1,0 M NaCl у різних режимах

N⁰	Умови	i, мА/см ²	BC(ClO ⁻), %	$BC(ClO_3^{-}), \%$
1	Звичайний режим. Анол поперелньо окиснений.	20	74	16
2	Реверсивний режим (t _{rev} =5 min).	20	84	5
3	Звичайний режим. Анод попередньо окиснений.	40	71	17
4	Реверсивний режим (t _{rev} =5 min).	40	79	6

При проведенні тривалого (30-60 хв) накопичувального електролізу в 0,15 M NaCl в нереверсивному режимі при густині струму 20 мА/см²

інтегральні ВС гіпохлориту і хлорату порівнянні і становлять 26 і 21%, відповідно, що вказує на непридатність електродів з платинованого титану для синтезу гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах. Як показано вище, в 0,15 M NaCl при густині струму 20 і 40 мА/см² тривалість переходу відновленої поверхні в окиснений стан становить, відповідно, 90 і 10 с. Електроліз в реверсивному режимі при 20 мА/см² з періодом зміни напряму струму 60 с, продемонстрував півтораразове (з 26 до 38%) зростання ВС гіпохлориту і чотириразове (з 21 до 5%) зниження ВС хлорате. Необхідно відзначити, що проведення реверсивного електролізу при 20 мА/см² з періодом реверсу, що перевищує в 3 рази тривалість відновлення поверхні (300 с), практично не позначається на ВС гіпохлориту і хлорату (табл. 4.10). Склад одержуваних розчинів і виходи за струмом одержані при 40 мА/см² в режимі реверсу 10 с відповідають густині струму 20 мА/см² і часу реверсу 60 с. При 40 мА/см² і t_{rev} = 10 с BC(NaClO) склав 40%, а BC(NaClO₃) = 5%, при $t_{rev} = 60$ с зменшується ВС гіпохлориту до 31% і зростає ВС хлорату до 9% внаслідок того, що більше половини часу електролізу відбувається на окисненій поверхні анода.

Для порівняння впливу підкладки був проведений накопичувальний електроліз в звичайному і реверсивному режимах на платинованих електродах з пористого титану при габаритній густині струму 40 мА/см². У режимі реверсу струму 300 с був зафіксований досить високий ВС гіпохлориту 51% при ВС хлорату 5%. Таким чином, проведення електролізу в реверсивному режимі може істотно вирішити проблему накопичення хлоратів при одержанні розчинів натрій гіпохлориту медичного та ветеринарного призначення шляхом електролізу ізотонічних 0,9% розчинів NaCl на електродах з платинованого титану, наприклад, в установках ЭДО-4 та ДЭО-01-МЕДЭК.

N⁰	Умови	ј, мА/см ²	BC(ClO ⁻), %	BC(ClO ₃ ⁻), %
1	Звичайний режим. Ti/Pt(2,5) Анод попередньо окиснений.	20	26	21
2	Звичайний режим. Ti/Pt(2,5) Анод попередньо окиснений.	40	23	24
3	Реверсивний режим (t _{rev} = 60 c) ; Ti/Pt(2,5)	20	38	5
4	Реверсивний режим (t _{rev} =300 с) ; Ti/Pt(2,5)	20	37	7
5	Реверсивний режим (t _{rev} =10 c) ; Ti/Pt(2,5)	40	40	5
6	Реверсивний режим (t _{rev} =60 c) ; Ti/Pt(2,5)	40	31	9
7	Звичайний режим. Пористий п-Ті/Рt(2,5)-400С. Анод попередньо окиснений.	40	29	14
8	Реверсивний режим (t _{rev} =300 с). Пористий п-Ti/Pt(2,5)-400С.	40	51	4

Табл. 4.10. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ на електродах Ti/Pt(2,5) однакової площі при електролізі 0,15 M NaCl у різних режимах

Підвищення концентрації натрію хлориду у вихідному розчині до 0,3 М одночасно з проведенням електролізу в реверсивному режимі на електродах з платинованого титану дозволяє одержувати високочисті розчини натрій гіпохлориту з виходом за струмом цільового продукту до 78% і практично вільні від хлоратів (табл. 4.11).

Табл. 4.11. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ на електродах Ti/Pt однакової площі при електролізі 0,3 M NaCl у різних режимах

№	Умови	i, мА/см ²	BC(ClO ⁻), %	BC(ClO ₃ ⁻), %
1	Звичайний режим.	40	53	13
	Анод попередньо окиснений.	10		
2	Реверсивний режим ($t_{rev} = 50$ с).	40	68	3
3	Звичайний режим.	20	54	11
	Анод попередньо окиснений.	20		
4	Реверсивний режим (t _{rev} =300 с).	20	78	1,5

Висновки.

Знизити робочі концентрації розчинів при збереженні високих ВС гіпохлориту і низьких ВС хлоратів можна за рахунок проведення електролізу в режимі реверсу струму. Якщо проводити електроліз 0,15 M NaCl в звичайному режимі при анодних густинах струму 20-40 мA/см², то BC гіпохлориту не перевищує 26% при BC хлорату не менше 21%. Проведення електролізу в реверсивному режимі дозволяє підвищити BC гіпохлориту до 40% з одночасним зниженням BC хлорату до 5%. Підвищення концентрації NaCl до 0,3 M ще істотніше покращує показники реверсивного електролізу. При цьому BC(NaClO) збільшуються до 78%, а BC(NaClO₃) знижуються до 2%.

При цьому показано, що термоотбработка при 400 і 500⁰С платинованого титану призводить до зменшення часу знаходження анода в активному стані в 3-5 разів, що робить застосування термооброблених електродів з платинованого титану для реверсивного електролізу невиправданим.

Таким чином, електроди з платинованого титану з поверхневим вмістом платини на рівні 2 мг/см² можуть бути використані в бездіафрагмових електролізерах проточного та накопичувального типу для електролізу низькоконцентрованих розчинів NaCl з метою одержання чистих розчинів NaClO. Електроліз при цьому необхідно проводити в режимі реверсу струму, період якого визначається у відповідність із заданими параметрами електролізу (густина струму, концентрація NaCl i NaClO, гідродинамічні умови). 4.4. Вплив домішок CO₂, HCO₃⁻ i CO₃²⁻ на процеси окиснення Cl⁻ на анодах із Pt.

Одержання високочистих розчинів може бути здійснено електрохімічним методом в електролізерах із розділеними або нерозділеними електродними просторами [178]. Відзначимо, що наявність мембрани дає можливість синтезувати розчини з максимальною теоретично можливою концентрацією НГХ [176,179-183]. Однак підкислення аноліту в процесі електролізу призводить до утворення молекулярного хлору. Такі кислі і насичені хлором розчини не придатні для використання в медицині і ветеринарії. Задача підтримки рН аноліту на рівні, що виключає утворення молекулярного хлору, може бути вирішена декількома способами:

- шляхом дозування розчину лугу в анодний простір;

- за рахунок застосування іонообмінних мембран [181,182];

- шляхом введення буферизуючих речовин в вихідний розчин NaCl.

Застосування розчинів натрій гіпохлориту в медицині і ветеринарії обмежує вибір буферизуючих речовин, які повинні бути біологічно безпечними і не взаємодіяти з компонентами розчину. Як одна із можливих буферизуючих речовин може виступати натрій гідрокарбонат, який використовується в медичній і ветеринарній практиці як внутрішньовенно, так і ректально [184,185].

Синтез низькоконцентрованих розчинів натрій гіпохлориту на анодах з Ti/Pt присутності неорганічних € досить чутливим процесом ДО мікродомішок [61,186,187]. Найбільш доцільним, з цієї точки зору, є використання для приготування вихідних розчинів натрію хлориду високої чистоти і бідистильованої води. Однак для одержання розчинів натрій гіпохлориту в не лабораторних умовах застосування бідистильованої води не є виправданим з причини високої її вартості. Залежно від призначення синтезованих розчинів натрій гіпохлориту, вихідні розчини NaCl можуть готуватися на воді одержуваної методом зворотного осмосу, іонообмінної адсорбції, а також на природній артезіанській або гідрокарбонатно-хлориднонатрієвій води. Необхідно відзначити, що навіть в самій чистій воді завжди містяться в тій або іншій кількості вугільна кислота і розчинений вуглекислий газ, концентрація яких може досягати від 1 до 30 мг/л в залежності від умов зберігання, місця і способу водопідготовки [188-190]. Якщо очищення проводиться класичним способом, що включає адсорбцію на активованому вугіллі та катіоніті, то в підготовленій таким способом воді будуть міститися гідрокарбонати, і їх зміст буде залежати від вихідної тимчасової жорсткості.

У цьому розділі ми розглянемо закономірності одержання низькоконцентрованих розчинів натрій гіпохлориту в присутністі CO₂, NaHCO₃ і Na₂CO₃ при проведенні електролізу в електролізерах з розділеним і нерозділеним електродними просторами.

Так як гіпохлорит іон у водному розчині при pH<10 може знаходитися в формі гіпохлоритної кислоти і молекулярного хлору (рис. 1.1), нижче до всіх трьох форм будемо застосовувати визначення «активний хлор» (AX), а концентрацію AX буде приводитися в перерахунку на NaClO.

4.4.1. Електроліз без діафрагми

При електролізі низькоконцентрованих розчинів натрію хлориду в комірці без діафрагми протягом перших 10 хвилин електролізу, в залежності від умов проведення процесу (концентрація NaCl, об'ємна і електродна густині струму, матеріал електродів [132]), pH збільшується до 7,5-8,2 і далі практично не змінюється (рис. 4.34). Значення pH при цьому визначається, в основному, кількістю гідроксид іонів, що утворилися до даного моменту часу на катоді і іонів гідроксонію на аноді. У процесі електролізу на катоді протікає основна реакція виділення водню (4.10) і реакція відновлення кисню, що виділяється на аноді, який існує, як в розчиненому вигляді, так і вигляді газової емульсії (4.11-4.12):

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-, \tag{4.10}$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-,$$
 (4.11)

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-. \tag{4.12}$$

Підкислення анодного простору обумовлено протіканням реакції виділення кисню (4.13), а також реакціями утворення оксигенвмісних сполук хлору (4.15-4.19):

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e;$$
 (4.13)

$$2\mathrm{Cl}^{-} - 2\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{Cl}_{2}; \tag{4.14}$$

$$CI^{-} + H_2O = HClO + H^{+} + 2e; \quad E = 1,51 + \frac{2,303RT}{2F} lg \frac{[HClO]}{[CI^{-}]} - \frac{2,303RT}{2F} pH; \quad (4.15)$$

$$Cl_{2} + 2H_{2}O = 2HOCl + 2H^{+} + 2e; \quad E = 1,63 + \frac{2,303RT}{2F} lg \frac{[HClO]^{2}}{P_{Cl_{2}}} - \frac{2,303RT}{F} pH; \quad (4.16)$$

$$HClO + H_2O = HClO_2 + 2H^+ + 2e; \quad E = 1,64 + \frac{2,303RT}{2F} lg \frac{[HClO_2]}{[HClO]} - \frac{2,303RT}{F} pH; \quad (4.17)$$

$$HClO + H_2O = ClO_2^{-} + 3H^{+} + 2e; \quad E = 1,73 + \frac{2,303RT}{2F} lg \frac{[ClO_2^{-}]}{[HClO]} - \frac{3 \cdot 2,303RT}{2F} pH;$$

(4.18)

$$HClO_{2} + H_{2}O = ClO_{3}^{-} + 3H^{+} + 2e; \quad E = 1,21 + \frac{2,303RT}{2F} lg \frac{[ClO_{3}^{-}]}{[HClO_{2}]} - \frac{3 \cdot 2,303RT}{2F} pH.$$
(4.19)

Утворення молекулярного хлору (4.14) не призводить безпосередньо до зміни pH аноліту, однак, при взаємодії з водою він диспропорціонує з утворенням гіпохлоритної кислоти і генерацією протона:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HClO + H^+ + Cl^-.$$
(4.20)

При pH 5-8, коли в розчині одночасно знаходяться гіпохлоритна кислота і гіпохлорит іон, може протікати повільна при кімнатних температурах реакція диспропорціонування:

$$2\text{HOCl} + \text{ClO}^{-} \rightarrow \text{ClO}_{3}^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{Cl}^{-}.$$

$$(4.21)$$

Розчини активного хлору мають максимальну біологічну активність, якщо їх pH знаходитися в діапазоні 7,5-8,5 [191-193]. Проведення електролізу в електролізері без діафрагми, таким чином, є найпростішим, з точки зору реалізації, способом одержання розчинів з необхідним рівнем pH.



Рис. 4.34. Зміна pH розчину при електролізі в комірці без діафрагми розчину 9 г/л NaCl (1) + X NaHCO₃, де X: 0,05 M (крива 2); 0,07 M (крива 3); 0,10 M (крива 4); 0,20 M (крива 5). Анодна густина струму 40 мA/см²; 20⁰C

Присутність домішки натрій бікарбонату у вихідному розчині натрію хлориду при електролізі в комірці без діафрагми може дозволити підвищити його буферну ємність і при необхідності скоригувати рН. Підвищення рН до 8,5-9,0 покращує стабільність розчинів в процесі зберігання [15]. Однак введення NaHCO₃ призводить до зменшення швидкості накопичення активного хлору і істотного зростання швидкості накопичення хлорату: в 3-3,5 рази для 0,05 M і в 4-4,5 рази для 0,1 M NaHCO₃ (рис. 4.35, 4.36). Найімовірніше, це явище не є наслідком зміни рН розчину, тому що при 0.01-0.05 M концентрації бікарбонату pН електроліту суттєво не відрізняється від фонового. Введення бікарбонату в комірку без діафрагми починає помітно впливати на рН розчину тільки при концентраціях понад 0,07 М (рис. 4.34).



Рис. 4.35. Кінетичні криві концентрації NaClO при електролізі розчину 9 г/л NaCl (крива 1) в комірці без діафрагми в присутності NaHCO₃: 0,05 M (крива 2); 0,07 M (крива 3); 0,1 M (крива 4); 0,2 M (крива 5). Анод – Pt. Анодна густина струму 40 мA/см²; катодна густина струму 20 мA/см²; 20⁰C



Рис. 4.36. Кінетичні криві концентрації та виходу за струмом NaClO₃ при електролізі розчину 9 г/л NaCl (крива 1) в комірці без діафрагми в присутності NaHCO₃: 0,02 M (крива 2); 0,05 M (крива 3); 0,07 M (крива 4); 0,1 M (крива 5); 0,2 M (крива 5). Анод – Pt. Анодна густина струму 40 мA/cm^2 ; 20^{0} C

При електролізі низькоконцентрованого розчину NaCl в електролізері з нерозділеним електродним простором на аноді Ті/Pt вихід за струмом кисню становить 40-60%. Частина кисню, що виділяється, розчиняється в електроліті і відновлюється на катоді. Згідно [93,194-200], для pH=5-12 катодне відновлення кисню протікає через утворення гідроген пероксиду по

реакціях (4.11) і (4.12). Реакція (4.11) швидше реакції (4.12) і гідроген пероксид накопичується в об'ємі розчину [201]. Як було показано в [132], додатковий обдув катода киснем, що генерується на аноді, призводить до зниження концентрації гіпохлориту і зростання концентрації хлорату в об'ємі розчину. Гідроген пероксид, що утворюється, ймовірно, призводить до додаткового накопичення хлоратів при проведенні процесу в електролізері без діафрагми.

При введенні натрій бікарбонату в розчин домішка надає буферизуючу дію, як в об'ємі розчину, так і в електродних камерах [202]. Наприклад, присутність в об'ємі HCO_3^{-}/CO_3^{2-} призводить до зменшення і одночасної стабілізації рН в прикатодному просторі на рівні 9,3-9,6 в порівнянні з фоновим розчином 0,5 M K₂SO₄ (pH=6), де рН приелектродного шару в умовах катодної поляризації підвищується до 10,5-10,8. Необхідно відзначити, що швидкість катодного відновлення кисню є pH-залежною реакцією і її швидкість зростає зі збільшенням концентрації іонів H₃O⁺ в приелектродному шарі. Зниження pH у прикатодному простору призводить до збільшення швидкості утворення гідроген пероксиду. На збільшення швидкості відновлення кисню в присутності карбонатів і CO_2 вказується також в [203].

Навіть при низьких концентраціях H_2O_2 в розчині (10⁻⁶...10⁻⁵ М) потенціал реакції (4.22) є більш позитивним, ніж потенціали напівреакцій (4.17)-(4.19) (Рис. 4.37).

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O; \quad E = 1,776 + \frac{2,303RT}{2F} lg[H_2O_2] - \frac{2,303RT}{F} pH.$$
(4.22)

Окиснення гіпохлориту і гіпохлоритної кислоти гідроген пероксидом можна представити наступним рівнянням:

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{ClO}^{-} \rightarrow \mathrm{ClO}_{2}^{-} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$(4.23).$$

Подальше перетворення хлориту в хлорат може протікати в надлишку гіпохлорит іона в результаті швидкої об'ємної реакції (4.24) [24,130]:

$$ClO_2^{-}+ClO^{-} \rightarrow Cl^{-}+ClO_3^{-} \tag{4.24}$$

Про можливість протікання сумарної реакції (4.23) і (4.24) також робиться припущення в [25].



Рис. 4.37. Окисно-відновний потенціал від pH для напівреакцій (4.15), (4.17), (4.18), (4.19) і (4.22). Концентрації форм: [H₂O₂]=10⁻⁵ M; [HClO]=10⁻³ M; [Cl⁻]=0,15 M; [HClO₂]=[ClO₂⁻]=10⁻⁵ M; [ClO₃⁻]=10⁻⁴ M

Напівреакції (4.18) і (4.19) мають найсильнішу залежність від pH (рис. 4.37). При зростанні pH розчину і збільшенні концентрації натрій бікарбонату протікання реакції (4.23) стає ще більш ймовірним напрямком утворення хлориту, а потім і натрій хлорату. Порівняння потенціалів реакції (4.22) і реакції (4.19) вказує також на можливість окиснення гідроген пероксидом $HClO_2$ до ClO_3^- . У той же час при pH>6,5 гідроген пероксид може виступати як відновник гіпохлоритної кислоти: починає протікати реакція (4.25), а потім (4.26), що призводить до додаткової втрати активного хлору в розчині [8].

$$HClO + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Cl^- + H_2O + O_2;$$
 (4.25)

$$ClO^{-} + H_2O_2 \rightarrow Cl^{-} + H_2O + O_2.$$
 (4.26)

Ще одним поясненням ефекту впливу домішки натрій бікарбонату на швидкість накопичення активного хлору і хлорату в процесі електролізу низькоконцентрованих розчинів NaCl є можливість утворення на аноді продуктів окиснення HCO_3^- і CO_3^{2-} сполук пероксидного типу – пероксікарбонат аніону $C_2O_6^{2-}$ або карбонат аніон-радикала CO_3^- . Буферизація прианодного простору призводить до зростання поверхневої

концентрації оксигенвмісних частинок радикального типу OH_{ads}, що сприяє утворенню довгоживучих карбонат-радикалів [204-209]:

$$2\text{HCO}_{3}^{-} + 2\text{OH}_{ads}^{-} \rightarrow \text{C}_{2}\text{O}_{6}^{2^{-}} + 2\text{H}_{2}\text{O};$$
 (4.27)

$$HCO_3^- + OH_{ads} \rightarrow CO_3^{-1} + H_2O, \qquad k=8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}; \qquad (4.28)$$

$$CO_3^{2-} + OH_{ads}^{-} \rightarrow CO_3^{--} + OH^{-}, \qquad k=4\cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}; \qquad (4.29)$$

$$CO_3^{-} + ClO^{-} \rightarrow ClO^{+} + CO_3^{2-}, \qquad k=5,1\cdot10^5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}; \qquad (4.30)$$

$$ClO' + H_2O \rightarrow ClO_2^- + 2H^+; \qquad (4.31)$$

$$CO_3^{-} + ClO_2^{-} \rightarrow ClO_2^{-} + CO_3^{2-}, \qquad k=3,1\cdot10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}; \qquad (4.32)$$

$$\operatorname{ClO}_2^{\bullet} + \operatorname{ClO}_3^{\bullet} + \operatorname{Cl}_3^{-} + \operatorname{Cl}_3^{-}$$
 (4.33)

Карбонат-радикали, що утворюються, відводяться в об'єм, збільшуючи тим самим тривалість життя поверхневих оксигенвмісних частинок і зменшуючи ймовірність їх перетворення в молекули кисню. Особливо це важливо, коли електрохімічне окиснення АХ протікає в умовах дифузійної кінетики і завдяки цьому поверхнева реакція частково переноситься в об'єм електроліту, що і призводить до додаткової втрати гіпохлориту і зростання концентрації натрію хлорату.

На можливість протікання реакцій (4.27) - (4.33) вказує той факт, що при проведенні електролізу розчинів NaCl в електролізері з розділеним електродним простором при примусовій підтримці pH аноліта на рівні 8,0-8,2 в присутності незначних концентрацій натрій бікарбонату 0,001-0,005 M або в умовах продувки CO₂ спостерігається більш ніж триразове зростання швидкості накопичення хлоратів в об'ємі при одночасному зменшення швидкості накопичення гіпохлориту.

Висновки.

Присутність гідрокарбонат іону як домішки призводить до зменшення швидкості накопичення гіпохлориту і зростання швидкості утворення хлоратів при електролізі розчину 9 г/л NaCl в електролізері з нерозділеними електродними просторами. У присутності NaHCO₃ відбувається буферизація приелектродних просторів і, як наслідок, збільшення швидкості відновлення кисню на катоді з утворенням гідроген пероксиду та утворення на аноді пероксікарбонат аніона $C_2 O_6^{2-}$ або карбонат аніон-радикала CO_3^{-1} . Генерування відносно довгоживучих перекисних сполук призводить до втрати частини активного хлору і додатковому накопиченню хлоратів в розчині. Таким чином, для одержання розчинів натрій гіпохлориту, що містять мінімально можливу кількість хлоратів необхідно вихідні карбонатів, використовувати розчини, містять що не гідрокарбонатів і розчиненого карбон діоксиду або проводити попередню їх декарбонізацію.

4.4.2. Електроліз із діафрагмою

Для того, щоб відокремити вплив катодних процесів на кінетику накопичення гіпохлориту і хлорату в присутності карбонатів був проведений експеримент в комірці з діафрагмою.

При електролізі розчину 9 г/л NaCl в комірці з розділеними електродними просторами pH аноліту протягом перших 5 хвилин стрибкоподібно зменшується з 5,6 до 3,0 і далі до 1,7-1,4 (рис. 4.38, крива 1). Підкислення аноліту обумовлено протіканням реакції виділення кисню, а також процесами утворення оксигенвмісних сполук хлору (4.37, 4.44, 4.46). При pH <4,0 основним продуктом окиснення хлорид іонів є молекулярний хлор і гіпохлоритна кислота. Вже при pH=1-2 хлорвмісні з'єднання в об'ємі на 80-90% представлені Cl₂, а в приелектродному просторі (pH_S<1) частка молекулярного хлору близька до 100%. Крім того, з перших хвилин електролізу в об'ємі аноліту спостерігається накопичення хлорату [210]. Утворення хлорату на аноді стає можливим завдяки протіканню реакцій за участю адсорбованих частинок радикального типу [92,103,130]:

$$\operatorname{Cl}^{\bullet}_{ads} + \operatorname{OH}^{\bullet}_{ads} = \operatorname{HOCl}_{ads};$$
 (4.34)

 $HOCl_{ads} + O_{ads} = HClO_{2(ads)};$ (4.35)

 $HOCl_{ads} + OH^{\bullet}_{ads} = ClO_{ads}^{\bullet} + H_2O; \qquad (4.36)$

 $HClO_{2(ads)} + O_{ads} = HClO_3; \tag{4.37}$

$$HClO_{2(ads)} + OH_{ads}^{\bullet} = ClO_{2(ads)}^{\bullet} + H_2O; \qquad (4.38)$$

$$\text{ClO}_{2(ads)}^{\bullet} + \text{OH}^{\bullet}_{ads} = \text{ClO}_{3}^{-} + \text{H}^{+}.$$
 (4.39)

Введення в вихідний електроліт домішки натрій бікарбонату істотно сповільнює динаміку зменшення pH аноліту (рис. 4.38), що обумовлено її буферизуючою дією. При початковій концентрації NaHCO₃ меншей за 0,02 M аноліт не має достатньої буферної ємністі і його pH швидко зміщується в кислу область. Гідрокарбонат в початкових концентраціях більше 0,05 M дозволяє підтримувати pH аноліту в області 6,0-7,5 протягом усього електролізу, що запобігає появі молекулярного хлору в розчині.



Рис. 4.38. Зміна pH аноліту в процесі електролізу розчину 9 г/л NaCl (1) + X NaHCO₃, де X: крива 2 – 0,01 M; крива 3 – 0,02 M; крива 4 – 0,05 M; крива 5 – 0,1 M; крива 6 – 0,4 M; крива 7 – примусова підтримка pH=8,2. Анод – Pt. Анодна густина струму 40 мA/см²

При електролізі розчину NaCl в електролізері з діафрагмою вихід АХ істотно зменшується в часі (рис. 4.39, крива 1), а вихід хлорату залишається постійним (рис. 4.40, крива 1). Зменшення швидкості накопичення АХ пов'язано з насиченням розчину молекулярним хлором і його десорбцією із розчину [132]. При проведенні процесу в умовах примусового підтримання рН на рівні 8,2 (шляхом дозування в аноліт із заданою об'ємною швидкістю розчину 2 M NaOH) швидкість накопичення активного хлору стає практично постійною в часі (рис. 4.39, крива 7), а вихід ClO₃⁻ починає збільшуватися (рис. 4.40, крива 7). Зростання виходу хлорату в часі вказує на два можливих безперервного напрямки його утворення: ШЛЯХОМ перетворення адсорбованих на поверхні електрода хлорвмісних частинок відповідно до
реакцій (4.34) - (4.39) і шляхом анодного окиснення гіпохлориту і хлорнуватистої кислоти із об'єму. При зростанні концентрації АХ в об'ємі аноліту стає помітним внесок другої складової в накопичення хлорату, що і зумовлює зростання його виходу в часі при проведенні електролізу в умовах підтримки рН. Таким чином, буферизація анодного простору в умовах тривалого електролізу повинна приводити до збільшення концентрації гіпохлориту і натрій хлорату в аноліті.



Рис. 4.39. Кінетичні криві концентрації і виходу за струмом NaClO при електролізі розчину 9 г/л NaCl (крива 1) в комірці з розділеним простором в присутності NaHCO₃: крива 2 – 0,01 M; 3 – 0,05 M; 4 – 0,2 M; 5 – 0,4 M; 6 – продувка CO₂. Крива 7 - 9 г/л NaCl з підтриманням pH=8,2. Анод – Pt. Анодна густина струму 40 мA/см²



Рис. 4.40. Кінетичні криві концентрації NaClO₃ при електролізі розчину 9 г/л NaCl (крива 1) в комірці з розділеним простором в присутності NaHCO₃: крива 2 – 0,01 M; 3 – 0,05 M; 4 – 0,2 M; 5 – 0,4M; 6 – продувка CO₂. Крива 7 - 9 г/л NaCl з підтриманням pH=8,2. Анод – Pt. Анодна густина струму 40 мA/см²

При введенні в базовий розчин 9 г/л NaCl натрій бікарбонату в інтервалі концентрацій 0,001-0,02 М спостерігається незначне зростання концентрації активного хлору в початковий період електролізу. На рис. 4.41 приведена залежність концентрації АХ від вмісту натрій бікарбонату після перших 30 хвилин електролізу, коли ще не спостерігається істотне зменшення швидкості накопичення АХ внаслідок десорбції молекулярного хлору і хлорнуватистої кислоти з аноліту. Подальше збільшення концентрації домішки (більше 0,05 М) призводить до суттєвого зменшення концентрації натрій гіпохлориту в об'ємі розчину. При цьому швидкість накопичення і вихід активного хлору перестають істотно змінюватися у часі (рис. 4.39), що буферізуючою NaHCO₃. обумовлено дією Натрій гідрокарбонат концентрацією 0,02 М, володіючи меншою буферною ємністю, діє на кінетику утворення натрій гіпохлориту подібно примусовому підтриманню pH=8,2 розчину тільки протягом перших 50-60 хвилин електролізу, потім відбувається зменшення швидкості накопичення АХ. Аналіз впливу домішки NaHCO₃ (в області концентрацій 0,001-0,05 М) на швидкість накопичення АХ початкові періоди електролізу показав, ЩО високий вихід AX В спостерігається до тих пір, поки рН аноліта не знизиться до 5,4-5,6. Чим менше початкова концентрація NaHCO₃, тим протягом меншого часу з початку електролізу спостерігатимуться високі виходи активного хлору. Таким чином, введення домішки NaHCO₃, з одного боку, запобігає утворенню молекулярного хлору, а, з іншого боку, призводить до суттєвого зростання концентрації хлорату.



Рис. 4.41. Залежність вмісту гіпохлориту, натрій хлорату в аноліті та pH від початкової концентрації NaHCO₃ після перших 30 хв електролізу розчину 9 г/л NaCl. Анодна густина струму 40 мA/см²

Найбільш значний вплив на швидкість накопичення хлорату надають низькі концентрації натрій бікарбонату. Введення в електроліт NaHCO₃ концентрацією 0,001-0,01 М призводить до чотирикратного збільшення концентрації хлорату в аноліті (рис. 4.40, крива 2).

Подібно впливу низьких концентрацій NaHCO₃ діє продування розчину вуглекислим газом. При цьому спостерігається найбільший вихід хлорату (рис. 4.40, крива 6). Необхідно відзначити, що продування CO₂ не виявляє помітної буферізуючої дії, і залежність pH в часі збігається з кривою 1 на рис. 4.38. Швидкість накопичення AX стає нижче, ніж в разі електролізу без продувки, що обумовлено додатковим віддуванням хлору і хлорнуватистої кислоти з розчину вуглекислим газом (рис. 4.39 крива 6). Аналогія в дії натрій бікарбонату і розчиненого CO₂ пов'язана з тим, що NaHCO₃ при низьких початкових концентраціях не може підтримувати рівень кислотності аноліту близький до нейтрального, і в області pH<4,3 весь гідрокарбонат перетворюється у вугільну кислоту, насичуючи аноліт вуглекислим газом [211].

початковій концентрації натрій бікарбонату більше 0,05 M При відбувається зниження швидкості накопичення хлорату на фоні стабілізації рН аноліту (рис. 4.41). При концентрації 0,4 М гідрокарбонат підтримує рН на рівні 7,5-8,0 протягом усього електролізу і динаміка накопичення хлорату практично збігається з електролізом в умовах підтримки рН на рівні 8,2 (рис. 4.40, криві 6 і 7). Зменшення виходу хлорату, що спостерігається з ростом концентрації гідрокарбонату, може бути пояснено його буферізуючою дією з одночасним зростанням рН. Подібна залежність проявляється при електролізі без домішки NaHCO₃ в умовах примусового підтримання pH в області 1,5-11,0 (рис. 4.42). Однак підвищення концентрації натрій бікарбонату (більше 0,05 М) призводить до зменшення швидкості накопичення АХ і при концентрації 0,4 М вихід натрій гіпохлориту стає мінімальним (рис. 4.39, крива 5). Така поведінка домішки в області концентрацій 0,05-0,4 М може бути пояснена тим, що в присутності натрій бікарбонату в достатньо високій концентрації відбувається анодний синтез відновника, який взаємодіє з гіпохлоритом, знижуючи його концентрацію В розчині. Як відомо [204,206,207], карбонати і гідрокарбонати здатні окиснюватися в області високих анодних потенціалів з утворенням сполук пероксидної природи пероксікарбонатів. Вважається [206], що утворення пероксікарбонатів на аноді протікає за участю адсорбованих оксигенвмісних частинок радикального типу:

$$2\text{HCO}_{3}^{-} + 2\text{OH}^{\bullet}_{\text{ads}} \to \text{C}_{2}\text{O}_{6}^{-2} + 2\text{H}_{2}\text{O}.$$
(4.40)



Рис. 4.42. Залежність концентрації натрій гіпохлориту і хлорату в аноліті після 120 хв електролізу розчину 9 г/л NaCl в умовах примусового підтримання pH

Із зростанням концентрації гідрокарбонату вихід пероксікарбонату збільшується [206]. В об'ємі розчину, пероксікарбонат піддається гідролізу і є джерелом гідроген пероксиду [204]:

$$C_2O_6^{2-} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2HCO_3^{-}$$
 (4.41)

В області pH>6,0 гіпохлорит і гіпохлоритна кислота відновлюються гідроген пероксидом з утворенням синглетного молекулярного кисню, що призводить до зменшення виходу активного хлору [8,212]:

$$HClO + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Cl^- + H_2O + O_2,$$
 (4.42)

$$ClO^{-} + H_2O_2 \rightarrow Cl^{-} + H_2O + O_2.$$
 (4.43)

Якщо розглянути можливість пероксікабоната виступати як окиснювач гіпохлориту, то така реакція повинна приводити до зростання концентрації хлорату з ростом вмісту бікарбонату в розчині. Однак, на практиці не спостерігається збільшення виходу хлорату, що вказує на відновні властивості продуктів окиснення карбонату на аноді в області рН 7,0-8,5.

В області низьких концентрацій бікарбонату (0,001-0,01 М) і в умовах продувки аноліта вуглекислим газом спостерігається практично чотириразове зростання виходу хлорату, величина якого практично не

залежить від початкової концентрації NaHCO₃. Частково віднести такий концентрації хлоратів В присутності невеликої сплеск кількості гідрокарбонату можна на рахунок зменшення рН при зниженні вмісту NaHCO₃. Як випливає з рис. 4.42, при зменшенні рН концентрація хлорату збільшується, проте, цей ефект не настільки істотний – при зміні об'ємного pH з 8,0 до 1,5 концентрація хлорату збільшується всього з 38 до 52 мг/л. При цьому, зростання вмісту хлорату спостерігається і в порівнянні з фоновим розчином, при електролізі якого відбувається найсильніше зміщення рН в кислу область. Таким чином, основну роль в ефекті, що спостерігається, швидше за все, грає розчинений карбон діоксид.

Можна припустити, що на аноді протікає окиснення СО₂ з утворенням частинки радикального типу, яка в об'ємі окислює АХ до хлорату. Такою частинкою може бути катіон-радикал СО2⁺, однак, потенціал іонізації молекули CO₂ становить, за різними даними, 14 до 20 еВ [213-215], що робить малоймовірним можливість її появи на аноді. Більш вірогідним є участь молекули карбон діоксиду в стабілізації частинок ОН алс за рахунок утворення кластерних радикальних частинок СО₂OH або HCO₃, які здатні десорбувати з поверхні анода, та потрапляють в об'єм електроліту. Конфігурація частинки HCO_3^{-1} може геометрично відповідати іону HCO_3^{-1} , що уможливлює її існування. Переміщення неспареного електрона між орбіталями такого з'єднання сприяє зниженню його енергії, і стабілізації подібної частинки. При цьому може якісно змінюватись конфігурація граничних орбіталей і, відповідно, реакційна здатність радикального кластера. Таким чином, розчинений в розчині карбон діоксид може виступати в ролі стабілізатора оксигенвмісних радикалів, збільшуючи тривалість їх життя і переносячи частково реакції окиснення (4.35) - (4.38) з поверхні анода в об'єм розчину, що сприяє збільшенню виходів кисневих сполук хлору в ступенях окиснення + 1, +2, +3.

Висновки.

Вивчено вплив домішки натрій бікарбонату на закономірності синтезу натрій гіпохлориту в електролізері з розділеним електродним простором. Показано, що в області низьких концентрацій NaHCO₃ (0,001-0,01 M) відбувається накопичення молекулярного хлору на фоні чотириразового зростання концентрації натрій хлорату в розчині. Введення домішки NaHCO₃ в діапазоні концентрацій 0,05-0,4 M призводить до буферизації анодного простору на рівні pH=6,0-8,0. При цьому, у міру підвищення концентрації NaHCO₃, відбувається одночасне зниження виходів, як хлорату, так і активного хлору.

Таким чином, натрій гідрокарбонат може виступати як буферізуюча домішка при синтезі розчинів НГХ в електролізері з розділеними електродними просторами. Початкова концентрація домішки натрій бікарбонату повинна бути мінімально достатньою для підтримки рН аноліту на рівні 6,5-7,0 і підібрана виходячи з конкретних умов електролізу, а саме: концентрації натрію хлориду, об'ємної і анодної густині струму, матеріалу анода, температури. Для умов одержання розчину НГХ, наведених в даному розділі, оптимальною концентрацією домішки NaHCO₃ є 0,05 М. При цьому за 60 хв електролізу розчину 9 г/л NaCl з анодної і об'ємною густиною струму відповідно 40 мА/см² і 900 мА/л можна одержати розчин, що містить 480-500 мг/л активного хлору (в перерахунку 34-38 мг/л Такі $H\Gamma X$ i натрій хлорату. розчини на будуть характеризуватися сильними дезінфікуючими властивостями і можуть застосовуватися в якості дезінфіктантів в медицині і ветеринарії.

Розділ 5. Композиційні аноди з активним покриттям на основі оксидів металів.

5.1. Композиційні аноди з активним покриттям на основі SnO₂

Електрохімічний синтез натрію гіпохлориту може бути реалізований на різних зносостійких DSA анодах: платині, платинованому титані, композитах на основі оксидів титану, олова та металів платинової групи. Як анодні матеріали з високим виходом за струмом натрію гіпохлориту добре зарекомендували себе покриття на основі діоксиду свинцю [237,238], оксиду кобальту (CoO·Co₂O₃), магнетиту (FeO·Fe₂O₃) [239-245], однак, можлива корозія таких анодів істотно обмежує їх застосування, особливо при одержанні високочистих розчинів НГХ для медицини і ветеринарії. Крім того, іони кобальту є одним з найбільш активних каталізаторів розкладання гіпохлориту, що знижує стабільність таких розчинів навіть при незначному їх руйнуванні (глава 8). ОРТА, що найкращим чином зарекомендував себе для синтезу хлору шляхом електролізу висококонцентрованих розчинів NaCl, не придатний для електролізу розчинів з низькою концентрацією Cl⁻ через високу швидкість руйнування і значну швидкості побічного процесу виділення кисню [63,128]. Часткова або повна заміна діоксиду рутенію на діоксид іридію дозволяє вирішити проблему корозійної стійкості покриттів, однак, багаторазово збільшує вартість таких анодів.

В останній час існує практичний інтерес до анодних матеріалів на основі SnO_2 , який обумовлений їх високою хімічною стійкістю, як в кислих, так і лужних розчинах і досить високою електрокаталітичною активністю щодо реакцій з перенесенням оксигену [246-248]. Для збільшення електропровідності діоксиду олова (чистий SnO_2 - напівпровідник з шириною забороненої зони 3,6 еВ) його модифікують різними домішками (стибієм, фтором та ін.), які є донорами електронів [248-250]. Перспективним є також створення композиційних покриттів на основі SnO_2 і оксидів металів платинової групи. Такі покриття мають високу корозійну стійкість і, в той же

час, не вносять в розчин небажаних домішок при синтезі медичних і ветеринарних препаратів на основі натрію гіпохлориту.

5.1.1. Одержання анодів на основі SnO₂

Багатошарові SnO₂-покриття, які модифіковані рутенієм, платиною та паладієм, наносили піролітичним способом безпосередньо на титанову поверхню. Але у процесі формування перших оксидних шарів відбувається істотне окислення титанової поверхні. Особливо активно цей процес протікає якщо температура піролізу вища за 450-500⁰С. При цьому знижується адгезія до поверхні і зростає перехідний опір, який обумовлений формуванням оксидного шару на поверхні титану. У зв'язку з цим, перед нанесенням основного покриття наносили 2 прошарку TiO₂-PtO_x. Розчин для нанесення проміжного покриття готували шляхом змішування в співвідношенні 1:4 TiCl₄ і н-C₄H₉OH. В одержаний алкоголят вводили розчин H₂PtCl₆·6H₂O в HCl. Після попередньої сушки при 80° C термообробку першого шару проводили протягом 5 хв, а другого - протягом 10 хвилин при температурі 400-420^oC.

Як базовий покривний, використовували розчин, який одержували шляхом розчинення еквівалентної кількості SnCl₄ в н-бутанолі (5 см³ SnCl₄ при охолодженні в 15 см³ н-C₄H₇OH). Для модифікування покриттів в покривний розчин вводили розраховану кількості добавок (RuCl₃, H₂PtCl₆·6H₂O, PdCl₂), які попередньо розчиняли в мінімальній кількості концентрованої HCl.

Шари прекурсору наносили пензлем з подальшою сушкою при температурі $80-90^{\circ}$ С протягом 10 хв. Далі далі проводили термічну обробку кожного шару протягом 10 хв при температурі $400-420^{\circ}$ С. Після нанесення 5-10 шарів проводили термообробку протягом 60 хвилин при $500-520^{\circ}$ С. Далі анод відмивали бидистиллированной водою в ультразвуковій мийці, сушили при температурі $80-90^{\circ}$ С. Для видалення з покриття залишків вихідних реагентів електрод поляризували в 0,3 М NaCl протягом 30 хв при і = 50 мA/см^2 . Запропонована оригінальна методика дозволяє осаджувати

компактні, однорідні покриття з високою адгезією до поверхні титану. При модифікуванні платиною покриття мають темно-сірий, а паладієм - чорний колір. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) визначено елементний склад поверхні одержаних зразків анодів в ат.%, який наведено в дужках біля модифікуючого елемента в умовному позначенні анода.

5.1.2. Попередні випробування анодів

Як показали попередні випробування, використання як основи SnO₂, при модифікуванні паладієм призводить до підвищення селективності в порівнянні із матеріалами на основі ТіО₂ (табл. 5.1). Відомо [246-250], що SnO₂ має високу каталітичну активність за відношенням до реакцій перенесенням оксигену. Ha анодах покриттям окиснення 3 3 **i**3 модифікованого діоксиду олова високою швидкістю реалізується 3 окислення, наприклад, органічних сполук. При електролізі розчину 0,3 М NaCl на аноді Ti/SnO₂-Pd(19) вихід за струмом NaClO склав 89%, а на аноді Ti/TiO₂-Pd(21) - 80%. Залежно від концентрації і природи модифікуючого елемента в оксидному покритті, ВС гіпохлориту змінюється від 46 до 95%, а BC хлорату від 16 до 0,3%.

Табл. 5.1. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі в 0,3 M NaCl (pH = 8,5) на різних анодах. Анодна густина струму 60 мA/см²

Анод	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
Ti/SnO_2 -Pt(5)-Pd(10)	95	1,0
Ti/SnO_2 -Pt(8)-Pd(12)	95	1,0
Ti/SnO_2 -Pt(9)-Pd(5)	93	1,0
Ti/SnO_2 -Pt(7)-Pd(6)	92	1,0
Ti/SnO_2 -Pd(19)	89	1,0
Ti/SnO_2 -Pt(9)-Ru(4)	84	1,2
Ti/TiO_2 -IrO ₂ (18)	79	0,9
Ti/SnO_2 -Ru(16)	67	0,3
Ti/SnO_2 -Pt(33)	65	5,0
$Ti/SnO_2-Pt(18)-Ru(14)$	63	0,5
Ti/SnO_2 -Pt(19)	49	12,5
$Ti/SnO_2-Pt(3)$	46	16,1
Pt	35	19,6

5.1.3. Вольтамперометричні дослідження.

На рис. 5.1 наведено сімейство поляризаційних гальваностатичних стаціонарних кривих в 0,5 M NaClO₄, які було одержано на 25 різних оксидних покриттях на основі TiO₂-SnO₂, модифікованих Ru, Pd i Pt. Для порівняння на рисунку присутня й крива для платинованого титану (Ti/Pt) в окисленому (пасивному) стані. Залежно від природи електрокаталітичого покриття, при 20 мA/см² поляризація електрода змінюється на велику, в масштабах електрохімічної кінетики, величину 500 мВ з 1,2 до 1,7 В. Мінімальна поляризація спостерігається на електроді, що містить 14 ат.% Ru, а максимальна - на Ti/Pt і покриттях SnO₂, модифікованих тільки Pt з вмістом на поверхні до 1,0 ат.%.



Рис. 5.1. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5М NaClO₄ які було одержано на 25 різних оксидних покриттях на основі TiO₂-SnO₂, модифікованих Ru, Pd i Pt

На рис. 5.2 приведені криві, які одержані на покриттях, що було модифіковано тільки одним з трьох металів платинової групи. Як випливає з аналізу взаємного розташування вольтамперограм, по впливу на поряризацію PBK, модифікуючі елементи в покритті на основі SnO_2 можна розташувати в ряд Ru-Pd-Pt. Вольамперні залежності на Ti/SnO₂-Pd(19,5) та Ti/SnO₂-Pt(19)

мають близький тафелевий нахил, який характерний для повільної стадії перенесення першого електрону, але токи обміну відрізняються майже порядок, що вказує на участь в РВК в присутності Рt більш інертних оксигенвмісних частинок.



Рис. 5.2. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5M NaClO₄ (pH 8,4) на анодах: 1 - Ti/SnO₂-Ru(16); 2 – Ti/SnO₂-Pd(19,5); 3 – Ti/SnO₂-Pt(19); 4 – Ti/SnO₂-Pt(0,9); 5 – Ti/Pt

N⁰	анод	а	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	Ti/SnO_2 -Ru(16)	-0,083	0,101	5,04
2	Ti/SnO_2 -Pd(19,5)	0,135	0,125	$7,21 \cdot 10^{-2}$
3	Ti/SnO_2 -Pt(19)	0,249	0,123	7,83·10 ⁻³
4	Ti/SnO_2 -Pt(0,9)	0,284	0,177	$3,96 \cdot 10^{-3}$
5	Ti/Pt	0,503	0,134	$5,50.10^{-5}$

Табл. 5.2. Кінетичні параметри для кривих наведених на рис.5.2

Модифікуючи покриття одночасно декількома металами і варіюючи їх вміст В покритті, можна одержати анод i3 заданою величиною електрокаталітичної активності за відношенням до реакції виділення кисню в діапазоні від 1,10 до 1,55 В (рис. 5.3). Як витікає із рис. 5.3, який представлений в напівлогарифмічних координатах, все поляризаційні криві лінійні і мають тафелевий нахил 100-140 мВ і множник має середнє значення α·n=0,5, що вказує на уповільнення перенесення першого електрона при утворенні адсорбованих оксигенвмісних частинок типу OH_{ads}. Самі високі струми обміну спостерігаються на електродах з каталітичним покриттям, яке модифіковане Ru, а самі низькі – платиною. Змінюючи природу та кількість модифікуючої добавки та їх комбінації можна направлено впливати на розподіл оксигенвмисних поверхневих частинок по енергіях.



Рис. 5.3. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5M NaClO₄ (pH 8,4) на анодах: 1 - Ti/SnO₂-Ru(16); 2 - Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14); 3 - Ti/SnO₂-Ru(4)-Pt(9); 4 – Ti/SnO₂-Pd(19,5); 5 – Ti/SnO₂-Pd(12)-Pt(8); 6 – Ti/SnO₂-Pd(4)-Pt(7); 7 – Ti/SnO₂-Pt(19); 8 – Ti/SnO₂-Pt(2,5)

Табп	53	Кi	нетичні	парамет	ри л	пяп	кривих	навел	ених	на	пис	5	3
1 aon.	J.J.	1/1		mapamen	рид	1111	NPHDHA	павед	UIIIA	ma	pnc.	J	\mathcal{I}

N⁰	анод	a	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	Ti/SnO_2 -Ru(16)	-0,032	0,101	1,87
2	$Ti/SnO_2-Pt(18)-Ru(14)$	-0,017	0,144	1,39
3	Ti/SnO_2 -Ru(4)-Pt(9)	0,065	0,148	$2,80 \cdot 10^{-1}$
4	$Ti/SnO_2-Pd(19,5)$	0,135	0,125	7,21.10-2
5	$Ti/SnO_2-Pd(12)-Pt(8)$	0,224	0,107	$1,27 \cdot 10^{-2}$
6	Ti/SnO_2 -Pd(4)-Pt(7)	0,226	0,122	$1,20.10^{-2}$
7	Ti/SnO_2 -Pt(19)	0,249	0,123	$7,83 \cdot 10^{-3}$
8	Ti/SnO_2 -Pt(2,5)	0,304	0,126	$2,66 \cdot 10^{-3}$
9	Рt-мет	0,503	0,134	$5,50 \cdot 10^{-5}$

У сильнокислому і сільнолужному середовищах взаємне розташування поляризаційних кривих зберігається. Для прикладу, на рис. 5.4 приведена серія гальваностатичних стаціонарних кривих на деяких анодах в 1 М NaOH. Для порівняння, на рис. 5.4 ще приведені криві для анодів з каталітичним покриттям, які модифіковані стибіем. Модифікування SnO₂ тільки стибіем

дозволяє змістити поляризацію РВК до набагато більших значень, ніж для окисленої платини.

Введення в фоновий розчин додатково 0,5 М NaCl (pH = 8,4) істотно змінює взаємне розташування поляризаційних кривих і призводить до зменшення поляризації електродів. Поляризація електродів з сумарним вмістом модифікуючих елементів більше за 5 ат.% знаходиться в інтервалі менше 50 мВ (рис. 5.5). При цьому мінімальну поляризацією мають покриття, які модифіковані тільки рутенієм і паладієм. Додаткове введення платини збільшує поляризацію електродів. Розраховані тафелеві нахили тільки для Ti/SnO₂-Ru(16) є характерними для реакції виділення хлору, для інших анодів вони близькі до RT/F, що може вказувати на лімітуючи стадію переносу другого електрону без істотоного впливу будь-яких повільних хімічних, та адсорбційних стадій. Про можливість одержання таких відносно високих тафелевих нахилів для RuO₂/TiO₂ анодів повідомлялось в роботі Янсена [81].



Рис. 5.4. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 1М NaOH на анодах: 1 – Ti/SnO₂-Ru(16); 2 – Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14); 3 – Ti/ SnO₂-Pd(19); 4 – Ti/ SnO₂-Pt(8)-Pd(12); 5 – Ti/SnO₂-Pt(19); 6 – Ti/ SnO₂-Pt(3); 7 – Ti/ SnO₂-Sb(6)-Pt(5); 8 – Ti/Pt; 9 – Ti/ SnO₂-Sb(6)



Рис. 5.5. Сімейство гальваностатичних стаціонарних поляризаційних кривих в 0,5M NaClO₄ + 0,5M NaCl (pH 8,4) і криві на деяких анодах: 1 - Ti/SnO₂-Ru(16); 2 – Ti/SnO₂-Pd(19,5); 3 – Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12); 4 – Ti/SnO₂-Pt(7)-Pd(4); 5 – Ti/SnO₂-Ru(11)-Pd(3)-Pt(16); 6 – Ti/SnO₂-Pt(26); 7 – Ti/SnO₂-Pt(19)

Табл. 5.4. Кінетичні параметри для кривих наведених на рис.5.5

No	анод	a	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	Ti/SnO_2 -Ru(16)	-0,0981	0,0406	6,76
2	Ti/SnO_2 -Pd(19,5)	-0,0919	0,0555	5,99
3	Ti/SnO_2 -Pt(8)-Pd(12)	-0,0899	0,0555	5,76
4	Ti/SnO_2 -Pt(7)-Pd(4)	-0,0874	0,0580	5,67
5	Ti/SnO_2 -Ru(11)-Pd(3)-Pt(16)	-0,0761	0,0501	4,40
6	Ti/SnO_2 -Pt(26)	-0,0561	0,0501	2,98
7	Ti/SnO_2 -Pt(19)	-0,0525	0,0517	2,78

Далі детально розглянемо вплив кожного з трьох модифікуючих елементів платинової групи і їх комбінацій на хід поляризаційних кривих в фоні 0,5 M NaClO₄ і 0,5 M NaClO₄ + 0,5 M NaCl.

Модифікування поверхні тільки платиною (рис. 5.6) призводить до зменшення поляризації електрода в присутності Cl⁻. При вмісті Pt в покритті менше за 5 ат.% відбувається несуттєвий зсув поляризації до низьких значень потенціалу. Така закономірність спостерігається на анодах Ti/SnO₂-Pt(2,5) і Ti/SnO₂-Pt(0,8). При вмісті Pt в покритті більше за 5 ат% відбувається істотне зменшення поляризації (на 350 мВ). Подальше збільшення вмісту Pt практично не впливає на поляризацію анодів Ti/SnO₂-Pt(26), Ti/SnO₂-Pt(19) і

Ti/SnO₂-Pt(13). Необхідно відзначити, що на анодах з оксидним платиновмісним покриттям на основі SnO₂, поляризація в хлоридних розчинах набагато менша в порівнянні з платинованім титаном.



Рис. 5.6. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5M NaClO₄ і 0,5M NaClO₄+0,5M NaCl на анодах Ti/SnO₂ модифікованих Pt

При модифікуванні покриття Pd та Pt+Pd в 0,5 M NaClO₄, як і очікувалося, максимальною поляризацією PBK характеризується анод з мінімальним вмістом паладію і платини Ti/SnO₂-Pt(3)-Pd(4), а мінімальною - анод, що не містить платини Ti/SnO₂-Pd(19,5). Поляризації цих анодів в фоні відрізняються приблизно на 120 мВ. Введення в Ti/SnO₂-Pd додатково Pt призводить до збільшення перенапруги PBK (рис. 5.7). У фоновому електроліті в напівлогарифмічних координатах всі поляризаційні криві лінійні і мають Тафелевий нахил 130-132 мВ.

У хлоридвмістних розчинах поляризація електрода зменшується на 260-380 мВ. При цьому поляризації для всіх Pt-Pd-вмістних анодів знаходяться в межах менше за 12 мВ, причому, як випливає з рис. 6.7, всі криві розташовані настільки близько одна до одної, що незначна зміна поляризації може бути викликана не стільки хімічним складом каталізатора, скільки перехідним опором Ті/покриття або зміною площі істиною поверхні. В 0,5M NaClO₄+0,5M NaCl поляризаційні криві в напівлогарифмічних координатах також лінійні, але з тафелевим нахилом 50-60 мB, та токами обміну близькими до 6 А/м².



Рис. 5.7. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5M NaClO₄ і 0,5M NaClO₄+0,5M NaCl на анодах, модифікованих Pd і Pt

Табл. 5.5 . Кінетичні параметри для кривих в 0,5М NaClO₄+0,5M NaCl наведених на рис. 5.7

No	анод	a	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	$Ti/SnO_2-Pd(19,5)$	-0,0919	0,0555	5,99
2	Ti/SnO_2 - $Pt(7)$ - $Pd(4)$	-0,0874	0,0580	5,67
3	$Ti/SnO_2-Pt(8)-Pd(12)$	-0,0899	0,0555	5,76
4	Ti/SnO_2 -Pt(5)-Pd(10)	-0,0891	0,0530	5,68
5	Ti/SnO_2 -Pt(10)-Pd(6)	-0,0983	0,0604	6,79
6	Ti/SnO_2 -Pt(8)-Pd(9)	-0,0881	0,0575	5,56
7	Ti/SnO_2 -Pt(3)-Pd(4)	-0,0974	0,0595	6,66
8	Ti/SnO_2 -Pt(7)-Pd(5)	-0,0929	0,0555	6,11

При цьому, необхідно відзначити, що поляризація реакції виділення кисню на анодах з оксидним SnO₂-Pt-Pd покриттям досить слабо залежить від pH індиферентного електроліту. На рис. 5.8 наведені квазістаціонарні j-E залежності для чотирьох анодів з рис. 5.7. Зміщення потенціалу PBK при $j=20 \text{ мA/cm}^2$ в 1 М HClO₄ та 1 М NaClO₄ (pH 9,0) становить в середньому 60-70 мВ.



Рис. 5.8. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на оксидних анодах: 1 – Ti/SnO₂-Pd(19.5); 2 – Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12); 3 – Ti/SnO₂-Pt(5)-Pd(7); 4 – Ti/SnO₂-Pt(3)-Pd(4) в 1 М HClO₄ (червоний) та 1 М NaClO₄ (pH 9,0) (синій). 25^{0} C

При модифікуванні оксидної матриці SnO_2 одночасно рутенієм і платиною, перенапруга PBK (в залежності від вмісту модифікуючих елементів) в 0,5 M NaClO₄ може змінюватися в межах 300 мВ. Введення Cl⁻ зменшує поляризацію електродів, проте, при високому вмісті Ru(14%) і Pt(18%) при низьких густини струму поляризація анода Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14) практично не змінюється (рис. 5.9). У фоновому електроліті тафелевий нахил у всьому діапазоні густин струму становить 104 мВ, а при введенні додатково 0,5 M NaCl в області низьких густин струму (5-15 мA/cm²) нахил складає 100 мВ і в області високих - зменшується до 45-50 мВ, що вказує на зміну лімітуючої стадії. Причому, для всіх анодів, що містять рутеній, в області високих густин струму тафелевий нахил становить 48 мВ.





Рис. 5.9. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 0,5M NaClO₄ і 0,5M NaClO₄+0,5M NaCl (pH 8,4) на електродах: $1 - \text{Ti/SnO}_2$ -Pt(18)-Ru(14); $2 - \text{Ti/SnO}_2$ -Pt(16)-Ru(11)-Pd(3); $3 - \text{Ti/SnO}_2$ -Pt(9)-Ru(4); $4 - \text{Ti/SnO}_2$ -Pt(14)-Ru(1)

Табл. 5.6. Кінетичні параметри для кривих наведених на рис.5.9

N⁰	анод	a	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	Ti/SnO_2 -Pt(18)-Ru(14)	-0,0791	0,0458	4,67
4	Ti/SnO_2 -Ru(11)-Pd(3)-Pt(16)	-0,0761	0,0501	4,40
3	Ti/SnO_2 -Pt(9)-Ru(4)	-0,0697	0,0609	3,88
2	Ti/SnO_2 -Pt(14)-Ru(1)	-0,0433	0,0402	2,33

5.1.4. Електрохімічна поведінка анодів на основі SnO₂

Наведені вольтамперні залежності можна порівняти з результатами електролізу розчину 0,3 M NaCl, який знаходиться умовно біля верхньої межі низькоконцентрованих розчинів. У табл. 5.1 продемонстровано вплив природи і вмісту легуючої добавки в покритті SnO_2 на виходи за струмом гіпохлориту і хлорату. Слід зазначити, що наведені в табл. 5.1 і далі виходи за струмом є інтегральними за час проведення електролізу, який зазначено в назві таблиць. Для порівняння в таблиці наведено дані, які одержані на металевій платині і комерційному аноді OIPTA. Як випливає із аналізу табл. 5.1, максимальні виходи за струмом натрію гіпохлориту спостерігаються на анодах з покриттям на основі SnO_2 , які модифіковані одночасно паладієм і платиною. Дані покриття характеризуються середніми перенапругами виділення кисню в 0,5 M NaClO₄ (рис. 5.1) і відносно низькими - в присутності 0,5 M NaCl (рис. 5.3, 5.7). Для електрода, модифвкованого тільки паладієм, спостерігається дещо менша поляризація, як в хлоридному розчині, так і у фоновому розчині, та більш низький BC(NaClO). На анодах, що містять рутеній, спостерігається більш низькі BC гіпохлориту при практично повній відсутності хлорату. Для електродів, модифікованих тільки платиною, висока перенапруга виділення кисню і високі значення поляризації в присутності хлорид-іонів призводить до низького BC гіпохлориту і високого BC хлорату.

Слід зазначити, що при проведенні стаціонарного електролізу на різних анодах в лужному середовищі (1 M NaOH + 0,3 M NaCl) в розчині не вдалося виявити накопичення гіпохлориту і хлорату. Незначний ВС гіпохлориту на рівні 8% був зафіксований на аноді Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14). Як показано вище, для синтезу гіпохлориту необхідно, щоб перенапруга РВК в фоновому розчині була на 200-300 мВ більша за перенапругу в розчині, що містить іони CI⁻. Криві 2-6 на рис. 5.10 в 1 M NaOH і 1 M NaOH + 0,3 M NaCl практично збігаються в межах похибки вимірювання потенціалу. В сильно лужних розчинах перенапруга РВК стає менше перенапруги для реакції окислення Cl⁻ до Cl₂, яка є pH незалежною. Незначне накопичення гіпохлориту було зафіксовано тільки на електроді, на якому є незначна різниця в поляризаціях в 1 M NaOH і 1 M NaOH+0,3 M NaCl.



Рис. 5.10. Гальваностатичні стаціонарні поляризаційні криві в 1,0М NaOH (суцільна лінія) і 1,0 M NaOH + 0,3 M NaCl (переривчата лінія) на анодах, модифікованих Ru, Pd i Pt.

Далі детально розглянемо поведінку різних груп модифікованих SnO₂ анодів при електролізі 0,15 M розчину NaCl, який є базовим для синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію, які використовуються в медицині і ветеринарії.

Аналіз експериментальних даних показав, для всіх зразків ЩО спостерігається кореляція між поляризацією електрода в фоновому розчині, в розчині, що містить NaCl, і виходами за струмом гіпохлориту і хлорату. Якщо порівняти поляризаційні криві для покриття модифікованого рутенієм (рис. 5.9) і дані табл. 5.7, то мінімальний ВС(NaClO) спостерігається для зразка Ti/SnO₂-Pt(18)-Ru(14) де поляризації в фоновому розчині і в присутності хлориду близькі (ΔE_{20} =35 мВ). Максимальний для цієї групи анодів BC(NaClO) зафіксовано для зразку Ті/SnO₂-Pt(9)-Ru(4), для якого при $j_A=20 \text{ мA/cm}^2$ спостерігається різниця в поляризаціях $\Delta E_{20}=200 \text{ мB}$. Для Ti/SnO₂-Pt(16)-Ru(11)-Pd(3) $\Delta E_{20}=150 \text{ MB}$ та BC(NaClO) має середнє значення. Однак подальше збільшення ΔE_{20} =300 мВ на Ti/SnO₂-Pt(12,5)-Ru(1) призводить до зменшення BC(NaClO) і зростання $BC(NaClO_3)$.

Анод	$j_A,$ mA/cm ²	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
Ti/SnO_2 $Pt(0)$ $Pu(1)$	40	85	0,8
$11/310_2 - 1(9) - Ku(4)$	60	82	1,6
$T_{i}/S_{n}O$ $D_{t}(16) D_{u}(11) D_{d}(3)$	40	80	1,0
$11/310_2 - 11(10) - Ku(11) - 10(3)$	60	78	1,2
Ti/SnO $Pt(13)$ $Pu(1)$	40	71	3,8
$11/310_2 - 11(13) - Ku(1)$	60	66	4,1
Ti/SnO $Pt(18)$ $Pu(14)$	40	63	0,3
$11/5110_2$ -1 ((10)-Ku(14)	60	53	1,3

Табл. 5.7. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі в 0,15 M NaCl на модифікованих Ru, Pt і Pd SnO₂ анодах

На всіх SnO₂ анодах, які модифіковані тільки Pt, спостерігаються, в порівнянні з Ті/Рt анодами, досить високі ВС(NaClO) = 50-68% і досить низькі $BC(NaClO_3) = 5-15\%$ (табл. 5.8). Розглянемо два аноди: з максимально високим вмістом легуючого елементу Ті/SnO₂-Pt(33) і з мінімальним вмістом платини Ti/SnO₂-Pt(0,8). Поляризація електрода Ti/SnO₂-Pt(33) в розчині з хлоридом досить низька і співпадає з поляризацією Ті/SnO₂-Pt(13)-Ru(1). Для цього анода ΔE_{20} =350 мВ ВС(NaClO)=66-68%, ВС(NaClO₃)=3-5%. Для Ti/SnO₂-Pt(0,8) поляризаційні криві в фоні та в присутності хлориду майже співпадають та знаходяться в області високих анодних поляризацій $(\Delta E_{20}=26 \text{ мB}, \text{ рис. 5.6})$ при цьому спостерігається серед Ті/SnO₂ анодів самій низький BC(NaClO)=48-51%. Гіпохлорит іон на такому аноді окислюється з швилкістю підтверджується високою В хлорат, ЩО найвишим BC(NaClO₃)=12-15%. Такі BC близькі до тих, що спостерігаються на аноді з платинованого титану та на металевій платині, де BC(NaClO) <40%, а $BC(NaClO_3) > 20\%$.

Анод	ј _А , мА/см ²	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
Ti/SnO Pt(33)	40	68	3
$11/310_2 - 10(33)$	60	66	5
$T_{i}/S_{n} \cap D_{i}(10)$	40	66	4
$11/SnO_2-Pt(19)$	60	64	7
$T_{1}^{2}/S_{2} \cap D_{2}^{2}(2,5)$	40	57	8
$11/SnO_2-Pt(2,5)$	60	53	12
$T_{i}/S_{n}O$ $D_{i}(0.8)$	40	51	12
11/SIIO ₂ -PI(0,8)	60	48	15

Табл. 5.8. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі в 0,15 M NaCl на модифікованих платиною SnO₂ анодах

Таким чином, оптимальними для синтезу гіпохлориту є покриття модифіковані одночасно Pd i Pt. При модифікуванні тільки паладієм на аноді Ti/SnO₂-Pd(19,5) спостерігається дещо менший вихід за струмом гіпохлориту, ніж на анодах модифікованих Pd i Pt разом. Поляризація анодів, модифікованих Pd i Pd+Pt, в розчині 0,5M NaClO₄+0,5M NaCl практично співпадають (рис. 5.7). Присутність же платини зміщує в 0,5 M NaClO₄ потенціал PBK на 50-60 мВ в анодний бік, що сприяє зростанню BC(NaClO).

Для електродів **Ti/SnO₂-Pt(5)-Pd(10) і Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12) BC(NaClO) становить 90-95% при** ΔE_{20} =**310-340 мВ** (таб. 5.9, рис. 5.7). Таким чином, в присутності паладію і платини в матриці SnO₂, реалізуються анодні реакції з оптимальними перенапругою щодо перебігання реакції високоселективного окислення іонів Cl⁻ до ClO⁻ з виходом за струмом більш 90%. Для порівняння в табл. 5.9 наведені також BC, одержані на комерційному OIPTA.

Анод	ја, мА/см ²	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
$T_{i}/S_{n} \cap D_{t}(5) D_{i}(10)$	40	95	0,9
11/SIIO ₂ -Pt(3)-Pd(10)	60	91	1,0
$T_{i}/S_{n} \cap D_{t}(2) D_{i}(12)$	40	95	1,1
$11/5nO_2-Pt(8)-Pd(12)$	60	90	1,3
$T_{i}/S_{n} \cap D_{t}(7) D_{i}(4)$	40	93	0,8
11/SIIO ₂ -Pt(7)-Pd(4)	60	90	1,0
$T_{i}/S_{n}O$ $D_{i}(10.5)$	40	91	1,1
11/SIIO ₂ -Pu(19,3)	60	89	1,2
Ti/TiO, PuO, IrO,	40	78	1,1
11/1102-KuO2-IIO2	60	75	1,7

Табл. 5.9. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі в 0,15 M NaCl на модифікованих паладієм і платиною SnO₂ анодах

Виходячи з наведених даних, для ефективного синтезу гіпохлориту необхідні i3 селективністю, покриття заданою яка визначається співвідношенням каталітичної активності за відношенням до реакції виділення кисню і до окислення іонів Cl⁻: в розчинах хлоридів поляризація повинна бути мінімальна, а перенапруга виділення кисню в фоновому розчині - оптимальною. Однак необхідно враховувати, що зі збільшенням перенапруги виділення кисню істотно починає рости швидкість утворення хлорату, що характерно, як для покриттів SnO₂, модифікованих тільки платиною, так і для металевої платини (табл. 5.1).

Різноманіття і складність процесів, які протікають в хлоридних розчинах, викликають необхідність пошуку кореляційного параметра, який ефективних полегшував би створення анодних матеріалів синтезу гіпохлориту високої чистоти. Бажано, шоб одержання даних ДЛЯ прогнозування необхідних функціональних властивостей анодних матеріалів не було трудомістким і тривалим у часі. Як було показано раніше, особливо складною ця задача є для розбавлених хлоридних розчинів, в яких забезпечення високої селективності процесу до основного продукту вимагає управління не тільки реакціями виділення кисню і одержання гіпохлориту, а й максимального придушення небажаного синтезу хлоратів і хлоритів. Емпіричний пошук ефективних анодних матеріалів є досить трудомістким завданням і, як показали літературні дані, далеко не завжди успішно розв'язуваним. Кореляційний параметр, який дозволив би робити такий пошук усвідомленим, в даний час взагалі відсутній.

На рис. 5.11 наведено кореляційну залежність між потенціалом виділення кисню в 0,5 M NaClO₄ при 20 мA/см² (рис. 5.1) і виходами за струмом NaClO та NaClO₃ при накопичувальному електролізі 0,15 M NaCl на оксидних анодах, які модифіковано Ru, Pd та Pt. На анодах де реалізується PBK в 0,5 M NaClO₄ при потенціалах менших за 1,4 B синтез HГX в низькоконцентрованих розчинах реалізується з виходами за струмом 65-85% при практично повній відсутності накопичення хлоратів. На групі анодів, для

яких РВК в 0,5 М NaClO₄ реалізується при потенціалах за 1,43-1,53 В BC(NaClO)>90% при BC(NaClO₃)<0,5%. Якщо електрокаталітичне покриття модифікувати таким чином, що РВК перебігає при потенціалах більших за 1,53 В, то спостерігається спочатку досить суттєве падіння BC(NaClO) з одночасним ростом BC(NaClO₃). Після 1,65 В ця залежність залишається, але стає більш повільною. Таким чином, інтервал поляризацій РВК для анодів де реалізується синтез гіпохлориту з високою селективністю становить 100 мВ. В розчинах 0,5-1,0 М NaClO₄ (pH 8,4-8,5) оптимальна область поляризацій РВК становить 1,43-1,53В.



Рис. 5.11. Кореляційна залежність виходів за струмом NaClO та NaClO₃ на Ti/SnO₂ анодах, які модифіковано Ru, Pd, Pt, під час електролізу 0,15 M NaCl від потенціалу PBK в **0,5 M NaClO₄** при j=20 мA/см²

Кореляційна залежність, яка пов'язує потенціал виділення кисню при заданій густині струму (20 мA/cm^2) в індиферентному електроліті 1 М HClO₄ із селективністю електродів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту (виходів за струмом NaClO та NaClO₃), наведена на рис. 5.12. В 1 М HClO₄ область поляризацій РВК для електрокаталітичних покриттів на яких спостерігається висока селективність за відношенням до реакції утворення гіпохлориту становить 1,50-1,58 В. В порівнянні с фоновим розчином 0,5 М

NaClO₄ цей діапазон оптимальних поляризацій зміщений на 70-50 мВ в область більш позитивних потенціалів. Цей зсув корегується з залежністю поляризацій РВК від рН, яка наведена на рис. 5.8. Виходячи з досвіду одержання поляризаційних залежностей в розчинах NaClO₄ та HClO₄, та із урахуванням досить незначної залежності від рН, необхідно відзначити, що більш доцільною є застосування при створенні електрокаталізаторів розчинів 1 M HClO₄ спостерігається хлорної кислоти. В краща відтворюваність поляризаційних залежностей.



Рис. 5.12. Кореляційна залежність виходів за струмом NaClO та NaClO₃ на оксидних Ti/SnO₂ анодах, які модифіковано Ru, Pd, Pt, під час електролізу 0,15 M NaCl від потенціалу PBK в **1,0 M HClO₄** при j=20 мA/см²

Таким чином, якщо виникає задача створення анода з високою каталітичною активністю і селективністю за відношенням до процесу, який протікає спільно з РВК, то необхідно на зразку електрода одержати дві поляризаційні криві: одну в фоновому розчині з індиферентного електроліту, другу - в розчині фону з максимально високою концентрацією компонента, який буде піддаватися анодному окислювання із утворенням цільового продукту. Задача полягає в тому, щоб створити електрокаталізатор, на поверхні якого окислення основного компонента буде протікати з мінімальною поляризацією, а РВК - з максимальною. Якщо збільшення

поляризації РВК створює умови для протікання небажаних спряжених електрохімічних реакцій (для нашого об'єкта - це утворення хлориту і хлорату), то величина поляризації РВК повинна бути оптимально великою. Це означає що, наприклад, для синтезу гіпохлориту при дуже низькій поляризації РВК інтегральний ВС(NaClO) буде відносно низьким за рахунок збільшення швидкості виділення кисню, при дуже високій поляризації РВК BC(NaClO) також буде зменшуватися, але з одночасним зростанням BC(NaClO₃). Максимальний BC(NaClO) електролізі при низькоконцентрованих розчинів NaCl буде спостерігатися на анодах з активним покриттям, на яких в робочому розчині NaCl потенціал електрода при заданій густини струму не буде перевищувати 1,2 В (окислення хлориду буде протікати з мінімальною перенапругою), а в фоновому розчині 1,0 М HClO₄ потенціал під струмом повинен бути 1,5-1,58 В, тобто на 300-380 мВ більш позитивним.

5.1.5. Фізико-хімічні властивості анодів на основі SnO₂

Поверхня анодів Ті/SnO₂, які модифіковані металами платинової групи, вивчали декількома методами: рентген-фотоелектронної спектроскопії (XPS), рентгенівської енергодисперсійної дифракції (XRD), рентгенівської спектроскопії (EDS) і скануючої електронної мікроскопії (SEM). На рис. 5.13-5.19 приведені XPS спектри поверхні анодів Ti/SnO₂, модифікованих оксидами металів платинової групи. Методом XPS було вміст ат.%) визначено **(B** легуючих елементів поверхні на електрокаталітичних покриттів на основі SnO₂, які були одержані з різним набором і вмістом легуючих елементів. Округлені значення вмісту елементів в ат.% наведені в дужках в умовному позначенні анодів (табл. 5.10). Як випливає з даних таблиці і фотоелектронних спектрів, на поверхні всіх зразків присутній титан, швидше за все, у вигляді оксиду. Титан з'являється на поверхні в результаті термодифузії з поверхні титану в процесі термообробки анода. У деяких зразках, принаймні, в поверхневому шарі зафіксовано мінімальний вміст олова. Алкоголят олова, який

використовується як основний прекурсор, здатний частково сублімуватися з поверхні до термічного розкладання, не беручи участі в утворенні матриці SnO_2 . У цьому полягає основна проблема одержання відтворюваних покриттів на основі SnO_2 . Однак, як показано вище, співвідношення елементів в покритті анодів Ti/SnO₂-Pt-Pd не робить істотного впливу на їх каталітичну активність і селективність.

На рис. 5.13 наведені XPS спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Pd(19,5), модифікованого тільки паладієм. Обробка XPS даних показує, що вміст Рd становить 19,5 ат.%. Титан в поверхневому шарі присутній у вигляді слідів, а піки Sn3d5 досить високої інтенсивності відповідають 7,3 ат.% в покритті. Пік O1s (532 eB) розщеплюється на два максимуму 530,4 і 534,2 eB. Швидше за все, перший пік належить оксигену оксиду паладію PdO, а також гідроксид-іонам, які компенсують надлишковий заряд катіонних вакансій [62]. На цей пік також можуть нашаровуватися рефлекси кисню в оксидах титану і олова. Енергія зв'язку другого піку занадто велика для оксидногідроксидних сполук металів, така енергія зв'язку характерна для атома кисню в адсорбованих молекулах води і ОН групах [251-254]. Це припущення підтверджується тим, що тільки при модифікуванні паладієм спостерігається пік кисню при таких високих енергіях зв'язку, а його величина пропорційна вмісту паладію в покритті (рис. 5.16-5.18). На даному зразку Ti/SnO₂-Pd(19,5) площі двох піків O1s співмірні, що вказує на високий поверхневий вміст адсорбованої на поверхні води. Таким чином, оксиди паладію є основними центрами адсорбції води, і їх наявність в покритті сприяє гідроксилюванню поверхні анода. Швидше за все, саме ця властивість сполук паладію забезпечує його високу електрокаталітичну активність в реакції утворення гіпохлориту, де беруть участь оксигенвмісні частинки з низькою міцністю зв'язку.



Рис. 5.13. XPS(РФС) спектри поверхні анода Ті/SnO₂-Pd(19,5)

На рис. 5.14 наведені XPS спектри поверхні Ti/SnO₂-Pt(19) анода, модифікованого тільки платиною. Пік O1s (532 eB) зміщений в бік менших енергій зв'язку з максимумом 530,1 eB., що характерно для кисню в структурі фазового оксиду [251-253]. Лінія Sn3d5, як і на інших подібних Ti/SnO₂-Pt зразках досить шумна. На поверхні даного зразка анода знаходиться 12,8 ат.% Ti, при цьому вміст титану в усіх одержаних зразках Ti/SnO₂-Pt змінюється від 10 до 22 ат.%. Таким чином, дане покриття, яке модифіковане платиною, являє собою композит з трьох, швидше за все, нестехіометричних оксидів TiO_x, SnO_x і PtO_x. Всі анодні процеси протікають на поверхні фазових оксидів за участю міцнозв'язаних оксигенвмісних частинок більш високих енергій. Цим, ймовірно, пояснюється висока величина перенапруга PBK, та, як наслідок, утворення хлорату з високим виходом за струмом.



Рис. 5.14. XPS(РФС) спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Pt(19)

В XPS спектрі анода, модифікованого тільки рутенієм Ti/SnO₂-Ru(4) пік O1s (532 eB) також зміщений в бік менших енергій зв'язку з максимумом 531 eB (рис. 5.15). В даному покритті зафіксовано найвищий вміст Sn на рівні 38 ат.%. Титан присутній у невеликій кількості.



Рис. 5.15. XPS(P Φ C) спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Ru(4)

На рис. 5.16-5.18 наведені XPS спектри анодів Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12), Ti/SnO₂-Pt(3)-Pd(13) і SnO₂-Pt(10)-Pd(6), на яких зафіксована найвища каталітична активність і селективність за відношенням до реакції синтезу NaClO. Олово в покритті присутнє в помітних концентраціях від 2,2 до 17,7 ат.%, а Ti в невеликій кількості. Пік O1s (532 eB) являє собою суперпозицію двох сигналів з енергією 530,5 і менш інтенсивний з енергією 534,2 eB. Присутність максимуму при 534,2 eB, який відповідає наявності на поверхні адсорбованої води, не пов'язаний з попередньою анодної поляризацією анода Ti/SnO₂-Pt-Pd в розчині NaCl. Наприклад, електрод Ti/SnO₂-Pt(3)-Pd(13) після фінішної термообробки при 500⁰C не контактував з водою і водними розчинами, однак, на ньому присутній добре помітний максимум 534,2 eB кисню води, адсорбованої з повітря. Це вказує на високу спорідненість оксиду паладію до гідроксилювання поверхні.



Рис. 5.16. XPS(РФС) спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12)



Рис. 5.17. XPS(РФС) спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Pt(3)-Pd(13)



Рис. 5.18. XPS(P Φ C) спектри поверхні анода SnO₂-Pt(10)-Pd(6)

В XPS спектрі анода, модифікованого рутенієм і платиною Ti/SnO₂-Pt(4)-Ru(9) пік O1s (532 eB) зміщений в бік менших енергій зв'язку з максимумом 530,8 eB, що характерно для кисню в структурі фазових оксидів (рис. 5.19). В даному покритті, як і в Ti/SnO₂-Ru(4), зафіксовано високий вміст Sn на рівні 32 ат.%, а титан присутній у невеликій кількості. Дана серія покриттів є композит SnO_X-PtO_X-RuO_X. Основні анодні процеси реалізуються з високою швидкістю на активних центрах RuO_2 за відомим механізмом, за рахунок реалізації пари Ru (IV) -Ru (VI) [47,128]. Зменшення поверхневого вмісту Ru і збільшення поверхневого вмісту Pt призводить до зростання долі поверхні, на якій реакції з переносом кисню протікають за участю інертних оксигенвмісних частинок. При цьому потенціал анода зміщується в позитивну область і на такому аноді зростає BC гіпохлориту (табл. 5.2), що узгоджується з запропонованим кореляційним параметром.



Рис. 5.19. XPS(P Φ C) спектри поверхні анода Ti/SnO₂-Pt(4)-Ru(9)

На підставі аналізу одержаних XPS спектрів було розраховано вміст елементів в поверхневому шарі товщиною 4-5 нм для одержаних і випробуваних анодів. Як випливає із даних таблиці і складів покривних розчинів, вміст легуючих елементів знаходяться в гарній відповідності. Досить близьким є поверхневе співвідношення Pt, Pd i Ru з співвідношенням елементів в прекурсорів. Однак вміст Sn у вигляді SnO₂ в одержаних покриттях варіюється від 0,2 до 32 ат.%. Ці дані узгоджуються з даними EDS та XRD аналізу. Як буде показано нижче тільки на зразку анода Ti/SnO₂-Pt(9)-Ru(4), де згідно з даними XPS, на поверхні знаходиться 32 ат.% Sn (табл. 5.10), була виявлена фаза SnO₂, що вказує на її досить великий вміст в покритті.

Умовні позначення анодів	O1s	Ti2p	Sn3d5	Pt4f	Pd3d	Ru3d	Число шарів
Ti/SnO ₂ -Ru(2)	60.0	0.3	38.4			2	5
Ti/SnO ₂ -Pt(33)	54.5	10.4	1.5	26,3			5
Ti/SnO ₂ -Pt(19)	66.2	12.8	2.3	18.7			5
Ti/SnO_2 -Pt(9)-Ru(4)	54,8	0.0	32.3	9.30		3.6	5
Ti/SnO_2 -Pt(13)-Ru(1)	77.4	6.3	2.7	12.6		1.0	5
Ti/SnO ₂ -Pt(18)-Ru(14)	59.0	7.2	1.3	18.0		14.4	5
Ti/SnO_2 -Pt(7)-Pd(4)	68.3	17.4	3.6	7.2	3.6		5
Ti/SnO ₂ -Pt(7)-Ru(11)-Pd(3)	59.7	8.0	2.4	15.8	3.2	10.9	5
Ti/SnO_2 -Pt(9)-Pd(5)	71.2	14.9	0.4	8.8	4.8		6
Ti/SnO ₂ -Pt(4)-Pd(10)	71.4	11.8	2.2	4.8	9.8		6
Ti/SnO ₂ -Pt(8)-Pd(12)	69.7	3.8	6.7	7.9	12		7
Ti/SnO_2 -Pt(2.5)	74.0	22.3	1.2	2.5			7
Ti/SnO_2 -Pt(1)	76.6	22.2	0.4	0.9			10
Ti/SnO ₂ -Pt(5)-Pd(10)	71.6	12.9	1.1	5.0	9.59		10
Ti/SnO_2 -Pt(4)	72.9	23.2	0.2	3.7			10
Ti/SnO_2 -Pt(3)-Pd(5)	72.1	17.1	2.7	2.9	5.2		10
Ti/SnO_2 -Pt(10)-Pd(6)	62.5	0.00	21.6	10.3	5.7		10
Ti/SnO_2 -Pd(19,5)	73.1	0.00	7.3		19.5		10
Ti/SnO_2 -Pt(5)-Pd(7)	71.4	13.9	3.1	4.9	6.6		10
Ti/SnO_2 -Pt(3)-Pd(4)	74.6	14.9	3.2	3.3	4,0		5
Ti/SnO_2 -Pt(8)-Pd(9)	67.6	5.9	9.7	7.9	9.0		10
$Ti/SnO_2-Pt(3)-Pd(13)$	66.3	0.5	17.3	3.2	12.7		5

Табл. 5.10. Вміст елементів в активній поверхні анодів
На SEM образах, одержаних на аноді Ti/SnO₂-Pd(19,5) добре видно шарувату структуру оксидного покриття, яка обумовлена пошаровим нанесенням прекурсору з проміжною короткочасною термообробкою. Покриття має мережу мікротріщин. На рис. 5.20 приведені фотографії поверхні одного і того ж анода після короткочасної (A - 30 хв) і тривалої (B -100 ч) анодної поляризації в 0,15 M NaCl при 40-60 мA/см². Як випливає з SEM образів, морфологія поверхні практично не змінилася. EDS дані показують близький розподіл елементів на поверхні. Паладій досить рівномірно розподілений по поверхні анода. Дані XRD аналізу вказують на наявність в товщині покриття фази PdO (28,6%), Pd (14,3). EDS аналіз показує наявність Ti на поверхні, а рентгеноструктурний аналіз вказує на наявність TiO₂ в модифікації рутил (рис. 5.21).





Рис. 5.20. SEM і EDS дані для зразків Ті/SnO₂-Pd(19,5). А - поверхня анода після короткочасної (30 хв); В - поверхня анода після тривалої (100 ч) анодної поляризації в 0,15 M NaCl при 40-60 мA/см²



Рис. 5.21. Рентгенівські профілі для поверхні анода Ті/SnO₂-Pd(19,5)

На рис. 5.22 наведені SEM і EDS дані для Ti/SnO₂-Pt(19) і Ti/SnO₂-Pt(4)-Ru(9). Анод з покриттям SnO₂-Pt(19) має пористу розвинену поверхню. Кисню на поверхні близько 33 ат.%, але його розподіл, як і титану (19 ат.%), не настільки рівномірний. Платина по поверхні розподілена досить рівномірно, її розподіл не збігається з розподілом кисню. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, в покритті не виявлено фаза PtO_X, а знайдена фаза металевої платини (рис. 5.23). По суті, покриття являє собою платинову чернь.

Поверхня Ti/SnO₂-Pt(4)-Ru(9) покрита мережею мікротріщин, видно шарувата структура (рис. 5.22). На поверхні 12 ат.% (32%) Sn і 66 ат.% (55% -XPS) кисню. Розподіл елементів Sn, Ru і O по поверхні практично збігається. Це, ймовірно, вказує на наявність фазових оксидів SnO_x і RuO_x. Як і на попередньому аноді, поверхневий розподіл платини рівномірний і не збігається з розподілом O. Це може вказувати на те, що платина присутня переважно у вигляді металевих частинок, покритих шаром фазових оксидів, які не реєструються через малу їх сумарної кількості. Згідно з даними XRD, в покритті присутня фаза SnO₂ і металева платина (рис. 5.24). Фаза RuO₂ не була зафіксована, внаслідок низького вмісту в покритті.







Рис. 5.22. SEM і EDS дані для зразків Ti/SnO₂-Pt(19) і Ti/SnO₂-Pt(4)-Ru(9) після тривалої анодної поляризації в 0,15 M NaCl при 40-60 мA/см²



Рис. 5.23. Рентгенівські профілі для зразків Ті/SnO₂-Pt(19), які розраховані теоретично та одержані експериментально



Рис. 5.24. Рентгенівські профілі для зразків Ті/SnO₂-Pt(9)-Ru(4), які розраховані теоретично та одержані експериментально

На рис. 5.25 наведені SEM і EDS дані для двох анодів, модифіковані одночасно Pt і Pd: Ti/SnO₂-Pt(9)-Pd(5) і Ti/SnO₂-Pt(8)-Ru(12). Обидва каталізатора, як і для SnO₂-Pt(19), мають пористу розвинену поверхню. В пористої матриці, ймовірно Pt, присутні великі включення розмірами 20-40 мкм. На зразку з поверхневим вмістом 12 ат.% Pd дані включення добре помітні, при цьому, пористість такого покриття помітно менше. Ймовірно дані включення це фаза PdO, присутність якої в покритті доведено XRD методом (рис. 5.26, 5.27). Згідно EDS аналізу, платина розподілена рівномірно по поверхні. Розподіл Pd, Sn і Ti збігаються з розподілом кисню, що побічно підтверджує наявність на поверхні оксидів даних елементів. XRD методом в обох зразках також ідентифіковані домішки TiO₂ модифікації рутил і анатаз [255-257]. *Таким чином, дану серію анодів більш коректно умовно позначати як Ti/SnO₂-Pt-PdO.*





Рис. 5.25. SEM і EDS дані для зразків Ti/SnO₂-Pt(9)-Pd(5) і Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12) після тривалої анодної поляризації в 0,15 M NaCl при 40-60 мA/см²



Рис. 5.26. Рентгенівські профілі для зразків Ti/SnO₂-Pt(9)-Pd(5), які розраховані теоретично та одержані експериментально



Рис. 5.27. Рентгенівські профілі для зразків Ti/SnO₂-Pt(4)-Pd(10), які розраховані теоретично та одержані експериментально

У реакціях анодного окислення із перенесенням оксигену беруть участь оксигенвмісні частинки різної енергії: лабільні, інертні, проміжної активності, міцно і менш міцнозв'язані з поверхнею [62,112-114]. Для різних реакцій необхідні частинок з певною енергією, наприклад, для окислення ClO^- до ClO_2^- і ClO_3^- потрібні оксигенвмісні частинки з більш високою

енергією. Так як середня енергія оксигенвмісних частинок пов'язана з потенціалом електрода під струмом, це пояснює, показаний вище, взаємозв'язок між поляризацією реакції виділення кисню в фоновому розчині і виходами за струмом гіпохлориту і хлорату в розчинах, що містять хлориди. Так, на зразках Ti/SnO₂ модифікованих рутенієм спостерігається мінімальні поляризації РВК і окислення Cl⁻. На таких анодах реалізується відносно низький ВС гіпохлориту при ВС хлорату менше 1%. На покриттях модифікованих тільки Pt, спостерігається висока перенапруга PBK. На таких анодах спостерігається низький ВС гіпохлориту і високий ВС хлорату. При збільшенні поляризації зростає енергія оксигенвмісних частинок, зростає швидкість утворення ClO₃⁻ [92,93].

Висновки

Таким чином, ефективним електрокаталізатором для синтезу натрію гіпохлориту є покриття на основі SnO₂, модифікованого одночасно паладієм (5-15 ат.%) і платиною (5-10 ат.%). При цьому каталітична активність таких покриттів практично не залежить від концентрацій легуючих елементів в цьому інтервалі, що дозволяє одержувати аноди з відтвореними властивостями методом піролізу. Встановлено, що при сумарному вмісті легуючих елементів не більше 20-25 ат.% покриття мають гарну адгезію і корозійну стійкість при анодних густини струму до 80 мА/см². Кожен анод пропрацював при густині струму 80 мА/см² більше 100 годин без зміни каталітичної активності та ознак корозійного руйнування. Аноди з базі SnO₂, модифікованого паладієм і платиною, покриттями на перевершують комерційні аналоги Ті/ТіO₂-RuO₂-IrO₂ і Ті/ТіO₂-IrO₂ не тільки за електрокаталітичною активністю, а й за собівартістю.

Порівнюючи дані виходів за струмом гіпохлориту і хлорату, які одержані в 0,15 M NaCl на різних анодах Ti/SnO₂, які модифіковано Ru, Pt та Pd і поляризаційними кривими в 0,5 M NaClO₄ та 1,0 M HClO₄, було виявлено кореляцію між каталітичною активністю поверхні за відношенням до реакції синтезу NaClO, NaClO₃ і величиною поляризації PBK. Максимально ефективними анодами для синтезу NaClO є електроди, на яких виділення кисню в 1,0 M HClO₄ реалізується при потенціалах 1,50-1,58 В. Якщо потенціали зміщені в область 1,3-1,4 В, то BC(NaClO) зменшується до 60-80% за рахунок збільшення швидкості виділення кисню. Необхідно відзначити, що на таких анодах спостерігається мінімальний BC(NaClO₃). Збільшення поляризації РВК до 1,6-1,7 В призводить до зменшення BC(NaClO) до 50-70% і зростання BC(NaClO₃) до 15%.

Для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl сформульованому кореляційному критерію повністю відповідають електрокаталізатори на основі SnO₂, модифікованого одночасно Pd (5-15 am.%) і Pt (5-10 am.%). При цьому їх каталітична активність практично не залежить від концентрацій легуючих елементів в наведеному діапазоні, що дозволяє одержувати аноди з відтвореними властивостями методом піролізу. При електролізі 0,15 M NaCl на анодах Ti/SnO₂-Pt-Pd при густині струму 40-60 мA/см² вихід за струмом NaClO становить 90-95% при виході за струмом хлорату мениим за 1%.

Згідно рентгеноструктурному аналізу, паладій в електрокаталітичному покритті Ti/SnO₂-Pt-Pd знаходиться в вигляді фази PdO. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що тільки на поверхні модифікованих паладієм покриттів на основі SnO_2 присутні адсорбовані ОН групи та вода. Причому їх кількість пропорційно вмісту паладію в покритті. На аноді, що містить 19,5 ат.% Pd, поверхнева концентрація оксигену в H_2O_{ads} і OH_{ads} порівнянна з вмістом оксигену фазових оксидів олова і паладію, що вказує на високий поверхневий вміст адсорбованої води. Таким чином, оксиди паладію є основними центрами адсорбції води, і їх наявність на поверхні анодів сприяє гідроксилюванню поверхні. Швидше за все, саме ця властивість сполук паладію забезпечують його електрокаталітичну активність в реакції утворення високу гіпохлориту, де беруть участь лабільні оксигенвміщуючи частинки з низькою міцністю зв'язку з поверхнею.

5.2. Аноди з активним покриттям на основі PbO₂

Як було показано вище, на платині, платинованому титані і інших модифікованих платиною оксидних електрокаталізаторах, спостерігаються досить високі значення перенапруги РВК. На даних анодах був зафіксований низький ВС гіпохлориту і високий ВС хлорату. Відомо [62,258-262], що діоксид свинцю та інші каталітичні покриття на його основі також характеризуються високою перенапругою виділення кисню, і як наслідок, високою електрокаталітичною активністю за відношенням до реакцій, що протікають при високих анодних потенціалах за участю адсорбованих оксигенвмісних частинок.

На жаль, діоксид свинцю і покриття його основі не можуть виступати як електрокаталізатори для синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію, сферою застосування яких є медицина і ветеринарія. Це обумовлено тим, що навіть невелика кількість сполук свинцю в розчин НГХ є неприпустимим. Однак покриття на основі PbO₂ можуть виявитися вдалим об'єктом для перевірки запропонованого вище кореляційного параметра, який пов'язує перенапругу PBK з каталітичною активністю і селективністю анодних матеріалів за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту.

Згідно [46,62], реакція виділення кисню на PbO₂ лімітується стадією переносу другого електрона (електрохімічна десорбція). Збільшення міцності зв'язку хемосорбованого оксигену призведе до зростання перенапруги виділення кисню і, відповідно, росту енергії оксигенвмісних частинок. Як вважають дослідники [46,62,263] одним з факторів, що впливають на електрокаталітичну активність анодного матеріалу, є природа цих оксигенвмісних частинок, які можуть бути інертними або лабільними в залежності від міцності зв'язку з поверхнею електрода. Зміна властивостей модифікованих покриттів за відношенням до реакції виділення кисню головним чином залежить від зміни хімічних властивостей поверхні оксиду, що в свою чергу призводить до зміни міцності зв'язку оксигенвмісних частинок, які хемосорбіровані на поверхні електрода. Значний інтерес для

дослідження представляють модифіковані іонними добавками діоксідносвинцеві електроди, оскільки при збереженні базових властивостей PbO₂ їх каталітична активність може змінюватися в широких межах. Швидкість реакції виділення кисню може змінюватися в залежності від природи і кількості модифікує добавки.

Для підтвердження можливості застосування кореляційного параметра були приготовлені аноди 1x1 і 1x5 см. Каталітичне покриття наносили на поверхню платинованого титану Ti/Pt(2,2) із нітратного електроліту 0,1 M HNO₃+0,1 M Pb(NO₃)₂ при анодній густини струму 4 мA/см² протягом 60 хв. Середня товщина покриттів становить 50 мкм. Висушені електроди мають, характерний для покриттів PbO₂ з нітратного електроліту, рівномірний темно-сірий колір.

На електроді 1x1 см були одержані вольтамперні злежності в 1 М $HClO_4$, 1 M NaCl (pH 9,2), 0,15 M NaCl (pH 9,2), 1 M NaClO₄ (pH 9,2), а на аноді 1x5 см проведені випробування в режимі накопичувального електролізу за стандартною методикою, яка була описана вище.

Як і очікувалося, в 1 М $HClO_4$ на аноді Ti/Pt(2,2)-PbO₂ поляризаційна крива PBK зміщена на 100 мВ в область більш позитивних потенціалів в порівнянні з Ti/Pt (2,2) (рис. 5.28).



Рис. 5.28. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на електродах Ті/Рt(2,2) і Ті/Рt(2,2)-РbO₂ в розчині 1 М HClO₄

Введення в фон 1 М NaClO₄ (pH 9,2) хлорид іонів у вигляді NaCl призводить до зміщення поляризаційних кривих приблизно на 80 мВ в бік менших потенціалів (рис. 5.29). Причому, в присутності в розчині 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 Ti/Pt(2,2)-Pd(0,5)-500C (рис. 5.30). Якщо запропонований вище кореляційний критерій буде виконуватися для анодів з активним покриттям на основі діоксиду свинцю при окисленні Cl⁻, то можна спрогнозувати досить низькі виходи за струмом NaClO на рівні 30-50% при високих BC(NaClO₃).



Рис. 5.29. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на електродах Ті/Рt(2,2)-PbO₂ в різних електролітах (вказані на рисунку)



Рис. 5.30. Потенціодинамічні криві (5 мВ/с) на електродах Ті/Рt(2,2), Ti/Pt(2,2)-PbO₂ і Ti/Pt(2,2)-Pd(0,5)-530C в розчині 0,15 M NaCl (pH 9,2)

Результати накопичувального електролізу підтвердили придатність і для даного анода кореляційного критерію. На аноді із діоксидно-свинцевим покриттям в 0,15 M NaCl зафіксований вихід по струму NaClO на рівні 44% при порівняному BC(NaClO₃) = 34%. Збільшення концентрації NaCl до 30 г/л істотно не змінило результати електролізу: BC(NaClO) збільшився до 55%, а BC(NaClO₃) зменшився до 28% (Табл. 5.11).

Табл. 5.11. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ при електролізі розчинів NaCl на аноді Ti/Pt(2,2)-PbO₂

Анод	С(NaCl), г/л	j_A , MA/cM^2	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
$Ti/Pt(2,2)-PbO_2$	9	40	44	34
$Ti/Pt(2,2)-PbO_2$	30	40	55	28

Як зазначалося вище, аноди на основі діоксиду свинцю не можуть застосовуватися для синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту для медицини, ветеринарії та харчової промисловості. Однак при одержанні розчинів НГХ, наприклад, для хімічного синтезу, дезінфекції баластних вод морських суден, аноди на основі діоксиду свинцю можуть бути успішно використані [264,265]. Особливо коли їх експлуатація буде проходити за умов не високих анодних густин струму (до 50 мА/см²), коли можлива швидкість руйнування анодів є мінімальною.

Були приготовлені ще кілька анодів на основі діоксиду свинцю, легованих Со, Ві і F. Частина покриттів PbO₂ цієї серії були осаджені на підкладку Ті/Pt(4.0) із нітратного, а частина із метансульфонатного електролітів [272]. Анодні густини струму осадження PbO₂ варіювали від 4 до 50 мА/см² при температурі 20-60⁰С. Добавки вводили в електроліт у вигляді відповідних солей метансульфонової і азотної кислоти. Фторид вводився у вигляді NaF [271-273].

Як відомо [62,266-268], легування металами групи заліза, фтором і бісмутом змінює співвідношення на поверхні PbO₂ лабільних і інертних оксигенвмісних частинок, що призводить до зміни анодної поляризації РВК. На рис. 5.31 наведені поляризаційний криві, які одержані на модифікованих PbO₂ анодах. Модифікування іонами фтору і бісмутом призводить до додаткового збільшення поляризації Ті/Pt-PbO2 електрода та зменшення току обміну РВК, а модифікування кобальтом навпаки (табл. 5.12).



Рис. 5.31. Гальваностатические вольтамперные кривые в 1 М HClO₄ на анодах Ti/Pt-PbO₂, Ti/Pt-PbO₂-Bi, Ti/Pt-PbO₂-F, Ti/Pt-PbO₂-Co

Габл. 5.12	. Kii	нетичні	парамет	ри для	кривих	наведени	іх на	рис.5.31	-
							0		

тс.

N⁰	анод	а	b, В/дек	$j_o, A/m^2$
1	Ti/Pt-PbO ₂ -Co	0,511	0,1389	$4,70 \cdot 10^{-05}$
2	Ti/Pt-PbO ₂	0,545	0,1470	$2,42 \cdot 10^{-05}$
3	Ti/Pt-PbO ₂ -Bi	0,556	0,1747	$1,97 \cdot 10^{-05}$
4	Ti/Pt-PbO ₂ -F	0,591	0,1644	$1,01 \cdot 10^{-05}$

На аноді із покриттям PbO₂ в 0,15 M NaCl зафіксований вихід по струму NaClO на рівні 44% при порівняному BC(NaClO₃)=34%. Збільшення концентрації NaCl до 30 г/л істотно не змінило результати електролізу: BC(NaClO) виріс до 55%, а BC(NaClO₃) зменшився до 28%. На модифікованому Co(II) в 0,15 M NaCl спостерігається незначне зростання BC(NaClO) до 49% і зменшення BC(NaClO₃) до 30%. При легуванні фтором спостерігається зменшення BC(NaClO) до 36% і зростання BC(NaClO₃) до 39%. Ці результати так само демонструють зв'язок перенапруги PBK з BC гіпохлориту і хлорату, тобто підтверджують застосовність запропонованого кореляційного параметра.

Каталітична активність одержаних електродів також оцінювали за відношенням до процесів утворення гіпохлориту і хлорату натрію при електролізі морської води. Електроліз проводили протягом 60 хв при густині струму 40 мА/см² в комірці з розділеним електродним простором в умовах примусового підтримання pH аноліту на рівні 8,2-8,5. Як базові електроліти для проведення випробувань були взяті два розчину: розчин 27 г/л NaCl + 4,5 г/л Na₂SO₄, який являє собою штучну морську воду, і відновлену морську воду із випарюваної морської солі Жовтого моря.

Якщо зіставити виходи за струмом гіпохлориту і хлорату при електролізі розчину 27 г/л NaCl + 4,5 г/л Na₂SO₄ на чистому і легованих PbO₂ покриттях, які були нанесені з базового електроліту осадження 1 M Pb(MS)₂+0,11 M MSA з добавками при густині струму 10 мA/см² і температурі 25^oC, то на модифікованому Co(II) спостерігається незначне зростання BC(NaClO) і зменшення BC(NaClO₃). При легуванні бісмутом і фтором (добавки що збільшують поляризацію PBK, рис. 5.31) спостерігається зменшення BC(NaClO) і зростання BC(NaClO₃) (табл. 5.13). Ці результати так само демонструють зв'язок перенапруги PBK з BC гіпохлориту і хлорату, тобто підтверджують застосовність запропонованого кореляційного параметра.

Максимальну активність і селективність продемонстрував ОРТА і ОРТА з PbO₂ покриттям. BC(NaClO) на цих анодах близькі, а ось BC(NaClO₃) набагато вище на ОРТА-РbO₂, внаслідок більш високої перенапруги РВК в присутність PbO₂.

Електроліз відновленої морської води з сумарною концентрацією солей 33 г/л, як і в попередньому випадку, показав кращі результати для ОРТА і ОРТА-PbO₂ (табл. 5.14). При цьому ВС гіпохлориту склав 84-87%. Високий ВС гіпохлориту був одержаний на діоксиді свинцю, який було осаджено з нітратного електроліту 1 М Pb(NO₃)₂+ 0,1 М HNO₃ при температурі + 65^{0} C.

Як показав експеримент, істотний вплив на властивості покриттів робить стан і природа перехідного шару. Одним з найбільш каталітично активних серед покриттів на основі PbO₂, є композиційне покриття діоксиду свинцю, яке нанесене на тонкий підшар TiO₂-RuO₂. Швидше за все, це обумовлено модифікуванням діоксиду свинцю сполуками рутенію, які частково переходять в осад PbO₂ в процесі його формування за рахунок досягнення критичного потенціалу.

j		+·····································
Анод, умови одержання.	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
$Ti/Pt(4.0 \text{ мг/cm}^2)$	19,4	8,3
Ti/TiO ₂ -RuO ₂ (OPTA)	79,0	1,5
Ti/Pt(2.0)-PbO ₂	53,8	15
$1M Pb(MS)_2+0,11M MSA;$		
$J_{dep}=4 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}\text{C}$.		
$Ti/Pt(2.0)-PbO_2$	51,4	17
$1M Pb(MS)_2+0,11M MSA$		
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=65^{\circ}\text{C}$.		
$Ti/Pt(2.0)-PbO_2$	41,7	19
$1M Pb(MS)_2+0,11M MSA$		
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}\text{C}$.		
$Ti/Pt(2.0)-PbO_2-F$	36,4	25
$0,1M Pb(MS)_2+1M MSA+0,01M NaF;$		
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}\text{C}$.		
Ti/Pt(2.0)-PbO ₂ -Bi	34,2	28
$0,1M Pb(MS)_2+1M MSA+0,01M Bi^{3+};$		
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}\text{C}$.		
$Ti/Pt(2.0)-PbO_2-Co$	43,8	15
$0,1M Pb(MS)_2+1M MSA+0,01M Co^{2+}$;	
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}\text{C}$.		
OPTA-PbO2	77,8	9,3
1M Pb(MS)2+0,11M MSA		
Jdep=10 мА/см2; tdep=650С		

Табл. 5.13. Результати випробування анодних матеріалів при густині струму 40 мА/см² в розчині 27 г/л NaCl + 4,5 г/л Na₂SO₄. Температура 20 0 C

1 1		1 71
Анод, умови одержання.	BT(NaClO), %	BT(NaClO ₃), %
Pt	39,6	16,1
Ti/TiO ₂ -RuO ₂ (OPTA)	87,0	4,2
Ti/Pt(2.0)-PbO ₂	70,6	8,3
1M Pb(MS) ₂ +0,11M MSA		
$J_{dep}=10 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=65^{\circ}C$.		
Ti/Pt(2.0)-PbO ₂	81,0	6,0
$1M Pb(NO_3)_2 + 0.1M HNO_3$		
$J_{dep}=5 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=65^{\circ}C$.		
Ti/Pt(2.0)-PbO ₂	70,0	7,8
1M Pb(NO ₃) ₂ + 0,1M HNO ₃		
$J_{dep}=5 \text{ MA/cm}^2$; $t_{dep}=25^{\circ}C$.		
OPTA-PbO ₂	84,0	6,4
1M Pb(MS) ₂ +0,11M MSA		
J _{dep} =10 мА/см ² ; t _{dep} =65 ⁰ С		

Табл. 5.14. Результати випробування анодних матеріалів при густині струму 40 мА/см² в розчині відновленої морської води 33 г/л. Температура 20⁰С

Ше ОДНИМ перспективним застосуванням діоксидно-свинцевих покриттів є їх нанесення у вигляді ультратонкої прозорої плівки на скляну поверхню, яка покрита шаром модифікованого фтором діоксиду олова (FTO) [274-276]. Відомим виробником скла з FTO покриттям є європейська компанія PilkingtonTM. Скло з покриттям FTO-PbO₂ в воді є абсолютно прозорим і може служити в якості захисних не обростаючих стекол ілюмінаторів, світлофільтрів об'єктивів кіно-фотокамер підводних апаратів, які тривало експлуатуються в морській воді, особливо, в теплих широтах. Таке покриття є електропровідним і каталітично активним за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту із морської води. При анодній поляризації такого скляного електрода на його поверхні утворюється гіпохлорит, який буде перешкоджати розвитку на поверхні мікроорганізмів і водоростей.

Поверхня вихідного зразка з FTO покриттям, згідно з даними SEM (Рис. 5.32а), і AFM складається з кристалів розмірами від 0,2 до 0,5 мкм з чіткими гранями. На Рис. 5.32b приведена мікрофотографія поверхні FTO електрода з ультратонкою прозорою плівкою PbO₂. На рисунку видно, що діоксид свинцю у вигляді тонкої плівки формується навколо кристалів SnO₂, роблячи їх грані менш чіткими.



Рис. 5.32. SEM: а – вихідна поверхня FTO; b – FTO з ультратонкою плівкою PbO₂

Закономірності одержання ультратонких плівок PbO_2 докладно наведені в роботах [269,270]. Присутність ультратонкої плівки PbO_2 робить поверхню FTO каталітично активною, як за відношенням до реакції виділення кисню, так і до розряду Cl⁻ (рис. 5.33).

Вплив мікромодифікування FTO діоксидом свинцю на електрокаталітичну активність продемонстровано на прикладі електролізу низькоконцентрованого розчину NaCl. Для порівняння електрокаталітичної активності FTO i FTO-PbO₂ за відношенням до процесу утворення на аноді гіпохлориту і хлорату натрію був проведений накопичувальний електроліз 0,15 M (9 г/л) розчину NaCl. Як випливає з результатів експерименту, при густині струму 20 мA/см² в низькоконцентрованому розчині BC гіпохлориту склав 52%. Зменшення густини струму на порядок призводить до зростання BC(NaClO) і суттєвого зменшення BC хлорату до 2% (табл. 5.15).



Рис. 5.33. Потенціодинамічні криві (10 мВ/с) на електродах Рt, FTO, FTO-PbO₂ в розчині 1 М HClO₄ і 0,15 М NaCl. Загальний вигляд ультратонкого PbO₂ покриття на поверхні FTO

10 0	-		1 11
Анод	j_A , м A /см ²	BC(NaClO), %	BC(NaClO ₃), %
FTO	2	40	12
FTO	20	33	18
FTO-PbO ₂	2	63	2
FTO-PbO ₂	20	52	9

Табл. 5.15. Результати випробування анодів FTO і FTO-PbO₂ (2 см²) при густині струму 5 і 20 мA/см² в розчині 0,15 M NaCl. Температура 20 0 C

Вміст солі морської й океанічної води в кілька разів перевищує концентрацію NaCl в наведеному експерименті. В реальних умовах вихід за струмом гіпохлориту буде ще вище. При цьому робота захисного фільтра з FTO-PbO₂ покриттям буде ще більш енергоефективною.

Висновки.

Діоксідно-свиниеві електроди, проявляють високу каталітичну активність відношенням до реакцій за 3 перенесенням оксигену. Модифікування іонними добавками при збереженні базових властивостей *PbO*₂ змінює його каталітичну активність в широких межах. На даних анодах РВК реалізується з досить високим перенапругою. Ця обставина робить електрод з покриттям на основі діоксиду свинцю ще одним вдалим об'єктом для підтвердження взаємозв'язку перенапруги виділення кисню і каталітичної активності за відношенням до реакції синтезу натрію гіпохлориту.

Введення в фоновий електроліт хлорид іонів призводить до несуттєвому зміщення поляризації PbO₂ анода на 80 мВ в область менших потенціалів. При цьому потенціали під струмом знаходяться в інтервалі 1,6-1,7 В, що є на 450-500 мВ позитивнішим рівноважного потенціалу реакції виділення хлору. Для такого анода можна спрогнозувати досить низькі виходи за струмом NaClO при високих BC(NaClO₃). Результати накопичувального електролізу підтвердили відповідність анодів на основі PbO₂ запропонованій кореляційній залежності. На аноді з діоксидносвинцевим покриттям в 0,15 M NaCl зафіксований вихід за струмом NaClO на рівні 44% при досить високому $BC(NaClO_3) = 34\%$.

Модифікуючи PbO₂ покриття іонами Co²⁺, які зменшують перенапругу PBK і іонами Bi³⁺ і F⁻ та приводять до зростання поляризації, було ще раз продемонстровано взаємозв'язок величини поляризації анода за відношенням до PBK і його каталітичної активності та селективності за відношенням до реакції синтезу NaClO. Даний взаємозв'язок ще раз підтверджує припущення про участь в анодному перетворенні хлорид іонів поверхневих оксигенвмісних частинок різних енергій. Змінюючи хімічний склад і стан поверхні можна управляти середньою енергією і співвідношенням різних форм оксигенвмісних частинок. При гальваностатичних умовах проведення процесу природа і енергетика даних частинок визначає потенціал електрода.

Діоксид свинию і покриття на його основі характеризуються високим ступенем заповнення поверхні інертними, міцноз'язаними частинками [62]. Легування іонами металів групи заліза, фтором, бісмутом і іншими добавками кілька змінює розподіл частинок по енергіях, але в будь-якому випадку, на цих покриттях реакція виділення кисню реалізується з досить високими поляризаціями. Як показано в цьому розділі, введення в розчин деполяризатора СГ, особливо в низьких концентраціях, не призводить до зниження середньої енергії поверхневих істотного частинок. При потенціалах що реалізуються, протікають з порівнянними швидкостями всі пов'язані реакції: виділення кисню, окислення хлориду з утворенням гіпохлориту, хлориту і хлорату. Зміна стану поверхні шляхом модифікування або зміни умов одержання PbO₂ покриттів лише незначно змінює співвідношення виходів за струмом розглянутих реакцій.

Розділ 6. Аноди з активним покриттям на основі модифікованої паладієм платини.

Як показано в розділі 5, каталізаторі Ті/SnO₂-Pt-PdO продемонстрували гарну електрокаталітичну активність та селективність за відношенням до синтезу NaClO із низькоконцентрованих розчинів. Однак, ці каталізатори, як і інші оксидні багатошарові піролітичні покриття, мають ряд суттєвих недоліків які випливають із складної піролітичной технології їх нанесення. Створення таких оксидних анодів досить тривалий, енерговитратний процес. Багатошарові піролітичні покриття досить складно формувати в разі потреби, наприклад, на внутрішньому боці трубчастого анода. Більш технологічним та більш відтворюваним є нанесення металевих покриттів гальванічним способом. В розділі 4 показано, що гальванічно платинований титан є досить перспективним анодним матеріалом для електрохімічного синтезу натрій гіпохлориту в розчинах з концентрацією NaCl вище 0,5 М. Більш ефективний синтез НГХ можна проводити на активній, відновленій поверхні платини. Однак в процесі анодної поляризації поверхня платини поступово переходить в окиснений, пасивний стан, що потребує проведення її періодичної активації. Частково вирішити проблему пасивації поверхні можна, проводячи синтез НГХ на анодах Ti/Pt в режимі реверсу струму. При цьому можна помітно знизити інтегральний вихід за струмом хлоратів і незначно підвищити BC(NaClO). Для того щоб платинований титан можна було застосовувати як високоефективний анод для синтезу НГХ, в тому числі з низькоконцентрованих розчинів NaCl, необхідно модифікувати платину таким чином, щоб запобігти пасивації її поверхні. Виходячи з літературних даних, паладій і його оксиди характеризуються відносно низькою перенапругою окиснення ioнiв Cl⁻ i досить високим перенапруженням PBK [216]. Таким чином, паладій і його оксиди можуть бути ефективними компонентами електрокаталізаторів синтезу НГХ в розчинах з низькою концентрацією NaCl. При цьому необхідно зазначити, що паладій і платина мають найнижчу вартість і високу доступність серед металів платинової групи [217]. Порівнянна ціна платини і паладію робить перспективним заміну каталізаторів на основі платини на композиції Pt-Pd, істотно не підвищуючи собівартість анодів.

Для стабілізації активних центрів каталізатора на поверхню анода Ті/Pt(2,5) площею 5 см² було гальванічно нанесено паладій в кількості 0,1 мг/см². Проведений попередній накопичувальний електроліз в 0,15 M NaCl на мікромодифікованій паладієм поверхні платинованого титану показав, що при 40 мА/см² ВС(NaClO) склав 90%, а при 80 мА/см² – 81%. При цьому вихід за струмом NaClO₃ був 3 і 5%, відповідно. На жаль, даний анода має не достатній ресурс роботи у зв'язку з тим, що паладій досить легко розчиняється при анодній поляризації в хлоридвмісних середовищах [218-220]. Однак цей експеримент показав перспективність проведення подальших робіт по створенню анода з композиційним покриттям на основі системи Pt-Pd. Для запобігання розчинення паладію електроди піддавали термообробленню в атмосфері повітря з метою створення каталітичних поверхневих оксидних композитів.

6.1. Одержання анодів Ті/Pd і Ті/Pt-Pd

Одержання анодів Ті/Рd.

Як показав попередній експеримент, при осадженні паладію на попередньо протравлену в гарячому розчині 6 М НСІ поверхню титану, досить складно домогтися рівномірних покриттів, якщо середній поверхневе вміст металу становить менше 1,0 мг/см².

Якщо поверхню титану піддати короткочасної (протягом 2-5 хв) обробці в гарячій 6 М HCl до зникнення блиску і придбання поверхнею рівномірного матового стану, то осідає чорний паладій на краях і по поверхні у вигляді ледь помітних чорних високодисперсних частинок (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Внешний вид Електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

Збільшення часу попереднього травлення поверхні Ті також не дозволяє домогтися осадження рівномірного покриття паладію при його середньому поверхневому вмісті менше 0,5 мг/см². На рис. 6.2 наведено загальний вигляд зразка електрода з вмістом паладію 0,5 мг/см² до і після термообробки. Після термообробки видно, що основна маса паладію розподілена по периметру зразка (нижче буде показано, що поверхня паладію при термообробленні на повітрі набуває характерний синьо-зелений відтінок). Центральна частина практично не покрита - жовтий колір обумовлений кольором окисленої титанової підкладки.



Рис. 6.2. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

Якщо нанести 1,0 мг/см² Pd, то покриття паладієм стає більш рівномірним. Після термообробки при 500-530°С з'являється характерна опалесценція, що вказує на те, покриття ЩО являє собою шар високодисперсного порошку Pd, через який просвічується окиснена поверхня титану. Збільшення температури термообробки до 700°C робить поверхню рівномірно сірою (рис. 6.3). Але випробування даного анода показало його електрохімічну неактивність.

Ti/Pd(1,0 mg/cm ²) після	Ti/Pd(1,0 mg/cm ²) після
термообробки 500-530 ⁰ С 1 год	термообробки 700-740 ⁰ С 3 год

Рис. 6.3. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

На рівномірність осадження Pd суттєво впливає попередня підготовка титану (тривалість травлення, концентрація HCl). При нанесенні 1,0 мг/см² Pd на протравлену в гарячій 6 M HCl протягом 20 хв поверхню Тi, покриття виходить більш рівномірним. Після термообробки поверхня набуває характерний сіро-синьо-рожевий колір (рис. 6.4)



Рис. 6.4. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

При середньому вмісті 2,0 мг/см² Рd покриття стає ще більш рівномірним. Термооброблений при 500-530⁰С електрод набуває характерний сіро-синьо-рожевий відтінок (рис. 6.5).



Рис. 6.5. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

Ще один електрод Ti/Pd(1,0) був одержаний шляхом осадження $11,0 \text{ мг/cm}^2$ Pd на механічно підготовлену і знежирену в 1 M NaOH поверхню титану. Після осадження поверхня стала світло-сірою напівматовою. Після короткочасної термообробки при 500⁰C поверхня стала рівномірно синьофіолетовою, але при освітленні під певним кутом просвічується жовта підкладка. Після обробки зразка на протязі 3 годин при температурі 700-

740°С покриття перестає бути напівпрозорим, поверхня стає сіро-блакитною (рис. 6.6).

Електрод Ti/Pd(1,0)	Ti/Pd(1,0)-530C	Ti/Pd(1,0)-700C
до термообробки	ТО при 500-530 ⁰ С 15 хв	ТО при 700-740 ⁰ С 3 год

Рис. 6.6. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd (пояснення в тексті)

Одержано ще один електрод Ti/Pd(1,0). Рd осаджували на механічно предподготовленну поверхню Ti з подальшим знежиренням в 2 M NaOH в ультразвуковій мийці (УЗМ). Анод термооброблено при температурі 680-700⁰C (рис. 6.7).

		and the second sec
Ті механічно оброблен і	Ti/Pd(1,1)	Ti/Pd(1,1)-700C
знежирен в 2 M NaOH в УЗМ	до ТО	ТО при 680-700 ⁰ С 3 год

Рис. 6.7. Зовнішній вигляд електрода Ті/Рd

Як випливає з наведених даних, на поверхню титану досить складно нанести рівномірне паладієве покриття з вмістом металу менше 2,0 мг/см².

Одержання електродів Ті/Рt-Рd.

На рисунках нижче наведені фотографії поверхні електродів з платинованого титану (поверхневий вміст Рt 2,0 мг/см²) з нанесеним гальванічно шаром паладію. Поверхневий вміст паладію складає 0,2-1,0 мг/см². Після термообробки при температурі 500-530⁰C (в повільному струмі повітря) поверхня зразків набуває характерний синій колір. Термообробку електродів проводили протягом від 1 до 3 годин, однак, подібний зовнішній вигляд поверхня набуває вже після перших 15 хвилин термообробки (рис. 6.8).



Рис. 6.8. Зовнішній вигляд анодів Ti/Pt-Pd з різним поверхневим вмістом Pt і Pd до і після термообробки

На рис. 6.9 наведені фотографії ділянок поверхні анодів Ті/Pt(2,0)-Pd(0,2) і Ті/Pt(2,0)-Pd(0,5). Покриті паладієм електроди розміром 25x10 мм були розрізані навпіл і термооброблені протягом 3 годин при температурі 500-530^oC і 700-740^oC. Як випливає з фотографій після термообробки при 700-740^oC електроди стали молочно-білими. Такий зовнішній вигляд анодів характерний для термообробленого платинованого титану. Схоже, що з поверхні платини металевий паладій або його оксиди сублімовані (рис. 6.9).

Ті/Рt(2,0)-Рd(0,2) до	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-700C
термообробки	+ТО 500-530 ⁰ С, 3 год	+ТО 700-740 ⁰ С, 3 год
Ті/Рt(2,0)-Рd(0,5) до	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-700C
термообробки	+ТО 500-530 ⁰ С, 3 год	+ТО 700-740 ⁰ С, 3 год

Рис. 6.9. Зовнішній вигляд анодів Ті/Pt-Pd з різним поверхневим вмістом Pt і Pd при різних температурах термообробки

6.2. Електрохімічні характеристики Ті/Pd і Ті/Pt-Pd анодів Вольтамперометричні виміри

На термооброблених електродах Ti/Pd i Ti/Pt-Pd були одержані квазістаціонарні ј-Е криві в 1 М НСЮ₄ (рис. 6.10). Для порівняння була записана вольтамперограма на термообробленому платинованому титані 20 MA/cm^2 Ti/Pt(2,0)-500C.Мінімальна поляризація 1.606 B при спостерігається на термообробленому при 500-530°С електроді Ті/Pt-Pd(0,5)-500С. На аноді Ті/Pt-Pd(0,2)-500С, зафіксована на 20 мВ більш висока поляризація (1,626 В при 20 мА/см²). Однак термообробка вихідних Ті/Pt-Pd при 700-740[°]С привела до істотного електродів зростання поляризації на Ті/Pt-Pd(0,5)-700С і Ті/Pt-Pd(0,2)-700С на 200 і 167 мВ при 20 мА/см², відповідно. Одержані криві практично збігаються з кривою на термообробленому платинованому титані Ті/Pt(2,0)-500С. Зовнішній вигляд поверхні (показаний вище) і характер одержаних поляризаційних кривих вказує на те, що на поверхні електродів Ті/Pt-Pd(0,5)-700C і Ті/Pt-Pd(0,2)-700С відсутній Pd або його оксиди. Це вказує на те, що при температурі

 700° С відбувається сублімація паладію. j-E криві на двох анодах із паладовоного титану (без підшару з Pt) Ti/Pd(1,0)-500C і Ti/Pd(1,0)-700C, які були термооброблені при 500-530°C і 700°C практично збігаються одна з одною. При 20 мА/см²поляризація цих електродів на 10-20 мВ більше, ніж анода Ti/Pt-Pd(0,2)-500C. Це вказує на те, що з поверхні паладоваоного титану не відбувається сублімації паладію або вона відбувається з меншою швидкістю в порівнянні з Ti/Pt-Pd.



Рис. 6.10. Квазістаціонарні Е-і криві (5 мВ/с) на термооброблених зразках анодів Ті/Рt, Ті/Рd, Ті-Рt-Рd в 1М HClO₄

Для представлених анодів була проведена серія накопичувальних електролізів в 0,15 M NaCl при анодній густині струму 40 мА/см² (методика експерименту описана в главі 4.1). Як випливає з даних експерименту (табл. 500-530[°]C 6.1). термооброблені при модифіковані паладієм аноди продемонстрували близький до 90% вихід за струмом гіпохлориту і менше 2% вихід за струмом хлорату. На термообробленому платинованому титані, i очікувалося, BC(NaClO)=40% $BC(NaClO_3)=18\%$. Ha при як термооброблених при 700[°]C анодах Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) і Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)виходи за струмом NaClO і NaClO₃ близькі до BC на платинованому титані.

Це також підтверджує припущення про сублімацію паладієвого покриття в умовах тривалої термообробки при 700°С.

No	Описанолів	j,	BC(NaClO),	BC(NaClO ₃),
JNG	Опис анодів	MA/cm^2	%	%
1	Ті/Рt(1,7)-530С (ТО 530 ⁰ С, 3 ч.)	40	41	18
2	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C	40	01	0.5
	(ТО 500 ⁰ С, 3 ч.)	40	71	0,5
3	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C	40	80	1.0
5	(ТО 500 ⁰ С, 3 ч.)	40	07	1,0
Λ	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-700C	40	15	11
4	(ТО 700 ⁰ С, 3 ч.)	40	45	11
5	Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-700C	40	<i>A</i> 1	15
5	(ТО 700 ⁰ С, 3 ч.)	40	71	15
6	Ті/Pd(2.0)-500С (ТО 500 ⁰ С, 3 ч.)	40	91	0,7
7	Ті/Pd(2.0)-700С (ТО 700 ⁰ С, 3 ч.)	40	86	1,1

Табл. 6.1. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ на анодах Ti/Pt, Ti/Pd, Ti-Pt-Pd в умовах накопичувального електролізу розчину 0,15 M NaCl

Для того щоб зрозуміти причини каталітичної дії покриття на основі паладію, була зроблена серія анодів на стандартизованій підкладці Ti/Pt(2,2). Паладій наносили з фосфатного електроліту паладування на підкладки площею 2x1 і 1x1 см, які були вирізані з цільної пластини платинованого титану з поверхневим вмістом платини 2,2 мг/см². Електрохімічні властивості одержаних анодів Ti/Pt-Pd порівнювали між собою, а також з анодом без термообробки Ti/Pt(2,2) і термообробленим при 530^{0} C (Ti/Pt(2,2)-530C).

При реєстрації декількох, слідуючих одна за одною, квазістаціонарних потенціодинамічних j-E кривих на аноді Ti/Pt(2,2), спостерігається зсув кожної наступної кривої в область більших потенціалів, що, ймовірно, обумовлено доокисленням поверхневого фазового оксиду PtO_X до стехіометричного оксиду PtO_2 [77,113,114]. При цьому спостерігається незначне зменшення тафелевого «нахилу». Відтворюваність спостерігається

після реєстрації 6-ї кривої. Поверхня переходить в повністю в окиснений стан (рис. 6.11).



Рис. 6.11. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електроді Ti/Pt(2,0) в 1 М HClO₄. Нумерація кривих відповідає послідовності їх реєстрації

Поверхня Ti/Pt(2,2)-500С також поступово доокислюється в процесі послідовного запису квазістаціонарних j-E кривих. При цьому на окисненій поверхні термообробленого анода спостерігаються більш високі значення поляризацій в порівнянні з нетермообробленим анодом (рис. 6.12) – при 20 мА/см² потенціал збільшується на 35 мВ.



Рис. 6.12. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електроді Ті/Рt(2,0)-530С в 1 М HClO₄. Нумерація кривих відповідає послідовності їх реєстрації

На всіх паладованих Ті/Pt-Pd зразках в процесі анодної поляризації спостерігається протилежна закономірність – при послідовній реєстрації квазістаціонарних j-E кривих поляризація електродів незначно зменшується, як показано на рис. 6.13, 6.14 для Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) і Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C. При цьому на термооброблених електродах вже після реєстрації другої кривої спостерігається хороша відтворюваність. Решта термооброблених анодів Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C і Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C також характеризуються високою відтворюваністю вольтамперних кривих, а, отже, і швидким досягненням стаціонарного стану поверхні.



Рис. 6.13. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електроді Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) в 1 М HClO₄. Нумерація кривих відповідає послідовності їх реєстрації



Рис. 6.14. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електроді Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C в 1М HClO₄. Нумерація кривих відповідає послідовності їх реєстрації

На рис. 6.15 наведені відтворювані поляризаційні криві на анодах Ti/Pt(2,0)-Pd і термооброблених Ti/Pt(2,0)-Pd-500С в 1 М HClO₄. Для порівняння на рис. 6.15 додатково наведені криві для Ti/Pt(2,0) і Ti/Pt(2,0)-500С. У порівнянні з термообробленим Ті/Рt(2,0)-500С при 20 мА/см² на термооброблених анодах Ti/Pt(2,0)-Pd-500С зменшення поляризації складає близько 190 мВ. На всіх трьох термооброблених електродах Ti/Pt(2,0)-Pd з різним вмістом паладію спостерігається зменшення тафелевого «нахилу» поляризаційних кривих. Поверхневий вміст паладію на поверхні практично не впливає на величину поляризації електрода: збільшення поверхневого вмісту Pd в 5 разів (0,2 і 1,0 мг/см²) при густині струму вище 15 мА/см² зменшення поляризації на 3-5 мВ. При призводить ДО цьому на вольтамперограмах в напівлогарифмічних координатах, одержаних на нетермооброблених електродах Ti/Pt(2,0)-Pd можна виділити дві лінійні ділянки з «нахилами» 105 мВ в області низьких поляризацій і 232 мВ в області високих. Таке істотне збільшення нахилу кривої при потенціалах вище 1,55 В, швидше за все, викликано блокуванням поверхні киснем, внаслідок уповільненої його десорбції з поверхні. Термообробка призводить до суттєвого зменшення тафелевого «нахилу» в області потенціалів виділення кисню з 232 до 86 мВ (рис. 6.16). Ймовірно термооброблена поверхня стає більш однорідною, легше відбувається десорбція кисню або змінюється механізм – зростає швидкість перенесення першого електрона [221].



Рис. 6.15. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електродах Ti/Pt i Ti/Pt-Pd в 1 М HClO₄



Рис. 6.16. Квазістаціонарні lg(j)-Е криві (5 мВ/с) на Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0) і Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C в 1 М HClO₄

На рис. 6.17 наведені серії поляризаційних кривих на Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) і Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C в 1 М HClO₄ при температурах 15, 25 і 35° C. Величини тафелевих нахилів РВК практично не залежить від температури в цьому інтервалі температур, та складають величину 83-86 мВ. Струм обміну при підвищенні температури збільшується рівномірно на 0,2 мА/м² на кожні 10° C (3,0·10⁻⁴ \rightarrow 5,0·10⁻⁴ \rightarrow 7,0·10⁻⁴ A/м²). Розраховані ефективні енергії активації РВК при E=1,6 В складають: для Ti/Pt(2,0) E_A =38,11 кДж/моль, для Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) E_A =35,27 кДж/моль, для термообробленного Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C E_A =34,88 кДж/моль. Тобто паладування титану з подальшою їого термообробкою зменшує енергію активації РВК в порівнянні з платинованим титаном на 3,33 кДж/моль.



Рис. 6.17. Квазістаціонарні j-E i lg(j)-E криві на анодах Ti/Pt(2,0), Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) i Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C в 1 M HClO₄ при 15, 25 i 35^oC. 5 мB/c

Кінетика реакції виділення кисню на металевих анодах Ті/Pt, Ті/Pt-Pd, Ті/Pt-500С та Ті/Pt-Pd-550С в фонових індеферентніх розчинах досить слабо залежить від pH. Так, поляризація PBK в 1 М HClO₄ і в 1 М NaClO₄ (pH 9,0) відрізняеться при j=20 мA/см² на 45-55 мB (рис. 6.18).



Рис. 6.18. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електродах: 1 – Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C; 2 – Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0); 3 – Ti/Pt(2,0)-500C в 1 М HClO₄ – червоний, та 1 М NaClO₄ (pH 9,0) – синій. 25⁰C
Якщо порівняти електрокаталітичну активність за відношенням до PBK, оксидного Ti/SnO₂-Pt(5)-Pd(10) та металевого Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C анодів, то в фоновому індиферентному електроліті при зміні pH на майже 9 одиниць для них спостерігається близький зсув поляризації PBK 55 і 58 мВ (рис. 6.19). Треба зазначити, що ці два аноди мають близьку електрокаталітичну активність в 0,15 M NaCl де електроліз реалізується з BC(NaClO)>90% та BC(NaClO₃)<0,5%. При цьому поляризація оксидних анодів на 50-60 мВ менша в порівнянні з металевими, як в 1 M HClO₄, так і в 1 M NaClO₄ pH 9,0 електролітах. Якщо порівняти густини струмів при фіксованому потенціалі, то вони відрізняються в середньому в 3-4 рази, що обумовлено в першу чергу більш розвиненою поверхнею піролітичних оксидних каталізаторів (рис. 6.19).



Рис. 6.19. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на електродах: 1 – Ti/SnO₂-Pt(5)-Pd(10); 2 – Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C в 1 М HClO₄ (червоний) та 1 М NaClO₄ pH 9,0 (синій). 25^{0} C

Далі розглянемо вплив термообробки на поведінку паладованого титану без підшару платини. Як випливає з рис. 6.20, j-E криві для електродів Ti/Pd(1,0) і Ti/Pd(2,0) з поверхневим вмістом паладію 1,0 і 2,0 мг/см² практично збігаються одна з одною. Як і на аноді без термообробки, на електродах з платиновим підшаром Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0) в напівлогарифмічних

координатах на Ti/Pd(1.0) спостерігається дві лінійні ділянки з тафелевими «нахилами» 98 і 183 мВ. На термообробленому аноді Ti/Pd(1,0)-500С в напівлогарифмічних координатах у всьому діапазоні густин струму поляризаційна залежність являє собою пряму лінію з тафелевим нахилом 107 мВ. Як і для паладованого титану з підшаром Рt, термообробка паладованого титану без підшару призводить до досить суттєвого зменшення тафелевого «нахилу» в області високих анодних поляризацій з 183 до 107 мВ. Для платинованого титану без Pd термообробка призводить, навпаки, до тафелевого нахилу поляризаційних кривих. Таким зростання чином, спостережуваний ефект зменшення тафелевого «нахилу» обумовлений присутністю паладію, швидше за все, у вигляді поверхневого оксиду PdO_x (x≤1). Збільшення поверхневого вмісту паладію з 1,0 до 22,0 мг/см² на поверхні термооброблених анодів без платинового підшару призводить до зменшення поляризації при 20 мА/см² на 30 мВ і на 50 мВ в порівнянні з Ti/Pt(2,0)- Pd(1,0)-500C. Таким чином, термооброблені при 500⁰C аноди з паладованого титану з поверхневим вмістом паладію 1,0-2,0 мг/см² можуть виявитися перспективними для синтезу натрій гіпохлориту.



Рис. 6.20. Квазістаціонарні Е-і криві (5 мВ/с) на анодах Ti/Pd і Ti/Pt-Pd в 1 М HClO₄

каталітичної Для пояснення природи високої активності та стосовно синтезу ClO⁻ була проведена серія селективності паладію вимірювань 0.15 M вольтамперометричних В низькоконцентрованому розчині NaCl. У попередніх розділах було продемонстровано властивість Ti/Pt анодів пасивуватися в розчинах NaCl в процесі анодної поляризації. На рис. 6.19 показано анодну поведінку в 0,15 М NaCl термообробленого платинованого титану Ti/Pt(2,0)-500C, який використовували як підкладку, на яку наносили паладій. Поверхня анода була попередньо відновлена. Тривалість реєстрації однієї поляризаційної кривої в анодну область при швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с достатній для переходу поверхні в частково пасивний стан. При цьому, вже при реєстрації другої кривої, максимум струму хвилі зменшився практично в 10 разів. На наступних кривих хвиля струму відсутня, що вказує на перехід поверхні електрода в практично повністю окиснений стан.



Рис. 6.21. Серія квазістаціонарних j-E кривих (5 мB/с) на термообробленому аноді Ti/Pt(2,0)-500C в 0,15 M NaCl при 25⁰C. Номера на рисунку відповідають послідовності реєстрації кривих

У хлоридовмісних розчинах, на відміну від платинованого титану, паладована поверхня не пасивується, а поляризаційні криві добре відтворюються. Поверхневий вміст Pd і стан поверхні (термообробка) не має істотного впливу на хід поляризаційних кривих (рис. 6.22, 6.23). Тафелевий нахил для ціх поляризаційних залежностей складае 40-44 мВ. У порівнянні з окисненим термообробленим анодом Ti/Pt(2,0)-500C, зменшення поляризації на термооброблених анодах, що містять Pd, становить 550 мВ (рис. 6.24). Мінімальну поляризацією в 0,15 M NaCl має анод Ti/Pd(2,0)-500C.



Рис. 6.22. Серія квазістаціонарних j-E кривих (5 мB/c) на аноді Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C в 0,15 M NaCl при 25⁰C



Рис. 6.23. Серія квазістаціонарних j-E кривих (5 мB/c) на аноді Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C і Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C в 0,15 M NaCl при 25⁰C



Рис. 6.24. Квазістаціонарні j-E криві (5 мВ/с) на анодах Ti/Pt-500C, Ti/Pd-530C і Ti/Pt-Pd-500C в 0,15 M NaCl при 25⁰C

Хронопотенціометричні виміри.

В 1 М НСю 4 безструмовий потенціал на відновленій поверхні Ті/Рt має практично однакову величину 0,65-0,70 В (vs. Ag/AgCl). При поляризації меандром струму +5 мА/см² протягом 40 с на Ti/Pt(2.0) спостерігається монотонне зростання потенціалу, а після відключення поляризації потенціал швидко падає до 1,2-1,3 В, далі повільно дрейфує до значення 1,1-1,2 В, а потім до вихідного потенціалу 0,65-0,70 В. Потенціал 1,2-1,3 В після анодної поляризації в 1 М HCю 4 обумовлений наявністю на поверхні адсорбованого кисню [113]. Зсув безструмового потенціалу після анодної поляризації до 0,65-0,70 В обумовлений повільною десорбцієй кисню з поверхні анода (рис. 6.24).

Ti/Pt(2.0) відновлена, і протягом циклу анодної Якщо поверхня поляризації вона встигає перейти в повністю окиснений не стан (пасивуватися), то після відключення струму потенціал протягом 200-400 с релаксує до свого вихідного безструмового значення. Якщо поверхня практично повністю окиснена (потенціал протягом поляризації струмом стає більшим за +1,4 В), то після відключення струму безструмовий потенціал встановлюється на рівні 1,1-1,2В і потім дуже повільно за 10-15 хвилин зміщується до 0,65-0,70 В (рис. 6.25). Таким чином, на окисненій поверхні платини десорбція кисню відбувається набагато повільніше, ніж на відновленій.



Рис. 6.25. Хронопотенціограми в 0,15 M NaCl на електроді Ti/Pt(2.0) при поляризації меандром анодного струму (j_A) тривалістю 40 с. Поверхня електрода попередньо відновлена, j_A , мA/см²: 10 (крива 1), 20 (крива 2) і 30 (крива 3). Поверхня попередньо окиснена, $j_A = 30$ мA/см² – крива 4

На паладованому електроді Ti/Pt(2.0)-Pd(0.5) при поляризації струмом стаціонарний потенціал встановлюється практично миттєво. Після відключення поляризації потенціал досить швидко протягом 100-200 с дрейфує до свого вихідного безструмового значення. З паладованої поверхні анода, таким чином, десорбція кисню протікає приблизно в два рази швидше, ніж для платини. Якщо анод Ti/Pt(2.0)-Pd(0.5) термооброблений при 500- 530^{0} С, то швидкість релаксації, а, отже, десорбції кисню з поверхні зменшується. У будь-якому випадку, десорбція кисню з поверхні Ti/Pt-Pd відбувається в кілька разів (практично в 10 разів) швидше, ніж з поверхні Ti/Pt.

Як було показано раніше (глави 3, 4), на відновленій поверхні Ті/Рt при короткочасному електролізі 0,15 M NaCl зафіксовані незвично високі для платини виходи за струмом натрій гіпохлориту на рівні 85%. На паладованому Ti/Pt-Pd виходи за струмом NaClO близькі до 90%. Можна

провести кореляцію між швидкістю десорбції кисню з поверхні анода і виходом за струмом NaClO. На відновленій поверхні Ti/Pt(2.0), Ti/Pt(2.0)-Pd і Ti/Pt(2.0)-Pd-500C після короткочасної анодної поляризації спостерігається порівнянна по швидкості релаксація потенціалу до вихідного безструмового значення, тобто спостерігається близька швидкість десорбції кисню. Причому на термообробленій поверхні Ti/Pt(2.0)-Pd-500C швидкість десорбції кисню. причому на термообробленій поверхні Ti/Pt(2.0)-Pd-500C швидкість десорбції кисню. причому на термообробленій поверхні Ti/Pt(2.0)-Pd-500C швидкість десорбції кисню трохи нижче, ніж на нетермообробленому аноді Ti/Pt(2.0)-Pd (рис. 6.26). На окисненій (пасивній) поверхні Ti/Pt швидкість десорбції кисню дуже низька (рис. 6.25, крива 4).



Рис. 6.26. Хронопотенціограми в 0,15 M NaCl на електроді Ti/Pt(2.0)-Pd(0,5) і Ti/Pt(2.0)-Pd(0,5)-500C при поляризації меандром анодного струму (j_A) тривалістю 40 с. j_A , мA/см²: 10 (крива 1), 20 (крива 2) і 30 (крива 3)

Необхідно відзначити, що аноди Ti/Pt-Pd без термообробки в хлоридних розчинах не мають практичного інтересу. В умовах анодної поляризації в присутність Cl⁻ паладій розчиняється з поверхні електрода, електроліт поступово приймає характерне жовтувате забарвлення. Термообробка паладованого платинованого титану Ti/Pt-Pd дозволяє одержати розмірностабільний анод для синтезу натрій гіпохлориту.

Випробування анодів в 0,15 M NaCl.

Як показано вище, титан або титан з підшаром платини, на який нанесено шар металевого паладію і термооброблений при температурі 500- 530^{9} С може бути ефективним анодом для синтезу натрій гіпохлориту з низькоконцентрованих розчинів NaCl. Для мінімізації витрат благородних металів при збереженні задовільних параметрів каталітичної активності, селективності і терміну служби була приготовлена серія електродів Ti/Pd i Ti/Pt-Pd з різним вмістом Pt i Pd. Для визначення BC гіпохлориту і хлорату на одержаних анодах проведена серія накопичувальних електролізів в 0,15 M NaCl в комірці без діафрагми. Результати випробувань наведені в табл. 6.2, в якій для порівняння також наведені результати випробувань анодів Ti/Pt, OIPTA і OITA. Без урахування частки гіпохлориту, яка відновлюється на катоді, і десорбції хлорнуватистої кислоти з поверхні розчину, вихід за струмом на всіх анодах, що містять паладій при густині струму 40 мA/см² склав від 89 до 96% NaClO при BC(NaClO₃) менше 1%.

Термооброблені аноди з паладованого титану з поверхневим вмістом Pd 2,0 мг/см² показали високу каталітичну активність і селективність за відношенням до реакції синтезу гіпохлориту. Аноди №7-№9 (табл. 6.2), з Pd покриттям на механічним способом підготовлену поверхню титану, продемонстрували практично повну незалежність селективності від температури термообробки: BC(NaClO) склав 92-94% при BC(NaClO₃) менше 0,1%. При поверхневому вмісті паладію 1,0 мг/см² спостерігається зниження BC(NaClO) до 78%. Це пов'язано, як показано вище, з нерівномірністю паладієвого покриття при середньому вмісті металу на поверхні менше 2,0 мг/см². Незважаючи на високі каталітичні властивості анодів Ті/Pd(2,0)-500С, ресурс безперервної роботи в 0,15 М NaCl у всіх подібних анодів склав не більше 40 годин. Покриття починає розчинятися. Таким чином, термооброблений паладований титан не має практичного застосування для синтезу натрій гіпохлориту.

Табл. 6.2. Вихід за струмом NaClO і NaClO₃ на електродах Ti/Pt та Ti/Pt-Pd при електролізі 0,15 M NaCl. 25^{0} C

N⁰		:	$PC(N_{0}C O)$	$PC(N_{0}C(0))$
ано	опис анода	JA,	BC(NaCIO),	$BC(NaClO_3),$
да		мА/см	%0	%0
1	Ti/Pt(2.7)	40	37	20
2	Ti/Pt(2,7)-500C	40	41	18
3	Ti/IrO _x (OITA)	40	78	<0,1
4	Ti/RuO _x -IrO _x (OIPTA)	40	70	<0,1
5	Ti/Pd(1.0)-500C	20	82	0,5
5	Ti/Pd(1.0)-500C	40	78	0,6
6	Ti/Pd(2.0)-500C	20	92	0,5
6	Ti/Pd(2.0)-500C	40	91	0,6
6	Ti/Pd(2.0)-500C	80	82	2,9
7	Ті(мех)/Pd(1,0)-500С	40	93	<0,1
8	Ті(мех)/Pd(1,0)-660С	40	92	<0,1
9	Ті(мех)/Pd(1,0)-700С	40	90	<0,1
10	Ti/Pt(2.0)-Pd(0.2)-500C	20	89	0,5
10	Ti/Pt(2.0)-Pd(0.2)-500C	40	90	1,0
11	Ti/Pt(2.0)-Pd(0,2)-500C	40	92	0,3
11	Ti/Pt(2.0)-Pd(0,2)-500C	80	84	1,3
12	Ti/Pt(2.0)-Pd(0.5)-500C	20	93	0,5
12	Ti/Pt(2.0)-Pd(0.5)-500C	40	91	0,6
13	Ti/Pt(2.0)-Pd(0,5)-500C	40	91	1,0
14	Ti/Pt(2.0)-Pd(0,5)-700C	40	45	12
15	Ti/Pt(3,0)-Pd(1,0)-500C	20	96	0,4
15	Ti/Pt(3,0)-Pd(1,0)-500C	40	95	0,4
16	Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0)-500C	40	94	0,5
17	Ti/Pt(1,0)-Pd(1,0)-500C	40	94	0,5

У наступній серії були випробувані термооброблені аноди Ті/Pt-Pd. Найбільш оптимальною є температура термообробки 500-530⁰C. При температурі 700⁰C паладій сублімується з поверхні електрода, як показано вище. При цьому він фактично перетворюється в анод з термообробленого платинованого титану. В підтвердження відсутності паладію на поверхні, на аноді № 14 був зафіксований ВС гіпохлориту і хлорату близький до анодів № 1-2 із платинованого титану.

На термооброблених при 500-530⁰С анодах Ті/Pt-Pd в 0,15 M NaCl одержані BC(NaClO) = 94-96% при BC(NaClO₃) менше 0,5%. Зміна закладки платини у вигляді підшару з 1,0 до 3,0 мг/см² не впливає на каталітичну активність і селективність електрода (№№ 15-17). Зміна поверхневого вмісту паладію з 0,2 до 1,0 мг/см² також не призводить до помітної зміни каталітичних властивостей анода. *Найбільшу стабільність і ресурс показали аноди №№ 15-17*. Контрольні зразки анодів в 0,15 M NaCl при густині струму 40 мА/см² за 1500 годин роботі не змінили своєї активності.

У табл. 6.2 наведені результати випробувань промислових анодів OITA і OIPTA [222-225]. На цих анодах вихід за струмом BC(NaClO) склав 70-80%. На рис. 6.25 наведені поляризаційні криві в 1 М НСІО₄ на деяких анодах з табл. 6.2. На рис. 6.27 та рис. 6.28 продемонстровано кореляцію між перенапруженням виділення кисню в 1 М HClO₄ і виходом за струмом NaClO і NaClO₃ в 0,15 M NaCl. Високі ВС гіпохлориту(>90%) при низьких ВС хлоратів (<0,5%) реалізуються на групі анодів, на яких РВК протікає в області потенціалів 1,56-1,66 В. Зниження перенапруги РВК призводить до зменшення BC(NaClO) за рахунок зростання $BC(O_2)$. Аноди з платинованого титану характеризуються найвишою в серії перенапругою РВК. На таких анодах поряд з низьким ВС(NaClO) спостерігається досить високий BC(NaClO₃).



Рис. 6.27. Серія квазістаціонарних j-E кривих (5 мB/c) на різних анодах в $1,0 \text{ M} \text{ HClO}_4$ при 25^{0} C. Номера кривих відповідають номерам із табл. 6.2



Рис. 6.28. Кореляційна залежність виходів за струмом NaClO та NaClO₃ на Ti/Pt, Ti/Pd та Ti/Pt-Pd анодах під час накопичувального електролізу 0,15 M NaCl від потенціалу PBK в 1,0 M HClO₄ при j=20 мA/см² (рис. 6.25)

6.3. Фізико-хімічні властивості поверхні Ті/Pt-Pd електродів.

Для проведення аналізу поверхні модифікованого платинованого титану методом скануючої електронної мікроскопії (SEM), елементного аналізу (EDS), рентгенофазного аналізу (XRD) і подальшої коректної інтерпретації даних, були приготовлені зразки з максимально відтворюваною поверхнею.

Пластину титану 4x5 см платинували. Гравіметрично визначали середній поверхневий вміст Pt, який склав 2,2 мг/см². Пластина була розділена на частини: два зразка електрода 1x1,5 см Ti/Pt(2,0) (один далі буде підданий термообробленню) і 3 зразка 1x3 см, на які наносили паладій в кількості 0,2; 0,5 і 1,0 мг/см² – зразки Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2), Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5) і Ti/Pt(2, 2)-Pd(1,0). Від пластин Ti/Pt-Pd були відокремлені по два зразки 1x1 см, які далі були піддані одночасно з Ti/Pt(2,0) термообробленню при 530⁰C протягом 3 годин (до назви термооброблених зразків додано «+ TO»).

Згідно SEM, поверхня титану покрита шаром Pt не однорідної товщини. Покриття має досить розвинену поверхню і являє собою зрощені острівці Рt. Згідно з даними EDS, поверхня титану покрита платиною на 90-95%. Навіть тривала термічна обробка анода Ti/Pt(2,0) при 500-530^oC не призводить до скільки-небудь помітної зміни морфології поверхні (рис. 6.29), однак, колір змінюється від світло-сірого молочно-білого. Ha електрода до термообробленій поверхні платинованого титану виявлений оксиген (близько 5 ат.%), що вказує на формування поверхневих оксидних шарів. Однак рентгеноструктурний аналіз не показав наявності на поверхні фазових оксидів платини, швидше за все, внаслідок їх малої товщини і, як результат, недостатньої кількості речовини для аналізу. При цьому усі піки на XRD Ti/Pt(2,0) без діаграмі зразка Ti/Pt(2,0)+TO вужчі у порівнянні з термообробки (рис. 6.30), що вказує на збільшення ступеня кристалічності покриття і розміру кристалів [229-234]. Також це може свідчити про зменшення гідроксильованості поверхні за рахунок захоплення води при електролітичному одержанні покриттів. Аналогічний ефект особливо виражений в разі покриттів з оксидів металів, які одержую шляхом електроосадження, наприклад, діоксиду марганцю і діоксиду свинцю [62]. У процесі термообробки відбувається, ймовірно, рекристалізація Рt покриття, зменшення дефектів кристалічної решітки, яка супроводжується втратою, так званої кристалізаційної води. Навіть при одержанні металевих гальванічних покриттів вони можуть містити в своєму складі невелику кількість

гідратованих сполук у вигляді гідроксидів і оксидів. Особливо, якщо їх осадження супроводжується виділенням водню з підлужуванням прикатодного простору.

У процесі тривалої термообробки платинованого титану відбувається окиснення поверхні Pt, на що вказує наявність оксигену, який виявлено методом EDS, і помітна зміна забарвлення з сірої на світло-сіру майже білу. Морфолологія поверхні, згідно SEM, не змінилася. Методом XRD фаза PtO_x не розпізнається через малу товщини покриття. Однак, рентгенограми вказують на збільшення ступеня кристалічності осаду Pt [229,230].





Рис. 6.29. SEM і EDS дані для електродів Ті/Рt(2,2 мг/см²) без термообробки і термообробленого при 530⁰С протягом 3 годин



Рис. 6.27. Спостережуваний і розрахований рентгенівські профілі для зразків електродів Ті/Рt(2,0) і Ті/Рt(2,0)+ТО. Експериментальні дані (кружки) та розрахований профіль (суцільна лінія через кружки) представлені разом з розрахованими позиціями Брэгга (вертикальні відмітки) та кривою різниці (нижня суцільна лінія)

Паладування платинованого титану не призводить до істотної зміни морфології поверхні. Якщо платина, згідно з даними EDS, досить рівномірно розподілена по поверхні титану, то паладій по поверхні розподілений менш рівномірно: максимальна концентрація паладію спостерігається на виступаючих ділянках поверхні, а мінімальна – в западинах. Найбільш помітна зміна морфології відбувається при поверхневому вмісті Pd 1,0 мг/см². При цьому спостерігається заростання поверхні паладієм, укрупнення і округлення платинових блоків (рис. 6.31).



Рис. 6.31. Порівняння SEM образів для електродів Ti/Pt(2,0) і Ti/Pt(2,0)-Pd(1,0) без термообробки

Для Pt параметр елементарної кубічної решітки становить a = 3.9236 Å, об'єм V = 60.402 Å³ [235]. Для Pd параметр елементарної кубічної решітки a = 3.8903 Å, об'єм V = 58.877 Å³ [236]. Так як Pt i Pd є ізоструктурними з близькими параметрами, то рефлекси накладаються (зливаються). Чим ближче параметри решіток a, тим менше помітними стають рефлекси XRD, що не дозволяє зробити висновок про наявність різних фаз. У разі зразків з мінімальним вмістом паладію Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) розділення рефлексів не спостерігається. Однак при підвищенні поверхневого вмісту паладію починає спостерігатися розділення рефлексів, що дозволяє ідентифікувати окремі фази платини і паладію [230].

Табл. 6.3. Фазовий склад досліджених зразків електродів, кристалографічні дані і мікроструктурні параметри для фаз с ГЦКструктурою

Зразок	Опис зразка	Фази	Параметри решітки <i>a</i> , Å	Об'єм <i>V</i> , Å ³	D, Å/ $arepsilon$
1	$Ti/Pt(2.2 mg/cm^2)$	Pt	3.9206(2)	60.263(7)	115/0.0084
2	Ti/Pt(2.2)	Pt	3.92280(15)	60.366(4)	168/0.0058
	TO 500-530 ⁰ C 4h				
3	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.5)	Pt	3.9175(3)	60.122(8)	117/0.0083
		Pd	3.9054(8)	59.57(2)	85/0.0115
4	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.5)	Pt	3.91878(12)	60.180(3)	315/0.0031
	TO 500-530 ⁰ C 4h	Pd	3.9018(5)	59.403(12)	183/0.0053
5	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.5)	Pt	3.91869(12)	60.176(3)	325/0.0030
	TO $500-530^{\circ}C 4h + Q$	Pd	3.9045(5)	59.525(13)	195/0.0050
6	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.2)	$Pt_{1-x}Pd_x$	3.9170(2)	60.100(5)	118/0.0082
7	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.2)	$Pt_{1-x}Pd_x$	3.91968(8)	60.222(2)	295/0.0033
	TO 500-530 ⁰ C 4h				
8	Ti/Pt(2.2) – Pd(0.2)	$Pt_{1-x}Pd_x$	3.91965(7)	60.220(2)	283/0.0034
	TO $500-530^{\circ}C 4h + Q$				
9	Ti/Pt(2.2) - Pd(1.0)	Pt	3.9164(4)	60.071(10)	157/0.0062
		Pd	3.8877(11)	58.76(3)	72/0.0134
10	Ti/Pt(2.2) – Pd(1.0)	Pt	3.91816(14)	60.152(4)	267/0.0037
	TO 500-530 ⁰ C 4h	Pd	3.89689(19)	59.177(5)	205/0.0047

У процесі термообробки Ті/Pt-Pd на поверхні збільшується концентрація оксигену, відбувається окиснення поверхні Pd. Розподіл оксигену по поверхні збігається з розподілом паладію, що вказує на формування оксидного шару (рис. 6.32, 6.34, 6.36). Методом XRD виявлена фаза PdO на поверхні всіх трьох термооброблених зразків з поверхневим вмістом паладію від 0,2 до 1,0 мг/см². При 2 Θ =33,8⁰ проявляється характерний для PdO рефлекс, площа якого зростає з ростом поверхневого вмісту паладію.





Рис. 6.32. SEM і EDS дані для електродів Ti/Pt(2,2 мг/см²)-Pd(0,2 мг/см²) без термообробки і термооброблених при 500-530⁰С протягом 3 годин



Рис. 6.33. Спостережуваний і розрахований рентгенівські профілі для електродів Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2) і Ti/Pt(2,0)-Pd(0,2)-500C. Експериментальні дані (кружки) та розрахований профіль (суцільна лінія через кружки)

представлені разом з розрахованими позиціями Брэгга (вертикальні відмітки) та кривою різниці (нижня суцільна лінія)

У зв'язку з тим, що Pd i Pt є ізоморфними один одному металами і необмежено розчинні один в одному в рідкому і твердому стані, то в процесі тривалої термообробки при температурі (530^{0} C) відбувається взаємна дифузія елементів. Якщо подивитися в таблиці на зміну параметрів решітки і об'єму фаз в зразках, то видно, що для платини він зменшується в порівнянні з таким для чистої платини, а для паладію – збільшується – утворюються два твердих розчину на основі платини і на основі паладію. Тобто, склади фаз в змішаних зразках більш коректно записувати як Pt_{1-x}Pd_x i Pd_{1-x}Pt_x замість Pt i Pd, відповідно. Для всіх термооброблених зразків Ti/Pt-Pd на XRD діаграмах (рис. 6.33, 6.35, 6.37) спостерігається помітне звуження піків, що вказує на зростання ступеня кристалічності покриття [230-232]. Термооброблений паладований титан набуває кольору від сіро-блакитного до світло-синього (рис. 6.8).





d O Electro

10µm

Pt Pd O Electron 10μm



Рис. 6.34. SEM і EDS дані для електродів Ti/Pt(2,2 мг/см²)-Pd(0,5 мг/см²) без термообробки і термооброблених при 500-530⁰С протягом 3 годин



Рис. 6.35. Спостережуваний і розрахований рентгенівські профілі для зразків електродів Ті/Pt(2,0)-Pd(0,5) і Ті/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500С. Експериментальні дані (кружки) та розрахований профіль (суцільна лінія через кружки) представлені разом з розрахованими позиціями Брэгга (вертикальні відмітки) та кривою різниці (нижня суцільна лінія)

Після термообробки зразків з вмістом паладію 0,5 і 1,0 1,0 мг/см² на SEM зразках проявляються помітні темні включення, які, швидше за все, є острівцями фази PdO. Необхідно відзначити, що термообробка при температурі вище 700⁰С призводить до повної сублімації паладію з поверхні. Паладований платинований титан перетворюється в термооброблений платинований титан з молочно-білою поверхнею.



 SEM HV: 25.0 kV
 WD: 15.01 mm
 VEGA3 TESCAN

 View field: 41.5 µm
 Det: SE, BSE
 20 µm
 Ivan Franko National University of Lviv



Рис. 6.36. SEM і EDS данні для зразків Ti/Pt(2,2 мг/см²)-Pd(1,0 мг/см²) без термообробки і термооброблених при 530⁰С протягом 3 годин



Рис. 6.37. Спостережуваний і розрахований рентгенівські профілі для зразків електродів Ті/Pt(2,0)-Pd(1,0) і Ті/Pt(2,0)-Pd(1,0)+TO. Експериментальні дані (кружки) та розрахований профіль (суцільна лінія через кружки) представлені разом з розрахованими позиціями Брэгга (вертикальні відмітки) та кривою різниці (нижня суцільна лінія)

Таким чином, проведені дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl дозволили побудувати кореляційні залежності, які пов'язують селективність за відношенням до процесів, що розглядаються і активність електрокаталізатора до реакції утворення кисню в фонових розчинах. Одержані кореляції виконуються, як для оксидних, так і для металевих

електрокаталізаторів і вказують на те, що процеси окислення Cl⁻ і утворення О₂ перебігають через однакові стадії та є пов'язаними. Виходячи із сучасних механізмів PBK. стадіями загальними € утворення на поверхні оксигенвмісних частинок типу ОН_{аds} та О_{ads}, причому енергія і міцність зв'язку ших частинок 3 поверхнею обумовлюється природою електрокаталізатора. Залежність селективності за відношенням до утворення NaClO та HClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах носить вулканоподібний характер, що вказує на участь в утворенні HClO або ClO оксигенвмісних частинок, наявність яких на поверхні зумовлює протікання РВК в певній області потенціалів. Наприклад, 20 mA/cm^2 1,0 M HClO₄ лля при металевих композиційних V електрокаталізаторів це 1,56-1,66 В, а для оксидних з розвиненою поверхнею 1,49-1,58 В. Помітне утворення хлоратів, при цьому, має місце тільки на анодах, де в 1,0 М HClO₄ 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 NaClO та HClO та подальше їх перетворення у ClO_2^- та ClO_3^- .

Досить залишається дискусійним питання як утворюється іон ClO⁻. Чи він утворюється на поверхні анода, з урахуванням підкислення прианодного шару, у вигляді гіпохлоритної кислоти або у вигляді молекулярного хлору. Відсутність газоутворення на високоефективному аноді Ti/Pt-Pd-500C, яке супроводжує електроліз 0,15 M NaCl, також не може з впевненістю дати відповідь на це питання. В огляді літератури розглянуто декілька механізмів, які відповідають сучасним уявленням про перебігання реакції виділення хлору в концентрованих хлоридних розчинах у рамках концепції процесів з переносом оксигену (Oxygen Transfer Reaction). Це механізми Denton & Harrison (1.31), Burke & O'Neill (1.32), Krishtalik & Erenburg (1.33) та Erenburg (1.34), H.A.Hansen (1.37). В рамках всіх цих механізмів можна з певним успіхом описати протікання процесів, які супроводжують синтез натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl. Але, на наш погляд, кращім чином закономірності процесів можна описати з позиції механізму Кріштиліка-Ерінбурга (1.33).

Якщо опустити хімічну стадію перетворення гіпохлоритної кислоти HOCl y Cl₂ (1.33c) і додати стадію адсорбції молекули води на каталітичний центр S, то механізм Крішталіка-Ерінбурга можна записати у наступному вигляді:

$$H_2O_{aq} + S \leftrightarrows S - OH_2 \tag{6.1a}$$

$$S-OH_2 \leftrightarrows S-OH + H^+ + e^- \tag{6.1b}$$

$$S-OH + Cl^{-} \rightarrow S(HO)Cl + e^{-}$$
(6.1c)

$$S(HO)Cl + H_2O_{aq} \leftrightarrows S-OH_2 + HOCl_{aq}$$
 (6.1d)

Наприклад, каталітичним активним місцем поверхні S в разі Pd-вмістних каталізаторів можуть виступати ділянки PdO, які мають високу спорідненість до гідроксилювання. Згідно з цим механізмом, окислення Cl⁻ призводить до утворення на поверхні гіпохлоритної кислоти, яка в об'ємі, з урахуванням pH, частково або повністю перетворюється на гіпохлорит. Сповільненістю стадії (6.1c) можна пояснити тафелеві нахили в 40 мB, що спостерігаються в 0,15 M NaCl на більшості, одержаних в цій роботі, металевих та оксидних композиційних анодах.

Взявши за основу початкові стадії (6.1a,b) можна записати механізми утворення хлориту і хлорату, які реалізуються при більш високих поляризаціях за участю частинок OH_{ads} більш високих енергій:

$$HOCl + S-OH = S + ClO_{2aq}^{-} + 2H^{+} + e^{-}$$
 (6.1e)

$$ClO^{-} + S-OH = S + ClO_{2aq}^{-} + H^{+} + e^{-}$$
 (6.1f)

$$ClO_2^- + S-OH = S + ClO_3^-_{aq} + H^+ + e^-$$
 (6.3g)

Висновки до розділу.

Порівнюючи дані виходів за струмом гіпохлориту і хлорату, які одержані в низькоконцентрованих розчинах NaCl на різних анодах Ti/Pd, Ti/Pt-Pd, Ti/IrO_x, Ti/RuO_x-IrO_x, відновленій та окисненій поверхні Ti/Pt і поляризаційними кривими виділення кисню в 1,0 M HClO₄, була виявлена кореляція між каталітичною активністю поверхні за відношенням до реакції синтезу ClO⁻ і величиною поляризації PBK. Дана кореляція демонструє, що максимально ефективними анодами з металевими композиційними електрокаталітичними покриттями для синтезу NaClO є електроди, на яких виділення кисню в 1,0 M HClO₄ реалізується на анодах при потенціалах 1,56-1,66 В. Як додатковий кореляційний критерій можна використовувати величину поляризації анода в хлоридовмісному розчині. Максимальну каталітичну активність за відношенням до реакції синтезу NaClO проявляють аноди, на яких окиснення Cl⁻ реалізується в залежності від густині струму в діапазоні потенціалів 1,15-1,25 В. При цьому, чим нижче поляризація, тим вище вихід за струмом гіпохлориту.

3 точки зору електрокаталітичної активності і селективності за відношенням до реакції синтезу натрій гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl, стабільності і ресурсу роботи, а також простоти одержання найкращим чином проявили титанові аноди з двошаровим покриттям: перший шар платина (1-2 мг/см²), другий - металевий паладій $(0,5-1,0 \text{ mr/cm}^2).$ Після покриттів нанесення анод піддається термообробленню при 500-530[°]С протягом 1-3 годин. На таких анодах в 0,15 M NaCl при густині струму 40 м A/cm^2 електроліз протікає з BC(NaClO) = 94-97% при BC(NaClO₃) менше 0,5%. Контрольні зразки анодів в 0,15 М NaCl при густині струму 40 мА/см² за 1500 годин роботі не змінили своєї активності.

Розділ 7. Закономірності протікання катодних процесів при синтезі високочистих розчинів натрію гіпохлориту.

7.1. Закономірності катодних процесів на різних електродних матеріалах.

розчинів НГХ організований Синтез може бути В проточних (безперервної дії) і непроточних (періодичної дії) електролізерах. Системи періодичної дії досить прості с точки зору конструкції та мають невисоку вартість. Такі установки користуються попитом при локальному одержанні не великих кількостей розчинів НГХ для дезинфекції, наприклад, невеликі ферми, ветеринарні клініки, в побуті. Застосування електрохімічних реакторів проточного типу дозволяє організувати безперервне одержання i3 розчинів ΗΓХ заданими параметрами. Електролізер може бути побудований на основі проточних електрохімічних комірок з розділеним або нерозділеним міжелектродним простором [108,109,176,277]. Обидва способи реалізації процесу електролізу мають свої переваги і недоліки. Наявність діафрагми ускладнює і робить дорожчим конструкцію, підвищує витрати електроенергії, проте, дозволяє одержувати розчини з максимально можливою концентрацією НГХ [280]. Відсутність діафрагми спрощує і здешевлює конструкцію, знижує енерговитрати, дозволяє синтезувати розчини гіпохлориту натрію з pH 8,5-9,5, однак, призводить до часткової втрати гіпохлориту натрію за рахунок відновлення його на катоді [278,279].

Оптимізація параметрів електролізу (вибір електродних матеріалів, величини і співвідношення електродних густин струму, конструкції комірки і т.д.) дозволяє істотно підвищити ефективність синтезу розчинів гіпохлориту натрію, а також їх чистоту.

Матеріал катода, поряд з необхідною електрокаталітичною активністю і селективністю за відношенням до процесів катодного відновлення оксигенвмісних сполук хлору, повинен задовольняти ряду додаткових вимог:

- мати високу корозійну стійкість в середовищах, що містять хлорид і гіпохлорит;

- бути безпечним для людини і тварин;

- бути придатним для виготовлення електрохімічних модулів, як з коаксіально, так і з плоскопаралельно розташованими електродами;

- мати, по можливості, низьку вартість.

До матеріалів з такими вимогами відносяться: титан, титан з електролітичним або піролітичним покриттям на основі металів платинової групи, легована нержавіюча сталь, яка стійка в хлоридних середовищах (12X18H10T, 08X18H10T, 08X22H6T) [176].

У цьому розділі буде розглянуто закономірності катодного відновлення гіпохлорит і хлорат іонів на різних електродах. А також розглянуто вибір матеріалу катода з метою оптимізації проведення процесу для одержання розчинів гіпохлориту натрію високої чистоти.

На вольтамперограмах, одержаних на Pt-OДЕ (Pt-RDE) в розчині, що містить 1,0 M NaClO₄ + 0,15 M NaCl + 0,015 M NaClO спостерігається кілька характерних ділянок (рис. 7.1): хвиля граничного струму при потенціалах -0,2 ÷ -0,8 B, обумовлена реакцією відновлення гіпохлорит іону (ділянка I) і експоненціальне зростання струму, обумовлене реакцією виділення водню (ділянка II). Як випливає із рис. 7.1, залежність граничної густини струму 1/j_D прямо пропорційна обратному кореню квадратному частоти обертання електрода і виходить з «нуля координат», що вказує на його дифузійну природу. Таким чином, на платині відновлення гіпохлорит іона в області концентрацій до 0,015 M лімітується стадією дифузії. Розрахований із рівняння Коутецкого-Левіча (2.5) коефіцієнт дифузії іонів ClO⁻ до поверхні Pt-OДЕ при цьому становить D=6,6 $\cdot 10^{-6}$ см²/с.



Рис. 7.1. Вольтамперограми (1 мВ/с) на Pt-ОДЕ в розчині 1 M NaClO₄ + 0,15 M NaCl + 0,015 M NaClO. Швидкість обертання ОДЕ (RDE), об/мін: 1 – 0; 2 – 580; 3 – 1000; 4 – 1900; 5 – 3000; 6 – 4000

На нерухомих електродах з різних матеріалів (Pt, Ni, Ti, нержавіюча сталь) вольтамперометричні вимірювання проводили в умовах примусової конвекції електроліту. Швидкість руху електроліту щодо поверхні електродів (6х5 мм) варіювали шляхом зміни частоти обертання мішалки, розташованої в центрі комірки. Частоту обертання мішалки варіювали за рахунок зміни напруги живлення електродвигуна постійного струму і контролювали за допомогою, закріпленої на валу електродвигуна оптопари. Для максимальної коректності експерименту були відтворені всі умови, в тому числі форма і розмір електродів, а також їх взаємне розташування відносно мішалки і границь комірки. Як виходить з рис. 7.2, на нерухомому Pt електроді форма кривих при різних інтенсивностях перемішування не відрізняється від вольтамперограм на Pt-ОДЕ (рис. 7.1). При цьому спостерігається лінійна залежність величини граничної густини струму (j_D) від частоти обертання мішалки, що вказує на дифузний контроль процесу. На інших електродних матеріалах спостерігається аналогічна залежність, що також вказує на відновлення ClO⁻ при катодних густинах струму вище за 15-20 мА/см² в дифузійної області.



Рис. 7.2. Вольтамперограми (1 мВ/с) на стаціонарному Рt (0,3 см²) електроді в розчині 1 М NaClO₄ + 0,15 M NaCl + 0,015 M NaClO в умовах різної інтенсивності перемішування мішалкою. Частота обертання мішалки, об/хв: 1 - 0; 2 - 400; 3 - 650; 4 - 1200; 5 - 1700

Матеріал катода має суттєвий вплив на перенапруження відновлення гіпохлорит іону (рис. 7.3). Так, наприклад, на платині початок зростання струму, відповідає відновленню СІО⁻, спостерігається при +0,3 В, на сталі і нікелі при -0,25 В, а на титані (ВТ1-0) при -0,8 В. Спосіб виготовлення платинового електрода, який впливає на текстуру і стан поверхні, також впливає на потенціали відновлення гіпохлорит іона. Так, на відлитому в форму і механічно обробленому Рt-ОДЕ зростання струму спостерігається при +0,1 В (рис. 7.1), в той час як на плоскому Рt електроді, виготовленому з прокатаної і протравленою в «царській горілці» платинової пластини, зростання струму спостерігається при +0,3 В (рис. 7.3). При цьому потенціали початку виділення водню практично не відрізняються.

На рис. 7.4. приведена ще одна серія катодних кривих в 0,5 M NaCl + 0,015 M NaClO, одержаних на титані BT1-0 (пластина товщиною 0,5 мм), на двох зразках з електрохімічно платинованого титану Ti/Pt(2.0) з поверхневим змістом платини 2,0 мг/см² (один із зразків термооброблений при 500-530⁰C протягом 3 год.) і паладованому платинованому титані Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0).

Характер кривих на рис. 7.4 не відрізняється від кривих, наведених на рис. 7.3. Граничний струм відновлення гіпохлорит іону приблизно однаковий для 4 електродів, проте, трохи нижче, ніж в попередньому експерименті - це пов'язано з розміром електрода і інтенсивністю перемішування електроліту. Криві на термообробленому і не термообробленому Ti/Pt(2.0) практично збігаються один з одним (рис. 7.4, криві 2,3). Перша крива, яка одержана на Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0) близька за характером з кривими на Ti/Pt(2.0), з тією різницею, що вихід на граничний струм спостерігається при -0,15 В. Потенціали виділення водню практично збігаються. Друга і третя послідовно записані криві на Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0) починаються вже з -0,25 В, з потенціалу, який нав'язаний абсорбованим на паладії воднем. Тут відразу починається помітне газовиділення. Відновлення NaClO протікає спільно з PBB без граничного струму. На даному зразку титану відновлення гіпохлорит іону починається практично на 900-1000 мВ, а PBB на 420 мВ катодніше, ніж на Ti/Pt(2.0).



Рис. 7.3. Вольтамперограми на стаціонарних Pt (1), Ni (2), сталевому 12X18H10T (3) і титановому BT1-0 (4) електродах в розчині 1 M NaClO₄ + 0,15 M NaCl + 0,015 M NaClO. Швидкість розгортки потенціалу 1 мB/с. Частота обертання мішалки 660 об/хв



Рис. 7.4. Вольтамперограми на стаціонарних титановом BT1-0 (1), Ti/Pt(2.0) (2), термообробленом при 530^{0} C Ti/Pt(2.0) (3) і Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0) (4,5) електродах (S=1,0 см²) в розчині 0,5 M NaCl + 0,015 M NaClO. Швидкість розгортки потенціалу 5 мB/c. Частота обертання мішалки 350 об/хв

Необхідно відзначити, що нікель в присутність в розчині NaClO в концентраціях більше 4·10⁻³ М піддається інтенсивному корозійному руйнуванню, що робить нікель непридатним як матеріал катода для бездіафрагменного електролізу розчинів NaCl.





Рис. 7.5. Корозія нікелю в розчині 8 г/л NaCl + 0,5 г/л NaClO

При проведенні накопичувального електролізу на термообробленому при 500^{0} C аноді Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C за 60 хв концентрація НГХ досягла приблизно 500 мг/л (7·10⁻³ M). Анодна і катодна густини струму становили 20 мА/см². В таких умовах електролізу хлорати в розчинах, які були одержані, не виявлені. Як випливає з табл. 7.1, матеріал катода не впливає на концентрацію гіпохлориту натрію при накопичувальному електролізі в даних умовах, внаслідок того, що відновлення НГХ, на всіх катодах при даних умовах електролізу, протікало на граничному струмі однієї величини з однаковим ВС. Ці дані узгоджуються з рис. 7.4.

Табл. 7.1. Концентрація і інтегральний вихід за струмом NaClO в результаті накопичувального електролізу 200 см³ розчину 10 г/л NaCl (фарм. + БД). Анод: термооброблений при 500⁰C Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C. $S_A=S_K=4 \text{ cm}^2$; $j_A=j_K=20 \text{ мA/cm}^2$. Тривалість електролізу: 60 хв. Температура: 25⁰C

No	Катод	C(NaClO), мг/л	BC(NaClO), %	C(NaClO ₃), мг/л
1	Ti (BT1-0)	507	91	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	не виявлено

Як випливає з одержаних на Pt електроді парціальних кривих виділення водню і відновлення ClO⁻ (рис. 7.6), 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 ClO⁻ і, відповідно, зменшення його втрати на катоді. При потенціалах, що відповідають початку виділення водню на парціальної кривої відновлення ClO⁻ спостерігається зростання струму, обумовлене додатковим перемішуванням приелектродного простору газом, що виділяється. На рис. 7.6 наведені значення виходу за струмом (BC) реакції відновлення гіпохлорит іона, розраховані з величин сумарного і парціального струмів при концентрації NaClO на рівні 1 г/л і досить інтенсивному перемішуванні розчину. Під час проведення електролізу в накопичувальному режимі виходи за струмом відновлення гіпохлориту будуть поступово зростати по мірі зростання концентрації NaClO в розчині.



Рис. 7.6. Сумарна (1) і парціальні стаціонарні вольтамперні криві виділення H_2 (2) і відновлення ClO⁻ (3) на Pt електроді в розчині 0,15 M NaCl + 1,0 M NaClO₄ + 0,015 M NaClO в умовах перемішування електроліту. ВС - вихід за струмом відновлення іонів ClO⁻

Тут необхідно зазначити, що, поряд з гідродинамічними умовами, істотну роль має відігравати реальна площа поверхні електрода. На катоді з розвиненою поверхнею втрати НГХ будуть більш істотними, ніж на гладкому електроді. Експеримент в комірці із розділеними електродними просторами в умовах підтримки постійної об'ємної густини струму показав можливість застосування висновків, що зроблені на підставі аналізу вольтамперометрических вимірювань, до закономірностей відновлення гіпохлориту натрію в умовах накопичувального електролізу. Катодну густину струму в експерименті варіювали шляхом зміни геометричної площі катода при інших постійних умовах електролізу. Аналіз експериментальних даних показує (табл. 7.2), що, вже починаючи з $j_{\rm K} = 10 \, {\rm mA/cm^2}$, матеріал катода не оказує істотного впливу на концентрацію НГХ в розчині. При цьому збільшення густини струму призводить до зменшення виходу за струмом відновлення ClO⁻. При катодній густини струму 10 мА/см² за 30 хв електролізу ВС відновлення NaClO склав більше 85%, а при 40 мА/см² менше 30%. Деяка відмінність в значеннях зменшення концентрації НГХ при
заданій габаритній густини струму для різних матеріалів викликано, мабуть, відмінностями в реальній поверхні катодів. Як продемонстровано на прикладі електролізу з титановим катодом (табл. 7.2), зменшення ступеня шероховатості поверхні (за рахунок полірування електрода) призводить до падіння ВС відновлення NaClO за рахунок збільшення істинної густини струму.

При проведенні накопичувального електролізу в комірці без діафрагми при анодній і катодній густини струму 60 мА/см² на аноді Ti/SnO₂-Pt(8)-Pd(12) енерговитрати на синтез 1 кг NaClO в разі використання титанового BT1-0 катода становлять 3,1 кВт·год/кг, для катода зі сталі 12X18H10T 2,95 кВт·год/кг, а в разі застосування платинованого титану 2,7 кВт·год/кг. При цьому максимальна різниця в енерговитратах між Ті і Ti-Pt катодами в перерахунку на одержання 1 л розчину гіпохлориту натрію концентрацією 1 г/л становить всього 0,3 Вт·год, що робить застосування платинованого титану не доцільним. Як зазначалося вище, використання платинованого титану як катодного матеріалу може мати сенс, якщо синтез НГХ проводити на анодах з високим виходом по току NaClO₃. При цьому на Ti/Pt відбуватиметься часткове відновлення хлорату, що призведе до деякого інтегрального зменшення концентрації.

Табл. 7.2. Вихід за струмом реакції відновлення NaClO в комірці з розділеним електродним простором в умовах підтримки pH 8,5 католіту. Початкова концентрація NaClO 1090 мг/л. Струм 176 мА. Площа катода 17,6; 8,8 і 4,4 см². Тривалість електролізу 40 хв. перемішування

Моторіал	$j_{\rm K} = 10 \ {\rm mA/cm}^2$		$j_{\rm K} = 20 \ {\rm mA/cm^2}$		$j_{\rm K} = 40 \ {\rm mA/cm}^2$				
катона	C(NaClO),	BC,	C(NaClO),	BC,	C(NaClO),	BC,			
катода	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%			
Платина	540	87,9	776	50,2	910	28,8			
Нікель	535	88,7	763	52,3	898	30,7			
Титан BT1-0	550	863	780	10.6	021	27.0			
(поліров.)	550	80,5	80,5	80,5	80,5	780	49,0	921	27,0
Титан BT1-0	520	80.5	600	64.0	840	40.0			
(матовий)	550	69,5	090	04,0	040	40,0			
12X18H10T	555	85,5	785	48,8	925	26,4			

Слід зазначити, що наведені в табл. 7.2 виходи за струмом є інтегральними за 40 хвилин електролізу. У процесі електролізу в катодному просторі комірки з діафрагмою відбувається поступове зменшення концентрації НГХ, і, як наслідок, зниження парціального струму відновлення СІО[–] і, відповідно, миттєвого виходу за струмом. Інтегральний ВС також буде зменшуватися в часі. Так, наприклад, на титановому катоді середній вихід за струмом за 15 хв електролізу (і_к = 20 мА/см²) становить 58%, за 30 хв - 50%, а за 60 хв - 39%.

Для того щоб показати як впливає матеріалу катода при проведенні електролізу в комірці без діафрагми при досягненні концентрації NaClO більше 1000 мг/л було проведено серію електролізів з одним анодом і різними катодами. Анод для експерименту взято Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (OIPTA), на якому вихід за струмом NaClO в даних умовах становить 60-70%. Даний анод був використаний для синтезу вихідного розчину НГХ. Тобто ми спробували змоделювати ситуацію, коли в процесі накопичувального електролізу концентрація NaClO вже досягла 1 г/л, а далі був замінений матеріал катода або змінена катодна густина струму. Як вихідний електроліт був взятий розчин 1053 мг/л NaClO i 10 мг/л NaClO₃. Експеримент проводили при катодних густинах струму 10 і 20 мА/см² з трьома катодами: Ti(BT1-0), Ti/Pt(2.0) і Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0). З даних табл. 7.3 випливає, що при катодній густини струму 10 мА/см² на всіх катодах спостерігається негативний інтегральний BC(NaClO). Це вказує на те, що швидкість відновлення гіпохлориту на катоді перевищує швидкість його утворення на аноді. Інтегральні BC(NaClO) при цьому практично рівні і складають -20 ÷ -25%. При збільшенні струмового навантаження в 2 рази (при цьому зросли анодна, катодна і об'ємна густини струму в 2 рази) інтегральні ВС (NaClO) стали позитивними в межах $+30 \div +31\%$.

Табл. 7.3. Концентрація і інтегральний вихід за струмом NaClO і NaClO₃ в результаті електролізу 200 см³ розчину 9 г/л NaCl+1053 мг/л NaClO і 10 мг/л NaClO₃. Анод: Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (OIPTA). S_A=S_K=4 см²; Тривалість електролізу: 60 хв. Температура: 25⁰С. BC(NaClO) і BC(NaClO₃) розраховані з урахуванням початкових концентрацій NaClO і NaClO₃ в розчині

N⁰	Катод	I,	jк,	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),
		мА	мА/см ²	мг/л	%	г/л	%
1	Ti(BT1-0)	80	20	1225	+31	19,6	+3,5
2	Ti(BT1-0)	40	10	990	-22	6,8	-0,6
3	Ti/Pt(2.0)	80	20	1225	+31	13,6	+1,3
4	Ti/Pt(2.0)	40	10	981	-25	6,8	-0,6
5	Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0)	80	20	1214	+29	5	-1,0
6	Ti/Pt(2.0)-Pd(2.0)	40	10	996	-20	12,8	+3,5

Для підтвердження вищесказаного про те, що для підвищення ефективності електролізу низькоконцентрованих розчинів NaCl в електролізерах без діафрагми електроліз необхідно проводити при високій катодній густини струму, був проведений ще один цикл досліджень. На відміну від попереднього експерименту (табл. 7.3), тут були зафіксовані всі параметри електролізу за винятком катодної густини струму.

Як катод було взято:

- титан марки ВТ1-0;

- платинований титан Ti/Pt(2.0);

термооброблений (ТО) при 500-530⁰С платинований титан Ti/Pt(2.0)-500С;
паладований платинований титан Ti/Pt(2.0)-Pd (2.0).

В ході експерименту катодна густина струму змінювалася шляхом зміни площі катода $(4\rightarrow2\rightarrow1\text{ cm}^2)$ при фіксованій величині струмового навантаження та інших параметрах електролізу. Електролізу було піддано вихідний розчин, що містить 1053 мг/л NaClO і 11 мг/л NaClO₃. При анодній густини струму 10 мА/см² хлорат не утворюється на аноді і його вихід за струмом становить менше 0,1%, таким чином, додаткове накопичення хлоратів в процесі електролізу не відбувається. Так як анодна і об'ємна густини струму у всіх експериментах даного циклу залишалися фіксованими, то швидкість утворення на аноді NaClO і його BC можна прийняти постійною величиною. При цьому інтегральний ВС накопичення гіпохлориту являє собою різницю ВС утворення на аноді за вирахуванням ВС відновлення на катоді. Вихід за струмом катодного відновлення NaClO повинен залежати від катодної густини струму і матеріалу катода. Катодна густина струму змінювалася шляхом зміни площі (маскування частини поверхні) катода. Результати експерименту наведені в табл. 7.4. З аналізу таблиці випливає, що інтегральний ВС накопичення NaClO практично не залежить від матеріалу катода і істотно залежить від катодної густини струму. При $j_{\rm K} = 10 \text{ мA/см}^2$ швидкість відновлення ClO⁻ істотно перевищує швидкість утворення, і інтегральний ВС є негативним: від -17% з Ті-катодом до -22% з катодом Ti/Pt-Pd. При $j_{\rm K} = 20 \text{ мA/см}^2$ близький до +8%. Таким чином, збільшення катодного густини струму з 10 до 40 мA/см² призводить до зменшення ВС відновлення ClO⁻ на 25-30%.

При використанні катода із Ті та Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5) інтегральний BC накопичення NaClO₃, з урахуванням помилки аналітичного визначення хлорату, близький до нуля. У випадку з катодом з платинованого титану при густині струму 20 і 40 мA/см² даний BC від -8 до -13%. Негативні значення BC вказують відновлення хлорату на катоді з Ti/Pt.

Даний експеримент ще раз демонструє важливість вибору такого розміру катода, щоб катодна густину струму в процесі електролізу була не менше 40 мА/см². Матеріал катода, при цьому, не робить істотного впливу на швидкість відновлення NaClO. Якщо як анод використовується електрод з досить високим BC хлоратів, наприклад, платинованим титан, то доцільно застосування як катода платинованого титану, на якому спостерігається відновлення хлоратів з помітним BC.

Табл. 7.4. Концентрація і інтегральний вихід за струмом NaClO і NaClO₃ в результаті електролізу 200 см³ розчину 9 г/л NaCl+**1053** мг/л NaClO і 13 мг/л NaClO₃. Анод: Ti/Pt(2,5), $S_A = 4 \text{ cm}^2$. Струм 40 мА. Тривалість електролізу: 40 хв. Температура: 25⁰C. BC(NaClO) і BC(NaClO₃) розраховані з урахуванням початкових концентрацій NaClO і NaClO₃ в розчині

N	IC.	jк,	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),
Nº	Катод	мА/см ²	мг/л	%	мг/л	%
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	7,6	13,2	0,0
8	Ti/Pt	40	1069	7,7	5,8	-7,4
9	Ti/Pt-Pd	40	1069	7,6	12,6	-0,6
10	K:Ti; A: Ti/Pt-Pd	20	1178	57	13,2	0,0

Якщо, за інших рівних умов експерименту, замінити анод Ti/Pt(2,0) на рівний по площі анод Ti/Pt(2,0)-Pd(0,5)-500C, на якому реалізується синтез NaClO з BC більшим за 90%, то з Ti-катодом при $j_K = j_A = 20 \text{ MA/cm}^2$ BC(NaClO) становить + 57%.

Таким чином, при електролізі розчинів NaCl в електролізері без діафрагми для мінімізації втрат НГХ внаслідок його відновлення на катоді і зменшення швидкості накопичення хлорату, електроліз необхідно проводити при максимально можливих катодних густинах струму.

У гальваностатичних умовах проведення електролізу всі розглянуті катодні матеріали характеризуються близькою швидкістю відновлення гіпохлорит іону. При цьому матеріал катода буде впливати, переважно, на поляризацію і, відповідно, на величину напруги на електролізері. При створенні бездіафрагмових електролізерів синтезу розчинів гіпохлориту натрію необхідно також враховувати можливість відновлення розчиненого в електроліті кисню на катоді [282,283]. Утворені продукти відновлення можуть вступати в реакцію з кисеньвмістними сполуками хлору, впливаючи, як на вміст гіпохлориту, так і хлорату в розчинах, що одержуються.

У розчинах, що містять натрію гіпохлорит, на електродах з Pt, Ni, Ti i сталі 12Х19Н10Т, відновленню ClO⁻, передує хвиля струму відновлення розчиненого кисню. На Pt-OДЕ вона спостерігається в діапазоні потенціалів -0,5...-0,1 В (рис. 7.1), та струм хвилі прямо пропорційний $\omega^{1/2}$, що вказує на його дифузний характер. При штучному насиченні розчину киснем граничний струм даної хвилі зростає на всіх катодних матеріалах.

При електролізі розчину NaCl в комірці без розділеного електродного простору на концентрацію гіпохлориту і хлорату, що утворюється, незначний вплив робить взаємне розташування електродів. Якщо катод розташувати безпосередньо за анодом так, щоб в умовах перемішування його омивав кисневий газовий шлейф, що формується на аноді, то буде спостерігатится незначне зменшення швидкості накопичення гіпохлориту і збільшення концентрації хлорат в порівнянні з випадком взаємного розташування електродів діаметрально протилежно. Збільшення швидкості накопичення при відновленні O_2 частинок, які здатні окисляти гіпохлорит, як мінімум, до ClO_2^- . Такими частинками можуть бути, наприклад, гідропероксіл радикал HO_2^{\bullet} або супероксид аніон-радикал $O_2^{-\bullet}$ [112-114,283]. Далі хлорат іон вступає в швидку реакцію з гіпохлоритом з утворенням хлорату [19,20,24,25]:

$$\text{ClO}^- + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{OH}^-;$$
 (7.1)

$$\operatorname{ClO}_2^- + \operatorname{ClO}^- \to \operatorname{Cl}^- + \operatorname{ClO}_3^-. \tag{7.2}$$

Для підтвердження зробленого припущення було проведено електроліз в комірках з розділеними і нерозділеним електродними просторами. Як вихідний був узятий розчин, що містить 9 г/л NaCl, 1100 мг/л NaClO i 20 мг/л NaClO₃. Електроліз проводили з титановим катодом (i_K = 20 мA/cm²) в умовах обдування його киснем із електрохімічного генератора. Для того щоб врахувати можливість зменшення концентрації гіпохлориту натрію за

рахунок десорбції хлорнуватистої кислоти із розчину при продувці киснем, в електроліт без електродів продували кисень при перемішуванні протягом 30 хвилин. При цьому істотної зміни концентрації зафіксовано не було (табл. 5). Як випливає з даних таблиці, обдування киснем катода призводить до зменшення швидкості накопичення гіпохлориту і зростання концентрації хлорату в розчині. Аналіз одержаних результатів показує, що тільки частина іонів гіпохлориту окислюється продуктами відновлення кисню з утворенням хлорату. Ще деяка кількість іонів СЮ⁻, може відновлюватися до хлоридіонів, що утворюються при відновленні кисню пероксидом водню по реакції [16,18]:

$$ClO^{-} + H_2O_2 \rightarrow Cl^{-} + H_2O + O_2.$$
 (7.3)

Для демонстрації впливу катодного відновлення кисню на концентрацію АХ і хлорату був проведений ще один експеримент в електролізері круглого перетину без розділеного електродного простору з мішалкою по центру. Як анод було взято Pt, на якій BC(NaClO) = 30-40%, BC(NaClO₃) = 20-30%, $BC(O_2) = 30-40\%$. Електроди було розташовано паралельно стінок комірки і орієнтували уздовж потоку рідини. В ході експерименту змінювали взаємне розташування анода і катода. У першому досліді катод розташували безпосередньо за анодом так, щоб кисневий газовий шлейф, що формується на аноді, омивав катод (рис. 7.7). Такі умови є максимально сприятливими для катодного відновлення кисню з утворенням пероксиду водню. У другому досліді катод і анод знаходився діаметрально протилежно один одному. Розташування катода в безпосередній близькості за анодом призводить до зменшення концентрації АХ і зростання концентрації хлорату в об'ємі електроліту (рис. 7.7). Зменшення концентрації АХ може бути пов'язано, як зі збільшенням швидкості електрохімічного відновлення на катоді, так і з взаємодією гіпохлорит іона з пероксидом водню по реакції (7.3). Збільшення концентрації хлорату може бути пояснено можливістю протікання реакцій (7.1-7.2).

Табл. 7.5. Вплив обдування киснем катода на зміну концентрації NaClO і NaClO₃ при електролізі розчину, що містить 9 г/л NaCl, 1100 мг/л NaClO і 20 мг/л NaClO₃, в комірці з розділеним і не розділеним електродним простором. Анод Ti/SnO₂-IrO₂ (4,4 см²), катод Ti (8,8 см²); об'єм електроліту в комірці без діафрагми і в катодному просторі комірки з діафрагмою – 250 мл; Тривалість електролізу 30 хв; струм 176 мА

Комірка	Умови	C(NaClO), мг/л	C(NaClO ₃), мг/л
Без піафрагиц	Продувка О2 без	1098	19,0
всэ длафратмы	електродів		
For Highpornus	Без продувки	1346	28,5
вез діафраї мы	Продувка О2	1339	31,2
С діафрагмою.	Без продувки	818	18,4
Катодний простір	Продувка О2	806	20,7



Рис. 7.7. Вплив взаємного розташування електродів на концентрацію NaClO (1; 2) і NaClO₃ (3; 4) при електролізі розчину 9 г/л NaCl в комірці без розділеного простору. Об'єм електроліту 250 см³; анод Pt (4,4 см²); катод Pt (4,4 см²); густина струму 40 мA/см², температура 20^{0} C

Відновлення кисню на катоді можна повністю уникнути, якщо проводити електроліз в електрохімічній комірці з діафрагмою. Однак використання сучасних анодних матеріалів дозволяє звести до мінімуму кількість кисню, що виділяється. При використанні електрокаталізаторів, наприклад, на основі оксидів паладію вихід за струмом натрію гіпохлориту може досягати 95%. Якщо навіть вихід за струмом кисню становить 20%, а водню 90%, то концентрація кисню в газовій суміші, що виділяється, без урахування парів води і хлорнуватистої кислоти, становитиме не більше 10 мол.%. При цьому електроліт в прикатодному просторі буде максимально збагачений воднем внаслідок інтенсивного виділення останнього. Як випливає з таблиці 7.5, навіть обдування катода чистим киснем не призводить до помітного зростання концентрації хлорату і відповідного зменшення вмісту гіпохлориту.

Таким чином, при використанні для синтезу гіпохлориту натрію високоефективних анодних електрокаталізаторів, негативний ефект відновлення кисню на катоді в системах без розділеного електродного простору може мати місце, однак, він не є істотним. Використання діафрагми в конструкції електролізера для запобігання відновлення кисню на катоді в даному випадку не є доцільним.

Як було зазначено вище, для одержання високочистих розчинів гіпохлориту натрію перспективними є електрохімічні реактори проточного типу, побудовані на базі електрохімічних комірок-модулів з коаксіальним розташуванням електродів. На практиці синтез гіпохлориту здійснюється на виготовлених 3 i3 піролітично анодах, титану нанесеними електрокаталізаторами на основі різних оксидів або з покриттям металами платинової групи [83,88,89,284]. Слід відзначити, що електрокаталітичні покриття методом піролізу технологічно зручніше наносити на зовнішню поверхню труби або прута [154]. У зв'язку з цим, центральний електрод частіше виступає як анод, а зовнішній циліндричний електрод комірки є катодом. Однак електрокаталітичні покриття на основі термообробленого композиту Pt-Pd (глава. 5) може бути нанесено гальванічним шляхом на внутрішню поверхню титанової труби. При цьому можна проводити синтез в проточній комірці при _{*K*} і_{*K*}, що дозволить зменшити втрату гіпохлориту на катоді і збільшити термін служби анода.

Згідно з одержаними даними, при синтезі низькоконцентрованих розчинів гіпохлориту натрію матеріал катода не має істотного впливу на

кінетичні закономірності відновлення гіпохлорит і хлорат іонів. Для демонстрації впливу матеріалу катода на склад одержуваних розчинів, був зібраний електролізер, що складається з двох і трьох послідовно з'єднаних проточних комірок коаксіального типу із зовнішнім титановим катодом ВТ1-0 та ОІРТА анодом [277,285]. Після проведення першого етапу експерименту титанові катоди було замінено на сталеві марки 12Х18Н10Т. Як випливає з аналізу табл. 7.6 і рис. 7.8, матеріал катода не має істотного впливу на концентрацію гіпохлориту натрію в розчинах, що одержуються. Основний вплив матеріалу електрода полягає в різному внеску величини катодної поляризації в загальну напругу на кожній комірці. При силі струму 3 А напруга на одній проточній комірці коаксіального типу, укомплектованої сталевим катодом, становить в середньому 3,7-3,8 В, а з титановим катодом 4,1-4,2 В. При збільшенні сили струму ця різниця в напрузі зменшується через зростання вкладу омічної складової в газонаповненому електроліті. При низьких струмових навантаженнях (2 А) і використанні сталевого катода спостерігається максимальний виграш електроенергії на синтез 1 кг NaClO, який становить не більше 400 Вт.год/кг, а при 4 А - не більше 200 Вт.год/кг. При синтезі базового розчину для медицини і ветеринарії, що містить 1 г/л NaClO, застосування сталевого катода буде приводити до економії електроенергії на рівні 0,2-0,4 Вт-год/л.

Табл. 7.6. Вплив матеріалу катода на параметри роботи електролізера складеного з двох і трьох проточних комірок коаксіального типу. Об'ємна швидкість подачі вихідного розчину NaCl (9 г/л): 10 л/год

I,	i				Катод: Ті (ВТ1-0)			Катод: Сталь		
Α	I_A , MA/cM^2	^{1}K , $M\Lambda/cM^2$	число	U,	[NaClO],	W(NaClO),	U,	[NaClO],	W(NaClO),	
	MA/CM	MA/CM	компрок	В	мг/л	кВт•ч/кг	В	мг/л	кВт•ч/кг	
2	30	20	2	7,6	594	2,84	6,8	600	2,52	
	2 50	20	3	11,4	761	3,33	10,1	767	2,93	
3	15	30	2	8,4	940	2,98	7,9	946	2,78	
5	45	50	3	12,5	1156	3,60	11,9	1160	3,42	
1	60	40	2	9,1	1169	3,46	8,8	1180	3,31	
4 60	40	3	13,5	1496	4,01	12,9	1499	3,82		



Рис. 7.8. Вплив матеріалу катода на параметри роботи електролізера, який складено з однієї, двох і трьох проточних комірок коаксіального типу. Об'ємна швидкість подачі вихідного розчину NaCl (9 г/л): 9,5 л/ч

При проведенні накопичувального електролізу в комірці без діафрагми при анодній і катодній густини струму 60 мА/см² на аноді Ті/SnO₂-Pt(8)-Pd(12) енерговитрати на синтез 1 кг NaClO в разі використання титанового ВТ1-0 катода становлять 3,1 кВт·год/кг, для катода зі сталі 12X18Н10Т 2,95 кВт-год/кг, а в разі застосування платинованого титану 2,7 кВт-год/кг. При цьому максимальна різниця в енерговитратах між Ті і Ті-Рt катодами в перерахунку на одержання 1 л розчину гіпохлориту натрію концентрацією 1 г/л становить всього 0,3 Вт.год, що робить застосування платинованого титану не доцільним. Як зазначалося вище, використання платинованого титану в якості катодного матеріалу може мати місто, якщо синтез НГХ проводити на анодах з високим виходом по току NaClO₃. При цьому на Ti/Pt відбуватиметься часткове відновлення хлорату, що призведе до деякого інтегрального зменшення концентрації. Використання сталевого катода також не є виправданим з точки зору високої ймовірності розвитку пітінгової хлорид-гіпохлоритних розчинах відсутності корозії В 3a поляризації [286,287]. При цьому в розчин потрапляють продукти корозії, які можуть виступати каталізаторами розкладу гіпохлориту (глава 8).

На вміст хлоратів в розчинах, що одержуються, матеріал катода також не вносить істотного впливу. Таким чином, найбільш оптимальним матеріалом катода для виготовлення проточних електрохімічних реакторів, особливо з коаксіальним розташуванням електродів, є титан марки ВТ1-0 з полірованої робочою поверхнею. Катоди, виготовлені з титанової ВТ1-0 холоднокатаної пройшли тривалі ресурсні випробування труби, компактних В електрохімічних реакторах одержання розчинів гіпохлориту натрію для ветеринарії. При поляризації струмом 40 мА/см² катоди пропрацювали більше 5 тис. годин в умовах синтезу розчинів гіпохлориту натрію концентрацією 1,0 г/л без зміни своїх електрохімічних властивостей і ознак корозійних руйнувань.

Висновки

Матеріал катода, має істотного впливу на швидкість відновлення NaClO внаслідок перебігання процесу відновлення на граничному струмі. При електролізі розчинів NaCl в електролізері без діафрагми для мінімізації втрат НГХ внаслідок його відновлення на катоді і зменшення швидкості накопичення хлорату, електроліз необхідно проводити при максимально можливих катодних густинах струму. Катоди повинні мати поверхню з мінімальним коефіцієнтом шороховатості. Бажано полірувати їх поверхню. Якщо як анод використовується електрод з досить високим ВС хлоратів, наприклад, платинованим титан, то доцільно застосування катода із платинованого титану, на якому спостерігається відновлення хлоратів з помітним ВС. Використання платинованого титану також дозволяє зменшити енерговитрати на синтез NaClO з 3,1 кВт-год/кг (Ti) до 2,7 $\kappa Bm \cdot rod/\kappa r$ (Ti/Pt). Якщо на аноді утворюється кисень треба максимально усунути можливість його потрапляння на катод.

7.2. Вплив об'ємної густини струму на закономірності синтезу високочистих розчинів натрію гіпохлориту.

Розглянемо протікання синтезу гіпохлориту натрію в непроточному діафрагми. електролізері без Такий процес характеризується рядом особливостей. Об'ємна концентрація НГХ визначається співвідношенням швидкостей його утворення і подальшого перетворення, як на аноді, так і на катоді. Швидкість утворення NaClO залежить від сили струму електролізу і виходу за струмом, який визначається умовами проведення процесу і каталітичною активністю анодного матеріалу. Як показано в розділі 7.1, основний внесок (75-95%) в втрату НГХ вносить його відновлення на катоді і тільки 5-25% - окислення на аноді з утворенням хлориту і хлорату. При накопичувальному електролізі низькоконцентрованих розчинів NaCl значний інтерес представляє інформація про залежність концентрації НГХ в розчині від об'ємної густини струму електролізу (job). Зазвичай для збільшення концентрації і зменшення часу досягнення її заданого значення вдаються до збільшення сили струму або зменшення об'єму електроліту. Проведення процесу при високих анодних густинах струму часто призводить до істотного зростання концентрації хлоратів розчинах, що є не прийнятним. Однак збільшення і об за рахунок зниження об'єму електроліту, при всіх інших постійних умовах електролізу, не призводить до пропорційного зростання концентрації НГХ в розчині. Наприклад, при $j_A = 40 \text{ мA/cm}^2$ і $j_K = 20 \text{ мA/cm}^2$ $(S_{K} = 17,6 \text{ см}^{2})$ зменшення об'єму електроліту в електролізері в 2 рази (зростання об'ємної густини струму јоб з 0,6 до 1,2 А/л) призводить до зростання концентрації НГХ тільки на 49% з 450 до 670 мг/л, а при збільшенні јоб з 1,2 до 2,4 А/л концентрація НГХ збільшується ще менше з 670 до 850 мг/л, що становить 27% від теоретичного значення. Як було показано вище (розділ 7.1), підвищуючи катодну густину струму, можна істотно знизити втрати НГХ на катоді. Дійсно, зменшення площі катода в 4 рази призводить до істотного скорочення втрат NaClO: при $j_K = 80 \text{ мA/cm}^2$ (S_K = 4,4 см²) збільшення об'ємної густини струму $j_{o\delta}$ з 0,6 до 1,2 А/л викликає

зростання концентрації НГХ вже на 86% з 462 до 855 мг/л, а при збільшенні j_{o6} з 1,2 до 2,4 А/л концентрація НГХ збільшується на 53% з 850 до 1300 мг/л (рис. 7.9 або табл. 7.7).

Як відомо [92,100-102,122], накопичення хлоратів в процесі електролізу розчинів NaCl протікає за кількома основними маршрутами: послідовне окиснення на поверхні анода або в поверхневому шарі Cl^- до ClO_3^- ; окислення на аноді частинок ClO⁻, HClO или Cl₂, що доставляються з об'єму (основний внесок); протікання об'ємних окисно-відновних реакцій. Внесок того чи іншого маршруту утворення хлорату залежить від умов проведення процесу і матеріалу анода. Якщо електроліз проводиться без діафрагми, то в загальну концентрацію хлорату свій внесок буде вносити його відновлення на катоді. У розглянутих умовах одержання розчинів гіпохлориту натрію, концентрація хлоратів зазвичай не перевищує 100 мг/л. Аналіз кінетичних даних по відновленню хлорату з розчину 9 г/л NaCl, 100 мг/л NaClO₃ в комірці з розділеним електродним простором на Ті катоді (струм 360 мА; площа катода: 17,6; 8,8 і 4,4 см²; рН 8,4) показав, що помітне відновлення хлорату починається при катодних густинах струму більше за 20 мА/см². При $i_{\rm K} = 20 \text{ мA/cm}^2$ спад концентрації хлорату натрію за 60 хв електролізу склав 4 мг/л; при 40 мА/см² – 16 мг/л, а при 80 мА/см² – 25 мг/л. Як показано в розділі 7.1, з найбільшою швидкістю хлорати відновлюються на катоді з платинованого титану.

Табл. 7.7. Вплив об'ємної густини струму на кінетику накопичення гіпохлориту і хлорату натрію в комірці без поділу міжелектродного простору. Анод: Рt, катод: Тi. Анодна густина струму $j_A = 40 \text{ мA/cm}^2$. Тривалість електролізу 60 хв. Температура 20^{0} C

in	$j_{ob} = 2,4 \text{ A/m}$		j _{oб} = 1	,2 А/л	j _{об} = 0,6 А/л	
JK,	C(NaClO),	C(NaClO ₃),	C(NaClO),	C(NaClO ₃),	C(NaClO),	C(NaClO ₃),
MA/CM	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
20	850	405	670	289	450	84
40	1060	414	794	185	453	72
80	1300	421	850	176	462	56



Рис. 7.9. Вплив величини катодної густини струму на концентрацію NaClO при проведенні накопичувального електролізу в розчині 9 г/л NaCl на аноді із Pt і катоді із полірованого титану (BT1-0) в умовах різної об'ємної густини струму (j_{00})

Для того щоб продемонструвати вплив об'ємної густини струму на накопичення NaClO₃ при електролізі розчину NaCl в комірці без діафрагми анодом було взято платину, як матеріал з високим виходом за струмом хлорату. Варіювання об'ємної густини струму призводить до істотної зміни концентрації NaClO₃ в розчині. Так підвищення j_{o6} з 0,6 до 2,4 A/л (при j_A = 40 мA/cm²; j_K = 20 мA/cm²) веде до зростання концентрації хлорату в 5,75 раз з 72 до 414 мг/л. Це викликано тим, що разом зі зменшенням об'ємній густини струму (j_{o6} = 0,6 A/л) зростання катодної густини струму (з 20 до 80 мA/cm²), з одного боку, практично не впливає на концентрацію NaClO в об'ємі (рис. 7.9), а, з іншого боку, призводить до зменшення концентрації NaClO₃ в 1,5 раз з 84 до 56 мг/л, що задовільно узгоджується з даними, що наведені вище, по відновленню хлорату натрію в комірці з діафрагмою.

Висновок

Якщо синтез натрію гіпохлориту реалізується високих об'ємних густинах струму ($j_{ob} > 1,0 \ A/n$), то для мінімізації втрат НГХ, внаслідок його відновлення на катоді і зменшення швидкості накопичення хлорату, електроліз необхідно проводити при максимально можливих катодних густинах струму ($j_K > 40 \ MA/cm^2$). 7.3. Вплив гідродинамічних умов проведення електролізу на закономірності синтезу розчинів натрію гіпохлориту.

На кінетику накопичення гіпохлориту і хлорату при електролізі в бездіафрагменних електролізерах також істотно впливає гідродинамічний режим проведення процесу.

При електролізі в комірці з діафрагмою при відсутності примусової конвекції на платиновому аноді вихід за струмом 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. 7.10). Така декількома поведінка обумовлена причинами. При відсутності перемішування відбувається істотне підкислення прианодного простору поряд з дифузійними обмеженнями по доставці СІ до поверхні анода і відведення ClO⁻ в об'єм. Як показано на рис. 4.42, зменшення pH електроліту призводить до зменшення концентрації гіпохлориту і зростання швидкості накопичення хлорату. Збіднення прианодного простору хлорид іонами також зменшує BC(ClO⁻). У той же час накопичення в поверхневому шарі ClO⁻ сприяє збільшенню швидкості його подальшого окислення на аноді до хлориту і хлорату. Досить наглядно вплив гідродинамічних умов проведення процесу продемонстровано для анода Ti/SnO₂-Pt(33). Навіть незначний рух електроліту впродовж поверхні анода призводить до зменшення поверхневої концентрації іонів гіпохлориту, що призводить до істотного зниження швидкості накопичення хлорату (рис. 7.10). При цьому відбувається зростання BC(ClO⁻) за рахунок вирівнювання pH і зростання поверхневої концентрації Cl⁻. Подальше збільшення інтенсивності перемішування призводить до незначного зменшення швидкості накопичення NaClO і збільшення концентрації NaClO₃ в об'ємі розчину.

Проведення електролізу в умовах природної конвекції на нерухомих електродах призводить до істотного накопичення хлоратів. Саме такою

особливістю відрізняється електроліз в установках ЕДО-4 або ДЭО-01-МЕДЕК із анодами із платинованого титану. В розчинах, що одержуються на цих установках, концентрації гіпохлориту і хлорату порівнянні [57-59].



Рис. 7.10. Вплив інтенсивності перемішування розчину на вихід за струмом гіпохлориту і хлорату при електролізі розчину 0,15 NaCl (pH 8,4) на аноді Ti/SnO₂-Pt(33) в комірці з розділеним міжелектродним простором при $j_A = 40 \text{ мA/cm}^2$: 1 - природна конвекція; 2 - частота обертання мішалки 500 об/хв; 3 - 900 об/хв

Відновлення ClO⁻ на катоді контролюється стадією дифузії, що робить кінетику цього процесу залежною від інтенсивності перемішування електроліту. Проведення електролізу в комірці з діафрагмою показало, що зменшення інтенсивності перемішування розчину в два рази, призводить до зниження BC реакції відновлення гіпохлориту на титані при 40 мA/cm² з 27 до 18%, а при 20 мA/cm² - з 50 до 31%.

Таким чином, для мінімізації перетворення гіпохлориту в хлорат на аноді і відновлення іонів гіпохлориту на катоді електроліз необхідно проводити при мінімальній швидкості руху розчину відносно електродів. Розділ 8. Властивості низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту

Розробка наукових основ електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl потребує вивчення особливостей перетікання процесів, анодних i катодних створення анода 3 високоселективним електрокаталітичним покриттям, з одного боку. З іншого боку, треба враховувати, що анодні процеси мають високу чутливість до присутності мікродомішок в розчинах. В присутності мікродомішок може відбуватися модіфікування поверхні анода, яке може бути необратимим і обратимим. Адсорбируясь на поверхности електрода домішки можуть змінювати енергегетику поверхневих частинок, блокувати поверхню тощо. Про суттєвий вплив розчинених вуглекислого газу та карбонатів на кінетику синтезу гіпохлориту і побічного хлорату було показано в розділі 4.4.

Наявність мікродомішок можне впливати не тільки на селективність та електрокаталітичну активність анода, а і на подальшу стабільність розчинів, що одержуються. Вивчити вплив тих чи інших домішок досить складна задача як з точки зору аналітичної хімії, так і з точки зору можливих складних закономірностей дії домішок від їх концентрації в об'ємі.

Приклад досить суттєвої дії мікродомішок наведено в табл. 8.1. В одному проточному електролізері з анодом ОІТА було проведено 5 серій електролізів вихідних розчинів NaCl, які було приготовано на воді та солі різної заявленої кваліфікації та походження (середні значення показників приведені в табл. 8.1). Як випливає із аналізу таблиці, в залежності від заявленої кваліфікації NaCl та чистоти концентрація NaClO води, змінювалася суттєво від 890 до 1112 мг/л, а NaClO₃ від 3 до 11 мг/л. Причому, самій поганий результат одержаний на NaCl (о.с.ч. перекр.) та бідистильованій у скляному дистиляторі воді (БД). Доречи, цей NaCl (о.с.ч. перекр.) досить кислий, розчин 9 г/л NaCl мав самій низький pH на рівні 5,0. Таким багаторічного досвіду чином, виходячи i3 синтезу низікоконцентрованих розчинів НГХ, не можливо без проведення пробного

синтезу передбачити на скільки та чи інша вода та сіль NaCl підходить для використання. Але були випадки коли вихідний розчин NaCl демонстрував позитивний вплив на вихідні показники одержуваних розчинів, але мав негативний на їх стабільність. Виходячи із результатів приведеного експерименту можна бачити, що суттєво відрізняється не тільки склад, але і рН вихідних розчинів НГХ. Треба відзначити, якщо для синтезу використовувати запропонований термооброблений Ti/Pt-Pd(1.0)-500C анод, то вплив мікродомішок на параметри розчинів, що синтезуються, стає ледве помітним.

Табл. 8.1. Вплив попередньої підготовки води і кваліфікації NaCl на pH та склад розчинів НГХ, які одержані в проточному електролізері

Вихідний розчин	pН	NaClO, мг/л	NaClO ₃ , мг/л
NaCl (о.с.ч. перекр.) H ₂ O (БД)	8,7	889±2	11,3±0,5
NaCl (о.с.ч. №2) H ₂ O (БД)	9,2	1019±3	5,2±0,3
NaCl (х.ч.) H ₂ O (БД)	9,2	1107±5	4,4±0,3
NaCl (ч.д.а.) H ₂ O (БД)	8,9	984±5	6,2±0,4
NaCl (о.с.ч. №1) H ₂ O (Д №1)	8,6	892±2	10,1±0,5
NaCl (о.с.ч. №1) H ₂ O (Д №2)	8,7	1014±1	9,3±0,5
NaCl (о.с.ч. №2) H ₂ O (пром. осмос)	9,2	1024±3	5,2±0,3
NaCl (фарм, Китай) H ₂ O (БД)	9,1	1020±2	6,2±0,3
NaCl (фарм, Китай) H ₂ O (пром. осмос)	9,3	1052±5	7,2±0,4
NaCl (фарм, Австрия.) H ₂ O (БД)	9,4	1112±4	3,2±0,2

Таким чином, для вирішення задачі створення наукових основ синтезу натрію гіпохлориту треба також визначити, як впливає чистота вихідних розчинів NaCl та параметри проведення електролізу та умови зберігання на стабільність розчинів НГХ.

Треба відзначити, що загальні закономірності хімічних процесів, які протікають в розчинах НГХ досить добре вивчені [1-8,15]. У переважній більшості робіт вивчали кінетику хімічних перетворень в концентрованих розчинах промислового походження [18-20]. Внаслідок високої концентрації лугу в таких розчинах кисеньвмісні сполуки хлору +1 знаходяться в вигляді іона ClO⁻. Розчини НГХ медичного та ветеринарного призначення мають

зазвичай pH 7,5-9,5. У таких розчинах в рівновазі знаходяться вже дві форми HClO і ClO⁻. Також відомо [9,10,41-42,211,288], що максимальну біологічну активність проявляють розчини HГX з pH 7,5-8,5, коли HClO і ClO⁻ знаходяться в близьких до еквімолярного співвідношення. У той же час такі розчини є максимально нестійкими [15].

Відомо [15,18], що при зберіганні розчинів гіпохлоритів крім зниження загального вмісту гіпохлоритів спостерігається поступове зростання вмісту в розчині хлорат-іонів. Це явище обумовлене тим, що гіпохлорити проявляють властивості окислювально-відновної амфотерности, оскільки атом хлору (I) може не тільки знижувати ступінь окислення, але і підвищувати її.

Кінетика розкладання гіпохлориту в розчинах з pH>12, в загальному випадку, має другий порядок і протікає у відповідності з наступними рівняннями [19, 20, 24, 25, 130]:

$$ClO^{-} + ClO^{-} \rightarrow ClO_{2}^{-} + Cl^{-}$$
 (повільно) (8.1)

$$ClO^- + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$$
 (швидко). (8.2)

У кислих середовищах при pH<4 утворення хлорату можна описати наступною реакцією [18]:

$$3 \text{ HClO} \rightarrow 2 \text{ HCl} + \text{HClO}_3.$$
 (8.3)

Очевидно, що це багатостадійний процес і тому слід враховувати можливість одночасного протікання декількох реакцій диспропорціонування. Наприклад, утворення хлоратів слід розглядати, як результат протікання реакції диспропорціонування хлористої кислоти [18]:

$$2 \text{ HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_2 \tag{8.4}$$

$$3 \operatorname{HClO}_2 \rightarrow 2 \operatorname{HClO}_3 + \operatorname{HCl}.$$
 (8.5)

Однак в області середніх pH = 4-10 процес розкладання хлорнуватистої кислоти змінює маршрут [15,20,130]:

$$2\text{HOCl} + \text{ClO}^{-} \rightarrow \text{ClO}_{3}^{-} + 2\text{H}^{+} + \text{Cl}^{-}$$

$$(8.6)$$

$$HClO + 2 ClO^{-} \rightarrow 2Cl^{-} + HClO_{3}$$

$$(8.7)$$

Механізми розкладання HClO і ClO⁻ з утворенням ClO₃⁻ називають «хлоратним». Однак виділяють і «кисневий» механізм, що протікає з утворенням O₂ згідно реакцій:

$$4HOCl \to 2Cl_2 + O_2 + 2H_2O (pH < 3)$$
(8.8)

$$HCIO + CIO^{-} \rightarrow O_2 + 2CI^{-} + H^+ (pH 4-11)$$
 (8.9)

$$2ClO^{-} \rightarrow O_2 + 2Cl^{-} (pH > 11 дуже повільно)$$
 (8.10)

На нашу думку, розглянуті вище реакції були складені формальним чином і їх автори ніяк не враховували ймовірність того чи іншого механізму взаємодії кисневих сполук хлору. При розгляді елементарного акту міжмолекулярної взаємодії слід враховувати, що ймовірність реагування двох частинок свідомо вище, ніж вірогідність одночасної взаємодії трьох частинок. Оскільки енергія ВЗМО аніону свідомо менше, ніж енергія ВЗМО молекули, то в наближенні моделі взаємодії граничних орбіталей найбільш вірогідним напрямком реакції слід вважати взаємодію між ВЗМО аниона СІО⁻ (тобто його O2*p*(n)-орбіталь) і НВМО молекул HCIO і HCIO₂ (представлених σ^*_{O-CI} -орбіталей). З цієї точки зору механізм процесів утворення хлоритів і хлоратів можна описати наступними схемами переміщення атомів оксисену:

$$HClO + ClO^{-} \rightarrow [H - OCl^{-}O - Cl^{-}] \rightarrow [H^{+} - O^{-} - ClO^{-}Cl^{-}] \rightarrow H^{+} + ClO_{2}^{-} + Cl^{-} \quad (8.11)$$

$$HClO + ClO_{2} \rightarrow [HOCl] \rightarrow H^{+} + ClO_{3} + Cl^{-}$$

$$(8.12)$$

На нашу думку, активований комплекс в реакції утворення хлорат-іону слід розглядати у вигляді трьохорбітальної взаємодії, при якому розпушуюча σ^*_{O-Cl} – орбіталь перекривається з двома O2p(n)-орбіталями хлорит-іону. У цьому випадку можливе формування структури ClO_3^- без утворення будьяких інших проміжних частинок. Слід зазначити, що утворення хлорат-іонів також можливо при взаємодії молекули хлористої кислоти з аніоном ClO^- :

 $HClO_2 + ClO^- \rightarrow [H-O(O)Cl^{--}O-Cl^-] \rightarrow [H^{+--}O^{-}(O)ClO^{--}Cl^-] \rightarrow H^+ + ClO_3^- + Cl^-.(8.13)$

При такій схемі реакції в перехідному стані не потрібно розглядати трьохорбітальну взаємодію. Перебудова хімічних зв'язків відбувається в результаті взаємодії ВЗМО аніона гіпохлориту з НВМО молекули HClO₂. Однак, в нейтральних розчинах концентрація молекул хлористої кислоти надзвичайно мала (рК_{HClO2} = 1,97 [289]) і тому такий механізм слід вважати малоймовірним.

Очевидно, що швидкість реакції утворення хлоратів повинна визначатися вмістом в розчині молекул HClO, аніонів ClO⁻ і ClO₂⁻. Однак нами експрементально не були виявлені скільки-небудь помітні кількості ClO₂⁻. Це пов'язано з протіканням швидкої реакції (8.2) в надлишку іонів ClO⁻. Оскільки концентрація хлорнуватистої кислоти зменшується як з ростом, так і зі зменшенням pH розчину, а концентрація аніонів ClO⁻ при pH<5 практично дорівнює нулю (Рис. 1.1), то слід зробити висновок, що найбільш швидко реакція диспропорціонування HClO повинна протікати за умови 5<pH<8. Цей висновок добре підтверджується експериментальними даними про залежність швидкості процесу (8.4) від кислотності розчинів.

Таким чином, кінетика перетворення гіпохлориту в першу чергу повинна бути пов'язана з pH свіжоприготованих розчинів, температурою та умовами їх зберігання. На кінетику розкладання впливає дія світла, як у видимому, так і в УФ діапазоні, присутність в розчині мікродомішок органічної і неорганічної природи.

Відомо, що розчини гіпохлориту натрію, для зменшення швидкості їх розкладання, необхідно зберігати в темному і прохолодному місці. Однак в процесі приготування, фасування і використання розчинів не можна повністю виключити контакт зі світлом або тимчасове нагрівання розчинів, наприклад при транспортуванні продукції в теплу пору року.

Високочисті розчини досить добре переносять короткочасне (до 1 доби) підвищення температури понад +25°С. У табл. 8.2. наведені результати контролю розчинів НГХ ветеринарного призначення в розфасовці по 100 см³ в тару з темного скла. Всі розчини були розфасовані по пляшках однієї ємності. Через 10 днів 4 серії по 3 пляшки нагрівалися в темряві на водяній бані при температурі $+35^{\circ}$ C впродовж 3, 6, 12, і 24 годин. Контрольна серія перебувала в темному місці при $+20^{\circ}$ C. Як випливає з табличних даних, помітного зміна складу не спостерігається навіть при експозиції зразків протягом 24 годин при температурі $+35^{\circ}$ C.

Табл. 8.2. Вплив нагрівання до +35°С на склад розчинів NaClO, які розфасовані в тару темного скла об'ємом 100 см³

серия	время термостатирования, час	C(NaClO), _{мг/л}	C(NaClO ₃), мг/л	рН
контроль	-	1007	6	9,13
1	3	1005	7	9,12
2	6	1005	7	9,11
3	12	1005	7	9,11
4	24	1004	8	9,10

Склад свіжоприготованих розчинів і їх рН залежить від способу підготовки води, кваліфікації хлориду натрію і умов проведення електролізу. У той же час, чистота одержуваних розчинів, їх початковий рН і умови зберігання будуть далі визначати стабільність розчинів у часі. Нижче будуть більш детально розглянуті фактори, що впливають на стабільність одержуваних розчинів: кваліфікація води і NaCl, наявність іонних домішок, умови зберігання.

підготовлена кількома Вода може бути основними способами: (одноступенева i дистиляція двоступенева), зворотний осмос (одноступінчатий і двоступінчастий), фільтрація через активоване вугілля і іонообмінні смоли [290,291]. Тут необхідно розуміти, наскільки виправдано застосовувати вихідні компоненти високої кваліфікації для одержання розчинів з високою стабільністю, чи завжди з дорогих високочистих вихідних компонентів можна синтезувати високостабільний розчин.

На рис. 8.1 наведені кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, які було синтезовано в проточному електролізері з титановим катодом і анодом

Ti/Pt(2.0)-Pd(1.0)-500С з розчинів, що було приготовано на БД воді і NaCl «фарм.» виробництва Китай із трьох різних партій. Як витікає із рисунка, при використанні різних солей однієї і тієї ж заявленої кваліфікації, стабільність розчинів відрізняється. В залежності від партії NaCl, через 1 рік спад концентрації склав 10-16%, через 2 роки 18-25%, через 4 роки 29-38%.

Час напівперетворення NaClO, який було визначено шляхом екстраполяції кінетичних кривих (рис. 8.1) при цьому становить 2410 (кр. 1), 3200 (кр. 2) і 3350 діб (кр. 3).



Рис. 8.1. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, що було приготовано на БД воді і NaCl «фарм.» (Невеі Huachen Pharmaceutical Co., Ltd, Китай) трьох різних постачальників. Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур $+10 \div +30^{\circ}$ C. На рис. вказана ступінь розкладу (в%) через 12, 24 і 48 міс. рН вихідного розчину NaCl: 5,76 (кр.1); 5,9 (кр.2); 6,0 (кр.3). Вихідний рН розчину НГХ: 9,2 (кр.1); 9,3 (кр.2); 9,4 (кр.3)

На рис. 8.2 наведені дві кінетичні криві накопичення NaClO₃ в розчині, який одержаний з NaCl (фарм., Китай). Крива 1 (рис. 8.2) побудована за даними аналітичного контролю зразка розчину, крива 2 розрахована теоретично по спаду концентрації NaClO (рис. 8.1, кр.1) з урахуванням стехіометрії рівнянь (8.1-8.3). Розрахована крива не збігається з експериментальною. Експериментально визначені значення вмісту NaClO₃ нижче теоретично розрахованих. Це вказує на те, що розкладання

гіпохлориту в даному випадку протікає, як по «хлоратному», так і по механізмам. Подібна розбіжність «кисневому» теоретичної i спостерігалося експериментальної кривих накопичення хлорату при розкладанні розчинів, одержаних з бідистильованої води (БД) і NaCl кваліфікації «х.ч.», яка була додатково перекристалізована (рис. 8.3). При цьому в пластиковій плящці (рис. 8.3 кр. 3 або рис. 8.5. кр. 4), яка була заповнена «під горло», накопичувався газ. У той же час, теоретичні та експериментальні криві накопичення NaClO₃ для розчинів, одержаних з бидистиллированной води (БД) і фармацевтичної NaCl компанії Pharmasal Salinen (Austria), збігаються, що вказує на розкладання по «хлоратному» механізму (рис. 4). Як видно, початковий рН розчинів істотно впливає на швидкість їхнього розкладання, однак, початковий рН не впливає на шляхи розкладання NaClO (рис. 8.3 і 8.4). У разі застосування NaCl кваліфікації «фарм.» іншого виробника (Китай), розкладання протікає по «хлоратному» і «кисневому» механізмам (рис. 8.2). Ці приклади показує на істотний вплив мікродомішок, які потрапляють в розчин НГХ з солями і водою, на кінетичні закономірності розкладання гіпохлориту.



Рис. 8.2. Кінетичні криві накопичення NaClO₃ в розчині НГХ, який був приготовлений на БД воді і NaCl фармацевтичної кваліфікації (Китай) №3. Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур +10 ÷ +30^oC. Кр. 1 - експериментально одержана кінетична крива; Кр. 2 - теоретично розрахована кінетична крива по збитку концентрації NaClO



Рис. 8.3. Кінетичні криві накопичення NaClO₃ в розчині HГХ, який був приготовлений на БД воді і NaCl о.с.ч. Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур +10 ÷ +30^oC. Початковий pH: 9,05 (криві 1, 2); 8,45 (криві 3, 4). Кр. 1 і 3 - одержані експериментально; кр. 2 і 4 - розраховані теоретично по спаду концентрації NaClO



Рис. 8.4. Кінетичні криві накопичення NaClO₃ в розчині HГХ, який був приготовлений на БД воді і NaCl Pharmasal Salinen (Austria). Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур $+10 \div +30^{\circ}$ С. Початковий рН: 9,3 (кр. 1, 2); 8,45 (кр. 3, 4). Кр. 1, 3 - одержані експериментально; кр. 2, 4 - розраховані теоретично по спаду концентрації NaClO

У таблицях 8.3-8.5 наведені значення рН зразків води і вихідних розчинів, які були приготовлені з солей різної чистоти і походження. У табл. 8.6 наведено початкові значення рН₀ розчинів гіпохлориту натрію, що було синтезовано в проточному електролізері з різних розчинів NaCl. Як випливає з аналізу табличних даних, pH₀ вихідних розчинів істотно залежить від марки солі, кваліфікації води і рН вихідного розчину NaCl. Тут чутливість мікродомішок, проявляється ДО які можуть змінювати селективність роботи електрокаталізаторів і відповідно рН розчинів. Вище (глава 4.4) докладно описано, наприклад, вплив мікрокількостей карбонатів і розчиненого СО₂.

Табл. 8.3. Вплив способів попередньої підготовки водопровідної води на рН

Вода. Система водопідготовки.	pН
Бідистильована (БД). скляний бідистилятор БС (СССР).	5,6-5,7
Бідистильована (БД). скляний бідистилятор (пр-во Китай).	5,8 -5,9
Побутова установка зі зворотним осмосом (Осмос).	6,0-6,2
Промислова установка одноступінчатого зворотного осмосу	6,0-6,4
Деіонізована вода.	6,9-7,0
Вода дистильована. Одноступінчатий металевий дистиллятор	5,9-6,0

Табл. 8.4. Вплив способів попередньої підготовки водопровідної води і кваліфікації NaCl на pH розчинів концентрацією 9 г/л

Вода	NaCl	pН
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #1	6,11
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #2	5,60
БД (pH ₀ 5,7)	о.с.ч. 6-4 ТУ 6-09-3658-74	5,28
БД (pH ₀ 5,7)	х.ч. перекристаллизованая	5,09
БД (pH ₀ 5,7)	ч.д.а.	5,58
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #1	6,28
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #2	6,05

Вода	NaCl	pН
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #1	6,23
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #2	5,45
БД (pH ₀ 5,7)	о.с.ч. 6-4 ТУ 6-09-3658-74	5,18
БД (pH ₀ 5,7)	х.ч. перекристаллизованая	5,00
БД (pH ₀ 5,7)	ч.д.а.	5,52
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #1	6,40
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #2	6,25

Табл. 8.5. Вплив способів попередньої підготовки водопровідної води і кваліфікації NaCl на pH розчинів концентрацією 18 г/л

Табл. 8.6. Вплив попередньої підготовки водопровідної води і кваліфікації NaCl на початковий pH₀ розчинів HГX, які одержані в проточному електролізері. Струм електролізу 3,3А; концентрація NaCl 9 г/л

Вода	NaCl	pH ₀
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #1	9,30
БД (pH ₀ 5,7)	Pharmasal Salinen (Austria) #2	9,20
БД (pH ₀ 5,7)	о.с.ч. 6-4 ТУ 6-09-3658-74	9,10
БД (pH ₀ 5,7)	х.ч. перекристалізований	8,80
БД (pH ₀ 5,7)	ч.д.а.	8,90
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #1 (pH=6,28)	9,40
Осмос (рН ₀ 6,19)	Pharmasal Salinen (Austria) #2 (pH=6,05)	9,35

На рис. 8.5 наведені кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, які були приготовлені на воді «БД» і NaCl різних кваліфікацій. Вихідні розчини NaCl мають різні pH₀. Як випливає з аналізу даного рисунка, максимально стабільним В даній cepiï e розчин, який був приготований 13 бидистиллированной води і NaCl компанії Pharmasal Salinen (Austria). Початкове значення рН₀ даного розчину НГХ 9,4, а рН вихідного розчину NaCl - 6,1. Через два роки зберігання спад концентрації NaClO склала всього 13%. У разі використання перекристаллизованного NaCl (х.ч.), Ступінь розкладу через 24 місяці склала 40%. Незважаючи на більш високу чистоту NaCl, висока швидкість розкладання пов'язана з більш низьким початковим значенням $pH_0 = 9,1$ (pH вихідного розчину NaCl - 5,1). При $pH_0 = 8,45$ (pH був доведений за допомогою HCl (х.ч.)) За 24 місяці обидва розчину

розклалися більш ніж на 80%. Для тривалого зберігання з мінімальним ступенем розкладання гіпохлориту натрію, оптимальне початкове значення *pH*₀ синтезованих розчинів повинно бути на рівні 9,2-9,5. Початковий рівень рН залежить від організації і параметрів електролізу, з одного боку, та від чистоті води i натрію хлориду, 3 іншого. В силу того, що низькоконцентровані розчини NaClO мають низьку буферну ємність, наявність мікродомішок в воді й натрію хлориді визначає рН вихідних розчинів NaCl та впливає на pH розчинів НГХ, що одержуються. Таким чином на стабільність розчинів в першу чергу впливають рН-визначаючі домішки, а в другу – домішки, що каналізують хімічні перетворення в процесі зберігання.



Рис. 8.5. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ різними початковими pH, які було приготовано на БД воді і NaCl різних кваліфікацій. Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур +10 ÷ +30^oC. Криві: 1 - NaCl (Pharmasal Salinen, Austria) pH₀ = 9,3; 2 - NaCl (о.с.ч.) pH₀ 9,1; 3 - NaCl (фарм. Австрія) pH₀ = 8,4; 4 - NaCl (о.с.ч.) pH₀ = 8,4. На рисунку вказана ступінь розкладу розчину (%) через 12 і 24 місяців

На рис. 8.6. наведені результати випробування розчинів НГХ на стабільність протягом одного року. Розчини НГХ було синтезовано з використанням води різного ступеня очищення (БД, промисловий і побутовий осмос) і NaCl різних кваліфікацій («фарм.» і «о.с.ч.»). pH вихідних

розчинів NaCl, та одержаних розчинів NaClO наведено в табл. 8.7. Всі зразки розчинів, які виготовлені на NaCl (Pharmasal Salinen, Austria) не залежно від попередньої підготовки води продемонстрували високу стабільність. За 12 місяців зберігання в приміщенні в темноті зменшення концентрації NaClO становить від 4,2 до 6,4%. При цьому, pH вихідних розчинів NaCl склав 6,1-6.4. У той же час, розчини НГХ, які були приготовлені на натрію хлориді кваліфікації «о.с.ч.», показали істотно більш низьку стійкість. Розчин, що був приготований на воді з установки зворотного осмосу побутового призначення - на 11%, а на воді «БД» розклався на 14%. Тобто розчин НГХ, який було виготовлено на реактивах самої високої чистоти показав мінімальну стабільність внаслідок «кислих» води і NaCl. Одержаний розчин НГХ мав pH 9,1, що визначило не таку високу його стабільність. На даному прикладі видно, що стабільність розчинів НГХ в першу чергу визначається вихідним рН, а не кваліфікацією компонентів для приготування вихідного розчину NaCl.



Рис. 8.6. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ (номера кривих відповідають табл. 8.1) Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур $+10 \div +30^{\circ}$ C.

		pН	pH ₀
N⁰	Розчин NaCl 9 г/л	розч	розч.
		NaCl	NaClO
1	Pharmasal Salinen (Austria) + БД	6,1	9,3
2	Pharmasal Salinen (Austria) + пром. осмос	6,3	9,4
3	Pharmasal Salinen (Austria) + побут. осмос	6,3	9,4
4	NaCl о.с.ч. + пром. Осмос	5,8	9,2
5	NaCl o.c.ч. + БД	5,3	9,1

Табл. 8.7. рН вихідних розчинів NaCl та одержаних розчинів NaClO

На рис. 8.7 наведені результати експрес тесту стабільності розчинів НГХ при 40°С з початковим pH₀, які було скореговано за допомогою хлоридної кислоти та розчину NaOH. Щоб максимально зменшити вплив на кінетику розкладання мікродомішок, розчин НГХ приготований з високочистих реактивів: вода «БД», NaCl «о.с.ч.». Мінімальна швидкість розкладання спостерігається у розчинів з початковим рН 12,0 і 10,5. Близьким по виявився початковим рН стабільності розчин 3 9,4. Максимально нестабільним є розчин з рН 7,5. Подальше зниження рН трохи зменшує швидкість розкладання гіпохлориту. Наведені результати узгоджуються з літературними даними [15,19,20].



Рис. 8.7. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, які були приготовлені на NaCl (о.с.ч.) та бидистиллированной воді, при різних початкових рН: 1 - 6,5; 2 - 7,5; 3 - 8,5; 4 - 9,4; 5 - 10,5; 6 - 12. Матеріал тари: ПЕТ. Місце зберігання: темне. Температура: +40^oC

При створенні виробництва розчинів НГХ виникає питання вибору тари для фасування та подальшого їх зберігання. Є думка, що стабільність розчинів залежить від об'єму тари. Чим більший об'єм, тим нижче швидкість розкладання, що даний ефект пов'язаний із зменшенням питомої поверхні контакту (з розчином) з ростом об'єму тари. Така закономірність має місце, якщо матеріал тари не досить інертний або забруднений. У чистій та інертній тарі швидкість розкладання практично не залежить від її об'єму. Проведені нами кілька серій експериментів по стабільності розчинів в скляній тарі показали, що її об'єм не впливає на швидкість розкладання NaClO (рис. 8.8). Більш того, матеріал тари (скло, харчові ПЕТ, ПЕ, ПП) так само не мають помітного впливу на стабільність розчинів. Якщо матеріал тари є не досить інертним за відношенням до гіпохлориту, то швидкість розкладання буде залежати від об'єму тари. При цьому тару, що непридатна для зберігання високочистих розчинів NaClO, можна умовно розділити на дві групи: 1. матеріал тари каталізує розкладання гіпохлориту, внаслідок наявності в його складі активних барвників, наповнювачів, пластифікаторів; 2. внутрішня поверхня тари забруднена сторонніми речовинами, які можуть адсорбуватися в процесі виробництва або зберігання. Якщо речовина-полютант є хімічно-, але не каталітично-активним за відношенням до ClO⁻, то буде спостерігатися досить швидке (від декількох хвилин до доби) падіння концентрації NaClO в порівнянні з контрольним розчином. Далі швидкість розкладання повинна стати сумірною зі швидкістю розкладання контрольного розчину в інертному тарі. Якщо падіння концентрації критично, і немає можливості розливати розчин в іншу більш відповідну тару, то тару необхідно попередньо відмити розчином НГХ або іншим способом.



Рис. 8.8. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, які були приготовлені на NaCl (фарм. Австрія) і воді «БД» в скляній тарі різного об'єму: 1 - 100 мл, 2 - 1,0 л; 3 - 5 л. Місце зберігання: темне. Річний інтервал температур +10 ÷ +30⁰C

Під дією видимого світла спостерігається досить швидке розкладання розчинів гіпохлориту натрію (рис. 8.9). Неможливо в процесі одержання, зберігання і використання розчинів повністю уникнути дії світла. Якщо внутрішня поверхня тари інертна за відношенням до реакції розкладання NaClO, то виникає питання про найбільш оптимальний колір скла або пластику. Було проведено в різний час кілька серій експериментів, метою яких було встановлення впливу кольору тари на стабільність розчинів при зберіганні на світлі. Скляна тара останнім часом застосовується досить рідко, особливо в об'ємах більше 0,5-1,0 л. Зазвичай застосовується тара з темножовтого скла об'ємом 100 мл і менше. В даний час все частіше застосовується пластикова тара. Така тара дешевше і практичніше. Здається, що перевагу необхідно віддати пластиковій тарі чорного кольору. Однак така тара практично завжди виготовляється з відходів, вторинних пластиків, вона виготовляється «не для харчових продуктів» і є не придатною для зберігання високочистих розчинів НГХ для медицини і ветеринарії. Скло найбільш часто тонують в жовто-коричневий, зелений і зелено-жовті кольори. ПЕТ (преформи) забарвлюють зазвичай в темно-жовтий, зелений, зелено-жовтий і синій кольори. У табл. 8.8 наведені результати експрес-контролю ПЕТ тари (об'єм 1 л) трьох основних кольорових відтінків. Всі зразки зберігалися

поблизу вікна. У світлий час доби основне освітлення - розсіяне денне світло, в темне - лампа розжарювання. Як випливає з результатів експрес-контролю, найбільш стабільними є розчини в жовтій і зеленій тарі. На рис. 8.10 приведені спектри поглинання забарвленого ПЕТ, з якого виготовлені ємності для експерименту. У незабарвленого і всіх забарвлених зразків ПЕТ спостерігається поглинання в УФ області 200-335 нм. У жовтого (жовтокоричневого) ПЕТ додатково поглинання в області 370-600 нм з максимумом 450 нм. Зелений поглинає в двох областях 380-480 нм і 600-700 нм з максимами 450 і 679 нм. У синього ПЕТ поглинання спостерігається в області 500-700 нм. Таким чином, синьо-фіолетова область видимого спектру надає максимально негативний вплив на стабільність розчинів НГХ. У скляній і ПЕТ тарі жовтого і зеленого кольору стабільність практично рівна, але трохи більш стабільним на світлі виявився розчин в тарі з зеленого скла (рис. 8.11). Таким чином, при виборі тари перевагу необхідно віддавати найбільш темної тарі жовто-зелених кольорів, тобто тарі зі скла або пластику синьо-фіолетову барвником, який максимально поглинає складову 3 видимого спектру.



Рис. 8.9. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ, які були приготовлені на NaCl (фарм. Австрія) і воді «БД» і зберігалися в безбарвної тарі із ПЕТ об'ємом 2 л. Розчини НГХ було одержано в проточному електролізері при струмі 3,5 A (кр. 1, 3) і 3,2 A (кр. 2, 4). Умови зберігання розчинів: кр. 1, 2 - зразки ізольовані від світу; кр. 3, 4 - на світлі. початковий pH_0 8,9

При розкладанні NaClO на світлі і в темряві в розчині накопичуються хлорати. В табл. 8.8 приведена колонка концентрації хлоратів, яка була розрахована виходячи з спаду концентрації NaClO. Як випливає із таблиці, на світлі гіпохлорит розкладається на 85-90% по «хлоратному» механізму у відповідність із рівняннями (8.1-8.3). У тарі зі скла і ПЕТ зеленого кольору швидкість розкладання на 45-50% нижче, ніж в незабарвленій тарі. Таким чином, оптимальною для зберігання розчинів НГХ є непрозора для світла тара. Тільки в такій тарі розчини можна зберігати на світлі. В інших випадках при зберіганні в темряві, оптимальною є скляна або полімерна тара окрашена темно-зеленим або темно-жовтим барвником.

Таблица 8.8. Результати випробування стабільності розчинів НГХ при зберіганні на світлі після 22 і 70 діб. Вихідний розчин: NaCl (фарм. Австрія); вода «осмос». Вихідний розчин НГХ: C₀(NaClO) = 1050мг/л; C₀(NaClO₃) = 3,0 мг/л; pH 9,3. Тара: ПЭТ 1л. T=15-26⁰C

Колір ПІ умови збері	ЕТ, гання	C(NaClO), мг/л	C(NaClO ₃), _{мг/л}	С(NaClO ₃) розрахов, мг/л	рН				
Експозиція на світлі: 22 діб									
незабарвлений.	в темряві	1031	5,7	12	9,25				
незабарвлений.	на світлі	569	221	232	8,7				
немно-жовтий.	на світлі	803	104	121	9,1				
нелений.	на світлі	859	81	94	9,15				
ниній.	на світлі	638	175	199	8,9				
Експозиція на світлі: 70 діб									
незабарвлений	в темряві	1018	12	18	9,2				
незабарвлений	на світлі	135	407	439	8,3				
темно-жовтий,	на світлі	314	308	354	8,9				
зелений,	на світлі	421	264	303	8,9				
синій,	на світлі	173	368	421	8,5				



Рис. 8.10. Спектри поглинання ПЕТ різного кольору



Рис. 8.11. Кінетичні криві розкладання розчинів НГХ в темряві (крива 1) і на світлі (криві 2-5), які були приготовлені на NaCl (о.с.ч.) та воді «БД» в скляній тарі (1 л) і ПЕТ тарі (1 л); початковий рН₀ 8,9

У будь-якому випадку «на світлі» швидкість розкладання НГХ вище майже на два-три порядки. Якщо для приготування розчинів НГХ використовувати NaCl кваліфікації фарм. ч.д.а. або х.ч. і воду високого ступеня очищення (промисловий осмос або бідистильовану воду), то в проточному електролізері з титановим катодом і анодом Ti/Pt(2.0)-Pd(1.0)-500С можна одержувати високочисті і стабільні розчини НГХ. При зберіганні в темному місці при кімнатній температурі в перші 12 місяців зменшення
концентрації NaClO становитиме 4-10% від вихідної концентрації при початковому pH розчинів 9,3-9,5. Одержані результати вказують на високу стабільність препаратів, незважаючи на відсутність у розчинах стабілізаторів гіпохлориту натрію. Це значно розширює можливості при комерційному використанні таких розчинів в якості медичних і ветеринарних препаратів, оскільки більшість стабілізаторів суттєво збільшує токсичність препаратів.

Слід зазначити, однак, що стабільність розчинів гіпохлориту натрію дещо зменшиться, якщо їх зберігати в ємності, яка періодично відкривається (з відбором частини розчину) (рис. 8.12). В цьому випадку падіння концентрації гіпохлориту на 10% може статися вже через 150 діб. Швидкість зменшення концентрації препарату в цьому випадку буде залежати від великої кількості факторів: частоти відкривання ємності, обсягу відібраного розчину, складу повітря, вологості і т.д. У нашому випадку випробувань, ємність відривалася 4 рази в умовах хімічної лабораторії, а вміст ємності перед її закриванням інтенсивно перемішувався. Таким чином, термін технологією розчинів зберігання приготованих за даною на основі гіпохлориту натрію без зміни їх біологічної активності (допустимо падіння концентрації діючої речовини на 10%) буде визначатися умовами зберігання. При використанні герметично закритої і непроникної для світла тари термін зберігання становить кілька років, в непроникною для світла тарі, що періодично відкривається - не менше 6 місяців, в проникною для світла тарі кілька тижнів.



Рис. 8.12. Кінетичні криві концентрації НГХ при зберіганні розчинів в ПЕ тарі об'ємом 5 л, яка герметично закрита (1) і періодично відкривається для відбору порції розчину (10% від початкового об'єму) (2). Місце зберігання: темне

Далі розглянемо вплив мікродомішок металів (5·10⁻⁶ М) у вигляді простих або комплексних іонів на стабільність розчинів НГХ. Така досить низька концентрація була обрана із розрахунку кількості мікродомішок, які можуть потрапляти в розчин НГХ із NaCl і води. Іони вводили у вигляді відповідних розчинів солей (частіше хлоридів) в розчин гіпохлориту натрію, який був приготований на бідистильованій воді і NaCl (о.с.ч.). Початковий рівень pH розчину становив 8,9. При такому початковому pH навіть вихідний розчин є не досить стабільним - за 160 діб спад концентрації NaClO складає 25%. Розчин з таким pH₀ був приготований спеціально для того, щоб вплив мікродомішок було максимально помітним. На рис. 8.13 для загального порівняння наведені всі кінетичні криві в присутність іонів металів. Найсильнішу каталітичну дію демонструє Co(II), за ним Cu(II). Тут каталітична дія обумовлена парами Co(II)/Co(IV) і Cu(II)/Cu(I) [292,303]. Далі по впливу на стабільність слідують іони Mg(II) і Al(III). Швидше за все, тут має місце каталіз на міцелах гідрооксидів алюмінію і магнію. Ймовірно, на поверхні даних міцел адсорбуються, концентруються інші мікродомішки, таким чином, утворюються колоїдні каталітичні центри. Іони Ni(II), Fe(III), Mn(II), Ca(II) виявляють близький вплив на стабільність вихідного розчину НГХ.



Рис. 8.13. Кінетичні криві спаду концентрації NaClO (pH_0 8,9) в присутності катіонів 5·10⁻⁶ М

При цьому механізм каталітичної дії Ni(II) і Co(II) може бути представлений таким чином [292,293]:

$$Ni(II) + ClO^{-} \rightarrow O = Ni(IV) + Cl^{-}$$
(8.29)

$$O=Ni(IV) + Ni(II) \rightarrow Ni(III) - O - Ni(III)$$
(8.30)

$$Ni(III) - O - Ni(III) + ClO^{-} \rightarrow Ni(II) + Ni(III) - O - O^{-} + Cl^{-}$$
(8.31)

 $Ni(III) - O - O^{-} \rightarrow Ni(II) + O_{2}$ (8.32)

$$\text{ClO}^- + \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Co}(\text{OH})_4$$
 (8.33)

$$Co(OH)_4 \rightarrow Co(OH)_2 + O_2 + H_2O \tag{8.34}$$

Розглянемо більш докладно вплив мікрокількостей іонів групи заліза (рис. 8.14). Як випливає із рисунка, іони Ni(II) і Fe(III) мають досить близьку активність. Дуже сильною каталітичною дією володіє Co (II). При концентрації $5 \cdot 10^{-6}$ M Co(II) за 20 діб НГХ у вихідному розчині практично повністю (на 95%) розкладається (рис. 8.14). При цьому розкладання НГХ протікає на 70% по «кисневому» і на 30% по «хлоратному» механізму (рис.

8.15). При цьому в координатах 1/С-t у продовж перших 20 діб залежніст є лінійною з константою швидкості розкладання NaClO $1 \cdot 10^{-3}$ л/(мг·доба). У контрольному розчині без домішок катіонів розкладання в початкові 5-10 днів протікає переважно по «хлоратному» шляху (узгоджується з даними табл. 8.8), а далі починає рости вклад «кисневого» маршруту, який на 30 добу становить практично 50%, а на 160 добу 60%. При цьому спостерігається істотне зменшення pH розчину з 8,9 до 5,0, що вказує на протікання реакції (8.9).



Рис. 8.14. Кінетичні криві спаду концентрації NaClO (pH₀ 8,9) і накопичення NaClO₃ в присутності катіонів групи заліза (5·10⁻⁶ M). Криві: 1 - контрольний розчин HГX; 2 – +FeCl₃; 3 – + NiCl₂; 4 –+CoCl₂



Рис. 8.15. Експериментально (кр. 1 і 3) і теоретично (кр. 2 і 4) одержані кінетичні криві накопичення NaClO₃ в контрольному розчині HГX (кр. 1 і 2) і в розчині з добавкою $5 \cdot 10^{-6}$ M CoCl₂ (кр. 3 і 4)

Відомо, що при перекристалізації хлориду натрію в маточний розчин додають гексаціаноферат (II) калію (K₄[Fe(CN)₆] жовта кров'яна сіль) як добавку, що перешкоджає злежуванню і грудкуванню. У NaCl «сіль кухонна», згідно з ГОСТ Р 51574-2000 концентрація гексаціаноферату (II) калію не повинна перевищувати 10 мг/кг. Згідно ДСТУ 4246: 2003 «Сіль для зміст гексаціаноферату (II) калію промислового переробляння» може переробки досягати 150 мг/кг. Після антизлежувач може частково переноситися в сіль більш високої кваліфікації. Якщо прийняти вміст гексаціаноферрата (II) калію на рівні 10 мг/кг, то в розчині NaCl концентрацією 9 г/л його концентрація буде становити 3·10⁻⁷ М. Всі зразки заявлених кваліфікацій («ч.д.а.», i NaCl «х.ч.», «фарм.») різних постачальників, які ми купували за останні 10 років, навіть при зберігання у не сильно герметичній тарі, були не схильні до злежування і грудкування. Це непрямо вказує на високу ймовірність наявності добавок антизлежувачів, про які виробник не заявляє [294]. У зв'язку з цим ми розглянули додатково вплив на стабільність розчинів НГХ добавок калію гексаціаноферату (II) і гексаціаноферату (III). Якщо в присутність Fe(III) концентрація NaClO досить швидко спадала протягом перших 10-20 діб, то в присутність добавок фероціанідів характер кінетичних кривих розкладання NaClO близький до контрольного розчину. Однак присутність гексаціаноферату (II) збільшує швидкість розкладання в 1,6 рази в порівнянні з контрольним, а гексаціаноферату (III) - в 4 рази. Швидкість накопичення NaClO₃ в присутності гексаціаноферату (III) збігається з дією Fe(III), а активність гексаціаноферату (II) практично в 2 рази нижче (рис. 8.16). На рис. 8.17 наведені кінетичні криві розкладання NaClO і накопичення NaClO₃ в розчинах НГХ, які був одержані з NaCl кваліфікації «о.с.ч.» і «екстра» (Артемівськ). Характер кривих на рис. 8.17 збігається з характером кривих (1 і 3) на рис. 8.16, що вказує на присутність в NaCl «екстра» K_4 [Fe(CN)₆].



Рис. 8.16. Кінетичні криві спаду концентрації NaClO (pH₀ = 8,9) і накопичення NaClO₃ в присутність катіонів групи заліза (5·10⁻⁶ M). Криві: 1 - контрольний розчин HГX; 2 – FeCl₃; 3 – K₄[Fe(CN)₆]; 4 – K₃[Fe(CN)₆]





Рис. 8.17. Кінетичні криві зміни pH, зменшення концентрації NaClO (pH₀ 8,9) і накопичення NaClO₃ в розчині НГХ, який був приготований на БД воді і NaCl: крива 1 - о.с.ч.; крива 2 - «екстра»

Дія катіона Mn(II) на реакцію розкладання гіпохлориту подібна до каталітичної дії Ni(II) і Fe(III). Якщо розглянути кінетичні криві спаду концентрації NaClO, то В присутності наведених іонів спочатку спостерігається різке зменшення концентрації протягом перших 10-20 діб, а потім швидкість порівняна зі швидкістю розкладання в контрольному розчині (рис. 8.18). Якщо перебудувати кінетичну криву в лінійних координатах 1/C-t, то можна виділити дві лінійних ділянки з константами швидкостей 1,7·10⁻⁵ і 1,5·10⁻⁶ л/(мг·доба) (рис. 8.19). Таким чином, через 70-80 діб швидкість розкладання NaClO зменшується на порядок. За цей період відбувається основне накопичення хлорату. Після 80 діб хлорат практично перестає накопичуватися, і подальше розкладання протікає тільки по «кисневому» механізму.

У присутність Cu(II) відбувається монотонне зменшення концентрації NaClO. При цьому в координатах 1/C-t у всій області спостерігається лінійна залежність з константою швидкості $1,2\cdot10^{-5}$ л/(мг·доба) (рис. 8.19) Таким чином, іон Cu (II) є другою після Co(II) іонної домішкою, яка демонструє максимально негативний вплив на стабільність розчинів NaClO. Якщо порівнювати іони за дією на швидкість накопичення хлорату з іншими з розглянутих іонів, то іоні Mn(II) максимально прискорюють «хлоратний»

шлях розкладання NaClO. Вихід хлорату становить 70-75% від теоретично можливого. У присутність Cu(II) розкладання NaClO переважно протікає по «кисневому» шляху на 60% і по «хлоратному» на 40%. Відмінності в кінетиці розкладання NaClO в присутність Mn(II) і Cu(II) можна було б пов'язати з різним характером зміни pH розчинів у часі, однак, ці кінетичні криві майже повністю збігаються протягом перших 60 діб.



Рис. 8.18. Кінетичні криві спаду концентрації NaClO (pH₀ 8,9) і накопичення NaClO3 в присутність катіонів групи заліза (5·10⁻⁶ M). Криві: 1 - контрольний розчин HГХ; 2 – MnCl₂; 3 – CuCl₂



Рис. 8.19. Кінетичні криві зміни pH і зменшення концентрації NaClO (pH₀ 8,9) в лінійних координатах реакції 2-го порядку в присутність добавок $(5 \cdot 10^{-6} \text{ M})$: крива 1 –MnCl₂; 2 – CuCl₂; 3 – MgCl₂

Ще одна група катіонів включає іони, які самі по собі не можуть проявляти каталітичної активності: Al(III), Ca(II) і Mg(II). Дані іони вводили в вихідний розчин НГХ вигляді відповідних хлоридів. Як виходить з рис. 8.20, все іони в тій чи іншій мірі виявляють активність за відношенням до розпаду NaClO і накопичення NaClO₃. Обидві кінетичні криві в присутності Mg(II) за своїм характером збігаються з аналогічними кривими для Cu(II). Константа швидкості розкладання NaClO в присутності Mg(II) в 1,6 менше, ніж в присутності Cu(II) і становить 7,5·10⁻⁶ л/(мг·доба) (рис. 8.18, 8.19, 8.20). Якщо каталітична дія Cu(II) відома [2295,296] і її можна пояснити існуванням пар Cu(I)/Cu(II)/Cu(III), то дію мікрокількостей Mg(II) складно пояснити. Також не піддається простому поясненню селективну дію AlCl₃, який прискорює розкладання гіпохлориту, але не впливає на швидкість накопичення хлорату. Аналогічна ситуація з впливом мікрокількостей CaCl₂. Як пояснення можна припустити можливість утворення каталітичних центрів у вигляді міцел відповідних гідроксидів. Самі міцели виступають як гетерогенні каталізатори або на ïχ поверхні можуть специфічно адсорбуватися каталітично активні мікродомішки з розчину - утворюються гетерогенні каталітично-активні колоїдні частинки.



Рис. 8.20. Кінетичні криві спаду концентрації NaClO (pH₀ 8,9) і накопичення NaClO₃ в присутність катіонів групи заліза (5·10⁻⁶ M). Криві: 1 - контрольний розчин HГX; 2 – CaCl₂; 3 – AlCl₃; 4 – MgCl₂

Висновки.

Для тривалого зберігання з мінімальним ступенем розкладання гіпохлориту натрію, оптимальне початкове значення pH_0 синтезованих розчинів повинно бути на рівні 9,2-9,5. Початковий рівень pH залежить від організації і параметрів електролізу, з одного боку, та від чистоті води і натрію хлориду, з іншого. В силу того, що низькоконцентровані розчини NaClO мають низьку буферну ємність, наявність мікродомішок в воді й натрію хлориді визначає pH вихідних розчинів NaCl та впливає на pH розчинів HГX, що одержуються. Таким чином на стабільність розчинів в першу чергу впливають pH-визначаючі домішки, а в другу – домішки, що каналізують хімічні перетворення в процесі зберігання.

Матеріал тари істотно не впливає на стабільність розчинів. Пластикова тара повинна відповідати кваліфікації чистоти «для харчового застосування». При виборі тари перевагу необхідно віддавати або повністю світлопоглинаючої або найбільш оптично щільній тарі зелених і жовтозелених кольорів і відтінків, тобто тарі зі скла або пластику з барвником, який максимально поглинає синьо-фіолетову складову видимого спектру.

Об'єм інертної тари при додержанні умов зберігання (тара герметично закрита, місце зберігання - темне, прохолодне) істотного не впливає на стабільність розчинів НГХ.

Будь-яка нова партія тари повинна пройти випробування на інертність. Для цього її необхідно порівняти зі свідомо інертною пластиковій або скляній тарою. Для прискореного аналізу порівнювальну тару необхідно заповнити «під горло» розчином НГХ з однієї ємності і зберігати поруч в темному теплому місці. Температуру бажано підтримувати на рівні 25-40⁰C. Через 10-20 днів провести аналіз розчинів на рівень рН, концентрацію NaClO i NaClO₃.

Допускається короткочасне (до 24 годин) нагрівання високочистих розчинів НГХ до 35⁰С в щільно закупореній тарі в захищеному від світла місці.

При зберіганні в темному і прохолодному місці розчинів НГХ з початковим pH 9,2-9,5, що одержані на підготовленій воді і NaCl кваліфікації «фарм.», «ч.д.а.» або «х.ч.» спад концентрації NaCl за перші 12 місяців не буде перевищувати 10%, а 24 місяців - 20%. Реально це: 4-7% і 13-15%, відповідно.

Мікродомішки, які надають максимальний негативний вплив на стабільність розчинів НГХ ϵ : Co(II), Cu(II), Mg(II), Al(III), K₃[Fe(CN)₆], у меншій мірі це: Ni(II), Fe(III), K₄[Fe(CN)₆].

Розділ 9. Закономірності синтезу гіпохлориту в умовах накопичувального електролізу.

Електроліз низькоконцентрованих розчинів натрію хлориду можна проводити в електролізерах з розділеним і нерозділеним електродним простором. Обидва способи мають свої переваги і недоліки [176-182]. Відсутність мембрани спрощує і здешевлює конструкцію електролізера, однак при цьому відбувається втрата гіпохлориту натрію через його відновлення на катоді [278,279]. Наявність мембрани дозволяє одержувати розчини з більш високою концентрацією активного хлору, проте істотне зменшення pH в анодному просторі і, як наслідок, утворення молекулярного хлору вимагає застосування дорогих іонселективного мембран або прийняття інших заходів з підтримки pH аноліту на рівні 8,5-9,5. Таким чином, використання мембрани суттєво ускладнює конструкції як стаціонарних, так і особливо проточних електролізерів, де частіше потрібне застосування двох насосів і системи дозування розчину лугу або католіту анодний простір [176,179,181].

У цьому розділі розглянуто основні кінетичні закономірності синтезу розчину гіпохлориту натрію в електролізері без розділеного електродного простору з метою визначення оптимальних умов проведення процесу, при яких можливе одержання розчинів з максимальною концентрацією гіпохлориту і мінімальною концентрацією хлорату і хлориту натрію. Для встановлення доцільності використання дифузійної мембрани при одержанні високочистих низькоконцентрованих розчинів гіпохлориту натрію було проведено порівняння кінетики синтезу активного хлору в електролізері з розділеним електродним простором і електролізі без розділеного електродного простору.

9.1. Електроліз низькоконцентрованих розчинів хлориду натрію в електролізері з розділеним електродним простором.

Відомо [18], що у водних розчинах в залежності від рН сполуки активного хлору можуть перебувати у вигляді хлорнуватисту кислоти, гіпохлорит іонів і молекулярного хлору. Між даними формами встановлюються рівноваги.

$$HClO \leftrightarrows H^{+} + ClO^{-} (pH > 5)$$
(9.1)

При підкисленні розчинів, що містять хлорид іони, концентрація хлорнуватистої кислоти швидко зменшується, що обумовлено проходженням реакції міжмолекулярної окислення-відновлення:

$$HClO + H^{+} + Cl^{-} \leftrightarrows Cl_{2} + H_{2}O (pH < 5).$$

$$(9.2)$$

Як зазначалося вище (глава 1), за здатністю до конпропорцінування хлорнуватиста кислота значно відрізняється від інших хлор-оксигенвмісних кислот. На відміну від них концентрація HClO при підкисленні розчинів, що містять навіть відносно невеликі кількості іонів хлору, швидко зменшується. Константа рівноваги реакції (9.2) велика і при температурі 25° C становить $2 \cdot 10^{3}$ [297]. Таким чином, зі збільшенням вмісту хлорид-іонів в розчинах з фіксованими значеннями pH спостерігається закономірне збільшення вмісту хлорнуватисту кислоти.

Щоб при аналітичному визначенні складу розчинів не розраховувати зміст кожної з форм при даному pH, концентрацію цих форм записують в перерахунку на ClO⁻ (NaClO) або на Cl₂. Часто склад розчинів, що містять гіпохлорит-хлорит-хлор виражають саме в перерахунку на Cl₂ і називають «вільним активним хлором» або «активним хлором». Якщо частка гіпохлорит-іона низька або він відсутній зовсім, то склад розчину будемо висловлювати в перерахунку на активний хлор (AX), якщо частка гіпохлориту велика, то склад розчину будемо висловлювати в перерахунку на NaClO (1 г AX = 1,0493 г NaClO).

Щоб краще продемонструвати закономірності та особливості синтезу розчинів гіпохлориту натрію в режимі накопичувального електролізу як анод було обрано платину, на якій реалізуються спряжені процеси синтезу активного хлору, хлорату і виділення кисню зі співмірними виходами за струмом.

Як випливає із рис. 9.1, при поляризації електрода струмом щільністю 40 мA/cm^2 в розчині 9 г/л NaCl протягом перших 30 хв спостерігається лінійне збільшення концентрації активного хлору з постійним виходом за струмом на рівні 46%. Далі швидкість накопичення AX в розчині зменшується (рис. 9.1, крива 4) і BC(AX) починає симбатно зменшуватися з 46% до 24% протягом наступних 120 хв електролізу (рис. 9.2, крива 1). Пунктирна лінія на рис. 9.1 показує тенденцію зміни концентрації АX в початковий момент часу на всю тривалість електролізу для розчину 9 г/л NaCl при густині струму 40 мA/cм². Підвищення концентрації хлориду натрію з 9 до 18 г/л супроводжується помітним збільшенням концентрації AX (рис. 9.1, криві 1-2 і 4-5). Подальше збільшення концентрації NaCl до 27 г/л призводить лише до незначного зростання концентрації AX (рис. 9.1, криві 2-3 і 5-6).

Помітний вміст газоподібного хлору в анодних газах при електролізі розчину 9 г/л NaCl починає спостерігатися після перших 30 хв електролізу. Протягом перших 30 хв відбувається зменшення pH анодного простору до значення 2,5-2,0 при цьому в розчині основною формою активного хлору стає молекулярний хлор. За цей час відбувається первинне насичення розчину хлором. Далі хлор починає десорбуватися з поверхні розчину, і буде віддуватися киснем із об'єму.

При підвищенні анодної густини струму з 20 мА/см² до 40 мА/см² спостерігається зростання концентрації гіпохлориту натрію в два рази

протягом перших 60 хв електролізу. З перебігом часу динаміка подальшого підвищення концентрації сповільнюється (в 1,8 рази через 90 хв, в 1,75 рази через 120 хв і в 1,7 рази через 150 хв від початку електролізу). Відповідно, зменшується вихід за струмом АХ. Чим вище густина струму, тим істотніше зменшується ВС в часі. Для всіх концентрацій хлориду натрію (9, 18 і 27 г/л) до 60 хв $BC(40 \text{ мA/cm}^2) > BC(20 \text{ мA/cm}^2)$, а після 60 хв електролізу навпаки BC(40)<BC(20). За 150 хв електролізу BC(AX) зменшується практично в два рази. Таке істотне падіння ВС не можна пояснити ні з точки зору збіднення розчину за хлорид-іоном, ні з точки зору перетворення гіпохлориту в хлорат, який утворюється при електролізі і виявлений в аноліті. Максимальна концентрація хлорату становить всього 3-5% від концентрації гіпохлориту, таким чином, протікання цього паралельного процесу не може пояснити таке істотне зниження BC(AX). Зниження інтегрального виходу за струмом AX обумовлено зростанням швидкості десорбції хлору по мірі зменшення рН і збільшення концентрації активного хлору в електроліті. Постійна Генрі для активного хлору в формі HClO (pH 5.0) при 20° C становить 6·10⁻² атм, після рН 4,0 починається її зростання і вже при рН 3,0 основною формою АХ є Cl₂ константа Генрі якого становить 2,5·10-1 атм [13,310], тобто розчинність зменшилася в 4 рази.



Рис. 9.1. Кінетичні криві накопичення активного хлору і ВС(АХ) в аноліті при електролізі розчину NaCl концентрацією: 9 г/л (криві 1,4), 18 г/л

(криві 2,5) і 27 г/л (криві 3,6). Анодна густина струму 20 мА/см² (криві 1,2,3) і 40 мА/см² (криві 4,5,6). Температура 20⁰С

Підвищення концентрації хлорид іонів в розчині призводить до деякого збільшення pH розчину протягом всього електролізу (рис. 9.6). Це відбувається за рахунок збільшенням виходу за струмом реакції утворення активного хлору (рис. 9.2) і, відповідно, зменшення виходу за струмом реакції виділення кисню.

Зменшення анодної густини струму з 40 до 20 мА/см² не впливає на загальну динаміку зміни рН в часі, однак, призводить до менш суттєвого зменшення рН розчину в середньому на 0,3 одиниці, що обумовлено зменшенням швидкості всіх електрохімічних процесів.

Таким чином, при електролізі низькоконцентрованих розчинів натрію електролізері розділеними хлориду В 3 електродними просторами відбувається швидке зміщення рН до 3,0-2,0. При таких значеннях рН активний хлор В розчині представлений на 55-80% розчиненим молекулярним хлором і на 45-20% хлорнуватистою кислотою (рис. 9.2).



Рис. 9.2. Зміна pH анодного простору в процесі електролізу розчину NaCl, г/л: кр. 1 – 9 г/л, 40 мA/см²; кр. 2 – 9 г/л, 20 мA/см²; кр. 3 – 18 г/л, 20 мA/см²; кр. 4 - 27 г/л, 20 мA/см². Температура 20⁰C



Рис. 9.3. Кінетичні криві вмісту NaClO₃ в аноліті при електролізі розчину NaCl концентрацією: 9 г/л (кр. 1,4), 18 г/л (кр. 2,5) і 27 г/л (кр. 3,6). Анодна густина струму 20 мA/см² (кр. 1,2,3) і 40 мA/см² (кр. 4,5,6). Температура 20^{0} C

Крім хлору і хлорнуватисту кислоти в аноліте виявлені хлорати. При більш низькій густини струму (20 мА/см²) утворення хлорату в початковий період електролізу відбувається з деякою затримкою (індукційним періодом), причому цей ефект максимально виражений при концентрації хлориду натрію 9 г/л. Підвищення густини струму призводить до помітного скорочення часу індукційного періоду з 50-60 хв (20 мА/см²) до 5 хв (40 мA/cm^2) . При цьому залежність концентрації ClO_3^- в часі починає носити лінійний характер. Наявність індукційного періоду може вказувати на необхідність накопичення в розчині проміжної речовини, яка бере участь в утворенні хлорату. Взаємне розташування і хід кінетичних кривих накопичення хлорату в процесі електролізу, при різних концентраціях NaCl і густинах струму, відповідають кінетичним кривим накопичення АХ (рис. 9.1 і 9.3). Враховуючи також наявність індукційного періоду при утворенні ClO₃⁻ , можна припустити, що синтез хлорату в кислому середовищі протікає за участю Cl₂ i (або) HClO i, ймовірно, HClO₂ для накопичення, яких в розчині потрібен певний час [92,99-104, 298].

9.2. Електроліз низькоконцентрованих розчинів натрію хлориду в електролізері з нерозділеним електродним простором.

Відсутність в електролізері мембрани, що розділяє електродні простори, суттєво ускладнює інтерпретацію експериментальних даних. Це обумовлено тим, що крім процесів, що протікають на аноді і в об'ємі електроліту необхідно враховувати вклад катодних реакцій. При електролізі розчинів хлориду натрію в електролізері з нерозділеним електродним простором на склад одержуваних розчинів, крім основних чинників (матеріал анода, анодна густина струму, вихідна концентрація, температура), будуть впливати додаткові: матеріал катода, співвідношення площі анода та катода, об'ємна густина струму (глава 7). Як показано на рис. 9.2, при електролізі розбавлених розчинів натрію хлориду наявність мембрани призводить до швидкого зниження pH аноліту до величини 1,5-3,0, що створює умови для молекулярного При електролізі утворення на аноді хлору. низькоконцентрованого розчинів хлориду натрію в комірці без розділення електродних просторів величина рН протягом перших 25-30 хвилин електролізу збільшується до 8,0-8,4 і далі практично не змінюється (рис. 9.4). Значення рН при цьому обумовлюється переважно співвідношенням концентрації гідроксид іонів, що утворилися на катоді і іонів гідроксонію, що утворилися на аноді до даного моменту часу. У початковий період електролізу на катоді перебігає реакція виділення водню (9.3) та реакція відновлення кисню, що виділяється на аноді (9.4,9.5), в ході яких на один витрачений електрон утворюється один гідроксид іон:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-, \tag{9.3}$$

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-, \qquad (9.4)$$

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-. \tag{9.5}$$



Рис. 9.4. Динаміка зміни pH розчину (250 см³) при електролізі в комірці з нерозділеним електродним простором. Концентрація NaCl: 9 г/л (крива 1); 18 г/л (2) і 27 г/л (3). Температура 20⁰C

На аноді перебігають реакції виділення кисню (9.6), утворення молекулярного хлору (9.7) і реакції подальшого окиснення з утворенням оксигенвмісних сполук хлору +1,+2,+3 (9.8-9.14):

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-;$$
 (9.6)

$$2\mathrm{Cl}^{-}-2\mathrm{e}^{-}\rightarrow\mathrm{Cl}_{2}; \tag{9.7}$$

 $Cl^{-} + H_2O \rightarrow HClO + H^{+} + 2e^{-}; \qquad (9.8)$

$$Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOCl + 2H^+ + 2e^-; \qquad (9.9)$$

$$HClO + H_2O \rightarrow HClO_2 + 2H^+ + 2e^-; \qquad (9.10a)$$

$$ClO^{-} + H_2O \rightarrow ClO_2^{-} + 2H^{+} + 2e^{-};$$
 (9.10b)

$$HClO_2 \rightarrow ClO_2 + H^+ + 1e^-; \tag{9.11}$$

$$ClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2H^+ + 1e^-;$$
 (9.12)

$$HClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 3H^+ + 2e^-;$$
 (9.13)

В об'ємі розчину молекулярний хлор гідролізує з утворенням хлорнуватистої кислоти і генерацією протона (9.14); хлорнуватиста кислота повільно взаємодіє з гіпохлорит іоном з утворенням хлорату (9.15 a,b) [177,279,299,300]; пероксид водню, що утворюється на катоді (9.4) здатний окислювати гіпохлорит-іони до хлорит-іонів (9.16) [24,295], які швидко перетворюються в хлорати (9.17) [19,20,24,25,130]; пероксид водню здатний відновлювати в лужному і нейтральному середовищі гіпохлорит з утворенням кисню в збудженому синглетному стані (9.18) [8,25,212,302,303]:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-;$$
 (9.14)

$$2\text{HOCl} + \text{ClO}^{-} \rightarrow \text{ClO}_{3}^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{Cl}^{-}; \qquad (9.15a)$$

$$HOCl + 2ClO^{-} \rightarrow ClO_{3}^{-} + H^{+} + 2Cl^{-}; \qquad (9.15b)$$

$$ClO^{-} + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^{-} + H_2O; \qquad (9.16)$$

$$ClO_2^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_3^-; \tag{9.17}$$

$$ClO^{-} + H_2O_2 \rightarrow Cl^{-} + H_2O + O_2.$$
 (9.18)

Основними в початковий період електролізу є реакції (9.3,9.6-9.8,9.14). Для реакції (9.6) на один витрачений електрон утворюється один іон гідроксонію, а ось для реакцій, де утворюється хлорнуватиста кислота (9.7,9.14 або їх сумарна 9.8) на два витрачених електрони утворюється один іон гідроксонію. В розчині, що утворюється встановлюється рівновага (9.1), де при pH = 5,0-7,5 переважає хлорнуватиста кислота (HClO), а при pH> 7,5 гіпохлорит іони ClO⁻ (рис. 9.4).

Таким чином, утворення слабкої (рКа = 7,5 [3]) гіпохлоритної кислоти в результаті протікання реакції (9.8) є причиною зростання pH в початковий період електролізу, а встановлення рівноваги (9.1) і можливе протікання реакцій (9.10-9.13) призводить до подальшої стабілізації pH розчину на рівні 8,0-8,5. Згідно [304], причиною підвищення і стабілізації pH на рівні 9,55±0,15 при електролізі 10 л. розчину NaCl (15-30 г/л) на аноді OPTA і сталевому катоді в проточному електролізері ($i_A = 10-40 \text{ A/см}^2$) є десорбція невеликої кількості молекулярного хлору разом з киснем в початкові моменти часу, коли pH близький до нейтрального і хлор повільно взаємодіє з водою. При pH 9,0-9,5 хлор практично повністю поглинається розчином (Cl₂ + 2OH \leftrightarrows ClO⁻ + Cl⁻ + H₂O) і pH стабілізується. Однак слідів хлору, що виділяється в анодному газі, виявлено не було. Ймовірно, це пов'язано з тим, що в [304] електроліз розчину NaCl проводили при дуже високій густині

струму і хлор що виділяється з високою швидкістю не встигає абсорбуватися розчином.

Причину зростання і подальшої стабілізації рН при електролізі розчину NaCl в електролізері без діафрагми можна розглянути в більш спрощеному вигляді. Припустимо, що на катоді протікає тільки PBB:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \tag{9.19}$$

на аноді РВК і окислення СГ до Сl₂

$$H_2 O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \tag{9.20}$$

$$2Cl^{-} = Cl_2 + 2e. \tag{9.21}$$

При перебігу 2е через електролізер на катоді утворюється одна молекула H_2 і при цьому генерується 20H, на аноді утворюється від 0 H^+ , якщо $BC(Cl_2) = 100\%$, до 2 H^+ , якщо $BC(O_2) = 100\%$.

Молекула Cl₂ в нейтральному середовищі взаємодіє з водою з утворенням слабкої кислоти HClO і генерацією одного протона:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HClO + H^+ + Cl^-, \tag{9.22}$$

внаслідок чого pH електроліту починає рости. При pH> 9 в розчині форми HClO практично не існує внаслідок зсуву рівноваги праворуч:

$$HClO \leftrightarrows ClO^- + H^+. \tag{9.23}$$

При цьому перебігає сумарна реакція (28-29) зі споживанням 20Н:

$$Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O.$$
 (9.24)

При цьому pH повинен стабілізуватися на рівні 8,5-9,5. При збільшенні виходу за струмом AX pH системи буде прагнути до більш високого значення. При BC(AX) = 100% всі OH, що утворюються на катоді, будуть вступати в реакцію (9.24). pH досягне величини, коли частинка форми ClO⁻ наближатиметься до 100%, тобто до pH 9,5-10,0. Не повна абсорбція газоподібного хлору або десорбція HClO з розчину також буде приводити до зростання pH.

Збільшення концентрації NaCl призводить до незначного підвищення pH розчину до 8,4. Необхідно відзначити, що при pH 8,0 в розчині знаходяться приблизно 25 моль.% HClO і 75 моль.% ClO⁻, а при pH 8,5 - 10 моль.% HClO

і 90 моль.% СІО⁻. При концентрації NaCl 9 г/л спостерігається найнижчий BC активного хлору, як в початковий період, так і протягом усього електролізу (рис. 9.5). Зниження BC активного хлору веде до встановлення більш низького значення pH в ході електролізу (рис. 9.4). Наявність екстремуму на залежності pH-час для розчину 9 г/л NaCl може бути викликано деяким збідненням розчину по Cl⁻, яке досягає 7% від початкової концентрації до 150-й хвилині електролізу.



Рис. 9.5. Залежність концентрації АХ і ВС(АХ) при проведенні електролізу розчину X NaCl в комірці з нерозділеним електродним простором. X, г/л: 1 - 9; 2 - 18; 3 - 27. Температура 20⁰C

Зменшення загального ВС активного хлору протягом електролізу може бути обумовлено декількома причинами: зменшенням швидкості утворення AX по реакціях (9.7-9.9); окисленням HClO/ClO⁻ на аноді (9.10 a,b); протіканням хімічних реакцій за участю HClO i ClO⁻ в об'ємі (9.15-9.18); відновленням AX на катоді. Основний внесок у зменшення BC(AX) в часі при електролізі в комірці з нерозділеним електродними простором вносять процеси, що перебігають на катоді. На це вказує експеримент, проведений в комірці з дифузійної мембраною, де об'єм аноліту і інші умови електролізу відповідаю умов електролізу для нерозділеного простору (рис. 9.6). При цьому pH аноліту підтримували на рівні 8,2-8,4 шляхом додавання розчину 1 M NaOH зі швидкієтю 5-7 мл/хв. Підтримання pH на постійному рівні виключає зміну кінетики анодних і об'ємних реакцій, внаслідок підкислення аноліту. Ізоляція катода запобігає реакції відновлення АХ і можливе утворення пероксиду водню (2), і зменшення концентрації АХ внаслідок перебігу реакцій (9.9, 9.11). Як випливає з рис. 9.6 (крива 2), залежність концентрації АХ в часі практично збігається з теоретичної (пунктирна пряма). Незначне зменшення ВС(АХ) при електролізі з діафрагмою вказує на можливість його окислення на аноді до ClO₃⁻ і десорбції летючої гіпохлоритної кислоти з розчину. Розгляд матеріального балансу показує, що 70-85% втрат концентрації активного хлору, що було розраховано відносно швидкості його утворення, в перші 30 хвилин електролізу (до 20-30 хв завжди спостерігається лінійна залежність С(АХ)-час), йде на утворення хлориту і хлорату по реакціях (9.10 а-b, 9.12, 9.13). Ізоляція катода призводить до зростання швидкості утворення ClO₃ в часі і, відповідно, зростанню його ВС (рис. 9.7). Форма кривої 2 на рис. 9.7 також вказує на зв'язок концентрації NaClO₃ з концентрацією активного хлору в розчині при підвищенні концентрації АХ в розчині зростає і швидкість утворення хлорату. Цей висновок узгоджується з [101] де показано, що швидкість утворення хлорату пропорційна концентрації гіпохлориту натрію в розчині.



Рис. 9.6. Залежність концентрації і ВС(АХ) в часі при проведенні електролізу розчину 9 г/л NaCl в комірці з нерозділеним (крива 1) і в комірці з розділеним електродним простором (крива 2) в умовах підтримки постійного рН 8,2 аноліту. Температура 20⁰С



Рис. 9.7. Залежність концентрації і ВС(NaClO₃) в часі при проведенні електролізу розчину 9 г/л NaCl в комірці з нерозділеним (крива 1) і в комірці з розділеним електродним простором (крива 2) в умовах підтримки постійного pH 8,2 аноліту. Температура 20⁰C

Порівняння кінетики утворення активного хлору і натрію хлорату при електролізі в комірці з розділеним і нерозділеним електродним простором демонструє, що наявність мембрани і підтримання постійного значення pH 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 розчинів натрію гіпохлориту при стаціонарному режимі електролізу в комірці з дифузійної мембраною не є доцільним. Перебіг катодного процесу при проведенні синтезу гіпохлориту натрію без сепаратора є додатковим механізмом впливу на концентрацію небажаного хлорату що утвориться. Вибір матеріалу катода, змінення катодної і об'ємної густини струму може дозволити досягти компромісу між зменшенням концентрації натрію гіпохлориту і хлорату, про що докладно показано в розділі 5.

Підвищення вмісту NaCl в розчині має лише незначний вплив на сумарну концентрацію гіпохлоритної кислоти і гіпохлориту натрію, оскільки даний процес перебігає на пасивній поверхні платини на граничному струмі, величина якого обумовлена низькою концентрацією активних місць поверхні

(глава 3). Однак більш істотний вплив вмісту NaCl справляє на концентрацію хлорату що утвориться: при збільшенні концентрації NaCl в 3 рази вміст AX зростає в 1,3 рази, а хлорату в 2 рази. Для 9 і 18 г/л NaCl залежність концентрації ClO_3^- в часі практично лінійна і BC не залежить від часу (рис. 9.8). При електролізі розчину 27 г/л NaCl концентрація хлорату стає більш істотною і після двох годин електролізу перевищує 60 мг/л, при цьому $BC(ClO_3^-)$ починає зменшуватися в часі. Зменшення BC хлорату пов'язано з ростом швидкості відновлення ClO_3^- на Pt катоді при підвищенні його концентрації в об'ємі.



Рис. 9.8. Залежність концентрації NaClO₃ і BC(NaClO₃) при проведенні електролізу розчину X NaCl в комірці з нерозділеним електродним простором. X, г/л: 1 - 9; 2 - 18; 3 - 27. Температура 20⁰C

Збільшення інтенсивності перемішування електроліту призводить до збільшення концентрації хлорату і зменшення кількості активного хлору. Чим довше відбувається електроліз, тим ефект зменшення концентрації АХ при зростанні швидкості обертання мішалки стає більш вираженим швидкість накопичення АХ в часі зменшується істотніше. Іони ClO⁻ досить легко відновлюються на катоді, і здатні окислюватися на аноді з утворенням хлорату, причому обидва процеси перебігають зазвичай в умовах дифузійної кінетики [102,122,304-308]. Як показано вище, основний внесок в зменшення ВС активного хлору в часі вносить його відновлення на катоді і незначний внесок - окислення на аноді. Той та інший процес є дифузійним, та збільшує свою швидкість зі збільшенням швидкості примусової конвекції. Необхідно відзначити, що швидкість відновлення гіпохлориту натрію на катоді не залежить від рН розчину в інтервалі рН=5–11 [102].

Дифузійний характер процесу окислення гіпохлориту на аноді [102,305] пояснює зростання концентрації хлорату при збільшенні інтенсивності перемішування електроліту, причому концентрація ClO₃⁻ збільшується пропорційно інтенсивності конвекції. При найнижчій швидкості перемішування BC(ClO₃⁻) практично не змінюється в часі. При більш високій інтенсивності перемішування зменшення BC(ClO₃) носить більш істотний характер, ймовірно, внаслідок збільшення швидкості відновлення хлорату на катоді. Вважається [101], що швидкість катодного відновлення хлорату є кінетично контрольованим електрокаталітичним процесом, однак, в наших умовах концентрація хлорату не перевищує 5.10⁻⁴ М, що робить його протікання в дифузійної області.

Висновок.

Таким чином, при електролізі низькоконцентрованих розчинів NaCl в електролізері без розділеного електродного простору протягом перших 20-30 хв, внаслідок утворення HClO/ClO⁻, відбувається зростання і подальша стабілізація pH електроліту на рівні 8,5-9,5. При збільшенні виходу за струмом AX pH розчину буде зміщуватися до більш високого значення. При BC(AX)=100% всі OH⁻, що утворюються на катод, будуть витрачатися на утворення ClO⁻ і pH системи досягне величини, коли частинка форми ClO⁻ наближатиметься до 100%, тобто pH 9,5-10,0. Збільшення концентрації хлориду натрію призводить до зростання pH, збільшення вмісту активного хлору і більш істотного збільшення концентрації хлорату. Вихід за струмом AX в процесі електролізу зменшується, як за рахунок його часткового відновлення на катоді, так і завдяки окисленню на аноді з утворенням ClO₃⁻. Ці процеси носять дифузний характер, завдяки чому при збільшенні *інтенсивності перемішування електроліту збільшується концентрація хлорату і зменшується концентрація АХ.*

Порівняння кінетики утворення активного хлору і хлорату натрію при проведенні електролізу на платиновому аноді в комірці з розділеним і нерозділеним електродним простором показало, що використання дифузійної мембрани не дозволяє підвищити чистоту розчинів гіпохлориту натрію: зі зростанням концентрації гіпохлориту натрію концентрація хлорату натрію буде зрости істотніше.

Розділ 10. Електроліз розчинів NaCl в проточних системах

10.1. Гідравлічні схеми електролізерів з проточними коаксіальними електрохімічними модулями

Електроліз розчинів хлориду натрію може бути реалізований в електролізерах з розділеним і нерозділеним електродним простором. Обидва способи мають свої переваги і недоліки. Відсутність мембрани спрощує і здешевлює конструкцію електролізера, однак при цьому відбувається втрата гіпохлориту натрію через його відновлення на катоді [278,279]. Наявність мембрани дозволяє одержувати розчини з більш високою концентрацією активного хлору, проте істотне зменшення рН в анодному просторі і, як наслідок, утворення молекулярного хлору вимагає застосування дорогих іонселективних мембран або прийняття інших заходів з підтримки рН аноліту на рівні 7,5-9,0. До таких заходів відноситься підлужування вихідного розчину або дозування лугу в анодний простір. При синтезі низькоконцентрованих розчинів гіпохлориту натрію (до 1,0-1,5 г/л), підтримання необхідного рівня рН може бути досягнуто як шляхом змішування кислого аноліту з лужним католітом, так і шляхом послідовного направлення електроліту через анодний простір в катодний або навпаки.

Наявність в конструкції комірки діафрагми створює додаткові складності при організації гідравлічної схеми електролізера, складеного з однієї або декількох проточних комірок. При цьому можлива як одноконтурна, так і двоконтурна схема реалізації потоку електроліту. Двоконтурна схема вимагає наявності двох насосів, ємності або байпасних кранів для організації змішування в певних пропорціях аноліту з католітом і одержання розчину з заданим рівнем pH [311].

Одноконтурна схема включення проточних електрохімічних комірок з діафрагмою полягає в послідовному русі розчину через анодний електродний простір в катодний або навпаки. При цьому гідравлічна схема є гранично простою і вимагає лише одного насоса. Для вибору оптимальної гідравлічної схеми розглянемо роботу однієї проточною комірки з діафрагмою (додаток А) при русі електроліту в двох напрямках: 1. з катодного в анодний простір (-К-А-); 2. з анодного в катодний простір (-К-А-).

Для експериментів були виготовлені комірки з трубчастим титановим анодом діаметром Ø8 мм, який було покрито каталізатором SnO₂-Pt-Pd і зовнішнім титановим катодом з внутрішнім діаметром Ø14 мм. Діафрагма з діоксиду цирконію Ø12x0,75.

Гідравлічна схема складена з однієї проточною коаксіальної комірки з діафрагмою і напрямком потоку -К1-А1-. Якщо вихідний розчин NaCl подавати в катодного простір, то в міру руху уздовж поверхні катода відбувається його підлужування до рН 12,3-12,5, внаслідок протікання реакції виділення водню з генерацій ОН⁻. Далі лужний газонаповнений католіт потрапляє в анодний простір, де відбувається синтез гіпохлориту натрію і одночасне зниження рівня рН до 8,8-9,2 (таб. 10.1).

Гідравлічна схема складена з двох проточних коаксіальних комірок з діафрагмою і напрямком потоку -К1-А1-К2-А2- (табл. 10.2). При такій схемі з'єднання і струмі 2 А спостерігається незначне одночасне зростання BC(NaClO) і BC(NaClO₃). Однак при струмовому навантаженню 3 і 4 А спостерігається зростання на 2-3% BC(NaClO) і падіння BC(NaClO₃). pH розчину, що одержується, при всіх струмових навантаженнях незначно нижче. Збільшення BC(NaClO) при використанні двох комірок можна пояснити зменшенням швидкості відновлення активного хлору на катоді в катодного камері К2 внаслідок підвищеного її газонаповнення і зменшення втрати активного хлору на катоді.

Табл. 10.1. Одна комірка з діафрагмою. Потік розчину (8,5 л/год.) спрямован з катодного в анодний простір (-К1-А1-). Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

I,	U,	pН	NaClO,	BC(NaClO),	NaClO ₃ ,	BC(NaClO ₃),	pН
А	В	католіту	мг/л	%	мг/л	%	
2	4,34	12,28	296	90,5	6	3,85	9,16
3	4,94	12,37	440	89,7	11	4,71	9,26
4	5,50	12,50	580	88,7	16	5,13	9,34

Табл. 10.2. Дві послідовно з'єднані комірки з діафрагмою. Потік розчину (8,5 л/год.) спрямован з катодного в анодний простір (-К1-А1-К2-А2). Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

I, A	U_{Σ} , B	NaClO, мг/л	BC(NaClO), %	NaClO ₃ , мг/л	BC(NaClO ₃), %	pН
2	8,85	604	92,3	15,2	4,9	8,9
3	10,20	908	92,5	17,4	3,7	9,2
4	11	1196	91,4	20,4	3,3	9,3

Для розуміння впливу газонаповнення міжелектродного простору на кінетику утворення АХ і хлорату був проведений додатковий експеримент. Послідовно було включено три комірки без діафрагми і між 1-2 і 2-3 комірками були встановлені газовідокремлювачі. Проведено дві серії електролізів: одна без, а друга з газовідокремлювачем. Як випливає з аналізу результатів проведеного експерименту (табл. 10.3), газовиділення при всіх струмових навантаженнях зменшує ВС(NaClO) приблизно на 2,5-3,0% і не впливає на ВС(NaClO₃). Ймовірним поясненням спостережуваного ефекту є зменшення швидкості відновлення активного хлору на катоді в умовах більш інтенсивного газонаповнення міжелектродного простору за рахунок додаткового блокування поверхні катода та, як слідство, росту істинної катодної густини струму.

Умови	I,	NaClO,	BC(NaClO),	NaClO ₃ ,	BC(NaClO ₃),	лU
електролізу	А	мг/л	%	мг/л	%	рп
<u>бер гаро</u>	2	755	81,5	9,9	2,2	9,39
	3	1152	82,2	11,3	1,7	9,46
ыдокремлювача	4	1513	81,6	9,9	1,1	9,61
з газо-	2	734	79,2	9,0	2,0	9,41
відокремлюва-	3	1061	76,3	12,8	1,9	9,43
чем	4	1468	79,2	9,9	1,1	9,61

Табл. 10.3. Три комірки без діафрагми. Об'ємна швидкість подачі розчину 9,0 л/год. Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

Гідравлічна схема, складена з однієї проточною коаксіальної комірки із діафрагмою і напрямком потоку -A1-K1-. Якщо вихідний розчин NaCl подається відразу в анодний простір комірки, то на виході з анодної камери одержуємо кислий газонаповнений аноліт з pH 2,15-2,25, який представляє собою розчин молекулярного хлору (60-70 мол.%) та хлорнуватистої кислоти (30 -40 мол.%). З анодного простору аноліт направляється в катодний простір комірки, де відбувається підлужування до pH 8,9-9,3. Розчинений хлор перетворюється в гіпохлорит (95-98 ат.%) та хлорнуватисту кислоту (3-5 ат.%). При цьому відбувається суттєва втрата активного хлору, внаслідок відновлення на катоді (табл. 10.4). При включенні -K1-A1- BC(NaClO) становить 88,7-90,5%, а при -A1-K1- 83,6-87,1%.

Табл. 10.4. Одна комірка з діафрагмою. Потік розчину (8,5 л/год) спрямований з анодного в катодного простір (-A1-K1-). Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

I, A	U _{Яч} ,	pН	NaClO,	BП(NaClO),	NaClO ₃ ,	BП(NaClO ₃),	pН
	В	анолита	мг/л	%	мг/л	%	
2	4,31	2,25	285	87,1	12	7,70	8,9
3	4,95	2,20	415	84,6	15	6,42	9,1
4	5,50	2,15	547	83,6	18	5,78	9,3

Таким чином, схема подачі електроліту із катодного в анодний простір є більш раціональною з точки зору запобігання часткової втрати активного хлору на катоді. Видалення з комірки мембрани призводить до лише неістотного зниження виходу гіпохлориту натрію в межах 1% і незначного росту рН розчину, що також підвищує його стабільність. ВС хлоратів не змінюється. Позитивним ефектом є зниження напруги на комірці, що покращує енергоефективність синтезу НГХ (табл. 10.5, 10.6).

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.

Табл. 10.5. Одна комірка без діафрагми. Об'ємна швидкість подачі розчину 8,5 л/год. Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

I,	U,	NaClO,	BП (NaClO),	NaClO ₃ ,	BΠ (NaClO ₃),	лU
Α	В	мг/л	%	мг/л	%	рп
2	3,90	291	89,0	5	3,2	9,10
3	4,26	432	88,1	9	3,8	9,15
4	4,60	570	87,1	13	4,2	9,30

Табл. 10.6. Дві послідовно з'єднані комірки без діафрагми. Об'ємна швидкість подачі розчину 8,5 л/год. Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

I,	U_{Σ} ,	NaClO,	BП(NaClO),	NaClO ₃ ,	BП(NaClO ₃),	pН
А	В	мг/л	%	мг/л	%	
2	7,8	592	90,5	15	5,1	9,21
3	8,58	897	91,4	17	3,7	9,43
4	9,3	1193	91,2	20	3,3	9,44

Для підтвердження зробленого висновку було зібрано електролізер з двох послідовно з'єднаних комірок з діафрагмою і без неї (рис. 10.1). Для максимальної коректності експерименту спочатку електролізер склали з двох комірок з розділеним електродним простором, а потім з цих комірок вилучили діафрагму і заглушили штуцера на катоді. Розчин подавали за допомогою перистальтичного насоса з об'ємною швидкістю 9 л/год. Анодна густина струму становила 60 мА/см² при силі струму на електролізері 4 А.



Рис. 10.1. Гідравлічна схема включення комірок з діафрагмою -К-А-К-А-(І) і без діафрагми (ІІ). Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰C

Обидва способи реалізації процесу електролізу продемонстрували близькі виходи гіпохлориту натрію і pH розчинів, що були одержані (табл. 10.7). Однак загальну напругу на комірках і, як наслідок, енерговитрати на одержання 1 кг NaClO в присутність діафрагми практично на 30% вище, ніж в разі застосування комірок без розділеного електродного простору. В електролізері без діафрагми напруга на другій комірці зростає несуттєво (на 0,1 В) лише за рахунок збільшення ступеню газонаповнення міжелектродного простору.

У разі комірок з розділеним простором в мембрані відбувається додаткове падіння напруги. Однак на другій із послідовно з'єднаних комірок спостерігається ще більш істотне зростання напруги, ніж на першій. Це пов'язано з тим, що відбувається падіння напруги в самій діафрагмі, крім того, діафрагма зменшує ефективний міжелектродний зазор, що призводить до збільшення ступеня газонаповнення електродних просторів і, як наслідок, до додаткового зростання напруги на комірці. При цьому відбувається додатковий розігрів електроліту. Підвищення температури призводить до деякого збільшення виходу хлорату натрію. При використанні трьох послідовно з'єднаних комірок з діафрагмою енерговитрати на одержання НГХ збільшуються ще істотніше: 5,87 кВт·ч/кг і 4,38 кВт·ч/кг для електролізера, складеного з комірок з діафрагмою і без діафрагми відповідно.

Табл. 10.7. Основні параметри електролізеру, який складається з двох послідовно з'єднаних комірок і характеристики розчину НГХ, що одержується, при силі струму 4 А. Об'ємна швидкості подачі вихідного розчину 9 л/год. Температура вихідного розчину 20⁰С

Тип комірок	I, A	U _{ком1} , В	U _{ком2} , В	U _Σ , Β	NaClO, мг/л	NaClO ₃ , мг/л	рН	Т, °С	Енерговитрати на синтез 1 кг NaClO, кВт.ч/кг
з діафрагмою	4	5,5	6,4	11,9	1096	20	9,0	23,3	4,83
без діафрагми	4	4,6	4,7	9,3	1090	12	9,2	22,1	3,79

Розглянуто ще одну комбінацію із однієї комірки з діафрагмою і двох проточних комірок без діафрагми -К1-2-3-А1- (рис. 10.2). При цьому вихідний розчин NaCl подається до катодного простору комірки 1 з діафрагмою (К1) де він підлужується до рН 12,3. Далі лужний розчин піддається електролізу в двох послідовно з'єднаних комірках без діафрагм, потім для зниження рН і одночасного збільшення концентрації гіпохлориту подається в анодний простір комірки 1. При такій схемі розчин, що містить гіпохлорит не контактує з катодом в одній з трьох комірок, що має кілька підвищити вміст гіпохлориту в результуючому розчині. При об'ємній швидкості подачі вихідного розчину (9 г/л NaCl) 9,5 л/год, силі струму 3,2А в розчині утворюється 1013 мг/л NaClO, 10 мг/л NaClO₃ при рН 9,30. Сумарна напруга при цьому становить 14,8 В. Якщо видалити мембрану із першої комірки, то при тих же параметрах електролізу напруга становить 13,4 В, а склад розчину практично не змінюється: рН 9,35 і 1010 мг/л NaClO, 9 мг/л NaClO₃.



Рис. 10.2. Гідравлічна схема включення комірок -К1-2-3-А1. Температура вихідного розчину (9 г/л NaCl) 20⁰С

Таким чином, для одержання нізкконцентрірованних розчинів гіпохлориту натрію застосування проточних комірок з діафрагмою при одноконтурній схемі побудови електролізера не є виправданим, як з точки зору ускладнення і здорожчання самих електрохімічних модулів, так і з точки зору збільшення витрат електричної енергії.

Видалення із комірки мембрани призводить до лише неістотного зниження виходу гіпохлориту натрію в межах 1-3% і незначного зростання pH розчину, що позитивно позначається на його стабільності. BC хлоратів при цьому не змінюється. Позитивним ефектом є зниження напруги на комірці, що покращує енергоефективність синтезу HГX.

Показано недоцільність установки в гідравлічну лінію між проточними комірками пристрою для відокремлення електролізних газів. Продемонстровано зменшення швидкості відновлення активного хлору на катоді в умовах більш інтенсивного газонаповнення міжелектродного простору за рахунок додаткового блокування поверхні катода.

10.2. Параметри електролізу і конфігурація проточною системи

У цьому розділі буде розглянуто основні закономірності синтезу розчинів гіпохлориту натрію з заданими параметрами в проточних системах модульного типу, що складаються з декількох послідовно з'єднаних уніфікованих електролізних комірок. Алгоритм вибору оптимальної конфігурації та параметрів роботи електролізеру розглянуто на прикладі коаксіальної проточною електрохімічної комірки з Ті (ВТ1-0) катодом (85 см²) і ОІТА анодом (60 см²), пристрій якої наведено на рис. 1 (Додаток А). На основі одержаних закономірностей буде сформульований науковий підхід до створення автономного електрохімічного пристрою для синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію для медицини і ветеринарії.

Концентрація NaClO в розчині повинна становити 1000 або 600 мг/л при вмісті NaClO₃ не більше 10 мг/л і pH 9,0-9,5.

Продуктивність і хімічний склад розчинів натрію гіпохлориту, що одержуються при роботі електрохімічного реактора проточного типу залежить від декількох факторів: конструкції електрохімічної комірки і матеріалів електродів, об'ємної витрати електроліту, концентрації NaCl, сили струму. Об'ємна швидкість подачі електроліту і геометричні параметри електрохімічної комірки визначають лінійну швидкість руху розчину відносно електродів і тривалість руху фронту через електролізер (тривалість електролізу умовного об'єму розчину). В якості критеріїв, що було обрано для оптимізації параметрів роботи електролізера, було прийнято наступні параметри: концентрація активного хлору (в розрахунку на NaClO) і хлорату розчині, співвідношення ïχ виходів струмом В a також за $BC(NaClO)/BC(NaClO_3).$ При цьому одержувані розчини повинні характеризуватися максимальним вмістом гіпохлориту при мінімальній концентрації хлорату натрію. Необхідно відзначити, що хлоритів в одержуваних розчинах не виявлено. Це узгоджується з даними для електролізу в непроточних електролізерах і пояснюється здатністю ClO₂легко окислюватися на аноді до хлорату, відновлюватися на катоді до Cl⁻ i вступати в швидку реакцію з надлишком гіпохлориту [15,19,20,24,25].

Якщо розглядати створення автономного пристрою для безперервного одержання розчинів із заданою продуктивністю і параметрами, то доцільно розглянути можливість побудови електрохімічного ланцюга з декількох послідовно з'єднаних проточних електрохімічних комірок. Довжина і діаметр центрального і внутрішній діаметр зовнішнього електродів задають співвідношення електродних густин струму та об'ємну густину струму (без урахування газонаповнення міжелектродного простору), а кількість комірок – умовну довжину реактору.

Далі розглянемо вплив концентрації NaCl у вихідному розчині, об'ємної швидкості подачі розчину в електролізер, сили струму на склад розчинів, що одержуються в залежності від числа послідовно з'єднаних проточних комірок.

На рис. 10.3 наведено залежності концентрації NaClO, NaClO₃ і співвідношення виходів за струмом BC(NaClO)/BC(NaClO₃) від об'ємної швидкості подачі електроліту при різній кількості послідовно з'єднаних електрохімічних комірок. Як випливає із рис. 5, збільшення об'ємної швидкості подачі вихідного розчину (w) призводить до одночасного зменшення концентрації NaClO і NaClO₃. Збільшення числа комірок від 1 до 3 призводить до практично прямо пропорційного зростання концентрації NaClO. Подальше збільшення числа комірок призводить до менш істотного збільшення концентрації НГХ, але до більш істотного зростання концентрації хлорату. Це пов'язано зі збільшенням часу перебування умовного об'єму розчину в проточній системі. Починаючи з чотирьох комірок, відбувається помітне відновлення ClO^- на катоді і окислення на аноді до ClO_3^- . При цьому швидкість протоку електроліту практично об'ємна не впливає на співвідношення BC(NaClO)/BC(NaClO₃). При збільшенні швидкості подачі вихідного розчину відбувається пропорційне зменшення концентрації натрію гіпохлориту і хлорату. Наприклад, при збільшенні об'ємної швидкості подачі розчину в 1,85 рази (з 5,2 до 9,6 л/год.) концентрація гіпохлориту і хлорату натрію зменшується в 1,85 рази для будь-якого числа послідовно з'єднаних комірок. Така закономірність дозволяє одержувати розчини із заданою концентрацією NaClO. Максимальне співвідношення BC(NaClO)/BC(NaClO₃) досягається при використанні двох послідовно з'єднаних комірок. При

використанні двох послідовно з'єднаних комірок при струмовому навантаженню 3 А можна синтезувати із 0,9% NaCl розчин, що містить 600 мг/л NaClO і менше 4 мг/л NaClO₃ з продуктивністю 10 л/год. При використанні трьох комірок можна безперервно одержувати розчин 1 г/л NaClO (NaClO₃ менше 7 мг/л) зі продуктивністю 9,2 л/год.



Рис. 10.3. Вплив об'ємної швидкості подачі вихідного розчину (9 г/л NaCl) в електролізер на концентрацію NaClO, NaClO₃ і співвідношення BC(NaClO)/BC(NaClO₃) для різного числа послідовно з'єднаних комірок. Сила струму 3 А. Число комірок вказано на рисунку

Необхідно відзначити, що зменшення об'ємної швидкості подачі вихідного розчину повинно приводити до додаткового розігріванню електроліту за рахунок його більш істотного газонаповнення і, отже, до зростання концентрації хлорату натрію [186,312]. Однак зміна швидкості подачі електроліту з 9,6 до 5,2 л/год призводить до додаткового розігріву розчину на виході з четвертої комірки при струмі 3 А всього на 4⁰C, що не
призводить до помітного зростання концентрації хлорату в одержуваному розчині.

Підвищення концентрації NaCl в вихідному розчині має незначний вплив на концентрації НГХ і хлорату у результуючому розчині (рис. 10.4). Аналіз експериментальних даних показує, що для електролізера з трьома комірками підвищення концентрації 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). Як було показано вище (глава. 9), подібна закономірність спостерігається і при електролізі в стаціонарному електролізері без діафрагми: підвищення концентрації NaCl в розчині надає лише незначний вплив на концентрацію гіпохлориту натрію, проте, надає більш істотний вплив на концентрацію утворюється хлорату.



Рис. 10.4. Вплив концентрації NaCl на концентрацію NaClO і NaClO₃. Сила струму 3 А. Об'ємна швидкості протоки електроліту 8,2 л/год. Число комірок в електролізері вказано на рисунку

Для фіксованої об'ємної швидкості подачі електроліту 8,0 л/год і струмового навантаження 3 А в табл. 10.8-10.10 наведені параметри роботи електролізера, складеного з різного числа проточних комірок. Збільшення числа послідовно з'єднаних комірок, з одного боку, призводить до збільшення концентрації натрію гіпохлориту, а з іншого боку, до ще більш істотного зростання концентрації і виходу за струмом натрію хлорату. Для двох комірок BC(NaClO)/BC(NaClO₃) при 9 г/л становить 80, а при 27 г/л - 66. Разом з цим, збільшення концентрації NaCl з 9 до 27 г/л призводить до зменшення напруги на кожній комірці, в середньому, на 0,8 В.

Табл. 10.8. Залежність параметрів роботи електролізера від числа комірок при електролізі розчину 9 г/л NaCl з об'ємної швидкості подачі 8,2 л/год. і початковою температурою електроліту 20⁰C; сила струму 3 А.

Число	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),	BC(NaClO)/	U ₁ ,	T^0C
комірок	мг/л	%	мг/л	%	BC(NaClO ₃)	В	1, C
1	416	67,3	2,6	0,88	76,2	4,6	20,3
2	776	62,8	4,6	0,78	80,4	4,52	21,5
3	1123	60,6	8,2	0,93	65,3	4,47	22,0
4	1282	51,9	13,2	1,12	46,3	4,44	22,8
5	1497	48,5	18,4	1,25	38,8	4,40	24,5
6	1594	43,0	25,8	1,46	29,4	4,39	25,0

Табл. 10.9. Залежність параметрів роботи електролізера від числа комірок при електролізі розчину 18 г/л NaCl з об'ємної швидкості подачі 8,2 л/год і початковою температурою електроліту 20°C; сила струму 3 А.

C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),	BC(NaClO)/	U ₁ ,	Τ,
мг/л	%	мг/л	%	BC(NaClO ₃)	В	^{0}C
430	84,5	3,1	1,27	66,7	3,86	20,3
845	83,1	5,5	1,13	73,7	3,83	21,5
1160	76,1	10,9	1,50	50,6	3,81	22,0
1461	71,8	15,0	1,55	46,4	3,79	22,8
1691	66,5	20,5	1,69	39,3	3,78	24,5
1820	59,6	27,3	1,88	31,7	3,77	25,0
	С(NaClO), мг/л 430 845 1160 1461 1691	C(NaClO), BC(NaClO), MГ/Л % 430 84,5 845 83,1 1160 76,1 1461 71,8 1691 66,5 1820 59,6	C(NaClO), MГ/ЛBC(NaClO), MГ/ЛC(NaClO ₃), MГ/Л43084,53,1 84583,15,5 116076,110,9146171,815,0169166,520,5182059,627,3	C(NaClO), MГ/ЛBC(NaClO), %C(NaClO_3), MГ/ЛBC(NaClO_3), %430%MГ/Л%43084,53,11,2784583,15,51,13116076,110,91,50146171,815,01,55169166,520,51,69182059,627,31,88	C(NaClO), MГ/ЛBC(NaClO), MГ/ЛC(NaClO_3), MГ/ЛBC(NaClO), BC(NaClO_3)43084,53,11,2766,784583,15,51,1373,7116076,110,91,5050,6146171,815,01,5546,4169166,520,51,6939,3182059,627,31,8831,7	C(NaClO), MГ/ЛBC(NaClO), MГ/ЛC(NaClO_3), MГ/ЛBC(NaClO), BC(NaClO_3)U1, B43084,53,11,2766,73,8684583,15,51,1373,73,83116076,110,91,5050,63,81146171,815,01,5546,43,79169166,520,51,6939,33,78182059,627,31,8831,73,77

Табл. 10.10. Залежність параметрів роботи електролізера від числа комірок при електролізі розчину 27 г/л NaCl з об'ємної швидкості подачі 8,2 л/год і початковою температурою електроліту 20⁰C; сила струму 3 А.

Число	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),	BC(NaClO)/	U ₁ ,	T^0C
комірок	мг/л	%	мг/л	%	BC(NaClO ₃)	В	1, C
1	487	95,8	3,4	1,40	68,3	3,66	20,5
2	860	84,6	6,2	1,28	66,1	3,65	21,0
3	1175	77,0	12,2	1,68	45,9	3,64	21,5
4	1476	72,6	16,4	1,69	42,9	3,64	22,0
5	1720	67,6	23,2	1,91	35,3	3,63	22,7
6	1905	62,4	29,4	2,02	30,9	3,62	23,5

При збільшенні сили струму спостерігається лінійне збільшення концентрації гіпохлориту і хлорату натрію. Залежність концентрацій від струму тим істотніше, чим більше комірок з'єднане послідовно. Так, при використанні двох комірок кутовий коефіцієнт залежності С(NaClO)-I становить 788 мг/(л·A), для С(NaClO₃)-I становить 19,2 мг/(л·A). Для 6 комірок коефіцієнти, відповідно, рівні 1614 і 191 (рис. 10.5).

Подібна істотна залежність швидкості утворення NaClO₃ від густини струму при електролізі в послідовно з'єднаних проточних комірках грає позитивну роль для одержання розчинів з мінімальною концентрацією хлоратів.





Як випливає із рис. 10.6, зменшення сили струму на електролізері нижче за 2,5 А призводить до значного стрибкоподібного зростання співвідношення ВС(NaClO)/ВС(NaClO₃). При струмовому навантаженню 2 А і використанні двох проточних комірок при об'ємній швидкості протоку 8,7 л/год можна одержати розчин, що містить 500 мг/л NaClO і 0,6 мг/л NaClO₃. Вихід за струмом натрію гіпохлориту і хлорату становитиме 78% і 0,2%, відповідно (табл. 10.11). Згідно з існуючими методиками [41-45,313,314], 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 NaClO до концентрації 300 мг/л концентрація NaClO₃ становитиме не більше 0,4 мг/л. Такий розчин натрію гіпохлориту можна віднести до особо чистого.



Рис. 10.6. Вплив сили струму електролізу на BC(NaClO)/BC(NaClO₃). Концентрація NaCl 9 г/л. Об'ємна швидкість протоку електроліту 8,2 л/год. Число комірок в електролізері вказано на рисунку

Температура вихідного розчину впливає на параметри одержуваних розчинів гіпохлориту натрію. Підвищення температури розчину з 10 до 25[°]C (табл. 10.12) призводить до незначного (менше 3%) зменшення виходу по струму NaClO при практично незмінному BC(NaClO₃).

Табл. 10.11. Залежність параметрів роботи електролізера від числа комірок при електролізі розчину 9 г/л NaCl з об'ємної швидкості подачі 8,2 л/год і початковою температурою електроліту 20⁰C; сила струму 2 А

Число	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),	BC(NaClO)/
комірок	мг/л	%	мг/л	%	BC(NaClO ₃)
1	263	77,6	0,55	0,34	228
2	530	78,2	0,7	0,22	360
3	742	73,0	2,5	0,52	142
4	963	71,0	4,6	0,71	99
5	1095	64,6	6,6	0,82	79
6	1241	61,1	8,6	0,89	69

Якщо розчини гіпохлориту натрію призначені не для інфузійного застосування, то допускається більш високий вміст хлорату в розчині. У цьому випадку найбільш доцільним є застосування ланцюжку електрохімічних реакторів з трьома проточними комірками настроєних на швидкість протоку 9,2 л/год і струм електролізу 3 А. Такий електролізер буде виробляти розчин, що містить 1000 мг/л NaClO і не більше 6 мг/л NaClO₃.

Для більшості існуючих стандартних методик межа визначення хлоратів на фоні високої концентрації гіпохлориту зазвичай не перевищує 5-10 мг/л. Таким чином, розчини, одержувані в розглянутих електрохімічних системах, можна віднести до високочистим і не містить домішок хлоратів.

Табл. 10.12. Вплив температури вихідного розчину 9 г/л NaCl на параметри синтезованих розчинів в електролізері, який складен з трьох проточних комірок. Об'ємна швидкості подачі електроліту 9,1 л/год; сила струму 3 А

Температура,	C(NaClO),	BC(NaClO),	C(NaClO ₃),	BC(NaClO ₃),	BC(NaClO)/
^{0}C	мг/л	%	мг/л	%	BC(NaClO ₃)
10	1042	75,4	6,6	1,00	75,2
15	1026	74,2	6,7	1,02	73,0
20	1020	73,8	6,8	1,02	72,0
25	1007	72,8	6,9	1,04	70,1

Висновки.

Розроблені компактні проточні електрохімічні комірки з катодом з *BT1-0* i титану марки титанового трубчастого анода 3 електрокаталітичним покриттям на основі оксидів платини і паладію дозволили створити оригінальну конструкцію високоефективних електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів гіпохлориту натрію.

Вивчення впливу різних параметрів електролізу на показники розчинів, що одержуються дозволило запропонувати дві оптимальні конфігурації пристрою із двох і трьох послідовно з'єднаних проточних комірок. При струмовому навантаженню 2 A і використанні двох проточних комірок при об'ємній швидкості протоку 8,7 л/год можна одержати високочистий розчин НГХ, що містить 500 мг/л NaClO і 0,6 мг/л NaClO₃. Вихід за струмом гіпохлориту і хлорату натрію при цьому становить 78 і 0,2%, відповідно. Електрохімічний реактор з трьома проточними комірками продуктивністю 9,2 л/год при струмовому навантаженню 3 A дозволяє безперервно виготовляти розчин, що містить 1000 мг/л NaClO і не більше 6 мг/л NaClO₃.

електролізерів Створені прототипи успішно пройшли стадії лабораторних і дослідних випробувань. Результати тривалої роботи в умовах одержання дослідних партій розчинів показали правильність концепції, яка була покладена в основу конструкції даних пристроїв. Подача високочистих вихідних розчинів NaCl із заданою постійною швидкістю в розроблені оригінальні проточні комірки 3 високоефективним електрокаталітичним покриттям анода, живлення силового ланцюга надійним гальваностатичним джерелом постійного струму і контроль всіх параметрів електролізу, дозволило проводити синтез високочистих розчинів гіпохлориту натрію зі стабільними параметрами.

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 NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер. При цьому BC(NaClO)>90% та BC(NaClO₃)<1% реалізується на анодах, на яких у 1,0 M HClO₄ виділення кисню при 20 мA/см² 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 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, призводить зміни міцності зв'язку хемосорбованих ЩО до 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 ВС(NaClO) збільшується майже в 2 рази, а ВС(NaClO₃) 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 Ti/Pd i Ti/Pt-Pd i оксидних Ti/SnO₂-Pd i Ti/SnO₂-Pt-Pd знаходиться у вигляді оксиду PdO. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня PdO має високу спорідненість до гідроксилювання – адсорбції H₂O i OH⁻. В синтезі натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl за використання оксидних анодів максимальну ефективність

продемонстрували електрокаталізатори на основі SnO_2 , модифікованого одночасно Pd(5-15 ат.%) і Pt(5-10 ат.%).

5. Розроблено спосіб одержання високоефективного композиційного металевого анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl, що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно 1-2 мг/см² платини, 0,5-1,0 мг/см² паладію та подальшому його термообробленні в атмосфері повітря при 500-530⁰С протягом 1-3 годин. На запропонованих анодах в 0,15 M NaCl при густині струму 40-60 мА/см² електроліз протікає з BC(NaClO) до 96% при BC(NaClO₃) < 0,5%.

6. Показано, що для мінімізації втрат 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 мA/cm^2 . Збільшення катодної густини струму з 20 до 80 мA/cm^2 дозволяє підвищити концентрацію 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 NaHCO₃ концентрацією 0,001-0,01 М та насичення CO₂ 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 NaCl в двох включених послідовно проточних комірках одна установка дозволяє одержувати 8,7 л/год високочистого розчину, що містить 500 мг/л NaClO і 0,6 мг/л NaClO₃. При використанні трьох проточних комірок можна синтезувати 9,2 л/год розчину, що містить 1000 мг/л NaClO і не більше 6 мг/л NaClO₃.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Фрумина, Н.С., Лисенко, Н.Ф., Чернова, М.А. Хлор; Наука: М., 1983.

2. Уильямс, У.Дж. Определение анионов. Справочник; Химия: М., 1982; с 256-415.

3. Morris, J.C. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35[°]. *The Journal of Physical Chemistry.* **1966**, 70(12), pp 3798 3805.

4. House, J.E.; House, K.A. Halogens. In *Descriptive Inorganic Chemistry*; House, J.E., House, K.A., Eds.; Academic Press, 2016; pp 269-286

5. Nicoson, J.S.; Perrone, T.F.; Huff Hartz, K.E.; Wang, L.; Margerum, D.W. Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Hypochlorous Acid, Chlorine, and Chlorine Monoxide with Bromite Ion. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (19), pp 5818 5824.

6. Johnson, D.W.; Margerum, D.W. Non Metal Redox Kinetics: A Reexamination of the Mechanism of the Reaction between Hypochlorite and Nitrite Ions. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, pp 4845 4851.

7. Gerritsen, C.M.; Margerum, D.W. Non Metal Redox Kinetics: Hypochlorite and Hypochlorous Acid Reactions with Cyanide. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, pp 2757 2762

8. Castagna, R.; Eiserich, J.P.; Budamagunta, M.S.; Stipa, P.; Cross, C.E.; Proietti, E.; Voss, J.C.; Greci, L. Hydroxyl radical from the reaction between hypochlorite and hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*. **2008**, 42, pp 6551 6554.

9. Robson, M.C.; Payne, W.G.; Ko, F.; etc. Hypochlorous Acid as a Potential Wound Care Agent, Part II. Stabilized Hypochlorous Acid: Its Role in Decreasing Tissue Bacterial Bioburden and Overcoming the Inhibition of Infection on Wound Healing. *Journal of burns and wounds*. **2007**, 6, pp 80 90.

10. Wang, Lu.; Bassiri, M.; Najafi, R.; etc. Hypochlorous Acid as a Potential Wound Care Agent, Part I. Stabilized Hypochlorous Acid: A Component of the Inorganic Armamentarium of Innate Immunity. *Journal of burns and wounds*. **2007**, 6, pp 65 79.

11. Ennis, C.A.; Birks, J.W. Applications of a new laboratory source of gaseous hypochlorous acid (HOCl): product distribution in the atomic Cl + HOCl reaction and equilibrium constant for the reaction $Cl_2O + H_2O = 2HOCl$. *The Journal of Physical Chemistry*. **1985**, 89(1), pp 186-191.

12. Ennis, C.A.; Birks, J.W. Rate constants for the reactions $OH + HOCl \rightarrow H_2O + ClO$ and $H + HOCl \rightarrow$ products. *The Journal of Physical Chemistry*. **1988**, 92(5), pp 1119-1126.

13. Blatchley, E.R.; Johnson, R.W.; Alleman, J. E.; McCoy, W.F. Effective henry's law constants for free chlorine and free bromine. *Water Research*. **1992**, 26(1), pp 99-106.

14. Feng, Y.; Smith, D. W.; Bolton J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. *J. Environ. Eng.* **2007**, 6, pp 277-284.

15. Adam, L.C.; Fabian, I.; Suzuki, K.; Gordon, G. Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region. *Inorganic Chemistry*. **1992**, 31(17), pp 3534-3541.

16. Remucal, C.K.; Manley, D. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2016**, 2(4), pp 565-579.

17. Burkholder, J.B. Ultraviolet absorption spectrum of HOCl. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. **1993**, 98(D2), pp 2963-2974.

18. Wojtowicz, J.A. Dichlorine Monoxide, Hypochlorous Acid, and Hypochlorites. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. (1999-2018)*; Wiley: New York, 2004; Vol. 8, pp 544 581.

19. Sizeneva, I.P.; Kondrashova, N.B.; Val'tsifer, V.A. Spontaneous Decomposition of Industrially Manufactured Sodium Hypochlorite Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2005**, 78(4), pp 541 545.

20. Adam, L.C.; Gordon, G. Hypochlorite Ion Decomposition: Effects of Temperature, Ionic Strength, and Chloride Ion. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, pp1299 1304.

21. Chen, T. Spectrophotometric Determination of Microquantities of Chlorate, Chlorite, Hypochlorite, and Chloride in Perchlorate. *Analytical Chemistry*. **1967**, *39* (7), pp 804 813.

22. Buxton, G.V.; Subhani, M.S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1. Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1972**, 68, pp 947 957.

23. Buxton, G.V.; Subhani, M.S. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2. Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1972**, 68, pp 958 969.

24. Garcia Villanova, R.J.; Dantas Leite, M.V.O.; Hierro, J.M.H.; Alfageme, S.C.; Hernández, C.G. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Science of the Total Environment*. **2010**, 408, pp 2616-2620.

25. Siddiqui M.S. Chlorine Ozone Interactions: Formation of Chlorate. *Water Research.* **1996**, 30(9), pp 2160 2170

26. Crook, J.; Mousavi, A. The chlor alkali process: A review of history and pollution. *Environmental Forensics*. **2016**, 17(3), pp 211-217.

27. Karlsson, R.K.B.; Cornell, A. Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor Alkali and Chlorate Processes. *Chemical Reviews*. **2016**, 116(5), pp 2982-3028.

28. Trasatti, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. *Electrochim. Acta*. **2000**, 45, pp 2377-2385.

29. Смирнов, А.А.; Тульский, Г.Г.; Байрачный, В.Б.; Муратова, Е.Н.. Анализ путей образования различных форм «активного хлора» при мембранном электролизе растворов хлоридов. *Вопросы химии і химической технологии*. **2011**, 2, c156-160.

30. Тульский, Г.Г.; Смирнов, А.А.; Бровин, А.Ю. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов" активного хлора". Вопросы химии і химической технологии. **2011**, 4, с 236-238.

31. Simon, F.X.; Berdalet, E.; Gracia, F.A.; etc. Seawater disinfection by chlorine dioxide and sodium hypochlorite. A comparison of biofilm formation. *Water Air Soil Pollut.* **2014**, 225, Article 1921.

32. Polcaro, M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Ferrara, F. Product and and by product formation in electrolysis of dilute chloride solutions, *J Appl Electrochem*. **2008**, 38, pp 979-984.

33. Yao, P.; Chen, X.; Wu, H.; Wang D. Active Ti/SnO₂ anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition. *Surface & Coatings Technology*. **2008**, 202, pp 3850-3855.

34. Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004, 38 (1), pp 11 41.

35. Cano, A.; Cañizares, P.; Barrera Díaza, C.; Sáez, C.A.; Rodrigo, M. Use of conductive diamond electrochemical oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 211-212, pp 463-469.

36. Rossmeisl, J.; Qu, Z-W.; Zhu, H.; Kroes, G-J.; Nørskov, J. K. Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**, 607, pp 83-89.

37. Grimm, J.; Bessarabov, D.; Sanderson, R. Review of Electro assisted methods for water purification. *Desalination*. **1998**, 115, pp 285-294.

38. Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.N. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. Wat. Res., 2001, 35 (9), pp 2129-2136.

39. Hui, F.; Zhengyu, Z.; Xinming, Z. Hydrogen bonding between chlorine oxide and water (H₂O·ClO) radical complex. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 382 (3 4), pp 466 474.

40. Данилков, А.П.; Иващенко, В.В.; Голованов, С.А. Гипохлорит натрия в лечении бактериемического циркуляторного шока. *Урология*. 2000, 6, с 16-18.
41. Kim, H.J.; Lee, J.G.; Kang, J.W.; Cho, H.J. Effects of a Low Concentration Hypochlorous Acid Nasal Irrigation Solution on Bacteria, Fungi, and Virus. *The Laryngoscope*. 2008, 118(10), pp 1862 1867.

42. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине; Медицина: М., 2006; 234 с.

43. Сергиенко, В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного і ранозаживляющего средства. Эфферентная терапия. **1996**, 4, с 28-31.

44. Гостищев, В.К.; Федоровский, Н.М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии. *Хирургия*. **1994**, 4, с 48 50.

45. Арчаков, А.И.; Карузина, И.И. Окисление чужеродных соединений і проблемы токсикологии. *Вестник АМН СССР*. **1988**, 1, с 14-28.

46. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim. Acta.* **1984**, 29 (11), pp 1503-1512.

47. Trasatti, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. *Electrochim. Acta.* **1987**, 32 (3), pp 369-382.

48. Bjergbakke, E.; Navaratnam, S.; Parsons, B.J.; Swallow A.J. Reaction between hydroperoxo radicals and chlorine in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, pp 5926 5928.

49. Величенко, А.Б.; Лукьяненко, Т.В.; Гиренко, Д.В. і др. Химический состав і стабильность растворов, полученных в электролизерах СТЭЛ. *Вопр. химии і хим. технологии.* **2006**, 6, с 150 155.

50. Шевченко, М.А.; Таран, П.Н.; Гончарук, В.В. Очистка природных і сточных вод от пестицидов; Химия: Л., 1989; 648 с.

51. Deborde, M.; Gunten, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water research*. 2008, 42, pp 13-51.

52. Gallard, H.; von Gunten, U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, pp 884-890.

53. Gallard, H.; Leclercq, A.; Croue, J.P. Chlorination of bisphenol A: kinetics and byproducts formation. *Chemosphere*. 2004, 56, pp 465-473.

54. Deborde, M.; Rabouan, S.; Gallard, H.; Legube, B. Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, pp 5577-5583.

55. Acero, J.L.; Rodriguez, E.; Meriluoto, J. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins. *Water Res.* 2005, 39, pp 1628-1638.

56. Acero, J.L.; Piriou, P.; von Gunten, U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: assessment of taste and odor development. *Water Res.* 2005, 39, pp 2979-2993.

57. Гринберг, В.А.; Скундин, А.М.; Тусеева, Е.К. Электрохимическое получение в проточном электролизере растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. *Электрохимия*. 2001, 37 (4), с 500-504.

58. Гринберг, В.А. Скундин, А.М. Хохряков, Ю.Б. (ООО "МЕДЭК"). Способ і устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. Пат. РФ RU2110999C1, Трав 20, 1998.

59. Величенко, А.Б.; Лукьяненко, Т.В.; Гнатенко А.Н.; і др. Химический состав і стабильность медицинских препаратов, полученных в электролизерах ДЭО 01 МЕДЭК. *Вопр. химии і хим. технологии.* **2007**, 3, с 116-120.

60. Величенко, А.Б.; Лукьяненко, Т.В.; Плаксиенко И.Л. Химический состав і стабильность растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. *Вопр. химии і хим. технологии.* **2006**, 6, с 156-160.

61. Петрий, О.А., Пшеничников, А.Г. Роль хемосорбции в электрокаталитических процессах. *Проблемы электрокатализа*. Наука: М., 1980; с 41-75.

62. Величенко, А.Б. Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды. Дис. доктора хим. наук, Український державний хімікотехнологічний університет, Дніпропетровськ, 2002. 63. Cornell, A.; Haakansson, B.; Lindbergh, G. Ruthenium based DSA in chlorate electrolysis critical anode potential and reaction kinetics. *Electrochim. Acta*. **2003**, 48, pp 473-481.

64. Trasatti S. Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach. *Electroanal. Chem.* **1980**, 111, pp 125-131

65. Cahan, B. D.; Chen, C.T. Discussion of "Questions on the Kinetics of O $_2$ Evolution on Oxide-Covered Metals". *J. Eectrochem. Soc.* **1982**, 129(4), pp 700-705.

66. Schultze, J.W.; Elfenthal, L. Electron-transfer reactions on pure and modified oxide films. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1986**, 204 (1–2), pp 153-171

67. Exner, K.S.; Over, H. Beyond the Rate-Determining Step in the Oxygen Evolution Reaction over a Single-Crystalline IrO2(110) Model Electrode: Kinetic Scaling Relations. *ACS Catalysis.* **2019**, 9 (8), pp 6755-6765

68. J.G.Vos, M.T.M.Koper Measurement of competition between oxygen evolution and chlorine evolution using rotating ring-disk electrode voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 819, pp 260-268

69. Schuhmann, W. Role of Water in the Chlorine Evolution Reaction at RuO₂Based Electrodes – Understanding Electrocatalysis as Resonance Phenomenon. *ChemSusChem.* 2012, 5, pp 1897-1904

70. Erenburg, R.; Krishtalik, L.; Yaroshevskaya, I. Mechanism of Chlorine Evolution at a Ruthenium-titanium Oxide Electrode. *Sov.Electrochem.* **1975**,11, pp 989

71. Janssen, L.; Visser, G.; Barendrecht, E. Effect of Molecular Chlorine Diffusion on Theoretical Potential-current Density Relations for Chlorine Evolving Electrode. *Electrochim. Acta.* **1983**, 28, pp 155

72. Augustynski, J.; Balsenc, L.; Hinden, J. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of RuO₂-based Film Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, pp 1093

73. 73. Burke, L. D.; O'Neill, J. F. Some Aspects of the Chlorine Evolution Reaction at Ruthenium Dioxide Anodes; *J.Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* **1979**, 101, p 341

74. Krishtalik, L.; Erenburg, R. Kinetika Slozhnykh Elektrokhimicheskikh Reaktsii (the kinetics of complex electrochemical reactions). Moscow: Nauka. 1981, 240 p.

75. Cai, Y.; Anderson, A.B. Calculating Reversible Potentials for Pt-H and Pt-OH Bond Formation in Basic Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, *pp* 7557-7563

76. Fernandez, J.; Gennero de Chialvo, M.; Chialvo, A. Kinetic Study of the Chlorine Electrode Reaction on Ti/RuO₂ Through The Polarisation Resistance: Part III: Proposal of a Reaction Mechanism. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, p 1145

77. Anderson, A.B.; Neshev, N.M.; Sidik, R.A.; Shiller, P. Mechanism for the electrooxidation of water to OH and O bonded to platinum: quantum chemical theory. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47 (18), pp 2999-3008

78. Faita, G.; Fiori, G. Anodic Discharge of Chloride Ions on Oxide Electrodes.*J. Appl.Electrochem.* 1972, 2, pp 31-35.

79. Erenburg, R.; Krishtalik, L.; Bystrov, V. Chlorine Evolution Mechanism at a Ruthenium Dioxide titanium Dioxide Electrode. *Sov.J.Electrochem.* **1972**, 8, p 1240.

80. Krishtalik, L.I. Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta.* **1981**, 26 (3), pp 329-337.

81. Janssen, L.; Starmans, L.; Visser, J.; Barendrecht, E. Mechanism of the Chlorine Evolution on a Ruthenium Oxide/titanium Oxide Electrode and on a Ruthenium Electrode. *Electrochim. Acta.* **1977**, 22, pp 1093-1100.

82. Denton, D.; Harrison, J.; Knowles, R. Chlorine Evolution and Reduction on RuO₂/TiO₂ Electrodes. *Electrochim. Acta.* **1979**, 24, pp 521-527.

83. Erenburg, R. Mechanism of the Chlorine Reaction of Ruthenium titanium Oxide Anodes. *Soviet Electrochemistry*, **1984**, 20, p 1481.

84. Kötz, R.; Lewerenz, H.J.; Stucki, S. XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130 (4), pp 825-829.

85. Takasu, Y.; Sugimoto, W.; Nishiki, Y.; Nakamatsu S. Structural analyses of RuO₂-TiO₂/Ti and IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti anodes used in industrial chlor alkali membrane processes. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, 40, pp 1789-1795.

86. Wang, X.M.; Hu, J.M.; Zhang, J.Q. IrO_2 -SiO₂ binary oxide films: Preparation, physiochemical characterization and their electrochemical properties. *Electrochim. Acta.* 2010, 55, pp 4587-4593.

87. Tamura, H.; Iwakura, C. Metal oxide anodes for oxygen evolution. International Journal of Hydrogen Energy. *Int. J. Hydrogen Energy*. **1982**, 7, pp 857-865.

88. Anantha, N.; Rao S.; Venkatesha T. Venkatarangaiah Metal oxide coated anodes in wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res.* 2014, 21, pp 3197-3217.

89. Wang, S.; Xu, H.; Yao, P.; Chen, X. Ti/RuO₂ IrO₂ SnO₂ Sb₂O₅ Anodes for Cl₂ Evolution from Seawater. *Electrochemistry*. **2012**, 80, pp 507-511.

90. Разина, Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. Наука: Алма Ата, 1982; 160 с.

91. Яковлева, А.А., Шуб, Д.М. Электрокаталитические явления в неорганических системах при высоких анодных потенциалах. Проблемы электрокатализа. Наука: М., 1980; с 197-233.

92. Jung, Y.J.; Baek, K.W.; Oh, B.S.; etc. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Res.* 2010, 44, pp 5345-5355.

93. Kodera, F.; Umeda, M.; Yamada A. Effect of platinum oxide on electro oxidation of trace amounts of sodium hypochlorite in aqueous medium. *J. Electroanal.l Chem.* **2009**, 625, pp 92-96.

94. Qin, G.F.; Li, Z.Y.; Chen, X.D.; Russell, A.B. An experimental study of an NaClO generator for anti microbial applications in the food industry. *J. Food Eng.*.
2002, 54 (2), pp 111-118.

95. Girenko, D.V.; Gyrenko, A.A.; Nikolenko N.V. Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions. International *J. Anal. Chem.* 2019, Article ID 2360420, 7 p.

96. Гиренко, Д.В.; Вашкевич, Е.Ю.; Николенко, Н.В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения. *Bonp. химии і хим. технологии*. 2016, 2, С 14-18.

97. Young, R.A. *The Rietveld Method, IUCr Monographs of Crystallography*, Oxford University Press: New York, 1993, 5; 298 p

98. Carvajal, J.R.; Roisnel, T. Line broadening analysis using FullProf: determination of microstructural properties. *Mater Sci. Forum.* **2004**, 443-444, pp 123-126.

99. Landolt, D.; Ibl, N. Anodic chlorate formation on platinized titanium. *J. Appl. Electrochem.* **1971**, 2, pp 201-210.

100. Ibl, N.; Landolt, D. On the Mechanism of Anodic Chlorate Formation in Dilute NaCI Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115 (7), pp 713-720.

101. Booth, J.S.; Hamzah, H.; Kuhni, A.T. Chlorate formation and reduction in undivided hypochlorite cells. *Electrochim. Acta.* **1980**, 25, pp,1347-1350.

102. Czarnetzki, L.; Janssen L.J.J. Electrochemical oxidation of hypochlorite at platinum anodes. *Electrochim. Acta.* **1988**, 33, pp 561-566.

103. Janssen, L.J.J.; Van Der Heyden, P.D.L. Mechanism of anodic oxidation of chlorate to perchlorate on platinum electrodes. *J. Appl Electrochem.* **1995**, 25, 126-136.

104. Tilak, B.V.; Viswanathan, K.; Rader, C.G. On the Mechanism of Sodium Chlorate Formation. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128 (6), pp 1228-1232.

105. Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M. etc. Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, 29, pp 859-866.

106. Kraft, A.; Blaschke, M.; Kreysig, D. etc. Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, 29, pp 895-902. 107. Kraft, A.; Blaschke, M.; Kreysig, D. Electrochemical water disinfection Part III: Hypochlorite production from potable water with ultrasound assisted cathode cleaning. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, pp 597-601.

108. Гринберг, В.А., Скундин, А.М., Тусева, Е.К. Электросинтез особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. *Электрохимия*. **1997**, 33 (5), с 624-628.

109. Гринберг, В.А.; Скундин, А.М.; Тусева, Е.К. Электрохимическое получение особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. Ваольтамперометрия платинового электрода в разбавленных хлоридных растворах. Электрохимия. **1998**, 34 (10), с 1195-1199.

110. Нефедкин, С.И.; Коровин, Н.В.; Никитин, О.В. Исследование процессов на платиновом электроде в физиологическом растворе, содержащем ацетат ионы. Электрохимия. **1992**, 28 (11), с. 1734-1737.

111. Нефедкин, С.И.; Коровин, Н.В.; Янчук, Б.Н. Особенности окисления мочевины на платиновом электроде в диализирующем растворе. *Электрохимия*. **1990**, 26 (6), с 659-662.

112. Burke, L.D.; Roche, M.B.C. Hydrous oxide formation on platinum. A useful route to controlled platinization. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* **1984**, 164 (2), pp 315-334.

113. Tarasevich, M.R.; Sadkowski, A.; Yeager, E. Oxygen Electrochemistry. *In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Conway, B.E.; Bockris, J.O.; Yeager, E.; Khan, S.U.M.; White, R.E.; Springer: Boston, 1983, pp 301-398.

114. Gilman, S. Electrochemical surface oxidation of platinum. *Electrochim. Acta*. **1964**, 9 (7), pp 1025-1046.

115. Багоцкий, В.С. Основы электрохимии; Химия: М., 1988.

116. Электроаналитические методы. Теория і практика; Штольц, Э., Ред.; БИНОМ Лаборатория знаний: М., 2006.

117. Сахненко, М.Д.; Штефан, В.В.; Ведь, М.В. Лінійна та циклічна вольтамметрія: визначення механізму електродних реакцій; НТУ «ХПІ»: Харків, 2005.

118. Величенко, А.Б.; Гиренко, Д.В.; Данилов, Ф.И. Особенности электроосаждения диоксида свинца на золотом электроде. Электрохимия. **1995**, 31, с 88-90.

119. Velichenko, A.B.; Girenko, D.V.; Danilov, F.I. Electrodeposition of Lead Dioxide at an Au Electrode. *Electrochim. Acta.* **1995**, 40 (17), pp 2803-2807.

120. Velichenko, A.B.; Girenko, D.V.; Danilov, F.I. Mechanism of Lead Dioxide Electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 405, pp 127-132.

121. Величенко, А.Б.; Гиренко, Д.В.; Данилов, Ф.И. Механизм электроосаждения диоксида свинца на платиновом электроде. Электрохимия.
1997, 33, с 104-107.

122. Neodo, S.; Rosestolato, D.; Ferro, S.; De Battisti, A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochim. Acta.* **2012**, 80, pp 282-291.

123. Tomcsanyi, L.; De Battisti, A. Identification of the adsorbed intermediate of the electrooxidation of chloride by the CV technique. *Electrochim. Acta.* **1996**, 41 (18), pp 2917-2919.

124. Tomcsanyi, L.; De Battisti, A.; Hirschberg, G.; Varga, K.; Liszi, J. The study of the electrooxidation of chloride at $RuO_2 \cdot TiO_2$ electrode using CV and radiotracer techniques and evaluating by electrochemical kinetic simulation methods. *Electrochim. Acta.* **1999**, 44, pp 2463-2472.

125. Landolt, D.; Ibl, N. Anodic chlorate formation on platinized titanium. *J Appl Electrochem.* **1972**, 2, pp 201-210.

126. 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**, 54 (1), pp 88-95.

127. Гиренко, Д.В.; Величенко, А.Б. Выбор оптимального катодного материала для синтеза растворов гипохлорита натрия медицинского назначения в бездиафрагменном электролизере. Электронная обработка материалов. **2017**, 53 (2), с 83-91.

128. Kim, J.; Kim, Ch.; Kim S.; etc. A Review of chlorine evolution mechanism on dimensionally stable anode (DSA[®]). *Korean Chem. Eng. Res.* **2015**, 53(5), pp 531-539.

129. Hansen, H.A.; Man, I.C.; Study, F.; atc. Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2010**, 12, pp 283-290.

130. Gordon, G.; Tachiyashiki, S. Kinetics and mechanism of formation of chlorate ion from the hypochlorous acid/chlorite ion reaction at pH 6-10. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25 (3), pp 468-474.

131. Гиренко, Д.В.; Пилецкая, А.А.; Величенко, А.Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством. *Вопр. химии і хим. технологии*. **2013**, 2, с 121-127.

132. 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 і хим. технологии.* **2013**, 3, с 199-204.

133. Hine, F.; Yasuda M. Studies on the Mechanism of the Chlorine Electrode Process. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, pp 1289-1294.

134. Consonni, V.; Trasatti, S.; Pollak, F.; O'Grady, W.E. Mechanism of chlorine evolution on oxide anodes study of pH effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1987**, 228 (1-2), pp 393-406.

135. Dickinson, T.; Greef, R.; Lord Jones, W. The kinetics of the chlorine electrode reaction at a platinum electrode. *Electrochim. Acta.* **1969**, 14 (6), pp 467-489.

136. Vargas, R.; Borrás, C.; Méndez, D.; Mostany, J.; Scharifker, B. R. Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 20 (4), pp 875-893.

137. Moulder, J.F.; Stickle, W.R.; Sobol, P.E. *Handbook of X ray photoelectron spectroscopy*; Physical Electronics: Eden Praire, 1995.

138. Zhang, G.; Yang, D.; Sacher, E. X ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Pt Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Using Symmetric Component Line Shapes. *The Journal of Physical Chemistry*. **2007**, 111 (2), pp 565-570.

139. Qian, X.; Qin, H.; Meng, T.; Lin Y.; Ma, Z. Metal Phosphate Supported Pt Catalysts for CO Oxidation. *Materials*. **2014**, 7, pp 8105-8130.

140. Smeltz, A.D.; Delgass, W.N.; Ribeiro, F.H. Oxidation of NO with O_2 on Pt(111) and Pt(321) large single crystals. *Langmuir*. **2010**, 26(21), pp 16578-16588.

141. Krischer, K.; Savinova, E.R: Fundamentals of electrocatalysis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Eds.; Wiley, 2008, pp 1873-1905.

142. Wieckowski, A.; Neurock, M. Contrast and Synergy between Electrocatalysis and Heterogeneous Catalysis. *Advances in Electrocatalysis*. **2011**, 2011, Article 907129, 18 p.

143. Koper, M. Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach; Wiley, 2008.

144. Roques J.; Anderson, A.B. Electrode potential depend ent stages in OHads formation on the Pt₃Cr alloy (111) surface. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (11), pp E340-E347.

145. Roques J.; Anderson, A.B.; Murthi, V.S.; Mukerjee, S. Potential shift for OH(ads) formation on the Pt skin on $Pt_3Co(111)$ electrodes in acid theory and experiment. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (6), pp E193-E199.

146. Tseung, A.C.C. Gas evolution on porous electrodes. *J. Appl. Electrochem.*1985, 15, pp 575–580.

147. Kadyk, T.; Bruce, D.; Eikerling, M. How to Enhance Gas Removal from Porous Electrodes?. *Scientific Reports*. **2016**, 6(1), Article 38780.

148. Vogt, H. On the gas evolution efficiency of electrodes. I Theoretical. *Electrochim. Acta.* **2011**, 56, pp 1409-1416.

149. Vogt, H. On the gas evolution efficiency of electrodes. II Numerical analysis. *Electrochim. Acta.* **2011**, 56, pp 2404-2410.

150. Saleh, M.M. Simulation of oxygen evolution reaction at porous anode from flowing electrolytes. Journal of Solid State. *Electrochemistry*. **2007**, 11, pp 811-820.

151. Janssen, L. Mass transfer at gas evolving electrodes. *Electrochim. Acta*.1978, 23, pp 81-86.

152. Janssen, L.J.J.; Barendrecht, E. The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes. *Electrochim. Acta.* **1979**, 24, pp 693-699.

153. Sides, P.J. Phenomena and Effects of Electrolytic Gas Evolution. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; White, R.E.; Bockris, J.O., Conway, B.E., Eds.; Springer: Boston, 1986, vol. 18, pp 303-355.

154. Comninellis, C.; Vercesi, G.P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, pp 136-142.

155. Телепня, Ю.В.; Шуб, Д.М.; Жадан П.А.; і др. Титановый анод с покрытием из диоксида титана і платины. Электрохимия. **1990**, 26 (1), с 93-96.

156. Kasian, O.; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Oxidation of Cr^{3+} ions at the Composite TiO_x/PtO_y Electrode. *ECS Transactions*. **2013**, 45 (9), p 13-18.

157. Kasian, O.; Luk'yanenko, T.; Amadelli, R.; Velichenko, A. Anodes based on Pt doped titanium sub oxides. *ECS Transactions*. **2014**, 58 (19), pp 75-84.

158. Kasian, O.I.; Luk'yanenko, T.V.; Velichenko, A.B. Anodic oxidation of Cr^{3+} ions in a chromium electroplating bath on Pt and composite TiO_x/PtO_y. *Russian Journal of Electrochemistry*. **2013**, 49 (12), pp 1165-1170.

159. Kasian, O.I.; Luk'yanenko, T.V.; Velichenko, A.B. Electrochemical properties of heat treated platinized titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. **2013**, 49 (5), 559-566.

160. Kasian, O.; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A.; Amadelli, R. Electrochemical behavior of platinized Ebonex® electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, pp 7915-7926.

161. Kasian, O.; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Oxidation of Cr^{3+} ions at the composite TiOx/PtOy electrode. *ECS Transactions*. **2013**, 45 (9), pp 13-18.

162. Pavlović, M.G.; Dekanski, A. On the use of platinized and activated titanium anodes in some electrodeposition processes. *J. Solid State Electrochem.* **1997**, 1, pp 208-214.

163. Lai, L.B.; Chen, D.H.; Huang, T.C. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, pp 1491-1494.

164. Rahim, A.; Hassan, H.B. Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro oxidation. *Thin Solid Films*. 2009, 517, pp 3362-3369.

165. Zhang, X.; Zhang, Q.G.; Cao, B.Y.; Etc. Experimental studies on thermal and electrical properties of platinum nanofilms. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, 23 (4), 936-938.

166. Lin, C.Y.; Lee, D.Y.; Wang S.Y.; Lin, C.C.; Tseng T.Y. Effect of thermal treatment on resistive switching characteristics in Pt/Ti/Al₂O₃/Pt devices. *Surface and Coatings Technology*. **2008**, 203 (5-7), 25 December, pp 628-631.

167. Mahé, E.; Rouelle, F.; Darolles I.; Devilliers, D. Electrochemical characterization of silicon electrodes: Part 1: Capacitance Voltage Method. *J. New Mat. Electrochem.* Sys. **2006**, 9, pp 257-268.

168. Schmickler, W.; Santos, E. *Interfacial Electrochemistry*; Springer: Berlin, 2010.

169. Hankin, A.; Bedoya-Lora, F.E.; Alexander, J.C.; Regoutz, A.; Kelsall, G.H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A.* **2019**, 7 (45), pp 26162-26176.

170. Girenko, D.; Shmychkova, O.; Velichenko A. Electrooxidation of chloride ions on Ti/Pt anodes. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. **2019**, 6, c 39 46.

171. Gómez Marín, A.M.; Feliu J.M. Oxide growth dynamics at Pt(111) in absence of specific adsorption: A mechanistic study. *Electrochim. Acta.* **2013**, 104, pp 367-377.

172. Patil, R.S.; Juvekar, V.A.; Naik, V.M. (). Oxidation of Chloride Ion on Platinum Electrode: Dynamics of Electrode Passivation and its Effect on Oxidation Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50 (23), pp 12946-12959.

173. Girenko, D.; Shmychkova, O.; Velichenko A. Influence of Ti/Pt electrodes history on its electrochemical properties during electrolysis of NaCl. *Bonp. химии i хим. технологии*. **2020**, 1, с 18-24.

174. Sanchez, J.; Schwarz, K.; Herrington, R.E. Reverse polarity cleaning and electronic flow control systems for flow intervention electrolytic chemical generation. U.S. Patent US20090229992A1, Sep. 17, 2009.

175. Patil, R.S.; Juvekar, V.A.; Naik, V.M. A Polarity Switching Technique for the Efficient Production of Sodium Hypochlorite from Aqueous Sodium Chloride Using Platinum Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (50), pp 19426-19437.

176. Schmittinger, P. Chlorine: Principles and Industrial Practice. WILEY VCH, 2007, 250 p.

177. Ponto, L. High efficiency hypochlorite generation. J. Appl. Electrochem.1983, 13, pp 307-315.

178. Wendt, H., Kreysa, G. *Electrochemical Engineering. Science and Technology in Chemical and Other Industries*; Springer: Berlin, 1999; 404 p.

179. Valderrama, C. Membranes in the Chlor-Alkali Industry. In *Encyclopedia of Membranes*; Drioli E., Giorno L., Eds.; Springer: Berlin, 2015; pp 1-5.

180. O'Brien, T.F.; Bommaraju, T.V.; Hine, F. *Handbook of chlor alkali technology*; Springer Science+Business Media, 2005; 1582 p.

181. Baker, R.W. *Membrane technology and applications*; John Wiley & Sons, 2012; 574 p.

182. Tanaka, Y; Ehara, R.; Itoi, S.; Goto, T. Ion exchange membrane electrodialytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant. *Journal of Membrane Science*. **2003**, 222 (1-2), pp 71-86.

183. Morillo, J.; Usero, J.; Rosado, D.; etc. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination*. 2014, 336, pp 32-49.

184. Reed, S.M.; Bayly, W.M.; Sellon, D.C. *Equine Internal Medicine*; Elsevier Health Sciences, 2017; 1488 p.

185. Constable, P.D.; Hinchcliff, K.W; Done, S.H.; Gruenberg, W. Veterinary *Medicine: A textbook of the diseases of cattle, horses, sheep, pigs and goats*; Elsevier Health Sciences, 2016; 2278 p.

186. Rengarajan, V.; Sozhan, G.; Narasimham, K.C. Influence factors in the electrolytic production of sodium hypochlorite. *Bulletin of Electrochemistry*. **1996**, 12 (5), pp 327-328.

187. Suen, N.T.; Hung, S.F.; Quan, Q.; etc. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*2017, 46, pp 337-365.

188. Knoche, W. Chemical Reactions of CO_2 in Water. In *Biophysics and Physiology of Carbon Dioxide*. *Proceedings in Life Sciences*. Bauer, C., Gros, G., Bartels, H., Eds; Springer: Berlin, 1980; pp 3-11.

189. Weiss, R.F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non ideal gas. *Marine Chemistry*. 1974, 2 (3), pp 203-215.

190. Zosel, J.; Oelbner, W.; Decker, M.; Etc. The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration. *Measur. Sci. Technol.* **2011**, 22, pp 1-45.

191. Granum, P.E.; Magnussen, J. The effect of pH on hypochlorite as disinfectant. *International Journal of Food Microbiology*. **1987**, 4, pp 183-186.

192. Death, J. E.; Coates, D. Effect of pH on sporicidal and microbicidal activity of buffered mixtures of alcohol and sodium hypochlorite. *Journal of Clinical Pathology*. **1979**, 32(2), pp 148-152.

193. Fukuzaki, S. Mechanisms of Actions of Sodium Hypochlorite in Cleaning and Disinfection Processes. *Biocontrol Science*. **2006**, 11(4), pp 147-157.

194. Newman, J.; Thomas Alyea, K.E. *Electrochemical Systems;* John Wiley & Sons: NJ, 2004; 647p.

195. Greeley, J.; Stephens, I.; Bondarenko, A.; Etc. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chem.* **2009**, 1, pp 552-556.

196. Paulus, U.A.; Wokaun, A.; Scherer, G.G.; Schmidt T.J. Oxygen reduction on high surface area Pt based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, pp 3787-3798.

197. Janik, M.J.; Taylor, C.D.; Neurock M. First Principles Analysis of the Initial Electroreduction Steps of Oxygen over Pt(111). *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, B126-B135.

198. Wu, J.; Yang, H. Platinum Based Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*. **2013**, 46 (8), pp 1848-1857.

199. Katsounaros, W.; Schneider, J.C.; Meier, U.; Benedikt, P.U.; Etc. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: Towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. *Physical Chemistry and Chemical Physics*. **2012**, 14, 7384-7391.

200. Katsounaros, I.; Johann, K.; Mayrhofer, J. The influence of non covalent interactions on the hydrogen peroxide electrochemistry on platinum in alkaline electrolytes. *Chemical Communications*, **2012**, 48 (53), pp 6660-6662.

201. King, F.; Litke, C.D.; Tang, Y. Effect of interfacial pH on the reduction of oxygen on copper in neutral NaClO₄ solution. *J. Electroanal Chem.* **1995**, 384, pp 105-113.

202. Deslouis, C.; Frateur, I.; Maurin, G.; Tribollet B. Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, pp 482-492.

203. Vega, J.A.; Mustain, W.E. Effect of CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{-2} on oxygen reduction in anion exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, pp 1638-1644.

204. Zhang, J.; Oloman, C.W. Electro oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, pp 945-953.

205. Neta, P.; Huie, R.E.; Ross, A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* **1988**, 17, pp 1027-1284.

206. Saha, M.S.; Furuta, T.; Nishiki, Y. Electrochemical Synthesis of Sodium Peroxycarbonate at Boron Doped Diamond Electrodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, **2003**, 6 (7), pp D5-D7.

207. Bakhmutova-Albert, E.V.; Yao, H.; Denevan, D.E.; Richardson, D.E. Kinetics and Mechanism of Peroxymonocarbonate Formation. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, pp 11287-11296.

208. Ruiz, E.J.; Ortega-Borges, R.; Jurado, J.L.; Chapman, T.W.; Meas, Y. Simultaneous Anodic and Cathodic Production of Sodium Percarbonate in Aqueous Solution. Electrochemical and Solid State Letters. **2009**, 12 (1), pp E1-E4.

209. Velazquez-Peña, S.; Sáez, C.; Cañizares, P. Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive diamond anodes. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 230, pp 272-278.

210. Гиренко, Д.В.; Пилецкая, А.А.; Величенко, А.Б. Влияние условий получения на образование гипохлорита і хлората при электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия. *Вопр. химии і хим. технологии.* **2014**, 1, с 138-144.

211. Tenno, T.; Rikmann, E.; Zekker, I.; Etc. Modelling equilibrium distribution of carbonaceous ions and molecules in a heterogeneous system of CaCO₃-watergas. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. **2016**, 65 (1), pp 68-77.

212. Maetzke, A.; Jensen, S.J.K. Reaction paths for production of singlet oxygen from hydrogen peroxide and hypochlorite. *Chemical Physics Letters*. **2006**, 425, pp 40-43.

213. Locht, R.; Daviste, M. The dissociative electroionization of carbon dioxide by low energy electron impact. The C⁺, O⁺ and CO⁺ dissociation channels. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. **1995**, 144, pp 105-129.

214. King, S.J.; Price, S.D. Electron ionization of CO₂. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2008**, 272, pp 154-164.

215. Bussières, N.; Marmet, P. Ionization and dissociative ionization of CO_2 by electron impact. *Canadian Journal of Physics*. **1977**, 55 (21), pp 1889-1897.

216. Hu, C.C.; Lee, C.H.; Wen T.C. Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru Pt binary oxides. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, pp 72-82.

217. Янин, Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (распространенность, источники, техногенное загрязнение, рециклинг). *Научные і технические аспекты охраны окружающей среды*. **2008**, 5, с 2-94.

218. Genescà, J.; Durán, R. The effect of Cl⁻ on the kinetics of the anodic dissolution of Pd in H₂SO₄ solutions. *Electrochim. Acta.* **1987**, 32 (4), pp 541-544.

219. Genesch, J. The Electrodissolution Kinetics of Palladium. A note on the effect of chloride ion concentration. *Platinum Metals Rev.* **1986**, 30, (2), pp 80-83.

220. Styrkas, A.D.; Styrkas, D.A. Purification of palladium by AC electrodissolution and electrodeposition. *Inorg. Mater.* **2000**, 36, pp 1114-1117.

221. Exner, K.S.; Over, H. Beyond the Rate-Determining Step in the Oxygen Evolution Reaction over a Single-Crystalline $IrO_2(110)$ Model Electrode: Kinetic Scaling Relations. *ACS Catal.* **2019**, 9, pp 6755-6765.

222. Angelinetta, C.; Trasatti, S. Surface properties of $RuO_2 + IrO_2$ mixed oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 214, pp 535-546.

223. Takasu, Y.; Sugimoto, W.; Nishiki, Y.; Nakamatsu, S. Structural analyses of RuO_2 -TiO₂/Ti and IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti anodes used in industrial chlor alkali membrane processes. J. Appl. Electrochem. **2010**, 40, pp 1789-1795.

224. Yousefpour, M.; Shokuhy, A. Electrodeposition of $TiO_2 RuO_2 IrO_2$ coating on titanium substrate. *Superlattices and Microstructures*. **2012**, 51, pp 842-853.

225. Moradi, F.; Dehghanian C. Addition of IrO_2 to RuO_2+TiO_2 coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media. *Progress in Natural Science: Materials International.* **2014**, 24, pp 134-141. 226. Song, J.; Wei, C.; Huang, Z.F.; Liu, C.; Etc. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, pp 2196-2214.

227. Seh, Z.W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C.F.; Chorkendorff, I.; Etc. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, **2017**, 355 (6321), pp 1-33.

228. Mukerjee, S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, pp 537-548.

229. Scardi, P.; Matteo, L. Diffraction Line Profiles from Polydisperse Crystalline Systems. *Acta crystallographica*. *Section A, Foundations of crystallography*. **2001**, 57, pp 604-613.

230. Mittemeijer, E.J.; Scardi, P.; Etc. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer: Berlin, **2004**; 549 p.

231. Balzar, D.; Audebrand, N.; Daymond, M.; Etc. Size Strain Line Broadening Analysis of the Ceria Round Robin Sample. *Journal of Applied Crystallography*.
2004, 37, pp 911-924.

232. Lou, D.; Audebrand, N. Profile Fitting and Diffraction Line Broadening Analysis. *Advances in X ray Diffraction*. **1997**, 41, pp 556-565.

233. Leineweber, A.; Mittemeijer, E.J. Anisotropic microstrain broadening due to compositional inhomogeneities and its parametrisation. *Z. Kristallogr. Suppl.*2006, 23, pp 117-122.

234. Mittemeijer, E.J.; Welzel, U. The "state of the art" of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2008**, 223, pp 552-560.

235. Arblaster, J.W. Crystallographic Properties of Platinum. *Platinum Metals Rev.* **1997**, 41 (1), pp 12-21.

236. Arblaster, J.W. Crystallographic Properties of Palladium. *Platinum Metals Review*. **2012**, 56, pp 181-189.

237. Тульський, Г.Г. Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. Дисертація доктор

технічних наук, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2007.

238. Ghalwa, N.A.; Tamos, H.; ElAskalni, M. Etc. Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO₂ and Pb/PbO₂ electrodes. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2012**, 19, pp 561-566.

239. Горбачов, А.К.; Бровин, А.Ю.; Тульский, Г.Г.; Ваулина, Е.Н. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия. *Вопросы химии і химической технологии*. **2003**, 1, с 112-116.

240. Бровин, А.Ю.; Тульский, Г.Г.; Горбачев, А.К. Кинетика выделения хлора на оксидном кобальт титановом аноде. *Вопросы химии і химической технологии*. **2005**, 2, с 181-184.

241. Кульский, Л.А.; Слипченко, А.В.; Мацкевич, Е.С. Получение гипохлорита натрия на магнетитовом аноде при электролизе разбавленных растворов. *Химия і технология воды*. **1988**, 10 (3), с 219-221.

242. Горбачев, А.К.; Тульский, Г.Г.; Бровин, А.Ю.; та ін. Активация поверхности отработанного ОРТА оксидами кобальта. *Вісник Харківського державного політехнічного університету*. **2000**, 105, с 55-57.

243. Горбачев, А.К.; Тульский, Г.Г.; Бровин, А.Ю.; Куликова, Т.П. Влияние методики нанесения активного слоя на анодное поведение оксиднокобальтовых титановых анодов. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*. 2001, 23, с 81-84.

244. Горбачев, А.К.; Бровин, А.Ю.; Тульский, Г.Г.; Куликова, Т.П. Исследования і расчет кинетических параметров электролиза хлоридных растворов на оксиднокобальтовых титановых анодах. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*. **2002**, 9, с 23-26.

245. Купович, Ф.В.; Вирник, А.М.; Эбериль, В.И. Оксидножелезный титановый анод для электролиза растворов хлоридов. Электрохимия. 2001, 37 (9), с 1057-1064.

246. Yao, P.; Chen, X.; Wu, H.; Wang, D. Active Ti/SnO₂ anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Tech.* **2008**, 202 (16), pp 3850-3855.

247. Pulgarin, C.; Adler, N.; Péringer, P.; Comninellis, C. Electrochemical detoxification of a 1,4 benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Research. 1994, 28 (4), pp 887-893.

248. Watts, R.J.; Finn, D.D.; Wyeth, M.S.; Teel, A.L. Performance Comparison of Tin Oxide Anodes to Commercially Available Dimensionally Stable Anodes. *Water Environment Research*, **2008**, 80 (6), pp 490-496.

249. Adams, B.; Tian, M.; Chen, A. Design and electrochemical study of SnO₂ based mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta.* **2009**, 54, pp 1491-1498.

250. Vicent, F.; Morallo'n, E.; Quijada, C.; Etc. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1998**, 28, pp 607-612.

251. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed; Eden Prairie: Minnesota, USA, 1995; 418 p.

252. Kim, K.S.; O'Leary, T.J.; Winograd, N. X Ray photoelectron spectra of lead oxides. *Anal. Chem.* **1973**, 45 (13), p 2214-2218.

253. Якупова, И.В.; Мамченко, А.В.; Савченко, О.А.; Чернова, Н.Н.; Косыгина И.М. Исследование структуры поверхности сорбентов катализаторов, модифицированных MnO₂, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Химия і технология воды*. **2016**, 38 (3), pp 245-258.

254. Amadelli, R.; Armelao, L.; Tondello, E.; Daolio, S.; Etc. A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO₂ films. *Appl. Surface Sci.* **1999**, 142, p 200-203.

255. Sakurai, K.; Mizusawa, M. X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile. *Anal. Chem.* **2010**, 82 (9), pp 3519-3522.

256. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 855-874.

257. Khataee, A.R.; Aleboyeh, H.; Aleboyeh, A. Crystallite phase controlledpreparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*. **2009**, 4 (2), pp 121-137.

258. Payne, D.J.; Egdell, R.G.; Hao, W.; Etc. Why is lead dioxide metallic? *Chemical Physics Letters*, **2005**, 411, pp 181-185.

259. Munichandraiah, N.; Sathyanarayana, S. Kinetics and mechanism of anodic oxidation of chlorate ion to perchlorate ion on lead dioxide electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, pp 33-48.

260. Amadelli, R.; Armelao, L.; Velichenko, A.B.; Etc. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes. *Electrochim. Acta.* **1999**, 45 (4-5), pp 757-765.

261. Velichenko, A.B.; Girenko, D.V.; Nikolenko, N.V.; Etc. Oxygen Evolution on Lead Dioxide Modified with Fluorine and Iron. *Russ. J. of Electrochemistry*.
2000, 36 (11), pp 1216-1220.

262. Amadelli, R.; De Battisti, A.; Girenko, D.V.; Etc. Electrochemical oxidation of trans-3,4 dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: Direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochim. Acta.* 2000, 46 (2-3), pp 341-347.
263. Schultze, J.W. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide

anodes In Electrodes of conductive metallic oxide. Part B; Trasatti, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam/New York, **1981**; pp 521-626.

264. Chen, S.; Hu, W.; Hong, J. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO₂/graphite felt electrode. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 105 (1), pp 319-323.

265. Nanayakkara, K.G.; Zheng, Y.M.; Alam, A.K.; Etc. Electrochemical disinfection for ballast water management: technology development and risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. **2011**, 63(5-12), pp 119-123.

266. Velichenko, A.B.; Kovalyov, S.V.; Gnatenko, A.N.; Etc. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 454, pp 203-208.

267. Velichenko, A.B.; Devilliers, D. Electrodeposition of fluorine doped PbO₂.*J. Fluorine Chem.* 2007, 128, pp 269-276.

268. LaCourse, W.R.; Hsiao, Y.L.; Johnson, D.C. Electrocatalytic oxidations at electrodeposited bismuth (III) doped beta lead dioxide film electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, pp 3714-3719.

269. Girenko, D.V.; Velichenko, A.B.; Mahé, E.; Devilliers, D. Electrodeposition of thin PbO₂ layer on FTO substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014, 712, pp 194-201.

270. Girenko, D.V.; Piletska, A.O.; Velichenko, A.B.; Etc. Novel Electrode Material for Synthesis of Low Concentration Sodium Hypochlorite Solutions. *Chemical and Materials Engineering*. **2013**, 1 (2), pp 53-59.

271. Shmychkova, O.; Magamedova, A.; Girenko, D.; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Influence of Bi³⁺ Ions on Kinetics of Lead Dioxide Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes. Chemistry & Chemical Technology, **2013**, 7(4), pp 365-368. (Faita, G.; Fiori, G. Anodic Discharge of Chloride Ions on Oxide Electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1972**, 2, pp 31-35).

272. Груздева, Е.В.; Электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов. Вопросы химии і химической технологи, **2010**, 5, с 125-129.

273. Груздева, Е.В.; Гиренко, Д.В.; Лукьяненко, Т.В.; Величенко, А.Б. Влияние NaF на электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов. Вопросы химии і химической технологи, **2010**, 4, с 161-164.

274. Mohd Hanif, A. S.; Lau, W. K., Mohamad, F.; Wan Zaki, W. S.; Ahmad, M.
K. Preparation of Nanostructured Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) by
Hydrothermal Method. Applied Mechanics and Materials, 2015, 773–774, pp 632–636.

275. Banyamin, Z.Y.; Kelly, P.J.; West, G.; Boardman, J. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. Coatings, **2014**, 4, pp 732-746.

276. Tuyen, L.; Jian, S.R.; Tien, N.T.; Le, P. H. Nanomechanical and Material Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of F-Doping. *Materials (Basel, Switzerland)*, **2019**, *12*(10), p 1665.

277. Гиренко, Д.В.; Величенко, А.Б. Электрохимический реактор для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты. *Вестник НТУ «ХПИ»*. **2014**, (5), 125-136.

278. Bashtan, S.Yu.; Goncharuk, V.V.; Chebotareva, R.D.; Etc. Production of sodium hypochlorite in an electrolyser equipped with a ceramic membrane. *Desalination*. **1999**, (126), pp 77-82.

279. Krstajic, N.; Nakic, V.; Spasojevic, M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21(7), pp 637-641.

280. Michalek, S.A.; Leitz, F.B. On Site Generation of Hypochlorite. *Journal* (*Water Pollution Control Federation*). **1972**, 44 (9), pp 1697-1712.

281. Robertson, P.M.; Gnehm, W.; Ponto, L. High efficiency hypochlorite generation. *J. Appl. Electrochem.* **1983**, 13, pp 307-315.

282. Takasu, Y.; Yoshinaga, N.; Sugimoto, W. Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) Ox/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution. *Electrochemistry Communications*. **2008**, 10, pp 668-672.

283. Yeager, E. Electrocatalysts for O_2 reduction. *Electrochim. Acta.* **1984**, 29, (11), pp 1527-1537.

284. Spasojevic, M.; Ribic-Zelenovic, L. Microstructure of new composite electrocatalyst and its anodic behavior for chlorine and oxygen evolution. *Ceram. Int.* **2012**, 38, pp 5827-5833.

285. Гиренко, Д.В.; Веліченко, О.Б. (Український державний хімікотехнологічний університет). Проточна електрохімічна комірка для одержання розчину натрію гіпохлориту. Патент України на корисну модель №107435, заявл. 09.11.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. №11. 286. Huang, Y. Stress corrosion cracking of AISI 321 stainless steel in acidic chloride solution. *B. Mater.* Sci. **2002**, 25(1), pp 47-51.

287. Loto, R.T. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2013, 4 (4), pp 448-459.

288. Anderson, W.B.; Mayfield, C.I.; Dixon, D.G.; Huck, P.M. Endotoxin inactivation by selected drinking water treatment oxidants. *Water Research*. **2003**, 37, pp 4553-4560.

289. Downs, J.; Adams, C.J. The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, 1st Ed. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry; Pergamon, 1973, Vol.7; 508p.

290. Popescu, R.C.; Fufă, M.O.M.; Grumezescu, A.M.; Holban, A.M. Nanostructurated membranes for the microbiological purification of drinking water. *Water Purification*. **2017**, pp 421-446.

291. Kammerer, D.R.; Kammerer, J.; Carle, R. Resin Adsorption and Ion Exchange to Recover and Fractionate Polyphenols. *Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation.* **2014**, pp 219-230.

292. Lister, M. Decomposition of sodium hypochlorite: The catalyzed reaction. *Canadian Journal of Chemistry*. **2011**, 34, p 479-488.

293. King, F.; Hancock, F.E. Catalysis and pollution abatement: the removal of hypochlorite from waste chlorine/caustic effluent. *Catalysis Today*. **1996**, 27 (1-2), pp 203-207.

294. Bode, A.A.C.; Vonk, V.; van den Bruele, F.J.; Etc. Anticaking Activity of Ferrocyanide on Sodium Chloride Explained by Charge Mismatch. *Crystal Growth* & *Design.* **2012**, 12 (4), pp 1919-1924.

295. Nevell, T.P.; Singh, O.P. Effect of Manganese (II), Cobalt (II), and Copper (I) Hydroxides on the Kinetics of the Oxidation of Cellulose by Hypochlorite. *Textile Research Journal*, **1986**, 56 (4), pp 270-280.

296. Gray, E.T.; Taylor, R.W.; Margerum, D.W. Kinetics and mechanisms of the copper catalyzed decomposition of hypochlorite and hypobromite. Properties of a
dimeric copper(III) hydroxide intermediate. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (12), pp 3047-3055.

297. Осинска-Таневска, С.М.; Быняева, М.К.; Мищенко, К.П.; Флис И.Е. Спектрофотометрическое определение констант диссоциации хлорноватистой кислоты при различных температурах. *Журн. прикл. химии.* **1963**, 36 (6). с 1212-1217.

298. Horvath, A.K.; Nagypal, I.; Peintler, G.; Epstein, I.R.; Kustin, K. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Chlorous Acid. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, pp 6966-6973.

299. Czarnetzki, L.R.; Janssen, L.J.J. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂-TiO₂ anode. *J. Applied Electrochemistry*. **1992**. 22 (4). pp 315-324.

300. Scott, K.A. Comment on the mechanism of anodic chlorate formation. *Electrochim. Acta.* **1987**. 32 (1), pp 47-49.

301. Пивоваров, А.А.; Николенко, Н.В.; Захаров, Р.И.; та ін. Термодинамический анализ химических превращений в «активированых» плазмой водных растворах хлорида натрия. *Вопр. химии і хим. технологии*. **2012**, 3, с 127-133.

302. Foote, C.S.; Wexler, S.; Ando, W.; Higgins, R. Chemistry of singlet oxygen.
IV. Oxygenations with hypochlorite hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90 (4), pp 975-981.

303. Cui, R.; Deng, L.; Shi, W.; Etc. Liquid liquid reaction of hydrogen peroxide and sodium hypochlorite for the production of singlet oxygen in a centrifugal flow singlet oxygen generator. *Quantum Electron*, **2011**, 41, pp 139-144.

304. Rudolf, M.; Rousar, I.; Krysa, J. Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solution. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, pp 155-165.

305. Hammar, L.; Wranglén, G. Cathodic and anodic efficiency losses in chlorate electrolysis. *Electrochim. Acta.* **1964**, 9 (1), pp 1-16.

306. Tasaka, A.; Tojo, T. Anodic Oxidation Mechanism of Hypochlorite Ion on Platinum Electrode in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132 (8), pp 1855-1859.

307. Kuo, W.J. Kinetics of the Reduction of Hypochlorite Ion. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134 (6), pp 1462-1467.

308. Hine, F.; Yasuda, M. Studies on the Cathodic Reaction in the Diaphragm Type Chlorine Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118 (1), pp 170-173.

309. Бахир, В.М. Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки і активирования воды; ВНИИИМТ: М., 1998; 84 с.

310. Alkan, M.; Oktay, M.; Kocakerim, M.; Çopur, M. Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **2005**, 119, p 13-18.

311. Бахир, ВМ.; Задорожний, Ю.Г.; Паничева С.А. Способ получения дезинфицирующего раствора нейтрального анолита АНД. Пат. РФ RU2148027C1, Квіт 27, 2000.

312. Kelsall, G.H. Hypochlorite electro generation. I. A parametric study of a parallel plate electrode cell. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, pp 177-186.

313. Бояринов, Г.А.; Аршинов, В.В. Способ внутривенной инфузии гипохлорита натрия. Пат. РФ RU2189235C2, Верес 20, 2002.

314. Cruz, D.N.; Ocampo, C.; Brendolan, A.; Etc. Disinfection by sodium hypochlorite: dialysis applications. *Karger Medical and Scientific Publishers*. **2007**, 154, pp 97-102.

ДОДАТОК А. Конструкція проточних електролізних модулів коаксіального типу

Загальний вигляд електрохімічної комірки, яка була сконструйована, приведена на рис. 1. Циліндричний зовнішній електрод 1 виготовлений з титанової труби (був використаний титан марки ВТ1-0). На зовнішніх його торцях встановлені в натяг верхня 2 і нижня 3 діелектричні колекторні головки (виловлені із фторопласту, поліпропілену, капрону або інш.), які мають відповідно канали для підведення розчину в міжелектродний простір 4 і відведення рідини із нього 5.

В проточну комірку може бути вбудована керамічна діафрагма. В цьому разі для організації циркуляції розчину в катодному просторі в зовнішній трубчастий електрод необхідно вварити два штуцера необхідного діаметру (рис. 2, поз. 5, 7). Герметизація мембрани здійснюється за допомогою двох ущільнюючих кілець із інертної силіконової гуми (рис. 2, поз. 9)

Центральний електрод 6 виготовлений з титанової труби марки ВТІ-0 може виступати як основа для анода, так і як катод. Якщо центральній електрод є анодом, то на його зовнішню поверхню наносять необхідне собівартості електрокаталітичне покриття. Для зменшення доцільно покривати електрокаталізатором, який містить метали платинової групи, тільки центральну частину анода на довжину, що перевищує довжину катода на 10-15 мм. Наприклад, при загальній довжині центрального електрода (анода) 300 мм і зовнішнього (катода) – 210 мм доцільно покривати тільки 220-225 мм. Центральний електрод кріпиться в головках за допомогою втулок із зовнішньою різьбою 7, 8 і кілець ущільнювачів 9, 10, виконаних із інертної силіконової ГУМИ. При закручуванні втулок відбувається витискування кільця ущільнювача, що забезпечує герметизацію анода і фіксацію верхньої нижньої колекторних додаткову та головок на центральному електроді. Така конструкція дозволяє легко замінювати центральний електрод без повного розбирання комірки. При виготовленні внутрішнього і зовнішнього електродів не застосовуються будь-які токарські

або зварювальні роботи, що істотно спрощує і здешевлює конструкцію комірки. При цьому в конструкції немає необхідності витримувати точне співвідношення довжин електродів для необхідної герметизації комірки.



Рис. 1. Загальний вигляд та розтин проточної електрохімічної комірки без діафрагми для одержання низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлориту. На кресленні: 1 – зовнішній електрод; 2 – верхня колекторна головка із пластику; 3 – нижня колекторна головка із пластику; 4 – штуцер подачі розчину; 5 – штуцер відведення розчину; 6 – центральний електрод; 7, 8 – втулки із зовнішньою різьбою; 9,10 – ущільнююче кільце

Основні геометричні параметри комірки задаються довжиною зовнішнього електрода. Центральний електрод виконаний плаваючим, його положення, при необхідності, можна змінювати щодо зовнішнього електрода і його довжина може бути довільною, але не меншою за габаритну довжину зовнішнього електрода із зібраними на ньому головками. Центральний електрод повинен виступати хоча б з одного боку на довжину, яка достатня для закріплення струмопідводу. Наприклад, для зовнішнього електрода, виконаного з труби Ø16х1,0 довжиною 200 мм, довжина внутрішнього електрода може бути будь-яка не менш 280 мм, наприклад 290 або 300 мм.



Рис. 2. Загальний вигляд та розтин проточної електрохімічної комірки з керамічною діафрагмою для одержання низькоконцентрованих розчинів натрію гіпохлорит. На кресленні: 1 – зовнішній електрод; 2 – центральний електрод; 3 – діафрагма; 4 – штуцер подачі розчину в анодний простір; 5 – штуцер подачі розчину в катодний простір; 6 – штуцер відведення розчину із анодного простору; 7 – штуцер відведення розчину із катодного простору; 8 – колекторні головки із пластику; 9 – ущільнююче кільце 2 шт

Застосування трубчастого анода дозволяє при необхідності організувати додаткове охолодження поверхні центрального електрода шляхом прокачування через його внутрішню порожнину вихідного розчину або охолоджуючої рідини.

Якщо не ставиться задача охолодження комірки, то замість трубчастого центрального електрода може бути задіяний стрижневий електрод. Проте,

виготовлення центрального електрода з труби істотно зменшує його масу і, комірки цілому. Наприклад. відповідно. масу В при використанні стрижневого титанового анода діаметром 8 мм і довжиною 300 мм його маса становить 68 г, а аналогічного за розмірами трубчастого (Ø8x0,5) становить всього 15,6 г. Виготовлення циліндричного титанового внутрішнього електрода доцільно ще і з точки зору того, що труба, на відміну від прута є більш рівна і калібрована по діаметру, що забезпечує максимальну співвісність електродів.

Змінюючи геометричні параметри проточної комірки можна електролізери конструювати модульним принципом необхідної за продуктивності. Найбільш оптимальним для електролізерів невеликої продуктивності (до 20 л/год високочистого розчину 1 г/л натрію гіпохлориту, рН 8,0-9,5) є застосування проточних комірок з анодом діаметром 8 – 10 мм загальною довжиною 300 мм (робоча довжина 225 мм) і катодом з титанової труби Ø16х1,0 довжиною 200 мм.

У табл. 1 наведені деякі можливі варіанти проточних комірок, що можуть бути виготовлені з титанової труби промисловістю сортаменту. Для зручності порівняння геометричних параметрів комірок в таблиці розрахунок зроблений для довжини катода 200 мм і загальної довжини анода 300 мм.

Табл. 1. Геометричні параметрі комірок, виготовлених із труби промислового сортаменту

Центр. електрод (ЦЕ), мм	Робоча довжина ЦЕ, мм	Геометрична робоча поверхня ЦЕ (S _{ЦЕ}), см ²	Зовнішн. електрод (ЗЕ), мм	Геометрична робоча поверхня ЗЕ (S _{3E}), см ²	Між- електродний зазор, мм	S _{3E} /S _{ЦE}
Ø8x0,5	225	56,5	Ø16x1,0	88,0	3,0	1,56
Ø10x1,0	225	70,7	Ø16x1,0	88,0	2,0	1,24
Ø10x1,0	225	70,7	Ø19x1,0	106,8	3,5	1,51
Ø12x1,0	225	84,8	Ø20x1,5	106,8	2,5	1,26
Ø14x1,0	225	99,0	Ø25x1,5	138,0	4,0	1,39
Ø16x1,0	225	113,0	Ø25x1,5	138,0	3,0	1,22

ДОДАТОК Б. Системи автоматики і контролю електрохімічних пристроїв синтезу високочистих розчинів НГХ модульного типу

Синтез розчинів натрію гіпохлориту здійснюється в окремих пристрояхеліктролізерах. Кожен з пристроїв є окремим модулем, сконструйованим, як для автономної роботи, так і для роботи в паралельній схемі включення в умовах промислового виробництва. Така концепція дозволяє здійснювати одержання розчинів в необхідних кількостях, а наявність декількох одночасно працюючих електролізерів істотно знижує ймовірність повної зупинки виробничого циклу з причини проведення регламентного обслуговування або виходу з ладу одного з них.

Оптимальною є конструкція електролізера, яка включає дві-три послідовно з'єднані бездіафрагменні проточні електрохімічні комірки коаксіального типу (рис. 1). Трубчастий катод (90 см²) виконаний з титану марки ВТ1-0, анод (60 см²) являє собою титановий стрижень з композиційним оксидним покриттям на основі Pt і Pd для забезпечення необхідної електрокаталітичної активності і селективності анодного матеріалу.



Рис. 1. Гідравлічна і електрична схема послідовного включення електрохімічних комірок електролізера. Транспортні потоки (суцільна лінія); електричне коло (пунктирна лінія); Pt100 – терморезистор

Електролізер забезпечений надійним гальваностатичним силовим джерелом струму. Автономна система подачі електроліту виконана у вигляді окремого модуля на базі перистальтичного насоса, в якому рідина продавлюється через еластичну трубку TYGON[®] XL-60 або іншу, виготовлену з інертного полімерного матеріалу, що виключає безпосередній контакт розчину хлориду натрію з рухомими металевими частинами і забезпечує необхідну його стерильність і чистоту. При цьому вихідний розчин може подаватися з заданою об'ємною швидкістю.

При вмісті у вихідному розчині 9 г/л NaCl, струмового навантаження 3 A і використанні трьох проточних електрохімічних комірок одна установка дозволяє одержати 10 л/год розчину, що містить 1000 мг/л NaClO і не більше 6 мг/л NaClO₃ (pH 9,3).

Робота перших прототипів електролізерів, не обладнаних системою контролю і управління технологічними параметрами роботи, в умовах лабораторного синтезу розчинів НГХ виявила суттєві недоліки такої конструкції. Експлуатація електролізера вимагає наявність кваліфікованого персоналу для обслуговування та безперервного спостереження за роботою пристрою. Відхилення параметрів електролізу від заданих технологічним регламентом призводить до зміни необхідного складу розчинів НГХ.

У зв'язку з цим постало завдання створення електрохімічного реактора синтезу розчинів гіпохлориту натрію, обладнаного системою автоматизованого контролю та управління його роботою. При цьому необхідно забезпечити можливість організації управління виробничою дільницею до 30 паралельно працюючих електролізерів за допомогою віддаленої операторської ЕОМ.

Основні фактори впливу, внаслідок яких можуть статися відхилення параметрів синтезу препарату від заданих технологічним регламентом, можна розділити на кілька нижче наведених груп.

- 1. Параметри вихідних розчинів:
 - а. концентрація;
 - b. температура.
- 2. Параметри роботи окремих вузлів реактора:

а. стан електродів електрохімічних комірок;

b. робота перистальтичного насоса;

с. робота силового блоку живлення електролізера.

Для максимального додержання норм технологічного регламенту роботи електролізера, крім контролю наведених вище параметрів необхідно забезпечити додаткові рівні автоматизованого контролю та управління:

1. часу роботи установки в режимі одержання розчинів;

2. заповнення системи вихідним розчином перед початком роботи і промивання очищеною водою в кінці роботи перед вимиканням установки;

3. наявності вихідного розчину;

4. переповнення приймальної ємності;

5. наявності витоку електроліту з гідравлічних ланцюгів електролізера і насоса;

 6. індикації поточних режимів електролізу (струм, сумарна напруга на електролізері і напруга на кожній із електрохімічних комірок);

7. припинення електролізу і відключення насоса в разі відхилення від заданих параметрів роботи установки або в разі виникнення інших позаштатних ситуацій з візуальною і звуковою сигналізацією (аварійний режим);

8. дистанційного контролю і управління електролізерами з операторської ЕОМ.

Система автоматизованого контролю та управління роботою електрохімічного реактора розроблена на базі мікроконтролеру PIC16F876A компанії Microchip-Technology. Прототипи установки забезпечені шістьма кнопками управління (F1-F6) на лицьовій панелі, звуковий і світлодіодною сигналізацією і дворядковим алфавітно-цифровим рідкокристалічним дисплеєм (РКД) (рис. 2).



Рис. 2. Прототипи електрохімічних реакторів синтезу розчинів гіпохлориту натрію без системи автоматизації та контролю і оснащені системою контролю і управління технологічними параметрами на базі мікроконтролера PIC16F876A. Прототип із зовнішнім модулем перистальтичного насоса

1. Контроль параметрів вихідного розчину.

Контроль вихідного розчину полягає у моніторингу його концентрації і температури. Залежно від вимог до одержуваних розчинів, концентрація хлориду натрію у вихідному розчині зазвичай становить 9 або 18 г/л. Приготування такого розчину вимагає точного зважування сухої солі і розчинення наважки в заданому об'ємі води. Для виключення впливу людського фактору, система контролю проводить моніторинг концентрації вихідного розчину на вході в електролізер по його електропровідності з урахуванням температури. В гідравлічну схему між перистальтичним електрохімічним насосом i першим модулем вбудована проточна кондуктометрична комірка, яка представляє собою скляну трубку внутрішнім діаметром 5-8 мм, з протилежно упаяними платиновими мікроелектродами діаметром 0,25 мм і довжиною 1-2 мм. Сам електричний перетворювачкондуктометр виконаний у вигляді окремого модуля. Вимірювання електропровідності проводиться на змінному струмі частотою 170 Гц, опір розчину перетворюється в сигнал напруги постійної полярності в діапазоні

100-3000 мВ, який вимірюється контролером. Контроль електропровідності здійснюється після вихідного розчину ЯК завершення заповнення електролізера вихідним розчином перед початком роботи, так і під час синтезу розчину НГХ. При відхиленні напруги на виході перетворювача на ±100 мВ, що відповідає відхиленню в концентрації ±500 мг/л, система видає повідомлення про необхідність коригування концентрації вихідного електроліту і блокує запуск, або зупиняє роботу установки. Кожен перетворювач е парі з проточною кондуктометричною коміркою калібрують по еталонному розчину NaCl при температурі 20°C, так щоб на виході був 2000±20 мВ. амплітудою сигнал Контролер оцінює поточну електропровідність розчину з урахуванням його температури. Вимірювання розчину здійснюється температури вихідного перетворювачем терморезистором Pt100 з точністю ±0,15°C, який закріплений допомогою термопровідного клею на зовнішній стороні титанового катода в місці подачі вихідного розчину в першу комірку (рис. 1).

Система одночасно здійснює моніторинг температури вихідного розчину, яка повинна знаходитися в межах 15-25⁰С. При виході за вказаний діапазон контролер видає відповідне попередження і блокує роботу електролізеру в режимі синтезу розчинів.

Якщо установка буде експлуатуватися в умовах виробництва з аналітичним контролем кожної партії вихідних розчинів, то з її конструкції може бути виключений кондуктометрический модуль. В цьому випадку додатковий контроль концентрації вихідного розчину, який дозволяє приготуванні розчинів (більш уникнути грубих помилок В 10%), здійснюється за допомогою вимірювання напруги на електролізері в процесі синтезу, тому що сумарне напруга при заданій силі струму електролізу залежить від концентрації розчину при незмінному стані електродів.

На рис. 3 приведена залежність напруги на трьох послідовно з'єднаних проточних комірках від концентрації NaCl в вихідному розчині при силі струму 3 А. Для концентрації 9 г/л номінальне значення робочої напруги

становить Un = 13,7 ± 0,1 В. При заданих верхньому порозі напруги Umax = 14,1 в і нижньому Umin = 13,4 в в разі відхилення концентрації більш ніж на 1 г/л відбувається перехід установки в аварійний режим.



Рис. 3. Залежність сумарного напруги на трьох послідовно з'єднаних проточних електрохімічних комірках від концентрації вихідного розчину NaCl. Струм 3 A; об'ємна швидкість подачі розчину 10 л/год; $T = 20^{0}$ C

2. Стан електрохімічних комірок.

Оптимальним способом автоматизованого контролю стану електрохімічних модулів є моніторинг напруги кожної комірки. Напруга на бездіафрагменних електрохімічних комірках (U) при електролізі в гальваностатичних умовах складається з анодної ($\Delta \varphi_A$) і катодної ($\Delta \varphi_K$) поляризації електродів та падіння напруги в об'ємі електроліту (IR_E):

$$U = \Delta \varphi_A + \Delta \varphi_K + I R_E. \tag{1}$$

При організації надійного струмопідводу до електрохімічних комірок падіння напруги на контактах мало, і їм можна знехтувати.

Незважаючи на те, що електрохімічні проточні модулі укомплектовані розмірно-стабільним анодом (DSA), досить жорсткі умови проведення електролізу (розчини хлоридів і високі анодні густини струму) можуть приводити через деякий час до втрати каталітичної активності, окислення титанової підкладки і, як наслідок, істотного зростання анодної поляризації і загальної напруги на комірці. В результаті зміни стану поверхні електродів зменшується концентрація гіпохлориту натрію, зростає вміст хлоратів,

змінюється pH. Контроль за станом електрохімічних модулів вимагає проведення лабораторного аналізу кожної партії одержуваних розчинів НГХ, що можливо тільки в умовах промислового або лабораторного синтезу. В умовах автономної роботи установки такий контроль є складно реалізованим.

На рис. 4 показана залежність напруги на електрохімічній комірці, в яку почергово було встановлено три аноди різного ступеня деградації. Крива 1 відповідає напрузі на комірці з новим анодом. Видно, що при струмовому навантаженню 3 А напруга на комірці становить 4,47±0,01 В. Крива 2 відповідає випадку з анодом, який почав руйнуватися. Напруга на комірці збільшилася на 100-110 мВ. Крива 3 характеризує стан комірки з анодом з ще більшим ступенем руйнації електрокаталітичного покриття та початком окиснення поверхні титану. При цьому напруга на комірці збільшилася на 400 мВ.



Рис. 4. Напруга на проточній електрохімічній комірці, обладнаної анодом різного ступеня деградації. Струм 3 А; об'ємна швидкість подачі розчину (9 г/л NaCl) 10 л/год; t=20⁰C

Необхідно відзначити, що аналогово-цифрою 10 розрядний перетворювач мікроконтролера PIC16F877A забезпечує вимір напруги з роздільною здатністю 4,8 мВ. Це забезпечує моніторинг напруг на елементах з достатньою точністю.

В умовах електролізу на електрохімічних комірках спостерігається зростання і коливання напруги, які викликані зміною електропровідності розчину в міжелектродному просторі внаслідок його газонаповнення воднем і киснем, що виділяються (рис. 5). Як видно із рисунка, на третій із послідовно з'єднаних комірок, де газонаповнення максимальне, спостерігається найбільша напруга і амплітуда її коливання. Для кожної комірки система контролю відстежує верхню межу, вище якої в нормальному режимі роботи напруга не має підвищуватися. На рис. 5 ці пороги відзначені пунктирними лініями (U1-U3). Якщо напруга на комірці перевищує заданий поріг, то на лицьовій панелі загоряється попереджуючий зелений індикатор, який відповідає кожній комірці, а при відхиленні на 100 мВ система переходить в аварійний режим.



Рис. 5. Напруги на трьох послідовно з'єднаних комірках в процесі електролізу розчину 9 г/л NaCl. Струм 3 А; об'ємна швидкість подачі розчину 9 л/год.; T=20⁰C

3. Контроль роботи перистальтичного насоса

Контроль роботи перистальтичного насоса зводиться до моніторингу частоти обертання його ротора. На роторі закріплений постійний магніт, а датчиком є нормальнорозімкнутий геркон, закріплений на нерухомій частині насоса. Якщо частота обертання валу змінюється більш ніж на 10-15%, система видає повідомлення у вигляді миготіння червоного світлодіоду на лицьовій панелі пристрою. При повній зупинці насоса система управління переводить електролізер в аварійний режим, який супроводжується відповідним повідомленням на РКД і звуковим сигналом.

4. Контроль параметрів силового блоку живлення електролізера.

Синтез розчинів НГХ проводиться в гальваностатичному режимі при заданій силі струму (зазвичай це 2,5-3,5 А). Контролер вимірює напругу на шунті із константановой проволоки (0,5 Ом), який включено послідовно в силовий ланцюг живлення проточних електрохімічних комірок. На РКД в процесі електролізу постійно виводиться інформація про силу струму і сумарному напругу на проточних електрохімічних комірках. При відхиленні сили струму від заданої величини більш ніж на ±250 мА контролер відключає силовий ланцюг живлення, перистальтичний насос і переводить електролізер у аварійний режим

5. Контроль витікання електроліту.

На випадок розгерметизації гідравлічних ланцюгів електролізера, проточних електрохімічних комірок або пошкодження еластичною трубки перистальтичного насоса в найбільш ймовірних місцях протікання встановлені датчики протікання. Сенсорами є два електроди їз платинованого титану діаметром 0,5 мм довжиною 10 мм, закріплені паралельно на відстані 2-3 мм. При потраплянні розчину на сенсор в ланцюзі з'являється постійний струм, контролер фіксує появу напруги на послідовно з'єднаному з сенсором резисторі. Електролізер переходить в аварійний режим. При цьому на екрані дисплею виводиться відповідне повідомлення і звуковий сигнал.

6. Додаткові функції системи автоматизації.

Електрохімічний реактор обладнаний лічильником роботи пристрою в режимі синтезу розчинів, що не скидається при виключенні. Він є важливим для проведення регламентного обслуговування. Проти передбачено можливість обнуління лічильника шляхом введення цифрового коду.

Програма управління контролером була написана на PICBasik Pro (microEngineering Labs, Inc). Узагальнена блок схема алгоритму роботи мікроконтролера в системі контролю і управління електрохімічним реактором наведена на рис. 6.

Для організації контролю і управління виробничою дільницею до 32 електролізерів за допомогою віддаленої операторської ЕОМ була розроблена програма дистанційного керування і збору інформації про параметри роботи кожного пристрою. Обмін даними між установками і ЕОМ здійснюється по одній двухпроводной лінії зв'язку (витій парі), що відповідає стандарту RS-485. Для реалізації обміну, в основі якого лежить принцип диференціальної передачі даних, з боку мікроконтролера кожного електролізера був задіяний диференційний приймач MAX485, а з боку ЕОМ - MAX232. Розроблена програма дає можливість здійснювати управління як групою, так і окремої контроль і установкою, вести реєстрацію всіх параметрів роботи електролізера, що дозволяє в автоматичному режимі завчасно виявити вузли, що вимагають обслуговування або заміни ще до переведення пристрою в аварійний режим. Це дає можливість додаткового підвищення надійності роботи виробництва і одержання розчинів, максимально відповідають заданим характеристикам.



Рис. 6. Блок схема роботи автоматизованої системи контролю та управління електрохімічним реактором

ДОДАТОК В. Приклад технологічної схеми виробництва вісокочістіх розчінів натрію гіпохлориту

Виробництво високочистих розчинів натрію гіпохлориту складається із окремих технологічних модулів. Головним елементом технологічної схемі виступають, в залежності від необхідної потужності виробництва, від 1 до 32 паралельно включених електролізерів (*El*). Один із можливих варіантів реалізації технологічної схеми виробництва розчинів НГХ приведено на рис. 1. Основною відмінністю даної технологічної схеми від попередньої реалізації є те, що для переміщення рідин задіяний всього один горизонтальний центробіжний насос з приводом робочого колеса через магнітну муфту, наприклад, LUTZ[®] серії ТМР або ТМВ.



Рис. 1. Приклад технологічної схеми виробництва високочистих розчинів натрію гіпохлориту

El	електрохімічні реактори синтезу (електролізери) розчину натрію гіпохлориту
Р	Горизонтальний центробіжний насос з магнітним приводом
Fl	Витратомір
F	Фільтр 2 мкм (поліпропілен)
1	Смність для води 1000 л
2	Ємність для приготування розчину 0,9% NaCl 200 л
3	Ємність для розчину 0,9% NaCl 500 л
4	Ємність для розчину натрію гіпохлориту 200 л
5	Смність для розчину натрію гіпохлориту 500 л
6	Смність для води 25 л (для промивки електролізерів)
7	Ємність 25 л (для промивки електролізерів)
8	Смність 50 л (для промивки системи)

Матеріальні потоки:

-1-	Вода очищена
-2-	Розчин NaCl
-3-	Розчин натрію гіпохлориту
-4-	Промивні рідини
-5-	Електролізні гази (до витяжної системи)

Запірна арматура:

1а-9а, 1б-8б	Шаровий кран
Τκ1,Τκ2	Триходовий кран
П1	Пістолет дозуючий

Виробництво високочистих розчинів НГХ складається з ряду окремих технологічних стадій: стадії водопідготовки (для виготовлення розчинів може використовуватися вода очищена згідно СТ-Н МОЗУ 42-3.7:2013, та NaCl фармакопейної кваліфікації); стадії приготування вихідного розчину натрію хлориду; стадії електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту в електрохімічних реакторах (електролізерах); стадії контролю та коректування параметрів (в разі необхідності); стадії фасування розчинів в тару.

ДОДАТОК Г. Аналітичний контроль розчинів натрію гіпохлориту

1. Йодометричне визначення хлорат-іонів у матриці надлишків гіпохлорит-іонів.

Для адаптації способу визначення низьких концентрацій хлоратів у реальних розчинах на фоні 0,5-1,2 г/л NaClO до зразків стандартного розчину NaClO додавали відому кількість NaClO₃.

Слід зазначити, що хлорити не були виявлені в розчинах гіпохлориту натрію через перебігання швидкої реакції за наявності надлишку гіпохлориту:

$$ClO_2^- + ClO^- \to Cl^- + ClO_3^-. \tag{1}$$

Тому в розроблюваній методиці визначення хлоритів не проводилося.

Для підвищення швидкості реакцію хлорату з йодидом здійснювали в присутності бромід-іонів. іони Вг⁻ швидко реагують з хлоратом іонами у сильнокислому середовищі, а потім виділений бром кількісно окислює іони йодиду до йоду:

$$ClO_{3}^{-} + 6Br^{-} + 6H^{+} \rightarrow 3Br_{2} + Cl^{-} + 3H_{2}O$$
, (2)

$$3Br_2 + 6I^- \rightarrow 6Br^- + 3I_2 \tag{3}$$

При додаванні броміду не потрібно ізолювати реакційну суміш від кисню повітря, наприклад, використовуючи гексан та азот, як було запропоновано в роботі.

Визначення концентрації гіпохлориту натрію в аліквоті $V_{al} = 2 \, mn$ проводили шляхом непрямого титрування утвореного I_3^- тіосульфатом натрію (0,0025 н.) в 10 мл ацетатного буфера (pH 3,7-4,2) з потенціометричною фіксацією точки еквівалентності (V_1). Холосте титрування не показало покрашення точності визначення гіпохлориту. Необхідно зазначити, що використання крохмалю як індикатору не зменшує точності титрування.

Визначення NaClO₃ в розчині проводили: аліквоту V_{al} = 2 мл додавали до суміші 10,0 мл концентрованої соляної кислоти (10-11 M) та 0,5 г KBr з

урахуванням холостого титрування. В цих умовах титруємо суму ClO⁻ та ClO₃⁻ і знаходили точку еквівалентності V₂.

Концентрації (у мг/л) розраховували за допомогою рівнянь:

$$C(NaClO) = \frac{\left[V_1 \cdot C(Na_2S_2O_3)\right] \cdot M(1/2NaClO) \cdot 10^3}{V_{al}},$$
(4)

$$C(NaClO_3) = \frac{\left[(V_2 - V_1) \cdot C(Na_2S_2O_3) - n_{imp}\right] \cdot M(1/6NaClO_3) \cdot 10^3}{V_{al}},$$
(5)

де V₁ - об'єм тіосульфату натрію на титрування гіпохлориту натрію в аліквоті; V₂ - об'єм тіосульфату натрію для титрування суми гіпохлориту натрію та хлорату натрію в аліквотах одного і того ж об'єму V_{al}; M(1/2 NaClO)= 37,25 г/моль; $M(1/6 NaClO_3)$ = 17,75 г/моль; n_{imp} - еквівалентна кількість домішок, яка визначається холостим титруванням, ммоль.

Результати титрування розчину NaClO та NaClO₃, доданих до розчину NaClO, представлені в табл. 1. Як витікає з даних таблиці, точність визначення іонів гіпохлориту задовільна. Однак точність визначення іонів хлорату недостатня. Коли концентрація стандартних зразків NaClO₃ становила 30,0 мг/л, було встановлено, що відносне стандартне відхилення Sr становить 5,8%, а при його розведенні до 15,0 мг/л S_r збільшується до 10,5%.

noonuu NoClO	<i>C</i> (NaClO), мг/л	S 0/	<i>C</i> (NaClO ₃), мг/л		C 0/
розчин масто		3 _r , %	введено	визначено	3 _r , %
Вихідний розчин	1025.0±4.6	0.51	30.0	27.7±1.4	5.8
Вихідний розчин, який 2-кратно розведений дистильованою водою	508.9±4.3	0.96	15.0	14.1±1.3	10.5

Табл. 1: Визначення гіпохлориту натрію та хлорату натрію (N = 5, P = 0,95)

Коли концентрація гіпохлориту натрію в розчині становить 1050 мг/л, а кількість хлорату натрію становить 10 мг/л, то для аліквоти 2,00 мл потрібно $V_1 = 22,6$ мл і $V_2 = 22,9$ мл 0,0025 н. розчину натрію тіосульфату. Як

випливає з прикладу, різниця в об'ємах точок еквівалентності (V₂-V₁) становить лише 0,3 мл. Враховуючи той факт, що титрування здійснювали за допомогою бюретки ($25,0 \pm 0,1$) мл, спостерігається досить велика похибка у визначенні низьких концентрацій хлоратів. Таким чином, для визначення концентрації хлорату натрію в фоні великого надлишку гіпохлориту та для підвищення чутливості методу, необхідно використовувати титрант меншої концентрації.

Використання низькоконцентрованого титранту для збільшення значення (V_2-V_1) стає можливим, якщо 80-95% іонів гіпохлориту видалити із вихідного розчину, залежно від початкової концентрації. Потім можна використовувати бюретки меншого об'єму з меншою абсолютною похибкою, що приведе до збільшення точність визначення хлорату. Видалення надлишку гіпохлориту із зразка можливо за допомогою сульфіту натрію:

$$ClO^{-} + SO_{3}^{2-} \rightarrow Cl^{-} + SO_{4}^{2-}.$$
(6)

При pH 10,5 реакція протікає кількісно, сульфіт натрію не реагує з іонами ClO_2^- та ClO_3^- , що робить його селективним реагентом для ClO^- . В результаті реакції утворюються Cl^- і SO_4^{2-} , які є неактивними при йодометричному визначенні оксигенвмісних похідних хлору.

Була розроблена методика, яка реалізує реакцію (6) для видалення надлишку іонів гіпохлориту.

Порядок аналізу. Концентрацію NaClO в розчині зразка визначають за стандартним йодометричним методом в середовищі ацетатного буферного розчину при pH 3,5-4,3, або в середовищі 0,5-1,0 M HAc. Потім 10,0 мл аліквоти (V_0) зразка переносять у колбу 50 мл, використовуючи піпетку (10,0 ± 0,1) мл, 0,4-0,6 мл (V_{NaOH}) 0,05 M розчину NaOH додають піпеткою до pH 10,5 ± 0,5 (1,00 ± 0,02) мл. Об'єм 0,05-0,10 N розчину Na₂SO₃, необхідного для зменшення надлишку гіпохлориту натрію, розраховують і додають у колбу піпеткою (5,00 ± 0,05) мл (V_s). Колбу витримують закритою протягом 3-5 хвилин для завершення реакції (б). Із розчину, що містить 5-10% іонів гіпохлориту від вихідного вмісту, відбираються дві аликвоти (V_{al}) по 2,00 мл (2,00 ± 0,02) мл. Першу аликвоту додають у 10 мл ацетатного буфера (pH 3,7-4,2), та решту іонів гіпохлориту титрують 0,0010 N розчином натрію тіосульфату для визначення обсягу точки еквівалентності V₁. Другу аліквоту титрують 0,0010 н. розчином натрію тіосульфатом, відповідно до описаної вище методики визначення суми ClO⁻ та ClO₃⁻, що дає об'єм точки еквівалентності V₂. Обидва титрування проводять за допомогою бюретки (10,00 ± 0,05) мл. Концентрацію хлорату натрію розраховують за формулою:

$$C(NaClO_3) = M(1/6NaClO_3) \cdot \left[\frac{V_0 + V_s + V_{NaOH}}{V_0}\right] \cdot \left[\frac{(V_2 - V_1) \cdot C(Na_2S_2O_3) - n_{imp}}{V_{al}}\right] \cdot 10^3.$$
(7)

Важливо зазначити, що в цій методиці відсутня необхідність стандартизувати розчин сульфіту натрію. Якщо вміст гіпохлориту натрію в аналізованому розчині становить 500-1200 мг/л, то використовують розчин Na_2SO_3 з концентрацією С (Na_2SO_3) 0,05-0,10 н. Кількість натрію сульфіту повинно бути достатньо, щоб після відновлення залишалося 80-120 мг/л NaClO. Об'єм цього розчину ($V_{S,0}$, мл), необхідний для відновлення СlO⁻, щоб залишилось Х мг/л NaClO, обчислюється за формулою:

$$V_{s,0} = \frac{(C(NaClO) - X) \cdot V_0}{M(1/2 NaClO) \cdot C(Na_2 SO_3) \cdot 10^3},$$
(8)

При цьому будь-який округлий об'єм V_s, враховуючи абсолютну похибку піпетки, може бути доданий до аликвоти аналізованого розчину. При цьому не треба додавання точного обчисленого об'єму V_{s.0}.

Для валідації запропонованої процедури був приготований стандартний розчин, що містить 1025 мг/л NaClO та 5 мг/л NaClO₃. Було показано, що максимальна точність визначення хлорату на фоні 1000 мг/л NaClO була досягнута при зниженні кількості іонів гіпохлориту більш ніж на 75% (табл. 2). Як випливає з аналізу одержаних даних, навіть при зниженні концентрації гіпохлориту іонів гіпохлориту на 77% похибка визначення

вмісту іонів хлорату зменшилася з 52% до 5%. Якщо концентрація NaClO, що залишилася, становить 40-60 мг/л, а вміст NaClO₃ менше 20 мг/л, тоді титрант слід додавати з бюретки (5,00 ± 0,02) мл для підвищення точності визначення хлорату.

Табл. 2: Результати визначення NaClO₃ в стандартному розчині 1025 мг/л NaClO з 5 мг/л NaClO₃ відповідно до методики з видаленням надлишку ClO⁻ розчином 0,085 н. Na₂SO₃; V₀ = 10 мл; V_{NaOH} = 0,5 мл; (N = 5, P = 0,95)

Nº	Na ₂ SO ₃ (V _S), мл	NaClO визначена за (7), мг/л	зменшення NaClO, %	визначена за (10) NaClO ₃ , мг/л	<i>S</i> _r , %
1	0	1024±4,7	0	3,7±1,7	52,4
2	2,0	391±4,1	61,8	4,1±1,0	27,8
3	2,5	233±3,6	77,3	4,8±0,3	7,1
4	2,8	138±3,5	86,5	4,9±0,2	4,7
5	3,0	75±3,3	92,7	4,9±0,2	4,7

Через те, що розчини гіпохлориту натрію майже завжди містять домішки СІ[–] в різних концентраціях, було вивчено вплив іонів хлориду на точність визначення гіпохлориту та хлорату. Різні кількості NaCl вводили у вихідний стандартний розчин. Було показано, що присутність NaCl до 100 г/л не впливає на результати визначення гіпохлориту та хлорату.

Запропонований спосіб був випробуваний на комерційному розчині гіпохлориту натрію для ветеринарних цілей ВетОкс-1000, який випускається німецько-українською науково-виробничою компанією ООО "Бровафарма". Як було сказано вище, для медичних та ветеринарних препаратів високої чистоти на основі гіпохлориту натрію важлива відсутність або мінімальний вміст домішки NaClO₃. Зазначений вміст NaClO в інформації про препарат становить 1,2±0,1 мг/мл, однак інформації про вміст хлорату немає. Було вивчено п'ять розчинів ВетОкс-1000 з різних партій. Результати аналізу наведені в табл. З. З нього видно, що вміст NaClO у всіх зразках знаходиться в межах, визначених виробником. Концентрація хлорату натрію не перевищує 10 мг/л. Для зразка 5 термін продажу закінчився до моменту аналізу, що пояснює дещо вищий вміст NaClO₃.

ВетОкс-1000	<i>C</i> (NaClO),мг/л	<i>S</i> _r , %	С(NaClO ₃), мг/л	<i>S</i> _r , %
1	1267±4,7	0,42	4,3±0.2	5,3
2	1218±6,5	0,61	5,5±0.3	6,2
3	1231±5,5	0,51	3,5±0.2	6,5
4	1205±4,8	0,45	9.2±0.4	4,9
5	1105±3,5	0,36	22.1±0.5	2,6

Табл. 3: Результати визначення гіпохлориту натрію та хлорату натрію у ВетОкс-1000 (N = 5, P = 0,95)

3. Оцінка інструментальної невизначеності методу.

Зважаючи на велику кількість операцій вимірювання об'єму, очевидно, що інструментальна помилка значною мірою сприяє зростанню загальної похибки розробленої методики. Інструментальні похибки різних методів визначення хлорату оцінювались як розширена невизначеність непрямого методу вимірювання згідно [*Evaluation of measurement data Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections)*; BIPM Joint Committee for Guides in Metrology: Paris, 2008]. Процедура полягає у знаходженні значень часткових похідних концентрації $dC(NaClO_3)/dx_i$, де x_i - значення, що вносять помилку в результат. Підстановка номінальних значень вимірюваних величин на вирази для часткових похідних дає коефіцієнти чутливості c_i відповідних вхідних значень у загальній невизначеності. Нарешті, величина розширеної невизначеності (інтервал розподілу величини) обчислюється з урахуванням заявленого допуску скляного посуду та відповідного закону розподілу.

Ми оцінили невизначеність методу для випадку аналізу розчину, що містить 1050 мг/л розчину гіпохлориту натрію та 8 мг/л хлорату натрію.

1. Методика без видалення надлишку гіпохлориту. Було оцінено невизначеність титрування гіпохлориту та хлорату тіосульфатом натрію концентрацією С (Na₂S₂O₃) = 0,10 н.. Об'єм аліквоти $V_{a,1} = V_{a,2} = 2,00$ мл

подається піпеткою (2,00 \pm 0,02) мл; об'єми точок еквівалентності повинні бути V₁ = 0,62 мл і V₂ = 0,64 мл при використанні бюретки (1,00 \pm 0,02) мл. Концентрація хлорату обчислюється за формулою:

$$C(NaClO_3) = M(\frac{1}{6}NaClO_3) \cdot C(Na_2S_2O_3) \left[\frac{V_2}{V_{a,2}} - \frac{V_1}{V_{a,1}} \right],$$
(9)

Вираз для розширеної невизначеності в цьому разі:

$$U_{P} = k_{P} \cdot \sqrt{c(V_{1})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{1}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + c(V_{a,1})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{a,1}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + c(V_{2})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{2}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + c(V_{a,2})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{a,2}}{\sqrt{6}}\right)^{2}}, \quad (10)$$

де $\Delta_1 = \Delta_2 = 0,02$ мл; $\Delta_{a,1} = \Delta_{a,2} = 0,02$ мл; $k_P = 1.96$.

Ми припускали, що розподіл результатів вимірювання об'єму описано трикутним законом ($\sigma = \Delta/\sqrt{6}$). Тоді як розподіл одержаного значення концентрації є нормальним. Орієнтовне значення розширеної невизначеності становить U_P = 20,8 мг/л. Таким чином, титрування титрантом 0,10 н. не можна використовувати для визначення низьких концентрацій хлоратів.

2. Методика аналогічна попередній, однак гіпохлорит та хлорат титрують натрію тиосульфатом нижчої концентрації С (Na₂S₂O₃) = 0,0025 н.; 2,00 мл аліквоти відбирається піпеткою (2,00 ± 0,02) мл. Титрант додають із бюретки (25,0 ± 0,1) мл, а V₁ = 22,6 мл; V₂ = 22,9 мл.

Розширена невизначеність обчислюється з рівняння (10) при $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.1$ мл; $\Delta_{a,1} = \Delta_{a,2} = 0.02$ мл. Застосування титранту з меншою концентрацією призводить до майже втричі підвищення точності визначення хлорату натрію U_P = 6,4 мг/л. Однак реалізація цієї процедури також не забезпечує необхідної точності аналізу.

3. Видалення приблизно 90% гіпохлориту дозволяє використовувати ще меньш концентрований титрант, титрування бюреткою з більш високою точністю вимірювання та одержати більшу різницю V₂-V₁. Концентрація титранту становить С (Na₂S₂O₃) = 0,0010 N, аліквоту 2,00 мл відбирають піпеткою з точністю ± 0,02 мл. Об'єм точки еквівалентності V₁ = 3,00 мл і V₂ = 3,95 мл визначається бюреткою (10,00 ± 0,05) мл. Об'єм вихідного розчину відбирають за допомогою піпетки (10,0 ± 0,1) мл (V₀). Розчин сульфіту

натрію додають піпеткою (5,00 \pm 0,05) мл (V_s). Піпетку (10,0 \pm 0,1) мл використовують для додавання розчину лугу (V_{OH}). Концентрація хлорату обчислюється за формулою:

$$C(NaClO_3) = M(\frac{1}{6}NaClO_3) \cdot C(Na_2S_2O_3) \cdot \left[\frac{V_0 + V_s + V_{OH}}{V_0}\right] \cdot \left[\frac{V_2}{V_{a,2}} - \frac{V_1}{V_{a,1}}\right]$$
(11)

Для розширеної невизначеності в цьому випадку ми використовуємо вираз: $U_{P} = k_{P} \sqrt{C(V_{1})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{1}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{a,1})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{a,1}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{2})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{2}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{a,2})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{a,2}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{0})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{0}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{0})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{0}}{\sqrt{6}}\right)^{2} + C(V_{0H})^{2} \cdot \left(\frac{\Delta_{0H}}{\sqrt{6}}\right)^{2}},$ (12)

де $\Delta_1 = \Delta_2 = 0,05$ мл; $\Delta_{a,1} = \Delta_{a,2} = 0,02$ мл; $\Delta_0 = 0,1$ мл; $\Delta_S = 0,05$ мл; $\Delta_{OH} = 0,01$ мл; $k_P = 1.96$.

Проведений розрахунок показує, що основний внесок у загальну невизначеність концентрації хлорату обумовлений невизначеністю вибірки аліквот та вимірюванням об'ємів точки еквівалентності. Невизначеність додавання лужних розчинів та сульфіту натрію для видалення надлишку гіпохлориту натрію незначно мала. Вклад інструментальної невизначеності, що виникає під час приготування 0,0010 н титрату з розчину 0,10 н., оцінювався окремо, та є також незначним.

Методика з видаленням надлишку гіпохлориту дає розширену невизначеність визначення хлорату $U_P = 0.8$ мг/л.

Якщо титрування проводиться за допомогою бюретки (5,00 ± 0,02) мл ($\Delta_1 = \Delta_2 = 0.02$ мл), то одержуємо ще більш точне визначення NaClO₃ з U_P=0,6 мг/л.

ДОДАТКИ Д. Акти впровадження у виробництво

ДОДАТОК Д1

Державна служба України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів

ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ КОНТРОЛЬНИЙ ІНСТИТУТ ВЕТЕРИНАРНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА КОРМОВИХ ДОБАВОК

> вул. Донецька, 11, м. Львів, 79019 тел.: (032) 252 33 72; факс: (032) 252 27 78 e-mail:secretar@scivp.lviv.ua www.scivp.lviv.ua ЄДРПОУ 00485670

P A

State Service for Food Safety and Consumer Protection of Ukraine

STATE SCIENTIFIC RESEARCH CONTROL INSTITUTE OF VETERINARY MEDICAL PRODUCTS AND FEED ADDITIVES

Donetska str., 11, Lviv, 79019, Ukraine tel.: +380 32 252 33 72; fax: +380 32 252 27 78 e-mail:secretar@scivp.lviv.ua www.scivp.lviv.ua EDRPOU 00485670

І.Я. Коцюмбас

2020 p.

ЗАТВЕРДЖУЮ Директор ДНДКІ ветпрепаратів та кормових добавок, д. вет.н., професор, академік ИААН,

11,40%

0048567

№<u>2,2,2,100-Адия/</u>від «23» 05.2020 Ha No від підний

використання результатів дисертаційної роботи Гиренка Дмитра Вадимовича «Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl» представленої на здобуття ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 - електрохімія

АКТ

В дисертаційній роботі Гиренка Д.В. були розроблені наукові і експериментальні основи електрохімічного синтезу високочистих і стабільних розчинів натрію гіпохлориту, а також технологія і пристрої для їх виробництва. Результати іспитів розчинів, синтезованих за запропонованою технологією, показали, що за своєю чистотою, стабільністю та біологічною активністю вони перевищують існуючі аналоги і можуть бути застосовані у ветеринарній практиці в якості препаратів загальної дії. Спільно були розроблені технічні умови на три ветеринарних препарати на основі розчинів натрію гіпохлориту, що пройшли державну реєстрацію та одержали дозвіл на застосування: «Септокс» ТУ У 24.4-1433636972-001:2006; «Ветокс-1000» ТУ У 24.4-14332579-052:2009; «Вітосепт» ТУ У 21.2- 02070755-001:2020.

Використання розчинів на основі високочистих розчинів натрію гіпохлориту дозволяє отримувати продукти тваринництва без залишкових кількостей небезпечних хімічних речовин, а також зменшити або уникнути застосування антибіотиків та сульфаніламідів. Додатковою перевагою препаратів даного типу є їх екологічна безпечність, оскільки в природних умовах вони швидко перетворюються в воду і натрію хлорид.

Слід також зазначити, що в рамках дисертаційної роботи була розроблена та впроваджена промислова технологія електрохімічного синтезу високочистих і стабільних розчинів натрію гіпохлориту (препарату Ветокс-1000) на підприємстві НВФ «Бровафарма» (м. Бровари, Україна).

Заступник директора з наукової роботи, д. вет. н.

В. П. Музика

Учений секретар, д.вет.н., професор

О. М. Брезвин



ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕННОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ

"УКРТЕК КО"

Україна, м. Київ, вул. Січових Стрільців, буд.21, оф. 501, код ЄДРПОУ 43584135 тел. +380503416918

р/р № UA343133990000026000040200506 в АТ КБ «ПРИВАТБАНК»

№ 89-А від 10.06.2020 р

ЗАТВЕРДЖУЮ директор ТОВ *** КРТЕК КО» анилов

АКТ

Використання результатів дисертаційної роботи Гиренка Дмитра Вадимовича

«Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl» представленої на здобуття ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 - електрохімія

Розчини натрію гіпохлориту, які були одержані за технологією, яка є результатом дисертаційної роботи Гиренка Д.В. пройшли випробування в якості дезінфікуючих засобів в ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М.Марзєєва Національної академії медичних наук України». Результати випробування показали високу ефективність та безпечність синтезованих розчинів натрію гіпохлориту (свідоцтво №12.2-18-5/11179). Проведені випробування на гостру токсичність аерозолів розчинів натрію гіпохлориту в Науковому центрі превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України показали можливість використання цих розчинів для дезінфекції повітря в присутності людей (звіт № 1101/403/1). За результатами роботи зареєстровано технічні умови на випуск препарату «Секобрен» (ТУ У 20.2-43584135-001:2020).

ДОДАТОК ДЗ



69600, м. Запоріжжя, вул. Магістральна, 100 тел.: (061) 218-59-00 факс: (061) 218-59-00 www.ice-cream.com.ua cream.com.ua

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «АЙС ЗАПОРІЖЖЯ»

р/р № 26001962491096 в ПАТ «ПУМБ» в м. Запоріжжя МФО 334851, код ЄДРПОУ 31975910 ІПН 319759108308, номер свідоцтва про реєстрацію платника податку 12013080 e-mail: clerk@ice-

№_____від____

Генеральний директор

АКТ

використання результатів дисертаційної роботи Гиренка Дмитра Вадимовича «Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl» представленої на здобуття ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 - електрохімія

Розчини натрію гіпохлориту високочисті з концентрацією активного хлору 0,5-1,0 г/л, що були синтезовані на лабораторному обладнані і за методиками, розробленими в дисертаційній роботі Гиренка Д.В., пройшли дослідно-промислові випробування на підприємстві ТОВ "Айс Запоріжжя" в період з 14.04.2019 по 15.10.2019. Розчини натрію гіпохлориту зазначених концентрацій були застосовані в якості дезінфектантів та для деконтамінації поверхні м'яса та риби з метою продовження терміну придатності охолодженої продукції. Обробка розчинами натрію гіпохлориту концентрацією 0,2-0,5 г/л NaClO охолодженого м'яса риби та птиці проводить до збільшення в 1,5-2,0 рази терміну реалізації продукції. Результати випробувань також показали високу дезінфікуючу активність розчинів 1 г/л NaClO при обробці різних поверхонь та обладнання.

Операційний директор

ll .

Шевченко С.М.

ожан О.В.

ДОДАТОК Е. Список публікацій за темою дисертації

1. Величенко А.Б. Химический состав и стабильность растворов, полученных в электролизерах СТЭЛ / Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко, Прихода, М.В. Белоножко, В.П. Пилипенко, Н.И. Г.И. Коцюмбас, И.Я. Коцюмбас, Г.Ю. Тесляр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. - C.150 - 155.

 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.

3. E.B. Влияние NaF Груздева электроосаждение PbO₂ на ИЗ / E.B. метансульфонатных электролитов Груздева, Д.B. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии химической И технологии. – 2010. – № 4. – С. 161 – 164.

4. Груздева Е.В. Электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 5. – С. 125–129.

Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Дмитрикова Л.В., Лукьяненко Т.В., 5. Николенко H.B. Часть III. Низкоконцентрированные экологически гипохлорита натрия: свойства, безопасные растворы 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.

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.

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. - C.121 - 127.

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.

9. O. Shmychkova, A. Magamedova, D. Girenko, T. Luk'yanenko, A. Velichenko. Influence of Bi^{3+} Ions on Kinetics of Lead Dioxide Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – No. 4, – P. 365 – 368.

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. – N 2. –P. 53 – 59.

11. D.V. Girenko, A.B. Velichenko, Eric Mahé, Didier Devilliers Electrodeposition of thin PbO_2 layer on FTO substrate // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – Vol. 712. – P. 194 – 201.

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.

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.

14. Гиренко Д.В. Влияние добавки гидрокарбоната натрия на закономерности синтеза растворов гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 4. – С. 3 – 8.

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.

16. Гиренко Д.В., Николенко Н.В., Величенко А.Б. Электролиз разбавленных

растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 3. – С.4-9.

17. Гиренко Д.В., Гиренко А.А., Величенко А.Б. Автоматизированный электрохимический реактор синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // Вопр. химии и хим. технологии. – 2015. – № 4. – С. 54 – 61.

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.
 Гиренко Д.В., Вашкевич Е.Ю., Николенко Н.В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – № 2. – С. 14 – 18.

20. Патент на корисну модель № 107435 Україна, МПК С25В 9/00, С25В 1/00. Проточна електрохімічна комірка для одержання розчину натрію гіпохлориту / Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201510890; заявл. 09.11.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 11.

21. Патент на корисну модель № 113958 Україна, МПК А61L 2/16, А61L 9/00. Реагентний спосіб дезінфекції повітря приміщень / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608005; заявл. 19.07.2016; опубл. 27.02.2017, Бюл. № 4.

22. Патент на корисну модель № 117172 Україна, МПК G01N 27/407. Чутливий елемент для визначення хлорнуватистої кислоти в газовому середовищі / Ніколенко М.В., Гиренко Д.В., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ. – u201608007; заявл. 19.07.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12.

23. Головко Д. А., Гиренко Д. В., Головко И. Д. Новые решения в технологии получения ферратов(VI) с использованием модифицированных SnO₂электродов // Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ": зб. наук. пр. сер.: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2017. – № 7 (1229). – С. 173 – 180. 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.

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.

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.

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.

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. – N_{2} 1. – P. 18 – 24.

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. – N_{2} 2. – P. 36 – 43.

Velichenko, A.B. Electrodeposition of fluorine-diped 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.

Д.В., А.Б. 31. Гиренко Величенко Установка для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // VI Міжнародна науково-технічна конференція "Новітні енергота ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем". – Одеса. – 9 – 13 вересня 2013р. – С. 65 – 73

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.

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.

34. Гиренко Д.В., Демянчук Е.А. Электрохимический реактор для синтеза высокочистых растворов гипохлорита натрия // Всеукраїнська науковопрактична конференція "Актуальні проблеми хімії та хімічної технології". – 20 – 21 листопада 2014 р. – Київ. – С. 214 – 215.

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.

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.

37. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Синтез растворов гипохлорита натрия высокой чистоты для медицины и ветеринарии // VII Український з'їзд з електрохіміі. Сучасні проблеми електрохімії : освіта, наука, виробництво : збірник наукових праць. – Харків : НТУ "ХПІ". –2015. – С. 177 – 178.

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