

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

**Бровін Олександр Юрійович**

УДК 621.35

**АКТИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОКСИДНИХ  
РУТЕНІОВО-ТИТАНОВИХ АНОДІВ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2006

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор

**Горбачов Анатолій Кузьмич,**

Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти : доктор технічних наук, професор

**Нефедов Володимир Георгійович**

Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
професор кафедри технічної електрохімії

кандидат технічних наук, доцент

**Самоїленко Сергій Олексійович**

Харківський державний університет харчування  
та торгівлі, доцент кафедри хімії

Провідна установа: Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
м. Київ

Захист відбудеться “ 27 ” квітня 2006 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою:

61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ 21 ” березня 2006 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Практичне використання ряду електрохімічних процесів стримується через відсутність доступного стійкого аноду. Існуючим рішенням проблеми анодного матеріалу для електролізу концентрованих розчинів хлоридів (більш 4 моль/дм<sup>3</sup>) є оксидні рутенійово-титанові аноди (ОРТА). Але вони мають високу вартість і недостатньо стійкі при електролізі розведених розчинів хлоридів (менш 2 моль/дм<sup>3</sup>). В Україні, на підприємствах хлорної промисловості існує значна кількість відпрацьованих ОРТА з залишковим вмістом рутенію до 1 г/м<sup>2</sup>. Традиційна технологія активації таких анодів полягає в повному видаленні залишку RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-покриття й наступному нанесенні нового оксидного шару. У теперішній час не існує технології активації, яка б використовувала функціональні властивості залишкового оксидного рутенійово-титанового покриття. Застосування для активації відпрацьованих ОРТА оксидів неблагородних металів дозволить отримати каталітично активний у реакції розряду хлорид-іона і доступний анодний матеріал.

З оксидів неблагородних металів, що мають високу каталітичну активність і селективність стосовно реакції виділення хлору, найбільшу цікавість викликає Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Практичному застосуванню оксиднокобальтових електродів заважає ряд недоліків: погане зчеплення Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з титановою основою; виникнення і зростання перехідного опору на межі оксидного шару і титанової основи при анодній поляризації; значний знос і, відповідно, малий термін служби.

Розробка процесу активації відпрацьованих ОРТА оксидним покриттям на основі Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, позбавленим наведених вище недоліків, є актуальною науковою й прикладною задачею.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ” відповідно до планів НДР МОН “Дослідження електрохімічних закономірностей в електродних реакціях при одержанні функціональних покриттів і речовин, застосовуваних у техніці й охороні навколишнього середовища” (№ Д.Р. 0100U001662) і “Дослідження кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження й охорони навколишнього середовища” (№ Д.Р. 9103U001527), де здобувач був виконавцем окремих розділів.

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – розробка технології активації поверхні відпрацьованих ОРТА композиційним покриттям на основі оксидів кобальту і титану.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- провести аналіз фізико-хімічних властивостей оксидів неблагородних металів, обґрунтувати склад каталітично активного оксидного шару й спосіб його нанесення;

- встановити вплив складу оксидного покриття на електрофізичні характеристики, електрохімічну активність і стійкість в умовах електролізу розчинів NaCl;
- визначити кінетичні параметри реакції розряду-іонізації хлору на електроді з запропонованим оксидним шаром;
- визначити ефективність використання активованих електродів при електролізі розчинів хлориду натрію;
- провести ресурсні і дослідно-промислові випробування активованих електродів.

*Об'єкт дослідження:* електродні процеси в хлоридних розчинах на оксидному кобальт-титановому електроді.

*Предмет дослідження:* закономірності формування, фазовий склад і електрохімічні властивості оксидного кобальт-титанового шару для активації відпрацьованих ОРТА.

*Методи дослідження:* Електрохімічні властивості запропонованих електродів у розчинах електролітів досліджували методами стаціонарної й циклічної вольтамперометрії, для елімінування омичних втрат було використано комутаційний метод. Для визначення оптимальних умов одержання і фазового складу оксидних покриттів використовувалися рентгенофазовий і диференціально-термографічний методи аналізу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Науково обґрунтовано та експериментально доведено ефективність використання  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриття для активації поверхні відпрацьованих ОРТА.

Вперше отримані систематичні дані про вплив складу та умов формування оксидного кобальт-титанового покриття на перенапругу виділення  $\text{Cl}_2$  і селективність стосовно реакції виділення хлору з розчинів хлориду натрію.

Встановлено, що  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриття складається з двох кристалічних фаз з різною структурою: шпінель –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і рутил –  $\text{TiO}_2$ . Визначено діапазон вмісту оксиду кобальту, при якому утворюються компактні оксидні кобальт-титанові покриття з достатньою адгезією до основи.

Знайшли подальший розвиток уявлення про кінетику виділення хлору з водних розчинів хлоридів:

- стадією, що лімітує виділення хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноді в насичених хлором концентрованих хлоридних розчинах, при  $\text{pH} < 4$  є розряд хлорид-іона;
- вперше встановлено кінетичні параметри розряду-іонізації хлору: порядки реакцій за  $\text{Cl}^-$  ( $P^A_{\text{Cl}^-} = 1,12$ ,  $P^K_{\text{Cl}^-} = -0,85$ ), за  $\text{Cl}_2$  ( $P^K_{\text{Cl}_2} = 0,82$ ,  $P^A_{\text{Cl}_2} = -0,13$ ), коефіцієнт переносу анодного процесу  $\beta = 0,5$ ;
- в концентрованих хлоридних розчинах (більш 2 моль/дм<sup>3</sup>) вихід за струмом хлору на активованих анодах однаковий з ОРТА, а в розведених розчинах перевищує його на 3-4%.

Визначено, що швидкість зносу оксидного кобальт-титанового шару в умовах електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію в 10-12 разів менша у порівнянні з індивідуальним оксидом кобальту.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

На підставі результатів досліджень розроблено технологію активації відпрацьованих ОРТА оксидним кобальт-титановим покриттям. Використання оксиду кобальту дозволило виключити з технологічного процесу сполуки рутенію. Розроблена технологія може бути використана для подовження строку експлуатації відпрацьованих електродів підприємств хлорної промисловості.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анооди рекомендовано для використання в процесі електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію в широкому діапазоні концентрацій хлориду натрію.

Відпрацьовані ОРТА, активовані за розробленою технологією, використані для електрохімічного знезаражування води на ЗАТ “Время” (м. Первомайський); електрохімічного відбілювання сульфатної целюлози на підприємстві ТОВ “Кронекс-Україна” (м. Ізюм); при модернізації електролізної установки “ЭН-25” для електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію в плавальному басейні спорткомплексу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

**Особистий внесок здобувача** в отримані результати полягає в наступному: систематизація літературних даних з розробки активних покриттів малозношуваних анодів на основі оксидів металів, використанню металоксидних анодів; вибір об'єкта досліджень, виготовлення експериментальних зразків анодів з активними оксидними покриттями, визначення комплексу їх фізико-хімічних, електрохімічних і технологічних властивостей; проведення експерименту, узагальнення експериментальних даних і формулювання висновків; підготовка матеріалів для публікацій і заявки на патент; проведення дослідно-промислових випробувань розроблених електродів.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідалися на наукових форумах: VIII (2000), X(2002), XII(2004) і XIII(2005) міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (Харків); Першій обласній конференції молодих учених “Тобі Харківщина – пошук молодих” (Харків, 2002); Відкритій Всеукраїнській конференції молодих вчених і фахівців “Сучасні питання матеріалознавства” (Харків, 2003); III (2002) і IV (2005) Українських електрохімічних з'їздах (Львів; Харків–Алушта).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 16 роботах, зокрема 12 статтях у провідних виданнях зі спеціальності, 1 тезах доповідей і 1 деклараційному патенті України.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 139 сторінок, з них 26 ілюстрацій по тексту, 5 ілюстрацій на 5 сторінках; 12 таблиць по тексту; 3 додатки на 6 сторінках; 150 найменувань використаних літературних джерел на 15 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, а також наукову й практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано мету й шляхи її досягнення.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасного стану проблеми розробки активних покриттів на основі оксидів неблагородних металів для малозношуваних анодів. Показано, що найбільш перспективним є використання багатокомпонентних систем, що містять оксиди кількох металів, з різними функціональними властивостями. Наведено сучасні уявлення про механізм і кінетику виділення хлору на оксиднометалевих анодах. Проаналізовано методи нанесення активного покриття на поверхню малозношуваних анодів та стійкість таких покриттів в умовах електролізу розчинів хлориду натрію. Одержання багатокомпонентних оксидних систем термічним розкладанням покривних розчинів дозволяє варіювати змістом кожного з компонентів у широкому діапазоні. Дослідження структурних і хімічних особливостей деяких каталітично активних композиційних оксидних покриттів показують, що взаємодія компонентів відбувається не тільки в кристалічних фазах компонентів твердого розчину, але й при їх аморфному стані. Тому можливо створення цілком працездатних складних оксидних покриттів, що не мають ізоструктурних кристалічних форм. У такий спосіб при створенні композиційних покриттів можна використовувати оксиди, що в індивідуальному стані кристалізуються в різних структурних формах.

Аналіз літературних даних свідчить, що для нанесення каталітично активних оксидних покриттів найбільш доцільним є спосіб термічного розкладу покривних розчинів. Показано, що для створення активного оксидного шару в якості каталітично активного компоненту доцільно використовувати оксид кобальту  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На підставі аналізу літературних даних обрано напрямок досліджень. Запропоновано, як металеву струмопровідну основу використовувати відпрацьовані ОРТА із залишковим вмістом активного оксидного шару в перерахуванні на  $\text{Ru} \sim 0,25\text{-}1,0 \text{ г/м}^2$ , при цьому залишковий вміст оксидного рутенійово-титанового покриття відіграє роль підшару, що перешкоджає виникненню перехідного опору.

Як активний шар, запропоновано композиційне, каталітично активне покриття, що містить  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 1).

У **другому розділі** розроблено методику виготовлення експериментальних зразків електродів з оксидним кобальт-титановим активним шаром термічним розкладання покривного розчину, що містить  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{TiCl}_4$ . Наведено методики термографічного і рентгенографічного аналізу. Визначено оптимальні умови утворення оксидного кобальт-титанового активного шару, вивчено його фазовий склад та визначено питомий електричний опір  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриття. За допомогою термографічних вимірювань визначено оптимальну температуру розкладання покривних розчинів. Встановлено, що процес термічного розкладу  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{TiCl}_4$  повністю закінчується при 633-663К (рис. 2). Визначено, що утворення каталітично активних покриттів з задовільною адгезією до основи відбувається при співвідношенні компонентів (%мол.):  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – від 16 до 30,  $\text{TiO}_2$  – від 70 до 84.

Рис. 1. Схема  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{-TiO}_2)/\text{Ti}$  - електрода:

- 1 -  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  - активний оксидний кобальт-титановий шар
- 2 -  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  – оксидний рутенійово-титановий підшар
- 3 - титанова струмопровідна основа

дповідає структурі брукіту.

Визначено параметр елементарної ячейки шпінельної фази  $a$  оксидного кобальт-титанового активного шару. Встановлено, що даний параметр 8,0893 Е значно відрізняється від аналогічного для індивідуального оксиду кобальту 8,0972Е. Це свідчить про підвищену дефектність структури шпінелі, що створює додаткові носії заряду і знижує електричний опір.

Визначено, що питомий електричний опір  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шару становить 0,14-1,00 Ом·см в залежності від вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 3).

У **третьому розділі** обґрунтовано вибір методів електрохімічних досліджень. Наведено методики стаціонарних вольтамперометричних і потенціодинамічних вимірювань. Концентрація хлориду натрію змінювалась в межах 0,1 – 5,3М, рН від 2 до 11. Вимірювання проводили при температурах 293 – 343К.

При визначенні кінетичних параметрів процесу розряду-іонізації хлору електроліт насичувався газоподібним хлором. Газоподібний хлор було отримано з допомогою

За допомогою рентгенографічного аналізу встановлено, що оксидне покриття складається з декількох кристалічних фаз різного складу. В  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттях було встановлено наявність шпінельної фази, що відповідає формулі  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та рутильної фази, що відповідає формулі  $\text{TiO}_2$  та кристалічної фази, що від-

Рис. 2. Термограма розкладу покривного розчину що використовувався для отримання оксидного кобальт-титанового покриття.

Рис. 3. Залежність питомого електричного опору активного шару оксидного кобальт-титанового анода від вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

генератора хлора. Була застосована оригінальна конструкція аноду, яка запобігала екрануванню робочої поверхні за рахунок підводу капіляру від електроду порівняння з зворотного боку аноду. Площа робочої поверхні аноду складала  $1,5 \text{ см}^2$ . Для елімінування омічних втрат було використано комутаційний метод.

Розроблено методику та лабораторний електролізер для дослідження електрокаталітичної активності і селективності активованих електродів у бездіафрагмовому електролізі розчинів хлориду натрію. Конструкція лабораторного електролізера дозволяла розділяти анодний та катодний газу та вимірювати їх об'єми. Склад і кількість з'єднань активного хлору в електроліті визначався титриметричним аналізом.

Наведено методику тривалих ресурсних лабораторних випробувань активованих анодів при бездіафрагмовому електролізі розчину хлориду натрію.

**Четвертий розділ** присвячено вивченню електрохімічної поведінки розробленого  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноду в хлоридних розчинах.

Встановлено вплив складу активного шару на анодний потенціал та перенапругу виділення хлору з розчинів хлориду натрію. Виявлено, що зі зменшенням вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  від

Рис. 4. Анодні гальваностатичні поляризаційні залежності на оксидних кобальт-титанових анодах з різним співвідношенням компонентів (%мол.) при 343К в розчині 4,8М NaCl насиченому хлором при рН=3,5. 21 %мол. до 16 %мол. значно збільшується омічне падіння напруги. Незначні омічні втрати (до 80 мВ при анодній густині струму  $1000 \text{ А/м}^2$ ) мають місце якщо активний шар містить  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в діапазоні від 21 %мол. до 30 %мол. (рис. 4).

Перенапруга виділення хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноді трохи вища, ніж на ОРТА і при густині струму  $1000 \text{ А/м}^2$  не перевищує 60 мВ.

Експериментально отримані поляризаційні характеристики  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода при різних температурах були оброблені згідно температурно-кінетичного методу. Розраховано енергію активації анодного процесу, яка становить більш ніж 45 кДж/моль. Таке значення енергії активації та його залежність від перенапруги свідчить, що поляризація має електрохімічну природу.



Для визначення основних кінетичних параметрів процесу розряду-іонізації хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -електродах було проведено потенціостатичні й потенціодинамічні поляризаційні вимірювання в хлоридних розчинах насичених хлором.

Потенціостатичні вимірювання дозволили встановити, що анодна частина поляризаційної кривої має дві лінійні ділянки. Нахил першої становить  $b_a=40$  мВ, що добре збігається з літературними даними для ОРТА. При подальшому збільшенні потенціалу має місце злам з виходом на другу ділянку з нахилом 80 мВ. Нахил другої ділянки пояснюється недоліками методики дослідження, пов'язаними з багатошаровою будовою досліджуваного електрода, що не можуть бути усунені в даних умовах. Тому нахил 80 мВ при аналізі кінетичних даних до розгляду не приймався. На катодній частині поляризаційної кривої виявлено ділянку близьку до лінійної з нахилом  $b_k=120$  мВ. Встановлено, що порядок анодної реакції по хлориду змінюється від 0,77 до 0,5 зі зростанням концентрації  $\text{NaCl}$  від 0,1М до 3,16М. Порядок катодної реакції по хлориду так само змінюється зі зростанням концентрації хлориду від  $-0,95$  до  $-0,42$ .

Для уточнення кінетичних параметрів хлорної реакції потенціостатичні виміри проводилися в присутності фонового електроліту – розчину 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Аніон  $\text{SO}_4^{2-}$  адсорбується значно сильніше  $\text{Cl}^-$  і пригнічує специфічну адсорбцію хлорид-іона. Для з'ясування впливу парціального тиску хлору на кінетику анодного і катодного процесу було проведено потенціостатичні виміри при різних парціальних тисках молекулярного хлору (табл. 1).

Таблиця 1

Порядки реакції розряду – іонізації хлора на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -електроді в розчинах  $\text{NaCl}$ , насичених хлором при 296 К

Склад електроліту	$b_a$ , мВ	Порядки реакцій			
		$\text{Cl}^-$		$\text{Cl}_2$	
		$P^A_{\text{Cl}^-}$	$P^K_{\text{Cl}^-}$	$P^A_{\text{Cl}_2}$	$P^K_{\text{Cl}_2}$
$\text{NaCl}$	$40 \pm 2$	$0,77 \pm 0,05$	$-0,95 \pm 0,05$	–	–
$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$40 \pm 2$	$1,12 \pm 0,05$	$-0,85 \pm 0,05$	$-0,13 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,05$

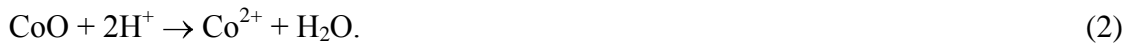
Рис. 5. Циклічні вольтамерограми  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$  (1,2) і  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  (1',2') електродів в діапазоні потенціалів від 0,6В до 1,3В в 1М  $\text{NaCl}$  при рН: 1,1' – 1,9; 2,2' – 1,0.

Для з'ясування впливу рН на перебіг електродних процесів на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покритті було проведено

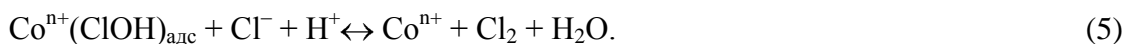
потенціодинамічні вимірювання в хлоридних (рис. 5) і хлоридно-сульфатного розчинах. Піки  $E_1^a$  і  $E_1^k$ , на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ -електроді відповідають реакціям (1) і (2). Їх відсутність на

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)Ti-електроді свідчить про більш високу стійкість оксидної композиції Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> у порівнянні з Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у кислих середовищах.

Встановлено що характер впливу рН на процес розряду-іонізації хлору на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)Ti-електродах близький до того, що має місце на ОРТА. На підставі експериментальних даних з'ясовано, що в водних розчинах на поверхні поляризованого Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-шару відбувається взаємодія шпінельної фази Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з гідроген-іонами з утворенням [Co<sup>2+</sup>(Co<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]OH<sub>адс</sub>.



Проведено аналіз отриманих кінетичних параметрів, на підставі якого визначено коефіцієнт переносу анодного процесу  $\nu = 0,5$ . Встановлено схожість кінетичних параметрів реакції розряду-іонізації хлору на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)Ti-електродах і ОРТА. Одержані кінетичні параметри відповідають стадійній схемі виділення хлору:



У відповідності до стадійної схеми та встановлених кінетичних параметрів запропоновано кінетичні рівняння анодного і катодного процесу:

$$i_a = k_a [\text{Cl}^-][\text{OH}^-] \exp\{(1+\beta)EF/RT\}, \quad (6)$$

$$i_k = k_k [\text{Cl}_2][\text{Cl}^-]^{-1}[\text{OH}^-]^{-1} \exp(-\alpha EF/RT). \quad (7)$$

**П'ятий розділ** присвячено визначенню електрохімічних властивостей Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)Ti-електродів, що отримані активацією поверхні відпрацьованих ОРТА, в процесі електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію. Також в цьому розділі наведені дані що до ресурсних лабораторних випробувань таких електродів в умовах наближених до промислових, технологія виготовлення промислових зразків і результати дослідно-промислових випробувань.

Встановлено, що потенціали оксидного кобальт-титанового анода вище потенціалу ОРТА, однак, різниця не перевищує 40-80 мВ і пояснюється більш низькою електропровідністю Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-покриття в порівнянні з RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-покриттям ОРТА. Електродні процеси, що мають місце на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)Ti-аноді цілком аналогічні тим, що мають перебіг на ОРТА.

Дослідження каталітичної активності отриманих анодів та їх селективності стосовно цільового процесу дозволили встановити, що оксидні

Рис. 6. Вплив концентрації NaCl на вихід за струмом продуктів електролізу на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)$  Ti-аноді (А) і ОРТА (Б) при анодній густині струму  $1500 \text{ A/m}^2$  у 2М розчині NaCl при 293К.

Рис. 7. Залежність виходу за струмом кисню від концентрації NaCl на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – електроді (1) та ОРТА (2) при  $\text{pH}=5$

кобальт-титанові аноди, отримані активацією поверхні відпрацьованих ОРТА мають такі ж високі електрокаталітичні властивості

й селективність стосовно реакції виділення хлору, як і ОРТА, а в розведених розчинах NaCl (менш 2М) селективність  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  - покриття вища, ніж ОРТА (рис. 6, 7).

Для вивчення стійкості й прогнозування терміну служби  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – електродів, були проведені ресурсні випробування в умовах електросинтезу гіпохлориту натрію.

Рис. 8. Залежність швидкості зносу  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  - електроду при бездіафрагмовому електролізі розчину 2М NaCl від співвідношення компонентів активно оксидного шару (%мол.): 1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (100); 2 –  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (30/70); 3 –  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (25/75); 4 –  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (21/79); 5 –  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (16/84).

Ресурсні випробування проводилися в розчині 2М NaCl. Електроліт не містив добавок, що перешкоджають катодному відновленню NaClO. pH електроліту штучно не підтримувався й становив від 9 до 10 одиниць. Анодна

густина струму  $j_a=1000 \text{ A/m}^2$ . Температура електроліту 313К. За результатами ресурсних випробувань була розрахована швидкість зносу активно оксидного шару  $K$  (рис. 8).

Встановлено, що найменшу стійкість мають електроди з високим вмістом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (від 100 %мол. до 30 %мол.) При зменшенні вмісту ок-

Рис. 9. Вплив вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в активному покритті на падіння напруги в аноді  $\Delta E_{\text{ом}}$  (1) і знос активно шару  $K$  в умовах електросинтезу розчинів гіпохлориту натрію (2) при концентрації 2М NaCl, температурі 313К,  $\text{pH}=9$ , анодна густина струму  $1000 \text{ A/m}^2$

сиду кобальту швидкість зносу значно зменшується й знос активно шару електродів, що містить від 25 %мол до 16 %мол  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , встановлено в межах від  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$  до  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ .

Однак, як було показано раніше (рис. 4.), зниження вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  призводить до зниження каталітичної активності й електропровідності, і, отже, збільшенню падіння напруги в активному шарі анода (рис. 9). Тому для активації відпрацьованих ОРТА оптимальним є склад активно шару, що містить 25 %мол  $\text{Co}_3\text{O}_4$  й 75 %мол  $\text{TiO}_2$ . Швидкість зносу  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -електроду з таким активним шаром дорівнює  $1,69 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ , що у 10 разів менше ніж швидкість зносу активно шару з індивідуального  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На підставі результатів досліджень закономірностей утворення, фазового складу й електропровідності  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -систем, а також вивчення їх електрохімічних властивостей та стійкості в умовах електролізу розчинів  $\text{NaCl}$  було розроблено технологічну схему активації поверхні відпрацьованих ОРТА  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шаром (рис.10).

Рис. 10. Технологічна схема активації поверхні відпрацьованих ОРТА оксидним кобальт-титановим покриттям

Згідно наведеної технологічної схеми трьохкратним повторенням операції термічної обробки були отримані активовані електроди, активний шар яких містив:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – 25 %мол. (50 %мас.),  $\text{Ti}_2$  – 75 %мол. (50 %мас.). Кількість активної маси становила від 19 до 24 г/м<sup>2</sup>. Товщина  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шару 10-13 мкм. Покриття мало сіро-чорний колір з металевим блиском. Активний оксидний шар не залишав слідів при протиранні бязевою тканиною й не сколювався при згинанні металевої основи.

На підставі дослідно-промислових випробувань відпрацьованих ОРТА, активованих  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттям в процесі прямого хлорування води на ЗАО “Время” (м. Первомайський), процесі електрохімічної обробки сульфатної целюлози на ООО “Кронекс-Україна” (м. Ізюм) і процесі електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію в плавальному басейні спорткомплексу Національного технічного університету “ХПІ” встановлено, що  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анооди можуть використовуватися для електролізу розчинів хлориду натрію в широкому діапазоні концентрацій від 0,3 г/дм<sup>3</sup> до 310 г/дм<sup>3</sup>. Такі аноди рекомендовано для застосування у наступних процесах:

- електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію;
- електрохімічної обробки стічних промислово-побутових вод з метою їхньої дезінфекції і дезодорування;
- електрохімічної обробки охолоджуваної води для боротьби з біологічним забрудненням систем оборотного водопостачання;
- регенерації відпрацьованих розчинів  $\text{NaClO}$ .

Активовані запропонованим способом відпрацьовані ОРТА, можуть бути використані для створення локальних електрохімічних генераторів розчинів активного хлору. Застосування таких електродів замість ОРТА значно знижує вартість електродного блоку, а використання  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодів замість графітових дозволяє збільшити термін служби і поліпшити показники процесу. Результати ресурсних і дослідно-промислових випробувань свідчать, що при концентрації хлориду натрію 120 г/дм<sup>3</sup> загальний термін служби електрода, отриманого регенерацією відпрацьованого ОРТА тришаровим оксидним кобальт-титановим

покриттям товщиною 10-13 мкм із вмістом в активному шарі  $\text{Co}_3\text{O}_4$  25 % мол., складає не менш 3000 годин. Таким чином, з урахуванням того, що локальні установки для електросинтезу гіпохлориту натрію працюють за періодичною схемою, реальний термін служби такого електрода складає 12-16 місяців.

У **додатках** наведено акти дослідно-промислових випробувань відпрацьованих ОРТА, активованих  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шаром.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено науково-практичної задачі – розроблено технологію активації поверхні відпрацьованих ОРТА оксидним кобальт-титановим покриттям. Визначено фазовий склад і питомий електричний опір оксидних кобальт-титанових систем. Встановлено кінетичні закономірності реакції розряду-іонізації хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодах. Визначено основні технологічні параметри процесу електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію з використанням активованих електродів.

1. На підставі аналізу фізико-хімічних властивостей оксидів неблагородних металів обґрунтовано застосування компонентів композиційного активного шару – оксидів кобальту й титану. Для формування оксидного кобальт-титанового покриття найбільш доцільним є метод термічного розкладання покривного розчину, який дозволяє отримувати компактні оксидні покриття з високою адгезією до основи та варіювати співвідношення компонентів в широкому діапазоні.

2. Встановлено температуру формування оксидних кобальт-титанових покриттів з вмістом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  від 16 до 30 % мол. Покриття складається з двох кристалічних фаз різного складу – шпінелі ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) і рутилу ( $\text{TiO}_2$ ). Підвищення вмісту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  поліпшує електропровідність і каталітичну активність покриття стосовно реакції виділення хлору, а підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  поліпшує стійкість при електролізі та адгезію до основи.

3. Встановлено, що стадією процесу, що лімітує виділення хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – аноді в насичених хлором концентрованих хлоридних розчинах, при  $\text{pH} < 4$  є розряд хлорид-іона. Кінетичні параметри – порядки реакцій за  $\text{Cl}^-$  ( $P^A_{\text{Cl}^-} = 1,12$ ,  $P^K_{\text{Cl}^-} = -0,85$ ), за  $\text{Cl}_2$  ( $P^K_{\text{Cl}_2} = 0,82$ ,  $P^A_{\text{Cl}_2} = -0,13$ ), коефіцієнт переносу анодного процесу  $\beta = 0,5$  свідчать про однаковий з ОРТА механізм розряду-іонізації хлору.

4. Доведено високу електрохімічну активність і селективність активованих анодів щодо реакції виділення хлору. В концентрованих хлоридних розчинах (більш 2 моль/дм<sup>3</sup>) вихід за струмом хлору на активованих анодах однаковий з ОРТА, а в розведених розчинах перевищує його на 3-4%.

5. Визначено, що знос покриття є низьким –  $(1,4 - 1,7) \cdot 10^{-5}$  г/А·год, що у 10-12 разів менше, ніж знос активного шару на основі індивідуального оксиду кобальту. Стійкість покриття зростає при збільшенні вмісту  $TiO_2$ .

6. Обґрунтовано оптимальний за стійкістю в умовах електролізу й електропровідністю склад активного шару, що містить:  $Co_3O_4$  – 25 %мол. (50 %мас.),  $TiO_2$  – 75 %мол. (50 %мас.).

7. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань активованих анодів при відбілюванні целюлози (ТОВ “Кронекс-Україна”), електрохімічному знезаражуванні води (ЗАТ “Время” та плавальний басейн спорткомплексу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”) довели, що вони мають високі технічні й експлуатаційні характеристики. Оксидні кобальт-титанові аноди рекомендовано для застосування в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію в широкому діапазоні концентрацій  $NaCl$  і можуть бути використані для створення локальних електрохімічних генераторів розчинів активного хлору.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П., Ивченко Ю.Н. Активация поверхности отработанного ОРТА оксидами кобальта // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 2000. - Вып. 105. – С. 55-58.

Здобувачем запропоновано для активації відпрацьованих ОРТА використання активного покриття, що містить  $Co_3O_4$  і  $TiO_2$ , з'ясована анодна поведінка  $Co_3O_4/TiO_2$  – активного шару.

2. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П. Влияние различных факторов на электрохимический синтез дезинфицирующих растворов гипохлорита // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 2000. - Вып. 115. – С. 43-46.

Здобувачем встановлено вплив концентрації хлориду натрію, гіпохлориту натрію та тривалості процесу на сумарні та парціальні анодні процеси на оксидно металевих анодах.

3. 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 “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001. - №. 23. – С. 81-84.

Здобувачем проведено аналіз впливу попередньої обробки титанової основи на виникнення перехідного опору на межі активний оксидний шар – титанова основа. Обґрунтовано використання відпрацьованих ОРТА в якості основи для нанесення активного оксидного покриття.

4. Горбачев А.К., Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Куликова Т.П. Исследования и расчет кинетических параметров электролиза хлоридных растворов на оксиднокобальтовых титановых анодах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. - №. 9. – С. 23-26.

Здобувачем досліджено кінетику анодного процесу на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – аноді в хлоридних розчинах, розраховано граничні струми катодного відновлення гіпохлориту натрію.

5. Бровин А.Ю., Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Куликова Т.П. Поведение  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  - электродов в хлоридных растворах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. - №. 17. – С. 71-74.

Здобувачем досліджено вплив рН на перебіг реакцій, що відбуваються на поверхні  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шару. Вивчено перебіг процесів, що мають місце в інтервалі потенціалів від 0,6В до 1,3В.

6. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ – 2003 г. – № 1. – С. 112-116.

Здобувачем досліджено процес електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію з використанням різних анодних матеріалів.

7. Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Горбачев А.К., Куликова Т.П., Муратова Е.Н. Кинетика хлорной реакции на оксидных кобальт-титановых анодах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. - №. 13. – С. 29-32.

Здобувачем досліджено кінетичні закономірності процесі розряду-іонізації хлору з хлоридних і хлоридно-сульфатних розчинів. Встановлено вплив на швидкість процесу концентрації хлориду і розчиненого хлору.

8. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Муратова Е.Н. Расчет предельных диффузионных плотностей тока хлорной реакции в разбавленных растворах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. - №. 13. – С. 85-88.

Здобувачем встановлені залежності граничних дифузійних густин струму від концентрації хлориду у розчині, матеріалу електроду і швидкості обертового електроду. Визначені потенціали граничних густин струму.

9. Тульський Г.Г., Бровін О.Ю., Горбачов А.К., Гармаш В.В. Електролізна установка. Одержання розчинів гіпохлориту натрію для обробки води. // Хімічна промисловість України. – Київ: ДІА. – 2004. – №. 4. – С.53 – 55.

Здобувачем проаналізовано результати експлуатації і модернізації електролізної установки “ЭН 25” для електросинтезу розчинів активного хлору. Показана доцільність промислового використання анодів, що отримані активацією поверхні відпрацьованих ОРТА оксидним кобальт-титановим шаром.

10. Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Горбачев А.К. Кинетика выделения хлора на оксидном кобальт-титановом аноде // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ – 2005 г. – № 2. – С. 181-184.

Здобувачем проаналізовано перебіг анодного процесу на оксидному кобальт-титановому електроді. Визначено порядки анодного і катодного процесу з  $Cl^-$  і  $Cl_2$ . Запропоновано ймовірну стадійну схему реакції виділення хлору.

11. Бровин А.Ю., Тульская Е.Я. Использование оксидных кобальт-титановых анодов в процессах получения водных растворов гипохлорита натрия // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. - №. 15. – С. 39-42.

Здобувачем визначені процеси в яких використання активованих ОРТА є доцільним.

12. Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Муратова Е.Н. Малоизнашиваемые аноды на основе оксидов неблагородных металлов для электролиза хлоридных и сульфатных растворов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. - №. 16. – С. 146-149.

Здобувачем обгрунтовано та експериментально доведено перспективність застосування запропонованих електродів для електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію.

13. Деклараційний Пат. 7072 Україна, 7С25В11/10. Склад активного шару металоксидного електрода для електролізу розчинів хлоридів: МКМ<sup>б</sup> С25В11/10, Бровін О.Ю., Тульский Г.Г., Горбачов А.К., Байрачний В.Б., № 20040705692. Заявл. 12.07.2004, Опубл. 15.06.2005, Бюл. №6.

Здобувачем обгрунтовано та експериментально доведено доцільність застосування оксидного кобальт-титанового шару в якості активного покриття малозношуваних анодів для електролізу розчинів хлориду натрію.

14. Горбачов А.К., Тульский Г.Г., Бровін О.Ю. Кинетика анодных процессов на оксидно-кобальтовых титановых электродах та їхня корозійна поведінка при електролізі водних розчинів хлориду натрію // Вісник Львівського університету. – Львів: ЛНУ. – 2002. –Вип. 9. – Ч.1. – С. 200 – 202.



Здобувачем досліджено кінетику суміщених анодних процесів при електролізі водних розчинів хлориду натрію.

15. Байрачный Б.И., Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Бровин А.Ю. Физико-химические свойства сложных оксидно-кобальтовых систем // Украинский химический журнал. – Киев. – 2004. – т. 70. – № 11. – С. 53-58.

Досліджено каталітичну і електрокаталітичну активність оксидного кобальт-титанового покриття.

16. Бровин А.Ю., Тульский Г.Г. Исследование процесса получения активного слоя оксидных кобальт-титановых анодов // Тези доповідей відкритої Всеукраїнської конференції молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”. – Харків: “Інститут монокристалів”. – 2003. – С. 20.

Здобувачем досліджено процес термічного розкладання покривних розчинів, що містять нітрат кобальту (II) і хлорид титану (IV).

## АНОТАЦІЇ

**Бровін О.Ю. – Активація поверхні відпрацьованих оксидних рутенійово-титанових анодів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена вирішенню науково-практичної задачі – розробки технології активації поверхні відпрацьованих ОРТА композиційним покриттям на основі оксидів кобальту і титану методом термічного розкладання покривного розчину. Розроблено наукові і прикладні основи активації поверхні відпрацьованих ОРТА  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -системою. Встановлено фазовий склад оксидного кобальт-титанового шару та оптимальні умови утворення каталітично активних  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -систем. Вперше вивчено кінетичні закономірності реакції виділення – іонізації хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодах. Виявлено подібність кінетичних показників процесу на оксидних кобальт-титанових анодах і ОРТА. Досліджено поведінку оксидних кобальт-титанових анодів в умовах процесу електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію, встановлена їх висока каталітична активність в широкому діапазоні концентрацій  $\text{NaCl}$ . Встановлено стійкість  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодів в умовах бездіафрагмового електролізу розчинів хлориду натрію. Визначено склад оптимального за стійкістю в умовах електролізу й електропровідністю  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -шару. Розроблено технологію активації відпрацьованих ОРТА  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттям. Проведено дослідно-промислові випробування,

які довели можливість застосування  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодів в процесах електросинтезу  $\text{NaClO}$  і електрохімічного знезараження води.

Ключові слова: електродний матеріал, малозношуваний анод, виділення хлору, оксидний рутенійово-титановий анод, оксид кобальту, електрохімічний синтез, гіпохлорит натрію.

**Бровин А.Ю. – Активация поверхности отработанных оксидных рутениево-титановых анодов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2005.

Диссертация посвящена решению важной научно-практической задачи – разработке технологии активации поверхности отработанных ОРТА композиционным покрытием на основе оксидов кобальта и титана методом термического разложения покровного раствора.

Разработаны научные и прикладные основы активации отработанных ОРТА  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -системой. Исследован процесс нанесения оксидного кобальт-титанового активного слоя методом термического разложения покровного раствора, содержащего  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TiCl}_4$ . Определена оптимальная температура термической обработки. Установлен фазовый состав  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покрытия. Определена удельная электропроводность оксидного кобальт-титанового слоя. Доказана целесообразность использования отработанных ОРТА в качестве основы для нанесения оксидного кобальт-титанового слоя.

Впервые изучены электрохимические свойства  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода в хлоридных растворах. Установлено влияние состава активного слоя на поляризационные характеристики. Определена природа лимитирующей стадии анодного процесса при электролизе раствора  $\text{NaCl}$ . Изучена кинетика процесса разряда–ионизации хлора. Определены порядки реакций по хлорид-иону и молекулярному хлору, коэффициент переноса анодного процесса в хлоридных и хлоридно-сульфатных растворах. Обнаружено сходство основных кинетических параметров процесса выделения-ионизации хлора на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноде и ОРТА. На основании полученных данных предложены кинетические уравнения, описывающие анодный и катодный процесс.

Исследована электрохимическая активность  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода в условиях электрохимического синтеза гипохлорита натрия. Установлено, что электроды, полученные активацией поверхности отработанных ОРТА активным  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -слоем, обладают высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к реакции выделения хлора в широком диапазоне концентраций  $\text{NaCl}$ .

Проведены ресурсные испытания активированных анодов в условиях бездиафрагменного электролиза раствора хлорида натрия. Обнаружено, что стойкость  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода более чем на порядок превышает стойкость электрода с активным слоем на основе индивидуального оксида кобальта. Определен состав оксидного кобальт-титанового слоя оптимальный по скорости износа в условиях электролиза и электрической проводимости.

Проведены опытно-промышленные испытания  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодов в процессах бездиафрагменного электролиза хлоридных растворов, результаты которых доказали целесообразность применения активированных анодов в установках для электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия и электрохимического обеззараживания воды.

Ключевые слова: электродный материал, малоизнашиваемый анод, выделение хлора, оксидный рутениево-титановый анод, оксид кобальта, электрохимический синтез, гипохлорит натрия.

**Brovin O. Yu. Surface activation of the waste oxides ruthenium-titanium anodes. - Manuscript.**

Thesis for scientific degree of Technical sciences Candidate of the speciality 05.17.03 – technical electrochemistry. - National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2005.

The dissertation is devoted to the decision of the important scientific and practical task – development resistant in electrolysis conditions and having high selectivity in relation to reaction of excretion of chlorine of active bed on a basis  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , for activation of a surface of the waste oxides ruthenium-titanium anodes. The scientific and applied bases of activation waste oxides ruthenium-titanium anodes by active  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  - system are developed. The process of drawing of oxidic cobaltous - titanium active layer by a thermal decomposition solution method is investigated. Optimal temperature of heat treatment is determined. The phase composition  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  - active layer is established. The electrical conductivity of oxides cobalt-titanium layer is determined. The chlorine discharge - ionization process on  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  - electrode in NaCl solutions sated by chlorine was investigated. The chlorine electrode reaction orders by  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}_2$  were determined. The analysis of probable mechanisms of chlorine evolution process was given. The application ranges of developed anodes are recommended.

Keywords: electrode material, dimension stable anode, chloride solutions electrolysis, oxides ruthenium-titanium anode, cobaltous oxide, chlorine emission kinetic, electrochemical synthesis, sodium hypochlorite.

Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Артеменко В.М.

Підп. до друку 17.03.2006 р. Формат видання 60×90/16  
Папір офсетний. Друк – різнографічний. Ум. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 695856

Надруковано у СПДФЛ Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10